

悬浮液凝固研究进展

游家学 王锦程 王理林 王志军 李俊杰 林鑫

Recent progress of solidification of suspensions

You Jia-Xue Wang Jin-Cheng Wang Li-Lin Wang Zhi-Jun Li Jun-Jie Lin Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 018101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181645

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20181645>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微重力条件下 Cu-Zr 共晶合金的液固相变研究

Liquid-solid phase transition of Cu-Zr eutectic alloy under microgravity condition

物理学报.2017, 66(6): 068101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.068101>

磁感应强度和冷却速率对  $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{1.95}$  合金凝固过程中取向行为的影响

Influence of magnetic flux density and cooling rate on orientation behavior of  $Tb_{0.27}Dy_{0.73}Fe_{1.95}$  alloy during solidification process

物理学报.2016, 65(3): 038104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.038104>

激光立体成形中熔池凝固微观组织的元胞自动机模拟

Cellular automaton simulation of the molten pool of laser solid forming process

物理学报.2015, 64(1): 018103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.018103>

二元层片共晶凝固过程的特征尺度选择

Characteristic scale selection of lamellar spacings in binary eutectic solidification

物理学报.2014, 63(6): 068104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.068104>

抽拉速度对 SCN-DC 共晶生长形貌的影响

Influence of pulling velocity on microstructure and morphologies of SCN-DC eutectic alloy

物理学报.2013, 62(21): 218103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.218103>

## 综述

## 悬浮液凝固研究进展\*

游家学 王锦程<sup>†</sup> 王理林 王志军<sup>‡</sup> 李俊杰 林鑫

(西北工业大学材料学院, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2018年9月3日收到; 2018年11月13日收到修改稿)

悬浮液凝固是将固体颗粒均匀分散于液体中, 并对液体进行凝固. 它涉及冷冻铸造法多孔材料制备、冻土冻胀、海上浮冰、生物组织冷藏等多个学科和领域. 近年来通过悬浮液凝固的方法, 人们相继开发出了众多性能优异的新材料, 这更为悬浮液凝固的研究注入了新的活力. 悬浮液凝固过程中存在众多不同于传统合金凝固的独特现象, 如颗粒密堆层、层片晶组织、周期性冰透镜体组织等, 但这些凝固微观组织的形成机理尚不清楚. 揭示颗粒对悬浮液凝固界面形态演化的影响机理, 建立悬浮液体系的凝固理论, 不仅帮助人们理解冻土冻胀等自然现象, 也为高性能材料的制备与开发提供理论依据. 本文首先回顾了悬浮液凝固的研究历史, 然后对当前悬浮液凝固微观组织及颗粒动态堆积等方面的研究进展进行述评, 并简要介绍本课题组近年来在悬浮液凝固方面的工作进展, 最后对悬浮液凝固研究的未来发展进行了展望.

关键词: 凝固, 悬浮液, 微观组织, 研究进展

PACS: 81.30.Fb, 82.70.Kj, 47.20.Hw, 81.30.-t

DOI: 10.7498/aps.68.20181645

## 1 引言

悬浮液凝固是将固体颗粒均匀分散于液体中, 并对液体进行凝固. 它广泛存在于自然界及工业过程中<sup>[1-5]</sup>, 如冻土冻胀<sup>[6,7]</sup>、海上浮冰<sup>[8]</sup>、生物组织冷藏<sup>[9]</sup>、多孔材料制备<sup>[10-12]</sup>等, 得到了材料<sup>[13-16]</sup>、物理、化学<sup>[17,18]</sup>、地质<sup>[19]</sup>及生物<sup>[20]</sup>等众多研究领域的极大关注, 并迅速成长为一个新兴的交叉学科方向. 在材料科学领域, 近年来基于悬浮液凝固的方法相继开发出了众多性能优异的材料, 如由石墨烯墨水定向凝固得到的燃料电池电极材料<sup>[21]</sup>; 由羟基磷灰石悬浮液凝固制备的人造骨仿生材料<sup>[22]</sup>; 由氧化铝悬浮液凝固制备多孔材料并加入第二相软材料复合而成的仿贝壳结构材料<sup>[23]</sup>; 在金属凝固过程中加入无机纳米颗粒提高材料力学性能而得到的金属基纳米颗粒复合材料<sup>[24]</sup>等, 这些应用为悬浮液凝固研究注入了新的

活力.

上述材料制备、性能提高和机理认识的关键在于理解悬浮液凝固界面形态演化及微观组织形成机理<sup>[12]</sup>, 如冻土冻胀过程中冰透镜的形成<sup>[25,26]</sup>、冷冻铸造法制备多孔材料中组织缺陷的形成<sup>[27,28]</sup>等. 一方面悬浮液凝固微观组织决定了最终材料的宏观性能, 为材料学家所关注<sup>[29]</sup>; 另一方面, 悬浮液凝固过程中界面微观形态演化的自组织过程是典型的组织动力学问题, 为物理学家所关注<sup>[30]</sup>. 不同于传统的金属凝固过程, 悬浮液凝固中的界面微观形态演化涉及众多纳米颗粒<sup>[31]</sup>, 如何描述纳米颗粒在悬浮液凝固过程中的作用是本领域的核心科学问题. 揭示颗粒对悬浮液凝固界面形态演化的影响机理, 是理解自然现象及指导高性能材料制备的迫切需要<sup>[32]</sup>.

本文首先简要回顾近三十年来颗粒悬浮液凝固的理论研究及发展历史, 然后对当前悬浮液凝固

\* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFB1100104)和国家自然科学基金(批准号: 51571165, 51701155)资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: jchwang@nwpu.edu.cn<sup>‡</sup> 通信作者. E-mail: zhjwang@nwpu.edu.cn

实验及数值模拟等方面的研究进展进行述评,并介绍本课题组近年来在悬浮液凝固实验及理论方面的一些工作,最后对悬浮液凝固这一交叉学科的未来发展进行展望.

## 2 悬浮液凝固的研究历史

### 2.1 预熔理论与单颗粒/凝固界面的力学模型

悬浮液凝固的研究历史主要分为两个部分:源于预熔理论的单颗粒与固-液界面的机械相互作用,及源于扩散理论的颗粒群体与固-液界面的热力学相互作用.预熔理论是单颗粒对固-液界面力学作用的基础.悬浮液凝固常使用水作为溶剂,下面以悬浮液凝固中的冰-水相变为例介绍预熔理论.当颗粒陷在固体冰内部时,颗粒与冰之间将出现一层液膜,称为预熔层液膜<sup>[33]</sup>.预熔的热力学驱动力来源于界面能的减小,这要求固-液界面能 $\gamma_{sl}$ 与液体-颗粒界面能 $\gamma_{lp}$ 之和小于固体-颗粒界面能 $\gamma_{sp}$ <sup>[34]</sup>,即固体、液体及异质颗粒三者间的界面能差异 $\Delta\gamma$ 满足: $\Delta\gamma = \gamma_{sl} + \gamma_{lp} - \gamma_{sp} < 0$ .由于界面能的差异,固-液界面与颗粒之间存在分离压力,使颗粒被生长中的固-液界面推至液相远场;另一方面颗粒在液体中的运动会受到黏滞力的阻碍.

单颗粒对固-液界面力学作用的研究始于地球物理领域.早在1962年,Corte<sup>[35]</sup>使用不同材质、形状和尺寸的毫米级颗粒(0.1—7 mm)分散在去离子水中,通过定向凝固实验发现,随着凝固速率的提高,大颗粒首先被固-液界面所吞噬,然后是小颗粒被固-液界面卷入.Corte对这种界面卷入行为进行了总结,认为颗粒在界面前沿是否卷入与凝固速率、凝固方向及颗粒尺寸等因素有关.1964年,Uhlmann等<sup>[36]</sup>首次提出临界卷入速度这一概念,并探讨了液体中的杂质颗粒被固-液界面吞噬或排斥等界面行为.他们使用不同的溶剂(如水、坎烯等)和不同材质的微米级颗粒(石墨、氧化镁、黏土、硅、锡、金刚石、镍、锌、氧化铁和碘化银)进行了实验,发现在低界面速度下,大多数颗粒,不论尺寸大小,都将被界面推移至远场;随着界面推进速度的增加,存在一个临界速度,超过该临界速度,固相可将杂质颗粒卷入至其内部,该临界卷入速度取决于颗粒种类和溶剂种类,并反比于颗粒半径.随着颗粒尺寸的增加,液体黏滞阻力对单颗粒运动的影

响更加显著.1971年,Cisse和Bolling<sup>[37]</sup>使用尺寸为3—60  $\mu\text{m}$ 的铜、氧化硅、中空碳球和钨等颗粒均匀分散在去离子水中进行冷冻实验,探究了颗粒尺寸、热传导率和表面粗糙度对临界卷入速度的影响,发现存在三种颗粒运动行为:1)固-液界面长时间推动颗粒至远场;2)固-液界面短时间推动颗粒,随后颗粒被界面卷入;3)固-液界面立即将颗粒卷入其内.实验还表明,临界卷入速度随着颗粒尺寸的减小和颗粒表面粗糙度的增大而增加,但随着颗粒热导率的增加而降低.他们还观察到,某些情况下颗粒周围的固相将重熔,但无法对此现象做出合理解释.1985年,Korber等<sup>[38]</sup>研究了温度梯度和可溶性溶质对颗粒临界卷入速度的影响.他们在水和高锰酸钠水溶液中加入直径为5.7  $\mu\text{m}$ 和11.9  $\mu\text{m}$ 的乳胶球,并将该悬浮液在间距为20  $\mu\text{m}$ 的两玻璃板间冷冻,通过光学显微镜观察固-液界面运动.他们发现临界卷入速度随着颗粒尺寸的减小而增大,近似验证了Uhlmann等<sup>[36]</sup>的理论模型,还发现溶质的存在并不影响颗粒的临界卷入速度,只是将固-液界面的形貌由平界面改变为枝晶形貌,而临界卷入速度随着温度梯度的增加而增大.Shang-guan等<sup>[39]</sup>于1992年通过对颗粒进行力学分析,运用界面推力和黏滞阻力的二力平衡来计算临界卷入速度,他们的研究成果与Uhlmann等<sup>[36]</sup>相似.1999年,Remple和Worster<sup>[40]</sup>借助预熔理论中液膜厚度与过冷度间的关系来分析颗粒与固-液界面间的分子间作用力和液体在预熔液膜中的黏滞力,如图1所示(图中 $T_m$ 是液体平衡熔点, $d$ 是预熔层厚度, $G$ 是温度梯度, $V$ 是界面运动速度),推导了临界卷入速度的数学表达式为 $V_c \propto A^{3/4}G^{1/4}a^{-1}$ ,其中 $A$ 为有效Hamaker常数, $a$ 是颗粒半径.该表达式首次将凝固参数的影响(如温度梯度等)考虑在内.然而,当颗粒半径减小到 $10^{-4}$  m以下时,平衡熔点的曲率效应变得非常显著,需要用颗粒曲率修正凝固界面形态.2001年,他们<sup>[41,42]</sup>将模型扩展到小尺寸颗粒,通过严格的数学推导,确定了颗粒曲率影响下的凝固界面形态,并分析了颗粒与界面距离及固-液界面能的变化对凝固界面形态的影响,而这一界面形态又会影响到颗粒所受的界面推力与液体黏滞阻力,进而影响到颗粒运动.Remple和Worster<sup>[42]</sup>发现颗粒与固-液界面间存在不同的相互作用势时,临界卷入速度与颗粒半径存在不同的标度律关系:当非迟滞范德瓦耳斯相互作用起主导

作用, 且颗粒半径很小时,  $V_c \propto a^{-3/4}$ ; 当迟滞范德瓦耳斯作用力主导时,  $V_c \propto a^{-3/2}$ ; 而当电相互作用势主导时,  $V_c \propto a^{-1}$ .

近年来, Garvin 等<sup>[24]</sup>相继建立了单颗粒与固-液界面相互作用的非稳态模型, 在这些非稳态模型中, 人们考虑在颗粒被凝固界面推动的初期, 界面推力要大于液体的黏滞力, 颗粒由静止开始加速运动. 随后, 随着颗粒运动速度的增大, 液体黏滞力增大至与界面推力平衡, 最后颗粒保持稳态运动. 最近, Deville 等<sup>[43]</sup>还考察了溶质富集层对单颗粒的力学作用, 发现溶质富集层与颗粒间存在扩散电泳现象, 进而将颗粒推至远场, 影响颗粒被凝固界面卷入的临界速度.

以上研究都是针对悬浮液凝固中单个颗粒与凝固界面间的相互作用. 然而, 悬浮液中通常包含许多纳米颗粒, 颗粒间相互作用及其扩散在浓悬浮液凝固中具有关键作用. 因此, 在理解单颗粒与凝固界面间相互作用后, 研究人员开始将更多兴趣转向众多颗粒与固-液界面的相互作用, 如图 2 所示.

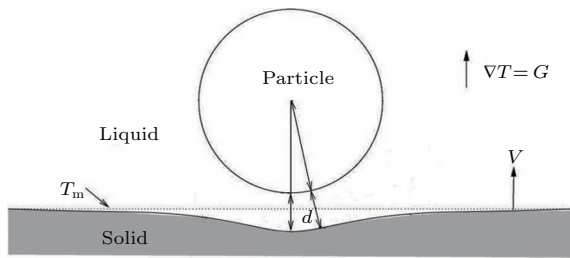


图 1 生长中的固-液界面与液相中的单个颗粒<sup>[42]</sup> (图片摘自文献<sup>[42]</sup>. 版权 ©2001 Published by Elsevier Ltd)  
 Fig. 1. A growing solidifying interface is approaching to a particle in the liquid<sup>[42]</sup> (Figure is reprinted from Ref. <sup>[42]</sup>, Copyright©2001 Published by Elsevier Ltd).

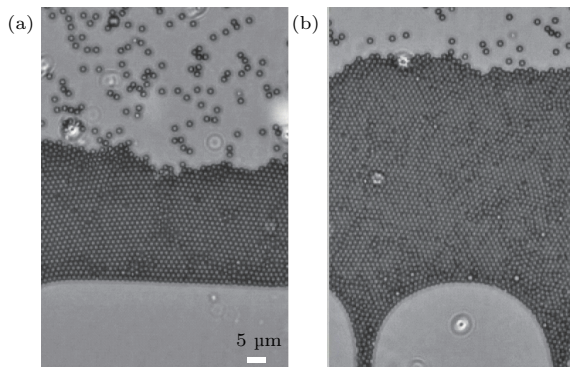


图 2 原位观测液相中众多聚苯乙烯微球堆积在固-液界面前沿 (a) 平直界面; (b) 胞状界面  
 Fig. 2. In situ observation of polystyrene particles packing at the freezing interface: (a) Planar interface; (b) cellular interface.

## 2.2 悬浮液凝固的热力学模型

### 2.2.1 渗透压与化学势

由于悬浮液中包含大量颗粒, 悬浮液本身的物理性质与水溶液有许多不同. 首先, 颗粒布朗运动将带来悬浮液渗透压及化学势的改变. 颗粒和溶剂均匀混合的热力学驱动力来自渗透压. 渗透压代表颗粒与溶剂相混合的强度, 渗透压越大, 溶剂与颗粒均匀混合的速度越快, 即颗粒向溶剂中的扩散越快. 另一方面, 这一热力学驱动力也可表示为化学势差. 随着颗粒体积分数的增加, 颗粒的化学势增加, 溶剂的化学势降低. 颗粒和溶剂分子都会由高化学势区域迁移到低化学势区域, 因此, 颗粒将会由浓颗粒区域扩散至稀颗粒区域, 而溶剂分子将会由稀颗粒区域迁移至浓颗粒区域.

### 2.2.2 悬浮液凝固的成分过冷理论

基于悬浮液中颗粒热运动现象, Peppin 等<sup>[30]</sup>建立了凝固界面前沿颗粒扩散的守恒方程. 由于颗粒悬浮液内部的渗透压导致溶剂化学势的变化, 悬浮液体系的平衡熔点也会被改变. 凝固界面前沿的悬浮液平衡熔点随颗粒体积分数的变化为

$$T_f = T_m - T_m \frac{\Pi(\phi)}{\rho_w L_f}, \quad (1)$$

式中,  $T_f$  是颗粒渗透压改变后的悬浮液液相线温度,  $\Pi(\phi) = \phi k_B T_m z(\phi) / v_p$  为悬浮液中颗粒布朗运动引起的渗透压,  $z(\phi)$  是悬浮液渗透压无量纲压缩因子,  $T_m$  为冰的平衡熔点,  $\rho_w$  为水的密度,  $L_f$  为熔化潜热,  $\phi$  为悬浮液中颗粒的体积分数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $v_p$  是单个颗粒的体积. 这一方程给出了热力学平衡状态下悬浮液熔点随颗粒体积分数的变化. 在单颗粒尺度上, 固体冰长入颗粒之间的孔隙时, 将打破这种热力学平衡状态, 形成孔隙冰. 因此孔隙冰的生长判据是悬浮液液相线的一个限制条件<sup>[6]</sup>. 超过孔隙冰生长过冷度时, 悬浮液体系将远离热力学平衡状态, 此时体系平衡熔点随颗粒体积分数的变化规律将不再适用.

根据悬浮液液相线温度和线性温度梯度下悬浮液实际温度的对比, 可确定固-液界面前沿的颗粒热力学过冷区(图 3), 这与二元合金凝固中的成分过冷理论类似. 图 3(a) 是悬浮液凝固界面前沿纳米颗粒由于扩散引起的浓度变化; 图 3(b) 是纳米颗粒浓度变化引起凝固界面前沿渗透压的改变; 图 3(c) 是悬浮液中渗透压的改变而引起的

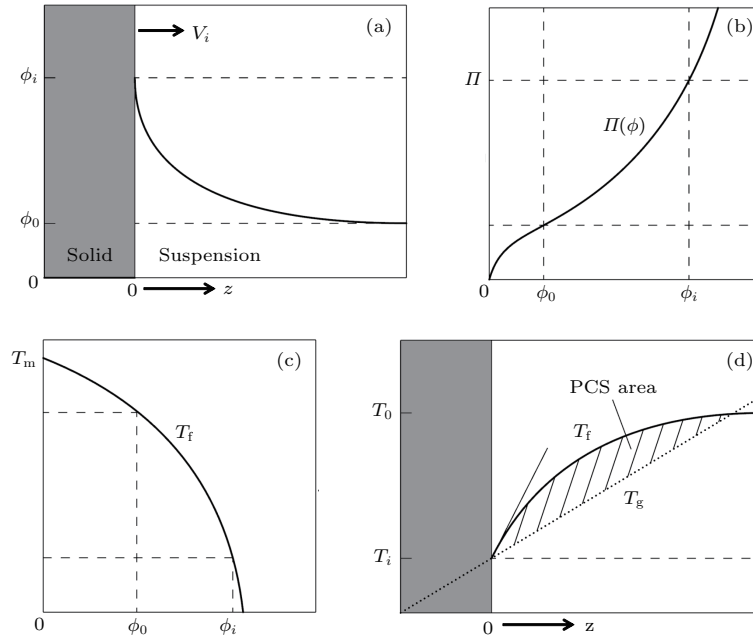


图3 颗粒热力学过冷度原理图<sup>[44]</sup> (a) 悬浮液凝固界面前沿颗粒浓度的变化; (b) 颗粒在凝固界面前沿的富集带来渗透压的改变; (c) 悬浮液熔点随渗透压的变化; (d) 颗粒成分过冷区 (图片摘自文献<sup>[44]</sup>, 版权©2007 Published by Royal Society Publishing Ltd)

Fig. 3. Particulate constitutional supercooling in solidification of suspensions<sup>[44]</sup>: (a) The steady state diffusion boundary layer of particles for a given growth rate; (b) particle concentration changes the osmotic pressure in front of the freezing interface; (c) the osmotic pressure changes the liquidus temperature of suspensions; (d) the hashed area is the particulate constitutional supercooling (PCS) (Figure is reprinted from Ref. <sup>[44]</sup>. Copyright©2007 Published by Royal Society Publishing Ltd).

熔点变化; 图3(d)是悬浮液液相线与线性温度梯度的比较, 由于其液相线温度低于实际温度, 构成颗粒成分过冷区, 过冷区(图中阴影区)的判式为:  $(dT_f/dz)_{z=0} \geq dT_g/dz$ .

颗粒成分过冷理论(particulate constitutional supercooling, PCS理论)自提出以来, 就得到了众多研究人员的关注<sup>[45]</sup>. 基于PCS理论可描述实验中微观组织形成的物理机理, 如陶瓷浆料凝固过程中层片晶的产生<sup>[46]</sup>、冻土冻胀中新冰透镜体的形成<sup>[47]</sup>, 土壤-水混合物熔点的降低<sup>[48]</sup>等. 然而, PCS理论中颗粒热力学过冷度的量级在理论上存在争议, 在实验上也没有被验证. 决定颗粒热力学过冷度量级的关键是渗透压无量纲压缩因子  $z(\phi) = (1 + a_1\phi + a_2\phi^2 + a_3\phi^3 + a_4\phi^4)/(1 - \phi/\phi_p)$  中的拟合参数  $a_1, a_2, a_3, a_4$ . 目前存在两套不同的拟合参数: 原始参数和修正参数. 原始参数由 Carnahan 和 Starling<sup>[49]</sup> 基于分子动力学模拟结果而得  $a_1 = 2.4375, a_2 = 3.75, a_3 = 2.375, a_4 = -14.1552$ . 由于分子动力学的模拟结果未经实验验证, Peppin 等<sup>[50]</sup> 在2008年用颗粒热力学过冷度公

式拟合了差示扫描量热分析法测量的土壤悬浮液凝固点随颗粒体积分数变化规律的实验数据<sup>[48,51]</sup>, 并得到了修正参数  $a_1 = 1 \times 10^7, a_2 = 2 \times 10^9, a_3 = 3 \times 10^9, a_4 = -8 \times 10^9$ . 然而修正参数中使用的实验数据可能不准确, 原因在于土壤中普遍包含土壤颗粒和可溶性溶质分子, 二者均能使悬浮液的凝固点降低, 实验中测得的土壤悬浮液凝固点降低是颗粒和溶质的综合效应. 因此需要更加精细的实验结果来验证颗粒热力学过冷度的量级.

### 2.2.3 悬浮液凝固界面过冷的测量

基于线性温度梯度下将界面温度测量转化为距离测量的思路, You 等<sup>[52]</sup> 提出了差视法测量悬浮液凝固界面过冷度的实验方法, 其测量精度可达 0.01 K. 通过设计不同的凝固界面对比实验, 区分了溶质过冷度和颗粒过冷度, 发现实验测得的颗粒过冷度符合颗粒成分过冷理论中的原始拟合参数, 且颗粒热力学过冷度一般较小. 图4(a)是差视法原理图, 图4(b)是实验中聚苯乙烯(PS)悬浮液胞状生长与去离子水凝固的真实界面差距. 如图4所示, 悬浮液的试样盒(编号1)与去离子水的试样盒

(编号2)在相同温度梯度下凝固时,其界面位置存在一定差距,反映了悬浮液的界面过冷度大小.通过两界面位置的间距( $\Delta S$ ),结合温度梯度( $G$ )可计算出界面过冷度( $\Delta T$ ),即 $\Delta T = \Delta S \times G$ .采

用此方法测量不同溶质质量分数氯化钠溶液的平衡熔点<sup>[52]</sup>,发现本测量方法的测量值与NaCl-H<sub>2</sub>O相图值<sup>[53]</sup>的百分位相同,由相图的精度( $10^{-3}$  K)可知本方法的测温精度可达0.01 K.

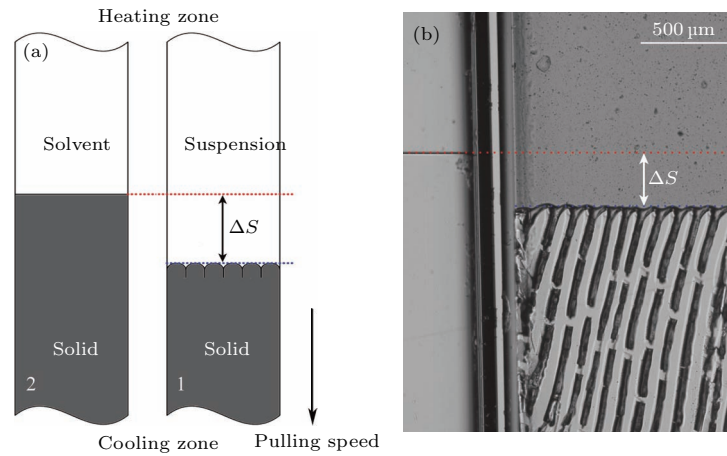


图4 差视法测温的原理图(a)及实验结果图(b)<sup>[52]</sup> (图片摘自文献<sup>[52]</sup>, 版权©2015 Published by AIP Ltd)  
 Fig. 4. Schematic (a) and experimental result (b) of differential visualization method<sup>[52]</sup> (Figure is reprinted from Ref. <sup>[52]</sup>, Copyright©2015 Published by AIP Ltd).

利用上述测量方法来区分颗粒和溶质这两种过冷度.通过上清液与去离子水凝固界面位置的对比,可确定悬浮液凝固体系中可溶性溶质的热力学过冷度量级.通过上清液与悬浮液凝固界面位置的对比,可确定悬浮液凝固体系中颗粒带来的热力学过冷度量级.测量结果表明<sup>[45]</sup>,颗粒过冷度符合颗粒成分过冷理论中的原始拟合参数,且颗粒热力学过冷度一般较小.

富多样的,清楚认识这些组织的形成规律,需要更为深入的研究.

### 3 悬浮液凝固的研究现状

悬浮液凝固微观组织演化既包含溶质的影响,也包含颗粒的影响,甚至还存在颗粒与溶质间的相互作用的影响;而这些复杂的控制因素是理论研究难以考察的.溶质主导的悬浮液凝固微观组织出现在冷冻铸造法中,冰晶主要呈现层片晶形态,平行于温度梯度方向,由Mullins-Sekerka (MS)失稳造成<sup>[54]</sup>.而周期性冰透镜体(ice lens)是悬浮液凝固中颗粒导致的主要凝固组织形态之一,垂直于温度梯度方向.

#### 3.1 悬浮液凝固的微观组织演化

##### 3.1.1 颗粒密堆层与溶质富集层的竞争机理

以上研究历史主要针对悬浮液凝固的理论基础,为描述实验中悬浮液凝固微观组织演化的规律,以期达到定量调控微观组织的目标.悬浮液定向凝固的微观组织是复杂多变的.凝固过程中任何一个控制参数的改变(如颗粒体积分数、颗粒尺寸、颗粒材质、抽拉速度、温度梯度等),都会形成不同的凝固形态.图5所示为高岭石和蒙脱石两种不同的土壤颗粒悬浮液<sup>[44]</sup>在冷冻过程中会形成多种不同的凝固微观组织,其固-液界面有三种不同形态:树枝状(图5(a),(d)和(e))、条带状(图5(b)和(c))及裂纹状(图5(f)).这表明悬浮液的凝固形貌是丰

Wang等<sup>[55]</sup>通过提高颗粒的初始体积分数,在实验中获得了三种不同的平界面初始失稳及稳态组织:1) MS失稳模式,形成胞晶,如图6(a)所示;2)带状失稳模式,形成周期性冰透镜体,如图6(b)所示;3)局部开裂失稳模式,形成中间夹杂颗粒团簇的胞晶,如图6(c)所示.三种失稳模式的出现由溶质富集层和颗粒密堆层的竞争造成,当溶质富集层的作用占优势时,凝固界面出现MS失稳;当颗粒密堆层的作用占优势时,凝固界面出现带状失稳;当二者作用相当时,凝固界面出现局部开裂失稳.

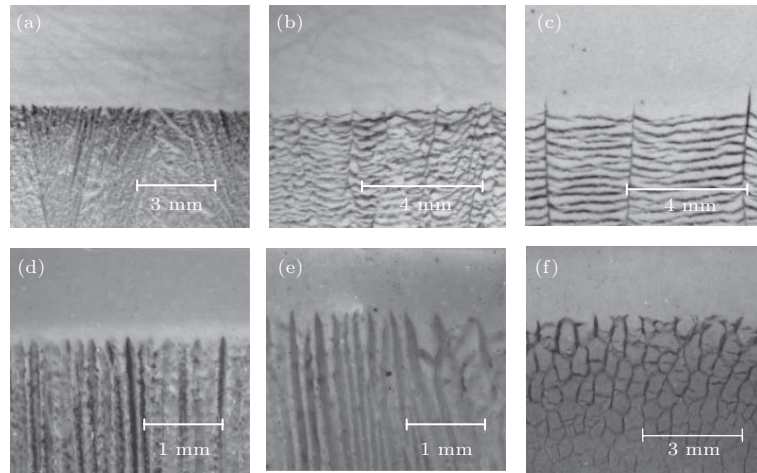


图5 不同质量分数的悬浮液凝固的界面形态<sup>[44]</sup>(上栏为高岭土悬浮液, 下栏为蒙脱石悬浮液) (a) 20 wt%; (b) 50 wt%; (c) 60 wt%; (d) 5 wt%; (e) 20 wt%; (f) 50 wt% (图片摘自文献<sup>[44]</sup>, 版权©2007 Published by Royal Society Publishing Ltd)

Fig. 5. Particle suspensions frozen with different weight fractions<sup>[44]</sup> (the upper is kaolinite and the lower is montmorillonite) (Figure is reprinted from Ref. <sup>[44]</sup>, Copyright©2007 Published by Royal Society Publishing Ltd).

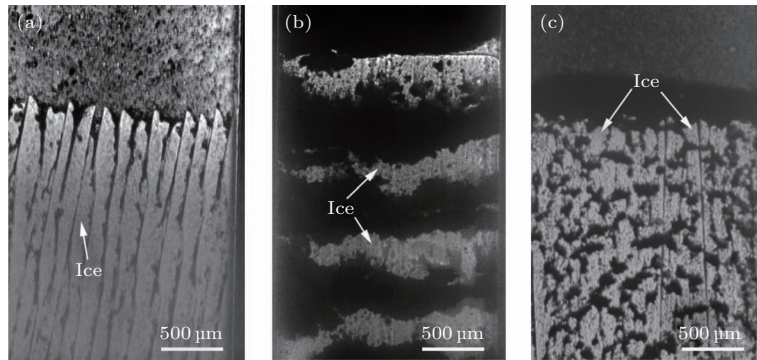


图6 不同颗粒初始体积分数  $\phi_0$  的凝固界面形态<sup>[55]</sup> (a) MS失稳,  $\phi_0 = 1.31\%$ ; (b) 带状失稳,  $\phi_0 = 9.74\%$ ; (c) 局部开裂失稳,  $\phi_0 = 3.63\%$  (图片摘自文献<sup>[55]</sup>, 版权©2016 Published by Springer Nature Ltd)

Fig. 6. Instabilities of the freezing morphologies with different initial volume fraction of particles<sup>[55]</sup>: (a) MS instability,  $\phi_0 = 1.31\%$ ; (b) banded instability,  $\phi_0 = 9.74\%$ ; (c) local split instability,  $\phi_0 = 3.63\%$ . (Figure is reprinted from Ref. <sup>[55]</sup>, Copyright©2016 Published by Springer Nature Ltd).

在悬浮液凝固过程中, 存在两种不同的边界层, 即溶质富集层和颗粒密堆层. 这两个边界层均从生长的初始过渡区开始建立. 随着平界面的生长, 一部分溶质和全部颗粒在凝固界面排出, 堆积在凝固界面前沿. 在初始过渡阶段, 凝固界面处的溶质浓度最开始为初始浓度  $c_0$ , 随时间增加逐渐变为  $c_0/k$ , 其中  $k$  为溶质分配系数. 在稳态生长阶段, 凝固界面处的溶质浓度保持  $c_0/k$  不变, 依空间距离慢慢衰减至远场处的  $c_0$ . 对颗粒而言, 其扩散系数可由 Stokes-Einstein 方程计算, 直径为 50 nm 的颗粒扩散系数约为  $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ , 比溶质扩散系数 ( $D_s \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) 小大约两个数量级. 因此, 凝固界面处的颗粒浓度会在很短时间内增加至最大值,

颗粒的扩散行为可以忽略. 溶质富集层中溶质浓度随空间距离呈指数衰减, 而颗粒密堆层的颗粒浓度则在凝固界面前沿保持恒定, 在远离界面处直接减小至初始浓度.

用时间相关的 MS 不稳定性理论来描述溶质富集层的形成过程, 由此得到溶质等效扩散长度为  $l_d = 2D_s/V_I$ , 其中  $V_I$  是界面运动速度. 对颗粒密堆层来说, 该等效长度对应为颗粒密堆层的厚度  $W = \int \phi_0 V_I dt / \phi_p$ ,  $W$  是颗粒密堆层厚度,  $\phi_0$  是颗粒初始体积分数,  $\phi_p$  是颗粒最大堆垛体积分数. 溶质和颗粒的特征厚度会影响凝固平界面的稳定性. 在溶质过冷区中, 溶质富集层会诱导 MS 不稳定性的发生. 当溶质对凝固界面的失稳作用强于

颗粒时, 溶质带来的胞状失稳将会破坏颗粒密堆层的建立, 使颗粒密堆层落入胞晶沟槽中, 此时, 颗粒对平界面失稳的作用将极大减弱. 而当颗粒对凝固界面的失稳作用强于溶质时, 溶质失稳还处于孕育期, 颗粒密堆层的厚度稳态增长, 远场的水穿过不断增厚的颗粒密堆层, 供给凝固界面的生长变得越来越困难, 最后一个新的冰透镜会在凝固界面前沿形成, 将颗粒密堆层卷入, 进而发生带状失稳. 在颗粒密堆层与溶质富集层的竞争作用下, 凝固平界面有三种失稳模式: 1) MS 不稳定性, 由溶质富集层引起, 失稳后所形成的胞晶, 其间距可容纳凝固界面前沿堆积的颗粒, 破坏颗粒密堆层的建立; 2) 带状不稳定性由颗粒密堆层引起, 失稳后所形成的周期性冰透镜体将溶质富集层卷入已凝固区, 破坏溶质富集层的建立; 3) 当溶质富集层与颗粒密堆层的作用相当时, 失稳模式为局部开裂失稳模式.

### 3.1.2 周期性冰透镜体的微观组织选择

周期性冰透镜体常见于冻土冻胀过程中, 20 世纪 30 年代, 冻土科学家 Taber 等<sup>[56,57]</sup> 否定了冻胀是由水结冰相变体积膨胀所引起, 开始认识到在土壤冻结过程中存在冰与土壤颗粒的分凝, 从而导致冻胀的形成. 从微观形态来看, 水在结冰的过程中将颗粒排斥至固相冰以外, 形成冰透镜体. 在两个冰透镜体中间夹杂着一层颗粒, 这种一层冰一层颗粒的组织被称为周期性冰透镜体, 如图 7 所示. 随着水结冰凝固界面的推进, 地下水被抽吸至凝固界面处, 颗粒与横向冰晶的分凝加剧, 使得地面隆起, 发生冻胀现象<sup>[25,58]</sup>.

对于周期性冰透镜体生长机理的研究<sup>[6,59-64]</sup>, 主要集中在两个核心问题: 1) 水分如何由高温区

迁移至低温区供应横向冰晶的生长; 2) 新的横向冰晶在凝固界面前沿如何产生并形成周期性冰透镜体结构. 对于第一个问题, Taber<sup>[57]</sup>, Jackson 和 Chalmers<sup>[65]</sup> 提出了一次冻胀理论, 应用克拉佩龙方程来解释水分由高温区迁移至低温区的热力学成因, 并用达西定律来描述水分迁移的动力学路径. 然而, 一次冻胀理论只能解决和描述单个横向冰晶的生长, 无法解释实际情况下周期性冰透镜体结构的成因. Fowler<sup>[66]</sup>, O'Neill 和 Miller<sup>[67]</sup>, Worster 等<sup>[33,41,59]</sup> 提出二次冻胀理论来描述凝固界面前沿新周期性冰透镜体的出现. 这其中最具代表性的是冻结缘理论 (frozen fringe). 在冻结过程中, 冰晶均匀渗入颗粒孔隙间, 形成孔隙冰, 如图 7 所示, 进而在凝固界面前沿形成新的冰透镜体. 然而 Watanabe 等<sup>[68-71]</sup> 利用拉曼光谱仪直接测量发现, 冻结缘内没有孔隙冰的存在. 2012 年, Anderson 和 Worster<sup>[61]</sup> 通过背光摄影定向凝固实验, 发现在亚微米级氧化铝悬浮液实验体系下, 低速定向凝固可得到分布在颗粒密堆层中的孔隙冰; 而在高速凝固中孔隙冰消失. 2017 年, Saint-Michel 等<sup>[64]</sup> 在微米级聚苯乙烯微球悬浮液体系低速凝固中也观测到孔隙冰的存在.

最新研究还发现, 在冻结过程中凝固界面前沿未冻区有可能伴随着冰刺的形成<sup>[47]</sup>, 如图 7 所示. Style 等<sup>[47]</sup> 认为借助冰刺, 也可产生周期性冰透镜体, 此时不需要孔隙冰. 关于冰刺这一奇特分凝冰形态的形成机理, Style 等认为冰刺起源于颗粒布朗热运动导致的凝固界面生长过程中的热力学不稳定性. 然而, 颗粒热力学过冷度在多大程度上影响悬浮液凝固组织的形成还是未知的, 且冰刺的生长动力学过程也远未揭示.

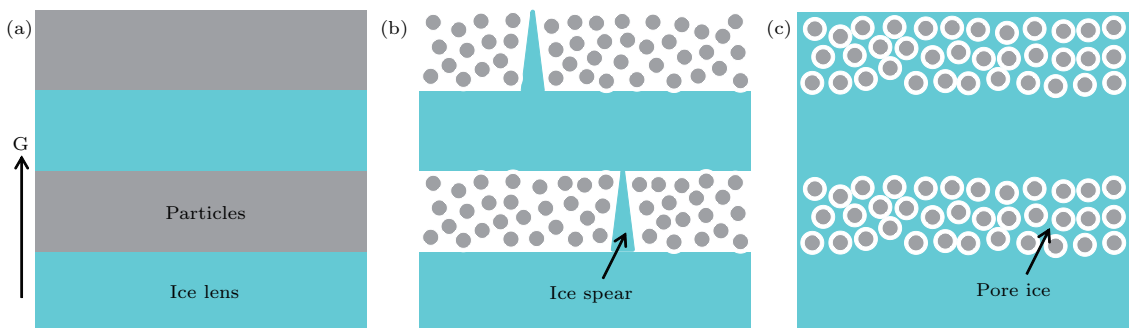


图 7 周期性冰透镜体组织及其产生机理示意图 (a) 周期性冰透镜体组织宏观示意图; (b) 冰刺诱导产生机理; (c) 孔隙冰诱导产生机理

Fig. 7. Schematic of periodical ice lenses: (a) Macroscopic formation of ice lenses; (b) ice spear induced ice lenses; (c) pore ice induced ice lenses.

综上所述, 当前周期性冰透镜体的形成机理还存在很大争议. 争论的焦点包括, 何时能产生孔隙冰? 何时能产生冰刺? 如何统一描述孔隙冰与冰刺的形成? 另一方面, 在凝固微观组织演化过程中, 颗粒群的热力学效应和单颗粒的力学效应会同时影响微观组织的形成, 而现有理论分析中常常只考虑其中的一个方面. 因此, 有必要建立颗粒热力学和机械力学共同作用的耦合模型来描述悬浮液凝固微观组织的产生机理.

You 等 [62] 基于流体力学中达西渗流和预熔液膜流动的思想, 建立了描述周期性冰透镜体形成过程的数学模型. 基于颗粒密堆层在悬浮液凝固界面处的受力平衡, 获得了颗粒-界面力学相互作用与颗粒热力学的综合效应对悬浮液凝固微观组织演化的影响规律. 提出了两个无量纲物理参数(达西参数  $D$  和预熔参数  $F$ ) 来统一描述孔隙冰和冰刺二者诱导产生的周期性冰透镜体所需的实验条件, 并给出了理论微观组织预测图 [62].

对于凝固界面前沿的颗粒密堆层, 存在受力平衡: 起源于颗粒与冰之间的热分子压力和起源于液体流动的黏滞阻力. 宏观尺度上, 热分子压力将颗粒推至远场, 并将远场的液体吸引至凝固界面处以供应冰的生长. 微观尺度上, 热分子压力使颗粒与固体冰之间产生一层液膜. 液体由远场迁移至凝固界面处时将首先穿过一个多孔介质层(即颗粒密堆层), 随后进入凝固界面处的预熔液膜中, 这两种液体流动分别称为达西渗流和液膜流动. 通过分析热分子压力和这两种形式的液体流动, 对不断增长的颗粒密堆层建立力学模型. 首先求解凝固界面推力

(即热分子压力) 与达西压力和预熔层内液体压力这三种界面力, 建立三者的受力平衡方程; 通过受力平衡方程求解悬浮液凝固界面的生长速度, 并建立界面生长速度与界面位置和颗粒密堆层厚度之间的定量关系. 最后借助于界面位置和颗粒密堆层厚度之间的大小关系, 运用颗粒热力学过冷以及孔隙冰出现的临界温度这两个判据来判定悬浮液凝固界面何时产生冰刺或孔隙冰, 进而确定冰刺和孔隙冰各自出现的实验条件.

这一力学与热力学耦合模型可预测孔隙冰与冰刺两种典型的周期性冰透镜体产生模式. 当凝固界面前沿没有颗粒过冷区时, 产生孔隙冰; 反之, 则产生冰刺. 在冰刺的产生过程中, 实验和理论均发现当颗粒密堆层还未形成时, 冰刺就从凝固界面刺入悬浮液中, 此时冰刺来不及横向生长, 可形成第三种微观组织形态, 即枝晶. 由耦合模型可知, 随抽拉速度的增加, 温度梯度、颗粒半径、颗粒初始体积分数的减小, 悬浮液凝固微观组织将实现由孔隙冰到冰刺再到枝晶糊状区的形态转变.

基于前人的实验结果 [61-64] 进一步佐证本模型中凝固参数的变化对悬浮液凝固微观组织的影响趋势, 如图 8 所示. 使用  $D/(1 + \Phi)$  和  $F$  两个无量纲参数来绘制微观组织预测图,  $D$  是达西参数,  $F$  是预熔参数,  $\Phi$  是等效颗粒体积分; 其中  $D/(1 + \Phi) = 1$  这一判据决定冰刺是否能横向生长. 将取自于文献中的实验数据点与理论微观组织预测图做比较, 发现相关的实验结果均与本微观组织预测图符合.

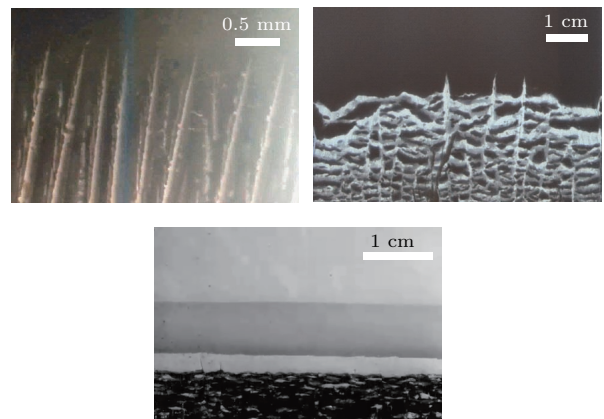
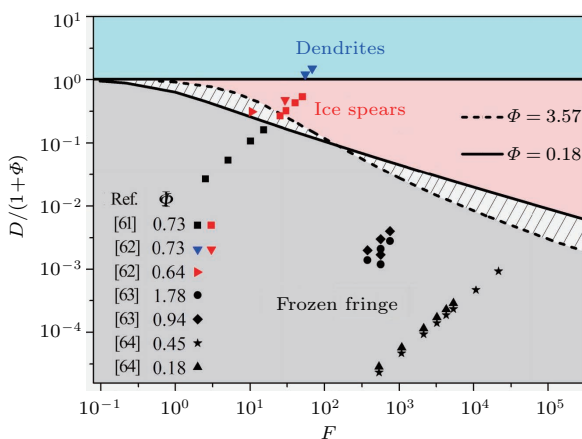


图 8 基于无量纲参数  $D/(1 + \Phi)$  和  $F$  的微观组织选择图及实验观测 [62] (图片摘自文献 [62], 版权 ©2018 Published by Elsevier Ltd)

Fig. 8. Dimensionless parameters  $D/(1 + \Phi)$  and  $F$  predict the microstructure evolutions and experimental observations [62] (Figure is reprinted from Ref. [62], Copyright©2018 Published by Elsevier Ltd).

### 3.2 悬浮液凝固的颗粒动态堆积行为

悬浮液凝固过程中, 颗粒被生长的冰晶在凝固界面排出, 并在界面前沿形成颗粒密堆层, 这一过程会引发颗粒的自组装<sup>[72]</sup>, 同时, 颗粒的动态演化行为和颗粒团簇的微观结构又会影响冰晶的生长. 研究人员曾试图通过理论分析、实验观测及计算机模拟等手段来揭示颗粒密堆层内部的微观结构及其形成机理, 但至今仍没有定论. 以前的理论<sup>[30]</sup>认为颗粒在凝固界面前沿是均匀随机密堆结构, 颗粒密堆层中颗粒体积分数用一平均数来表示. 而在实验中目前还没有原位观测到颗粒密堆层建立的动态过程, 大多数实验研究<sup>[73]</sup>是在颗粒烧结成块体材料后再观测内部颗粒的堆积结构, 但这不能反映出颗粒是如何形成堆积结构的. 在计算机模拟研究中, Barr 和 Luijten<sup>[74]</sup>基于带电颗粒间的相互作用势及不同尺寸颗粒间的相互作用势, 采用分子动力学方法对悬浮液的凝固行为进行了模拟, 发现纳米颗粒的扩散行为对凝固组织演化起决定性作用, 而且颗粒的堆积状态随着生长速度和颗粒尺寸的不同会发生改变. 然而, 分子动力学模拟的空间尺度和时间尺度均明显小于实际的时间空间尺度. 因此, 该模拟所得的物理规律, 如颗粒的动态堆积行为及其速度依赖性<sup>[75-78]</sup>等, 需要设计精密实验进行验证, 观测真实体系下颗粒的动态堆积行为以及颗粒密堆层内部的微观结构.

近年来, You 等<sup>[75]</sup>应用无量纲的 Péclet 数阐

明了悬浮液凝固界面前沿颗粒动态堆积的速度依赖性机理, 发现颗粒的布朗运动与界面生长在颗粒堆积过程中存在竞争关系. 实验研究发现, 悬浮液凝固界面前沿出现的颗粒密堆层内包含局部有序的颗粒团簇, 而在这些团簇之间存在非晶缺陷, 类似于纳米晶及其晶界. 在悬浮液凝固过程中, 颗粒布朗运动与密堆层生长二者的竞争关系决定了非晶缺陷的数量. 布朗运动使颗粒在堆积过程中回复到平衡位置, 而颗粒密堆层的快速生长则使颗粒没有充足的时间弛豫到平衡位置, 以致整个颗粒堆积体系趋于非平衡, 形成非晶缺陷. 如果颗粒密堆层的生长足够缓慢, 整个堆积体系将处于近平衡, 这有利于达到临界体积分数的颗粒完成熵致有序. 因此, 生长速度越快, 颗粒密堆层中形成的非晶缺陷就会越多. 颗粒布朗运动所决定的弛豫时间和颗粒非平衡堆积的特征时间二者的竞争关系可用无量纲的 Péclet 数表示. Péclet 数越大, 颗粒堆积体系越远离平衡, 非晶缺陷也会越多. 实验中测试了不同抽拉速度下非晶缺陷的总量. 在保持其他条件不变的情况下 (如温度梯度  $G = 9.24 \text{ K/cm}$ 、初始颗粒数密度  $n_0 = 1.46\% \mu\text{m}^{-2}$  不变), 选用三个不同抽拉速度 ( $V = 0.2, 0.4$  和  $1.6 \mu\text{m/s}$ ) 来探究生长速度对非晶缺陷含量的影响, 如图 9 所示. 由图统计结果可知, 抽拉速度越快, 颗粒堆积速度越快, 颗粒密堆层中的颗粒数密度越小, 形成的非晶缺陷越多.

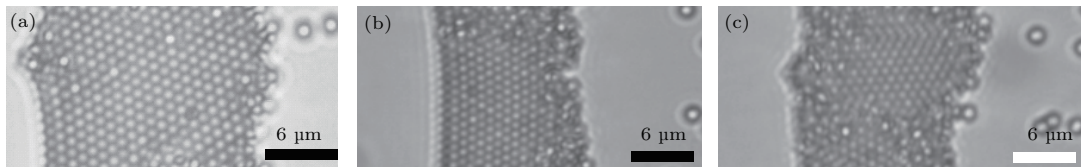


图9 不同抽拉速度下 PS 悬浮液凝固界面前沿颗粒堆积情况<sup>[75]</sup> (a)  $0.2 \mu\text{m/s}$ ; (b)  $0.4 \mu\text{m/s}$ ; (c)  $1.6 \mu\text{m/s}$  (图片摘自文献<sup>[75]</sup>, 版权©2017 Published by Elsevier Ltd)

Fig. 9. The particle layer in solidification of PS suspension under different pulling speeds<sup>[75]</sup> (Figure is reprinted from Ref. <sup>[75]</sup>, Copyright©2017 Published by Elsevier Ltd).

## 4 总结与展望

综上所述, 近年来基于实验研究和数学建模等方法, 对悬浮液凝固微观组织演化的研究已经取得了很大进展, 如区分了悬浮液凝固中溶质的作用和颗粒的作用; 阐明了颗粒密堆层与溶质富集层的竞争机理对悬浮液凝固微观组织演化的影响规律; 揭

示了颗粒在悬浮液凝固界面前沿堆积的速度依赖性; 建立了力学与热力学耦合模型并考察其对悬浮液凝固平界面失稳及微观组织演化的影响机理等. 但目前关于悬浮液凝固微观组织形成机理, 仍然存在很多有待深入研究的问题.

首先悬浮液凝固过程中组织缺陷的产生机理是未来的研究重点之一, 糊状区中冰搭桥的产生机理仍存在争议<sup>[27]</sup>. 由于糊状区中既含有溶质, 也含

有颗粒,二者在糊状区的动力学行为(如颗粒团簇的定向热迁移等)对冰搭桥的产生各有何种贡献还有待进一步研究。

其次,目前绝大多数实验结果未考虑冰晶的晶体取向对悬浮液凝固微观组织造成的影响,而实际中冰晶不同晶面的生长形态存在较大差异,各晶面的热力学参数(如固-液界面能等)也不一样,所以将来的实验研究应着重考察冰晶取向对悬浮液凝固微观组织形成的影响;特别是在冷冻铸造法制备多孔材料过程中,由于凝固初期未进行选晶,导致相同制备工艺下的多孔材料微观组织不尽相同,使得多孔材料的力学性能亦不稳定,因此在多孔材料制备工艺中也应完善选晶过程,提高多孔材料的力学性能。

再次,冷冻铸造法中配制的悬浮液通常含有聚合物大分子,此时悬浮液的凝固涉及到聚合物大分子与纳米颗粒的相互作用,如扩散相互作用等,这些相互作用将如何影响悬浮液凝固过程中平界面失稳及微观组织形成也是未知的。

最后,随着软物质物理学的兴起,特别是最近 Deville 等<sup>[43]</sup>发现将悬浮液中的固体颗粒换成软物质乳胶之后,将出现更多新奇的物理现象,这将促进对凝固界面与生物软组织相互作用的研究,从而对生物组织冷藏等工程应用提供帮助。总之,由于悬浮液凝固的复杂性,虽然当前在此领域已取得了不少进展,但仍有大量的问题还未涉及,本领域还需要更加严密的实验和更加完善的理论模型,为多孔材料制备及生物组织冷藏等工程应用提供理论和技术支持。

## 参考文献

- [1] Li J J, Wang J C, Xu Q, Yang G C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1514 (in Chinese) [李俊杰, 王锦程, 许泉, 杨根仓 2007 物理学报 **56** 1514]
- [2] Deville S 2013 *J. Mater. Res.* **28** 2202
- [3] Wettlaufer J S, Worster M G 2006 *Annu. Rev. Fluid Mech.* **38** 427
- [4] Liu G, Yan Y 2014 *J. Inorg. Mater.* **29** 571 (in Chinese) [刘岗, 严岩 2014 无机材料学报 **29** 571]
- [5] Sun Y 2015 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: University of Science & Technology Beijing) (in Chinese) [孙阳 2015 博士学位论文(北京: 北京科技大学)]
- [6] Peppin S S L, Style R W 2013 *Vadose Zone J.* **12** 1
- [7] Zhang L, Ma W, Yang C, Yuan C 2014 *Eng. Geol.* **181** 233
- [8] Liu J, Wickramaratne N P, Qiao S Z, Jaroniec M 2015 *Nat. Mater.* **14** 763
- [9] Xia Z, Yu X, Jiang X, Brody H D, Rowe D W, Wei M 2013 *Acta Biomater.* **9** 7308
- [10] Jia L, Wang L L, Shen J N, Zhang Z M, Li J J, Wang J C, Wang Z J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 196402 (in Chinese) [贾琳, 王理林, 申洁楠, 张忠明, 李俊杰, 王锦程, 王志军 2017 物理学报 **66** 196402]
- [11] Wegst U G K, Bai H, Saiz E, Tomsia A P, Ritchie R O 2015 *Nat. Mater.* **14** 23
- [12] Deville S 2008 *Adv. Eng. Matter* **10** 155
- [13] Youssef Y M, Dashwood R J, Lee P D 2005 *Composites Part A* **36** 747
- [14] Stefanescu D M, Juretzko F R, Catalina A, Dhindaw B, Sen S, Curreri P A 1998 *Metall. Mater. Trans. A* **29** 1697
- [15] You J X, Wang Z J, Li J J, Wang J C 2015 *Chin. Phys. B* **24** 078107
- [16] You J, Wang J, Wang L, Wang Z, Li J, Lin X 2018 *Colloid. Surface A* **553** 681
- [17] Mukai S R, Nishihara H, Tamon H 2004 *Chem. Commun.* **7** 874
- [18] Bai H, Polini A, Delattre B, Tomsia A P 2013 *Chem. Mater.* **25** 4551
- [19] Rempel A W 2010 *J. Glaciol.* **56** 1122
- [20] Hunger P M, Donius A E, Wegst U G K 2013 *Acta Biomater.* **9** 6338
- [21] Roberts A D, Li X, Zhang H 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 4341
- [22] Bai H, Wang D, Delattre B, Gao W, de Coninck J, Li S, Tomsia A P 2015 *Acta Biomater.* **20** 113
- [23] Munch E, Launey M E, Alsem D H, Saiz E, Tomsia A P, Ritchie R O 2008 *Science* **322** 1516
- [24] Garvin J, Yang Y, Udaykumar H 2007 *Int. J. Heat Mass Trans.* **50** 2969
- [25] Rempel A W 2011 *Quaternary Res.* **75** 316
- [26] Zhu D M, Vilches O E, Dash J G, Sing B, Wettlaufer J S 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4908
- [27] Deville S, Maire E, Bernard-Granger G, Lasalle A, Bogner A, Gauthier C, Leloup J, Guizard C 2009 *Nature Mater.* **8** 966
- [28] Zuo K H, Zeng Y P, Jiang D 2010 *Mater. Sci. Eng.: C* **30** 283
- [29] Wegst U G K, Ashby M F 2004 *Philos. Mag.* **84** 2167
- [30] Peppin S, Elliott J, Worster M G 2006 *J. Fluid Mech.* **554** 147
- [31] Anderson A M, Worster M G 2014 *J. Fluid Mech.* **758** 786
- [32] Zhang Y 2013 *Ph. D. Dissertation* (Changsha: Central South University) (in Chinese) [张妍 2013 博士学位论文(长沙: 中南大学)]
- [33] Dash J G, Rempel A W, Wettlaufer J S 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 695
- [34] Wettlaufer J S, Worster M G, Wilen L A 1997 *J. Phys. Chem. B* **101** 6137
- [35] Corte A E 1962 *J. Geophys. Res.* **67** 1085

- [36] Uhlmann D R, Chalmers B, Jackson K 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 2986
- [37] Cissé J, Bolling G F 1971 *J. Cryst. Growth* **10** 67
- [38] Köber C, Rau G, Cosman M D, Cravalho E G 1985 *J. Cryst. Growth* **72** 649
- [39] Shangguan D, Ahuja S, Stefanescu D M 1992 *Metall. Mater. Trans. A* **23** 669
- [40] Rempel A, Worster M G 1999 *J. Cryst. Growth* **205** 427
- [41] Rempel A W, Wettlaufer J S, Worster M G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 088501
- [42] Rempel A W, Worster M G 2001 *J. Cryst. Growth* **223** 420
- [43] Dedovets D, Monteux C, Deville S 2018 *Science* **360** 303
- [44] Peppin S S, Worster M G, Wettlaufer J 2007 *Proc. R. Soc. A* **463** 723
- [45] You J, Wang L, Wang Z, Li J, Wang J, Lin X, Huang W 2016 *Sci. Rep.* **6** 28434
- [46] Waschkies T, Oberacker R, Hoffmann M J 2011 *Acta Mater.* **59** 5135
- [47] Style R W, Peppin S S L, Cocks A C F, Wettlaufer J S 2011 *Phys. Rev. E* **84** 041402
- [48] Kozłowski T 2009 *Cold Reg. Sci. Technol.* **59** 25
- [49] Carnahan N F, Starling K E 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 635
- [50] Peppin S, Wettlaufer J, Worster M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 238301
- [51] Kozłowski T 2004 *Cold Reg. Sci. Technol.* **38** 93
- [52] You J, Wang L, Wang Z, Li J, Wang J, Lin X, Huang W 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 084901
- [53] Bodnar R 1993 *Geochim. Cosmochimica Acta* **57** 683
- [54] Mullins W W, Sekerka R F 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 444
- [55] Wang L, You J, Wang Z, Wang J, Lin X 2016 *Sci. Rep.* **6** 23358
- [56] Taber S 1929 *J. Geol.* **37** 428
- [57] Taber S 1930 *J. Geol.* **38** 303
- [58] Rempel A W 2012 *Vadose Zone J.* **11** 1
- [59] Rempel A W, Wettlaufer J, Worster M 2004 *J. Fluid Mech.* **498** 227
- [60] Nixon J F 1991 *Can. Geotech. J.* **28** 843
- [61] Anderson A M, Worster M G 2012 *Langmuir* **28** 16512
- [62] You J, Wang Z, Worster M G 2018 *Acta Mater.* **157** 288
- [63] Schollick J M H, Style R W, Curran A, Wettlaufer J S, Dufresne E R, Warren P B, Velikov K P, Dullens R P A, Aarts D G A L 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 3941
- [64] Saint-Michel B, Georgelin M, Deville S, Pocheau A 2017 *Langmuir* **33** 5617
- [65] Jackson K A, Chalmers B 1958 *J. Appl. Phys.* **29** 1178
- [66] Fowler A C 1989 *SIAM J. Appl. Math.* **49** 991
- [67] O'Neill K, Miller R D 1985 *Water Resour. Res.* **21** 281
- [68] Watanabe K, Mizoguchi M 2000 *J. Cryst. Growth* **213** 135
- [69] Watanabe K, Muto Y, Mizoguchi M 2001 *Cryst. Growth Des.* **1** 207
- [70] Watanabe K, Mizoguchi M 2002 *Cold Reg. Sci. Technol.* **34** 103
- [71] Watanabe K 2002 *J. Cryst. Growth* **237** 2194
- [72] Shanti N O, Araki K, Halloran J W 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 2444
- [73] Sylvain D, Sylvain M, Jordi S 2015 *Sci. Technol. Adv. Matter* **16** 043501
- [74] Barr S A, Luijten E 2010 *Acta Mater.* **58** 709
- [75] You J, Wang J, Wang L, Wang Z, Wang Z, Li J, Lin X 2017 *Colloid. Surface A* **531** 93
- [76] Kumaraswamy G, Biswas B, Choudhury C K 2016 *Faraday Discuss.* **186** 61
- [77] You J, Wang J, Wang L, Wang Z, Li J, Lin X 2018 *Colloid. Surface A* **543** 126
- [78] You J, Wang J, Wang L, Wang Z, Li J, Lin X 2016 *Chin. Phys. B* **25** 128202

REVIEW

# Recent progress of solidification of suspensions\*

You Jia-Xue Wang Jin-Cheng<sup>†</sup> Wang Li-Lin Wang Zhi-Jun<sup>‡</sup> Li Jun-Jie Lin Xin

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

( Received 3 September 2018; revised manuscript received 13 November 2018 )

## Abstract

Suspensions include solvent and uniformly dispersed particles. Solidification of suspensions is to freeze the solvent while numerous particles disturb the pattern formation during the growth of the solid/liquid interface. It is a new interdisciplinary subject, involving the fields of freeze-casting porous materials, frost heaving, sea ice and biological tissue engineering and so on. Especially in recent years, many advanced materials with excellent properties were developed based on the processing of suspension solidification. Experimental phenomenon in suspension solidification is different from that in alloy solidification, such as the close-packed particle layer and self assembly, the ice lamellae structure and the periodic ice lenses and so on. Up to now, the formation mechanisms of these microstructures are still unclear. In this paper, we first review the historical development of suspension solidification in theory and in experiment. Then we demonstrate some recent progress of microstructural evolution and dynamical particle packing of suspension solidification. Finally, the outlooks of the future study on solidification of suspensions are also presented.

**Keywords:** solidification, suspensions, microstructures, research progress

**PACS:** 81.30.Fb, 82.70.Kj, 47.20.Hw, 81.30.-t

**DOI:** [10.7498/aps.68.20181645](https://doi.org/10.7498/aps.68.20181645)

---

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB1100104) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51571165, 51701155).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jchwang@nwpu.edu.cn](mailto:jchwang@nwpu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [zhjwang@nwpu.edu.cn](mailto:zhjwang@nwpu.edu.cn)