

二元层片共晶凝固过程的特征尺度选择*

孟广慧^{1)†} 林鑫²⁾

1) (西安航空学院机械学院, 西安 710077)

2) (西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2013年10月13日收到; 2013年11月27日收到修改稿)

基于 Jackson 和 Hunt 二元规则共晶稳态生长理论, 在共晶两相的界面溶质守恒条件中引入密度修正项, 改进了共晶两相的界面溶质守恒条件. 在此基础上, 根据二元层片共晶常规凝固过程中层片组织稳态生长时 Gibbs 自由能的变化, 运用极值形态选择原理确定二元层片共晶凝固过程中层片间距特征尺度选择准则. 理论分析表明, 对于给定二元共晶合金, 在常规凝固条件下的层片间距选择通常为一有限区间. 此外, 理论分析还表明, 二元层片共晶稳态生长时其特征尺度的选择可以呈现超稳定性, 而且在给定的凝固条件下超稳定性只和给定合金系的物性参数有关. 将该形态选择准则分别运用于物性参数精确已知的 Al-Al₂Cu, Sn-Pb 和 CBr₄-C₂Cl₆ 合金系, 表明计算结果与实验结果相符合.

关键词: 凝固, 共晶, 层片间距, 超稳定性

PACS: 81.30.Fb, 64.70.D-

DOI: 10.7498/aps.63.068104

1 引言

共晶凝固是多相合金凝固过程中一类非常重要的相变过程, 在物理学领域, 共晶凝固是形态选择和不同形态间相互转化的典型范例^[1-5]. 此外, 共晶凝固也常用于非平衡条件下微观组织演化及形成机制的研究^[6,7]. 近年来, 基于不同算法的计算机数值模拟技术也应用于共晶凝固微观组织的计算模拟, 如 Monte Carlo 法^[8]、相场法^[9-11]、元胞自动机 (CA)^[12] 等. 在材料研究领域, 许多重要的材料制备都涉及共晶反应, 如金属/气体共晶定向凝固用于制备多孔材料^[13].

共晶合金常规凝固时, 由于热扩散速度远远大于溶质扩散速度, 因此, 共晶的生长主要是由溶质扩散所控制. 在给定凝固条件下, 要形成规则层片共晶组织结构要求两个固相以完全耦合的方式同时生长. 若只考虑溶质扩散, 共晶层片间距越小时, 液相中溶质沿固液界面方向扩散的距离越小, 从而所需溶质扩散的驱动力 (成分过冷) 就越小, 这

样有利于共晶相以耦合方式生长. 不过, 除了物质传输过程以外, 共晶生长还受到界面能的制约作用. 因此, 所形成的共晶层片间距不可能无限小. 对于能够形成规则共晶组织的合金系, 动力学过冷度非常小, 且合金成分对动力学过冷度的影响很小^[14,15], 可以忽略不计. 因此规则共晶生长理论主要考虑溶质扩散和界面能的共同作用.

Jackson 和 Hunt^[16] 考虑液相中的物质传输及界面能效应, 提出了经典的稳态二元共晶组织生长理论 (JH 模型). JH 模型假设共晶相界面前沿过冷度相等, 将二元规则共晶凝固过程形成的微观组织特征尺度与过程参数联系起来. 分析表明: 如果不引入形态选择准则, 在给定速度条件下, 特征尺度与过冷度之间不是单值的确定关系. 为此, JH 模型引用极值形态选择原理, 以单值确定特征尺度与过程参数间的对应关系. Magnin 和 Trivedi^[17] 在求解扩散方程的边界条件中引入了与凝固过程有关的修正因子, 在扩散边界条件中考虑了共晶两相密度的影响, 因而使得理论适用范围更广. Magnin 和 Trivedi 的理论分析结果表明, 对于规则共晶, 其修

* 国家自然科学基金 (批准号: 50971102, 50201012) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mghxu@hotmail.com

正后的结果与 JH 模型非常接近, 而非规则共晶差别较大.

JH 模型给出了两个重要信息: 稳态共晶生长其特征尺度分布为一有限区间; 且该区间下限和上限层片间距的平方与凝固速度的乘积均为常数. 后续的形态选择实验均证实规则共晶的层片间距选择为一有限区间. Langer 及合作者 [18,19] 基于 JH 模型的界面扰动分析表明: 在长波扰动情况下, 极值形态选择原理所确定的层片间距对应于层片间距选择区间的下限. 近年来, 实验及相关相场模拟发现规则共晶的特征尺度选择存在超稳定性 [20-22], 即规则共晶的特征尺度选择可以明显小于极值形态选择原理所确定的特征值. 因此, 有必要对极值条件下的规则共晶生长做进一步分析. 对于层片共晶, 文献 [17] 与 JH 模型的分析结果极为接近. 因此, 为方便理论分析, 本文采用 JH 模型并考虑共晶相密度不同的情况, 在极值条件下确定规则层片共晶合金凝固过程层片的特征尺度选择问题.

2 理论分析

凝固过程的驱动力为系统自由能的降低. 常规的凝固是在恒压条件下进行, 因此, 可以用 Gibbs 自由能的减少来描述凝固过程驱动力的大小. 对于纯物质, 凝固过程的驱动力可以表述为 [23]

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_m} - \int_T^{T_m} \Delta C_p(T) dT + T \int_T^{T_m} \frac{\Delta C_p(T)}{T} dT, \quad (1)$$

式中, ΔC_p 为液相和固相比热的差值. 若已知 ΔH 和 ΔC_p , 上式也适用于计算合金凝固过程的 Gibbs 自由能变化 [24]. 当过冷度较小时, (1) 式中的后两项近似为 $\Delta C_p(\Delta T)^2/2T_m$, 与式中的第一项相比可以忽略, (1) 式可以简化为

$$\Delta G = \Delta S \Delta T, \quad (2)$$

(2) 式表明, 可以通过过冷度来描述凝固过程的驱动力的大小.

通常凝固条件下, 共晶凝固的界面平均过冷度都较小. 二元共晶凝固的特点是两个不同的固相 (记为 α 相和 β 相) 同时从同一熔体中生长, 这样, 共晶凝固过程的自由能变化可以用下式确定:

$$\Delta G = f_\alpha \Delta T_\alpha \Delta S_\alpha + f_\beta \Delta T_\beta \Delta S_\beta, \quad (3)$$

式中, f_α 和 f_β 分别为 α 相和 β 相的体积分数, ΔS_α 和 ΔS_β 是 α 相和 β 相在凝固过程的熵变, ΔT_α 和 ΔT_β 是 α 相和 β 相界面前沿液相的平均过冷度.

考虑 α 相和 β 相密度不同, 两相体积分数比可以应用杠杆原理确定 [25]:

$$\xi = \frac{f_\beta}{f_\alpha} = \frac{(C_0 - C_\alpha)\rho_\alpha}{(C_\beta - C_0)\rho_\beta}, \quad (4)$$

式中, C_0 为给定合金系的成分, C_α 和 C_β 分别为 α 相和 β 相的固溶度, ρ_α 和 ρ_β 分别为 α 相和 β 相的密度.

为了确定共晶相凝固界面前沿的平均过冷度和凝固过程中的有效熵变, 首先需要确定固液界面处的液相成分. 常规凝固条件下, 液相中溶质浓度场由下式确定 [16]:

$$C(x, z) = C_0 + B_0 e^{-\frac{2n\pi}{\lambda}z} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{2n\pi x}{\lambda}\right) e^{-\frac{2n\pi}{\lambda}z}, \quad (5)$$

式中, D 是溶质在液相中的扩散系数, 坐标 z 和 x 分别为共晶生长方向和固液界面方向, B_0 和 B_n 是 Fourier 系数.

考虑共晶相密度不同时, Fourier 系数 B_0 可由下式确定 [25]:

$$-D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = V \delta_\alpha (1 - k_\alpha) C(x, 0) \quad 0 \leq x \leq L_\alpha, \quad (6a)$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = V \delta_\beta (1 - k_\beta) C(x, 0) \quad L_\alpha < x \leq L_\alpha + L_\beta, \quad (6b)$$

式中,

$$\delta_\alpha = \frac{\rho_\alpha}{\bar{\rho}}, \quad \delta_\beta = \frac{\rho_\beta}{\bar{\rho}},$$

$$\bar{\rho} = f_\alpha \rho_\alpha + f_\beta \rho_\beta,$$

$C(x, 0)$ 是沿 α 相或 β 相界面处的溶质浓度, $k_\alpha (< 1)$ 和 $k_\beta (> 1)$ 是 α 相或 β 相的溶质分配系数, L_α 和 L_β 分别为 α 相或 β 相的半个层片宽度.

将 (5) 式代入 (6a) 和 (6b) 式, 然后在半个层片间距宽度范围内, 即 $(0, \lambda/2)$, 积分可得

$$B_0(1 - \Theta) = C_0 \Theta + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\pi} B_n (\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta) \times \sin(n\pi f_\alpha), \quad (7)$$

式中,

$$\Theta = f_\alpha \Lambda_\alpha + f_\beta \Lambda_\beta,$$

$$\begin{aligned} \Lambda_\alpha &= \delta_\alpha(1 - k_\alpha), \\ \Lambda_\beta &= \delta_\beta(1 - k_\beta). \end{aligned}$$

为求解 Fourier 系数 B_n , 需假设 $C(x, 0)$ 近似为 C_E , 否则该系数无法求得解析解. 实际上, 通过对层片共晶凝固过程溶质边界层的分析, 发现固液界面前沿的液相平均成分与共晶成分非常接近^[26]. 在该假设条件下可以由 (6a) 和 (6b) 式确定系数 B_n 为

$$B_n = \frac{\lambda V}{(n\pi)^2 D} \Delta C \sin(n\pi f_\alpha), \quad (8)$$

式中, ΔC 为 α 相和 β 相的混溶间隙. 当两个固相密度不同时, ΔC 可由下式确定^[17]

$$\Delta C = \frac{\rho_\alpha(C_E - C_\alpha) + \rho_\beta(C_\beta - C_E)}{\bar{\rho}}. \quad (9)$$

将 (8) 式代入 (7) 式可得

$$B_0 = C_0 \frac{\Theta}{1 - \Theta} + \lambda \Delta C P \frac{V(\Lambda_\alpha - \Lambda_\beta)}{D(1 - \Theta)}, \quad (10)$$

式中,

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \sin(n\pi f_\alpha).$$

由此可得 α 相和 β 相凝固界面前沿液相的平均成分为

$$\bar{C}_{L\alpha} = \frac{C_0}{1 - \Theta} + \lambda \Delta C P \frac{V(1 - \Lambda_\beta)}{Df_\alpha(1 - \Theta)}, \quad (11a)$$

$$\bar{C}_{L\beta} = \frac{C_0}{1 - \Theta} - \lambda \Delta C P \frac{V(1 - \Lambda_\alpha)}{Df_\beta(1 - \Theta)}. \quad (11b)$$

如果考虑界面的平均曲率过冷^[11], 则界面处 α 相和 β 相的平均过冷度为

$$\begin{aligned} \Delta T_\alpha &= m_\alpha \left[\frac{C_0}{1 - \Theta} - C_E + \lambda \Delta C P \frac{V(1 - \Lambda_\beta)}{Df_\alpha(1 - \Theta)} \right] \\ &\quad + 2(1 + \xi) \frac{a_\alpha}{\lambda}, \end{aligned} \quad (12a)$$

$$\begin{aligned} \Delta T_\beta &= m_\beta \left[C_E - \frac{C_0}{1 - \Theta} + \lambda \Delta C P \frac{V(1 - \Lambda_\alpha)}{Df_\beta(1 - \Theta)} \right] \\ &\quad + 2 \left(1 + \frac{1}{\xi} \right) \frac{a_\beta}{\lambda}, \end{aligned} \quad (12b)$$

式中, m_α 和 m_β 分别为 α 相和 β 相的液相线斜率,

$$a_\alpha = \Gamma_\alpha \sin \theta_\alpha,$$

$$a_\beta = \Gamma_\beta \sin \theta_\beta,$$

式中, Γ_α 和 Γ_β 分别为 α 相和 β 相的 Gibbs-Thomson 系数, θ_α 和 θ_β 分别为 α 相和 β 相在三相点处的接触角.

在常规凝固条件下, 凝固过程中 α 相和 β 相的有效熵变可由下式确定^[27]:

$$\Delta S_\alpha = \frac{R(T_E - \Delta T_{D\alpha})(\bar{C}_\alpha^m - \bar{C}_{L\alpha}^m)}{m_\alpha \Omega_\alpha \bar{C}_{L\alpha}^m (1 - \bar{C}_{L\alpha}^m)}, \quad (13a)$$

$$\Delta S_\beta = \frac{R(T_E - \Delta T_{D\beta})(\bar{C}_\beta^m - \bar{C}_{L\beta}^m)}{m_\beta \Omega_\beta \bar{C}_{L\beta}^m (1 - \bar{C}_{L\beta}^m)}, \quad (13b)$$

式中, R 为气体常数, T_E 为共晶温度, $\Delta T_{D\alpha}$ 和 $\Delta T_{D\beta}$ 分别为 α 相和 β 相界面前沿液相的成分过冷, \bar{C}_α^m 和 \bar{C}_β^m 分别为界面处以摩尔分数表示的 α 相和 β 相平均成分, $\bar{C}_{L\alpha}^m$ 和 $\bar{C}_{L\beta}^m$ 分别为界面处以摩尔分数表示的 α 相和 β 相界面前沿液相平均成分, Ω_α 和 Ω_β 分别为 α 相和 β 相的摩尔体积. 以摩尔分数表示的液相平均成分与前述以质量百分数表示的平均成分可以由下式进行换算:

$$\bar{C}_{L\alpha} = \frac{\bar{C}_{L\alpha}^m M}{\bar{C}_{L\alpha}^m M + (1 - \bar{C}_{L\alpha}^m) M_s} \times 100\%, \quad (14a)$$

$$\bar{C}_{L\beta} = \frac{\bar{C}_{L\beta}^m M}{\bar{C}_{L\beta}^m M + (1 - \bar{C}_{L\beta}^m) M_s} \times 100\%, \quad (14b)$$

式中, M 和 M_s 分别为溶质和溶剂的摩尔质量.

(13a) 和 (13b) 式可以整理为

$$\Delta S_\alpha = \frac{R(1 - k_\alpha) \bar{C}_{L\alpha}^m}{\Omega_\alpha (1 - \bar{C}_{L\alpha}^m)}, \quad (15a)$$

$$\Delta S_\beta = \frac{R(k_\beta - 1) \bar{C}_{L\beta}^m}{\Omega_\beta (1 - \bar{C}_{L\beta}^m)}. \quad (15b)$$

考虑由 A 和 B 两种组元构成的二元共晶, 如果凝固界面前沿的 A 组元过多, 只要共晶相以稳态方式生长, 则 α 相在 α 相和 β 相的边界处消耗 β 相生长, B 组元过多时则相反^[28]. 此外, 如果共晶以耦合的方式生长, 则 $\bar{C}_{L\alpha}$ 和 $\bar{C}_{L\beta}$ 与共晶成分非常接近^[17]. 这意味着 ΔS_α 和 ΔS_β 在常规凝固过程中近似为常数.

如果共晶在稳态条件下生长, 在给定的条件下若没有外界干扰, 共晶凝固过程中自由能的降低将用于液相中溶质的扩散和共晶相之间新界面的形成. 在给定凝固条件下, 当共晶处于稳态生长时, 凝固界面某处的层片间距增大时, 与之相伴的是在界面其他某处的层片间距将减小. 在层片间距增大的区域, 用于驱动溶质扩散的 Gibbs 自由能将增大. 同时, 由于层片间距增大, 单位体积内新形成的共晶相界面将减少, 用于共晶相新形成界面的 Gibbs 自由能将相应减少. 在层片间距减小的区域则与之相反. 因此, 在没有外界扰动的情况下, 共晶层片间距的调整不会使得系统 Gibbs 自由能增大.

由 (2) 式有, 当熵变为常数时, Gibbs 自由能的变化与过冷度成正比关系. 根据极值形态选择原理, 在最小过冷度条件下凝固界面处层片间距的调整应满足

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \lambda} = 0. \quad (16)$$

根据 (3) 式可得

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \lambda} = f_{\alpha} \Delta S_{\alpha} \frac{\partial \Delta T_{\alpha}}{\partial \lambda} + f_{\beta} \Delta S_{\beta} \frac{\partial \Delta T_{\beta}}{\partial \lambda}. \quad (17)$$

在二元共晶凝固过程中, 共晶相体积分数和共晶相有效熵变存在如下关系 [27]:

$$\frac{f_{\alpha}}{f_{\beta}} = -\frac{m_{\beta} \Delta S_{\beta}}{m_{\alpha} \Delta S_{\alpha}}. \quad (18)$$

因为共晶相体积分数只能取正值且共晶相的液相线斜率比值为负值, 由此可知, 二元共晶凝固过程中共晶相的有效熵变值的符号相同. 此外, 二元层片共晶生长分析表明, 通常 $\frac{\partial \Delta T_{\alpha}}{\partial \lambda}$ 和 $\frac{\partial \Delta T_{\beta}}{\partial \lambda}$ 不在同一层片间距处同时为零 [29], 根据上述分析可知, 当 $\frac{\partial \Delta G}{\partial \lambda} = 0$ 时, 共晶层片间距的调整应使得 $\frac{\partial \Delta T_{\alpha}}{\partial \lambda}$ 和 $\frac{\partial \Delta T_{\beta}}{\partial \lambda}$ 值的符号不同, 即

$$\frac{\partial \Delta T_{\alpha}}{\partial \lambda} \frac{\partial \Delta T_{\beta}}{\partial \lambda} < 0, \quad (19)$$

(19) 式中的界面过冷度对层片间距的导数项可由 (12a) 和 (12b) 式得到. 此外, 根据 JH 模型可得极值条件下成分过冷与曲率过冷相等. 这样, 层片间距的调整不会远离极值条件, 加之 α 相和 β 相间体积分数的存在相互制约关系, 由此可知, 共晶层片间距的选择范围由下式确定:

$$\lambda_m < \lambda < \lambda_M, \quad (20)$$

式中,

$$\lambda_m = \min(\lambda_{\alpha}, \lambda_{\beta}),$$

$$\lambda_M = \max(\lambda_{\alpha}, \lambda_{\beta}),$$

式中, λ_{α} 和 λ_{β} 分别为 α 相和 β 相极值层片间距, 即 α 相和 β 相最小过冷度所对应的层片间距. 由 (12a) 和 (12b) 式可得

$$\lambda_{\alpha} = \left[\frac{2D}{V\Delta CP} \frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} \frac{(1-\Theta)}{(1-\Lambda_{\beta})} \right]^{1/2}, \quad (21a)$$

$$\lambda_{\beta} = \left[\frac{2D}{V\Delta CP} \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}} \frac{(1-\Theta)}{(1-\Lambda_{\alpha})} \right]^{1/2}, \quad (21b)$$

因此, 层片共晶凝固过程中其特征尺度的分布区间宽度为

$$|\lambda_{\alpha} - \lambda_{\beta}| = \left[\frac{2D(1-\Theta)}{V\Delta CP} \right]^{1/2} \left| \left[\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}(1-\Lambda_{\beta})} \right]^{1/2} - \left[\frac{a_{\beta}}{m_{\beta}(1-\Lambda_{\alpha})} \right]^{1/2} \right|, \quad (22)$$

(22) 式表明, 层片共晶凝固过程中其层片选择区间随凝固速度的增大而减小, 且给定凝固速度条件下, 该分布区间仅与给定合金的物性参数有关.

3 结果与讨论

显而易见, Θ 随着 C_0 的增大而单调减小, 且其最大值为

$$\Theta = \frac{f_{\alpha} \rho_{\alpha} (C_E - C_{\alpha})}{(f_{\alpha} \rho_{\alpha} + f_{\beta} \rho_{\beta}) C_E}. \quad (23)$$

由 (23) 式可得

$$\frac{1-\Theta}{1-\Lambda_{\beta}} < 1, \quad (24a)$$

$$\frac{1-\Theta}{1-\Lambda_{\alpha}} > 1. \quad (24b)$$

由此可知

$$\lambda_{\alpha} < \left(\frac{2D}{V\Delta CP} \frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^{1/2}, \quad (25a)$$

$$\lambda_{\beta} > \left(\frac{2D}{V\Delta CP} \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}} \right)^{1/2}. \quad (25b)$$

而 JH 模型中的极值层片间距为 [16]

$$\lambda_{JH} = \left[\frac{2D}{V\Delta CP} \left(f_{\beta} \frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} + f_{\alpha} \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}} \right) \right]^{1/2}. \quad (26)$$

二元共晶耦合生长时, 求解 (21a) 式和 (21b) 式可遇到两种不同情形: 1) $\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} \leq \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}}$;

2) $\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} > \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}}$.

情形 1): $\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} \leq \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}}$

当 $\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} < \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}}$ 时, 显然有

$$\left(\frac{2D}{V\Delta CP} \frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^{1/2} < \lambda_{JH} < \left(\frac{2D}{V\Delta CP} \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}} \right)^{1/2}. \quad (27)$$

当 $\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} = \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}}$ 时, 有

$$\lambda_{JH} = \left(\frac{2D}{V\Delta CP} \frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^{1/2} = \left(\frac{2D}{V\Delta CP} \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}} \right)^{1/2}. \quad (28)$$

这表明, 当 $\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}}$ 不大于 $\frac{a_{\beta}}{m_{\beta}}$ 时, λ_{JH} 总大于 λ_{α} 而小于 λ_{β} , 即

$$\lambda_{\alpha} < \lambda_{JH} < \lambda_{\beta}. \quad (29)$$

情形 2): $\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} > \frac{a_{\beta}}{m_{\beta}}$

在这种情形下, 问题变得比较复杂, 因为在这种情形下可能会存在一个特殊点满足 $\lambda_{\text{JH}} = \lambda_{\alpha} = \lambda_{\beta}$. 这个特殊点由下式确定

$$\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} = \frac{(1 - A_{\beta})a_{\beta}}{(1 - A_{\alpha})m_{\beta}}. \quad (30)$$

否则, 如果 $\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} < \frac{(1 - A_{\beta})a_{\beta}}{(1 - A_{\alpha})m_{\beta}}$, (29) 式仍然成立.

如果 $\frac{a_{\alpha}}{m_{\alpha}} > \frac{(1 - A_{\beta})a_{\beta}}{(1 - A_{\alpha})m_{\beta}}$, 则

$$\lambda_{\beta} < \lambda_{\text{JH}} < \lambda_{\alpha}. \quad (31)$$

根据上述分析可知, 除满足 (30) 式外, 层片间

距可以选择小于 JH 模型极值层片间距而表现出超稳定性.

在层片共晶实验研究工作中经常用到物性参数精确已知的 Al-Al₂Cu, Sn-Pb 和 CBr₄-C₂Cl₆ 二元合金系. 这些合金系的物性参数示于表 1 [30-32]. 图 1 (a) 和 (b) 分别为根据本文的形态选择准则计算共晶成分 Al-Al₂Cu 合金和 Sn-Pb 合金的 λ_{α} 和 λ_{β} 及根据 JH 模型计算的 λ_{JH} 随着凝固速度的变化曲线. 图中的实心圆和空心圆分别为文献 [30, 31] 中实验测得的相对对应合金系在相应实验条件下的最大和最小层片间距. 从图 1 可知, 计算所得结果与实验结果相符合.

表 1 不同共晶合金系物性参数 [30-32]

合金系	m_{α} /(K/wt%)	m_{β} /(K/wt%)	C_E /wt%	Γ_{α} /K· μm	Γ_{β} /K· μm	θ_{α} /(°)	θ_{β} /(°)	C_{α} /wt%	C_{β} /wt%	ρ_{α} /g·cm ⁻³	ρ_{β} /g·cm ⁻³	D / $\mu\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Al-Al ₂ Cu ^[30]	-4.6	3.8	32.7	0.24	0.055	65	55	5.65	52.5	2.5	4.0	2800
Sn-Pb ^[31]	-0.83	2.43	38.1	0.079	0.048	65	35	2.5	81.0	7.3	10.3	1100
CBr ₄ -C ₂ Cl ₆ ^[32]	-1.48	2.16	8.4	0.08	0.114	60	55	5.08	16.18	3.09	2.75	827

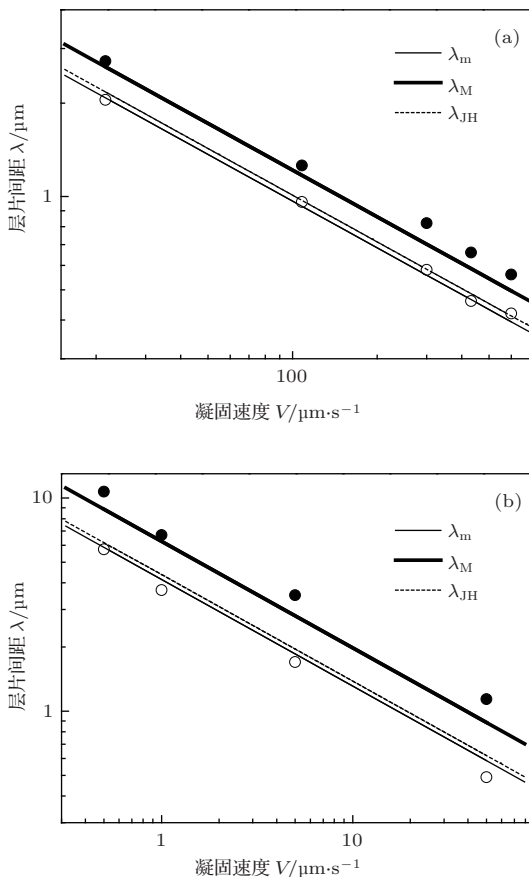


图 1 计算所得 λ_{α} , λ_{β} , λ_{JH} 随凝固速度变化及其与实验结果的比较, 其中实心圆和空心圆分别表示相应实验条件下的最大和最小层片间距 (a) Al-Al₂Cu 合金, 实验结果引自文献 [30]; (b) Sn-Pb 合金, 实验结果引自文献 [31]

CBr₄-C₂Cl₆ 透明合金系实验和相场法研究表明, 当该合金系在低速凝固时, 层片间距的形态选择表现出超稳定性, 即稳态生长的共晶层片可以选择在明显小于极值形态选择原理所确定的间距值范围内 [20,22]. 相场法使用松弛 Cahn 的层片垂直于固液界面生长的假设来解释该合金系的共晶层片间距选择的超稳定性 [20]. 图 2 所示为根据本文分析计算所得在凝固速度为 0.25 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时 CBr₄-C₂Cl₆ 共晶合金的 ΔT_{α} , ΔT_{β} 和根据 JH 模型计算所得的固液界面前沿平均过冷度 (ΔT_{JH}) 随层片间距的变化关系曲线. 图 2 同时也给出该凝固速度条件下的 λ_{α} , λ_{β} 和 λ_{JH} . 根据本文分析的计算结果, 在凝固速度为 0.25 $\mu\text{m}/\text{s}$ 时, CBr₄-C₂Cl₆ 共晶合金的层片间距分布范围为 21.1 μm 到 38.0 μm 之间, 实验结果为 20—35 μm 之间 [19], 计算结果与实验结果近似符合. 而 JH 模型给出的极值层片间距值为 30.3 μm , 显然, 在该凝固条件下, 层片间距的选择表现出超稳定性.

实际上大多数的共晶凝固实验研究所采用的都是体积试样. 在相同凝固条件下, 体积试样中共晶层片间距明显小于准二维的薄试样 [33,34]. 此外, 在体积试样中影响共晶层片间距选择的线缺陷始终存在 [35]. 在上述三种合金系中, 只有 CBr₄-C₂Cl₆ 共晶合金是在准二维条件下进行的实验研究, 因此, 明显的超稳定性仅在该合金系中得到

体现.

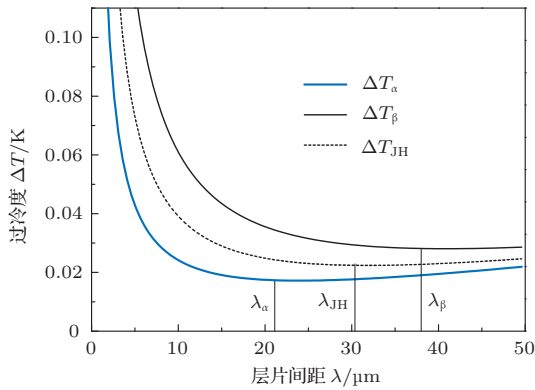


图2 凝固速度为0.25 μm/s时 CBr₄-C₂Cl₆ 共晶合金过冷度随层片间距变化关系, 图中竖线为相对应的层片间距值

4 结 论

基于 JH 模型考虑共晶相密度不同, 对二元规则层片共晶凝固极值形态选择原理进行分析. 结果表明, 在常规凝固条件下, 除了满足 (30) 式的特殊情形外, 给定二元共晶合金系的层片特征尺度选择通常为有限区间. 给定凝固速度的条件下, 合金系所选择层片间距区间的大小仅取决于给定合金的物性参数, 且该区间范围随凝固速度的增大而减小. 此外, 理论分析还表明, 在不满足 (30) 式时, 层片共晶的层片间距的选择存在超稳定性, 而且在给定凝固速度的条件下, 超稳定性仅与给定合金系的物性参数有关. 将本文理论分析所得的层片共晶凝固特征尺度选择准则分别应用于物性参数精确已知的 Al-Al₂Cu, Sn-Pb 和 CBr₄-C₂Cl₆ 合金系, 计算结果与相应条件下的实验结果相符合.

参考文献

[1] Pusztai T, Rátkai L, Szállás A, Gránásy L 2013 *Phys. Rev. E* **87** 032401
 [2] Clopet C R, Cochrane R F, Mullins A M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 031906
 [3] Bai B B, Lin X, Wang L L, Wang X B, Wang M, Huang W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 218103 (in Chinese)[白贝贝, 林鑫, 王理林, 王贤斌, 王猛, 黄卫东 2013 物理学报 **62** 218103]
 [4] Wang L, Wang N, Ji L, Yao W J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 216801 (in Chinese)[王雷, 王楠, 冀林, 姚文静 2013 物理学报 **62** 216801]

[5] Liu J M, Liu Z G, Wu Z C 1993 *Chin. Phys.* **2** 782
 [6] Zhao S, Li J F, Liu L Zhou Y H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1917
 [7] Liu X R, Cao C D, Wei B B 2003 *Chin. Phys.* **12** 1266
 [8] Wang W M, Niu Y C, Chen J H, Bian X F, Liu J M 2004 *Chin. Phys. B* **13** 1520
 [9] Yang Y J, Wang J C, Zhang Y X, Zhu Y C, Yang G C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2797 (in Chinese)[杨玉娟, 王锦程, 张玉祥, 朱耀产, 杨根仓 2009 物理学报 **58** 2797]
 [10] Lewis D, Pusztai T, Gránásy L, Warren J, Boettinger W 2004 *JOM* **56** 34
 [11] Zhu Y C, Wang J C, Yang G C, Zhao D W 2007 *Chin. Phys.* **16** 805
 [12] Wu M W, Xiong S M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 058103 (in Chinese)[吴孟武, 熊守美 2011 物理学报 **60** 058103]
 [13] Li X M, Li W Q, Jin Q L, Zhou R 2013 *Chin. Phys. B* **22** 078701
 [14] Jackson K A 1958 *Can. J. Phys.* **36** 683
 [15] Kramer J J, Tiller W A 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 257
 [16] Jackson K A, Hunt J D 1966 *Trans. AIME* **236** 1129
 [17] Magnin P, Trivedi R 1991 *Acta Metall.* **39** 453
 [18] Langer J S 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1023
 [19] Datye V, Langer J S 1981 *Phys. Rev. B* **24** 4155
 [20] Akamatsu S, Plapp M, Faivre G, Karma A 2004 *Metall. Mater. Trans. A* **35** 1815
 [21] Akamatsu S, Bottin-Rousseau S, Perrut M, Faivre G, Witusiewicz V T, Sturz L 2007 *J. Cryst. Growth* **299** 418
 [22] Akamatsu S, Plapp M, Faivre G, Karma A 2002 *Phys. Rev. E* **66** 030501(R)
 [23] Baker J C, Cahn J W 1971 *Thermodynamics of Solidification* in: Hughel T J, Boiling G F (eds) *Solidification* (Ohio: ASM, Metals Park) p23
 [24] Herlach D M 1994 *Mater. Sci. Eng. R* **12** 177
 [25] Kim K B, Liu J, Marasli N, Hunt J D 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 2143
 [26] Meng G H, Lin X, Huang W D 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 1176 (in Chinese)[孟广慧, 林鑫, 黄卫东 2007 金属学报 **43** 1176]
 [27] Meng G H, Lin X, Huang W D 2008 *Mater. Lett.* **62** 984
 [28] Hunt J D, Lu S Z 1994 *Handbook of Crystal Growth. Vol.2, Part B: Bulk Crystal Growth: Growth Mechanism and Dynamics* (Amsterdam: North Holland) p1111
 [29] Meng G H, Lin X, Huang W D 2007 *J. Mater. Sci. Technol.* **23** 851
 [30] Ourdjini A, Liu J 1994 *Mater. Sci. Technol.* **10** 312
 [31] Liu J, Elliott R 1995 *Metall. Mater. Trans. A* **26** 471
 [32] Liu J, Elliott R 1995 *J. Cryst. Growth* **148** 406
 [33] Cline H E 1984 *Metall. Trans. A* **15** 1013
 [34] Akamatsu S, Bottin-Rousseau S, Faivre G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 175701
 [35] Double D D 1973 *Mater. Sci. Eng.* **11** 325

Characteristic scale selection of lamellar spacings in binary eutectic solidification*

Meng Guang-Hui^{1)†} Lin Xin²⁾

1) (Department of Mechanical Engineering, Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

2) (State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 13 October 2013; revised manuscript received 27 November 2013)

Abstract

The lamellar spacing, which is formed by solidified melt of eutectic or near-eutectic composition, plays a very important role in determining the properties of final products. In this study, the lamellar spacing of eutectic growth in steady-state is predicted by the method which is established based on the classical Jackson-Hunt theory, and completed by considering the free energy change during eutectic solidification at small undercooling. The density difference between the solid phases is also considered when calculating the diffusion field in the liquid. It is found that a band of lamellar spacings would be generally selected for a given alloy under fixed growth conditions. In addition, the lamellar spacing can be morphologically stable below the minimum undercooling value, and this overstabilization is only dependent on the intrinsic characteristic properties of a given system at a fixed growth velocity. The analysis results are found to be in reasonable agreement with experimental data of Al-Al₂Cu, Sn-Pb and CBr₄-C₂Cl₆ systems available from the literature.

Keywords: solidification, eutectic, lamellar spacing, overstability

PACS: 81.30.Fb, 64.70.D-

DOI: 10.7498/aps.63.068104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50971102, 50201012).

† Corresponding author. E-mail: mghxu@hotmail.com