

外来夹杂物颗粒对枝晶生长形态影响的相场法研究^{*}

李俊杰 王锦程[†] 许 泉 杨根仓

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2005 年 12 月 20 日收到, 2006 年 8 月 24 日收到修改稿)

在 KKS 相场模型基础上提出了一种耦合取向场的二元合金相场模型. 通过该模型分析了外来夹杂物颗粒与晶粒之间的取向错配对于枝晶生长的影响. 模拟结果表明外来夹杂物颗粒的大小、位置、数量以及与晶粒的取向差等因素均对枝晶生长形态有较大影响, 外来夹杂物颗粒会造成枝晶臂的偏转与分叉, 从而最终形成各种形貌的非规则枝晶.

关键词: 相场法, 枝晶, 外来夹杂物颗粒, 晶体取向

PACC: 6150J, 6480G, 8130, 7115Q

1. 引 言

在实际凝固体系中一般都存在各种各样的外来夹杂物颗粒, 这些外来夹杂物颗粒不仅可以作为外来的形核质点, 而且会直接影响到凝固微观组织的形态演化^[1-3]. 实验表明^[2,3]由于外来夹杂物颗粒的卷入, 会引起规则枝晶形貌发生转变, 如枝晶臂的弯曲以及分叉, 进而形成各种复杂的非规则枝晶形貌. 一般认为外来夹杂物颗粒与原晶粒之间存在取向错配可能是造成枝晶由规则形貌到非规则形貌转变的重要因素. 近年来, 相场法已被广泛应用于各种凝固微观组织演化特别是枝晶生长的数值模拟研究, 但大多数研究仅集中于对单个晶粒生长的模拟, 而没有考虑不同晶粒的取向差异, 从而无法反映外来夹杂物颗粒与晶粒之间的取向错配.

为了描述不同晶粒的取向错配, 目前主要有两种方法, 一是构造具有多个势阱的自由能函数. 如 Morin 等^[4]通过引入描述取向的旋转变量, 构造了具有 N 个势阱的能量密度函数, Chen, Yang^[5] 以及 Steinbach 等^[6]提出使用 N 个序参量来对应 N 个可能的取向, 据此构造多势阱的自由能函数. 这种方法的不足之处在于自由能密度取决于特定坐标系下的

晶体取向, 而在自然界中并不存在这样特定的坐标系, 系统的自由能无论相对任何的坐标系都应是一样的. 二是 Kobayashi 等^[7]提出的通过扩散奇异性来保持晶粒内部的取向一致的方法, 由于只涉及到晶粒之间取向的相对差异, 而不跟任何特定的参考坐标系有关, 因此该方法所建立的模型在任何参考坐标系下都是不变的. 目前这种方法得到了广泛应用, 如 Warren 等^[8]建立了耦合晶粒取向的纯物质相场模型, 并模拟了晶粒间的相互碰撞以及晶界演化行为, 而 Gránásy 等^[9,10]则将晶粒取向的概念延伸至液相, 建立了耦合取向场的单相二元合金相场模型, 成功模拟了合金的多晶粒形核与生长. 国内对该领域的研究刚刚起步, Li 等^[11]利用 Gránásy 等人建立的耦合取向场的多晶粒相场模型对多晶转变的动力学进行了研究.

Gránásy 等人利用耦合取向场的单相二元合金相场模型, 模拟了包含外来夹杂物颗粒条件下的枝晶生长形貌^[12], 但 Gránásy 等使用的相场模型建立在 WBM 相场模型^[13]的基础上, WBM 模型的主要问题在于该模型假设界面处固相和液相的浓度相等, 即 $c = c_L = c_S$, 该假设不仅与两相平衡条件(化学势相等)相矛盾, 而且还将导致在自由能函数中附加一个随界面厚度的增大而增大的额外势垒^[14], 这必将

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50401013)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jchwang@nwpu.edu.cn

严重限制界面厚度的最大取值,从而极大地影响计算效率.因此该模型为提高计算效率,需人为减小界面能、增大扩散系数($\sim 100 \times D_L$)并采用极大的各向异性强度($r = 0.25$)^[10,12].而单相二元合金的 KKS 相场模型^[15]则定义界面处固相和液相的化学势相等,即 $f_{c_S}^S(c_S) = f_{c_L}^L(c_L)$,消除了 WBM 模型中的附加势垒,计算效率较 WBM 模型更高,并且 KKS 相场模型可以通过耦合真实的热力学数据库来模拟实际合金的凝固^[16].因此,本文将在 KKS 单相二元合金相场模型的基础上,根据 Kobayashi 提出的描述晶粒取向的方法,建立一个新的耦合取向场的单相二元合金相场模型,并通过该模型更加具体的研究外来夹杂物颗粒对枝晶尖端生长行为以及枝晶形貌转变的影响.

2. 模型的建立

在 KKS 单相二元合金相场模型^[15]的基础上耦合晶粒取向后,自由能函数为

$$F = \int \left[\frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla \phi|^2 + f_{\text{ori}} + f(c, \phi) \right] dv, \quad (1)$$

其中区域自由能密度 $f(c, \phi) = h(\phi) f^S(c_S) + [1 - h(\phi)] f^L(c_L) + wg(\phi)$, ϕ 为相场变量,固相和液相浓度分别为 c_S 和 c_L ,固液混合浓度 $c = h(\phi) c_S + [1 - h(\phi)] c_L$,在界面区域内固相和液相的化学势相等,即 $f_{c_S}^S[c_S(x, t)] = f_{c_L}^L[c_L(x, t)]$. f_{ori} 为空间取向错配引起的能量变化,构造 $f_{\text{ori}} = Hh(\phi)G(|\nabla\theta|)$, H 为调节取向错配能大小的参数, θ 为取向场,代表结晶取向,在每一个晶粒内部 θ 为 0 到 1 之间的某个定值,在液相中 θ 随机变化, f_{ori} 中仅与 $|\nabla\theta|$ 相关,即仅与晶粒之间的取向差相关,而这种相对取向差在任何特定坐标系都是一致的,可选取 $G(|\nabla\theta|) = |\nabla\theta|^\alpha$. Kobayashi 等^[7]研究表明指数 α 大于 1 时,稳态晶界将在空间完全弥散,小于 1 时将不存在稳态晶界,因此只能取 $G(|\nabla\theta|) = |\nabla\theta|$. 前置函数 $h(\phi)$ 使错配能依赖于有序化程度,应当满足在液相中($\phi = 0$)不存在取向错配能,且 $h(\phi)$ 单调递增,在固相达到最大,为此可构造 $h(\phi) = \phi^2(3 - 2\phi)$. 非保守的相场 ϕ 和取向场 θ 随时间的演化满足 Ginzburg-Landau 方程,而保守的溶质场随时间的演化则满足 Cahn-Hilliard 方程,在数学上表达为

$$\dot{\phi} = -M_\phi \frac{\delta F}{\delta \phi}, \quad (2)$$

$$\dot{\theta} = -M_\theta \frac{\delta F}{\delta \theta}, \quad (3)$$

$$\dot{c} = \nabla M_c \nabla \left(\frac{\delta F}{\delta c} \right). \quad (4)$$

将耦合晶粒取向后的自由能函数(1)分别代入(2)–(4)式推导可得

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} = & \nabla(\varepsilon^2 \nabla \phi) - Hh'(\phi) |\nabla \theta| \\ & - wg'(\phi) + h'(\phi) [f^L(c_L) - f^S(c_S)] \\ & - (c_L - c_S) f_{c_L}^L(c_L), \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{1}{M_\theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} = H \nabla \left[h(\phi) \frac{\nabla \theta}{|\nabla \theta|} \right], \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} = & \nabla [D(\phi) \nabla c] \\ & + \nabla [D(\phi) h'(\phi) (c_L - c_S) \nabla \phi]. \end{aligned} \quad (7)$$

在以上的方程组中 M_ϕ, M_θ 分别为相场和取向场可动性系数,溶质扩散系数 $D(\phi) = D_S h(\phi) + (1 - h(\phi)) D_L$,其中 D_S, D_L 分别是固相和液相的扩散系数.为了考虑界面能各向异性,可将梯度项系数 ε 表示为 $\varepsilon = \varepsilon_0 [1 + r \cos(m\vartheta - 2\pi\theta)]$,式中 ϑ 为界面法向与 x 轴的夹角, $\vartheta = \arctan(\phi_y/\phi_x)$, $2\pi\theta/m$ 代表主轴生长方向与 x 轴之间的夹角, m 为系统的对称次数, r 为各向异性强度,引入界面能各向异性后方方程(5)变为

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_\phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} = & \nabla(\varepsilon^2 \nabla \phi) - Hh'(\phi) |\nabla \theta| \\ & + h'(\phi) [f^L(c_L) - f^S(c_S)] \\ & - (c_L - c_S) f_{c_L}^L(c_L) - wg'(\phi) \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (8)$$

通过求解方程(6)–(8)即可得到不同取向晶粒的生长演化过程.

3. 计算求解

KKS 模型的一个优点在于可以耦合真实热力学参数,因此本文选取真实单相二元合金体系 Sn-0.029 mol% Bi 作为研究对象,模拟其在 $T = 485$ K 时等温凝固过程,采用亚规则溶液模型构造液相和固相的自由能密度函数,即

$$\begin{aligned} f^S V_m = & (1 - c_S) G_{\text{Sn}}^S + c_S^o G_{\text{Bi}}^S \\ & + RT [c_S \ln c_S + (1 - c_S) \ln(1 - c_S)] \\ & + c_S (1 - c_S) [L_S^0 + L_S^1 (1 - 2c_S)], \end{aligned} \quad (9)$$

$$f^L V_m = (1 - c_L) G_{Sn}^L + c_L^0 G_{Bi}^L + RT [c_L \ln c_L + (1 - c_L) \ln(1 - c_L)] + c_L (1 - c_L) [L_L^0 + L_L^1 (1 - 2c_L)]. \quad (10)$$

采用文献 [17] 中的自由能模型参数(见表 1), 其他物性参数为: 固相扩散系数 $D_s = 1.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 液相扩散系数 $D_L = 1.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 界面能 $\sigma = 0.132 \text{ J/m}^2$, 摩尔体积 $V_m = 1.625 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, 各向异性强度 $r = 0.06$. 采用基于均匀网格的有限差分法对相场模型求解, 使用对称边界条件, 网格尺寸为 $\Delta x = \Delta y = 1.0 \times 10^{-7} \text{ m}$, 网格节点数为 500×500 (图 1) 及 2000×2000 (图 3 A). 由于继承了 KKS 模型计算高效的特点, 本文建立的模型无需人为调整参数仍可在较短的时间内获得理想结果.

表 1 Sn-Bi 单相合金亚规则溶液自由能模型参数(单位: J/mol)

${}^0G_{Sn}^L$	$1247.957 + 51.356T - 15.961T \log T - 0.0189T^2 + 3.121 \times 10^{-6}T^3 - 61960T^{-1} + 1.4703 \times 10^{-8}T^7$
${}^0G_{Bi}^L$	$3428.29 + 107.782T - 28.409T \log T + 0.0123T^2 - 8.382 \times 10^{-6}T^3 - 5.955 \times 10^{-19}T^7$
${}^0G_{Sn}^S$	$-5855.135 + 65.443T - 15.961T \log T - 0.0189T^2 + 3.121 \times 10^{-6}T^3 - 61960T^{-1}$
${}^0G_{Bi}^S$	$-3633.706 + 128.419T - 28.409T \log T + 0.0123T^2 - 8.382 \times 10^{-6}T^3$
L_L^0	$490 + 0.97T$
L_L^1	$30 + 0.235T$
L_S^0	$2120 - 1.44T$
L_S^1	3710

4. 结果和讨论

4.1. 外来夹杂物颗粒对枝晶尖端生长行为的影响

外来夹杂物颗粒的大小、分布位置以及与晶粒之间的取向差会对枝晶生长造成重要影响, 为研究这一问题, 首先模拟了不同条件的单个外来夹杂物颗粒对枝晶尖端的影响. 采用 Gránásy 等人^[12]提出的以液相中取向场 θ 固定不变的小区域来表示外来夹杂物颗粒, 以小区域包含网格节点数的多少来反映外来夹杂物颗粒的大小. 模拟结果如图 1 所示, 图 1(a₁)—(c₁) 分别为不同条件下每隔 500 次迭代的界面形貌演化图, 图中点划线为枝晶臂主轴, (a₁) (b₁) 中圆圈与对角线的交点为外来夹杂物颗粒所在位置 (c₁) 中黑点表示外来夹杂物颗粒位置;

(a₂)—(c₂) 分别为与 (a₁)—(c₁) 相对应的 8500 次迭代后的取向场形貌, 不同灰度代表不同取向值. 图 1(a) 反映了外来夹杂物颗粒尺寸大小对枝晶尖端生长的影响, 从 45° 方向起顺时针依次排列(后同)的四个外来夹杂物颗粒的大小(所包含的节点数)分别为 15, 13, 49, 与原枝晶的取向差 $\Delta\theta$ 均为 0.3, 且颗粒中心都在主轴上, 可以发现质颗粒的卷入会影响到枝晶尖端生长形貌, 造成尖端生长方向的改变, 进一步求出尖端的偏转角度后, 发现随着外来夹杂物颗粒的增大, 枝晶尖端偏转角度也随之增大(如图 2(a) 所示), 当外来夹杂物颗粒很大时还会促使枝晶尖端发生分叉(如图 1(a₁) (a₂) 左上角所示). 图 1(b) 表明了外来夹杂物颗粒与枝晶的取向差对枝晶生长的影响, 图中四个外来夹杂物颗粒的尺寸相同(均为 13), 但与枝晶的取向差 $\Delta\theta$ 分别为 0, 0.1, 0.25, 0.35, 结果表明外来夹杂物颗粒与枝晶间的取向错配越大对尖端形貌的影响越大, 进一步求出不同取向差时枝晶尖端偏转角度(图 2(b)), 发现偏转角随着取向差的增大而增大. 图 1(c) 则反映了外来夹杂物颗粒位置对枝晶尖端生长的影响, 图中四个外来夹杂物颗粒的大小和与枝晶的取向差都相同 ($\Delta\theta = 0.3$), 外来夹杂物颗粒中心与枝晶生长主轴的距离 d_x 分别为 0, 2, 4, 7, 可以发现 d_x 越大, 外来夹杂物颗粒对枝晶尖端生长的影响越小, 只有当外来夹杂物颗粒直接与枝晶尖端相碰时, 才会显著改变尖端的形貌. 故在实际的凝固过程中, 由于受到外来夹杂物颗粒大小、取向差异、位置分布的制约, 只有很少的一些符合特定条件的外来夹杂物颗粒会严重影响到枝晶尖端的生长, 这一结果与 Gránásy 等人^[12]的研究一致.

4.2. 多个外来夹杂物颗粒条件下枝晶生长形貌的转变

图 3 为包含多个外来夹杂物颗粒的凝固体系中枝晶生长的形貌, 其中图 3(a) (c) 为模拟所得溶质场的形貌 (a) 中外来夹杂物颗粒与晶粒的取向差都较小(皆小于 0.2) (c) 的外来夹杂物颗粒与晶粒的取向差较 (a) 大(皆小于 0.35). 当枝晶尖端与外来夹杂物颗粒发生碰撞时, 由于外来夹杂物颗粒与晶粒间存在取向错配, 会引起枝晶尖端生长方向改变, 因此当枝晶尖端不断的与外来夹杂物颗粒发生碰撞, 就会造成主轴的生长方向不断偏转, 最终形成了弯曲的一次枝晶臂(图 3(a) 所示), 这和 Ferreiro 等人^[2]

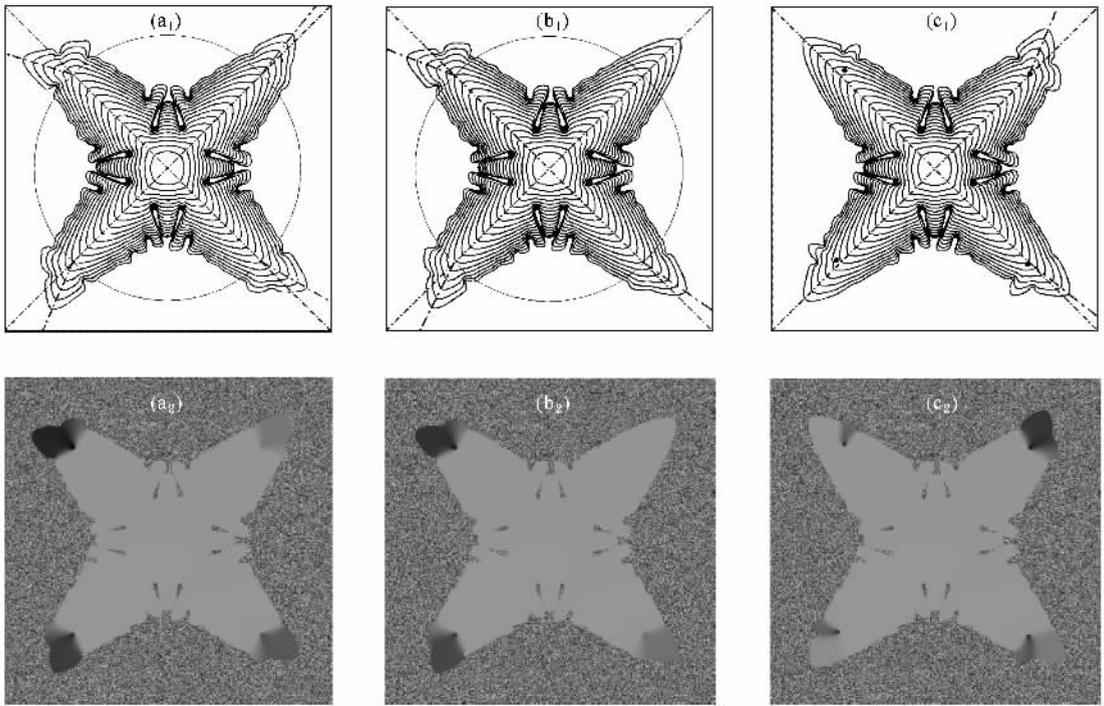


图 1 单个外来夹杂物颗粒对枝晶尖端的影响 (a₁)—(c₁) 每 500 次迭代后界面形貌演化(相场)(a₂)—(c₂) 8500 次迭代后取向场形貌, 从 45°起顺时针排布外来夹杂物颗粒(a)大小依次为 1, 5, 13, 49 (b)与原枝晶取向差依次为 0, 0.1, 0.25, 0.35, (c)中心与主轴距离依次为 0, 2, 4, 7

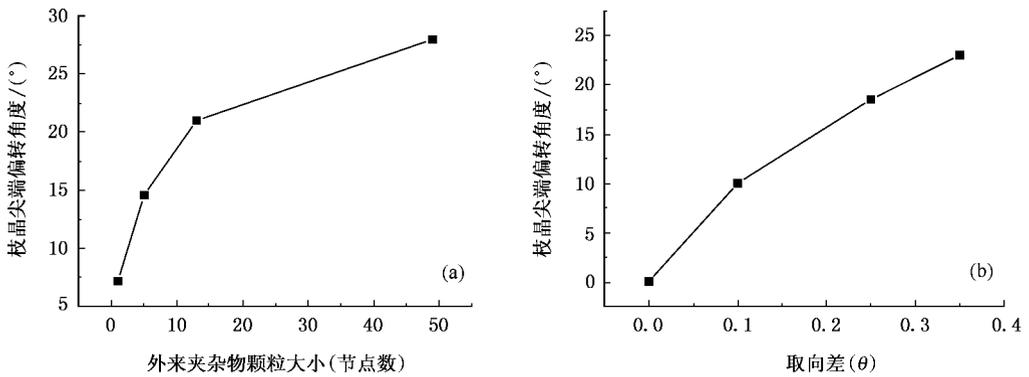


图 2 枝晶尖端偏转角度随外来夹杂物颗粒大小及取向差的变化

在混合黏土颗粒的高分子材料过冷凝固过程中观测到的枝晶形貌非常相似(图 3(b)所示). 当外来夹杂物颗粒与晶粒之间的取向错配较大时还会发生枝晶尖端的分叉, 形成新的枝晶臂(图 3(c)中 45°方向所示)这种枝晶分叉现象在 Sekhar^[1]以及 Ferreiro^[2]的实验中均已证实.

为了确定外来夹杂物颗粒数目对枝晶形态演化的影响, 进一步模拟了含不同数目外来夹杂物颗粒时枝晶形貌的演化, 如图 4 所示. 图 4(a)至(g)所含外来夹杂物颗粒的数目分别为 0, 200, 1000, 3000,

5000, 10000, 50000. 可以发现在没有外来夹杂物颗粒时, 凝固组织为规则枝晶, 一次枝晶臂沿直线不断生长, 在垂直一次臂的方向生长出发达的二次枝晶臂; 当引入外来夹杂物颗粒后, 某些枝晶臂的尖端会与外来夹杂物颗粒发生碰撞, 由于取向错配的存在, 造成了枝晶臂的偏转或分叉, 从而形成非规则的枝晶形貌. 随着外来夹杂物颗粒数目的增多, 枝晶臂的偏转分叉进一步加剧, 枝晶形貌更加不规则; 当外来夹杂物颗粒数目很大时, 由于枝晶臂尖端的连续分叉, 凝固形态呈海藻晶形貌. 随着外来夹杂物颗粒的数

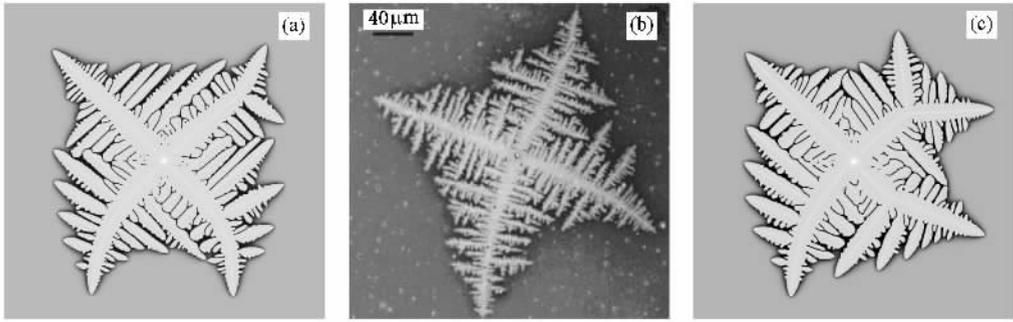


图3 含多个外来夹杂物颗粒下的枝晶生长形貌 (a)(c)为模拟结果 (b)为 Ferreiro 等人^[2]实验中观测到的结果 (文献 2 的图 7(a))

目进一步增大,海藻晶更加细化,模拟结果与实验中^[2]观测到的海藻晶形貌(图 4(h))相似. Utter 等^[18]指出尖端的持续分叉是描述海藻晶的一个重要特征,已有大量研究^[18-20]表明当界面能各向异性很小

时,会发生海藻晶形貌的生长,本文的研究表明外来夹杂物颗粒与晶粒之间的取向错配同样会引起枝晶尖端的连续分叉,形成海藻晶,这将进一步丰富和加深对晶体生长形态演化机理的理解.

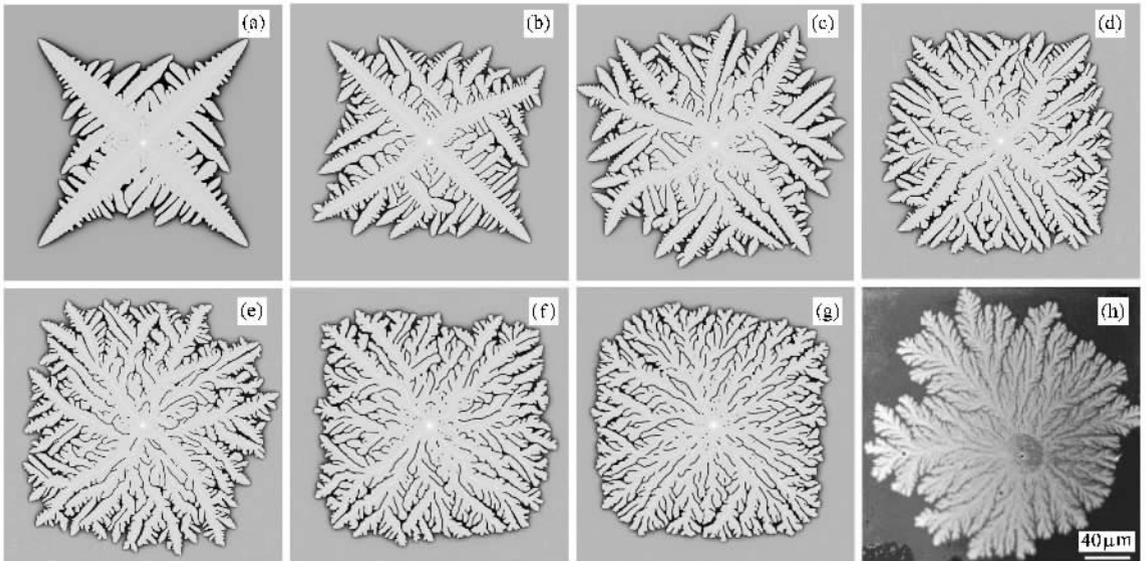


图4 含不同数目外来夹杂物颗粒时枝晶生长形貌 (a)-(g)为模拟结果 (h)为 Ferreiro 等人^[2]实验中观测的结果(文献 2 的图 1(b)) (a)-(g)含外来夹杂物颗粒数目依次为 0, 200, 1000, 3000, 5000, 10000, 50000

5. 结 论

1. 在 KKS 模型的基础上建立了一个新的耦合取向场的单相二元合金相场模型,并通过该相场模型系统研究了晶粒与外来夹杂物颗粒的取向错配对枝晶生长形态的影响.

2. 随着外来夹杂物颗粒尺寸以及外来夹杂物

颗粒与晶粒取向差的增大,枝晶尖端的生长行为所受到的影响不断增大,但这些影响仅当杂质与枝晶主轴距离较近时才较显著.

3. 外来夹杂物颗粒与晶粒之间的取向错配会引起枝晶臂的偏转以及分叉,随着外来夹杂物颗粒数目的增多,枝晶形貌发生由规则向非规则的转变,最终呈现出海藻晶形貌.

- [1] Sekhar J A , Trivedi R 1991 *Mater . Sci . Eng . A* **147** 9 206105
- [2] Ferreiro V , Douglas J F , Warren J , Karim A 2002 *Phys . Rev . E* **65** 051606
- [3] Ferreiro V , Douglas J F , Warren J , Karim A 2002 *Phys . Rev . E* **65** 042802
- [4] Morin B , Elder K R , Sutton M , Grant M 1995 *Phys . Rev . Lett .* **75** 2156
- [5] Chen L Q , Yang W 1994 *Phys . Rev . B* **50** 15752
- [6] Steinbach I , Pezzolla F , Nestler B , Seeßelberg M , Prieler R , Schmitz G J , Rezende J L L 1996 *Physica D* **94** 135
- [7] Kobayashi R , Warren J A , Carter W C 2000 *Physica D* **140** 141
- [8] Warren J A , Kobayashi R , Lobkovsky A E , Carter W C 2003 *Acta Mater .* **51** 6035
- [9] Gránásy L , Börzsönyi T , Pusztai T 2002 *J . Crystal Growth* **237-239** 1813
- [10] Gránásy L , Börzsönyi T , Pusztai T 2002 *Phys . Rev . Lett .* **88**
- [11] Li M E , Xiao Z Y , Yang G C , Zhou Y H 2006 *Chin . Phys .* **15** 219
- [12] Gránásy L , Pusztai T , Warren J A , Douglas J F , Börzsönyi T , Ferreiro V 2003 *Nature Mater .* **2** 92
- [13] Wheeler A A , Boettinger W J , McFadden G B 1993 *Phys . Rev . E* **47** 1893
- [14] Kim S G , Kim W T , Suzuki T 1998 *Phys . Rev . E* **58** 3316
- [15] Kim S G , Kim W T , Suzuki T 1999 *Phys . Rev . E* **60** 7186
- [16] Kobayashi H , Ode M , Kim S G , Kim W T , Suzuki T 2003 *Scr . Mater .* **48** 689
- [17] Lee B J , Oh C S , Shim J H 1996 *JEM* **25** 983
- [18] Uter B , Ragnarsson R , Bodenschatz E 2001 *Phys . Rev . Lett .* **86** 4604
- [19] Ihle T , Müller-krumbhaar H 1993 *Phys . Rev . Lett .* **70** 3083
- [20] Bragard J , Karma A , Lee Y H 2002 *Interface Science* **10** 121

Effect of foreign particles on the dendritic growth in phase-field theory^{*}

Li Jun-Jie Wang Jin-Cheng[†] Xu Quan Yang Gen-Cang

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

(Received 20 December 2005 ; revised manuscript received 24 August 2006)

Abstract

The presence of foreign particles in the undercooled melt can influence the evolution of solidification structure and change the dendritic morphology . In this work , according to the KKS model , a hybrid phase field model for binary alloys , which takes into account the random crystallographic orientation , is developed to analyze the effect of misorientation between foreign particles and crystal grains on the dendritic growth . The simulation results show that the influence of foreign particles depends on the particle size , position , numbers and the degree of misorientation . The foreign particles which do not match the initial orientation of the crystal cause the dendrite trunks to deflect and split , leading to the formation of irregular dendritic morphology .

Keywords : phase-field , dendrite , foreign particle , crystallographic orientation

PACC : 6150J , 6480G , 8130 , 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50401013) .

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