

特约专栏

## 凝固原理的前沿进展及其应用

介万奇

(西北工业大学材料学院 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072)

**摘要:** 凝固原理是揭示液固相变过程基本规律的学科领域。基于凝固原理的材料制备与成形加工技术即是凝固技术。凝固技术的应用包括铸件、铸锭的铸造, 以及各种金属与非金属材料的熔体法晶体生长。在综合分析凝固技术应用背景的基础上, 讨论了凝固原理和凝固技术的发展现状。归纳了不同材料加工技术所对应的凝固条件, 指出不同加工工艺中凝固过程的差异仅在于对应的温度梯度和冷却速率的不同。进而从工程实践的角度分析了凝固技术研究的前沿方向, 指出多组元合金凝固原理, 近快速凝固原理与技术, 以及多层次凝固分析及其跨尺度耦合是凝固原理与技术研究的发展前沿。最后, 分别探讨了铸件、铸锭铸造以及熔体法晶体生长过程中的核心凝固问题与过程控制的原则。

**关键词:** 凝固原理与技术; 铸件; 铸锭; 熔体法晶体生长

**中图分类号:** TG244 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)06-0321-06

## Progress of Solidification Principles and the Applications

JIE Wanqi

(State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering,  
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The theories to describe the liquid to solid transformation behaviors are defined to be solidification principles. The materials processing technologies based on controlled liquid to solid transformation processing are solidification technologies. This review paper summarized the applications, including shape casting, ingot casting and crystal growth. The progress of solidification researches of both principles and technologies were then analyzed. The solidification conditions corresponding to different applications were summarized. It was pointed out that the variant solidification technologies can be defined according to the difference of temperature gradient and cooling rates. Furthermore, from the point view of practical applications, the research frontiers were discussed, which should be the solidification principles of multi-component alloys, near rapid solidification principles and technologies, and description of the solidification process in different scales and the correlation among different scales. Finally, the solidification problems related to the shape casting, ingot casting, and melt growth of single crystals, were discussed.

**Key words:** solidification principles and technologies; shape casting; ingot casting; melt growth of single crystals

### 1 前言

凝固原理是揭示液固相变过程基本规律的学科领域。基于凝固原理的材料制备与成形加工技术即是凝固技术。液固相变过程遵从一定的热力学和动力学原理, 按照特定的路径进行。进行热力学状态和动力学输运过程的控制可实现对材料凝固组织和性能的控制。认识和了解凝固过程的基本原理和规律是发展材料先进制备、

成形和加工技术的创新源头。反过来, 从材料和工件的性能需求出发, 设计和优化的材料微观组织也往往需要通过合适的凝固控制工艺来实现。因此, 揭示不同材料的凝固条件与凝固组织之间的定量关系成为材料科学的一个重要分支。

材料制备与成形过程的凝固条件变化范围很大, 仅凝固速率变化的跨度就达到十几个数量级, 凝固过程的尺度从几个微米到数米, 跨度达到6~7个数量级。材料中合金元素最多也可达到10余种。因此, 凝固过程是一个多维度、多尺度的复杂过程。本文试图从多维度的凝固条件入手, 分析凝固过程的基本规律和共性原理的最新进展, 及其在工程材料合成、制备和成形加工过程中的应用。

收稿日期: 2014-05-14

作者简介: 介万奇, 男, 1959年生, 教授, 博士生导师, Email: jwq@nwpu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.06.01

## 2 凝固技术的应用背景及其现有理论的局限性

凝固条件千变万化,但从液-固相转变过程来看,可以抽象为从液相到液-固两相混合区,再到固相区转变的过程。这一过程由冷却速率( $R$ )和温度梯度( $G$ )两个参数控制。不同的材料制备与成形加工技术所对应的冷却速率与温度梯度变化的大致范围如图 1 所示,随着凝固原理的研究和技术的进步,这些范围在逐渐扩大。

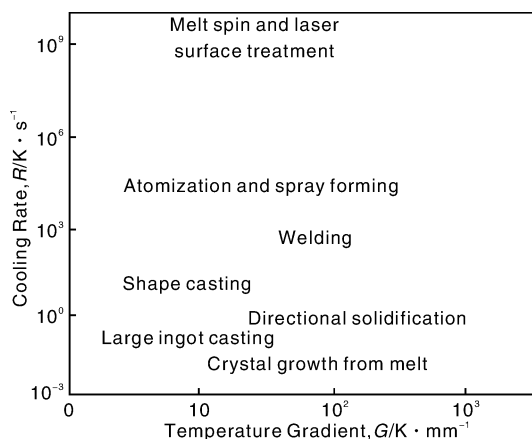


图 1 不同材料制备加工技术对应的温度梯度和冷却速率范围

Fig. 1 Corresponding cooling rates and temperature gradients in the solidification of different materials processing technologies

凝固界面及组织结构演变与凝固条件(冷却速率和温度梯度)的对应关系可以用 Kurz 教授绘制的示意图(图 2)表示。图 2 中温度梯度与凝固速率的乘积即为冷却速率。在大温度梯度和低凝固速率下可以获得平面凝固界面,这是熔体法人工晶体生长所对应的凝固条件。随着冷却速率的增大和温度梯度的减小,即  $R/G$  的增大,将会出现胞状凝固界面。继续增大  $R/G$  值会导致树枝晶的出现,这是当今航空发动机定向和单晶叶片铸造过程的凝固条件。当  $R/G$  到达一定数值时则可形成等轴晶凝固组织,这是传统铸件和铸锭的凝固条件。熔焊过程对应的  $R/G$  值更大。继续增大  $R/G$  值,则进入快速凝固的范畴,此时凝固远离热力学平衡条件,形成非平衡凝固组织,乃至纳米晶、非晶组织。

凝固组织的转变条件随着合金成分的复杂化而出现多样化的转变规律。因此,合金元素的种类和含量成为凝固组织转变的另外一个维度。

凝固组织的转变条件还与熔体处理状态等密切相关。人为的在熔体中引入异质结晶核心则会促使等轴晶在更低的  $R/G$  值下形成,并使晶粒细化。而要获得柱状晶的定向凝固组织,则需要采用特殊的措施去除熔体

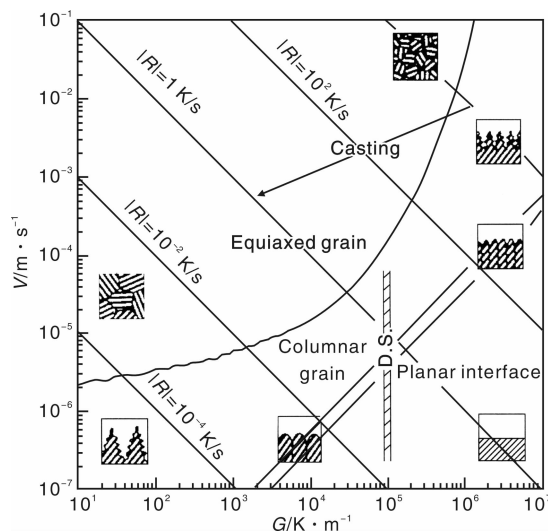


图 2 凝固组织随温度梯度和凝固速率的变化趋势<sup>[1]</sup>

Fig. 2 Dependence of solidification microstructures on the temperature gradient and growth velocity<sup>[1]</sup>

中的异质结晶核心。

如果将铸件、铸锭或者晶体生长体系作为一个整体来看,凝固过程的顺序将是三维的。温度场和溶质浓度的变化会导致熔体的对流。因此,实际凝固过程是一个温度场、扩散场、对流场三场与相变耦合的非稳态过程。

尽管从 20 世纪 50 年代起,凝固理论和技术取得了长足的发展,但目前仍然面临许多具有挑战性的问题。凝固原理与技术研究的前沿问题可以概括为:①多元多相合金非平衡凝固行为的热力学与动力学问题;②凝固过程的多层次表征及跨层次耦合原理;③非平衡凝固过程中熔体-界面-传输的协同调控原理;④多物理场及高能束作用下的合金凝固行为及其控制原理。

## 3 凝固原理与技术的研究前沿

近年来凝固原理和技术的研究面临一次新的跨越,人们正在探索新的研究手段和新的理论体系,以期从以下几个方面取得突破。

### 3.1 多组元合金凝固原理的研究

多元材料凝固过程的基本参数与单质和二元合金的区别如图 3 所示。对于单质材料,其凝固组织仅仅取决于传热参数、结晶潜热和界面能的各向异性。对于二元合金,除了上述参数之外,需要考虑结晶界面溶质分凝和溶质在液相和固相中的扩散。直到 20 世纪末,凝固原理研究的核心主要是以二元合金为背景,进行解析模型和数值计算的分析。但当合金元素的含量增加到 3 元以上时,凝固分析的参数迅速增加。对于  $n$  元合金,就会有  $n-1$  个溶质分凝因数和

$2(n-1)^2$  个扩散系数参数, 即对于 3 元合金, 会出现 2 个溶质分凝因数和 8 个扩散系数参数。而对于 4 元合金, 则有 3 个分凝因数和 18 个扩散系数参数。此外, 对于多组元合金, 溶质分凝因数和扩散系数存在强交互作用, 人们已经无法获得凝固过程的解析解。为此, Boettinger 等<sup>[2]</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际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

该领域的研究热点。Chang 等<sup>[3]</sup>首先采用热力学计算方法分析了多组元合金的凝固过程。然而, 单纯热力学分析的局限性在于无法揭示冷却速率对凝固过程成分演变和相析出次序的影响。张瑞杰等<sup>[4]</sup>首先探索了将相图计算方法与动力学分析相结合进行凝固过程的研究方法。杜勇<sup>[5]</sup>研究团队近年来建立了更为完善的计算方法和数据库, 使得相图计算与扩散动力学分析相结合进行凝固组织预测, 成为当前多组元合金凝固过程研究的主要方法。

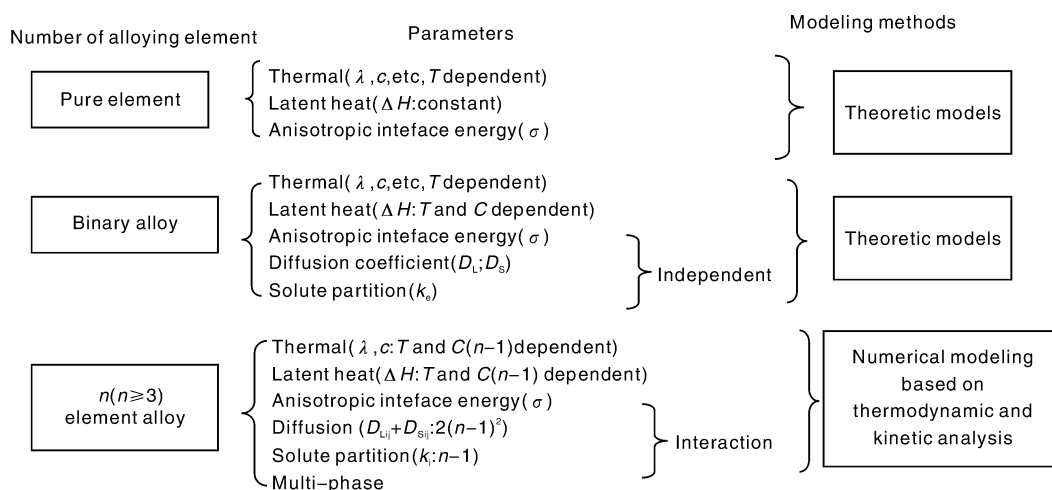


图3 合金组元数量对凝固分析模型复杂性的影响

Fig. 3 Complexity of the solidification modeling corresponding to number of alloying elements

### 3.2 近快速凝固原理与技术

作者课题组将结晶界面上的溶质分凝仍然符合热力学平衡条件, 但固相和液相中的溶质扩散滞后, 偏离平衡的凝固过程定义为近快速凝固, 如图 4 所示。在极低冷却速率下的近平衡凝固过程可以采用热力学分析方法

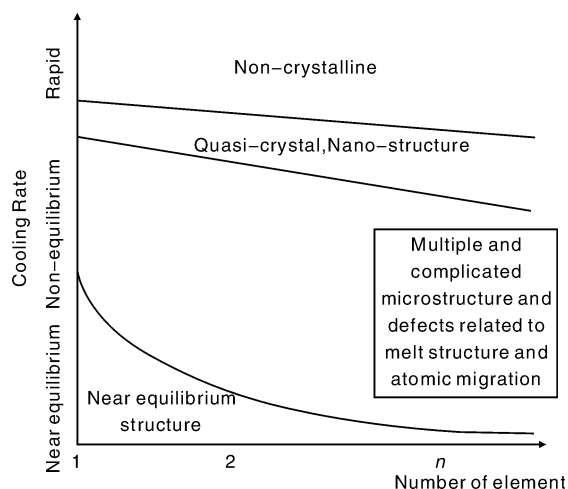


图4 近快速凝固的研究范畴及其核心问题

Fig. 4 Research category and key problems of near rapid solidification process

描述。而大冷却速率下的非平衡凝固, 人们已经放弃了建模分析的尝试。介于二者之间的近快速凝固过程, 仍有可能进行理论描述。人们对该过程的重视还在于当今重要的材料制备和成形技术均是在该条件下完成凝固过程的。这一区域的凝固过程具有典型的复杂性和多样性。随着合金组元数目的增大, 其复杂性更为突出。然而在该范围进行凝固过程基本原理的研究, 蕴藏着新材料研制和先进材料制备成形方法创新的大量契机。

### 3.3 多层次凝固分析及其跨尺度耦合

凝固过程的另一个特点是, 它是一个多层次耦合的过程, 如图 5 所示。在不同尺度上的凝固问题是不同的, 其描述参数和方法也是不同的。往往更小尺度上的分析结果则是较大尺度上的输入条件。

凝固过程微观结构控制的对象是原子尺度上的点缺陷、位错、层错、孪晶等。这些微结构与缺陷是由晶体的成键特性、原子堆垛、分凝行为以及应力因素决定的。同时, 从微观角度可以获得多元合金结晶界面的分凝系数、各向异性的界面能、扩散系数等基本参数, 从而为细观层次上的分析奠定基础。

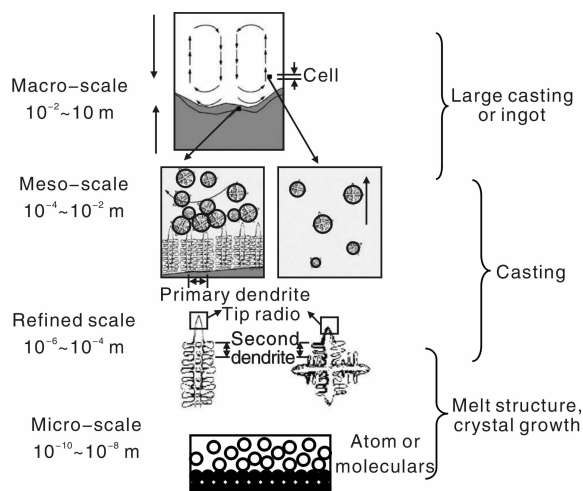


图 5 凝固过程研究的 4 个层次及其内涵

Fig. 5 Four scales and the content of solidification researches

细观结构包括晶粒内部的枝晶、胞晶等亚结构的形状与尺寸, 微观成分偏析, 晶界的形状与晶界偏析等单相结构, 以及多相合金中的相结构、位向关系、尺寸、形貌等。

介观层次上的特征参数包括液相区形成的固相颗粒分布与轮廓尺寸, 晶粒形态与尺寸, 两相区的固相分数分布, 固相分数随温度的变化规律, 液相成分随温度的变化规律, 两相区内液相流动通道的特征尺寸, 两相区与液相区及固相区的边界等。

宏观层次上的主要问题是长程温度场、对流, 凝固顺序与进程, 宏观偏析, 缩松、缩孔、应力、变形、裂纹等与凝固收缩相关的问题。

上述 4 个层次的凝固问题相互关联, 从微观到宏观每个层次都可为后一个层次提供基本参数和理论基础。将其作为一个整体考虑, 并探讨其跨层次的耦合问题, 则可以减少经验参数和人为假设, 建立科学严谨的理论体系。

## 4 典型材料制备与成形加工过程中的凝固问题

凝固原理与技术的突破, 不仅为新的材料设计理念带来技术手段, 同时也将使传统的材料加工技术的进步受益。对应于不同材料的制备与成型加工技术, 其凝固过程的核心问题和研究角度具有很大差异。以下结合铸锭凝固、铸件凝固和熔体法晶体生长过程, 分别分析其凝固过程的主要控制原理和方法。

### 4.1 铸件成形过程的凝固

铸件不需要变形加工, 仅通过简单热处理后即可使用, 因此, 其原始的凝固组织对其使用性能具有决定性的影响。铸件凝固组织控制的核心问题及其对应的凝固

理论如下:

**晶粒组织** 避免柱状晶的形成, 获得细小的等轴晶是铸件组织追求的目标。所涉及的凝固问题包括柱状晶向等轴晶转变的理论, 熔体中的形核理论, 一次枝晶间距与二次枝晶间距的调控理论。

**成分偏析** 成分偏析包括微观偏析和宏观偏析。微观偏析是由结晶界面上的溶质分凝行为和短程的扩散过程决定的, 而宏观偏析则起因于结晶界面上的溶质分凝, 受控于凝固过程两相区内的液相流动。宏观偏析仅在固溶体型合金大型铸件中形成, 其形成原理与铸锭凝固过程的情况相同。

**强化相的形成与分布** 强化相的形成取决于合金成分, 并可根据热力学原理或通过相图进行预测。但由于凝固过程的溶质分凝和由此引起的成分偏析, 使得强化相的形成变得复杂。其中直接由熔体凝固形成的强化相的数量(通常采用体积分数表示)可根据溶质分凝规律, 通过计算枝晶间熔体成分达到第二相析出条件时的残余量进行预测, 形貌则取决于第二相的生长特性, 受制于初生相的形貌。

**缩松与缩孔缺陷** 缩松与缩孔的形成是由液固相转变过程的体积收缩决定的。金属材料在液固相变过程中往往会产生 1% ~ 3% 体积收缩。在枝晶凝固的金属中, 发生于枝晶间的体积收缩若得不到液体的补充, 将形成弥散的微孔, 称之为缩松。而铸件中某些形成部分的凝固收缩得不到补充, 形成的集中空洞则称之为缩孔。通过调整铸件的温度场改变凝固顺序往往可以解决缩孔的问题, 而缩松的控制则是铸件铸造的难题之一。缩松控制的传统方法是控制枝晶过程“糊状区”(液固相混合区)的宽度, 或在铸件上设置大尺寸的冒口。近年来, 人们开发出多种强化凝固补缩的技术, 如反重力铸造技术、高压罐内的增压凝固控制技术等。

**应力与裂纹** 应力与裂纹的形成则是由固态或半固态条件下固相的热胀冷缩行为决定的。在以枝晶生长的半固态区域内形成骨架的枝晶降温引起的收缩会导致枝晶骨架的撕裂。撕裂的枝晶骨架如果能够得到液相的补充, 则会形成成分偏析带。如果得不到液相的补充, 则形成裂纹, 称之为热裂。而在完全凝固后的铸件冷却过程中, 非均匀冷缩则可能导致铸件中产生应力。该应力可能是导致铸件变形和尺寸变化的根源。二次应力超过一定值后还会导致铸件开裂, 称之为冷裂。

**夹杂与气孔** 夹杂与气孔是由合金液的熔体处理过程和充填铸型型腔的流动过程两个环节决定的。合金液中存在的固相或液相夹杂物随合金液冲入型腔中, 并凝固在铸件内形成的夹杂称为一次夹杂。合金液充型过程

的非平稳流动将合金液表面的氧化皮或浇铸系统中的外来夹杂物卷入铸件形成的夹杂称之为二次夹杂。铸件中的气孔可能来自于合金液流动过程不平稳卷入的气体,但更多情况下则是合金液中溶解的气体在液固相转变过程中,因溶解度的急剧下降而析出造成的。因此,熔体的除气、除渣处理和控制在充型过程的平稳液流,是防止铸件夹杂与气孔的关键环节。近年来发展的反重力铸造技术是控制夹杂和气孔缺陷最成功的铸造技术。

可以看出,对于铸件铸造过程,人们通常并不关心微观层次上的问题。因细观和介观层次上的凝固行为决定着铸件的凝固组织和性能,成为研究的重点。

#### 4.2 铸锭的凝固

铸锭的形状结构简单,但涉及的凝固问题则跨越了从微观、细观、介观到宏观4个层次。宏观偏析和裂纹是铸锭凝固过程控制的核心问题。微观偏析的描述可采用偏析比 $q$ 或偏析率 $\eta$ 表示,如式(1),(2):

$$q = \frac{w_{\max}}{w_{\min}} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{w - w_0}{w_0} \quad (2)$$

式中, $w_{\max}$ 和 $w_{\min}$ 分别是凝固组织中溶质质量分数的最大值和最小值。 $w$ 是特定位置的溶质质量分数, $w_0$ 是合金中平均溶质质量分数。

宏观偏析的形成取决于液固两相区内的液相流动,引起两相区中的液相流动的动力包括凝固收缩和自然对流。关于两相区的自然对流,可以用Darcy定律描述,已有大量文献可参考<sup>[6]</sup>。但其驱动力则是由凝固过程枝晶间的密度变化造成的。为此,作者提出了一个宏观偏析的控制参数 $B^{[7]}$ ,表示为式(3):

$$B = \frac{d\rho_L}{dT_L} = \frac{\partial\rho_L}{\partial T_L} + \frac{1}{m} \frac{\partial\rho_L}{\partial w_L} \quad (3)$$

由于 $T_L$ 可以表示为固相体积分数 $\varphi_S$ 的函数,且有 $\varphi_L + \varphi_S = 1$ ,因此可用 $B' = d\rho_L/d\varphi_L$ 代替 $B$ 作为宏观偏析的控制参数。对于溶质平衡分配系数 $k_0$ 小于1的合金元素,当 $B < 0$ (或 $B' < 0$ )时,两相区的液相向上流动,在铸件顶部形成正偏析,这是铸钢锭凝固过程的常见情况。反之,当 $B > 0$ (或 $B' > 0$ )时,液相向下流动,在铸件底部形成正偏析,这是铝合金等其他轻合金铸锭凝固过程的实际情况。因此,钢锭凝固过程控制的主要方法并不适合于铝合金铸锭凝固过程。

两相区内的液相流动也是造成凝固组织中沟槽偏析的根源。如果 $B \rightarrow 0$ (或 $B' \rightarrow 0$ ),则两相区中自然对流消失。因此,该参数可用于预测不同成分的合金宏观偏析形成倾向。

随着铸锭尺寸的增大,其内部热阻迅速增大,其温

度场的非均匀性变得非常突出。温度场的非均匀性是导致热应力的主要因素,特别是对于塑性较差的高合金化材料,当应力达到一定值时将导致铸锭的开裂。比如大型铝合金铸锭的凝固过程,其水冷的表面温度已经接近室温,而其内部温度则接近熔点,因此应力导致的开裂成为大型铝合金铸锭铸造的难题之一。借助数值计算方法,揭示铸锭凝固冷却条件对铸锭中应力分布的影响规律,可为铸锭凝固过程控制条件的优化提供极有价值的参考。从实践上实现铸锭凝固过程的优化条件往往也是一个极具挑战意义的工程技术问题。

#### 4.3 功能晶体的熔体生长

熔体法晶体生长是凝固过程的又一个重要的应用课题。与铸件和铸锭凝固过程不同的是,熔体法晶体生长需要对晶体中的位错、孪晶、沉淀相甚至点缺陷进行精确控制,才能获得功能晶体所需要的物理性能。熔体法晶体生长过程不允许有胞晶和枝晶的出现。因此,图5中所显示的细观和介观过程不存在,微观过程直接与宏观过程相耦合。典型的熔体法晶体生长过程包括Bridgman法,Czochralski法(下拉法,区熔法等。熔体法晶体生长的核心问题如下:

**结晶界面形貌** 结晶界面形貌通常包括宏观尺度上的形貌和微米尺度上的微观形貌。宏观形貌指宏观液固界面为凸面、平面还是凹面,如图6上部所示。微凸的结晶界面是有利于进行晶体结晶质量控制的生长方式。微观形貌则指液固界面在微米,乃至亚微米尺度上是理想的平滑界面,还是存在着图6下部局部放大图所示的凹凸不平的情况。凝固界面稳定性理论(包括成分过冷理论和MS动力学理论)是进行平界面控制的理论依据。

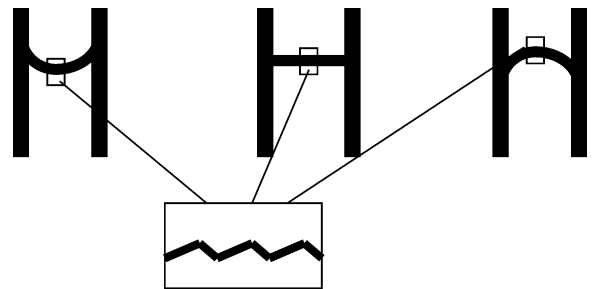


图6 结晶界面的宏观形貌(上)和微观形貌(下)

Fig. 6 Liquid-solid interface morphologies in macro-(up) and micro-(lower) scale

**晶体中的成分偏析** 工业上具有应用价值的晶体材料绝大多数是多组元的。即使单质的晶体,也不可避免的或多或少的存在着杂质元素。合金元素与杂质的偏析(非均匀分布)将导致材料性能的非均匀性,影响其使用性能。宏观的成分偏析是由结晶界面上的溶质分凝和

长程的输运决定的。液相中的对流是促使宏观偏析形成的主要原因。微观成分偏析则是由平面结晶界面被破坏,形成胞状界面造成的。控制液相中的溶质输运可以减少宏观偏析,提高温度梯度或降低生长速率则有利于获得平面结晶界面,抑制微观成分偏析。

**位错与孪晶的形成** 位错和孪晶是引起晶体性能和利用率降低的重要问题。控制位错和孪晶的形成也是晶体结晶质量控制的主要内容。决定位错和孪晶形成的主要因素是:外延生长中籽晶中的孪晶与位错延伸,晶体生长过程的热应力导致的位错或孪晶的形成,成分偏析引起的位错,夹杂周围的应力引起的位错等。

**夹杂相的形成** 晶体中夹杂相的形成有两个途径,其一是晶体中结晶界面附近液相中固相颗粒的卷入,或结晶界面附近液相中的溶质富集导致新相由液相中直接析出。平面结晶界面的失稳形成胞状界面往往是导致第二相析出的诱因。其二是结晶结束后,晶体中过饱和溶质脱溶,从固相析出。回退性溶解度特性往往是导致沉淀相析出的主要根源。

凝固原理揭示了凝固缺陷与凝固条件之间的对应关系。依据这些关系,设计合理的凝固条件,可以实现晶体结晶质量的控制。

随着科学技术的不断进步和交叉学科研究的进展,凝固控制新技术也不断出现。近年来以下几个方面的凝固控制技术受到人们的广泛重视:①从节能、节约材料和加工工时的角度出发,发展直接获得近终形产品(铸件、型材等)的凝固技术。这些产品可在铸态下,或仅通过简单的处理或裁剪即可使用。②利用凝固技术制备具有复杂组织和相变过程的新材料。凝固技术成为实现材料成分与组织设计新思路的重要手段。③对液态金属结构的研究表明,有可能通过新的物理或化学方法对合金液进行预处理,达到控制凝固组织的目的。④采用新的加热和冷却方法对凝固过程的热平衡条件进行更有效的控制,发展非平衡新材料。⑤将各种物理场与温度场控制相结合,发展凝固控制新技术。

## 5 结 语

凝固理论与技术虽已取得很大进展,但对多元工业合金凝固过程定量规律的认识仍非常有限。国家重大工程对高性能铸件、铸锭以及其他零部件和新材料凝固过程控制提出越来越高的要求。基于这些要求,揭示多元多相合金凝固规律,发展凝固理论与控制技术具有紧迫性和战略意义。本文在对现有凝固理论研究水平和发展趋势分析的基础上,提出了4个科学问题。这些问题的解决将提升我国制造业的技术水平,为我国工业技术发展做出重要贡献。

## 参考文献 References

- [1] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification* (凝固原理) [M]. Translated by Li Jianguo (李建国), Hu Qiaodan (胡侨丹). Beijing: High Education Press, 2010: 73–75.
- [2] Boettinger W J, Coriell S R, Greer A L, *et al.* Solidification Microstructures; Recent Developments, Future Directions [J]. *Acta Materialia*, 2000(48): 43–70.
- [3] Chen S L, Daniel S, Zhang F, *et al.* The PANDAT Software Package and Its Applications[J]. *Calphad*, 2002(26): 175–188.
- [4] Zhang Ruijie, Jing T, Jie Wanqi, *et al.* Phase-Field Simulation of Solidification in Multicomponent Alloys Coupled with Thermodynamic and Diffusion Mobility Databases[J]. *Acta Materialia*, 2006(54): 2 235–2 239.
- [5] Du Yong, Liu Shuhong, Zhang Lijun, *et al.* An Overview on Phase Equilibria and Thermodynamic Modeling in Multicomponent Al Alloys; Focusing on the Al-Cu-Fe-Mg-Mn-Ni-Si-Zn System[J]. *Calphad*, 2011(35): 427–445.
- [6] Jie Wanqi (介万奇), Jian Zengyun (坚增运), Liu Lin (刘林), *et al.* *Casting Technology* (铸造技术) [M]. Beijing: High Education Press, 2013.
- [7] Jie Wanqi, Zhou Yaohe. Formation of Hot-Top Segregation in Steel Ingot and Effect of Steel Compositions [J]. *Metallurgy Transactions B*, 1989(20): 723–730.