

特约专栏

多元 Al 合金的热力学和热物理数据库的建立及凝固过程显微组织演变的模拟

杜 勇, 徐洪辉, 孔 毅, 刘树红, 张利军,
赵冬冬, 李一为, 王培生, 金展鹏, 黄伯云
(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 介绍了相图热力学及热物理性能数据库的建立方法; 综述了国内外学者构筑多元 Al 合金相图热力学和热物理性能数据库的研究工作。并介绍了使用相场方法, 使用热力学和热物理性能数据库模拟多元 Al 合金凝固时显微组织演变的几个实例。最后展望了新一代热力学和热物理性能数据库建立及凝固过程显微组织演变定量模拟未来的可能发展方向。

关键词: 相图热力学; 热物理性能; 相场方法; 显微组织; 凝固

中图分类号: TG111.3, TG111.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)06-0028-12

Thermodynamic and Thermophysical Databases of Multi-Component Al Alloys and Simulation on Microstructural Evolution during Solidification

Du Yong, Xu Honghui, Kong Yi, Liu Shuhong, Zhang Lijun,
Zhao Dongdong, Li Yiwei, Wang Peisheng, Jin Zhanpeng, Huang Baiyun
(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A hybrid approach to establish thermodynamic and thermophysical databases is described, followed by a brief summary on the establishment of thermodynamic and thermophysical databases of multi-component Al alloys. A few of case studies to demonstrate the microstructural evolution of Al alloys during solidification by means of phase field method using the knowledge of both thermodynamic and thermophysical properties are described. Future directions in the establishment of next generation of thermodynamic and thermophysical databases as well as the quantitative microstructural evolution of multi-component and multi-phases alloys are addressed.

Key words: thermodynamics; thermophysical properties; phase field method; microstructural evolution; solidification

1 前 言

大多数工业材料都是多组元、多相合金。这些材料的性能很大程度上取决于其微观结构, 即在凝固和后续热处理过程中所生成相的种类和含量、枝晶间距、微观偏析等。弄清楚怎样通过选择合金成分和工艺参数来控制多相微观组织的形成, 是材料领域一个富有挑战性的研究方向。获得液相和固相精确的热力学和热物理性能数据是描述凝固过程微观组织演变的必备条件。主要的热物理性能数据包括扩散系数、界面能、热导率、密度等, 它们都是温度和成分的函数。

不论在宏观还是微观尺度, 凝固过程是模拟计算领

域一个越来越受关注的研究方向。不论从哪个尺度出发, 都必须先知道凝固体系关键的热力学和热物理性能数据。目前, 由于缺乏可靠的关键数据, 特别是液相扩散系数、固液界面能等热物理性能数据, 凝固过程模拟的发展受到了很大限制。这种状况对于多组元体系来说更是如此。此外, 由于缺乏微观结构的实验数据, 模拟结果往往得不到验证, 这也阻碍了凝固过程模拟的发展。至今为止, 对多组元合金微观结构参数的定量了解相当有限。

近十多年来, 相场方法广泛用于模拟微观结构演变, 该方法已成功应用于凝固、晶粒长大和粗化、薄膜体系的相变等领域^[1-4]。相场方法是一种基于经典热力学和动力学的唯象学模型。其总体思路是用场变量来构造体系的总能量(包括块体化学自由能、界面能、弹性应变能、磁性能等), 而体系的微观结构演变是总能量的最小化过程。相场方法使用的场变量分为二种: 一类

收稿日期: 2009-12-09

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50831007)

通信作者: 杜 勇, 男, 1964年生, 教授, 博士生导师

是整个演变过程中守恒的物理量(如成分);另一类是非守恒的物理量(如长程有序参数)。该方法通过求解成分场的 Cahn-Hilliard 非线性扩散方程及长程有序参数的 Ginzburg-Landau 方程来描述微观结构的时空演变规律。同其它方法相比,相场方法在描述微观结构演变时具有不少优点。由于采用扩散相界面(Diffuse Interface),即通过场变量的梯度变化来表征相界面,因而可对各种复杂的微观结构进行二维和三维模拟。德国科学家 Steinbach 等^[3]开发了世界上第一个基于相场方法的商业程序 MICRESS (MICROstructure Evolution Simulation Software),并主要用于凝固过程时微观结构演变的模拟。

本文研究内容包括:①多元Al合金热力学和热物理性能数据库的建立;②使用相场方法模拟多元Al合金凝固过程显微组织演变的几个实例;③新一代热力学和热物理性能数据库建立及凝固过程显微组织演变定量模拟未来的可能发展方向。

2 多元Al合金相图热力学数据库

2.1 相图热力学研究的主要实验方法

利用热力学数据库和相关热力学计算软件可以获取多组元体系相平衡、亚稳相平衡、仲平衡、各种热力学性质、热力学因子等信息。多组元热力学数据库涵盖各相热力学模型及其热力学参数。通常,为了优化出这些热力学参数,需要输入相图、化合物生成焓、溶体混合焓和活度等相图热力学实验数据。高精度的热力学数据库源于合理的热力学模型和精确可靠的相图热力学实验数据。下面将简要介绍相图测定的主要实验方法。

相图的实验测定方法分为静态法和动态法两种,前者有淬冷法、扩散偶法、X射线结构分析法等,后者有热分析法、膨胀法、电阻法等。相图的精确测定需要多种方法综合使用。有关相图实验测定方法的书籍和文献较多^[5-7],故在此只简单介绍最常用的静态法中的淬冷法和动态法中的热分析法。另外,还将简要介绍测定化合物生成焓和溶体混合焓的量热法。

淬冷法 静态法是把一系列已知成分的试样在特定温度下进行恒温热处理,使试样达到平衡状态或局部平衡状态,然后测定试样的某些性质在该温度下随成分的依赖关系。淬冷法是静态法中应用最广泛的方法。其主要原理是将选定的不同组成的试样长时间在一系列预定的温度下保温,使它们达到对应温度下的平衡状态,然后快速淬冷试样。由于相变来不及进行,淬冷后的试样保持了高温下的平衡状态。用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、电子探针微区分析(EPMA)和X射

线衍射(XRD)等方法对淬冷试样进行显微组织、显微成分和物相分析,可确定给定温度下的平衡相成分及相平衡关系,从而绘制出相图。

从目标温度淬冷到室温的过程中,试样的高温平衡状态能否得到保持,是影响测定结果的重要因素。近年来,高温显微镜和高温X射线衍射技术的发展,使得直接观察试样在高温下的相平衡状态成为可能。

热分析法 相图测定中最常用的热分析方法是差热分析和差示扫描量热分析。差热分析(Differential Thermal Analysis, DTA)是在程序控制温度下测定试样和参比物(在测量温度范围内不发生任何热效应的物质)之间的温度差和温度关系的一种技术^[8]。差示扫描量热分析(Differential Scanning Calorimetry, DSC)是在程序控制温度下,测量输入到试样和参比物的能量差随温度或时间变化的一种技术。和差热分析一样,DSC主要用于测定液相线温度、液相面的投影图、固相线以及固态相变的温度。此外,DSC可以直接测量热量,这是DSC与DTA的一个重要区别。

一般情况下,相图的精确测定需要多种方法配合使用,静态法和动态法相结合。诸如,首先制备一系列已知成分的合金,均匀化处理后,用DTA、DSC、热膨胀等动态法确定相变温度(适合变温截面、液相面投影图等测定),用XRD、显微镜、EPMA、金相法等静态法确定等温截面上的相界位置。

量热法 测定热力学性质的方法包括量热法、电动势法、等静压法等。所测量的热力学性质包括形成焓、室温时的熵、热容和相变焓等。量热法是应用最为广泛的一种测量热力学性质的方法,几乎所有热力学性质都可由量热法测量。量热计(Calorimeter)是一种测量反应热的装置,可分为恒容式和恒压式量热计。形成焓是吉布斯自由能的主要部分,高温量热法成为测定形成焓的主要技术手段,该技术所用的测试仪器从溶液量热法发展到高温反应量热法。Kleppa^[9]从Calvet型量热计^[10]改进发明了高温反应量热计,该仪器与传统的Setaram测试原理相同,但前者的测试温度可以超过1400 K。Kleppa量热计是利用间接法测量化合物在室温下的形成焓:首先测定由室温的元素在某一温度生成化合物的热量变化,然后测定化合物由室温加热到同一高温的热量变化;两种热量之差即为化合物的形成焓。

2.2 相图计算方法和第一性原理方法

20世纪70年代以来,随着热力学基础理论与计算机技术的发展,由Kaufman, Hillert 和 Ansara 等人奠基的热化学与相图计算耦合研究,发展成为一门涵盖热化学、相图热力学与计算技术的交叉学科 CALPHAD (CALculation

of PHase Diagrams)^[11-12]。1977 年,国际上相图计算领域唯一的专业刊物 CALPHAD 杂志创刊。CALPHAD 旨在开发热力学模型和热力学优化计算软件,评估实验数据并建立自治的数据库,进而通过热力学计算预示多组元材料的性质,从而推进计算热力学的发展。

目前,国际上已有多个成熟的商业化相图计算软件,例如 Thermo-Calc^[13]、Factsage^[14]和 Pandat^[15]等。Thermo-Calc 软件是由瑞典皇家工学院在 Hillert, Sundman, Jansson 等人的工作基础上,于 1981 年推出的相图热力学计算软件。经过近 30 年的发展,Thermo-Calc 软件现已成为数据齐全、功能强大、结构较为完整的计算系统,目前是世界上享有相当声誉的热力学计算软件。

使用相图计算方法即 CALPHAD 技术可以高效构筑多元相图。但 CALPHAD 技术依赖于有限的相平衡及热力学数据(特别是二元及三元系的数据)优化热力学模型中的参数。第一性原理(First-Principles Calculation)计算方法仅仅需要原子序数以及晶体结构信息作为输入,便可获得稳定相及亚稳相的热力学数据(如生成焓、热容等)。很多在 CALPHAD 方法中需要的参数无法由实验直接获得,但是可以直接从第一性原理计算获得。

近几年来,国内外学者在结合第一性原理计算和 CALPHAD 技术研究领域做了很多工作。将第一性原理计算的晶体结构、热力学和相图信息输入到热力学数据

库可以扩大 CALPHAD 方法预测多元合金的热力学性质和相图的应用范围^[16-18]。

2.3 Al 合金相图热力学研究介绍

铝合金数据库 COST507 是欧共体上世纪 90 年代开发的商用数据库。由于其使用的很多实验数据过时、欠准确,因此用 COST507 数据库计算出的相平衡经常不准确。近 6 年来,中南大学粉末冶金国家重点实验室通过实验和计算相结合的方法建立了多组元 Al 基体系热力学数据库,并围绕多元 Al 基金凝固及随后时效强化过程的微结构演变模拟开展了系统研究。

张利军等^[18]利用量热法、第一性原理计算和 CALPHAD 方法对 Al-Fe-Ni 体系在整个成分和温度范围内相图热力学性质进行了系统研究。他们通过反应量热法和第一性原理计算获得三元化合物的生成焓。借助第一性原理计算获得了亚点阵模型中的三元端际化合物和 L12 有序相的能量。所计算的能量有助于随后的热力学建模和热力学优化。他们还修正了多元系 fcc-Al/L12 有序-无序转变的热力学模型,计算预测出的三元 bcc-B2 有序相的溶解度隙与实验值吻合得很好。图 1 是用第一性原理计算的 Al-Fe-Ni 系三元化合物 τ_1 相和 τ_2 相的生成焓和熵与温度的关系。图 2 是计算的垂直截面相图与实测数据的比较,图 a, b, c 和 d 分别为: 80% Al, 60% Al, 50% Al 和 75% Ni(均原子分数)。

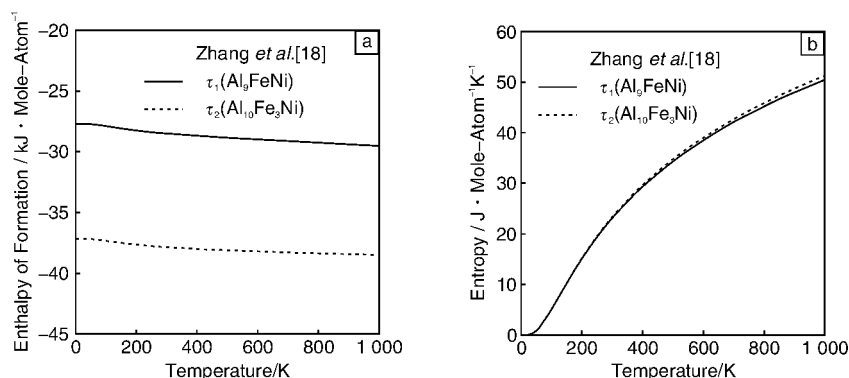


图 1 第一性原理计算的 Al-Fe-Ni 系三元化合物 τ_1 相和 τ_2 相生成焓(a)及 τ_1 相和 τ_2 相的熵(b)与温度的关系

Fig. 1 Effect of finite temperature on enthalpy of formation(a) and entropy(b) calculated via first-principle for the τ_1 and τ_2 phases in the Al-Fe-Ni system

3 多元 Al 合金热物理性能数据库

3.1 多元合金的扩散系数矩阵

微观结构演变过程中的很多现象,如凝固过程树枝晶的生长、平衡相或亚稳相在基体上的析出、相的长大和消失等,都同扩散现象密切相关。

扩散理论表明:为描述含 n 个组元相的扩散行为,需要一个由 $(n-1)^2$ 个扩散系数 $D_{ij}(i=1\cdots n-1, j=1$

$\cdots n-1)$ 组成的矩阵。为减少描述多元相的扩散所需的参数个数,Anderson 等^[27]提出了由实测扩散系数获得各元素在相中的原子移动性参数,然后再用原子移动性参数计算扩散系数矩阵的方法。根据这一思想,他们开发了 DICTRA 软件。DICTRA 软件是通过原子移动性和由热力学数据库获得的热力学因子来描述各种扩散系数随温度和成分的变化规律。最近, Zhang 等^[28]利用 DICTRA 软件描述了 Al-Ni 体系中有序和无

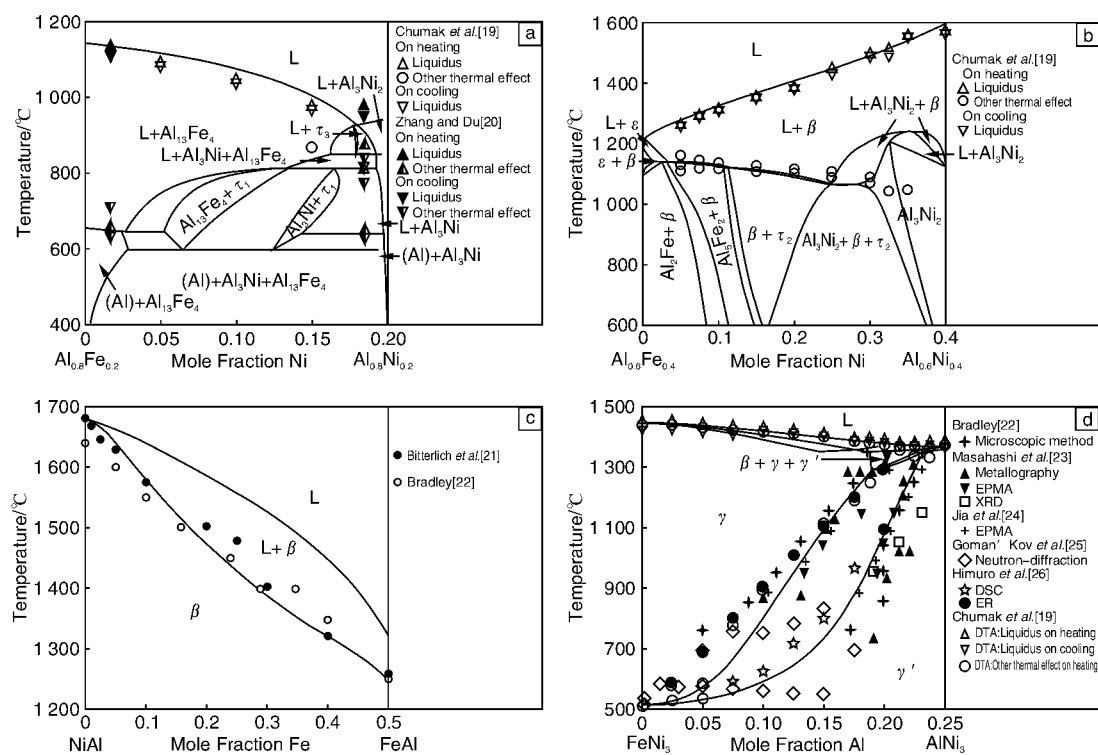


图2 计算的Al-Fe-Ni系垂直截面相图与实验值的比较:(a)80%Al,(b)60%Al,(c)50%Al和(d)75%Ni(均原子分数)

Fig. 2 Comparison between calculated vertical section phase diagram and experimental values from the literature for Al-Fe-Ni system;

(a)80%Al,(b)60%Al,(c)50%Al, and (d)75%Ni(all atomic percentage)

序相的扩散系数。通过考虑L12(γ')有序相的成分范围及缺陷浓度,他们建立了能显著减少描述 γ' 相原子移动性参数个数的扩散动力学模型。他们所获得的原

子移动性参数可以很好地描述各种扩散系数的实验数据(图3),并首次准确描述了气/固扩散偶中与时间相关的浓度曲线(图4)。

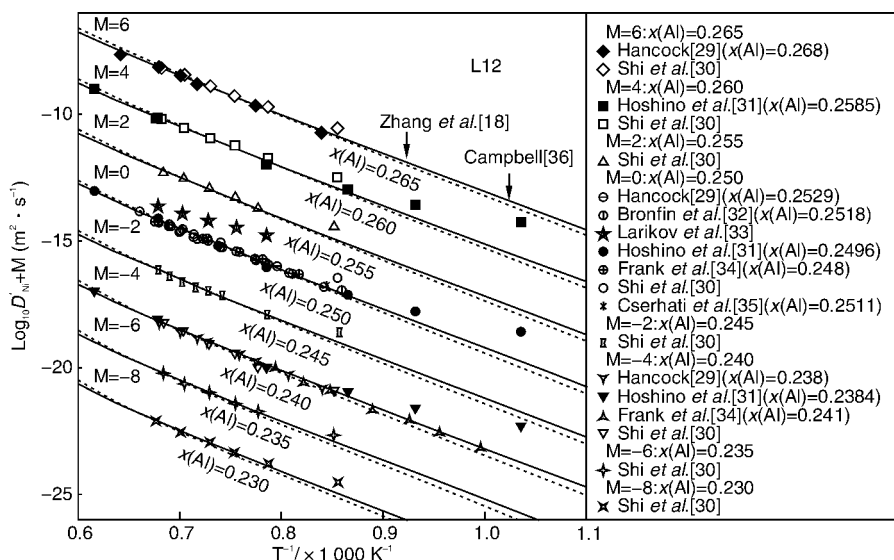


图3 计算的Ni在L12相中的杂质扩散系数同实验数据的比较(M代表一个常数,加入此常数使得不同成分下的曲线分离,以便比较。)

Fig. 3 Comparison between calculated tracer diffusion coefficients of Ni in L12 phase and the experimental data

由于原子移动性参数只有通过实测扩散系数进行优化获得,因此测定扩散系数是很有意义的工作。但测

定扩散系数的各种实验方法都有局限性,因此利用第一性原理计算等方法预测扩散系数越来越受到国内外学者

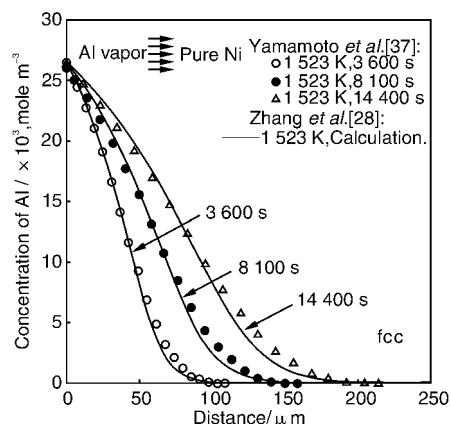


图4 模型预测的 Al/Ni 气/固扩散偶的浓度曲线与实验数据的比较

Fig. 4 Comparison between model-predicted concentration curves of vapor/solid Al/Ni and experimental data

的关注。第一性原理计算自扩散系数是基于空位机制(包括单空位和双空位机制)来计算自扩散系数。对于 fcc 结构的纯金属自扩散系数一般采用公式(1)来描述。

$$D = f a^2 C \omega \quad (1)$$

其中, f 为关联因子(对于 fcc 体系为 0.7815), a 为晶格常数, C 为空位浓度, ω 为振动频率。使用第一性原理可以准确地计算出晶格常数, 空位浓度以及振动频率, 从而得到自扩散系数。

空位浓度 C 一般采用公式(2)来描述

$$C = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{k_B T}\right) \quad (2)$$

其中, ΔS_f 为空位振动熵, ΔH_f 为空位形成能, 二者的计算都可以采用第一性原理来实现。

振动频率 ω 的一般表述形式为:

$$\omega = v \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (3)$$

其中 ΔS_m 为空位迁移熵, ΔH_m 为空位迁移能, v 为有效振动频率, 结合 TST (Transition State Theory 过渡态理论), 第一性原理能够准确地预测振动频率。

杂质扩散系数(fcc 体系)的第一性原理计算是基于含有稀薄杂质原子的 fcc 体系的空位机制进行的。对于 fcc 体系来讲, 5 振动频率模型(Five Jump Frequency)是一个很好描述杂质扩散系数的模型, 其表示式为:

$$\frac{D_2}{D_0} = \frac{f_2 \omega_4 \omega_1 \omega_2}{f_0 \omega_0 \omega_3 \omega_1} \quad (4)$$

式中, D_2 为体系的杂质扩散系数, D_0 为纯 fcc 体系的自扩散系数, f_2 为杂质扩散系数的关联因子, f_0 为自扩散系数的关联因子, ω_{0-4} 为体系的 5 个振动频率, 其中 ω_0 为自扩散系数的振动频率。结合 TST, 第一性原理可以准确地预测 fcc 体系的杂质扩散系数。

互扩散系数的第一性原理计算也是基于空位机制。根据扩散理论, 扩散系数可表示为:

$$D = L \Theta \quad (5)$$

其中, L 为动力学因子, Θ 为热力学因子。由 Kubo-Green 机理可知,

$$\Theta_{ij} = \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial C_j} L_{ij} = \frac{[(\sum_{\xi} \Delta \vec{R}_{\xi}^i(t))(\sum_{\xi} \Delta \vec{R}_{\xi}^j(t))]}{(2d) t V k_B T} \quad (6)$$

由 D 的矩阵对角化可以得到互扩散系数。通过式(6)可以得到热力学和动力学因子从而预测互扩散系数。

最近, Mantina 等^[38]使用第一性原理十分准确地预测了纯 Al 的自扩散系数, 得到的计算结果可以很好地预测实验数据(图5)。此前, 他们还报道了用第一性原

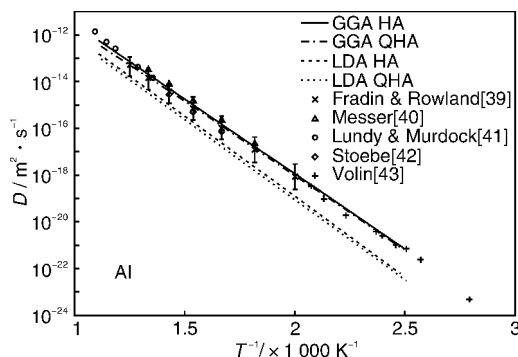


图5 Al 自扩散系数的第一性原理计算与实验结果比较 (GGA, LDA 分别是 Generalized Gradient Approximation, Local Density Approximation 的简写)

Fig. 5 Comparison between first-principle calculation for self-diffusion coefficients of pure-Al and experimental results

理预测杂质扩散系数的方法^[44]。应用该方法, 他们计算了 Mg, Si 及 Cu 在稀薄 fcc 相 Al 合金中的杂质扩散系数(图6)。Ven 和 Ceder^[56]报道了用第一性原理计算空位控制的二元合金扩散系数的方法, 并成功应用于 Al-Li 二元系, 获得了 Al-Li 二元系的互扩散系数(图7)。

3.2 界面能

除相图热力学、扩散系数外, 界面能是描述多元多相材料微观结构演变必不可少的重要信息。例如时效强化过程材料强度的增量同析出相的形貌密切相关, 而析出相同基体间的界面能和弹性应变能决定了析出相的形貌。用实验方法测定界面能的难度很大, 目前测定金属固-液界面能的常用方法是基于均质形核理论的形核过冷度法和基于 Gibbs-Thomson 关系式的晶界法。形核过冷度法的准确性取决于所测的过冷度是不是均质形核的过冷度。但长期以来人们一直没有解决如何判定一个形核过程是均质形核过程, 还是异质形核过程的问题。晶界法测定固-液界面能时, 因其包含的环节很多, 故很

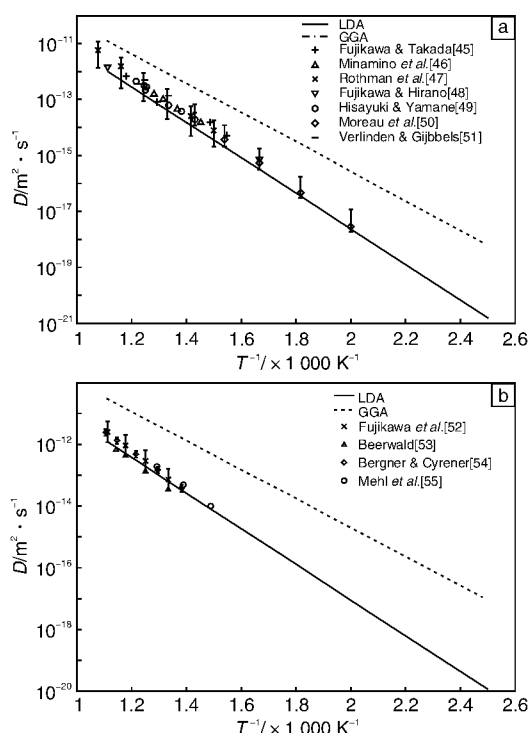


图6 计算的Mg(a)和Si(b)在fcc Al中的杂质扩散系数与实验数据的比较

Fig.6 Comparison between calculated diffusion coefficient of magnesium (a) and silicon (b) in fcc Al and experimental data

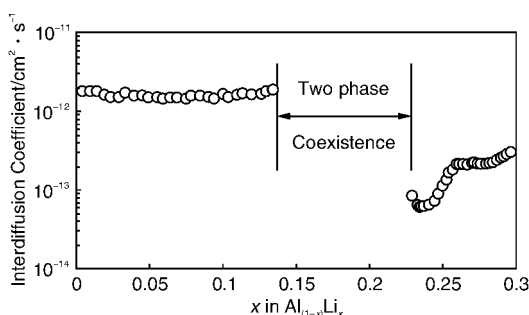


图7 Al-Li互扩散系数的第一性原理计算(600 K)

Fig.7 First-principles calculated interdiffusion coefficient of the Al-Li system at 600 K

容易造成系统误差。由于以上两个方面的原因,目前金属固-液界面能实验测定数据相差较大。

近10年来,从界面结构出发,采用第一性原理或嵌入原子方法^[57]计算界面能得到国内外学者的广泛关注^[58-59]。最近,鲁晓刚等根据实测的析出物的体积和平均尺寸随时间的变化曲线,通过在一维框架内描述析出物的形核、长大及粗化过程得到了钢铁材料中较准确的界面能数据^[60]。刘梓葵等^[61]应用第一性原理超胞方法和密度泛函理论研究了亚稳的 β'' -Mg₂Si₆相和 α -Al间的界面性质,给出了界面能,晶格错配度及应变

能的定量值。当由上述不同方法得到的界面能接近时,可以认为所计算的界面能是准确的。

3.3 其它热物理性能

其它热物理性能,如热导率和液相密度也是影响凝固过程的重要因素。例如,热导率和热扩散决定相变界面间的热传递速率,热传递速率越快,凝固过程越容易实现。

很多测定热导率的实验方法主要集中在研究单相试样的性能。最近,Lamvik^[62]描述了一种适合研究金属固/液界面处热导率的方法。这种方法耦合定向凝固/溶化过程,通过获得界面传播速率,界面处的温度梯度及相变潜热等数据来估算固/液相在转变温度处的热导率。

液相密度的计算主要根据Sung等提供的多元合金密度计算公式^[63]。该方法不仅考虑液相中各个元素的体积随温度的变化,而且也考虑不同原子尺寸的各种元素混合在一起后产生的混合体积,该理论计算的结果能够准确地反映液相密度随温度的变化,并且该公式计算结果与多种工业用高温合金的实际结果较吻合,计算结果的误差一般在 $\pm 2.5\%$ 。

4 多元Al合金凝固过程的组织演变模拟

系统的稳定状态由吉布斯自由能决定,而系统的动态微观组织演变,除满足热力学条件(即能量最小原理外),还需要考虑微观粒子的动力学行为。因而获得精确的多元Al合金的相图热力学数据,各相之间的界面能,以及各组元在合金熔体中的扩散系数等热物理数据后,可以预测多元Al合金凝固过程中的显微组织以及这些显微组织在时间和空间上的动态演化过程。在显微组织演变的动态模拟中,除了需要热力学和热物理性能数据外,还需要选择合适的动力学模型来描述微观组织演化的动力学规律。

在现有的各种微观组织演变的动力学模型中,相场动力学模型是非常成功的一种,并在多元合金凝固过程的显微组织演变模拟方面获得了广泛的应用。本节将首先简介相场方法的基本原理,然后介绍使用该方法模拟多元Al合金凝固过程中显微组织演变的几个实例。

4.1 相场方法简介

相场动力学模型是利用与位置和时间相关的场变量来描述任意的微结构,并认为微结构演化的动力学过程是基于能量最小原理,通过相场动力学方程中总自由能的降低来实现^[64]。不同的场变量,满足不同的相场动力学方程。比如对于微结构演变过程中的守恒量,满足Cahn-Hilliand方程^[65]:

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F_{\text{tot}}}{\delta c(r, t)} \quad (7)$$

式中, c 为演化过程中的守恒量,比如浓度等。 t 为时

间。 M 是与原子移动性有关的参量。 F_{tot} 是指的系统总的热力学自由能函数。而微结构演变过程中的非守恒量,则满足 Allen-Cahn 方程^[66]:

$$\frac{\partial \eta_i(r, t)}{\partial t} = -L_{ij} \nabla^2 \frac{\delta F_{\text{tot}}}{\delta \eta_j(r, t)} \quad (8)$$

式中, η 为演化过程中的不守恒量,比如有序度,晶粒取向等。 L 是与界面能等有关的参量。在上面两个方程中,需要知道材料的热力学与热物理性能参数,包括体系的自由能变化,界面能,扩散系数等。这些热力学与热物理参数,可以通过动态的与现有的热力学软件,比如 ThermoCalc 等耦合,来获得不同温度与成分下所研究体系合理的热力学与热物理性能数据^[67]。当上述参数已知,多元合金微结构的演化可看成是由相场动力学方程来控制。

根据对相场方程解法的不同,人们通常把相场模型分为连续模型和微观模型两大类。这两种模型都是基于 Ginzburg-Landau 理论^[68]派生的方法。微观模型与连续模型的主要区别在于场变量的不同。微观相场模型是用原子占据晶格位置的几率来描述原子组态和相形貌,该相场模型由 Khachaturyan 创建^[69],并由 Chen 等人做了发展^[70]。目前应用较广泛的多元合金连续相场模型主要有 3 种:WBM 模型^[71-72],KKS 模型^[73]和 Steinbach 模型^[74]。WBM 模型保持与热力学一致,并假定固/液界面是由浓度相同的固、液相的混合,从而使得模型中会增加一个额外的双势阱;而 KKS 模型,同样保持与热力学一致,但假定平衡时固/液界面是由化学势相同的固、液相的混合,该模型还假定合金熔体为理想溶液,从而忽略了溶质浓度的影响,因而主要适合于稀二元合金凝固过程的模拟。Steinbach 模型则通过纯物质与合金之间变量的匹配,直接将纯物质的相场模型扩展为合金的相场模型,从而实现了多元多相合金微结构的动态模拟。

4.2 Ni - Al - Nb 三元合金的等温枝晶粗化

王锦成等人^[75]采用相场方法研究了 Ni - Al - Nb 三元合金的枝晶粗化问题。通过研究不同比例的固相与液相初始条件下的微结构演化,他们发现当固/液比从 64%变化到 88%时,模拟得到的微结构将从连接的盘状过渡到杆状形貌,这与实验观测到的共晶反应中由于界面能的变化所引起的层状形貌过渡到杆状形貌的变化一致。对相场模拟结果的进一步分析表明,在相对较低的固/液比下,枝晶等温粗化主要是由第 3 臂的再熔化,聚集和平滑化等效效应主导。而在相对较高的固/液比下,聚集,平滑,瑞利失稳,小液滴的圆滑化与收缩等效效应将主导枝晶的粗化过程。在模拟过程中还发现,增加液相的扩散系数将有利于瑞利失稳的发生,从而加速液相从扁平的盘状形貌到圆柱状形貌的转变。图 8 给出了 Ni

- Al - Nb 三元合金固/液比和界面比例随时间的变化关系。图 9 给出了相应于图 8 曲线上 A, B, C 时刻($t_A = 0.056$ s, $t_B = 0.124$ s, $t_C = 0.600$ s)的微结构图。

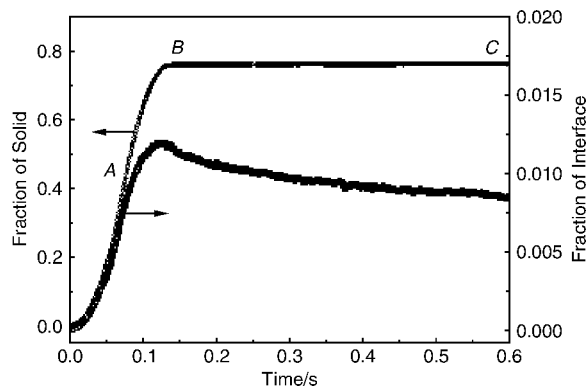


图 8 Ni - Al - Nb 三元合金凝固过程的固/液比和界面比例随时间的变化

Fig. 8 Variation of solid-liquid ratio and interfacial proportion with time during solidification for ternary alloys Ni - Al - Nb



图 9 图 8 曲线上 A, B, C 时刻($t_A = 0.056$ s, $t_B = 0.124$ s, $t_C = 0.600$ s)的微结构图

Fig. 9 Selected patterns of microstructural evolution during solidification for ternary alloys Ni - Al - Nb, a, b, c corresponding to times A, B, and C in figure 8 respectively ($t_A = 0.056$ s, $t_B = 0.124$ s, and $t_C = 0.600$ s)

4.3 热力学与动力学数据库耦合相场方法模拟多元合金凝固

介万奇等人^[76]基于相场方法,通过集成热力学与扩散动力学数据库,模拟了 Al - Cu - Mg 多元合金的枝晶生长过程。在多元合金的相场模拟中,通过引入界面中固相与液相具有相同的化学势,但成分不同的假设,特别考虑了不同类的溶质与溶质之间的相互作用。在模拟过程中,通过与 ThermoCalc 软件的动态连接,在相场模拟中直接使用优化的热力学和动力学数据库,能够及时准确的预测出相平衡与溶质扩散。对于二维的 Al - Cu - Mg 三元合金枝晶生长,模拟得到了定量的固相和液相的溶质分布与扩散矩阵。计算表明扩散系数与成分密切相关。图 10 给出了二维的 Al - Cu - Mg 三元合金枝晶生长过程中温度为 900 K,时间为 6×10^{-5} 秒时的溶质分布形貌图。从图中可以看出,在枝晶的主干里溶质浓度较低,而在第二枝晶臂之间则有最高的溶质分布。这一现象与实验观测是一致的。

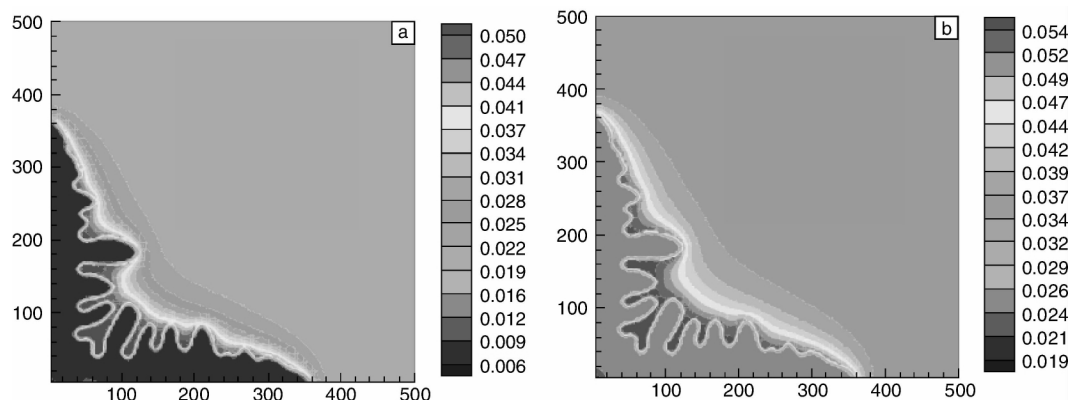


图10 Al-2%Cu-3.5%Mg合金(原子分数)枝晶生长过程中温度为900 K, 时间为 6×10^{-5} s时的溶质分布形貌图

Fig. 10 Solute concentration profiles by simulation for the dendrite growth process of Al-2%Cu-3.5%Mg alloy (atomic percentage) at 900 K ($t=6 \times 10^{-5}$ s): (a) Cu and (b) Mg

4.4 再加热过程中枝晶的碎块化

枝晶在凝固过程可能会发生碎块化, 从而影响微结构。这样的微结构演化在再加热热处理定向生长时往往会发生。因而对于枝晶碎块化的研究有助于加深人们对单晶的定向生长过程中微结构从柱状向等轴状转变, 以及缺陷生成过程的理解。Boettinger 等人^[64]对 $C_2H_4(CN)_2 - C_{10}H_{16}O$ 采用相场方法, 在模拟过程中将体系温度瞬时从1 574 K加热到1 589 K, 同时将无量纲的过饱和度从0.86降低到0.25。通过施加这样剧烈的热起伏, 他们的模拟结果表明枝晶将快速停止生长, 同时枝晶臂前段有部分重新熔化而出现碎块化。在模拟过程中如果降低热起伏的程度, 这样的碎块化将不会发生。图11给出了 $C_2H_4(CN)_2 - C_{10}H_{16}O$ 枝晶的熔化与碎块的形成过程。其中图a给出的是温度为1 574 K时的微结构; 图b, c, d给出的是当体系温度瞬时提高到1 589 K后, 微结构的变化情况。从图中明显可以看出在施加了剧烈的热起伏后, 枝晶的再熔化与碎块化过程。用实验方法观察Al合金在凝固过程中枝晶可能发生的碎块化, 现阶段还很困难。

4.5 Al356.1多元Al合金定向凝固后显微组织的测定和模拟

杜勇等^[7]使用所建立的热力学及热物理数据库计算模拟了多元Al合金(Al356.1)在冷却速度为2 K/s定向凝固条件下的显微组织及成分偏析, 并把模拟结果同实验结果进行了比较。在模拟计算时, 考虑了固相、液相中的扩散、过冷及二次树枝晶的长大对凝固过程的影响。图12所示为Al356.1合金定向凝固后样品横截面的金相组织。经EPMA成分分析, 样品中存在的相有(Al), (Si), α -AlMnSi和 β -AlFeSi。采用BSE自动分析得到(Al), (Si), α -AlMnSi和 β -AlFeSi相的体积分数分别

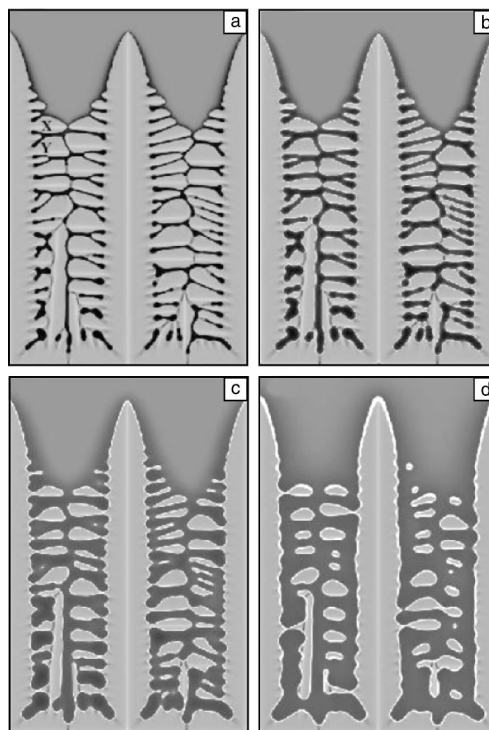


图11 $C_2H_4(CN)_2 - C_{10}H_{16}O$ 枝晶的熔化与碎片的形成模拟图: (a)为1 574 K时的微结构, (b), (c), (d)为温度瞬时提高到1 589 K后的微结构

Fig. 11 Simulated diagram of melting of dendritic structure and formation of fragments: dendritic microstructure at growth temperature of 1 574 K (a) and change of dendritic microstructure at temperature instantly elevated to 1 589 K (b), (c), (d) for $C_2H_4(CN)_2 - C_{10}H_{16}O$

为0.93, 0.051, 0.009和0.01。所测的各相体积分数分别同计算预测结果((Al): 0.93, (Si): 0.048, α -AlMnSi: 0.007, β -AlFeSi: 0.014)吻合得相当好。

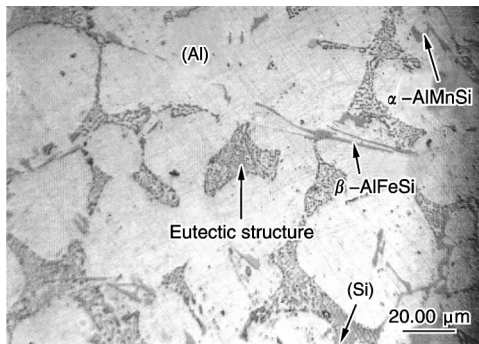


图 12 合金样品 AB56.1 横截面的金相照片(冷却速度 2 K/s)
Fig. 12 Metallograph of transverse section of the Al 356.1 alloys directionally solidified with cooling rate of 2 K/s

4.6 液相扩散系数对 Al - Ni 合金 CET(柱状晶向等轴晶转变)的影响

由于文献中合金液相扩散系数的实验报道较少, 相场模拟中通常假设液相的扩散系数与温度成分无关, 即

恒为 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。然而, 这种简化处理会在一定程度上影响定量描述凝固微观组织结构的准确性。最近, 张利军, 杜勇等^[78]在综合考虑各种实验测定和理论预测扩散系数的基础上, 建立了一套精确的 Al - Ni 合金液相的原子移动性数据库。通过所建立的热力学、固相扩散动力学及热物理性能数据库, 张利军, 杜勇等^[78]采用 MICRESS 相场软件^[79], 系统研究了液相扩散系数对 Al - Ni 合金 CET(即: 柱状晶向等轴晶转变)的影响。图 13 所示为所模拟的 Al - 1.9% Ni(质量分数)合金在温度梯度为 100 K/cm 及冷却速率为 1 K/s 的情况下的 CET 的组织形貌演变过程。图 13 a, 13 b 中除液相扩散系数外, 其它的热物理参数均保持一致。图 13 a 中液相的扩散系数由所获得的原子移动性数据库提供, 而图 13 b 中液相的扩散系数恒为 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 。如图 13 所示, 液相扩散系数的不同对 Al - 1.9% Ni 合金 CET 的转变位置及组织形貌的影响较大。

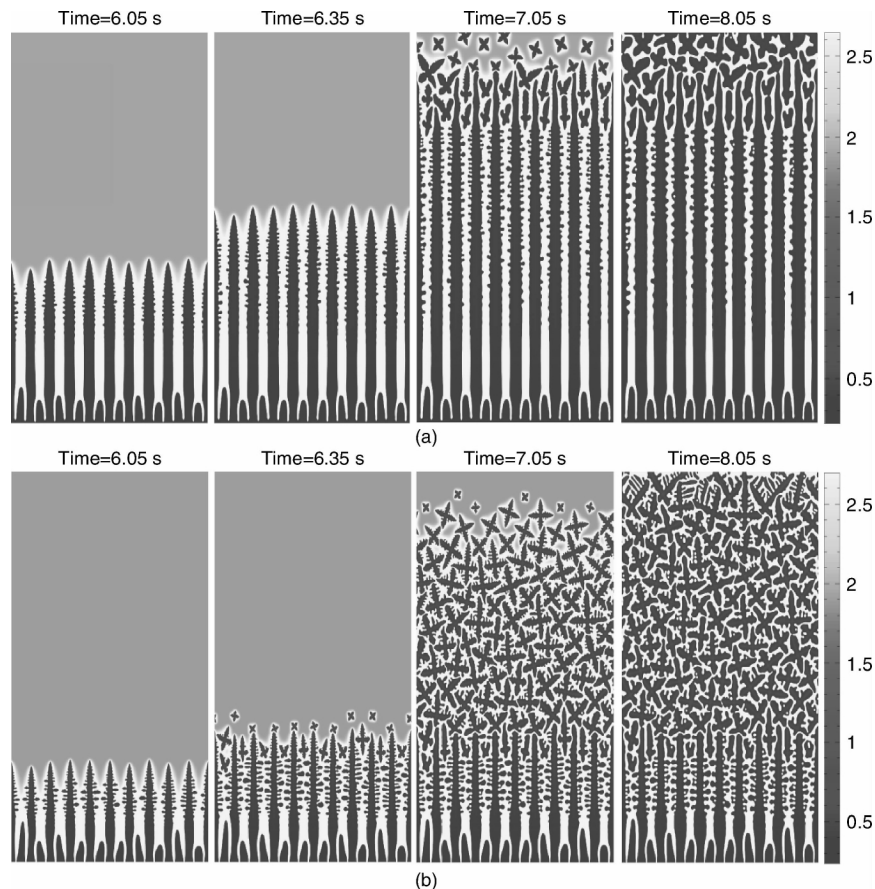


图 13 相场模拟的 Al - 1.9% Ni 合金 CET 的组织形貌演变(温度梯度 100 K/cm, 冷却速率 1 K/s, (a)和(b)中除液相扩散系数外其它的热物理参数均保持一致): (a)液相扩散系数由所获得的原子移动性数据库提供, (b)液相扩散系数恒为 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Fig. 13 The phase-field simulated microstructure evolution of CET in the Al - 1.9% Ni alloy. All the thermophysical parameters are kept as the same except for the liquid diffusivity. The liquid diffusivity is calculated from the atomic mobility database in (a), while that is assumed to be $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ in (b)

5 总结与展望

现实世界广泛使用的金属材料绝大多数都是多组元多相体系。建立精确的相图热力学及热物理性能数据库是提升传统材料性能及设计出新型材料的关键所在。由于多组元多相体系的复杂性,只有采用多种理论和实验方法才有可能构筑其准确的相图热力学及热物理性能数据库。用实验方法测定关键的相图和热力学数据,并通过相图计算方法与第一性原理计算方法的结合是构筑多组元多相体系在宽广成分和温度范围内热力学数据库的有效途径。类似地可通过实测关键扩散系数,并通过宏观模拟方法(如扩散控制相变的原子移动性 DICTRA 模拟方法)和微观计算方法(如分子动力学、第一性原理计算等)的结合构筑多相体系的扩散系数矩阵。同相图热力学及扩散动力学数据的构筑相比,界面能等其它热物理性能数据库的获取任重而道远。

目前国内外学者对重要工业材料平衡相的热力学性质及热物理性能所做工作相对较多。与之相比,对非平衡相或亚稳相所做工作很少。今后研究工作的重点应是获得工业应用上重要相的热力学及热物理性能数据,逐步建立含亚稳相的多元多相体系丰富的相图热力学及热物理性能数据库,实现多元多相材料制备过程微结构演变的定量模拟,满足新材料设计和制备的需求。

参考文献 References

- [1] Emmerich H. Advances of and by Phase-Field Modelling in Condensed-Matter Physics[J]. *Advances in Physics*, 2008, 57(1): 1-87.
- [2] Moelans N, Blanpain B, Wollants P. An Introduction to Phase-Field Modeling of Microstructure Evolution [J]. *CALPHAD*, 2008, 32: 268-294.
- [3] Steinbach I. Phase-Field Models in Materials Science[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2009, 17: 1-31.
- [4] Chen L Q. Phase-Field Models for Microstructure Evolution[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2002, 32: 113-140.
- [5] Xueshan Lu(陆学善). *Phase Diagram and Phase Transformation* (相图与相变)[M]. University of Science and Technology of China Press, 1990.
- [6] Zhang Shengbi(张圣弼), Li Daozi(李道子). *Phase Diagram-Principle, Calculation and Their the Applications in Metallurgy* (相图-原理、计算及在冶金中的应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986.
- [7] Zhao J C. *Methods for Phase Diagram Determination*[M]. Oxford: Elsevier, 2007.
- [8] Wang Peiming(王培铭), Xu Qianwei(许乾慰). *Methods for Material Research* (材料研究方法)[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [9] Kleppa O J. Systematic Aspects of the High-Temperature Thermochemistry of Binary Alloys and Related Compounds[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1994, 15: 240-63.
- [10] Feutelais Y, Legendre B, Guymont M, et al. Standard Enthalpy of Formation of Al₁₀28Fe_{0.72} at 298 K[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 322(1/2): 184-189.
- [11] Kaufman L, Bernstein H. *Computer Calculation of Phase Diagrams*[M]. New York: Academic Press, 1970.
- [12] Saunders N, Miodownik A P. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams)-A Comprehensive Guide*[M]. Great Britain: Elsevier Science Ltd, 1998.
- [13] Anderson J O, Helander T, Hoglund I, et al. Thermo-Calc and DICTRA, Computational Tools for Materials[J]. *CALPHAD*, 2002, 26(2): 273-312.
- [14] Bale C W, Chartrand P, Degterov S A, et al. FactSage Thermochemical Software and Databases[J]. *CALPHAD*, 2002, 26(2): 189-228.
- [15] Chen S L, Daniel S, Zhang F, et al. The PANDAT Software Package and Its Application[J]. *CALPHAD*, 2002, 26(2): 175-188.
- [16] Jiang C, Gleeson B. A Combined First-Principles/CALPHAD Modeling of the Al-Ir System[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(15): 4101-4110.
- [17] Golumbskie W J, Prins S N, Eden T J, et al. Predictions of the Al-Rich Region of the Al-Co-Ni-Y System Based upon First-Principles and Experimental Data[J]. *Calphad*, 2009, 33(1): 124-135.
- [18] Zhang L J, Wang J, Du Y, et al. Thermodynamic Properties of the Al-Fe-Ni System Acquired via a Hybrid Approach Combining Calorimetry, First-Principles and CALPHAD[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(18): 5324-5341.
- [19] Chumak I, Richter K W, Ipser H. The Fe-Ni-Al Phase Diagram in the Al-Rich (>50% Al) Corner[J]. *Intermetallics*, 2007, 15: 1416-1424.
- [20] Zhang L J, Du Y. Thermodynamic Description of the Al-Fe-Ni System over the Whole Composition and Temperature Ranges: Modeling Coupled with Key Experiment[J]. *CALPHAD*, 2007, 31: 529-540.
- [21] Bitterlich H, Löser W, Schultz L. Reassessment of Al-Ni and Ni-Fe-Al Solidus Temperatures[J]. *J Pha Equilib*, 2002, 23(4): 301-304.
- [22] Bradley A J. Microscopical Studies on the Iron-Nickel-Aluminum System. Part I. $\alpha + \beta$ Alloys and Isothermal Section of the Phase Equilibrium Diagram[J]. *J Iron Steel Inst*, 1949, 163(1): 19-30.
- [23] Masahashi N, Kawazoe H H, Takasugi T, et al. Phase Relations in the Section Ni₃Al-Ni₃Fe of the Al-Fe-Ni System[J]. *Z Metallkd*, 1987, 78(11): 788-794.

- [24] Jia C C, Ishida K, Nishizawa T. Phase Equilibria in Ni Rich Region of Ni - Al - Fe System [J]. *Metall Mater Trans A*, 1994, 25(4): 473 - 281.
- [25] Goman'Kov V I, Tret'yakova S M, Monastyrskaya E V, *et al.* Structural Diagrams of Quasi Binary Alloys Ni₃Fe - Ni₃Al, Ni₃Mn - Ni₃Al, and Ni₃Mn - Ni₃Ga [J]. *Russ Metall*. 1998, 6: 125 - 131.
- [26] Himuro Y, Tanaka Y, Kamiya N, *et al.* Stability of Ordered L12 Phase in Ni₃Fe - Ni₃X (X: Si and Al) Pseudobinary Alloys [J]. *Intermetallics*, 2004, 12(6): 635 - 643.
- [27] Andersson J - O, Ågren J. Models for Numerical Treatment of Multicomponent Diffusion in Simple Phases [J]. *J Appl Phys*, 1992, 72(4): 1 350 - 1 354.
- [28] Zhang L J, Du Y, Chen Q, *et al.* Atomic Mobilities and Diffusivities in the fcc, L12 and B2 Phases of the Ni - Al System [J]. *Int J Mater Res*, in press(2010).
- [29] Hancock G F. Diffusion of Nickel in Alloys Based on the Intermetallic Compound Ni₃Al [J]. *Phys Stat Sol A*, 1971, 7: 535 - 540.
- [30] Shi Y, Fröhberg G, Wever H. Diffusion of ⁶³Ni and ^{114m}In in the γ' - Phase Ni₃Al [J]. *Phys Stat Sol A*, 1995, 152(2): 361 - 375.
- [31] Hoshino K, Rothman S J, Averback R S. Tracer Diffusion in Pure and Boron-Doped Nickel-Aluminide (Ni₃Al) [J]. *Acta Metall*, 1988, 36: 1 271 - 1 279.
- [32] Bronfin M B, Bulatov G S, Drugova I A. Self-Diffusion of Nickel in the Nickel-Aluminum (Ni₃Al) Intermetallide and in Pure Nickel [J]. *Fiz Metal Metalloved*. 1975, 40: 363.
- [33] Larikov L N, Geichenko V V, Fal'schenko V M. *Diffusion Process in Ordered Alloys* [M]. Kiev: Naukova Dumka Press, 1975.
- [34] Frank S, Södervall U, Herzig Chr. Self-Diffusion of Ni in Single and Polycrystals of Ni₃Al. A Study of SIMS and Radiotracer Analysis [J]. *Phys Stat Sol B*, 1995, 191(1): 45 - 55.
- [35] Cserháti C, Szabó I A, Márton Z S, *et al.* Tracer Diffusion of ⁶³Ni in Ni₃(Al, Ge) Ternary Intermetallic Compound [J]. *Intermetallics*, 2002, 10: 887 - 909.
- [36] Campbell C E. *Private Communication* [M]. USA: NIST, 2009.
- [37] Yamamoto T, Takashima T, Nishida K. Interdiffusion in the Zeta-Solid Solution of a Ni - Al System [J]. *Trans Jpn Inst Metals*, 1980, 21: 601 - 608.
- [38] Mantina M, Wang Y, Arroyave R, *et al.* First Principle Calculation of Self-Diffusion Coefficients [J]. *PRL*, 2008, 100: 215 - 901.
- [39] Fradin F Y, Rowland T J. Nuclear Magnetic Resonance Measurement of the Diffusion Coefficient of Pure Aluminum [J]. *Appl Phys Lett*, 1967, 11(6): 207 - 209.
- [40] Allen P S, Andrew E R, Bates C A. *Proceeding of the 18th Ampere Congress Nottingham, England*, 1974 [C]. Amsterdam, North-Holland: This Scientific Conference Press, 1975: 327.
- [41] Lundy T S, Murdock J F. Diffusion of Al₂₆ and Mn₅₄ in Aluminum [J]. *J Appl Phys*, 1962, 33: 1 671 - 1 673.
- [42] Stoebe T G, Gulliver R D, Ogurtani T O, *et al.* Nuclear Magnetic Resonance Studies of Diffusion of ²⁷Al in Aluminum and Aluminum Alloys [J]. *Acta Metall*, 1965, 13(7): 701 - 708.
- [43] Volin T E, Balluffi R W. Annealing Kinetics of Voids and the Self-Diffusion Coefficient in Aluminum [J]. *Phys Status Solidi*, 1968, 25(1): 163 - 173.
- [44] Mantina M, Wang Y, Chen L Q, *et al.* First Principle Impurity Diffusion Coefficients [J]. *Acta Mater*, 2009, 57: 4 102 - 4 108.
- [45] Fujikawa S I, Takada Y. Interdiffusion between Aluminum and Al - Mg Alloys. Diffusion and Defect Data-Solid State Data Part A [J]. *Defect Diffus Forum*, 1997, 143 - 147: 409 - 414.
- [46] Minamino Y, Yamane T, Miyake T, *et al.* Effect of High Pressure on Diffusion Reactions and Phase diagram in Aluminum-Magnesium System [J]. *Mater Sci Technol*, 1986, 2(8): 777 - 783.
- [47] Rothman S J, Peterson N L, Nowicki L J, *et al.* Tracer Diffusion of Magnesium in Aluminum Single Crystals [J]. *Phys Status Solidi B*, 1974, 63(1): 29 - 33.
- [48] Fujikawa S, Hirano K. Diffusion of Magnesium-28 in Aluminum [J]. *Mater Sci Eng*, 1977, 27(1): 25 - 33.
- [49] Hisayuki K, Yamane T. Diffusion of Magnesium in Commercial Al - Mg Alloy under High Pressure [J]. *Z Metallkd*, 1999, 90: 423.
- [50] Moreau G, Comet J A, Calais D. Acceleration of Chemical Diffusion during Irradiation in the Aluminum-Magnesium System [J]. *J Nucl Mater*, 1971, 38: 197 - 202.
- [51] Verlinden J, Gijbels R. Impurity Diffusion in Aluminum as Determined from Ion-Probe Mass Analysis [J]. *Adv Mass Spectrom A*, 1980, 8: 485 - 495.
- [52] Fujikawa S, Hirano K - I, Fukushima Y. Diffusion of Silicon in Aluminum [J]. *Metall Trans A*, 1978, 9(12): 1 811 - 1 815.
- [53] Beerwald A H. Diffusion of Various Metals in Aluminum [J]. *Z Elektrochem Angew Phys Chem*, 1939, 45: 789 - 795.
- [54] Bergner D, Cyrener E. Diffusion of Foreign Elements in Aluminum Solid Solutions, Part 3: Investigations Into the Diffusion of Silicon in Aluminum Using the Microprobe [J]. *Neue Hütte*, 1973, 18: 356 - 361.
- [55] Mehl R H, Rhines F N, Vonden Steinen K A. Diffusion in Alpha Solid Solutions of Aluminum [J]. *Metals and Alloys*, 1941, 13: 41 - 44.
- [56] Van der Ven V, Ceder G. First Principles Calculation of the Interdiffusion Coefficient in Binary Alloys [J]. *PRL*, 2005, 94: 045 901.
- [57] Daw M S, Baskes M I. Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in

- Metals[J]. *Phys Rev B*, 1984, 29: 6 443–6 453.
- [58] Zhang W, Smith J R, Evans A G. The connection between ab Initio Calculations and Interface Adhesion Measurements on Metal/Oxide Systems: Ni/Al₂O₃ and Cu/Al₂O₃ [J]. *Acta Mater*, 2002, 50: 3 803–3 816.
- [59] Hu S Y, Baskes M I, Stan M, *et al.* Atomistic Calculations of Interfacial Energies, Nucleus Shape and Size of θ' Precipitates in Al–Cu Alloys[J]. *Acta Mater*, 2006, 54: 4 699–4 707.
- [60] Lu X G. An Effective Approach to Estimate the Interfacial Energy [C]//Chang Y W. *The Sixth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing*. Jeju Island, Korea: Scientific Conference Press, 2007: 5–9.
- [61] Wang Y, Liu Z K, Chen L Q, *et al.* First-Principle Calculations of β'' –Mg₂Si₆/ α –Al Interfaces [J]. *Acta Mater*, 2007, 55: 5 934–5 947.
- [62] Lamvik M, Zhou J M. A Novel Technique for Measuring the Thermal Conductivity of Metallic Materials during Melting and Solidification[J]. *Meas Sci Technol*, 1995, 6: 660–887.
- [63] Wang Ling(王玲), *Research of Effect of Solidification Parameters on Segregation Behaviour and Stability of Pasty Region for Superalloy*(凝固参数对高温合金偏析行为和糊状区稳定性的影响研究)[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2007.
- [64] Boettinger W J, Warren J A, Beckermann C, *et al.* Phase-Field Simulation of Solidification[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2002, 32: 163–194.
- [65] Cahn J W, Hilliard J E. Free Energy of a Nonuniform System: *Interfacial Free Energy*[J]. *J Chem Phys*, 1958, 28: 258–267.
- [66] Allen S M, Cahn J W. A Microscopic Theory for Antiphase Boundary Motion and Its Application to Antiphase Domain Coarsening[J]. *Acta Metall*, 1979, 27: 1 085–1 095–1 979.
- [67] Suzana G Fries, Bernd Boettge, Janin Eiken, *et al.* Upgrading CALPHAD to Microstructure Simulation: the Phase-Field Method [J]. *Int J Mat Res*, 2009, 100: 128–134.
- [68] Ginzburg V L, Landau L D. On the Theory of Superconductivity [J]. *J Exp Theoret Phys*, 1950, 20, 1 064.
- [69] Khachatryan A G. *Theory of Structural Transformations in solids* [M]. New York: Wiley, 1983: 129.
- [70] Chen L Q, Khachatryan A G. Computer Simulation of Structural Transformation during Precipitation of an Ordered Intermetallic Phase[J]. *Acta Metall Mater*, 1991, 39: 2 533.
- [71] Wheeler A A, Boettinger W J, McFadden G B. Phase-Field Model for Isothermal Phase Transitions in Binary Alloys [J]. *Phys Rev A*, 1992, 45: 7 424.
- [72] Wheeler A A, McFadden G B, Boettinger J B. Phase-Field Model for Solidification of a Eutectic Alloy [J]. *Proc R Soc London Ser A*, 1996, 452: 495.
- [73] Kim S G, Kim W T, Suzuki T. Phase-Field Model for Binary alloys[J]. *Phys Rev E*, 1999, 60(6): 7 186.
- [74] Tiaden, Nestler B, Diepers H J, *et al.* The Multiphase-Field Model with an Integrated Concept for Modeling Solute Diffusion [J]. *Physica D*, 1998, 115: 73–86.
- [75] Wang J C, Yang G. Phase-Field Modeling of Isothermal Dendritic Coarsening in Ternary Alloys [J]. *Acta Mater*, 2008, 56: 4 585–4 592.
- [76] Zhang R J, Jing T, Jie W Q, *et al.* Phase-Field Simulation of Solidification in Multicomponent Alloys Coupled with Thermodynamic and Diffusion Mobility Databases [J]. *Acta Mater*, 2006, 54: 2 235–2 239.
- [77] Du Y, Chang YA, Liu S H, *et al.* Thermodynamic Description of the Al–Fe–Mg–Mn–Si System and Investigation of Microstructure and Microsegregation during Directional Solidification of an Al-Fe-Mg-Mn-Si Alloy [J]. *Z Metallkd*. 2005, 96(12): 1 351–1 362.
- [78] Zhang L J, Du Y, Steinbach I, *et al.* Diffusivities of the Al–Fe–Ni Melt and Their Effects on the Microstructure during Solidification [J]. *Acta Mater*, 2010, 58(10): 3 664–3 675.
- [79] <http://www.access.rwth-aachen.de/MICRESS/>.

中国科学院力学研究所仿生材料研究取得新进展

对材料的结构和性能进行仿生设计、以获得满足某些特定服役环境要求的工程材料是目前材料研究中的热点之一。最近,中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室(LNM)“生物及仿生材料力学”课题组的宋凡研究员、许向红副研究员和邵颖峰助理研究员及其合作者,用等离子刻蚀和酸腐蚀的办法,在陶瓷表面成功引入了仿蜻蜓翼表面纳米结构,使陶瓷表面的水接触角提高五十度以上成为超疏水表面,有效地提高了陶瓷材料的抗热震性。研究表明,在热震过程中,仿生处理后的陶瓷表面能够自动地覆盖一层空气膜,使得出现在陶瓷与热震介质间剧烈的温差所产生的热梯度和应力不能直接作用于实际陶瓷上,这层空气膜使陶瓷表面热阻增加了近万倍。

相关研究结果已发表在《物理评论快报》上,并被美国 Physical Review Focus 和英国 New Scientist 专题报道,同时被选入反映当前物理学和材料科学研究前沿中的刊物 Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology。

该项工作得到了国家自然科学基金委和中国科学院资助。

(摘自中国科学院网站)