

单相合金凝固过程时间相关的界面稳定性(II)^{*} 实验对比

黄卫东¹⁾ 林 鑫¹⁾ 李 涛¹⁾ 王琳琳¹⁾ Y. Inatomi²⁾

¹⁾ (西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

²⁾ (Institute of Space and Astronautical Science, Kanagawa 229, Japan)

(2003 年 10 月 23 日收到 2004 年 3 月 24 日收到修改稿)

采用典型的透明模型合金,即丁二腈-1.5at%水杨酸苯酯(SCN-1.5at% Salol)合金,对界面前沿溶质扩散边界层和界面稳定性进行了实时观测,并结合丁二腈-1.1wt%乙醇(SCN-1.1wt% Eth),丁二腈-0.43wt%氧杂萘邻酮 152(SCN-0.43wt% C152)的实验结果,对纯扩散和存在对流情况下的定向凝固界面形态稳定性进行了系统的分析.发现以往所进行的界面稳定性分析能够准确描述实验中所观测到的界面失稳的时间相关特性,并发现界面失稳演化存在两个时间结点,即界面失稳孕育时间和平胞转变孕育时间,所获得的时间相关解能够准确预测实验中观测到的平胞转变孕育时间,而对流效应则明显缩短了界面失稳和平胞转变的孕育时间.实验中获得单位扰动振幅发展速率比稳态理论预言值小了将近一个数量级,而与时间相关解较为接近.

关键词:界面稳定性,凝固,扩散,对流

PACC:8130F,8110F,6470D

1. 引 言

界面稳定性是晶体生长和金属凝固形成复杂界面花样的起点,对界面失稳后凝固界面形态演化和选择具有重要的影响.然而,以往经典的界面稳定性理论^[1,2]及相关理论修正^[3-5]忽视了界面形态演化的时间相关特性,因此无法对其中所涉及的重要特征尺度的时间发展行为进行准确描述.需要指出的是,凝固组织的最终形态选择与其时间相关的发展历史密切相关^[6-11].基于此,Warren 和 Langer^[12]于 1993 年首次通过分析界面前沿的初始溶质扩散场的发展过程对平界面的稳定性进行了时间相关的半解析数值分析,从理论上揭示了界面稳定的时间相关特性,并描绘出了空间扰动尺度的时间发展行为,不过他们的分析仅限于溶质的纯扩散过程,忽视了对流对初始溶质再分配影响.由此可见,把凝固界面形态稳定性理论分析准确地建立在非稳态溶质再分配的基础之上,对于深刻地理解凝固界面演化的时间及历史相关特性显得尤为必要.为此,在文献[13]中基于非稳态溶质再分配模型,对纯扩散和存在对

流情况下的定向凝固界面形态稳定性进行了统一的时间相关的非稳态分析,并给出了时间相关的稳定性解的表达式.

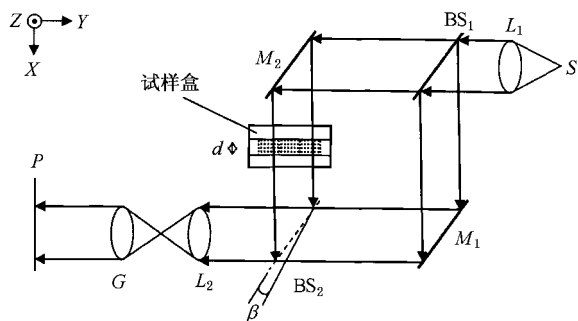
由于以往关于界面稳定性的时间相关特性的实验分析^[14-16]都无法对溶质扩散边界层进行准确的测量,主要考虑的是纯扩散条件下界面稳定性发展的时间相关特性,本文将采用典型的透明模型合金,即 SCN-1.5at% Salol 合金,通过对界面前沿溶质扩散边界层和界面稳定性进行实时观测,并结合文献[15]和 Losert 等^[16]采用 SCN-1.1wt% Eth, SCN-0.43wt% C152 的实验结果,对纯扩散和存在对流情况下的定向凝固界面形态稳定性进行系统的分析,并与文献[13]所给出的时间相关解进行比较.

2. 实验方法

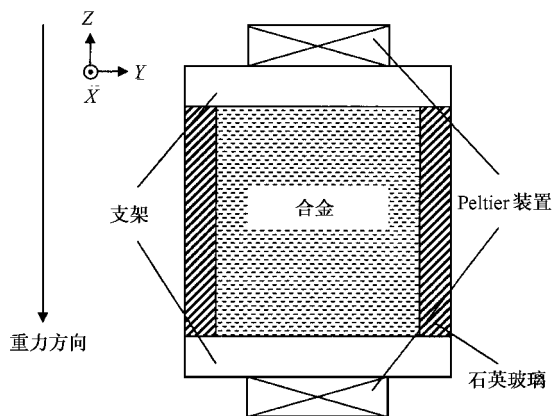
采用 SCN-1.5at% Salol 合金以不同生长方向进行垂直定向凝固.由于 Salol 的密度大于 SCN,界面向上生长时,温度场和溶质场的分布都有利于抑制对流,溶质场表现出接近纯扩散的特征,而当界面向下生长时,温度场和溶质场的分布都促进对流的产

^{*} 国家高技术研究发展计划(批准号 2001AA337020)和国家自然科学基金(批准号 50201012 和 50071048)资助的课题.

生.考察不同对流条件下凝固界面形态的实时演化过程中,采用 Mach-Zehnder 显微干涉仪直接同步测定界面前沿溶质浓度场,实验装置和试样盒如图 1 所示,凝固过程的温度场和凝固速度可通过数控同步调节置于试样上下两端的 Peltier 加热/制冷装置进行准确控制.



(a) Mach-Zehnder 干涉仪示意图



(b) 试样盒示意图

图 1 实验装置示意图 L 为准直透镜, M 为反射镜, BS 为分光器, S 为光源, G, P, CCD 为摄像头

采用精馏再区域熔炼的方法得到纯度大于 99.99% 丁二腈,在真空下与分析纯的水杨酸苯脂熔合成合金,随后在真空或高纯氮气气氛下制备试样(试样尺寸为 $0.5\text{mm} \times 4\text{mm} \times 136\text{mm}$),以保证合金成分的准确性.实验之前采用熔化法在试样盒中先形成一个无亚晶界的单晶,每次实验都从这个晶种出发,使其一个(100)晶面与试样盒的前后表面平行,以保证每次实验中晶体晶面性质与初始状态完全相同.

3. 失稳扰动波长

图 2 比较了基于时间相关的溶质扩散解的时

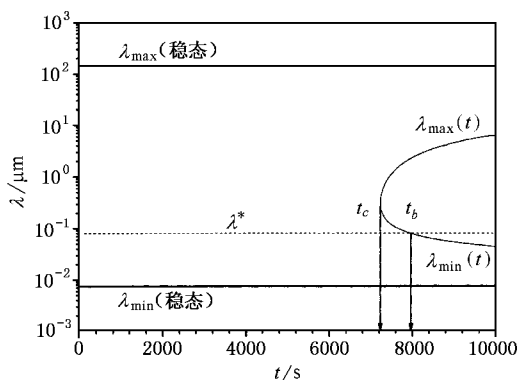


图 2 时间相关的失稳扰动波长的演化模式 SCN-1.1wt% Eth, $G_T = 5.47\text{K/mm}$, $V_p = 0.76\mu\text{m/s}$

间相关界面稳定性分析与 Mullins 和 Sekerka (MS) 发展的界面稳定性理论^[2]所得到的失稳扰动波长.模型计算中所涉及的时间相关的界面前沿瞬时扩散长度 l , 瞬时界面溶质浓度 C_i , 瞬时界面溶质浓度梯度 G_c^i 由我们建立的初始溶质再分配模型^[17]求得.由图 2 可见,时间相关平界面的失稳扰动波长范围并非在晶体生长一开始就出现,而是存在一定的滞后,同时,该范围远小于 MS 稳定性理论所得到的失稳扰动波长范围,且其中的最大失稳扰动波长 λ_{\max} 和最小失稳波长 λ_{\min} 皆为一时间相关函数.许多实验结果显示^[6,10,14,15],平界面失稳初期,界面上首先出现一些振幅极微的变形,形状近似正弦波,以后这些扰动在保持波长不变的情况下扩展振幅,直至形成胞晶,我们定义此扰动波长的平均值为特征扰动波长 λ^* .将在与图 2 相同条件下所做实验^[15]中得到的特征扰动波长 λ^* 示于图 2,可以看出,平界面失稳后,界面上并不立刻出现明显的破缺,而是直到此后 720s,此时 $\lambda_{\max} > \lambda^* > \lambda_{\min}$,扰动振幅才开始扩展,我们定义该时刻为平胞转变点 t_b ,而将初始出现失稳的时刻定义为平界面失稳点 t_c ,通常在实验中观察到的失稳时间即为平胞转变点而非平界面失稳点.可见,平胞转变点通常要比平界面失稳点滞后一段时间.

由平胞转变点的定义,可以方便地确定平胞转变点出现的时刻 t_b ,即

$$\lambda_{\min}(t_b) = \lambda^*, \quad (1)$$

式中 $\lambda_{\min}(t_b)$ 可由文献 [13] 中(49)式来确定,令

$$\xi_c^t = \frac{\omega^* - \frac{1}{l}}{\omega^* - \frac{V_i}{D_L}(1 - k_0)}, \quad (2)$$

可得

$$\lambda_{\min}(t_b) = 2\pi \sqrt{\frac{\Gamma}{m_0 G_C^l(t_b) \xi_C^l - \bar{G}}}, \quad (3)$$

λ^* 可由 Warren-Langer 模型确定^[9], 或者也可由以下实验经验规律来确定:

$$\lambda^* = A \lambda_{\min}^{\text{steady}} \approx 2A\pi \sqrt{\frac{\Gamma}{m_0 G_C \xi_C - \bar{G}}}, \quad (4)$$

式中 G_C 为稳态生长时的浓度梯度,

$$G_C = \frac{V}{D_L} \frac{C_0(k_0 - 1)}{k_0},$$

A 为相关经验常数, 通常 $A = 7-10$ ^[6,10,14,15]. 于是,

(1) 式可近似表示为

$$\sqrt{\frac{m_0 G_C \xi_C - \bar{G}}{m_0 G_C^l \xi_C^l - \bar{G}}} = A. \quad (5)$$

4. 失稳扰动振幅

图 3 比较了时间相关的稳定性分析、MS 理论和在 SCN-1.1wt% Eth 合金定向凝固实验中所得到的单位扰动振幅发展速率, 其中时间基准点取平界面失稳点为零点. 由图 3 可见, 实验中获得单位扰动振幅发展速率比 MS 理论预言值小了将近一个数量级, 而与时间相关解较为接近. 其原因可由图 2 明显看出, 从界面失稳直至发生平胞转变, 界面生长还远未达到稳态, 此时的界面浓度梯度 G_C^l 和溶质扩散长度 l 皆未达到其稳态值, 从而造成了实验中的观察值通常小于基于稳态溶质扩散场的 MS 理论预言值.

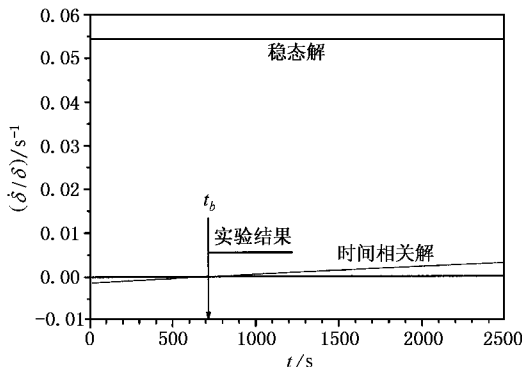


图 3 扰动振幅发展的演化模式 SCN-1.1wt% Eth, $G_T = 5.47\text{K/mm}$, $V_p = 0.76\mu\text{m/s}$

5. 对流效应对稳定性的影响

当界面前沿液相中存在明显对流时, 溶质再分配将发生显著变化, 这必将引起界面稳定性发生变化. 图 4 给出在 SCN-1.1wt% Eth 定向凝固过程中不同试样运动速度下所获得的平胞转变点 t_b . 可以看出, 我们在纯扩散条件下所获得的时间相关的稳定性解与实验结果得到了一定的符合, 但理论值明显高于实验值. 这主要是由于在 SCN-1.1wt% Eth 定向凝固实验中采用的试样盒较厚 (0.2mm × 12mm × 90mm), 进而导致界面前沿产生较强的对流所致, 同时实验测量和数值计算也显示在这样的试样盒厚度下, 界面前沿的对流速度在 $1\mu\text{m/s}$ 左右, 而对流的存在促进了溶质的传输过程, 缩短了溶质扩散长度, 加快了界面前沿溶质浓度梯度的增高, 从而缩短了界面失稳的孕育时间, 缩短了平胞转变点. 为此,

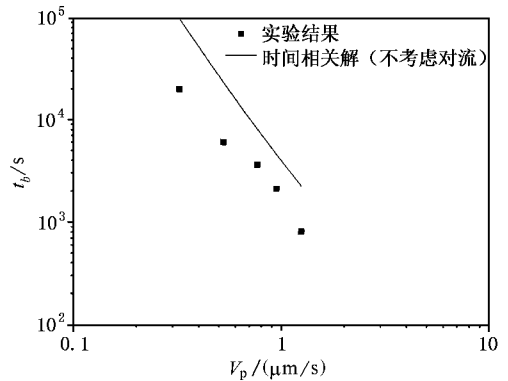


图 4 不同生长速度下的平胞转变点 SCN-1.1wt% Eth, $G_T = 5.47\text{K/mm}$, $A = 9$

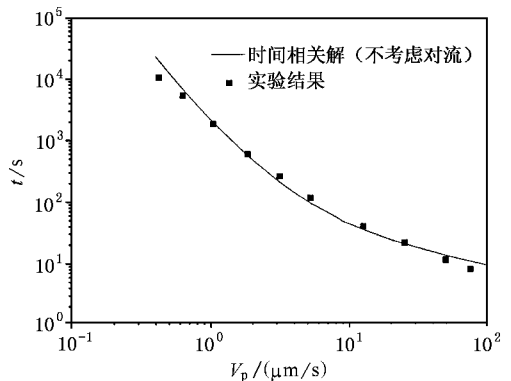


图 5 不同生长速度下的平胞转变点 SCN-0.43wt% Cl52, $G_T = 2.02\text{K/mm}$, $A = 9$

本文进一步比较了在纯扩散条件下所获得的时间相关的稳定性解与 Losert 等人^[16]采用 SCN-0.43wt% C152 进行定向凝固的实验结果,如图 5 所示. Losert 等人所采用的试样盒尺寸为 $0.1\text{mm} \times 2.0\text{mm} \times 300\text{mm}$,同时他们测定了界面前沿的溶质扩散场,发现基本满足纯扩散条件.由图 5 可见,本文的模型与实验结果得到了很好的符合.

为了进一步研究对流对平胞转变点 t_b 的影响,本文进一步采用显微干涉仪直接测定了 SCN-

1.5at% Salol 合金以不同方向进行垂直定向凝固过程中界面前沿溶质浓度场.当界面向上生长时,温度场和溶质场的分布都有利于抑制对流,溶质场表现出接近纯扩散的特征,溶质扩散边界层的厚度约为 1.2mm ,如图 6(a)所示.而当界面向下生长时,温度场和溶质场的分布都促进对流的产生,溶质场出现明显的扩散边界层和对流混合区两个不同的区域,此时的溶质扩散边界层的厚度约为 0.5mm ,如图 6(b)所示.将该实验结果示于图 7,可以看出,在同

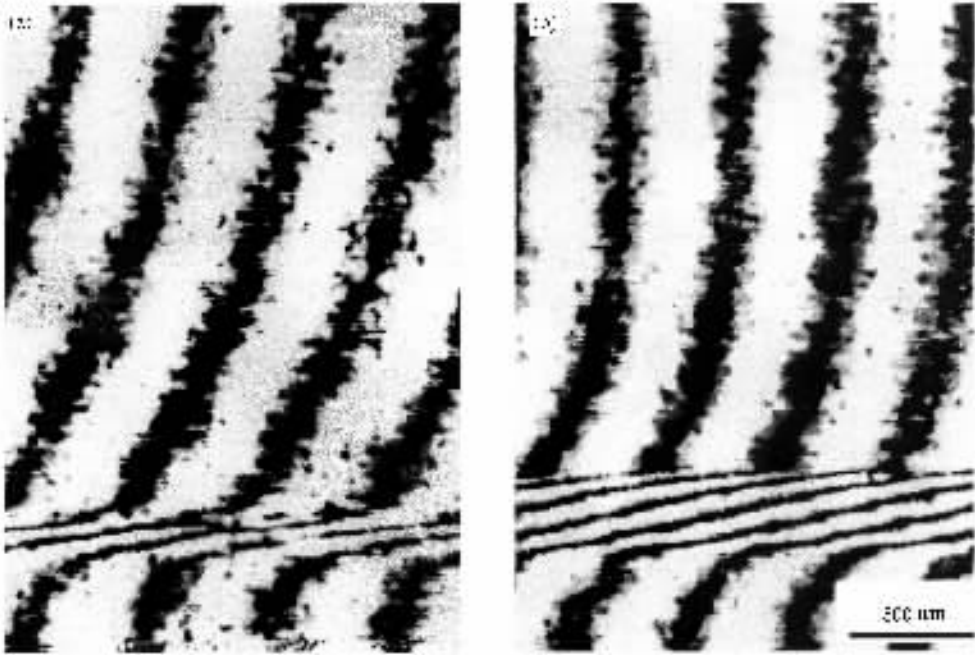


图 6 液固界面处干涉花样 SCN-1.5mol% Salol, $\bar{G} = 2.6\text{K/mm}$. (a) 为界面向上生长 (b) 为界面向下生长

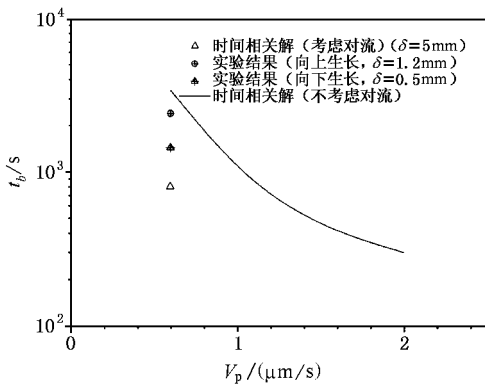


图 7 对流效应作用下的平胞转变点 SCN-1.5at% Salol, $G_T = 2.6\text{K/mm}$, $A = 9$

样的试样运动速度和温度梯度下,向下生长界面平胞转变的孕育时间明显短于向上生长.这个结果显

然表明,对流越强,平胞转变的孕育时间越短.将考虑纯扩散条件以及考虑对流效应的时间相关解示于图 7,可以看出,当考虑对流效应时,时间相关的界面稳定性解所预言的界面平胞转变点与实验结果的符合程度得到了很大改善,明显优于仅考虑纯扩散条件下所获得的稳定性解.需要说明的是,在考虑对流效应的时间相关解中,对于对流扩散边界层的计算同样采用了我们所发展的对流作用下溶质再分配的半解析数值模型^[17].

6. 结 论

采用典型的透明模型 SCN-1.5at% Salol 合金,对界面前沿溶质扩散边界层和界面稳定性进行了实时观测,并结合 SCN-1.1wt% Eth SCN-0.43wt% C152 的实验结果,对纯扩散和存在对流情况下的定向凝固

界面形态稳定性进行了系统的分析.

1. 我们在文献 [13] 所进行的界面稳定性分析能够准确描述实验中所观测到的界面失稳的时间相关特性, 并能够准确描述实验中观测到的界面失稳孕育时间.

2. 实验中获得的单位扰动振幅发展速率比 MS

理论预言值小了将近一个数量级, 而与文献 [13] 所获得的时间相关解较为接近.

3. 理论分析和实验结果显示, 对流缩短了界面失稳的孕育时间, 同时也缩短了平胞转变的孕育时间.

-
- [1] Tiller W A , Jackson K A , Rutter J W and Chalmers B 1953 *Acta Metall.* **1** 428
- [2] Mullins W W and Sekerka R F 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 444
- [3] Hurle D T J 1993 *Handbook of Crystal Growth* vol 1C (Amsterdam : Elsevier) p785
- [4] Hurle D T J 1993 *Handbook of Crystal Growth* vol 1C (Amsterdam : Elsevier) p859
- [5] Coriell S R and McFadden G B 2002 *J. Cryst. Growth* **237** 2398
- [6] Huang W D , Shang B L and Zhou Y H 1991 *Acta Phys. Sin.* **40** 323 (in Chinese) [黄卫东、商宝禄、周尧和 1991 物理学报 **40** 323]
- [7] Huang W D , Geng X G and Zhou Y H 1993 *J. Cryst. Growth* **134** 105
- [8] Han S H and Trivedi R 1994 *Acta Metal. Mater.* **42** 25
- [9] Ding G L , Huang W D , Huang X , Lin X and Zhou Y H 1996 *Acta Metall.* **44** 3705
- [10] Lin X , Huang W D , Feng J , Li T and Zhou Y H 1999 *Acta Mater.* **47** 3271
- [11] Hui J , Chen Y S , Wu X and Tewari S N 2003 *J. Cryst. Growth* **253** 413
- [12] Warren J A and Langer J S 1993 *Phys. Rev. E* **47** 2702
- [13] Lin X , Li T , Wang L L , Su Y P and Huang W D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3971 (in Chinese) [林 鑫、李 涛、王琳琳、苏云鹏、黄卫东 2004 物理学报 **53** 3971]
- [14] Eshelman M A and Trivedi R 1987 *Acta Metall.* **35** 2443
- [15] Huang W D and Zhou Y H 1991 *Acta Metall. Sin.* (English Letter) **4A** 310
- [16] Loser W , Shi B Q and Cummins H Z 1998 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95** 431
- [17] Huang W D , Inatomi Y and Kuribayashi K 1997 *J. Cryst. Growth* **182** 212

A time-dependent interface stability during directional solidification of a single phase alloy(II)*

Comparison with experimental results

Huang Wei-Dong¹⁾ Lin Xin¹⁾ Li Tao¹⁾ Wang Lin-Lin¹⁾ Y. Inatomi²⁾

¹⁾ State Key Laboratory of Solidification Processing , Northwestern Polytechnical University , Xi 'an 710072 ,China)

²⁾ Institute of Space and Astronautical Science , Kanagawa 229 , Japan)

(Received 23 October 2003 ; revised manuscript received 24 March 2004)

Abstract

In situ observation on the interface instability and the solute transport boundary layer in front of the solid/liquid interface is carried out during the directional solidification of SCN-1.5at% Salol. Based on this , and in combination with the experimental results of SCN-1.1 wt% Eth , SCN-0.43wt% C152 alloys , the morphological instability of a solidifying planar interface is systematically investigated during directional solidification with and without the convection. It is found that the interface stability analysis in our previous paper describes correctly the time-dependent evolution of interface instability. Both the incubation time t_i for instability and the incubation time t_b for breakdown of the planar interface can be determined from the time-dependent instability solution , and the convection obviously shortens the incubation time t_i for instability and the incubation time t_b for breakdown of the planar interface. The steady-state instability solution overestimates the unit amplitude developing rate by an order of magnitude , as compared to the experimental value , while the time-dependent solution underestimates the experimental result.

Keywords : interface stability , solidification , diffusion , convection

PACC : 8130F , 8110F , 6470D

* Project supported by the National High Technology Development Program of China(Grant No. 2001AA337020) , and the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 50201012 and 50071048).