

# 共晶凝固的研究进展

潘冶, 孙国雄

(东南大学机械系, 南京, 210096)

[摘要] 基于溶质扩散、表面张力和热传输的耦合作用以及晶体生长行为, 论述了共晶凝固研究中的几个热点问题, 包括规则共晶生长、非规则共晶生长、快速共晶生长和共晶界面稳定性.

[关键词] 共晶生长; 定向凝固; 显微组织

[中图分类号] TF111.34; [文献标识码] A; [文章编号] 1008-1925(2001)-01-0013-06

共晶凝固是材料制备中的自组织过程, 其本质是两相形态的选择和演化, 取决于溶质扩散、表面张力和热传输的耦合作用以及晶体生长行为. 深入研究这些规律, 控制晶体生长过程, 将推动物理和材料学科的相互渗透, 也为新型复合材料的发展开辟了广阔的前景.

目前, 国内外对共晶凝固进行了大量的研究, 以低速生长下的等温平界面为突破口, 建立了非小面/非小面(nf/nf)规则共晶的最小过冷生长模型, 揭示了相应的自组织行为; 以非等界面和组织形态准则为基础, 建立了小面/非小面(f/nf)非规则共晶远离最小过冷点的相间距选择模型; 以 Peclet 数为特征参量, 揭示了快速共晶生长行为及层片——非规则共晶形态的转化规律; 以共晶界面前沿成分分布为前提, 提出了共晶界面稳定性分析. 这些研究成果为共晶形态的控制及新型材料的复合提供了理论依据.

## 1 规则共晶生长

基于规则共晶组成相均有低溶解熵( $S_i < 23 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ )的 nf/nf 生长特点, JH 在平界面(即  $X-Z$  二维坐标中, 界面上任一点位置  $X=x, Z=0$ )、低速生长下成分过冷足够小( $C(x, 0) < C_e$ ,  $C_e$  为共晶成分)及层片间距远小于扩散距离( $\frac{D}{v}, D$  为溶质扩散系数)的假设下, 解稳态扩散方程  $\frac{d^2C}{dx^2} + \frac{v}{D} \frac{dC}{dx} = 0$ , 提出了著名的最小过冷理论.<sup>[1]</sup>

$$T = K_1 v + K_2 / v \tag{1}$$

$$v = K_2 / K_1 \tag{2}$$

式中  $K_1$  与  $K_2$  是系统参量的集合. 随  $v$  的提高, 由  $\frac{d^2C}{dx^2}$  减小带来的界面曲率的作用会逐步体现出来. 为此, Nash<sup>[2]</sup>把层片共晶稳态生长作为边值问题来处理, 发现大曲率界面的溶质浓度分布用平界面模型不能精确表达. Pandey 和 Ramachandrarao(PR)<sup>[3]</sup>以  $C[x, Z(x)]$  代替 JH 模型中的  $C(x, 0)$ , 用局域平衡条件:  $T_i = T_v + G_L Z_i$  ( $T_i$  是  $i$  相的界面温度,  $Z_i$  是  $i$  相的  $Z$  轴坐标值,  $T_o$  是  $L$ 、 $S$  三相交汇点温度,  $G_L$  是固/液界面前沿液相的温度梯度,  $i = L, S$ ), 解扩散方程

收稿日期: 2001-01-10

作者简介: 潘冶, 1956-, 博士, 东南大学机械系教授, 主要从事凝固控制与技术、新型合金材料等方面的研究.

通讯联系人: 孙国雄, 1935-, 东南大学机械系教授, 博士生导师, 世界铸造工作者组织(WFO)执委, 主要从事凝固控制与技术、新型合金材料等方面的研究.

得,  $G_L D/v$  接近  $m_a(C_e - C_{am})$  或  $m(C_m - C_e)$  时( $m_a$ 、 $m$  分别是 、 相的液相线斜率,  $C_{am}$ 、 $C_m$  分别是 、 相的极限浓度),  $^2 \sim v^{-1}$  间为非线性关系. Magnin 和 Trivedi(MT)<sup>[4]</sup>又在 JH 模型基础上,引入了共晶两相密度差和三相交汇点的平衡准则,将式(1)改写为:

$$T = (K_c + K_{B1}) v + (K_r + K_{B2})/ \tag{3}$$

式中  $K_c$  是引入密度差后的  $K_1$  常数,  $K_{B1}$ 、 $K_{B2}$ 是边界层成分偏离  $C_e$  造成的化学相关常数,  $K_r$  是界面曲率相关常数.  $K_r$  仅取决于共晶组成相的 Gibbs- Thompson 系数  $D$  和固/液相的接触角 , 而与液相线斜率及第二相体积分数无关,本质地表征了界面形态.

然而,不稳定性和形态演化及选择也发生在非稳态过程,这是上述模型未涉及的非稳态溶质再分配对 选择的影响. 为揭示这一过程,需求解与时间相关的非稳态扩散方程:  $^2 C + \frac{v}{D} \frac{C}{Z} = \frac{1}{D} \frac{C}{t}$ . 根据其解的构成是稳态扩散场和指数项的乘积,得到层片间距对时间的响应关系<sup>[5]</sup>:

$$T = K_1 v (1 - e^{vt}) + K_2/ \tag{4}$$

$$^2 v = (K_2/K_1)/(1 - e^{vt}) \tag{5}$$

并在  $CB_{r4}-11.1wt\% C_2Cl_6$  规则共晶系中得到实验验证.

2 非规则共晶生长

非规则共晶含有一高溶解熵[  $S_s > 23 J/(mol \cdot K)$  ]相,生长过程较复杂,主要表现在:小面相的生长动力学过冷度  $T_K$  较大及与小面相具有不同的界面生长机制;共晶呈非等温界面;相间距选择远离最小过冷点并与  $G_L$  有关<sup>[6-9]</sup>. 所以,建立规范化生长模型一直是共晶凝固理论中的重要研究内容. 目前主要立足于: (1) 减弱等温界面和稳态生长假设,求解耦合扩散方程; (2) 用界面稳定性判据或组织形态准则确立相间距选择. 这里简述最具代表性的研究工作.

Sato 和 Sayama(SS)<sup>[10]</sup>假设 相凹下,仅一部分与 相保持等温,如图 1a 所示. 通过引入参数  $w$ ,建立了形如式(1)的界面过冷表达式,但式中  $K_1$ 、 $K_2$  除与系统参量有关外,还取决于  $w$ ,这一修正使理论的  $T$  和 更接近实验值,只是该模型并未涉及凹陷深度 . Fisher 和 Kurz(FK)<sup>[11]</sup>针对共晶强制生长中,  $w$  的位置受温度场的限制,选择界面凹陷与未凹陷部分的相互关系如图 1b 所示. 假设 相界面形态为三次方曲线,并联立边界条件后,使  $K_1$  和  $K_2$  含有 . 若计算凹陷底部的成分过冷和曲率过冷,可得图 2 所示的  $T - G_L$  关系. 图中阴影区为共晶生长分叉域,临界分叉间距  $br$  由 Mullins- Sekerka(MS) 稳定性理论<sup>[12]</sup>确定. 该结果说明了  $T$  和 是  $G_L$  的函数. 对于 Al- Si 合金,  $^2 v = 1.24 \times 10^{-5} G_L^{0.81}$ ,  $T/ \overline{v} = 156 G_L^{0.41}$ .

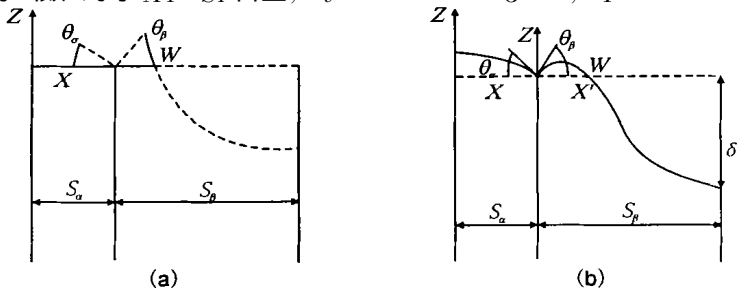


图 1 不同作者提出的共晶界面形状

SS 和 FK 模型都是通过假设局部区域等温耦合来简化非等温界面的复杂性. 如取整个界面象图 3 那样的非等温界面, 通过求解界面成分过冷、曲率过冷及立方函数间的关系, 把式(1)重新表述为<sup>[13]</sup>:

$$T = K_1 v + K_2 / \lambda + F \quad (6)$$

式中  $F$  是凹陷深度  $\delta a$  和  $\lambda$  的函数, 表征了界面的非等温性. 同时, 根据组织形态准则计算出  $\lambda_r$ , 发现平均层片间距  $\lambda$  是最小过冷间距  $\lambda_{ex}$  和  $\lambda_{br}$  的平均值:

$$\lambda = \frac{\lambda_{ex} + \lambda_{br}}{2} = \lambda_{ex} \quad (7)$$

$$= \frac{1 + \lambda_{br} / \lambda_{ex}}{2} \quad (8)$$

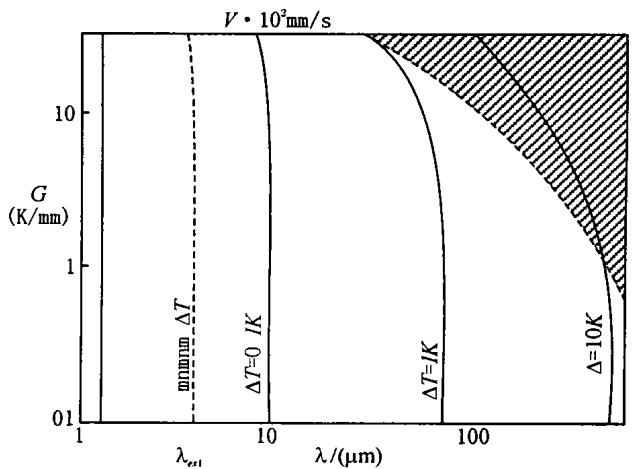


图 2 过冷度与间距、温度梯度间的关系

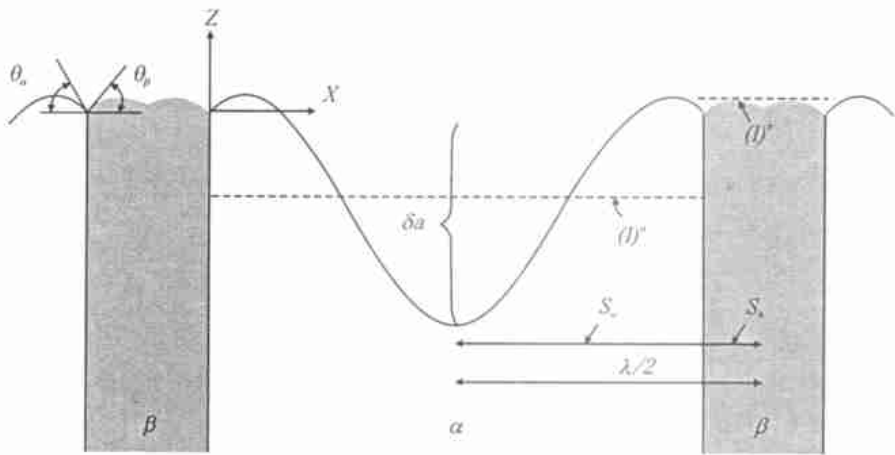


图 3 MK 模型的共晶界面形态

便是动力点(operating point) 参数, 表征了一种物理机制. 引入  $\lambda$  参数后, 非规则共晶有如下关系:

$$\lambda^2 v = \frac{2 K_2}{K_1} \quad (9)$$

$$\left( \frac{T}{\lambda} \right) / \frac{1}{v} = \left( \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda} \right) \frac{1}{K_1 K_2} \quad (10)$$

$$\left( \frac{T}{\lambda} \right) (T) = \left( \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\lambda} \right) K_2 \quad (11)$$

式中  $(T)$  是平均过冷度, 表述了非规则共晶的生长特性.

考虑到小面相生长动力学过冷  $T_K$ , 有界面过冷表达式<sup>[14]</sup>:

$$T = K_1 v + K_2 / \lambda + \frac{m}{m} \frac{T}{m} + \frac{m}{m} \frac{T}{m} \quad (12)$$

式中  $\overline{T}$ 、 $\overline{T}$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$  相的平均动力学过冷度. 对于典型的 f/nf 型 Si/Al 共晶, 稳态生

长下共晶Si的  $T_K$  取决于  $v$  和  $G_L^{[15]}$ :

$$T_K = A \ v^{1/2} \ C_L^{-q}(A > 0, 0 < q < 1) \tag{13}$$

表现在低  $G_L$ 、高  $v$  时,  $T_K$  的作用更显突出.

3 快速共晶生长

快速凝固条件下, 溶质扩散距离很小, 过冷度甚大. JH 模型的两个基本假设( $C(x, 0) = C_e$ ,  $D/v$ ) 已不再适用. 为此, Series 等人<sup>[16]</sup> 利用电模拟技术, 在  $C(x, 0) = C_e$  前提下解 Laplace 方程, 得到不同于式(1)的  $K_1$ :

$$K_1 = K_1 \left[ 1 - \frac{K_1 v}{C_m + C_m} \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \right]^{-1} \tag{14}$$

式中  $n$  是 相的固相线斜率. 此时,  $^2_v$  不再是常数, 而是  $v$  的函数:

$$^2_v = \frac{K_1^2}{K_1} \left[ 1 - \frac{K_1 v}{C_m + C_m} \left( 1 - \frac{m}{n} \right) \right]^{-2} \tag{15}$$

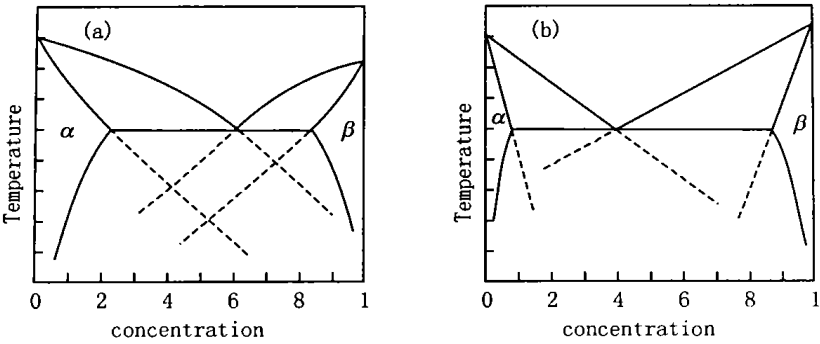


图 4 两类共晶相图示意图

Trivedi, Magnin 和 Kurz(TMK)<sup>[17]</sup> 借助两类共晶相图亚稳区形状, 如图 4 所示. 建立了  $^2_v$  与 Peclet 数( $P = \frac{v}{2D}$ ) 之间的关系, 见图 5. 对于不同的有效溶质分配系数  $k$ ,  $^2_v$  值的变化趋势各异, 但都遵循  $P > 1$  时  $^2_v$  偏离常数的规律. 根据 TMK 模型, 层片状共晶协同生长存在着极限速度. 对于  $k = 1$ , 界面温度受相图限制, 当达到固相线温度时, 扩散场变得和独立生长平

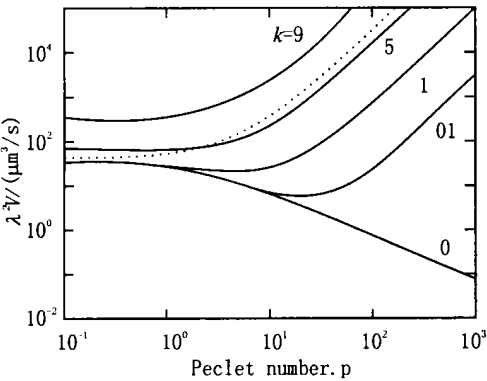


图 5  $^2_v$  随 Peclet 数的变化

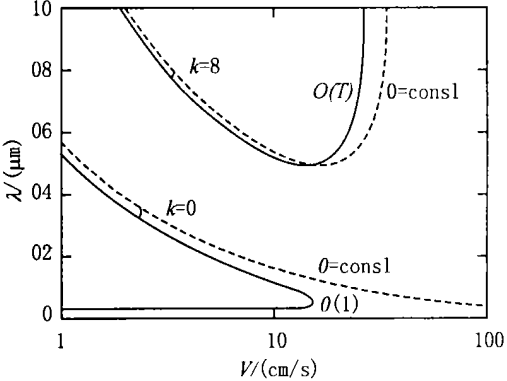


图 6  $k = 0$  和  $0.8$  下的  $v$ - 关系

界面一样, 不再需要协同生长来重新分配溶质, 急剧增大, 直至趋于无穷大. 当  $k$  减小时, 可能实现高  $v$  下的大过冷  $T$ , 使  $\Delta T$  减小. 但  $T$  足够大时, 界面温度降至足以使依温扩散系数  $D(T)$  起主导作用. 于是在某一  $v$  下,  $\Delta T$  急剧变化为  $v$  的双值函数, 如图 6 所示. 所以, 层片状共晶协同生长的最大速度取决于  $k$ ,  $k \rightarrow 1$  为过冷限机制,  $k \rightarrow 0$  为依温扩散系数机制. 这一模型后来又由 Kurz 和 Trivedi<sup>[18]</sup> 考虑非平衡界面动力学的影响加以完善, 并在 Ag-Cu 系、Al-Cu 系上得到实验验证<sup>[19]</sup>.

最近发现在深过冷快速生长条件下二元共晶普遍发生‘层片-非规则共晶’生长形态的转变<sup>[20-23]</sup>. 不规则共晶的出现说明 TMK 快速共晶生长理论仅在小过冷条件下适用. 对于  $T > 60\text{ K}$  的深过冷, 理论预示的  $T-v$  关系显著偏离实验结果, 揭示了现代共晶生长理论的适用范围.

## 4 共晶界面稳定性

共晶凝固时的平界面生长决定着共晶自身复合材料及其铸件的组织 and 性能. 成分过冷 (CS) 理论表明, 才于给定的共晶系, 凝固界面形态受温度梯度  $G_L$  和生长速度  $v$  的控制, 目前沿用的共晶平界面生长判据为<sup>[24]</sup>:

$$\frac{G_L}{v} \geq \frac{2m_L(C_m - C_m)}{D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{2n}{S} \quad (16)$$

然而, 共晶界面形态涉及共晶界面不稳定类型和不同溶质分布形式的复杂问题. 近期研究<sup>[25-27]</sup> 表明, 共晶生长中不乏有悖于式 (16) 判据的实验结果. 因此, 对引起共晶界面不稳定的本质及平界面生长判据的适用性仍须深入研究. 尤其是棒状共晶凝固界面前沿液相中深质分布的数学表达式和对组成相几何配置的描述均比层片共晶复杂, 尚缺乏平界面生长判据和深入分析.

作者<sup>[28]</sup> 以棒状共晶为对象, 基于棒状共晶界面前沿液相中组元分布表达式, 推导出棒状共晶组元耦合扩散边界层内浓度梯度所要求的  $G_L/v$  条件. 计算表明, 由此所得的  $v$  值比实验结果小三个数量级, 不能用来判别共晶界面是否保证稳定. 并从二元共晶界面不稳定性的类型和溶质分布形式的角度, 揭示了组元富集层和第三 (杂质) 元素富集层在共晶界面稳定性中的不同作用和现有判据的局限性. 在此基础上, 作者<sup>[29]</sup> 综合棒状共晶界面前沿的成分过冷和曲率过冷, 应用 JH 理论<sup>[1]</sup>, 建立  $\Delta T$  和  $\Delta T$  表达式, 欲保证共晶两相以宏观平界面生长, 必须在  $\Delta T = \Delta T$ , 联立求解得出临界生长速度  $v_c$ , 与实验结果吻合较好. 这种考虑为棒状共晶界面稳定性的表征和预测提供了依据.

## 参考文献

- [1] Jackson K A, Hunt J D. Trans Met Soc AIME, 1966, (236): 1129
- [2] Nash G E. J Cryst Growth, 1977, (38): 155
- [3] Pandey L, Ramachandrarao P. Acta Metall, 1987, (35): 2549
- [4] Magnin P, Trivedi R. Acta Metall Mater, 1991, (39): 453
- [5] 姚向东, 黄韬, 周尧和. 材料科学进展, 1993, (7): 321
- [6] Kurz W, Trivedi R. Acta Metall Mater, 1990, (38): 1
- [7] Elliott R. Eutectic Solidification Processing. London: Butterworths, 1983. 120
- [8] Toloui B, Hellawell A. Acta Metall, 1976, (24): 565

- [ 9] Clapham L. J Cryst Growth, 1986, (79): 866
- [ 10] Sato T, Sayama Y. J Cryst Growth, 1974, (22): 259
- [ 11] Fisher D J, Kurz W. Acta Metall, 1980, (28): 777
- [ 12] Mullins W W, Sekerka R F. J Appl Phys, 1964, (35): 444
- [ 13] Magnin P, Kurz W. Acta Metall, 1987, (35): 1119
- [ 14] Magnin P, Mason J T, Trivedi R. Acta Metall Mater, 1991, (39): 469
- [ 15] Lin J M, Zhou Y H, Shang B L. Acta Metall Mater, 1990, (38): 1631
- [ 16] Series R W, Hunt J D, Jackson K A. J Cryst Growth, 1977, (40): 221
- [ 17] Trivedi R, Magnin P, Kurz W. Acta Metall, 1987, (35): 971
- [ 18] Kurz W, Trivedi R. Metall Trans, 1991, (22A): 3051
- [ 19] Herlach D M. Inter Mat Rev, 1993, (38): 308
- [ 20] Wei B, Herlach D M, *et al.* Acta Metall Mater, 1993, (41): 1801
- [ 21] Wei B, Yang G, Zhou Y. Acta Metall Mater, 1991, (39): 1249
- [ 22] Wei B, Herlach D M, *et al.* Mater Sci Eng, 1994, (A181): 1150
- [ 23] Wei B, Herlach D M, Sommer F. J Mater Sci Lett, 1993, (12): 1774
- [ 24] 张承甫, 肖理明, 等. 铸造工程, 1983, (1): 13
- [ 25] 任志锋, 张承甫. 金属学报, 1988, (24): B299
- [ 26] 于金, 蒋建清, 等. 金属学报, 1994, (30): A281
- [ 27] 董洪标, 计永毅, 等. 金属学报, 1993, (29): A102
- [ 28] 潘冶, 孙国雄. 铸造, 2000, (49): 315
- [ 29] 潘冶, 孙国雄. 材料研究学报, 1999, (13): 359

## Research Progress in Eutectic Solidification

Pan Ye, Sun Guoxiong

(Department of Mechanical Engineering, Southeast University, Nanjing, 210096, PRC)

**Abstract:** The key topics on eutectic solidification are discussed on the basis of coupling effects between solute diffusion, surface tension and heat transfer as well as crystal growth behaviors, including regular eutectic growth, irregular eutectic growth, rapid eutectic growth and interface stability of eutectic growth.

**Key words:** eutectic growth; directional solidification; microstructure

[ 责任编辑: 刘健]