

特约专栏

交变电磁场在晶体生长与凝固方面的应用

伍平, 王勃, 王晓东

(中国科学院大学, 北京 101408)

摘要: 在合金凝固过程中施加时变电磁场, 导电熔体在洛伦兹力的驱动下产生的强迫对流可有效控制合金溶质的再分配过程。在材料凝固与晶体生长过程中施加电磁场有助于深入研究其热物理性质、相平衡、亚稳态、组织形成、成分过冷和形核。人们对重力环境下合金的凝固过程已进行了大量深入详尽的实验探究, 利用电磁场手段对凝固前沿进行有效干预并在晶体组织结构、成分偏析等方面取得了一定的进展。而微重力环境下浮力对流减少, 为在宏观和微观尺度上获得成分更为均匀的半导体或合金材料提供了一个独特的平台, 目前的研究表明在微重力环境下合金的凝固特征与在重力环境下的有所不同。从理论与实验的角度阐释了在微重力及重力环境下电磁场引起的强迫对流强度及方向对晶体生长过程中的宏观偏析、微观偏析、晶体形态以及金属间化合物的生长模式及空间分布的影响规律。

关键词: 微重力; 洛伦兹力; 电磁场; 强迫对流; 凝固

中图分类号: TB30 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)12-0912-08

Application of Alternative Electromagnetic Field in Crystal Growth and Solidification

WU Ping, WANG Bo, WANG Xiaodong

(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

Abstract: In the solidification process of alloys, forced convection produced by time-varying electromagnetic fields can effectively control the redistribution process of alloy solute. The application of electromagnetic field in the solidification and growth process of materials can be conducive to the research of its thermophysical properties, phase equilibrium, metastable state, microstructure formation, component undercooling and nucleation. The solidification process of alloy in the gravitational environment has been studied in details. The electromagnetic field method has been used to intervene the solidification front effectively and some results have been obtained in the crystal structure and segregation. Microgravity condition provides a technique for obtaining semiconductors or alloys with more uniform composition at both macroscopic and microscopic scales. The current research shows that the solidification characteristics of alloys under the microgravity environment are different from that under the gravitational condition. In this paper, the effects of forced convection on the macro-segregation, micro-segregation, crystal morphology and the growth pattern and spatial distribution of intermetallic compounds in the process of crystal growth under both microgravity and gravitational condition, are discussed in terms of the theoretical and experimental perspectives.

Key words: microgravity; lorentz force; electromagnetic field; forced convection; solidification

1 前言

凝固过程是一个十分复杂的过程, 既有传热、传质

和熔体流动、成分过冷、结晶潜热释放等宏观现象, 也有形核和生长、界面前沿溶质再分配等微观现象。凝固是一个伴随着相变热力学、凝固动力学以及各种传输现象的复杂过程^[1]。液相流动是凝固过程中普遍存在的现象, 它对凝固过程中的传热传质有着直接的影响, 并最终影响着微观组织的形成^[2,3]。因此, 在凝固过程中, 控制流动的研究引起了国内外专家学者的浓厚兴趣^[4]。磁场作为控制导电熔体流动的重要手段, 已经得到了广泛的研究, 特别是旋转磁场(RMF)和行波磁场(TMF)用于驱动熔体流动^[5]。在重力环境下, 强制对流是控制凝固

收稿日期: 2017-01-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374190); 中国科学院
战略性先导科技专项(XDA04078400)

第一作者: 伍平, 男, 1988年生, 硕士研究生

通讯作者: 王晓东, 男, 1972年生, 教授, 博士生导师, Email:
xiaodong.wang@ucas.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.12.05

组织的一种有效手段,液相中的对流直接影响着凝固过程的传热传质过程,因而也影响了凝固组织的形成和成分分布^[6]。在地面上施加电磁场引起的对流是自然对流与强迫对流的叠加,不可能清楚地显示它们各自的作用效果。而微重力环境是一个几乎没有浮力对流、无沉降和无压力梯度作用的特殊环境^[7]。因此,在微重力环境下进行实验可开展排除浮力对流和重力沉淀效应干扰的晶体生长研究,以及由磁场驱动的流动对凝固组织、成分分布影响的研究。通过控制熔体的流动状态和行为来控制凝固过程,达到控制或改善凝固组织和偏析程度的目的^[8]。

微重力环境提供了独特的可人为操控微观流动的环境,极有希望突破地面环境的限制,如:①找到解决热对流的影响、消除缺陷等方面的线索和方案,破解第三代单晶高温合金技术难关,进而取得高温合金单晶生长技术的突破;②采用电磁悬浮的技术测量包括表面张力在内的许多随温度变化的基础热物性参数;③制备极低或无缺陷的材料,开发具有全新微观组织和优异热物性的新材料。

2 电磁场在重力环境的应用

熔体流动对合金组织凝固的影响是凝固技术研究中的一个重要课题。在凝固过程中,流动主要有 3 种形式:自然对流、强迫对流以及亚传输过程引起的流动。流动会影响凝固界面前沿的温度场和溶质浓度场,从而对合金凝固组织产生宏观和微观方面的影响。流动对宏观组织凝固的影响主要有:改变柱状晶的生长方式、促进柱状晶向等轴晶的转化(CET)、细化晶粒等。电磁驱动熔体流动是一种非接触的控制流动的方式,通过控制熔体的流动状态和流动方式来控制凝固过程,达到控制改善凝固组织和减小偏析的目的^[9],这一直是国内外学者研究的热点。在重力环境下,国内外学者对电磁场控制金属材料凝固过程进行了大量的研究,深入地研究了由行波磁场与旋转磁场引起的强制对流对组织凝固的影响。通常磁场影响熔体对流的机制是:磁场与导电流体之间相互作用产生的洛伦兹力(Lorentz Force),可以抑制或驱动导电熔体流动^[10]。

Wang X D^[11]等人设计了关于行波磁场对 Sn-Pb 合金凝固影响的标准实验,他们将 Sn-3wt% Pb 熔体放置在长方形容器内,水平方向上两端温差设定为 40 K,凝固速率设定为 0.03 K/s,行波磁场频率为 50 Hz,极距 85 mm,波数 0.074 mm,磁感应强度 $B = 30$ mT。图 1a ~ 1c 都是在自然对流条件下获得的实验结果,图 1d 是在行波磁场下获得的实验结果。图 1a 是在凝固某一时刻由热电偶阵列

测得的实时温度场,其中虚线圆圈和箭头给出了热对流的趋势。从图 1a 可以看出,右边等温线更为密集,表明这里已经发生相变,开始凝固。图 1b 显示出在一定温度梯度和凝固速率条件下发生 CET 过程,板条状的柱状晶沿着温度梯度方向几乎贯穿了整个试样,而在最后凝固区域则形成了等轴晶。图 1c 为对试样采用 X 射线分析技术获得的铅元素浓度分布,亮度越高表示铅含量越高,在试样的右下方和左下方出现了明显的偏析现象。图 1d 是在施加行波磁场条件下获得的凝固组织,施加的行波磁场的运动方向与自然对流的方向相反。通过将图 1b 与图 1d 进行对比,可以发现施加行波磁场对凝固组织及 CET 过程有显著影响。

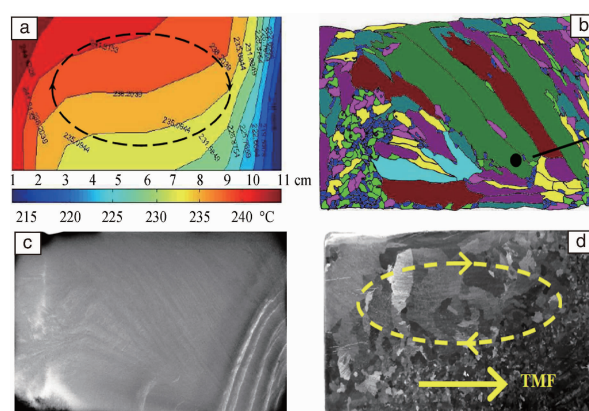


图 1 准二维标准凝固实验结果:(a)热电偶阵列测得的实时温度场,(b)CET 过程,(c)利用 X 射线测得的凝固偏析和条纹状偏析;洛伦兹力作用于凝固过程的微观凝固组织(d)^[11]

Fig. 1 A quasi-2D experimental benchmark demonstrating the evolution of heat and mass transfer during a binary Sn-3wt% Pb alloy solidification process; (a) measurement result of the temperature field implying the action of natural convection, (b) morphology of the grain contour, (c) post-Mortem X-ray of the solidified ingot showing lead segregation (in white), with freckles visible in the right; Lorentz force acting upon the solidification process (d)^[11]

Zaidat K^[12]等人施加单向的行波磁场,对 Al-Ni 合金定向凝固的影响进行了大量的实验研究。结果表明由单向运动的磁场产生的电磁力导致凝固组织产生了明显的宏观偏析,如图 2 所示,在行波磁场作用下凝固组织在中心区域出现了通道偏析,而没有行波磁场作用获得的凝固组织分布均匀。

国内一些学者对恒定旋转磁场作用下 Pb-Sn 合金的亚共晶和过共晶的凝固组织进行了研究^[13-15],结果发现熔体在旋转磁场作用下,其内部产生了复杂的三维流动,使得凝固组织初生相受到冲击、剪切,断裂枝晶重熔或成为再生晶核,能有效地碎断和细化晶粒;此外,他们还

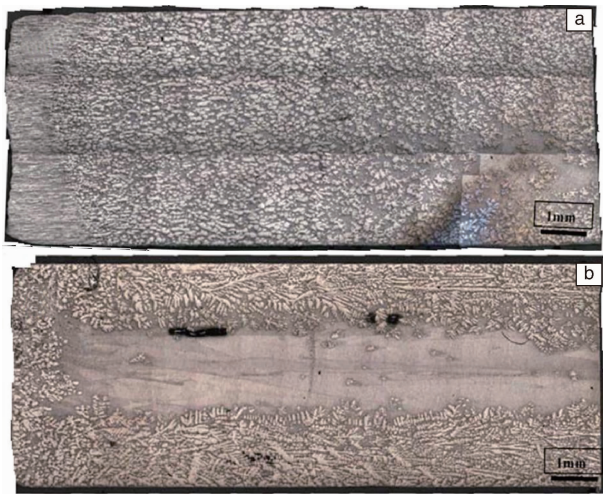


图2 Al-3.5wt% Ni 金相组织, 定向拉伸速度 10 $\mu\text{m/s}$, 温度梯度 3 K/mm: (a) 没有 TMF, (b) 有 TMF^[12]

Fig. 2 Representative metallographs of refined Al-3.5wt% Ni solidified with $v=10\text{ mm/s}$ and $G=3\text{ K/mm}$: (a) without TMF, (b) with TMF^[12]

发现, 加入少量铈的 Pb-Sn 合金在旋转磁场作用下能够进一步细化晶粒。对于 Pb-45% Sn 亚共晶合金, 无论是增强磁场强度, 还是增大磁场的旋转速率, 都能更好地破碎和细化凝固组织中的枝晶, 增加等轴晶数目, 改善合金组织的均匀性。

许多研究结果表明^[16-18], 单一方向运动的磁场会加重合金凝固过程中的偏析行为。因此非常有必要研究方向周期性变化的磁场, 即模式磁场。Wang 和 Ciobanas 等人^[19]在 Medina 工作基础上研究了 Pb-10wt% Sn 和 Al-7wt% Si 两种合金在不同形式电磁力作用下的凝固偏析情况, 提出用模式电磁场抑制通道偏析形成的方法。他们通过控制模式磁场的参数, 研究了周期性变化的电磁力对通道偏析的影响。结果表明, 单一方向的行波磁场可以改变流体的流动形态, 虽不能消除通道偏析, 但可以控制其形成的位置, 并减小流体流动的不稳定性。在合适的模式周期下, 通道偏析可以得到有效地抑制, 典型结果如图 3 所示。最优的模式周期与电磁力的强弱以及冷却速率大小等参数有关, 模式条件下的电磁力对通道偏析的改善主要体现在液相流动和糊状区凝固前沿压力变化上。

在研究旋转磁场对定向凝固的影响时, Steinbach S^[20]采用圆柱形 Al-Si-Mg 试样, 温度梯度设定为 3 K/mm, 定向拉伸速度设定为 0.015 mm/s, 旋转磁场磁感应强度 $B=3\text{ mT}$, 频率 $f=50\text{ Hz}$ 。图 4 是 Al-Si-Mg 合金的凝固组织。可以看出, 单向旋转磁场引起的强迫对流加剧了偏析的形成。旋转磁场与导电熔体相互作用, 导电熔体产生周向的旋转流, 周向的旋转流由于容器壁面的限制形成了

二次流。强迫对流加强了溶质在枝晶间熔体的流动, 将富含 Si 溶质的液体输运到中心区域, 在中心区域形成共晶组织。

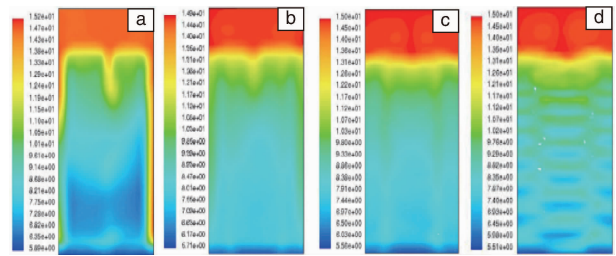


图3 Pb-10% Sn 在模式行波磁场下通道偏析的模拟结果: (a) $p=4\text{ s}$; (b) $p=12\text{ s}$; (c) $p=32\text{ s}$; (d) $p=128\text{ s}$ (p 为模式周期)^[19]

Fig. 3 Simulated Pb-10% Sn channel segregation of the situation with TMF: (a) $p=4\text{ s}$; (b) $p=12\text{ s}$; (c) $p=32\text{ s}$; (d) $p=128\text{ s}$ ^[19]

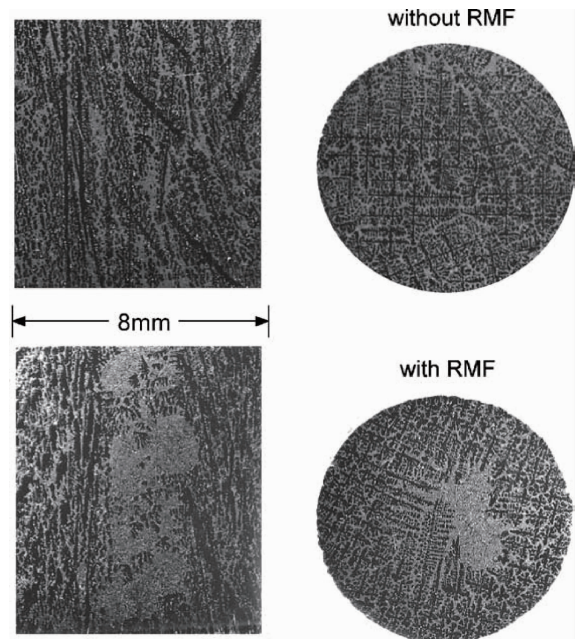


图4 Al-7wt% Si-0.6wt% Mg 样品的纵截面(左)和横截面(右)凝固组织, 图上部为无磁场作用下的实验结果, 图下部为在旋转磁场的实验结果^[20]

Fig. 4 Longitudinal (left) and cross-section (right) microstructure of Al-7wt% Si-0.6wt% Mg samples solidified without (top) and under the influence (bottom) of a rotating magnetic field ($G=3\text{ K/mm}$, $v=0.015\text{ mm/s}$, $B=3\text{ mT}$, $f=50\text{ Hz}$). The sample solidified with RMF shows a strong Si segregation at its center^[20]

针对单一方向的旋转磁场加重偏析这一现象, Eckert S^[21]等人开发了一套模式旋转磁场(文中称之为脉冲磁场), 研究了两种不同脉冲形式对 GaInSn 金属液的驱动作用, 他们发现设定合适的脉冲参数, 可以实现二次流的流动方向呈周期性变化。Willers B 等人^[22]则对这种磁场应用于 Al-Si 合金的凝固过程进行了研究。结果表明,

在设定合适的脉冲参数的前提下, 通过周期性改变旋转磁场的运动方向, 可以得到没有宏观偏析的等轴晶组织。

3 电磁场在微重力环境中的应用

在重力环境下, 重力对熔体的直接作用体现在熔体自身因重力而具有的静压力及产生浮力对流。在微重力环境中, 浮力引起的对流大大减弱甚至消失, 沉降效应消失。微重力环境相比重力环境具有一定的优越性: 可以研究在不受重力引起的对流干扰下结晶或凝固过程, 还可以研究可控的流动对结晶或凝固的影响。在微重力环境中可以发现在地面上由于浮力对流所掩盖的物理现象, 探究受控流动对凝固成分分布以及组织结构的影响。微重力环境下材料科学的研究可以为地面材料制备工艺的改进提供科学的参考依据。

3.1 微重力环境及其效应的获得

3.1.1 采用相对运动的方式获得微重力环境

第一种方法是采用落管或落塔的方式在相对高处将实验样品或带有实验样品的设备自由下落, 落体加速度接近于重力加速度, 这种方法可以产生数秒的微重力环境。第二种方法是飞机作抛物线飞行, 当飞机沿抛物线飞行时, 可以产生 20 s 左右的微重力环境。第三种方法是利用探空火箭产生微重力环境, 这种方法可以获得几分钟甚至几十分钟微重力环境, 比如德国的 TEXUS 探空火箭等^[23]。第四种方法是轨道航天器, 航天器绕地球作轨道运动, 航天器受到地球的引力提供作轨道运动的向心力, 轨道航天器可以提供数天甚至数年的微重力环境。常见的有返回式卫星和空间站, 如: 俄罗斯与欧空局 (ESA) 合作开发的 Foton-、Bio- 系列返回式卫星; 我国的“实践”系列 (如 SJ-10) 返回式科学实验卫星^[24]; 由多国和组织联合实施的有人长期驻留、操作的大型空间实验室-国际空间站 (ISS) 等。

3.1.2 采用悬浮技术平衡重力方法获得微重力的效应

微重力的一种效应是能够使得物体处于与容器非接触的悬浮状态。地面采用电磁悬浮、静电悬浮、声悬浮和气动悬浮等技术也可以产生微重力的这种效应。例如, 地面经常采用的电磁悬浮技术 (Electro-Magnetic Levitation, EML) 原理如图 5 所示, 其由悬浮线圈产生的时变电磁场在导体表面产生涡电流, 该涡电流和外磁场相互作用产生了作用在导体样品上的洛伦兹力^[25]。在适当的空间配制下, 可使产生的合力的方向与重力方向相反, 可以通过改变高频源的功率使外力与重力相等, 即实现电磁悬浮。

3.2 微重力环境下磁控对流在合金凝固中的应用

在微重力环境下, 重力作用减弱导致在晶体生长中

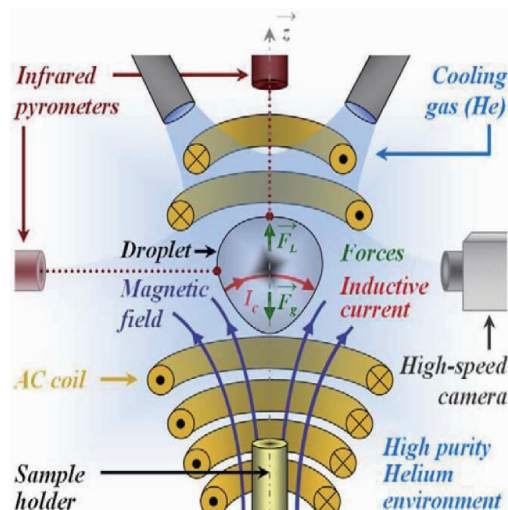


图 5 电磁悬浮装置的原理图^[25]

Fig. 5 Schematic of the apparatus for electro-magnetic levitation^[25]

起重要作用的熔体的传热传质过程发生了显著变化。理想的微重力环境下, 合金的凝固过程近似于纯扩散过程, 为研究流动对凝固的影响提供了便利条件^[24]。通过施加磁场, 实现对导电熔体流动的有效控制。

轨道航天器的真实环境与理想失重的环境还是有差异的。在轨道航天器的条件下存在着残余加速度, 它的大小和方向是变化的。微重力条件下对流方式主要分为残余加速度引起的对流和溶质质量分数梯度以及温度梯度引起的非均匀分布的界面张力产生的 Marangoni 对流。这些会造成熔体产生微弱非定常流动, 导致晶体的成分不均。为了消除这种缺陷, 需要在实验过程中主动控制传热传质过程。一种简便有效的方法就是采用旋转磁场 (RMF), 图 6 为欧洲航天局在国际空间站用来产生旋转磁场的装置^[26]。

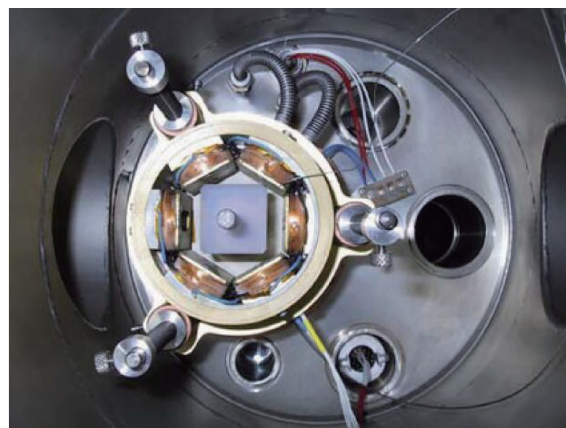


图 6 产生旋转磁场的实验设备^[26]

Fig. 6 Experimental set-up of a rotating magnetic field device: three pairs of Helmholtz coils are driven by a three phase current similar to an asynchronous motor^[26]

在凝固过程中施加旋转磁场,可以激发熔体运动产生强迫对流。适当调节旋转磁场的频率和强度,可以使该强迫对流成为熔体内的主导运动,从而在晶体生长过程中较好地控制传热传质。与静态磁场的对流阻尼效应不同,旋转磁场主要是使熔体产生与磁场旋转方向相同的周向运动^[27]。同时,在离心力和轴向压力梯度的作用下,熔体在轴向产生二次流动。旋转磁场所产生的这两种流动方式都有助于熔体流动的稳定性和浓度以及温度分布的均匀性,从而有利于高质量晶体的生长。

在微重力环境中,浮区法晶体生长技术是制备 Si 等半导体晶体的重要方法之一^[28]。由界面张力产生的 Marangoni 对流是造成晶体产生成分不均匀性的重要原因。由于 Si 的熔体具有良好的导电性,外加磁场可以有效抑制表面张力流,从而有助于减少晶体的生长条纹,控制晶体生长的界面、杂质的分布以及提高晶体的纯度等^[29]。Dold 等人在 MAXUS 4 上应用横向旋转磁场研究了掺杂硅的浮区生长过程^[30]。研究表明施加旋转磁场显著减小了非定常流动引起的掺杂剂浓度的非周期性波动,使得径向

成分分布变得更均匀和对称。图 7 为 Si : Sb 晶体在不同条件下生长的显微照片。从图中可以发现在磁场强度为 2.5 ~ 3.75 mT 之间掺杂物的浓度分布变化最为显著^[31]。

在微重力环境下, Salk 等人采用频率 400 Hz、磁感应强度 2 mT 的旋转磁场产生强迫对流,并结合加热生长技术得到了 Cd (Te, Se) 晶体。研究表明旋转磁场可以有效地控制熔体对流的稳定性,提高质量的传输,改善熔体的生长环境,从而得到高质量的晶体材料^[32]。姚丽萍等^[33]则从数值模拟的角度研究了微重力环境下磁场对流动的影响。结果表明:横向的静态磁场对熔体流动的控制效果非常微弱,而相同强度的横向均匀旋转磁场则可以更有效地控制熔体的流动。研究还发现:横向静态磁场会破坏晶体生长的对称性,对熔体对流产生非轴对称的影响,不利于形成良好的晶体;而均匀旋转磁场可以更有效地控制半浮区熔体的对流,有利于良好晶体的形成。

Bridgman 法又称定向凝固法,是一种简单的晶体生长方法。该方法在微重力环境下晶体生长的研究中得到了广泛的应用。定向凝固期间,液相流动的存在将会明显改变溶质传输及热量传导,引起熔体不同区域溶质浓度和温度分布的不同。微重力环境下,旋转磁场的施加导致凝固的组织产生了明显的相分离现象。如图 8 所示,在没有旋转磁场的作用下,观察到分布非常均匀的凝固组织^[34]。暗区对应于凝固开始形成的 α -Al 枝晶结构,它们以周期性的矩形图案排列。随着 α -Al 不断析出,熔体中 Si 的含量不断升高,直到熔体达到共晶组分,形成填充枝晶间区域(亮区)的共晶组织。在旋转磁场的作用下,样品的组织形态发生了显著的变化。由旋转磁场引起的复杂枝晶间的流动将富含 Si 的残余熔体从糊状区输运到样品的中心区域,形成的共晶组织不是均匀地分布于样品之中,而是在样品的中心轴附近聚集。

强迫对流对枝晶参数也会产生非常明显的影响。当对流存在时,对流会使得枝晶产生碎断,进而促进晶核的形成。Al-Si 合金凝固组织中包含 α -Al 和共晶组织。树枝状 α -Al 的微结构由一次枝晶、二次枝晶等组成。实验结果表明:在相同的凝固速率下,一次枝晶间距随着强迫对流的增强有减小的趋势^[35]。对 Al-6wt% Si 合金在重力和微重力环境下进行了定向凝固实验,温度梯度恒定(4 K/mm)。图 9 是二次枝晶间距在不同条件下随凝固时间的变化。随着对流强度的增强,二次枝晶的间距增大。在熔体中存在能量起伏,熔体的流动使得枝晶主干上部较小的枝晶臂脱落,而后这部分碎断枝晶将会生长或重熔。

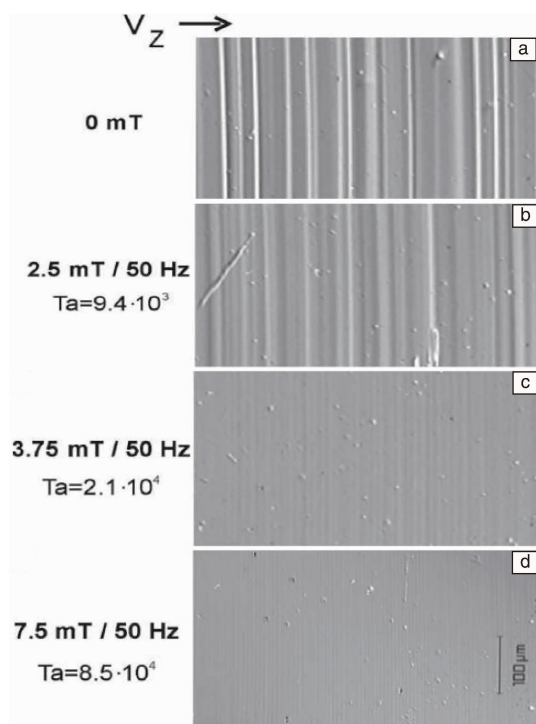


图 7 Si : Sb 晶体在不同条件下生长的掺杂条纹形态的显微照片:
(a) 0 mT, (b) 2.5 mT, (c) 3.75 mT, (d) 7.5 mT^[31]

Fig. 7 Striation patterns of Si : Sb crystals grown with different conditions, the plots of the center column show the intensity of the interference contrast microscopy images. The most significant change in the intensity of the dopant non-uniformities was found between 2.5 and 3.75 mT/50 Hz or corresponding Taylor numbers $Ta=9.4 \times 10^3$, and $Ta=2.1 \times 10^4$, respectively^[31]

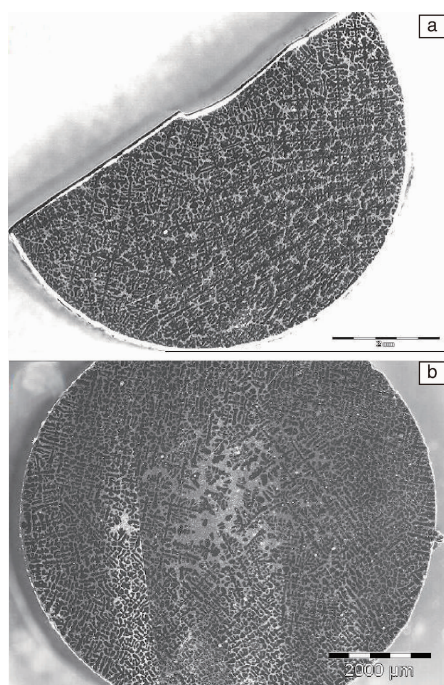


图 8 Al-6wt% Si 样品横截面金相照片, 定向拉伸速度 0.06 mm/s, 温度梯度 4 K/mm: (a) 没有 RMF (TEXUS 39); (b) 旋转磁场 RMF (TEXUS 7) [34]

Fig. 8 Cross section of a AlSi sample: (a) solidified with a velocity of $v = 0.06$ mm/s and a gradient of $G=4$ K/mm, without RMF; (a) solidified with a velocity of $v = 0.06$ mm/s and a gradient of $G=4$ K/mm, with RMF [34]

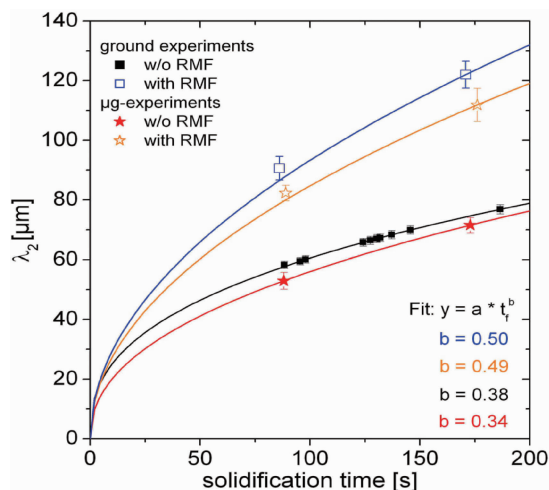


图 9 二次枝晶间距 λ_2 随着凝固条件以及时间的变化 [36]

Fig. 9 Secondary dendrite arm spacing λ_2 versus solidification time t_f of Al-6wt% Si as measured in the laboratory (squares) and in microgravity (stars) using the same solidification conditions without and with a magnetic induction of 6 mT at 50 Hz [36]

热传导/溶质传输对微观组织的尺寸具有重要的影响。在国际空间站 (ISS) 的 ESA 材料科学实验室 (MSL) 的低温度梯度炉 (LGF) 中, Steinbach S 等人 [37] 对三元 Al-

6.5wt% Si-0.93wt% Fe 合金样品分别在近似纯扩散条件和由旋转磁场引起的强迫对流条件下进行了定向凝固实验, 研究了熔体流动对金属间化合物的尺寸和空间分布的影响。图 10 所示为凝固组织中金属间化合物 β -Al₅SiFe 相分布。与受迫对流的情况相比, 在纯扩散情况下 β -Al₅SiFe 相更广泛且更均匀地分布于样品中。 β -Al₅SiFe 相的尺寸受到空间以及 Si、Fe 含量的限制。旋转磁场产生的强迫对流造成了 Si 和 Fe 在样品中心区域的富集, 从而产生了偏析现象以及 β -Al₅SiFe 粗化。

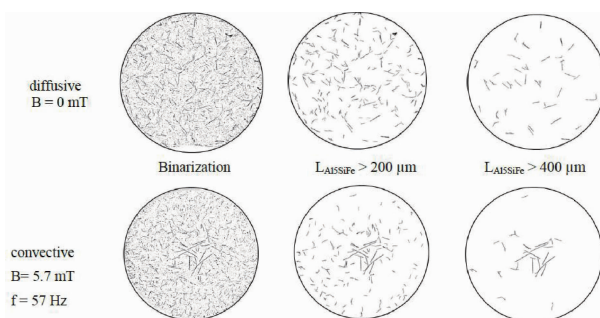


图 10 β -Al₅SiFe 相, 长度超过 200 μ m 的 β -Al₅SiFe 相 (中间)、长度超过 400 μ m 的 β -Al₅SiFe 相 (右侧), 上部是在没有磁场下, 下部是在旋转磁场条件下 [37]

Fig. 10 Binarized image (left), all β -Al₅SiFe phases longer than 200 μ m (middle) and all β -Al₅SiFe phases longer than 400 μ m (right) of sample MICASTI #4. The top images represent diffusive growth conditions and bottom images are results of solidification with forced melt flow [37]

国内研究者同样利用空间技术研究了施加磁场对合金晶体生长和凝固的影响, 2007 年俄罗斯发射了光子号 (Foton M3) 返回式卫星, 中国科学院半导体研究所的陈晓峰等人 [38] 利用此卫星平台研究了含 Mn 的 GaSb 合金的凝固过程, 在得到的晶体中发现了两种典型的缺陷结构, 他们建议应对后续的实验条件进行改进, 例如优化旋转磁场 (RMF) 的施加参数、使用浮区法技术以减少晶体生长过程中的应力。中国科学院上海硅酸盐研究所的周燕飞等人 [39] 同样利用光子号卫星比较了 Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} 合金在地面和微重力环境下凝固过程的区别, 得到的两种试样分别如图 11a 和 11b 所示。通过 EPMA 和 XRD 等方法对试样进行分析后发现, 在微重力环境下合金的晶体生长在凝固方向更为均匀, 结晶率较地面环境有明显改善, 而且其 ZT 值在 300 K 时可达 1.14, 较地面环境的高出 29%, 表明微重力环境能够明显改善 Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} 合金的组分均匀度和结晶过程。

3.3 电磁悬浮技术在金属凝固中的应用

利用电磁悬浮技术可实现样品与容器非接触, 这为研究深过冷、高温熔体、活泼的材料提供了一种途



图 11 空间 (a) 和地面 (b) 环境下 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 合金的凝固试样^[39]

Fig. 11 Space (a) and ground (b) grown crystals of $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ ^[39]

径^[40], 其中该技术用于凝固过程是一个重要的研究方向。在无容器凝固过程中, 避免容器壁上的异质成核可实现深度过冷^[41]。在该条件下, 晶体生长速度快, 从而可以获得均匀的成分分布、弥散细化的组织结构^[42]。Steinbach 等人^[37]在重力环境与微重力环境下采用电磁悬浮的实验探究熔体对流对凝固组织结构的影响。图 12 a 是在 1 g 环境下采用电磁悬浮技术获得的 Al-4at\% Fe 凝固组织, 图 12 b 是在微重力条件下采用电磁悬浮技术获得的凝固组织, 白亮色的为 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 相。在微重力条件下

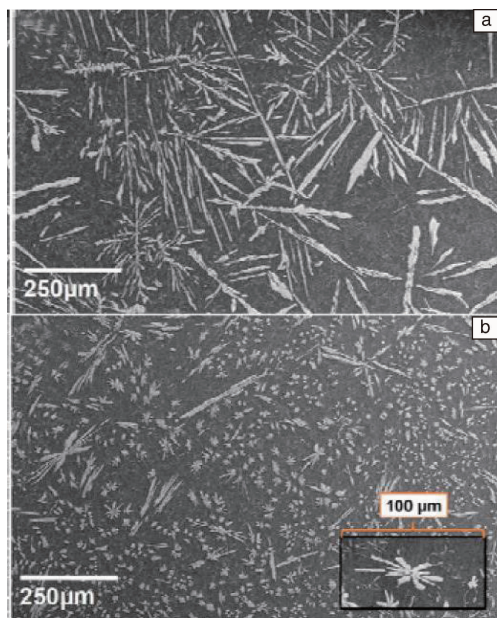


图 12 Al-4at\% Fe 在不同环境下采用电磁悬浮技术获得的凝固组织: (a) 在地面, (b) 失重条件下^[37]

Fig. 12 Microstructure of Al-4at\% Fe solidified in EML in terrestrial condition (a) and reduced gravity during parabolic flight (b)^[37]

由液滴凝固的样品, 初生相金属间化合物 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 具有花瓣形态, 而在地面采用电磁悬浮技术凝固的样品中,

其具有针状形态。在微重力环境下 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 晶粒尺寸相比重力环境下较小, 且晶粒分布均匀。这种现象是熔体中对流强度不同造成的, 样品悬浮在重力的环境下所引起熔体对流的强度远大于微重力环境下的, 这种对流会造成球晶界面失稳, 进而晶体择优生长占主导地位, 最终形成了针叶状枝晶。

4 结 语

不论在微重力还是在重力环境下强迫对流实验获得的凝固组织明显揭示了对流在微观和宏观凝固组织形成中起到的重要作用。本文从理论与实验的角度阐释了在微重力及重力环境下电磁场对晶体生长与凝固组织的影响规律。通过研究对流条件下合金凝固过程中的微观组织演化, 溶质及温度分布规律与对流的关系, 为不同条件下的凝固控制提供了一定的理论指导。微重力材料科学领域已经取得了一大批研究成果, 也展现出广阔的应用前景^[43]。在国际上, 为加强空间材料研究合作, 美国航天局 (NASA) 和欧洲航天局 (ESA) 在国际空间站 (ISS) 上的命运号 (Destiny) 舱段合作研制出了材料科学研究柜 (Materials Science Research Rack, 简称 MSRR)。MSRR 为金属、陶瓷、半导体晶体和玻璃等基础材料科学领域的研究提供支持。近年来, 我国在空间材料科学领域开展了许多科研部署, 比如中国科学院主导的空间科学先导专项中有微重力材料科学的“轻飞”计划^[44]。我国空间材料科学的主要研究内容有晶体生长界面稳定性和形态演化, 深过冷与非平衡相变, 晶体生长、凝固过程中的形态与缺陷控制等。而为以上研究提供微重力的主要方式有: 采用返回式卫星、抛物线飞机和探空火箭等。其中, 返回式卫星使用我国自主研发的卫星或采取国际合作途径。我们要加强与国际机构开展合作研究, 构建我国与国际空间强国紧密合作的交流平台, 促进空间微重力材料科学领域的新发现、新发展、新突破^[45]。

随着我国航天以及空间站技术的飞速发展, 拟筹划在我国空间站上建立材料高温实验平台, 该平台含有 3 种材料实验装置, 一是基于标准样品安瓿方式进行高温材料 (高达 $1200 \sim 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的晶体生长与凝固的材料实验炉, 二是基于 X 射线透视方式的主要用于金属合金类晶体生长与凝固 (温度高达 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) 过程实验原位实时观察的模块, 三是主要用于透明晶体生长与凝固过程 (温度高达 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) 实验的光学实时观察模块。在进行空间实验之前, 中国科学院战略性先导科技专项支持开展包括微重力材料科学在内的地面预先研究工作, 研制出了一套适用于空间微重力环境的多模式电磁搅拌器, 该装置能实现行波、旋转及复合的螺旋磁场, 且具有宽频域、宽电流范围等模式调节功

能,以期对未来在空间微重力环境下针对晶体生长和凝固过程施加电磁场的研究打下坚实的基础。

参考文献 References

- [1] Noepfel A, Ciobanas A, Wang X D, et al. *Metallurgical and Materials Transactions* [J], 2010, 41 (1): 193–208.
- [2] Binder S, Galenko P K, Herlach D M. *Journal of Applied Physics* [J], 2014, 115 (5): 053511.
- [3] Wang X D, Fautrelle Y, Moreau R, et al. *International Journal of Energy & Environmental Engineering* [J], 2015, 6 (4): 367–373.
- [4] Hachani L, Zaidat K, Fautrelle Y. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [J], 2015, 85: 438–454.
- [5] Eckert S, Nikrityuk P A, Willers B, et al. *European Physical Journal-Special Topics* [J], 2013, 220 (1): 123–137.
- [6] Spitzer K H, Dubke M, Schwerdtfeger K. *Metallurgical and Materials Transactions B* [J], 1986, 17 (1): 119–131.
- [7] Li Kai(李凯), Xu Ziliang(徐自亮). *Advances in Mechanics(力学进展)* [J], 1999, 29 (2): 221–231.
- [8] Gandin C A, Billia B, Zimmermann G, et al. *Materials Science Forum* [J], 2006, 508 (1): 393–404.
- [9] Binder S, Galenko P K, Herlach D M. *Journal of Applied Physics* [J], 2014, 115 (5): 053511.
- [10] Metan V, Eigenfeld K. *European Physical Journal-Special Topics* [J], 2013, 220 (1): 139–150.
- [11] Wang X D, Fautrelle Y. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [J], 2009, 52 (23–24): 5624–5633.
- [12] Zaidat K, Ouled-Khachroum T, Vian G, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2005, 275 (1–2): E1501–E1505.
- [13] Meng Xiaohua(孟晓华), Chen Changle(陈长乐), Hong Zhenyu(洪振宇), et al. *Scientia Sinica(Technologica)(中国科学 E 辑: 技术科学)* [J], 2006, 36(03): 243–250.
- [14] Chen Zhi(陈志), Chen Changle(陈长乐), Chen Xiangyan(陈翔燕), et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2007, 36(11): 2011–2015.
- [15] Gao Wenshuai(高文帅), Chen Changle(陈长乐), Chen Zhao(陈钊), et al. *Special-cast and Non-ferrous Alloys(特种铸造及有色合金)* [J], 2008, 28(03): 176–179+160.
- [16] Nikrityuk P A, Eckert K, Grundmann R. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [J], 2006, 49 (7–8): 1501–1515.
- [17] Stiller J, Koal K. *Journal of Turbulence* [J], 2009, 10 (44): 1–16.
- [18] Spitzer K H, Dubke M, Schwerdtfeger K. *Metallurgical and Materials Transactions B* [J], 2005, 17 (1): 119–131.
- [19] Wang X D, Ciobanas A, Baltaretu F, et al. *Materials Science Forum* [J], 2006, 508: 163–168.
- [20] Steinbach S, Ratke L. *Materials Science and Engineering A* [J], 2005, 413: 200–204.
- [21] Eckert S, Nikrityuk P A, Raebiger D, et al. *Metallurgical and Materials Transactions B* [J], 2007, 38 (6): 977–988.
- [22] Willers B, Eckert S, Nikrityuk P A, et al. *Metallurgical and Materials Transactions B* [J], 2008, 39 (2): 304–316.
- [23] Hu Wenrui(胡文瑞). *Introduction of Microgravity Science(微重力科学概论)* [M]. Beijing: Science Press, 2010.
- [24] Yin Zhigang(尹志岗), Zhang Xingwang(张兴旺), Pan Xiuhong(潘秀红). *Physics(物理)* [J], 2016, 45 (4): 213–218.
- [25] Ilbagi A, Henein H, Chen J, et al. *Proceedings of International Symposium on Physical Sciences in Space* [C]. 2011.
- [26] Senchenkov A S, Barmin I V. *Magnetohydrodynamics* [J], 2003, 39 (4): 531–538.
- [27] Hainke M, Friedrich J, Müller G. *Journal of Materials Science* [J], 2004, 39 (6): 2011–2015.
- [28] Eyer A, Leiste F, Nitsche R. *Proceedings of ESA European Symposium on Material Science under Microgravity* [C]. 1984: 173–182.
- [29] Dold P, Croll A, Lichtensteiger M, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2001, 231 (1–2): 95–106.
- [30] Dold P, Croll A, Benz K W. *Journal of Crystal Growth* [J], 1998, 183 (4): 545–553.
- [31] Croll A, Dold P, Kerat U, et al. *Proceedings of 16th Esa Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research* [C]. 2003: 123–128.
- [32] Salk M, Fiederle M, Benz K W, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 1994, 138 (1): 161–167.
- [33] Yao Liping(姚丽萍). *Thesis for Doctorate(博士论文)* [D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.
- [34] Enz T, Steinbach S, Simicic D, et al. *Microgravity Science and Technology* [J], 2011, 23 (3): 345–353.
- [35] Hainke M, Steinbach S, Dagner J, et al. *Proceedings of Solidification and Gravity* [C]. 2006: 199–204.
- [36] Steinbach S, Ratke L. *Proceedings of 18th Esa Symposium on European Rocket and Balloon Programmes and Related Research* [C]. 2007: 373–378.
- [37] Steinbach S. *Materials Science and Engineering* [J], 2016, 117 (1): 012–019.
- [38] Chen Xiaofeng, Chen Nuofu, Wu Jinliang, et al. *Journal of Semiconductors* [J], 2009, 30 (8): 47–51.
- [39] Zhou Yanfei, Li Xiaoya, Bai Shengqiang, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2010, 312 (6): 775–780.
- [40] Seidel A, Soellner W, Stenzel C. *Proceedings of International Symposium on Physical Sciences in Space* [C]. 2011.
- [41] Bakhtiyarov S I, Siginer D A. *Fluid Dynamics & Materials Processing* [J], 2008, 4 (2): 99–112.
- [42] Panofen C, Herlach D M. *Materials Science and Engineering a* [J], 2007, 449: 699–703.
- [43] Chen Nuofu(陈诺夫). *Chinese Journal of Nature(自然杂志)* [J], 2007, 29 (6): 335–337.
- [44] Wu Ji(吴季), Sui Lilin(孙丽琳), You Liang(尤亮), et al. *Chinese Academy of Sciences(中国科学院院刊)* [J], 2015(06): 707–720.
- [45] Kang Qi(康琦). *Mechanics in Engineering(力学与实践)* [J], 2016(2): 199–200.

(编辑 惠琼)