

定向快凝中的晶态不稳定性

杜嘉陵

(贵州工业大学热工实验室, 贵阳 550003)

(1998 年 10 月 5 日收到; 1998 年 11 月 13 日收到修改稿)

以热力学相容方式, 使偏析系数和界面温度与界面速度相关, 把非平衡影响与平面峰面的线性稳定性分析结合起来. 改变了细胞晶型绝对稳定界限. 形成一种新的振荡不稳定, 导致固体中出现溶质带, 它的绝对稳定界限由溶质原子捕集和附着运动确定. 分析结果与实验一致.

PACC: 8130F; 8110F; 6470

1 引 言

当二元低合金在快速凝固速度下进行定向凝固时, Mullins 和 Sekerka^[1]所作的固/液界面上局部平衡假定不再有效. 局部平衡的偏离主要反映在偏析系数 k 和界面温度 T_i 上. Boettinger 等^[2,3]结合 Aziz^[4]的非平衡偏析模型, 导出了界面温度随速度相关偏析系数变化的热力学相容模型. 这个新模型, 通过参数 β_0 把偏析系数 k 和液相线斜率 m 与牵引速度 v 联系起来, 通过参数 v_0 把运动过冷与牵引速度联系起来. 本文结合 Boettinger 等^[2,3]的模型, 对二元低合金定向快凝中平面固/液峰面进行了线性稳定性分析. 目的在于为现有实验结果提供一种解释.

2 数学描述

为了简化问题, 假定: 1) 固体中无溶质扩散; 2) 固体和液体中热导率相等; 3) 不计潜热; 4) 热扩散可从问题中分离出去. 由于温度场与浓度场分离, 温度场 T 总可写成

$$T = T_0 + Gz, \quad (1)$$

其中 T_0 为界面参考温度, G 为界面处温度梯度.

根据 Boettinger 等的模型, 造成固/液界面处平衡相图偏离的非平衡条件可用两个响应函数来概括. 一个给出局部界面温度 $T_i^* = T^*(v^*, c_l^*) + (T_m \mathcal{V} L) K$; (2)

另一个给出固体中局部溶质浓度 $c_s^* = c_l^* k(v^*)$, (3)

其中 c_s^* , c_l^* 分别为固体和液体中界面浓度; v^* 为局部界面速度; $T^*(v^*, c_l^*)$ 为温度响应函数; T_m 为纯物质的熔点; $\mathcal{V} L$ 为毛细常量; K 为界面平均曲率的 2 倍, $K = h_{xx} (1 + h_x^2)^{-3/2}$; $k(v^*)$ 为偏析系数响应函数. (3) 式中响应函数模型, 即 k 随 v^* 的变化关系已由 Aziz^[4]提出. 在低溶质浓度下, 对于原子级粗糙界面的连续生长, 响应函数为

$$k(v^*) = (k_E + \beta_0 v^*) / (1 + \beta_0 v^*), \quad (4)$$

其中 β_0 是原子间距离 δ_i 与界面扩散系数 D_i 之比, 通常 $1/\beta_0$ 的大小为 $5 \text{ m/s}^{[2]}$.

当界面为平面时($v^* = v$), 应用热力学理论, Boettinger 等^[2,3] 导出了相应的响应函数为

$$T^*(v, c_1^*) = T_m + m(v)c_1^* - \frac{m_e}{(k_e - 1)} \frac{v}{v_0}, \quad (5a)$$

而
$$m(v) = m_e \left[1 - \frac{1}{k_e - 1} [k_e - k(v)[1 - \ln(k(v)/k_e)]] \right], \quad (5b)$$

其中 m_e 为液相线平衡斜率, v 为平面界面速度. (5a) 式等号右端最后一项表示附着运动的影响. 参数 v_0 是晶化速度上限, 通常具有声速的量级. (5b) 式反映了非平衡偏析引起的液相线斜率的变化.

若界面不是平面, $z = h(x, t)$, 在没有严格推导的方程代替 Gibbs-Thomson 方程的情况下, 假定

$$T_i^* = T^*(v^*, c_1^*) + (T_m \nabla/L)K, \quad (6)$$

其中非平面界面速度
$$v^* = (v + h_t)(1 + h_x^2)^{-1/2} \quad (7)$$

代替了平面界面速度 v .

用空间比尺 $\delta_1 = D/v$ 和时间比尺 $\delta_t = D/v^2$ 对方程组无量纲化, 这里 D 为液体中溶质的扩散系数. 液体中无量纲溶质浓度定标为

$$c = (c^* - c_\infty/k_e)((k_e - 1)c_\infty/k_e)^{-1}, \quad (8)$$

c_∞ 为远离界面的溶质浓度, $*$ 表示有量纲量. 为方便起见, 这里分析二维问题, 所得结果可以推广到三维情况. 定标后关于溶质浓度场 c 和界面挠度 $h(x, t)$ 的控制方程如下:

$$z > h(x, t) \text{ 液体中} \quad \Delta^2 c + c_z = c_t, \quad (9a)$$

$z = h(x, t)$ 界面上溶质守恒,

$$c_z - h_x c_x - (1 + h_t)[(k_e - 1)c + 1]/[k(v) - 1](k_e - 1)^{-1} = 0, \quad (9b)$$

$z = h(x, t)$ 界面上温度条件,

$$M^{-1}h + \mu(v - 1) - \frac{\Gamma h_{xx}}{(1 + h_x^2)^{3/2}} - c\tilde{m}(v) - \frac{k_e}{(k_e - 1)} \left[\frac{\tilde{m}(v)}{k_e} - \frac{\tilde{m}(1)}{k} \right] = 0, \quad (9c)$$

$$z \rightarrow \infty \text{ 远离界面处} \quad c \rightarrow 1, \quad (9d)$$

其中

$$\tilde{m}(v) = 1 - (k_e - 1)^{-1} \{k_e - k(v)[1 - \ln(k(v)/k_e)]\}, \quad (10)$$

$$v = (1 + h_t)(1 + h_x^2)^{-1/2}, \quad (11)$$

$$k(v) = (k_e + \beta v)(1 + \beta v)^{-1}, \quad (12)$$

$$\bar{k} = k(1) = (k_e + \beta)(1 + \beta)^{-1}, \quad (13)$$

晶态数
$$M = m_e(k_e - 1)c_\infty v(DGk_e)^{-1} \quad (14a)$$

表面能参数
$$\Gamma = T_m \nabla k_e v(LDm_e(k_e - 1)c_\infty)^{-1}, \quad (14b)$$

附着运动参数
$$\mu = k_e v((k_e - 1)^2 c_\infty v_0)^{-1}, \quad (15a)$$

不平衡参数
$$\beta = \beta_0 v. \quad (15b)$$

对于平面界面方程组(9)有一个稳态解

$$c = \bar{c}(z) = 1 - k_e(k_e + \beta)^{-1} \exp(-z), \quad (16a)$$

$$h = \bar{h} = 0. \quad (16b)$$

3 线性分析

在稳态解(16)式附近将方程组(9)线性化. 引入稳态解的微扰场可写成

$$\begin{bmatrix} c' \\ h' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C(z) \\ H \end{bmatrix} \exp(\sigma t + iax), \quad (17)$$

其中 σ 是复增长速度, a 是波数. 得到特征方程

$$\begin{aligned} (1 - \lambda_1 - \bar{k}) \left[\sigma \left[\mu - \frac{k_e \beta \ln(\bar{k}/k_e)}{(k_e + \beta)(k_e - 1)(1 + \beta)} \right] + \Gamma a^2 + \frac{1}{M} \right. \\ \left. - \frac{k_e}{k_e + \beta} \tilde{m}(1) \right] - \frac{k_e}{1 + \beta} \left[1 + \frac{\sigma}{k_e + \beta} \right] \tilde{m}(1) = 0, \end{aligned} \quad (18a)$$

其中

$$\lambda_1 = 1/2 + \sqrt{1/4 + \sigma + a^2}. \quad (18b)$$

令(18)式中 $\text{Re}(\sigma) = 0$, 得到 (M, a) 平面内的中性曲线. 为便于与实验比较并观察在速度-浓度平面内中性曲线的渐近特性, 引入以下参数变换:

$$\begin{aligned} M &= \eta \zeta, \quad \Gamma = \eta / \zeta, \quad \beta = \beta' \eta, \\ \mu &= \mu' \eta / \zeta, \quad a \rightarrow a / \eta, \quad \sigma \rightarrow \sigma / \eta^2. \end{aligned} \quad (19)$$

无量纲牵引速度

$$\eta = \sqrt{M \Gamma} = \left[\frac{\gamma T_m}{L G_1} \right]^{1/2} \frac{V}{D}, \quad (20)$$

无量纲溶质浓度

$$\zeta = \sqrt{\frac{M}{\Gamma}} = \left[\frac{L}{G_1 \gamma T_m} \right]^{1/2} \frac{m_e (k_e - 1) c_\infty}{k_e}, \quad (21)$$

$$\beta' = \frac{\beta'}{\sqrt{M \Gamma}} = \left[\frac{L G_1}{\gamma T_m} \right]^{1/2} \frac{\delta_i D}{D_i} \quad (22)$$

$$\mu' = \frac{\mu}{\Gamma} = \frac{m_e L D}{(k_e - 1) \gamma T_m V_0}. \quad (23)$$

各种简化情况及分析结果见表 1 和图 1.

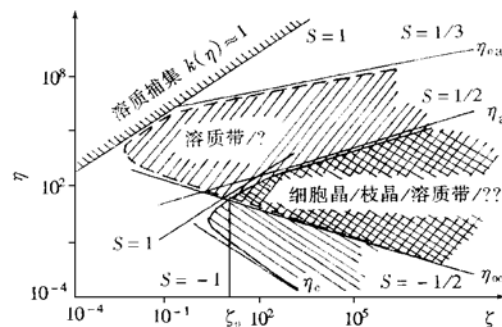


图 1 (η, ζ) 平面内的中性曲线 ($k_e = 0.2$, $\beta = 10^{-4}$, $\mu = 10^{-12}$) 虚线表示振荡不稳定支; 实线表示稳定支; 渐近线的斜率用 S 表示

表 1 各种简化情况及分析结果

(i) 稳态支 $\text{Re}(\sigma) = \text{Im}(\sigma) = 0$	
(M, a) 平面	(η, ζ) 平面
$\Gamma \rightarrow \Gamma_s, a_s \rightarrow 0, M_c \rightarrow \infty,$	(24) $\eta \rightarrow 0, k(\eta) \approx k_e$
$\Gamma_s = k_e \left[\frac{1 - k_e + (k_e + \beta) \ln(k/k_e)}{(1 - k_e)(k_e + \beta)^2} \right],$	(25) $\eta_c = 1/\zeta, S = -1,$
$\beta \ll 1, \Gamma_s \approx \frac{1}{k_e} - \frac{(2 - k_e)\beta}{k_e^2},$	(26) $\eta \ll 1/\beta, \eta_a = \zeta/k_e, S = 1,$
$\beta \gg 1, \Gamma_s \approx \frac{k_e \ln k_e}{(k_e - 1)\beta},$	(27) $\eta \gg 1/\beta, \eta_a^2 = \frac{k_e \ln(k_e) \zeta}{(k_e - 1)\beta}, S = 1/2.$
(ii) 振荡支 $\text{Re}(\sigma) = 0, \text{Im}(\sigma) = \sigma_i \neq 0$	
(M, a) 平面	(η, ζ) 平面
$\mu \rightarrow \mu_{os}, a_{os} \rightarrow 0, M_c \rightarrow \infty,$	(28) $\eta \ll 1/\beta,$
$\mu_{os} = \frac{\beta k_e}{(1 + \beta)(k_e + \beta)^2},$	(29) $\zeta > k_e \mu' / \beta,$
$\beta \ll 1$	$\eta_{oc}^2 = \frac{1 + 2k_e}{\beta \zeta - k_e \mu'}, S = -1/2,$
$\mu_{os} \approx \beta/k_e,$	(30) $\sigma_{ioc}^2 = \eta^3 k_e / \zeta \gg 1,$
$M \approx \frac{1 + 2k_e}{\beta - k_e \mu - (1 + 2k_e) \Gamma a^2},$	(31) $\eta \gg 1/\beta,$
$\sigma_i^2 \approx k_e / M - (1 - \Gamma k_e) a^2,$	(32) $\mu' \rightarrow 0, \zeta^2 \ll \frac{125 \beta^4}{8 k_e^2 \mu'},$
$a_{os}^2 = \frac{\beta - k_e \mu}{(1 + 2k_e) \Gamma},$	(33) $\eta_{oa} = \frac{2k_e}{5 \beta^2} \zeta, S = 1,$
$\beta \gg 1$	(34) $k(\eta) \approx 1;$
$\mu_{os} \approx k_e / \beta^2,$	(35) $\mu' \rightarrow \mu'_{os}, \zeta^2 \gg \frac{125 \beta^4}{8 k_e^2 \mu'},$
$M \approx \frac{5 \beta^2}{2(k_e - \mu \beta^2) - 5 \Gamma a^2 \beta^2},$	(36) $\eta_{oa}^3 = \frac{k_e}{\beta^2 \mu'} \zeta, S = \frac{1}{3},$
$\sigma_i^2 \approx \frac{(1 + M \Gamma a^2)(k_e - 1)\beta}{2 M k_e \ln k_e},$	(37) $\sigma_{ioa}^2 = \frac{\beta^2 (k_e - 1) \eta^4}{2 k_e \ln(k_e) \zeta} \gg 1.$
$a_{os}^2 = \frac{2(k_e - \mu \beta^2)}{5 \Gamma \beta^2}.$	(38) $\zeta_0 \approx \frac{k_e(1 + 2k_e)}{\beta}, \mu' \ll \beta^{2/3} \ll 1$

下标 s, c, a 分别表示稳定支的绝对稳定截止值(s), 金相过冷条件(c)和绝对稳定条件(a); os, oc, oa 分别表示振荡支绝对稳定截止值(os), 金相过冷条件(oc)和绝对稳定条件(oa); o 表示稳定与振荡支交点; M_c 为临界晶态数.

4 讨 论

固定 ζ , 增加速度 η , 系统将经历如下变化:

若 $\zeta < \zeta_0$, 当 $\eta < \eta_c$, (38) 式, 平面界面稳定/ $\eta > \eta_c$, 稳态细胞晶出现/ η 加大, 可能有细胞晶向枝晶转变/接近 $\eta = \eta_b$; (39) 或 (40) 式, 细胞晶返回/达到 $\eta = \eta_b$, 绝对稳定界限, 细胞晶消失/进入 $\eta_a < \eta < \eta_{oc}$, 成为稳定窗/ $\eta = \eta_{oc, 1}$; (42) 式, 振荡型激活, 产生沿 z 向周期性分布的溶质带, 其角频率 σ_{ioc} 由 (43) 式确定/在 $\eta_{oc} < \eta < \eta_{oa}$ 范围, 出现某些非线性选择/接近 $\eta = \eta_{oa}$; (45) 式, 出现溶质带, 其角频率由 (49) 式确定/ $\eta = \eta_{oa}$, 平面状态恢复稳定.

若 $\zeta > \zeta_0$, 稳定窗关闭, 在 $\eta_{oc} < \eta < \eta_b$ 范围, 稳态和振荡不稳定共存. 随着 η 从零增大, 可预报以下顺序: 平面/细胞晶/可能枝晶/?? /? /溶质带/平面. (??, ? 表示非线性选择).

本线性分析与 Boettinger 等^[5] 的实验观察在以下几点是一致的:

1. 当 $\zeta < \zeta_0$ 时, 1) 从细胞晶向平面转变的边界出现在随浓度增大而增大的牵引速度上; 2) 稳定窗存在; 3) 当全部溶质捕集出现时, 振荡不稳定结束而界面重新稳定.

2. 当 $\zeta > \zeta_0$ 时, 1) 从细胞晶/枝晶向细胞晶/枝晶/溶质带/?? 的转变出现在随浓度增大而减小的牵引速度上; 2) 细胞晶型与振荡溶质带型不稳定之间复杂的相互作用产生细胞晶和无细胞晶材料的交替带, 即文献[5]中所指的带状组织; 3) 随着牵引速度增加, 这种带状组织中的细胞晶层宽度与预报的溶质带波长都同样减小; 4) 带状组织存在于一定的牵引速度范围; 5) 达到绝对稳定条件时, 细胞晶型不稳定消失, 导致从细胞晶/枝晶/溶质带/?? 向溶质带/? 转变; 6) 达到由附着运动而非溶质捕集确定的振荡绝对稳定条件时, 溶质带最后转变成平面。

5 结 论

把非平衡影响与平面固-熔界面的线性稳定性分析结合起来, 改变了细胞晶型绝对稳定界限, 形成一种新的振荡不稳定。分析结果与实验观察一致。

- [1] W. W. Mullins, R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 444.
- [2] W. J. Boettinger, J. H. Perepezko, in "Rapid Solidified Crystalline Alloys", edited by S. K. Das, B. H. Kear, C. M. Adam, Proc. TMS-AIME Northeast Regional Meeting (Morriston, N. J., 1985).
- [3] W. J. Boettinger, S. R. Coriell, in "Rapid Solidification Materials and Technologies", edited by P. R. Sahm, Jones, C. M. Adam (NATO, 1986).
- [4] M. J. Aziz, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 1158.
- [5] W. J. Boettinger, D. Shechtman, R. J. Schaefer, F. S. Biancaniello, *Metall. Trans.*, **A15**(1984), 55.

MORPHOLOGICAL INSTABILITY IN RAPID DIRECTIONAL SOLIDIFICATION

DU JIA-LING

(Laboratory of the Thermal Engineering, Guizhou University of Technology, Guiyang 550003)

(Received 5 October 1998; revised manuscript received 13 November 1998)

ABSTRACT

By allowing the segregation coefficient and interface temperature to depend on interface speed in a thermodynamically-consistent way, the non-equilibrium effects are incorporated into a linear stability analysis of planar front. The absolute stability limit of the cellular mode is modified. A new oscillatory instability is found, which leads to the formation of solute bands in the solid, and its absolute stability limit is determined by solute trapping and kinetics. The results of this theory are in agreement with observations.

PACC: 8130F; 8110F; 6470