

## 界面稳定性与形态的演变

冯 增 马少彤

(南京大学) (金陵职业大学)

在生物学范围之外,人类所观察到的最为丰富多采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奇。在中谷(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百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油然而生。最早的尝试可以追

溯到著名科学家开普勒于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。当然当时的科学水平还无法解释雪花形态中最主要的特征,即枝晶生长。到了十九世纪初,傅里叶首先在热传导问题的研究中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,斯蒂芬首先处理了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蒂芬问题<sup>[4,5]</sup>。当然,能够求出解析解或近似解析解的

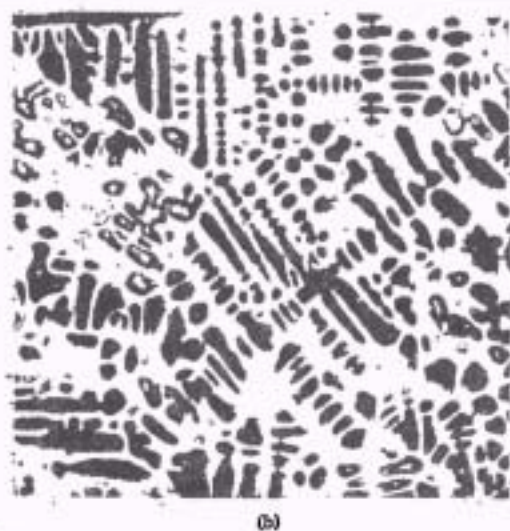
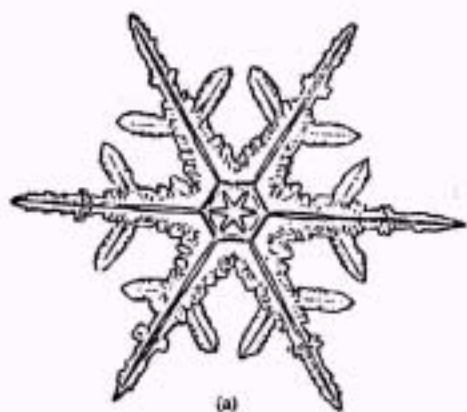


图 1

### 1. 丰富多姿的界面形态

(1) 雪花的形态: 如图 1(a) 所示。该图是按中谷的照片描绘的, 其中蕴含了图象的产生及其演变过程的痕迹。

(2) 复相合金的显微组织: 如图 1(b) 所示。该图显示了凝固中出现的枝晶以及随后的固相转变的产物。

斯蒂芬问题限于界面为简单几何形状的一些特例,如界面为平面、球面、椭球面、抛物面等等。本世纪四、五十年代就开始将这类问题的研究和冶金或晶体生长过程联系起来<sup>[6-9]</sup>。直观上来看,在凝固过程中如果固液界面的前沿是过

热的液体,那末界面是稳定的,否则就是不稳定的。实际情况当然要复杂得多。第二次世界大战后,查耳默斯(B. Chalmers)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

### 2. 纯金属凝固的两种情况

(1) 如图 2(a) 所示,四壁先行凝固,液相中的温度高于熔点  $T_m$ 。界面  $S$  是稳定的,干扰引起的凸缘伸入过热区域,将自动消失。

(2) 如图 2(b) 所示,中央先行凝固,液相中的温度低于熔点  $T_m$ 。界面  $S$  是不稳定的,干扰引起的凸缘伸入过冷区域,将继续发展。

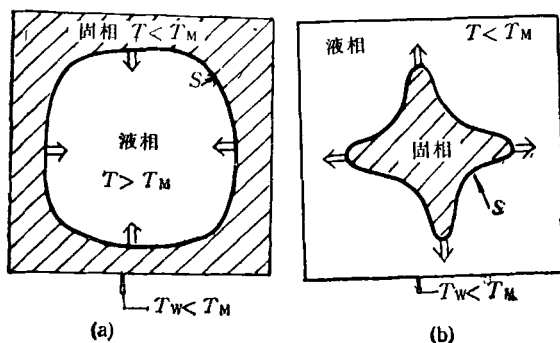


图 2

### 3. 组分过冷

图 3(a) 为定向凝固的示意图,固液界面沿  $x$  轴方向以速率  $v$  运动。温度梯度是正的,温度随  $x$  的增大而升高。对于纯金属,这样的状态可以保证固液界面是稳定的;但对于含有溶质的合金则不然。可以根据随界面运动的坐标系,求解液相中的溶质浓度的稳态分布  $C(x)$ 。设  $(dT/dx) = \text{常数}$ ,我们可以将  $C(x)$  曲线换算为  $C(T)$  曲线,画在二元合金的相图 3(b) 上,即 3(b) 中的破折线,图中  $T_0$  为固液界面温度,  $T = T_0$  直线和固相线以及液相线的交点分别为界面上固相的溶质浓度  $C_0$  和液相浓度  $C_{eq}$ 。如果曲线  $C(T)$  在界面附近低于液相线,则会形成组分过冷区。干扰引起的凸缘若伸入组分过冷区,就要继续发展,导致原来平界面的失稳。界面速率  $v$  高,溶质浓度大和液相线斜率陡,都容易引起组分过冷。在单晶生长中组分过冷将造成劣质晶体,在铸锭中组分过冷将导致溶质的严重偏析。

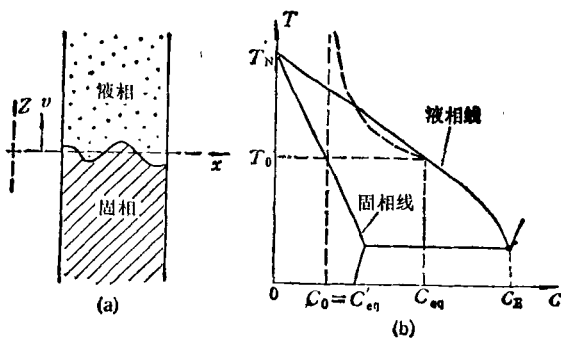


图 3

据,为界面稳定性取得了概念上的突破<sup>[10]</sup>。随后在六十年代初,莫林斯(W. W. Mullins)与塞刻加(R. F. Sekerka)对于斯蒂芬问题的稳态解,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(Rayleigh-Bernard)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蒂芬问题的稳态解或保持形状的解。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，但缺乏稳固的物理基础。正如克立斯钦(J. W. Christian)于1965

年所指出，“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、界面形态和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枝晶生长理论中占统治地位的最大生长速率假设，取而代之的是朗格(J. S. Langer)和缪勒-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

#### 4. 界面失稳的动力学分析

为简单计，考虑纯金属的凝固，引入无量纲的场量  $u = (T - T_m)/(L/C_p)$ ，这里的  $L$  为熔化潜热， $C_p$  为定压比热。相对于随界面运动的坐标系，热传导方程可写为

$$\nabla^2 u + \frac{1}{l} \frac{\partial u}{\partial x} = 0,$$

此处  $l$  为扩散长度， $l = D/v$ ， $D$  为液相的热扩散系数， $v$  为界面速率。由上式可求出  $u$  值(边值条件为  $x = 0, u = 0; x = \infty, u = -1$ ):

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

引入波动式的干扰(波数为  $k$ )，使  $x = 0$  的界面变为(和  $x$  轴垂直的矢量)，

$$x(x, t) = \delta(x, t) = \delta_k \exp(ik \cdot x + a_k t).$$

将干扰代入解中，并令满足界面条件，可求出

$$a_k = \frac{1}{\delta_k} \frac{\partial \delta(x, t)}{\partial t} \approx k[\nu - (1 + \beta)d_0 D k^2],$$

这里  $d_0 = \gamma T_m C_p / L^2$ ， $\beta = D' C_p / D C_p$ ，打撇号为固相中相应的物理量， $\gamma$  为表面张力系数。

若  $a_k > 0$ ，干扰振幅随时间增长，意味着界面失去稳定；若  $a_k < 0$ ，干扰振幅随时间衰减，界面是稳定的。引入干扰波长  $\lambda = 2\pi/k$ ，将  $a_k$  的表示式对  $\lambda$  作图，可得图 4。

对于  $\lambda < \lambda_c$ ，界面是稳定的，显示出表面张力对界面稳定性所起的作用；当  $\lambda > \lambda_c$ ，界面是不稳定的； $\lambda = \lambda_c$ ，界面处于稳定性的边缘，此时干扰振幅保持恒定，不随时间变化。

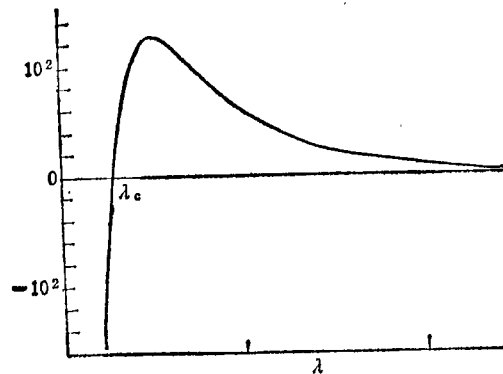


图 4

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，正若要解释许多非稳态的形态演变问题，它们的基础都应建立在更加全面的非线性动力学的基础上，这方面的工作尚在进行之中。由此

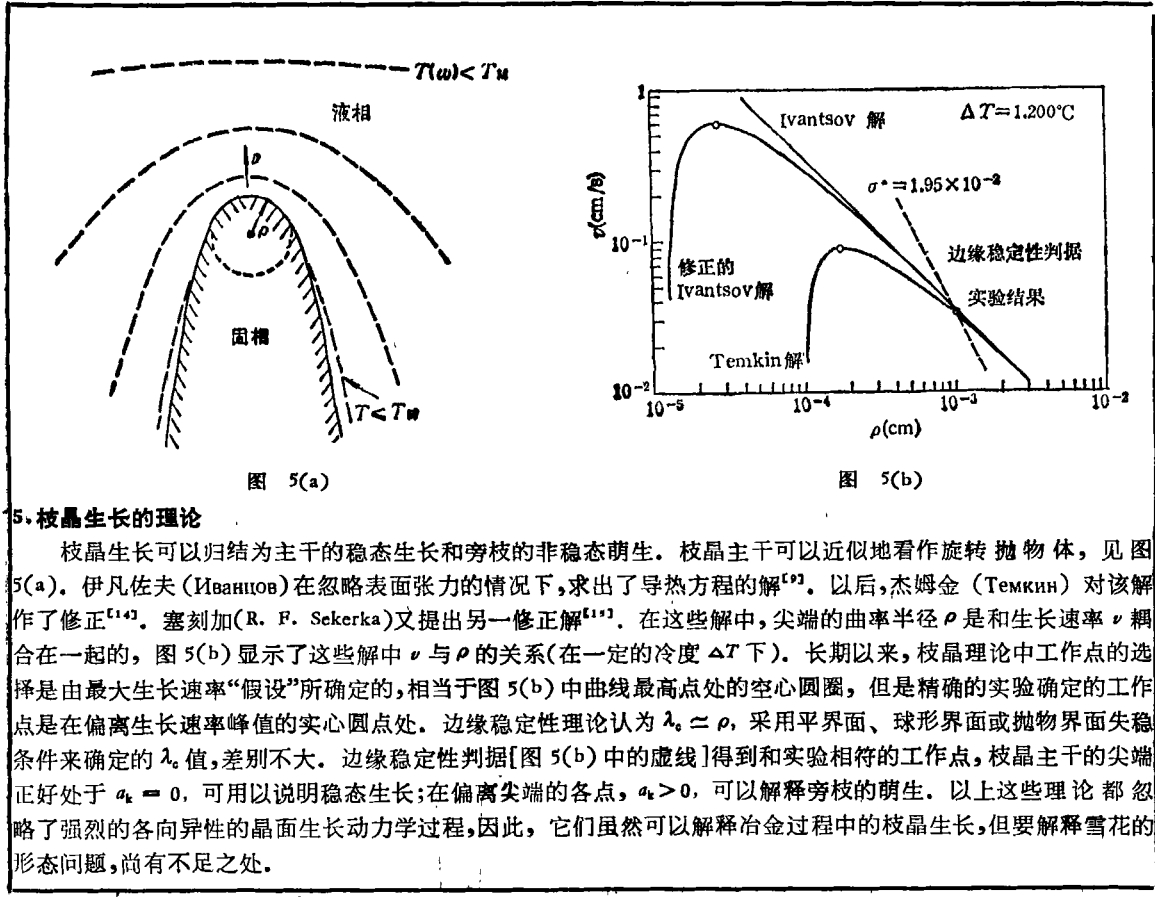
可见，由雪花的形态所引起的图象演变问题，目前可以说刚有头绪，距离彻底解决还相当远。

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办法，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。威顿(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 简称DLA)

模型<sup>[23]</sup>,即是一例。利用计算机模拟,也能获得和枝晶有相似之处的分形(fractal)结构(具有分数维,不充满空间的自相似结构)。这方面的

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>[22]</sup>,关于线性动力

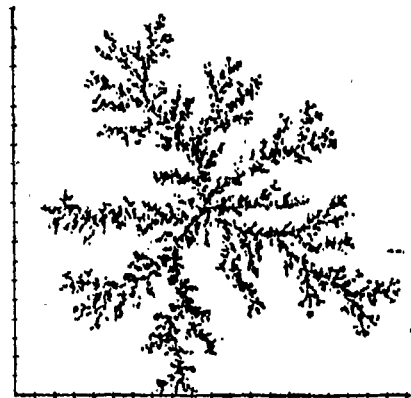


5. 枝晶生长的理论

枝晶生长可以归结为主干的稳态生长和旁枝的非稳态萌生。枝晶主干可以近似地看作旋转抛物体,见图5(a)。伊凡佐夫(Иванцов)在忽略表面张力的情况下,求出了导热方程的解<sup>[23]</sup>。以后,杰姆金(Темкин)对该解作了修正<sup>[14]</sup>。塞刻加(R. F. Sekerka)又提出另一修正解<sup>[13]</sup>。在这些解中,尖端的曲率半径 $\rho$ 是和生长速率 $v$ 耦合在一起的,图5(b)显示了这些解中 $v$ 与 $\rho$ 的关系(在一定的冷度 $\Delta T$ 下)。长期以来,枝晶理论中工作点的选择是由最大生长速率“假设”所确定的,相当于图5(b)中曲线最高点处的空心圆圈,但是精确的实验确定的工作点是在偏离生长速率峰值的实心圆点处。边缘稳定性理论认为 $\lambda_0 \approx \rho$ ,采用平界面、球形界面或抛物界面失稳条件来确定的 $\lambda_0$ 值,差别不大。边缘稳定性判据[图5(b)中的虚线]得到和实验相符的工作点,枝晶主干的尖端正好处于 $a_2 = 0$ ,可用以说明稳态生长;在偏离尖端的各点, $a_2 > 0$ ,可以解释旁枝的萌生。以上这些理论都忽略了强烈的各向异性的晶面生长动力学过程,因此,它们虽然可以解释冶金过程中的枝晶生长,但要解释雪花的形态问题,尚有不足之处。

6. 扩散限制的聚集(DLA)模型

DLA模型就本质而言,非常简单,即无规行走的微粒(具有有限尺寸)的聚集过程。具体来说,一个个微粒分别从远处走来,粘着于成核中心或业已聚集的微粒上。利用计算机模拟,就可获得多分枝的具有分数维的分形结构[见图6(a)]。它和电沉积以及枝晶生长均有相似之处。目前这一模型与凝固和结晶问题中图象的形成与演变之间的关联,正被人们所关注。维西克(T. Vicsek)对DLA模型提出两个补充的定则来模拟凝固过程<sup>[24]</sup>: (1)粘着于生长表面几率取决于界面局部的曲率。(2)微粒将弛豫到具有近邻被占数为最大值的位置上。实质上附加的条件体现了表面张力的效应,并使结构趋于致密。图6(b)为模拟的结果,显示出类似于四分枝的枝晶图象。他也对定向凝固作了模拟,设向下(朝向界面)的几率大于向上的几



(a)

图 6

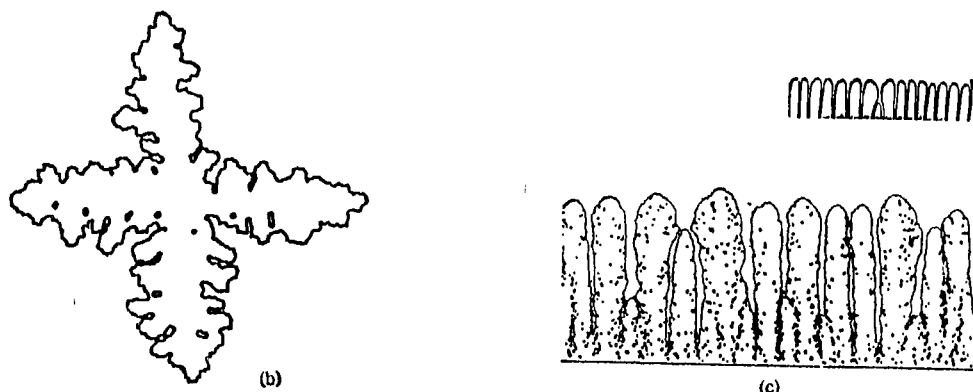


图 6

率,模拟的结果见图 6(c)。图 6(c)的上侧为定向凝固引起的胞状界面的实验结果,两者非常相似。桑德提出这样的观点<sup>[24]</sup>:近年来许多动力学过程显示出从平衡态向非平衡态的转交,一般说来,可以划分为三个区域:(1)接近平衡区;(2)图象形成区;(3)混沌无序区。在瑞利-伯纳对流中,这三个区域分别对应于热传导、对流卷的形成和湍流;而在凝固或晶体生长中,(1)区对应于规则多面体的生长,(2)区对应于雪花这类枝晶的生长,(3)区为混沌或无序的生长,对应于通过 DLA 模型形成无规分形结构。

学稳定性理论,已经多次综述<sup>[26,27]</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>[24,29]</sup>。本文所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>。

本文的正文部分为作者之一(冯端)主持撰写的“金属物理学”第二卷相变的第八编的引言,该卷预计于1988年由科学出版社出版。边框内的文字与图则是另一作者(冯少彤)根据文稿与资料整理出来的。作者曾就本文的内容和表述方式和吴自勤教授进行了有益的讨论,并承蒙提供有用的资料,特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] U. Nakaya, *Snow Crystal, Natural and Artificial*, Harvard Univ. Press, (1954).
- [2] L. Habraken et al., *De Ferri Metallographia*, Vol. I—III, Pr. Academiques Européennes, (1966, 1967).
- [3] J. Kepler, *On a Hexagonal Snowflake*, in *Crystal Form and Structure* (ed. C. J. Schneer), Dowden, Hutchinson and Ross, (1977).
- [4] J. Stefan, *Ann. Phys. Chem. (N. F.)*, **42** (1891), 269.
- [5] L. Rubinstein, *The Stefan Problem*, Amer. Math. Soc, (1971).
- [6] C. Zener, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, **169** (1949), 550; *J. Appl. Phys.*, **20** (1950), 950.
- [7] F. S. Ham, *J. Phys. Chem. Solids*, **6**(1958), 335; *J. Appl. Phys.*, **30**(1959), 915; 1518.
- [8] J. W. Horvay and J. W. Cahn, *Acta Met.*, **9**(1961), 695.
- [9] Г. П. Иванцов, *Д. А. Н. СССР*, **58**(1947), 567.
- [10] W. A. Tiller et al., *Acta Met.*, **1**(1953), 428.
- [11] W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.*, **34**(1963), 323; **35** (1964), 444.
- [12] S. Chandrasekhar, *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*, Clarendon Press, (1961).
- [13] J. A. Jr. Whitehead, *A Survey of Hydrodynamic Instabilities*, in *Fluctuations, Instabilities and Phase Transitions*, ed. T. Riste, Plenum, (1975).
- [14] И. Е. Темкин, *Д. А. Н. СССР*, **132**(1960), 1307.
- [15] R. F. Sekerka, *J. Phys. Chem. Solids*, **28**(1967), 983.
- [16] J. W. Cahn, *Acta Met.*, **7**(1959), 20; **8** (1960), 556.
- [17] J. S. Kirkaldy, *Canad. J. Phys.*, **36**(1958), 907; **37** (1959), 739.
- [18] J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, (1965), 463.
- [19] M. E. Glicksman et al., *Met. Trans. A*, **7**(1976), 1747.
- [20] J. S. Huang and M. E. Glicksman, *Acta Met.*, **29** (1981), 701; 717.
- [21] J. S. Ianger and M. Müller-Krumbhaar, *Acta Met.*, **26** (1978), 1681, 1689, 1697.
- [22] K. A. Jackson and J. D. Hunt, *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**(1966), 1129.

- [23] T. A. Witten and L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett.*, 47(1981), 1400; *Phys. Rev. B*, 27(1983), 5686.
- [24] L. Pietronero and E. Tosatti (eds.), *Fractals in Physics*, North Holland, (1986).
- [25] B. Chalmers, *Principles of Solidification*, Wiley, (1964).
- [26] R. F. Sekerka, *Morphological Stability*, in *Crystal Growth, an Introduction*, ed. P. Hartman, North Holland, (1973).
- [27] R. T. Delves, *Theory of Interphase Stability*, in *Crystal Growth*, ed. B. R. Pamplin, Pergamon Press, (1975).
- [28] J. S. Langer, *Rev. Mod. Phys.*, 52(1980), 1.
- [29] F. Family and D. P. Landau (eds.), *Kinetics of Aggregation and Gelation*, North Holland, (1984).
- [30] 冈乃本, *晶体生长的物理基础*, 上海科技出版社, (1982).
- [31] M. C. Flemings, *Solidification Processing*, McGraw-Hill, (1974).

(上接第 606 页)

$$\times \left(\frac{T}{T_r}\right)^{1+\alpha(H)} (\exp \tau) dZ \left(\frac{T_r}{T}\right)^{1+\alpha(H)} \exp(-\tau) \quad (9)$$

式中  $\tau$  是氢原子的约化高度,

$$\tau = \int_{Z_r}^Z \left(\frac{dZ}{H(H)}\right), \quad (10)$$

角标  $r$  是参考点的值 [ $Z_r = 150\text{km}$  时,  $n(H)_{150\text{km}} = 3.7541 \times 10^{11}\text{m}^{-3}$ ;  $Z_r = 500\text{km}$  时,  $n(H)_{500\text{km}} = 8.0 \times 10^{10}\text{m}^{-3}$ , 这个值取自卫星测量结果],  $\phi$  是氢原子通量 ( $T_\infty = 1000\text{K}$  时,  $\phi = 7.2 \times 10^{11}\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ),  $D(H)$  是扩散系数[其表达式为

$$D(H) = \frac{a(H)}{N} \left(\frac{T}{273.15}\right)^{b(H)},$$

其中  $a(H) = 3.305 \times 10^{21}(\text{m}^{-1}\text{s}^{-1})$ ,  $b(H) = 0.5$  (无量纲),  $N$  是所有成分的总数密度]。(9) 式只适用于 150km 高度以上。

#### (4) 大气总的数密度-高度分布

大气的总数密度  $n$  可由各成分の数密度计算:

$$n = \sum n_i, \quad (11)$$

大气的总质量密度用下式计算:

$$\rho = \frac{\sum n_i M_i}{N_A}. \quad (12)$$

用(5)–(10)式进行计算, 可得到 86km 以上大气各成份在任意高度上的数密度  $n_i$  的值, 即得到了各成分数密度-高度分布。再用(11), (12)两式计算, 可以得到大气总数密度-高度分布。表 3 中列举了几个高度的数密度

值。N<sub>2</sub> 的高度分布情况如图 4, 5 所示。

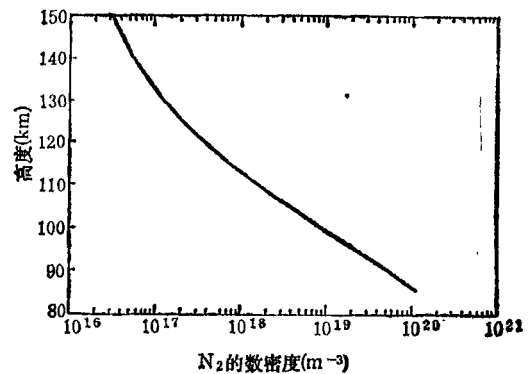


图 4 在高度为 86–150km 范围内, N<sub>2</sub> 的数密度与高度之间的关系

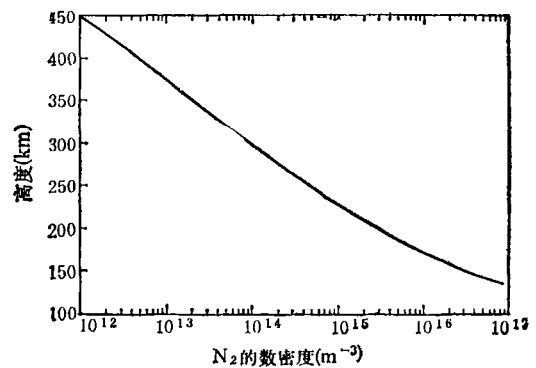


图 5 在高度为 100–450km 范围内, N<sub>2</sub> 的数密度与高度之间的关系

#### 参 考 文 献

- [1] R. A. Minzner, *The 1976 Standard Atmosphere above 86 km Altitude*, National Aeronautics and Space Administration USA.