● 凝固科学与技术前沿进展　Advances in Solidification Science and Technology ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.3292

凝固过程多尺度原位研究进展

张伦勇[1,2],贺一轩[3,4],孙剑飞[1,2]

(1.哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院,黑龙江 哈尔滨 150001; 2.哈尔滨工业大学 金属精密热加工国家级重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150001; 3.西北工业大学 材料学院,陕西 西安 710072; 4.西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)

摘　要:凝固过程控制是诸多相关技术的核心,在不同尺度上理解凝固行为对于实现凝固过程的有效设计与精确控制至关重要。历经数十载,凝固行为的原位研究已在微观尺度上揭示出凝固组织动态演化的丰富行为,并逐步向纳观尺度拓展。本文简要梳理了近半个世纪以来在微观尺度及纳观尺度凝固行为原位研究所取得的主要成果,总结了凝固过程多尺度原位研究方法,从原位研究角度揭示了胞晶、枝晶转变与组织演化行为及其影响规律,展示了目前已知的关于等轴晶、共晶体系凝固及组织特征的原位研究成果,也简要介绍了当前在金属熔体纳观尺度形核行为方面原位研究得到的认知。

关键词:凝固过程;原位研究;多尺度行为

中图分类号:TG111.4　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)03-0191-17

In Situ Investigations of Solidification at Multiple Scales

ZHANG Lunyong[1,2], HE Yixuan[3,4], SUN Jianfei[1,2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. National Key Laboratory of Science and Technology on Precision Heat Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 4. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Solidification is an essential process in versatile technologies. Thus, it is vital to understand solidification behaviour at multiple scales to realize effective design and precise control of the solidification process. After decades of investigation, in situ studies of solidification have revealed the evolution of solidification microstructures at the microscale, which has gradually advanced to the nanoscale. In this paper, the main results of in situ investigations of solidification behaviour at the microscale and nanoscale are reviewed, the in situ investigation methods for solidification are summarized, the transition behaviours of cellular and dendrites as well as their evolutions and influences are revealed, and in situ analysis of the solidification and microstructure characteristics of equiaxed grains and eutectic systems is presented. This review also introduces the current status of nucleation behaviours at the nanoscale for metallic melts obtained by in situ investigations.

Key words: solidification; in situ investigations; multiple-scale behaviors

物质冷却过程中自液态转变为固态的凝固行为是自然界最基本的物理现象之一,伴随人类社会发展几千年,以凝固为基础的科学技术已渗透到诸如机械制造、新材料、电子、化工、能源、生物、医学等学科和产业领域,凝固科学与技术正逐步成长为一门既古老又新兴的前沿交叉学科。追溯历史,凝固在人类社会发展的长河中起到了重要的作用。譬如铸冶工艺的发明与发展推动人类文明进入“铜器时代”与“铁器时代”,也在千百年来一直是人类制造金属器械的重要方法。虽然如此,人们研究凝固的时间并不久远。1940 年,捷克俄裔工程师查沃里诺夫(Chvorinov)首次将简单铸件的体积与散热表面积

收稿日期:2023-12-05

基金项目:凝固技术国家重点实验室基金(SKLSP2002303);哈尔滨工业大学基础研究院所稳定支持经费(DCQQ2970101922)

作者简介:张伦勇,1982 年生,副教授,博士,博士生导师.研究方向为凝固物理与先进材料液态成形.Email:zhangly@hit.edu.cn

通讯作者:孙剑飞,1962 年生,教授,博士,博士生导师.研究方向为非平衡凝固理论与喷射成形微晶、缓冷非晶及非晶丝的成形制备与应用基础,大型复杂件的铸造装备与工艺.E-mail:jfsun@hit.edu.cn

引用格式:张伦勇,贺一轩,孙剑飞.凝固过程多尺度原位研究进展[J].铸造技术,2024,45(3):191-207.

ZHANG L Y, HE Y X, SUN J F. In situ investigations of solidification at multiple scales[J]. Foundry Technology, 2024, 45(3): 191-207.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

联系起来，给出了估算铸件凝固时间的查沃里诺夫定律，并基于传热分析结果预测砂型铸造凝固形态与缺陷形成，开启了以物理模型和数学分析为基础的现代凝固科学研究之路[1-2]。此后，液固相变形核理论、晶体界面生长动力学理论、成分过冷理论、界面稳定性动力学理论、共晶生长理论、枝晶生长边缘稳定性理论等凝固过程理论的相继被提出和被完善，逐步构建起现代凝固科学理论的基础框架[3-5]，推动了金属组织和缺陷控制工艺的发展。

与此同时，开展凝固过程物质动力学行为的实验研究，验证上述理论的有效性甚至揭示凝固过程中更加丰富的物理化学行为十分必要，这在很大程度上依赖于凝固过程的实时原位观察表征。然而限于熔点高，熔体不透明，金属凝固过程的原位观察存在技术上的困难，这一研究方向发展相对缓慢。总体而言，以研究方法的发展而论，金属凝固过程原位研究的第 1 个阶段主要采用有机透明材料物理模拟结合光学显微技术开展工作，第 2 个阶段则多利用同步辐射 X 射线成像技术对合金体系进行研究。囿于表征手段的空间分辨率，上述两个阶段重在关注微观尺度上固液界面形态演化及凝固组织的形成过程。近年来，原位透射电子显微镜的发展使之有可能在纳观尺度上表征研究凝固的形核、生长过程，这激发了凝固过程原位研究的新浪潮，相关工作已揭示了一些未曾预期的新现象，挑战了诸多长期以来广为接受的经典理论，展示了纳观尺度上凝固过程的多样性，预示了其内在物理的丰富。总之，凝固过程的原位研究正日益受到关注，重新成为一个新兴的研究方向，对其发展现状进行梳理便显得十分重要。

1 凝固过程原位研究方法

1.1 基于透明有机物的光学显微表征

金属凝固呈现出胞状晶、等轴晶、树枝晶等丰富的组织特征，其空间尺度一般处于微米量级，满足光学显微成像的分辨率条件。为克服金属熔体温度高和不透明给光学显微观察带来的困难，20 世纪 60 年代，Jackson 和 Hunt 根据晶体生长方式与固液界面原子结构的关系理论[6]，在当时已知的透明有机物中筛选出如表 1 所示的 11 种适于开展凝固过程原位光学显微表征研究的模型材料[7]，开启了凝固过程原位光学显微观察研究的大门。此类有机材料具有同金属材料相当的低熔化熵、粗糙型固液界面，呈现非小晶面生长行为，因而可作为模拟金属熔体凝固行为的良好模型材料。特别是丁二腈[8-14]和四溴化碳[15-16]在此后的相关工作中得到了大量使用。以此为基础，Sturz 等[17]进一步开发了适于模拟二元或三元共晶过程的透明有机物合金系。

表 1 Jackson 和 Hunt 筛选出的凝固过程原位光学显微研究有机透明材料[7]

Tab.1 Organic transparent materials for the in situ microscopy investigations of solidification[7]

Materials	Melting point T_m/℃	Melting entrpy $\frac{\Delta S_f}{R}$	Crystal structure
t-butyl bromide	-25	small	fcc
t-butyl chloride	-28.5	1.0	fcc
Carbon tetrabromide	90.1	0.79	fcc
Cyclohexanol	23.0	0.71	fcc
Succinonitrile	54.5	1.44	bcc
Adamantane	268	-	fcc
Borneo1	210	-	fcc
Camphene	51	-	bcc
Camphor	175	-	fcc
Cyclohexane	6.5	-	fcc
Pentaerythritol	260.5	-	fcc

截至目前，研究者们主要发展了如图 1a~c 所示的 3 种类型凝固过程原位光学显微表征装置，其中第 1 类(图 1a)[18]与第 2 类(图 1b)[19]均基于定向凝固，分别用以研究二维熔体和三维熔体的凝固界面形态演化行为。此两类装置多采用普通光学显微镜作为观察仪器。图 1a 所示装置由 2 片间隙为 10 μm 以下的玻璃平板构成，间隙所形成的空腔内充满金属熔体，形成空间受限的二维金属液膜。由于玻璃表面对熔体的粘滞可有效抑制对流，二维液膜便于避免热对流引起的干扰。此类装置一般水平放置，多采用透射模式与正向观察视角。图 1b 所示装置与图 1a 装置的最大区别在于玻璃平板间隙增大到 100 μm 的量级，相应地减弱了热对流抑制程度，因而装置内熔体趋于三维系统。此类装置需垂直放置，一般采取透射模式和侧向观察视角。基于定向凝固的上述两类装置均配置精密运动机构以驱动样品运动，控制凝固速度，同时通过样品两端的加热器与冷却器建立温度梯度。虽然普通光学显微方法通常用于研究透明材料的凝固行为，但亦有工作尝试利用反射模式观察低熔点合金熔体的凝固过程[18]。普通光学显微镜景深小，难以得到凝固界面的三维形态信息。具有较大景深的激光共聚焦显微镜在此方面具有优势。图 1c 给出了典型的凝固过程原位激光共聚焦显微观察装置 [20]，该装置的熔体样品置于坩埚内，构建起最为常见的三维凝固系统。显然激光共聚焦的观察模式亦为反射模式，因而仅能表征发生在熔体表层的凝固行为。

1.2 X 射线显微表征

尽管低熔化熵透明有机物呈现出与金属材料类似的凝固机制，但二者在热力学特性上的较大差异

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

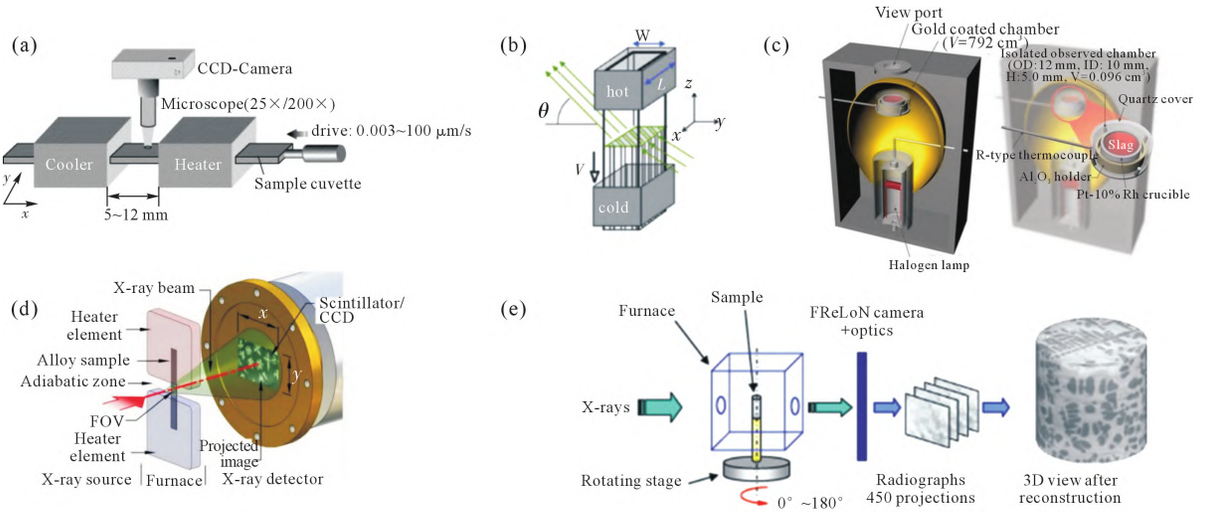

图 1　几种典型凝固过程原位观察研究实验装置示意图：(a~b) 定向凝固普通光学显微观察装置，(c) 三维凝固激光共聚焦显微观察装置，(d~e) 采用二维液膜样品的 X 射线原位观察装置和具有三维重构功能的样品旋转式 X 射线原位观察装置[18-22]

Fig.1　Schematic diagrams of several classic apparatuses for in-situ observation of solidification: (a~b) the optical observation setup for directional solidification investigations, (c) the confocal laser microscopy setup for three-dimensional solidification, (d~e) X-ray in situ observation apparatuses with a two-dimensional liquidus film sample and sample rotation function for three-dimensional reconstruction, respectively[18-22]

仍可能造成实验结果上的误差，在具备条件时开展金属熔体凝固行为的原位研究依然是研究者追求的终极目标。X 射线对于金属材料具有较好的穿透能力(钢、镍基合金等重金属材料为毫米级，铝、镁合金等轻质金属可达厘米级)，可克服光学显微镜难以有效表征金属熔体的困难。近 30 年来，随着同步辐射高能 X 射线光源的建设，同步辐射 X 射线显微成像技术已迅速被应用到金属材料凝固过程的原位研究中，用于揭示相变过程及不同凝固条件下结晶析出相的形貌、体积分数、晶粒大小以及生长动力学参数等，已成为这一领域目前最为重要的研究手段之一。图 1d 给出了一种典型的金属凝固过程 X 射线显微成像装置的结构[21]。该装置采用厚度较小的定向凝固式金属熔体作为探测样品，实验过程中样品旋转。图 1e 则是一种可进行三维空间结构探测的 X 射线显微成像装置。该模式下样品发生旋转，结合快速摄影与图像重构技术表征样品熔体凝固过程中内部组织的三维形态及其随时间的演化行为[22]，为获取凝固组织形貌演变的全空间信息提供了很好的探测手段。

1.3　原位透射电子显微表征

原位透射电子显微镜是目前可在纳观及原子尺度实时成像观测物质结构变化的较新颖且有力的手段，既具有常规透射电子显微镜高空间、高能量分辨率优点，同时又在透射显微镜内引入力、热、电、磁以及化学反应等激励条件，可实现对诸多动力学过程原子尺度基础和根本机制的研究[23]。对于凝固过程而言，原位透射电子显微镜近年被大量应用于结晶形核行为的研究。在蛋白质、氧化物等诸多材料体系中发现了有别于经典形核理论的物理过程。

用于凝固过程原位研究的透射电子显微镜需借助特殊的加热装置。目前常见的透射电镜原位加热器有两类，分别为微型加热炉(图 2a)和微加热芯片(图 2b)[24]。微型加热炉是早期商业化应用的加热模式，加热温度可达 1 300 ℃，但因加热面积大，易造成熔化样品的热震，降低成像分辨率。基于 MEMS

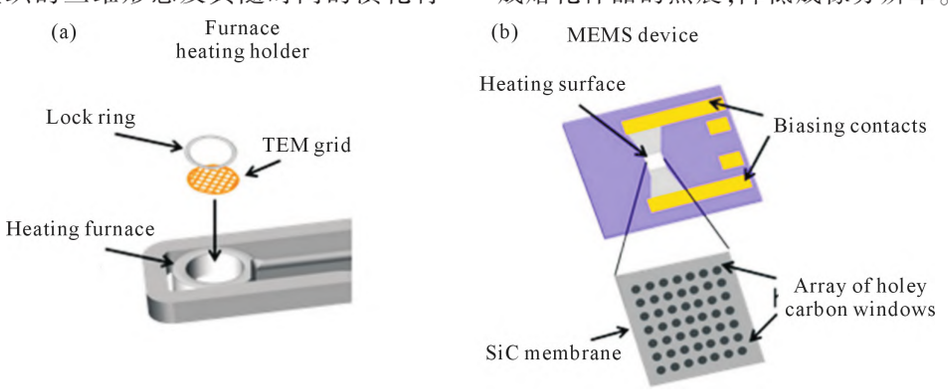

图 2　透射电镜原位加热装置：(a) 微型加热炉，(b) 微加热芯片[24]

Fig.2　In situ heating device for TEM: (a) microsized heating furnace, (b) MEMS device for heating[24]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

工艺的微加热芯片采用电流焦耳热加热，加热面积很小，可大幅降低熔体热震，在高温状态确保高分辨率成像，同时微型加热炉的控温精度亦不及微加热芯片。因此，微加热芯片已成为透射电镜原位加热目前的主流方法。此外，溶液内物质的结晶过程对于研究金属熔体的凝固过程具有重要启示。溶液内结晶过程的原位透射电子显微研究则需要特殊的液态物质包裹方法，以避免液体挥发对实验和设备造成影响。当前常见方法多为以石墨烯为基础的双层微腔(liquid cell)法[25]。

1.4 凝固过程原位研究的实验条件

凝固过程在本质上是由液相向固相的相变过程。依凝固条件(主要是凝固速度)变化，凝固可分为平衡凝固、近平衡凝固和非平衡凝固。由于平衡凝固要求凝固过程达到热、力和化学成分上的完全平衡，常规铸造技术所涉及的凝固过程严格意义上多为近平衡凝固，而快速凝固和深过冷凝固则为非平衡凝固。时至今日，凝固过程的原位研究尚较少关注非平衡凝固行为，其原因一方面在于现有原位表征技术的成像采样速度受限及探测的时间分辨率不足，另一方面也源于最基本的平衡或近平衡凝固过程原位研究仍不充分，尚有很多问题有待探索。因此，目前凝固过程原位研究的实验条件主要以实现平衡或近平衡凝固为主，一般要求冷却速度很低，定向凝固方法上则要求凝固界面移动速度慢。同时，若非研究扩散，流动等特定因素对凝固过程的影响问题，通常还需要采取一定措施抑制热对流等干扰因素 (例如采用二维金属液膜作为样品)。

2 宏观尺度的原位研究

铸造是金属凝固现象重要且久远的应用之一，金属凝固的原位研究从某种意义上是铸造过程原位研究的重要内容。就目前而言，铸造过程的原位研究在宏观上更多地集中于熔体充型过程的可视化表征，然而此方面的工作并不多见，早期工作可以参考文献[26]。X 射线表征是除水模拟方法外应用较多的熔体充型过程可视化表征方法。图 3 是中科院金属所引进的国内第 1 台大型 X 射线监测系统，图 3b 为其基本原理。利用此类设备，英国伯明翰大学铸造中心系统研究了不同浇注系统对铸件充型过程的影响，观察到熔体浇注过程中的熔体喷溅，紊流等流态，确认了充型速度是控制熔体流动状态的重要因素，浇注系统的结构对于实现平稳充型十分重要[26]。近年，哈尔滨工业大学采用该设备原位研究了金属熔体的反重力充型流态，如图 4 所示，反

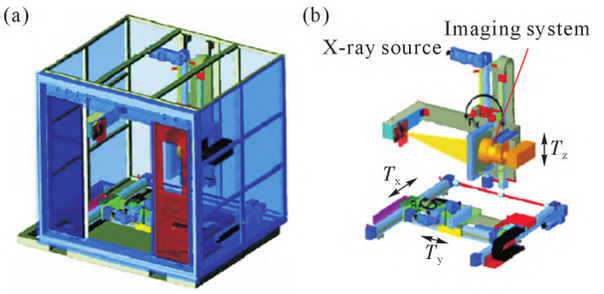

图 3 大型 X 射线监测系统[26]
Fig.3 The large X-ray monitoring system[26]

重力条件下，熔体自升液管顶端进入型腔时存在明显的铺展过程。当加压速率较低时，熔体的铺展较为平稳，呈现出层流流动特征；随着加压速率升高，熔体在升液管出口处逐渐出现喷涌，以及后续的坠落铺展。此时熔体在出口附近呈现了紊流状态。压力速度越高，喷涌现象越剧烈，造成紊流流动越严重[27]。

对于宏观尺度的铸件凝固过程，适时原位成像研究在技术上仍有困难。上海大学在此方面提出了一种研究大型铸锭凝固过程的热模拟方法[28]，利用数值模拟确定铸造凝固温度场精确控制工艺与高精度温度场控制铸造模拟装置相结合，采用小铸锭成功实现了几百吨大型铸锭的凝固组织模拟，为研究大型铸件的全体积凝固组织开创了一种可行方法。

3 凝固过程微观尺度行为原位研究

凝固组织的形成过程构成了凝固理论的重要内容。胞晶、枝晶、等轴晶等凝固组织的空间尺度均在微米量级，为光学显微技术和 X 射线成像技术的探测能力所及，因而微观尺度凝固组织演化的原位探测是凝固过程原位研究最早也是一直以来被重点关注的方向之一。经历数十年发展，凝固过程微观尺度的原位研究已经在组织形态表征、发展与转变等方面取得了丰硕成果，有多篇不同时期的综述从不同方面对其进行总结[29-34]。

3.1 平界面凝固行为

众所周知，凝固界面邻近的温度场与浓度场构建起局域的凝固条件，控制凝固界面的形态演化。利用放射性溶质元素荧光探测方法(荧光强度正比于溶质浓度)，Losert 等[35]测量了恒定拉动速度条件下，定向凝固丁二腈–香豆素合金体系在凝固起始阶段，固液平界面附近的溶质分布。如图 5a 所示，界面处溶质存在明显的富集现象，界面前沿溶质浓度显著高于固相一侧，证实了溶质再分配效应的存在。定量分析结果还显示界面前沿溶体内溶质的分布符合非稳态的 Warren-Langer 模型。该模型有别于 Mullins-Sekerka 模型，包含时间可变量(含时模型)，

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

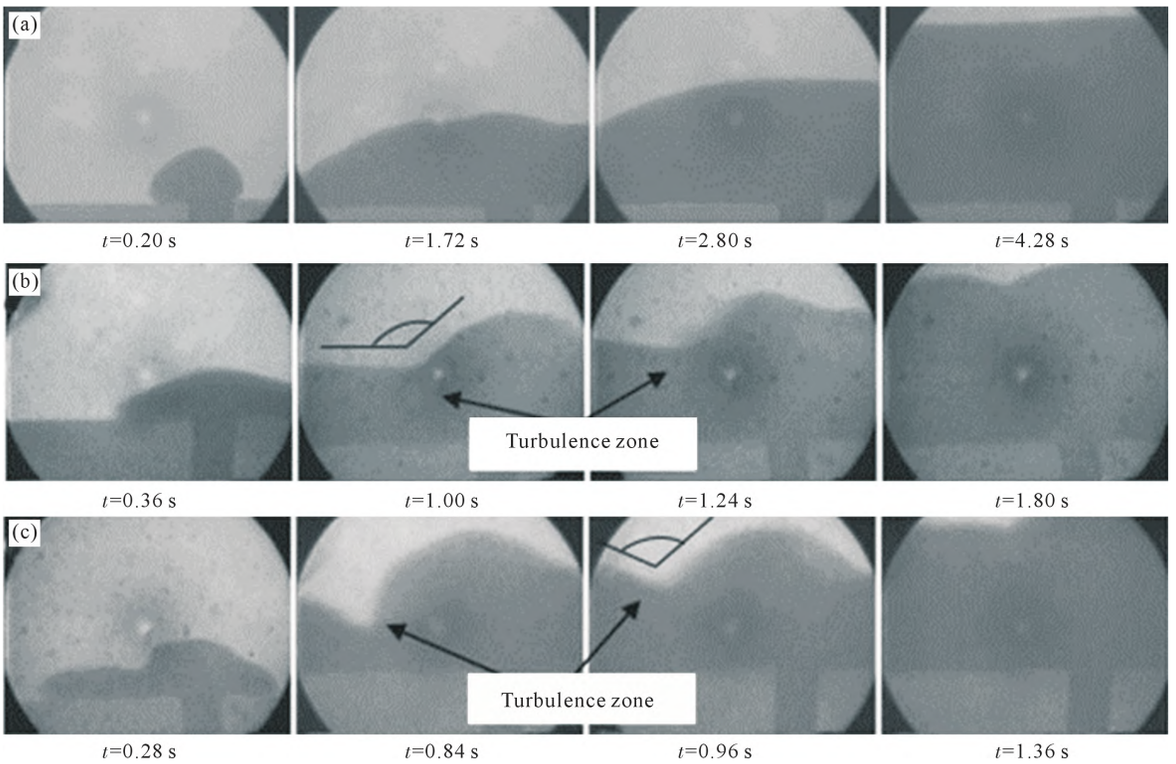

图 4 不同加压速度下熔体的反重力充型流态:(a) 900 Pa/s, (b) 2 000 Pa/s, (c) 3 000 Pa/s[27]

Fig.4 The flow state of melt during antigravity filling under different pressure speeds: (a) 900 Pa/s, (b) 2 000 Pa/s, (c) 3 000 Pa/s[27]

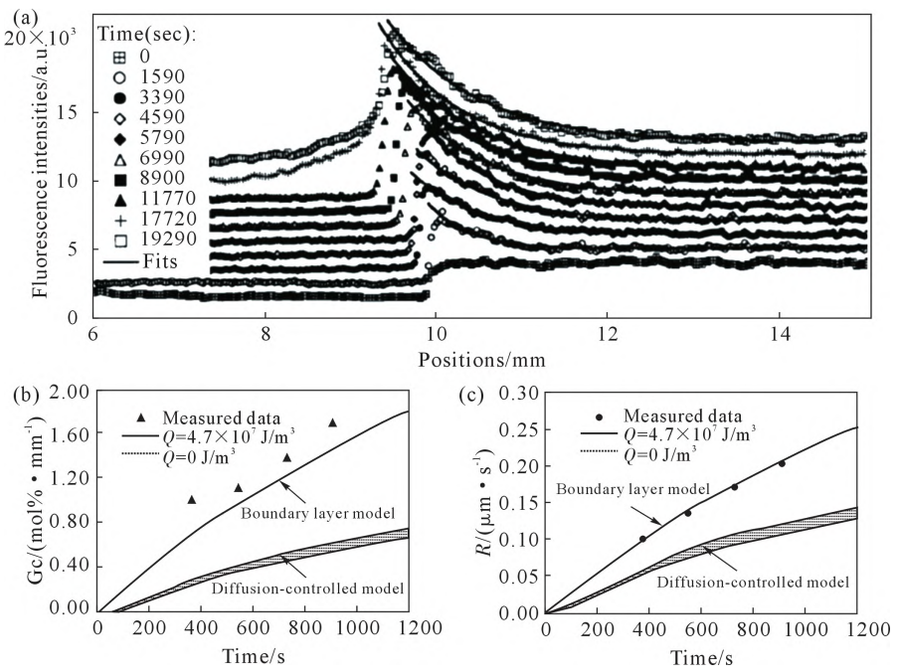

图 5 凝固初期定向凝固合金体系的凝固行为:(a) 固液界面附近溶质分布,(b) 固液界面前沿溶质梯度与凝固时间的关系,(c) 界面推进速度与凝固时间的关系[35-36]

Fig.5 Solidification behavior in the initial period of a directional solidification alloy: (a) solute distribution at the solid-liquid interface, (b) relationship between the graduation of solute at the front of the solid-liquid interface and solidification duration, (c) relationship between interface speed and solidification duration[35-36]

凸显了凝固初期的非稳态特性,这一特性也体现在界面前沿溶质富集程度随凝固时间增加愈加明显之上。类似的 2 mm 有机透明材料膜定向凝固过程的原位研究表明,界面处溶质浓度梯度以及界面推进速度同凝固时间之间均满足边界层理论的预期关系(图 5b~c)[36],说明实验中从固相排出的溶质事实上被大量束缚在固液界面前沿的富集层内,富集层外熔体内溶质分布基本均匀,而非扩散控制理论认为的溶质在整个熔体体积内存在浓度梯度。值得注意的是 2 mm 的膜层厚度远大于二维液膜抑制对

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

流所需的临界厚度量级(10 μm[18]),难以抑制有机熔体内部对流效应,导致距固液界面较远处熔体内溶质的快速均匀化，而在固液界面前沿形成边界层。从图 5a 估算丁二腈–香豆素合金体系凝固前沿边界层的厚度在 1 mm 左右,亦有实验报道 Au-Cu 合金的凝固边界层厚约 400 μm[37]。

3.2 胞晶形成及其形态演变

成分过冷理论和界面稳定性动力学理论均认为凝固平界面在一定生长条件下发生失稳,即开始形成胞晶组织,建立界面组织形态参数与生长工艺条件之间关系,明确界面失稳条件是凝固界面稳定性理论所要解决的首要问题。现有的定向凝固过程原位研究结果展示了随着凝固速度的升高,凝固界面先后经历平面晶、胞状晶和树枝晶的形态转变序列[35]。目前已见的胞晶产生模式有两种:一是胞晶产生起始于平面晶上大周期的微小凹痕及后续的波状结构扩散(图 6a)[38]。此种模式所形成的胞晶普遍具有如图 6a 所示的周期性结构特征,在初始凹陷处长大的粗大胞晶形成大周期结构(λ_i),后续扩散产生的胞晶尺寸一般较小,自身存在一较小的周期结构(λ_j)。第二种产生模式为突然产生单周期波状结构(图 6b)[35],该模式所形成的胞晶尺寸较为均匀。两种模式的形成可能取决于初始干扰的波长大小。亦有实验发现以第一种模式产生初生胞晶,最终通过胞晶间的合并消融演化为单周期均匀胞晶结构的情形[35,39],展现出了凝固组织形成过程的自适应性。

就胞晶结构演化与生长条件的关系而言,已有的原位研究工作凸显出了凝固界面形态演化过程及其控制机制的复杂性。初生胞晶波长同生长速率间的关系可由经典的 Mullins-Sekerka(MS)边缘稳定性理论描述[39],但亦有研究认为初生胞晶波长远小于 MS 理论的预期,而平胞转变发生的临界速率符合 MS 理论[42]。稳态生长条件下丁二腈–丙酮和特戊酸–乙醇体系的胞晶间距随着生长速度的升高均体现出线性下降、快速升高进而不断减小直至发生胞枝转变的演化过程(图 6c)[40-41]。在第二个下降阶段的速度区间,凝固体系存在胞晶和枝晶相互竞争和共存的现象[42],且胞晶间距与枝晶间距相近[40],说明在此速度区间内胞晶结构已处于亚稳态,胞晶间距的增大可视为后续枝晶结构产生而作的准备。

事实上,凝固组织的产生与演化均具有明显的动态特性,在凝固组织的原位研究时,常发现难以采用基于稳态假设的 MS 理论对凝固组织的产生条件或结构特征进行描述。对此,Warren 与 Langer 提出了 MS 理论的含时修正模型[43]，该模型指出 MS 理论中决定界面是否稳定的线性生长因子 a_0 不仅是干扰波数 q 的函数,也是凝固时间 t 的函数。亦有理论表明忽略界面形态发展的时间相关性将导致过高估计平胞转变的临界速度[44]。图 7a 给出了 Losert 等[35]在丁二腈–香豆素定向凝固体系中根据胞晶形态演化测得的 a_0 随凝固时间的变化行为,可见凝固过程中 a_0 的数值逐渐增大，但增大速率趋缓。分析认为,此行为源于 a_0 与界面处溶质浓度相关,溶质浓度越高,a_0 越大。此外,上述实验结果可由进行定量描述,验证了 WL 理论的有效性。WL 模型推论在某些特定干扰条件下,凝固界面受到干扰后

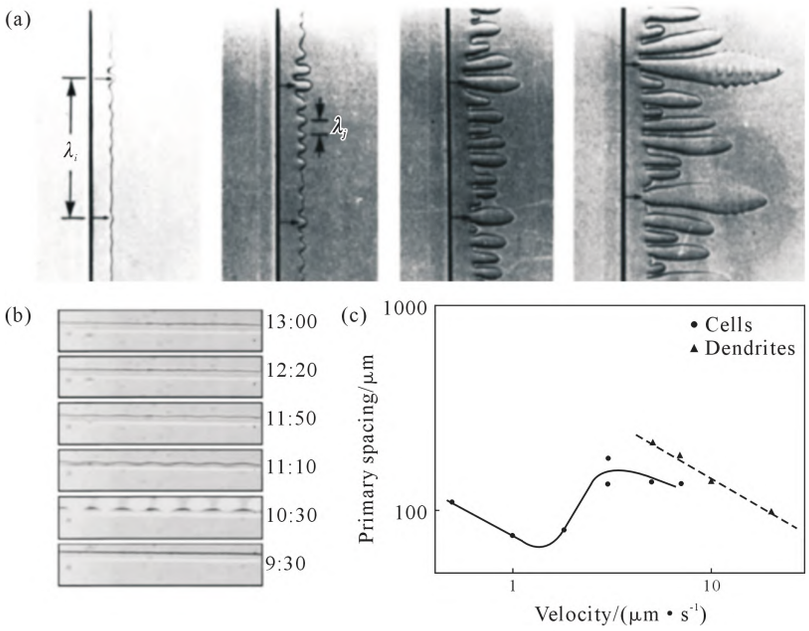

图 6 胞晶生长行为:(a~b) 胞晶结构产生的两种模式,(c) 稳态生长条件胞晶间距与生长速度的关系[35,38,40]

Fig.6 Growth of cellular: (a~b) two modes of cellular formation, (c) relationship between cellular spacing and growth speed in the steady state[35,38,40]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

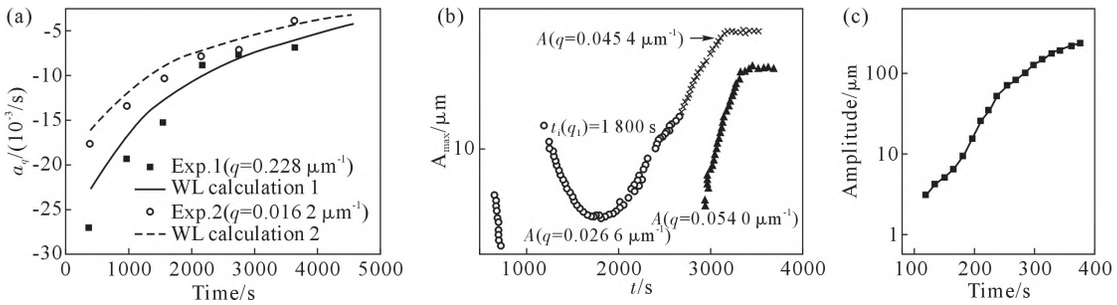

图 7 定向凝固界面稳定性：(a~b) 丁二腈–香豆素定向凝固体系中线性生长因子 a_0 随凝固时间的变化行为，及引入干扰后平界面上最大扰动分量幅值随时间的演化行为，(c) 丁二腈–丙酮体系中，胞晶长度随时间变化的非线性效应[35,41,45]

Fig.7 Stability of the directional solidification interface: (a) time-dependent linear growth coefficient a_0 and amplitude evolution of the largest interfacial perturbation component after perturbation introduction of the SCN-coumarin directional solidification system, (c) nonlinear evolution of cellular amplitude in the SCN-acetone system[35,41,45]

需等待一定的时间 t_i 后方才发生失稳，产生胞状结构，$a_0(q, t_i)$=0。Losert 等[45]在浓度为 0.22%(质量分数)的丁二腈–香豆素定向凝固体系中观察到了与这一推论相符的现象，温度梯度为 15.7 K/cm，速度为 1.04 μm/s 条件下，在 1 200 s 时引入扰动，凝固界面在 1 800 s 时发生失稳 (图 7b)，亦即从引入干扰到界面失稳存在 600 s 的延迟。在无干扰引入时，凝固界面直到 3 000 s 时才发生失稳。黄卫东等[46]对丁二腈 -1.5%(原子分数)水杨酸苯酯合金，丁二腈 -1.1%(质量分数)乙醇和丁二腈 -0.43%(质量分数)氧杂萘邻酮体系定向凝固过程的原位研究亦发现界面上初始局部的扰动需要经历一定时间的滞后才开始沿界面扩散，形成胞晶结构，因而提出了界面失稳演化存在两个时间节点的观点，即失稳孕育时间和平胞转变孕育时间。基于失稳后胞晶结构长度(幅值)的演化，在丁二腈–丙酮体系中观察到胞晶长度随时间变化的非线性效应(图 7c)，且此种非线性效应在微弱的界面扰动情况下仍很显著[41]，因此界面扰动的高阶项在决定界面的稳定性时起重要作用，在一定程度上证明了 Wollkind 和 Segel 发展的高阶扰动稳定性模型的合理性[47]。其结果是在包含高阶干扰的体系中，界面失稳的凝固速度可能低于 MS 边缘稳定性理论预期的临界速度 V_c；界面此时也可能进入超稳定状态，在高于 V_c 的凝固速度下仍保持稳定[41]。

前已述及，胞晶间距与胞晶长度(幅值)均受生长条件控制，胞晶结构具有明显的动态演化行为，即胞晶生长过程中间距与长度的调整机制是胞晶形态演化的一个重要问题。通过系统改变定向凝固体系的生长速度，Seetharaman 等[48]发现胞晶组织对微小的生长速度改变的响应相对较为微弱，其胞晶间距可保持稳定，但其形态发生一定的调整。生长速度的微小增加引起胞晶深度增加，胞晶变细，胞晶尖端半径变小。Seetharaman 等认为胞晶间距对生长速度微小变化不敏感这一现象说明胞晶间距取决于长程相互作用。从另一角度看，上述结果似乎表明胞晶间距不是生长速度的连续函数，遗憾的是其内在物理机制和胞晶间距的控制规律至今仍不清楚。图 8 为生长速度台阶式增加对胞晶形态影响后更新的胞晶间距同生长速度间关系。在一定范围内小幅改变生长速度，胞晶间距维持稳定，当速度改变量达到一定程度时，胞晶间距发生调整，而调整的路径可沿图 8 中的 A 和 B 进行。A 路径对应于胞晶界面受到非局域的干扰，导致部分胞晶的尖端半径变小，受到临近胞晶挤压而生长放缓，最终被逐步淘汰，增大胞晶间距(图 9a)。B 路径调整模式由作用在局部胞晶上的干扰引起，并且受到干扰的局部胞晶的间距大于平均胞晶间距，在后续生长过程中引起胞晶尖端劈裂(图 9b)，从而减小胞晶间距。类似的结构调整模式在枝晶形态演化中同样存在[8,49]。此外，Seetharaman 等[48]还观察了平界面状态下，突然大幅升高定向凝固速度后，凝固界面形态的演变行为。在此过程中，胞晶组织不断地通过劈裂分支与生长淘汰实现胞晶间距的调整，最终趋于与定向凝固速度适应的胞晶间距。

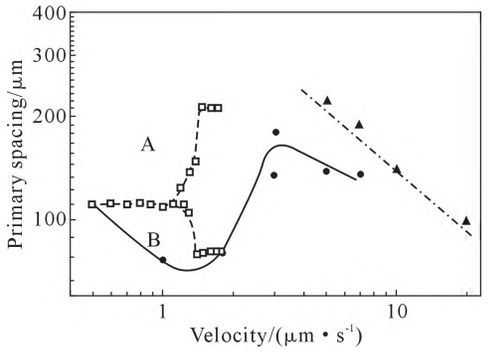

图 8 生长速度台阶式增加条件下胞晶间距同生长速度的关系[48]

Fig.8 Variation in the average cell spacing with velocity when the velocity was increased from 0.5 to 1.7 pm/s in steps of 0.1 pm/s[48]

3.3 枝晶形成及其形态演变

相较胞晶而言，树枝晶在铸件组织中更为常见。

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

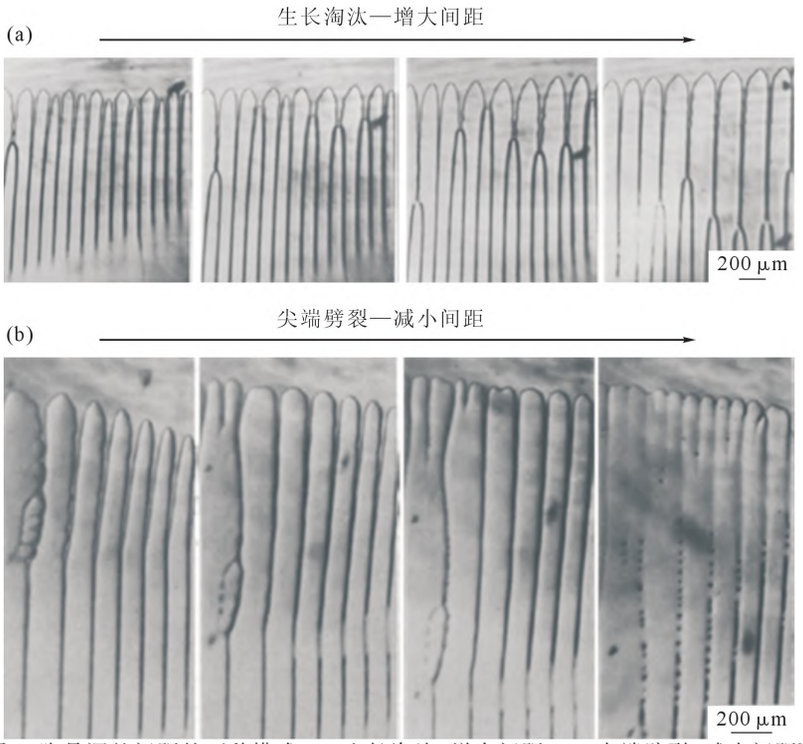

图 9 胞晶调整间距的两种模式:(a) 生长淘汰–增大间距, (b) 尖端劈裂–减小间距[48]

Fig.9 Two modes for adjusting the spacing of cellular: (a) time sequence of cellular structures when the velocity was changed from 1.4 to 1.5 μm/s, illustrating the rapid coarsening of the cellular structures, (b) a sequence of micrographs showing the reduction in cell spacing through the propagating tip-splitting phenomenon[48]

在控制铸件组织,改善铸件性能的角度,枝晶的研究更为重要。事实上,对枝晶形成及形态演变的原位研究工作不仅在时间上早于胞晶, 在数量上更明显多于胞晶。

大量的原位研究观察到枝晶的形成起始于胞晶上的侧枝凸起[8,39,42,50-51]。Trivedi 等[42]基于丁二腈–水杨酸苯酯材料对这一问题进行了详尽研究, 其结果表明相邻胞晶间存在很强的溶质浓度场耦合。此耦合影响胞晶间距、尖端半径和胞晶深度等形态参数,在胞枝转变中起到重要作用。胞枝转变的发生不仅取决于合金浓度、生长速率和温度梯度,同时还受到局部胞晶形态参数的影响。这导致胞枝转变的发生并不存在单一的临界生长速度,而是如图 10 所示的发生在由生长速度和温度梯度比值 V/G 定义的一定数值范围内。由 V/G 定义的范围也被认为是发生胞枝转变所需达到的条件之一。在此范围内发生胞枝转变时,胞晶间距增大到一临界值 λ_{cd},且 λ_{cd} 满足以下关系:

$$\lambda_{cd}=40.0(GV)^{-1/3}\left(\frac{1}{C_0}\right) \quad (1)$$

式中,G 为温度梯度;V 为生长速度;C_0 为溶体名义成分[42]。这一关系式反映出温度梯度、生长速度和溶质浓度在控制胞枝转变方面的相似作用。另一方面,考虑到凝固过程中,温度梯度、生长速度、凝固界面前沿溶质富集浓度间存在直接关系[35],上述关系事

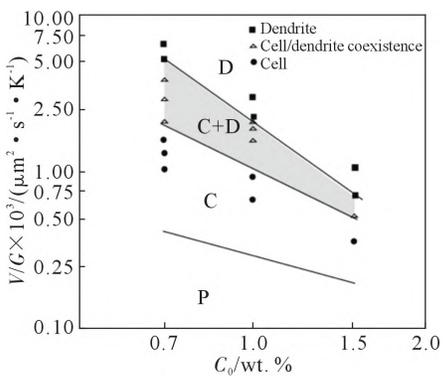

图 10 不同浓度丁二腈–水杨酸苯酯熔体定向凝固生长速度和温度梯度比值[42]

Fig.10 The ratio between the directional solidification rate and temperature gradient for the SCN-salol[42]

实上表明界面前沿溶质浓度是决定胞枝转变重要的根本因素之一, 即温度梯度和生长速度通过改变界面前沿溶质浓度以调控胞枝转变。

一次枝晶进一步发展可在侧面产生二次枝晶,乃至三次枝晶等侧枝, 一般认为侧枝的生成源于上一级枝晶表面的失稳。早期的学者们分别提出了驻波模型(standing wave model)、行波模型(travelling wave model) 和 LM-K 模型描述枝晶侧枝的形态演化过程。Huang 等[52]的原位研究给出了不同时刻丁二腈枝晶照片的叠加图案, 可见不同时刻的侧枝在位置上具有很好的重叠(图 11a),在此演化过程中侧枝间间距未发生变化, 体现出波状干扰控制侧枝的产生

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

和演化的特征，符合 LM-K 模型的预期。图 11b 显示虽然初生二次枝晶间距随过冷度的升高而减小，但初生二次枝晶间距同导致二次枝晶产生的临界干扰波长之间的比值不受过冷度影响。由于枝晶侧枝仅产生与一次枝晶的部分位置，而非整个周向，实验测得的上述比值约为 3，略高于 LM-K 理论的预期值 2.1。对另一重要参数–局域稳定性常数 σ_r 的测量表明该常数与全局边缘稳定性参数的比值 (图 11c) 随其与枝晶尖端距离的增加快速降低，在仅距尖端一个尖端半径的距离位置已减小到尖端处数值的 20%。根据 LM-K 理论如此快速的下降意味着一次枝晶表面任何位置处的干扰均会逐步增强而扩散到整个一次枝晶，引起侧枝化(二次枝晶产生)。

在枝晶的形态演化和控制研究中，枝晶间间距和尖端半径两个形态参数具有重要意义，因而受到重视。前已述及，在胞枝转变发生前，胞晶间距存在一迅速上升阶段(图 6)，直至发生胞枝转变。原位研究结果表明发生胞枝转变后，一次枝晶臂间距 λ_1 随生长速度升高先快速增加，然后不断减小。在减小阶段二者的对数值近似呈现线性关系；二次枝晶臂间距在二次枝晶臂产生后即随生长速度不断减小，且二者间存在对数线性关系(图 12a)[53]。Trivedi[55]也报道了类似的结果。可见，对于确定的材料体系，其枝晶组织的枝晶臂间距存在一最大值，此最大值出现在枝晶组织开始产生的时刻。另一方面，二次枝晶臂间距同尖端半径的比值 λ_1/ρ 并不受生长速度影响，如图 12b 所示，但一次枝晶间距同尖端半径间并不存在类似关系(图 12c)。正如 Huang 等[8]所指出，一次枝晶的生长与二次枝晶的生长相互独立。值得注意的是二者比值保持恒定在 2.2 左右，这一结果符合 Langer-Muller 模型的预期[55]，表明最大生长速度假设并不适用于描述枝晶的生长过程[22]。Huang 等测量了丁二腈定向凝固枝晶尖端半径与生长速度的关系，同样发现其不符合基于最大生长速度假设得

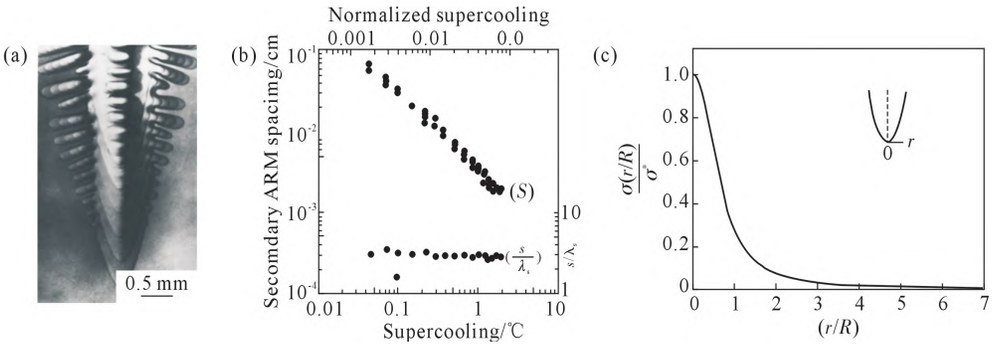

图 11 枝晶生长行为：(a) 不同时刻丁二腈枝晶的重叠像，(b) 过冷度对初生二次枝晶间距及其与临界干扰波长比值的影响，(c) 局域稳定性常数 σ_r 与全局边缘稳定性比值同枝晶尖端距离的关系[52]

Fig.11 Dendrite growth: (a) stacking image of an SCN dendrite, (b) effect of supercooling on the initial secondary dendrite spacing and the ratio between the supercooling and the critical perturbation wavelength, (c) normalized local stability constant σ_r/σ^* as a function of the normalized radial distance from dendrite tip[52]

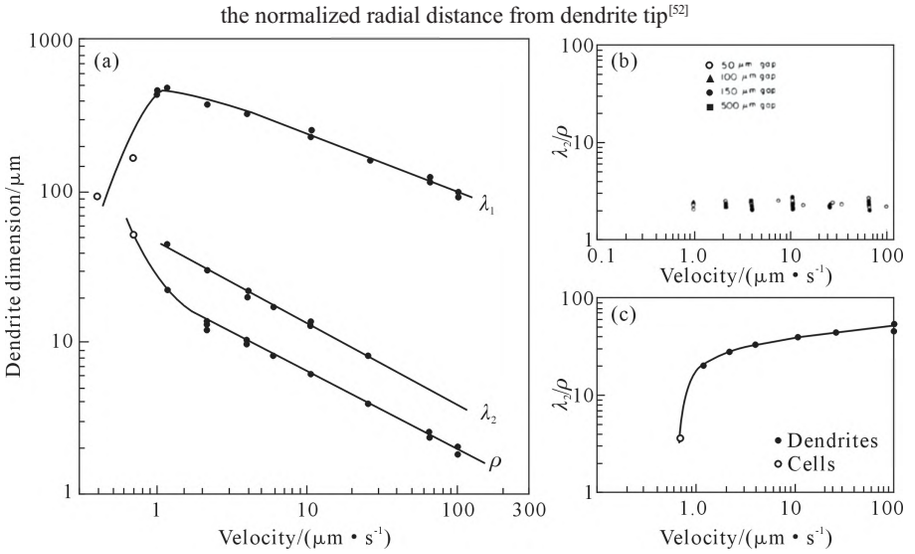

图 12 枝晶形态参数演化：(a) 枝晶形态参数与生长速度的关系，(b) 二次枝晶臂间距同尖端半径的比值与生长速度的关系，(c) 一次枝晶间距同尖端半径比值与生长速度的关系[50,53]

Fig.12 Evolution of dendritic morphology parameters: (a) relationship between dendritic morphology parameters and growth rate, (b) relationship between the ratio of secondary dendrite arm spacing to tip radius and growth rate, (c) relationship between the ratio of primary dendrite arm spacing to tip radius and growth rate[50,53]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

出的结果，而与 Ivantsov 理论相符[8,52]，因此正确描述枝晶生长必须考虑表面张力的影响。对枝晶生长速度同过冷度间关系的原位研究结果显示二者的相关指数 θ 约为 2.65~2.70($V \propto (\Delta T)^{\theta}$)[52,56]，同 Trivedi 枝晶生长理论[57]和 Nash-Glicksman 枝晶生长理论[58]的预期指数值相符 (两种理论给出的 V 同$(\Delta T)^{\theta}$ 的比例系数不同)，但实验测得的生长速度要远大于理论预测值。

Somboonsuk 等[49]研究突然改变定向凝固抽拉速度 V(稳态生长时即为生长速度)条件下，丁二腈–丙酮体系枝晶形态演化的动态过程，发现系统对 V 的变化具有明显的自组织响应，但其响应存在一定的滞后效应。该效应在其它工作中亦有报道[46,54]。Somboonsuk 等观察到 V 的增加引起枝晶尖端半径变小，形状趋于尖锐。同时在部分枝晶上出现三次枝晶臂形核生长和其它枝晶的迁移避让行为，其结果是三次枝晶逐步转变成为一次枝晶，导致枝晶间距的减小 (图 13 左侧图像)。有趣的是，在此过程中并未观察到与胞晶劈裂减小胞晶间距相似的一次枝晶劈裂行为。与之相反，V 突然减小则首先引起枝晶尖端半径的增大，同时尖端附近的侧枝偏向尖端快速生长，在此过程中枝晶尖端出现失稳，发生劈裂，形成多个胞状结构。新生的胞状结构间进一步出现竞争融合，最终导致枝晶间距增大(图 13 右侧图像)。对上述动态演变过程中的直径尖端半径及枝晶间距的定量测量分析表明，枝晶尖端半径和二次枝晶间距对 V 的变化响应灵敏，而一次枝晶间距的响应则相对滞后，只在界面的推移速度同抽拉速度一致后才发生改变[49]。另一方面，界面速度可即时响应抽拉速度的改变，但存在显著的过冲调整现象，枝晶尖端半径也相应地存在过冲调整过程(图 14)。抽拉速度突增时，界面速度逐步增加到一高于抽拉速度设定值的数值，然后缓慢减小到与抽拉速度设定值相同。反之，抽拉速度突降时，界面速度逐步减小到一小于抽拉速度设定值的数值，然后缓慢增加到与抽拉速度设定值相同。但这一过冲效应在无合金化的丁二腈熔体中并不明显(图 15)，因此溶质再分配及其扩散速度有限应是引起上述过冲调整现象的物理机制。

枝晶劈裂是减小枝晶间距的重要途径之一，枝晶的粗化融合则是调整枝晶间距和改变枝晶形态的重要途径。已有的等温凝固原位研究显示枝晶侧枝的粗化有 3 种模式[8,11,52,59]。第 1 种模式类似于奥斯瓦尔德熟化，呈现大枝晶长大，小枝晶消熔的生长行为(图 15a)。此模式一般出现在侧枝较长，且长度差异较大的情形，体现出了枝晶生长的竞争行为。当侧枝长度较短，且彼此间隙较大时，侧枝间趋于从根部间隙处开始融合，逐步形成如图 15b 所示的融合到一起的片状侧枝。第 3 种模式则出现在枝晶长度较长，彼此长度相近且间隙较小的情况下，如图 15c，此时枝晶的合并趋于自尖端接触融合开始并逐步向根部推进，最终形成单一侧枝。值得注意的是，此种合并模式易将气体、溶质、杂质等生长过程中分凝而出的物质封闭在枝晶间隙内，最终在枝晶融合末期形成

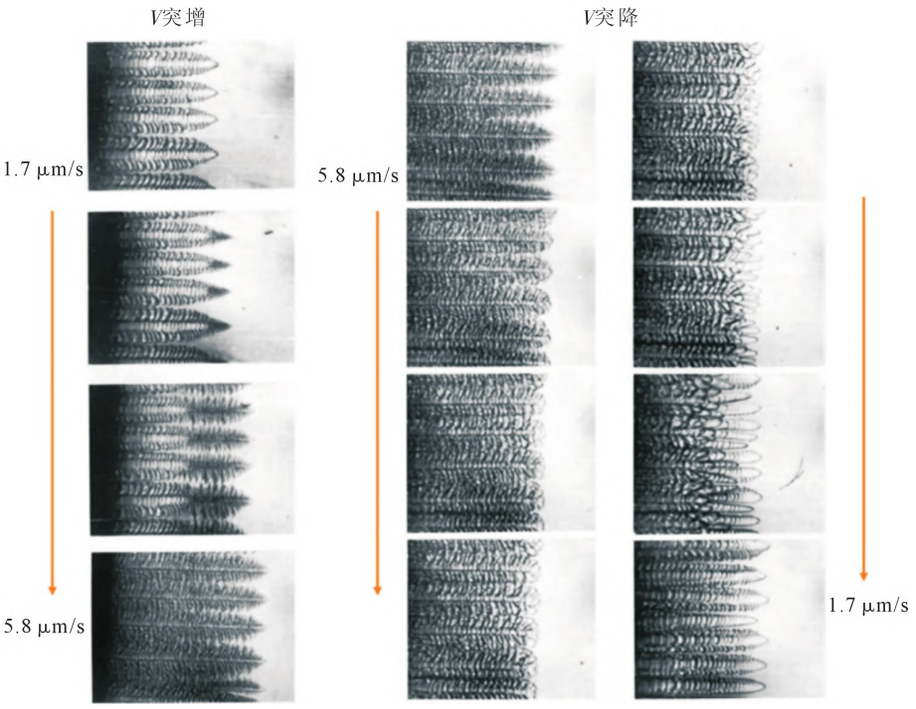

图 13 生长速度突变后枝晶形貌的演化过程[49]

Fig.13 Evolution of the dendrite morphology after the growth speed changes suddenly[49]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

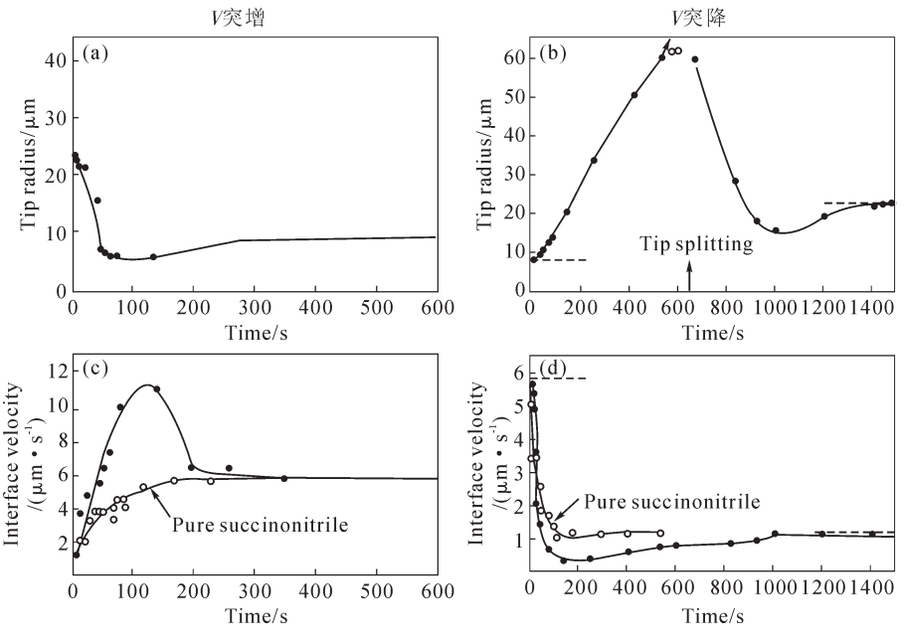

图 14 生长速度突变后枝晶尖端半径、界面推进速度随时间的演化行为[49]

Fig.14 Evolution of the dendrite tip radius and interface moving speed after the growth speed changes suddenly[49]

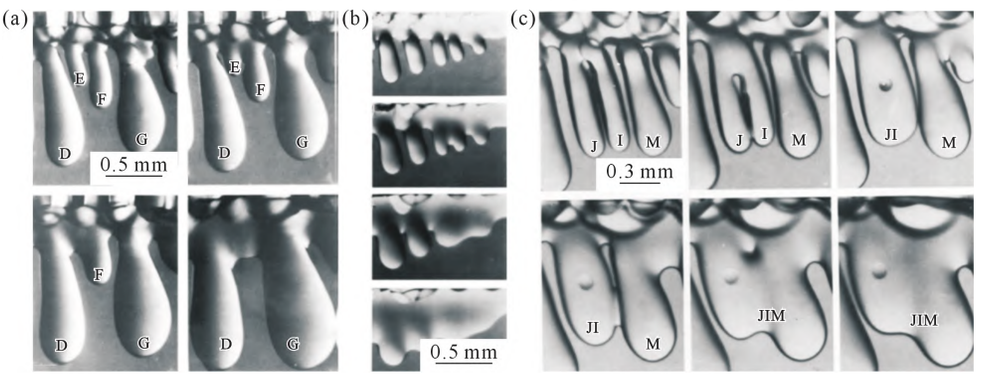

图 15 3 种枝晶侧枝粗化机制：(a) 小枝晶消熔，(b) 根部接触融合，(c) 尖端接触融合[8]

Fig.15 Coarsening mechanisms of dendrite branches: (a) small branch remelting, (b) contact and merge at the root, (c) contact and merge at the tip[8]

缩松、微观偏析和夹杂等缺陷。上述枝晶粗化合并的动态过程很明确地表明，表面张力是驱动枝晶间交互作用与控制形态演变的重要因素之一。

理论认为，随着凝固速度的提升，凝固界面将逐渐出现溶质捕获效应，导致枝晶向胞晶发展，直至恢复平界面。西北工业大学曾研究亚快速凝固条件下，CBr4-X 合金枝晶向胞晶的动态转变过程，观察到枝晶尖端随凝固速度增大发生劈裂，导致枝晶间距迅速大幅减小，而劈裂形成的侧枝逐步被淘汰，形成胞晶结构。后续过程中，胞晶继续通过尖端开裂和淘汰减小其一次间距，形成超细胞晶组织[50]。

3.4 其他

除研究凝固界面形态的产生与演化规律外，原位研究特别是同步辐射 X 射线成像技术发展后，诸多工作开始聚焦于特殊外场对组织形态的影响，亦有部分工作开展了共晶组织、等轴晶生长演化的研究。

溶质对流、超声和重力对组织形态影响的研究方面：实验发现横向流动(平行于平界面)的重力对流提高了平界面的稳定性，验证了 Mcfadden[61]和 Delves 等[62]关于垂直生长方向液相流动促进界面稳定的理论[12]。平界面条件下，对流减轻界面前沿溶质富集，故而增强界面稳定性。如图 16a~b 所示，胞晶的生长在对流作用下出现非对称化，迎流一侧的生长被抑制导致整个胞晶特别是尖端偏向背流一侧生长，同时迎流一侧产生的二次枝晶的生长方向亦出现向背流一侧偏转的趋势。对流影响下，胞晶两侧的胞枝转变不同步，出现迎流一侧发生枝晶转变早的现象[12]。比较不同条件下一次枝晶(胞晶)间距和尖端半径，可见重力对流导致一次枝晶间距大幅增加，尖端半径减小，如图 16c~d 所示。另一方面，若将定向凝固的生长方向设置为沿重力方向，向上凝固条件下的枝晶明显较向下凝固条件下的枝晶粗大，且向上凝固条件下枝晶容易产生碎化现象[63]，反映了自然热对流对凝固组织演化的调控。Reinhart等[64]采用

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

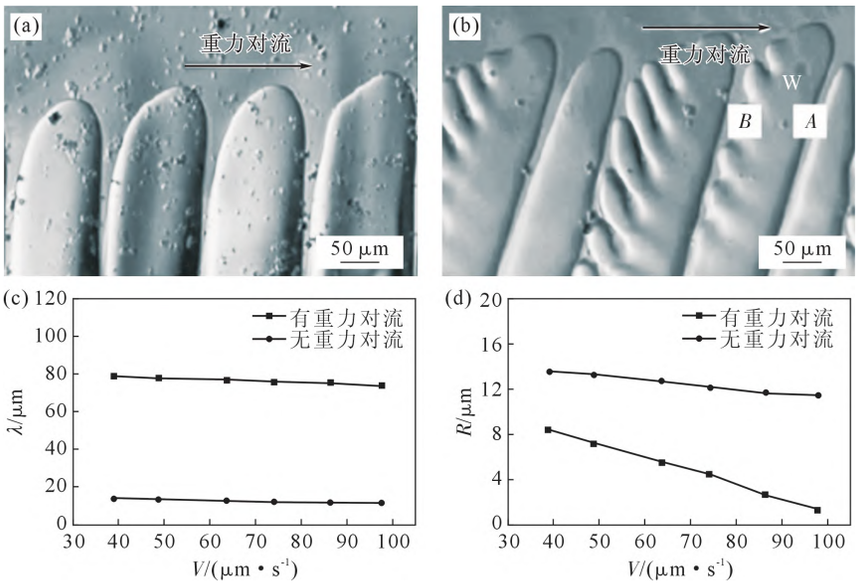

图 16 垂直方向来流对胞晶生长的影响:(a) 胞晶形态,(b) 侧枝形成,(c) 胞晶间距,(d)尖端半径[12]

Fig.16 Effect of perpendicular flow on cellular growth: (a) cellular shape , (b) side branching, (c) cellular spacing, (d) tip radius[12]

X 射线同步辐射成像技术考察了自然对流作用下 Ni 基合金定向凝固枝晶组织前沿的溶质运动情况,清楚地观察到溶质流的形成。如图 17 所示,随着枝晶生长,枝晶前沿出现了富溶质层,且逐步形成向图像左侧汇集而成的溶质流(图 17b~c)。此类溶质流的产生可以引起枝晶前沿溶质富集层内溶质浓度的周期性振荡[65],导致枝晶生长速率的周期性振荡[64],但在空间微重力环境下的原位实验并未观察到溶质对流的形成,即不可忽略重力诱导自然对流对凝固组织的影响[66]。

原位研究结果显示,超声波处理可以引起空化效应[67],从而有效碎化枝晶组织[68-70]。Mi 等[67]利用超快 X 射线摄影技术在 Sn-Bi 合金熔体中观察到超声波引发的气泡与枝晶间相互作用,发现气泡与枝晶尖端接触时呈现出周期性的膨胀收缩行为,变形周期与超声周期相同。气泡在此种周期性膨胀收缩过程中,造成二次枝晶臂产生缺口,并逐步扩大引起二次枝晶臂断裂碎化。此外,有实验报道超声处理在 Al-15%Cu(质量分数)合金熔体中能形成搅拌效果,引起较高速度的熔体流动,从而对枝晶造成机械冲击,同时在枝晶间引起强烈的热扰动,导致枝晶局部重熔,形成断枝[70]。上述结果从微观尺度揭示了超声处理细化晶粒的物理机制。

共晶体系的原位研究[71]显示薄样品体系较多出现片层状共晶结构,而厚样品更多地趋于棒状组织[72]。在适当的条件下,亦可观察到片层结构与棒状结构共存的共晶组织[13]。共晶组织不仅受样品厚度的影响,还受生长速度的影响。生长速度加快,共晶片层间距减小,进而促进棒状组织形成,而生长速度减小则引起类似枝晶粗化的现象,部分棒状结构或片层的体积逐渐缩小直至完全融入其近邻组织中,造成棒状结构间距或片层间距增大[73]。对于非规则共晶体系,其生长机制取决于生长速度。随着生长速度升高,分别经历耦合生长、非稳态耦合生长和两相指状共生 3 个阶段。在更高生长速度下,则形成由单一相构成枝晶基体,枝晶间剩余熔体规则共晶生长的组织特征[14],不同阶段生长机制间的转变条件及其机制仍有待研究。

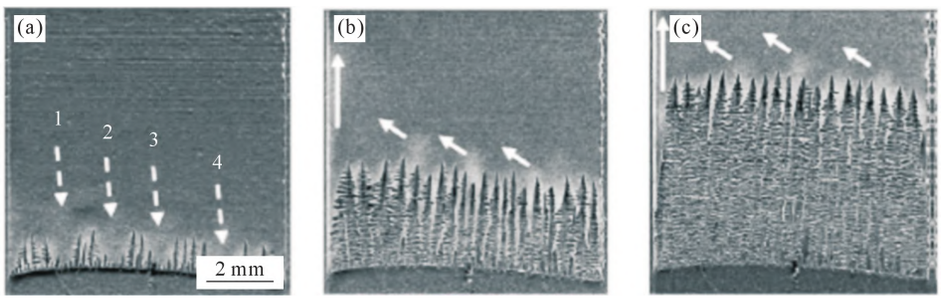

图 17 自然对流作用下 Ni 基合金定向凝固枝晶组织前沿的溶质运动情况:(a) t=234 s, (b) t=449 s, (c) t=766 s[64]

Fig.17 Solute flow in front of the directional solidification interface of the Ni-based alloy under natural convection: (a) t=234 s, (b) t=449 s, (c) t=766 s[64]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

目前关于等轴晶生长过程原位研究的报道较少[21,74-75]，除对等轴晶晶粒直径、密度等参数与冷却速率等生长条件的关系进行一定的表征外[21]，上述工作得到的最重要的结果应是证明了碎化枝晶是等轴晶形成的重要机制之一[74]。实验观察到碎化后的枝晶块进入凝固界面前沿，发生一定重熔，减小了碎化的枝晶化程度。同时，碎块在浮力作用下在熔体中发生迁移，并在此过程中等轴生长。

此外，上海交通大学利用同步辐射 X 射线成像技术研究了 Al-Ca 合金在熔化与凝固过程中气泡与气孔的演变过程。发现加热熔化过程中，不规则气孔逐渐球化，而冷却凝固过程中大多数气泡则被枝晶网络挤压形成不规则形状。在此过程中，气泡间存在运动、碰撞、合并等行为，致使气泡直径逐步均匀化[76]。

4　凝固过程纳观尺度行为原位研究

凝固过程的纳观尺度行为主要体现在引发结晶的形核和生长过程中。百余年来，经典形核理论，从无序液态原子到有序晶核经历一步成核过程[77]，在热力学上只需跨越单一较高能垒的认识受到广泛接受[78]。但近年来，高分子、氧化物等物质熔体、溶液的结晶过程及溶液中单质金属形成纳米晶体过程中形核的原位表征表明，上述材料的结晶形核违背经典形核理论，催生出多种不同的非经典形核机制，认为在无序液态与有序晶核之间存在多样的过渡态[77]，不同的过渡态虽具有不同的热力学能垒路径，但均比经典形核理论所需克服的能垒低[78]，已有相关综述对此进行了一定的总结[79]。

金属熔体与高分子等材料熔体及溶液的性质迥异，但其结晶过程的纳观尺度原位研究目前还十分缺乏。Li 等[80]巧妙利用 $SrBi_2Ta_2O_9$ 基底析出形成 Bi 纳米颗粒，后以透射电镜电子束加热熔化 Bi 纳米颗粒，进而原位研究了 Bi 纳米液滴的再结晶过程(图 18)。图 18 显示了 Bi 纳米液滴在结晶过程中首先出现条纹状周期有序结构(图 18b~c)，该结构与最终的 Bi 晶体结构(图 18h)不同，不具有明显的原子有序点阵模式，依然呈现出强无序状态。该条纹状态对应的快速傅里叶变换分析结果(图 18b~c 插图)显

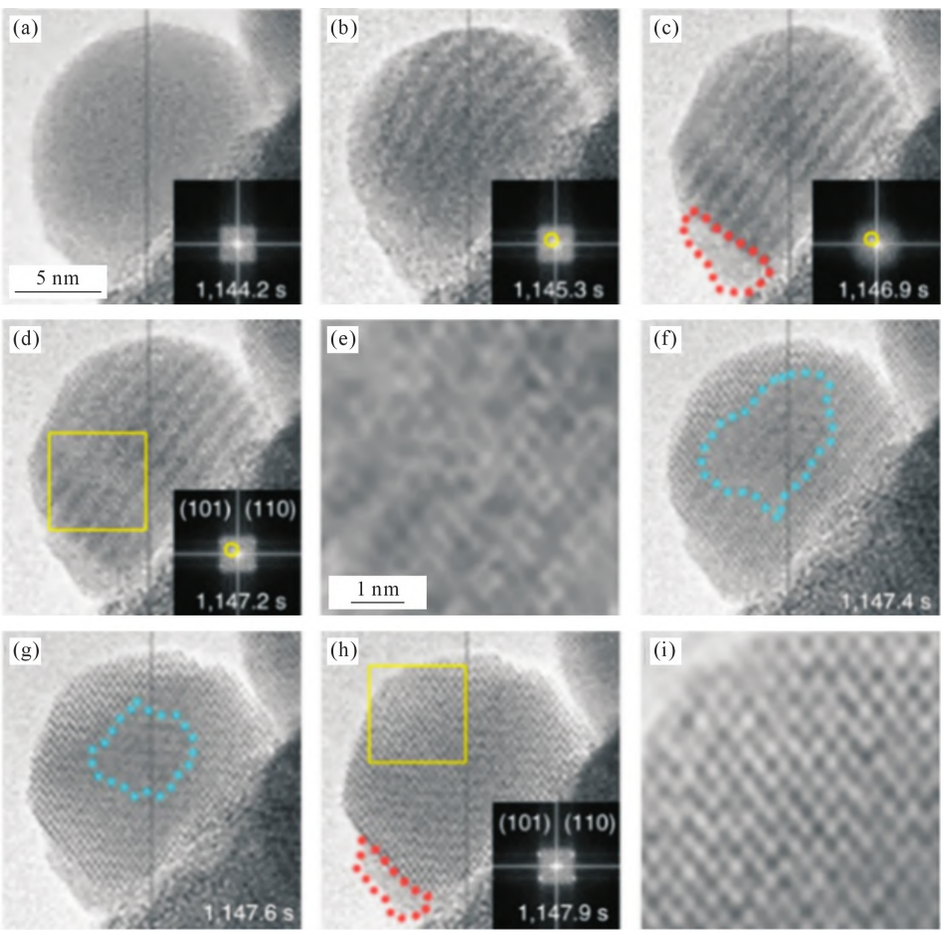

图 18　Bi 纳米液滴的再结晶过程：(a) 1 144.2 s, (b) 1 145.3 s, (c) 1 146.9 s, (d) 1 147.2 s, (e) 图(d)中黄色框内图像放大像, (f) 1 147.4 s, (g) 1 147.6 s, (h) 1 147.9 s, (i) 图(h)中黄色框内图像放大像[80]

Fig.18　The recrystallization process of Bi nanosize drops: (a) 1 144.2 s, (b) 1 145.3 s, (c) 1 146.9 s, (d) 1 147.2 s, (e) magnified image of the region in the yellow square in (d), (f) 1 147.4 s, (g) 1 147.6 s, (h) 1 147.9 s, (i) magnified image of the region in the yellow square in (h) The scale bar in (a) is 5 nm, which applies to (a~d, f~h). The scale bar in (e) is 1 nm, which applies to (e, i)[80]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

示出一定的低对称性斑点，表明该状态内原子间存在一定的密度波动，形成了某种由无序原子集团组成的有序中间相。

在此中间相基础上，后续结晶过程分两步完成。首先以中间相为模版形成含有大量原子尺度缺陷的晶体态(图 18d~e)，对应的快速傅里叶变换图像显示在原有序中间相对应的斑点基础上出现了新的对称斑点。该对称斑点同最终的 Bi 晶体态的快速傅里叶变换斑点图案一致，即图 18d 所示晶体态已形成了符合 Bi 晶体结构的原子排列结构，可称这一含有大量缺陷的晶体态为中间晶态。进一步地在缺陷应变能作用下，中间晶态通过自外层到中心原子的迁移重排(图 18f~g)，消除缺陷，形成 Bi 晶体(图 18h~i)。显然上述结晶过程偏离了经典形核理论的一步成核，体现出 2 步甚至 3 步成核的特征。遗憾的是，目前此非经典形核过程的产生机制仍未明晰。

针对这一体系的进一步研究显示，在形成原子无序的中间相之前，Bi 纳米液滴的表面层已发生结晶，形成厚度约为 2 nm 的晶态层(图 19a)，而后发现纳米液滴以此表面晶化层为基础向内部形成具有严重畸变结构的固态区域(图 19d)，此畸变区被认为是图 18(b~c)中观察到的条纹状原子无序相[81]。此后纳米颗粒内发生强烈的结构弛豫，直至形成结构稳定的原子有序晶体相(图 19e~h)。

上述结果表明，在纳米限域条件下，纯金属熔体的结晶形核过程可能严重偏离经典形核理论，但考虑到纳米尺度表面张力以及熔体成分对结晶形核过程存在显著影响的事实，仍需在不同条件与不同的材料体系中进行大量的相关研究方能厘清金属材料结晶形核的诸多行为。可以预见的是，随着研究的深入、材料成分的扩展，形核条件的改变，经典形核理论在金属材料体系中的适用性必将受到限制，多样的非经典形核行为也会被发现。此方面的研究成果将极大丰富金属凝固理论，为凝固组织的控制技术奠定坚实的理论基础。

5 结语

长期以来，限于观测技术，物质的凝固过程几乎

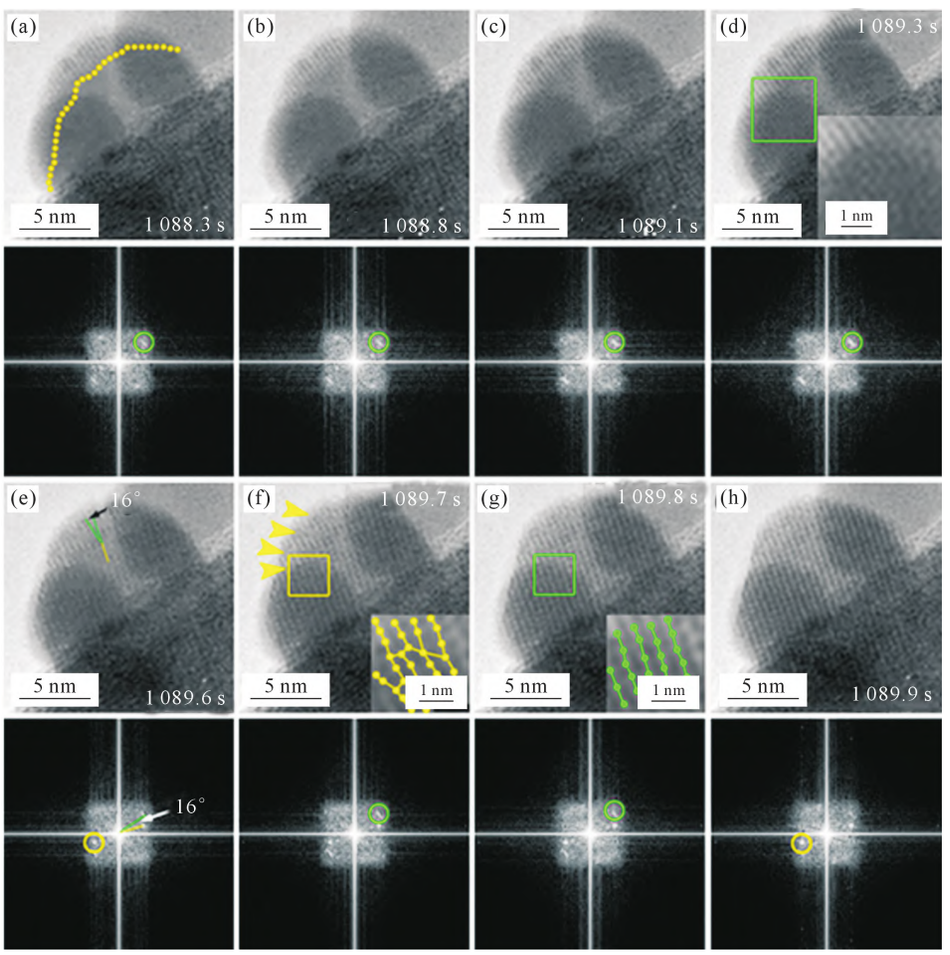

图 19 Bi 纳米液滴再结晶过程中的表面层结晶行为：(a) 1 088.3 s, (b) 1 088.8 s, (c) 1 089.1 s, (d) 1 089.3 s, (e) 1 089.6 s, (f) 1 089.7 s, (g) 1 089.8 s, (h) 1 089.9 s[82]

Fig.19 Surface crystallization during the recrystallization of Bi nanosized drops: (a) 1 088.3 s, (b) 1 088.8 s, (c) 1 089.1 s, (d) 1 089.3 s, (e) 1 089.6 s, (f) 1 089.7 s, (g) 1 089.8 s, (h) 1 089.9 s[82]

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

处于黑箱状态，严重阻碍了凝固科学与技术的发展。过去几十年来，低温透明材料的引入和同步辐射X射线成像技术的发展使原位观察研究物质凝固过程成为可能，直接带动了凝固微观组织演化过程研究的快速发展。时至今日，原位透射电子显微镜技术日趋成熟，开展结晶形核生长等凝固过程纳观行为的原位研究时机已经成熟。相关工作已在部分物质体系中得以迅速展开，初步的一些结果也已充分展示出纳观尺度凝固过程的复杂性和多样性，因此凝固过程纳观行为的原位研究成果将进一步丰富凝固理论内容、夯实凝固科学与技术的理论基础，进而推动该领域的再一次跨越式发展。

参考文献：

[1] 傅恒志，魏炳波，郭景杰. 凝固科学技术与材料[J]. 中国工程科学，2003, 5(8): 1-15.
FU H Z, WEI B B, GUO J J. Solidification science technology and mateirals[J]. Engineering Science, 2003, 5(8): 1-15.

[2] DANTZIG J A, RAPPAZ M. Solidication：lst ed[M]. Swiss: EPFL Press, 2009.

[3] CHALMERS B. Principles of solidification [M]//LOW W, SHCIEBER M. Applied solid state physics. New York: Springer, 1964: 161-170.

[4] FLEMINGS M C. Solidification processing[J]. Metallurgical Transactions, 1974, 5: 2121-2134.

[5] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of Solidification[M]. Switzerland: Trans Tech Publications, 1984.

[6] JACKSON K A. Current concepts in crystal growth from the melt [J]. Progress in Solid State Chemistry, 1967, 4: 53-80.

[7] JACKSON K A, HUNT J D. Transparent compounds that freeze like metals[J]. Acta Metallurgica, 1965, 13(11): 1212-1215.

[8] HUANG S C, GLICKSMAN M E. Overview 12: Fundamentals of dendritic solidification--I. Steady-state tip growth[J]. Acta Metallurgica, 1981, 29(5): 701-715.

[9] ESAKA H, KURZ W. Columnar dendrite growth: Experiments on tip growth[J]. Journal of Crystal Growth, 1985, 72(3): 578-584.

[10] QIAN X W, CUMMINS H Z. Dendritic sidebranching initiation by a localized heat pulse[J]. Physical Review Letters, 1990, 64(25): 3038.

[11] 方辉，薛桦，汤倩玉，等. 定向凝固糊状区枝晶粗化和二次臂迁移的实验和模拟[J]. 金属学报，2019, 55(5): 664-672.
FANG H, XUE H, TANG Q Y, et al. Dendrite coarsening and secondary arm migration in the mushy zone during directional solidification: Experiment and simulation[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(5): 664-672.

[12] 段萌萌，陈长乐，李展耀，等. 重力对流对凝固界面形态的影响[J]. 中国科学(G辑：物理学力学天文学)，2007, 37(3): 396-402.
DUAN M M, CHEN C L, LI Z Y, et al. Effect of gravity convection on solidification interface morphology[J]. Scientia Sinica (Seris G: Physica, Mechanica & Astronomica), 2007, 37(3): 396-402.

[13] BOTTIN-ROUSSEAU S, WITUSIEWICZ V T, HECHT U, et al. Coexistence of rod-like and lamellar eutectic growth patterns[J]. Scripta Materialia, 2022, 207: 114314.

[14] MOHAGHEGHI S, BOTTIN-ROUSSEAU S, ŞEREFOĞLU M. In-situ investigation of the solidification dynamics in an irregular eutectic alloy[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2023, 1274: 012033.

[15] HUNT J D, JACKSON K. Binary eutectic solidification[J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1966, 236(6): 843-852.

[16] AKAMATSU S. Gabriel Faivre: His legacy on eutectic solidification[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2023, 1274: 012031.

[17] STURZ L, WITUSIEWICZ V T, HECHT U, et al. Organic alloy systems suitable for the investigation of regular binary and ternary eutectic growth[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 270 (1-2): 273-282.

[18] WITUSIEWICZ V T, HECHT U, REX S, et al. In situ observation of microstructure evolution in low-melting Bi-In-Sn alloys by light microscopy[J]. Acta Materialia, 2005, 53(13): 3663-3669.

[19] BOTTIN-ROUSSEAU S, PERRUT M, PICARD C, et al. An experimental method for the in situ observation of eutectic growth patterns in bulk samples of transparent alloys[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 306(2): 465-472.

[20] SOHN I, DIPPENAAR R. *In–situ* observation of crystallization and growth in high-temperature melts using the confocal laser microscope[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47: 2083-2094.

[21] MURPHY A G, MIRIHANAGE W U, BROWNE D J, et al. Equiaxed dendritic solidification and grain refiner potency characterised through *in situ* X-radiography[J]. Acta Materialia, 2015, 95: 83-89.

[22] LIMODIN N, SALVO L, BOLLER E, et al. In situ and real-time 3-D microtomography investigation of dendritic solidification in an Al-10wt.% Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2009, 57(7): 2300-2310.

[23] 王荣明，刘家龙，宋源军. 原位透射电子显微学进展及应用[J]. 物理，2015, 44(2): 96-105.
WANG R M, LIU J L SONG Y J. Progress and applications of in situ transmission electron microscopy[J]. Physics, 2015, 44(2): 96-105.

[24] VEGHTE D P, CHINA S, WEIS J, et al. Heating-induced transformations of atmospheric particles: Environmental transmission electron microscopy study[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(16): 9761-9768.

[25] ZHU C, WANG W, LIAO H G, et al. In-situ liquid cell TEM[M]//SUN L T, XU T, ZHANG Z. In-situ transmission electron microscopy. Singapore: Springer, 2023: 221-250.

[26] 李殿中，康秀红，夏立军，等. 可视化铸造技术的研究与应用[J]. 铸造，2005, 54(2): 148-152.
LI D Z, KANG X H, XIA L J, et al. Research and application of view cast technique[J]. Foundry, 2005, 54(2): 148-152.

[27] LIU S G, CAO F Y, ZHAO X Y, et al. Characteristics of mold filling and entrainment of oxide film in low pressure casting of A356

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2015, 626: 159-164.

[28] 俞基浩,赵静,张浚哲,等. 大型铸锭凝固过程热模拟方法[J]. 铸造,2015, 64(8): 754-757.
YU J H, ZHAO J, ZHANG J Z, et al. Thermal simulation method of solidification process in heavy ingot[J]. Foundry, 2015, 64(8): 754-757.

[29] BILLIA B, NGUYEN-THI H, MANGELINCK-NOEL N, et al. *In situ* synchrotron X-ray characterization of microstructure formation in solidification processing of Al-based metallic alloys[J]. ISIJ International, 2010, 50(12): 1929-1935.

[30] AKAMATSU S, NGUYEN-THI H. In situ observation of solidification patterns in diffusive conditions[J]. Acta Materialia, 2016, 108: 325-346.

[31] 帅三三,王江,任忠民. X-ray 成像技术表征金属凝固组织及其演化过程研究进展[J]. 中国材料进展,2019, 38(1): 68-76.
SHUAI S S, WANG J, REN Z M, Application of synchrotron X-ray imaging in solidification of metallic materials[J]. Materials China, 2019, 38(1): 68-76.

[32] WANG Y B, JIA S S, WEI M G, et al. Research progress on solidification structure of alloys by synchrotron X-ray radiography: A review[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2020, 8(2): 396-413.

[33] KARAGADDE S, LEUNG CLA, LEE P D. Progress on in situ and operando X-ray imaging of solidification processes[J]. Materials, 2021, 14(9): 2374.

[34] LU W Q, ZHANG N F, DING Z Y, et al. Recent progress on apparatus development and in situ observation of metal solidification processes via synchrotron radiation X-ray imaging: A review[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(8): 2451-2479.

[35] LOSERT W, SHI B Q, CUMMINS H Z. Evolution of dendritic patterns during alloy solidification: Onset of the initial instability[J]. PNAS, 1998, 95(2): 431-438.

[36] INATOMI Y, MIYASHITA H, SATO E, et al. Influence of mixing in liquid on unidirectional solidification rate in transparent organic alloy[J]. Journal of Crystal Growth, 1993, 130(1-2): 85-95.

[37] GRANGE G, JOURDAN C, GASTALDI J, et al. Strain visualization of the onset of morphological instability and defect formation in cellular solidification of a dilute Al-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 1997, 45(6): 2329-2338.

[38] TRIVEDI R, SOMBOONSUK K. Pattern formation during the directional solidification of binary systems[J]. Acta Metallurgica, 1985, 33(6): 1061-1068.

[39] LIU L X, KIRKALDY J S. Thin film forced velocity cells and cellular dendrites—I. Experiments[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1995, 43(8): 2891-2904.

[40] ESHELMAN M A, SEETHARAMAN V, TRIVEDI R. Cellular spacings—I. Steady-state growth [J]. Acta Metallurgica, 1988, 36 (4): 1165-1174.

[41]ESHELMAN M A, TRIVEDI R. The planar to cellular transition during the directional solidification of alloys[J]. Acta Metallurgica, 1987, 35(10): 2443-2452.

[42] TRIVEDI R, SHEN Y Z, LIU S. Cellular-to-dendritic transition during the directional solidification of binary alloys[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34: 395-401.

[43] WARREN J A, LANGER J S. Prediction of dendritic spacings in a directional-solidification experiment[J]. Physical Review E, 1993, 47(4): 2702.

[44] 黄卫东,周尧和. 定向凝固的界面形态转变[J]. 金属学报,1991, 27(2): A86-A91.
HUANG W D, ZHOU X H. Interface morphology transitions during directional solidificationin a transparent model alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1991, 27(2): A86-A91.

[45] LOSERT W, SHI B Q, CUMMINS H Z. Evolution of dendritic patterns during alloy solidification: From the initial instability to the steady state[J]. PNAS, 1998, 95(2): 439-442.

[46] 黄卫东,林鑫,李涛,等. 单相合金凝固过程时间相关的界面稳定性 (II) 实验对比[J]. 物理学报,2004, 53(11): 3978-3983.
HUANG W D, LIN X, LI T, et.al. A time-dependent interface stability during directional solidification of a single phase alloy (Ⅱ) comparison with experimental results[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(11): 3978-3983.

[47] WOLLKIND D J, SEGEL L A, STEWARTSON K. A nonlinear stability analysis of the freezing of a dilute binary alloy[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences,1970, 268(1191): 351-380.

[48] SEETHARAMAN V, ESHELMAN M A, TRIVEDI R. Cellular spacings—II. Dynamical studies[J]. Acta Metallurgica, 1988, 36 (4): 1175-1185.

[49] SOMBOONSUK K, TRIVEDI R. Dynamical studies of dendritic growth[J]. Acta Metallurgica, 1985, 33(6): 1051-1060.

[50] TRIVEDI R. Interdendritic Spacing: Part II. A comparison of theory and experiment[M]//PELCÉ P. Dynamics of curved fronts. Pittsburgh: Academic Press, 1988: 353-358.

[51] NEUMANN-HEYME H, SHEVCHENKO N, GRENZER J, et al. *In situ* measurements of dendrite tip shape selection in a metallic alloy[J]. Physical Review Materials, 2022, 6(6): 063401.

[52] HUANG S C, GLICKSMAN M E. Overview 12: Fundamentals of dendritic solidification—II development of sidebranch structure[J]. Acta Metallurgica, 1981, 29(5): 717-734.

[53] SOMBOONSUK K, MASON J T, TRIVEDI R. Interdendritic spacing: Part I. Experimental studies[J]. Metallurgical Transactions A, 1984, 15(6): 967-975.

[54] TRIVEDI R. Interdendritic spacing: Part II. A Comparison of theory and experiment[J]. Metallurgical Transactions A, 1984, 15: 977-982.

[55] LANGER J S, MÜLLER-KRUMBHAAR H. Theory of dendritic growth—I. Elements of a stability analysis[J]. Acta Metallurgica, 1978, 26(11): 1681-1687.

[56] GLICKSMAN M E, SCHAEFER R J, AYERS J D. Dendritic growth-A test of theory[J]. Metallurgical Transactions A, 1976, 7: 1747-1759.

[57] TRIVEDI R. Growth of dendritic needles from a supercooled melt [J]. Acta Metallurgica, 1970, 18(3): 287-296.

[58] NASH G E, GLICKSMAN M E. Capillaritl-limited steadl-state dendritic grolth—I. Theoretical development[J]. Acta Metallurgica, 1974, 22(10): 1283-1290.

[59] TERZI S, SALVO L, SUERY M, et al. Coarsening mechanisms in

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

a dendritic Al-10% Cu alloy[J]. Acta Materialia. 2010, 58(1): 20-30.

[60] 王祖锦，黄韬，李建国，等. 亚快速定向凝固中枝胞转变的原位观测[J]. 材料研究学报，1995, 9(2): 167-170.
WANG Z J, HUANG T, LI J G, et.al. In-situ observation of dendrite-microcell transition in near-rapid directional solidification[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1995, 9(2): 167-170.

[61] MCFADDEN G B, CORIELL S R, BOISVERT R F, et al. Morphological stability in the presence of fluid flow in the melt[J]. Metallurgical Transactions A, 1984, 15: 2117-2124.

[62] DELVES R T. Theory of Interface Stability[M]//Pamplin B R. Crystal Growth. Oxford: Pergamon Press, 1974.

[63] NELSON T, CAI B, WARNKEN N, et al. Gravity effect on thermal-solutal convection during solidification revealed by four-dimensional synchrotron imaging with compositional mapping[J]. Scripta Materialia, 2020, 180: 29-33.

[64] REINHART G, GRANGE D, ABOU-KHALIL L, et al. Impact of solute flow during directional solidification of a Ni-based alloy: In-situ and real-time X-radiography[J]. Acta Materialia, 2020, 194: 68-79.

[65] TANG Y, WU Y, ZHANG Y, et al. Intermittent nucleation and periodic growth of grains under thermo-solutal convection during directional solidification of Al-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2021, 212: 116861.

[66] AKAMATSU S, BOTTIN-ROUSSEAU S, WITUSIEWICZ V T, et al. Microgravity studies of solidification patterns in model transparent alloys onboard the International Space Station[J]. npj Microgravity, 2023, 9: 83.

[67] MI J W, TAN D R, LEE T L. *In situ* synchrotron X-ray study of ultrasound cavitation and its effect on solidification microstructures [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2015, 46: 1615-1619.

[68] WANG B, TAN D Y, LEE T L, et al. Ultrafast synchrotron X-ray imaging studies of microstructure fragmentation in solidification under ultrasound[J]. Acta Materialia, 2018, 144: 505-515.

[69 WANG F, ESKIN D, MI J W, et al. A synchrotron X-radiography study of the fragmentation and refinement of primary intermetallic particles in an Al-35 Cu alloy induced by ultrasonic melt processing[J]. Acta Materialia, 2017, 141: 142-153.

[70] ZHANG Z G, WANG C N, KOE B, et al. Synchrotron X-ray imaging and ultrafast tomography in situ study of the fragmentation and growth dynamics of dendritic microstructures in solidification under ultrasound[J]. Acta Materialia, 2021, 209: 116796.

[71] 陈祥楷，李向明. 探究二元共晶的生长过程：实时原位观察、数值模拟与解析解研究[J]. 材料导报，2019, 33(5): 871-880.
CHEN X K, LI X M. Exploring the growth of binary eutectic: Real time in-situ observation, numerical simulation and analytic solutions calculation[J]. Materials Reports, 2019, 33(5): 871-880.

[72] AKAMATSU S, BOTTIN-ROUSSEAU S, PERRUT M, et al. Real-time study of thin and bulk eutectic growth in succinonitrile-(D) camphor alloys[J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 299(2): 418-428.

[73] TENG J, LIU S, TRIVEDI R. Growth and morphology of rod eutectics[J]. Acta Materialia, 2008, 56(12): 2819-2833.

[74] NGUYEN-THI H, BOGNO A, REINHART G, et al. Investigation of gravity effects on solidification of binary alloys with *in situ* X-ray radiography on earth and in microgravity environment[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2011, 327: 012012.

[75] NOGITA K, YASUDA H, PRASAD A, et al. Real time synchrotron X-ray observations of solidification in hypoeutectic Al-Si alloys[J]. Materials Characterization, 2013, 85: 134-140.

[76] 丁宗业，胡侨丹，卢温泉，等. 基于同步辐射X射线成像液/固复层界面氢气泡的形核、生长演变与运动行为的原位研究[J]. 金属学报，2022, 58(4): 567-580.
DING Z Y, HU Q D, LU W Q, et al. In situ study on the nucleation, growth evolution, and motion behavior of hydrogen bubbles at the liquid/solid bimetal interface by using synchrotron radiation X-ray imaging technology[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2022, 58(4): 567-580.

[77] FU H Y, GAO X, ZHANG X, et al. Recent advances in nonclassical crystallization: Fundamentals, applications, and challenges [J]. Crystal Growth & Design, 2022, 22(2): 1476-1499.

[78] OU X Q, SIETSMA J, SANTOFIMIA M J. Fundamental study of nonclassical nucleation mechanisms in iron[J]. Acta Materialia, 2022, 226: 117655.

[79] LI J J, DEEPAK F L. *In situ* kinetic observations on crystal nucleation and growth[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(23): 16911-16982.

[80] LI Y Y, ZANG L, JACOBS D L, et al. In situ study on atomic mechanism of melting and freezing of single bismuth nanoparticles [J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 14462.

[81] LI Y Y, HUANG M M, ZANG L, et al. Real-time atomic scale observation of surface-induced crystallization of a bismuth nanodroplet by stepwise ordering mechanism[J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(10): 5808-5815.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net