

# Preparation of Metallic Functional Materials in Electromagnetic Levitation Cold Crucible Technique

Zhaohui Ma<sup>1</sup>, Tianya Tan<sup>1</sup>, Qingfeng Yan<sup>2</sup>, Qiang Li<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Physics, Liaoning University, Shenyang  
<sup>2</sup>Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing  
Email: \*qiangli@mail.tsinghua.edu.cn

Received: Mar. 2nd, 2012; revised: Mar. 25th, 2012; accepted: Apr. 1st, 2012

**Abstract:** As a novel technology, electromagnetic levitation cold crucible technique gets more and more popular in high melting alloys synthesis, high purity materials purification and even single crystal growth for its non-contamination and high temperature resistance performances. In this paper, an overview of the principle and development of this technique was given. Current researches on synthesis and crystal growth of metallic functional materials were summarized. And its prospective applications in materials preparations were also discussed.

**Keywords:** Electromagnetic Levitation Cold Crucible; Alloy Synthesis; Crystal Growth

## 磁悬浮冷坩埚技术在特种金属功能材料制备中的应用

马朝晖<sup>1</sup>, 谭天亚<sup>1</sup>, 严清峰<sup>2</sup>, 李强<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>辽宁大学物理学院, 沈阳  
<sup>2</sup>清华大学化学系, 北京  
Email: \*qiangli@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2012年3月2日; 修回日期: 2012年3月25日; 录用日期: 2012年4月1日

**摘要:** 磁悬浮冷坩埚技术以其无污染、高熔炼温度等特点在制备特种金属功能材料领域有广泛的应用。本文介绍了磁悬浮冷坩埚技术的原理和发展历程, 重点讨论了该技术在特种功能合金熔炼和晶体生长方面的应用, 分析了该技术未来在其它材料制备领域应用的可行性。

**关键词:** 磁悬浮冷坩埚; 合金熔炼; 晶体生长

### 1. 引言

常规的金属熔炼和熔体法晶体生长大多需要通过选用适合的坩埚材料, 解决在制备高熔点、高纯度和高活泼性金属材料时, 容易出现的污染和组分不均等问题。磁悬浮冷坩埚技术(Electromagnetic Levitation Cold Crucible, 简称 ELCC)以其熔炼温度高, 无坩埚接触和无熔体污染等特点常被看作解决上述问题的最佳选择<sup>[1]</sup>。

通常情况下, 冷坩埚是利用具有良好导电导热性

的金属铜制成的, 坩埚内部有冷却水通道。在工作过程中, 冷却水在坩埚内流动带走大量的热量, 以降低坩埚的温度, 防止坩埚熔化。最早的冷坩埚是由 Bolton<sup>[2]</sup>在 1905 年开发的。相比之下, 磁悬浮技术的起源则可以追溯到上世纪 20 年代, 德国的 Muck<sup>[3]</sup>首先提出了用电磁力使材料与容器分离的设想。直到 1952 年, 美国的 Okress<sup>[4]</sup>首次将磁悬浮熔炼从理论推向实践。之后磁悬浮技术和冷坩埚技术的结合使用, 为材料制备技术的发展提供了新的机会。目前 ELCC 技术在制备高纯、高熔点、高活性材料方面已有着广泛的应用。

\*通讯作者。

## 2. 磁悬浮冷坩埚技术的原理

ELCC 设备(图 1)主要包括水冷坩埚、射频电源、射频线圈、气氛控制系统,有时还会根据需要配有凝固或者成型装置。与传统熔炼方法相比,ELCC 的主要特点包括:1) 加热温度不受坩埚材料限制,可以达到 2000℃以上。2) 熔体与坩埚完全分离,避免了熔炼过程中坩埚材料带来的污染。通过磁力搅拌产生的对流作用,还可以在高温下有效地去除熔体表面漂浮的氧化物等杂质,非常适合于高纯金属材料与合金的熔炼与合成<sup>[5]</sup>。3) 不需要附加搅拌设备,在电磁力作用下熔体可以被充分的搅拌<sup>[6]</sup>,有利于提高熔炼材料的组分均匀性。4) 材料可以在不同气氛中制备,如:还原气体、惰性气体、真空等。

ELCC 工作时,射频电流通过线圈在空间产生交变的磁场,而特殊的坩埚形状设计会产生磁场增强效应。原料表面在磁场作用下产生感应电流,进而通过与自身阻抗作用而发热熔化。同时,磁场会对熔体产生向上的浮力,从而实现熔体与坩埚的完全分离。此外,交变磁场还会给熔体带来搅拌力,使熔体内部产生旋转对流,改善熔体的组分均匀性。悬浮熔炼时升温要快,因为坩埚与熔炼材料之间温差很大。冷坩埚在工作中表面温度一般不高于 100℃,而原料温度会不断升高。如果升温速度慢,大量热量会被冷却水带走,使原料发热和坩埚散热达到平衡,导致悬浮熔炼失败。

对于 ELCC 的理论研究主要集中于坩埚中磁场的分布、熔体受到的悬浮力和搅拌力的大小、熔体的形态与稳定性等方面。Fromm 和 Jehn<sup>[7]</sup>将射频线圈视作理想线圈进行了详细的近似计算,并设计对照实验,对不同位置的电磁强度进行了测量。随后, Homels

等<sup>[8]</sup>对圈沿轴产生的实际磁场进行分析,并依照此模型对悬浮熔体的稳定性进行了讨论。由于射频交变磁场下产生的感应电流有强烈的“趋肤效应”。为进一步探讨悬浮熔体的性质,Snedy 等<sup>[9]</sup>用动力学模型对熔体进行了详细的分析和计算,并探讨了熔体的形状、表面受力情况以及内部对流方式的影响因素。Bratz 等<sup>[10]</sup>和 Egry 等<sup>[11]</sup>分别研究了悬浮熔体的多种性质,后者还通过不同的合金实验,对悬浮熔体的热学性质进行了系统地探讨。Herlarch 等<sup>[12]</sup>和 Lofoler<sup>[13]</sup>对双频电磁悬浮系统进行了探索,这种系统克服了单频悬浮系统悬浮力有限和温度控制较难的缺点。上述研究对进一步理解高温熔体的传热、传质现象具有重要的指导意义。许多研究结果被用于对磁悬浮冷坩埚结构、线圈形状以及电源特性的优化设计和改进,有效提高 ELCC 的综合性能。

在 20 世纪 70 年代,Hukin<sup>[14]</sup>设计了一种全新的磁悬浮冷坩埚(图 2)。坩埚为纯铜结构,在垂直方向分为 16 个相互独立的分瓣。这种结构可以大大提高作用在原料上的磁场强度,提高感应磁场的加热效率和悬浮力。如图 3 所示,工作时坩埚分瓣中会产生和射频

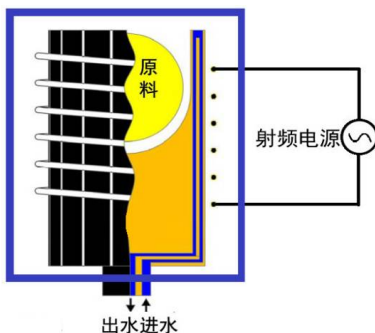


Figure 1. The schematic of ELCC  
图 1. 磁悬浮冷坩埚示意图

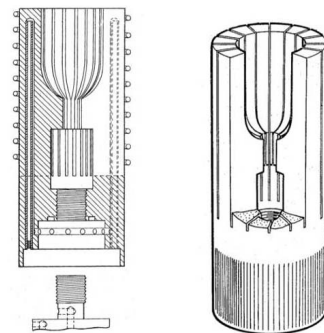


Figure 2. The structure of ELCC designed by Hukin<sup>[14]</sup>  
图 2. Hukin 设计的磁悬浮冷坩埚结构<sup>[14]</sup>

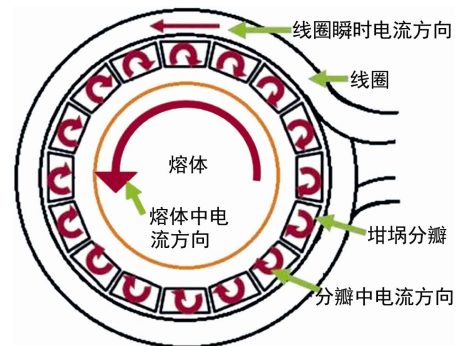


Figure 3. The operating principle of Hukin's crucible  
图 3. Hukin 坩埚工作原理

线圈瞬态电流方向相反。由于相邻分瓣的截面上电流方向也相反，使各个分瓣的产生的磁场方向相同。由于环状效应所致使还会在冷坩埚内形成一个强化的磁场<sup>[15]</sup>。此时熔体中的瞬时电流与分瓣中的电流相反，所以他们产生的磁场方向相反。于是熔体受到坩埚的排斥力作用，这种力竖直方向的分力提供熔体的悬浮力，水平方向分力使熔体在空间中形成稳定的形状。

针对不同的熔炼对象，冷坩埚的结构需要根据使用条件进行适当的调整，射频电源的频率及原料的电阻率和密度等都是必要的参考因素。当所需熔炼的原料较多时，应该适当地提高电源工作频率，从而产生较大的悬浮力，而在提高电源频率的同时作用在熔体上的有效磁场强度会降低。此时需要增加坩埚的分瓣数以提高作用在熔体上的有限磁感应强度。邓课题组<sup>[16]</sup>通过系统地计算和测量，推算出射频电源的工作频率与磁悬浮冷坩埚设计最佳分瓣数之间的对应关系(见表 1)。如果增加分瓣之间的间隙大小，可以提高作用到熔体上的磁感应强度；但间隙过大时极易导致漏料。坩埚的大小和壁厚的设计也需要考虑与所熔炼材料的性质相匹配。总的来看，冷坩埚的结构设计与优化一直是这一领域研究的热点问题。

### 3. 磁悬浮冷坩埚技术的应用

近年来，ELCC 技术在材料研究与制备方面显示出巨大的潜力，特别是在高熔点、高纯度、高活泼性金属与合金的熔炼、提纯和晶体生长等方面发挥着越来越大的作用。

#### 3.1. 合金的熔炼

高温下氧化物坩埚常会导致熔体污染，而石墨坩埚也会引入碳杂质。为了解决这一难题，Okress<sup>[4]</sup>尝试采用 ELCC 技术熔炼了 Al、Fe、Ni、Ti 等金属单质并获得成功。之后人们开始借鉴这一方法，并用于熔炼 Ta、Mo、Co、Zr、Th、U 以及稀土金属等。目前 ELCC 研究重点集中于特种功能合金的制备。

Table 1. Relation between applied frequency and split numbers<sup>[16]</sup>  
表 1. 电源频率与坩埚分瓣数的关系<sup>[16]</sup>

| 频率(kHz) | f < 10 | 10 < f < 100 | f > 100 |
|---------|--------|--------------|---------|
| 冷坩埚分瓣数  | 4~8    | 8~12         | 16~20   |

Ti-Al 合金具有高比强、高比刚、耐高温及抗氧化等优良性能，这使其在航空、航天、机械、能源等方面有广泛的应用前景。Ti-Al 合金的力学性能受杂质影响很大，并且液态合金非常活泼，几乎能与所有的铸型材料反应。而使用 ELCC 熔炼时，杂质含量只取决于原料杂质含量，这就为提高该合金性能提供了有利的条件。ELCC 的优势还在于可以使用金属单质作为原料一步合成所需材料，避免多次熔炼造成的污染。生产当中，通常使用铸造方法以获得尺寸足够大的合金。如何控制合金中的化学成分、凝固组织以及如何提高合金铸锭的性能成为了 ELCC 熔炼技术的研究重点。为了研究 ELCC 熔炼铸锭的金像结构，黄等<sup>[17]</sup>用 ELCC 熔炼了重达 15 kg 的含有 Nb、W、B 的 Ti-Al 合金铸锭。分析发现该铸锭无明显微观缺陷，但在冒口处出现了显微疏松结构。这使由于铸锭冷却是沿热传导方向沿先后顺序凝固，而冒口处由于收缩率较大金属液不能及时补充。虽然 ELCC 在熔炼较大铸锭时会有一些典型铸造缺陷，但是该方法仍然是熔炼某些特种合金的最佳选择。

使用传统方法熔炼高熔点金属与合金的过程中，由于组分分凝系数的影响，常导致合金的组分偏离。相比之下，ELCC 在熔炼过程中熔体自身的磁悬浮力的搅拌作用，可以有效地均化熔体的组分，改善合金的偏析程度。Ti-Ta 合金是一种综合性能优异的生物医用材料。研究发现： $\alpha$ 相和  $\alpha + \beta$  相的 Ti-Ta 合金的弹性模量均比骨骼大，而  $\beta$  相 Ti-Ta 合金具有和天然骨骼相似的弹性模量。同时它还具有良好的力学性能、生物相容性以及较低的生物毒性，因而是天然骨骼的最佳替代材料。该系合金而已成为重要的生物医用材料研究的热点。然而，Ti 和 Ta 都是比较活泼的金属，Ta 熔点近 3000℃，采用传统方法熔炼，较难得到单一的  $\beta$  相 Ti-Ta 合金。Morita 等<sup>[18]</sup>采用双频 ELCC 技术(图 4)，成功地控制了所制备 Ti-Ta 合金结构。具体做法是：首先调节射频电源的输出功率，使原料熔化并混合均匀；然后关闭电源，使熔体落入坩埚底部并迅速凝固。结果表明这种熔炼方式可以避免组分分凝并得到组分均匀的 Ti-Ta 合金。这是以金属单质为原料，采用一次熔炼法直接合成组分均匀的 Ti-Ta 合金的有益尝试，为  $\beta$ -Ti 基生物合金的研究奠定了重要实验基础。Gordin 等<sup>[19]</sup>采用 ELCC 技术对不同比例

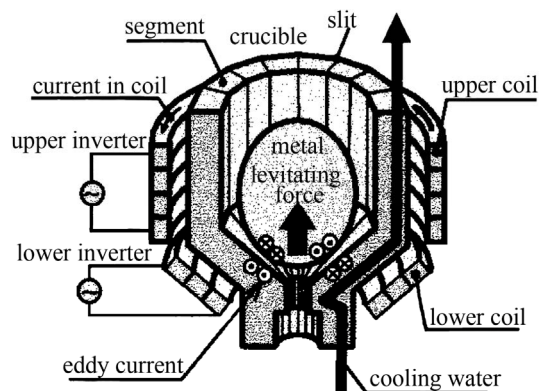


Figure 4. Double frequencies ELCC system<sup>[18]</sup>  
图 4. 双频 ELCC 系统<sup>[18]</sup>

的 Ti-Ta 合金合成进行了更加深入地研究。结果显示：合金中 Ta 含量大于 65% 时，可形成单一的  $\beta$  相。同时，用这一技术制备的 Ti-30Ta 合金的屈服强度和显微硬度可以与传统的 Ti-6Al-4V 相媲美。

ELCC 配以适当的凝固技术，可以显著地提高铸锭生产效率并且提高合金的性能。图 5 是一种以 ELCC 为核心的连铸系统。采用这一系统，不仅可以使熔炼好的合金以一定的形状凝固，还可以在熔炼的过程中连续不断地补充新的原料。Voss 等<sup>[20]</sup>使用该系统制备出 Nb(Fe, Al)<sub>2</sub>、NbCo<sub>2</sub>、Nb(Co, Al)<sub>2</sub> 等 Nb 基 Laves 相柱状合金。Matsugi 等<sup>[21,22]</sup>使用类似的系统对 Ti-Ni 合金的合成进行了系统研究。

近年来，国际上能源危机日益加重，因此 La-Mg-Ni 系储氢合金受到研究者的广泛关注。这种新型合金的气态可逆贮氢容量高达 1.8%(H/M)，电化学放电较传统的 La-Ni 系 AB<sub>5</sub> 型合金高出近 30%。

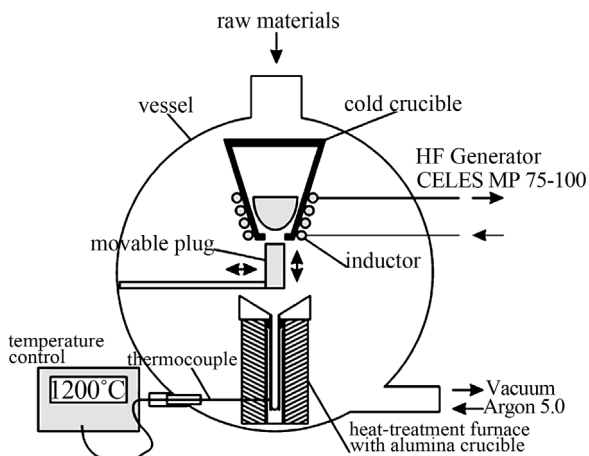


Figure 5. ELCC continuous casting system<sup>[20]</sup>  
图 5. 磁悬浮冷坩埚连铸系统<sup>[20]</sup>

研究发现：ELCC 技术同样是熔炼该类合金的最有效手段之一。采用这一技术，可以有效控制杂质含量，均化合金组分。周等<sup>[23]</sup>采用 ELCC 技术熔炼了 A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> 型 La-Mg-Ni 系储氢合金，尝试用 Nd 代替 La 以改善合金电极的循环稳定性。李等<sup>[24]</sup>采用类似的方法，在熔炼 La-Mg-Ni 系 AB<sub>2</sub> 型储氢合金研究中获得成功。成分更为复杂的合金如 La<sub>0.7</sub>Pr<sub>0.15</sub>Nd<sub>0.05</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.3-x</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.1</sub>(Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>)<sub>x</sub><sup>[25]</sup>也可以采用 ELCC 技术来熔炼。

### 3.2. 金属单晶材料的生长

提拉法是一种传统的单晶制备方法，ELCC 配合提拉法非常适合生长特种合金的单晶。用此方法可以生长高熔点、高活性的金属的单晶，同时保证单晶中较低的杂质含量。原料熔化后表面呈现球形或者椭球形，熔渣会在表面张力作用下转移到坩埚底部，不会对晶体生长产生不利影响<sup>[26]</sup>。同时易挥发的杂质也能被蒸馏出熔体。通过这种自净化作用可以得到比原料纯度更高的晶体产品。但是由于一般情况下单晶生长时间较长，饱和蒸气压较高的组分挥发严重，如：Al、稀土元素等，所以配料时需要适当增加易挥发组分比例。

Nd-Fe-B 是第三代高性能永磁合金，其磁能积大大超过传统的同类材料。Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的主晶相具有四方结构，是单轴各向异性的铁磁体。由于合金磁性极易受杂质含量的影响，因此，控制合金纯度和制备特定取向的 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 单晶具有重要的理论价值。然而，由于稀土金属在高温下会与氧化物坩埚或者金属坩埚发生反应，并直接影响制备合金的结构与性能。氮化硼坩埚在理论上是可以使用的，但氮化硼制备困难经常会含有杂质，实际当中所使用的氮化硼坩埚也难以满足要求。此时 ELCC 成为生长该晶体的最佳选择，这得益于无坩埚接触避免了污染问题，并且 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 的导电性能适合使用感应加热。孙等<sup>[27]</sup>采用提拉法结合 ELCC 技术，在国际上首次生长出大尺寸 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 单晶(见图 6)，并且获得了较好的综合性能。这些研究对极大推动了 Nd-Fe-B 的性能研究，同时也为我国在相关领域引入 ELCC 技术奠定了良好的实验基础。

上世纪 70 年代，Palmer 等<sup>[28]</sup>尝试用 ELCC 技术对含稀土合金进行研究。进一步的探索发现：含稀土的立方 RFe<sub>2</sub> 金属间化合物 Tb-Dy-Fe(Terfenol-D)是一种具有优异磁致伸缩性能的材料。然而，由于磁致



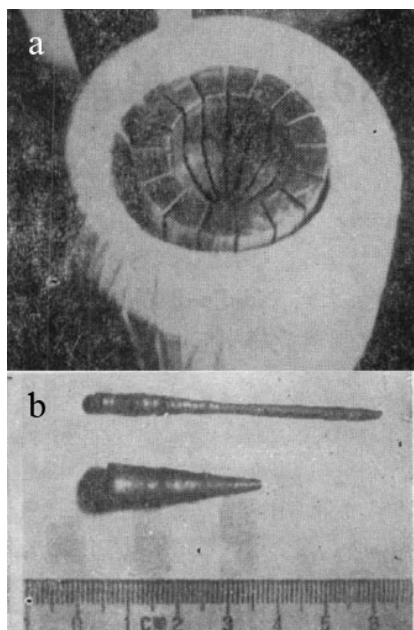


Figure 6. (a) Cold crucible of Sun's group; (b) Nd-Fe-B single crystal<sup>[27]</sup>

图 6. (a) 孙课题组使用的冷坩埚; (b) Nd-Fe-B 单晶<sup>[27]</sup>

伸缩效应具有各向异性，在特定方向上才有最大的磁致伸缩系数<sup>[29]</sup>，所以该材料的单晶有更好的实际应用价值。为了制备能满足使用要求的晶体，李课题组<sup>[30]</sup>设计了一种采用提拉法生长大尺寸 Tb-Dy-Fe 单晶的 ELCC 系统(见图 7)。利用该系统成功生长出  $\Phi 15 \times 200$  mm 向为  $\langle 112 \rangle$  的  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  单晶。在生长过程中发现，因考虑到挥发而过量添加的稀土元素可能在生长过程中在熔体表面析出而凝结成壳。这种现象非常不利于单晶生长，实验当中要尽量避免。他们还尝试以掺杂 Mn 的方法来提高磁致伸缩性能<sup>[31]</sup>。研究发现：适量掺杂 Mn 不但可以改善单晶的磁致伸缩性能和居里温度，而且有利于提高晶体生长速度和晶体质量。吴等<sup>[32]</sup>用提拉法结合 ELCC 技术生长出  $\langle 111 \rangle$  取向的  $\text{Tb}_{0.27}\text{Dy}_{0.73}\text{Fe}_2$  单晶。陈等<sup>[33]</sup>也使用同一方法生长出  $\langle 111 \rangle$  取向单晶，并测出该取向单晶的磁致伸缩系数在无外加压力时为  $\lambda_s = 1640$  ppm；在 24 MPa 压力下为  $\lambda_s = 2375$  ppm。

$\text{Ni}_2\text{MnGa}$  系列合金是已知的唯一同时具有热弹性马氏体相变和铁磁性的 Heusler 合金。此类合金具有  $L_{21}$  结构的高温相，其马氏体相变温度在室温附近。这使其有望在声呐、微位移制动器和微波器件等领域具有广阔的应用前景。陈等<sup>[34]</sup>采用提拉法结合 ELCC 技术生长出  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{24}\text{Ga}_{24}$  单晶，观察了在马氏体相变

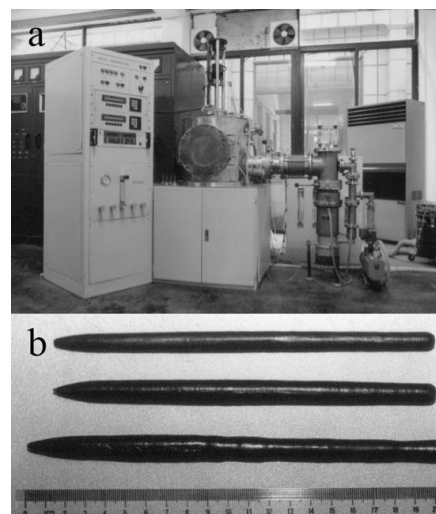


Figure 7. (a) ELCC system design by Li's group<sup>[29]</sup>; (b) Large Tb-Dy-Fe single crystal

图 7. (a) 李课题组设计的 ELCC 设备<sup>[29]</sup>; (b) 大尺寸 Tb-Dy-Fe 单晶

和反马氏体相变时晶体的结构变化，以及外加磁场对相变的影响。崔等<sup>[35,36]</sup>利用相同技术生长出  $[001]$  取向的  $\text{Ni}_{52}\text{Mn}_{16.4}\text{Fe}_8\text{Ga}_{23.6}$  单晶，并证实这种晶体的最大磁应变方向为  $[001]$  方向。武等<sup>[37]</sup>用此方法生长了  $[001]$  方向的  $\text{Ni}_{46}\text{Mn}_{35}\text{Ga}_{19}$  单晶，其自发相变的应变变量高达  $-0.89\%$ ，磁增强的相变应变变量高达  $-1.90\%$ 。

$\beta$  相 Ni-Al 是一种高温形状记忆合金，其形状记忆效应来源于  $\beta(\text{B}_2)$  相到  $\beta'(L_{10})$  相热弹性马氏体相变，其相变温度随着组分变化而变化<sup>[38]</sup>。宋等<sup>[39,40]</sup>采用提拉法 ELCC 技术对 Ni-Al 合金的单晶生长和组分控制进行了研究，并尝试利用退火提高 Ni-Al 合金的延展性和断裂韧性。张等<sup>[41]</sup>成功地制备出  $\Phi 40 \times 250$  mm 的 Ni-Al 合金的单晶(如图 8)。研究表明：较高的过冷度有利于  $\beta$  相的形成，随着 Ni 含量的提高，合金凝固时释放出的结晶潜热也会相应增加。所以，当生长 Ni 含量较高的合金时，要提高提拉速度和旋转速度。

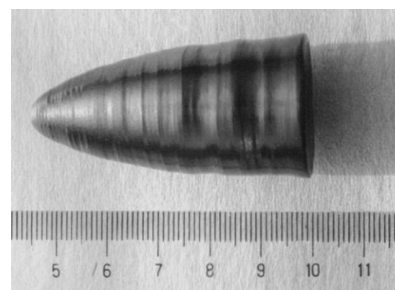


Figure 8. Ni-Al single crystal<sup>[40]</sup>  
图 8. Ni-Al 单晶<sup>[40]</sup>

## 4. 结语

ELCC 技术以其熔体无接触、无污染和熔炼温度高等特点,在熔炼高纯度、高熔点和高活泼性金属材料领域有着极其广泛的应用前景。结合连铸和提拉法等技术,可以在制备特种金属功能材料领域发挥不可替代的作用。伴随着相关技术的日益成熟,配合以连铸法、提拉法等各种凝固技术的 ELCC 技术已经逐步进入了工业生产领域,并将在在未来探索新型功能材料的研究中,发挥越来越重要的作用。

## 参考文献 (References)

- [1] 孙大亮, 陈焕鑫, 宋永远. 冷舟冷坩埚技术及其在单晶生长中的应用[J]. 人工晶体学报, 1990, 19(2): 172-176.
- [2] W. V. Bolton, O. Feuerlein. The tantalum lamp. *Elektrotechnische Zeitschrift*, 1905, 26: 105-109.
- [3] D. O. Muck. Verfahren und vrichtung zum schmelzen, insbesondere vn litem u. dgl. Durch Elektrische Induktionsstroeme. German Patent, DE422004(C), 1925.
- [4] E. C. Okress, D. M. Wroughton. Electromagnetic levitation of solid and molten metals. *Journal of Applied Physics*, 1952, 23(5): 545-552.
- [5] Q. Li, Y. L. Zhang and R. Z. Yuan. Magnetic levitation cold crucible technique for pulling rare earth-iron monocystal-avoid corrosion and pollution of crucible by molten material and provides high purity of product. Chinese Patent: CN1060318-A, 1992.
- [6] F. U. Bruckner, K. Schwerdtfeger. Single-crystal growth with the Czochralski method involving rotational electromagnetic stirring of the melt. *Journal of Crystal Growth*, 1994, 139(3-4): 351-356.
- [7] E. Fromm, H. Jehn. Electromagnetic forces and power absorption in levitation melting. *British Journal of Applied Physics*, 1965, 16(5): 653-663.
- [8] L. M. Holmes. Stability of magnetic levitation. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49(6): 3102-3109.
- [9] A. D. Sneyd, H. K. Moffatt. Fluid dynamical aspects of the levitation-melting process. *Journal of Fluid Mechanics*, 1982, 117(1): 45-70.
- [10] A. Bratz, I. Egly. Surface oscillations of electromagnetically levitated viscous metal droplets. *Journal of Fluid Mechanics*, 1995, 298: 341-359.
- [11] I. Egly, A. Diefenbach, W. Dreier and J. Piller. Containerless processing in space-thermophysical property measurements using electromagnetic levitation. *International Journal of Thermophysics*, 2001, 22(2): 569-578.
- [12] D. M. Herlach, R. F. Cochrane, I. Egly, et al. Containerless processing in the study of metallic melts and their solidification. *International Materials Reviews*, 1993, 8(6): 273-347.
- [13] G. Lohofer. Force and torque of an electromagnetically levitated metal sphere. *Quarterly of Applied Mathematics*, 1993, 15(3): 495-581.
- [14] D. A. Hukin. Crucibles. US Patent: US3702368 (A), 1972.
- [15] 韩至成. 电磁冶金技术及装备[M]. 北京: 冶金工业出版社 2008: 368-384.
- [16] 邓康, 任忠鸣, 陈坚强等. 冷坩埚磁悬浮熔炼的电磁场分析[J]. 计算物理, 2000, 17(6): 659-663.
- [17] 黄劲松, 刘彬, 张伟等. 铸造 TiAl 合金微观组织的演变[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 643-650.
- [18] A. Morita, H. Fukui, H. Tadano, et al. Alloying titanium and tantalum by cold crucible levitation melting (CCLM) furnace. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2000, 280(1): 208-213.
- [19] D. M. Gordin, E. Delvat, R. Chelariu, et al. Characterization of Ti-Ta alloys synthesized by cold crucible levitation melting. *Advanced Engineering Materials*, 2008, 10(8): 714-719.
- [20] S. Voss, F. Stein, M. Palm, et al. Synthesis of defect-free single-phase bars of high-melting laves phases through modified cold crucible levitation melting. *Materials Science and Engineering. Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2010, 527(29-30): 7848-7853.
- [21] K. Matsugi, T. Endo, Y. B. Choi, et al. Alloy design of Ti alloys using ubiquitous alloying elements and characteristics of their levitation-melted alloys. *Materials Transactions*, 2010, 51(4): 740-748.
- [22] K. Matsugi, H. Mamiya, Y. B. Choi, et al. Melting and solidification of TiNi alloys by cold crucible levitation method and evaluation of their characteristics. *International Journal of Cast Metals Research*, 2008, 21(1-4): 156-161.
- [23] 周增林, 宋月清, 崔舜等. Nd 替代 La 对 La-Mg-Ni 系 A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> 型贮氢电极合金性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 45-52.
- [24] 李学军, 崔舜, 周增林等. La<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>(Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>.28(x = 0.0 - 0.2)贮氢合金的相结构和电化学性能[J]. 中国稀土学报, 2009, 27(4): 533-538.
- [25] 覃铭, 熊凯, 蓝志强等. La<sub>0.7</sub>Pr<sub>0.15</sub>Nd<sub>0.05</sub>Mg<sub>0.3</sub>Ni<sub>3.3-x</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>0.1</sub>(Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.25</sub>)<sub>x</sub>(x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6)的电化学性能研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(3): 351-359.
- [26] 李强. 立方相大尺寸 Tb-Dy-Fe 超磁致伸缩单晶的制备研究与应用探索[D]. 武汉工业大学, 1993.
- [27] 孙大亮, 蒋民华, 陈焕鑫等. 冷坩埚技术研制新磁性 Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B 单晶体[J]. 科学通报, 1987, 14: 1071-1073.
- [28] S. B. Palmer, D. A. Hukin and C. Isci. Elastic and magnetic-properties of a single-crystal Gd-40percent Y alloy. *Journal of Physics F-Metal Physics*, 1977, 7(11): 2381-2392.
- [29] 赵青, 张茂才, 邵东朗等. Tb<sub>0.7</sub>Dy<sub>1-x</sub>Fe<sub>1.9</sub> 合金不同晶体方向的磁致伸缩应变[J]. 功能材料, 1999, 30(2): 41-43.
- [30] 张一玲, 李强, 叶菁等. 磁悬浮冷坩埚晶体生长技术研究[J]. 材料科学与工程学报, 2000, 18(z1): 400-402.
- [31] Q. Li, Y. L. Zhang, R. Z. Yuan, et al. Growth of Tb<sub>0.27</sub>Dy<sub>0.73</sub>Fe<sub>2</sub> magnetostrictive single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1993, 128(1-4): 1092-1094.
- [32] G. H. Wu, X. G. Zhao, J. H. Wang, et al. <111> Oriented and twin-free single crystals of Terfenol-D grown by Czochralski method with cold crucible. *Progress in Natural Science*, 1995, 5(6): 115-119.
- [33] J. L. Chen, S. X. Gao, W. H. Wang, et al. Single crystals of Tb<sub>0.3</sub>Dy<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub> grown by Czochralski method with cold crucible. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 236(1-3): 305-310.
- [34] 陈京兰, 王文洪, 余晨辉等. Heusler 合金 Ni<sub>52</sub>Mn<sub>24</sub>Ga<sub>24</sub> 单晶生长和相变特性[J]. 人工晶体学报, 2000, S1: 25.
- [35] Y. T. Cui, W. L. Wang, K. J. Liao, et al. Field-controlled shape memory effect and temperature stability of the magnetic-field-induced strain in Ni<sub>52</sub>Mn<sub>16.4</sub>Fe<sub>8</sub>Ga<sub>23.6</sub> single crystal. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(2): 266-270.
- [36] Y. T. Cui, Y. Ma, C. Y. Kong, et al. Large spontaneous shape memory and magnetic-field induced strain in Ni<sub>51</sub>Mn<sub>25.5</sub>Ga<sub>23.5</sub> single crystal. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2006, 203(10): 2532-2537.
- [37] 武亮, 张健, 吴振兴等. Ni<sub>46</sub>Mn<sub>35</sub>Ga<sub>19</sub> 单晶中磁转变和马氏体相变的物理表征及形状记忆效应[J]. 重庆师范大学学报, 2009, 26(4): 94-97.
- [38] 宋锋兵, 张一玲, 李强等. 改善 NiAl 基高温形状记忆合金性能的初步探索[A]. 2000 年材料科学与工程新进展(上)——2000 年中国材料研讨会论文集[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 164-167.
- [39] 宋锋兵, 李强, 张一玲等. 提拉法制备马氏体 NiAl 合金的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2001, 23(6): 14-17.

- [40] 宋锋兵, 李强, 张一玲等. NiAl 高温形状记忆合金的组分分析[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(43): 334-336.
- [41] Y. L. Zhang, Q. Li, J. Ye, et al. Growth of NiAl shape memory alloy single crystals. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2000, 40(1-4): 309-314.