

凝固过程中的界面各向异性¹⁾

何 国 李建国 毛协民 傅恒志

(西北工业大学,西安 710072)

概述了凝固过程界面各向异性的特点及研究进展,讨论了在界面稳定性及形态选择的分析过程中界面各向异性的处理方法,以及界面各向异性对凝固组织形成过程的影响。

一、概 述

凝固组织形成或形态选择过程是长期以来人们研究的一个重要课题。不同的组织形态具有不同的机械性能、物理性能及电学性能。然而组织形成除了受凝固条件的控制,还主要受系统内在特性的影响。在多数情况下,这种系统内在特性对组织形成过程的影响程度还同时受外加的凝固条件的控制。系统内在特性的一个重要表现即为液固界面的各向异性。对于合金以及大多数功能材料,如超导材料、光纤材料等,界面各向异性对其组织形成具有决定性作用。因此,研究界面各向异性,对控制和改善合金性能,发展新型功能材料都具有非常重要的意义。

凝固过程中的界面各向异性现象早在60年代就已开始研究^[1-4],但直到80年代中后期才有所发展^[5-11],而这些发展也主要限制在数学的理论推导上,还未能和实验很好地联系起来。理论上也还没有形成完整的体系,甚至对界面的各向异性还不能进行准确的分类或不能给出科学的定义,例如界面分子动力学各向异性和结晶学各向异性的内在联系或差异,界面各向异性对界面形态选择过程影响的完全非线性分析等。因此概括地说,凝固过程中的界面各向异性在理论上还仅处于初级的线性或弱非线性分析阶段,对其发生作用的本质还缺少准确的认识。在实验上,对粗糙界面和光滑界面

的结构已有较明确的认识,但对这两种类型界面的各向异性特性还没有客观的评价。传统的观点认为,粗糙界面是各向同性界面,光滑界面为各向异性界面。然而在具有粗糙界面合金定向凝固过程中的大量实验^[12-16]已表明,界面分子动力学或结晶学具有明显的各向异性。所有这些事实说明,界面各向异性特性存在于几乎所有的凝固过程中,并对系统的形态选择和界面稳定性产生重要影响。进一步的研究工作应注重建立客观地评价界面各向异性的物理模型,从本质上能够认识和控制凝固组织形成的过程。

应该指出,界面各向异性包括液固界面自由能或界面张力的各向异性,以及界面分子动力学或界面结晶学各向异性。这几类界面各向异性之间存在怎样的联系,在处理凝固问题时是否能够用一种代替另一种,目前还没有一致的看法(本文后面的讨论将界面能各向异性与界面张力各向异性不加区别;界面分子动力学各向异性和界面结晶学各向异性不加区别)。Coriell 和 Sekerka^[17]在 Gibbs-Thomson 条件中引入界面张力各向异性,这样能够直观地看到,不同取向界面局部张力长度发生变化,从而对界面稳定性产生影响。Coriell 和 Sekerka^[17]以及 Young 等^[18]对界面动力学各向异性的研究表明,扰动波除了沿垂直界面传播,还存在一个沿平行界面传播的平行波,而后者造成胞状

1) 国家自然科学基金资助项目。

生长方向偏离热流方向。以上结论仅在线性或弱非线性范围适用。目前还难以对界面各向异性进行完全的非线性分析。为讨论方便,本文仅考虑二维情况。

二、界面能(界面张力)各向异性

设 d 为界面张力长度,则有

$$d = d_0 f(\theta), \quad (1)$$

式中 θ 为界面外法线与界面推进方向夹角(见图1), $f(\theta)$ 为描述界面张力各向异性的函数, $f(\theta)$ 值取决于晶体方向。 d_0 为界面张力各向同性 ($f(\theta) = 1$) 时的界面张力长度。

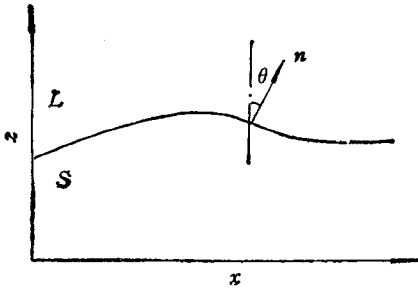


图1 固液界面结构示意图

通过 Gibbs-Thomson 条件引入界面张力各向异性对界面温度 T_1 的影响;

$$T_1 = T_m + mC_1 - dK, \quad (2)$$

式中 T_m 为纯熔体凝固温度, m 为相图液相线斜率, C_1 为界面处溶质含量, K 为界面曲率。在近平衡凝固条件下,利用 Mullins-Sekerka^[19,20] 界面稳定性扰动分析,可以得到平界面稳定性判据:

$$G \geq mG_c - \frac{kDV^2}{D^2} \cdot f(\theta), \quad (3)$$

式中 $G_c = -(V/D)\Delta C$ 为界面前沿浓度梯度, m 为液相线斜率, k 为平衡溶质分配系数。根据(3)式,界面张力项对界面具有稳定作用,作用的大小取决于界面各向异性函数 $f(\theta)$ 。

枝晶凝固时,界面张力各向异性同样通过(2)式形式对枝晶形态选择和枝晶生长稳定性产生影响。Kessler^[6-8] 对热扩散控制的枝晶凝

固过程,通过界面张力项引入 $f(\theta)$ 函数,获得的固液界面形状位置的二维演化方程为

$$\Delta - d_0 f(\theta) K = \int ds' dt' \cdot G(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t') \cdot v_n(\mathbf{x}', t'), \quad (4)$$

其中 Δ 为界面过冷度, \mathbf{x} 代表界面位置矢量, t 为时间向量, $G(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t')$ 为 Green 函数, v_n 为界面法向生长速率。该式说明了不同界面位置、法向生长速率与界面过冷度、曲率及界面张力各向异性之间的关系。根据这个二维演化方程, Kessler 得出结论:界面张力各向异性不仅有助于单值确定枝晶尖端生长速率,对枝晶的形态选择和稳定性也有重要影响。通过 Kessler 对非稳态枝晶凝固过程的研究,可以看出界面张力各向异性对形成规则枝状晶的必要性。然而目前较成熟的稳态凝固理论几乎都忽略了液固界面的这种特性。尽管如此, Kessler 的研究也并没有完全解决界面的各向异性问题。由于数学上的复杂性, Kessler 模型还难以获得关于界面各向异性对非稳态凝固过程影响的明晰的数学表达式,并由于界面各向异性参数尚无法准确测量,对 Kessler 结果也难以进行定量的实验验证。

在处理溶质扩散控制的枝晶生长问题时,界面张力各向异性可以通过界面浓度局部平衡关系产生影响,即

$$C_1 = \Delta C - d_0 f(\theta) K, \quad (5)$$

其中 C_1 为界面处溶质浓度分布, ΔC 为界面液固相浓度差。Saito^[21] 等人利用(5)式引入界面张力各向异性,进行数值研究,结果表明,枝晶生长过程必然存在界面各向异性,枝晶生长速率及枝晶形态在很大程度上受到界面各向异性的影响。Saito 关于界面各向异性的研究虽然说明了枝晶凝固过程中存在液固界面各向异性的普遍性,但研究方法也同样存在前述难以解决的问题。

综上所述可以看到:对于枝晶凝固过程,普遍存在着液固界面的各向异性;在研究凝固问题时,界面张力各向异性可以通过 Gibbs-Thomson 条件或温度场 T_1 与浓度场 C_1 引入

凝固模型；界面张力各向异性对界面形态演化过程及界面稳定性都具有重要影响。

三、界面能(界面张力)各向异性函数

各向异性界面张力相对 θ 呈周期性变化, 一般假定 $f(\theta)$ 具有如下形式^[5-11,21]:

$$f(\theta) = 1 \pm \varepsilon_m \cos(m\theta), \quad (6)$$

其中 ε_m 为各向异性强度(对于立方晶体, $m=4$), 正负号分别表示浓度扩散控制的凝固过程和温度扩散控制的凝固过程。用 Gibbs-Thomson 条件可分别表示为

$$T_1 = \Delta T - d_0 K(1 - \varepsilon_4 \cos 4\theta), \quad (7)$$

$$C_1 = \Delta C - d_0 K(1 + \varepsilon_4 \cos 4\theta). \quad (8)$$

当 θ 为 0 或 $\frac{\pi}{2}$ 整数倍时(对应择优取向), $f(\theta)$ 具有极小值[(7)式]或极大值[(8)式]; 当 θ 为 $\frac{\pi}{4}$ 的奇数倍时(对应 $\langle 110 \rangle$ 晶向), $f(\theta)$ 具有极大值 $1 + \varepsilon_4$ [(7)式] 或极小值 $1 - \varepsilon_4$ [(8)式]。图 2 为(6)式表示的界面张力各向异性极图。各向异性的大小取决于强度系数 ε_4 。当 $\varepsilon_4 = 0$ 时, $f(\theta) = 1$, 对应各向同性界面, (7)式和(8)式成为各向同性界面温度或浓度的 Gibbs-Thomson 条件, 并对应图 2 的单位圆。界面各向异性越强烈, ε_4 越大, 则 $f(\theta)$ 极图和单位圆偏离越显著。

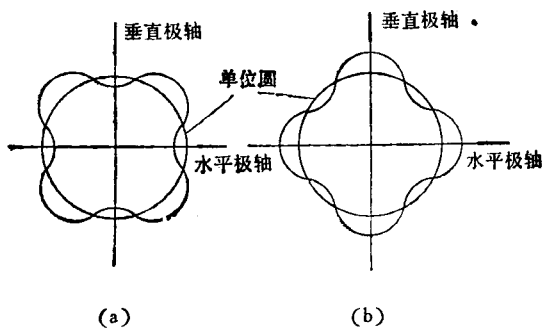


图 2 各向异性界面张力极图
(a) $f(\theta) = 1 - \varepsilon_4 \cos 4\theta$; (b) $f(\theta) = 1 + \varepsilon_4 \cos 4\theta$

为了正确描述界面物理特性, 对于界面前沿凸出的胞晶或枝晶尖端, 在(7)式和(8)式所示的 Gibbs-Thomson 关系中, K 定义为正值; 而在胞谷或枝晶间凹陷处, 则 K 应为负值。

为了分析和处理的方便, $f(\theta)$ 可以假设为如下函数形式^[22]:

$$f(\theta) = 1 + \alpha(1 - \cos 4\theta), \quad (9)$$

式中 α 为描述界面张力各向异性强度的参数。(9)式可以进一步写成

$$f(\theta) = 1 + 8\alpha \cdot \frac{\operatorname{tg}^2 \theta}{(1 + \operatorname{tg}^2 \theta)^2}. \quad (10)$$

由于 $\operatorname{tg} \theta = \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_1$, $f(\theta)$ 可以表示为界面位置偏导数的函数。

从以上讨论中可以发现, 引入界面张力各向异性后, Gibbs-Thomson 条件可表示成更为一般的形式:

$$u_1 = \Delta u - d_0 K - \varepsilon f'(\theta), \quad (11)$$

式中 u_1 为界面扩散场, ε 为各向异性常数, $f'(\theta)$ 为取决于 θ 的函数。当 $\varepsilon = 0$ 时, (11)式回到界面张力各向同性的 Gibbs-Thomson 条件。

四、界面动力学(结晶学)各向异性

在凝固过程中, 液固界面固相生长速率由凝固条件(界面过冷度)和系统自身性质(成分、界面动力学)所决定, 界面动力学各向异性通过对界面生长速率的影响, 对凝固组织形成过程发生作用。在近平衡条件下, 可以简单地假设界面生长速率 v_n 和界面动力学及界面过冷度具有线性函数关系^[17,18]:

$$v_n = \mu_1 \Delta T + \mu_2 F(\theta), \quad (12)$$

其中 ΔT 为界面局部过冷度, μ_1, μ_2 为系统常数, ($\mu_1 > 0, \mu_2 > 0$), $F(\theta)$ 为描述界面动力学各向异性的函数。对于立方晶系的凝固组元, 结晶速率具有四重对称性, 择优生长晶向其结晶速率最大。Young 等人^[18]在研究界面动力学对平界面稳定性影响时考虑了界面动力学的各向异性, 认为界面动力学应和界面晶体取向有关。为了数学处理的方便, 用界面形状函数偏导数模化界面动力学各向异性, 实际相当于假设 $F(\theta) = \operatorname{tg} \theta$ 。对于立方晶体, θ 等于 0 和 $\frac{\pi}{2}$ 均表示晶体择优生长方向, 但 $F(\theta)$ 确分别

等于 0 和 ∞ , 这显然不符合实际。因此, Young 过于简单化的处理并不能真正描述界面动力学各向异性特征。

借助于界面张力各向异性函数 $f(\theta)$, 同样可以将 $F(\theta)$ 用余弦函数来描述。和 $f(\theta)$ 形式不同, 这里选取的 $F(\theta)$ 形式应适应(12)式模型, 同时也要方便数学处理, 简单的 $\cos 4\theta$ 能够满足这些要求。 θ 等于 0 和 $\frac{\pi}{2}$ 时对应界面择优取向, $\cos 4\theta$ 具有极大值 1; θ 等于 $\frac{\pi}{4}$ 时, 对应 $\langle 110 \rangle$ 晶向, $\cos 4\theta$ 具有极小值 -1。 $F(\theta)$ 一般形式可写成

$$F(\theta) = \beta \cos 4\theta, \quad (13)$$

式中 β 为各向异性强度因子。 β 和前述 ϵ , 具有类似的性质。 $F(\theta)$ 及 $F(\theta)$ 对 v_n 的影响如图 3 所示。

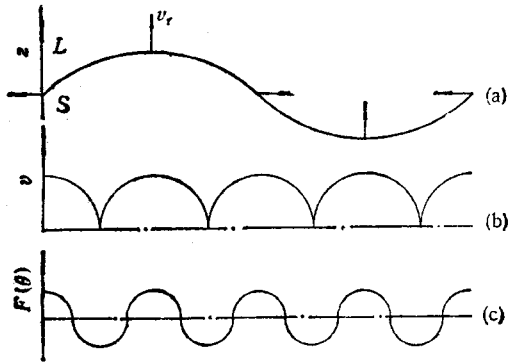


图 3 界面取向、动力学各向异性 and 相对生长速率的关系 (a) 界面取向; (b) 相对生长速率; (c) 动力学各向异性

在定向凝固过程中, 当择优生长方向和最大热流方向存在一偏角 θ_0 时, 则 $F(\theta)$ 应为

$$F(\theta) = \beta \cos 4(\theta + \theta_0). \quad (14)$$

令 $\text{tg} \theta_0 = a$, 则(14)式可以表述为界面位置的函数, 即

$$F(\theta) = \beta - \frac{8\beta}{(1+a^2)^2} \times \left[\frac{(a + \text{tg} \theta)(1 - a \text{tg} \theta)}{1 + \text{tg}^2 \theta} \right]^2. \quad (15)$$

由于 $\text{tg} \theta$ 等于界面形状函数偏导数, (15)式将 $F(\theta)$ 与界面形状坐标联系起来。界面动力学各向异性对界面生长速率的影响如图 4 所示。

物理

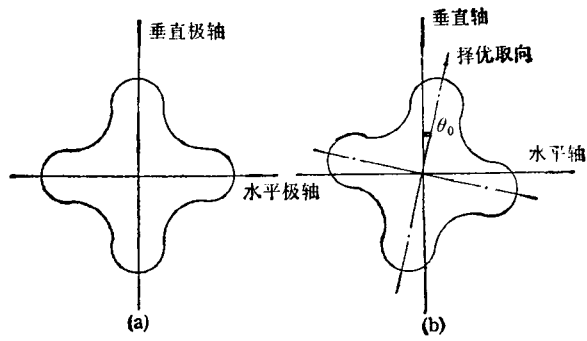


图 4 界面动力学各向异性极图 (a) 对称界面动力学; (b) 非对称界面动力学

和极轴相近的界面取向生长速率最快; 和极轴成 $\frac{\pi}{4}$ 角的取向生长速率最小。在非对称情况下, 极图将发生偏转。

凝固过程中的界面各向异性问题目前还是一个较新的领域, 无论是在理论上还是在实验上都需要进行更深入的研究。本文所讨论的几种模型仅在一定程度上模拟了固液界面各向异性的影响变化规律, 但并不完善。对多数的合金凝固系统, 界面各向异性强度或各向异性参数还没有准确测定的报道, 理论模型也不成熟。今后的工作除了继续进行理论模型的探讨, 主要应该加强实验研究。具有强烈界面各向异性的大多数功能材料, 有利于用来研究界面各向异性在合金凝固过程中对组织形成的影响。可望随着实验手段的不断发展和完善, 对界面各向异性的认识也会更深入、更全面。

[1] J. W. Cahn, in *Crystal Growth*, Ed. H. S. Peiser, Pergamon, Oxford, (1967), 681.
 [2] S. R. Coriell and S. C. Hardy, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **73A**(1969), 65.
 [3] S. O'Hara et al., *J. Crystal Growth*, **3/4**(1968), 555.
 [4] A. A. Chernov, *J. Crystal Growth*, **24/25**(1974), 11.
 [5] D. C. Hong and J. S. Langer, *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986), 2032.
 [6] D. Kessler and H. Levine, *Phys. Rev. A*, **33** (1986), 2621, 2634.
 [7] D. Kessler and H. Levine, *Phys. Rev. Lett.*, **57** (1986), 3069.

(下转第 758 页)