

二元合金多晶粒的枝晶生长的等温相场模型^{*}

冯 力^{1)†} 王智平^{1)‡} 路 阳¹⁾ 朱昌盛¹⁾

1) 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050)

2) 甘肃省有色金属及复合材料工程技术研究中心, 兰州 730050)

(2007 年 1 月 18 日收到, 2007 年 6 月 13 日收到修改稿)

基于 Ginzburg-Landau 理论和单晶粒的枝晶生长模型, 发展了一个单相场控制的多个晶粒的枝晶生长模型. 采用相场和溶质场耦合的方法, 以 Al-2% Cu 合金为例模拟了二元合金等温凝固过程中多个晶粒的生长过程. 结果表明, 这个模型的计算结果展现了多个晶粒枝晶的竞争生长, 能较真实的再现凝固过程中的枝晶的生长过程.

关键词: 相场法, 多晶粒, 等温凝固, 二元合金

PACC: 7115Q, 6480G

1. 引 言

相场法是目前在国内外很受重视的模拟凝固过程中形成的微观组织的有力工具. 通过相场与温度场、溶质场、流场等其他外部场的耦合, 可以直接模拟金属凝固过程中的固相和液相的溶质偏析、枝晶分枝的形成、重熔等复杂的现象, 并能系统的研究固液界面曲率效应、动力学效应、干扰、各向异性对凝固微观组织形成的影响^[1]. 目前国内外有很多研究工作利用相场法对金属凝固过程形成的微观组织进行模拟研究, 但是多数都是针对一个树枝晶晶粒的三维和二维的模拟研究, 对于多晶粒的研究比较少. 而且在已有的多晶粒的研究中, 晶粒的最优生长方向都是一致的, 与实际凝固中晶粒的最优生长方向是随机的有一定的差别^[2]. 对于实际凝固过程而言, 一般情况都是多晶粒的, 多晶粒生长的模型采用多相场模型是比较合理的, 然而多相场模型的一个明显缺点是变量太多, 每一个晶粒都有一个单独的相场控制方程. 这将引起计算空间和计算量数倍甚至数十倍的增加^[3]. 为了不增加计算任务, 本文采用单相场来控制多晶粒的生长. 在以前的单相场控制多个晶粒的模拟研究中, 晶粒的最优生长方向都是一致的, 而本文将在 Ginzburg-Landau 理论和单晶粒枝晶生长的相场模型^[4-9]的基础上, 发展一个

与实际凝固更接近的多晶粒生长的相场模型.

2. 相场模型

2.1. 相场控制方程

在合金相场模型中, 界面被假设为相从一种状态变逐渐为另一种状态的一个区域^[4]. 因此, 控制方程中固相和液相的自由能应根据溶质和溶剂所占的质量分数来分配, 表达形式如下:

$$f^s = cf_B^s(T) + (1-c)f_A^s(T), \quad (1)$$

$$f^l = cf_B^l(T) + (1-c)f_A^l(T), \quad (2)$$

式中 f_B^l, f_A^l 分别代表二元合金中不同组元的液相的自由能, f_A^s, f_B^s 分别代表二元合金中不同组元的固相的自由能, f^s, f^l 代表的是合金的固、液相自由能.

自由能密度定义为固相和液相的自由能密度分别乘以固相和液相的分数, 再加上剩余自由能的和, 表示为

$$f(\phi, c) = h(\phi)f^s + (1-h(\phi))f^l + wg(\phi), \quad (3)$$

式中 $h(\phi)$ 代表势函数, 表示为 $h(\phi) = \phi^3(10 - 15\phi + 6\phi^2)$, $g(\phi)$ 代表剩余自由能, 表示为 $g(\phi) = \phi^2(1 - \phi)$, f^s, f^l 分别为固、液相的自由能密度.

相场控制方程可以表示为

^{*} 甘肃省自然科学基金(批准号 3ZS061-A25-032)资助的课题.

[†] E-mail: fengli@mail2.lut.cn

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M [\varepsilon^2(\theta_i) \nabla^2 \phi - f_\phi], \quad (4)$$

式中 M 为相场参数, f_ϕ 表示自由能密度对相场的一阶导数, $\varepsilon(\theta_i)$ 是与界面能有关的参数, 表示为

$$\varepsilon(\theta_i) = \varepsilon_0(1 + v \cos(k\theta_i)), \quad (5)$$

式中 k 为各向异性的模数, 通常取 4, v 为各向异性强度系数, θ_i 为界面与某个晶粒的优先生长方向间的夹角.

$$\theta_i = f(\eta_i) + \arctan \frac{\phi_y}{\phi_x}, \quad (6)$$

式中的下标 i 表示某个晶粒, ϕ_y, ϕ_x 分别表示相场在 x 和 y 轴方向的偏导数.

$$f(\eta_i) = \gamma_i \pi / 2, \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (7)$$

n 代表晶粒的个数, γ_i 是 0 到 1 之间的随机数.

2.2. 溶质场扩散方程^[7]

在模拟中, 我们耦合了溶质扩散方程, 其扩散方程用自由能密度表示, 即

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D(\phi)}{f_c} \nabla f_c \right), \quad (8)$$

式中 $D(\phi)$ 为溶质扩散系数, f_c, f_{cc} 为自由能密度 f 对浓度的一阶、二阶偏微分.

在界面区域的溶质浓度 c 是固相和液相的质量分数的和, 并且在两相平衡时, 界面区域中任意点的固相和液相的化学势相等, 即

$$c = h(\phi)c^s + (1 - h(\phi))c^l, \quad (9)$$

$$\mu_s c_s(x, t) = \mu_l c_l(x, t), \quad (10)$$

式中 μ_s, μ_l 分别为固相和液相的化学势.

3. 相场参数的确定及模拟计算

3.1. 相场参数的确定^[8]

前述相场参数的值由下面的表达式得到.

相场迁移率参数 M 的表达式为

$$M^{-1} = \frac{\varepsilon^3}{\sigma \sqrt{2W}} \left(\frac{1}{D} \zeta(c_1^e, c_s^e) \right), \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \zeta &= \frac{RT}{V_m} (c_1^e - c_s^e)^2 \\ &\times \int_0^1 \frac{h(\phi) [1 - h(\phi)]}{[1 - h(\phi)]c_1^e(1 - c_1^e) + h(\phi)c_s^e(1 - c_s^e)} \\ &\times \frac{d\phi}{h(1 - \phi)}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\varepsilon_0 = \sqrt{\frac{6\lambda\sigma}{2.2}}, \quad (13)$$

$$W = \frac{6.6\sigma}{\lambda}. \quad (14)$$

3.2. 扰动

为了模拟实际凝固过程中界面处的随机起伏, 计算时需要加入一种扰动, 本文在相场方程中加入一个人为的随机扰动

$$f\left(\frac{\partial \phi}{\partial t}\right) = \frac{\partial \phi}{\partial t} + 16g(\phi)\chi\bar{\omega}, \quad (15)$$

式中 χ 是 -1 到 1 之间的随机数, $\bar{\omega}$ 是与时间有关的相扰动强度因子.

3.3. 材料物性参数

本文以 Al-2% Cu (摩尔分数, 全文同) 合金为例, 模拟了多晶粒的枝晶的生长. 该合金的物性参数如表 1 所示.

表 1 材料物性参数表

物性参数	Al-2% Cu
界面能 σ (J·m ⁻¹)	0.093
熔点温度 T_m /K	933.3
凝固潜热 L (kJ·kg ⁻¹)	389.0
热导率 k (W·(m·k) ⁻¹)	192.6
平衡常数 k^e	0.14
液相溶质扩散系数 D_l (m ² ·s ⁻¹)	3.0×10^{-9}
固相溶质扩散系数 D_s (m ² ·s ⁻¹)	3.0×10^{-13}
液相线斜率 m^e	620

3.4. 初始条件和边界条件

在我们的模型中, 让晶核在模拟区域里随机分布, 晶粒的个数取小于最大形核个数的任意数. 最大形核个数可以有形核密度计算出来. 假设在模型中形核密度的变化满足高斯分布

$$\frac{dn}{d(\Delta T)} = \frac{n_{\max}}{\sqrt{2\pi}\Delta T_\sigma} \exp\left(-\frac{(\Delta T - \Delta T_{\max})^2}{2\Delta T_\sigma^2}\right), \quad (16)$$

式中 ΔT_{\max} 为最大形核过冷度, ΔT_σ 为标准方差过冷度, n_{\max} 为最大形核密度^[3].

假设初始晶核半径为 R , 则

$$\begin{aligned} x^2 + y^2 &\leq R^2 \text{ 时, } \phi = 1, \\ T &= T_m - \Delta T, \end{aligned} \quad (17)$$

$$x^2 + y^2 > R^2 \text{ 时, } \phi = 0, \\ T = T_m - \Delta T, \quad (18)$$

式中 x, y 分别是横坐标和纵坐标, T 是有量纲温度, ΔT 是过冷度.

在计算区域的边界上, ϕ, c 采用绝热边界条件, 即 Zero-Neumann 边界条件.

3.5. 数值计算方法

本文选用 Al-2%Cu 为研究合金. 计算的时间步长受浓度场计算的限制, 即 $\Delta T < \Delta x^2 / (4D_1)$, 式中 D_1 为液相中的溶质扩散系数. 对应直角坐标系的 x 轴和 y 轴, 相场和溶质场的计算网格数为 800×800 , 网格的尺寸为 $1 \times 10^{-8} \text{ m}$, 初始晶核设为一个网格数为 $R = 10$ 的球. 在计算程序中, 晶核的半径可以根据自己的要求来改变. 晶核在计算网格中的坐标值随机给定, 但是晶核的个数要小于或等于方程 (16) 计算出来的值. 采用显示有限差分同时求解方程 (4) 和方程 (8). 在整个计算网格的区域内, 只有一个相场控制方程. 在计算中, 利用方程 (6) 和方程 (7) 来实现单相场对多个晶核的控制.

4. 结果与分析

4.1. 枝晶形貌

图 1(a) 是初始温度是 900 K 时, 等温凝固过程的多个晶粒共同生长在凝固时间为 0.02 ms 时的二维模拟结果, 图 1(b) 图是单个晶粒在相同条件下的模拟结果. 在图 1(a) 中有 5 个晶粒, 在模拟区域边

界附近的晶粒, 由于受到模拟边界条件的影响, 靠近边界的枝晶分枝受到抑制, 没有完全的生长开来. 因为凝固时间还很短, 枝晶之间的距离还比较大, 没有相互影响, 所以每个枝晶在没有受到边界影响的方向上自由生长, 和单个晶粒独自生长时的枝晶形貌是相同的, 如图 1(b). 图 2 是多个晶粒共同生长相互影响的过程. 图 2(a)~(d) 分别表示凝固时间从 0.02~0.05 ms 时的枝晶形貌. 图 2 中 A, B, C, D, E 五个晶粒相互影响的生长, 在枝晶生长前端受到阻挡的时候, 枝晶相对于晶粒单独生长的时候会发生改变, 发生主枝晶的弯曲, 或者停止这个方向上的生长, 如 A 枝晶的上枝在遇到 D 枝晶的下枝时, 这两个分枝都停止了这个方向上的生长. A 枝晶的下枝受到 B 枝晶的下枝的影响发生了弯曲. 对比图 3 中 Al-4.5%Cu (质量分数) 合金的金相照片, 我们可以发现很多相似之处. 枝晶尖端受到抑制后, 都发生变形, 不再是 Ivantsov 理论中的抛物线体. 但是由于金相照片实质上是三维式样的一个二维切片, 所以枝晶主轴和金相制作面不是平行的, 造成模拟结果和金相图片还有一些差别. 例如金相照片中有许多切面不在主轴上的枝晶, 而模拟的结果枝晶的切面都是在主轴上的.

图 4 是在相同浓度梯度下、不同温度时 Ivantsov 理论和模拟结果的 Peclet 数的关系曲线. Ivantsov 理论是针对单个晶粒尖端的情况, 假定枝晶为旋转抛物线体, 则枝晶尖端曲率半径、生长速度与枝晶前沿固、液界面区域的溶质浓度的关系可表示为^[10]

$$K(P) = \Omega, \quad (19)$$

$$\Omega = (c_1 - c_0)(c_1 - c_s), \quad (20)$$

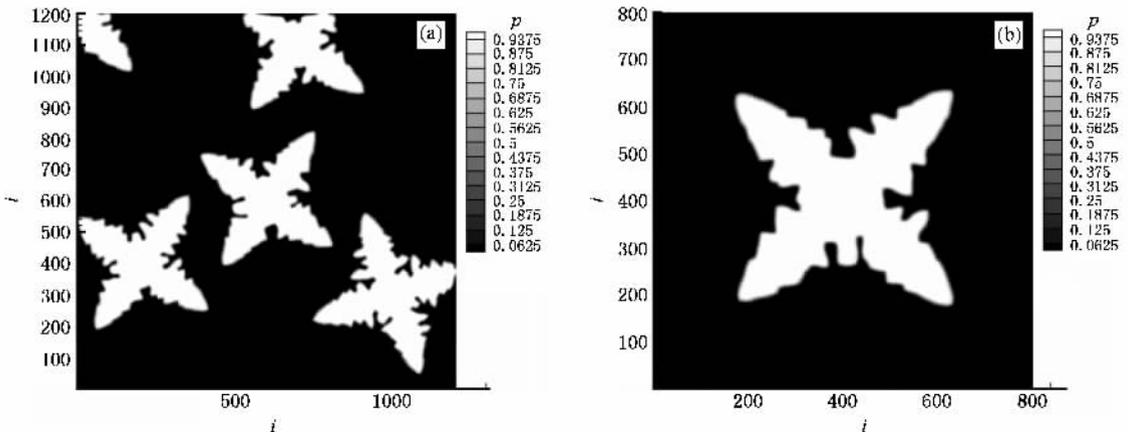


图 1 多个晶粒和单个晶粒的枝晶生长形貌 ($T = 900 \text{ K}, t = 0.02 \text{ ms}$) (a) 多晶粒; (b) 单晶粒

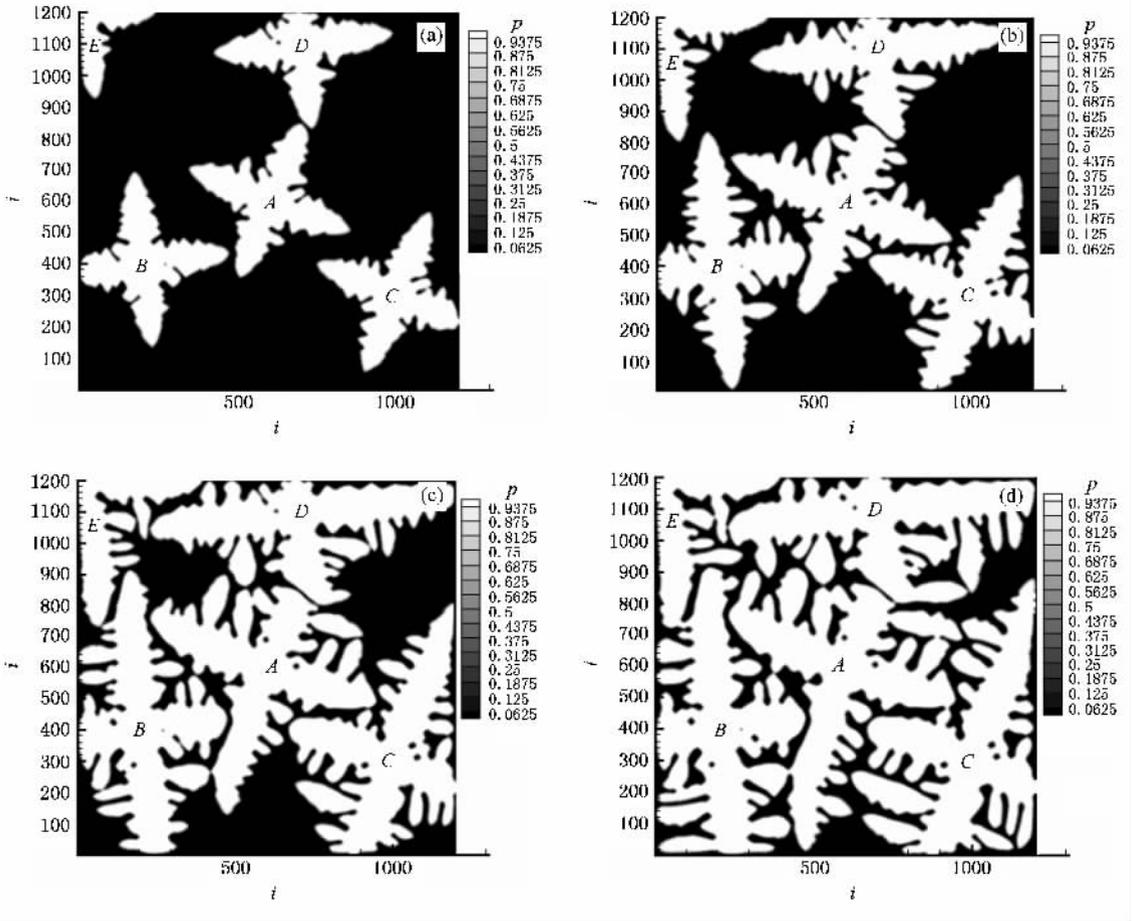


图 2 $T = 905\text{ K}$ 时多个晶粒的枝晶生长形貌 (a) $t = 0.02\text{ ms}$;(b) $t = 0.03\text{ ms}$;(c) $t = 0.04\text{ ms}$;(d) $t = 0.05\text{ ms}$

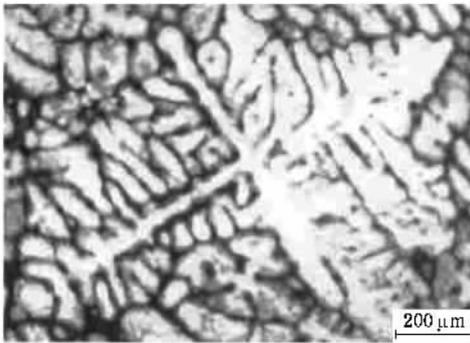


图 3 铝铜合金试样晶粒形貌^[3]

其中, Ω 表示无量纲溶质过饱和浓度, $I(P)$ 为 Ivantsov 函数. P_c 是 Peclet 数, R 是枝晶尖端曲率半径, v 代表枝晶尖端生长速度, $E_1(P)$ 为一指数积分函数.

$$P_c = vR/2D_1, \tag{21}$$

$$I(P) = P \exp[-P] E_1(P), \tag{22}$$

$$E_1(P) = \int_P^\infty \frac{\exp(-z)}{z} dz, \tag{23}$$

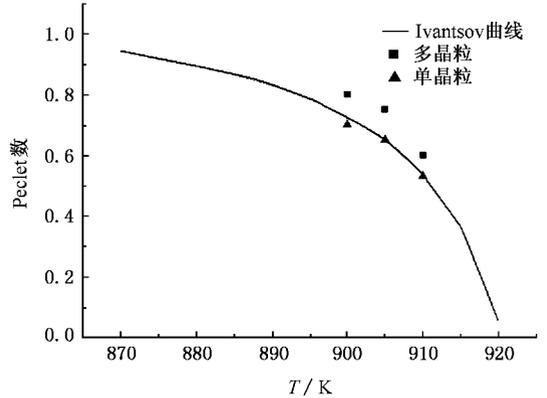


图 4 Peclet 数与温度的关系曲线

从图 4 中可以看到,在多个枝晶生长的初期,模拟结果的 Peclet 数是和 Ivantsov 函数的结果比较符合的,这说明在前期多个晶粒的生长,和单个晶粒是类似的,从图 1 中也可以看出,到了后期,有了枝晶之间的相互影响,枝晶生长就不再符合 Ivantsov 理论了.这是因为枝晶尖端的生长受到抑制,速度减小造成的.枝晶尖端生长的方向上有其他的晶粒生长的时

候,在枝晶尖端前方的区域由于有其他晶粒的生长,释放潜热,造成过冷度降低,减小了枝晶尖端的生长速度,从而改变了 Peclet 数的值。

4.2. 枝晶的溶质分布

图 5 给出了多晶粒生长时的溶质分布。图 5 中 (a)(b) 分别是凝固时间为 0.02 和 0.05 ms 时的枝晶溶质分布。在图 5(a) 中可以看到,在枝晶的界面前沿颜色最亮,表示溶质浓度最大,在这个时候溶质已经富集到枝晶的根部,造成局部溶质升高,实际过冷减小,导致这里的枝晶生长速度减小。当凝固时间到 0.05 ms 时,如图 5(b) 中,从固相中析出的溶质随界面的推移富集到枝晶生长的前沿。最终使溶质在晶界上富集。图 6 是在图 5(b) 图中横坐标 $i = 800$ 时的溶质分配,图 6 的纵坐标代表的是原子百分比的溶质浓度,图 6 的横坐标代表的是在图 5(b) 中的纵坐标的网格数。在图 6 中我们可以发现溶质的分

布是存在波峰与波谷的。对应图 5(b) 可以发现,波峰所在的地方对应的是枝晶间、二次枝晶臂之间等溶质富集的地方,波谷所在的位置都是成为固相的枝晶的所在位置。波谷的最低值大致上是一样的,波峰的最高值是有波动的。这是由凝固时的溶质再分配决定的,凝固时固相向界面析出溶质,所以固相中溶质浓度低,界面上溶质浓度高,溶质分配系数是和温度与初始溶质浓度相关的,所以在等温的情况下,溶质分布的波谷的最低值大约是一致的。对应图 5(b),溶质分布波峰的最高值是在被固相包围的液相区域内,因为液相被包围,被析出的溶质向溶质浓度低的区域的扩散通道被阻塞,造成这一区域的溶质浓度最高。溶质富集在这些区域,造成这个区域的熔点降低,从而导致这一区域的实际过冷度的减小,使得这一区域凝固的比其他区域慢,在其他区域已经是固相的时候,这一区域还是液相。

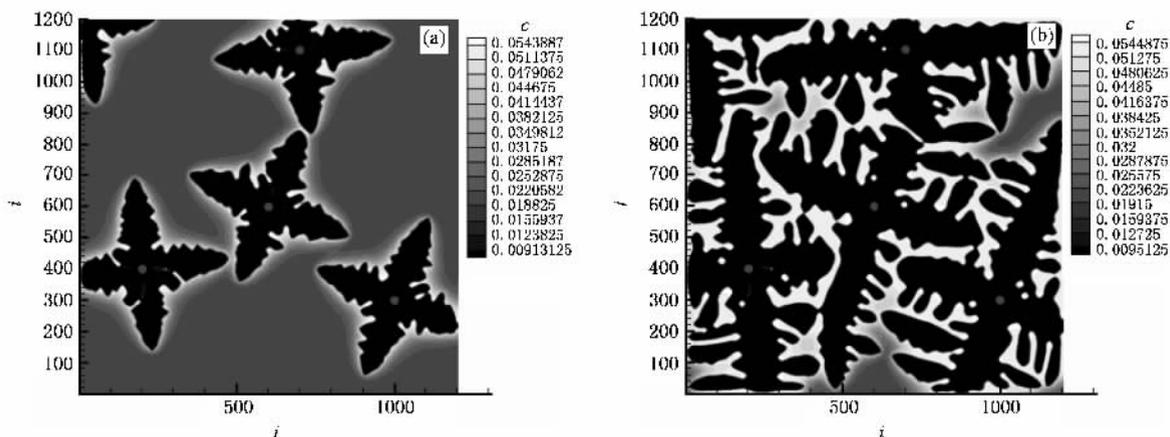


图 5 $T = 905 \text{ K}$ 时多个晶粒的枝晶生长的溶质分布 (a) $t = 0.02 \text{ ms}$; (b) $t = 0.05 \text{ ms}$

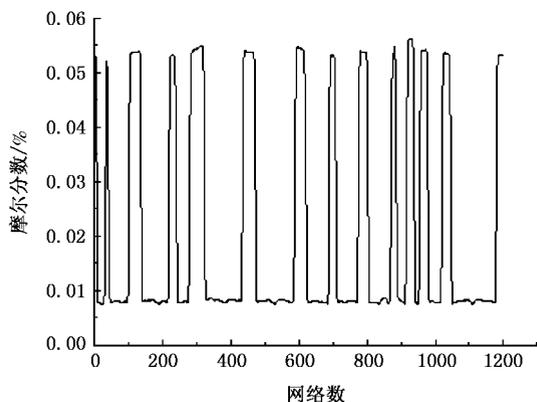


图 6 $i = 800$ 时的溶质分配曲线

4.3. 新模型的优越性

用一个相场控制方程控制多个晶核的生长,所以在计算程序中所需要的中间变量只要满足一个相场方程就可以计算网格内所有的晶核的生长。若是使用多相场法模拟多个晶粒的生长,那么在计算区域中有多少晶核,就需要多少相场控制方程来计算网格内晶粒生长。如果在计算区域内有 n 个晶粒,一个相场控制方程的计算求解需要 m 个中间变量,那么使用多相场法模拟的时候就需要 $n \times m$ 个中间变量来计算求解相场控制方程。在不考虑耦合其他场的情况下,如果单相场模拟 n 个晶粒生长的程序的中间变量所占用的内存是 C_M ,那么多相场法在相

同的条件下模拟 n 个晶粒生长的程序所需要的内存至少比单相场法所用的内存多出 $(n-1) \times C_M$ 。可见模拟的晶粒越多,新模型节省的内存空间越多。表 2 给出单相场法的新模型和多相场法分别在计算网格数为 800×800 , 网格的尺寸为 1×10^{-8} m 的区域内模拟 5 个晶粒的生长,使用 CPU-3.0G 的个人计算机,计算 25000 次所需要的时间。结果表明使用新模型约能节省一半的时间。

表 2 计算 25000 次所需时间表

	新模型	多相场法
计算所用时间	12.8 h	25.3 h

5. 结 论

1) 基于 Ginzburg-Landau 理论和单晶粒的枝晶生长模型,本文发展了一个新的多晶粒共同生长的

相场模型。在枝晶生长的初期,各个枝晶之间还没有相互影响的时候,或者在没有受到其他因素影响的方向上,枝晶的生长都和单个枝晶生长的情况相同,符合经典理论。在枝晶生长的后期,由于枝晶间的相互影响,枝晶的生长形貌不再符合 Ivantsov 理论。

2) 多个晶粒共同生长时,在相互影响的晶粒之间有竞争生长的现象。在晶粒生长的过程中,每个晶粒都会释放出潜热,使得该区域过冷度较低,这样就导致主枝晶向过冷度大的区域生长,最终造成主枝晶的抑制和弯曲。

3) 由于凝固过程的溶质再分配,溶质富集在枝晶生长的界面前沿,其中包括晶粒之间,二次枝晶臂之间,主枝晶的根部等区域。溶质富集在这些区域,造成这个区域的熔点降低,从而导致实际过冷度的减小,使得这个区域凝固的比其他区域晚,最后形成晶界。

4) 新模型相比多相场模型能节省大量的内存空间和计算时间。

- [1] Long W Y, Cai Q Z, 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]
- [2] Lu Y, Wang F, Zhu C S, Wang Z P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 780 (in Chinese) [路 阳、王 帆、朱昌盛、王智平 2006 物理学报 **55** 780]
- [3] 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]
- [4] Wheeler A A, Boettinger W J, McFadden G B 1992 *Phys. Rev. A* **45** 7424

- [5] Warren J A, Boettinger W J 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 689
- [6] Boettinger W J, Warren J A 1996 *Metall. Mater. Trans. A* **27** 657
- [7] Suzukia T, Ode M, Kim S G, Kim W T 2002 *J. Cryst. Growth* **237—239** 125
- [8] Kim S G, Kim W T, Suzuki T 1999 *Phys. Rev. E* **60** 7186
- [9] Kim S G, Kim W T, Suzuki T 1998 *Phys. Rev. E* **58** 3316
- [10] Hu H Q 1999 *Theory of Metal Solidification* (Beijing: China Machine Press) p137 (in Chinese) [胡汉起 1999 金属凝固原理 (北京:中国机械出版社) 第 137 页]

Phase-field model of isothermal solidification of binary alloy with multiple grains^{*}

Feng Li^{1)†} Wang Zhi-Ping¹⁾²⁾ Lu Yang¹⁾ Zhu Chang-Sheng¹⁾

1) *College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China*

2) *Gansu Nonferrous & Composite Materials Engineering Technology Research Center, Lanzhou 730050, China*

(Received 18 January 2007 ; revised manuscript received 13 June 2007)

Abstract

A new phase-field model for dendrite growth of multiple grains is developed based on the Ginzberg-Landau theory and phase-field model of single grains. Taking Al-2mole-Cu alloy for example, in connection with the concentration field, we simulated the dendritic growth process of multiple grains during isothermal solidification. The simulation showed dendritic competitive growth of multiple grains, and reproduced the process of dendrite growth in practical solidification.

Keywords : phase-field, multiple grains, isothermal solidification, binary alloy

PACC : 7115Q, 6480G

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province, China (Grant No. 3ZS061-A25-032).

[†] E-mail : fengli@mail2.lut.cn