

特约专栏

# 多元多相合金凝固理论模型的研究进展

介万奇, 傅恒志, 周尧和

(西北工业大学材料学院, 陕西 西安 710072)

**摘 要:** 工业合金多组元的特点使得多元合金的凝固成为凝固理论研究的重点。由于其复杂性, 多元合金的凝固理论研究远远滞后于二元合金, 仅在近年来取得一些进展。对这些研究进展进行了综述分析。首先从热力学分析入手, 探讨了多元合金凝固过程的溶质再分配特性、凝固路径及析出规律。进而分析了多组元合金初生单相凝固过程形态演变的理论研究方法和进展。最后简要讨论了多相凝固组织形态的形成原理。

**关键词:** 凝固; 多组元合金; 分凝; 组织形貌

**中图分类号:** TG111.4    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1674-3962(2010)06-0001-11

## Progress of Solidification Researches on the Multi-Component Multi-Phase Alloys

JIE Wanqi, FU Hengzhi, ZHOU Yaohe

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xian 710072, China)

**Abstract:** The solidification principles of multi-component alloys are of great importance because most engineering alloys contain more than three elements. In recent years, some progress has been achieved even though the knowledge is still limited. In the present paper, the progress of related researches is reviewed. First, the thermodynamic principles of multi-component alloys are discussed, through which the solute redistribution, solidification path and phase formation sequence are predicated. Then, the theories for the growth morphology of primary single phase with some examples are analyzed. Finally, the basic principles determining the microstructure evolution during solidification of multi-component multi-phase alloys are discussed.

**Key words:** solidification; multi-component alloys; solute partition; microstructure

### 1 前 言

现代凝固理论被认为是自上世纪 50 年代以来逐渐形成的。这些理论的核心内容是根据合金的一些基本物理化学性质, 对凝固形核、相的析出次序和过程、凝固组织形态和成分偏析等参量进行定量的描述。然而, 直至上世纪末所形成的经典凝固理论几乎都是围绕单元或二元合金展开的, 并大都对合金体系的参数作了线性化的处理。然而, 几乎所有的工业合金都是多元多相的。Boettinger 等<sup>[1]</sup>一批凝固理论研究领域的著名学者于 2000 年合作撰写的综述文章中指出: “凝固理论能否应用于实践取决于我们对多组元合金微观组织演变描述的能力”。多元多相合金凝固过程研究成为 20 世纪以来本领域的研究热点, 并取得很大进展。其研究的重点是探讨凝固过程中固相和液相成分的演变(即凝固路径),

凝固过程析出相的种类和次序, 凝固组织中的成分偏析, 以及凝固组织形态的形成与演变。本文对多元多相合金凝固理论研究的进展进行简要的讨论。

### 2 非形态相关的凝固分析

在不考虑具体固相生长形态的前提下, 凝固过程的分析可以描述的组织参数包括析出相的种类, 每一相在凝固组织中所占的体积分数以及各个相的析出次序。随着所用简化条件的不同, 其结果也存在差异。

#### 2.1 平衡凝固的热力学分析

平衡凝固是指在凝固过程中的任何时刻, 凝固体系中的所有相均处于热力学平衡状态。因此, 采用热力学分析即可确定出相的析出次序以及凝固过程任意时刻各个相所占的比例。其分析的切入点对是单相 Gibbs 自由能的描述。

在均匀单相中, 多组元合金的 Gibbs 自由能是温度和成分的函数。在  $i$  个元素形成的多组元体系中, 对于任何相  $z$ , 其每 mol 的 Gibbs 自由能  $G^z$  的通用表达

收稿日期: 2009-12-09

通信作者: 介万奇, 男, 1959 年生, 教授, 博士生导师

式为<sup>[2]</sup>:

$$G^z = \sum_i x_i^z G_{i0}^{ref} + \Delta G_{mix, ideal}^z + \Delta G_{mix, ex}^z \quad (1)$$

式中,  $x_i^z$  为组元  $i$  在  $z$  相中的摩尔分数;  $G_{i0}^{ref}$  为组元  $i$  在参考状态下(单质状态下)的自由能;  $\Delta G_{mix, ideal}^z$  为理想混合自由能, 是在体系中所有原子均无序随机混合条件下的组态熵决定的附加自由能, 由下式计算:

$$\Delta G_{mix, ideal}^z = RT \sum_i x_i^z \ln x_i^z \quad (2)$$

$\Delta G_{mix, ex}^z$  为原子之间相互作用引起的附加自由能, 与体系中不同元素之间的相互作用相关, 则  $\Delta G_{mix, ex}^z$  可写为:

$$\Delta G_{mix, ex}^z = \sum_{y=2}^n \Delta G_{mix, ex, y}^z \quad (3)$$

式中,  $\Delta G_{mix, ex, y}^z$  为考虑  $y$  个组元之间相互作用(如形成混合物或原子团簇)引起的附加自由能,  $n$  表示体系中最多有  $n$  个组元。

如果只考虑每两个组元之间的交互作用,

$$\Delta G_{mix, ex}^z \approx \Delta G_{mix, ex, 2}^z = \sum_{i \neq j} x_i^z x_j^z L_{ij}^z \quad (4)$$

$L_{ij}^z$  为在  $z$  相中元素  $i$  和  $j$  的相互作用系数。

如果进一步考虑 3 种组元之间的相互作用, 则

$$\begin{aligned} \Delta G_{mix, ex}^z &\approx \Delta G_{mix, ex, 2}^z + \Delta G_{mix, ex, 3}^z \\ &= \sum_{i \neq j} x_i^z x_j^z L_{ij}^z + \sum_{i \neq j \neq k} x_i^z x_j^z x_k^z L_{ijk}^z \end{aligned} \quad (5)$$

$L_{ijk}^z$  为在  $z$  相中元素  $i, j, k$  之间的相互作用系数。

其它多组元间相互作用的分析依此类推。

上述自由能参数均为温度和成分的函数。在高于熔点的温度, 液相自由能最小。在降温过程中, 自由能最先低于液相的固相优先形成, 主导凝固。进一步降温, 其它相的自由能也将低于液相, 达到凝固条件, 形成第 2 个固相。第 2 个固相可能与第 1 个固相同时生长, 即发生共晶凝固。也可能替代第 1 个固相生长, 如包晶凝固。进而可能出现第 3、第 4, 乃至更多的固相。这些相之间可能相互替代, 也可能同时生长。但一般两相和 3 相同时生长的情况比较多见, 多于 3 个固相同时生长的情况则很少。

在平衡凝固的条件下, 任意温度下平衡相的种类和体积分数与凝固的历程无关, 仅是温度的函数。在不与环境发生物质交换的保守体系中可采用如下溶质守恒条件确定合金体系中各个相的体积分数  $f_z$ 。

$$x_i^l = \sum_z x_i^z f_z \quad (6)$$

如果体系中共有  $n$  个组元, 则式(6)是由  $n$  个方程构成的方程组。

以上分析可以借助于热力学计算软件和数据库完成。现有的商业化热力学软件有 Thermo-Calc<sup>[3]</sup>, ThermoSuite<sup>[4]</sup>, MTDATA<sup>[5]</sup>, FACT<sup>[6]</sup> 和 PANDAT<sup>[7]</sup> 等。热

力学数据库有 SGTE 纯物质数据库<sup>[8]</sup>, 溶液数据库<sup>[9]</sup>, 钢铁数据库<sup>[10]</sup>, 铝基合金数据库<sup>[11]</sup>, 镍基合金数据库<sup>[12]</sup>, 钛基合金数据库<sup>[13]</sup>, 半导体材料数据库<sup>[14]</sup> 等。

相图是描述平衡凝固过程的有效工具。然而, 能够直观图示描述相变随温度变化规律的最多是三元系。对于四元系, 只能用图示表示特定温度下的相平衡规律。对于更多组元的体系, 可以根据其具体特性, 通过一定方法进行简化。如, ① 忽略微量组元; ② 将性质相近的组元作为单一组元处理; ③ 对于形成化合物的体系, 将化合物作为基本组元, 构造三元相图。如 Belov 等<sup>[15]</sup> 在对活塞用铝合金 Al-Cu-Fe-Mg-Ni-Si 的分析中, 以  $Al_2Cu$ ,  $Al_3Ni$  和  $Mg_2Si$  作为基本组元, 获得了图 1 所示

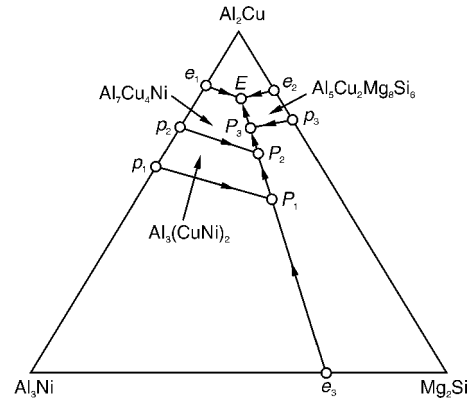


图 1  $Al_2Cu - Al_3Ni - Mg_2Si$  三元相图:  $e_1, e_2, e_3$ —二元共晶点,  $p_1, p_2, p_3$ —二元包晶点,  $P_1, P_2, P_3$ —三元包晶点,  $E$ —三元共晶点

Fig. 1  $Al_2Cu - Al_3Ni - Mg_2Si$  ternary phase diagram;  $e_1, e_2, e_3$ —binary eutectic points;  $p_1, p_2, p_3$ —binary peritectic points;  $P_1, P_2, P_3$ —ternary peritectic points;  $E$ —ternary eutectic points

的三元相图。借助该相图, 能够对部分合金的凝固过程进行分析。而对合金系的凝固行为进行全面分析, 则需要采用热力学分析方法。Belov 等<sup>[15]</sup> 通过热力学分析获得该体系中不同成分合金的凝固顺序, 如图 2 所示。

上述平衡条件要求所有相之间达到热力学平衡, 并且每一相内部的成分均匀, 即每一相内部的扩散是充分的, 这只有在极其缓慢的凝固过程才能达到。因此, 采用平衡凝固假设计算的结果往往与实际情况存在偏差。

## 2.2 基于 Scheil 方程的凝固过程分析

在多组元材料中, 在熔点温度附近固相中的扩散系数比液相扩散系数约小 3 个数量级, 固相的充分扩散往往无法实现。Scheil 方程<sup>[16]</sup>假定液相中的扩散是充分的, 而固相中的扩散可以忽略。根据这一假定, 固相一旦形成, 其成分将不再改变。但由于结晶界面上溶质的分凝,

剩余的液相成分在不断变化。当液相成分达到一定条件 时将形成第2相，乃至第3，第4相，直至被全部消耗。

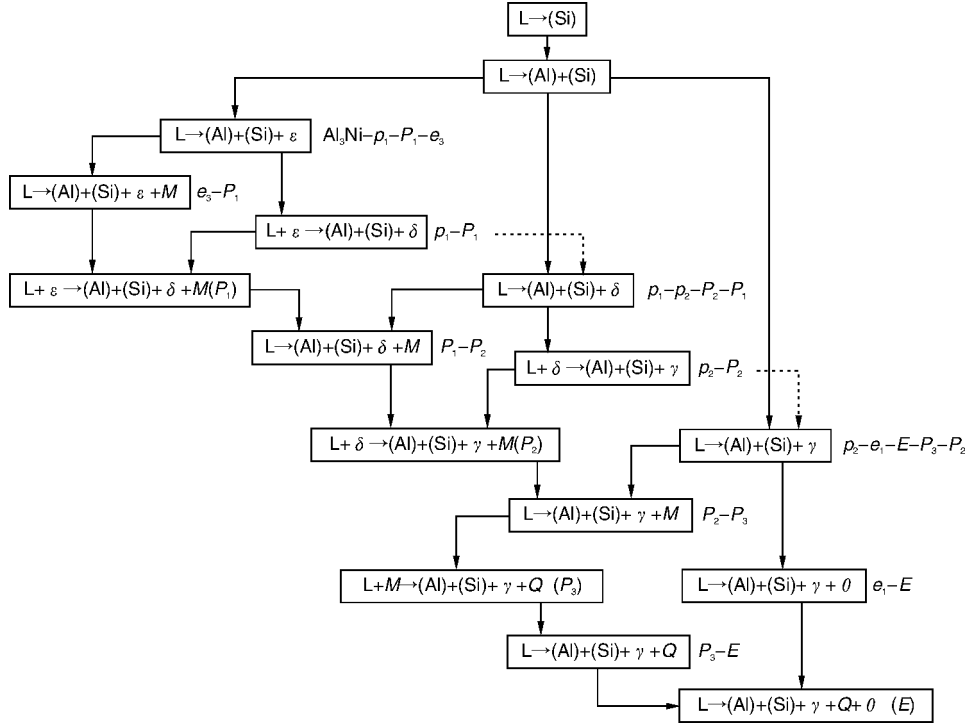


图2 Al-Cu-Fe-Mg-Ni-Si合金系中不同成分区合金的凝固顺序：ε—Al<sub>3</sub>Ni；θ—Al<sub>2</sub>Cu；M—Mg<sub>2</sub>Si；γ—Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni；δ—Al<sub>3</sub>CuNi；Q—Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>

Fig. 2 Solidification sequences of alloys with different composition in Al-Cu-Fe-Mg-Ni-Si system; ε—Al<sub>3</sub>Ni, θ—Al<sub>2</sub>Cu, M—Mg<sub>2</sub>Si, γ—Al<sub>7</sub>Cu<sub>4</sub>Ni, δ—Al<sub>3</sub>CuNi, and Q—Al<sub>5</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>6</sub>

Scheil 方程最初是针对二元合金的单相凝固过程提出的<sup>[16]</sup>，但已被推广应用于多元合金的分析<sup>[2,17-19]</sup>。在忽略密度变化的条件下，如果析出单一固相，设为α相，则对于任意组元*i*的 Scheil 方程的通用表达式为：

$$x_i^L = x_{i0}^L (1 - f_\alpha)^{k_i^\alpha - 1} \quad (7)$$

式中， $x_{i0}^L$ 为组元*i*在液相中的原始成分； $k_i^\alpha$ 为组元*i*在初生固相α和液相间的分凝因数。

在多相同时析出的条件下，忽略高阶无穷小量，则描述组元*i*分凝特性的 Scheil 方程的微分形式为：

$$(x_i^L - x_i^z) df_z = f_L dx_i^{L(z)} \quad z = 1, 2, \dots \quad (8)$$

式中， $dx_i^{L(z)}$ 为*z*相析出导致液相成分的变化； $f_L$ 为液相分数，可表示为：

$$f_L = 1 - \sum_z f_z \quad (9)$$

$\sum_z f_z$ 表示对所有析出固相的体积分求和。可以看出，式(8)是一个方程组，所包含方程的个数与析出相的数目相等。值得注意的是，采用式(8)计算时， $dx_i^{L(z)}$ 为仅由某一相析出的引起的液相成分变化，系统中实际液相成分的变化应为所有析出相对其贡献的求和，即：

$$dx_i^L = \sum_z dx_i^{L(z)} \quad (10)$$

因此，如果将方程组(8)中的所有公式相加则可得出：

$$x_i^L \sum_z df_z - \sum_z x_i^z df_z = f_L dx_i^L \quad (11)$$

式(11)又可写为：

$$\sum_z df_z - \sum_z k_i^z df_z = (1 - \sum_z f_z) \frac{dx_i^L}{x_i^L} \quad (12)$$

式中， $k_i^z = \frac{x_i^z}{x_i^L}$ 为组元*i*在*z*相由液相析出时的分凝因数，是由合金成分决定的变量。

如果能够确定出各个析出固相之间的定量关系(比例关系)，如同时形成α和β两相时， $f_\alpha$ 和 $f_\beta$ 之间存在比例关系 $\frac{f_\alpha}{f_\beta} = K_{\alpha\beta}$ ，则可进一步将式(12)中的两个参数 $f_\alpha$ 和 $f_\beta$ 约化为一个，写为：

$$\begin{aligned} & [(1 + K_{\alpha\beta}) - (k_i^\alpha + k_i^\beta K_{\alpha\beta})] df_\alpha = \\ & [1 - (1 + K_{\alpha\beta}) f_\alpha] \frac{dx_i^L}{x_i^L} \end{aligned} \quad (13)$$

式(13)的解为：

$$x_i^L = x_{i0}^L [1 - (1 + K_{\alpha\beta})f_\alpha]^{-\frac{K_{\alpha\beta}}{1+K_{\alpha\beta}}} \quad (14)$$

对于多相析出的情况,只要能够确定出各个固相分数之间的比例关系,并将其归结为一个参数,则都可以获得式(13)的解析解。

### 2.3 固相扩散问题的处理

在金属枝晶凝固过程中,尽管固相的扩散系数很小,但由于枝晶间距很小,温度很高(在熔点附近),完全忽略扩散也不尽合理。因此,许多作者在 Scheil 方程的基础上,引入了固态扩散的修正项,即考虑了反向扩散(Back-Diffusion)问题<sup>[20-23]</sup>。对于单一固相  $\alpha$  生长过程,引入反向扩散项  $dA_{i3}$  时,结晶界面附近的溶质  $i$  的守恒条件可以表示为:

$$(x_i^L - x_i^\alpha)df_\alpha = (1 - f_\alpha)dx_i^L + dA_{i3} \quad (15)$$

通常扩散是与时间和空间相关的,往往需要对析出固相的形态进行假设。如果采用一维近似等,  $dA_{i3}$  可以表示为<sup>[20]</sup>:

$$dA_{i3} = \frac{D_i^\alpha k_i^\alpha}{R_\alpha} dx_i^L \quad (16)$$

式中,  $D_i^\alpha$  为组元  $i$  在  $\alpha$  相中的扩散系数;  $k_i^\alpha$  为组元  $i$  在  $\alpha$  相与液相之间的分凝因数;  $R_\alpha$  为  $\alpha$  相的凝固速率,即  $\alpha$  相的体积分数随时间的变化速率,  $R_\alpha = \frac{df_\alpha}{d\tau}$ 。

从而,式(15)可以表示为:

$$(x_i^L - x_i^\alpha)df_\alpha = (1 - f_\alpha)dx_i^L + \frac{D_i^\alpha k_i^\alpha}{R_\alpha} dx_i^L \quad (17)$$

式(17)的解析解为:

$$x_i^L = x_{i0}^L \left[ 1 - \frac{f_\alpha}{1 + \frac{D_i^\alpha k_i^\alpha}{R_\alpha}} \right]^{k_i^\alpha - 1} \quad (18)$$

如果同时析出多个固相,则在式(18)加入每一个固相的扩散中反向扩散的贡献。

### 2.4 液相的扩散

除了对固相扩散的考虑之外,认为液相充分扩散仅适用于近平衡凝固。在实际凝固过程中,液相中扩散是有限的,则需要对其进行具体分析。以下采用一维模型进行讨论,并以三元系为例,其中  $B$  和  $C$  为两种溶质,下标  $I$  和  $0$  分别表示界面和远离界面处的成分。在界面凝固的条件下,溶质元素在结晶界面附近的分布各自如图 3 所示。该溶质分凝过程的分析可以借鉴 Maugis 等<sup>[24-25]</sup>所采用的求解方法。液相和固相中的扩散方程如下:

$$\frac{\partial x_B^\alpha}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{BB}^\alpha \frac{\partial x_B^\alpha}{\partial z} + D_{BC}^\alpha \frac{\partial x_C^\alpha}{\partial z} \right) \quad (19a)$$

$$\frac{\partial x_C^\alpha}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{CC}^\alpha \frac{\partial x_C^\alpha}{\partial z} + D_{BC}^\alpha \frac{\partial x_B^\alpha}{\partial z} \right) \quad (19b)$$

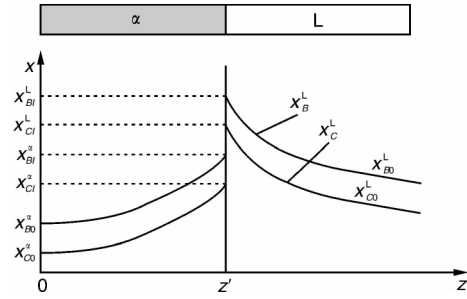


图 3 三元系单相界面结晶过程中的溶质分凝

Fig. 3 Solute redistribution during crystallization on simple phase planar interface in a ternary alloy

$$\frac{\partial x_C^\alpha}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{CC}^\alpha \frac{\partial x_C^\alpha}{\partial z} + D_{CB}^\alpha \frac{\partial x_B^\alpha}{\partial z} \right) \quad (19c)$$

$$\frac{\partial x_B^L}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{CC}^L \frac{\partial x_C^L}{\partial z} + D_{CB}^L \frac{\partial x_B^L}{\partial z} \right) \quad (19d)$$

式中,  $x$  为溶质浓度(质量分数);  $D$  为扩散系数; 上标  $\alpha$  和  $L$  分别表示固相和液相; 下标  $B$  和  $C$  分别表示不同的溶质元素。

假定溶质元素的含量较低,不同元素之间的交互作用可以忽略,则上述对角扩散系数可以省略,即  $D_{BC}^\alpha = D_{CB}^\alpha = D_{BC}^L = D_{CB}^L = 0$ 。假定正常扩散系数为常数,则式(19)可简化为:

$$\frac{\partial x_B^\alpha}{\partial \tau} = D_{BB}^\alpha \frac{\partial^2 x_B^\alpha}{\partial z^2} \quad (20a)$$

$$\frac{\partial x_B^L}{\partial \tau} = D_{BB}^L \frac{\partial^2 x_B^L}{\partial z^2} \quad (20b)$$

$$\frac{\partial x_C^\alpha}{\partial \tau} = D_{CC}^\alpha \frac{\partial^2 x_C^\alpha}{\partial z^2} \quad (20c)$$

$$\frac{\partial x_C^L}{\partial \tau} = D_{CC}^L \frac{\partial^2 x_C^L}{\partial z^2} \quad (20d)$$

在此条件下可以对溶质  $B$  和  $C$  分别求解。对于实际晶体生长过程,固相的扩散系数比液相扩散系数小约 3 个数量级,可以忽略。因此对于两种溶质组元  $B$  和  $C$  在液相中的扩散,采用 Smith 进行二元合金凝固过程的求解方法<sup>[26]</sup>对式(20)求解得出。

$$x_{BI}^\alpha = \frac{x_{B0}^L}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{R_z}{D_{BB}^L} \right)^{1/2} \right] + (2k_B^\alpha - 1) \exp \left[ -k_B^\alpha (1 - k_B^\alpha) \frac{R_z}{D_{BB}^L} \right] \operatorname{erfc} \left[ \frac{2k_B^\alpha - 1}{2} \left( \frac{R_z}{D_{BB}^L} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (21a)$$

$$x_{CI}^\alpha = \frac{x_{C0}^L}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{R_z}{D_{CC}^L} \right)^{1/2} \right] + (2k_C^\alpha - 1) \exp \left[ -k_C^\alpha (1 - k_C^\alpha) \frac{R_z}{D_{CC}^L} \right] \operatorname{erfc} \left[ \frac{2k_C^\alpha - 1}{2} \left( \frac{R_z}{D_{CC}^L} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (21b)$$

可以看出在式(21a)和(21b)中,其生长速率  $R$  是相等的,区别仅在于扩散系数和溶质分凝因数上。以上

分析对于两种组元实际上是独立处理。如果进一步考虑两种组元的交互作用对扩散系数和分凝因数的影响,问题将变得非常复杂。如果进一步考虑更多的组元和多相同时析出的情况,需要建立数值计算模型。

## 2.5 凝固路径分析

凝固路径是多组元合金凝固过程的一个重要概念,定义为液相成分的变化规律。对于三元合金,凝固路径就是液相成分在相图的液相面上的变化轨迹。在平衡凝固过程中,凝固路径是由热力学平衡条件唯一确定的。如果采用 Scheil 方程近似,多元合金的凝固路径也是唯一的,因为 Scheil 方程中的所有参数均是热力学平衡参数,不涉及动力学因素。而如果考虑固相的反向扩散和液相的扩散,则扩散动力学因素将成为凝固过程成分变化的重要影响因素。同时,固相的生长形态和生长速率都将对凝固过程的成分变化产生影响,改变凝固路径。

以三元合金为例,以式(21)为基础,采用假想的扩散参数,分析液相扩散对凝固路径的影响<sup>[27]</sup>。

通常  $R/D_{BB}^L$  和  $R/D_{CC}^L$  的数量级为  $10^{-1} \sim 10^2$  mm。假定  $k_B^a = k_C^a = 0.1$ ,  $x_{B0}^L = x_{C0}^L = 0.1$ ,  $R/D_{BB}^L = 1$  mm, 而当  $D_{CC}^L/D_{BB}^L$  取不同值时,所生长的晶体成分变化是不同的。在假定的不同  $D_{CC}^L/D_{BB}^L$  比值的情况下,其成分变化的轨迹如图4所示<sup>[27]</sup>,该轨迹是偏向液相扩散系数较大的一侧的。如果组元B和C的扩散系数完全相同,则凝固路径也将变成唯一的,不随凝固条件变化。

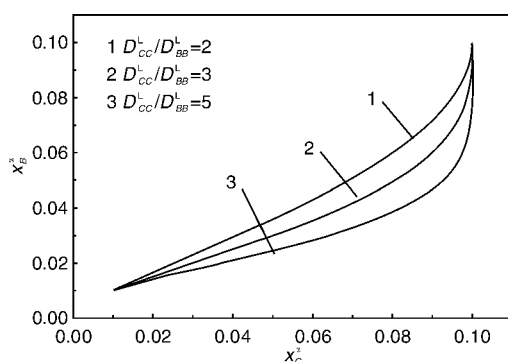


图4 不同液相扩散系数比  $D_{CC}^L/D_{BB}^L$  下的晶体成分变化轨迹

Fig. 4 Solidification paths for the alloy with different  $D_{CC}^L/D_{BB}^L$

在实际合金中,不同组元的扩散系数不同,凝固路径随着冷却速率发生变化。图5是张瑞杰等<sup>[27]</sup>基于等效球状晶的形状假设,在考虑合金元素在固相和液相中扩散的条件下获得的合金 Al-2.06Si-1.58Mg(质量百分数)在不同冷却条件下的凝固路径。在炉冷条件下的凝固顺序为:  $L \rightarrow L_1 + \alpha(\text{Al}) \rightarrow L_1 + \alpha(\text{Al}) + \text{Si} \rightarrow L_1 + \alpha(\text{Al}) + \text{Si} + \text{Mg}_2\text{Si}$ , 而在空冷和水冷条件下为:  $L \rightarrow L_1 +$

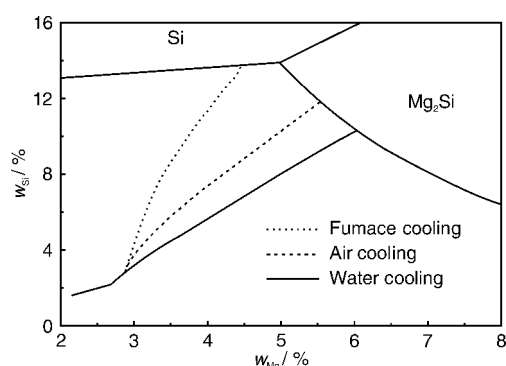
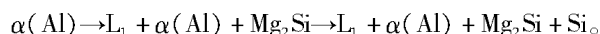


图5 Al-2.06Si-1.58Mg合金在不同冷却速率下的凝固路径

Fig. 5 Solidification paths for Al-2.06Si-1.58Mg alloy under different cooling rates

## 3 初生相生长形态的分析

复杂合金的凝固往往是从单相凝固开始的。首先生长的固相称初生相。初生相的生长使得剩余液相的成分发生变化,为其它相析出创造了成分条件。同时,初生相的生长也对其它相产生约束作用。因此,初生相的生长形态是凝固组织形态最重要的因素。本节拟对多相合金初生相的生长形态进行探讨。

对于多元合金的凝固,人们首先考虑的是对二元合金的凝固理论模型扩展,使之适用于多组元合金的凝固过程分析。然而采用二元合金凝固理论模型的推广存在诸多问题,人们也在探索其它新方法,其中包括界面追踪模型,准界面追踪模型,相场理论等。特别是相场理论的发展开辟了凝固过程研究的新领域。

### 3.1 二元模型的扩展

Ludwig等<sup>[28]</sup>和 Hunziker<sup>[29]</sup>,将平界面稳定性的动力学理论推广到多组元合金初生相凝固过程平界面稳定性的讨论。Rappaz等<sup>[30-31]</sup>,Pines等<sup>[32]</sup>将二元合金一次枝晶生长模型推广到多元合金。Rappaz<sup>[33]</sup>,Han<sup>[34]</sup>,Roosz<sup>[35]</sup>等将二元合金的枝晶粗化模型扩展到了多元系,等。以下对由二元合金模型扩展的多元合金初生相一次生长和二次枝晶生长的分析模型进行讨论。

枝晶生长过程中,溶质元素在界面前沿的积累将导致枝晶尖端形成成分过冷。在稳态生长条件下,组元*i*在抛物面形枝晶尖端周围的扩散场符合 Ivantsov 解<sup>[33]</sup>,即:

$$\Omega_i = \frac{x_{i,L}^* - x_{i,0}}{x_{i,L}^* - x_{i,S}^*} = \frac{x_{i,L}^* - x_{i,0}}{x_{i,L}^* (1 - k_i)} = Iv(Pe_i) \quad (22)$$

$$Iv(Pe_i) = Pe_i \exp(Pe_i) \int_{Pe_i}^{\infty} \frac{\exp(-z)}{z} dz \quad (23)$$

$$P_e = \frac{Rv}{2D_i} \quad (24)$$

式中,  $x_{i,L}^*$  为枝晶尖端处组元  $i$  的液相成分;  $x_{i,S}^*$  为枝晶尖端处组元  $i$  的固相成分;  $x_{i,0}$  为组元  $i$  的初始成分;  $k_i$  为  $i$  的分凝因数;  $\Omega_i$  为组元  $i$  的过饱和度;  $P_e$  为组元  $i$  的 Peclet 数;  $R$  为枝晶尖端半径;  $v$  为枝晶尖端的生长速度;  $D_i$  为组元  $i$  在液相中的扩散系数。

在多组元合金中, Rappaz<sup>[30-31]</sup> 将枝晶尖端半径与 Peclet 数的关系表示为:

$$\frac{4\pi^2\Gamma}{R^2} + \frac{2}{R} \sum_{i=1}^n P_{e_i} m_i x_{i,L}^* (1 - k_i) \xi_c(P_{e_i}) + G = 0 \quad (25)$$

式中,  $m_i$  为组元  $i$  的液相线斜率,  $G$  为枝晶尖端前沿液相中的温度梯度,  $\Gamma$  为 Gibbs-Thomson 系数。

在小 Peclet 数生长条件下,  $\xi_c(P_{e_i})$  近似等于 1<sup>[36]</sup>, 并且凝固界面处保持局域平衡。则枝晶尖端处的固液相成分可以由平衡相图来确定, 液相线斜率  $m_i$  可以表示为:

$$m_i = \frac{\partial T_L(x_i^L)}{\partial x_i^L} \quad (26)$$

枝晶尖端的温度可以表示为:

$$T_{tip} = T_L(x_{i,0}^L) - \Delta T = T_L(x_i^L) - \frac{2\Gamma}{R} \quad (27)$$

式中,  $T_L(x_{i,0}^L)$  为初始合金成分的液相线温度,  $T_L(x_i^L)$  为对应于液相成分  $x_i^L$  的液相线温度,  $\Delta T$  为枝晶尖端的过冷度。在一定过冷度条件下, 联立式 (22) ~ (27), 便可以确定出枝晶尖端的生长速度和尖端半径。

而一次枝晶间距可以表示为<sup>[37]</sup>:

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{3R\Delta T'}{G}} \quad (28)$$

式中,  $\Delta T'$  为枝晶尖端温度与非平衡固相线之间的差值, 可以表示为<sup>[38]</sup>:

$$\Delta T' = T_L(x_{i,0}^L) - \Delta T - T_{f_{\beta=0.7}} = \Delta T_0 - \Delta T \quad (29)$$

式中,  $T_{f_{\beta=0.7}}$  表示平衡条件下固相分数为 0.7 时的温度,  $\Delta T_0$  为非平衡凝固温度间隔。

二次枝晶间距的粗化规律可以用下面的半经验公式来确定<sup>[39]</sup>:

$$[\lambda(\tau)]^3 - \lambda_0^3 = \int_0^t BM(T) dt \quad (30)$$

式中,  $\lambda(\tau)$  为二次枝晶间距,  $\lambda_0$  为最初的枝晶臂间距。  $B$  为和枝晶臂曲率差相关的参数。  $M(T)$  为与温度相关的量, 可以表示为:

$$M(T) = \frac{\gamma D_L}{\Delta H m (1 - k) x_i^L} \quad (31)$$

式中,  $\gamma$  为固液界面能,  $\Delta H$  为凝固潜热,  $D_L$  为组元在液相中的扩散系数,  $x_L$  为液相成分,  $m$  为液相线斜率,

$k$  为溶质分凝因数。

Roósz<sup>[40]</sup>, Kraft 等<sup>[41]</sup> 假定在多组元体系中, 整个的粗化过程由具有最小  $M_i(T)$  的元素来控制, 即:

$$M(T) = \min\{M_1(T), M_2(T), \dots, M_n(T)\} \quad (32)$$

该数值基本上由最小扩散系数的元素来确定。

在所研究的体积单元中, 在时间步长  $dt$  内, 固液界面向液相中移动了  $ds$ , 整个体积单元的长度由于枝晶臂的粗化而增加了  $dX$ 。其中  $X(t) = \lambda(t)/2$ ,  $\lambda(t)$  由式 (32) 来确定。

### 3.2 界面寻踪模型

基于 Ivantsov 解的分析方法需要首先对枝晶的尖端形状作出假定, 设为抛物线型。在此基础上改进的多组元晶体生长模型仍然基于这一假设。然而, 实际晶体生长界面的形状是一个由传热传质, 以及界面反应特性决定的自恰的过程, 与溶质的扩散、导热、潜热释放以及界面能等因素相关。不同的材料体系界面能的各向异性特性差异很大, 对生长形貌也将产生不同的影响。因此, 采用简单的几何形状假设将不能反映枝晶生长过程的实际情况。界面寻踪模型无需对界面的形状作任何人为的预先假设, 而是基于对材料的传输行为和界面过程的实际分析自动生成的。

对于多组元合金单相凝固, Jacot 和 Rappaz 等<sup>[42-43]</sup> 提出了一个准界面寻踪模型, 该模型从对多组元传质和传热分析入手, 在结晶界面上引入界面能各向异性表达式, 分析了该各向异性对界面温度 (过冷度) 的影响, 并采用所谓 PLIC (Piecewise Linear Interface Calculation) 代数式进行界面曲率的计算<sup>[44]</sup>, 实现对界面形貌的自恰计算。

由  $n$  个组元形成的多元系中, 忽略交叉扩散项, 则非稳态扩散方程为:

$$\frac{\partial x_i^v}{\partial \tau} = \text{div}[D_i^v \text{grad} x_i^v] \quad (33)$$

式中,  $D$  为扩散系数; 下标  $i$  表示不同组元,  $i = 1, 2, \dots, n$ ; 上标  $v = \alpha, L$ ,  $\alpha$  表示形成的初生固相;  $L$  表示液相。

在结晶界面上满足如下溶质守恒条件:

$$D_i^\alpha \left[ \frac{\partial x_i^\alpha}{\partial n} \right]_{n^+} - D_i^L \left[ \frac{\partial x_i^L}{\partial n} \right]_{n^-} = R(x_i^{L^*} - x_i^{\alpha^*}) \quad (34)$$

式中,  $n^*$  表示结晶界面位置;  $R$  为生长速率, 即结晶界面沿法线反向的移动速率;  $x_i^{L^*}$  和  $x_i^{\alpha^*}$  分别为结晶界面上液相一侧和析出  $\alpha$  相一侧组元  $i$  的浓度。

溶质守恒条件为:

$$x_{i,0}^L = f_\alpha x_i^{\alpha^*} + (1 - f_\alpha) x_i^L \quad (35)$$

以上假定液相成分是均匀的, 而固相  $\alpha$  成分如果不均匀, 则取其平均值。

而系统中的热量释放速率可以表示为：

$$\dot{Q} = c_p \frac{dT}{d\tau} - \Delta H_m \frac{df_\alpha}{d\tau} \quad (36)$$

Jacot 和 Rappaz 等<sup>[42-43]</sup>采用二维模型，并采用图 6 所示的正六边形作为微分单元，对于单元  $K$  (其它单元相同)，其溶质守恒条件为：

$$V \frac{\partial x_i^k}{\partial \tau} = \sum_{j=1}^6 S J_{i,j}^k \quad (37)$$

式中， $J_{i,j}^k$  表示元素  $i$  在微分单元  $I$  与  $K$  之间的扩散通量； $V$  和  $S$  分别为微分单元的面积和边长，分别表示为： $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2$ ， $S = \frac{a}{\sqrt{3}}$

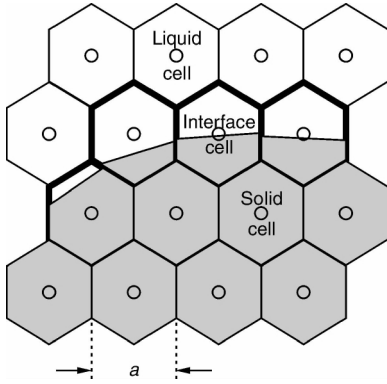


图 6 用于求解扩散方程的正六边形网格，粗线表示的网格为界面网格

Fig. 6 Hexagonal grid used to solve the diffusion equation in a two-dimensional domain with the illustration of the interfacial cells (thick lines) which separates the liquid and solid domains

单元之间的扩散通量取决于单元所在位置。如果相邻微分单元 (如  $I$  和  $K$ ) 处于同一相  $v$  ( $v = \alpha$  或  $L$ ) 的内部，则对于单元  $i$ ，

$$J_{i,j}^k = D_i^v \frac{x_i^{v,I} - x_i^{v,K}}{a} \quad (38)$$

如果单元  $I$  处于液固界面，而  $K$  处于单相区  $v$  内 ( $v = \alpha$  或  $L$ )，则

$$J_{i,j}^k = D_i^v \frac{x_i^{v,I} - x_i^{v,K}}{(0.5 + f_v^j)a} \quad (39)$$

式中， $f_v^j$  为在微分单元  $I$  中  $v$  相 ( $v = \alpha$  或  $L$ ) 的体积分数； $x_i^{v,I}$  是微分单元  $I$  中  $v$  相界面上组元  $i$  的浓度。

如果  $I$  和  $K$  均处于液固界面，则

$$J_{i,j}^k = D_i^a f_a \frac{x_i^{a,I} - x_i^{a,K}}{a} + D_i^L (1 - f_a) \frac{x_i^{L,I} - x_i^{L,K}}{a} \quad (40)$$

式中， $f_a$  为  $I$  与  $K$  的边界长度  $S$  上， $\alpha$  相界所占的体积分数；其余符号与前面各式相同。

至此，只要有一个确定结晶界面单元的判断方法，即可进行多组元合金凝固过程初生相生长形貌计算。结晶界面的位置可以将温度场计算和扩散场计算相耦合。当给定单元计算出的实际温度  $T_a$  和合金的中固相  $\alpha$  的凝固温度  $T_g^\alpha$  相等，则表明该单元位于结晶界面。Jacot 和 Rappaz 等<sup>[42-43]</sup>采用最早应用于液体流动的所谓 PLIC 代数式进行界面曲率的计算。在实际计算过程中，需要考虑界面曲率过冷度对结晶界面实际温度的影响，即凝固温度可表示为：

$$T_g^\alpha = T_L^\alpha(x_1^{L,I}, x_2^{L,I}, \dots, x_n^{L,I}) - \Delta T_r \quad (41)$$

其中， $T_L^\alpha(x_1^{L,I}, x_2^{L,I}, \dots, x_n^{L,I})$  是由界面液相合金成分决定的平衡液相线温度； $\Delta T_r$  与界面能的各向异性相关，表示为：

$$\Delta T_r^K = \frac{K^K [\sigma(\theta) + \sigma''(\theta)]}{\Delta s_f} \quad (42)$$

式中， $K^K$  是反映微分单元  $K$  的方向与结晶界面法线方向取向相关的参数， $\Delta s_f$  为熔化熵； $\sigma(\theta)$  为取向相关的界面张力； $\sigma''(\theta)$  是与  $\theta$  相关的界面张力二次修正量。 $\sigma(\theta)$  可采用以下公式计算：

$$\sigma(\theta) = \sigma_0 [1 + \varepsilon_m \cos(m(\theta - \theta_0))] \quad (43)$$

式中， $\sigma_0$  为界面张力平均值； $\varepsilon_m$  为各向异性特征参数； $m$  是固相几何对称性参数； $\theta_0$  为择优生长方向的取向角，对应于界面能最大的取向。

### 3.3 相场模型

相场模型是近年来凝固模拟研究的热点，该方法可以成功进行多元多相合金凝固组织形态的研究<sup>[44-47]</sup>。

对于多元合金的单相凝固，首先定义一个相场参数  $\phi$  进行相分布的描述。对于任意单元， $\phi = 1$  表示该单元为固相， $\phi = 0$  表示该单元为液相，而  $0 < \phi < 1$  的单元则位于凝固界面。因此，只要定义出  $\phi$  的空间分布，即可获得凝固界面的形貌。 $\phi$  的空间分布函数  $h(\phi)$  采用下式计算<sup>[45]</sup>：

$$h(\phi) = \phi^3 (6\phi^2 - 15\phi + 10) \quad (44)$$

在相场模型中，Gibbs 自由能的密度分布可以表示为：

$$g(\phi, w, T) = \frac{1}{2} \varepsilon^2 |\nabla \phi|^2 + \frac{1}{4\omega} \phi^2 (1 - \phi^2) + g^b(\phi, w, T) \quad (45)$$

式(45)反映出自由能密度为物相 ( $\phi$ )、成分 ( $c$ ) 和温度 ( $T$ ) 的函数。式中右边前 2 项为界面自由能，而第 3 项为体积自由能。对于单相凝固的情况，

$$g^b(\phi, c, T) = h(\phi) g^S(w_1^S, w_2^S, \dots, T) + [1 - h(\phi)] g^L(w_1^L, w_2^L, \dots, T) \quad (46)$$

式中， $g^S(w_1^S, w_2^S, \dots, T)$  和  $g^L(w_1^L, w_2^L, \dots, T)$  分别

为固相和液相的体积分数,是成分和温度的函数。此处成分用质量分数  $w$  表示,上标 S 和 L 分别表示固相和液相,下标 1, 2, …, 分别表示不同的元素。

在整个计算域内的自由能可以表示为:

$$G = \int_V g(\phi, w, T) dV \quad (47)$$

系统的组织形态由如下热力学第二定律,以及质量与能量守恒定律控制,

$$\frac{\delta G}{\delta \tau} \leq 0 \quad (48)$$

$$\left( \frac{\partial w_n}{\partial \tau} \right) \Big|_{\phi, w_n, T} = - \nabla \cdot J_n \quad (49)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \tau} \right) \Big|_{\phi, w} = - \nabla \cdot J_T \quad (50)$$

式中,  $J_n$  和  $J_T$  分别为溶质  $n$  和热的流量通量。式(48)可以写为:

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\delta G}{\delta \phi} \right)_{w, T} \left( \frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_{w, T} + \sum_n \left( \frac{\delta G}{\delta w_n} \right)_{\phi, w_n, T} \left( \frac{\partial w_n}{\partial \tau} \right)_{\phi, w_n, T} \\ & + \left( \frac{\delta G}{\delta T} \right)_{\phi, w} \left( \frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{\phi, w} \leq 0 \end{aligned} \quad (51)$$

由式(48)~(51)得出:

$$\left( \frac{\delta G}{\delta \phi} \right)_{w, T} \left( \frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_{w, T} \leq 0 \quad (52)$$

$$J_T \cdot \nabla \left( \frac{\partial g^b}{\partial T} \right)_{\phi, w} \leq 0 \quad (53)$$

$$\sum_n J_n \cdot \nabla \left( \frac{\partial g^b}{\partial w_n} + \frac{\partial g^b}{\partial w_{sol}} \frac{\partial w_{sol}}{\partial w_n} \right)_{\phi, w_n, T} \leq 0 \quad (54)$$

式中,  $w_{sol} = 1 - w_1 - w_2 - \dots$  表示溶质浓度。而式(52)和(53)满足如下关系式:

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial \tau} \right)_{w, T} = - M_\phi \left( \frac{\delta G}{\delta \phi} \right)_{w, T} \quad (55)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{\phi, w} = \nabla \cdot [M_T \nabla \left( \frac{\partial g^b}{\partial T} \right)_{\phi, w}] \quad (56)$$

式中,  $M_\phi$  和  $M_T$  分别为相场和热迁移率。

将式(45)代入式(53),并考虑式(43)所示的界面能各向异性,则可进行固相演变过程的数值计算。

#### 4 多相凝固组织形态分析

多组元合金凝固过程的复杂性更多的体现在多相同时析出的情况。各个相的生长是相互影响的,组织结构将变得非常复杂。图 7 所示是 Al-13Cu-17Ag(原子百分数)合金定向凝固条件下形成的  $\alpha$ (Al)- $Ag_2Al$ - $Al_2Cu$  三元共晶组织<sup>[44]</sup>。图 8 所示是 Ti-5Al-6.5Si-5Nb 合金的凝固组织<sup>[48]</sup>,由  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $(Ti, Nb)_5(Si, Al)_3$  和  $(Ti, Nb)_3Si$  4 个相构成,并且形成极不规则的分布。

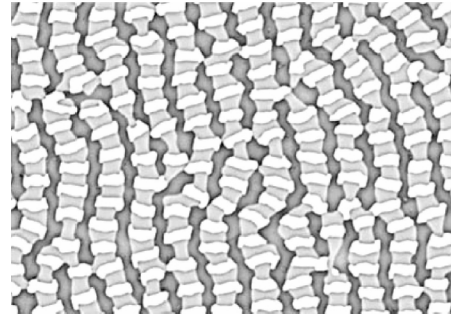


图 7 Al-13Cu-17Ag 合金定向凝固条件下形成的三元共晶:白色相为  $Ag_2Al$ ,浅灰色相为  $Al_2Cu$ ,深灰色相为  $\alpha-Al$

Fig 7 Three-Phase eutectic pattern in cross section formed after unidirectional solidification for ternary Al-13Cu-17Ag alloy: white phase— $Ag_2Al$ , light grey— $Al_2Cu$ , and dark grey— $\alpha-Al$

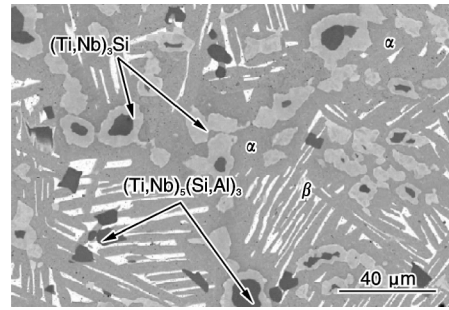


图 8 Ti-5Al-6.5Si-5Nb 合金的凝固组织的 SEM 照片

Fig 8 SEM micrograph of solidification structure of Ti-5Al-6.5Si-5Nb alloy

可以看出,对于多相组织,很难用一个简单的参数进行描述。其形成规律的讨论也将变得非常复杂,虽然已经有人试图对三元共晶的协同生长过程进行定量描述<sup>[49-50]</sup>,但仍不成熟。定性分析,多相凝固组织形成规律符合如下若干原则。

(1) 初生相约束原则在大多数多元合金凝固中,往往是初生相首先单相生长。从而使得其附近的液相成分发生变化,达到其它相形成的条件时发生多相生长。次生相的生长依附于初生相,甚至是在初生相的晶粒或枝晶间进行,因而其生长形态受初生相的约束。

(2) 协同生长的原则多相凝固过程中往往发生多个相的同时生长,如共晶(包括枝晶间的共晶),或包晶生长。某一相生长所排出的溶质可能恰恰是另外一相生长所需要的组成元素,因而多相协同生长。在其生长界面前沿形成互扩散的浓度场。

(3) 溶质守恒原则在不与环境发生物质交换的条件下,凝固系统内部的所有元素的总量是维持恒定的。该



守恒条件可用式(11)表示。根据溶质守恒条件可以进行各相体积分数的估算。

(4) 热力学稳定性原则所有结晶相,包括亚稳定相,必须在其自由能低于原始液相的自由能时才有可能形成,或者新的结晶相形成过程的自由能是下降的。

(5) 界面能最小原则在多相共存条件下,体系的自由能越低,系统就越稳定。在各个相的体积分数一定的条件下,其总的自由能是由各相之间的界面能决定的。自由能最小,也即界面能最小。在由多相构成的体系中,总的界面能应为所有两相之间界面能的求和,可以表示为:

$$\sigma_{\text{tot}} = \sum_{j \neq k} \int_{A_{jk}} \sigma^{jk} dA_{jk} \quad (57)$$

式中,  $\sigma^{jk}$  为  $j$  相和  $k$  相之间的界面能,该界面能是与晶体学取向相关的;  $A_{jk}$  是  $j$  相和  $k$  相之间的界面面积。

理想的凝固组织形貌应该是使式(57)确定的总界面能  $\sigma_{\text{tot}}$  取最小值。

## 5 结论与展望

微观组织是将材料的制备加工工艺与其使用性能相联系的核心问题。凝固成形作为一种极其重要的材料高效加工技术和几乎所有金属材料制备过程必须经历的环节是材料科学与工程的重要分枝。通常认为,现代凝固理论是从上世纪50年代逐渐发展起来的。但直到本世纪初,凝固理论模型只能对单元和二元合金进行定量描述。实际上,具有应用价值的工业合金几乎都是多元的,某些高温合金的主要合金化元素超过10种,其中强化相也不止1种。为了实现工业合金凝固过程的量化描述,从而为在过程上进行凝固组织的精确控制,近年来人们在多元多相合金凝固原理研究方面进行了大量探索。本文对该领域在以下几个方面的成果进行了综述:

(1) 采用热力学原理与扩散动力学的分析,实现多组元合金凝固过程的分凝行为、凝固路径和相析出规律的预测;

(2) 描述多组元合金初生单相凝固过程生长形貌演变规律的二元合金凝固扩展模型、界面寻踪模型和相场分析方法;

(3) 控制多元多相合金凝固组织的形成与形貌的演变若干基本原则约束,包括初生相约束原则,协同生长的原则,溶质守恒原则,热力学稳定性原则和界面能最小原则。

多元多相合金凝固原理的研究还处于起步阶段;未来的研究重点应侧重于以下几个方面:

(1) 以热力学模型和热物理性能为基础,建立基于热力学数据库的凝固路径、相结构、亚稳相、结构缺陷

预测的数值模型;

(2) 确立不同尺度的多组元合金凝固理论模型,建立跨尺度理论模型之间的合理关联,从最基本的物理参数入手,形成完整描述凝固过程的理论模型;

(3) 探索多组元合金熔体结构演变规律的操控原理,建立非平衡材料成分与凝固工艺设计一体化的理论,以期对材料的性能带来根本性的改善,并探索获得全新的先进材料的新技术;

(4) 研究熔体、固体以及结晶界面与电磁场的作用机理,揭示电磁场作用下多组元合金凝固过程的组织演变规律,为铸造过程的物理场控制奠定理论基础。

## 参考文献 References

- [1] Boettinger W J, Coriell S R, Greer A L, *et al.* Solidification Microstructures: Recent Developments, Future Directions [J], *Acta Materialia*, 2000, 48: 43-70.
- [2] Cao H, Zhang C, Zhu J, *et al.* Experiments Coupled with Modeling to Establish the Mg-Rich Phase Equilibria of Mg-Al-Ca [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56: 5245-5254.
- [3] Andersson J O, Helander T, Höglund L, *et al.* Thermo-Calc & DICTRA, Computational Tools for Materials Science [J]. *Calphad*, 2002, 26: 273-312.
- [4] Cheynet B, Chevalier P, Fischer E. ThermoSuite [J]. *Calphad*, 2002, 26: 167-174.
- [5] Davies R H, Dinsdale A T, Gisby J A. MTDATA-Thermodynamic and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory [J]. *Calphad*, 2002, 26: 229-271.
- [6] Bale C W, Chartand P, Decterov S A, *et al.* FactSage Thermodynamic Software and Databases [J]. *Calphad*, 2002, 26: 189-228.
- [7] Chen S L, Daniel S, Zhang F, *et al.* The PANDAT Software Package and Its Applications [J]. *Calphad*, 2002, 26: 175-188.
- [8] Dinsdale A. SGTE Data for Pure Elements [J]. *Calphad*, 1991, 15: 317-425.
- [9] Hack K. *The SGTE Casebook: Thermodynamics at Work* [M]. London: The Institute of Materials Press, 2008.
- [10] Miettinen J. Thermodynamic Description of Solution Phases of Systems Fe-Cr-Si and Fe-Ni-Si with Low Silicon Contents and with Application to Stainless Steels [J]. *Calphad*, 1999, 23: 249-262.
- [11] Saunders N. Phase Diagram Calculations for Commercial Al Alloys [J]. *Materials Science Forum*, 1996, 217/222: 667-672.
- [12] Dupin N, Sundman B. A Thermodynamic Database for Ni-Base Superalloys [J]. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2001, 30: 184-192.
- [13] Butle C J, McCartney D G, Small C J, *et al.* Solidification

- Microstructures and Calculated Phase Equilibria in the Ti – Al – Mn System[J]. *Acta Materialia*, 1997, 45: 2 931 – 2 947.
- [14] Ansara I, Chatillon C, Lukas H L, *et al.* A Binary Database for III-V Compound Semiconductor Systems [J]. *Calphad*, 1994, 18: 177 – 222.
- [15] Belov N A, Eskin D G, Avxentieva N N. Constituent Phase Diagrams of the Al – Cu – Fe – Mg – Ni – Si System and Their Application to the Analysis of Aluminium Piston Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 4 709 – 4 722.
- [16] Flemings M C. *Solidification Processing* [M]. New York: McGraw-Hill, 1974.
- [17] Xie F, Yan X, Ding L, *et al.* A Study of Microstructure and Microsegregation of Aluminum 7050 Alloy[J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, A355: 144 – 153.
- [18] Du Q, Eskin D G, Katgerman L. An Efficient Technique for Describing a Multi-Component Open System Solidification Path[J], *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2008, 32: 478 – 484.
- [19] Cefalu S A, Krane M J M. Microsegregation in Open and Closed Multicomponent Systems[J]. *Materials and Engineering*, 2003, A359: 91 – 99.
- [20] Jie W Q. Further Discussions on the Solute Redistribution during Dendritic Solidification of Binary Alloys[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1994, 25B: 731 – 739.
- [21] Vušanović I, Šarler B, Krane M J M. Microsegregation during the Solidification of an Al – Mg – Si Alloy in the Presence of Back Diffusion and Macrosegregation[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 413/414: 217 – 222.
- [22] Yan X, Chen S, Xie F, *et al.* Computational and Experimental Investigation of Microsegregation in an Al-Rich Al – Cu – Mg – Si Quaternary Alloy[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 2 199 – 2 207.
- [23] Larouche D. Computation of Solidification Paths in Multiphase Alloys with Back-Diffusion[J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2007, 31: 490 – 504.
- [24] Maugis P, Hopfe W D, Morral J M. Degeneracy of Diffusion Paths I Ternary, Two Phase Diffusion Couples[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79: 7 592 – 7 595.
- [25] Maugis P, Hopfe W D, Morral J M, *et al.* Multiple Interface Velocity Solutions for Ternary Biphasic Infinite Diffusion Couples [J]. *Acta Materialia*, 1997, 45: 1 941 – 1 954.
- [26] Smith V G, Tiller W A, Rutter J W. A Mathematical Analysis of Solute Redistribution during Solidification [J]. *Canadian Journal of Physics*, 1955, 33: 723.
- [27] Zhang Ruijie(张瑞杰). *Description in Thermodynamics and Its Application during Solidification for Multi-Component Multi-Phase Alloys* (多元多相合金的热力学描述及其在凝固过程中的应用)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2004.
- [28] Ludwig A, Pustal B, Herlach D M, *et al.* General Concept for a Stability Analysis of a Planar Interface under Rapid Solidification Conditions in Multicomponent Alloy Systems[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 304/306: 277 – 280.
- [29] Hunziker O. Theory of Plane Front and Dendritic Growth in Multi-Component Alloys[J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 4 191 – 4 203.
- [30] Rappaz M, David S A, Vitek J M, *et al.* Analysis of Solidification Microstructures in Fe – Ni – Cr Single Crystal Welds[J]. *Metall Trans A*, 1990, 21: 1 767 – 1 782.
- [31] Rappaz M, Boettinger W J. On Dendritic Solidification of Multi-Component Alloys with Unequal Liquid Diffusion Coefficients [J]. *Acta Mater*, 1999, 47(11): 3 205 – 3 219.
- [32] Pines V, Chait A, Zlatkowski M, *et al.* Equiaxed Dendritic Solidification in Supercooled Melts [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 197: 355 – 363.
- [33] Rappaz M, Boettinger W J. On Dendritic Solidification of Multi-Component Alloys with Unequal Liquid Diffusion Coefficients [J]. *Acta Mater*, 1999, 47: 3 205 – 3 219.
- [34] Han Q Y, Hu H Q, Zhong X Y. Models for the Isothermal Coarsening of Secondary Dendrite Arms in Multicomponent Alloys [J]. *Metall Trans B*, 1997, 28: 1 185 – 1 187.
- [35] Roosz A, Halder E, Exner H E. Numerical Calculation of Microsegregation in Coarsened Dendritic Microsegregation[J]. *Mater Sci & Tech*, 1986(2): 1 149 – 1 155.
- [36] Trivedi R, Kurz W. Dendritic Growth[J]. *Inter Mater Rev*, 1994, 39: 49 – 74.
- [37] Kurz W, Fisher D J. Dendrite Growth at the Limit of Stability: Tip Radius and Spacing[J]. *Acta Metall*, 1981, 29: 11 – 20.
- [38] An G Y, Liu L X, Gu G D. Effect of Ce on the Interface Stability and Dendrite Arm Spacing of Al-Cu Alloys[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1987, 83: 96 – 100.
- [39] Kattamis T Z, Coughlin J C, Flemings M C. Influence of Coarsening on Dendrite Arm Spacing of Aluminum Copper Alloys[J]. *Trans Metall Society of AIME*, 1967, 239: 1 504 – 1 511.
- [40] Roosz A, Exner H E. Numerical Modelling of Dendritic Solidification in Aluminium Rich Al – Cu – Mg Alloys[J]. *Acta Metall Mater*, 1990, 38: 375 – 380.
- [41] Kraft T, Rettenmayr M, Exner H E. An Extended Numerical Procedure for Predicting Microstructure and Microsegregation of Multicomponent Alloys [J]. *Modelling Simul Mater Sci Eng*, 1996(4): 161 – 177.
- [42] Jacot A, Rappaz M. A Pseudo-Front Tracking Technique for the Modelling of Solidification Microstructures in Uti-Component Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2002, 50: 1 909 – 1 926.
- [43] Du Q, Jacot A. A Two-Dimensional Microsegregation Model for the Description of Microstructure Formation during Solidification in Multicomponent Alloys; Formulation and Behaviour of the Model[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 3 479 – 3 493.
- [44] Hecht U. Multiphase Solidification in Multicomponent Alloys[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2004, 46: 1 – 49.

- [45] Qin R S, Wallach E R. A Phase-Field Model Coupled with a Thermodynamic Database [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 6 199 – 6 210.
- [46] Böttger B, Eiken J, Steinbach I. Phase Field Simulation of Equiaxed Solidification in Technical Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54: 2 697 – 2 704.
- [47] Nestler B, Garcke H, Stinner B. Multicomponent Alloy Solidification: Phase-Field Modeling and Simulations [J]. *Physical Review E*, 2005, 71: 041 609.
- [48] Antonova N, Firstov S A, Miracle D B. Investigation of Phase Equilibria in the Ti – Al – Si – Nb System at Low Nb Contents [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 3 095 – 3 107.
- [49] Himemiya T, Umeda T. Three-Phase Planar Eutectic Growth Models for a Ternary Eutectic System [J]. *Materials Transactions, JIM*, 1999, 40(7): 665 – 674.
- [50] Himemiya T. Growth Models of Two-Phase Eutectic Cell in a Ternary Eutectic System; a Phase Selection Map [J]. *Materials Transactions, JIM*, 1999, 40(7): 675 – 684.

## BEPCII 超导备用腔高功率耦合器测试达到 400 kW 连续波功率

日前,由中科院高能物理研究所(以下简称高能所)自主研制的 BEPCII 500 MHz 超导备用腔高功率耦合器借助日本 KEK 高频测试台顺利通过了高功率老练测试,功率达到了连续波 420 kW 以上,位于国际同类设备先进水平。老练测试结果表明,高功率耦合传输稳定,高功率下高频性能和热负载承受性能良好,真空特性良好。这表明经过反复摸索和研究,高能所加速器中心高频科研人员和参研人员已掌握了高功率输入耦合器的设计和研制技术,并形成了比较成熟的工艺路线。这也标志着高能所在大型超导加速器高功率输入耦合器自主研制上的道路上又迈上了一个新的台阶。

众所周知,像 BEPCII 这样的高亮度大流强加速器随着束流流强的不断提高,高频功率的需求将不断攀升,相应地要求输入耦合器的耦合功率能力随之提升。输入耦合器的高功率耦合能力是大流强加速器束流流强提高的制约因素之一,因此输入耦合器愈来愈成为高功率射频微波领域的核心部件之一,世界上许多大型加速器实验室投入了相当多精力对其进行性能研究和设备研制。

高功率耦合器的研制技术颇具挑战性。目前,世界上只有极少数加速器实验室研制的高功率耦合器达到了连续波 400 kW 以上。高能所研制成功的连续波 400 kW 功率耦合器可用于替代昂贵的同类进口设备,用于 BEPCII 超导高频系统运行备份和超导备用腔(均仅要求输入功率达到 140 kW),摸索和凝炼而成的技术路线及工艺流程也可应用于其它类型的大流强加速器的功率输入耦合器,为其自主研制奠定了重要基础。(摘自中国科学院网站)

## 中科院大连化学物理所物理吸附储氢材料研究取得新进展

氢能源作为一种零污染、可再生能源日益受到重视,并成为洁净能源研究领域的国际前沿课题和热点。储氢问题是氢能源领域的一项重要课题。目前储氢研究包括化学储氢和物理储氢两个领域。物理吸附利用微孔材料物理吸附氢分子,因其在特定条件下对氢气具有良好、可逆的热力学吸附、脱附性能而受到广泛研究。提高材料对氢气的吸附作用使氢分子更容易、更牢固地吸附在微孔材料的表面或孔隙中,已成为进一步提高微孔材料储氢量的一条重要途径。

最近,中科院大连化学物理研究所邓伟侨所在的研究组及合作者使用锂离子掺杂技术,提高微孔共轭聚合物对氢气的吸附焓从而提高材料的储氢量。理论模拟发现,锂离子在共轭体系上对氢气有增强的吸附作用,可以使氢分子更牢固地吸附在微孔材料中。实验上,通过催化聚合 1, 3, 5 – 三乙炔苯制备较大比表面积的三维微孔共轭聚合物(CMP)作为吸附载体,其网络结构中的碱性活性基团碳碳叁键吸附锂离子。锂离子有效提高了材料对氢分子的吸附焓。研究表明,当锂离子的掺杂比例在 0.5% (质量分数,下同)时,材料储氢能力最强,对氢气的吸附焓为 8.1 kJ/mol。该材料在 77 K 和 0.1 MPa 条件下,储氢量高达 6.1%,刷新了同等条件下的物理吸附储氢的纪录,远远高于碳纳米材料(3.0%)和金属框架化合物(2.5%)。

该研究工作以通讯形式刊登在近期的《德国应用化学》(Angew. Chem. Int. Ed.) (2010, 49: 3 330 – 3 333. DOI: 10. 1002/anie. 200906936),并被选为热点文章。(摘自中国科学院网站)

