



# 中国空间站难熔Nb-Si和Nb-Si-Zr合金凝固组织形成机理研究

王海鹏, 廖晖, 王彦博, 胡亮, 魏炳波\*

西北工业大学物理科学与技术学院, 西安 710072

\* E-mail: [bbwei@nwpu.edu.cn](mailto:bbwei@nwpu.edu.cn)

收稿日期: 2025-09-28; 接受日期: 2025-11-10; 网络版发表日期: 2025-12-09

国家自然科学基金基础科学中心项目(批准号: 52088101)、中国载人航天工程空间应用系统项目(编号: KJZ-YY-NCL02, KJZ-YY-NCL0501)、国家重点研发计划(编号: 2021YFA0716301)和陕西省自然科学基金基础研究计划重点项目(编号: 2024JC-ZDXM-24)资助

**摘要** 本文报道了在中国空间站成功开展的Nb-Si和Nb-Si-Zr合金凝固实验, 研究了微重力弱自然对流下合金的凝固组织形成机理, 揭示了二元 $\text{Nb}_{84.1}\text{Si}_{15.9}$ 亚共晶、 $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$ 共晶和三元 $\text{Nb}_{72}\text{Si}_{22}\text{Zr}_6$ 过共晶的亚稳液态密度、凝固表面缩孔形貌与微观组织变化规律. 结果表明, 亚共晶和共晶表面缩孔均在以多个形核点为中心凝固形成区域的交界处形成缩孔, 但在三个及以上固态区域的交界处, 亚共晶出现的是多个独立分布的具有对称性的(Nb)枝晶, 过共晶表面则表现为均匀的微缩孔结构. 亚共晶和共晶表面的(Nb)枝晶具有二维对称生长和三维取向生长特征, 过共晶表面的 $\text{Nb}_3\text{Si}/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 表现出柱状和鳞片状的特征. 在亚共晶和共晶中还出现了(Nb)/ $\text{Nb}_3\text{Si}$ 共晶的特殊解耦生长效应. 对于共晶组织,  $\text{Nb}_{84.1}\text{Si}_{15.9}$ 亚共晶合金小过冷凝固时呈现为层片状和棒状交替出现, 大过冷为蠕虫状、层片状和小平面状多种特殊生长模式;  $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$ 共晶合金小过冷凝固时表现出由形核点向外的辐射状生长;  $\text{Nb}_{72}\text{Si}_{22}\text{Zr}_6$ 过共晶合金大过冷凝固时共晶表现为小平面状和层片状. 理论计算表明, 形核率随过冷度的变化是导致相竞争形核的关键因素, 微重力弱对流下 $\text{Nb}_3\text{Si}/\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 枝晶更高的形核率和超快的生长速度使之形成有别于地面凝固的特殊微观组织.

**关键词** 中国空间站, 铌硅合金, 深过冷, 液态热物性, 快速凝固, 微重力

## 1 引言

面向未来飞行器“更高、更快、更远”的发展态势, 对新一代超高温金属材料的要求越来越迫切. 难熔铌硅(Nb-Si)合金凭借其超高液相线温度( $T_L > 2000\text{ K}$ )、优异的高温强度、相对较低的密度以及良好的韧性潜

力, 被国际公认为未来飞行器超高温应用的关键材料<sup>[1~10]</sup>. 超高温材料的应用优势显著, 但同时也为其超高温液态凝固制备带来了极大的科学技术难题.

精确的液态热物理性质(热物性)测定结果对合金制造工艺和理论计算具有重要的价值, 微重力下液态合金具有更高球形度, 基于几何形状的液态合金热物

**引用格式:** 王海鹏, 廖晖, 王彦博, 等. 中国空间站难熔Nb-Si和Nb-Si-Zr合金凝固组织形成机理研究. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 1989–2005  
Wang H P, Liao H, Wang Y B, et al. Solidification mechanism and microstructure evolution of refractory Nb-Si and Nb-Si-Zr alloys aboard China Space Station (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 1989–2005, doi: [10.1360/SST-2025-0284](https://doi.org/10.1360/SST-2025-0284)

性测定方法将更准确<sup>[9,11]</sup>。合金的应用性能高度依赖于微观组织结构<sup>[9,12]</sup>，Nb-Si合金相组成为(Nb)固溶体、Nb<sub>3</sub>Si、Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>的两相或者三相组成，而最终的组织形态及分布则直接由凝固过程决定。深入理解Nb-Si合金的凝固路径与组织形成机理<sup>[13-17]</sup>，是实现难熔Nb-Si合金新型材料成分设计优化与性能精准调控的关键前提。目前，关于Nb-Si合金在超常条件下非平衡凝固过程中的组织演化规律，特别是各相竞争生长的动力学机制尚不完全明晰。在地面重力条件下，熔体内部存在较强的自然对流，可能会掩盖Nb-Si合金本征的非平衡凝固规律。尤其对于小过冷情况，合金的液固速度与自然对流造成的流体流动速度相当或弱于流动速度，这会对凝固组织造成极大影响。重力还会导致密度与熔体不同的初生相沉淀或漂浮。例如，初生的(Nb)枝晶发生沉淀或初生的Nb<sub>3</sub>Si、Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>枝晶发生漂浮而无法获得相均匀分布的凝固组织。重力产生的静液压压力还有可能影响材料的相变平衡温度。对于脆性的金属间化合物(如Nb<sub>3</sub>Si、Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>)，液固相变时的密度变化可能导致样品在重力作用下发生变形或产生缩孔、热裂纹等缺陷，这些缺陷会与凝固本身产生的微观结构(如枝晶间缩孔)耦合在一起，难以区分。因此，在微重力条件下研究Nb-Si合金的非平衡凝固规律具有重要的意义。在Nb-Si合金中添加Zr元素有助于改善其高温稳定性，因此，Nb-Si-Zr合金的凝固组织形成机理也具有极其重要的科学研究价值。

本研究利用中国空间站核心舱搭载的无容器科学实验柜进行Nb-Si和Nb-Si-Zr合金的微重力无容器凝固实验，旨在系统探讨难熔Nb-Si亚共晶、共晶、过共晶合金在空间微重力条件下的热物理性质和凝固行为，结合对深过冷快速凝固过程的计算，重点分析过冷度、温度场、流场等关键参数对共晶组织、初生相组织特征及尺寸的影响规律，探索其微观组织形成的内在机理。本研究基于主动控制相变界面推移和潜热释放过程中控温的方法，对Nb-Si和Nb-Si-Zr合金深过冷快速凝固过程全过程进行了计算，成功揭示了该过程中Nb-Si和Nb-Si-Zr合金的温度和流动变化情况，为计算合金熔体深过冷快速凝固过程提供了新方法。通过实验与计算相结合，系统分析了表面缩孔形貌、表面枝晶和共晶凝固组织的形成机理。研究成果将为我国自主研发高性能超高温Nb-Si基合金提供理论依据与科学指导。

## 2 空间科学实验与计算方法

### 2.1 空间科学实验合金制备

空间实验样品以纯铌(99.95%纯度)、纯硅(99.9995%纯度)、纯锆(99.995%纯度)为原料制备，按配比置于水冷铜坩锅中，在氩气保护氛围下通过激光加热熔炼均匀。随后，在 $10^{-4}$  Pa量级真空腔内通过静电悬浮技术对样品进行悬浮并加激光重熔，最终制备出直径约为2.7 mm的具有较高球形度的球形合金。样品经真空封装后由飞船运送至中国空间站，本研究中涉及的Nb-Si和Nb-Si-Zr合金空间实验样品信息如表1所示。

### 2.2 空间站无容器实验方法

无容器科学实验柜搭载于中国空间站“天和”核心舱，实验装置的示意图如图1(a)所示<sup>[18-21]</sup>。样品经由电极带电后释放，2个采样帧率最大700 Hz的高速位置相机监控样品的位置，而后通过比例-积分-微分(PID)负反馈调节系统，由3对正交的电极通过改变电压大小和方向来调控样品到达指定位置，位置控制精度为 $\pm 0.1$  mm。样品由位于正四面体4个顶点处的4束半导体(LD)激光进行加热，每束激光最大输出功率为75 W，为保证加热及辐照压力均匀，通常设置这4束激光为等功率输出。此外，还配备有1路最大输出功率为8 W的CO<sub>2</sub>激光器，用于加热非金属材料。样品的温度由1个单波长红外测温仪和1个双波长红外测温仪同步进行测量，测温范围为500℃~3000℃。样品的密度由2个密度检测相机测量，密度检测相机最大拍摄速率为100 Hz。样品在腔体中的状态由全景相机记录并实时下传，样品盒装卸、腔体清理由航天员手动操作完成，实验过程和数据传输由地面遥控进行。

### 2.3 温度场与流场计算方法

液态合金内部的流动可以根据雷诺数(Reynolds number,  $Re$ )判断属于层流还是湍流：

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu}, \quad (1)$$

式中， $\rho$ 、 $v$ 、 $\mu$ 分别表示密度、流速与黏度， $d$ 为特征长度。本研究中， $\rho$ 为 $10^3$  kg m<sup>-3</sup>量级， $v$ 为 $10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>量级， $\mu$ 为 $10^{-2}$  Pa s量级， $d$ 为 $10^{-3}$  m量级。据此计算得出 $Re \ll 1$ ，所以确定流体流动形式为层流，故采用不可压缩流

表 1 Nb-Si和Nb-Si-Zr合金空间实验样品信息

Table 1 Information on space experiment samples of Nb-Si alloy

| 合金成分                                              | 类型  | 编号  | 过冷度 (K) | 质量 (mg) | 固态平均尺寸 (mm) | 上行飞船          | 下行飞船           |
|---------------------------------------------------|-----|-----|---------|---------|-------------|---------------|----------------|
| Nb <sub>84.1</sub> Si <sub>15.9</sub>             | 亚共晶 | A-① | 42      | 86.18   | 2.759       |               |                |
|                                                   |     | A-② | 67      | 88.42   | 2.760       | 天舟三号,<br>货运飞船 | 神舟十五号,<br>载人飞船 |
|                                                   |     | A-③ | 403     | 85.44   | 2.748       |               |                |
|                                                   |     | A-④ | 423     | 85.81   | 2.740       |               |                |
| Nb <sub>82.7</sub> Si <sub>17.3</sub>             | 共晶  | B-① | 84      | 84.92   | 2.729       |               |                |
|                                                   |     | B-② | 87      | 85.59   | 2.765       | 天舟三号,<br>货运飞船 | 神舟十四号,<br>载人飞船 |
|                                                   |     | B-③ | 397     | 81.87   | 2.714       |               |                |
|                                                   |     | B-④ | 437     | 85.22   | 2.768       |               |                |
| Nb <sub>72</sub> Si <sub>22</sub> Zr <sub>6</sub> | 过共晶 | C-① | 425     | 85.67   | 2.731       |               |                |
|                                                   |     | C-② | 490     | 84.32   | 2.748       | 天舟五号,<br>货运飞船 | 神舟十八号,<br>载人飞船 |
|                                                   |     | C-③ | 492     | 89.08   | 2.798       |               |                |
|                                                   |     | C-④ | 508     | 91.09   | 2.753       |               |                |

体的Navier-Stokes (N-S)方程<sup>[18,22,23]</sup>:

$$-\nabla \mathbf{p} + \nabla \cdot (\mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)) = 0. \quad (2)$$

微重力条件下忽略惯性项, 连续性方程为

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (3)$$

式中,  $\mathbf{p}$ 为流体压力,  $\mathbf{u}$ 为流体速度.

传热方程为<sup>[24-26]</sup>

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot \mathbf{q} = Q, \quad (4)$$

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T, \quad (5)$$

式中,  $C_p$ 为定压比热,  $\kappa$ 为液态热导率,  $T$ 为流体温度,  $\mathbf{q}$ 为热通量,  $Q$ 为外部热源. 在计算激光加热时<sup>[27]</sup>,  $Q$ 项包括边界特定区域的向内热通量 $q_0$ 以及辐射散热(全过程均存在自然辐射散热), 自然辐射散热由Stefan-Boltzmann定律表述:

$$q_n = \varepsilon \sigma (T^4 - T_e^4), \quad (6)$$

式中,  $q_n$ 为法向热通量,  $\varepsilon$ 为半球全发射率,  $\sigma$ 为Stefan-Boltzmann常数( $5.6703 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ),  $T_e$ 为环境温度. 流动的边界条件为Marangoni效应造成的流动, 可表述为<sup>[22]</sup>

$$[\mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] \cdot \mathbf{n} = \left| \frac{\partial \sigma_L}{\partial T} \right| \nabla T \cdot \mathbf{t}, \quad (7)$$

式中,  $\nabla T$ 为沿表面的温度梯度,  $\mathbf{t}$ 为与表面温度梯度平

行的切向单位向量,  $\sigma_L$ 为表面张力.

采用主动控制相变界面推移和潜热释放过程中控温的方法对相变进行计算, 要求给定随温度或时间变化的生长速度和控温函数. 考虑任意时刻 $t$ 和计算时间间隔 $\delta t$ , 液相相参量 $\theta$ 表述为<sup>[28]</sup>

$$\theta = \begin{cases} 0, & d \leq V(t - \delta t), \\ \frac{d - V(t - \delta t)}{V \delta t}, & V(t - \delta t) < d < Vt, \\ 1, & d \geq Vt, \end{cases} \quad (8)$$

式中,  $d$ 为任意位置距离形核点的距离. 为了抑制固相区的流动, 在N-S方程左侧添加源项 $\mathbf{F}$ <sup>[29,30]</sup>:

$$\mathbf{F} = \frac{(1 - \theta)^2}{\theta^3 + \omega} A \mathbf{u}, \quad (9)$$

式中,  $A$ 为一个大的常量,  $\omega$ 为一个避免分母为零的较小常量, 用于产生适量的阻尼. 本研究中 $A$ 设置为 $1 \times 10^6$ ,  $\omega$ 设置为 $1 \times 10^{-6}$ . 通过这样的设置可以确保在固相区流动趋于停止. 此外, 为保证凝固过程中潜热释放不会导致温度超过共晶熔化温度, 设置潜热 $L$ 为温度 $T$ 的函数,  $L(T) = L_f f(T)$ , 其中,  $f(T)$ 为温度控制函数:

$$f(T) = \begin{cases} 1 - \frac{1}{(T_E - T) + 1}, & T \leq T_E, \\ 0, & T > T_E, \end{cases} \quad (10)$$

式中,  $T_E$ 为Nb-Si合金共晶温度2189 K. 界面处潜热释放源 $Q_L$ 为

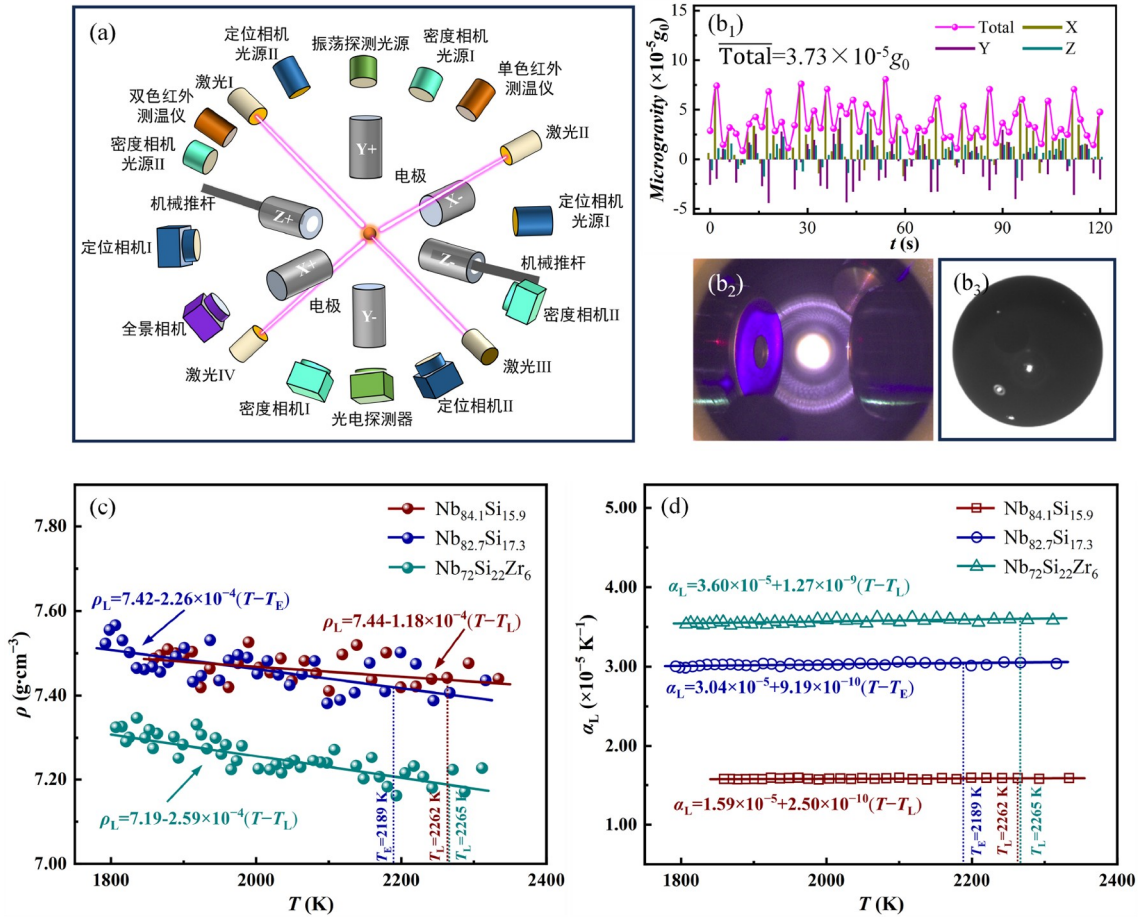


图1 Nb-Si和Nb-Si-Zr合金的空间实验微重力条件与热物理性质测定。(a) 中国空间站无容器实验装置示意图。(b<sub>1</sub>)~(b<sub>3</sub>) 实验期间的微重力水平变化情况、空间无容器实验全景图、液态合金投影。(c) 液态密度。(d) 液态热膨胀系数

Figure 1 Microgravity conditions and thermophysical property determination of Nb-Si and Nb-Si-Zr alloys in space experiments. (a) Schematic diagram of the containerless experimental device on China Space Station. (b<sub>1</sub>)~(b<sub>3</sub>) Variations in microgravity level during space experiment, overview of the space containerless experiment and projection of the molten alloy. (c) Liquid density. (d) Liquid thermal expansion coefficient.

$$Q_L = \frac{\rho L(T)}{\delta t}. \quad (11)$$

三维模型共划分约 $1.14 \times 10^6$ 个四面体网格, 平均求解步长约 $1 \times 10^{-3}$  s, 采用分离迭代求解方法。二维相变模型共划分约 $5.58 \times 10^4$ 个三角形网格, 求解步长为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  s梯度变化步长, 采用全耦合直接求解方法求解。使用有限元方法对这两个模型进行计算求解。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Nb-Si和Nb-Si-Zr合金的液态密度和热膨胀系数

中国空间站无容器实验过程中样品所处的重力水

平如图1(b<sub>1</sub>)所示, 实验过程中平均微重力为 $3.73 \times 10^{-5} g_0$  ( $g_0$ 为地表重力加速度,  $9.8 \text{ m s}^{-2}$ )。图1(b<sub>2</sub>)展示了Nb-Si合金实验过程中的全景照片, 此时样品处于激光加热状态。图1(b<sub>3</sub>)展示了Nb-Si合金完全熔化后处于液态时的密度相机照片, 此时样品趋于正圆形, 样品中白色亮点为部分光源倒影。通过标样确定密度相机图片分辨率后, 即可确定投影圆的边缘, 而后通过旋转积分即可求得样品体积, 进而可求得密度<sup>[19,31,32]</sup>。Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub>亚共晶合金(记为合金A)、Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub>共晶合金(记为合金B)、Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub>过共晶合金(记为合金C)在中国空间站测得的密度 $\rho$ (单位:  $\text{g cm}^{-3}$ )分别如下:

$$\rho_{L,A} = 7.44 - 1.18 \times 10^{-4}(T - T_{L,A}), \quad (12)$$

$$\rho_{\text{LB}} = 7.42 - 2.26 \times 10^{-4}(T - T_{\text{EB}}), \quad (13)$$

$$\rho_{\text{LC}} = 7.19 - 2.59 \times 10^{-4}(T - T_{\text{LC}}), \quad (14)$$

式中,  $T_{\text{LA}}$ 为A合金的液相线温度2262 K,  $T_{\text{EB}}$ 为B合金的共晶温度2189 K,  $T_{\text{LC}}$ 为C合金的液相线温度2265 K. 三种Nb-Si合金的液态密度均随温度降低而线性增大. 依据密度可以求得热膨胀系数 $\alpha$  (单位:  $\text{K}^{-1}$ ):

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}. \quad (15)$$

据此计算A、B、C三种合金的热膨胀系数分别为

$$\alpha_{\text{LA}} = 1.59 \times 10^{-5} + 2.50 \times 10^{-10}(T - T_{\text{LA}}), \quad (16)$$

$$\alpha_{\text{LB}} = 3.04 \times 10^{-5} + 9.19 \times 10^{-10}(T - T_{\text{EB}}), \quad (17)$$

$$\alpha_{\text{LC}} = 3.60 \times 10^{-5} + 1.27 \times 10^{-9}(T - T_{\text{LC}}). \quad (18)$$

在有限过冷度范围内, 三种合金的密度随Si含量的增加而降低. 而 $\text{Nb}_{84.1}\text{Si}_{15.9}$ 亚共晶合金的密度变化率远小于 $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$ 共晶合金, 因此导致计算的热膨胀系数只有 $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$ 共晶合金的一半左右.  $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$ 共晶合金和 $\text{Nb}_{72}\text{Si}_{22}\text{Zr}_6$ 过共晶合金热膨胀系数的差异则主要由密度本身的差异导致. 对于 $\text{Nb}_{84.1}\text{Si}_{15.9}$ 亚共晶合金, 其初生相由小过冷时的(Nb)变为大过冷时的(Nb)/ $\text{Nb}_3\text{Si}$ 共晶, 这说明随过冷度增大液态结构中的Nb-Nb键转变为了Nb-Si键, 而Nb-Nb键具有较大的密度-温度变化率<sup>[19]</sup>, 其减少会导致过冷熔体的密度-温度变化率减小.  $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$ 共晶和 $\text{Nb}_{72}\text{Si}_{22}\text{Zr}_6$ 过共晶中随过冷度变化相凝固路径未出现明显变化, 因此没有出现密度变化率减小的情况.

### 3.2 液态加热与降温阶段计算结果

基于中国空间站无容器材料实验装置实际加热方式, 建立直径为2.7 mm的三维球体模型, 并在球体内接正四面体4个顶点处添加表面向内热通量以模拟实际激光加热. 在无容器实验过程中, 通常固态合金熔化后还将继续保持加热直至过热50~200 K, 因此可以将模型设置为纯液态, 而不必考虑熔化过程对液态流动的影响. 计算所用参数见表2<sup>[15,19,22,23,33,34]</sup>.

根据上述模型, 计算了过热、过冷不同温度下液态Nb-Si合金表面和内部的温度、流动变化情况. 加热到平均温度过热100 K时, 激光照射位置温度最高, 其与表面最低温度处温差超过50 K(图2(a),  $\mathbf{r}_a$ 、 $\mathbf{r}_b$ 分别表示从内部中心到表面最高、最低温度点指向的方向, 对图2(d)~(f)来说即为从中心指向表面流速最高或最低处). 关闭激光并进行自然辐射冷却, 当降温至平均温度为过冷90 K时, 表面温差小于0.5 K(图2(b)), 但内部中心处温度比表面温度高约3 K, 此时表面温度梯度最大约为4  $\text{K mm}^{-1}$ (图2(c)). 在激光加热过热100 K时, 表面激光照射点附近流动速度最快达到约0.58  $\text{m s}^{-1}$ , 且激光加热中心流动反而弱于周围区域(图2(d)), 此时内部最小流速为 $10^{-4}$   $\text{m s}^{-1}$ 量级(图2(g)). 关闭激光冷却至过热15 K时, 样品表面及内部流动模式由原来的四极向八极发生演变, 此时表面最大流速为 $10^{-3}$   $\text{m s}^{-1}$ 量级(图2(e)), 内部最大流速为 $10^{-4}$   $\text{m s}^{-1}$ 量级(图2(h)). 继续降温至过冷90 K, 此时流动模式又变化为两极形式, 且两极流速低、中间流速高, 此时表面最大流速下降到 $10^{-5}$   $\text{m s}^{-1}$ 量级(图2(f)), 内部中心位置处流速最低为 $10^{-7}$   $\text{m s}^{-1}$ 量级(图2(i)). 这说明随着过冷度增大, Nb-Si合金样品表面和内部的流速均在降低, 而当过冷度超

表 2 Nb-Si合金计算所用参数<sup>[15,19,22,23,33,34]</sup>

Table 2 Parameters used for calculation of Nb-Si alloy <sup>[15,19,22,23,33,34]</sup>

|     | 液相线<br>温度 $T_L$<br>(K) | 密度 $\rho$<br>( $\text{g cm}^{-3}$ )           | 表面张力 $\sigma$<br>( $\text{N m}^{-1}$ )        | 导热系数 $k$<br>( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) | 黏度 $\eta$<br>(Pa s)                                         | 比热 $C_p$<br>( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) | 共晶相变<br>潜热 $L_m$<br>( $\text{kJ kg}^{-1}$ ) | 液相线<br>斜率<br>( $\text{K at\%}^{-1}$ ) | 平衡<br>分配<br>系数 | 扩散<br>激活能<br>( $\text{J mol}^{-1}$ ) |
|-----|------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| A合金 | 2262                   | $7.44 - 1.18 \times 10^{-4} \times (T - T_L)$ | —                                             | —                                               | —                                                           | 357.0                                            | —                                           | −48.0                                 | 0.22           | 82746.3                              |
| B合金 | 2189                   | $7.42 - 2.26 \times 10^{-4} \times (T - T_E)$ | $1.85 - 3.75 \times 10^{-4} \times (T - T_E)$ | 53.7                                            | $2.35 \times 10^{-5} \times \exp(1.13 \times 10^5 / R_g T)$ | 355.0                                            | 412.1                                       | −30.0                                 | 0.37           | 81744.5                              |
| C合金 | 2265                   | $7.19 - 2.59 \times 10^{-4} \times (T - T_L)$ | —                                             | —                                               | —                                                           | 347.8                                            | —                                           | 40.0                                  | 1.70           | 78855.3                              |

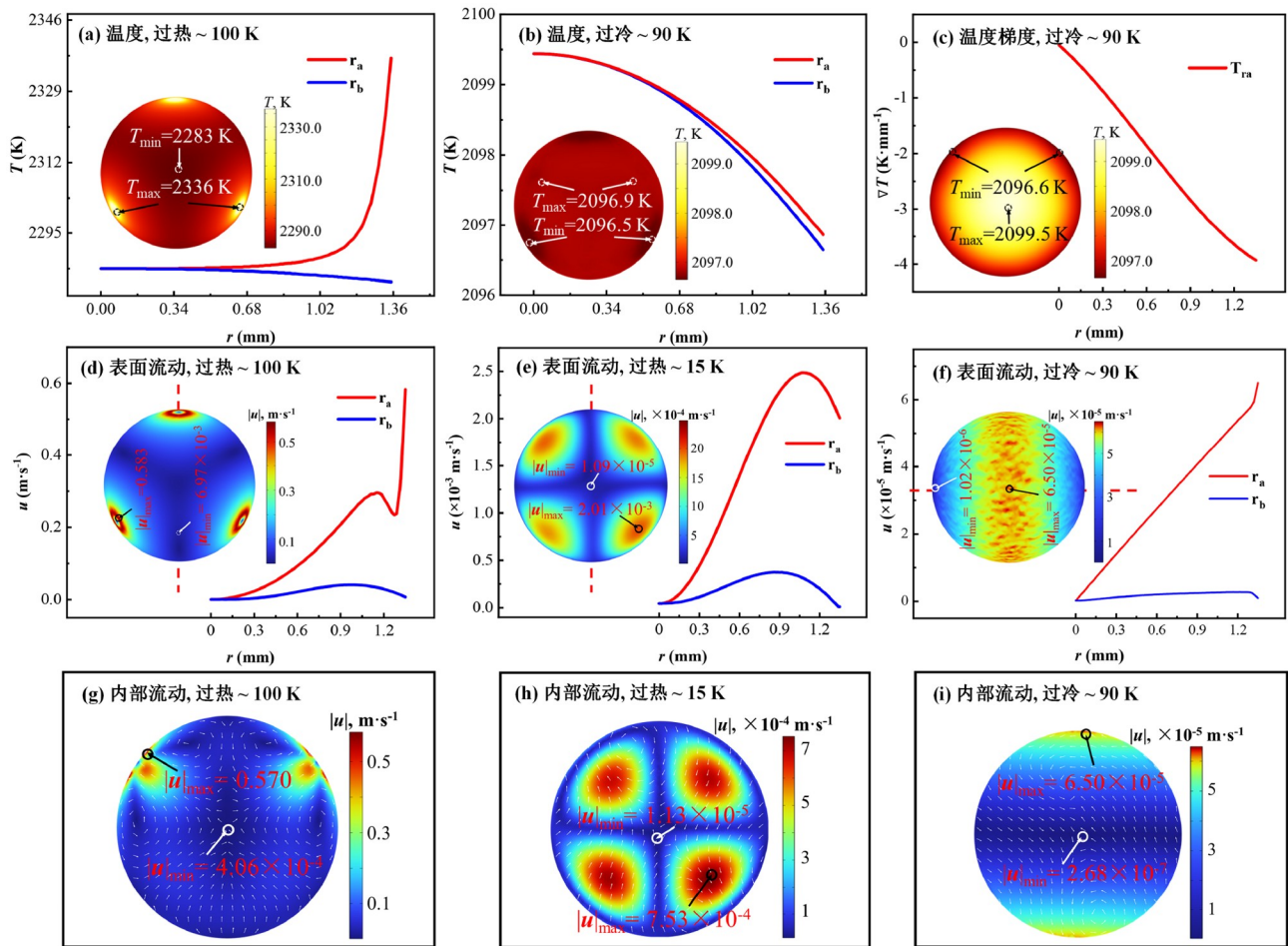


图2 微重力下液态Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub>共晶合金降温过程的传热与流动。(a) 过热约100 K时的外部和内部温度分布。(b) 过冷约90 K时的外部和内部温度分布。(c) 过冷约90 K时液滴内部温度梯度。(d) 过热约100 K时的内外流速。(e) 过热约15 K时的内外流速。(f) 过冷时约90 K的内外流速。(g) 沿图(d)红色虚线绘制剖面图。(h) 沿图(e)红色虚线绘制剖面图。(i) 沿图(f)中的红色虚线绘制剖面图

Figure 2 Heat transfer and flow during the cooling process of liquid Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub> eutectic alloy under microgravity. (a) Internal and external temperature distribution at approximately 100 K overheating. (b) Internal and external temperature distribution at approximately 90 K undercooling. (c) Temperature gradient inside the droplet at approximately 90 K undercooling. (d) Internal and external flow velocity at approximately 100 K overheating. (e) Internal and external flow velocity at approximately 15 K overheating. (f) Internal and external flow velocity at approximately 90 K undercooling. (g) Cross-sectional profile along the red dashed line in (d). (h) Cross-sectional profile along the red dashed line in (e). (i) Cross-sectional profile along the red dashed line in (f).

过100 K时, 液态降温过程中的流动已经可以忽略不计。因此, 对于过冷度超过一定值的液-固相变过程的计算可以由0时刻无流动状态开始, 这说明此时可以将液态降温阶段和凝固阶段分别进行计算。

### 3.3 Nb-Si和Nb-Si-Zr合金空间凝固表面收缩行为

Nb-Si和Nb-Si-Zr合金空间微重力凝固实验发现, 进行无容器凝固实验后Nb-Si合金表面出现了迥异的缩孔形貌<sup>[22,35]</sup>。Nb-Si亚共晶合金和共晶合金表面缩孔

形貌分布类似, 都是在多个以形核点为中心的固态区域的交界处出现缩孔, 但在三个及以上固态区域的交界处, 亚共晶合金出现的是多个独立分布的具有对称性的钼枝晶(图3(a)), 而共晶合金出现的则是较大尺寸的孔状缩孔(图3(b))。Nb-Si-Zr过共晶合金表面则整体表现为均匀的微缩孔结构(图3(c))。计算机断层(CT)扫描照片更为清楚地展示了Nb-Si亚共晶合金和共晶合金表面缩孔分布形貌的区别(图3(d)和(e))。在三个固相区域的交接处, Nb-Si亚共晶合金表面存在多处独立凸

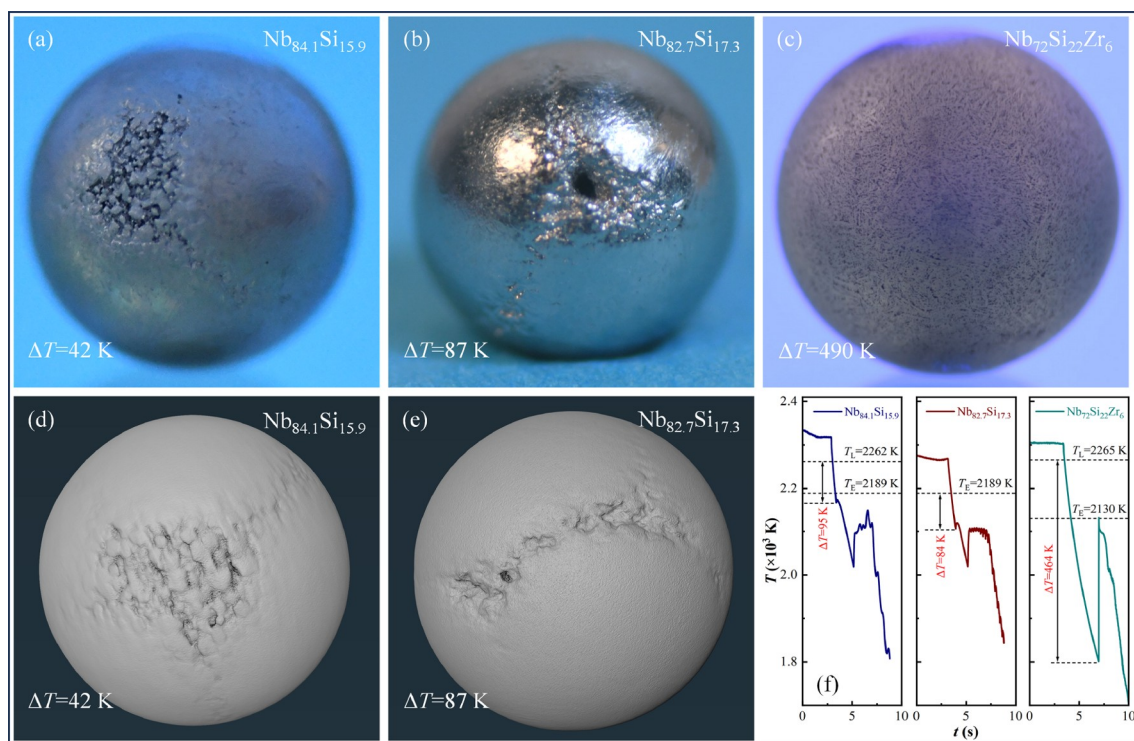


**图 3** 微重力下Nb-Si和Nb-Si-Zr合金凝固的表面收缩特征. (a)~(c) 三种成分Nb-Si合金空间无容器实验后表面的缩孔形貌. (d), (e) 分别对应图(a)和(b)中样品的CT X-ray照片. (f) 三种成分Nb-Si合金空间无容器实验的典型温度曲线

**Figure 3** Surface shrinkage characteristics of Nb-Si and Nb-Si-Zr alloys solidified under microgravity. (a)~(c) Shrinkage cavity morphology on the surface of three compositions of Nb-Si alloys after space containerless experiments. (d), (e) CT X-ray images corresponding to the samples in (a) and (b), respectively. (f) Typical temperature curves of space containerless experiments for three compositions of Nb-Si alloys.

起, 此即凝固后期生长的铌枝晶, 而在Nb-Si共晶合金表面则出现了较大尺寸的缩孔. 这种差异是由合金本身的成分决定的, 亚共晶合金在过冷度的作用下先生成了共晶组织, 导致剩余液相中硅含量进一步降低, 因此在凝固后期液相中优先生成铌枝晶, 随后枝晶间的剩余液相凝固, 存在的固液密度差导致铌枝晶突出成为独立凸起; 共晶合金则不存在凝固后期剩余液相中硅含量的较大变化(剩余液相中硅含量也变低了, 但变低的程度不足以产生类似亚共晶合金中出现的大体积铌枝晶, 只产生了一些较小体积的铌枝晶, 在3.4节中有进一步描述), 因此只形成了较大尺寸的缩孔. 而对于Nb-Si-Zr过共晶合金, 其表面并未存在明显的形核点, 推测其为表面多点形核或为内部形核. 当然, 计算结果显示熔体表面温度更低, 意味着表面确实更有形核优势, 但在大过冷条件下, 熔体表面和内部的温差对形核的影响反而降低了(在3.8节有进一步描述), 并不能排除内部率先形核的可能性. 如果凝固由内向

外发生的话, 那么由于Nb-Si化合物的非小平面状生长方式, 就会导致出现这种整体均匀的表面微缩孔形貌. 若是表面多点形核的话, 那么表面应当出现较多生长方向与表面平行的Nb-Si化合物枝晶或共晶组织. 综合来看, 具有这种表面缩孔形貌的Nb-Si-Zr过共晶合金内部率先形核的可能性更高. 图3(f)展示了三种合金典型的实验测得温度曲线.

### 3.4 (Nb)枝晶组织特征

进行空间微重力无容器凝固实验后, 在Nb-Si亚共晶合金及共晶合金表面均发现了不同组织特征的(Nb)枝晶. 总的来说, 这两种成分的合金在不同过冷度下凝固(Nb)枝晶的特征是相似的, 表面(Nb)枝晶均出现在以形核点为中心的固态区域的交界处(对应3.3节中缩孔出现的位置). 对于Nb-Si亚共晶合金, 小过冷下凝固时表面枝晶具有规则的对称性, 为典型的二维对称生长枝晶组织特征(图4(a)); 大过冷下枝晶为典型的三维

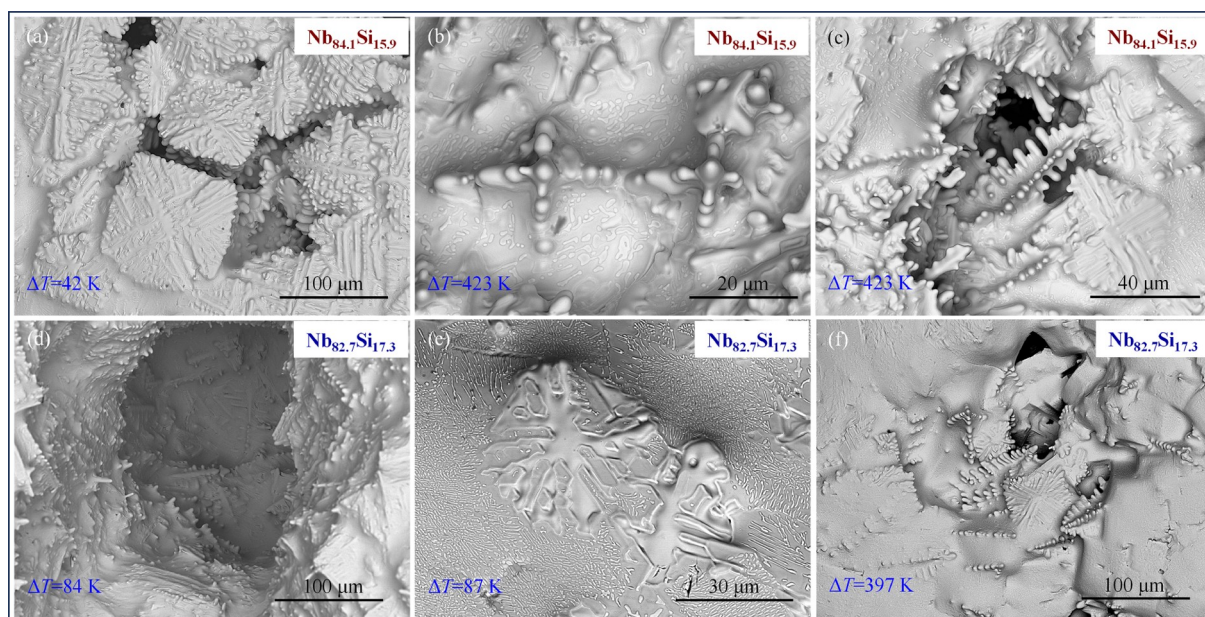


图4 (网络版彩图)微重力下形成的Nb-Si合金表面(Nb)枝晶组织特征。(a)~(c) 不同过冷度下凝固Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub>亚共晶合金表面(Nb)枝晶。(d)~(f) 不同过冷度下凝固Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub>共晶合金表面铌枝晶

Figure 4 (Color online) Surface (Nb) dendrite of Nb-Si alloys formed under microgravity. (a)~(c) Surface (Nb) dendrite of Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub> hypoeutectic alloy solidified at different undercoolings. (d)~(f) Surface (Nb) dendrite of Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub> eutectic alloy solidified at different undercoolings.

生长枝晶组织特征, 枝晶的生长方向既可以垂直表面也可以平行表面, 且存在少量二维对称型枝晶(图4(b)和(c)). 对于Nb-Si共晶合金, 小过冷下三维生长枝晶主要出现在缩孔内部(图4(d)), 在缩孔附近的表面也生长了少量的二维对称型枝晶(图4(e)); 大过冷下枝晶组织特征与Nb-Si亚共晶合金大过冷下的枝晶组织特征类似(图4(f)). Nb-Si亚共晶合金与共晶合金不管在小过冷还是大过冷下凝固均为共晶胞优先生长, 而后在共晶胞交界处形成(Nb)枝晶, 这意味着表面枝晶是在凝固的后期阶段才形成的. 而在微重力条件下, 凝固后期阶段表面的流动迅速降低(见3.7节计算结果), 因此可以生长出具有较高对称性的规则枝晶. 过冷度越小, 表面流动越弱, 因此可以生长更多具有高对称性的表面枝晶; 过冷度很大时, 仅能生长极少数的二维对称生长型枝晶.

### 3.5 Nb<sub>3</sub>Si和Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>化合物组织特征

不同于常规认知, 在Nb-Si亚共晶合金与共晶合金表面还出现了Nb<sub>3</sub>Si枝晶(图5(a)~(c)), 这说明Nb-Si共晶发生了解耦生长<sup>[35]</sup>. 其实质是局部硅溶质浓度超过了共晶点而达到了过共晶的溶质浓度. Nb<sub>3</sub>Si枝晶周围

的组织均为共晶组织(图5(a)~(c)), 而在我们先前的研究中发现Nb-Si合金不同共晶组织中(Nb)含量是有较大区别的<sup>[28]</sup>. 图5(a)~(c)中Nb<sub>3</sub>Si枝晶周围的共晶组织均为细密的蠕虫状, 通常这类Nb-Si合金共晶组织中具有较高的(Nb)含量, 这意味着在液固界面前沿附近液相中硅溶质含量存在升高的局部区域, 因此Nb<sub>3</sub>Si枝晶可以独立生长. 基于这一理解, Nb<sub>3</sub>Si枝晶在Nb-Si亚共晶合金与共晶合金中, 只能出现在大过冷下凝固时的初期阶段, 这也与微重力凝固实验观察到的结果相符合. 对于Nb-Si-Zr过共晶合金, 平衡相图中其初生相为Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>枝晶, 锆元素的添加将促使Nb<sub>3</sub>Si → (Nb)+Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共析反应加速. 然而, 在深过冷非平衡凝固条件下, 其初生相有可能转变为Nb<sub>3</sub>Si枝晶, 而后在锆元素的作用下再发生共析反应. 可以看到, Nb-Si-Zr过共晶合金表面生长的Nb-Si化合物枝晶中具有明显的共析反应组织特征(图5(d)~(f)). 因此, 这也印证了初生相是Nb<sub>3</sub>Si枝晶的说法. 值得注意的是, 在超大过冷度下凝固的Nb-Si-Zr过共晶合金表面还出现了鳞片状Nb-Si化合物枝晶(图5(f)), 在每一片鳞片枝晶中又可以发现其分为了两个界限分明的区域, 这两个区域分别是Nb<sub>3</sub>Si枝晶和(Nb)+Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共晶, 其中Nb<sub>3</sub>Si枝晶由于在大过冷下

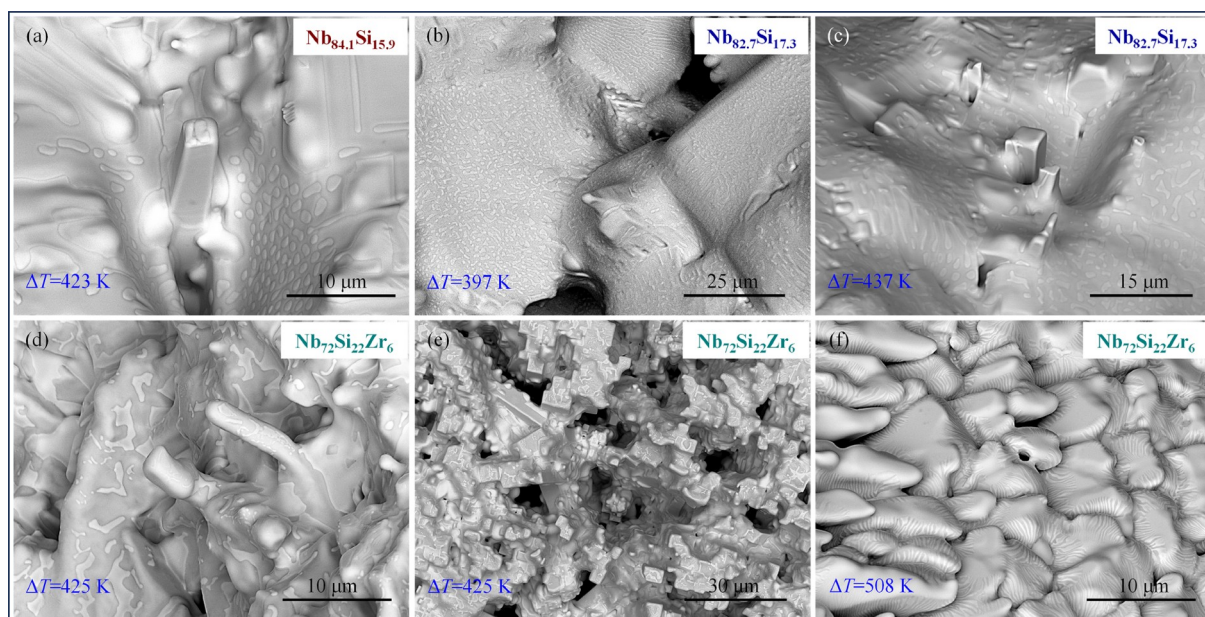


**图 5** (网络版彩图)微重力下凝固Nb-Si合金表面的Nb-Si和Nb-Si-Zr化合物枝晶组织特征. (a) 深过冷下凝固Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub>亚共晶合金表面Nb-Si化合物枝晶. (b), (c) 深过冷下凝固Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub>共晶合金表面Nb-Si化合物枝晶. (d)~(f) 不同过冷度下凝固Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub>过共晶合金表面Nb-Si化合物枝晶

**Figure 5** (Color online) Surface Nb-Si dendrite of solidified Nb-Si and Nb-Si-Zr alloys under microgravity. (a) Nb-Si dendrites on the surface of solidified Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub> hypoeutectic alloy at high undercooling. (b), (c) Nb-Si dendrites on the surface of solidified Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub> eutectic alloy at high undercoolings. (d)~(f) Nb-Si dendrites on the surface of solidified Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub> hypereutectic alloy at different undercoolings.

凝固因此表现出了非小平面状的生长方式. 这说明通过调节凝固时的过冷度可以调节Nb-Si-Zr过共晶合金的表面Nb-Si化合物组织特征.

### 3.6 共晶组织特征

Nb-Si合金中共晶组织的特征不仅受成分影响, 还与凝固时的过冷度相关. 对于Nb-Si亚共晶合金, 小过冷下凝固时共晶胞优先凝固, 共晶组织先为以形核点为中心呈辐射状向外生长的层片状, 而后转为层片状和棒状的混合组织(图6(a)); 大过冷下凝固时则表现为蠕虫状向层片状和小平面状共晶的转变, 优先生成蠕虫状共晶, 而后根据温度梯度与温度的变化生成层片状或小平面状共晶(图6(b)和(c)). 对于Nb-Si共晶合金, 小过冷下凝固时共晶组织以形核点为中心呈辐射状向外生长, 表现为层片状共晶组织特征(图6(d)); 大过冷下凝固时形核点附近的共晶组织表现为蠕虫状(图6(e)), 共晶胞交界处缩孔附近的共晶组织则表现为棒状和短层片状的混合组织特征(图6(f)). 对于Nb-Si-Zr过共晶合金, 大过冷下凝固时共晶组织表现为多种

特征, 包括非规则小平面状(图6(g))、非规则类层片状(图6(h))以及规则层片状(图6(i)). Nb-Si-Zr过共晶合金成分偏离共晶点较远, 在大过冷下其初生相为Nb<sub>3</sub>Si相枝晶, 共晶相为后生成相. 在表面共晶组织开始生长时, 此时过冷度已降低至较小值, 因此出现了如图6(g)所示的(Nb)/Nb<sub>3</sub>Si小平面状共晶组织特征, 这也与Nb-Si合金已有研究中过冷度较小时生成小平面状共晶的规律一致<sup>[28]</sup>; 图6(h)所示微观组织为层片状(Nb)/Nb<sub>3</sub>Si共晶中Nb<sub>3</sub>Si相发生共析反应后保留的(Nb)/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>共晶-共析耦合形貌特征; 图6(i)所示微观组织为初生Nb<sub>3</sub>Si相发生共析反应后的枝晶-共析耦合组织特征. 由此可见, Zr元素的添加对Nb-Si合金共晶组织特征具有丰富的调控作用. 对于Nb-Si亚共晶合金和共晶合金, 小过冷下凝固共晶组织特征类似; 大过冷下初始均生成蠕虫状共晶, 但在亚共晶合金中还存在小平面状共晶组织, 即共晶组织的基底由Nb<sub>3</sub>Si相变为了(Nb)相, 这体现了成分对共晶组织特征的调节作用. Nb-Si-Zr过共晶合金中不同时期凝固的共晶组织特征具有较大差异, 且在大过冷下过冷度对共晶组织特征的影响更显著.

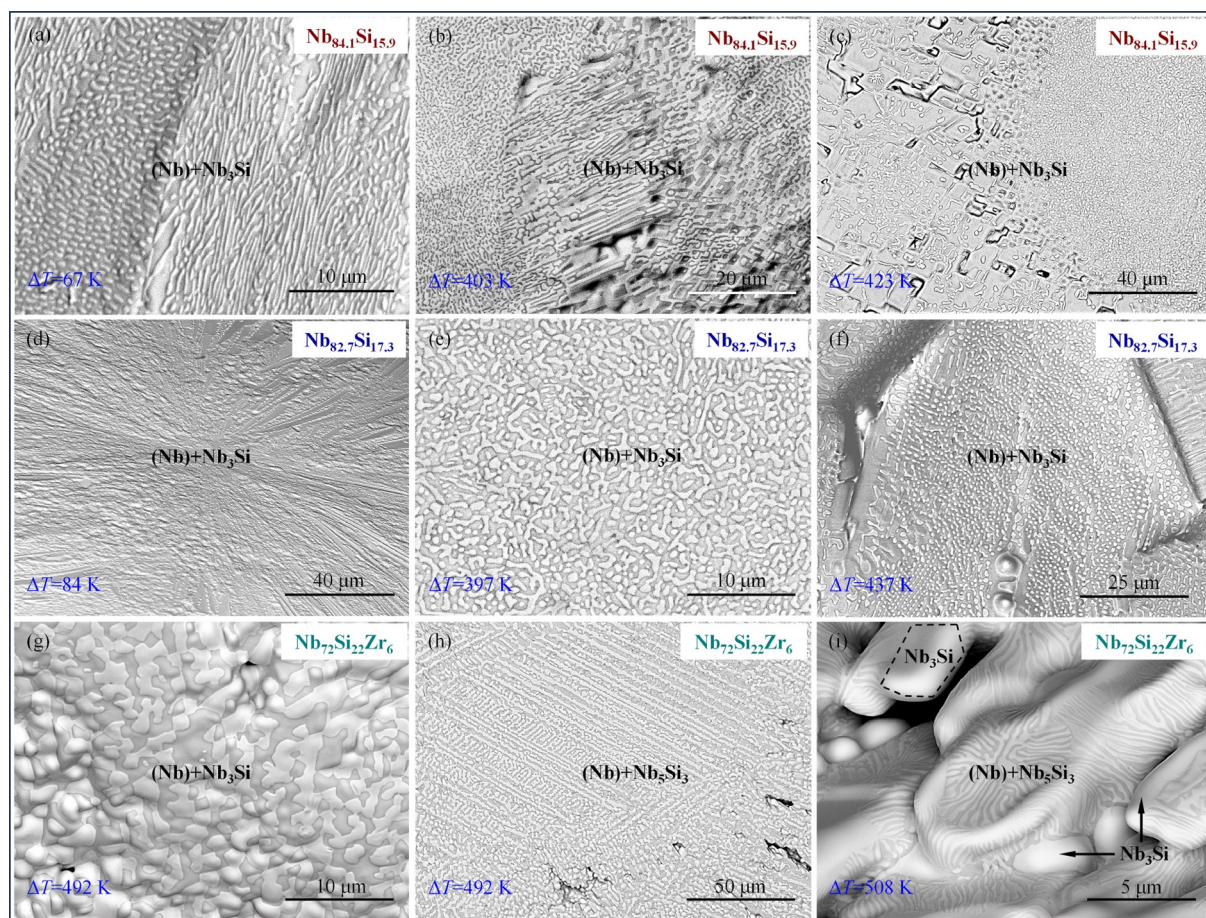


图6 (网络版彩图)微重力下凝固Nb-Si和Nb-Si-Zr合金表面的共晶组织。(a)~(c) 不同过冷度下Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub>亚共晶合金的表面共晶组织。(d)~(f) 不同过冷度下Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub>共晶合金的表面共晶组织。(g)~(i) 不同过冷度下Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub>过共晶合金的表面共晶组织

Figure 6 (Color online) Surface eutectic of solidified Nb-Si and Nb-Si-Zr alloys under microgravity. (a)~(c) Surface eutectic of Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub> hypoeutectic alloy solidified at different undercoolings. (d)~(f) Surface eutectic of Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub> eutectic alloy solidified at different undercoolings. (g)~(i) Surface eutectic of Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub> hypereutectic alloy solidified at different undercoolings.

### 3.7 液-固相变阶段计算结果

除了微重力实验的必要性外,对Nb-Si和Nb-Si-Zr合金深过冷快速凝固过程的计算也同样重要。由于无法直接观测到合金熔体中的流动变化情况,且由红外测温仪测得的温度也只是合金表面部分区域内的平均温度,无法对凝固过程中更详细的温度场变化情况进行研究<sup>[36,37]</sup>,因此对凝固过程中熔体的流动和温度变化情况进行计算是必须的。然而,目前已有的相变计算方法并不能准确适用于深过冷快速凝固过程<sup>[38-43]</sup>。如前所述,在微重力条件下液态Nb-Si合金达到一定过冷度后表面和内部的流动十分微弱,相比之下,由液-

固相变导致的流动则占据主导。为进一步计算相变过程中的温度和流动变化,建立一个直径为2.7 mm的二维柱坐标系下轴对称模型,设置上下两端N<sub>1</sub>、N<sub>2</sub>两个形核点(图7(a)),这样既保证了模型符合实际情况又极大降低了计算量。在本研究中,Nb-Si合金初始共晶生长速度使用由TMK共晶生长模型计算的结果。然而,在深过冷快速凝固过程中,液固界面前沿的温度随凝固进行是会发生剧烈变化的,这难以使用温度作为生长速度变化的自变量。因此,我们选择将凝固时间 $t$ 作为生长速度 $V$ 的自变量,结合实验获得的温度曲线,设置过冷度 $\Delta T = 200$  K时共晶液-固界面的推移速度如下:

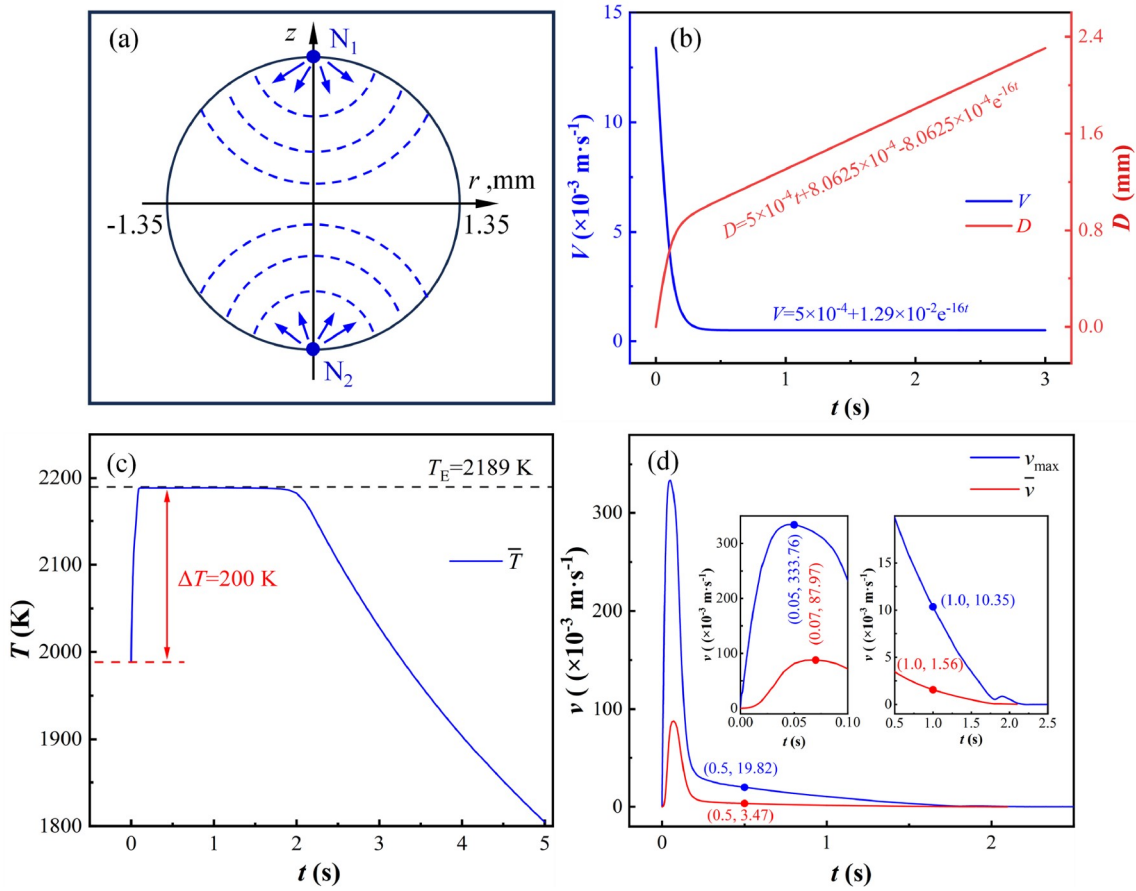


图 7 微重力下 $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$ 共晶合金的凝固过程温度与流速变化. (a) 上下两个形核点计算模型. (b) 计算过程中生长速度和凝固距离随凝固时间的变化. (c) 计算初始过冷度为200 K时凝固得到的平均温度. (d) 计算得到的凝固过程中最大流速和平均流速的变化

Figure 7 Temperature and flow velocity evolution during solidification of  $\text{Nb}_{82.7}\text{Si}_{17.3}$  eutectic alloy under microgravity. (a) Computational model with dual nucleation sites at the top and bottom. (b) Variation in growth velocity and solidification distance during computation. (c) Computed average temperature during solidification at an initial undercooling of 200 K. (d) Evolution of maximum and average flow velocities during the computed solidification process.

$$V = 5 \times 10^{-4} + 1.29 \times 10^{-2} e^{-16t}, \quad (19)$$

即过冷度为200 K时Nb-Si合金共晶的生长速度为  $1.34 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ , 平衡速度为  $5 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ . 依据该生长速度可计算凝固距离 $D$ 为

$$D = 5 \times 10^{-4} t + 8.0625 \times 10^{-4} - 8.0625 \times 10^{-4} e^{-16t}. \quad (20)$$

$V$ 、 $D$ 随时间变化曲线如图7(b)所示. 图7(c)展示了通过本模型计算得到的凝固过程中平均温度的变化, 整个共晶平台持续了大约2 s, 与空间站实验测温曲线较为吻合. 图7(d)展示了计算得到的凝固过程中最大流动速度和平均流动速度的变化情况. 最大流动速度出现在凝固发生后0.05 s左右, 为  $3.34 \times 10^{-1} \text{ m s}^{-1}$ ;

凝固开始0.5 s后最大流动速度降为  $1.98 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ ; 凝固开始1 s后最大流动速度进一步下降为  $1.03 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ . 平均流动速度最大值出现在凝固开始后0.07 s, 为  $8.80 \times 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ ; 凝固开始0.5 s后平均流动速度降为  $3.47 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ; 凝固开始1 s后平均流动速度进一步下降为  $1.56 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ . 这三个值最大流动速度分别为平均流动速度的3.8倍、5.7倍和6.6倍, 这说明随着凝固进行表面流动更占据主导地位, 直至凝固后期表面流动和内部流动都趋于停止.

图8展示了凝固开始0.05、0.5和1 s后液固界面、温度和流动场的分布. 三个不同时刻下, 最高温度均出现在固-液界面处, 最高温分别为2137.9、2188.7和

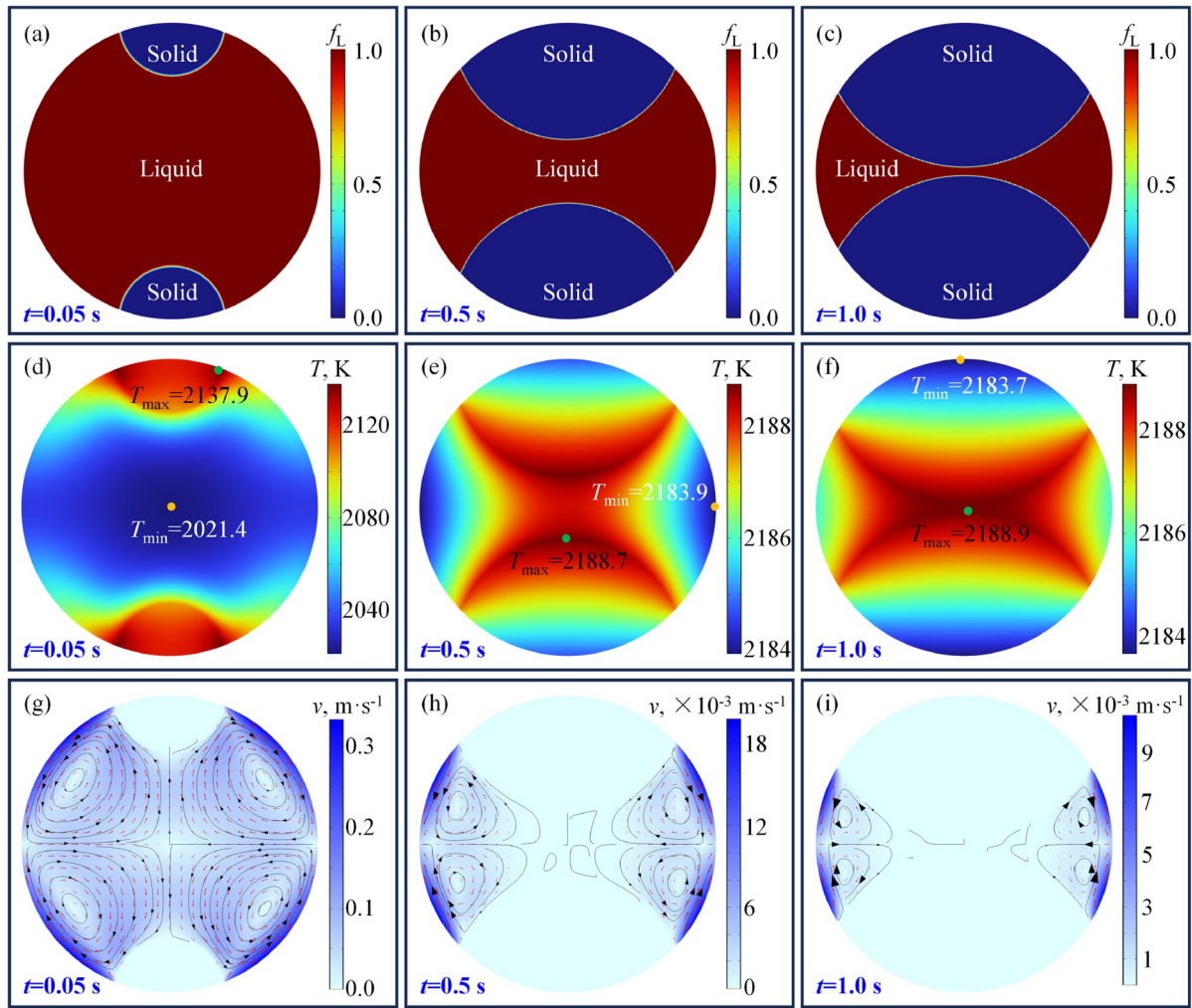


图8 微重力下Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub>共晶合金凝固过程中的温度场和流场。(a)~(c)凝固0.05、0.5和1 s后的相分布;(d)~(f)凝固0.05、0.5和1 s后的温度场分布;(g)~(i)凝固0.05、0.5和1 s后的流场分布

Figure 8 Temperature and flow fields during solidification of Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub> eutectic alloy under microgravity. (a)~(c) Phase distribution after 0.05, 0.5, and 1 s of solidification. (d)~(f) Temperature fields after 0.05, 0.5, and 1 s of solidification. (g)~(i) Flow fields after 0.05, 0.5, and 1 s of solidification.

2188.9 K. 在0.05 s时, 最低温出现在中心处为2021.4 K; 在0.5 s时, 最低温出现在液相表面最右端; 在1 s时, 最低温出现在固相表面最上端. 这是因为在0.05 s时由Marangoni效应造成的表面流动最强, 因此固-液界面处释放的潜热由液相表面对流以更快速度传递至远端表面, 所以表面的温度高于内部. 而在0.05和1 s时, 固相占比进一步提高, 样品中心距离固-液界面前沿距离进一步缩短, 此时合金内部的弱流动反而限制了中心处释放的潜热通过对流快速传导至表面, 另一方面表面温度的升高导致表面自然辐射增强, 因此表面温度低于内部. 由于整个凝固过程中合金处

于微重力状态, 因此对流模式没有发生改变, 在合金表面流动方向始终与凝固方向保持一致, 而在内部固-液界面前沿处流动方向始终垂直于凝固方向(竖直方向流动方向与凝固方向相反).

### 3.8 形核与生长动力学分析

形核率表征了熔体中出现可稳定长大晶核的难易程度. 非均匀形核的形核率 $I$ 为<sup>[15,44]</sup>

$$I = I_0 \exp \left[ -\frac{\Delta G f(\theta)}{k_B T} \right] \exp \left[ -\frac{Q}{R_g T} \right], \quad (21)$$

式中,  $I_0$  为前置因子, 通常取  $10^{41} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $\Delta G$  为均匀形核临界形核功,  $f(\theta)$  为非均匀形核润湿因子,  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $Q$  为扩散激活能,  $R_g$  为理想气体常数. 为了揭示 Nb-Si 和 Nb-Si-Zr 合金的凝固组织形成机理, 对深过冷快速凝固过程中的竞争形核机制进行了研究. 图 9(a)~(c) 分别展示了 Nb-Si 亚共晶合金、共晶合金、Nb-Si-Zr 过共晶合金中不同相在不同润湿因子  $f(\theta)$  下随过冷度变化的形核率.  $f(\theta)$  取值越小说明越接近非均匀形核, 对应小过冷度下凝固; 取值越大说明越接近均匀形核, 对应大过冷度下凝固. 对于 Nb-Si 亚共晶合金和共晶合金, 小过冷下凝固考虑  $f(\theta)$  取 0.001, (Nb) 相和  $\text{Nb}_3\text{Si}$  两相的形核率接近 (图 9(a) 和 (b)), 因此小过冷下凝固时优先生成共晶组织; 大过冷下凝固时考虑  $f(\theta)$  取 0.01<sup>[22]</sup>, 两相的形核率仍然是十分接近, 对

应于大过冷下优先生长的共晶组织. 对于 Nb-Si-Zr 过共晶合金, 大过冷下  $f(\theta)$  取 0.01 或 0.1, Nb-Si 化合物相的形核率均显著高于 (Nb) 相 (图 9(c)), 因此优先生成 Nb-Si 化合物相初生枝晶. 由 TMK 共晶生长模型<sup>[45~47]</sup> 和 LKT-BCT 枝晶生长模型<sup>[47~50]</sup> 分别计算 Nb-Si 合金中共晶和枝晶的生长速度, 发现在小过冷下枝晶、共晶的生长速度均比较小且彼此接近, 因此具有更多的形核孕育时间, 对应 Nb-Si 亚共晶和共晶合金在小过冷下凝固时表面出现的多共晶胞现象; 当过冷度超过 150 K 以后, 差异开始显现, Nb-Si-Zr 过共晶合金中 Nb-Si 化合物的生长速度迅速增加, 当过冷度超过 400 K 时其生长速度已达到  $1 \text{ m s}^{-1}$  量级, 此时 (Nb) 枝晶的生长速度接近  $10^{-1} \text{ m s}^{-1}$  量级, 共晶的生长速度为  $10^{-2} \text{ m s}^{-1}$  量级. 大过冷下 Nb-Si 化合物超快的生长速度导致了表面特殊

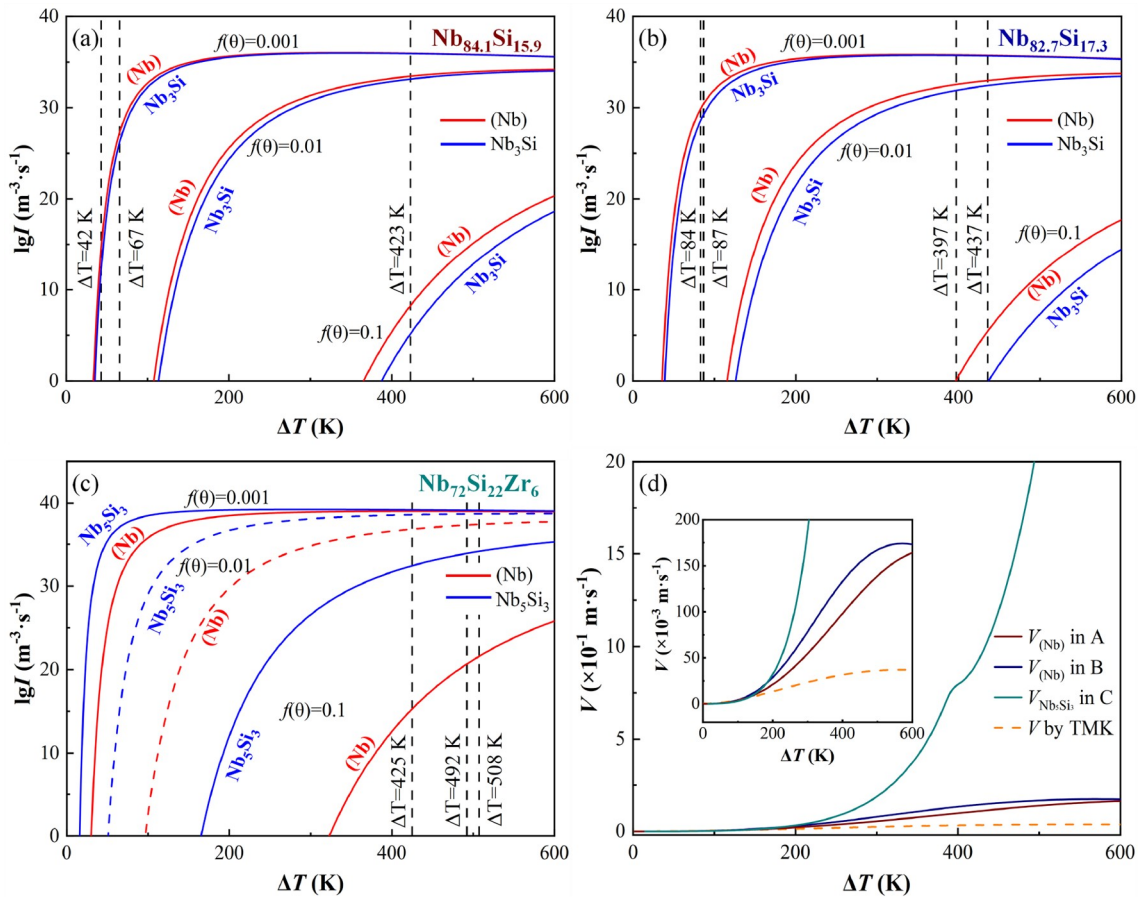


图 9 Nb-Si 和 Nb-Si-Zr 合金的形核与生长动力学分析. (a) Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub> 亚共晶合金的形核率. (b) Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub> 共晶合金的形核率. (c) Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub> 过共晶合金的形核率. (d) 三种成分 Nb-Si 合金中枝晶、共晶的生长速度

Figure 9 Nucleation and growth kinetics in Nb-Si and Nb-Si-Zr alloys. (a) Nucleation rate of Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub> hypoeutectic alloy. (b) Nucleation rate of Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub> eutectic alloy. (c) Nucleation rate of Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub> hypereutectic alloy. (d) Growth velocities of dendrites and eutectic in the three compositions of Nb-Si alloys.

的微缩孔形貌(图3(c)). 部分计算所用参数见表2.

## 4 结论

在中国空间站系统地进行了Nb-Si合金亚共晶、共晶、Nb-Si-Zr过共晶合金的微重力无容器凝固实验, 具体结论如下.

(1) 在1800~2300 K温度范围内, Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub>亚共晶合金、Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub>共晶合金、Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub>过共晶合金的密度随Si含量的增加而降低. 亚共晶合金的密度变化率远小于共晶合金, 因此计算的热膨胀系数远低于共晶合金. 共晶合金和过共晶合金热膨胀系数的差异则主要由密度的差异导致.

(2) Nb-Si亚共晶合金和共晶合金表面缩孔形貌分布类似, 都是在多个以形核点为中心的凝固区域的交界处出现缩孔, 但在三个及以上固态区域的交界处, 亚共晶合金出现的是多个独立分布的具有对称性的钨枝晶, 而共晶合金出现的则是较大尺寸的孔状缩孔. Nb-Si-Zr过共晶合金表面则整体表现为均匀的微缩孔结构.

(3) 当液态Nb-Si合金过冷度超过100 K时, 流动已

经十分微弱. Nb-Si合金在200 K过冷度下的凝固计算结果表明, 凝固过程中表面最大流速可达 $10^{-1} \text{ m s}^{-1}$ 量级, 且表面流动更占据主导地位, 凝固后期表面流动和内部流动都趋于停止. 凝固过程中最高温度均出现在固-液界面处, 最低温度则由内部中心转移至表面. 凝固过程中对流模式没有发生改变.

(4) 在Nb-Si亚共晶与共晶合金中, (Nb)与Nb<sub>3</sub>Si相的形核率在不同过冷度下始终接近, 导致共晶胞优先凝固, 枝晶随后在晶界形成. 由于枝晶生长发生于凝固后期, 此时熔体流动微弱, 因而表面枝晶呈现二维对称枝晶特征, 该现象在凝固后期溶质富集的亚共晶合金中尤为显著. 大过冷度下两相形核率差异进一步缩小且生长速度显著提升, 从而引发共晶解耦生长. 对于Nb-Si-Zr过共晶合金, 深过冷使初生相由Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>转变为Nb<sub>3</sub>Si. Nb-Si合金共晶组织受凝固过程中局部温度与流动变化影响, 呈现蠕虫状、层片状、小平面对、棒状、非规则类层片状等多种特征.

这些结果揭示了微重力条件下难熔Nb-Si和Nb-Si-Zr合金的热物理性质和凝固组织形成机理, 可为空间制造和晶体生长控制提供基础热物理性质关键数据和相变理论依据.

**致谢** 空间实验过程中得到了中国科学院空间应用工程与技术中心的大力支持, 感谢顾逸东院士对该研究工作的长期支持, 感谢李明星博士、郑晨辉博士、王庆博士、邹鹏飞博士、赵炯飞博士以及刘丁楠、李浩哲等博士生对本工作的帮助, 在此深表谢忱.

## 参考文献

- Bewlay B P, Jackson M R, Subramanian P R, et al. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based composites. *Metall Mater Trans A*, 2003, 34: 2043–2052
- Guo Y, Liang Y J, Lu W, et al. Competitive growth of nano-lamellae Nb/Nb<sub>3</sub>Si eutectics with enhanced hardness and toughness. *Appl Surf Sci*, 2019, 486: 22–27
- Bewlay B P, Jackson M R, Zhao J C, et al. Ultrahigh-temperature Nb-silicide-based composites. *MRS Bull*, 2003, 28: 646–653
- Chen R R, Chen D Z, Wang Q, et al. Research progress on Nb-Si base ultrahigh temperature alloys and directional solidification technology (in Chinese). *Acta Metall Sin*, 2021, 57: 1141–1154 [陈瑞润, 陈德志, 王琪, 等. Nb-Si基超高温合金及其定向凝固工艺的研究进展. 金属学报, 2021, 57: 1141–1154]
- Sankar M, Phanikumar G, Prasad V V S. Effect of alloying additions and heat treatment on the microstructure evolution of Nb-16Si alloy. *Mater Today-Proc*, 2016, 3: 3094–3103
- Yan Y C, Ding H S, Song J X, et al. Effect of processing parameters on solid-liquid interface of Nb-Si base alloy fabricated by electromagnetic cold crucible directional solidification (in Chinese). *Acta Metall Sin*, 2014, 50: 1039–1045 [燕云程, 丁宏升, 宋尽霞, 等. 工艺参数对电磁冷坩埚定向凝固Nb-Si基合金固液界面的影响. 金属学报, 2014, 50: 1039–1045]

- 7 Gong S K, Shang Y, Zhang J, et al. Application and research of typical intermetallics-based high temperature structural materials in China (in Chinese). *Acta Metall Sin*, 2019, 55: 1067–1076 [宫声凯, 尚勇, 张继, 等. 我国典型金属间化合物基高温结构材料的研究进展与应用. *金属学报*, 2019, 55: 1067–1076]
- 8 Li M, Kang Y W, Guo F W. Research progress in manufacturing technology of Nb-Si based ultra-high temperature structural materials (in Chinese). *Chin J Mater Eng*, 2020, 48: 58–67 [李明, 康永旺, 郭丰伟. 铌硅基超高温结构材料成形技术研究进展. *材料工程*, 2020, 48: 58–67]
- 9 Yu J, Zhang W, Yang S, et al. Recent advances and future prospects of Space Materials Science. *Rev Mater Res*, 2025, 1: 100065
- 10 Liu Q M, Huang S Z, Liu J, et al. Progress and application of high temperature structural materials on aero-engine (in Chinese). *Chin Gas Turbine Exp Res*, 2014, 27: 51–56 [刘巧沐, 黄顺洲, 刘佳, 等. 高温材料研究进展及其在航空发动机上的应用. *燃气涡轮试验与研究*, 2014, 27: 51–56]
- 11 Hu L, Xie W J, Wan Z X, et al. Space station based experimental research on thermophysical properties and solidification mechanisms of Fe-19% Si alloy. *Rev Mater Res*, 2025, 1: 100005
- 12 Zhao J F, Wang H P. Twin interface structures and formation mechanisms of the topologically close-packed phase within refractory Nb-Ni binary alloy. *Trans Mater Res*, 2025, 1: 100070
- 13 Wang Q, Zheng C H, Li M X, et al. A genome dependence of metastable phase selection on atomic structure for undercooled liquid Nb<sub>90</sub>Si<sub>10</sub> hypoeutectic alloy. *Appl Phys Lett*, 2023, 122: 234102
- 14 Wang Q, Wang H P. Atomic structure of intermetallic compound Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> by new cluster transformation analysis method. *J Phys-Condens Matter*, 2023, 35: 105401
- 15 Li M X, Wang H P, Lin M J, et al. Rapid eutectic growth kinetics of undercooled Nb-Si alloys at electrostatic levitation state. *Acta Mater*, 2022, 237: 118157
- 16 Zheng P, Sha J B, Liu D M, et al. Effect of Si content on mechanical properties of Nb-Si based alloys with Nbss/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> structure. *Trans Nonferrous Metal Soc China*, 2006, 16: S2030–S2033
- 17 Liu W, Xiong H P, Tang S Y. Effect of Si content on microstructural evolution of Nb-Si binary alloys fabricated by laser rapid forming (in Chinese). *Trans China Weld Inst*, 2017, 38: 53–56, 61, 131 [刘伟, 熊华平, 唐思熠. Si元素含量对激光快速成形制备Nb-Si二元合金显微组织演变的影响. *焊接学报*, 2017, 38: 53–56, 61, 131]
- 18 Wang H, Zheng C, Hu L, et al. Outer space cultivated regular eutectic cells with anomalous internal microstructures for rapidly solidifying Zr<sub>50</sub>V<sub>50</sub> hypereutectic alloy. *J Appl Phys*, 2025, 137: 045104
- 19 Chang J, Wang H P, Liao H, et al. Remarkable undercooling capability and metastable thermophysical properties of liquid Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub> alloy revealed by electrostatic levitation in outer space. *Rev Sci Instrum*, 2024, 95: 034501
- 20 Wang H, Li H, Zheng C, et al. Eutectic growth kinetics and microscopic mechanical property of refractory Zr<sub>57</sub>V<sub>43</sub> alloy under space and ground conditions. *Acta Mater*, 2025, 295: 121213
- 21 Zhang P, Zhang Y, Wang Z, et al. 1D and 3D co-simulation and self-adaptive position control of electrostatic levitation in China's Space Station. *npj Microgravity*, 2022, 8: 29
- 22 Wang H, Liao H, Hu L, et al. Freezing shrinkage dynamics and surface dendritic growth of floating refractory alloy droplets in outer space. *Adv Mater*, 2024, 36: 2313162
- 23 Wang H, Hu L, Xie W, et al. Metastable liquid properties and surface flow patterns of ultrahigh temperature alloys explored in outer space. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202400312
- 24 Li M X, Wang H P, Zheng C H, et al. A videographic and numerical study of nonisothermal oscillation process for electrostatically levitated liquid Nb-Si alloy. *Int J Therm Sci*, 2023, 187: 108197
- 25 Li M X, Wang H P, Wei B. Numerical analysis and experimental verification for heat transfer process of electrostatically levitated alloy droplets. *Int J Heat Mass Transfer*, 2019, 138: 109–116
- 26 Wang H, Liu D, Zheng C, et al. Spiral eutectic growth dynamics facilitated by space Marangoni convection and liquid surface wave. *Phys Fluids*, 2024, 36: 047137
- 27 Zhang C, Zhou J, Shen H. Role of capillary and thermocapillary forces in laser polishing of metals. *J Manuf Sci Eng*, 2017, 139: 041019
- 28 Liao H, Wang H, Liu D, et al. Dynamic localization effect of dendritic and eutectic growth patterns stimulated by space fluid flow. *Adv Mater*, 2025, 37: e08092
- 29 Hatić V, Mavrič B, Košnik N, et al. Simulation of direct chill casting under the influence of a low-frequency electromagnetic field. *Appl Math*

- Model, 2018, 54: 170–188
- 30 Cai X, Wang H P, Wei B. Migration dynamics for liquid/solid interface during levitation melting of metallic materials. *Int J Heat Mass Transfer*, 2020, 151: 119386
- 31 Zou P F, Wang H P, Yang S J, et al. Density measurement and atomic structure simulation of metastable liquid Ti-Ni alloys. *Metall Mater Trans A*, 2018, 49: 5488–5496
- 32 Liu D, Wang H, Liao H, et al. Wrinkled shrinkage on surface monophasic structure of floating refractory alloy droplets solidified in space environment. *Adv Funct Mater*, 2025, 35: 2415364
- 33 Vinet B, Magnusson L, Fredriksson H, et al. Correlations between surface and interface energies with respect to crystal nucleation. *J Colloid Interface Sci*, 2002, 255: 363–374
- 34 Kang D H, Jeon S, Yoo H, et al. Nanosized nucleus-supercooled liquid interfacial free energy and thermophysical properties of early and late transition liquid metals. *Cryst Growth Des*, 2014, 14: 1103–1109
- 35 Wang H, Liao H, Chang J, et al. Decoupling effect stimulated independent dendrite growth of eutectic phases under microgravity and containerless states. *Mater Today*, 2024, 75: 386–392
- 36 Hyers R W. Fluid flow effects in levitated droplets. *Meas Sci Technol*, 2005, 16: 394–401
- 37 Song S P, Li B Q. Free surface profiles and thermal convection in electrostatically levitated droplets. *Int J Heat Mass Transfer*, 2000, 43: 3589–3606
- 38 Zhao Y, Zhang B, Hou H, et al. Phase-field simulation for the evolution of solid/liquid interface front in directional solidification process. *J Mater Sci Tech*, 2019, 35: 1044–1052
- 39 Kang Y, Jin Y, Zhao Y, et al. Phase-field simulation of tip splitting in dendritic growth of Fe-C alloy. *J Iron Steel Res Int*, 2017, 24: 171–176
- 40 Liu S, Guo C, Fan Y, et al. A phase-field study of the pattern selection between dendrite and seaweed during directional solidification. *Comput Mater Sci*, 2022, 203: 111171
- 41 Takaki T, Kashima H. Numerical investigations of stress in dendrites caused by gravity. *J Cryst Growth*, 2011, 337: 97–101
- 42 Takaki T, Ohno M, Shimokawabe T, et al. Two-dimensional phase-field simulations of dendrite competitive growth during the directional solidification of a binary alloy bicrystal. *Acta Mater*, 2014, 81: 272–283
- 43 Ge H H, Li J, Han X J, et al. Dendritic model for macrosegregation prediction of large scale castings. *J Mater Process Tech*, 2016, 227: 308–317
- 44 Zhao J F, Li M X, Wang H P, et al. A kinetic transition from peritectic crystallization to amorphous solidification of rapidly quenched refractory Nb-Ni alloy. *Acta Mater*, 2022, 237: 118127
- 45 Trivedi R, Magnin P, Kurz W. Theory of eutectic growth under rapid solidification conditions. *Acta Metall*, 1987, 35: 971–980
- 46 Kurz W, Trivedi R. Eutectic growth under rapid solidification conditions. *Metall Trans A*, 1991, 22: 3051–3057
- 47 Yang S J, Wang W L, Wei B B. Growth mechanisms of dendrites and eutectics within undercooled liquid Al-Ni alloys (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 056401 [杨尚京, 王伟丽, 魏炳波. 深过冷液态Al-Ni合金中枝晶与共晶生长机理. 物理学报, 2015, 64: 056401]
- 48 Zheng C H, Liu D N, Liao H, et al. Rapid dendritic growth kinetics of primary phase within supercooled Zr-V alloy at electrostatic levitation state. *J Mater Sci Tech*, 2025, 205: 182–190
- 49 Lipton J, Kurz W, Trivedi R. Rapid dendrite growth in undercooled alloys. *Acta Metall*, 1987, 35: 957–964
- 50 Mullis A M. A model for the anomalous velocity-undercooling behaviour of levitated Al-Ni alloys on-board the international space station. *Microgravity Sci Technol*, 2021, 33: 70

# Solidification mechanism and microstructure evolution of refractory Nb-Si and Nb-Si-Zr alloys aboard China Space Station

WANG HaiPeng, LIAO Hui, WANG YanBo, HU Liang & WEI BingBo

*School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China*

This study reports successful solidification experiments of Nb-Si and Nb-Si-Zr alloys conducted aboard China Space Station, investigating the microstructure formation mechanisms under microgravity with suppressed natural convection. The research unveils the metastable liquid density, solidification surface shrinkage morphology, and microstructural evolution of binary Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub> hypoeutectic, Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub> eutectic, and ternary Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub> hypereutectic alloys. The results indicate that shrinkage cavities in both hypoeutectic and eutectic alloys form at junctions of multiple solid regions centered on nucleation sites. However, at junctions of three or more solid regions, the hypoeutectic alloy displays multiple symmetrically distributed independent (Nb) dendrites. The hypereutectic alloy surface shows uniformly distributed micro-shrinkage cavities. The (Nb) dendrites on hypoeutectic and eutectic surfaces display both two-dimensional symmetric growth patterns and three-dimensional oriented growth characteristics, while Nb<sub>3</sub>Si/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dendrites on the hypereutectic surface show columnar and flaky characteristics. A distinctive decoupling growth phenomenon of (Nb)/Nb<sub>3</sub>Si eutectic was observed in hypoeutectic and eutectic alloys. Regarding eutectic structures: hypoeutectic Nb<sub>84.1</sub>Si<sub>15.9</sub> alloys show alternating lamellar and rod-like eutectic morphologies at low undercoolings, transitioning to worm-like, lamellar, and faceted growth patterns at high undercoolings; eutectic Nb<sub>82.7</sub>Si<sub>17.3</sub> alloys exhibit radial growth from nucleation sites at low undercoolings; hypereutectic Nb<sub>72</sub>Si<sub>22</sub>Zr<sub>6</sub> alloys display faceted and lamellar eutectic structures at high undercoolings. Theoretical calculations indicate that the variation of nucleation rate with undercooling is crucial for competitive phase nucleation, while the higher nucleation rate and ultrafast growth velocity of Nb<sub>3</sub>Si/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> dendrites under microgravity lead to unique microstructures distinct from terrestrial solidification.

**China Space Station, Nb-Si alloy, high undercooling, liquid thermophysical property, rapid solidification, microgravity**

doi: [10.1360/SST-2025-0284](https://doi.org/10.1360/SST-2025-0284)