

# 非平衡凝固理论的发展

王海丰\*, 王慷, 况望望, 刘峰\*

西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

\* E-mail: haifengw81@nwpu.edu.cn; liufeng@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2014-07-26; 接受日期: 2014-09-05

国家杰出青年科学基金(批准号: 51125002)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2011CB610403)、国家自然科学基金(批准号: 51431008, 51134011, 51371149, 51101122)、西北工业大学基础研究基金(批准号: JC20120223)及凝固技术国家重点实验室自主课题(编号: 92-QZ-2014)资助项目

**摘要** 近年来, 非平衡凝固技术迅速发展, 但相应的工艺设计仍主要依赖于经验或半定量理论, 无法满足当前材料加工过程控制的苛刻要求。经典凝固理论的建立基于诸多假设, 如相图的线性液/固相线假设、合金热力学性质的理想稀溶液假设及体系动力学过程的局域平衡假设, 其研究对象为模型合金而非实际浓溶液、多元合金等; 经典与现实的差距迫切需要突破经典假设的束缚以更好地发挥凝固理论在工艺设计中的指导作用。本文针对单相固溶体合金, 介绍了近年来松弛经典假设后凝固理论的发展。阐述了基于理想稀溶液假设的二元合金微观尺度界面动力学、界面稳定性、枝晶生长, 以及耦合微观与宏观的全转变动力学理论的发展, 阐明了非线性液/固相线的重要作用。针对二元、多元浓溶液合金, 介绍了界面动力学、界面稳定性和枝晶生长理论的发展, 阐述了组元间互作用的重要性。当前凝固理论发展摒弃了诸多经典假设, 缩短了理论研究与实际工业生产的差距, 拓宽了凝固理论的应用范围, 更准确地描述了非平衡凝固过程, 促进了非平衡凝固理论在工业生产中的应用。

**关键词**  
非平衡凝固  
界面动力学  
界面稳定性  
枝晶生长  
全转变动力学

## 1 引言

随着非平衡凝固技术的迅速发展, 亚稳材料不断涌现; 非平衡技术在改进传统材料、开发新材料、革新生产技术、提高科学认知等方面均已取得令人瞩目的成就。例如, 等离子束表面涂层冶金技术克服了现有钢铁材料表面强化技术的局限性, 推动了表面工程的发展<sup>[1]</sup>; 半固态处理结合水冷铜模吸铸制备出的高强、高韧枝晶-非晶自生复合材料为新型结构材料设计提供了新思路<sup>[2]</sup>; 激光增材制造(3-D 打印)技术实现了高性能复杂构件的快速成形与高效修复,

有可能突破航空航天材料快速及绿色制造的技术瓶颈<sup>[3]</sup>等等。然而, 与上述非平衡技术息息相关的工艺设计目前仍主要依赖于经验或半定量理论, 无法满足当前材料加工过程控制的苛刻要求, 迫切需要人们在凝固理论研究方面有新的突破。

当前, 凝固理论基于诸多假设, 如相图的线性液/固相线假设、合金热力学性质的理想稀溶液假设及合金动力学过程的局域平衡假设, 其研究对象为模型合金而非实际中的浓溶液、多元合金等<sup>[4]</sup>, 当前理论虽然有助于认识理解非平衡凝固现象, 但却无法精确描述非平衡凝固过程。凝固理论的发展必须首

**引用格式:** 王海丰, 王慷, 况望望, 等. 非平衡凝固理论的发展. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 358~376  
Wang H F, Wang K, Kuang W W, et al. The development of non-equilibrium solidification theories (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 358~376, doi: 10.1360/N092014-00269

先突破经典假设的束缚.

### 1.1 相图的线性液/固相线假设

图 1(a)和(b)分别为平衡分配系数  $k_e < 1$  和  $k_e > 1$  时, 基于线性液/固相线假设的平衡相图示意图. 此时, 液、固相线斜率分别为

$$\begin{aligned} m_L &= -\frac{T_m - T}{C_L^{eq}}, \quad m_S = -\frac{T_m - T}{C_S^{eq}} \quad (k_e < 1); \\ m_L &= \frac{T_m - T}{1 - C_L^{eq}}, \quad m_S = \frac{T_m - T}{1 - C_S^{eq}} \quad (k_e > 1). \end{aligned} \quad (1)$$

图 2 给出现实中平衡相图的两个范例: (a) 富 Ni 端 Ni-B 相图; (b) 富 Ni 端 Ni-Zr 相图. 可见, 即使对于近平衡凝固, 线性液/固相线假设也仅适用于溶质成分  $C$  (溶剂成分  $1-C$ ) 很小的情况, 即稀溶液条件.

### 1.2 合金热力学性质的理想稀溶液假设

理想溶液中溶质和溶剂间无交互作用. 以二元合金为例, 此时, 化学位  $\mu_i^j$  ( $i = A, B$  分别为溶剂和溶质;  $j = S, L$  分别为固相和液相) 的表达式为<sup>[4]</sup>

$$\mu_B^{j*} = \mu_{0B}^j + R_g T \ln C_j^*, \quad \mu_A^{j*} = \mu_{0A}^j + R_g T \ln (1 - C_j^*), \quad (2)$$

其中  $C_j^*$  ( $j = S, L$ ) 为界面处的非平衡溶质成分,  $\mu_{0i}^j$  ( $i = A, B$ ,  $j = S, L$ ) 为纯物质的化学位. 此时, 固相与液相的化学位差

$$\begin{aligned} \Delta\mu_B^* &= \mu_B^{S*} - \mu_B^{L*} = R_g T \ln \frac{C_S^* C_L^{eq}}{C_L^* C_S^{eq}} = RT \ln \frac{k}{k_e}, \\ \Delta\mu_A^* &= \mu_A^{S*} - \mu_A^{L*} = R_g T \ln \frac{(1 - C_S^*)(1 - C_L^{eq})}{(1 - C_L^*)(1 - C_S^{eq})}. \end{aligned} \quad (3)$$

对于  $k_e < 1$  的稀溶液情况,  $\Delta\mu_A$  可进一步简化为

$$\Delta\mu_A^* = R_g T (C_L^* - C_S^* + C_S^{eq} - C_L^{eq}). \quad (4)$$

对于  $k_e > 1$  的稀溶液情况,  $\Delta\mu_B$  可进一步简化为

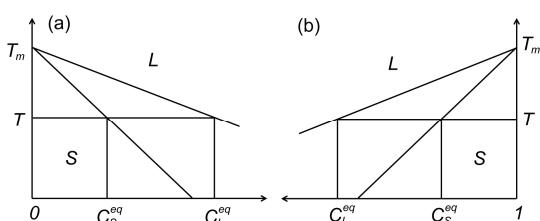


图 1 基于线性液/固相线假设的平衡相图示意图

(a)  $k_e < 1$ ; (b)  $k_e > 1$ . 其中  $T_m$  是纯溶质(a)或纯溶剂(b)的熔点,  $T$  是温度,  $C_S^{eq}$  和  $C_L^{eq}$  是平衡固相、液相成分,  $k_e$  是平衡分配系数

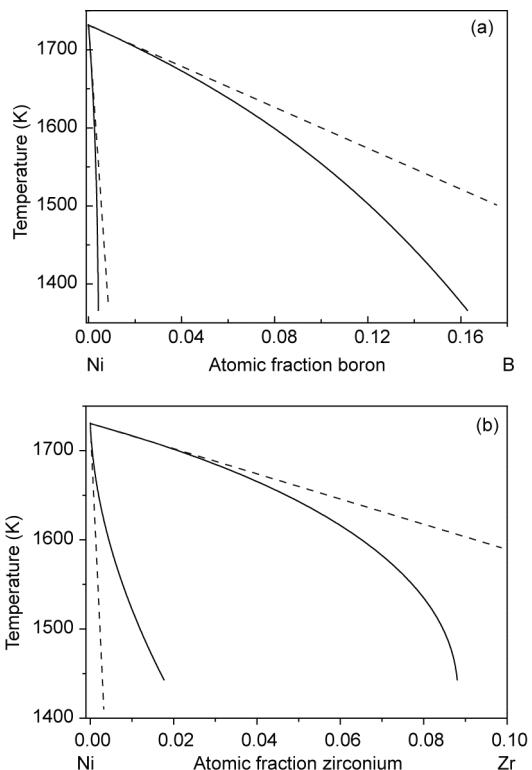


图 2 现实中的平衡相图

(a) 富 Ni 端 Ni-B 相图; (b) 富 Ni 端 Ni-Zr 相图. 其中实线为实际情况, 虚线为线性液/固相线假设情况. 可见, 线性液/固相线假设仅严格适用于  $T \rightarrow T_m$ , 即溶质成分  $C$  (溶剂成分  $1-C$ ) 很小的稀溶液情况

$$\Delta\mu_B^* = R_g T (C_S^* - C_L^* + C_L^{eq} - C_S^{eq}). \quad (5)$$

图 3 给出了基于现实中规则溶液模型(实线), 经典假设中理想溶液模型(虚线)、溶质 Cu 很少的理想稀溶液模型(点线)、溶剂 Ni 很少的理想稀溶液模型(点划线)计算得到的 Ni-Cu 平衡相图. 可见, 理想溶液假设和溶质 Cu 很少的理想稀溶液假设仅适用于 Cu 很少的稀溶液情况; 理想溶液假设和溶剂 Ni 很少的理想稀溶液假设对于 Ni 很少的稀溶液情况也不适用. 换句话说, 理想溶液假设对于  $C$  或  $1-C$  很小的稀溶液情况也可能不适用.

### 1.3 合金动力学过程的局域平衡假设

以二元合金体系为例, 等温凝固过程涉及块体相扩散、界面移动和界面处溶质再分配三类耗散过程<sup>[5]</sup>. 液相中溶质扩散速度  $V_D^L$  决定了溶质原子在液相中的移动速度, 其数量级在  $0.1 \sim 10 \text{ ms}^{-1}$ <sup>[6]</sup>; 界面处

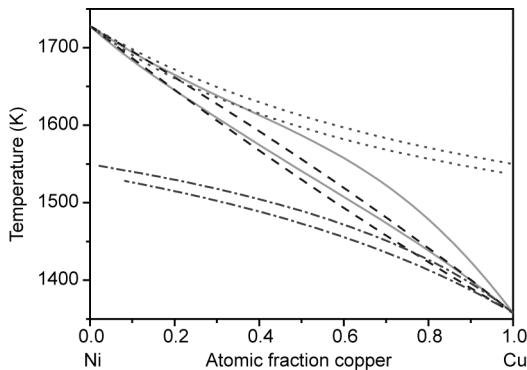


图 3 现实中的规则溶液模型(实线), 经典假设中的理想溶液模型(虚线)、溶质 Cu 很少的理想稀溶液模型(点线)、溶剂 Ni 很少的理想稀溶液模型(点划线)计算得到的 Ni-Cu 平衡相图

的溶质扩散速度  $V_{Dl}$  决定了溶质原子在界面处的移动速度, 其数量级与  $V_D^L$  相当<sup>[7]</sup>; 界面移动的速度上限  $V_0$  在原子碰撞机制下等于液相中的声速, 其数量级在  $1000 \text{ ms}^{-1}$ <sup>[8]</sup>. 而现实中的界面移动速度  $V$  可以达到  $10\sim100 \text{ ms}^{-1}$ <sup>[6]</sup>, 即  $V$  可以达到或超过溶质扩散速度  $V_D^L$  和  $V_{Dl}$ , 但远小于  $V_0$ . 此时, 块体相中的溶质扩散不仅与成分梯度有关, 而且与溶质扩散的历史相关, 基于经典局域平衡假设的菲克扩散定律将不再适用, 被如下模型取代<sup>[6,7]</sup>:

$$\bar{J}_B^L + \tau_D^L \frac{\partial \bar{J}_B^L}{\partial t} = -D_L \vec{\nabla} C_L, \quad (6)$$

其中  $\bar{J}_B^L$  为溶质通量,  $\tau_D^L$  为溶质扩散的弛豫时间,  $D_L$  是溶质扩散系数. 稳态平界面生长条件下非平衡溶质扩散方程的解为<sup>[7]</sup>

$$C_L(x) = \begin{cases} C_0 + (C_L^* - C_0) \exp \left[ -\frac{V}{D_L(1 - V^2/V_D^{L2})} x \right], & V < V_D^L, \\ C_0, & V \geq V_D^L, \end{cases} \quad (7)$$

其中  $C_0$  是距界面无穷远处的液相成分. 当  $V \geq V_D^L$  时, 液相中溶质扩散被完全抑制, 无偏析凝固发生. 若令  $V_D^L \rightarrow \infty$ , 公式(7)退化为常见的平衡溶质扩散方程解. 目前, 非平衡溶质扩散效应已被实验<sup>[9,10]</sup>和分子动力学模拟<sup>[11]</sup>所证实, 换句话说非平衡凝固理论的发展需要同时考虑界面非平衡和溶质扩散非平衡.

#### 1.4 模型合金

非平衡凝固理论的研究对象大多针对二元、多元稀溶液模型合金, 而实际生产往往涉及多元浓溶液合金. 例如, 常用的镍基高温合金可含多达十几种组元<sup>[12]</sup>, 块体非晶、纳米材料通常含五种组元以上等. 20 世纪末, 国际凝固界知名学者齐聚瑞士, 在随后发表的综述指出<sup>[13]</sup>: 凝固理论于生产实践的应用程度取决于我们描述多元合金微观组织演化的能力, 多元合金非平衡凝固理论研究随之成为当今凝固科学研究的热点. 非平衡凝固理论只有应用于实际多元合金体系, 耦合热力学/动力学数据库, 才能真正发挥其在生产实践中的指导作用, 真正体现其研究价值. 浓溶液合金中, 组元间互作用不可忽略且随溶质成分增大而逐渐增强<sup>[14]</sup>, 因而多元浓溶液合金非平衡凝固理论的发展首先要考虑组元间互作用. 此外, 各组元在体积相中的扩散及界面处的互扩散过程相互依赖, 大大增加了理论体系中的额外限制条件, 对这些复杂物理过程的理论描述迫切需要提出或发展新的理论研究方法. 在此背景下, 最大熵产生原理(详见附录 A)建立并发展成为多元浓溶液合金非平衡凝固理论研究的最佳选择.

从相变角度而言, 凝固由形核、生长及碰撞三个相互重叠的子过程组成<sup>[15]</sup>; 从多尺度角度而言, 凝固涉及宏观、微观等<sup>[16,17]</sup>. 因此, 非平衡凝固过程的精确理论描述不仅要松弛经典假设以准确描述非平衡凝固现象, 而且要针对整个非平衡凝固过程, 将非平衡凝固作为一个固相体积分数从 0 到 1 变化的相变过程, 将相关微观尺度的动力学过程(形核、生长、碰撞等)与宏观尺度的多相传输现象(传热、传质等)相耦合, 建立全转变动力学理论体系. 通过这样一个内涵凝固动力学参量变化、凝固组织形成及演化的宏观-微观理论体系, 实现非平衡凝固过程的定量描述与控制.

本文针对单相固溶体合金, 从经典与现实间的差距出发, 介绍近年来在松弛上述四种经典假设后非平衡凝固理论的发展. 首先阐述基于二元理想稀溶液假设的二元合金非平衡凝固过程中微观尺度界面动力学、界面稳定性、枝晶生长, 以及耦合微观与宏观的全转变动力学理论, 其次, 针对二元、多元浓溶液合金, 详细阐明非平衡凝固理论的发展, 最后, 对本领域的发展态势进行总结与展望.

## 2 基于二元理想稀溶液假设的非平衡凝固理论

### 2.1 平界面动力学

形核发生后, 凝固过程将首先涉及界面移动, 界面移动与溶质原子的交互作用会进一步导致许多非平衡现象, 如溶质截留、溶质拖拽等<sup>[18]</sup>. 溶质截留(如急冷条件下, Cd 在 Zn-Cd 合金的固溶度可以超过其平衡固溶度极限<sup>[19]</sup>)是指溶质原子被快速推进的界面包裹在固相中, 尽管它们有逃离出固相的驱动力但却没有机会逃离固相. 溶质拖拽(如在高纯铝中加入 0.01% 的 Mn 或 Fe, 则再结晶速率会降低  $10^{12}$  或  $10^{16}$ <sup>[20]</sup>)是指溶质原子和界面的交互作用消耗界面迁移驱动力, 从而使界面移动速度大大降低. 溶质截留对应于界面处溶质互扩散或界面内溶质扩散问题, 溶质拖拽对应于界面移动的迁移驱动力问题.

#### 2.1.1 溶质截留模型

经典的溶质截留模型为 Aziz 基于化学反应速度理论的工作<sup>[21]</sup>

$$k = \frac{C_s^*}{C_L^*} = \frac{V/V_{DI} + k_e}{V/V_{DI} + 1}, \quad (8)$$

其中  $k$  是非平衡溶质分配系数,  $V$  是界面移动速度. 通过摒弃稀溶液假设, 该工作随后被扩展到浓溶液合金<sup>[22]</sup>

$$k = \frac{C_s^*}{C_L^*} = \begin{cases} \frac{V/V_{DI} + \kappa_e}{V/V_{DI} + 1 - (1 - \kappa_e)C_L^*}, & k_e < 1, \\ \frac{V/V_{DI} + 1}{V/V_{DI} + C_L^* + (1 - C_L^*)\kappa_e^{-1}}, & k_e > 1, \end{cases} \quad (9)$$

其中

$$\kappa_e \equiv \frac{(1 - C_L^*)C_s^*}{(1 - C_s^*)C_L^*} \exp\left(\frac{\Delta\mu_A^* - \Delta\mu_B^*}{R_s T}\right). \quad (10)$$

为浓溶液条件下的分配因子. 对于溶质稀溶液和溶剂稀溶液, 公式(9)可简化为<sup>1)</sup>

$$k = \frac{V/V_{DI} + k_e}{V/V_{DI} + 1} = \begin{cases} \frac{C_s^*}{C_L^*}, & k_e < 1, \\ \frac{1 - C_s^*}{1 - C_L^*}, & k_e > 1. \end{cases} \quad (11)$$

通过对公式(7)中  $V_D^L$  为有限值(非平衡溶质扩散)和无限值(平衡溶质扩散)两种情况, Sobolev<sup>[23]</sup>引入有效液相溶质扩散系数  $D^*$  的概念

$$D^* = \begin{cases} D_L (1 - V^2/V_D^{L2}), & V < V_D^L, \\ 0, & V \geq V_D^L. \end{cases} \quad (12)$$

注意  $V_{DI} \approx D_L/\eta$  (其中  $\eta$  是界面厚度), 因此可将公式(7)中的  $D_L$  替换为  $D^*$ , 得到考虑非平衡溶质扩散效应的溶质截留模型

$$k = \frac{C_s^*}{C_L^*} = \frac{V/V_{DI} + k_e \psi}{V/V_{DI} + \psi}, \quad (13)$$

其中  $\psi = 1 - V^2/V_D^{L2}$ . 采用相同方法, Galenko<sup>[24]</sup>对 Aziz 和 Kaplan 的浓溶液溶质截留模型公式(9)进行了改进<sup>2)</sup>

$$k = \frac{C_s^*}{C_L^*} = \begin{cases} \frac{V/V_{DI} + \kappa_e \psi}{V/V_{DI} + [1 - (1 - \kappa_e)C_L^*]\psi}, & k_e < 1, \\ \frac{V/V_{DI} + \psi}{V/V_{DI} + [C_L^* + (1 - C_L^*)\kappa_e^{-1}]\psi}, & k_e > 1. \end{cases} \quad (14)$$

Aziz 的溶质截留模型(即公式(8)和(9))表明, 当  $V \rightarrow \infty$  时, 完全溶质截留才会发生; 而引入非平衡溶质扩散效应后(即公式(13)和(14)), 完全溶质截留在  $V = V_D^L$  就已发生.

#### 2.1.2 界面迁移驱动力

在界面移动的驱动力问题方面, 比较成功的工作当属 Aziz 和 Kaplan<sup>[22]</sup>. 他们从等温等压条件下, 体系 Gibbs 能的变化率  $\dot{G}$  出发

$$\dot{G} = -T\dot{S} = -\sum J_i X_i, \quad (15)$$

其中  $J_i$  为通量,  $X_i$  为相应的热力学驱动力. 对于二元合金体系的凝固过程, 界面处存在两个同时进行相互独立的子过程, 假设其通量为  $J_1$  和  $J_2$ , 对应的热力学驱动力为  $X_1$  和  $X_2$ . 通常, 通量  $J_1$  和  $J_2$  的选

1) 很多学者认为 Aziz 的稀溶液溶质截留模型公式(8)既可用于溶质稀溶液也可用于溶剂稀溶液, 事实上并非如此.

2) 注意 Galenko<sup>[24]</sup>混淆了平衡分配系数  $k_e$  和分配因子  $\kappa_e$ , 其原始模型当  $V \rightarrow 0$  时,  $k \neq k_e$ . 本文给出的是正确结果.

取分为以下两种

1) 液固界面的推进过程即为溶剂原子 A 和溶质原子 B 在界面处的凝固过程。原子 A 和 B 在界面处的通量  $J_A$  和  $J_B$  分别为

$$J_A = (1 - C_S^*) V / V_m, \quad J_B = C_S^* V / V_m. \quad (16)$$

其对应的热力学驱动力  $X_A$  和  $X_B$  分别为

$$X_A = -\Delta\mu_A^*, \quad X_B = -\Delta\mu_B^*. \quad (17)$$

这种情况下可将  $C_S^*$  视为穿越液固界面的溶质成分。

2) 液相原子(A 和 B)由于界面的移动而转化为固相原子，产生的结晶通量

$$J_C = V / V_m. \quad (18)$$

随后原子 A 和 B 在界面发生互扩散，互扩散通量为

$$J_D = (C_L^* - C_S^*) V / V_m. \quad (19)$$

与通量  $J_C$  和  $J_D$  对应的热力学驱动力  $X_C$  和  $X_D$  分别为

$$X_C = C_L^* \Delta\mu_B^* + (1 - C_L^*) \Delta\mu_A^*, \quad X_D = -\Delta\mu_A^* + \Delta\mu_B^*. \quad (20)$$

在此基础上, Aziz 和 Kaplan<sup>[22]</sup>提出了界面移动驱动力的两种表达形式(如图 4 的摩尔 Gibbs 能示意图所示):

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{V_m}{V} \dot{G} = \frac{V_m}{V} (-J_A X_A - J_B X_B) \\ &= (1 - C_S^*) \Delta\mu_A^* + C_S^* \Delta\mu_B^*, \end{aligned} \quad (21)$$

$$\Delta G_C = -\frac{V_m}{V} J_C X_C = C_L^* \Delta\mu_B^* + (1 - C_L^*) \Delta\mu_A^*, \quad (22)$$

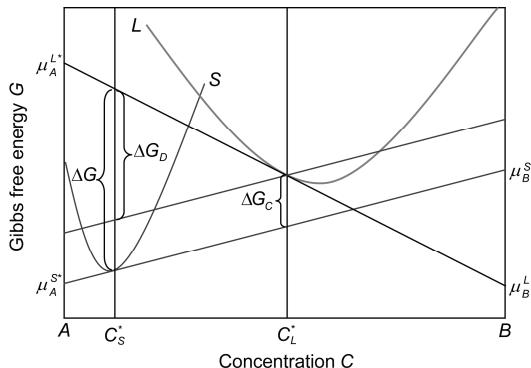


图 4 固相扩散条件下界面处的摩尔 Gibbs 能示意图

界面处的总驱动力  $\Delta G = (1 - C_S^*) \Delta\mu_A^* + C_S^* \Delta\mu_B^*$ , 界面移动或结晶驱动力  $\Delta G_C = (1 - C_L^*) \Delta\mu_A^* + C_L^* \Delta\mu_B^*$ , 界面处溶质互扩散驱动力  $\Delta G_D = \Delta G - \Delta G_C = (C_S^* - C_L^*) (\Delta\mu_B^* - \Delta\mu_A^*)$ <sup>[18]</sup>

其中  $\Delta G$  为界面处的总驱动力,  $\Delta G_C$  是界面移动或结晶驱动力, 两者之间的差值

$$\Delta G_D = \Delta G - \Delta G_C = (C_S^* - C_L^*) (\Delta\mu_B^* - \Delta\mu_A^*)$$

为界面处溶质互扩散驱动力或溶质拖拽耗散的摩尔 Gibbs 自由能。Aziz 和 Kaplan 称前者为不考溶质拖拽效应的界面移动驱动力, 后者为考虑拖拽效应的界面移动驱动力。注意到界面移动驱动力  $\Delta G$  或  $\Delta G_C$  与界面移动速度  $V$  在线性不可逆热力学中满足

$$V = -V_0 \Delta G / R_g T_i$$

或

$$V = -V_0 \Delta G_C / R_g T_i,$$

则可建立界面移动速度与驱动力间的函数关系式。在液/固相线为线性的理想稀溶液条件下可得<sup>[25]</sup>

$$T_i = \begin{cases} T_m + m(V) C_L^* + \frac{m_L V}{(1 - k_e) V_0}, & k_e < 1, \\ T_m + m(V) (1 - C_L^*) + \frac{m_L V}{(1 - k_e) V_0}, & k_e > 1, \end{cases} \quad (23)$$

其中动力学液相线斜率  $m(V)$  的表达式为:

$$m(V) = \frac{m_L}{1 - k_e} \left[ 1 - k + [k + (1 - k)\beta] \ln \frac{k}{k_e} \right]. \quad (24)$$

这里  $\beta = 0$  和 1 分别对应于不考虑(公式(21))和考虑(公式(22))溶质拖拽的情况。该工作存在的争议在于溶质拖拽是否对界面移动驱动力产生影响。虽然 Aziz 的实验研究工作<sup>[26]</sup>表明不考虑溶质拖拽效应的模型公式(21)正确, 但有关此问题的争议并未停止。Hillert<sup>[18]</sup>认为界面处存在两类相互独立的耗散过程:(1)界面移动产生结晶通量  $J_C$ , 其驱动力为  $\Delta G_C$ ; (2)界面处溶质再分配产生的互扩散通量  $J_D$ , 其驱动力为  $\Delta G_D$ 。该观点在固态相变理论中被广泛接受并证实。虽然 Buchmann 和 Rettenmayr<sup>[27]</sup>基于 Hillert 等人<sup>[28,29]</sup>的工作和线性不可逆热力学建立了非平衡凝固的界面动力学模型, 但有关凝固中溶质拖拽作用的争议仍在继续。

通过考虑液相溶质扩散的非平衡效应, Galenko<sup>[6]</sup>对 Aziz 和 Kaplan<sup>[22]</sup>的工作进行了拓展, 界面驱动力的表达式为<sup>3)</sup>

3) 在界面移动的驱动力问题上, Galenko 引入了“动力学能量”表征非平衡溶质扩散, 而在其溶质截留模型中仍需要采用有效溶质扩散系数的概念<sup>[6]</sup>。目前有关液相溶质非平衡扩散究竟是热力学效应还是动力学效应仍存在争议。

$$\Delta G = \begin{cases} (1-C_s^*)\Delta\mu_A^* + C_s^*\Delta\mu_B^* + (C_L^* - C_s^*) \\ \times \left[ \Delta\mu_B^* + (1-k)R_g T_i \frac{V}{V_D^L} \right], & V < V_D^L, \\ (1-C_s^*)\Delta\mu_A^* + C_s^*\Delta\mu_B^*, & V \geq V_D^L. \end{cases} \quad (25)$$

在液/固相线为线性的理想溶质稀溶液条件下简化得到的表达式与公式(23)形式相同,  $m(V)$  的表达式为

$$m(V) = \begin{cases} \frac{m_L}{1-k_e} \left[ 1 - k + \ln \frac{k}{k_e} + (1-k)^2 \frac{V}{V_D^L} \right], & V < V_D^L, \\ \frac{m_L \ln k_e}{1-k_e}, & V \geq V_D^L. \end{cases} \quad (26)$$

然而, Galenko 的工作立足于液/固相线线性假设((1)式), 其应用范围受限。结合(4), (25)式和  $V = -V_0 \Delta G / R_g T_i$ , 得到了非线性液/固相线条件下的表达式<sup>[30]</sup>

$$C_s^{eq}(T_i) - C_L^{eq}(T_i) + \frac{V}{V_0} + C_L^* N(V, T_i) = 0, \quad (27)$$

其中,

$$N(V, T_i) = \begin{cases} 1 - k + \ln \frac{k}{k_e} + \frac{V}{V_D^L} (1-k)^2, & V < V_D^L, \\ -\ln k_e, & V \geq V_D^L. \end{cases} \quad (28)$$

此时的液相线斜率  $M_L$  为

$$M_L(V, T_i) = \frac{m_L(T_i)m_s(T_i)N(V, T_i)}{m_s(T_i) - m_L(T_i) - m_s(T_i)m_L(T_i)C_L \partial N(V, T_i) / \partial T_i}, \quad (29)$$

液/固相线非线性的重要作用将在随后章节中具体展示。

## 2.2 平界面稳定性

平界面动力学实际上是考察体系在无扰动时的界面移动速度、界面温度及界面成分间定量关系。在实际过程中, 扰动不可避免, 其发生发展决定了液固界面形态、凝固组织, 乃至材料最终的力学和物理化学性能<sup>[31]</sup>。其中, 平界面稳定性研究是界面稳定性理论的一个重要分支, 它对于分析凝固组织的形成和演化影响极大<sup>[32]</sup>: 如平→胞、胞→枝、枝→胞、胞→平转变、带状组织形成、枝晶生长描述等。

### 2.2.1 基于线性液/固相线假设的平界面稳态稳定性与振荡稳定性

20 世纪 50 年代, 加拿大著名物理冶金学家

Chalmers 研究组<sup>[33]</sup>提出了在凝固理论研究中具有划时代意义的成分过冷理论。成分过冷理论首次给出了凝固界面形态稳定性的定量判据, 奠定了近代凝固理论的基础。针对成分过冷理论的不足, Mullins 和 Sekerka<sup>[34]</sup>(MS)从动力学角度对界面的线性稳定性进行分析, 考虑了界面能、固/液相传热和液相传质对界面稳定性的影响。但该理论假设热扩散长度远大于扰动波长, 因此仅适用于 Peclet 数较小的情况, 如定向凝固等正温度梯度下的凝固。对于热扩散长度较小的过冷合金凝固, Trivedi 和 Kurz<sup>[35]</sup>(TK)将 MS 理论扩展到大过冷度情况并且考虑了固相溶质扩散。需要说明的是, MS 理论和 TK 理论均基于局域平衡假设, 该假设在  $V$  很大时并不成立(1.3 节)。因此, Galenko 和 Danilov<sup>[32]</sup>(GD)通过综合考虑界面和液相溶质扩散非平衡对 MS 理论进行了扩展。

对于稳态稳定性, 扰动使得溶质发生横向扩散: 当  $V$  很大时, 凝固时间很短, 因此横向扩散只能由波长较小的扰动引起; 这些波长较小的扰动使液固界面面积大大增加, 进而界面在界面能作用下趋于稳定(即稳态稳定性中的绝对稳定性)。事实上, 当  $V$  很大时, 界面处于局域非平衡, 即溶质分配系数  $k$  是  $V$  的函数(如(8)式): 当界面受到扰动后, 扰动波峰处的  $V$  和  $k$  要比波谷处的大, 波峰处排出溶质较少, 即横向扩散较弱, 因而  $V$  变小;  $V$  变小后, 排出溶质较多, 横向溶质扩散增强进而使  $V$  变大。这种机制不断地自我循环形成振荡稳定性。

Coriell 和 Sekerka<sup>[36]</sup>首先对振荡稳定性进行了研究, 但是他们提出的非平衡界面动力学模型同严格的热力学分析相矛盾(2.1 节)。基于此, Davis 研究组<sup>[37,38]</sup>在 Aziz 等的界面动力学模型<sup>[21,22]</sup>基础上, 对振荡稳定性进行了研究, 发现动力学过冷使得界面振荡稳定而传热使得振荡失稳的发生大大延迟。引入液相溶质扩散非平衡效应后, Lee 等人<sup>[39]</sup>对振荡稳定性理论进行了改进。振荡稳定性对于深入理解正温度梯度下快速凝固(如激光重熔)中高速带状组织的形成<sup>[40~43]</sup>具有重要指导意义。目前, 关于带状组织的形成机制尚存争议, 如 Boettinger 等人<sup>[40]</sup>提出另一种机制“如果初始时刻胞晶/枝晶以最大生长速度推进, 当外界强加的生长速度(如激光的扫描速度)大于此最大速度时, 胞晶/枝晶的尖端就会落后, 其温度低于  $T_0$  温度(固相与液相自由能相等的温度)而发生无偏析平界面生长; 随后快速生长的平界面会慢慢赶上, 但此

时温度会升高, 生长速度会降低, 进而发生胞晶/枝晶凝固”。基于这一思想, Carrard 等人<sup>[44]</sup>和 Karma 等人<sup>[45]</sup>对带状组织的形成进行了理论描述。

### 2.2.2 基于非线性液/固相线的平界面稳态稳定性与振荡稳定性

上述工作均基于液/固相线线性假设, 针对这一不足, 本研究组通过综合考虑非线性液/固相线、界面非平衡和液相溶质扩散非平衡, 建立了改进的稳态稳定性理论<sup>[46]</sup>和振荡稳定性理论<sup>[47]</sup>。稳态稳定性的表达式如下:

$$\begin{aligned} -\Gamma \omega^2 - \frac{K_L G_L (\omega_L - V/\alpha_l)}{K_L \omega_s + K_L \omega_L} - \frac{K_s G_s (\omega_s + V/\alpha_s)}{K_L \omega_s + K_L \omega_L} \\ + \frac{M_L G_C \left( \omega_C - \frac{V}{D_L \psi} \right)}{\frac{M_L V C_L^* \partial k / \partial T_i}{D_L \psi} + \omega_C + \frac{(k-1)V}{D_L \psi}} = 0, \end{aligned} \quad (30)$$

其中

$$\omega_C = \frac{V}{2D_L \psi} + \sqrt{\left( \frac{V}{2D_L \psi} \right)^2 + \frac{\omega^2}{\psi}}, \quad (31)$$

$$\omega_L = \frac{V}{2\alpha_l} + \sqrt{\left( \frac{V}{2\alpha_l} \right)^2 + \omega^2}, \quad (32)$$

$$\omega_s = -\frac{V}{2\alpha_s} + \sqrt{\left( \frac{V}{2\alpha_s} \right)^2 + \omega^2}. \quad (33)$$

$\Gamma$  是 Gibbs-Thomson 系数,  $\omega$  是扰动波长,  $K_s$  和  $K_L$  是固相、液相导热系数,  $G_s$  和  $G_L$  是液固界面处固相和液相温度梯度,  $G_C$  是液固界面处液相的成分梯度,  $\alpha_l$  和  $\alpha_s$  是液相和固相的热扩散系数,  $\Delta H_f$  是释放潜热。

当凝固潜热通过固相释放时(如定向凝固,  $G_L > 0$ ,  $G_s > 0$ ), 界面能( $\Gamma$ )和热扩散( $G_s$  和  $G_L$ )使界面稳定而溶质扩散( $G_C$ )使界面失稳。 $V$  很小时, 界面稳定性由传热控制, (30)式可近似为

$$C_0 = \frac{k D_L \psi}{M_L V (k-1)} \left( \frac{\Delta H_f V}{K_s + K_L} + \frac{2 K_L G_L}{K_s + K_L} \right). \quad (34)$$

(34)式即为非线性液/固相线条件下的“成分过冷”判据, 它表明, 界面排出的溶质会在界面附近的液相区域富集, 该区域温度虽高于界面温度, 但是相比对应

于界面成分的液相线温度, 却处于“过冷”状态。在线性液/固相线假设条件下, 如  $V$  足够小,  $M_L \rightarrow m_L$ ,  $k \rightarrow k_e$ ,  $\psi \rightarrow 1$ , 凝固过程中潜热释放相对于液相温度梯度可以忽略( $\Delta H_f V / (K_s + K_L) = 0$ ), 如再令  $K_s = K_L$ , 则(34)式退化为 Chalmers 研究组<sup>[33]</sup>提出的成分过冷理论。当  $V$  很大时, 界面稳定性由界面能( $\Gamma$ )控制, (30)式可近似为

$$V_A = \frac{M_L D_L C_0 (k-1)}{\Gamma (k^2 + M_L C_0 \partial k / \partial T_i)}, \quad (35)$$

(35)式即为非线性液/固相线条件下的稳态绝对稳定性判据。如假设界面处于局域平衡且液/固相线为线性, 则  $M_L \rightarrow m_L$ ,  $k \rightarrow k_e$ , (35)式退化为

$$V_A = \frac{m_L D_L C_0 (k_e - 1)}{\Gamma k_e^2}, \quad (36)$$

此即为 MS 理论<sup>[34]</sup>中的高速绝对稳定性速度。

当凝固潜热通过液相释放(如过冷熔体的凝固,  $G_L < 0$ )时, 只有界面能( $\Gamma$ )使界面稳定而传热( $G_s$  和  $G_L$ )和传质( $G_C$ )均使界面不稳定。当  $V$  很大时, (30)式可近似为

$$V_C = \frac{M_L D_L C_0 (k-1)}{\Gamma (k^2 + M_L C_0 \partial k / \partial T_i)}. \quad (37)$$

溶质绝对稳定性速度  $V_C$  表明如果界面完全由溶质扩散控制, 那么当  $V > V_C$  时, 界面绝对稳定。事实上, 溶质绝对稳定性速度  $V_C$  与高速绝对稳定性速度  $V_A$  ((35)式)相等, 但两者适用条件及物理内涵不同。同样, 如假设界面处于局域平衡且液/固相线为线性, 则  $M_L \rightarrow m_L$ ,  $k \rightarrow k_e$ , 式(37)退化为

$$V_C = \frac{m_L D_L C_0 (k_e - 1)}{\Gamma k_e^2}. \quad (38)$$

此即为 TK 模型<sup>[35]</sup>中  $V_C$  的表达形式。非线性液/固相线下的“成分过冷”判据((34)式)、稳态绝对稳定性判据((35)式)和溶质绝对稳定性速度((37)式)均随界面温度和界面成分变化。如果只考虑热传输且热 Peclet 数很大时, 由(30)式可得到 TK 模型<sup>[35]</sup>中热绝对稳定性速度

$$V_T = \frac{\Delta H_f \alpha_L}{\Gamma C_p}, \quad (39)$$

即, 如果界面完全由热扩散控制, 那么当  $V > V_T$  时,

界面绝对稳定.

对于改进振荡稳定性理论<sup>[47]</sup>, 在正温度梯度下, 如果忽略传热和界面能的作用, 那么在溶质 Peclet 数足够大时可得到扩展的振荡绝对稳定性判据

$$C_0 = -\frac{k^2}{M_L \mu^* \partial k / \partial V}. \quad (40)$$

在线性液/固相线条件下,  $M_L$  ((29)式)退化为  $m(V)$ , 则(40)式转变为

$$C_0 = \frac{m_L k^2}{V_0 (k_e - 1) [km'(V) - m(V)k']}. \quad (41)$$

即线性液/固相线条件下, 振荡绝对稳定性判据的一般形式. 采用特定界面动力学模型中的  $m(V)$  后(如(24)式), (41)式即可退回到 Merchant 和 Davis<sup>[37]</sup>, Huntley 和 Davis<sup>[38]</sup>以及 Lee 等人<sup>[39]</sup>的研究结果.

### 2.2.3 非线性液/固相线的重要性

下面以稳态稳定性理论为例, 通过本研究组模型<sup>[46]</sup>与 GD 模型<sup>[32]</sup>的对比研究, 说明非线性液/固相线的重要作用. 图 5 给出了 Si-Sn 合金临界稳定性曲线及其对应的界面温度. 在低速和中速段, 本研究组模型和 GD 模型在  $V_D^L$  为有限和无限时的计算结果是相同的. 在高速段, 当  $V_D^L$  为有限值时, 本研究组模型得到的临界稳定性曲线和界面温度曲线都会发生突变, 而当  $V_D^L$  为无限值时临界稳定性曲线和界面温度曲线的变化是光滑的. 另外高速段时, 本研究组模型和 GD 模型在  $V_D^L$  为有限值时所预测的临界成分  $C_0$  都要比  $V_D^L$  为无限值的大, 即液相溶质扩散非平衡效应抑制了稳态失稳的发生. 与 GD 模型相比, 本研究组模型的预测结果在  $V_D^L$  有限或无限时均与实验吻合程度较好. 基于液/固相线线性假设的 GD 模型无法预测相图性质, 如当界面移动速度  $V$  足够大或者足够小时, 对于任意的成分  $C_0$  界面都是稳定的, 这显然与相图性质矛盾. 特别地, 在高速段, GD 模型预测的界面温度  $T_i$  可以为负值. 这些无物理意义的预测结果显然是由于线性液/固相线假设造成的.

### 2.3 枝晶生长

枝晶是平界面失稳后形成的一类很重要的组织花样. 在正温度梯度下, 界面能和液相传热是使界面稳定的因素, 界面处液相传质使界面失稳, 枝晶在外

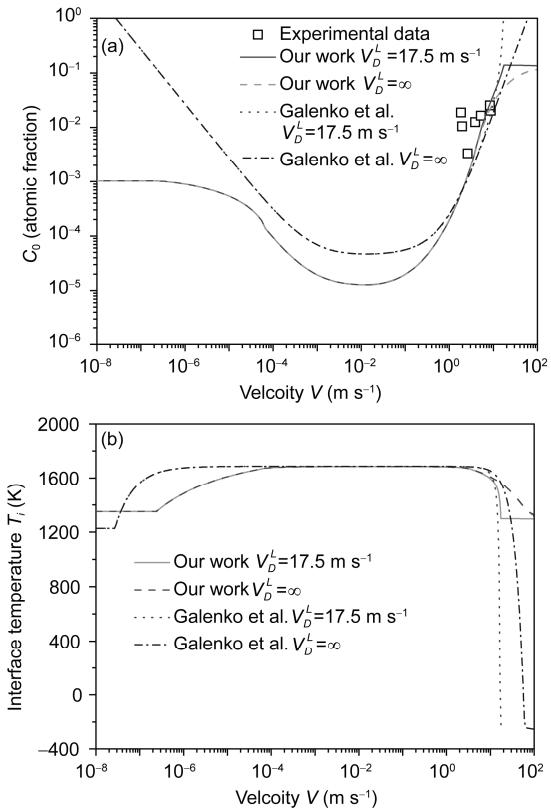


图 5 Si-Sn 合金临界稳定性曲线及与其对应的界面温度  $T_i$

实验结果(空心方框); 我们的模型<sup>[46]</sup>(实线,  $V_D^L=17.5 \text{ m s}^{-1}$ ; 虚线,  $V_D^L=\infty$ ); Galenko 和 Danilov 的模型<sup>[32]</sup>(点线,  $V_D^L=17.5 \text{ m s}^{-1}$ ; 点划线,  $V_D^L=\infty$ )

界强加的传热条件下生长, 因而称为约束枝晶生长. 对于负温度梯度下, 除去界面能, 界面处液相传热和传质均使界面失稳, 枝晶生长过程无外界强加的传热条件, 因而称为自由枝晶生长. 无论是约束枝晶生长还是自由枝晶生长, 其理论描述均涉及以下几部分: (1) 枝晶生长过程中的溶质场和温度场. 通常采用假设枝晶形状为旋转抛物面、液固界面上温度或成分处处相等的 Ivantsov 解<sup>[48]</sup>. 有关 Ivantsov 解的改进工作这里不再赘述. (2) 界面动力学. 随着界面移动速度的提高, 界面从局域平衡变为局域非平衡, 液固界面特别是枝晶尖端的曲率半径逐渐减小, 曲率效应变得不能忽略. 因此, 2.1 节介绍的平界面动力学理论需要经过曲率校正<sup>[49]</sup>后才能使用. (3) 枝晶尖端半径. 根据 Langer 和 Mülller-Krumbhaar (LMK)<sup>[50]</sup>, 枝晶尖端半径  $R$  等于平界面线性稳态稳定性理论中使得界面失稳的最小扰动波长  $\lambda_s$  (相应的波频率为  $\omega_s$ ):

$$R = \lambda_s = 2\pi/\omega_s, \quad (42)$$

基于上述假设和线性稳态稳定性理论(如(30)式)即可得到枝晶尖端半径的表达式, 即临界稳定性判据(marginal stability criterion, MSC). 该判据在 Huang 和 Glicksman<sup>[51,52]</sup>的经典实验中得到证实. 然而, 随着微观可解性理论(microscopic solvability theory)的发展, 对 MSC 的批评和质疑越来越多<sup>[13]</sup>. 尽管如此, MSC 和基于 MSC 的枝晶生长理论由于其模型简单且与实验结果吻合较好仍被广泛应用. 在完成上述三个方面工作后, 就可得到一个完整的枝晶生长模型: 对于给定的过冷度  $\Delta T$ , 枝晶尖端的移动速度  $V$ , 半径  $R$ , 温度  $T_i$ , 固相成分  $C_s^*$  和液相成分  $C_L^*$  均可计算得到.

### 2.3.1 基于线性液/固相线假设的枝晶生长理论

约束枝晶生长理论方面, Kurz 和 Fisher<sup>[53]</sup>基于界面局域平衡假设和 MS 理论, 建立了正温度梯度下的枝晶生长模型并对枝晶尖端半径  $R$ , 一次枝晶间距  $\lambda_1$  和二次枝晶间距  $\lambda_2$  进行了理论描述. 随后 Kurz 等人<sup>[54]</sup>(KGT)对上述模型进行了进一步改进并且讨论了非线性液/固相线和界面动力学(如溶质截留和动力学液相线斜率)的影响.

自由枝晶生长方面, Lipton 等人<sup>[55]</sup>(LGK)基于界面局域平衡和线性液/固相线假设, 率先建立了自由枝晶生长模型. 枝晶尖端的过冷度由 3 个部分所组成: 促使潜热扩散的热过冷度  $\Delta T_T$ , 促使溶质扩散的成分过冷度  $\Delta T_C$  和曲率效应引起的曲率过冷度  $\Delta T_R$ . LGK 模型中  $R$  由 MS 理论得到, 因此只适用于小过冷度情况. 在随后的工作中, Lipton 等人<sup>[56]</sup>(LKT)对 LGK 模型进行了改进, 其中  $R$  由 TK 模型得到; 同时, Trivedi 等人<sup>[57]</sup>(TLK)考察了溶质截留在自由枝晶生长中的作用, 但未考虑动力学过冷度  $\Delta T_K$ . 在充分考虑了非平衡界面动力学作用后, Boettinger 等人<sup>[58]</sup>(BCT)对自由枝晶生长模型进行了改进, 过冷度由  $\Delta T_T$ ,  $\Delta T_C$ ,  $\Delta T_R$  和  $\Delta T_K$  四部分组成. 但  $R$  由 TK 模型得到, 未考虑非平衡界面动力学对界面稳定性的影响. 深过冷快速凝固实验<sup>[8]</sup>表明 BCT 模型可以很好地描述过冷熔体的枝晶生长过程.

随着非平衡凝固研究的不断深入, 大量实验表明,  $V \sim \Delta T$  曲线在大过冷度下呈线性变化<sup>[59]</sup>, 且在小过冷度下会出现平台<sup>[60]</sup>, 这是上述枝晶生长模型

所无法解释的. 事实上, 随过冷度增加, 生长速度迅速升高, 当  $V \approx V_D$  时, 液相中的扩散场将远离局域平衡, 此时必须考虑弛豫效应对液相溶质扩散和界面动力学的影响, 如 2.1 节所述. 在此基础上, Galenko 和 Danilov<sup>[9,10]</sup>(GD)通过同时考虑界面和液相溶质扩散非平衡, 对枝晶生长模型进行了拓展. GD 模型可以很好地预测过大过冷度下,  $V \sim \Delta T$  由指数生长阶段向线性生长阶段的转变过程, 但 GD 模型仍旧基于线性液/固相线假设.

### 2.3.2 非线性液/固相线下的枝晶生长模型

Divenuti 和 Ando<sup>[49]</sup>(DA)将 BCT 模型扩展到非线性液/固相线条件. DA 模型虽然考虑了界面非平衡, 但是并没有将其耦合到稳定性分析中. 近期, 本研究组通过松弛线性液/固相线和局域平衡假设, 将界面及溶质扩散的非平衡效应同时引入到界面动力学及界面稳定性分析之中, 建立了改进的约束和自由枝晶生长模型<sup>[30,61]</sup>. 图 6 给出了过冷 Ni-0.7at.%B 和 Ni-1at.%Zr 合金的非平衡凝固的理论计算和实验结果的比较. 在整个过冷度范围内, 本研究组模型计算结果与实验结果吻合良好: 在中等过冷度下, 模型计算结果均出现明显平台; 在大过冷度下, 得到了枝晶生长由指数生长阶段向线性生长阶段的转变. 从图 2 的平衡相图可以看出线性液/固相线假设在 Ni-B 合金系近似成立, 但却不适用于 Ni-Zr 合金系. 这也是基于液/固相线假设的 GD 模型在过冷 Ni-1at.%Zr 合金中远远偏离实验和本研究组模型的原因所在. 总之, 线性液/固相线假设成立与否取决于相图本身的性质. 当相图中的液/固相线呈典型弯曲, 采用基于线性液/固相线假设的模型必然会使模型预测结果严重失真. 特别地, 对于 Ni-Zr 合金, 相图在大过冷度时液/固相线的弯曲程度增强, 这使得  $V \geq V_D^L$  时, 线性生长阶段也变为非线性(图 6(b)). 这表明, 考虑液/固相线非线性后, 所谓的“线性生长阶段”并不是线性的. 这种线性生长阶段发生的非线性行为也从侧面反映了非线性液/固相线在枝晶生长理论描述中的重要作用.

## 2.4 非平衡凝固全转变动力学理论

枝晶生长理论针对给定过冷度情况, 实际凝固中, 体系温度随凝固进行而不断变化, 即过冷度不断变化, 实际过程的描述属于凝固全转变动力学的研究范畴. 凝固全转变动力学研究始于过冷度很小的

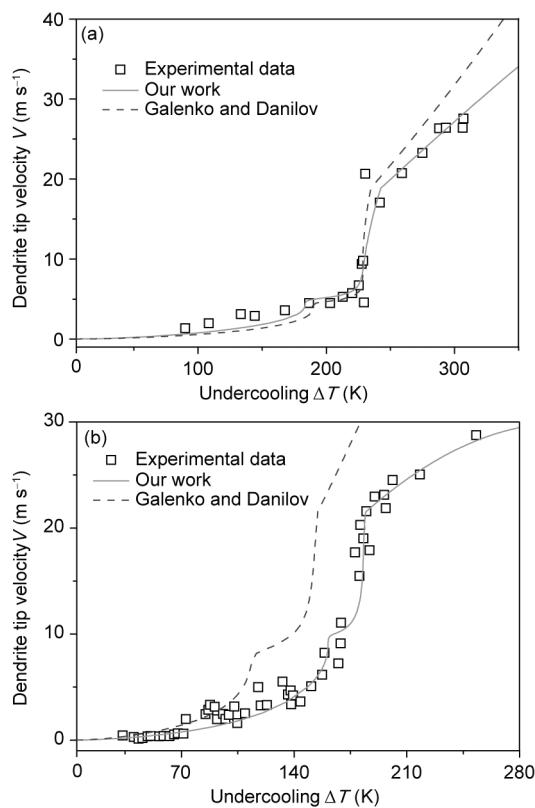


图 6 枝晶尖端生长速度  $V$  随过冷度  $\Delta T$  的变化

(a) Ni-0.7at.%B 合金; (b) Ni-1at.%Zr 合金. 实验结果(空心方框); 我们的模型<sup>[30,61]</sup>(实线); Galenko 和 Danilov 的模型<sup>[9,10]</sup>(点线)

近平衡凝固, 此时凝固过程由溶质扩散控制, 体系温度可认为处处相等. Rappaz 和 Thévoz<sup>[62,63]</sup>(RT)假设: (1) 形核位置饱和; (2) 球形等轴枝晶包括固相枝晶  $s$ , 内部液相  $l_i$  和外部液相  $l_e$  三个区域<sup>4)</sup>, 率先对等轴枝晶凝固过程进行了理论描述. 由于该理论模型同时考虑了宏观和微观现象, 因此在随后的工作中 Rappaz<sup>[17]</sup>将其称为宏观-微观模型. Wang 和 Becker-mann<sup>[64,65]</sup>(WB)基于平均体积方法(volume avaraging method)<sup>[17]</sup>对 RT 模型进行了改进. 在 WB 模型中, 晶粒仍然被分为  $s$ ,  $l_i$  和  $l_e$  三个区域且其处理形核和生长的方法与 RT 模型类似; 由于对流、固相溶质扩散及晶粒相互移动等作用可以很方便地引入, 因此 WB 模型被认为是描述凝固动力学的一般性模型. WB 模型的思想, 特别是平均体积方法, 在随后的工作中被大量采用, 如 Appolaire 等人<sup>[66]</sup>考虑了形核后球晶→

枝晶转变; Gandin 研究组<sup>[67-69]</sup>对同时存在枝晶、共晶和胞晶凝固的凝固过程进行了理论描述; Wu 和 Ludwig<sup>[70-72]</sup>在考虑了球晶→枝晶转变、液相对流和晶粒相互移动后, 利用数值模拟的方法对凝固过程进行了研究, 进而可以实时预测凝固过程中的对流分布、凝固组织和宏观偏析的形成过程等.

通过松弛局域平衡假设, 凝固全转变动力学研究拓展到了非平衡领域<sup>[73-75]</sup>. 本研究组提出了微观尺度动力学过程与宏观尺度传输过程相耦合的非平衡凝固动力学理论框架, 利用体积平均方法固相的反向扩散、中间液相和外部液相的非平衡溶质扩散、外部液相的热扩散, 利用改进的枝晶生长模型描述枝晶生长过程, 通过溶质场以及扩散场的重叠分析描述软碰撞, 建立了单相固溶体合金非平衡凝固全转变动力学理论模型. 图 7 给出了过冷 Ni-15at.%Cu 合金凝固冷却曲线实验和理论的对比, 可见, 理论计算与实验结果吻合良好. 随后, 本研究组以糊状区凝固中的某一瞬态为研究对象, 分析了枝晶主干的稳定性, 对 Karma<sup>[76]</sup>的枝晶碎断模型进行了改进. 与 Karma 模型相比: (1) 本模型可预测枝晶碎断时间和中间液相发生完全凝固时间, 因此模型本身即可预测组织转变发生的临界过冷度; (2) Karma 模型假设中间液相在凝固平台阶段完全凝固, 该假设与实际凝固过程相矛盾且造成较大的理论预测偏差. 本文所建立的转变动力学理论模型不仅可预测凝固过程中的参变量(成分、温度、相体积分数等), 而且可定性描述凝固后的组织特征, 实现了非平衡枝晶凝固过程、组织形成及转变的统一化理论描述.

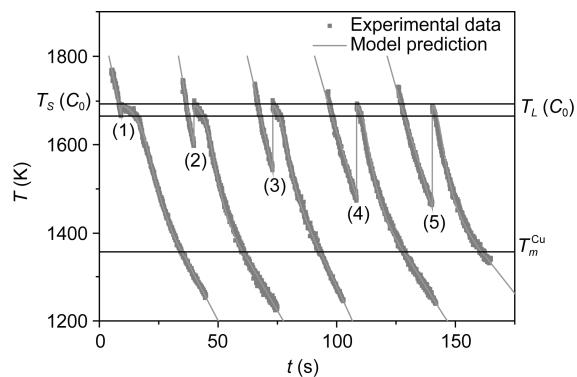


图 7 不同过冷度的 Ni-15at.%Cu 合金的冷却曲线

(1)  $\Delta T=25$  K; (2)  $\Delta T=96$  K; (3)  $\Delta T=155$  K; (4)  $\Delta T=213$  K; (5)  $\Delta T=237$  K

4)  $l_i$  和  $l_e$  以假想的球状晶粒包面分开,  $s$  中无溶质扩散,  $l_i$  中溶质均匀分布且晶粒包面的生长及其成分可由枝晶生长模型确定.

### 3 面向二元/多元浓溶液合金的非平衡凝固理论

经典凝固理论针对二元稀溶液合金, 采用理想溶液模型描述热力学状态。对于多元合金, 如若进一步假设液固相面为平面(二元合金条件下即为线性液/固相线假设), 此时对各个组元的扩散效应进行线性叠加则可将二元合金的凝固理论直接拓展到多元合金。该理论方法得到的解析模型较为简单, 但却严格适用于稀溶液合金情形。在二元、多元浓溶液合金中, 组元间互作用不可忽略且各组元在体积相中的扩散及界面处的互扩散相互依赖。理论模型中, 一般采用次规则溶液模型描述组元间互作用, 此时, 实际的液相面为空间曲面, 多个组元的溶质场效应不遵循线性叠加原则。由多元浓溶液合金特性引起的额外限制条件问题, 可通过最大熵产生原理(见附录 A)这一描述非平衡耗散体系的一般性理论方法自洽地解决。

#### 3.1 二元、多元浓溶液合金界面动力学

##### 3.1.1 二元浓溶液合金

经典的理论工作来自 Aziz 和 Kaplan<sup>[21,22]</sup>(溶质截留模型式(8)和界面迁移驱动力学模型式(21)或(22)), 但该工作假设固相无溶质扩散<sup>[28,29]</sup>。Hillert 研究组<sup>[28,29]</sup>分析了界面移动驱动力问题, 未涉及溶质截留且基于溶质扩散局域平衡假设。Galenko<sup>[6,24]</sup>将 Aziz 和 Kaplan<sup>[22]</sup>拓展到溶质扩散局域非平衡情形(溶质截留模型式(14)和界面迁移驱动力学模型式(25)), 但该模型假设固相中无溶质扩散且其界面处能量耗散分析由于未正确考虑额外限制条件而不满足热力学自洽性<sup>[5]</sup>。

近期, 本研究组通过摒弃相图的线性液/固相线、理想稀溶液假设以及合金动力学过程的局域非平衡假设, 利用最大熵产生原理重新考察了平界面的界面动力学问题<sup>[5]</sup>(图 8)。此时, 局域非平衡条件下的自由能密度为

$$g_j = \frac{1}{V_m} \left[ C_j \mu_B^j + (1 - C_j) \mu_A^j + \frac{1}{2} \alpha_{J_B^j} J_B^{j2} + \frac{1}{2} \alpha_{J_A^j} J_A^{j2} \right], \quad (j = S, L), \quad (43)$$

其中  $\alpha_{J_B^j}$  为非平衡系数<sup>[5]</sup>。体系的 Gibbs 自由能为  $G = \int_0^{Z_{S/L}} g_S dZ + \int_{Z_{S/L}}^{Z_L} g_L dZ$ 。关于时间求导后得到总

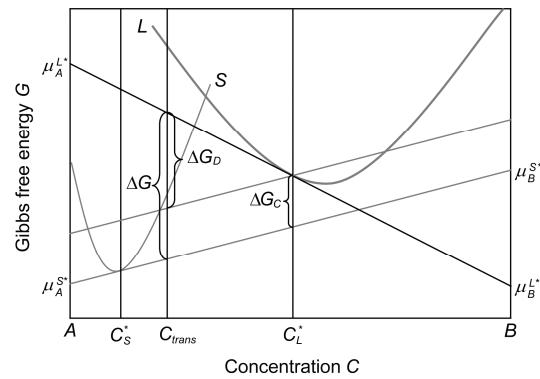


图 8 等温非平衡凝固中平界面生长示意图

的 Gibbs 能的变化率

$$\dot{G} = \dot{G}_{\text{bulk}} + \dot{G}_{\text{inter}}, \quad (44)$$

$$\begin{aligned} \dot{G}_{\text{bulk}} &= \int_0^{Z_{S/L}} J_B^S \left[ \frac{\partial(\mu_B^S - \mu_A^S)}{\partial Z} + \frac{\alpha_{J_B^S} \partial J_B^S}{V_m \partial t} \right] dZ \\ &\quad + \int_{Z_{S/L}}^{Z_L} J_B^L \left[ \frac{\partial(\mu_B^L - \mu_A^L)}{\partial Z} + \frac{\alpha_{J_B^L} \partial J_B^L}{V_m \partial t} \right] dZ, \end{aligned} \quad (45)$$

$$\begin{aligned} \dot{G}_{\text{inter}} &= \frac{V}{V_m} \left[ C_L^* \Delta \mu_B^* + (1 - C_L^*) \Delta \mu_A^* + \frac{1}{2} \alpha_S^* J_B^{S2} - \frac{1}{2} \alpha_L^* J_B^{L2} \right] \\ &\quad - J_B^{L*} (\Delta \mu_B^* - \Delta \mu_A^*). \end{aligned} \quad (46)$$

可见, 当前工作自动区分出块体相与界面的能量耗散: (45)式块体相扩散耗散; (46)式中两项对应界面迁移和界面互扩散耗散。在非稳态转变情形下, 需考虑固相溶质扩散, 实际穿越液固界面的溶质成分  $C_{\text{trans}} = C_S^* - J_B^S V_m / V$  将偏离  $C_S^*$ (图 9), 即

$$J_A = (1 - C_{\text{trans}}) V / V_m, \quad J_B = C_{\text{trans}} V / V_m. \quad (47)$$

与 Hillert 研究组<sup>[28,29]</sup>的观点类似, 界面处的耗散过程分为界面移动和界面处溶质再分配, 局域非平衡条件下其驱动力分别为

$$\Delta G_C = (1 - C_L^*) \Delta \mu_A^* + C_L^* \Delta \mu_B^* + \frac{1}{2} \alpha_S^* J_B^{S2} - \frac{1}{2} \alpha_L^* J_B^{L2}$$

和

$$\Delta G_D = \Delta G - \Delta G_C = (C_{\text{trans}} - C_L^*) (\Delta \mu_B^* - \Delta \mu_A^*)^{[5]}.$$

可见, 固相溶质扩散改变了界面处总的驱动力和溶质再分配的驱动力, 但不影响界面迁移的驱动力学。应用最大熵产生原理后得到界面迁移及溶质截留方程为

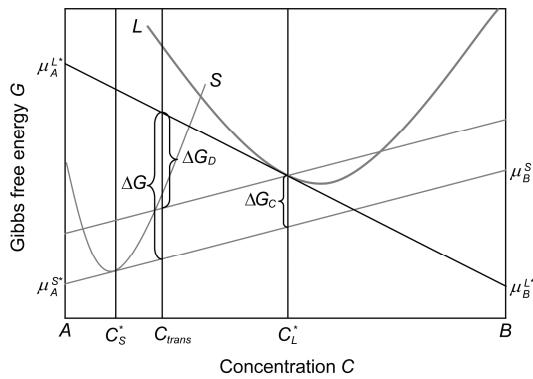


图 9 固相有扩散条件下界面处的摩尔 Gibbs 能示意图  
界面处的总驱动力  $\Delta G = (1 - C_{\text{trans}})\Delta\mu_A^* + C_{\text{trans}}\Delta\mu_B^*$ , 界面移动或结晶驱动  
力  $\Delta G_C = (1 - C_L^*)/\Delta\mu_A^* + C_L^*\Delta\mu_B^*$ , 界面处溶质互扩散驱动  
 $\Delta G_D = \Delta G - \Delta G_C = (C_{\text{trans}} - C_L^*)/(\Delta\mu_B^* - \Delta\mu_A^*)$ <sup>[28,29]</sup>

$V =$

$$V_0 \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{C_L^* \Delta\mu_B + (1 - C_L^*) \Delta\mu_A - \frac{1}{2} \alpha^{L*} J_B^{L*2} + \frac{1}{2} \alpha^{S*} J_B^{S*2}}{R_g T} \right] \right\}, \quad (48)$$

$$k = \frac{C_S^*}{C_L^*} = \frac{\frac{V}{V_{DI}} + \psi \kappa_e + \frac{V_m J_B^{S*}}{C_L^* V_{DI}}}{\frac{V}{V_{DI}} + \psi [1 - (1 - \kappa_e) C_L^*]}. \quad (49)$$

(48)式中  $-\frac{1}{2} \alpha^{L*} J_B^{L*2} + \frac{1}{2} \alpha^{S*} J_B^{S*2}$  为局域非平衡效应对界面迁移驱动力的贡献; (49)式中的  $V_m J_B^{S*} / C_L^* V_{DI}$  为固相扩散对溶质截留的贡献, 溶质扩散局域非平衡效应通过因子  $\psi$  体现. 本文的工作((48)式)表明, 只有考虑溶质拖拽效应的界面动力学模型是热力学自洽的<sup>[5]</sup>. 图 10 给出了不同热力学相图计算出的非平衡分配系数  $k$  (a) 和界面温度  $T$  (b) 随界面移动速度  $V$  的变化情况. 虽然不同的热力学相图均准确预测了溶质分配的实验结果, 但所计算出的界面温度值却偏差非常大. 需要特别说明的是, 采用最新的计算相图数据和考虑溶质拖拽效应的当前模型准确地预测了实验结果(实线), Aziz 有关凝固无溶质拖拽效应的论断仅是采用特殊相图的结果, 并不反映实际的界面动力学过程. 我们的工作针对局域非平衡条件下的界面动力学过程, 采用次规则溶体模型耦合溶质/溶剂间互作用, 组元间互作用对非平衡凝固过程的影响将多元浓溶液合金中详细论述.

### 3.1.2 多元浓溶液合金

对于多元稀溶液合金, 由于溶质浓度足够低, 各

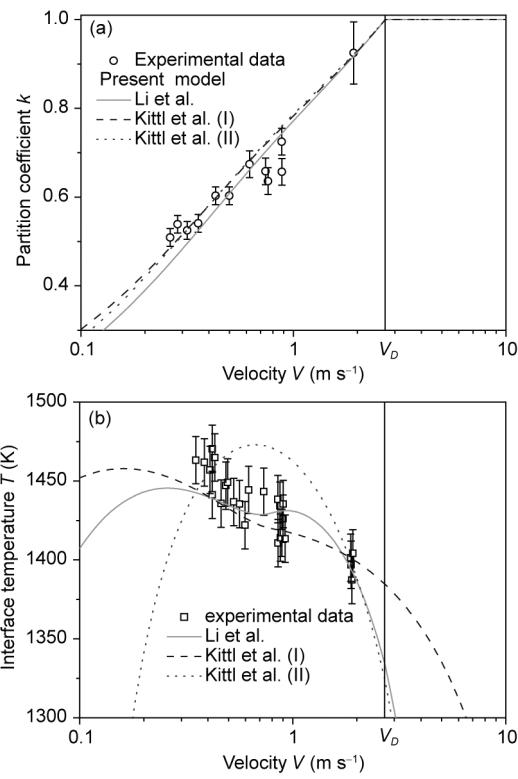


图 10 不同热力学相图计算出的非平衡分配系数  $k$  (a) 和界面温度  $T$  (b) 随界面移动速度  $V$  的变化情况<sup>[5]</sup>

溶质组元扩散效应满足线性叠加原则<sup>[77]</sup>. 如对于  $n$  元合金( $k=1$  表示溶剂,  $k=2, \dots, n$  表示溶质), 平界面的温度  $T_i$  可表示为<sup>[77]</sup>

$$T_i = T_m + \sum_{j=2}^n M_j^L(V) C_j^{L*} - \frac{V}{\mu^*}, \quad (50)$$

其中  $M_j^L(V)$  和  $C_j^{L*}$  分别为  $j$  组元的动力学液相线斜率及其在界面处液相的成分,  $\mu^*$  为界面吸附动力学系数. 同时, 各个溶质组元在界面处的溶质再分配过程相互独立, 其溶质分配系数  $\kappa_j$  可由不考虑液相溶质扩散非平衡的(9)式或考虑液相溶质扩散非平衡(13)式类似描述<sup>[77]</sup>.

对于多元浓溶液合金, Ludwig<sup>[78]</sup>基于反应速率理论将 Aziz 和 Kaplan<sup>[21,22]</sup>的经典连续生长模型拓展到多元合金

$$(C_j^{L*} - C_j^{S*}) \frac{V}{V_{DI}^j} = \sum_{i=1}^n (C_i^{L*} C_j^{S*} - \kappa_{i,j} C_i^{S*} C_j^{L*}), \quad (51)$$

$$\kappa_{i,j} = \frac{C_i^{L*} C_j^{S*}}{C_j^{L*} C_i^{S*}} \exp \left[ - \frac{(\Delta\mu_j - \Delta\mu_i)}{R_g T_i} \right], \quad (52)$$

$$V = V_0 \left[ 1 - \exp \left( \sum_{k=1}^n C_k^{S*} \Delta \mu_k / R_g T_i \right) \right]. \quad (53)$$

(53)式假定驱动相变的自由能差  $\sum_{k=1}^n C_k^{S*} \Delta \mu_k$  全部由界面移动耗散, 即无溶质拖拽效应。然而, 与 Aziz 和 Kaplan<sup>[21,22]</sup>模型相同, 该模型没有考虑溶质扩散的局部非平衡效应, 只有在界面移动速度无穷大时才会出现完全溶质截留, 这与实验及模拟结果不符, 无法正确地预测极端非平衡凝固过程。

对于  $n$  组元置换固溶体合金的非平衡凝固情形, 局域非平衡条件下体系 Gibbs 自由能密度为<sup>[79]</sup>

$$g = \sum_{k=1}^n \left[ C_k \mu_k + \frac{V_m}{2} \alpha_k (J_k)^2 \right], \quad (54)$$

其中非平衡系数  $\alpha_k = [V_m / (V_D^k)] (\partial \mu_k / \partial C_k)$ ,  $V_D^k$  为  $k$  组元扩散速度。此时体系的 Gibbs 自由能耗散率为

$$\dot{G}_{\text{bulk}} = \int_{\Omega} \sum_{k=1}^n J_k \left( \nabla \mu_k + \alpha_k \frac{\partial J_k}{\partial t} \right) d\Omega, \quad (55)$$

$$\begin{aligned} \dot{G}_{\text{inter}} &= \frac{V}{V_m} \int_{\Sigma_{S/L}} \sum_{k=1}^n \left[ C_k^{L*} \Delta \mu_k + \frac{V_m}{2} \alpha_k^{S*} (J_k^{S*})^2 \right. \\ &\quad \left. - \frac{V_m}{2} \alpha_k^{L*} (J_k^{L*})^2 \right] dA - \int_{\Sigma_{S/L}} \sum_{k=1}^n J_k^{L*} \Delta \mu_k dA. \end{aligned} \quad (56)$$

应用 Svoboda 等人<sup>[80]</sup>的热力学极值原理(附录 A)后得到的界面动力学模型为<sup>[79]</sup>

$$\begin{aligned} (C_k^{L*} - C_k^{S*}) \frac{V}{V_m} \\ = M_k^D \left( \Delta \mu_k \psi_k - \sum_{i=1}^n M_i^D \Delta \mu_i \psi_i / \sum_{j=1}^n M_j^D \right), \end{aligned} \quad (57)$$

$$V = -M_C \sum_{j=1}^n \left[ \frac{C_j^{L*} \Delta \mu_k - V \alpha_j^{S*} J_j^{S*} (C_j^{L*} - C_j^{S*})}{2} \right. \\ \left. + \frac{V_m}{2} \alpha_j^{S*} (J_j^{S*})^2 - \frac{V_m}{2} \alpha_j^{L*} (J_j^{L*})^2 \right]. \quad (58)$$

(57)式是多元合金溶质截留模型, (58)式是界面速度与温度、成分关系。当前模型((57)和(58)式)综合考虑了界面处和块体相中的扩散非平衡效应、不同组元间相作用对界面动力学的影响, 适用于多元浓溶液合金非稳态快速凝固。利用模型对比次规则溶液模型和理想溶液模型的计算结果发现, 溶质间互作用对溶质再分配行为及界面温度有显著影响(图 11)。特别地, 溶质间互作用使得溶质分配系数呈非单调变化趋势, 即溶质反向截留效应。

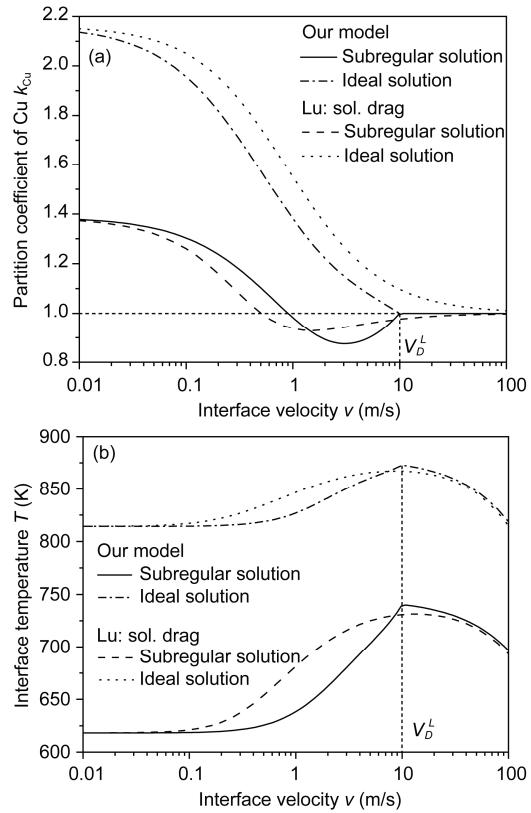


图 11 组元间互作用对 Al-10at.%Si-5at.%Cu 合金溶质分配系数(a)和界面温度(b)的影响

### 3.2 多元浓溶液合金的平界面稳定性理论

对于多元稀溶液合金, 各组元的扩散过程相互独立, 采用线性叠加原则将二元合金模型扩展到多元合金, 得到的临界稳定性判据为<sup>[77]</sup>

$$\begin{aligned} S(\omega) = -\Gamma \omega^2 - (\bar{K}_S G_S \xi_S + \bar{K}_L G_L \xi_L) \\ + \sum_{j=2}^n m_j^L(V) G_j^C \xi_j^C, \end{aligned} \quad (59)$$

其中  $\xi_S$ ,  $\xi_L$  为固、液相热扩散相关系数<sup>[35]</sup>。对于浓溶液合金, 组元在扩散过程中的互作用不可忽略。Hunziker<sup>[81]</sup>考虑扩散矩阵非对角线项, 分析了平界面稳定性, 得到稳定性判据为

$$\begin{aligned} S(\omega) = -\Gamma \omega^2 - (\bar{K}_S G_S + \bar{K}_L G_L) \\ + \sum_{i=2}^n m_j^L \sum_{j=2}^n \left( -V \frac{A_{ij}}{B_j} + E_{ij} \right), \end{aligned} \quad (60)$$

其中  $B_j$ ,  $A_{ij}$ ,  $E_{ij}$  是由扩散矩阵  $D$  决定的系数<sup>[81]</sup>。由于 Hunziker 假设多元合金的液相面为平面, 上式中

各成分项的影响仍然可写成各个组元贡献的线性叠加形式。该工作仍针对局域平衡情形, 且采用线性温度场近似, 未真正耦合热力学数据库, 因而不能准确描述实际的多元浓溶液合金的平界面稳定性。

本文针对多元浓溶液合金的极端非平衡凝固, 通过综合考虑局域非平衡效应、扩散过程组元互作用并耦合热力学数据库, 分析了平界面稳定性, 得到多元合金稳定性判据为<sup>[14,82]</sup>

$$S_n(\omega) = -\Gamma\omega^2 - (\bar{K}_s G_s \xi_s + \bar{K}_L G_L \xi_L) \\ + \frac{\det \begin{pmatrix} 0 & -M_2^L & \cdots & -M_n^L \\ -\zeta_2 & N_{22} & \cdots & N_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\zeta_n & N_{n2} & \cdots & N_{nn} \end{pmatrix}}{\det \begin{pmatrix} 1 & -M_2^L & \cdots & -M_n^L \\ 1 & N_{22} & \cdots & N_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & N_{n2} & \cdots & N_{nn} \end{pmatrix}}, \quad (61)$$

其中  $N_{jk}$ ,  $\zeta_j$ ,  $\omega_j^C$  为局域非平衡扩散场相关参数<sup>[14,82]</sup>。(61)式中扩散场对界面稳定性的影响不再是各个组元效应的简单叠加, 这是因为当前使用热力学数据库来描述合金的热力学状态, 摆弃了 Hunziker 工作中液相面为平面及稀溶液假设。模型对临界稳定性曲线(使得界面稳定的临界溶质成分)的计算表明, Al-Mg-Zn 合金中 Zn 的临界稳定成分与 Mg 的成分相关(图 12), 当 Mg 的成分足够大时, 界面临界稳定性完全由 Mg 的成分决定, 与 Zn 成分无关(图 12 中灰色区域)。简言之, 当前模型可解决多元浓溶液合金中某一溶质的临界稳定性曲线与其他溶质相关

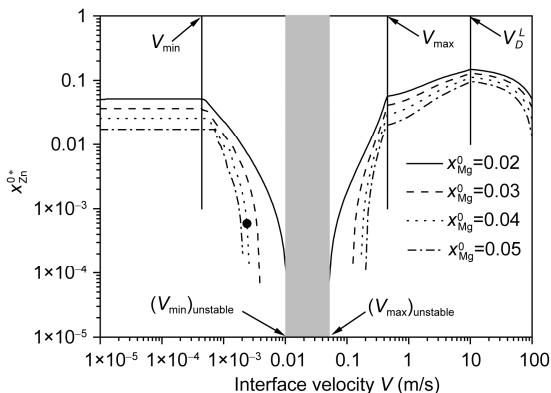


图 12 Al-Mg-Zn 合金中当初始 Mg 成分较高时的 Zn 的临界稳定成分曲线

性问题。

### 3.3 多元浓溶液合金的枝晶生长理论

Bobadilla 等人<sup>[83]</sup>针对 Fe-Cr-Ni 合金的近平衡凝固, 研究了奥氏体不锈钢的约束枝晶生长过程。Rappaz 等人<sup>[84]</sup>对 Fe-Ni-Cr 合金的电子束焊接进行研究, 将 KGT 模型<sup>[54]</sup>拓展到多元情形。在此基础上, Löser 和 Herlach<sup>[85]</sup>对深过冷 Fe-Ni-Cr 合金的枝晶生长进行研究。Galenko 等人<sup>[86]</sup>在考虑局域溶质扩散的非平衡效应后, 对多元合金枝晶生长进行了理论研究, 其中枝晶尖端半径由可解性理论得到<sup>[87]</sup>, 枝晶尖端的浓度场和温度场采用 Ivantsov 解。上述工作的共同特点是采用理想溶液假设(即液相面为平面), 此时, 各个溶质组元扩散效应可以线性叠加(即成分过冷度是各个溶质的成分过冷之和); 溶质截留的描述类似于二元稀溶液合金的溶质截留模型(即(8)~(14)式)。

近期, 本研究组采用多元浓溶液合金界面动力学模型(57)和(58)式描述非平衡界面条件, 结合(61)式的临界稳定性判据及临界稳定性假设<sup>[50]</sup>得到枝晶尖端半径, 枝晶尖端成分场采用 Galenko 和 Danilov<sup>[9,10]</sup>考虑溶质扩散局域非平衡效应后的 Ivantsov 解<sup>[48]</sup>。模型中, 总过冷度分为四项, 其中  $\Delta T_T$  及  $\Delta T_R$  与经典模型相同。成分过冷与动力学过冷分别定义为<sup>[14]</sup>

$$\Delta T_C = T_L^{eq}(C_2^0, C_3^0, \dots, C_n^0) - T_L^{eq}(C_2^{L*}, C_3^{L*}, \dots, C_n^{L*}), \quad (62)$$

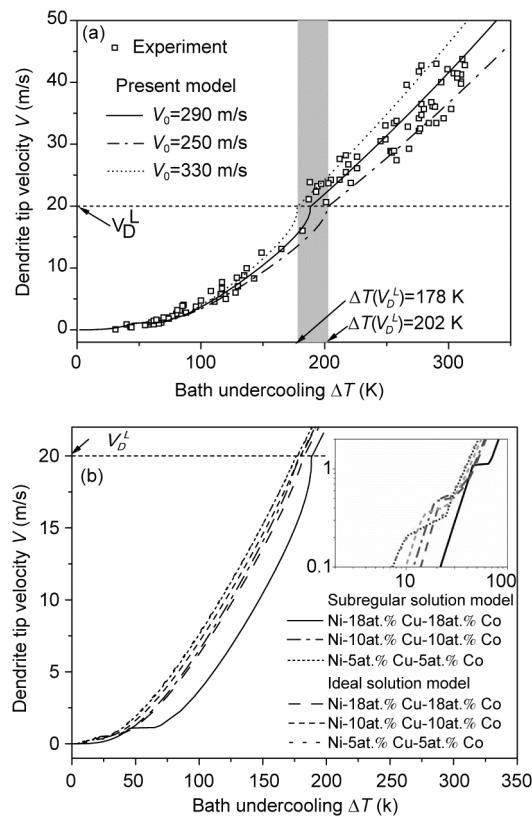
$$\Delta T_K = T_L^{eq}(C_2^{L*}, C_3^{L*}, \dots, C_n^{L*}) - T_L^{eq}(C_2^{eq*}, C_3^{eq*}, \dots, C_n^{eq*}), \quad (63)$$

其中  $T_L^{eq}$  为对应成分下的平衡熔化温度,

$$(C_2^0, C_3^0, \dots, C_n^0), (C_2^{L*}, C_3^{L*}, \dots, C_n^{L*}),$$

$$(C_2^{eq*}, C_3^{eq*}, \dots, C_n^{eq*})$$

分别表示初始成分、界面处液相成分、实际界面温度( $T_i + \Delta T_R$ )下的平衡液相成分。相比 Löser 和 Herlach<sup>[85]</sup>, Galenko 等人<sup>[86]</sup>, 本文的定义耦合了热力学数据库, 若假定平衡液相面为平面, 当前模型中成分相关的过冷度可进一步化简为各溶质组元贡献之和<sup>[14]</sup>。当前模型适用于多元浓溶液合金的极端非平衡凝固, 可较好描述深过冷实验所测得的过冷度一生长速度关系(图 13(a))。理论分析发现组元间互作用增强时,



**图 13 Ni-Cu-Co 合金枝晶生长过冷度一生长速度曲线  
(a) Ni-18at.%Cu-18at.%Co 合金理论计算及实验结果比较; (b) 组元间互作用对冷度一生长速度曲线的影响**

溶质拖拽效应更显著从而使得界面速度降低(图 13(b)), 即组元间强烈的互作用使枝晶生长变缓慢.

#### 4 结论与展望

本文针对单相固溶体合金的非平衡凝固, 从经典与现实间差距出发阐述了基于理想稀溶液假设的二元合金非平衡凝固微观尺度界面动力学、界面稳定性、枝晶生长, 以及耦合微观与宏观的全转变动力学理论; 针对二元、多元浓溶液合金, 介绍了界面动力学、界面稳定性和枝晶生长理论的发展. 主要结论如下.

1) 基于经典假设的凝固理论虽有助于认识理解非平衡凝固现象, 但却无法精确描述非平衡凝固过程. 譬如, 线性液/固相线假设所使用的恒定液相线斜率及平衡分配系数偏离实际情况以至于理论预测值失去物理意义. 再如, 理想稀溶液假设忽略了各个

组元间互作用, 大大限制了经典凝固理论的适用范围. 我们通过松弛经典凝固理论的一些主要假设, 发展了普适性非平衡凝固理论, 展示了液/固相线非线性和组元间互作用的重要性.

2) 从相变角度而言, 凝固由形核、生长及碰撞三个相互重叠的子过程组成; 从多尺度角度而言, 凝固涉及宏观、微观等. 我们针对整个非平衡凝固过程, 将非平衡凝固作为一个固相体积分数从 0 到 1 变化的相变过程, 提出了将相关微观尺度的动力学过程(形核、生长、碰撞等)与宏观尺度的多相传输现象(传热、传质等)相耦合以建立全转变动力学理论体系的研究思路. 通过这样一个内涵凝固动力学参量变化、凝固组织形成及演化的宏观-微观理论体系, 不仅可定量描述二元稀溶液合金非平衡凝固过程, 而且可准确预测凝固后的组织特征, 实现了非平衡枝晶凝固过程、组织形成及转变的统一化理论描述.

当前工作缩短了凝固理论研究与现实工业生产的差距, 拓宽了非平衡凝固理论的应用范围, 更准确地描述了非平衡凝固过程, 促进了非平衡凝固理论于工业生产中的应用. 当前非平衡凝固理论研究虽然已取得显著进步, 但是仍存在一些亟待解决的问题.

1) 多元多相合金的非平衡凝固理论. 工业生产中的实际合金往往为多元合金且其凝固组织往往由多相组成, 通过控制凝固工艺可调控相组成并实现材料性能的优化. 因此, 非平衡凝固理论不仅要发展到实际中的多元固溶体合金也要针对多元多相合金以解决相关工业生产问题.

2) 非平衡凝固与固态相变间的关联性. 合金在凝固后大都要经历固态转变, 而非平衡凝固组织固态相变过程的发生发展最终决定了材料的物理、力学性能. 当前研究尚未体现非平衡凝固与固态相变这两个物理过程间的关联性, 展示非平衡凝固组织状态对后续固态转变的影响.

3) 最大熵产生原理这一描述非平衡耗散体系的一般性理论方法的发展. 凝固与固态相变同隶属于非平衡耗散体系这一一般性科学命题且体现于材料加工的全转变动力学过程. 最大熵产生原理目前仍基于线性热力学理论, 只有发展适用于非线性热力学的最大熵产生原理, 才能准确体现非平衡过程, 进而实现凝固与固态相变过程的准确描述.

## 参考文献

- 1 黄齐文, 胡树兵, 王爱华. 等离子束表面强化技术的研究进展. 金属热处理, 2011, 36: 1–8
- 2 Hofmann D C, Suh J Y, Wiest A, et al. Designing metallic glass matrix composites with high toughness and tensile ductility. *Nature*, 2008, 451: 1085–1090
- 3 黄卫东. 如何理性看待增材制造(3D 打印)技术. 新材料产业, 2013, 8: 9–12
- 4 Kurz W, Fisher D J. Fundamentals of Solidification. 4th ed. Zurich: Trans Tech Publications, 1998
- 5 Wang H F, Liu F, Zhai H M, et al. Application of the maximal entropy production principle to rapid solidification: A sharp interface model. *Acta Mater*, 2012, 60: 1444–1454
- 6 Galenko P. Extended thermodynamical analysis of a motion of the solid-liquid interface in a rapidly solidifying alloy. *Phys Rev B*, 2002, 65: 144103
- 7 Sobolev S L. Rapid solidification under local nonequilibrium conditions. *Phys Rev E*, 1997, 55: 6845–6854
- 8 Herlach D M. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts. *Mater Sci Eng Rep R*, 1994, 12: 177–272
- 9 Galenko P K, Danilov D A. Local nonequilibrium effect on rapid dendritic growth in a binary alloy melts. *Phys Lett A*, 1997, 235: 271–280
- 10 Galenko P K, Danilov D A. Model for free dendritic alloy growth under interfacial and bulk phase nonequilibrium conditions. *J Cryst Growth*, 1999, 197: 992–1002
- 11 Yang Y, Humadi H, Buta D, et al. Atomistic simulations of nonequilibrium crystal-growth kinetics from alloy melts. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 025505
- 12 Liu F, Yang G C. Rapid solidification of highly undercooled bulk liquid superalloy: Recent developments, future directions. *Inter Mater Rev*, 2006, 51: 145
- 13 Boettinger W J, Coriell S R, Greer A L, et al. Solidification microstructures: Recent developments, future directions. *Acta Mater*, 2000, 48: 43–70
- 14 Wang K, Wang H F, Liu F, et al. Modeling dendrite growth of concentrated multi-component alloys. *Acta Mater*, 2013, 61: 4254–4265
- 15 Christian J W. The Theory of Transformation in Metals and Alloys. Oxford: Pergamon Press, 2002. 422–479
- 16 Beckermann C, Viskanta R. Mathematical modeling of transport phenomena during alloy solidification. *Appl Mech Rev*, 1993, 46: 1–27
- 17 Rappaz M. Modelling of microstructure of formation in solidification process. *Inter Mater Rev*, 1989, 34: 93–123
- 18 Hillert M. Solute drag, solute trapping and diffusional dissipation of Gibbs energy. *Acta Mater*, 1999, 47: 4481–4505
- 19 Baker J C, Cahn J W. Solute trapping in rapid solidification. *Acta Metall*, 1969, 17: 575–578
- 20 Lücke K, Detert K. A quantitative theory of grain-boundary motion and recrystallization in metals in the presence of impurities. *Acta Metall*, 1957, 5: 628–637
- 21 Aziz M J. Model for solute redistribution during rapid solidification. *J Appl Phys*, 1982, 53: 1158–1168
- 22 Aziz M J, Kaplan T. Continuous growth model for interface motion during alloy solidification. *Acta Metall*, 1988, 36: 2335–2347
- 23 Sobolev S L. Local-nonequilibrium model for rapid solidification of undercooled melts. *Phys Lett A*, 1995, 199: 383–386
- 24 Galenko P. Solute trapping and diffusionless solidification in a boundary system. *Phys Rev E*, 2007, 76: 031606
- 25 Aziz M J, Boettinger W J. On the relation from short-range diffusion-limited to collision-limited growth in alloy solidification. *Acta Metall*, 1994, 42: 527–537
- 26 Kittl J A, Aziz M J, Bruno D P, et al. Absence of solute drag in solidification. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 2359–1361
- 27 Buchmann M, Mettenmayr M. Rapid solidification theory revised-a consistent model based on sharp interface. *Scripta Mater*, 2007, 57: 169–172
- 28 Hillert M, Rettenmayr M. Deviation from local equilibrium at migrating phase interfaces. *Acta Mater*, 2003, 51: 2803–2809
- 29 Hillert M, Odqvist J, Agren J. Interface condition during diffusion-controlled phase transformation. *Scripta Mater*, 2004, 50: 547–550
- 30 Wang H F, Liu F, Chen Z, et al. Analysis of non-equilibrium dendrite growth in bulk undercooled alloy melt; model and application. *Acta Materialia*, 2007, 55: 497–506
- 31 Langer J S. Instabilities and pattern formation in crystal growth. *Rev Modern Phys*, 1980, 52: 1–28
- 32 Galenko P K, Danilov D A. Linear morphological stability analysis of the solid-liquid interface in rapid solidification of a binary system. *Phys Rev E*, 2004, 69: 051608
- 33 Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of melts. *Acta Metall*, 1953, 1: 428–437
- 34 Mullins W W, Sekerka R F. Stability of aplanar interface during solidification of a dilute binary alloy. *J Appl Phys*, 1964, 35: 444–451
- 35 Trivedi R, Kurz W. Morphological stability of a planar interface under rapid solidification conditions. *Acta Metall*, 1986, 8: 1663–1670

- 36 Coriell S R, Sekerka R F. Oscillatory morphological instabilities due to non-equilibrium segregation. *J Cryst Growth*, 1983, 61: 499–508
- 37 Merchant G J, Davis S H. Morphological instability in rapid directional solidification. *Acta Metall Mater*, 1990, 38: 2683–2693
- 38 Huntley D A, Davis S H. Thermal effects in rapid directional solidification: Linear theory. *Acta Metall Mater*, 1993, 41: 2025–2043
- 39 Lee S C, Hwang C C, Heieh J Y, et al. Morphological instabilities in rapid directional solidifications under local non-equilibrium conditions. *J Cryst Growth*, 1999, 200: 305–320
- 40 Boettinger W J, Shechtman D, Schaefer R J, et al. The effect of rapid solidification velocity on the microstructure of Ag-Cu alloys. *Metall Trans A*, 1984, 15: 55–66
- 41 Zimmermann M, Carrard M, Kurz W. Rapid solidification of Al-Cu eutectic alloys by laser remelting. *Acta Metall*, 1989, 37: 3305–3313
- 42 Gremaud M, Carrard M, Kurz W. The microstructure of rapidly solidified Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment. *Acta Metall Mater*, 1990, 38: 2587–2599
- 43 Gremaud M, Carrard M, Kurz W. Banding phenomena in Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment. *Acta Metall Mater*, 1993, 39: 1431–1443
- 44 Carrard M, Gremaud M, Zimmermann M, et al. About the banded structure in rapid solidified dendrite and eutectic alloys. *Acta Metall Mater*, 1992, 40: 983–996
- 45 Karma A, Sarkissian A. Dynamic of banded structure formation in rapid solidification. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 2616–2619
- 46 Wang H F, Liu F, Yang W, et al. An extended morphological stability model for a planar interface incorporating the effect of nonlinear liquidus and solidus. *Acta Materialia*, 2008, 56: 2592–2601
- 47 Wang H F, Liu F, Wang K, et al. Oscillatory morphological stability for rapid directional solidification: Effect of non-linear liquidus and solidus. *Acta Materialia*, 2011, 59: 5859–5867
- 48 Ivantsov G P. Temperature field around a spherical, cylindrical, and needle-shaped crystal, growing in a pre-cooled melt. *Dokl Akad Nauk Sssr*, 1947, 58: 567–569
- 49 Divenuti A G, Ando T. A free dendrite growth model accommodating curved phase boundaries and high peclet number conditions. *Metal Mater Trans A*, 1998, 29: 3047–3056
- 50 Langer J S, Mülller-Krumbhaar H. Theory of dendrite growth-I. Elements of a stability analysis. *Acta Metall*, 1978, 26: 1681–1687
- 51 Huang S C, Glicksman M E. Fundamentals of dendritic solidification-I. Steady-state tip growth. *Acta Metal*, 1981, 29: 701–715
- 52 Huang S C, Glicksman M E. Fundamentals of dendritic solidification-II. Development of sidebranch structure. *Acta Metal*, 1981, 29: 717–734
- 53 Kurz W, Fisher D J. Dendrite growth at the limit of stability: Tip radius and spacing. *Acta Metall*, 1981, 29: 11–20
- 54 Kurz W, Giovanola B, Trivedi R. Theory of microstructure development during rapid solidification. *Acta Metall*, 1986, 34: 823–830
- 55 Lipton J, Glicksman M E, Kurz W. Equiaxed dendrite growth into undercooled alloy melts. *Mater Sci Eng*, 1984, 65: 57–63
- 56 Lipton J, Kurz W, Trivedi R. Rapid dendrite growth in undercooled alloys. *Acta Metal*, 1987, 35: 957–964
- 57 Trivedi R, Lipton J, Kurz W. Effect of growth rate dependent partition coefficient on the dendrite growth in undercooled melts. *Acta Metal*, 1987, 35: 965–970
- 58 Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R. Application of dendritic growth theory to the interpretation of rapid solidification microstructures. In: Mehrabian R, Parrish P A eds. *Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies* IV. Baton Rouge, La: Claitor'S Publishing Division, 1988. 13–18
- 59 Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher B. Evidence of nonequilibrium processes in rapid solidification of undercooled metals. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 2707–2710
- 60 Eckler K, Cochrane R F, Herlach D M, et al. Evidence for a transition from diffusion-controlled to thermally controlled solidification in metallic alloys. *Phys Rev B*, 1992, 45: 5019–5022
- 61 Wang H F, Liu F, Chen Z, et al. Effect of non-linear liquidus and solidus in undercooled dendrite growth-A comparative study in Ni-0.7 at.% B and Ni-1 at.% Zr systems. *Scripta Materialia*, 2007, 57: 413–416
- 62 Rappaz M, Thévoz P H. Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth. *Acta Metall*, 1987, 35: 1487–1497
- 63 Rappaz M, Thévoz P H. Solute diffusion model for equiaxed dendritic growth: Analytical solution. *Acta Metall*, 1987, 35: 2929–2933
- 64 Wang C Y, Beckermann C. A multiphase solute diffusion model for dendritic alloy solidification. *Metall Mater Trans A*, 1993, 24: 2787–2802
- 65 Wang C Y, Beckermann C. A unified solute diffusion model for columnar and equiaxed dendritic alloy solidification. *Mater Sci Eng A*, 1993, 171: 199–211
- 66 Appolaire B, Combeau H, Lesoult G. Modeling of equiaxed growth in multicomponent alloys accounting for convection and for the

- globular/dendritic morphological transition. *Mater Sci Eng A*, 2008, 487: 33–45
- 67 Heringer R, Gandin Ch-A, Lesoult G, et al. Atomized droplet solidification as an equiaxed growth model. *Acta Mater*, 2006, 54: 4427–4440
- 68 Gandin Ch-A, Mosbah S, Volkmann Th, et al. Experimental and numerical modeling of equiaxed solidification in metallic alloys. *Acta Mater*, 2008, 56: 3023–3035
- 69 Tourrent D, Gandin Ch-A. A generalized segregation model for concurrent dendritic, peritectic and eutectic solidification. *Acta Mater*, 2009, 57: 2066–2079
- 70 Wu M, Ludwig A. Using a three-phase deterministic model for the columnar-to-equiaxed transition. *Metall Mater Trans A*, 2007, 38: 1465–1475
- 71 Wu M, Ludwig A. Modeling equiaxed solidification with melt convection and grain sedimentation—I: Model description. *Acta Mater*, 2009, 57: 5621–5631
- 72 Wu M, Ludwig A. Modeling equiaxed solidification with melt convection and grain sedimentation—II: Model verification. *Acta Mater*, 2009, 57: 5632–5644
- 73 Wang H F, Liu F, Yang G C, et al. Modeling the overall solidification kinetics for undercooled single-phase solid-solution alloys. I. Model derivation. *Acta Mater*, 2010, 58: 5402–5410
- 74 Wang H F, Liu F, Yang G C, et al. Modeling the overall solidification kinetics for undercooled single-phase solid-solution alloys. II. Model application. *Acta Mater*, 2010, 58: 5411–5419
- 75 Wang H F, Liu F, Tan Y M. Modeling grain refinement for undercooled single-phase solid-solution alloys. *Acta Mater*, 2011, 59: 4787–4797
- 76 Karma A. Model of grain refinement in solidification of undercooled melts. *Inter J Non-Equilibrium Process*, 1998, 11: 201–233
- 77 Ludwig A, Pustal B, Herlach D M. General concept for a stability analysis of a planar interface under rapid solidification conditions in multi-component alloy systems. *Mater Sci Eng A*, 2001, 318: 337–340
- 78 Ludwig A. The interface response-functions in multi-component alloy solidification. *Physica D*, 1998, 124: 271–284
- 79 Wang K, Wang H F, Liu F, et al. Modeling rapid solidification of multi-component concentrated alloys. *Acta Mater*, 2013, 61: 1359–1372
- 80 Svoboda J, Turek I, Fischer F D. Application of the thermodynamic extremal principle to modeling of the thermodynamic processes in material sciences. *Philos Mag*, 2005, 85: 3699–3707
- 81 Hunziker O. Theory of plane front and dendritic growth in multicomponent alloy. *Acta Mater*, 2001, 49: 4191–4203
- 82 Wang K, Wang H F, Liu F, et al. Morphological stability of analysis for planar interface during rapidly directional solidification of concentrated multi-component alloy. *Acta Mater*, 2014, 67: 220–231
- 83 Bobadilla M, Lacaze J, Lesoult G. Influence des conditions de solidification sur le déroulement de la solidification des aciers inoxydables austénitiques. *J Cryst Growth*, 1988, 89: 531–544
- 84 Rappaz M, David S A, Vitek J M, et al. Analysis of solidification microstructures in Fe-Ni-Cr in single-crystal welds. *Metall Trans A*, 1990, 21: 1767–1782
- 85 Löser W, Herlach D M. Theoretical treatment of the solidification of undercooled Fe-Cr-Ni melts. *Metall Trans A*, 1992, 23: 1585–1591
- 86 Galenko P K, Reutzel S, Herlach D M, et al. Dendritic solidification in undercooled Ni-Zr-Al melts: Experiment and modeling. *Acta Mater*, 2009, 57: 6166–6175
- 87 Svoboda J, Fischer F D, Fratzl P, et al. Diffusion in multi-component systems with no or dense sources and sinks for vacancies. *Acta Mater*, 2002, 50: 1369–1381
- 88 Martyushev L M, Seleznev V D. Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology. *Phys Rep*, 2006, 426: 1–45
- 89 Fischer F D, Svoboda J, Petryk H. Thermodynamic extremal principles for irreversible processes in materials science. *Acta Mater*, 2014, 67: 1–20

## 附录 A 最大熵产原理

在稀溶液合金中，由于溶质浓度很小，在理论建模时一般假设各个组元的扩散和界面再分配行为相互独立。在二元、多元浓溶液合金凝固过程中，组元间存在强烈互作用，各组元的扩散和再分配行为相互影响。在建模中，可通过扩散和溶质再分配过程中通量间守恒关系来考虑组元间互作用<sup>[81,88]</sup>，但这给体系演化带来了额外约束，也使得

体系演化的理论描述变得更复杂。近年来，最大熵产生原理(maximum entropy production principle, MEPP)在物理、化学、生物等领域得到广泛应用<sup>[88]</sup>，因而被认为是描述非平衡体系演化的普适性原理，其核心思想是非平衡耗散体系的演化总是选择最短路径，以使体系尽可能快地趋于平衡<sup>[89]</sup>。对于一个非平衡耗散体系，提前给定一个耗散通量( $J_i$ )对应驱动力( $X_i$ )的表达式，熵产生率  $\dot{S}$  和耗散函数  $\Phi$  分别为<sup>[88]</sup>

$$\dot{S} = \frac{1}{T} \int \sum_i J_i X_i dv, \quad (64)$$

$$\Phi = \frac{1}{T} \int \sum_i q_i(J_i) dv, \quad (65)$$

其中  $q_i(J_i) = J_i \cdot X_i(J_i)$  为过程  $i$  耗散的自由能. 求解热力学泛函的极值情形<sup>[88]</sup>

$$\delta [\Phi + \lambda (\Phi - \dot{S})]_J = 0. \quad (66)$$

由(66)式可知, 使  $\Phi$  最大化的  $J_i$  表达式对应于体系演化方程, 其形式由  $q_i(J_i) = J_i \cdot X_i(J_i)$  决定. Svoboda 等人<sup>[87]</sup>对 MEPP 进行简化, 使  $q_i(J_i) = J_i^2/N_i$ , 针对等温、等压及各向同性体系得到了热力学极值原理(thermodynamic extremal principle, TEP). MEPP 的特点可以总结为<sup>[88,89]</sup>:

1) MEPP 提供了一个获得非平衡体系演化方程的方

法, 与经典的唯象方程(例如菲克扩散定律、傅里叶导热定律等)相比, MEPP 可方便地处理自由变量较多(例如离散化体系<sup>[87]</sup>)的非平衡体系.

2) 在处理复杂体系演化时, MEPP 可在热力学变分中考虑体系额外约束条件(如质量守恒、能量守恒等), 得到热力学上自洽的非平衡演化方程.

在材料科学中, 目前 MEPP(TEP)已成功应用于多元合金的扩散、扩散型相变、析出相长大等非平衡过程中<sup>[89]</sup>, 这些工作可自洽地考虑体系约束条件求解熵产生率(或 Gibbs 自由能变化率)的极值情形, 对复杂非平衡体系的演化给出合理描述. 当前, 在处理二元、多元浓溶液体系中的组元扩散、界面再分配时, 可用 Lagrange 乘子法将约束条件(溶质守恒)考虑到热力学变分中((66)式), 进而描述复杂非平衡体系的演化<sup>[5,80]</sup>.

## The development of non-equilibrium solidification theories

WANG HaiFeng, WANG Kang, KUANG WangWang & LIU Feng

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

In recent years, the non-equilibrium solidification technology is developing very fast while the designing of solidification processes still relies on classical theories and empirical relations, which can no longer satisfy the increasing need for controlling of solidification conditions. The classical solidification theories are based on several major assumptions, such as linear liquidus/solidus, ideal solution, local equilibrium and they usually focus on model alloys instead of real industrial concentrated multi-component alloys. The discrepancies between classical theories and practical conditions demand us to abandon these classical assumptions so that the solidification theories can be applied to industrial processes. The current paper reviewed the recent development of non-equilibrium solidification theories for single-phase solid solution alloys. For dilute binary alloys, the microscopic interface kinetics, interface stability, dendrite growth and the micro-macro overall transformation kinetics were reviewed and the significances of nonlinear liquidus/solidus were illustrated. For concentrated binary and multi-component alloys, the interface kinetics, interface stability and dendrite growth were reviewed with an emphasis on the importance of interaction between the components. The newly-developed non-equilibrium theories can give more accurate description of complicated solidification processes, thus promote the application of the solidification theories to industrial processes.

**non-equilibrium solidification, interface kinetics, interface stability, dendrite growth, overall transformation kinetics**

doi: 10.1360/N092014-00269