

镁合金枝晶生长的试验表征及模拟仿真研究进展

吴孟武¹ 田冰辉¹ 杨满红² 熊守美²

(1.武汉理工大学现代汽车零部件技术湖北省重点实验室; 2.清华大学材料学院)

摘 要 镁合金被誉为 21 世纪绿色工程材料,被广泛应用于汽车、航空航天和 3C 等领域。枝晶作为金属凝固过程中一种常见的晶体形态,其形貌对铸件的力学性能影响很大。综述了具有密排六方晶体结构的镁合金枝晶生长试验表征与模拟仿真研究进展,阐述了采用试验表征与分析得到的镁合金二维及三维枝晶生长形貌与择优取向,分析了通过建立枝晶生长模型耦合溶质场、温度场、流场、压力场等模拟仿真得出的不同凝固工艺条件对镁合金二维及三维枝晶生长形貌的影响规律,最后指出了当前镁合金枝晶生长试验表征及模拟仿真研究存在的问题及未来的发展方向。

关键词 镁合金;枝晶形貌;择优取向;试验表征;模拟仿真

中图分类号 TG146.22;O242 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.01.001

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Progress in Experimental Characterization and Simulation of Dendrite Growth of Magnesium Alloy

Wu Mengwu¹, Tian Binghui¹, Yang Manhong², Xiong Shoumei²

(1.Hubei Key Laboratory of Advanced Technology for Automotive Components, Wuhan University of Technology; 2.School of Materials, Tsinghua University)

Abstract: Magnesium alloys are known as green engineering materials in the 21st century, which is widely used in automotive, aerospace and 3C (Computer, Communication, Consumer Electronic) fields. As a common grain morphology during metal solidification, the dendrite morphology of magnesium alloy has an important effect on the final mechanical properties of castings. The research progress and development status on experimental characterization and simulation of dendrite growth of magnesium alloy with a hexagonal close-packed (HCP) crystal structure were reviewed. Dendrite morphology and preferred growth orientations of magnesium alloy in two and three dimensions were introduced based on the existing experimental results. According to the recent analog simulation in which the dendrite growth model was established by coupling the solute, temperature, flow and pressure fields, the influence of process conditions during solidification on the dendrite growth morphology of magnesium alloy was analyzed. Finally, the shortcomings existing in the current research on experimental characterization and simulation of dendrite growth of magnesium alloy and prospective development directions were pointed out.

Key Words: Magnesium Alloy, Dendrite Morphology, Preferred Growth Orientation, Experimental Characterization, Simulation

近年来随着汽车、航空航天、电子信息等产业的快速发展,降低能源消耗和减少环境污染已成为业界共识,轻质、高性能和绿色环保等特性成为材料选用的重要条件^[1]。镁合金以其质轻、比强度和比刚度高、电磁屏蔽性好以及易于回收利用等特点^[2~5],被誉为“21 世纪的绿色工程材料”^[6]。

在合金凝固过程中,由于固液界面的不稳定性,枝

晶生长普遍存在^[7]。枝晶的形核与长大对凝固过程中的相变、溶质分布以及气缩孔等的形成具有较大影响,对铸件的凝固组织及最终力学性能起着决定性的作用。目前,针对枝晶生长的研究主要集中于面心立方和体心立方晶体结构的合金,而对密排六方晶体结构合金的研究则相对较少。对于立方晶体结构合金而言,其枝晶优先生长方向为<100>,在二维及三维尺度上枝晶分别

收稿日期:2020-10-12
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51805389);湖北省自然科学基金资助项目(2018CFB210);中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(2020-zy-129)
第一作者简介:吴孟武,男,1984 年出生,副教授,武汉(430070),E-mail: wumw@whut.edu.cn
引用格式:吴孟武,田冰辉,杨满红,等. 镁合金枝晶生长的试验表征及模拟仿真研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(1):1-10.
WU M W, TIAN B H, YANG M H, et al. Progress in experimental characterization and simulation of dendrite growth of magnesium alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(1):1-10.

沿着4个和6个对称的 $\langle 100 \rangle$ 方向生长^[8~10]。镁合金具有密排六方晶体结构,枝晶生长形态不同于立方晶体结构合金体系,一般认为镁合金在晶体(0001)基面上沿着6个 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向生长^[11]。在镁合金的三维枝晶生长方面,研究者们尝试构建了不同的三维生长模型^[12~16],以此研究非晶体基面上的择优取向,但受限于试验表征手段和方法,相关模型与理论不统一。镁合金凝固条件下枝晶择优取向的多样性使得枝晶生长过程极其复杂,试验表征与分析较为困难。近年来,随着材料微观结构三维表征以及模拟仿真技术的快速发展,镁合金枝晶生长的相关研究已取得较大进展。如采用元胞自动机法(Cellular Automation, CA)及相场法(Phase Field, PF)可以精确刻画合金凝固过程中的微观组织演变,为镁合金枝晶生长的研究提供了一种新的思路和方法^[17,18]。

鉴于镁合金广阔的应用前景以及凝固过程中枝晶生长形貌的复杂性,综述了国内外镁合金枝晶生长的试验表征及模拟仿真研究现状与进展,阐述了镁合金二维及三维情况下的枝晶形貌及择优取向,分析了不同凝固工艺条件对镁合金枝晶生长形貌的影响,总结了镁合金枝晶生长的研究重点和主要观点,最后指出了当前镁合金枝晶生长试验表征及模拟仿真研究存在的问题及未来的发展方向,以期丰富合金凝固理论及改善镁合金的凝固组织提供参考。

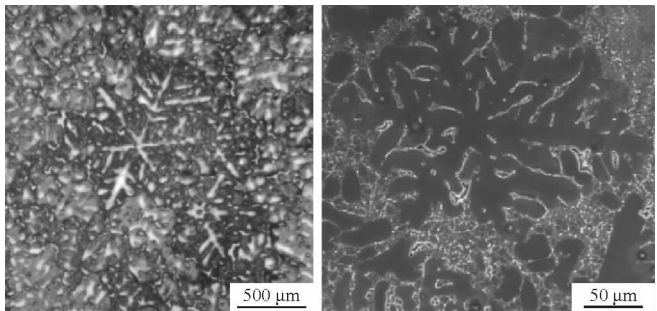
1 镁合金枝晶生长的试验表征

当前传统的材料微观结构表征方法主要有光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)以及电子背散射衍射(EBSD)等,这些方法通常只能获得二维或者带景深的局部三维微观结构,无法满足跨尺度微观结构三维表征的需要。随着金相制样及试验表征技术的发展,材料微观结构的三维表征方法逐渐丰富起来,如序列层切^[19,20]、扫描电镜中嵌套聚焦离子束(FIB-

SEM)^[21~23]、X射线断层扫描^[24]等。作为非破坏性表征技术的典型代表,X射线断层扫描技术被广泛地应用于各种金属材料的三维表征中,基于同步辐射的X射线微观断层扫描技术可以实现材料内部微观结构如晶粒、微裂纹、孔洞及相变等的实时、原位、动态表征^[25~27]。近年来,该技术在合金凝固与枝晶生长研究领域得到了广泛应用,镁合金枝晶生长的试验表征由静态向动态、二维向三维甚至四维方向发展。

1.1 镁合金枝晶生长的二维表征

针对镁合金枝晶生长的研究最早可追溯到1941年,EDMUNDS G^[28]对定向凝固条件下的镁合金枝晶组织进行了试验观察与标定,发现枝晶在基面的优先生长方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。图1为本课题组采用带偏振光的OM及SEM观察得到的AZ91镁合金铸锭组织及AM60压铸组织中较完整的二维枝晶形貌^[29]。可以看到凝固组织中镁合金初生相呈现典型的六重对称特征,枝晶主干之间以及主干与分支之间均成 60° 夹角。借助原位同步辐射X射线微观断层扫描技术,CASARI D等^[30]更加直观地观察到了镁合金Mg-Nd-Gd-Zn-Zr凝固过程中 α -Mg枝晶的形成和演化过程,见图2。可以



(a) AZ91 铸锭组织 (b) AM60 压铸组织
图1 采用带偏振光的OM及SEM得到的镁合金组织枝晶形貌^[29]

Fig.1 OM photograph with polarized light and SEM photographs of dendrite morphology of magnesium structure^[29]

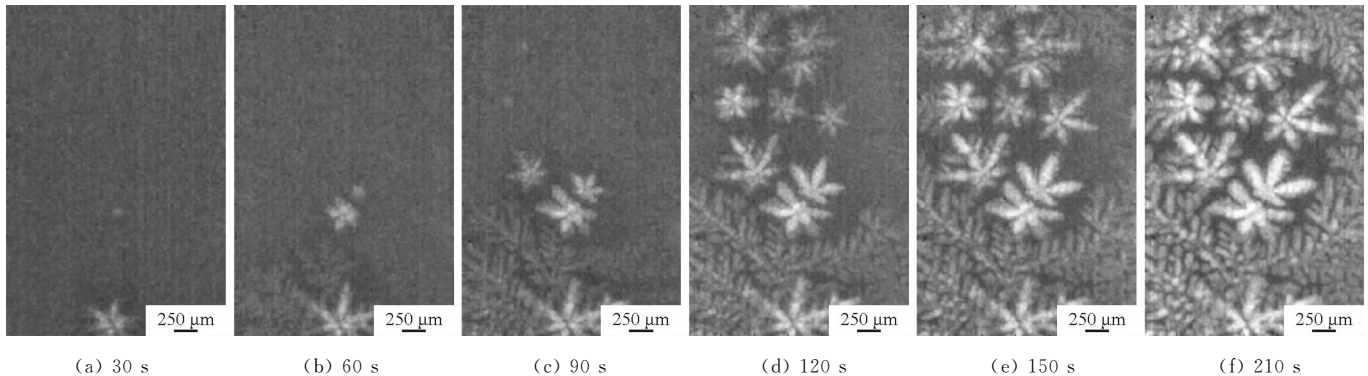


图2 原位同步辐射X射线微观断层扫描获得的 α -Mg枝晶形成和演化过程^[30]

Fig.2 α -Mg primary phase formation and dendritic morphology evolution process observed by using in situ synchrotron X-ray tomography^[30]

看出初生枝晶在二维上确实呈现出具有六重对称特征的生长形貌。本课题组采用 BL13W1 同步辐射 X 射线断层扫描得到镁合金 Mg-30Gd(质量分数,下同)的二维枝晶形貌,并采用 TESCAN MIRA3 LMH 扫描电镜 HKL Channel 5 系统 EBSD 对枝晶择优取向进行标定,见图 3,验证了枝晶在基面上的优先生长方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,而非 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ^[14]。基于密度泛函理论和密排六方晶格模型,研究认为对于大多数二元镁合金而言,基面上 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的表面能各向异性高于 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$,因此 α -Mg 枝晶在基面上的优先生长方向总是 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,并且与固溶元素的类型或浓度无关^[31~33]。

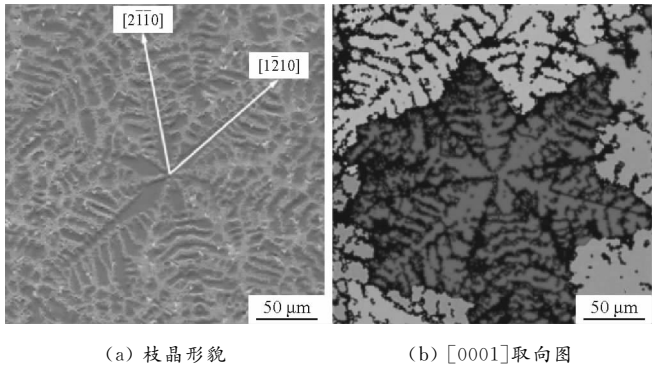


图 3 基于 EBSD 的 Mg-30Gd 合金枝晶择优取向标定^[14]
Fig.3 EBSD analysis on the dendrite preferred growth orientations of the Mg-30Gd alloy^[14]

已有研究普遍认可镁合金枝晶在晶体基面(0001)上的优先生长方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,但非基面的形貌与优先生长方向尚无定论,即图 1~图 3 中镁合金呈现的六重对称特征枝晶形貌所处的二维截面恰好处于基面附近。现有试验结果发现镁合金枝晶在非基面上呈现多种生长形态,图 4 为本课题组试验得到的随机截面下镁合金

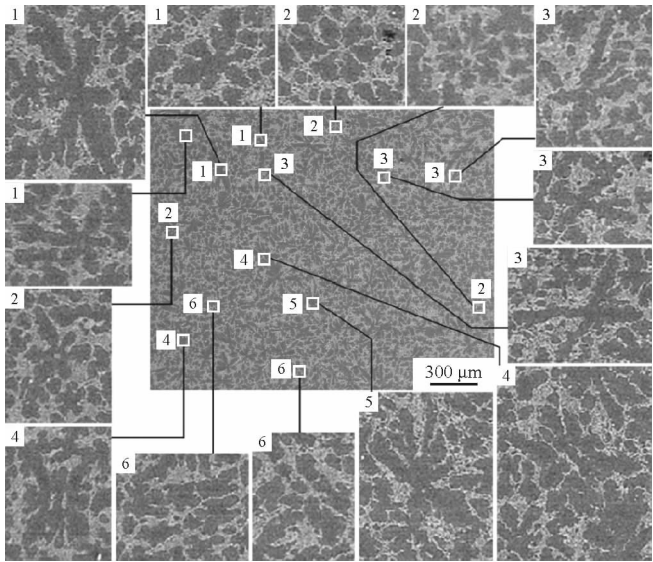


图 4 镁合金 Mg-30Gd 的铸态显微组织^[34]
Fig.4 Typical as-cast microstructure of Mg-30Gd alloy^[34]

Mg-30Gd 的显微组织,对可辨别的镁合金二维枝晶形貌进行分类,包括六分支组织(标号 1)、六次分布的类向日葵状组织(标号 2)、四分支组织(标号 3)、蝴蝶状组织(标号 4)、五分支组织(标号 5)、阵列状组织(标号 6)等。除了上述几类枝晶组织形态外,还有大量不易分辨的枝晶形态^[34]。

可以看出,镁合金在二维尺度上的枝晶形貌呈现多样性,其原因很大一部分可以归结于二维截面位置及投影方向的不同导致的枝晶形貌差异往往无法真实反映镁合金枝晶的生长形貌,存在较大的局限性甚至可能会造成假象。因此,仅仅依靠传统的二维表征技术还不能对镁合金枝晶形貌进行充分的描述,采用以 X 射线断层扫描技术等为代表的三维表征技术对镁合金的三维枝晶形貌及其择优取向进行分析研究十分重要。

1.2 镁合金枝晶生长的三维表征

BÖTTGER B 等^[12]较早针对镁合金的枝晶生长进行深入的研究,根据界面迁移率和界面能的各向异性提出了镁合金枝晶生长的三维模型,见图 5,镁合金枝晶在基面上沿着 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向生长,在非基面上则沿着 $\langle 0001 \rangle$ 方向生长。WANG M Y 等^[15]采用同步辐射 X 射线断层扫描技术对 Mg-9Al 镁合金的铸态微观组织进行了三维表征,得出了与 BÖTTGER B 等不一致的结论,发现镁合金初生相的三维枝晶形貌为六重对称的板状结构,即枝晶的优先生长方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向,并没有 $\langle 0001 \rangle$ 方向,凝固过程中原子仅在 $\langle 0001 \rangle$ 方向上整体堆垛叠加。PETTERSEN K 等^[35]基于 EBSD 技术对定向凝固镁合金 AZ91 的柱状枝晶组织进行了取向标定,发现在镁合金枝晶生长过程中,温度梯度和生长速率对枝晶优先生长方向产生了一定的影响,并据此提出了两种不同的镁合金枝晶生长模型。当温度梯度与生长速率的比值较小时,镁合金枝晶主干的优先生长方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,此时有 6 个二次枝晶臂,其中 2 个沿 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向生长,4 个沿 $\langle 2\bar{2}45 \rangle$ 方向生长;当温

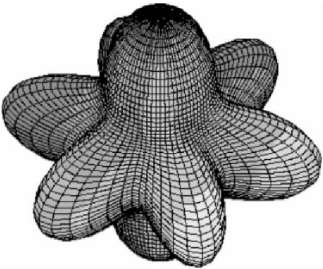


图 5 BÖTTGER B 等建立的镁合金枝晶生长三维模型示意图^[12]
Fig.5 Three-dimensional dendrite growth model proposed by BÖTTGER B et al.^[12]

度梯度与生长速率的比值较大时,镁合金枝晶主干的优先生长方向为 $\langle 2\bar{2}45 \rangle$,此时只有 3 个二次枝晶臂,其中 1 个沿 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向生长,2 个沿 $\langle 2\bar{2}45 \rangle$ 方向生长。PETTERSEN K 等^[35]首次提出了镁合金枝晶存在 $\langle 2\bar{2}45 \rangle$ 这个优先生长方向。图 6 为 WANG M Y 等^[36]借助同步辐射 X 射线断层扫描以及三维重构得到的镁合金 Mg-40Zn 的等轴枝晶三维形貌,通过取向标

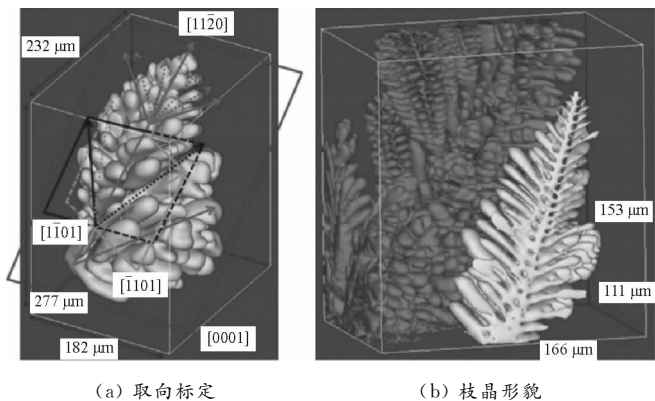


图 6 试验得到的镁合金 Mg-40Zn 的三维枝晶组织^[36]
Fig.6 Experimental results of three-dimensional α -Mg dendrites of Mg-40Zn alloy

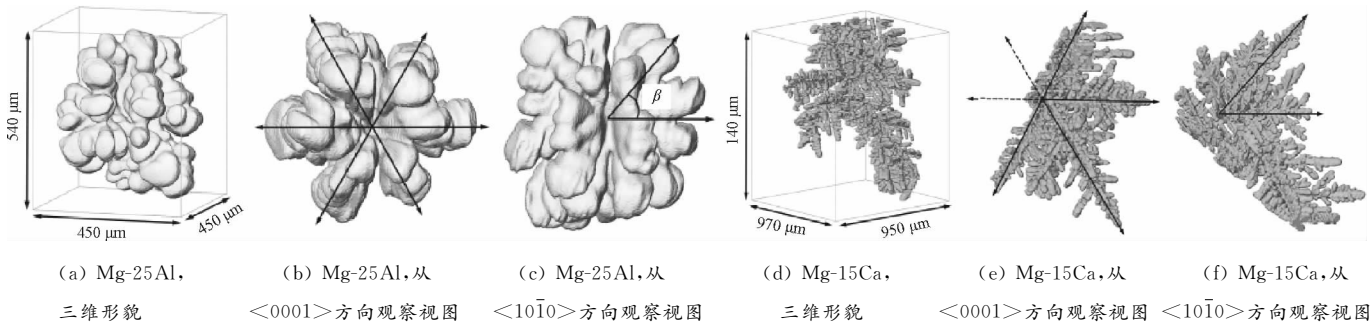


图 7 采用 X 射线断层扫描及三维重构得到的 Mg-25Al 合金和 Mg-15Ca 合金的枝晶形貌^[37]

Fig.7 Reconstructed dendrites of Mg-25Al and Mg-15Ca alloys by using synchrotron X-ray tomography^[37]

除了固溶元素种类,固溶元素含量也可能对镁合金枝晶形貌及择优取向造成一定的影响。课题组在不同 Zn 含量的镁合金三维枝晶形貌试验研究中,发现镁合金存在枝晶取向转变行为(Dendrite Orientation Transition, DOT),当 Zn 含量在 20% 及以下时, α -Mg 呈现 18 分支的枝晶形貌,枝晶沿着 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 方向生长;当 Zn 含量在 20%~45% 之间时,随着 Zn 含量增加,枝晶在基面的分支逐渐消失,非基面分支逐渐远离基面并倾向于沿着 $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ 方向生长;而当 Zn 含量达到或超过 45% 时,枝晶呈现 12 分支形貌并沿着 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 方向生长。SHUAI S S 等^[16]的研究工作中也得出了类似的结论,图 8 为其试验表征得到的不同 Zn 含量下的镁合金三维枝晶形貌,认为高各向异性 Zn 的引入带来 α -Mg 固液界面自由能各向异性的变化,从而导致 α -Mg 枝晶形貌的变化及择优取向朝偏离基面

定及分析得出了与 PETTERSEN K 等^[35]部分一致的结论,即镁合金枝晶主干的优先生长方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 时有 6 个二次枝晶臂,同时还发现了其他不同形态的镁合金枝晶。

本课题组基于同步辐射 X 射线断层扫描及 EBSD 技术对 Mg-Sn、Mg-Gd、Mg-Al、Mg-Ca、Mg-Ba 及 Mg-Zn 等合金体系进行了系统的三维表征与择优取向标定。图 7 为试验得到的 Mg-25Al 及 Mg-15Ca 三维枝晶形貌^[37],研究表明,对于绝大多数镁合金而言, α -Mg 枝晶呈现出 18 分支结构,其中 6 个分支在基面上沿着 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向生长,另外 12 个分支位于基面(0001)上下两侧沿着 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 方向生长。其中, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 主干可能伴有 4 个或 6 个二次枝晶臂, $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 主干可能有 3 个或 5 个二次枝晶臂。尽管都具有 18 分支结构,但当固溶元素不同时,镁合金三维枝晶在择优取向间夹角、生长速率及枝晶形貌细节等方面仍存在一定的差异。课题组从 Chadwick 硬球模型、晶粒外轮廓以及 Bravais 法则 3 个方面对镁合金枝晶存在 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 2 个优先生长方向的可能性进行了解释。

的 $\langle 11\bar{2}X \rangle$ 方向发生连续转变。

上述基于 X 射线断层扫描技术的镁合金枝晶形貌三维表征结果大多在制样时通过将处于固液相温度之间具有一定固相分数的合金液快速淬火获得,然而受实际传热及后期凝固进程影响,该方法得到的淬火组织微观结构并不能真实反映处于固液相温度区间的合金凝固界面与枝晶形貌。随着快速同步辐射 X 射线断层扫描技术的应用,对材料微观结构的表征已由三维向四维方向发展。借助这一手段可以实现合金凝固过程微观结构演化的原位实时观察,这对于研究合金凝固现象及其规律具有重要的意义。图 9 为帅三三^[38]基于快速同步辐射 X 射线断层扫描技术直观得到的镁合金 Mg-15Sn 凝固状态下三维枝晶形貌的演变过程(冷却速率为 12 °C/min)。可以看到,在较低的固相率时 α -Mg 枝晶已形成了较为发达的分支结构,随着凝固进行,枝晶

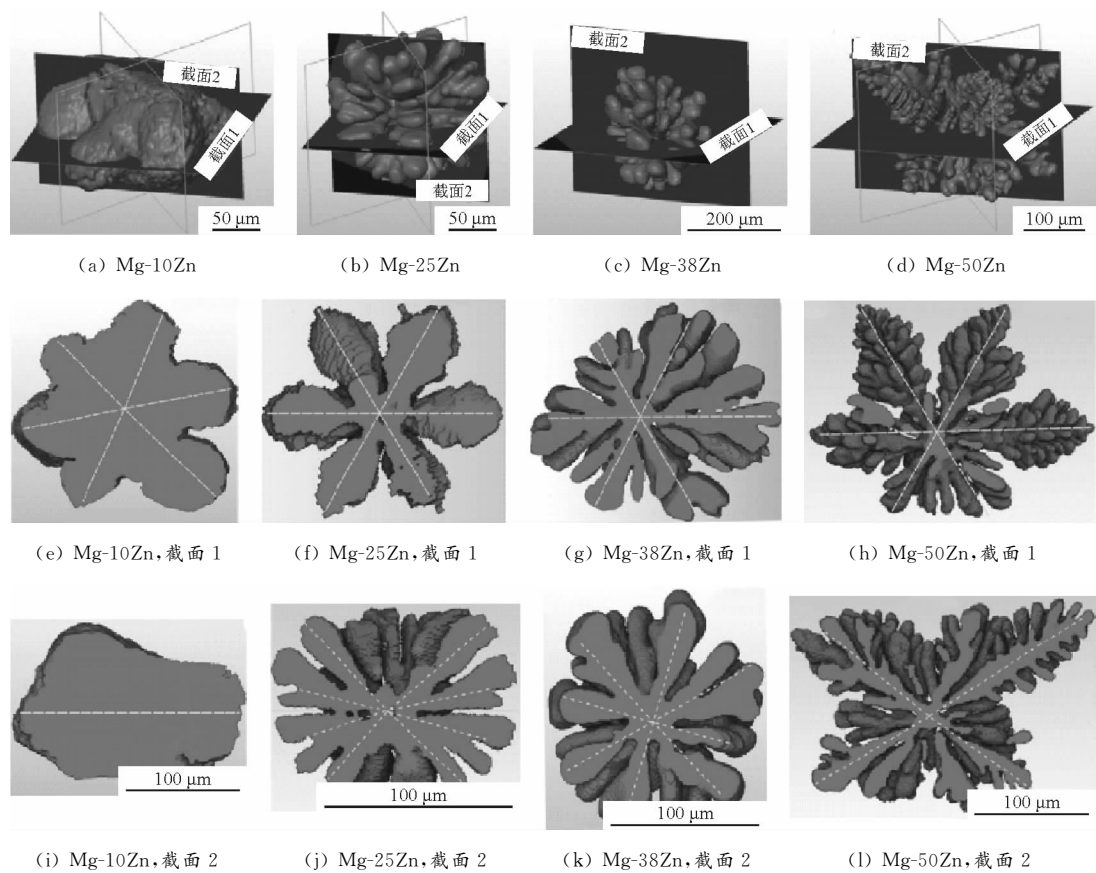


图 8 不同 Zn 含量的 Mg-Zn 合金中 α -Mg 三维枝晶形貌^[16]

Fig.8 Three-dimensional dendrite morphologies of α -Mg in Mg-Zn alloys with various Zn additions^[16]

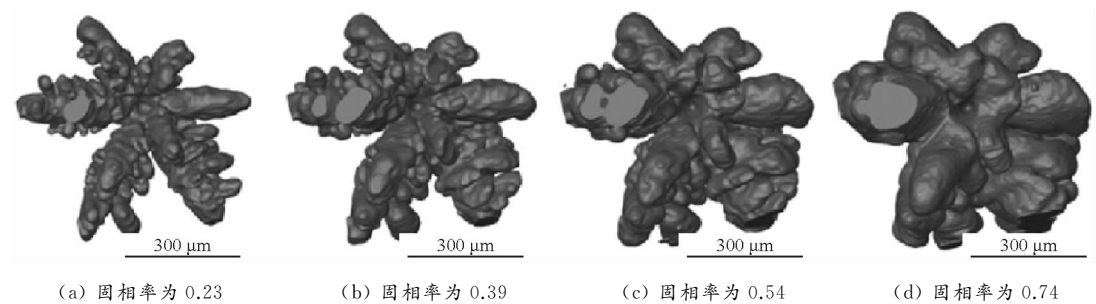


图 9 镁合金 Mg-15Sn 凝固状态下三维枝晶形貌的演变过程^[38]

Fig.9 Evolution of the three-dimensional dendrite morphology of Mg-15Sn alloy in solidified state^[38]

继续生长并发生粗化。通过镁合金三维枝晶形貌演化的原位表征,还定量研究了凝固过程中固相率、枝晶比表面积、枝晶表面曲率等的变化规律。

基于上述镁合金三维枝晶形貌的试验表征,可以发现,受晶体学特性、固溶元素种类与含量、凝固工艺条件等外部因素的交互影响,镁合金的枝晶形貌及择优取向呈现出多样性与复杂性,主要体现在:①固溶元素的种类和含量变化可能引起固液界面自由能各向异性的变化,继而影响枝晶生长的择优取向;②凝固过程中的冷却速率、温度梯度、压力等工艺条件,以及枝晶间的竞争生长与粗化等,均会造成镁合金枝晶形貌的多样性与复杂性。已有研究虽未能建立具有普适性的镁合金三维

枝晶生长模型或理论,但至少从一定程度上揭示了镁合金枝晶形貌及择优取向的多样性。

2 镁合金枝晶生长的模拟仿真

在采用 X 射线断层扫描及三维重构方法获得三维枝晶形貌的过程中,通常要求制样时合金液在小固相率(一般 10%~20%)下进行快速淬火,这样有利于进行后续的图像处理,便于区分出单个枝晶形貌,但这样的问题是多枝晶在三维空间下的竞争生长与粗化难以被直接观察与表征。另一方面,受制样时封装材料(通常为石英管)的影响及图像处理时不同相吸收衬度的差异,仅有部分镁合金能够借助 X 射线断层扫描技术较

好地实现枝晶生长形貌的三维表征。近年来,微观组织模拟仿真技术的快速发展与应用较好地弥补了试验表征方法存在的不足,体现在微观组织模拟可以精确刻画合金凝固过程中微观组织的演变,实现微观组织特征的有效预测,在合金凝固研究中显示出了巨大的优势和应用潜力。目前枝晶生长模拟方法主要有元胞自动机(Cellular Automaton,CA)法和相场(Phase Field,PF)法。随着自适应网格以及并行计算等加速算法的提出与应用,PF 法的计算规模和效率大幅提升,成为当前乃至未来微观组织模拟的研究热点^[39~41]。

2.1 镁合金枝晶生长的二维模拟

在采用 CA 方法模拟镁合金枝晶生长方面,课题组基于特殊的邻居单元定义与捕获规则实现了镁合金六重对称特征枝晶形貌的模拟,图 10 为模拟得到的多个等轴晶与柱状晶竞争生长情况^[42],模拟结果较好地再现了凝固过程中镁合金多枝晶的竞争生长机制。考虑到正方形网格单元在 CA 模型中引入的网格各向异性影响,YIN H B 等^[43]及 HUO L 等^[44]在其 CA 模型中采用正六边形网格单元,通过对周围最近的 6 个相邻单元的定义及捕获,实现了具有精确 60°分枝结构的镁合金枝晶形貌的模拟,然而由于需要采用两套网格分别进行邻居单元定义以及枝晶生长动力学的计算,使得 CA 模型算法变得较复杂。

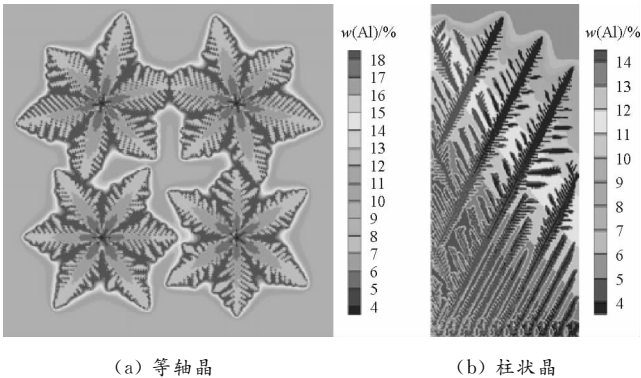


图 10 采用 CA 方法模拟得到的镁合金枝晶形貌^[42]
Fig.10 Simulated dendrite morphology of magnesium alloy by CA method^[42]

在利用 PF 方法模拟镁合金二维枝晶生长方面,已有研究建立的 PF 模型可以实现溶质场与温度场、流场、压力场等的耦合,模拟不同凝固工艺条件如冷却速率、温度梯度以及对流、超声等外场作用下的镁合金枝晶生长形貌,仿真结果再现了凝固界面溶质富集与再辉现象,以及枝晶间竞争生长时的枝晶臂消融与粗化过程。WANG S 等^[45]将 PF 模型与温度演化方程耦合,研究了热效应(热扩散和潜热)对密排六方晶系合金枝晶形貌演化的影响,结果发现,随着热扩散系数的降低,

固液界面周围液相保持较高温度,从而抑制了相变并增大了界面厚度;潜热的释放使界面过冷度降低,枝晶生长速率减慢;在热扩散系数较小、潜热较大时,枝晶主干间易形成空洞区。图 11 为 WANG Y B 等^[46]结合原位同步辐射 X 射线断层扫描技术和 PF 方法,研究了一定温度梯度下冷却速率对镁合金 Mg-6Gd 定向凝固过程的影响,发现在冷却速率较低时,溶质扩散占主导,枝晶优先生长方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$,生长角度取决于初始角度;随着冷却速率提高,热扩散占主导,枝晶生长方向朝温度梯度方向偏转,模拟结果与试验结果基本一致。ZHANG X 等^[47]在 PF 模型中引入格子玻尔兹曼方法(Lattice Boltzmann Method, LBM),研究了不同搅拌速率下的镁合金枝晶形貌,见图 12,搅拌过程中枝晶在熔体流动速度差的驱动下发生偏转,富集的溶质均匀分布在枝晶周围抑制枝晶的生长,搅拌速率越大枝晶球化现象越明显,且晶粒越细小。PAN H W 等^[48]利用 PF 方法模拟了挤压铸造过程中 Mg-Al 合金加压凝固下的枝晶生长情况,研究发现,一方面随着压力增加,枝晶生长驱动力增加,枝晶生长速率增大且二次枝晶臂更发达,另一方面压力增加会使溶质扩散系数降低从而抑制枝晶生长,因此枝晶生长速率随着压力的增加呈现出先增大后减小的趋势。

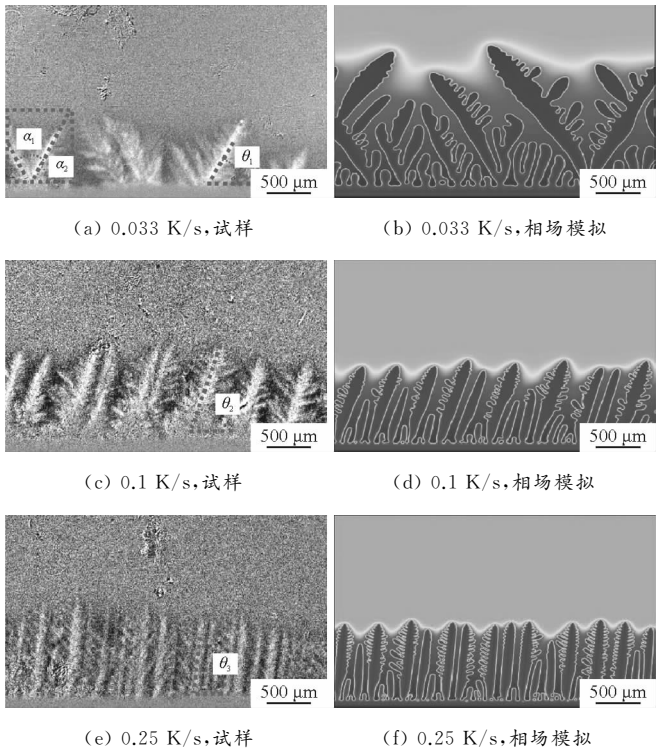


图 11 试验与相场模拟得到的定向凝固不同冷却速率下镁合金 Mg-6Gd 枝晶形貌^[46]

Fig.11 Experimental observed and simulated dendrite morphology of Mg-6Gd alloy under directional solidification with various cooling rates^[46]

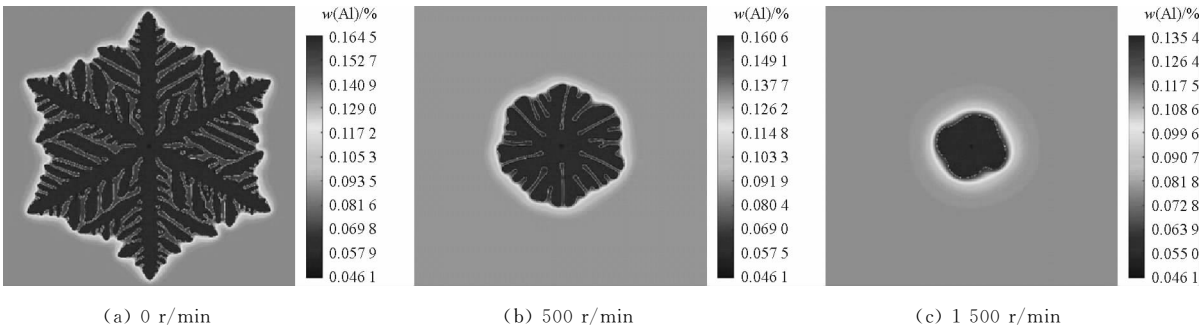


图 12 相场模拟得到的不同搅拌速率下镁合金的枝晶形貌^[47]

Fig.12 Dendrite morphology of magnesium alloy simulated by PF method with various stirring rates^[47]

2.2 镁合金枝晶生长的三维模拟

采用模拟仿真手段研究镁合金凝固过程中三维枝晶形貌演化的关键在于建立准确的镁合金三维枝晶生长模型,其中包括提出合适的各向异性函数描述固液界面自由能的各向异性,其原因在于固液界面自由能的各向异性在很大程度上决定了枝晶的择优取向和生长形貌。SUN D Y 等^[49]采用分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟计算了镁晶体-熔体的界面能,并基于

球谐函数建立了线性插值形式的界面自由能各向异性函数,被后续研究者们广泛采用。图 13 为本课题组采用 CA 方法基于 SUN D Y 等^[49]建立的镁合金固液界面自由能各向异性函数模拟得到的镁合金三维等轴晶和柱状晶的生长形貌^[50],其中镁合金枝晶的优先生长方向包括基面的 6 个 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向和垂直基面的 2 个 $\langle 0001 \rangle$ 方向,在凝固过程中枝晶的 6 个 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向生长占优,快于 2 个 $\langle 0001 \rangle$ 方向,因此从整体上来看

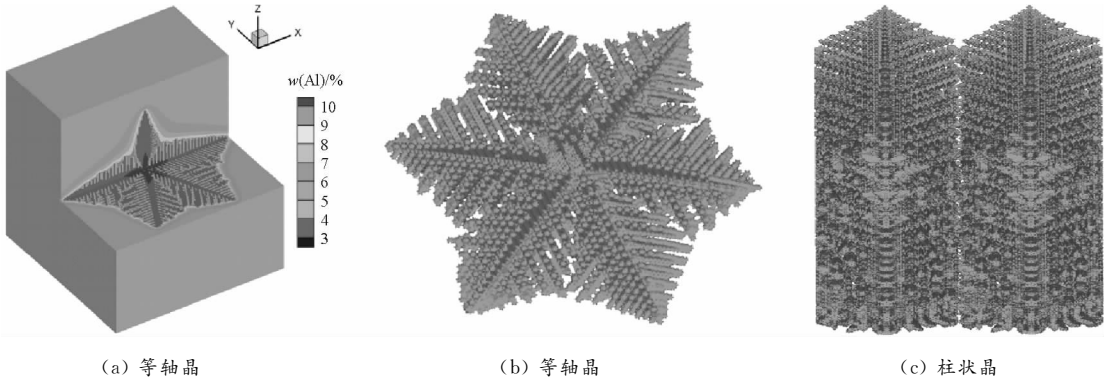


图 13 采用 CA 方法模拟得到的镁合金三维枝晶形貌^[50]

Fig.13 Three-dimensional dendrite morphology of magnesium alloy simulated by CA method^[50]

镁合金的三维枝晶呈现出盘片状形态。

近年来,课题组基于球谐函数和试验表征结果提出了一种改进的镁合金固液界面自由能各向异性函数模型,该模型能够较好地刻画 18 分支结构的镁合金三维枝晶形貌。图 14 为本课题组采用 PF 方法模拟及试验表征得到的 Mg-30Sn 三维枝晶形貌^[34],可以看到 PF 方法模拟的枝晶组织与试验表征结果极为相似,都呈现出十八分支的生长形态,从 $\langle 0001 \rangle$ 方向看枝晶呈现六重对称特征(图 14b 和图 14g),从 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向看枝晶有 8 个分支(图 14c 和图 14h),在 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向的视图中枝晶呈现 12 分支形态(图 14d 和图 14i),而从 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 方向又能够看到枝晶的 3 层结构(图 14e 和图 14j)。同时,还研究了固液界面自由能各向异性系数的不同取值对镁合金枝晶形貌的影响,实现了镁合金三维枝晶形貌由 18 分支向 12 分支转变过程的模拟,研究结

果对于分析镁合金枝晶的取向转变行为具有积极的意义。汪明月^[51]在镁合金多枝晶生长的三维相场模拟中通过每个枝晶建立一个局部坐标系,所有枝晶共享一个相场变量,且在相场自由能密度函数中进行了枝晶取向补偿,以此实现了不同取向等轴晶竞争生长的三维模拟(图 15)。为了扩大计算范围并提高计算效率,在程序中采用了并行优化算法进行加速计算,模拟结果较好地再现了镁合金凝固过程中多枝晶自由与受限生长条件下枝晶形貌的复杂性和多样性。EIKEN J^[52,53]在镁合金枝晶生长的相场模拟方面开展了深入的研究,图 16 为模拟得到的镁合金定向凝固条件下单个和多个柱状晶的三维生长情况,结果显示镁合金枝晶主干沿着 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向生长,有 6 个二次枝晶臂,其中 $\langle 22\bar{4}5 \rangle$ 方向二次枝晶臂的生长相比 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向稍弱。当枝晶生长速率较慢时,具有较大错排取向角(枝晶生长方

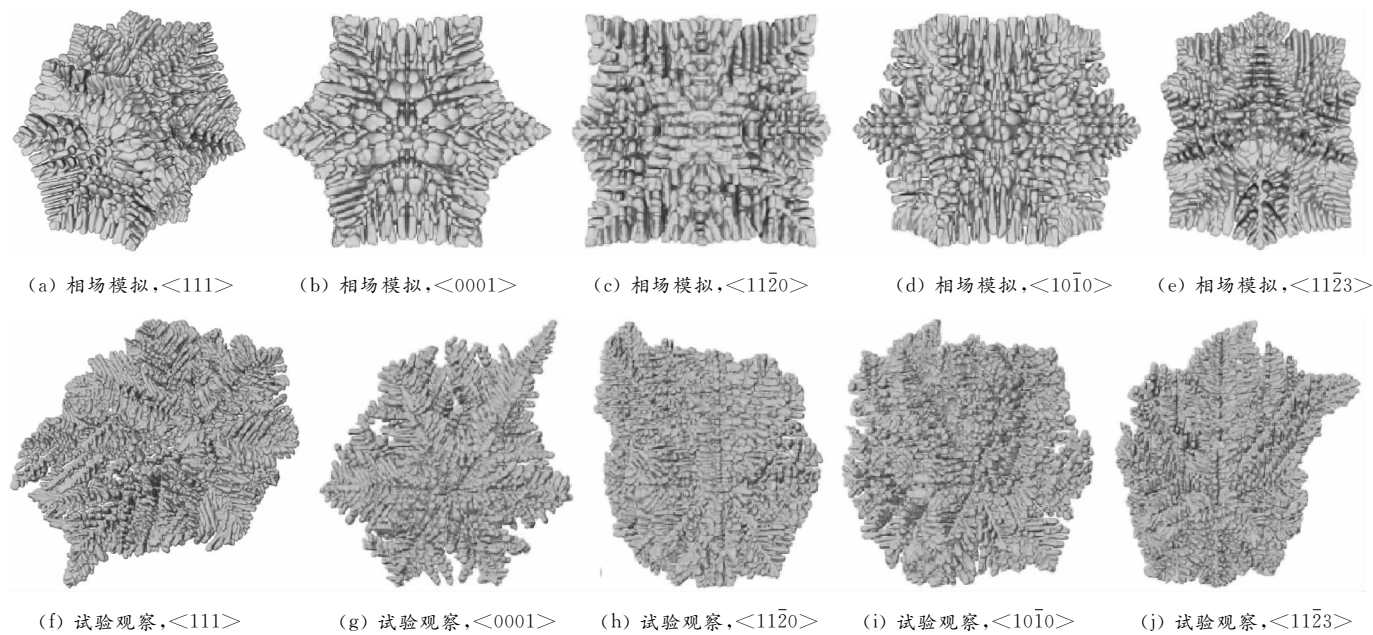


图 14 不同取向视图下镁合金 Mg-30Sn18 分支枝晶相场模拟结果与试验表征结果的对比^[34]

Fig.14 Comparison of the dendrite morphology of Mg-30Sn alloy between phase field simulation and X-tomography experiment^[34]

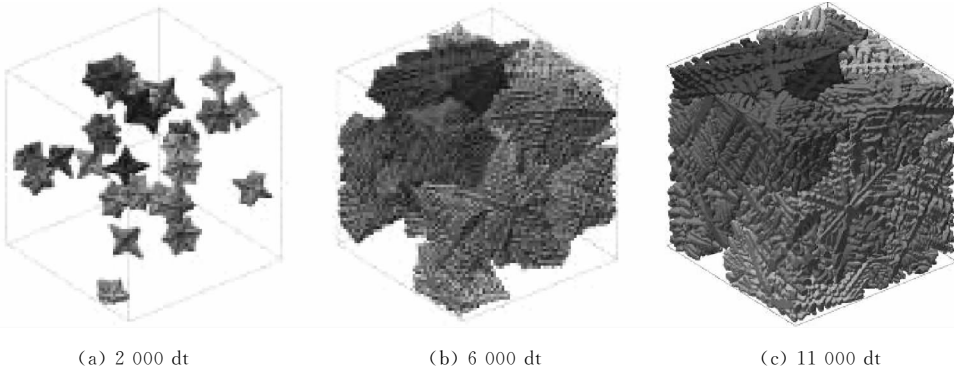


图 15 相场模拟得到的镁合金多个等轴晶三维生长演化过程^[51] (dt 为微观时间步长)

Fig.15 Evolution of the three-dimensional morphology of equiaxed dendrites in magnesium alloy simulated by PF method^[51]

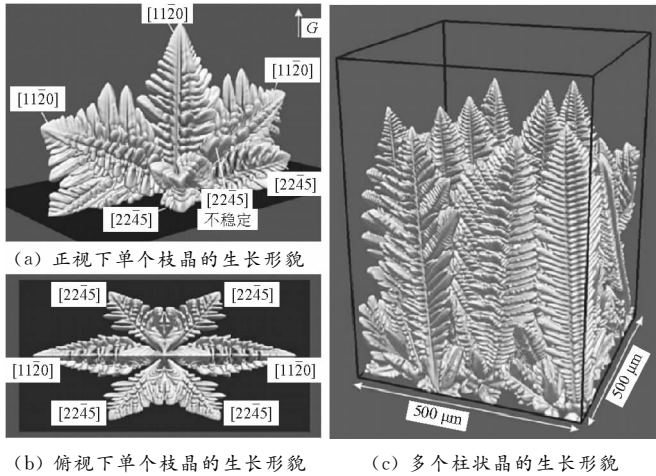


图 16 相场模拟得到的镁合金单个和多个柱状晶三维生长情况^[52,53]

Fig.16 Simulated single and multi-columnar dendrites growth in the Mg alloy by PF method^[52,53]

的枝晶共存,但当枝晶生长速率较快时,只有错排取向角较小的枝晶才能生长,错排取向角较大的枝晶生长受到抑制。

3 结 语

镁合金是目前最受关注的轻量化金属材料之一,具有优异的铸造成形性能。镁作为一种典型的密排六方晶体结构金属,其合金枝晶生长形貌和择优取向受到多种因素的影响,而以枝晶形态为主的凝固微观组织对铸件的最终力学性能起着决定性的作用。国内外在镁合金枝晶生长的试验表征及模拟仿真研究等方面,已取得了较大的研究进展。为了进一步揭示镁合金凝固过程中枝晶生长形貌与择优取向的复杂性多样性的内在机理,进而实现镁合金枝晶凝固组织的调控与力学性能的提升,以此扩大镁合金的应用范围,总结当前镁合金枝晶生长的试验表征及模拟仿真研究中存在的不足及

向与温度梯度方向的夹角)的枝晶可以和小错排取向角

未来的发展方向包括:①现有试验表征手段和方法还较为局限,尽管以 X 射线断层扫描等为代表的三维表征技术已逐步获得应用,但合金种类及试样制备等方面还受到较严格的限制,未来针对镁合金枝晶形貌的三维表征技术需在试验设备能量密度控制、三维重构图像优化处理等方面开展研究,同时发展快速同步辐射 X 射线断层扫描技术实现镁合金枝晶生长的原位动态表征,不断提高快速成像时的扫描速率与分辨率,满足较快凝固速率条件下镁合金微观结构演化的表征需求;②当前针对镁合金枝晶生长的模拟仿真研究还未能建立一个具有普适性的模型以反映凝固过程中枝晶生长的各种现象,未来需结合试验表征结果进一步完善镁合金固液界面自由能各向异性函数等的建立,同时在仿真模型中考虑外加电磁、超声等多物理场以及包含固、液、气等多相互影响,实现更接近实际凝固条件的镁合金枝晶生长的模拟,并提高仿真算法计算效率;③镁合金凝固过程中枝晶生长择优取向、枝晶取向转变行为等与合金元素种类、含量以及凝固工艺条件的内在关系和机理还有待深入研究,未来需紧密结合试验表征、微观组织模拟、基于密度泛函理论的第一性原理计算以及基于大规模样本数据库的机器学习^[54]等方法建立镁合金枝晶形貌、择优取向与合金体系及工艺条件之间的定量关系,丰富并完善镁合金枝晶生长理论。

参 考 文 献

- [1] SONG J F, SHE J, CHEN D L, et al. Latest research advances on magnesium and magnesium alloys worldwide[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2020, 8(1):1-41.
- [2] WANG X J, XU D K, WU R Z, et al. What is going on in magnesium alloys [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2018, 34(2): 245-247.
- [3] POLLOCK T M. Weight loss with magnesium alloys[J]. *Science*, 2010, 328(5 981):986-987.
- [4] JOOST W J, KRAJEWSKI P E. Towards magnesium alloys for high-volume automotive applications[J]. *Scripta Materialia*, 2017, 128: 107-112.
- [5] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望[J]. *载人航天*, 2016, 22(3): 281-292.
- [6] KULEKCI M K. Magnesium and its alloys applications in automotive industry[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2008, 39(9,10): 851-865.
- [7] ASTA M, BECKERMANN C, KARMA A, et al. Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(4): 941-971.
- [8] FELBERBAUM M, RAPPAZ M. Curvature of micropores in Al-Cu alloys: An X-ray tomography study[J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(18): 6 849-6 860.
- [9] PUNCREOBUTR C, LEE P D, HAMILTON R W, et al. Quantitative 3D characterization of solidification structure and defect evo-

- lution in Al alloys[J]. *JOM*, 2012, 64(1): 89-95.
- [10] HAXHIMALI T, KARMA A, GONZALES F, et al. Orientation selection in dendritic evolution[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(8): 660-664.
- [11] BÖTTGER B, EIKEN J, OHNO M, et al. Controlling microstructure in magnesium alloys: A combined thermodynamic, experimental and simulation approach[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2006, 8(4): 241-247.
- [12] BÖTTGER B, EIKEN J, STEINBACH I. Phase field simulation of equiaxed solidification in technical alloys[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(10): 2 697-2 704.
- [13] WANG Y B, PENG L M, JI Y Z, et al. The effect of low cooling rates on dendrite morphology during directional solidification in Mg-Gd alloys: In situ X-ray radiographic observation[J]. *Materials Letters*, 2016, 163: 218-221.
- [14] YANG M H, XIONG S M, GUO Z P. Characterisation of the 3-D dendrite morphology of magnesium alloys using synchrotron X-ray tomography and 3-D phase-field modeling [J]. *Acta Materialia*, 2015, 92: 8-17.
- [15] WANG M Y, WILLIAMS J J, JIANG L, et al. Dendritic morphology of alpha-Mg during the solidification of Mg-based alloys: 3D experimental characterization by X-ray synchrotron tomography and phase-field simulations[J]. *Scripta Materialia*, 2011, 65(10):855-858.
- [16] SHUAI S S, GUO E Y, ZHENG Q W, et al. Three-dimensional alpha-Mg dendritic morphology and branching structure transition in Mg-Zn alloys[J]. *Materials Characterization*, 2016, 118: 304-308.
- [17] DANTZIG J A. Solidification modeling: status and outlook[J]. *JOM*, 2000, 52(12):18-21.
- [18] BOETTINGER W J, CORIELL S R, GREER A L, et al. Solidification microstructures: Recent developments, future directions [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(1):43-70.
- [19] 韩远飞, 曾卫东, 赵永庆. 显微组织三维重构技术在材料科学研究领域中的应用[J]. *材料导报*, 2012, 26(21): 113-118.
- [20] SPOWART J E. Automated serial sectioning for 3-D analysis of microstructures[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(1): 5-10.
- [21] UCHIC M D, GROEBER M A, DIMIDUK D M, et al. 3D microstructural characterization of nickel superalloys via serial-sectioning using a dual beam FIB-SEM[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(1): 23-28.
- [22] ZIETARA M, KRUK A, GRUSZCZYNSKI A, et al. FIB-SEM tomography of 4th generation PWA1497 superalloy[J]. *Materials Characterization*, 2014, 87:143-148.
- [23] BELADI H, ROHRER G S. The relative grain boundary area and energy distributions in a ferritic steel determined from three-dimensional electron backscatter diffraction maps[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(4): 1 404-1 412.
- [24] LUDWIG O, DIMICHIEL M, SALVO L, et al. In-situ three-dimensional microstructural investigation of solidification of an Al-Cu alloy by ultrafast X-ray microtomography[J]. *Metallurgical and Materials Transactions*, 2005, A36(6): 1 515-1 523.
- [25] BIROSCA S, BUFFIERE J Y, GARCIA-PASTOR F A, et al.

- Three-dimensional characterization of fatigue cracks in Ti-6246 using X-ray tomography and electron backscatter diffraction[J]. Acta Materialia, 2009, 57(19): 5 834-5 847.
- [26] LIU L, HUSSEINI N S, TORBET C J, et al. In situ synchrotron X-ray imaging of high-cycle fatigue crack propagation in single-crystal nickel-base alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(13): 5 103-5 115.
- [27] TOLNAI D, TOWNSEND P, REQUENA G, et al. In situ synchrotron tomographic investigation of the solidification of an AlMg4.7Si8 alloy[J]. Acta Materialia, 2012, 60(6-7): 2 568-2 577.
- [28] EDMUNDS G. Grain orientation of cast polycrystalline zinc, cadmium and magnesium[J]. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1941, 143: 183-197.
- [29] 吴孟武. 考虑压室预结晶及共晶组织的压铸镁合金微观组织模拟[D]. 北京: 清华大学, 2012.
- [30] CASARI D, MIRIHANAGE W U, FALCH K V, et al. Alpha-Mg primary phase formation and dendritic morphology transition in solidification of a Mg-Nd-Gd-Zn-Zr casting alloy[J]. Acta Materialia, 2016, 116: 177-187.
- [31] DU J L, GUO Z P, YANG M H, et al. Growth pattern and orientation selection of magnesium alloy dendrite: From 3-D experimental characterization to theoretical atomistic simulation[J]. Materials Today Communications, 2017, 13: 155-162.
- [32] DU J L, ZHANG A, GUO Z P, et al. Atomistic underpinnings for growth direction and pattern formation of hcp magnesium alloy dendrite[J]. Acta Materialia, 2018, 161: 35-46.
- [33] DU J L, GUO Z P, ZHANG A, et al. Correlation between crystallographic anisotropy and dendritic orientation selection of binary magnesium alloys[J]. Scientific Reports, 2017(7): 13 600-13 610.
- [34] 杨满红. 镁合金枝晶组织三维表征与相场模拟研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
- [35] PETTERSEN K, LOHNE O, RYUM N. Dendritic solidification of magnesium alloy AZ91[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1990, A21(1): 221-230.
- [36] WANG M Y, XU Y J, JING T, et al. Growth orientations and morphologies of alpha-Mg dendrites in Mg-Zn alloys[J]. Scripta Materialia, 2012, 67(7-8): 629-632.
- [37] YANG M H, XIONG S M, GUO Z P. Effect of different solute additions on dendrite morphology and orientation selection in cast binary magnesium alloys[J]. Acta Materialia, 2016, 112: 261-272.
- [38] 帅三三. 镁合金凝固过程三维枝晶形貌演化研究[D]. 北京: 清华大学, 2016.
- [39] GEORGE W L, WARREN J A. A parallel 3D dendritic growth simulator using the phase-field method[J]. Journal of Computational Physics, 2002, 177(2): 264-283.
- [40] CHEN C C, LAN C W. Efficient adaptive three-dimensional phase field simulation of free dendritic growth under natural convection[J]. Journal of Crystal Growth, 2010, 312(8): 1 437-1 442.
- [41] DANTZIG J A, DI N P, FRIEDLI J, et al. Dendritic growth morphologies in Al-Zn alloys-Part II: Phase-field computations[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2013, A44(2): 5 532-5 543.
- [42] WU M W, XIONG S M. Modeling of equiaxed and columnar dendritic growth of magnesium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(9): 2 212-2 219.
- [43] YIN H B, FELICELLI S D. A cellular automaton model for dendrite growth in magnesium alloy AZ91[J]. Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2009, 17(7): 075011.
- [44] HUO L, HAN Z Q, LIU B C. Modeling and simulation of microstructure evolution of cast Mg alloy[J]. Materials Science Forum, 2010, 638-642: 1 562-1 568.
- [45] WANG S, ZAEEM M A, HORSTEMEYER M F. Investigating thermal effects on morphological evolution during crystallisation of hcp metals: Three-dimensional phase field study[J]. Materials Technology, 2012, 27(5): 355-363.
- [46] WANG Y B, JIA S S, WEI M G, et al. Coupling in situ synchrotron X-ray radiography and phase-field simulation to study the effect of low cooling rates on dendrite morphology during directional solidification in Mg-Gd alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 815: 152 385.
- [47] ZHANG X, WANG Y, LIU D R, et al. Effect of stirring rate on grain morphology of Mg-Al alloy semi-solid structure by phase field lattice boltzmann simulation[J]. Journal of Crystal Growth, 2020, 543: 125 704.
- [48] PAN H W, HAN Z Q, LIU B C. Study on dendritic growth in pressurized solidification of Mg-Al alloy using phase field simulation[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2016, 32(1): 68-75.
- [49] SUN D Y, MENDELEV M I, BECKER C A, et al. Crystal-melt interfacial free energies in hcp metals: A molecular dynamics study of Mg[J]. Physical Review, 2006, B73(2): 24 116.
- [50] WU M W, XIONG S M. A three-dimensional cellular automaton model for simulation of dendritic growth of magnesium alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2012, 25(3): 169-178.
- [51] 汪明月. α -Mg 枝晶凝固微观组织三维形貌研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
- [52] EIKEN J. Dendritic growth texture evolution in Mg-based alloys investigated by phase-field simulation[J]. International Journal of Cast Metals Research, 2009, 22(1-4): 86-89.
- [53] EIKEN J. Phase-field simulation of microstructure formation in technical magnesium alloys[J]. International Journal of Materials Research, 2010, 101(4): 503-509.
- [54] 曾小勤, 谢天, 应韬, 等. 数据驱动的镁合金结构与性能设计[J]. 中国材料进展, 2020, 39(1): 1-11.

(编辑: 彭瑾)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com