

表面张力效应对空间和地面合金凝固行为的影响*

张修睦

唐泽眉

(中国科学院金属研究所,沈阳 110015) (中国科学院力学研究所,北京 100080)

摘要 为揭示空间微重力条件下合金的凝固特性,分别于1990年及1996年两次利用我国返回式科学试验卫星,研究了Al-Al₃Ni,Al-RE等共晶和Al-Bi偏晶合金的空间凝固行为.文章结合流体物理理论和两次卫星搭载的实验结果,着重讨论了合金中的表面张力梯度驱动对流和熔滴的Marangoni迁移现象及其在偏晶合金地面生产中的应用.

关键词 Marangoni 对流,微重力,合金凝固

1 引言

在地面上,合金凝固行为的研究总是受到重力效应的影响;而在空间微重力环境下,重力效应的基本消失对研究与重力无关的表面张力梯度驱动对流或纯扩散控制的凝固前沿动力学是非常有利的.多年的空间试验研究结果使人们认识到,这种表面张力梯度驱动对流已成为空间材料制备的重要因素,会使半导体空间晶体生长产生浮区杂质条纹^[1].游仁然、胡文瑞^[2]用数值模拟的方法研究表明,热Marangoni数与溶质Marangoni数对半导体晶体的浮区生长有明显影响.中国科学院金属研究所利用我国返回式科学试验卫星于1990年和1996年成功地研究了Marangoni对流对Al-RE和Al-Al₃Ni共晶合金及Al-Bi偏晶合金凝固行为的影响,发现表面张力梯度驱动对流可能对空间放射状共晶组织的形成有重要影响,并测定了Bi熔滴在Al熔体中的Marangoni迁移速率.利用空间研究结果,在偏晶合金熔体中引入Marangoni迁移运动,克服重力效应,已在地面制备出第二相颗粒均匀分布的偏晶合金^[3].德国Walter和Ratke等人^[4]认为偏晶合金的微观组织是形核长大、Stokes和Marangoni迁移及其和流场相互作用的结果,其中液滴的Marangoni迁移是非常重要的.表面张力效应对合金凝固行为影响的研究,是材料科学与流体力学的交叉学科,这一研究为促进凝固理论

的发展起到了积极的作用,并可指导和改善地面生产技术.

2 流体物理的应用

在空间微重力条件下,表面或界面张力梯度驱动对流及熔滴的Marangoni迁移运动成为空间材料加工的主要影响因素.数值计算金属熔体中表面张力梯度驱动对流的流场形态,对分析空间凝固组织及金属熔体中第二相液滴的Marangoni迁移行为具有重要意义.表面张力存在于流体的自由表面,它随温度的增加而减小.采用图1所示的简单模型,熔体限制在光滑

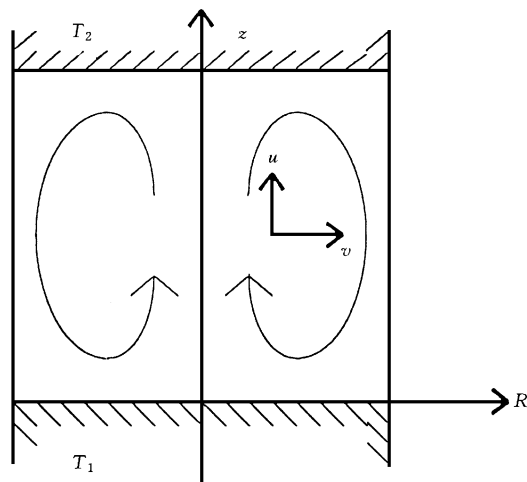


图1 表面张力驱动对流示意图

* 1997-12-29收到初稿,1998-02-16修回

的圆柱形容器中,不与器壁粘连,可沿侧壁滑移.上端温度 T_2 高于下端温度 T_1 . 侧壁温度非均匀分布,会驱动流体沿图 1 中所示的方向流动.当外加温度差 $T = T_2 - T_1$ 低于临界作用温度差 T_c 时,熔区内的二维轴对称定常流场和温度分布满足以下无量纲方程组:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) u = -\nabla(p) + \left(\frac{1}{Re} \nabla^2\right) u, \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u \cdot \nabla T = \frac{1}{Ma} \nabla^2 T, \quad (2)$$

侧壁边界条件:

$$v = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \\ T_R = T_1 + (T_2 - T_1) \cdot z, \quad (3)$$

上壁边界条件:

$$v = 0, \quad u = 0, \quad T_a = T_2, \quad (4)$$

下壁边界条件:

$$v = 0, \quad u = 0, \quad T_b = T_1, \quad (5)$$

式中 $Re = \frac{\rho L}{\mu} \frac{TL}{v^2}$ 为表面张力雷诺数, $Ma = \frac{\rho L}{\mu} \frac{TL}{vk}$ 为热 Marangoni 数, u, v 分别为速度矢量 u 的轴向和径向分量, T 为表面张力随温度的变化率, $T = T_2 - T_1$ 为上下端外加温度差, L 为熔区长度, ρ, μ, k 分别为熔体的密度、压强、运动学粘度和热扩散系数. 在一定的边界条件下,数值求解上述无量纲方程,可得到表面张力梯度驱动对流的流场分布.当 $T > T_c$ 时,二维轴对称定常的表面张力梯度驱动对流会转变为三维非定常的振荡流动.

3 研究结果和分析

3.1 空间放射状共晶组织的分析

在 1990 年的卫星搭载实验中,Al-RE 合金形成了明显的放射状共晶组织^[5],如图 2(a)所示,样品一端与石墨坩埚粘接,其他部分为自由表面,由于散热条件不同,使熔体上下存在温度梯度,从而在熔体中引发了由表面张力梯度驱动的对流,可能会导致放射状共晶组织的形成.为了进一步证实这一分析,在 1996 年的卫

星搭载实验中利用 $T = 50$ 梯度炉研究 Al-Al₃Ni 共晶合金的空间凝固组织,如图 3(a)所示,在外加温度梯度条件下形成了更弯曲的双涡放射状共晶组织.

利用 Al-RE 和 Al-Al₃Ni 合金的热物性参数和空间实验数据,采用二维轴对称分析方法,通过数值求解涡函数-流函数方程,对表面张力梯度驱动对流形态进行了数值模拟,得出

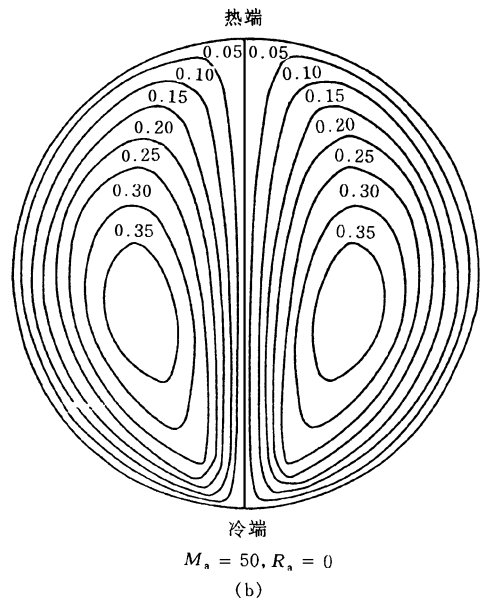
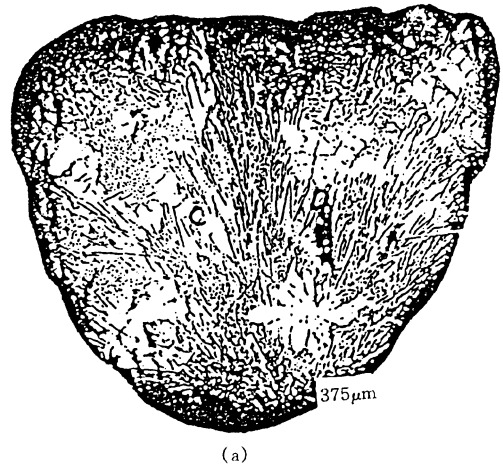
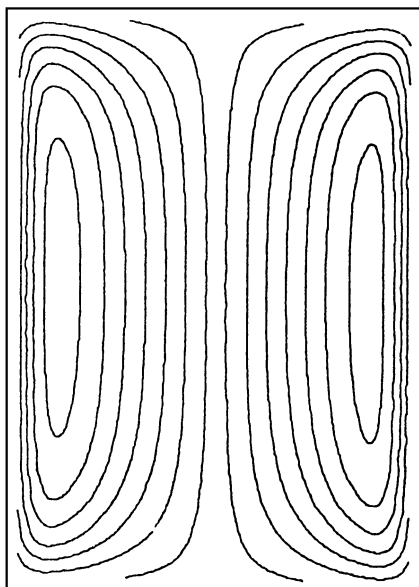


图 2 Al-RE 合金的空间凝固组织
(a) 放射状共晶组织;(b) Al-RE 合金熔体中的流线图

了 Al - RE 和 Al - Al₃Ni 合金熔体中的对流形态[图 2(b), 3(b)]. 对比图 2 和图 3, 放射状共



(a)



(b)

图 3 Al - Al₃Ni 合金的空间凝固组织

(a) 放射状共晶组织; (b) Al - Al₃Ni 合金熔体中的流线图

晶组织与数值计算得到的流线图具有一定的相似性. 在共晶合金凝固过程中, 共晶组织的尺寸和间距主要由固/液界面边界层的溶质分布决

定, 考虑固/液界面前沿浓度边界层在 $0.01 \sim 0.1 \text{ cm}^{[6]}$, 对 Al - Al₃Ni 共晶合金约为共晶间距的大小 ($< 100 \mu\text{m}$), 因此, 边界层中的对流不会影响宏观流场, 在固/液界面向上推移时, 上部熔体中对流效应仍然存在, 并会改变熔体中的温度和溶质再分布, 从而改变宏观固/液界面形状. 根据 M - S 理论, 对于 Al - Al₃Ni 体系, 在无对流的情况下, 其平界面稳定性条件为 $G/R > 1.786 \times 10^5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{s}$, 空间生长炉的温度梯度较小, 不能满足上述的平界面稳定性条件, 因此, Al - Al₃Ni 的固/液界面形态将会发生弯曲. 由于共晶总是沿着指向熔体的界面法线方向定向生长, 因此, 根据图 3(b) 凝固组织的分析, 凝固过程中固/液界面应是一个曲率逐渐加大的凸状面. 熊斌、唐泽眉和胡文瑞等用数值模拟方法, 研究了微重力条件下硅单晶的浮区生长, 指出 Marangoni 对流对温度断面分布和固/液界面形态有重要影响, 当界面推移速率较小时, 固/液界面变成更加弯曲的凸状面^[7]. 因此, 上述 Marangoni 对流导致温度场和固/液界面形态变化可能是空间放射状共晶组织形成的原因. 由于凝固过程是一个非常复杂的过程, 还应考虑 Marangoni 对流与界面边界层对流的交互作用, 及对浓度分布的影响等, 有关放射状共晶组织的形成机制仍有待进一步的实验证实和理论分析, 进一步的数值分析, 将考虑固/液界面形状的变化. 此外, 对透明模型合金凝固过程进行实时观测, 将有助于 Marangoni 对流对合金凝固行为影响的研究, 这方面的工作将另文报道.

3.2 偏晶合金液滴的 Marangoni 迁移

偏晶合金的二元相图中有一不混溶区, 在不混溶区内两种不同成分的液体平衡共存, 其中一液体以液滴的形式存在于另一液体中. 从混溶区冷却的偏晶合金由于液体内部温度梯度的存在, 即使是很小的温度梯度, 液滴表面也存在表面张力梯度, 液滴不需要克服激活势垒, 表面张力梯度就足以驱动它运动, 即第二相液滴作 Marangoni 迁移, 如图 4 所示, 液滴从冷端向热端漂移, 随后第二相液滴将以这种方式粗化

物理

以减少界面能. 如果液滴在恒定的温度梯度 dT/dx 下作 Marangoni 迁移运动, 其运动速度由 Young 和 Goldstein 给出^[8]

$$V_m = \frac{2 \frac{dT}{dx} \frac{dL_1 L_2}{dT} k}{(2k + k)(2 + 3)} r, \quad (6)$$

其中 k, k, \dots 分别为基体和液滴的热导率和粘滞系数.

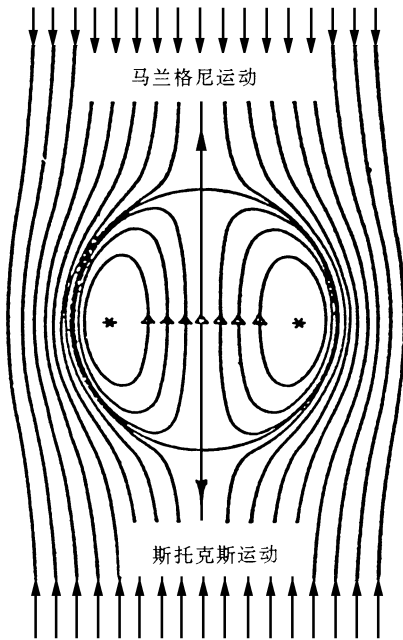
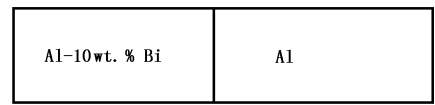


图4 液滴的 Marangoni 迁移

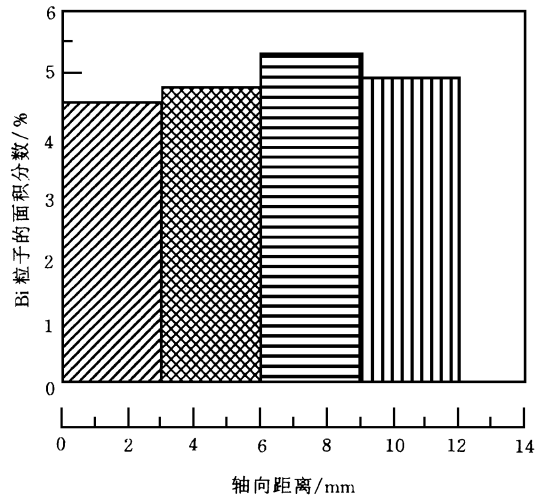
利用 1996 年卫星搭载中的梯度炉进行了 Bi 粒子 Marangoni 迁移实验. 实验前纯 Al 与 Al - 10wt % Bi 通过扩散焊的方法连接在一起, 如图 5(a) 所示. 图 5(b), (c) 为空间实验后 Bi 粒子大小和所占比率与距离的关系, 从图中可以看出 Bi 粒子通过迁移在整个样品中基本均匀分布. 初步理论分析认为在空间微重力条件下, 当第二相液滴的迁移速率小于固液界面移动速率时, 第二相液滴将被凝固界面捕获, 可以得到均匀分布的偏晶合金, 反之, 则第二相液滴将在合金熔体中作 Marangoni 迁移并聚积粗化.

3.3 Marangoni 迁移在地面生产中的应用

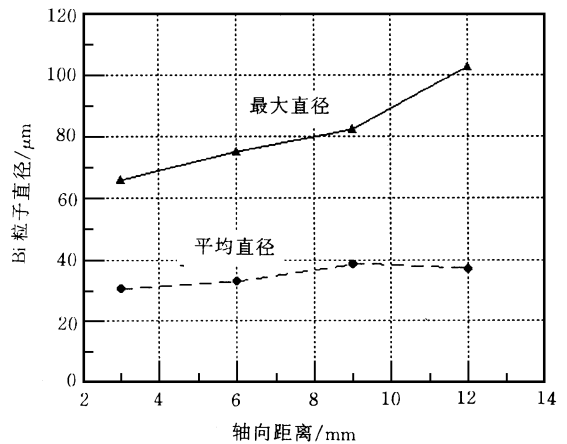
偏晶合金的空间加工实验表明, 合金熔体中的第二相液滴在界面张力驱动对流作用下, 将沿着平行于温度梯度的方向运动, 其驱动力



(a)



(b)

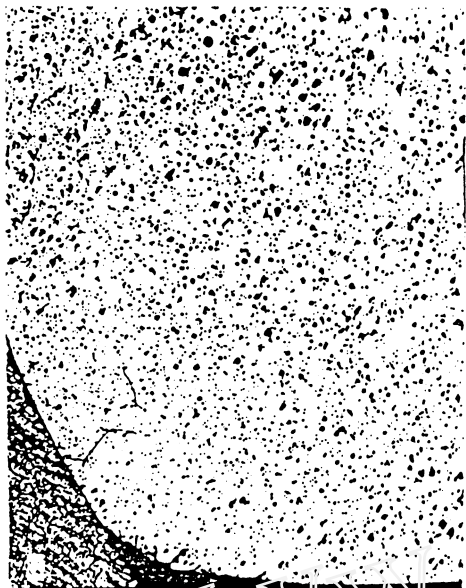


(c)

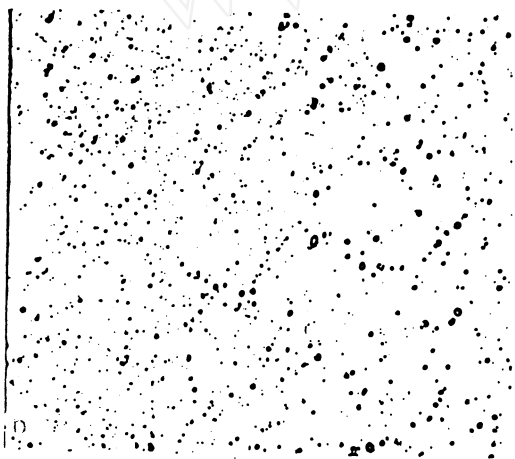
图5 Al - Bi 合金中 Bi 粒子的迁移

- (a) 实验前样品连接示意图;
- (b) Bi 粒子大小与距离的关系;
- (c) Bi 粒子在各处所占的比率

与温度梯度的大小成正比, 亦与液滴半径成正比. 而在地面重力场中, 第二相粒子沿着重力方向作 Stokes 运动. 因此, 利用温度场下第二相液滴的 Marangoni 迁移, 发展了一种制备偏晶合金的“控制铸造”新技术. 即在地球重力场中,



(a)



(b)

图6 偏晶合金控制铸造获得的凝固组织(×12.8)

(a) Al - Pb; (b) Al - Bi

设计一与重力方向相反的温度梯度,在此温度梯度作用下,第二相液滴将作为 Stokes 运动相反的 Marangoni 迁移,当合金尺寸较小时,液滴以 Marangoni 迁移为主,反之则以 Stokes 运动为主,当液滴净速率为零时,第二相液滴生长到一个临界尺寸,控制其动态稳定,就可能获得第二相粒子均匀分布的偏晶合金^[3].图6是

利用“控制铸造”的方法在地球重力场中得到的第二相粒子分布较均匀的 Al - Bi 和 Al - Pb 偏晶合金.

4 结论

(1)利用梯度炉和共晶合金定向生长的特点,在空间微重力条件下获得了弯曲的双涡放射状共晶组织.这一现象的发现说明,在空间微重力条件下,合金熔体存在自由表面和温度梯度会导致表面张力梯度驱动对流,这种对流效应会改变熔体温度分布和固/液界面形态,从而对空间合金凝固组织产生重要影响.

(2)在空间微重力条件下,偏晶合金中第二相粒子的 Marangoni 迁移速率小于固/液界面移动速率时,第二相液滴将被凝固界面捕获,可得到均匀的偏晶合金;反之,则第二相液滴将在界面张力梯度驱动对流环境中作 Marangoni 迁移并聚积粗化.

(3)引入与重力方向相反的液滴 Marangoni 迁移运动,可克服重力效应,获得均质偏晶合金,这是利用空间研究结果改进地面工艺的一个成功实例.

参 考 文 献

- [1] H. U. Walter 主编,葛培文等译,空间流体科学与空间材料科学,中国科技出版社,(1991),269.
- [2] 游仁然、胡文瑞,半导体学报,13(1992),219.
- [3] 洗爱平、张修睦等,金属学报,32(1996),113.
- [4] H. U. Walter, *Microgravity New from ESA*, 7(1994), 1.
- [5] X. M. Zhang, Y. H. Wen et al., *Microgravity Q*, 3(1993), 177.
- [6] W. Jin, Z. Pan, Proc. of Joint Xth European and th Russian Symposium on Physical Sciences in Microgravity, Petersburg, Russia, 15—21 June, (1997).
- [7] B. Xiong, Z. M. Tang, W. R. Hu, *Microgravity Sci. Technol.* - 2(1993), 131.
- [8] N. O. Young, J. S. Goldstein, M. J. Block, *J. Fluid Mech.*, 6(1959), 350.