

不同凝固条件下共晶 Si 生长界面稳定性及分枝生长

周鹏飞^{1, 2}, 顾伟璐¹, 陆从相¹, 杨书根¹, 孙 瑜²

(1. 盐城工业职业技术学院, 江苏盐城 224005; 2. 盐城工学院 材料科学与工程学院, 江苏盐城 224005)

摘要: 通过OM、SEM、EBSD等技术分析了不同凝固条件下共晶Si的生长行为。结果表明: 共晶Si存在从平界面→胞状晶→树枝晶的转变过程。同一个共晶(团)晶粒的Si相和 α 相都不是单晶体。Al、Si两相共生生长过程中, 共晶 α 可通过重复形核、亚晶界以及小角度晶界来调整生长位向以满足两相耦合生长的要求。

关键词: 共晶Si; 胞状晶; 树枝晶; 耦合生长

作者简介:

周 鹏 飞 (1988-), 男, 博士生, 讲师, 研究方向为高强高韧铸造铝合金。

E-mail: zpfjsyc@126.com

通讯作者:

孙 瑜, 男, 博士, 教授。

E-mail: 947992706@qq.com

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

09-1095-06

基金项目:

2022 年度国家外国专家项目 (G2022014146L);

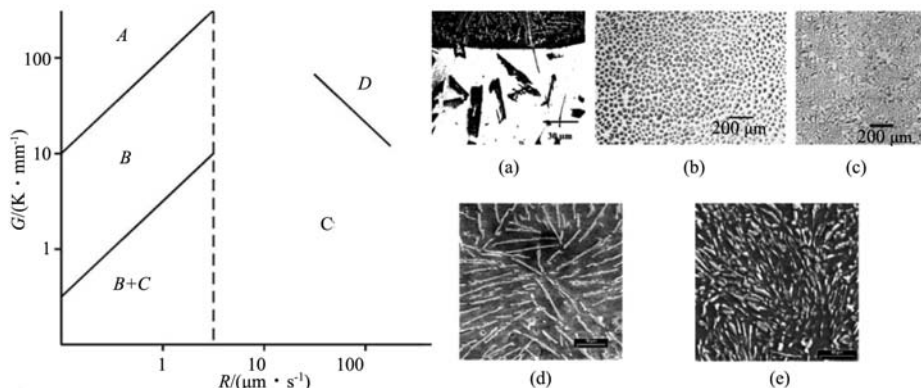
2022 年度江苏省高校基础科学 (自然科学面上项目 (22KJD430011);

江苏省产学研合作项目 (BY2022482, 2021HX-67);

2019 校级自然科学基金项目 (ygy2019-04)。

收稿日期: 2021-10-08 收到初稿, 2022-01-02 收到修订稿。

Al-Si系合金是应用极为广泛的工业合金, Si相形貌对合金组织和性能影响较大。Si晶体属于面心立方晶格, 具有金刚石结构^[1-3]。虽然属于小平面相, 但其{111}密排面的Jackson因子数并不高。由于Si的晶体学特点, 在不同的凝固条件和成分条件下, 会表现出不同的生长行为和形貌特征。应用定向凝固技术, Makhlouf^[4]详细研究了凝固条件(生长速度 R 、温度梯度 G)与Al-Si共晶微观组织的关系, 如图1所示。区域A所对应的组织为图1a, 共晶Si形貌为无规则的厚片(块)状, 生长界面为平直的等温面, 共晶体中的部分Si晶体并不是相互连接的, 其表面包含{111}面的生长孪晶。在区域B, 共晶Si的形貌取决于温度梯度(G), 当 G 接近A区时, 其形貌特征为棒状, 断面为颗粒状, 具有 $\langle 100 \rangle$ 的择优生长方向; 随着温度梯度(G)下降, Si纤维有侧面分枝的倾向, 具有四重对称的特征, 如图1b、c所示。当 G/V 进一步下降转到区域C, 共晶Si呈相互连接无规则的板片状, 即通常铸造条件下共晶Si的形貌特征。当生长速度进一步增大, 达到400~1 000 $\mu\text{m/s}$ 时, 共晶Si由板片状转化为细小的纤维状, 即通常所说的激冷变质。以上研究表明, 凝固条件对共晶Si形貌的影响极为显著。在正常凝固条件下, 未变质共晶Si呈粗大板片状, 凝固速度增加, 共晶Si尺寸减小, 但随着凝固速率的增加, 共晶Si的形貌到底如何演变并对共晶Si生长特征的作用



(a) 区域A; (b)、(c) 区域B; (d) 区域C; (e) 区域D

图1 生长速度及温度梯度与Al-Si合金微观组织关系

Fig. 1 Relationship between microstructure of Al-Si alloy and growth rate with temperature gradient

用未见详细报道,因此本研究主要分析外在凝固条件对共晶Si生长界面稳定性及其分枝的影响。

1 试验材料与方法

试验合金在15 kW坩埚电阻炉中熔制,主要原料:Al-20wt.%Si与工业纯铝($\geq 99.7\text{wt.}\%$),配置Al-10wt.%Si。将配置好的原料放进粘土石墨坩埚,每炉熔体中约3.0 kg。升温至780 $^{\circ}\text{C}$,合金全部熔化后搅拌并静置1 h,于740 $^{\circ}\text{C}$ 加入熔体重量0.4wt.%TR-L-CJ型无毒精炼剂,搅拌、扒渣后,静置20 min后;再加入0.2wt.% TR-L-CJ型无毒精炼剂,搅拌、静置、扒渣,于730 $^{\circ}\text{C}$ 将合金液浇入金属模和底部带有冷铁的倒梯形干砂型试样模中,如图2所示,梯形试样的取样位置如图2b中的A、B、C。

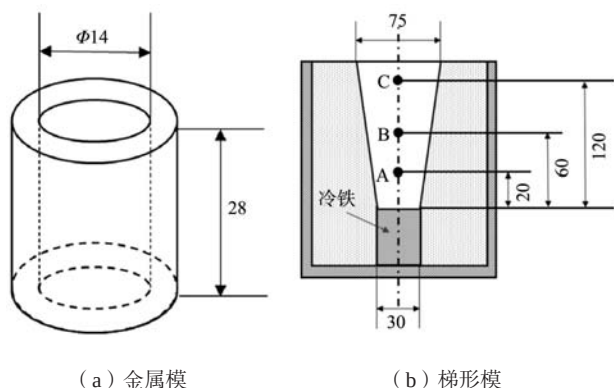


图2 浇注模具
Fig. 2 Mold of pouring

EBSD样品制备的基本过程为:切割厚度为0.3~0.5 mm试样;经过金相砂纸研磨后机械抛光直至观察到清晰的微观组织;最后离子(Ar^+)减薄,电压为4 kV、倾角为 $10^{\circ}\sim 15^{\circ}$ 、时间为1.5~2 h。使用OLYMPUS (BX60M)光学显微镜观察合金金相组织。在Sirion场发射扫描电镜(SEM)观察记录组织三维形貌及EBSD扫描。

2 不同凝固共晶Si的结构形貌

2.1 “胞晶”结构

图3为金属型铸造的样品中共晶Si二维及三维形貌特征。从图3a中可见,共晶Si为细片状,其间距较小,部分共晶Si呈弯曲状及分枝的特征,这是由于金属模冷却速率较高所致,但仍属于未变质的组织。

图3b中共晶Si三维形貌特征,呈板片状,其宽度大约为5 μm ,长度已经超过所观察的视场。但其表面特征已经发生了显著的变化,出现了许多凸出界面的“痘点”,且具有明显棱角特征小面特征,其大小1 μm 左右,间距在1~2 μm 之间,排列较为规则,这完全不同于前面所观察到较为平坦的共晶Si表面。从图3b中矩形区域可以看到,有一些“胞”稍微凸出界面,有较为明显的多角状(棱面)特征,相对较为光滑,这可能与表面受到扰动有关。它们之间存在明显的凹坑,同样较规则地排列,这可能是“胞状晶”亚结构。

从图3b和c中板片状共晶Si表面的特征来看,熔体中生长的小面晶体,其界面稳定性及形貌的变化规律,与连续生长的非小面晶体(如一般的金属)基本一致,并且在平界面上存在胞状晶。平界面遭到破坏时,将出现近于规则分布的痘点,这与界面动力学理论所说的固-液界面的正弦波扰动相似,在波谷处溶质富集,在波峰处溶质稀少;随着成分过冷增大,将形成胞状晶亚结构;进一步增加成分过冷“胞状晶”将转变为树枝晶。胞晶的形成理论中,存在两种观点^[5-6],一种是Glicksman等人的观点,他们认为平界面破坏时,在晶界的两侧先形成条状凸起,然后向周围地区扩展;另一种是Winegard等人的观点,他们认为当平界面破坏时,界面上将同时出现凸起与凹坑,当“成分过冷”进一步增加时,将向枝晶转变。从目前的组织观察来看,与Winegard等人的观点较为一致。

与图3b相比,图3c中板片状共晶Si表面上的分枝已经相当明显,并达到一定的长度(大约在2~3 μm 左右)。尽管是一个样品,由于不同片状Si表面的过冷程

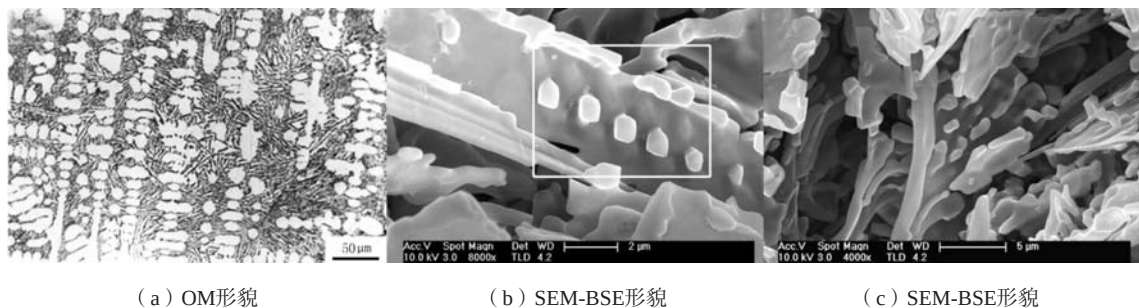
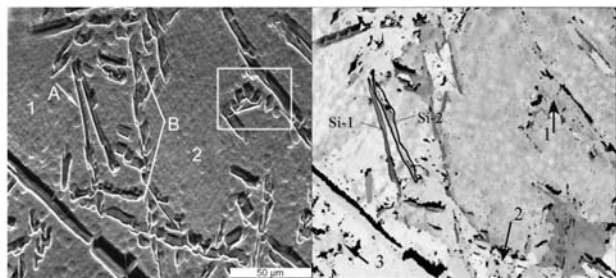


图3 Si晶体表面上的“胞状”结构
Fig. 3 Cellular structure on the Si crystal surface

度不同,其失稳的程度也不同。

图4是金属模铸造合金试样的EBSD扫面图,从图中可见,①将图4a中矩形线框中的共晶区域对应到EBSD Mapping上可以看出,较长的Si片与其分枝的位向差远大于 10° ,而其周围的共晶 α 相有同一位向关系。即它们应该属于同一个共晶(团)晶粒,但Si相主干与其分枝的结晶位向并不相同。同样,图4a箭头A所示的两个小角度分枝,长度均超过 $50\text{ }\mu\text{m}$,它们应该是源于一个Si晶核生长出来的分枝,或是生长过程中形成的分叉,如图4b中圈出来的两个Si片。观察的结果表明,同一个共晶(团)晶粒中Si相不是单晶体。②图4b中箭头所指较长的Si片(对应图4a中A),其两侧应该是与其耦合生长的共晶 α 相,应该同属一个共晶(团)晶粒。但沿着Si片从上向下观察,共晶 α 的位向不断改变,图4a中B为两条白线所指的 α 相,两者之间的位向差大于 60° 。同样,类似于Si相,同一个共晶(团)晶粒 α 相也不是单晶体。③Lu和Hellawell^[7]认为,Al、Si相共生生长时,两相之间不存在高度择优的取向关系,但没有给予充分的证据。从EBSD Mapping上可观察到,图4b中所示的1、2、3箭头处的Si相与 α 相存在较好的界面共格关系。说明两相交替生长中可互为衬底,晶体生长所需要的过冷小;界面的共格度越好,界面能也越低。但从整个视场来看,共格关系较好的两相并不多见。



(a) SEM

(b) EBSD

图4 未变质Al-10%Si二次电子像和对应EBSD取向面扫描图
Fig. 4 SEM image of unmodified Al-10%Si and corresponding EBSD orientation mapping

从图4b的EBSD扫描分析结果表明,滞后的共晶 α 通过在共晶Si上重复形核(或调整自己的生长位向),来保持两相的“耦合”生长关系,这说明在与 α 相耦合生长前,伸入液相中Si片界面上Al原子的浓度分布是不均匀的,势必在固-液(Si相与液相)界面上产生一定的扰动。当冷却速率较慢时(凝固驱动力小, GR 值较小),扰动较弱,界面失稳困难;随着凝固驱动力增加(GR 值增大),加强了突出固-液界面前沿片状共晶Si表面的扰动,界面失稳的倾向增大。因此,在板片Si表面上观察到“胞状晶”特征。

2.2 枝晶组织

除上述胞状结构外,在样品的其他视场中,观察到分枝较为发达的Si枝晶,如图5所示。图5a为高度发达的Si枝晶,两侧的分枝仍然呈棱面特征,并对称于共晶Si主干。图5b为图5a中矩形线框局部放大图,两个细小分枝从板片的侧边(或顶点)凸现出来,尺度大约在 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 左右,其形态可以看成是共晶Si{111}惯习面组成的多面体,符合界面能最小原理^[4, 9]。

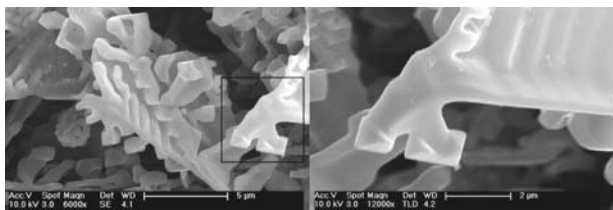


图5 共晶硅Si的形貌和分枝

Fig. 5 Morphology and branching of eutectic Si

一般来说,以小晶面侧向扩展的方式长大的Si晶体是不容易长成树枝晶的。这是因为共晶Si棱角处向前推进,势必为其邻近的密排面侧向扩展提供了原子附着的台阶,而晶体始终由界面能小的原子密排面所包封,是符合降低吉布斯自由能的要求的。当凝固驱动力较大时,可以形成有棱角特征的树枝晶,其界面始终是界面能最小的平面。同样,在大平面上观察到规则的平行纹理,显然不是由于热收缩引起的,进一步显示了小面晶体上间歇式(或周期性)胞状组织特征^[8]。

尽管图3和5为同一样品不同视场的微观组织,但共晶Si的特征显著不同,前者为板片状特征,后者为典型发达树枝晶;但在大平面上均观察到类似“胞状晶”的亚结构。正如前面所讨论的,Si一旦形核后,很快形成以{111}所包围的多面体,晶面上不同位置失稳程度截然不同。显然,这与Si的晶体学特征及局部凝固条件有关。

Chernov^[9-10]基于界面稳定性的动力学判据,引入了晶面生长速率各向异性系数 θ ,针对熔体中生长的小面初生晶体,分析了不同取向晶面生长速度对界面稳定性影响,并做了适当的近似处理,提出了式(1)所示失稳的判据。

$$\frac{G}{V} \leq \frac{mC_L(k_0-1)}{Dk_0} - \frac{\sqrt{2} \frac{L_m}{C_p}}{(\alpha_s + \alpha_L)} \times \frac{\theta}{\mu} \quad (1)$$

式中: G 为温度梯度, K/m ; V 为生长速度, m/s ; m 为液相线斜率, $\text{K}/w_t\%$; C_L 为液相浓度; D 为溶质扩散系数, m^2/s ; k_0 为溶质平衡分配系数; L 为熔化潜热, J/kg ; C_p 为比热容, $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$; α_s 为固相热扩散系数, m^2/s ; α_L 为液相热扩散系数, m^2/s ; μ 为干扰的无量

纲波长。

尽管上式是针对初生小面晶体的界面失稳分析，因未变质的共晶Si是突出固-液生长界面的前沿，因此利用式(1)可以做简单分析。可以看出，对于熔体中非小面晶体生长，其 $\theta = 0$ 时，即退化为组分过冷判据；当 $\theta \neq 0$ ，上式右边变小，界面失稳较为困难，这表明晶体生长的各向异性显著地增加了稳定性。

生长速率各向异性系数 θ 符合式(2)。

$$\frac{1}{V} = \frac{\partial V}{\partial P} \quad (2)$$

式中： V 为生长速率； P 为对某一特定的面偏离的斜率。

因此，生长速率各向异性系数 θ 就是关于某特定面的单位偏离所引起的单位生长速率的变化。尽管对熔体中生长晶体的生长速率各向异性系数还难以确定，但对于Si晶体，因其 $\{111\}$ 面沿 $[111]$ 晶向生长最慢，可推断其生长速率各向异性系数 θ 值最大。因此，在相同的生长条件下，失稳最为困难。这也是在金属模样品中能够观察到胞状亚结构特征的主要原因。

在高的冷却速率下，共晶Si从片状转化为纤维状（即通常所说的急冷变质），由于奇异面面上台阶密度显著增加，转变为非小面生长的界面结构。由式(1)可知，随着凝固驱动力的增加（生长速率 V 增大），即式中右边 G/V 值逐步趋于零。由此看来，对于Si晶体从小面生长转化为非小面生长，同样存在胞状晶。仅仅是急冷变质后，Si枝晶已经形成，无法观察到这种过渡的亚结构，即“胞状晶”。值得指出的是，由于顶点或侧面处的成分条件和热流条件与板片表面

完全不同，界面失稳优先从共晶Si顶点或侧（棱）面开始，更容易观察到Si枝晶。

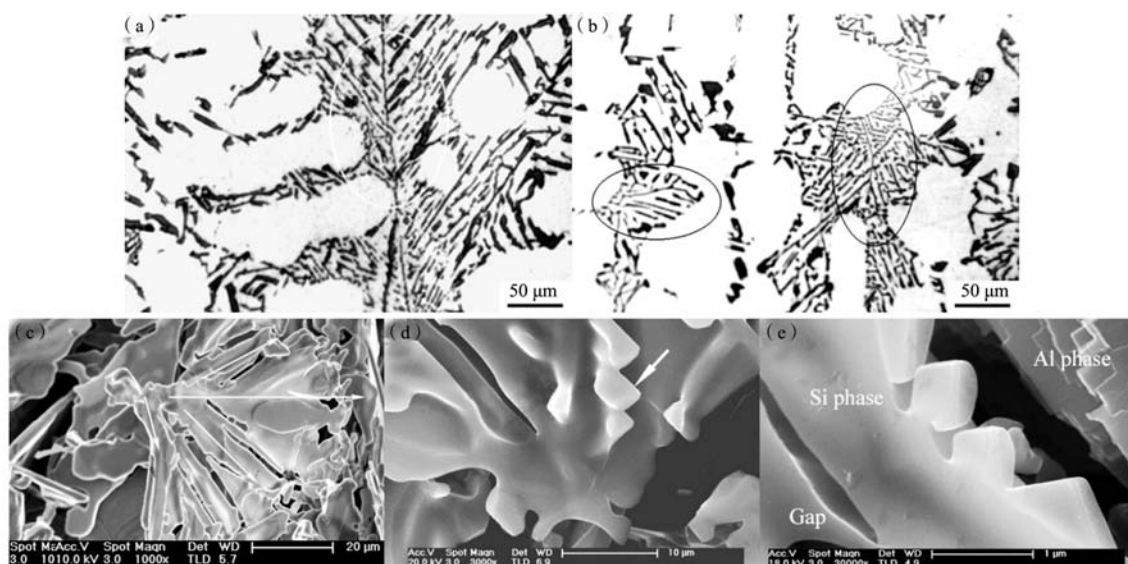
2.3 共晶 Si 分枝特征

共晶Si如何分枝一直是人们极感兴趣的问题，普遍认为，共晶Si的分枝为缺陷机制，晶体的缺陷有利于促进共晶Si分枝。但从金属模样品中观察到，共晶Si的侧面或顶部分枝发达的程度要高于板片的表面，这说明除缺陷机制外，还存在其他分枝机制。因此需进一步分析在凝固驱动力较低的情况下共晶Si的分枝特征。

图6为冷却速率较低的样品中所观察到的共晶Si二维及三维分枝特征。其中图6a、b样品取于梯形模具C处（OM图），图6c、d和e分别取于梯形模具的B和A处（SEM-BSE图）。

由图6a可以看出，共晶Si主要呈细长的针片状，局部Si相为块状；最为显著的特征是一共晶Si主干两侧为对称的Si分枝，形成较为发达的共晶Si树枝晶；同样，从图6b也观察到类似的对称分枝，左侧椭圆形框中共晶Si主干两侧由对称分枝及顶部的分叉组成，而右侧椭圆形线框中，中间一共晶Si主干的两端，可以观察到向外生长的二次分枝。由此可以看出，共晶Si的分枝具有一定的对称性。

图6c、d及e为共晶Si分枝的三维形貌。由图6c可以看出，源于Si晶核形成四叶形放射状分枝，分枝之间有明显的空隙，相邻的分枝可能以搭接或重叠方式生长，就整体特征来看仍旧为板片状，但从其生长的末端可以看出有高次分枝的萌芽，仅仅是没有发育（生长）完整；同样图6d为三叶（或两叶）状，同时板片



(a) (b) 共晶Si光学显微组织；(c)、(d)、(e) 共晶Si扫描电镜图

图6 共晶Si的择优分枝

Fig. 6 Preferred branch of eutectic Si

的边缘及表面出现具有类似“胞状晶”特征的多角形凸缘（图中箭头所示）。可以推断，如果生长条件适当，这些侧面上的凸缘，有可能发展成为新的分枝（板片）。图6e为高倍下所观察的分枝“凸缘”，板片状共晶Si的表面光滑且有一缝隙，整个Si片大小远远超过所观察的视场，但在侧边上可清楚观察到大小仅在 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右，是由惯习面组成的多面体，这与图6b所观察的较为一致。这些“凸缘”随后的长大可能以分枝形式独立生长出去，也可能连接成一板片，如图6c所观察到的板片中间的缝隙。究竟以哪一种方式生长主要取决于凝固驱动力与局部凝固条件。

有关共晶Si分枝特征，文献[11]在定向凝固样品的横断面上观察到多重对称分枝，有四次分枝甚至有八次对称的分枝，目前的观察也表明共晶Si的分枝具有一定的对称性。然而，在正常凝固条件下，很难观察到高度对称的分枝，其原因可能是：（1）当角、棱处的分枝萌芽出现后，其生长按层状台阶生长机制，相邻的分枝可能会“搭接”或“重叠”一起生长，形成小角度分枝或分裂；（2）共晶Si生长具有各向异性特点，使得Si分枝的生长方向与热流的方向并不一致，将导致部分分枝不能充分发展；（3）生长过程形成的晶体缺陷，以及界面前沿的各种干扰等都会导致生长形态的变化。但是在较小范围内，局部对称的分枝较为常见，如图6a所示的分枝。

由于晶核的唯一性及生长的择优性，对于目前所观察到的分枝特征，很难完全以分枝的缺陷机制来解释，因为缺陷的随机性很强，这些都说明了共晶Si的分枝具有择优生长的特征。由Si晶体的晶体学特点可知，如果优先从棱角处优先分枝，有理由推断，适当的生长条件可以形成四次分枝甚至有八次对称的分枝，但能否形成高度对称的Si枝晶，显然与局部凝固条件及生长过程中所形成的晶体缺陷有关。

3 分析与讨论

以上观察表明，小面晶体在熔体中生长，其界面失稳及其分枝都与晶体学特征及凝固驱动力有关。由于Si属于类金属材料（边缘材料），仅 $\{111\}$ 面的杰克逊因子 $\alpha=2.67$ ，为光滑界面，其他两个晶面（ $\{110\}$ 、 $\{100\}$ ）均为粗糙界面。下面根据Si的晶体学特征，进一步分析共晶Si的界面失稳及其分枝行为。

假设Si临界晶核在过冷的纯熔体中长大，以图7来分析 $\{111\}$ 低能面上的过冷分布^[12]。液体过冷到低于熔点 ΔT （总过冷度），而晶体生长的潜热消散到熔体中，界面处的温度为 T_i ，比平衡熔点温度 T_m 过冷的量为 ΔT_k （动力学过冷），从 $\{111\}$ 面的中心A和顶点B作出其热扩散曲线（ ΔT_b ：扩散过冷）。显然由于棱角效应，在角部热扩散得更快，因而在角部的动力学过冷度 ΔT_k 要比平面中心处要大一些。如果整个晶面的动力学过冷度相当于角部的话，晶面的生长应适应最大过冷度，靠近角部先形成生长台阶。当 ΔT 较小，台阶向面中心移动，形成一层新的晶面；当 ΔT 较大时，大平面界面失稳，形成胞状晶亚结构，而顶点及棱角处则可能出现分枝。图3显示的微观组织特征较好地证实了以上分析。

同样，对于合金熔体中棱面晶体的生长，除热扩散影响外，还要考虑传质的影响。则图7中 ΔT_b 代表组分过冷，靠近界面处曲线的斜率则是固-液界面的组分过冷梯度。很显然，棱面晶体的生长动力学作为一个稳定因素而阻碍平界面失稳。对于一般金属晶体（当 $\Delta T_k \approx 0$ ）连续生长，平面界面失稳只是要求组分过冷的梯度非常小；而对于棱面晶体来说，平面界面失稳则要求大的组分过冷梯度。

以上是基于 ΔT 相等，定性地分析了传热及传质条件对棱面晶体界面稳定影响，顶点及棱角处较平面界面处失稳要容易得多。因此，共晶Si在顶点及棱角处优

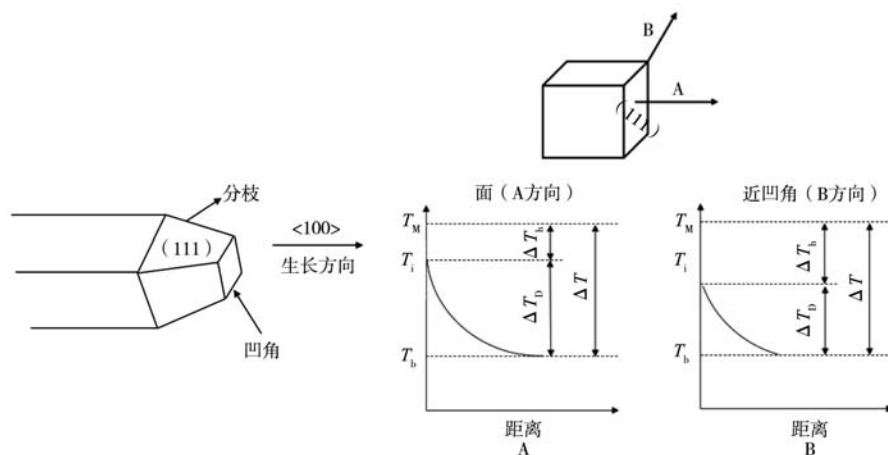


图7 生长界面上角（棱）及面处过冷分配

Fig. 7 Distribution of undercooling at the corner (edge) and plane on the growth interface

先分枝,即:如图5和6所示的微观组织特征。由此可知,共晶Si的分枝可优先发生在角、棱处,但晶体缺陷对分枝及其随后的生长有着较大的影响。

从这里进一步看出,共晶Si的形貌主要是由其晶体学特征及施加的凝固驱动力所决定。

4 结论

(1) 共晶Si二维形貌仍呈长针状,在三维形貌中

观察到共晶Si枝干上存在胞状晶结构,并且胞状晶界面前沿非常光滑。

(2) 共晶Si的形貌受冷却速率影响,在较低的冷却速率下并未观察到胞状晶,提高冷却速率,则胞状晶出现。

(3) Si相与 α 相界面位向差较小,界面位向 $<5^\circ$ 的两相比较少。

参考文献:

- [1] AGUILERA-LUNA I, CASTRO-ROMAN M J, ESCOBEDO-BOCARDI J C, et al. Effect of cooling rate and Mg content on the Al-Si eutectic for Al-Si-Cu-Mg alloys [J]. Mater. Char., 2014, 95: 211-218.
- [2] 刘永勤.冷却速率对Al-Si-Mg合金次生相形成的影响[J].热加工工艺, 2021, 50: 25-29, 34.
- [3] HEGDE S, PRABHU K N. Modification of eutectic silicon in Al-Si alloys [J]. J. Mater. Sci., 2008, 43 (9): 3009-3027.
- [4] MAKHLOUF M M, GUTHY H V. The aluminum-silicon reaction: mechanisms and crystallography [J]. Journal of Light Metals, 2001 (1): 199-218.
- [5] GLICKSMAN A, GLICKSMAN G G. Introduction to the special issue on aging in the Jewish community [J]. Journal of Religion, Spirituality & Aging, 2017, 29: 72-74.
- [6] BELL J, WINEGARD W. Structure of pure aluminum-silicon eutectics [J]. Journal of the Institute of Metals, 1965, 93: 318.
- [7] 薛利文, 周文强. 挤压铸造及热处理对Al-Si系合金组织及性能的影响进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2021 (41): 842-848.
- [8] 陈万春. 空间晶体生长的理论基础[J]. 人工晶体学报, 1994 (z1): 16.
- [9] 姜坤, 赵凯, 林翰. 高强韧Al-Si-Mg合金材料设计与制备[J]. 铸造, 2021 (70): 681-686.
- [10] CHERNOV A A, GUZEV M A. Analytical description of vapor bubble growth in a superheated liquid: a new approach [J]. Doklady Physics, 2020, 65: 405-408.
- [11] UZUN O, YILMAZ F. Correlation of hardness and silicon morphology for Al-Si-Sb alloy [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2018, 63: 467-472.
- [12] FERRO P. Casting and solidification processing [J]. Metals, 2022 (12): 559.

Interfacial Stability and Branch Growth of Eutectic Si Under Different Solidification Conditions

ZHOU Peng-fei^{1,2}, GU Wei-lu¹, LU Cong-xiang¹, YANG Shu-gen¹, SUN Yu²

(1. Yancheng Polytechnic College, Yancheng 224005, Jiangsu, China; 2. School of Material Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224005, Jiangsu, China)

Abstract:

The growth behavior of eutectic Si under different solidification conditions was analyzed by using of OM, SEM, and EBSD. The results show that the eutectic Si has a transformation process from flat interface→cellular crystal→dendritic crystal. The Si phase and α phase in the same grain are not single crystals. During the co-growth process of Al and Si, eutectic α can adjust its growth position to meet the requirements of two-phase coupling growth by repeating nucleation, sub-grain boundary and small-angle grain boundary.

Key words:

eutectic Si; cellular crystal; dendritic crystal; coupling growth