

# 含La铝硅共晶强制性非稳态生长\*

## UNSTEADY-STATE GROWTH OF AL-Si EUTECTIC CONTAINING LANTHANUM UNDER CONSTRAINED CONDITION

西北工业大学 刘俊明 商宝禄 周尧和

*Northwestern Polytechnical University*

*Liu Junming, Shang Baolu and Zhou Yaohe*

**摘要** 试验考察了含La0.5%wt铝硅共晶强制性等加速等减速非稳态生长,纤维状共晶相半径 $R$ 可以及时响应生长速度的变化,而片状共晶间距 $\lambda$ 的响应则是迟滞的、皮动的。试验分析了生长过程中初生 $\alpha$ 相偏转和共晶数量的变化。文中建立了非稳态生长理论模型,分析表明溶质扩散、共晶生长响应动力学和交互作用控制非稳态生长过程。

**关键词** 含La铝硅共晶,非稳态生长,纤维状共晶,片状共晶。

**Abstract** In practice trace impurity is added to the eutectic melt to modify the solidified structures. Experiments on unsteady-state growth of irregular eutectic containing trace impurity are of much importance. The authors have conducted experiments on unsteady-state constant-acceleration growth(CAG)and constant-deceleration growth(CDG) of Al-Si eutectic containing 0.5% lanthanum under constrained condition. The experimental findings are as follows:

(1) For both CAG and CDG, interfibre radius  $R$  of the eutectic can respond without marked delay to the varying growth rate  $V$ ; however, interflake spacing of the eutectic has slow response to the rate  $V$ . Deviating growth of the second arm of the primary  $\alpha$ -dendrite for CAG has been observed.

(2) The amount of the fibre-like eutectic or CAG increases with increasing growth rate; however, for CDG the amount decreases with decreasing growth rate. Marked effects of the acceleration and the initial growth rate on the growth have not been observed. The Flake-Fibre transition and the Fibre-Flake transition are continuous in entirety.

1989年5月6日收到

\*航空科学基金资助项目。

(3) Accumulation of lanthanum in liquid in front of the growing interface has been observed, and the concentration of lanthanum in front of interface of the fibrelike eutectic is higher.

(4) Analysis on solute-diffusion field in liquid has been advanced. An important factor is introduced to describe the controlling of the eutectic silicon branching and termination stopping on the field. The experiments have been interpreted by the model.

**Key words** Al-Si eutectic containing lanthanum, unsteady-state growth, fibrelike eutectic, flake-like eutectic.

## 一、引 言

在试验中发现含 La 铝硅共晶稳态生长组织是由片状和纤维状共晶组成的混合结构, 低速生长时以片状共晶为主, 高速生长时以纤维状共晶居多。本文目的在于研究变速生长时两种共晶生长响应动力学及相互转变规律, 以理解铝硅共晶生长的 Flake-Fibre 转变 (FFT)。从变质角度而言, La 作为变质剂在何种条件下能使铝硅共晶生长有完全的 FFT, 稳态生长时是不可能的, 实际凝固是非稳态的。

## 二、试验方法

试验在垂直抽拉定向炉上进行。试样尺寸  $\phi 6 \times 140\text{mm}$ , 由高纯铝、单晶硅和高纯 La 按 Al-12.62%Si-0.5%La 成份配成, 重熔至  $900^\circ\text{C}$  后插入定向结晶器内保温以使定向温度线性化, 达到静态后开始抽拉。非稳态生长速度  $V_t = V_0 + at$ ,  $V_0$  为初始生长速度,  $a$  为生长加速度,  $t$  为时间。用千分表实时监测表明  $V_t$  随时间线性变化, 为保证生长与抽拉同步,  $V_t \leq 80\mu\text{m/s}$ 。在所有试验中生长界面前沿液相温度梯度  $G_L = 90\text{K/cm}$ 。

生长完毕, 试样沿  $V_t$  方向剖开, 用网格法定量测定  $R$  和  $\lambda$ , 并观察片状和纤维状共晶相对数量变化及初生  $\alpha$  相生长特征。

## 三、试验结果分析

### 1. 等加速生长过程

(1)  $\lambda$ 、 $R$  对  $V_t$  的响应特征及组织变化:

考察了不同  $a$  下  $\lambda$ 、 $R$  对  $V_t$  变化的响应, 典型的响应曲线如图 1 示, 图中同时示出试验确定的稳态生长的  $\lambda_s(R_s) \sim V$  关系,  $\lambda_s(R_s)$  为稳态生长时片间距和纤维相半径。随  $V_t$  增大,  $R$  可以及时对  $V_t$  变化作出响应, 响应是波动的;  $\lambda$  则对  $V_t$  变化不敏感, 在初始阶段  $\lambda$  即突降到某一值  $\lambda_0$ 。  $\lambda$  变化也是波动的, 大多数情形下,  $\lambda$ 、 $R$  的波动变化方向是相反的。图 1 还示出:  $\lambda \leq \lambda_s$ ,  $R \approx R_s$ 。

试验发现, 同稳态生长比较,  $a > 0$  时纤维状共晶数量要多, 如图 2, 此种生长条件下 La 变质效果较好。当从  $a > 0$  的生长转入匀速生长后, 纤维状共晶数量开始减少,

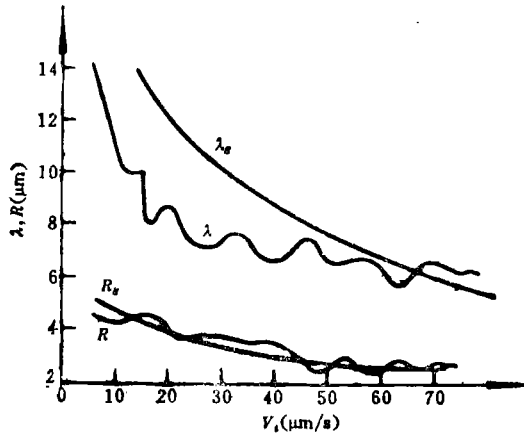


图 1  $\alpha > 0$  时  $\lambda$ 、 $R$  对  $V_i$  变化的响应  
( $V_0 = 1\mu\text{m/s}$ ,  $\alpha = 0.10\mu\text{m/s}^2$ )

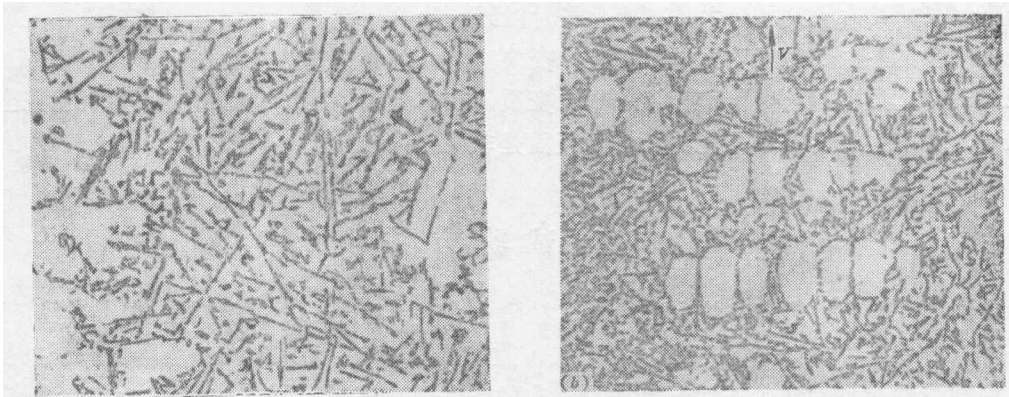


图 2 稳态生长同  $\alpha > 0$  生长共晶组织对比 ( $\times 160$ )

(a)  $V = 34\mu\text{m/s}$ ,  $G_L = 85\text{K/cm}$ ; (b)  $V_i = 38\mu\text{m/s}$ ,  $\alpha = 0.06\mu\text{m/s}^2$ 。

**La 变质效果变差。**

(2)  $\alpha$  和  $V_0$  对生长的影响。

不考虑生长初始, 试验结果示出,  $\alpha$  增大使  $\lambda$ 、 $R$  的响应波动变得平缓, 除此外  $\alpha$  对  $\lambda(R)-V_i$  关系没有明显影响。试验中当  $V_i$  增大到  $40\mu\text{m/s}$  时使体系进入匀速生长, 考察  $\lambda$  趋向与  $\lambda_s$  相等并稳定下来所需生长距离 (非稳态向稳态生长过渡距离), 则发现  $\alpha$  越大, 过渡距离越大; 相反, 相应的  $R$  达到  $R_s$  所需生长距离很小,  $\alpha$  对它无影响, 考虑到  $R$  对  $V_i$  变化的及时响应, 后者是显然的。

考察  $V_0 = 1\mu\text{m/s}$ ,  $V_0 = 14.5\mu\text{m/s}$  两种初始条件下的生长, 就上述响应特征而言,  $V_0$  对生长没有明显影响。

(3) FFT 和初生  $\alpha$  相偏转生长

试验发现,  $\alpha > 0$  时, FFT 在整体上不是突变的, 而是连续的, 虽然观察到局域突变。随  $V_i$  增大, 纤维状共晶不断增多。所以  $\alpha > 0$  的生长是 FFT 较优越的生长方式。 $\alpha > 0$  时, 初生  $\alpha$  相二次枝并不象稳态生长那样与  $V_i$  垂直, 而是选择  $V_i$  向和垂直于  $V_i$  向间的某一方向, 三次枝也不完全同  $V_i$  平行或垂直, 只是其偏离程度比二次枝的要小。

本文称之为枝晶偏转生长,如图 3 所示。显然,  $\alpha > 0$  时存在一个与  $V_i$  反向的附加热流, 它同  $\alpha$  相各向异性竞争促使这种偏转,  $\alpha$  越大, 前者对后者的优势越大, 偏转效应越显著, 在  $\alpha = 0.03 \mu\text{m}/\text{s}^2$  时这种偏转就很小。



图 3  $\alpha > 0$  时初生  $\alpha$  相二次枝偏转生长  
( $\alpha = 0.10 \mu\text{m}/\text{s}^2 \times 160$ )

## 2. 等减速生长过程

### (1) $\lambda$ 、 $R$ 对 $V_i$ 变化的响应

考察了不同  $\alpha$ 、 $V_0$  下的生长, 典型响应曲线示于图 4。可以看到,  $R$  对  $V_i$  变化的响应也是及时的, 即  $R \approx R_s$ 。 $\lambda$  对  $V_i$  变化的响应滞后则较明显, 滞后距离约 7~9cm, 且响应是波动的,  $V_i$  越低, 波动幅度越大。此时也有  $\lambda \leq \lambda_s$ 。

多次重复试验表明,  $\alpha$ 、 $V_0$  对上述响应规律没有明显的影响。对比图 1 和图 4 可以看到, 在  $\alpha > 0$  和  $\alpha < 0$  时,  $\lambda$  对  $V_i$  变化的响应总是迟钝的、波动的, 而  $R$  对  $V_i$  变化的响应总是及时的、波动的。

### (2) 生长组织的变化

$\alpha < 0$  时随  $V_i$  减小, 纤维状共晶数量不断减少, 且在某一  $V_i$  处, 这种共晶数量比对应的稳态生长时的纤维共晶数量更少, 如图 5 所示。 $\alpha < 0$  时没有明显的逆 FFT, 即 Fibre-Flake 转变是连续的。

事实上, 从结构转变角度看, 纤维状结构很难突变成片状, 而相反的突变则容易些, 因为片状硅生长前沿可以按波动动力学演化为纤维状。另外, 没有发现  $\alpha$  相枝晶生长发生偏转。

## 3. La 分布的两种方式

在非稳态生长保留下的液淬界面处所作的金相和 X 光扫描分析证实 La 以两种方式

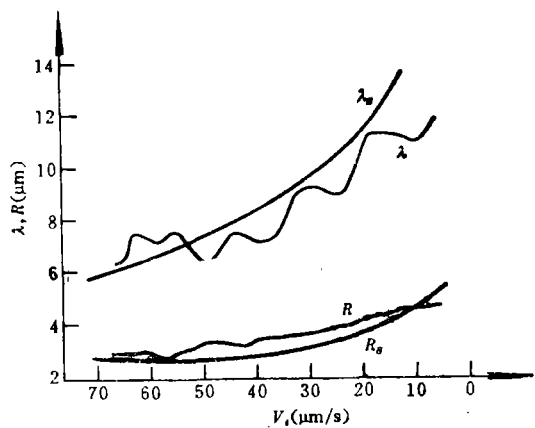


图 4  $\alpha < 0$  时  $\lambda$ 、 $R$  对  $V_i$  变化的响应  
( $V_0 = 65 \mu\text{m}/\text{s}$ ,  $\alpha = -0.064 \mu\text{m}/\text{s}^2$ )

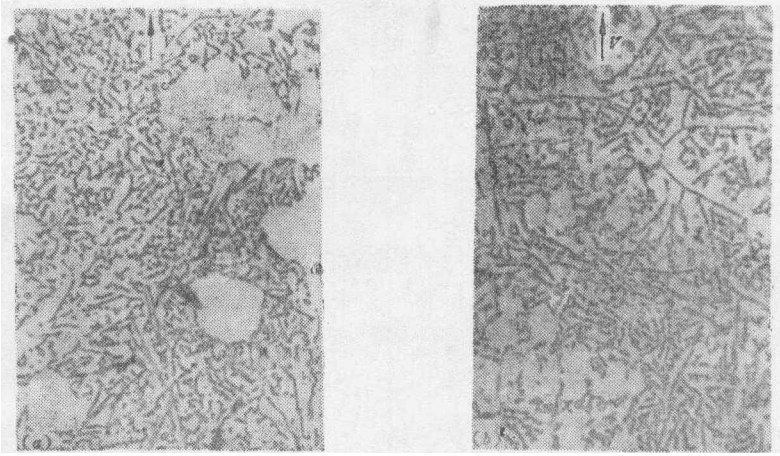


图 5 稳态生长同  $\alpha < 0$  生长共晶组织对比  $\times 160$   
 (a)  $V_g = 50 \mu\text{m/s}$ , 稳态; (b)  $V_g = 52 \mu\text{m/s}$ ,  $\alpha = -0.064 \mu\text{m/s}^2$ 。

在生长界面前沿富集：一种方式是以固溶方式，一种方式是以  $\text{LaAlSi}$  化合物型式。

试验观察到生长界面是不平的，片状共晶显著超前于纤维状共晶，如图 6 (a) 所示。对图中两个位置 A (纤维状共晶界面前沿) 和 B (片状共晶界面前沿) 的 X 光扫描分析结果示于图 6 (b)、(c)。显然，A 位置 La 浓度高于 B 位置，而且实际的 A 位置 La 浓度比图 6 (b) 所示还要高，因为有相当一部分 La 以细针状  $\text{LaAlSi}$  化合物型式存在于 A 处，如图 6 (d) 所示。而 B 处没有这种化合物，它的形态决定了 X 光扫描偏差。也正因为 A 处 La 浓度高才能形成  $\text{LaAlSi}$  化合物。

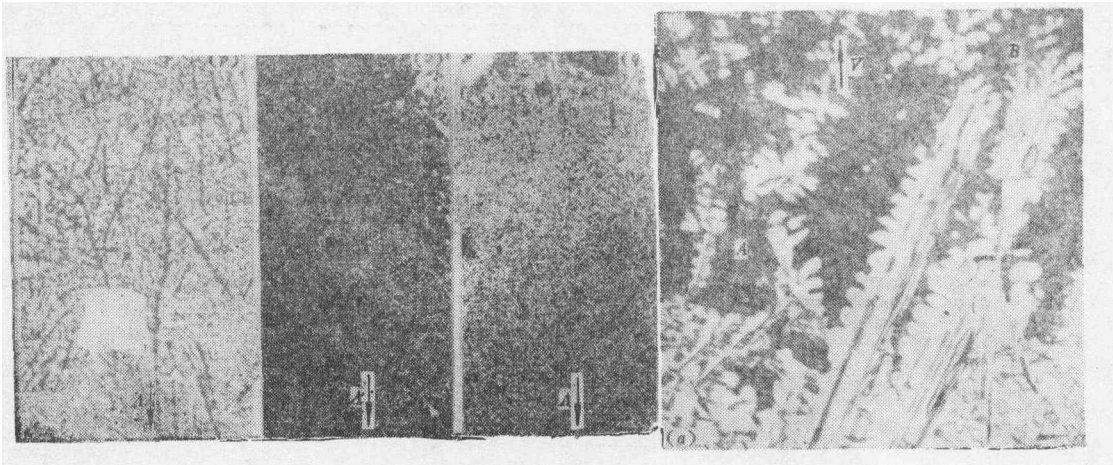


图 6 生长界面形态及 La 分布 ( $V_g = 6.28 \mu\text{m/s}$ )  
 (a) 界面液析形态  $\times 63$ , (b) A 处 La 分布 X 线扫描  $\times 250$ , (c) B 处 La 分布 X 线扫描  $\times 250$ , (d) A 处  $\text{LaAlSi}$  化合物 (黑针)  $\times 400$ 。

#### 四、非稳态生长理论分析

有三个主要因素影响含 La 铝硅共晶非稳态生长：(1) 液相溶质场；(2) 共晶生长响应动力学；(3) 片状和纤维共晶生长交互作用。基于这三方面对非稳态生长进行

分析。

### 1. 生长界面溶质场分布及响应方程

在非稳态生长时, 溶质场  $C$  满足 Laplace 方程<sup>[1,2]</sup>, 对片状共晶有

$$\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} + \frac{V_i}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{1}{D} \cdot \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

式中  $X$ 、 $Z$  分别为界面方向和生长方向坐标;  $C$  为硅浓度;  $D$  为溶质扩散系数。

对纤维状共晶, 在极坐标下有类似 (1) 式的形式。用分离变量法

$$C = A(X) \cdot B(Z) \cdot Y(t) \quad (2)$$

代入 (1) 式, 在引用 Jackson-Hunt 理论<sup>[1]</sup> 定态解为初始条件的前提下可以容易地求出 (2) 式<sup>[3]</sup>。根据生长界面过冷响应关系<sup>[1]</sup> 和铝硅共晶生长位置选择结果, 则不同  $V_i$  处  $\lambda$ 、 $R$  的响应值  $\lambda_r$ 、 $R_r$  为<sup>[3]</sup>

$$\lambda_r = k_1 \cdot \exp(-Dv_1 t) / (\lambda_0 V_0) \quad V_0 > 0 \quad (3)$$

$$R_r = k_2 \cdot \exp(-Dv_2 t) / (R_0 V_0) \quad V_0 > 0 \quad (4)$$

式中  $k_1$ 、 $k_2$  分别为生长位置修正系数, 可以方便地由试验决定;  $v_1$ 、 $v_2$  分别为共晶生长响应动力学参数;  $\lambda_0$  ( $R_0$ ) 为对应于  $V_0$  ( $V_0 > 0$ ) 下稳态生长的  $\lambda$  ( $R$ ) 值。

### 2. 共晶生长响应动力学

(3) 式、(4) 式中  $v_1$ 、 $v_2$  为常数

$$v_i = \frac{1}{D} \cdot \frac{Y'(t)}{Y(t)} \quad (i = 1, 2) \quad (5)$$

从响应机制看,  $a > 0$  时, 硅相须不断分枝以使  $\lambda$ 、 $R$  减小;  $a < 0$  时, 硅相须不断停止生长以使  $\lambda$ 、 $R$  增大, 所以  $v_1$ 、 $v_2$  具有下列性质:

$$\begin{cases} a > 0 \text{ 时, } v_1 > 0, v_2 > 0, \\ a < 0 \text{ 时, } v_1 < 0, v_2 < 0 \end{cases} \quad (6)$$

所以  $v_1$ 、 $v_2$  实际上是反映共晶相对溶质场的控制程度和共晶生长响应速度的参数,  $|v_1|$ 、 $|v_2|$  越小, 响应速度就越慢, 它只同特定生长条件下共晶相分枝或停止生长倾向有关; 共晶相越不易分枝或停止生长,  $v_1$ 、 $v_2$  就越接近于零。根据试验结果可以容易地确定 (3) 式、(4) 式中的系数

$a > 0$  时 ( $\lambda$ :  $\mu\text{m}$ ,  $V$ :  $\mu\text{m/s}$ )

$$k_1 \approx 631, v_1 \approx 5 \times 10^{-4}/D; k_2 \approx 95, v_2 = 2 \times 10^{-8}/D \quad (7)$$

$a < 0$  时

$$k_1 = 2340, v_1 = -4.7 \times 10^{-4}/D; k_2 = 439, v_2 = -6.1 \times 10^{-4}/D \quad (8)$$

不同条件下重复试验表明 (3) 式、(4) 式同试验结果相吻合, 因而 (3) 式、(4) 式是有效的。

可以看到,  $|v_1|_{a>0} \approx |v_1|_{a<0}$ , 说明对于片状共晶硅分枝和停止生长倾向相近;  $|v_2|_{a>0} > |v_2|_{a<0}$ , 则说明对纤维状共晶硅分枝倾向大于停止生长倾向;  $|v_2|_{a>0} > |v_1|_{a>0}$ , 说明纤维状硅比片状硅容易分枝, 事实上扫描分析多次证明<sup>[4]</sup>, 纤维状硅枝远比片状硅枝发达得多。

上述分析说明了试验结果, 纤维状硅因为极易分枝或停止生长, 所以  $R$  对  $V_i$  变化及时响应, 而片状硅分枝能力差,  $\lambda$  的响应迟钝。

### 3. 片状和纤维状共晶生长交互作用

事实上 $\lambda$ ,  $R$ 对 $V$ 变化的响应不可能是连续的, 硅相分枝和停止生长在向域是突变的。所以 $\lambda$ ,  $R$ 的响应是波动的; 另一方面, 两种共晶并排生长(图 6(a)), 当 $\lambda$ (或 $R$ )变小时, 片(或纤维)状共晶界面处溶质扩散层变薄, 向两侧的扩散使两侧的纤维(或片)状共晶界面处溶质层变厚,  $R$ (或 $\lambda$ )变大, 所以 $\lambda$ ,  $R$ 波动方向相反, 不过这种波动很小。

两种共晶数量的变化在于 La 变质效应的稳定性, La 变质铝硅共晶是片状和纤维状共晶混合组织, 所以 La 是一临界变质元素<sup>[8]</sup>, 变质组织纤维状共晶只有在 $a > 0$ 时稳定, 此时界面 La 浓度愈来愈高;  $a < 0$ 时 La 浓度愈来愈低, 纤维状共晶生长不稳定, 其数量比稳态生长时更少。

## 五、结 论

(1) 在等加速和等减速生长过程中, 含 La 铝硅共晶中纤维状共晶相半径  $R$  可以及时地响应生长速度的变化, 而片状共晶间距  $\lambda$  的响应是迟钝的。 $\lambda$ ,  $R$  的响应均是连续的波动的。FFT 和逆 FFT 都是非突变的, 连续的。等加速生长时初生  $\alpha$  相偏转生长。

(2) 初始生长速度和加速度对生长过程无明显影响,  $a > 0$  时随生长速度增大, 纤维状共晶数量增多,  $a < 0$  时随生长速度减小, 这种共晶数量减少。

(3) La 在液淬界面前沿以固溶和 LaAlSi<sub>3</sub> 化合物两种方式富集存在, 在纤维状共晶前沿富集浓度高。

(4) 根据溶质场分布和共晶生长响应动力学分析了共晶生长响应关系和响应波动特征。并从两种共晶生长交互作用和 La 变质特征两方面说明了两种共晶数量变化规律。

## 参 考 文 献

- [1] Jackson K A, Hunt J D. Lamellar and Rod Eutectic Growth, Trans. Metall. AIME, 1966; 236, (8) 1129~1137
- [2] Kurz W, Fisher D J 著, 毛协民等译. 凝固原理. 西北工业大学出版社, 1987; 210~219
- [3] 刁俊明. 铝硅共晶生长过程研究. 西北工业大学博士论文, 1989; 35~43, 73~74
- [4] Elliott R. Eutectic Solidification Processing. Butterworths, 1983, London, 126~156