

## 合金凝固微观偏析模型化研究进展\*

赵光伟,石增敏,叶喜葱,刘文俊

(三峡大学机械与材料学院,宜昌 443002)

**摘要** 全面综述了合金凝固微观偏析模型化方面的研究,介绍了该领域内的代表性工作以及最新的研究进展,包括典型的二元合金微观偏析模型、多元合金偏析模型以及微观偏析模型化与相图计算耦合方面的工作。重点关注了枝晶形貌、固相反扩散、热力学数据获取效率等因素对微观偏析模拟的影响,并指出了该领域需要进一步研究的问题。

**关键词** 凝固 微观偏析 模型化 多元合金 相图计算

中图分类号: TG245

文献标识码: A

## Research Progress in Microsegregation Modelling of Alloy Solidification

ZHAO Guangwei, SHI Zengmin, YE Xicong, LIU Wenjun

(College of Mechanical and Material Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002)

**Abstract** The research on microsegregation modelling of the alloy solidification is comprehensively reviewed. The representative work and the latest research progress in this field are introduced, including the typical microsegregation model for binary alloy, the model for multicomponent alloy and the microsegregation modelling coupled with phase diagram calculation. The effects of the dendritic morphology, solid back diffusion and the thermodynamic data acquisition efficiency on microsegregation simulation are discussed. And the further research needed in this area of the issues is prospected.

**Key words** solidification, microsegregation, modelling, multicomponent alloy, calculation of phase diagrams

## 0 引言

微观偏析是铸件的主要缺陷之一,通过影响铸件的实际凝固温度范围、微观组织组成以及非平衡相的数量,从而影响铸件的力学性能、物理性能以及电化学性能,并常常导致铸件组织各向异性,冲击韧性和塑性下降,增加热裂倾向,局部优先腐蚀等,最终缩短铸件的寿命<sup>[1]</sup>。深刻认识微观偏析的形成机制以及分布规律,并对微观偏析过程进行模型化,可以加深对合金凝固行为的理解,这对于凝固过程的优化、微观组织的控制以及材料性能的提高等也具有重要的意义,同时该项研究也是促进凝固学科持续发展的前沿领域和核心内容之一<sup>[2]</sup>。本文首先综述了早期的具有代表性的二元合金微观偏析模型,然后介绍多元合金(重点是三元合金)微观偏析模型化,最后给出微观偏析与相图计算耦合方面的研究进展,并指出了需要进一步研究的问题。

## 1 二元合金微观偏析模型化

从早期的综述文献<sup>[3-5]</sup>可知,人们从 20 世纪初就开始了对二元合金凝固过程中微观偏析的研究。Scheil 基于质量守恒原理首先导出了描述非平衡凝固微观偏析的标准表达式,这个幂形式的非平衡偏析方程就是著名的“Gulliver-

Scheil”方程,简称 Scheil 方程(式(1)),模型假设凝固过程中固相中溶质无扩散,而液相中完全扩散。与 Scheil 方程相对应的是平衡方程,即 Lever-rule 模型,如式(2)所示,该方程还假设固相、液相中溶质均完全扩散<sup>[4, 6]</sup>。

$$C_L = C_0 f_L^{(k-1)} \quad (1)$$

$$C_L = C_0 / [(1-k) f_L + k] \quad (2)$$

式中:  $C_L$  为液相成分;  $C_0$  为初始成分;  $f_L$  为液相体积分数;  $k$  为溶质分配系数。

在某些情况下,合金的凝固路径与 Gulliver-Scheil 模型较接近,如置换型固溶体合金的凝固路径<sup>[7,8]</sup>,而在另外一些情况下,如溶质 C 在高温合金中的扩散<sup>[9]</sup>,其凝固路径则与 Lever-rule 模型更加接近。大量研究工作证实<sup>[6-10]</sup>,由于“有限的固相反扩散”、“凝固相尺寸与形貌”以及“粗化”等多种因素的影响,真实二元合金的凝固路径既不与 Gulliver-Scheil 模型一致也不与 Lever-rule 模型一致,而是介于这两种极限模型之间。这两种描述极限条件下凝固溶质分布行为的模型虽然形式简单却应用广泛,因为它们至少提供了真实二元合金凝固体系溶质分布的边界范围。Kraft 等<sup>[3]</sup>的研究表明, Lever-rule 和 Gulliver Scheil 两个模型的边界结果之间存在着很大的空间,致使合金凝固相的种类、成分和含量会随凝固条件不同出现很大的差别。

\* 国家自然科学基金(51201093);三峡大学科学基金(KJ2011B032)

赵光伟,男,1981 年生,博士,主要从事多元多相合金凝固传输模型化方面的研究 E-mail: zgwhit@163.com

大量研究工作<sup>[3,4,7,10]</sup>认为,首次对合金枝晶凝固的微观偏析进行模型化并考虑固相反扩散的研究是 Brody 等<sup>[11]</sup>的工作。他们假设枝晶形貌为板片状,并预先假设凝固界面为抛物面且界面速率为常数,首次提出了一种考虑弱固相反扩散效应的枝晶凝固溶质再分布模型,式(3)为该模型的解析表达式,简称 B-F 模型。

$$C_s^* = k_0 C_0 [1 - (1 - 2\alpha k_0) f_s]^{(k_0 - 1)/(1 - 2\alpha k_0)} \quad (3)$$

式中: $C_s^*$  为固液界面的固相成分; $\alpha$  为傅里叶数; $f_s$  为固相体积分数。

在 B-F 模型之后出现了多种微观偏析模型,包括 Clyne-Kurz 模型<sup>[12]</sup>、Ohnaka 模型<sup>[13]</sup>、Voller 模型<sup>[14]</sup>、Voller-Beckermann 模型<sup>[15,16]</sup>、Won-Thomas 模型<sup>[17]</sup>、Daming Xu 模型<sup>[18,19]</sup>等。Clyne-Kurz 等<sup>[12]</sup>指出,B-F 模型只有在固相反扩散很弱时才满足溶质质量守恒,否则将会导致错误的预测。他们对 B-F 模型进行了修正,提出了可考虑任意程度固相反扩散效应的模型,并将其应用于 Fe-0.62C、Fe-0.1C 在不同冷速条件下的微观偏析的预测。Ohnaka 模型<sup>[13]</sup>在考虑有限固相反扩散的同时首次考虑了枝晶形貌因素的影响,并将枝晶形貌假设为板片状与柱状。通过对 Fe-1.52Mn、Fe-0.13C 等合金凝固过程微观偏析的模拟发现,枝晶尖端形貌、生长模式及液相扩散在  $f_s < 0.9$  时对溶质再分布的影响很小。与 Ohnaka 模型相比,Voller 模型<sup>[14]</sup>做了进一步修正,该模型在推导过程中仍然假设了凝固前沿的溶质分布,但并没有预先给定枝晶尖端生长速率,另外该模型还考虑了枝晶间共晶相的体积分数。Voller-Beckermann 模型<sup>[15,16]</sup>考虑了枝晶的粗化,并提出加强的反扩散参数,称该参数可以将粗化因素引入任意微观偏析模型。Won-Thomas 模型<sup>[17]</sup>将该加强的反扩散参数成功引入到 Clyne-Kurz 的微观偏析模型中,并对多元碳钢合金凝固偏析进行了计算。Daming Xu<sup>[18,19]</sup>基于 Fick 第二扩散定律与溶质质量守恒原理对合金枝晶凝固过程进行了模型化研究,建模过程没有对凝固速率及溶质分布进行预先假设,可以综合考虑任意的枝晶形貌及任意程度的固相反扩散效应。

值得注意的是,以上提到的微观偏析模型经过简单的推导都可以得到相同的表达形式,如式(4)所示,不同模型的区别仅在于参数  $\Phi$  的表达式不同,表 1 对各种模型参数的表达式进行了总结。

$$C_L = C_0 [1 - (1 - \Phi k) f_s]^{(k-1)/(1-\Phi k)} \quad (4)$$

式中: $\Phi$  为固相反扩散统一参数。

另外,除表 1 中所列出的可考虑固相反扩散的形式统一的解析模型外,其他学者还导出了形式完全不同的模型。例如,Bower 等<sup>[20]</sup>将 Gulliver 的封闭控制体扩展为开放体系,研究对象为厚度很小的柱状晶定向凝固组织,长度方向为一个二次枝晶臂间距。该模型通常被称为 BBF 模型,可考虑与温度梯度相同方向的液相扩散、弱的固相反扩散(SBD)及对流等多种影响因素。Kobayashi 等<sup>[21]</sup>将凝固枝晶的形貌分别假设为板片状、圆柱状,并分别导出了精确解与近似解,同时提出了溶质再分布解析模型。该模型可考虑任意的固相反扩散效应,而不是局限于弱的固相反扩散,而且其精确解可

以在固相扩散系数  $D_s \rightarrow 0$  和  $D_s \rightarrow \infty$  时,分别转换为 Gulliver-Scheil 和 Lever-rule 模型。Nastac 等<sup>[22]</sup>针对单相凝固问题,将枝晶形貌分别假设为板片状、柱状以及球状,并分别得到了对应枝晶形貌假设下的液相与固相内的溶质分布表达式。但文献<sup>[23]</sup>指出,其模型存在两个问题:一是当假设固相无扩散、液相扩散无限大时,只能推导出 Scheil 模型的一阶近似式;二是对于等轴晶凝固来说,用球形形貌来假设凝固初期的枝晶形貌是合理的<sup>[18]</sup>,但对于凝固后期如果用单一球形形貌来假设等轴形貌将会导致预测不准确。

表 1 式(4)所表示的各种模型中参数  $\Phi$  的表达式总结

Table 1 The expressions of parameter  $\Phi$  corresponding to the models expressed by Eq. (4)

| 微观偏析模型               | 参数 $\Phi$ 表达式                                              | 文献      |
|----------------------|------------------------------------------------------------|---------|
| Gulliver-Scheil 模型   | $\Phi=0$                                                   | [4,6]   |
| Lever-rule 模型        | $\Phi=1$                                                   | [4,6]   |
| Brody-Flemings 模型    | $\Phi=2\alpha$                                             | [11]    |
| Clyne-Kurz 模型        | $\Phi=2\alpha[1-\exp(-1/\alpha)]-\exp[-1/(2\alpha)]$       | [12]    |
| Ohnaka 模型            | $\Phi=A \cdot \alpha / (1+A \cdot \alpha)$                 | [13]    |
| Voller 模型            | $\Phi=2\alpha / [(1-f_{eut})^2+2\alpha]$                   | [14]    |
| Voller-Beckermann 模型 | $\Phi=2\alpha^+ / [(1-f_{eut})^2+2\alpha^+]$               | [15,16] |
| Won-Thomas 模型        | $\Phi=2\alpha^+[1-\exp(-1/\alpha^+)]-\exp[-1/(2\alpha^+)]$ | [17]    |
| Daming Xu 模型         | $\Phi=\theta \cdot \psi / (1+\theta \cdot \psi)$           | [18,19] |

与国外相比,国内在这方面的工作开展略晚,虽然有很多研究工作采用了国外学者的模型,但也有文献独立地提出了微观偏析模型<sup>[24,25]</sup>。罗森等<sup>[24]</sup>针对钢凝固过程建立了溶质微观偏析模型,并分析了钢种成分、MnS 夹杂物析出及冷却速率等对钢高温力学性能的影响,模型计算值与实验值吻合良好。冯科等<sup>[25]</sup>基于微观控制单元体内的溶质质量守恒,建立了适用于枝晶方式凝固的二元共晶/包晶合金微观偏析半解析数学模型,充分考虑了固相反扩散和粗化等因素的影响。徐达鸣等<sup>[18,24]</sup>基于 Fick 第二扩散定律及溶质质量守恒原理,提出了可综合考虑任意有限固相反扩散效应的微观溶质再分布新模型,该模型通过“几何权重技术”可考虑各种枝晶形貌的综合影响。

## 2 多元多相合金微观偏析模型化

### 2.1 早期多元合金凝固偏析模型

要实现理论对实际生产的指导,必须了解多元多相合金的凝固机制。对于多元合金,在相图计算应用于微观偏析模型化之前,很多研究者将溶质分配系数假设为常数,或者从已发表的相图上得到溶质分配系数及液固相线的近似表达式。Mehrabian 等<sup>[26]</sup>在 1970 年首次基于 Gulliver-Scheil 模型研究了 Ni-Al-Cu 的凝固路径,在计算过程中溶质分配系数取自二元合金体系并且忽略了成分过冷。后来,Sharp 等<sup>[27,28]</sup>考虑了过冷因素,并认为枝晶尖端的过冷是由于凝固

区枝晶根部的溶质集中造成的。Lacaz 等<sup>[29]</sup>利用 B-F 模型<sup>[11]</sup>研究了 Al-Cu-Si-Mg 四元合金的微观偏析。Wolf 等<sup>[30,31]</sup>提出了一种对钢的凝固过程进行模拟的近似方法,计算中假设碳元素可以在固相中充分扩散,而对磷元素的计算则分别使用了 B-F 模型<sup>[11]</sup>和 Clyne-Kurz 模型<sup>[12]</sup>。

Ogilvy 等<sup>[32]</sup>提出了描述合金枝晶凝固的微观偏析模型,假设枝晶形貌简化为平板状,并假设计算过程中二次枝晶臂间距为常数,计算过程中固液界面的平衡成分取自相图,且溶质分配系数假定为常数。Howe 等<sup>[33]</sup>假设溶质分配系数为常数,并利用了一条实验测定的粗化规律,对合金钢的微观偏析进行预测并取得了与实验符合很好的结果。他们把枝晶形貌分别假设为柱状与球状,但是研究发现,对于其研究的合金体系,枝晶形貌对计算结果的影响很小。Matsurimiya 等<sup>[34]</sup>提出六棱柱近似枝晶形貌,并得到了柱状枝晶的合理近似,其溶质分配系数通过外推得到。Kobayashi 等<sup>[35]</sup>提出了一种更加先进的方法,即利用简单的热力学计算方法估算液相线温度,但是仍然把溶质分配系数假定为常数。Lacaze 等<sup>[36]</sup>首先考虑了枝晶间液相的扩散,但是其计算结果表明在常规的凝固条件下,该因素的影响是可以忽略的。

Roósz 等<sup>[37]</sup>研究了三元 Al-Cu-Mg 合金的凝固,并首次在多元合金微观偏析模型化中考虑了枝晶粗化的影响。他们利用半经验模型计算了粗化率,定义了不依赖于温度和浓度而是依据经验得出的几何形状因子,但是当液相成分到达共晶沟之后,忽略了固相扩散,且剩余的液相凝固按 Lever-rule 模型计算。Dupont 等<sup>[38]</sup>基于三元共晶合金单相凝固过程中两种溶质元素各遵循 Gulliver-Scheil 或 Lever-rule 模型及不同组合的假定条件,提出了 3 种极限固相反扩散条件下的凝固路径解析表达式。然而,这些模型不能考虑凝固过程中的任意冷速及固相反扩散等因素的影响,因而具有一定的局限性。Thuinet 等<sup>[39]</sup>提出了描述多元合金钢的微观偏析模型,该模型可考虑所有相的固相反扩散、相之间的热力学平衡及包晶反应,但是没有考虑凝固收缩与粗化效应。他们利用此模型对 Fe-Ni-C 合金的凝固路径及微观偏析进行了模拟计算<sup>[40]</sup>,得到 Ni 与 C 溶质成分随固相质量分数的变化曲线。

## 2.2 多元合金微观偏析模型化耦合相图计算

将溶质分配系数假定为常数对于二元合金体系来说还可以接受,但是对于更高组元的体系,当液相成分到达单变线之后,由于液/固相线的成分会随温度产生很大变化,溶质分配系数为常数的假定就不再成立,因此对于多元合金的凝固模拟需要更精确的相图数据。

Miettinen 等<sup>[41]</sup>首先尝试了把相图计算与微观偏析模拟相耦合,并针对低合金钢的凝固进行了计算,得到溶质微观偏析、铁素体含量、热传导系数等结果,并且预测值与实验数据吻合得很好。计算过程考虑了奥氏体中的固相扩散,但其假设铁素体和液相中的成分均匀分布,并且采用了简化的热力学数据。Ohsasa 等<sup>[42]</sup>假设包晶反应满足界面局域平衡假设并且只与扩散过程有关,基于热力学分析,利用 3 种微观偏析模型(平衡模型、Gulliver-Scheil 模型、考虑有限的固相

扩散的模型)分别计算了 Fe-18Cr-8.5Ni 三元合金的凝固路径。Boettinger 等<sup>[43]</sup>基于 Gulliver-Scheil 模型计算了 Ni-Al-Ta 合金的凝固路径并对凝固过程的微观偏析进行了预测。计算过程假设固液界面满足局域平衡并利用 CALPHAD 方法计算相图数据,分析了不同固相反扩散程度及枝晶尖端动力学对凝固路径的影响。

Xie 等<sup>[44]</sup>通过耦合 Thermo-Calc 计算了 Al-Cu-Mg 合金的微观偏析,并做了精密的实验对比。之后,Yan 等<sup>[45]</sup>针对多元合金的枝晶凝固过程提出了微观组织及偏析预测模型,该模型的先进之处在于可同时考虑固相反扩散、过冷及粗化,而且还可以与 PanEngine 耦合来计算热力学数据。他们模拟了合金 Al-4.5Cu-1Si-0.5Mg 和 Al7057<sup>[46]</sup>定向凝固过程中产生的枝晶间偏析,计算值与实验值的对比表明其模型计算的结果要比 Gulliver-Scheil 模型更加接近实验值。Cefalu 等<sup>[47]</sup>提出一维简化的多元合金偏析模型,该模型忽略了固相扩散,假设液相成分均匀并且固液界面满足局域平衡。对 3 种 Ni-Cr-Mo 合金分别在“封闭”与“开放”体系条件下的凝固路径进行计算,结果表明,该模型既可处理共晶凝固,又可处理包晶凝固的情况。Vušanović 等<sup>[48]</sup>针对多元 Al 合金单相凝固过程,提出了一种可与宏观传输模型相耦合的微观偏析模型,并利用该模型计算了 Al-1.15Si-1Mg 合金的单固相凝固过程,模拟过程耦合软件 JMATPRO 计算所需的三元系相图及热力学参数。结果表明,当固相反扩散效应增加时,初生相的析出量也增加。

Du 等<sup>[49]</sup>提出了一种二维多元合金微观偏析模型,将该模型与之前提出的“准界面跟踪模型”<sup>[50]</sup>相结合,并耦合 Thermo-Calc 软件的热力学数据库,研究了三元铝合金的枝晶生长与初生相形貌对微观偏析的影响。Larouche 等<sup>[51]</sup>提出了一种预测多元合金凝固路径的方法,其中热力学数据的计算可通过耦合 Thermo-Calc 的“Windows 版本”的接口程序 TC-API 获得。通过设置固相反扩散系数为 0 和 0.5,可以分别得到 Gulliver-Scheil 与 Lever-rule 模型的计算结果。他们基于此算法利用 Ohnaka 微观偏析模型<sup>[42]</sup>计算了 Al-4.5Mg-0.35Mn 合金的凝固路径,并将计算结果与 DICTRA 软件的结果进行了对比,发现二者非常一致并且其提出的算法计算效率更高。

国内,杜勇等<sup>[10]</sup>基于 Panda 软件在平衡(Lever-rule)及非平衡(Gulliver-Scheil)条件下计算了 Al356.1 合金定向凝固过程中的微观组织与偏析,并考虑了固/液相扩散、枝晶尖端过冷、枝晶臂粗化等因素的影响,计算所用热力学数据为基于二元、三元、四元合金的基础上开发的 Al-Fe-Mg-Mn-Si 五元合金的数据库,开发过程利用 Panda 软件进行了参数优化计算。张瑞杰等<sup>[52]</sup>通过耦合热力学计算的方法研究了 3 种 Al-Si-Mg 合金凝固过程中溶质分配系数的变化规律,结果表明若近似采用二元合金的热力学参数会造成共晶相含量及种类等的预测不准确。他们又基于 CALPHAD 方法对 Al-2.06Si-1.58Mg 合金的溶质分配系数及凝固路径进行了预测<sup>[53]</sup>,计算了溶质分配系数、冷却速率等对共晶相含量的影响,并通过实验验证了模型的准确性。戴挺等<sup>[54]</sup>建立了耦

合金胞自动机法(CA法)和热力学计算引擎 PanEngine 的二维模型,并将其应用于 Al-4.5Cu-0.5Mg-1.0Si 合金枝晶组织和微观偏析的数值模拟。为提高计算效率,采用预制数据表格的优化策略将 CA 法与 PanEngine 进行耦合。计算与实验结果对比表明,该模型不仅可应用于模拟多元合金中的枝晶生长形貌,而且能对铝基四元合金系凝固的微观偏析进行定量预测。

本课题组<sup>[55-57]</sup>将文献[18,19]提出的能考虑任意枝晶形貌和固相反扩散效应的统一化参数  $\Phi$  扩展到三元共晶合金,建立了三元共晶合金微观偏析解析模型与数值微分模型,并分别针对两种模型提出了可以计算三元匀/共晶类合金体系(包括“共共共”、“匀共共”、“匀匀共”和“匀匀匀”体系)凝固路径及微观偏析的算法。在不同固相反扩散参数  $\Phi$  及凝固速率等假设条件下,对 Fe-V-Cr、Al-Cu-Si、Al-Cu-Mg 及 Al-Si-Mg 等三元合金进行了实例计算,并与实验结果进行了对比。图 1 为文献[55]计算的 Al-1.0Cu-6.3Mg 合金对应不同  $\Phi_n$ ( $n$ =Mg 或 Cu)的凝固路径。

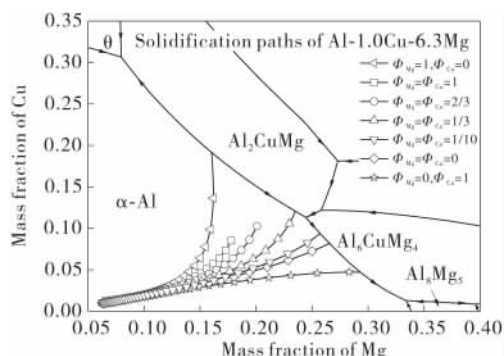


图 1 不同  $\Phi_n$  条件下 Al-1.0Cu-6.3Mg 合金在  $\alpha$ -Al 相区中的凝固路径<sup>[55]</sup>

Fig. 1 Solidification paths of Al-1.0Cu-6.3Mg alloy on the  $\alpha$ -Al liquidus surface with different solid-back diffusion parameter  $\Phi_n$ <sup>[55]</sup>

针对凝固模拟直接耦合热力学计算效率较低的问题,Doré 等<sup>[58]</sup>提出了“mapping”技术,即通过设置一定的成分步长,逐点算出研究区域的相图及热力学数据,并存于“mapping”文件中。在进行微观偏析计算时,通过实时查询“mapping”文件获取热力学数据,而不是直接耦合相图计算。该方法可以缩短 CPU 运行时间,提高计算效率。Du 等<sup>[59]</sup>针对 Al-Cu-Mg 合金,利用“mapping”技术计算了一系列不同成分 Al-Cu-Mg 合金的凝固路径。文献[60]对比分析了不同的热力学数据获取方法的效率与精度,给出了 3 种热力学数据获取方法的效率的直接对比,发现拟合函数法效率最高,“mapping”技术速度居中。虽然耦合相图计算法效率最低,但是能获得最准确的热力学数据,科研工作者可以根据需要选取合适的方法。

### 3 展望

总之,在过去的几十年中,虽然合金凝固微观偏析模型化方面的研究已经取得了重要进展,但是仍然存在着较多的

有待于进一步研究与探索的问题,总结如下:

(1)微观模型中枝晶形貌的考虑。完全考虑实际枝晶生长形貌仍然是一个未解决的问题,该因素可导致微观模型预测的不准确。在过去的 20 多年中,一些技术被用来研究考虑凝固组织形貌,例如相场法、CA 法等,但是这些技术极其消耗 CPU 运行时间,并不适合引入到微观偏析模拟中计算枝晶形貌,更不适合引入到宏观耦合凝固模拟中。

(2)多元多相合金的微观偏析模型化。目前大多数的多元多相合金凝固偏析模型都局限于三元合金,而合金的凝固类型也局限于共晶、匀晶等合金,针对含有包晶型合金凝固的模型化工作极少。而在实际工程应用中,大部分合金的组元都要高于三元合金,而且包晶型凝固也很常见。因此,对更高组元且含有包晶型凝固的合金进行微观偏析模型化是急需解决的问题,而且也更加具有实际意义。

(3)凝固偏析模型化与相图计算耦合的效率问题。随着 CALPHAD 技术的发展与成熟,越来越多的研究者倾向于在微观偏析计算中耦合相图计算来获取热力学数据。但是众多研究者认为模拟过程与相图计算耦合虽能够获取准确的热力学数据,但计算效率会大大降低,这就严重制约了该方法的实际应用。因此,如何使相图计算既准确又高效地与凝固偏析模拟相耦合,还是一个待解决的问题。

### 参考文献

- 熊守美,许庆彦,康进武. 铸造过程模拟仿真技术[M]. 北京:机械工业出版社,2004:1
- 梁作俭,许庆彦,柳百成. 微观偏析建模与仿真的研究进展[J]. 材料工程,2002(8):39
- Kraft T, Chang Y A. Predicting microstructure and microsegregation in multicomponent alloys[J]. J Minerals, Metals Mater Soc,1997,49:20
- Battle T P. Mathematical modelling of solute segregation in solidifying materials[J]. Int Mater Rev,1992,37(6):249
- Kraft T, Exner H E. Numerical simulation of solidification, Part 1: Microsegregation in binary alloys[J]. Z Metallkd, 1996,87:598
- Flemings M C. Solidification processing[M]. New York: McGraw-Hill Inc,1974:31
- Battle T P, Pehlke R D. Mathematical modeling of microsegregation in binary metallic alloys[J]. Metall Trans B, 1990,21:357
- Geiger G H, Poirier D R. Transport phenomena in metallurgy[M]. Menlo Park: Addison-Wesley Publishing Company, 1973:431
- Dupont J N, Robino C V, Marder A R, et al. Solidification of Nb-bearing superalloys: Part II. Pseudoternary solidification surface[J]. Metall Mater Trans A,1998,29(11): 2797
- Du Y, Chang Y A, Liu S H, et al. Thermodynamics description of the Al-Fe-Mg-Mn-Si system and investigation of microstructure and microsegregation during directional soli-

- dification of an Al-Fe-Mg-Mn-Si alloy[J]. *Z Metallkd*, 2005, 96(12):1351
- 11 Brody H D, Flemings M C. Solute redistribution in dendritic solidification[J]. *Trans Metall Soc AIME*, 1966, 236: 615
- 12 Clyne T W, Kurz W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion[J]. *Metall Trans A*, 1981, 12:965
- 13 Ohnaka I. Mathematical analysis of solute redistribution during solidification with diffusion in solid phase[J]. *ISIJ Trans*, 1986, 26:1045
- 14 Voller V R. A semi-analytical model of microsegregation in a binary alloy[J]. *J Cryst Growth*, 1999, 197:325
- 15 Voller V R, Beckermann C. A unified model of microsegregation and coarsening[J]. *Metall Mater Trans A*, 1999, 30(8):2183
- 16 Voller V R, Beckermann C. Approximate models of microsegregation with coarsening [J]. *Metall Mater Trans A*, 1999, 30:3016
- 17 Won Y M, Thomas B G. Simple model of microsegregation during solidification of steels[J]. *Metall Mater Trans A*, 2001, 32:1755
- 18 Xu D M. A unified microscale parameter approach to solidification-transport process-based macrosegregation modeling for dendritic solidification: Part I. Mixture average-based analysis[J]. *Metall Mater Trans B*, 2001, 32:1129
- 19 Xu D M. A unified micro-scale parameter approach to solidification-transport process-based macrosegregation modeling for dendritic solidification: Part II. Numerical example computations[J]. *Metall Mater Trans B*, 2002, 33:451
- 20 Bower T F, Brody H D, Flemings M C. Measurements of solute redistribution in dendritic solidification [J]. *Trans Metall Soc AIME*, 1966, 236:624
- 21 Kobayashi S. A mathematical model for solute redistribution during dendritic solidification[J]. *ISIJ Int*, 1988, 28:535
- 22 Nastac L, Stefanescu D M. An analytical model for solute redistribution during solidification of planar, columnar, or equiaxed morphology[J]. *Metall Trans A*, 1993, 24:2107
- 23 徐达鸣, 傅恒志, 郭景杰, 等. 一种合金枝晶凝固微观溶质再分布统一模型[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2003, 35(10): 1156
- 24 Xu D M, Guo J J, Fu H Z. A unified microsegregation equation deduced from a multi-scale dendrite solidification model[C]// *Proceedings of the 5th Decennial International Conference on Solidification Processing*. Sheffield, 2007:94
- 25 冯科, 韩志伟, 王勇, 等. 基于枝晶粗化和反向扩散的二元合金微观偏析数学模型[J]. *铸造*, 2006, 55(7):699
- 26 Mehrabian R, Flemings M C. Macrosegregation in ternary alloys[J]. *Metall Mater Trans B*, 1970, 1(2):455
- 27 Sharp R M, Flemings M C. The composition of interdendritic eutectic[J]. *Metall Trans*, 1973, 4(4):997
- 28 Sharp R M, Flemings M C. Solute redistribution in cellular solidification[J]. *Metall Trans*, 1974, 5(4):823
- 29 Lacaze J, Lesoult G, Relave O, et al. Thermodynamics and solidification of Al-Cu-Mg-Si alloys[J]. *Z Metallkd*, 1987, 78:141
- 30 Wolf M, Kurz W. The effect of carbon content on solidification of steel in the continuous casting mold[J]. *Metall Trans B*, 1981, 12(1):85
- 31 Clyne T W, Wolf M, Kurz W. The effect of melt composition on solidification cracking of steel, with particular reference to continuous casting[J]. *Metall Trans B*, 1982, 13(2):259
- 32 Ogilvy A J, Kirkwood D H. A model for the numerical computation of microsegregation in alloys[J]. *J Appl Sci Res*, 1987, 44:43
- 33 Howe A A. Micro-segregation in peritectic alloys [M]// Rappaz M, et al. *Modeling of casting, welding and advanced solidification processes V*. Davos, 1991:461
- 34 Matsumiya T. Mathematical analysis of segregation and chemical compositional changes of nonmetallic inclusions during solidification of steels[J]. *Mater Trans*, 1992, 33(9):783
- 35 Kobayashi S, Tomono H, Gunji K. Mathematical analysis of solidification process with consideration on solute segregation[J]. *ISIJ Int*, 1988, 28(3):214
- 36 Lacaze J, Lesoult G. Modelling the development of microsegregation during solidification of an Al-Cu-Mg-Si alloy[J]. *ISIJ Int*, 1995, 35(6):658
- 37 Roosz A, Exner H E. Numerical modelling of dendritic solidification in aluminum-rich Al-Cu-Mg alloys[J]. *Acta Metall Mater*, 1990, 38(2):375
- 38 Dupont J N. Mathematical modeling of solidification paths in ternary alloys: Limiting cases of solute redistribution[J]. *Metall Mater Trans A*, 2006, 37(6):1937
- 39 Thuinet L, Combeau H. A new model of microsegregation for macrosegregation computation in multicomponent steels. Part I: Theoretical formulation and algorithm[J]. *Comput Mater Sci*, 2009, 45(2):294
- 40 Thuineta L, Combeau H. A new model of microsegregation for macrosegregation computation in multicomponent steels. Part II: Application to Fe-Ni-C alloys[J]. *Comput Mater Sci*, 2009, 45(2):285
- 41 Miettinen J. Mathematical simulation of interdendritic solidification of low-alloyed and stainless steels[J]. *Metall Trans A*, 1992, 23:1155
- 42 Ohsasa K, Nakaue S, Kudoh M, et al. Analysis of solidification path of Fe-Cr-Ni ternary alloy[J]. *ISIJ Int*, 1995, 35(6):629
- 43 Boettinger W J, et al. Analysis of solidification path and microsegregation in multicomponent alloys [M]// Thomas B

- G, Beckermann C. Modeling of casting, welding and advanced solidification processes VIII. San Diego, 1998;159
- 44 Xie F Y, Kraft T, Zuo Y, et al. Microstructure and microsegregation in Al-rich Al-Cu-Mg alloys[J]. Acta Mater, 1999,2;489
- 45 Yan X, Chen S, Xie F, et al. Computational and experimental investigation of microsegregation in a Al-rich Al-Cu-Mg-Si quaternary alloy[J]. Acta Mater, 2002,50;2199
- 46 Xie F Y, Yan X Y, Ding L, et al. A study of microstructure and microsegregation of aluminum 7050 alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2003,355;144
- 47 Shawn C A, Krane J M. Microsegregation in open and closed multicomponent systems[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 359;91
- 48 Vušanovi I, Šarler B, Krane M M. Microsegregation during the solidification of an Al-Mg-Si alloy in the presence of back diffusion and macrosegregation[J]. Mater Sci Eng A, 2005,413-414;217
- 49 Du Q, Eskin D G, Jacot A, et al. Two-dimensional modeling and experimental study on microsegregation during solidification of an Al-Cu binary alloy[J]. Acta Mater, 2007, 55;1523
- 50 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 Mater, 2005,53;3479
- 51 Larouche D. Computation of solidification paths in multi-phase alloys with back-diffusion[J]. Calphad, 2007,31;490
- 52 张瑞杰,王晓颖,介万奇. Al-Si-Mg 三元合金的溶质分凝及其对凝固过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003,13(6): 1483
- 53 Jie W Q, Zhang R J, He Z. Thermodynamic description of multi-component multi-phase alloys and its application to the solidification process[J]. Mater Sci Eng A, 2005,413-414; 497
- 54 戴挺,朱鸣芳,陈双林,等. 铝基四元合金枝晶组织及微观偏析的数值模拟[J]. 金属学报, 2008,44(10):1175
- 55 赵光伟,李新中,徐达鸣,等. 三元合金单相凝固路径的统一解析模型[J]. 金属学报, 2011,47(9):1135
- 56 赵光伟,徐达鸣,宋梦华,等. 基于微观偏析统一模型及 Thermo-Calc 的三元合金凝固路径耦合计算[J]. 金属学报, 2009,45(8):956
- 57 Zhao Guangwei, Li Xinzong, et al. Thermo-Calc based multicomponent microsegregation model and solidification paths calculations[J]. China Found, 2012,3;269
- 58 Doré X, Combeau H, Rappaz M. Modelling of microsegregation in ternary alloys: Application to the solidification of Al-Mg-Si[J]. Acta Mater, 2000,48;3951
- 59 Du Q, Eskin D G, Katgerman L. An efficient technique for describing a multi-component open system solidification path [J]. Calphad, 2008,32;478
- 60 Zhao Guangwei, Li Xinzong, Xu Daming, et al. Numerical computations for temperature, fraction of solid phase and composition couplings in ternary alloy solidification with three different thermodynamics data-acquisition methods[J]. Calphad, 2012,36;155

(责任编辑 杨 霞)

(上接第 117 页)

- 22 Junji Saida, Mitsuhide Matsushita, Akihisa Inoue. Direct observation of icosahedral cluster in Zr<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> binary glassy alloy[J]. Appl Phys Lett, 2001,79(3):412
- 23 Miracle D B. The efficient cluster packing model-an atomic structural model for metallic glasses[J]. Acta Mater, 2006, 54(16):4317
- 24 袁亮. 基于团簇模型的准晶及固溶体储氢合金研究[D]. 大连:大连理工大学, 2010
- 25 王清,王英敏,羌建兵,等. Cu 基 Cu-Zr-Al 块体非晶合金的成分设计[J]. 金属学报, 2004,40(11):1183
- 26 王清. 团簇线判据及 Cu-Zr(Hf)基三元块体非晶合金形成 [D]. 大连:大连理工大学, 2006
- 27 陈季香. 金属玻璃相关合金相的团簇式解析[D]. 大连:大连理工大学, 2012
- 28 Dong M A, Alexandru Dan Stoica, Wang Xunli, et al. Efficient local atomic packing in metallic glasses and its correlation with glass-forming ability[J]. Phys Rev B, 2009,80(1): 14202
- 29 Hua Tian. Ab Initio molecular dynamics simulation of binary Cu<sub>64</sub>Zr<sub>36</sub> bulk metallic [J]. J Appl Phys, 2011,109(12): 123520
- 30 Zhang Jie, Wang Qing, Wang Yingmin, et al. Revelation of solid solubility limit Fe/Ni= 1/12 in corrosion resistant Cu-Ni alloys and relevant cluster model[J]. J Mater Res, 2010, 25(2):328
- 31 刘恩雪,王清,马仁涛,等. 低 Nb 含量 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn BCC 低弹性模量固溶体合金的成分设计[J]. 中国有色金属学报, 2012(12):3378
- 32 王清,查钱锋,刘恩雪,等. 基于团簇模型的高强度马氏体沉淀硬化不锈钢成分设计[J]. 金属学报, 2012(10):1201
- 33 张杰. Cu-Ni 基多元耐蚀合金的稳定固溶体团簇结构模型及成分设计[D]. 大连:大连理工大学, 2010

(责任编辑 余 波)