

速度高达  $10^6$  °C/秒以上,因而要采取各种特殊的激冷措施。由式 (14.124) 可以看出,为了能在较低的冷却速度下获得非晶态可按以下途径去寻找解决办法:

(i) 增大晶态成核势垒  $\Delta F^*$ , 从而使成核率  $I$  下降。为此要将熔体内导致非均匀成核的杂质尽量消除干净。此外,由式 (14.13) 和式 (14.2) 结晶时潜热较小的材料  $\Delta F^*$  较大,固液界面能  $\sigma$  较大的材料  $\Delta F^*$  也较大,这些材料易于获得非晶。

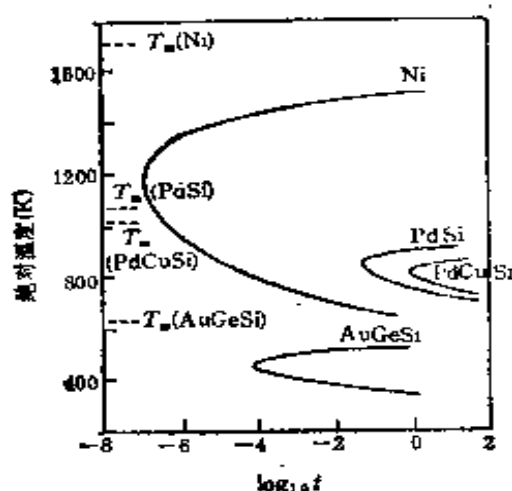


图 14.58 纯 Ni,  $\text{Au}_{77.1}\text{Ge}_{13.1}\text{Si}_{8.4}$ ,  $\text{Pd}_{42}\text{Si}_{18}$  和  $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$  的 TTT 曲线,与 c 曲线相应的晶态体积比率为  $10^{-6}$ 。

(ii) 如果材料在其熔点附近粘度较大,而且随着过冷度的加大粘度增加快,那么结晶动力学势垒就较大,原子由熔体进入晶态较为困难,因而晶体生长速度较慢,这样比较容易形成非晶态。

(iii) 如果结晶时要求原子作较大程度的重新分配,例如共晶成分的熔体结晶时就是如此,那么由于受扩散因素的限制,也能使晶态生长的速度减慢,从而比较容易获得非晶态。

(iv) 熔点较低的材料易于形成非晶态,因为熔点温度  $T_m = \Delta H / \Delta S$  ( $\Delta H$  为溶解热),低的熔点表明以较少的能量可以造成较大的无序程度,这意味着熔态转变为晶态的驱动力较小,因而易于形成非晶态。

关于非晶态金属的形成,相分离,结晶等有关的动力学问题可参阅有关的专著<sup>[88]</sup>。

## 第十五章 匀相转变动力学

### I 失稳分解

在 § 12.9 中已经说明, 当均匀固溶体中自由能与成分的关系满足  $\partial^2 F / \partial C^2 < 0$  时, 系统对于吉布斯的第二类涨落将失去稳定而出现幅度越来越大的成份涨落并最终分解为两相。这就是失稳分解。虽然吉布斯早就从理论上预见到匀相转变的可能性, 但由于失稳分解产生的成分波动周期很短, 典型数值为 5—10 纳米, 而且失稳分解产生的两相又几乎无例外是共格的, 所以直到四十年代人们才发现了与此有关的第一个迹象, 即布拉德莱 (A. J. Bradley) 在永磁合金 Cu-Ni-Fe 的 X 射线衍射斑点附近发现了“边带”或称为“卫星峰”。接着丹聂耳 (V. Daniell) 和利普森 (H. Lipson)<sup>[89]</sup> 指出: 这种“边带”可能是由沿  $\langle 100 \rangle$  方向的周期性组分调制产生的。但是, 人们用斐克方程无法解释组分调制的由来。

对此在理论上进行解释的第一个尝试是由希拉特作出的<sup>[90]</sup>。他在借助于规则固溶体模型解离散格点中的一维扩散方程时考虑了相邻原子的化学成分差异对其交互作用能的影响。按他的数值计算的结果, 在亚稳-失稳界限之内, 亦即  $\partial^2 F / \partial C^2 < 0$  的条件下, 应出现成分随空间坐标的周期性变化。对此, 卡恩立即敏锐地觉察到, 为了准确地处理失稳分解问题, 必须在非均匀界质的自由能表式中考虑化学成分梯度的作用及由于化学成分涨落而带来的共格畸变的影响。在此基础上, 卡恩建立了失稳分解的动力学理论<sup>[7,8]</sup>。这一理论成功地解释了失稳分解产生的成分调制结构的波长, 而且阐明了材料的弹性各向异性对失稳分解产物形态的影响。这一理论取得了很大的成功, 标志着相变动力学研究方面的一个重要进展。本节介绍以卡恩的理论及希利阿德<sup>[91]</sup>的总结文

章为依据。

### § 15.1 逆扩散与经典扩散方程

如果一个原来稳定的单相均匀固溶体由于温度或其它因素的变化进入亚稳-失稳界限之内,亦即  $\partial^2 F / \partial C^2 < 0$ , 此固溶体就会失去稳定。这时小的成分起伏将由于随之出现的逆扩散而加大,最终导致固溶体分解成为两相。因此,失稳分解与逆扩散直接有关,这个问题的解决必须从解逆扩散方程入手。

考虑由  $A, B$  两种原子组成的系统,其中  $B$  的原子浓度为  $c$ , 相对于某一“绝对”参考系两种原子的扩散流密度分别为

$$\begin{aligned} J_1 &= -N_v(1-c)v_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x}, \\ J_2 &= -N_v c v_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x}, \end{aligned} \quad (15.1)$$

式中  $v_1, v_2$  分别为  $A, B$  原子在单位化学势梯度作用下的扩散速度;  $\mu_1, \mu_2$  分别为  $A, B$  原子的化学势;  $N_v$  为单位体积中的总原子数。为了使问题比较简单,我们假设系统中只存在沿  $x$  方向的一维浓度变化。

$B$  组元相对于候野界面的扩散流密度为

$$\begin{aligned} J &= J_2 - c(J_1 + J_2) = -N_v c(1-c) \left[ v_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x} - v_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right] \\ &= -N_v c(1-c) \left\{ [(1-c)v_2 + cv_1] \cdot \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right) \right. \\ &\quad \left. + (v_2 - v_1) \left[ c \frac{\partial \mu_2}{\partial x} + (1-c) \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (15.2)$$

由吉布斯-杜埃姆关系  $(1-c)d\mu_1 + cd\mu_2 = 0$ , 故

$$J = -N_v M \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right), \quad (15.3)$$

其中

$$M = c(1-c)[(1-c)v_2 + cv_1], \quad (15.4)$$

$M$  称为  $B$  组元的迁移率。由于  $N_v(\mu_2 - \mu_1) \approx \partial f(c) / \partial c$ , 式(15-

3)可记为

$$J = -M \frac{d}{dx} \left[ \frac{\partial f(c)}{\partial c} \right]. \quad (15.5)$$

由连续性方程,并设  $\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}$  近似为常数可推知

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{1}{N_v} \frac{\partial J}{\partial x} = \frac{M}{N_v} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (15.6)$$

将式(15.6)与斐克第二定律的通常表达形式

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (15.7)$$

相比较,可以看出互扩散系数  $\tilde{D}$  与迁移率  $M$  及  $\partial^2 f / \partial c^2$  之间有以下关系:

$$\tilde{D} = \frac{M}{N_v} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial c^2}. \quad (15.8)$$

此式表明,  $\tilde{D}$  与  $\partial^2 f / \partial c^2$  同号,在  $\partial^2 f / \partial c^2 < 0$  时就会发生逆扩散.

假定  $M$ ,  $\partial^2 f / \partial c^2$  均不随  $c$  而变化,那么式(15.6)为线性方程,它的一个特解为

$$c(x, t) - c_0 = A(\beta, 0) \cdot \exp[R(\beta)t] \cdot \exp(i\beta x), \quad (15.9)$$

式中  $c(x, t)$  为在  $t$  时刻,坐标为  $x$  处  $B$  组元的浓度;  $c_0$  为系统中  $B$  组元的平均浓度;  $A(\beta, 0)$  为  $t = 0$  时刻  $B$  组元波矢为  $\beta$  的浓度起伏的振幅;  $\beta = 2\pi/\lambda$  为浓度起伏波长为  $\lambda$  的傅里叶分量的波矢;  $A(\beta, 0) \cdot \exp[R(\beta)t]$  为  $t$  时刻该傅里叶分量的振幅;  $R(\beta)$  为一“增幅因子”,其表式为

$$R(\beta) = -\frac{M}{N_v} \beta^2 \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} = -\tilde{D}\beta^2. \quad (15.10)$$

显然,式(15.9)所表示的解的各种线性组合都是方程式(15.6)的解.

现在让我们分析一下解(15.9)的一些性质. 如果  $\partial^2 f / \partial c^2 > 0$ , 则有  $R(\beta) < 0$ , 各种波长的浓度起伏都是不稳定的, 将逐步

衰减而消失,系统处于稳定态,没有分解的倾向。如果  $\partial^2 f / \partial c^2 < 0$ , 则有  $R(\beta) > 0$ , 各种波长的浓度起伏的幅度都将随时间而增大, 波长越短, 增大的速度越快,  $R(\beta)$  和  $\lambda$  的关系如图 15.1 中的虚线所示。这意味着增长最快的浓度波的波长应为晶格常数, 也就是说, 晶体中应出现  $ABABAB \cdots$  的原子排列顺序亦即有序化, 但是这种预期和 Cu-Ni-Fe 合金中存在波长在 5—10 纳米的浓度起伏这一事实相矛盾。仔细考虑其原因, 是因为在自由能  $F$  的表式中没有考虑原子浓度梯度或界面能的影响。因此, 为了解决失稳分解动力学问题必须在找出非均匀介质系统中自由能表式的基础上对经典扩散方程进行修正。

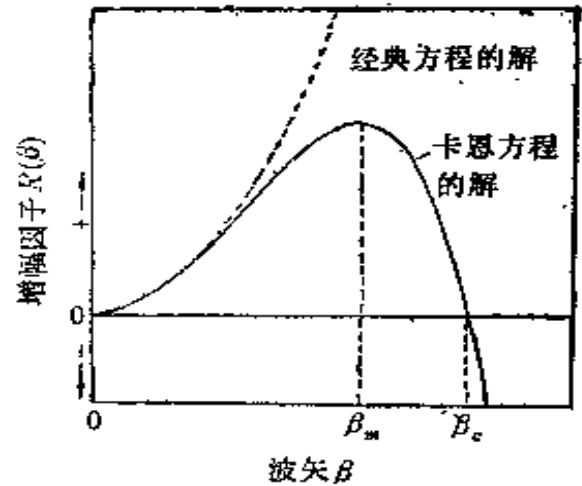


图 15.1 增幅因子  $R(\beta)$  和波矢  $\beta = 2\pi/\lambda$  的关系。虚线表示经典扩散方程的解, 实线表示卡恩的方程的解。

## §15.2 非均匀连续介质的自由能表式

具有成分调制的系统中浓度的最大值与最小值之间的逐步过渡可以类比于两相之间的弥散界面。它具有相应于界面能的额外能量。只要这一界面能为正, 它就要使相变的驱动力下降, 波长越短, 相变驱动力的下降就越多。这样, 势必存在一个短波极限  $\lambda_c$ ,  $\lambda < \lambda_c$  的成分调制将不可能出现。

为了定量地估算这一界面能项, 卡恩<sup>[92]</sup>提出, 非均匀介质中浓度为  $c$  处的自由能密度  $f_{\text{非均}}(c)$  与浓度为  $c$  的均匀介质的自由能密度  $f(c)$  的差值可表示为该处浓度  $c$  对空间坐标的各阶导数的函数。考虑沿  $x$  方向的一维浓度变化, 应存在以下关系:

$$f_{\text{非均}}(c) - f(c) = F \left( \frac{dc}{dx}, \frac{d^2c}{dx^2}, \frac{d^3c}{dx^3}, \dots \right), \quad (15.11)$$

在  $dc/dx, d^2c/dx^2, \dots$  不大的情况下将式 (15.11) 右边在原点附

近作多变量泰勒展开，并略去三次和三次以上项可以得到

$$f_{\text{非均}}(c) - f(c) = L \left( \frac{dc}{dx} \right) + K_1 \left( \frac{d^2c}{dx^2} \right) + K_2 \left( \frac{dc}{dx} \right)^2, \quad (15.12)$$

其中

$$L = \frac{\partial F}{\partial \left( \frac{dc}{dx} \right)}, \quad K_1 = \frac{\partial F}{\partial \left( \frac{d^2c}{dx^2} \right)}, \quad K_2 = \frac{\partial^2 F}{\partial \left( \frac{dc}{dx} \right)^2}.$$

考虑到自由能密度不会因  $x$  轴反向而变化，故必然有  $L = 0$ 。将式(15.12)积分可求出非均匀介质的总自由能为

$$F_{\text{非}} = A \int \left[ f(c) + K_1 \frac{d^2c}{dx^2} + K_2 \left( \frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dx, \quad (15.13)$$

式中  $A$  为介质的截面积，将上式右边第二项分部积分可以得出

$$A \int K_1 \frac{d^2c}{dx^2} dx = AK_1 \frac{dc}{dx} \Big|_S - A \int \frac{dK_1}{dc} \left( \frac{dc}{dx} \right)^2 dx,$$

其中  $S$  为介质的表面，卡恩假定界质在表面上  $dc/dx = 0$ ，（对于宏观尺寸的界质，即使  $\frac{dc}{dx}$  在表面上不为 0，上式右边第一项也可以忽略不计）。于是式(15.13)变为

$$F_{\text{非}} = A \int \left[ f(c) + K \left( \frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dx, \quad (15.14)$$

其中  $K = K_2 - \frac{dK_1}{dc}$  为梯度能系数。式(15.14)右边第二项称为

梯度能项：如果只考虑最近邻原子的相互作用并且忽略不同组分原子的尺寸差异可以求出梯度能系数  $K$  的表式为<sup>[92]</sup>

$$K = \frac{2}{3} h_{0.5}^M r_0^2, \quad (15.15)$$

式中  $h_{0.5}^M$  为单位体积浓度为 50% 的  $AB$  固溶体分解为 0.5 体积  $A$  组元加上 0.5 体积  $B$  组元所放出的热， $r_0$  为最近邻原子间距。对于失稳分解系统  $K > 0$ 。

如果  $A, B$  原子的尺寸不同，那么在不受应力时固溶体的晶

格常数将随固溶体中  $B$  组元的浓度变化而变化。作为近似，可以认为晶格常数与固溶体中  $B$  组元的含量成线性关系，即

$$a(c) - a_0 = \eta(c - c_0)a_0, \quad (15.16)$$

式中  $a(c)$  为  $B$  原子浓度为  $c$  的固溶体的晶格常数， $a_0$  为  $B$  原子浓度为  $c_0$  的固溶体的晶格常数（这里我们取  $c_0$  为失稳分解系统中  $B$  原子的平均浓度）， $\eta$  为  $B$  原子和  $A$  原子的失配度。

考虑弹性各向同性的立方晶系晶体，取晶体的三个  $(100)$  方向分别为  $x, y, z$  方向。设沿  $x$  方向存在正弦形的成分调制，如图 15.2 所示。为了使成分不同的区域保持完全共格，这时系统中一定要出现共格畸变。对于沿  $x$  方向的正弦形成分调制，显然  $a(c)$  沿  $x$  方向的平均值为  $a_0$ ，因而不会出现沿  $x$  方向的正应力，即  $\sigma_{xx} = 0$ 。为了保持共格， $y, z$  方向的正应变应正好抵消成分调制带来的晶格常数的变化，亦即

$$\epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = -\frac{a(c) - a_0}{a_0} = -\eta(c - c_0), \quad (15.17)$$

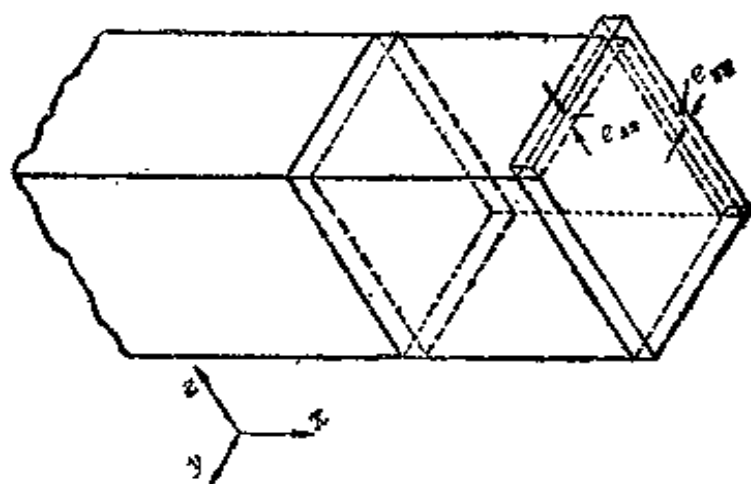


图 15.2 沿  $x$  方向的正弦形成分调制导致共格畸变的示意图。

由对称性的考虑可知，系统中各切应力为 0。根据式 (15.17) 和  $\sigma_{xx} = 0$ ，由弹性力学的基本方程式不难求出此时系统中共格畸变能密度为

$$f_m = \frac{E\eta^2}{1-\nu} (c - c_0)^2, \quad (15.18)$$

式中  $E$  为介质的杨氏模量,  $\nu$  为泊松比. 在考虑共格畸变能的贡献后非均匀介质中总自由能密度的表式为

$$F_B = A \cdot \int \left[ f(c) + \frac{E\eta^2}{1-\nu} (c - c_0)^2 + K \left( \frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dx, \quad (15.19)$$

式中右边括号中第一项为均匀介质的自由能密度, 第二项为共格畸变能密度, 第三项为梯度能密度.

### § 15.3 卡恩-希利阿德方程及其解

在平衡条件下, 非均匀系统的自由能. 即式(15.19)应取极小值, 同时还要满足介质中  $B$  原子浓度的平均值保持不变, 即  $\int (c - c_0) dx = 0$  这一约束条件. 这两个条件将决定浓度分布曲线的形式, 由该曲线的形式利用式(15.19)可以求出系统的总自由能. 在数学上, 这是有条件的变分问题, 它相当于利用拉格朗日不定乘子法解下述欧拉方程<sup>[93]</sup>:

$$\frac{d}{dx} \left[ -\frac{\partial I}{\partial \left( \frac{dc}{dx} \right)} \right] - \frac{\partial I}{\partial c} = 0, \quad (15.20)$$

式中

$$I = f(c) + \frac{E\eta^2}{1-\nu} (c - c_0)^2 + K \left( \frac{dc}{dx} \right)^2 - \alpha (c - c_0), \quad (15.21)$$

其中  $\alpha$  为拉格朗日不定乘子, 它是一个常数. 在  $E\eta^2/(1-\nu)$  及  $K$  均与  $c$  无关的情况下, 由式(15.20)可以求出

$$\alpha = \frac{\partial f(c)}{\partial c} + \frac{2E\eta^2}{1-\nu} (c - c_0) - 2K \frac{d^2c}{dx^2} = \text{常数}. \quad (15.22)$$

式(15.22)就是在平衡条件下浓度分布  $c(x)$  应满足的方程式. 可以证明, 在这种浓度分布下, 系统的总自由能取极小值. 利用  $\alpha$  代替式(15.6)中的  $\frac{\partial f(c)}{\partial c}$ , 便可以得到共格非均匀介质中的扩散方程<sup>[94]</sup>, 即



$$\begin{aligned}
\frac{\partial c}{\partial t} &= \frac{M}{N_v} \frac{\partial}{\partial c} \left[ \frac{\partial f(c)}{\partial c} + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} (c - c_0) \right. \\
&\quad \left. - 2K \frac{d^2 c}{dx^2} \right] \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \\
&= \frac{M}{N_v} \left\{ \left[ \frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2} + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} \right] \frac{d^2 c}{dx^2} - 2K \frac{d^4 c}{dx^4} \right\} \\
&= \tilde{D} \left\{ \left[ 1 + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} \cdot \frac{1}{f''(c)} \right] \frac{d^2 c}{dx^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{2K}{f''(c)} \frac{d^4 c}{dx^4} \right\}, \quad (15.23)
\end{aligned}$$

式中  $f''(c) = \frac{\partial^2 f(c)}{\partial c^2}$ . 这个方程又称为卡恩-希利阿德方程。

如果我们假设式(15.23)右边  $d^2 c/dx^2$  及  $d^4 c/dx^4$  的系数与  $c$  无关, 则可以利用傅里叶变换法求出卡恩-希利阿德方程的解, 即

$$c(x, t) - c_0 = A(\beta, 0) \exp[R(\beta)t] \exp(i\beta x). \quad (15.24)$$

此式看上去与未经修正的扩散方程的解、即式(15.9)形式完全相同, 大部分代号的意义也相同。但有一个重要的差异, 这里增幅因子  $R(\beta)$  的表式为

$$\begin{aligned}
R(\beta) &= -\tilde{D}\beta^2 \left[ 1 + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} \cdot \frac{1}{f''(c)} + \frac{2K\beta^2}{f''(c)} \right] \\
&= -\frac{M}{N_v} \beta^2 \left[ f''(c) + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} + 2K\beta^2 \right], \quad (15.25)
\end{aligned}$$

与式(15.10)相比, 式(15.25)右边多了两项, 即第二项和第三项。这时为了使失稳分解可以发生, 必须要  $R(\beta) > 0$ , 注意到  $M$  恒为正值, 故必须要求

$$f''(c) + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} + 2K\beta^2 \leq 0. \quad (15.26)$$

由于对于失稳分解系统  $K \geq 0$ , 故要使式(15.26)成立必须满足

$$f''(c) + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} \leq 0, \quad (15.27)$$

这表明,为了使失稳分解得以发生,仅仅  $f''(c) < 0$  是不够的,必须有  $f''(c) \leq -2\eta^2 E / (1-\nu)$ . 这意味着“化学的”失稳分解驱动力必须足够大得可以克服共格畸变这一障碍时失稳分解才可以发生. 如果说  $f''(c) = 0$  定义了“化学的”亚稳-失稳界限,那公式(15.27)取等号则定义了共格亚稳-失稳界限. 只有当两组元的失配度  $\eta = 0$  时,共格畸变消失,上述两种亚稳-失稳界限才统一起来. 显然,共格畸变的存在使失稳分解的有效驱动力下降,在一定程度上起了阻碍失稳分解的作用.

式(15.25)右边第三项为梯度能项或称界面能项. 注意到  $K\beta^2 = K/\lambda^2$  恒为正值,所以对于小波长的成分调制这一项可以使  $R(\beta)$  为负值. 这意味着这一项将阻止出现短波长的成分调制. 由式(15.26)取等号可以求出一个临界波矢  $\beta_c$ .

$$\beta_c = \sqrt{\frac{1}{2K} \left| f''(c) + \frac{2\eta^2 E}{1-\nu} \right|}. \quad (15.28)$$

所有  $\beta > \beta_c$  的成分调制将衰减,所有  $\beta < \beta_c$  的成分调制都将得到加强,但加强的程度又有差异. 利用  $\beta_c$  的表式可以将  $R(\beta)$  的表式化为

$$R(\beta) = \text{正的常数} \cdot \beta^2(\beta_c^2 - \beta^2). \quad (15.29)$$

由此可以求出在  $\beta = \beta_m = \beta_c / \sqrt{2}$  时,  $R(\beta)$  取极大值.  $R(\beta)$  与  $\beta$  的依赖关系已画在图 15.1 中. 由于  $A(\beta, t)$  对  $\beta$  的变化极为敏感,波矢为  $\beta_m$  的成分调制的幅度将迅速上升而居于支配地位.

如果晶体材料是弹性各向同性的,或者虽然是弹性各向异性的,但其中  $A, B$  两种原子失配度  $\eta$  很小,以致于式(15.25)右边第二项的贡献可以忽略不计,那么失稳分解产生的成分调制的波矢并无一定的优先方向,而是随机分布的. 卡恩<sup>[94]</sup>对这种失稳分解产物的形态进行了计算机模拟. 他假设波矢大小均为  $\beta_m$ , 波的振幅按高斯分布,波矢的方向是随机分布的,对 100 个正弦波形叠加的结果表明,失稳分解的产物并不显示清楚的周期,而是互相连接的海绵状组织. 其剖面见图 15.3. 系统中  $B$  原子的平均浓度  $c_0 = 0.5$ , 图中打点的区域  $c > c_0$ , 而白色的区域  $c < c_0$ . 图 15.4

向的波矢将有较大的增幅因子  $R(\beta)$ , 因而将优先发展, 并居于主导地位。对于立方晶系的材料, 最常见的情况是沿  $\langle 100 \rangle$  方向杨氏模量的数值最小, 因而沿  $\langle 100 \rangle$  方向的成分调制将优先形成。定量的计算表明, 此时失稳分解的产物可以类比于“晶格常数”为  $\lambda$  的 CsCl 结构, 其中 Cs 离子的位置相应于 B 原子浓度极大值位置, Cl 离子的位置相应于 B 原子浓度极小值位置。B 原子浓度的空间分布可近似表为

$$c - c_0 = A \left[ \sin \left( \frac{2\pi x}{\lambda} \right) + \sin \left( \frac{2\pi y}{\lambda} \right) + \sin \left( \frac{2\pi z}{\lambda} \right) \right], \quad (15.30)$$

其中  $A$  为与时间有关的振幅。图 15.5 示出永磁合金 Cu-Ni-Fe 中这种各向异性失稳分解产物的透射电子显微照片<sup>[96]</sup>。从照片上可以清楚地看出沿  $\langle 100 \rangle$  方向的调制结构。



图 15.5 永磁合金 Cu-47.8% Ni-8%Fe 中各向异性失稳分解产物的透射电镜照片, 可以看出沿  $\langle 100 \rangle$  方向的调制结构, 右上角为电子衍射照片, 可见卫星斑。

应当看到, 到此为止关于失稳分解动力学的主要结果都是在对卡恩-希利阿德方程作线性化近似, 即假设式 (15.23) 右边  $d^2c/dx^2$ ,  $d^4c/dx^4$  的系数不随  $c$  变化的基础上推导出来的。这决定了这些结果只适用于失稳分解的早期。按式 (15.24), 浓度波的振幅将随时间一直增长, 这在失稳分解的后期显然是不正确的。究其原因, 主要是由假定  $f'(c) = \text{常数}$  造成的。

这个假定意味着用一条开口向下的抛物线来代表系统的自由能-成分关系曲线。随着浓度波幅度的增大, 这显然出现越来越大的偏差。为了从理论上研究失稳分解后期的有关动力学问题, 必须回到非线性的卡恩-希利阿德方程。这个问题的解决存在两条可能的途径, 一是采用不同的近似方法, 作一些新的假定寻找非线性方程的解, 主要是数值解。一般说来, 求出的解只适用于特

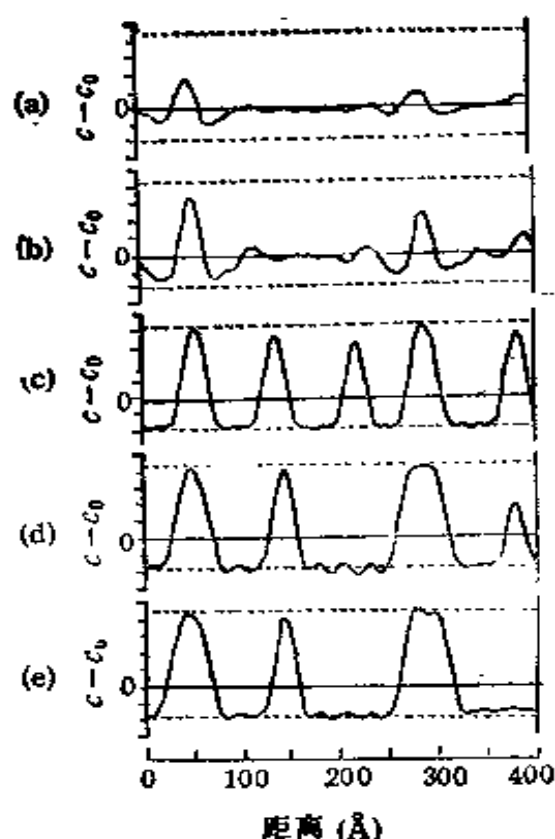


图 15.6 利用非线性卡恩-希利阿德方程求出的 Al-22.5% Zn 在 100°C 时效时失稳分解产物的浓度分布, 时效的时间分别为: (a) 10 分钟; (b) 13.3 分钟, (c) 60 分钟; (d) 400 分钟; (e) 416 分钟, 水平的虚线表示两平衡相的浓度,  $c_0$  为系统的平均浓度。

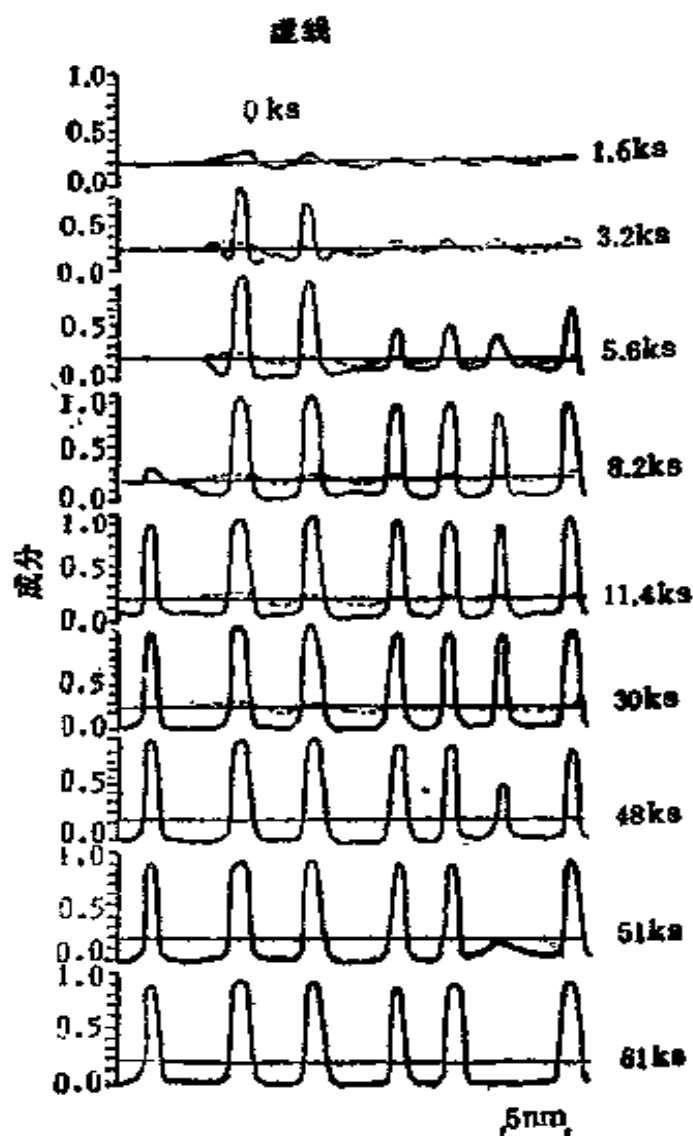


图 15.7 计算机模拟的某一假想系统失稳分解过程中浓度分布随时效时间变化的情况, 系统的平均浓度为 0.2, 分解产生的两相平衡浓度分别为 0.98 和 0.02, 亚稳-失稳界限分别位于  $c = 0.83$  和  $c = 0.17$ , 时效的时间分别标在相应的曲线上。

定的系统。德丰泰纳 (D. de Fontaine) 和希利阿德对于在 100°C 经不同时间时效的 Al-22.5% Zn 合金中失稳分解产生的浓度分布求出了数值解, 结果见于图 15.6<sup>[97]</sup>。由图可以看出, 求得的浓度分布与正弦波有明显差异, 分解初期的产物 (见图 15.6(a), (b)) 有些像 G. P. 区。在分解的后期, 两相分别达到平衡相的成分, 但界面依然是弥散的, 这时可明显觉察到组织的粗化。此外, 朗格 (J.

S. Langer)<sup>[98]</sup>, 查卡拉科斯 (T. Tsakalakos)<sup>[99]</sup> 在利用解非线性方程的方法研究失稳分解方面也作了不少工作。另一个方法是从非线性的卡恩-希利阿德方程出发进行失稳分解的计算机模拟, 有人已进行了尝试<sup>[100]</sup>, 他们假定某失稳分解二元系统自由能-成分的关系可用  $f(c) = -\zeta(2c - 1)^2 + \xi(2c - 1)^6$  来表征, 其中  $\zeta, \xi$  为正的常数, 其亚稳-失稳界限分别位于  $c = 0.83$  和  $c = 0.17$  处。在适当地选择扩散系数  $\tilde{D}$  和梯度能系数  $K$ , 并忽略共格畸变能的前提下, 他们模拟计算了系统中浓度的平均值为不同数值时的一维分解过程。图 15.7 为他们取  $c = 0.2$  时得到的系统中浓度分布随时间变化的情况。由于系统的成分在亚稳-失稳界限之内, 这时分解的机制为失稳分解。在分解之初可以看到成分起伏的幅度逐渐增大, 在分解的后期则可以看到组织粗化的迹象。

#### § 15.4 失稳分解的实验研究

如果系统中存在长波长的成分调制 ( $\lambda \gg$  晶格常数), 那么它的 X 射线衍射图样中除包含正常的点阵反射外, 还有卫星峰或边

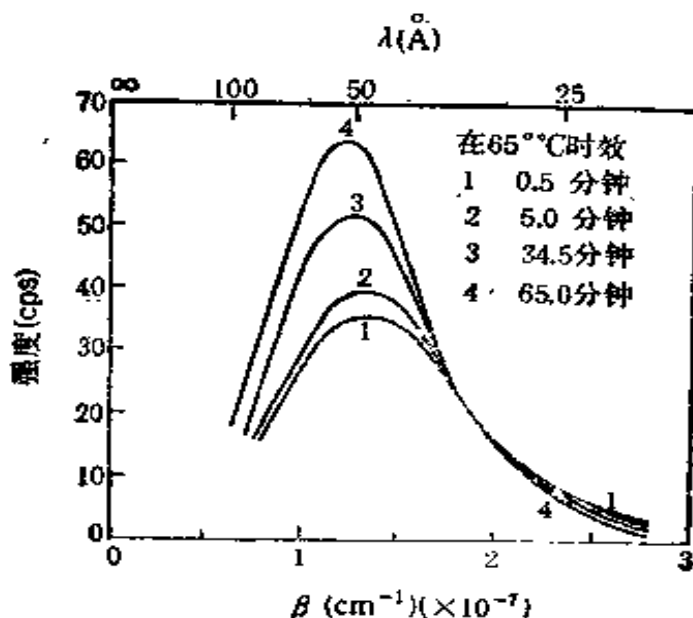


图 15.8 Al-22at% Zn 合金经从 425°C 淬火然后在 65°C 经不同时间时效后其 X 射线小角散射

强度与  $\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$  的关系。

带。X射线小角散射可较方便地用于研究失稳分解产生的成分调制结构，因为这种散射主要取决于两种原子散射振幅的差异而不受晶格畸变的影响<sup>[101]</sup>。小角散射的强度的增加与系统中浓度波振幅的增加之间有直接的关系，具体计算表明，小角散射强度  $I(\beta, t)$  应满足以下关系：

$$I(\beta, t) = I(\beta, 0) \cdot \exp[2R(\beta)t], \quad (15.31)$$

式中  $R(\beta)$  为增幅因子，见式(15.25)， $t$  为样品时效的时间。龙德曼 (K. B. Rundman) 和希利阿德<sup>[102]</sup>利用这种方法研究了在  $65^\circ\text{C}$  时效的 Al-22at% Zn 失稳分解产生的成分调制随时效时间变化的情况。在四个经不同时间时效的样品中得到的  $I(\beta, t)$  与  $\beta$  的关系见于图 15.8。

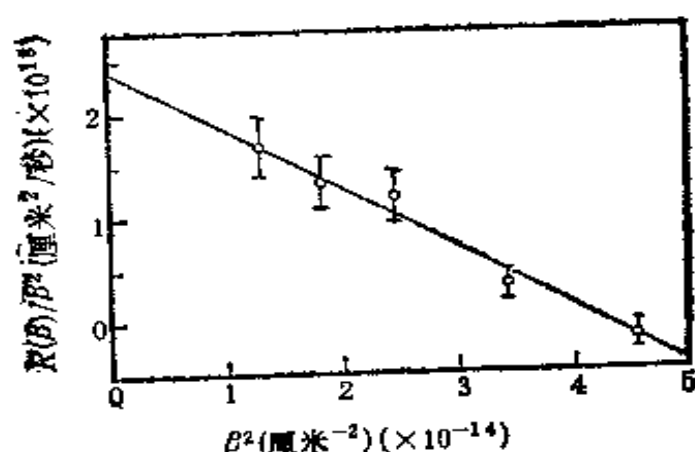


图 15.9 由图 15.8 所示结果求出的  $R(\beta)/\beta^2$  和  $\beta^2$  的依赖关系。

由测量结果可见，对于每一个时效时间  $t$ ，小角散射强度与  $\beta$  关系曲线上存在一个极大值。由式(15.31)，这意着  $R(\beta)$  随  $\beta$  的变化存在一个极大值。比较经不同时间时效的样品的结果可以看到， $I(\beta, t)$  随  $t$  的加长而增大。这些结论和对失稳分解的理论计算式(15.25)完全一致。从图中还可以看出，四条曲线有一共同的交叉点。这也不是偶然的。依据式(15.25)和式(15.28)，存在一个  $\beta = \beta_c$ ，使  $R(\beta) = R(\beta_c) = 0$ 。按式(15.31)，此时  $I(\beta_c, t) = I(\beta_c, 0)$ ，与时效时间无关。显然，图中四条曲线的交叉点相

应的  $\beta$  值即为  $\beta_c$ 。对于具有这一波矢的成分调制，有  $R(\beta_c) = 0$ 。按式(15.25)， $R(\beta)/\beta^2$  和  $\beta^2$  之间应存在线性关系，图 15.9 即为由图 15.8 所示的实验结果求出的  $R(\beta)/\beta^2$  和  $\beta^2$  的关系。它们的确近似为线性关系，而且由直线的截距求出的互扩散系数  $\tilde{D}$  也和由其它方法在较高温度测得的结果外推到 65℃ 得到的数值大体一致。这个实验的结果表明，卡恩等人关于失稳分解的理论是很成功的。托马斯 (G. Thomas)<sup>[103]</sup> 等利用高分辨率电子显微镜拍摄了经 700℃ 时效 10 分钟的 Cu-29at% Ni-3at% Cr 合金失稳分解产生的成分调制结构的晶格像。他们发现，此时晶格参数出现了调制，调制波长为  $4.8 \pm 0.8$  纳米，与由电子衍射卫星斑求出的波长很一致，其结果见图 15.10。显然，这种晶格参数调制是由成分调制引起的。他们还发现，在失稳分解的早期，相界面是弥散的，而在经长时间时效后相界面就变得越来越敏锐。

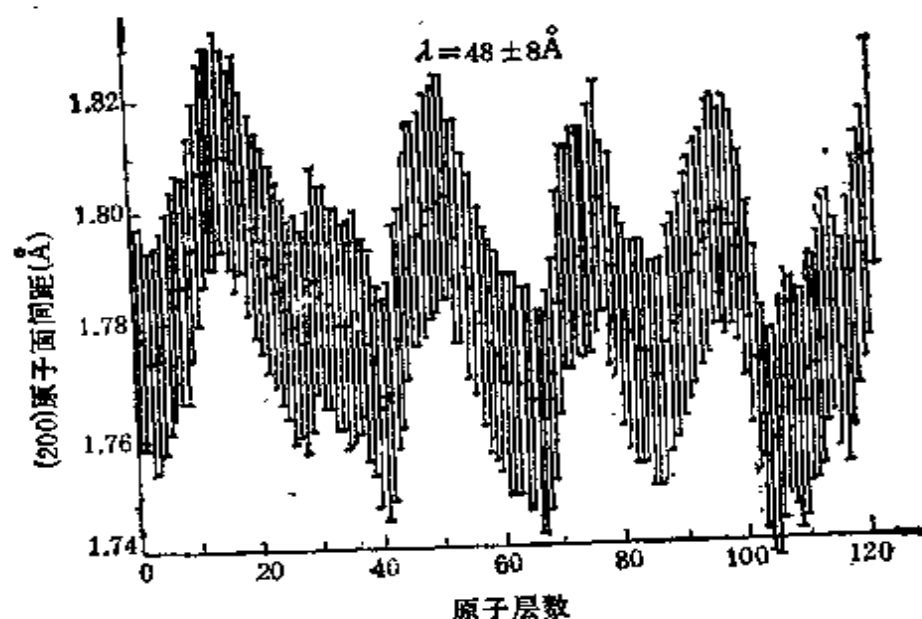


图 15.10 由 Cu-29at% Ni-3at% Cr 合金的晶格像上求出的晶格条纹间距的分布，样品在 700℃ 时效 10 分钟。

永磁合金 Fe-Cr-Co 是一种新型永磁材料，同时也是一个典型的失稳分解系统<sup>[104]</sup>，原子探针微区分析的结果表明：失稳分解的产物为富含 Fe, Co 的  $\alpha_1$  相和富含 Cr 的  $\alpha_2$  相。在失稳分解的

初期两相的成分均随时间变化,二者差别逐渐加大,最后分别达到两平衡相的成分。这和卡恩-希利阿德方程的计算结果完全一致。

图 15.11 为测得的一种 Fe-Cr-Co 永磁合金在不同温度下失稳分解时  $\alpha_2$  相中 Cr 的百分比随时效时间变化的情况。

一般说来,失稳分解与经典成核生长机制在现象上表现出以下的差异:

(i) 失稳分解初期系统中化学成分起伏是逐步建立起来的,两相的成分随着反应时间的加长连续变化,最终达到平衡相的成分。在成核生长相变中,新相的晶核一旦形成其化学成分便不再发生大的变化。

(ii) 失稳分解的产物为成分调制结构或海绵状组织。成核生长相产生的多为杂乱分布的,互不连接的新相区。

(iii) 失稳分解在系统中到处几乎是同时地发生,并不优先在什么特殊区域开始。成核生长相变则经常在晶体缺陷或其它奇异区域非均匀成核。

(iv) 与成核生长相变不同,失稳分解的初期无须形成临界核心,因而没有相变孕育时期。

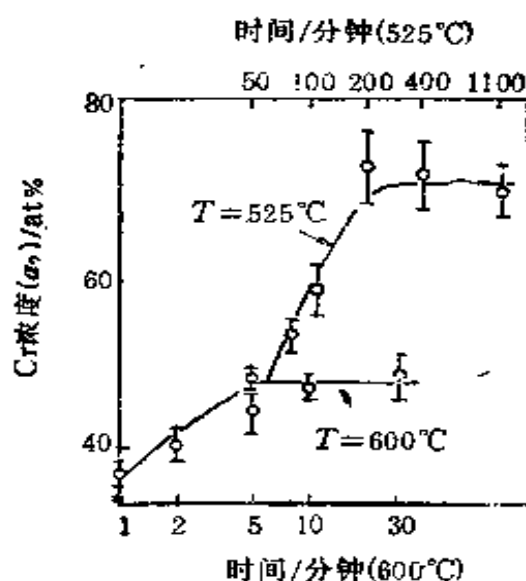


图 15.11 Fe-28wt% Cr-15wt% Co-1wt%Al 合金在 525°C 和 600°C 时效时  $\alpha_2$  相中含 Cr 量 (at%) 随时效时间变化的情况,随时效时间的加长它逐渐达到平衡  $\alpha_2$  相的 Cr 含量。

## II 失稳有序化

无序-有序转变又称为有序化反应,是一类重要的相变。像其它相变一样,有序化反应也可能有两种不同的机制。一种是成核生长的转变机制,这时有序相在无序的基体中成核,然后通过由界



被  $B$  原子占据的几率。显然，在相变过程中  $C(P)$  为时间  $t$  的函数。系统的热力学性质可由  $C(P)$  来描述，注意  $P$  取的数值应遍及系统的全部格点。

考虑系统中的某一区域  $D$ ，该区域经有序化反应后形成一个有序畴。出于类似于卡恩-希利阿德方推导过程中的考虑，我们将区域  $D$  中包含的总自由能  $F$  表为其中各格点原子自由能的叠加，而每个格点原子的自由能又由两部分组成，第一部分为浓度为  $c(P)$  的均匀固溶体中一个原子的平均自由能，第二部分是因为原子分布不均匀而引起的“梯度能”。类似于推导式 (15.14) 时的考虑，并且只考虑最近邻原子的相互作用，可以将“梯度能”表为梯度能系数乘以相邻原子浓度差（实为相邻格点被  $B$  原子占据的几率之差）的平方。于是可以写出自由能  $F$  的表式为

$$F = \frac{1}{N_v} \sum_P \left\{ f(P) + \frac{K}{2a^2} \sum_r [c(P+r) - c(P)]^2 \right\}, \quad (15.33)$$

式中  $N_v$  为单位体积中的原子数， $f(P)$  为单位体积浓度为  $c(P)$  的均匀固溶体的总自由能， $r$  代表三个数  $r_1, r_2, r_3$ ， $r$  的变化使第二个求和号遍及  $P$  格点的第一近邻格点， $P$  的变化使第一个求和号遍及区域  $D$ 。式中  $K/2a^2$  中的因子  $1/2$  是由于在一根轴线上存在处于相反方向的两个最近邻格点而引入的。不难看出，如果将式 (15.33) 中的差分化为微分，亦即

$$c(P+r) - c(P) = \mathbf{x}(r) \cdot \nabla c(P), \quad (15.34)$$

那么式 (15.33) 就变为式 (15.19)，只是这里近似取共格畸变能为 0。这样，离散格点模型就退化为非均匀连续介质模型。

$c(P)$  的时间变化率取决于来自其各第一近邻格点的  $B$  原子流，由连续性方程可推知

$$\frac{dc(P)}{dt} = -\frac{1}{aN_v} \sum_r J_r(P), \quad (15.35)$$

式中对  $r$  求和遍及第一近邻格点， $J_r(P)$  为  $P$  格点流向其第  $r$  个最近邻格点的原子流密度。为了求出  $J_r(P)$  的具体形式，库克等人假设：两相邻格点之间原子流正比于两点之间化学势的差，而

格点  $P$  上  $B$  原子的化学势为  $\partial F / \partial c(P) = F'(P)$ ,  $F$  为总自由能, 其表式见式(15.33). 由式(15.3)

$$J_r(P) = -(MN_v/a)[F'(P+r) - F'(P)]. \quad (15.36)$$

如果将上式右边的差分化为微分

$$F'(P+r) - F'(P) = \mathbf{x}(r) \cdot \nabla F'(P), \quad (15.37)$$

则式(15.36)就退化为连续界质中的扩散方程式(15.5).

为了求出  $dc(P)/dt$  的表式, 应先将式(15.35)的右边化为  $c(P)$  的函数. 为此, 考虑  $c(P) = c_0$  比较小的情况, 这里  $c_0$  为系统中  $B$  原子的平均浓度. 这时  $f(P)$  可在  $c(P) = c_0$  附近展开为泰勒级数, 即

$$f(P) = f(c_0) + f'|_{c(P)=c_0} \cdot [c(P) - c_0] + \frac{f''}{2} \Big|_{c(P)=c_0} \cdot [c(P) - c_0]^2. \quad (15.38)$$

将式(15.38)代入式(15.33)再对  $c(P)$  求导, 有

$$F'(P) = \frac{dF}{dc(P)} = \frac{1}{N_v} \left\{ f' + [c(P) - c_0] f'' - \frac{K}{a^2} \sum_r \Delta_r^2 c(P) \right\}, \quad (15.39)$$

式中  $f'$ ,  $f''$  分别表示将  $f(c)$  对  $c(P)$  求一次, 二次导数, 然后定值于  $c(P) = c_0$ ,  $\Delta_r^2$  为二阶差分, 其表式为

$$\Delta_r^2 c(P) = c(P+r) - 2c(P) + c(P-r). \quad (15.40)$$

类似地可以导出  $F'(P+r)$  的表式, 将  $F'(P+r)$  及  $F'(P)$  的表式代入式(15.36), 再代入式(15.35)可以得到

$$\begin{aligned} \frac{dc(P)}{dt} = \frac{M}{2a^2 N_v} \cdot \sum_r \left\{ f'' \cdot \Delta_r^2 c(P) \right. \\ \left. - \frac{K}{a^2} \sum_{r'} \Delta_{r'}^2 [\Delta_r^2 c(P)] \right\}, \end{aligned} \quad (15.41)$$

式中对  $r$  的求和遍及  $P$  格点的各第一近邻格点, 对  $r'$  的求和遍及  $(P+r)$  格点的各第一近邻格点. 式(13.41)便是由离散格点模型导出的非均匀介质中的扩散方程, 它是一个差分方程. 由于我们

一开始就假设系统的共格畸变为 0, 所以它和卡恩-希利阿德方程在共格畸变为 0 时的表式相对应. 若将差分化为微分, 则它便退化为相应的卡恩-希利阿德方程.

库克等进一步引入周期性边界条件, 假定该畴的形状为正方形, 其中包含有  $L^3$  个元胞, 共计  $N$  个原子. 利用离散格点的傅里叶变换可以将方程式(13.41)的解表为

$$c(P) - c_0 = \sum_h A(h) \exp[i\mathbf{K}(h) \cdot \mathbf{x}(P)], \quad (15.42)$$

其中波矢

$$\mathbf{K}(h) = 2\pi(h_1\mathbf{b}_1 + h_2\mathbf{b}_2 + h_3\mathbf{b}_3), \quad (15.43)$$

其中  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  为该晶格的倒格矢. 由于周期性边界条件的引入,  $h_i$  只能取一系列分立值即  $h_i = m_i/L$ ,  $m_i$  为整数  $1, 2, \dots, L$ , ( $i = 1, 2, 3$ ). 式(15.42)中求和遍及第一布里渊区中的  $N$  个点. 在假设  $M, f'', K$  均不随  $c$  改变的情况下, 库克等求出方程(15.42)的解为

$$c(P, t) - c_0 = \sum_h A^0(h) \cdot \exp[\alpha(h)t] \cdot \exp[i\mathbf{K}(h) \cdot \mathbf{x}(P)], \quad (15.44)$$

其中

$$\alpha(h) = -\frac{M}{N_s} B^2(h)[f'' + 2KB^2(h)], \quad (15.45)$$

其中

$$B^2(h) = \frac{1}{a^2} \sum_r \{1 - \cos[\mathbf{K}(h) \cdot \mathbf{x}(r)]\}, \quad (15.46)$$

这里  $\alpha(h)$  可以被理解为增幅因子, 它将决定浓度起伏的各傅里叶分量增强或者衰减及其变化的速率. 由于  $M$  恒为正值, 由式(15.45)可知,  $\alpha(h)$  的符号由  $f'' + 2KB^2(h)$  的符号决定. 又注意到  $B^2(h)$  恒为正, 可以看出随着  $f''$  与  $K$  幅号的变化可能有以下几种情况:

表 15.1 系统稳定性与  $f'$  及  $K$  的符号的关系

	$f'$	$K$	情 况
1	+	+	稳定或亚稳
2	-	+	稳定或不稳(失稳分解)
3	+	-	稳定或不稳(失稳有序化)
4	-	-	(一般不会出现这种情况)

表中第一行所列的情况下,  $\alpha(h) < 0$ , 系统稳定. 表中二, 三两行所列的情况与  $B^2(h)$  有关. 按式(15.46),  $B^2(h)$  的值取决于浓度波的波矢. 需对于具体的情况进行具体地讨论. 至于表中第四行所列的情况, 由于使系统由稳定趋于失稳的外部条件的变化总是连续的,  $f'$  与  $K$  同时由正变为负的可能性极小.

### § 15.6 离散格点模型中扩散方程解的讨论

利用式(15.46)不难写出几种立方晶系晶格中  $B^2(h)$  的表式分别为  
简立方:

$$B^2(h) = \frac{2}{a^2} [3 - \cos(2\pi h_1) - \cos(2\pi h_2) - \cos(2\pi h_3)], \quad (15.47)$$

体心立方:

$$B^2(h) = \frac{8}{a^2} [1 - \cos(\pi h_1)\cos(\pi h_2)\cos(\pi h_3)], \quad (15.48)$$

面心立方:

$$B^2(h) = \frac{4}{a^2} \{3 - [\cos(\pi h_1)\cos(\pi h_2) + \cos(\pi h_1)\cos(\pi h_3) + \cos(\pi h_2)\cos(\pi h_3)]\}, \quad (15.49)$$

这些表式颇为复杂, 为简单明了计, 考虑沿体心立方晶体或面心立方晶体中  $\langle 200 \rangle$  方向的波矢, 此时,  $h_2 = h_3 = 0$ , 同时利用式(15.43)可以求出

$$B^2 = \frac{2}{d^2} \left[ 1 - \cos\left(\frac{2\pi d}{\lambda}\right) \right] = \frac{8}{a^2} \left[ 1 - \cos\left(\frac{\pi a}{\lambda}\right) \right], \quad (15.50)$$

其中  $d = a/2$  为沿 $\langle 200 \rangle$ 方向的晶面间距,  $\lambda = \frac{2\pi}{K}$  为浓度波的波长. 由式(15.45)可以求出增幅因子  $\alpha(h) = \alpha(\lambda)$  为

$$\alpha(\lambda) = -\frac{M}{N_v} \cdot \frac{8}{a^2} \left[ 1 - \cos\left(\frac{\pi a}{\lambda}\right) \right] \cdot \left\{ f'' + \frac{16K}{a^2} \left[ 1 - \cos\left(\frac{\pi a}{\lambda}\right) \right] \right\}, \quad (15.51)$$

此时  $\alpha(\lambda)$  的数值与  $f'', K, \frac{\pi a}{\lambda}$  的数值有关. 相应于表 15.1 中所列的  $f''$  和  $K$  取不同符号的几种情况,  $\alpha(\lambda)$  与  $a/\lambda$  的依赖关系见于图 15.12. 下面我们对它分别作一些讨论.

图 15.12(a) 表示表 15.1 中第一行所示的情况, 即  $f'' > 0, K > 0$ , 这时对于各种  $\lambda$  均有  $\alpha(\lambda) < 0$ , 任何波长的浓度起伏都将衰减, 系统处于稳定态或亚稳态. 图 15.12(b) 表示表 15.1 第二行所示的情况, 此时对于  $\lambda > \lambda_c$  亦即  $\frac{a}{\lambda_c} > \frac{a}{\lambda} > 0$  的浓度波,  $\alpha(\lambda)$

为正. 对于  $a < \lambda < \lambda_c$  的浓度波,  $\alpha(\lambda)$  为负. 由于  $\lambda < a$  的浓度波显然没有意义, 图 15.12(a), (b), (c), (d) 的右半部分都应不予考虑. 由方程式(15.51)右边为 0 可以求出

$$\frac{a}{\lambda_c} = \frac{1}{\pi} \arccos \left( 1 + \frac{a^2 f''}{16K} \right). \quad (15.52)$$

由  $\partial\alpha(\lambda)/\partial\lambda = 0$  可进一步求出与  $\alpha_{\max}$  相应的  $\lambda_m$  值为

$$\frac{a}{\lambda_m} = \frac{1}{\pi} \arccos \left( 1 + \frac{a^2 f''}{32K} \right). \quad (15.53)$$

不难验证, 在  $\lambda_c, \lambda_m \gg a$  的情况下,  $\beta_c = \frac{2\pi}{\lambda_c}$  的表式退化为非均匀连续界质模型中  $\beta_c$  的表式, 即式(15.28), 同时  $\beta_m$  与  $\beta_c$  的比值趋于  $\sqrt{2}$ . 这意味着对于长波浓度波, 离散格点模型的结果与连

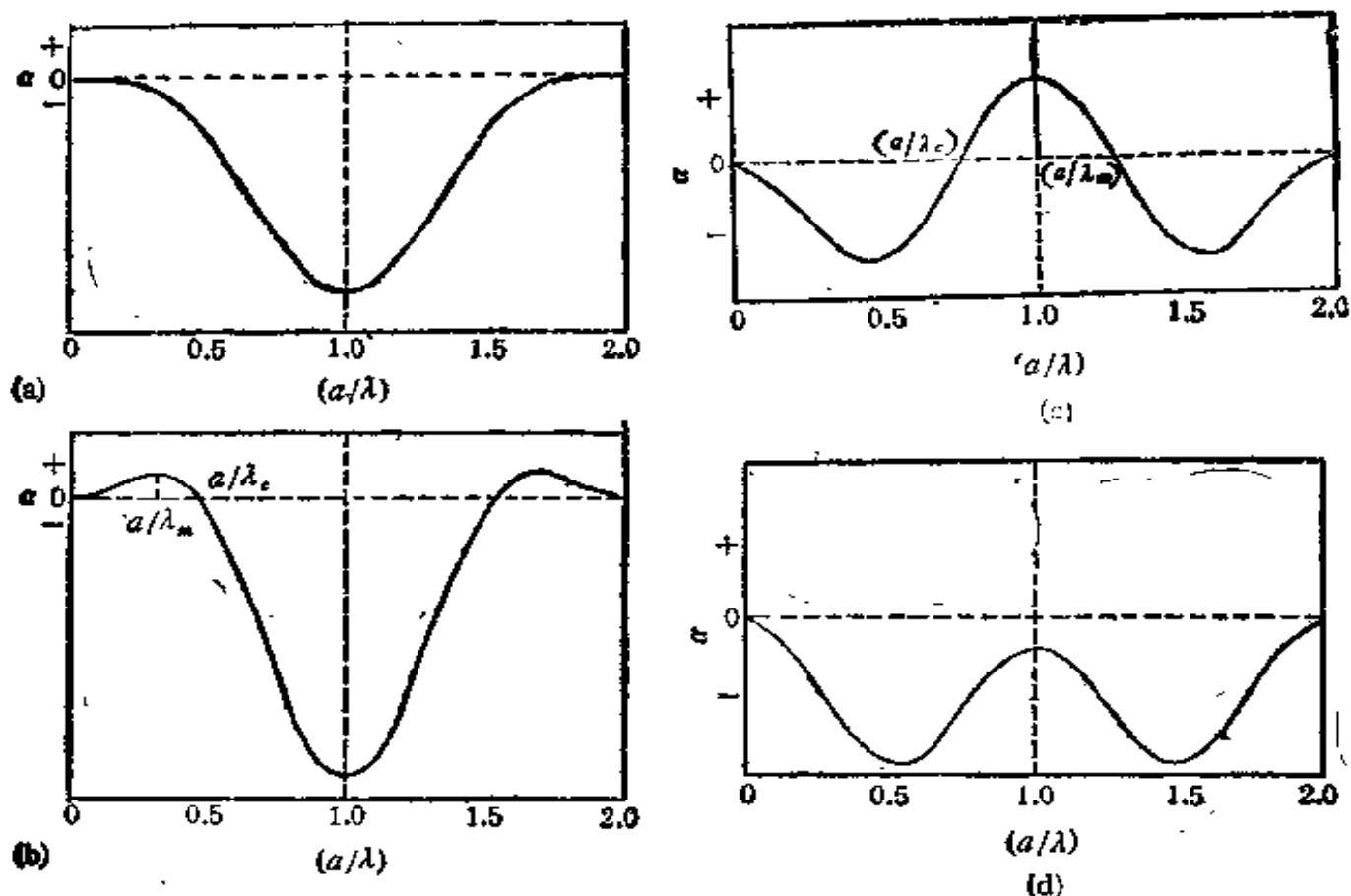


图 15.12 在不同情况下增幅因子  $\alpha(\lambda)$  与  $a/\lambda$  的依赖关系，  
 (a)  $f'' > 0, K > 0$ ; (b)  $f'' < 0, K > 0$ ; (c)  $f'' > 0, K < 0$ , 临  
 界温度以下; (d)  $f'' > 0, K < 0$ , 临界温度以上。

续界质模型的结果相同。由式(15.52), (15.53)还可以看出, 如果由于温度或其它因素的变化使  $f''$  的绝对值减小并逐步趋于 0, 那么  $\lambda_c, \lambda_m$  的值将逐渐增大并趋于无穷,  $\alpha(\lambda)$  的最大值将逐渐减小而趋于 0, 这时系统就转变为稳定态。

表-15.1 第三行所示的情况见于图 15.12(c), 这时情况和失稳分解正好相反, 对于  $\lambda > \lambda_c$  亦即  $\frac{a}{\lambda_c} > \frac{a}{\lambda} > 0$  的浓度波,  $\alpha(\lambda)$  为负值, 这些波将逐步衰减。由  $\partial\alpha(\lambda)/\partial\lambda = 0$  可以求出, 这时  $\alpha(\lambda)$  的极大值出现在  $\lambda = \lambda_m = a$  处,  $\lambda_m$  的位置不因  $f''$  或  $K$  的数值变化而变化。与  $\alpha(\lambda)$  的极大值相应的浓度波长恒为  $a$ , 这表示晶格中原子出现  $ABABAB \cdots$  类型的有序排列, 其示意如图 15.13 所示。当然, 在有序化反应的初期, 晶格中两种原子的排布远不及图 15.13 所示的这么规则, 因为这时除  $\lambda = a$  之外还有

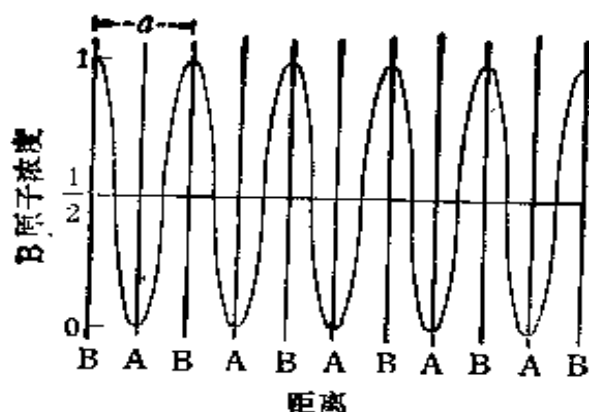


图 15.13 波长为  $a$  的浓度波相当于晶格中原子 ABABAB..... 类型的有序排列。

多种其它波长的浓度波的增幅因子也为正，因而得到增强。但是，波长为  $a$  的浓度波幅度增强最快，很快便居于主导地位。在晶体的不同区域内占主导地位的浓度波的波长均为  $a$ ，但位相可以不同，这便产生了不同的有序畴。

如果由于某种原因，例如温度升高，使  $f'$  的数值逐渐增大，按式 (15.51)，这将导致位于  $\lambda = a$  处的  $\alpha$  的极大值的数值逐渐下降，在某一临界温度终于使

$$f'(c = 0.5) = -\frac{32K}{a^2}, \quad (15.54)$$

这时  $\alpha(\lambda)$  曲线在  $\lambda = a$  处与水平直线  $\alpha = 0$  相切。温度继续升高， $f'$  继续增大， $\alpha(\lambda)$  继续减小，这样，对于各种波长均有  $\alpha(\lambda) < 0$ ，如图 15.12(d) 所示。这时系统就进入稳定态，失稳有序化将不能发生。

前面的讨论不难推广到三维的情况，这时表征使  $\alpha = 0$  的临界波矢不再只是两个点，而是散布在倒空间中的一个曲面上的许多点。由式 (15.45), (15.46), (15.48), (15.49) 可以求出，这些点应满足以下关系：

对体心立方晶格：

$$\cos(\pi h_1) \cdot \cos(\pi h_2) \cdot \cos(\pi h_3) = \tau, \quad (15.55)$$

对面心立方晶格：

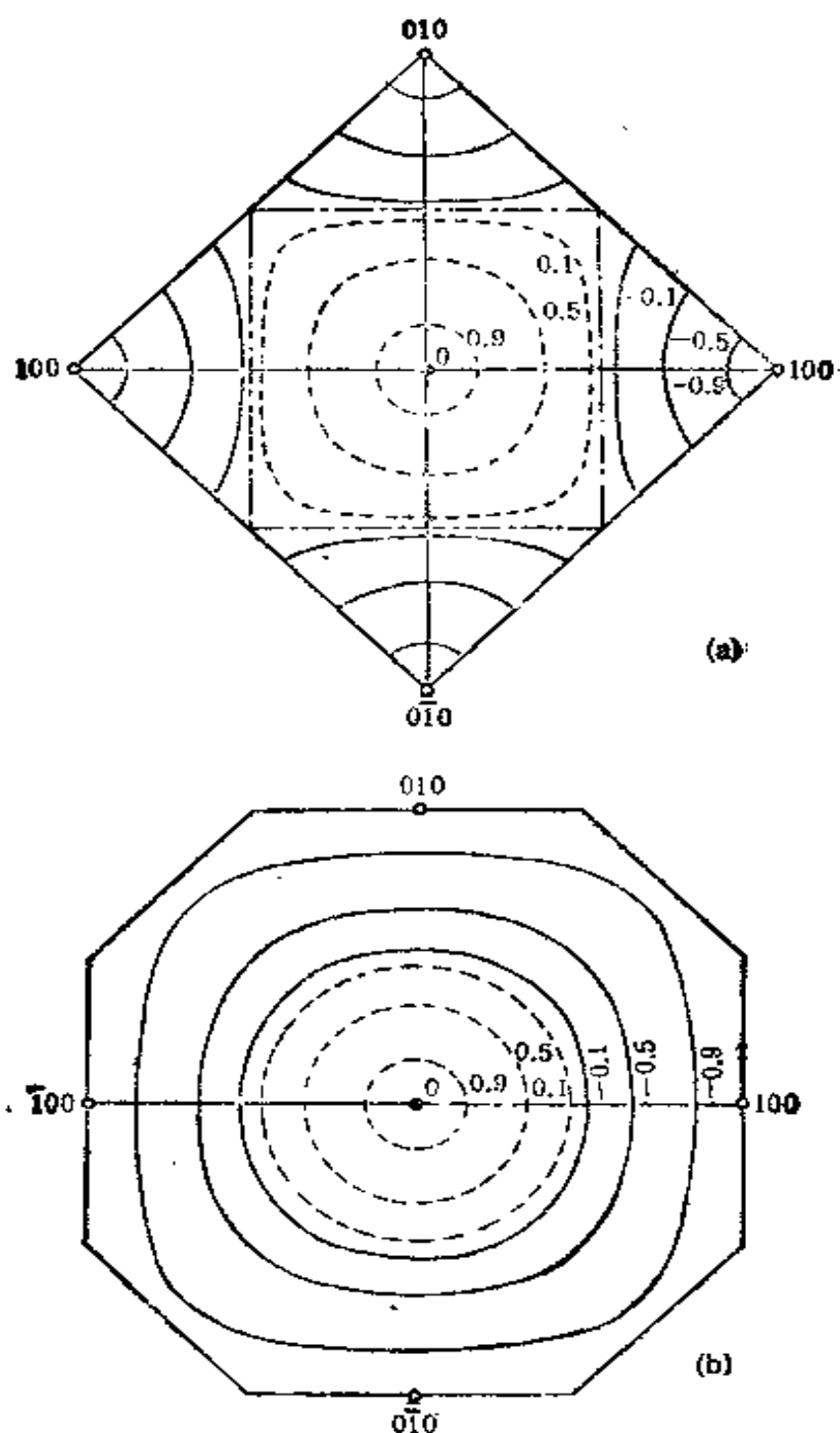


图 15.14 第一布里渊区内  $\alpha(h) = 0$  的曲面与(001)面的交线, 线旁标出的数值为  $\tau$  的值. 实线  $\tau < 0$ , 相应于失稳有序化. 虚线  $\tau > 0$ , 相应于失稳分解. (a) 体心立方晶体; (b) 面心立方晶体.

$$\begin{aligned} & \cos(\pi h_1) \cdot \cos(\pi h_2) + \cos(\pi h_1) \cdot \cos(\pi h_3) \\ & + \cos(\pi h_2) \cdot \cos(\pi h_3) = 1 + 2\tau, \end{aligned} \quad (15.56)$$

其中



$$\tau = 1 + \frac{\sigma^2 f''}{16K}. \quad (15.57)$$

对于体心立方和面心立方晶格,在 $\tau$ 取不同数值时,在第一布里渊区内 $\alpha(k) = 0$ 的曲面与(001)平面的交线分别示于图 15.14 (a), (b). 图中相应于 $\tau < 0$ 的交线为实线,对应于失稳有序化,相应于 $\tau > 0$ 的交线为虚线,对应于失稳分解<sup>[109]</sup>.

应当指出,本节的全部结果是在不考虑共格畸变能的条件下导出的,严格说来,这些结论只适用于 $A, B$ 两种原子尺寸全同的系统. 库克等对于由于两种原子尺寸不同而产生的弹性畸变对失稳有序化产生的影响<sup>[109]</sup>和有效弹性模量随成分的变化对失稳有序化产生的影响<sup>[110]</sup>进行了理论计算. 结果表明,在有共格畸变的情况下,本节的结论大部分仍然是定性正确的.

在本节的计算中还需假定 $M, f'', K$ 均不随浓度变化,这个假定只能在转变的早期阶段成立. 为了描述转变后期的动力学,必须在离散格点模型的框架内解非线性的扩散方程. 这方面已有人进行了尝试<sup>[111]</sup>.

### III 连续相变的动力学

前面所述的失稳分解为一级相变,而失稳有序化则可能为一级相变或二级相变. 在二级相变中,系统状态的变化是用序参量 $\eta$ 的变化来描述的. 在第十三章中,我们已经介绍了连续相变(即二级相变)的朗道理论,它描述了系统处于热力学平衡态的性质. 如果系统偏离平衡态,则其序参量必然发生弛豫过程. 本节我们就来介绍对于连续相变普遍适用的动力学理论,内容以朗道与哈拉特尼科夫(И. М. Халатников)的理论为依据<sup>[112,113]</sup>.

#### § 15.7 均匀系统序参量的弛豫

当某一系统处于平衡态时,其序参量 $\eta$ 应使系统单位体积的热力学势 $\varphi$ 取极小值,此时 $\eta = \eta_0$ . 设 $\varphi$ 为温度 $T$ ,化学势 $\mu$ 和序

参量  $\eta$  的函数, 即

$$\varphi = \varphi(T, \mu, \eta), \quad (15.58)$$

于是  $\eta$  的数值可由下式确定:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \eta} = 0. \quad (15.59)$$

如果系统的实际序参量  $\eta$  与  $\eta$  有差异, 系统中就一定要发生弛豫过程,  $\eta$  的数值将随时间变化, 并逐步趋于  $\eta$  的数值. 如果系统的状态与平衡态的偏离不大, 那么  $\partial \varphi / \partial \eta$  也不大, 显然, 这时弛豫的速率  $d\eta/dt$  也不大. 按照朗道与哈拉特尼科夫的理论<sup>[113]</sup>, 可以假定  $d\eta/dt$  与  $\partial \varphi / \partial \eta$  之间存在线性关系

$$\frac{d\eta}{dt} = -\Gamma \frac{\partial \varphi}{\partial \eta}, \quad (15.60)$$

式中  $\Gamma$  为一动力学常数. 这一关系表明了接近平衡的速率与“热力学恢复力”  $\partial \varphi / \partial \eta$  成正比(参阅 §13.2 中式(13.6)), 由式(13.4), 在转变点附近, 系统的热力学势的表式为

$$\varphi = \varphi_0(T, \mu) + (T - T_c)a\eta^2 + B\eta^4. \quad (15.61)$$

由式(15.60), (15.61)可以求出

$$\frac{d\eta}{dt} = -2\Gamma[(T - T_c)a\eta + 2B\eta^3]. \quad (15.62)$$

考虑到系统与平衡态的偏离不大, 故有  $\delta\eta = \eta - \eta$  很小. 用  $\eta = \eta + \delta\eta$  代入式(15.62), 仅保留  $\delta\eta$  的一次项并利用式(15.62)立即可以求出

$$\frac{d\delta\eta}{dt} = -\Gamma[2a(T - T_c) + 12B\eta^2]\delta\eta = -\frac{\delta\eta}{\tau_0}, \quad (15.63)$$

解出, 得

$$\delta\eta(t) = \delta\eta(0)\exp(-t/\tau_0), \quad (15.64)$$

即  $\delta\eta$  的值随时间作指数式衰减, 当  $t \rightarrow \infty$ , 必然有  $\delta\eta \rightarrow 0$ , 故  $d\delta\eta/dt$  与  $\delta\eta$  符号一定相反, 由此可以判定  $\tau_0 > 0$ , 由此又可推知,  $\Gamma > 0$ .  $\tau_0$  为序参量的弛豫时间, 即其值降至初始值  $\delta\eta(0)$  的  $1/e$  所经历的时间.

在高对称相,  $\eta = 0$ , 所以

$$\tau_0 = \frac{1}{2\Gamma a(T - T_c)}, \quad T \geq T_c, \quad (15.65)$$

而在低对称相,  $\eta^2 = a(T_c - T)/2B$ , 则

$$\tau_0 = \frac{1}{4\Gamma a(T_c - T)}. \quad (15.66)$$

显然, 当  $T \rightarrow T_c$  时, 有  $\tau_0 \rightarrow \infty$ . 即系统弛豫的速率随着  $T \rightarrow T_c$  而趋于无限缓慢. 这反映了弛豫速率的临界变慢.

序参量在二级相变点 ( $\lambda$  点) 附近的弛豫过程将引起声波的反常吸收. 由于在相变点的高对称相一侧无论对于平衡态还是非平衡态均有  $\eta = 0$ , 因而在这一侧没有声波的反常吸收, 而只是在低对称相一侧, 反常吸收才是存在的. 查斯 (C. Chase)<sup>[114]</sup> 测量了液氦 II 趋于  $\lambda$  点时, 其声吸收系数的变化, 并求出相应的弛豫时间  $\tau_0$  近似满足以下关系:

$$\tau_0 = \frac{4 \times 10^{-13}}{T_\lambda - T} \text{ 秒},$$

这和式(15.66)的形式完全相同.

## § 15.8 非均匀系统序参量的弛豫<sup>[112]</sup>

对于非均匀系统, 必须考虑系统的非均匀性对热力学势的贡献, 这时系统的总热力学势  $\Phi$  可表为

$$\Phi = \int [\varphi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + K(\nabla\eta)^2] dV. \quad (15.67)$$

将上式对  $\eta$  变分, 并令其为 0, 可以求出系统的平衡条件. 对梯度能项进行分部积分后可得到平衡条件的表式为

$$2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 - 2K\Delta\eta \approx \frac{\delta\eta}{r\tau_0} - 2K\nabla^2\delta\eta = 0. \quad (15.68)$$

考虑  $T < T_c$ , 在低对称相中, 相应的弛豫方程为

$$\frac{\partial\delta\eta}{\partial t} = - \left[ \frac{\delta\eta}{\tau_0} - 2\Gamma K\nabla^2\delta\eta \right]. \quad (15.69)$$

对于函数  $\delta\eta(t, r)$  的每一特定的傅里叶分量  $\delta\eta_k$  可以求出

$$\frac{d\delta\eta_k}{dt} = -\frac{\delta\eta_k}{\tau_k}, \quad (15.70)$$

其中

$$\frac{1}{\tau_k} = \frac{1}{\tau_0} + 2\Gamma K k^2. \quad (15.71)$$

可以看出,对于所有  $k \neq 0$  的傅里叶分量在  $T \rightarrow T_c$  时  $\tau_k$  保持为有限,且随  $|k|$  的减小而增大.

最后,如果我们在热力学势  $\Phi$  的表式中引入一项表征外场对相变的作用的项  $-\eta h$ ,于是弛豫方程(15.69)变为

$$\frac{\partial \delta\eta}{\partial t} = -\frac{\delta\eta}{\tau_0} + 2\Gamma K \nabla^2 \delta\eta + \eta h. \quad (15.72)$$

若外场为周期性的,即

$$h \sim e^{i(k \cdot r - \omega t)}, \quad (15.73)$$

这时可以求出

$$\delta\eta_k = \chi(\omega, k)/h, \quad (15.74)$$

其中  $\chi(\omega, k)$  为广义极化率,其表式为

$$\chi(\omega, k) = \frac{\Gamma}{(\tau_k^{-1} - i\omega)}. \quad (15.75)$$

当  $\omega = k = 0$  时,它变为  $\chi(0, 0) = \frac{1}{4a(T_c - T)}$ .

应该指出,本大节中的理论处理完全忽略了涨落的长程相关性,因此其有效的范围与朗道理论相同,即并不适用于  $T_c$  附近出现临界现象的微小温区.在临界区域内的相变动力学理论必须建立在第十八章中所述的临界现象的近代理论的基础上.有关这方面的问题,可以参阅有关的文献<sup>[119]</sup>.

## 第七编 参考文献

- [1] Volmer M. and A. Weber, *Z. Phys. Chem.*, **119**, 227(1926).
- [2] Becker R. and W. Döring, *Ann. Phys.*, **24**, 719(1935).
- [3] Turnbull D. and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71(1949).
- [4] Zener C., *J. Appl. Phys.*, **20**, 950(1949).

- [ 5 ] Lifshitz I. M. and V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Soli.*, 19, 35(1961).
- [ 6 ] Wagner C., *Z. f. Elektrochemie*, 65, 581(1961).
- [ 7 ] Cahn J. W., *Acta Met.*, 9, 795(1961).
- [ 8 ] Cahn J. W., *Acta Met.*, 10, 179(1962).
- [ 9 ] Christian J. W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford (1965), 2nd Edition (1975).
- [10] Fine M. E., *Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems*, Macmillan, New York (1964).
- [11] Khachaturyan A. G., *Theory of Structural Transformations in Solids*, John Wiley, New York (1983).
- [12] Aaronson H. I. Ed. *Phase Transformations*, ASM, Metals Park, OH (1970).
- [13] Cahn R. W. and P. Haasen Eds., *Physical Metallurgy*, North-Holland, Amsterdam (1983).
- [14] Zeldovich J. B., *Acta Physicochim URSS*, 18, 1(1943).
- [15] Van der Merwe J. H., *J. Appl. Phys.*, 34, 117(1963).
- [16] Aaronson H. I. and C. Laird, *Trans. AIME*, 242, 1437(1968).
- [17] Ferrante M. Ph. D. Thesis, Sussex Univ. (1978).
- [18] Cao Y. N., (曹熾妮), Z. G. Liu (刘治国) and Feng Duan (冯端), *Scripta Met.* No. 9(1987).
- [19] Lee J. K., Y. Y. Earmme, H. I. Aaronson and K. C. Russell, *Metallurg. Trans.*, 11A, 1837(1980).
- [20] Lee J. K. and W. C. Johnson, in: *Solid-State Phase Transformations*, the Pittsburgh Conference, ed. H. I. Aaronson, Met. Soc. AIME, Warrendale, PA 127 (1983).
- [21] Nabarro F. R. N., *Proc. Phys. Soc.*, 52, 90(1940).
- [22] Nabarro F. R. N., *Proc. Roy. Soc.*, A175, 519(1940).
- [23] Gerold V., *Z. Metallkde*, 45, 593, 599(1954).
- [24] Yoshida H. in: *Decomposition of Alloys: The Early Stages*, Eds: Haasen P. et. al. Pergamon, Oxford, 191(1984).
- [25] Wendt, H. and Liu, Z. G. (刘治国), *Proc. of 30th International Field Emission Symposium*, Ed. Graham, W. G., Univ. Pennsylvania Press, Philadelphia, 121(1983).
- [26] LeGoues F. K., Y. W. Lee and H. I. Aaronson, *Acta Met.*, 32, 1837(1984).
- [27] LeGoues F. K., H. I. Aaronson and Y. W. Lee, *Acta Met.*, 32, 1845(1984).
- [28] LeGoues F. K. and H. I. Aaronson, *Acta Met.*, 32, 1855(1984).
- [29] Cahn J. W., *Acta Met.*, 4, 449(1956).
- [30] Cahn J. W., *Acta Met.*, 5, 169(1957).
- [31] Nicholson R. B., *Nucleation at Imperfections*, in [12], 269(1970).
- [32] Russell K. C., *Prog. Mat. Sci.*, 28, 229(1984).
- [33] Christian J. W. 相变, 见于 R. W. Cahn 主编, 物理金属学 p542. 北京钢铁学院金属物理教研室译, 科学出版社(1985).
- [34] Fisher J. C., J. H. Hollomon and D. Turnbull, *Trans. Met. Soc. of AIME*, 185, 691(1949).
- [35] Wayman C. M., *Phase Transformation, Nondiffusive*, in [13] 1053 (1983).

- [36] Hollomon J. H., and D. Turnbull, *Progress in Metal Physics* 4, 333(1953).
- [37] Olson G. B. and M. Cohen, *Met. Trans.*, 7A, 1897(1976).
- [38] Olson G. B. and M. Cohen, *Met. Trans.*, 7A, 1915(1976).
- [39] Pound G. M., *Metallurgical Trans.*, 16A, 488(1985).
- [40] Cahn J. W. and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, 28, 258(1958).
- [41] Cahn J. W. and J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, 31, 688(1959).
- [42] Cook H. E., D. de Fontaine, and J. E. Hilliard, *Acta Met.*, 17, 765(1969).
- [43] Abraham F. F., J. K. Lee and J. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, 60, 246(1974).
- [44] Miyazaki J., J. A. Barker and G. M. Pound, *J. Chem. Phys.*, 64, 3364(1976).
- [45] Miyazaki J., G. M. Pound and F. F. Abraham, *J. Chem. Phys.*, 67, 3851(1977).
- [46] Burton W. K., N. Cabrera and F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Sci.*, A243, 299(1951).
- [47] 冈乃本, 晶体生长的物理基础, 上海科技出版社(1982).
- [48] Haasen P., 物理金属学, 肖纪美等译, 科学出版社, (1984).
- [49] Wert C., *J. Appl. Phys.*, 20, 943(1949).
- [50] Ham F. S., *J. Appl. Phys.*, 30, 915(1959).
- [51] Ham F. S., *J. Appl. Phys.*, 30, 1518(1959).
- [52] Zener C., *Trans. AIME.*, 167, 550(1946).
- [53] Hillert M., *Jernkontorens Ann.*, 141, 757(1957).
- [54] Trivedi R., Proc. of an Int. Conf. on Solid-Solid Phase Transformation, Eds, H. I. Aaronson and D. E. Laughlin et al. Met. Soc. AIME(1982).
- [55] Aaronson H. I., Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, Interscience Publishers New York, 387(1963).
- [56] Aaronson H. I., C. Laird and K. R. Kinsman, in [12] p313.
- [57] Martin J. W. and R. D. Doherty, 金属系中显微结构的稳定性, p17, 李新立译, 科学出版社(1984).
- [58] Bärö G. and H. Gleiter, *Acta Met.*, 22, 141(1974).
- [59] Jones G. J. and R. Trivedi, *J. Appl. Phys.*, 42, 4299(1971).
- [60] Jones G. J. and R. Trivedi, *J. Cryst. Growth*, 29, 155(1975).
- [61] Smith C. S., *Trans. Am. Soc. Metals*, 45, 533(1953).
- [62] Turnbull D., Rept Conf. on Defects in Crystalline Solids, Bristol, 203(1954).
- [63] Hillert M., *Metall. Trans.*, 3, 2729(1972).
- [64] Hillert M., *Acta Met.*, 30, 1689(1982).
- [65] Cahn J. W., *Acta Met.*, 7, 18(1959).
- [66] Gust W., in: Phase Transformation, York Conference (The Institute of Metallurgists, London) II/27(1979).
- [67] Greenwood G. W., in: Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Institute of Metals, London, 103(1969).
- [68] Ardell A. J. in: Mechanism of Phase Transformations in Crystalline Solids, Institute of Metals, London, 111(1969).
- [69] Liu Z. G. (刘治国) and R. Wagner, Proc. of 31st IFES, Eds: P. Sudraud and P. Ballongue, J. De Physique, Colloque C9, 441(1984).
- [70] Ardell A. J., *Acta Met.*, 20, 61(1972).
- [71] Livingston J. D. and J. W. Cahn, *Acta Met.*, 22, 495(1974).

- [72] Cline H., *Acta Met.*, **19**, 481(1971).
- [73] Ardell A. J., *Acta Met.*, **20**, 601(1972).
- [74] Nichols F. A., *J. Mat. Sci.*, **11**, 1077(1976).
- [75] McLean M., *J. Mat. Sci.*, **12**, 113(1978).
- [76] Coble R. L. and Burke, J. E., *Progr. Ceramic Sci.*, **3**, 197(1963).
- [77] Hillert M., *Acta Met.*, **13**, 227(1965).
- [78] McLean D., *Grain Boundaries in Metals*, Oxford, Clarendon (1957).
- [79] Morral J. E. and Ashby, M. F., *Acta Met.*, **22**, 567(1974).
- [80] Johnson W. A. and Mehl R. F., *Trans AIME*, **135**, 416(1939).
- [81] Avrami M. J., *Chem. Phys.*, **9**, 177(1941).
- [82] Cahn J. W., *Acta Met.*, **4**, 449(1956).
- [83] Christian J. W., in [9], 475.
- [84] Shewmon P. G. *Transformations in Metals*, McGraw Hill, New York (1969).
- [85] Turnbull D. and M. H. Cohen, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworths, London (1960).
- [86] Uhlmann D. R., *J. Non-Crys. Solids*, **25**, 42(1977).
- [87] Davies H. A., *Phys. Chem. Glasses*, **17**, 159(1976).
- [88] 李家治, 黄熙怀, 高逸群: 非晶态固体的形成, 相分离与结晶, 见于郭贻诚, 王震西主编非晶态物理学, 科学出版社(1984).
- [89] Daniel V. and H. Lipson, *Proc. Roy. Soc. London, Ser.*, **A181**, 368(1943).
- [90] Hillert M., *Acta Met.*, **9**, 525(1961).
- [91] Hilliard J. E., Spinodal Decomposition, in [12], 497.
- [92] Cahn J. W. and Hilliard J. E., *J. Chem. Phys.*, **28**, 258(1958).
- [93] Cushing J. T., *Applied Analytical Mathematics for Physical Scientists*, 236. John Wiley, New York (1975).
- [94] Cahn J. W., *J. Chem. Phys.*, **42**, 93(1965).
- [95] Soffa W. A., Brenner S. S. and Miller M. K., in: *Decomposition of Alloys: The Early Stages*, Eds: Haasen P. et al. Pergamon, Oxford, 227(1984).
- [96] Wabi R. P. and J. Stajer, *ibid.* 165(1984).
- [97] de Fontaine D. and J. E. Hilliard, see [12], 529.
- [98] Langer J. S., *Acta Met.*, **21**, 1649(1973).
- [99] Tsakalakos T., *Scripta Met.*, **15**, 255(1981).
- [100] Miyazaki T., T. Kozakai and M. Doi, in: *Decomposition of Alloys: The Early Stages*, Eds. Haasen P. et al. Pergamon, Oxford, 27(1984).
- [101] Kosterz G. X-ray and Neutron Scattering, in [13], 793.
- [102] Rundman K. B. and Hilliard J. E., *Acta Met.*, **15**, 1025(1967).
- [103] Wu C. K., Sinclair P. and Thomas G., *Metallurg. Trans.*, **9A**, 381(1978).
- [104] Zhu F. (朱逢吾), Haasen P. and Wagner R., *Acta Met.*, **34**, 457(1986).
- [105] Cook H. E., de Fontaine D. and Hilliard J. E., *Acta Met.*, **17**, 765(1969).
- [106] Cook H. E., *Mat. Sci. Eng.*, **25**, 127(1976).
- [107] de Fontaine D., *Acta Met.*, **23**, 553(1975).
- [108] de Fontaine D., *Met. Trans.*, **12A**, 559(1981).
- [109] Cook H. E. and de Fontaine D., *Acta Met.*, **17**, 915(1969).
- [110] Cook H. E. and de Fontaine D., *Acta Met.*, **19**, 607(1971).

- [111] Yamauchi H. and D. de Fontaine, in: Order-Disorder Transformations in Alloys, Ed. Warlimont H., Springer, Berlin 148(1974).
- [112] Lifshitz E. M. and L. P. Pitaevskii, Physical Kinetics, Pergamon, Oxford, 438 (1981).
- [113] Landau L. D. and Khalatnikov I. M., *Doklady. Akad. Nauk. SSSR*, 96, 469 (1954).
- [114] Chase C., *Proc. Roy. Soc.*, 220, 116(1953).
- [115] Hohenberg P. C. and B. I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.*, 49, 435(1977).



## 第八编 界面稳定性与形态的演变

冯 端

### 引 言

在生物学范围之外,人类所观察到的最为丰富多彩的形态就要数相变过程中的产物.和复杂的生物形态的演变问题相比较,相变中对应的问题显然要简单得多,有可能作为理解这一具有普遍性问题的突破口.长期以来,晶莹对称的雪花赢得了人们的赞赏和惊讶.在中谷的(U. Nakaya)的“雪晶”一书中<sup>[1]</sup>,汇集了大量的雪花照片,琳琅满目,令人爱不释手.翻阅金属学家为钢铁生产实践需要所编纂的金相图谱<sup>[2]</sup>,我们也为冶金和金属热处理过程之中所产生的千姿万态的显微组织所吸引,同时也体会到掌握这些形态演变的规律,在生产实践中也是至关重要的.赏心悦目之余,探索这些形态中蕴含的科学规律之心便油然而生.最早的尝试可以追溯到著名科学家开普勒(J. Kepler)于1611年发表的论文“论六角形雪花”<sup>[3]</sup>.他根据雪花外形的六重对称性,猜测出雪花内部原子应具有规则的排列,即为有周期性结构的晶体.当然当时的水平还无法解答雪花形态中最主要的特征,即枝晶生长.到了十九世纪初傅里叶(J. B. Fourier)首先对于热传导引入了偏微分方程边值问题求解的方法,为处理宏观物理学的问题开辟了一条康庄大道.但是在一级相变中,两相的界面是在运动着的,因而涉及的热传导或溶质扩散方程的求解问题也有其特殊性.十九世纪末,斯忒藩(J. Stefan)首先处理北极地区冰层涨厚问题,后来这一类移动界面边值问题就被称为斯忒藩问题<sup>[4,5]</sup>.当然能够求出解析解或近似解析解的斯忒藩问题限于界面为简单几何形状的一些特例,如界面为平面的、球面的、椭球面、抛物面等.这类问题

的研究,联系冶金或晶体生长过程,于本世纪四、五十年代就开始了<sup>[6-9]</sup>。直观上来看,在凝固过程中若固液界面的前沿是过热的液体,那么界面就是稳定的,否则就是不稳定的。实际情况当然要复杂得多。二次大战后,查耳谟斯等对于金属的凝固问题进行了深入的研究,于1953年提出了在正温度梯度条件下平界面失稳的组分过冷判据,为界面稳定性取得了概念上的突破<sup>[10]</sup>。随后,六十年代初莫林斯与塞克卡对于斯忒藩问题的稳态解,引入波动式的干扰来考验其稳定性,从而提出了普遍有效的界面失稳的线性动力学理论<sup>[11]</sup>。这和流体中的瑞利-贝纳对流失稳的线性动力学分析遥相呼应<sup>[12,13]</sup>。

在金属相变的研究中,早就接触到一系列的形态演变问题,如枝晶生长,沉淀相的生长,共析分解与共晶凝固中复相界面的间距问题等。首先是求出相应的斯忒藩问题的稳定解或保持形状的解。但这样的解往往是一连串的,某些参量是连续可变的。因而需要补充一个条件来选择出现在现实中出现的特定的解。传统的做法是补充一个参量的极值(极小值或极大值)条件:例如最大生长速率假设<sup>[6,14,15]</sup>,最小自由能递减率“原则”<sup>[16]</sup>,最小熵增长率“原则”<sup>[17]</sup>等,因人而异,莫衷一是。虽然有时也能得出或凑出和实验相符的某些结果,但缺乏巩固的物理基础。正如克里斯青于1965年所指出的“基于这类变分原理的任何理论都是不太令人信服的。看来,最重要的物理条件在于界面间距、界面形态、成分等应对于任何干扰保持稳定。”<sup>[18]</sup>随后的发展证实了这一观点的正确性。七十年代中,格利克曼(M. E. Glicksman)等对于枝晶生长进行了一系列精心控制的定量化实验<sup>[19,20]</sup>,其结果否定了长期在校晶生长理论中占统治地位的最大生长率假设,取而代之的是朗格与缪勒-克鲁姆哈尔(H. Müller-Krumbhaar)的边缘稳定性(marginal stability)判据<sup>[21]</sup>。这一判据在许多不同的形态演变问题的应用中都取得了成功,有的情况下推翻了原来的理论(如枝晶生长);也有的情况下和原来的理论吻合(如共晶的耦合生长)<sup>[22]</sup>,从而补充了原来欠缺的物理基础。当然,边缘稳定性判据的成功也决非偶然,正如

要解释许多非稳定的形态演变问题，它们的基础都应建立在更加全面的非线性动力学上，这方面的工作尚在进行之中。由此可见，由雪花的形态所引发的图象演变问题，目前可以说刚有头绪，距离彻底解决还相当遥远。

上述理论处理纯粹采用宏观物理学的方法。另外也可以采取更加微观的方法，类似于处理微粒布朗运动的方法，考虑微粒的随机运动与聚集。威登 (T. A. Witten) 与桑德 (L. M. Sander) 于 1981 年所提出的扩散限制的聚集 (diffusion-limited aggregation) 模型 (简称 DLA 模型)<sup>[23]</sup>，即是一例。利用计算机模拟，也能获得和枝晶相似之处的分形 (fractal) 结构 (具有分数维，不无穷嵌套的自相似结构)。这方面理论尚处于草创的阶段。

包括组分过冷等问题的凝固方面的早期总结，可以参阅查耳默斯的专著<sup>[24]</sup>。关于线性动力学稳定性理论，已经多次综述<sup>[25,26]</sup>，朗格的评述既包括了这方面的内容，又介绍了引入边缘稳定性判据后的新进展<sup>[27]</sup>。至于有关扩散限制的聚集问题，则应参阅新近的会议文集<sup>[28,29]</sup>。本编涉及的一些实际问题，如晶体生长、冶金的铸锭与铸造，可分别参阅有关专著<sup>[30,31]</sup>。

本编分两章论述：首章先介绍了必要的基础知识，然后全面讨论了界面失稳的判据。次章论述了枝晶生长 (自由或受约束的)、共晶凝固以及有关分形生长等问题。

## 第十六章 界面形态的稳定性

### 1 溶质分凝与组分过冷

界面稳定性的科学研究是从单相合金定向凝固过程开始的。因此在全面论述界面稳定性问题之前，有必要对于单相合金的定向凝固中的一些基本问题，特别是有关溶质的重新分布，进行重点介绍。然后就对组分过冷导致平坦固液界面的形态失稳进行初步的概念性分析，作为理解界面稳定性的人门台阶。当然，凝固过程中的溶质分凝本身也具有其重要性，技术晶体的生长，材料的提纯，乃至于快速冷却的新技术（如辊轧淬火，激光退火等）都和这一问题有关。

#### § 16.1 二元合金固液界面条件的宏观描述

凝固属一级相变，凝固过程中存在明确的固液界面，而且伴有可观的熔化潜热释放出来。为简单计，这里暂且只考虑凝固后形成固溶体的  $A, B$  两组元形成的合金。当然，这里的结果不难推广到  $n$  组元的合金或凝固后形成复相合金等更复杂的情形。

固液界面的条件可以归结如下：

(1) 温度连续性 通常认为穿过界面的传热相当快，以至于即使在热流甚大的情况下，温度在界面上始终保持其连续性，即界面温度

$$T_i = T'_i, \quad (16.1)$$

这里的  $T_i$  表示界面上液相一侧的温度， $T'_i$  为固相一侧的温度。今后在本章中凡涉及液相中和固相中共有的物理量，将固相中的量打撇号以示区分。

(2) 能量守恒 当界面以  $v$  速度运动时，由于熔化热（以  $L$  表

示单位体积中的值)的释放,存在如下关系式:

$$D_T'(\nabla T \cdot \mathbf{n}) - D_T(\nabla T \cdot \mathbf{n}) = L(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}), \quad (16.2)$$

这里的  $D_T$  为热扩散系数,  $\nabla T$  为温度梯度,  $\mathbf{n}$  为界面的单位法线矢量。

(3) 质量守恒 二元合金只需要考虑一个组元  $B$  的成分  $c$ ,

$$D_c'(\nabla c' \cdot \mathbf{n}) - D_c(\nabla c \cdot \mathbf{n}) = \Delta c(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n}), \quad (16.3)$$

这里的  $D_c$  为溶质扩散系数,  $\nabla c$  为溶质浓度梯度,  $\Delta c$  为界面上液相与固相的浓度差。

(4) 界面响应函数 这用以描述界面对于所处状态的响应。按照培刻 (M. Baker) 与卡恩<sup>[32]</sup>, 二元合金有两个响应函数, 其一为界面温度  $T_i$ , 另一为界面浓度  $c'_i$  (或  $c_i$ ), 可以表示为

$$T_i = T(v, c) - \Delta T(K), \quad (16.4)$$

$$c'_i = c_i(v, c) - \Delta c(K), \quad (16.5)$$

这里的  $K$  为界面的平均曲率,  $\Delta T(K)$  及  $\Delta c(K)$  分别代表由于吉布斯-汤姆逊效应所引起的温度及浓度的修正。对于平的界面  $K = 0$ , 后面一项就消去。界面两侧溶质浓度之比  $c'_i/c_i = \kappa$ , 定义为溶质分布系数。

在一般情况下, 响应函数表示式中的  $T$  与  $K$  均为  $v$  与  $c$  的函数, 反映了动力学和浓度的效应。在平衡状态 ( $v = 0$ ) 平界面 ( $K = 0$ ) 的情况下, 有

$$T_i = T(c), \quad (16.6)$$

$$c'_i = c_i \kappa(c). \quad (16.7)$$

此时  $T(c)$  与  $\kappa(c)$  的关系就单纯由相图来决定, 为响应函数的热力学极限(图 16.1)。若界面温度为  $T_i$ , 在相图上,  $T = T_i$  线与液相线与固相线的交点分别确定液相和固相的平衡浓度  $c_{eq}$  与  $c'_{eq}$ , 所对应的液相线及固相线的斜率为  $m$  及  $m'$ 。从图 16.1 中可以看出, 若溶质的添加使熔点温度下降, 则  $\kappa < 1$ ,  $m < 0$ ; 反之, 若使熔点温度上升, 则  $\kappa > 1$ ,  $m > 0$ 。

当溶质浓度趋于零时, 有

$$\kappa \rightarrow \kappa_0 = \left( \frac{c'_{eq}}{c_{eq}} \right)_{c_{eq}=0}, \quad (16.8)$$

$\kappa_0$  就与浓度无关, 仅为材料性质决定的常数, 被称为平衡分布系数. 对于稀溶体, 液相线和固相线可以近似地用直线来取代, 于是有

$$T = T_m + mc, \quad T' = T_m + m'c. \quad (16.9)$$

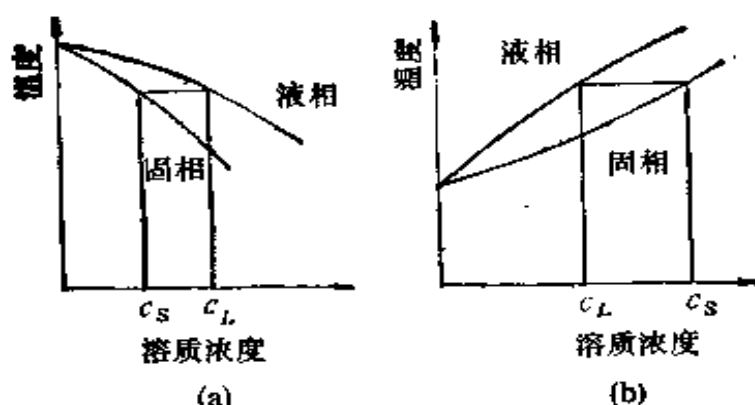


图 16.1 二元合金的相图与响应函数的热力学极限. (a) 溶质使熔点下降,  $\kappa < 1$ ,  $m < 0$ ; (b) 溶质使熔点上升,  $\kappa > 1$ ,  $m > 0$ .

在通常的低速凝固过程中, 尽管就整个过程而言是偏离了热力学的平衡态, 但单就固液界面上局部地区而言, 仍可认为局域的平衡态依然成立. 这样, 就可以忽略响应函数与界面速率的依赖关系, 而采用其热力学极限. 当然, 在快速凝固过程中, 就需要认真对待界面速率对响应函数的影响, 这将在 § 16.4 中进行论述.

## § 16.2 定向凝固中的溶质分布

凝固涉及液相和固相内的热量和溶质传输过程, 这类传输问题通常可以采用宏观物理学的方法来处理, 即转化为移动边界条件下偏微分方程的求解, 即斯忒藩问题. 当然可以模拟冶金过程或晶体生长系统的实际情况来求解斯忒藩问题, 这通常只能乞助于电子计算机来求数值解. 能求得解析解或近似解析解的只限于少数简单几何形状的情形. 这些解对于理解不少物理问题还是有

其重要性的。我们将于第 II 节中进行全面的论述。下面着重介绍定向凝固的问题，一方面它和许多实际问题(如晶体生长，区熔提纯及定向凝固合金的制备等)有密切联系；另一方面也是理解固液界面失稳问题的必要基础。

考虑图 16.2 上侧所示一维凝固系统，在实验室坐标系中（任意点的坐标为  $x'$ ），固液界面以  $v$  的速率移动。引入随界面运动的运动坐标系  $x$ ，界面处为  $x=0$ ，设  $k_0 < 1$ 。在开始凝固后，由于凝固后溶质浓度减小，必然要将溶质排出固体，导致固液界面附近液区内溶质的富集。而溶质还要通过扩散或对流过程传至更远的液区。

首先假设没有对流，那么，液体中的传质只能依靠扩散。另外，由于固相内的溶质扩散系统要小好多个数量级，就允许我们在处理本问题时，完全忽略固相内的扩散。在界面附近出现溶质富集的边界层以后，浓度梯度也逐步提高，直到界面排出的溶质流和扩散的溶质流完全相等，这样，在界面的前沿建立起稳态的边界层。

考虑在运动坐标系中距离原点为  $x$  处的体元，垂直于  $x$  轴为单位面积，而厚度为  $dx$ ，由于扩散流出体元的溶质流为  $-D(\partial^2 c / \partial x^2)$ ，而由于界面运动，流入体元的溶质流为  $v(\partial c / \partial x)$ ，因而在稳态有

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + v \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right) = 0, \quad (16.10)$$

边值条件为

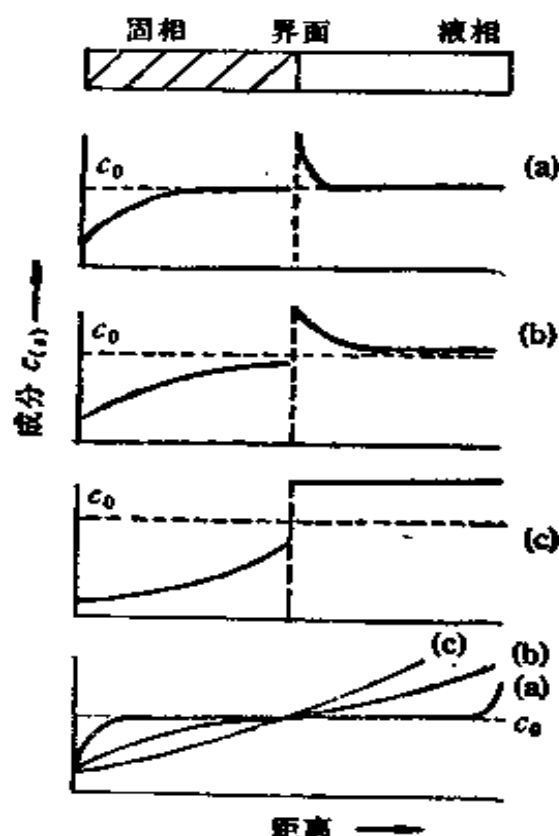


图 16.2 定向凝固中溶质分布。(a) 液相中存在浓度梯度(无对流) (b) 液相中存在浓度梯度(有对流)；(c) 液相中不存在浓度梯度。

$$\begin{aligned}x &= 0, \quad c = c'/\kappa_0, \\x &= \infty, \quad c = c_0,\end{aligned}\quad (16.11)$$

这里应用了在界面上局域热力学平衡条件, 而  $c_0$  为凝固前的液相中溶质浓度.

满足式 (16.10) 的扩散方程和式 (16.11) 的边值条件的解为

$$c(x) = c_0 \left\{ 1 + \frac{(1-\kappa_0)}{\kappa_0} \exp\left(-\frac{v}{D} x\right) \right\}. \quad (16.12)$$

式 (16.12) 表示了稳态溶质边界层建立以后, 溶质在液相中的分布 (图 16.2(a)). 可以看出, 液相中浓度的峰值在  $x = 0$  处, 等于  $c(0) = c_0/\kappa_0 = c_s/\kappa_0$ , 这表示在凝固后固体内的溶质浓度  $c_s$  和凝固前液相中浓度相同. 引入有效分布系数  $\kappa_{ef}$ ,  $\kappa_{ef} = c'/c_0$ , 即在稳态建立后, 有

$$\kappa_{ef} = 1 > \kappa_0 \quad (16.13)$$

虽然在总的效果上相当于无分凝的凝固, 但在凝固过程中, 界面上实际分凝系数还是采用热力学极限  $\kappa_0$ . 边界层的厚度可以用浓度降至峰值的  $1/e$  处的距离  $l$  来表征, 从式 (16.12) 可得到

$$l = D/v. \quad (16.14)$$

至于瞬态的溶质分布请参阅文献 [33].

在直拉法生长系统中存在有晶体以及坩锅的旋转, 在熔体中引起对流. 所以在有些凝固系统中液相的对流并不可忽略. 但是要全面地处理对流问题是相当困难的. 勃顿 (J. A. Burton) 等采用流体边界层的概念来近似地处理这个问题<sup>[34]</sup>. 他们认为, 在界面附近有一层厚度为  $\delta$  的边界层, 当  $x > \delta$  时, 由于对流的搅拌作用, 溶质完全均匀混合; 而在  $0 \leq x \leq \delta$  处, 即边界层之内, 宏观流动只是平行于界面的层流, 因而扩散是溶质传输的唯一机制. 至于  $\delta$  的值则取决于宏观对流, 即搅拌的程度. 这样, 在边界层内式 (16.10) 表示的扩散方程依然存立, 只需将边值条件改换为

$$\begin{aligned}x &= 0, \quad c(0)(1-\kappa_0)v + D \frac{dc(0)}{dx} = 0, \\x &= \delta, \quad c(\delta) = c_0.\end{aligned}\quad (16.15)$$



满足这一边界条件的式(16.10)的解为

$$c(x) = c' + (c_0 - c') \exp \frac{\nu}{D} (\delta - x), \quad x \leq \delta. \quad (16.16)$$

以  $x=0$  代入上式, 得出边界层的厚度为

$$\delta = \frac{D}{\nu} \ln \frac{c - c'}{c_0 - c'} = \frac{D}{\nu} \ln \frac{\kappa_{ef}(1 - \kappa_0)}{\kappa_0(1 - \kappa_{ef})}, \quad (16.17)$$

这里的  $\kappa_{ef}$  为有效分布系数

$$\kappa_{ef} = \frac{c'}{c_0} = \frac{\kappa_0}{\kappa_0 + (1 - \kappa_0) \exp\left(-\frac{\nu}{D} \delta\right)}. \quad (16.18)$$

解式(16.16)将如图 16.2(b)所示, 固相中的浓度达不到  $c_0$ , 有效分凝系数  $\kappa_{ef}$  也小于 1.

如果界面移动速率为无限缓慢, 即  $\nu \rightarrow 0$ , 那么, 凝固时排出的溶质将有足够时间扩散出去, 使液相内溶质完全均匀混合, 令  $x$  代表实验室坐标, 界面从  $x=0$  起, 至  $x=l$  止. 当界面移至  $x$  处时, 由于  $dx$  薄层凝固, 溶质的排入液相, 将使残余液相中浓度增加. 根据溶质总量守恒的关系

$$(1 - \kappa_0)c(x)dx = (l - x)dc(x),$$

即

$$\frac{dc(x)}{dx} = \frac{1 - \kappa_0}{l - x} c(x), \quad (16.19)$$

积分出来

$$c(x) = \alpha \left(1 - \frac{x}{l}\right)^{\kappa_0 - 1},$$

这里  $\alpha$  为待定的常数. 边值条件为

$$x = 0, \quad c = c_0,$$

这样

$$c'(x) = \kappa_0 c(x) = \kappa_0 c_0 \left(1 - \frac{x}{l}\right)^{\kappa_0 - 1}, \quad (16.20)$$

这里的  $x/l$  等于凝固部分占总量的分数, 这就是正常凝固的夏耳 (Scheil) 方程(见图 16.2(c)).

图 16.2 示出了三种不同情况下获得定向凝固后固体中溶质分布曲线, 曲线(a)与(c)分别为两种极端的情形, 即液相中完全没有混合和完全混合, 而实际情况应处于两者之间. 蒲凡 (W. G. Pfann) 曾建议将式(16.18)所表示的  $\kappa_{ef}$  去取代式(16.20)中的  $\kappa_0$ <sup>[35]</sup>, 这样式(16.20)也能得到和实验数据符合得较好的结果<sup>[36]</sup>. 总之, 定向凝固中的溶质分凝效应导致固体中溶质的不均匀分布, 它既影响熔体法晶体生长的质量; 也对于金属的铸锭和铸造过程产生作用; 而另一方面, 也为区域熔化这一技术提供必要的理论基础. 这几方面的具体问题, 这里不拟细论, 有兴趣的读者可以参阅有关专著[35].

### § 16.3 组分过冷

在产生定向凝固的具体装置中, 总是将低温端和固相接触, 而高温端和液相接触, 而热量由冷端传走. 这样的安排是使固液界面处朝向液相有正值的温度梯度, 从而有利于保持稳定相态的固液界面. 如果颠倒过来, 液相这一侧温度反而低的话, 将导致液相中迅速结晶, 而不能保持界面的稳定推移. 但即使正常情况下的定向凝固, 在生长速率过高的情况下, 也可能观察到平界面失稳的现象. 图 16.3 所示的  $\text{LiNbO}_3$  晶体的生长条纹照片就说明了这一点. 照片上的条纹反映了生长过程中固液界面的形态, 条纹的间隔表示旋转一周界面推移的距离. 在照片上方显示了一系列平行的固液界面, 表明界面形态保持其稳定性. 但随着条纹间隔的加大(即界面速率提高), 终于导致平界面的失稳.

下面对此作一简单的分析: 在上节中曾推导出稳态凝固中液相内溶质浓度分布的表示式(16.12), 而界面附近的温度可以近似地认为是随  $x$  作线性变化的, 令  $G_T$  表示温度梯度,  $T_i$  表示界面温度, 那么

$$T(x) = T_i + G_T x; \quad (16.21)$$



图 16.3  $\text{LiNbO}_3$  晶体生长过程中固液界面的失稳<sup>[30]</sup>。

这样,我们只需将式(16.12)中的变数  $x$  按式(16.21)变换为  $T$ , 就可求得  $c(T)$ , 即  $c$  作为温度的函数关系。将  $c(T)$  画在相图上,即得到图 16.4 中的破折线。要注意,  $c_0$  为凝固前溶液浓度,根据稳态定向凝固的边值条件(16.11),它就等于固相的浓度。所以根据  $c = c_0$  直线与固相线的交点就确定界面温度  $T_i$ , 而  $T = T_i$  直线与液相线的交点,就确定固液界面处液相浓度的峰值  $c_{eq}$  (界面上满足局域热力学平衡条件)。  $c(T)$  曲线在界面(即  $T = T_i$ )附

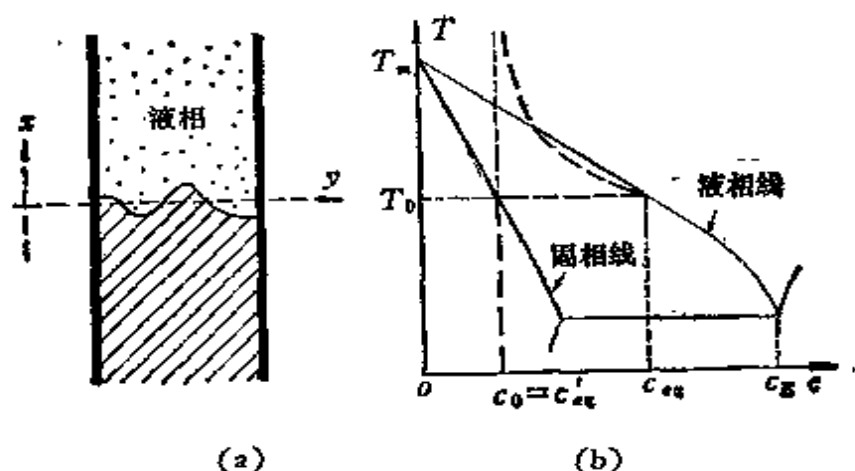


图 16.4 组分过冷的说明(示意图)。

近,可能落在液相线之下(参看图 16.4 (b)),即在固液界面的前沿出现一个过冷区,这种过冷区的出现是由于固液界面边界层溶质组分反常所造成的,被称为组分过冷。从图 16.4 可以看出,组分过冷出现的临界条件就绝对值而言, $c(T)$  曲线(图中的虚线)在  $T_i$  点的斜率要大于液相线的斜率,即

$$\left| \frac{dc_{\infty}}{dT} \right| = \frac{1}{|m|} < \left| \frac{dc(T)}{dT} \right|_{T=T_i} = \frac{1}{G_T} \left| \frac{dc(x)}{dx} \right|_{x=0} \quad (16.22a)$$

引入界面处的浓度梯度  $G_c$ ,其数值可由式(16.12),而且考虑到  $m$ ,  $G_c$  正负同号,因而组分过冷的判据可表示为:

$$\frac{mG_c}{G_T} = - \frac{mc_0(1 - \kappa_0)v}{\kappa_0 D G_T} > 1, \quad (16.22b)$$

这个关系式是蒂勒 (W. A. Tiller) 等于 1953 年首先导出的<sup>[6]</sup>,标志了界面形态稳定性理论的开始。从式(16.22b)可以看出,容易导致组分过冷的,就外界约束条件而言,界面速率过高 ( $v$  大)或温度梯度过小 ( $G_T$  小);就材料参量而言,为溶质浓度高 ( $c_0$  大),液相线斜率陡 ( $|m|$  大),平衡分布系数小 ( $\kappa_0$  小),或扩散系数小 ( $D$  小)。下面来探讨满足了组分过冷条件的实际后果。因为在定向凝固过程之中,界面总会不可避免地受到一些干扰,例如干扰使界面产生一系列的局部凸缘(参看图 16.5)。如果界面前沿没有组分过冷区,那末凸缘就伸入高于熔点区域,随即熔化,从而使界面恢复平坦,在这种情况下,平界面是稳定的。如果界面前沿存在组分过冷区,那么凸缘伸入过冷区,导致生长速率加快,因而凸缘不会自动消失,而且凸缘不仅向前排泄溶质,也能向侧向排泄溶质,这样,会导致相邻凸缘间沟槽中溶质的富集,而且由于熔点随溶质浓度增高而下降,这样就导致沟槽日益加深,这样就使原来平坦的界面失稳而变为胞状界面。从平界面向胞状界面的过渡正好对应于组分过冷的临界条件,从而可以检验式(16.22b)的正确性。这方面进行了不少工作,获得了和理论相符合的结果(图 16.6)。当生长参量和临界值有更大的偏离时,胞状界面就转化为枝晶的列阵(或柱状枝晶)。



图 16.5 胞状界面的形成过程  
(示意图)。

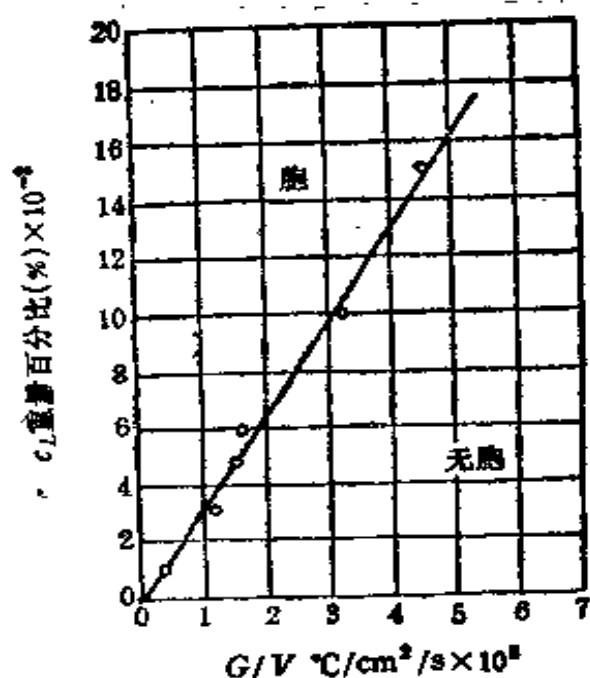


图 16.6 Pb-Sb 合金中组分过冷临界条件的实验验证。图中圆圈为实验值,直线为理论值。

在单晶生长中胞状界面的出现,引起沿胞区周界溶质富集,造成晶体品质低劣,这是应该尽量避免的。式(16.22)的导出,指明了避免组分过冷所应采取的有效工艺措施。又如铸锭突然冷却下来,周界温度较低,先进行凝固,因而就温度场而言,和定向凝固相似,是有利于保持界面的稳定性的,但由于组分过冷的效应,将导致界面形态的严重失稳,造成一丛丛枝晶向内部生长,造成溶质的偏析。这些事实都说明了组分过冷这一理论在生产实践中有重要意义。另一方面,它也初步阐明了定向凝固中平界面的失稳现象,为界面形态稳定性的科学理论开辟了道路。当然,也应该看到,这一理论的不足之处:诸如,表面张力的影响完全被忽略了,过分依赖热力学关系,而对至关重要的动力学因素没有予以充分考虑。我们将在第 II 节中介绍更加全面而且定量化的界面失稳动力学理论,在此基础上再回过头来更深入地处理定向凝固中的界面失稳问题(第十七章第 II 节)。

## § 16.4 快速凝固中的溶质分凝

快速冷却已经成为当代材料制备和处理技术中的一个重要手段,制备金属玻璃,利用聚焦激光束或电子束的照射引起熔化和重新结晶,都涉及这一过程。因而近年来快速凝固过程中的物理问题受到了科学界的重视,其中有一个问题就是在快速冷却过程中溶质分布系数可以和平平衡值  $k_0$  有很大的偏离,例如 Bi 与 In 在硅中  $k_0$  约为  $5 \times 10^{-4}$ ,而当固液界面的速率为 5 米/秒时,分布系数约为 0.3,增加了好几个数量级。在有些情况下,甚至可以实现无分凝的凝固,即  $k = 1$ <sup>[37]</sup>。这里所讲分布系数并不是 §16.2 中所讲的有效分布系数,而是界面上实际的分凝系数,表明在快速冷却中界面上局域的热力学平衡条件已经不复成立。培刻与卡恩首先引入用式(16.4),(16.5)表示的响应函数,探讨了界面上无分凝的凝固过程的可能性<sup>[37]</sup>。在他们的处理中放弃了界面上局域的热力学平衡条件,而只保留一个热力学的制约条件,即凝固过程应导致系统中自由能的下降。下面来具体考虑一种 AB 两组元的合金。图 16.7 示出某一温度  $T_i$  的固、液两相的自由能曲线,并将对应于浓度  $c'$  及  $c$  点的切线也画出来。凝固的热力学条件为,当无穷小量的浓度为  $c$  的液相在温度  $T_i$  转变为浓度为  $c'$  的固相时,自由能的变化  $\Delta G$  应为负值,即

$$\Delta G = (\mu'_A - \mu_A)(1 - c') + (\mu'_B - \mu_B)c' \leq 0. \quad (16.23)$$

在缓慢凝固过程中,通常认为在界面上存在局域平衡,即  $\mu'_A = \mu_A$ ,  $\mu'_B = \mu_B$ , 换言之,  $c'$  与  $c$  应位于两自由能曲线的公切线上,式(16.23)取等号。图 16.7 示出  $\Delta G$  为负值时的情况,这样就导致分布系数和平平衡值的偏离,这种现象被称为溶质拘陷(solute trapping)<sup>[37]</sup>。下面我们来分析式(16.23)这一热力学条件对溶质分凝的影响。这可以用图 16.8 来予以说明。假设凝固前液相的成分为  $c_0$ ,那么图中的影线区就代表凝固后界面上固相成分的可能范围。当温度刚冷却到和液相线相交时,此时和液相浓度  $c_0$  相对应的固相浓度是唯一的,只可能等于其平衡浓度,这就相当于影

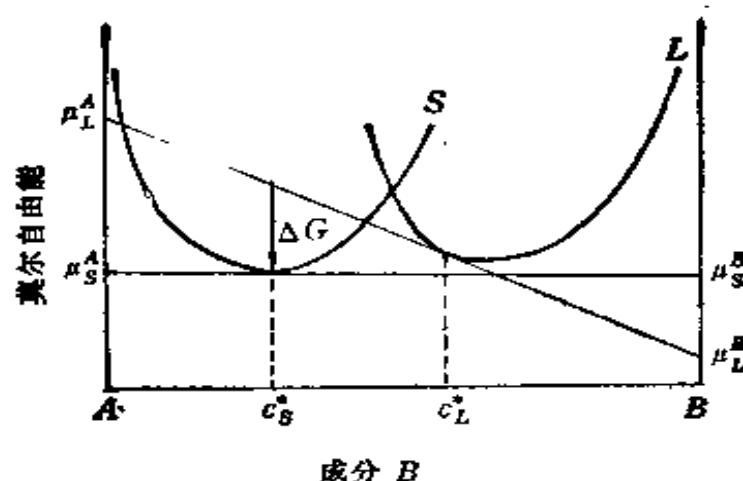


图 16.7 快速凝固中,自由能变化  $\Delta G$  的示意图。  
从成分为  $c$  的液相凝固为成分为  $c'$  的固相,处于非  
平衡条件下,因而  $\mu_A \neq \mu'_A$ ,  $\mu_B \neq \mu'_B$ 。

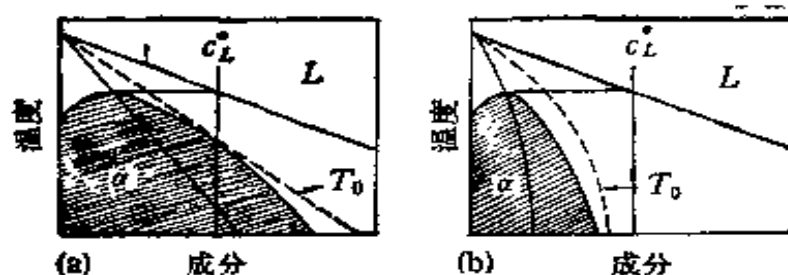


图 16.8 快速凝固中热力学条件允许的固相成分区(影线区)。原  
始液相成分为  $c_0$ ,  $T_0$  为该成分无分凝凝固的最高温度。(a)  $c =$   
 $c_0$  和  $T_0(c)$  曲线相交; (b)  $c = c_0$  和  $T_0(c)$  曲线不相交。

线区的顶点。继续下降温度,允许存在的固相浓度范围也相应地扩大了。特别值得注意的是处于液相线和固相线之间的  $T_0(c)$  曲线。  $T_0(c)$  曲线上每一点的  $T$  与  $c$  的值就表示在该温度和浓度,固相与液相有相同的自由能。因而当界面温度达到  $T_0$  曲线时,固相的浓度可以等于液相的浓度,即实现无分凝的凝固。不同的合金中  $T_0$  曲线是有差异的。图 16.8(b) 所示的  $T_0$  曲线下降得很陡,在这种情况下,对于成分  $c_0$  就不可能实现无分凝凝固。即使以很高的速率凝固时,分布系数也不会等于 1。有人认为,不可能实现无分凝凝固是和形成玻璃态有联系的<sup>[38]</sup>。例如图 16.9 所示出的是假想的三种不同的固相所对应的  $T_0$  曲线,图中的影线区为不可

能实现无分凝凝固成分范围,相当于有利于形成玻璃态的区域.图 16.10 中示出了 Cu-Ag 合金的计算相图<sup>[39]</sup>.值得注意的是,在这一合金中, $T_0$  曲线并不延伸到固相中扩散缓慢的低温区.这样,快速冷却将形成一系列溶质拘陷的亚稳晶态合金相,而不形成玻璃态.

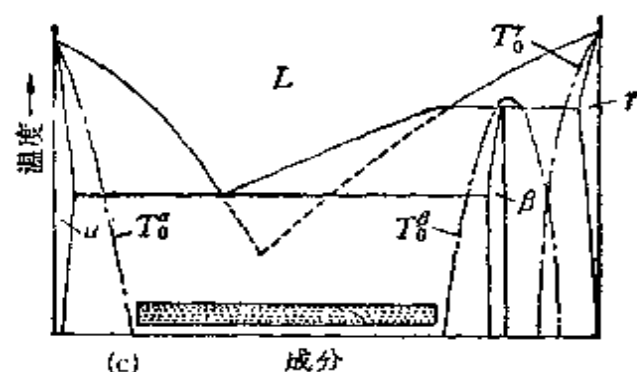


图 16.9 假想的相图,显示三个不同相 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) 所对应的  $T_0$  曲线<sup>[39]</sup>.

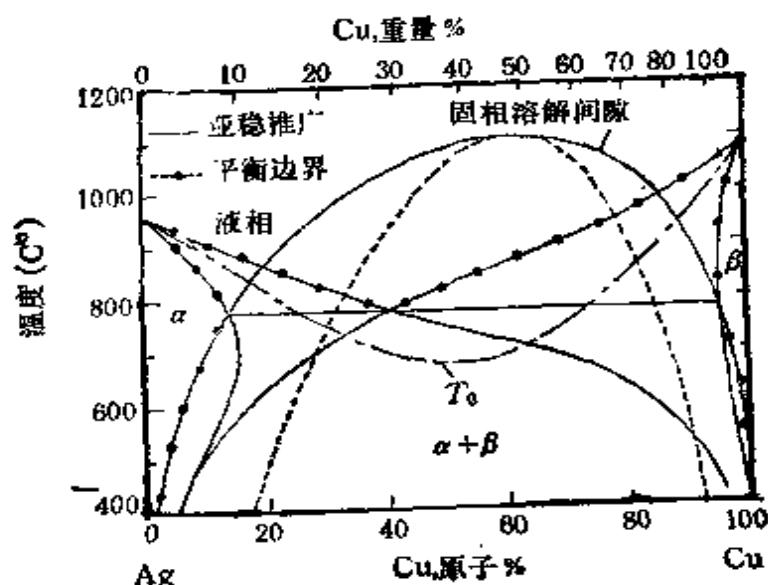


图 16.10 Cu-Ag 合金的计算相图,显示出连续的  $T_0$  曲线<sup>[39]</sup>.

既然快速冷却可以避免溶质分凝,那么,固液界面前沿将不会出现溶质富集的边界层,从而使组分过冷区也不会出现.显然,式 (16.22) 所表示的界面形态失稳判据将对快速凝固失效.可以预期,当固液界面以甚高的速率运动时,界面形态仍将保持稳定(理



论分析参看 §16.8)。

## II 界面形态失稳的动力学分析

上节对于定向凝固过程中平界面的失稳进行了初步分析,提出了组分过冷的概念。这种界面形态失稳是具有普遍性的,需要作更加深入的理论探讨。莫林斯与塞克加于 1963 年首先进行了系统的线性稳定性分析,说明了此过程内在的动力学本质。这种分析也被推广到处理其他的几何形态和其他的传输现象引起的失稳。为了避免繁复的数学,突出问题的物理本质,这里主要介绍这一理论的准稳态近似,处理的方法大体上依循朗格的评述性论文<sup>[27]</sup>。本节中既考虑单一传输模式起作用的情形,如纯物质的凝固,或在等温场中沉淀相的生长;也考虑两种传输模式同时起作用的情形,如合金的定向凝固。

### § 16.5 传输理论的统一表述

界面失稳问题总是和溶质传输或热量传输问题联系在一起的,需要求解扩散方程或热传导方程。而这两种方程的数学形式是相同的,它们的解可以相互套用。虽然温度场与浓度场在性质上有许多相似之处,但也有差异之处,这表现在界面的边值条件上。在固液界面上温度是连续的,而溶质浓度却是不连续的,其差异决定于分布系数  $k$ 。如果采用化学势来代替溶质浓度,就可以消除这种差异。令  $\mu$  表示溶质原子相对于溶剂原子的化学势,  $\bar{\mu}$  表示  $\mu$  和温度为  $T^*$  两相平衡的化学势平衡值  $\mu_e(T^*)$  的差异,即

$$\bar{\mu} = \mu - \mu_e(T^*), \quad (16.24)$$

如和平衡偏离不大,可以写为

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \delta c \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{c=c_e}, \quad (\text{液相内}), \\ \bar{\mu} &= \delta c' \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{c=c'_e}, \quad (\text{固相内}), \end{aligned} \quad (16.25)$$

这里的  $\delta c$  表示局域浓度偏离。

这样, 扩散方程就可以写为

$$D_c \nabla^2 \bar{\mu} = \frac{\delta \bar{\mu}}{\delta t}, \quad (16.26)$$

这和热传导方程

$$D_T \nabla^2 T = \frac{\delta T}{\delta t} \quad (16.27)$$

完全相似, 而

$$D_c = M \frac{\partial \mu}{\partial c}, \quad (16.28)$$

这里的  $M$  和迁移率成正比。这样, 式(16.3)可改写为

$$n \cdot (M' \nabla \bar{\mu}' - M \nabla \bar{\mu}) = \Delta c v_n, \quad (16.29)$$

而在界面上  $\bar{\mu}$  是连续的, 其数值为

$$\bar{\mu}^* = - \left( \frac{\gamma}{\Delta c} \right) K, \quad (16.30)$$

$\gamma, K$  的定义见式 (16.4)。这就显示出用化学势来取代浓度的优越性。浓度场中可能有不连续的界面, 而且可能有上坡扩散或逆扩散, 即溶质由浓度低处流向高处。而在化学势场中总是下坡扩散 (参阅本书第一卷 §10.3)。

下面为了强调传热与传质的等效性, 可以引入无量纲的场量

$$u = \begin{cases} \frac{T - T_m}{L/c_p}, & (\text{传热模型}), \\ \frac{\bar{\mu}}{\Delta c \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)}, & (\text{传质模型}). \end{cases} \quad (16.31)$$

连续性条件可表示为

$$v_n = D[\beta \nabla u' - \nabla u] \cdot n, \quad (16.32a)$$

这里

$$\beta = \begin{cases} D' c_p' / D c_p, & (\text{传热}), \\ M' / M, & (\text{传质}). \end{cases} \quad (16.32b)$$

而界面的吉布斯-汤姆逊关系可写为

$$\mu^* = -d_0 K, \quad (16.33a)$$

这里的  $K$  为界面曲率,  $d_0$  为表示表面张力(其系数为  $\gamma$ ) 效应的毛细长度

$$d_0 = \begin{cases} \gamma T_m c_p / L^2, & (\text{传热}), \\ \gamma / (\Delta c)^2 \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right), & (\text{传质}). \end{cases} \quad (16.33b)$$

下面我们就采用这统一的表述来处理界面形态失稳的问题, 从简单的情形开始.

### § 16.6 平界面的失稳条件(单一传输模式)

定向凝固虽然从几何条件上来看是最简单的, 但物理上却包含了复杂性, 即传质和传热同时在进行, 而且固液界面上正值的温度梯度对运动界面起了稳定作用. 下面首先考虑更简单的情形, 即几何条件和定向凝固相似, 但只有单一传输模式在起作用, 例如只有热传导, 而无溶质扩散; 或者反过来, 有扩散而无热传导. 前者相当于纯材料的凝固. 考虑垂直于  $x$  轴的平固液界面以  $v$  的速率沿  $x$  轴运动. 如果沿  $x$  轴存在正的温度梯度, 那么, 这样的运动界面显然是稳定的, 无需乎仔细分析; 值得研究的是沿  $x$  轴有负的温度梯度的情况, 这样, 界面的前沿存在过冷的区域. 但是过冷也不能过于厉害, 否则界面根本是不稳定的, 就不存在从稳态到失稳的转变. 因此我们感兴趣的是界面前沿有微弱过冷这一情形. 正如我们在 § 16.2 中所做的那样, 我们要将扩散方程转换到以  $v$  速率运动的坐标系  $x$ , 达到稳态时, 扩散方程有如下的形式

$$\nabla^2 u + \frac{1}{l} \frac{\partial u}{\partial x} = 0, \quad (16.34a)$$

这里的  $l$  为扩散长度, 即

$$l = \frac{D}{v}, \quad \left( l' = \frac{D'}{v} \right). \quad (16.34b)$$

式(16.34a)满足连续性条件的解为(参看图 16.11(a))

$$u = \begin{cases} \exp\left(-\frac{x}{l}\right) - 1, & x \geq 0, \text{ 液相,} \\ 0, & x \leq 0, \text{ 固相,} \end{cases} \quad (16.35)$$

界面处于  $x = 0$  处。这里选择的边值条件为

$$\begin{aligned} x = 0, & \quad u = 0, \\ x = \infty, & \quad u = -1, \end{aligned} \quad (16.36)$$

这种比较轻微的过冷，足以导走界面释放出来的潜热，使稳态的解(对任意的  $v$  值)可能存在。因此形态稳定性分析的第一步是找出扩散方程的稳态的解。至于这样的解所对应的界面是否会发生形态失稳，那就需要在界面上引入微小的干扰来考验这个解是否在物理上是稳定的。这是界面形态稳定性分析最关键的一步。如果干扰会自发地消失，这就意味着界面在物理上也是稳定的；如果干扰不仅不消失，反而增长起来，那么，界面就是不稳定的。在固液

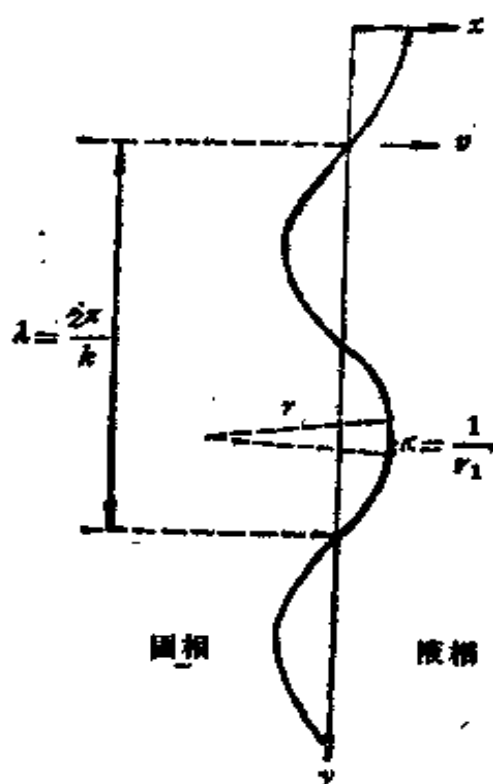


图 16.11 界面干扰波的几何关系。

界面运动过程中会受到各种形式的干扰，我们可以设想干扰为沿界面具有周期性的微小变形。干扰波的波矢  $k$  与  $x$  轴垂直，我们即可选择坐标轴  $y$  就沿了  $k$  的方向。这样，在干扰前平界面的解为  $x = 0$ ，在干扰后界面的坐标变为

$$x(y, t) = \delta(y, t) = \delta_k \exp(iky + a_k t), \quad (16.37)$$

其几何关系如图 16.11 所示。这当中最关键的参量为  $a_k$ ，它等于振幅的相对增长率，即

$$a_k = \frac{1}{\delta_k} \frac{\partial \delta(t)}{\partial t}. \quad (16.38)$$

如果  $a_k$  是正值，那么，干扰振幅与时俱增，界面是不稳定的；如果  $a_k$  为负值，干扰振幅将随时间而趋于零，表明界面对干扰是稳定的。

严格说来, 下一步应该去解式(16.26)的扩散方程, 求出干扰增长率  $a_k$  的表达式。这里我们采用准稳态近似, 在原有的稳态解(16.34a)上再加一项反映干扰波的效应。这样, 液固两相的解分别为

$$\left. \begin{aligned} \text{液相, } u &\simeq \exp(-x/l) - 1 + u_k \exp(iky - qx + a_k t), \\ \text{固相, } u' &\simeq u'_k \exp(iky + q'x + a_k t). \end{aligned} \right\} \quad (16.39)$$

上式中  $q$  和  $q'$  项前的符号正好相反, 这反映了干扰对于  $u$  的影响将随  $x$  点远离界面而衰减。将式(16.39)代入稳态扩散方程(16.34), 可以求出  $q$  及  $q'$  所满足的方程, 即

$$\begin{aligned} -\frac{q}{l} + q^2 - k^2 &= 0, \\ \frac{q'}{l} + q'^2 - k^2 &= 0, \end{aligned} \quad (16.40)$$

$q', q$  应为此方程的正值的根。剩下待定的还有系数  $u_k$  和  $u'_k$ , 这可用边界条件(13.36)来确定。在  $x = \delta_k$  处, 界面的曲率为  $K \simeq k^2 \delta_k$  (见图 16.11),

$$(u)_{x=\delta_k} = (u')_{x=\delta_k} = -d_0 k^2 \delta_k. \quad (16.41a)$$

考虑到  $u_k, u'_k$  和  $\delta_k$  都是微小的量, 可以进行线性化处理, 即在级数展开中舍弃高次项, 即得

$$-\frac{\delta_k}{l} + u_k = u'_k = -d_0 k^2 \delta_k. \quad (16.41b)$$

下面的问题就在于利用连续性方程(16.32)来推导出  $a_k$  的表示式。由于干扰波的影响, 界面的运动速率就由原来的  $v$  变为  $v + (\partial \delta_k / \partial t)$ , 所以在  $x = \delta_k$  处, 式(13.32)的连续性条件可表示为

$$v + a_k \delta_k = D \left( \beta \frac{\partial u'}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=\delta_k}. \quad (16.42a)$$

在利用式(16.40)来求  $\partial u' / \partial x$  及  $\partial u / \partial x$  的值时, 也采用线性化处理, 得到

$$a_k \delta_k = -\left(\frac{v}{l}\right) \delta_k + D q u_k + \beta D q u'_k. \quad (16.42b)$$

用式 (16.42b) 来消去这里的  $u_k$  和  $u'_k$ , 终于求出了  $a_k$  的表示式, 即

$$a_k = v \left[ q - \left( \frac{1}{l} \right) \right] - D(q + \beta q') d_0 k^2. \quad (16.43a)$$

在界面速率较低的情形,  $(1/2)kl \gg 1$ , 即  $k \gg v/2D$ , 此时  $q \simeq q' \simeq k$ , 上式可简化为

$$a_k \simeq kv[1 - (1 + \beta)d_0 l k^2] \quad (16.43b)$$

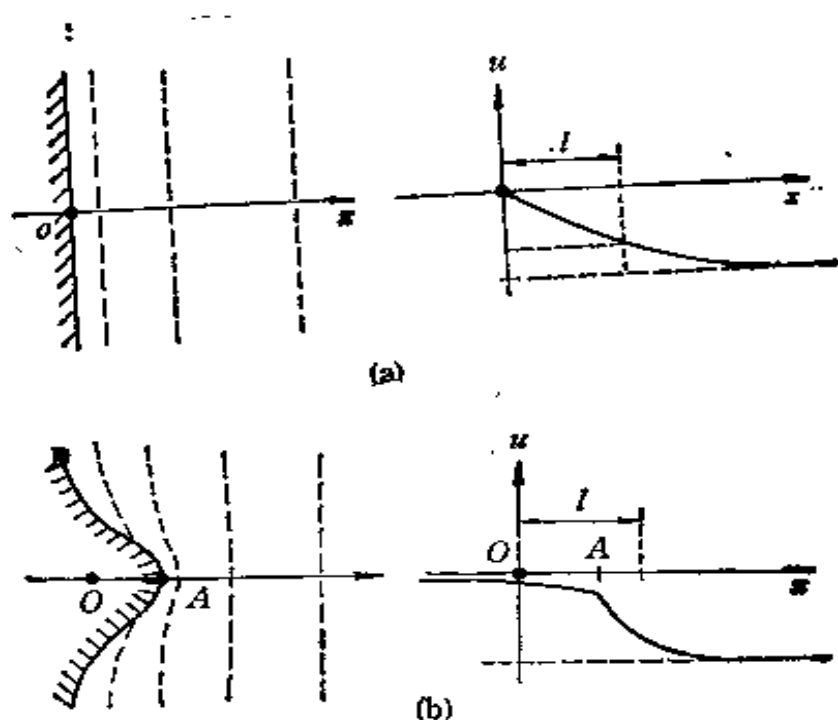


图 16.12 平界面的失稳(单一传输模式)示意性的说明.  
(a) 干扰前; (b) 干扰后.

下面对式 (16.43) 的物理意义作一些解释: 公式主要包含两项, 一项具有正值, 它和界面运动速率  $v$  成正比, 其效果是导致失稳的; 另一项具有负值, 是和表面张力有关的, 起了稳定表面形态的作用, 其作用可以用图 16.12 来阐述. 图 16.12(a) 表示干扰前的稳态解, 虚线相当于温场的等温线. 图 16.12(b) 示出了干扰引起的凸缘. 如果不考虑表面张力的作用, 由于等温线间距被压缩, 凸缘进入过冷区域, 将导致凝固速率的增大; 而另一方面  $B$  点处进入过热区域, 将导致回熔. 而表面张力的作用, 根据式 (16.33) 所表示吉布斯-汤姆逊关系式, 由于曲率不同, 将使曲率小的  $A$  点处

熔点下降较多,不易凝固;而曲率较大的  $B$  点处,熔点下降甚小,而且热流从  $B$  流向  $A$ ,导致平界面的恢复。所以这两种因素的消长,就决定了干扰波振幅增长率的符号。

下面来讨论干扰波的波数或波长  $\lambda = 2\pi/k$ ,对于界面稳定性的影响。求解  $\alpha_k = 0$ ,一个根为  $k=0$ ,表明对于长波干扰,界面是不稳定的。另外两个根为  $1 - (1 + \beta)d_0lk^2 = 0$ ,这样,可以确定临界的干扰波长

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{k_c} = 2\pi\sqrt{\frac{(1 + \beta)d_0D}{v}} \quad (16.44)$$

而干扰振幅增长率的极大值出现于  $d\alpha_k/dt = 0$ ,即

$$\lambda_m = \frac{2\pi}{k_m} = \sqrt{3}\lambda_c \quad (16.45)$$

图 16.13 表示了  $\alpha_k$  与干扰波长  $\lambda$  的关系。

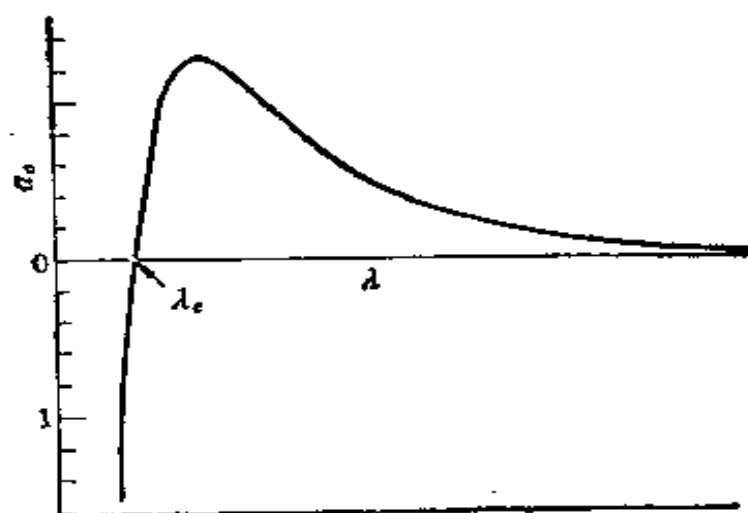


图 16.13 干扰振幅的相对增长率作为干扰波长的函数(示意图)。

在界面失稳问题中,临界干扰波长  $\lambda_c$ ,起了很重要的作用,它确定了失稳图象的特征尺寸,特别是在失稳的初期。扩散长度一般是宏观的量级,而  $d_0$  相当于界面厚度,为埃的量级。 $\beta$  值在传热情况下约等于 1,而在扩散情况近于零,表明前面设定的  $(1/2)kl \gg 1$  的条件的确可以被满足。这样定出  $\lambda_c$  的值约为微米的量级。

## § 16.7 球形界面的失稳条件(单一传输模式)

下面我们来考虑另一种几何形状的问题,即球体的生长过程.严格说来,这种情况是没有真正的稳态解,因为球体生长的速率是与其半径有关的,在这种情况下,值得注意的问题是,在什么条件下球体可以保持其球形生长?我们考虑半径为  $R_0$  的球体,在准稳态近似中,扩散场满足下述拉普拉斯方程:

$$\nabla^2 u(r) = 0. \quad (16.46)$$

在无穷远处保持一定的过冷度  $\Delta u_0$ , 而吉布斯-汤姆逊关系式(16.33)则给出球面  $r = R_0$  的边值条件

$$\begin{aligned} u(r)_{r=\infty} &= -\Delta u_0, \\ u(r)_{r=R_0} &= -\frac{2d_0}{R_0}. \end{aligned} \quad (16.47)$$

这样,式(16.46)满足边值条件的解很容易得出,即

$$u_0(r) = \begin{cases} -\Delta u_0 + \frac{R_0}{r} \left( \Delta u_0 - \frac{2d_0}{R_0} \right), & r \geq R_0, \\ -\frac{2d_0}{R_0}, & r \leq R_0. \end{cases} \quad (16.48)$$

生长速率可由式(16.32)的连续性条件导出

$$v_R = \frac{dR_0}{dt} = \frac{D}{R_0} \left( \Delta u_0 - \frac{2d_0}{R_0} \right), \quad (16.49)$$

$v_R$  为正值的条件是,  $R_0 > R^* = \frac{2d_0}{\Delta u_0}$ . 这里的  $R^*$  就是成核的临界

半径. 式(16.49)表明  $v_R$  的值是随着  $R$  的增大而变化的, 只有当  $\Delta u_0$  值甚小时, 球体半径  $R$  将随时间作缓慢地增长, 方可近似地作为准稳态过程来处理. 我们可以对单一传输模式的球体生长给出两种不同的物理解释: 一是传热模型, 式(16.48)给出的温场分布如图 16.14(a)所示. 在球面上的温度比熔点  $T_m$  略低一些 (吉布斯-汤姆逊关系), 在球面外液相中的温度是随  $r^{-1}$  递减的, 到  $r \rightarrow \infty$ ,  $T \rightarrow T_\infty$ ,  $\Delta u_0$  标志无穷远处的过冷度 ( $T_m - T_\infty$ ). 凝固潜热沿



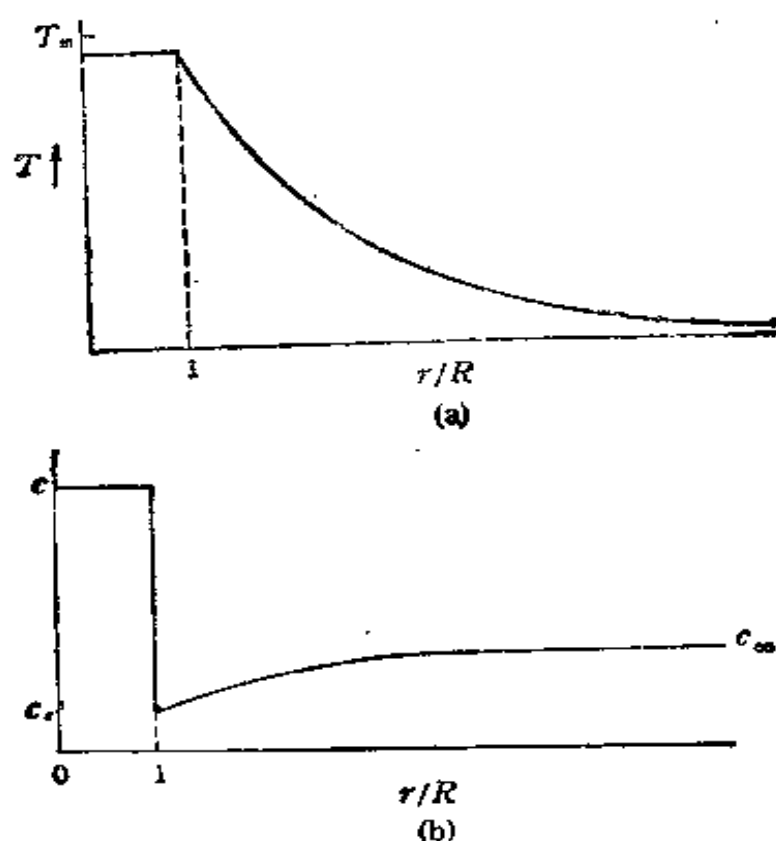


图 16.14 球对称的稳态扩散场。  
(a) 传热模型；(b) 传质模型。

着负值的温度梯度而缓慢外流，从而导致球体的长大。另一是传质模型，对应于高溶质浓度的沉淀相从溶液中析出。此时溶质分布系数  $K = c'/c > 1$ ，即  $\Delta c = c - c' < 0$ 。对于稀溶液  $\partial\mu/\partial c \simeq 1$ ，因而式(16.48)所表示的化学势和平衡值偏离的分布实质上代表了溶质浓度和平衡浓度偏离的分布，即过饱和度的分布。因而液相中溶质浓度的分布可以表示为

$$c(r) = c_{\infty} + (c_c - c_{\infty}) \frac{R}{r}. \quad (16.50)$$

浓度在无穷远处最高，而在固液界面处最低(见图 16.13(b)) 溶质从浓度高处朝向低处扩散，一直到越过界面进入固体。最后一步就浓度梯度而言，为上坡扩散；但是就化学势梯度而言，仍然是下坡扩散，在  $K < 1$  的情形，球体不会自发地长大。

下面引入干扰来考验上述的解的稳定性。如果对半径为  $R$  的

球体加以少量畸变,那么,在极坐标中

$$R(\theta, \phi) = R_0 + \delta_j Y_{j,m}(\theta, \phi) \exp(a_j t) \quad (16.51)$$

这里的  $Y_{j,m}$  为阶数为  $j, m$  的球谐函数(参看图 16.15).  $\delta_j$  为微小畸变的振幅,  $a_j$  为振幅的相对增长率. 和此畸变相应的扩散场可由球坐标的拉普拉斯方程求出,即

$$u(r, \theta, \phi) = u_0(r) + u_j(r) Y_{j,m}(\theta, \phi) \exp(a_j t) \quad (16.52)$$

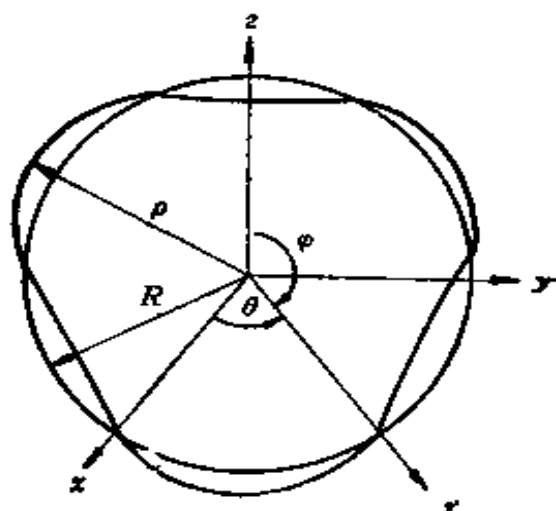


图 16.15 球谐函数所对应的球形畸变 ( $x = r \sin \phi \cos \theta$ ,  
 $y = r \sin \phi \sin \theta$ ,  $z = r \cos \phi$ ).

这里的

$$u_j(r) = \begin{cases} \frac{b_j}{r^{j+1}}, & \text{液相,} \\ b'_j r^j, & \text{固相,} \end{cases} \quad (16.53)$$

这里的  $b_j$  和  $b'_j$  都是待定的系数. 我们可以利用边值条件式 (16.36) 来确定它. 具体计算中需要知道略有畸变的球面的曲率表示式

$$K = \frac{2}{R_0} + \frac{Y_{j,m} \delta_j (j-1)(j+2)}{R_0^2}, \quad (16.54)$$

它和坐标  $\theta, \phi$  的依赖关系和  $Y_{j,m}$  的相同. 我们可在固液界面上来确定,即

$$(u)_{r=R} = (u')_{r=R} = -d_0 \left[ \frac{2}{R_0} + \frac{Y_{j,m} \delta_j (j-1)(j+2)}{R_0^2} \right]. \quad (16.55a)$$

由于  $\delta_j$  为一小量, 级数展开式的高次项可以舍得弃(线性化处理), 而且取值可以在  $Y_{i,m} \simeq 1$  处进行, 这样, 就可以  $b_j, b'_j$  的表示式

$$-\frac{\nu_R}{D} \delta_j + \frac{b_j}{R_0^{j+1}} = b'_j R_0^j = -\frac{d_0}{R_0^2} (j-1)(j+2) \delta_j. \quad (16.55b)$$

下面就可以利用连续性条件 (16.32) 来确定  $a_j$ . 由于干扰的影响, 界面运动速率应为

$$\frac{dR}{dt} \simeq \frac{dR_0}{dt} + a_j \delta_j Y_{i,m}, \quad (16.56)$$

这样, 在界面处

$$\nu_R + a_j \delta_j Y_{i,m} = D \left( \beta \frac{\partial u'}{\partial r} - \frac{\partial u}{\partial r} \right)_{r=R}. \quad (16.57a)$$

上式仍在  $Y_{i,m} \simeq 1$  处取值, 并对  $\delta_j$  的展开式作类似的线性化处理, 可得到

$$a_j \delta_j = -\frac{2\nu_R}{R_0} \delta_j + \frac{(j+1)Db_j}{R_0^{j+2}} + j\beta DR_0^{j-1} b'_j. \quad (16.57b)$$

利用式 (16.55b) 消去上式中  $b_j$  与  $b'_j$ , 即可以求得干扰振幅的相对增长率的表示式, 即

$$a_j = \frac{(j-1)}{R_0} \left\{ \nu_R - \left( 1 + \frac{1}{j} + \beta \right) \frac{Dd_0j(j+2)}{R_0^2} \right\}. \quad (16.58)$$

此式和式 (16.43) 极其相似, 而且在  $R_0 \rightarrow \infty, j \rightarrow \infty, j/R = k$  的极限, 两者就等同了.  $a_j > 0$ , 干扰振幅就会增长. 我们也可以应用式 (16.49) 将  $\nu_R$  消去, 将增长率表示为  $\Delta u_0$  或  $R^*$  的函数. 这些可以求出  $a_j = 0$  的条件为

$$\frac{R_j^*}{R^*} = 1 + \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{j} + \beta \right) j(j+2); \quad j \geq 2. \quad (16.59)$$

最小的  $R_j^*$  值出现于  $j=2$ . 若  $\beta \simeq 1$  (传热), 则  $R_j \simeq 11R^*$ ; 若  $\beta \simeq 0$  (传质),  $R_j \simeq 7R^*$ , 表明球形的失稳起始比临界核的半径大不了多少. 式 (16.59) 表示的条件被称为失稳判据. 考虑到球体半径也在随时间增长, 虽然发生了失稳, 但形态的变化并不很明显. 可以再引入显著失稳判据, 即

$$a_i = \frac{v_R}{R_0}, \quad (16.60)$$

即当  $a_i > v_R/R_0$  时, 球体的变形就可以明显察觉, 这里  $a_i$  用式 (16.58) 代入, 即可求出

$$\frac{R_i}{R^*} = 1 + \frac{1}{2} \frac{(j-1)}{(j-2)} \left( 1 + \frac{1}{j} + \beta \right) j(j+2). \quad (16.61)$$

显然  $j \geq 2$ , 如果令满足此条件的最小值  $j = 3$  代入, 若  $\beta = 1$ , 则  $R_i = 36R^*$ ; 若  $\beta = 0$ , 则  $R_i = 21R^*$ .

### § 16.8 平界面的失稳条件(混合传输模式)

现在回到 § 16.6 中讨论过的平界面失稳问题, 所不同的是考虑凝固的材料为二元合金, 这就涉及溶质扩散问题; 另外还要加上一个促使界面稳定化的温度场, 即沿  $x$  轴加一正的温度梯度  $G_T$ . 这样, 问题就复杂化了, 既要考虑溶质扩散的传质模式, 又要考虑热量传输的传热模式. 由于温度存在不均匀性, 使式 (16.3) 中的  $\Delta c$  要用特定的参考温度  $T_0$  下的  $\Delta c_0$  值来取代. 同时, 由于  $\Delta c$  在空间中作不均匀的分布, 式 (16.32) 所表示的连续性方程也要改写为

$$\left( \frac{\Delta c}{\Delta c_0} \right) v_n = D[\beta(\nabla u') - (\nabla u)] \cdot n. \quad (16.62)$$

由于传质与传热同时在进行, 就需要考虑两种毛细长度间的量级关系, 按照溶质凝固的克拉泊龙-克劳修斯关系式, 潜热  $L$  等于

$$L = -T_m(\Delta c) \left( \frac{d\mu}{dT} \right)_{cx}, \quad (16.63)$$

这里的  $(d\mu/dT)_{cx}$  表示在  $\mu$ - $T$  平面上两相共存线的斜率, 即

$$\left( \frac{d\mu}{dT} \right)_{cx} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right) \frac{dc_{eq}}{dT} + \frac{\partial \mu}{\partial T}. \quad (16.64)$$

解出  $(\partial \mu / \partial c)$ , 代入式 (16.33b) 中传质模型的  $d_0$  表示式中

$$d_0 = \frac{\gamma \frac{dc_{eq}}{dT}}{(\Delta c)^2 \left( \frac{L}{T_m \Delta c} + \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)}. \quad (16.65)$$

对于稀溶体,当  $\Delta c$  甚小时,  $\partial\mu/\partial T$  这个量可以忽略不计,这样

$$d_0 = \frac{\gamma T_m}{(\Delta c)L} \frac{dc_{eq}}{dT} = - \frac{1}{(\Delta c)} \frac{dc_{eq}}{dT} \frac{L}{c_p} (d_0)_T, \quad (16.66)$$

这里  $(d_0)_T$  为传热模型的毛细长度,要比传质模型的  $d_0$  小好几个数量级,所以在定向凝固问题可以将传热的毛细长度忽略不计.这样,当界面发生位移  $\delta$ , 由于温度梯度和吉布斯-汤姆逊效应,  $\Delta c$  将和  $\Delta c_0$  有偏离,因而

$$\left(\frac{\Delta c}{\Delta c_0}\right) \simeq 1 - \frac{(1 - \kappa_0)}{l_T} \delta + \left(\frac{\mu_c}{\mu'_c} - 1\right) d_0 K, \quad (16.67)$$

这里  $\kappa_0$  就是合金凝固溶质分布系数 (§16.1),而

$$\frac{\mu_c}{\mu'_c} = \frac{\left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{c=c_{eq}}}{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{c=c'_{eq}}} \simeq \frac{\frac{dc'_{eq}}{dT}}{\frac{dc_{eq}}{dT}} = \kappa_0. \quad (16.68)$$

后面的近似关系可由式(16.61)略去  $\partial\mu/\partial T$  这一项导出.而

$$l_T = - \frac{G_T}{(\Delta c_0)} \frac{dc_{eq}}{dT}, \quad (16.69)$$

类似地

$$l'_T = - \frac{D'G_T}{\beta D(\Delta c_0)} \frac{dc'_{eq}}{dT}. \quad (16.70)$$

扩散方程的解仍可由式(16.39), (16.40)给出,而热力学边值条件为吉布斯-汤姆逊关系式

$$\mu - \mu_{eq}(T) = - \left(\frac{\gamma}{\Delta c}\right) K. \quad (16.71)$$

对于位移  $\delta$  作展开,取一级近似,有

$$\left. \begin{aligned} \bar{\mu}(\text{液相界面}) &= - \left(\frac{\gamma}{\Delta c}\right) K + \left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{c=c_{eq}} \frac{dc_{eq}}{dT} G_T \delta, \\ \bar{\mu}(\text{固相界面}) &= - \left(\frac{\gamma}{\Delta c}\right) K + \left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{c=c'_{eq}} \frac{dc'_{eq}}{dT} G_T \delta, \end{aligned} \right\} \quad (16.72)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{这样, 有} \quad u(\text{液相界面}) &= -d_0 K - \frac{1}{l_T} \delta, \\ u(\text{固相界面}) &= -d_0 K - \frac{1}{l'_T} \delta. \end{aligned} \right\} \quad (16.73)$$

经过代数运算, 可得干扰振幅的相对增长率为

$$\begin{aligned} a_R = v \left( q - \frac{1}{l} \right) - \frac{D_s}{l_T} - \frac{\beta D q'}{l'_T} + \frac{(1 - \kappa_0) D}{ll_T} \\ - \left[ q + \beta q' - \frac{1}{l} \left( 1 - \frac{\mu_c}{\mu'_c} \right) D d_0 k^2 \right], \end{aligned} \quad (16.74)$$

在一般情况下  $D \gg D'$ , 因而上式中带有撇号的项可以忽略不计, 再引入平界面前的浓度梯度  $G_c = v(\Delta c_0)/D$  和吉布斯-汤姆逊参量  $\Gamma = \gamma T_m/L$  这样可将式(16.74)重新整理表示为

$$\begin{aligned} a_k = \frac{v}{m G_c} \left\{ m G_c \left( q - \frac{v}{D} \right) - G_T \left[ q - \frac{(1 - \kappa_0) v}{D} \right] \right. \\ \left. - \Gamma k^2 \left( q - \frac{(1 - \kappa_0) v}{D} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (16.75a)$$

而  $q$  的表示式可由式(16.40)导出, 即

$$q = \frac{v}{2D} + \left[ \left( \frac{v}{2D} \right)^2 + k^2 \right]^{1/2}. \quad (16.75b)$$

从式(16.75a)的右侧可以清楚地看出, 控制合金定向凝固的三项主要因素是: 第一项是溶质扩散场所引起的, 其效应可能导致界面失稳; 第二项为温度场所引起的正值的温度梯度, 导致界面的稳定化; 第三项为表面张力所引起, 也导致界面的稳定化, 它和  $k$  有强烈的依赖关系, 其效应在高  $k$  值(即短波长)的干扰特别显著, 式(16.75)所表示的  $a_k$  包含了  $k$  的三次项, 几种典型的情况可以用图16.16来表示: 曲线1具有明显的失稳区域, 低于  $k_c^*$  的区域, 界面对于长波长的干扰是稳定的, 这主要是溶质沿界面扩散不足所引起的; 高于  $k_c$  的区域, 界面对于短波长干扰是稳定的, 这主要是界面能起了作用; 而在  $k_c^* < k < k_c$  区间内, 则是平界面失稳的区域, 当  $k = k_{\max}$ ,  $a_k$  具有极大值, 这种干扰波长对于界面失稳最

具有威胁性。曲线 2 则为临界的情形,  $a_k$  的极大值正好等于零。曲线 3 则全部处于负值的区域, 即平界面始终保持稳定。在  $k_0 = 0$  处,  $a_k = -k_0 v / D$ , 为接近于零的小负值。几种情况的差异是由于凝固参量 (为  $v, D, G_T, c_0, k_0$  等) 数值上不同所造成的。

下面分别讨论式 (16.72) 的两种极限情形:

(i) 低速区,  $k \gg v/2D$ , 在这种情形, 式 (16.72) 可以简化为

$$a_k = \frac{k v}{m G_c} (m G_c - G_T - \Gamma k^2). \quad (16.76)$$

失稳的判据为括号中的量大于零, 实际上前面两项就是与  $k$  值无关的组分过冷的判据 (式 16.22)

$$m G_c - G_T > 0. \quad (16.77)$$

后面增加的一负值项表明表面张力有助于界面的稳定化, 特别是短波长的干扰表面张力有助于界面保持稳定, 细致的实验全面证实了式 (16.72) 所表示的界面稳定性判据。

(ii) 高速区, 当  $v/2D \gg k$ , 就需要回到式 (16.72), 经过整理判据 3 表示为

$$\frac{\left(q - \frac{v}{D}\right)}{\left[q - \left(\frac{(1 - k_0)v}{D}\right)\right]} - \frac{\Gamma}{m G_c} - k^2 - \frac{G_T}{m G_c} > 0. \quad (16.78)$$

利用  $v/2D \gg k$  的近似, 可使上式中第一项近似等于

$$F(k) = \left(\frac{D^2}{V^2 k}\right) k^2. \quad (16.79)$$

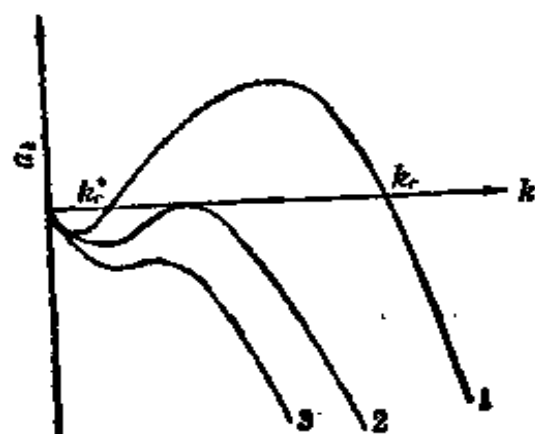


图 16.16 定向凝固中干扰振幅的相对增长率作为波矢的函数 (示意图)。曲线 1 在  $k_c^*$  与  $k_c$  之间为失稳区域; 曲线 2 在  $k_c$  处和  $a_k = 0$  相切; 曲线 3 不发生失稳。

令  $G_T = 0$ , 界面稳定性问题就取决于  $F(k)$  与表面能项两项的叠加, 可能存在两种情况, 一种是如图 16.13 中曲线 I 所示, 存在有一个不稳定的区域(从  $k = 0$  到  $k = k_c$ ), 但如果满足了条件

$$\left(\frac{D^2}{v^2 k}\right) - \frac{\Gamma}{m G_c} < 0, \quad (16.80)$$

将不会出现失稳的区域, 式(16.80)被称为绝对稳定性判据, 只要满足这一判据, 在任何正值温度梯度条件下总是稳定的。这说明组分过冷判据显然是不全面的, 快速运动界面反而是稳定的。图 16.17 示出了 Al-Cu 合金中不同铜含量界面稳定性判据的计算结

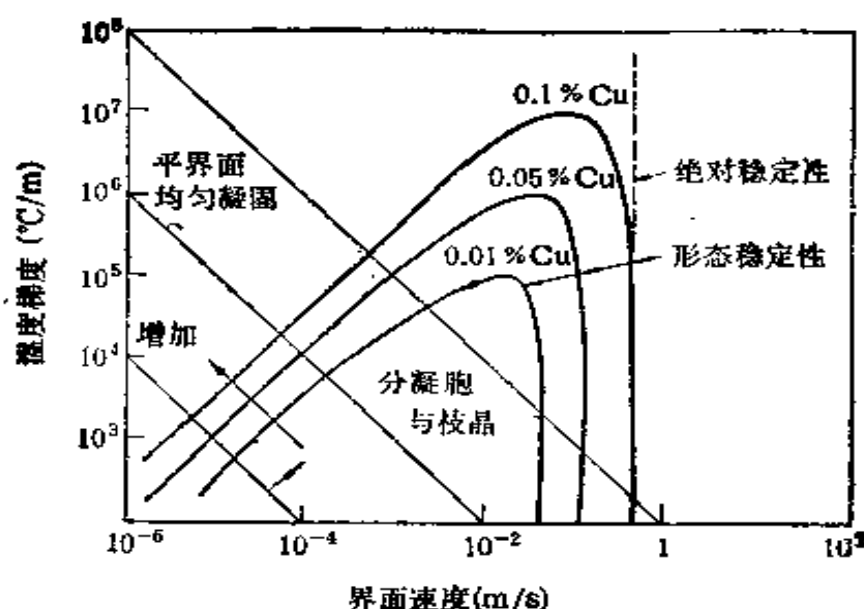


图 16.17 Al-Cu 合金中界面稳定性判据的计算结果<sup>[38]</sup>。

果<sup>[38]</sup>, 当界面速率趋于一极限值后, 界面稳定性就和温度梯度无关, 纯由绝对稳定性判据所控制。平界面的绝对稳定性之所以出现是由于表面张力的效应。当界面运动速率甚高时, 导致扩散长度的大幅度下降, 此时液相中横向溶质扩散所起的作用减少, 干扰引起的突缘将导致表面面积大量增加。表面张力就足以使平界面保持稳定。快速冷却的实验结果(图 16.18)也支持上述推论<sup>[37]</sup>, 虽则稳定极限的实验值比式(16.80)所估计的还要低一些, 这可能是由于理论尚未估计到 § 16.4 所述的在高速运动界面上溶质分布系



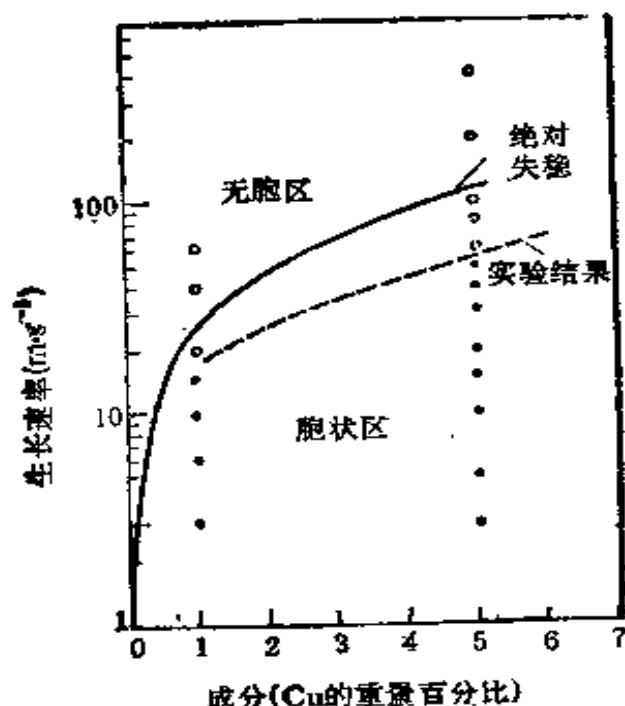


图 16.18 Al-Cu 合金电子束熔化和重新凝固后微结构的观察结果(空心圈为无微分凝的情形,实心圈为胞状或枝晶结构)。

数和平衡值的偏离的缘故。

在上述的理论处理中都忽略了流体中对流所起的作用。对流的效果使得溶质扩散限于溶质边界层中,所造成的溶质分布曾在 §16.2 中讨论过,主要取决于边界层的宽度与对流的具体情况关系不大。德尔夫斯 (R. T. Delves) 曾经分析了对流对于定向凝固平界面的失稳的影响,发现如果干扰波的  $k$  矢量与液流方向正交,则前述的失稳判据不受影响;如  $k$  矢量与液流方向平行,则对流对界面起一定的稳定化的作用<sup>[26,40]</sup>。

## 第十七章 界面形态的演变

### I 枝晶的自由生长

雪花是一种最常见的枝晶生长,其形成机制涉及界面形态选择和演变,但这一基本问题却长期悬而未决,直到近十年来,方始显现出解决的端倪。枝晶生长也是金属材料凝固过程中经常遇到的现象,在金属的铸锭、铸造、焊接等过程中处处出现,而且伴有溶质的分凝和偏析,通过热处理也很难将其痕迹完全消除,因而对于金属的使用性能也会产生影响。所以对于这一过程的理解在生产实践中也有非常重要的意义。本节只处理最简单的情况,即纯物质在完全不受外界约束条件下的枝晶生长。

#### § 17.1 枝晶概述

枝晶生长是一种相当普遍的现象。自然界的雪花就是在过饱和的水蒸汽中结晶过程中出现的枝晶,其实际形态千姿百态,美不胜收。图 17.1 展现了一些典型的图象<sup>[42]</sup>。从这些图象中还可以稳约看出雪晶形态演变的过程。在生长初期,界面形态为正六边形(这是雪晶的各晶面生长速率各向异性的具体反映),随后多面体生长形态的稳定性遭受破坏,出现了沿六个顶角处快速生长的枝蔓状晶体,而且各个分枝的间隔也基本相同。雪花实际上还是相当复杂的问题,因为这涉及光滑生长界面(即高相变熵界面)的失稳问题,我们将在以后的 § 17.4 中讨论这个问题。

在金属凝固过程中,枝晶也屡见不鲜。这个问题要比雪花简单,因为金属凝固的界面通常是粗糙的,不涉及复杂的界面动力学过程。可以设想在过冷熔体中生长的球体,当过冷度大,生长速率高,就会引起球形界面的失稳,引起凸缘的四向生长,这些凸缘延

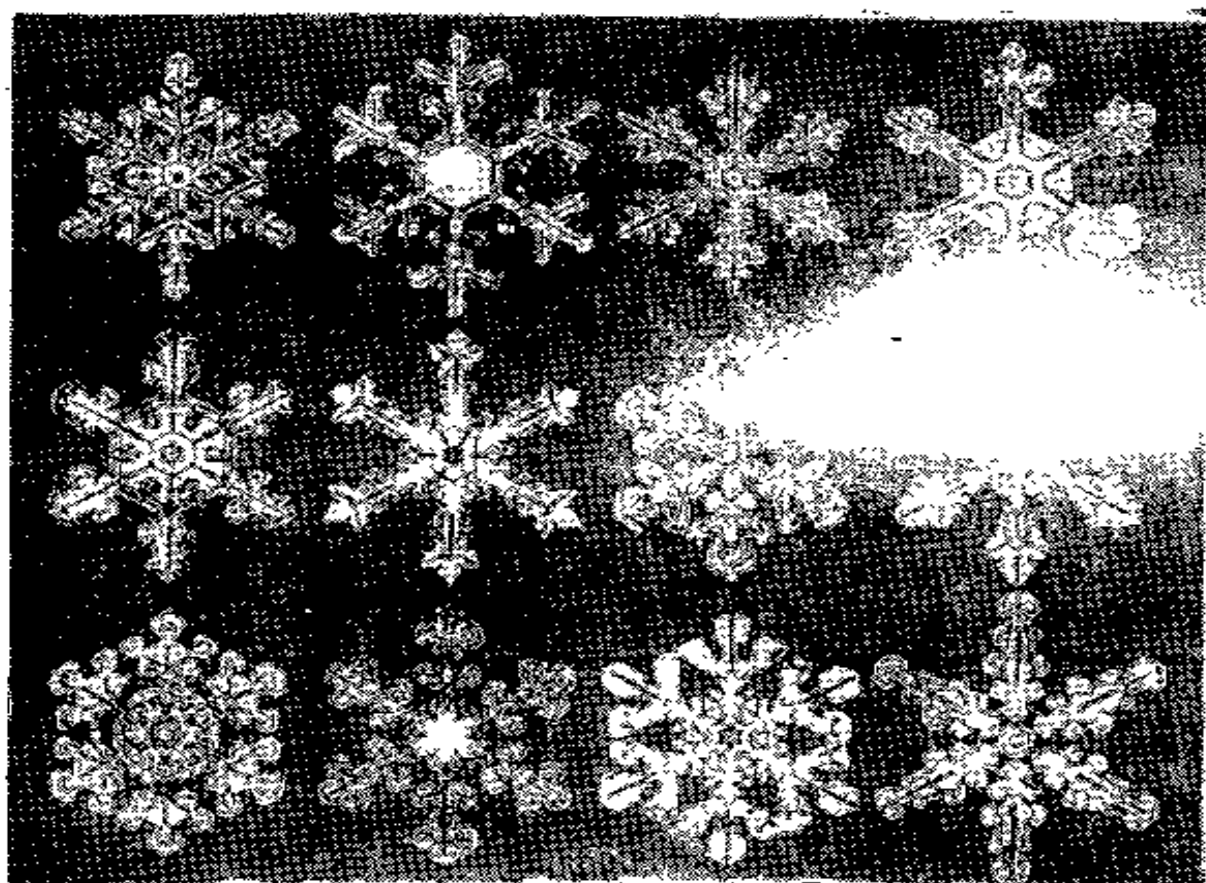


图 17.1 若干雪花的图形<sup>[19]</sup>。

伸进入过冷度更大的区域,而且散热迅速,因而其尖端生长速率高于其侧向生长速率。这样,凸缘就长成细长的针状晶体,构成枝晶的主干,而主干又与周围过冷熔体间的界面发生失稳,形成一串旁枝。然后各旁枝的尖端仍向前延伸,而侧面又失稳形成次级旁枝。这样的过程可以持续进行下去,形态和树枝的不断分叉有相似之处,故被称为枝晶(图 17.2)。但不同之处也值得注意,就是枝晶仍然保留一些晶体学对称性的特征。例如面心立方和体心立方金属的主干和分枝方向,都是沿了 $\langle 100 \rangle$ 方向(表 17.1)。

枝晶生长首先遇到的问题就在于如何从球状晶体转向枝晶。由于枝晶轴向反映了晶体学的对称性,问题就变为晶体的各向异性对于球面失稳如何施加影响。格利克曼等对于一种便于观察的琥珀腈(succinonitrile,  $\text{CN}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NC}$ )透明晶体的枝晶生长问题进行了深入的研究<sup>[19,20]</sup>。这种晶体具有立方结构,实验测出固液

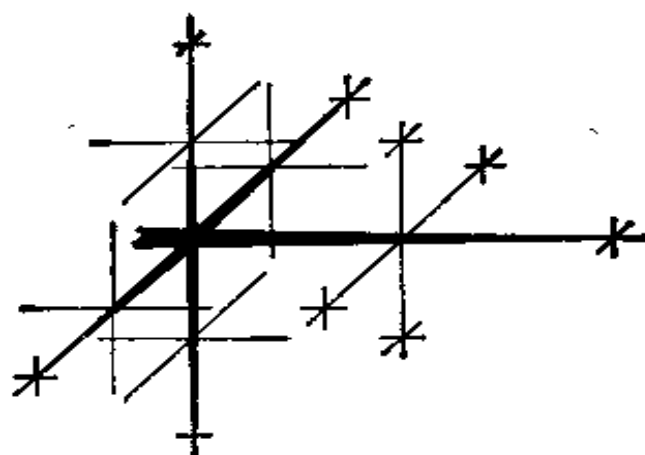


图 17.2 合金中枝晶的示意图。

表 17.1 枝晶轴向

结 构	枝 晶 轴
面心立方	$\langle 100 \rangle$
体心立方	$\langle 100 \rangle$
密排六角	$\langle 10\bar{1} \rangle$
体心四方	$\langle 110 \rangle$
锡	$\langle 001 \rangle$

界面能的各向异性是很微弱的， $\langle 100 \rangle$ 方向和其他方向的差异不超过 1%。它的熔化熵也不大，可以作为一种模拟金属的凝固过程的材料。实验观察表明，从球面生长转向枝晶生长确实是沿  $\langle 100 \rangle$  方向突出去的。其他作者关于  $\text{NH}_4$  及稀  $\text{Al-Cu}$  合金的枝晶生长的实验观测也获得类似的结果。要对这样的实验事实作出理论的解释，就需要检查一下 § 16.7 中所述的球面生长失稳理论的结果。可以看出，式 (16.58) 所表示的相对振幅增长率，或是从它推导出的失稳判据式 (19.59) 和显著失稳判据式 (16.60)，都包含了一些各向异性的参量：如  $\beta$  因子包含了固相与液相热传导系数的比值，而反映球面形态干扰的球谐函数的指标  $j$  也反映了对称性，例如  $j = 2$ ，相当于球面沿一轴线方向略为伸长的椭球面，具有沿长轴的对称性；而  $j = 6$ ，则相当于球面沿一正八面体的六个顶角方向略有突出，呈现立方对称性。而琥珀酯中观察结果似

乎表明，破坏球面稳定性的球谐函数指标  $i$  应取和晶体对称性相容的最小值。这样的解释对于弱各向异性的晶体，大体上是合理的。至于强各向异性的晶体，情况不这么简单，看来还要另辟蹊径，我们将在 § 17.4 中讨论这个问题。

枝晶生长的进一步发展就在于针状主干的稳态生长和旁枝的非稳态萌生。图 17.3 就很生动地说明了这一过程。这是一张琥珀酞生长过程中多次曝光的照片，不同瞬间的界面形态历历可

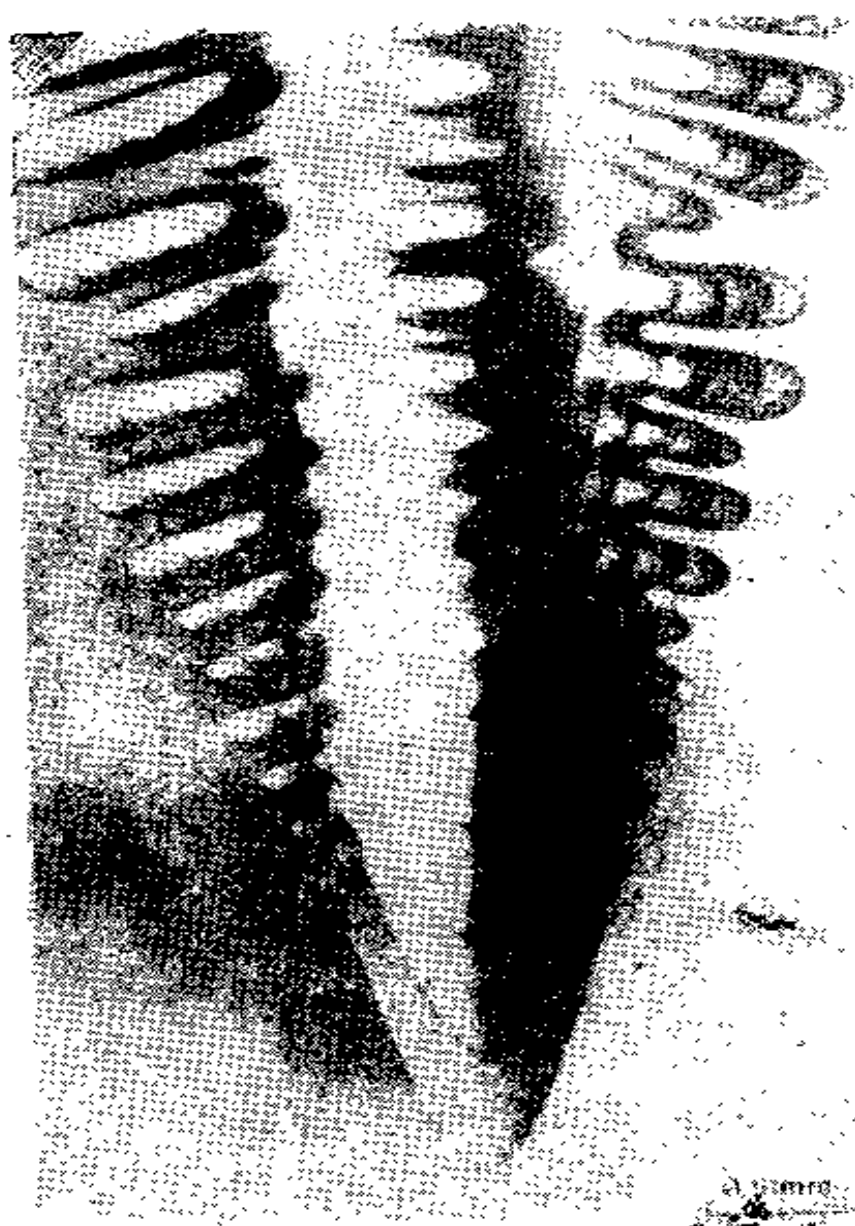


图 17.3 琥珀酞枝晶生长过程的多次曝光照片(显示了主干的稳态生长及旁枝的萌生)。

辨。对于这一问题进行理论分析是相当困难的，是枝晶生长理论的核心问题，下面两小节专门论述这个问题。

## § 17.2 枝晶主干的稳态生长

主干的稳态生长与旁枝的非稳态萌生实际上是耦合在一起进行的，但由于两者之间相互干扰不大，所以也不妨分开来进行处理。这里先处理前一问题。主干端点的曲率半径为  $\rho$ ，生长速率为  $v$ 。图 17.4 示出了实验分别测出的生长速率与曲率半径和过冷度之间的定量关系。

为了导出主干生长速率与过冷度之间的定量关系，一定要采用适当的几何模型，最简单的就是将尖端用等曲率的球面来代替（图 17.5），这样，我们可以借用 § 16.7 中式 (16.49) 所表示的  $v$  与  $\Delta u_0$  的关系式，即

$$v \simeq \frac{D}{\rho} \left( \Delta u_0 - \frac{2d_0}{\rho} \right). \quad (17.1)$$

更逼真的几何模型是用旋转抛物面体来代表枝晶主干。我们引入和主干尖端一起运动的抛物坐标系  $\xi, \eta, \theta$ （图 17.6）。令原点  $o$  为抛物面的焦点，抛物线坐标可以表示为

$$\xi = \frac{r-z}{\rho}, \quad \eta = \frac{r+z}{\rho}, \quad (17.2)$$

$r$  为从  $o$  点量起的轴向距离。主干表面各点的坐标为  $\eta = 1, \theta$  表示沿  $z$  轴的转角，这种情况下，准稳态扩散方程可以表示为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\eta + \xi} \left( \frac{\partial}{\partial \eta} \eta \frac{\partial u}{\partial \eta} + \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial u}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{4\eta\xi} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} \\ & + \frac{p}{\eta + \xi} \left( \eta \frac{\partial u}{\partial \eta} - \xi \frac{\partial u}{\partial \xi} \right) = 0, \end{aligned} \quad (17.3)$$

这里的  $p$  为派克莱数 (Péclet number)，等于

$$p = \frac{\rho v}{2D} - \frac{\rho}{2l}, \quad \left( p' = \frac{\rho v}{2D'} \right). \quad (17.4)$$

界面的瞬态位置为  $\eta, (\xi, \theta, \tau)$ ，这里的  $\tau$  为无量纲的时间，即

$$\tau = \frac{2\gamma t}{\rho} \quad (17.5)$$

这种情形下,式(16.32)的连续性条件变为

$$\eta_s + \xi \frac{\partial \eta_s}{\partial \xi} + (\eta_s + \xi) \frac{\partial \eta_s}{\partial \tau} = \frac{\beta}{\rho} E[\eta - \eta_s(\text{固相})] - \frac{1}{\rho} E[\eta - \eta_s(\text{液相})], \quad (17.6a)$$

这里

$$E = \eta_s \frac{\partial u}{\partial \eta} - \xi \frac{\partial \eta_s}{\partial \xi} \frac{\partial u}{\partial \xi} - \frac{\eta_s + \xi}{4\eta_s \xi} \frac{\partial \eta_s}{\partial \theta} \frac{\partial u}{\partial \theta}. \quad (17.6b)$$

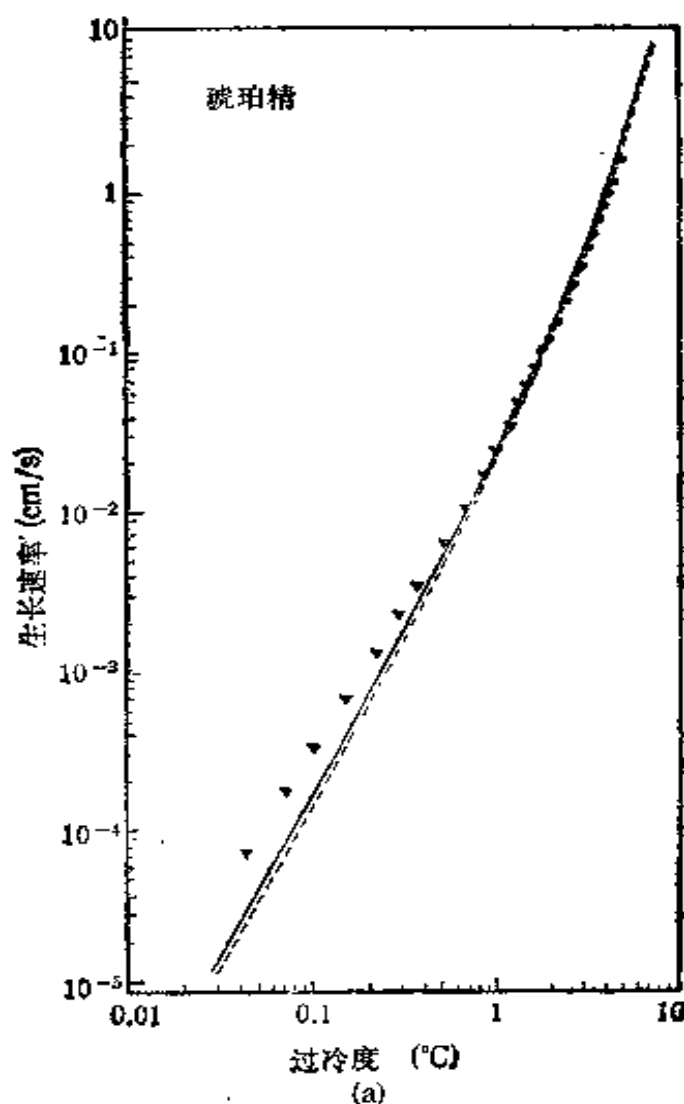


图 17.4(a) 枝晶尖端生长速率与过冷度的关系(实验结果与理论结果的对比, 理论结果采用稳定性判据  $\sigma^* = 0.0195$ ).

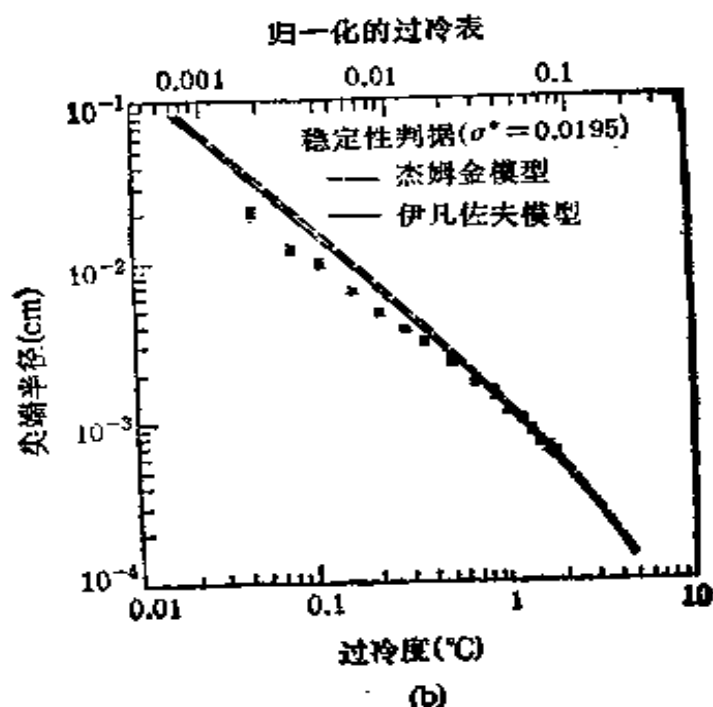


图 17.4(b) 枝晶尖端曲率与过冷度的关系 (实验结果与理论结果的对比, 理论结果采用稳定性判据  $\sigma^* = 0.0195$ ).

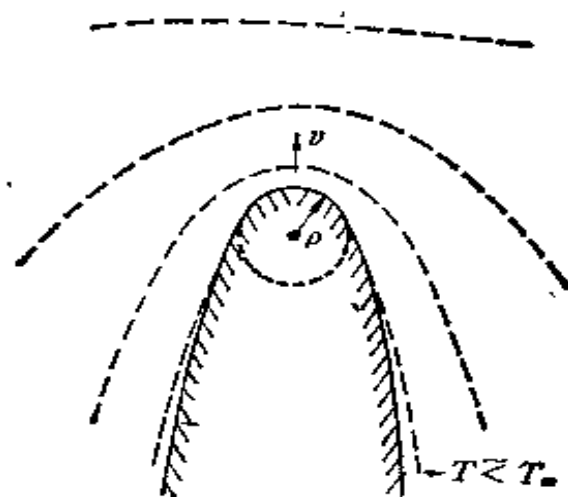


图 17.5 枝晶尖端的几何形态与曲率半径.

如果忽略表面张力, 热力学边界条件即简化为要求界面  $u = 0$ . 伊凡佐夫 (Г. П. Иванцов) 首先得到了  $\eta_1 = 1$  的解析解<sup>[9]</sup>. 此时, 场  $u_1 = u_2$  只是坐标的函数, 即



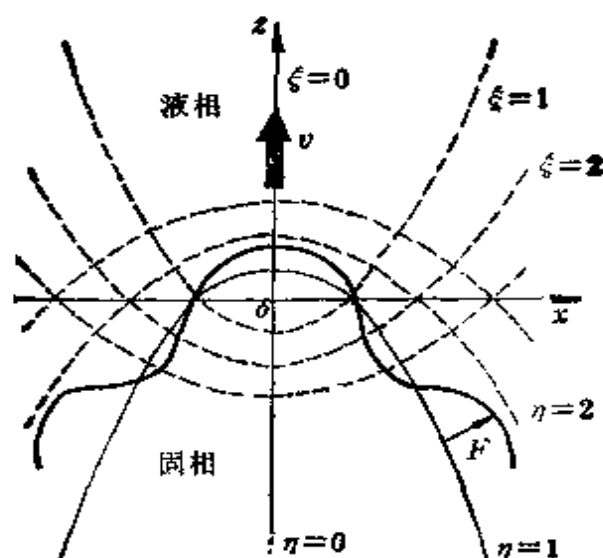


图 17.6 描述枝晶主干生长的抛物坐标系。

$$u_s = \begin{cases} 0, & \eta \leq 1, \\ -\Delta u_0 + \frac{\Delta u_0}{E_1(\rho)} E_1(\rho\eta), & \eta > 1, \end{cases} \quad (17.7a)$$

这里的  $E_1$  为一指数函数的积分, 即

$$E_1(y) = \int_y^{\infty} \frac{\exp(-y')}{y'} dy'. \quad (17.7b)$$

式 (17.7) 表示的解满足式 (17.6) 的连续性条件, 只需  $\Delta u_0$  等于

$$\Delta u_0 = \rho \exp(\rho) E_1(\rho). \quad (17.8)$$

这样, 式 (17.8) 所表示的稳态条件, 过冷度  $\Delta u_0$  只确定了  $\rho$ , 换言之, 确定了  $\rho v$  的乘积, 尚不能分别确定  $\rho$  与  $v$ 。

伊凡佐夫解的缺点是忽略了表面张力, 不能满足吉布斯-汤姆逊关系式。后来杰姆金 (Л. Е. Темкин) 与塞克卡都对这个解作了一些修正<sup>[14,15]</sup>。但是所有这些解(包括球面近似)都只确定了在一定过冷度  $\Delta u_0$  条件下  $\rho$  与  $v$  的关系, 如图 17.5 所示。因而这些稳态理论有一个不足之处, 就是还需要补充一个条件方能确定在一定过冷度下的  $\rho$  和  $v$  的数值。在过去的文献中常采用一些缺乏物理根据的极值条件来选择  $\rho, v$  曲线的工作点。其中长期占主导地位的是最大速率假设, 即工作点的确定于一定过冷度下  $\rho, v$

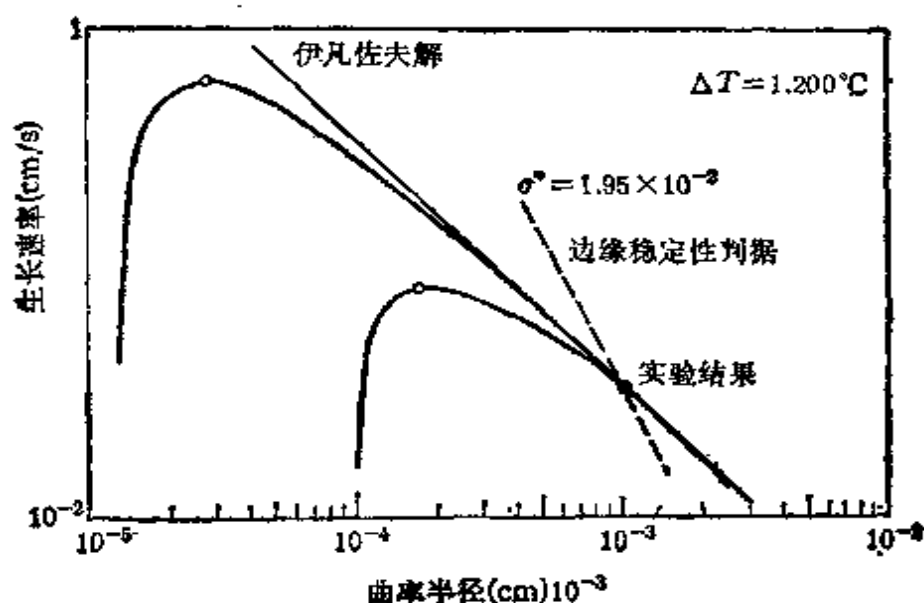


图 17.7 生长速率与曲率半径之间关系(理论计算结果和实验结果的对照)<sup>[20]</sup>.

曲线中  $\sigma$  为极大值那一点. 但是格利克曼等的实验结果却将这一假设完全否定, 图 17.7 中的黑点代表实验结果, 和曲线的峰值处相去甚远. 因而确定工作点的判据就需要另找.

### § 17.3 边缘稳定性判据

枝晶理论所面临的困难, 实际上是具有普遍性的, 稳态生长理论只提供一种可能的生长模式, 而工作点的确定尚有赖于附加条件. 最大生长速率假设被否定后, 取而代之的是朗格与谬勒-克鲁姆哈尔所提出的边缘稳定性判据<sup>[21]</sup>. 他们的基本观点是生长界面的尖端正好处于稳定性的边缘, 即干扰振幅的增长率为零, 即

$$a_k = 0, \quad (17.9)$$

而此时干扰波的临界波长  $\lambda_c$  就决定此问题的基本尺度, 即尖端处的曲率半径

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{k_c} \simeq \rho. \quad (17.10)$$

他们理论的原始形式是求抛物面的生长对于扰的响应, 然后施加式 (17.9), (17.10) 所表示的边缘稳定性条件, 具体计算比较复杂. 但采用平界面或球形界面近似, 可以获得大体上相类似的结

果,下面就只介绍简化模型的处理结果。

(a) 平界面模型 在此模型中将枝晶的尖端视为以枝晶生长速率运动的平界面上的一点,可以根据式 (16.44) 定出临界干扰波长,再施加式 (17.10) 所确立的条件,可求尖端曲率半径  $\rho$  与生长速率的关系式

$$\rho \simeq 2\pi \sqrt{\frac{(1+\beta)d_0D}{v}}, \quad (17.11)$$

这样,边缘稳定性判据可以表示为 ( $\beta \simeq 1$ )

$$\sigma = \frac{2Dd_0}{v\rho^2} = \frac{1}{4\pi^2} = 0.0253. \quad (17.12a)$$

(b) 球界面模型 球界面显然更加接近于尖端的实际形状。

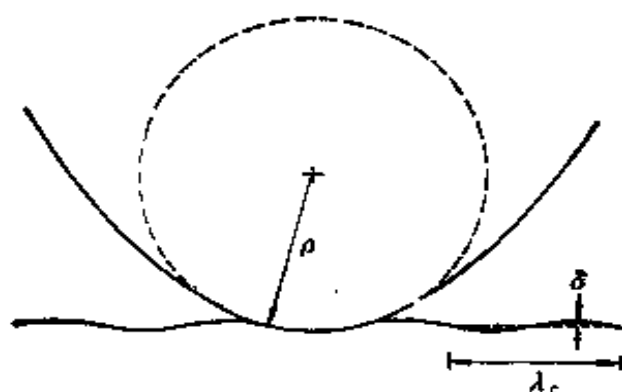


图 17.8 枝晶生长边缘稳定性判据的平界面模型(示意图)。

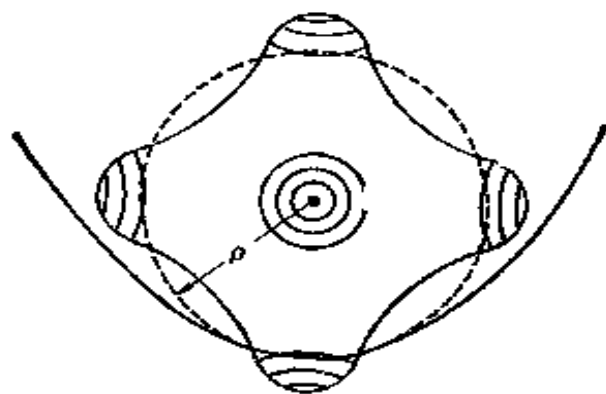


图 17.9 枝晶生长边缘稳定性判据的球型界面模型(示意图)。

我们可以令 § 16.7 中式 (16.58) 等于零, 再用  $v_R = v$ ,  $R_0 = \rho$  代入,  $\beta \approx 1$ , 并考虑到琥珀酯的立方对称性, 取  $j = 6$

$$\sigma^* = \frac{2Dd_0}{v\rho^2} = \frac{2}{(j+2)(2j+1)} = 0.0192, \quad (17.12b)$$

这样求出的  $\sigma^*$  值和琥珀酯的实验结果  $\sigma^* = 0.0195$  更加接近。

按照边缘稳定性理论,  $v\rho^2$  应为常数, 而且  $\sigma^*$  的绝对值也可以和实验结果比较, 图 17.10 显示了琥珀酯中的实验值和理论值的比较<sup>[20]</sup>, 基本上是令人满意的, 小过冷度实验值的偏离, 可能是对流影响的结果。利用边缘稳定性判据所确定的工作点, 即可将过冷度与  $\rho$  和  $v$  的关系分别得出, 和图 17.4 中实验值的比较也是令人满意的<sup>[20]</sup>。

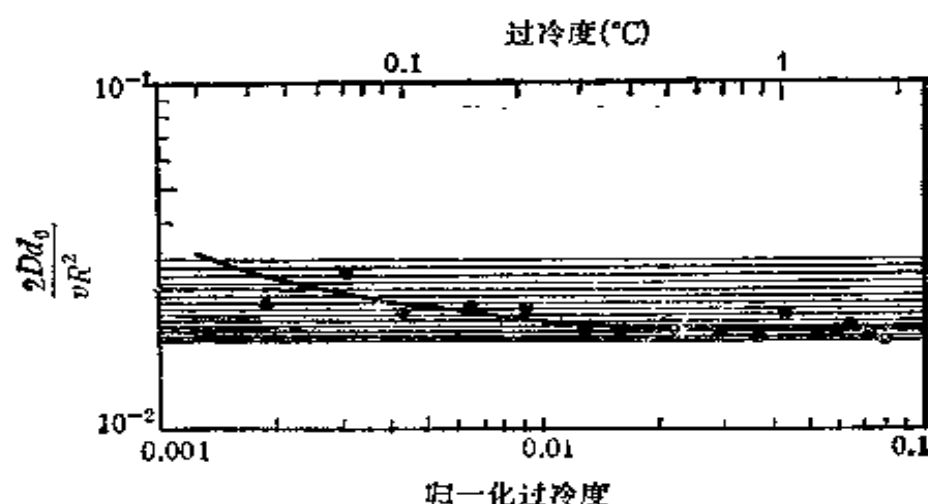


图 17.10 琥珀酯中  $\sigma^*$  参量与过冷度的关系<sup>[20]</sup>。

利用球形界面模型也可用来解释旁枝的萌生问题。边缘稳定性判据要求在尖端处  $a_k = 0$ , 干扰振幅保持恒定值。但距离尖端为  $r$  处抛物面上的任意点, 此处的平均曲率半径  $\rho$  显然要大于尖端处的  $\rho$ , 虽然该点的  $v_r$  (相当于尖端生长速率  $v$  在该点法向的投影) 略有减小, 但由于参量  $\sigma$  是与  $\rho^2 v$  成反比的,  $r \neq 0$  的总的效果应使该点  $\sigma$  值小于临界值  $\sigma^*$ 。按照界面稳定性理论,  $\sigma < \sigma^*$ , 就意味着失稳, 而且失稳的程度又是随着  $r$  的增大而增长的。所以沿着主干的侧面会产生一系列的旁枝, 旁枝的间距是和干扰波

长有关的，而距离尖端愈远的旁枝也长得愈快。图 17.11 为朗格等根据较严格的理论的计算结果，可以明显看出它和图 17.3 所示照片非常相似。当然，边缘稳定性判据的成功决非偶然。它应植根于非线性的动力学稳定性理论。这方面的进展请参阅文献 [27]。

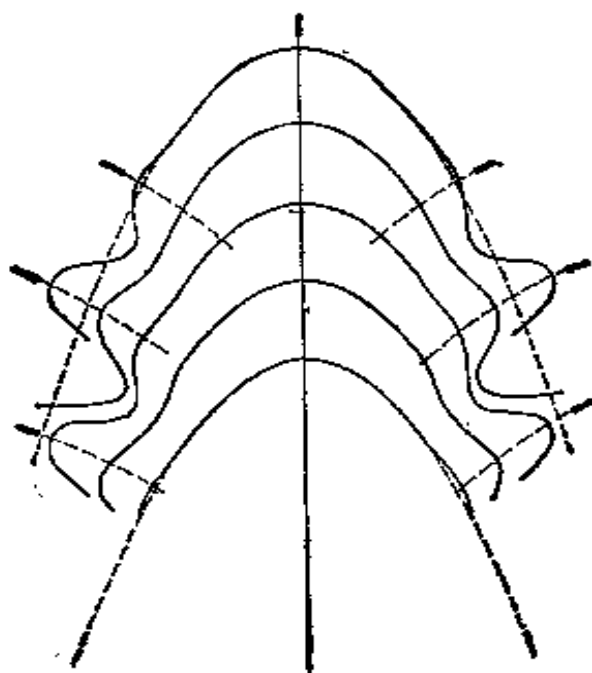


图 17.11 边缘稳定性理论计算的结果<sup>[27]</sup>。

#### § 17.4 多面体生长的稳定性

在 § 8.1 中已经讲过表面能具有强烈各向异性的晶体，在成核阶段，自由能极小的条件，应呈现满足乌耳夫法则的多面体外形，即晶体的平衡外形为（ $\gamma_i$  为第  $i$  个面的表面张力系数， $h_i$  为该面至中心的垂直距离）

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \dots = \frac{\gamma_i}{h_i}. \quad (17.13)$$

对表面能强烈各向异性的晶体，吉布斯-汤姆逊关系式应修正为

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \dots = \frac{\gamma_i}{h_i} = \frac{k_B T}{2\Omega} \ln \left( \frac{P}{P_\infty} \right), \quad (17.14)$$

这里的  $Q$  为原子体积。当然压强的关系也可以换成浓度比或整个对数函数用过冷度来取代。

可以设想, 由干扰,  $h_i \rightarrow h_i + \Delta h_i$ , 相应地就有

$$\frac{2\gamma_i Q}{h_i + \Delta h_i} = k_B T \ln \frac{P}{P + \Delta P} = k_B T \ln \frac{\alpha}{\alpha'}, \quad (17.15)$$

这里的  $\alpha = P/P_\infty$ ,  $\alpha' = (P + \Delta P)/P_\infty$ . 这样将使晶体回复到平

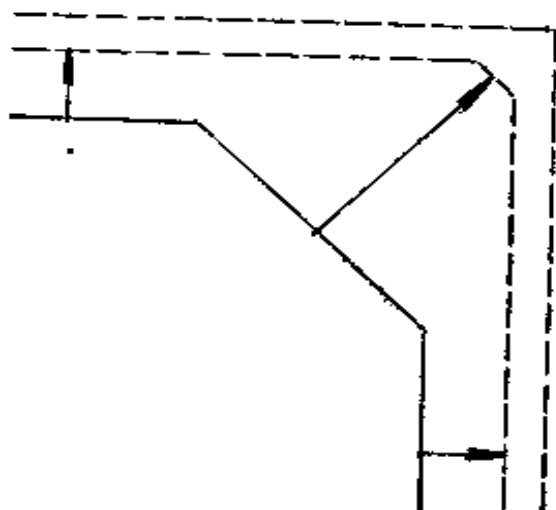


图 17.12 生长速率导致的晶面淘汰法则(示意图)。

衡外形的驱动力应等于或小于  $k_B T \ln(\alpha/\alpha')$ . 吉布斯早已指出, 这个量和晶体尺寸成反比. 当晶体尺寸为微米量级, 即  $h_i \simeq 10^{-4}$  厘米时,  $\gamma \simeq 10_{16} T$  厘米<sup>2</sup>,  $Q = 10^{-24}$  厘米<sup>3</sup>, 则此驱动力将远小于通常晶体生长中的驱动力. 实验结果也证实这一点, 即当体积甚小的蒸气-晶体 (或溶液-晶体) 的封闭系统中, 晶体外形完全符合平衡形态理论的预期. 当晶体尺寸长大后,

晶体仍然出现多面体外形, 那显然不是表面能直接的效应, 而是生长界面动力学的效应, 也就是各个晶面生长速率各向异性的结果. 生长速率快的晶面被淘汰, 剩下的将是生长速率最缓慢的晶面 (参看图 17.12). 虽则这些晶面往往是低指数的密排面, 也是表面张力系数最小或次小的晶面. 但乌耳夫法则的定量关系不被满足, 而且生长条件的差异, 杂质含量的不同, 都会对外形产生影响.

多面体外形的稳定性的问题是有其特殊性的, 其界面的微观形态对它有显著影响. 考虑多面体晶体在溶液生长中的传质问题, 溶质浓度场  $c$  应满足拉普拉斯方程, 即

$$\nabla^2 c = 0. \quad (17.16)$$

在界面上浓度梯度应处处相等, 即

$$\frac{\partial c}{\partial n} = G_v \quad (17.17)$$

而生长速率  $v$  应与  $G_v$  成正比。

塞格 (A. Seeger) 曾获得多边形边值条件下的二维扩散方程的解<sup>[44]</sup>, 其结果表明, 在晶面上各处的溶液浓度并不相同, 边界处最高, 中央最低。这和伯格 (W. F. Berg) 老早的实验结果相符, 文献中被称为伯格效应<sup>[45]</sup>。为什么界面各处浓度 (或过饱和度) 并不相等, 而晶界却可以作为一个整体以一定速率向前生长呢? 夫兰克提出如下的解释: 即晶面的生长速率取决于晶面上某些特殊场所的过饱和度, 例如按照螺型位错机制生长, 这些特殊场所就是螺型位错的露头点; 若按照二维成核机制生长, 这些特殊场所就在棱角处。切尔诺夫 (A. A. Чернов) 指出, 晶界整体按同一速度生长, 这就意味着晶面各处斜率与台阶速率的乘积为一常数 (参看 § 14.7)。

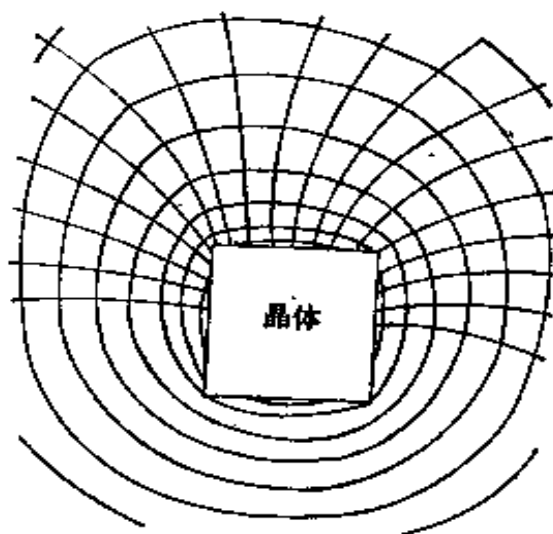


图 17.13 实验测定的  $\text{NaClO}_3$  的等浓度曲线<sup>[45]</sup>。

切尔诺夫在界面稳定性的动力学理论中引入了生长速率各向异性系数来分析光滑界面生长的稳定性, 其结果表明晶体生长的各向异性显著地增加了界面稳定性<sup>[46]</sup>。

## § 17.5 固态相变中形成的枝晶

从原则上来说, 关于凝固过程中枝晶生长的理论也应适用于固态中的相变。但实际观察到纯由固态相变形成枝晶的事例要少得多, 其原因需要探索。

最接近液相凝固的是从非晶态的基质中晶体的形成。在这种

情形下界面是完全无序的，这与固液界面比较相似。对于铅-钠-硅酸盐玻璃中氧化硅析出的研究表明<sup>[47]</sup>，在大的过冷度中，观察到类似于雪花的图象，清晰地显示了枝晶的主干和旁枝（图 17.14 (a)），当过冷度降低，形态即有明显变化（图 17.14 (b) — (d)）。最初看到旁枝的聚并起来，形态上中心部分像六角形晶体，而枝晶主干从棱角处伸出，继续降低过冷度，终于导致枝晶的迹象完全消失，相当于正常六角形的晶体在生长。这一观察说明了和凝固过程中的枝晶生长的相似性，但更接近于 § 17.4 所述多面体晶体生长的

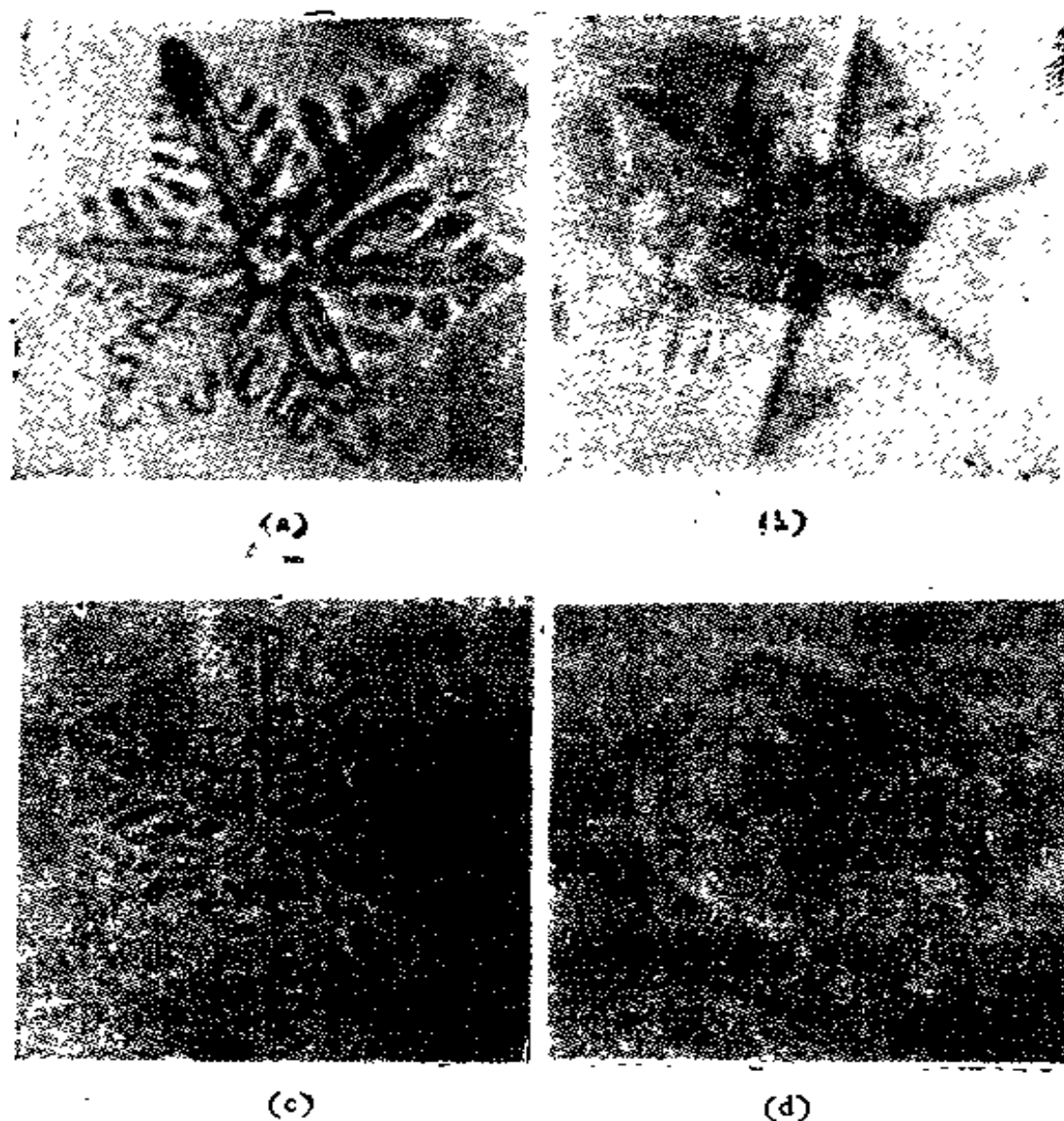


图 17.14 不同等温转变温度下铅-钠-硅酸盐玻璃中析出的氧化硅沉淀相的形态。

(a) 1013K; (b) 1023K; (c) 1103K; (d) 1173K.





(a)



(b)

图 17.15 准晶-非晶界面的形态。

(a) Al-Mn 合金(此图是邹晓东, 冯国光提供); (b) Ti-Ni-V 合金(此图是张泽, 郭可信提供)。

枝晶理论。最近对于非晶态基质中准晶的形成进行了研究，和上述结枝晶果有相似之处，也观察到了枝晶和接近多面体形态的图象(图 17.15)。

至于晶态之间的固相转变，情况可能更加复杂些。例如固相中的沉淀相就有很多种形态<sup>[48]</sup>。在这一问题上界面的共格性和畸变性都对形态产生影响。

如果固相转变中界面是完全无序的，那么，在片状或针状的沉淀相中也可以看到旁枝的出现，即纯固态中的枝晶。这类形态曾在 Cu-Zn, Cu-Sn 与 Cu-In 合金中观察到(图 17.15)，形态和液态凝固的枝晶颇为类似<sup>[49]</sup>。

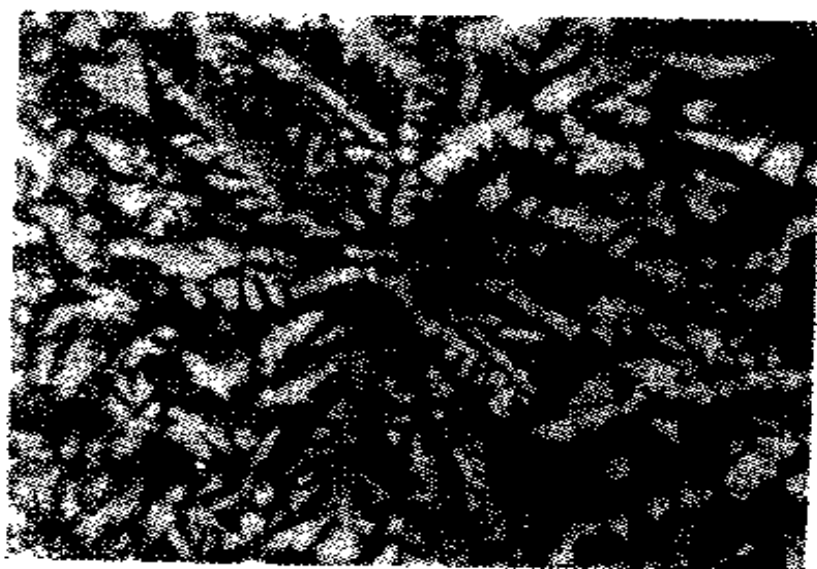


图 17.16 Cu-Sn 系中固态相变中形成的  $\delta$  相枝晶<sup>[49]</sup>。

但是更加常见的固相沉淀体，往往是片状或针状的，和枝晶的主干有相似之处，但并无旁枝出现。在图 17.17 中，Fe-C 系中的魏氏组织就是一个明显的例子。最近特里弗第对于片状魏氏组织的稳态生长问题进行了稳定性的分析。发现尖端和稳态生长的界面的共格性有密切关系，而共格的约束，使得界面尖端只需要考虑对球谐函数  $j = 2$  的谐波边缘稳定性，而且，界面共格的要求将有效地抑制旁枝的萌生。很有趣的是，在这一情况边缘稳定性的判据却和最大生长速率假设的结果相吻合。

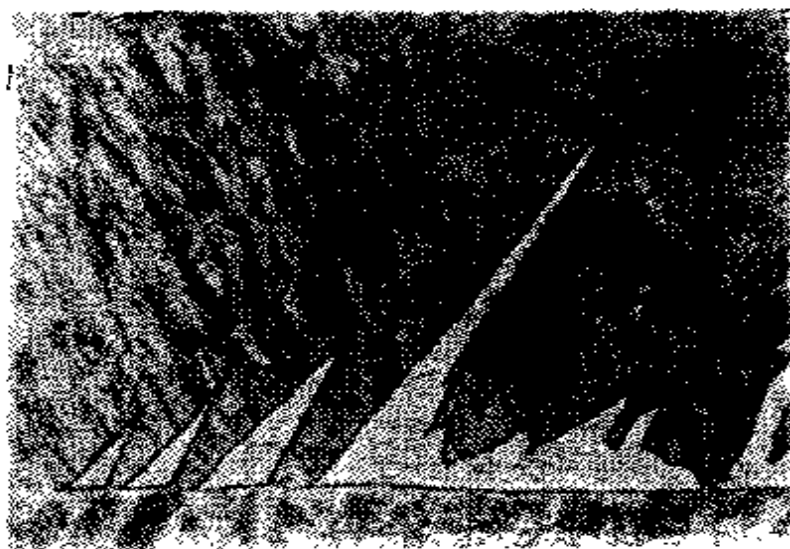


图 17.17 Fe-C 系中没有分枝的魏氏组织型的铁素体片<sup>[47]</sup>。

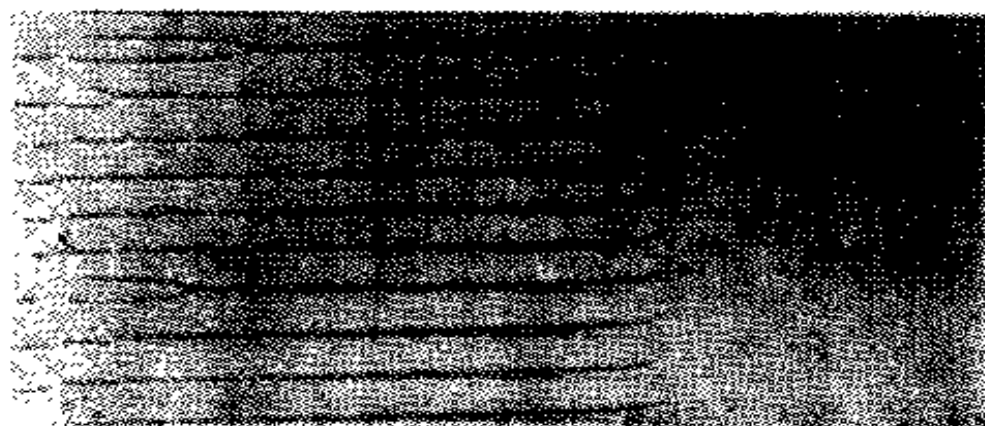
## II 合金定向凝固的界面形态

我们已经在 § 16.3 中对于合金定向凝固的界面失稳问题进行了初步的介绍，随后又在 § 16.8 中对它作了更全面的理论分析。本节要讨论的是界面失稳以后的形态演变，即胞状界面、柱状枝晶和等轴枝晶等问题。由于形态演变伴生着溶质的重新分布，这将对合金的性能产生深远的影响。所以不论是从生产实践还是基础理论的角度来看，这一问题都是有其重要性的。这里首先介绍近年来通过深入细致的实验所取得的一些经验规律，然后根据简化了的边缘稳定性理论进行解释，本节只考虑凝固后形成单相合金的情况，将复相合金的凝固问题留待下节讨论。

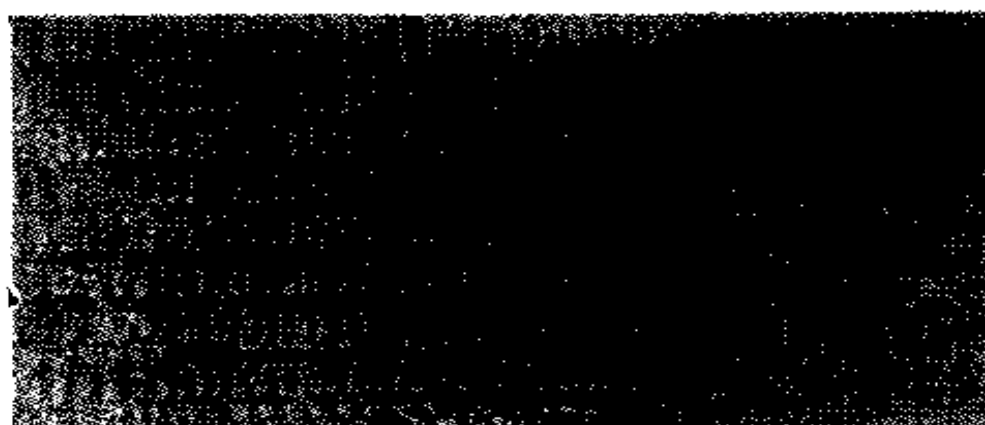
### § 17.6 失稳后界面形态演变的经验规律

在常态的低速凝固区域，平界面失稳的条件大体上可以用参量  $(mG_c/G_T) > 1$  来表征(参看 § 16.3 及 16.8)。失稳后首先出现的胞状界面，随着参量  $mG_c/G_T$  和 1 偏离的增大，胞间的沟槽日益加深，胞端的曲率半径日益减小，到一定程度，就会发生胞状界面向柱状枝晶的转变。而且随着参量  $mG_c/G_T$  的进一步增大，枝晶

尖端的曲率半径  $\rho$  和主干的间距  $\lambda$  亦复减小。在稳态情况下，一定的参量值  $mG_c/G_T$  是和一定的  $\rho$  值及  $\lambda$  值相对应的。在实验中，参量  $mG_c/G_T$  的变化可分别由单一因素（如速率  $v$ ，成分  $c_0$  或温



(a)



(b)



(c)

图 17.18 琥珀酸-冰醋酸溶液的界面形态 ( $v = 55 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$  (微米·秒<sup>-1</sup>),  $G_T = 6.4 \text{K} \cdot \text{cm}^{-1}$  (K·厘米<sup>-1</sup>)), 冰醋酸的重量百分比

(a) 0.25; (b) 0.55; (c) 1.0,

度梯度  $G_T$ ) 的变化所导致, 图 17.18 示出了  $v$ ,  $G_T$  固定, 而溶质成分  $c_0$  改变, 所得到的一系列照片, 从 (a) 到 (b) 可以明显地看到胞状界面到柱状枝晶的转变<sup>[47]</sup>. 图 17.19 示出了尖端曲率半径与界面速率的经验关系. 至于主干间距  $\lambda$  与生长速率与温度梯度间的关系, 也有不少测量结果<sup>[50]</sup>, 近似地可用

$$\lambda = AG_T^{m'} v^{-n'}, \quad (17.18)$$

这里的  $A$ ,  $m'$ ,  $n'$  均为常数,  $m' \approx 0.5$ ,  $n' \approx 0.25$ , 尖端的过冷度  $\Delta T$  也取决于  $v$ ,  $G_T$  及  $c_0$ , 经验关系式为<sup>[50]</sup>

$$\Delta T = \frac{G_T D}{v} + A'(c_0 v)^{\frac{1}{3}}. \quad (17.19)$$

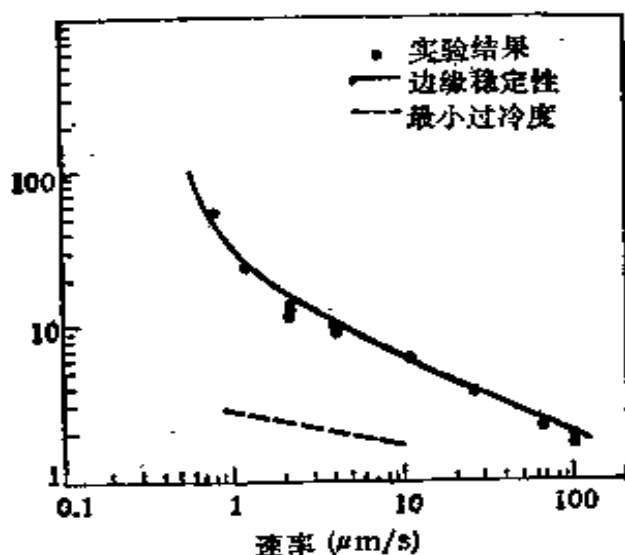


图 17.19 实验测定的尖端曲率半径与界面速率的关系(琥珀酸-冰醋酸溶液).

由于尖端过冷度  $\Delta T$  和尖端曲率半径  $\rho$  都是取决于  $v$ ,  $G_T$  与  $c_0$  的数值. 那么,  $\Delta T$  与  $\rho$  的关系究竟如何呢? 这对理论解释是很关键的问题, 即工作点的选择是决定于最小过冷度的条件(在一定界面速率下, 过冷度为极小; 与一定过冷度下, 界面速率为极大是一致的)呢? 还是其它的判据(如边缘稳定性)? 图 17.20 给出了过冷度与尖端半径的关系<sup>[47]</sup>, 工作点显然和最小过冷度不符, 而和边缘稳定性理论 ( $j = 6$ ) 的结果吻合, 这对于理论解释的选择有重要意义.

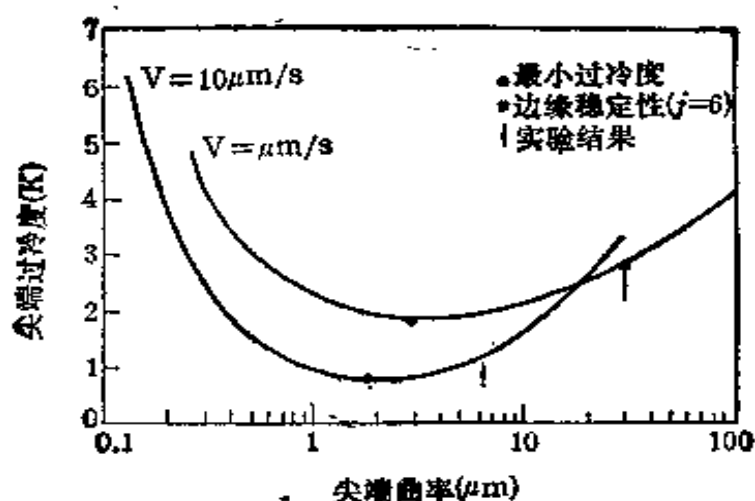


图 17.20 枝晶尖端过冷度与尖端半径的关系。

### § 17.7 基于边缘稳定性的理论解释

在平界面失稳之后，在一定范围内胞状界面仍然可以保持稳态的生长，但这一范围内，干扰的线性理论显然失效，就需要采用非线性动力学理论来进行处理，数学较为繁复，这里不拟介绍，有兴趣者可以参阅朗格的评述<sup>[27]</sup>。

至于定向凝固中粒状枝晶问题，布尔旦 (M. H. Burden) 与亨特 (J. D. Hunt) 曾提出理论来处理这一问题<sup>[50]</sup>，某些结果和实验符合得尚好。但这一理论是基于最小过冷度的假设，如上节所述已为实验事实所否定。库兹 (W. Kurz) 与费休 (J. D. Fisher) 和特弗第都提出了简化的边缘稳定性理论来解释这方面的现象(包括胞状界面的阶段)<sup>[52,53]</sup>。这里简略介绍库兹与费休的理论<sup>[52]</sup>。

这一理论将胞状界面和枝晶主干进行统一的理论处理，其几何模型如图 17.21 所示。其基本假设为将尖端半径等同于界面失稳的临界半径，即

$$\lambda_c = \rho, \quad (17.20)$$

而临界半径即可根据式 (16.75) 求出，取  $\kappa_0 \simeq 0$  的近似<sup>1)</sup>，则

1) 仅在计算稳定极限时忽略掉  $\kappa_0$ ，在下面计算溶质浓度场时就需要重新引入  $\kappa_0$ 。

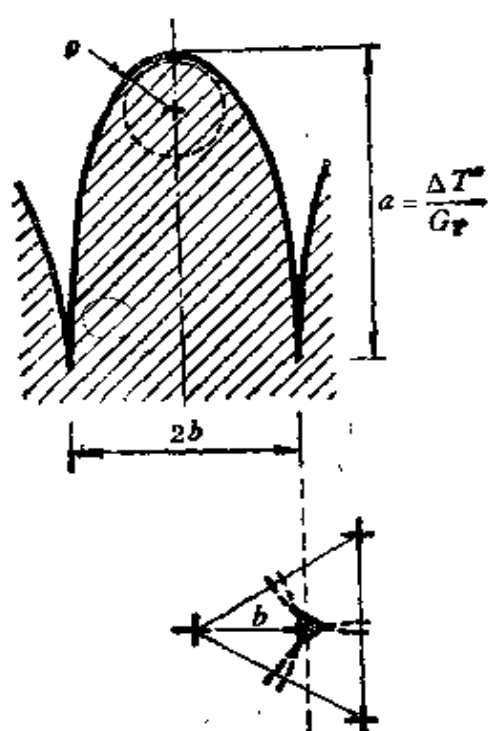


图 17.21 柱状枝晶主干(或胞状凸缘)的几何关系。

(a) 平行于生长方向的剖面；(b) 垂直于生长方向的剖面。

$$a_k = \frac{v}{mG_c} \left( q - \frac{v}{D} \right) (-\Gamma k^2 - G_T + mG_c) = 0,$$

可解出

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{k_c} = 2\pi \left( \frac{\Gamma}{mG_c - G_T} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (17.21)$$

而在定向凝固中

$$G_c = -\frac{v}{D} c^* (1 - \kappa_0). \quad (17.22)$$

另一方面,由于可把枝晶尖端近似地看为半径为  $\rho$  的球体,故采用枝晶凝固的半球近似,可以求出尖端处过饱和度  $c^*$  的表示式

$$\frac{c^* - c_0}{c^* (1 - \kappa_0)} = \frac{v\rho}{2D}. \quad (17.23)$$

从式 (17.22) 中消去  $c^*$ , 可得

$$G_c = \frac{c_0}{\frac{\rho}{2} - \frac{D}{v(1 - \kappa_0)}}. \quad (17.24)$$

应用边缘稳定性判据,从式(17.20)及(17.21)中可得到

$$\frac{4\pi^2\Gamma}{\rho^2} = \frac{mc_0}{\frac{\rho}{2} - \frac{D}{v(1-\kappa_0)}} - G_T, \quad (17.25)$$

这样,就得到了

$$v = \frac{2\rho(G_T\rho^2 + 4\pi^2\Gamma)}{(1-\kappa_0)[\rho^3G_T - 2\rho^2c_0m + 4\pi^2\Gamma\rho]}. \quad (17.26)$$

下面区分两种极限情况来考虑:

(i) 低速区  $v$  不大,相应地  $\rho$  甚大,式(17.26)可以简化为

$$v \simeq \frac{2DG_T}{(1-\kappa_0)(\rho G_T - 2c_0m)},$$

而

$$\rho = \frac{2D}{(1-\kappa_0)v} + \frac{2mc_0}{G_T}. \quad (17.27a)$$

(ii) 高速区  $v$  甚大,而  $R$  很小,式(17.26)可简化为

$$v = \frac{4D\pi^2\Gamma}{\rho^2(1-\kappa_0)c_0(-m)},$$

而对应于  $c_0$  的液相线与固相线的温度差  $\Delta T_0$  为

$$\Delta T_0 = \frac{-mc_0(1-\kappa_0)}{\kappa_0},$$

这样

$$\rho = 2\pi \left( \frac{DT}{v\kappa_0\Delta T_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (17.27b)$$

两个区域间临界速率可由式(17.27a)与式(17.27b)相等条件得出

$$v_c = \frac{G_TD}{\Delta T_0\kappa_0} = \frac{v_c}{\kappa_0}, \quad (17.28)$$

这里的  $v_c$  为发生组分过冷的临界速率。

下面讨论有关枝晶主干间距的问题,对于枝晶整体(尖端加主干)可以近似地看为旋转椭球体,它比旋转抛物体有利之处在



于尖端处和抛物体的尖端近似；而在下面部分界面大体上与生长方向平行，和柱状区中实际枝晶相似。而溶质偏析效应在尖端处是以溶质边界层效应为主；而在下部则以夏耳方程（式 12.60）为主。

按照图 17.21 所示的几何关系，假设最后的液相凝固于距离尖端为  $a = \Delta T' / G_T$  处，合金处于最大固溶限。椭球体是按六角点阵排列 ( $b = \lambda_1 / \sqrt{3}$ )，而尖端曲率半径  $\rho = b^2 / a$ 。根据椭圆的几何关系，可以求出  $\rho$  与  $\lambda_1$  的关系式，即

$$\rho = \frac{\lambda_1^2 G_T}{3 \Delta T'},$$

即

$$\lambda_1 = (3 \Delta T' \rho)^{\frac{1}{2}} G_T^{-\frac{1}{2}}, \quad (17.29)$$

这里的  $\Delta T'$  表示尖端温度与非平衡态的固相线之差，其数值将随速率  $v$  的不同而有很大的差异。当分凝导致少量的枝晶间共晶体的沉淀

$$\Delta T' = T - T_c - \Delta T^*,$$

$\Delta T^*$  表尖端处的过冷度， $\Delta T_0 = T - T_c$  相当于在  $c_0$  浓度液相线与固相线的温度差，当  $v < v_{cr}$  时，有

$$\Delta T' = \frac{\Delta T}{\rho} \left( 1 - \frac{G_T D}{v \Delta T_0} \right). \quad (17.30)$$

在组分过冷极限，上式括号中的值为零。所以  $\Delta T' = 0$ ， $\lambda_1 = 0$ 。

将式 (17.27a) 或式 (17.27b) 表示  $\rho$  值分别代入式 (17.29)，可以得出

$$\lambda_1 \simeq \left[ \frac{6 \Delta T'}{G_T (1 - \kappa_0)} \left( \frac{D}{v} - \frac{\Delta T_0 \kappa}{G_T} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{低速区}), \quad (17.31a)$$

$$\lambda_1 \simeq 4.3 \Delta T'^{\frac{1}{2}} \left( \frac{D \Gamma}{\Delta T \kappa_0} \right)^{\frac{1}{2}} v^{-\frac{1}{2}} G_T^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{高速区}). \quad (17.31b)$$

图 17.22 示出 Al-Cu 合金中  $\rho$  与  $\lambda_1$  和  $v$  的函数关系 ( $G_T = 100 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。图中不同区域内的界面形态已示意地表示出来，反映了平界面失稳以后，一系列的形态特征。说明简单的理论可以定性或半定量地说明问题。

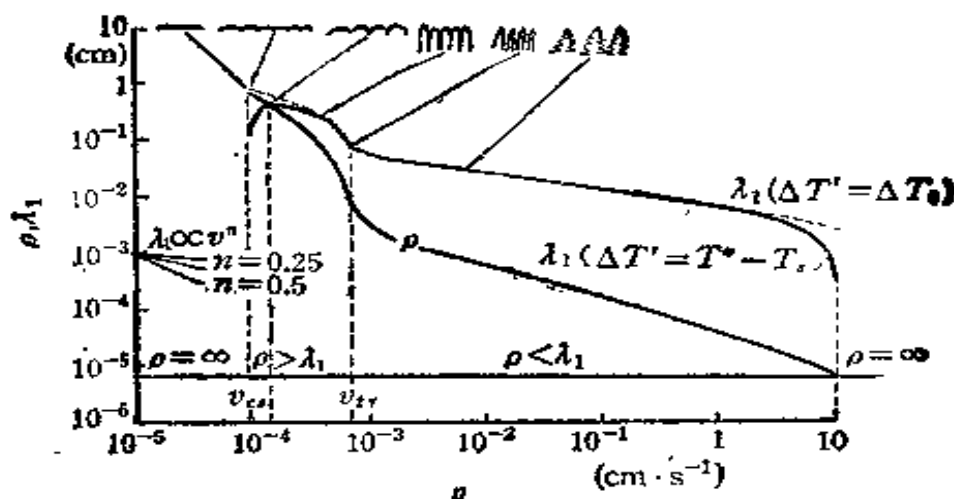


图 17.22 不同界面速率下界面形态的示意图 ( $\rho$  与  $\lambda_1$  对  $v$  的作图  $G_T = 100 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

## § 17.8 枝晶生长的柱状区与等轴区

当液态合金在模内进行凝固后所出现的典型组织将如图 17.23 所示,在铸锭表层内有一个冷却层 (chill layer), 其中包含了一层晶粒甚细晶体;接着就是一个柱状区,由长的柱状晶体所构成,长轴的方向是垂直于铸锭表面,朝向铸锭的内部生长。而在铸锭的中心存在有等轴区,其中晶粒大体上是等轴的。对于铸锭的实验观察表明,柱状晶体往往是枝晶式的,具有择优取向,在立方晶体材料是  $\langle 100 \rangle$  平行于生长方向,而铸锭中心的等轴晶粒也是枝晶,但其取向是任意的。

为了理解铸锭中柱状区向等轴区的转变,可以采用实验室模拟的方法。这里介绍的定向凝固中稳态生长的柱状区与等轴区的研究<sup>[54]</sup>,这可以帮助我们定性地了解铸锭的结构的问题。

通常认为定向凝固中生长阵面应是柱状式的,但实际情形并非总是如此,也可能存在稳态的等轴生长。我们可引入随生长速率移动的运动坐标系,在稳态的空间中晶粒形成,长大,而终于相互接触。在一特定时刻,其分布将如图 17.24 所示,这里假定等轴晶粒是由非均匀成核所形成。设单位体积中可供非均匀成核的衬

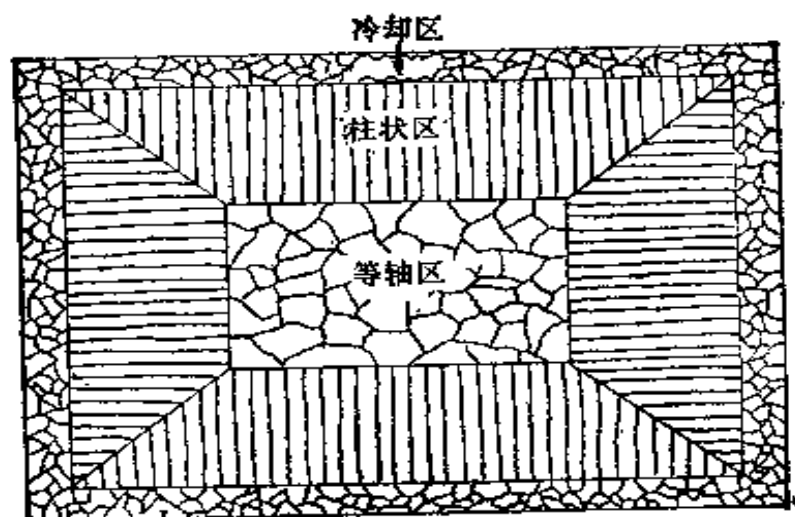


图 17.23 铸锭中微结构的示意图。

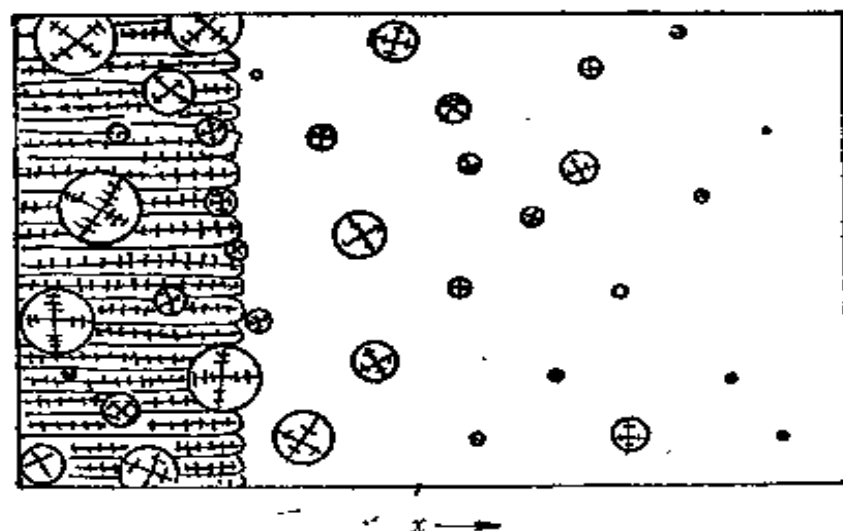


图 17.24 定向凝固中柱状枝晶与等轴枝晶的示意图<sup>[44]</sup>。

底粒子数为  $N_0$ ，则单位体积的成核率可表示为(参阅第十四章)

$$I = (N_0 - N)I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{k_B T}\right), \quad (17.32)$$

这里， $\Delta G_c$  为形成临界半径的核的自由能， $N$  为已经形成了的核的数目， $I_0$  为一常数，与液相扩散系数有关， $I_0 \simeq 10^{20}$ ，对于小过冷度  $\Delta T$ ， $\Delta G_c \sim 1/(\Delta T)^2$ ，这样，有

$$I = (N_0 - N)10^{20} \exp\left\{-\frac{W}{(\Delta T)^2}\right\}, \quad (17.33)$$

这里  $W$  为与衬底粒子有关的常数。 $W$  的数值可由非均匀的成核的

温度  $\Delta T_N$  来确定, 这一温度可定义为  $I = 1$ , 则

$$W = -(\Delta T_N)^2 \ln(N_0 \times 10^{20}). \quad (17.34)$$

由于式 (17.33) 的指数前因子数值非常大, 所以成核一旦发生, 则随温度的降低, 成核坐位数有限, 很快就饱和了, 因而可以近似地认为所有的核同时产生。

按照式 (17.19), 合金的定向凝固中的过冷度满足

$$\frac{G_T D}{v} \ll A(c_0 v)^{\frac{1}{2}},$$

可表示为

$$\Delta T = \left( \frac{v' c_0}{A} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (17.35)$$

这里的  $v'$  表示实际的界面生长速率。

我们假设等轴晶粒的成核与生长取决于局域的温度, 直到它们相互接触或为柱状阵面扫过时方才终止生长。我们可以区分三种稳态生长类型: (i) 柱状; (ii) 柱状加等轴的混合区; (iii) 等轴。生长类型的区分取决于当柱状阵面扫过时, 等轴晶粒所占的体积分数  $\varphi$ , 下面设  $\varphi_{c_1} > 0.49$ , 就是等轴生长; 而  $\varphi_{c_1} < 0.0049$ , 则为柱状。当然,  $\varphi$  的临界值的选择有一定的任意性。

由于成核坐位是无规分布的, 对于晶粒接触所引起的修正可以采用 § 14.15 已经讨论过的扩展体积分数  $\varphi_E$  的概念, 在小的时间间隔中, 有

$$d\varphi = (1 - \varphi)d\varphi_E \quad (17.36a)$$

即

$$\varphi = 1 - \exp(-\varphi_E). \quad (17.36b)$$

这样,  $\varphi_{c_1} = 0.49$ ,  $(\varphi_E)_{c_1} = 0.66$ ,  $\varphi_{c_2} = 0.0049$ ,  $(\varphi_E)_{c_2} = 0.0066$

既然所有晶粒几乎是同时形成, 在时间  $t$  以后的等轴晶粒的半径为

$$r = \int_0^t v' dt, \quad (17.37)$$

这里的  $v'$  由式 (17.35) 给出, 即  $v' = A(\Delta T)^2 / c_0$ .

由于生长处于稳态, 有

$$\frac{dT}{dt} = -vG_T = \frac{d(\Delta T)}{dt}, \quad (17.38)$$

$v$  为稳定生长速率,  $G_T$  为强加的温度梯度,  $\Delta T$  为局域的过冷度, 将式 (17.37) 中的  $v'$  与  $dt$  取代, 得

$$r = \int_{\Delta T_N}^{\Delta T} \frac{A(\Delta T)^2}{vG_T c_0} d(\Delta T) = \frac{A[(\Delta T)^3 - (\Delta T_N)^3]}{3vG_T c_0}, \quad (17.39)$$

$$\varphi_E = \frac{4\pi r^3 N_0}{3} > (\varphi_E)_{c_1}. \quad (17.40)$$

利用式 (17.39) 以及  $\Delta T = \Delta T_c$  的条件 ( $\Delta T_c$  为柱状阵面的过冷度), 可得

$$G_T < 0.617N_0^{\frac{1}{3}} \left[ 1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right] \Delta T_c, \quad (17.41a)$$

这是等轴生长的条件, 而柱状生长的条件为

$$G_T > 0.617(100N_0)^{\frac{1}{3}} \left[ 1 - \frac{(\Delta T_N)^3}{(\Delta T_c)^3} \right] \Delta T_c. \quad (17.41b)$$

图 17.25(a) 示出了 Al-Cu 合金 (Cu 含量为 3% 重量) 的结果。可以看出, 柱状生长区出现于低速和高温度梯度的情形, 而混合区只出现高梯度的情形。图 17.25(b) 示出了几种高温合金的柱状区与等轴区的界限<sup>[55]</sup>, 趋势大体上和理论估计相符合。

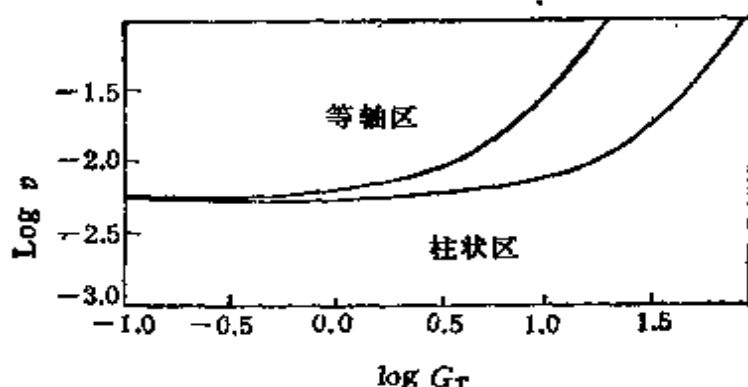


图 17.25(a) Al-Cu 合金中生长形态区的划分(理论计算结果)<sup>[44]</sup>  
 $N = 10^3$  厘米<sup>-3</sup>,  $T_N = 0.75K$ ,  $c_0 = 3\%$  (重量).

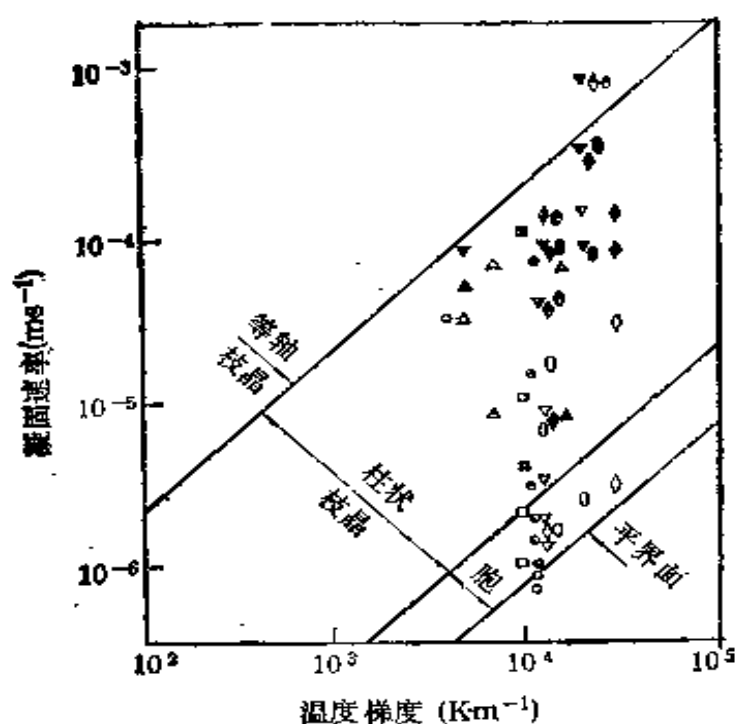


图 17.25(b) 几种高温合金生长形态区的实验结果<sup>[17]</sup>。log  $v$  对 log  $G_T$  作图，各区域的界限为等  $G_T/v$  值的轮廓线。不同符号的点代表不同的高温合金材料。

### III 复相合金的界面形态

这一节涉及更加复杂的情况，即复相合金的界面形态的问题。对于这样一个复杂的问题，要进行全面的科学分析，目前尚有困难。这里以共晶凝固作为典型事例进行处理，着重论述定向凝固中层状共晶的耦合生长问题，并根据边缘稳定性进行了讨论。从而说明界面稳定性理论的普遍有效性。当然，从实用的角度来看，共晶凝固对于制备有些具有优异的力学性能或铸造性能的合金材料也是很有意义的；况且它又和固相相变中的共析分解有许多相似之处，也将为理解钢中奥氏体到珠光体相变的界面形态问题提供了线索。

## § 17.9 共晶凝固概述

共晶凝固是从液相中同时形成两个或更多个不同的固相。从铸造的角度来看,共晶凝固是很有利的,因为它的凝固温度更比纯组元的熔点低得多,而且在凝固之中容易避免阻碍液流枝晶的形成,从而改善了铸造性能。从共晶凝固中可以获得多种显微组织(参看图 17.26),取决于组分和凝固的条件,特别值得注意的是可能获得规则排列层状或杆状的第二相,应用这一技术已经发展了一些具有优异性能的原位复合材料 (in-situ composite)。

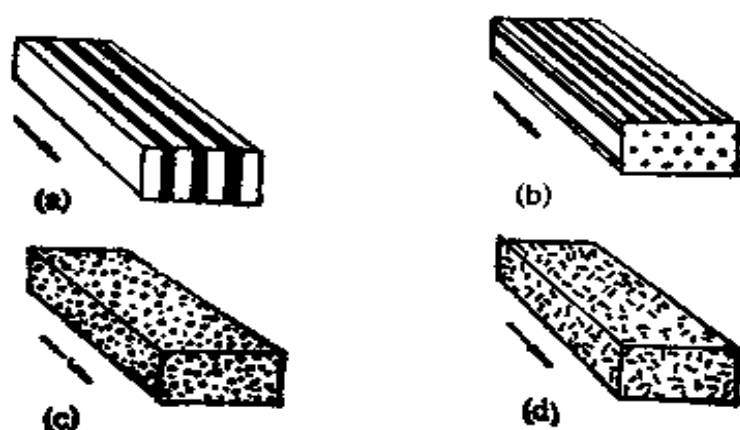


图 17.26 几种典型的共晶微结构(示意图)。

由于共晶合金微结构形式繁多,就需要将这些微结构和合金的基本参量建立联系。比较成功的尝试是将合金的显微组织和其 $\alpha$ 相与 $\beta$ 相的熔化熵和对应的体积分数建立联系<sup>[57]</sup>。假定其中一种相的熔化熵是低的,即非小面化的 (non-faceted) (参阅第一卷 § 8.4); 另一相的熔化熵和体积分数对于显微结构的影响如图 17.27 所示。当第二相熔化熵低(也是非小面化的),被称为正常共晶,在定向凝固时出现规则杆状相(其中有一相的体积分数较低)或平行的层状相(两相的体积分数相近);当第二相熔化熵较高时,凝固是出现小面,则被称为反常共晶,微结构形态不很规则。熔化熵高低的界限约为  $23\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这是由于低熵相的生长通常是纯由扩散控制的,在相同的过冷度中,通常低熵相的生长速率要

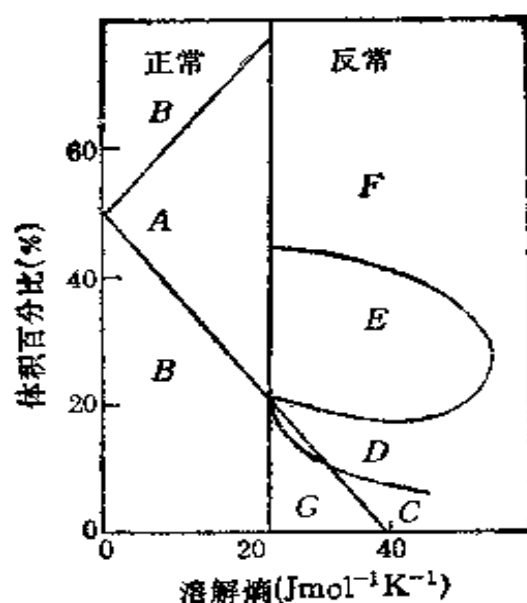


图 17.27 共晶微结构的类型(按第二相的熔化焓及体积分数分类)，其中 *A* 为正常层状，*B* 为正常杆状，*C* 为反常破碎层状，*D* 为反常不规则片状，*E* 为反常复杂规则，*F* 为反常准规则，*G* 为反常纤维<sup>[17]</sup>。

比高熵相要高。而且高熵相的生长则与界面的微观形态有密切的关系，受到晶体缺陷、吸附的杂质和生长温度的影响甚大。所以全部由低熵相构成的共晶，其凝固的规律性比较明确；而高熵相与低熵相混合的共晶则会出现许多反常的现象。有一些重要的工程合金，如 Al-Si 与铸铁，则属于后者。

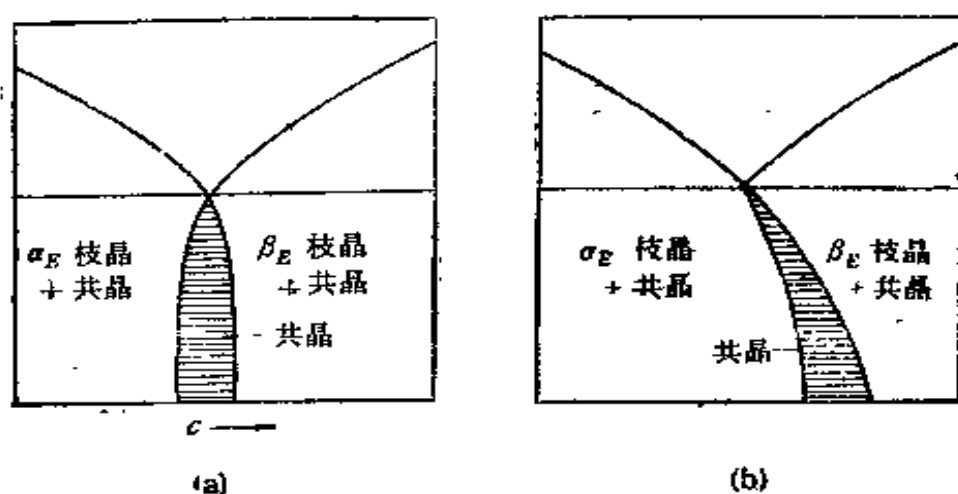


图 17.28 两种类型的耦合区。  
(a) 正常共晶；(b) 反常共晶。



下面重点讨论两相组分比较接近，共晶凝固是由两相耦合生长来实现的。图 17.28 示出正常和反常共晶的两种情况，耦合区域的宽窄受到生长条件(如速率、温度梯度等)的影响，正常共晶呈现出对称的耦合区；而反常共晶则呈现歪斜的耦合区。

### § 17.10 耦合生长的理论

在定向凝固条件下，耦合生长的共晶出现规则的两相排列(层状或杆状)，具有特定的周期  $\lambda$ 。曾讷认为规则周期的出现是  $\alpha$ ,  $\beta$  两相的界面能(它随  $1/\lambda$  而增大)与扩散路程(它随  $\lambda$  而增大)之间相互妥协的结果<sup>[6]</sup>。杰克逊(K. A. Jackson)与亨特进一步提出了更完善的耦合生长理论<sup>[22]</sup>。这里介绍克莱因(H. E. Cline)对此理论的另一表述<sup>[58]</sup>，并用干扰来检验结果的稳定性<sup>[58, 59]</sup>。

假定生长中的固液界面是稳定的，界面与运动坐标系的  $x = 0$  面重合。 $\alpha$ ,  $\beta$  两相交替层片的几何关系如图 17.29 所示。

这基本上是一个两维扩散场，扩散方程为

$$\nabla^2 c + \frac{v}{D} \frac{\partial c}{\partial x} = 0. \quad (17.41c)$$

为简化计，可以完全忽略固相内部的扩散，边界条件可以表示为

$$x = \infty, \quad c = c_E, \quad (17.42a)$$

$c_E$  为共晶成分。

$$\left. \begin{aligned} x = 0, \quad (\nabla c)_n &= -\frac{v}{2D}, \quad (\alpha \text{ 相固液界面上}), \\ (\nabla c)_n &= \frac{v}{2D}, \quad (\beta \text{ 相固液界面上}). \end{aligned} \right\} \quad (17.42b)$$

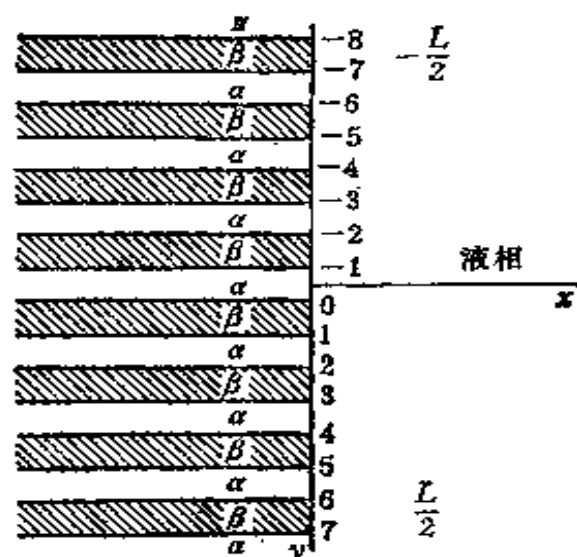


图 17.29 共晶耦合生长的几何关系。

$(\nabla c)_n$  为固液界面处浓度梯度的垂直分量。而在  $\alpha$ - $\beta$  相界面处, 存在有一系列浓度的奇点(即浓度梯度  $\partial c/\partial y$  为无穷大), 相当于溶质的泉源或尾闾。

满足扩散方程的解可以表示为

$$c(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n [\cos k_n y] \exp(-k_n x), \quad (17.43)$$

这里  $k_n = 2\pi n/L$ , 而层周期为  $\lambda = L/n$ 。

在界面处的溶质浓度系由界面处的法向浓度梯度的条件来确定, 即

$$\nabla_n c(y) = - \sum_{n=1}^{\infty} B_n k_n \cos k_n y. \quad (17.44)$$

而傅里叶系数  $B_n$  可由上式乘以  $\cos k_n y$ , 再对界面进行积分, 即

$$B_n = - \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{\cos k_n y' \nabla_n c(y') dy'}{k_n}. \quad (17.45)$$

将式 (17.45) 代入式 (17.41), 并且对调叠加与积分的次序, 可得界面的浓度  $c(y)$  的表示式

$$c(0, y) = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} G(y/y') \nabla_n(y') dy', \quad (17.46)$$

这里

$$G(y/y') = - \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos k_n y \cos k_n y'}{k_n} \quad (17.47)$$

是稳态扩散方程的格林函数, 相当于处于  $y' = 0$  处的单位点源引起的在  $y$  轴上浓度的分布。这一无穷级数的收敛甚慢, 可用一解析式来代替

$$G(y/y') = \frac{1}{2\pi} \ln \left\{ 2 - 2 \cos \left[ \frac{2\pi(y - y')}{L} \right] \right\}. \quad (17.48)$$

利用式 (17.48) 所表示的格林函数, 代入

$$c(x, y) = \frac{\nu \lambda}{D \pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \left( \frac{1}{2} n \pi \right) \cos (2\pi n / \lambda) y}{n^2} \exp(-k_n x). \quad (17.49)$$

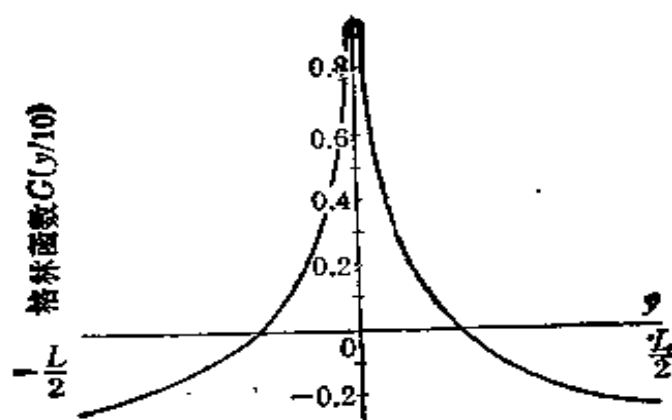


图 17.30 扩散方程的格林函数  $G(y/0)$ 。

在  $\alpha$  相前固液界面上的平均浓度

$$\bar{c} = \frac{1}{\frac{1}{2} \lambda} \int_{-\frac{\lambda}{4}}^{\frac{\lambda}{4}} c(0, y) dy = \frac{2\nu\lambda}{D} P, \quad (17.50a)$$

这里

$$P = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} \pi n\right)}{(\pi n)^3} \simeq 0.0338. \quad (17.50b)$$

令过冷度  $\Delta T$ ，取决于固液界面的平均浓度  $\bar{c}$  和平均曲率  $\bar{K}$ ，所以对  $\alpha, \beta$  两相的  $\Delta T$  值可以分别表示为

$$\left. \begin{aligned} (\Delta T)_{\alpha} &= m_{\alpha} \bar{c}_{\alpha} + \Gamma_{\alpha} \bar{K}_{\alpha}, \\ (\Delta T)_{\beta} &= -m_{\beta} \bar{c}_{\beta} + \Gamma_{\beta} \bar{K}_{\beta}. \end{aligned} \right\} \quad (17.51a)$$

为了简化，设  $\alpha$  相与  $\beta$  相的液相线的斜率的绝对值是相等的，即  $m = m_{\alpha} = m_{\beta}$ ，并且设  $\Gamma_{\alpha} = \Gamma_{\beta} = \Gamma$ ，这样，式 (17.51a) 可简化为

$$\Delta T = m \bar{c} + \Gamma \bar{K}. \quad (17.51b)$$

平均浓度  $\bar{c}$  已由式 (17.50) 给出，因而剩下的问题就是求平均曲率  $\bar{K}$ 。令液- $\alpha$ - $\beta$  三相交结处的界面角(固液界面与  $y$  轴的夹角)为  $\theta$ ，则三相交结处的  $K$  值约为  $\sin \theta$ ，而在  $\lambda/4$  间隔范围内  $K$  值由  $\sin \theta$  变为 0，所以平均曲率可近似地表示为

$$\bar{K} \simeq \frac{4 \sin \theta}{\lambda}. \quad (17.52)$$

这样,代入式 (17.51b), 即得

$$\Delta T = \frac{2mv\lambda P}{D} + \frac{4\Gamma \sin \theta}{\lambda}. \quad (17.53)$$

图 17.31 示出了式 (17.52) 所表示的  $\Delta T$  与  $\lambda$  的函数关系, 在  $\lambda = \lambda_c$  处,  $\Delta T$  为极小。

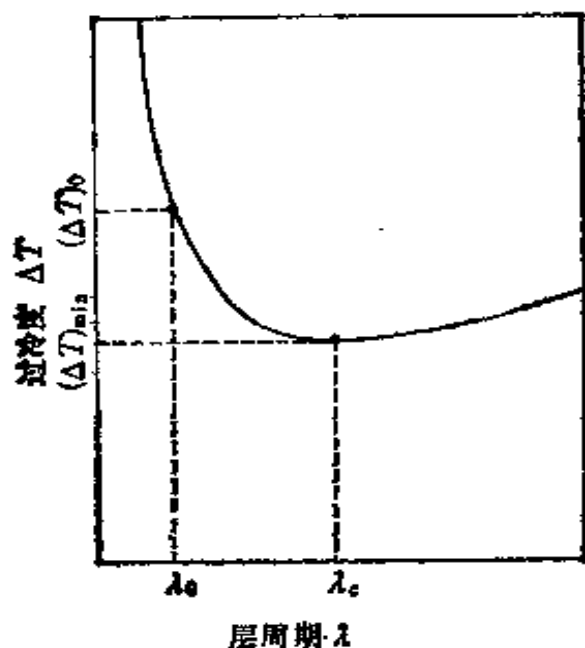


图 17.31 过冷度与层周期的函数关系。

设想原来层周期为  $\lambda_0$  的周期性共晶结构中引入波数为  $k$  的干扰波, 导致  $\alpha$ - $\beta$  与  $\beta$ - $\alpha$  相界沿  $y$  轴发生位移  $u$ , 并假定干扰波的波长  $2\pi/k$  远大于  $\lambda_0$ <sup>[59]</sup>。干扰引起的相界位移波  $u(y)$  的效果为局部的层周期  $\lambda(y)$  和  $\lambda_0$  发生偏离, 即

$$\lambda(y) \simeq \lambda_0 \left[ 1 + \frac{\partial u(y)}{\partial y} \right]. \quad (17.54)$$

而  $\lambda(y) - \lambda_0 = \lambda_0(\partial u / \partial y)$ , 则以波的形式出现 (见图 17.32)。图 17.31 表明固液界面的过冷度是  $\lambda$  的函数; 和  $\lambda_0$  相应的过冷度为  $(\Delta T)_0$ , 当  $\lambda(y)$  偏离  $\lambda_0$  时,  $\Delta T$  也对应地和  $(\Delta T)_0$  发生偏离。定向凝固是在沿  $x$  轴保持恒定的温度梯度  $G_T$  (相对于移动界面) 条件下进行的。所以局域过冷度的偏离  $\Delta T(\lambda) - (\Delta T)_0$  将诱发