

# 过冷金属熔体的临界形核率确定\*

坚增运 常芳娥 严文

(西安工业学院材料科学与工程系, 西安 710032)

杨根仓 周尧和

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘要** 将热力学因素和动力学因素对金属临界形核率的影响统一起来,建立了匀质形核和异质形核的临界形核率方程. 结果表明:匀质形核的单位体积临界形核率  $I_v^*$  与金属液的冷却速度和体积的比值 ( $R_c/V$ ) 成正比;异质形核的单位面积临界形核率  $I_s^*$ , 在异质核心的润湿角因子  $f(\theta)$  一定时,与金属液冷却速度和异质核心总表面积的比值 ( $R_c/VS_v$ ) 成正比;在  $R_c/VS_v$  一定时,  $I_s^*$  与  $f(\theta)^{0.53}$  成反比;单个连续金属熔体中的临界匀质和异质形核率可用一个通式来表示,其值随冷却速度的增大而增大、随润湿角因子  $f(\theta)$  的增大而减小;金属的本身性质差异对临界形核率的影响很小. 得到的理论结果与 Turnbull 对匀质形核临界形核率的推测结果相吻合.

**关键词** 临界形核率 过冷度 冷却速度 异质核心

匀质形核和异质形核的经典理论是 Turnbull 在 50 年代创立的,该理论表述了形核率与金属本身特性、金属过冷度及金属液中异质核心特性之间的关系<sup>[1]</sup>. 对金属形核过程具有直接意义的是金属发生形核时的形核率即临界形核率. 根据临界形核率不仅可对金属的有关物理参数和液态金属中异质核心的特性进行确定<sup>[2~6]</sup>,而且也可对金属的形核过程进行控制<sup>[7,8]</sup>. 最先对金属的临界形核率作出估计的是 Turnbull,他认为直径为 50  $\mu\text{m}$  液态金属颗粒的临界匀质形核率为  $10^{-1\pm 1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[1]</sup>. Turnbull 方法的不足之处一是缺乏理论依据、二是没有考虑工艺因素对形核过程的影响,其估计结果是否正确目前还不能从理论进行证明. 对临界形核率进行确定的另一种方法是估算法<sup>[4~8]</sup>,此方法的依据是下面 2 个公式,即:  $I_v^*$  (临界匀质形核率)  $\times V$  (液态金属体积)  $\times t$  (形核时间) = 1 或  $I_s^*$  (临界异质形核率)  $\times S$  (异质核心的表面积)  $\times t$  (形核时间) = 1. 根据上面 2 个公式可分别对临界匀质形核率和临界异质形核率进行计算. Willnecker 根据上面公式计算出体积为  $8 \times 10^{-8} \text{ m}^3$  铁基合金的临界匀质形核率为  $10^{5.48} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[5]</sup>. 这一方法虽有理论依据,但公式中没有考虑形核率随过冷度即形核时间的变化,而形核率随过冷度的增大是以指数关系增大的<sup>[1]</sup>. 所以,与临界形核率所对应的有效形核时间要比上面公式中所指的形核时间小得多,故实际临界形核率比由上面公式计算得到的临界形核率要大得多.

1998-12-30 收稿,1999-04-12 收修改稿

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:59601011)

本文的主要目的是:通过对热力学因素和动力学因素影响金属临界形核率规律的理论研究,建立临界形核率随金属本身物理化学性质、金属液中异质核心的特性及金属液的体积和冷却速度变化的理论关系。

## 1 均匀形核的单位体积临界形核率

若金属熔体的体积为  $V$ 、冷却速度为  $R_c$ ,则熔体中形成 1 个晶核时的过冷度  $\Delta T^*$  可用下式计算:

$$1 = \int_0^{\Delta T^*} I_v V \frac{1}{R_c} d\Delta T, \quad (1)$$

式中  $\Delta T$  为熔体过冷度,  $I_v$  为均匀形核的单位体积形核率。

$I_v$  可表示为如下形式<sup>[1]</sup>:

$$I_v = A_v \exp\left[-\frac{\Delta G_A}{k(T_m - \Delta T)}\right] \exp\left[-\frac{\alpha \sigma^3 T_m^2}{k \Delta H_v^2 (T_m - \Delta T) \Delta T^2}\right], \quad (2)$$

式中  $A_v$  为常数 ( $A_v = 10^{41 \pm 1} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\Delta G_A$  为扩散活化能,  $\alpha$  为晶核形状因子(对球状晶核,  $\alpha = 16\pi/3$ ),  $\sigma$  为固/液界面能,  $T_m$  为金属的熔点,  $k$  为 Boltzmann 常数,  $\Delta H_v$  为金属的结晶潜热. 式中的积分项与图 1 形核率曲线上阴影部分的面积有关,但此面积无法直接求出. 为此在图 1 形核率曲线上过冷度为  $\Delta T^*$  处作  $I_v$  曲线的切线,由于切线左边阴影部分的面积与切线右边阴影部分的面积相比较小;加之此面积的变化对过冷度的影响很小,可以算出此面积变化 50% 时,过冷度只会改变 0.28%. 故可用切线右边阴影部分的面积代替整个阴影部分的面积,即

$$1 \approx \int_{\Delta T_0^*}^{\Delta T^*} \frac{dI_v}{d\Delta T} \Big|_{\Delta T = \Delta T^*} (\Delta T - \Delta T_0^*) V \frac{1}{R_c} \cdot d\Delta T = \frac{1}{2} V (\Delta T^* - \Delta T_0^*)^2 \frac{1}{R_c} \frac{dI_v}{d\Delta T} \Big|_{\Delta T = \Delta T^*}. \quad (3)$$

由图 1 得

$$\frac{dI_v}{d\Delta T} \Big|_{\Delta T = \Delta T^*} = \frac{I_v^*}{\Delta T^* - \Delta T_0^*}. \quad (4)$$

对(2)式求导得

$$\frac{dI_v}{d\Delta T} \Big|_{\Delta T = \Delta T^*} = \left[ \frac{(2 - 3\xi^*)\psi}{(1 - \xi^*)^2 \xi^{*3} T_m} - \frac{\phi}{(1 - \xi^*)^2 T_m} \right] I_v^*, \quad (5)$$

其中  $\xi^* = \frac{\Delta T^*}{T_m}$ ,  $\psi = \frac{\alpha \sigma^3}{k \Delta H_v^2 T_m}$ ,  $\phi = \frac{\Delta G_A}{k T_m}$ .

式中  $I_v^*$  为均匀形核的单位体积临界形核率,

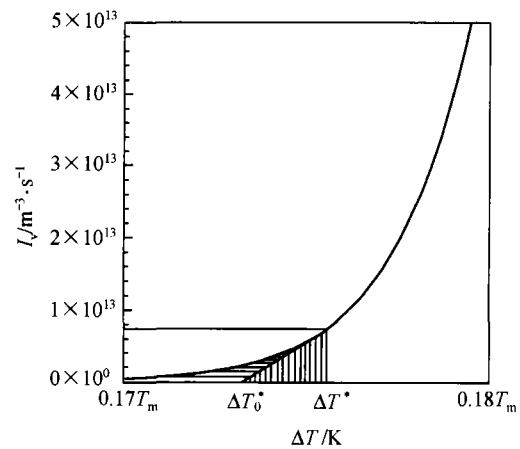


图 1 Cu 的均匀形核率曲线

$$I_v^* = A_v \exp\left(-\frac{\phi}{1-\xi^*}\right) \exp\left[-\frac{\psi}{(1-\xi^*)\xi^{*2}}\right]. \quad (6)$$

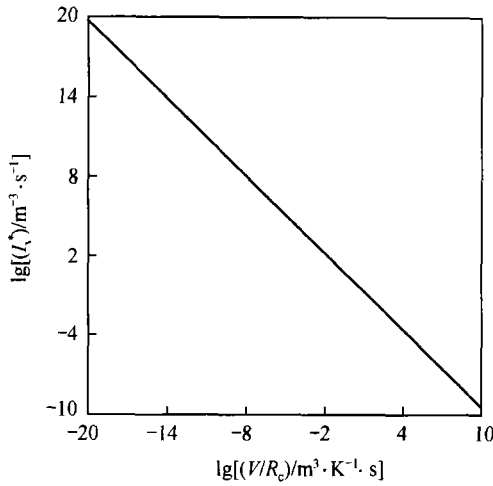


图 2  $V/R_c$  对 Cu 单位体积临界匀质形核率的影响  
遵循下面规律

$$\lg(I_v^*) + \lg(V/R_c) = c_v, \quad (8)$$

即

$$I_v^* = 10^{c_v} \frac{R_c}{V}, \quad (9)$$

式中  $c_v$  为常数. 表 1 列出了对几种金属  $c_v$  和  $10^{c_v}$  值的计算结果. 由此看出几种常见金属的  $c_v$  和  $10^{c_v}$  值分别在  $-0.08$  到  $0.099$  之间和  $0.83$  到  $1.26$  之间变化. 不同金属  $c_v$  和  $10^{c_v}$  值的差异不大. 这说明, 不同金属的本身性质差异对其临界匀质形核率的影响很小.

表 1 几种金属的  $c_v$  和  $10^{c_v}$

	Cu	Au	Ag	Al	Fe	Ni
$c_v$	0.035	0.008	0.055	0.099	0.072	-0.080
$10^{c_v}$	1.08	1.02	1.13	1.26	1.18	0.83

(9)式的意义是, 根据此式能直接确定给定凝固条件(即  $V$  和  $R_c$  已知)下, 金属匀质形核时的单位体积临界形核率  $I_v^*$ , 将求得的  $I_v^*$  代入(6)式或(7)式, 可以预测金属在给定凝固条件下匀质形核时的过冷度.

## 2 异质形核的单位面积临界形核率

异质形核过程不仅受熔体体积  $V$ 、冷却速度  $R_c$  的影响, 而且也受熔体中有效异质核心与熔体的润湿角因子  $f(\theta)$  ( $f(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4$ ) 及单位体积熔体中有效异质核心表面积  $S_v$  的影响. 用  $A_s$  ( $A_s = 10^{31 \pm 1} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  [1]) 和  $\psi f(\theta)$  分别取代单位体积匀质形核率  $I_v$  中的  $A_v$  和  $\psi$ , 可得单位面积异质形核率  $I_s$ . 用  $I_s$  和  $S_v V$  取代(1)式中的  $I_v$  和  $V$ , 采用与对匀质形核过程相类似的处理方法, 可得到 2 个分别与(6)、(7)式相对应的方程, 即

根据(3)~(5)式得

$$I_v^* = \frac{2R_c}{T_m V} \frac{(2 - 3\xi^*)\psi - \phi\xi^{*3}}{(1 - \xi^*)^2 \xi^{*3}}. \quad (7)$$

联立(6)式和(7)式, 消去  $\xi^*$ , 可得到  $I_v^*$  与  $V/R_c$  之间的隐含关系式. 但从隐含关系式中并不能看出  $I_v^*$  随  $V/R_c$  变化的特征, 所以得到  $I_v^*$  与  $V/R_c$  之间的隐含关系式并无什么实际意义. 要看出  $I_v^*$  随  $V/R_c$  变化的特征, 必须做出  $I_v^*$  随  $V/R_c$  的变化曲线. 将金属的有关物理参数代入(6)、(7)式, 用 Graftool 软件可以作出  $I_v^*$  随  $V/R_c$  的变化曲线. 图 2 表示出了用 Graftool 软件做出的 Cu 的  $\lg(I_v^*)$  随  $\lg(V/R_c)$  的变化关系. 图示结果说明  $\lg(I_v^*)$  随  $\lg(V/R_c)$  的增大而线性减小, 并

$$I_s^* = A_s \exp\left(-\frac{\phi}{1-\xi^*}\right) \exp\left[-\frac{\psi f(\theta)}{(1-\xi^*)\xi^{*2}}\right], \quad (10)$$

$$I_s^* = \frac{2R_c}{T_m S_v V} \frac{(2-3\xi^*)\psi f(\theta) - \phi\xi^{*3}}{(1-\xi^*)^2 \xi^{*3}}. \quad (11)$$

式中  $I_s^*$  为异质形核的单位面积临界形核率。

图 3 表示根据 (10)、(11) 式, 用 Graftool 软件作出的不同  $f(\theta)$  下, Cu 的  $\lg(I_s^*)$  随其  $\lg(S_v V/R_c)$  的变化曲线. 图示结果说明在  $f(\theta)$  一定时,  $I_s^*$  随  $S_v V/R_c$  的变化具有与  $I_v^*$  随  $V/R_c$  的变化相同的规律, 即  $I_s^*$  随  $S_v V/R_c$  的增大而减小, 并遵循下面规律

$$\lg(I_s^*) + \lg(S_v V/R_c) = c_s, \quad (12)$$

即 
$$I_s^* = 10^{c_s} \frac{R_c}{S_v V}, \quad (13)$$

式中  $c_s$  为常数. 表 2 列出了对几种金属  $c_s$  及  $10^{c_s}$  值的计算结果. 由此看出在  $f(\theta)$  一定时, 不同金属的  $c_s$  和  $10^{c_s}$  值相差不大. 但对同一金属来说, 其  $c_s$  和  $10^{c_s}$  值是随  $f(\theta)$  的减小而明显增大的. 对其进行回归分析, 发现金属的  $c_s$  与  $f(\theta)$  之间遵循下面回归方程

$$c_s = c_s^0 - m \cdot \lg[f(\theta)], \quad (14)$$

式中  $c_s^0$  为  $f(\theta) = 1$  时金属的  $c_s$  值,  $m$  为回归系数. 几种常见金属的  $m$  值如表 2 所示. 可以看出金属的  $m$  值在 0.51 到 0.54 之间变化, 不同金属的  $m$  值相差很小. 不同金属的  $c_s$ ,  $10^{c_s}$  及  $m$  值的差异不大. 这说明, 不同金属的本身性质差异对其单位面积临界异质形核率的影响也很小.

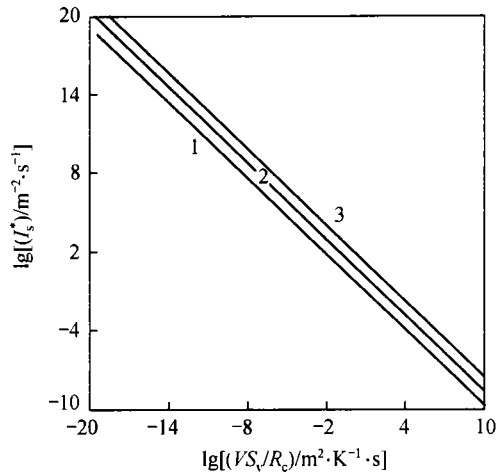


图 3  $S_v V/R_c$  对 Cu 单位面积临界异质形核率的影响

1,  $f(\theta) = 1$ ; 2,  $f(\theta) = 10^{-2}$ ; 3,  $f(\theta) = 10^{-4}$

表 2 几种金属的  $c_s$ ,  $10^{c_s}$  及  $m$  值

	Cu	Au	Ag	Al	Fe	Ni	
$c_s$	$f(\theta) = 1$	0.08	0.05	0.10	0.18	0.13	-0.01
	$f(\theta) = 10^{-1}$	0.65	0.60	0.65	0.72	0.64	0.50
	$f(\theta) = 10^{-2}$	1.15	1.10	1.19	1.25	1.15	1.01
	$f(\theta) = 10^{-3}$	1.56	1.62	1.73	1.78	1.66	1.52
	$f(\theta) = 10^{-4}$	2.07	2.12	2.28	2.33	2.17	2.03
$10^{c_s}$	$f(\theta) = 1$	1.2	1.12	1.26	1.51	1.35	0.98
	$f(\theta) = 10^{-1}$	4.47	3.98	4.42	5.20	4.38	3.17
	$f(\theta) = 10^{-2}$	14.12	12.60	15.49	17.94	14.21	10.23
	$f(\theta) = 10^{-3}$	36.31	41.69	54.30	60.68	46.09	33.21
	$f(\theta) = 10^{-4}$	117.49	131.83	190.36	213.10	149.53	107.5
$m$	0.54	0.53	0.54	0.54	0.51	0.51	

将(14)式代入(13)式可得金属单位面积临界异质形核率的一般方程为

$$I_s^* = \frac{10^{c_s}}{f(\theta)^m} \frac{R_c}{S_v V} \quad (15)$$

金属熔体中有效异质核心的润湿角因子  $f(\theta)$  及其在单位体积中的表面积  $S_v$  一般是未知的. 但只要能测出给定凝固条件下金属熔体的过冷度, 就可分别根据(15)、(11)式或(10)、(15)式求出给定熔炼工艺条件下的  $f(\theta)$  和  $S_v$  [9]. 知道了  $f(\theta)$  和  $S_v$ , 可用(15)式预测金属熔体在不同  $R_c$  和  $V$  条件下的单位面积临界异质形核率  $I_s^*$ , 并进而根据(10)式预测金属熔体在不同  $R_c$  和  $V$  条件下的过冷度.

### 3 讨论

若将单个连续金属熔体中的临界形核率用  $R_n$  表示, 则可分别根据(9)、(15)式, 得到单个连续金属熔体中的临界匀质形核率  $R_{nv}^*$  和临界异质形核率  $R_{ns}^*$  为:

$$R_{nv}^* = I_v^* V = 10^c R_c, \quad (16)$$

$$R_{ns}^* = I_s^* V S_v = \frac{10^{c_s}}{f(\theta)^m} R_c. \quad (17)$$

如前所述, (16)式中的常数项  $10^c$  和(17)式中的常数项  $10^{c_s}$ , 对不同金属来说相差不大, 且都在 1 附近变化. 若将其取为 1, 并将  $m$  ( $m = 0.51 \sim 0.54$ ) 取为 0.53, 则单个连续金属熔体中的临界匀质和异质形核率可用一个通式表示为

$$R_n^* = \frac{R_c}{f(\theta)^{0.53}}, \quad (18)$$

式中  $R_n^*$  的单位为  $s^{-1}$ .  $f(\theta) = 1$  时为匀质形核;  $f(\theta) < 1$  时为异质形核.

(18)式说明, 单个连续金属熔体中的临界匀质形核率只与液态金属的冷却速度有关, 而单个连续金属熔体中的临界异质形核率不仅与液态金属的冷却速度有关, 而且也与异质核心的润湿角因子  $f(\theta)$  有关. 所以, 只要知道液态金属的冷却速度, 就可计算出单个连续金属熔体中的临界匀质形核率; 而要计算单个连续金属熔体中的临界异质形核率, 则不仅要知道液态金属的冷却速度, 而且也要知道异质核心的润湿角因子  $f(\theta)$ .

将 Turnbull 的实验参数 [1] ( $R_c = 0.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $V = 6.5 \times 10^{-14} \text{ m}^3$ ) 代入(18)式, 可计算出单个连续金属熔体中(即一个液体颗粒)的临界匀质形核率  $R_{nv}^*$  为  $10^{-0.3} \text{ s}^{-1}$ , 即  $I_v^*$  为  $10^{12.9} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . 这一计算结果与 Turnbull 所估计的结果 ( $10^{-1} \sim 1 \text{ s}^{-1}$ ) 完全吻合. 将 Willnecker 的实验参数 [5] ( $R_c = 8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $V = 8 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ ) 代入(18)式, 可计算出单个连续金属熔体中的临界匀质形核率  $R_{nv}^*$  为  $10^{0.90} \text{ s}^{-1}$ , 单位体积临界形核率  $I_v^*$  为  $10^8 \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 用(18)式计算的结果比 Willnecker 的估算结果 ( $10^{5.48} \text{ s}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$ ) [5] 要大近 3 个数量级. 如前所述, 这主要是 Willnecker 对  $I_v^*$  计算时, 没有考虑形核率随过冷度即形核时间的变化, 而形核率随过冷度的增大是以指数关系增大的 [11], 与临界形核率所对应的有效形核时间比 Willnecker 计算公式中所指的形核时间要小得多, 故 Willnecker 的计算结果不可避免要比实际结果小.

### 4 结论

(1) 匀质形核的单位体积临界形核率  $I_v^*$  与金属液冷却速度和其体积的比值 ( $R_c/V$ ) 成正

比。异质形核的单位面积临界形核率  $I_s^*$ , 在润湿角因子  $f(\theta)$  一定时, 与金属液的冷却速度和异质核心总表面积之比 ( $R_c/VS_v$ ) 成正比; 在  $R_c/VS_v$  一定时,  $I_s^*$  与  $f(\theta)^{0.53}$  成反比。

(2) 单个连续金属熔体中的临界形核率受金属液冷却速度和金属液中异质核心润湿角的影响, 其值随冷却速度的增大而增大、随润湿角因子  $f(\theta)$  的增大而减小。单个连续金属熔体中的临界匀质和异质形核率可用通式  $R_n^* = R_c \cdot f(\theta)^{-0.53}$  来表示。

(3) 不同金属的本身性质差异对其临界形核率的影响很小。

(4) 本文得到的理论结果与 Turnbull 对匀质形核临界形核率的推测结果相吻合。

### 参 考 文 献

- 1 Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals. J Appl Phys, 1950, 21: 1 022
- 2 Cantor B, Doherty R D. Heterogeneous nucleation in solidifying alloys. Acta metall, 1979, 27: 33
- 3 Glicksman M E, Childs W J. Nucleation catalysis in supercooled liquid tin. Acta metall, 1962, 10: 925
- 4 Mueller B A, Perepezko J H. The undercooling of aluminum. Metall Trans A, 1987, 18: 1 143
- 5 Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher. Containerless undercooling of bulk Fe-Ni melts. Appl Phys Lett, 1984, 45: 615
- 6 Willnecker R, Herlach D M, Feuerbacher. Nucleation in bulk undercooled of bulk nickel-base alloys. Mater Sci Eng, 1988, 98: 85
- 7 Wood R F, Lowndes D H, Narayan J. Bulk nucleation and amorphous phase formation in highly undercooled molten silicon. Appl Phys Lett, 1984, 44: 770
- 8 Devaud G, Turnbull D. Undercooling of molten silicon. Appl Phys Lett, 1985, 46: 884
- 9 坚增运, 常芳娥, 严文, 等. 过冷金属熔体中异质核心的确定. 中国学术期刊文摘-科技快报, 1999, 5: 234