



胡壯麒院士

胡壮麒科技活动概览

胡壮麒院士文集编委会

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书为庆贺胡壮麒院士诞辰八十周年而编写,书中不仅介绍了胡壮麒院士为我国科技事业奋斗的历程,还介绍了他及其合作者在不同时期所撰写的有代表性的论文及他发表的文章目录,本书开始主要以图片形式回忆了他一生的成长经历。读者可从另一个侧面领略到他勤奋治学和勇于开拓,奋斗不息的精神。

本书可供从事材料科学、航空、航天等领域研究的科技人员及喜爱他的师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

胡壮麒科技活动概览 / 胡壮麒院士文集编委会. —北京: 科学出版社, 2009
ISBN 978-7-03-025461-0

I. 胡… II. 胡… III. ①胡壮麒—生平事迹 ②金属材料—文集 IV. K826.16
TG14-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 152544 号

责任编辑: 胡 凯 / 责任校对: 陈玉凤

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>

天 时 彩 色 印 刷 有 限 公 司 印 刷

科学出版社编务公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 8 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2009 年 8 月 第 一 次 印 刷 印张: 26

印数: 1—1000 字数: 484 000

定 价: 180.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈双青〉)

胡壮麒略传

胡壮麒：材料学家，中共党员，1952年沪江大学化学系毕业。现任中国科学院金属研究所研究员、博士生导师。1995年当选为中国工程院院士。中国机械工程学会理事，《稀有金属材料与工程》顾问，《机械工程材料》编委会副主任，《中国有色金属学报》、《材料与冶金学报》、《材料工程》和《自然科学进展》编委，东北大学和沈阳工业大学等多所学校兼职教授。

长期从事高温合金、镁合金和亚稳材料的研制及其他新材料和新工艺的研究，主要研究非平衡凝固和在约束条件的定向凝固和快速凝固，通过控制凝固过程，研究溶质的非平衡再分配和相析出规律，研究快速凝固的热流、溶质捕获等基本问题，发展一系列性能优异的新材料，包括高温合金、定向结晶和单晶合金、金属间化合物和亚稳材料。先后获国家、部、省级各种奖励十余项，其中“发动机配套的多孔气冷铸造一级涡轮叶片的研制与推广”1985年获国家科技进步一等奖。培养硕士生23名，博士生122名，博士后22名。其中2名博士获院长奖学金特别奖，1名博士获中科院优秀青年科学家奖，2名博士分别获1999、2001年全国优秀博士论文奖，1名博士后被评为首届中科院优秀博士后。在国际杂志上发表论文500余篇，代表性著作有《凝固技术》、《亚稳金属材料》、《金属材料半固态加工理论与技术》、《无机合成与制备化学》、《电炉氧气炼钢的试验研究》、《表面改性与合金化(激光束、离子束、电子束技术)》、《合金设计的电子理论》等著译作12本。2003年获何梁何利基金科学与技术进步奖。2004年被中国金属学会高温合金学术委员会授予杰出贡献奖。

胡壮麒1929年8月31日出生于上海，其父亲是旧上海的一家广告行商，是一个非常开明的人。他父亲认为好男儿志在四方，重在有很强的适应能力，而体魄首先要好，他鼓励孩子自立自强，培养全面素质。他把孩子们都送到教会办的中学上学。也许是其毕业于教会学校的缘故，他认为这类学校重视英语，六个孩子都是在教会学校接受的中等教育并都上了大学。

中学毕业后的暑假期间，胡壮麒花了很多天参加大学入学考试，他分别参加了沪江大学、上海交通大学、之江大学和东吴大学的入学考试，很幸运他都被录取了。因为他喜爱化学又听说沪江大学化学系很有名，全校五分之一的学生是化学系的，因此他最终选择了沪江大学。在他的学习过程中，唐宁康教授、吴浩青教授和蔡尚思教授对其有深刻影响。唐宁康教授从美国学成归国，献身祖国的教育事业。吴浩青教授(中国科学院院士)讲授化学的基础专业知识。蔡尚思教授教社会发展史等政治课，他对胡壮麒的思想改变有很大影响。四年的大学生活大大提高了他的专业水平。在大学学习期间，他看到了共产党领导的解放军解放了上海。上海发生翻天覆地的变化，中国人扬眉吐气，国力增强，“东亚病夫”的帽子甩掉了，他越发认识到科学技术的重要性。他从大量的事实中认

识到只有中国共产党才能救中国，并在 1950 年加入了新民主主义青年团。在大三时，他担任了化学系学生会的主席，大大提高了他的组织工作能力。当时他组织的化学系学生获得很多奖项，无论是政治活动，还是体育、文娱活动，化学系都是名列前茅，活动开展得有声有色。

沐浴着新中国的阳光，这一代跨越黑暗与光明交界线的大学生们迅速地成长着，黄浦江似乎露出了笑容，因为在他们身上寄托着一个民族的热望。那是一个百废待兴的年代。“沉舟侧畔千帆过，病树前头万木春”，在这样的政治背景下，好男儿志在四方，他决心一心报国，为人民服务，到祖国最需要的地方去，到最艰苦的地方去。因此在毕业分配表上，勇敢地填上三个无条件——“到什么地方无条件、分配到什么单位无条件、搞什么专业无条件”。

一、青春无悔

刚解放，我国一年只产几十多万吨钢，因为东北还有一些旧工业基础，所以国家把东北作为重点建设的工业基地。1952 年，上海的 6000 多名大学毕业生分别乘坐两列专车，整整花了七十五个小时从上海北站到达沈阳南站，他们凭着青年人一股热情，再累也是兴奋的。他们摩拳擦掌，要在东北大干一番。

1952—1954 年胡壮麒参加工作后第一个任务就是被派到抚顺钢厂研究如何提高钢的质量和产量。他发现，用传统的方法炼钢有许多弊端，要想发展生产，必须改革创新。他和同事一起提出了一项新的改革举措，利用厂内废弃的碎耐火砖代替萤石造渣，调整了熔渣组成，改善其流动性，显著地降低萤石用量，从而提高炉壁寿命一倍多，每年可为国家增产并节约许多成本。在此工作基础上，他给后人留下了一份《用废火砖改进电炉渣化学组成初步研究报告》。

就在完成这项任务的同时，他和同事们对该厂滚珠轴承钢的“一般空隙”问题进行了专题研讨。以前，工厂有大量钢材因一般空隙评级不合标准而判为废品或次品。经他和同事的试验，证明得出了这样的结论：“本厂生产的滚珠轴承钢的‘一般空隙’并不是由于钢中含氢过高、脱氧不良或钢中非金属夹杂物或钢锭操作不正常等因素引起的真空隙，而是一种由钢材组织或成分的不均匀性所引起的假空隙”。这一结果不但使该厂的钢材免遭“死刑判决”，也促进了旧标准的修正和完善。

1955 年他又随方炳先生去大连钢厂近两年。大连钢厂采用的是电炉炼钢，它与平炉、转炉炼钢共称为三大炼钢方法。其过程是用电能熔化，在氧化期用矿石和石灰加到渣里把磷脱掉，在还原期把多余的氧脱掉后再脱掉硫。为此，炼钢过程中要用大量的矿石和石灰，多年来一直沿袭着这种费工费料的工艺流程，这使钢的日产量徘徊不前。

大连钢厂永远也不会忘记这位朝气蓬勃的年轻人，是他和同事用刚刚学会的俄文知识翻译了一本名叫《氧在炼钢中的应用》的专著，他们提出了学习外国先进经验，用氧气炼钢的大胆设想，得到上级的批准后，便组织力量因地制宜地进行系统试验，取得成功后立即投入使用，开创了我国氧气炼钢的先河，在很短的时间内，这项技术在我国电炉炼钢生产中获得了广泛的推广和应用。这不仅大大提高了电炉生产效率，显著降低了成本，还优化了钢的质量。这就是人们所说的吹氧炼钢法，即在钢水的氧化期，把加矿

石提供氧变为直接吹入氧气，达到排磷的目的。同时，生产率提高 30%，电力和电能消耗率降低 27.5%和 30%，车间生产成本率降低 6%。如今，我国电炉炼钢仍采用这种工艺。

这是一项开创性的事业，无疑是为共和国的大厦添砖加瓦，然而，他并不满足已取得的成绩，又开始为提高炼钢的速度进行了科学攻关，突破口就选在了钢的还原期上。他经过观察，研究还原期氧的变化规律，发现原来的脱氧制度，规定不同碳含量的钢种脱氧时间一律定为 90 分钟是不合理的。经过试验，可以缩短为 70 分钟，这样每炉钢可节省 20 分钟。可他仍感到不满足，又开始了把中碳钢和高碳钢还原期缩短到 50 分钟的可能性的研讨，并获得成功，提高电炉生产力达 27.9%，降低成本 50%。这对中国要用掉一穷二白的帽子，向时间要效益，是多么的可贵啊！

这些工作是通过群体的力量来完成的。工作中，尤其在和工人接触中，工人阶级的主人公责任感和忘我的精神深深感动了他，那朴实无华的感情的外延，影响着这些刚出校不久的学生，使得他如饮醇醪，更加坚定了走与工人相结合的道路和报效祖国的决心，也为研究所与工厂之间真诚合作铺平了道路。1957 年胡壮麒、贺潜菊合译在科学出版社出版了《用硅锰合金预脱氧的研究》一书；1961 年王景蕴、胡壮麒、贺潜菊合译在科学出版社出版了《氧在炼钢中的应用》；1960 年金属所、大连钢厂合编在冶金工业出版社出版了《电炉氧气炼钢的试验研究》。

1959 年胡壮麒光荣地加入了中国共产党，鲜活的血液注入了党的肌体。他认识到只有党的正确领导，中国经济才能发展，国家才能强大，人民才能富裕，他的干劲儿才能更足。1959 年他被评为辽宁省青年社会主义建设积极分子；1987 年他被评为辽宁省劳动模范。1988 年他被评为辽宁省有突出贡献的科学技术人员和辽宁省优秀专家，享有政府特殊津贴，国家国防科学技术工业委员会授予他献身国防科技事业荣誉证书和证书。

二、从事高温合金，献身国防事业

1960 年，根据国家新的规划，他投身到国防亟需的高温合金新材料研究中，他又接受了一项重要任务：我国的直升机在高原飞行时，因缺氧航空燃油燃烧无力不能拔高，迫切需要研制出一种加压装置来改进直升机的性能。提高升限，使之适合高原战斗飞行环境。设在发动机排气管道上的增压涡轮很快就被设计部门设计出来了，研制工作落实到金属研究所。当时正在北京开会的他，接受任务后立即赶到生产直升机动力装置的工厂。

此行对他的工作来说，是一个历史性的转折。他的科研课题，从祖国的经济建设转为国防建设中了。

飞机涡轮增压器，每分钟转速在 2 万转以上，耐 800℃以上的高温，而且体积小、形状复杂、工艺要求高，无余量加工，必须一次成型，更重要的是时间紧迫。可他感到从未有过的亢奋，他喜欢开创性的工作，向困难挑战使他始终处于最佳的竞技状态中，而竞技的武器就是攫取知识。他埋头钻研着，不亚于一名横戈马上的勇士，驰骋在报国之路上。

研制中为了保证质量，他们采用了真空冶炼的方法，严格控制杂质；从模具入手，又保证了金属的纯度，很快研制出我国的第一个涡轮增压器，使直升机提高升限，适应了高原战斗环境，为国防事业做出了直接的贡献。

小小的涡轮增压器又走进了民用领域。至今，国内的一些车、船使用的增压器，都是他们研制出的增压器的换代产品。当人们享受高速带来的愉悦时，当速度为创造国民财富而奔驰时，可不要忘记给速度增压的科学家们。

20世纪60年代，苏联突然背信弃义，撤走专家，停止援助，妄图压服我国低头称臣，国家下达研制空心涡轮叶片的任务，把最困难的九小孔精铸方案交给金属研究所。李薰和师昌绪两位院士坚决接下军令状，他们抓住了歼七改和歼八飞机心脏中的心脏，空心涡轮叶片的攻关课题，开始了研制发动机空心叶片的工作。

胡壮麒和师先生率领的科研人员攻克一道道难关，终于研制成某铸造镍基合金，解决了高速旋转下的综合性能要求，但在铸造工艺上遇到了难题。这种叶片要求铸造时在80毫米高有弯角的叶片中做出九个孔，以达到散热的目的，其精密程度可想而知。因此，必须选好型芯材料，浇铸后再脱芯变空心。在大量的研究方案中经过反复研究，选过的氧化铈和磷酸盐两个方案都先后失败，研制受阻，工作陷入僵局。后来他在查阅国外有关文献时，在一份美国铸造杂志中发现一家公司反复登出售石英管的广告，给了他很大的启示，他越想越有意思，为什么在铸造专业杂志上总是登出售石英管的广告呢？资本家不会那么笨——白花钱去登广告。他想型芯材料如果是空心，将来脱芯就容易得多，用石英管保证了内壁光滑，用石英管还可弯成一定的角度，他悟出了石英管广告的道理。他大胆提出了用石英管做型芯，成型后再用氢氟酸灌入溶化石英管的新方案。这个方案得到了大家的赞同，经试验用石英管作为九小孔型芯的空心叶片终于制成了。这一成功使得航空发动机燃气进口温度提高100℃，标志着我们国家已走在同类科研项目的前列。当时英国和苏联都不走这一条路，只有美国采用。这种新材料后来又被推广到其他机组工程上应用。此成果的研制起于1964年，使用于70年代，1985年荣获国家科技进步一等奖。至今空军的主要机种仍在用这种发动机。用这种叶片制造的发动机经济效益非常大，已生产逾千台，外销也达数百台。

1996年底在珠海举行的航空展览会上，国产军用飞机在做飞行表演，那高速转动的发动机就是一个爱国科学家心血的结晶。

1962年在某铸造合金基础上，他通过控制凝固偏析提高组织稳定性，又发展出改型铸造镍基合金，为大型民航客机的发动机提供了综合性能更为优良的叶片材料，从而提高其使用寿命，后来又优化了合金成分，改善其组织稳定性，并通过国际民航适航性试车，试飞成功，获中国科学院科技进步二等奖。这种合金具有比重轻、强度高、价格便宜等优点，它又被设计部门选为国家新机工程的低压叶片材料。

胡壮麒虽然不是个军人，却以气吞骄虏之势给战鹰增添神力，为祖国的强大、人民的安宁贡献着自己的力量。

在高温合金研制中，要提高合金的性能，必须要弄清楚合金凝固过程中的发展机理，控制有害元素的偏析和有关相的析出，这样才能提高其性能。他认识到必须吸取国外先进的科学技术丰富自己的头脑，不断创新才能继续发展。1981—1982年，他在联合国工业发展组织的资助下去美国麻省理工学院材料系做访问学者，这一年是他收获最大的一年，开拓了眼界，学到很多新的东西，特别是基本了解清楚了凝固学科的发展动向。

他提出了在高温合金方面发展定向凝固技术，当时国内没有定向凝固炉，国外也不

卖给我们，他们就自行设计，自行加工，安装了一台定向凝固炉。20世纪80年代初，研制出国内外第一个抗热腐蚀的定向结晶镍基合金，并应用在重点工程上。这项成果获中国科学院科技进步二等奖。该工程所需的另一种抗热腐蚀 DD8 单晶镍基合金也研制成功。“单晶镍基高温合金非平衡凝固行为的研究”获得国家教委颁发的三等奖。

1990 开展研制国内第一个定向结晶钴基合金，1992 年立项研制该合金，一直至今，该项课题已完成全面性能，并通过了航空部的鉴定，正在应用于某机重点工程中作为高压空心导向叶片材料。

1982—1992 年，他相继担任金属研究所的学术委员会副主任及主任职务，为金属研究所把握正确的学术、学科方向，做出了贡献。

1992 年，根据金属研究所的学术方向调整，他又调任快速凝固非平衡合金国家重点实验室当室主任。他组织、领导了非平衡合金领域重大的学科前沿课题及其实用性的研究。

三、重视科研成果推广

他和实验室里的科技人员一起发展了超声气体雾化法制备微晶粉末技术，获国家科技进步二等奖，为国家重点工程研制涡轮外环等热端部件提供所需的 NiCrAlY 合金微晶粉末(外国禁止这种高技术产品直接向中国出售)获得成功。其结合强度、抗氧化性能等综合性能都优于进口粉末，用户满意，已形成固定产品。他们研制出了新一代的加氢催化剂，使催化效率提高 20%。

他发明了一种强约束定向凝固条件的激光浮区熔化装置制备有择优取向组织的高 T_c 超导纤维，并在世界上首先公布这一新方法；在国内首先制备出高 T_c 超导晶须，并阐明其生长机制。

他发现在室温下有面心立方结构的亚稳金属钛和金属铁存在，这是一个创新成果。

用新研制的铝锂合金制成的飞机面盖和型材已在空军通过试飞。并正在把这个新材料应用于穿甲弹弹托的减重研究中，初步试验获得成功，可减重 12%，增加弹的初速 3%，该成果获中国科学院科技进步三等奖。

他所领导的国家重点实验室——快速凝固非平衡合金实验室在 1997 年国家验收工作中取得了 A 级第 2 名的好成绩。这些优异成绩的取得与他的正确领导、辛勤工作是密不可分的。他为金属研究所的学科建设，科研项目和经费的争取做出了巨大贡献。

四、坚持凝固理论基础

快速凝固技术是 1960 年才出现的一种新技术，由于应用这种技术不仅可以显著改善现有合金微观组织和提高合金的性能，而且可以研制具有优异性能的新型合金材料，所以，快速凝固技术已经成为材料科学的一个重要分支，在发达国家，这方面的研究正迅速发展并在许多领域得到实际应用，而且有着十分广阔的应用前景，我国科技工作者自 20 世纪 70 年代起就将快速凝固技术应用于非晶态材料和微米级、纳米级新材料的研制。

胡壮麒带领科研课题组始终坚持凝固学科这根红线，不断补充它、发展它，几十年来他进行的每一项研究工作尽一切可能和凝固联系在一起，如定向凝固、快速凝固、电

磁离心凝固、高压下凝固等。他发现金属材料中的缺陷很多是从液态凝固成固态过程中形成的，如宏观偏析、疏松、热裂等，而且很难在固态中加以消除。他打了个比喻“所谓母体先天不足，有些毛病就会遗传至胎儿中”，因此他感到研究凝固至关重要，因为它对产品的质量有重要影响，通过凝固研究，还可发展出很多新技术和新材料。

他与周尧和院士和傅恒志院士共同主持的两个国家自然科学基金委的重大基金项目就是以金属材料为研究对象，以制备过程中的关键环节——凝固和成形为切入点，建立高熔点金属凝固过程中直接加工成形、半固态凝固成形、研究多物理场交互耦合作用下凝固成形规律以及对组织和性能的影响，创建冶金凝固成形新技术、新理论，并可制备出优质的钢材和零部件，为我国冶金短流程新技术的实现奠定良好的基础。

他参与主持的重大基金的所有研究课题，都围绕着凝固成形进行的。凝固的关键是“控制凝固”，成形的关键是“直接成形”；在凝固过程中成形，在成形过程中凝固。

在国家自然科学基金委重点项目“钢亚快速凝固机理、控制方法及对材料性能的影响”项目中建立近终形薄带钢铸轧技术的动态凝固成形过程和质量控制；建立复杂形状坯件的熔体电磁约束成形及其凝固过程中多场耦合与熔体交互作用的物理模型；建立半固态浆料在直接连续成形和喷射铸造成形的流变规律和动态凝固规律；建立电磁场和电场作用下熔体在凝固过程中传热传质规律。强调了多学科交叉，强调了多物理场的交互耦合作用，强调创造新的短流程和新技术，强调以在国民经济建设中具有重大应用价值的钢铁材料为主要研究对象。

微量元素在定向凝固过程中的溶质非平衡分配，他弄清楚了其交互作用；他研究合金中有害元素的排除热力学和动力学，改善定向凝固和单晶的制备工艺，从而发展出航空发动机设计部门急需的高性能高温合金材料。

五、创新中求发展，勇于研制新材料、新工艺

科研创新现在已越来越引起世界各国的注意，在我国也不例外。要创新，就要注意抓住生长点，抓住交叉点：学科领域间交叉、融合、集成、孕育更多的创新性研究成果。胡壮麒及其合作者根据中国石化总公司提出的提高耐热炉管寿命的要求，发现裂纹常常沿柱状晶扩展，而柱状晶是用离心铸造技术凝固的必然产物，从而提出了在电磁场和离心力场的复合物理场下，改变凝固的组织，使柱状晶组织改变成等轴晶组织，变成一种全新的技术，这在国内外都未见报道，这也使持久蠕变性能得到大幅度的提高，使 HK 级耐热钢的性能在不改变成分的情况下，达到 HP 级耐热钢的性能，即用几种技术交叉融合在一起，“杂交”起来成为新“品种”。

在块状非晶研究领域，他提出重点开展非晶及其复合材料制备技术和应用研究工作。在基础理论研究方面取得重要进展，获辽宁省自然科学二等奖，研制出具有自主知识产权的多台套制备设备和多种性能优异的非晶复合材料。这在国防军工领域具有重要的应用前景。

科研工作既要有创新意识，还要有创新能力的复合型、交叉型研究人才；既要别开生面，还要有一点独出心裁。胡壮麒他们在研制微晶催化剂材料和微晶储氢材料的过程中，就强调打破常规。以前某些催化材料生产程序按常规是冶炼成锭、粉碎、磨粉，筛

分。他们提出一个全新的快速凝固喷粉技术，一反常规，简化为冶炼、超声雾化成粉，把长流程变成一个短流程。这种新的技术带来一系列的优点：组织细化、偏析减轻、活性增加、粉末球化、流动性改善、环境污染好转，具有很强的生命力，初步技术转让已获得很大的收入，目前他们正在进一步设法把快速凝固新技术嫁接到其他材料上去。

磷在金属材料中一直被认为是有害杂质，甚至在普通钢中都是有害的，都要严格控制的。胡壮麒带领博士生敢于否定一些老的认识，经过反复的实验验证，发现微量的磷在铁基合金中是有益的，并通过微量元素间的交互作用和热处理的改进，彻底改变了老观念，使某铁基合金持久寿命从约 120 小时提高到 500 小时左右。这项工作很容易推广，因为是在老合金上进行改造，从而提高合金的使用寿命。目前这项研究正在新机中获得应用推广。

又如，目前生产空心叶片的技术是用型芯工艺，不论第一代、第二代或者第三代空心叶片都是如此。放入型芯后，为了提高冷却效率，设计的型腔越来越复杂，但是却带来了一个新的麻烦，不易把型芯脱去，废品率增加。他们集思广益，走新路，以前生产空心叶片必须要有型芯，现在他提出生产叶片不要型芯——又是一反常规，提出了对开单晶叶片的新技术路线，获得上级领导的有力支持，给了大量经费列项资助。

如今，他又开辟一条新的道路——用激光等高能束制备单晶高温合金叶片，这又是一次改革性创新，此课题正在申请中。这也说明科研课题只要有创新性，领导是能下决心支持的。

当然要创新不是虚无缥缈，必须首先有坚实的基础。譬如他们在 20 世纪 60 年代初仿制了国外的 IN100 铸造镍基合金，在研究中他们从凝固偏析等各个方面做了深入的工作，发现了内在的一些规律，为了改善其组织稳定性，提高其使用寿命，他们优化了合金成分，发展成自己的改型铸造镍基合金，满足了长寿命发动机的要求。没有以前的基础，他绝对不可能提出新的改进措施，现在他们已在这两个研制工作的基础上，发展出新的性能优异的合金，这个新合金绝对不是仿制，而是“脱胎换骨”，创新性更强，具有更好的综合性能：高强度、低比重、抗氧化、高初熔温度和良好的抗疲劳性能，受到了发动机设计单位的高度重视。

六、致力于材料学科建设，精心培养人才

培养研究生是胡壮麒的又一主要工作，他对研究生要求非常严格，注重启发引导，以发挥研究生主观能动性和创造能力。学生在开题之前，他总是先了解和摸透学生的感兴趣的方面，擅长干些什么，想干些什么。然后设法用其长，避其短，让他们选择自己感兴趣的工作，更大程度地发挥他们的潜能。他的思想与时俱进，总是以敏锐的眼光，在宏观上把握社会的发展对材料技术提出的新内容，并根据国内外的研究动态提出新研究方向，为学生选择有新意的课题，把他们带到国际前沿的领域，和他们共同研究确定实验方案，具体的研究思路和方法放手让年轻人去闯，当他们做出一定的成果时，及时帮助他们总结分析研究工作的创新点，同时告诫他们不要重复别人已经做过的工作，否则就不会有新的东西。

例如，他的一名博士后王华明在非平衡凝固高温合金的研究中发现碳化物出现花瓣

形状，而长期以来一直认为高温合金中的碳化物只有两种形态，一种是书写体状，一种呈颗粒状，而花瓣状是从未有过的第三种形态。在和学生共同研究验证了实验结果后，他积极支持并帮助王华明很快申请到国家重大课题。

又如，中国科学院院长奖学金特别奖获得者金华博士，当时为她选择的研究题目是“高 T_c 超导晶须研究”。当时国内正是超导热，但一般都是粉末烧结的方法来研究超导，而高 T_c 超导晶须研究是试图用单晶来改善超导体性能，在国内还没有人做，他们查阅资料，看到美国麻省理工学院材料系也在计划做这项工作，说明这项工作在国内外都是新的课题。金华经过努力，做出了超导晶须，而且单晶生长得非常好，她又进一步做了单晶性能测试等工作，都取得很好的结果，金华在国外有影响的杂志上发表了十多篇文章，成为一名优秀的博士生。他的另一名博士生范国江的工作是用机械合金化法研究亚稳材料，当时一般是用快速凝固的方法制备亚稳材料，而他利用实验室里的几台球磨机，并采用高能球磨的方法研究非平衡合金的制备过程，结果发现粉末经过球磨以后，温度突然升高，粉与粉之间发生化学反应，生成新的纳米材料或非晶材料，这是一个新的发现。利用球磨的方法，多晶材料也可以变成非晶、纳米晶或微晶。但这种非晶形成的机制与快冷形成的非晶不一样，从物理的角度可以深入研究，这样他的工作就有了创新，发表了 20 多篇论文并获得了中国科学院院长奖学金特别奖。他的论文也获得 1999 年全国优秀博士论文奖。

计算材料科学可以预测合金的性能，减少浪费，节省时间。现在各个学科都予以重视并开展。胡壮麒很早就已经注意到这个方向，从 1990 年起，先后安排七八个博士生做此课题，在非平衡合金和高温合金研究中的应用都做出有价值的成果。现在这些学生都成为很热门的人物，有的成为骨干，有的出国继续深造。他的博士生刘轶说：“非常感谢胡老师把我带到这个领域，使我有机会与国内外的学者继续探索国际前沿课题。”

胡壮麒与学生的关系十分融洽，他知识渊博，平易近人，学生无论在工作或生活上的困难他都热心地帮助解决，学生要发表的文章他都要逐字逐句地仔细认真修改，并在修改的地方注明修改的原因，并告诉学生写文章应该怎样写，要严谨、认真、一丝不苟，连标点符号也不能马虎，大写、小写一定要分清。学生的文章经过他几次修改后，他们写文章的质量明显提高。有的学生至今还保留着他为其改的一次次修改稿。

他带学生，总是以身作则，身教胜于言教。他坚持的原则是“己所不欲，勿施于人”。他和学生讨论问题时，总是平易近人，发扬民主。他的思想从不保守，比如在学生出国的问题上，他主张学生毕业时有机会就让他们出去看看，开开眼界，学习一些东西是很有必要的。因为他自己有亲身体验，在美国一年的时间学习了很多的东西。出国并不是一件坏事，这对学生的发展很有好处，所以导师对学生要求出国不能批评，要理解支持和引导。他的已毕业的博士生中有约百分之八十的学生已有出国经历。长期以来他与学生的情意一直很深，即使是已经毕业工作的学生，他们也与他保持联系。他有一本学生通讯录，学生们都很愿意把最新的工作单位及通讯地址告诉他，有的还寄给他全家的照片。

他在实践中总结出高素质人才的必备 5C 条件是：

- * Confidence 攻克堡垒的自我信心。
- * Creativeness 高度强烈的创新欲望。
- * Competition 百折不挠的求胜决心。
- * Contribution 为国为民的牺牲精神。
- * Cooperation 互帮互助的合作精神。

他先后培养了一百多名博士生、二十多名硕士生和二十多名博士后，他们在工作岗位上均做出了成绩，有的已成为学术带头人及技术骨干。50多年来，胡壮麒呕心沥血，认真地培养人才，如今桃李满天下，园丁之功不可没。

胡壮麒勤奋好学，刻苦钻研，不断充实和更新知识，他博览群书，直到现在他还坚持自学计算机技术，上网浏览所需的各类资料，使用快速便捷的网络通信业务。他工作上任劳任怨，虽年逾古稀，仍孜孜不倦地战斗在工作岗位上。

祝胡老师健康长寿！

孙晓峰，张海峰

2009.3

目 录

胡壮麒略传
一生经历

代 表 著 作

Off-Axis Tensile Properties of γ/γ' - α MO DS Eutectic.....	3
激光快速熔凝原理及应用	11
Development of Aluminum-Lithium Alloys.....	26
快速凝固技术和材料	46
Nonequilibrium Solidification in Single Crystal NiBase Superalloy.....	65
电子和原子层次材料行为的计算机模拟.....	75
Interactions Between P and S or B Trace Elements on Creep Property of Inconel 718 Alloy	99
Preparation of Nonequilibrium Materials by Mechanical Alloying.....	111
Formation of Non-Equilibrium Alloys by High Pressure Melt Quenching	124
非晶态材料及其制备化学	137
高温合金的发展动向	178
A New Method for Strengthening Wrought Superalloys-Micro-alloying with Phosphorus and Boron	206
镁合金研究发展和生产、应用中的主要科学技术问题.....	223

文章、著作目录

部分中文学术出版物	239
Selected Publication List	254

点 滴 感 悟

为科教兴国培养高素质科技人才	281
兼收并蓄 复合嫁接 培养新的生长点.....	285
基金是播种机 基金是育种田	291
我与《金属学报》	293
全家拿了两个“国家一等奖”	295

奖励及专利

奖励信息.....	301
专利表.....	304

培养的学生

已毕业的硕士生.....	311
已出站或未出站的博士后.....	313
已经毕业的博士生.....	314
正在学习的博士生.....	322
中途修业出国的学生.....	324



代 表 著 作



Off-Axis Tensile Properties of γ/γ' - α Mo DS Eutectic[†]

Z. Q. Hu,* J. H. Zhang, Y. B. Xu, Z. Y. Zhang,
Y. S. Zhang, Y. J. Tang

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Science, Shenyang, Liaoning, China

Abstract: This paper reports a study of off-axis tensile properties of γ/γ' - α Mo DS eutectic and the dynamic fracture process directly observed with a scanning electron microscope. If the loading direction deviates from the Mo fiber growth direction, the tensile strength and ductility decrease gradually. During the loading process, two types of cracking are observed: one is cracking of the fiber, and the other is delamination along the fiber-matrix interface. In plastic deformation, slip can pass through both the matrix and the fiber. As a rule, the thicker fibers are cracked earlier than the thinner ones, because they have less defects and better ductility. Delamination is the main source of final fracture.

1 Introduction

After more than two decades of studying directionally solidified eutectics, it is well established that these materials can have excellent high temperature strengths. Many DS eutectics, like the well known γ/γ' - δ and γ/γ' -MC, are composed of a ductile matrix with γ' precipitates and aligned brittle strengthening phases. They possess very high tensile and stress-rupture strengths, but their ductilities are low due to the brittle components. When it is replaced by a ductile one, as in γ/γ' -Mo DS eutectic, its ductility is greatly improved. Such materials are sometimes called second generation high temperature DS eutectics.

Several years ago, Lemkey^[1], Henry, Jackson, Walter and Gigliotti^[2,3], Sprenger et al.^[4] carried out extensive studies on γ/γ' - α Mo DS eutectic, including selection of composition, phase identification, structure, properties, etc. Later, Nakagawa^[5] produced DS eutectic by cooling in a fluidized bed. This paper is mainly concerned with the influence of loading direction on the tensile properties of γ/γ' - α Mo DS eutectic, and also the fracture mode.

2 Procedure

Alloy of the desired composition Ni-32.26Mo-6.08Al-1.43V (wt%) was melted in a vacuum induction furnace, cast into rods, surface cleaned and directionally solidified. The

[†] 本文原载于《In Situ Composites IV》, 1982, 12: 51~58.

* Z. Q. Hu is now a visiting scientist at M.I.T.

temperature gradient was about 100°C/cm. The final sample was 80mm long and 26mm in diameter. Growth rates could be varied between 0.5cm/h and 2cm/h, but all the test specimens were all grown with a velocity of 1.5cm/h. The phases and their preferred crystallographic orientation relationship were identified by the transmission electron microscope. Dynamic tensile processes were directly observed in a scanning electron microscope.

3 Results and Discussion

3.1 Microstructure

In $\gamma/\gamma'-\alpha$ Mo DS eutectic, Mo fibres are square or rectangular in cross section, align themselves parallel to the direction of heat flow, and are enveloped by γ' phase, shown in Fig. 1. There is a strict crystallographic relationship between the orientations of the α Mo and γ' phases, viz.

$$\begin{array}{ll} \text{growth direction} & \parallel [001]_{\gamma'} \parallel [001]_{\alpha} \\ \text{interface} & (100)_{\gamma'} \parallel (1\bar{1}0)_{\alpha} \end{array}$$

This result is the same as those reported before by Lemkey, Henry et al. Mo fibers become thinner as the growth velocity (R) increases from 0.5cm/h to 2cm/h (shown in Fig. 2). The fiber spacing (λ) obeys the well known equation:

$$\lambda^2 R = \text{constant}$$

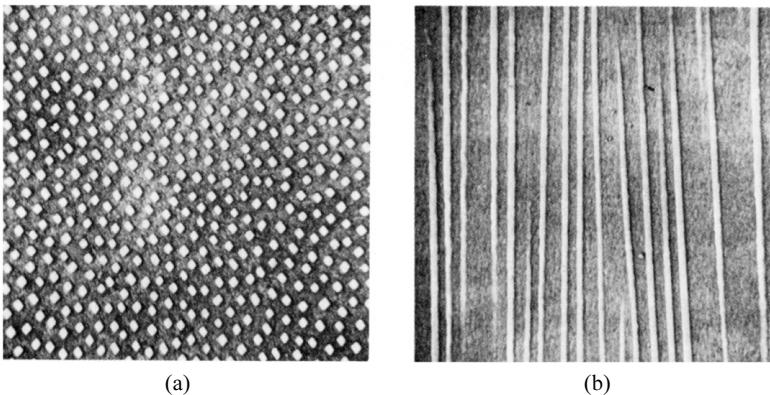


Fig. 1 Morphology of Mo fibers
(a) transverse cross section ($\times 1000$); (b) longitudinal cross section ($\times 1000$)

Fig. 3 shows a linear relationship between fiber spacing and inverse square root of growth velocity of this eutectic.

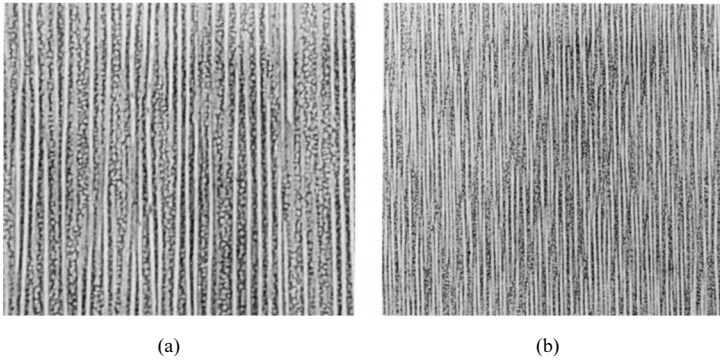


Fig. 2 Influence of growth velocity on the Mo fiber size
 (a) 0.5cm/h ($\times 400$); (b) 1.5cm/h ($\times 400$)

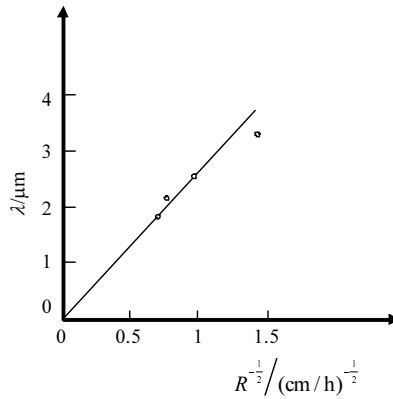


Fig. 3 Relation between growth velocity and fiber spacing

3.2 Mechanical Properties

In order to study the influence of loading direction on the room temperature tensile properties, we chose three angles 0° , 45° and 90° —between the loading direction and the fiber growth direction. Gauge diameter and length were 1.5mm and 7.5mm respectively. Loading speed was 0.3mm/min. Data are listed in Table 1. When the loading direction was parallel to the fiber growth direction, the rupture strength was the highest. The mean value was 1359MN/m^2 . Rupture strength decreased with the deviation of loading direction from the fiber growth direction. When the loading direction was perpendicular to the fiber growth direction, the rupture strength reached an averaged minimum of 941MN/m^2 . The drop was about 31%, but this rupture strength still remained at the level of ordinary cast nickel-base super alloy. Such a lowering of strength is not considered too high. For example, the difference between the transverse and longitudinal tensile strength exceeded 44% for Al-CuAl₂, 73C and γ' - δ DS eutectics [6,7]. The tensile ductility of γ/γ' - α Mo DS eutectic is also good, and the elongation perpendicular to the fiber growth direction still remained about 3%. Stress-strain curve under the three conditions mentioned above (see also Table 1) are drawn in Fig. 4(1), (2), and (3)

curves represent parallel, 45 degrees and perpendicular conditions respectively. It is clear that curves (1) and (2) show the existence of plastic deformation, while curve (3) reveals no definite evidence for this.

Table 1 Off-axis room temperature tensile properties. asterisks indicate the specimens which stress-strain curves are shown in Fig. 4

Angle	$\sigma_0/(\text{MN}/\text{m}^2)$	$\delta\%$
0°	1392	9.8
	1304	13*
	1382	13
45°	1147	14
	1137	15*
	1078	4.9
90°	965.7	2.9
	975.5	3.0
	901.9	2.8
	921.6	3.1*

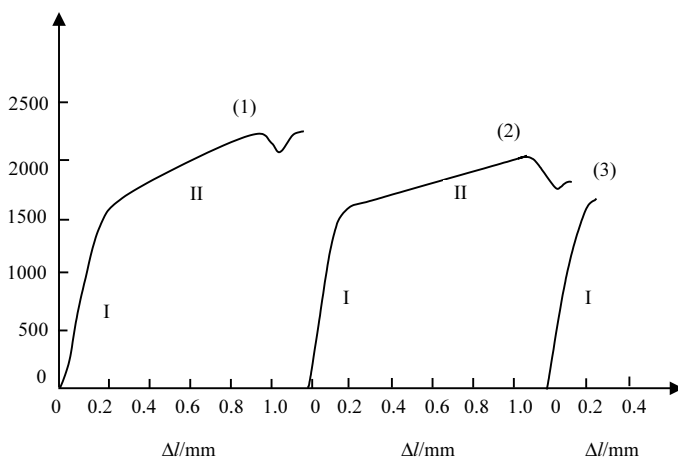


Fig. 4 Room temperature stress-strain curves of γ/γ' - α Mo DS eutectic

The loading direction is parallel(1), 45° (2) and perpendicular (3) to the fiber growth direction

3.3 Fracture Process

The dynamic fracture processes of tensile specimens with different loading directions were observed in-situ with the SEM. After the load was applied parallel to the fiber growth direction, elastic deformation began. There was no pronounced change in microstructure (Fig. 5(a)). Continuing to increase the load, plastic deformation took place. The matrix slip system operated, and slip lines cut through the Mo fibres. Slip bands were located about 45 degrees to the fiber growth direction, as shown in Fig. 5(b).

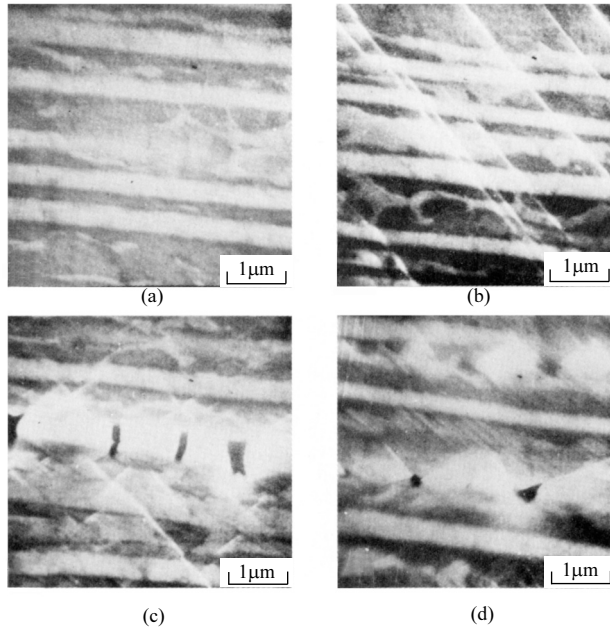


Fig. 5 Deformation process (parallel to the fiber growth direction)

(a) elastic deformation;(b) slip lines cutting through Mo fibers; (c) slip bands intersecting where fibers break into segments;
 (d) fiber segments shear apart along the slip plane

On increasing the load steadily, we observed two or more slip bands intersecting, where Mo fibres were broken (Fig. 5(c)). Afterwards, gaps between the broken fibres widened and fibre segments sheared apart along the slip plane (Fig. 5(d)).

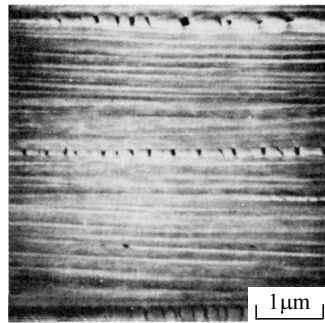


Fig. 6 Thicker fibers first to be broken

Generally, the thicker fibers broke into small segments earlier than the thinner ones (Fig. 6), but that was not the cause of the final rupture. Delaminating along the interface between the fiber and matrix was more important. It propagated and developed into microcracks as the plastic deformation proceeded, as shown in Fig. 7(a). Final fracture was observed in the neck region of the gauge-*a* heavily deformed region (Fig. 7(b)), where the crack changed its propagation direction, turning 90 degrees to its original one. Fig. 7(c) shows the fracture morphology, and Fig. 7(d) is a side view of the fracture surface.

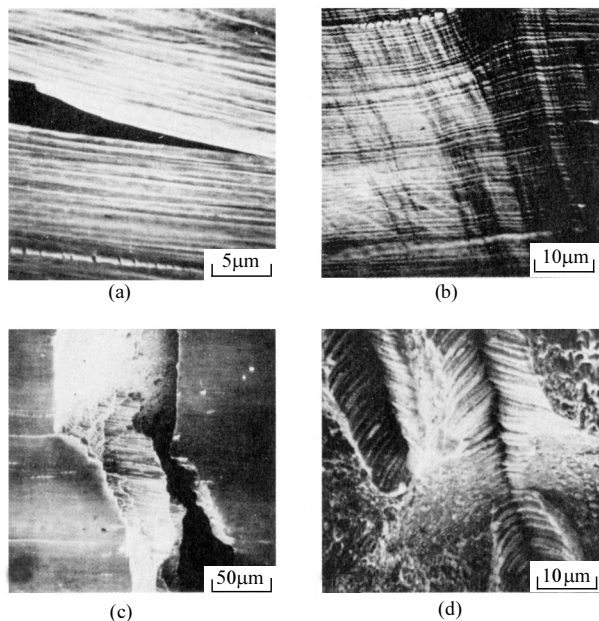


Fig. 7 Fracture process (parallel to the fiber growth direction)
 (a) initiation of micro-crack on the interface of fiber; (b) fracture at heavily deformed region;
 (c) fracture morphology; (d) side view of the fracture surface

If the loading direction was at 45 degrees to the fiber growth direction, fracture proceeded in the same way as before: cutting of slip bands through the fiber (Fig. 8(a)), initiation of delamination, propagation of micro-crack along the interface of fiber and matrix (Fig. 8(b)) and final fracture at the neck region. Fig. 8(c) shows the fracture morphology. It can be clearly seen that the fracture surface is also 45 degrees to the loading direction.

When the loading direction was perpendicular to the fiber growth direction, fracture seemed to be brittle. As soon as the applied load exceeded the limit of elastic deformation, final fracture occurred rapidly. Fig. 9(a) shows the fracture morphology, and Fig. 9(b) shows the fracture surface. It is obvious that fracture appears at the interface of fibers and matrix.

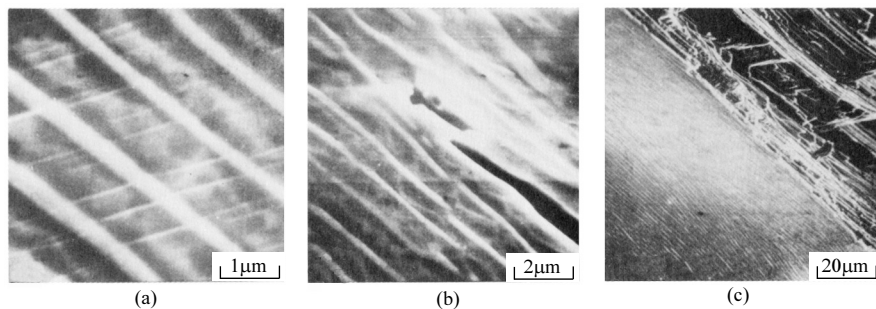


Fig. 8 Fracture process (loading at 45 degrees to the fiber growth direction)
 (a) slip line cutting through Mo fibers; (b) micro-crack propagating along the fiber interface;
 (c) fracture morphology

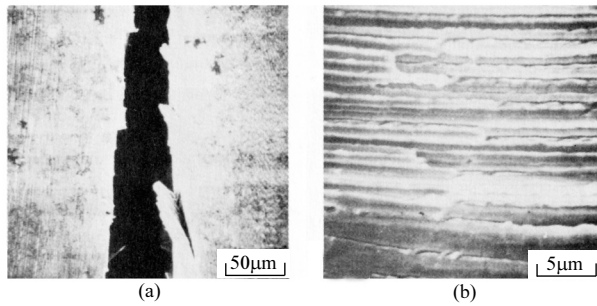


Fig. 9 Fracture process (loading perpendicular to the fiber growth direction)
 (a) fracture morphology; (b) fracture surface

All the phases in this DS eutectic are ductile, as can be seen from the microstructure change during deformation process. From Fig. 7(b), one can see Mo fibers deform to a great extent. Face-centered cubic γ , γ' and body-centered cubic α phases have several slip systems. Fig. 10 shows there exist three slip systems at a same moment, with one of them passing through the Mo fibers. The plastic deformation is mainly due to slip. This is why this eutectic is ductile, the room temperature tensile elongation exceeds 10%, if the loading direction is parallel or at 45 degrees to the fibers.

The fracture mechanism can be described as follows: at first it is likely that some of the slip systems may not easily pass through the Mo fiber due to the different structures or orientation, so they are obstructed at the interface, and dislocations pile up there. When these have accumulated sufficiently, delamination initiates, develops and propagates. At the same time, necking occurs, and micro-crack growth accelerates. The crack path immediately changes to the transverse direction at the moment that the specimen cannot withstand the applied load. This explains why the fracture surface is composed of trough-type cracks and many dimples (Fig. 7(d)).

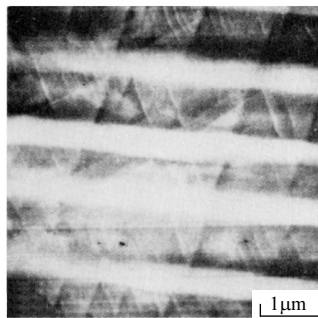


Fig. 10 Slips in γ/γ' - α Mo DS eutectic

Thicker fibers break first. It is probable that they are less perfect than the thinner ones, having more dislocations or other defects, so that the strength and ductility are all worse than the thinner fibers. Because of the ductility of the matrix, cracks in the thicker fibers only grow a bit larger during the deformation process, but do not propagate through the matrix.

When the loading direction is at 45 degrees to the fiber growth direction, the shear stress

along the interface of fiber and matrix is highest. Of course, it will produce shear cleavage along the interface.

The final case is when the loading direction is perpendicular to the fiber growth direction. As soon as the applied stress exceeds the strength of the bond between fiber and matrix, the specimen breaks quickly. In this case it is hard to observe any trace of plastic deformation.

4 Conclusion

The microstructure of $\gamma\gamma'$ - α Mo DS eutectic consists of α Mo fibers with square or rectangular cross section aligned parallel in the matrix, The Mo fibers are surrounded by γ' and there is a strict crystallographic orientation relationship between α and γ' .

Two types of cracking are observed during the off-axis dynamic fracture process: cracking of the fiber and delamination along the fiber-matrix inter-face. The thicker fibers break into segments earlier than the thinner ones, but it is not the cause of the final fracture. When the loading direction is parallel or 45° to the fiber growth direction, many intersecting slip bands have been observed. Delamination initiates, develops and propagates at the fiber-matrix interface, that is the main source of final fracture. On the contrary, when the loading direction is perpendicular to the fiber growth direction, the specimen is quickly to be torn apart along the fiber-matrix interface, so its ductility and strength are much lower than the former loading conditions.

5 Acknowledgments

Technical discussions with Professor Chang-Xu Shih, the Institute of Metal Research, Professor M. C. Flemings and M. Simpson, Materials Processing Center, MIT, are gratefully acknowledged. The authors also wish to thank Mr. Y. Yue for assistance with the experimental work.

References

- [1] Lemkey F D. Superalloys: metallurgy and manufacture. Proceedings of the Third International Symposium, 1976. 321
- [2] Henry M F, Jackson M R, Gigliotti M F X, Nelson P. B. NASA CR159416, 1979
- [3] Henry M F, Jackson M R, Walter J L. NASA CR-135151, 1978
- [4] Sprenger H, Richter H, Nickl J J. J. Mater. Sci., 1976, 11: 2075
- [5] Nakagawa Y G, Ohotomo A, Saiga Y. In "Superalloys", Proc. of the Fourth International Symposium, 1980. 267
- [6] Stoloff N S, Duquette D J. *In: Fractography-Microscopic Cracking Processes*. ASTM STP-600, 1975. 154

激光快速熔凝原理及应用[†]

胡壮麒 葛云龙 师昌绪*

(中国科学院金属研究所)

前言 激光快速熔凝以很高功率密度的激光束($\sim 10^7 \text{W/cm}^2$), 在很短的时间内($10^{-3} \sim 10^{-12} \text{s}$)与金属交互作用, 这样高的能量使金属表面局部区域很快加热到熔点以上, 使之熔化甚至气化, 随后借尚处于冷态的基体金属的吸热和传热作用, 使很薄的表面熔化层迅速凝固, 冷却速度可达到 $10^6 \sim 10^9 \text{K/s}$ 。

由于冷却速度的加快, 金属和合金的组织发生明显变化。偏析减轻, 甚至可制成无偏析特征的材料或非晶态, 亚稳固溶度加大, 或出现新的亚稳相, 扩大合金化的范围, 阻止有害相的析出, 从而提高强度和塑性, 提高耐蚀性和耐磨性。

1 激光快速熔凝的物理冶金原理

1.1 热流

激光快速熔凝时, 熔化层和基材金属层密切接触, 它的排热主要受热导控制, 由于凝固时间很短, 辐射的影响往往可以忽略, 这样就可以简单地采用傅里叶热传导方程进行热流的运算^[1]。假定激光束直径与熔池深度相比大得多, 又可近似地把这个热流过程看成一维单向传热, 忽略侧向热流^[2]。

传热过程中, 在表面温度恒定时, 被吸收的热量增大十倍, 而交互作用时间减少一百倍, 相应的熔池深度要减少十倍, 凝固速度和液相温度梯度各增加十倍, 最后导致冷却速度提高一百倍^[3]。影响冷却速度主要的两个因素是被吸收功率密度和有效交互作用时间, 前者越大越好, 后者越短越好^[4]。此外, 基材温度也影响冷却速度。降低基材温度, 可以提高冷却速度和凝固速度。

但激光束能量并非全部被金属材料所吸收, 其中一部分要反射, 而反射率又与功率密度、材料种类和表面状态等因素有关。在运算中假设不存在对流, 但实际上有时是存在对流的, 另外, 为了运算简便, 往往把热物理参数当作一个常数, 这也是与实际有偏离的。

1.2 分配系数

在一般铸件凝固时, 采用平衡分配系数 k_e , 它是固液界面处固相与液相中溶质原子浓度之比。如果把固相线和液相线近似地看作两根直线, 则 k_e 值是一个常数。如 k_e 值小于 1, 在凝固过程中溶质原子在固液界面处被排挤至液相中。在快速凝固时, 情况截然

[†] 本文原载于《材料科学进展》, 1986, 390~404。

* 参加工作的还有高薇、姜明。

不同，固液界面以每秒几米的高速前进，固液界面上的溶质原子来不及在液相中扩散离开，来不及在固相和液相间为了维持平衡分配系数而进行交换，而被正在凝固中的固相捕获。像处理存在对流时的溶质原子平衡一样，不是平衡分配系数，而是存在一个有效分配系数，或称为非平衡界面分配系数，它是随对流程度强弱而变化的。在快速凝固时，由于无法建立平衡分配，也存在一个有效分配系数 k' ，它是和凝固速度密切相关的，Aziz^[5]提出：

$$k' = \frac{\beta + k_e}{\beta + 1}; \quad \beta = \frac{V\lambda}{D_i}$$

其中： V 为凝固速度； λ 为原子层间距； D_i 为界面处液相中的扩散系数，当 $V \rightarrow 0$ 时， $k' = k_e$ ；当 $V \gg D_i/\lambda$ 时， $k' = 1$ 。

β 值实际上反映固液界面前进速度与溶质原子在液相中从固液界面扩散出去的速度间的竞争。溶质原子如有足够时间扩散出去，则为平衡分配， $k' = k_e$ ；如无时间扩散出去，则 $k' = 1$ ，溶质原子全部捕获，或称无扩散凝固，或称无偏析凝固，或称无分配凝固；在两者之间称为溶质原子部分捕获， k' 在 k_e 和 1 之间。图 1 为硅中存在铍时， k' 与 β 之间的关系。

Baker^[6]也提出一个与 Aziz 类似的关系式：

$$k' = \frac{\beta + \ln k_e}{\beta + \frac{1}{k_e} \ln k_e \exp(-\beta)}$$

快速凝固有效分配系数还与结晶面有关(图 2)，(111)面有最大的 k' 值，这是因为(111)面有较大的过冷度。Spaepen 和 Turnbull^[7]认为，因为(111)的凸缘要比其他面的侧向生长速度大，因此较多的溶质原子被捕获。

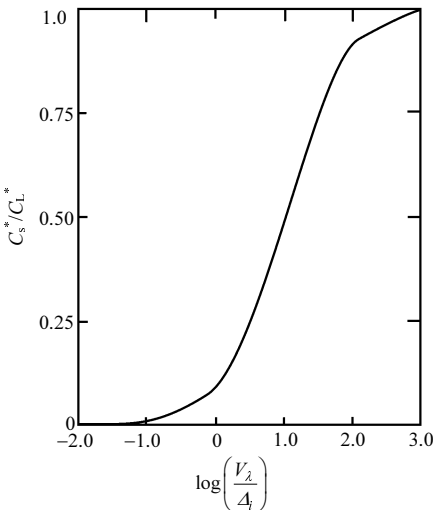


图 1 硅中存在铍时，快速凝固对有效分配系数的影响^[5]， $k_e = 7 \times 10^{-4}$

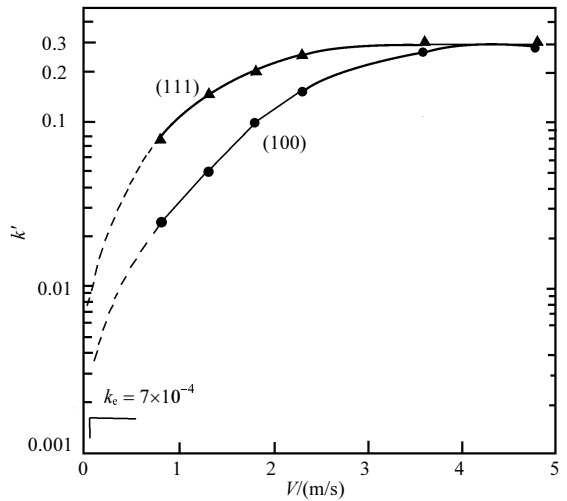


图 2 硅中离子注入铍溶质原子和经激光处理后不同结晶面的 k' 值

快速凝固时有效分配系数还和基体温度密切相关，如硅中离子注入铍和经激光处理

后($1.4\text{J}/\text{cm}^2$, $1.5 \times 10^{-8}\text{s}$), 基体温度分别为 100K、300K 和 650K, 相应的 k' 值为 0.45、0.35 和 0.1。

利用固相和液相的电阻差别, 可测出固液界面前进的速度, 即凝固速度。如硅在其熔点相变时, 电阻差别可达 30 倍^[8,9]。有的试验测出, 固液界面前进速度约为 2.8m/s。

1.3 T_0 线

如前所述, 快速凝固时发生溶质原子捕获, 在固液界面处实际分配系数为 1, 意味着溶质原子在固液界面处来不及进行再分配, 现在就要探讨热力学上的可能性。

就像固相无扩散, 液相中有有限扩散和无对流的凝固过程中的稳态生长阶段, 在这个阶段固相的浓度就是合金的成分。

T_0 温度为固相和液相的克分子吉布斯自由能相等时的温度, 把不同成分对应的各个温度连成一个轨迹, 就称为 T_0 线。在相图上 T_0 线一定在固相线和液相线之间, 这根 T_0 线标志着扩散凝固时液相组成和温度的最高极限。 T_0 线也是从热力学上衡量是否产生偏析的重要参数。我们可以把它划分为三个区域(图 3)。图 4 表示 I 区的凝固。温度 T 时, 合金 C_0 可能生成成分在 C'_{sm} 和 C'_{sM} 之间的固相而降低自由能。可是 C_0 成分在 C'_{sm} 至 C'_{sM} 的区外, 所以不可能稳态凝固。在 T_0 以上, 液相的自由能比同样化学成分的固相的自由能低, 因此生成的新相必须与液相的化学成分不同, 即新相晶核的生成需要成分起伏。

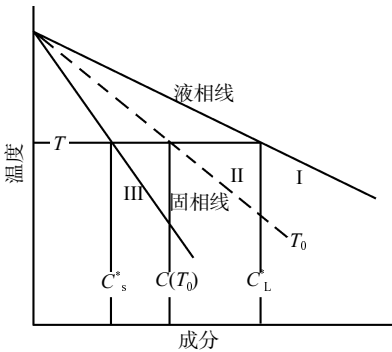


图 3 在相图上指出三个凝固区的示意图

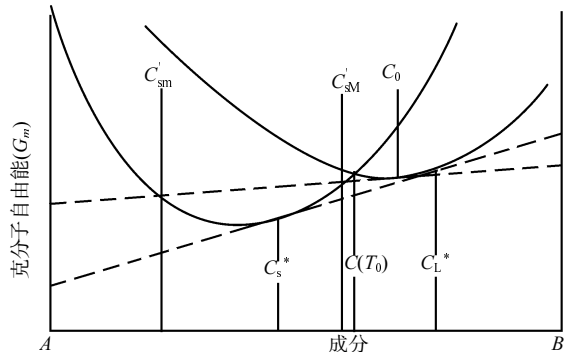


图 4 I 区的凝固

II 区凝固时, C_0 落在 C'_{sm} 和 C'_{sM} 之间, 因此稳态凝固是可能的。合金进行稳态凝固时, 溶剂 A 的化学势降低, 溶质原子 B 的化学势增加。一种原子凝固时化学势的增加反映它不能独立地进行凝固, 而只能参与致使系统总的自由能降低的凝固反应中去, 这样一个范围能保证稳态凝固时自由能降低。把图 4 上某一温度下不同相成分具有不同的固相成分范围画在图 5 上, 即为 $OABEP$ 线, $OABEP$ 线即为 $\Delta G = 0$ 的轨迹线, 注脚 I、II、III 分别表示图 3 中的三个区, 只有在 $OABEP$ 线内才能进行稳态凝固, OE 线表示 $\Delta\mu^A = 0$, 而 PE 线表示 $\Delta\mu^B = 0$ 。根据亨利定律, 得

$$\Delta\mu^B = \mu_s^B - \mu_L^B = RT \ln \frac{C_s C_L(eq)}{C_s(eq) C_L} = RT \ln \frac{k'}{k_e}$$

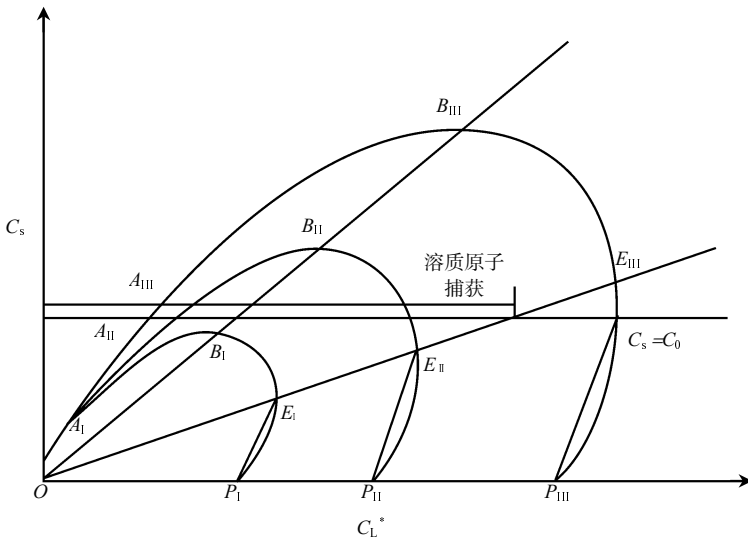


图5 不同温度时，液相成分的可能固相成分区

如要 $\Delta\mu^B = 0$, C_s/C_L 等于 k_e 是必要的, 由此知道 OE 线斜率为 k_e ; 高于 OE 线, $\Delta\mu^B > 0$; 低于 OE 线, $\Delta\mu^B < 0$ 。同理, 根据拉乌尔定律, $\Delta\mu^A$ 等于零的直线必定是经过平衡 E 点的 PE 线; 高于 PE 线, $\Delta\mu^A < 0$; 低于 PE 线, $\Delta\mu^A > 0$ 。

假如合金成分 (如图 5 中的 C_0), 在 I 区时, C_0 不在 $OA_1B_1E_1P_1$ 区内, 因此不能稳态凝固; 在 II 区时, C_0 处在 $OA_{II}B_{II}E_{II}P_{II}$ 区内, 因此能稳态凝固, 但是 C_0 高于 E 点, 因此生成固相是亚稳相, 会发生溶质原子捕获; 在 III 区时, 和 II 区一样, 稳态生长在热力学上是可能的, 不同的是生成的固相是稳定的, 在 OE_{III} 线以上, 会发生溶质原子捕获^[10]。捕获的热力学含义为析出的某相本身增加化学势。

快速凝固时, T_0 线也像固相线和液相线一样延伸^[11], 见图 6。

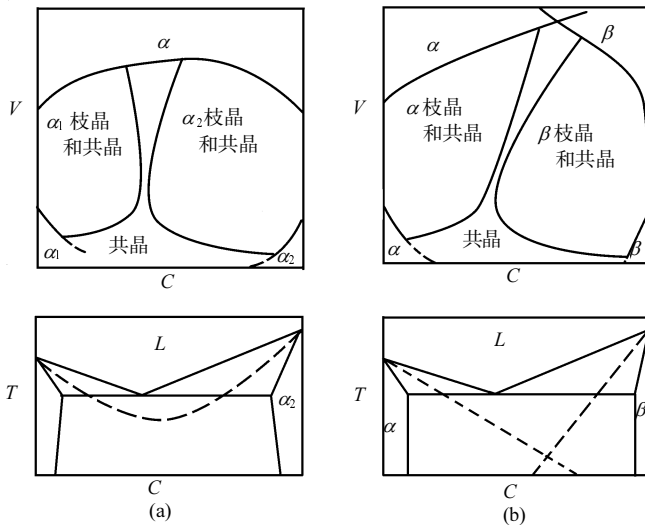


图6 三种不同形状的 T_0 线图

- (a) T_0 线为一条连续曲线, 生成连续固体; (b) 两条 T_0 线相切, 不能形成连续固体; (c) 两条 T_0 线不相切, 易生成非晶态

(a)

(b)

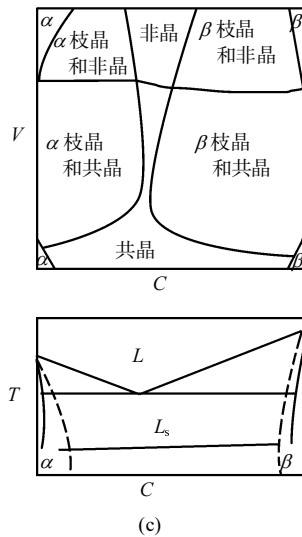
图 6 三种不同形状的 T_0 线图(续)

图 6(a)为 Ag-Cu 系, 其 T_0 是一条连续曲线, 因此它能在很大凝固速度下生成连续固溶体 α ; 图 6(b)中两条 T_0 线相切, 如 Al-Al₆Fe 系, 此时不能形成连续固溶体; 图 6(c)中两条 T_0 线不连续又不能相切, 如 Pd₇₃Si₁₂Cu₁₅-Pd₇Si₂ 系, 这标志着在一个很大的成分范围内, 不能无扩散凝固, 液相向固相转变延伸到很低温度, 无法结晶, 在这种情况下, 很容易生成非晶态^[12]。

T_0 线同样和固相线和液相线一样, 通过合金热力学的运算完全可以计算出来。如 Al-Si 合金的结果列于表 1 中^[13]。

表 1 Al-Si 合金的 T_0 值

各线名称	温度/K	
	3%Si	6%Si
液相线 T_L	913	893
T_0	848	762
固相线 T_s	782	631
超冷时 T_0	484	398
超冷时 T_s	418	267

1.4 界面的稳定性

Tiller 和 Chalmers^[14, 15]等首先提出组成过冷理论, 单相二元合金在稳态无对流条件下其基本公式为

$$\frac{G_L}{V} = -\frac{m_L C_0 (1 - k_e)}{k_e D_L}$$

式中: m_L 为液相线斜率; k_e 为平衡分配系数; G_L 为固液界面处液相中温度梯度; D_L 为

溶质原子在液相中的扩散系数； V 为凝固速度； C_0 为合金中溶质原子浓度。只有当固液界面形状因子 G_L/V 值大于某一特定值时，固液界面才是稳定的，才能平面凝固而不产生胞晶或树枝晶^[16-18]。快速凝固时，人们发现上述理论已不适用，因为此时， V 值很大，按组成过冷理论， G_L/V 值越来越小，更应该出现树枝晶，但实际情况是快速凝固后，固液界面反而稳定起来，产生成分均匀的材料。根据组成过冷理论，如在平界面是液相，而且处于热力学平衡的状态，则界面是稳定的。相反是固体，界面是不稳定的，但这样一种理论有缺陷。首先是单纯用平衡热力学的观点很难全面描述凝固的动力学变化过程；其次在界面上引入局部曲率变化会增加整个系统的自由能，凝固速度越大，曲率半径越小，造成的过冷越大，在组成过冷理论中把这个因素忽略了，为此 Тимкин^[19]提出一个设想，他想象在平界面上长出一个半球形的胞，并且把相界张力考虑进去，他认为界面向前运动的速度是和该处固相和液相的总热流有关，如果平界面处总热流量大于半球形胞顶处的总热流量，半球形胞不会向前生长，界面是稳定的，但是他的理论也具有两个不足之处，一是假想的半球形胞是固定的，不是任意的形状；再次是这个半球形赤道处与平界面是不连续的，因此界面上的溶质原子浓度是估计的。Mullins 和 Sekerka^[20-23]提出了一个比较合理的模型，同时考虑了溶质原子场和热场的统一，考虑了固液界面是处于动平衡，表面能是各向同性的和无对流，他们认为在平的固液界面上有干扰而鼓包，如果鼓包继续向前推进，就形成胞状组织，相反鼓包退萎，就继续是平面凝固，称之为绝对稳定理论，其基本公式为

$$C_0 = \frac{k_e^2 T_M \Gamma V}{m_L (k_e - 1) D_L}$$

其中： T_M 为合金熔点； Γ 为毛细管常数，即表面能与单位体积潜热之比。

Cahn^[24]算了 Si-As 和 Si-Sb 快速凝固时的界面稳定条件，现把 Si-As 的结果示于图 7，从图可知，凝固速度缓慢时，可以组成过冷理论为准则，在图中左边这根直线下为平面凝固区；快速凝固时，应以绝对稳定理论为准则，在图中右边这根直线下为平面凝固区。

另外，在 Al-Cu 系^[25]、Al-Ag 系^[26]、Al-Mn 系^[26]、Si-In 系^[27]，都进行了类似的计算，总结起来有下列几点应该注意：

(1) 快速凝固时，表面张力的贡献总是起到稳定固液界面的作用。

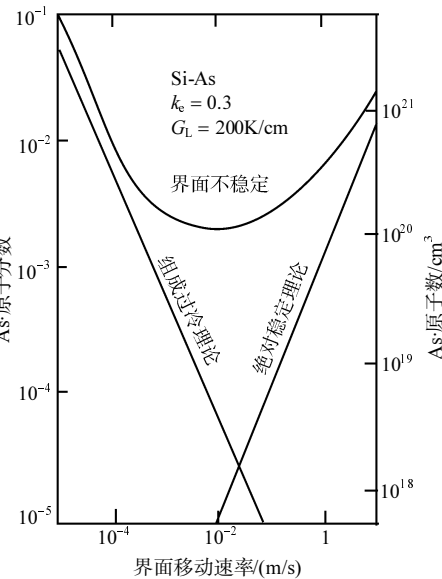


图 7 凝固速度对平衡条件的影响

是起到稳定固液界面的作用。

(2) 快速凝固时，溶质原子总是起到破坏固液界面稳定的作用。

(3) 组成过冷理论表明： $G_L < 0$ 时，界面不稳定。但绝对稳定理论表明：如 G_s 足够大，能使 $k_s G_s + k_L G_L$ 总值是正值，界面也是稳定的， G_L 只影响组成过冷理论，见图 8。

(4) 平衡分配系数愈小, 对绝对稳定区的平面凝固条件要比组成过冷区的苛刻困难。

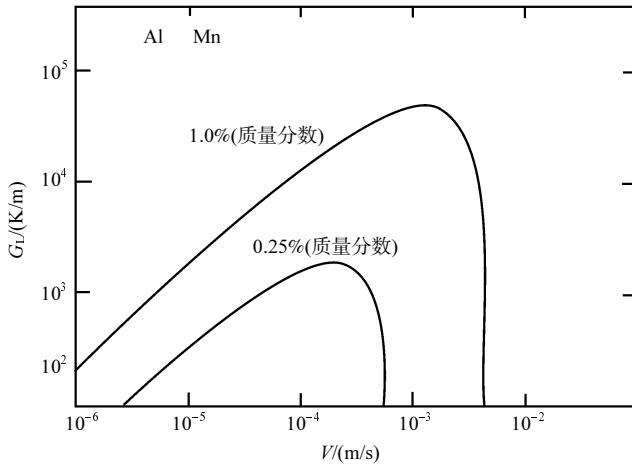


图 8 凝固速度与液相中温度梯度和溶质原子浓度之间的关系

快速凝固时, 宏观的扩散边界层 D_L/V 变得很小, 如铜在铝中的 D_L 为 $5 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, 如 V 为 10m/s , 则扩散边界层为几个埃, 大约只有几个原子层, 而固液界面前进的速度超过溶质原子在液相中的扩散速率, 使在固液界面的局部平衡不起作用, 就会发生完全的溶质原子捕获。

绝对稳定理论虽然已能应付快速凝固时的平面凝固条件, 但尚在不断完善中, 如在这个理论中, 忽略了凝固速度对分配系数的影响, 在快速凝固时, 过冷会影响凝固速度, 从而改变热场, 在绝对稳定理论中也把凝固速度看成为常数。此外在推导时, 假定凝固界面是正弦波形, 是否符合所有实际情况也是需要进一步证实的。

研究快速凝固时的热流, 根本的目的是设法获得尽可能大的冷却速度。有了足够大的冷却速度, 才能保证异常快的凝固速度, 把溶质原子捕获在固液界面, 提高非平衡界面分配系数, 稳定固液界面, 进入绝对稳定的无偏析特征的稳态凝固区。这是快速凝固时可扩大亚稳固溶度, 减轻偏析, 细化组织, 阻止有害相析出的理论基础。

2 激光快速熔凝技术在材料科学中的应用

激光热源具有高能量瞬间($10^{-3} \sim 10^{-12} \text{s}$)作用和快速自身淬火的特性, 可以对部件进行表面相变热处理或无成分变化的熔凝(上釉)与改变成分的激光合金化^[28], 前者可得到快速加热和淬火的相变硬化组织, 后者则可在过热熔化的熔体内使高熔点相熔化, 并在随之而来的快速冷却下获得均匀的成分和细化的显微组织, 还会因合金成分和冷却速度之不同形成快冷条件下所特有的奇异的冶金组织和慢速凝固时所不存在的新型亚稳相, 甚至非晶态组织。

在表面或局部区域的热处理、上釉, 由于只对部件局部加热, 可以显著节约能源, 如有的部件真正需要改善的区域只占零件总重量的万分之一, 同样, 表面合金化又能节约很多贵重的材料。

下面以高能量钕玻璃脉冲激光器(20~70 J/脉冲, 脉宽 3~8ms)所进行的几个实例说明激光快速熔凝工艺在材料科学研究和解决生产质量方面的应用。

2.1 激光快速熔凝对高 Mo、W 含量铸造镍基合金显微组织和耐蚀耐磨性能的影响

高 Mo、W 含量的(33%Mo、17%W)镍基铸造合金, 是我们为美国某公司研制的一种有低膨胀系数、高弹性模量和耐盐酸腐蚀等特种工程性能的材料^[29-31], 因合金中难熔重元素含量很高, 在熔炼和凝固中元素偏析严重, 铸造组织粗大, 大量富 Mo、W 的难熔第二相 α -Mo(W)以自由结晶形态从液相离析(图 9), 它占合金体积的 20%, 其主要组成 Mo 和 W, 熔点高(>2800℃), 耐酸性很强, 硬度比基体高一半。此外, 还有相当数量以 Mo、W 为主要元素的 δ -NiMo 相和 M_6C 型碳化物。合金中难熔重元素 Mo、W 含量很高, 富 Mo、W 的第二相数量很多, 造成宏观和显微成分偏析较大。

对高 Mo、W 合金的激光快冷处理, 其显微组织发生显著的改变^[32], 图 10 为激光熔区与未熔区边界, 显微组织形貌形成明显差别, 在激光熔区, 大量高熔点相 α -Mo(W)全部熔化, 精细枝晶组织比普通铸态组织细化上千倍, 而在熔区的不同部位, 则由于温度梯度和冷却速度之差, 分别形成胞状枝晶(图 11(a))、胞状晶(图 11(b)), 在冷却速度最大处则接近为平面凝固组织。

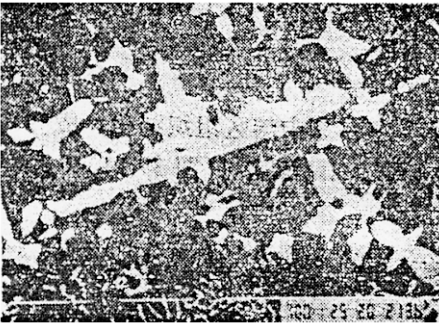
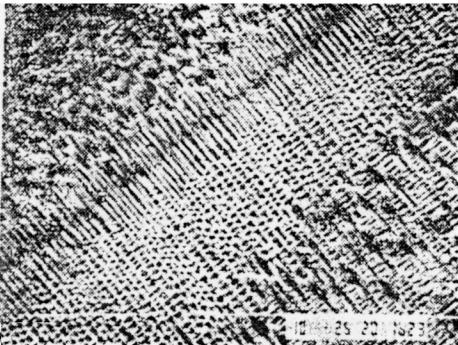


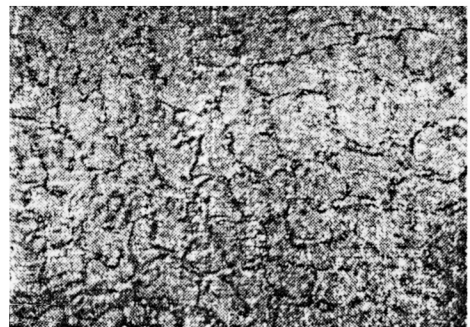
图 9 高 Mo、W 合金的铸态组织



图 10 激光熔区与未熔区边界形貌



(a)



(b)

图 11 激光熔区内不同部位显微组织
(a) 胞状枝晶; (b) 胞状晶

熔区内成分的电子探针分析表明，甚至熔点最高、扩散系数最小的元素 Mo、W 在整个熔区内分布很均匀，与合金平均成分一致(图 12)。

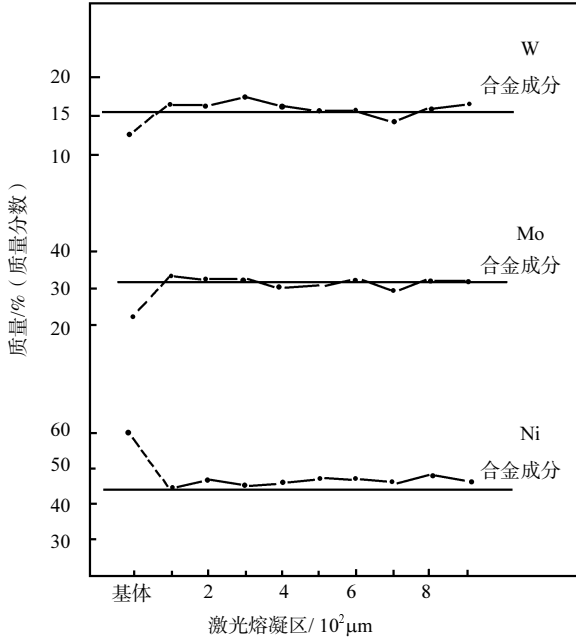


图 12 激光熔区内成分分布与合金平均成分比较

组织结构的变化直接影响合金的性能，在高 Mo、W 合金中熔区组织细化，成分均匀，使其显微硬度明显提高(图 13)，显著改善耐摩擦磨损、耐酸腐蚀(图 14)^[33]和在酸性介质中的耐磨蚀性能。

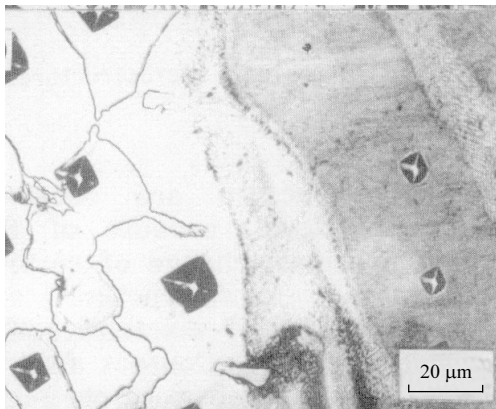


图 13 合金基体(白色)， α -Mo 相与熔区(右侧)硬度比较(显微硬度)

2.2 用激光快速熔凝消除高 Al、Ti 铸造镍基合金表面的 σ 相

镍基铸造高温合金中的 σ 相，粗大 $\gamma + \gamma'$ 共晶及形状不规则的 MC 型碳化物，往往是裂纹的萌生源，它将严重损害材料的持久、蠕变、疲劳强度和使用寿命。消除有害相和改善表面质量对确保零件的安全使用有重要意义。

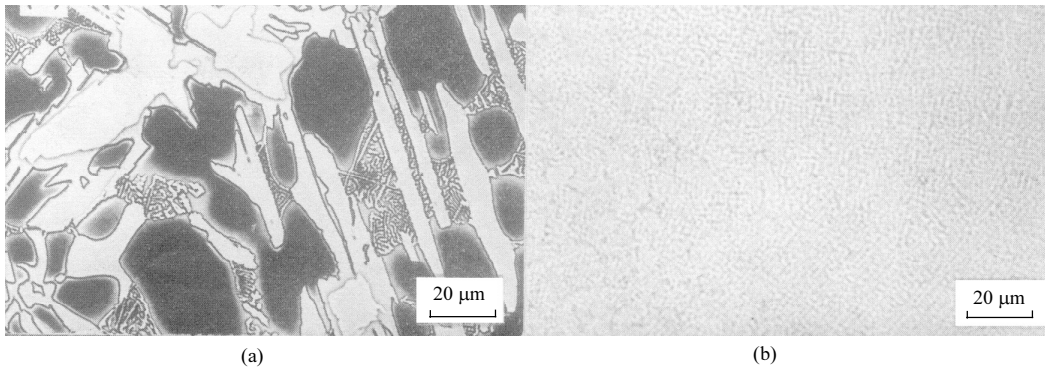


图 14 未激光处理区(a)与激光处理区(b)的腐蚀组织

我们对一种新型合金($Al + Ti = 13.5\%$)的激光处理结果表明^[34], 铸态组织中粗大的 $\gamma + \gamma'$ 共晶, MC型碳化物, 以及 $\gamma + \beta$ 的包晶组织, 在激光熔区内都可以完全消除(图15)。

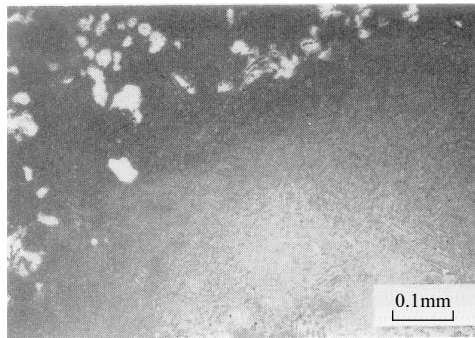


图 15 激光熔区与未熔区边界(金相)

激光熔区的组织稳定性很好。由于此合金中 Al、Ti 含量很高, 在铸态组织中就存在 σ 相, 950℃时效 18h 后针状 σ 相大量析出, 可是在激光熔区内时效 246h 仍无 σ 相析出。此外已经析出 σ 相的区域, 激光熔凝后再时效也不析出 σ 相(图16)。熔区内元素分布均匀, 偏析度最大的 Ti, 也基本均匀, 可见激光快冷对改变组织的优异作用。



图 16 激光熔凝对 σ 相的影响

(a)未激光处理区时效后析出大量 σ 相; (b)激光处理区时效后无 σ 相析出

2.3 用激光快速熔凝改善 GCr15 轴承钢组织, 提高耐磨性和接触疲劳性能、延长纺织部件使用寿命

纺织厂的纱锭锭尖(及锭底)是用轴承钢 GCr15 制造的, 在长期使用中被逐渐磨损, 影响纺纱质量, 增大电耗。全国二千万支锭, 如能延长部件寿命, 有重大经济意义。

锭尖是一种近于点接触摩擦副的使用条件, 影响其寿命的诸冶金因素中, 显微组织均匀性、夹杂物、碳化物数量、尺寸、分布及合金硬度是关键。因此, 改善材料组织均匀性、消除或细化夹杂物和碳化物, 以提高接触疲劳性能, 同时提高硬度和耐磨性是延长寿命的主要途径。

由于部件形状的特殊性, 要求改善性能的部位仅在直径很小、深度很浅的薄层内, 且一者在 300mm 长的零件尖部, 一者在 15mm 深的凹坑内, 若采用一般热处理工艺, 不仅工序复杂, 成本高, 能量利用率低(需处理部分仅占整个零件重量的万分之一), 而且不可能根本改变先天的冶金缺陷。采用激光快速熔凝办法可以获得快冷的细化晶粒($\sim 5\mu\text{m}$)(图 17)、均匀的合金成分(表 2), 细化夹杂物和碳化物, 并使硬度值提高, 从而可改善材料的耐磨性能、各种轴承使用介质中的耐蚀性能^[35]。

表 2 扫描电镜能谱成分分析/(质量分数)

区域	试验点号	Si	Cr	Fe	Mn
处理区域	1	0.716	1.363	93.879	0.505
	2	0.439	1.373	93.925	0.616
	3	0.551	1.391	93.567	0.457
未处理区域	1	2.781	1.901	92.850	0.596
	2	0.544	1.485	94.269	1.088
	3	17.963	1.013	76.461	—

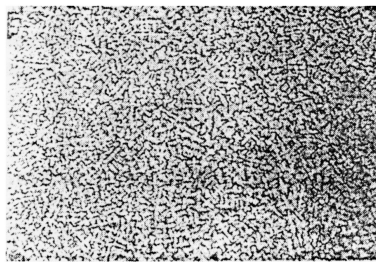


图 17 激光熔区内的细化组织

2.4 激光快速熔凝的其他应用

2.4.1 表层或局部合金化

很多工业部件在实际应用中对材料内部和表层或零件不同部位有不同要求, 如一些零件要求具有良好的整体塑性, 而表面要求很高硬度和耐磨或耐蚀性, 有的只要在局部区域有较高耐磨或耐蚀性, 为此可用表面或局部合金化办法, 在激光熔化同时加入不同

的合金化元素以满足其特定的性能要求，与整体改变零件材料相比，这无疑是简便又廉价的有效措施。

2.4.2 表层或局部涂敷与激光熔凝复合工艺

现代表面技术的发展已有很多有效的表面涂敷新技术，如火焰喷涂、等离子喷涂、离子注入、表面渗层、化学或物理沉积等，但有时会出现涂敷层本身不够致密或与基材结合不牢等缺点，若在各种涂层以后加之以激光熔凝处理，则可大大改善涂层本身组织状态及其与基材的结合强度，从而使涂敷效益得以充分发挥，在航空发动机叶片渗铝之后经激光熔凝处理的研究结果表明，不仅显著改善渗层质量，还能消除因渗铝导致的在渗层下面析出的有害针状相(图 18)。

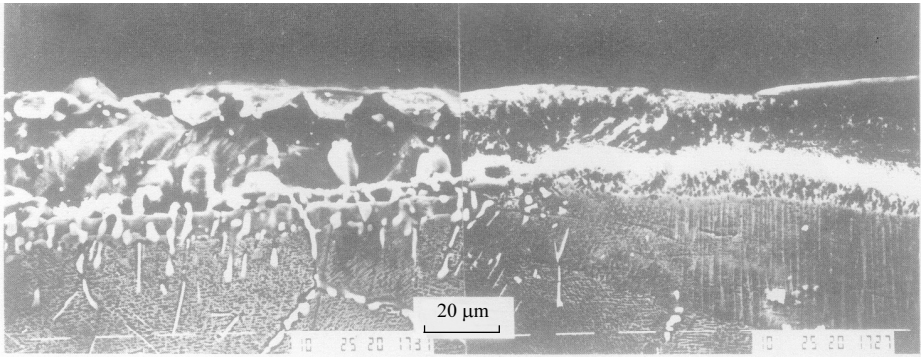


图 18 激光熔凝处理
(a) 渗层下大量针状 μ 相；(b)处理后无 μ 相(右侧)

2.4.3 激光补焊

有些重要部件(如发动机叶片)完成最终机加工后,发现有各种表面缺陷(如表面疏松、表面大晶粒等)可采用激光补焊或表面熔凝处理办法消除表面缺陷挽回报废的零件(图 19)，这在工厂生产中具有很大的经济意义。

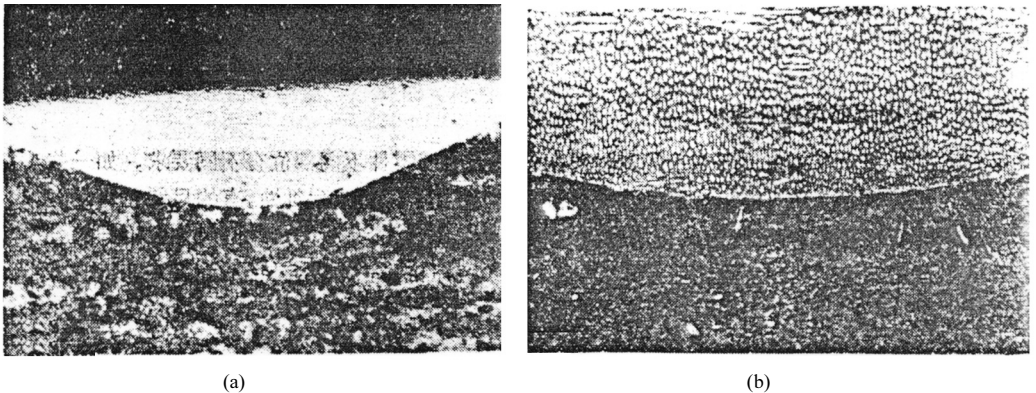


图 19 激光补焊或表面熔凝处理
(a) 激光焊合区形貌；(b) 熔区与未熔区边界^[36]

2.4.4 激光微晶的研究

微晶技术(晶粒度 $0.1\sim 10\mu\text{m}$)是当前材料科学中十分活跃的新兴领域,微晶材料的优越性已充分表现在超塑性成型,提高强度、疲劳寿命等各方面,但微晶粉末制取及其零件成型过程还有很多技术和经济上的难度有待解决,而采用激光表面熔凝工艺可以较方便地实现零件表层的微晶化。如在发动机叶片材料 GH220、GH49 镍基合金中我们得到的晶粒度为 $2\sim 3\mu\text{m}$ (图 20)。如此细微的组织必然显著改善合金的抗氧化和冷热疲劳性能。国外已有整个叶片表面作激光处理和用激光制造航空发动机涡轮盘的报道。随着激光技术的广泛应用和深入的研究工作的开展,激光微晶化将显现其优越性和美好前景。

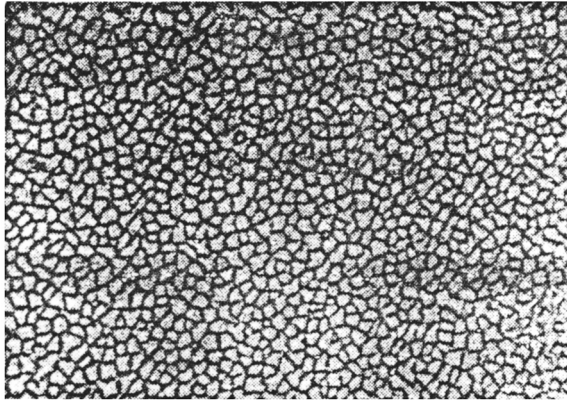


图 20 激光快冷后的胞状组织

3 结语

快速凝固时冷却速度非常大,使组织结构发生很大的变化。

(1) 减轻偏析程度,提高合金的初熔温度,当冷却速度足够大时,可获得无偏析特征的平面凝固组织,甚至非晶态组织。

(2) 在激光快速熔凝时,大块的高熔点相(如碳化物)和有害相(如 σ 、 μ 等 TCP 相)也可固溶进去而不再析出。

(3) 快速凝固时,可扩大亚稳固溶度,形成新的亚稳相^[37-40]。晶粒大大细化,达到 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。

由于快速凝固后组织结构的变化,形成相应的快冷材料性能显著改善,如提高强度^[41-45]、提高塑性^[43]、改善耐蚀性^[46]、提高硬度和耐磨性^[47-50]、改善磁性^[41]、提高触媒效率^[51]、阻止晶粒长大等^[52]、激光快速熔凝还能改善表面质量和消除表面气孔^[53]。

激光快速熔凝在高温合金中的应用,虽然只是很短历史,但已取得颇有吸引力的进展^[54, 55]。

在积极推广激光技术在材料科学诸领域中应用的同时,对激光快冷产生的奇异显微组织及一系列金属学问题进行深入的研究,探索和发展具有特殊性能的新材料是很有益的。

参 考 文 献

- [1] Harrach R J. Industrial applications of high power laser technology. SPIE, 1976, 86: 131
- [2] Mehrabian R. International Metals Reviews, 1982, 27(4): 185
- [3] Hsu S C, Chakravorty S, Mehrabian R. Metall. Trans, 1978, 9B: 221
- [4] Strutt P R, Lewis B G, Kear B H. Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys. *In*: Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Proc. of MRS Annual Meeting, Boston, North-Holland, 1982. 485
- [5] Aziz M J. J. Appl. Phys., 1982, 53: 1158
- [6] Cahn J W, Coriell S R, Boettinger W J. Laser and electron beam processing of materials. *In*: White C W, Peercy P S. Academic Press, 1980. 89
- [7] Spaepen F, Turnbull D. Laser annealing in semiconductors. *In*: Poate J M, Mayer J W. New York: Academic Press, 1982. 15
- [8] Mayer J W, Fastow R, Galvin G, Hung L S, Nastasi M, Thompson M O, Zheng L R. Metastable materials formation by ion implantation. *In*: Picraux S T, Choyke W J, Proc. of MRS Annual Meeting, Boston, North-Holland, 1982. 125
- [9] Thompson M O, Galvin G J, Mayer J W, Hammond R B, Paulter N, Peercy P S. Laser and electron-beam interactions with solids. *In*: Appleton B R, Celler G K. Proc. of MRS Annual Meeting, Boston, North-Holland, 1982. 209
- [10] Baker J C, Cahn J W. Solidification. ASM, Metals Park, Ohio, 1971, 23
- [11] Giessen B C, Willem R H. Phase diagrams. Materials Science and Technology. III, 1970, 104
- [12] Boettinger W J. Rapidly Solidified amorphous and crystalline alloys. *In*: Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Proc. of MRS Annual Meeting, Boston, North-Holland, 1982. 15
- [13] Mehrabian R. Rapid solidification processing, principles and technologies. *In*: Mehrabian R, Kear B H, Cohen M. Proc. of Int. Conf. on Rapid Solidification Processing, Reston, Baton Rouge, Claitor's Publ. Div., 1978. 9
- [14] Rutter J W, Chalmers B. Can. J. Phys., 1953, 1: 15
- [15] Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, Chalmers B. Acta Metall., 1953, 1: 428
- [16] Walton D, Tiller W A, Rutter J. W, Winegard W C. Trans. AIME, 1955, 203: 1023
- [17] Hunt M D, Spittle J A, Smith R W. The solidification of metals. Iron and Steel Inst. Publ, 1968, (110): 57
- [18] Coulthard J O, Elliott R. The solidification of metals. Iron and Steel Inst. Publ, 1968, (110): 61
- [19] Тимкин Д Е, ДАН. СССР, 1960, 133: 174
- [20] Mullins W W, Sekerka R F. J. Appl. Phys. 1963, 34: 323; 1964, 35: 444
- [21] Sekerka R F J. Phys. Chem. Solids. 1967, 28: 983
- [22] Sekerka R F J. Crystal Growth. 1968, 3: 71
- [23] Sekerka R F J. Appl. Phys. 1965, 36: 264
- [24] Cahn J W. Rapid Solidification
- [25] Flemings M C. Segregation and structure in rapidly solidified cast metal. 1981 Bilateral USA-China Metallurgical Conference. Beijing. 1981
- [26] Schaefer R J, Coriell S R, Mehrabian R, Fenimore C, Biancianiello F S. Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys. *In*: Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Proc. of MRS Annual Meeting, Boston, North. Holland, 1982. 79
- [27] Narayan J. Laser and electron-beam interactions with solids. *In*: Appleton B R, Celler G K. Proc. of MRS Annual Meeting, Boston, North-Holland, 1982. 141
- [28] 葛云龙, 胡壮麒, 高薇. 物理, 1984, 10(2): 385
- [29] Ge Yunlong, Wang Jingyun, Shih Changhsu. Pract. Met., 1982, 19: 561
- [30] Ge Yunlong, Hu Zhuangqi, Shih Changhsu. Pract. Met., 1984, 21: 42
- [31] 葛云龙, 安青. 化工机械, 1983, 10(2): 58
- [32] 葛云龙, 胡壮麒, 高薇, 师昌绪. 金属学报, 1984, 20: A 71
- [33] 葛云龙, 安青, 高薇, 胡壮麒. 中国腐蚀与防护学报, 1984, 4: 218
- [34] 葛云龙, 胡壮麒, 高薇, 姜明, 徐晓波, 李章, 师昌绪. 金属学报, 1984, 20: A 237
- [35] 葛云龙, 徐晓波, 朱梅, 王玉芬, 胡壮麒. 吉林工业大学学报, 1986, (4): 136
- [36] Chen M F, Ge Y L, Ye R Z, Hu Z Q. High Temperature Technology, 1985, 3: 29
- [37] Anantharaman T R, Luo H L, Klement Jr W. Nature, 1966, 210: 1040
- [38] Predecki P, Giessen B C, Grant N J. Trans. AIME, 1965, 233: 1438

- [39] Luo H L, Klement Jr W. J, Chem. Phys., 1962, 36: 1870
- [40] Ruhl R C, Cohen M. Acta Metall., 1967, 15: 1959
- [41] Polk D E, Giessen B C. Metallic glasses. ASM, Metals Park, Ohio, 1976. 1
- [42] Davis L A, Ray R, Chou C P, O'Handley R C. Scripta Metall., 1976, 10: 541
- [43] Moskowitz L N, Pelloux R M, Grant N J. Superalloys-processing. Proc. of the Second Int. Conf. Champion, Metals and Ceramics Information Center, 1972. Z Section
- [44] Singh H B, Copley S M, Bass M. Metall. Trans., 1981, 12A: 138
- [45] Hsu T R, J. of Testing and Evaluation, 1973, 1: 457
- [46] Panchanathan V, Tsai C L, Whang S. Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys. *In*: Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Proc. of MRS Annual Meeting, Boston, North-Holland, 1982. 137
- [47] Miller J E, Wineman J A. Metal Prog., 1977, 111(5): 38
- [48] Strutt P R. Mater. Sci. Eng., 1980, 44: 239
- [49] Young-Won Kim, Strutt P R, Nowotny H. Metall. Trans., 1979, 10A: 298
- [50] Montgomery R S. Wear, 1979, 56: 155
- [51] Brooks C S, Lemkey F D, Golden G S. Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys. *In*: Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Proc. of MRS Annual Meeting, Boston, North-Holland, 1982. 397
- [52] Olson G B, Ling H C, Montgomery J S, Vander Sande J B, Cohen M. Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys. *In*: Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Proc. of MRS Annual Meeting, Boston, North-Holland, 1982. 355
- [53] Gnanamuthu D S. Heat Treating, 1979, 11(9): 22
- [54] Breinan E M, Kear B H, Banas C M, Greenwald L E. Superalloys-metallurgy and manufacture. *In*: Kear B H, Muzyka D R, Tien J K, Wlodek S T. Proc. of the Third Intern. Symposium, Seven Springs, Baton Rouge, Claitor's Publ. Div., 1976. 435
- [55] Snow D B, Breinan E M, Kear B H. Superalloys 1980. *In*: Tien J K, Wlodek S T, Morrow III H, Gell M, Maurer G E. Proc. of the Fourth Intern. Symposium, Champion, ASM, Metals Park, Ohio, 1980. 189

Development of Aluminum-Lithium Alloys[†]

Z. Q. Hu, Y. Y. Li, Y. Zhang, D. P. Yao, X. J. Jiang

Institute of Metal Research, Academia Sinica 72 Wenhua Ave., Shenyang 110015, China

Abstract: The extensive investigation of aluminum-lithium alloys in the last decade has been driven largely by numerous potential structural application in the aerospace industry requiring a low density metallic material having good strength-toughness combination and high stiffness. There has also been increasing interest in the cryogenic properties of these alloys. IMRAS puts great effort focused on the frontier of development of new materials, and Al-Li alloys is one of them. A brief review of the recent results in the research of Al-Li alloys in IMRAS is compiled, including the role of δ' phase, the PFZ formation, the behaviors of alloying elements, the mechanical properties both at room and cryogenic temperatures, the effect of rapid solidification etc.

1 Introduction

Al-Li alloys are extremely attractive to designers due to their lower density and higher elastic modulus than conventional Al alloys with similar combinations of mechanical properties^[1], that is why we have to put emphasis to study this new Al-Li alloys in order to meet the needs of the high tech and economic development.

Al-Li alloys are very attractive candidates of structural materials for aviation and aerospace applications. In early stage, the application was limited because of low ductility.

Nowadays, great progress has been achieved on the research of improving their low ductility^[2-5].

Recently, Al-Li alloys were also found to have novel properties even at cryogenic temperatures, i. e., the strength, the ductility and the fracture toughness are all improved with decreasing test temperature^[6-17].

On the basis of the understanding of Al-Li alloys, a series of Al-Li alloys have been developed and selected to be used in the designing of new aeroplanes. The future prospect of Al-Li alloys is hopeful. Of course, more research works are necessary in order to know deeper and better.

2 Role of δ Phase

The metastable δ' (Al_3Li) phase in the Al-Li system has recently attracted significant interest because of its role as a main hardening precipitate, which has a Li_2 type superlattice

[†] 本文原载于《THE CHALLENGES TO ADVANCED NEW MATERIALS》, Korea, 1990, 121-145.

structure. The non-optimal deformation and fracture behavior of Al-Li alloys has been attributed in part to the strain localization that results from the planar slip of shearable δ' precipitates. Therefore it is necessary to know more about the δ' phase.

The hardness of Al-2.45wt% Li alloy depends on both aging temperature and time(Fig. 1), which influence the δ' particle size and amount remarkably, that can be quantitatively expressed with a following equation^[18].

$$a = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

where a is volume fraction of δ' phase, t is ageing time, k and n are the constants.

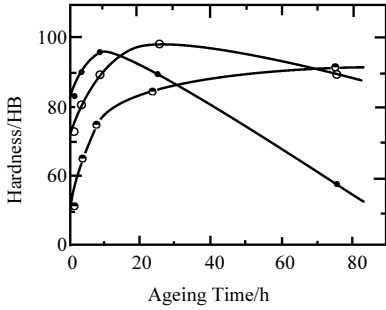


Fig. 1 The hardness at different ageing temperatures for various times^[18]

●160°C; ○190°C; ●229°C

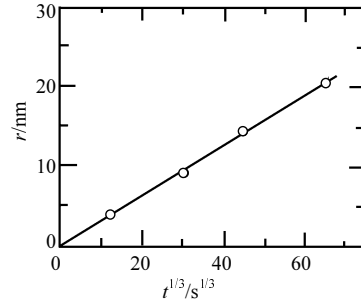


Fig. 2 The average radius of δ' particle vs. ageing time at 190°C^[18]

The δ' coarsening related to aging time is obeyed the Lifshitz-Slyozov-Wagner theory, showing that the average radius of δ' particles increase with one third root of time, as shown in Fig. 2. From the relationship between the aging temperature and average radius of δ' particles, Following Bulmuth's equation^[19], the activation energy for δ' coarsening is 133.7kJ/mol, 131.1kJ/mol, and 123.6kJ/mol for aging time of 5h, 8h and 25h respectively, and they are approximately the same as the activation energy for lithium atom diffusion as 126.1 ± 5.2 kJ/mol at temperature between 423~513K^[20].

It can be clearly concluded that the mechanism of δ' coarsening is diffusion-controlled.

Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr(wt%) alloy also obeys the same rule^[21], as shown in Fig. 3.

The δ' precipitation is also influenced by the quenching rate and cold deformation, because both of them change the vacancy concentration and dislocation density. The results prove that the higher the concentration of vacancy, the faster the δ' coarsening, the wider the PFZ at grain boundary. The cold deformation prior to aging enhances high density of dislocation in the matrix, which in turn makes the diffusion of lithium atoms easier in Al-2.45wt%Li alloy and accelerates the coarsening rate of δ' phase, as shown in Fig. 4, 5, 6, 7^[22]. Because of the large binding energy of lithium atom with vacancy^[23], it is easy to form a lithium atom-vacancy complex. During the aging, such complexes move to the grain boundary that makes the lithium concentration high there. Finally it forms an equilibrium δ' phase at

grain boundary and a δ' precipitate free zone near the grain boundary.

Study of PFZ formation and growth in Al-11.9at%Li at 463K indicates that they are closely related to aging time (Fig. 8), which depends on the long-range diffusion of lithium atoms^[24]. The particle size of θ' phase becomes smaller near the PFZ interface, and thereafter, it consists of lithium-rich supersaturated solid solution in the PFZ. The half-width of PFZ (W) varies with the square root of aging time, and it can be calculated by the equation.

$$W = kt^{1/2} \quad (2)$$

$$K = 2D^{1/2}(C-C_\alpha)/(C_x-C_\alpha) \quad (3)$$

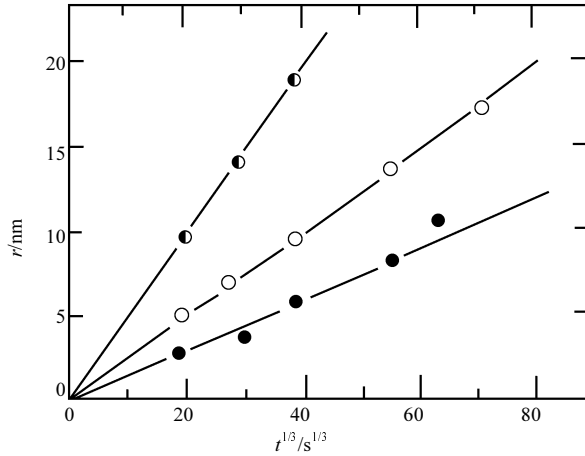


Fig. 3 Relation between the average radius of δ' particles and aging time (Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr alloy)^[21]

●433K; ○463K; ●493K

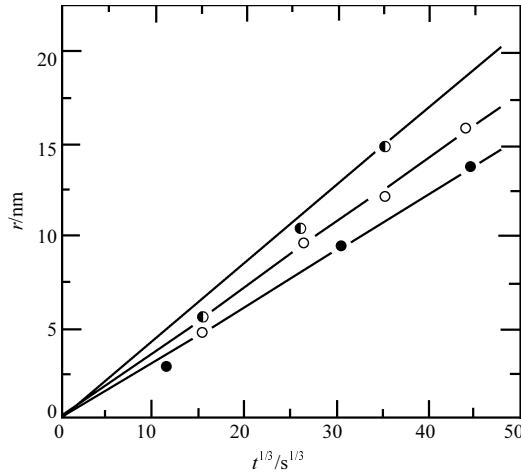


Fig. 4 The effect of deformation prior to aging on the coarsening of δ' phase^[22]

●undeformation; ○10% deformation; ●20% deformation

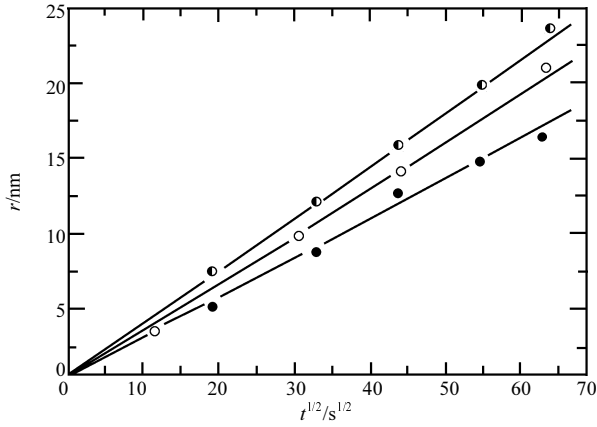


Fig. 5 The average radii of δ' particles vs. aging times at different quenching rates^[22]

○ Quenched in cold salt water; ○ Quenched in cold water; ● Cooled in air

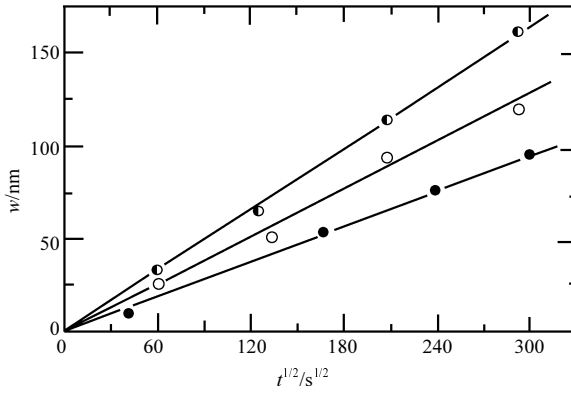


Fig. 6 The half-width of PFZ at grain boundary vs. aging time at the different amounts of deformation^[22]

● undeformation; ○ 10% deformation; ● 20% deformation

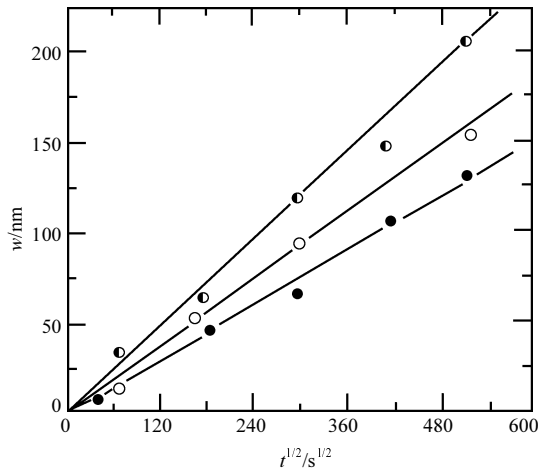


Fig. 7 Effect of quenching rate on the halfwidth of PFZ at the grain boundary for various aging times^[22]

● Cooled in air; ○ Quenched in cold water; ● Quenched in cold salt water

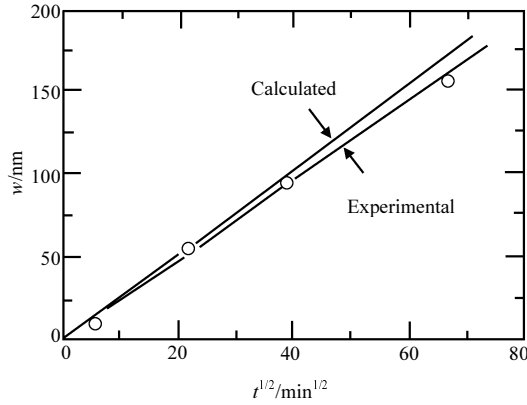


Fig. 8 The PFZ half-width vs. the square root of aging time in Al-11.9 at % Li^[24]

In Al-11.9at%Li alloy(C), the Li concentration in PFZ(C_x) may be chosen as 26at%(a little larger than 25at% in Al,Li). The Li concentration in the α phase at the PFZ interlace(C_α) is 4.5 at %Li at 463K according to the phase diagram. The diffusion coefficient of Li in α -Al has been Investigated as a function of temperature between 423~513K by Mereau et al. as follow^[20]:

$$D = 0.37[(-126.4 \pm 5.2\text{kJ/mol})RT] \text{ cm}^2/\text{s} \quad (4)$$

Substituting all the above data into eq. (2), we get

$$w = 0.33t^{1/2} \quad (5)$$

The calculated half-width of PFZ related to the square root of aging time is also shown in Fig. 8 which is in good accordance with the measured half-width. Of course, PFZ in Al-Li alloys is still an important task to understand deeply its formation mechanism and to find some measures to eliminate it.

δ' precipitate dissolution in Al-2.45wt%Li alloy is considered to be a thermally activated process. In the case of age-hardening alloys, formation of precipitate phase is exothermic while their dissolution is an endothermic reaction when tested in a differential scanning calorimeter(Fig. 9). The peak A in Fig. 9 represents the dissolution of lithium-rich GP zone.

The dissolution of δ' phase consists of two stages(B_1 and B_2): In the first stage, it needs much larger thermal activation to break down the superlattice structure so as to form a lithium-rich zone. In the second stage, it is the dissolution of this zone. The calculated apparent activation energies are 278.3kJ/mol and 96.1kJ/mol respectively. The latter activation energy is very similar to the activation energy of GP zone determined to be 88.1kJ/mol. It may be postulated the mechanism of the second stage of δ' dissolution is same as that of GP zone dissolution^[25].

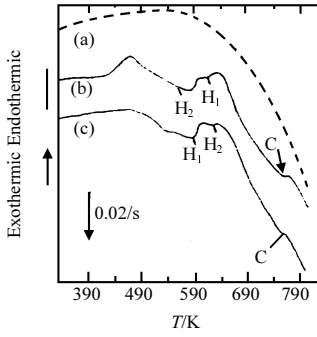


Fig. 9 DSC results from Al-2.45wt%Li alloy at 40K/min^[25]
 (a) base line; (b) specimen aged at 300K for 2 months(NA);
 (c) specimen aged at 463K for 25h (PA)

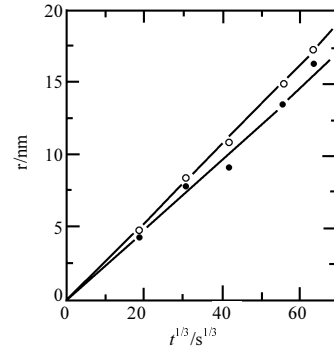


Fig. 10 The mean radii of δ' particles vs. aging time at 463K^[26]
 ● Al-2.91Li-1.01Mg-0.11Zr(wt%);
 ○ Al-2.22Li-2.06Mg-0.15Zr(wt%)

The endothermic peak temperature of δ' dissolution is shown as C in Fig. 9. The δ' phase is very stable in the binary Al-Li alloys.

Therefore its apparent activation energy for lithium to escape from δ' phase is much larger, that was determined to be 565.3kJ/mol (NA) and 536.4kJ/mol(AA)^[25].

3 Functions of Alloying Elements

The magnesium acts as an important solid solution strengthening element, which does not change the tendency of age hardening of Al-Li-Mg-Zr alloy. Mg decreases the Li solubility in the matrix, that enhances the coarsening rate of δ' particles, as shown in Fig. 10. The alloy plasticity impairs with the increase of Mg in the alloy, and the elongation is the smallest at peak aging temperature^[26].

The β (Al₃Zr) phase due to the Zr addition can act as the δ' nucleation site and enhance to precipitate T₁ and S phases. If Zr contents in 2090-T6 alloy and 8090-T6 alloy are intentionally lowered to 0.02% and 0.07% respectively. The ultimate tensile strengths are also impaired from 577MPa to 375MPa in the former alloy and from 553MPa to 469MPa in the latter one^[27].

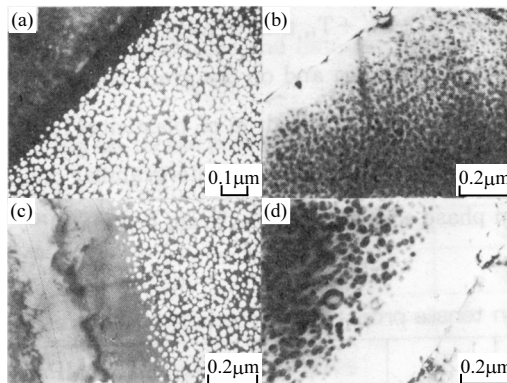


Fig. 11 The PFZ morphology in Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr alloy aged at 463K
 (a) 6h; (b) 16h; (c) 48h; (d) 100h^[21]

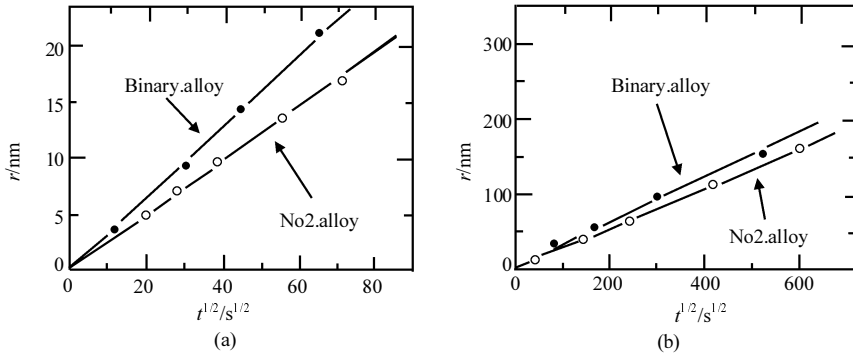


Fig. 12 Relation between aging time and δ' particle size
(a) as well as half-width of PFZ; (b) in Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr alloy aged at 463K^[21]

Zn in Al-Li alloys plays the role of solid solution strengthening, lowers the solid solubility of Li in matrix and retards the growth of δ' phase and PFZ^[21]. Fig. 11 is the PFZ morphology in Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr(wt%) alloy when aging at various times at 463K.

The longer the aging time, the wider the PFZ. It can be clearly seen that the δ particles are smaller near the PFZ. Fig. 12 shows the relationship of δ' particle size(Fig. 12(a)) and half-width of PFZ(Fig. 12(b))with aging time.

The microstructure and properties of three kinds of Al-Li-Cu-Zr alloys with Cu/Li ratios of 0.47, 1.17 and 2.39 have been studied. The T_1 platelets grow up during the dissolution of δ' particles, which become smaller and gradually disappear. The sequence of phase precipitation of alloy 1 and alloy 2 is $\delta' \rightarrow \delta' + T_1$; that of alloy 3 is $\delta' + T_1 \rightarrow \delta' + T_1 + \theta'$.

T_1 phase precipitates both in the grain and on the grain boundary^[28]. The tensile strength rises with the increase of Cu/Li ratio and a drop of plasticity(Table 1), accompanying the change of crack mode from transgranular mode to intergranular one, which is caused by the precipitation of equilibrium phase containing Cu at grain boundary^[28].

Table 1 Influence of Cu on tensile properties at room temperature(PA)

Alloy	Li	Cu	Zr	Al	Cu/Li	UTS/MPa	0.2YS/MPa	EL/%
1	2.32	1.09	0.14	bal.	0.47	395	324	8.3
2	2.32	2.62	0.16	bal.	1.17	428	347	7.0
3	2.05	4.90	0.13	bal.	2.39	513	435	5.5

Addition of rare earth element(0.3wt%)to 2090 alloy can refine δ' phase, suppress its growth, enhance strength(Fig. 13) and increase the oxidation resistance^[29]. After oxidation, the surface of 2090 alloy contains more Si, Mg and Li, while the oxide film of 2090RE alloy contains rare earth elements and less Si, Mg and Li, as shown in Fig. 14. That is to say, rare earth elements do not reduce oxidation weight gain, but are substituted for Li and Mg to be oxidized, that induces the reduction of Li and Mg surface depletion of alloys. The widths of surface depletion layer of 2090 and 2090RE alloys after solution treatment at 530°C for 3h are shown in Fig. 15. The width of the latter is nearly two third of the former.

4 Enhancement of Cryogenic Mechanical Properties

Recently Al-Li alloys have been proved to be attractive for their enhanced mechanical properties even at cryogenic temperatures. It is a promising candidate in cryogenic aero-space applications such as hydrogen and oxygen fuel tanks in future aerovehicles.

In Al-Li-Zn-Zr alloys, the tensile strength and elongation are increased with decreasing temperature tested down to 17K as shown in Fig. 16^[21], but the elongation of OA specimen has a little drop(Fig. 17)^[30]. The influence of stretching prior aging on tensile properties of Al-Li-Zn-Zr alloys are listed in Table 2. Besides Al-2.75wt%Li, Al-Li-Mg-Zr, Al-Li-Gu-Zr and Al-Li-Mg-Cu-Zr alloys have also been studied. The tensile strength and elongation are also enhanced at liquid nitrogen temperature and listed in Table 3.

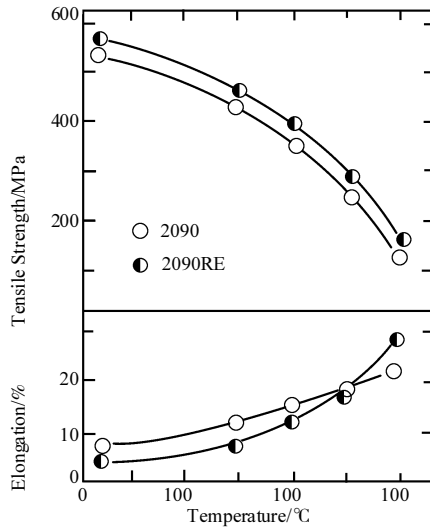


Fig.13 Elevated temperature strength and ductility of both alloys^[29]

Table 2 Influence of stretching on tensile properties of Al-Li-Zn-Zr alloys^[21]

Alloy	Stretching/%	Temp./K	0.2YS/MPa	UTS/MPa	EL/%
1	0	300	240	306	9.7
1	2	300	255	315	7.7
1	5	300	261	315	7.6
2	0	300	251	367	12.0
2	2	300	277	370	8.4
2	5	300	287	381	8.4
1	0	77	244	386	24.1
1	2	77	257	388	20.8
1	5	77	266	390	20.2
2	0	77	254	414	16.0
2	2	77	263	414	11.3
2	5	77	289	437	11.5

Note: Alloy 1-Al-1.80Li-1.02Zn, 789K/lhWQ + 403K/48h

Alloy 2-Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr, 789K/lhWQ + 433K/16h

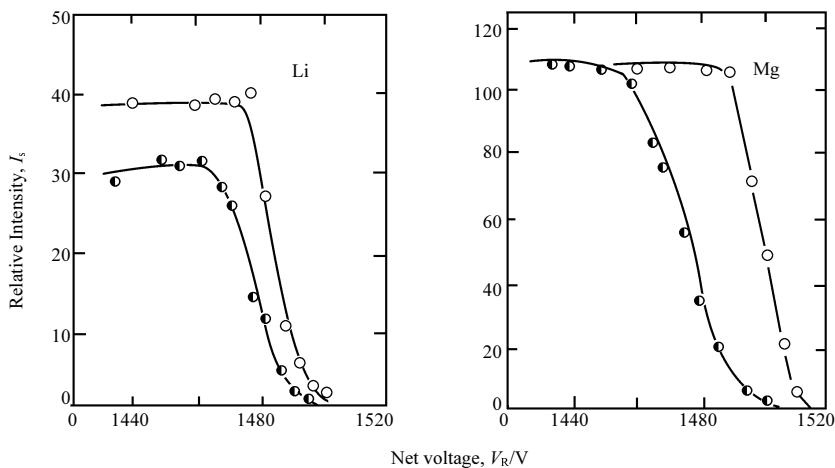


Fig. 14 Effect of 0.3pct mischmetal addition on relative intensity of secondary Li and Mg ion beam^[29]
 ○ 2090; ● 2090RE

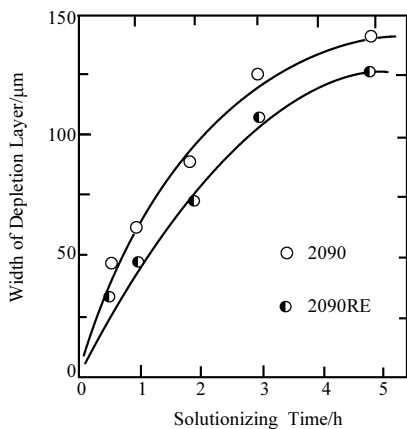


Fig.15 Influence of solutionizing time on width of depletion layer at 530 °C^[29]

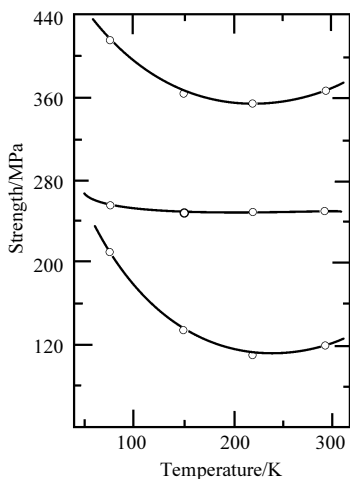


Fig.16 Tensile property of Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr(wt%) alloy at cryogenic temperatures^[21]

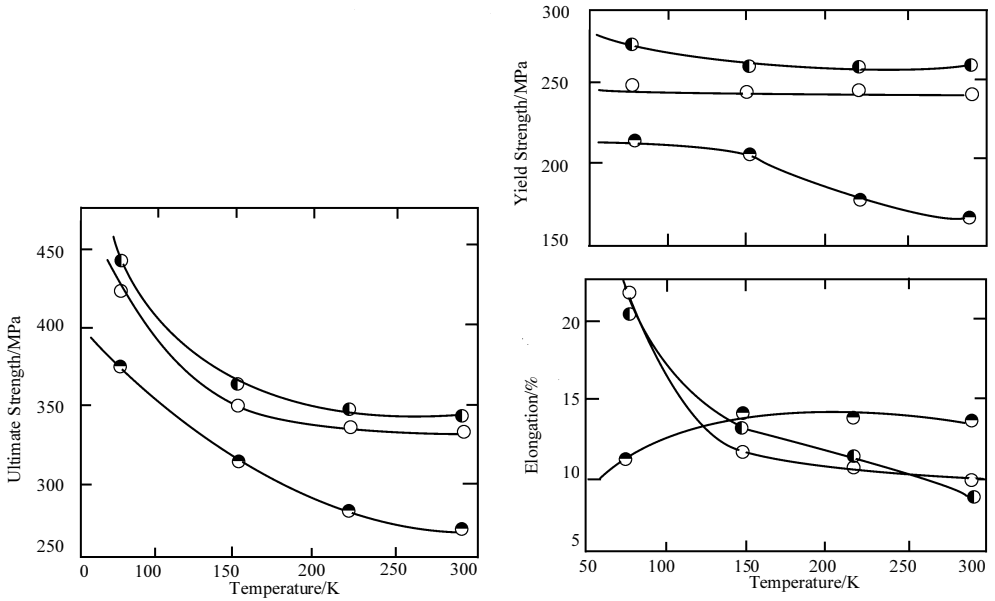


Fig.17 Tensile properties of Al-Li-Mg-Zr alloy vs. test temperature^[30]

○ UA; ● PA; ◐ OA

Table 3 Ratios of mechanical properties of Al-Li alloys tested at cryogenic temperature compared to those tested at room temperature

Alloy	Treatment Condition	Temp./K	UTS	YS	EL	K _{ic}	Ref.
2090	T6	77	1.27	1.17	1.77	1.58	[14]
2090	T8	77	1.21	1.09	1.45		[31, 32]
2090	T8	4	1.39	1.11	1.88		[31, 32]
2090	T8E41	77	1.27	1.12	1.27	1.42	[12, 33]
2090	T8E41	4	1.45	1.15	1.64	1.78	[12, 33]
2091	T351	77	1.32	1.20	1.60	1.24	[31]
2091	T8	77	1.18	1.13	1.67	1.33	[31]
2091	T8	4	1.31	1.25	1.40	1.33	[31]
2091	T8X	77	1.27	1.20	1.60	1.24	[33]
8090	T351	77	1.24	1.13	1.41	0.74	[13,17,33]
8090	T651	77	1.25	1.06	1.67		[13,17,33]
8091	T351	77	1.37	1.24	1.27	0.74	[33]
8091	T351	77	1.20	1.07	2.00	1.90	[33]
Al-0.93Li	T8X	77	1.99	1.13	1.16		[34]
Al-2.45Li	T6	77	1.21	1.11	1.05		[34]
Al-2.75Li	T6	77	1.12	1.04	1.50		[35]
Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr	T6	77	1.26	0.01	2.48		[21]
Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr	T6	77	1.13	0.01	1.33		[21]
Al-2.32Li-1.09Cu-0.14Zr	T6	77	1.28	1.06	1.83		[36]
Al-2.23Li-2.62Cu-0.16Zr	T6	77	1.21	1.09	2.14		[36]
Al-2.05Li-4.90Cu-0.13Zr	T6	77	1.01	0.91	2.33		[36]
Al-2.19Li-1.01Mg-0.11Zr	T6	77	1.25	1.05	3.00		[30]
Al-2.22Li-2.06Mg-0.15Zr	T6	77	1.22	1.03	1.64		[37]

The ultimate tensile strength is generally associated with the strain hardening behavior of a metal, and its increase at cryogenic temperature may be attributed to the improving of strain hardening ability. It can also be understood that the strengthening of δ' phase is the most outstanding factor at low temperatures. The ordered nature of δ' phase causes the dislocations to move in pairs during plastic deformation. The antiphase domain energy of the δ' phase is increased so that it is difficult to result in its cutting by dislocation pairs at low temperatures, which can partly account for a more homogeneous deformation mode(Fig. 18(b)), compared with the planar slip deformation mode occurred at room temperature(Fig. 18(a)). A more homogeneous slip distribution and dispersed strain localization at cryogenic temperatures leads to a higher ductility^[21].

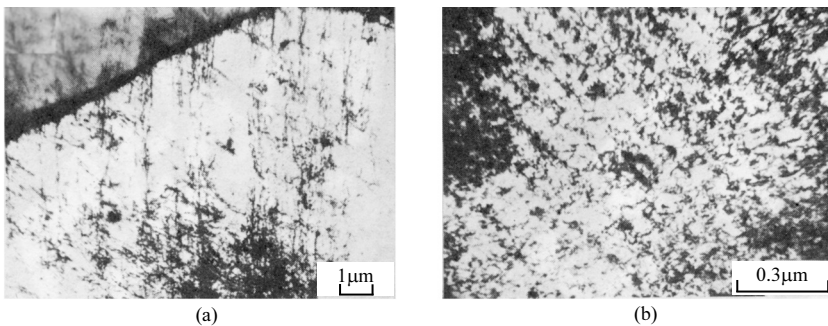


Fig. 18 Dislocation structure near the tensile fracture of Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr(wt%) alloy at room temperature(a) and 77K(b)^[21]

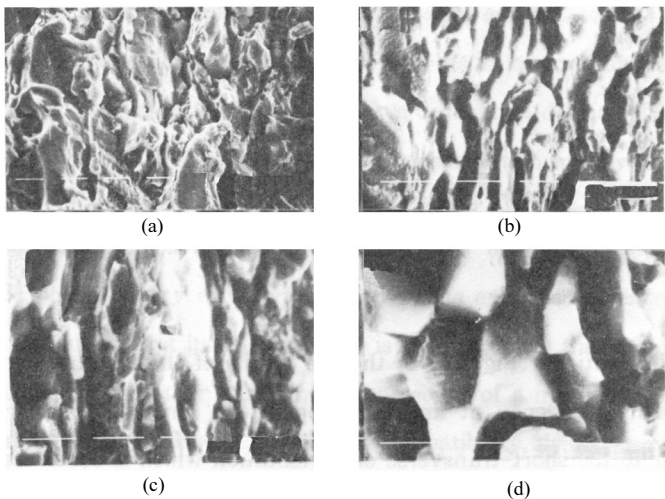


Fig. 19 Tensile fracture morphology of Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr(wt%) alloy at 295K (a)、220K (b)、150K (c)、77K^[21](d)

Fig. 19 shows the cracking appears transgranular mainly at room temperature, and changes to an intergranular mode chiefly at 77K. The failure of Al-Li alloys may be contributed in part to the interaction between the grain boundary precipitates and the slip bands. Because of the increase of matrix strength of Al-Li alloys relative to the grain boundary at cryogenic

temperatures, large amount of dislocation pile up at grain boundaries, nucleate microcracks there and propagate along the grain boundary, resulting in the trend of intergranular fracture.

Optical microscopy observations (Fig. 20) of the profile of the fracture surfaces indicate that there is an increasing tendency at low temperature for intergranular delamination (splitting) perpendicular to the short-transverse orientation which is considered as a reason for the improvement of ductility of Al-Li alloys at cryogenic temperature. However it still remains a question of how to explain there is no enhancement of ductility at over-aged condition despite of many intergranular delaminations on fracture surface.

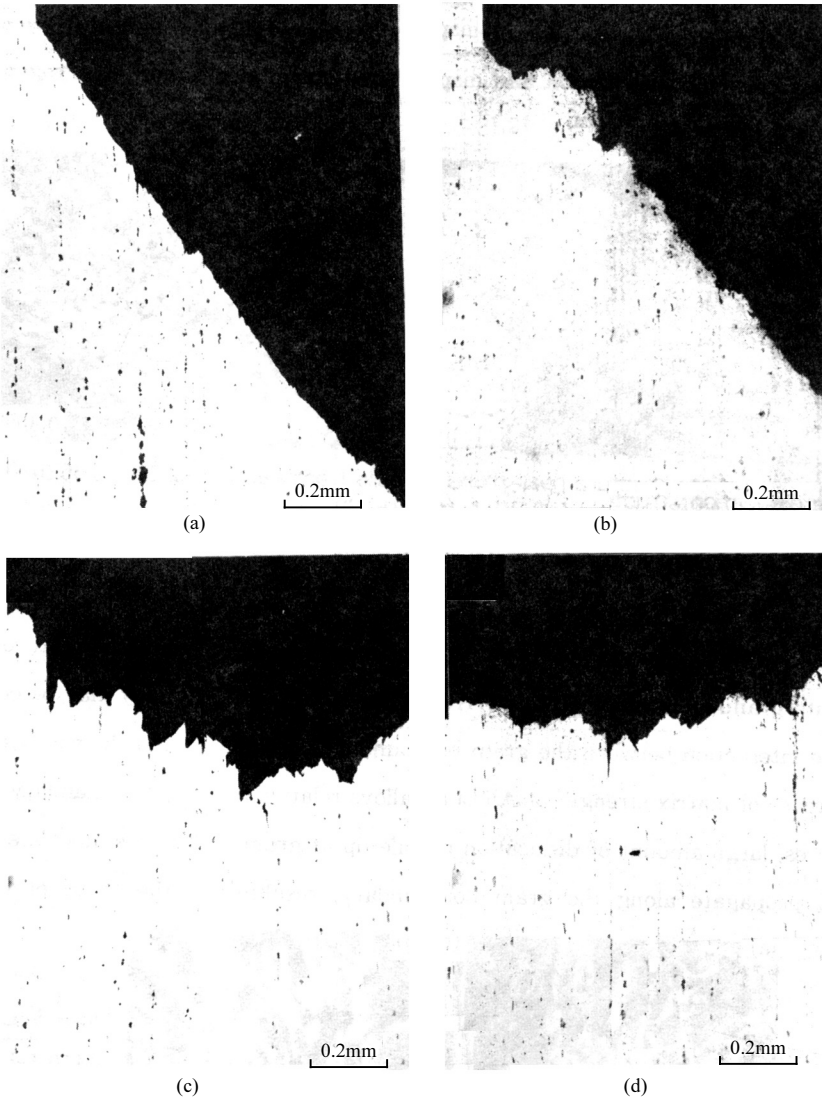


Fig. 20 Lateral view of tensile fracture of Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr(wt%) alloy at 295K (a), 220K(b), 150K(c) and 77K(d)^[21]

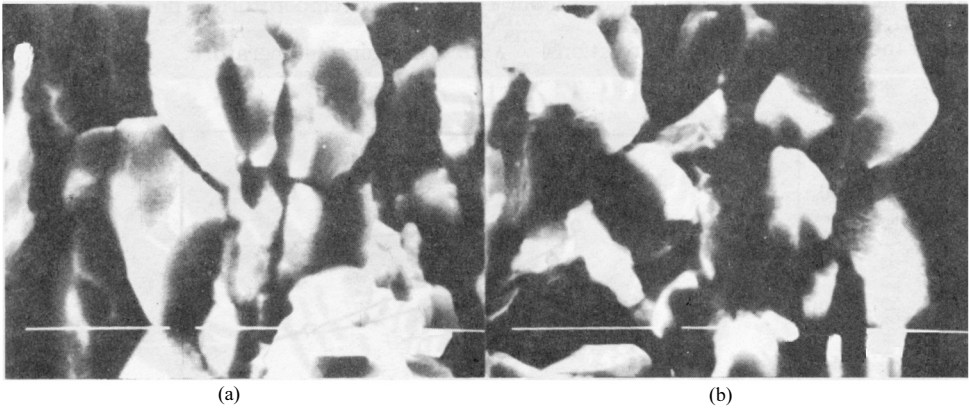


Fig. 21 Tensile fracture morphology of Al-2.29Li-3.65Zn-0.08Zr(wt%) alloy after stretching tested at 77K^[21]
 (a) 2% stretching; (b) 5% stretching

The influence of stretching prior aging on tensile properties of Al-Li-Zn-Zr alloys seems to increase the strength and decrease the ductility both a little bit. The fracture mode at cryogenic temperatures after stretching are the same as that tested without stretching, as shown in Fig. 21. It means the tensile fracture mode is same and stretching has no pronounced effect on it. Stretching creates a high dislocation density. The higher the deformation, the more the dislocation. Because the δ' precipitation mainly depends on the vacancy concentration and Li diffusion in matrix as already mentioned before, the nucleation and growth of the δ' phase is very rapid. However, the existence of enormous dislocations can accelerate the Li diffusion, but its influence is still not much that makes the strength of Al-Li alloys rise a little. On the other hand, the presence of a large amount of dislocation kinks lowers the strain hardening ability and grain compatibility, that impairs the ductility.

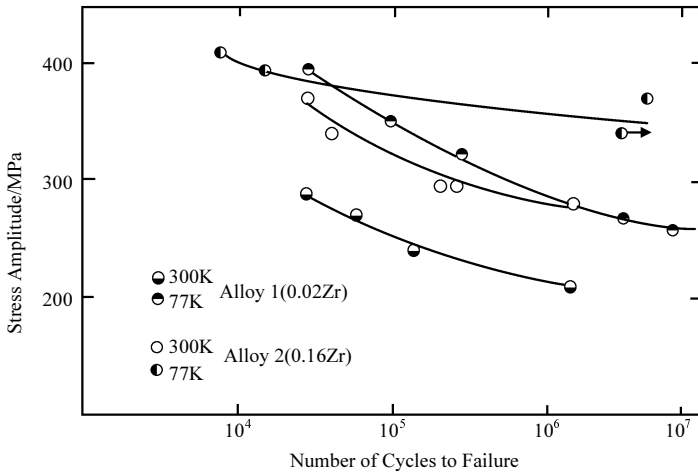


Fig. 22 S-N curves of the alloys fatigued at 300K and 77K^[38]

5 Fatigue and Fracture Mode

It is generally accepted that good high cycle fatigue properties are associated with high yield strength, but ductility plays a more important role in low cycle fatigue. Obviously, the increase in fatigue life of aluminum-lithium alloys at low temperature is due to the improvement in the strength-toughness relationship with decreasing temperature.

The fatigue property of alloy 1 (Al-2.85Cu-1.88Li-0.22Mg-0.02Zr) and alloy 2 (Al-2.88Cu-2.30Li-0.23Mg-0.17Zr) has been studied. The fatigue specimens were taken from the plate of 4.5mm thickness in L/T orientation. Specimens of both alloys were solutionized at 515°C for 2 hours, quenched in iced water and aged for 24 hours at 165°C to develop a peak precipitation hardening (T6). Fatigue tests were conducted on a Schenck servo-hydraulic machine at both room temperature (300K) and liquid nitrogen (77K). The S-N curves are shown in Fig. 22. It is noted that the addition of Zr can increase the room temperature fatigue strength significantly over the whole range of fatigue life. However, Zr addition has less effect on the high stress fatigue life at low temperature^[38].

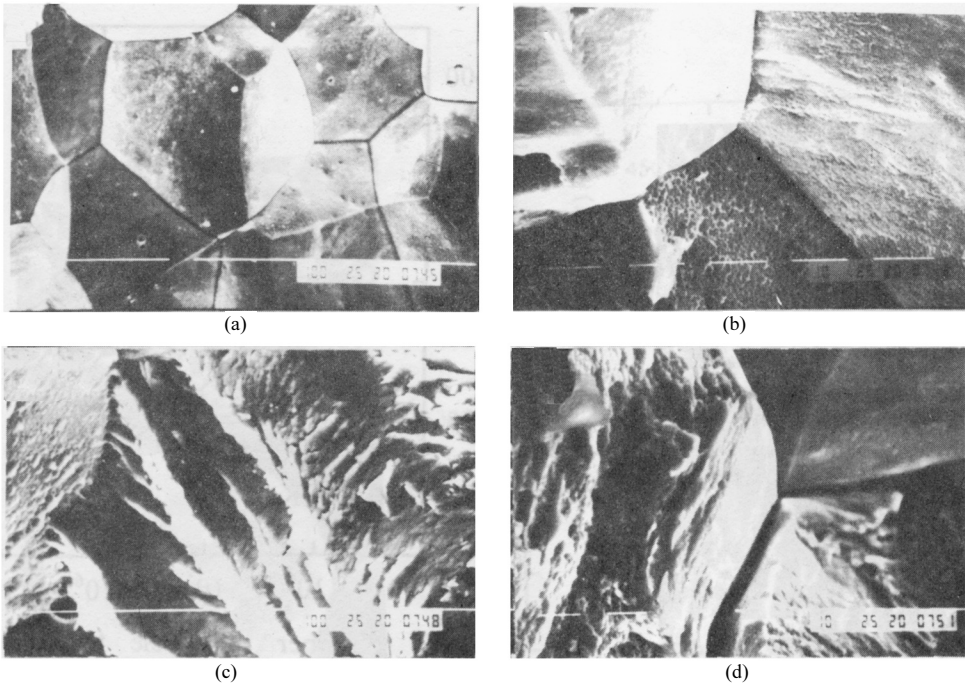


Fig. 23 Fracture surfaces of alloy 1 fatigued at 300K(a) (c) and 17K(b) (d)^[38]

Fig. 23 illustrates the fatigue fracture surfaces of alloy 1 at room temperature and liquid nitrogen temperature, which demonstrate an intergranular fatigue failure with numerous microvoid dimples on grain boundary, indicating a typical grain boundary ductile fracture which is often found in precipitation hardened aluminum alloy at low temperature^[39].

As mentioned above, Zr addition enhances the ultimate tensile strength, yield strength and ductility, that in turn is correlated to the improvement of the fatigue strength. However, the mechanism responsible for the variation in fatigue property with temperature is not currently well understood. One explanation for a higher toughness at low temperature involves the immobilization of low melting point impurities that are segregated at grain boundary^[11].

Careful AES analysis on a grain boundary fracture surface was done in the present study and indicate no low melting point impurities, such as K and Na at the grain boundaries.

The fatigue strength has been found to increase with drop of temperature. It is considered to associate with the change in the fracture mode. According to the observation, the improvement of strength at 77K might be attributed to the deeper and larger delamination occurred on the fracture mode(Fig. 24).

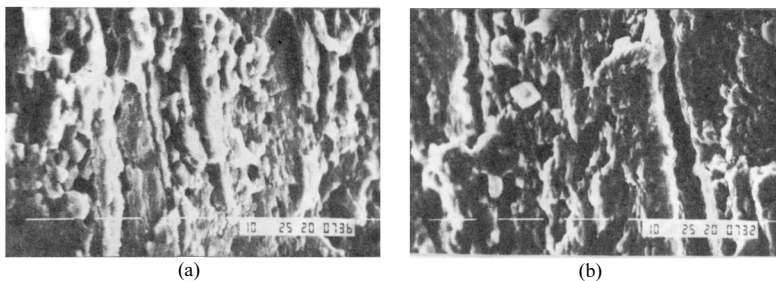


Fig. 24 Fractographs of alloy 2 fatigued at (a) 300K, (b) 77K^[38]

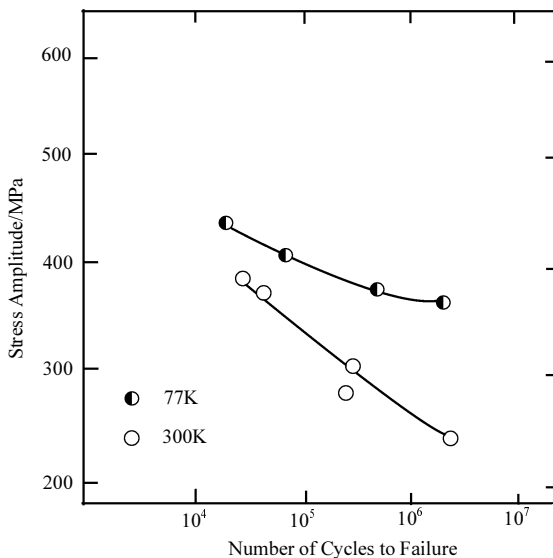


Fig. 25 S-N curves of the alloy fatigued at 300K and 77K^[40]

Fig. 25 is the S-N curves of 8090-T6 alloy fatigued at 300K and 77K. The fatigue life at 77K is much longer than that tested at 300K^[40].

The fracture mechanism at cryogenic temperature of 8090-T6 alloy is the same as that of

2090 alloy, also exhibiting deeper and larger number of delaminations which seems to disperse the strain concentration leading to the shear deformation localization.

In this research field, the various fatigue mode should be continued to be studied, such as HCF and LCF with long and short cracks, corrosion fatigue in order to have a clear understanding to guarantee the safety service.

6 Rapid Solidification of Al-Li Alloys

The microcrystalline powders of Al-2.90Li-0.84Cu-0.5Mg-0.61Zr alloy was produced by ultrasonic atomization in an argon atmosphere. The cooling rate is about 10^5 K/s. Fig. 26 is the micrographs of the ultrasonic gas atomized powders^[41].

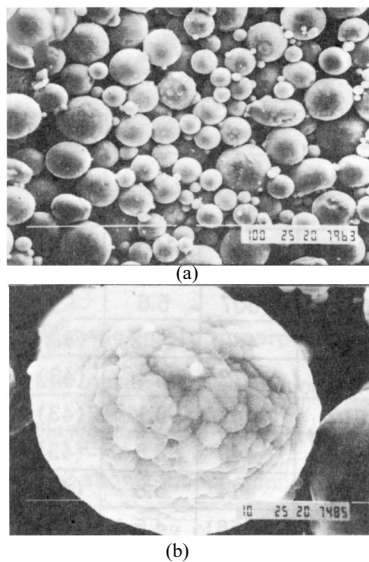


Fig. 26 Micrographs of the ultrasonic gas atomized powders^[41]

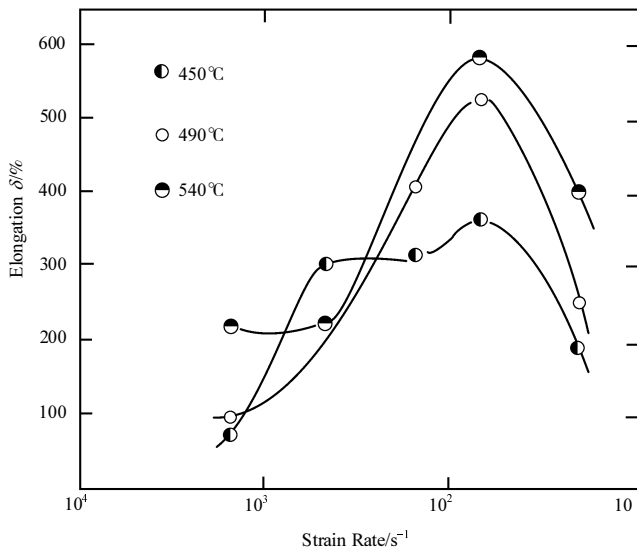


Fig. 27 Influence of strain rate on elongation of alloy 1 at constant temperature^[42]

The cellular structure was found in the atomized powders. The width of cells in particles with diameter of $30\mu\text{m}$ is about $1.5\mu\text{m}$. The Al-Li alloys produced by P/M process has refined microstructure with low segregation and possesses higher ductility. The influence of strain rate on elongation at constant temperature has been investigated(Fig. 27). For example, at the condition of strain rate $1.67 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$, the maximum elongations tested at 450°C are 490°C and 540°C are 360% , 525% and 585% respectively. The amount of cavities is increased with the extension of elongation^[42].

Alloy A (Al-2.24Li-1.48Cu-1.20Mg-0.26Zr) and alloy B(Al-3.51Li-1.08Cu-0.63Mg-0.37Zr) were produced by rapid solidification of ultrasonic atomization and liquid dynamic compaction (LDC). Fig. 28 shows the equiaxed grain size of $30\text{--}40\mu\text{m}$. The deposited alloys were further densified by hot rolling or hot extrusion. The final grain size was about $2\mu\text{m}$. In comparison with rapidly solidified powder metallurgy alloys(RS-PM), the LDC process has a

higher ductility(Table 4)^[43].

Table 4 Tensile properties of RS Al-Li alloys

Specimen	Solution Temp./K	Aging Temp./K	UTS/MPa	YS/MPa	EL/%	Ref.
Al-2.5Li-4.8Mg-0.1Zr		PA	524	407	3.0	[44]
Al-2Li-3Cu-1Mg-0.2Zr		PA	510	387	15.3	[44]
Al-2Li-3Cu-1Mg-0.2Zr		PA	622	554	10.6	[44]
Al-3.2Li-2.1Cu-1Mg-0.45Zr		PA	525	479	6.0	[45]
8090		PA	507	369	5.2	[46]
A-1	773	443	497	464	10.5	[43]
A-2	773	443	542	507	5.6	[43]
A-1	773	463	516	460	12.2	[43]
A-2	773	463	535	472	6.4	[43]
A-1	793	463	512	447	9.1	[43]
A-2	793	463	503	440	8.5	[43]
B-1	793	463	519	414	5.8	[43]
B-2	793	463	616	558	4.5	[43]
B-3	793	463	499	437	6.1	[43]
B-1	773	443	471	388	6.4	[43]
B-2	773	443	584	557	3.6	[43]
B-3	773	443	544	495	6.8	[43]

Note: A-1-LDC + hot rolling, A-2-RS-PM

B-1-LDC + hot rolling, B-2-LDC + extrusion

B-3-LDC + extrusion + hot rolling

The improvement in ductility may be attributed to a decrease in oxide content of spray deposited alloys.

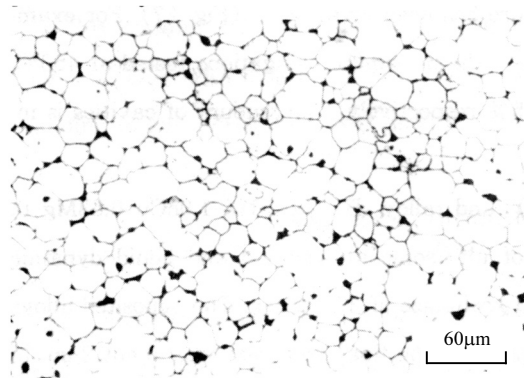


Fig. 28 Equiaxed grain structure of as-deposited alloy A^[43]

The tensile fracture morphology is shown in Fig. 29. Specimen A-1 ruptured at 45°C Angle with the tensile axis, e. g. along the maximum shear stress direction. Heavy rolling texture may play some role in the formation of such fracture surface. The fracture surface of

specimen A-2 shows the existence of some micropores.

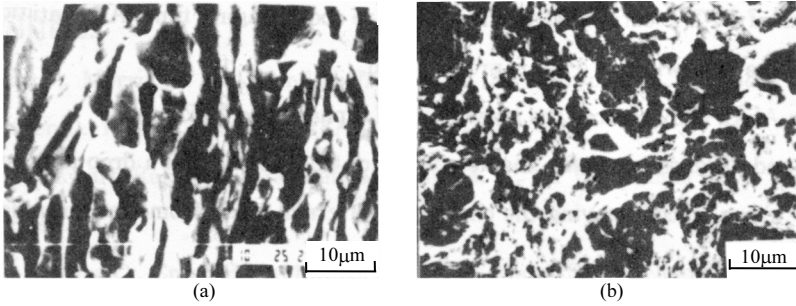


Fig. 29 SEM micrographs of fractured samples of alloy a produced by (a) LDC、(b) RSPM^[43]

The laserglazing of Al-2.23Li-2.62Cu-0.16Zr alloy has been studied by a 2kW CO₂ laser with a cooling rate about 10⁵K/s. The refined grains epitaxially form and their orientation is parallel to the direction of heat flow during cooling. The grain size decreases with the rise of scanning rate^[47]. The fracture mode of laserglazed zone is a transgranular cracking. It forms high concentration of vacancy and high density of dislocation, that make the nucleation sites of metastable precipitates increase. The microhardness of the melted laser irradiated zone (about H.115) is larger than that of the substrate material (about H. 60). After aging, it continues to rise up to about H.145.

Based on the previously obtained results, the study of rapid solidification of Al-Li alloys has a future promising prospect.

7 Conclusions

(1) The mechanism of δ' coarsening is diffusion-controlled. The activation energy for coarsening is approximately the same as the activation energy for lithium atom diffusion.

(2) δ' dissolution consists of two stages: breaking down the superlattice structure to form a lithium-rich zone and finally dissolving this zone.

(3) The half-width of PFZ is correlated to the square root of aging time. A equation for the calculation of the half-width of PFZ is proposed.

(4) Zn addition in Al-Li alloy retards the growth of δ' phase and PFZ.

(5) The strength and hardness rise with the increase of Cu/Li ratio and a drop in plasticity in Al-Li-Cu-Zr alloys, accompanying the change of crack mode from transgranular mode to intergranular one.

(6) An appropriate addition of rare earth element can improve strength and ductility as well as increase the resistance to oxidation.

(7) The enhancement of tensile and fatigue properties can be explained by an increasing tendency of intergranular delamination (splitting) at cryogenic temperatures, that results in the dispersion of strain concentration leading to the shear deformation localization.

(8) Rapid solidification of Al-Li alloys can refine the microstructure, suppress the segregation and improve the ductility. Liquid dynamic compaction is a good consolidation process to be recommended.

(9) Microcrystalline Al-Li alloys possess superplasticity. The maximum elongation at a strain rate of $1.67 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ reaches 585% tested at 540°C.

References

- [1] Noble B, Harris S J, Dinsdale K. J. *Mater Sci.*, 1982, 17: 461
- [2] Venkateswara Rao K T, Yu W, Ritchie R O. *Scripta Metall.*, 1986, 20: 1459
- [3] Pritchett T R. *Light Metal Ago*, 1986, 44(7/8): 10
- [4] Feng W X, Lin F S, Starke Jr E A. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A. Aluminum-lithium Alloys II. TMS-AIME, Warrendale, PA, 1983. 17*
- [5] Catalog of Cegedur-Pichiney Co
- [6] Webster D. *In: Baker C, Gregson P J, Harris S J, Peel C J. Aluminum-Lithium Alloys III. The Institute of Metals, London, 1986. 602*
- [7] Dorward R C. *Scripta Metall.* 1986, 20: 1379
- [8] Glazer J, Verzasconi S L, Dalder E N, Yu W, Emigh R A, Ritchie R O, Morris Jr J W. *Adv. Cryo. Eng.*, 1986, 32: 397
- [9] Glazer J, Verzasconi S L, Sawtell R R, Morris Jr J W. *Metall. Trans. A.*, 1978, 18A:1695
- [10] Glazer J, Morris Jr J W, Nieh T G. *Adv. Cryo. Eng.*, 1987, 34: 291
- [11] Webster D. *Metall. Trans. A.*, 1987, 18A: 2181
- [12] Venkateswara Rao K T, Hayashigatani H F, Yu W, Ritchie R. *Scripta Metall.*, 1988, 22: 73
- [13] Dew Hughes D, Creed E, Miller W S. *Mater Sci. Technol*, 1988, 4: 106
- [14] Jata K V, Starke Jr E A. *Scripta Metall.*, 1988, 22: 1553
- [15] Niinomi N, Degawa K, Kobayashi T. *In: Champier G, Dubost B, Minannay D, Sabetay L. Aluminum-Lithium Alloys IV. Journal de Physique, Paris, 1987. 653*
- [16] Webster D. *In: Baker C, Gregson P J, Harris S J, Peel C J. Aluminum-Lithium Alloys III. The Institute of Metals, London, 1986. 602*
- [17] Welpmann K, Lee Y T, Peters M. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A. Aluminum-Lithium Alloys V. Williamsburg, Virginia, 1989. 1513*
- [18] Yao D P, Hu Z Q, Li Y Y, Shi C X. *Chin J. Met. Sci. Technol*, 1990, 6: 31
- [19] Bulmuth E S. *Scripta Metall.*, 1984, 18: 301
- [20] Mereau C, Allouche A, Knystantas E J J. *Appl. Phys.*, 1985, 58: 4582
- [21] Jiang X J. Master Degree Dissertation, Inst., of Metal Research, Academia Sinica, 1990
- [22] Yao D P, Hu Z Q, Li Y Y, Zhang Y, Shi C X. *Acta Metall. Sinica*, 1990, 26: 341
- [23] Ceresara S, Giarada A, Sanchez A. *Phil. Mag.*, 1977, 35: 97
- [24] Yao D P, Zhang Y, Hu Z Q, Li Y Y, Shi C X. *Scripta Metall.*, 1989, 23: 537
- [25] Yao D P, Hu Z Q, Zhang Y, Shi C X. *Acta Metall. Sinica*, 1990, 26: A122
- [26] Yao D P, Hu Z Q, Li Y Y, Zhang Y, Shi C X. *Mater. Sci. Prog.*, 1990, 4: 409
- [27] Yao D P, Zhang Y, Hu Z Q, Li Y Y, Shi C X. *Acta Metall. Sinica*, 1988, 24(Sapple II): SA98
- [28] Yao D P, Hu Z Q, Li Y Y, Zhang Y, Shi C X, *Acta Metall. Sinica*, 1990, 26: A97
- [29] Zhang Y, Zhao H E, Guo G Z, Chen J Z, Yao D P, Hu Z Q. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A, Starke Jr E A. Aluminum-Lithium Alloys V. Williamsburg, Virginia, 1989, 539*
- [30] Yao D P, Li Y Y, Hu Z Q, Zhang Y, and Shi C X. *Mater. Res. Prog.* 1990, 4: 309
- [31] Glazer J, Morris Jr J W. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A. Aluminum-Lithium Alloys V. Williamsburg, Virginia, 1989, 1471*
- [32] Ral K T V, Yu W, Ritchie R O. *Metall. Trans. A*, 1989, 20A: 485

- [33] Rao K T V, Ritchie R O. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A. Aluminum-Lithium Alloys V. Williamsburg, Virginia, 1989, 1501*
- [34] Yao D P, Hu Z Q, Li Y Y, Zhang Y, Shi C X. *Chin. J. Met. Sci. Technol., 1990, 6: 277*
- [35] Yao D P, Hu Z Q, Li Y Y, Zhang Y, Shi C X. unpublished paper
- [36] Yao D P, Hu Z Q, Li Y Y, Zhang Y, Shi C X. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A. Aluminum-Lithium Alloys V. Williamsburg, Virginia, 1989. 1533*
- [37] Yao D P, Hu Z Q, Li Y Y, Zhang Y, Shi C X. *Acta Metall. Sin. (Eng. Ed), 1990, 3: 302*
- [38] Xu Y B, Wang Z G, Zhang Y, Zhao H H, Hu Z Q. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A. Aluminum-Lithium Alloys V. Williamsburg, Virginia, 1989. 1147*
- [39] Vaudevan A K, Doherty R D. *Acta Metall, 1987, 35: 1193*
- [40] Xu Y B, Wang L, Zhang Y, Wang Z G, Hu Z Q. *Metall. Trans., 1991, A22: 723*
- [41] Wu Y. private communication
- [42] Mang W S, Wang G Z, Zhang Y C, Hu Z Q, Shi C X. *Acta Metall. Sinica, 1990, 26: A8*
- [43] Zhang Y C, Wu Y, Hao Y Y, Liu Z G, Chen G Y. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A. Aluminum-Lithium Alloys V. Williamsburg, Virginia, 1989. 95*
- [44] Miyami Y, Hino M, Eto T. *Light Metals, 1986, 36: 697*
- [45] Quist W E, Narayanan G H, Wingert A L, Rouald T M. *In: Baker C, Gregson P J, Harris S J, Peel C J. Aluminum-Lithium Alloys. the Inst. of Met-als, London, 1986. 625*
- [46] Kojima K A, Lewis R E, Kaufman M J. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A. Aluminum-Lithium Alloys V. Williamsburg, Virginia, 1989. 85*
- [47] Yao D P, Hu Z Q, Li Y Y, Zhang Y, Shi C X. *In: Sanders Jr T H, Starke Jr E A. Aluminum-Lithium Alloys V. Williamsburg, Virginia, 1989. 105*

快速凝固技术和材料[†]

胡壮麒 周尧和

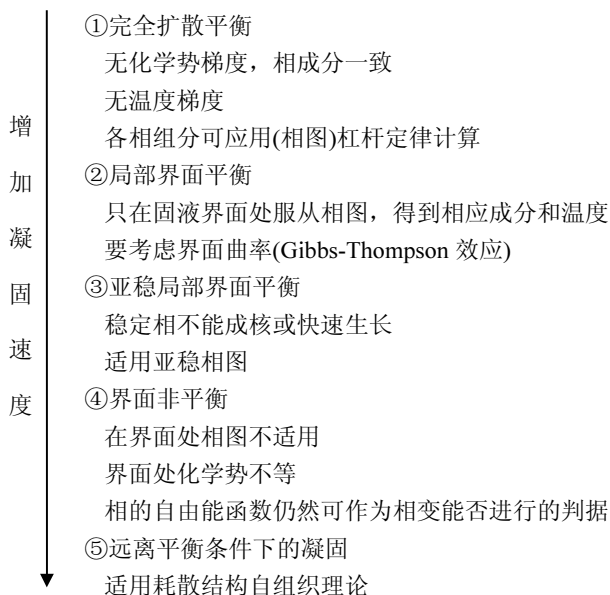
(中国科学院金属研究所)

快速凝固一般指以大于 10^5K/s 级的冷却速度或以数 m/s 级的固液界面前进速度使液相凝固成固相。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 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。

快速凝固为一种非平衡凝固, 增加凝固速度, 平衡体系按下述箭头方向发生变化, 判据也随之发生变化。



[†] 本文原载于《高技术新材料要览》, 1993, 210~218。

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 准数 $Bi=hl/K_L$ 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 准数分别为: $Bi > 30$, 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

$$T = T_b + (T_i - T_b) \exp\left(-\frac{ht}{\rho_L C_{PL} l}\right)$$

其最大瞬时冷却速度 ε 由下式给出:

$$\varepsilon = \frac{h}{\rho_L C_{PL} l} (T_i - T_b)$$

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

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

以上二式中: 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} 为液相比定压热容; 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 $\bar{\varepsilon}$ 近似表达为

$$\bar{\varepsilon} = \frac{K_L \Delta T_w}{\rho_L C_{PL} l^2}$$

理想冷却条件下的凝固速度 V 为

$$V = \frac{2\beta^2 \alpha_s}{S}$$

其中: K_L 为液相导热系数; ΔT_w 为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，界面传热系数趋于无穷大。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 $T_c(T_c \leq \text{金属沸点})$ 的能量条件为

$$qr \geq K_L(T_c - T_M) + \frac{K_L \Delta H_M}{C_{PL}} + K_S(T_M - T_i')$$

其中： K_S 为固相热导率； T_i' 为基体初始温度；②当 qr 值足够大，对于纯铝即 $qr \geq 1.4 \times 10^6 \text{W}/\text{m}$ 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

$$\varepsilon = \frac{(1-R^*)I_0}{\rho C_p (2\alpha_s t_p)^{1/2}}$$

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

$$\varepsilon = \frac{2\alpha_s(1-R^*)I_0\alpha^3 t_p}{\rho C_p}$$

其中： 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。

电子束辐照时，能量的最大值出现在 x_c 深度处，其深度随电子能量增加而增加，分布宽度 ω_c 也随电子能量增加而增加。能量沉积 γ_0 依赖于入射能量 E ，还与基材原子序数 Z_a 有关，对于 Z_a 在 6~50，下列式是合适的：

$$x_c = (0.143Z_a + 0.622)\gamma_0$$

$$\omega_c = (-0.0538 \ln Z_a + 0.374)\gamma_0$$

$$\gamma_0 = (3.92 \times 10^{-6} + 1.56 \times 10^{-7} Z_a) \times E^{(1.78 - 2.16 \times 10^{-3} Z_a)}$$

式中： γ_0 的单位是 g/cm^2 ； E 的单位是 keV。

(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 由下式给出：

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

式中： $Re = 2V_G r \rho_G / \mu_G$ ，为 Reynold 准数； $Pr = C_{pG} \mu_G / K_G$ ，为 Prandtl 准数； C_{pG} 为气体比定压热容； r 为液滴半径； K_G 为气体热导率； 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。

由上式可知，雾化金属液滴的表面传热系数存在上限，通常情况下 $h < 10^5 \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。对于 r 为 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的铝滴，相应的 Biot 准数为 $0.001 < Bi < 1$ 。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 分别由下式确定：

$$\varepsilon = \frac{3h}{r \rho_L C_{pL}} (T_i - T_f)$$

$$V = \frac{h(T_M - T_f)}{\rho_S \Delta H} \left(\frac{r}{r^*} \right)^2$$

其中： T_f 为液滴周围气体温度； r^* 为固液界面位置； T_M 为金属熔点。

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。以牛顿方式冷却的液滴凝固过程的热历史可由图 1 所示“焓~温度”图描述。取金属熔点温度下纯固相的焓 H_{SM} 作为参考点，凝固分数达 g_S ，温度为 T 的液滴的焓 H 将由下式给出：

$$H - H_{SM} = [\Delta H_M + C_{pL}(T - T_M)](1 - g_S) + C_{pS}(T - T_M)g_S$$

表达成无量纲焓变 ψ^* 与无量纲温度 θ^* 的关系，即

$$\psi^* = (1 + \theta)(1 - g_S) + (C_{pS} / C_{pL})g_S \theta^*$$

其中： $\psi^* = (H - H_{SM}) / \Delta H_M$ ； $\theta^* = C_{pL}(T - T_M) / \Delta H_M$ ； C_{pS} 为固相比定压热容。

“焓~温度”图实质上是上述方程的图解形式。图中 $0 < \psi^* < 1$ 的区域是过冷区， $\psi^* \leq 0$ 的区域称为超冷区， T_H 为超冷温度。图中给出三种典型的凝固路径。路径 1 是在平衡凝固温度下的等温凝固；路径 2 是过冷度达 $\Delta T_n = \Delta H_M / C_{pL}$ 的超冷液滴发生的等焓凝固；在一般情况下，深过冷液滴的凝固按照路径 3 进行，即分为伴随再辉现象的快速凝固和再辉结束后的慢速凝固两个阶段。当然如果液滴以非晶态方式凝固，凝固路径为相应于 $g_S=0$ 的连续快速凝固过程。

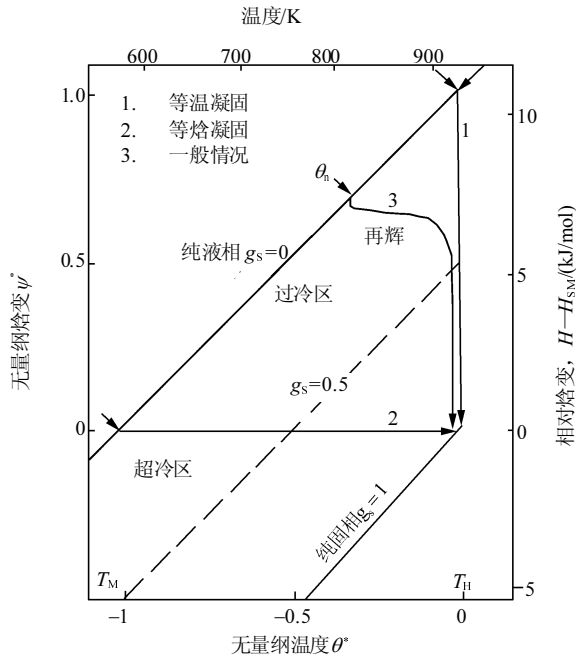


图 1 纯 Al 液滴凝固过程的“焓~温度”图

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下式确定的超冷状态 (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：

$$\Delta T_{hc} = \frac{\Delta H_M}{C_p} + (T_L - T_S)$$

式中： $\overline{C_p}$ 为液固两相平均比定压热容； 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 360~397K，最大再辉度仅为 $(0.1\sim 0.3)\Delta T$ 。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。

1.2 晶体形核与长大

(1) 晶体形核。在深过冷情况下，形核驱动力 $\Delta G_V = \Delta H_M \Delta T / T_M - \Delta C_p^M (\Delta T)^2 / 2T (1 - \Delta T / 6T)$ ，这里 ΔC_p^M 为熔点温度下固相比热与液相比热之差。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

$$\begin{aligned}\Delta G_V &= [(1-x_s)\Delta\mu^A + x_s\Delta\mu^B]/\bar{V} \\ &= \frac{\Delta H_M^B \Delta T}{T_M^B} + \frac{R\Delta T}{\bar{V}} \ln k_a + \frac{RT_L}{\bar{V}} \ln \frac{k_0}{k_a}\end{aligned}$$

其中： $\Delta\mu^A$ 为溶剂组元A在固液两相化学位之差； $\Delta\mu^B$ 为溶质组元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 x_s/x_L ，实际溶质分配系数； 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

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

其中： 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 在 $10^{-5}\sim 10^{-1}\text{m}/(\text{s}\cdot\text{K}^n)$ ； n 在 $1\sim 2.87$ 。图2给出纯Ni枝晶和Pb-Sn共晶的生长速度随过冷度的变化。可见，深过冷熔体中纯Ni枝晶生长速度高达40m/s。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)。

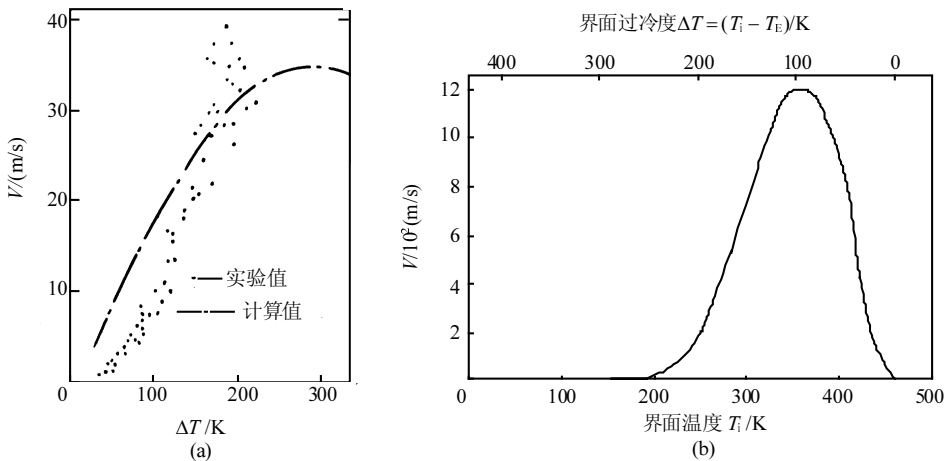


图2 晶体生长速度与过冷度的关系
(a) 纯Ni枝晶；(b) Pb-Sn共晶

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，如图 3。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。

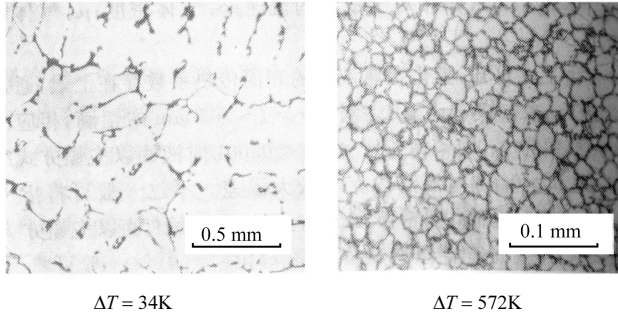


图 3 深过冷 Ni-0.23% B-6.15%Si 合金中晶体生长形态

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，如图 4 所示。

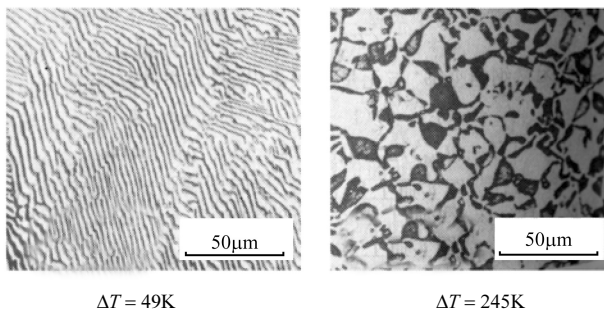


图 4 Ni-32.5%Sn 共晶合金的两种生长形态

1.3 界面稳定性和溶质再分配

(1) 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 V_{abs} 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 理论作了修正, 得出 V_{abs} 更普遍适用的表达式:

$$V_{\text{abs}} = \frac{m_L C_o D_L (k_o - 1)}{k_o^2 T_M \Gamma} + \frac{\alpha_L \Delta H}{\Gamma C_p}$$

式中: C_o 为合金成分; σ 为固液界面能; α_L 为液相热扩散率; m_L 为液相线斜率; k_o 为平衡溶质分配系数; T_M 为纯溶剂组元熔点; ΔH 为单位体积的潜热; Γ 为 Gibbs-Thompson 因子, 等于 $\sigma/\Delta S_M$ 。

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, 因此有待于进行更加严谨的理论分析。

(2) 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 D_L/λ_a (λ_a 为原子间距), 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, 实际溶质分配系数 k_a 与生长速度 V 和平衡溶质分配系数 k_o 的关系为

$$k_a = \frac{k_o + \lambda_a V / D_L}{1 + \lambda_a V / D_L}$$

由此可知, 如果 $V \gg D_L/\lambda_a$, 则 $k_a \rightarrow 1$, 合金以无偏析方式凝固。从热力学上分析, 液态金属必须达到超冷状态 ($\Delta T > \Delta T_{\text{hc}}$) 才能完全无偏析凝固。无偏析凝固的最典型例子是 Ag-Cu 共晶系合金可以在全部成分范围内凝固为均匀的单相固溶体。溶质捕获产生的更普遍的组织特征是单相合金固溶度扩展。

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 (见图 5), 则有

$$\varepsilon_c = (T_L - T_n) / t_n$$

图 5 是 $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 合金凝固过程的 TTT 曲线。可见在较小的冷速 ε_1 下, $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 合金凝固组织为 $\text{Al}_2\text{Cu} + \text{Al}_3\text{V}$ 。如果冷速增大到 ε_2 , 凝固组织为 Al_2Cu 相与准晶的混合物。当冷速超过 ε_c 时, $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 凝固为非晶合金。另外 TTT 曲线可以修正为 CCT 曲线, 表 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 $T_{\text{rg}} (=T_g/T_L)$ 提高而显著减小 (T_L 为液相线温度; T_g 为液态金属玻璃化温度)。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, $T_{\text{rg}} > 0.5$ 的液态金属可以方便地采用传统急冷技术制成金属玻璃。

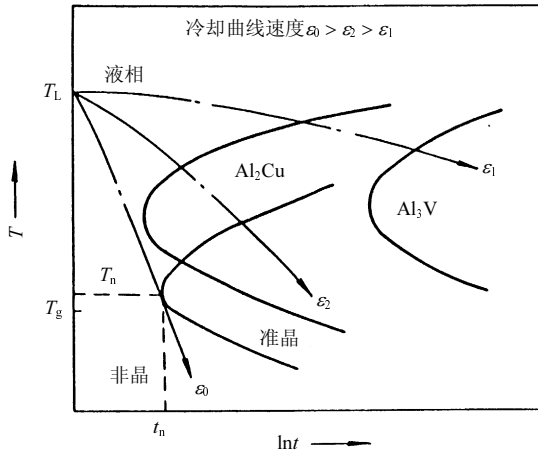


图 5 $\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_{10}$ 合金凝固过程的 TTT 曲线

表 1 几种金属非晶态凝固所需临界冷却速度

金属或合金	T_L / K	T_g / K	T_{rg}	$\varepsilon_c / (\text{K/s})$
Ni	1725	425	0.25	3×10^{10}
$\text{Fe}_{89}\text{B}_{11}$	1599	640	0.40	3×10^7
$\text{Au}_{77.8}\text{Ge}_{13.8}\text{Si}_{8.4}$	629	293	0.47	7.4×10^5
$\text{Fe}_{41.5}\text{Ni}_{41.5}\text{B}_{17}$	1352	720	0.53	3.5×10^5
$\text{Co}_{7.5}\text{Si}_{1.5}\text{B}_{10}$	1393	785	0.56	3.5×10^5
$\text{Fe}_{79}\text{Si}_{10}\text{B}_{11}$	1419	818	0.58	1.8×10^5
$\text{Ni}_{7.5}\text{Si}_{8}\text{B}_{17}$	1340	782	0.58	1.1×10^5
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	1258	736	0.59	2.8×10^4
$\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$	1071	657	0.61	1.8×10^4
$\text{Ni}_{62.4}\text{Nb}_{37.6}$	1442	945	0.66	1.4×10^3
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$	1015	653	0.64	320
$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$	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。如以牛顿方式冷却的非晶薄带可达到的最大厚度 $l_{\max} = h / \rho C_p \varepsilon_c (T_L - T_b)$ ，式中： h 为传热系数； ρ 为合金密度； C_p 为合金比定压热容； ε_c 为临界冷却速度； T_L 为液相温度； T_b 为辊面温度。除 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 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 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 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。

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 $10^5\sim 10^9\text{K/s}$ ，比雾化法的 $10^3\sim 10^6\text{K/s}$ 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，原则上对熔液体积不受限制。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。

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 $100\sim 280\text{ppm}$ ^①，该法的冷却速度不高，在 $10^2\sim 10^3\text{K/s}$ ，粉末质量不高主要有：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，有时低到不到四分之一，因此提高了成本。

后来改用氦气下强制对流离心雾化法，使冷却速度提高到 10^5K/s 。在氦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，卫星组织不太多，气孔率也优于氩气雾化法，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，在氦气下强制对流离心雾化法所获得的粉粒中无树枝晶，而是胞晶组织。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 20 000~100 000Hz 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

① $1\text{ppm} = 10^{-6}$ 。

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。一般是频率愈大，液滴愈小，冷却速度可达 10^5K/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四分之一。

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 2。

表 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

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，反过来又保证在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。

根据传热机制，单辊法的界面传热系数是一个很重要参数，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。冷却速度是与条带厚度成反比，一般可达 $10^5\sim 10^6\text{K/s}$ ，热交换系数受合金成分、辊材料、过热、辊速、环境气氛和辊表面状态影响。

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($10^{-3}\sim 10^{-12}\text{s}$)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 $10^5\sim 10^9\text{K}/\text{s}$ 。以用脉冲团体激光器为例,当脉冲能量为 100J ,脉冲宽度为 $2\sim 8\text{ms}$ 时,峰值功率可达到 $12.5\sim 50\text{kW}$,如光斑直径为 2mm ,峰值功率密度可达 $400\sim 1700\text{kW}/\text{cm}^2$ 。若是 2kW 输出的连续激光器,功率密度可达 $70\text{kW}/\text{cm}^2$ 。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} 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十倍或交互作用时间减小一百倍,都相当于使熔池深度减小十倍,凝固速度增加十倍,液相中温度梯度提高十倍和冷却速度提高一百倍。

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 $10^5\text{K}/\text{s}$ 。

2.4 其他快冷工艺

(1) 电流体动力法(electrohydrodynamic method)。应用电流体动力学技术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一千个铝原子。

(2) 电火花剥蚀法(spark erosion method)。电火花剥蚀法可以制备 $5\text{nm}\sim 75\mu\text{m}$ 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。 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ 在正十二烷介电质液体中冷却能获得非晶组织,但在液氩中冷却只能得到部分晶化组织。

3 快冷材料

3.1 快冷材料特点

快速凝固为亚稳创造了条件,一种是成分亚稳,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 $1.45\%\text{Pb}$,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, 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。快速凝固后, 晶粒可小至微米级, 甚至纳米级。对某些材料, 加快凝固速度, 可得到准晶和非晶组织。

急冷后使 Cu-Zn-Al 合金的晶粒度减小两个数量。激光快速熔凝后, 晶粒也大大变小, $1.5\sim 3\mu\text{m}$ 。快冷使 Stellite6 合金的晶粒度小至 $0.5\mu\text{m}$ 左右, 也使 C146 镍基合金小至 $1\mu\text{m}$ 左右。获得微晶的关键是冷却速度, 冷却速度愈大, 晶粒愈小。随着晶粒的细化, 树枝晶臂间距也相应细化。如激光快速熔凝工具钢时, 冷却速度约 $5\times 10^6\text{K/s}$, 二次树枝晶臂间距小至 $0.3\mu\text{m}$ 左右。

在急冷 Al-14%Mn(原子分数)合金中首次发现五次对称准晶。以后又陆续发现八次对称准晶、十次对称准晶和十二次对称准晶。

(4) 减小偏析。快速凝固可获得精细组织和高度弥散的第二相, 充分抑制元素偏析及有害相的析出, 克服了普通冶金方法的两大弊病。

如 Ni-33Mo-17W 合金的铸态组织中约有 20%(体积分数)的 $\alpha\text{Mo(W)}$ 相, 十分粗大, 约有几百微米, 经激光快速熔凝后完全消失, 成分分布均匀。以前研究证明铸造镍基合金中铝钛总量不能超过 10.5%(质量分数), 超过了就要析出有害的 σ 相。现在快冷铸造镍基合金中铝钛总量高达 13.5%(质量分数), 经 900°C 长期时效后仍没有 σ 相析出, 甚至铸态下粗大的 $\gamma'+\beta$ 包晶组织、 $\gamma+\gamma'$ 共晶和 MC 相均消除。用离心雾化法生产的 Ni-18Mo-8Al 合金由于偏析减轻, 其初熔温度从一般铸造的 1280°C 提高到 1349°C 。急冷 Ni-Al-Mo 合金中 γ' 相小至 $0.02\mu\text{m}$ 。为此需要用扫描透射电镜等高精度仪器才能测出微区的成分差别。

3.2 快冷对性能的影响

(1) 提高强度。快速凝固对瞬时力学性能的影响已广泛地被研究过。雾化法生产的 IN100 合金的性能见表 3。RSP185(Ni-14.5Mo-6W-6.8Al)镍基合金比 PWA1422 定向结晶镍基合金作为涡轮叶片可高 50°C 左右使用温度。快冷镍基合金是非常有前途的径向多层复合式叶片的必要材料。超声雾化制成的铝合金, 其强度和塑性都有提高, 正设想用快速凝固铝合金把铁合金部件替代下来, 重量可减轻约 10%, 快速凝固可在铝中加入较多的锂, 使合金比重降低约 10%, 而强度有所提高。

表 3 IN100 铸造镍基合金的瞬时力学性能

工艺	σ_b/MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\delta/\%$	$\psi/\%$
铸态	982	914	4	8
粉末+HIP	1120	941	8	10
粉末+挤压	1676	1202	20	16

非晶 $\text{Fe}_{78}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$ 合金的断裂强度可达 2747MPa, 而非晶 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金也达 2541MPa。非晶 $\text{Ti}_{50}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}$ 合金的瞬时断裂强度为 1648MPa, 但比重只有 4.1g/cm^3 。非晶材料也可

晶化使用，强度仍很高，如 $\text{Fe}_{10}\text{Cr}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Co}_{40}\text{B}_{10}$ 合金的断裂强度为 2277MPa。

快冷使晶粒细化，无疑对提高疲劳性能是有益的，如快冷 2024 + 3Li 铝合金在 10^7 周下的疲劳强度为 290MPa，比普通工艺生产的 2024 铝合金约高 100MPa。1045 碳钢疲劳试样标距部分经激光快速熔凝后，疲劳寿命大大提高。激光上釉也提高 GH220 镍基合金冷、热疲劳性能，原因有三：①消除了晶界上的大块金属碳化物；②生成弯曲组织；③晶粒大大细化。

(2) 提高塑性。从表 3 已可看出，快冷 IN100 镍基合金的塑性比铸态的高得多。快冷 Fe-5Si-3Al 合金比一般工艺生产的延伸率从 1% 提高到 6.4%。另外由于晶粒变小，造成了超塑性的有利条件，如雾化法生产的 IN100 合金在一定的温度和变形速率下，延伸率可达 1500% 左右。利用这个特性，又发展出一次压成形的新工艺，省料又减少机械加工量。Al-6.7Mg-1.6Li 超声雾化粉末合金在形变速率为 $10^{-2}/\text{s}$ 时就有超塑性，比一般工艺生产的合金要求超塑性的最大形变速率 $10^{-3}\sim 10^{-4}/\text{s}$ 高一两个数量级。

(3) 提高耐磨性。快速凝固后金属的硬度往往大幅度提高，从而提高其耐磨性。Ni-33Mo-17W 合金的基体硬度为 200HV， $\alpha\text{Mo(W)}$ 相为 340，经激光快速熔凝后，硬度提高到 510HV。Fe-B 共晶的硬度经激光处理后从 490HV 升高到 780HV，硬化层厚度约 70 μm 。同样情况 Fe-Fe₃(CB) 共晶的硬度从 730HV 增加到 1250HV。

M2 工具钢用一个 CO₂ 连续激光器快速熔凝，光斑直径 0.5mm，冷却速度为 $5\times 10^6\text{K/s}$ ，微晶直径约 10 μm ，碳化物颗粒约 0.5 μm ，显微硬度从 850HV 提高到 1050HV。用快冷 3.11 合金(即 M4 钢中加 0.65%B)制作的切削刀具，寿命比用 M2 工具钢的高 70%。

(4) 提高耐蚀性。快冷材料成分均匀，组织精细，必然能改善耐蚀性。如 Markomet1067 合金在室温和 1molHCl 或 1molHNO₃ 溶液中每年腐蚀速率低到 0.002mm，比一般用的 Hastelloy B-2 合金小两百倍。显微组织的对比见图 6。

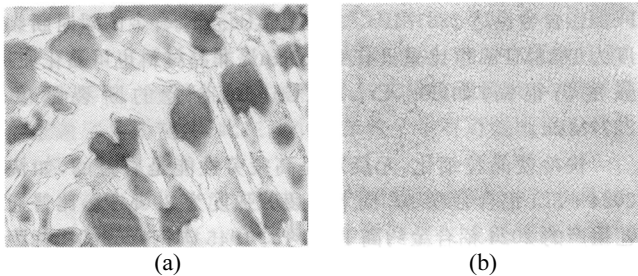


图 6 Ni-33Mo-17W 合金在 10%HCl 中煮沸 26h 后的显微组织

(a) 未经激光熔化；(b) 经激光熔化

非晶态的 $\text{Fe}_{31}\text{Cr}_{14}\text{Ni}_{35}\text{P}_{12}\text{B}_8$ 的抗腐蚀性能优于一般不锈钢。非晶 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 合金在 1mol H₂SO₄+0.5mol NaCl 溶液中抗蚀能力远比 18-8 不锈钢好。

快冷材料也提高抗应力腐蚀能力，如 RST1.27 合金(Fe-15Cr-6Ni-0.8Mo-1.5Cu-0.27Nb-0.05C-2.2B)在饱和 H₂S 的 0.1%NaCl + 0.5%CH₃COOH 溶液中和 412MPa 应力下，断裂寿命从 10h 提高到 56h。

(5) 提高磁性能。1967 年首次在 $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$ 非晶合金上发现有狭的磁滞回线、大的饱和磁感和低的矫顽力。非晶材料是理想的软磁材料。Co₈₀Nb₁₄B₆ 的矫顽力为 0.33Oe，

Fe₈₁Nb₅B₁₄的为 0.05Oe, 比冷轧硅钢的 0.2Oe 小。用非晶材料制变压器铁芯, 可大大减轻重量, 减小体积, 是常规生产硅钢片的铁损的三分之一。

另一些非晶材料各具特殊磁性, 如 Pd₈₀Si₂₀ 为顺磁性, Pd_{77.5}Cu₆Si_{16.5} 为抗磁性, Mn₇₅P₁₅C₁₀ 为逆铁磁性。

(6) 提高触媒效率。用快速凝固的粉末可以提高触媒效率, RSP587(28.5Ni-71.5Al) 是一种氢化反应的触媒, 快速凝固雾化粉末用 20%KOH 溶液在 50~70℃处理 4h, 把 Al 溶解掉, 留下 Al₃Ni 的骨架, 其平均骨架空隙半径从 3.5nm 降低到 2.39nm, 增大了活化面积, 从而提高氢化效率, 如硝基苯氢化为苯胶的反应中可提高效率三分之二。估计如果触媒材料制成纳米晶, 效果将会更好。如 1g 纳米晶的铁粉末, 其表面积可达 76m², 比微米级的面积大千倍。

3.3 快冷材料

3.3.1 快冷铝合金

2020 铝合金用不同工艺生产后, 其 T4 状态性能对比于表 4。近期最引人注目的是铝锂合金。用雾化法生产可使合金中加入更多锂, 偏析较小, 但价格较贵, 锭型受限, 有较多的氧化物夹杂。

表 4 不同工艺生产 2020-T4 铝合金性能

工艺	冷却速度/(K/s)	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ %	ψ %	200MPa 时 疲劳寿命/周
铸锭法	0.1	460	280	23	37	1×10 ⁵
空气雾化法	100	480	290	25	33	3×10 ⁵
急冷法	10 ⁵	540	330	24	39	7×10 ⁵

此外还发展了快冷 7064 和 7090 高强铝合金, σ_b 在 600~650MPa。另一类是高温快冷铝合金, 如 Al-8Fe-2Mo、Al-8Fe-4Ce、Al-5Fe-3Ni-6Co、Al-4Cr-3Zr 和 Al-12Fe-2V。

3.3.2 快冷镁合金

由于熔融镁随温度升高, 活性大增, 在 850℃以上, 一个新鲜暴露表面会发生燃烧, 因此较少用雾化法, 研究快冷镁合金的一些结果如下:

(1) 雾化法(粒度~0.2mm)。用于 A231(Mg-3Al-1Zn-0.2Mn)、M1(Mg-1.2Mn-0.1Ca)、ZK60(Mg-6Zn-0.7Zr)、AMZ111(Mg-1Al-1Mn-1Zn)的结果, 拉伸性能和压缩屈服强度比铸锭法相当或略好; 用于 Mg-1Zn-(0.4~1.6)Si, 和铸锭法相比, 拉伸和压缩的屈服强度都有所改善。

(2) 旋盘雾化法(粒度~0.4mm)。用于 ZK60B(Mg-6Zn-0.6Zr), 压缩屈服强度增加; 用于 ZE62(Mg-6Zn-2Mn-0.5Zr), 比粉末法 ZK60B 合金有更高强度, 组织稳定性和可焊性好。

(3) 旋转电极法(最大粒度<0.7mm)。用于 ZK60A(Mg-6Zn-0.45Zr), 比铸锭法 ZK60A 提高 50%强度和 4 倍冲击值。

(4) 单辊法。用于 Mg-(2.5~6.4)Zn 和 ZK60, 强度和冲击值都比铸锭法 ZK60A 有所提高。

(5) 磨碎条带法。用于 Mg-5/8Al-0.2/1Zn-0/1.5Si-0/0.6Mn, 比铸锭法 ZK60A 的强度高。

(6) 磨碎双辊法条带。用于 Mg-9Li、Mg-9Li-2Si 和 Mg-9Li-2Ce, 比铸锭法 Mg-9Li 合金的强度高 50%(室温)和 2~3 倍(423K)。

(7) 急冷法。用于 Mg-6.7Al-1.5Si-0.9Zn, 结果 σ_b 为 468MPa, δ 为 1.7%。

3.3.3 快冷铜合金

近来快速凝固铜合金引起人们的注意, 希望在高速海水管道, 先进声阻尼部件和火箭上得到应用。目前研究的一些快冷铜合金和商品生产 CDA 型铜合金对比, 性能仍不理想。

铜合金具有 20~5000Hz 声频范围内弹性压力波的阻尼作用, 控制舰船机器发出的振动和噪声。商业上已有 55%Mn-37%Cu-4%Al-3%Fe-1%Ni(质量分数)铸造合金和 58%Cu-40%Mn-2%Al(质量分数)变形合金, 但上述铜合金有应力腐蚀和较低的断裂韧性, 主要原因是偏析严重, 用快速凝固方法估计能改善其性能。另外在 Cu-Al-X、Cu-Sn-X 和 Cu-Zn-X 系上也在探索作为火箭燃烧室的快冷材料研究。

3.3.4 快冷钛合金

表 5 为冷却速度对 Ti-6Al-4Mo 合金瞬时力学性能的影响。用等离子旋转电极法和电子束溅射急冷法研究过 Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn 合金。快冷 Ti-3Ni-6Al 合金的 σ_b 为 1010MPa, σ_s 为 910MPa, δ 为 6%。另外对 Ti-8Al-1Mo-1V-1.5Er、Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Er、Ti-Al-Ce、Ti-Sn-La、Ti-10V-2Fe-3Al、Ti-Co、Ti-Cr、Ti-Fe、Ti-W、Ti-W-Ni、Ti-W-Ni-Si、Ti-Cr-Al 和 Ti-25Zr-10Be 等都开展过快速凝固的研究。

表 5 冷却速度对 Ti-6Al-4Mo 合金瞬时力学性能的影响

生产方法	铸造法	锻造+热加工	$10^3\sim 10^4$ K/s	$10^6\sim 10^7$ K/s
σ_b /MPa	895	1070	1070(冷却速度)	1135(冷却速度)
ψ /%	12	22	22+HIP	30+HIP

3.3.5 快冷铁合金

低合金高强度钢(0.03Nb+0.05Ti)经快速凝固加 75%变形后的性能(见表 6)对比快冷的加硼 pH 不锈钢, 其 σ_b 提高 30%~35%, 从室温至 538℃, $\sigma_{0.2}$ 可提高 25%~30%, 脆化温度(DBTT)从-60℃降到-100℃。

表 6 低合金高强度钢(0.03Nb + 0.05Ti)的性能

工艺	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%	ψ /%	DBTT/℃	Charpy 值/J
常规生产	550	485	30.8	70.2	-60	155
快冷 (55~125 μ m)	526	441	35.0	77.3	-100	195

非晶铁合金有很高的强度，如 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ 、 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Ni}_{69}\text{Cr}_6\text{Fe}_3\text{Bu}_{14}\text{Si}_8$ 和 $\text{Fe}_{60}\text{Cr}_6\text{Mo}_6\text{B}_{28}$ 的 σ_b 分别为 2410MPa、3620MPa、2830MPa 和 4480MPa。由于非晶合金无晶界，腐蚀均匀，加上非晶合金往往有很高的类金属溶质原子浓度，可形成致密的氧化膜，在 60℃ 的 6% FeCl_3 溶液中腐蚀 20h，430 不锈钢失重 87%，304 不锈钢失重 6%，316 不锈钢失重 1.5%，而非晶 Fe-14Cr-35Ni-12P-6B 却无失重。

铁基非晶材料在毫奥斯特(mOe)磁场强度下就可磁化，比一般磁性材料的小一百倍。非晶 $\text{Fe}_{82}\text{B}_{10}\text{Si}_8$ 的铁损为 0.13W/kg，而 Fe-3Si 磁性材料的铁损高达 0.80W/kg。非晶 Nd-Fe-B 和非晶 TbFe_2 等也都在研究中。

3.3.6 快冷镍合金

快冷 René80 镍基合金的 σ_b 为 1107~1127MPa 和 δ 为 10%~14%，比普通精铸的 1102~1112MPa 和 5%~6% 都略高一些。快冷 IN738LC 镍基合金也是如此， σ_b 从普通精铸的 1087~1127MPa 提高到 1127~1176MPa， δ 从 5%~8% 提高到 15%~25%。快冷 Ni-Al-Mo 合金的持久强度远比定向结晶 Mar-M200+Hf 合金的高得多。

Markomet1064 (51.5Ni-39Mo-8Cr-1.5B)、Markomet1067 (50Ni-26Mo-18Cr-4.4Fe-1.6B) 和 Markomet1119 (Ni-20.3Cr-22.8Mo-2.9Fe-0.5B-0.8C) 都有良好的抗蚀性能。

用非晶镍基钎焊材料是一个新的有实效的应用领域，表 7 为应用于 AISI410 不锈钢的钎焊接头性能。

表 7 非晶镍基钎焊材料

材料	Ni	Cr	Fe	B	Si	钎焊温度/℃	切变强度/MPa	瞬时强度/MPa
PWA996	余	13	4	3	4.5	1125	122	490
BNi2	余	7	3	3	4.5	1000	108	432
BNi3	余	—	0.5	3	4.5	1040	116	463

3.3.7 快冷钴合金

快速凝固的 FSX414 钴基合金的 σ_b 为 1323~1401MPa， δ 为 31%~35%，而常规工艺生产的 σ_b 只有 823~832MPa， δ 只有 15%~16%。对 Stellite 6 合金的快速凝固也开展了研究，冷却速度从 10^3K/s 挺高到 10^6K/s 后，粉末颗粒降到 $10\mu\text{m}$ ，已对其组织进行了研究。快冷 Co-Cr 磁记录薄膜也是一个很有希望的新材料。

3.3.8 快冷金属间化合物

金属间化合物是当代引人注目的新材料，有些已得到一定的应用，如 TiNi 形状记忆合金、 Nb_3Sn 超导材料、 LaNi_5 储氢材料等，但目前研究最多的是它作为高温结构材料如何解决金属间化合物的脆性问题。用快速凝固方法也是研究中的一种途径，初步证明快速凝固细化晶粒能在一定程度上改善塑性，如 Ni_3Al 、TiAl 和 Ti_3Al 。目前更多的工作放在快速凝固后的金属间化合物的组织变化等基础性的研究上，除上述三种金属间化合物外，在 NiAl、 Ta_2Al 、 TaAl_3 等金属间化合物上也开展了快速凝固的研究。

3.3.9 快冷零维材料

纳米晶是一种零维材料，很多物理的和化学的性能都发生了变化。

快冷零维材料的用途很广，由于表面积很大，正好符合催化剂的重要要求之一。如汽车排气净化催化剂，一直用贵金属催化剂，现在探索用 20~30nm Fe 或 Ni 纳米晶和 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末相烧结来代替。利用超微粒子对气体的特殊吸附作用可开发感知气体种类和浓度的敏感元件。

目前最有前途的是吸波材料，随着雷达、红外等现代化探测技术的发展，隐身材料成为电子对抗的重要研究方向。纳米量级是物质从宏观到微观的过渡区。在这个尺度上，物质的表面态超过了其体内态，各种量子效应十分显著，具有异常特性，如铁氧体粉末用纳米晶制成，对 5~10GHz 电磁波可衰减 30dB。

3.3.10 快冷高 T_c 超导材料

20 世纪 80 年代发现 Bi 系超导材料在较低冷却速度下(10^3K/s)可得非晶态。非晶态实现超导化的热处理温度比烧结法低。急冷 Bi 系超导材料的非平衡凝固研究已取得进展，在 $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ 急冷非晶材料中获得 T_c 为 92K, J_c 为 102A/cm^2 的结果。加 Pb 后， T_c 为 104K, J_c 为 200A/cm^2 。在含 Pb 的 1112 和 2212 非晶 Bi 系薄片材料上生长出的晶须具有完整单晶特征和超导相组成，我们正在进行这方面的深入研究，见图 7。



图 7 在非晶 Bi 系超导材料基体上生长出的超导晶须形貌

参 考 文 献

- [1] Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Rapidly solidified amorphous and crystalline alloys. Proc. of Materials Research Society, Boston, MA, North-Holland, 1982, 8
- [2] Giessen B C, Polk D E, Taub A I. Rapidly solidified alloys and their mechanical and magnetic properties. Proc. of Materials Research Society, Boston, MA, Materials Research Society, 1986, 58
- [3] Kear B H, Giessen B C. Rapidly solidified metastable materials. Proc. of Materials Research Society, Boston, MA, North-Holland, 1984, 28
- [4] Tenhover M, Johnson W L, Tanner L E. Science and technology of rapidly quenched alloys. Proc. of Materials Research Society, Boston, MA, Materials Research Society, 1987, 80
- [5] Das S K, Kear B H, Adam C M. Rapidly solidified crystalline alloys. TMS-AIME, Northeast Regional Meeting,

Morristown. The Metallurgical Society, Inc., 1985

- [6] Mehrabian R, Kear B H, Cohen M. Rapid solidification processing, principles and technologies. Proc. Int. Conf. of Rapid Solidification Processing. Reston, Virginia, Claitor's Publ. Div., Baton Rouge, 1978
- [7] Mehrabian R, Kear B H, Cohen M. Rapid solidification processing, principles and technologies, II. Proc. 2nd. Int. Conf. of Rapid Solidification Processing. Reston, Virginia, Claitor's Publ. Div. , Baton Rouge, 1980
- [8] Jones H. Rapid Solidification of Metals and Alloys, Monograph No.8. London: The Institution of Metallurgists, 1982

Nonequilibrium Solidification in Single Crystal Ni-Base Superalloy[†]

Hu Zhuangqi, Wang Huaming, Zhang Jinghua, Tang Yajun
Guan Hengrong

Abstract: Single crystal superalloys have excellent high temperature mechanical properties. Some interesting results of nonequilibrium solidification in single crystal superalloys have been obtained, including: selection of solid/liquid interface morphology to determine how to control processing parameters of directional solidification; solidification under very high thermal gradient and lateral constraint; first observation of a ($\gamma+\gamma'$) eutectic-free zone and a new TiC morphology.

Keywords: nickel-base superalloy; nonequilibrium solidification; single crystal

1 Introduction

Superalloy has very excellent high temperature properties, such as elevated temperature stress rupture, creep, fatigue and good oxidation and corrosion resistance. Therefore, it is widely used as the most important and critical parts used at elevated temperature in airplane engines, gas turbines and petrochemical equipments. A lot of service experience and failure analysis showed that the grain boundary is weaker part when it was subjected under stress and at elevated temperature. Microcrack usually creates along transverse grain boundary. Therefore, a directionally solidified superalloy lack of transverse grain boundary has been developed. The direction of solidification is parallel to that of the applied stress, so that the elevated temperature rupture strength and ductility as well as the thermal fatigue resistance are significantly improved. The longitudinal grain boundary becomes a new weaker part in directionally solidified superalloy. It is necessary to eliminate completely all kinds of grain boundaries in order to further enhance the mechanical properties. In this case, a single crystal superalloy produced by directional solidification and crystal selector technology possesses an extraordinary progress than directionally solidified superalloy^[1,2].

Processes of directional solidification mainly are high rate solidification process (HRS), liquid metal cooling process (LMC) and zone melting liquid metal cooling (ZMLMC). However after comparison the high rate solidification process is a commonly used main process in the industry, because it is easy to be used in the industry and can not be polluted by metal with low melting point.

[†] 本文原载于《有色金属冶金及材料国际学术会议论文集》, 1996, 400-409.

Generally the solutioning heat treatment of single crystal superalloy needs very high temperature which makes the size and distribution of phase beneficial to the improvement of creep strength. Main factors that affect creep property of single crystal superalloy blade are crystallization orientation, surface recrystallization, existence of harmful phase, coarse dendritic structure and large ($\gamma+\gamma'$) eutectic. The developed single crystal superalloys mainly are Ni-base alloys. About forty single crystal superalloys have been developed over the world.

Characterizations of alloying are:

(1) elimination of grain boundary strengthening elements, such as C, B, Zr, etc which usually lower the melting temperature.

(2) addition of large amount of W, Mo, Ta, Nb and Hf elements to the single crystal alloy, generally having a total amount of about 15wt%.

(3) addition of enough Al (5~6wt%) and appropriate Ti (0~4wt%) to ensure to have a sufficient amount of γ' phase.

(4) Re addition (1~3wt%) in new single crystal superalloys to improve mechanical properties (for example PWA1484, CMSX-4G etc).

(5) addition of more Cr in single crystal superalloys used in marine and industrial gas turbine engine blades for having a better hot corrosion resistance (for example RR2060, DD8 etc). There are three kinds of structures of single crystal superalloys. One is dendritic structure, the second is cellular and the third is plane front structure. The segregation is serious in dendritic structure and the properties are the worst. There is no segregation when it is plane front solidification which has best properties. It is important to properly control the thermal gradient (G) and solidification rate (R). According to solidification principle, it is necessary to have a high G and low R.

Recently tremendous researches on single crystal superalloys are taken in the world. It includes the following aspects, alloy design, solidification processing, principles of alloying, orientation effect, decreasing density, oxidation and hot corrosion, resistance and coating protection, hot isostatic processing, etc. In this paper some research results on nonequilibrium solidification of single crystal superalloy are introduced.

2 Experimental Procedures

Single crystal specimens were produced in a home-made high rate directional solidification equipment. The thermal gradient is about 100K/cm. The DD8 alloy composition is (wt%):

Cr 16.0 Co 8.5 W 6 Al 3.9 Ti 3.8 Ta 1 Ni bal

Solidification experiment under lateral constraint was done in another high rate directional solidification vacuum furnace. The thermal gradient ahead of the solidifying interface is about 70K/cm. High thermal gradient experiment was performed in a zone melting liquid metal cooling equipment in Northwestern Polytechnical University. The thermal gradient can reach 1200K/cm. The laserglazing of the single crystal superalloy was treated on

a 2kW CO₂ continuous wave laser. The laser beam diameter is about 1mm and the power density is approximately $1.4 \times 10^5 \text{W/cm}^2$.

Using Neophot microscope, Cambridge 360 scanning electron microscope (SEM), Camebax-Micro electron probe microanalyser, EM420 transmission electron microscope, Latex II image analyzer to determine the composition and observe the microstructure.

3 Results and Discussions

3.1 Selection of Solid/Liquid Interface Morphology

Fig.1 shows solid/liquid interface morphology at different cooling conditions. As the solidification rate increases, the planar interface (Fig.1(a)) destabilizes and transforms to cellular (Fig.1(c)), cellular-dendritic (Fig.1(d)), coarse dendritic (Fig.1(e)) and finally to fine dendritic (Fig.1(f)) interfaces, which is consistent with the constitutional supercooling theory.

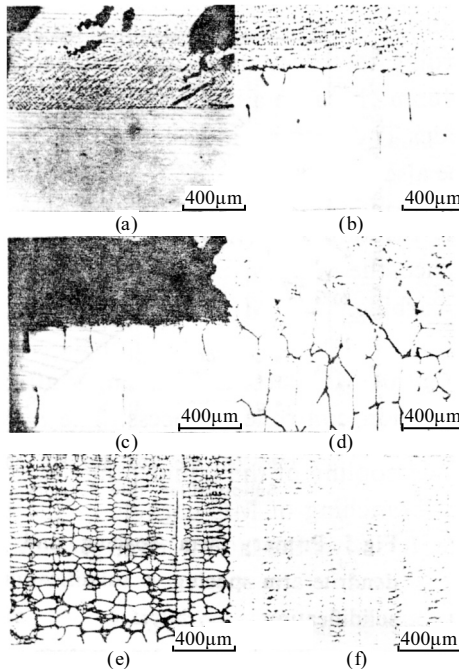


Fig.1 Solidification interface morphologies

- (a) planar solidified at $1.42 \mu\text{m/s}$; (b) pertubated planar solidified at $2.08 \mu\text{m/s}$;
- (c) cellular solidified at $2.17 \mu\text{m/s}$; (d) cellular-dendritic solidified at $2.94 \mu\text{m/s}$;
- (e) coarse dendritic solidified at $12.6 \mu\text{m/s}$; (f) fine dendritic solidified at $110.2 \mu\text{m/s}$

Fig.2 shows the variations of dendrite arm spacings as well as cellular or cellular-dendrite spacings with solidification rate. Both the primary and secondary dendrite arm spacings decrease considerably with the increasing solidification rate. Fig.3 denotes the effect of solidification rate on the dendritic or cellular segregation ratios, i.e. the maximum to minimum composition in a dendrite or a cell. It is clearly shown that the segregation ratios increase

remarkably as the interface change from cellular to dendritic. The segregation ratios of the dendritic solidified structures decrease markedly as the solidification rate continues to rise, as the coarse dendritic transforms into fine one.

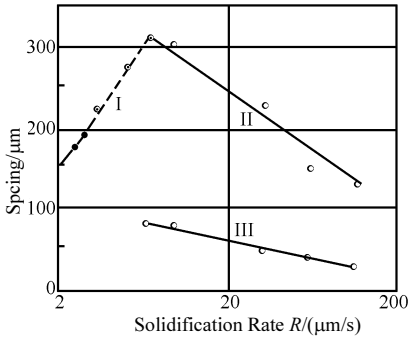


Fig.2 Primary arm spacing and secondary dendrite arm spacing as a function of solidification rate and solidification interface shape under conventional low temperature gradient solidification conditions

● cellular; ⊙ cellular-dendritic; ○ dendritic

I-cell or cellular dendrite spacing; II-primary dendrite arm spacing; III-secondary dendrite arm spacing

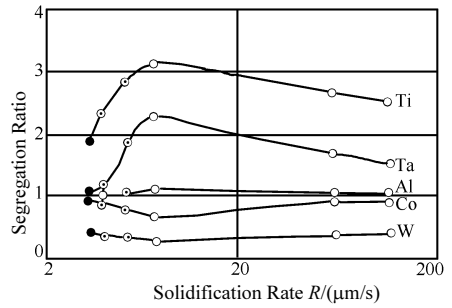


Fig.3 Variation of segregation ratio of solute with solidification rate and interface morphologies

● cellular; ⊙ cellular-dendritic; ○ dendritic

Fig.4 illustrates the curve of solute segregation in the interdendritic γ/γ' eutectic region under different solidifying rates. In the fine structure differences are rather small between an extremely fine γ/γ' eutectic and its surrounding matrix, as shown in Fig.4(a) which are easy to be homogenized. On the contrary, Al, Ti, Ta in the coarse well-developed γ/γ' eutectic are extremely enriched and Cr, W, Co are highly depleted. It is very difficult or impossible to eliminate the heavily segregated regions by homogenization treatment.

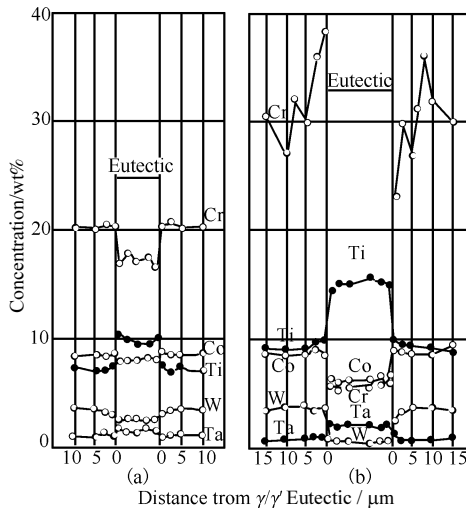


Fig.4 Solute distribution in interdendritic γ/γ' eutectic region

(a) fine dendrite structure solidified at 110.2 $\mu\text{m/s}$; (b) coarse dendrite structure solidified at 6.67 $\mu\text{m/s}$

Generally it is better to get solidification rate as low as possible, but from our

experimental condition the solidification rate is better to be controlled as fast as possible in order to turn the coarse dendrite into fine dendrite and get low segregation levels. Coarse dendritic structure must be avoided^[3,4].

3.2 Solidification of Single Crystal Superalloy under Very High Thermal Gradient

According to the constitutional undercooling theory, it is best to have a very high temperature gradient to keep plane front solidification. But the thermal gradient of high rate solidification can only reach the level of 100K/cm, a new zone melting liquid metal cooling (ZMLMC) process was used to raise the thermal gradient ten times higher than HRS. The effect of high thermal gradient on the solidification process was studied^[5].

3.2.1 Effect on the interface morphology

Fig.5 shows the effect of solidification rate on the interface morphology. By using ZMLMC, the morphology of solid/liquid interface transforms from plane front to cellular at 100 μ m/s, but at 3 μ m/s when HRS is used.

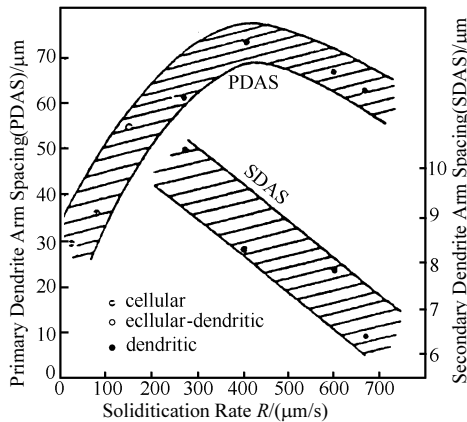


Fig.5 Primary arm spacing and secondary dendrite arm spacing vs solidification rate and solidification interface morphology under ultra-high temperature gradient solidification conditions

3.2.2 Effect on the cellular spacing

Cellular spacing in HRS process is about 200 μ m and it is just below 40 μ m in ZMLMC process that makes the cellular structure much finer.

3.2.3 Effect on the dendritic arm spacing

Primary and secondary dendritic arm spacing is 300 μ m and 60 μ m respectively when HRS process is used. By using ZMLMC it decreases to about 70 μ m and 30 μ m. The primary dendritic arm spacing is increased with the rise of the solidification rate. When the solidification rate is above 400 μ m/s, the primary dendritic arm spacing becomes finer. This is because the

solidification process of dendrites is restricted by space-time condition of rapid solidification.

3.2.4 Effect on the nonequilibrium γ/γ' eutectic

The γ/γ' eutectic appears when the cellular transforms to dendritic, but the γ/γ' eutectic size in ZMLMC is much smaller than that in HRS. The former is about $4\mu\text{m}$ and the latter is about $10\mu\text{m}$. The γ/γ' eutectic size becomes smaller when the cooling rate increases in ZMLMC, and γ' phase in eutectic becomes smaller correspondingly. The size is about $0.3\mu\text{m}$.

3.2.5 Effect on microporosity

As shown in Fig.6 the microporosity in ZMLMC is significantly smaller than in HRS. The former is about 0.05~0.2 vol%, while the latter is 0.4~0.9vol%. In addition the microporosity increases with the solidification rate in ZMLMC, but when the solidification rate is at $400\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, that is to say the primary dendritic arm spacing becomes finer, the microporosity also becomes smaller.

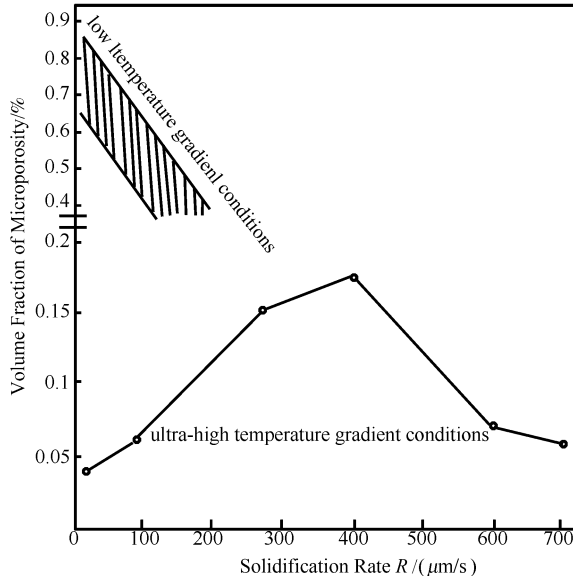


Fig.6 Volume fraction of microporosity as a function of solidification rate and temperature gradient conditions

3.3 Solidification of Single Crystal Superalloy under Lateral Constraint

Fig.7 shows the cross-section of specimen suddenly decreases when it is under lateral constraint^[6]. The transformation of the solidification structure of single crystal superalloy is shown in Fig.8. The lateral constraint condition has a great influence on the solidification morphology of single crystal superalloy. The solidification structure transforms fastly from coarse dendrite to very fine cellular when the cross-section of specimen suddenly decreases. As the solidification goes on, the cellular spacing gets larger and then to be stable. At last, when the cross-section of specimen suddenly increases, the morphology of single crystal

superalloy transforms from cellular to dendritic. The other new and interesting result was found as shown in Fig. 8(b). The mechanism of transformation from cellular to dendritic structure is not the perturbation from the lateral cell wall. Instead of it, it is first unstable at the cell tips where are split into two pans. It can be explained due to the restriction of space-time condition of local cooling condition. In the other hand the as-solidified structure morphology of single crystal transforms from dendritic to cellular, it passes a transition zone when the cross-section of specimen decreases suddenly as shown in Fig.8. The dendrites in this zone are very fine, and no γ/γ' eutectic-free zone (Fig.9). It can also evidence that the solute contents of distribution ratio below one in eutectic-free zone greatly decreases. Afterwards in cellular solidification region the solute concentrations rapidly increase steadily. At last when the cross-section of specimen increases suddenly and it resolidifies into dendritic region. The solute concentration rapidly increases again (Fig.10).

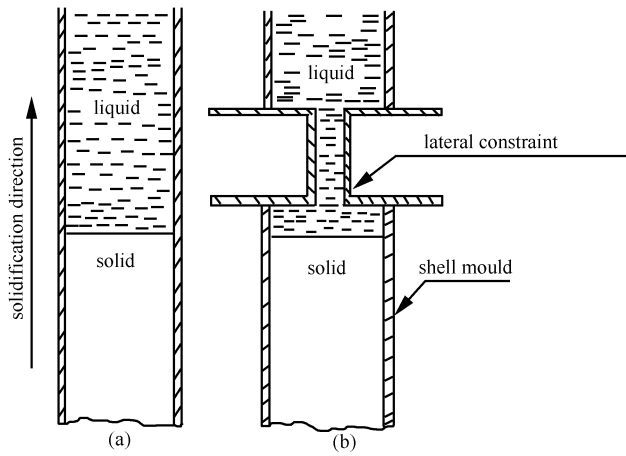


Fig.7 Illustration of the experimental arrangement

(a) without lateral constraint; (b) with lateral constraint

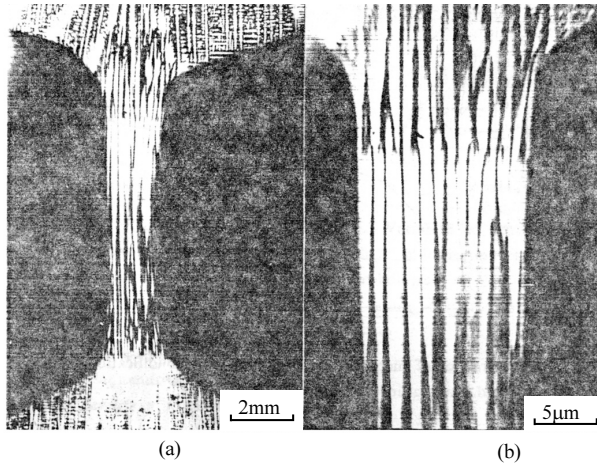


Fig.8 Change of solidification structure caused by a reduced section (from 16mm to 4mm in diameter) of a single crystal superalloy specimen. The arrow indicates the solidification direction

(a) low magnification; (b) high magnification

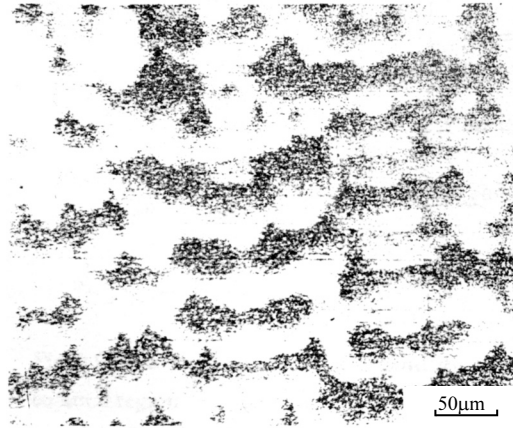


Fig.9 Microstructure of single crystal superalloy under lateral constraint, showing eutectic-free region

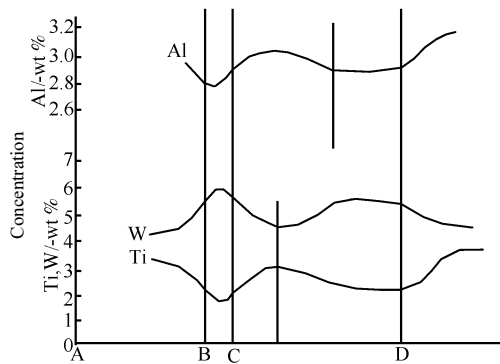


Fig.10 Solute profiles along the longitudinal direction of the reduced section of sample under lateral constraint

A-B: large cross-section; B-C: transition to reduced cross-section; C-D: small cross-section

When the cross-section of single crystal specimen suddenly decreases in directional solidification, it must lead to the increase of the thermal gradient (G) and solidification rate (R) greatly in this local region. As shown in Fig.11, it is just because the cooling rate ($G \cdot R$) is very high in this time, that refines the solidified structure and reduces the solute segregation, which results in the formation of eutectic-free zone.

It can not use constant withdrawal rate in production when the cross-section of single crystal casting changes suddenly. The withdrawal rate and other cooling condition should be adjusted on time in the whole directional solidification process in order to obtain uniform structure and composition of single crystal casting.

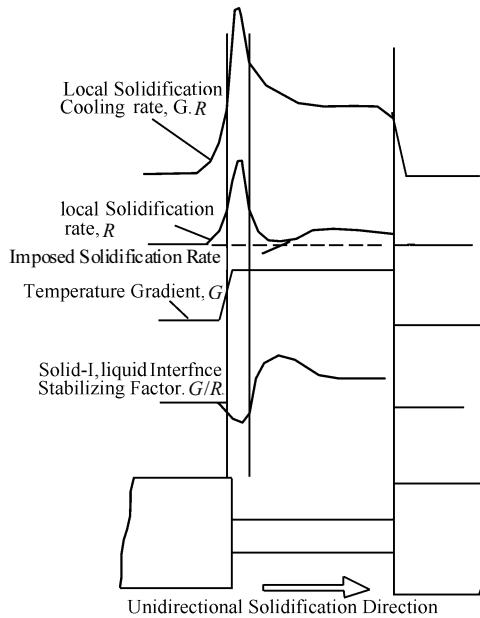


Fig.11 Illustrations of the dynamical changes in local solidification cooling parameters due to the presence of a lateral constraint

3.4 Carbide Morphology in Single Crystal Superalloy

It has a great effect of primary carbide on the mechanical properties, even on casting properties, of Ni-base superalloy. There are two types of TiC in the commercial Ni-base superalloys, one is blocky morphology and another is Chinese-script morphology. The third type of TiC morphology was found in rapidly solidified single crystal superalloy. Fig.12 shows the TiC morphology at the cooling rate $1.4 \times 10^5 \text{K/s}^{[7]}$. Morphologies of TiC are all in radiated forms. They all grow from nucleation and develop from flower-like to well-developed highly and radially branching colonies. These metastable structures, far away from equilibrium condition, have the characterization of fractal. According to the analysis, the calculated lattice constants of the TiC range from 0.43 to 0.46nm, because a certain amount of Ta, Co, Cr, etc. are also present in this carbide besides Ti due to rapid solidification. From the figure, the facet and the growing step can be also observed.

During rapid solidification the eutectic reaction $L \rightarrow (\gamma + MC)$ takes place in the interdendritic solute-enriched liquid, and hence the MC/γ eutectic growth process is associated with the morphology of MC carbide, and MC carbide is the leading nucleation phase for the eutectic reaction.

It is natural that the growth morphology of MC carbide is strongly affected by cooling rate since the eutectic growth is diffusion controlled process. The higher the solidification cooling rate, the deeper the undercooling of the liquid, the lower the atom diffusion. As a result the magnitude of branching of MC carbide in the eutectic cooling increases with increasing cooling rate. It shows the lateral ledge growth mechanism of this kind of TiC morphology^[8].



Fig.12 TEM bright field images of the interdendritic MC carbide in. well-developed, highly radially branching colony produced at cooling rate of $1.4 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ (carbon extraction replica)

4 Conclusions

(1) Both solidified microstructure and solute segregation behaviors of the single crystal Ni-base superalloy has been remarkably influenced by the solidification interface morphology. The solute segregation is most serious in the case of the presence of coarse dendrite.

(2) Increase the thermal gradient can refine the cellular or dendritic structure as well as the size of γ/γ' eutectic, and reduce the microporosity.

(3) Under lateral constraint solidification, a eutectic-free zone was found and a new cell tip splitting mechanism during the transformation from cell to dendrite was also observed.

(4) A third kind morphology of TiC was found in rapidly solidified Ni-base superalloy. It was flower-like. The higher the cooling rate, the more well-developed the branching. This belongs to a mechanism of lateral ledge growth.

References

- [1] Hu Z Q. Avia. Prod. Eng., 1987, 2: 12
- [2] Hu Z Q. Avia. Prod. Eng., 1989, 4: 19
- [3] Wang H M, Tang Y J. Acta Metall. Sin., 1991, 27: A92
- [4] Wang H M, Tang Y J et al. Chin. J. Met. Sci. Technol. 1991, 7: 270
- [5] Wang H M, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M J. Mater. Sci. Technol., 1993, 9: 25
- [6] Hu Z Q, Wang H M et al. 1st Pacific Rim International Conf. on Advanced Materials and Processing, 1992. 84
- [7] Yu X H, Zhang J H, Hu Z Q. Mater. Trans. JIM, 1993, 4: 669
- [8] Wang H M, Hu Z Q et al. Mater. Sci. Eng., 1992, A156: 109

电子和原子层次材料行为的计算机模拟[†] ①

胡壮麒 王鲁红 刘 轶

(中国科学院金属研究所 快速凝固非平衡合金国家重点实验室)

1 引言

当传统的“试错”方法不能满足现代科学技术对材料制备的新挑战时，人们的目光开始转向理论辅助的材料设计。材料性质的预测包含极其广泛的研究范围：从埃数量级的量子力学计算一直到连续介质层次的有限元或有限差分模型。这个范围可自然划分成四个不同体系或层次，即电子、原子、显微组织和连续介质(见图 1)。人们可以大致认为这些包括了物理学家、化学家(解薛定谔方程和用化学键本质描述原子间相互作用)、材料学家(显微组织演化)和工程学家(加工制备过程模型)的研究领域。虽然各层次的计算机模拟相对独立地有了较大发展，但各层次间的结合和联系还显示出不足，填补不同体系间的鸿沟还需要很多努力。

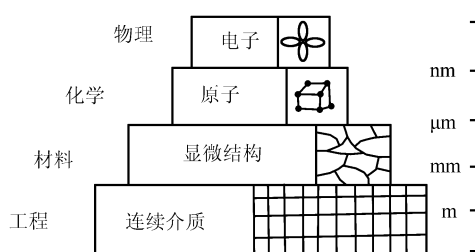


图 1 材料研究中计算机模拟层次

在与材料设计有关的所有领域中，原子结构是任何其他模型和方法的基石，这点已经在分子生物学和药物设计中得到了充分证实。目前在电子、原子层次上的计算机模拟已经发展到一个关键时期。先进理论计算方法和功能惊人的超级计算机的结合使人们以前所未有的细节和精度在电子、原子层次上理解材料的行为。正是这种可能导致了新的交叉学科的诞生：计算材料科学。利用计算技术我们不仅能够模拟实验，而且已经开始在实际制备材料前设计新材料和预测其性质。过去的理论解析方法是将实际体系孤立化和理想化，然后求解基本关系和定律，而现代计算方法的目标是尽可能详细地描述模拟实际体系的细节，而且尽可能多地包括外界环境的影响。计算材料科学正处在希望

[†] 本文原载于《科学前沿与未来》，第四集，1999，240-271。

① 本文部分内容已在《材料研究学报》发表。

与困难共存的发展阶段。

设计具有一定力学、热学、化学、电磁和光学性质的材料取决于一个基本假设：宏观体系的性质与分子或原子团簇的性质有关并可由其推断。许多理论上的探索集中在寻找这样一个统一的概念和方法。在电子理论上的一大突破是由 Hohenberg、Kohn 和 Sham 提出的局域密度泛函理论。他们证明了一个多电子体系的基态能量是电子密度的泛函。这个理论不仅对离子、共价和金属大块材料而且对分子和原子团簇的基态性质的预测都有惊人的准确性，该理论的重要意义在于提供了一个统一的合适的方法弥补原子尺度性质和材料宏观性质间的巨大鸿沟。

力学性质无论对结构的或非结构的材料都具有重要意义。早期固体物理的目标是利用量子力学研究固体的电学和磁学性质，而力学性质通常是以晶体缺陷(如位错)的半经验模型为基础进行研究的。过去 30 年由于在理论方法和计算技术上的发展，使得量子理论与材料可观测的力学行为之间的有意义的比较成为可能。例如，第一原理计算解决的问题包括：①成键、结合和相稳定性；②第三元素的作用，反相畴和其他缺陷对金属间化合物结构、电学和力学性质的影响。Ni-Al 和 Ti-Al 体系的金属间化合物的塑性性质与电子结构和成键性质有关，尤其是 p-d 杂化性质和电荷分布的方向性等。

最新的成就表明，第一原理计算作为从头设计材料的物理基本工具有广泛的发展前途。利用新的理论、计算方法和计算机的容量，人们可以预测多元金属间化合物的能量，这将有助于寻找新的有序合金。最终人们希望发展变形和断裂过程的第一原理模型，使在台式工作站上就可以完成对新材料力学性质和行为的预测，避免了大量的重复性实验摸索。

量子力学是唯一可以预测相结构和稳定性的理论，它能正确描述价电子的成键行为。而且，量子理论正在提供更可信的概念去理解金属和合金的成键，并逐步代替经典的离子性和电负性等概念。从本质上说，所有材料的问题最终都是量子力学。然而这是否意味着我们可以通过解薛定谔方程去提高金属间化合物的塑性呢？当然不是，至少目前不能。主要的困难来自实际的和基础的两方面。实际困难是可实现的计算只有含 10^2 原子/晶胞量级的相当小的体系，计算机硬件和算法的发展可望推动这一前沿不断发展。另一困难是局域密度泛函近似下的计算并不总能满足实际问题的需要，理论上新的突破也亟待出现。无论怎样，在发展合金的历史上，量子理论学家、材料学家和工程学家间开始了第一次真正有意义的对话。这种合作是否会导致“从量子工程学设计的新材料”仍需时间去验证。

1.1 第一原理计算

1.1.1 能带结构计算

对多电子问题的合理近似和解单电子量子力学本征方程的优化基函数结合使精确的第一原理计算成为可能。为了解决多电子问题，可以将零度下固体总能量精确划分成：

$$E = U_{ii} + U_{ie} + U_{ee} + T_e \quad (1)$$

其中： U 为离子-离子、离子-电子 and 电子-电子库仑能； T_e 为是电子动能。因为离子采用经典处理，第一项直接表示成只依赖于原子间距离的对势的和。计算后三项理论上需要知道多电子波函数。然而密度泛函理论允许将电子波函数替代成以基态电子密度 $n(r)$ 为基本变量的方程。密度泛函理论主要有两个结论：第一，方程(1)中后三项可以严格地表示成含 $n(r)$ 的项；第二，电子密度 $n(r)$ 可以表示成有效单电子贡献的和。

$$n(r) = \sum_v |\Psi_v(r)|^2 \quad (2)$$

其中：单电子波函数 Ψ_v 满足有效薛定谔方程。

$$[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r)]\Psi_v(r) = E_v\Psi_v(r) \quad (3)$$

其中： m 为电子质量； V_{eff} 为有效单电子势函数，它包括离子间的库仑势、与其他电子间的库仑势和电子交换相关势，这主要是考虑到每个电子周围存在一个电子贫化区。这种效应既因为反对称电子波函数不允许相同自旋的电子紧密靠近，也因为电子间的静电排斥作用，电子交换相关势很难精确计算，通常根据局域密度近似得到。局域密度近似假设基点 r 处的电子交换相关势只与局域电子密度 $n(r)$ 值有关。这项可以用均匀电子气模型处理，它的平移对称性可以极大地简化计算。对于给定一个周期性体系，单电子计算的基础是布洛赫理论。它要求单电子波函数要满足关系：

$$\Psi(r + R) = e^{ik \cdot R}\Psi(r) \quad (4)$$

其中： R 为实空间任一点阵矢量； k 为满足单胞表面波函数要求的边界条件。例如， $k=0$ 表示满足周期性边界条件的波函数。布洛赫理论通过对哈密顿矩阵进行块对角化而减少计算时间，每一块(相应一个 k 值)具有可处理的大小。每块的大小是每个原子的基轨道数乘以单胞中的原子数。

如果不含过渡金属，可以将 V_{eff} 用所谓的“赝势”代替。赝势与真实势具有相同的价电子波函数，但不含核芯态。这对处理成键性质是一个很好的近似，因为成键主要由价电子而不是核芯电子决定。因为赝势较弱，可以用平面波作为基函数解方程(3)，即将满足方程(3)的每个波函数都写成平面波的线性组合。对方程(4)中的每个 k ，建立包括满足方程(4)的所有平面波型的函数的矩阵和低于某截断值的动能。这样便可得到以数值对角化的有限尺寸的矩阵。如果包括过渡金属原子的局域轨道，赝势方法也可以扩展到过渡族金属。

目前计算方法已有增广球面波方法(ASW)、线性“饼盒”(muffin-tin)轨道法(LMTO)、线性增广 Slater 型轨道法(LASTO)和线性增广平面波法(LAPW)等。为了改善计算结果，引入了全势项，又发展了一些新的计算方法，如全势 LAPW 法(FLAPW)、全势 LMTO 法(FMTO)和全势 LASTO 法(FLASTO)。全势项的引入使计算非密堆结构的形成热结果有显著的改善。通过精确计算作用在每个原子上的力而引入动态项，这在赝势和平面波框架下是非常有效的，对所有全电子局域基方法也是可行的。这种可行性开创了具有广阔前景的第一原理分子动力学领域。

1.1.2 分子团簇计算

另一类第一原理计算是采用线性组合原子轨道方法(LCAO)。与前面提到的方法一样,利用基函数将薛定谔方程转化成矩阵方程。LCAO 基数由有限个以每个阵点为中心的局域轨道组成。轨道不一定必须是原子轨道,比如经常使用的有高斯型轨道。LCAO 方法计算速度快而且物理意义明确。本文涉及的第一原理计算应用中采用的就是分子团簇计算方法中的一种离散变分 X_α 方法(DV- X_α)。下面主要介绍 DV- X_α 方法的基本原理。

X_α 计算方法是 Slater 首先提出的,他将电子交换作用能用其统计平均来近似,从而将 Hartree-Fock 方程简化为 X_α 方程。此方程广泛应用于原子和晶体的电子结构的计算。Slater 的思想是基于电子交换势的费米穴解释,即在每个电子周围的小区域内(费米穴内),其他相同自旋电子的电荷密度较小,自旋方向相同的电子倾向于彼此回避,因而电子之间的排斥作用能相应变小。Hartree-Fock 方程中的电子交换作用势正是反映了电子之间的这种相关效应。Slater 建议用自由电子气的模型来模拟原子和分子体系中的电子,采用统计平均的方法把电子交换作用势表示成电子密度的函数,这种处理方法克服了计算大量的 Hartree-Fock 交换积分的困难,为量子化学计算开辟了一条切实可行的新途径。Slater 将电子交换作用能用统计平均来近似,表示为

$$V_{x_\alpha} = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

其中: α 为一个参数; $\rho(r)$ 为局域电子密度。

1970 年 Ellis 等^[1~3]将 Diophantine 积分用于方程的求解,建立了离散变分 X_α 原子簇方法。其基本思想是在一组空间取样点上,以方程的近似解确定误差函数,通过对尝试函数的参数求变分,使误差函数在所选取样点上有极小值,得到久期方程以及以加权求和来代替积分的哈密顿矩阵元表达式,最后的主要公式如下:

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (6)$$

$$H(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_e(R) + V_N(R) + V_{x_\alpha}(r) \quad (7)$$

式中:第一项为动能项;第二和第三项分别代表电子和核的贡献;第四项为非局域的交流相关势; H 为单电子哈密顿量; E 为单电子能量; Ψ 为波函数。

在团簇计算中,积分通过对空间所有离散点求和计算。用这种方式得到的总能量是 10^5 eV 数量级,这种离散方法不足以精确地区分微小能量差,然而,可以得到相对于某参考系的较精确的结合能,结合能的数量级只有几个 eV,可以收敛到 0.01 eV 以下。本征函数的能谱可以方便地表示成分波态密度(PDOS):

$$d_{nl}^v(\varepsilon) = \sum_p f_{nl,p}^v \frac{\gamma/\pi}{(\varepsilon - \varepsilon_p)^2 + \gamma^2} \quad (8)$$

和总态密度(DOS):

$$D(\varepsilon) = \sum_{v,n,l} d_{nl}^v = \sum_p \frac{\gamma g_p / \pi}{(\varepsilon - \varepsilon_p)^2 + \gamma^2} \quad (9)$$

其中: $f_{nl,p}^v$ 为原子 V 的第 p 分子轨道 n, l 态的摩立根集居数贡献; g_p 为能级 ε_p 的简并度; γ 为用于平滑离散能级结构的洛伦兹宽度系数。

键序(bond order, BO)是原子间电子的重叠集居数, 可以近似地表征共价键强度。

$$BO_{AB} = \sum_l \sum_{ij} N_l C_{il}^A C_{jl}^B \int \Psi_{iA}^* \Psi_{jB} d\tau \quad (10)$$

其中: Ψ_{iA} 和 Ψ_{jB} 分别为 A 和 B 原子 i 和 j 轨道的波函数; C_{il}^A 和 C_{jl}^B 为线性组合原子轨道的系数; N_l 为第 l 分子轨道的占据数, $\int \Psi_{iA}^* \Psi_{jB} d\tau$ 是 i 和 j 原子轨道间的重叠积分; 求和为对所有分子轨道进行。

1.2 计算机模拟方法

随着计算机产业的迅速发展, 计算机模拟方法已日益发展为许多学科领域中使用的工具, 尤其是对物理系统进行的计算机模拟, 可以取消解析模型所用的近似, 而且, 计算机模拟方法允许我们研究复杂系统, 深入理解它们的行为, 这是解析方法所不能解决的。

同时, 用计算机模拟方法研究复杂系统, 既可以提供用来比较各种近似理论, 又可以对模型和实验进行比较, 从而提供一个评估模型正确与否的手段。因此, 计算机模拟方法可以成为沟通理论和实验的桥梁, 在实验中无法或难以测量的某些物理量, 可以通过计算模拟方法得到。

1.2.1 原子间相互作用势

用计算机模拟宏观体系的微观结构和运动, 在此基础上用数值运算统计求和的方法——Monte Carlo 法(简称 MC 法)和分子动力学法(简称 MD 法)。这两类方法不要求模型过分简化, 可以基于分子(原子、离子)的排列和运动的模拟结果直接计算求和以实现宏观现象中的数值估算。它们一方面可以直接模拟许多宏观现象, 取得和实验相符合或可以比较的结果; 另一方面可以提供微观结构、运动, 以及它们和体系宏观性质间关系的极其明确的图像。MC 方法是借计算机的帮助取样以求高微积分数值的技术, MC 方法中粒子瞬时分布很接近实际情况, 但其粒子运动的方式却与实际情况有差异, MC 法是用随机数来控制粒子运动, 并使其符合玻尔兹曼分布。因此, 用 MC 法研究物质体系平衡性质是可靠的, 用它来研究动力学性质就必须谨慎。MD 方法能够准确再现宏观性质, 同时又储藏了大量微观信息, 因此它是联系宏观和微观的重要工具。MD 方法日益

成为深入研究液体结构、界面物理、弛豫过程等领域的重要手段。

势能的模型构造对于 MD 方法的广泛应用至关重要。最简单的两体势模型中只考虑两体作用，即原子间相互作用势只与这两个原子间距离有关，而与其他原子无关。由于其模型简单及其在计算模拟中运算量小，而被广泛采用。但偶势模型在直接给出总能量的同时，又要求应用体积依赖的能量项，使其具有致命的弱点。为了克服两体势模型的缺点，多体项的引入是非常必要的。从非经验的方法，通过合理的近似得到一些相对简单的多体势能函数形式，再用经验的实验数据拟合势能函数中的某些参数是一种最可行的方法。

(1) 镶嵌原子势：由 Daw 和 Baskes 首先提出的镶嵌原子法(EAM)把每个原子看成将镶嵌到其他所有原子组成的基体中，镶嵌能则依赖于电子密度。当一个杂质被引入，总势能就是基体和杂质势能的和，那么，带杂质的基体能就是基体和杂质势能的泛函，也就是无杂质基体电子密度的泛函及杂质类型和位置的函数。由于每个原子均可看成是一个杂质，于是体系的总能量可以表达为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (11)$$

其中： F_i 为镶嵌能； ρ_i 为在 r_i 处没有原子 i 时基体的密度； ϕ_{ij} 为短程势能； r_{ij} 为原子 i 与 j 间的距离。在 EAM 模型中各参数是采用晶格常数、弹性常数、内聚能和空位形成能等实验可测量来拟合得到的。Johnson 对 fcc 型金属给出了一种合金势函数拟合方法，即利用纯金属两体势，直接求出不同元素的原子间两体势，不需要从合金的实验数据拟合，简便了势函数拟合过程^[4]。EAM 多体势主要被应用于 fcc 型金属及其合金中^[5,6]，处理其结构^[4,7]、热力学^[8,9]、表面^[10]、缺陷及液态金属^[11,12]等问题，也应用于 hcp 及 bcc 型金属及合金中^[13-15]，以及半导体 Si^[16]中。

(2) N 体势：Finnis 和 Sinclair 提出的 N 体势^[17]是一种半经验的多体势，认为总能量可以写成 N 体势项 U_N 与中心偶势项 U_P 之和，即

$$U_{\text{tot}} = U_N + U_P \quad (12)$$

而且根据经验方法，将 U_N 写作所有原子的内聚函数：

$$U_N = -A \sum_i f(\rho_i) \quad (13)$$

其中：

$$\rho_i = \sum_j \phi(R_{ij}) \quad (14-a)$$

$$R_{ij} = |R_j - R_i| \quad (14-b)$$

A 为一个常数，通常为负；函数 $\phi(R)$ 为重叠积分平方和； $f(\rho)$ 被选定为 $\sqrt{\rho}$ ，这样， U_N

就是带能, 表征成键特点, 而 U_p 是核-核间相互排斥项。Finnis 和 Sinclair 首先对 7 种 bcc 型过渡金属构造 F-S 型多体势, 并计算了它们的空位形成能, 随后 Ackland 等发展并应用 F-S 型多体势^[18], 计算了 bcc 型金属的缺陷^[19]、表面等性质^[20], 后来又将之应用于 fcc 型、hcp 型金属及其合金中^[21-23]。

1.2.2 对分析技术

对分析技术可以很方便地用于分析由计算机模拟生成的体系中原子短程排布的几何特点, 也可以有效地描述液态、非晶态、晶态及其相互转变过程中几何结构演化的特点。对分析技术用某一原子对成键关系及其周围公有原子间的成键关系来标志这对原子, 这里所说的成键, 并非指化学成键, 而是这两个原子处于某一范围内, 即当这两个原子间距小于或等于双体分布函数第一谷所确定的最近邻距离时, 则称这两个原子成键。在具体应用中, 将用有 4 个数 $ijmn$ 的原子键对来描述局域原子结构, 第一整数 i 表示构成原子对的任意两个原子是否成键, $i=1$ 表示成键, $i=2$ 表示不成键; 第二个整数 j 代表原子对周围原子与这两个原子同时成键的数目; 第三个整数 m 表示这两个原子公有成键原子间的成键数目; 第四个整数 n 是为了唯一的确定某一类键对而任意给定的。

图 2 描绘出几种存在于典型液态、非晶态或晶态的键对^[24], 例如, 典型液态或非晶态中 1551、1541 和 1431 键对将会大量存在; fcc 型晶体以 1421 键对为特征键对; bcc

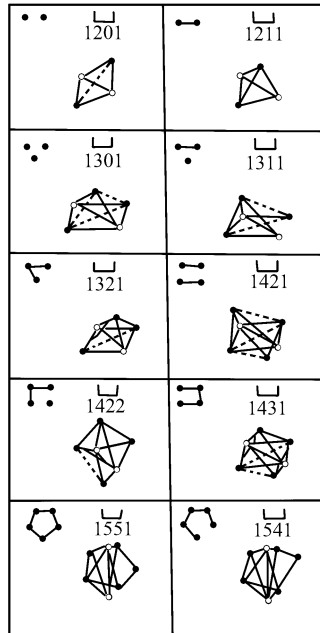


图 2 几种存在于典型液态、非晶态或晶态的键对^[24]

型晶体中存在大量的 1661 和 1441 键对; hcp 型晶体则以 1422 和 1421 键对为特征; 而 1201、1311 等键对反映原子近程分布的菱形对称特征。体系中各种多面体可由特定的键对种类和数目来构成, 例如, 2 个 1551 键对可构成包含 13 个原子(一个原子位于中心)的二十面体; 两个二十面体共用一个公用面则可构成双二十面体; 一个 1441 键对和十个

1551 键对则可构成 1 : 10 缺陷二十面体;两个 1441 键对和八个 1551 键对可以构成 2 : 8 缺陷二十面体等。表征五重对称结构的 1551 键对并不一定与二十面体的变化一致,二十面体是由 12 个 1551 键对构成,具有 12 个五重对称轴,而一个 1551 键对则表征一个局域五重对称结构,有可能出现二十面体数目减少,但对于 1551 键对增多的情况,它们之间并不矛盾。

1.2.3 键取向序

为了进一步分析金属及合金的液态结构特征,采用了键取向序参数来确定液态中局域取向对称特征。在该方法中,一个原子与其周围原子的成键连接与一套球谐函数相关联。当然这里所说的成键并非指化学键,而是近邻原子的某种方面的规定。

$$Q_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta(r), \phi(r)), \quad m = -l, 0, l \quad (15)$$

其中: $\{Y_{lm}(\theta, \phi)\}$ 为球谐函数; $\theta(r)$ 和 $\phi(r)$ 为在某一坐标系下这个键的极角; $Q_{lm}(r)$ 则被称为键取向序参数,通常只考虑它的平均值。由于对一个给定的 l , Q_{lm} 的平均值将随旋转坐标系的变化而剧烈扰动,因此,有必要考虑它的旋转不变量集合,即

$$Q = \left[\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |\bar{Q}_{lm}|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

对二十面体对称,用 Q_l 的三级不变量 W_l 来衡量,即

$$W_l = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 0}} \left[\begin{matrix} lll \\ m_1 m_2 m_3 \end{matrix} \right] \bar{Q}_{lm_1} \bar{Q}_{lm_2} \bar{Q}_{lm_3} \quad (17)$$

括号内为 Wigner $3j$ 符号。在理想的二十面体结构中 W_l 可达到极大值 0.169754,而当体系内二十面体结构较多,但并不构成理想或完整的二十面体时,键取向序参数 W_l 绝对值有可能较小。

2 离散变分 X_α 方法在材料科学中的应用

2.1 合金化改善 Ni_3Al 塑性的电子结构机制

A. Chiba 等^[25-27]发现掺杂一定含量 $M(M=Pd, Cu, Co$ 和 $Ag)$ 的再结晶 Ni_3Al 室温下在 $10^{-2} \sim 10^{-3} Pa$ 的真空中具有良好的塑性,但添加 2%(原子分数) Fe 或 Cr 不提高 Ni_3Al 的塑性。实验证实 Pd, Cu ^[28, 29] 和 Co ^[30] 都倾向占据 Ni 位置。Chiba 等认为第三元素的加入降低了 Ni_3Al 的有序能,从而提高了 Ni_3Al 的塑性。

通过 $DV-X_\alpha$ 方法计算电荷分布,孟长功等提出了解释 A_3BL_2 金属间化合物脆塑行为的新模型^[31]。并提出两个新概念:成键相似性 S 和成键电子离域性 D 来解释金属间化合物的塑化行为。

$$S = P'_{AA}/P'_{AB} \quad (18)$$

$$D = \Sigma P''/\Sigma(P' + P'') \times 100\% \quad (19)$$

其中： P'_{AA} 和 P'_{AB} 分别为 A—A 键和 A—B 键的键级； P 和 P'' 分别为第一和第二近邻原子间的键级。

作者使用图 3 所示的原子团簇模型，中心原子分别是 Ni、Pd、Cu、Co、Ag 或 Fe，计算结果分别见表 1 和表 2。从表 1 中发现，纯 Ni_3Al 的 $S=0.9566$ ，表明 Ni—Ni 键强度近似等于 Ni—Al 键强度。 S 值按 $Co>Fe>Cu>Ag>Pd$ 变化。Pd 的 S 值只有 0.4504，说明 Pd—Al 键比 Pd—Ni 键强得多。

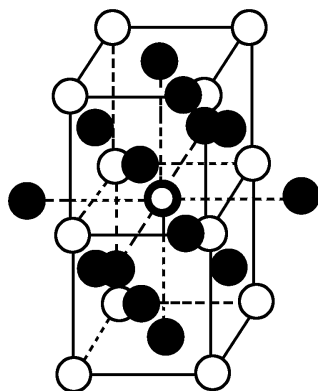


图 3 计算中使用的 Ni_3Al 原子团簇模型^[31]

○Al; ●Ni; ◐M

表 1 加入第 3 元素 M 的 Ni_3Al 的键级^[31]

M	Ni	Pd	Ag	Cu	Co	Fe
P'_{M-Ni}	0.1787	0.1157	0.1205	0.1499	0.2309	0.2337
P''_{M-Ni}	0.0089	0.0239	0.0175	0.0184	0.0144	0.0095
P'_{M-Al}	0.1968	0.2569	0.2206	0.2437	0.2858	0.3026
P''_{M-Al}	0.0037	0.0626	0.0550	0.0497	0.0461	0.0533
$\Sigma(P'+P'')$	2.2659	2.5977	2.3917	2.6819	3.4463	3.5634
S	0.9566	0.4504	0.5460	0.6151	0.8079	0.7723
$D/\%$	3.9	24.8	22.8	18.9	13.2	13.6

表 2 加入第 3 元素 Ni₃Al 的成键电子离域性与延伸率的关系^[31]

M	D/%	延伸率/%	M/(原子分数)	晶粒尺寸/ μm	参考文献
Pd	24.8	11	2	53	[30]
Ag	22.8	8	0.1	96	[32]
Cu	18.9	6	2	29	[31]
Co	13.2	4	2	58	[31]
Fe	13.6	0	2	—	[31]
Ni ₃ Al	3.9	0	0	—	[31]

参数 D 表征成键电子的离域程度，因而与共价键方向性密切相关。如果成键电子只局限在第一近邻原子间，共价键将具有很强的方向性。但如果在第二近邻原子间离域化，那么，在空间的更多方向上存在成键电子，因而降低了成键方向性。

对于 $L1_2$ 金属间化合物(A_3B)单晶，如果 $A-A$ 键强度与 $A-B$ 键类似，可以显示很好的塑性。但对于多晶，晶界处原子排列的扭曲降低了方向性的共价键强度，而且弱化的键导致本征的晶界脆性。成键电子的离域化降低了成键方向性，增强了晶界结合，提高了金属间化合物的塑性。所以，为提高多晶体塑性除了 $A-A$ 键和 $A-B$ 键的相似性外，足够的离域成键电子也是必要的。

根据表 2, Pd 置换 Ni 导致最大的 D , Fe 或 Co 的 D 值较小, 纯 Ni₃Al 最小只有 3.9%。Ni₃Al 合金的延伸率随 D 增加而增加。Pd、Ag 等元素使 D 值增大，表明这类元素对增加离域成键电子起重要作用，提高了 Ni₃Al 合金的塑性。

2.2 材料硬度的第一原理标度

硬度是材料的机械性能之一，虽然有许多经验公式计算材料的硬度，但由于存在一些不易确定的经验参数，所以使用它们预测某种材料的硬度非常困难。孟长功等^[32]通过第一原理计算，提出了一个新的材料硬度标度—键密度： $(\sum P + Q_{AB}) / d^3$ ，其中 $\sum P$ 为共价键强度，为 A 原子和相邻所有原子的键级和； $Q_{AB} = Q_{\text{atom}}^A - Q_{\text{cluster}}^A = Q_{\text{cluster}}^B - Q_{\text{atom}}^B$ ，即孤立原子与团簇中原子的电荷差，它表示离子键的强弱； d 为第一近邻原子间距离。在团簇计算中，像结构类型、共价键方向性、原子价等都体现在这两个参数中，因此能描述复杂的材料的性质。作者计算了 14 个具有岩盐结构的固体的键密度，并与这些材料的 Mohs 硬度做了比较，见图 4。从图 4 中发现，材料的 Mohs 硬度 H_M 线性地随着键密度 $(\sum P + Q_{AB}) / d^3$ 增加而提高，并符合下面的关系：

$$H_M = 0.01925(\sum P + Q_{AB}) / d^3 + 1.3 \quad (20)$$

键密度可以从团簇计算中直接获得，所以很容易从式(20)中预测材料的 Mohs 硬度。团簇计算不需任何经验参数，因此有可能用于合金和金属间化合物等复杂体系。

2.3 Co₃Ti 合金的环境脆性

室温下空气中水分解的氢很容易使大量有序金属间化合物产生环境脆性。然而环境脆性的基本机制还不十分清楚，如硼并不能有效降低 Co₃Ti 在氢气中产生的环境脆性。吕刚等^[33]通过 DV-X_α 方法计算的 Co₃Ti 晶界结合能可以解释这一现象。

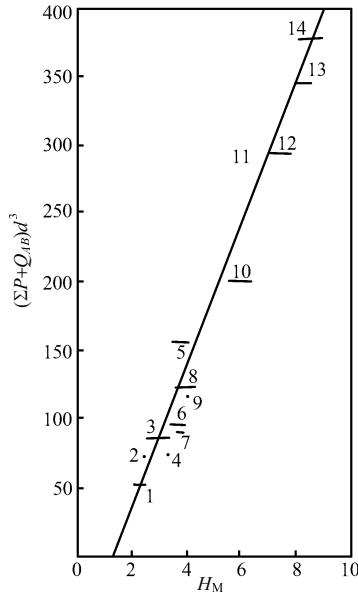


图 4 键密度与硬度的关系^[32]

1: NaCl; 2: CuBr; 3: NaF; 4: BaO; 5: LiF; 6: SrO; 7: CaS; 8: CaO; 9: CdO;
10: MgO; 11: TiO; 12: SeN; 13: TiN; 14: TiC

从图 5 中看出 B 提高晶界的结合能，而 H 降低晶界的结合能。但 B 增加的结合能不足以抵消 H 的弱化效应。B 导致的能量增加 0.105eV/atom，而 H 导致的能量降低 0.464eV/atom，因此少量偏聚的 B 和大量偏聚的 H(如在 H₂ 气中)仍能导致材料断裂。此外，H 偏聚造成的应变与 B 相比很小，因此 H 与 B 相比可以很容易偏聚到晶界中。能量因素和尺寸因素都表明 B 并不能有效抵制 H 引起的晶界脆性。

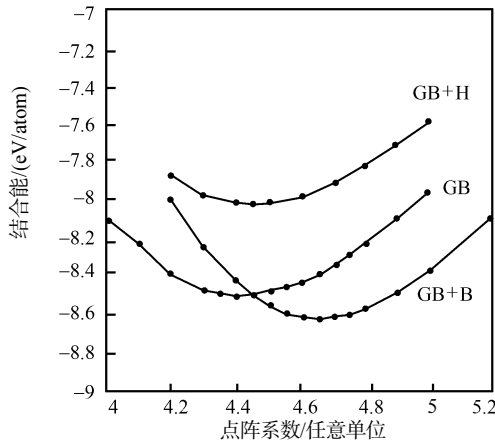


图 5 加 B 或加 H 对 Co₃Ti 晶界(GB)结合能的影响^[33]

吕刚等^[34]还研究了氧与 Ni_3X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Al}, \text{Fe}$) 的作用, 它是造成环境脆化的原因之一, 影响程度以 $\text{Ni}_3\text{Si} > \text{Ni}_3\text{Al} > \text{Ni}_3\text{Fe}$ 的次序排列。

2.4 Ni/Ni₃Al 界面结合的杂质效应

镍基高温合金具有优异的高温强度, 这都来源于无序固溶 γ 相中分布着共格有序的 γ' - Ni_3Al 相。这种独特的组织结构最显著的特点是存在大量 γ/γ' 相界面。如当 γ' 相体积分分数为 70%, γ' 相尺寸为 $0.1\mu\text{m}$ 时, γ/γ' 界面会达到 $4000\text{m}^2/\text{cm}^3$ 数量级。在以 Ni_3Al 为基的金属间化合物中也存在大量这样的界面, 在镍基高温合金或 Ni_3Al 基金属间化合物中经常不可避免地或人为地引入杂质和痕量元素, 如 B、C、N、H、O、P 和 S 等, 它们极大地影响了高温结构材料的强度和塑性。虽然在 Ni 和 Ni_3Al 的晶内和晶界的杂质效应方面有了很多理论研究, 但迄今还没有对 Ni/ Ni_3Al 界面系统的理论计算。刘轶等利用离散变分 X_α 方法研究了 B、C、N、O、H、P 和 S 等杂质对 Ni/ Ni_3Al 界面结合和电子结构的影响^[35]。

图 6 是掺杂前后 Ni/ Ni_3Al 界面的结合能随点阵常数的变化关系。从图中看出, 在 6.86 处结合能按 $\text{C} > \text{B} > \text{N} > \text{O} > \text{H} > (\text{未掺杂}) > \text{P} > \text{S}$ 顺序依次降低, 因而界面结合强度也按同样顺序减少。杂质形成能的结果表明, 杂质占据界面间隙位置的趋势也按上述顺序减弱, 这对杂质元素在界面处占位竞争机制的了解非常有意义。

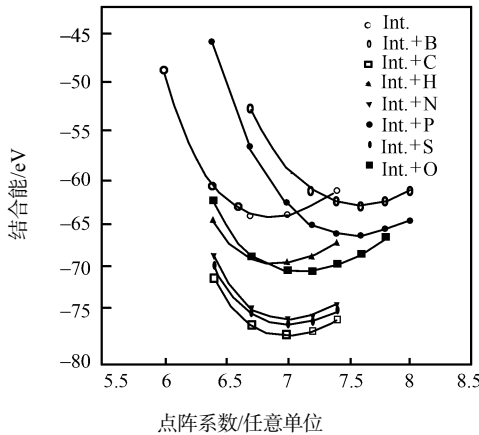


图 6 加入 C、B、N、O、H、P 或 S 对界面结合能的影响^[35]

图 7 是掺杂杂质前后 Ni/ Ni_3Al 界面的差分电荷密度。Ni 位置附近电荷的重新分布呈现显著的各向异性。沿第一近邻方向电荷增加, 而沿第二近邻方向电荷减少。所以, 杂质加入使 Ni_3Al 的成键方向性减少。按 B、C、N、O 顺序, Ni 原子周围重新分布电荷增加, Ni 原子间间隙电荷减少, 这都使第一近邻 Ni—Ni 键按该顺序减弱。C、B 与周围 Ni 原子间等值线是连续的, 而对 N、O 已经断开, 这表明 Ni—C 和 Ni—B 键比 Ni—N 和 Ni—O 键强。H 与 Ni 间隙电荷最少, 说明 Ni—H 键最弱。P 和 S 使 Ni 电荷重新分布最强, 从而 Ni—Ni 键最弱, 而且 Ni 与 P、S 的反键作用也表明 P 和 S 对界面结合不利。

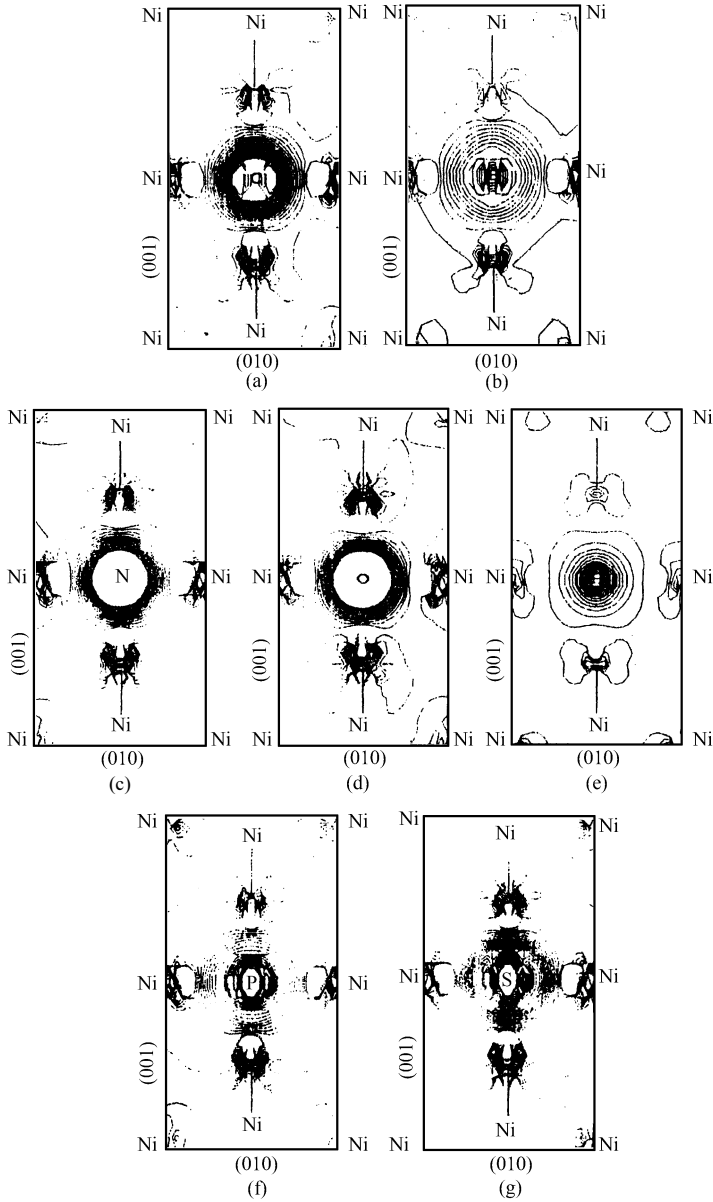


图7 掺杂杂质前后 Ni/Ni₃Al 界面的差分电荷密度^[35]

(实线和虚线分别表示电荷密度增加或减小)

刘轶^[36]对 H、O、Mn 和 V 对 TiAl 的电子结构也作了研究，证明虽然有许多因素影响 TiAl 的力学性能，但电子机制是其中的关键因素之一。H 与 Ti 不形成化学键。Mn 的加入使 Ti 原子周围电荷的重新分布呈明显的各向异性，Ti—Ti 键从 d-d σ 特征向 p-p π 特征转变。电荷沿第二近邻方向聚集，沿第一近邻方向减弱。说明 Mn 能有效减弱 Ti—Ti 键的各向异性，从而提高 TiAl 的塑性。

O 与 Ti 形成明显的化学键，而 O 与 Al 不成键。V 与 Mn 类似 Ti—d/Ti—d σ 键减弱，

而使 Ti—p/Ti— π 键增强，使 Ti—Ti 键方向性减弱。

2.5 金属填充碳纳米管

碳纳米管的发现和大量制备激起了人们探索其独特性质和潜在应用的兴趣。通过向碳纳米管的中空结构中填充金属可以改变其电学和力学性质。而且，纳米管本身也可用作可去除的模板去制备纳米导线或纳米棒。因而人们尝试着用各种方法向碳纳米管中填充金属或金属间化合物。不同材料填充纳米管的能力有很大的不同，所以，有必要通过理论计算定量评价和比较不同材料填充碳纳米管的行为。刘轶^[36]等通过局域密度泛函近似下的 DV- X_α 团簇计算了金属填充碳纳米管的能力。

图 8 是计算中采用的碳纳米管的原子团簇模型。图 9 和图 10 分别为金属填充碳纳米管过程中结合能和梯度力的变化。从图 9 中发现碳纳米管使 Cr 结合更稳定而不产生膨胀。纳米管也使 Fe 结合增强，并不引起膨胀，但 Cr 的填充能要大于 Fe 的。Al 和 Cu 的填充能要明显低于 Cr 和 Fe，而且 Al 和 Cu 的结合能最大值位于纳米管口外 ($r > 3.56 \text{ \AA}$)，因而 Al 和 Cu 在能量上更倾向于位于管外的位置。此外，Al 和 Cu 引起的膨胀也非常的明显。图 10 表明碳纳米管分别使 Cr 和 Fe 的最大恢复力增加，而使 Al 和 Cu 的减少。而且管口处 Al 和 Cu 的梯度力为排斥力，说明 Al 和 Cu 要“进入”碳纳米管要受到阻力。比较结合能和梯度力结果发现，金属填充碳纳米管的能力按 $\text{Cr} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Cu}$ 顺序降低。最近有人用 15 种金属进行填充碳纳米管实验，结果出现可获得的最长纳米线长度为 Cr: 3000nm、Fe: 200nm、Cu: 0nm^[37]。这与上述计算结果一致。而且计算还预测了尚无实验证据的 Al 的填充行为将与 Cu 十分类似，即十分难于填充到碳纳米管中。

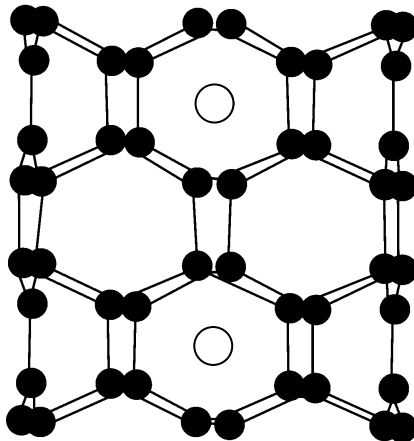


图 8 碳纳米管的原子团簇模型，含有 48 个碳原子和 2 个金属原子^[36]

实心●为碳原子，空心○为金属原子

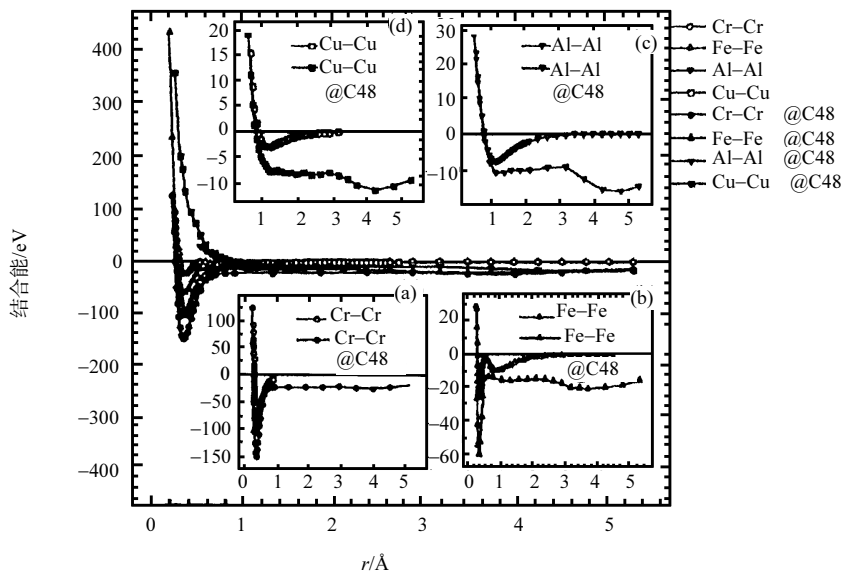


图 9 金属填充碳纳米管的结合能变化^[36]

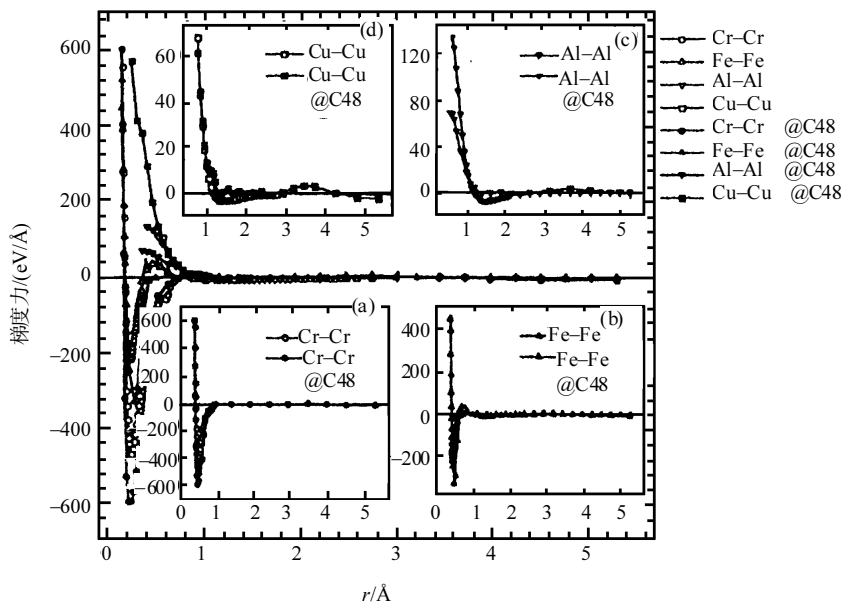


图 10 金属填充碳纳米管的梯度力变化^[36]

2.6 合金元素在金属间化合物中的替代行为

徐东生等^[38]用 DV- X_α 原子簇法来预测合金元素在金属间化合物的替代行为。图 11 指出加入第 3 元素(M)至 TiNi 金属间化合物时替代 Ti 的位置或替代 Ni 的位置的键级。图中两根直线把合金元素分成三个区域，列在上一根线上的元素要替代 Ni 的位置，如 Co 和 Au，因为替代 Ni 位置后可和周围元素形成更强的键，使原子团簇更稳定，同理，

2.7 合金元素对金属间化合物韧化作用

徐东生等^[44]研究了 Nb 对 Ti₃Al 的韧化影响, 计算所得键级及其分量示于表 3, 表中前三行为中心原子同周围各势类型原子的 s、p、d 轨道间的 Bo。Bo_{k,l} 为总键级, 可以看出, Nb 代替 Al 原子以后, 中心原子不论是和 Ti⁽¹⁾还是 Ti⁽²⁾之间的 p-p 作用在总 Bo 中所占的比例都减小, 而 d-d 作用比例则增大。Al⁽²⁾因离中心原子较远, 其间相互作用很小。如果以 Ti 为中心的原子簇, 计算结果也一样, Nb 代替 Ti 后, 其 p-p 分键级从 0.144 降至 0.089, 而 d-d 分键级从 0.103 增加到 0.163。

表 3 Al 为中心原子及 Nb 代替 Al 时与周围原子间的键级^[44]

分键级	Ti ⁽¹⁾			Al ⁽²⁾			Ti ⁽²⁾			
	s	p	d	s	p	d	s	p	d	
Al ⁽¹⁾	s	-0.058	0.162	0.169	-0.007	-0.030	-0.007	-0.014	0.246	0.193
	p	0.195	0.391	0.478	-0.048	-0.013	0.019	0.182	0.314	0.520
	d	0.091	0.128	0.373	-0.074	0.134	0.064	0.051	0.091	0.440
Bo	0.321	—	—	0.006	—	—	0.337	—	—	—
Nb	s	-0.074	0.131	0.166	-0.011	-0.011	0.012	-0.062	0.194	0.193
	p	0.008	0.132	0.366	-0.094	0.150	0.071	0.012	0.165	0.352
	d	0.284	0.196	0.673	-0.061	0.043	0.036	0.253	0.336	0.640
Bo	0.314	—	—	0.022	—	—	0.351	—	—	—

Ti₃Al 晶体中 Ti、Al 原子间由于 p-p 轨道相互作用较强而呈脆性, 加入 Nb 后可使 p-p 作用占 Bo 的比例下降, 而 d-d 作用增强, 有利于滑移的进行, 对 Ti₃Al 起到韧化作用。

徐东生等对 Nb 在 Ti₃Sn 中作用也取得类似结果^[45]。Ti₃Sn 中无论 Ti—Sn 还是 Ti—Ti 键的 Bo 都比 Ti₃Al 中 Ti—Al、Ti—Ti 键的 Bo 小, Ti₃Sn 的 Bo_{p-p} 和 Bo_{d-d} 分别为 0.055 和 0.055, 而 Ti₃Al 中分别为 0.391 和 0.373。Ti₃Sn 和 Ti₃Al 的晶格常数差不多, 因而 Ti₃Sn 的强度应低于 Ti₃Al。

宋岩采用基于密度泛函理论的离散变分 X_α 原子簇方法计算了纯金属和一些金属间化合物的电子结构与主滑移系统和力学性质的关系, 作了一些有益的探讨^[46]。

2.8 抗热腐蚀镍基单晶合金的设计

自 20 世纪 80 年代初期, Yukawa 和 Morinaga 等利用离散变分 X_α 原子簇法计算了某些金属间化合物和合金的电子结构。求出 d 轨道能级和键级, 并广泛应用于合金设计, 由于过渡金属元素的加入改变了与 d 轨道密切相关的能级, 称为 d 轨道能级 Md, 它表示原子的电负性、半径以及周围原子对其影响的综合反映。键级 Bo 是与摩立根集居数

分析了重叠布居密切相关的，它可以表征共价键的强度。

现举一例(图 13)，张济山等^[47,48]通过计算，证明当 Md 超过 0.991 时，要析出有害的 σ 相，为了有良好的组织稳定性，合金成分的总 Md 值要控制在小于 0.991，或者控制合金的 γ 相的 Md 值小于 0.93，这与前者是等效的。又根据总 Bo 值，比重和抗热腐蚀性能，优化了在 Ni-16Cr-9Al-4Co-2W-1Mo 基合金中加入 Ti、Ta 和 Nb 的理想成分。

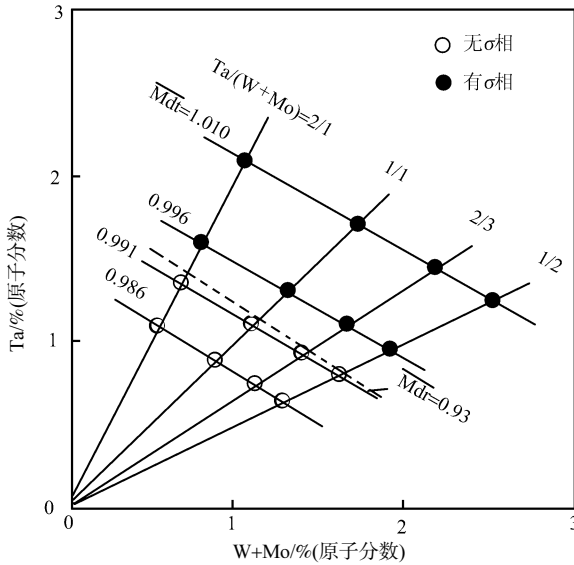


图 13 Ni-16Cr-9.5Al-4Ti-8Co-0.55Nb-0.06Zr-0.05B-0.47C-Ta-W-Mo% (原子分数)的相稳定图^[47]

3 分子动力学计算在材料科学中的应用

3.1 快速凝固和快速升温过程的相变

Ni_3Al 是当代研究较多的一种金属间化合物，目前常规的快冷技术的冷却速度一般在 $10^7 K/s$ 以下，无法使 Ni_3Al 非晶化。王鲁红^[49]用计算方法就能知道在什么情况下可非晶化，弥补实验的不足。图 14 是冷却速度为 $4 \times 10^{13} K/s$ 时的全双体分布函数。可以看出，随着温度的下降，前三个峰变高，而峰谷变低，说明原子排列趋向短程有序。模拟终态为 300K 时，第二峰劈裂十分明显，表明非晶形成。从图 15(a)可以看出，在 R_{C1} ($4 \times 10^{13} K/s$) 和 R_{C2} ($1 \times 10^{13} K/s$) 两种冷却条件下，代表非晶的 1551 键对量占优势，相反在 R_{C3} ($2.5 \times 10^{12} K/s$) 和 R_{C4} ($4 \times 10^{11} K/s$) 冷却条件下，没有 1551 键对，说明不能形成非晶。

在以快速升温的计算研究中，以 R_{h1} ($2.5 \times 10^{12} K/s$) 升温速度时，代表体心立方结构的 1661 和 1441 键对量很快增加(见图 15(b)、(c))，表明非晶 Ni_3Al 在上述快速升温速度下，不是生成面心立方结构，反而是形成一个亚稳的体心立方结构。如以 R_{h2} ($4 \times 10^{11} K/s$) 快速升温后，得到的主要是代表面心立方结构的 1421 键对(图 15(d))。

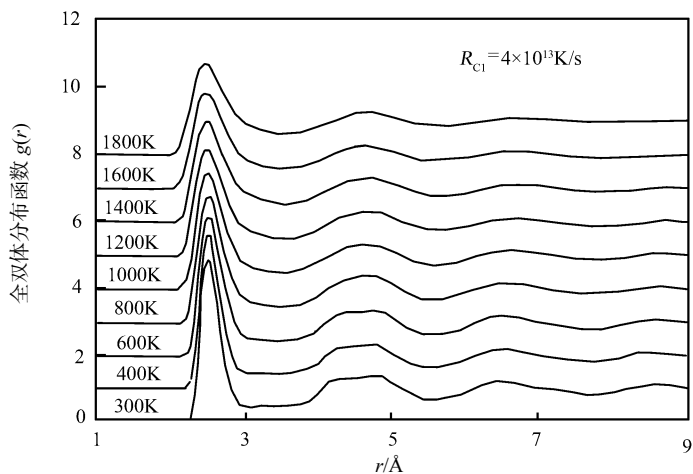


图 14 快速凝固过程中 Ni₃Al 在不同温度下全双体分布函数^[49]

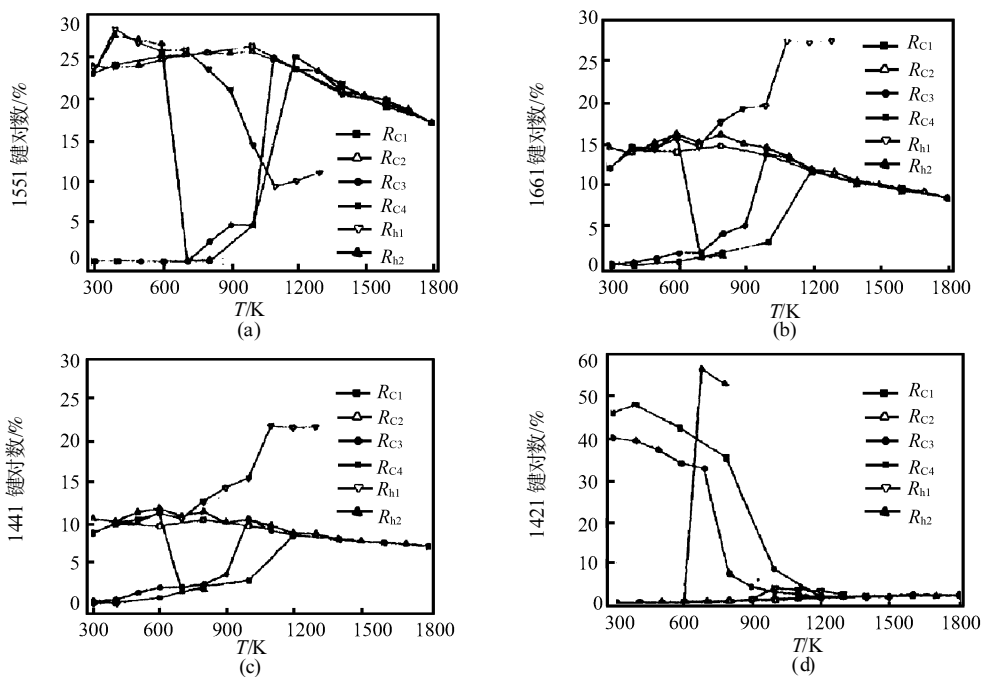


图 15 Ni₃Al 中各种键对相对数目随温度的变化^[49]

冷却速度 R_{C1} 为 4×10^{13} K/s; R_{C2} 为 1×10^{13} K/s; R_{C3} 为 2.5×10^{12} K/s; R_{C4} 为 4×10^{11} K/s
 加热速度 R_{h1} 为 2.5×10^{12} K/s; R_{h2} 为 4×10^{11} K/s

陈魁英等以同样方法研究 Al^[50]、Cu^[50]、Li-In^[51]、Li-Tl^[52]、Li-Mg^[53]、K-Rb^[54]和 Ni₈₀P₂₀^[55]的过冷液态的局域结构。

3.2 高压相稳定性的预测

高压试验条件是较困难的，但在近自由电子近似下，用赝势理论可以进行高压相稳

定性的预测, 金朝晖研究了高压时 Mg 的相变研究^[56]。图 16(a)表示常压 Mg 在 $1 \times 10^{12} \text{K/s}$ 和 $6 \times 10^{12} \text{K/s}$ 的冷却速度下获得 hcp 结构, 但冷却速度加大至 $1.2 \times 10^{13} \text{K/s}$, 可得到非晶结构。图中虚线为常压下液态 Mg 的 $g(r)$ 实验值。在高压 45GPa 下, Mg 在 $8 \times 10^{12} \text{K/s}$ 和 $5 \times 10^{13} \text{K/s}$ 的冷却速度下为 bcc 结构, 冷却速度加大至 $1 \times 10^{14} \text{K/s}$ 也可得到非晶结构。

表 4 中列出了不同状态下的键对数, 常压及高压下液态和非晶结构中 1551 键对和 1541 键对较多, 压力的增加导致了 1551 键对的进一步增多, 1551 键对增多导致 $g(r)$ 第二峰的分裂。在常压液态和非晶中, 1421 及 1422 键对明显高于高压液态及非晶中的 1421 和 1422 键对数, 常压下有大量的 1421 和 1422 键对, 相应为 hcp 结构, 高压下有大量的 1661 和 1441 键对, 相应为 bcc 结构。

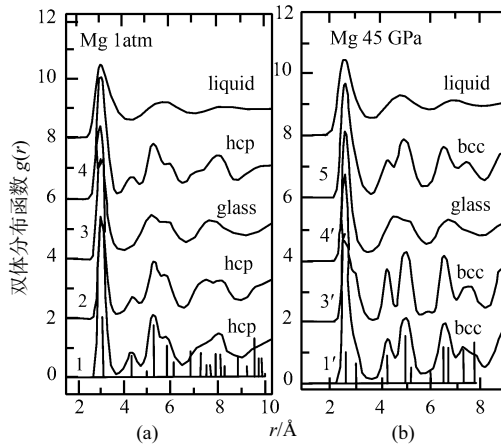


图 16 晶态和非晶 Mg 的双体分布函数^[56]

(a)常压; (b)45GPa 高压

冷却速度 1: $1 \times 10^{12} \text{K/s}$; 2: $6 \times 10^{12} \text{K/s}$; 3: $1.2 \times 10^{13} \text{K/s}$; 4: $1.2 \times 10^{13} \text{K/s}$ 冷却后再以 $1 \times 10^{12} \text{K/s}$ 加热, (1') $8 \times 10^{12} \text{K/s}$; (3') $5 \times 10^{13} \text{K/s}$; (4') $1 \times 10^{14} \text{K/s}$; 5: $2.5 \times 10^{12} \text{K/s}$

表 4 常压和高压下 Mg 金属的液态、非晶态及晶态中的典型局域原子键对的相对数目^[56] N_{ic} 为 20 面体相对量

p	状态	1551	1541	1421	1422	1431	1661	1441	N_{ic}
1 atm	液态非晶 晶体 (hcp)	0.115	0.135	0.039	0.078	0.211	0.04	0.044	0.6
		0.178	0.224	0.095	0.116	0.216	0.044	0.026	4.0
		0	0.052	0.459	0.330	0.04	0.002	0.008	0
45GPa	液态非晶 晶体 (bcc)	0.2133	0.143	0.018	0.036	0.154	0.094	0.080	0.6
		0.322	0.205	0.032	0.056	0.156	0.109	0.071	6.4
		0.039	0.072	0.011	0.005	0.04	0.458	0.350	0

3.3 热力学参数的计算

刘洪波^[57]利用 EAM 势及等体积 MD 方法可以模拟计算出 Cu-Ni 二元合金的吉布斯

自由能。

$$G_m = G_A^0 \chi_A + G_B^0 \chi_B + RT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) + G_m^E \quad (21)$$

其中： G_A^0 和 G_B^0 为在温度 T 时纯A和纯B组元的摩尔吉布斯自由能； G_m^E 为摩尔过剩吉布斯自由能； χ_A 和 χ_B 分别为A和B在合金中的摩尔分数。图17给出了液态 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金的混合吉布斯自由能，图中显示出计算的合金混合吉布斯自由能与实验值较一致。

刘洪波又计算了 $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 液态合金在1381K时的表面焓为 $1059\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ，和实验值相差小于10%，表面焓为 $0.09\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^2)$ [58]。金朝晖 [59]计算Na-Cd液态合金的混合焓，变化规律和实验值一致，发现在30%~50%(原子分数)Na时，有序因素对焓的贡献最大。

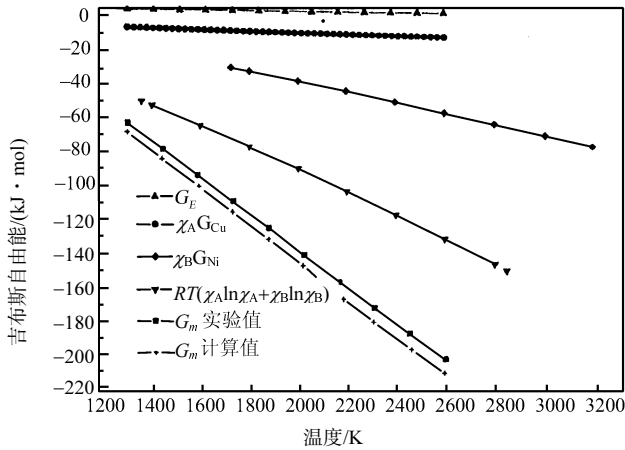


图17 液态 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金的混合吉布斯自由能 [57]

3.4 过冷液态和非晶态结构

李小平 [60]计算了Al和Cu的液态、过冷液态和固态的双体分布函数(见图18)1323K和1023K的双体分布函数与实验试验的结果十分接近。双体分布函数的第二峰劈裂是逐渐发生的，在较低的温度下完全劈裂为两个峰，通常这被认为是非晶态的固有特征。进一步按照Abraham [61]提出的方法确定非晶态转变温度 T_g (图19)， T_g 在420K左右，也就是说第二峰劈裂甚至在过冷液态中就出现了，为此我们认为第二峰劈裂并不是非晶形成的唯一判据。 T_g 点作为判据更为合理，也是标志过冷液态与非晶态结构差异的重要特征，快速凝固过程结构变化的主要特点是二十面体序增加，动力学因素控制结构的演化规律。过冷液态与非晶态结构的主要差别是非晶态中二十面体序更强，而过冷液态中的局域序分布范围广，表现出更大的无规性。

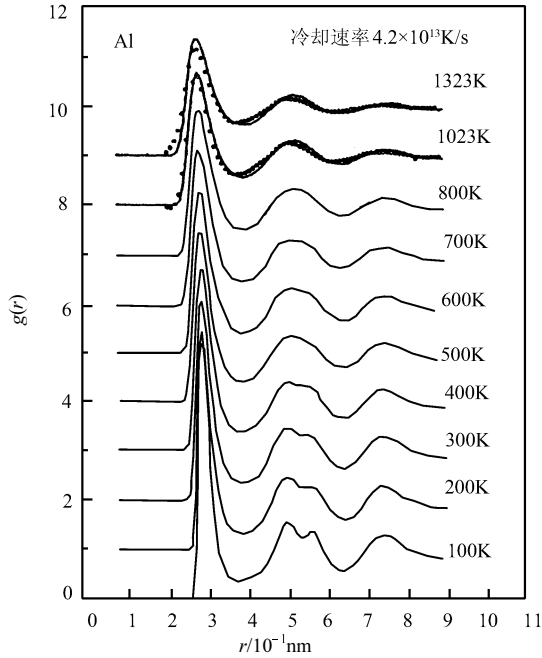


图 18 液态、过冷液态和固态 Al 的双体分布函数^[60]

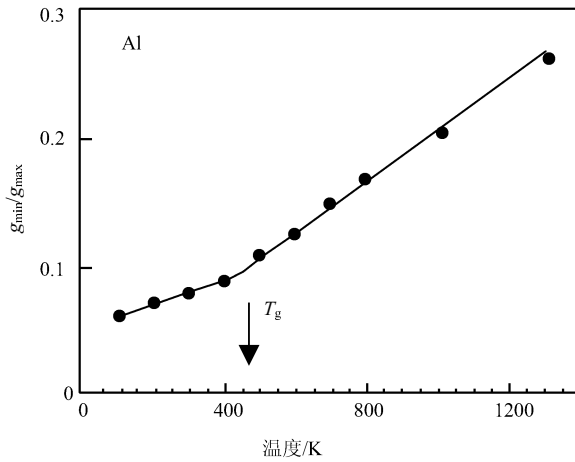


图 19 Al 的双体分布函数的第一谷的最小值与第一峰的最大值之比^[60]

4 结束语

从电子和原子层次上对材料行为进行计算机模拟是一门新兴的学科，尚存在很多工作需要深入下去，目前还不是万灵药。在合金设计上只能作为一种辅助工具，还要凭几十年在合金研究中积累的经验去解决具体问题。但是只要方向对头，加上一代一代人的努力，不断探索科学的奥秘，掌握内在规律，随着计算机的容量和速度的不断提高，科

学家一定会更可靠、更准确地进行合金设计, 这样一个学科时代必然会到来。

参 考 文 献

- [1] Ellis D E, Painter G S. *Phys. Rev.*, 1970, B2: 2887
- [2] Rosen A, Ellis D E. *J. Chem. Phys.*, 1976, 65: 3629
- [3] Guo C X, Ellis D E. *Phys. Rev. B.*, 1985, 31: 5006
- [4] Johnson R A. *Phys. Rev.*, 1989, B39: 12554
- [5] Foiles S M. *Phys. Rev.*, 1985. B32: 3409
- [6] Johnson R A. *Phys. Rev.*, 1988, B37: 3924
- [7] Johnson R A. *J. Mater. Res.*, 1992, 7: 883
- [8] Foiles S M, Adams J B. *Phys. Rev.*, 1989, B40: 5909
- [9] Mei J, Davenport J W. *Phys. Rev.*, 1992, B46: 21
- [10] Foiles S M, Daw M S J. *Mater. Res.*, 1987, 2: 5
- [11] Johnson R A. *Phys. Rev.*, 1988, B37: 6121
- [12] Mel J, Davenport J W, Fernando G W. *Phys. Rev.*, 1991, B43: 4653
- [13] Oh D J, Johnson R A. *J. Mater. Res.*, 1988, 3: 471
- [14] Johnson R A. *Phil. Mag.*, 1991, A63: 865
- [15] Bhuiyan G M, Silbert M, Scott M J. *Phys. Rev.*, 1996, B53: 636
- [16] Baskes M I. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59: 2666
- [17] Finnis M W, Sinclair J E. *Phil. Mag.*, 1984, A50: 45
- [18] Ackland G J, Thetford R. *Phil. Mag.*, 1987, A56: 15
- [19] Matthai C C, Bacon D J. *Phil. Mag.*, 1985, A52: 1
- [20] Ackland G J. *J. Nucl. Mater.*, 1988, 152: 53
- [21] Igarashi M, Khantha M, Vitek V. *Phil. Mag.*, 1991, B63: 603
- [22] Ackland G J. *Phil. Mag.*, 1992, A66: 917
- [23] Ackland G J, Wooding S J, Bacon D J. *Phil. Mag.*, 1995, A71: 553
- [24] Tsay S F. *Phys. Rev.*, 1994, B50: 108
- [25] Chiba A, Hanada S, Watanabe S. *Acta Metall.*, 1991, 39: 1799
- [26] Chiba A, Hanada S, Watanabe S. *Mater. Sci. Eng.*, 1992, A152: 108
- [27] Chiba A, Hanada S, Watanabe S. *Scripta Metall.*, 1992, 26: 1031
- [28] Chiba A, Shindo D, Hanada S. *Acta Metall.*, 1991, 39: 13
- [29] Hono K, Chiba A, Sakurai T, Hanada S. *Acta Metall.*, 1992, 40: 419
- [30] Nicholls J R, Rawlings R D. *Acta Metall.*, 1977, 25:187
- [31] Meng C G, Guo J T, Hu, Z Q. *J. Mater. Sci.. Technol.*, 1994, 10: 279
- [32] Meng C G, Guo J T, Liu X Y, Hu Z Q. *Mater. Lett.*, 1993, 17: 54
- [33] Lu G, Guo J T, Chen K Y, Hu Z Q. *Acta Mater.*, 1996, 44: 4019
- [34] Lu G, Guo J T, Hu, Z Q, Meng C G. *Mater. Lett.*, 1995, 24: 103
- [35] Liu Y, Chen K Y, Lu G, Zhang J H, Hu Z Q. *Acta Mater.*, 1997, 45: 1837
- [36] 刘轶. 第一原理研究金属间化合物和富勒材料的电子结构和能量学. 中国科学院金属研究所博士论文, 1997
- [37] Guerret-Plecourt C, Bouar Y L E, Loiseau A, Pascard H. *Nature*, 1994. 372: 761
- [38] Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. *Phil. Mag.*, 1997, A75: 1185
- [39] Nakata Y, Tadaki T, Shimizu K. *Mater. Trans., JIM*, 1991, 32: 580
- [40] Nakata Y, Tadaki T, Shimizu K. *Mater. Trans. JIM*, 1991, 32: 1120
- [41] Tadaki T, Nakata Y, Shimizu K. *J. Phys., Paris*, 1995, 5: C8
- [42] Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. *Acta Metall Sin., (English Letters)*, 1995, 8: 609
- [43] Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. *Mater. Sci. Eng.*, 1997, A234/236: 230
- [44] 徐东生, 李东, 胡壮麒. *金属学报*, 1993, 29: A349
- [45] 徐东生, 李东, 胡壮麒. *材料科学进展*, 1993, 7: 497

- [46] 宋岩. 晶体滑移系统选择的电子结构机制. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 1997
- [47] Zhang J S, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M, Yukawa N. Metall. Trans., 1993, 24A: 443
- [48] Zhang J S, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M, Yukawa N. Metall. Trans., 1993, 24A: 2451
- [49] 王鲁红. 金属及合金快速凝固过程微观结构演化的分子动力学模拟. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 1997
- [50] Chen K Y, Liu H B, Li X P, Han Q Y, Hu Z Q. J. Phys. Condens. Matter, 1995, 7: 2379
- [51] Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q. J. Phys., Condens. Matter, 1995, 7: 517
- [52] Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q. J. Chem. Phys., 1995, 103: 1
- [53] Chen K Y, Hu Z Q, Liu H B. J. Mater. Sci. Technol., 1996, 12: 203
- [54] Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q, J. Mater. Sci. Technol., 1995, 11: 363
- [55] Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q, Li Qingchun. Acta Metall. Sin(English Letters), 1995, 8: 185
- [56] 金朝晖. 液态金属及合金的理论计算研究. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 1996
- [57] 刘洪波. 液态合金微观结构及热力学性质分子动力学模拟. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1996
- [58] Liu H B, Chen K Y, Gong Y D, Au G Y, Hu Z Q. In: Liu B C, Jing T. 3rd Pacific Rim Intern. Conf. on Modeling of Casting and Solidification Processes. International Academic Publishers, 1996. 456
- [59] Jin Z H, Chen K Y, Lu K, Hu Z Q. J. Phys. Condens. Matter., 1996, 8: 8105
- [60] 李小平. 液态金属若干热力学性质研究及液态和过冷液态结构分子动力学模拟. 北京科技大学博士学位论文, 1995
- [61] Abraham F F. J. Chem. Phys., 1980, 72: 359

Interactions Between P and S or B Trace Elements on Creep Property of Inconel 718 Alloy[†]

Hu Zhuangqi, Song Hongwei, Guo Shouren, Sun Wenru

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 110015, China

Abstract: Optimum content of phosphorus in Inconel 718 alloy has a pronounced beneficial influence on creep resistance. Increasing phosphorus to 0.02% causes an increase of the apparent activity energy from 681kJ/ mol to 744kJ/ mol. It has been suggested that the significant beneficial effect of phosphorus be mainly caused by the inhibition of diffusion along grain boundary. It was also proved that there is a strong beneficial interaction between P and B and a weak detrimental interaction between P and S. The preexponential frequency constant is related with the creep activation energy because of the so-called compensation effect. The compensation temperature in Inconel 718 alloy is about 1080K, which in turn corresponds to the transformation temperature from coarsened γ' phase to δ phase.

1 Introduction

It has long been realized that relatively small changes in composition can cause significant changes in properties of superalloys^[1,2]. In the crowd of all the trace elements that are still common in modern commercial superalloys, boron, sulfur and phosphorus are somewhat unusual. Earlier in the late 1950s it was recognized that boron markedly improved creep properties and hot-workability^[3]. Since that time, boron has been used as a universal-strengthening element in almost all nickel-base superalloys. On the other hand, sulfur has been known for more than 100 years to be harmful^[4] and hence has to suffer strict limitation in superalloys^[5]. As for phosphorus, the situation is rather complicated, perhaps, a bit controversial. It, like sulfur, has long been regarded as a detrimental impurity in superalloys^[1,2,5,6]. However, experimental evidences for its beneficial effects are increasingly found since last decade^[7,8]. Recent investigations revealed that phosphorus is playing a role similar to boron, significantly increasing the stress rupture life of alloy 718^[9,10,11] and some other alloys^[12,13]. As a result, the effects of phosphorus throwback to the original classification presented by Bieber and Decker^[4] who made the first systematic study of the influences of trace elements and viewed phosphorus as an element “beneficial in small amounts but harmful in larger additions”. This recurrence has a twofold significance: it leads to a new

[†] 本文原载于《Proc. ICETS, 2000 ISAM》, 2000, 1:454~461.

stride in the full understanding of the sophisticated effects of trace elements and it sets an urgent demand for the reexamination of our current knowledge related with phosphorus.

In this work the creep behavior of alloy 718 doped with different contents of trace elements was systematically studied. The three dopants, boron, sulfur, and phosphorus, were chosen, because: 1) they may typify three interesting categories of trace elements according to the above statements, 2) a strong interaction between boron and phosphorus has been found in alloy 718^[14], and 3) a possible competition between sulfur and phosphorus has been proposed in Cr-Mo-V steel^[15]. The purpose of the present work is not emphatically to discuss the respective effect of each element separately, but to approach a possible general mechanism from different aspects.

2 Experimental

Seven test materials of 10kg per heat, manufactured from one master ingot of commercial alloy 718, were prepared by induction melting under vacuum. One heat, alloy M, remained the regular trace element level of the master alloy; others were doped with different contents of boron, sulfur and/or phosphorus. Thus, all the test alloys have the same matrix composition (wt%), namely Ni 52.65, Cr 18.36, Nb 5.26, Al 0.55, Ti 1.02, Mo 3.03, C 0.038, Si 0.13, S 0.002, Mg 0.004, and Fe the balance. The boron, sulfur, and phosphorus contents of the alloys are listed in Table 1.

The 10kg ingots were first forged at 1110°C to produce 35mm square bars, then rolled to 16mm diameter bars at the same temperature. Creep specimen blanks cut from the rolled bars were subjected to the following standard heat treatment: solutionized at 965°C for 1 hour followed by air cooling, then aged at 720°C for 8 hours followed by furnace cooling to 620°C and held at this temperature for 8 hours, then air cooled. This yielded an equiaxed grain size within the range of 8.0~10.5µm and a uniform distribution of γ'' and γ' precipitates with rod-like grain boundary δ -phase particles. Consistent with the results of other investigators^[9,10,11], no notable microstructural difference was observed at the scanning electron microscopy (SEM) level and the as heat-treated microstructures of these seven alloys were essentially identical.

Table 1 Boron, sulfur, and phosphorus contents of the test alloys / wt%

Alloy	M	dS	dPS	dP	dB	dPB	dP'B
Boron	0.005	0.004	0.005	0.005	0.011	0.009	0.010
Sulfur	0.002	0.020	0.017	0.002	0.003	0.002	0.002
Phosphorus	0.003	0.003	0.016	0.020	0.004	0.020	0.026

Creep specimens consist of threaded ends and a gage section of 8mm diameter by 100mm long. The test temperatures were checked directly using three chromel-alumel thermocouples attached to the specimen gage section. The creep strain was recorded with respect to time

using a dual-dial gage averaging type extensometer attached to the shoulders of the specimens. All tests were performed into the steady state creep regime. After the steady-state was well established, the test was terminated either at a given time or at 1% strain, and then the specimen was allowed to cool down inside the chamber.

The microstructures of the as-crept samples were examined by SEM. All the specimens were mechanically polished first, then electropolished for 20 seconds at 25 volts in a solution of 20% H₂SO₄-80% methanol. After that, the specimen were rinsed in hot water and fresh alcohol and then cleaned ultrasonically in fresh alcohol. The electropolished specimens were etched at 5 volts for 5~15 seconds in a solution of 1 part HCl, 3 parts HNO₃, and 5 parts glycerine. Finally, the specimens were rinsed as after the electropolishing step.

3 Results

3.1 The Steady-State Creep Rate

The variation of steady-state creep rate with applied stress and with temperature for all the alloys are presented in Fig.1 and Fig.2 respectively. From these figures it can be seen that trace amounts of boron, sulfur, and phosphorus have remarkable effects on creep behavior of alloy 718. Consistent with the results in the literature [14], the phosphorus-doped alloys, dP, dPB, and dPS, clearly show higher creep resistance than their counterpart none-phosphorus-doped alloys, M, dB, and dS. The harmful effects of sulfur are evident that the two sulfur doped alloys, dS and dPS, have higher creep rate than their counterpart low sulfur alloys, M and dP.

However, the two high boron alloys, dB and dPB, have lower creep resistance than their counterpart alloys, M and dP with conventional content of boron. This probably means that excessive boron is not beneficial for alloy 718.

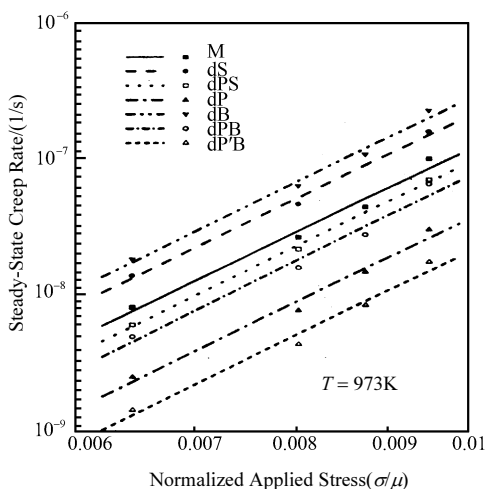


Fig.1 Stress dependence of steady-state creep rate at 973K in a double-logarithm coordinate. also included are the straight lines drawn according to equation (2)

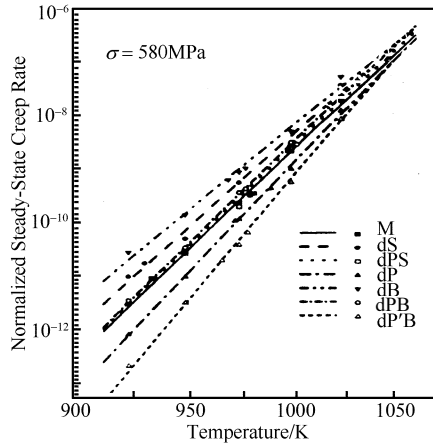


Fig.2 Temperature dependence of steady-state creep rate at 580MPa. The creep rate has been normalized according to equation (4). Also included are the straight lines predicted by equation (4)

In general, creep behavior usually obeys the following Dorn equation^[16] where σ is the

$$\dot{\epsilon} = \frac{AD\mu b}{kT} \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^n \quad (1)$$

applied stress, D is the lattice diffusion coefficient, μ is the shear modulus, b is the Burgers vector, k is Boltzmann's constant, T is the absolute temperature, A is a dimensionless constant, and n is the stress exponent. At a given temperature, the stress dependence of steady-state creep rate can be described by an even simpler power-law

$$\dot{\epsilon} = A' \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^n \quad (2)$$

where the pre-exponential temperature-dependent factor

$$A' = \frac{AD\mu b}{kT} \quad (3)$$

Equation (2) is easy to be transformed into a linear relation through taking logarithm and has been fitted to the data shown in Fig.1. The values of n and A' determined by the linear-least-square regressions are summarized in Table 2. The straight lines in Fig.1 are predicted by equation (2) with the parameters listed in this table. The parallelism on Fig.1 between the straight lines is obvious, which suggests that within the experimental error, the slopes of the straight lines are identical each other between the seven alloys. In other words, the apparent exponents of the seven alloys are almost equal to the same value, which is slightly higher than 6 (see Table 2). This indicates that the additions of boron, sulfur, and/or phosphorus appear not to change the stress exponent of alloy 718.

From the above analysis, one can see that the effects of boron, sulfur, and phosphorus likely focus on the pre-exponential temperature-dependent factor, A' , only. According to equation (3), A' is a function of D , μ , b , and T . Since the tensile properties of alloy 718 are not significantly influenced by boron^[17], sulfur^[10], and phosphorus^[9,10,11], it is logical to think that the shear modulus, μ , is independent of these trace elements. Because b is possibly insensitive to trace elements, it can be concluded that the effects of boron, sulfur, and phosphorus predominantly concentrate on the diffusion coefficient, D . As is known to all, D is in accordance with Arrhenius formula and thus Dorn equation (1) can be rewritten as

$$\dot{\epsilon} \left[\frac{\mu b}{kT} \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^n \right]^{-1} = A'' e^{-Q/RT} \quad (4)$$

where $A''=AD_0$ is a pre-exponential frequency constant, D_0 is the diffusion frequency factor, Q is the creep activation energy. The term on the left hand of equation (4) can be regarded as the normalized creep-rate, which has taken the temperature dependence of shear modulus into account. Equation (4) is also easy to be transformed into a linear relation through taking logarithm. Let $\mu_{[\text{MPa}]}=90190-30T$, and $b=0.249\text{nm}$ for all the alloys (the T dependence of μ only slightly influences the following calculations; and b is employed only to determine the value of A'' which has no any substantive effect on all the calculations), then fit equation (4) to the data shown in Fig.2. The results are also listed in Table 2. The activation energies for creep are found to be higher than the value for self-diffusion in nickel-base superalloy Nimonic 90, (364~502)kJ/mol^[18], and significantly higher than that in pure nickel, 279.5kJ/mol^[19]. However, the activation energies obtained in this work are roughly consistent with the results of McKamey et al.^[20] who found the creep activation energy of commercial alloy 718 was (569~769)kJ/mol.

3.2 Microstructure

The microstructures of different alloys, which have crept for identical time, are different in a way. Fig.3 gives two examples in which the microstructures of both alloy M and alloy dP were taken from samples crept for 600 hours at 923K and 580MPa. At this time, M had been reached the tertiary stage of creep, whereas dP is still within the secondary creep stage. The characteristics of the precipitates in both alloys are similar, which confirms the observation of Horton et al.^[21] who found the phosphorus addition did not influence the thermal stability of the precipitates; but the states of grain boundaries exhibit some distinction. There is no indication of deformation in alloy dP (Fig.3(b)), while the deformation is evident at the grain boundary of alloy M where, between the triple point and the tip of a grain boundary phase, a cavity has already been shaped as indicated by the arrow in Fig.3(a). At first sight Fig.3 may be employed as an evidence indicating the grain-boundary-cohesion enhancement caused by phosphorus addition, which mechanism has been proposed by several investigators^[8,9]. But on

a close examination, this mechanism can not get direct support from Fig.3 alone because the creep strains of the two samples are different. The strain experienced by M is more than two times as high as that by dP, which makes the comparison between their grain boundary states unfair. Fig.3, however, does indicate boundary states unfair. Fig.3, however, does indicate something associated with grain boundary (see below in the discussion).

A reasonable comparison of the microstructures, which are taken from samples terminated at the same creep strain rather than at the same time, shows no notable difference between different alloys. Two examples are presented in Fig.4. It can be seen that, when stopped at 1% strain, the microstructures of alloy dP and alloy M are essentially identical at the SEM level, though the creep resistance of dP is much higher than M due to the addition of phosphorus (see Fig.1 and Fig.2). The only distinction lies in that to reach the same creep strain more time needs to be spent for dP than that for M.

Table 2 Apparent stress exponent n , the pre-exponential temperature-dependent factor A' , the pre-exponential frequency constant A'' , and the creep activation energy Q determined by the linear-least-square regressions of equation (2) and equation (4) respectively

Alloy	M	dS	dPS	dP	dB	dPB	dP'B
n	6.21	6.23	6.29	6.23	6.28	6.36	6.24
$A'/(10^5/s)$	3.00	5.75	3.47	1.01	9.86	3.79	0.60
$Q/(kJ/mol)$	681.0	634.8	683.4	744.1	582.7	692.5	843.6
$A''/(10^{26}m^2/s)$	9.011	0.066	14.24	10019	1.85×10^{-4}	49.50	9.13×10^8

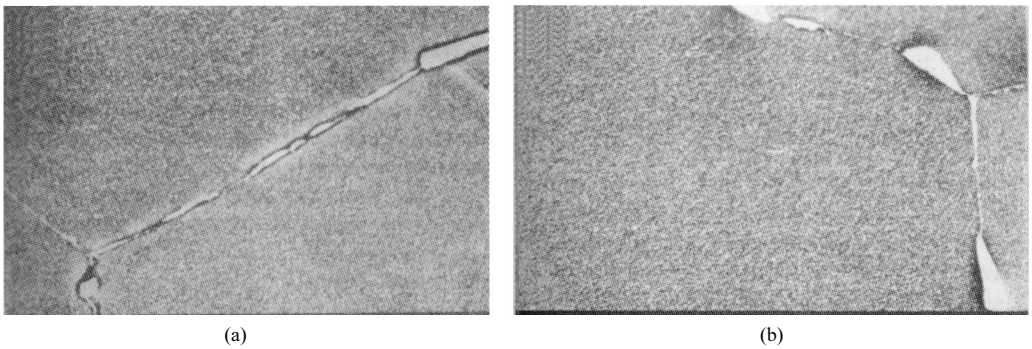


Fig.3 Microstructures of (a) alloy M and (b) alloy dP crept for 600h at 923K and 580MPa. The corresponding creep strains of M and dP are 1.3% and 0.5% Respectively. The tensile axis is horizontal

A more meaningful comparison can be made between the incubation times for different alloys to reach the same creep stage. For example, the times corresponding to the inflexion point in the creep curve (strain vs. time) for different alloys, are listed in Table 3. Combining Fig.3, Fig.4, Table 2, and Table 3, an important conclusion can be drawn that the creep of alloy 718 are either retarded or speeded by additions of the trace elements depending on their specific effects on the diffusion coefficient.

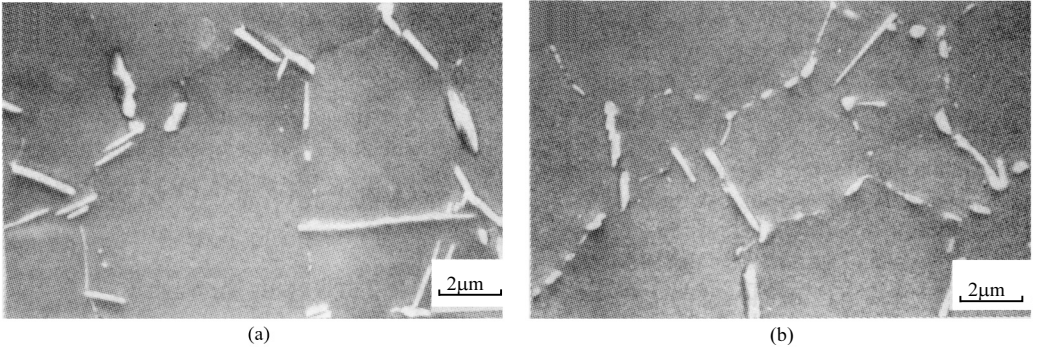


Fig.4 Microstructures of (a) alloy M and (b) alloy dP crept at 973K and 535MPa to 1% strain. The corresponding times for M and dP are 26.8h and 90.5h respectively. The tensile axis is horizontal

4 Discussion

4.1 Interactions Between the Trace Elements

According to Table 2, the creep activation energy, Q , varies with trace element content. When two elements, namely x and y , are concurrently doped, they produce a synergistic effect on Q . Denote this effect with sign $Q(x, y)$, where x and y are the contents of x and y respectively. If and only if the effects of x and y are independent each other, their individual effects, $Q(x, y_0)$ and $Q(x_0, y)$, are additive and thus the net synergistic effect is equal to the sum of the two net individual effects with respect to the master alloy where x_0 and y_0 are the contents of x and y in the master alloy respectively; otherwise, between the net synergistic effect and the sum there must exist a difference $Q_{x-y}^{\text{excessive}}$, which quantitatively characterizes the strength of the x - y interaction. Apparently,

$$Q_{x-y}^{\text{excessive}} = Q(x, y) - Q(x, y_0) - Q(x_0, y) + Q(x_0, y_0) \quad (5)$$

From Table 2, it is easily shown that

$$Q_{\text{P-B}}^{\text{excessive}} = Q_{\text{dPB}} - Q_{\text{dP}} - Q_{\text{dB}} + Q_{\text{M}} = +46.7\text{kJ/mol}$$

and

$$Q_{\text{P-S}}^{\text{excessive}} = Q_{\text{dPS}} - Q_{\text{dP}} - Q_{\text{dS}} + Q_{\text{M}} = -14.5\text{kJ/mol}$$

This means that within the composition range listed in Table 1, the P-B interaction increases the creep activation energy of alloy 718, which confirms the results of Ref. 14 and 20; whereas the P-S interaction slightly decreases the energy. To the knowledge of the present authors, this is probably the first report in the literature that clearly reveals the detrimental interaction between phosphorus and sulfur on the creep behavior of alloy 718. A simple comparison indicates that the beneficial P-B interaction is slightly weaker than the beneficial

individual effect of phosphorus, whereas the detrimental P-S interaction is much weaker than the detrimental individual effect of sulfur.

Table 3 Effect of boron and phosphorus on the time-corresponding to the inflexion point in the creep curve (strain vs. time) at 973K and different applied stress levels

Alloy	M	dP	dB	dpB	dp'B
535MPa	5.7	15.0	6.2	17.0	30.2
580MPa	3.0	11.1	3.4	7.3	13.0

4.2 Compensation Effect

One significant feature of Fig.2 is that the creep rate differences between different alloys tend to fade gradually as the temperature increases. In other words, all the straight lines tend to converge to a vanishing

$$[Q(x, y) - Q(x_0, y_0)] = [Q(x, y_0) - Q(x_0, y_0)] + [Q(x_0, y) - Q(x_0, y_0)] \quad (6)$$

point. The basic reason for this phenomenon lies in a profound interdependence between the pre-exponential frequency constant, A'' , and the activation energy, Q (see Table 2). This interdependence has been termed “compensation effect” by Shvindlerman and coworkers^[22–24]. In the present case, the change of Q caused by the trace elements in turn induces a corresponding change of A'' so that a large portion of the effect of the changing Q on the creep rate is remarkably counteracted. This effect is illustrated in Fig.5, which show a clear linear relationship between $\ln[A'']$ and Q then the compensation temperature, T_c , which is corresponding to the vanishing point in Fig.2, can be determined as $T_c \approx 1080\text{K}$. Below 1080K,

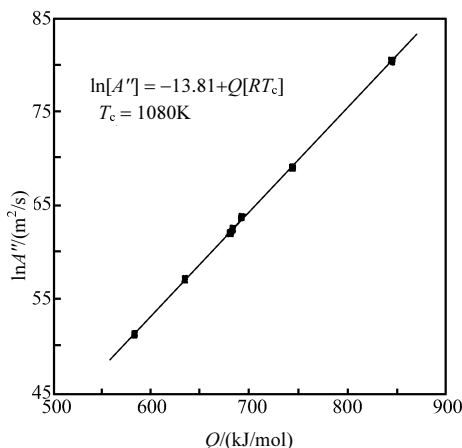


Fig.5 Dependence of the logarithm of the pre-exponential frequency constant A'' on the creep activation energy due to the so-called compensation effect. The compensation temperature, T_c , is found to be 1080K

the observed effects of trace elements, such as the harmful effect of sulfur, and the beneficial effect of phosphorus, still hold; theoretically, above 1080K the effects of boron, sulfur, and phosphorus will become reversed. However, the straight lines can not be practically extrapolated beyond 1080K because near this temperature the principal mechanism of alloy 718, mainly due to the presence of γ'' , will breakdown.

$$\ln[A''] = -13.81 + 1.117 \times 10^{-4} Q \quad (7)$$

Let

$$\left[1.117 \times 10^{-4} Q - \frac{Q}{RT} \right]_{T_c} = 0 \quad (8)$$

4.3 Effects on grain boundary

Compensation effect is generally observed in the thermally activated grain boundary processes and represents a more fundamental principle of thermally activated grain boundary phenomenon^[22-24]. The surprisingly excellent linear-correlation demonstrated by Fig.5 is beyond all expectations. This strongly suggests that the effects of boron, sulfur and phosphorus be surely associated with some thermally activated grain boundary processes. As a matter of fact, it is generally accepted that the trace elements invariably affect grain boundary properties through enrichment at grain boundary^[1,6]. The segregation of a solute can affect three aspects of the properties of a grain boundary, namely energetics, mechanics, and kinetics^[25]. Most of the trace elements significantly reduce the grain-boundary energy and hence strongly segregate to it, which in turn serves as a prerequisite for this element to effectively act upon grain boundary. In simple terms, presence of a segregant will certainly affect the state of bonding across a grain boundary and consequently will influence both the cohesion and the self-diffusion of it. Auger analyses have firmly proven that boron^[26], sulfur^[26], and phosphorus^[9,21,26] do segregate to grain boundaries in alloy 718. Since the remarkable effects of trace elements mainly focus on the diffusion coefficient, D , the above discussion implies that there must be an inner link between D and some thermally activated grain boundary processes. Such a link, however, can not be inferred from the original form of Dorn equation (1).

In fact, the weakness of Dorn equation (1) has been demonstrated by Ashby and coworkers^[27,28]. It may be remedied by replacing the lattice diffusion coefficient in Dorn equation (1) with an effective diffusion coefficient, $D_{\text{eff}}(D_g, D_{\text{gb}})$, which has taken both lattice diffusivity and grain boundary diffusivity into account, where D_g and D_{gb} are diffusion coefficients of grain interior and grain boundary respectively. This is equivalent to assume that the transport of matter via grain boundary contributes significantly to the overall diffusive transport of matter. If this is really true, the trace elements, say boron, sulfur, and phosphorus, thus find their way to exert influences on creep behavior. Consequently, at least part of the

effects of trace elements can be readily attributed to their indirect-effect on D_{eff} by way of their direct-effect on D_{gb} .

On the other hand, it is also generally accepted that grain boundary may slide at a wide range of velocities which depend on the magnitude of the driving force, the temperature, the crystallography, and the grain boundary composition. Ashby^[29] has analyzed this phenomenon in terms of viscosity, η_{gb} . According to his theory, the sliding rate of grain boundary is given by

$$\dot{\varepsilon}_{\text{gb}} = \delta\tau / \eta_{\text{gb}} \quad (9)$$

where τ is the shear stress, δ is the effective thickness of grain boundary. Because viscosity η_{gb} is inversely proportional to D_{gb} , any effect of trace elements on D_{gb} would tend to influence η_{gb} and thus $\dot{\varepsilon}_{\text{gb}}$. The grain boundary sliding in turn has two important effects on the creep behavior. First, the grain boundary sliding will increase the overall creep rate markedly by increasing the deformation rate of grain interior through an accommodation mechanism^[30,31]. The value of the enhancement factor of the total creep rate due to this effect ranges from about 1.5 to 100^[32]. Secondly, it has well documented that grain boundary sliding plays an important role in the cavity (or crack) nucleation and growth process^[33,34]. This effect, unfortunately, may be confused with the direct effects of trace elements on the grain boundary cohesion. For example, from Fig.3 alone it can not be judged whether phosphorus directly enhances the grain boundary cohesion because the cavity in Fig.3(a) may be formed by the relatively rapid grain boundary sliding (indirect effect on cohesion) even if the cohesion of alloy M is identical to that of alloy dP. This effect makes the analysis of grain boundary cohesion even more complicated and difficult.

In short, trace elements tend to strongly segregate to grain boundary. They modify the effective diffusion coefficient through affecting the grain boundary diffusivity, individually or cooperatively (through some kinds of interaction), and thus either retard or speed the entire creep process. This mechanism, though favorite at least in interpreting the present experimental results, does not exclude other possible mechanisms, for example, mechanisms special for phosphorus that involve grain boundary cohesion^[8,9], grain boundary phase and oxidation^[10], and some kinds of elements interactions^[13,14]. In view of the complexity, the effects of trace elements on high temperature properties surely can not be attributed to a single mechanism. Indeed, it is quite possible that several mechanisms operate concurrently.

5 Conclusions

(1) Trace amounts of boron, sulfur, and phosphorus have remarkable effects on creep behavior of alloy 718. The additions of boron, sulfur, and/or phosphorus appear not to change the stress exponent. The influences of these trace elements mainly concentrate on the effective diffusion coefficient.

(2) There exist a beneficial interaction between phosphorus and boron and a detrimental interaction between phosphorus and sulfur. The beneficial P-B interaction is slightly stronger than the beneficial individual effect of phosphorus, whereas the detrimental P-S interaction is much weaker than the detrimental individual effect of sulfur.

(3) The pre-exponential frequency constant strongly correlated with the creep activation energy due to the so-called compensation effect, which indicates a strong effect of the trace elements on the thermally activated grain boundary process (grain boundary diffusivity). The compensation temperature is about 1080K.

(4) It has been proposed that boron, sulfur, and phosphorus segregate to grain boundaries and thus affect the effective diffusion coefficient individually or cooperatively through affecting the grain-boundary diffusivity, which in turn either retard or speed the creep process.

References

- [1] Holt R T, Wallace W. *Int. Metals Rev.*, 1976, 21: 1
- [2] Meetham G W. *Metals Technol.*, 1984, 11: 414
- [3] Decker R F, Freeman J W. *Trans. AIME*, 1960, 218: 277
- [4] Bieber C G, Decker R F. *Trans. AIME*, 1961, 221: 629
- [5] Durber G L R, Boneham M. *Metals Technol.*, 1984, 11: 428
- [6] McLean M, Strang A. *Metals Technol.*, 1984, 11: 454
- [7] Cornet M, Bertrand C, Da Cunha Belo M. *Metall. Trans.*, 1982, 13A: 141
- [8] Was G S, Sung J K, Angeliu T M. *Metall. Trans.*, 1992, 23A: 3343
- [9] Cao W D, Kennedy R L. *In: Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*, TMS, 1994. 463
- [10] Guo S R, Sun W R, Lu D Z, Hu Z Q. *In: Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. TMS, 1997. 521
- [11] Xie Xing, Liu X B, Hu Y H, Tang B, Xu Z C, D. L. X, Ni K Q, Zhu Y X, Tien S S, Zhang L P, Xie W. *In: Kissinger R. D, Deye D J, Anton D J, Cetel A D, Nathal M V, Pollock T M, Woodford D A. Superalloys 1996*. TMS, 1996. 599
- [12] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, Hu Z Q. *Metall. Mater. Trans.*, 1997, 28A: 649
- [13] Xie X S, Liu X B, Dong J X, Hu Y H, Xu Z C, Zhu Y X, Luo W B, Zhang Z W, Thompson R G. *In: Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. TMS, 1997. 531
- [14] Cao W D, Kennedy R L. *In: Kissinger R D, Deye D J, Anton D L, Cetel A D, Nathal M V, Pollock T, Woodford D A. Superalloys 1996*. TMS, 1996. 589
- [15] Chen S H, Takasugi T, Pope D P. *Metall. Trans.*, 1983, 14A: 571
- [16] Mukherjee A K, Bird J E, Dorn J E. *Trans. ASM*, 1969, 62: 155
- [17] Kennedy R L, Cao W D, Thomas W M. *Advanced Mater. Proc.*, 1996, 149 (3): 33
- [18] Helsop J. J. *Inst. Metals*, 1962-63, 91: 28
- [19] Hoffman R E, Pikus F W, Ward R A. *Trans. AIME*, 1956, 206: 483
- [20] McKamey C G, Carmichael C A, Cao W D, Kennedy R L. *Scripta Mater.*, 1998, 38: 485
- [21] Horton J A, McKamey C G, Miller M K, Cao W D, Kennedy R L. *In: Loria E A. Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. TMS, 1997. 401
- [22] Maksimova E L, Straumal B B, Fradkov V E, Shvindlerman L S. *Phys. Metals Metall.*, 1983, 56: 133
- [23] Molodov D A, Czubyak U, Gottstein G, Shvindlerman L S. *Scripta Metall. Mater.*, 1995, 32: 529
- [24] Molodov D A, Czubyak U, Gottstein G, Shvindlerman L S. *Acta Mater.*, 1998, 46: 553
- [25] Hondros E D, Seah M P. *In: Cahn R W, Haasen P. Physical Metallurgy*. 3rd ed. North-Holland Phys. Pub., Amsterdam, 1983. 855
- [26] Thompson R G, Koopman M C, King B H. *In: Loria E A. Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*. TMS, 1991. 53

- [27] Stocker R L, Ashby M F. *Scripta Metall.*, 1973, 7: 115
- [28] Brown A M, Ashby M F. *Scripta Metall.*, 1980, 14: 1297
- [29] Ashby M F. *Surface Sci.*, 1972, 31: 498
- [30] Crossman F W, Ashby M F. *Acta Metall.*, 1975, 23: 425
- [31] Speight M N. *Acta Metall.*, 1976, 24: 725
- [32] Beeré W B. *Metal. Sci.*, 1982, 16: 233
- [33] Perry A J. *Mater. Sci.*, 1974, 9: 1016
- [34] Evans H E, *Mechanisms of Creep Fracture*. London: Elsevier Applied Science Pub. Ltd. 1984

Preparation of Nonequilibrium Materials by Mechanical Alloying[†]

Z. Q. Hu H. F. Zhang Z. G. Liu L. L. Ye
G. J. Fan H. W. Sheng*

State Key Laboratory of Rapidly Solidified Nonequilibrium Alloys, Institute of Metal Research,
Shenyang, 110015, China

Abstract: During the recent years, mechanical alloying/ball milling was widely employed to synthesize the new kinds of nonequilibrium materials, namely, by means of solid state reactions to form materials with metastable structures. In the process of ball milling, starting powders are subjected to the repeated fracture and cold welding that lead to the accumulation of internal defects and stored energy. Consequently, the microstructures of the milled powders are refined.

Abrupt temperature rise, amorphization, local melting and formation of metastable phase have been observed. Mechanical alloying also has a remarkable influence on the microstructure and mechanical properties. Some differences have also been found in the formation products produced by mechanical alloying and rapid quenching, for example, on melting point depression hardenability and thermal stability.

Key words: Nonequilibrium material; Mechanical alloying; Metastable phase

1 Introduction

The ball milling technique was originally developed to manufacture oxide- dispersion-strengthened (ODS) alloys for high-temperature applications performed at INCO Research Laboratory in the early 1960s^[1]. In 1983, Koch and coworkers^[2] discovered that, during milling of elemental niobium and nickel powders in a Spex 8000mill, the final product was found to be an amorphous structure. This was demonstrated by the disappearance of the crystalline reflections in X-ray diffraction and appearance of a broad peak, characteristic of an amorphous structure. After this discovery by Koch and coworkers, further investigations of amorphization induced by ball milling were carried out by Schwarz et al.^[3] in the Ni-Ti binary system, Hellstern and Schultz^[4] for a number of transition-metal-zirconium systems, and by Weeber et al.^[5] for the Ni-Zr system. In the later investigation, it was shown that nickel almost loses its magnetic moment after long milling times, which clearly demonstrated the mixing on an atomic scale by ball milling. Since a true alloying process rather than solely refinement of microstructures occurred during ball milling, this process is thus termed “mechanical

[†] 本文原载于《Proc. of 1st Int. Conf. on Advanced Materials Processing》, 2000, 1~12.

* Editors: D. L. Zhang, K. L. Pickering, X. Y. Xiong; Institute of Materials Engineering Australasia © 2000.

alloying”(MA).

Since these pioneer researches on mechanical alloying, research activities on the formation and properties of metastable phases such as amorphous phase using mechanical alloying have gathered world wide attention in the field of the materials science. MA has been attracting enthusiastic attentions among researchers. Besides amorphization of the mixed elemental powders by MA, it was found that MA can also be used to synthesize the extended solid solutions that are otherwise immiscible, nanophase materials, et al.^[6], which is in close analogy with other nonequilibrium processing methods such as rapid quenching. In addition, it was shown that ball milling can cause the loss of long range order and amorphization of the intermetallic compounds. Yermokov et al.^[7] reported that intermetallic compounds in Y-Co system can be amorphized after ball milling. After that, Schwarz and Koch^[8] reported that the amorphous Ni-Ti and Ni-Nb alloys can be obtained by milling of the crystalline NiTi₂ and Ni₄₅Nb₅₅ intermetallic compounds. In contrast to the mechanical alloying of mixture of elemental powders, where materials transfer occurs. The milling of the prealloyed intermetallic compounds does not involve the materials transfer and thus is termed “mechanical milling” (MM).

In the following sections, a brief review will be made to summarize the research activities in the field of mechanical alloying in the State Key Laboratory of Rapidly Solidified Nonequilibrium Alloys.

2 Characteristics of Mechanical Alloying

2.1 Abrupt Temperature Rise

Elemental Al, Ti, and C powders with average particle sizes of 15 μ m, 74 μ m, and 250 μ m, respectively, and with purity of 99.9at% mixed at the composition of Ti+C+25wt% Al with a batch of 10g were milled in a domestic-made high energy ball mill. The powders and stainless steel balls were sealed in a stainless steel container under Ar atmosphere, with a ball-to-powder weight ratio of 10:1. During milling, the temperature of the milling container was monitored with a thermocouple attached to its outer side. The temperature was recorded by an X-Y recorder.^[9]

Figure 1(a) shows the recorded temperature profile of the outer side of the container during mechanical alloying Ti-C-25wt% Al. A steady-state temperature of 30 $^{\circ}$ C was attained after milling for around 200min, and a temperature spike of the container was observed after milling for 210min. The rapid temperature rise indicated a large amount to heat dissipation due to the exothermal reaction in the vial occurred in a short time. The corresponding product milling for 180min and 210min were analyzed by XRD and shown in Fig.2. No new phase was detected after milling for 180min, except the elemental peaks, while TiC and TiAl phases with sharp and intensive diffraction peaks were obtained after the combustion reaction. The

XRD results coincided with the record of the temperature change. The lattice parameter of TiC is precisely measured to be 0.4326nm using its (113) peak.

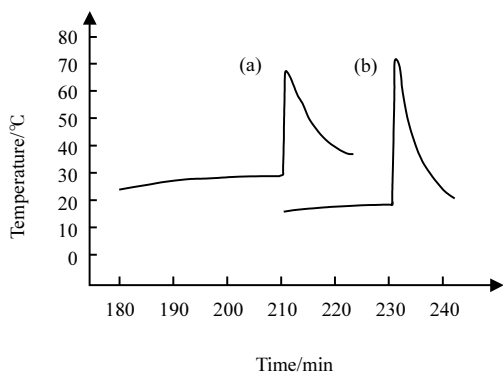


Fig. 1 In-situ thermal analysis of (a)Ti-C-25wt% Al; (b)Ti₅₉C₄₁^[9]

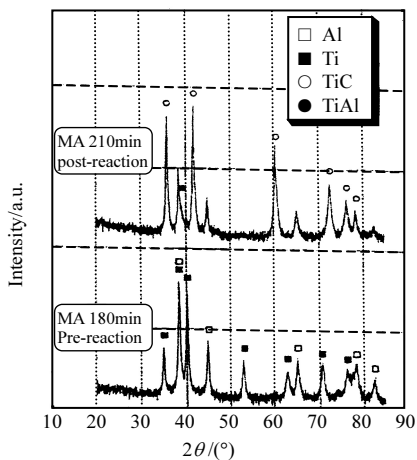


Fig. 2 XRD patterns of Ti-C-25wt% Al after milling (bottom) 180min and (top)210min^[9]

Based on the information provided by in situ thermal analysis, the reaction temperature is estimated to be 1677K, which is in good agreement with the value of the adiabatic temperature of 1700K. It is considered that the formation reaction of Ti-C, which ignited by the heavy collisions of milling balls, induced the following reaction between Ti and Al at high temperature.^[9]

Similar phenomenon was also observed in the MA reaction between Si and PbO powders^[10] in the synthesis of NbSi₂ by mechanical alloying elemental Nb and Si powders^[11] and of TiC or NbC from Ti, Nb and C powders^[12,13] which can be proved by Fig.3.

Fig.4 shows the XRD patterns of the milling of Ni and Al powders and the formation of NiAl abruptly after 88min mechanical alloying^[14]. On the contrary, if Fe and Al powders were milled, no abrupt temperature change happened due to the low heat of formation of FeAl(6000 cal/(g · atom)) as compared to that of NiAl(14000cal/(g · atom))^[15]. The addition of 5 at % Ti prolongs the milling time of alloy for 21min prior to the explosive reaction.^[16]

2.2 Local Melting

The Ni, Ti and graphite powders, with nominal purities of 99.0%, 99.9%, and 99.9at% and average particle sizes of 74μm, 74μm, and 250μm, respectively, mixed at composition of Ni₂₀Ti₅₀C₃₀ and Ni₅₀Ti₃₀C₂₀, were milled in a planetary ball mill. The ball-to-powder weight ratio is 40 : 1. Balls and powders were sealed in Ar atmosphere during the entire milling process.^[17] The morphologies of the agglomerates and powders also exhibit large differences (Fig5(a), (b)). The powder samples are granular with particle sizes from 3~7μm. However, the agglomerates show an appearance similar to the solidification of running liquid, and no sharp end and edge was observed. This is evidence of melting and solidification. The SEM

observation (Fig5(c)) of the polished section of the agglomerate sample shows that the TiC particles appear spherical and monodispersed, which indicates that TiC particles was surrounded by liquid during milling, and the spherical appearance of TiC formed to decrease the surface energies.

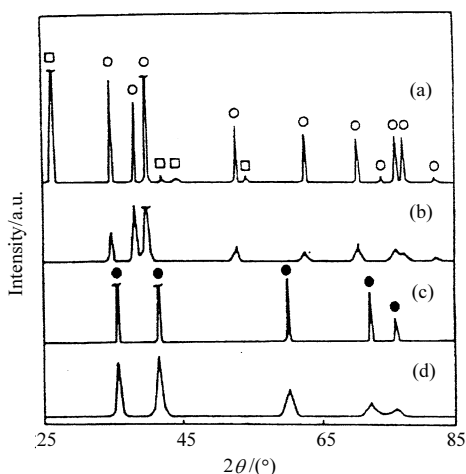


Fig. 3 XRD patterns of $Ti_{50}C_{50}$ powders after milling

(a)0h; (b)3h; (c)186min; (d)15h
 \circ Ti; \square C; \bullet TiC^[12]

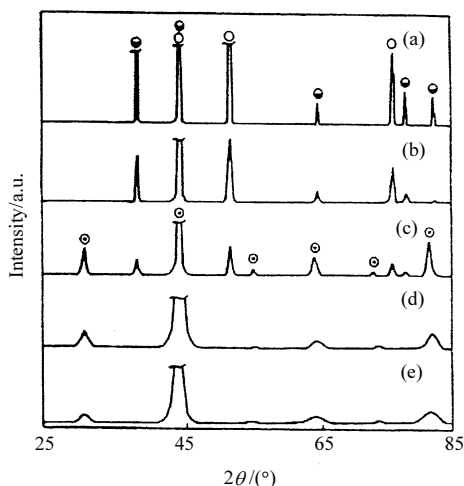


Fig. 4 XRD patterns of $Ni_{50}Al_{50}$ after milling for

(a)0h (as-mixed); (b)1h; (c)88min (1min after reaction);
 (d)5h; (e)30h

\circ Ni; \bullet Al; \odot NiAl^[14]

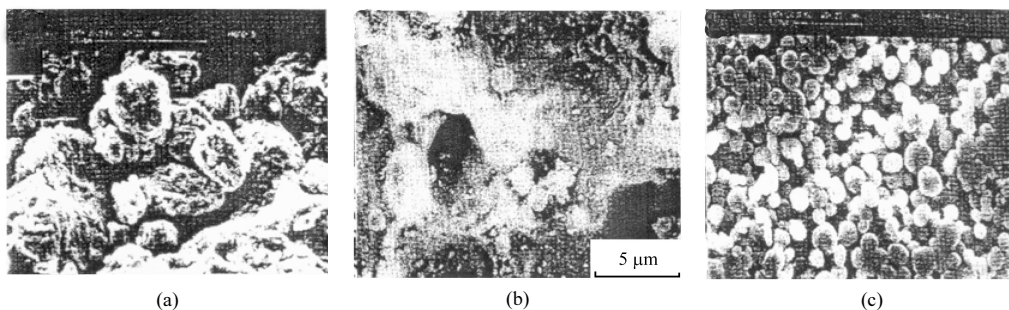


Fig. 5 Scanning electron micrograph of $Ni_{20}Ti_{50}C_{30}$ powder mixture milled for 215min

(a) powders; (b) agglomerates; (c) SEM of (b)^[17]

The ignition of the combustion reaction is the large heat releasing from the initial formation of TiC through heavy collisions of milling balls, which supplies the ample condition for the reaction, while the addition of Ni provides the essential condition for the reaction self-sustained. It is reasonable to induce that the reaction mechanism of TiC both in $Ni_{20}Ti_{50}C_{30}$ and $Ni_{50}Ti_{30}C_{20}$ is mainly controlled by the diffusion of elemental C through solid Ti and TiC.

Dispersions of nanometer-sized In particles embedded in an Al matrix(10wt% In) have

been synthesized by ball milling of a mixture of Al and In powders. It was found that In and Al are pure components immiscible with each other, with nanometer-sized In particles dispersively embedded in the Al matrix. The calorimetric measurements indicate that the three characteristic melting temperatures, including starting temperature T_s , onset temperature T_o and peak temperature T_p , as well as the melting enthalpy of the In nanoparticles decrease with increasing milling time, or refinement of the In particles. Compared to its bulk melting temperature, a melting point depression of 13.4K was observed when the mean grain size of In is 15nm, and the melting point depression of In nanoparticles is proportional to the reciprocal of the mean grain size.^[18] By integrating the area under the endothermal peak, we obtain the released heat, L_m , for the melting of In particles per gram of the Al/In sample. With an increasing milling time, or a refinement of the In, L_m decreases monotonically. After milling for 300h, the released heat for In melting is depressed by 61% compared to that of the unmilled Al/In sample. The measured values are listed in Table 1.

Metastable $Fe_{100-x}Al_x$ alloys have been formed by ball milling of elemental Fe and Al powders: supersaturated body-centered-cubic solid solution for $x \leq 70$, and an amorphous phase for $x > 70$. Quantitative X-ray—diffraction measurements show that the total root—mean—square displacement (rms) and the static rms in the $Fe_{100-x}Al_x$ solid solutions increase significantly with increasing Al content (Fig.6). The total rms at the instability point, however, reaches only 6.8% of the nearestneighbor distance and is far below the critical value predicted by the Lindemann melting criterion, suggesting that it is not applicable for the solid-state amorphization. Instead, the Debye temperature of the supersaturated $Fe_{100-x}Al_x$ alloys was observed to drop by $\sim 22\%$ at the point of amorphization, implying a corresponding softening in the average shear modulus of $\sim 40\%$, which agrees with the microhardness measurements (Fig.7). These results strongly support the empirical elastic instability criterion for the solid-state amorphization process.^[19]

Table 1 Melting temperature and grain size versus milling time^[18]

Milling Time/h	d/nm	T_s /K	T_o /K	T_p /K	ΔT_o /K	L_m (J/g)
Unmilled/0h	428.4	429.0	429.7	0	2.84
3	75	431.7	427.7	429.6	1.5	2.57
10	34	416.0	422.5	426.7	6.5	1.95
30	30	415.0	422.2	426.8	6.8	1.79
70	24	412.4	420.1	425.7	8.9	1.70
100	21	409.0	419.4	425.4	9.6	1.60
200	18	408.1	416.9	423.9	12.1	1.25
300	15	408.0	415.6	424.2	13.4	1.10

The partial fusion of In particles was also observed in the light energy ball milling of Al and In powders^[20] as well as Ni, Ti, C powders.^[21]

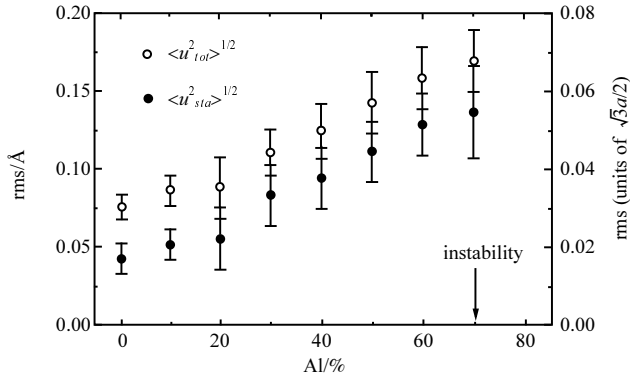


Fig. 6 Total and static root-mean-square displacements versus Al concentration^[19]

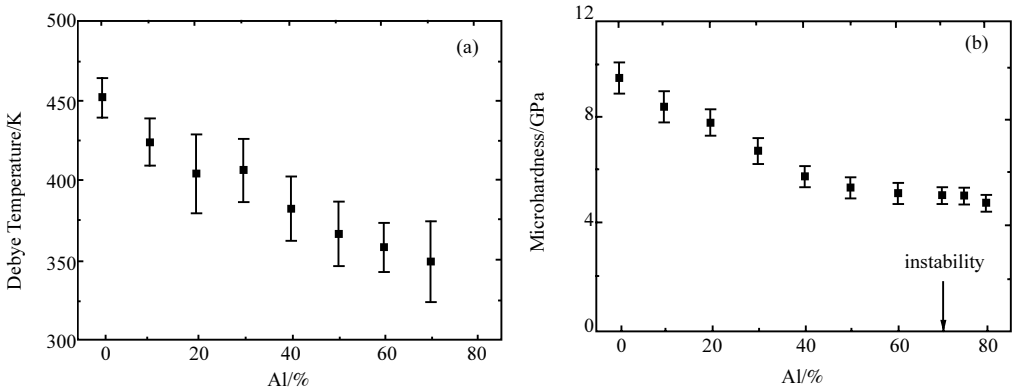


Fig. 7 Debye temperature plotted against Al concentration for Fe-Al compositions derived from X-ray-diffraction measurements(a); Variation of the microhardness for as-prepared Fe-Al solid solution with different Al concentrations, indirectly showing the elastic modulus softening(b)^[19]

2.3 Amorphization

The most unusual was the MA of $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}$. Mechanical milling to 30h resulted in the formation of an amorphous-like product from the disordered β phase $\text{NiAl}(\text{Ti})$ (Fig.8). The structural evolution of the initial milling stage was similar to that of $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{30}\text{Ti}_{20}$. Also, a much disordered β $\text{NiAl}(\text{Ti})$ formed on milling to 5h, but excessive milling induced the disappearance of (100) and (200) peaks of the β phase and the broad diffused peak at $2\theta=44.4$ (and at $2\theta=81$, which is almost invisible), indicating the appearance of an amorphous phase. It is suggested that the β phase $\text{NiAl}(\text{Ti})$ formed by milling $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}$ became disordered more easily, and transformed into an amorphous phase as a result of the addition of a large amount of Ti, which lowered the energy threshold of formation of the amorphous phase.^[14]

Structural changes occurring in the crystalline element selenium upon high-energy ball milling has been also studied. Milling experiments have been performed at the ambient temperature and at a cryogenic temperature of -100°C , respectively. The final milling products under both conditions were found to be a fully amorphous phase after several hours of

mechanical milling, that indicates during cryogenic-temperature milling amorphization procedure is faster than that at ambient temperature, as shown in Fig.9. Our experimental results suggest that amorphization of the crystalline element selenium is driven by defects created by frequent mechanical deformation.^[22]

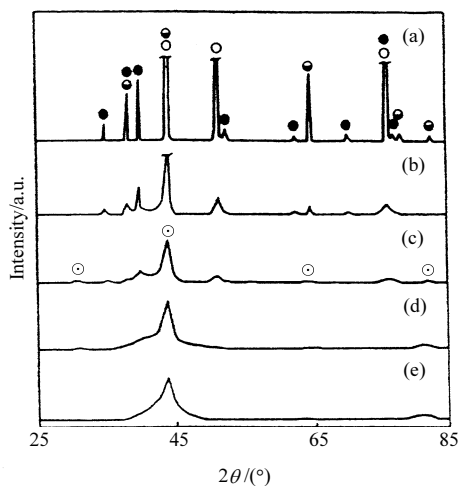


Fig. 8 XRD patterns of $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}$ after milling (a) 0h (as- mixed); (b) 3h; (c) 5h; (d) 10h; (e) 30h
○Ni; ●Al; ●Ti; ○NiAl(Ti)^[14]

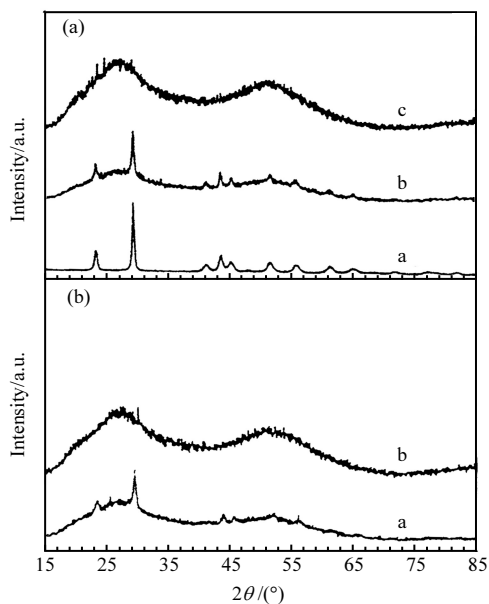


Fig. 9 XRD patterns for the element selenium^[22]
a: after (a) 0h, (b) 2h and (c) 5h of ambient- temperature milling
b: after (a) 1h and (b) 2h of cryogenic-temperature milling

Mechanical alloying (MA) of elemental powder mixture of $\text{Fe}_{50}\text{Nb}_{35}\text{C}_{15}$, $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{30}\text{C}_{10}$ and $\text{Fe}_{50}\text{Nb}_{40}\text{C}_{10}$ was performed using a high energy ball mill. In the MA processing, ball milling first leads to a Fe-Nb-C amorphous phase and nanocrystalline NbC. Further milling results in the formation of a nanocrystalline solid solution of Fe(Nb, C) and nanocrystalline NbC in $\text{Fe}_{50}\text{Nb}_{35}\text{C}_{15}$ and $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{30}\text{C}_{10}$, while the final product for $\text{Fe}_{50}\text{Nb}_{40}\text{C}_{10}$ is a mixture of amorphous Fe-Nb-C and nanocrystalline NbC.^[23]

3 Influence on Microstructures

3.1 Formation of metastable phases

Recently, high energy ball milling has been used as a tool to synthesize metastable phases, e.g. supersaturated solid solution^[24], amorphous alloys^[25], nanocrystalline materials^[26,27], and quasicrystalline materials. It is a nonequilibrium process in which external energies are introduced by frequent mechanical collisions acting on a mixture of elemental powders or intermetallic compound powders.

It will be shown that the first stage of mechanical alloying an Al-Ti powder blend leads to the formation of the ordered $L1_2$ - Al_3Ti compound at Al/Ti interfaces. The ordered $L1_2$ - Al_3Ti compound can be partially disordered at the final stage of ball milling and a diffusional process may simultaneously happen incorporation Al or Ti into the partially disordered compound. These two processes are concurrently responsible for the formation of the supersaturated solid solution. However, partial $L1_2$ ordering still may exist in the solid solution due to the incompleteness of the disordering process.^[28]

A mixture of amorphous phase and microcrystalline β -Ni(Al, Ti) compound has been synthesized by mechanically alloying the $Ni_{50}Al_{25}Ti_{25}$ elemental powder mixtures in a high energy ball mill. It has been found that titanium plays a dominant role in this process. There exist two types of transformations of amorphous-like $Ni_{50}Al_{25}Ti_{25}$ upon heating: first, the amorphous-like alloy transforms into a disordered Ni_2AlTi compound (bcc structure) at 345~445°C, and then into an ordered Ni_2AlTi compound at 554~626°C. It is suggested that at the low-temperature transition, the Ni atoms locate in the corners of the bcc lattice, but the cubic centers are occupied randomly by Al and Ti atoms. When the temperature rises to 554°C, a long-range ordering transition occurs, resulting in the formation of ordered Ni_2AlTi . The ordering energy of Ni_2AlTi has been measured as 4.35kJ/mol. After annealing at 650°C for 10min, the bcc phase transformed into ordered Ni_2AlTi , and all the diffraction peaks of the ordered Ni_2AlTi compound became visible.^[29]

For mechanically alloyed $Al_{67}Ti_{25}M_8$ (M=Cr, Zr, Cu), the addition of Cr and Zr can form nanocrystalline ordered $L1_2$ - Al_3TiM compounds after 40h of milling. Subsequent annealing in the differential scanning calorimeter causes a grain growth process of the nanocrystallites. With the addition of Cu, the final product was nanocrystalline disordered Al(Ti,Cu) solid solution.^[30]

Supersaturated nanocrystalline $Al_{100-x}Ti_x$ alloys were mechanically alloyed in a planetary ball mill. For alloys with $x=5$ and 10, a supersaturated solid solution Al(Ti) and a fcc phase coexist, while a single supersaturated solid solution Al(Ti) was obtained during mechanical alloying for $x=15$ and 35. With increasing Ti content, from 5% to 35%, the grain size of the Al(Ti) solid solution decreased from 40 to 10nm.^[31,32]

3.2 Influence on lattice constant

The sequence of structural evolution by ball milling the polycrystalline $Fe_{80}B_{20}$ alloy was studied. It was found that ball milling polycrystalline $Fe_{80}B_{20}$ alloy results in a continuous refinement of the grain size to about 13nm. Fig.10 shows that the axial ratio c/a for the Fe_2B phase decreases whereas the unit cell expands with increasing milling time. These results indicate that chemical disordering was introduced during the mechanical deformation.^[33]

The influence on lattice constant can also be observed on Ti-Al^[34] and Ti-C^[35] by the variation of alloying amounts.

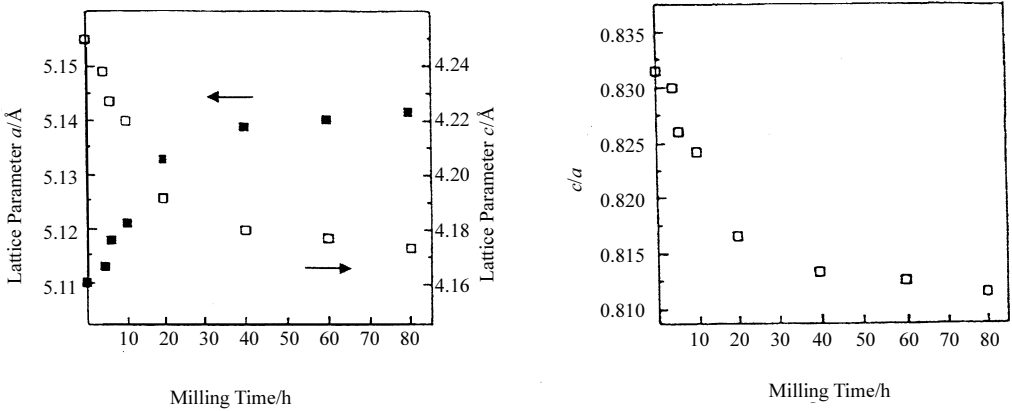


Fig. 10 Variation of axial ratio c/a for the tetragonal structured Fe_2B phase with milling time^[33]

3.3 Influence on mechanical properties

The mixture of pure nickel and aluminum powders in the composition of $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$ was subjected to high energy ball milling to 30h that resulted in the formation of a nanocrystalline NiAl with a grain size of about 10nm. The as-milled NiAl powder was hot-pressed and the compact with a density of 90% was obtained. It was showed that heating to 900°C and holding for more than 2h failed to induce the coarsening of the fine nanocrystal in the material, the tendency of grain growth was weak.^[36]

Compression test shows that the strengths at room temperature and intermediate temperature (500°C) are largely improved to be 1094MPa and 700MPa, and the yield strengths, 540MPa and 480MPa, respectively, as compared to the yield strength of 303MPa of a cast NiAl. It is mainly attributed to the fine grain of NiAl of 30nm. The compressive ductility at room temperature is improved to 7% from 2.8% of the cast NiAl.^[36]

3.4 Proposed mechanisms

Up to date, two kinds of reaction mechanism have been accepted in MA: (a) the colliding balls undergo severe plastic deformation, causing the flattened particles contact with clean surface, and alloys form through gradual diffusion of thin layers, and (b) the alloys form through a reaction taking place within a short time period with liberation of large heat after certain milling time, which is self-propagating high-temperature synthesis(SHS) or self-sustained reaction during mechanical alloying, and it is suggested that mechanical impact plays an important role in igniting the reaction.^[37]

Two different reaction mechanisms for $\text{Ti}_{50}\text{C}_{50}$ and $\text{Ti}_{33}\text{B}_{67}$ have also been observed respectively during milling in a planetary ball mill. It is shown that a gradual reaction occurred during milling $\text{Ti}_{50}\text{C}_{50}$, while a self-sustained reaction was obtained during milling $\text{Ti}_{33}\text{B}_{67}$ under the same milling condition. Compared with the results of milling $\text{Ti}_{50}\text{C}_{50}$ in Spex mill, the difference in mechanism is suggested to be caused by the effect of plastic deformation on the changes of fine grains and internal strain during milling and the different formation heat of

TiC and TiB₂, which is the driving force for the reactions.^[37]

A melt-spun metallic Fe₈₀B₂₀ glass was subjected to high-energy ball milling. It was found that the metallic glass may relax towards a low energetic configuration by mechanical milling, leading to a reduction of the heat release associated with crystallization of the amorphous phase and an increase of the average hyperfine field as well as of the Curie temperature (Table 2). These results can be attributed to the occurrence of a strong short-range order in the amorphous state. Our experimental observations suggest that mechanical milling may induce structural relaxation in the amorphous Fe₈₀B₂₀ alloy.^[38]

Table 2 Variation of the heat release ΔH , average hyperfine field H_{mean} and Curie temperature T_c for the amorphous Fe₈₀B₂₀ alloy with milling time^[38]

Milling Time/h	ΔH /(cal/g)	H_{mean} /kOe	T_c /K
0	128.3	243.7	682.2
0.5	128.1	245.4	684.0
1	126.1	251.8	682.4
1.5	122.7	258.4	683.8
2	124.6	264.1	687.7
2.5	123.0	265.2	688.8

4 Comparison of Nonequilibrium Materials Produced by MA and RQ

4.1 Melting point

Nanometer-sized In particles (5~45nm) embedded in the Al matrix were prepared by using melt-spinning and ball-milling techniques. Different crystallographic orientations between In nanoparticles and the Al matrix were constructed by these two approaches. Melting behavior of the In particles were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC). It was found that the epitaxially oriented In nanoparticles (with the Al matrix) in the melt-spun sample were superheated to about 0~38°C, whereas the randomly oriented In particles in the ball-milled sample melted below its equilibrium melting point by about 0~22°C. We suggest that melting temperature of In nanoparticles can be either enhanced or depressed, depending on the epitaxy between In and the Al matrix (Fig. 11 and Table 3).^[39]

Dispersions of nanometer-sized Pb particles embedded in an Al matrix (10wt% Pb) have been synthesized by ball milling. It was found that the microstructure of Pb/Al mixture was refined with increasing milling time, resulting in nanometer-sized Pb particles homogeneously embedded in the Al matrix. The melting and freezing behaviors of the Pb particles were investigated by means of DSC. Calorimetry measurements indicated that both melting and freezing points of the Pb nanoparticles were depressed in comparison to the bulk Pb, which

were approximately proportional to the inverse particle size of Pb.^[42]

Table 3 The onset (T_o) and peak (T_p) temperatures of melting of In in the In/Al sample under different conditions(The change in the melting point with respect to the onset of the melting of the “bulk” In in as-cast In/Al, $\Delta T = T_o - T_m$ is also shown^[39-41])

Sample		Peak1			Peak2		
		$T_{o1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p1}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$T_{o2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{p2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$
Melt-spun(5~40nm)	1 st	155.9	163.0	-0.3	165.2	175.8	+9.0
	2 nd	156.2	161.5	0	166.8	174.3	+10.6
Ball-milled(5~45nm)	1 st	139.0	149.1	-17.2
	2 nd	139.7	152.4	-16.5
As-cast		156.0	156.7	0

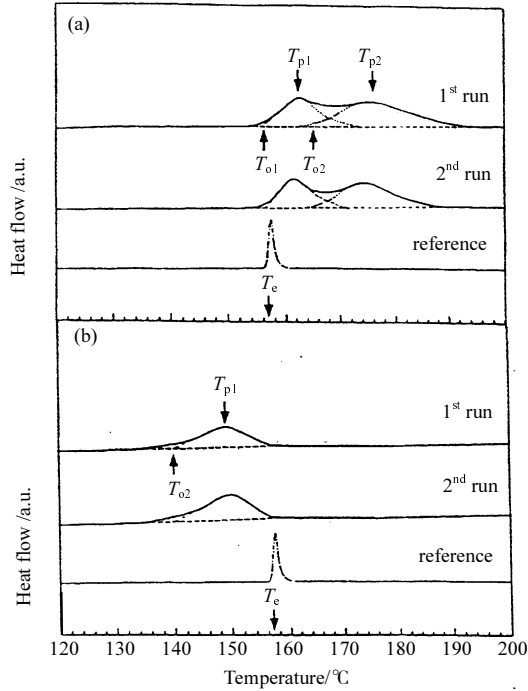


Fig. 11 DSC traces of melting endotherms for the in particles in the melt-spun Al-7wt% in sample (a) and the ball-milled Al-7 wt% in sample, at a heating rate of 10°C/min (b) The reference curve is the melting DSC curve for the “bulk” In in the as-cast In/Al alloy. T_e is the equilibrium melting temperature of pure In^[39-41]

4.2 Hardness

Two nonequilibrium processes (melt-spinning and ball-milling) were successfully employed to synthesize $\text{Al}_{1-x}\text{Pb}_x$ ($x=5\text{wt}\%$, $10\text{wt}\%$, $20\text{wt}\%$, $30\text{wt}\%$) nanocomposites with distinct microstructures. In the meltspun(MS) Al-Pb alloys, the nanometer-sized Pb particles are uniformly distributed in the micrometer-grained Al matrix and have an orientational

relationship with the matrix. While in the ball-milled (BM) samples, both Pb and Al components are refined with prolonged milling time, forming nanocomposites with Pb particles homogeneously dispersed into the Al matrix. The microhardness of the BM Al-Pb samples is much larger than that of the MS samples, which mainly results from strengthening effects of the nanometer scale Al grains following the Hall-Petch relationship as shown in Fig 12.^[43]

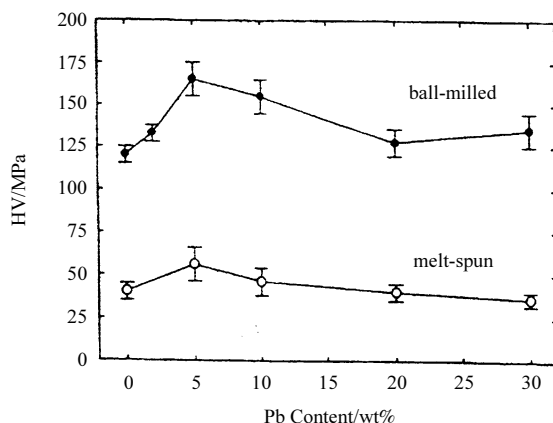


Fig. 12 Microhardness of the Al-Pb powders for MS Al_{1-x}Pb_x(open circle) and BM Al_{1-x}Pb_x samples milled for 10h (closed circle) as a function of the content of Pb^[43]

5 Conclusions

(1) There has an abrupt temperature rise during mechanical alloying due to the high heat of formation of compound from elemental powders.

(2) Amorphization or local melting may be happened under appropriate conditions.

(3) Mechanical alloying is an important technology to produce metastable phases, and influences the structure and mechanical properties.

(4) There have some differences of the formation products produced by mechanical alloying and rapid quenching, such as melting point and hardness.

References

- [1] Benjamin J S. Metall. Trans., 1970, A1: 294
- [2] Koch C C, Cavin O B, McKamey C G, Scarbrough J O. Appl. Phys. Lett., 1983, 43: 1017
- [3] Schwarz R B, Petrich R R, Saw C K. J.Non-Cryst. Solids, 1985, 76: 281
- [4] Hellstern E, Schultz L. Appl. Phys. Lett., 1986, 48: 124
- [5] Weeber A W, van der Meer K, Bakker H, de Boer F R, Thijssse B J, Jongste J F, J.Phys F: Met. Phys., 1986, 16: 1897
- [6] Koch C C, Mater. Sci. Forum, 1992, 88~90: 243
- [7] Yermakov A Y, Yurchikov Y Y, Barinov V A. Fiz. Met. Metalloved., 1981, 52: 50
- [8] Schwarz R B, Koch C C. Appl. Phys. Lett., 1986, 49: 146
- [9] Ye L L, Liu Z G, Li S D, Quan M X, Hu Z Q. J.Mater. Res., 1997, 12: 616

- [10] Fan G J, Song X P, Quan M X, Hu Z Q. *Scripta Mater.*, 1996, 35: 1065
- [11] Lou T P, Fan G J, Ding B Z, Hu Z Q. *J. Mater. Res.*, 1997, 10: 1172
- [12] Liu Z G, Ye L L, Guo J T, Li G S, Hu Z Q. *J. Mater. Res.*, 1995, 10: 3129
- [13] Liu Z G, Guo J T, Ye L L, Li G S, Hu Z Q. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65: 2666
- [14] Liu Z G, Guo J T, Hu Z Q. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, A192/193: 577
- [15] Liu Z G, Guo J T, He L L, Hu Z Q. *Nanostr. Mater.*, 1994, 4: 787
- [16] Liu Z G, Guo J T, Li G S, Hu Z Q. *Acta Metall. Sin.*, 1994, 7: 7
- [17] Ye L L, Huang J Y, Liu Z G, Quan M X, Hu Z Q. *J. Mater. Res.*, 1996, 11: 2092
- [18] Sheng H W, Xu J, Yu L G, Sun X K, Hu Z Q, Lu K. *J. Mater. Res.*, 1996, 11: 2841
- [19] Sheng H W, Zhao Y H, Hu Z Q, Lu K. *Phys. Rev. B*, 1997, 56: 2302
- [20] Sheng H W, Xu J, Sun X K, Lu K, Hu Z Q. *Nanostr. Mater.*, 1995, 6: 417
- [21] Ye L L, Liu Z G, Huang J Y, Quan M X. *Mater. Lett.*, 1995, 25: 117
- [22] Fan G J, Guo F Q, Hu Z Q, Quan M X, Lu K. *Phys. Rev. B*, 1997, 55: 11010
- [23] Lou T P, Ding B Z, Gu X J, Li G S, Hu Z Q. *Mater. Lett.*, 1996, 28: 129
- [24] Yavari A R, Desre P J, Benameur T. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68: 2235
- [25] Hellstern E, Fecht H J, Fu Z, Johnson W L. *J. Appl. Phys.*, 1989, 65: 305
- [26] Koch C C. *Nanostr. Mater.*, 1993, 2: 109
- [27] Eckert J, Schultz L, Urban K. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, 55: 117
- [28] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. *Scripta Metall. Mater.*, 1995, 33: 377
- [29] Liu Z G, Guo J T, Hu Z Q. *J. Alloys and Comp.*, 1996, 234: 106
- [30] Fan G J, Song X P, Quan M X, Hu Z Q. *Mater. Sci. Eng.*, 1997, A231: 111
- [31] Fan G J, Gao W N, Quan M X, Hu Z Q. *Mater. Lett.*, 1995, 23: 33
- [32] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, 14: 523
- [33] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q, Shin K S, Yoon J K, Kim S J. *Proc. of the 2nd Pacific Rim Intern. Conf. on Adv. Mater. and Processing. The Korean Institute of Metals and Materials*, 1995. 2133
- [34] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. *Scripta Metall. Mater.*, 1995, 32: 247
- [35] Ye L L, Quan M X, Shin K S, Yoon J K, Kim S J. *Proc. of the 2nd Pacific Rim Intern. Conf. on Adv. Mater. and Processing. The Korean Institute of Metals and Materials*, 1995. 2143
- [36] Liu Z G, Guo J T, Shi N L, Hu Z Q. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1996, 12: 7
- [37] Ye L L, Liu Z G, Quan M X, Hu Z Q. *J. Appl. Phys.*, 1996, 80: 1910
- [38] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68: 319
- [39] Sheng H W, Ren G, Peng L M, Hu Z Q, Lu K. *J. Mater. Res.*, 1997, 12: 1
- [40] Sheng H W, Ren G, Peng L M, Hu Z Q, Lu K. *Phil. Mag. Lett.*, 1996, 73: 179
- [41] Sheng H W, Ren G, Peng L M, Hu Z Q, Lu K. *J. Mater. Res.*, 1997, 12: 119
- [42] Sheng H W, Hu Z Q, Lu K. *Nanostructured Mater.*, 1997, 9: 661
- [43] Sheng H W, Zhou F, Hu Z Q, Lu K. *J. Mater. Res.*, 1998, 13: 308

Formation of Non-Equilibrium Alloys by High Pressure Melt Quenching[†]

Z. Q. Hu B. Z. Ding H. F. Zhang D. J. Li B. Yao
H. Z. Liu A. M. Wang

State Key Laboratory of Rapidly Solidified Non-equilibrium Alloys, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, People's Republic of China

Abstract: Melt quenching under high pressure can promote the formation of metastable materials. High pressure accelerates the amorphization of $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ and $\text{Cd}_{43}\text{Sb}_{57}$. For an alloy system having volume expansion after solidification, the higher the applied pressure, the lower the melting point and the higher the amorphization temperature, which promotes the formation of metallic glass. High pressure also enhances nucleation and suppresses grain growth, so solidification under high pressure can refine the crystal grains to form nanocrystalline alloys, such as $\text{Ti}_{60}\text{Cu}_{40}$, $\text{Cu}_{70}\text{Si}_{30}$ and $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{16}\text{Cu}_6$ alloys.

Key Words: Non-equilibrium alloys; High pressure melt quenching; Amorphous alloys; Nanocrystalline alloys

1 Introduction

Much research has been done on solid-state amorphization under high pressure, for example, graphite transforms to amorphous state at 293K when the pressure exceeds 20GPa^[1]; when pressure is applied, semiconductor Ge and Si change to conductor, but they transform to the amorphous state after the pressure is removed^[2,3]. It is also reported that amorphization occurs in Cd-Sb^[4], Zn-Sb^[5], Ga-Sb^[6] and Al-Ge^[7] alloy systems. Amorphization forms more easily by high pressure melt quenching than by solid-state reaction. Minomura et al.^[8] prepared integrated semiconductor bulk metallic glass by melting GaSb under 3~10GPa, then cooling to room temperature under pressure. Xu et al.^[9] prepared $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ bulk amorphous material by means of the pressure melt quenching method, i.e. keeping the pressure and temperature at 5.5GPa and 1200K (300K higher than the melting point of the alloy) for 1~2h, then cooling to room temperature at a rate of 200K/s. Mao et al.^[10] acquired bulk $\text{Zr}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Al}_{20}$ amorphous alloy with crystallization temperature at 755K by the same method. Other metastable phases can also be prepared by the pressure melt quenching method, e.g. Su et al.^[11] prepared Al-Mn, Al-Mn-Si quasicrystalline materials by this method. Popova et al.^[12] reported

[†] 原文载于《Science and Technology of Advanced Materials》, 2001, 2: 41~48.

that they prepared $\text{Cu}_{85}\text{Sn}_{15}$ amorphous alloy by melting the alloy under high pressure, cooling to room temperature at a cooling rate of 10^3K/s , then releasing the pressure, the size of the amorphous bulk achieving millimeter scale. In general, it is the high pressure that suppresses the diffusion process and lowers the critical cooling rate of the amorphous formation, so metallic glass can be formed at a relatively lower cooling rate. Brixner^[13] tried to make $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ transform from low-density metastable β and β' phases to high density stable α phase by high pressure. The sample was pressurized to 6.5GPa, kept for 2h at various temperatures under pressure and then cooled. In the temperature range from 200°C to 400°C , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ transformed to an amorphous phase (π phase) after heat and pressure treatment. The low density metastable β and β' phases tended to transform to α phase at above 500°C under pressure. However, at low temperature, the intermediate disorder phase was frozen in an amorphous state because of the poor kinetics. A structural change with large volume effect always undergoes the amorphous state.

In high pressure phase transformation, materials always change from a low density to a high density phase. Thus the crystal-crystal and amorphous-crystal transition under pressure are easy to be understood. However, in the research of high pressure phase transformation, especially in recent years, it was found that solid crystalline materials could turn to the amorphous state under high pressure, called pressure induced solid state amorphization. It was also found that under high pressure, bulk amorphous material could be acquired by means of quenching the melt at a cooling rate much lower than that under atmospheric pressure, which became an effective method for preparing bulk amorphous material.

As discussed earlier, because the original discovery was accidental, it did not attract many attentions. Along with the research and development of high pressure technology, many similar experimental phenomena were found not only in alloys, but also in many elements and compounds. Thus this kind of phenomenon is universal. Not only amorphous, but also nanocrystalline materials and nanocomposites can be prepared through the non-equilibrium process of quenching the melt under high pressure. To study the laws and mechanisms of the solidification process of melt under high pressure is significant from both academic and practical aspects.

2 Experimental Procedure

The high pressure equipment used in the present experiment was a belt-type apparatus re-equipped by the authors. It consists mainly of pressure generating, heating and temperature controlling items, as well as measuring instruments. It can generate pressure of up to 9GPa and temperatures of up to 1800K with a precision of 0.2%. The pressure was previously calibrated by measuring the phase transition point of Bi and Ba under pressure at room temperature. The size of the samples was $\phi 3\text{mm} \times 3\text{mm}$. The high pressure apparatus is illustrated in Fig. 1.

In the experiment, the sample was put into a BN crucible which was inserted in a graphite heater, pressed to a desired pressure, kept at pressure for 5~10min to make the pressure well-distributed and steady in the pressure cell, then heated to the desired temperature at various heating rates under pressure. After keeping the temperature and pressure for a desired time period, and then the sample was rapidly cooled down to room temperature at a cooling rate of up to 300K/s, by switching off the heater, because the heat of the sample was transmitted rapidly through the WC anvils cooled by water.

The structure and phase analyses were examined using DSC, XRD, SEM and TEM.

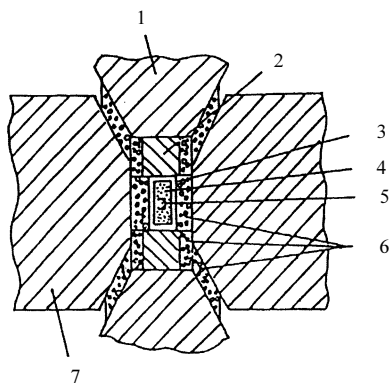


Fig. 1 Schematic map of the belt-type high pressure apparatus

1: WC anvil; 2: WC piston; 3: graphite heater; 4: BN crucible; 5: sample; 6: pyrophyllite; 7: WC ring

3 Experimental Results

3.1 Amorphous Alloy

Since amorphous alloy was first discovered, many efforts have been made to prepare large bulk amorphous alloy with outstanding properties and these have been well-used in practice. One kind of method is increasing the energy of crystal to make it transform spontaneously into the amorphous state at low temperature (lower than the crystallization temperature of the corresponding amorphous alloy). A typical example is solid state reaction amorphization under high pressure. High pressure results in the formation of a new metastable phase with energy higher than the amorphous state, which can decompose to form amorphous material spontaneously at room temperature. Another method is trying to freeze the disordered state (e.g. the liquid state), such as vapour deposition, melt spinning, etc. The starting point of predecessors is to make the time insufficient for atoms to move, so that long range diffusion cannot occur. However, this class of method cannot secure a large bulk of amorphous material because it needs an ultrarapid cooling rate. High pressure is a very effective method for this purpose. Owing to the introduction of pressure, the distance between atoms decreases, and

atoms are difficult to diffuse, so that the entire disordered state is retained more easily to form a large bulk amorphous alloy.

The formation of Cu-Ti amorphous alloy was investigated by Li et al. The result of X-ray diffraction analysis showed that $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ transformed to amorphous material after cooling under 5.5GPa from 1573K with a cooling rate of 300K/s. The electron diffraction image of amorphous $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ was clearly an amorphous ring, as shown in Fig. 2^[14]. When a $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ sample was cooled under 5.5GPa from 1573K with cooling rate of 50K/s, there was still a weak amorphous peak in the XRD spectrum. These results show that under the same pressure, the more rapid is the cooling rate, the easier it is for the high temperature disordered state to be retained. When the $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ sample was cooled under 5.5GPa from 1373K with cooling rate of 300K/s after retaining the pressure and temperature for 5min, partially amorphous material with an obviously diffused amorphous peak was gained. However, the sample quenched under 3GPa from 1473K with 300K/s was an entirely crystalline phase from XRD analysis. These results show there is a critical pressure in pressure melt quenching, if the pressure is lower than the critical value, amorphous phase cannot form. For $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ alloy, when the cooling rate was 300K/s, the critical pressure was in the range of 3~4GPa.

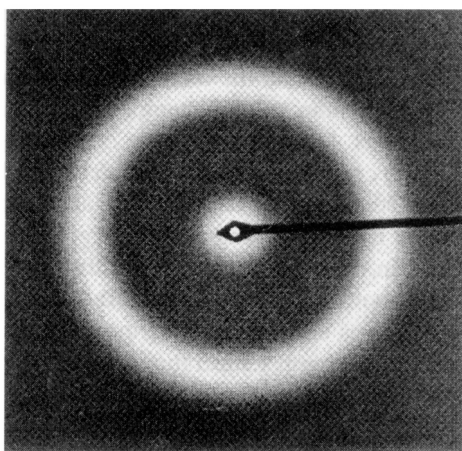


Fig. 2 Electron diffraction pattern of amorphous Cu-Ti^[14]

It was confirmed that amorphous alloy could also be acquired by quenching melt under pressure in the Cd-Sb system, as shown in Fig. 3^[14-17]. Under 8 GPa, the sample was heated to 623K, kept at the temperature for 5min, then quenched in a liquid nitrogen temperature at a rate of about 10^2K/s . Fig.3(a) shows the XRD curve of the original crystalline $\text{Cd}_{43}\text{Sb}_{57}$ alloy, whilst Fig.3(b)~(f) show the high pressure metastable phase of the sample kept at room temperature after pressure release for 12h, 24h, 36h, 48h and 60h, respectively. The metastable phase after quenching under pressure, called the γ phase, was a simple hexagonal structure with $a = 0.3182\text{ nm}$ and $c = 0.2939\text{ nm}$. γ metastable phase gradually disappeared with time, as shown in Fig. 3(b)~(e). It transformed completely to amorphous phase after 60h, as shown in

Fig.3(f). Fig.4 shows the thermoanalysis curve of the amorphous alloy. There is an exothermal peak, i.e. the crystallization peak of the amorphous, which appeared at 385K, and an endothermal peak at 727K with a new unknown phase formed.

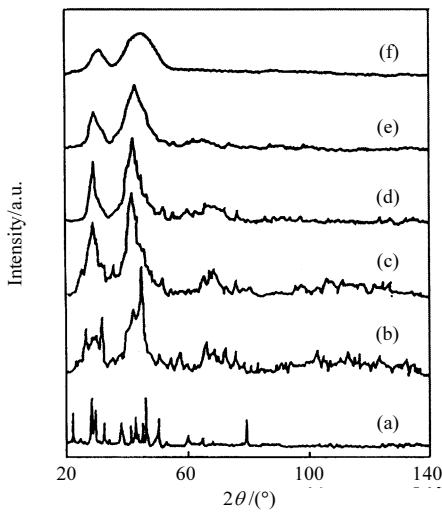


Fig. 3 Cd-Sb amorphous alloy prepared by the pressure-quenching method (a) is original crystalline sample; (b)–(f) are high pressure metastable phase kept at room temperature for 12h, 24h, 36h, 48h and 60h, respectively

3.2 Nanocrystalline Materials

In general, the process of preparing nanocrystalline materials is how to control the nucleation and growth of the material. In order to acquire nanometer-scaled crystals, the nucleation rate must be increased and the growth rate depressed. Because of the effect of pressure on the activation energy of viscous flow and melting temperature, the nucleation rate increases and growth rate decreases in a certain pressure range.

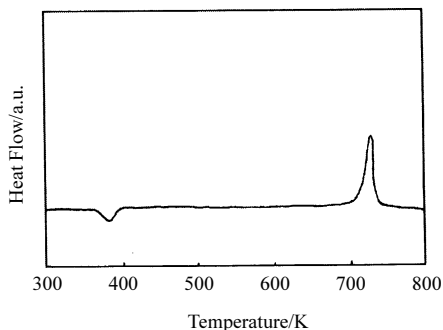


Fig. 4 DSC result of crystallization of Cd-Sb amorphous sample (The exothermal peak is at 385K, and the endothermal peak, 727K. The heating rate is 5K/min)

Owing to the influence of pressure on the nucleation and growth rate, bulk nanocrystalline materials can be obtained under low cooling rate, and the grain size can be

controlled by adjusting the pressure. The nanocrystals are formed directly from the solidification of the melt, the entire process being performed in a hermetically sealed high pressure cell, and the cooling rate is low, so the prepared bulk nanocrystalline materials have clear interfaces and relatively higher density. For an example, nanocrystalline Zn with grain size of 20 nm can be prepared by this method^[18].

The preparation and structure of Pd-Si-Cu nanocrystalline alloy were investigated^[19]. Pd₇₈Si₁₆Cu₆ master alloy was prepared by smelting the mixture of Pd(99.999%), Si(99.99%) and Cu(99.99%) powders in a vacuum arc furnace under the protection of argon atmosphere, its XRD spectrum being shown in Fig. 5. The master alloy was placed into a boron nitride (BN) crucible, which was encased within a graphite heater, and pressed to the desired pressure. Then it was heated to 1300K for 20min under the pressure to make the Pd₇₈Si₁₆Cu₆ master alloy melt fully to decrease the number of atom clusters in the liquid. After the power was switched off to stop heating, since both ends of the BN crucible were in close contact with tungsten carbide (WC) anvils cooled by water, and the crucible itself had good thermal conductivity, the sample was cooled down rapidly at a rate of 200K/s. Fig. 5(b)~(e) show the XRD spectra of the Pd₇₈Si₁₆Cu₆ alloy samples quenched from 1300K under pressures of 2GPa, 4GPa, 5GPa and 6GPa, respectively. The sample was composed of fcc Pd(Cu) solid solution and metastable phase-II Pd₄Si. It was calculated that the lattice constant of fcc Pd(Cu) solid solution was $a = 0.3854\text{nm}$. Using the Vegard law, it was evaluated that the solid solubility of copper in palladium was approximately 15%. As shown in Fig. 5, the widths of XRD peaks of both fcc Pd(Cu) and metastable phase-II Pd₄Si broadened with increasing pressure. By means of the half-peak width of the XRD lines, the grain size, d , could be calculated using the Scherrer equation:

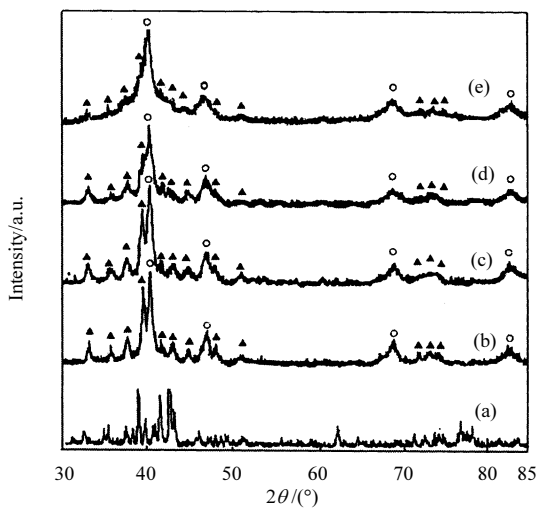


Fig. 5 XRD spectra of Pd₇₈Si₁₆Cu₆ master alloy (a) and the sample prepared by melt-quenching from 1300K under 2 GPa (b), 4 GPa (c), 5 GPa (d) and 6 GPa (e)^[19]

○ Pd(Cu); ▲ Pd₄Si-II

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

where $\lambda = 0.15405\text{nm}$ was the X-ray wavelength, θ the Bragg angle, and β the pure half-peak width excluding the width resulting from instrument broadening. The mean grain sizes of fcc Pd(Cu) and metastable phase-II Pd₄Si were calculated and listed in Table 1. According to the above experimental results and analysis, it is concluded that a Pd-Si-Cu bulk nanocrystalline material can be prepared by the high pressure melt quenching method, where the higher the pressure, the smaller the grain size.

Table 1 Mean grain sizes of pressure-quenched Pd-Si-Cu samples

Pressure/GPa	Pd(Cu) solid solution/nm	Pd ₄ Si-II/nm
2	11.6	36
4	9.0	25
5	8.4	17
6	8.0	13

When Ti₆₀Cu₄₀ alloy was quenched from 1500K under a pressure of 1~6GPa at a cooling rate of 200 K/s, grains with sizes of 7.3~13.3nm were formed, as shown in Fig. 6^[20,21].

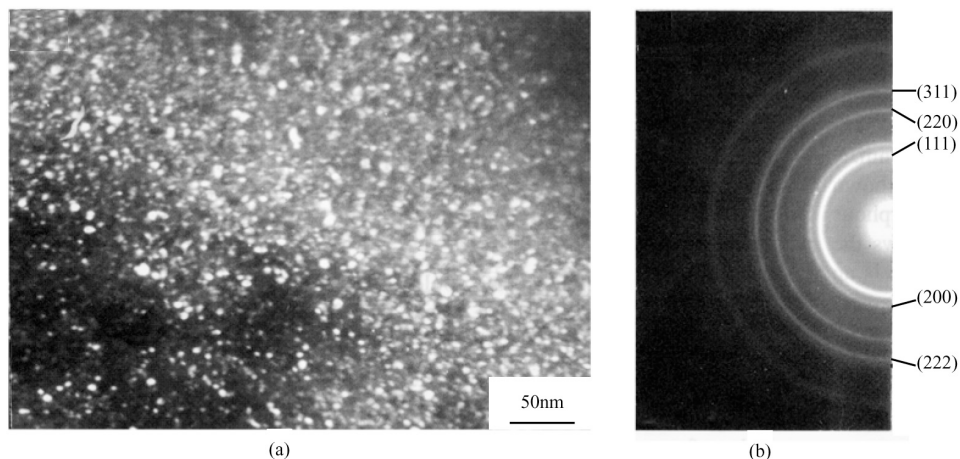


Fig. 6 TEM images of the Ti₆₀Cu₄₀ sample quenched from 1500K at 200K/s under 4 GPa (a) bright field image; (b) electron diffraction pattern

Cu₇₀Si₃₀ alloy was heated at 1300K under 6GPa pressure for 10min, then quenched from melt to room temperature at a rate of 200K/s. It was established by XRD and electron diffraction that the quenched alloy consisted of γ' -Cu₅Si and metastable phase C, and their grain sizes were 20nm and 17nm, respectively, as shown in Fig. 7. The C phase transformed to η' (Cu,Si) phase after annealing^[22].

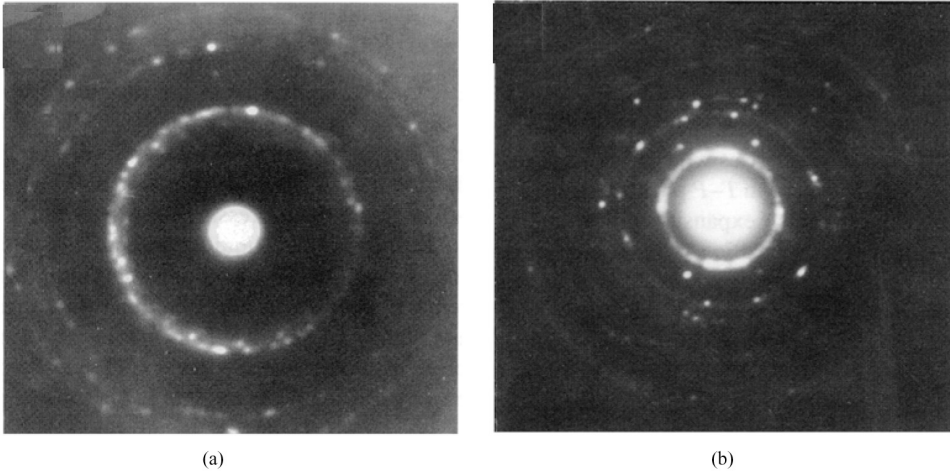


Fig. 7 Electron diffraction patterns of $\text{Cu}_{70}\text{Si}_{30}$ nanocrystalline alloy
(a) $\gamma\text{-Cu}_5\text{Si}$; (b) C (Cu, Si)

3.3 Nanocomposite

Nickel powder (99.99%) and aluminium powder (99.99%) were mixed uniformly with a molar ratio of 20 : 1. The mixture was put into a BN cell, then heated to 1073~1473K under high pressure with a heating rate of 450K/min. After keeping under high pressure and high temperature conditions for 10min, the sample was quenched under high pressure to room temperature with a cooling rate of 200~300K/s. Fig.8 shows the TEM images of Al_3Ni whiskers inlaid into Al matrix which were synthesized under 1273K and 4GPa condition^[23]. The composition of point A in Fig. 8 was 75.2%Al and 24.8%Ni by EDAX. The Al_3Ni whiskers were 80 nm in diameter and 1~2 μm in length. The density of the nanocomposite was 2.86g/cm³. Fig.9 shows the influence of pressure on the microhardness of $\text{Al}_3\text{Ni}_w/\text{Al}$ nanocomposite.

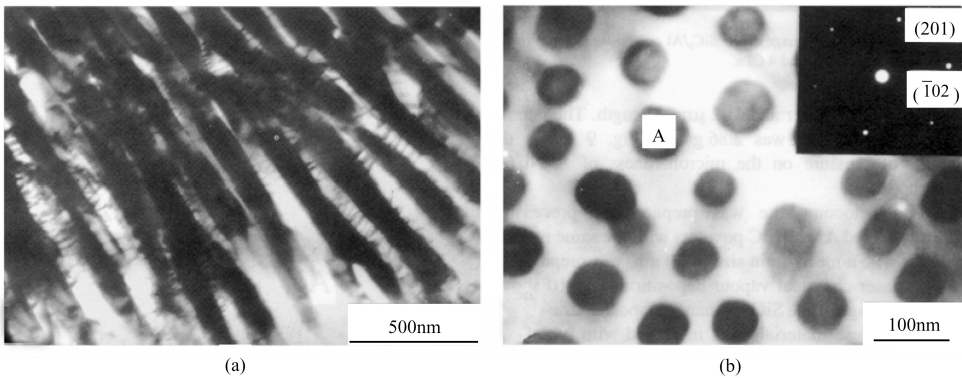


Fig. 8 TEM morphologies of the $\text{Al}_3\text{Ni}_w/\text{Al}$ nanocomposite synthesized at 1273K and 4GPa
(a) typical morphology of the Al_3Ni whiskers formed in the Al matrix; (b) bright field TEM image of a transverse section of Al_3Ni whiskers in the Al matrix, together with the corresponding electron diffraction patterns

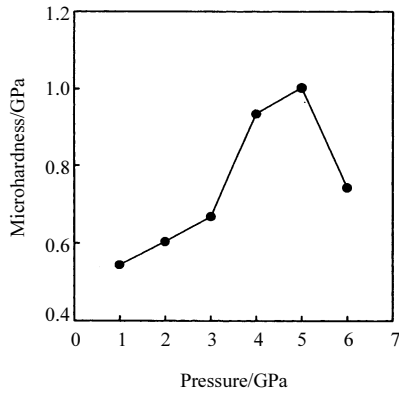


Fig. 9 Microhardness of $\text{Al}_3\text{Ni}_w/\text{Al}$ nanocomposites synthesized at 1273 K as a function of pressure

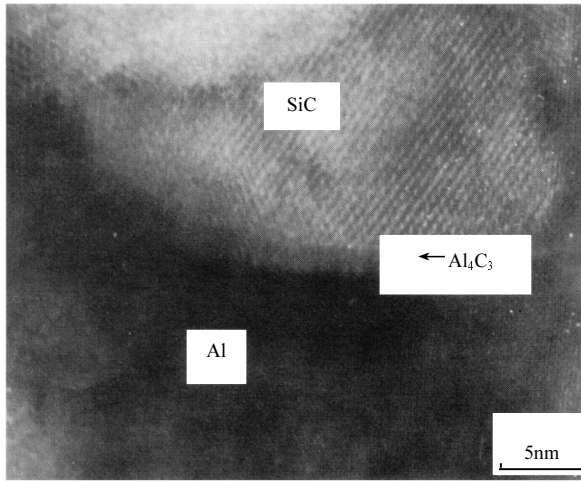


Fig. 10 A typical HREM image of the SiC_p/Al composite (SiC 20 vol%) synthesized under 1073 K and 4 GPa

SiC_p/Al nanocomposite was prepared by processing uniformly mixed Al and SiC powders with the same method^[24]. SiC, with a mean grain size of 30nm, was prepared by means of laser chemical vapour deposition. Fig.10 shows the HREM image of the SiC_p/Al nanocomposite. The microhardness of these materials was increased with increasing temperature and content of SiC, as shown in Fig. 11.

4 Discussion

4.1 Influence of Pressure on the Formation of Amorphous Alloy

Pressure has influences on the viscosity and density of liquid^[25]. If the viscosity of liquid under normal pressure is η_0 , its viscosity $\eta(P)$ under pressure P can be expressed as:

$$\eta(P) = \eta_0 \exp[(E + PVN)/kT] \quad (2)$$

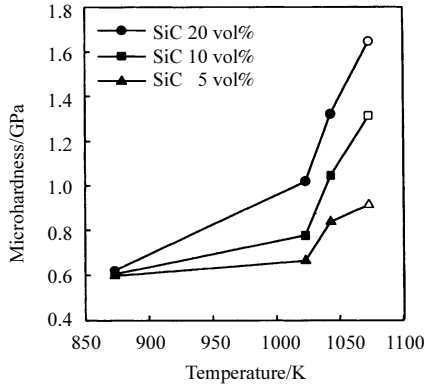


Fig. 11 The microhardness of SiC_p/Al composite synthesized under 4 GPa at various temperatures and for three different fractions of SiC particles

where E is the activation energy for viscous flow, V is the volume, N is the Avogadro number, k is the Boltzmann constant, and T is the absolute temperature. The viscosity of liquid increases with increasing pressure. The viscosity of solid also increases with pressure, but the volume change of solid is less than that of liquid. Although the viscosity of solid under normal pressure is far higher than that of liquid, the increment of the viscosity of liquid with pressure is much faster than that of solid. Thus there is an intersection point between the curves of viscosity of liquid and solid with pressure, and the pressure here is the critical pressure P_c .

At the same time a similar relation exists between the density of liquid and solid. Under normal pressure, the density of liquid is less than that of solid. When the pressure rises, the density of liquid increases, but the rate of density increase of liquid is much faster than that of solid. When the melting temperature decreases with increasing pressure, i.e. the slope of melting curve in T - P phase diagram is negative, solidification is a volume expansion process, so that pressure will suppress the transition from liquid to the original crystalline state, and promote the conservation of the disordered liquid state at room temperature. The condition for amorphous formation by the high pressure melt quenching method is a system with negative slope on the melting curve. The melting temperature increases with decreasing pressure only when pressure is higher than the critical value, so that the amorphous formation ability depends on the value of the critical pressure. A system with higher compression ratio has a smaller critical pressure, and amorphous material can form more easily.

The glass forming temperature T_g under high pressure is also in relation to pressure^[26]:

$$T_g = T_g^* (E + W + PVN) / (E^* + W^*) \quad (3)$$

where T_g^* is the glass forming temperature under normal pressure, W^* is the potential barrier for nucleation under normal pressure, and W is the barrier potential under pressure P .

From Eq.(3), it can be concluded qualitatively that T_g increases with increasing pressure for $W^* \ll E^*$.

(1) For a system with $\Delta V_f = V_L - V_S > 0$, $dT_m/dP > 0$, the melting point T_m increases with pressure P , so that although T_g increases with pressure, the criterion for the ability of amorphous formation, T_g/T_m , varies slightly with pressure.

(2) For a system with $\Delta V_f = V_L - V_S < 0$, $dT_m/dP < 0$, the melting point T_m decreases with pressure P , but T_g still increases with pressure. The combination of the two reasons result in the increase of T_g/T_m , so that the amorphous forming ability increases.

From the above analyses, it can be concluded that a system with $\Delta V_f = V_L - V_S < 0$ could form amorphous by means of quenching the melt under pressure, i.e. pressure is favorable to the formation of amorphous material, and the higher the $|\Delta V_f|$, the lower the pressure needed, and the easier the amorphous formation.

4.2 Influence of Pressure on the Formation of Nanocrystalline Materials

Based on the classical theory of homogeneous nucleation, and neglecting the influence of pressure on the surface energy, the influence of pressure on the nucleation rate can be derived:

$$\frac{I(P)}{I(P_0)} = \exp \frac{\Delta G^I(P_0) - \Delta G^I(P)}{RT} \quad (4)$$

where $I(P)$ is the nucleation rate under high pressure, $I(P_0)$ the nucleation rate under normal pressure, $\Delta G^I(P)$ the nucleation activation energy under high pressure, $\Delta G^I(P_0)$ the nucleation activation under normal pressure, P the pressure and T the absolute temperature. In general, when pressure increases, the nucleation energy decreases, so that $I(P) > I(P_0)$.

Diffusion of atoms is necessary for the growth of grains, i.e. the grain growth activation is in relation to the diffusion activation energy. The change of diffusion coefficient D with pressure can be expressed as:

$$\frac{\partial \ln D}{\partial P} = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \Delta G}{\partial P} = -\frac{\Delta V^*}{RT} \quad (5)$$

where ΔG is diffusion activation energy, and ΔV^* the activation volume. Because $\Delta V^* > 0$, the diffusion energy increases and the diffusion coefficient decreases with pressure, i.e. pressure depresses diffusion. Thus it can be deduced that $U(P) < U(P_0)$, where $U(P)$ and $U(P_0)$ are the growth rate of grains under high pressure and normal pressure, respectively.

The mean grain size can be expressed as follows:

$$d = \left(\frac{U}{I} \right)^{1/4} \quad (6)$$

The influence of pressure on grain size can be expressed as:

$$\frac{d(P)}{d(P_0)} = \left[\frac{U(P)}{U(P_0)} \right]^{1/4} \left[\frac{I(P_0)}{I(P)} \right]^{1/4} \quad (7)$$

From the above analyses, it is concluded that pressure promotes nucleation but suppresses grain growth, so solidification under high pressure can refine the grain size, which is the same as is found in experimental results.

5 Conclusions

(1) For an alloy system with $\Delta V_f = V_L - V_S < 0$, pressure promotes the amorphous formation by quenching from melt.

(2) Pressure accelerates nucleation and decelerates grain growth. Solidification under high pressure promotes the grain refinement.

(3) The amorphous alloy, nanocrystalline alloys and nanocomposite prepared by high pressure melt quenching have high density and clear interfaces. By using this method, one can acquire bulk amorphous materials at much lower cooling rate than under normal pressure, or some high pressure metastable materials that is difficult to be prepared under normal pressure.

Acknowledgements

This project was supported by the National Natural Science Foundation of China.

References

- [1] Goncharov A F. JETP Lett. 1990, 51: 418
- [2] Shinomura O, Minomura S, Sakai N, Asumi K, Tamuro K, Fukishima J, Endo E. Phil. Mag., 1974, 29: 547
- [3] Chang K J, Dacorona M M, Cohen M L. Phys. Rev. Lett., 1985, 54: 2375
- [4] Belash I T, Ponyatovsky E G. High Temp. High Press, 1974, 6: 241
- [5] Aprekar I T, Belash I T, Ponyatovsky E G. High Temp. High Press, 1977, 9: 641
- [6] McDonald T R R, Sard R, Gregory E. Science, 1965, 147: 1441
- [7] Barkalov O I, Belash I T, Degtyareva V F, Ponyatovsky E G. Sov. Phys. Solid State, 1987, 29: 1138
- [8] Minomura S, Shimonura O, Asaumi K, Oyanagi H, Takemura K. *In*: Spear W E. Proceedings of the Seventh International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors, Dundee, 1977. 53
- [9] Xu Y F, Huang X M, Wang W K. Appl. Phys. Lett., 1990, 56: 1957
- [10] Mao Z L, Chen H, Wang W K. J. Mater. Sci. Lett., 1993, 12: 1729
- [11] Yao B, Zhang Q, Su W H. Chin. J. High Press. Phys., 1990, 4: 50

- [12] Brazhkin V V, Popova S V. *Met. Phys.*, 1985, 7: 103
- [13] Brixner L H. *Mater. Res. Bull.*, 1972, 7: 879
- [14] Li D J, Wang J T, Ding B Z, Li S L. *Chin. J. High Press. Phys.*, 1994, 8: 74
- [15] Li D J, Wang J T, Ding B Z, Qin Z C. *Scr. Metall. Mater.*, 1993, 28: 1083
- [16] Hu Z Q, Guo W Q, Li D J, Jiang H G, Liu X D. *Proc. Conf. C-MRS-94, Low-dimensional Materials*. Beijing: Chem. Industry Press, 1995. 1
- [17] Li D J, Wang J T, Ding B Z. *Scr. Metall. Mater.*, 1992, 26: 621
- [18] Liu H Z, Wang A M, Wang L H, Ding B Z, Hu Z Q. *In: Liu B C, Jing T. Proceedings of the Third Pacific Rim International Conference on Modeling and Solidification Processes*. New York: International Academic Publishers. 1996. 422
- [19] Yao B, Ding B Z, Sui G L, Wang A M, Hu Z Q. *J. Mater. Res.*, 1996, 11: 912
- [20] Li D J, Wang A M, Yao B, Ding B Z, Hu Z Q. *J. Mater. Res.*, 1996, 11: 2685
- [21] Li D J, Ding B Z, Yao B, Hu Z Q, Wang A M, Li S L, Wei W D. *Nanostruct. Mater.*, 1994, 4: 323
- [22] Yao B, Li D J, Wang A M, Ding B Z, Li S L, Hu Z Q. *Physica B*, 1995, 212: 61
- [23] Liu H Z, Wang A M, Wang L H, Ding B Z, Hu Z Q. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16: 134
- [24] Liu H Z, Wang A M, Wang L H, Ding B Z, Hu Z Q. *J. Mater. Res.*, 1997, 12: 1187
- [25] Li D J. PhD Thesis, Mechanism of phase transformation of metastable phases under high pressure. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1993
- [26] Glazov V M, Koltsov V B. *J. Phys. Chem.*, 1982, 55: 2759

非晶态材料及其制备化学[†]

胡壮麒

(中国科学院金属研究所)

非晶材料是亚稳材料中的一个重要分支。传统的固体物理实际上是指晶体物理，而往往又是平衡态，原子的排列是长程序的周期性排列。近年来远离平衡态的亚稳材料已成为最活跃的领域之一，一是不少新的制备技术，大大扩展了获得各种亚稳材料的手段；二是世界高科技的发展，要求各种各样具有特异性能的新材料来满足其需要；三是理论领域的深入研究，使科技人员对非晶的认识和对非平衡态的理解又进一步，指导和推动了非晶材料的研究。

本章将简单扼要地把非晶的结构、形成规律、制备技术和某些应用作一概述。

1 非晶的结构

晶体和非晶体都是真实的固体，它们都具有固态的基本属性。基本的区别在于它们在微观的原子尺度结构上有不同。在晶体中原子的平衡位置为一个平移的周期阵列，具有长期有序。相反在非晶态固体中没有长程序，原子的排列是极其无序的，见图 1。因此非晶态固体这个术语适用于原子排列没有周期性的任何固体。另一个术语“金属玻璃”实际上是非晶态固体的同义词。

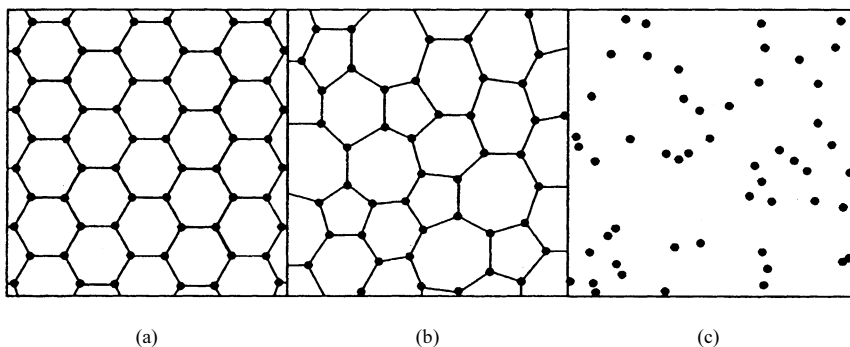


图 1 在晶体、非晶体和气体中原子排列的示意图

(a) 晶体; (b) 非晶体; (c) 气体

[†] 本文原载于《无机合成与制备化学》，2001，456~522。

1.1 非晶的形态学

图 2 表示气态金属最后成为固态的途径。在降温过程中，气态原子在沸腾温度 T_b 凝结为液态，在冷却过程中液体的体积以连续的方式减小，光滑的 $V(T)$ 曲线的斜率为液体的热膨胀系数。当温度低到熔点 T_f 时，发生液体到固体的转变(液态氢除外)，固体的特征之一为斜率较小的 $V(T)$ 曲线，液体到晶体的转变可由晶体体积的突然收缩和 $V(T)$ 曲线上的不连续性来标明。但是如果冷却速率足够快，使液体一直保持到较低的玻璃转变温度 T_g ，出现了第二种固化现象，由液体直接转变成非晶体，这里不存在体积变化的不连续性。大量实验证明玻璃化转变温度与冷却速率有关，这就是玻璃化转变的动力学性质，一般情况下冷却速率改变一个数量级大小能引起玻璃化转变温度几度的变化。当冷却过程较长时，玻璃化转变温度移向较低温度，这是由于原子弛豫时间 τ 与温度有关。要使原子冻结成保持非晶固体的位形，必须满足 $\tau(T)$ 大于实验冷却时间。

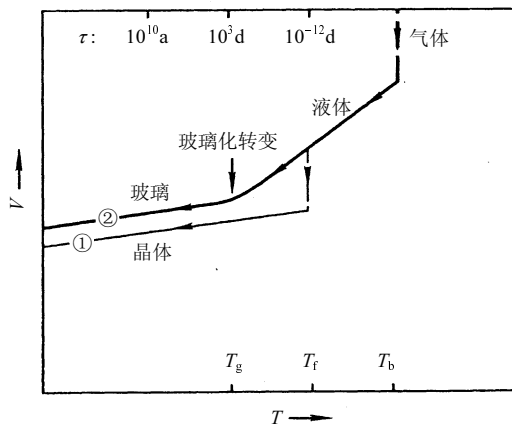


图 2 原子的集体凝聚成固态的两种普通的冷却途径
 路径①是到达晶态的途径；路径②是到达非晶态的快淬途径

长久以来，一直认为只有少量的材料能够制备成非晶态固体，有时某些氧化物玻璃和有机高分子化合物亦称为玻璃态固体。现在正确的观点应该是，玻璃形成的能力几乎是凝聚态物体的普遍性质，只要冷却速率足够快和冷却温度足够低，几乎所有的材料都能够制备成非晶态固体。表 1 为某些非晶态固体的成键形式和玻璃化转变温度，表中有金属、合金、氧化物和有机化合物^[1]。

表 1 某些非晶材料的成键形式和非晶转变温度^[1]

玻璃	成键	T_g/K
SiO_2	共价键	1430
GeO_2	共价键	820
Si_3Ge	共价键	—
$\text{Pd}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{P}_{0.2}$	金属键	580
BeF_2	离子键	570

玻璃	成键	T_g/K
As ₂ S ₃	共价键	470
聚苯乙烯	聚合键	370
Se	聚合键	310
Au _{0.8} Si _{0.2}	金属键	290
H ₂ O	氢键	140
C ₂ H ₅ OH	氢键	90
异戊烷	范德华力	65
Fe,Co,Ni	金属键	—

相对于处于能量最低的热力学平衡态的晶体相来说，非晶态固体是处于亚稳态，这是正确的，但是注意，要回复到晶体相，一般动力学已是达不到的，如玻璃一旦形成就能够保持实际上无限长的时间。在标准温度和压强下，石墨是稳定的热力学相，可是亚稳的金刚石仍然可永久保存。

1.2 非晶的长程无序

径向分布函数是用来表征非晶态金属结构的。在非晶态金属中存在短程序，有一定的最近邻和次近邻配位层，在径向分布函数中有明显的第一峰和第二峰。由于非晶态金属中不存在长程序，所以在径向分布函数中第三近邻以后没有可分辨出的峰。由于空间无规分布，单位体积平均粒子数密度为 \bar{n} 的点粒子系统，径向分布函数可从体积为 $4\pi r^2 dr$ 壳层中粒子数求得。图 3 中示出晶体、非晶和气体的典型径向分布函数曲线，在径向分布函数中半径 r 值大时的渐近线给出平均密度的信息，在图中以细虚线表示。有时以约化的径向分布函数 $g(r)$ 表示， r 值大时， $g(r)$ 渐近值为零。径向分布函数可从衍射实验的结果经傅里叶变换求得，因此衍射实验就成为研究非晶合金结构的重要手段。

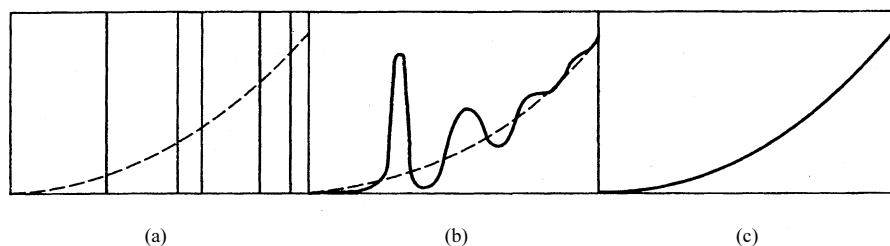


图 3 晶体、非晶、气体径向分布函数的示意图

(a) 晶体; (b) 非晶; (c) 气体

通过 X 射线、电子或电子散射实验的衍射数据，可算出非晶合金的原子尺度结构的一维描述。最近发展的扩展 X 射线吸收谱精细结构(EXAFS)进一步解决了散射技术的不足，后者仅描述固体中一个平均原子的周围环境，这对元素固体是可以的，但对不同原子组成的固体，这种平均的图像忽略了原子间的键合影响。图 4 是 Fe₈₀P₁₃C₇ 非晶的 X

射线的衍射强度，图中还与同成分晶态合金进行对比^[2]，这是典型的非晶 X 射线衍射强度曲线。图 5 是非晶 Si 和晶体 Si 的电子散射强度曲线^[3]。

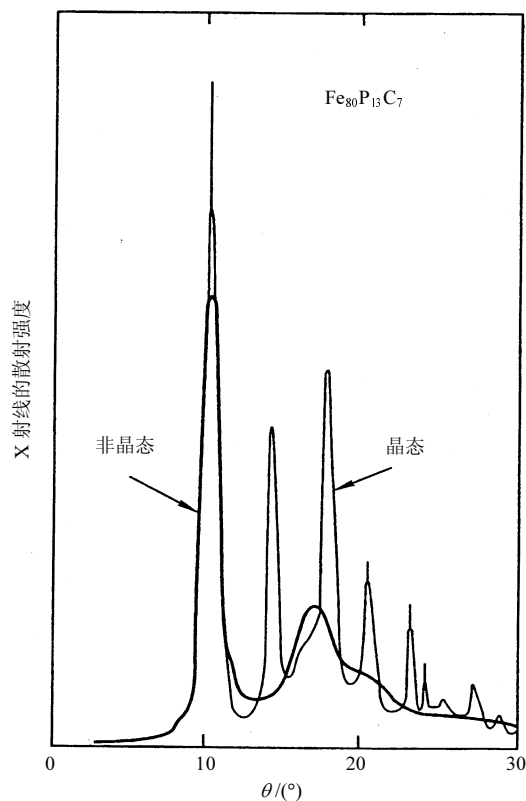


图 4 金属玻璃(粗线)和同一样品晶化后(细线)的 X 射线散射结果^[2]

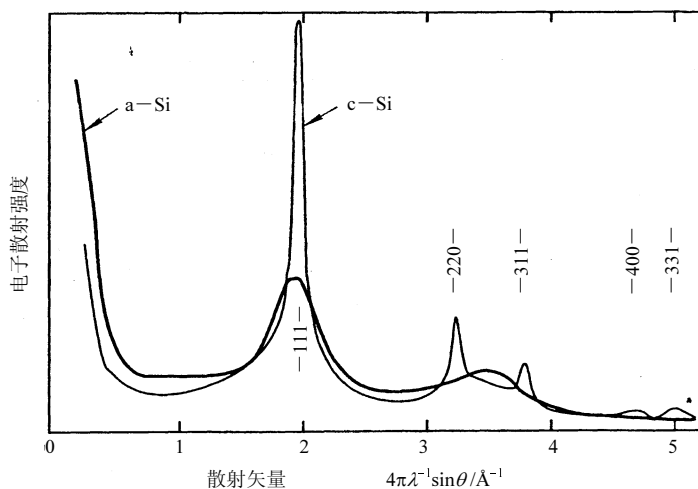


图 5 非晶硅(粗线)和同一薄膜部分晶化后(细线)的电子衍射图^[3]

由于这种长程无序，非晶材料在光学和电学性质上都会有很大的差异，图 6 是晶态、非晶态和液态 Ge 在电子激发区间的基本反射率谱^[4]。液态 Ge 的低频行为与晶态 Ge 和非晶 Ge 的行为不相同，对液态 Ge，在电子能量接近零时，反射率接近 100%，而对非晶 Ge 和晶态 Ge，反射率只有约 36%。这一点说明非晶是长程无序、短程有序。图 7 为非晶 Si 和晶态 Si 介电常数的虚部，可以看出，晶态 Si 的带是充满结构的特征，而非晶 Si 的带是光滑的^[5]，又证明了非晶的长程无序性，长程无序必然提高电阻率，见图 8^[6]。

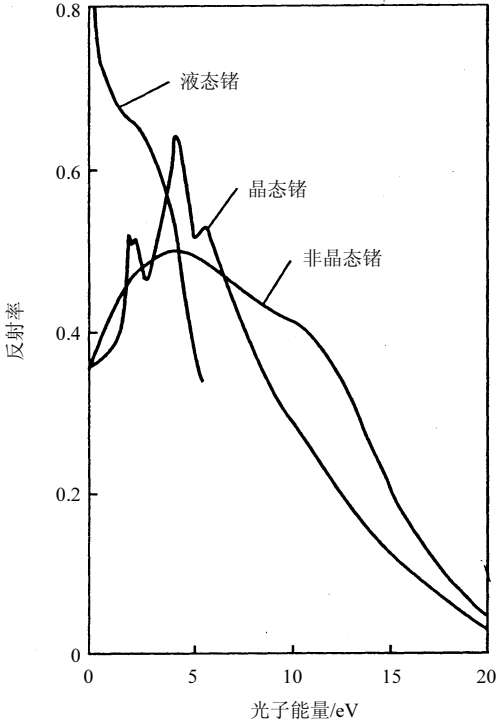


图 6 晶态、非晶态和液态锗在电子激发区间的基本反射率谱^[4]

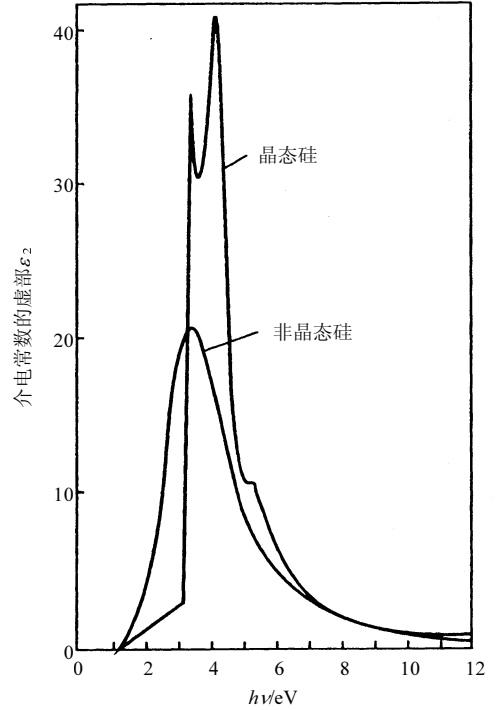


图 7 晶体硅和非晶硅电子跃迁光谱的比较^[5]

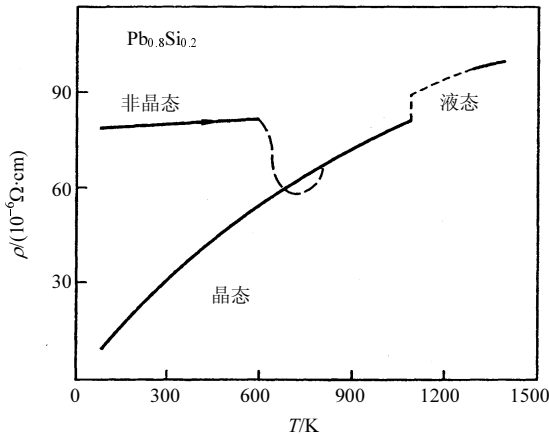


图 8 金属玻璃 $Pb_{0.8}Si_{0.2}$ 的电阻率^[6]

1.3 分子动力学计算机模拟

目前在电子、原子层次上的计算机模拟已经发展到一个关键时期。先进理论计算方法和超级计算机结合，以前所未有的细节和精度在电子、原子层次上理解材料的行为导致了一个新的交叉学科的诞生：计算材料科学。利用计算技术不仅能模拟实验，而且可以在实际制备材料前设计新材料和预测其性质。

分子动力学计算在材料科学中的应用，特别是在快速凝固和快速升温过程中的相变领域取得很大发展。如 Ni_3Al 是当代研究较多的一种金属间化合物，目前，常规的快冷技术能达到的冷却速率一般小于 10^7K/s ，无法使 Ni_3Al 非晶化。用计算方法就能知道在什么情况下可非晶化，弥补实验的不足。图 9 是冷却速率为 $4 \times 10^{13}\text{K/s}$ 时的全双体分布函数。可以看出，随着温度的下降，前三个峰变高，而峰谷变低，说明原子排列趋向短程有序。模拟终态为 300K 时，第二峰劈裂十分明显，表明非晶形成。从图 10 可见在 $R_{C1}(4 \times 10^{13}\text{K/s})$ 和 $R_{C2}(1 \times 10^{13}\text{K/s})$ 两种冷却条件下，代表非晶的 1551 键对量占优势，相反在 $R_{C3}(2.5 \times 10^{12}\text{K/s})$ 和 $R_{C4}(4 \times 10^{11}\text{K/s})$ 冷却条件下，没有 1551 键对，说明不能形成非晶^[7]。

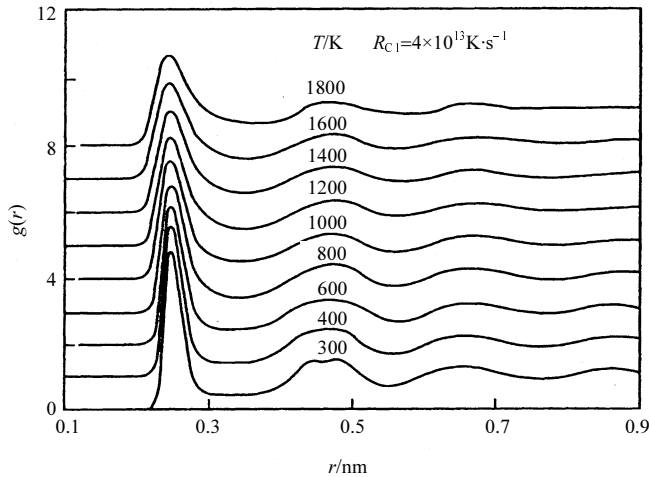


图 9 快速凝固过程中 Ni_3Al 在不同温度下全双体分布函数 $g(r)$ ^[7]

又例如高压试验比较困难，但在近自由电子近似下，用赝势理论可以预测高压相稳定性，金朝晖研究了高压时 Mg 的相变^[8]。图 11(a) 表示常压 Mg 以 $1 \times 10^{12}\text{K/s}$ 和 $6 \times 10^{12}\text{K/s}$ 的速率冷却时获得 hcp 结构，冷却速率为 $1.2 \times 10^{13}\text{K/s}$ ，可得到非晶结构。图中虚线为常压下液态 Mg 的 $g(r)$ 实验值。在高压(45GPa)下， Mg 在 $8 \times 10^{12}\text{K/s}$ 和 $5 \times 10^{13}\text{K/s}$ 的冷却速率下为 bcc 结构，冷却速率加大至 $1 \times 10^{14}\text{K/s}$ 也可得到非晶结构(图 11(b))。表 2 中列出了不同状态下的键对数^[8]。常压及高压下液态和非晶结构中 1551 键对和 1541 键对较多，增加压力导致 1551 键对进一步增多，1551 键对增多导致 $g(r)$ 第二峰的分裂。

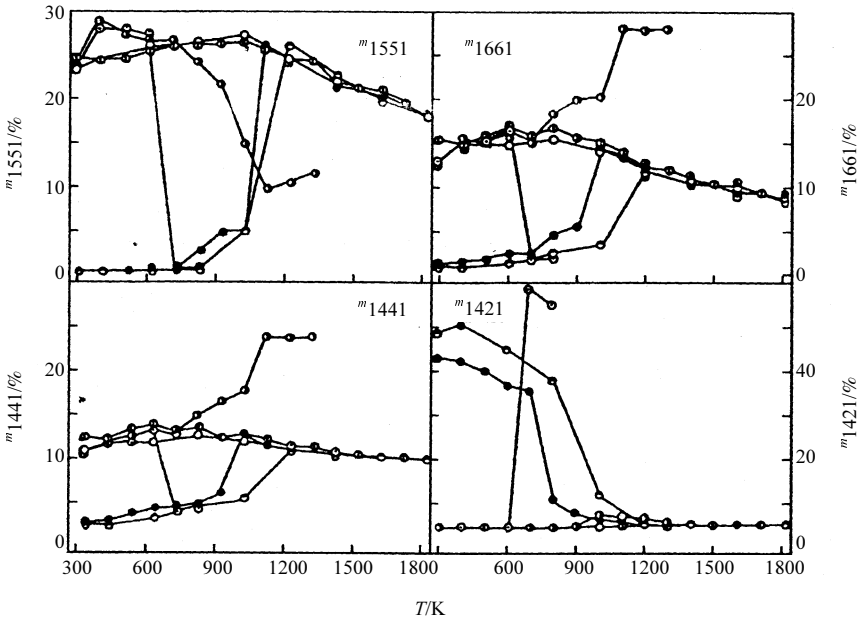


图 10 Ni_3Al 中各种键对相对数目 m 随温度 T 的变化^[7]

冷却速率/(K/s): $\circ R_{C1}$ 为 4×10^{13} ; $\odot R_{C2}$ 为 1×10^{13} ; $\bullet R_{C3}$ 为 2.5×10^{12} ; $\ominus R_{C4}$ 为 4×10^{11}

加热速率/(K/s): $\bullet R_{H1}$ 为 2.5×10^{12} ; $\odot R_{H2}$ 为 4×10^{11}

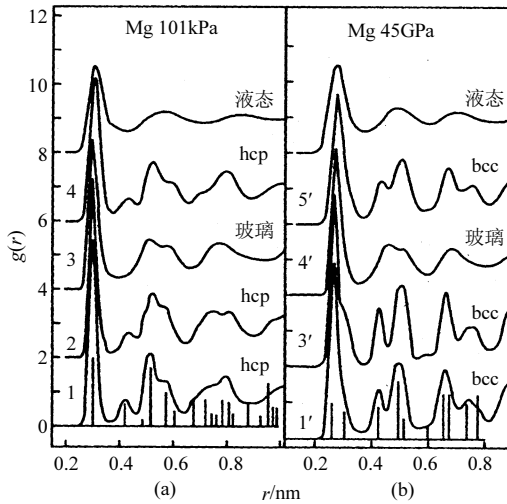


图 11 Mg 的全双体分布函数 $g(r)$ ^[8]

(a)常压; (b)45GPa 高压

冷却速率/(K/s)为 1: 1×10^{12} ; 2: 6×10^{12} ; 3: 1.2×10^{13} ; 4: 以 1.2×10^{13} 速率冷却后再以 1×10^{12} 速率加热;
1': 8×10^{12} ; 3': 5×10^{13} ; 4': 1×10^{14} ; 5': 2.5×10^{12}

表 2 常压和高压下 Mg 金属的液态、非晶态及晶态中的典型局域原子键对的相对数目^[8]

p/MPa	状态	1551	1541	1421	1422	1431	1661	1441
0.101	液态	0.115	0.135	0.039	0.078	0.211	0.04	0.044
	非晶态	0.178	0.224	0.095	0.116	0.216	0.044	0.026
	晶态(hcp)	0	0.052	0.459	0.330	0.04	0.002	0.008
45×10^3	液态	0.2133	0.143	0.018	0.036	0.154	0.094	0.080
	非晶态	0.332	0.205	0.032	0.056	0.156	0.109	0.071
	晶态(bcc)	0.039	0.072	0.011	0.005	0.04	0.458	0.350

王鲁红^[9]计算了 Au 和 Ni 的液态、过冷液态和固态的双体分布函数。双体分布函数与实验结果十分接近。双体分布函数的第二峰劈裂是逐渐发生的，在较低的温度下完全劈裂为两个峰，通常认为这是非晶态的固有特征。按照 Abraham 提出的方法确定非晶态转变温度 T_g (图 12)。用分子动力学方法也对 Au 和 Ni 进行计算，求得 Au 和 Ni 的冷却速率必须分别大于 $3.8 \times 10^{13} \text{K/s}$ 、 $4.0 \times 10^{13} \text{K/s}$ 才能获得非晶态，玻璃化转变温度分别为 787K 和 1010K。快速凝固过程结构变化的主要特点是二十面体序增加，动力学因素控制结构的演化规律。过冷液态与非晶态结构的主要差别是非晶态中二十面体序更强，而过冷液态中的局域序分布范围广，表现出更大的无规性。

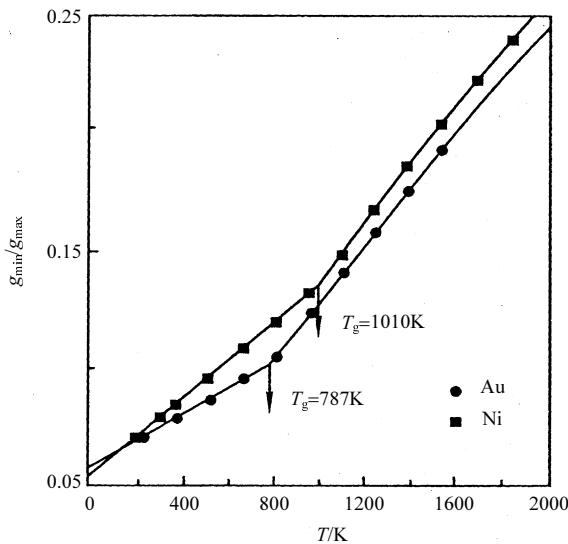


图 12 Abraham 系数 g_{\min}/g_{\max} 与温度的关系^[9]

1.4 非晶合金中的原子扩散

扩散是一种由热运动所引起的溶质原子或基质原子的输运过程，非晶合金中的许多重要性能与扩散有着直接的联系，如自扩散影响着非晶合金的黏度、应力蠕变、顺磁性

随着时间的变化以及电阻、内耗、晶化速度等；化学扩散(即外来物质的迁移)决定着氧化动力学、化合物的形成以及非晶扩散阻挡层的失效等，它还可被用来研究晶化动力学。非晶合金中的原子扩散除存在间隙机制和空位机制外，更多的情况下则属于相邻原子簇的协同运动，非晶合金中氢几乎肯定是通过间隙机制扩散。对某些略大一些的原子，它在非晶合金中的扩散可看成是空位扩散。由于非晶合金中没有严格意义上的空位，所以扩散进行过程中所涉及的空位只是一种假定意义上的类空位，邻近原子的协作式运动是较大原子在非晶合金中的扩散机制。它是通过大量小的间隙再分布，从而产生少量大的间隙来进行的。

原子在非晶合金中的扩散会受到扩散基体自身结构、化学成分、扩散原子种类等诸多因素的影响。弛豫对非晶合金扩散的影响取决样品的制备方法，即与它的热历史有关。一般来说，弛豫所产生的结构变化对扩散的影响是微小的，所以测量难度很大。对那些制备过程中已经产生自弛豫的非晶合金来说，弛豫对其扩散没有明显影响。

塑性变形对非晶合金中原子扩散的影响可以根据自由体积的变化进行很好的解释。塑性形变增加了非晶合金中的自由体积分数，从而促进了非晶合金中的原子扩散。在每个温度下，扩散系数的大小按下列顺序：形变态 > 淬态 > 弛豫态。辐照对非晶合金中原子扩散的影响是减小其扩散系数值。Cahn 等^[10]测量了快中子辐照前后非晶 $\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$ 中金的扩散系数。他们发现辐照减小扩散系数，尽管辐照通常增加平均原子体积；他们认为辐照增强化学短程序引起的体积缩小和金扩散系数的相应减小。影响非晶合金中扩散的因素除了以上提到的之外，溶质原子浓度^[11]和环境压力^[12]等都会不同程度影响非晶合金中的原子扩散。

到目前已使用过的测量非晶合金中原子扩散的方法中，大多数都与离子束有关。如在最早的测定银在非晶 $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$ 合金中原子扩散的研究中， ^{110}Ag 被注入到非晶合金的浅表层下，紧接着进行扩散退火，最后用氩离子逐渐剥蚀样品表面。银的浓度深度曲线通过计量溅射掉物质的放射性得到。用二次离子质谱 SIMS 法仍离不开离子剥蚀，但它抛开了放射性同位素示踪，而选用稳定同位素。用此法测定了 Al 在 $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金中的扩散系数，见图 13^[13]。不采用离子剥蚀，也可利用无损的卢瑟福背散射(RBS)方法。另一个特殊复杂的、精确的无损测试扩散系数的手段为核反应法，它是利用扩散原子与探测离子之间的核反应来进行的。

非晶合金中的原子扩散还可以通过一系列间接方法测得，即通过测量受扩散控制或与扩散有关的物理量、化学量的变化来达到测量扩散系数的目的。它们共同的特征就是不需要直接测量浓度深度分布曲线。间接方法测量扩散系数必须具备以下条件：首先，有与原子扩散相关联的物理或化学过程；其次，此过程可用明确的数学关系式表达出来；最后，相应的物理量和化学量可以精确测定，如通过研究非晶合金的晶化动力学、溶质迁移控制的内耗(测量氢扩散)、核磁共振线的移动窄化、多层膜的 X 射线衍射、黏滞流变以及表面偏析动力学方法等求得。如图 14 为用表面偏析动力学方法测得 Si 在 $(\text{Fe}, \text{Ni})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ 非晶合金中的扩散系数^[14,15]。

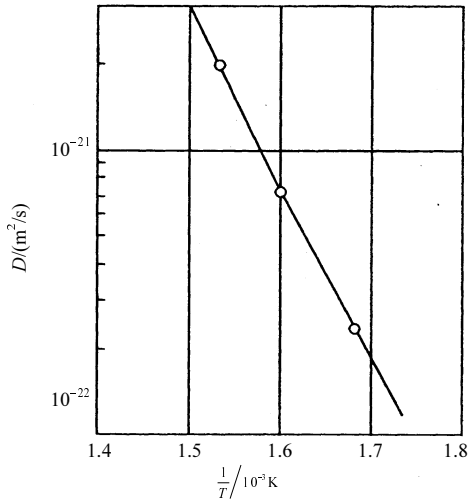


图 13 Al 在 $\text{F}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金中的扩散系数^[13]

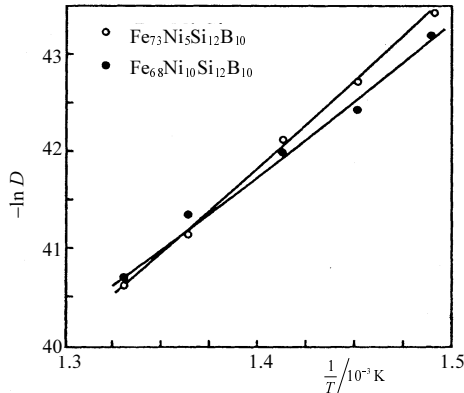


图 14 Si 在 $(\text{Fe}, \text{Ni})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$ 非晶合金中的扩散系数^[14]

2 非晶合金的形成规律

2.1 形成非晶合金的合金化原则

不同金属或合金形成非晶的能力相差甚远，如 S 和 Se 在一定的冷却速率下可形成非晶，一些典型的纯金属则需要大于 10^{10}K/s 的冷却速率下才能抑制成核，形成非晶。合适的合金化能在冷却速率小于 10^6K/s 就能形成非晶；对 $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ 、 $\text{Pd}_{60}\text{Cu}_{20}\text{P}_{20}$ 和 $\text{Pd}_{56}\text{Ni}_{24}\text{P}_{20}$ 三个合金，冷却速率低到 10^2K/s 就能形成毫米级的大块非晶。

目前已知对二元系合金形成非晶的几条原则，见图 15^[16]。

(1) 后过渡族金属和贵金属为基的合金，并含有原子分数约 20% 的半金属(如 B、C、Si、P 等)，易形成非晶合金，如 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 、 $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ 、 $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 等。

(2) 由周期表右侧的 Fe、Co、Ni、Pd 等后过渡族金属以及 Cu 和周期表左侧的 Ti、Zr、Nb、Ta 等前过渡族金属组成的合金易非晶化，如 $\text{Ni}_{15}\text{Nb}_{50}\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 等。

(3) 由周期表 IIA 族碱土金属(Mg、Ca、Sr)和 B 副族溶质原子(Al、Zn、Ga)等组成的合金容易形成非晶合金，如 $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_{30}$ 、 $\text{Ca}_{35}\text{Al}_{65}$ 等。

2.2 形成金属玻璃半经验判据

最初简单的表示玻璃金属形成能力有几种方法：一为 T_g/T_m 比值，其中： T_g 为玻璃化转变温度； T_m 为合金熔点，比值越大，越易形成非晶。处在温度-时间转变曲线“鼻子”处的黏度越大， T_g/T_m 越高；二为 $(T_x - T_g)$ 值，其中： T_x 为结晶温度。 $(T_x - T_g)$ 值越大，越易形成非晶。从 $(T_x - T_g)$ 参数值又派生出 $K_{gl} = (T_x - T_g)/(T_m - T_x)$ 和 $S = (T_p - T_x)(T_x - T_g)/T_g$ ，其中： T_p 为结晶峰值温度。 K_{gl} 或 S 越大，越易形成非晶；三为 ΔH 和 ΔS 热力学值，一般增加 ΔS 和减小 ΔH 能减少均质成核速率和结晶生长速率，有利于非晶的形成。同样增加固液界面能也有同样效果。

Marcus 和 Turnbull^[17] 提出一个归一化参量 $\Delta T/T_1^0$ ， ΔT 为 T_1 偏离理想液相线温度 T_1^0 的偏离量， T_1^0 值为

$$T_1^0 = \frac{\Delta H_f^A T_m^A}{\Delta H_f^A - R \ln(1-x) T_m^A} \quad (1)$$

其中： ΔH_f^A 为溶剂金属的熔化热； T_m^A 为溶剂金属的熔点； x 为溶质的摩尔分数。

$\Delta T/T_1^0$ 为大的正数时，表示玻璃形成能力(GFA)大。这个判据适合于预测后过渡族金属-类金属合金系，但对某些后过渡族金属-前过渡族金属合金系是不适用的，因为 $\Delta T/T_1^0$ 为负值。

Donald 和 Davies^[18] 对金属-金属型和金属-类金属型的共晶合金可用下式来描述合金的 GFA:

$$\Delta T^* = (T_1^{\text{混合}} - T_1)/T_1^{\text{混合}} \quad (2)$$

$$T_1^{\text{混合}} = \sum_{i=1}^n x_i T_m^i \quad (3)$$

其中： x_i 为几个组分的合金的第 i 组分的摩尔分数； T_m 为熔点。

另外一个经验判据是二元合金两个组分的原子直径至少相差 15% 以上，在周期表中族数的差至少为 5。但是有些合金系的 Δn 并不一定，要小于 5 才能容易形成金属玻璃，如 B_e -(Ti, Zr) 系的 $\Delta n = 2$ ，Ca-Mg 系的 $\Delta n = 0$ ，都易形成非晶态。

对非晶形成的模型或准则最关键的是要能成功地预言什么成分和需要多大冷却速率才能抑制成核。为此首先要有结晶动力学的知识。

结晶分数 x 是和成核频率 I (在单位时间 t 和单位体积中出现晶核数) 和晶面生长速率 R 有关:

$$x = \frac{1}{3} \pi I R^3 t^4 \quad (4)$$

对均质成核:

$$I \approx Nv \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3 T_f^2}{3L^2 kT\Delta T^2}\right) \quad (5)$$

对典型的具有低熔融熵的金属:

$$R \approx a_0 v \left[1 - \exp\left(-\frac{L\Delta T}{kTT_f}\right) \right] \quad (6)$$

其中: v 为原子跳跃频率约为 D/a_0^2 ; N 为单位体积中的原子数; γ 为固液界面能; T_f 为凝固的平衡温度; L 为单位体积的熔融潜热; k 为玻尔兹曼常量; T 为温度; ΔT 为过冷度(等于 $T_f - T$); a_0 为原子间距。

利用上面 3 个方程式, 可得到图 17。从该图可预测冷却速率要多大才能形成非晶。

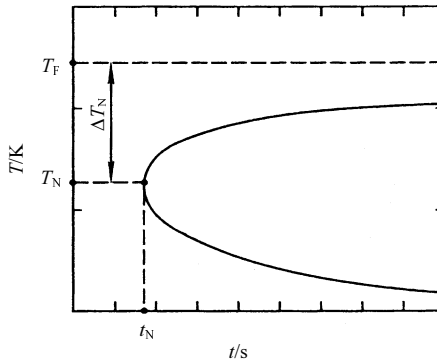


图 17 预测开始结晶的温度-时间图(T_F 为凝固温度; T_N 为成核温度)

柳百新作了系统的离子束混合实验来考察元素的晶体结构、原子尺寸和电负性对非晶形成能力的影响。建议用特征参数最大可能非晶化范围(MPAR)作为非晶形成能力的度量, MPAR 等于 100%(合金全成分)减去平衡相图两端最大固溶度。MPAR 越大, 非晶态合金可能在更宽的成分范围内获得^[19]。柳百新又提出用两个特征参数 ΔH_f -MPAR 的定量配合来预言非晶形成能力。图 18 是 ΔH_f -MPAR 图, 归纳了共 54 个二元金属系统中的实验结果。发现: ①MPAR < 20% 的系统中是很难获得非晶态合金的; ②MPAR > 20% 的系统是可能获得非晶态合金的; ③当 MPAR > 65%, 同时 $\Delta H_f < 0$ 的系统中, 非晶态合金能在较宽的成分范围内获得, 也即非晶化是容易的。并由此建议根据非晶形成能力的不同, 把二元合金系统划分为三类: 很难、可能和容易形成非晶的系统^[20]。

柳百新等首先指出了多层膜中界面的重要作用并估算了界面自由能。计算结果表明: 对于 $\Delta H_f > 0$ 的系统, 界面能随界面原子份额的增加而增加, 使多层膜的初始能态升高而非晶态呈凸形的自由能曲线相交割, 因此使靠近组元两侧的成分范围内非晶化成为可能。进一步提高界面份额可以使多层膜初始能态完全超过非晶态, 因此在自由能最高的中心成分附近也可能获得非晶合金。这些都已用实验作了证实。而对于 $\Delta H_f < 0$ 的系统, 界面能对合金化的影响是很小的。因此建立了同时适用于 $\Delta H_f < 0$ 和 $\Delta H_f > 0$ 的二元金属

系统中多层膜离子束混合形成非晶合金的热力学模型^[21]。

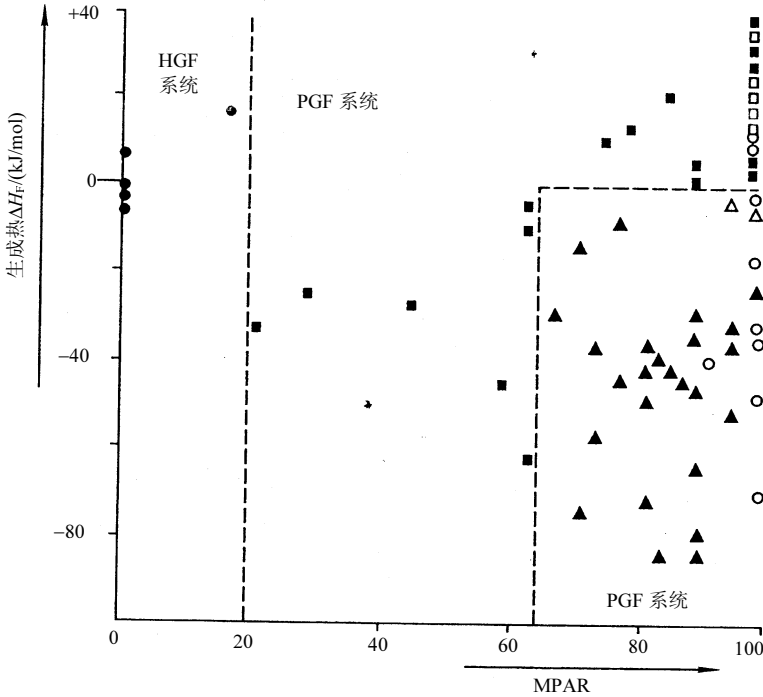


图 18 ΔH_F -MPAR 图

表示二元金属系统按照非晶形成能力而划分为三类：

▲容易(RGF)；■可能(PGF)；○很难(HGF)形成非晶的系统^[20]

范国江等^[22,23]提出一个辩证的观点，在机械合金化制备非晶中，机械球磨非晶条带可以产生两种作用，一种是破坏短程序可减少成核数，另一种是产生自由体积可加速晶体生长。二种机制的竞争决定了非晶 $Fe_{80}B_{20}$ 合金的热稳定性。证明低能球磨可提高其热稳定性，低能球磨时间的延长增加 $Fe_{80}B_{20}$ 非晶合金的结晶温度 T_p 、结晶潜热 ΔH 和结晶激活能，见表 3。把 Al 粉(200 目, 99.9%)和 Ti 粉(360 目, 99.9%)用机械合金化方法合成 $Ti_{100-x}Al_x$ 合金，发现 $x \geq 64\%$ 生成 Ti(Al)过饱和和固溶体； $x \leq 28\%$ 生成 Al(Ti)过饱和和固溶体；只有在 $29\% < x < 63\%$ 时生成非晶合金，见图 19^[24]。

表 3 低能球磨时间对 $Fe_{80}B_{20}$ 非晶合金结晶温度、潜热和激活能的影响^[23]

球磨时间/h	T_p/K	$\Delta H/(4.142J/g)$	E_a/eV
0	751.8	128.3	2.78
5	752.4	128.0	2.81
10	754.3	135.7	2.95
20	755.4	140.9	3.01
40	755.6	143.7	3.06

2.3 热力学 T_0 线判据

Baker 和 Cahn^[25]对热力学 T_0 线曾作过精辟的分析,对分析非晶合金的形成有重要意义,在二元相图上 T_0 线是液相摩尔自由能(G_L)和固相摩尔自由能(G_S)相等时的轨迹线,即 $\Delta G=0$ 。在相图上 T_0 线一定是在液相线和固相线之间。这根 T_0 线标志着无扩散凝固时液相组成和温度的最高极限。 T_0 线可以通过合金热力学的运算求得。

快速凝固时, T_0 线也像固相线和液相线一样延伸,如图 20 所示^[26,27]。图(a)中的 T_0 线是图(b)中 G_L 和 G_S 线相交点的轨迹。不同的 G_S 线会得到不同的 T_0 线,如图中的 T_{0I} 和 T_{0II} 线,对 T_{0I} 可得到连续的亚稳相固溶体;相反,对 T_{0II} 不可能获得连续的亚稳相固溶体。

现在再来举几个实例进行讨论。图 21(a)为 Ag-Cu 系,其 T_0 是一条连续曲线,因此它能在快速凝固下生成连续固溶体 α ^[27]。图 21(b)中两条 T_0 线相切,如 Al-Al₆Fe 系,此时不能形成连续固溶体。图 21(c)中两条 T_0 线不连续又不相切,如 Pd₇₃Si₁₂Cu₁₅-Pd₉Si₂ 系,这标志着在一个很大成分范围内,不能无扩散凝固。从图 22 可看出^[28],如合金成分不能和 T_0 线相切就不可能进行无扩散凝固或无分配凝固。由于液相向固相转变延伸到很低温度,无法结晶,在这种情况下,很容易生成非晶合金。在图 21(c)上标出凝固速率大到一定值后,生成非晶。

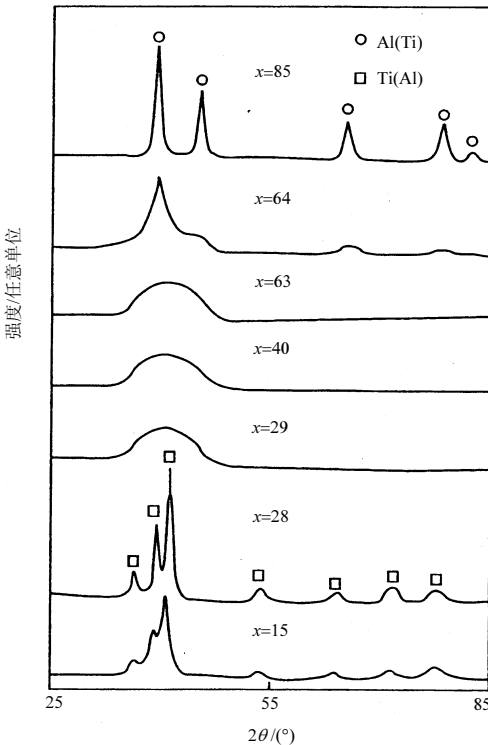


图 19 机械合金化法制成的不同 Ti_xAl_{100-x} 合金的 X 射线衍射图^[24]

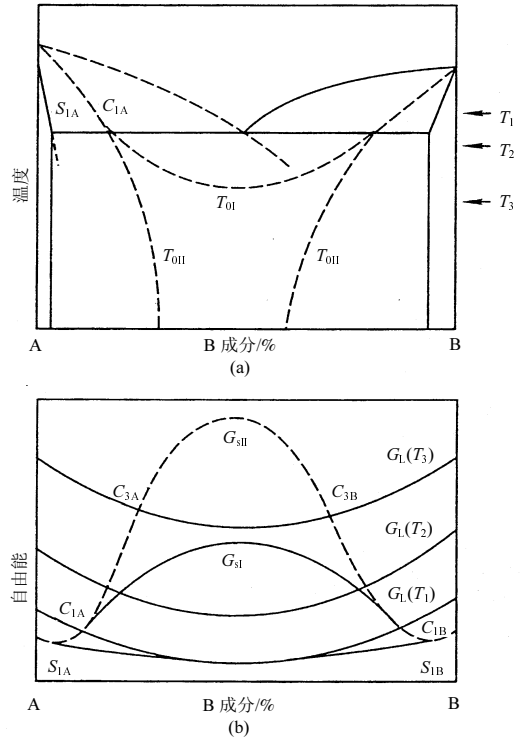


图 20 快速凝固对 T_0 线的影响^[26]
(a) T_0 线在相图上的延伸; (b) 不同 G_S 得到不同 T_0

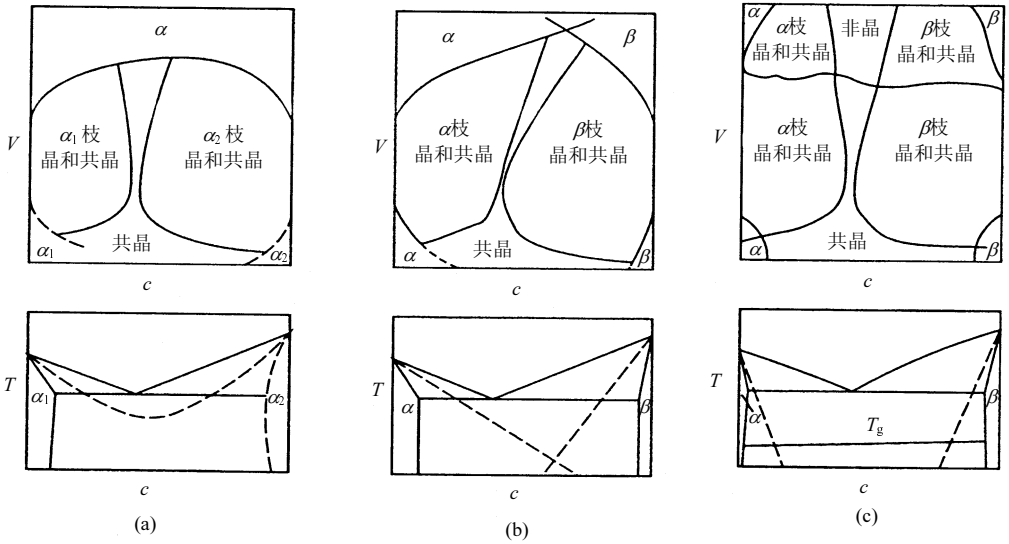


图 21 三种不同形状的 T_0 线图^[28]
 (a) T_0 是一条连续曲线; (b) 两条 T_0 线相切; (c) 两条 T_0 线不连续又相切

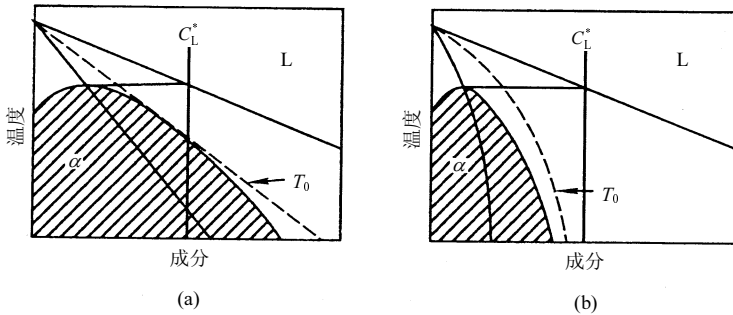


图 22 无分配凝固的必要条件^[28]
 (a) 成分切过 T_0 线, 能无分配凝固; (b) 成分未切过 T_0 线, 不能无分配凝固

2.4 高压下非晶合金的形成

自从非晶发现以来, 人们一直尝试去制备大块状的非晶, 以使非晶的优良性能得到更好的应用。一类方法是使晶体的能量升高, 在较低的温度(低于其相应的非晶晶化温度)向非晶自发转变。高压下固态反应非晶化便是典型一例, 高压导致了高能亚稳新晶相的形成, 其能量比非晶相还高, 在室温下便会自动转变或分解而成为非晶; 另一类方法便是设法把无序状态过程(如液态)冻下来, 像气相沉积、熔体急冷等。前人的工作出发点是使原子来不及移动从而不能长程扩散, 达到了把熔体状态结构保持下来形成非晶的目的。但是要使原子来不及移动, 必须有很高的冷却速率, 这便决定了熔体急冷、气相沉积不能得到大块非晶。高压正是实现这种目的且十分有效的一种手段, 由于压力的引入, 原子间隙减小, 原子难以扩散, 更不用说长程扩散, 这就使得整个无序状态更易保留下

来成为可能，从而形成一大块的非晶合金。

李冬剑研究了 Cu-Ti 非晶合金的形成。Cu₆₀Ti₄₀ 从 5.5GPa、1573K，以 300K/s 冷却后，对试样的 X 射线分析结果表明 Cu₆₀Ti₄₀ 合金已基本上转变为非晶。图 23 为 Cu₆₀Ti₄₀ 非晶的电子衍射照片，明显为一非晶环^[29]。当 Cu₆₀Ti₄₀ 从 5.5GPa、1573K，以 50K/s 速率冷却时，还能看到有微量的非晶峰存在。说明，在同样的压力下，冷却速率越快，高温无序态(熔态)就越容易保存下来。当 Cu₆₀Ti₄₀ 从 5.5GPa、1373K，保温保压 5min 后，以 300K/s 冷却时，亦得到部分的 Cu₆₀Ti₄₀ 非晶，其非晶漫散峰也特别明显，在 3GPa 下从 1473K 以 300K/s 压淬下来后的 X 射线衍射图谱，已全为晶相，说明高压下熔态淬火是存在临界压力的，当低于此临界压力时，便不可能得到非晶相。对于 Cu₆₀Ti₄₀ 合金来说，以 300K/s 冷却时，其临界压力介于 3~4GPa。在 Cd-Sb 系我们证实在高压下熔态淬火也能获得非晶合金，见图 24^[30,31]。在 9GPa 下将试样加热至 670℃，保持 5min，用液氮以 10²K/s 快冷至室温。图 24(a)为原始 Cd₄₃Sb₅₇ 晶体的 X 射线衍射曲线。图 24(b)至(f)分别在室温保持 12h、24h、36h、48h 和 60h 后的高压亚稳相。高压快冷后形成 γ 亚稳相，为一简单六方结构，(a)为 0.3182nm，(c)为 0.2939nm。随着时间的延长，γ 亚稳相逐渐消失，见图 24 (b)至(e)。到 60h 后全部变为非晶相(图 24 (f))。

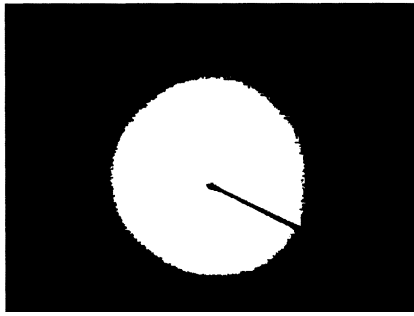


图 23 Cu₆₀Ti₄₀ 非晶的电子衍射照片^[29]

压力对熔体黏度和密度有作用^[32]。如熔体在常压下的黏度为 η_0 ，则在压力 p 下的黏度为

$$\eta(p) = \eta_0 \exp\left(\frac{(E + pVN_A)}{kT}\right) \quad (7)$$

其中： E 为黏滞流变激活能； V 为体积； N_A 为阿伏伽德罗常数； k 为玻尔兹曼常量； T 为热力学温度。熔体的黏度随着压力的增加而增加。固体的黏度也是随着压力的增加而增加，但是，固体的体积随压力的变化不如熔体的大。因此，虽然常压下固体黏度要远大于熔体，但熔体黏度随压力的增加却比固体要快得多。所以熔体和固体的黏度随压力的变化曲线存在一交点，此处压力即为临界压力 p_c 。同样，熔体和固体的密度亦存在类似的关系。在常压下，熔体的密度比固体的要小，此时熔体体积是膨胀的；当压力上升时，熔体的密度与固体的一样要上升，但是，熔体密度上升的速度比固体的要快得多。

当熔化温度随压力的上升而下降，即 $T-p$ 相图上的熔化曲线斜率为负值时，凝固过程为体积膨胀过程，压力将抑制原先的从熔态恢复到初始晶态的转变，而促使液体无序状态在室温保存下来。高压下熔态淬火形成非晶的条件同样为那些具有斜率为负的熔化曲线的体系。必须高于临界压力熔化温度方能随压力的上升而下降，因此非晶的形成能力取决于临界压力的大小。压缩率大的体系临界压力小，非晶容易形成；而压缩率小的体系临界压力大，非晶相难以形成。

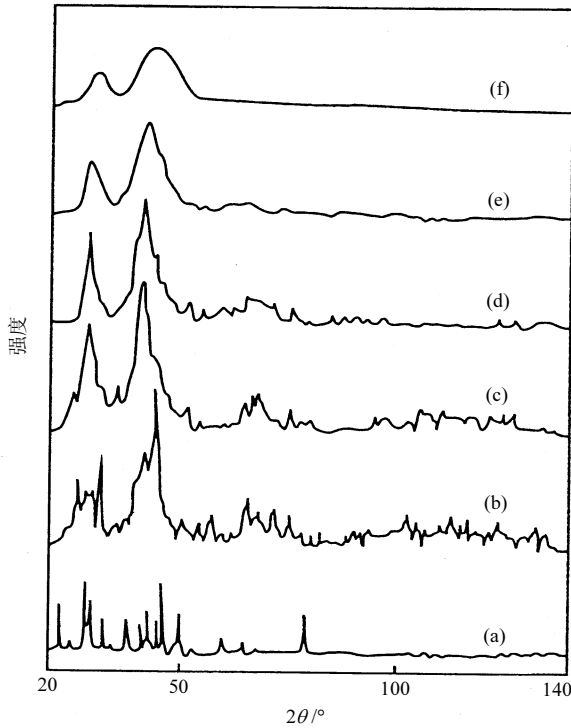


图 24 $\text{Cu}_{43}\text{Sb}_{57}$ 合金高压亚稳相的 X 射线衍射图($\text{CuK}\alpha$)^[30,31]
 (a)原始晶体; (b)~(f)高压亚稳相在室温分别保持 12h、24h、36h、48h 和 60h

高压下玻璃化温度 T_g 与压力也有很大关系^[33]:

$$T_g = T_g^* \frac{E + W + pVN_A}{E^* + W^*} \quad (8)$$

其中: T_g^* 为常压下的玻璃化温度; W^* 为常压下形核势垒; W 为压力 p 下形核势垒。

由式(8)可见, 由于 $W^* \ll E^*$, 可以粗略地看出 T_g 是随着压力的升高而升高的。

(1) 对于 $\Delta V_f = V_L - V_S > 0$ 的体系, $dT_m/dp > 0$, 其熔点 T_m 是随 p 的上升而升高的, 因而, 虽然 T_g 是随压力的上升而升高, 但是 T_g/T_m , 作为非晶形成能力的判据, 基本上随压力的变化而只发生很小的变化。

(2) 对于 $\Delta V_f = V_L - V_S < 0$ 的体系, $dT_m/dp < 0$, 其熔点是随压力的增加而下降的, 而

此时, T_g 依然随压力的增加而升高, 两个原因的结合导致了 T_g/T_m 的升高, 结果非晶形成能力增强, 促使了非晶的形成。

由此可见, $\Delta V_f = V_L - V_S < 0$ 的体系, 能够在压力下从熔态淬火形成非晶, 有利于非晶的形成, 而且 $|\Delta V_f|$ 越大, 所需要的压力越小, 也越易形成非晶。

3 非晶材料制备技术

制备非晶材料的方法有下列几类:

- (1) 液态快冷: ① 熔液急冷法; ② 雾化法; ③ 激光熔凝法。
- (2) 纯熔液大过冷: ① 乳化液滴法; ② 熔剂法; ③ 落管法。
- (3) 物理和化学气相沉积: ① 蒸发法; ② 溅射法; ③ 激光化学气相沉积法; ④ 等离子体激发化学气相沉积法。
- (4) 辐照: ① 离子轰击法; ② 电子轰击法; ③ 中子辐照法; ④ 离子注入法; ⑤ 离子混合法。
- (5) 化学: ① 氢化法; ② 电沉积法; ③ 化学镀法。
- (6) 机械: ① 高能球磨法; ② 机械合金法。
- (7) 反应: ① 固态反应法; ② 固溶体分解法。
- (8) 高压。

下面我们选几种制备非晶材料的主要方法加以描述。

3.1 熔液急冷法

熔液急冷法的示意图见图 25, 其中(a)、(b)、(c)、(d)分别为锤砧法、单辊法、悬纺丝法和双辊法, 都是属于熔液碰到金属冷表面而快速凝固。用这种方法, 液流可以喷到辊轮的内表面或外表面。单辊法又可分为两种: 一种是液流自由喷射到转动的辊轮上; 另一种是平面流铸造法。后者把金属液容器放得十分靠近辊轮面上, 熔池同时直接接触喷嘴中的液流和转动的辊轮, 这种方法可阻尼液流的扰动, 改善条带的几何尺寸精度, 反过来又保证在条带的不同部位处于相同的冷却速率, 从而获得均匀的组织。

根据传热机制, 单辊法的界面传热系数是一个重要参数, 可达到 $10^6 \text{N}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 可估算单辊法的固液界面前进速度约 1m/s 。冷却速率主要依赖于条带的厚度, 见式(9)。一般情况下冷却速率可达 $10^5 \sim 10^6 \text{K/s}$ 水平。

$$T = \frac{h(T - T_0)}{l\rho C} \quad (9)$$

其中: T 为冷却速率; h 为界面传热系数; T 为熔液温度; T_0 为辊轮温度; l 为条带厚度; ρ 为金属密度; C 为金属热容量。

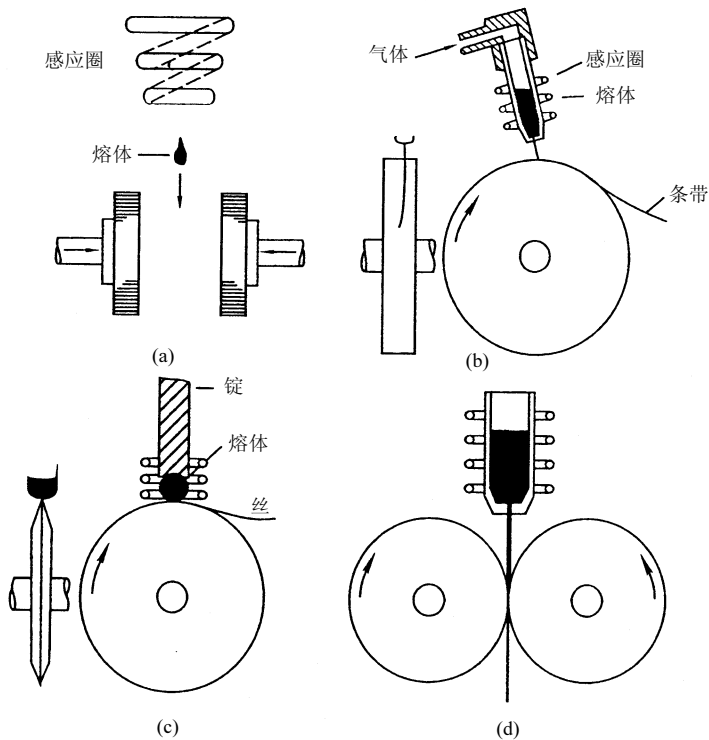


图 25 熔液急冷法示意图

(a) 锤砧法；(b) 单辊法；(c) 悬滴纺丝法；(d) 双辊法

3.2 雾化法

图 26 为雾化法的示意图。在亚音速范围内，克服液流低的切阻，变成雾化粉末，对高性能易氧化材料往往用氩气雾化法，但气体含量仍高，一般高温合金的含氧量在一二百个 $\mu\text{g/g}$ 。冷却速率也不高，在 $10^2 \sim 10^3 \text{K/s}$ 。粉末质量不高主要因为有较高的气孔率，密度较低，粉末颗粒有卫星组织，即大粉末颗粒上粘了小颗粒，使组织不一致，筛分困难，增加气体玷污。后来又发展氦气下强制对流离心雾化法，使冷却速率提高至 10^5K/s 。在氦气下可比在氩气下获得大一个数量级的冷却速率。目前又发展到超声雾化法，它是采用速度为 2~2.5 马赫和频率为 20000~100000Hz 的脉冲超声氩气或氦气流直接冲击金属液流，从而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，当压缩时空腔受压又急剧闭合，同时产生几百个兆帕的冲击波，把熔液打碎。一般是频率越大，液滴越小，冷却速率可达 10^5K/s 。表 4 为不同雾化工艺的冷却速率和粉末质量。冷却速率的计算式为

$$T = \frac{3h(T - T_0)}{l\rho r} \quad (10)$$

其中： r 为液滴半径。

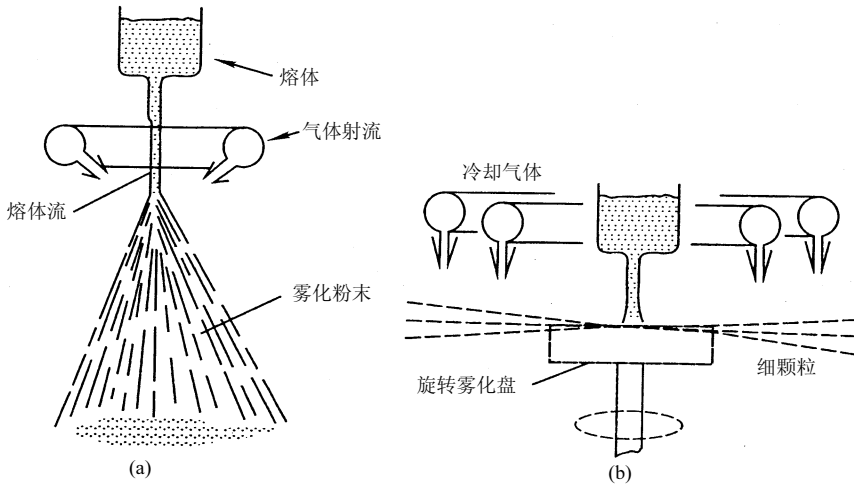


图 26 雾化法示意图

(a)气体雾化法；(b)旋转盘雾化法

表 4 不同雾化工艺的冷却速率和粉末质量

工艺	粉末粒度/ μm	平均粒度/ μm	冷却速率/(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
电流体动力学雾化	$10^{-3}\sim 40$	$10^{-1}\sim 10^{-2}$	$10^7\sim 10^8$	无	球形，无卫星
电火花剥蚀雾化	$10^{-3}\sim 75$	$10^{-1}\sim 10^{-2}$	$10^7\sim 10^8$	无	球形，无卫星

3.3 激光熔凝法

图 27 为激光熔凝法的示意图。这种技术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($10^{-3}\sim 10^{-12}\text{s}$)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，冷却速率可达 $10^5\sim 10^9\text{K}/\text{s}$ 。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，峰值功率密度可达 $400\sim 1700\text{kW}/\text{cm}^2$ 。若是 2kW 输出的连续激光器，功率密度可达 $70\text{kW}/\text{cm}^2$ 。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。

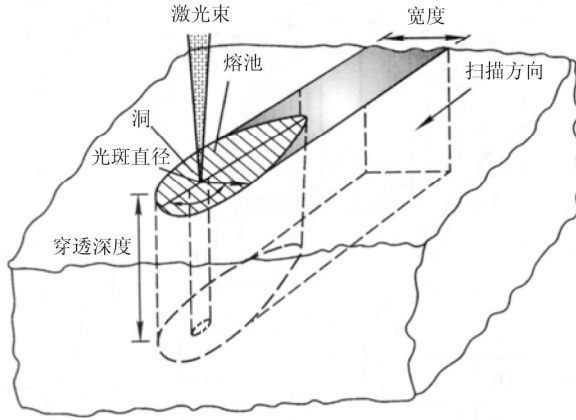


图 27 激光熔凝法示意图

提高激光快速熔凝冷却速率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 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十倍或交互作用时间减小一百倍，都相当于使熔池深度减小十倍，凝固速率增加十倍，液相中温度梯度提高十倍和冷却速率提高一百倍。

如果激光吸收长度小于热扩散距离，则热源成为表面热源，冷却速率近似为

$$T = \frac{(1 - R^*)I_0}{\rho C (2\alpha_s t_p)^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

其中： R^* 为激光到金属表面的反射率； I_0 为激光功率输出； α_s 为热扩散率； t_p 为脉宽。

如果激光吸收长度大于热扩散距离，此时可忽略热扩散的作用，冷却速率近似为

$$T = \frac{2\alpha_s(1 - R^*)I_0 a^3 t_p}{\rho C} \quad (12)$$

其中： a 为吸收系数。

图 28 为激光快速熔凝时，冷却速率、熔化表层厚度和被吸收功率密度之间的关系^[34]。规律是一样的，熔化表层越薄，冷却速率越大。被吸收功率密度越高，冷却速率也越大。

注意不同激光束对同一材料不同状态的吸收系数是不一样的，见图 29，红宝石激光和钕玻璃激光在非晶硅、晶体硅和液态硅中的吸收系数有很大差别^[35]。

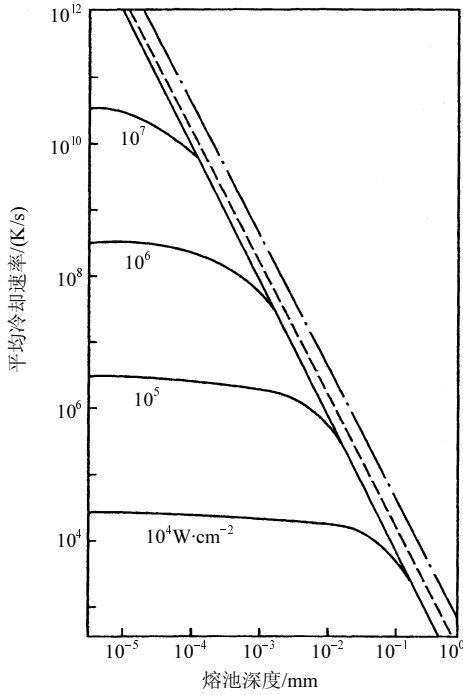


图 28 激光速熔表层急冷时，冷却速率、熔化表层厚度和被吸收功率密度之间的关系^[34]

——表面开始气化；-----Fe 溅射至 Cu 上；----Ni 的理论最大值

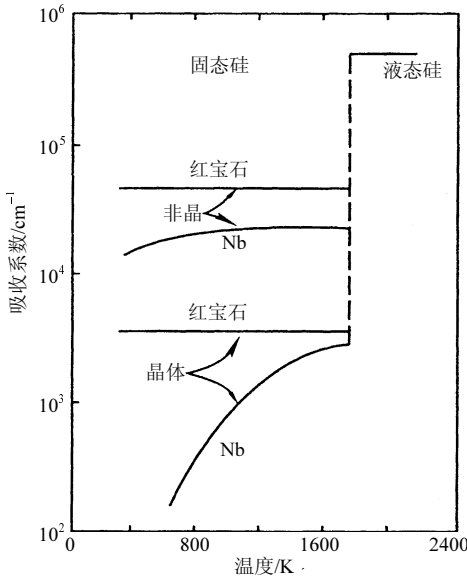


图 29 红宝石激光($\lambda = 0.69\mu\text{m}$)和钕玻璃激光($\lambda = 1.06\mu\text{m}$)在非晶硅、晶体硅和液态硅中的吸收系数与温度的关系^[35]

3.4 乳化液滴法

加大冷却速率的途径之一是加大过冷度。均质成核比非均质成核需要更大的过冷度，

传统地认为最大过冷度为金属熔点绝对温度的 20%左右，利用乳化液滴法可大幅度提高至 30%~40%，并希望今后最大过冷度能达到金属熔点热力学温度的三分之二。图 30 为该方法的示意图^[36]。使液滴弥散分布在一种溶液中，对高纯金属只是极少液滴中含有成核剂，因此可以造成很大的过冷度，决定过冷度的主要因素之一是颗粒大小。如 Sn 的平均液滴直径为 275 μm ，过冷度为 48 $^{\circ}\text{C}$ ；如平均液滴直径降至 4 μm ，过冷度升高至 187 $^{\circ}\text{C}$ 。

Flemings 等^[36]把 Sn-Pb 合金放在聚苯醚乳化剂中，这种乳化剂的沸点很高，可达 520 $^{\circ}\text{C}$ 。另外在乳化载体中加入几滴氧化剂，使液滴不致粘合，常用的是苯二甲酸或有机过氧化物，加入量大约为 1g 金属配比 0.05g 苯二甲酸，把合金加热至高于熔点 25 $^{\circ}\text{C}$ ，在氩气下搅拌 40min，搅拌器转速为 4000r/min，把熔化了合金在载体中打碎成 2~30 μm 的液滴，一般 1g 金属和 5mL 乳化载体配比，可把金属打成 10⁸ 个直径为 5~30 μm 的液滴。

3.5 机械法

用高能球磨机进行研制非晶的研究，可使 Se 非晶化，用五个 9 纯度的晶体 Se，在氩气下(0.8mL/s)，球与金属质量比在 10 的条件下球磨 5h 就转变成非晶 Se。如果球磨罐在干冰、乙醇和液氮的混合物中，温度控制在-100 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ ，Se 只要经过 2h 球磨就能转变成非晶态，见图 31^[37]。

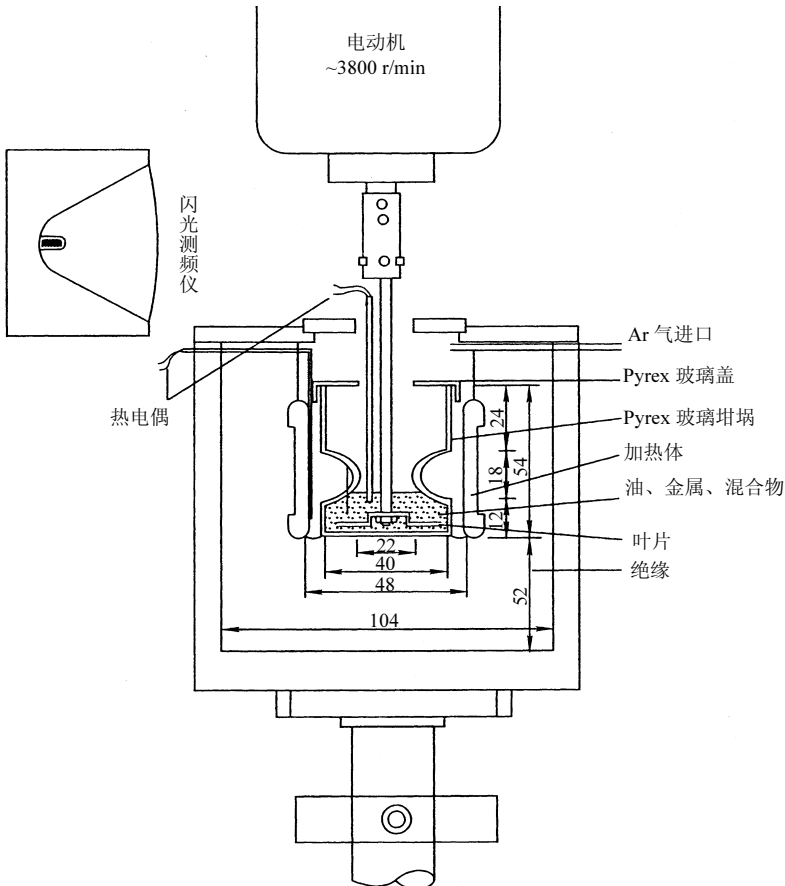


图 30 用乳化液滴法研究低熔点合金过冷度的装置图^[36]

沈同德^[38]等把 Ge 和 S 粉末机械球磨, 也能生成 $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.61$ 、 0.67 和 0.72) 的半导体非晶合金。以 Ni-Nb 系合金为例, 在 1000°C 时, 在 Nb 中可固溶原子分数为 3.5% 的 Ni, 在 Ni 中可固溶 4.2% 的 Nb, 机械合金化后, 都可扩展至 10%。对 $\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}$ 合金, 在 $0.20 < x < 0.79$ 成分范围内, 都可通过机械合金化形成非晶^[39,40]。另一个合金系为 $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$, 在 $0.24 < x < 0.85$ 范围内, 都可通过用机械合金化方法制得非晶^[41]。

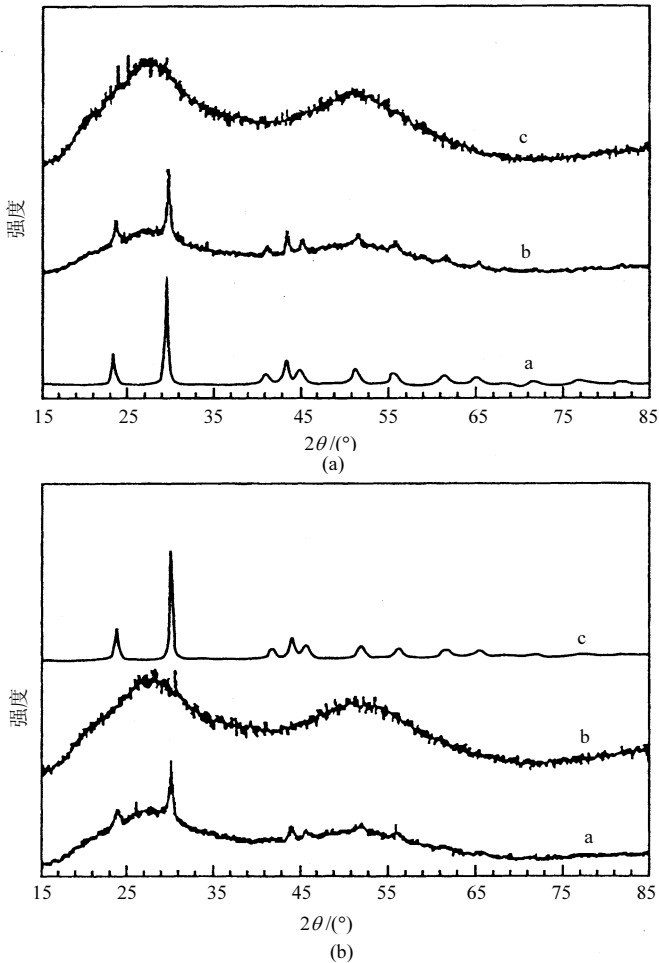


图 31 Se 的 XRD 图^[37]

(a)在室温球磨, 其中 a: 0h、b: 2h、c: 5h 球磨;
(b)在 -100°C 球磨, 其中 a: 1h、b: 2h、c: 2h 球磨试样再经 DSC 试验

形成非晶的驱动力可以认为有两个, 一个是当成分移向非计量时自由能的急剧升高, 另一个是提高缺陷浓度。另有一种适合薄膜扩散偶法的判据, 即两种纯金属要形成非晶, 必须要有一个很大的负混合热以及彼此间扩散有大的差别, 在机械合金化中也适用。有些合金在非晶形成前, 先形成一种金属间化合物, 然后再转化为非晶, 如 $\text{Nb}_{75}\text{Ge}_{25}$ 合金和 $\text{Nb}_{75}\text{Sn}_{25}$ 合金, 是通过形成 A15 结构的 Nb_3Ge 或 Nb_3Sn , 最后形成非晶。对用 Cu、Ni 和 P 粉机械合金化制 $\text{Cu}_{71}\text{Ni}_{11}\text{P}_{18}$ 三元系非晶合金, 球磨第一阶段是粉末颗粒的进一步细化和发生互扩散。在中间阶段生成 Cu_3P 金属间化合物, 但不生成 Ni_3P , 由于反应激

活能较 Cu_3P 高, 第三阶段 Cu_3P 和 Ni 进一步合成 $\text{Cu}_{71}\text{Ni}_{11}\text{P}_{18}$ 非晶合金。

许多负混合焓较大的二元系(像 Fe-Nb 、 Cu-Ti 和 Ti-Fe 系), 都可以用球磨法制备成非晶, 而较小的体系(如 Cu-Fe 、 Ti-Nb 和 Cu-Nb 系)则难以用球磨法制备成非晶。二元金属混合粉通过机械合金化形成非晶合金必须满足两个条件: 二者具有大的负混合焓, 其中一种在另一种金属中是快的扩散元, 前者为非晶化反应提供了驱动力, 而后者保证了非晶相的形成速率。娄太平等^[42]做了一个有趣的试验, 他们把 $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{40}$ 和 $\text{F}_{50}\text{Nb}_{50}$ 两种非晶合金的混合体球磨时很快晶化为纳米结构的固溶体, 但是按 $38.4\text{Cu}-25.6\text{Ti}-18\text{Fe}-18\text{Nb}$ 原子配比混合, 在球磨初期就形成非晶, 因为前者两个非晶合金都已释放出其能量, 因此混合焓负值很小, 不利于非晶的形成, 后者不同, 整个四种金属的混合体系的混合焓的负值较大, 因而具有较大的驱动力, 有利于非晶的形成。

与机械合金化方法类似的反复多道次粉末轧制法对有些合金系也能制成非晶合金, 见图 32^[43]。如 Ag-70\%Cu (原子分数)合金经 7 次反复轧制后已开始形成非晶, 如反复轧制 30 道次后, X 衍射曲线上的非晶包更明显。沈同德等反复冷轧 Ni/Ti 包覆粉末再加上恒速升温退火, 能形成非晶相^[44]。

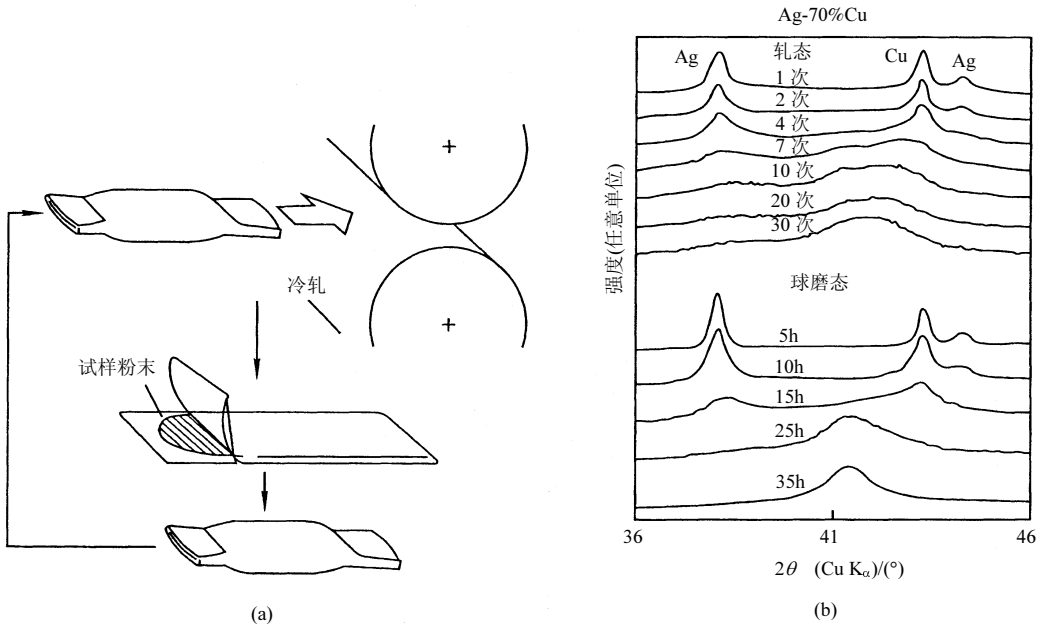


图 32 反复多道次粉末轧制

(a) 反复粉末轧制法^[43]; (b) Ag-70\%Cu 合金经不同道次轧制和不同时间球磨后试样的 X 射线衍射图^[43]

3.6 固态反应法

除了熔体快速凝固方法制备非晶合金外, 通过不同金属的固态互扩散反应(低于熔点)也有可能形成非晶材料。如 Au 和 La 的多层膜在 125°C 以下退火, 其产物为非晶合金。通过固态反应生成非晶合金的基本条件是非晶态比相应的亚稳晶态相的自由能要低, 这是非晶化的热力学驱动力。

固态反应非晶化与熔体快速凝固相比有以下特点:

- (1) 形成非晶合金的成分范围更宽。
- (2) 不受体系组元熔点和互溶性的限制。

固相反应方法越来越多地被用来制备非晶合金，由于它不受冷却速率的限制，因而为制备大块非晶合金提供了可能性。形成非晶的机制是由原子扩散控制的。形成非晶合金的动力学前提是，组成元素在形成非晶合金的过程中彼此之间存在较大差值的扩散系数，即其中一组元在另一组元中有异常快的扩散系数，而另一组元在此组元中的扩散则相当慢。

固相多晶薄膜互扩散反应的主要研究兴趣最初集中在半导体集成电路的金属化上。为了使半导体集成电路具有良好的稳定性和使用寿命，必须弄清使用过程中金属化薄膜之间的化学反应和互扩散。和一般体相材料不同，固相多晶薄膜内部具有高密度的晶界和位错，因而它们之间的互扩散和化学反应也比较特殊，通常在低温情况下就可以发生。近些年来，随着亚稳材料研究热的兴起，利用固相多晶薄膜互扩散反应制备非晶等亚稳材料的研究方兴未艾，大量的研究正在不断地展开。Schwarz 和 Johnson^[45]最先发现 Au-La 多晶薄膜经真空退火处理后，可以进行固相反应从而形成亚稳非晶合金。固相反应方法(这里主要指薄膜互扩散)除了可被用来制备非晶合金外，还可以被用来在理论上模拟其他固相反应(如机械球磨)的热力学条件和动力学过程。

3.7 辐照法

以电子束代替激光辐照时，有时也能形成非晶合金。电子束流同基材的原子核及电子发生交互作用，与核的碰撞基本上属于弹性碰撞，因为两者质量差别太大，同时，运动方向也发生了很大变化，因此能量传送主要是通过同基材的电子碰撞实现的。与激光辐照情况相似，传给电子的能量很快以热能的形式传给了点阵原子。假定加热过程可近似地认为是准绝热的，因此热导效应已忽略不予考虑。温度分布曲线遵从基材内部的电子能量损失曲线。

能量的最大值出现在某一深度处，其深度随电子能量增加而增加，分布宽度也随电子能量增加而增加。用激光辐照时，对于均匀介质，最大能量沉积发生在表面，而且表层结构对吸收和反射非常敏感。用电子束辐照时，能量沉积只依赖于入射能量，还与基材原子序数有关。

图 33 示出了金属脉冲加热时电子与激光束之间的三点最主要的差别^[46,47]。对于 Al 来说，红宝石激光($\lambda = 0.69\mu\text{m}$)与 10~50keV 电子束辐照之间的主要差别在于所得到的冷却速率不同(图 33(c))。这个差别直接来自于能量吸收深度的不同(图 33(b))。对于具有 50ns 典型脉冲宽度及约 $1\mu\text{m}$ 能量吸收深度的电子束来说，即用 20keV 电子束辐照 Al，其淬火冷却速率主要由能量吸收深度控制。这一深度确定了固体中的热梯度和热离开此区所需的时间。在凝固刚结束时固相的冷却速率也是类似的。对于给定的材料来讲，较短的脉冲宽度实际上并未导致较快的冷却速率，除非使能量吸收深度浅。能量吸收深度也控制着脉冲电子束所形成的最小熔化深度。热流计算表明，对于 50ns 和 $1.5\text{J}/\text{cm}^2$ 的脉冲，可得约 $2.6\mu\text{m}$ 的熔化深度和约 500ns 的熔化时间，再凝固界面速率约为 8m/s。

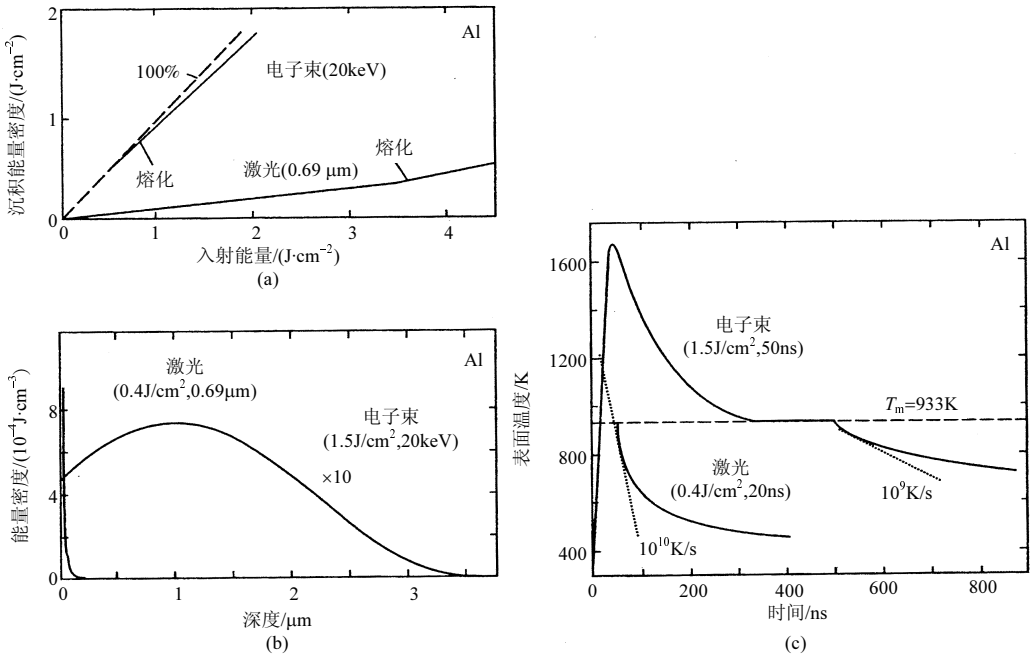


图 33 用电子束(20 keV)或红宝石激光器对 Al 脉冲加热的比较^[46-48]
 (a)入射能量吸收的百分率; (b)吸收能量密度与深度的分布曲线; (c)计算的表面温度

总结电子束辐照和激光辐照的主要区别如下:

- (1) 电子束辐照的熔化层较厚。
- (2) 电子束能量沉积范围较激光能量沉积范围大。
- (3) 电子束辐照时的液相温度较激光辐照的低, 因而温度梯度也小。
- (4) 电子束辐照的冷却速率较慢。
- (5) 电子束辐照的再生长速度较低, 一般较激光辐照的至少低一个数量级。

离子束辐照已用在金属的脉冲加热。离子束的能量吸收分布曲线在定性上和电子束类似。典型的情况是, 在最初的几微秒内能量的吸收近似呈高斯分布。再者电子束和离子束均将其能量存于电子激发和晶格激发之中, 而离子束进入晶格激发的能量百分率比较大。与之相反, 激光束起初将其能量储存于电子中, 在表面处具有最大的强度, 并随着深度成指数降低。

离子束辐照时, 离子将能量传给原子核和电子, 哪一个传送占优势, 取决于离子速度、轰击粒子及基材原子的原子序数和原子质量。离子束辐照也可在短时间内在基材表面层内沉积能量, 可使表层熔化^[48]。

用 $3 \times 10^5 eV$ 的质子束轰击硅所沉积的能量分布曲线如图 34 所示。从试样表面到粒子达到的深度约 $2.5 \mu m$ 范围内, 沉积能量分布得相当均匀^[35]。

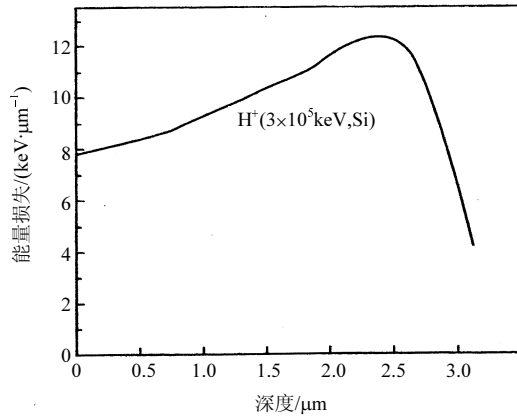


图 34 用 $3 \times 10^5 \text{eV}$ 质子束轰击 Si 时的能量分布曲线^[35]

4 非晶合金的应用

科技人员对非晶合金的重视，在很大程度上是因为这类材料在很多方面具有各种优异的性能和重要的应用前景。最早的推动力起源于某些非晶合金有很高的强度，引起关注，可是后来发现其疲劳性能不够理想，其次作为结构材料要解决大规模生产，困难重重。后来陆续发现非晶合金有很好的磁性和其他奇异性能，非晶合金的研究更是方兴未艾。本节将总结报道一些非晶合金的性能并选择几个典型例子。表 5 为非晶材料的一些应用例子。

表 5 非晶材料应用的一些例子^[1]

非晶态固体的类型	代表性的材料	应用	所用的特性
氧化物玻璃	$(\text{SiO}_2)_{0.8}(\text{Na}_2\text{O})_{0.2}$	窗玻璃等	透明性，固体性，形成大面积的能力
氧化物玻璃	$(\text{SiO}_2)_{0.9}(\text{Ge}_2\text{O})_{0.1}$	用于通信网络的纤维光波导	超透明性，纯度，形成均匀纤维的能力
有机聚合物	聚苯乙烯	结构材料，“塑料”	强度，质量轻，容易加工
硫系玻璃	$\text{Se,As}_2\text{Se}_3$	静电复印技术	光导电性，形成大面积薄膜的能力
非晶半导体	$\text{Te}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$	计算机记忆元件	电场引起非晶 \leftrightarrow 晶化的转换
非晶半导体	$\text{Si}_{0.9}\text{H}_{0.1}$	太阳能电池	光电性质，大面积薄膜
金属玻璃	$\text{Fe}_{0.8}\text{B}_{0.2}$	变压器铁芯	铁磁性，低损耗，形成长带的能力

4.1 非晶软磁合金

一般是以钴基和铁基为主，再加入其他合金元素，钴基合金软磁性能较好，但价格较高。由于非晶合金不存在磁晶各向异性，故需寻求应力和磁致伸缩耦合能量的零值点，

以便获得好的软磁性能。非晶钴基合金往往需经过热处理才能充分发挥合金的软磁性能，加热到高于居里温度后水淬，来避免热磁各向异性。非晶钴基软磁合金主要为 CoFeMSiB 系，不同性能要求加入不同的 M 元素。高矩形比(0.95~0.98)非晶钴基合金可用作磁放大器、互感器、电抗器等；低剩磁非晶钴基合金可用作脉冲变压器、单端高频电源等；具有一般回线特点的非晶钴基合金(较高初始磁导率和较低矫顽力)可用作磁头、传感器等。典型非晶铁基软磁合金有 Fe₈₀B₂₀(2605)、Fe₇₈Si₉B₁₃(2605S-2)、Fe₈₁Si_{3.5}B_{13.5}C₂(2605S-3)、Fe₆₇Co₁₈Si₁B₁₄(2605Co)、Fe₈₄Ni₅Mo₆B₄Si₁(2605SC)等，可用作配电变压器、电抗器等。如用非晶铁基软磁合金代替硅钢制作 3kV·A 变压器，可使体积减小约五分之一，质量减轻约一半，铁损降低一半以上以及温升降低一半左右。

非晶铁镍基软磁合金(Fe + Ni > 65%(原子分数))的饱和磁感应强度高于非晶钴基但低于非晶铁基合金，矫顽力和最大磁导率低于非晶钴基但高于非晶铁基合金。典型的合金为 Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆(METGLAS2826)，其矫顽力为 0.48A/m。磁感应强度为 0.78T，最大磁导率为 1.1×10⁸，可用作电源变压器、磁屏蔽等。表 6 比较了用 M-4 取向硅钢和 2605S-2 非晶合金作为铁芯材料分别制成 25kV·A 变压器的损耗对比，表 6 中对对比数据充分证明非晶合金作为变压器铁芯材料的优越性。

表 6 两台 25kV·A 配电变压器的损耗对比^[50]

	高效商品变压器	卷绕型变压器样机
铁芯材料	取向硅钢(M-4)	金属玻璃(2605S-2)
铁损(W)	85	16
铜损(W)	240	235
损耗折价		
铁芯(\$7.462/W)	\$634.27	\$119.39
绕组(\$1.538/W)	\$369.12	\$361.43
	\$1003.39	\$480.82
铁芯质量/kg	65	77
总质量/kg	182	164

非晶态合金的居里温度较晶态合金低^[49]。在晶态合金中已发现相变对居里温度有影响，但在非晶态合金中不存在这种影响，见图 35^[50]。

已经知道过渡族元素 / 类金属非晶合金的局域磁矩行为是和同成分的晶态合金的行为相似。对 Co_{80-x}M_x(M = P,B)非晶合金，当类金属含量减小时，磁矩增加到靠近晶态 Co 的磁矩，对 Fe_{100-x}M_x 非晶合金的影响也是如此，在类金属存在时，磁矩增加到接近α-Fe 的磁矩^[51]。富 Co 非晶合金磁致弹性有优异的特性，如 Co₈₀B₂₀ 非晶合金在高温下或添加 Fe 时，其磁致伸缩变为正值，图 36 为 Co_{80-x}T_xB₂₀ 非晶合金的室温磁致伸缩性能^[52]。表 7 为一些非晶合金的磁致伸缩值。

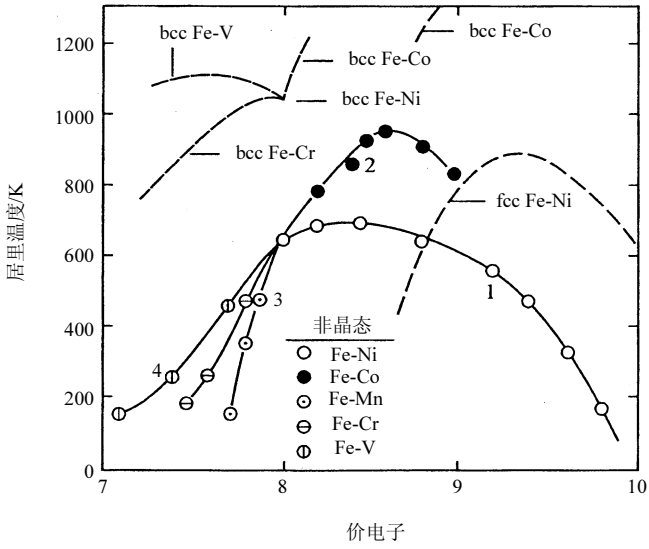


图 35 不同 $\text{Co}_{80-x}\text{T}_x$ 非晶态薄膜的居里温度随平均的过渡金属价电子浓度的变化(虚线代表晶态合金的数据^[50])

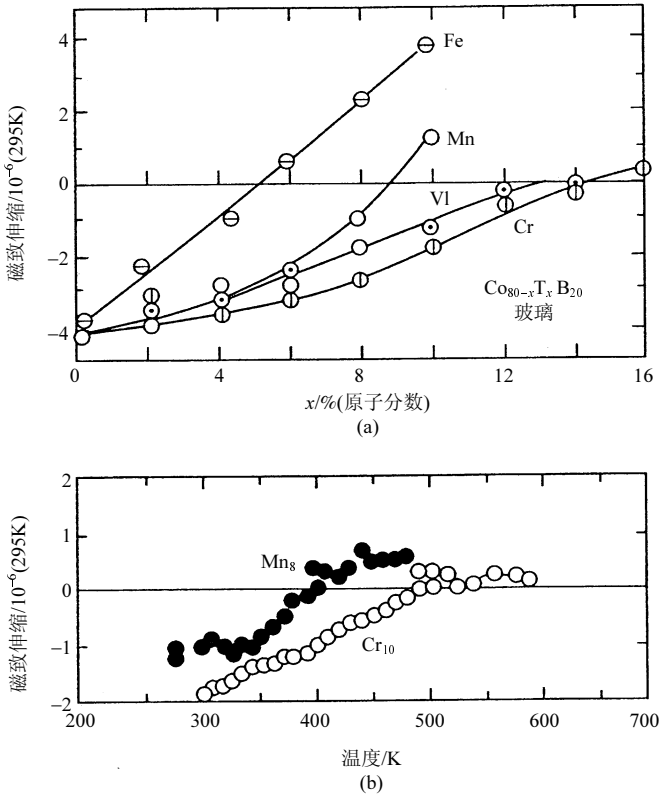


图 36 $\text{Co}_{80-x}\text{T}_x\text{B}_{20}$ 非晶合金的室温磁致伸缩性能

(a) $\text{Co}_{80-x}\text{T}_x\text{B}_{20}$ 金属玻璃的室温磁致伸缩对成分的依赖关系;
 (b) 在高温下磁致伸缩趋近于零的两种成分的磁致伸缩对温度的依赖关系^[52]

表 7 一些非晶和晶态材料的居里温度 T_c 、高场磁化率 χ_{hf} 、受迫体积磁致伸缩 $\partial \omega / \partial H$ 、压缩系数 k 和居里温度的压力系数 $\partial T_c / \partial p$

材料	T_c / K	$\frac{10^3 \chi_{hf}}{(4\pi)^2 \times 10^{-1} \text{H/mmol}}$	$\frac{10^9 \partial \omega / \partial H}{\left(\frac{1000}{4\pi} \text{A/m}_{-1}\right)^{-1}}$	$\frac{10^4 k}{0.1 \text{GPa}}$	$\frac{\partial T_c / \partial p}{\text{K} \cdot (0.1 \text{GPa})^{-1}}$
非晶态 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$	600	0.9	4.5	14.3	-2.6
非晶态 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	650	0.7	2.1	7.1	-
非晶态 $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$	238	-	28.5	-	-5.6
晶态 Fe	1043	0.34	0.45	5.9	~0
晶态 Ni	630	0.13	0.12	4.6	+0.4
晶态 Fe-35%/Ni	495	1.1	5.5	9.3	-3.5
晶态 Fe-28%/Pt	448	0.8	1.8	7.7	-4.0

4.2 非晶催化材料

张海峰等^[53]首先用单辊法制成 50Ni-41.2Pd-8.8Si(质量分数), 然后用行星式球磨机在氩气下磨成几百纳米大小的粉体。用一部分粉料在 873K 真空下处理 1h, 使非晶 Ni-Pd-Si 转变成晶体, 比较非晶和晶体 Ni-Pd-Si 材料对苯乙烯的加氢反应, 见图 37。证明非晶 Ni-Pd-Si 的加氢活性比晶体 Ni-Pd-Si 高 6 倍。

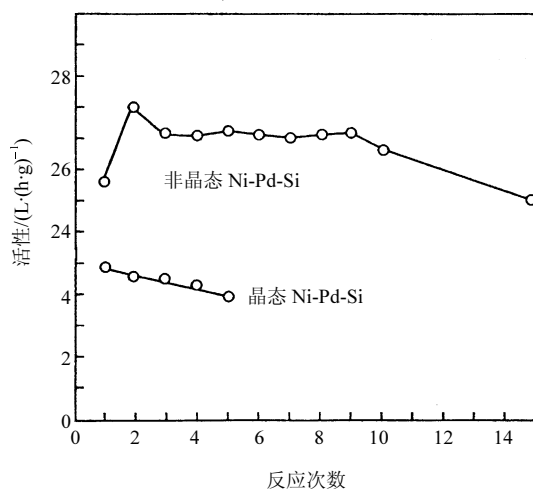


图 37 Ni-Pd-Si 非晶合金和晶体合金的加氢活性比较^[53]

非晶态钯合金($\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ 、 $\text{Pd}_{77.5}\text{Ag}_6\text{Si}_{16.5}$ 、 $\text{Pd}_{60}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}$ 、 $\text{Pd}_{77.5}\text{Ca}_6\text{Si}_{16.5}$ 等)形成非晶所需

的冷却速率较低，很容易形成非晶态。它具有较高的电阻率，高的强度和硬度，较低的弹性模量，优异的抗蚀能力和催化特性。

4.3 非晶结构材料

非晶结构材料具有十分高的室温拉伸强度，一些典型非晶合金的室温强度、硬度和弹性模量值见表 8。

表 8 屈服强度、弹性模量、硬度和屈服强度与弹性模量之比^[50]

合金成分	硬度 HV/DPN	断裂强度 $\sigma_f/(9.8 \times 10^3 \text{Pa})$	弹性模量 $E/9.8 \times 10^3 \text{Pa}$	σ_f/E	HV/ σ_f
Fe ₈₀ P ₂₀	700	—	—	—	—
Fe ₈₀ B ₂₀	1080	350	17×10 ³	0.020	3.1
Fe ₉₀ Zr ₁₀	640	220	—	—	2.9
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	760	310	12.4×10 ³	0.025	2.5
Fe ₇₈ B ₁₀ Si ₁₂	910	240	12×10 ³	0.028	2.7
Fe ₆₂ Mo ₂₀ C ₁₈	970	390	—	—	2.9
Fe ₆₂ Cr ₁₂ Mo ₈ C ₁₈	900	330	—	—	2.7
Fe ₄₆ Cr ₁₆ Mo ₂₀ C ₁₈	1130	400	—	—	2.8
Co ₉₀ Zr ₁₀	600	190	—	—	3.2
Co ₇₈ Si ₁₅ B ₁₂	910	306	9×10 ³	0.034	3.0
Co ₅₆ Cr ₂₆ C ₁₈	890	330	—	—	2.7
Co ₄₄ Mo ₃₆ C ₂₀	1190	390	—	—	3.1
Co ₃₄ Cr ₂₈ Mo ₂₀ C ₁₈	1400	410	—	—	3.4
Ni ₉₀ Zr ₁₀	550	180	—	—	3.1
Ni ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	860	250	8×10 ³	0.034	3.4
Ni ₅₄ Cr ₂₄ Mo ₂₄ C ₁₈	1060	350	—	—	3.0
Pd ₈₀ Si ₂₀	325	136	6.8×10 ³	0.020	2.4
Cu ₈₀ Zr ₂₀	410	190	—	—	2.7
Nb ₅₀ Ni ₅₀	893	—	13.2×10 ³	—	—
Ti ₅₀ Cu ₅₀	610	—	10.0×10 ³	—	—

4.4 非晶耐蚀合金

除了常规的大块耐蚀合金之外,用离子注入等技术使表面非晶化形成非晶态表面合金,也是一个重要途径。假若在快速急冷形成的表面合金中像 Cr 这类强钝化剂元素的浓度足够高的话,此合金通常会有较高的耐腐蚀性。这种合金的优点之一是由于不存在晶界,可形成在晶界处连续的钝化膜。此外,溅射急冷合金 also 具有很高的成分均匀性。

在 40keV, 离子 $10^{17}/\text{cm}^2$ 下, 将 P^+ 离子注入 304 和 316SS 钢中可产生非晶态表面合金。在去气 1mol/L H_2SO_4 和 2% NaCl 的 1mol/L H_2SO_4 溶液中形成钝化膜。可看到注入 P 的钢的耐蚀性能得到显著的改善。在所用的这两种溶液中较易得到钝化, 这可由钝化电位、临界电流密度和钝化电流密度的降低显示出来。作者使用反射高能电子衍射(RHEED) 比较了 304SS 钢注入 P 前后, 在 1mol/L H_2SO_4 溶液、250mV 和 500mV(相对于标准 Calomel 电极)下, 经 1h 钝化后所形成的钝化膜结构。结果发现, 在 304SS 钢中形成的钝化膜结构是晶态, 而在注入 P 后钢中形成的钝化膜似乎基本上是非晶态。钝化膜的稳定性是由以下两个原因引起的: ① 非晶态钝化膜有效地起到了扩散障碍的作用; ② 在非晶态钝化膜内含有的磷酸盐具有抑制腐蚀的作用。

图 38 指出 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 非晶合金比 18-8 不锈钢具有更低的腐蚀速率, 几乎低了二个数量级。腐蚀试验是在 1mol/L $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{mol/L}$ NaCl 溶液中进行, 特别是非晶合金的抗点蚀能力十分优越。原因是非晶合金表面生成的钝化膜微观均匀^[54]。

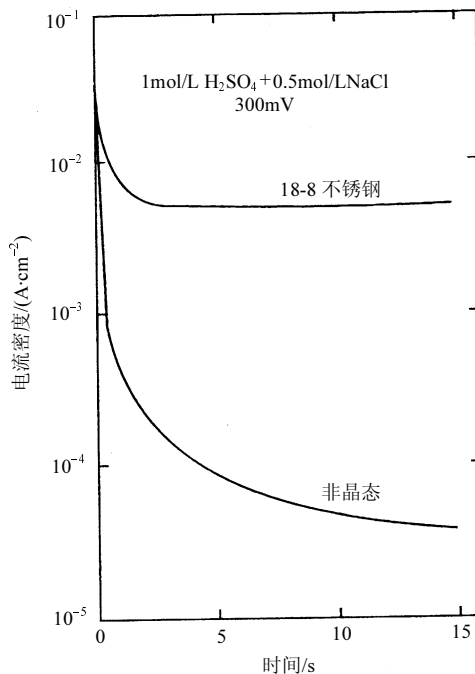


图 38 $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 非晶合金和 18-8 不锈钢的电流密度比较^[54]

Ni-P 是典型的研究非晶的合金系,可用化学镀等方法制得非晶膜。镀液以镍盐为主,亚磷酸盐为还原剂,羟基羧酸盐为缓冲剂,调整镀液至中度酸性,维持在 80~90℃,镀速控制在 10~15 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。非晶镀膜中 P 含量(质量分数)控制在 8%~12%。在各种酸溶液和碱溶液中都具有良好的抗腐蚀能力,在 2mol/L HCl 溶液中或在 40% NaOH 溶液中,Ni-10P 非晶镀膜的抗蚀能力要比 Cr18 Ni9 不锈钢的约大 70 倍,见表 9^[55]。镀膜表面硬度可达 5400MPa,耐腐蚀性大大提高,和镀硬 Cr 的抗腐水平一致。

4.5 大块非晶合金

传统地实现液态金属快速凝固有两条途径:一是施加一个很大的冷却速度;二是施加一个很大的过冷度。当冷速足够快或过冷度足够大,晶体的形核与长大受到抑制,为形成非晶创造必要的客观条件。但为了达到很大冷却速率,材料不能制成大块,只能制成很薄的膜(如条带法)或很细的粉末(雾化法),都为几十微米级,以保证快速的排热,但很难制成三维大尺寸的非晶材料。

施加一个大过冷度是制备大块非晶材料的重要途径之一。快速凝固的热史反映向外排热速率和再辉速率(释放潜热)之间的竞争,后者又和凝固速率成正比,凝固结晶时放出潜热,使金属温度回升,称为再辉。如果温度回升超过固相线,又要发生重熔现象,进入固液共存的两相区,如果这个时候再冷下来凝固就要产生偏析。进一步加大过冷度,虽然有再辉,但这使回升的温度不超过固相线,这个极限过冷度称为超冷。超冷的条件是成核前已有足够大的过冷度。如再辉温度等于或小于固相线温度为超冷。超冷中的一个特例是结晶潜热等于零,此时生成非晶态。

表 9 Ni-10P 非晶镀膜在不同介质中的腐蚀速率^[55]

介质	温度/℃	非晶膜腐蚀率/(mm/a)	Cr18Ni9 不锈钢腐蚀率/(mm/a)	介质	温度/℃	非晶膜腐蚀率/(mm/a)	Cr18Ni9 不锈钢腐蚀率/(mm/a)
2mol/L 盐酸	30	0.022	>1.5	40%硫酸	30	0.012	>1.5
2mol/L 盐酸	50	0.312	>1.5	40%硫酸	75	0.677	>1.5
2mol/L 盐酸	75	2.331	>1.5	40%氢氟酸	30	0.012	>1.5
20%盐酸	30	0.020	>1.5	40%氢氟酸	50	0.187	>1.5
37%盐酸	30	0.042	>1.5	40%氢氟酸	60	0.266	>1.5
37%盐酸	50	1.085	>1.5	40%乳酸	沸	0.189	>1.5
10%硫酸	30	0.030	>1.5	50%磷酸	50	0.043	>1.5
10%硫酸	60	0.185	>1.5	85%磷酸	50	0.102	>1.5
10%硫酸	75	0.400	>1.5	50%柠檬酸	50	0.041	>0.5

介质	温度/°C	非晶膜腐蚀率/(mm/a)	Cr18Ni9 不锈钢腐蚀率/(mm/a)	介质	温度/°C	非晶膜腐蚀率/(mm/a)	Cr18Ni9 不锈钢腐蚀率/(mm/a)
50%柠檬酸	沸	1.113	>1.5	45%氯化镁	沸	0.005	>1.5
85%甲酸	沸	0.012	>1.5	10%氯化钡	沸	0.002	>1.5
30%醋酸	沸	0.078	0.5~1.5	5%氯化铁	30	0.321	>1.5
99%醋酸	沸	<0.081	0.5~1.5	10%氯化铁	30	1.516	>1.5
100%草酸	沸	0.0363	>1.5	10%氯化铵铜	沸	0.092	>1.5
浓硝酸	30	1.029	<0.5	10%硫酸铜	30	0.072	0.05
10%氢氧化钠	沸	0.0001	>1.5	10%硫酸铜	50	0.212	0.05~0.5
20%氢氧化钠	沸	0.001	>1.5	10%硫酸亚铁	30	0.002	—
40%氢氧化钠	沸	0.021	>1.5	30%次氯酸钠	30	0.0001	>1.5
96%氢氧化钠	沸	0.096	>1.5	30%次氯酸钠	50	0.0014	>1.5
20%重铬酸钠	沸	0.001	0.05~0.5	20%过氯酸钠	沸	<0.001	0.05~0.5
3.5%氯化钠	沸	0.003	0.05~0.5	20%硫氰酸钠	沸	<0.001	<0.05
10%氯化钾	沸	0.006	0.05~1.5	7%氟化钠	沸	<0.001	>1.5
20%氯化镁	沸	<0.001	>1.5				

对制备大块非晶合金，合金成分选择有三个原则：一是要多组元；二是要原子尺寸比要大；三是要有大的负混合焓。如 $\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Fe}_3\text{Al}_5\text{Ca}_2\text{P}_{15}\text{B}_4\text{C}_1$ 非晶合金有 8 个组元^[56]。目前只要以 1K/s 如此小的冷却速率，就能制备出几个厘米厚的 Zr-Ni-Cu-Al、Zr-Ti-Ni-Cu-Be、Zr-Ti(Nb)-Cu-Ni-Al 等非晶合金。Nishiyama 等^[57]研制成功直径达 72mm 的 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 非晶合金，临界冷却速率进一步低到 0.1K/s 就够，见图 39 和图 40。

在研制大块非晶合金中，还采用下列辅助办法：

(1) 为了增大过冷度，用合适的熔剂处理，如 B_2O_3 等来抑制非均质成核，否则就要较大的冷却速率才能形成非晶^[57]。

(2) 降低杂质含量，Lin 和 Johnson^[58]证明降低氧含量，从 $5250\mu\text{g/g}$ 降低至 $250\mu\text{g/g}$ ，可大大提高 $\text{Zr}_{52.5}\text{Ti}_5\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}$ 的非晶形成能力。

由于优化了非晶合金的成分，有很多方法很容易获得非晶，如吸铸法^[59,60]、铸铜模法^[61]、铸石英管法^[62]、雾化挤压法^[62]和定向电弧熔化法^[63]等。

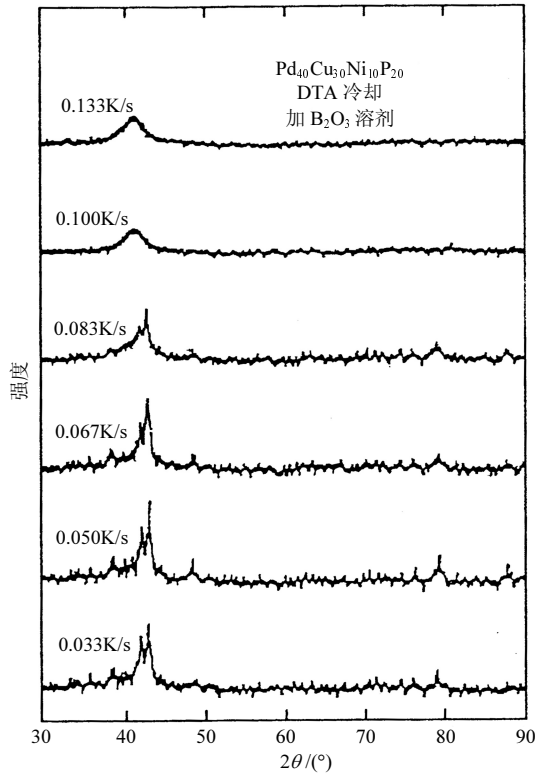


图 39 不同冷却速率下获得 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 合金的 X 射线衍射图^[57]

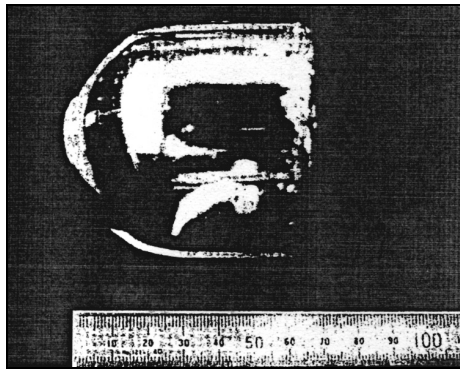


图 40 大块 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 非晶合金^[57] (直径 72mm, 长 75mm)

非晶合金的强度很高, 见表 10。 $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5$ 非晶合金的拉伸断裂强度达 1570MPa, 冲击断裂功达 63kJ/m^2 ^[64]。非晶合金往往塑性较差, 但已有报道 $\text{Fe}_{74-x}\text{Al}_5\text{P}_{11}\text{C}_6\text{B}_4\text{Ge}_x$ 的非晶条带可弯至 180° 而不裂^[65]。

液态金属的深过冷快速凝固是直接制备三维块体非晶合金的重要手段之一。深过冷快速凝固是通过对大体积液态金属的微观净化, 最大限度地去除、分解或钝化液态金属中可在低过冷度下发生形核的异质形核质点, 在液态金属中创造一个可能是均质形核的客观条件, 使其获得热力学深过冷。这是一种固液界面前沿温度梯度为负的特定条件的快速凝固。由于液态金属所能获得的过冷度原则上不受熔体体积限制, 而只与净化效果

有关，所以熔体的凝固过程只取决于过冷度，可实现大体积液态金属的快速凝固，甚至在外界较慢的冷却速率条件下实现形成大块非晶合金。到目前为止，几乎国内外所有的深过冷研究都是通过无容器悬浮熔炼或在石英坩埚中进行。往往在坩埚内壁加一惰性涂层，保持其过冷态。这种涂层要有非常好的热稳定性，在凝固温度范围内不具有异质形核能力。目前有人正在研究用这一种非晶涂层，如用溶胶、凝胶法，进行硅酸乙酯的水解和缩聚，可制备出 SiO_2 非晶涂层。

表 10 一些非晶合金的拉伸强度和硬度值^[16]

合金	硬度 $H/$ ($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$)	弹性模量 $E/$ GPa	屈服强度 $\sigma_y/$ GPa	断裂强度 $\sigma_f/$ GPa	密度 $\rho/$ ($\text{mg}\cdot\text{mm}^{-3}$)	温度/ K	H/σ_y	E/σ_y	$H/3E$
$\text{Pt}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{25}$	408	96.1	1.18*	1.86*	15.71	536	3.4	81	0.014
$\text{Pd}_{64}\text{Ni}_{16}\text{P}_{20}$	452	93.5	1.22	1.57	10.1	638	3.6	76	0.016
$\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{17}$	473	90.7	1.47	1.52	10.4	682	3.2	62	0.017
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	490	88	0.86	1.34	10.3	667	5.6	102	0.018
$\text{Ni}_{64}\text{Pd}_{16}\text{P}_{20}$	541	106	1.47*	1.77*	8.75	641	3.6	72	0.017
$\text{Cu}_{57}\text{Zr}_{43}$	540	75	1.35	1.96	—	—	3.9	56	0.024
$\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$	580	83.5	—	—	7.33	756	—	—	0.023
$\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$	590	109	—	—	8.0	618 ⁺	—	—	0.018
$\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$	610	96.7	—	—	6.25	—	—	—	0.021
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{15}\text{P}_{16}\text{B}_6\text{A}_{13}$	660	125	1.86	2.45	7.22	610	3.5	67	0.017
$\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}\text{C}_7$	660	—	1.86	2.45	—	663	3.5	—	—
$\text{Ti}_{50}\text{Be}_{40}\text{Zr}_{10}$	730	106	2.27	—	4.13	713	3.2	47	0.023
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	750	125	—	1.62	7.51	673	—	—	0.020
$\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{39}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Al}_3$	750	127	2.10	—	7.52	—	3.5	60	0.019
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$	755	130	—	—	7.10	—	—	—	0.019
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$	760	122	2.30	3.04	—	693	3.2	53	—
$\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{29}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Si}_2$	792	132	2.35	2.38	7.65	—	3.3	56	—
$\text{Fe}_{80}\text{P}_{16}\text{C}_3\text{B}_1$	835	135	2.44	—	7.30	—	3.4	55	0.020
$\text{Fe}_{72}\text{Cr}_8\text{P}_{13}\text{C}_7$	850	—	3.35	3.78	—	713	2.5	—	—
$\text{Ni}_{75}\text{B}_{17}\text{Si}_8$	858	78	2.16	2.65	—	713	3.9	36	0.036
$\text{Ni}_{36}\text{Fe}_{32}\text{Cr}_{14}\text{P}_{12}\text{B}_6$	880	141	2.73	—	7.46	—	3.2	52	0.020
$\text{Ni}_{50}\text{Nb}_{50}$	893	132	—	—	—	—	—	—	0.022
$\text{Fe}_{78}\text{B}_{12}\text{Si}_{10}$	910	85	2.16	3.3	—	773	4.1	39	0.034
$\text{Co}_{75}\text{B}_{10}\text{Si}_{15}$	943	160	—	—	—	—	—	—	0.019

合金	硬度 H / ($\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$)	弹性模量 E / GPa	屈服强度 σ_y / GPa	断裂强度 σ_f / GPa	密度 ρ / ($\text{mg}\cdot\text{mm}^{-3}$)	温度 / K	H / σ_y	E / σ_y	$H / 3E$
$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	1100	166	3.63	7.4	—	721	3.0	46	0.022
$\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$	1314	178	—	7.27	—	—	—	—	0.024

注：*表示压应力，+表示玻璃化转变温度。

4.6 其他应用

非晶半导体是当代一类重要的新材料，基本上可以分成共价键非晶半导体和离子键非晶半导体，前者如 Si、Ge、InSb、GaSb 等，后者主要是氧化物玻璃如 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2\text{-BaO}$ 等。非晶半导体已应用于很多重要的器件上，如非晶硅作为太阳能电池，在太阳光谱最强的范围内要比晶体硅的光吸收系数强，大面积的非晶太阳能电池的转换效率已达 10%。从图 7 可以看出 1~3eV 光谱范围内，晶体 Si 的光吸收低于非晶 Si，大约低一个数量级，特别是这个范围正好是太阳光谱中含能量最多。由于这一差别，太阳能电池中只要厚度小于 $1\mu\text{m}$ 的非晶 Si 膜就足够，相反如果用晶体 Si 在同样吸收太阳光子的情况下需要厚达 $50\mu\text{m}$ 的膜。此外用非晶硫系化合物制成的光信息存储光盘，要比磁盘有更大的存储密度。

一些铁基和钴基非晶合金在晶化温度下，所有试样都显示出反常的热膨胀，但是铁基非晶合金在低于居里温度时，则显示出由于自发体积磁致伸缩引起的大反常。自发体积磁致伸缩是由于热能、弹性能和磁能之和变为最小值所致。热膨胀反常易受合金化元素的影响。通常为了使非晶相稳定，非晶合金要含有两种或三种类金属。Fe-Si-B 非晶合金的热膨胀反常随着硅或硼含量的减少而变得更为明显。低于居里温度时，这些曲线显示出明显的反常。尤其是 $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ 合金，自发体积磁致伸缩与通常的非简谐性所引起的热膨胀相当，这便导致在室温附近的几乎为零的热膨胀。为此可以利用其零热膨胀的特性。

参 考 文 献

- [1] Zallen R. The Physics of Amorphous Solids. Wiley-Interscience Publication, 1983
- [2] Waseda Y, Masumoto T. Structure of the amorphous iron-phosphorus-carbon ($\text{Fe}_{80}\text{P}_{15}\text{C}_7$) alloy by X-ray diffraction. Z. Physik B, 1975, (22): 121~126
- [3] Moss S C, Graczyk J F. Evidence of voids within the as-deposited structure of glassy silicon. Phys. Rev. Lett. 1969, (23): 1167~1171
- [4] Tauc J. Amorphous and liquid semiconductors. Plenum., 1974
- [5] Pierce D T, Spicer W E. Electronic structure of amorphous Si from photoemission and optical studies. Phys. Rev. B, 1972, (5): 3017~3029
- [6] Duwez P. Phase stability in metals and alloys. In: Rudman P S. McGraw-Hill, 1967
- [7] 胡壮麒, 王鲁红, 刘轶. 电子和原子层次材料行为的计算机模拟. 材料研究学报, 1998, (12): 1~19
- [8] 金朝晖. 液态金属及合金的理论计算研究. 中国科学院金属研究所博士论文, 1996
- [9] Wang L H, Liu H Z, Chen K Y, Hu Z Q. The local orientational orders and structures of liquid and amorphous metals Au and Ni during rapid solidification. Physica B, 1997, (239): 267~273

- [10] Cahn R W, Toloui B, Akhtar D, Thomas M. Radiation damage in a nickel-zirconium ($\text{Ni}_{64}\text{Zr}_{36}$) glass. *In: Masumoto T, Suzuki K. Proc. 4th Intern. Conf. on Rapidly Quenched Metals*. Japan Inst. of Metals, Sendai, 1982, (1): 749~754
- [11] Yamada K, Iijima Y, Fukamichi K. Diffusion of cobalt-57 in amorphous iron-RE (RE = Dy, Tb and Ce) and iron-silicon-boron alloys. *J. Mater. Res.*, 1993, (8): 2231~2238
- [12] Limoge Y. Activation volume for diffusion in a metallic glass. *Acta Metall. Mater.*, 1990, (38): 1733~1742
- [13] Jiang H G, Ding B Z, Wang J T. Diffusivity of Al in amorphous alloy $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$. *Acta Metall. Sin., Ser B*, 1992, (5): 255~258
- [14] Jiang H G, Ding B Z, Tong H Y, Wang J T, Hu Z Q. Diffusivity of Si in two amorphous alloys of $(\text{Fe-Ni})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$. *Mater. Lett.*, 1993, (17): 69~73
- [15] 姜洪刚, 丁炳哲, 王景唐, 胡壮麒. Fe-Ni-Si-B 非晶合金中的原子扩散. *科学通报*, 1993, (38): 1276~1279
- [16] Jones H. *Rapid Solidification of Metals and Alloys*. Inst. of Metallurgists, Monograph Series, 1982
- [17] Marcus M, Turnbull D. On the correlation between glass-forming tendency and liquidus temperature in metallic alloys. *Mater. Sci. Eng.*, 1976, (23): 211~214
- [18] Donald I W, Davies H A. Prediction of glass-forming ability for metallic systems. *J. Noncryst Solids*, 1978, (30): 77~89
- [19] Liu B X, Ma E, Li J, Huang L J. Different behaviours of amorphization induced by ion mixing. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.*, 1987, B19/20: 682~690
- [20] 柳百新. 离子束与固体作用的研究: 非晶化与分形. 私人通讯, 1993
- [21] Liu B X, Jin O. Formation and theoretical modeling of nonequilibrium alloy phases by ion mixing. *Phys. Stat. Sol. A*, 1997, (161): 3~33
- [22] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Deformation-enhanced thermal stability of an amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alloy. *J. Appl. Phys.*, 1996, (80): 1~3
- [23] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Mechanically induced structural relaxation in an amorphous metallic $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, (68): 319~321
- [24] Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Mechanically driven phase transformation from crystal to glass in Ti-Al binary system. *Scr. Metall. Mater.*, 1995, (32): 247~252
- [25] Baker J C, Cahn J W. *Solidification*. ASM, Metals Park, Ohio, 1971, (23)
- [26] Giessen B C, Willem R H. Phase diagrams. *Materials Science and Technology*, 1990, III (104)
- [27] Mehrabian R. Rapid solidification. *Intern. Metals Rev.*, 1982, (27): 186~208
- [28] Boettinger W J. Growth kinetic limitations during rapid solidification. *In: Kear B H, Giessen B C, Cohen M. Rapidly Solidified Amorphous and Crystalline Alloys. Proc Materials Research Society, North-Holland*, 1982, 8 (15)
- [29] 李冬剑, 王景唐, 丁炳哲, 李淑琴. 压力诱致非晶合金形成. *高压物理学报*, 1994, (8): 74~79
- [30] 胡壮麒, 郭文全, 李冬剑, 姜洪刚, 刘学东. 亚稳材料的非平衡凝固过程与亚稳相的形成. '94 秋季中国材料研讨会 低维材料分册. 北京: 化学工业出版社, 1995. 1~16
- [31] Li D J, Wang J T, Ding B Z. The amorphization of the Cd-Sb system by high pressure. *Scr. Metall. Mater.*, 1992, (26): 621~626
- [32] 李冬剑. 高压下亚稳相相变机制. 中国科学院金属研究所博士论文, 1993
- [33] Glazov V M, Koltsov V B. Change of short range structure in melt near melting temperature. *J. Phys. Chem.*, 1981, (55): 2759~2764
- [34] Breinan E M, Kear B H. Rapid solidification laser processing of materials for control of microstructure and properties. *In: Mehrabian R, Kear B H, Cohen M. Rapid Solidification Processing, Principles and Technologies. Proc. of Intern. Conf. on Rapid Solidification Processing*, 1978. 87~103
- [35] Poate J M, Foi C, Jacobson D C. *Surface Modification and Alloying by Laser. Ion and Electron Beams*. Plenum Press, 1983
- [36] Flemings M C. Experimental program on nucleation and structure in undercooled melts. *Materials Processing Center, Annual Report 1981, School of Engineering, MIT*, 1981
- [37] Fan G J, Guo F Q, Hu Z Q, Quan M X, Lu K. Amorphization of selenium induced by high-energy ball milling. *Phys. Rev. B*, 1997, (55): 11010~11013
- [38] Shen T D, Wang K Y, Quan M X, Hu Z Q. Formation of amorphous Ge-S semiconductor alloys by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, (63): 1637~1639
- [39] Koch C C. Research on metastable structures using high energy ball milling at North Carolina State University. *Mater.*

Trans. JIM, 1995, (36): 85~95

- [40] Lee P Y, Koch C C. The Formation and thermal stability of amorphous Ni-Nb alloy powder synthesized by mechanical alloying. *J. Non-Cryst Solids*, 1987, (94): 88~100
- [41] Lee P Y, Koch C C. Formation of amorphous Ni-Zr alloy powder by mechanical alloying of intermetallic powder mixtures and mixtures of nickel or zirconium with intermetallics. *J. Mater. Sci.*, 1988, (23): 2845~2937
- [42] 姜太平, 李福山, 洪军, 陈万全, 丁炳哲, 胡壮麒. 混合熔对 Cu-Ti-Fe-Nb 系非晶形成和晶化的影响. *材料研究学报*, 1998, (12): 320~322
- [43] Shingu P H, Ishihara K N. Nonequilibrium materials by mechanical alloying. *Mater. Trans. JIM*, 1995, (36): 96~101
- [44] 沈同德, 全明秀, 王景唐, 胡壮麒. 冷轧 Ni/Ti 多层中的固态非晶化反应-II. 恒速升温退火处理. *材料科学进展*, 1993, (7): 189~193
- [45] Schwarz R B, Johnson W L. Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, (51): 415~418
- [46] Knapp J A, Follstaedt D M. Pulsed electron beam melting of iron. *In: Appleton B R, Celler C K. Laser and Electron Beam Interactions with Solids. Proc of Materials Research Society.* 1982,(4):407~412
- [47] Peercy P S, Follstaedt D M, Picraux S T, Wampler W R. Defects and aluminium antimonide precipitate nucleation in laser irradiated aluminium. *In: Appleton B R, Celler C K. Laser and Electron Beam Interactions with Solids. Proc. Materials Research Society.* 1982,(4):401~406
- [48] Hodgson R T, Baglin J E, Pal R, Neri J H, Hammer D A. Ion beam annealing of semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 1980, (37): 187~189
- [49] O'Handley R C, Boudreaux D S. Magnetic properties of transition metal-metalloid glasses. *Phy. Stat. Sol. A*, 1978, (45): 607~615
- [50] Luborsky F E. *Amorphous Metallic Alloys*, Butterworth, 1983
- [51] Graham C D, Egami T. Magnetic properties of amorphous alloys. *J. Mag. Mater.*, 1980, (15~18): 1325~1330
- [52] O'Handley R C, Hasegawa R, Ray R, Chou C P. Magnetic properties to $TM_{80}P_{20}$ glasses. *J. Appl. Phys.*, 1977, (48): 2095
- [53] Zhang H F, Li J, Song Q H, Hu Z Q, Wen L. Preparation and catalytic activity of amorphous Ni-Pd-Si alloy powder by ball milling. *Acta Metall. Sin.*, 1994, (7): 129~132
- [54] Hashimoto K, Masumoto T. Extremely high corrosion resistance of chromium-containing amorphous iron alloys. *Mater. Sci. Eng.*, 1976, (23): 285~288
- [55] 李淑琴, 丁炳哲, 李谷松. 中国科学院金属研究所内部资料, 1992
- [56] Inoue A, Katsuya A. Multicomponent Co-base amorphous alloys with wide supercooled liquid region. *Mater. Trans. JIM*, 1996, (37): 1332~1336
- [57] Nishiyama N, Inoue A. Flux treated Pd-Cu-Ni-P amorphous alloy having low critical cooling rate. *Mater. Trans. JIM*, 1997, (38): 464~472
- [58] Lin X H, Johnson W L, Rhim W K. Effect of oxygen impurity on crystallization of an undercooled bulk glass forming Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloys. *Mater. Trans. JIM*, 1997, (38): 473~477
- [59] Inoue A, Zhang T. Fabrication of bulky glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy of 30mm in diameter by a suction casting method. *Mater. Trans. JIM*, 1996, (37): 185~187
- [60] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A, Zhang W. Hard magnetic bulk amorphous Nd-Fe-Al alloys of 12mm in diameter made by suction casting. *Mater. Trans. JIM*, 1996, (37): 636~640
- [61] Inoue A, Shinohara Y, Yokoyama Y, Masumoto T. Solidification analysis of bulky $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ glass produced by casting into wedge-shape copper mold. *Mater. Trans. JIM*, 1995, (36): 1276~1281
- [62] Kato H, Kawamura Y, Inoue A. High tensile strength bulk glassy alloy $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ prepared by extrusion of atomized glassy powder. *Mater. Trans. JIM*, 1996, (37): 70~77
- [63] Yokoyama Y, Inoue A. Solidification condition of bulk glassy $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ alloy. *Mater. Trans. JIM*, 1995, (36): 1398~1402
- [64] Inoue A, Zhang T. Impact fracture energy of bulk amorphous $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ alloy. *Mater. Trans. JIM*, 1996, (37): 1726~1729
- [65] Inoue A, Gook J S. Multicomponent Fe-based glassy alloys with wide supercooled liquid region before crystallization. *Mater. Trans. JIM*, 1995, (36): 1282~1285

高温合金的发展动向[†]

胡壮麒

(中国科学院金属研究所)

1 引言

高温合金又称为热强合金、耐热合金或超合金，可以在 600~1100℃的氧化和燃气腐蚀条件下承受复杂应力、长期可靠地工作。高温合金主要用于航空发动机的热端部件，也是航天、能源、交通运输和化学工业的重要材料，是高技术领域不可缺少的新材料，其发展水平和生产状况对四个现代化有重要意义。

高温合金可分为镍基合金、铁基合金和钴基合金，前二者以 γ' -(Ni₃Al) 为主要沉淀强化相，后者以碳化物作为主强化相。加入足够的铬以提高抗氧化和抗热腐蚀性能，加入难熔元素钨、钼、铌、钽或铪主要起固溶强化作用。在高温合金几十年的发展史中，向高温合金中添加的合金元素量不断增多， γ' 强化相量也越来越多，特别是真空熔炼技术的出现，为加入某些易氧化合金元素提供了可能，当然合金元素加入总量以不出现脆性相为前提，保证长期组织稳定和良好综合性能。

国外工业先进国家和一些发展中国家高度重视先进航空技术的发展，制订了各种各样的规划，目标是研制出高性能的先进军用和民用飞机、航天飞机、大型节能的运输机。发展的关键之一是要有先进的航空发动机，要大幅度地提高发动机推重比，提高涡轮进口温度，降低耗油率，提高寿命和可靠性。美国国防部和宇航局的“高性能涡轮发动机综合发展计划”中规划要在 21 世纪初使发动机推重比达到 20 左右，耗油率下降 30%~50%，发动机涡轮进口温度至 2000℃左右。因此未来的飞机发动机要求耐更高温的新材料，有高比强度、高比模量、耐高温、低密度、耐磨损、抗腐蚀和抗氧化。高温合金在发动机中主要用作涡轮叶片、导向叶片、涡轮盘和燃烧室材料，目前前两种零件主要用铸造合金，后两种主要用变形合金。

叶片材料主要是用铸造合金，特点有两个：一是合金中铝(有时还有钛)含量不断增加，使 γ' -Ni₃(Al, Ti) 强化相量不断增加，大大提高了合金的高温持久强度，一般铸造合金的 Al 含量已高达 5.5%~6%，使 γ' 相量达到 65%左右；二是发展定向凝固工艺，从多晶铸造合金发展到定向结晶合金，控制热流沿受力方向生长成柱状晶，消除横向晶界，从而提高持久强度，以后又加上选晶器，研制成单晶，又消除了纵向晶界，使持久强度性能又有新的提高，关于这部分发展情况下面再详细介绍。

[†] 本文原载于《材料科学与工程国际前沿》，2002，371~398。

涡轮盘除了成分优化外,采用新工艺也是一个重要措施,等温锻造提供了准确控制关键工艺参数(如锻造温度、变形速率等)的可能性,可对涡轮盘的最终锻造形状和部件微结构进行控制,保证了盘件各部位的性能。现在正在用有限元分析技术建立温度分布、材料流动和动态微结构再结晶模型,使等温锻造新工艺更趋重复性好、工艺更稳定。轮盘叶片整体化,即整铸叶盘,又是一个有前途的新工艺,可大大减少零件数量,减小局部的危险应力,降低高温合金材料的消耗。目前问题是如何保证整体叶盘各个部位的组织均匀,减除缺陷的数量和改善无损检验的方法。

目前航空发动机涡轮盘的设计中,对疲劳断裂的认识越来越深刻,引入了损伤容限概念,对材料疲劳裂纹扩展行为的研究更引起注意,从非常低的疲劳裂纹扩展率、靠近门槛值直到稳态断裂,这时加载循环中应力强度因子最大值已接近断裂韧性值。燃气涡轮发动机涡轮盘主要承受发动机启动-机动飞行-发动机停车的循环载荷(即低频疲劳),以及高频振动载荷(即高频疲劳)。两者都对涡轮盘的断裂有致命的影响。

涡轮盘材料的发展方向要注意纯净化、均质化和细晶化。这些目标主要靠新工艺来实现,特别是冶炼新工艺和铸造新工艺,把高温合金中的有害元素显著降低至几个 $\mu\text{g/g}$ 级,一些有害元素应降低至小于 $1\mu\text{g/g}$ 。控制凝固过程使偏析减小,提高材料中合金元素的均匀分布,也是提高材质的重要措施。合金元素和有害元素分布不均匀,在某一局部地区富集,有可能在这个局部地区析出有害相,使部件不同部位的化学成分不一致而导致力学性能的差异和抗氧化腐蚀性能的差异,最终导致在局部地区提前破坏。目前由于这种不均匀性已使高温合金的生产带来麻烦,如生产GH169铁镍基变形高温合金时要经过高温长期均匀化处理,有的不得已限定了合金锭的重量,因为锭越大,偏析也越严重。

新的作为涡轮盘的高温合金仍在不断研究,目前世界上用得较多的是Inconel718铁镍基合金(即GH169合金),约占世界高温合金年产量的1/3,使用温度为 650°C 。如用直接时效DA718合金,综合性能有所提高。国内研制的GH761铁镍基合金有可能使用至 700°C ,合金化的主要特点是把钛含量提高。另一种办法是在老合金上作微调,如为了克服Udimet720镍基合金的组织不稳定,有析出 σ 相的倾向,把Cr含量从18%降至16%,C从0.025%降至0.01%,B从0.033%降至0.015%。René220合金又是一种新沉淀硬化镍基合金,比Inconel718合金提高 50°C 左右的耐温能力,其力学和焊接等综合性能较好。

粉末涡轮盘高温合金已是一大家族,由于采用快速凝固雾化法先制成高温合金粉末再制成块体材料,必然具有均质化和细晶化的优点。典型的合金有IN100、René95、Astroloy等。最新的粉末涡轮盘合金有René88DT和N18合金。通用电气公司研制的René88DT镍基合金显著改善了损伤容限及拉伸性能间的匹配,抗疲劳裂纹扩展能力和蠕变强度都得到改善,比DA718合金抗蠕变温度提高约 100°C ,已实验制成上万个的生产型发动机的高压涡轮盘、低压涡轮盘和前外封严盘。SNECMA公司研制的N18镍基合金几千小时长期使用的耐温能力大约为 700°C ,500h短期使用可至 750°C 。从涡轮盘取样的实验结果证明在 700°C 以内该合金具有很好的抗蠕变性和抗裂纹扩展能力。低频疲劳寿命与陶瓷夹杂和疏松有关。

下一代先进燃气涡轮发动机的燃气温度接近 2200°C ,燃烧室热端部件将希望有新材料和新工艺,以满足性能和耐久性的要求,机械合金化的氧化弥散强化高温合金是一类新的高温合金,如MA754合金、MA956合金等。它是以 Y_2O_3 弥散分布于Ni-Cr-Al-Ti-C系合金中。

现已成功研制成 0.25~1.27mm 薄板, 温度高到 1093℃, 也还有很好的拉伸和应力断裂性能。

一方面高温合金的合金化现在可以说是到了极限, 为了加入大量提高高温强度的合金元素, 又不得不降低铬含量, 使抗高温氧化和抗热腐蚀的能力下降; 另一方面为了提高发动机推力, 又要求提高涡轮进口温度, 使高温合金要在高的温度下使用, 承受更恶劣的氧化和热腐蚀侵蚀。在这种情况下, 防护涂层是出路之一。表面工程为发动机设计者提供了许多新的途径。合金部件表面具有独特的力学、化学和物理活性。疲劳、氧化和腐蚀往往起源于表面。表面工程就是要为高温合金部件设计和制造具有抗疲劳、抗氧化、抗腐蚀的表面。

防护涂层的表面工程为发动机设计工作者提供一个重要的办法来延缓表面的破坏。防护涂层应满足以下几点:

- (1) 在零部件使用寿命期间, 涂层必须附着在其基体上。
- (2) 和基体材料一样, 涂层的微观组织、化学成分和机械性能也要稳定。
- (3) 涂层要经受住工作环境下的磨损和腐蚀, 具有一定的使用寿命。
- (4) 涂层在零件上要沉积均匀。

热障涂层可广泛用于发动机的燃烧室、加力燃烧室、机匣等零件上。热障涂层主要有两个功能: 一是隔热效应, 把合金和高温燃气隔开, 达到降温效果; 二是调温效应, 把零件不同壁厚部位的温差缩小, 起到控制热流效果。目前主要采用大气等离子喷涂法和电子束物理气相沉积法。后者具有更大的优势, 因为它产生的柱状组织处于一种近似的无残余应力状态, 良好的应变能力, 避免了热障涂层和高温合金之间热膨胀的不匹配问题。大气等离子喷涂法是目前应用较多的工艺。等离子喷涂要有一个连接层, 它要具有较好的抗氧化能力和有一定的粗糙表面来增强溅射液滴的机械附着力, 目前广泛使用 MCrAlY 作为连接层材料, 热障涂层材料有 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 $\text{ZrO}_2+7\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 等。

高温合金已研究了 50 多年, 不断满足新设计的航空发动机对材料的要求, 有些人认为再要提高高温合金的性能, 困难越来越大, 使用温度已接近合金的熔点了, 为此科研工作者已在大力寻求新的替代材料, 如金属间化合物、定向共晶、复合材料等。

本章探讨几个有关高温合金的发展动向, 分析一下能否再进一步提高高温合金的综合性能, 是否高温合金的发展已到顶而无路可走了。

2 有益和有害的微量元素

虽然微量元素从其作用上可以简单地分为有益元素和有害元素, 但是有关微量元素的影响机理却是一个十分复杂的问题, 它涉及微量元素的分布行为、对偏析界面的影响、对相析出的影响、多种元素之间的交互作用以及与材料服役环境及条件之间的相互作用等。由于这种影响的多样性, 一些通常认为是有害或有益的元素, 在不同的条件下, 其作用往往可以发生较大的, 甚至是相反的转化。有关的影响机理在解释同一元素在同一条件下的作用时, 往往产生互相矛盾的结果, 其直接原因就是微量元素与各种影响要素之间的交互作用缺乏认识。正因为如此, 为了提高高温合金的性能, 一些通常认为特别有害的元素的成分一般控制得极低, 并有向越来越低方向发展的趋势。这一方面给生产上造成较大的困难, 并提高成本; 另一方面在没有弄清微量元素的作用本质和影响程度以前, 这种控制

可以认为多少具有一些盲目性，且有可能产生与控制目的相反的结果。

从以上分析可以看出，进一步深入地研究微量元素在高温合金中的作用以及影响机理，是实现精确控制高温合金的组织结构进而提高高温合金力学性能的一个关键步骤，无论在实用上、经济上，还是在合金理论的发展上都具有深远的意义。

最早对高温合金中微量元素的作用进行系统研究的是 Bieber 和 Decker^[1]、Holt 和 Wallace^[2]和 Turner^[3]，他们分别对微量元素的作用作了简单的分类，见表 1。从表中的分类可以看出，虽然对于大多数微量元素在高温合金的作用的认识基本相同，但对于 P、Zr、Hf、Mg 等元素作用的认识上仍存在着一些分歧。

表 1 文献中有关微量元素的分类

<u>Bieber 和 Decker^[1]</u>	
(1)有一定溶解度，微量存在也会恶化可加工性	Li, Tl, Sn, Pb, N, As, Sb, Bi, S, Se, Te
(2)微量有益，但大量有害 (<0.5%)	Mg, Ca, Sr, Ba, B, Zr, Hf, P
(3)相对讲微量无害，但大量有害 (<0.5%)	C, O
(4)溶解量>0.5%，可作为主要合金元素	Be, Al, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mo, Re, Co, Pt, Cu, Ag, Au, Si
<u>Holt 和 Wallace^[2]</u>	
有害元素	
(1)残留气体	O, H, N, Ar, He
(2)非金属夹杂物	S, P
(3)金属或类金属杂质	Pb, Bi, Sb, As, Se, Ag, Cu, Tl, Te
有益元素	
(1)细化作用	Ca, Mg, Ce, La
(2)微量或 $\mu\text{g/g}$ 量	B, Zr, Hf, Mg, C
(3)加入量可至 1.5%	Hf, Zr
<u>Turner^[3]</u>	
(1)挥发有害	Pb, Bi, Ag, Zn, As, Ga, Ge, Sb, Cd, Hg, In, Tl
(2)不挥发有害	S, O, N, Se, Te, Sn
(3)无害	Mg, Ca, Hf, Ta, Y, Ce, La, RE
(4)有益	B, Nb, Zr

2.1 微量元素的来源和提炼

如表 2 所示，合金中有害元素的最大允许含量与它们在地球层中的丰度大致相近^[4]。以

Ni 为例，世界上大多数的 Ni 都采自一种 Ni-Cu-Fe 硫化物中，而许多有害元素，具有强烈的亲 S 特性，也同时富集在 Ni-Cr-Fe 硫化物矿石中，表 3 是一种提取 Ni 的矿物的化学分析结果，因此最后炼成的纯 Ni 中仍然含有种类繁多的微量元素^[4]。其他元素如 Cr、Mo、Al 和 Ti 等同 Ni 一样，在其相应的矿物和提炼成品中也都含有不同水平的多种有害元素。

表 2 微量元素在高温合金中的最大允许含量与微量元素在地壳中的丰度^[4]

	Sb	As	Bi	Cd	Pb	Ag	Se	Te	Tl	Sn	Zn
最大允许含量/($\mu\text{g/g}$)	3	30	0.5	0.2	5	5	5	2	0.2	30	5
地壳中的丰度/($\mu\text{g/g}$)	30.2	1.8	0.17	0.2	12.15	0.7	0.05	0.001	0.45	2	70

表 3 一种粗镍的典型成分/(质量分数)^[4]

Ni	Co	Cu	Fe	S	Se	As	Pb
48	1	27	1	22	0.04	0.13	0.06

采用先进的真空冶炼方法，不仅可以降低有害气体 O、N 和其他杂质的侵入，而且可以去除其他有害元素，提高合金的纯度和性能。微量杂质含量要求越来越严格，见表 4^[5]。20 世纪 60~70 年代，高温合金的技术条件中对微量元素的含量几乎没有规定，但是，80 年代以后，大部分微量元素的技术条件中都有相应的成分限制。另外，分析技术的发展也为进一步控制微量元素的含量提供了必要的保障。

表 4 铸造高温合金中微量元素的允许含量^[5]/($\mu\text{g/g}$)

元 素	1970	1972	1973				1982	1983
			A*	B*	C*	D*		
Ag	10	5	50	5	NS	10	0.2	0.1
As	100	25	50	25	NS	20	2~6	5
Bi	1	1	0.5	1	0.5	1	0.1	0.1
Cu	500	NS	NS	NS	NS	NS	2~230	NS
Pb	10	20	5	10	10	10	1~0.4	0.25
Sb	25	25	50	NS	NS	NS	0.3~1	1
Se	100	10	5	10	3	5	0.2~0.7	1
Te	5	3	0.5	3	NS	5	0.1~0.7	0.5
Tl	3	3	5	3	NS	5	0.1	0.2

注：①S 和 P 含量一般分别为 25 $\mu\text{g/g}$ 和 50 $\mu\text{g/g}$ 。

②*指生产厂家。

③NS 为不规定。

真空感应冶炼条件下去除杂质的控制因素有：微量元素在熔体中的扩散、微量元素在熔体表面的蒸发、蒸发气体的扩散和凝聚。

真空感应冶炼方法对不同的非金属杂质的去除能力不同，有一些挥发性较强的元素，如 P、S 和 As 等，仍不能通过这种方法去除。表 5 指出真空度对 K17 铸造镍基合金中有害杂质去除的影响^[6]。去除有害气体 O 和 N 是真空感应冶炼的一大突出优点。二次冶炼

也可以进一步去除某些杂质元素，如真空电弧重熔可以去除 H、O、N 等元素，电渣重熔可以去除 S，真空电子束重熔可以去除 N、O、Mg、Pb 等元素。

返回料的反复利用也会增加 Si 和 N 的含量，二次返回后，C 含量从 0.16% 降低至 0.14%，Si 含量从 0.012% 增加到 0.12%，N 含量从 4 $\mu\text{g/g}$ 增加至 11 $\mu\text{g/g}$ ^[7]。

表 5 真空度对 K17 铸造镍基合金中有害杂质去除的影响^[6]

炉号	实验特点	有害杂质含量/%				
		As	Bi	Sb	Pb	Sn
10276	氩气下熔炼	0.0004	<0.0005	0.0004	0.0005	0.0005
10275	低真空熔炼	0.0004	<0.0005	0.0004	<0.0002	0.0006
10283	高真空熔炼	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	0.0006
10293	高真空熔炼	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0002	0.0006

目前世界上微量元素的控制水平已达到十分高的水平，如 CMSX10 单晶镍基合金的母合金中 C 为 20 $\mu\text{g/g}$ ，B<20 $\mu\text{g/g}$ ，Zr<10 $\mu\text{g/g}$ ，S、N 和 O 都低到 1 $\mu\text{g/g}$ ，Si<0.01%^[8]。与此相比，我国的冶炼水平尚有很大差距，为此必须深入开展高温合金冶炼工艺的研究。

2.2 微量元素对力学性能的影响

有害杂质对高温合金力学性能有严重影响，如 Pb、Sn 和 As 对 K17 铸造镍基合金力学性能影响见表 6^[6]。

表 6 Pb、Sn 和 As 对 K17 铸造镍基合金力学性能的影响^[6]

微量杂质元素	含量/%	900 $^{\circ}\text{C}$ ，314MPa	900 $^{\circ}\text{C}$ 平均瞬时拉伸性能		
		持久寿命/h	σ_b/MPa	$\psi/\%$	$\delta/\%$
Pb	<0.0002	126.0	775	17.2	10.6
	0.0004	75.0, 61.0	755	18.6	11.2
	0.0004	78.0, 77.0	775	17.7	10.4
	0.0005	25.0, 34.0	745	5.7	6.0
	0.011	6.3, 7.5	765	3.9	3.6
	0.045	8.8	734	5.9	3.4
Sn	0.0005	126.0	775	17.2	10.6
	0.013	101.2, 98.0	755	17.8	9.6
	0.024	104.8, 83.7	794	14.9	9.2
	0.035	67.5, 59.5	765	16.2	8.6
As	0.0005	131.7	785	13.2	8.0
	0.0013	75.5, 84.5	804	10.3	9.0
	0.0017	93.7, 87.9	765	12.8	8.2
	0.0044	29.5, 73.5	745	9.7	8.4
	0.0072	79.3, 67.2	755	12.8	6.6

S 和 P 在高温合金中一般被列为有害非金属杂质。相比之下，有关 S 的报道较多，研究的也较为深入，但有关 P 对高温合金影响的研究工作和相关资料甚少。现在 Si 的有害影响已经逐渐被人们所认识。

有关 P、S 和 Zr 在高温合金中的作用可以归纳为如下几个方面：

(1) P、S 和 Zr 在 Ni 固溶体的溶解度都较低，分别为 0.32%、0.01% 和小于 0.5% (质量分数)。它们分别可以和 Ni 生成低熔点共晶： $\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{P}$ (880℃)、 $\text{Ni}+\text{NiS}_2$ (645℃)、 $\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{Zr}_2$ (808℃)。

(2) P、S、Zr、Si 在合金凝固过程中偏析严重，阻碍合金凝固，降低终凝温度，促进有害相析出。如 S 在 Ni 的晶界偏析导致晶界脆性，破坏 Ni 的热加工性能。在含 Ti、Nb、Zr 的合金中，S 可以和这些元素发生化学反应，生成 M_2SC 相。此外，S 还可以与 Mg、Mn 以及稀土元素形成硫化物。在含 Hf 的合金中，Si 的存在可以导致 Ni-Hf-Si 相的析出。在 In718 合金中，当 P 含量达到 0.01% (质量分数) 时，曾经发现一种具有体心四方结构的 NiNbP 相析出。Si 具有增加合金脆性的作用。当 Si 含量较高时，合金中析出 M_6C 、Laves 相和其他拓扑密堆相的倾向增大。

镁对高温合金的力学性能有明显的影 响，表现在提高持久寿命和持久裂性，延长蠕变第二阶段及发展第三阶段。每个合金有一个最佳镁含量，一般为 50~100 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。加镁对高温纯疲劳性能无影响，但只要存在蠕变因素，在疲劳和蠕变交互作用下，镁仍有明显影响。由于镁微合金化提高了持久塑性，是改善持久缺口敏感性的有效手段。在长期使用后，镁的有益作用可保持下去，但钙的作用逐渐消失。现已证明，镁是平衡偏析元素，在晶界偏聚使偏析层变薄并细化晶界碳化物，镁作为大原子将和空位组成原子空位对，在应力作用下随空位移动，从而集中在蠕变空洞中，降低晶界扩散系数，减慢蠕变空洞长大，从而延长蠕变第二、第三阶段。我国是研究镁微合金化作用最广最深入的国家，起了“镁热”的推动作用。

20 世纪 90 年代国内掀起过“磷热”研究高潮。现在把 P 微量元素来分析，就可以发现微量元素的研究远远不够深入，Seah^[9]曾断言 P 将通过降低 Ni 的升华焓而加剧其晶界脆性。P 促进高温裂纹的出现^[10]。朱耀霄等^[11]发现 P 促进 IN738 铸造镍基合金和 Inconel718 铁镍基合金凝固偏析，认为铸造镍基合金中 P 含量应控制小于 5 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，对铁镍基合金 P 含量可放宽至小于 10 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。随着研究工作的深入，我们发现情况完全不是如此，P 含量并不是越低越好，见图 1 和图 2。

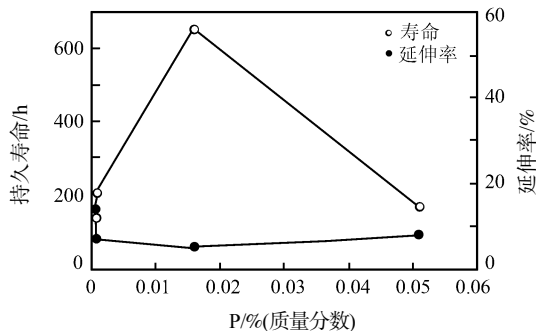


图 1 P 含量对 GH761 合金持久性能的影响^[12]

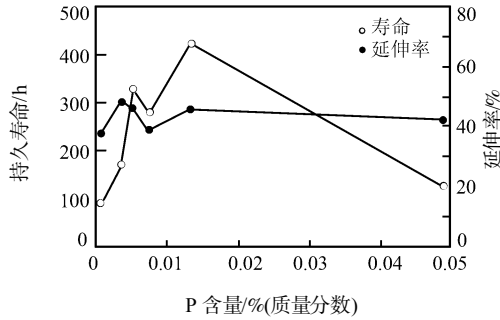


图2 P含量对 Inconel718 合金持久性能的影响^[13]

不能简单从降低偏析的唯一角度来分析 P 对高温合金力学性能的影响。现在发现加入合适含量的 P 可改善相在晶界的析出。如对 Inconel718 合金和 GH761 合金，把 P 含量控制在 0.015%，持久强度性能最好，比只含 0.0005%P 合金的持久寿命可高出 5~6 倍。从图 3 和图 4 可以看出，P 在 0.015% 时， $M_{23}C_6$ 和 M_3B_2 在晶界以不断连续的颗粒状析出；P 含量太低，则晶界上没有足够量的 $M_{23}C_6$ 和 M_3B_2 析出；P 含量太高，则 $M_{23}C_6$ 和 M_3B_2 以连续网状析出；上述两种情况都对力学性能不利。对 Inconel718 合金，含 0.0008%P 的合金晶界上 δ 相呈连续网状分布，见图 5。随着 P 含量的提高， δ 相析出形态变成板条状，从而改善力学性能。

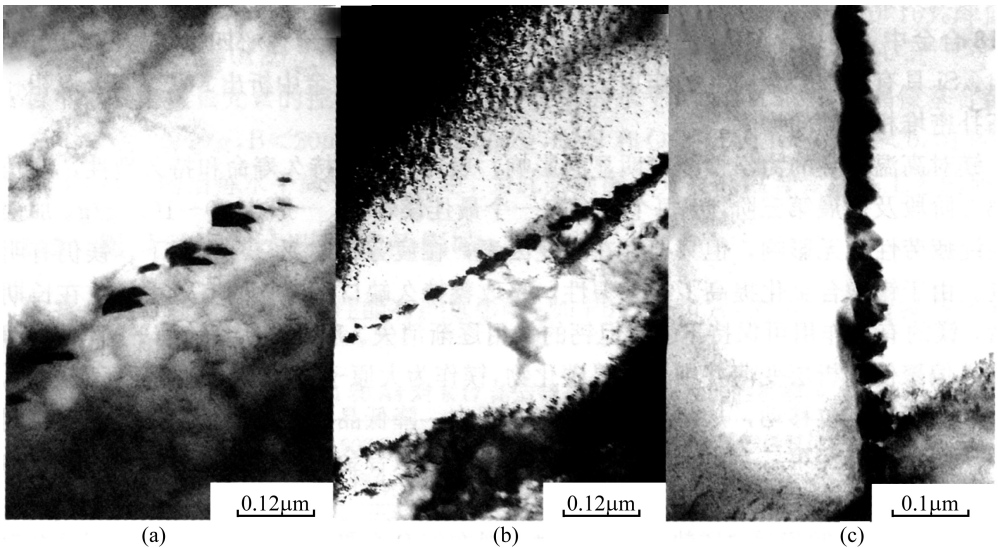


图3 GH761 合金中晶界 $M_{23}C_6$ 的形态

(a) P=0.0005%; (b) P=0.016%; (c) P=0.015%

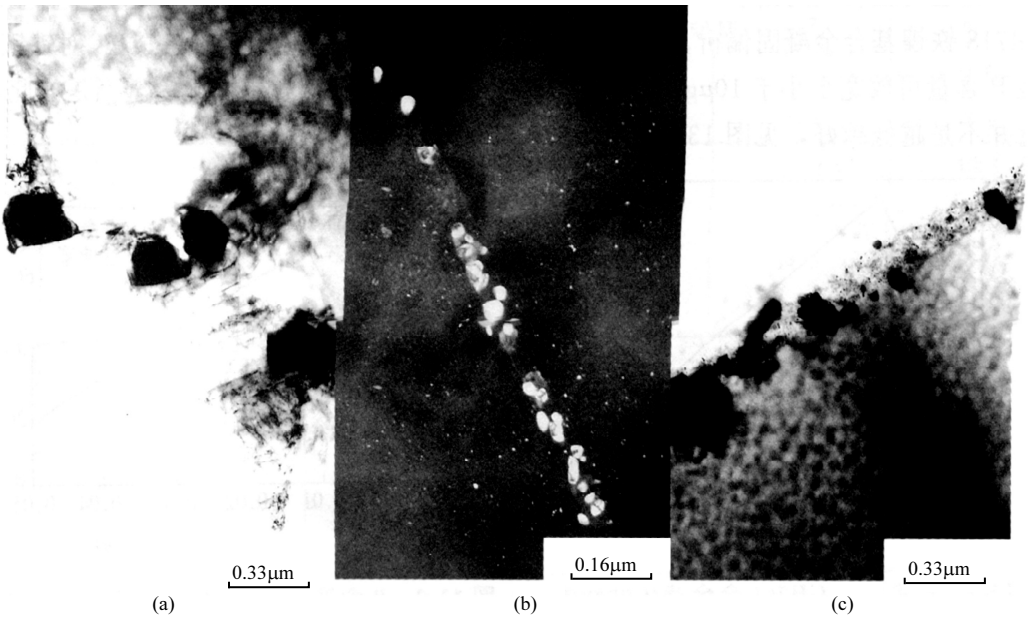


图4 GH761 合金中晶界 M_3B_2 的形态
(a) $P=0.0005\%$; (b) $P=0.016\%$; (c) $P=0.051$

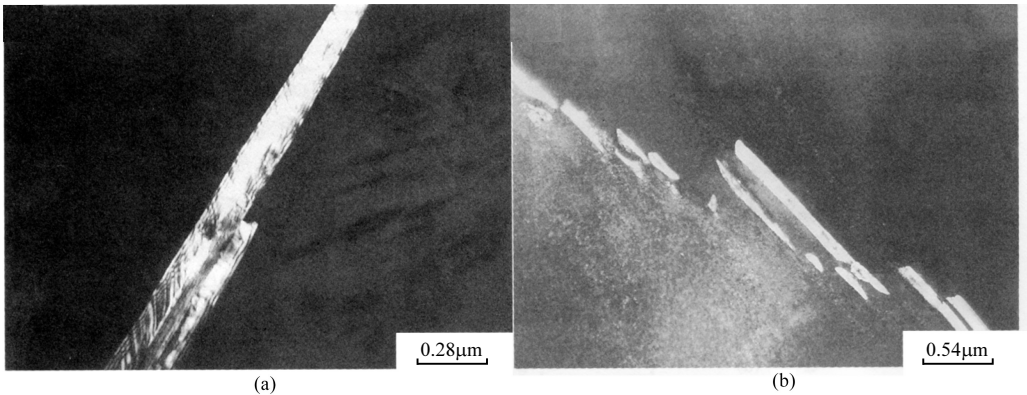


图5 In718 合金中从 γ 固溶中析出的板条状 δ 相
(a) $P=0.0008\%$; (b) $P=0.049\%$

Cao 和 Kennedy^[14,15]在研究 P 对 Inconel718 合金和 Waspaloy 合金的作用上也发现类似的作用。图 6 中 649℃ 的持久断裂寿命随 P 含量的升高而提高，在 0.022%P 时达到最大值，他们推测 P 对持久寿命的改善来源于 P 的晶界偏聚与位错的交互作用。

除了上面提到的变形高温合金外，李辉等在研究铸造镍基合金时也发现类似规律^[16]。图 7 指出随着 P 含量升高，DZ17G 镍基合金的 760℃ 和 980℃ 持久寿命增加，有一个最佳值，说明 P 并不是越低越好。

不能简单地、绝对地肯定某一微量元素是有益的还是有害的，而要根据具体合金和具体条件来分析。如合金中的 S 能被 Ti 或 Zr 所固定，生成 M_2SC 化合物，从而减弱 S 的有害性，但是这种 M_2SC 化合物也是裂纹源，所以也不能忽视 S 的作用，同样，如果

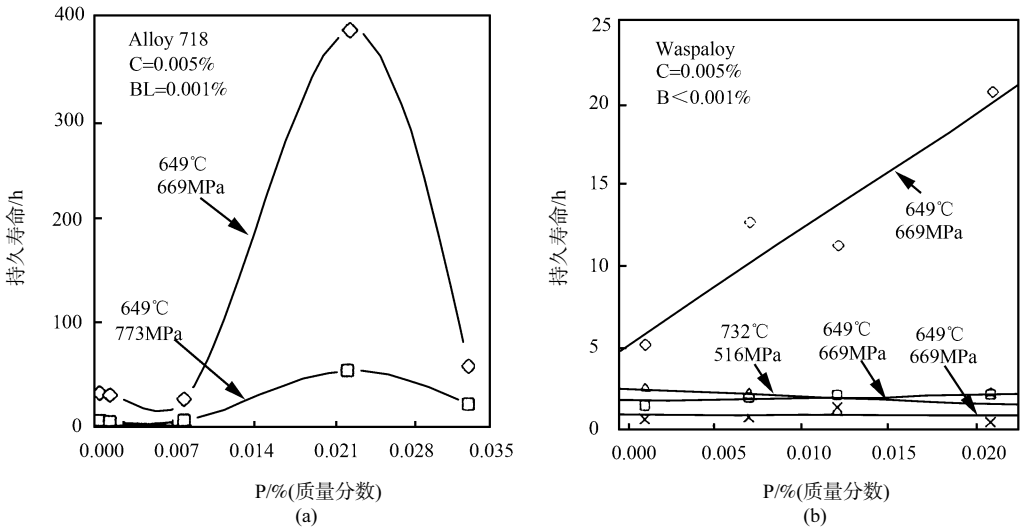


图6 磷对高纯合金 718 和 Waspaloy 应力断裂寿命的影响

(a) Alloy 718; (b) Waspaloy

合金中有 Ca、Y 或 RE，S 的作用也不一样。又如，高温合金中同时含有 C 和 N 时，TiC 往往是在 TiN 晶核上析出^[17]。为了弄清楚微量元素的作用，元素间的交互作用是不能忽略的。

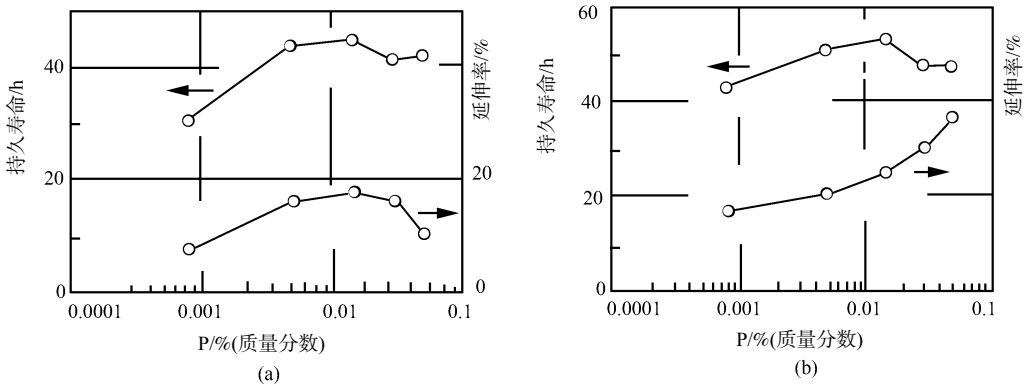


图7 P 含量对 DZ17G 镍基合金持久性能的影响

(a) 760°C, 725MPa; (b) 980°C, 216MPa

我国对 Mg 在高温合金中的作用研究是较深较广的，可是仍有大量的微量元素(如 C、B、N、O、H、Zr、Ca、Y、Re 等)有待深入研究。今后的研究内容：

- (1) 微量杂质去除过程的冶炼物理化学问题、热力学和动力学问题。
- (2) 微量元素在凝固过程中的分配和固液界面的选择。
- (3) 极微量元素的分析方法。
- (4) 微量元素在不同合金状态的响应机制。
- (5) 微量元素在晶界和内界面的行为，以及对相析出的影响。

- (6) 微量元素在不同材料服役环境下的作用。
- (7) 微量元素的交互作用。

3 微晶和单晶

在发展新材料的过程中，科学家思路的特点是向两个极端延伸。例如，人们总是认为材料的成分要均匀，提出均质合金的概念，于是就发展众多的获得均质合金的工艺，如快速凝固、喷射成形、高温退火、控制易偏析元素、合金的提纯、微重力下的材料制备等。又如，人们为了一个特定的目的，有意制备出不均匀的合金，提出功能梯度材料。再如，人们又要求亚稳材料，远离平衡条件下的凝固，包括成分亚稳(如过饱和固溶体)，结构亚稳(如非晶和准晶)，形态亚稳(如成分调幅带、弥散相、微晶、纳米晶)。本节要重点介绍的一个例子就是高温合金的晶粒，也是向两个极端延伸，一个方向是把晶粒变小，于是有细晶、微晶和纳米晶，甚至没有结晶态，成为非晶；另一个方向是把晶粒变大，于是有只有几个粗柱状晶的定向结晶合金和只有一个晶粒的单晶合金。

3.1 微晶高温合金

微晶高温合金的优点很多，可充分利用加入的合金元素，减轻有害杂质的影响，减弱或消除偏析；有可能找到一些新的强化相或消除一些有害相；得到良好的综合性能，包括物理、化学和机械性能；改善工艺性能；有可能不用复杂的变形和机械加工工序就可以直接制成零件，从而提高金属利用率，节约能源。研究证明，在铸造镍基合金中铝钛总量超过 10.5%(质量分数)就会析出有害的 σ 相，而快冷后铝钛总量高达 13.5%(质量分数)仍无 σ 相，即使在 900℃ 长时间时效也没有 σ 相析出，甚至铸态下的 $\gamma+\gamma'$ 共晶、 $\gamma'+\beta$ 包晶组织和粗大 MC 相也都消失了^[18]，同样也能消除含高钨钼的变形镍基合金中的 μ 相^[19]。

用离心雾化法生产的 Ni-18Mo-8Al 合金粉末，由于减少了偏析，其初熔温度从一般铸造温度的 1280℃ 提高到 1290℃，减少偏析同样提高了 IN100、Mar-M200 和 AF2-10A 的初熔温度，前两种合金的初熔温度提高 38℃ 以上，后一种提高 76℃^[20]。RSP185(Ni-14.5Mo-6W-6.8Al)合金比 PWA1422 铸造镍基合金的使用温度提高 50℃^[20]，快冷镍基合金粉末是非常有前途的多层复合式叶片的基本材料。CMP-7025 快冷镍基合金是热挤压模具的良好材料，它的 σ_b 为 1827MPa， $\sigma_{0.2}$ 达到 1413MPa。用双辊法生产 Mar-M509 合金中只有 HfC，没有碳化铬和 M_6C 相，初熔温度提高 75K，强度和塑性也有提高。快速凝固使晶粒细化，无疑对提高疲劳性能有好处。激光熔凝的 GH37 镍基合金可使该合金制作的旧叶片恢复到原来的性能水平^[21]。激光上釉也能提高 GH220 合金的热疲劳性能^[22]，见图 8。另一个有意义的结果是挑选报废的叶片做振动疲劳实验。室温叶片振动实验的条件为：振幅 2.2mm，最大应力为 322MPa。把废旧叶片分为 4 组：第 1 组为正常未使用过的 6 个叶片，平均寿命为 2.95×10^6 周；第 2 组为挑选 5 个已使用 350h 的 GH37 合金废叶片，在排气边上已有小于 0.3mm 的微裂纹，振动疲劳的平均寿命只有 0.96×10^6 周，断裂都在废叶片原有微裂纹处发生；第 3 组为 6 个废叶片经室温下

激光熔凝后再经 1050℃/4h+800℃/16h 热处理的平均振动疲劳寿命为 3.49×10^6 周；第 4 组为另外 6 个废叶片经 800℃ 预热激光熔凝后再经上述热处理，其平均振动疲劳寿命显著升高到 7.93×10^6 周。有意义的是激光熔凝后的废叶片振动疲劳产生的微裂纹都不在废叶片微裂纹处产生，说明原微裂纹已激光熔合了。

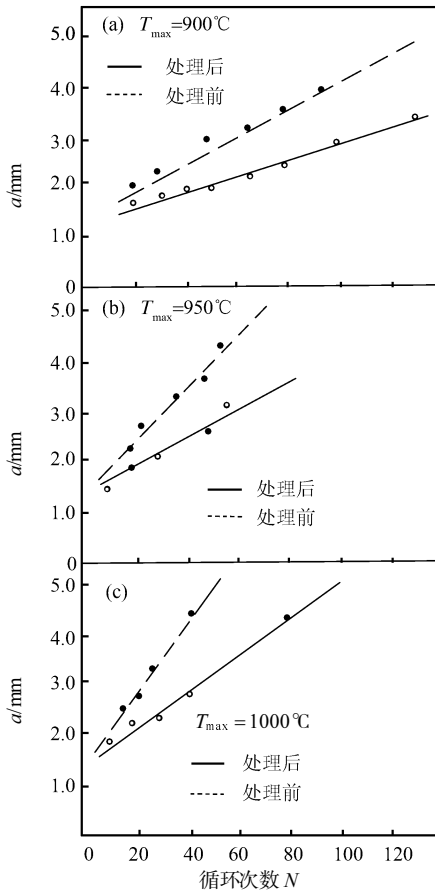


图 8 激光熔凝处理对 GH220 变形镍基合金热疲劳性能的影响

快冷 IN738LC 镍基合金的 σ_b 从普通精铸的 1087~1127MPa 提高到 1127~1176MPa， δ 从 5%~8% 提高到 15%~25%。快速凝固的 FSX414 钴基合金的性能也有明显提高，如 σ_b 为 1323~1401MPa， δ 为 31%~35%，而常规方法生产的 σ_b 为 823~832MPa， δ 为 15%~16%。

在老一代的 IN100、Astroloy 和 René95 微晶涡轮盘材料的基础上，又发展出新一代材料，如 René88DT、N18 等，目前研究的方向是发展 700℃ 长期使用的涡轮盘。由于快冷粉末冶金工艺有可能存在陶瓷夹杂或疏松，对这种新研制的微晶材料，综合性能要求越来越高，特别是提高蠕变强度和抗疲劳性能，对裂纹扩展和疲劳断裂有较大抗力。

最近几年高温合金的防护涂层也向微晶发展，张捷和楼翰^[23]研究了 LDZ125 高温合金微晶涂层的抗循环氧化行为，微晶涂层仅由 γ 相组成，晶粒尺寸约为 $30\mu\text{m}$ 。微晶涂

层在 1000℃的抗循环氧化性能比铸态合金的有极大提高，微晶层氧化时只形成单一的 Al₂O₃ 氧化膜，涂层有极好的粘附性，不开裂剥落。

3.2 单晶高温合金

人们发现晶界在高温受力条件下是较弱的地方，这是因为晶界处杂质较多，扩散较快，原子排列不规则。人们还发现裂纹常在沿叶片受力方向的横向晶界发生，如果用定向结晶使晶粒沿受力方向结晶后，裂纹开始在留下来的纵向晶界上出现，于是设想制成单晶，消除所有晶界，结果性能又进一步提高了。单晶合金比定向结晶合金有更高的持久强度、疲劳强度、抗热疲劳、抗氧化和抗热腐蚀性能^[24,25]。一般地讲，同成分的多晶铸造合金、定向结晶合金和单晶合金的持久寿命比为 1：4：9，即定向结晶合金的持久寿命为多晶合金的 4 倍，单晶合金的持久寿命最好，为多晶合金的 9 倍。

英国罗罗(Rolls-Royce)公司发展的 RR 单晶合金系列，法国宇航研究院的 MXON 单晶合金系列，日本的 TMS 和 TUT 系列，前苏联的ЖСС单晶合金系列，美国通用电气公司(GE)的 René-N 单晶合金系列，Cannon-Muskegon 公司的 CMSX 单晶系列和 PWA 公司的 PWA 单晶合金系列，到目前已累计生产数百万件叶片。

目前单晶合金的发展可以粗略地归纳为三代单晶的历史。第一代以 PWA1480 单晶镍基合金为代表，包括 RenéN-4、SRR99、CMSX-2 等单晶合金。第二代以 PWA1484 单晶镍基合金为代表，包括 CMSX-4、SC180、RenéN-5 等单晶合金，其特点是加入 3%Re，以便进一步提高持久强度，延缓 γ' 强化相的粗化，在 γ 基体中发生短程有序、尺寸约为 1nm 的 Re 团簇，起到阻止 γ 基体中位错运动，如 PWA1480 合金在 1040℃、137MPa 的持久寿命为 222~500h，而 PWA1484 合金可达 750~1284h。第三代的单晶合金 CMSX-10 和 RenéN-6，其特点是加入 6%Re，982℃持久寿命又比 RenéN-5 合金高 3 倍(表 7)，第三代的单晶合金中含 Cr 量很低，为 5%~8%。

表 7 单晶合金发展历史

	单晶合金	密度/(g/cm ³)	1040℃, 137MPa 寿命/h	982℃, 248MPa 寿命/h	1%蠕变/h
	PWA1480	8.70	222	90	36
第一代 (不加铼)	CMSX-2	8.56	444	—	28
	RenéN-4	8.56	—	—	—
	SRR99	8.56	472	—	—
第二代 (加 3%铼)	PWA1484	8.95	750	350	135
	CMSX-4	8.70	610	—	130
	RenéN-5	8.63	~350(外推)	~350(外推)	—
第三代 (加 6%铼)	CMSX-10	9.05	比 CMSX-4 高 25℃~1400(外推)	~1500(外推)比 RenéN-5 寿命高 3 倍	600
	RenéN-6	8.98			

单晶的发展又可以分为三个方向：

第一个方向是追求高强度、合金化的办法是加入相当多含量的 Al，保证 γ' 强化相的数量，加入大量的 W、Mo、Ta、Re 等难熔金属等元素，也是提高强度的有效途径。但是为了维持好的组织稳定性，不析出 σ 、 μ 等有害相，不得不降低 Cr 含量，这又势必损害抗氧化性能和抗热腐蚀性能。在这类合金中，由于加入大量的重元素 W、Mo、Ta、Re 使合金密度提高，一般都在 $8.5\sim 9.0\text{g/cm}^3$ ，这是一个不利因素。

第二个方向是发展抗热腐蚀性能优越的单晶合金，合金化的办法是加入适量的 Al 和 W、Ta 等难熔金属，保证高的 Cr 含量，典型的单晶合金(如 AF56、DD8、SC-16 等)。

第三个方向是发展低密度的单晶合金。密度高的合金从发动机设计角度是不希望的，特别对动叶片，在如此大的离心应力下不合适。为此，材料界试图发展低密度的单晶合金，如 CMSX-6、RR2000、TMS-61、AM-3、ONERA M-3 等单晶合金，其中 RR2000 单晶合金实际上是在 IN100(K17)合金基础上发展的，密度为 7.87g/cm^3 。

发动机叶片材料必须具有良好的综合性能，包括蠕变强度、机械疲劳、热疲劳强度、抗氧化和抗腐蚀性能。此外，低密度也是十分重要的一个要求。对于单晶合金来说，利用其无晶界和结晶各向异性的特点，可制订下列合金设计的一般原则：

(1) 最大限度地减少晶界强化元素 C、B、Zr、Hf 等，形成不存在碳化物和硼化物的单纯的 γ - γ' 合金系，尽量提高合金的初熔温度。一般情况下，不加 C、B、Zr 可使合金的初熔温度提高 100°C 。

(2) 采用高温固溶均匀化处理，消除 $\gamma+\gamma'$ 共晶和枝晶结构，并结合适当的时效处理来调整 γ' 相的尺寸。有部分单晶合金的热处理制度，最高的固溶温度达到 1345°C 。根据计算，如要使铸造后的枝晶微观偏析降低到原有的 1%，需要在 1320°C 固溶 10h 才行。

(3) 保证足够高的 γ' 强化相量，一般 Al 含量在 5% 以上。

(4) 单晶合金有各向异性，考虑高蠕变强度、低弹性模量、热疲劳性能等好的综合性能，以 [001] 取向为最佳。确定最佳取向，如双取向控制。

(5) 单晶合金要具有良好的组织稳定性。

从我国的经济力量较低和经费少的实际情况出发，发展的单晶合金价格要便宜。第二代的单晶合金中加入十分贵的 Re，合金成本大大提高，日本人估算加 3%Re 后，合金成本提高约 70%。我国高温合金界以前从来不用加 Re，以前加 Hf 时都感到太贵(5000 元 / kg)，而 Re 的价格更贵，为 2500 美元 / kg，如按这个价格估算，第二代单晶合金母合金约为 100 万元 / t，而第三代单晶合金母合金价格将高至 160 万元。这是无法接受的合金价格。

可以认为，结合中国的国情，发展一个航空发动机涡轮叶片用的高性能单晶镍基合金，要求理想的、有特色的单晶合金应该：

(1) 不加贵重元素，如铪和铼等合金元素，单晶合金的成本就可降下来，有利于推广。

(2) 综合性能要好。既要有十分高的持久强度和塑性，又要有足够的抗氧化性能。目前已知单晶合金为了改善组织稳定性，抑制 σ 等有害相析出，不得不降低铬含量，但恶化了抗氧化性能。

(3) 密度尽量要小。控制在 8.4g/cm^3 以下。目前已知单晶合金的密度大多数都大于 8.5g/cm^3 ，有的在 9g/cm^3 以上，特别对涡轮叶片是不利的。

(4) 航空发动机单晶合金中的含铬量不可能太高，因此，采取相应的防护工艺是必要的，重点发展 Pt-Al、Pd-Al、MCrAlY 等高温涂层。

单晶合金研究中应十分注意工艺的研究，可以说没有新工艺就没有新材料，它们既有不一样的内容又是一个统一体。现在举几个例子来说明。图 9 是不同凝固速度下的固

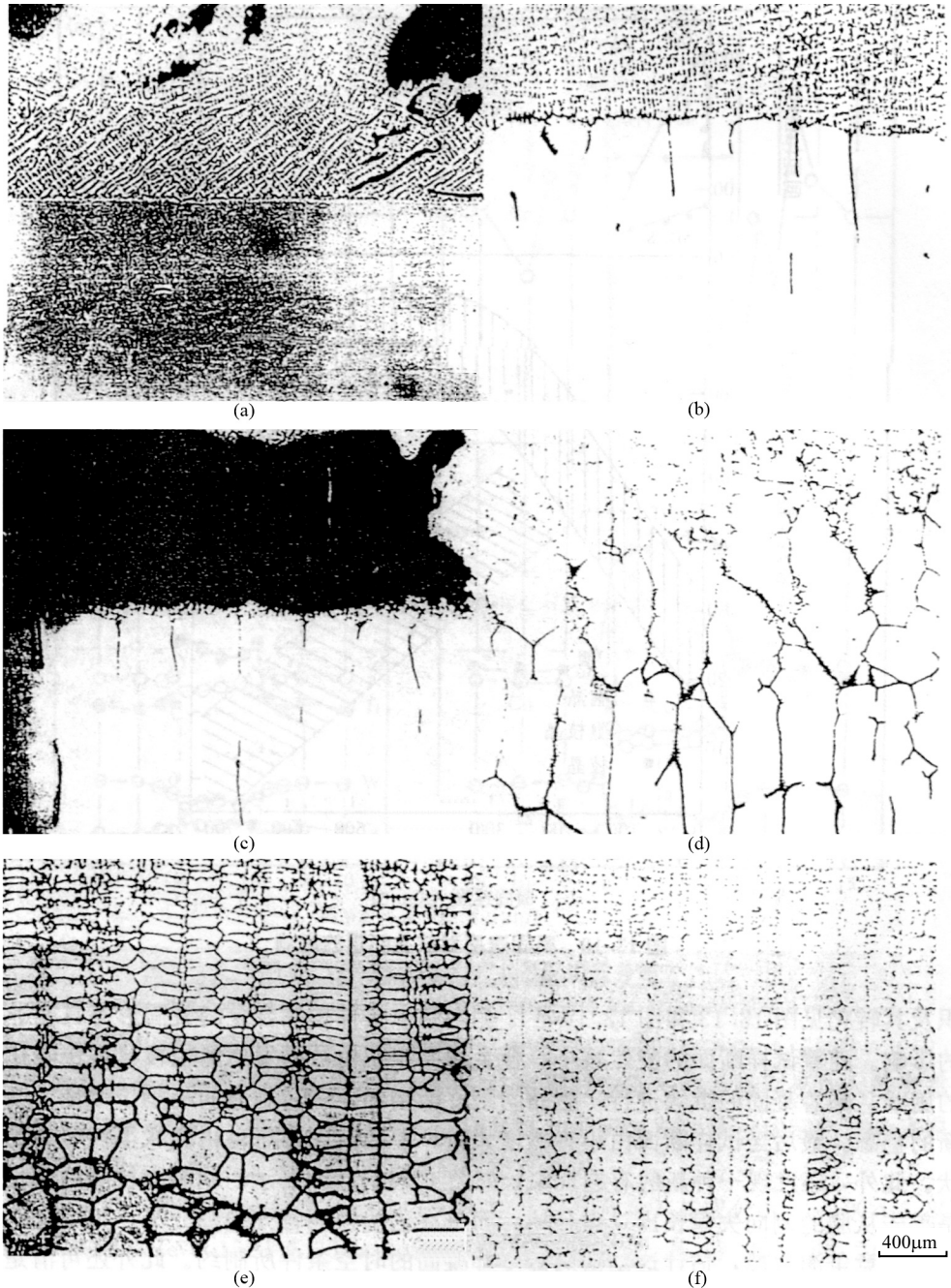


图 9 凝固速度对 DD8 单晶镍基合金固液界面形态的影响^[26]

- (a) 1.42 $\mu\text{m/s}$, 平界面; (b) 2.08 $\mu\text{m/s}$, 干扰的平界面; (c) 2.17 $\mu\text{m/s}$, 胞晶;
(d) 2.94 $\mu\text{m/s}$, 胞枝晶; (e) 12.6 $\mu\text{m/s}$, 粗枝晶; (f) 110.2 $\mu\text{m/s}$, 细枝晶

液界面形态。随着凝固速度的增大，平界面(图 9 (a))失稳，并逐渐向胞晶(图 9 (b)、(c))、胞状枝晶(图 9 (d))、粗枝晶(图 9 (e))及细枝晶(图 9 (f))转化，这同组成过冷理论所预言的变化一致^[26]。

图 10 (a)是用 HRS 法研究不同凝固速度与胞晶或枝晶间距的关系，一次及二次枝晶间距均随凝固速度的增大而减小。用电子探针分析证明，随凝固界面形态由胞状向树枝状转化，溶质偏析加重，一次枝晶间距极大值附近的粗枝晶组织的溶质偏析最严重。由图 11 (a)可见，在凝固速度很快的细枝晶组织中， $\gamma+\gamma'$ 共晶内部溶质元素含量与其周围基体相差不大，加上组织精细，易于经均匀化处理基本消除偏析。相反，图 11(b)的粗枝晶间的 $\gamma+\gamma'$ 共晶内部，Ti、Ta 等元素高度富集，Cr、W、Co 等元素则高度贫化，很难用均匀化处理消除^[27, 28]。为了获得良好的力学性能，应绝对避免粗树枝晶组织。

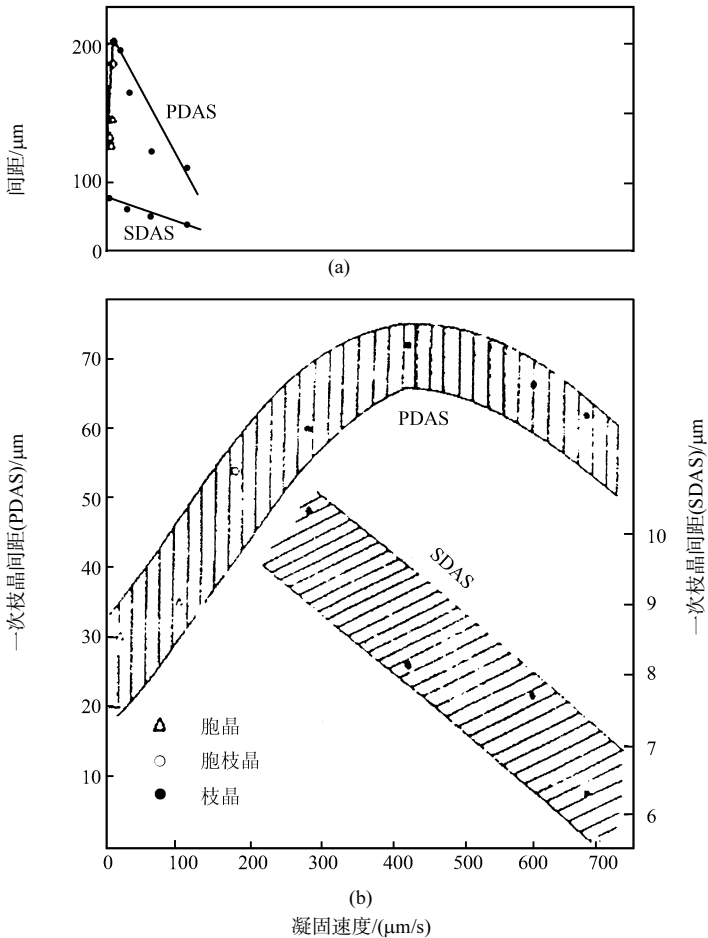


图 10 凝固速度对枝晶间距的影响

(a) HRS 法; (b) ZMLMC 法

常规的快速凝固法(HRS)的温度梯度只能达到 $10^2\text{K}/\text{cm}$ 水平，为此我们用区域熔化液态金属冷却法(ZMLMC)进行单晶合金的定向凝固，这个装置的温度梯度比 HRS 法大十倍。下面说明温度梯度提高到 $10^3\text{K}/\text{cm}$ 级后对凝固过程的影响^[29]。

图 10 (b)为在超高温梯度下,凝固速度对界面形态的影响,实验证明用 ZMLMC 法,凝固速度在 $100\mu\text{m/s}$ 时,固液界面形态从胞状向胞状树枝形态转变,而 HRS 法(图 10(a))却在 $3\mu\text{m/s}$ 时已开始这种界面失稳转变。HRS 法的胞晶间距在 $200\mu\text{m}$ 左右,而 ZMLMC 法的胞晶间距在 $40\mu\text{m}$ 以下,大大细化了胞晶组织。HRS 法的一次和二次枝晶臂间距分别为 $300\mu\text{m}$ 和 $60\mu\text{m}$ 左右。现用 ZMLMC 法,其一次和二次枝晶臂间距分别降低至 $70\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 左右。一次枝晶臂间距随凝固速度增加而增加,但凝固速度超过 $400\mu\text{m/s}$ 后,枝晶臂间距变细,这是由于凝固过程枝晶生长受快速凝固的时空条件所限制。在胞状向枝状转变时,开始出现 $\gamma+\gamma'$ 共晶,但是在 ZMLMC 法中析出的 $\gamma+\gamma'$ 共晶尺寸远比 HRS 法中的小,前者为 $4\mu\text{m}$ 左右,后者在 $10\mu\text{m}$ 左右。随着 ZMLMC 法的凝固速度进一步加大, $\gamma+\gamma'$ 共晶越来越小,而且共晶中的 γ' 相也相应变细,其大小和合金凝固后的 γ' 相大小几乎相等,约 $0.3\mu\text{m}$ 。ZMLMC 法的显微疏松明显比 HRS 法的小,见图 12。前者的显微疏松在 $0.05\%\sim 0.2\%$ (体积分数),后者在 $0.4\%\sim 0.9\%$ (体积分数)间。此外在 ZMLMC 法中,显微疏松量随凝固速度增加而增加,但凝固速度增加至 $40\mu\text{m/s}$,即一次枝晶臂间距变细时,显微疏松反而变小。

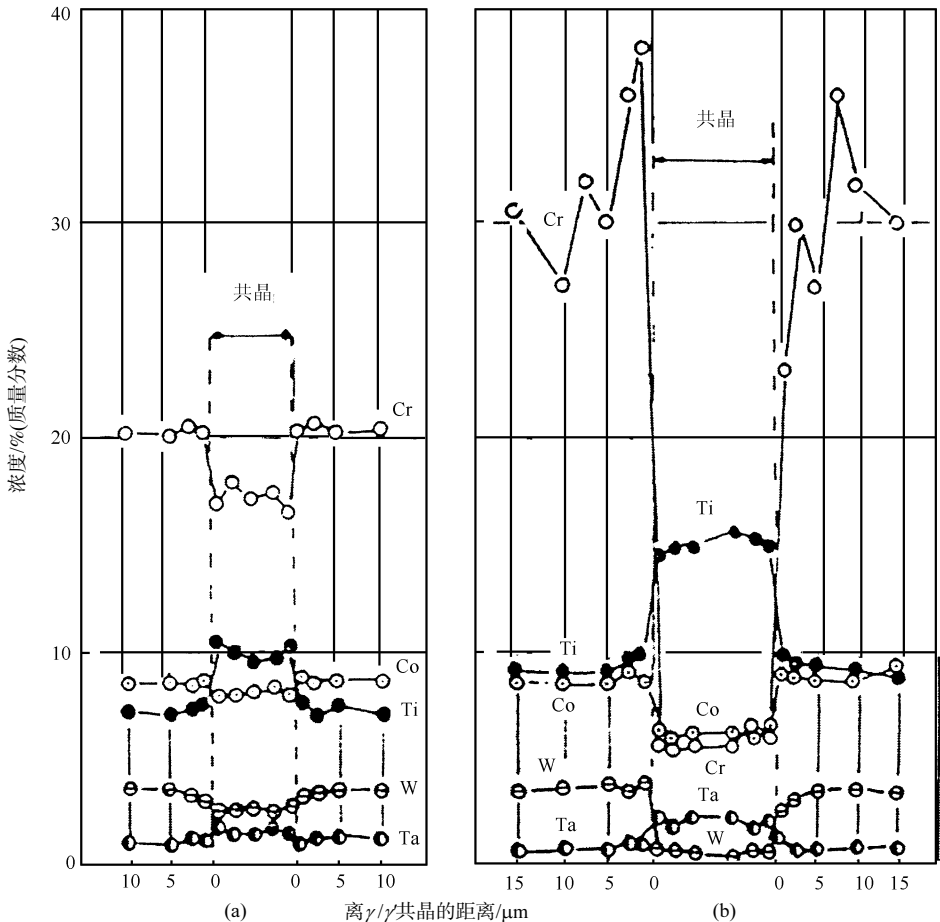


图 11 枝晶间 γ/γ' 共晶区溶质分布

(a) 凝固速度为 $110.2\mu\text{m/s}$ 的细枝晶; (b) 凝固速度为 $6.67\mu\text{m/s}$ 的粗枝晶

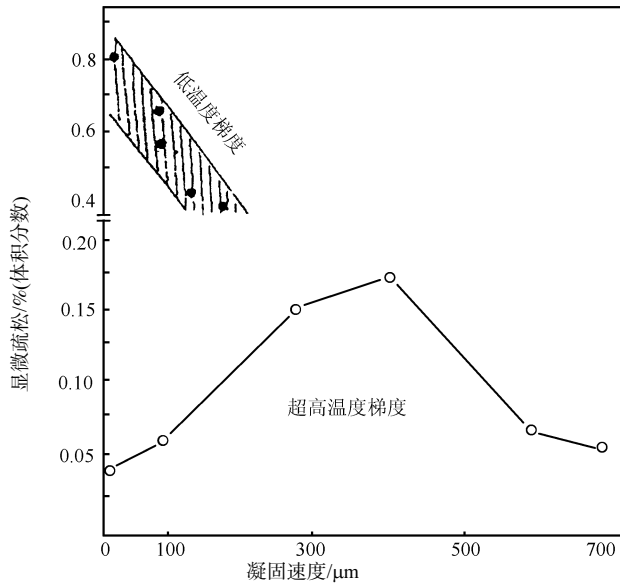


图 12 凝固速度和温度梯度对显微疏松的影响

当施加侧向约束使试样断面突然减小后，模拟叶片的变截面，单晶高温合金的凝固组织及其转化见图 13 和图 14^[30]。侧向约束条件单晶合金的凝固形态具有非常强烈的影响。随着试样断面的突然减小，合金凝固组织由枝晶发达的粗枝状很快转化为很细的胞状，随着凝固的继续进行，胞晶间距逐渐增加，之后胞晶间距趋于恒定，凝固进入新的稳态。最后当试样断面突然由小增大时，单晶凝固形态也由胞状很快转化为粗枝晶状。此外，还发现一种新的有趣现象，如图 13 (b)所示，胞晶向枝晶的转化机制不是首先从胞的侧向失稳长出二次分枝，而是在胞的顶端失稳分叉，其中一些分叉很快又被竞争淘汰掉，估计这是由局部冷却凝固的时空条件所制约。此外还可清楚看到当断面突然减小时，单晶凝固组织由枝晶向胞晶的转化是经过一个过渡区。在该区中枝晶极为细小均匀，没有发现任何 $\gamma+\gamma'$ 共晶。我们把过渡区称为无共晶区，见图 13 (a) 中箭头所指区和图 13 (c)。随着试样断面的突然减小，在无共晶区内分配系数小于 1 的溶质元素含量急剧降低。进入胞晶凝固区后，溶质量很快回升到一个稳定值。最后当试样断面突然增大进入粗枝晶区，溶质含量又很快升高^[31]。

对存在断面变化的实际单晶合金铸件，在生产过程中不应该采用恒定不变的铸型抽拉速度，而应该在其整个凝固过程中适时调节抽拉速度及其他冷却条件，才能获得组织和成分均匀的单晶合金铸件。

单晶合金的制备工艺复杂，叶片的合格率相对较低一些，特别是加入的贵重合金元素量也较多，因此叶片的价格昂贵，这样又推动了研究发展新一代定向结晶高温合金，要求其性能接近或达到第一代单晶合金性能，例如：

(1) 美国通用电器公司发展 Rene142 定向结晶镍基合金，其成分为 Ni-12Co-6.8Cr-1.5Mo-4.9W-2.8Re-6.15Al-6.35Ta-1.5Hf-0.12C-0.015B，其持久强度为 982℃/276MPa，81.7h 和 1093℃/121MPa，67.6h。在 1093℃/1000h 内，组织和性能较稳定，在 1176℃和 M=1 的单管器中比较抗氧化性能，比 RenéN-4、CMSX-4 和 PWA1484 单晶合金好。

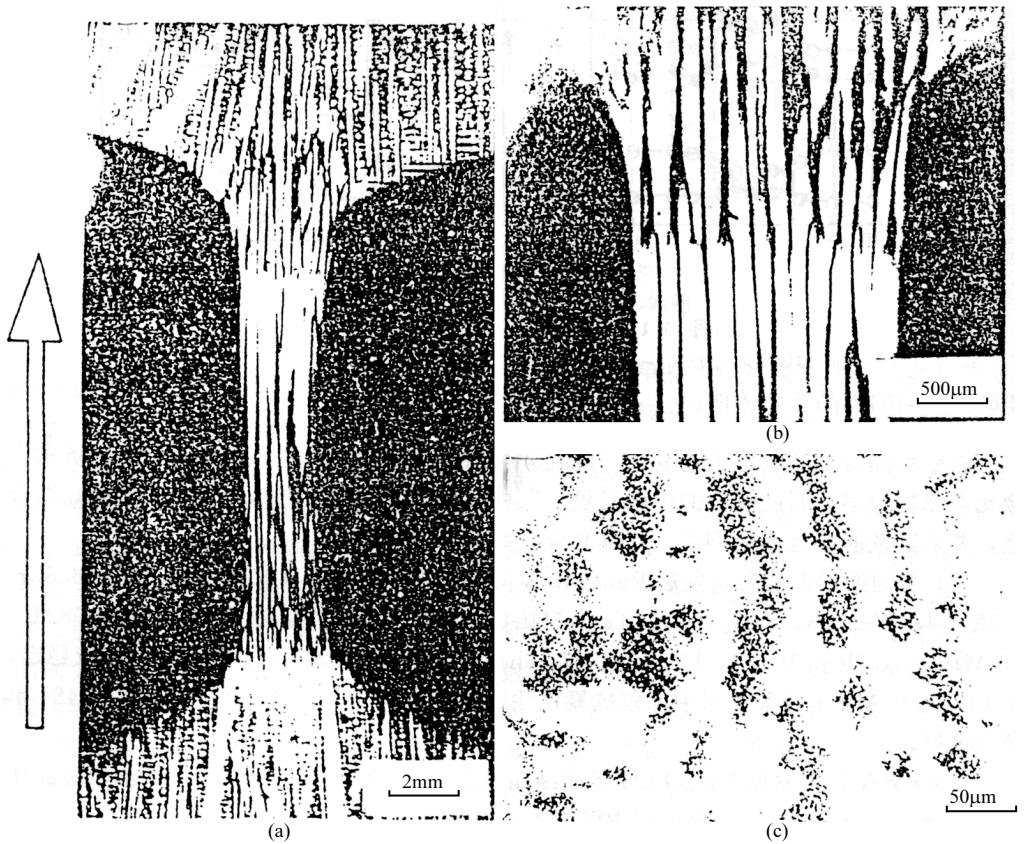


图 13 侧向约束对单晶镍基合金组织的影响

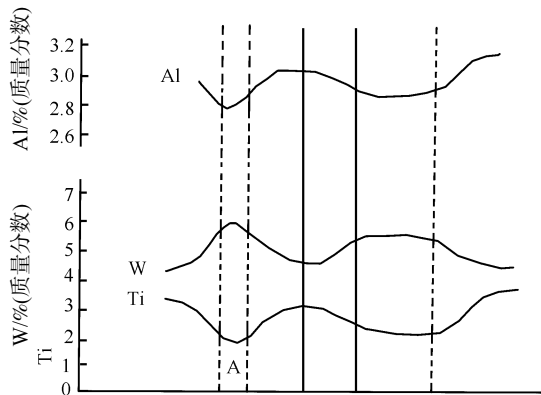


图 14 侧向约束对局部区域 Al、Ti 含量变化的影响(A 指无共晶区)

(2) PWA 公司发展 PWA1426 定向结晶高温合金，比 PWA1422 定向结晶合金的使用温度提高 10°C ，持久性能达到 PWA1480 单晶合金水平。其成分为 Ni-6.5Cr-1.7Mo-6.5W-3Re-4Ta-6Al-10Co-1.5Hf-0.1Zr-0.015B-0.1C。

(3) Cannon-Muskegon 公司发展 CM186LC 定向结晶高温合金，其成分为 Ni-6Cr-9Co-0.5Mo-8W-3Ta-3Re-5.7Al-0.7Ti-1.4Hf-0.07C-0.015B-0.005Zr，持久强度为 $950^{\circ}\text{C}/150\text{MPa}$ ，3500h 和 $1093^{\circ}\text{C} / 83\text{MPa}$ ，400h。

但是这三个新的定向结晶镍基合金中都含有约 3%Re，这无疑将大大增加母合金成本，不适合我国的国情。

3.3 NiAl 单晶

随着高温合金的发展，合金化过程不断提高，以便不断提高合金的高温强度，但是合金凝固偏析日趋严重，合金的组织稳定性降低、工艺性能变坏，阻碍了合金的进一步发展。调整合金成分的潜力已越来越小。因此，能否在选材上再来一次变革，已经提到日程上来了。

选 NiAl 基金属间化合物单晶合金作为主攻方向的难度是脆性问题，是必须攻克的难关。但 NiAl 合金的熔点为 1638℃，比单晶高温合金的大约高 250℃，这就有可能显著提高涡轮前进口温度。NiAl 合金的密度为 5.9g/cm³，〈111〉方向的弹性模量为 270GPa，大约为常规铸造镍基合金的 2/3。当将它应用在高压涡轮叶片上时，能够使涡轮盘和叶片重量比常规高温合金的相应部件减少 1/3。NiAl 合金导热性是常规铸造镍基合金的 3 倍，能大大提高抗热疲劳性能。它还具有十分优异的抗氧化性能。通用电气公司已做了大量研究工作并制成叶片^[32]。

通过合金化和单晶化，有可能攻克这个堡垒。经合金化(Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀)和单晶化，室温延伸率已达到 11%^[33]，但 Ni₅₀Al₃₀Fe₂₀ 单晶的室温延伸率只有 1%^[34]。在研究 NiAl 基金属间化合物叶片材料的同时，由于 NiAl 熔点高，还须解决耐高温模壳材料和型芯材料，它应兼有较好的高温强度、良好的化学惰性，以避免金属与铸模、型芯材料之间发生反应。发展对开空心叶片也是一个重要方向。此外，还须改进定向凝固炉，甚至采用无容器的区域悬浮冶炼技术，包括有害杂质的控制、尽可能提高炉内的温度梯度、匹配固液界面稳定因子^[35, 36]、改善 NiAl 基金属间化合物材料的材质。研究工作主要集中在弥补室温塑性低和高温强度差两个缺点上。

在微晶和单晶高温合金领域内，深层次的研究工作仍然很多，重要的有下面一些：

(1) 研究如何提高微晶涡轮盘材料的损伤容限的途径，弄清位错与缺陷的交互作用，以及改善工艺，减少夹杂、疏松等缺陷。

(2) 研究零件表层纳米晶化改善组织、疲劳、氧化和腐蚀等性能的可能性。

(3) 研究 γ' 定向粗化等强化机制，用合金设计理论，发展结合中国国情的、不含 Re 的、价格合适的单晶高温合金；发展抗热腐蚀的单晶高温合金来满足燃气轮机叶片部件日益增长的要求。

(4) 用计算机控制调节单晶高温合金叶片凝固过程，使整个叶片组织均匀化，大力提高设备的温度梯度。

(5) 研究高冷却效率单晶涡轮叶片的制造技术，如对开单晶叶片的成形工艺，发汗冷却铸造单晶叶片的成形工艺，研制高质量的陶瓷型芯和精铸模壳等。

(6) 用磁场约束控制单晶高温合金的凝固过程，改善合金的内部和表面组织，并向难度更大的变截面叶片过渡。

(7) 研究单晶高温合金在高温或腐蚀介质下的氧化、腐蚀机理和防护涂层。研究 NiAl 单晶合金的合金化、纯净化、形变行为、强化机理、缺陷的作用机理和制备工艺，以便

提高强韧性。

(8) 研究发展新一代定向结晶高温合金，要求其性能接近或达到第一代单晶合金性能。

4 “试错”法和合金设计

4.1 合金设计

传统的发展新材料的方法习惯用“试错”法，但是这并不是一个多快好省的研究方法，目前人们注意理论辅助的计算机模拟材料设计。

利用计算技术不仅能模拟实验，而且可以在着手制备材料前设计新材料和预测其性质。过去的理论解析方法将实际体系孤立化和理想化，然后求解基本关系和定律，而现代计算方法的目的是尽可能详细地描述模拟实际体系的细节，而且尽可能多地包括外界环境的影响，计算材料学正处在希望与困难共存的发展阶段。

有一个基本假设：宏观体系的性质与分子或原子团簇的性质有关，并可由其推断。许多理论上的探索集中在寻找这个统一的概念和方法。在电子理论上的一大突破是由 Hohenberg、Kohn 和 Sham 提出的局域密度泛函理论^[37, 38]。他们证明一个多电子体系的基态能量是电子密度的泛函，为弥补原子尺度性质和宏观性质间的巨大鸿沟提供了一个统一的方法。第一原理计算作为从头设计材料的物理基本工具，有广泛的发展前途。利用新的理论、计算方法和计算机的容量，可以预测多元合金的能量，人们最终希望发展变形和断裂过程的第一原理模型，使在台式工作站就能胜任新材料力学性质和行为的预测，避免了大量的重复性实验摸索。量子力学是唯一能预测相结构和稳定性的理论，它能正确描述价电子的成键行为，正在取代经典的离子性和电负性等概念，提供更可信的概念去理解金属和合金的成键。然而这是否意味着可以通过解 Schrödinger 方程来提高高温合金的力学性能呢？当然不是，至少目前不能。主要困难来自实际和基础两方面。实际困难是可实现的计算只有含少量原子 / 晶胞量级的小体系，另一困难是局域密度泛函近似下的计算并不总能满足实际问题的需要，理论上新的突破也亟待出现。

20 世纪 70 年代末，日本就已经开始利用计算机进行高温合金的设计，合金设计理论经过不断发展完善，虽然还不能达到完全令人满意的程度，但已朝实用化迈出了坚实的步伐。下面简要介绍几种主要的合金设计理论：

4.1.1 离散变分法(DV- X_α)

20 世纪 80 年代初，Morinaga 等^[39]利用 DV- X_α 方法计算电子结构，提出了 d 电子合金设计的概念，先后研究了高温合金和一些金属间化合物的电子结构和性能的关系。他们采用了以某原子为中心，包括其周围的近邻、次近邻原子的原子团簇，以用来研究原子间相互作用。

4.1.2 多元回归法

Harada 等^[40]在总结了大量已有单晶高温合金实验数据基础上，采用多元回归的方法

归纳出若干单晶高温合金蠕变寿命与化学成分关系的经验公式，并由此编制出实用性很强的合金设计计算机程序。该程序由分析程序和探索程序两部分组成，前者可以输入合金成分，计算出该合金的组织特性和力学性能；后者根据要求的性能，通过自动搜索求得满足这些性能的合金成分。应用探索程序发展了 TMS-61、TMS-64 等合金。

4.1.3 集团变分法

集团变分法(cluster variation method, CVM)最早由 Kikuchi 等^[41]发展，奠定了该理论的坚实基础。CVM 提出后引起了广泛的关注，尤其是 J.M.Sanchez 等^[42]的工作尤为突出，首次引进了 Lennard-Jones 对相互作用势，并成功地用于 Ni-Al 二元合金相图的计算，富有远见地提出了将第一性原理引进 CVM，并考虑多体相互作用的设想，发表了将 CVM 用于 Ni-Al-X 三元系相图计算的文章，并讨论了添加合金元素在 γ' 相中的择优分布等问题。以后又将 CVM 应用到三元、四元，乃至五元系高温合金设计中^[43]。CVM 具有原理可靠，实用性强，获得信息量大等优点。

4.2 合金设计实例

【例 1】合金化改善 Ni₃Al 塑性的电子结构机制。

孟长功等用 DV-X_α 方法计算电荷分布，提出解释 A₃B 型 L1₂ 金属间化合物脆 / 塑行为的新模型^[44]和两个新概念：成键相似性 $S = P'_{AA}/P'_{AB}$ 和成键电子离域性 $D = \Sigma P'' / \Sigma (P' + P'') 100\%$ ，解释金属间化合物的塑化行为。式中： P'_{AA} 和 P'_{AB} 为 A—A 键和 A—B 键的键级； P' 和 P'' 分别为第 1、2 近邻原子间的键级； $\Sigma (P' + P'')$ 为围绕 M 原子的第 1、2 近邻的总键级数。

使用图 15 所示的原子团簇模型，中心原子分别是 Ni、Pd、Cu、Co、Ag 或 Fe，计算结果分别见表 8 和表 9。纯 Ni₃Al 的 $S=0.9566$ (表 8)，表明 Ni—Ni 键强度近似等于 Ni—Al 键强度。 S 值按 $Co > Fe > Cu > Ag > Pd$ 变化。Pd 的 S 值只有 0.4504，说明 Pd—Al 键比 Pd—Ni 键强得多。

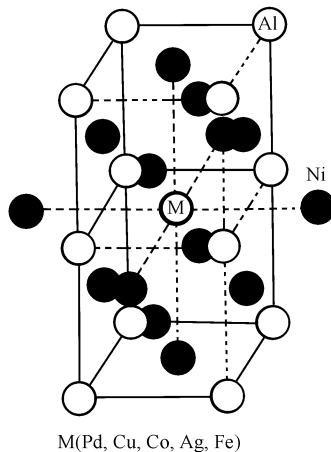


图 15 计算中使用的 Ni₃Al 原子团簇模型

表 8 加入第 3 元素 M 的 Ni₃Al 的键级^[44]

M	Ni	Pd	Ag	Cu	Co	Fe
P'_{M-Ni}	0.1787	0.1157	0.1205	0.1499	0.2309	0.2337
P''_{M-Ni}	0.0099	0.0239	0.0175	0.0184	0.0144	0.0095
P'_{M-Al}	0.1868	0.2569	0.2206	0.2437	0.2858	0.3026
P''_{M-Al}	0.0037	0.0626	0.0550	0.0497	0.0461	0.0533
S	0.9566	0.4504	0.5462	0.6151	0.8079	0.7723
$D/\%$	3.9	24.8	22.8	18.9	13.2	13.6

表 9 加入第 3 元素 M 的 Ni₃Al 的成键电子离域性 D 与延伸率 δ 的关系^[44]

M	$D/\%$	$\delta/\%$	$M/\%$	晶粒尺寸/ μm	参考文献号
Pd	24.8	11	2	53	[45]
Ag	22.8	8	0.1	96	[46]
Cu	18.9	6	2	29	[47]
Co	13.2	4	2	58	[47]
Fe	13.6	0	2	—	[47]
Ni ₃ Al	3.9	0	0	—	[47]

参数 D 表征成键电子的离域程度，因而与共价键方向性密切相关。成键电子如果只局限在第 1 近邻原子间，共价键的方向性将很强；如果在第 2 近邻原子间离域化，那么在空间的更多方向上存在成键电子，成键方向性将降低。

对于 L1₂ 金属间化合物(A₃B)单晶，如果 A—A 键强度与 A—B 键类似，则塑性良好。但多晶体的晶界处原子排列扭曲，降低了方向性共价键的强度，而且弱化的键导致本征的晶界脆性。成键电子的离域化降低了成键方向性，增强了晶界结合，提高了金属间化合物的塑性。所以为提高多晶体塑性，除了 A—A 键和 A—B 键的相似性外，足够的离域成键电子也是必要的。

根据表 9，Pd 置换 Ni 时 D 最大，Fe 或 Co 的 D 值较小，纯 Ni₃Al 最小，只有 3.9%。Ni₃Al 合金的延伸率 δ 随 D 增加而增加。Pd、Ag 等元素使 D 值增大，表明这类元素对增加离域成键电子起重要作用，提高了 Ni₃Al 合金的塑性。

【例 2】Ni/Ni₃Al 界面结合的杂质效应。

镍基高温合金的优异的高温强度来源于无序固溶 γ 相中分布着共格有序的 Ni₃Al(γ')相。这种组织显著特点是存在大量 γ/γ' 相界面。如当 γ' 相体积分数为 70%，尺寸为 0.1 μm 时， γ/γ' 界面达到 $4 \times 10^3 \text{ km}^2/\text{m}^3$ 数量级。在以 Ni₃Al 为基的金属间化合物中也存在大量这样的界面，在镍基高温合金或 Ni₃Al 基金属间化合物中经常不可避免地或人为地引入杂质和痕量元素，如 B、C、N、H、O、P 和 S 等，极大地影响了高温结构材料的强度和塑性。虽然在 Ni 和 Ni₃Al 的晶内和晶界的杂质效应方面有了很多理论研究，但迄今未对 Ni/Ni₃Al 界面系统进行理论计算。刘轶等利用离散变分 X_a 研究了 B、C、N、O、H、P 和 S 等杂质对 Ni/Ni₃Al 界面结合随点阵常数的变化和电子结构的影响^[48](图 16)。可见在 0.363nm (6.86 a.u.)处，结合能按 $C > B > N > O > H > (\text{clean}) > P > S$ 顺序依次降低，因而界面结合强度也按同样顺序减少。杂质占据界面间隙位置的趋势也按上述顺序减弱，这有助于了解杂质在界面处占位竞争机制。

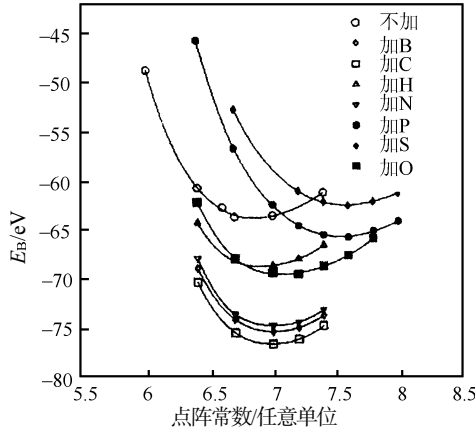


图 16 加入 C、B、N、O、H、P 或 S 对界面结合能 E_B 的影响

图 17 表示掺杂前后 Ni/Ni₃Al 界面的差分电荷密度。Ni 位置附近电荷的重新分布呈现明显的各向异性。沿第 1 近邻方向电荷增加，而沿第 2 近邻方向电荷减少，所以杂质使 Ni₃Al 的成键方向性减少。按 B、C、N、O 顺序，Ni 原子周围重新分布电荷增加，Ni 原子间间隙电荷减少，这都使第 1 近邻 Ni—Ni 键按该顺序减弱。C、B 与周围 Ni 原子间等值线是连续的，而对 N、O 已经断开，这表明 Ni—C 和 Ni—B 键比 Ni—N 和 Ni—O 键强。H 与 Ni 间隙电荷最少，说明 Ni—H 键最弱。P 和 S 使 Ni 电荷重新分布最强，从而 Ni—Ni 键最弱，而且 Ni 与 P、S 的反键作用也表明 P 和 S 对界面结合不利。

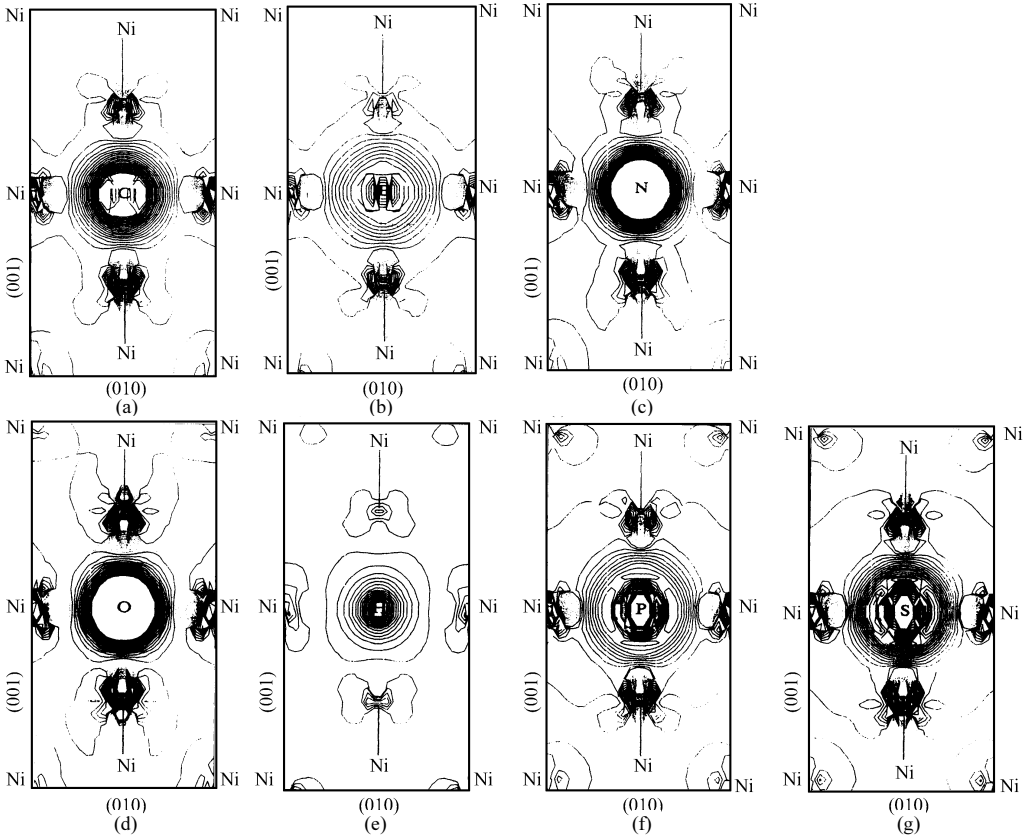


图 17 掺杂前后 Ni/Ni₃Al 界面的差分电荷密度

【例 3】抗热腐蚀镍基单晶合金的设计。

20 世纪 80 年代初期, Yukawa 和 Morinaga 等利用离散变分 X_α 原子簇法计算了某些金属间化合物和合金的电子结构, 求出 d 轨道能级和键级, 并广泛应用于合金设计。由于加入过渡金属元素改变了与 d 轨道密切相关的能级(称为 d 轨道能级 Md), 所以它是原子的电负性、半径以及周围原子对其影响的综合反映。键级 Bo 是与 Mulliken 集居数的重叠布居密切相关的, 它可以表征共价键的强度。如张济山等^[49, 50], 证明当 Md 超过 0.991 时, 要析出有害的 σ 相, 为了有良好的组织稳定性, 合金成分的总 Md 值要控制在小于 0.991, 或者控制 γ 相的 Md 值小于 0.93, 二者是等效的(图 18)。根据总 Bo 值、密度和抗热腐蚀性能, 优化了在 Ni-16Cr-9Al-4Co-2W-1Mo 基合金中加入 Ti、Ta 和 Nb 的理想成分。

【例 4】快速凝固和快速升温过程中的相变。

目前, 常规的快冷技术能达到的冷却速度一般小于或等于 107K/s, 无法使 Ni_3Al 非晶化。王鲁红^[51]用计算方法就能知道在什么情况下可非晶化, 弥补实验的不足。图 19 是冷却速度为 $4 \times 10^{13} K/s$ 时的全双体分布函数。可以看出, 随着温度的下降, 前峰变高, 而峰谷变低, 说明原子排列趋向短程有序。模拟终态为 300K 时, 第 2 峰劈裂十分明显, 表明非晶形成。从图 20 左上可见, 在 $R_{C1}(4 \times 10^{13} K/s)$ 和 $R_{C2}(1 \times 10^{13} K/s)$ 二种冷却条件下, 代表非晶的 1551 键对量占优势, 相反在 $R_{C3}(2.5 \times 10^{12} K/s)$ 和 $R_{C4}(4 \times 10^{11} K/s)$ 冷却条件下, 没有 1551 键对, 说明不能形成非晶。

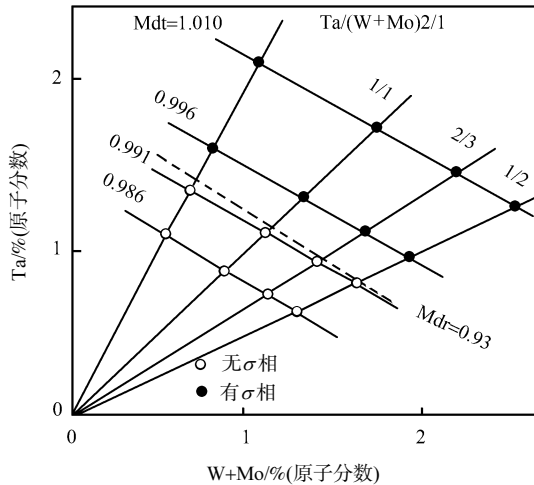


图 18 Ni-16Cr-9.5Al-4Ti-8Co-0.55Nb-0.06Zr-0.05B-0.47C-Ta-W-Mo(原子分数)的相稳定图

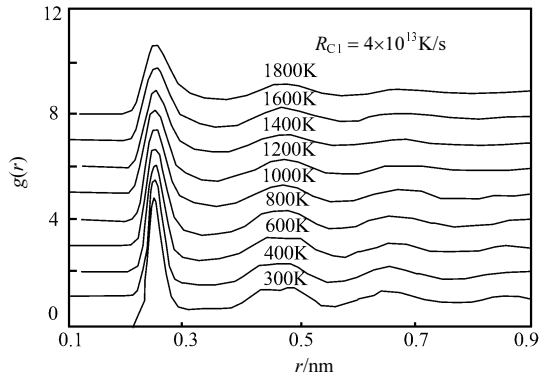


图 19 快速凝固过程中 Ni_3Al 在不同温度下全双体分布函数 $g(r)$

在以快速升温的计算研究中，以 $R_{h1}(2.5 \times 10^{12} \text{K/s})$ 速度升温时，代表 bcc 结构的 1661 和 1441 键对量很快增加(见图 20 右上和左下)，表明非晶 Ni_3Al 在上述升温速度下，形成的结构不是生成 fcc 而是亚稳的 bcc。以 $R_{h2}(4 \times 10^{11} \text{K/s})$ 快速升温，主要得到是代表 fcc 结构的 1421 键对(图 20 右下)。

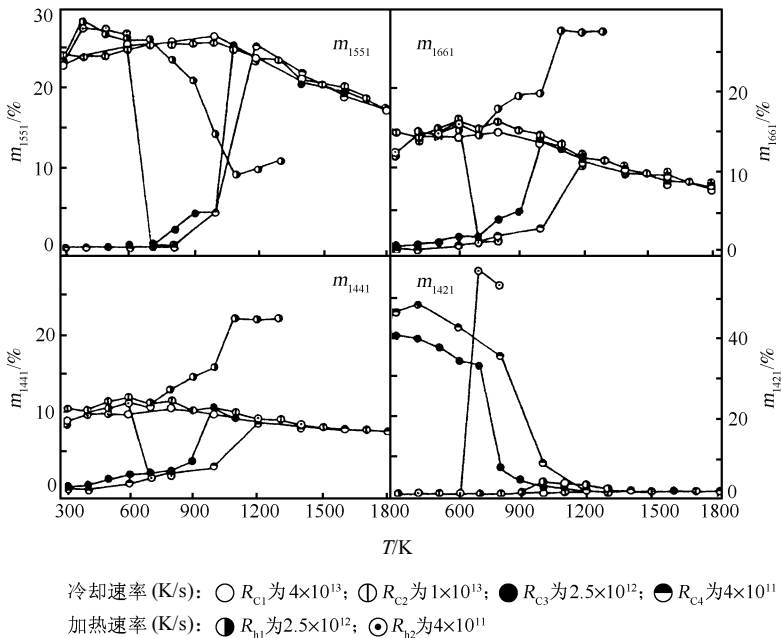


图 20 Ni_3Al 中各种键对相对数目 m 随温度 T 的变化

5 展望

实用工程高温合金的合金元素已达十种以上，其中部分元素又属稀贵金属，价格昂贵。如果用“试错”法必然劳民伤财。因此根据我国国情，有必要开展计算机辅助

高温合金设计研究, 寻找合理的元素成分配比及其与组织性能的关系, 为进一步实验研究提供理论指导。这对节约资金、缩短研制开发周期、在激烈的竞争中争取主动具有重要意义。

从电子和原子层次上对材料行为进行计算机模拟是一门新兴的学科, 尚需深入发展, 目前还不是万能的, 在合金设计上只能作为一种辅助工具, 还要凭在合金研究中积累的经验解决具体问题, 但是只要方向正确, 加上计算机的容量和速度不断提高, 科学家一定能更可靠、更准确地进行合金设计。这样的时代必然会到来, 为此我们应在以下几个方面深入开展研究:

(1) 逐步发展建立适合高温合金体系有广泛应用背景的原子间相互作用势和能量学。充分考虑 d 电子的作用, 特别对过渡金属, 注意 s-d 杂化现象。为提高计算精度及使体系更接近实际问题, 还应增大研究对象团簇的尺寸、完善和建立理论基础完备的计算程序库(包括离散变分 X_α 方法、分子动力学计算机模拟技术和集团变分法), 为合金设计的实际应用奠定基础。

(2) 研究高温合金(包括 Ni-Al 系金属间化合物)的力学性能与原子间成键方向的关系, 研究微量元素的作用; 考察成键电子的离域程度及对材料延性的影响; 考察成键相似性参数与材料塑性的关系, 以便提出改善塑性的途径。

(3) 建立位错以及晶界体系的原子结构、电荷分布、态密度和能量学。计算有序势能, 计算体系在不同状态下的热力学量, 有序-无序转变等基本问题。

(4) 通过对合金电子结构的分析, 研究合金相图的分区特点, 并对新合金相的组成和转变点进行预测, 并根据对性能的要求预测可能的成分范围, 并用实验加以验证。

(5) 研究金属间化合物中合金元素占据位置的判别方法及金属滑移系选择判据, 考察金属间化合物反常温度效应。

参 考 文 献

- [1] Bieber C G, Decker R F. Trans. AIME, 1961, 221: 629
- [2] Holt R T, Allace W W. Int. Met. Rev., 1976, 21
- [3] Turner F. Met. Technol, 1984, 11: 446
- [4] Bromley A V, Parker R H. Met. Technol, 1984, 11: 419
- [5] Burber G L R, Boneham M. Met. Technol, 1984, 11: 428
- [6] M17 镍基高温合金及铸造空心涡轮叶片. 金属研究所技术资料, 1972, 36
- [7] 张匀, 陈福旺, 刘玉林, 赵洪恩. 金属学报(增刊), 1995, 31: S379
- [8] Erickson G L. In: Kissinger R D et al. The Minerals, Metals & Materials Society. Superalloys 1996, 1996. 35
- [9] Seah M P. Acta Metall., 1980, 28: 955
- [10] Yemiscavich W, Fox C W. Effect of minor elements on weldability of high Ni alloys. Welding Research Council, New York, 1969, 24
- [11] 朱耀霄, 张天相, 低偏析高温合金的发展. 铸造高温合金论文集, 北京: 中国科学技术出版社, 1993, 21
- [12] Hu Z Q, Sun W R, Guo S R. In: Chandra T, Sakai T. THERMEC'97, Intern Conf on Thermomechanical Processing of Steel & Other Materials. The Minerals, Metals & Materials Soc. 1997. 1615
- [13] Hu Z Q, Sun W R, Guo S R. Acta Metall. Sin. (English Lett), 1996, 9: 443
- [14] Kennedy R L, Cao W D, Thomas W M. Adv. Mater. & Processes, 1996, 3: 33
- [15] Cao W D, Kennedy R L. In: Kissinger R D et al. Superalloys 1996. TMS. 1996. 589
- [16] 李辉, 王淑荷, 郭建亭, 殷为民, 谭明晖, 赖万慧. 金属学报(增刊), 1995, 31: S316

- [17] Huang X B, Zhang Y, Liu Y L, Hu Z Q. *Metall Mater. Trans.*, 1997, 28A: 2143
- [18] Ge Y L, Hu Z Q, Gao W, Shi C S, Xu X B, Li 2, Jiang M. *Prakt Met.*, 1985, 22: 787
- [19] Chen M F, Ge Y L, Ye R Z, Hu Z Q. *High Temp. Technol.*, 1995, 3: 29
- [20] 胡壮麒, 葛云龙. *航空制造工程*, 1991, 7: 23
- [21] Jiang X P, Hu Z Q, Shih C X, Zhu C Z, Meng Q L, Zhao X D. *In: Tenhover M et al. Science and Technology of Rapidly Quenched Alloys. Publishers Choice Book Mfg Co. MRS Proceed- ings. 1987, 90: 317*
- [22] Zhao Q, Ge Y L, Hu Z Q, Jiang M, Shi C X. *In: Giessen B C et al. Rapidly Solidified Alloy and Their Mechanical and Magnetic Properties. MRS Proceedings, 1986, 58: 415*
- [23] 张捷, 楼翰一. *腐蚀科学与防护技术*, 1998, 10: 82
- [24] 胡壮麒. *航空制造工程*, 1987, 2: 12
- [25] 胡壮麒. *航空制造工程*, 1989, 4: 19
- [26] Hu Z Q, Wang H M, Zhang J H, Tang Y J, Guang H R. *Nonferrous Metallurgy and Materials Intern. Symp. China, 1996, 400*
- [27] 王华明, 唐亚俊, 张静华, 张志亚, 李英敖, 于洋, 胡壮麒. *金属学报*, 1991, 27: A92
- [28] Wang H M, Tang Y J, Zhang J H, Zhang Z Y, Li Y A, Yang Y, Hu Z Q. *Chinese J. Met. Sci. Technol.*, 1991, 7: 276
- [29] Wang H M, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M, Mater J. *Sci. Technol.*, 1993, 9: 25
- [30] Hu Z Q, Wang H M. *In: Shi C X, Li H D, Scott A. The First Pacific Rim Intern. Conf. on Advanced Materials & Processing The Minerals. Metals & Materials Soc. 1992. 309*
- [31] 陈键, 张济山, 张静华, 唐亚俊, 胡壮麒. *材料工程*, 1994, 12: 1
- [32] Darolia R. J. *Mater. Sci. Technol.*, 1994, 10: 157
- [33] 陈键, 唐亚俊, 郑启, 张志亚, 李英敖, 胡壮麒. *金属学报(增刊)*, 1995, 31: S465
- [34] 陈键, 郑启, 唐亚俊, 胡壮麒. *航空学报*, 1996, 16: 1
- [35] Yu K D, Oti J A, Walston W S. *J. Metals.*, 1993, 45: 49
- [36] Noebe R D, Bowman R R, Nathal M V. *In: Stoloff N S, Sikka V K. Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds. Chapman & Hall. 1996. 212*
- [37] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev.*, 1964, 136: 3864
- [38] Kohn W, Sham L J. *Phys. Rev.*, 1965, 140: A1133
- [39] Morinaga M, Yukawa N, Ezaki H. *Phil. Mag. A*, 1985, 51: 223, 247
- [40] Harada H, Yamagata T, Yokokawa T, Ohno K, Yamazaki M. *In: Wilshire B, Evans R W. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures. The Inst of Materials, London. 1993. 255*
- [41] Kikuchi R, Fontaine D. *NBS Special Publications*, 1977, sp-496: 967
- [42] Sanchez J M., Barefoot J R, Jarrett R N, Tien J K. *Acta Metall.*, 1984, 32: 1519
- [43] Enomoto M, Harada H, Yamazaki M. *CALPHAD*, 1991, 15: 143
- [44] Meng C G, Guo J T, Hu Z Q. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1994, 10: 279
- [45] Chiba A, Hanada S, Watanabe S. *Acta Metall.*, 1991, 39: 1799
- [46] Chiba A, Hanada S, Watanabe S. *Scripta Metall.*, 1992, 26: 1031
- [47] Chiba A, Hanada S, Watanabe S. *Mater. Sci. Eng.*, 1992, A152: 108
- [48] Liu Y, Chen K Y, Lu G, Zhang J H, Hu Z Q. *Acta Mater.*, 1997, 45: 1837
- [49] Zhang J S, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M, Yukawa N. *Metall. Trans.*, 1993, 24A: 443
- [50] Zhang J S, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M, Yukawa N. *Metall. Trans.*, 1993, 24A: 2451
- [51] 王鲁红. *金属及合金快速凝固过程微观结构演化的分子动力学模拟*. 博士学位文, 中国科学院金属研究所, 1997

A New Method for Strengthening Wrought Superalloys- Micro-alloying with Phosphorus and Boron[†]

Z.Q. Hu, W.R. Sun, H.W. Song

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016 Received 8 August 2005

Abstract: The strengthening effect of phosphorus and boron on wrought superalloys is reviewed and discussed. The addition of phosphorus and boron can prolong the rupture life of some wrought superalloys over 3 times, and lowers the constant creep rate by an order of magnitude. By micro-alloying with phosphorus and boron, the alloys with extended rupture life are developed and the service temperature of IN718 alloy is enhanced, and the alloys which can be used for a long time at 700°C with higher comprehensive properties can be developed.

Key words: wrought superalloy; phosphorus; boron; micro-alloying

1 Introduction

Superalloy is a key material mostly used in aeronautics, astronautics, navigation and land turbine. Due to the worldwide vigorous competition in military and economic regimes, there has an urgent need to improve the engine performance continuously, that in turn requires better superalloys having superior comprehensive mechanical, physical and chemical properties to meet new engine design.

The contents of trace elements in superalloys are very low, usually at the order of 10^{-6} , but they can seriously segregate at some local sites, accumulating hundreds or thousands times of their original contents, that can influence the alloy properties remarkably. According to influential actions of the trace elements, it can be divided into two categories, beneficial and harmful^[1, 2]. Decreasing the contents of harmful elements and increasing the contents of beneficial trace elements reasonably can effectively enhance the alloy properties^[3]. Of course, simple classification of the trace elements is not perfect, for example, boron is a typical trace element to strengthen the grain boundary, but boron is again a typical trace element to promote solidification segregation, lower the incipient melting temperature and impair the hot deformation capability of superalloys^[4]. Carbon is another typical element for strengthening the grain boundary, but the carbide is the nucleation site of fatigue crack^[5]. Therefore, in order to accurately control and reasonably adjust the contents of trace elements, the functions of trace elements must be thoroughly understood. The trace elements can interact with other

[†] 本文原载于《Engineering Sciences》, 2005, 3:1~9.

alloying elements, with precipitation phases, defects as well as with environmental service condition, so it is very difficult to determine the explicit mechanism. Notwithstanding much attention has been paid to the understanding of effects of trace elements, but it is still not enough and many points remain unclear, which are waiting us to solve the questions after deep and thorough research. To study the influence of trace elements in superalloys has important theoretical significance and practical application.

The effects of some trace elements in superalloys on solidification, segregation, deformation, microstructure, phase precipitation and mechanical properties have been vastly studied. Among them, a very impressive result is that the appropriate modification of phosphorus can remarkably increase the stress-rupture life and creep resistance. Besides, there has a strong interaction between phosphorus and boron, and their coexistence can continue to enhance the stressrupture life and creep resistance to a higher level. The additions of single optimum content of phosphorus or both phosphorus and boron do not have harmful effects on other mechanical properties, such as tensile and fatigue properties^[6-9]. Long ago, phosphorus was believed to be a typical deleterious elements in superalloy, that should be controlled as low as possible^[1,2]. From the data obtained in this paper, the old conventional understanding of the harmful effect by the presence of phosphorus in superalloy have to be modified. Three superalloys (IN718, GH761 and GH4133 wrought alloy) are chosen to study the influence of P or P+B. IN718 alloy is a Ni-Fe-base superalloy, having wide applications and annual output reaching roughly 40% of the total world output. IN718 alloy is mainly strengthened by γ'' -Ni₃Nb phase, that has a large coherent stress with γ matrix, possessing the advantages of high yield strength and comprehensive properties. Many advanced turbine engine disks are made of IN 718 alloy. GH761 alloy is a selfdesigned Fe-Ni-base superalloy with γ' phase strengthening, which can be used at a service temperature of 700~750 °C, and recently applied in an advanced engine. GH4133 alloy is a Ni-base superalloy strengthened by γ' phase, which has good deformability and mechanical properties and is used in home-made engines. These three superalloys are quite different, so the research results are representative and the beneficial effect of phosphorus in superalloy is believable.

2 Experimental Materials and Processing

All the specimens were prepared by the same processing route. In order to avoid the influence caused by other trace elements, raw materials with high purities were chosen and smelted in a high vacuum induction furnace. The master alloys of 140kg weight were produced according to the composition specifications and cut into pieces of 10kg rods for remelting. The master alloy was remelted into several ingots with various phosphorus and boron contents. A fterwards all the ingots were subjected to homogenization annealing treatment to eliminate the solidification segregation. The ingots were hot worked to square

billets with 30~40 mm in size, which were hot rolled to round bars with a diameter of 16~20 mm. A part of bars were treated following standard solid solutioning and aging heat treatment system, and left bars treated with standard direct aging system. All heat treated bars were machined to various kinds of specimens for impact, tensile, stress-rupture, creep and fatigue testing, in order to understand the influence of phosphorus and boron on the microstructure and mechanical properties. Table 1 is the alloys compositions studied in this paper.

Table 1 Compositions of alloys studied/wt%

Alloys	Ni	Cr	Fe	W	Mo	Al	Ti	Nb	C	B
IN718	53.2	19.1	Bal.	—	3.0	0.5	1.1	5.0	0.03	0.005
GH761	43.5	12.9	Bal.	3.1	1.6	1.7	3.6	—	0.04	0.004
GH4133	Bal.	20.2	—	—	—	1.0	2.9	1.3	0.03	0.003

3 Strengthening Effect of Micro-alloying with Phosphorus and Boron

3.1 Long-life Alloy

The beneficial effect of GH761 alloy with P modification^[6-10] was first found as shown in Fig.1. Below 0.016%P, the stress-rupture life tested at 650°C/637MPa increases with the rise of P content. The life reaches 650h if the alloy contains 0.016% P, as compared to 136 h of the alloy containing 0.0005% P, which is roughly 4 times longer. When the P content elevates to 0.051%, the stress-rupture life drops rapidly, but still higher than that the life of the alloy containing 0.0005% P. Fig. 2 and Fig. 3 indicate there are no remarkable influence on tensile properties tested at room temperature and 650°C. When the P content is below 0.051%, the

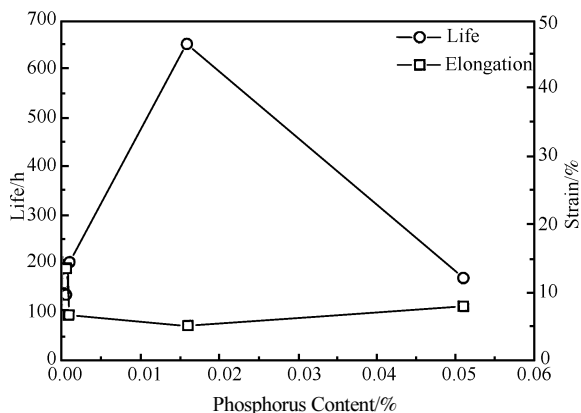


Fig.1 Effect of phosphorus on the 650°C/637 MPa stress rupture properties of GH761 alloy

tensile strengths at room temperature and 650°C remain at the same level, but the tensile ductility seems a little lowering.

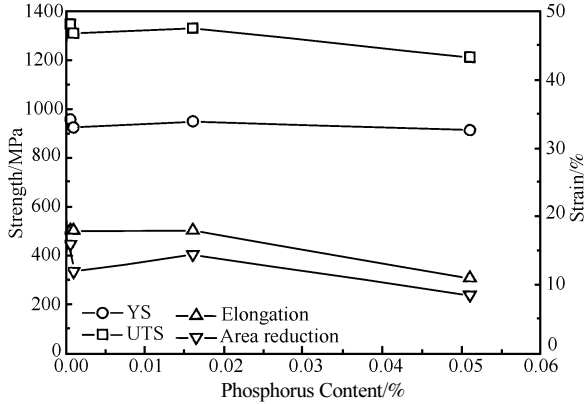


Fig.2 Effect of phosphorus on the room temperature tensile properties of GH761 alloy

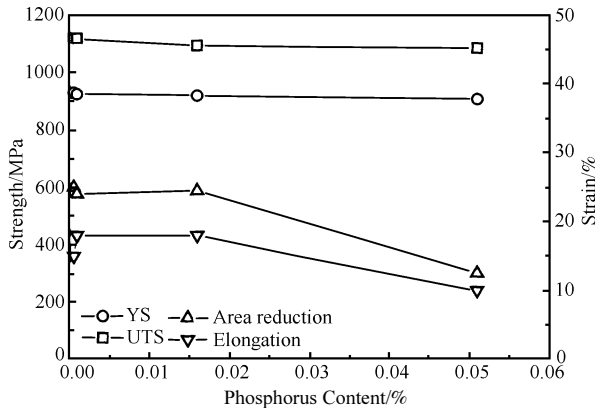


Fig.3 Effect of phosphorus on the 650°C tensile properties of GH761 alloy

Afterwards, the same strengthening action is also repeated in IN718 alloy with P modification^[7, 11]. Fig.4 demonstrates that below 0.013% P, the P modification enhances the stress-rupture life markedly. The 650°C/690 MPa stressrupture life of the IN718 alloy is 420 h,

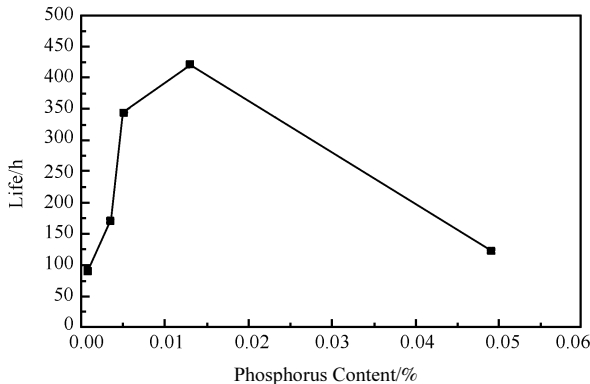


Fig.4 Effect of phosphorus on the 650°C/690 MPa stress rupture properties of IN718 alloy

but it is 90 h when the alloy contains 0.0008% P, the life of the former is roughly three times higher than that of the latter. If the P content goes up to 0.049%, the stress-rupture life drops quickly, but still higher than that of the alloy with 0.0008% P. As pointed in Fig. 5 and Fig. 6 , phosphorus has no harmful effect on the room temperature and 650 °C tensile properties.

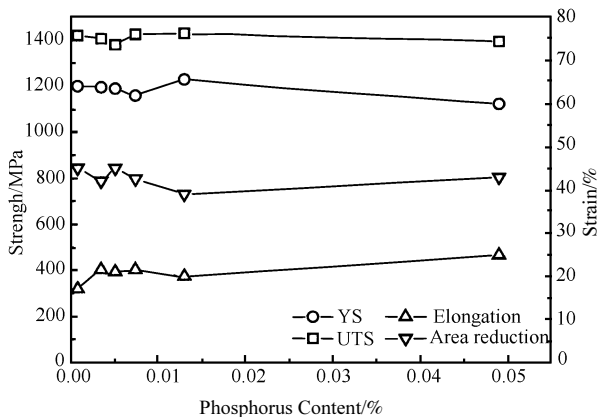


Fig.5 Effect of phosphorus on the room temperature tensile properties of IN718 alloy

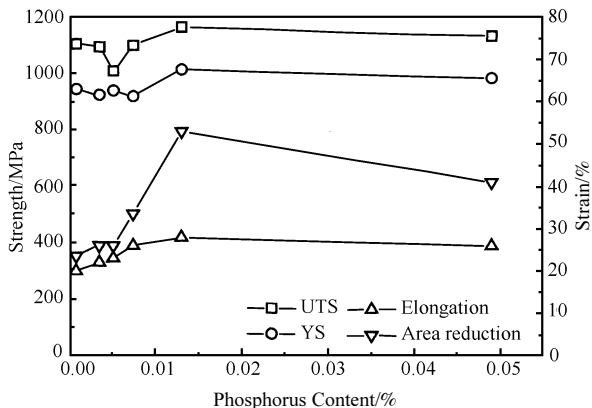


Fig.6 Effect of phosphorus on the 650 °C tensile properties of IN718 alloy

The optimum P content not only can prolong the stress rupture life, but also strongly reduce the creep rate^[12]. As depicted in Fig. 7, the creep rupture time, steady creep time and tertiary creep time prolong with P addition to 0.016%, but the creep rupture time shortens and the creep rate accelerates if the P content is 0.04%, which are still better than those of the alloy with 0.0008% P.

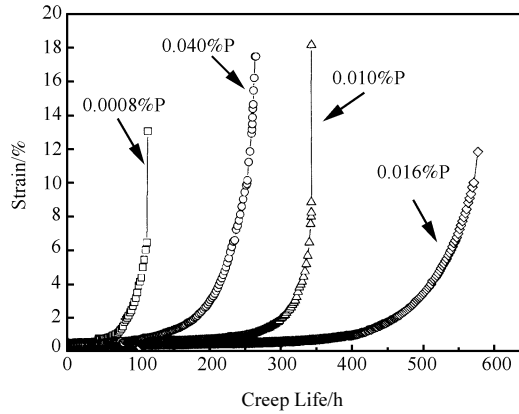


Fig.7 Effect of phosphorus on the 650°C./690 MPa creep properties of IN718 alloy

Table 2 Effect of phosphorus, boron and sulfur on the 650°C./690 MPa stress rupture properties of the IN718 alloy

Contents of P, B and S / %	Life/h	Elongation/%	Area reduction/%
0.003P, 0.004B, 0.002S	176.0	11.2	11.4
	164.0	8.0	11.9
0.020P, 0.004B, 0.002S	456.0	13.6	24.3
	396.5	9.2	25.3
0.003P, 0.010B, 0.020S	62.0	8.8	14.1
	88.1	10.0	18.1
0.020P, 0.010B, 0.020S	485.0	12.4	21.9
	563.2	7.6	23.1

Table 2 proves P content of IN718 alloy with normal 0.004% B and 0.002% S rises from 0.003% to 0.02%, that remarkably prolongs the stress-rupture life, similar to the previous results. As P, B and S are 0.003%, 0.01% and 0.02% respectively, the stress-rupture life of IN718 alloy lowers to nearly one half of the life of the alloy containing normal contents of B and S. It is due to the deleterious effect of S^[13]. If the P content is 0.02%, the stress-rupture life is evidently longer than that of the alloy containing normal contents of B and S. It is clear that the coexistence of P and B had better strengthening effect than single P modification, that means there has beneficial interaction between P and B. Fig. 8 shows the influence of P on the stress-rupture property

of IN718 alloy with 0.01% B. The optimum P content is 0.025% or so, which possesses an average stress-rupture life of 685h, seven times higher than the alloy having 0.003% P, that only has an average stress-rupture life of 86h.

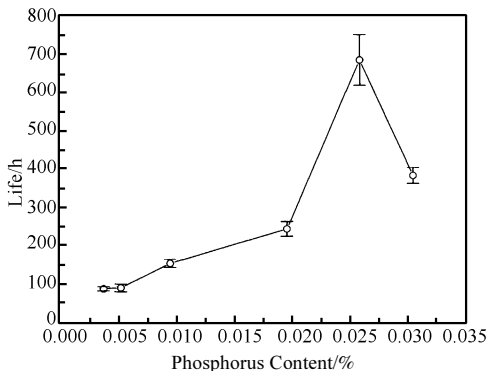


Fig.8 Effect of phosphorus on the 650°C/690 MPa stress rupture properties of IN718 alloy with 0.010% boron addition

Same as the case of P modification alone, the best combination of P (0.025%) and B (0.010%) also has no pronounced influence on the room temperature and 650°C tensile properties . Beside, it also has no influence on room temperature impact and fatigue crack propagation as shown in Fig. 9 and Fig. 10. Therefore it can be concluded that P and B microalloying is a powerful method to develop long-life alloy.

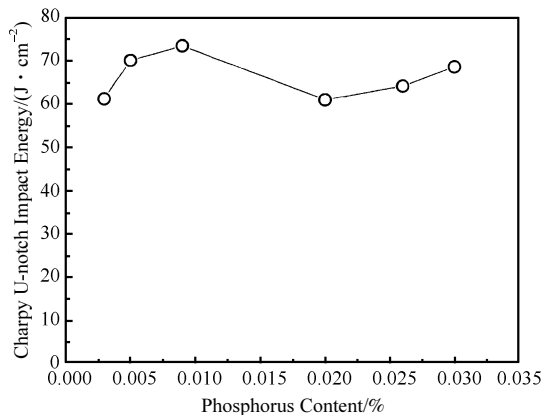


Fig.9 Effect of phosphorus on the Charpy impact energy of the IN718 alloy with 0.01% boron addition

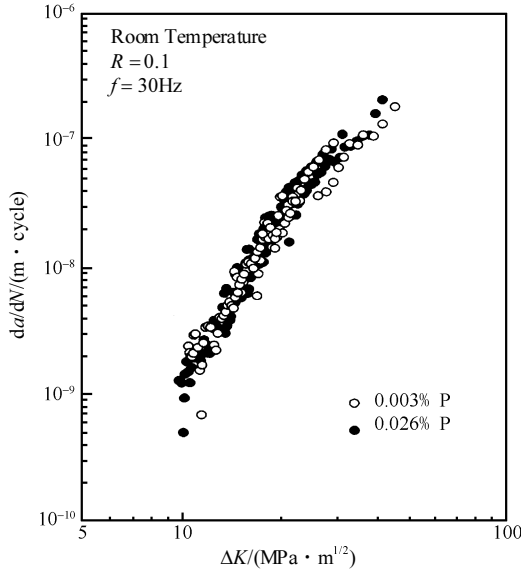


Fig.10 Effect of phosphorus on the fatigue crack growth at room temperature of the IN718 alloy with 0.010% boron addition

3.2 Disc Used for High Service Temperature

The simultaneous modification with P and B not only can extend the stress-rupture life, but also can raise the alloy service temperature capability^[14]. As shown in Fig. 11 , the P and B co-modification decreases the creep rate at 650°C by an order of magnitude, but the effect is

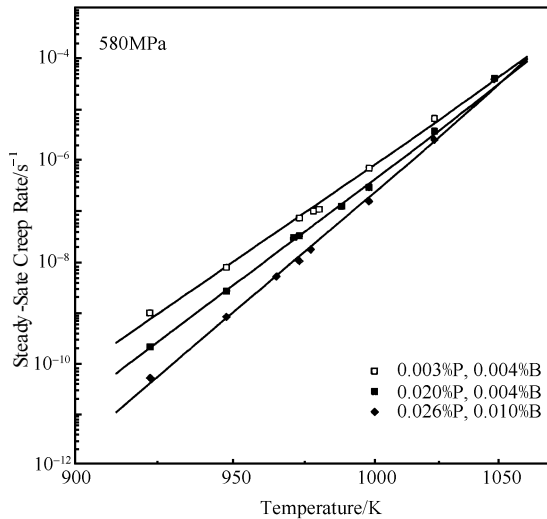


Fig.11 Effect of phosphorus and boron on the steady creep rate under 580 MPa at various temperatures of IN718 alloy

weakened with the rise of temperature, but it still has some beneficial effect up to 750°C.

Fig. 12 shows that the co-modification is effective on the creep rate of IN718 alloy at 700 °C, that proves such co-modification with P and B can exceed the limit of service temperature (650 °C) of IN718 alloy.

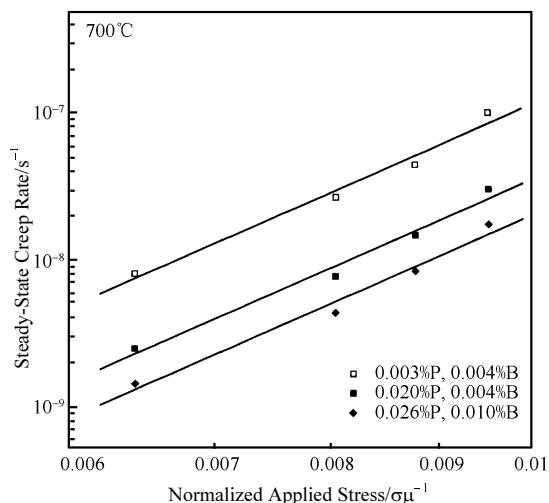


Fig.12 Effect of phosphorus and boron on the steady creep rate of IN718 alloy at 700 °C under various stress

Table 3 Effect of phosphorus and boron on the tensile properties of directed aged IN718 alloy at room temperature and 680 °C

Temperature/°C	Content of P and B/%	YS/MPa	UTS/MPa	Elongation/%	Area Reduction/%
25	0.005P, 0.005B	1263	1420	20.0	52.0
	0.023P, 0.011B	1330	1484	17.5	49.5
680	0.005P, 0.005B	1057	1216	26.5	58.5
	0.023P, 0.011B	1087	1243	22.0	50.0

Table 3 lists the mechanical properties of IN718 alloy heat treated by direct aging, that ascertains no influence on room temperature and 680 °C tensile properties by P and B co-modification, keeping the advantage of high strength and high ductility of the original IN718 alloy. As summarized in Table 4 and Table 5, the modification of P together with B can remarkably enhance the stress-rupture lives tested at 650 °C/ 700MPa and 680 °C/690MPa. The strengthening effect is weakened as the temperature rises, but the life at 680 °C remains one time longer than the unmodified alloy, indicating that the strengthening is still effective. Fig. 13 further shows that co-modification of P and B can dramatically drop the creep rate at 680 °C/ 750MPa^[15]. The effect of P, B strengthening is similar on the alloy directly aged or after standard heat treatment. Therefore the microalloying of P and B can improve the stress-rupture and creep properties, as well as raise the service temperature of IN718 alloy.

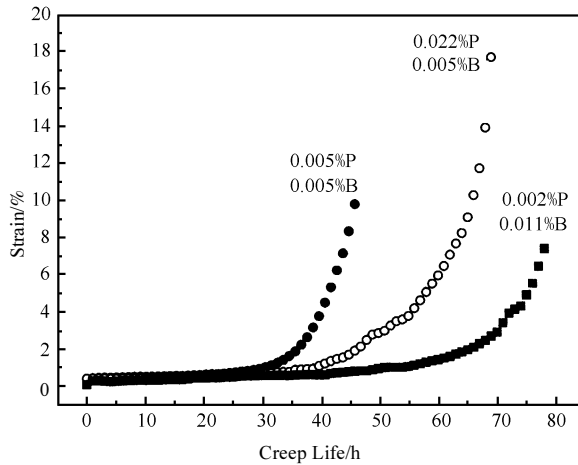


Fig. 13 Effect of phosphorus on the 680°C/750 MPa creep properties of the directly aged IN718 alloy

Table 4 Effect of phosphorus and boron on the 650°C/700 MPa stress rupture properties of the directly aged IN718 alloy

Contents of P and B/%	Life/h	Elongation/%	Area Reduction/%
0.005P, 0.005B	389	10.7	37.9
0.0238P, 0.011B	1 097*	6.0	21.2

Note After 800h, stress increased to 750 MPa.

Table 5 Effect of phosphorus and boron on the 680°C/690 MPa stress rupture properties of the directly aged IN718 alloy

Contents of P and B/%	Life/h	Elongation/%	Area Reduction/%
0.005P, 0.005B	87	17.2	46.3
0.0238P, 0.011B	189	14.9	30.7
0.0238P, 0.011B(notch)	200 (unbroken)	1.1	—

The optimum 0.01% P modification can lengthen the stress-rupture life of directly aged GH4133 alloy as shown in Fig. 14. Fig.15 shows the higher strength of directly aged GH4133 alloy: yield strength 1100MPa and rupture strength 1400MPa. P has no pronounced effect on the tensile properties of GH4133 alloy. GH4133, a wrought Ni-base alloy, is strengthened by γ' phase. As compared to γ'' phase strengthening of IN718 alloy, GH4133 alloy possesses better phase stability, which can be used at about 700°C. It is evident that co-modification of P and B is also an effective way to strengthen the alloy with γ' phase strengthening applied for the disc material for higher service temperature.

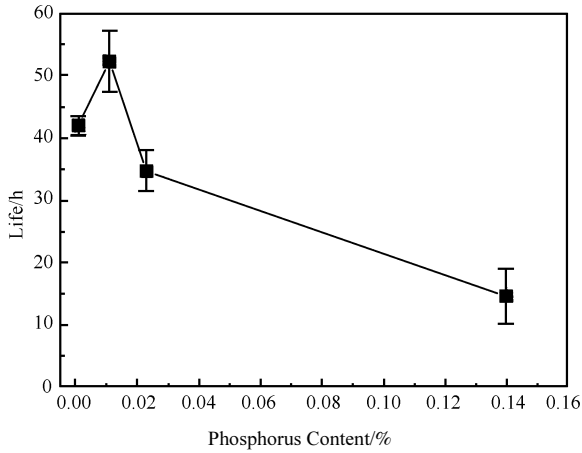


Fig.14 Effect of phosphorus on the 700°C/ 500 MPa stress rupture properties of the directly aged GH4133 alloy

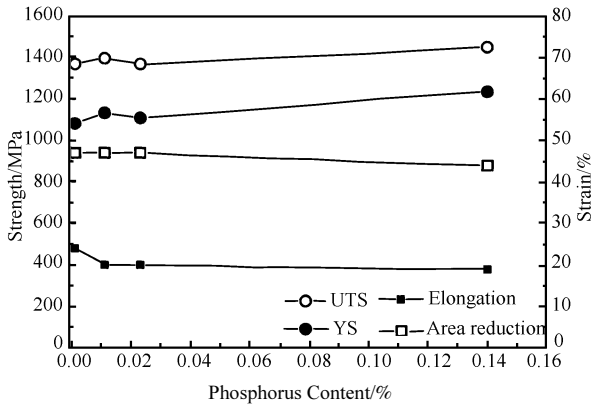


Fig.15 Effect of phosphorus on the room temperature tensile properties of the directly aged GH4133 alloy

4 Strengthening Mechanism of P and B Microalloying

Due to difference of atomic radii, it can create a large lattice distortion and stress, when phosphorus or boron solid solutioned in γ -Ni matrix. In order to lower the energy of the system, the phosphorus and boron atoms are prone to segregate to the grain boundary, phase interface, dislocation and other defects. However their average concentrations are very low, they have strong influence on the mechanical properties of the alloy, that is, P and B can remarkably strengthen both the grain boundary and grain interior.

4.1 Strengthening Mechanism of Grain Boundary

4.1.1 Improvement of Grain Boundary Precipitation

Auger analysis proves phosphorus seriously segregates on the grain boundary of IN718 and other alloys^[17]. The grain boundary strengthening phases in GH761 alloy are mainly MC, $M_{23}C_6$ and M_3B_2 . Phosphorus can solution into the minor phases such as $M_{23}C_6$, and can increase the precipitation amount. Besides, phosphorus segregation at grain boundary decreases the grain boundary energy, that in turn lowers the nucleation energy and increases nucleation rate of $M_{23}C_6$ and M_3B_2 . If the phosphorus content is very low, the grain boundary $M_{23}C_6$ and M_3B_2 are not fully precipitated due to the high nucleation energy, that makes the grain boundary strengthening not enough. If the phosphorus content is too high, because of the very high nucleation rate, it is prone to forming film-like M_3B_2 and covering the grain boundary, such worse phase morphology and over precipitation at grain boundary impair the grain boundary strength. If the phosphorus content is appropriate (about 0.016%), the $M_{23}C_6$ and M_3B_2 phase particle sizes and spacings are moderate, which can effectively raise the grain boundary strength. The above mentioned explanation of P microalloying is one of main reasons for the influence on the stress-rupture property of GH761 alloy^[10].

Phosphorus in IN718 alloy also plays the same role on IN718 alloy. The grain boundary strengthening phase in IN718 alloy is δ -Ni₃Nb phase, in which P is hard to dissolve. During the precipitation of δ -Ni₃Nb phase, P atoms should be moved away to create a minute region with very low P content. It means the segregation of P at grain boundary can decrease the nucleation rate of δ -Ni₃Nb phase. The presence of phosphorus can make the δ -Ni₃Nb nuclei easily develop into plate like along the grain boundary, that morphology is good for obstructing the nucleation and propagation of grain boundary microcrack. At the condition of very low P content, due to very high nucleation rate, it is easy to grow into film like δ -Ni₃Nb phase. Such morphology can induce the nucleation and propagation of microcrack. If the content is too high, it is prone to forming P-containing phase, that deteriorates the grain boundary strength^[12]. The above-mentioned mechanism is one of the main reasons to explain the P function on the stress rupture property of IN718 alloy^[11].

4.1.2 Obstruction of Penetration of Environmental Oxygen Along Grain Boundary

There has a competition of site occupancy of various trace elements segregated at the grain boundary. In the case of segregation of phosphorus at grain boundary, if other trace elements want to occupy some sites, they must expel the phosphorus atoms away from grain boundary, that needs extra energy. During high temperature stress-rupture test, the environmental oxygen moves to interior along grain boundary, but the movement will be impeded by the phosphorus atoms segregated at grain boundary. The experiment ascertains the presence of brittle oxides at

grain boundary in the stress-ruptured specimens of IN718 alloy with very low P content, which is easy to induce intergranular cracking, nucleating at the specimen surface. If the phosphorus content goes up, the grain boundary oxidation alleviates, the stress-rupture microcrack turns to nucleate interior^[11]. Phosphorus in GH761 alloy plays the same role^[18].

Table 6 Effect of phosphorus and boron on the 650°C tensile properties of the IN718 alloy after thermal exposure

Contents of P and B/%	YS/MPa	UTS/MPa	Elongation/%	Area Reduction/%
0.005P, 0.005B	895	1053	16	—
0.022P, 0.005B	983	1117	23	29
0.023P, 0.011B	996	1134	16	17.3

The rolled bar of IN718 alloy is solid-solutioned (965°C, 1h) and machined into standard tensile specimens, then followed a standard aging treatment (720°C, 8h, 50°C/h furnace cooled to 620°C; 620°C, 8h, AC). Table 6 lists the 650°C tensile property of IN718 alloy. Alloy with normal contents of P and B (0.005% P, 0.005% B) has the tensile strength a little lower than the alloy with high P and normal B contents (0.022%P, 0.005%B) as well as high P and high B contents (0.023% P, 0.011% B). The alloy with high P and normal B contents possesses the highest tensile ductility. The area of reduction of the alloy having normal composition cannot be determined due to spallation of the fracture part, but it is a symbol to prove the alloy is somewhat brittle locally. Fig.16 is the fracture morphology of the thermally exposed specimens. Alloys with normal P and B contents as well as with high P and normal B contents have clear intergranular regions at the specimen fracture periphery and indication of oxidation,

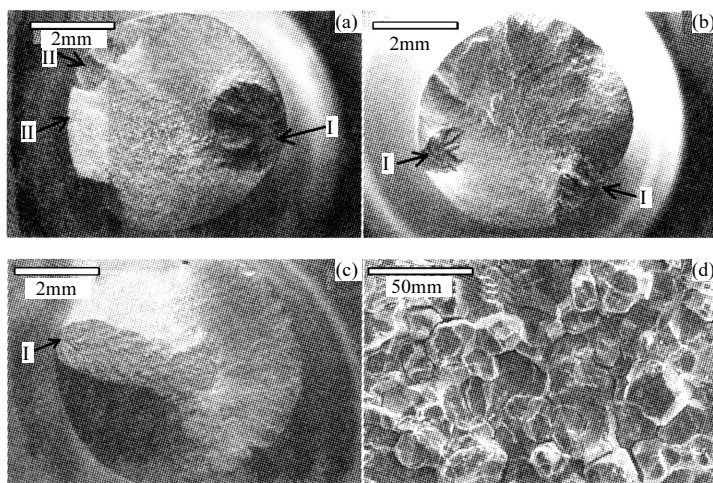


Fig.16 Effect of P and B on the 650°C tensile properties of IN718 alloy after thermal exposure (I-indicated intergranular fracture area; II-indicated transgranular fracture area)

(a) 0.005%P, 0.005%B; (b) 0.022%P, 0.005%B; (c) 0.023% P, 0.010%B; (d) magnification of the area 'I' in Fig. 16(a)

which proves the existence of earlier grain boundary cracking. By comparing the above two kinds of alloy, the alloy with normal P and B contents has large oxidized area and heavier oxidation. It is evident the phosphorus has an excellent anti-oxidation effect. Therefore, the alloy with high P and normal B has higher strength and ductility than the alloy with normal P and B contents. For the alloy containing high P and high B contents, the fracture surface is fresh without oxidation trace, which means the existence of protective effect by the co-modification of P and B. The co-modified alloy possesses very high strength with some loss of ductility, which can be explained by the strengthening effect not only on the grain boundary, but also on the grain interior. The latter effect makes the deformation difficult and the ductility lowering. This complex strengthening retards the creep rate (Fig.11), closely related to strengthening of grain interior. By summarizing from the above results and discussion, the obstruction of oxygen penetration along grain boundary by the P and B microalloying is another important mechanism of improving the stress-rupture and creep properties.

4.1.3 Increase of Grain Boundary Diffusion Activation Energy

The grain boundary sliding is one of the important reasons for the fracture of stress-rupture and creep specimens. A high grain boundary diffusion rate can accelerate the grain boundary sliding and shorten the stress-rupture life. After experimental and theoretical calculation, only addition of 0.02% P can raise the grain boundary diffusion activation energy from 276.1 kJ/mol to 349.8 kJ/mol. It means phosphorus can retard the grain boundary diffusion rate in order to enhance the stress-rupture life. On the contrary, the serious phosphorus segregation can lower the grain boundary energy and cohesive force. Therefore, too high P content also can make the grain boundary crack earlier and reduce the stress-rupture life.^[19]

4.2 Grain Interior Strengthening Mechanism

Experiment demonstrates that the creep of IN718 alloy is going on via twinning^[12]. IN718 alloy with optimum P content can form twins along three directions as shown in Fig. 17(b), but if the alloy containing too low or too high P content can only form twins of two directions (Fig.17 (a) and (c)). Twinning along three directions is beneficial for adjusting the deformation among grains, retarding the initiation of microcrack along grain boundary and extending the stress-rupture life. The intersection of twins results in inflection, that needs extra energy. The triangular structure formed by the intersection of twins along three directions is very stable (Fig.17 (b)) , which is good for impeding the grain deformation and suppressing the creep rate.

It is different to the alloy strengthened by γ'' -phase, alloys strengthened by γ'' -phase, for example, GH761 and GH4133 wrought superalloys , are crept by dislocation movement. Phosphorus can also segregate at the dislocation that lowers the system energy. In GH4133

alloy with low P content, many slip lines are found, that means the dislocation can easily move from one end of grain to the opposite end. When the P content goes up, the dislocations reveal in a tangle form, which tell us that the movement is somewhat obstructed, the creep rate is suppressed, the crack initiation is postponed and the stress-rupture life is lengthened. Of course, too high P content is not good, that can lower the grain boundary strength.

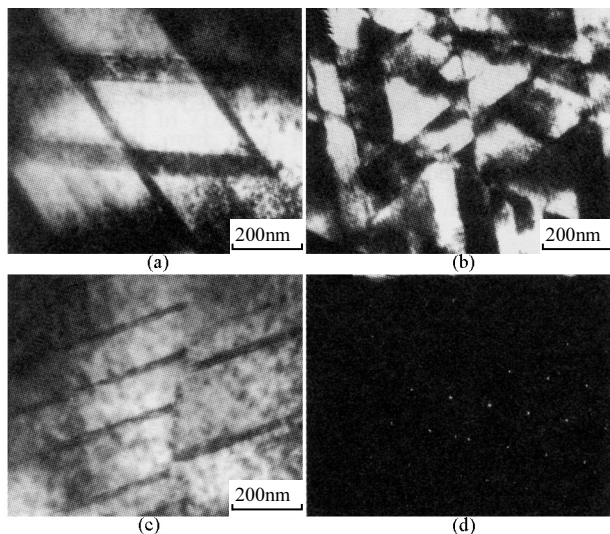


Fig.17 Effect of phosphorus on the microstructure of IN718 alloy crept at 650 °C and 690 MPa

(a) 0.0008%P; (b) 0.016%P; (c) 0.040%P; (d) selected area diffraction pattern of the twins shown in Fig. 17(c)

The effect of P and B microalloying is related to the loading mode. Under the stress-rupture and creep testing conditions, the applied stress is relatively small and the rate of dislocation movement is low. The formation of Cottrell atmosphere by the presence of P and B atoms at the dislocation can obstruct the dislocation movement, that reduce the creep rate and prolong the stress-rupture life. However, under the impact and tensile testing conditions, where the load is instantly applied, and dislocation movement rate is quick, it is easy to escape out of the atmosphere, so in this case, there has no pronounced effect in the grain interior by P and B microalloying. In the condition of rapid loading, many wrought alloys reveal transgranular fracture mode, so the influence can be omitted. It explains why there has no pronounced influence on impact and tensile testing^[16], which is one of advantages of P and B microalloying.

From the development trend of turbine engines, it is necessary to develop a turbine disk used at 700 °C with long life. Using the beneficial effect of P and B microalloying is a powerful strengthening method for raising the mechanical properties of wrought superalloys, which can be used at 700 °C. Up to now, the mechanism of the P and B microalloying has been deeply studied, confirming the remarkable strengthening effect both from theoretical and experimental methods, which lays a sound foundation for future application.

5 Conclusion

To develop long-life and supreme quality superalloys is an important guarantee for the safe performance of aviation engines, which can prolong the overhaul period. Along with the rapid progress of national economy, the shortage of electricity becomes serious. The gas turbine for generating electricity is an efficient way to solve the problem of electricity shortage. Up to now, most of the large capacity gas turbines are imported from foreign countries, that spends a large amount of foreign currency. To develop and manufacture home-made gas turbine relying on our own effort, is an urgent task, that can create tremendous benefit both socially and economically to our nation.

IN718 alloy possesses excellent performance and workability, and is a promising material for turbine disk. Most of the advanced engine disks are now produced with IN718 alloy. The thermal stability of IN718 is not perfect, that restricting the service temperature that must be below 650°C. Recently in order to increase the engine efficiency and flying speed, the engine designer needs the new disk alloy to be used higher than 650°C. Particularly, it is hard to produce the alloys with very high alloying level or with powder metallurgy technology. The P and B microalloying is really a good suggestion to meet the needs of the engine designers.

According to long-term engine development trend, to develop a large size turbine disk at a service temperature of 700°C is necessary. Here, to fully use the beneficial effect of co-modification of P and B in γ' phase strengthened alloy is again an excellent method, having bright future prospect. The mechanism of P and B microalloying has been thoroughly understood. The strengthening effect has been studied both from fundamental and experimental research, which is a foundation for future applied research.

References

- [1] Meetham G W. Trace elements in superalloys-an overview. *Met. Technol.*, 1984, 11: 414~418
- [2] Holt R T, Decker R F. Impurities and trace elements in nickel-base superalloys. *Int. Met. Rev.*, 1976, 21: 1~24
- [3] George E P, Kennedy R L, Pope D P. Review of trace element effects on high temperature fracture of Fe-and Ni-base alloys. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 1998, 167: 313~333
- [4] Zhu Yaoxiao, Zhang Shunnan, Zhang Tianxiang et al. A new way to improve the superalloys. *In: Antolovich S D. Superalloys 1992*. Pennsylvania, TMS, 1992, 145~154
- [5] Banik T, Keefe T W, Maurer G E. Ultra fine grains/ultra low carbon 718, Superalloys 718,625,706 and various derivatives. *In: Loria E A. Pennsylvania, TMS, 1990, 913~924*
- [6] Sun W R. Effect of P, S, and Si on the segregation, microstructure and mechanical properties of a superalloy. Master dissertation, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1993
- [7] Sun W R. Influence of trace elements of P, S, and Si on the solidification, segregation, microstructure and mechanical properties of IN718 and GH761 alloys. Doctor dissertation. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1996
- [8] Song H W. Effect of phosphorus on microstructure evolution and mechanical properties of IN718 alloy. Doctor dissertation. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 1999
- [9] Li N. Effect of phosphorus, boron and carbon on the directly aged IN718 alloy. Institute of Metal Research, Chinese

- [10] Sun W R, Guo S R, Hu Z Q. Effect of phosphorus on the microstructure and stress rupture properties in an Fe-Ni-Cr base superalloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1997, 28A: 649~654
- [11] Sun W R, Guo S R, Hu Z Q. Effect of phosphorus on the δ -Ni₃Nb phase precipitation and the stress rupture properties in alloy 718. *Mater. Sci. Eng.*, 1998, A247: 173~179
- [12] Sun W R, Guo S R, Lu D Z, Hu Z Q. A mechanism of phosphorus on the creep properties of alloy 718. The Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM4). *In*: Harada S, Zhong Z, Nam S W, Wright R N. Honolulu, Hawaii, USA, The Japan Institute of Metals, December 11-15, 2001, 2719~2722
- [13] Song H W, Guo S R, Hu Z Q. Interaction between phosphorus and sulfur in IN718 alloy. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35: 573~576
- [14] Song H W, Guo S R, Lu D Z, Xu Y, Wang Y L, Hu Z Q. Effect of combined addition of phosphorus and boron of Inconel 718 alloy. *Materials Engineering*, 1999,8: 3~29
- [15] Li N, Guo S R, Lu D Z, Sun W R, Meng X N, Hu Z Q. Effect of trace phosphorus and boron on the stress rupture and creep properties of directly aging In 718 alloy. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39: 1255~1258
- [16] Sun W R, Guo S R, Meng X N, Li N, Hu Z Q. Effect of phosphorus on mechanical properties of fine-grained GH4133 nickel base superalloy. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40: 477~482
- [17] Cao W D, Kennedy R L. The effect of phosphorus on mechanical properties of alloy 718. *Superalloys 718, 625, 706 and various derivatives*. *In*: Loria E A. Pennsylvania, TMS, 1994. 463~477
- [18] Sun W R, Guo S R, Guo J T et al. The common strengthening effect of phosphorus, sulfur, and silicon in lower contents and a problem of a net superalloy. *In*: Pollock T M et al. *Superalloys 2000* Pennsylvania, TMS, 2000. 467~476
- [19] Song H W, Guo S R, Hu Z Q. Effect of phosphorus in rolled In 718 alloy. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35: 387~391

镁合金研究发展和生产、应用中的主要科学技术问题[†]

胡壮麒 杨院生

(中国科学院金属研究所)

1 镁合金研究发展关键科学问题分析

1.1 镁合金设计的关键问题

目前, 镁合金在力学性能上存在着的一个问题是强度较低, 这极大地限制了镁合金的应用范围和用量, 设计出具有高强度和高韧性的镁合金具有非常重要的意义。镁合金同另一种轻金属元素铝相比, 镁合金无论是在合金种类还是在应用范围方面都十分有限。目前, 全世界的铝合金的牌号超过 350 余种, 其热处理状态数量更加庞大, 因此在应用铝合金时有大量可供选择的余地。而对于镁合金来说, 目前全世界的牌号不过 30 余种, 其热处理状态更少。部分合金元素在镁中高温和室温的固溶度不同, 如铝在镁中的最大固溶度为 12.9%(质量分数), 而常温下固溶度只有 1%, 因此镁合金也具有一定的时效强化效果。但是其强化效果比在铝合金中所见到的要小得多, 缺乏系统深入的研究。这也导致镁合金的室温强度还难以突破 400MPa, 成为阻碍镁合金推广应用的瓶颈因素之一。

前期研究表明, 稀土(RE), 特别是重稀土对镁合金的室温和高温强化效果有显著的作用。稀土元素在镁合金中有很高的固溶度, 例如, Y 在镁中的固溶度(质量分数)为 12%, Nd 为 8%, 而 Sc 则高达 24%。加入稀土的镁合金形成细小分散、高温下又稳定的化合物, 可以将使用温度提高到 175℃以上。利用合金元素 RE、Th、Ag 和 Y 固溶强化和 j 时效强化并配合 Zr 或者其他细晶强化作用, 使用温度达到 250℃仍有很高的蠕变强度; 用 Th 取代 RE 使用温度可进一步提高到 340℃以上。合金元素 Sc 在镁中有很高的溶解度, 其熔点比稀土高, 在镁中的扩散缓慢, 可以形成更稳定的沉淀物。同时, Mg-Sc 合金的固相线温度比镁的熔点高出 60℃, 比其他 Mg-X 合金固相线高出 60~300℃, 再加上其密度低(3g/cm³), 所以不但可望大幅度提高合金的使用温度, 而且也有利于合金的轻量化要求。

镁基复合材料由于具有较低密度和良好的比强度和比刚度, 也已成为提高镁合金材料强度的一个重要途径。目前, 国外镁基复合材料研究已在力学性能、工艺技术及耐腐蚀性能等方面取得了显著进展, 其力学性能已达到 LC4CS 挤压棒材性能, 并采用 MGZ 涂

[†] 本文原载于《中国工程院咨询报告——军工关键高温镁合金及钛铝合金的开发, 工程化及产业化》, 2008, 69-95。

层解决了耐磨、耐蚀等相关问题。美、法、日等国已获得力学性能 $\sigma_b \geq 540\text{MPa}$ 、 $\sigma_{0.2} \geq 480\text{MPa}$ 、 $\delta \geq 6\%$ 的新型镁基复合材料。美国陆军正在研制氮化硼颗粒增强镁基复合材料弹托，用它取代 XM829 型 120mm 穿甲弹的铝合金弹托，可以使弹体出膛的初速度提高 100m 以上。另据报道，美国已研制出用于大口径脱壳穿甲弹弹托的新型结构材料，并在弹托结构设计上进一步减重，其消极重量已降到弹重的 20%~36%。俄罗斯专家也认为镁基材料作为轻质弹托材料先进可行，但未见研制情况详细报道。以碳化硅晶须 20% (体积分数) 做强化相的镁合金(AZ31)基复合材料，其弹性模量提高了 100%，强度大约提高到 450MPa；如果用石墨纤维增强铸造镁合金，那么当纤维量为 40%(体积分数)，纵向上达到的最大弹性模量为 170GPa，强度提高到 825MPa。美国利用镁合金复合材料制造螺旋桨、导弹尾翼等，美国海军卫星上已将镁合金复合材料用于支架、轴套、横梁等结构件。

1.1.1 关于强韧化机制

镁原子之间的相互作用力小，因此纯镁的强度很低，镁合金的强韧化具有突出重要的意义。但现有的镁合金强化理论还不完善，主要表现在：①已经开展的镁合金强韧化技术研究对诸如合金化、晶粒细化、非晶化、弥散强化、形变强化、复合强化等一些微观机制还不十分清楚；②单一的强化机制难以满足强度的需求，缺乏对多种强化机制综合作用下材料的微观行为深入研究；③材料的制备缺陷(如铸造缺陷)往往严重地制约材料本身性能的发 挥，目前对镁合金材料制备缺陷的形成、演化和作用研究不够。

镁合金的析出相大多平行于基面，且尺寸粗大，弥散度小，因而对位错运动的钉扎阻碍作用往往非常有限。特别是由于镁原子扩散速度快，形成的析出相热稳定性较差，大部分镁合金高温下强化作用甚至丧失殆尽。这些内在的因素使镁合金表现出强度低、抗蠕变能力弱。因此，需要对镁晶体缺陷的形成与演化、时效析出行为、晶体缺陷与强化相的交互作用机制等基础科学问题进行深入研究，从微观尺度探明材料成分设计、制备所涉及的组织形成与演变规律，探索新的强韧化和耐热途径。

1.1.2 关于塑性变形机制

镁为密排六方晶体结构，室温下只有一个滑移面(0001)和三个滑移方向。在室温外力作用下，由于晶粒间变形协调能力不足，所以宏观表现为镁合金塑性差、变形困难。镁合金的良好塑性变形能力不仅是进行常规变形加工的基本条件，而且是组织控制和提高性能的重要前提。因此，需要对变形微观机制与影响变形因素进行深入研究，在建立镁合金塑性流变本构关系基础上，一方面通过晶界、组织、织构设计，黏度、流动性与充腔计算，创造形成镁合金构件的多机制协同成形的条件；另一方面，建立高静水压力和均匀变形的方式，通过变形提高镁合金的塑性和强韧性。在高温条件、或在较高的应力、或较细的晶粒组织的状态下，镁合金的塑性变形机制更为复杂，而在某些特殊情况下镁合金则可表现出超塑性。因此，镁合金形变的微观机制受到形变温度、形变速率、形变量等外部因素的影响，同时各种内在因素彼此之间又相互作用和制约，现有研究对这些微观机制的描述极为有限。

1.1.3 关于失效机制与防护理论

镁的电极电位低(标准电极电位 -2.34V)，化学性质活泼，所以通常作为牺牲阳极材料，自身抗腐蚀性能差。同时，镁的氧化物与其体积之比小于 1(为 0.81)，形成氧化膜即产生体积收缩，这一点与铝和钛的氧化物截然不同，通过阳极氧化或微弧氧化等手段形成的氧化膜疏松、保护性欠佳。此外，镁合金表面又很容易形成氧化膜，采取电镀或化学镀的方法，镀层与合金的结合力很差。涂层的缺陷或局部破坏会形成小阳极、大阴极的情况，导致镁合金的加速腐蚀。因此，需要通过新的途径解决氧化膜的致密性和涂层与合金基体之间的结合问题。

镁合金微观组织变形机制和协调变形方式的不同，直接导致了镁合金在复杂应力状态下的疲劳行为特点，目前尚无系统的研究。高性能镁合金结构的可靠性设计和疲劳寿命预测缺乏基础数据。

上述镁合金作为主承力结构材料所面临的问题，说明一方面人们对镁的研究和认识远没有铝等其他材料那么系统、那么深入；另一方面反映出镁晶体结构的特殊性使得现有铝合金、钢铁等立方结构的材料体系中成熟的强韧化理论在镁合金上不完全适用或效果不佳。为此，期待着本项目研究在强韧化理论、塑性变形理论、腐蚀失效机理与防护理论等多方面取得突破。

1.2 可采用的解决途径

1.2.1 高温抗蠕变镁合金设计

从合金晶体结构的强度观点出发，高温抗蠕变镁合金设计应从限制位错运动和强化晶界入手，通过以下一种或多种手段来实现提高镁合金热强性和高温蠕变抗力的目的：

①引入热稳定性高的第二相；②降低元素在镁基体中的扩散速率；③改善晶界结构状态和组织形态。其中，①可以通过加入能形成稳定的金属间化合物的合金元素或直接引入弥散强化的第二相来实现，而②和③则均可以通过适当的合金化或微合金化实现。

1.2.2 高韧性镁合金设计

提高镁合金韧性的主要方法是降低 Al 含量，加入适量 Mn，如 AM20、AM50、AM60 等，被称为高韧性镁合金。Li 合金化被认为是提高镁合金韧性的最重要的途径，目前 Mg-Li 合金的延伸率可达 10%以上，但由于价格贵，只在航空、军用领域获得一定应用，此外由于 Mg-Li 合金轻，强韧性好，在医学外科植入等方面获得广泛应用。

1.2.3 高强度镁合金设计

镁合金的强度不高一直是其扩大应用的妨碍，但加入合金元素，无论固溶还是形成金属间化合物，都可提高镁合金的强度。在已有的各类镁合金中，高锌的 Mg-Zn-Al 系合金有较高的抗拉强度，特别是屈服强度，如 AZ88、ZA124 等。在锻造高强度镁合金 MgZn6Al3 中加入 Si、Mn、Ca 等合金元素并经过时效处理，其力学性能抗拉强度达到 300~400MPa。当前在高 Zn 的基础上如何改善镁合金的综合性能是新型高强度镁合金

开发的重点方向之一。

1.2.4 高耐腐蚀性镁合金设计

铸造镁合金在使用中耐腐蚀性差的主要原因有：①由第二相或杂质元素引起的电偶腐蚀；②镁合金表面形成的氧化膜 MgO 密度低，不能形成有效的保护膜。提高镁合金耐腐蚀性的主要措施有：①控制镁合金的成分，形成均匀组织；②开发新技术，使镁合金获得自我保护的钝化膜；③采用物理和化学等方法进行表面处理。目前多数研究者把注意力放在控制合金的阳极杂质元素上，即用高纯度保证合金的耐腐蚀性。目前国内耐腐蚀性较好的稀土镁合金有 ZM2、ZM3、ZM6、ZM9 等，这类镁合金使用数量较少，而高纯度镁-铝系合金的研制和生产尚未开展。

1.2.5 高性能变形镁合金设计

由于变形镁合金具有更高的强度、更好的延展性以及更多样化的力学性能，因此更具有发展前途与潜力。目前使用和正在研发的变形镁合金可分为：常规变形镁合金、超轻变形镁合金以及快速凝固变形镁合金。Mg-Al 合金系属于中等强度、塑性较高的变形镁合金系(含 Al 量为 0%~8%)，其常使用的有：AZ31、AZ61、AZ80。Mg-Zn-Zr 系合金为高强度变形合金(如 ZK60)，采用挤压生产。快速凝固变形镁合金正准备在民用以及军用飞机和汽车上使用。需要解决关键问题包括：

(1) 成分优化：以 Mg-Al-Zn 合金系为基础合金成分，添加微量元素进行微合金化，优化调整主体元素成分。

(2) 合金相控制研究。

铸造、变形加工和热处理工艺对合金相(包括粗大结晶相、弥散沉淀相和时效析出相)形成、遗传和转变的影响研究；第二相形成热力学、长大动力学模拟计算和控制研究。

另外，由第一性原理出发，跨尺度的材料设计对于镁合金这类创新性材料具有重要的意义，镁合金的发展应与现代材料技术发展脉络相同步，避免重复经典骨干金属材料的缓慢发展历程。

2 镁合金工程化的主要技术问题

2.1 制备技术

稀土元素的添加技术、细晶镁合金制备技术、镁合金熔体纯净化技术及变形镁合金的结构控制技术是高性能镁合金制备中的关键技术，亟待突破。

2.1.1 镁合金熔体纯净化技术

研究开发适合含稀土的镁合金熔炼用熔剂，包括起阻燃抗氧化作用的覆盖剂和去渣除气作用的精炼剂，开发镁合金熔体的净化技术、镁合金熔体充型过滤技术。

由电解法和热还原法生产的粗镁，还含有少量的金属和非金属杂质，一般用熔剂或 SF_6 精炼，使镁达到 99.85% 以上纯度，或合金化后制成镁锭或毛坯，冶炼得到的金属镁

通过精炼净化和合金化后才能成为镁合金。合金元素以纯金属(如 Al、Zn、Si、稀土等)或中间合金(Mn、Zr、Be、稀土等)的形式加入。镁的熔炼不像铝及其合金那样不加保护地敞开熔炼。镁熔液表面上的氧化膜是疏松的,不能保护里面的金属进一步被氧化。相反,由于氧化膜妨碍散热,还加速氧化过程。熔炼温度一般高于 650℃,熔融金属表面的氧化速率随温度增高而迅速增大,在高于 850℃时新暴露的表面会自燃。因此,在处理熔融的镁及其合金时必须使用适当的熔剂或惰性气体保护。

另外,研究熔渣性质及其与镁熔体的分离机制,探索夹杂高效分离新途径,最终形成无熔剂气体保护压铸回炉料现场重熔精炼技术及装备,对于大幅度降低压铸生产材料回收成本具有重要意义。

2.1.2 高品质镁合金的凝固和铸造技术

镁合金晶粒粗化倾向性远大于铝合金,铸锭晶粒尺寸大小、形状非常不均匀,易出现柱状晶和扇形晶,严重影响镁合金的力学性能。根据 Hall-Petch 公式,镁合金晶粒细化后对材料力学性能的提高具有比铝更大的作用。同时,镁晶粒的细化,可在激活镁的滑移系的同时促进晶界间的滑动,从而大大提高合金的塑性。镁合金的细晶化研究有待深入,需大力研究。镁合金的凝固温度范围较大(如 AZ91 镁合金的凝固温度范围达 105℃),镁合金特别容易产生收缩类铸造缺陷,加上镁合金高温强度低,镁合金特别容易产生热裂缺陷。因此,必须采取适当的工艺措施来控制镁合金的凝固组织,如研发新型的外场控制凝固技术等,保证获得健全的铸件。

变形镁合金的晶粒细化对于改善其加工性能非常重要,对于变形镁合金晶粒细化技术的研究,中国科学院金属研究所、东北大学、重庆大学、上海交通大学、沈阳工业大学等单位近年来采用施加电磁场、微合金化、等通道角挤压(ECAE)等工艺细化变形镁合金晶粒,取得了明显效果。

镁合金铸造有砂型铸造、金属型铸造、低压铸造、高压铸造和熔模铸造;镁合金的压力加工工艺有挤压、锻压和冲压。各类成形工艺的优缺点列于表 1。

表 1 各种镁合金成形工艺的特点

类别	工艺	工艺特点
铸 造	砂型铸造	适合于形状复杂且体积大的部件,质量好,生产效率不高
	金属型铸造	适合于形状复杂且体积大的大件,质量好但成本高
	低压铸造	适合于形状复杂的中等件,质量好且成本低
	高压铸造	适合于生产尺寸形状精度要求高的中、小形部件,质量稳定,大批量成本最低。与铝合金压铸件相比,更适合于薄壁件的生产,且具有精度高、生产周期短、压铸模寿命长等优点
	熔模铸造	适合于要求尺寸最精确且形状非常复杂的件,质量好但成本最高
塑性加工	挤压	适合于生产管、棒、型材,性能高、成本较低
	锻压	适合于形状比较复杂的件,性能高、质量好、成本适中
	冲压	适合于简单形状的件,质量好、性能高、成本低

在已有的镁合金成形工艺中,压铸(高压铸造)的方法最为常用,98%的镁合金零部件都是通过压铸方法制造的。由于镁合金液在压铸模内具有很高的冷却速率(100~1000℃/s),形成的组织细小、均匀、致密,使得生产出来的镁压铸件具有良好的性能。镁合金压铸成形具有生产效率高、近终形、可生产薄壁件、精度高、压铸模使用寿命长、大批量生产单件成本最低等优点。

对于压铸而言,镁合金有较好的压力铸造性能,镁合金的动力学黏度低,相同流体状态(雷诺数相等)下的充型速度远大于铝合金;镁合金熔点、比热容和相变潜热均比铝合金低,故其熔化耗能少,凝固速度快。因此,对于最常用的压铸成形工艺而言,镁合金压铸周期比铝合金短,生产率比铝合金高25%。

高性能铸造镁合金需解决的关键技术有:

- (1) 高品质精炼剂、气体保护熔炼技术、熔体净化技术。
- (2) 有效的晶粒细化剂及其他晶粒细化技术。
- (3) 镁合金阻燃、防燃技术,研究燃点高于800℃的具有良好综合性能的阻燃镁合金。
- (4) 镁合金凝固组织的形成原理及优质大型复杂薄壁镁合金铸件的成形技术。
- (5) 镁合金铸件的“工艺-性能”控制优化工艺,镁合金高压成型精密铸造的原理与技术,镁合金压铸件和压铸模具的设计技术,压铸件的质量控制、压铸件的连接技术,发展真空压铸、低压铸造、挤压铸造、半固态铸造以及镁合金的液态铸轧等技术。
- (6) 通过综合研究镁合金工艺特性、充型流动行为与型腔几何特征的交互作用、熔体-模具热量传递调控、充型凝固和型腔气体外溢对充型流态及充填能力的影响,奠定大型复杂件压铸工艺技术基础。采用虚拟现实、工艺试验、试生产结合的模式,建立大型复杂镁合金结构的特色压铸生产工艺,解决技术、工艺、模具、质量、成本控制技术难题,形成大型复杂镁合金铸件品质控制技术。

2.1.3 高品质镁合金的塑性加工技术

高性能镁合金板材轧制技术在交通运输、电子信息、仪器仪表、家电等行业具有广泛应用前景,主要关键技术如下。

- (1) 镁合金板材轧制新技术:挤压-轧制技术,等温轧制技术及装置,热力耦合技术,织构平衡控制技术,成分-工艺-组织-性能关系及工艺优化等。
- (2) 镁合金薄带双辊连铸技术:主要研究适合于镁合金的双辊薄带连铸浇铸设备系统,侧封技术,镁合金双辊连铸工艺及对铸带坯组织和性能的影响。
- (3) 镁合金板材冲压技术:主要研究板材冲压技术,板织构对冲压过程的影响,冲压工艺及模具CAD优化设计。
- (4) 铸锭均匀化和材料强韧化研究:研究组织均匀化和晶粒细化的变化规律和控制,热处理工艺对镁合金板材组织和性能的影响,工艺优化及控制。
- (5) 镁合金板材产业化的研究和开发及其在汽车、3C产品上的应用。

2.1.4 高性能镁合金特种型材及加工需解决的研究关键技术

- (1) 铸锭细晶化、均匀化处理新工艺研究:研究镁合金铸锭细晶制备工艺、均匀化

过程中铸态组织的演化和控制,以及对挤压成形性能的影响。

(2) 镁合金挤压流动行为与挤压成形性的研究: 镁合金的可挤压性差, 中空薄壁特种型材的加工难度大, 通过对合金挤压变形流动特性的研究, 以改善其挤压成形性。

(3) 中空(特种)型材等温成形技术及工艺参数对性能的影响: 研究中空薄壁特种型材等温挤压技术, 工艺-组织-性能关系及工艺优化。

(4) 中空型材挤压后热处理过程的变形控制: 研究后续热处理工艺对中空薄壁(特种)型材组织和性能的影响, 研究材料变形的影响因素及控制。

2.2 镁合金表面处理技术

镁合金的表面防腐技术、镁合金材料自身的连接技术、镁合金与其他材料的连接技术及应用过程中产生的腐蚀控制技术、镁合金的循环利用技术等应用技术关系到镁合金能否大规模推广应用, 需要予以充分重视。

2.2.1 镁合金表面处理需解决的研究关键技术

镁合金表面钝化原理、镁合金压铸件的腐蚀与防护。开发镁合金表面处理, 如化学转化膜、阳极氧化、涂层、电镀等技术, 研究镁合金环境腐蚀与接触腐蚀等后加工成形技术和着色, 防腐技术及相关的配套设备。

(1) 阳极氧化涂层: 主要研究电参数和电解液配方对阳极氧化膜的结构和性能的影响以及阳极氧化的反应动力学和密封及着色工艺。其中电参数主要涉及所用电流和电压的波形及其幅值, 脉冲阳极氧化时的脉冲频率、占空比、换向周期等。电解液配方包括溶液组成、添加剂、酸碱度(pH)、操作温度等。

(2) 化学转化膜涂层: 主要研究环保型的高性能非铬酸盐转化涂层以取代铬酸盐转化膜涂层(因为用于铬酸盐转化膜涂层的电解液对人体有害)。具体包括: 处理液成分含量、工艺参数变化与转化膜形成能力和膜表面状态关系、成膜加速剂对转化膜厚度的影响、缓蚀剂复合攻进转化膜的方法及对膜自愈合能力的作用、转化膜抗腐蚀性能、转化膜的导电性能与膜结构关系。

(3) 化学镀: 主要研究镀液组成、工艺参数、提高结合力的前处理方法、各种合金及加工状态的处理工艺、工艺维护。其中, 工艺维护包括: 镀液调整方法、镀液长寿命降低成本方法、后处理技术(钝化, 镀覆各种装饰性表层)。

2.2.2 高性能镁合金材料在军工产品上的应用技术

针对国防军工产品对材料服役性能的特殊要求, 开发高强、高韧、高成形、高电磁屏蔽和高阻尼的特种镁合金材料。研究高性能镁合金材料的充分设计与制备技术、加工成形技术、表面处理技术和分析检测技术, 开发出满足军工产品使用要求的特殊镁合金材料。

(1) 镁合金材料在军用平板天线和普通车载管状天线上的应用技术。充分利用镁合金质轻减震等优点, 重点解决天线特种复杂形状的成形技术问题和表面处理问题, 实现镁合金材料在军用天线上的实际应用。

(2) 镁合金材料在导弹燃烧室箱体上的应用技术。该技术的实施一方面可以增加导弹的射程、缩短飞行时间，另一方面可以助燃而增加导弹的破坏力。需重点解决的问题是选择适当的镁合金材料，通过精密加工制造出尺寸形状达标的零件。

(3) 镁合金材料在曳光管、炮弹引信与发火座等军工产品上的应用技术。结合军工产品的生产和应用情况，与公司合作，开发出了强度和加工精度达到产品要求的军工产品。本项目要解决的关键技术问题是镁合金材料的强度和硬度，以及好的机械加工性能。

(4) 镁合金材料在普通步兵轻武器上的应用技术。与兵器部门合作，开展镁合金材料在轻武器上推广应用的研究开发，减少武器重量和减轻振动。要重点研究的问题是高强度和高抗腐蚀性。

2.3 镁合金的连接技术

镁合金的连接对于镁合金的结构件制备具有重要意义，镁合金的连接除了同种材料的连接外，还有和异种材料的连接。焊接作为镁合金的重要连接手段，开展研究和应用的有多种方法，如钨极氩弧焊(TIG 焊)、电子束焊、激光焊、搅拌摩擦焊、电阻点焊等。镁合金具有熔点低、导热快、热膨胀系数和线膨胀系数大等特点，在焊接过程中容易出现氧化燃烧、裂纹以及热影响区过宽等问题，获得与母材性能相匹配的接头是镁合金焊接的重要问题。

2.3.1 镁合金同种材料连接

(1) 钨极氩弧焊(TIG 焊)。TIG 焊是最早用于镁合金材料焊接的方法之一。TIG 焊为非熔化极惰性气体保护焊，电极采用难熔金属钨或钨的合金制成的棒状金属体。电弧燃烧过程中，电极不熔化，故易维持恒定的电弧长度，使焊接过程稳定。TIG 焊在控制电弧热输入，获得高质量焊缝成形方面有明显的优势，但其缺点是生产效率低，一次可焊熔深较浅。

TIG 焊的主要工艺参数有焊接速度、电流、电压、脉冲频率和保护气流量。焊接电流和焊速过小，会引起种种缺陷。

采用 TIG 焊接镁合金，在临近熔合线处产生一较宽的热影响区，拉伸试验时接头断裂发生在热影响区部位，这表明热影响区的晶粒严重粗化，成为导致镁合金焊接接头力学性能下降的主要原因。

接头的主要缺陷是气孔和疏松。气孔的形成与焊缝中氢含量有关，与焊接过程中焊丝的成分及保护气体的纯度等有关，在熔池金属凝固时，氢在镁中的溶解度急剧下降，熔池冷却速度快，在焊缝金属中气泡来不及逸出而形成气孔，降低了接头的强度。

采用 TIG 焊接 AZ91D 板材的力学性能见表 2，从焊缝金属中沿焊缝长度取样(L 形试样)的屈服强度、拉伸强度和伸长率比铸态母材高，这主要与熔化区相对较高的冷速引起组织细化有关。垂直于焊缝处取样(T 形试样)的拉伸强度和伸长率较低。断口分析表明断裂总发生在热影响区的晶界处。

表 2 AZ91D 镁合金 TIG 焊的力学性能

试样	强度/MPa		伸长率/%	
	屈服	抗拉	均匀变形阶段	全过程
加工态	97	165	2.5	—
铸态无气孔	105 ± 5	201 ± 10	4.0 ± 0.3	4.4 ± 0.3
铸态有气孔	90 ± 20	90 ± 20	0	0
TIG 焊 T 形	105 ± 5	131 ± 10	0.7 ± 0.1	0
TIG 焊 L 形	125 ± 5	235 ± 15	7.2 ± 0.5	7.3

采用交流 TIG 焊方法焊接 AZ31 镁合金薄板后主要存在波浪变形、焊后错边、焊瘤和弧坑裂纹等缺陷,通过调整焊接顺序,采用大电流、快速焊和刚性固定等措施可以避免上述缺陷,获得优质的焊接接头。

近年来国外对活性化 TIG 焊(A-TIG)方法给予了很大的重视,该方法在活性剂成分(通常可以选取 TiO_2 、 SiO_2 、 MgO 、 NaCl 和 CaF_2 等常见的氧化物和卤化物作为基础活化剂)及涂敷量适宜的情况下,可以增加焊接熔深,提高焊接效率。

采用填丝 TIG 焊焊接变形镁合金 AZ31B,与非填丝 TIG 焊相比,填丝 TIG 焊的焊接工艺更加复杂,接头强度有了很大提高,组织更均匀,热影响区较窄,熔合线清晰。针对采用不同焊丝的焊接接头分析结果表明,随着焊丝含铝量的增加,热影响区及焊缝区的共晶相逐渐增多并有呈连续分布的趋势。该共晶体的逐渐增多对接头性能的影响较为复杂,一方面由于脆性相 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 的增多而降低了接头强度,另一方面又由于晶粒的细化及铝元素的固溶而提高了接头强度。

焊前将母材表面涂覆上一层活性剂再进行 TIG 焊接(即活性 TIG 焊),可以大幅度地提高焊接熔深。活性剂 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 CdCl_2 、 ZnCl_2 均可以增加镁合金交流 TIG 焊焊缝熔深,其中 CdCl_2 增加熔深的效果最好,可达 300%。随着焊接速度的降低,焊接电流的升高,活性剂增加熔深的效果也增加。力学性能显示,焊接接头强度可达到母材的 90%,实现了镁合金的大熔深,优质连接。

变极性等离子弧焊工艺焊接 AZ31B 变形镁合金时,焊接接头没有明显的热影响区,接头成形好,焊缝组织均匀,晶粒细小;合金元素 Al、Zn 在焊缝中分布均匀,没有发现区域偏析;无 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 或其他杂质相的存在;焊接接头拉伸强度达到母材的 90%以上。这表明变极性等离子弧焊是一种理想的焊接镁合金的方法。

(2) 激光焊接。激光焊接镁合金具有以下优点:①能量密度高,热输入量小,焊接变形小,能得到熔化区和热影响区窄而熔深大的焊缝;②冷却速度快,能得到组织微细的焊缝,故焊接接头性能良好。表 3 为对 AZ31 镁合金进行 TIG 焊和激光焊的焊缝性能对比。

表 3 焊缝性能对比

焊接过程	熔合比(熔深/熔宽)	晶粒尺寸/ μm
TIG 氩气	0.36	约 70
TIG 氦气	0.37	约 50
CO ₂ 激光	0.88	20~30
YAG 激光	0.80	10~20

镁合金在激光焊接时, 由于激光与母材的作用时间短, 熔融金属凝固快, 金属气体和吸入的其他气体(如氢、氧等)来不及逸出, 易形成气孔、热裂纹、疏松等缺陷, 深熔焊时根部还可能出现空洞, 降低了接头力学性能, 特别是焊接压铸镁合金时气孔产生的现象比较严重。在大多数焊接条件下, 焊缝区气孔体积分数与母材相比有大幅度增加, 这是因为母材中原始小气孔在焊接时由于受热膨胀和聚集形成大气孔。焊缝气孔数量随热输入量的减少而减小, 对焊缝重熔进行控制将可以消除部分气孔。

(3) 激光-氩弧复合热源焊接。用激光和氩弧复合焊接方法来焊接镁合金时, 激光与氩弧的交互作用可以克服单用激光或氩弧焊方法自身的不足, 产生良好的复合效应。

实验发现, 激光-TIG 复合热源焊接变形镁合金焊缝成型良好, 在较好的参数条件下, 无气孔、裂纹等缺陷。在相同的焊接条件下, YAG 激光-氩弧复合热源焊接熔深是激光焊接的 4 倍、氩弧焊的 2 倍。焊接接头的拉伸强度达到母材 95% 以上, 冲击韧性达到母材 113%, 抗疲劳强度与母材相当, 并且焊接速度可达 200mm/min 以上。低功率激光-氩弧复合热源焊接技术克服了激光焊和氩弧焊的不足, 增大了熔深、提高了焊接质量, 可望实现镁合金的高效、优质连接。

(4) 电子束焊。电子束焊是一种能量密度高、焊接效果好、适应范围广的焊接方法, 在焊接过程中不受氧气等气体的影响, 在真空状态下热损失很小, 加热速度快。采用电子束焊焊接纯镁和 AZ31 镁合金, 结果表明, 纯镁和 AZ31 镁合金焊缝的表面无缺陷, 未发现气孔和裂纹, 在不同的焊接速度下也未出现起弧现象。纯镁的熔融区与热影响区界面模糊, 晶界不明显, 熔融区晶粒比母材粗大; AZ31 镁合金的熔融区与热影响区的界面清晰可见, 晶粒尺寸明显不同, 熔融区的等轴晶远比母材组织细小。纯镁和 AZ31 镁合金熔融区的硬度值与母材的硬度值基本一致, 在焊缝处硬度无明显变化。纯镁焊接接头的拉伸强度和冲击性能基本和母材相当, 并与焊接速度无关; AZ31 镁合金在焊接速度 5mm/s 和 5.83mm/s 时, 接头拉伸强度和冲击性能优良。采用电子束焊焊接 AZ91D 镁合金时发现, 热影响区很小, 焊缝表面光滑, 没有缺陷, 由于高的冷却速度, 晶粒细化, 焊缝和热影响区的强度提高, 获得了高的延伸率。焊接时增加电流可以增大熔融区和热影响区的宽度。

(5) 搅拌摩擦焊。搅拌摩擦焊是英国焊接研究所 1991 年发明的一种新型固态连接技术。它是利用一种特殊形式的搅拌头边旋转边前进, 通过搅拌头与工件的摩擦产生热量, 使该部位金属处于热塑性状态, 并在搅拌头的压力下从其前端向后部塑性流动, 从而使待焊件压焊为一个整体。在焊接过程中不需要填充材料, 焊前没有复杂的准备工作, 焊

接时不存在熔焊时的各种缺陷,因而有利于镁合金的焊接。

目前已实现了 AZ31、AZ61、AZ81A、AZ91D 等镁合金的搅拌摩擦焊接。焊接镁合金时不会产生与熔化有关的(如气孔、裂纹等)缺陷,相反,由于焊接过程中的快速机械搅拌作用,塑化连接的接头有动态再结晶的过程,焊缝宽度均匀,表面成型美观无缺陷。观察接头组织发现,在接头处产生了一个椭圆形的搅拌区域,该区域由具有高密度的混乱微小的再结晶颗粒组成;焊缝中心晶粒细小,且在靠近焊缝的上表面和下表面晶粒更加细小。整个接头的综合机械性能几乎与母材完全相同,接头抗拉强度达到母材强度的 90%左右,接头韧性与母材相比降低很少。

搅拌摩擦焊接镁合金时,由于连接温度低,所以形成塑化连接接头后,板材几乎无任何变形,接头的上、下表面光滑,无堆高,没有裂纹、气孔和反面未焊透等缺陷。由于搅拌头的搅拌作用,且焊接时温度较低,一般为 $0.8T_m$ (T_m 为镁合金的熔点),超过了镁合金的再结晶温度(一般为 $0.5T_m \sim 0.7T_m$),所以接头处的镁合金经历了动态再结晶,但由于搅拌温度不高,晶粒没有发生再长大,所以焊缝晶粒细小。

搅拌摩擦焊的工艺参数有搅拌速度、焊接速度,在实际焊接时,选用合适的焊接参数可以使接头得到良好的组织和力学性能。建立搅拌摩擦焊焊接镁合金接头焊核区域成型过程模型对于选择合理的工艺参数有指导意义,目前的研究只是建立了一些简单的模型,尚不够深入。

(6) 电阻点焊。电阻点焊是镁合金众多连接方法中具有较大潜力的一种。电阻点焊时熔核周围被高温塑性金属环包围,与外界气体隔绝,防止空气中气体与熔核中的金属发生冶金反应,以保证熔核成分基本不变,从而在无保护气体条件下进行焊接。

对 AZ31B 镁合金的点焊研究表明,镁合金表面状态的不同对焊接质量的好坏有显著的影响。未经过表面处理的焊件由于表面氧化膜的存在使焊件与电极间的接触电阻增大或减小,产生裂纹或飞溅。为了获得良好的焊点,避免产生裂纹和飞溅等缺陷,必须对镁合金焊件进行焊前清理。AZ31B 镁合金在最佳焊接工艺条件下焊接接头的抗剪强度为 1980N,可以得到质量较好的焊点,力学性能较好。

2.3.2 异种镁合金的焊接

利用低功率激光-氩弧复合热源对 AZ31 和 AZ61、AZ31 和 AZ91 异种镁合金进行了焊接。焊缝成型美观,没有裂纹和气孔等缺陷,其中 ZA31 和 ZA61、AZ31 和 AZ91 的焊接缝比较平滑。对焊缝宏观截面进行分析,靠近 AZ61 和 AZ91 处的热影响区比较宽,而靠近 AZ31 处的热影响区比较窄,这是由异种镁合金之间的表面张力和 Al 含量的差异引起的。

对试样进行性能测试,结果显示,异种镁合金焊接接头抗拉强度比 AZ31 同种镁合金焊接接头略高,AZ31 和 AZ61 焊接接头断裂在 AZ31 母材,而 AZ31 和 AZ91 焊接接头断裂在焊缝,这是由于随着 Al 含量的提高,AZ31 与 AZ91 的焊缝微观组织中容易生成 $Mg_{17}Al_{12}$ (β 相),造成焊接接头力学性能下降。

(1) 镁-铝异种金属连接。镁合金的广泛应用必将涉及与其他金属的连接问题,对异种金属镁和铝采用激光-TIG 复合热源和 TIG 焊接结果表明,TIG 焊接镁和铝形成连续的

金属间化合物层，导致镁和铝接触的界面开裂，不能实现有效的连接。激光-TIG 复合热源由于其高的焊接速度和能熔池的快速搅拌作用，使镁和铝形成的金属间化合物由连续的层状变成弥散的状态，改善了异种金属镁和铝的焊接性。

在非真空条件下，对镁和铝通过直接接触反应钎焊能形成冶金连接。接触反应钎焊是利用被连接的两种金属通过相互扩散产生低熔点液相，对材料进行连接的一种方法。但是镁和铝界面反应层将形成脆性金属间化合物，随着温度的升高或保温时间的延长反应层厚度增加，且厚度无法控制得很薄，当实现完全冶金连接时，反应层厚度至少超过 50 μm 。加入锌钎料后，钎料层将阻止镁铝之间相互扩散，从而阻止镁铝共晶液相的形成。界面将由镁锌反应层代替镁铝反应层，钎料层的量将决定共晶液相干的形成量，所以反应层的厚度可通过锌钎料层的厚度控制。在 633K 时，当锌钎料层厚度为 3 μm 时，反应层厚度达到 5~10 μm ，从而得到良好的焊接接头。

(2) 镁-钢异种金属连接。镁和钢熔点差异大，两种金属很难同时达到熔融态。其晶格类型也不同，镁是密排六方结构，钢在熔融态是体心立方结构，从而造成它们在液态下极难互溶。采用激光-氩弧复合热源焊接工艺对 AZ31B 变形镁合金和 304 钢进行搭接焊的研究结果表明，通过在过渡区域形成新相可以实现 Mg 和 Fe 的连接。

2.3.3 镁合金连接的技术问题

镁合金的焊接虽然取得了一定的进展，但仍存在很多困难，主要表现在：镁合金的熔点很低，在熔焊高温条件下，容易蒸发；镁合金导热快，焊接加热时需要大功率，加热面积大，热影响区宽且易于过热，组织晶粒长大，影响接头性能；镁合金的线膨胀系数较大，在焊接过程中易于变形，产生较大的热应力，易于产生热裂纹；在焊接加热条件下，高温能大量地溶解氢，随温度下降，其溶解度急剧减少，析出大量氢气容易形成气孔。

在现有的镁合金焊接方法中，传统的 TIG 焊焊接质量良好，应用范围相当广，适合各种接头的焊接，但由于能量密度不高，熔深比较浅，热影响区较宽，而活性 TIG 焊则弥补了许多不足，值得深入研究；激光焊热影响区较小，焊缝美观，但易产生气孔，成本较高；搅拌摩擦焊焊缝晶粒细小，接头力学性能优良，但是接头形式受限制，成本较高。

镁合金焊接性能优良，但对于镁合金的实际应用来说，如何克服焊缝处明显的脆性，减少气孔、裂纹的产生和热影响区的晶粒粗大，镁合金与其他金属的连接等许多问题还有待进一步研究。由于镁合金焊接研究刚刚起步，研究和开发高技术含量的镁合金焊接技术对利用我国丰富的镁资源和镁工业基础具有重大意义。

3 我国镁合金产业化前景分析

通过分析比较各发达国家开展镁及镁合金应用技术研发的进程与现状，我们发现可以将这些国家的做法大致归纳为两种模式：①以大型企业为主的技术研发模式，采用这种研发模式的国家主要是美国和日本；②政府直接出面进行组织的技术研发模式，德国

是应用这种模式开展镁合金技术研发的典型国家。

在美、日等国以大型企业自主研发为主，政府仅给予适当补贴的技术研发模式下，大型企业实力雄厚，规避技术研发风险的能力强，再加上开展技术研发主要是为了有效扩张企业的产品市场，企业参与镁合金技术研发的积极性和主动性均较高，故技术研发的进展快，也容易获得影响较大的技术创新成果。如前所述，现在一些应用较普遍、效果较好的镁合金材料和成型方法(如半固态触变成型技术、冲锻成型技术等)，几乎都是在这种模式下研发出来的。这是以大型企业为主，开展镁合金技术研发的最大优势。但是，这种研发模式也有一个弱点，即研发进程易受研发企业经营状况的左右。当镁的生产企业或消费企业因经营不善出现亏损、关闭后，镁合金应用技术研发的力量很可能会被削弱，镁合金应用技术研发也将因此而停顿或进展缓慢。比如，近年来由于全球最大的道屋化学镁业公司关闭，通用、福特和克莱斯勒三大汽车公司经营陷入困境，美国的镁合金技术研发进展已经明显趋缓，一些镁合金应用领域甚至出现了消费量的明显下滑。

德国以政府直接出面组织为特点的技术研发模式，由于组织研发的目的明确(为了尽快提升德国的科技竞争力)，加之有政府机构的强力推动，从而能够较快普及镁合金在各相关工业领域的应用。比如，2000年前德国钢铁企业用镁脱硫的很少，但是，仅经过短短几年的技术研发与推广，德国及其他欧共体国家的钢铁企业已全部采用镁作脱硫剂。现欧洲地区钢铁脱硫的用镁量已居全球第一。镁合金压铸件的应用也已达到了相当高的水平。此外，在政府有关部门的周密筹划和协调下，也比较容易形成较为完整的生产工艺规范。但是，这种研发模式也有不足之处，即参与镁合金技术研发项目的企业和科研机构多为受命运作，容易受政府制定的总体科研计划和下拨经费的牵制，企业和科研机构开展镁合金技术研发的主动性和积极性相对于美、日等国的企业要小一些，故研发中不容易获得水平较高的技术创新成果。

由此可见，西方发达国家采用的两种镁合金技术研发模式互有短长，各有优势，也各有不足，故不能绝对说哪种研发模式好或哪种研发模式不好。更何况某国选用哪种技术研发模式，还要依据该国的历史传统、经济发展水平和企业结构状况，并不完全取决于该国政府的主观意愿。但是，从两种技术研发模式的研究效率、创新数量和企业参与研发的主动性、积极性比较情况看，以大型企业为主的技术研发模式似乎更优越一些。也就是说，两种技术研发模式虽然都有可借鉴之处，但我们从以大型企业为主的技术研发模式中可以获得更多启示。

我国真正大规模开展镁合金应用技术研发，始于“十五”期间。目前，我国镁的冶炼产能虽已达到 $80 \times 10^5 \text{t/a}$ 左右，2006年的镁产量达到了 $5.256 \times 10^5 \text{t}$ ，但国内的镁企业生产规模仍普遍偏小(万吨级的镁企业不足10家，其余的均为千吨级或更小的镁企业)，不仅拿不出更多的资金用于镁合金技术研发，而且承受不了镁合金应用技术研发有可能出现的巨大市场风险。现在国内的镁企业产品仍以出口为主，镁企业这样做承受的市场研发压力会相对小一些。在此情况下，我国不可能像美、日等国那样采用以大型镁企业为主的技术研发模式，而只能采用由政府出面组织镁合金技术研发的模式。

在此背景下，“十五”期间科技部将“镁合金应用与开发”列为国家科技发展规划中

材料领域里的重点任务，进行了具体部署。接着科技部又责成中国有色金属工业协会代表其直接出面，组织国内 4 个科研院所、7 所高校和 20 多家企业开展了以“镁合金应用与产业化”为题的研发项目。经过“十五”期间的努力，我国初步建立了从镁合金技术研发到产业化试点的技术研发体系，突破了一批前沿技术和产业化的关键技术，在国内建立了一批产业化示范基地。

通过解决制约镁合金生产和应用的关键问题，可全面提升我国镁合金及其加工业技术水平。我国生产的传统镁合金(包括铸造和变形)以及加工材质量和性能的提高，新型特种镁合金品种规格的增加，将使镁合金的应用领域进一步扩大。在未来航空航天、兵器等国防军工，大飞机、绕月、先进卫星等大型工程项目，以及轻轨 / 高速列车、汽车、冶金与化工等领域，镁合金都大有用武之地，镁合金产业在我国将有广阔的发展前景。



文章、著作目录

部分中文学术出版物

1. 张静华, 张玉生, 张志亚, 徐永波, 唐亚俊, 胡壮麒. 加载方式对 $\gamma/\gamma'-\alpha$ Mo 定向共晶瞬时性能的影响. 金属学报, 1983, 19: A309~A314
2. 葛云龙, 胡壮麒, 高薇, 师昌绪. 激光快速熔凝对一种铸造镍基超合金显微组织和耐磨性能的影响. 金属学报, 1984, 20: A71~A75
3. 张玉生, 于洋, 唐亚俊, 张静华, 王素坤, 胡壮麒. Ni-Mo-Al-V 四元定向共晶的条带组织. 金属学报, 1984, 20: A118~A123
4. 纪士辰, 朱祖铭, 王国志, 高薇, 胡壮麒. Sn-Bi 系凝固过程中的声发射. 金属学报, 1984, 20: B131~B136
5. 葛云龙, 胡壮麒, 高薇, 师昌绪, 徐晓波, 李章, 姜明. 激光快冷消除高温合金中的 σ 相. 金属学报, 1984, 20: A237~A241
6. 胡壮麒, 张静华, 唐亚俊, 于洋, 张玉生. $\gamma/\gamma'-\alpha$ Mo 定向共晶激光表面处理后的显微组织. 金属学报, 1985, 21: A329~A332
7. 胡壮麒, 葛云龙, 师昌绪. 激光快速熔凝原理及应用. 材料科学进展, 1986, 390~404
8. 胡壮麒, 葛云龙, 张永昌, 姜明, 郝云彦, 师昌绪. 快速凝固微晶材料. 重庆中国材料科学研讨会, 1986, A2~A4
9. 胡壮麒. 法国单晶合金的研究现状. 航空制造工程, 1987, (2): 12, 13
10. 王素坤, 张炳大, 胡壮麒. K17G 铸造镍基高温合金长期时效组织和性能的稳定性. 金属学报, 1987, 23: A6~A12
11. 尹万全, 高薇, 朱桂秋, 胡壮麒. 定向凝固合金 DZ38G 的滑移形变与断裂. 金属学报, 1987, 23: A243~A245
12. 赵奇, 胡壮麒, 葛云龙, 师昌绪. 激光辐照温度场、应力场分析及激光工艺参数的选定. 金属学报, 1988, 25(增刊 I): SA152~SA158
13. 周兆, 纪士辰, 胡壮麒, 师昌绪. 铝合金凝固过程的声发射及氢气析出过程. 金属学报, 1988, 24: A354~A360
14. 张静华, 唐亚俊, 于洋, 张济山, 胡壮麒. 定向凝固 DZ38G 合金热疲劳性能和组织结构的研究. 金属学报, 1988, 24: A254~A260
15. 姚大平, 胡壮麒, 李依依, 张匀, 师昌绪. 时效前工艺方法对二元 Al-Li 合金沉淀过程的影响. 金属学报, 1988, 24(增刊 II): SA79~SA83
16. 姚大平, 胡壮麒, 李依依, 张匀, 师昌绪. Zr 对 Al-Li 合金组织和第二相沉淀过程的影响. 金属学报, 1988, 24(增刊 II): SA84~SA88
17. 李辉, 刘祥, 郭建亭, 胡壮麒. 硼对快凝 Ni_3Al 组织结构与力学性能的影响. 金属学报, 1989, 25: A25~A30
18. 胡壮麒. 高温合金发展动向. 航空制造工程, 1989, 4: 19,20

19. 张济山, 唐亚俊, 张志亚, 张静华, 于洋, 胡壮麒. 含 Zr 有序金属间化合物 Ni_3Al 合金中形成的富 Zr 低熔点相. 金属学报, 1989, 25: A386~A388
20. 张匀, 赵洪恩, 姚大平, 胡壮麒. Al-2.2Li-2.5Cu-0.2Mg 合金组织与性能的关系. 金属学报, 1989, 25: A161~A167
21. 莽伟时, 王国志, 张永昌, 胡壮麒, 师昌绪. 快速凝固铝锂合金超塑性研究. 金属学报, 1990, 26: A8~A13
22. 姚大平, 胡壮麒, 张匀, 师昌绪. 二元铝锂合金的沉淀反应. 金属学报, 1990, 26: A122~A127
23. 姚大平, 胡壮麒, 李依依, 张匀, 师昌绪. 铜对 Al-Li 合金组织结构与性能的影响. 金属学报, 1990, 26: A97~A101
24. 葛云龙, 刘清民, 周敬, 常昕, 胡壮麒. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 超导单晶晶须的生长. 金属学报, 1990, 26: A 252~A256
25. 胡壮麒. 高温合金. 材料科学与工程, 中国科学院技术科学部, 1990, 31~34
26. 胡壮麒. 快速凝固非平衡材料. 材料科学与工程, 中国科学院技术科学部, 1990, 42~46
27. 王华明, 唐亚俊, 张静华, 张志亚, 李英敖, 于洋, 胡壮麒. 凝固界面形态对单晶高温合金组织溶质偏析的影响. 金属学报, 1991, 27: A92~A97
28. 胡壮麒, 葛云龙. 快冷材料. 航空制造工程, 1991, 7: 23~25
29. 胡壮麒, 周尧和. 非平衡凝固若干理论问题及其应用. 中国科学基金, 1991, 3: 19~24
30. 胡壮麒, 唐亚俊, 张静华. 定向共晶的发展. 北京科技大学学报 (增刊), 1991, 13: 25~41
31. 张匀, 刘玉林, 赵洪恩, 胡壮麒, 朱自勇, 王政富. 8090 Al-Li 合金晶间腐蚀与腐蚀性能研究. 金属学报, 1991, 27: B 271~B276
32. 胡壮麒, 葛云龙. 快速凝固工艺. 航空制造工程, 1991, 11: 7~10
33. 王华明, 唐亚俊, 张静华, 张志亚, 胡壮麒. 单晶高温合金定向凝固过程中初生碳化物的上浮现象. 金属学报, 1991, 27: A 315, A316
34. 刘玉林, 张匀, 赵洪恩, 胡壮麒, 师昌绪. 8090 Al-Li 合金微观结构与力学性能. 金属学报, 1991, 27: A 337~A342
35. 王华明, 张静华, 唐亚俊, 李英敖, 胡壮麒. 单晶高温合金激光表面快速凝固显微组织的 TEM 研究. 金属学报, 1991, 27: A 403~A407
36. 王政富, 朱自勇, 柯伟, 张匀, 胡壮麒. Al-Li-Cu-Mg 合金应力腐蚀性能及机理研究. 金属学报, 1992, 28: B154~B158
37. 周义章, 张天相, 朱耀霄, 胡壮麒, 师昌绪. 铸造 Ni_3Al 基金的初化研究. 金属学报, 1992, 28: A 265~A268
38. 王中光, 张匀, 胡壮麒, 何世禹, 李清健. 8090 Al-Li 合金的疲劳裂纹扩展. 金属学报, 1992, 28: A 230~A236
39. 刘玉林, 张匀, 赵洪恩, 胡壮麒, 师昌绪. 8090 Al-Li 合金定向凝固界面形态与溶质偏析. 金属学报, 1992, 28: A 375~A380

40. 胡壮麒, 唐亚俊, 张济山, 张静华, 朱洪群, 李英敖, 朱耀霄. 微量元素对定向凝固 IN 738 合金的影响(基础研究). 材料工程, 1992, (7-9): 95~101
41. 胡壮麒, 唐亚俊, 张济山, 张静华, 李英敖, 于洋, 朱耀霄. 微量元素对定向凝固 IN 738 合金的影响 (DZ38G 合金的发展). 材料工程, 1992, (7-9): 102~108
42. 胡壮麒, 张天相. 第七届国际高温合金会议概况. 航空制造工程, 1993, (1): 29, 30
43. 胡壮麒, 王华明, 张静华, 于熙泓, 郑志, 朱耀霄. 单晶镍基高温合金的非平衡凝固. 腐蚀科学与防护技术, 1993, 5: 15~22
44. 艾素华, 王中光, 张匀, 胡壮麒. Al-Li 合金的疲劳性能. 金属学报, 1993, 29: A33~A38
45. 孟长功, 徐东生, 郭建亭, 胡壮麒. Ni₃Al 的成键特性. 金属学报, 1993, 29: A56~A60
46. 孙力玲, 董连科, 张济山, 唐亚俊, 张静华, 胡壮麒. 高温合金定向凝固行为的分形分析. 金属学报, 1993, 29: A115~A120
47. 葛云龙, 杨院生, 焦育宁, 胡壮麒, 高允彦, 贾光霖. 电磁离心铸造工艺的研究. 金属学报, 1993, 29: B134~B135
48. 张成, 胡壮麒, 葛云龙, 王永忠, 乔桂文. Bi-Sr-Ca-Cu-O 系氧化物熔体的凝固产物及其向超导体的转变. 金属学报, 1993, 29: A233~A240
49. 殷为民, 郭建亭, 胡壮麒. Mg 在铸造 Fe₃Al 合金中的行为及其对力学性能的影响. 金属学报, 1993, 29: A193~A198
50. 张济山, 崔华, 胡壮麒, 村田纯教, 森永正彦, 汤川夏夫. 应用 d-电子合金设计理论发展新型抗热腐蚀单晶镍基高温合金. I.相稳定性临界条件的确定. 金属学报, 1993, 29: A289~A296
51. 张济山, 崔华, 胡壮麒, 村田纯教, 森永正彦, 汤川夏夫. 应用 d-电子合金设计理论发展新型抗热腐蚀单晶镍基高温合金. II.合金元素对显微组织和性能的影响. 金属学报, 1993, 29: A297~A306
52. 孙力玲, 董连科, 张静华, 胡壮麒. 镍基高温合金定向凝固过程中 MC 型碳化物的分形分析. 金属学报, 1993, 29: A388~A392
53. 陈健, 魏文铎, 孙秀魁, 杨明川, 胡壮麒. 合金超微粒子粒径计算新方法. 金属学报, 1993, 29: B371~B376
54. 陈健, 孙秀魁, 徐坚, 杨明川, 魏文铎, 胡壮麒. FePd 合金超微粒子的制备与性能. 金属学报, 1993, 29: A400~A406
55. 徐东生, 李东, 胡壮麒. Nb 对 Ti₃Al 电子结构和韧性的影响. 金属学报, 1993, 28: A349~A353
56. 姜洪刚, 佟华宇, 丁炳哲, 胡壮麒, 宋启洪. 溅射 Fe₈₂Si₆B₁₂ 非晶合金膜的动力学研究. 金属学报, 1993, 29: B515~B520
57. 胡壮麒, 周尧和. 快速凝固技术和材料. 高技术新材料要览. 1993, 210~218
58. 张匀, 王中光, 刘玉林, 原正兴, 赵洪恩, 胡壮麒. Al-Li 合金在慢拉伸条件下的形变与断裂行为. 金属学报, 1993, 29: A468~A473

59. 孟长功, 郭建亭, 胡壮麒. Pd 韧化 Ni₃Al 的微观机制. 金属学报, 1993, 29: A506~A510
60. 张济山, 崔华, 胡壮麒, 村田纯教, 森永正彦, 汤川夏夫. 应用 d-电子合金设计理论发展新型抗热腐蚀单晶镍基高温合金, III. 性能评价. 金属学报, 1994, 30: A70~A78
61. 于熙泓, 张静华, 胡壮麒, 佟百运, 冯钟潮, 梁勇. 快速凝固条件下单晶镍基高温合金中 MC 型碳化物的形态及生长机制. 金属学报, 1994, 30: A55~A60
62. 杨院生, 刘清民, 焦育宁, 葛云龙, 胡壮麒. 液态金属电磁离心凝固的力场分析. 金属学报, 1994, 30: B208~B212
63. 杨明川, 徐坚, 孙秀魁, 魏文铎, 胡壮麒. 蒸发法制备 Ni-Ti 纳米非晶合金粒子. 金属学报, 1994, 30: B255~B258
64. 朱洪群, 唐亚俊, 郭守仁, 张志亚, 朱耀霄, 胡壮麒, 师昌绪. P, Zr, B 对定向凝固 IN738 合金组织和偏析的影响. 金属学报, 1994, 30: A312~A320
65. 张静华, 姚向东, 张志亚, 李英敖, 管恒荣, 胡壮麒. 镍基单晶高温合金中 γ' 相的类树枝晶生长特征. 金属学报, 1994, 30: A453~A462
66. 张海峰, 吕曼祺, 胡壮麒, 李文. 难活化储氢材料钒的表面改性. 金属学报, 1994, 30: B459~B464
67. 殷为民, 郭建亭, 胡壮麒. 硼对 Fe₃Al 合金力学性能和显微组织的影响. 金属学报, 1994, 30: A515~A520
68. 刘祥, 邹丽, 胡壮麒, 张国志, 程力智, 胡壮麒. 电流体动力学法制取的 Sn-Bi 纳米晶粉的组织结构. 金属学报, 1994, 30: B499~B502
69. 于熙泓, 张静华, 胡壮麒. 镍基高温合金在时效过程 γ' 枝晶生长形态及机制. 金属学报, 1994, 30: A551~A554
70. 焦育宁, 刘清民, 杨院生, 胡壮麒. 合金动态结晶的微观动力学机制. 金属学报, 1994, 30: A540~A544
71. 徐端, 徐达鸣, 李庆春, 崔玉友, 李东, 胡壮麒. 快速凝固 Ti₃Al 基合金的显微组织. 金属学报, 1994, 30: A545~A550
72. 焦育宁, 刘清民, 杨院生, 葛云龙, 胡壮麒. 电磁流体流动对 Al-Al₂Cu 共晶形态的影响. 金属学报, 1994, 30: A286~A288
73. 张皓月, 卢柯, 胡壮麒. 非晶态 Se 向纳米晶体 Se 的转变. 物理学报, 1995, 44: 109~114
74. 李英敖, 张静华, 唐亚俊, 张志亚, 田为民, 于洋, 管恒荣, 胡壮麒. 热等静压处理对 DD8 单晶高温合金组织及性能的影响. 金属学报, 1995, 31(增刊): S290~S293
75. 王福会, 李东, 吴维叟, 胡壮麒. 涂层对高温钛合金抗氧化性能的影响. 金属学报, 1995, 31(增刊): S602~S606
76. 徐瑞, 崔玉友, 李东, 胡壮麒, 徐达鸣, 李庆春. 合金元素对快速凝固 Ti₃Al 基合金显微组织的影响. 金属学报, 1995, 31(增刊): S512~S516
77. 陈健, 唐亚俊, 郑启, 张志亚, 李英敖, 胡壮麒. Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀ 单晶断口微观结构及力学性能研究. 金属学报, 1995, 31(增刊): S465~S469
78. 刘志光, 郭建亭, 胡壮麒. Ni-30Al-20Fe 及 Ni-30Al-20Fe+10 wt% TiC 的机械合

金化. 金属学报, 1995, 31(增刊): S461~S464

79. 邢占平, 郭建亭, 肖璇, 于立国, 戴吉岩, 安阁英, 胡壮麒. 热等静压处理对 NiAl-TiC 原位复合材料微观结构及其力学性能的影响. 金属学报, 1995, 31(增刊): S449~S452

80. 孟长功, 贾翠英, 郭建亭, 胡壮麒. B2 结构金属间化合物成键特征及脆性本质. 金属学报, 1995, 31(增刊): S445~S448

81. 孟长功, 贾翠英, 郭建亭, 胡壮麒. 金属间化合物键密度与硬度的关系. 金属学报, 1995, 31(增刊): S441~S444

82. 吕刚, 郭建亭, 胡壮麒, 孟长功. L1₂ 结构金属间化合物的成键特征及环境脆性. 金属学报, 1995, 31(增刊): S437~S440

83. 郑启, 唐亚俊, 于洋, 陈健, 王玉兰, 胡壮麒. K417F 高温合金精铸叶片表面晶粒度影响因素的研究. 金属学报, 1995, 31(增刊): S356~S360

84. 于熙泓, 焦育宁, 佟百运, 张静华, 胡壮麒. γ 相尺寸分布及颗粒度的定量体视学研究. 金属学报, 1995, 31(增刊): S346~S349

85. 李志诚, 徐永波, 姚向东, 管恒荣, 胡壮麒. 一种定向凝固钴基高温合金的循环疲劳行为. 金属学报, 1995, 31(增刊): S335

86. 李英敖, 唐亚俊, 郭建亭, 田为民, 郑启, 赵乃仁, 管恒荣, 胡壮麒. 抽拉速度对 DZ17G 合金组织及力学性能的影响. 金属学报, 1995, 31(增刊): S320~S324

87. 管恒荣, 姚向东, 张静华, 张志亚, 李英敖, 胡壮麒. 一种定向凝固钴基高温合金. 金属学报, 1995, 31(增刊): S308~S311

88. 姚向东, 张静华, 张志亚, 李英敖, 管恒荣, 胡壮麒. 定向凝固钴基高温合金中碳化物相变. 金属学报, 1995, 31(增刊): S304~S307

89. 张静华, 张志亚, 李英敖, 管恒荣, 胡壮麒. 镍基单晶高温合金的反相畴界强化. 金属学报, 1995, 31(增刊): S285~S289

90. 孙文儒, 郭守仁, 卢德忠, 郭建亭, 胡壮麒. S 和 Si 对 GH761 合金凝固过程和元素偏析的影响. 金属学报, 1995, 31(增刊): S112~S115

91. 李志诚, 徐永波, 张静华, 王中光, 胡壮麒. 单晶镍基高温合金 DD8 循环硬化和软化行为. 金属学报, 1995, 31(增刊): S294

92. 朱洪群, 唐亚俊, 郭守仁, 胡壮麒. Zr 对定向凝固 DZ38 合金组织和偏析的影响. 金属学报, 1995, 31(增刊): S295~S299

93. 杨院生, 许适群, 刘清民, 焦育宁, 胡壮麒, 张国治, 贾光霖, 高允彦. 电磁强迫流体流动 HK40 耐热钢柱状枝晶生长的影响. 金属学报, 1995, 31(增刊): S653~S657

94. 姚向东, 张静华, 张志亚, 李英敖, 赵乃仁, 管恒荣, 胡壮麒. 合金元素对一种定向凝固钴基高温合金组织和性能的影响. 金属学报, 1995, 31: A320~A328

95. 胡壮麒, 郭文全, 李东剑, 姜洪刚, 刘学东. 亚稳材料的非平衡凝固过程与亚稳相的形成. 低维材料分册 (94 中国材料研讨会), 第 2 卷. 北京: 化学工业出版社, 1995, 1~16

96. 孙笠, 宋启洪, 胡壮麒. 纳米晶 Cu₃₀Al₇₀ 合金的形成及其催化活性. 金属学报, 1995, 31: B341~B345

97. 杨明川, 徐坚, 孙秀魁, 魏文铎, 胡壮麒. 面心立方相 Ti 纳米粒子的形成及相变. 物理学报, 1995, 44: 1958~1963
98. 李建民, 孙文声, 全明秀, 胡壮麒, 王永忠, 乔桂文. $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{28}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ 非晶合金的低温韧性研究. 金属学报, 1995, 31: B493~B498
99. 姚斌, 丁炳哲, 李冬剑, 王爱民, 李淑苓, 胡壮麒. 静高压下 Cu-Si 块状纳米合金的制备与表征. 高压物理学报, 1995, 9: 117~123
100. 姚斌, 丁炳哲, 李冬剑, 王爱民, 胡壮麒. 静压下扩散反应形成块状 Al-Fe(MoSiB) 纳米合金. 金属学报, 1995, 31: B220~B225
101. 张皓月, 卢柯, 胡壮麒. 纳米晶体 Se 的微观结构特征. 金属学报, 1995, 31: B123~B128
102. 卢柯, 刘学东, 张皓月, 胡壮麒. 纯镍纳米晶体的晶格膨胀. 金属学报, 1995, 31: A74~A78
103. 姚向东, 张静华, 张志亚, 李英敖, 赵乃仁, 管恒荣, 胡壮麒. 定向凝固钴基高温合金中碳化物形态和分布. 金属学报, 1995, 31: A543~A548
104. 孙文儒, 郭守仁, 卢德忠, 胡壮麒. 磷对 GH761 合金凝固偏析的影响. 金属学报, 1995, 31: A346~A350
105. 李阁平, 李东, 刘羽寅, 胡壮麒. 快速凝固 Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.25 Si-1Nd 高温钛合金中稀土第二相双模型分布的形成机制. 金属学报, 1995, 31: A417~A421
106. 张万明, 张匀, 胡壮麒, 刘玉林, 赵洪恩. 8090Al-Li 合金中 δ 相的析出长大行为. 金属学报, 1996, 32: 1014~1018
107. 张万明, 张匀, 胡壮麒, 刘玉林, 赵洪恩. 平衡相对 8090Al-Li 合金力学性能的影响. 金属学报, 1996, 32: 484~488
108. 于溪凤, 程力智, 胡火生, 刘祥, 胡壮麒. 电流体动力学制备纳米超微粉的研究. 金属学报, 1996, 32: 75~79
109. 孙笠, 宋启洪, 胡壮麒. 急冷 $\text{Cu}_{30}\text{Al}_{70}$ 合金的结构及催化特性. 金属学报, 1996, 32: 63~68
110. 吴秋允, 张静华, 孙秀魁. 氢在镍基单晶高温合金中的扩散和溶解. 金属学报, 1996, 32: 938~942
111. 邢占平, 郭建亭, 于立国, 胡壮麒. NiAl-TiC 内生复合材料的高温拉伸行为. 金属学报, 1996, 32: 1116~1120
112. 刘浩哲, 姚斌, 王鲁红, 王爱民, 丁炳哲, 胡壮麒. 高温高压对 Ti 基复合材料中原位合成 TiC 增强颗粒尺寸的影响. 稀有金属材料与工程, 1996, 25(5): 40~42
113. 熊良钺, 陈健, 胡壮麒. NiAl-Fe 金属间化合物的正电子寿命谱. 金属学报, 1996, 32: 1189~1193
114. 庄艳欣, 洗爱平, 王仪康, 张修睦, 胡壮麒. 粗真空条件下锡基钎料与 Sialon 陶瓷管的浸湿和连接. 金属学报, 1996, 32: 735~741
115. 姚斌, 王爱民, 李宏, 丁炳哲, 隋桂玲, 胡壮麒. 静高压下有表面化学反应的非晶合金晶化研究. 物理学报, 1996, 45: 817~825
116. 姚斌, 华中, 闵春宗, 王爱民, 刘浩哲, 丁炳哲, 胡壮麒. 压力对非晶

- (Fe_{0.99}Mo_{0.01})₇₈Si₉B₁₃ 晶化相 α -Fe(Mo, Si)晶粒尺寸的影响. 金属学报, 1996, 32: 867~871
117. 王建强, 曾梅光, 郝云彦, 胡壮麒, 王中光. 颗粒弥散铝基纳米合金微结构与力学性能. 金属学报, 1997, 33: 1053~1061
118. 刘浩哲, 王爱民, 王鲁红, 丁炳哲, 胡壮麒. 高压原位合成高致密 TiC_p/Ni₃Al 复合材料. 金属学报, 1997, 33: 638~642
119. 吕铮, 周惠华, 徐永波, 胡壮麒. 定向凝固钴基高温合金的低周疲劳行为, I 室温疲劳及其机制. 金属学报, 1997, 33: 1239~1245
120. 吕铮, 刘路, 徐永波, 胡壮麒. 定向凝固钴基高温合金的低周疲劳行为, III. 700 °C 疲劳及其机制. 金属学报, 1997, 33: 1246~1251
121. 胡壮麒, 王鲁红, 刘轶. 电子和原子层次材料行为的计算机模拟. 材料研究学报, 1998, 12: 1~19
122. 田素贵, 周惠华, 张静华, 杨洪才, 徐永波, 胡壮麒. 一种单晶镍基合金蠕变初期的位错组态. 金属学报, 1998, 34: 124~128
123. 吕铮, 徐永波, 胡壮麒. 钴基高温合金裂尖塑性区位错结构的原位观察. 金属学报, 1998, 34: 129~133
124. 田素贵, 周惠华, 张静华, 杨洪才, 徐永波, 胡壮麒. 一种单晶镍基合金蠕变期间 γ' 相的定向粗化机制. 金属学报, 1998, 34: 591~596
125. 王鲁红, 刘浩哲, 胡壮麒. 金属的液态结构及快速凝固模拟. 金属学报, 1998, 34: 924~938
126. 张伟强, 杨院生, 胡壮麒. Al-CuAl₂ 共晶层片间距的数值模拟. 金属学报, 1998, 34: 1~6
127. 姜文辉, 姚向东, 管恒荣, 胡壮麒. DZ40M 合金高温低周疲劳性能及其断口分析. 金属学报, 1998, 34: 378~383
128. 姜文辉, 姚向东, 管恒荣, 胡壮麒. DZ40M 钴基高温合金 950°C 长期时效后的组织与性能. 金属学报, 1998, 34: 1289~1294
129. 姜文辉, 姚向东, 管恒荣, 胡壮麒. 定向凝固钴基在合金 DZ40M 高温缺口疲劳性能及其断口研究. 稀有金属材料与工程, 1998, 27: 340~348
130. 田素贵, 周惠华, 张静华, 杨洪才, 徐永波, 胡壮麒. 一种单晶镍基合金压缩蠕变期间 γ' 相的定向粗化. 金属学报, 1998, 34: 1261~1266
131. 张万明, 胡壮麒, 郑启, 于洋, 唐亚俊, 管恒荣. 二元 NiAl 金属间化合物单晶的制备. 金属学报, 1998, 34: 517~520
132. 宋岩, 杨锐, 李东, 胡壮麒. 六角密排金属主滑移面选择的电子结构研究. 金属学报, 1998, 34: 673~677
133. 任山, 洪澜, 张进修, 吕曼祺, 胡壮麒. Ti-Fe 机械合金化中氢致非晶化的研究. 金属学报, 1998, 34: 373~377
134. 田素贵, 周惠华, 张静华, 杨洪才, 徐永波, 胡壮麒. 一种单晶镍基合金高温蠕变损伤. 金属学报, 1998, 34: 57~62
135. 田素贵, 张静华, 金涛, 杨洪才, 徐永波, 胡壮麒. 单晶镍基合金高温压缩蠕变的微观特征. 金属学报, 1999, 35: 392~396

136. 宋洪伟, 郭守仁, 胡壮麒. 磷在变形 IN718 合金中的作用. 金属学报, 1999, 35: 387~391
137. 宋洪伟, 郭守仁, 卢德忠, 胡壮麒. 掺杂硫对 IN718 合金性能的影响. 金属学报, 1999, 35: 281~284
138. 姜文辉, 姚向东, 管恒荣, 胡壮麒. DZ40M 钴基高温合金的中温蠕变形变与断裂. 金属学报, 1999, 35: 253~256
139. 吴欣强, 杨院生, 詹倩, 胡壮麒. HP 耐热钢裂解炉管服役弱化的组织特征及其成因. 金属学报, 1998, 34: 1043~1048
140. 沙玉辉, 张静华, 金涛, 徐永波, 胡壮麒. 镍基高温合金单晶压缩屈服行为的温度取向及应变速率依赖性. 金属学报, 1999, 35: 495~498
141. 庄艳歆, 张修睦, 朱丽红, 胡壮麒. 控制参数对 Al/Al₃Ni 共晶合金间距的影响. 金属学报, 1999, 35: 353~356
142. 宋洪伟, 郭守仁, 胡壮麒. IN718 合金中磷和硫的交互作用. 金属学报, 1999, 35: 573~576
143. 姜文辉, 姚向东, 管恒荣, 胡壮麒. 钴基高温合金 DZ40M 高温高周疲劳性能及断口分析. 金属学报, 1999, 35(增刊 2): S207~S210
144. 田素贵, 周惠华, 张静华, 杨洪才, 徐永波, 胡壮麒. 单晶镍基合金的稳态蠕变特征. 金属学报, 1999, 35(增刊 2): S214~S216
145. 刘金来, 张静华, 金涛, 胡壮麒. DD8 镍基单晶高温合金的拉伸变形不均匀性. 金属学报, 1999, 35(增刊 2): S288~S291
146. 沙玉辉, 张静华, 陈昌荣, 金涛, 徐永波, 胡壮麒. 取向及初始结构对镍基单晶高温合金定向粗化行为的影响. 金属学报, 1999, 35(增刊 2): S298~S302
147. 宋洪伟, 郭守仁, 卢德忠, 徐岩, 王玉兰, 胡壮麒. 磷-硫交互作用对 IN718 合金晶界偏聚的影响. 金属学报, 1999, 35(增刊 2): S12~S14
148. 徐岩, 谭明晖, 郭守仁, 卢德忠, 王玉兰, 胡壮麒. 镍基铸造高温合金母合金冶金质量控制. 金属学报, 1999, 35(增刊 2): S306~S308
149. 郭守仁, 宋洪伟, 卢德忠, 孙文儒, 徐岩, 王玉兰, 胡壮麒. 磷在高温合金中的复杂作用. 金属学报, 1999, 35(增刊 2): S18~S23
150. 张静华, 金涛, 张志亚, 胡壮麒. 单晶镍基高温合金位错组态研究. 金属学报, 1999, 35(增刊 2): S194~S198
151. 孙文儒, 郭守仁, 卢德忠, 郭建亭, 杨院生, 张匀, 胡壮麒. 磷, 硫和硅对 GH761 合金持久性能的一种共同的特殊影响. 金属学报, 1999, 35(增刊 2): S37~S39
152. 于溪凤, 胡火生, 贺礼端, 蒋政, 刘祥, 胡壮麒. 电流体动力学技术制备的 Sn-Bi 纳米超微粉的微观结构特征. 物理学报, 1999, 48: 1030~1037
153. 徐东生, 李东, 胡壮麒. 间隙原子对钛的电子结构与晶格畸变的影响. 金属学报, 1999, 35(增刊 1): S72~S74
154. 宋洪伟, 郭守仁, 卢德忠, 徐岩, 王玉兰, 胡壮麒. 磷对 IN718 合金 δ 相的影响. 金属学报, 1999, 35: 1024~1026
155. 惠希东, 杨院生, 陈晓明, 胡壮麒. 单辊法制备非晶合金中的传热与熔体流动

数值模拟. 金属学报, 1999, 35: 1206~1210

156. 陈万金, 华中, 姚斌, 刘力, 苏文辉, 丁炳哲, 胡壮麒. 非晶 BCN 的制备及导电性. 金属学报, 1999, 35: 469~472

157. 张万明, 郑启, 孙晓峰, 于洋, 胡壮麒. 定向凝固 Ni-20Al-30Fe 合金变形的 TEM 原位观察. 金属学报, 1999, 35: 375~378

158. 王平, 张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒. Mg-50%(ZrFe_{1.4}Cr_{0.6})复合材料的氢化性能. 金属学报, 2000, 36: 893~896

159. 王平, 张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒. 反应球磨中 Mg 的直接氢化. 金属学报, 2000, 36: 1118~1120

160. 田素贵, 郭华, 胡壮麒, 李铁藩. 单晶 Ni-6.0Al-6.5Ta-8.5Mo-6.5Cr 合金的高温氧化及其氧化物分布特征. 金属学报, 2001, 37: 358~362

161. 胡壮麒, 张海峰, 刘智光, 叶荔蕾, 范国江, 生红卫. 机械合金化制备亚稳材料. 机械工程材料, 2001, 25: 1~8

162. 徐民, 全明秀, 胡壮麒, 赵玉华, 程力智, 何开元. 具有宽过冷液相区的多元 Fe 基非晶合金的热稳定性和磁性. 金属学报, 2001, 37: 637~642

163. 牛建平, 杨克努, 金涛, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. Ni 基高温合金的真空冶炼脱硫. 金属学报, 2001, 37: 499~502

164. 牛建平, 杨克努, 金涛, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 真空感应熔炼超纯净镍基高温合金脱氮的研究. 金属学报, 2001, 37: 943~946

165. 邱克强, 王爱民, 张庆生, 张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒. Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ 大块非晶的制备及其热稳定性. 金属学报, 2001, 37: 829~832

166. 张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒. 块状金属玻璃研究与进展. 金属学报, 2001, 37: 1131~1141

167. 沙玉辉, 左良, 张静华, 徐永波, 胡壮麒. 一种镍基单晶高温合金压缩蠕变强度的各向异性. 金属学报, 2001, 37: 1142~1146

168. 李文, 金涛, 孙晓峰, 郭义, 管恒荣, 胡壮麒. 镍基单晶高温合金 TLP 连接. 金属学报, 2001, 37: 1165~1168

169. 赵红亮, 楼琅洪, 胡壮麒, 温景林, 齐克敏. 反向凝固高温轧制带坯及冷轧带的界面结合与力学性能. 金属学报, 2001, 37: 1189~1192

170. 童文辉, 杨院生, 朱仕学, 惠希东, 陈晓明, 于力, 胡壮麒. 激光熔凝过程中金属薄膜瞬态电阻的测量. 金属学报, 2001, 37: 1213~1216

171. 尹君, 周畅然, 王建强, 胡壮麒, 梅本实, 刘志光, 土谷浩一. 球磨纯铁中纳米铁素体的退火行为. 金属学报, 2002, 38: 23~26

172. 尹君, 周畅然, 王建强, 胡壮麒, 梅本实, 刘志光, 土谷浩一. 球磨纯铁中纳米铁素体的形成机制. 金属学报, 2002, 38: 113~118

173. 赵新清, 黎业生, 梁勇, 胡壮麒. Fe(N)纳米微粒的马氏体相变. 金属学报, 2002, 38: 11~16

174. 李美恒, 孙晓峰, 张重远, 宫声凯, 胡望宇, 管恒荣, 胡壮麒. EB-PVD 热障涂层热循环过程中黏结层的氧化和相结构. 金属学报, 2002, 38: 79~83

175. 牛建平, 杨克努, 孙晓峰, 金涛, 管恒荣, 胡壮麒. 用 CaO 坩埚真空感应熔炼镍基高温合金脱氧研究. 金属学报, 2002, 38: 303~308
176. 张庆生, 张海峰, 王爱民, 丁炳哲, 胡壮麒. $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 块状非晶合金的高压压缩断裂. 金属学报, 2002, 38: 835~838
177. 张庆生, 吴世丁, 张海峰, 丁炳哲, 胡壮麒. 淬态晶相对块状 Zr-Al-Ni-Cu 非晶合金疲劳断裂的影响. 金属学报, 2002, 38: 265~268
178. 王成, 张庆生, 江峰, 张海峰, 胡壮麒. 非晶合金 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 在 3.5% NaCl 溶液中的电化学行为. 金属学报, 2002, 38: 765~769
179. 胡壮麒. 材料科学与工程国际前沿. 第十三章. “高温合金的发展方向” 济南: 山东科学技术出版社, 2002, 371~396
180. 童文辉, 杨院生, 朱仕学, 陈晓明, 胡壮麒, 惠希东. 二元合金激光快速熔凝过程的非 Fourier 模型. 金属学报, 2002, 38: 1233~1237
181. 李金国, 金涛, 赵乃仁, 王震, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 单晶高温合金 HRS 定向凝固过程凝固参数的计算机检测与分析. 稀有金属材料与工程, 2002, 31: 197~200
182. 胡壮麒, 彭平, 刘轶, 金涛, 孙晓峰, 管恒荣. 镍基合金中 γ' 相界面的强化设计. 金属学报, 2002, 38: 1121~1126
183. 管恒荣, 李美恒, 孙晓峰, 张重远, 胡望宇, 宫声凯, 金涛, 赵乃仁, 胡壮麒. 高温合金热障涂层的氧化和失效研究. 金属学报, 2002, 38: 1133~1140
184. 邱克强, 王爱民, 张海峰, 乔东春, 丁炳哲, 胡壮麒. 钨丝增强 ZrAlNiCuSi 块体非晶复合材料及其塑性行为. 金属学报, 2002, 38: 1091~1096
185. 杨昭, 张海峰, 王爱民, 丁炳哲, 胡壮麒. 半固态高铬铸铁的流变铸造组织的演变. 稀有金属材料与工程, 2003, 32: 23~26
186. 牛建平, 杨克努, 孙晓峰, 金涛, 管恒荣, 胡壮麒. 镍基高温合金真空感应熔炼脱氮与脱硫. 稀有金属材料与工程, 2003, 32: 63~66
187. 殷凤仕, 孙晓峰, 李耀彪, 于洋, 郑启, 管恒荣, 胡壮麒. 熔体过热处理对 M963 合金组织和高温持久性能的影响. 金属学报, 2003, 39: 75~78
188. 孙晓峰, 殷凤仕, 李金国, 侯贵臣, 郑启, 管恒荣, 胡壮麒. 一种铸造镍基高温合金的凝固行为. 金属学报, 2003, 39: 27~29
189. 任英磊, 金涛, 管恒荣, 胡壮麒. 固溶处理对一种镍基单晶高温合金组织的影响. 稀有金属材料与工程, 2003, 4: 287~290
190. 王成, 张庆生, 江峰, 张海峰, 胡壮麒. $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_5$ 非晶合金在 NaOH 溶液中的腐蚀行为. 稀有金属材料与工程, 2003, 32: 814~817
191. 武晓峰, 张海峰, 邱克强, 杨洪才, 胡壮麒. 原位合成 ZrC 颗粒增强锆基非晶复合材料及力学性能. 金属学报, 2003, 39: 555, 556
192. 武晓峰, 邱克强, 张海峰, 王爱民, 杨洪才, 胡壮麒. SiC 颗粒对 $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ 非晶形成能力和热稳定性的影响. 金属学报, 2003, 39: 414~418
193. 殷凤仕, 孙晓峰, 秦绪波, 程素娟, 管恒荣, 胡壮麒. M963 铸造镍基高温合金的液态结构分析. 金属学报, 2003, 39: 530~532
194. 林刚, 杨院生, 花福安, 郭大勇, 胡壮麒. 电磁离心 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的凝固

组织与变形性能. 金属学报, 2003, 39: 1233~1237

195. 李娜, 郭守仁, 卢德忠, 孙文儒, 孟晓娜, 胡壮麒. 微量元素磷、硼对直接时效 IN718 合金持久蠕变性能的影响. 金属学报, 2003, 39: 1255~1258

196. 秦凤香, 张海峰, 李宏, 丁炳哲, 胡壮麒. $Zr_{55}Al_{10}Cu_{30}Ni_{5-x}Pd_x$ 块状非晶合金的玻璃形成能力和热稳定性. 金属学报, 2003, 39: 305~309

197. 田素贵, 于宏, 张禄廷, 洪鹤, 徐永波, 胡壮麒. 一种变形低碳锰硼钢中条带状亚结构的组织演化. 金属学报, 2003, 39: 826~830

198. 胡业奇, 张海峰, 王爱民, 丁炳哲, 胡壮麒. 非晶 TiMn1.5 对 Mg 氢化催化机理的研究. 金属学报, 2003, 39: 1094~1098

199. 殷凤仕, 孙晓峰, 侯贵臣, 郑启, 管恒荣, 胡壮麒. 热处理对 M963 合金显微组织和拉伸性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2004, 33: 23~26

200. 殷凤仕, 孙晓峰, 侯贵臣, 郑启, 管恒荣, 胡壮麒. 熔体过热处理对 M963 合金显微凝固偏析的影响. 稀有金属材料与工程, 2004, 33: 659~661

201. 李美恒, 孙晓峰, 张重远, 胡望宇, 侯桂臣, 管恒荣, 胡壮麒. NiCrAlY 涂层/Ni 基单晶高温合金的元素扩散及界面特性. 稀有金属材料与工程, 2004, 33: 55~58

202. 李润霞, 李荣德, 何立子, 李晨曦, 胡壮麒. 可热处理铸造 Al-Si 系合金时效行为研究. 稀有金属材料与工程, 2004, 33: 171~175

203. 韦华, 孙晓峰, 郑启, 侯桂臣, 管恒荣, 胡壮麒. 铝化物涂层中 β -NiAl 相 Ni, Al 互扩散系数计算. 金属学报, 2004, 40: 51~56

204. 陈鹏, 秦凤香, 张海峰, 刘常升, 胡壮麒. 块状非晶合金 Cu-Zr-Ti-Sn 在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀行为. 金属学报, 2004, 40: 207~210

205. 张甲, 张海峰, 董盼, 全明秀, 胡壮麒. 高压下 $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ 合金凝固过程中 $Cu_2(Y, Mg)$ 纳米相的形成及其热稳定性. 金属学报, 2004, 40: 211~214

206. 郭大勇, 杨院生, 童文辉, 胡壮麒. 电磁离心凝固过程中宏观偏析的数值模拟. 金属学报, 2004, 40: 275~280

207. 任英磊, 左景辉, 邱克强, 张海峰, 胡壮麒. 一种新型 Nd 基块体非晶合金. 金属学报, 2004, 40: 301~304

208. 孙文儒, 郭守仁, 孟晓娜, 李娜, 胡壮麒. 磷含量对细晶镍基 GH4133 合金力学性能的影响. 金属学报, 2004, 40: 477~482

209. 李猛进, 孙晓峰, 管恒荣, 姜晓霞, 胡壮麒. Pd-Ni-Al 涂层的抗高温循环氧化性能. 稀有金属材料与工程, 2004, 33: 400~403

210. 胡壮麒, 张海峰, 王爱民, 丁炳哲. 球磨和催化反应球磨制备的镁基复合贮氢材料及其性能. 中国有色金属学报, 2004, 14: 285~290

211. 陈芳芳, 张海峰, 胡壮麒. 过冷及非晶态 Cu 扩散性质的分子动力学模拟. 金属学报, 2004, 40: 731~735

212. 威力, 张海峰, 胡壮麒. 分子动力学法对 Cu-Ag 合金熔化及凝固过程的模拟. 金属学报, 2004, 40: 736~740

213. 李猛进, 孙晓峰, 管恒荣, 姜晓霞, 胡壮麒. (Ni, Pd)Al 涂层的高温热腐蚀. 金属学报, 2004, 40: 773~778

214. 刘丽荣, 金涛, 赵乃仁, 王志辉, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 一种 Ni 基单晶高温合金[001]方向的持久性能与断裂行为. 金属学报, 2004, 40: 858~862
215. 李润霞, 李荣德, 管恒荣, 胡壮麒. Cd对铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金时效过程的影响. 金属学报, 2004, 40: 867~872
216. 花福安, 杨院生, 郭大勇, 童文辉, 胡壮麒. 基于曲率驱动机制的晶粒生长元胞自动机模型. 金属学报, 2004, 40: 1210~1214
217. 赵九洲, 胡壮麒, L. Ratke. 偏晶合金液-液相变过程模拟. 金属学报, 2004, 40: 27~30
218. 秦凤香, 张海峰, 陈鹏, 李宏, 胡壮麒. 镍基块状非晶合金的晶化动力学行为. 金属学报, 2004, 40: 1285~1289
219. 武晓峰, 张海峰, 邱克强, 杨洪才, 胡壮麒. 含钴铅基块状非晶合金的制备与力学性能. 稀有金属材料与工程, 2004, 33: 1317~1320
220. 刘俊, 赵九洲, 胡壮麒. Cu-50%Ni 合金快速凝固过程中原子团簇演变的分子动力学模拟. 金属学报, 2005, 41: 219~224
221. 张国英, 张辉, 胡壮麒, 林榕, 张海峰. 合金元素对 Zr 基大块非晶晶化行为的影响. 稀有金属材料与工程, 2005, 34: 389~392
222. 田素贵, 杨景红, 于兴福, 孙根荣, 金敬铨, 徐永波, 胡壮麒. AZ31 镁合金蠕变初期的变形特征. 金属学报, 2005, 41: 375~379
223. 武晓峰, 张海峰, 胡壮麒. W 丝增强含 Co 铅基非晶复合材料的变形行为与力学性能. 稀有金属材料与工程, 2005, 34: 863~866
224. 刘冬艳, 王成, 张海峰, 胡壮麒. 铁基块状非晶合金的制备及性能. 金属学报, 2005, 41: 209~213
225. 殷凤仕, 管恒荣, 孙晓峰, 胡壮麒. 铸态镍基高温合金 M963 的液态结构和熔体处理. 金属学报, 2005, 41: 1190~1194
226. 刘丽荣, 金涛, 赵乃仁, 王志辉, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 一种镍基单晶高温合金蠕变机制的研究. 金属学报, 2005, 41: 1215~1220
227. 杨树林, 孙文儒, 郭守仁, 魏志刚, 杨洪才, 胡壮麒. 磷对 GH761 合金力学性能的影响. 金属学报, 2005, 41: 1249~1255
228. 胡壮麒, 何立子, 管恒荣, 孙晓峰. M963 镍基铸造高温合金的高温低周疲劳断裂行为. 中国科协 2005 年学术年会论文集. 北京: 中国科学技术出版社. 30~39
229. 李美恒, 胡望宇, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. EB-PVD 热障涂层的表观压痕尺寸效应. 稀有金属材料与工程, 2006, 35: 186~188
230. 王东林, 李家宝, 金涛, 杨胜群, 魏政, 胡壮麒, 付立群. DZ4 镍基高温合金的再结晶. 金属学报, 2006, 42: 167~171
231. 马广才, 李文, 李宏, 张海峰, 胡壮麒. In-Sn 合金熔体在非晶和晶态 Cu₄₆Zr₄₅Al₇Gd₂ 合金上的润湿性及界面特性. 金属学报, 2006, 42: 201~204
232. 王珍玉, 杨院生, 童文辉, 李会强, 胡壮麒. 大块非晶临界冷却速率的非等温转变计算模型. 物理学报, 2006, 55: 1953~1958
233. 夏鹏成, 于金江, 孙晓峰, 赵乃仁, 侯桂臣, 管恒荣, 胡壮麒. 热处理对定向镍

基高温合金 DZ951 γ' 相的影响. 稀有金属材料与工程, 2006, 35: 779~782

234. 刘丽荣, 金涛, 赵乃仁, 王志辉, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 热处理对一种镍基单晶高温合金微观组织和持久性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2006, 35: 711~714

235. 刘金来, 金涛, 孙晓峰, 张静华, 管恒荣, 胡壮麒. 预压缩对镍基单晶高温合金 DD98 持久性能的影响及其作用机理. 金属学报, 2006, 42: 843~849

236. 水丽, 田素贵, 金涛, 胡壮麒. 预压缩单晶镍基合金的组织结构及在拉伸蠕变期间的粗化特征. 稀有金属材料与工程, 2006, 35: 1182~1186

237. 于金江, 侯桂臣, 赵乃仁, 金涛, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 一种含 Re 单晶高温合金的拉伸断裂行为. 稀有金属材料与工程, 2006, 35: 1231~1234

238. 王东林, 李家宝, 金涛, 魏政, 胡壮麒, 付立群, 刘世锋. 利用喷丸再结晶方法提高 K417 合金的疲劳寿命. 稀有金属材料与工程, 2006, 35: 1294~1298

239. 李应举, 杨院生, 冯小辉, 张宇男, 胡壮麒. 直流电流对一种镍基单晶高温合金 γ' 相析出的影响. 金属学报, 2006, 42: 942~946

240. 冯小辉, 杨院生, 李应举, 张宇男, 胡壮麒. 直流电场对一种镍基单晶高温合金力学性能的影响. 金属学报, 2006, 42: 947~951

241. 周全, 杨院生, 唐军立, 胡壮麒. 直流作用下 AZ91D 镁合金半固态等温处理过程中的组织演变. 金属学报, 2006, 42: 28~34

242. 赵九洲, 刘俊, 赵毅, 胡壮麒. 压力对非晶铜形成影响的分子动力学模拟. 物理学报, 2007, 56: 443~445

243. 王晓峰, 赵九洲, 何杰, 王江涛, 胡壮麒. 喷射成形 AZ91 镁合金的显微组织和力学性能. 金属学报, 2007, 43: 23~26

244. 杨金侠, 郑启, 孙晓峰, 张承忠, 管恒荣, 胡壮麒. K465 合金在冷热循环过程中碳化物的析出行为. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 42~45

245. 刘纪德, 金涛, 赵乃仁, 王志辉, 刘金来, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. TLP 连接对一种镍基单晶高温合金拉伸性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 332~334

246. 水丽, 金涛, 田素贵, 胡壮麒. 预压缩处理对镍基单晶高温合金蠕变变形机制的影响. 金属学报, 2007, 43: 47~52

247. 彭平, 陈律, 周惦武, 田泽安, 韩绍昌, 金涛, 胡壮麒. Re 与 Ru 合金化对 Ni/Ni₃Al 相界电子结构影响的第一原理研究. 金属学报, 2007, 43: 137~143

248. 胡壮麒. 高温合金研究发展中凝固的作用. 中国航空学会材料工程分会 2006 年先进材料技术研讨会, 2006. 215~222

249. 王珍玉, 杨院生, 童文辉, 李会强, 胡壮麒. 基于成分连续变化计算黏度的合金系临界冷速模型. 物理学报, 2007, 56: 1543~1548

250. 徐前刚, 邱克强, 张海峰, 胡壮麒. Zr_{41.25}Ti_{13.75}Ni₁₀Cu_{12.5}Be_{22.5} 熔体与 W 的润湿及复合. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 813~816

251. 孙雅茹, 孙文儒, 孙晓峰, 郭守仁, 刘正, 胡壮麒. 降 Al 提 Cr 对低膨胀 Thermo-Span 合金性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 1788~1792

252. 胡壮麒. 材料研究中的辩证法. 首届国际航空科学与技术发展高峰论坛, 2007, 中国北京

253. 黄历锋, 孙文儒, 郭守仁, 胡壮麒. Inconel 718 合金的蠕变孪晶机制. 稀有金属材料与工程, 2007, 36: 1924~1927

254. 赵乃仁, 李金国, 王志辉, 侯贵臣, 金涛, 孙晓峰, 管恒荣, 杨洪才, 胡壮麒. 型壳保温温度对 DD98 单晶合金组织和性能的影响, 稀有金属材料与工程. 2007, 36: 1967~1970

255. 夏鹏成, 于金江, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. DZ951 合金的热疲劳性能. 稀有金属材料与工程, 2008, 37: 50~53

256. 娄学明, 孙文儒, 郭守仁, 胡壮麒. IN718 高温合金热腐蚀行为及其对力学性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2008, 37: 259~263

257. 梁永纯, 郭建亭, 周兰章, 谢亿, 胡壮麒. 稀土元素 Gd 对 NiAl 合金显微组织和力学性能的影响. 金属学报, 2008, 44: 535~539

258. 连占卫, 于金江, 孙晓峰, 管恒荣, 胡壮麒. 热处理对 M951 合金显微组织及拉伸性能的影响. 稀有金属材料与工程, 2008, 37: 798~802

259. 刘芳, 孙文儒, 杨树林, 郭守仁, 杨洪才, 胡壮麒. Al 对 IN718 合金拉伸性能及稳定性的影响. 稀有金属材料与工程, 2008, 37: 1046~1050

著 作

1. 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术. 北京: 机械工业出版社, 1998
2. 中国科学院金属研究所, 大连钢厂. 电炉氧气炼钢的试验研究. 北京: 冶金工业出版社, 1960
3. 中国科学院金属研究所, 沈字 602 部队, 410 厂. M17 镍基高温合金及铸造空心涡轮叶片. 中国科学院金属研究所, 1972
4. 胡壮麒. 铸造镍基高温合金. 中国科学院金属研究所, 1976
5. 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学. 北京: 高等教育出版社. 第十七章. “非晶态材料及其制备化学”, 2001, 486~522
6. 李恒德, 马春来. 材料科学与工程国际前沿. 中国工程院, 中国科学院《中国材料发展现状及迈入新世纪对策》咨询项目. 济南: 山东科学技术出版社. 第十三章. “高温合金的发展方向”, 2002, 371~396
7. 康永林, 毛卫民, 胡壮麒. 金属材料半固态加工理论与技术. 北京: 科学出版社, 2004
8. 胡壮麒, 张海峰, 宋启洪, 刘正. 亚稳金属材料. 北京: 科学出版社, 2007

译 作

1. 用硅锰合金预脱氧的研究. 胡壮麒, 贺潜菊译. 北京: 科学出版社, 1957
2. 氧在炼钢中的应用. 王景蕴, 胡壮麒, 贺潜菊译. 北京: 科学出版社, 1961
3. 高温技术. 金属研究所职工合译. 北京: 科学出版社, 1961
4. 表面改性与合金化(激光束, 离子束, 电子束技术). 胡壮麒, 江晓平, 赵奇译. 北

京：科学出版社, 1988

5. 合金设计的电子理论. 陈魁英, 胡壮麒译. 沈阳：辽宁科学技术出版社, 1996

教 材

1. 胡壮麒. 凝固理论教材. 1983
2. 胡壮麒. 凝固理论补充教材(共两册). 1987

Selected Publication List

1. Hu Z Q, Zhang J H, Xu Y B, Zhang Z Y, Zhang Y S, Tang Y J. Off-axis tensile properties of γ/γ' - α Mo DS eutectic, in "In-situ Composites IV". In: Lemkey F D, Cline H E, McLean M. Proc. MRS, 1982, 12: 51~58
2. Ge Y L, Hu Z Q, Shih C H. Embrittlement of a cast nickel-base superalloy with high molybdenum and tungsten contents. Prakt. Met., 1984, 21: 42~47
3. Hu Z Q, Gungor M N, Flemings M C. Microstructural changes during the fractional melting of IN100 cast nickel-base superalloy. High Temp. Technol., 1984, 2: 89~98
4. Ge Y L, Hu Z Q, Gao W, Shih C S, Xu X B, Li Z, Jiang M. Elimination of sigma phase in superalloys by laserglaze. Prakt. Met., 1985, 22: 87~93
5. Chen M F, Ge Y L, Ye R Z, Hu Z Q. Elimination of mu phase and improvement of hot corrosion resistance of a nickel-base superalloy by laserglaze. High Temp. Technol., 1985, 3: 29~33
6. Wang S K, Zhang B D, Hu Z Q. Stability of microstructure and mechanical properties of K17G cast nickel-base superalloy during prolonged aging. High Temp. Technol., 1986, 4: 31~36
7. Hu Z Q, Ge Y L, Jiang M, Jiang X P, Zhao Q Z, Zhang J S. Rapidly solidified microcrystalline materials by laserglaze. Chin. J. Metal Sci. Technol., 1988, 4: 134~145
8. Sun C, Huang R F, Guo J T, Hu Z Q. The sulfur distribution and its influence on mechanical properties of K24 cast nickel-base superalloy. High Temp. Technol., 1988, 24: 145~148
9. Jiang X P, Huang J G, Yu Y, Jiang M, Qiao G W, Ge Y L, Hu Z Q. The crystal growth of Y-Ba-Cu-O by laser floating zone melting. Supercond. Sci. Technol., 1988, 1: 102~106
10. Huang J G, Jiang X P, Zhang J S, Wang Y Z, Jiang M, Qiao G W, Hu Z Q. The microstructure and superconductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ rapidly solidified by a pulse laser. Supercond. Sci. Technol., 1988, 1: 110~112
11. Zhang J S, Jiang X P, Huang J G, Jiang M, Ge Y L, Qiao G W, Hu Z Q. A preliminary study of the solidification behavior of Y-Ba-Cu-O compounds. Supercond. Sci. Technol., 1988, 1: 107~109
12. Jiang X P, Zhang J S, Huang J G, Jiang M, Qiao G W, Hu Z Q, Shi C X. Study on solid state reaction process of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ compounds. Mater. Lett., 1988, 7: 250~255
13. Yao D P, Zhang Y, Li Y Y, Hu Z Q. The formation and growth of PFZ at grain boundary in Al-11.9at%Li alloy. Scr. Metall., 1989, 23: 537~541
14. Liu J, Li Y Y, Hu Z Q. Effect of directional solidification on resistance to hydrogen embrittlement of a stainless steel. Mater. Sci. Eng., 1989, A117: 221~226

15. Jiang X P, Zhang J S, Huang J G, Jiang M, Ge Y L, Qiao G W, Hu Z Q. Solidification characteristics of YBaCuO compounds and the textured crystals grown by laser floating zone melting. *Modern Phys. Lett.*, 1989, B3: 1017~1024
16. Jiang M, Zhang J S, Jiang X P, Huang J G, Sun X F, Ge Y L, Hu Z Q. Epitaxial growth and refined substructures of pure iron, nickel and their alloys after laser treatment. *Mater. Lett.*, 1989, 7: 449~452
17. Jiang M, Jiang X P, Huang J G, Sun X F, Jiang J S, Ge Y L, Hu Z Q. Microstructures of laser clad iron, nickel and cobalt base coatings. *Mater. Lett.*, 1989, 7: 453~455
18. Zhang J S, Huang J G, Jiang M, Ge Y L, Wang Y Z, Qiao G W, Hu Z Q. Preparation of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors by laser floating zone melting technique. *Mater. Lett.*, 1989, 8: 46~48
19. Qiao G W, Zhang J S, Huang J G, Jiang M, Ge Y L, Wang Y Z, Hu Z Q. An investigation of melt-textured high T_c superconductor wires made by laser heated pedestal growth technique. *Physica C*, 1989, 162~164: 907, 908
20. Hu Z Q, Li Y Y, Zhang Y, Yao D P, Jiang X J. Development of Al-Li alloy in China. Intern. Conf. on "The Challenges to Advanced New Materials", Taegu, Korea, 1990. 121~145
21. Xu Y B, Wang L, Zhang Y, Wang Z G, Hu Z Q. Fatigue and fracture behavior of an Al-Li alloy 8090-T6 at ambient and cryogenic temperature. *Metall. Trans.*, 1991, 22A: 723~729
22. Zhou Z, Xu Y K, Wei W D, Hu Z Q. Effect of matrix microstructure on mechanical properties of 2124 aluminium alloy-SiC particle composite. *Mater. Sci. Technol.*, 1991, 7: 592~595
23. Jin H, Hu Z Q, Ge Y L, Liu Q M, Wang Y Z, Shi C X. Characteristic study of Bi-based superconducting whiskers and their substrate. *Mater. Lett.*, 1991, 12: 286~290
24. Liu Q M, Ge Y L, Jin H, Qiao G W, Hu Z Q. A novel preparation method for continuous Bi-Sr-Ca-Cu-O/Ag high density superconducting tape. *Physica C*, 1991, 185/189: 2489~2490
25. Xu Y B, Wang L, Wang Z G, Zhang Y, Hu Z Q. Localized shear deformation of an aluminum-lithium 8090 alloy during low cycle fatigue. *Scr. Metall. Mater.*, 1991, 25: 1149~1154
26. Jin H, Ge Y L, Liu Q M, Hu Z Q, Shi C H. Morphologies and structures of Bi-based oxide fibrous crystals. *J. Crystal Growth*, 1992, 116: 524~528
27. Liu Y L, Zhang Y, Hu Z Q, Shi C X. Grain structure, tensile properties and fracture behavior of an Al-Li-Cu-Mg-Zr alloy. *Z. Metallkd.*, 1992, 83: 47~51
28. Zhang J H, Hu Z Q, Xu Y B, Wang Z G. Dislocation structure in single crystal nickel-base superalloy during low cycle fatigue. *Metall. Trans.*, 1992, A23: 1253~1258
29. Jin H, Hu Z Q, Liu Q M, Ge Y L, Shi C X. Crystallization process of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O glass. *Appl. Phys.*, A, 1992, 54: 399~403
30. Jin H, Hu Z Q, Ge Y L, Lin S Z, Liu Q M, Shi C X. Structure characteristics of

Bi(Pb)-Sr-Ca-O superconducting whiskers. *Physica C*, 1992, 197: 315~319

31. Zhu H Q, Tang Y J, Li Y G, Zhu Y X, Hu Z Q, Shi C X. Effect of boron and segregation of DS IN 738 superalloy. *Mater.*, at High Temp., 1992, 10: 39~44

32. Jin H, Ge Y L, Liu Q M, Wang Y Z, Hu Z Q, Shi C X, Matsubara I, Tanigawa H. Superconducting properties of $(\text{Bi, Pb})_2(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_x$ whiskers. *Supercond. Sci. Technol.*, 1992, 5: 444~447

33. Wang H M, Zhang Z H, Tang Y J, Hu Z Q, Yukawa N, Morinaga M, Murata Y. Rapidly solidified MC carbide morphologies of a laserglazed single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 1992, A156: 109~116

34. Liu Y L, Hu Z Q, Zhang Y, Zhao H E, Shi C X. The tensile properties and fracture behavior of unidirectionally solidified 8090 Al-Li alloy. *Scr. Metall. Mater.*, 1992, 27: 1395~1400

35. Zhang S N, Yu H F, Zhang T X, Zhu Y X, Ning X Z, Hu Z Q. Incoloy 901 alloy with improved malleability. *Mater. Sci. Eng.*, 1992, A158: 47~51

36. Hu Z Q, Wang H M. Solidification behaviors of a single-crystal superalloy under lateral constraints, The First Pacific Rim Intern. Conf.on Adv. Mater. & Processing. *In*: Shi C X. et al. The Minerals, Metals & Materials Soc. 1992. 309~314

37. Hu Z Q, Wang H M, Murata Y, Morinaga M. Solidification microstructures of a single-crystal superalloy under ultra-high temperature gradient conditions. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1993, 9: 25~31

38. Jin H, Hu Z Q, Ge Y L, Liu Q M, Liu C S, Shi C X. The influence of growth conditions on the characteristics of Bi-based whiskers. *Physica C*, 1993, 211: 49~57

39. Wang R K, Sun L H, Liu A S, Ge Y L, Liu C S, Hu Z Q. Study on microstructures of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconducting whiskers. *Modern Phys. Lett., B*, 1993, 7: 389~396

40. Hu Z Q, Zhang Y, Liu Y L. Corrosion behavior of 8090 Al-Li alloy. *Corrosion*, 1993, 49: 491~498

41. Meng C G, Gao J T, Liu X Y, Hu Z Q. A new criterion of hardness for materials with rock salt structure. *Mater. Lett.*, 1993, 17: 54~58

42. Liu X D, Wang J T, Hu Z Q, Ding B Z. Structure and properties of Fe-based nanocrystalline alloys containing a small amount of transition elements. *Mater. Sci. Eng.*, 1993, A169: L17~L19

43. Wang Y Z, Qiao G W, Liu X D, Ding B Z, Hu Z Q. Electrical resistivity for nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys obtained by crystallization of the amorphous alloy. *Mater. Lett.* 1993, 7: 152~154

44. Liu X D, Hu Z Q, Ding B Z. Structure characterization of nanocrystalline Fe-Mo-Si-B alloys by positron annihilation. *Scr. Metall. Mater.*, 1993, 29: 663~666

45. Sun L L, Wu Q, Zhang J H, Hu Z Q. MC morphology in a directionally solidified nickel-based superalloy. *Mater. Lett.*, 1993, 17: 360~363

46. Chen J, Sun X K, Yang M C, Xu J, Chen W X, Wei W D, Hu Z Q. Surface state

analysis of Fe₅₀Pd₅₀ alloy ultrafine particles. *Appl. Surface Sci.*, 1993, 72: 267~271

47. Yu X H, Zhang J H, Hu Z Q, Zhu Y X, Tong B Y, Liang Y. Phase analysis of a laser-glazed René N-4 superalloy. *Mater. Trans., JIM*, 1993, 34: 642~669

48. Tong H Y, Ding R Z, Jiang H G, Hu Z Q, Dong L, Zhou Q. An in-situ TEM observation on the thermal stability of a nanocrystalline FeBSi alloy. *Mater. Lett.*, 1993, 16: 260~264

49. Liu Y L, Hu Z Q, Zhang Y, Zhao H E, Shi C X. Microstructure, tensile properties and fracture behavior of double-aged 8090 Al-Li alloy. *Z. Metallkd.*, 1993, 84: 811~815

50. Zhang Z S, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M, Yukawa N. Design and development of hot corrosion-resistant nickel-base single-crystal superalloys by the d-electrons alloy design theory: Part I, Characterization of the phase stability. *Metall. Trans.*, 1993, A24: 2443~2450

51. Zhang Z S, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M, Yukawa N. Design and development of hot corrosion-resistant nickel-base single-crystal superalloys by the d-electrons alloy design theory: Part II, Effects of refractory metals Ti, Ta and Nb on microstructures and properties. *Metall. Trans.*, 1993, A24: 2451~2464

52. Liu Y L, Hu Z Q, Zhang Y, Shi C X. The solidification behavior of 8090 Al-Li alloy. *Metall. Trans.*, 1993, B24: 857~865

53. Liu Y L, Hu Z Q, Zhang Y, Shi C X. Influence of retrogression and reaging on microstructure and properties of 8090 Al-Li alloy. *Mater. Sci. Technol.*, 1993, 9: 672~677

54. Shen T D, Wang K Y, Quan M X, Hu Z Q. Formation of amorphous Ge-S semiconductor alloys by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63: 1637~1639

55. Shen T D, Wu Y L, Quan M X, Wang J T, Hu Z Q. Calculation of the temperature for formation of competing intermetallic compounds in Ni/Ti multilayers. *Mater. Lett.*, 1993, 17: 258~262

56. Liu X D, Ding B Z, Hu Z Q, Lu K, Wang Y Z. Properties of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys generated by crystallization of the amorphous alloy. *Physica B, Condensed Matter*, 1993, 192: 345~350

57. Liu X D, Zhu J, Hu Z Q, Wang J T. Investigation of defective structure of nanocrystalline Fe-Mo-Si-B alloys by the positron annihilation technique. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1993, 12: 1826~1828

58. Liu X D, Zhu J, Jiang J, Lu K, Hu Z Q, Ding B Z. Structural analysis of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys by Mössbauer spectroscopy. *Nanostructured Mater.*, 1993, 2: 571~579

59. Liu X D, Lu K, Ding B Z, Hu Z Q. Investigation of the lattice structure of nanophase in Fe-Cu-Si-B alloys. *Nanostructured Mater.*, 1993, 2: 581~586

60. Liu X D, Hu Z Q, Ding B Z. Hall-Petch relation in nanocrystalline Fe-Mo-Si-B alloys. *Nanostructured Mater.*, 1993, 2: 545~552

61. Zhang Y, Xu Y B, Liu Y L, Ai S H, Zhao H E, Hu Z Q. In-situ observation of microcrack growth in 8090-T4 alloy. *Scr. Metall. Mater.*, 1993, 29: 639~642

62. Jiang H G, Ding B Z, Tong H Y, Wang J T, Hu Z Q. Diffusivity of Si in two amorphous alloys of $(\text{Fe-Ni})_{78}\text{Si}_{12}\text{B}_{10}$. *Mater. Lett.*, 1993, 17: 69~73
63. Tong H Y, Ding B Z, Jiang H G, Hu Z Q. An in-situ TEM observation on the thermal stability of a nanocrystalline FeBSi alloy. *Mater. Lett.*, 1993, 16: 260~264
64. Liu X D, Lu K, Ding B Z, Hu Z Q. The lattice structure of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys. *Physica B*, 1994, 193: 147~153
65. Li Y L, Liang Y, Zheng F, Hu Z Q. Laser synthesis of ultrafine Si_3N_4 -SiC powders from hexamethyldisilazane. *Mater. Sci. Eng.*, 1994, A174: L23~L26
66. Hu Z Q, Liu X D, Lu K, Ding B Z. Interfacial characterization of nanocrystalline alloys. *Mater. Sci. Eng.*, 1994, A179 /180: 563~566
67. Liu X D, Lu K, Ding B Z, Hu Z Q. Observation of the crystallization of amorphous Fe-Cu-Si-B alloy by in-situ transmission electron microscopy. *Mater. Sci. Eng.*, 1994, A179/180: 386~389
68. Jiang H G, Tong H Y, Lu K, Ding B Z, Song Q H, Hu Z Q. Studies of crystallization of sputter-deposited $\text{Fe}_{82}\text{Si}_8\text{P}_{12}$ metallic glass film. *Mater. Sci. Eng.*, 1994, A179 /180: 382~385
69. Liu X D, Zhang H Y, Lu K, Hu Z Q. The lattice expansion in nanometre-sized Ni polycrystals, *J. Phys., Condens. Matter*, 1994, 497~502
70. Liu X D, Lu K, Hu Z Q, Ding B Z, Zhu J, Jiang J. Transmission Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction studies on the structure of nanocrystalline Fe-Cu-Si-B alloys. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75: 3365~3370
71. Meng C G, Lu G, Guo J T, Hu Z Q. Bonding and brittleness in B2-type FeAl. *J. Alloys Compds*, 1994, 209: L15~L17
72. Li Y L, Liang Y, Zheng F, Hu Z Q. Carbon dioxide laser synthesis of ultrafine silicon carbide powders from diethoxydimethylsilane. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77: 1662~1664
73. Zhao X Q, Liang Y, Cui Z J, Xiao K, Zheng F, Hu Z Q. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticle preparation from oxidation of iron powder synthesized by laser-induced decomposition of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. *Nanostructured Mater.*, 1994, 4: 397~402
74. Xing Z P, Dai J Y, Guo J T, An G Y, Hu Z Q. Compression behavior and interfaces of NiAl-TiB₂ in-situ composites. *Scr. Metall. Mater.*, 1994, 31: 1141~1144
75. Li Y, Liang Y, Zheng F, Hong X S, Hu Z Q. Phase transition and particulate growth of laser synthesized ultrafine amorphous silicon nitride powders. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, 13: 1588~1590
76. Li Y L, Liang Y, Hu Z Q. Crystallization and phase development of nanometric amorphous Si-N-C powder. *Nanostructured Mater.*, 1994, 7: 857~864
77. Li Y L, Liang Y, Hu Z Q. In situ synthesis of high-purity $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ whiskers from amorphous Si-N-C powders. *Mater. Lett.*, 1994, 21: 325~328
78. Liu Z G, Guo J T, He L L, Hu Z Q. Formation of B2 intermetallic NiAl and FeAl. *Nanostructured Mater.*, 1994, 4: 787~794
79. Shen T D, Quan M X, Wang J T, Hu Z Q. Amorphous phase growth by

isothermal-annealing-induced interdiffusion reactions in mechanically deformed Ni/Ti multilayers. *J. Mater. Sci.*, 1994, 29: 2981~2986

80. Liu Z G, Guo J T, Ye L L, Li G S, Hu Z Q. Formation mechanism of TiC by mechanical alloying. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65: 2666~2668

81. Zhu H Q, Guo S R, Guan H R, Zhu Y X, Hu Z Q, Murata Y, Morinaga M. The effect of silicon on the microstructure and segregation of directionally solidified IN 738 superalloy. *Mater. at High Temp.*, 1994, 12: 285~291

82. Wang H M, Hu Z Q. Solidification structure of a single-crystal superalloy under a reduced section. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, 13: 1400~1402

83. Zhao X Q, Zheng F, Liang Y, Hu Z Q. Preparation and characterization of single phase γ -Fe nanopowder from CW CO₂ laser-induced pyrolysis of iron pentacarbonyl. *Mater. Lett.*, 1994, 21: 285~288

84. Tong H Y, Ding B Z, Jiang H G, Lu K, Wang J T, Hu Z Q. Formation kinetics of nanocrystalline FeBSi alloy by crystallization of the metallic glass. *J. Appl. Phys.*, 1994, 75: 654~656

85. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Mechanically driven phase transformation from crystal to glass in Ti-Al binary system. *Scr. Metall. Mater.*, 1995, 32: 247~252

86. Li G P, Liu Y Y, Li D, Hu Z Q. Eutectic precipitation of melt quenched titanium-silicon-neodymium alloy. *Scr. Metall. Mater.*, 1995, 32: 301~303

87. Xu R, Li D, Cui Y Y, Xu D M, Li Q C, Hu Z Q. A new phase in rapidly solidified Ti₃Al-based alloys. *Scr. Metall. Mater.*, 1995, 32: 305~308

88. Yao B, Ding B Z, Wang A M, Li D J, Hu Z Q. Preparation of a single-phase bulk Al-Fe(Mo,Si,B) nanostructured alloy under high pressure. *Mater. Lett.*, 1995, 22: 81~86

89. Li Y L, Liang Y, Xiao K S, Zheng F, Hu Z Q. Low-cost high yield synthesis of nanosize powders of Si-based nitrides and carbides by CO₂ laser induced gas phase reactions. *Mater. Lett.*, 1995, 22: 87~92

90. Xu R, Li D, Cui Y Y, Xu D M, Li Q C, Hu Z Q. Microstructure and twinning in ordered orthorhombic martensite in rapidly solidified Ti₃Al-Nb alloys. *Mater. Lett.*, 1995, 22: 11~15

91. Chen J, Zheng Q, Tang Y J, Hu Z Q. Ductility enhancement of Ni₆₀Al₂₀Fe₂₀ by directional solidification. *Mater. Lett.*, 1995, 22: 145~148

92. Li Y L, Liang Y, Xiao K S, Zheng F, Hu Z Q. Synthesis and characterization of ultrafine Si powders from laser induced SiH₄ gas reactions. *Nanostructured Mater.*, 1995, 5: 1~9

93. Zhang H Y, Hu Z Q, Lu K. Transformation from the amorphous to the nanocrystalline state in pure selenium. *Nanostructured Mater.*, 1995, 5: 41~52

94. Xing Z P, Yu L G, Guo J T, Dai J Y, An G Y, Hu Z Q. Microstructure and compression properties of NiAl-matrix in situ composites reinforced by TiC particulate. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, 14: 443~445

95. Li Y L, Liang Y, Hu Z Q. Formation and characterization of α -Si₃N₄ whiskers from laser synthesized nano amorphous Si-N-C powders. *Ceramic Intern.*, 1995, 21: 59~64
96. Liu Z G, Guo J T, Hu Z Q. Mechanical alloying of the Ni-Al(M)(M = Ti, Fe) system. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, A192/193: 577~582
97. Ping D H, Li D X, Ye H Q, Liu X D, Hu Z Q. High resolution electron microscopy studies of the microstructure in nanocrystalline (Fe_{0.99}Mo_{0.01})Si₉B₁₃ alloys. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, A194: 211~217
98. Yao B, Wang A M, Ding B Z, Hu Z Q, Geng Y Z, Lou T P, Sue G L. Study on structure of a new binding phase in polycrystalline diamond. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, 14: 931~933
99. Sheng H W, Xu J, Sun X K, Lu K, Hu Z Q. A nanocomposite of Al₉₅In₅ synthesized by ball milling. *Nanostructured Mater.*, 1995, 6: 417~420
100. Zhang H Y, Lu K, Hu Z Q. Formation and lattice distortion of nanocrystalline selenium. *Nanostructured Mater.*, 1995, 6: 489~492
101. Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q. Local orientational order in binary liquid Li-In alloys. *J. Phys: Condens. Matter*, 1995, 7: 517~530
102. Chen K Y, Liu H B, Li X P, Han Q Y, Hu Z Q. Molecular dynamics simulation of local structure of aluminium and copper in supercooled liquid and solid state by using EAM. *J. Phys: Condens. Matter*, 1995, 7: 2379~2394
103. Lu G, Guo J T, Hu Z Q, Meng C G. The bonding features and environmental embrittlement of L1₂ intermetallic compounds. *Mater. Lett.*, 1995, 24: 103~107
104. Chen K Y, Liu H B, Hu Z Q. Structure features in binary liquid Li-Tl alloys. *J. Chem. Phys.*, 1995, 103: 1~8
105. Chen J, Zheng Q, Li Y A, Yu Y, Tang Y J, Hu Z Q. The effect of directional solidification parameter on the structure and property of Ni₁₅₀Al₂₀Fe₃₀. *Scr. Metall. Mater.* 1995, 33: 675~680
106. Li Y L, Liang Y, Zheng F, Xiao K, Hu Z Q. Fourier transformation infrared investigation of surface oxidation of ultrafine Si₃N₄ powders. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, 14: 713~715
107. Zhu H Q, Hu Z Q, Zhu Y X, Guo S R, Guan H R, Shi C X, Morinaga M, Murata Y. Effect of phosphorus on solidification process and segregation of directionally solidified IN738 superalloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1995, B26: 831~837
108. Chen J, Wei W D, Yang M C, Sun X K, Chen W X, Hu Z Q. X-ray diffraction line profile broadening of Fe₅₀Pd₅₀ alloy ultrafine particles. *J. Mater. Sci. Eng.*, 1995, 11: 435~439
109. Zhang H Y, Lu K, Hu Z Q. Structural characteristics and lattice distortion of nanocrystalline selenium. *J. Phys: Condens. Matter*, 1995, 7: 5327~5334
110. Zhang H Y, Hu Z Q, Lu K. Hall-Petch relationship in the nanocrystalline selenium prepared by crystallization from the amorphous state. *J. Appl. Phys.*, 1995, 77: 2811~2813
111. Yao B, Ding B Z, Wang A M, Ying Z M, Hu Z Q. Preparation of a bulk

Al-Fe(Mo,Si,B) nanostructured alloy under high pressure. *Physica B*, 1995, 215: 249~254

112. Yao B, Ding B Z, Wang A M, Hu Z Q. Effect of pressure on the crystallization of amorphous Fe-Mo-Si-B alloy with diffusion reaction at its surface. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67: 2290~2292

113. Yao B, Li D J, Wang A M, Ding B Z, Li S L, Hu Z Q. Preparation of Cu-Si bulk nanometre alloy under high pressure. *Physica B*, 1995, 212: 61~66

114. Liu Z G, Ye L L, Guo J T, Li G S, Hu Z Q. Self-propagating high-temperature synthesis of TiC and NbC by mechanical alloying. *J. Mater. Res.*, 1995, 10: 3129~3135

115. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Evidence of kinetically controlled process in preparing supersaturated Al-Ti solid solutions. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, 14: 523~525

116. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Metastable phase formation induced by mechanical alloying. *J. Mater. Sci.*, 1995, 30: 4847~4851

117. Fan G J, Song X P, Quan M X, Hu Z Q. Nanocrystallization of Fe₈₀B₂₀ by ball milling. *Nanostructured Mater.*, 1995, 5: 433~440

118. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Supersaturated Al(Ti) solid solutions with partial L1₂ ordering prepared by mechanical alloying. *Scr. Metall. Mater.*, 1995, 33: 377~381

119. Fan G J, Gao W N, Quan M X, Hu Z Q. Preparation and thermal stability of supersaturated nanocrystalline Al-Ti alloys. *Mater. Lett.*, 1995, 23: 33~37

120. Yu X F, Hu Z Q, Liu X, Jiang Z. Investigation of nanometer powders produced by an electrohydrodynamic technique. *Nanostructured Mater.*, 1995, 5: 793~799

121. Li G P, Li D, Liu Y Y, Hu Z Q. A study of the microstructure of melt-quenched high temperature Ti-5Al-4Sn-1Mo-0.25Si-1Nd alloy. *Mater. Lett.*, 1995, 22: 237~240

122. Li G P, Li D, Liu Y Y, Hu Z Q. Interaction between Nd-rich phase particle and liquid-solid interface in as-cast Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.25Si-1Nd titanium alloy. *Scr. Metall. Mater.*, 1995, 33: 547~551

123. Li G P, Li D, Liu Y Y, Hu Z Q. Interaction between dislocation and Nd-rich phase particles in melt-quenched Ti-5Al-4Sn-1Mo-0.25Si-1Nd alloy. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, 14: 1386~1387

124. Xue X M, Jiang H G, Sui Z T, Ding B Z, Hu Z Q. Influence of phosphorous addition on the surface tension of liquid iron and segregation of phosphorous on the surface of Fe-P alloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1996, B27: 71~79

125. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Mechanically induced structural relaxation in an amorphous metallic Fe₈₀B₂₀ alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68: 319~321

126. Liu Z G, Guo J T, Hu Z Q. Mechanical alloying and characterization of Ni₅₀Al₂₅Ti₂₅. *J. Alloys Compds.*, 1996, 234: 106~110

127. Yao B, Ding B Z, Sui G L, Wang A M, Hu Z Q. Effect of high pressure on the preparation of Pd-Si-Cu bulk nanocrystalline materials. *J. Mater. Res.*, 1996, 11: 912~916

128. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q, Li Y L, Liang Y. On the mechanically driven rapid crystallization of amorphous Si₃N₄ ceramics. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68: 915~916

129. Sheng H W, Ren G, Peng L M, Hu Z Q, Lu K. Superheating and melting-point depression of Pb nanoparticles embedded in Al matrix. *Phil. Mag. Lett.*, 1996, 73: 179~186
130. Zhao X Q, Liang Y, Hu Z Q. Investigation on the martensitic transformation in γ -Fe(N) nanoparticles. *Nanostructured Mater.*, 1996, 7: 313~325
131. Hu Z Q, Wang H M, Zhang J H, Tang Y J, Guan H R. Nonequilibrium solidification in single crystal Ni-based superalloy. *Inter. Symp. on Metallurgy and Mater., of Nonferrous Metals and Alloys*, Shenyang, 1996. 400~409
132. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Induced magnetic anisotropy in $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ metallic glass by mechanical milling. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68: 1159~1161
133. Lou T P, Ding B Z, Gu X J, Li G S, Hu Z Q. Mechanical alloying of Fe-Nb-C materials. *Mater. Lett.*, 1996, 28: 129~132
134. Jin Z H, Chen K Y, Lu K, Hu Z Q. Short-range order in liquid Na-Cd alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, 1996, 8: 8105~8119
135. Lu G, Guo J T, Chen K Y, Hu Z Q. A first principles investigation of environmental embrittlement of Co_3Ti alloy. *Acta Mater.*, 1996, 44: 4019~4026
136. Zhao X Q, Liang Y, Hu Z Q, Liu B X. The oxidation behavior and magnetic properties of iron carbonitride ultrafine particle. *J. Mater. Res.*, 1996, 11: 2689~2692
137. Sheng H W, Xu J, Yu L G, Sun X K, Hu Z Q, Lu K. Melting process of nanometer-sized In particles embedded in an Al matrix synthesized by ball milling. *J. Mater. Res.*, 1996, 12: 2841~2851
138. Li D J, Wang A M, Yao B, Ding B Z, Hu Z Q. Synthesis of bulk nanocrystalline Ti-Cu alloy by pressure-quenching method. *J. Mater. Res.*, 1996, 11: 2685~2688
139. Hu Z Q, Sun W R, Guo S R. Effect of P, S and Si on the solidification segregation microstructure and mechanical properties in Fe-Ni base superalloys. *Acta Metall. Sin., (Eng. Lett.)*, 1996, 9: 443~452
140. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q. Deformation-enhanced thermal stability of an amorphous $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ alloy. *J. Appl. Phys.*, 1996, 80: 6055~6057
141. Fan G J, Song X P, Quan M X, Hu Z Q. Explosive reaction during mechanical alloying of the Si/PbO system. *Scr. Mater.*, 1996, 35: 1065~1069
142. Zhang W Q, Yang Y S, Liu Q M, Zhu Y F, Hu Z Q. Numerical simulation of fluid flow in electromagnetic centrifugal casting. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 1996, 4: 421~432
143. Li J M, Quan M X, Hu Z Q. Preferential precipitation sequence of metastable phase during crystallization of $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ metallic glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 2356, 2357
144. Li J M, Quan M X, Hu Z Q. Spectra investigation on the effective magnetic anisotropy of nanocrystalline $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ soft magnetic alloys. *J. Appl. Phys.*, 1996, 79: 8850~8852
145. Li G P, Liu Y Y, Li D, Hu Z Q. HREM study of the nucleation of rare earth-rich

phase particle in melt-quenched Ti-5Al-4Sn-1Mo-0.25Si-1Nd alloy. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, 15: 1003

146. Jin Z H, Chen K Y, Lu K, Hu Z Q. Short-range order in liquid Na-Cd alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, 1996, 8: 8105~8119

147. Li Q M, Jiao Y N, Yang Y S, Hu Z Q. Theoretical analysis of the particle gradient distribution in centrifugal field during solidification. *Metall. Mater. Trans.*, 1996, B27: 1025~1029

148. Sheng H W, Ren G, Peng L M, Hu Z Q, Lu K. Superheating and melting-point depression of Pb nanoparticles embedded in Al matrices. *Phil. Mag. Lett.*, 1996, 73: 179~186

149. Li H, Lou T P, Zhou X, Guo W Q, Zhai G J, Hu Z Q, Ding B Z. Wettability of molten metal drop above or below substrate. *Microgravity Q.*, 1996, 6: 109~113

150. Yao B, Guo H C, Wang J, Ding B Z, Li H, Wang A M, Hu Z Q. Influence of pressure on the grain sizes in the crystallization process of an amorphous Fe-Mo-Si-B alloy. *Physica B*, 1996, 228: 379~382

151. Yao B, Hao Y Y, Wang A M, Guo W Q, Ding B Z, Liu H Z, Hu Z Q. Study of the thermodynamic mechanism of the crystallization of amorphous Fe-Mo-Si-B alloy with a diffusion reaction at the surface. *J. Non-Crystalline Solids*, 1996, 205-207: 554~558

152. Lou T P, Ding B Z, Gu X J, Li G S, Hu Z Q. Mechanical alloying of Fe-Nb-C materials. *Mater. Lett.*, 1996, 28: 129~132

153. Li G P, Li D, Liu Y Y, Guan S X, Wang Q J, Hu Z Q. Microstructure of second-phase particles in high-temperature Ti-55 alloy after creep. *Mater. Characterization*, 1996, 37: 183~186

154. Ye L L, Liu Z G, Quan M X, Hu Z Q. Different reaction mechanisms during mechanical alloying $Ti_{50}C_{50}$ and $Ti_{33}B_{67}$. *J. Appl. Phys.*, 1996, 80: 1910~1912

155. Ye L L, Huang J Y, Liu Z G, Quan M X, Hu Z Q. Effect of nickel addition on the combustion reaction of the Ti-C system during mechanical alloying. *J. Mater. Res.*, 1996, 11: 2092~2097

156. Li J M, Quan M X, Hu Z Q. Spectra investigation on Hall-Petch relationship in nanocrystalline $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 1559~1561

157. Xu R, Cui Y Y, Xu D M, Li D, Li Q C, Hu Z Q. Microstructural development of a gas-atomized and hot-pressed super- α_2 alloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1996, A27: 2221~2228

158. Meng C G, Guo J T, Hu Z Q. Relationship between bonding characteristics and mechanical properties of $L1_2$ intermetallics. *J. Alloys Compds.*, 1996, 237: 139~143

159. Sheng H W, Ren G, Peng L M, Hu Z Q, Lu K. Epitaxial dependence of the melting behavior of In nanoparticles embedded in Al matrix. *J. Mater. Res.*, 1997, 12: 1~4

160. Sun L L, Dong L K, Zhang J H, Hu Z Q. Application of fractal theory on the study of solid-liquid interface morphology. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16: 505~507

161. Jin Z H, Lu K, Liu H B, Hu Z Q. Atomic structures and electrical resistivities of ternary liquid alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, 1997, 9: 710~714

162. Liu H Z, Wang A M, Wang L H, Ding B Z, Hu Z Q, Peng H Y. The syntheses of SiCp/Al nanocomposites under high pressure. *J. Mater. Res.*, 1997, 12: 1187~1190
163. Liu Y, Chen K Y, Lu G, Zhang J H, Hu Z Q. Impurity effect on the Ni/Ni₃Al interface cohesion. *Acta Mater.*, 1997, 45: 1837~1849
164. Jin Z H, Lu K, Gong Y D, Hu Z Q. Glass transitions in supercooled Ga_xZn_{0.3-x}Mg_{0.7} metallic alloys: A constant molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106: 8830~8840
165. Liu H Z, Wang A M, Wang L H, Ding B Z, Hu Z Q. In situ synthesis of Al₃Ni_w/Al composites under high pressure. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16: 134~136
166. Liu H Z, Wang A M, Wang L H, Ding B Z, Hu Z Q. In situ synthesis of TiC_p/Ni₃Al composites under high pressure. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, 80: 521~523
167. Liu H Z, Wang L H, Wang A M, Lou T P, Ding B Z, Hu Z Q. Study of SiC/Al nanocomposites under high pressure *Nanostructured Mater.*, 1997, 9: 225~228
168. Liu H Z, Wang L H, Wang A M, Lou T P, Ding B Z, Hu Z Q. Preparation of nanometer size TiC particulate reinforcements in Ti matrix composites under high pressure. *Nanostructured Mater.*, 1997, 9: 177~180
169. Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. Site occupancy of alloying elements in TiNi compounds. *Phil. Mag. A*, 1997, 75: 1185~1189
170. Su J Q, Gao S J, Yu B X, Guo J T, Hu Z Q. Effect of recrystallization on environmental embrittlement of a Ni₃Al-based alloy. *J. Mater. Sci.*, 1997, 32: 1201~1205
171. Xu R, Gui Y Y, Xu D M, Li D, Li Q C, Hu Z Q. Martensite transition in rapidly solidified Ti₃Al-2Nb alloy. *J. Mater. Res.*, 1997, 12: 5~8
172. Su J Q, Guo S J, Zhang S S, Guo J T, HU Z Q. The effect of atomic order on environmental embrittlement of an Fe₃Al-based alloy. *Mater. Lett.*, 1997, 31: 227~231
173. Sheng H W, Zhao Y H, Hu Z Q, Lu K. Lattice instability in the solid-state amorphization of Fe(Al) solid solutions by mechanical alloying. *Phys., Rev. B*, 1997, 56: 1~4
174. Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. Site occupancy of alloying elements in Ti₃Al compounds. *Mater. Sci. Eng.*, 1997, A234/236: 230~233
175. Ye L L, Liu Z G, Li S D, Quan M X, Hu Z Q. Thermochemistry of combustion reaction in Al-Ti-C system during mechanical alloying. *J. Mater. Res.*, 1997, 12: 616~618
176. Huang X B, Zhang Y, Liu Y L, Hu Z Q. Effect of small amount of nitrogen on carbide characteristics in unidirectional Ni-base superalloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1997, A28: 2143~2147
177. Fan G J, Guo F Q, Hu Z Q, Quan M X, Lu K. Amorphization of selenium induced by high-energy ball milling. *Phys. Rev. B*, 1997, 55: 11010~11013
178. Li J M, Quan M X, Hu Z Q. Low temperature anneal-embrittlement of (Fe_{0.99}Mo_{0.01})₇₈Si₉B₁₃ amorphous ribbon: boron segregation. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16: 921~923
179. Lou T P, Fan G J, Ding B Z, Hu Z Q. The synthesis of NbSi₂ by mechanical alloying. *J. Mater. Res.*, 1997, 12: 1172~1175

180. Fan G J, Song X P, Quan M X, Hu Z Q. Mechanical alloying and thermal stability of $\text{Al}_{67}\text{Ti}_{25}\text{M}_8$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Zr}, \text{Cu}$). *Mater. Sci. Eng.*, 1997, A231: 111~116
181. Sheng H W, Hu Z Q, Lu K. Melting and freezing behaviors of Pb nanoparticles embedded in an Al matrix. *Nanostructured Mater.*, 1997, 99: 661~664
182. Yao B, Li F S, Lin X M, Ding B Z, Su W H, Hu Z Q. High pressure crystallization of amorphous $(\text{Fe}_{0.99}, \text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$. *J. Non-Crystalline Solids*, 1997, 217: 317~322
183. Yao B, Lin X M, Liu H J, Su W H, Ding B Z, Hu Z Q. Thermodynamic investigation on crystallization of metallic glass Fe-Mo-Si-B alloy reacted with Al under high pressure. *Physica B*, 1997, 233: 111~118
184. Wang L H, Liu H Z, Chen K Y, Hu Z Q. The local orientational orders and structures of liquid and amorphous metals Au and Ni during rapid solidification. *Physica B*, 1997, 239: 267~273
185. Dong Z F, Lu K, Luck R, Bakonyi I, Hu Z Q. Structural identification of a melt-spun Hf-Ni nanocrystalline alloy. *Nanostructured Mater.*, 1997, 9: 363~366
186. Wang J Q, Hao Y Y, Chang X C, Hu Z Q. Formation and structural characterization of Al-based nanocomposite materials. *Intern. J. Non-Equilibrium Processing*, 1997, 10: 83~92
187. Wu Q Y, Sun X K, Gao M, Hu Z Q. Effect of voids on Arrhenius relationship between H-solubility and temperature in nickel. *Scr. Mater.*, 1997, 36: 227~231
188. Yao B, Su W H, Li F S, Ding B Z, Hu Z Q. Phase transition from Fe_3B to Fe_2B under high pressure. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16: 1991~1993
189. Huang X B, Zhang Y, Hu Z Q, Deng H H, Liu Y L. Effect of solidification rate on the microstructure of a Ni-base superalloy. *Mater. Trans. JIM*, 1997, 38: 1016~1021
190. Chen F W, Huang X B, Zhang Y, Liu Y L, Hu Z Q. Nitrogen in revert superalloys, *Mater. at High Temp.*, 1997, 14: 421~424
191. Li G P, Li D, Liu Y Y, Guan S X, Wang Q J, Ping D H, Hu Z Q. Microstructure of second-phase particles in Ti-5Al-4Sn-2Zr-1Mo-0.25Si-1Nd alloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1997, A28: 1595~1605
192. Hu Z Q, Sun W R, Guo S R. Effect of P on the segregation, microstructure and mechanical property of GH761 superalloy. *THERMEC'97, Intern. Conf. on Thermomechanical Processing of Steels & Other Mater.*, In: Chandra T, Sakai T. *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1997. 1615~1621
193. Sun W R, Guo S R, Lu D Z, Hu Z Q. Effect of phosphorus on the microstructure and stress rupture properties in an Fe-Ni-Cr base superalloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1997, A28: 649~654
194. Jin Z H, Lu K, Liu H B. Atomic structures and electrical resistivities of ternary liquid alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, 1997, 9: 1393~1406
195. Zhang W Q, Yang Y, Liu Q, Zhu Y, Hu Z Q. Effects of forced flow on morphology of Al-CuAl₂ eutectic solidified with electromagnetic stirring. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16: 1955~1957

196. Liu H B, Chen K Y, Gong Y D, Yan G Y, Hu Z Q. Properties of the liquid-vapour interface of fcc metals calculated using the tight-binding potential. *Phil. Mag. A.* 1997, 75: 1067~1074
197. Liu H B, Chen K Y, An G Y, Hu Z Q. Atomic simulation of amorphization and crystallization of Ni₃Al during rapid solidification. *Phil. Mag. B.* 1997, 76: 75~89
198. Song Y, Xu D S, Yang R, Li D, Hu Z Q. Theoretical investigation of ductilizing effects of alloying elements on TiAl. *Intermetallics*, 1998, 6: 157~165
199. Chen J, Lee J H, Lee Y T, Hu Z Q. Banding formation and eutectic lamellar growth in directional solidification Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀ alloy. *Metals and Materials*, 1998, 2: 111~114
200. Chen J, Lee J H, Lee Y T, Zheng Q, Yu Y, Li Y A, Tang Y J, Hu Z Q. A study of microstructure and ductility of directionally solidified Ni₅₀Al₂₀Fe₃₀. *J. Mater. Res.*, 1998, 13: 245~248
201. Lu Z, Xu Y B, Hu Z Q. The dislocation structure of crack tip plastic zones in a cobalt-base superalloy. *Mater. Lett.*, 1998, 36: 218~222
202. Tian S G, Zhang J H, Zhou H H, Yang H C, Xu Y B, Hu Z Q. Creep behaviour of single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Technol.*, 1998, 34: 751~756
203. Sun W R, Guo S R, Lee J H, Park N K, Yoo Y S, Choi S J, Hu Z Q. Effects of phosphorous on the δ -Ni₃Nb phase precipitation and the stress rupture properties in alloy 718. *Mater. Sci. Eng.*, 1998, A247: 173~179
204. Wang A M, Liu H Z, Ding B Z, Hu Z Q. Solid state reaction of Mg with Ni under high pressure. *High Pressure Research*, 1998, 16: 127~133
205. Wang L H, Liu H Z, Chen K Y, Hu Z Q. The development of microstructure of Ni₃Al during rapid cooling and heating. *J. Mater. Res.*, 1998, 13: 1497~1501
206. Zhang H F, Li J, Song Q H, Hu Z Q. Formation and catalytic activity of amorphous Ni₅₀Pd₄₀Si₁₀ alloy powder by mechanical alloying. *J. Mater. Res.*, 1998, 13: 2779~2782
207. Su J Q, Gao S J, Hu Z Q. Hydrogen embrittlement of B-doped Ni₃Al-based alloy. *J. Mater. Res.*, 1998, 13: 3052~3059
208. Wei S W, Ding B Z, Lei T Q, Hu Z Q. Crystallization of amorphous Zr₆₅Cu₂₇Al₈ alloy with wide supercooled liquid region. *Mater. Lett.*, 1998, 37: 263~267
209. Su J Q, Gao S J, Hu Z Q. The influence of chromium and boron on mechanical properties of Fe-30Al alloy. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, 17: 2021~2023
210. Liu H Z, Wang A M, Wang L H, Ding B Z, Hu Z Q. Bulk nanocrystalline zinc solidified by high pressure methods. *High Pressure Research*, 1998, 16: 63~67
211. Wang J Q, Tseng M K, Hao Y Y, Hu Z Q, Wang Z G. An investigation of the microstructure and mechanical behavior of novel nanocrystalline Al-Fe-V-Si-Mm alloy ribbons. *Mater. Sci. Eng.*, 1998, A247: 51~57
212. Chen F W, Huang X B, Wang Y, Zhang Y, Hu Z Q. Investigation on foam ceramic filter to remove inclusions in revert superalloy. *Mater. Lett.*, 1998, 34: 372~376
213. Lu Z, Liu L, Xu Y B, Hu Z Q. Cyclic deformation of a directionally solidified

- cobalt-base superalloy. *Fatigue & Fracture of Eng. Mater. & Structures*, 1998, 21: 1589~1594
214. Wu X Q, Zhan Q, Yang Y S, Hu Z Q. Difference in as-cast structures of centrifugal casting heat-resistant alloy caused by exerted electromagnetic field and cooling conditions. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, 17: 1403~1405
215. Zhang W Q, Yang Y S, Liu Q M, Zhu X F, Zhang Q, Hu Z Q. Effects of electromagnetic stirring and water cooling on structure and segregation in centrifugally cast Al-Si eutectic alloy. *Mater. Sci. Technol.*, 1998, 14: 306~311
216. Zhang W Q, Yang Y S, Zhu Z F, Liu Q M, Hu Z Q. Structural transition and macrosegregation of Al-Cu eutectic alloy solidified in the electromagnetic centrifugal casting process. *Metall. Mater. Trans.*, 1998, A29: 404~408
217. Zhang W Q, Fu H, Yang Y S, Hu Z Q. A numerical model for spacing selection of lamellar eutectics grown from flowing liquids. *J. Crystal Growth*, 1998, 194: 263~271
218. Gao S J, Su J Q, Hu Z Q. Environmental embrittlement of a Ni-22.6Al(at%) intermetallics. *Key Eng. Mater.* 1998, 145-149: 1031~1036
219. Zhao T M, Hao Y Y, Xu X R, Yang Y S, Hu Z Q. Promotion of crystallization and magnetic property improvement enhancement of the energy product in Nd_{5.5}Fe₆₆B_{18.5}Cr₅Co₅ by magnetic field heat treatment. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85: 518~521
220. Tian S G, Zhang J H, Zhou H H, Yang H G, Xu Y B, Hu Z Q. Aspects of primary creep of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, A262: 271~278
221. Jiang W H, Yao X D, Guan H R, Hu Z Q. Secondary carbide precipitation in a directionally solidified cobalt-base superalloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1999, A30: 513~520
222. Yu X F, Liu X, Zhang K, Hu Z Q. The lattice contraction of nanometre-sized Sn and Bi particles produced by an electrohydrodynamic technique. *J. Phys. Condens. Matter*, 1999, 11: 937~944
223. Jiang W H, Yao X D, Guan H R, Hu Z Q. Secondary M₆C precipitation in a cobalt-base superalloy. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, 18: 303~305
224. Jiang W H, Yao X D, Guan H R, Hu Z Q. Carbide behaviour during high temperature low cycle fatigue in a cobalt-base superalloy. *J. Mater. Sci.*, 1999, 34: 2859~2864
225. Huang X B, Zhang Y, Hu Z Q. Effect of small amounts of nitrogen on properties of a Ni-based superalloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1999, A30: 1755~1761
226. Song H W, Guo S R, Hu Z Q. A coherent polycrystal model for the inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline materials. *Nanostructured Mater.*, 1999, 11: 203~210
227. Wu X Q, Yang Y S, Zhan Q, Hu Z Q. Variation in as-cast and aged structures of centrifugally cast heat resistant steel solidified in an electromagnetic field and under different cooling conditions. *Mater. Sci. Technol.*, 1999, 15: 725~730
228. Wu X Q, Yang Y S, Zhu Y F, Hu Z Q. Effects of forced flow induced by an electromagnetic field on cooling curves and Si phase morphology of centrifugally cast Al-Si hypoeutectic alloy. *Z. Metallkd.*, 1999, 90: 531~533
229. Wu X Q, Yang Y S, Zhan Q, Hu Z Q. Relationships between the initial solidification

conditions and the structure characteristics of centrifugally cast HK40 steel. *Scandinavian J. Metallurgy*, 1999, 28: 59~64

230. Wu X Q, Yang Y S, Zhang J S, Jia G L, Hu Z Q. Structure characteristics in industrially centrifugally cast 25Cr20Ni stainless steel tubes solidified under different electromagnetic field intensity. *J. Mater. Eng. Performance*, 1999, 8: 525~530

231. Song H W, Guo S R, Hu Z Q. Beneficial effect of phosphorus on the creep behavior of Inconel 718. *Scr. Mater.*, 1999, 41: 215~219

232. Liu H B, Hu Z Q, An G Y. Thermodynamic properties of Ni₃Al and Cu₃Au as calculated with the tight-binding potential. *Phil. Mag. B*, 1999, 75: 981~991

233. Sun W R, Lee J H, Seo S M, Choe S J, Hu Z Q. Relationship between η phase formation and solidification rate in directionally solidified IN792+Hf alloy. *Mater. Sci. Technol.*, 1999, 15: 1221~1224

234. Jiang W H, Guan H R, Hu Z Q. Effects of heat treatment on microstructures and mechanical properties of directionally solidified cobalt-base superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, A271: 101~108

235. Jiang W H, Yao X D, Guan H R, Hu Z Q. Relationship between degeneration of M₇C₃ and precipitation of M₂₃C₆ in a cobalt-base superalloy. *Mater. Sci. Technol.*, 1999, 15: 596~598

236. Sun W R, Lee J H, Seo S M, Choe S J, Hu Z Q. The eutectic characteristic of MC-type carbide precipitation in a DS nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, A271: 143~149

237. Sun W R, Hu Z Q, Lee J H, Seo S M, Choe S J. Influence of solidification rate on precipitation and microstructure of directional solidification IN792+Hf superalloy. *J. Mater. Res.*, 1999, 14: 3873~3881

238. Li J M, Du Y W, Feng D, Quan M X, Hu Z Q. Preparation of nanocrystalline alloy by devitrification. *Adv. Eng. Mater.*, 1999, 2: 137, 138

239. Jiang W H, Guan H R, Hu Z Q. Development of heat treatment for a directionally solidified cobalt-base superalloy. *Metall. Mater. Trans.*, 1999, A30: 2251~2254

240. Song Y, Yang R, Li D, Hu Z Q, Guo Z X. Calculation of bulk modulus of titanium alloys by first principles electronic structure theory. *J. Computer-Aided Mater. Design*, 1999, 6: 355~362

241. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q, Löser W, Eckert J. Deformation-induced microstructural changes in Fe₄₀Ni₄₀P₁₄B₆ metallic glass. *J. Mater. Res.*, 1999, 14: 3765~3774

242. Fan G J, Quan M X, Hu Z Q, Eckert J, Schultz L. In-situ explosive formation of NbSi₂-based nanocomposites by mechanical alloying. *Scr. Mater.*, 1999, 41: 1147~1151

243. Shaikh M A, Xu Y B, Hu Z Q. LCF behaviour of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Technol.*, 1999, 17: 53~58.

244. Dong Z F, Lu K, Hu Z Q. Formation and stability of a supersaturated solid solution phase formed during a melt-spinning process. *Nanostructured Mater.*, 1999, 11: 351~360

245. Wang J Q, Chang X C, Hou W L, Lu K, Hu Z Q. Crystallization behavior of Al-based amorphous alloy and nanocomposites by rapid quenching. *Phil. Mag. Lett.*, 2000, 80: 349~357
246. Wang P, Wang A M, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. Hydriding properties of a mechanically milled Mg-50wt% ZrFe_{1.4}Cr_{0.6} composite. *J. Alloys Compds.*, 2000, 297: 240~245
247. Wang P, Wang A M, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. Hydrogenation characteristics of Mg-TiO₂ (rutile) composite. *J. Alloys Compds.*, 2000, 313: 218~223
248. Wang P, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. Direct hydrogenation of Mg and decomposition behavior of the hydride formed. *J. Alloys Compds.*, 2000, 31: 209~213
249. Wang P, Wang A M, Wang Y L, Zhang H F, Hu Z Q. Decomposition behavior of MgH₂ prepared by reaction ball-milling. *Scr. Mater.*, 2000, 43: 83~87
250. Tian S G, Zhou H H, Zhang J H, Yang H C, Xu Y B, Hu Z Q. Formation and role of dislocation networks during high temperature creep of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 2000, A279: 160~165
251. Tian S G, Zhou H H, Zhang J H, Yang H C, Xu Y B, Hu Z Q. Directional coarsening of γ' phase in single crystal nickel based superalloys during tensile creep. *Mater. Sci. Technol.*, 2000, 16: 451~456
252. Lu X, Qin Z X, Zhang Y S, Ding B Z, Hu Z Q. The anomalous expansion of lattice parameter as a function of temperature for an Fe-24Mn alloy during $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation. *Scr. Mater.*, 2000, 42: 329
253. Lu X, Qin Z X, Zhang Y S, Ding B Z, Hu Z Q. Martensitic transformation behavior of FeMnGe alloys. *J. Mater. Res.*, 2000, 15: 329~331.
254. Lu X, Qin Z X, Zhang Y S, Wang X Y, Li F X, Ding B Z, Hu Z Q. Study of the paramagnetic-antiferromagnetic transition and the $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in Fe-Mn alloys. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35: 5597~5603
255. Song Y, Yang R, Li D, Hu Z Q, Guo Z X. A first principles study of the influence of alloying elements on TiAl site preference. *Intermetallics*, 2000, 8: 563~568
256. Yang Y S, Hu Z Q. Solidification of alloys in electromagnetic fields. *Z. Metallkd.*, 2000, 91: 280~284
257. Wu X Q, Yang Y S, He W Y, Zhan Q, Hu Z Q. Morphologies of coke deposited on surfaces of pure Ni and Fe-Cr-Ni-Mn alloys during pyrolysis of propane. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35: 855~862
258. Wu X Q, Jing H M, Zheng Y G, Yao Z M, Ke W, Hu Z Q. The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions. *Mater. Sci. Eng.*, 2000, A293: 252~260
259. Wang A M, Ding B Z, Zhang H F, Hu Z Q. Mechanical alloying of Mg-33at% Ni under hydrogen atmosphere. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2000, 19: 1089~1091
260. Hu Z Q, Zhang H F, Liu Z G, Ye L L, Fan G J, Sheng H W. Preparation of

nonequilibrium materials by mechanical alloying. Proc. of 1st Intern. Conf. on Adv. Mater. Processing. *In*: Zhang D L, Pickering K J, Xiong X Y. Inst. of Mater. Eng. Australasia, 2000. 1~12

261. Hu Z Q, Song H W, Guo S R, Sun W R. Interactions between P and S or B trace elements on creep property of Inconel 718 Alloy. Proc. Intern. Conf. Eng. and Technol. Sci., 2000, Beijing: New World Press, 2000, 1: 454~461

262. Wang P, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. Structural and hydriding properties of composite Mg-ZrFe_{1.4}Cr_{0.6}. *Acta Mater.*, 2001, 49: 921~926

263. Wang P, Wang A M, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. Direct hydrogenation of Mg under the action of FeTi_{1.2} (amorphous) and mechanical driving force. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, 20: 753~754

264. Jiang W H, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Influence of high-temperature air pre-exposure on mechanical strength of a directionally solidified cobalt-base superalloy. *J. Mater. Sci.*, 2001, 36: 859~863

265. Zhang H F, Wang A M, Li H, Song Q H, Ding B Z, Hu Z Q. Microstructure and catalytic properties of rapidly quenched Ni-Al-Cr-Fe alloy. *Mater. Lett.*, 2001, 48: 347~350

266. Hu Z Q, Song H W, Guo S R, Sun W R. Role of P, S and B on creep behavior of alloy 718. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2001, 17: 399~402

267. Hu Z Q, Ding B Z, Zhang H F, Li D J, Yao B, Liu H Z, Wang A M. Formation of non-equilibrium alloys by high pressure melt quenching. *Sci. and Technol. Adv. Mater.*, 2001, 2: 41~48

268. Tian S G, Chen C R, Zhang J H, Yang H C, Wu X, Xu Y B, Hu Z Q. Evolution and analysis of γ' rafting during creep of single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Technol.*, 2001, 17: 736~744

269. Zhang Q S, Zhang H F, Qiu K Q, Wang A M, Ding B Z, Hu Z Q. Crystallization of mechanically alloyed amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloy. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2001, 20: 1113~1115

270. Pan X F, Zhang H F, Wang A M, Qiu K Q, Ding B Z, Hu Z Q. Microstructure of electromagnetic stir cast grain refined iron base alloy. *Mater. Sci. Technol.*, 2001, 17: 1243~1248

271. Liu J J, He H L, Jin X G, Hao Z P, Hu Z Q. Synthesis of nanosized nickel ferrites by shock waves and their magnetic properties. *Mater. Res. Bull.*, 2001, 36: 2357~2363

272. Pan X F, Zhang H F, Wang A M, Ding B Z, Hu Z Q. Preparation of superfine Fe-base alloy by liquidus casting. *J. Mater. Res.*, 2001, 16: 3459~3463

273. Tian S G, Zhang J H, Wu X, Yang H C, Xu Y B, Hu Z Q. Features and effect factors of creep of single-crystal nickel-base superalloys. *Metall. Mater. Trans.*, 2001, A32: 2947~2958

274. Hu Z Q, Song H W, Sun W R, Guo S R, Lu D Z. Effect of phosphorus doping in Inconel 718 alloy. The Fourth Pacific Rim Intern. Conf. on Adv. Mater. and Processing (PRICM4). *In*: Hanada S, Zhong Z Y, Nam S W, Wright R N. The Japan Institute of Metals. 2001. 2711~2714

275. Peng P, Jin Z H, Lu K, Hu Z Q. Decomposition kinetics of Cu-10 at% Co alloy studied by in-situ electrical resistance measurement. *Intern. J. Modern Physics B*, 2002, 16: 137~143
276. Qiu K Q, Wang A M, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. Mechanical properties of tungsten fiber reinforced ZrAlNiCuSi metallic glass matrix composite. *Intermetallics*, 2002, 10: 1283~1288
277. Xu M, Quan M X, Hu Z Q, Cheng L Z, Hu K Y. Thermal stability and magnetic properties of amorphous Fe-based alloys with significant supercooled liquid region. *J. Alloys Compds.*, 2002, 334: 238~242
278. Xu M, Quan M X, Hu Z Q, Cheng L Z, He K Y. Formation of amorphous $\text{Fe}_{62}\text{Co}_6\text{Zr}_6\text{Nb}_4\text{Cr}_2\text{B}_{20}$ alloy with a remarkable supercooled liquid region before crystallization. *Physica B*, 2002, 315: 96~100
279. Wang P, Wang A M, Ding B Z, Hu Z Q. Mg-FeTi_{1,2} (amorphous) composite for hydrogen storage. *J. Alloys Compds.*, 2002, 334: 243~248
280. Hu Z Q, Sun W R, Guo S R, Li Z C, Lu D Z. Effect of phosphorus on deformation mechanism and creep property of Inconel 718 alloy. *J. Iron & Steel Res., Intern. Special Issue, IFAMST*, 2002, 337~342
281. Men H, Hu Z Q, Xu J. Bulk metallic glass formation in the Mg-Cu-Zn-Y system. *Scr. Mater.*, 2002, 46: 699~703
282. Wu X, Zhang J H, Liu J L, Jin T, Xu Y B, Hu Z Q. Plastic deformation inhomogeneity in a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 2002, A325: 478~483
283. Qiu K Q, Zhang H F, Wang A M, Ding B Z, Hu Z Q. Glass-forming ability and thermal stability of $\text{Nd}_{70-x}\text{Fe}_{20}\text{Al}_{10}\text{Y}_x$ alloys. *Acta Mater.*, 2002, 50: 3567~3578
284. Akhter J I, Shaikh M A, Siddique M, Ahmad M, Iqbal M, Hu Z Q. Crystallization behaviour of amorphous $(\text{Fe}_{0.99}\text{Mo}_{0.01})_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2002, 35: 503~507
285. Niu J P, Yang K N, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Denitrogenation during vacuum induction melting refining Ni-base superalloy using CaO crucible. *Mater. Sci. Technol.*, 2002, 18: 1041~1044
286. Zhang Q S, Guo D Y, Wang A M, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. Preparation of bulk $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ metallic glass ring by centrifugal casting method. *Intermetallics*, 2002, 10: 1197~1201
287. Zhang J, Qiu K Q, Wang A M, Zhang H F, Quan M X, Hu Z Q. Pressure-induced nanocrystallization of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ bulk metallic glass. *J. Mater. Res.*, 2002, 17: 2935~2939
288. Zhang J, Wei Y H, Qiu K Q, Zhang H F, Quan M S, Hu Z Q. Crystallization kinetics and pressure effect on crystallization of $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ bulk metallic glass. *Mater. Sci. Eng.*, 2003, A357: 386~391

289. Yin F S, Sun X F, Li J G, Guan H R, Hu Z Q. Effects of melt treatment on the cast structure of M963 superalloy. *Scr. Mater.*, 2003, 48: 425~429
290. Yin F S, Sun X F, Li J G, Guan H R, Hu Z Q. Preparation of a (Ti,Nb,W)C particulate reinforced nickel-base superalloy via super-high temperature treatment of melt. *Mater. Lett.*, 2003, 57: 3377~3380
291. Liu L R, Jin T, Zhao N R, Wang Z H, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Microstructural evolution of a single crystal nickel-base superalloy during thermal exposure. *Mater. Lett.*, 2003, 57: 4540~4546
292. Liu L R, Jin T, Zhao N R, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Formation of carbides and their effects on stress rupture of a Ni-base single crystal superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 2003, A361: 191~197
293. Qiu K Q, Wu X F, Wang A M, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. Salient shear bands and second-phase addition interactions of bulk metallic glass matrix composite. *Metall. Mater. Trans.*, 2003, A34: 1147~1152
294. Hu Y Q, Zhang H F, Wang A M, Ding B Z, Hu Z Q. Preparation and hydriding/dehydriding properties of mechanically milled Mg-30 wt% TiMn_{1.5} composite. *J. Alloys Compds.*, 2003, 354: 296~302
295. Yin F S, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Effect of thermal history on the liquid structure of a cast nickel-base superalloy M963. *J. Alloys Compds.*, 2004, 364: 225~228
296. Wei H, Sun X F, Zheng Q, Hou G C, Guan H R, Hu Z Q. An inverse method for determination of the interdiffusivity in aluminide coatings formed on superalloy. *Surface and Coatings Technol.*, 2004, 182: 112~116
297. Li R X, Li R D, Zhao Y H, He L Z, Li C X, Guan H R, Hu Z Q. Age-hardening behavior of cast Al-Si base alloy. *Mater. Lett.*, 2004, 58: 2096~2101
298. Qin F X, Zhang H F, Chen P, Chen F F, Qiao D C, Hu Z Q. Corrosion behavior of bulk amorphous Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni_{5-x}Pd_x alloys. *Mater. Lett.*, 2004, 58: 1246~1250
299. Hu Z Q, Zhang Q S, Zhang HF, Ding B Z, Rao Z M. Isothermal crystallization of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk amorphous alloy near the glass transition temperature. *Mater. Sci. Forum*, 2004, 449-452: 933~936
300. Liu L R, Jin T, Zhao N R, Wang Z H, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Effect of carbon additions on the microstructure in a Ni-base single crystal superalloy. *Mater. Lett.*, 2004, 58: 2290~2294
301. Chen F F, Zhang H F, Qin F X, Hu Z Q. Molecular dynamics study of atomic transport properties in rapidly cooling liquid copper. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120: 1826~1831
302. Peng P, Jin ZH, Yang R, Hu ZQ. First principles study of effect of lattice misfit on the bonding strength of Ni/Ni₃Al interface. *J. Mater. Sci.*, 2004, 39: 3957~3963
303. Wei H, Sun X F, Zheng Q, Guan H R, Hu Z Q. Estimation of interdiffusivity of the NiAl phase in Ni-Al binary system. *Acta Mater.*, 2004, 52: 2645~2651
304. Hu Y Q, Zhang H F, Yan C, Ye L, Ding B Z, Hu Z Q. Preparation and hydrogenation

of body-centered-cubic TiCr₂ alloy. Mater. Lett., 2004, 58: 783~786

305. Hu Y Q, Zhang H F, Yan C, Ye L, Ding B Z, Hu Z Q. Hydrogenation mechanisms of Mg during reaction ball milling. J. Mater. Sci., 2004, 39: 1455~1457

306. Hu Y Q, Yan C, Zhang H F, Ye L, Hu Z Q. Preparation and hydrogenation characteristics of Mg-30wt% Ti_{37.5}V₂₅Cr_{37.5} composite. J. Alloys Compds., 2004, 375: 265~269

307. Zhang X Q, Hu Z Q, Xu J. Mechanical alloying of La₅₅Al₂₅Cu₁₀Ni₅Co₅ glass-forming alloy with refractory metals. Mater. Sci. Eng., 2004, A381: 299~307

308. He L Z, Zheng Q, Sun X F, Hou G C, Guan H R, Hu Z Q. Low ductility at intermediate temperature of Ni-superalloy M963. Mater. Sci. Eng., 2004, A380: 340~348

309. Liu D Y, Sun W S, Zhang H F, Hu Z Q. Preparation, thermal stability and magnetic properties of Fe-Co-Ni-Zr-Mo-B bulk metallic glass. Intermetallics, 2004, 12: 1149~1152

310. Qi L, Zhang H F, Hu Z Q. Molecular dynamic simulation of glass formation in binary liquid metal: Cu-Ag using EAM. Intermetallics, 2004, 12: 1191~1195

311. Qin F X, Zhaang H F, Ding B Z, Hu Z Q. Nanocrystallization kinetics of Ni-based bulk amorphous alloy. Intermetallics, 2004, 12: 1197~1203

312. Ren Y L, Zuo J H, Qiu K Q, Zhang H F, Hu Z Q. Eutectic structure and bulk glass formation in Mg-based alloys. Intermetallics, 2004, 12: 1205~1209

313. Zhao J Z, He J, Hu Z Q, Ratke L. Microstructure evolution in immiscible alloys during rapid directional solidification. Z. Metallkd., 2004, 95: 362~368

314. Guo M H, Yang Y S, Hua F, Hu Z Q. The mechanism of columnar-to-equiaxed transition during electromagnetic centrifugal solidification. Z. Metallkd., 2004, 95: 835~839

315. Tian S G, Yu X F, Yang J H, Zhao N R, Xu Y B, Hu Z Q. Deformation features of a nickel-base superalloy single crystal during compression creep. Mater. Sci. Eng., 2004, A379: 141~147

316. Sun W S, Wu E D, Zhang H F, Hu Z Q. Structural modification of supersaturated BCC-Nd(Al) solid solution. Physica B, 2005, 355: 9~13

317. Hu Z Q, Fu H M, Zhang H F, Zhang Q S. Cu-Zr-Al-Gd and Cu-Zr-Ti-Sn bulk metallic glass. Adv. Mater. Development & Performance Conf. 2005, 374

318. Zhao K, Ma Y, Lou L H, Hu Z Q. μ phase in nickel-base directionally solidified alloy. Mater. Trans., 2005, 46: 54~58

319. Zhao K, Zhou Y B, Ma Y H, Lou L H, Hu Z Q. Effect of microstructure on the oxidation behavior of two nickel-based superalloys. Corrosion Sci., 2005, 61: 961~967

320. Zhang Q S, Zhang H F, Zhu Z W, Hu Z Q. Formation of high strength in-situ bulk metallic glass composite with enhanced plasticity in Cu₅₀Zr_{47.5}Ti_{2.5} alloy. Mater. Trans., 2005, 46: 730~733

321. Fu H M, Zhang H F, Wang H, Zhang Q S, Hu Z Q. Synthesis and mechanical properties of Cu-based bulk metallic glass composites containing in-situ TiC particles. Scr. Mater., 2005, 52: 669~673

322. Liu W Y, Zhang H F, Hu Z Q, Wang H. Formation and mechanical properties of $Mg_{65}Cu_{25}Er_{10}$ and $Mg_{65}Cu_{25}Ag_{10}Er_{10}$ bulk amorphous alloys. *J. Alloys Compds.*, 2005, 397: 202~206

323. Sun W S, Zhang H F, Hu Z Q, Kulik T. Glass formation and sluggish nucleation and growth in ternary eutectic Co-Hf-B system. *J. Non-Crystalline Solids*, 2005, 351: 1696~1700

324. Hua F A, Yang Y S, Zhang Y N, Guo M H, Guo D Y, Tong W H, Hu Z Q. Three-dimensional finite element analysis of tube spinning. *J. Mater., Processing Technol.*, 2005, 168: 68~74

325. He L Z, Zheng Q, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q, Tieu A K, Lu C, Zhu H T. Effect of carbides on the creep properties of a Ni-base superalloy M963. *Mater. Sci. Eng.*, 2005, A397: 297~304

326. He L Z, Zheng Q, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q, Tieu A K, Lu C, Zhu H T. Effect of heat treatment on microstructures and tensile properties of Ni-base superalloy M963. *Mater. Sci. Eng.*, 2005, A398: 128~136

327. He L Z, Zheng Q, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q, Tieu A K, Lu C, Zhu H T. High temperature low cycle fatigue behavior of Ni-base superalloy M963. *Mater. Sci. Eng.*, 2005, A402: 33~41

328. He L Z, Zheng Q, Sun X F, Hou G C, Guan H R, Hu Z Q. $M_{23}C_6$ precipitation behavior in a Ni-base superalloy M963. *J. Mater. Sci.*, 2005, 40: 2959~2964

329. He L Z, Zheng Q, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q, Tieu A K, Lu C, Zhu H T. High-temperature creep-deformation behavior of the Ni-based superalloy M963. *Metall., Mater. Trans.*, 2005, 36A: 2385~2391

330. Wei H, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q, Hou G C. Estimation of interdiffusivities of the pseudo NiAl binary phase formed in a nickel-based superalloy by pack cementation. *J. Mater. Res.*, 2005, 20: 2340~2347

331. Liu C T, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Oxidation of the single-crystal Ni-base superalloy DD32 containing rhenium in air at 900 and 1000°C. *Surface and Coatings Technol.*, 2005, 197: 39~44

332. Liu C T, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Effect of rhenium addition to a nickel-base single crystal superalloy on isothermal oxidation of the aluminide coating. *Surface and Coatings Technol.*, 2005, 194: 111~118

333. Huang L, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Oxidation behavior of the directionally solidified Ni-base superalloy DS951 in air. *Oxidation of Metal*, 2005, 64: 303~309

334. Iqbal M, Akhter J I, Sun W S, Zhao J Z, Ahmad M, Wei W, Hu Z Q, Zhang H F. Effect of Fe substitution on the crystallization and mechanical properties of $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_{5-x}Fe_x$ alloys. *Mater. Lett.*, 2006, 60: 662~665

335. Iqbal M, Akhter J I, Sun W S, Zhang H F, Hu Z Q. Synthesis and mechanical properties of an amorphous Zr-Ni-Al-Cu alloy. *J. Alloys Compds.*, 2006, 422: 218~222

336. Iqbal M, Hu Z Q, Zhang H F, Sun W S, Akhter J I. Synthesis and characterization of

bulk amorphous $Zr_{65}Cu_{18}Ni_9Al_8$ and $[Zr_{0.65}Cu_{0.18}Ni_{0.09}Al_{0.08}]_{98}Er_2$ alloys. *J. Non-Crystalline Solids*, 2006, 352: 3290~3294

337. Yang J X, Zheng Q, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Relative stability of carbides and their effects on the properties of K465 superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 2006, A429: 341~347

338. Yang J X, Zheng Q, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Formation of μ phase during thermal exposure and its effect on the properties of K465 superalloy. *Scr. Mater.*, 2006, 55: 331~334

339. Peng P, Zhou D W, Liu J S, Yang R, Hu Z Q. First-principles study of the properties of Ni/Ni₃Al interface doped with B or P. *Mater. Sci. Eng.*, 2006, A416: 169~175

340. Peng P, Soh A K, Yang R, Hu Z Q. First-principles study of alloying effect of Re on properties of Ni/Ni₃Al interface. *Computational Mater. Sci.*, 2006, 38: 354~361

341. Dong W B, Zhang H F, Sun W S, Ding B Z, Hu Z Q. Formation, thermal stability and mechanical properties of Zr-Nb-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses. *Mater. Trans.*, 2006, 47: 1294~1298

342. Huang L, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Effect of rhenium addition on isothermal oxidation behavior of single-crystal Ni-based superalloy. *Surface & Coatings Technol.*, 2006, 200: 6863~6870

343. Li N, Sun W R, Xu Y, Guo S R, Lu D Z, Hu Z Q. Effect of P and B on the creep behavior of alloy 718. *Mater. Lett.*, 2006, 60: 2232~2235

344. Hu Z Q, Guo J T. Development of high temperature materials for energy market in China, *Mater.*, for *Adv. Power Eng.*, 2006, Proc. of the 8th Liège Conf. Part I, *In: Lecomte-Beckers J, Carton M, Schubert F, Ennis P J.* 2006. 189~200

345. Wang H, Fu H M, Zhang H F, Hu Z Q. In-situ Cu-based bulk metallic glass composites. *Intern. J. Modern Physics B*, 2006, 20: 3963~3968

346. Pan D G, Zhang H F, Wang A M, Hu Z Q. Enhanced plasticity in Mg-based bulk metallic glass composite reinforced with ductile Nb particles. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89: 261904

347. Zhu Z W, Zhang H F, Sun W S, Ding B Z, Hu Z Q. Processing of bulk metallic glasses with high strength and large compressive plasticity in Cu₅₀Zr₅₀. *Scr. Mater.*, 2006, 54: 1145~1149

348. Fu H M, Wang H, Zhang H F, Hu Z Q. In situ TiB-reinforced Cu-based bulk metallic glass composites. *Scr. Mater.*, 2006, 54: 1961~1966

349. Fu H M, Wang H, Zhang H F, Hu Z Q. The effect of Gd addition on the glass-forming ability of Cu-Zr-Al alloy. *Scr. Mater.*, 2006, 55: 147~150

350. Zhang H F, Wang A M, Li H, Sun W S, Ding B Z, Hu Z Q, Cai H N, Wang L, Li W. Quasi-static compressive property of metallic glass/porous tungsten bi-continuous phase composite. *J. Mater. Res.*, 2006, 21: 1351~1354

351. Dong W B, Zhang H F, Sun W S, Wang A M, Li H, Hu Z Q. Zr-Cu-Ni-Al-Ta glassy matrix composites with enhanced plasticity. *J. Mater. Res.*, 2006, 21: 1490~1499

352. Dong W B, Zhang H F, Cai J, Sun W S, Wang A M, Li H, Hu Z Q. Enhanced plasticity in a Zr-based bulk metallic glass containing nanocrystalline precipitates. *J. Alloys Compds.*, 2006, 425: 1~4
353. Cai J, Ma G C, Liu Z, Zhang H F, Hu Z Q. Influence of rapid solidification on the microstructure of AZ91HP alloy. *J. Alloys Compds.*, 2006, 422: 92~96
354. Zhu Z W, Zhang H F, Pan D G, Sun W S, Hu Z Q. Fabrication of binary Ni-Nb bulk metallic glass with high strength and compressive plasticity. *Adv. Eng. Mater.*, 2006, 8: 953~957
355. Liu D Y, Zhang H F, Hu Z Q, Gao W. Magnetic and corrosion properties of $Fe_{56}Co_7M_2Mo_5Zr_{10}B_{20}$ (M = W or Ni) bulk metallic glasses. *J. Alloys Compds.*, 2006, 422: 28~31
356. Zhang H, Zhang Z F, Wang Z G, Qiu K Q, Zhang H F, Zhang Q S, Hu Z Q. Fatigue damage and fracture behavior of tungsten fiber reinforced Zr-based metallic glassy composite. *Mater. Sci. Eng.*, 2006, A418: 146~154
357. Liu J, Zhao J Z, Hu Z Q. Pressure effect on the formation and the thermal stability of glassy Cu. *Computational Mater. Sci.*, 2006, 37: 234~238
358. Hu Z Q, Ren Y L, Jin T, Sun X F, Guan H R. Influence of prolonged exposure on the microstructure and stress-rupture property of a single crystal Ni-base superalloy. *Mater. Sci. Forum*, 2007, 539-543: 3042~3047
359. Ma G F, Zhang H F, Li H, Hu Z Q. Wetting behavior of molten In-Sn alloy on bulk amorphous. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91: 181905
360. Zhu Z W, Zhuang H F, Sun W S, Hu Z Q. Effect of Zr addition on the glass-forming ability and mechanical properties of Ni-Nb alloy. *J. Mater. Res.*, 2007, 22: 453~459
361. Liu W Y, Zhang H F, Wang A M, Li H, Hu Z Q. New criteria of glass forming ability, thermal stability and characteristic temperatures for various bulk metallic glass systems. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A459:196~203
362. Pan D G, Liu W Y, Zhang H F, Wang A M, Hu Z Q. Mg-Cu-Ag-Gd-Ni bulk metallic glass with high mechanical strength. *J. Alloys Compds.*, 2007, 438: 142~144
363. Iqbal M, Akhter J I, Hu Z Q, Zhang H F, Qayyum A, Sun W S. Mechanical properties and ion irradiation of bulk amorphous $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ alloy. *J. Non-Crystalline Solids*, 2007, 353: 2452~2458
364. Cai J, Ma G C, Liu Z, Zhang H F, Wang A M, Hu Z Q. Influence of rapid solidification on the mechanical properties of Mg-Zn-Ce-Ag magnesium alloy. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A456: 364~367
365. Pan D G, Zhang H F, Wang A M, Wang Z G, Hu Z Q. Fracture instability in brittle Mg-based bulk metallic glasses. *J. Alloys Compds.*, 2007, 438: 145~149
366. Li J D, Wang L, Zhang H F, Hu Z Q, Cai H N. Synthesis and characterization of particulate reinforced Mg-based bulk metallic glass composites. *Mater. Lett.*, 2007, 61: 2217~2221

367. Fu H M, Zhang H F, Wang H, Zhang M X, Hu Z Q. Multifarious fracture features of CuZrAlGd(Ag) bulk metallic glasses. *Adv. Mater. Res.*, 2007, 29-30: 47~50
368. Wang H, Fu H M, Zhang H F, Hu Z Q. A practical thermodynamic method to calculate the best glass-forming composition for bulk metallic glasses. *Intern. J. Nonlinear Sci. and Numerical Simulation*, 2007, 8: 171~178
369. Liu D Y, Gao W, Li Z W, Zhang H F, Hu Z Q. Electro-spark deposition of Fe-based amorphous alloy coatings. *Mater. Lett.*, 2007, 61: 165~167
370. Freels M, Liaw P K, Wang G Y, Zhang Q S, Hu Z Q. Stress-life fatigue behavior and fracture-surface morphology of a Cu-based bulk-metallic glass. *J. Mater. Res.*, 2007, 22: 374~381
371. Ma J C, Yang Y S, Tong W H, Fang Y, Yu Y, Hu Z Q. Microstructural evolution in AISI 304 stainless steel during directional solidification and subsequent solid-state transformation. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A444: 64~68
372. Iqbal M, Sun W S, Zhang H F, Akhter J I, Hu Z Q. Effect of additional elements on mechanical properties of a specially constituted Zr-based alloy. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A447: 167~173
373. Shui L, Jin T, Tian S G, Hu Z Q. Influence of precipitate morphology on tensile creep of a single crystal nickel-base superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A454/455: 461~466
374. Liu J, Zhao J Z, Hu Z Q. MD study of the glass transition in binary liquid metals: Ni₆Cu₄ and Ag₆Cu₄. *Intermetallics*, 2007, 15: 1361~1366
375. Yu J J, Sun X F, Zhao N R, Jin T, Guan H R, Hu Z Q. Effect of heat treatment on microstructure and stress rupture life of DD32 single crystal Ni-base superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A460: 420~427
376. Yang J X, Zheng Q, Sun X F, Guang H R, Hu Z Q. Topologically closed-packed phase precipitation in a nickel-base superalloy during thermal exposure. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A465: 100~108
377. Yang J X, Zheng Q, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Morphological evolution of gamma prime phase in K465 superalloy during prolonged aging. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A457: 148~155
378. Yu J J, Sun X F, Jin T, Zhao N R, Guan H R, Hu Z Q. Effect of Re on deformation and slip systems of a Ni base single-crystal superalloy. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A458: 39~43
379. Liu Y, Yu J J, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. High cycle fatigue behavior of a single crystal superalloy at elevated temperature. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A454/455: 357~366
380. Xia P C, Yu J J, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. The influence of thermal exposure on the microstructure and stress rupture property of DZ951 nickel-base alloy. *J. Alloys Compds.*, 2007, 443: 125~131
381. Xia P C, Yu J J, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Influence of thermal exposure on γ' precipitation and tensile properties of DZ951 alloy. *Mater. Characterization*, 2007, 58: 645~651

382. Xia P C, Yu J J, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Influence of heat treatment on the microstructure and stress rupture properties of DZ951 alloy. *J. Mater. Processing Technol.*, 2007, 186: 315~322
383. Liu J D, Jin T, Zhao N R, Wang Z H, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Temperature dependence of deformation mechanism in bonding zone of TLP joint of Ni-base single crystal superalloy. *Sci. and Technol. of Welding and Joining*, 2007, 12: 381~385
384. Zhou P J, Yu J J, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Role of yttrium in the microstructure and mechanical properties of a boron-modified nickel-base superalloy. *Scr. Mater.*, 2007, 57: 643~646
385. Wang W J, Jin T, Liu J L, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Role of Re and Co on microstructures and γ' coarsening in single crystal superalloys. *Mater. Sci. Eng.*, 2008, A479: 148~156
386. Chu Z K, Yu J J, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. High temperature low cycle fatigue behavior of a directionally solidified Ni-base superalloy DZ951. *Mater. Sci. Eng.*, 2008, A488: 389~397
387. Iqbal M, Akhter J I, Zhang H F, Hu Z Q. Synthesis and characterization of bulk amorphous steels. *J. Non-crystalline Solids*, 2008, 354: 3284~3290
388. Iqbal M, Akhter J I, Zhang H F, Hu Z Q. Synthesis and mechanical properties of Zr-based bulk amorphous alloys. *J. Non-crystalline Solids*, 2008, 354: 3291~3298
389. Tarig N H, Iqbal M, Shaikh M A, Akhter J I, Ahmad M, Ali G, Hu Z Q. Evolution and microstructure and non-equilibrium phases in electron beam treated $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk amorphous alloy. *J. Alloys Compds.*, 2008, 460: 258~262
390. Liu J L, Jin T, Sun X F, Zhang J H, Guan H R, Hu Z Q. Anisotropy of stress rupture properties of a Ni-base single crystal superalloy at two temperatures. *Mater. Sci. Eng.*, 2008, A479: 277~284
391. Hu Z Q, Yang Y S, Zhang H F. Fundamentals and advantages of rapid solidification. *BAOSTEEL-2008*, 2008
392. Liu J L, Jin T, Zhao N R, Wang Z H, Sun X F, Guan H R, Hu Z Q. Influence of TLP bonding on creep deformation of a nickel-base single crystal superalloy at high temperature. *Superalloys 2008, In: Reed R C et al. 2008. 296~300*



点滴感悟

为科教兴国培养高素质科技人才

胡壮麒

中国科学院金属研究所

当今世界，以信息技术为代表的高新技术正日益影响着全球的经济的发展，面向未来、面向世界科技发展、面向我国四化建设的需要，迎接知识经济的挑战，我们要抓住机遇，必须培养一大批具有创新思想、不怕困难、勇于拼搏的青年科技人才，才能完成科教兴国的历史任务。青年人是祖国的希望和未来，我们老一代的责任和使命是能够让年轻人站在我们的肩上去攀登科学高峰，为国家和民族的兴旺发达做出努力。

多年来作为博士生导师，我有以下几点体会和感受。

1 研究工作创新胜于重复

江泽民总书记曾指出“要迎接科学技术突飞猛进和知识经济迅速兴起的挑战，最重要的是坚持创新。”“创新是一个民族进步的灵魂，是国家兴旺发达的不竭动力。”我们要培养高素质的科技人才，只有培养研究生的创新意识，才能在研究工作中不断取得新的成果。首先，要为研究生选择有新意的课题，把他们带到国际前沿的领域，然后放手让他们自己去闯。同时告诫他们不要重复别人已经做过的工作，否则就不会有新东西。比如中国科学院院长奖学金特别奖获得者金华，她是吉林大学毕业，来金属研究所攻读博士学位的。我当时为她选择的研究题目是“高 T_C 超导晶须研究”。当时国内正是超导热，但一般都是粉末烧结的方法来研究超导，而高 T_C 超导晶须研究是试图用单晶来改善超导体性能，在国内还没有人研究。我们查阅资料，得知美国麻省理工学院材料系也在计划做这项工作，说明这项工作在国内外都是新的课题。金华经过努力，做出了超导晶须，而且单晶生长得非常好。她又进一步做了单晶性能测试等工作，都取得了很好的结果。金华在国外有影响的杂志发表了十多篇文章，她成为一名优秀的博士生。

如果是重复别人的工作，没有做出新东西，要想发表文章是很困难的，因为该做的别人都做过了。我的另一名博士生范国江的工作是用机械合金化研究亚稳材料，当时一般是用快速凝固的方法制备亚稳材料，而他利用一台球磨机，采用高温球磨的方法研究非平衡合金的制备过程。结果发现粉末经过球磨以后，温度突然升高，粉与粉之间发生化学反应，生成新的纳米材料，这是一个新的发现，利用球磨的方法多晶材料也可以形成非晶、微晶。但这种非晶的机制与快冷形成的非晶不一样，从物理的角度可以深入研究，这样他的工作就有了创新。此项工作他发表了 20 多篇论文。由此范国江获得了中国科学院院长奖学金特别奖。

杨院士博士后、焦育宁、张伟强博士开展的电磁离心铸造研究，也是一项很有意义

的工作。本来离心铸造已经是老掉牙的研究课题，我们为什么开展这项工作呢？因为我国曾引进生产化肥、乙烯等成套重大设备，而一套设备中就有 200~400 t 炉管，用量很多，全部依靠进口，而且炉管的使用寿命不长，中国石化总公司给我们的课题是如何延长炉管的使用寿命。生产耐热钢的炉管是采用离心铸造的技术。为了提高炉管的使用寿命，几个学生想办法在电磁场下加力进行离心铸造，结果材料的成分不变，而使用性能提高了 20%~30%。本来是两个很普通的工艺加在一起产生新的工艺，使研究工作具有新生命力。这项成果我们已经申请专利，目前中国石化总公司又追加经费在扬州进行 1:1 的推广生产。

磷在材料中一直被认为是有害杂质，甚至在普通钢中都是有害的。孙文儒，宋洪伟，徐岩，杨树林等博士通过热处理、交互作用等方法控制磷的偏析，使 GH169 铁基合金使用寿命从 120h 提高到 500h。这项工作很容易推广，因为是在老合金上进行改造，从而提高合金的使用寿命。目前这项研究正在积极申请国家“十五”规划的重大课题。

金属研究所之所以发展成为国内外具有一定知名度的材料科学与工程研究发展基地，就是在研究工作中不断创新，只有创新才能在竞争中发展。作为导师要为学生的创新提供条件和环境。导师的思想要敏锐，如果老师的思想不活跃，学生的思想很难活跃。例如，合金钢中磷的偏析研究，我根据国内外的研究动态提出新研究方向，和他们共同研究确定实验方案，具体的研究思路和方法放手让年轻人去闯，当他们做出一定的成果，及时帮助他们总结分析研究工作的创新点，支持他们申请国家重大课题，争取更多的经费将研究工作深入下去。我的一名博士后王华明在快凝非平衡凝固高温合金的研究中发现碳化物出现花瓣形状，而长期以来一直认为高温合金中的碳化物只有两种形式，一种是书写体，一种呈颗粒状，而花瓣状是从未有过的第三种形态。我和他共同研究验证了实验结果后，积极支持并帮助他很快申请到国家重大基金课题，使年轻人在新开辟的研究领域中崭露头角，这样不仅把研究生的课题研究国家的经济建设和生产实际相结合，而且在国际前沿上有所开拓，使高素质的青年学科带头人迅速成长起来，挑起祖国科技事业的大梁。

2 成功之路勤奋胜于灵感

我经常教育学生，研究工作不能单凭小聪明，一定要勤奋，如爱迪生有句名言，当他谈到为什么取得上千项专利成果时说：“取得成果主要是 98% 的冒汗，2% 的聪明才智”，我非常欣赏这句名言。一个人的成功首先是勤奋，在干中出真知，每年研究生入学时，我都跟同学们讲一讲。实际上看一个学生的发展主要在于他是否勤奋。勤奋的学生很容易出成果，比如我的一个博士生，他几乎是没有星期天，整天在研究室里做实验，博士毕业时有十几篇论文发表。研究生勤奋是一方面，同时作为导师要给他们压重担，使他们感到工作有压力才行。获中国科学院院长奖学金特别奖的金华和范国江博士都是在实验室里拼命干的，现在他们都拿到洪堡奖学金到德国留学。尤其金华是个女同学，当时过了 27 岁并已经结婚，但为了完成博士论文顾不上要小孩。他们这种拼搏精神，作为老师也是非常感动的。勤奋是年轻人成材的关键，只有实干才能出真知。比如说我不是很聪明的人，我只有挤时间，你花一个小时，我用两个小时，少睡点觉，多学一点，

多干一点。我经常对学生说，只有干才能领会到研究工作中的规律，否则就是空的。

3 以身作则，身教胜于言教

要把学生带好，老师是关键。老师的一举一动都看在学生的眼中，老师必须以身作则，身教胜于言教。我坚持的原则是“己所不欲，勿施于人”，老师要求学生勤奋苦干，老师就不能懒惰。要求学生节俭，不乱花课题经费，老师就不能大手大脚。所以凡是要求学生做到的，自己首先做到。平时我的草稿纸都是两面用，连打字稿也是两面用，学生都看到了，这样你要求学生节俭，学生就比较容易接受。在大家讨论问题时，要平易近人、发扬民主，比如在学生毕业后出国的问题上，我主张学生毕业时有机会就让他们出去看看，开开眼界，学习一些东西是很有必要的。因为我自己有亲身经验，到美国一年的时间学习了许多的东西。出国并不是一件坏事，这对学生的发展很有好处，所以对学生要求出国不能批评，要理解支持和引导，同时教育他们学成后不忘报效祖国。

有的外地学生刚来时老想家，一年回去两次还想家。我给学生讲，1952年我们大学毕业分配来到金属研究所后，由于工作需要我放弃了多次探亲的机会，直到1961年生大病才回家养病。我的这段经历对学生的教育意义很大，以后很少有学生无事往家跑。但是在学生真正需要帮助时，老师就要及时帮助他们。一次有个学生到我家来找我，说父亲病危想回去看看，同意他回去后，他站在门口还不走，我立刻想到他家在湖南，路费很贵，就问他是不是经济上有困难，学生说“是”，我立即借一笔钱给他，这个学生很感动，回去处理好家事很快就回来了。

老师要求学生做到的，老师必须首先做到，要求学生多看文献，自己就必须多看文献，老师自己做不到的事情不要强求学生去做，在这方面是非常重要的。

4 师生关系启发胜于责备

在平时对学生以启发为主，但是学生犯错误的时候也要及时指出来。一个博士生有次做实验时，没有打招呼，一下花了几千元的实验费，当他来找我签字报销时，我才知道这件事，当时就给他指出没有讨论实验方案就擅自花这么多的钱去做实验的做法是不对的，让他写个书面检讨后，才给他签字报销。因为学生都是年轻人，作为老师有责任帮助和指导他们，平时都是以启发为主，多表扬他们的优点，严重的还是要指出来。比如有个学生学习很努力，工作也很勤奋，就是在实验室里乱放东西，我在表扬他的同时指出实验室弄得这么脏，工具乱放是不合乎要求的，他很高兴地接受我的批评并改正了不足。

老师与学生的关系一定要融洽。如果老师和学生的关系很紧张，甚至学生要求换老师，这样就不可能聚精会神地搞科研。十几年来，我与学生的关系十分融洽，学生无论在工作或生活上的困难我都热心地帮助解决，他们的论文我都要逐字逐句地仔细认真修改，并在修改地方注明修改的原因，并告诉学生写论文和研究工作一样要严谨认真一丝不苟，连个标点符号也不能马虎，大写、小写一定要分清。学生论文经过我几次修改后，质量明显提高。

要给学生创造发挥聪明才智的条件和机会，所以只要有机会我就带研究生参加国内外的学术会议，并让他们做报告，使他们在国际交流中成长。因为当年李薰、师昌绪等老科学家也是这样培养我们的，1954年第一届金属研究工作报告会就是让我去做报告的。

只有老师想着学生，学生才能想着老师。所以我有事他们都积极主动来帮忙，我要搬家，学生都来了，只用两个小时就全部弄好了，不必要我操心。对这件事情，我很欣慰。我对学生一视同仁，不分亲疏，无论考试来的学生，还是定向培养的学生，还是联合培养的学生，都是我的学生。到年底发奖金也是一视同仁，即使是东北大学的博士生，由于他长期在我这里工作，我也发给他奖金，这样学生觉得很公平。

长期以来我们师生的情意很深，即使是已经毕业的学生，他们也不间断与我联系。我有一本学生通讯录，有的学生换了工作单位，会马上通知我新的单位地址。

在实践中我总结出高素质人才的必备条件有：

“Confidence”攻克堡垒的自信心，学生做工作时必须有信心，如果他自己都没有信心，这个工作必定做不好。培养博士生与培养大学生与硕士生不一样，硕士生是培养他如何做好科研工作，博士生必须有创新能力。所以要有很强的心理素质去克服困难，老师不能整天跟着他们，如果学生做工作老师总是跟在后面，这个学生是培养不出来的。做博士论文要让学生自己去闯，他必须有攻克堡垒的信心。

“Creativeness”高度强烈的创新欲望，这也是博士生的基本素质，没有创新的欲望，就不会有创新的工作和研究论文。

“Competition”百折不挠的求胜决心，学生在竞争中必须有克服困难的决心，力争上游，争取第一，才能做出好成绩。

“Contribution”为国为民的牺牲精神，要少享受多贡献，特别是在市场经济中，不能老想出国和赚钱，要想着为国家作贡献。

“Cooperation”互帮互助的合作精神，博士生之间的工作是有联系的，要相互交流，相互配合，才能做出高质量的论文。

作为导师要为学生提供理想的研究课题，有了理想的课题，还要有足够的科研经费，因为我们是实验科学，所以老师很大的一个任务是给学生争取足够的经费开展研究工作。没有课题经费，无法做实验，论文怎么能写出来呢。而学生的工作也是老师整个研究工作的一部分，我感到在培养学生的过程中，年轻人思想活跃，自己也更加年轻了。我是非常喜欢带学生的，因为我承担的国家攻关的大课题都是学生在做，取得创新的成果学生起了很大的作用。学生也通过这些工作的锻炼成长起来。到目前为止，我培养了50多名博士生，都在国内外的大学科研机构担任重要职务。看到学生的成长我很高兴。我希望学生有成就作出贡献，我也预祝他们在今后的学习和工作中取得更大的成绩，成为科教兴国的主力军。

兼收并蓄 复合嫁接 培养新的生长点

胡壮麒

1 思维特色形成背景

我出生于 1929 年，这是军阀混战的年代，祖国正在遭受世界列强的凌辱欺侮、任意宰割和蹂躏，中国老百姓正处在横征暴敛、民不聊生、惨绝人寰的苦难年代。

新中国成立前的很多情景我至今记忆犹新。“七·七”事变后，日寇侵入上海，童年的我每次走过日本军队在江湾的司令部门口，就有一种恐惧感，日本兵拿着上了刺刀的步枪来回巡逻，我们在江湾的老家被日军炮弹炸毁，我们全家逃难到租界内，我寄住在父亲的一位姓丁的朋友家中。旧社会的上海，我亲眼看到过日本兵、美国兵、英国兵、法国兵，甚至还有印度和越南的附庸国兵与警察，在中国的土地上耀武扬威，为非作歹；我看到过日本兵在大白渡桥上对电车上的乘客搜身，他们的大批装甲车和坦克在南京路上开过；我看到过美国兵乘着吉普车在马路上横冲直撞。在我国的领空也是如此，除了日本的飞机外，有一次我看到一百多架美国飞机同时在上海的上空飞过；我还看到黄浦江上日本军舰、英国军舰和美国军舰肆意游弋。总之，在我幼小的心灵中深深烙下了国难当头的印记。我的童年和青少年就是在这种环境下生活过来的。

我的父亲本来在一家广告公司工作，老板猝死后，老板家属辞退了我父亲，不得已，父亲自己开了一个广告公司，慢慢地变成一个小康之家。我进入父亲曾求学的圣芳济中学念书，他认为我长大了要想挣钱，必须掌握英语，我的英语就是在这所中学打下了坚实的基础。中学毕业后的暑假期间，我集中精力复习，准备迎考大学。那时不是全国统一考试，为了有把握考入一所大学，我报考了沪江大学、交通大学、之江大学和东吴大学，每个大学考两天；很幸运我都考取了。我听说沪江大学化学系很有名，全校 1/5 的学生是化学系的，而我又喜爱化学，再加上大姐也在这所大学念书，有个照顾，于是挑选了沪江大学。现在看来当时的选择是对的，我们化学系仅 1952 年毕业的同学中就有 3 位院士。

4 年的大学生活大大地提高了我的专业水平，对我的成长影响最大的有唐宁康教授、吴浩青教授和蔡尚思教授。唐宁康教授在美国学成归国后献身祖国教育事业；吴浩青教授(中国科学院院士)教的课较多，都是化学的基础专业知识；蔡尚思教授教我们“社会发展史”等政治课程，他对我的思想成熟有很大影响。

当时的学习很紧张，课程和实验排得满满的，同学们戏称从女学生的穿戴打扮即可大致猜出是理学院的学生，还是商学院、文学院的学生。还有一件事需要强调，在大学学习期间，新中国成立后天翻地覆的变化使我在大量的事实面前认识到只有中国共产党才能救中国的真理。我在 1950 年加入了新民主主义青年团。在大学三年级时，党组织安

排我担任了化学学会主席，提高了我的组织工作能力。化学学会由于在党的领导下，加上占全校 1/5 的学生，在全校很有影响；我们化学系获得很多奖状，无论是政治活动还是体育和文娱活动，都是名列前茅，有声有色。

我们这一班的同学学习非常刻苦，都想学好本领建设祖国，因为我们认为只有把科学技术搞上去，中国才能真正强大，世界列强才不敢再欺侮我们。1949 年新中国成立后，国家逐渐强大了，人民扬眉吐气了，原子弹、氢弹爆炸了，超音速飞机、导弹、人造地球卫星上天了，核潜艇下海了，祖国的繁荣昌盛使我越发认识到科学技术的重要性。

在这样的政治觉悟下，好男儿志在四方，我一心报国，决心为人民服务，到国家最需要的地方去，因此在毕业分配表上，勇敢地填上了 3 个无条件：到什么地方无条件，分配到什么单位无条件，搞什么专业无条件。后来到了东北，由于研究工作紧张，一次次放弃探亲假，直到 9 年以后由于患肺结核病全休，才回上海求医，住进了中山医院。母亲说，你去东北这么多年也想不到回来看看你妈，现在生病了才想到回上海要我照顾你。这件事我牢记在心，内疚的心情久抹不去，后来我把母亲接到沈阳来，一住 14 年，直到她 93 岁去世，算是尽了孝心。

为建设祖国尽一份心力，献身科技，强国富民，这就是我几十年科研工作的内驱力。

2 思维亮点

2.1 发愤图强，科技强国

建设祖国，使我们的国家成为世界强国，这就是我从事科研工作的动力。新中国刚成立时，国家年产钢仅几十万吨。国家把东北作为重工业建设的基地，因为东北具有一些旧工业基础。1952 年，上海的 6000 多名大学毕业生分乘两列专车，从上海北站到达沈阳南站，整整花了 75 个小时。青年人凭着一股工作热情，再累也是兴奋的；大家慷慨激昂，决心要在东北大干一番。我参加工作后被指派的第一个任务就是到抚顺钢厂研究如何提高钢的质量和产量，我们用厂内废弃的碎耐火砖代替萤石造渣，调整了熔渣组成，改善其流动性，从而使炉壁的寿命提高了一倍多。我们仔细研究了电炉炼钢还原期的冶炼物理化学反应过程，发现电炉炼钢的还原期可以缩短，从而在保证钢的质量的基础上大大提高了产量。在研究滚珠轴承钢的一般空隙时，我们发现其成因不是由于钢中含氢量较高造成的，而是组织中二相引起微电池的作用引起的。于是我们改变了条件，从而减少了钢材的报废率。我后来又随方炳先生去大连钢厂研究电炉氧气炼钢，这项研究从事了两年时间。在中国这是开创性的研究，经过反复试验研究，我们在炼钢的氧化阶段，把加矿石供氧改变为直接吹入氧气，从而达到迅速降碳和降磷的目的。研究结果证明可提高生产率 30%，且降低电能消耗 30%。

后来，根据国家新的规划，我又投身于国防急需的高温合金新材料研究。祖国的召唤就是方向，就是命令，不懂就学。师昌绪院士派我去株洲市某厂，接受一项废气涡轮增压器的研制任务，目的是改进直升机的性能，提高升限，使之适合于高原飞行的环境。这种增压器形状复杂，无余量加工，一次成型，工艺又复杂，特别是在 2×10^4 r/min 和 800°C 高温下工作，对质量要求十分苛刻。完成任务的期限很短，加重了任务的难度。我

们硬是大胆创新，刻苦钻研，按期研制成功，为增强我国国防实力作出了贡献。

20 世纪 60 年代，苏联突然背信弃义，撤走专家，停止援助，妄图压服我国。国家下达了研制空心涡轮叶片的任务，把最困难的九小孔精铸方案交给了我们研究所，李薰和师昌绪两位院士坚定地接下了任务。空心涡轮叶片最小的孔直径只有 0.5mm，叶片长 80mm，而且带弯角，简直是一件精美的手工艺品。研制工作的关键是选好型芯材料。我们在大量的研究方案中，选择了氧化铈和磷酸盐两个方案，但都先后失败了。研制工作一时受阻，后来我在查阅国外有关文献时，在一份国外有关铸造的杂志中，发现一家公司反复登出销售石英管的广告，这给了我很大的启示，我越想越有意思，为什么在铸造专业杂志上登出销售石英管的广告？厂家不会那么笨，白花钱去登广告。我想型芯材料如果是空心的，将来脱芯就容易得多，而用石英管既可保证内壁光滑，又可弯成一定的角度，我的思路豁然开朗，悟出了石英管广告隐含的真理(这又一次启发我，学习外文的重要性，不单外文文献有用，就是某些专业杂志中的广告也往往包含着科技信息)。用石英管作为九小孔型芯材料的空心叶片终于制成了，这一成果使得航空发动机燃气进口温度可提高 100℃。当时英国和苏联都不走这条路，只有美国例外。我们用这种空心叶片装备的发动机为国家创造了重大的经济效益和社会效益，出口已超过 300 台，国家还在大连建设了专门生产这种石英管的厂家。这项研究成果获得了国家科技进步一等奖。

一个人的生命是有限的，为国家服务的精神是无限的。有正确的科技强国的推动力，任何困难都是暂时的。正是由于生命是有限的，所以必须奋发图强、废寝忘食地在有限的生命中谱写出有价值的一页，为祖国的建设添砖加瓦。为此，我常常强调要注重将科研成果转化为生产力，不要单纯为了写几篇论文，文章写完就算完事了，这没有多大价值。我在担任以基础理论研究为主的快速凝固非平衡合金国家重点实验室主任期间，始终贯彻这种思想，既有高质量的论文，也有新材料、新技术的成果，甚至还有技术转让的成果，我认为这才是实实在在地为国家建设作贡献。

2.2 创新思维：学识深度与广度的辩证法

科技创新现在越来越引起世界各国的注意，我国也不例外。我认为，科学家的创新研究，既依赖于学识的广度，又依赖于学识的深度。先谈学识深度。创新不是虚无缥缈的幻想，必须要有坚实的理论基础，很难想象没有思想基础的人，通过异想天开，立刻有创新的突破。据我一生从事科研的经验，可以证明这一点。例如，我们在 20 世纪 60 年代初仿制了国外的 IN100 铸造镍基合金，在研究中我们从凝固偏析等各个方面做了深入的工作，发现了内在的一些规律。为了改善其组织稳定性，提高其使用寿命，我们优化了合金成分，发展成 K17G 铸造镍基合金，满足了长寿命发动机的要求，坦率地说，这项成果是在当时研究工作的基础上的突破性创新。没有以前的研究基础，我们断然不能提出新的改进措施，现在我们又在这个研制工作的基础上发展出 951 合金材料，这个新合金材料绝对不是仿制品，而是“脱胎换骨”的创新，具有更好的综合性能，高强度、低比重、抗氧化、高初熔温度和良好的抗疲劳性能，受到了发动机设计单位的高度重视。

我在几十年的科研工作中，坚持沿着凝固学这根基础学科主线开展创新思维，并注重在研究中不断补充它、发展它。可以说，我进行的每一项研究工作都尽可能围绕凝固学展开，如定向凝固、快速凝固、电磁离心凝固、高压下凝固等。我发现金属材料中的

缺陷很多是从液态凝固成固态过程中形成的(如宏观偏析、疏松、热裂等),而且很难在固态中加以消除。打一个比方,这好比母体的某些带病基因会遗传给胎儿。因此,我感到研究凝固技术至关重要,因为它对产品的质量影响重大,通过凝固研究,可以发展出很多新技术和新材料。

再谈科技创新与知识广度的关系。要创新,就要注意知识生长点,抓住学科交叉研究的“亮点”。我们根据国家石油化工总公司提出的提高耐热炉管寿命的要求,分析了裂纹常常沿柱状晶扩展的现象。由于柱状晶是用离心铸造技术凝固的必然产物,于是我们提出在电磁场和离心力场的复合物理场下,改变凝固的组织,使柱状晶组织改变成等轴晶组织,创造了一种全新的技术(国内外都未曾有过成果报道),结果使持久蠕变性能大幅度的提高,使HK级耐热钢的性能在不改变成分的情况下,达到HP级耐热钢的性能。这项成果的技术路线的关键是什么?就是用几种已有的技术交叉融合在一起,“杂交”研制出新的“品种”。

科研工作的灵魂是创新,是别开生面,有时还要别出心裁。我们在研制微晶催化剂材料和微晶储氢材料的过程中,这方面的体会是很深刻的。以前,某些催化材料和储氢材料生产程序,按常规是冶炼成锭、粉碎、磨粉、筛分。我们提出了一个全新的快速凝固喷粉技术,一反常规,简化为冶炼、超声雾化成粉,把一个长流程变成一个短流程。这种新技术带来一系列优点:组织细化、偏析减轻、活性增加、粉末球化、流动性改善、环境污染好转,具有很强的生命力,初步技术转让已获得约300万元的收入。目前,我们正在进一步设法把快速凝固新技术嫁接到其他材料上去。

再举一例,目前生产空心叶片的技术是采用型芯工艺,不论第一代、第二代或者第三代空心叶片都是如此。要放入型芯,为了提高冷却效率,设计的型腔越来越复杂,因此带来了一个新的问题,即不易把型芯脱去,废品率增加。我们集思广益,勇走新路,以前生产空心叶片必须要有型芯,现在我们提出生产叶片不要型芯(又是一反常规),提出了对开单晶叶片的新技术路线,获得上级领导的大力支持,积极投资,用于这项创新课题的研究。

2.3 勤奋学习,持之以恒

一个人的历史是自己写的,不能平平庸庸地度过,要有一种精神,即献身精神,有了这种精神,什么困难都能克服。对新的知识不懂就虚心学习,求教于国内外同行,甚至求教于你的学生。因为一个人不可能什么都懂,虚心使人进步。时间不够怎么办?那就挤时间,我这几十年几乎没有睡午觉的习惯,因为我没有时间。时间像海绵体中的水,一挤就出水;每天中午我挤出一小时去工作,一年365天,就多干了365个小时,按一天工作8小时计,等于多干了45天,等于我的寿命无形中增加了45天。

学习是无止境的,人的一生是学习的一生。数理化基础知识要打牢,以前社会上有一句传言“学好数理化,走遍天下都不怕”,我感到有一定的道理。我大学毕业后,分配到中国科学院沈阳金属研究所。虽然我在大学没有学过冶金、金属学、金相热处理等课程,但有一个扎实的数理化知识基础,很容易看懂这些专业书。学习还要有一种坚韧不拔、锲而不舍的精神。记得有一次我在解一个凝固过程中溶质分配方程式,白天做实验,晚上解题,花了整整6个晚上的时间,绞尽脑汁,终于解答出来。我无比兴奋,真正体

会到劳动的果实其味无穷。

科技创新必须注重学习国外先进的科学技术。1981年，我在联合国工业发展组织的资助下，作为访问学者去美国麻省理工学院材料科学与工程系工作了一年。这一年我学到很多东西，收获很大，特别是有关凝固学科的发展动向，基本上弄清楚了。这里有一个前提，即外文知识要精通，外文知识“半生不熟”，就不能和外国专家交流学术上的问题，那就比是一个人断了一条腿。我曾向学生做比喻，如果我的英语水平比你高，我看一篇英文文献只要1小时，而你却要花5小时，这就等于我掌握知识信息的速度是你的5倍。

我的英语知识是在中学过关的。到了研究所后，又参加了俄语速成班，脱产学习3个星期就初步掌握了俄文，达到了借助字典翻译俄文专业文章的程度。因为俄文中很多外来词和英文相似，很容易记住。为了巩固知识，我立刻翻译了两部俄文专业书，一部是巴尔金院士写的《氧在炼钢中的应用》；一部是萨马林院士写的《用矽锰合金预脱氧的研究》。承蒙王景蕴老师修改，最后由科学出版社出版了。

我已年过70，但仍坚持学习，我把审查博士论文，参加国内外学术会议或成果鉴定会，参观访问，修改英文版专业杂志、文章等活动，都当作是学习的好机会。学无止境，要不断学习新的知识充实自己，才能跟上世界发展的潮流。

3 学科前瞻

我们要致力于创新，不能都是起承转合，而是要致力于前所未有的创造，在已进入21世纪日新月异的新时代，没有创新就意味着落后，就要被淘汰。今后数年，我仍将把主要精力放在凝固学研究上，把它当作一根主线贯穿在各项任务中。金属材料的微观组织和性能与冶炼凝固的因素有直接关系，凝固理论和凝固技术尚处在发展阶段，尚有许多有待探讨的新课题，如非平衡的快速凝固、极端条件下的凝固、多物理场耦合条件下的凝固等。只要锲而不舍，必定能有所突破。

我与周尧和院士、傅恒志院士共同主持的两个国家基金委重大基金项目，就是以金属材料为研究对象，以制备过程中的关键环节——凝固和成形为切入点，建立高熔点金属凝固过程中直接加工成形、半固态凝固成形，研究多物理场交互耦合作用下凝固成形规律以及对性能的影响，创建冶金凝固成形新技术、新理论，为制备出优质的钢材和零部件，为我国冶金短流程新技术的发展奠定基础。

我参与主持的重大基金的所有研究课题都是围绕着凝固成形进行的，凝固的关键是“控制凝固”，成形的关键是“直接成形”，在凝固过程中成形，在成形过程中凝固。例如，建立近终形薄带钢铸轧技术的动态凝固成形过程和质量控制、建立复杂形状坯件的熔体电磁约束成形，及其凝固过程中多场耦合与熔体交互作用的物理模型，建立半固态浆料在直接连续成形和喷射铸造成形的流变规律与动态凝固规律，建立电磁场和电场作用下熔体在凝固过程中传热传质规律。我们在技术路线中强调多学科交叉，强调多物理场的交互耦合作用，强调创造新的短流程和新技术，强调以在国民经济建设中具有重大应用价值的钢铁材料为主要研究对象。

高温合金仍将是我的主要研究方向，我要抓住微量元素在定向凝固过程中的溶质非

平衡分配，弄清楚其交互作用；研究合金中有害元素的排除热力学和动力学，改善定向凝固和单晶的制备工艺，从而发展出航空发动机设计部门急需的高性能高温合金材料。

从高温合金的发展历史可以看出，第一阶段只注意调整合金元素，特别是加入铝和钛合金元素，提高 γ' 强化相量，不断提高其蠕变强度；第二阶段合金化和改进冶炼与加工工艺并重，特别是真空冶炼新技术的出现，大大改变了高温合金的综合性能，显著降低了有害杂质含量，从而促进了精密铸造新技术在涡轮和导向叶片生产中的应用。定向凝固新技术的出现，导致定向结晶高温合金和单晶高温合金的研制成功，使高温合金的综合性能进一步提高。现在，我认为第三阶段将以发展新技术为主、优化高温合金为辅的新阶段。因为合金化的余地已不大，需要靠发展新技术来获得新的突破，如研究新的冶炼技术以提高其纯度，研究如何发展定向凝固新技术以提高其温度梯度，用电磁约束等新技术取消模壳，用对开叶片新技术取消型芯，发展新的防护工艺等。

亚稳材料主要包括非晶材料、准晶材料、纳米晶材料和微晶材料，目前重点要放在亚稳材料制备新技术方面。亚稳相形成热力学和动力学，热稳定性、亚稳材料的奇异性能及其成因等很多问题尚不清楚，只有掌握了其内在规律，才能充分发挥其性能潜力。亚稳材料的研究重点以后将转向应用，通过快速凝固技术和非平衡过程研究，探讨其溶质捕获和无偏析凝固，细化组织和固液界面形态的选择，从而发展出活性很高的催化亚稳材料、磁性亚稳材料和储氢亚稳材料，以及其他亚稳材料。

基金是播种机 基金是育种田

胡壮麒

国家自然科学基金制度是我们党和政府在深化科技体制改革过程中，作出的一项重大决策，经过将近二十年的实践，使我们对基金制度重要性的认识逐渐深化。

我参加过国家自然科学基金的基金评审三届，共六年，另外还参加过每年的函审和其他种类基金的评审。我认为基金委多年积累总结出的一套评审主导思想和操作规则是行之有效的、也受到科技人员的拥护赞同。首先是充分依靠专家，每项基金立项申请都要经过众多专家的广泛评审，基本保证了基金评审的正确性和公正性。其次，这么多年来无论什么场合，都没有碰到任何基金委工作人员的行政干预，这项重要的政策对基金评审的正确性和公正性的组织起到了保证的作用。

我曾主持和参加几项国家自然科学基金项目的研究工作，收获不浅。总结归纳有两条深刻的体会。

1 基金是播种机

国家基金课题主要强调的是原始创新性，科研立项如果没有创新内涵，就不可能获得基金经费的支持，只有抓住了创新，科学研究才能有后劲，才能对国民经济作出重大的贡献。例如，数年前批准立项的非平衡凝固研究项目中，我们承担了有关定向凝固的子课题，在研究磷、锆、硼、硅等微量元素在定向凝固过程中的非平衡凝固时，发现了固液界面稳定因子影响规律及其交互作用，及对最终凝固组织和合金元素偏析的影响，掌握了其影响合金综合力学性能的规律。上述新的研究结果为我们进一步争取发动机定向结晶高温合金导向叶片的国家攻关任务奠定了基础。正是由于国家自然科学基金委播下了创新的种子，才使我们的研究工作开花结果。

我们承担的有关单晶高温合金的子课题也是如此，通过对单晶合金的非线性、非稳态凝固过程的研究，找到了约束条件下的凝固过程和溶质非平衡分配和相析出影响，使我们从单晶试样制备技术一直到单晶合金的内在规律有了一个深入的了解。这是基金委支持的课题研究，后来演变为好几个设计单位的需要，并由国家有关部委立项研究，先后两次受到较大数量科研经费的资助。

两年前国家基金委立项的“金属熔体凝固控制与若干先进成形过程基础研究”中有一个内容是研究半固态浆料喷铸成形技术，后来把这个新技术很快嫁接到制备大块非晶上，使研究工作上了一个新台阶。众多的例子反复证明基金是播种机，它具有无限的生命力，它大大推动知识创新的进程，可最大限度地使科技转化为生产力，增强我国的经济实力。

2 基金是育种田

由于基金的根本要求是支持那些富有创新内容的申请课题，创新课题往往有相当难度，不是轻而易举就能完成的，需要有坚强意志的青年人才能胜任。他们应具有磨穿铁砚和水滴石穿的恒心，有悬梁刺股和锲而不舍的决心，有虚怀若谷和尊师重道的虚心以及尽忠报国和鞠躬尽瘁的爱国心。经过艰苦的磨炼才能使才华出众的青年人才脱颖而出，基金课题为国家培养出一批批出类拔萃的科学栋梁之才。

基金课题为培养青年人才提供了良好的条件，也是磨炼年青一代的试金石。从我参与的基金课题中，真正体会到“青出于蓝而胜于蓝，冰出于水而寒于水”，“长江后浪推前浪”这个真理。经过基金课题的磨炼，已涌现出一批博学多才、才华横溢的青年人，如张济山、孙晓峰、张海峰、杨院生、王华明、金华等，他们都是在完成基金课题的研究中，通过刻苦努力拼搏而脱颖而出，所以基金是育种田，它为国家的科技事业培养和锻炼了一批又一批的优秀青年人才。

总之，基金制度的基础是创新体系，只有创新，基金制度才有动力。江泽民总书记说“创新是一个民族的灵魂，是一个国家兴旺发达的不竭动力。”基金是播种机，是育种田，实现了多出成果、多出人才的科学目标。实践证明，基金制度是成功的。

祝基金制度的不断完善、不断发展，为攀登科学技术高峰，为我国经济发展和社会进步作出新的更大的贡献。

我与《金属学报》

胡壮麒

——《金属学报》见证了我的成长

《金属学报》创刊已五十周年，它见证了我的成长。1952年，我由国家统一分配从上海到遥远的沈阳中国科学院金属研究所工作，当时可供投稿的杂志很少，国内只有《科学通报》和《东北科学学报》，但都是多学科的。到1956年，《金属学报》创刊，从此便有了一种材料科学与工程的专业期刊，从第一卷开始到现在，我和我的老师、同事和学生一共发表了157篇论文，从中我学到不少东西，获得了丰富的知识和精神财富。中国科学院第一任院长郭沫若先生为《金属学报》创刊题词中说：“请把你们的顽强的意志和优秀的成绩，通过《金属学报》来迎接文化建设的高潮！”这句话是十分深刻的，现在通过学习，谈谈自己的体会。

1 “文化建设的高潮”一浪高过一浪

回想《金属学报》在20世纪50年代，每年只出四期，每期十来篇论文，后来有英文版，现在每月一期，每期的容量也大大增加，印刷的质量也是高等级的。由于《金属学报》收录进SCI，大家都力争向《金属学报》投稿，认为通过《金属学报》，层层把关审阅，十分严格。如果能在《金属学报》上发表，心中会有一种无限的喜悦，认为是对研究工作的充分肯定。后来我带研究生后，总是鼓励他们向国外的著名杂志投稿，国内则向《金属学报》投稿，我已带了上百名硕士和博士生，如果一个学生在《金属学报》上发表一篇论文，也有一百多篇了。

2 “优秀的成绩”意味着创新

第一任老院长语重心长地勉励我们用优秀的科研成果向《金属学报》投稿。1954年我和王景唐、刘成器、邢中枢、肖耀天、詹庆霖等年轻大学生在方炳先生领导下去大连钢厂合作研究电炉氧气炼钢，这是新中国成立后我国第一次在电炉冶炼中用氧气强化冶炼过程的研究，通过研究吹氧条件下的碳氧反应和脱磷反应等，使电炉生产率提高30%，电力和电极消耗降低，大大增加了钢产量和降低了生产成本，受到过中国科学院的奖励。为此我们把学术理论问题提炼出来，在1956年《金属学报》创刊第一卷中发表了“电炉吹氧冶炼的熔池反应”和“电炉冶炼中缩短还原期的研究”两篇论文。

“文革”以后，拨乱反正，大地回春，停刊了8年的《金属学报》终于在1974年复刊，谭丙煜先生主管《金属学报》编辑部。当时在师昌绪先生领导下，我们在我国独立

研制的第一个 M17 合金空心涡轮叶片取得重大突破，后来这个成果获得国家科技进步一等奖，我们议定把这个叶片合金的相和组织专门从数十本的原始数据中精炼成一篇论文予以发表，刊登在复刊后的第一期上。由于当时的环境，论文是以笔名出现。李薰所长和师昌绪先生最后同意以“金柱”和“马实基”为作者名发表，“金柱”实际音译表示“金属研究所铸造高温合金组”，“马实基”音译表示“M17 合金”。我体会办好一份杂志，收录发表的论文内容必须是创新的，大家阅读起来才能回味无穷，百读不厌，从中受益。

3 “顽强的意志”就是精益求精

在李薰、师昌绪、方炳、谭丙煜等老科学家的指导下，我深深感到不但做研究克服困难很艰苦，而且写一篇高质量的论文也不容易，同样需要付出辛勤劳动。上述几篇文章都是经过反复修改补充才完成的，方炳先生的中、英文修养在金属研究所是有名的，我们的论文都经方炳先生修改后，再请李薰所长过目，他又再把论文作局部修改，做到天衣无缝。这正是千锤百炼，才能制出好钢来。他们的这种负责任的态度，我是身体力行地向他们学习，这种“三严”精神是金属研究所老一辈科学家传给我们的无价之宝。1974 年复刊后投的那篇“高铝、钛铸造镍基高温合金的相和组织”稿子同样也是经反复修改后定稿的。特别感动的是谭丙煜先生也花了不少精力协助修改，除了内容外，一字一句，标点符号，都严格把关。杂志编排格式也在推陈出新，越来越完美，《金属学报》连年被评为我国优秀期刊一等奖，我认为这是和金属学报编辑部的高水平和责任心分不开的，取得这些荣誉和表扬是当之无愧的。

承担一个科研任务，撰写一篇学术论文，编辑一期杂志都需要用顽强的意志去克服困难，做到精益求精，祝《金属学报》在我国进入建设创新型国家的新阶段中作出更大贡献！

全家拿了两个“国家一等奖”

胡壮麒 陈文绣

1952年9月我们两人怀着建设强大祖国的赤子之心，离开依依不舍的故乡上海，离开父母亲 and 兄弟姐妹，在毕业分配表上写了三个无条件服从，“到什么地方无条件服从，搞什么工作无条件服从，分配到什么单位也是无条件服从。”离开上海那一天，上海市政府在北站广场上临时搭了一个高台欢送去东北支援建设的约六千名上海市的大学毕业生，欢送会一结束，我们就上了专列。胡壮麒是12日离开上海，15日深夜才到沈阳的，陈文绣的专列是17日离开上海的，火车开开停停，一路整整花了将近七十多个小时，疲惫不堪，没有卧铺，大家睡在过道和座椅下面，从此我们从上海人变成了沈阳人，一住就是56年。

1954年我们总共大约花了50元钱结了婚，两张单人床合在一起，就算新床，简单布置一下就成了新房，买了一些糖果，十分简单，由党委书记高景之主持婚礼，结婚那一天，双方家属都未在场而且连初次见面都没见过，我们也没有请假去上海结婚。

回顾四五十年前，由于苏联的背信弃义，金属研究所的研究方向从以钢铁研究为主转向以研制国防新材料为主。所里承担了研制高温材料、原子能材料和其他国防用的新材料的任务，陈文绣从气体组调出，胡壮麒从炉渣组调出，参加205高温合金组。1958年秋又通知陈文绣到207金属陶瓷组研究制备难熔金属化合物，为研究火箭尾喷管材料提供原料。她先后制备出十几种难熔金属化合物供筛选，其中氮化硼和碳化硼在实验室用莫来石管和碳管炉制备，产量很低，损耗炉管严重，她又大胆使用一个高频炉不通氢气制备成功，使产量大幅度提高，满足研究需要。

胡壮麒调到高温合金组后，一直在师昌绪先生的领导下开展研究，是他的得力助手之一。师先生强调要走创新之路，要为国防工业服务。航空工业部提出为了使航空发动机的燃气进口温度大幅度提高，必须采用冷却新技术，从而研制出空心叶片是关键的关键。当时一共有三大孔变形加工、三大孔机械加工和九小孔铸造三种方案，师先生挑了最难的最有生命力的九小孔铸造叶片方案，因为这个方案冷却效果最大，不需要大型机械设备，利用金属研究所现有条件很快就能开展研究工作。我们一开始选择了氧化铈、磷酸盐和石英管三种型芯材料，说起石英管型芯的技术路线，是很巧的，胡壮麒由于英语底子较厚，只要有空就去图书馆，查阅大量的有关铸造的国外文献资料，经常在*Foundry Trade Journal*上看到出售石英管的广告，有直的石英管，也有带弯的石英管，引起了胡壮麒的注意，他从广告中悟出了奥秘，这就是为精铸空心叶片用的型芯材料。经比较，很快淘汰了前两种，最终把九小孔铸造空心涡轮叶片研制出来。事隔二十多年，410厂领导在接待英国罗罗公司的技术负责人时出示了这个精巧的九小孔铸造空心涡轮叶片，这位专家情不自禁地说：“我这次到贵国访问不虚此行，非常值得。”

1960年8月中旬，当时的副所长兼原子能材料研究室主任张沛霖研究员通知陈文绣参加“真空阀门”的研制，这是我国“两弹”中最关键部件之一，是由原二机部和中国

科学院部署的任务，是制备浓缩铀-235的分离膜，由金属研究所、上海冶金研究所和北京原子能研究所三所共同研制。张沛霖副所长是总负责人，陈文绣的任务是研制分离膜，姚汉武制备原料粉末，陈晓风研究特殊的焊接技术。党委书记兼副所长高景芝同志交代了任务的密级，密级比所内其他任务的还高，宣布了保密纪律，只能向她和张副所长汇报工作，不能向所内其他领导汇报，不能告诉家属。为了缩小知密范围，参加工作的人员要尽可能少。知密范围要有区别，不该问的不问。这是所内的一号任务，各部门都要开绿灯支持。参加这样重大的任务首先政治上要可靠，工作上要仔细，当时陈文绣不是党员，组织上的信任使她感到责任重大。为粉碎两霸的核讹诈和核垄断，一定要为国家争气，努力完成这一光荣的任务。

“真空阀门”在所里是一号任务，要什么条件都是绿灯通行，但是陈文绣想的是用最少的钱办最大事，尽量节省，连烘烤样品用的烘箱都没领，因陋就简，用一个灯泡代替烘箱烘烤样品。供应的原料很少，在实验室制备，最多的一次只有38克，曾经采用所内刚建成的最先进的新设备做试验，一次试验原料全用完，而且这次实验是失败的。所以必须选择一个能节省原料的制膜工艺，不仅仅要做出一个样品，而且要做成几个样品来检验重复性。真是费尽心思、绞尽脑汁、朝思暮想，有一次在清洗天平时，发现平常不经意撒落在天平里的粉末，经天平刷刷干净后，将刷子在水中涮，粉末都沉淀在水中，这一现象受到启发，于是想出了用少量粉末制备样品的方法，突破了制膜工艺。可使30多克的原料制出几个样品。工艺简单，既不花钱又节省原料。一天党委书记到实验室来，看到陈文绣正在用显微镜观察样品，她看后说，“像了，像了”，简单的两个字对陈文绣鼓舞很大，信心也倍增。经过不断改进，样品的参数越来越接近规定的指标，直到完全达到指标，重复性也可以达标。陈晓风也通过了可焊试验，最令人兴奋的是焊缝对样品的主要参数无影响，说明我们的整个工艺是可行的，为以后集中到上海研制奠定了基础。

制造原子弹的技术在国际上是不公开的，“第二届和平利用原子能国际会议”在日内瓦召开，美、苏都没有公开原子弹的秘密，陈文绣查阅了“第二届和平利用原子能国际会议”的论文集，无任何技术资料可借鉴，看来依靠国外的技术资料是无望了。只有依靠自己，自力更生，按照毛主席的“实践论”的指示：“实践、实践、再实践”，反复做实验不断改进。毛主席说“世界上怕就怕认真二字，共产党就最讲认真”。当时的口号是“鼓足干劲，力争上游，多、快、好、省地建设社会主义”。大家都是在这一口号的鼓舞下鞭策自己，按党和国家的要求努力工作。

1960~1961年的冬天比现在的冬天冷，暖气供应条件也差。实验室在西大楼339号北屋。早晨进实验室的室温不到10℃，真空泵启动不了，真空泵油因室温低而黏度增大，工作很困难。每次到热加工厂北侧的厂房使用轧机时，手都冻僵了。屋里没有暖气，虽然外屋南厂房里有火盆，因为保密的原因，做实验时要关着门。为了加速完成任务，经常日夜干，为了尽快知道制出的样品是否合格，白天做出样品晚上就测试数据，有时通宵达旦地工作，在测试数据时，必须连续，不能中断。晚上没有杂事干扰，工作效率要高些。当时，孩子是全托在托儿所，晚上不必接孩子回家，胡壮麒在上海住院治疗，陈文绣可以全身心地投入到工作中。

大约半年的时间，制出的样品逐渐达到预定的指标，而且测出焊缝对样品参数的影响。她们从制粉、制膜到焊接都已有了一套办法，为集中攻关奠定了基础。二机部和中

国科学院领导对工作抓得很紧，每一季度要召集三所的工作人员到北京院部汇报交流。

记得第一次汇报，是在1960年的12月，第二次是1961年的3月，第三次是1961年的6月，每次都是陈文绣去北京汇报。第三次汇报时只有金属研究所的分离膜样品已符合指标要求，为了加快研制步伐，领导决定将三所集中攻关。开始考虑集中到金属研究所，所里已准备腾出了两间实验室，在西大楼东侧的346和351两间。第四次去北京院部时，就是商议集中来沈阳的事，冶金研究所是邹世昌参加，原子能研究所是桂业炜参加，在讨论中谈到将来建厂生产等配套条件时，认为上海的供应条件比较好，正好冶金研究所的党委书记万钧也在北京，他提出了一些集中到上海的理由，如供应好、有关工厂多等，后来领导经过考虑，就决定集中到上海。

1961年11月在二机部钱三强副部长和中国科学院裴丽生副院长主持下，在上海衡山饭店召开会议，三个所的领导和工作人员都参加了。金属研究所是高景芝和张沛霖两位副所长和陈文绣参加了会议。在会议上，陈文绣介绍了用不同原料制成分离膜的参数合格率比较，张沛霖先生介绍了制粉的情况，并由当时在上海工作曾与陈晓风一起做焊接试验的金属研究所研究实习员刘溯源列席汇报焊接试验的情况。

会上决定集中到上海冶金研究所，采用金属研究所的制粉方法扩大生产和采用金属研究所制分离膜的工艺技术，按照元件尺寸制膜和制成甲种元件并进一步研究焊接成元件的技术。同时将复旦大学的一个研究小组也集中到上海冶金研究所，成立一个研究室，由上海冶金研究所副所长吴自良研究员任室主任领导研究。设三个大组，第一大组制粉，组长金大康(冶金研究所)，副组长姚汉武(金属研究所)，第二大组制膜工艺并焊成元件，组长邹世昌(冶金研究所)，副组长陈文绣(金属研究所)、桂业炜(原子能研究所)，第三大组测试及后处理，组长李郁芬(复旦大学)，金属研究所沈志洪、刘溯源和尹万全分别参加一、二、三组。在1961年12月集中到上海冶金研究所，陈晓风仍负责焊接，他是金属研究所焊接室的副主任，两面兼顾。赴上海前，党委书记高景芝嘱咐：到上海后要服从冶金研究所党委的统一领导。

冶金研究所三个大组齐心协力，不分昼夜和节假日，共同制出成批的甲种分离膜元件，从实验室生产到工厂生产用了两年多时间。1964年春，我们制成的甲种元件装机试验，同年10月16日，我国第一颗原子弹爆炸成功，我们全组同志兴奋不已，抑制不住的兴奋情景至今还记忆犹新。

在沈阳工作期间，每一个样品从制膜到测试参数都是由陈文绣一人制成的，她认真做记录，为每一个样品建立档案。到上海冶金研究所后按工艺分成5个小组，成批生产的计划进度都由陈文绣制订，为使各小组衔接协调，每个大样品都经过陈文绣检查初选，去除不合格的，然后再传到下一工序，加工后每一个样品亲自测量是否合格，再传到下一工序，最后测试数据。每一个大样品有一张卡片记录每一道工序的工作记录和测量数据。为此陈文绣被室里评为“三严标兵榜首”。

建厂初期，陈文绣和组内的一些同志共同到工厂，住在厂里传授制膜工艺经验。原子弹爆炸后，支部书记告诫不能公开说参加了这一项工作。钱三强副部长说过：参加这一项工作只能当无名英雄，但是参加该任务人员的名字都报给周总理。几十年来，陈文绣一直遵守保密纪律，宁可默默无闻，也不愿因个人利益而有损保密纪律。就是她的丈夫，也不知道她在干什么。陈文绣为自己能为祖国的核工业作出贡献而感到无上的光荣和自豪。

陈文绣和两个孩子的户口全迁到上海，从此分居两地，一个在上海为核工业服务，一个在沈阳为航空工业服务。在一次中国科学院会议中，当时冶金研究所万钧所长向金属研究所李薰所长提出要求把胡壮麒调到上海冶金研究所工作，遭到李所长的拒绝，互相说对方“本位主义”，当时我们两人对金属研究所有感情，也不是非要趁此机会调到上海去。

由于任务繁重，加上三年经济困难，1960年，胡壮麒所在课题组相继五人患了肺结核病，胡壮麒是组中最后一个患结核性胸膜炎的，需要用青霉素和链霉素治疗。当时沈阳链霉素缺货，用单一的青霉素治疗，两个多月病情不见好转，医生要求他全休治疗，因此与上海中山医院联系可以住院治疗。室主任庄育智研究员建议，如回上海治病，必须陈文绣护送回去，由于陈文绣的科研任务很重，请示党委书记高景芝同意，最后决定利用1961年春节放假回上海，陈文绣按时在大年初四赶回沈阳工作。

胡壮麒在上海中山医院治病，发现除了胸膜炎，还有肺结核病。从1952年到沈阳后，胡壮麒放弃了一年又一年的春节假和探亲假，这次时隔九年，由于生病全休，才有机会回到上海，胡壮麒的母亲很有意见地说：“身体好时不回来看看父亲母亲，一去就是九年，现在病成这个样子才回家，才想着要我来照顾你”。母亲是伟大的，意见归意见，母亲还是三天两头将她做的菜送到医院来。我们两人能聚精会神为国家作一些贡献，应该说母亲也有一份功劳。

1961年5月前后，儿子胡强得麻疹，需要在家隔离。孩子还不到4周岁，家里需要人照顾。这时候，胡壮麒还在上海住院，只有陈文绣一个人照顾小孩，但是工作任务紧迫，一刻也不能耽误，不得不把小孩一个人锁在家里，告诉他听到闹钟响后自己按时吃药。那时候是两家合住一个单元，所以在房间里放一个便盆供他自己大小便用，陈文绣照常上班。后来孩子转变成肺炎要送医院，组内的转业军人李培之帮忙抱小孩送到妇婴医院检查。那天是大风天，出麻疹的小孩不能吹风，用被包严了，陈文绣抱都抱不动，孩子也不要她抱，就是喊着要解放军叔叔抱。那个时代没有出租车，只能乘公交车去医院。

我们一家两口子，一个拿到“国家发明奖一等奖”，一个拿到“国家科技进步奖一等奖”，感到兴奋万分，没有虚度年华，实现了我们年青毕业时的承诺：“无条件”地为祖国的建设作贡献。

我们两人能做到互勉互励，争取做名符其实的共产党员和优秀的科研人员。1965年党委书记陆炳昌要我们两个老助研让晚毕业四年的新助研先住进新盖的两栋助研楼，我们点头答应了；大批转业军人来所，没有房子住，我们主动让了一间房间出来；加工资时，由于名额只有40%，我们可以让出指标；在评发政府特殊津贴，很多科技人员已拿到每月100元的奖励，可是陈文绣在第二次才轮到一个每月50元的名额，我们又互勉互励，不要向组织反映这种不合理的决定，吃亏就吃亏一些。1975年我们搬到在一楼的只有14.7平方米的住房，四口人住在一起。1977年恢复高考，两个孩子都在准备考大学，一个两屉桌让两个孩子做习题用，胡壮麒就站着在五斗柜上写字，我们又互勉互励，我们坚信，困难是暂时的，更好的日子会来的。改革开放后，1981年我们从一间房搬进了三间80平方米房，1993年后又换到四间100平方米的一套房子，现在住进了200多平方米的公寓房。

亲爱的祖国啊！我们还有余热，只要你一声令下，我们会像年轻时那样，背起背包就出发。



奖励与专利

奖励信息

获得奖励 / 荣誉名称	奖励 / 荣誉 获得时间	奖励 / 荣誉 获得原因	奖励 / 荣誉 批准机关名称	奖励 / 荣誉 批准级别
“增压器转子叶轮”	1964年6月	优秀	中国科学院	优秀奖
“发动机配套的多孔气冷铸造一级涡轮叶片的研制与推广”	1985年12月	科技进步	国家 85-KG3-1-017-2	一等奖
“发动机用盘材及一级涡轮叶片材料”	1986年11月	科技进步	中国科学院	二等奖
“超声、超音速气体雾化急冷金属粉末技术与装置”	1989年7月	科技进步	国家 89-KG13-2-25-02	二等奖
“缺口前端双氢峰发现及塑变氢迁移和微区氢扩散的新进展”	1992年10月	自然科学	中国科学院 92Z-3-048-05	三等奖
“燃气发生器 DZ38G 合金定向结晶涡轮叶片及防护涂层”	1993年10月	科技进步	中国科学院 031-2-047-04	二等奖
“铸锭法铝锂-I 合金研制”	1993年10月	科技进步	中国科学院 93J-3-067-01	三等奖
“纳米金属材料的形成、微观结构及性能研究”	1997年12月	自然科学	国家 27-3-001-05	三等奖
“单晶镍基高温合金非平衡凝固行为的研究”	1997年3月	科技进步	国家教育委员会 96-375	三等奖
“超声气体雾化研制 MCrAlY 合金粉末”	1998年10月	科技进步	辽宁省 98 国-1-01-06	一等奖
“贮氢材料的表面改性 with 超高压高纯氢压缩装置”	1999年8月	科技进步	辽宁省 99 国-1-02-01	一等奖
“机械合金化过程中非晶态与纳米晶形成及结构研究”	2002年11月	科学进步	辽宁省 2002Z-1-03-05	一等奖
“急冷合金催化材料”	2002年11月	科技发明	辽宁省 2002F-2-05-04	二等奖

获得奖励 / 荣誉名称	奖励 / 荣誉 获得时间	奖励 / 荣誉 获得原因	奖励 / 荣誉 批准机关名称	奖励 / 荣誉 批准级别
“电磁凝固成形的规律与理论”	2004年11月	科技进步	辽宁省 2004Z-2-01-02	二等奖
块状非晶及其复合材料制备过程中的科学基础	2006年12月	科学技术	辽宁省 2006Z-2-2-05	二等奖
“凝固技术”书	1999年6月	优秀科技图书奖 和科技进步奖	全国(科技著作)	
青年社会主义建设积极分子	1959年12月	荣誉	辽宁省	
优秀研究生导师	1985年9月 2000年9月	荣誉	中国科学院 沈阳分院	
劳动模范	1987年4月	荣誉	辽宁省	
有突出贡献的科学技术人员和辽宁省优秀专家	1988年10月	荣誉	辽宁省	
荣誉优秀专家和优秀专家	2000年12月 2002年4月 2004年12月	荣誉	辽宁省	
宝洁优秀研究生导师奖	2000年8月 2002年9月	荣誉	中国科学院	
杰出贡献奖	2004年6月	荣誉	中国金属学会高温 合金学术委员会	
科学与技术进步奖	2003年12月	荣誉	何梁何利基金	
光华科技基金奖	1995年11月	荣誉	光华科技基金会	
亚稳金属材料	2007年4月	“三个一百”原 创图书出版工程	新闻出版总署	

证书号第441578号



发明专利证书

发明名称：单晶高温合金直流电流固溶处理方法与装置

发明人：杨院生；李应举；冯小辉；张宇男；童文辉
胡壮麒

专利号：ZL 2005 1 0047786.3

专利申请日：2005年11月23日

专利权人：中国科学院金属研究所

授权公告日：2008年11月12日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。缴纳本专利年费的期限是每年11月23日前一个月内。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长

田力普



专 利 表

序号	名 称	授权号	申请日	发明人	授权日
1	浮区熔化单晶体材料制备装置	ZL 92242780.1	930424	葛云龙 杨院生 焦育宁 刘清民 刘传胜 胡壮麒	960620
2	一种高活性合成氨催化剂的制备方法	ZL 93115769.2	930827	孙 笠 宋启洪 王景唐 胡壮麒	991113
3	金属基复合材料的电磁搅拌铸造装置	ZL 93227849.3	930410	葛云龙 杨院生 刘清民 焦育宁 胡壮麒	941009
4	电磁场离心铸造金属基复合材料装置	ZL 93227848.5	930410	葛云龙 刘清民 杨院生 焦育宁 胡壮麒	950317
5	一种镍铝基金属材料单晶的制备方法	ZL 95113917.7	951114	陈 健 郑 启 于 洋 唐亚俊 胡壮麒	010113
6	一种离心铸造机	ZL 95217370.0	950726	胡壮麒 高允彦 张俊善 许适群 杨院生 贾光霖 刘清民	960211
7	一种电极用吸氢合金粉	ZL 96115023.8	960115	熊良钺 郝云彦 陈 廉 贺维勇 佟 敏 刘占发 龙瑞斌 魏鹏飞 周 兆 侯万良 杜金山 胡壮麒	021030
8	一种铁镍基高温合金	ZL 96115259.1	960424	郭守仁 孙文儒 卢德忠 徐 岩 王玉兰 胡壮麒	960620
9	一种超声气体雾化制粉设备	ZL 96239232.4	961129	郝云彦 常新春 侯万良 刘占发 胡壮麒	980527
10	一种 NiAl 单晶的制备方法	ZL 97111890.6	970703	张万明 胡壮麒 管恒荣 于 洋 郑 启 唐亚俊 彭红樱	011107
11	一种快速凝固阴极贮氢合金的活化方法	ZL 97126191.1	971231	花均社 胡壮麒	030806

续表

序号	名 称	授权号	申请日	发明人	授权日
12	一种快速凝固阴极贮氢合金活化方法	ZL98113895.0	980409	花均社 胡壮麒 吕曼祺 侯万良 孙文声	030806
13	贮氢合金的后处理	ZL 98121099.6	981218	花均社 胡壮麒 吕曼祺 侯万良 孙文声	030618
14	贮氢合金的还原处理	ZL 98121127.5	981225	花均社 胡壮麒 张海峰 侯万良 孙文声	030806
15	一种半螺旋选晶器	ZL 99113400.1	991103	郑 启 侯桂臣 田为民 孙晓峰 金 涛 赵乃仁 管恒荣 胡壮麒	030716
16	一种镍基微细球形粉末涂层材料	ZL 99113355.2	991020	常新春 王建强 侯万良 郝云彦 胡壮麒	040915
17	一种高强度 XX*变形高温合金及其制备方法	ZL 99112823.0	990407	郭守仁 宋洪伟 卢德忠 徐 岩 王玉兰 胡壮麒	010626
18	重力对润湿性及液/固界面影响的测量方法	ZL99122584.8	991201	李 宏 张海峰 王爱民 徐前岗 丁炳哲 胡壮麒	030205
19	一种镁基纳米复合储氢材料	ZL99122585.6	991201	王 平 张海峰 王爱民 丁炳哲 胡壮麒	030611
20	悬浮熔炼喷铸制备块状非晶合金	ZL 00136041.8	001229	张海峰 王爱民 丁炳哲 邱克强 张庆生 胡壮麒	031001
21	真空行波电磁细化高温合金精密铸造方法	ZL 00110151.X	000225	杨院生 于 力 贺幼良 李处森 朱仕学 张 匀 胡壮麒	030813
22	一种真空行波电磁细化高温合金精密铸造装置	ZL 00210913.1	000225	杨院生 于 力 贺幼良 李处森 朱仕学 张 匀 胡壮麒	001028
23	一种金属凝固试验样品的封装装置	ZL 00252468.6	001012	郑 启 侯桂臣 孙晓峰 胡壮麒 管恒荣 田为民	010713
24	一种带有氧化钙涂层的氧化镁坩埚及其制备方法	ZL 00110150.1	000225	牛建平 杨克努 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒 于 洋	031015
25	一种钕钇基块状非晶合金	ZL 00123187.1	001101	邱克强 张庆生 王爱民 张海峰 丁炳哲 胡壮麒	031217

续表

序号	名 称	授权号	申请日	发明人	授权日
26	一种高形成能力的铅基非晶合金	ZL 00123186.3	001101	邱克强 张庆生 王爱民 张海峰 丁炳哲 胡壮麒	031217
27	一种镁基复合贮氢材料制备方法	ZL 00123126.X	001026	王 平 王爱民 张海峰 丁炳哲 胡壮麒	041006
28	一种定向凝固钴基高温合金	ZL 01113895.5	010425	姚向东 胡壮麒 管恒荣 张志亚 唐亚俊 孙晓峰 于 洋 金 涛 李英放 张静华 赵乃仁 郑 启 田为民	040204
29	一种新型高温隔热挡板	ZL 01250519.6	010831	李金国 赵乃仁 王志辉 金 涛 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	020619
30	单晶高温合金定向凝固过程温度场自动采集装置	ZL 01272251.0	011219	李金国 赵乃仁 王 震 金 涛 王志辉 侯桂臣 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	021009
31	一种 XX* 结构纳米复合陶瓷型芯及其制备方法	ZL 01138937.0	011227	赵红亮 楼琅洪 李英放 赵惠田 白清举 胡壮麒	051130
32	一种耐磨钴基合金材料	ZL 01106305.X	010314	郑 启 管恒荣 胡壮麒 孙晓峰 于 洋 田为民 侯桂臣	040915
33	一种定向凝固界面前沿温度梯度半定量计算方法	ZL 01106389.0	010402	郑 启 侯桂臣 金 涛 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	041117
34	一种熔体近快速凝固方法及专用设备	ZL 01128043.3	010815	张海峰 丁炳哲 王爱民 李 宏 胡壮麒	050622
35	过滤 XX* 液用双层过滤网的制作方法	ZL 01101090.8	010730	牛建平 孙晓峰 金 涛 杨克努 管恒荣 胡壮麒 历 维	050629
36	一种金属单晶横向晶体取向的控制方法	ZL 02132531.6	020704	郑 启 孙晓峰 侯桂臣 管恒荣 胡壮麒	050706
37	一种新型感应加热器	ZL 02211131.X	020410	赵乃仁 李金国 王志辉 侯桂臣 金 涛 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	030122

续表

序号	名 称	授权号	申请日	发 明 人	授权日
38	一种双区加热真空感应单晶炉	ZL 02211866.7	020522	赵乃仁 李金国 王志辉 侯桂臣 金 涛 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	030219
39	一种新型水冷环	ZL 02211130.1	020410	赵乃仁 李金国 王志辉 侯桂臣 金 涛 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	030305
40	改善高铌强化型单晶高温合金使用性能的热处理方法	ZL 02144627.X	021126	孙文儒 郭守仁 佟百运 卢德忠 李 娜 胡壮麒	060419
41	镍基高温合金的超纯冶炼方法	ZL 03133533.0	030531	王志辉 金 涛 计永茂 侯桂臣 赵乃仁 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	060215
42	一种新型高温隔热屏	ZL 03213917.9	030704	赵乃仁 王志辉 李金国 金 涛 侯桂臣 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	040825
43	一种籽晶起始端抑制杂晶形成和长大的方法及模壳结构	ZL 03133733.3	030716	李金国 赵乃仁 王志辉 金 涛 侯桂臣 郑 启 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	060322
44	高热稳定性块体铁磁性金属玻璃及合成方法	ZL 03133395.8	030527	孙文声 张海峰 丁炳哲 胡壮麒	060517
45	一种热疲劳试验用的控制系统	ZL 0420120688.9	041223	于金江 夏鹏成 孙晓峰 侯桂臣 刘 源 管恒荣 胡壮麒	060308
46	一种籽晶法定向凝固起始端结构及其应用	ZL 0410100471.6	041224	刘金来 金 涛 王志辉 赵乃仁 侯桂臣 孙晓峰 管恒荣 胡壮麒	070815
47	一种加钙阻燃镁合金的磁场制备方法	ZL 0510046261.8	050415	杨院生 唐军立 周 全 胡壮麒	080116
48	一种铜基块状非晶态合金	ZL 0510046256.7	050415	张海峰 付华萌 王爱民 胡壮麒	080213
49	单晶高温合金的电时效处理方法	ZL 0510047847.6	051128	杨院生 李应举 冯小辉 张宇男 童文辉 胡壮麒	080709

续表

序号	名 称	授权号	申请日	发明人	授权日
50	单晶高温合金直流电流固溶处理方法与装置	ZL 0510047786.3	051123	杨院生 李应举 冯小辉 张守男 童文辉 胡壮麒	081112
51	熔体直接发泡制备泡沫镁的方法	ZL 0510047728.0	051116	杨院生 周 全 李处森 童文辉 张守男 胡壮麒	081203
52	一种具有较大塑性应变的铅基块状纳米晶非晶合金	ZL 0510136732.4	051228	张海峰 董文卜 李 宏 王爱民 孙文声 丁炳哲 胡壮麒	081112
53	一种高强度 AZ91HP 镁合金及其制备方法	ZL0610046582.2	060517	张海峰 蔡 静 李 宏 王爱民 孙文声 刘 正 胡壮麒	081105

* XX 为保密合金型号。



培养的学生



已毕业的硕士生

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
1	毕敬	1979	1981	师昌绪 胡壮麒 朱耀霄	高温合金中磷的影响	中国科学院金属研究所
2	赵奇	1983	1985	师昌绪 胡壮麒	激光上釉对 GH220 合金热疲劳性能的影响	中国科学院金属研究所
3	周兆	1983	1986	师昌绪 胡壮麒	铝合金凝固声发射过程及气体析出过程	中国科学院金属研究所
4	孙超	1984	1987	师昌绪 胡壮麒 郭建亨 黄荣芳	硫在铸造镍基合金中的分布及对合金性能的影响	中国科学院金属研究所
5	张庆前	1984	1987	师昌绪 胡壮麒 周敬	长期时效对 $\gamma/\gamma'-\alpha$ Mo 内生复合材料组织结构的影响	中国科学院金属研究所
6	莽伟时	1985	1988	师昌绪 胡壮麒 张永昌	快凝铝锂合金的制备及其超塑性研究	中国科学院金属研究所
7	孙晓峰	1985	1988	师昌绪 胡壮麒 葛云龙	激光表面淬火及熔凝处理对 GCr15 钢组织、性能的影响	中国科学院金属研究所
8	柳佳	1986	1988	李依依 胡壮麒	定向凝固对一种不锈钢抗氢性能的影响	中国科学院金属研究所
9	陈建春	1986	1989	师昌绪 胡壮麒 张匀	MP159 钴基合金强化机理研究	中国科学院金属研究所
10	朱洪群	1986	1989	胡壮麒 郭守仁	镁对 GH761 合金性能和组织的影响及机理研究	中国科学院金属研究所
11	周义章	1986	1991	胡壮麒 朱耀霄	铸造 Ni ₃ Al 基合金的初化研究	中国科学院金属研究所
12	王景周	1986	1989	胡壮麒 唐亚俊	定向凝固气冷叶片用陶瓷型芯高温特性的研究	中国科学院金属研究所
13	张成	1987	1990	胡壮麒 葛云龙	Bi-Sr-Ca-Cu 氧化物的凝固特性及熔化法制 Bi 系超导体	中国科学院金属研究所

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
14	周兴泰	1988	1991	胡壮麒 张静华	单晶镍基高温合金的热疲劳性能及高周疲劳裂纹扩展行为的研究	中国科学院金属研究所
15	殷为民	1989	1992	郭建亭 胡壮麒	金属间化合物 FeAl, Fe ₃ Al 的物理及力学性能	中国科学院金属研究所
16	陈 健	1989	1992	胡壮麒 魏文铎	超微粒子的制备与表征	中国科学院金属研究所
17	杨明川	1990	1993	胡壮麒 魏文铎	纳米合金非晶粒子的制备研究	中国科学院金属研究所
18	张万明	1992	1995	胡壮麒 张 匀	沉淀相对 8090 铝锂合金力学性能及腐蚀性能的影响	中国科学院金属研究所
19	赵乃仁	1994	1997	胡壮麒	凝固速度对 DZ40M 合金和 DZ17G 合金组织和力学性能的影响	中国科学院金属研究所
20	李 辉 (女)	1985	1988	刘 祥 胡壮麒	B 对快凝 Ni ₃ Al 组织与性能影响的研究	东北大学
21	徐吉生	1986	1989	刘 祥 胡壮麒	快速凝固 Al-Li-Cu-Mg-Zr 合金的组织及时效行为	东北大学
22	戴圣龙	1987	1990	刘 祥 胡壮麒	应用电流体动力学技术制备快凝微晶粉末的设备及工艺研究	东北大学
23	马仁殿	2005	2007	于化顺 胡壮麒	铁基块状非晶合金的制备与性能研究	山东大学

已出站或未出站的博士后

序号	姓名	入所时间	出站时间	导师姓名	出站报告名称
1	王华明	1989	1992	胡壮麒	抗热腐蚀镍基单晶高温合金非平衡凝固理论
2	杨院生	1992	1994	胡壮麒	液态金属在电磁场作用下凝固结晶规律
3	陈魁英	1993	1995	胡壮麒	计算材料科学——快速凝固过程分子动力学模拟
4	王福会	1994	1995	胡壮麒	Ni ₃ Al 和 TiAl 及高温钛合金用防护涂层的研究
5	朱耀峰	1995	1997	胡壮麒	合金在离心力与电磁场复合作用下的凝固过程
6	康 强	1995	1997	胡壮麒	新型高温钛合金微结构的高分辨电镜研究
7	王建强	1996	1998	胡壮麒	新型钴基纳米晶与镍基微晶材料的制备, 微结构与性能
8	袁福和	1997	1999	管恒荣 胡壮麒	K40S 钴基合金和防护涂层的高温腐蚀及蠕变应力下的氧化行为
9	惠希东	1998	1999	胡壮麒	金属快速凝固过程中超急速传热传质研究
10	李保山	1999	2001	胡壮麒 全明秀	发泡非晶态合金催化剂的制备、表征及催化性能研究
11	刘建军	1999	2001	胡壮麒	高压下块状纳米晶和非晶的形成及相变
12	袁 超	1999	2001	胡壮麒 管恒荣	熔体综合处理对铸造镍基高温合金组织和性能的影响研究
13	彭 平	1999	2002	胡壮麒	Cu(Co)固溶体调幅分解的原位电阻测量与 Ni/Ni ₃ Al 相界面电子结构的第一原理计算
14	赵红亮	2001	2002	胡壮麒	超级冷却涡轮叶片用 Al ₂ O ₃ /SiO ₂ 纳米复合陶瓷型芯制造技术的研究
15	于金江	2001	2003	胡壮麒	含铈镍基单晶高温合金组织性能及其影响
16	邱克强	2002	2004	胡壮麒 王福会 张海峰	非晶合金凝固界面与形成能力的研究
17	何立子 (女)	2002	2004	胡壮麒	镍基高温合金 M963 的组织与力学性能研究
18	殷凤仕	2002	2004	胡壮麒	镍基合金 M963 的熔体高温和 Ti(C,N)粒子改性处理
19	张庆生	2002	2005	张海峰 胡壮麒	铜基块状金属玻璃及其复合材料
20	孔祥伟	2003	2005	胡壮麒 崔树森	航空发动机模锻叶片计算机辅助设计系统
21	刘丽荣 (女)	2004	2007	胡壮麒 王福会 金 涛	Al, Ti, Ta 含量对单晶高温合金组织及持久性能的影响
22	任玉平	2005	2007	胡壮麒 张海峰	金属非晶合金成分预测及玻璃转变的热力学解析
23	杨树林	2007		胡壮麒 孙文儒	

序号	姓名	入所 时间	出站 时间	导师 姓名	出站报告名称
24	刘艳侠 (女)	2008		胡壮麒 徐东生	
25	水 丽 (女)	2008		胡壮麒 金 涛	
26	孙雅茹 (女)	2009		胡壮麒 孙文儒	

已经毕业的博士生

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
1	江晓平	1985	1988	师昌绪 胡壮麒	YBaCuO 高温超导体的材料特性与制备工艺的研究	中科院金属研究所
2	金 华 (女)	1989	1992	师昌绪 胡壮麒	Bi(Pb)SrCaCuO 超导晶须的研究	中科院金属研究所
3	刘玉林	1989	1992	师昌绪 胡壮麒	Al-Li 合金的凝固行为与热处理工艺研究	中科院金属研究所
4	朱洪群	1989	1994	师昌绪 胡壮麒 朱耀霄	磷、铅、硼、硅对定向凝固 IN738 镍基高温合金组织和偏析的影响	中科院金属研究所
5	李冬剑	1990	1993	王景唐 胡壮麒	高压下亚稳相相变机制	中科院金属研究所
6	姜洪刚	1990	1993	王景唐 胡壮麒 丁炳哲	非平衡合金中的原子扩散、固相反应及稳定性研究	中科院金属研究所
7	孟长功	1990	1993	胡壮麒 郭建亭	化学键理论在金属间化合物合金设计中的应用	中科院金属研究所
8	徐东生	1990	1994	胡壮麒 李 东	金属学若干基本问题的电子结构机制	中科院金属研究所
9	沈同德	1991	1993	胡壮麒 全明秀 C. C. Koch	Phase transformation structure and properties of amorphous and nanocrystalline elements and alloys prepared by mechanical milling/alloying	中科院金属研究所
10	刘学东	1991	1994	王景唐 胡壮麒	纳米晶体材料的微观结构及性能的研究	中科院金属研究所
11	孙力玲 (女)	1991	1994	胡壮麒 董连科	高温合金定向凝固组织形态的研究和分形理论的应用	中科院金属研究所
12	于熙泓 (女)	1991	1994	胡壮麒	René 4 单晶镍基高温合金非平衡凝固若干理论问题的研究	中科院金属研究所
13	李亚利	1991	1995	胡壮麒 梁 勇	激光气相合金硅基纳米陶瓷粉制备, 结构与性能及应用	中科院金属研究所
14	刘志光	1991	1995	王景唐 胡壮麒 郭建亭	金属间化合物的机械合金化研究——反应机理、合金元素的影响及性能	中科院金属研究所

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
15	焦育宁	1992	1995	胡壮麒	动态结晶下的三传效应及对组织和性能的影响	中科院金属研究所
16	张皓月 (女)	1992	1995	王景唐 胡壮麒 卢柯	纳米晶体 Se 的形成、结构及性能研究	中科院金属研究所
17	姚斌	1992	1995	王景唐 胡壮麒 丁炳哲	静高压下纳米晶体的形成和相变	中科院金属研究所
18	赵新清	1992	1995	胡壮麒 梁勇	铁基纳米微粒的激光法合金表征及其性能研究	中科院金属研究所
19	李阁平	1992	1995	胡壮麒 李东	高温钛合金中稀土相的形貌、结构、形成及微观力学行为	中科院金属研究所
20	任山	1992	1995	王景唐 胡壮麒 吕曼祺	第三组元对纳米贮氢合金的机械合金化制备及结构影响的研究	中科院金属研究所
21	陈健	1992	1995	胡壮麒	定向凝固方法改善 Ni-Al 系金属间化合物性能	中科院金属研究所
22	李健民	1992	1996	王景唐 胡壮麒 全明秀	多元非晶合金晶化及其向纳米相合金转变的研究	中科院金属研究所
23	董振富	1993	1996	胡壮麒 卢柯	纳米晶体 Hf-Ni 合金的热稳定性研究	中科院金属研究所
24	于溪凤 (女)	1993	1996	胡壮麒 刘祥柯 卢柯	Sn-Bi 纳米超微粉的制备, 凝固机制及微观结构研究	中科院金属研究所
25	金朝晖	1993	1996	胡壮麒	液态金属及合金的理论计算研究	中科院金属研究所
26	孙文儒	1993	1996	胡壮麒 郭守仁	微量元素 P、S 和 Si 对 IN718 和 GH761 合金凝固过程、元素偏析、组织结构和力学性能的影响	中科院金属研究所
27	吴秋允	1994	1997	胡壮麒 孙秀魁	氢在双相合金单晶合金和金属间化合物中扩散和溶解行为的研究	中科院金属研究所
28	雷家峰	1994	1997	胡壮麒 李东 王中光	Ti-55 高温钛合金疲劳裂纹萌生高温蠕变和疲劳/蠕变行为	中科院金属研究所
29	王鲁红 (女)	1994	1997	胡壮麒 陈魁英	金属及合金快速凝固过程微观结构演化的分子动力学模拟	中科院金属研究所

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
30	花均社	1994	1998	胡壮麒 吕曼祺	快速凝固贮氢合金的活化研究	中科院金属研究所
31	苏建清	1994	1997	胡壮麒 高树浚	金属间化合物环境脆化的研究	中科院金属研究所
32	娄太平	1994	1997	胡壮麒 丁炳哲	机械驱动亚稳相的形成与转变	中科院金属研究所
33	张伟强	1994	1997	胡壮麒 杨院生	共晶合金在电磁力和离心力复合作用下的凝固规律	中科院金属研究所
34	宋岩	1994	1997	胡壮麒 李东	晶体滑移系统选择的电子结构机制	中科院金属研究所
35	吕钢	1994	1998	胡壮麒 郭建亭 N. Kioussis	Ab initio calculation of physical and chemical processes in intermetallics and multilayers	中科院金属研究所
36	范国江	1994	1997	胡壮麒 全明秀	机械球磨诱导非晶固体显微结构的变化 (1999年被评为全国百篇优秀博士学位论文)	中科院金属研究所
37	生红卫	1994	1997	胡壮麒 卢柯	缺陷晶体的熔化研究 (2001年被评为全国百篇优秀博士学位论文)	中科院金属研究所
38	刘浩哲	1994	1997	胡壮麒 丁炳哲	高压下纳米复合材料合成与表征	中科院金属研究所
39	刘轶	1995	1997	胡壮麒 张静华	第一原理研究金属间化合物和富勒材料的电子结构和能量学	中科院金属研究所
40	黄学兵	1995	1998	胡壮麒 张匀	氮对镍基高温合金显微组织和力学性能的影响	中科院金属研究所
41	吕铮	1995	1998	胡壮麒 徐永波	定向凝固钴基合金 DZ40M 的疲劳和裂纹尖端原位变形行为的研究	中科院金属研究所
42	叶荔蕾 (女)	1995	1997	胡壮麒 全明秀 M. Umemoto	Study on the mechanism of combustion reaction during mechanical alloying & the consolidation of ball milled powders by spark plasma sintering	中科院金属研究所
43	庄艳歆 (女)	1995	1998	胡壮麒 张修睦	重力和空间微重力环境下共晶凝固特性和质量输运	中科院金属研究所
44	赵铁民	1995	1998	胡壮麒 郝云彦 徐孝荣	磁性材料快速凝固法的制备表征及性能研究	中科院金属研究所
45	张万明	1995	1999	胡壮麒	NiAl 基金属间化合物定向凝固及单晶组织性能的研究	中科院金属研究所

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
46	王爱民	1995	1998	胡壮麒 丁炳哲	镁基纳米贮氢材料研究	中科院金属研究所
47	侯万良	1996	1996	胡壮麒 郝云彦	快速凝固 $M(\text{NiAlCu})_x$ 型贮氢合金的制备, 结构和活化性能	中科院金属研究所
48	吴欣强	1996	1996	胡壮麒 杨院生	新型抗结焦裂解炉管材料的设计制备与性能	中科院金属研究所
49	孙晓峰	1996	1999	管恒荣 胡壮麒	高温合金几种铝化物涂层的高温腐蚀行为研究	中科院金属研究所
50	李宏 (女)	1996	1999	胡壮麒 王隆保 丁炳哲	重力和微重力环境下 Ag-Cu-Sn 合金与 Fe 基片之间的润湿性 / 固界面研究	中科院金属研究所
51	姜文辉	1996	1999	管恒荣 胡壮麒	DZ40M 定向凝固钴基高温合金组织与力学性能的关系	中科院金属研究所
52	宋洪伟	1996	1999	胡壮麒 郭守仁	磷对 IN718 合金组织演化和力学性能的影响	中科院金属研究所
53	李晓欣	1996	2001	胡壮麒 管恒荣	先进航空发动机高温涡轮重要部件选材研究	中科院金属研究所
54	张海峰	1997	2000	胡壮麒 丁炳哲	Ni 基亚稳金属催化研究	中科院金属研究所
55	陆兴	1997	2000	胡壮麒 丁炳哲	反铁磁性 Fe-Mn 基合金的 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变研究	中科院金属研究所
56	徐岩	1997	2000	胡壮麒 郭守仁	微量元素对镍基铸造高温合金组织和性能的影响	中科院金属研究所
57	任英磊	1997	2002	胡壮麒 管恒荣	一种镍基单晶高温合金的组织演化及高温力学性能	中科院金属研究所
58	徐民	1997	2002	胡壮麒 全明秀	具有大过冷液相区的多元铁磁性非晶合金的研究	中科院金属研究所
59	潘险峰	1998	2001	胡壮麒 丁炳哲	铁基半固态合金的研究	中科院金属研究所
60	王平	1998	2001	胡壮麒 丁炳哲 张海峰	镁基复合贮氢材料的制备、结构与性能研究	中科院金属研究所
61	金伟	1998	2001	胡壮麒 曹明洲	TiNiNb 合金的组织、性能与形状记忆行为的研究	中科院金属研究所

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
62	徐前岗	1998	2002	胡壮麒 丁炳哲	几种液态金属润湿和液/固界面相互作用的研究	中科院金属研究所
63	牛建平	1998	2001	胡壮麒 管恒荣 杨克努	镍基高温合金超纯净真空感应熔炼工艺的研究	中科院金属研究所
64	刘金来	1998	2002	胡壮麒 张静华 金涛	一种镍基单晶高温合金的拉伸、持久性能及组织演化	中科院金属研究所
65	邱克强	1999	2002	胡壮麒 丁炳哲 张海峰	大块非晶合金形成能力、复合材料与性能的研究	中科院金属研究所
66	门华	1999	2002	胡壮麒 徐坚	Mg-Cu-Y 基多元系合金玻璃形成能力的研究	中科院金属研究所
67	李金国	1999	2003	胡壮麒 管恒荣 金涛	一种镍基单晶的生长过程控制及其对组织和持久性能的影响	中科院金属研究所
68	杨明川	1999	2004	胡壮麒	碳化钨钴(WC-Co)基纳米复合粉体及合金的制备研究	中科院金属研究所
69	尹君 (女)	1999	2002	胡壮麒 王建强	球磨铁-碳合金中纳米铁素体的形成机制及退火行为的研究	中科院金属研究所
70	张庆生	1999	2003	胡壮麒 丁炳哲 张海峰	Zr 基块状非晶合金的制备及其性能的研究	中科院金属研究所
71	殷凤仕	1999	2003	胡壮麒 管恒荣 孙晓峰	熔体处理和热处理对 M963 合金微观结构及力学性能的影响	中科院金属研究所
72	张玉娟 (女)	1999	2003	管恒荣 胡壮麒 孙晓峰	单晶合金 NiCrAlY 黏结层氧化行为与 YSZ 纳米热障涂层组织的研究	中科院金属研究所
73	李文 (女)	1999	2003	胡壮麒 郭义 金涛	DD98 镍基单晶高温合金的瞬态液相连接	中科院金属研究所
74	杨昭	1999	2003	胡壮麒 丁炳哲 张海峰	高铬铸铁半固态铸造	中科院金属研究所
75	杨福民	2000	2003	管恒荣 胡壮麒 孙晓峰	K40S 钴基高温合金组织与力学性能关系	中科院金属研究所
76	张甲 (女)	2000	2004	胡壮麒 全明秀	块体非晶晶化物动力学及压力对其晶化过程的影响	中科院金属研究所

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
77	李猛进	2000	2004	管恒荣 胡壮麒 孙晓峰	Pd 改性铝化物涂层的高温腐蚀行为	中科院金属研究所
78	李娜 (女)	2000	2004	胡壮麒 郭守仁 卢德忠	微量元素磷、硼、碳在 DA718 合金中的作用及机理的研究	中科院金属研究所
79	张晓强	2000	2005	胡壮麒 徐 坚	钼基非晶态合金和含钼钨钼颗粒的非晶态合金基复合材料	中科院金属研究所
80	张重远	2000	2006	管恒荣 胡壮麒 孙晓峰	M22 高温合金蠕变、疲劳和组织稳定性的研究	中科院金属研究所
81	李美姮 (女)	2001	2004	管恒荣 胡壮麒 孙晓峰	单晶高温合金热障涂层高温腐蚀及部分力学性能研究	中科院金属研究所
82	秦凤香 (女)	2001	2004	胡壮麒 张海峰 丁炳哲	块状非晶合金的制备与电化学腐蚀行为	中科院金属研究所
83	刘丽荣 (女)	2001	2004	胡壮麒 管恒荣 金 涛	一种镍基单晶高温合金微观组织及持久性能的研究	中科院金属研究所
84	韦 华	2001	2004	管恒荣 胡壮麒 孙晓峰	NiAl 相互扩散系数计算及其扩散机理初探	中科院金属研究所
85	胡业奇	2001	2004	胡壮麒 张海峰 严 成	Mg 基和 TiCr ₂ 贮氢材料的制备与氢化行为	中科院金属研究所
86	王东林	2001	2006	李家宝 胡壮麒 魏 政 金 涛	几种镍基高温合金再结晶问题的研究	中科院金属研究所
87	阳大云	2002	2005	胡壮麒 管恒荣 金 涛	钴、钨和钛在镍基单晶高温合金中作用机制的研究	中科院金属研究所
88	威力 (女)	2002	2005	胡壮麒 张海峰 丁炳哲	简单金属及二元合金的熔化与快冷过程的分子动力学模拟	中科院金属研究所
89	刘冬艳 (女)	2002	2005	胡壮麒 张海峰 丁炳哲	Fe 基块状非晶合金的制备与性能研究	中科院金属研究所
90	孙文声	2002	2005	胡壮麒 张海峰	铁磁性块体金属玻璃的形成及性能研究	中科院金属研究所

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
91	赵 锴	2002	2006	胡壮麒 楼琅洪	一种新型定向凝固镍基高温合金的研制	中科院金属研究所
92	付华萌	2002	2006	胡壮麒 张海峰 王 浩	Cu 基块状非晶合金及其复合材料	中科院金属研究所
93	董文卜	2003	2006	张海峰 胡壮麒	Zr 基块状非晶合金及其复合材料的制备与力学性能	中科院金属研究所
94	杨金侠 (女)	2003	2006	管恒荣 胡壮麒 郑 启	K465 镍基高温合金的组织 and 性能稳定性及热疲劳性能	中科院金属研究所
95	夏鹏成	2003	2007	胡壮麒 管恒荣 孙晓峰	DZ951 合金热处理制度、组织稳定性和热疲劳行为的研究	中科院金属研究所
96	刘纪德	2003	2007	胡壮麒 金 涛 管恒荣	TLP 连接对一种镍基单晶高温合金组织和性能的影响	中科院金属研究所
97	蔡 静 (女)	2003	2007	胡壮麒 刘 正 张海峰	快速凝固工艺对镁合金显微组织和性能的影响	中科院金属研究所
98	张 炫	2004	2006	胡壮麒 金 涛	DD98 镍基单晶高温合金的热处理和拉伸、疲劳性能的研究	中科院金属研究所
99	潘大刚	2004	2007	张海峰 王爱民 胡壮麒	Mg 基非晶合金及其复合材料的制备与性能	中科院金属研究所
100	黄历峰	2005	2007	胡壮麒 孙文儒	DA718 合金中磷、硼的作用及机理研究	中科院金属研究所
101	刘文月	2005	2007	张海峰 王爱民 胡壮麒	Mg-Er 基非晶合金及其复合材料	中科院金属研究所
102	王文珍 (女)	2005	2008	胡壮麒 金 涛	铈和钴在单晶高温合金中的作用	中科院金属研究所
103	M.Iqbal	2005	2008	胡壮麒 张海峰 J.I.Akhter	Design, synthesis and characterization of Zr- and Fe-based bulk amorphous alloys	中科院金属研究所
104	覃作祥	2002	2008	王中光 胡壮麒 张海峰	Zr ₃₅ Al ₁₀ Ni ₅ Cu ₃₀ 金属玻璃的焊接性与力学性能研究	中科院金属研究所
105	金 涛	2003	2009	胡壮麒 管恒荣	钎在镍基单晶高温合金中的作用	中科院金属研究所

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
106	朱正旺	2005	2009	张海峰 胡壮麒	凝固过程控制对非晶态合金及其复合材料的结构和性能的影响	中科院金属研究所
107	成魁宇	2005	2009	胡壮麒 金涛 赵昌龙 (韩国)	几种含铌单晶高温合金中 μ 相的析出行为及其影响	中科院金属研究所
108	贾玉贤 (女)	2006	2009	胡壮麒 金涛	一种镍基单晶高温合金蠕变各向异性的研究	中科院金属研究所
109	王振生	2006	2009	胡壮麒 郭建亭 周兰章	镍铝材料的摩擦磨损性能及氧化性能	中科院金属研究所
110	梁永纯	2007	2009	胡壮麒 郭建亭 周兰章	合金化, 熔体处理及定向凝固对镍基共晶合金组织和性能的影响。	中科院金属研究所
111	徐瑞	1992	1995	李庆春 胡壮麒 李东	快速凝固 Ti_3Al 基金合金亚稳相的结构, 形成及稳定性	哈尔滨工业大学
112	李小平	1992	1995	韩其勇 胡壮麒	液态金属若干热力学性质研究及液态过冷液态结构分子动力学模拟	北京科技大学
113	邢占平	1992	1995	安阁英 胡壮麒 郭建亭	颗粒增强 $NiAl$ 基内生复合材料的界面结构及力学性能	哈尔滨工业大学
114	刘洪波	1993	1996	安阁英 胡壮麒	液态合金微观结构及热力学性质分子动力学模拟	哈尔滨工业大学
115	武晓峰	2001	2003	胡壮麒 杨洪才 张海峰	Zr 基块状非晶合金及其复合材料的制备与力学性能的研究	东北大学
116	李润霞 (女)	2001	2004	胡壮麒 李荣德	高强度铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金固态相变研究	沈阳工业大学
117	杨树林	2003	2006	胡壮麒 杨洪才 郭守仁	GH761 合金的磷、硼微合金强化与细晶强化研究	东北大学
118	水丽 (女)	2003	2006	胡壮麒 田素贵 金涛	晶体取向及结构对 SRR99 镍基单晶合金蠕变行为的影响	沈阳工业大学
119	孙雅茹 (女)	2004	2007	胡壮麒 刘正 孙文儒	新型低膨胀 Thermo-Span 高温合金的研究	沈阳工业大学
120	赵乃仁	2004	2008	胡壮麒 杨洪才	一种镍基单晶高温合金制备过程控制及其对组织和性能的影响	东北大学

续表

序号	姓名	入学 时间	毕业 时间	导师 姓名	毕业论文名称	授学位单位
121	刘芳 (女)	2005	2008	胡壮麒 杨洪才 孙文儒	Al 和 P 对 GH4169 合金组织及性能的影响	东北大学
122	潘晓林	2006	2009	胡壮麒 杨洪才 孙文儒	GH742 合金的热变形规律及组织、性能研究	东北大学

正在学习的博士生

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	毕业论文名称	授学位单位
1	刘娜 (女)	2006		胡壮麒 张海峰		中科院金属研究所
2	毛杰	2006		胡壮麒 张海峰		中科院金属研究所
3	梁静静 (女)	2007		胡壮麒 孙晓峰 韦华		中科院金属研究所
4	姜卫国	2007		胡壮麒 楼琅洪		中科院金属研究所
5	祝金明	2007		胡壮麒 张海峰		中科院金属研究所
6	唐明强	2008		胡壮麒 张海峰		中科院金属研究所
7	孟祥斌	2008		胡壮麒 金涛 李金国		中科院金属研究所
8	王伟	2008		胡壮麒 郭建亭 周兰章		中科院金属研究所
9	牟娟 (女)	2008		胡壮麒 张海峰		中科院金属研究所
10	谭喜鹏	2009		胡壮麒 金涛		中科院金属研究所
11	吴伟	2002		胡壮麒 刘正		沈阳工业大学
12	刘伟华	2003		胡壮麒 陈立佳		沈阳工业大学
13	赵辉	2004		胡壮麒 刘正		沈阳工业大学
14	吕伟	2004		胡壮麒 刘正		沈阳工业大学
15	王承志	2004		胡壮麒 袁晓光		沈阳工业大学

续表

序号	姓名	入学 时间	毕业 时间	导师 姓名	毕业论文名称	授学位单位
16	刘金民	2004		胡壮麒 袁晓光		沈阳工业大学
17	索忠源	2006		胡壮麒 邱克强		沈阳工业大学
18	杨旭	2006		胡壮麒 常云龙		沈阳工业大学
19	杨君宝	2007		胡壮麒 李荣德		沈阳工业大学
20	于茜 (女)	2008		胡壮麒 李荣德 孙文儒		沈阳工业大学
21	冯威 (女)	2005		胡壮麒 杨洪才 张海峰		东北大学
22	信昕	2007		胡壮麒 杨洪才 孙文儒		东北大学
23	俞秋景	2008		胡壮麒 杨洪才 孙文儒		东北大学

中途修业出国的学生

序号	姓名	入学时间	毕业时间	导师姓名	去何国家
1	郁 鸽	1982		胡壮麒	转德国 Aachen 大学
2	姚大平	1987		胡壮麒	转美国 Illinois 大学
3	张济山	1988		胡壮麒	转日本丰桥科学技术大学
4	孔 丹 (女)	1994		胡壮麒	转美国 Florida 大学
5	马 东	1996		胡壮麒	转新加坡国立大学
6	孙 波	1996		胡壮麒	转美国 Michigan 大学
7	魏溯皖	1996		胡壮麒	转英国 Brunel 大学
8	陈福旺	1996		胡壮麒	转美国 Florida 大学
9	陆玉林	1999		胡壮麒 金朝晖	转美国 Tennessee 大学
10	张宏闻	1999		胡壮麒 王建强	转美国 Michigan Technological 大学

(TG-0073)

ISBN 978-7-03-025461-0



9 787030 254610 >