

相场法模拟多元合金过冷熔体中的枝晶生长^{*}

龙文元^{1)†} 蔡启舟²⁾ 魏伯康²⁾ 陈立亮²⁾

1) 南昌航空工业学院材料科学与工程学院, 南昌 330034)

2) 华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074)

(2005 年 3 月 15 日收到, 2005 年 7 月 18 日收到修改稿)

在二元合金相场模型研究的基础上, 进行扩展获得了多元合金相场模型. 以 Al-Si-Mg 三元合金为例, 采用该相场模型实现了逼真地模拟多元合金凝固过程的等轴枝晶生长, 得到了二次或更高次晶臂生长等复杂的枝晶形貌. 随着第三组元 Mg 含量的减少, 枝晶的二次枝晶越发达, 枝晶中溶质的偏析越严重, 枝晶尖端的生长速率和半径越大, 与丁二腈-丙酮体系中枝晶尖端生长速率、半径随溶质浓度变化关系的理论计算和实验结果相符合. 另外, 枝晶初生晶臂中心的溶质浓度最低, 在被二次晶臂包围的界面区域的溶质浓度最高, 固液界面区域具有较大的浓度梯度, 其中枝晶尖端前沿的梯度最大.

关键词: 相场法, 多元合金, 凝固过程, 枝晶生长

PACC: 6410, 8130, 6155H, 6100

1. 引言

相场法是一种用于描述在非平衡状态中复杂相界面演变强有力的工具, 目前该方法已成为微观组织模拟中的研究热点, 属于材料科学的前沿研究领域^[1]. 上世纪 90 年代初 Kobayashi 建立了纯物质凝固过程的相场模型, 模拟了二维枝晶生长^[2], 使得纯物质的相场法模拟得到了广泛的关注^[3-5]. 在此基础上, Wheeler 等人建立了二元合金凝固的第一个模型 (WBM 模型)^[6], 至今相场法的模拟得到了迅速发展, 从纯物质发展到二元合金^[7-18], 从二维枝晶生长发展到三维^[19], 从等轴生长的模拟发展到定向生长的模拟^[20], 而且与外场的耦合从开始只耦合温度场或溶质场^[7-12]发展到同时耦合温度场和溶质场^[13-18], 甚至流动场^[21]. 但是, 这些研究主要还是集中在二元合金凝固过程枝晶生长的模拟, 对于多元合金凝固过程枝晶生长模拟的研究目前还较少, Ode 等人^[22, 23]首先将其发展的二元合金相场模型扩散到三元合金, 进行了一些初步的研究. 而在实际工程应用中的材料一般都是多元合金, 为此, 相场法模拟要走向实用化, 就必须发展多元合金的研究.

本文在二元合金相场模型研究的基础上^[17], 进

行扩展建立了多元合金的相场模型. 并以 Al-Si-Mg 三元合金为例, 模拟了多元合金等温凝固过程的枝晶生长以及第三组元对枝晶形貌和溶质偏析的影响.

2. 相场模型

2.1. 控制方程

根据文献 [17] 中二元合金相场模型的推导, 同样地, 多元合金的相场控制方程和溶度场控制方程可以写成

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M \left(\varepsilon^2 \nabla^2 \phi - \frac{\delta f}{\delta \phi} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(M_{ci} \nabla \frac{\delta f}{\delta c_i} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

式中 ϕ 为相场变量; M 是与界面动力学有关的相场参数; ε 是决定界面厚度的相场参数; f 是热力学自由能密度; t 是时间; c_i 是溶质组元 i 的浓度; M_{ci} 是与溶质组元 i 的扩散相关的参数, 可表示为

$$M_{ci} = \frac{V_m D_i(\phi)}{RT} c_i (1 - c_i) \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (3)$$

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 50176009) 及江西省材料科学与工程研究中心开放基金 (批准号: ZX200301017) 资助的课题

[†] E-mail: long_weny@sohu.com

在多元合金中,固液相界面区域的自由能可以表示为

$$f = \sum_{i=1}^n c_i f_i(T). \quad (4)$$

以三元合金为例,其自由能密度可以像二元合金一样表示为固液相的自由能之和再加上额外的双阱势能,即

$$\begin{aligned} f(c, \phi) &= c_1 f_1 + c_2 f_2 + (1 - c_1 - c_2) f_3 + Wg(\phi) \\ &= c_1 [h(\phi) \mu_1^S + (1 - h(\phi) \mu_1^L)] \\ &\quad + c_2 [h(\phi) \mu_2^S + (1 - h(\phi) \mu_2^L)] \\ &\quad + (1 - c_1 - c_2) [h(\phi) \mu_3^S \\ &\quad + (1 - h(\phi) \mu_3^L)] + Wg(\phi), \quad (5) \end{aligned}$$

式中 μ 是化学势;上标 S, L 分别表示固相和液相; W 为相场参数; $h(\phi)$ 为势函数, $g(\phi)$ 为剩余自由能

函数. 在本文中取 $h(\phi) = \phi^3(10 - 15\phi + 6\phi^2)$, $g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)^2$.

将(4)式对 ϕ 进行求导可以得到

$$\begin{aligned} f_\phi &= \frac{RT}{V_m} h'(\phi) \left[c_1 \ln \frac{c_{1S} \cdot c_{1L}^e}{c_{1L} \cdot c_{1S}^e} + c_2 \ln \frac{c_{2S} \cdot c_{2L}^e}{c_{2L} \cdot c_{2S}^e} \right. \\ &\quad \left. + (1 - c_1 - c_2) \right. \\ &\quad \left. \times \ln \frac{(1 - c_{1S} - c_{2S}) \cdot (1 - c_{1L}^e - c_{2L}^e)}{(1 - c_{1L} - c_{2L}) \cdot (1 - c_{1S}^e - c_{2S}^e)} \right] \\ &\quad + Wg'(\phi), \quad (6) \end{aligned}$$

式中 R 是气体常数; T 是温度; V_m 是摩尔体积; 上标 e 表示平衡状态.

将该式代入相场方程式(1)即可得到详细的三元合金相场控制方程.

同样地,可以得到三元合金的溶质场控制方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= \nabla \cdot \left\{ D_1(\phi) c_1 (1 - c_1) \left[h(\phi) \frac{1 - c_{2S}}{c_{1S}(1 - c_{1S} - c_{2S})} + (1 - h(\phi)) \frac{1 - c_{2L}}{c_{1L}(1 - c_{1L} - c_{2L})} \right] \nabla c_1 \right. \\ &\quad \left. - D_1(\phi) c_1 (1 - c_1) h'(\phi) \left[\ln \frac{(1 - c_{1L}^e - c_{2L}^e) c_{1S}^e}{(1 - c_{1S}^e - c_{2S}^e) c_{1L}^e} + \ln \frac{(1 - c_{1S} - c_{2S}) c_{1L}}{(1 - c_{1L} - c_{2L}) c_{1S}} \right] \nabla \phi \right\}, \quad (7) \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= \nabla \cdot \left\{ D_2(\phi) c_2 (1 - c_2) \left[h(\phi) \frac{1 - c_{1S}}{c_{2S}(1 - c_{1S} - c_{2S})} + (1 - h(\phi)) \frac{1 - c_{1L}}{c_{2L}(1 - c_{1L} - c_{2L})} \right] \nabla c_2 \right. \\ &\quad \left. - D_2(\phi) c_2 (1 - c_2) h'(\phi) \left[\ln \frac{(1 - c_{1L}^e - c_{2L}^e) c_{2S}^e}{(1 - c_{1S}^e - c_{2S}^e) c_{2L}^e} + \ln \frac{(1 - c_{1S} - c_{2S}) c_{2L}}{(1 - c_{1L} - c_{2L}) c_{2S}} \right] \nabla \phi \right\}, \end{aligned}$$

式中 $D_1(\phi)$, $D_2(\phi)$ 分别为体系中的溶质组元 1, 2 的扩散系数, $D_i(\phi) = D_{iL} + h(\phi)(D_{iS} - D_{iL})$, D_{iS} 和 D_{iL} 分别为固、液相中的溶质组元 i 的扩散系数.

2.2. 相场参数

采用同样的薄界面限制条件,通过求解固、液共

存的一维相场方程以及界面自由能定义可建立三元合金相场方程中相场参数 M , W 和 ϵ 与材料热物性参数的关系. ϵ 和 W 与界面能、界面厚度有关, M 与界面动力系数有关,则它们可表示为^[23]

$$\epsilon = \sqrt{\frac{6\lambda}{2.2}} \sigma, \quad W = \frac{6.6 \cdot \sigma}{\lambda}, \quad (8)$$

$$M^{-1} = \frac{\epsilon^3}{\sigma \sqrt{2W}} \left[\frac{1}{D_1^j} \zeta_1(c_{1S}^e, c_{1L}^e) + \frac{1}{D_2^j} \zeta_2(c_{2S}^e, c_{2L}^e) \right], \quad (9)$$

$$\zeta_i(c_S^e, c_L^e) = \frac{RT}{V_m} (c_{iL}^e - c_{iS}^e) \int_0^1 \frac{h(\phi)(1 - h(\phi))}{(1 - h(\phi))c_{iL}^e(1 - c_{iL}^e) + h(\phi)c_{iS}^e(1 - c_{iS}^e)} \cdot \frac{d\phi}{\phi(1 - \phi)}, \quad (10)$$

式中 σ 为界面能, λ 为界面厚度, D_i^j 为溶质组元 i 在 j 相中的扩散系数.

3. 结果与分析

在模拟时,采用显式有限差分法同时求解方程

(1)和(7),计算的时间步长主要受浓度场计算的限制,即 $\Delta t < \Delta x^2/4D_L$,为此在计算中选择 $\Delta t = \Delta x^2/5D_L$,式中 D_L 为液相中所有溶质组元的扩散系数中最大值.选用 Al-Si-Mg 为研究合金,合金的物性参数主要依据文献[22]中获得,计算和结果显示都是采用 VC++ 6.0 为编程语言,利用上述模型和计

算方法在 P4-2.4GHz 的微机上编写了二维枝晶生长模拟的应用程序和结果可视化显示程序。

图 1 是初始温度为 840K 时 Al-6.7mol% Si, Al-6.7mol% Si-0.2mol% Mg, Al-6.7mol% Si-0.6mol% Mg 和 Al-6.7mol% Si-1.1mol% Mg 等合金的枝晶形貌和

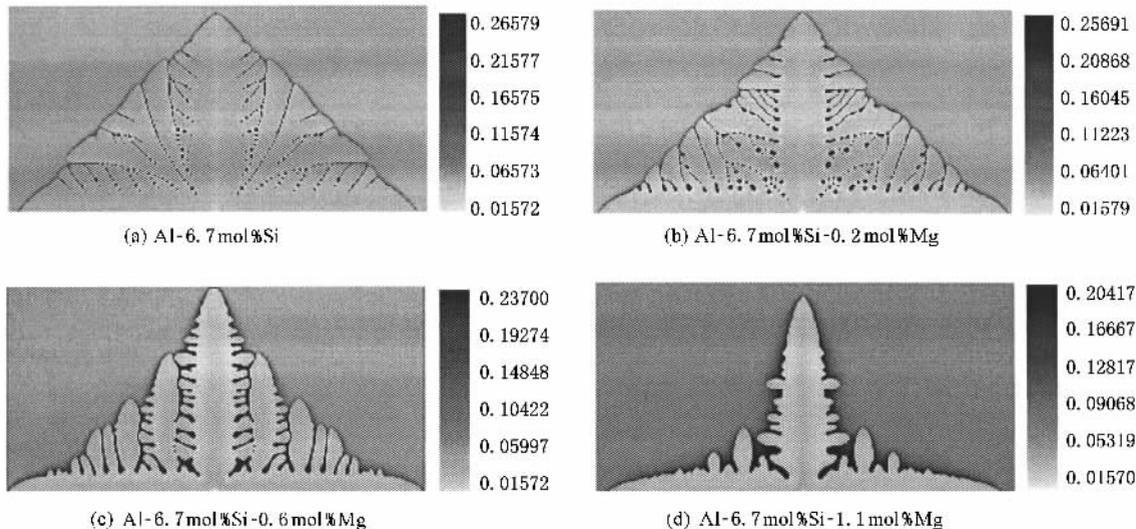


图 1 Mg 对 Al-Si 合金枝晶形貌和溶质 Si 分布的影响 ($T_0 = 840\text{K}$)

晶的二次枝晶发达,二次枝晶臂间距也会减小,随着 Mg 含量的增加,枝晶生长速率降低,枝晶的二次枝晶也减少。一方面是由于(9)式中 ζ_2 值随着 Mg 含量的增加而减小使相场的移动速率减小的原因,另一方面是由于 Mg 的加入会降低合金的熔点,从而降低合金熔体的过冷度。

另外从图 1 中还可以看到,三元合金中溶质 Si 的分布情况与枝晶生长相符合,枝晶中心溶质的浓度最低,这是由于凝固过程枝晶尖端曲率效应引起过冷,使固相线向下移动,而固相中溶质的扩散速度又大大落后于枝晶生长速度,枝晶凝固界面区域出现溶质的富集,这是由于凝固过程的溶质再分配,固相中溶质的浓度低于初始浓度,液相中溶质的扩散速度也小于枝晶生长速度,凝固析出的溶质不能充分扩散到液相中,从而富集在枝晶前沿。在枝晶尖端由于界面移动速率大,溶质来不及扩散,因此其浓度梯度最大,即其固液界面过度层最小。另外在被二次晶臂包围的界面区域,溶质不易向液相中扩散,因此整个区域的溶质浓度比较高。溶质 Mg 的分布规律和溶质 Si 的是一样的。

Mg 含量对 Al-Si 合金枝晶尖端生长速率和曲率半径的影响如图 2 所示。从图中可以看出,随着 Mg

Si 元素的分布情况,中间颜色较浅的是固相,外围颜色较深的是液相,颜色最深并具有一定梯度的是固液界面,图中右边是浓度值(摩尔分数)的标尺,颜色越深摩尔浓度值越大。

从图 1 中可以看出,当 Mg 的含量比较少时,枝

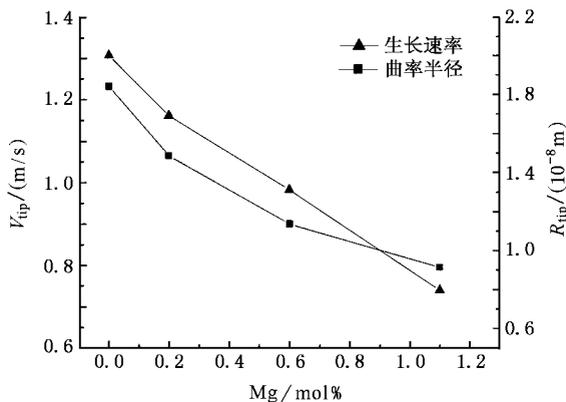


图 2 Mg 对枝晶尖端生长速率和曲率半径的影响

含量的增加,枝晶尖端生长速率和曲率半径都是减小,其中生长速率与 Mg 含量基本上呈线性关系,而曲率半径在 Mg 含量低的时候下降较快,随着 Mg 含量的增加其减小幅度有所减小。由于多元合金枝晶生长的理论计算比较复杂,这方面的理论和实验研究较少,而本文中的研究合金可以认为属于稀溶液体系,从而忽略 Mg 和 Si 元素之间的交互作用,为此,选用二元体系的理论计算和实验结果对计算结果进行定性验证。图 3 是丁二腈-丙酮体系中枝晶

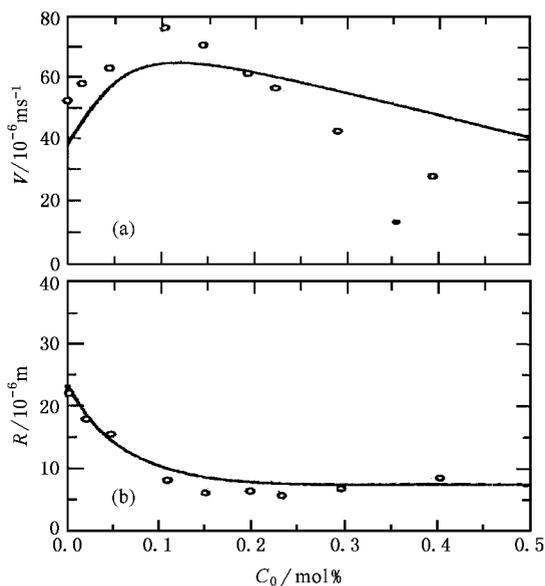


图 3 丁二腈-丙酮体系中枝晶尖端生长速率、半径随溶质浓度变化关系的理论计算和实验结果^[24]

尖端生长速率、半径随溶质浓度变化的理论计算和实验结果得到的关系曲线,从图中可以看出,计算结果与其在定性上符合较好,即当溶质浓度大于 0.1mol%时,枝晶尖端生长速率和曲率半径都随着溶质浓度的增加而减小。

在三元合金的凝固过程中,由于第三组元 Mg 的加入,不仅枝晶的生长会发生较大的变化,其溶质的分布情况也会发生变化。从图4和图5可以看出,

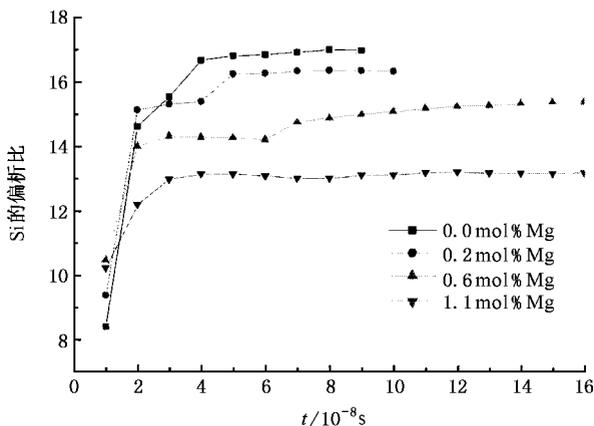


图 4 Si 的偏析比与时间的关系曲线

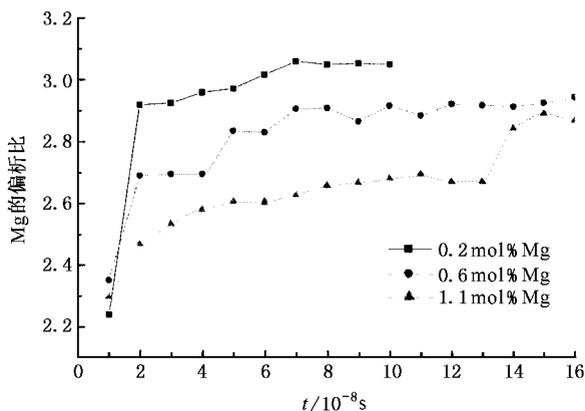


图 5 Mg 的偏析比与时间的关系曲线

在枝晶生长初期,偏析比较小,而且 Mg 含量越高其偏析比也越大,但是随着枝晶的生长,偏析比迅速增大,最后偏析比趋于稳定,变化趋缓,这时 Mg 含量越高其偏析比就越小,与生长初期正好相反。这主要是由于在生长初期浓度越低析出的溶质就越少,偏析就小;但元素 Mg 加入量的增加使得枝晶的生长速率减小,溶质的扩散更充分,偏析增长就慢,从而使得溶质浓度越低反而偏析比越大。

4. 结 论

1. 在前面二元合金相场模型研究的基础上,进行扩展获得了多元合金相场模型,采用该相场模型可以逼真地实现模拟多元合金凝固过程的等轴枝晶生长,模拟可得到二次或更高次晶臂生长等复杂的枝晶形貌。

2. 随着第三组元 Mg 含量的减小,枝晶的二次枝晶越发达,二次枝晶臂间距也会减小,枝晶尖端生长速率和曲率半径都增大,基本呈线性关系变化。这和丁二腈-丙酮体系中枝晶尖端生长速率、半径随溶质浓度变化关系的理论计算和实验结果相符合。

3. 枝晶生长过程固相中的溶质浓度低于初始浓度,固液界面区域的浓度高,其浓度梯度也大,其中枝晶尖端前沿最高,另外在被二次晶臂包围的界面区域,溶质浓度最高。Mg 含量越高枝晶中溶质的偏析比就越小。

- [1] Long W Y , Cai Q Z , Wei B K 2003 *Foundry* , **52** 161 (in Chinese)
[龙文元、蔡启舟、魏伯康、2003 铸造 **52** 161]
- [2] Kobayashi R 1993 *Physica D* **63** 410
- [3] Wheeler A A , Murray B T , Schaefer R J 1993 *Physica D* **66** 243
- [4] Wang S L , Sekerka R F , Wheeler A A *et al* 1993 *Physica D* **69** 189
- [5] Yu Y M , Yang G C , Zhao D W *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2423 (in Chinese) [于艳梅、杨根仓、赵达文等 2001 物理学报 **50** 2423]
- [6] Wheeler A A , Murray B T , Schaefer R J 1993 *Physica D* **66** 243
- [7] Warren J A , Boettinger W J 1995 *Acta Metall. Mater* **43** 689
- [8] Boettinger W J , Warren J A 1996 *Metall. Mater. Trans. A* **27** 657
- [9] Boettinger W J , Warren J A 1999 *J. Cryst. Growth* , **200** 583
- [10] Suzuki T , Ode M , Kim S G , Kim W T 2002 *J. Cryst. Growth* , **237-239** 125
- [11] Kim S G , Kim W T , Suzuki T 1999 *Phys. Rev. E* **60** 7186
- [12] Long W Y , Cai Q Zh , Chen L L , Wei B K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 256 (in Chinese) [龙文元、蔡启舟、陈立亮、魏伯康 2005 物理学报 **54** 256]
- [13] Ode M , Suzuki T 2002 *ISIJ International* , **42** 368
- [14] Lan C W , Shih C J 2004 *J. Cryst. Growth* , **254** 472
- [15] Long W Y , Cai Q Z , Chen L L , Wei B K 2004 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **14** 291
- [16] Long W Y , Cai Q Z , Chen L L , Wei B K 2003 *Foundry* **52** 695 (in Chinese) [龙文元、蔡启舟、陈立亮、魏伯康 2003 铸造 **52** 695]
- [17] Long W Y , Cai Q Z , Wei B K , Chen L L , in : HWANG Weng-sing ed. the 6th Pacific Rim International Conference on Modeling of Casting and Solidification Process , Taiwan , Kaohsiung. 2004 : 203
- [18] Li M E , Yang G C , Zhou Y H 2005 *Chin. Phys.* **14** 838
- [19] Zhao D P , Jing T , Liu B C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1737 (in Chinese) [赵代平、荆涛、柳百成 2003 物理学报 **52** 1737]
- [20] Li M E , Yang G C , Zhou Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 454 (in Chinese) [李梅娥、杨根仓、周尧和 2005 物理学报 **54** 454]
- [21] Ramirez J C , Beckermann C , Karma A , Diepers H 2004 *J Phys. Rev. E* **69** 607
- [22] Ode M , LEE J S , Kim S G , Kim W T , Suzuki T 2000 *ISIJ International* **40** 870
- [23] Kobayashi H , Ode M , Kim S G , Kim W T , Suzuki T 2003 *Scripta Materialia* **48** 689
- [24] Trivedi R , Kurz W 1994 *Inter. Mater. Rev.* **39**(2) 49

Simulation of dendritic growth of multicomponent alloys using phase-field method *

Long Wen-Yuan¹⁾ Cai Qi-Zhou²⁾ Wei Bo-Kang²⁾ Chen Li-Liang²⁾

1) *College of Material Science and Engineering , Nanchang Institute of Aeronautical Technology , Nanchang 330034 , China*)

2) *College of Material Science and Engineering , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China*)

(Received 15 March 2005 ; revised manuscript received 18 July 2005)

Abstract

A phase-field model for multicomponent alloys based on the binary phase-field model has been developed. The isothermal dendritic growth of Al-Si-Mg alloys is presented as a numerical example , accordingly , the dendrite growing morphology of multicomponent alloys solidification could be simulated realistically using the phase-field model. As the result , the intricate figures such as secondary and tertiary dendrite arms are revealed. The decrease of solute Mg can trigger the growth of the secondary arms and increase the solute microsegregation rate , the tip speed and radius of dendrite. The variation of the speed and the radius in the dendrite tip agrees well with theoretical and experimental results in succinonitrile-acetone system. In addition , the spines of the primary arms have lowest concentration , and the mushy regions between the dendrite secondary arms have the highest concentration ; the solute gradients are higher in the vicinity of the S/L interface regions , and highest in the tip.

Keywords : phase-field method , multicomponent alloys , solidification , dendritic growth

PACC : 6410 , 8130 , 6155H , 6100

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10176009) and by Research Center of Material Science and Engineering of Jiangxi Province , China (Grant No. ZX200301017).