

固-液界面能各向异性对定向凝固 Al-4.5wt.%Cu 合金枝晶形态的影响

王 琴¹, 王玉敏², 刘仲礼²

(1. 河南机电职业学院 机电工程学院, 河南郑州 451191; 2. 烟台大学 核装备与核工程学院, 山东烟台 264005)

摘要: 采用高温梯度定向凝固技术结合现代材料分析方法研究了固-液界面能各向异性对铝合金枝晶生长的影响。结果表明, 当沿(100)晶面上不同晶向, 在Al-4.5wt.%Cu合金中制备出轴向枝晶和退化枝晶; 沿(111)晶面上不同晶向, 制备出轴向海藻晶、倾斜海藻晶和退化海藻晶组织。通过构建界面能各向异性极图发现, 不同枝晶的生长取向与晶面上各向异性强度最高方向一致。不仅拓展了金属合金凝固组织的研究范畴, 而且对轻质金属材料铝合金的组织预测和控制有很好的指导作用。

关键词: 定向凝固; 固-液界面能; 各向异性; 枝晶; 铝合金

枝晶生长是晶体凝固过程中重要的结构形成过程, 它是一个非平衡、自组织演变的物理过程, 受到材料学、物理学、化学、生物学和数学等多学科领域的关注^[1-2]。特别是枝晶作为金属铸造过程中最常见的凝固组织形态, 它的凝固行为对后续第二相析出和形成、凝固缺陷(如偏析、热裂、缩松、气孔和夹杂)等都有着重要影响^[3]。在工程应用领域, 枝晶是金属铸件中最常见的凝固组织, 通常不同功能的金属铸件要有不同的枝晶形态特征, 例如, 航空发动机的涡轮叶片最好为定向凝固单晶枝晶组织, 而超级钢则希望获得细小的全等轴晶组织。因此, 枝晶的凝固生长在金属合金凝固理论中占有核心地位^[4-5]。

关于稳定生长的针状枝晶组织, 已经提出了很多假设和理论^[6-8], 如最大生长速率假设、边缘稳定性判据、微观可解性原理和基于行波叠加的界面波理论等, 这些理论与假设希望能从数学和物理机制上自洽解释试验中枝晶尖端半径、过冷度和生长速率选择的一一对应关系。随着枝晶生长理论研究的发展, 人们逐渐认识到旋转抛物面Ivanstov枝晶解可从宏观角度说明溶质及热扩散对枝晶尖端形态的支配作用, 而线性稳定性理论及微观可解条件则从微观角度阐明了界面能及其各向异性对枝晶尖端稳态生长的作用机制。相应的界面波理论则从多尺度展开法基础上研究枝晶生长可能的数学物理解形态。

越来越多的研究表明, 枝晶的生长与界面能及其各向异性密切相关^[9-10]。界面能各向异性对枝晶生长速度的确定、生长方向的选择以及多样化复杂枝晶形态的相互演化等都有重要影响。因此, 对界面能及其各向异性和枝晶组织间关系的探究从未停止, 这也一直是凝固领域研究所关注的热点^[11-14]。

Akamatsu^[15]等人在 $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ 合金中通过改变 $\langle 100 \rangle$ 晶向与定向凝固温度梯度方向的相对位向, 研究了界面能各向异性对定向凝固界面形貌的影响。当合金的 $\{001\}\langle 100 \rangle$ 晶向接近温度梯度方向时, 凝固体系中界面能各向异性最强, 凝固组织形态为常规枝晶(Regular dendrite), 常规枝晶有稳定的尖端并且具有沿晶体学方向生长的取向序; 当合金的生长平面为 $\{111\}$ 晶面时, 凝固体系中界面能各向异性最弱, 甚至可认为是各向同性, 凝固组织形态为海藻晶(Seaweed), 海藻晶的明显特征是尖端不断劈裂, 没有沿晶体学方向生长的枝晶主干; 当 $\{001\}\langle 110 \rangle$ 晶向接近温

作者简介:

王 琴(1980-), 女, 讲师, 硕士学位, 研究方向为材料加工及金属材料凝固与焊接。E-mail: 564709286@qq.com

通讯作者:

王玉敏, 男, 讲师, 博士。电话: 0532-6903628, E-mail: wangyumin@ytu.edu.cn

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

09-1030-08

收稿日期:

2021-04-16 收到初稿,

2021-05-26 收到修订稿。

度梯度方向时,凝固体系中的择优生长方向 $\langle 100 \rangle$ 相对于温度梯度方向对称分布,凝固组织形态为退化枝晶(Degenerate),退化枝晶是一种“类海藻晶”组织,同样不具有稳定的尖端,被认为是常规枝晶与海藻晶间的过渡态。

在近 $\{111\}$ 晶面, Utter^[16-18]等人采用SCN-ACE和SCN-PEO合金研究了微弱偏离 $\{111\}$ 晶面的取向,发现界面能的变化导致不同类型的海藻晶组织。当合金的生长平面为 $\{655\}$ 晶面,凝固组织为退化海藻晶;当合金的生长平面为 $\{665\}$ 晶面时,凝固组织为稳定海藻晶;当保持这个晶面不变,旋转一定角度后,凝固组织成为倾斜海藻晶。

由此可见,定向凝固过程中通过改变晶体取向,能够改变相对于温度梯度方向的合金界面能各向异性位向,从而对定向凝固枝晶组织形态产生重大的影响。但是上述的结果均采用透明有机物材料,而透明有机物和金属合金有很大的不同,比如界面能各向异性大小存在较大差异,Al-4wt.%Cu合金四阶各向异性强度为 $0.0098^{[19]}$,相应有机物SCN为 $0.0055^{[20]}$,前者为后者的近2倍,对于金属Ni体系,其各向异性因子达到 $0.023^{[21]}$,是有机物SCN的4倍。另外,对于有机物材料系往往忽略六阶界面能各向异性强度,而报道发现六阶界面能各向异性强度会对组织控制发挥出重要的作用^[22-23]。所以有必要探究金属合金系中界面能各向异性与枝晶组织间的关系。

在界面能各向异性作用下的金属合金可能存在新的枝晶生长选择规律,考虑到其作用机制需要进一步明确等问题,本研究拟开展在界面能各向异性作用下的铝合金定向凝固枝晶生长研究。选择定向凝固是因为在该工艺中温度梯度和凝固速率能很好地独立进行

控制,另外,还需要利用快速淬火,因为快速淬火有助于保留固-液界面形态,便于后续枝晶取向转变的探究。本研究有利于我们从本质上认清固-液界面能对铝合金凝固组织的控制作用,如果能建立起界面能各向异性与枝晶形态的凝固生长规律,对轻质金属材料铝合金的凝固组织预测和控制有一定的指导作用。

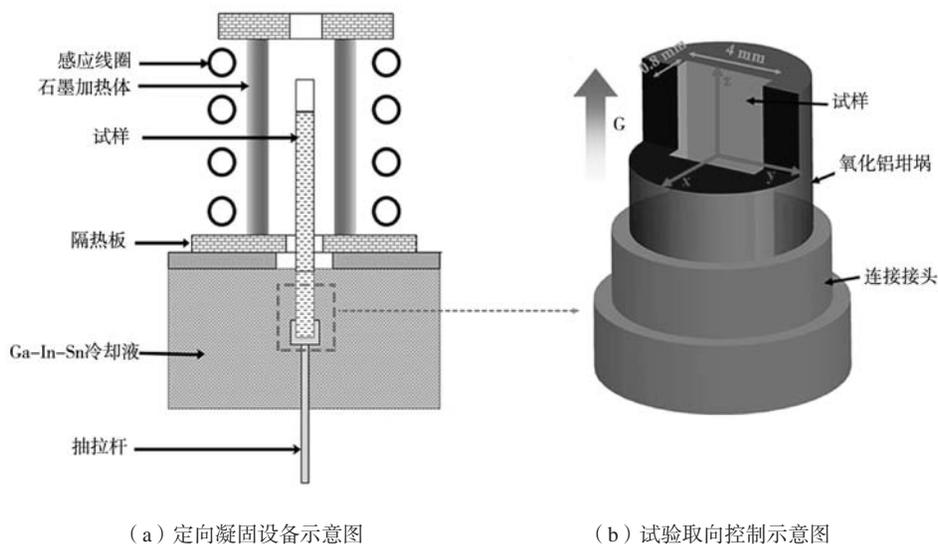
1 试验过程

定向凝固试验是在自制的真空定向凝固炉中进行,如图1a所示。选用Al-4.5wt.%Cu合金为研究对象,这是因为该合金界面能各向异性强度已被准确测量得到,这样本研究结果可与以前的报道结果相比较,也可以通过它来建立新的凝固理论模型。具体的步骤如下。

1.1 选晶法制备 Al-4.5wt.%Cu 单晶

熔配合金采用纯度为99.99% (质量分数)的纯Al和99.99% (质量分数)的纯Cu为原料金属,母合金配制在真空感应熔炼炉中进行,整个熔炼过程在氩气保护氛围下完成,将配置好成分的纯金属原料放入高纯石墨坩埚加热,加热至完全熔化后保温半小时,之后浇入金属铸型内,待合金熔体凝固后得到母合金铸锭。

使用电火花线切割从母合金铸锭上切取直径为16.5 mm的圆柱形试棒作为单晶制备试验原料。然后采用螺旋选晶法制备单晶,所用螺旋选晶器规格为内径17 mm、长度110 mm (不含引晶段和选晶段)。将合金试样加热至900 °C完全熔化后,保温约30 min,按照试验方案设定的速率($1 \mu\text{m/s}$)进行定向抽拉。试验过程中测量液相的温度梯度,约为220 K/cm,根据成



(a) 定向凝固设备示意图

(b) 试验取向控制示意图

图1 定向凝固装置示意图(a)及取向控制示意图(b)

Fig. 1 (a) Directional solidification experiment device; (b) Schematic of three-dimensional crystal orientation determination

分过冷理论判据:

$$V_c = (GD) / \Delta T_0 \quad (1)$$

式中: V_c 为平界面失稳临界转变速率; G 为液相温度梯度; ΔT_0 为合金的结晶温度间隔; D 为液相扩散系数。在凝固速度 $V=1 \mu\text{m/s}$ 时,获得单晶体是平界面组织,以平界面单晶作为籽晶进行后续的外延生长定向凝固试验。

1.2 切割不同取向单晶

将薄板状的籽晶放入方孔 Al_2O_3 陶瓷坩埚来控制初始晶体的三维取向,如图1b所示,方孔对应 $x \times y \times z$ 方向的尺寸分别为 $0.8 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$,采用 (hkl) $[\text{uvw}]_s$ 方式表示晶体的三维取向, (hkl) 晶面平行于 y - z 平面, $[\text{uvw}]$ 晶向偏离 z 方向 δ 角度。为得到期望取向的籽晶,采用旋转定向测试法(Rotating Orientation X-ray diffraction, RO-XRD)^[24]对选晶法制备的单晶体进行三维定向切割,即同时切割出籽晶的 y - z 平面和 z 方向为期望取向。

1.3 籽晶法定向凝固试验

选用尺寸为 $0.8 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 的籽晶,安装在方孔坩埚的底端,然后将坩埚剩余部分用相同成分的母合金填充,将母合金加热至完全熔化,并且籽晶部分熔化,使得籽晶同母合金充分熔合。定向凝固试验是在自制的Bridgman型真空凝固炉中进行,温度梯度经测量约为 220 K/cm ,加热保温约 60 min 后按照试验方案设定的速率进行定向抽拉,抽拉长度达到 50 mm 后淬火,保留住固-液凝固界面。

1.4 表征及测试分析

定向凝固后的合金试样利用电火花线切割进行加工,镶嵌固定后进行机械抛光。试样抛光完成后使用Keller试剂进行金相腐蚀(配比为 $2 \text{ mL HF} + 6 \text{ mL HNO}_3 + 92 \text{ mL H}_2\text{O}$)。利用Olympus TG-3型的激光共聚焦显微镜和Leica DM4000M型光学显微镜进行凝固微观组织的观察、对比和分析。

采用Panalytical型X射线衍射仪对试样的 (100) 、 (110) 和 (111) 晶面取向测量并进行分析。进一步采用Helios G4 CX型聚焦离子/电子双束电镜上附带的ThermoQuasOr电子背散射衍射仪(EBSD)进行取向分析,EBSD系统的工作电压为 15 kV ,分辨率为 1.6 nm ,数据处理软件为牛津仪器公司的Channel 5 HKL。

2 试验结果

2.1 (100) 取向

图2分别为 Al-4.5wt.\%Cu 合金在 $(100)[001]$ 和

$(100)[011]$ 取向不同凝固速度($15 \mu\text{m/s}$ 、 $25 \mu\text{m/s}$ 和 $50 \mu\text{m/s}$)时的纵截面凝固枝晶组织。凝固速度为 $15 \mu\text{m/s}$ 时,如图2a所示,纵截面为树枝状晶,枝晶的生长方向沿着温度梯度方向,二次枝晶臂在一次枝晶主干侧面上形成。继续增大凝固速度到 $25 \mu\text{m/s}$ 和 $50 \mu\text{m/s}$ 时(图2b、c),整个纵截面都是生长方向与定向凝固温度梯度方向平行的枝晶,称之为常规枝晶(Regular dendrite)。从图中还可以看出,枝晶随着凝固速度的增大发生了细化。

当晶体取向转变到 $(100)[011]$ 时,即择优取向 $[001]$ 偏离温度梯度方向达到 45° 时,如图2d-f所示,可以看出在凝固速度为 $15 \mu\text{m/s}$ 、 $25 \mu\text{m/s}$ 和 $50 \mu\text{m/s}$ 时,组织的界面前沿尖端是不稳定的,左右交替劈裂分岔,劈裂的尖端可以继续生长,然后继续劈裂分岔,也可能劈裂的尖端被周围组织的尖端阻挡从而停止生长,这种“类海藻晶”的复杂枝晶形貌,称之为退化枝晶(degenerate)。从图中也可以看出,随着凝固速度的增大,退化枝晶也发生明显细化。

从图2的纵截面枝晶组织结果来看,相同取向不同凝固速度下的枝晶形貌是一致的,所以只对凝固速度为 $15 \mu\text{m/s}$ 的枝晶样品进行分析。图3a为对应枝晶组织的 (100) 和 (110) 极图,并且已标记出 y 和 z 方向。在图3a的 (100) 极图中, $[100]$ 极点均位于极图中心(虚线圆圈),说明纵截面 y - z 平面为 (100) 晶面,并且有一极点位于 z 方向(箭头),说明 z 方向平行于 $[001]$ 晶向,符合初始试验设计。进一步对 (110) 极图进行分析,可知凝固后组织取向确实为 $(100)[001]$ 。

图3b为退化枝晶组织的 (100) 和 (110) 极图, (100) 极图中 $[100]$ 极点也均位于极图中心(虚线圆圈), $[001]$ 和 $[010]$ 两个极点各偏离 z 方向 45° 。 (110) 极图中 $[011]$ 极点位于 z 方向的大圆上(箭头),说明两个 $\langle 001 \rangle$ 方向关于 z 轴对称分布。该极图信息可以说明退化枝晶的取向为 $(100)[011]$ 。同时,该极图足以证明获得的退化枝晶为单晶,尽管退化枝晶尖端不断劈裂分岔,但是其内部仍具有严格的取向序。

2.2 (111) 取向

图4为定向凝固 Al-4.5wt.\%Cu 合金在取向为 $(111)[0\bar{1}1]_s$ ($\delta=0^\circ, 15^\circ, 30^\circ$)时的纵截面淬火组织,凝固速度均为 $15 \mu\text{m/s}$ 。通过图4可知,三种取向不同凝固组织均为海藻晶,因为三种情况下的枝晶组织均没有稳定的尖端,尖端在凝固过程中都是不断地劈裂分岔,但是这三种情况的组织又各有特点。

当晶体的取向为 $(111)[0\bar{1}1]_s$ 时,如图4a所示,海藻晶呈现簇状或者束状,每一簇(束)均不存在稳

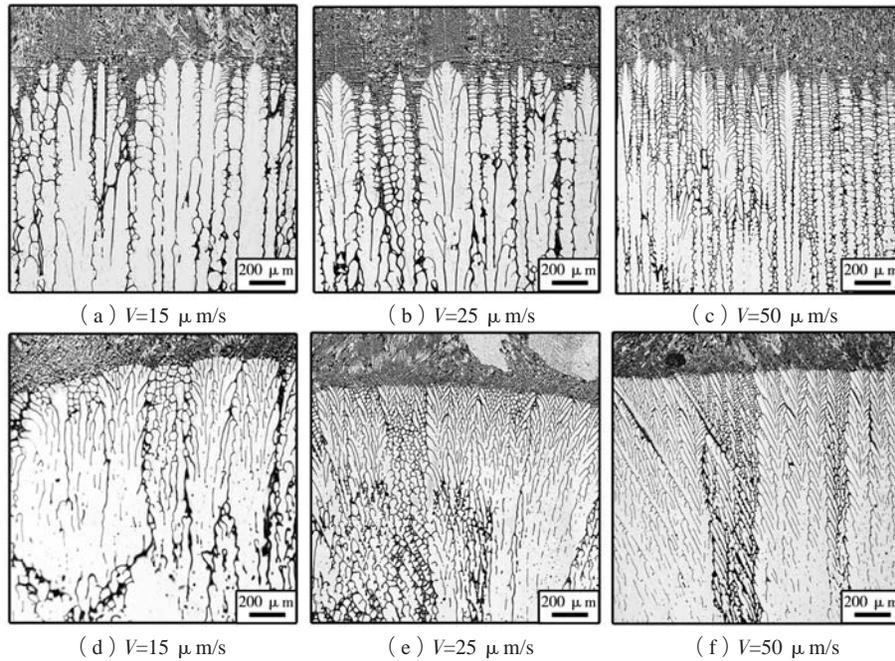


图2 不同取向不同凝固速度时 (15 μm/s、25 μm/s和50 μm/s) Al-4.5 wt.%Cu合金的定向凝固枝晶结果: (a-c) [100] (001)取向; (d-f) [100] (011)取向

Fig. 2 Longitudinal microstructures near the solid-liquid interface of directionally solidified Al-4.5 wt.% Cu alloy at various growth velocities ($V=15, 25$ and $50 \mu\text{m/s}$) with different orientations: (a-c) [100] (001) and (d-f) [100] (011)

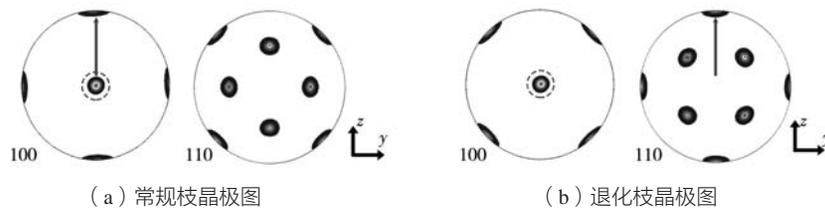


图3 (100)面取向15 μm/s凝固速度时Al-4.5 wt.%Cu合金的(100)和(110)极图

Fig. 3 (100) and (110) pole figures of Al-4.5 wt.%Cu alloy at growth velocity of $15 \mu\text{m/s}$ with orientation of (100) crystal plane

定的尖端，其中图4a中有6簇海藻晶。每一簇（束）的海藻晶具有特定取向，如图中点线所示。这种情形海藻晶的生长取向与温度梯度方向平行，我们称此类组织为轴向海藻晶。但是图4a所示轴向海藻晶是具有生长取向的，这可能与海藻晶内部的界面能各向异性有关。

当晶体的取向为(111) [011]₁₅时，如图4b所示，枝晶组织为另外一种形态的海藻晶，除了改变[011]与定向凝固方向的偏离 δ 外，其生长条件与轴向海藻晶一样。显而易见，尽管海藻晶仍是被分成簇状，但是其生长取向同轴向海藻晶不同，这种海藻晶的生长取向偏离温度梯度方向，并且偏离角度约为15°，我们称这种海藻晶为倾斜海藻晶。从图中还可以发现纵截面左侧的海藻晶偏离温度梯度方向的角度较右侧的小，即左侧海藻晶的生长取向更接近温度梯度方向。这是由于在偏离坩埚壁一侧重新生长出的海藻晶受温度梯度的影响，其生长取向逐渐偏向温度梯度方向。

当继续增大晶体取向角度 $\delta=30^\circ$ 时，使得[011]偏离z轴30°，所得枝晶组织如图4c所示，与轴向和倾斜海藻晶不同，这种情形的海藻晶存在两个方向的生长取

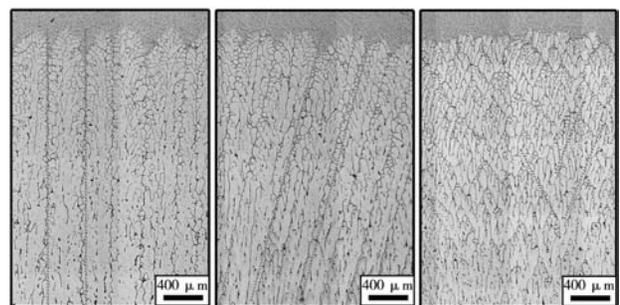


图4 (111)取向15 μm/s凝固速度时Al-4.5 wt.%Cu合金的定向凝固海藻晶结果

Fig. 4 Longitudinal microstructures near the solid-liquid interface of directionally solidified Al-4.5 wt.% Cu alloy at growth velocity of $15 \mu\text{m/s}$ with orientation of (111) crystal plane

向（图4c中虚线已标出），这种枝晶组织被称作为退化海藻晶。退化海藻晶的尖端呈左右对称劈裂，劈裂前尖端会局部变宽。

在图4中的三种类型海藻晶组织，并不能完整“追踪”单簇海藻晶的凝固路径，说明三种不同类型的海藻晶在当前的凝固条件是一种三维形态的组织，但是从二维的金相分析也可以看出三种组织是不同的，这可能是由于改变了取向造成界面能各向异性的变化所引起的。

进一步对上述三种类型的海藻晶组织进行详细的微区EBSD分析，图5所示为对EBSD数据进行处理后得到的（111）和（110）极图结果，可见三种海藻晶（111）极图中均有一个{111}极点位于极图中心，且重合程度较好，表明测试面y-z面平行于（111）晶面。在（110）极图中，三个极点分布在大圆周附近，其中一个极点位于z轴（图5a中箭头已标记），与轴向海藻晶的生长取向一致，即说明轴向海藻晶的生长取向沿着<011>方向。在图5b的（110）极图中，{110}极点投影线方向（箭头标记）与图4b中倾斜海藻晶的生长取向一致，说明倾斜海藻晶沿<110>取向生长。在图5c的（110）极图中，两个{110}极点关于z轴对称分布（箭头标记），每个极点分别偏离z轴30°，（110）极

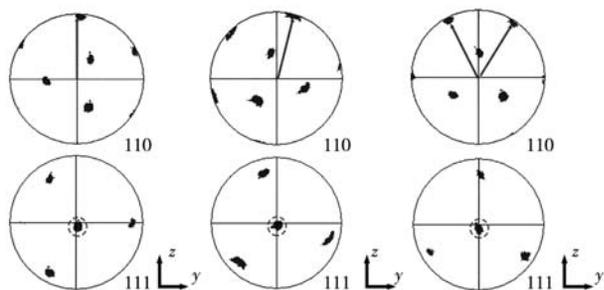


图5 Al-4.5wt.% Cu合金在凝固速度15 μm/s时三种海藻晶组织EBSD测试所得的（110）和（111）极图

Fig. 5 (110) and (111) pole figures of three types of seaweed microstructures for Al-4.5wt.% Cu alloy at growth velocity of 15 μm/s after EBSD analysis

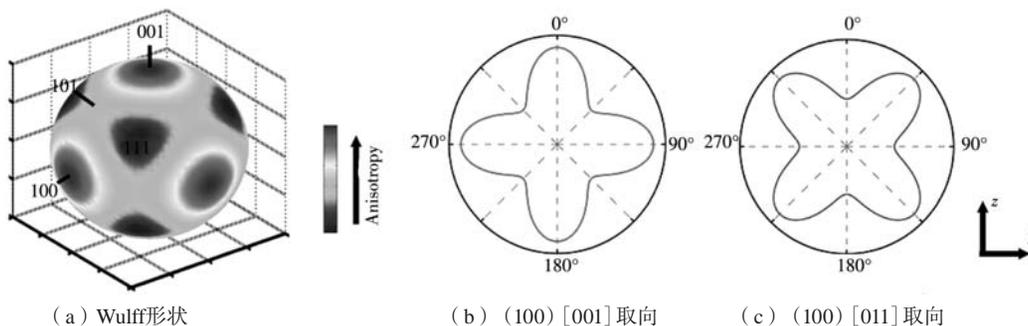


图6 （100）界面能各向异性分析

Fig. 6 Analysis of computed interfacial energy anisotropy of (100) crystal plane

图中的箭头方向与退化海藻晶的生长取向相一致（图4c），说明退化海藻晶的生长取向沿着<011>方向。

3 分析与讨论

3.1 （100）界面能各向异性分析

界面能各向异性对上述枝晶形貌的形成具有决定性作用。通常，立方晶系的界面能 γ_{sl} 可描述为^[25]：

$$\gamma_{sl} = \gamma_0 \left\{ 1 + \varepsilon_1 \left(Q - \frac{3}{5} \right) + \varepsilon_2 \left(3Q + 66S - \frac{17}{7} \right) \right\} \quad (2)$$

式中： γ_0 为平均界面能； ε_1 为四阶界面能各向异性强度； ε_2 为六阶界面能各向异性强度； Q 和 S 分别为晶体取向函数。

$$Q = n_x^4 + n_y^4 + n_z^4 \quad (3)$$

$$S = n_x^2 n_y^2 + n_y^2 n_z^2 + n_z^2 n_x^2 \quad (4)$$

对于立方晶体中（100）面两种晶向的界面能各向异性依次表示为：

$$\begin{bmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi \sin\theta \\ \sin\varphi \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} ((100) [001]) \quad (5)$$

$$\begin{bmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \cos\varphi \sin\theta \\ \sin\varphi \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} ((100) [011]) \quad (6)$$

通常 $\varepsilon_1 > 0$ ， $\varepsilon_2 < 0$ ，当 ε_1 占主导时，晶体沿<100>方向择优生长，而当 ε_2 占主导时，晶体沿<110>方向择优生长。 $\theta \in [0, \pi]$ 和 $\varphi \in [0, 2\pi]$ 分别是极角和方位角。运用分子动力学^[26]计算的Al界面能各向异性参数为 $\gamma_0 = 172.6 \text{ mJ/m}^2$ ， $\gamma_1 = 5.7\%$ 和 $\gamma_2 = -0.37\%$ 。计算了Al的三维界面能的形状，也称为Wulff形状，如图6所示。由图6a可知，<100>方向的界面能最大，<111>方向界面能最小。另外，二维（100）面的界面能在极坐标系中展开，如图6b、c所示，在极坐标系中， $\varphi = 0^\circ$ 方向为z轴方向，可见<100>方向的界面能最大，[110]方向界面能最小。

在（100）[001]取向的界面能，（100）面上

[001]方向平行于热流方向，轴向枝晶的生长方向沿着最大界面能方向。在(100)[011]取向的界面能，两个界面能最大的方向关于温度梯度呈对称分布，界面能相互竞争，使得枝晶组织尖端向左右两侧生长，即导致枝晶组织尖端发生劈裂，从而出现了退化枝晶。由此可以看出，界面能各向异性对枝晶组织有重要影响，枝晶趋向沿界面能最大的<100>方向生长。

3.2 (111) 面界面能各向异性分析

由微区EBSD分析(图5)可知，海藻晶的生长取向与<011>晶向一致，这与定向凝固(111)晶面的界面能密切相关。在(111)晶面界面能各向异性的研究中，设置(111)晶面平行于y-z面，改变该晶面上[011]晶向与z轴间的偏离程度δ。因此，这种旋转可以通过式(7)获得^[27]。

$$\begin{bmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{bmatrix} = [M] \cdot \begin{pmatrix} \cos\varphi \sin\theta \\ \sin\varphi \sin\theta \\ \cos\theta \end{pmatrix} \quad (7)$$

式中：[M]称为旋转矩阵，其表达式见式(8)。

$$[M] = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\cos\delta & \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}\sin\delta \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\delta - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\delta & -\frac{1}{\sqrt{2}}\cos\delta - \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\delta \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\delta - \frac{1}{\sqrt{6}}\cos\delta & \frac{1}{\sqrt{2}}\cos\delta - \frac{1}{\sqrt{6}}\sin\delta \end{bmatrix} \quad (8)$$

给定合金成分后，合金的界面能各向异性强度(ε₁和ε₂)不会变化，换言之Al的三维Wulff形状不变，仍然是<100>方向的界面能最大，<111>方向的界面能最小(图6a)。图7a-c分别是偏离角δ=0°、15°和30°在(111)[011]_δ取向时的二维界面能，可以看出在(111)面有六个局部最大界面能方向，分别对应于<011>晶向。显而易见，在取向(111)[011]_δ(图7a)，即δ=0°时，<011>各向异性方向平行于温度梯度方向，使得轴向海藻晶生长取向平行于温度梯度方

向。在(111)[011]₁₅取向(图7b)时，<011>方向偏离温度梯度方向15°，引起了海藻晶的生长取向发生倾斜。而(111)[011]₃₀取向(图7c)时，<011>方向关于温度梯度方向呈对称分布，导致出现退化海藻晶。

通过上述的界面能各向异性分析可知，六阶各向异性参数ε₂引起(111)面界面能是各向异性的，使得海藻晶的生长取向沿着<110>晶向，从而导致定向凝固(111)晶面出现不同类型的海藻晶组织。

通常，晶体生长择优取向及生长形态选择取决于源自晶体结构的界面能各向异性和外界施加的界面动力学各向异性。为了说明两种各向异性对枝晶生长的影响，Ben-Jacob等人依据Gibbs-Thomson关系提出了一个唯像模型^[27]：

$$T_s = T_m - \frac{T_m}{L} \sum_{i=1, 2} \left[\gamma(\hat{n}) + \frac{\partial^2 \gamma(\hat{n})}{\partial \theta_i^2} \right] \frac{1}{R_i} - \frac{V_n}{\mu(\hat{n})} \quad (9)$$

其中：T_s和T_m分别是界面两侧固相和液相的温度；L为潜热；γ(ĥ)为与取向相关的界面能；R_i为界面在取向θ位置的主曲率半径；V_n为界面在θ位置的法向速度；μ(ĥ)为动力学系数。

该模型不但清楚说明了晶体在界面能项和动力学项极大值方向上生长最快，还揭示了界面能各向异性和动力学各向异性这两种效应的相互竞争关系。

由式(9)同样能够获知，当界面能与界面动力学极大值的方向不一致时，晶体的择优取向就会随着生长速度发生变化，低速时倾向于沿着界面能极大值的方向生长，高速时将沿着动力学系数极大值方向生长，最终结果就是晶体生长的择优方向随着生长速度的变化而变化，即界面动力学各向异性也会造成不同枝晶形态生长(包括复杂枝晶形态)^[28]。而在本研究中选择的凝固速度较低，每种取向向下枝晶择优生长方向与界面能极大值的方向一致，这说明是由界面能各向异性造成了不同形态的枝晶生长。另外，对比相同速度不同取向条件下的枝晶组织结果，发现不同枝晶形态的形成也可以排除速度的影响，因此认为本试验中复杂枝晶形态不是由动力学各向异性所造成的。

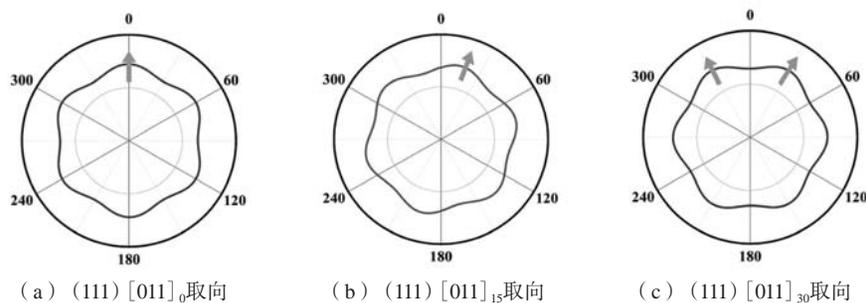


图7 (111)[011]_δ取向界面能各向异性分析

Fig. 7 Graphic illustration of computed interfacial energy anisotropy with orientation of (111) [011]_δ

4 结论

采用高温梯度定向凝固方法 ($G=220\text{ K/cm}$), 以Al-4.5wt.%Cu为试验合金, 通过控制晶体的三维取向, 即控制晶体的界面能各向异性, 成功制备出不同类型的枝晶组织, 特别是包括退化枝晶和海藻晶在内的复杂枝晶组织, 主要研究结论如下:

(1) 定向凝固过程中通过改变(100)晶面上不同晶向获得了轴向枝晶和退化枝晶组织。当晶体取向是(100)[001]时, 界面能最大的方向[001]与定向凝固温度梯度方向平行, 轴向枝晶的生长方向平行于温度梯度方向; 当晶体取向是(100)[011]时, 界面能最大的方向 $\langle 100 \rangle$ 关于温度梯度方向呈对称分布, 界面能

的相互竞争, 使得枝晶尖端不稳定, 尖端交替劈裂, 最终形成退化枝晶。

(2) 当晶体取向是(111)[0 $\bar{1}$ 1]₀时, (111)晶面界面能最大的方向[0 $\bar{1}$ 1]与定向凝固温度梯度方向平行, 轴向海藻晶的生长取向平行于温度梯度方向; 当晶体取向是(111)[0 $\bar{1}$ 1]₁₅时, (111)界面能最大的方向偏离温度梯度方向15°, 海藻晶出现倾斜特征, 并且倾斜角度偏离温度梯度方向约15°; 当晶体取向是(111)[0 $\bar{1}$ 1]₃₀时, 两个界面能最大的方向关于温度梯度方向呈对称分布, 使得海藻晶生长取向左右交替, 最终形成退化海藻晶组织。

参考文献:

- [1] KURZ W, RAPPAZ M, TRIVEDI R. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys. Part II: dendrites from 2001 to 2018 [J]. *International Materials Reviews*, 2021, 66 (1): 30-76.
- [2] WANG L, HOYT J J, WANG N, et al. Controlling solid-liquid interfacial energy anisotropy through the isotropic liquid [J]. *Nature Communications*, 2020, 11 (1): 7.
- [3] ZHAI W, CHANG J, GENG D, et al. Progress and prospect of solidification research for metallic materials [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29 (9): 1953-2008.
- [4] GU C, LU Y, LUO A A. Three-dimensional visualization and quantification of microporosity in aluminum castings by X-ray micro-computed tomography [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 65: 99-107.
- [5] GENG S N, JIANG P, SHAO X Y, et al. Effects of back-diffusion on solidification cracking susceptibility of Al-Mg alloys during welding: A phase-field study [J]. *Acta Materialia*, 2018, 160: 85-96.
- [6] 田梅娟, 坚增运, 海瑞. 金属熔体凝固过程中固-液界面能的计算 [J]. *铸造*, 2021, 70 (1): 38-43.
- [7] FENG L, LU N N, GAO Y L, et al. Phase-field simulation of secondary dendrite growth in directional solidification of binary alloys [J]. *China Foundry*, 2019, 16 (2): 97-104.
- [8] LI L F, ZHANG R J, HU S J, et al. Prediction of mushy zone permeability of Al-4.5wt%Cu alloy during solidification by phase field model and CFD simulation [J]. *China Foundry*, 2019, 16 (5): 313-318.
- [9] WANG Y, LI S, LIU Z, et al. Anisotropy-dependent seaweed growth during directional solidification of Al-4.5%Cu single crystal [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 186: 121-126.
- [10] XING H, DONG X, SUN D, et al. Anisotropic lattice boltzmann-phase-field modeling of crystal growth with melt convection induced by solid-liquid density change [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 57: 26-32.
- [11] TOURET D, SONG Y, CLARKE A J, et al. Grain growth competition during thin-sample directional solidification of dendritic microstructures: A phase-field study [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 220-235.
- [12] LIPPMANN S, SIMON C, ZECHEL S, et al. Determining solid/liquid interfacial energies in Al-Cu by curvature controlled melting point depression [J]. *Acta Materialia*, 2018, 147: 113-121.
- [13] LI X, FAUTRELLE Y, REN Z M. Morphological instability of cell and dendrite during directional solidification under a high magnetic field [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56 (13): 3146-3161.
- [14] LI F G, ZHANG J, DONG Q, et al. In situ synchrotron X-ray studies of the coupled effects of thermal and solutal supercoolings on the instability of dendrite growth [J]. *Materials Characterization*, 2015, 109: 9-18.
- [15] AKAMATSU S, FAIVRE G, IHLE T. Symmetry-broken double fingers and seaweed pattern in thin-film directional solidification of a nonfaceted cubic-crystal [J]. *Physical Review E*, 1995, 51 (5): 4751-4773.
- [16] UTTER B, RAGNARSSON R, BODENSCHATZ E. Alternating tip splitting in directional solidification [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86 (20): 4604-4607.
- [17] UTTER B, BODENSCHATZ E. Dynamics of low anisotropy morphologies in directional solidification [J]. *Physical Review E*, 2002, 66 (5): 11.
- [18] UTTER B, BODENSCHATZ E. Double dendrite growth in solidification [J]. *Physical Review E*, 2005, 72 (1): 6.
- [19] LIU S, NAPOLITANO R E, TRIVEDI R. Measurement of anisotropy of crystal-melt interfacial energy for a binary Al-Cu alloy [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49 (20): 4271-4276.

- [20] WANG L, XIN L, MENG W, et al. Solid-liquid interfacial energy and its anisotropy measurement from double grain boundary grooves [J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69 (1) : 1–4.
- [21] HOYT J J, ASTA M, KARMA A. Method for computing the anisotropy of the solid-liquid interfacial free energy [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 86 (24) : 5530–5533.
- [22] KAVOUSI S, NOVAK B R, ZAEEM M A, et al. Combined molecular dynamics and phase field simulation investigations of crystal-melt interfacial properties and dendritic solidification of highly undercooled titanium [J]. *Computational Materials Science*, 2019, 163: 218–229.
- [23] SUN Y, ZHANG F, SONG H J, et al. Temperature dependence of the solid-liquid interface free energy of Ni and Al from molecular dynamics simulation of nucleation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2018, 149 (17) : 6.
- [24] WANG Y, LI S, LIU Z, et al. Probing the degenerate pattern growth of {100}<011> orientation in a directionally solidified Al-4.5 wt% Cu alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35 (7) : 1309–1314.
- [25] NAPOLITANO R E, LIU S. Three-dimensional crystal-melt Wulff-shape and interfacial stiffness in the Al-Sn binary system [J]. *Physical Review B*, 2004, 70 (21) : 11.
- [26] ASADI E, ZAEEM M A, NOURANIAN S, et al. Two-phase solid-liquid coexistence of Ni, Cu, and Al by molecular dynamics simulations using the modified embedded-atom method [J]. *Acta Materialia*, 2015, 86: 169–181.
- [27] 唐赛. 晶体生长形态选择及原子堆垛的晶体相场法研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2014.
- [28] ASSADI H, OGHABI M, HERLACH D M. Influence of ordering kinetics on dendritic growth morphology [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57 (5) : 1639–1647.

Influence of Solid-Liquid Interfacial Energy Anisotropy on Dendritic Morphology of Directionally Solidified Al-4.5wt.%Cu Alloy

WANG Qin¹, WANG Yu-min², LIU Zhong-li²

(1.School of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Mechanical and Electrical Vocational College, Zhengzhou 451191, Henan, China; 2.School of Nuclear Equipment and Nuclear Engineering, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China)

Abstract:

In this article, by adopting the high temperature gradient directional solidification technology, the influence of interfacial energy anisotropy on the dendritic morphology of Al-4.5 wt.% Cu alloy was studied. The experimental results show that the axial dendrites and degenerate dendrites are identified in the (100) crystal plane with changing the orientation-dependent interfacial energy. In addition, different types of seaweeds, including the axial, tilted and degenerate seaweeds are observed in the (111) crystal plane with changing the crystal orientation. By analyzing the two-dimensional pole figures of the interfacial energy on different crystal planes, it is found that the dendrite is preferred to grow along the orientation of the maxima interfacial energy. These results will deepen our understanding on the dendrite evolution in real metallic alloys and broaden the field of solidification theory.

Key words:

directional solidification; solid-liquid interfacial energy; anisotropy; dendrite; aluminum alloy