

特约专栏

氧化物共晶陶瓷定向凝固研究进展

张 军, 刘 林, 苏海军, 傅恒志

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 定向凝固氧化物共晶自生复合陶瓷具有优异的高温强度、抗氧化性、抗蠕变性以及良好的高温结构稳定性, 被认为是新一代在高温氧化性气氛中长期工作的首选超高温结构材料之一。回顾了氧化物共晶自生复合陶瓷的发展历史, 总结了目前定向凝固氧化物共晶陶瓷凝固组织和力学性能方面的研究现状, 同时结合作者在本科领域的研究, 着重分析了高温梯度定向凝固条件下氧化铝共晶陶瓷的组织特征、凝固特性、力学性能以及增韧机制。最后展望了定向凝固氧化物共晶陶瓷的发展趋势。

关键词: 氧化物陶瓷; 定向凝固; 微观结构; 机械特性

中图分类号: TG244 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)07-0010-10

Research Progress in Directionally Solidified Oxide Eutectic Ceramics

ZHANG Jun, SU Haijun, LIU Lin, FU Hengzhi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Directionally solidified oxide eutectic in situ composite ceramics present excellent high-temperature strength, superior oxidation and creep resistance, as well as outstanding microstructural stability at elevated temperatures, thus these materials are considered as ones of the most promising candidates for new generations of ultra-high-temperature structural materials used at high-temperature oxidizing atmosphere over a long period of time. This paper reviews the development history of oxide eutectic in situ composite ceramics, and systematically summarizes the current research status of solidification microstructure and mechanical properties of directionally solidified oxide eutectic ceramics. Furthermore, we analysis the solidification microstructure, mechanical properties and toughening mechanism of selected alumina-based eutectic ceramics prepared under high thermal directional solidification with author's research features in this field. Finally, we discussed their possible development trends in future.

Key words: oxide ceramic; directional solidification; microstructure; mechanical property

1 前 言

进入 21 世纪, 航空航天技术的迅猛发展对材料的高温性能提出了更为严峻的挑战。推重比 10 以上的发动机涡轮前进口的温度已高达 $1\ 600 \sim 1\ 650\ ^\circ\text{C}$ ^[1], 而目前在航空领域主要使用的性能最好的镍基单晶高温合金叶片最高工作温度仅在 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 左右, 接近其熔点 ($1\ 350\ ^\circ\text{C}$) 的 85%, 已经达到承温极限, 难以满足使用温度的进一步提高^[2]。此外, 环境保护和节约能源是人类在 21 世纪

亟待解决的问题, 已经成为国际性热点问题。研究表明: 如果喷气式发动机和工业燃汽轮机的热效率提高 1%, 则全世界每年将节能一万亿美元^[3]。因此, 为满足不断增长的涡轮进口温度和提高航空发动机或燃汽轮机的热效率, 降低 CO_2 或 NO_x 等废气的排放, 改善环境, 研究和开发新一代高性能、高效率、在 $1\ 400 \sim 1\ 600\ ^\circ\text{C}$ 大气等恶劣环境条件下稳定工作的超高温结构材料及其制备技术日益成为世界各国竞争的目标^[4]。

陶瓷基复合材料具有耐高温、高强度、高硬度、强的抗腐蚀等优异性能, 被认为是最有希望的新一代超高温结构材料之一。在过去的几十年里, Si_3N_4 和 SiC 陶瓷基复合材料被认为是最具有竞争力的超高温结构材料。然而由于材料本身的特点以及制备技术的制约, 它们在高温下的抗氧化性、组织稳定性和力学性能还不能满足人们的要求, 目前最好的 SiC/SiC 复合材料在空气中的极限使用温度为 $1\ 400\ ^\circ\text{C}$ ^[5]。氧化物陶瓷具有很高的熔点、良好的高温强度、抗氧化性和抗腐蚀性, 能够长期在高温氧化性气

收稿日期: 2009-12-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50772090); 西北工业大学基础研究基金资助项目(NPU-FFR-W018101); 新金属材料国家重点实验室开放课题资助项目(2007AMM004); 航空科学基金资助项目(04G53048); 高等教育博士点基金资助项目(20040699035)

通信作者: 张 军, 男, 1967 年生, 教授, 博士生导师

氮下工作。然而氧化物陶瓷在高温下对塑性变形十分敏感, 不能作为高温结构材料使用, 如果高温下的力学性能能得到改善, 氧化物陶瓷则有望成为性能优异的超高温结构材料。此外, 迄今为止, 陶瓷材料的主要制备技术仍是粉末烧结法。由于粉末烧结的陶瓷材料均为多晶组织, 通常无法得到单晶组成相, 陶瓷颗粒、基体和其他组成相(如增强相或增韧相)以及各组成相之间均存在着大量的弱连接界面, 显微组织的均匀性和稳定性以及材料的孔隙率均难以控制, 导致陶瓷材料高温力学性能锐减, 极大地限制了陶瓷材料在超高温条件下的应用。

定向凝固技术可使材料的组织按特定方向排列, 获得定向及单晶结构, 从而明显改善材料的力学和物理性质, 已被广泛应用于航空发动机叶片、激光晶体、红外晶体以及高温金属间化合物。共晶自生复合材料是在凝固过程中, 基体与第二相从熔体中同时共生复合, 抛弃了传统的人工复合材料制备过程中所必需的人工纤维及相应的复合技术, 彻底消除了基体与第二相之间的人为界面, 并可通过凝固过程参数的调整来控制复合材料的显微组织。对于陶瓷材料而言, 定向凝固技术还可以大大降低, 直至完全消除粉末烧结过程中产生的孔洞和界面非晶相, 提高材料的致密度和织构化程度, 甚至获得具有单晶组织的陶瓷组成相。因此, 将定向凝固技术与氧化物陶瓷相结合而产生的氧化物共晶陶瓷应运而生并表现出优异的性能, 有望成为新一代可在高温氧化性气氛中长期工作的首选超高温结构材料。在此基础上, 近年来研究者们开发了多种氧化物共晶复合陶瓷的制备技术, 包括改进的 Bridgman 方法^[6], 激光区熔法(LFZ)^[7-8], 边界外延生长法(EFG)^[9]以及微抽拉法(μ -PD)^[10]。

本文回顾了定向凝固氧化物共晶陶瓷的发展及研究现状, 评述了氧化铝基共晶陶瓷的组织特征、凝固特性、力学性能以及增韧机制, 提出了氧化物共晶陶瓷定向凝固的发展方向。

2 氧化物共晶陶瓷的发展及研究现状

1969年, Viechnicki 等人^[11]率先开展了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 共晶自生复合陶瓷的定向凝固研究。由于设备的温度梯度较低, 凝固组织中含有胞状或晶团组织, 影响了其性能的进一步提高。1997年, Waku 等人^[3,6,12-15]报道了采用改进的 Bridgman 方法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷, 凝固组织由相互交织的单晶相组成, 类似于三维网状象形文字结构^[6], 如图1所示。该类材料表现出优异的高温强度、抗氧化性、高温结构稳定性, 因此受到世界各国材料科研工作者的广泛关注。例如: 定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶自生复合陶瓷抗弯强度从室温到 1 800 °C (熔点 1 826 °C) 始终保持在 350 ~ 400 MPa, 是同成分烧结材

料的 7 倍; 1 600 °C, $10^{-4}/\text{s}$ 应变速率下, 蠕变强度高达 433 MPa, 为同成分烧结材料的 13 倍; 1 700 °C 抗拉强度 160 MPa, 延伸率可达 10%, 材料在断裂前有明显的塑性变形; 1 700 °C, 大气环境下保温 1 000 h, 既无质量变化又无晶粒生长, 避免了类似长期困扰先进 SiC , Si_3N_4 陶瓷的高温氧化问题; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷 1 600 °C 抗弯强度更是高达 851 MPa, 是同成分烧结材料的 57 倍^[6,14], 如图2和图3所示。此外, 与高温合金和非氧化物陶瓷相比, 氧化物共晶陶瓷具有优异的抗氧化性, 如图4所示。近年来, 以日本 Waku、西班牙 Orera、美国 Sayir 为代表的众多学者发展和改进了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ (GAP), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (EAG), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}/\text{ZrO}_2$, ZrO_2/CaO 以及 CaF_2/MgO 等共晶氧化物自生复合陶瓷^[16]。

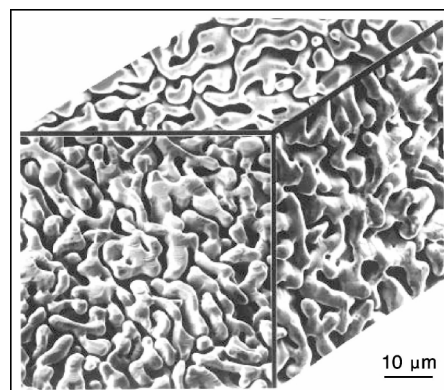


图1 Bridgman 法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷三维组织图

Fig. 1 Three-dimensional microstructure of the directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic ceramic prepared by the Bridgman method

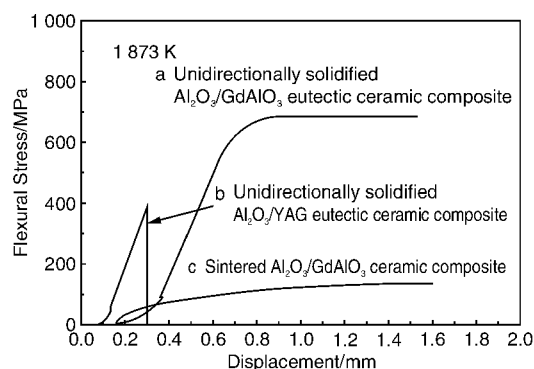


图2 定向凝固氧化物共晶陶瓷弯曲强度与位移曲线

Fig. 2 Stress-displacement curves of directionally solidified oxide eutectic ceramic in situ composites in the three-point flexural test at 1 600 °C

从 2001 年开始, 日本投资 60 亿日元研究如何采用定向凝固技术制备氧化物共晶自生复合陶瓷并利用其制

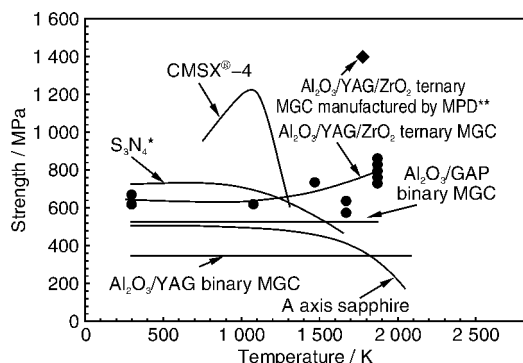


图 3 定向凝固氧化物共晶陶瓷弯曲强度比较

Fig. 3 Comparisons of flexural strength of directionally solidified oxide eutectic ceramic composites

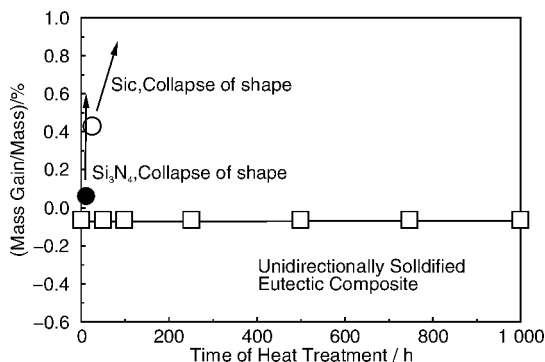


图 4 定向凝固氧化物共晶陶瓷在 1700 °C 的抗氧化性

Fig. 4 Oxidation resistance of directionally solidified oxide eutectic ceramic composites

造涡轮发动机, 其发动机功率预计达到 5 000 kW 级, 压缩比超过 30, 无需冷却装置, 预计热效率将比普通飞机发动机提高 9%, 并可大大降低氮化物等废气的排放^[4], 如图 4^[15]。该发动机采用熔体生长复合材料 (MGC), 即采用共晶自生复合陶瓷作为喷嘴、导向叶片和燃烧室内衬等^[16], 如图 5 所示。

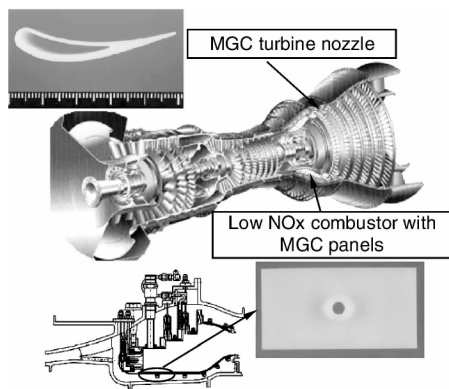


图 5 定向凝固共晶自生复合陶瓷在未来燃气涡轮中的应用

Fig. 5 Applications of directionally solidified oxide ceramic composite in further gas turbine

另外, 定向凝固氧化物共晶陶瓷还是具有多种优异性能的功能材料。例如, 作为杰出的离子导体, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷可用作氧敏传感器中的电介质^[27]; 作为优秀的选择性高温发射材料, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 可用于太阳能热光伏发电^[17]; 深腐蚀获得的多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶复合陶瓷材料可用作高温液态金属过滤器^[18]。

在氧化物共晶陶瓷中, 氧化铝基共晶陶瓷由于具有卓越的力学性能而一直备受关注。目前发展的定向凝固氧化铝基共晶陶瓷主要包括以下体系^[16,19-20]: ① $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 系。RE 为稀土元素, 通常为 Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y 等; ② $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 系, 将适量的 Y_2O_3 加入该体系形成伪二元共晶系 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, 通过改变 Y_2O_3 的含量以形成多种晶系的氧化锆, 从而获得所需要的性能, 该体系在 1 400 °C, 300 MPa, 最小蠕变速率为 $10^{-5}/\text{s}$, 高于 Al_2O_3 偏离 C 轴的值; ③ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$, RE 为稀土元素, 通常为 Gd, Sm, Eu; ④ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (EAG)/ ZrO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ (GAP)/ ZrO_2 等三元共晶体系以及伪共晶体系。

日本在氧化物共晶陶瓷方面的研究一直处于国际领先地位。Waku 等人^[3,6,12-15,17,21] 采用 Bridgman 方法对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EAG}/\text{ZrO}_2$ 等共晶自生复合陶瓷的制备、组织、相体系选择以及性能, 尤其是高温力学性能进行了大量系统的研究。通过为期 5 年的“燃气涡轮用熔体生长复合材料”国家计划 (NEDO Project on MGC Applied Gas Turbine System)^[22], 目前已经成功制备出长 200 mm, 直径达 53 mm 具有优异力学性能的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 块体共晶陶瓷材料。Hirano 等人^[4] 采用超声波加工将定向凝固氧化铝基共晶陶瓷制成空心涡轮叶片, 已在 1 400 °C 的高温氧化环境下试车成功, 并正在进一步考察其在 1 700 °C 下的力学性能。同时制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷不仅具有优异的高温力学性能, 而且还表现出良好的热发射性能。另外, Epelbaum 和 Lee 等人^[23-24] 采用微抽拉 (μ -PD) 法成功制备出直径为 0.3 ~ 2 mm, 长达 500 mm 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 高性能共晶陶瓷纤维。其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 三相共晶陶瓷纤维在 1 200 °C 下高温强度高达 970 MPa, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 共晶纤维在 1 500 °C 下高温强度达 560 MPa。Calderon -Moreno 等人^[25-27] 采用熔体快淬法快速定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 伪共晶、共晶以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ 共晶。并对其凝固特征、相选择以及力学性能进行了大量的基础研究, 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ 共晶层间距达到亚微米级 ($< 100 \text{ nm}$),

K_{IC} 达到 $9.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。Otsuka 等人^[28-29]对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}$ 共晶在潮湿水汽环境中的力学行为变化进行了研究, 研究表明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶具有强的抗腐蚀性和在恶劣条件下长期工作的能力。

西班牙 Orera 研究小组^[16]采用激光区熔法(LFZ)对 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{YSZ}(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ 稳定的 } \text{ZrO}_2)$ 共晶陶瓷的组织、力学性能等进行了研究, 制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{YSZ}$ 纳米共晶纤维弯曲强度高达 4.6 GPa ^[7]。Pastor 等人^[30-31]采用激光区熔法研究了不同生长气氛对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ 共晶组织, 力学性能的影响, 制备出了直径为 1 mm $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 棒状共晶, 研究了其在室温和 1900 K 下的力学性能, 其中 1900 K 下的弯曲强度高达 1.53 GPa 。

美国 Sayir 等人^[32-34]采用激光悬浮区熔法(LHFZ)成功制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ 定向凝固共晶陶瓷, 并具有良好的高温性能。Yang 等人^[35-36]采用边界外延生长法制备出直径为 $75 \mu\text{m}$

的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷纤维, 对其拉伸强度和断裂韧性进行了研究。美国 NASA Lewis 研究中心^[37]用激光加热区熔法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶自生复合纤维, 在 1400°C 处理 2 h , 抗拉强度降低 40% , 达 13 GPa , 处理 200 h , 其抗拉强度仍达 11 GPa 。

法国 Mazerolles 等人^[38-39]采用光学悬浮区熔法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 块体共晶陶瓷, 对其微观组织、界面以及蠕变性能进行了研究。

国内, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室傅恒志、张军等人^[8,40-44]采用激光快速定向凝固技术率先开展了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷的定向凝固研究, 获得了超细化的凝固组织, 研究了氧化物共晶陶瓷在快速凝固下的组织特征、生长机制和断裂韧性, 其中制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷断裂韧性高达 $8.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 达到了国际同类研究水平。

表 1 列出了各种氧化物共晶的组成, 共晶温度以及典型尺度^[16]。

表 1 氧化物共晶体系及其组成
Table 1 Oxide eutectic system and eutectic phases

Eutectic phases	T_E/K	Composition, $w/\%$	Volume (minor phase)/%	$v\lambda^2/\mu\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YSZ}^a$	2135	$42\text{YSZ} + 58\text{Al}_2\text{O}_3$	32.7ZrO_2	11
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	2100	$33.5\text{Y}_2\text{O}_3 + 66.5\text{Al}_2\text{O}_3$	$45\text{Al}_2\text{O}_3$	100
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	2075	$52.5\text{Al}_2\text{O}_3 + 47.5\text{Er}_2\text{O}_3$	$42.5\text{Al}_2\text{O}_3$	≈ 60
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$	1985	$46.5\text{Al}_2\text{O}_3 + 53.5\text{Eu}_2\text{O}_3$	$45\text{Al}_2\text{O}_3$	
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$	2015	$47\text{Al}_2\text{O}_3 + 53\text{Gd}_2\text{O}_3$	$48\text{Al}_2\text{O}_3$	6.3
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{YSZ}$	1990	$54\text{Al}_2\text{O}_3 + 27\text{Y}_2\text{O}_3 + 19\text{ZrO}_2$	18YSZ	70
$\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}/\text{CaZrO}_3$	2525	$23.5\text{CaO} + 76.5\text{ZrO}_2$	41CaSZ	400
$\text{Mg}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{1.8}/\text{MgO}$	2445	$27\text{MgO} + 73\text{ZrO}_2$	28MgO	50
$\text{YSZ}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$	2270	$54\text{NiAl}_2\text{O}_4 + 46\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.92}$	39YSZ	8
CaSZ/NiO	2115	$61\text{NiO} + 39\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$	44CaSZ	32.5
CaSZ/CoO	2025	$64\text{CoO} + 36\text{Zr}_{0.89}\text{Ca}_{0.11}\text{O}_{1.89}$	38.5CaSZ	25
$\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO}$	2270	$45\text{MgO} + 55\text{Al}_2\text{O}_3$	23.5MgO	150
CaF_2/MgO	1625	$90\text{CaF}_2 + 10\text{MgO}$	9MgO	68

T_E —共晶熔点; v —生长速率; λ —共晶间距

3 氧化物共晶陶瓷的凝固组织

利用激光区熔定向凝固技术^[8,40-44]以及电子束区熔定向凝固技术^[45], 本文作者研究了高温梯度凝固条件下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 的凝固组织^[8,44], 如图 6 所示。定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶复合陶瓷(图 6a)由无规则分布的 Al_2O_3 相(黑色区域)和 YAG 相(灰色区域)组成, 无晶界和其他相如亚稳相 YAlO_3 或

$\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ 存在。共晶两相的体积分数比为: $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{YAG} = 46:54$, 与根据相图预计的理论体积分数比相吻合($45:55$)。 Al_2O_3 相和 YAG 相相互交织, 共同生长, 类似象形文字(Chinese Script)结构, 是典型的快速凝固层片状非规则共晶组织。凝固组织与 Waku 等人^[13]采用 Bridgman 方法制备的定向凝固共晶组织相类似。共晶组织细密, 共晶间距仅为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$, 是前者的十分之一, 是 Pastor 等人^[30]采用激光悬浮区熔技术制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$

共晶间距的二分之一。同时,与同成分烧结试样相比^[40],激光区熔定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶消除了亚稳相 YAlO_3 , $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 以及 Y_2O_3 ,更为重要的是使原始呈现随机晶粒取向并具有明显晶界的多晶陶瓷组织成为两相共

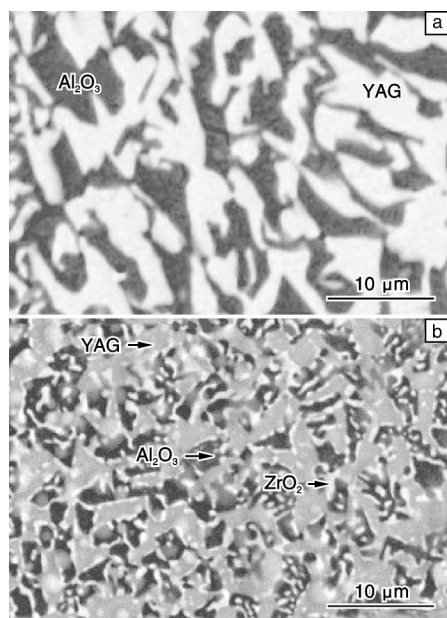


图 6 激光区熔定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 相同凝固条件下的典型微观组织

Fig. 6 Typical solidification microstructures of the laser remelted $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ binary eutectic (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ ternary eutectic (b)

同生长,界面匹配良好的共晶组织,并有效消除了晶界及非晶相。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 三元共晶陶瓷(图 6b)由 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, YAG 和 $c - \text{ZrO}_2$ 三相组成,各相体积百分比为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{YAG}:\text{ZrO}_2 = 40:43:17$ 。 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 与 YAG 相互交织,相尺寸接近,大约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。而 ZrO_2 相总是以丝状,球状沿 YAG 边缘以及 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 界面弥散分布,且相尺寸比 Al_2O_3 和 YAG 小的多,大约为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。此外,在相同凝固条件下,与二元共晶相比,三元共晶的凝固组织明显细小,表明 ZrO_2 的添加能够有效地细化组织。

在激光区熔定向凝固过程中,激光功率密度和扫描速率是决定共晶微观组织的重要因素。当激光功率密度一定时,激光扫描速率对共晶微观组织的演化起着决定性的作用。由于激光区熔过程具有高的温度梯度($10^4 \sim 10^5 \text{ K/cm}$),因此共晶耦合生长能够保持至高的生长速率。图 7 是不同激光扫描速率下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷的横截面组织。可以明显的看出,随激光扫描速率的逐渐增大,共晶间距迅速减小,而形状并没有发生明显改变,依然是典型的 Chinese Script 网状结构,与 Lee^[24] 和 Peña^[46] 等人的观察相一致,并且随着扫描速率的增大,并没有出现共晶团以及胞状结构。当扫描速率达到 $1\,000 \mu\text{m/s}$,共晶间距比 Waku 等人^[14] 采用 Bridgman 方法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶层间距小近一个数量级, ZrO_2 相的尺寸已经变得非常细小,难以分辨。激光区熔定向凝固的高温度梯度和冷却速率以及第三组元 ZrO_2 的加入是共晶组织细化的主要原因^[8]。

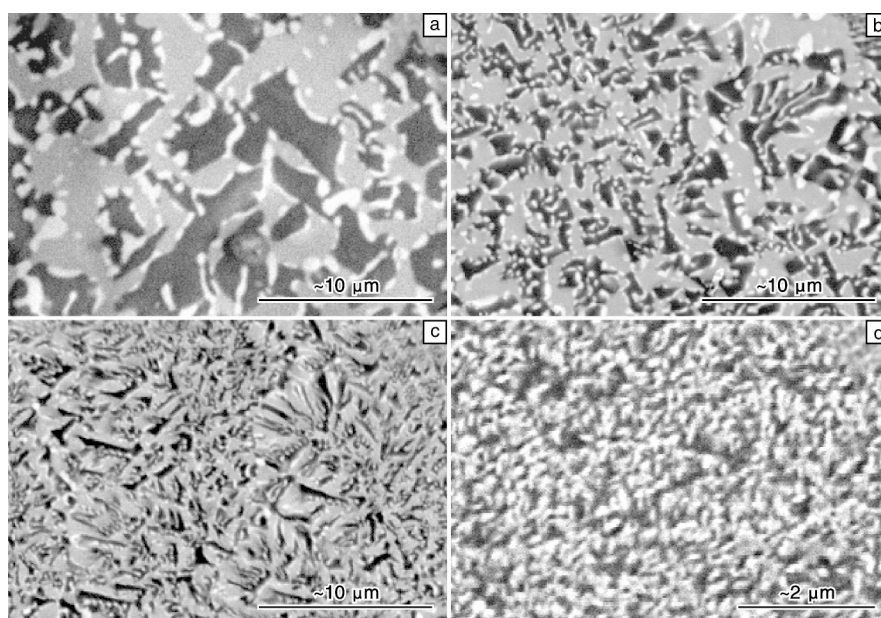


图 7 不同激光扫描速率下的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷横截面微观组织

Fig. 7 Microstructures of the transverse sections of the laser remelted $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ ternary eutectics grown at different scanning rates: (a) $20 \mu\text{m/s}$, (b) $100 \mu\text{m/s}$, (c) $200 \mu\text{m/s}$, and (d) $1\,000 \mu\text{m/s}$

图8是采用电子束区熔定向凝固制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷在不同凝固速率下的纵横截面微观组织^[45]。微观组织形貌类似于激光区熔获得的凝固组织。由于电子束区熔的温度梯度相对较低(300 – 500 K/cm), 因此

组织相对粗大。此外由于电子束区熔能够实现良好的单向热流控制, 因此组织的定向生长优于激光区熔凝固组织。随着凝固速率的增大, 凝固组织明显细化。共晶间距和凝固速率符合如下关系^[45]:

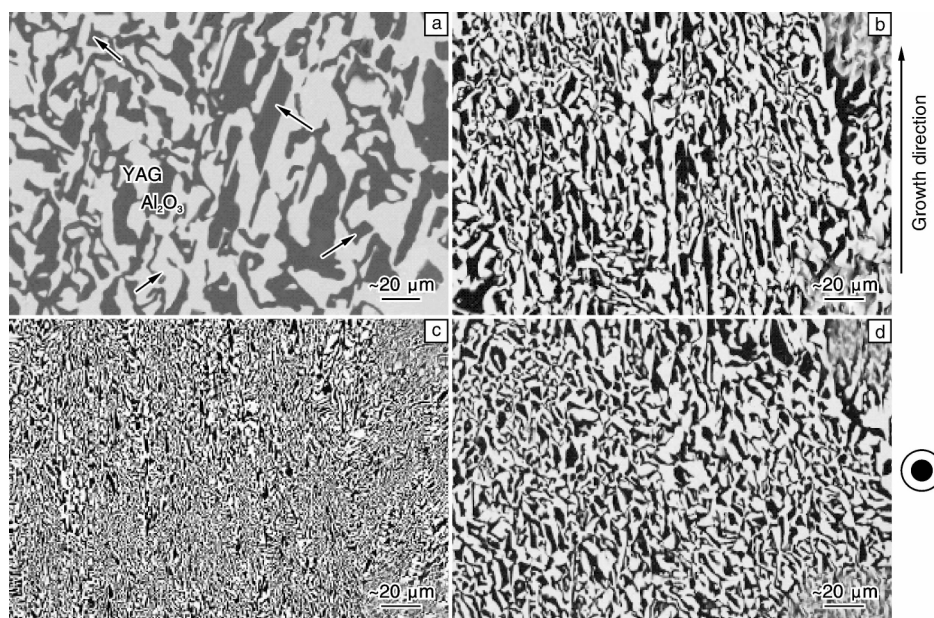


图8 电子束区熔定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 不同凝固速率下的纵横截面微观组织特征

Fig. 8 Microstructures of longitudinal sections of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectics grown by MEBFZM at different solidification rates: (a) 0.1 mm/min, (b) 0.3 mm/min, (c) 1.0 mm/min, and (d) the microstructure of the cross section of the composite grown at 0.3 mm/min

$$\lambda = 6.7 R^{-1/2} (\lambda \text{ 单位为 } \mu\text{m}; R \text{ 单位为 } \mu\text{m/s})$$

如图9所示。常数6.7接近Epelbaum等人^[23]采用 μ -PD制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶时获得的结果($\lambda = 10R^{-1/2}$), 比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 共晶的大($\lambda = 1R^{-1/2}$)^[47]。在定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ 共晶中同样有类似的关系, $\lambda = 2.5R^{-1/2}$ ^[48]。

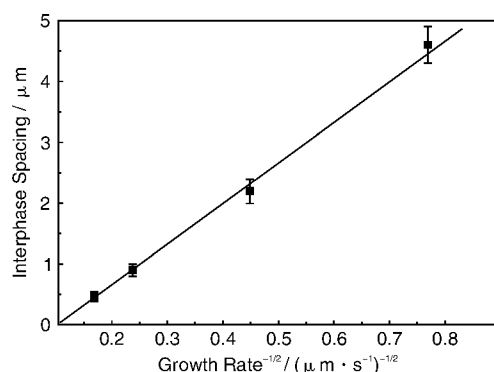


图9 电子束区熔定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶陶瓷共晶间距与凝固速率之间的关系

Fig. 9 Relationship between the eutectic spacing and solidification rate of the directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectics grown by modified electron beam floating zone melting technique

此外, 与规则共晶相比, 定向凝固氧化铝基共晶呈现明显的非规则共晶生长。根据以熔化熵为基础的Jackson-Hunt理论^[49], 当共晶两相的熔化熵 $\Delta S < 2R$ (R - 气体常数) 时, 共晶固液界面在原子尺度上是粗糙的, 共晶两相倾向于非小平面/非小平面生长, 微观组织呈现典型的规则共晶生长, 即层片状或棒状生长; 当 $\Delta S > 5R$ 时, 共晶固液界面在原子尺度上是光滑的, 小平面晶体长大的各向异性极强, 共晶相以小平面/小平面方式生长, 微观组织呈现复杂的规则共晶或非规则共晶生长。在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 三元共晶体系中, Al_2O_3 和 YAG 具有较高的熔化熵($\text{Al}_2\text{O}_3: \Delta S = 5.74R$, $\text{YAG}: \Delta S = 14.72R$), 从而导致 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶以典型的小平面/小平面方式生长, 形成形状复杂的菱面形状。 ZrO_2 的融化熵为 $30 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, $2 < \Delta S/R < 5$, 介于非小平面生长和小平面生长之间, 是一种弱小平面生长, 因此 ZrO_2 倾向于棒状、球形或者层片状生长。由于 Al_2O_3 和 YAG 相具有较大的体积分数, 且小平面的生长具有较强的各相异性和快的生长速度, 因此在凝固过程中基本控制了三元共晶的生长, 导致共晶体以小平面/小平面方式生长, 从而形成了复杂的非规则凝固组织。

4 氧化物共晶陶瓷的力学性能

研究和发展氧化物共晶超高温结构材料的目的是使其能够在高温等极端恶劣条件下长期使用。因此,在过去的几十年里,国内外一直致力于研究氧化物共晶陶瓷的高温强度、结构稳定性以及高温蠕变等^[17-24],然而由于其致命的弱点——脆性,极大地限制了其优良性能的发挥,为此氧化物共晶陶瓷的韧化成为近年来陶瓷材料研究的核心课题。

本文作者研究了激光区熔高梯度定向凝固条件下 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 的断裂韧性,如表 2 所示。计算结果表明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 二元共晶平均硬度为 (17.5 ± 2.0) GPa, 断裂韧性为 (3.6 ± 0.4) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 三元共晶平均硬度为 (16.7 ± 2.0) GPa, 断裂韧性为 (8.0 ± 2.0) $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 明显高于二元共晶。通过分析压痕裂纹扩展路径(图 10)^[8], 可以认为断裂韧性的提高主要通过以下方式实现。

表 2 定向凝固氧化铝基共晶陶瓷硬度和断裂韧性及相应的比较
Table 2 Vickers indentation hardness and fracture toughness for the directionally solidified Al_2O_3 -based eutectic ceramic composite and correlative comparisons

System	Vickers hardness /GPa	Fracture toughness / $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (our work)	17.5	3.6
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ (our work)	16.7	8.0
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ ^[30]	15 ~ 16	2 ~ 2.4
CeO_2 -doped $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ ^[9]	34.7	4.99
ZrO_2 modified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ ^[25]		5.6 ± 1.2
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ ^[46]	14.8	4.3
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ ^[50]		9.0 ± 2.0
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ ^[39]	19.8	8.9
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GAP}/\text{ZrO}_2$ ^[39]	17.9	8.5

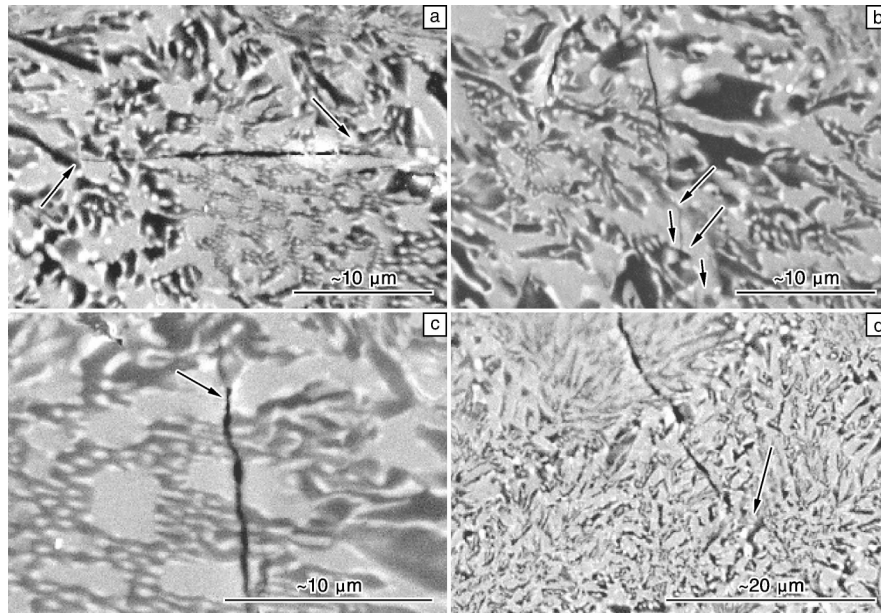


图 10 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 共晶陶瓷压痕裂纹与共晶相的相互作用

Fig. 10 The interaction of the crack path and the ternary eutectic microstructure in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ eutectic: (a) the cracks are arrested by the fine eutectic phases, (b) the cracks are deflected at the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ interfaces, (c) the crack is deflected at the YAG/ZrO_2 interface, and (d) the crack appears branching in the fine microstructure

(1) 裂纹捕获 激光快速凝固和第三组元 ZrO_2 的添加极大地细化了氧化物共晶陶瓷的微观组织,形成了大量的高密度低能异相界面。异相界面的形成能够有效地阻止裂纹的增殖,导致裂纹扩展能够被有效地捕获,如图 10(a)所示,一个裂纹停止扩展,另一个裂纹在其附近开始扩展,然而最终都被共晶组织所捕获而停滞。

(2) 裂纹偏转和裂纹分叉 图 10(b)中,压痕裂纹在

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶相界面发生偏转;在图 10(c)中,压痕裂纹在 YAG/ZrO_2 共晶相界面发生偏转,如箭头所示。裂纹偏转均沿着中间相 ZrO_2 向前扩展,能量被逐渐削弱,从而使韧性增强。此外,裂纹分叉在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 三元共晶中同样被普遍发现,裂纹分叉减小了裂纹尖端应力强度,使得主裂纹扩展的能量被极大地减弱,从而有效地提高了韧性,如图 10(d)所示。

(3) 高的残余应力 Al_2O_3 和 YAG 相有着近乎一致的热膨胀系数($8.0 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)^[24], 因此通常认为在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 二元共晶中热残余应力几乎不存在。而 ZrO_2 相的热膨胀系数($12.0 \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)比 Al_2O_3 和 YAG 相高许多。热膨胀系数的不匹配, 必然在共晶相之间产生较大的残余应力。 Al_2O_3 与 YAG 相通常受残余压应力, ZrO_2 相受残余拉应力。研究表明在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ 三元共晶中, ZrO_2 相受的残余应力达到 1.13 GPa。高的残余压应力与裂纹尖端相互作用, 易于诱发应力屏蔽效应, 使压痕裂纹在压应力区被捕获, 从而提高了韧性。

5 总结与展望

(1) 采用定向凝固技术制备超高温氧化物共晶自生复合陶瓷, 有效地改善了复合材料的凝固组织和相界面结构, 极大地提高了材料的高温力学性能, 有望成为新一代在高温氧化性气氛中长期工作的首选超高温结构材料, 是目前制备高效率航空发动机和燃气轮机叶片的重要发展方向。采用传统的定向凝固方法制备块体共晶陶瓷需要进一步解决提高温度梯度, 改进生产效率和低成本耐高温坩锅问题。

(2) 激光区熔定向凝固虽然具有高的温度梯度和冷却速率, 以及第三组元 ZrO_2 的加入显著细化共晶陶瓷凝固组织, 然而其微观组织的均匀性和取向性仍需加以控制。

(3) 氧化物共晶陶瓷表现出复杂的非规则生长特征, 共晶相的高的熔化熵导致的小平面/小平面共晶生长, 以及快速凝固具有大的动力学过冷度是形成复杂非规则共晶组织形貌的主要原因。非规则生长机制的定量表征, 小平面共晶生长模型的建立仍需进一步研究。

(4) 微观组织细化和第三组元的加入是改善共晶相界面结合, 提高氧化物共晶陶瓷断裂韧性的重要途径。裂纹捕获、偏转、分叉以及共晶相热胀系数失配引起的高残余应力有效地阻止了裂纹的扩展, 提高了材料的韧性。要实现氧化物共晶陶瓷的工业化应用, 需要进一步改进体系成分、优化实验过程或者开发新的制备途径以提高韧性。

(5) 目前使用的各种方法大多仅能制备小尺寸试样, 亟需尽快研究开发具有工程化应用前景的氧化物共晶自生复合陶瓷构件的制备技术。例如首先采用定向凝固技术制备出氧化物共晶自生复合陶瓷坯料, 粉碎制成粉末后再采用等离子体烧结等先进的粉末冶金技术, 制备大尺寸复杂形状构件。这样既可以发挥定向凝固氧化物共晶自生复合陶瓷在超高温条件下的组织和性能优势, 又可以利用粉末冶金技术实现这种材料的工程化应

用。这对于超高温结构材料的研究、发展和应用具有非常重要的意义。

致谢 作者向宋衍、邓杨芳、张津生、王常帅等人对本文所做的贡献表示感谢。

参考文献 References

- [1] Williams J C, Starke J E A. Progress in Structural Materials for Aerospace Systems[J]. *Acta Mater*, 2003, 51(19): 5 775 - 5 799.
- [2] Feng Q, Picard Y N, Liu H, et al. Femtosecond Laser Micromachining of a Single-Crystal Superalloy[J]. *Scripta Mater*, 2005, 53(5): 511 - 516.
- [3] Waku Y, Nakagawa N, Ohtsubo H, et al. Fracture and Deformation Behavior of Melt Growth Composites at Very high Temperatures[J]. *J Mater Sci*, 2001, 36: 1 585 - 1 594.
- [4] Hirano K. Application of Eutectic Composites to Gas Turbine System and Fundamental Fracture Properties up to 1 700 °C[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(8): 1 191 - 1 199.
- [5] Bhatt R T, Choi S R, Cosgriff L M, et al. Impact Resistance of Environmental Barrier Coated SiC/SiC Composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 476(1-2): 8 - 19.
- [6] Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, et al. A Ductile Ceramic Eutectic Composite with High Strength at 1 873 K[J]. *Nature*, 1997, 389: 49 - 52.
- [7] Oliete P B, Peña J I, Larrea A, et al. Ultra-High Strength Nanofibrillar Al_2O_3 - YAG - YSZ Eutectics [J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 2 313 - 2 318.
- [8] Su H J, Zhang J, Cui C J, et al. Rapid Solidification of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ Eutectic in Situ Composites by Laser Zone Remelting[J]. *J Cryst Growth*, 2007, 307: 448 - 456.
- [9] Park D Y, Yang J M. Fracture Behavior of Directionally Solidified CeO_2 - and Pr_2O_3 - Doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Eutectic Composites[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 332: 276 - 284.
- [10] Lee J H, Yoshikawa A, Fukuda T. Growth of $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MgO}$ Eutectic Crystals by the Micro-Pulling-Down Method and Its Characterization[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(8): 1 351 - 1 354.
- [11] Viechnicki D, Schmid F. Eutectic Solidification in the System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [J]. *J Mater Sci*, 1969(4): 84 - 88.
- [12] Waku Y. A New Ceramic Eutectic Composite with High Strength at 1 873 K[J]. *Adv Mater*, 1998, 10(8): 615 - 617.
- [13] Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, et al. High Temperature Strength and Thermal Stability of a Unidirectionally Solidified Eutectic Composite[J]. *J Mater Sci*, 1998, 33: 1 217 - 1 215.
- [14] Waku Y, Sakata S, Mitani A, et al. Temperature Dependence of Flexural Strength and Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ Ternary Melt Growth Composites[J]. *J Mater Sci*, 2002, 37: 2 975 - 2 982.
- [15] Waku Y, Nakagawa N, Wakamoto T, et al. The Creep and Thermal Stability Characteristics of a Unidirectionally Solidified

- Eutectic Composite [J]. *J Mater Sci*, 1998, 33: 4 943 – 4 951.
- [16] Llorca J, Orera V M. Directionally Solidified Eutectic Ceramic Oxides[J]. *Prog Mater Sci*, 2006, 51(6): 711 – 809.
- [17] Nakagawa N, Ohtsubo H, Waku Y, *et al.* Thermal Emission Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic Ceramics [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(8): 1 285 – 1 291.
- [18] Waku Y, Nakagawa N, Shimizu K, *et al.* *Ceramic Composite Material and Porous Ceramic Material*; US, 5 981 415 [P]. 1999 – 11 – 09.
- [19] Orera V M, Merino R I, Pardo J A, *et al.* Oxide Eutectics: Role of Interfaces in the Material Properties[J]. *Acta Physica Slovaca*, 2000, 50(4): 549 – 557.
- [20] Yoshikawa A, Hasegawa K, Lee J H, *et al.* Phase Identification of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{REAlO}_3$ ($\text{RE} = \text{Sm} - \text{Lu}$, Y) Eutectics[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 218(1): 67 – 73.
- [21] Waku Y, Sakata S, Mitani A, *et al.* Microstructure and High-Temperature Strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ Ternary Melt Growth Composite[J]. *J Mater Sci*, 2005, 40: 711 – 717.
- [22] Hirano K, Suzuki T, Sasamoto A. Feasibility Studies on Applying In-Situ Single Crystal Oxide Ceramic Eutectic Composites to Non-Cooled High Efficiency Turbine System [C]//In: *ceramic materials and components for engines*. London: Wiley-VCH, 2000: 543 – 548.
- [23] Epelbaum B M, Yoshikawa A, Shimamura K, *et al.* Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic Fibers Grown by μ – PD Method[J]. *J Cryst Growth*, 1999, 198 – 199 (1): 471 – 475.
- [24] Lee J H, Yoshikawa A, Fukuda T, *et al.* Growth and Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ Ternary Eutectic Fibers[J]. *J Cryst Growth*, 2001, 231(1 – 2) 115 – 120.
- [25] Calderon Moreno J M, Yoshimura M. Microstructure and Mechanical Properties of Quasi-Eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ Ternary Composites Rapidly Solidified from Melt[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375 – 377: 1 246 – 1 249.
- [26] Calderon Moreno J M, Yoshimura M. Stabilization of Zirconia Lamellae in Rapidly Solidified Alumina-Zirconia Eutectic Composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(8): 1 369 – 1 372.
- [27] Calderon Moreno J M, Yoshimura M. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ Binary Eutectic Composites Obtained by Melt Quenching[J]. *Mater Sci Eng A*, 2004, 375 – 377: 1 250 – 1 254.
- [28] Otsuka A, Waku Y, Tanaka R. Corrosion of a Unidirectionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ Eutectic Composite in a Combustion Environment[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25 (8): 1 269 – 1 274.
- [29] Harada Y, Suzuki T, Hirano K, *et al.* Environmental Effects on Ultra-High Temperature Creep Behavior of Directionally Solidified Oxide Eutectic Ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25 (8): 1 275 – 1 283.
- [30] Pastor J Y, Llorca J, Salazar A, *et al.* Mechanical Properties of Melt-Grown Alumina-Yttrium Aluminum Garnet Eutectics up to 1 900 K [J]. *J Am Ceram Soc*, 2005, 88 (6): 1 488 – 1 495.
- [31] Pastor J Y, Llorca J, Martín A, *et al.* Fracture Toughness and Strength of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ Directionally Solidified Eutectic Oxides up to 1 900 K [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(12): 2 345 – 2 351.
- [32] Sayir A, Farmer S C. The Effect of the Microstructure on Mechanical Properties of Directionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (Y_2O_3) Eutectic [J]. *Acta Mater*, 2000, 48 (18 – 19): 4 691 – 4 697.
- [33] Frazer C S, Dickey E C, Sayir A. Crystallographic Texture and Orientation Variants in $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Directionally Solidified Eutectic Crystals [J]. *J Cryst Growth*, 2001, 233 (1 – 2): 187 – 195.
- [34] Berger M, Sayir A. Directional Solidification of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ System [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28 (12): 2 411 – 2 419.
- [35] Park D Y, Yang J M. Effect of the Microstructure on the Mechanical Properties of a Directionally Solidified $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Eutectic Fiber [J]. *J Mater Sci*, 2001, 36 (21): 5 593 – 5 601.
- [36] Park D Y, Yang J M. Thermo-Mechanical Stability of Directionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Y_2O_3) Eutectic Fibers [J]. *Scripta Mater*, 1997, 36(9): 961 – 966.
- [37] Farmer S C, Sayir A, Dickerson P O, *et al.* Microstructure Stability and Strength Retention in Directionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ Eutectic Fibers [J]. *Ceram Eng Sci Proc*, 1995, 16(5): 969 – 976.
- [38] Mazerolles L, Michel D, Hÿtch M J. Microstructures and Interfaces in Directionally Solidified Oxide-Oxide Eutectics [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(8): 1 389 – 1 395.
- [39] Mazerolles L, Piquet N, Trichet M F, *et al.* New Microstructures in Ceramic Materials from the Melt for High Temperature Applications [J]. *Aero Sci Tech*, 2008, 12: 499 – 505.
- [40] Su H J, Zhang J, Cui C J, *et al.* Rapid Solidification Behaviour of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Binary Eutectic Ceramic in Situ Composites [J]. *Mater Sci Eng A*, 2008, 479 (1 – 2): 380 – 388.
- [41] Su H J, Zhang J, Tian J J, *et al.* Preparation and Characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ Ternary Hypoeutectic in Situ Composite by Laser Rapid Solidification [J]. *J Appl Phys*, 2008, 104(2): 023 511.
- [42] Su H J, Zhang J, Cui C J, *et al.* Growth Characteristic of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) Eutectic Ceramic in Situ Composites by Laser Rapid Solidification [J]. *J Alloy Compd*, 2008, 456 (1 – 2): 518 – 523.
- [43] Zhang J, Su H J, Tang B, *et al.* Fractal Characteristic of Laser

- Zone Remelted $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ Eutectic in Situ Composite[J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310(2): 490–494.
- [44] Su Haijun(苏海军), Zhang Jun(张 军), Liu Lin(刘 林), *et al.* 定向凝固 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ 共晶自生复合材料的组织形态及非规则共晶生长机制[J]. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报), 2008, 44(4): 457–462.
- [45] Su H J, Zhang J, Deng Y F, *et al.* A Modified Preparation Technique and Characterization of Directionally Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic in Situ Composites [J]. *Scripta Mater*, 2009, 60: 362–365.
- [46] Peña J I, Larsson M, Merino R I, *et al.* Processing Microstructure and Mechanical Properties of Directionally-Solidified $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ Ternary Eutectics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(15): 3 113–3 121.
- [47] Lee J H, Yoshikawa A, Durbin S D, *et al.* Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Eutectic Fibers Grown by the Micro-Pulling down Method[J]. *J Cryst Growth*, 2001, 222(4): 791–796.
- [48] Andreeta E R M, Andreeta M R B, Hernandez A C. Laser Heated Pedestal Growth of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ Eutectic Fibers[J]. *J Cryst Growth*, 2002, 234(4): 782–785.
- [49] Hunt J D, Jackson K A. Binary Eutectic Solidification[J]. *AIEE*, 1966, 236: 843–852.
- [50] Calderon Moreno J M, Yoshimura M. $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) – ZrO_2 Ternary Composite Rapidly Solidified from the Eutectic Melt[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25(8): 1 365–1 368.

国际合作项目“FAIR 超导二极磁铁样机”通过德方验收

由中国科学院近代物理所、等离子体所和电工所为国际反质子与离子加速器(FAIR)大科学工程项目联合研制的 Super-FRS 超导二极磁铁样机,日前在近代物理所通过了德国专家的验收测试。

Super-FRS 超导二极磁铁样机在 2009 年 7 月通过磁场测试、2009 年 11 月通过单次 ramping 测试后,中、德双方专家于近日一起完成了连续三角波 ramping 测试和主动失超实验。测试表明,磁体能够在 2 A/s 的加载速率下可靠地进行三角波连续励磁,并且能够单次励磁到高于额定电流 20% 的电流值 278 A,成功地利用脉冲加热线圈对磁体进行了主动失超,所有性能满足或超过德方要求。

整个测试过程进行顺利,完成了所有的测试项目,获得了大量的实验数据,为今后同类超导磁体的研制提供了良好的技术积累。
(摘自:中国科学院网站)

中科院高能物理研究所 1.3 GHz 9 – cell 超导腔研制取得重要进展

7 月 1 日,中科院高能物理研究所研制的 1.3 GHz 大晶粒铌、低损耗型 9 – cell 超导腔(IHEP-01)在日本 KEK 垂直测试得到 20 MV/m 的加速梯度,标志着高能所在加速器超导高频技术的自主研发方面取得重要进展。

9 – cell 超导腔(IHEP-01)采用了国际先进的超导腔形设计和国产大晶粒铌材,加工、焊接及表面处理等全部在国内完成。2009 年 2 月开始加工,2010 年 4 月完成整腔电子束焊接。之后使用高能所研制实验设备对该腔进行了离心滚磨抛光和缓冲化学抛光等一系列复杂的表面处理和精确预调谐。于今年 6 月 4 日运抵 KEK 后进行了超声清洗和高压水冲洗,7 月 1 日进行了 2 K 温度垂直测试。现已找到并正在修复引起失超的内表面缺陷,同时将通过进一步的表面处理降低场发射。计划在今年下半年进行第二次测试,加速梯度有望进一步提高。

该腔的成功研制和测试,表明高能所在多 cell 超导腔物理和工艺设计、加工制造、表面处理和调谐、实验设备研制和运行等方面取得了突破性进展,为下一个带有高次模耦合器的 9 – cell 超导腔(IHEP-02)研制奠定了基础。目前,IHEP-02 腔的加工已经开始。

9 – cell 超导腔是高能所科技创新重点项目“1.3 GHz 超导加速组元和水平测试台研制”的主要研究内容之一。该项目于 2008 年底启动,研制内容包括 9 – cell 超导腔、高功率输入耦合器、调谐器、低电平系统、低温恒温器等,组成“9 – cell 腔超导加速组元”。该项目还包括诸多先进的超导高频实验设备的研制,以实现我国超导加速器的完全国产化。目前主要设备已研制完成,并成功用于 9 – cell 超导腔的处理。1.3 GHz 超导直线加速器技术是国际先进加速器技术的主要发展方向之一,是基于能量回收型直线加速器的硬 X 射线光源(ERL)、高能强流质子加速器、国际直线对撞机(ILC)等的核心技术,有巨大的应用前景,是我国未来大型加速器工程所必须的关键性关键技术。
(摘自:中科院网站)