



正负温度梯度条件下Al-4.5%Cu合金枝晶组织生长机制对比研究

王昕, 王建元, 翟薇*

西北工业大学物理科学与技术学院, 西安 710072

* E-mail: zhaiwei322@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2024-10-11; 接受日期: 2024-12-10; 网络版发表日期: 2025-02-26

国家自然科学基金(批准号: 52088101, 52130405)、国家重点研发计划(编号: 2021YFB3502600, 2021YFA0716301)、陕西省自然科学基金基础研究计划(编号: 2023-JC-JQ-28)和陕西省秦创原“科学家+工程师”队伍建设(编号: 2022KXJ-177)资助

摘要 采用强制定向凝固和自由快速凝固实验技术, 系统研究了Al-4.5%Cu合金在正和负温度梯度下的凝固动力学过程和组织演变规律. 正温度梯度条件下, 固液界面前沿的冷却速率仅为 $1.1 \times 10^{-3} \sim 2.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, 此时组成过冷是主要过冷形式, 其数值低于理论结晶温度间隔78 K. 负温度梯度条件下, 合金液滴冷速随着直径的减小不断升高, 相比正温度梯度提高6个数量级以上, 同时过冷度显著增大, 最大值可达170 K. 恒定正温度梯度下, 初生 α -Al相固液界面形态随生长速度增大发生“平界面—胞晶—枝晶”转变. 随着正温度梯度的提高, 界面转变临界生长速度不断增大, 同时定向生长枝晶的顶端半径缓慢增大, 一次枝晶间距和二次枝晶间距逐渐减小, 其固相溶质浓度始终低于合金原始成分. 负温度梯度作用下, 初生 α -Al相呈现出单点形核定向生长和多点形核等轴生长两种组织形貌. 随着合金液滴直径减小, 生长速度和过冷度的提高使得单点形核的 α -Al相发生“枝晶—胞枝晶—胞晶”组织转变, 而多点形核的等轴枝晶则转变为细小的近球状等轴晶, 两者的一次枝晶长度和二次枝晶间距均不断减小. 在100 K以上过冷度下, α -Al固相实现了无偏析枝晶生长.

关键词 温度梯度, 定向凝固, 固液界面, 深过冷, 快速凝固, 枝晶生长

1 引言

定向凝固和快速凝固技术可以有效调控各类合金的微观结构和宏观性能, 是制备航空航天用先进金属材料的重要途径. 另一方面, 不同生长条件下合金组织形态也是凝聚态物理和金属材料凝固理论的重要研究方向^[1]. 在强制定向凝固过程中, 固液界面前沿液相

呈现正温度梯度分布, 使得晶体沿着热流反方向稳定生长. 通过改变生长速度和温度梯度, 可以调控温度和溶质分布, 进而实现对固液界面生长形貌和特征尺寸的优化控制^[2~5]. 深过冷快速凝固技术包括熔体浸浮、悬浮无容器处理和自由落体等途径^[6~9]. 其中, 落管实验技术将合金熔体分散成许多微小液滴后自由下落, 既有效减少了异质晶核, 也显著提高了冷却速率,

引用格式: 王昕, 王建元, 翟薇. 正负温度梯度条件下Al-4.5%Cu合金枝晶组织生长机制对比研究. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 475–490
Wang X, Wang J Y, Zhai W. Dendrite growth mechanism comparison of Al-4.5%Cu alloy under positive and negative temperature gradients (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 475–490, doi: 10.1360/SST-2024-0269

实现了深过冷和急冷快速凝固过程的集成^[10]. 与定向凝固技术不同的是, 落管条件下的自由快速凝固过程中, 固液界面前沿温度为负梯度. 通过改变合金液滴过冷度可以调节负温度梯度的绝对值, 最终实现对于合金凝固组织晶粒尺寸、偏析程度等凝固特征的调控.

目前, 对于定向凝固理论的研究已经较为完善, 包括判断固液界面稳定性的CS组成过冷理论^[11]和分析其绝对稳定性的M-S理论^[12], 以及描述胞状与枝状晶转变的CDT理论模型^[13,14]. 这为定向凝固过程中的界面形态和特征参数的控制提供了重要的理论依据. 对于快速凝固, Lipton等在LGK枝晶生长模型^[15]的基础上引入了固液界面稳定条件, 从而建立了LKT快速枝晶生长模型^[16], 描述了深过冷条件下枝晶顶端半径与过冷度和生长速度之间的函数关系. Boettinger, Coriell和Trivedi^[17]考虑到溶质截留, 引入了界面动力学过冷度, 进一步完善了LKT/BCT枝晶生长模型.

Al-Cu合金作为一种广泛应用的工程材料, 具有完备的热物性参数, 常作为凝固理论分析的首选合金体系^[18-20]. 本文选择Al-4.5%Cu合金为研究对象, 实现了在正温度梯度条件下的强制定向凝固和负温度梯度条件下的自由快速凝固过程. 目前, 对于Al-Cu合金的研究多集中于正温度梯度下的定向凝固^[21-23], 其深过冷快速凝固相关研究较少. 本文在晶体生长速度 $1\sim 100\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的宽速域范围内, 系统研究了不同正温度梯度下Al-4.5%Cu合金的定向生长规律. 同时, 通过落管实验技术, 深入探索微小合金液滴深过冷快速凝固机制. 对比分析两种凝固条件下初生 α -Al相的凝固组织演变特征, 揭示正、负温度梯度下枝晶生长动力学规律.

2 实验方法

采用Bridgman定向凝固和落管快速凝固实验技术实现Al-4.5%Cu合金在正、负温度梯度条件下的强制和自由凝固. 母合金由高纯Al(99.99%)和Cu(99.99%)熔配. 定向凝固实验中, 将 $\phi 10\ \text{mm}\times 120\ \text{mm}$ 的棒状试样装入石墨坩埚中, 首先抽真空至 $5\times 10^{-3}\ \text{Pa}$, 再反充高纯Ar气至400 Pa, 随后利用高频感应装置加热熔化试样. 在1000 K保温30 min后, 选取110, 150, 200和 $230\ \text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ 四种温度梯度, 以0.1, 1, 2.5, 5, 10, 50和

$100\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 七种生长速度进行定向凝固实验. 为获得固液界面前沿形态, 待定向组织生长稳定后, 快速将试样浸入液态Ga-In-Sn合金实现液淬.

自由落体快速凝固实验在3 m落管中进行. 先将质量约为1.5 g的母合金装入底部开有 $\phi 0.4\ \text{mm}$ 喷嘴的 $\phi 16\ \text{mm}\times 150\ \text{mm}$ 石英试管中, 再把试管安装到落管顶部的高频感应线圈之中. 抽真空至 $5\times 10^{-4}\ \text{Pa}$, 然后反充He(99.999%)和Ar(99.999%)的混合气体($V_{\text{He}}:V_{\text{Ar}}=1:1$)达 $1\times 10^5\ \text{Pa}$. 利用高频感应加热使合金熔化并过热150 K, 保温10~15 s后, 向石英试管中通入高压Ar气, 使大体积液态合金通过试管底部喷嘴分散成大量不同尺寸的微小液滴, 在自由落体过程中实现深过冷快速凝固.

实验结束后, 将定向凝固试样沿纵轴对称切开, 并将落管中快速凝固的合金粒子按照直径大小分组镶嵌. 对抛光之后的合金试样和粒子用3% HNO_3 +6% HF 溶液腐蚀处理. 凝固组织的微观形貌由Lecia DM4000型光学显微镜和Applo300扫描电子显微镜表征, 并通过SISC IAS V8.0金相图像分析软件测定其特征尺度. 溶质分布则采用Oxford INCA Energy 3000型能谱仪(EDS)进行测定.

3 结果分析与讨论

3.1 二种凝固过程与正负温度梯度

图1(a)给出Al-4.5%Cu合金成分点在二元相图^[24]中的位置. 这一合金熔体冷却至922 K时, 初生 α -Al开始形核并生长. 凝固过程在844 K温度下结束. 随着温度进一步降低至788 K, Al_2Cu 相从初生 α -Al相中析出. 最终合金组织由初生 α -Al相枝晶和少量 Al_2Cu 沉淀相组成, 如图1(b)所示.

图1(c)和(d)是定向凝固和自由快速凝固条件下固液界面前沿液相中温度分布示意图. 二者显著区别在于温度梯度 G_L 的方向不同. 定向凝固条件下, 固液界面前沿处为正温度梯度($G_L>0$). 随着液相与固液界面距离 Z 不断增加, 液相实际温度 T_q 逐渐不断升高, 而液相线温度 T_L 则先升高后保持稳定. 在较大的正温度梯度作用下, 由于液相的实际温度 T_q 逐渐高于液相线温度 T_L , 固液界面可以保持平界面生长. 随着正温度梯度 G_L 的减小, 即图中 T_q 曲线的斜率不断降低, 固液界面前沿部分液相区域的实际温度低于液相线温度, 此

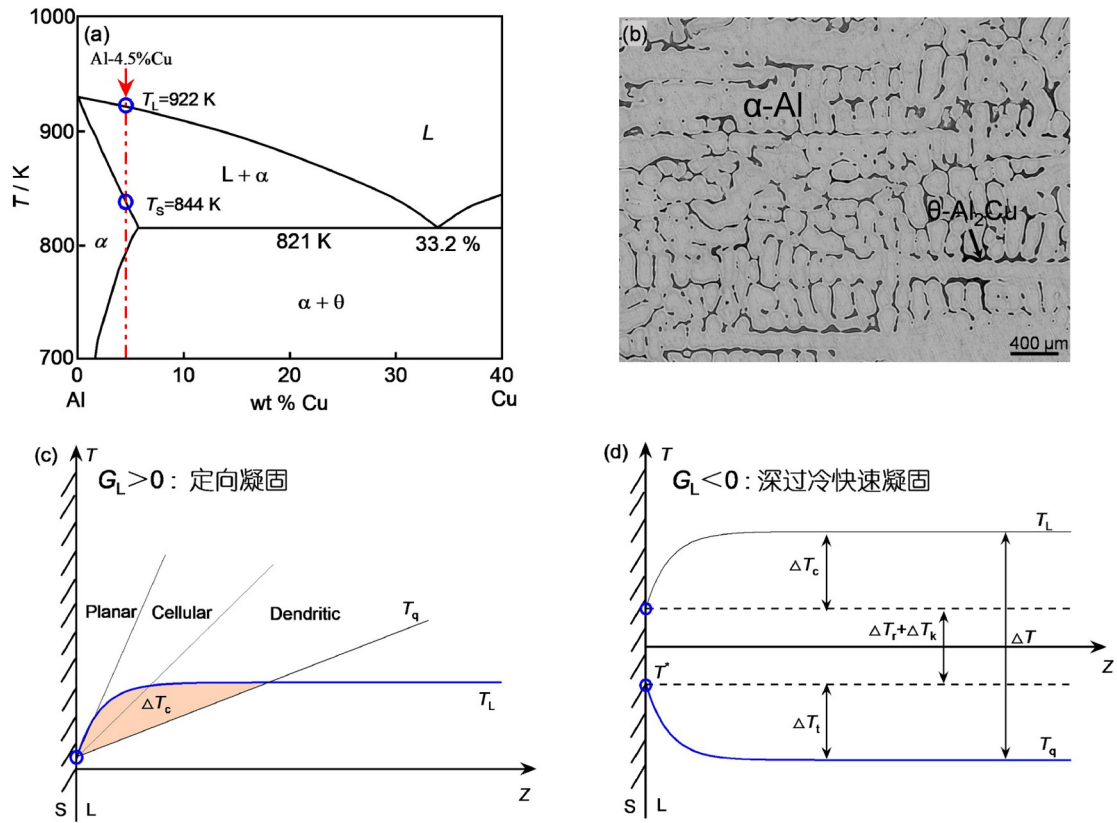


图 1 (网络版彩图) Al-4.5%Cu 合金凝固过程的基本特征: (a) 合金成分选择; (b) 母合金凝固组织; (c) 定向凝固条件下正温度梯度与组成过冷; (d) 自由快速凝固条件下负温度梯度和过冷度分布

Figure 1 (Color online) Fundamental features of solidification process for Al-4.5%Cu alloy: (a) location of alloy composition; (b) microstructures of master alloy; (c) positive temperature gradient during directional solidification; (d) negative temperature gradient during rapid solidification.

时出现组成过冷 $\Delta T_c = T_L - T_q$ ，一旦固液界面前沿扰动破坏了平界面生长，将会导致固液界面随着正温度梯度的降低依次出现胞状晶和树枝晶生长形态。

相比之下，如图 1(d) 所示，深过冷快速凝固过程中，由于固液界面前沿大量结晶潜热的释放，使得界面附近温度升高，而液相中的温度随着与固液界面距离的增大而逐渐降低，即温度梯度 $G_L < 0$ 。根据 LKT/BCT 快速枝晶生长理论模型^[17]，此时液相过冷 ΔT 可以表示为 $\Delta T = \Delta T_i + \Delta T_r + \Delta T_c + \Delta T_k$ ，

其中 ΔT_i 、 ΔT_r 、 ΔT_c 和 ΔT_k 分别为热过冷、曲率过冷、溶质过冷和界面动力学过冷。

3.2 正温度梯度下强制定向凝固

3.2.1 固液界面前沿过冷度分布

在 Al-4.5%Cu 合金的强制定向凝固过程中，温度

梯度 G_L 和生长速度 V 是调控合金微观组织的关键参数。正向的温度梯度可以实现温度场稳定并控制初生 α -Al 相的生长方向，生长速度可以配合调控其界面生长形态。二者的作用机制可以由 Tiller 等^[11] 提出的组成过冷理论 (CS) 表述，即平界面稳定生长条件下温度梯度和生长速度之间的关系：

$$\frac{G_L}{V} \geq \frac{m_L C_0 (1-k)}{k D_L}, \quad (2)$$

式中， m_L 是液相线斜率的绝对值， C_0 是合金成分， k 是平衡分配系数， D_L 是液相中溶质扩散系数。

由于定向生长的枝晶顶端不断向液相中排出溶质，使得固液界面前沿存在一定长度的组成过冷区域。将 Z 定义为液相与固液界面的距离，Tiller 等进一步给出了组成过冷度 ΔT_c 随 Z 的函数表达式^[25]：

$$\Delta T_c = \frac{m_L C_0 (1-k)}{k} \left[1 - \exp\left(-\frac{V}{D_L} Z\right) \right] - G_L Z. \quad (3)$$

由(3)式可以进一步得到固液界面前沿液相中的最大组成过冷度 $\Delta T_{c-\max}$:

$$\Delta T_{c-\max} = \Delta T_0 - \frac{G_L D_L}{V} \left[1 + \ln\left(\frac{V \Delta T_0}{G_L D_L}\right) \right], \quad (4)$$

其中, ΔT_0 是合金的理论结晶温度间隔($\Delta T_0 = T_L - T_S$), T_S 是固相线温度.

根据(2)~(4)式, 计算得到了本文定向凝固实验条件下Al-4.5%Cu合金固液界面前沿的组成过冷分布特征. 结果如图2所示, 计算中所用物性参数见表1^[25]. 图

2(a)给出了生长速度 $V=1, 5$ 和 $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时不同液相位置处的组成过冷随温度梯度 G_L 的变化规律. 可以看出, 在固相生长速度 V 保持恒定的条件下, 靠近固液界面同一位置处的过冷度随着温度梯度的增加而减小. 同时, 四种不同温度梯度下的组成过冷度 ΔT_c 均随着生长速度的升高而增大, 当 $V=100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时其值最大. 另一方面, 随着液相与固液界面的距离不断增大, 同一温度梯度条件下的组成过冷度 ΔT_c 表现出先增大后减小的变化趋势. 此外, 不同温度梯度下组成过冷区中的最大过冷度 $\Delta T_{c-\max}$ 均随生长速度的增大不断升高, 最终逐渐趋近于Al-4.5%Cu合金的理论结晶温度间隔 $\Delta T_0=78 \text{ K}$, 如图2(b)所示.

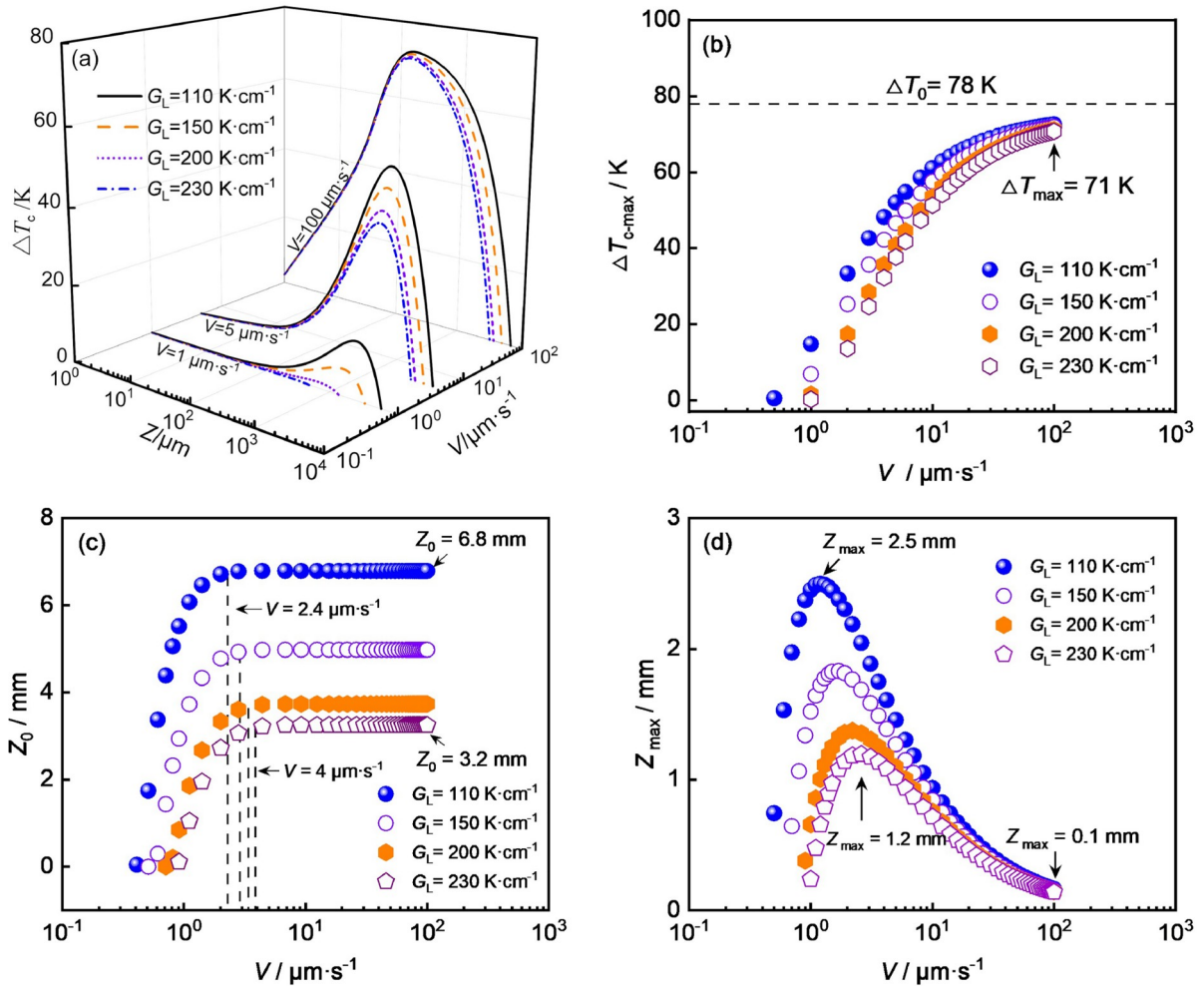


图2 (网络版彩图)正温度梯度条件下Al-4.5%Cu合金的组成过冷分布随生长速度变化特征: (a) 液相组成过冷度分布; (b) 最大组成过冷度; (c) 过冷区域长度; (d) 最大过冷位置

Figure 2 (Color online) Constitutional supercooling profiles of Al-4.5%Cu alloy under positive temperature gradient: (a) distribution of constitutional supercooling; (b) maximum constitutional supercooling; (c) length of constitutional supercooling zone; (d) location of maximum constitutional supercooling.

表 1 计算所用Al-4.5%Cu合金热物性参数

Table 1 Thermophysical properties of Al-4.5%Cu alloy

参数	数值
合金原始成分, C_0 (wt.%)	4.5
液相溶质扩散系数, D_L ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	3×10^{-9}
液相线斜率, m_L ($\text{K} \cdot \text{wt.}\%^{-1}$)	3.38
平衡分配系数, k	0.17
液相线温度, T_L (K)	922
固相线温度, T_S (K)	844
共晶点温度, T_E (K)	821
Al熔点, T_{melt1} , Al (K)	934
Cu熔点, T_{melt2} , Cu (K)	1358
Gibbs-Thompson系数, Γ (K·m)	2.5×10^{-7}
单位体积结晶潜热, ΔH_v ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$)	9.6×10^8
导热系数, K_L ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	98
液相比热, C_{PL} ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1054

根据CS组成过冷理论, 可以进一步得到不同温度梯度下组成过冷区长度 Z_0 和最大过冷位置 Z_{max} 随生长速度的变化规律, 如图2(c)和(d)所示. 随着温度梯度的不断升高, 过冷区长度的最大值逐渐变小. 当温度梯度 $G_L=110 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 组成过冷区长度在 $V=2.4 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 生长速度下达到最大值6.8 mm. 若 G_L 升高至 $230 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$, 在 $V=4 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下组成过冷区长度降低至3.2 mm. 在恒定的温度梯度条件下, 组成过冷区长度随生长速度的提高先单调递增, 达到极大值后保持不变. 图2(d)计算了不同温度梯度和生长速度下液相中最大过冷位置与固液界面之间距离 Z_{max} 的变化特征. 随着温度梯度的升高, Z_{max} 的最大值不断减小, 其数值从 $G_L=110 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 下的2.5 mm不断降低至 $G_L=230 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 下的1.2 mm. 此外, 在不同温度梯度下, Z_{max} 均随生长速度的增大呈现出先增大后减小的变化特征. 当生长速度增加至 $100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 不同温度梯度下的 Z_{max} 基本稳定在0.1 mm.

3.2.2 定向凝固组织形态演化

图3是定向凝固Al-4.5%Cu合金的固液界面形态演变特征. 在温度梯度 G_L 恒定为 $110 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、生长速度 $V=1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下, 初生 α -Al相的生长界面为胞状晶形貌, 如图3(a₁)所示. 当 V 升高至 $5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 胞状晶两侧开始有少量二次枝晶不均匀分化, 固液界面为

胞晶向枝晶的过渡状态, 见图3(a₂). 当 V 进一步增大至 $100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 胞状晶两侧形成二次分枝, 固液界面转变为枝晶形态, 如图3(a₃)所示. 如果 G_L 增大至150, 200和 $230 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$, $V=1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 下初生 α -Al相均保持平界面生长形态, 如图3(b₁), (c₁)和(d₁)所示. 随着生长速度增大, 三种温度梯度下初生 α -Al相均逐渐发生“平界面—胞晶—枝晶”组织形态转变. 在 V 达到 $100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时转变为典型的定向枝晶生长形貌, 见图3(b₃), (c₃)和(d₃).

图4是温度梯度 $G_L=200 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 条件下, 生长速度 $V=0.1 \sim 50 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内初生 α -Al相的组织形貌选择特征. 由图4(a)可知, 当 $V=0.1 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 固液界面前沿平整光滑, 是典型的平界面生长形貌. 在 $V=2.5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 条件下, 初生 α -Al相由平界面转变为胞状晶形貌生长, 见图4(b). 从图4(c)发现, 当生长速度 V 进一步升高至 $10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 胞状晶两侧开始出现二次枝晶. 最终, 在 $V=50 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时固液界面完全转变为枝晶生长形态, 如图4(d)所示.

根据Kurz和Fisher提出的“胞晶—枝晶”转变CDT理论^[13,14], 其临界生长速度 V_c 为

$$V_c = \frac{G_L D_L}{m_L C_0 (1-k)}, \quad (5)$$

由(2)和(5)式计算可以得出Al-4.5%Cu合金在不同温度梯度下的“平界面—胞晶—枝晶”转变临界生长速度, 并与上述实验结果进行对比, 结果如图4(e)所示. 显然, 随着温度梯度 G_L 从 $110 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 升高至 $230 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$, 平界面临界生长速度 V^* 和胞晶临界生长速度 V_c 分别从0.42和 $2.64 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 升高至0.89和 $5.52 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. 特别是, 在 $G_L=200 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 温度梯度下, 平界面临界生长速度 V^* 和胞晶临界生长速度 V_c 理论值分别为0.73和 $4.75 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, 与实验结果完全相符.

3.2.3 定向枝晶生长动力学特征

图5是理论计算和实验测定的不同正温度梯度 G_L 和生长速度 V 条件下初生 α -Al相枝晶的特征参量. 从图5(a)看出, 在生长速度 V 恒定条件下, 枝晶顶端半径 R 随着温度梯度 G_L 的降低缓慢减小. 当生长速度 $V=5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, $G_L=230 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 枝晶顶端半径 $R=47 \mu\text{m}$. 在同一生长速度下, 当温度梯度减小至 $G_L=110 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时, 枝晶顶端半径 R 减小为 $35 \mu\text{m}$. 在 $V=100 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 随着温度梯度由 $230 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 减小至 $110 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$, 对应的顶端半径 R 由 $7 \mu\text{m}$ 减小为 $4 \mu\text{m}$. 图5(b)和(c)是能谱

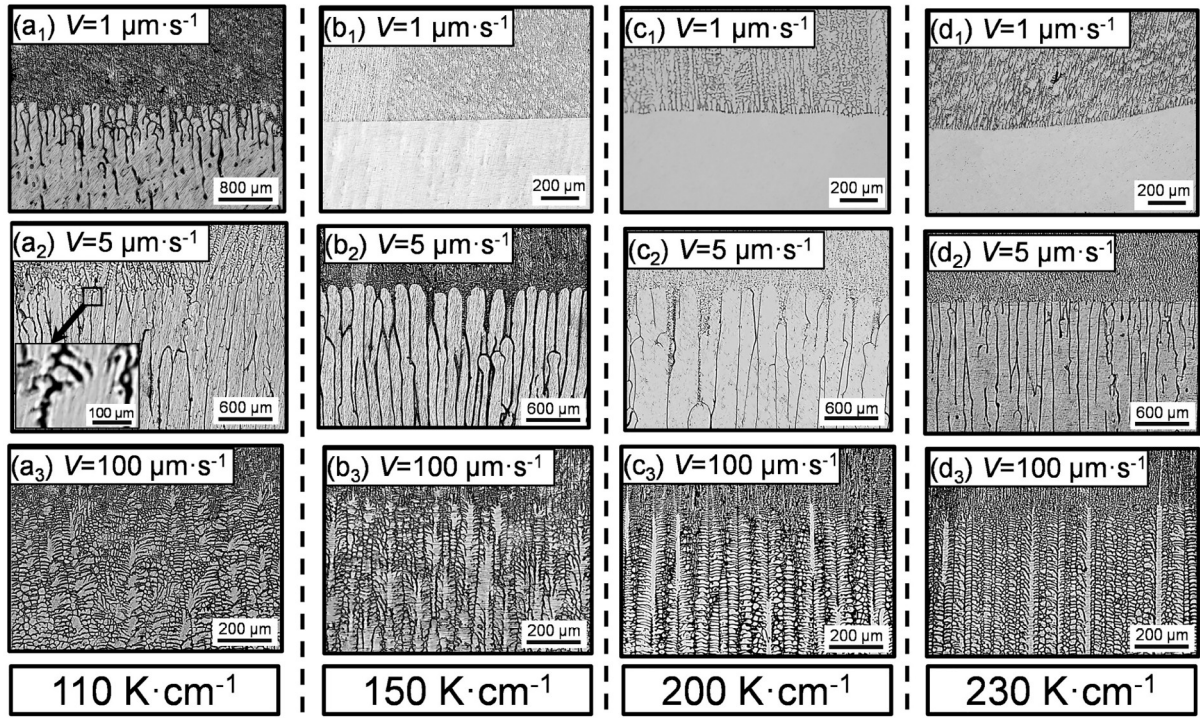


图 3 Al-4.5%Cu合金定向凝固界面形态随温度梯度和生长速度演变过程: (a₁)~(a₃) $G_L = 110 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$; (b₁)~(b₃) $G_L = 150 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$; (c₁)~(c₃) $G_L = 200 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$; (d₁)~(d₃) $G_L = 230 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$;
Figure 3 Evolution process of interface morphology for directionally solidifying Al-4.5%Cu alloy versus temperature gradient and growth velocity: (a₁)~(a₃) $G_L = 110 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$; (b₁)~(b₃) $G_L = 150 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$; (c₁)~(c₃) $G_L = 200 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$; (d₁)~(d₃) $G_L = 230 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$.

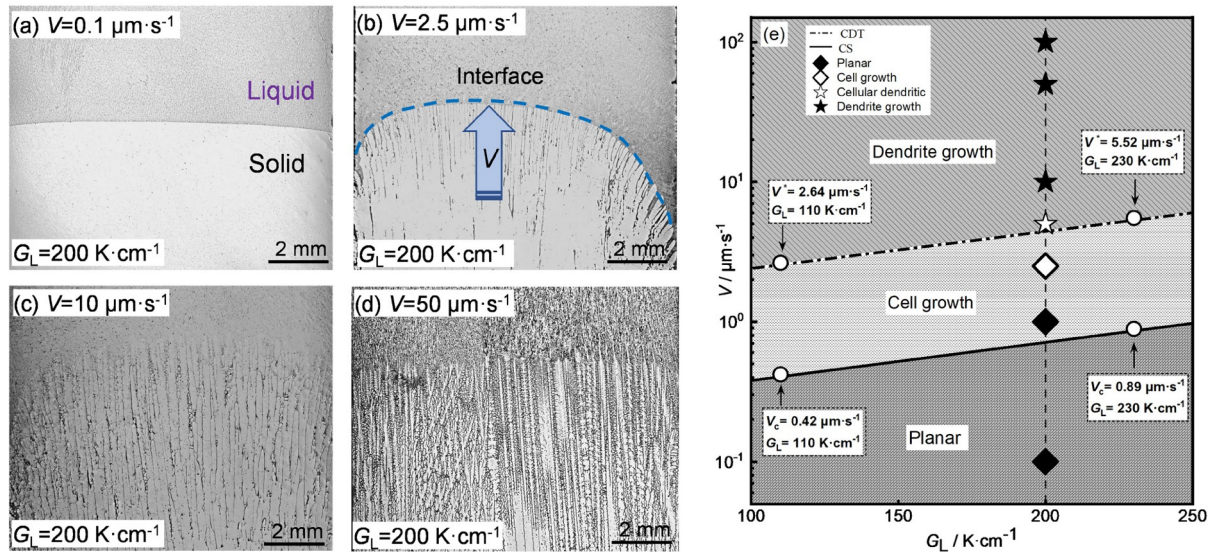


图 4 (网络版彩图)恒定温度梯度条件下Al-4.5%Cu合金定向凝固界面形态随生长速度演变规律: (a) $V = 0.1 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) $V = 2.5 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (c) $V = 10 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) $V = 50 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (e) 计算和测定的“平—胞”和“胞—枝”转变图
Figure 4 (Color online) Evolution process of interface morphology versus growth velocity for directionally solidifying Al-4.5%Cu alloy under fixed temperature gradient: (a) $V = 0.1 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (b) $V = 2.5 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (c) $V = 10 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (d) $V = 50 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; (e) structure selection map of “planar—cellular” and “cellular—dendritic” transitions.

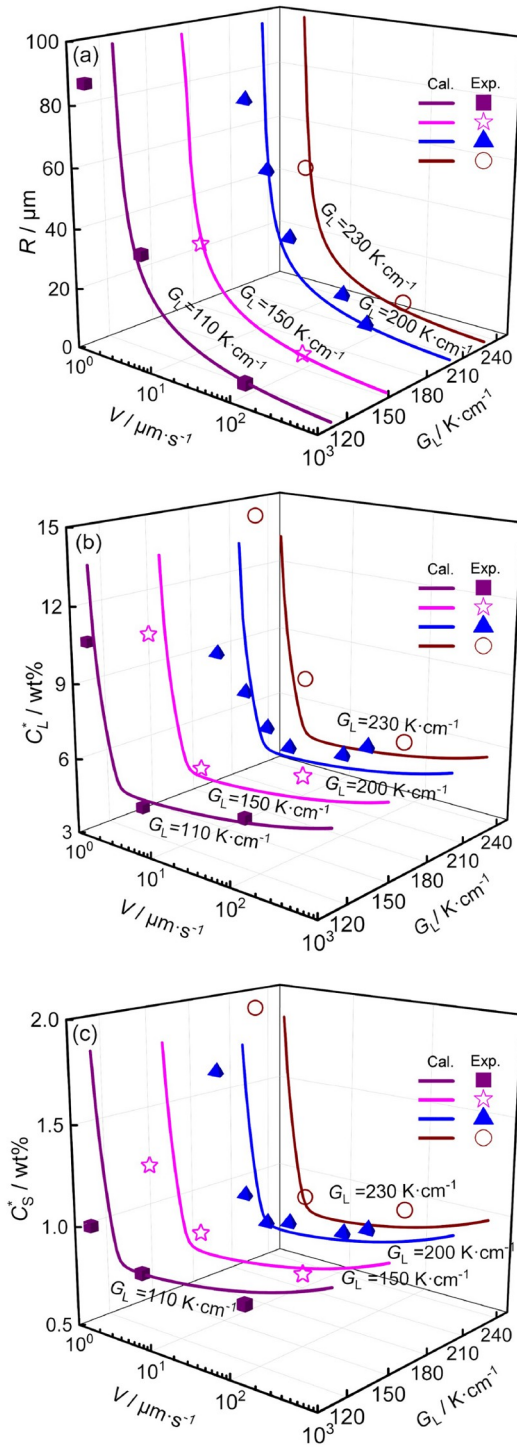


图5 (网络版彩图)定向凝固Al-4.5%Cu合金枝晶特征参数随温度梯度和生长速度的变化规律: (a) 顶端半径; (b) 界面液相成分; (c) 界面固相成分

Figure 5 (Color online) Dendritic growth parameters of directionally solidifying Al-4.5%Cu alloy versus temperature gradient and growth velocity: (a) dendrite tip radius; (b) interfacial liquid concentration; (c) interfacial solid concentration.

测得固液界面处液相溶质浓度 C_L^* 和固相浓度 C_S^* 的变化规律. 在生长速度 V 恒定的条件下, 液相浓度 C_L^* 和固相浓度 C_S^* 均随着温度梯度 G_L 的升高不断增大. 而在恒定温度梯度条件下, 在 $V=0.1\sim 100\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 生长速度范围内, 固液两相浓度均呈现出先快速减小后缓慢上升的变化趋势.

根据Kurz, Giovanola和Trivedi^[26,27]提出的枝晶生长KGT模型, 可对定向生长枝晶的特征参量进行计算:

$$R = 2\pi \left(\frac{\Gamma}{m_L G_C \zeta_c - G_L} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$$C_L^* = \frac{C_0}{1 - (1-k)I_V(P_c)}, \quad (7)$$

其中, Γ 是Gibbs-Thomson系数, ζ_c 为溶质稳定性函数, G_C 为液相浓度梯度, $P_c = VR/2D_L$ 为溶质Peclet数, $I_V(P_c)$ 是以 P_c 为自变量的Ivantsov函数. 从图5(a)~(c)的理论计算与实验结果对比不难发现, 初生 α -Al相枝晶的顶端半径 R 和固液相溶质浓度 C_S^* 及 C_L^* 的计算结果与实验结果基本相符.

图6(a)是实验测定的Al-4.5%Cu合金糊状区长度 δ_{mz} 随温度梯度 G_L 和生长速度 V 的变化规律. 对于四种不同温度梯度条件, 糊状区长度均随着生长速度的增大不断增加. 在相同生长速度条件下, 糊状区长度随着温度梯度的升高不断减小. 当 $V=1\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $G_L=110\ \text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时, 糊状区长度 δ_{mz} 为0.71 mm. 如果温度梯度继续升高, 由于固液界面生长形貌成为平界面, 此时不存在组成过冷区域, 糊状区长度为0 mm. 当 $V=5\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 糊状区长度随温度梯度的升高而降低, 从 $G_L=110\ \text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下的3.8 mm减小至 $G_L=230\ \text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时的2.6 mm. 若生长速度 $V=100\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 相应的糊状区长度由8.3 mm降低至6.5 mm.

图6(b)和(c)是实验测定的不同温度梯度 G_L 下初生 α -Al相枝晶间距随生长速度 V 的变化特征. 在生长速度恒定时, 随着温度梯度的升高, 一次枝晶间距 λ_1 和二次枝晶间距 λ_2 均不断减小. 当 $V=1\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 一次枝晶间距在 $G_L=110\ \text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ 条件下为180 μm . 在温度梯度不变时, 一次和二次枝晶间距均随着生长速度 V 的增加不断减小. 一次枝晶间距在 $V=100\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $G_L=230\ \text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下达到最小值77 μm . 二次枝晶间距在 $V=100\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $G_L=230\ \text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ 下达到最小值5 μm . 为了分析对比, 基于Hunt模型^[28]以及Kurz, Fisher^[29-30]提

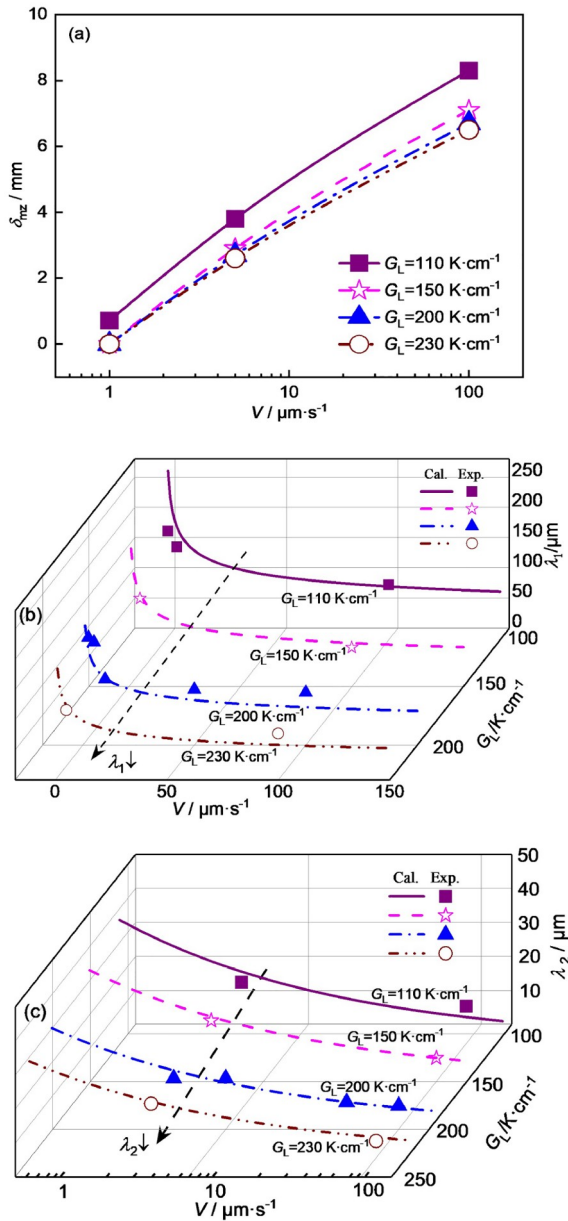


图6 (网络版彩图)定向凝固条件下 α -Al枝晶组织特征随温度梯度与生长速度的变化规律: (a) 糊状区长度; (b) 一次枝晶间距; (c) 二次枝晶间距

Figure 6 (Color online) Structural characteristics of directionally growing α -Al dendrites versus temperature and growth velocity: (a) mushy zone length; (b) primary dendrite spacing; (c) secondary arm spacing.

出的理论模型可以计算枝晶间距随生长速度的变化关系:

$$\lambda_1 = 2.83[m(k-1)D\Gamma]^{1/4}C_0^{1/4}V^{-1/4}G^{-1/2}, \quad (8)$$

$$\lambda_2 = 5.5[7D_L \ln(C_F/C_0)/(1-k)]^{1/3}G_L^{-1/3}V^{-1/3}. \quad (9)$$

上式中 C_F 是糊状区最终凝固的液相成分。图6(b)和(c)表明, 计算所得一次与二次枝晶间距随温度梯度和生长速度的变化关系与实验结果相一致。其中, 一次枝晶间距 λ_1 随生长速度 V 增大呈现出幂函数型减小的变化趋势。这说明, 通过调控 G_L 和 V 可以在凝固组织主动选择的基础上实现对枝晶间距的控制。

3.3 负温度梯度下自由快速凝固

3.3.1 液滴冷却速率和过冷度

落管实验中形成了一批直径90~1308 μm 的Al-4.5%Cu合金液滴并在微重力条件下实现了深过冷快速凝固。根据牛顿传热模型^[31], 液滴冷却速率 R_{CD} 可由热平衡方程计算:

$$R_{CD} = \frac{6}{\rho_L C_{PL} D} [\varepsilon_L \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) + h(T - T_0)], \quad (10)$$

式中 ρ_L 是液滴密度, C_{PL} 是液态合金比热, D 是液滴直径, ε_L 是表面热辐射系数, σ_{SB} 是Stefan-Boltzmann常数, T 是液滴温度, T_0 是环境气体温度, h 是对流换热系数。图7(a)给出计算的液滴冷却速率随直径的变化曲线。随着其直径减小, 合金液滴冷速单调递增, 从最大直径 $D=1308 \mu\text{m}$ 对应的 $783 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 升高至最小直径 $D=90 \mu\text{m}$ 时的 $1.1 \times 10^5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 提高了近3个数量级。采用Lee和Ahn^[32]建立的热传输模型, 同时计算了合金液滴快速凝固过程中过冷度 ΔT 与直径 D 的关系:

$$\frac{\Psi(D)}{T_N \cdot \Delta T^2} = \ln \Phi(T_N, D), \quad (11)$$

其中 T_N 是形核温度, $\Psi(D)$ 和 $\Phi(T_N, D)$ 是传递函数。结果如图7(b)所示。随着合金液滴直径的减小, 其过冷度 ΔT 呈指数级增大, 由 $D=1308 \mu\text{m}$ 对应的13 K增大至 $D=90 \mu\text{m}$ 液滴的170 K。

基于LKT/BCT快速枝晶生长模型^[17], 由(1)式进一步计算了热过冷 ΔT_t 、曲率过冷 ΔT_r 、溶质过冷 ΔT_c 和界面动力学过冷 ΔT_k 对于整体过冷的贡献程度, 如图7(c)所示。当 $0 < \Delta T < 84 \text{ K}$ 时, 溶质过冷随整体过冷度的增大而迅速增长, 其最大值可达43 K, 为总体过冷的主要组成部分。但是, 随着整体过冷度增大至84~300 K, 溶质过冷基本保持最大恒定值, 而此时热过冷迅速提升, 其最大值可达200 K以上, 成为总体过冷的决定因素。需要强调的是, 在 $0 < \Delta T < 300 \text{ K}$ 的整

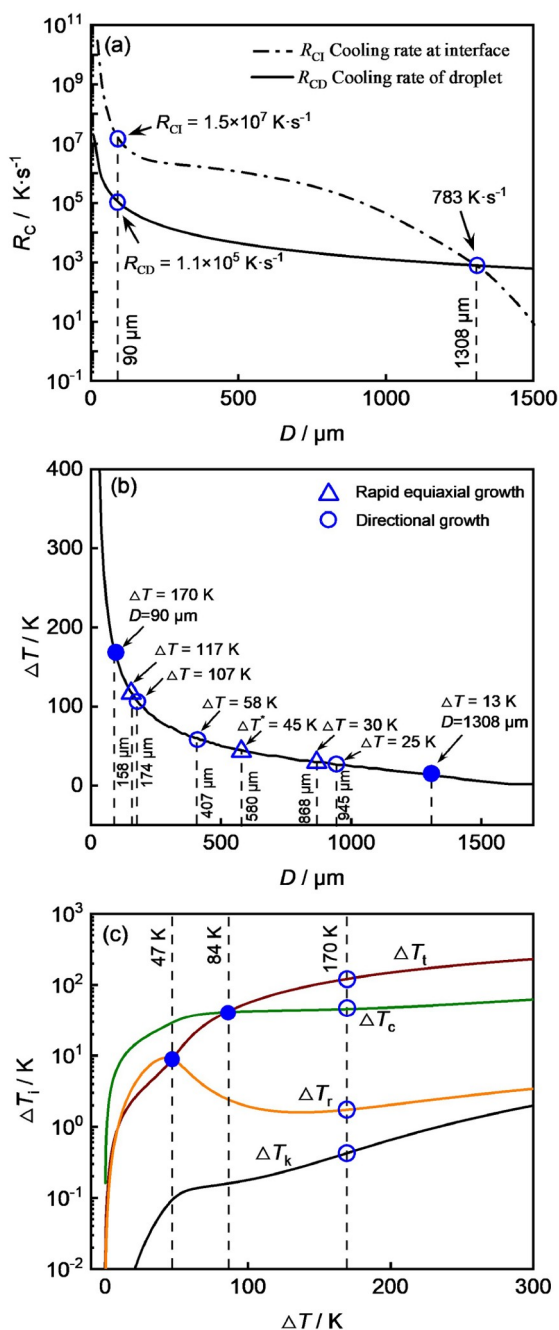


图 7 (网络版彩图)不同直径Al-4.5%Cu合金液滴的自由快速凝固过程传热特性: (a) 冷却速率; (b) 过冷度; (c) 过冷度四个组成部分

Figure 7 (Color online) Heat transfer characteristics of rapidly solidifying Al-4.5%Cu alloy droplets versus their diameters: (a) cooling rate; (b) droplet supercooling; (c) four partial supercoolings.

体过冷度范围内, 曲率过冷和界面动力学过冷始终小于上述两种过冷。其中, 曲率过冷随着整体过冷度的

增大呈先增大后减小的变化趋势, 在整体过冷度 $\Delta T = 47$ K时达到极大值 8.7 K, 而界面动力学过冷则不断增大并逐渐接近曲率过冷。因此, 合金液滴自由落体快速凝固条件下, 随着整体过冷度的升高, 初生 α -Al相的枝晶生长首先主要受溶质扩散控制, 而后转变为热扩散控制。

3.3.2 自由快速凝固组织形态转变

在落管实验中, 不同直径Al-4.5%Cu合金液滴出现两种不同类型的初生 α -Al相凝固组织形态。一种是液滴内部单点优先形核的定向生长枝晶, 其生长形态随液滴直径的变化规律如图8所示。在较大直径的液滴中, 单点择优形核经常发生于液滴表面或者中心偏下位置处, 继而枝晶主干沿着形核点径向生长, 并同时形成具有发达的二次枝晶的粗大树枝晶, 如图8(a)所示。当液滴直径降低至中等尺寸时, 初生 α -Al相在液滴表面优先形核后, 发展成为定向生长的胞枝晶阵列, 见图8(b)。随着液滴直径进一步减小, 其组织形态演变为从液滴边缘率先形核后, 沿着不同径向定向生长的辐射状胞晶组织(图8(c))。另一种是图9所示液滴内部多点形核所形成的快速凝固组织。当液滴直径较大时, 凝固组织表现为以每个形核点为中心所生长形成的具有二次分枝的若干等轴枝晶, 如图9(a)所示。随着液滴直径的减小, 液滴过冷度增大, 中等直径液滴内部形核点增多, 等轴枝晶数量增加并且发生明显细化(图9(b))。当合金液滴直径进一步减小时, 大过冷导致液滴形核率进一步提升, 同时再辉效应引起枝晶熔断增殖, 凝固组织由等轴枝晶转变为大量细小的近球状等轴晶, 如图9(c)所示。

定量统计了图8和图9所示两类 α -Al相组织的特征尺寸, 如图10所示。可以看出, 两类枝晶生长形态中的一次枝晶长度均随直径的减小逐渐减小(图10(a))。其中, 单点优先形核的定向枝晶长度几乎呈线性减小, 由 $D = 1308$ μm时的 865 μm减小至 $D = 112$ μm时的 45 μm。而对于多点形核产生的等轴枝晶, 随着直径的降低, 枝晶主干长度首先呈线性降低。但是, 当 $D = 580$ μm时, 其一次枝晶长度在临界转变直径附近经历了突变式降低, 由 $D = 592$ μm下的 561 μm迅速减小至 $D = 580$ μm下的 186 μm。因此, Al-4.5%Cu合金发生“等轴枝晶—等轴晶”转变的临界液滴直径 $D^* = 580$ μm, 由图7(b)可知相应的临界过冷度 $\Delta T^* = 45$ K。

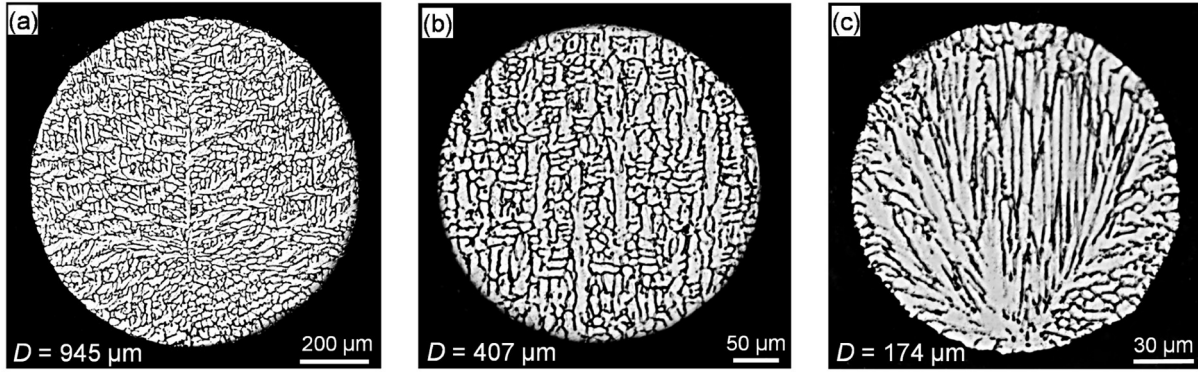


图 8 自由快速凝固Al-4.5%Cu合金中 α -Al相的定向生长形态: (a) $D=945 \mu\text{m}$; (b) $D=407 \mu\text{m}$; (c) $D=174 \mu\text{m}$

Figure 8 Directionally growing structures of α -Al phase within rapidly solidified Al-4.5%Cu alloy droplets: (a) $D=945 \mu\text{m}$; (b) $D=407 \mu\text{m}$; (c) $D=174 \mu\text{m}$.

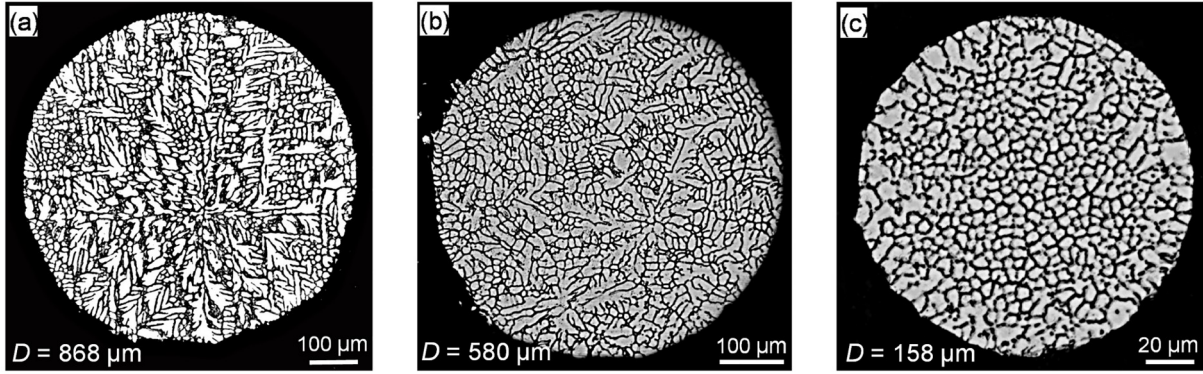


图 9 深过冷Al-4.5%Cu合金液滴中 α -Al相的快速等轴生长形态: (a) $D=868 \mu\text{m}$; (b) $D=580 \mu\text{m}$; (c) $D=158 \mu\text{m}$

Figure 9 Equiaxed structures growth in supercooled Al-4.5%Cu alloy droplets: (a) $D=868 \mu\text{m}$; (b) $D=580 \mu\text{m}$; (c) $D=158 \mu\text{m}$.

图10(b)是两类枝晶生长组织中二次分枝间距的变化趋势,其数值均随着液滴直径减小不断减小,分别由26和23 μm 降低至8.9和5.5 μm .

3.3.3 快速枝晶生长动力学过程

根据LKT/BCT枝晶生长理论模型^[17],可以计算快速凝固条件下初生 α -Al相枝晶顶端曲率半径 R 随过冷度 ΔT 和生长速度 V 的变化规律:

$$R = \frac{4\pi^2\Gamma}{\frac{\Delta H_m P_t \zeta_t}{C_p} - \frac{2m_v C_0 (1-k_v) P_c \zeta_c}{1-(1-k_v)I_{vc}}}, \quad (12)$$

其中 ΔH_m 是结晶潜热, C_p 是液相比热, ζ_t 是热稳定性函数, $P_t=VR/2\alpha_L$ 和 $P_c=VR/2D_L$ 分别是传热和溶质Peclet数, α_L 是液相热扩散系数. 描述传质过程的 I_{vc} 函数和稳定性函数 ζ 均由Peclet数决定. 其中, $I_{vc}=P_c \exp(P_c) E_1(P_c)$,

热稳定性函数 ζ_t 和溶质稳定性函数 ζ_c 的具体形式见参考文献^[17]. 计算结果示于图11(a). 当 $\Delta T < 43 \text{ K}$ 时, 随着过冷度的增大顶端半径不断减小并在 $\Delta T=43 \text{ K}$ 达到极小值0.15 μm . 若 $43 \text{ K} < \Delta T < 136 \text{ K}$, 顶端半径 R 逐渐增大并在 $\Delta T=136 \text{ K}$ 时达到极大值0.88 μm . 在 $\Delta T > 136 \text{ K}$ 深过冷范围 R 数值再次逐渐减小.

基于(12)式, 进一步计算得到了不同过冷度下初生 α -Al相枝晶的生长速度 V , 计算结果见图11(b). 随着过冷度由13 K增大至170 K, 生长速度从 $7 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 迅速增大至 $1.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Trivedi和Kurz^[32,33]导出了深过冷条件下固液界面前沿液相温度梯度 G_L 和生长速度 V 的关系:

$$G_L = -\frac{\Delta H_v}{K_L} V, \quad (13)$$

式中 ΔH_v 是单位体积结晶潜热, K_L 为导热系数. 图11(c)

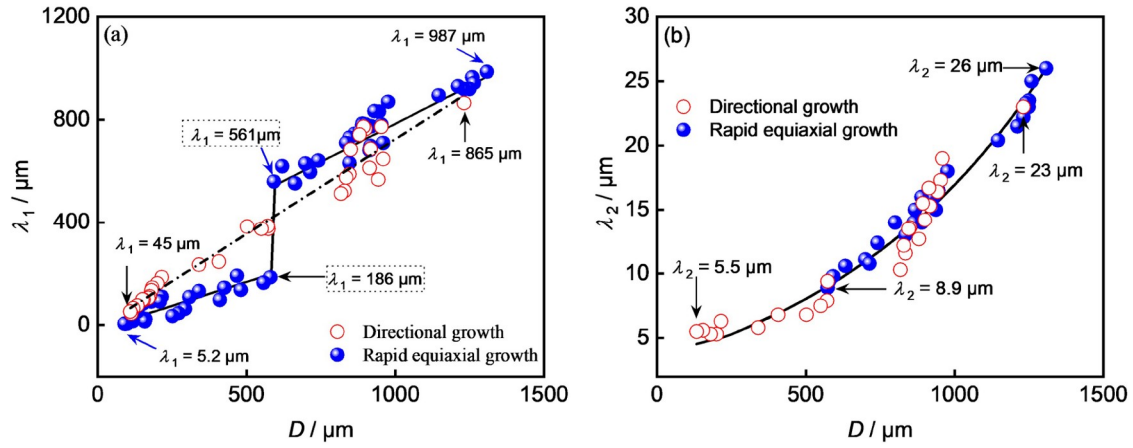


图 10 (网络版彩图)两种快速凝固组织中 $\alpha\text{-Al}$ 相的枝晶尺寸特征随液滴直径的变化规律: (a) 一次枝晶长度; (b) 二次枝晶间距
Figure 10 (Color online) Characteristic sizes for $\alpha\text{-Al}$ phase within two types of rapid solidification structures versus alloy droplet diameter: (a) primary dendrite length; (b) secondary arm spacing.

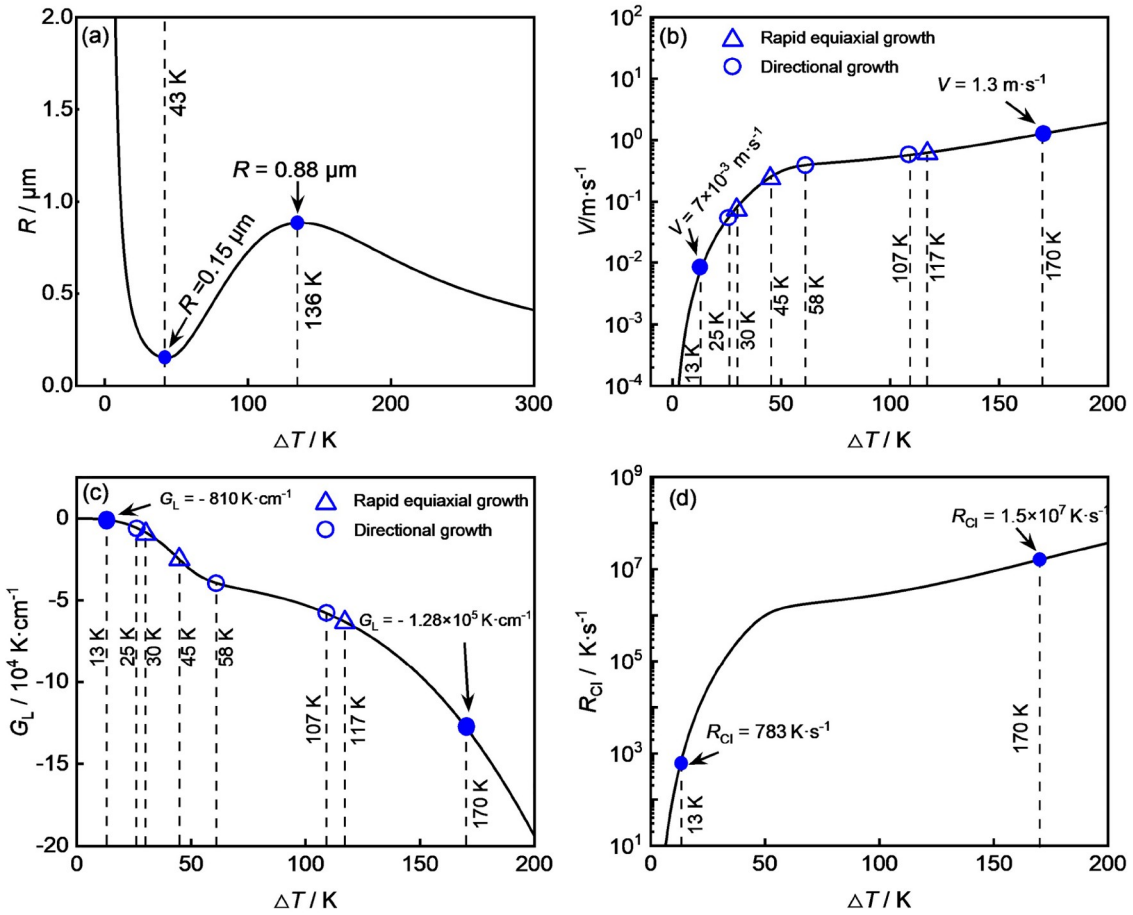


图 11 (网络版彩图)不同过冷度条件下的 $\alpha\text{-Al}$ 相枝晶生长动力学特征参数: (a) 枝晶顶端半径; (b) 生长速度; (c) 温度梯度; (d) 固液界面冷速
Figure 11 (Color online) Dendritic growth parameters of $\alpha\text{-Al}$ phase versus liquid alloy supercooling: (a) dendrite tip radius; (b) dendrite growth velocity; (c) interfacial temperature gradient; (d) interfacial cooling rate.

是计算出的不同过冷度下负温度梯度的演化规律. 随着过冷度的增大, 负温度梯度的绝对值不断增大. 在 $13\text{ K} < \Delta T < 170\text{ K}$ 的过冷范围内, G_L 绝对值从 $810\text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$ 增大至 $1.28 \times 10^5\text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$. 液滴固液界面处的液相冷速 R_{CL} 可根据 $R_{CL} = |G_L|V$ 计算得到. 随液滴过冷度的增大, R_{CL} 由 $783\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 升高为 $1.5 \times 10^7\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 如图11(d)所示. 对比图7(a)中的液滴整体冷速, 可知在 $D < 1308\text{ }\mu\text{m}$ 液滴直径范围内, 固液界面冷速大于液滴整体冷速. 当 $D = 1308\text{ }\mu\text{m}$ 时, 两者数值相等均为 $783\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$. 对于 $D > 1308\text{ }\mu\text{m}$ 的大液滴, 整体冷速高于固液界面冷速.

Al-4.5%Cu合金液滴快速凝固形成的两种初生 α -Al相枝晶生长形态, 是由上述凝固参数的变化特征所决定. 第一种单点优先形核的异质晶核位于液滴表面附近, 初生 α -Al相由外向内生长. 此时的温度梯度 G_L 具有定向特征, 其方向指向固相而非过冷液相. 但是, 此时固液界面处 $10^6\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 量级的冷速和 100 K 以上的过冷度导致其生长速度显著高于正温度梯度条件, 从而随着生长速度的提高, 发生“枝晶—胞枝晶—胞晶”的转变过程. 第二种多点形核的大量异质晶核位于液滴内部, 形成以形核点为中心的放射状负温度梯度, 从而形成自由生长的等轴枝晶. 随着液滴直径的减小, 界面冷速达到 $1.5 \times 10^7\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, 同时过冷度增大至 170 K . 此时, 液滴凝固过程中大量异质晶核同时快速生长, 抑制了等轴枝晶长大. 同时, 在合金液滴的再辉过程中, 潜热的瞬态释放引发枝晶重熔, 最终形成大量细小等

轴晶.

基于(1)和(12)式导出的Al-4.5%Cu合金液滴的枝晶生长速度, 可以计算不同过冷条件下的实际溶质分配系数 k_v ^[34]:

$$k_v = \frac{k + a_0 V / D_L}{1 + a_0 V / D_L}, \quad (14)$$

这里 a_0 是溶质扩散特征长度. 从图12(a)可看出, 初生 α -Al相在深过冷条件下以非平衡凝固的方式生长, 因此溶质分配系数随着过冷度增大单调递增. 只要合金熔体过冷 $\Delta T > 17\text{ K}$, k_v 数值超过平衡溶质分配系数 $k = 0.17$, 枝晶生长开始逐渐偏离热力学平衡状态. 初生 α -Al相固液界面处溶质元素Cu含量随过冷度的变化规律, 见图12(b). 随着过冷度的增大, 固相溶质浓度 C_s^* 呈现出先增大后趋于稳定的变化趋势, 并在过冷度 $\Delta T = 100\text{ K}$ 时达到最大值 $4.5\text{ wt.}\%$, 亦即合金原始成分 C_0 . 这表明 100 K 是Al-4.5%Cu合金实现无偏析凝固的临界过冷度. 液相中溶质浓度 C_L^* 则表现出先增后减的趋势, 在 $\Delta T = 55\text{ K}$ 时达到最大值 $17\text{ wt.}\%$.

3.4 正负温度梯度下凝固机制异同

基于以上实验和理论计算结果, 易知正负温度梯度条件下Al-4.5%Cu合金凝固过程中的冷却速率、过冷度和生长速度等主要动力学因素截然不同. 因此, α -Al相的形核与生长机制存在显著差异. 下面对这两种条件下凝固机制进行对比分析.

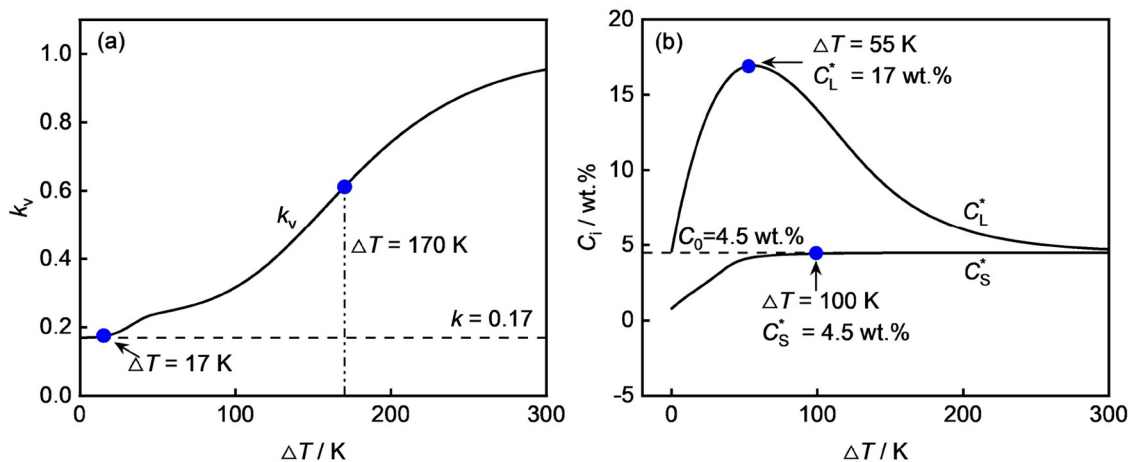


图12 (网络版彩图)快速凝固Al-4.5%Cu合金溶质分布随过冷度的变化特征: (a) 溶质分配系数; (b) 固相和液相成分

Figure 12 (Color online) Solute distribution of rapidly solidified Al-4.5%Cu alloy versus liquid supercooling: (a) actual solute partition coefficient; (b) interfacial solid and liquid concentrations.

3.4.1 传热特性差异

凝固过程中固液界面前沿冷速 R_c 可以表示为温度梯度 G_L 和生长速度 V 的乘积. 定向凝固过程中, 固液界面前沿液相冷速仅为 $1.1 \times 10^{-3} \sim 2.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. 此时, 组成过冷是界面前沿液相中的主要过冷形式, 其数值随着正温度梯度的降低和生长速度的增加不断增大, 逐渐趋近于理论结晶温度间隔 $\Delta T_0 = 78 \text{ K}$. 在自由落体条件下, 微小合金液滴的快速下落使其整体冷却速率显著提高, 固液界面前沿冷速随着液滴直径减小不断增大, 最高可达 $1.5 \times 10^7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, 相比定向凝固过程提高了6个数量级以上. 另一方面, 合金液滴的微重力和无容器状态, 显著提高了整体过冷度, 其数值随着直径减小不断增大至 170 K , 高于理论结晶温度间隔. 而且, 热过冷随着液滴直径减小逐渐取代溶质过冷成为主要的控制因素.

3.4.2 固液界面生长形态转变

正温度梯度下的定向凝固过程中, 形核只发生在初始固液界面位置处. 此后, 随着 G_L/V 比值的减小, 不断增大的组成过冷促使界面形态发生“平界面—胞晶—枝晶”的转变. 其中, 平面晶、胞晶和枝晶的临界生长速度均随着温度梯度的提高不断增大.

负温度梯度下的自由凝固过程中, 合金液滴的形核由其内部的异质晶核数量和分布共同决定. 当形核点数量较少时, 整个液滴内部可能发生单点形核或者是极其少量形核, 且由于液滴表面的高冷却速率, 导致表面附近通常优先形核, 从而产生类似于正温度梯度下的定向生长组织. 但是, 由于自由快速凝固过程中的固液界面前沿过冷度远大于定向凝固条件, 其引发的高生长速度使定向组织逐渐发生“枝晶—胞枝晶—胞晶”的形态转变. 对于液滴内部存在更多形核点的情况下, 液滴直径降低带来的过冷度增大使得形核率显著提高, 限制了晶粒生长在空间和时间上的边界条件, 最终凝固组织发生“粗大等轴枝晶—细小等轴晶”的转变过程.

3.4.3 枝晶组织特征和溶质分布规律

正温度梯度条件下, 初生 α -Al相保持稳定的固液界面生长, 其定向凝固组织的尺寸特征可通过改变凝固参数进行主动调控. 随着温度梯度 G_L 的升高, 枝晶

的顶端半径逐渐增大, 一次枝晶间距和二次枝晶间距则不断减小. 而随着生长速度 V 的提高, 三者的数值均不断减小. 同时, 初生 α -Al固相中的溶质Cu元素浓度随着温度梯度的升高不断增大, 随着生长速度提高则呈现出先快速减小后缓慢上升的变化趋势, 其数值始终小于合金原始成分 $C_0 = 4.5 \text{ wt.}\%$.

负温度梯度条件下, 随着液滴过冷度的增大, 初生 α -Al相枝晶的顶端半径呈现出先减后增再减的变化趋势, 一次枝晶长度和二次枝晶间距则单调递减. 其中, 二次枝晶间距 λ_2 接近正温度梯度下的数值. 初生 α -Al固相的溶质浓度则随着过冷度的增大逐渐提高并在 $\Delta T \geq 100 \text{ K}$ 时趋近于合金原始成分 C_0 . 只要液滴过冷度 $\Delta T > 100 \text{ K}$ 即可以实现Al-4.5%Cu合金的无偏析凝固.

4 结论

本文对比研究了强制定向凝固与自由快速凝固条件下Al-4.5%Cu合金的组织演变规律, 揭示了正负温度梯度下初生 α -Al相枝晶生长的动力学机制, 得到以下主要结论:

(1) 定向凝固条件下, 组成过冷是Al-4.5%Cu合金的主要过冷形式, 其数值随着正温度梯度的降低和生长速度的增大逐渐升高至最大值 71 K , 接近理论结晶温度间隔 $\Delta T_0 = 78 \text{ K}$. 同时, 固液界面推进过程中, 前沿液相冷却速率仅为 $1.1 \times 10^{-3} \sim 2.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$.

(2) 自由快速凝固条件下, 随着合金液滴直径不断减小, 热过冷逐渐取代溶质过冷, 成为整体过冷度提高的控制因素, 其数值可达 170 K . 同时, 负温度梯度绝对值随着直径减小从 $810 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增大至 $1.28 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$, 固液界面冷却速率由 $783 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 升高至 $1.5 \times 10^7 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$, 比定向凝固过程高出约6个数量级, 生长速度则从 $7 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 增大至 $1.3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

(3) 定向凝固过程中, 初生 α -Al相沿热流反方向稳定生长, 其固液界面随着正温度梯度与生长速度比值的降低, 发生“平界面—胞晶—枝晶”转变, 且组织转变的临界生长速度随正温度梯度的提高不断增大.

(4) 随着正温度梯度的提高, 初生 α -Al相定向生长枝晶的顶端半径缓慢增大, 一次枝晶间距和二次枝晶间距则逐渐减小. 固液界面附近的固、液相中的溶质Cu元素浓度均不断增大, 其中固相溶质浓度始终低于合金原始成分.

(5) 在高冷速和深过冷条件下, 自由落体合金液滴中的初生 α -Al相存在定向和自由两种枝晶生长方式。定向枝晶生长由液滴表面或其附近优先发生单点形核引起, 其组织形貌随着过冷度增大发生“枝晶—胞枝晶—胞晶”转变过程。自由生长的等轴枝晶由液滴内部多点形核产生, 随着过冷度增大逐渐转变为近球状的细

小等轴晶。

(6) 随着合金液滴过冷度增大, 初生 α -Al相枝晶的顶端半径呈现出先减后增再减的变化趋势, 最小值为 $0.15\ \mu\text{m}$ 。一次枝晶长度和二次枝晶间距均单调递减。同时, 固相溶质浓度在 $\Delta T \geq 100\ \text{K}$ 时达到 $4.5\ \text{wt.}\% \text{Cu}$, 从而可以实现无偏析凝固。

致谢 本文实验和分析过程中得到魏炳波教授指导以及胡亚杰、燕鹏旭和郑晨辉等同事帮助, 在此一并致谢。

参考文献

- 1 Ruan Y, Hu L, Yan N, et al. Recent advances and future perspectives of space materials science (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2020, 50: 603–649. [阮莹, 胡亮, 闫娜, 等. 空间材料科学研究进展与未来趋势. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 603–649]
- 2 Pereda J, Mota F L, Debierre J M, et al. Experimental characterization and theoretical analysis of cell tip oscillations in directional solidification. *Phys Rev E*, 2020, 102: 032804
- 3 Wang X, Wang J Y, Zhai W. Directional dendrite growth and structural morphology modulation of liquid Al-4.5%Si hypoeutectic alloy (in Chinese). *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2024, 34: 1938–1951. [王昕, 王建元, 翟薇. 液态亚共晶Al-4.5%Si合金中定向枝晶生长与组织调控. 中国有色金属学报, 2024, 34: 1938–1951]
- 4 Wang T M, Xu J J, Li J, et al. *In situ* study on dendrite growth of metallic alloy by a synchrotron radiation imaging technology (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2010, 53: 1278–1284 [王同敏, 许菁菁, 李军, 等. 金属合金枝晶生长同步辐射X射线实时成像观察. 中国科学: 技术科学, 2010, 40: 1214–1220]
- 5 Lee P D, Hunt J D. Hydrogen porosity in directional solidified aluminium-copper alloys: *In situ* observation. *Acta Mater*, 1997, 45: 4155–4169
- 6 Yan P X, Wang W L, Yan N, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of rapidly solidified Ni-Ge alloys (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2020, 50: 1042–1054. [燕鹏旭, 王伟丽, 闫娜, 等. 快速凝固Ni-Ge合金的组织演化与力学性能研究. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 1042–1054]
- 7 Zhao X L, Wang W L, Sha S, et al. Rapid solidification and physical properties of a refractory Mo-Ni alloy under containerless microgravity condition (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2021, 51: 1127–1134 [赵晓蕾, 王伟丽, 沙莎, 等. 无容器微重力条件下Mo-Ni合金熔体的快速凝固与物理性能研究. 中国科学: 技术科学, 2021, 51: 1127–1134]
- 8 Aramanda S K, Salapaka S K, Khanna S, et al. Exotic colony formation in Sn-Te eutectic system. *Acta Mater*, 2020, 197: 108–121
- 9 Wani I S, Bhattacharjee T, Sheikh S, et al. Tailoring nanostructures and mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy using thermo-mechanical processing. *Mater Sci Eng-A*, 2016, 675: 99–109
- 10 Yan P X, Chang J, Wang W L, et al. Metastable phase separation and crystalline orientation feature of electromagnetic levitation processed CoCrCuFeNi high entropy alloy. *Acta Metall*, 2024, 269: 1359–6454
- 11 Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals. *Acta Metall*, 1953, 1: 428–437
- 12 Mullins W W, Sekerka R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy. *J Appl Phys*, 1964, 35: 444–451
- 13 Kurz W, Fisher D J. Dendrite growth at the limit of stability: Tip radius and spacing. *Acta Metall*, 1981, 29: 11–20
- 14 Lan C, Shih C, Lee M. Quantitative phase field simulation of deep cells in directional solidification of an alloy. *Acta Mater*, 2005, 53: 2285–2294
- 15 Lipton J, Glicksman M E, Kurz W. Dendritic growth into undercooled alloy metals. *Mater Sci Eng*, 1984, 65: 57–63
- 16 Lipton J, Kurz W, Trivedi R. Rapid dendrite growth in undercooled alloys. *Acta Metall*, 1987, 35: 957–964
- 17 Boettinger W J, Coriell S R, Trivedi R. Proceedings of the Fourth International Conference on Rapid Solidification Processing: Principles and Technologies. Baton Rouge: Claitor's Publishing Division, 1987, 15: 13–20
- 18 Murphy A G, Browne D J, Mirihanage W U, et al. Combined *in situ* X-ray radiographic observations and post-solidification metallographic characterisation of eutectic transformations in Al-Cu alloy systems. *Acta Mater*, 2013, 61: 4559–4571

- 19 Zhong H C, Cao X, Chen X, et al. Numerical and experimental investigation of solidification structure in horizontal directional solidification process of Al-Cu alloy. [Trans Nonferrous Met Soc China](#), 2013, 23: 2792–2799 [仲红刚, 曹欣, 陈湘茹, 等. Al-Cu合金水平单向凝固组织预测及实验观察. 中国有色金属学报, 2013, 23: 2792–2799]
- 20 Xu X, Liu Z, Li Y, et al. Evolution of precipitates of Al-Cu alloy during equal-channel angular pressing at room temperature. [Trans Nonferrous Met Soc China](#), 2008, 18: 1047–1052
- 21 Li X, Fautrelle Y, Ren Z. Influence of thermoelectric effects on the solid–liquid interface shape and cellular morphology in the mushy zone during the directional solidification of Al–Cu alloys under a magnetic field. [Acta Mater](#), 2007, 55: 3803–3813
- 22 Soltani H, Reinhart G, Benoudia M C, et al. Impact of growth velocity on grain structure formation during directional solidification of a refined Al-20 wt.%Cu alloy. [J Cryst Growth](#), 2020, 548: 125819
- 23 Pasturel A, Jakse N. Role of five-fold symmetry in undercooled Al-Cu binary alloys. [J Appl Phys](#), 2018, 123: 145103
- 24 Massalski T B, Murray J L, Bennett L H, et al. Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: Asm International, 1985
- 25 Gale W, Totemeier T C. Smithells Metals Reference Book. Amsterdam: Elsevier, 2004
- 26 Isensee T, Tournet D. Convective effects on columnar dendritic solidification – A multiscale dendritic needle network study. [Acta Mater](#), 2022, 234: 118035
- 27 Kurz W, Giovanola B, Trivedi R. Theory of microstructural development during rapid solidification. [Acta Metall](#), 1986, 34: 823–830
- 28 Hunt J D. Solidification and Casting of Metals. London: Metal Society, 1979
- 29 Azizi G, Kavousi S, Asle Zaeem M. Interactive effects of interfacial energy anisotropy and solute transport on solidification patterns of Al-Cu alloys. [Acta Mater](#), 2022, 231: 117859
- 30 Rappaz M, Boettinger W J. On dendritic solidification of multicomponent alloys with unequal liquid diffusion coefficients. [Acta Mater](#), 1999, 47: 3205–3219
- 31 Levi C G, Mehrabian R. Heat flow during rapid solidification of undercooled metal droplets. [Metall Trans A](#), 1982, 13: 221–234
- 32 Lee E S, Ahn S. Solidification progress and heat transfer analysis of gas-atomized alloy droplets during spray forming. [Acta Metall Mater](#), 1994, 42: 3231–3243
- 33 Kurz W, Fisher D J. Fundamentals of Solidification. Switzerland: Trans Tech Publications, 1992
- 34 Aziz M J. Model for solute redistribution during rapid solidification. [J Appl Phys](#), 1982, 53: 1158–1168

Dendrite growth mechanism comparison of Al-4.5%Cu alloy under positive and negative temperature gradients

WANG Xin, WANG JianYuan & ZHAI Wei

School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

The dendritic growth kinetics and microstructural evolution mechanisms of Al-4.5%Cu alloy under positive and negative temperature gradients were explored by constrained directional solidification and free rapid solidification techniques. In the case of the positive temperature gradient, the cooling rate at the solid/liquid interface was only $1.1 \times 10^{-3} \sim 2.3$ K/s, while the constitutional supercooling played a dominant role but was below the theoretical freezing temperature interval of 78 K. In the situation of a negative temperature gradient, the cooling rate of alloy droplets increased rapidly with the reduction of their diameters and was elevated by six orders of magnitude if compared with a positive temperature gradient condition. Meanwhile, droplet supercooling also rose remarkably to attain a maximum of 170 K. If a positive temperature gradient was kept constantly the continuous increase of growth velocity resulted in the successive “planar—cellular—dendritic” interface transitions. The growth velocity thresholds for these two structural transitions increased with temperature gradient rise, which was accompanied by the obvious reduction of both primary and secondary dendrite arm spacings of α -Al phase. But the corresponding dendrite tip radius showed a slowly increasing tendency, and the interfacial solid concentration was below the initial alloy composition. Under the influences of the negative temperature gradient, the α -Al phase exhibited a kind of directionally growing dendrite structure originating from the single nucleation site plus the ordinary equiaxed dendrites formed from multiple nucleation sites. Similar to the directional solidification process, the sufficient increase of growth velocity and liquid supercooling within tiny alloy droplets induced the successive “dendrites—cellular dendrites—cells” structure transitions after single-site nucleation. On the other hand, an abrupt grain refinement effect from equiaxed dendrites into spheroid crystals was initiated in multiply nucleated alloy droplets. Once droplet supercooling exceeded 100 K, microsegregationless dendrite growth was realized for α -Al phase during rapid solidification.

temperature gradient, directional solidification, rapid solidification, liquid supercooling, dendritic growth, solid/liquid interface

doi: [10.1360/SST-2024-0269](https://doi.org/10.1360/SST-2024-0269)