

晶体取向对定向凝固枝晶生长的影响*

王贤斌 林鑫[†] 王理林 白贝贝 王猛 黄卫东

(西北工业大学, 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2012年11月30日收到; 2012年12月31日收到修改稿)

采用类金属透明模型合金丁二腈 -1.0 wt% 乙醇 (SCN-1.0 wt% Eth) 合金, 考察了晶体取向对定向凝固过程中晶粒的平界面失稳孕育时间、枝晶形态演化以及枝晶一次间距的影响. 结果表明, 随着枝晶择优生长方向与温度梯度方向夹角的增大, 晶粒的平界面失稳孕育时间增加, 界面的稳定性增强; 对于不同晶体取向的枝晶形态演化, 枝晶择优生长方向与温度梯度方向夹角越大, 枝晶二次臂不对称生长越严重, 同时, 具有生长优势的枝晶二次臂对相邻枝晶的抑制越强烈; 至于不同晶体取向的枝晶一次间距, 随着枝晶择优生长方向与温度梯度方向夹角的增大, 枝晶一次间距增大.

关键词: 定向凝固, 平界面失稳, 枝晶间距, 晶体取向**PACS:** 81.30.Fb, 81.10.Aj, 81.10.Fq**DOI:** 10.7498/aps.62.108103

1 引言

在定向凝固过程中, 凝固界面形貌通常会经历一个从平界面到胞晶、枝晶的形态转变^[1]. 其中枝晶作为定向凝固过程中典型的单相合金生长形态, 在近几十年来受到了研究者的广泛关注^[2-5]. 特别是枝晶一次间距作为枝晶形态最重要的特征尺度, 已有大量的研究者们对其进行了较为深入的理论和实验研究^[6-10]. 目前描述枝晶一次间距的经典的理论解析模型有 Hunt 模型^[11], Kurz-Fisher 模型^[12] 和 Trivedi 模型^[13]. 尽管目前研究者已经认识到了枝晶通常都是沿晶体特定的择优取向进行生长, 但是上述理论模型和实验研究通常都忽略了晶体取向对枝晶生长过程的影响. 王理林等^[14]通过透明模型合金定向凝固研究, 已经发现晶体取向会明显影响晶粒的平界面失稳行为, 可发展为择优生长枝晶的晶粒的平界面失稳孕育时间和初始扰动波长比演化为倾斜枝晶的晶粒的平界面失稳孕育时间和初始扰动波长小. 同时, 不同平面晶体取向的晶体在定向凝固平界面失稳后还会出现枝晶、退化枝晶、海藻晶等不同的生长形态^[15]. 至今, 关于晶体取向对枝晶生长的影响已经取得了

一定的研究成果. Grugel 和 Zhou^[16] 采用透明合金研究了枝晶生长方向与温度梯度方向之间的夹角对枝晶一次间距的影响, 发现枝晶间距随着抽拉速度与温度梯度之间夹角的增大而增大, 但是他们只是定性地给出相应结论, 而并未与理论模型进行比较. Gandin 等^[17] 通过研究枝晶一次间距与晶体取向关系, 提出了倾斜枝晶一次间距模型. Deschamps 等^[18,19] 采用透明合金研究了生长速度对枝晶生长方向的影响, 发现随着生长速度的增大, 枝晶生长方向会更靠近择优生长方向. Wang 等^[20,21] 在采用溶质梯度矢量模型研究倾斜枝晶生长时, 发现倾斜枝晶的生长方向是由枝晶择优取向与旁侧枝晶间溶质扩散相互竞争所决定. 杨初斌等^[22] 研究了不同取向单晶高温合金定向凝固时的枝晶间距, 发现枝晶间距随着 $\langle 001 \rangle$ 取向偏离角的增加而增加. 总体来说, 虽然目前晶体取向对枝晶生长影响的相关研究已经取得了初步的进展, 但是到目前为止, 研究者对从平界面失稳到实现枝晶稳态生长的整个演化过程中, 晶体取向所起的作用仍然不够清晰, 而这对于理解枝晶的最终演化行为具有重要的影响.

针对以上问题, 本文采用丁二腈 -1.0 wt% 乙醇

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB610402) 和国家自然科学基金 (批准号: 50971102, 50901061) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xlin@nwpu.edu.cn

(SCN-1.0 wt% Eth) 透明模型合金, 选取具有不同取向的三个晶粒, 观察晶粒在二维定向凝固条件下的枝晶生长过程, 以期明晰晶体取向对平界面失稳孕育时间、枝晶形态演化及枝晶一次间距的影响规律.

2 实验方法

实验采用 SCN-1.0 wt% Eth 透明模型合金. 该合金采用纯度大于 99.99% 的丁二腈和纯度大于 99.5% 的乙醇在氩气气氛的手套箱中配制而成. 实验在自制的 Bridgman 水平定向凝固系统中进行, 如图 1 所示. 该系统主要由 Jackson-Hunt 温度梯度平台、显微观察图像采集系统组成. 采用精度优于 0.1 K 的恒温水浴来控制热端和冷端温度. 采用

Nikon AZ100 显微镜对组织形态进行实时观察, 并通过装在显微镜上的 Cool Snap 高分辨率 CCD 以 5 s 的间隔对界面形态进行采集. 为了考察晶体取向对界面形态演化行为的影响, 本文制备了三个不同取向的单晶. 单晶试样盒厚度为 0.15 mm, 每个试样盒内, 单晶的 (100) 晶面皆平行于试样盒表面, 只是每个单晶的晶体取向与试样盒侧壁的夹角不同. 这样, 当试样盒置于 Jackson-Hunt 温度梯度平台时, 晶体的取向也将会与温度梯度方向产生一定的夹角. 每次实验前, 将试样盒放置于平台的固定位置保温 4 h 进行合金均匀化, 并将该位置作为所有实验的起始抽拉位置, 以保证所有实验初始条件的一致性. 实验中, 液固界面处的温度梯度恒定为 5.7 K/mm.

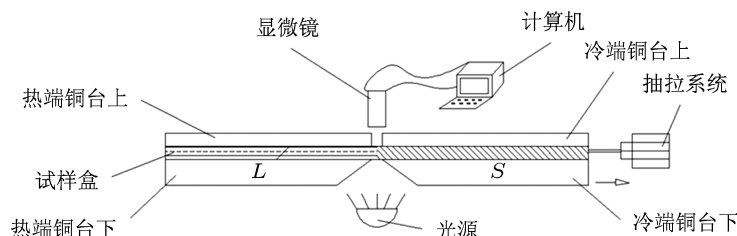


图 1 定向凝固装置示意图

3 实验结果与讨论

3.1 晶体取向对平界面失稳孕育时间的影响

图 2 显示了三个不同取向的晶粒在抽拉速度 $v = 4.43 \mu\text{m/s}$ 下平界面失稳后的枝晶形态. 图 2(a)—(c) 所示的晶粒的择优生长方向与温度梯度

方向的夹角分别为 0° , 18° 和 35° . 由于丁二腈为体心立方晶体, 晶体 $\langle 100 \rangle$ 方向为枝晶择优生长方向^[15], 所以, 这种枝晶生长行为也意味着图 2(a)—(c) 所示的单晶的晶体 $\langle 100 \rangle$ 方向与温度梯度方向夹角 θ_0 也分别为 $\theta_{0a} \approx 0^\circ$, $\theta_{0b} \approx 18^\circ$, $\theta_{0c} \approx 35^\circ$, 其中下标 a, b 和 c 代表与图中对应的相关晶粒. 由于枝晶存在四次对称性, 因此本文定义晶粒择优生长方向与温度梯度夹角的极限为 45° .

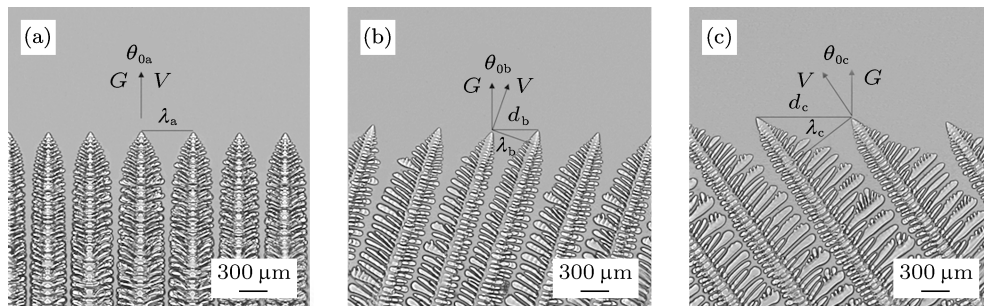


图 2 不同取向晶体定向凝固枝晶的生长形貌

图 3 给出了三个不同取向的晶粒在不同抽拉速度下的失稳孕育时间. 失稳孕育时间以开始抽拉的时间作为计时起点, 将整个界面都出现失稳扰动、且扰动的振幅和波长相当时所对应的时间作

为计时终点^[14]. 从图中可以看出, 三个晶粒的平界面失稳孕育时间都随着抽拉速度的增大而减少. 并且在相同抽拉速度下, $\theta_{0a} \approx 0^\circ$ 的晶粒平界面失稳孕育时间最短, $\theta_{0b} \approx 18^\circ$ 的晶粒次之, $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的

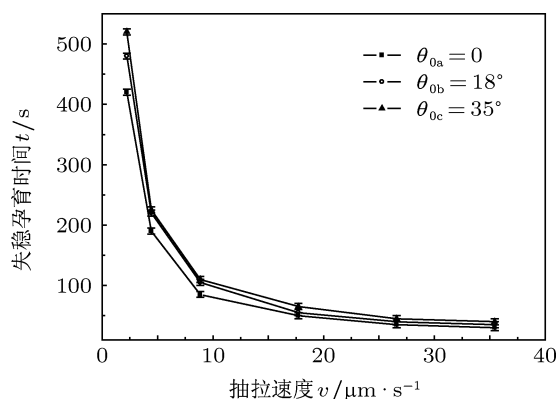


图3 不同取向晶体在不同抽拉速度下平界面失稳孕育时间

晶粒最长. 孕育时间长意味着平界面稳定性好, 实验结果表明, 在相同的实验条件下, $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的晶粒平界面稳定性最好, $\theta_{0b} \approx 18^\circ$ 的晶粒次之, $\theta_{0a} \approx 0^\circ$ 的晶粒稳定性最差. 由此可以得出, 当枝晶择优生长方向与温度梯度方向存在夹角时, 平界面稳定性得到增强, 且随着角度的增加, 平界面越稳定. 假设晶粒在试样盒平面上的固/液界面能可表示为 $\gamma(\theta) = \gamma_0[1 + \varepsilon \cos(4(\theta - \theta_0))]$, γ_0 为界面能的平均值, ε 为界面能各向异性参数大小, θ 为固/液界面法线方向与热流方向之间的夹角, θ_0 为晶轴方向与热流方向之间的夹角. Wang 等^[20] 通过相场模拟定向凝固平界面失稳行为时指出, 平界面失稳孕育时间随着界面能各向异性项 $-\varepsilon \cos(4\theta_0)$ 的增大而增大. 已有实验测得丁二腈的固液界面能各向异性值为 0.5%^[23]. 这样, 本实验选择的三个晶粒界面能各向异性项分别为 $-\varepsilon \cos(4\theta_{0a}) \approx -0.5\%$, $-\varepsilon \cos(4\theta_{0b}) \approx -0.15\%$, $-\varepsilon \cos(4\theta_{0c}) \approx 0.38\%$. 三个晶粒各向异性项的大小关系 $-\varepsilon \cos(4\theta_{0a}) < -\varepsilon \cos(4\theta_{0b}) < -\varepsilon \cos(4\theta_{0c})$, 即 $\theta_{0a} \approx 0^\circ$ 的晶粒界面能各向异性项最小, $\theta_{0b} \approx 18^\circ$ 的晶粒次之, $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的晶粒最大. 因此三个晶粒失稳孕育时间应该是, $\theta_{0a} \approx 0^\circ$ 的晶粒最小, $\theta_{0b} \approx 18^\circ$ 的晶粒次之, $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的晶粒最大, 这与本实验所得结果是一致的. 这样可以得出, 当单晶的 $\langle 100 \rangle$ 晶向与温度梯度方向一致时, 单晶平界面失稳孕育时间最短, 界面不稳定, 而随着单晶的 $\langle 100 \rangle$ 晶向与温度梯度方向夹角的增大, 晶粒平界面失稳孕育时间增长, 界面稳定性增强. 实际上, 作者在前期研究晶体取向对定向凝固平界面失稳行为影响时, 也发现可发展为择优生长枝晶的晶粒的平界面失稳孕育时间和初始扰动波长比演化为倾

斜枝晶的晶粒的平界面失稳孕育时间和初始扰动波长小^[14], 这与本实验结果也是一致的.

3.2 晶体取向对枝晶演化的影响

图4为在抽拉速度 $v = 4.43 \mu\text{m/s}$ 下, 不同取向的单晶平界面失稳后的组织形貌演化. 其中, 图4(a)—(c)为 $\theta_{0a} \approx 0^\circ$ 的晶粒平界面失稳后枝晶形貌演化行为; 图4(d)—(f)为 $\theta_{0b} \approx 18^\circ$ 的晶粒平界面失稳后枝晶形貌演化过程; 图4(g)—(i)为 $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的晶粒平界面失稳后枝晶形貌演化行为. 以上同组照片的时间间隔均为 25 s.

可以看出, 晶粒在平界面失稳后, 并不是在所有位置同时失稳, 而在某几个位置快速形成相比其他位置更为发达的领先枝晶, 如图4(b), (e), (h)所示. 同时可以看到, 由于 $\theta_{0b} \approx 18^\circ$ 的晶粒和 $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的晶粒的晶轴方向与温度梯度方向存在夹角, 使得其枝晶二次臂生长方向比 $\theta_{0a} \approx 0^\circ$ 的晶粒更为趋向温度梯度方向. 致使当枝晶二次臂与温度梯度方向夹角越小时, 二次臂生长优势越大. 从图中可以看出, $\theta_{0b} \approx 18^\circ$ 的晶粒和 $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的晶粒形成了不对称的二次臂, 且偏向界面前沿一侧的二次臂生长优势较大, 即对于 $\theta_{0b} \approx 18^\circ$ 的晶粒, 其左侧的二次臂生长优势较大, 对于 $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的晶粒, 其右侧的二次臂生长优势较大. 这样具有优势的枝晶二次臂与相邻枝晶在生长过程中将发生相互竞争. 具有优势的二次臂在生长过程中会向相邻枝晶间排出溶质, 使得相邻的枝晶一次臂前沿的溶质产生富集, 进而使相邻不具有生长优势的枝晶一次臂生长受到抑制, 如图4(f), (i)所示. 对于 $\theta_{0a} \approx 0^\circ$ 的晶粒, 其领先生长的枝晶一次臂晶轴方向与温度梯度方向一致, 其二次臂垂直温度梯度方向, 使得二次臂生长速度较低, 对相邻枝晶一次臂生长的抑制较弱. $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的晶粒一次臂晶轴方向与温度梯度夹角最大, 其二次臂基本趋向温度梯度方向, 二次臂的生长优势最大, 抑制相邻枝晶生长最为明显, 而 $\theta_{0b} \approx 18^\circ$ 的晶粒的情况介于 $\theta_{0a} \approx 0^\circ$ 的晶粒和 $\theta_{0c} \approx 35^\circ$ 的晶粒之间. 由于枝晶生长主要是沿择优取向生长, 对于丁二腈这样的立方晶系材料, 其枝晶生长的择优取向是 $\langle 100 \rangle$ 晶向. 这样, 从图4可以看出, 晶体的 $\langle 100 \rangle$ 晶向与温度梯度方向夹角增大会导致二次臂的生长方向与温度梯度方向夹角减小, 使得二次臂生长优势会增强, 抑制相邻枝晶的生长, 进而使得枝晶一次间距增大.

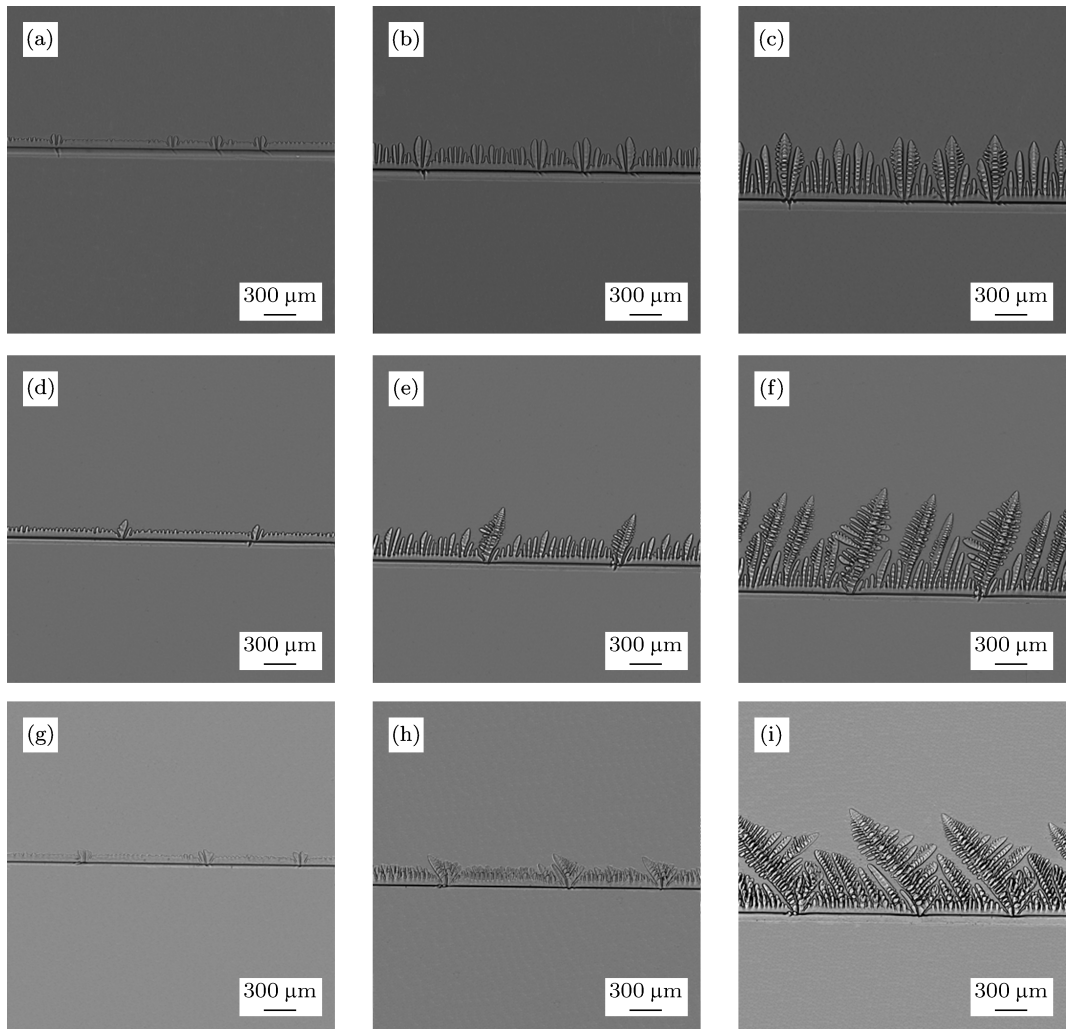


图4 不同取向的单晶平界面失稳后的组织形貌演化

3.3 晶体取向对枝晶一次间距的影响

从图2中可以发现,在同一抽拉速度下,随着单晶 $\langle 100 \rangle$ 方向与温度梯度方向夹角的增大,枝晶一次间距增大. Kurz和Fisher^[12]在K-F尖端半径模型的基础上,将枝晶形状简化为半椭圆形,由此获得:

$$\lambda = 4.3 (\Delta T')^{\frac{1}{2}} \left(\frac{D_L \Gamma}{\Delta T_0 k_0} \right)^{\frac{1}{4}} G^{-\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{4}} \quad (V > V_c/k_0), \quad (1)$$

式中, λ 为枝晶一次间距, $\Delta T'$ 为非平衡结晶温度间隔, D_L 为液相溶质扩散系数, Γ 为 Gibbs-Thomson 系数, ΔT_0 为平衡结晶温度间隔, k_0 为平衡溶质分配系数, G 为温度梯度, V 为凝固速率, V_c 为平胞转变临界速度. 从(1)式中可以看出,对于同一合金,枝晶一次间距主要取决于温度梯度 G 和凝固速率 V , 即 $\lambda \propto G^{-\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{4}}$. 而从图2可以看出,在相同的

温度梯度 G 和凝固速率 V 下,枝晶一次间距会随着单晶 $\langle 100 \rangle$ 方向与温度梯度方向夹角的增大而增大,但是K-F模型未考虑晶体取向对枝晶一次间距的影响.

如果考虑枝晶沿择优取向一次臂的生长速度,则本文中枝晶沿一次臂,也就是晶体 $\langle 100 \rangle$ 方向的生长速度为 $(V/\cos \theta_0)$,枝晶沿晶体 $\langle 100 \rangle$ 方向的温度梯度为 $(G \cos \theta_0)$. 这样修正后,枝晶一次间距可表示为 $\lambda \propto (G \cos \theta_0)^{-a} (V/\cos \theta_0)^{-b}$, 即 $\lambda \propto G^{-a} V^{-b} \cos \theta_0^{-(a-b)}$. 对于大多数合金,枝晶一次间距参数 a 和 b 有较大的差别,但是大多数合金参数 a 大于参数 b ^[24]. 因此可以从 $\lambda \propto G^{-a} V^{-b} \cos \theta_0^{-(a-b)}$ 得知,在温度梯度 G 和抽拉速度 V 不改变的情况下,随着 θ_0 的增大,枝晶一次间距增大,与本实验结果符合. Gandin等^[17]在研究晶体取向对枝晶一次间距的影响时,根据枝晶分

枝机制建立了相应的理论模型

$$\lambda \propto \Delta T_0^a \cdot V^{-b} \cdot G^{-c} \cdot F(\theta_0), \quad (2)$$

而 (2) 式中

$$F(\theta) = 1 + d[(\cos \theta_0)^{-e} - 1], \quad (3)$$

其中, 参数 a, b, c, d, e 均为常数. 本文根据 Gandin 模型将 K-F 模型进行修正, 修正后得到

$$\lambda = 4.3 (\Delta T')^{\frac{1}{2}} \left(\frac{D_L \Gamma}{\Delta T_0 k_0} \right)^{\frac{1}{4}} G^{-\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{4}} \times \{1 + d[(\cos \theta_0)^{-e} - 1]\} \\ (V > V_c/k_0), \quad (4)$$

其中 $d = 0.15$, $e = 8$. 并将实验中所获得的枝晶一次间距结果与修正后的 K-F 模型进行比较, 如图 5 所示.

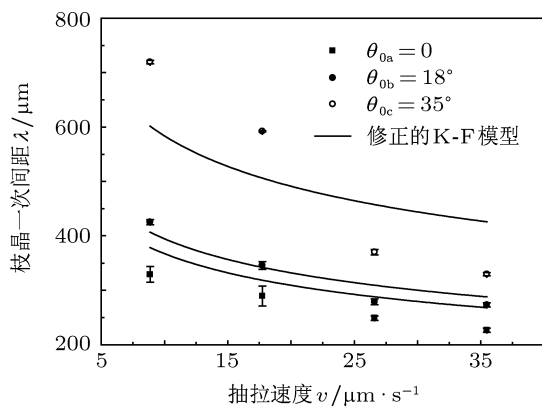


图 5 不同晶体取向的晶粒在不同抽拉速度下的枝晶一次间距

从图中可以发现, 不同取向晶体枝晶一次间距都是随着抽拉速度的增大而减小, 但是在同一抽拉速度下对比不同取向晶粒对应的枝晶一次间距可以发现, 晶粒择优生长方向与温度梯度方向夹角越大, 枝晶一次间距越大. 另外, 可以看到, 实验结果与修正后的 K-F 模型基本符合. 杨初斌等^[21] 在研究 $\langle 001 \rangle$ 取向 DD407 单晶高温合金枝晶间距时, 得出枝晶间距随着 $\langle 100 \rangle$ 取向偏差角的增大而增加, 与实验结果一致.

4 结论

本文采用透明合金 SCN-1.0 wt% Eth, 研究了在温度梯度 $G_T = 5.7 \text{ K/mm}$ 下晶体取向对定向凝固过程枝晶生长的影响, 获得的主要结论如下:

1) 在定向凝固过程中, 平界面失稳孕育时间与晶体取向有关, 随着晶体 $\langle 100 \rangle$ 方向与热流方向夹角的增大, 晶粒的平界面失稳孕育时间增加, 晶粒平界面稳定性增强;

2) 随着晶体 $\langle 100 \rangle$ 方向与热流方向夹角绝对值的增大, 枝晶二次臂不对称生长行为增强, 具有生长优势的枝晶二次臂对相邻枝晶一次臂生长的抑制增强;

3) 随着晶体 $\langle 100 \rangle$ 方向与温度梯度方向夹角的增大, 枝晶一次间距增大. 实验结果与修正后的 K-F 模型符合得较好.

- [1] Trivedi R, Somboonsuk K 1985 *Acta Metall.* **33** 1061
- [2] Kurz W, Fisher D J 1986 *Fundamentals of Solidification* (3rd Ed.) (Switzerland: Trans Tech Publications Ltd) p23
- [3] Billia B, Trivedi R 1993 *Handbook of Crystal Growth* (London: North-Holland) p1007
- [4] Lin X, Li T, Wang L L, Su Y P, Huang W D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3971 (in Chinese) [林鑫, 李涛, 王琳琳, 苏云鹏, 黄卫东 2004 物理学报 **53** 3971]
- [5] Huang W D, Lin X, Li T, Wang L L, Inatomi Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3978 (in Chinese) [黄卫东, 林鑫, 李涛, 王琳琳, Inatomi Y 2004 物理学报 **53** 3978]
- [6] Suk M J, Park Y M, Kim Y D 2007 *Scripta Mater.* **57** 985
- [7] Kaya H, Cadirli E, Keslioglu K, Marasli N 2005 *J. Cryst. Growth* **276** 583
- [8] Hansen G, Liu S, Lu S Z, Hellawell A 2002 *J. Cryst. Growth* **234** 731
- [9] Laxmanan V 1998 *Scripta Mater.* **38** 1289
- [10] Burden M H, Hunt J D 1974 *J. Cryst. Growth* **22** 99
- [11] Hunt J D 1979 *Solidification and Casting of Metals* (London: Metals Society) p35
- [12] Kurz W, Fisher D J 1981 *Acta Metall.* **29** 11
- [13] Trivedi R 1984 *Metall. Trans. A* **15** 977
- [14] Wang L L, Wang X B, Wang H Y, Lin X, Huang W D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 148104 (in Chinese) [王理林, 王贤斌, 王红艳, 林鑫, 黄卫东 2012 物理学报 **61** 148104]
- [15] Utter B, Bodenschatz E 2002 *Phys. Rev. E* **66** 051604
- [16] Grugel R N, Zhou Y 1989 *Metall. Trans. A* **20A** 969
- [17] Gandin C A, Eshelman M, Trivedi R 1996 *Metall. Mater. Trans. A* **27A** 2727
- [18] Deschamps J, Georgelin M, Pocheau A 2006 *Europhys. Lett.* **76** 291
- [19] Pocheau A, Deschamps J, Georgelin M 2007 *JOM* **59** 71
- [20] Wang Z J, Wang J C, Yang G C 2009 *Phys. Rev. E* **80** 052603
- [21] Wang Z J, Li J J, Wang J C 2011 *J. Cryst. Growth* **328** 108
- [22] Yang C B, Liu L, Zhao X B, Liu G, Zhang J, Fu H Z 2011 *Acta Metall. Sin.* **47** 1246 (in Chinese) [杨初斌, 刘林, 赵新宝, 刘刚, 张军, 傅恒志 2011 金属学报 **47** 1246]
- [23] Muschol M, Liu D, Cummins H Z 1992 *Phys. Rev. A* **46** 1038
- [24] Trivedi R, Kurz W 1994 *Acta Metall. Mater.* **42** 15

Effect of crystallographic orientation on dendrite growth in directional solidification*

Wang Xian-Bin Lin Xin[†] Wang Li-Lin Bai Bei-Bei
Wang Meng Huang Wei-Dong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 30 November 2012; revised manuscript received 31 December 2012)

Abstract

Dendrite is a typical pattern in directional solidification, attracting many theoretical and experimental researches. However, the effect of crystallographic orientation on dendrite growth is less considered in these researches. In this paper, using a transparent model alloy SCN-1.0 wt% Eth, the effects of crystallographic orientation on the incubation time of planar interface instability, the dendrital morphological feature, and the primary dendrite spacing in directional solidification are investigated. Three crystal grains with different angles between the dendrite axis direction and thermal gradient direction are chosen in our experimental. The experimental results show that the incubation time of planar interface instability increases with the deviation of dendrite axis from thermal gradient direction, which suggests that the deviation of dendrite axis favors the planar interface stability. And with the increase of deviation angle of dendrite axis, the side branches of dendrite become more asymmetric and the preferred side-branches suppress neighboring dendrite growth. Also it is found that the primary dendrite spacing becomes larger as the angle between the dendrite axis direction and thermal gradient direction increases.

Keywords: directional solidification, planar interface instability, dendrite spacing, crystallographic orientation

PACS: 81.30.Fb, 81.10.Aj, 81.10.Fq

DOI: 10.7498/aps.62.108103

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB610402), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50971102, 50901061).

[†] Corresponding author. E-mail: xlin@nwpu.edu.cn