

界面动力学对共晶生长过程的影响*

李金富** 周尧和

(上海交通大学金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

摘要 在共晶生长理论模型中引入了界面原子附着动力学, 考察了各种结构类型相形成共晶时的动力学效应. 发现动力学项的引入, 扩大了共晶耦合生长的过冷度范围, 降低了共晶生长速度, 但对片间距的最小值无影响. 动力学效应不仅与晶体生长速度有关, 同时受相图结构的影响, 当共晶组成相在共晶成分时的结晶温度范围增大时, 动力学的影响减弱.

关键词 共晶 晶体生长动力学 相图结构

共晶合金是一类应用非常广泛的材料, Jackson和Hunt(JH)^[1]首先对其凝固过程进行了数学解析, 在假设晶体生长速度较低、共晶层片间距远小于扩散距离的前提下, 将实际固液界面处的液相成分近视为共晶成分, 获得了过冷度 ΔT 与片层间距 λ 间的下述关系式:

$$\Delta T = K_1 \lambda V + K_2 / \lambda, \quad (1)$$

式中, V 是生长速度, K_1 和 K_2 是由合金性质决定的常数. 利用极限条件, 即共晶生长进行在最小过冷度条件下, 获得了下述关系:

$$\lambda^2 V = K_2 / K_1. \quad (2)$$

由此可惟一地确定给定过冷度下的晶体生长速度和共晶片间距.

解除上述假设, Trivedi, Magnin和Kurz (TMK)^[2]将JH模型扩展到快速凝固过程, 发现此时公式(1)中的 K_1 不再是常数, 而是共晶Peclet数 $Pe = V\lambda/2D$ 的函数(D 为液相的互扩散系数), (2)式应由下式取代:

$$\lambda^2 V = f_1(Pe). \quad (3)$$

需要指出的是, JH最初将其分析仅设定于慢速凝固的完全由金属固溶体组成的共晶体系, 但在后来的应用过程中人们并未对该设定充分注意. 即使是TMK模

2004-10-09 收稿, 2005-02-17 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50171043)

** E-mail: jfli@sjtu.edu.cn

型, 在解除生长速度限制的情况下, 仍然未考虑界面动力学过冷的影响. 形成共晶的相可以有多种类型, 其生长时的动力学特性因晶格构造和界面结构的不同, 可以在非常宽的范围内变化^[3,4]. 同时, 随着激光重熔、熔体快淬、深过冷技术的出现, 共晶生长速度也从每秒数微米扩展到每秒数百毫米甚至更高的数值^[5,6], 因此有必要深入探讨界面动力学过冷对共晶生长的影响规律.

1 理论模型

共晶组织的形态受其组成相的性质、以及体积分数相对大小的影响. 但本模型只以层片状规则共晶的凝固为例进行讨论, 相信其结论对其他类型的共晶凝固同样具有指导意义.

假设由 α 和 β 两相组成的层片共晶以速度 V 向液相稳定推进, 共晶层片与固液界面垂直. 选取固液界面处某 α 相层片的中心为坐标原点, x 轴与层片垂直, y 轴与层片平行, z 轴与晶体生长方向平行, 如图 1 所示, 其中 S_α 和 S_β 分别表示 α 和 β 相层片的半宽度, 则 y 向的溶质扩散可忽略. 界面前液相的溶质浓度 C 可表示为

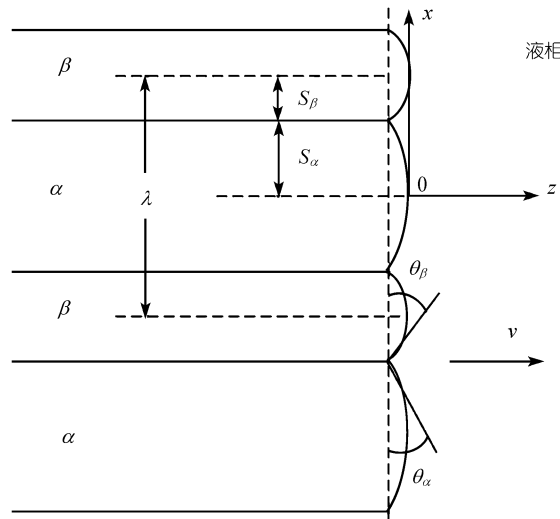


图 1 共晶结构及坐标选择示意图

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{V}{D} \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad (4)$$

其周期解已由 JH 给出:

$$C = C_\infty + \sum_{n=0}^{\infty} B_n e^{-\omega_n z} \cos(b_n x), \quad (5)$$

式中, C_∞ 是远离界面处液相中的溶质浓度, $b_n = n\pi/(S_\alpha + S_\beta)$, $\omega_n = (V/2D) +$

$\left[(V/2D)^2 + b_n^2\right]^{1/2}$, 系数 B_n 由下述边界条件决定:

$$-(\partial C/\partial z)_{z=0} = (V/D)C(x,0)(1-k_\alpha) \quad (\alpha\text{相}), \quad (6a)$$

$$-(\partial C/\partial z)_{z=0} = -(V/D)[1-C(x,0)](1-k_\beta) \quad (\beta\text{相}), \quad (6b)$$

式中, $C(x,0)$ 是界面处液相沿 x 方向的浓度, k_α 和 k_β 是 α 相和 β 相的平衡溶质分配系数, 此处规定各项中含量少的组元为溶质, k_α 和 k_β 因此恒小于1.

为获得(4)式的数学解, 如同TMK一样, 进一步限制共晶生长于两类相图: (i) 任一共晶相的液相线和固相线在共晶温度下的亚稳延长线相互平行; (ii) 共晶两相的平衡分配系数相等, 即 $k_\alpha = k_\beta$. 此时, (5)式中的系数以及 α 相和 β 相前液相的平均浓度 $\bar{C}_\alpha$ 和 $\bar{C}_\beta$ 已被JMK导出, 其结果如下:

$$\bar{C}_\alpha = C_\infty + B_0 + \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P, \quad (7a)$$

$$\bar{C}_\beta = C_\infty + B_0 - \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P. \quad (7b)$$

对第一类相图, 有

$$B_0 = (\Delta C_\alpha S_\alpha - \Delta C_\beta S_\beta) / (S_\alpha + S_\beta), \quad (8a)$$

$$B_n = \frac{2}{(n\pi)^2} \frac{n\pi}{\omega_n} \frac{V}{D} C_0 \sin(n\pi f_\alpha), \quad n \geq 1, \quad (8b)$$

式中, ΔC_α 和 ΔC_β 分别表示界面处固液相的浓度差, 在第一类相图中为定值, 而 $C_0 = \Delta C_\alpha + \Delta C_\beta$, $f_\alpha = S_\alpha / (S_\alpha + S_\beta)$ 是 α 相在共晶组织中占有的体积分数. 严格来说, 共晶两相的体积分数在非对称相图中随界面温度而变化, 但为简便, 本文将其视为定值. 函数 P 为 f_α 和共晶Peclet数 Pe 的函数:

$$P(f_\alpha, p) = \sum_1^\infty \frac{1}{(n\pi)^3} [\sin(n\pi f_\alpha)]^2 \frac{p_n}{1 + \sqrt{1 + p_n^2}}, \quad (9)$$

其中, $p_n = 2n\pi / Pe$, D 为溶质在液相中的互扩散系数.

对第二类相图, 令 $k_\alpha = k_\beta = k$, 有

$$B_0 = \frac{2(1-k)}{k} \frac{S_\alpha C_\infty - S_\beta (1-C_\infty)}{\lambda}, \quad (10a)$$

$$B_n = \frac{1}{(n\pi)^2} \lambda \frac{V}{D} (1-k) \frac{p_n}{\sqrt{1 + p_n^2} - 1 + 2k} \sin(n\pi f_\alpha), \quad n \geq 1. \quad (10b)$$

此时 $C_0 = (1-k)$, P 为 f_α , Pe 以及 k 的函数:

$$P(f_\alpha, Pe, k) = \sum_1^\infty \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 [\sin(n\pi f_\alpha)]^2 \frac{P_n}{\sqrt{1 + p_n^2 - 1 + 2k}}. \quad (11)$$

由(7)式就可求得 α 和 β 相前溶质过冷度的平均值:

$$\Delta T_c^\alpha = m_\alpha \left(C_\infty - C_E + B_0 + \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\alpha} \frac{V}{D} C_0 P \right), \quad (12a)$$

$$\Delta T_c^\beta = m_\beta \left(C_E - C_\infty - B_0 + \frac{2(S_\alpha + S_\beta)^2}{S_\beta} \frac{V}{D} C_0 P \right), \quad (12b)$$

式中, m_α 和 m_β 分别是 α 和 β 相的液相线斜率, 规定取正值.

溶质扩散促使共晶以尽可能小的片间距向前生长, 但这受到片间距减小后固液界面曲率上升带来的凝固点下降的制约. 根据 JH 模型, 界面曲率过冷可表示为

$$\Delta T_r^i = \frac{a_i^L}{S_i}, \quad (13)$$

其中, 曲率常数 $a_i^L = \Gamma_i \sin \theta_i$, Γ_i 为 Gibbs-Thomson 参数, θ_i 为接触角, 上下标 i 代表 α 或 β .

界面动力学过冷直接为液相原子向固相表面的附着提供驱动力, 可表示为^[7]

$$\Delta T_k^i = \frac{V}{\mu_i}, \quad (14)$$

动力学参数 μ_i 和相关相的熔化热、熔点温度、界面温度以及特征生长速度等有关.

由于热扩散速度远大于溶质扩散速度, 共晶生长时固液界面处 α 相和 β 相应处于相同的温度, 即具有相同的过冷度:

$$\Delta T_c^\alpha + \Delta T_r^\alpha + \Delta T_k^\alpha = \Delta T_c^\beta + \Delta T_r^\beta + \Delta T_k^\beta. \quad (15)$$

将前述有关项代入(15)式, 消去 B_0 后得

$$\Delta T = T_E - T_i = m \left[\left(Q_0^L \lambda + \frac{1}{\mu} \right) V + \frac{a^L}{\lambda} \right], \quad (16)$$

其中, T_i 为界面温度, m , Q_0^L , μ 和 a^L 分别如下:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta}, \quad (17a)$$

$$Q_0^L = \frac{1}{f_\alpha f_\beta} \frac{C_0 P}{D}, \quad (17b)$$

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_\alpha \mu_\alpha} + \frac{1}{m_\beta \mu_\beta}, \quad (17c)$$

$$a^L = 2 \left(\frac{a_\alpha^L}{f_\alpha m_\alpha} + \frac{a_\beta^L}{f_\beta m_\beta} \right), \quad (17d)$$

$f_\beta = S_\beta / (S_\alpha + S_\beta)$ 是 β 相的体积分数. 应用最小过冷度原则, 得以下片间距和生长速度间的关系:

$$\lambda^2 V = a^L / Q^L, \quad (18)$$

$$Q^L = \frac{1}{f_\alpha f_\beta} \frac{C_0}{D} \left(P + \lambda \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right). \quad (19)$$

P 作为 λ 的函数, 上式括号中的值非常数. 对第一类相图合金可表为

$$P + \lambda(\partial P / \partial \lambda) = \sum_1^\infty \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 [\sin(n\pi f_\alpha)]^2 \left(\frac{p_n}{1 + \sqrt{1 + p_n^2}} \right)^2 \frac{p_n}{\sqrt{1 + p_n^2}}. \quad (20)$$

对第二类相图合金, 则为

$$P + \lambda(\partial P / \partial \lambda) = \sum_1^\infty \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 [\sin(n\pi f_\alpha)]^2 \left(\frac{p_n}{\sqrt{1 + p_n^2} - 1 + 2k} \right)^2 \frac{p_n}{\sqrt{1 + p_n^2}}. \quad (21)$$

共晶生长时的过冷度 ΔT 因此可表示为

$$\Delta T = m \frac{a^L}{\lambda} \left[1 + \frac{P}{P + \lambda(\partial P / \partial \lambda)} + \frac{1}{\mu Q^L \lambda} \right], \quad (22)$$

其中,

$$\Delta T_c = m \frac{a^L}{\lambda} \left[\frac{P}{P + \lambda(\partial P / \partial \lambda)} \right], \quad (23a)$$

$$\Delta T_r = m \frac{a^L}{\lambda}, \quad (23b)$$

$$\Delta T_k = m \frac{a^L}{\mu Q^L \lambda^2} \quad (23c)$$

分别为 α 和 β 两相溶质过冷度、曲率过冷度和动力学过冷度的加权平均值. 将(18)和(22)式相结合, 即可求得特定过冷度下的共晶生长速度和片间距. 当动力学参数 μ 趋于无穷大时, 上述结果回归到 TMK 模型.

2 结果与分析

与 JH 和 TMK 模型相比, 本文将界面动力学结合进了过冷度的表达式中, 界面原子附着动力学对共晶生长过程的影响随 μ_i 的大小而变化. 综合各类金属材料在凝固时的生长动力学实验数据可知^[4,8], 纯金属及其固溶体之 μ_i 的量级在 $1 \sim 3 \text{ m/s} \cdot \text{K}$, Ge 和 Si 等半导体类材料在 $0.1 \sim 0.5 \text{ m/s} \cdot \text{K}$, 具有简单结构的金属间化合

物在 $0.001\sim 0.01\text{ m/s}\cdot\text{K}$, 而共晶相以准晶或其他复杂结构的相出现时 μ_i 的值在 $0.0001\sim 0.001\text{ m/s}\cdot\text{K}$, 本文选择 $\mu_i=1.5, 0.15, 0.015, 0.0015\text{ m/s}\cdot\text{K}$ 分别代表上述各类结构的材料. 为节约篇幅, 只叙述选用第一类相图进行计算时得到的结果, 其结论对第二类相图也适用. 计算用体系的其他物理性质参数列于表 1, 相图参数列于表 2. 为方便讨论, 计算结果中的过冷度有时以无量纲数 $\overline{\Delta T}$ (过冷度值与 mC_0 的比值, mC_0 亦即两共晶组成相在 C_E 成分时的结晶温度范围的平均值) 形式给出.

图 2 所示为对应于相图 1 的计算结果(μ_i 的单位为 $\text{m/s}\cdot\text{K}$, 下同), 图中 $\mu_i = \infty$ 即代表未考虑结晶动力学时的 TMK 模型. 随着 $\overline{\Delta T}$ 的增大, 共晶生长速度 V 持续上升, 但片间距 λ 则是先降后升. V 和 λ 的值与 TMK 模型相比, $\mu_i=1.5$ 时基本无区别, $\mu_i=0.15$ 时仅在高过冷度下表现出稍许差异, 明显的差别出现在 $\mu_i=0.015$, 特别是 $\mu_i=0.0015$ 的情况下. 尽管相同过冷度下的共晶生长速度因 μ_i 的减小而下降, 但片间距的最小值并不因动力学参数 μ_i 的变化而变化, 只是对应的过冷度位置有所不同. 需要特别指出的是, 共晶耦合生长的必要条件是两相前方液相中的溶质扩散能够稳定进行, 当过冷度接近共晶组成相的结晶温度范围时(即 $\overline{\Delta T}$ 趋于 1), 如果不考虑动力学过冷, 意味着稳定扩散的破坏, λ 发生快速上升, 因此 $\overline{\Delta T}=1$ 过去常被认为是共晶耦合生长的极限过冷度. 本文结果清楚地表明, 共晶耦合生长由于动力学因素的作用, 完全可以在 $\overline{\Delta T}>1$ 的情况下进行, 此时无量纲过冷度中超过 1 的那一部分作为动力学过冷而被消耗. 就相图 1 而言, $\mu_i=0.0015$ 对应的耦合生长的极限无量纲过冷度高达 3 左右. 图 2(c) 为不同 μ_i 值时动力学过冷

表 1 计算使用的物理参数

参数	值
T_E/K	1400
C_E (原子分数)/%	30
$a_\alpha^L/\text{m}\cdot\text{K}$	2.5×10^{-7}
$a_\beta^L/\text{m}\cdot\text{K}$	2.5×10^{-7}
$D/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$8\times 10^{-8}\exp(-5000/8.314T)$

表 2 计算所用的相图参数

序号	$m_\alpha=m_\beta/\text{K}\cdot(\text{原子分数}\%)^{-1}$	$\Delta C_\alpha=\Delta C_\beta$ (原子分数)/%	$\Delta T_0/\text{K}$
1	5	5	25
2	5	25	125
3	25	5	125
4	25	25	625

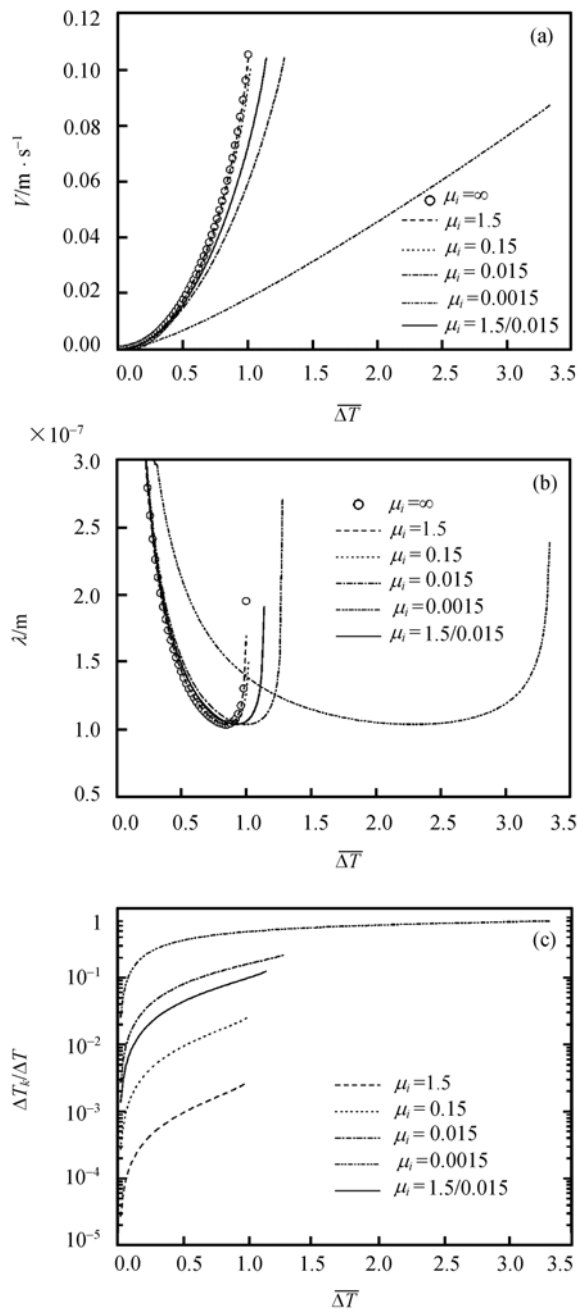


图 2 $m_\beta = m_\beta = 5$ K/原子分数%, $\Delta C_\alpha = \Delta C_\beta = 5$ 原子分数%时的共晶生长速度(a)、片间距(b)和动力学过冷度在总过冷度中所占比例(c)

度在总体过冷度中所占的比例, 该比例在 $\mu_i=0.015$ 时有百分之十几, $\mu_i=0.0015$ 时可高达百分之几十.

维持液相线斜率不变, 将 ΔC_l 从 5 增加到 25(原子百分数), ΔT_0 相应从 25 K 增加到 125 K(相图 2), V 和 λ 在过冷度增大时的变化趋势不变, 只是共晶耦合生长能够达到的最大速度增加约 2 倍, 片间距最小值减小约 1 倍, 但动力学过冷度在总过冷度中占的比例却有所降低. 减小 ΔC_α 和 ΔC_β , 增大液相线斜率, 但仍维持 ΔT_0 在 125 K(相图 3), 结果发现相同过冷度下的 V , λ 以及 ΔT_k 与 ΔT 之比值全部不变.

当液相线斜率和 C_0 均较大时, ΔT_0 迅速增大(相图 4). 由于深过冷下溶质的扩散能力显著降低, 导致 V 随 ΔT 的变化出现先增加后减小的现象(图 3), 但在生长速度出现极大值的地方, 片间距 λ 并未出现突变, 而是继续降低. 值得注意的是, 在这种宽结晶温度范围的相图中, 动力学效应对共晶耦合生长过冷度范围的扩大程度极其有限, 并且动力学过冷度在总过冷度中所占的比例也大幅度降低.

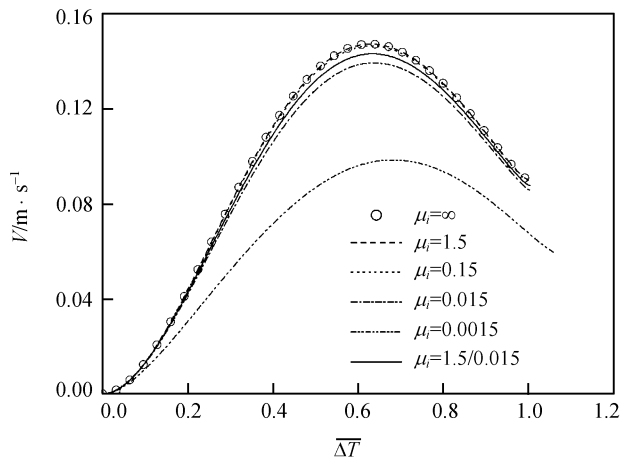


图 3 $m_\alpha=m_\beta=25\text{K/原子分数}\%$, $\Delta C_\alpha=\Delta C_\beta=25$ 原子分数%时的共晶生长速度

共晶耦合生长受溶质扩散过程的控制, 随过冷度上升, 片间距下降. 当片间距重新增大时即意味着耦合生长开始破坏, 所以不妨将 λ 最小时对应的过冷度作为耦合生长的极限过冷度, 现将此时对应的有关参数列于表 3, 同时也将相图 4 在生长速度极大值时的情况列入, 以进一步说明 μ_i 值大小和相图结构对动力学效应的影响. 可见, 当 μ_i 值的数量级在 0.15 以上时, 无论是在何种类型的相图中, 界面原子附着动力学对共晶生长过程的影响都较小. 但当 μ_i 值的数量级在 0.015 及其以下时, 动力学效应就非常明显了. 尤其是在共晶形成相的结晶温度范围较小时, 忽略动力学过冷的影响会导致非常大的误差.

在许多情况下, 共晶产物的相结构类型截然不同, 使其 μ 值相差较大. 本文

表 3 λ 和 V 取极值时对应的有关参数

相图序号	$\mu_\alpha(\mu_\beta)/\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	极值条件	$\overline{\Delta T}$ 的位置	$V/\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	λ/m	$\frac{\Delta T_k}{\Delta T}/\%$
1	$\infty(\infty)$	片间距极小	0.84	60.3	1.038×10^{-7}	0
	1.5(1.5)		0.84	60.0		0.19
	0.15(0.15)		0.86	60.9		1.89
	0.015(0.015)		1.00	59.7		15.92
	0.0015(0.0015)		2.28	53.9		63.08
	1.5(0.015)		0.92	59.8		8.75
2,3	$\infty(\infty)$	片间距极小	0.84	228.3	2.075×10^{-8}	0
	1.5(1.5)		0.84	227.5		0.14
	0.15(0.15)		0.86	229.5		1.43
	0.015(0.015)		0.96	218.7		12.15
	0.0015(0.0015)		1.66	154.1		49.38
	1.5(0.015)		0.90	224.4		6.69
4	$\infty(\infty)$	片间距极小	0.84	122.7	4.151×10^{-9}	0
	1.5(1.5)		0.84	122.6		0.02
	0.15(0.15)		0.84	121.8		0.15
	0.015(0.015)		0.85	115.3		1.44
	0.0015(0.0015)		0.92	78.9		9.08
	1.5(0.015)		0.85	118.9		0.76
	$\infty(\infty)$	生长速度极大	0.63	147.3	4.744×10^{-9}	0
	1.5(1.5)		0.63	147.2	4.745×10^{-9}	0.02
	0.15(0.15)		0.63	146.5	4.761×10^{-9}	0.25
	0.015(0.015)		0.64	139.4	4.790×10^{-9}	2.33
	0.0015(0.0015)		0.68	98.5	5.077×10^{-9}	15.41
	1.5(0.015)		0.63	143.1	4.786×10^{-9}	1.22

以 $\mu_\alpha=1.5$ 和 $\mu_\beta=0.015$ 为例进行了计算(结果见相关各图表),发现共晶生长的各参数位于共晶相的动力学参数都为 1.5 和 0.015 时的值之间,这一结果和前述已经指出的(23c)式仅表示共晶两相的加权平均过冷度是一致的. 必须指出,共晶两相的 μ_i 值不同(事实上也不可能绝对相等)时,它们各自的动力学过冷度是不等的,由此促使各自的溶质过冷和曲率过冷进行调整,从而维持总的过冷度相等.

3 结论

基于共晶生长的 JH 和 TMK 分析方法,建立了包含固液界面原子附着动力学效应的共晶生长理论模型,通过计算得到下述结论:

(i) 当共晶由动力学系数较大的相,如纯金属、半导体单质及它们的固溶体

组成时, 动力学效应基本可以忽略.

(ii) 当共晶组织含有动力学系数较小的相, 如金属间化合物、准晶及其他复杂结构的相时, 动力学对共晶生长的影响作用非常明显, 动力学过冷度在总过冷度中所占的比例可高达百分之几十.

(iii) 动力学效应可以扩大共晶耦合生长的过冷度范围.

(iv) 在同一共晶体系中, 动力学效应随生长速度的上升而增强. 但动力学效应的大小还和相图种类密切相关, 共晶组成相在共晶成分时的结晶温度范围越小, 动力学效应越明显.

参 考 文 献

- 1 Jackson K A, Hunt J D. Lamellar and rod eutectic growth. *Trans Metall Soc AIME*, 1966, 236: 1129~1142
- 2 Trivedi R, Magnin P, Kurz W. Theory of eutectic growth under rapid solidification conditions. *Acta Metall*, 1987, 35(4): 971~980[DOI]
- 3 Turnbull D. Metastable structure in metallurgy. *Metall Trans*, 1981, 12A: 695~708
- 4 Li M, Kuribayashi K. Nucleation-controlled microstructures and anomalous eutectic formation in undercooled Co-Sn and Ni-Si eutectic melts. *Metall Mater Trans*, 2003, 34A: 2999~3008
- 5 Pierantoni M, Gremaud M, Magnin P, et al. The coupled zone of rapidly solidified Al-Si alloys in laser treatment. *Acta Metall Mater*, 1992, 40(7): 1637~1644[DOI]
- 6 Wei B, Herlach D M, Sommer F. Rapid eutectic growth of undercooled metallic alloys. *J Mater Sci Lett*, 1993, 12: 1774~1777[DOI]
- 7 Herlach D M. Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts. *Mater Sci Eng*, 1994, R12(4-5): 177~272[DOI]
- 8 Liu R P, Volkmann T, Herlach D M. Undercooling and solidification of Si by electromagnetic levitation. *Acta Mater*, 2001, 49(3): 439~444[DOI]