

二元合金微观偏析的相场法数值模拟*

朱昌盛¹⁾ 王智平¹⁾ 荆 涛²⁾ 肖荣振¹⁾

1) 兰州理工大学计算机与通信学院, 兰州 730050)

2) 清华大学机械工程系, 北京 100084)

(2005 年 7 月 19 日收到, 2005 年 8 月 15 日收到修改稿)

使用耦合溶质场的相场模拟研究了 Ni-Cu 二元合金枝晶生长过程中固相溶质扩散系数 D_s 对枝晶形貌和微观偏析等的影响. 计算结果表明, 随着 D_s 的减少, 固液界面前沿溶质扩散层越薄, 枝晶生长越有利, 枝晶尖端生长的速度越大, 侧向分支越发达; D_s 越小, 固相中溶质成分的波动越强烈, 随着 D_s 的增大, 固相中溶质成分的波动相应减小, 溶质微观偏析程度随 D_s 的增大而减小.

关键词: 相场方法, 微观偏析, 固相扩散系数, 数值模拟

PACC: 8130, 6480G, 7115Q, 8140

1. 引 言

多数商用合金都具有形貌复杂的树枝晶结构, 在一次枝晶臂侧生长出许多二次枝晶, 使得其结构特别复杂^[1]. 一般而言, 在凝固期间要得到完全均衡态的合金是非常困难的, 因为除了极少数个例, 一般合金在凝固时都由于存在非平衡凝固而出现成分偏析^[2]. 由于溶质重新分布而引起的微观偏析可以引起非平衡第二相, 气孔和裂纹等的形成, 这些都有损于金属产品的机械性能. 因此, 对金属产品进行定量预测将显得非常重要. 以前常使用实验方法和分析方法来预测合金的微观偏析程度, 但是, 想要观察和测定小枝晶区域内的溶质偏析是非常困难的. 此外, 分析模型对实际问题做了很多假设, 因此该方法不能特别准确地对实际现象进行描述. 如果能借助先进的计算模拟技术来对微观偏析进行评价, 对显微偏析做到预测和控制, 这将有可能预测金属产品的机械和物理性能.

近年来, 相场法已经成为模拟枝晶生长的强有力的工具, 目前正成为工业预测凝固微观组织的非常重要的手段之一^[3-6]. 本文研究了 Ni-Cu 二元合金凝固的相场法模拟, 解决了该先进微观组织模拟方法的建模和数学计算等关键问题, 讨论了固相扩散系数对枝晶形貌和微观偏析等的影响.

2. 数学模型及其解

对一组元 A(溶剂)和组元 B(溶质)的过冷二元合金体系, 系统的熵可写成^[7]

$$S = \int_{\Omega} \left[s(\Phi, c, e) - \frac{1}{2} \epsilon^2 (\nabla \Phi)^2 + \frac{1}{2} \delta^2 (\nabla c)^2 \right] d\Omega, \quad (1)$$

式中 $s(\Phi, c, e)$ 为热力学熵密度, Φ 为相场变量, c 为溶质 B 在溶剂 A 中的浓度, e 为内能密度, ϵ 和 δ 分别为相场和溶质场梯度项系数, Ω 为封闭体系体积.

相场的演化方程为

$$\dot{\Phi} = M_{\Phi} \frac{\delta S}{\delta \Phi}, \quad (2)$$

动力学上, 利用热和溶质的传输方程, 有

$$\frac{dc}{dt} = -\nabla \cdot M_c \nabla \frac{\delta S}{\delta c}, \quad (3)$$

$$\frac{de}{dt} = -\nabla \cdot M_e \nabla \frac{\delta S}{\delta e}, \quad (4)$$

其中, M_{Φ} , M_c , M_e 均为正常数.

上述方程中, 变量可按式进行推导

$$\frac{\delta S}{\delta \Phi} = \frac{\partial s}{\partial \Phi} + \nabla \cdot \epsilon^2 \nabla \Phi, \quad (5)$$

$$\frac{\delta S}{\delta e} = \frac{\partial s}{\partial e} = \frac{1}{T}, \quad (6)$$

* 国家高技术研究发展计划(批准号 2003AA4Z1070)和国家自然科学基金(批准号 50005011)资助的课题.

$$\frac{\delta S}{\delta c} = \frac{\partial s}{\partial c} + \delta^2 \nabla^2 c = \frac{\mu^A - \mu^B}{T} + \delta^2 \nabla^2 c, \quad (7)$$

式中 μ^A 和 μ^B 溶剂和溶质的化学势, 对于理想溶液 μ^A 和 μ^B 可按式给出:

$$\mu^A = f^A(\Phi, T) + \frac{RT}{\nu_m} \ln(1 - c), \quad (8)$$

$$\mu^B = f^B(\Phi, T) + \frac{RT}{\nu_m} \ln(c). \quad (9)$$

合金体系的自由能密度为

$$f(\Phi, c, T) = (1 - c)f_A + cf_B + \frac{RT}{\nu_m} \ln(1 - c) + \ln c, \quad (10)$$

式中 V_m 为摩尔体积, R 为气体常数, f^A 和 f^B 分别为纯组分 A 和 B , f^A 表示为

$$f^A = TG^A(\Phi) + [e_s^A(T_m^A) - C^A T_m^A + h(\Phi)L^A] \cdot \left(1 - \frac{T}{T_m^A}\right) - C^A T \ln\left(\frac{T}{T_m^A}\right), \quad (11)$$

式中 C^A 为比热, L^A 为单位体积潜热, 函数 $G^A(\Phi)$ 通过式给出:

$$G^A(\Phi) = W^A \Phi^2 (1 - \Phi)^2, \quad (12)$$

选择 $p(\Phi) = \Phi^3 (10 - 15\Phi + 6\Phi^2)$, 从而使 $\Phi = 0$ 表示固相, $\Phi = 1$ 表示液相^[7]. 自由能 f^B 的表达式与方程 (11) f^A 的表达式类似, 只是将表达式中材料参数上标 A 替换为 B 即可.

应用热力学方程

$$\frac{\partial s}{\partial \Phi} = -\frac{1}{T} \frac{\partial f}{\partial \Phi}, \quad (13)$$

即可得到相场和溶质场的控制方程, 如下所示:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = M_\Phi (\epsilon^2 \nabla^2 \Phi - (1 - c)H^A(\Phi, T) - cH^B(\Phi, T)), \quad (14)$$

式中 函数 $H^A(\Phi, T)$ 可定义成

$$H^A(\Phi, T) = G^A(\Phi) - p(\Phi)L^A \frac{T - T_m^A}{TT_m^A}, \quad (15)$$

溶质场动力学方程为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \left\{ D_c \alpha (1 - c) \frac{\nu_m}{R} \nabla (\delta^2 \nabla^2 c) - D_c \nabla c + \nabla \cdot D_c \alpha (1 - c) \times \frac{\nu_m}{R} [H^A(\Phi, T) - H^B(\Phi, T)] \right\}, \quad (16)$$

其中, $D_c = D_s + p(\Phi)(D_1 - D_s)$, (17)

式中 D_1 和 D_s 分别为固相和液相中的溶质扩散系数.

假设固相和液相的热扩散率 K 相同.

M_Φ , W 和 ϵ 是与材料物性参数相关的相场参

数, 其表达式如下:

$$M^A = \frac{(T_m^A)^3 \beta^A}{6\sqrt{2}L^A \delta^A}; \quad M^B = \frac{(T_m^B)^3 \beta^B}{6\sqrt{2}L^B \delta^B}, \quad (18)$$

$$W^A = \frac{3\sigma^A}{\sqrt{2}T_m^A \delta^A}; \quad W^B = \frac{3\sigma^B}{\sqrt{2}T_m^B \delta^B}, \quad (19)$$

$$\epsilon^2 = \frac{6\sqrt{2}\sigma^A \delta^A}{T_m^A} = \frac{6\sqrt{2}\sigma^B \delta^B}{T_m^B}, \quad (20)$$

式中 σ 为界面能, β 为界面动力学系数, T_m^A 和 T_m^B 分别为纯物质 A 和 B 的熔点, L^A 和 L^B 分别为纯物质 A 和 B 的潜热, δ^A 和 δ^B 分别为纯物质 A 和 B 的界面厚度.

为了简化, 进行如下简化: $c_A = c_B$, $W_A = W_B = W$.

对半径 r_0 的初始晶核:

当 $x^2 + y^2 \leq r^2$ 时,

$$\phi = 0, T = T_0, c = c_0, \quad (21)$$

当 $x^2 + y^2 > r^2$ 时,

$$\phi = 1, T = T_0, c = c_0, \quad (22)$$

式中 x 和 y 为坐标轴, T_0 为过冷熔体的初始温度, c_0 为合金的初始成分.

在计算区域边界, 相场和溶质场都选择 Zero-Neumann 边界条件^[8]. 温度边界条件使用定温边界条件, 边界温度保持 1543K.

噪声的引入参考文献 8 建议的方式, 通过修改相场方程得到

$$\dot{\Phi} \rightarrow \dot{\Phi} - M_\Phi \alpha r (16g(\Phi))(1 - c)H^A + cH^B, \quad (23)$$

式中 r 为 -1 和 $+1$ 之间均匀分布的随机数, 在每个时间步长, 每个网格点上产生一个随机数, α 为噪声扰动幅值, 本文取 0.4.

选择 Ni-Cu 合金作为模拟对象. Ni-Cu 合金的热物性参数值如表 1 所示.

表 1 Ni-Cu 合金的热物性参数

参数	Ni(A)	Cu(B)
T_m/K	1728	1358
$L/(J/cm^3)$	2350	1728
$\nu_m/(cm^3/mole)^*$	7.0	7.8
$\beta/(cm/Ks)^*$	0.33	0.36
$\sigma/(J/cm^2)$	3.75×10^{-5}	2.8×10^{-5}
$K/(cm^2/s)$	0.155	0.155
$D_1/(cm^2/s)$	10^{-5}	10^{-5}
$D_s/(cm^2/s)$	10^{-9}	10^{-9}

* 计算中取 Ni 和 Cu 的平均值; ** 源自 Conti 等的数据库^[7].

3. 结果及讨论

3.1. 枝晶形貌及其溶质场

图 1(a) 和 (b) 分别为 Ni-Cu 过冷熔体中枝晶的形貌和溶质场, 可以看出, 溶质的分布情况与枝晶生长是相符合的. 从图 1(b) 也清晰地显示了液相和固相中的溶质偏析. 在一次枝晶臂中心线和二次枝晶臂中心线处溶质成分最低, 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^[9]. 过冷熔体中凝固界面前沿出现了溶质的富集, 这是

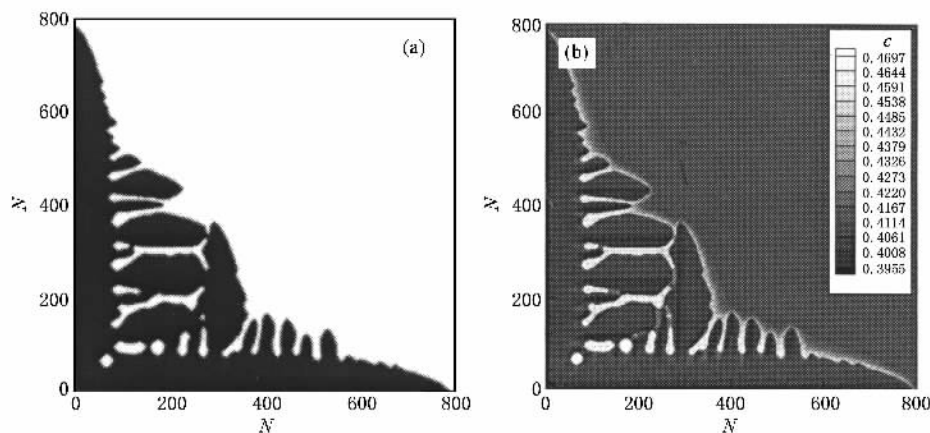


图 1 枝晶形貌和溶质场(N 为网格数) (a) 枝晶形貌 (b) 溶质场

端穿过固-液界面时沿生长方向的浓度曲线和相场曲线. 可以看出, 固相区浓度曲线出现了波动, 这主要是由于本文采用的模型忽略了溶质梯度项对溶质分布的影响, 使得界面推进速度随时间的波动特别剧烈, 界面推进速度随时间的波动又引发界面前沿溶质分配系数 k 相应地波动^[11], 以至最终导致了固相中溶质成分的波动. 同时可以看到在界面前沿的液相区存在一个扩散层, 在扩散层中浓度呈指数关系朝着初始成分方向衰减, 在界面前沿一定距离后浓度值又等于初始浓度, 这是由于溶质在液相中通过扩散而进行再分配而造成的. 另外, 注意到曲线有一个急剧增大的区域出现在固液界面区域, 这个区域有几个网格长度, 它是计算中输入的界面厚度值.

3.2. 固相中溶质扩散系数对枝晶形貌的影响

扩散系数通常不是一个定值, 一般扩散系数是诸如温度、浓度和晶体结构等许多变数的函数, 在给

由于凝固过程中溶质需要重新分配, 致使固相中溶质的浓度低于初始浓度, 而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. 由于枝晶尖端生长速度较大, 溶质来不及扩散, 因此在该处浓度梯度最大. 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, 因此这些区域浓度较高.

从图 1(b) 还可以看出, 在一次枝晶臂的底部, 部分侧向分支根部出现断裂, 这可能是由于枝晶生长到一定程度, 由于计算区域受限, 使得溶质无法扩散出去, 致使较高的溶质过饱和而使枝晶发生断裂^[10]. 同时, 部分二次枝晶还出现了合并现象.

图 2 所示为生长时间 $t = 5.5 \times 10^{-4}$ s 时枝晶尖

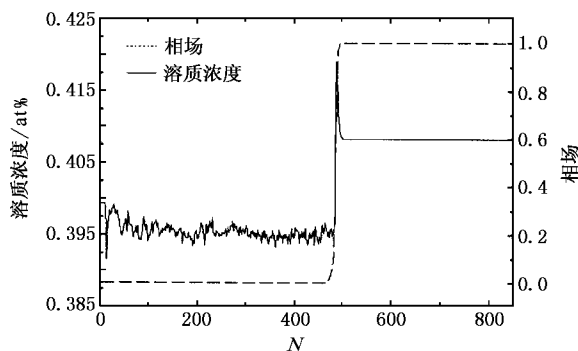


图 2 生长时间 $t = 5.5 \times 10^{-4}$ s 时沿生长方向的浓度分布和相场曲线

定条件下, 当所有这些变数均假定为特定的数值时, 扩散系数才是定值. 扩散不仅是由于存在浓度梯度的结果, 同样也是由电场、温度梯度或局部的应力状态所引起的. 但是, 在实际研究中, 为了数学处理的简便起见, 通常忽略了固相内的溶质扩散. 对于置换

固溶体的 Ni-Cu 合金, D_s 较小, 但有必要了解忽略 D_s 这样假定所产生的误差.

图 3 (a) 和 (b) 为生长时间 $t = 1.0 \times 10^{-4}$ s, 固相溶质扩散 D_s 分别为 6.0×10^{-6} cm²/s 和 3.0×10^{-6} cm²/s 时获得的溶质场. 可以看出, D_s 越大, 固液界面前沿溶质扩散层越厚. 图 4 为生长时间 $t = 5.5 \times 10^{-5}$ s 不

同 D_s 时枝晶生长的相场曲线, 由图可知, D_s 对枝晶尖端生长速度有一定的影响, D_s 越大, 枝晶尖端生长的速度越小. 当 D_s 取值为 1.0×10^{-9} cm²/s (一般计算中使用的 D_s 值) 与 α (假定固相无扩散) 时, 两者对枝晶尖端生长速度的影响相对比较大小, 如果在计算中忽略 D_s 将会产生一定的误差.

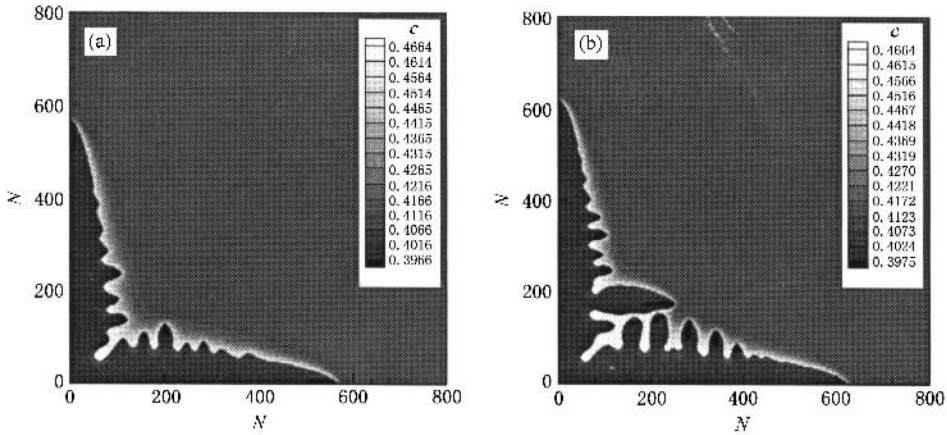


图 3 生长时间 $t = 1.0 \times 10^{-4}$ s 时获得的溶质场 (N 为网格数) (a) $D_s = 6.0 \times 10^{-6}$ cm²/s (b) $D_s = 3.0 \times 10^{-6}$ cm²/s

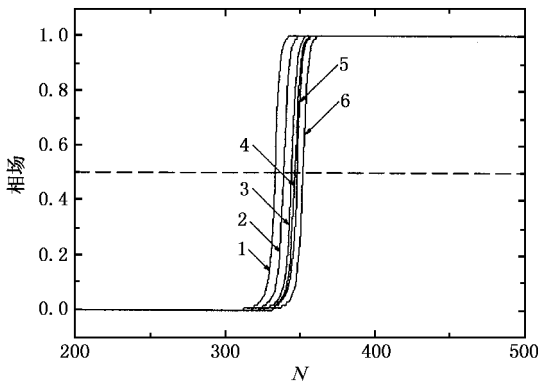


图 4 生长时间 $t = 5.5 \times 10^{-5}$ s 不同 D_s 时枝晶生长的相场曲线 (N 为网格数; 曲线 1—6 分别对应 $D_s = 5.0 \times 10^{-6}$ cm²/s, 1.0×10^{-6} cm²/s, 1.0×10^{-7} cm²/s, 1.0×10^{-8} cm²/s, 1.0×10^{-9} cm²/s, 0 (固相无扩散))

在等轴晶长大时固相排出的溶质需通过溶质扩散层向液相中释放, 溶质扩散长度为 D_1/V_c [11, 12]. 由于枝晶尖端生长的速度 V_c 随 D_s 增大而减小, 故熔体中溶质扩散长度 D_1/V_c 随 D_s 增大而增大, 这将导致熔体中等轴晶被更厚的溶质扩散层包围. 溶质扩散层阻碍了溶质的释放, 从而对界面的扰动起到抑制作用, 即侧向分支的生长被强烈的抑制了, 因此呈现出图 3 (a) 所示的光滑枝晶形貌. 当 D_s 较小时,

溶质扩散层较薄, 这将越有利于溶质的扩散, 促进了侧向分支的发展, 因此呈现出侧向分支高度发达的枝晶形貌.

3.3. 固相溶质扩散系数对溶质偏析的影响

图 5 给出了生长时间 $t = 1.0 \times 10^{-5}$ s 不同 D_s 下沿生长方向的浓度分布曲线, 可以看出, 当 $D_s = 0$ (固相无扩散) 时, 固相浓度曲线的波动特别强烈. 随着 D_s 的增大, 固相浓度曲线的波动相应减小, 当 D_s

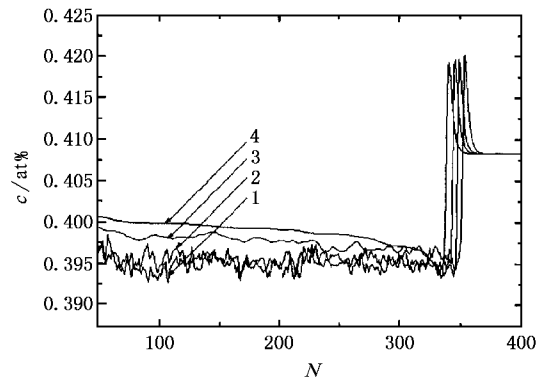


图 5 生长时间 $t = 1.0 \times 10^{-5}$ s 不同 D_s 下沿生长方向的浓度分布 (N 为网格数; 曲线 1—4 分别对应 $D_s = \alpha$ (固相无扩散), 1.0×10^{-9} cm²/s, 1.0×10^{-8} cm²/s, 1.0×10^{-7} cm²/s)

取较大值,如 $1.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 时,波动基本消除.这主要是由于随着 D_s 增大,枝晶尖端生长速度减小(图 4),界面前沿溶质分配系数 k 的波动相应减小,因此固相中溶质成分的波动也随着减小^[13].由图 5 还可以看出,随着 D_s 的增大,浓度峰值对应的固/液界面位置相应降低而固相浓度则相应增大.因此,溶质微观偏析程度随 D_s 的增大而减小.

为了进一步观察枝晶内溶质微观偏析程度,将

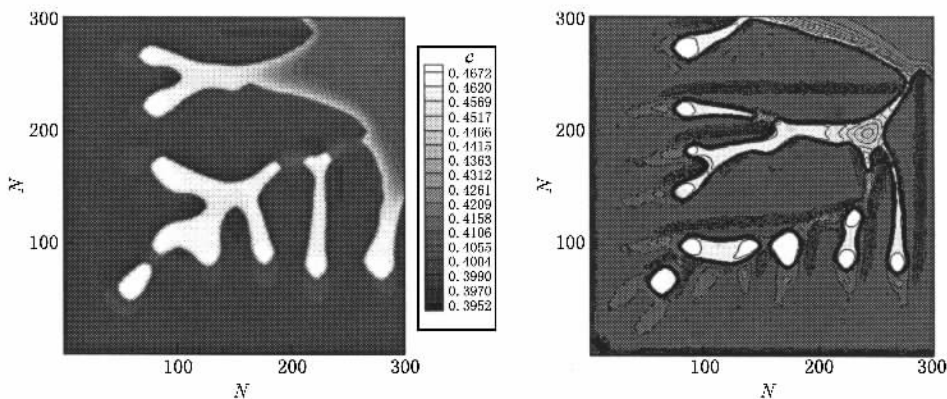


图 6 生长时间 $t = 5.5 \times 10^{-5} \text{ s}$ 不同 D_s 下枝晶内溶质分布 (a) $D_s = 1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (b) $D_s = 1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$

4. 结 论

1. 用相场法对 Ni-Cu 合金在等温条件下枝晶长大过程进行了模拟,计算中将浓度场与相场相耦合,真实地反应出二元合金凝固过程中树枝晶的生长过程,并得到了与结晶理论相一致的枝晶生长规律.

2. 讨论了固相中溶质扩散系数对枝晶形貌的影响. D_s 越小,固液界面前沿溶质扩散层越薄,枝晶尖端生长的速度越大,侧向分支越发达.

3. 探讨了固相溶质扩散系数对溶质偏析的影响. D_s 越大,溶质微观偏析程度越小.

枝晶内部取一部分(此处取 0 到 300 网格)放大.图 6 给出了生长时间 $t = 5.5 \times 10^{-5} \text{ s}$, D_s 分别为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 时枝晶内溶质分布曲线.可以看出,当 D_s 较大时,枝晶内成分分布比较均匀,主枝和侧向分支中心成分较低部位消失,溶质微观偏析程度轻.而当 D_s 较小时,枝晶内成分分布很不均匀,主枝和侧向分支中心成分偏析严重,在其他部位也存在成分不均匀区.

4. 本文所采用的相场模型是一种较为理想化的模型,未考虑温度场、流场等对凝固过程的影响.对于 Ni-Cu 二元合金,枝晶生长过程中潜热的释放是不能忽略的.在下一步的研究中,应逐步完善包含以上各场的相场模型,以模拟出更接近实际凝固过程的枝晶生长形貌.

5. 相场法模拟中计算量十分可观,基于此,本文对 Ni-Cu 合金的模拟也是二维的,但是为了让模拟结果更加接近实际,进行三维模拟计算是非常必要的,下一步研究应提高相场算法,降低计算量,进行三维模拟.

[1] Karma A, Rappel W J 1999 *Phys. Rev. E* **60** 3164
 [2] Kim J H, Park J W, Lee C H, Yoon E P 1997 *Journal of Crystal Growth* **173** 550
 [3] Kobayashi R 1999 *Journal of Computation Physics* **154** 410
 [4] Murray B T, Wheeler A A, Glicksman M E 1995 *J. Cryst. Growth* **154** 386
 [5] Karma A, Rappel W J 1996 *Phys. Rev. E* **53** R3017
 [6] 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]

[7] Conti M 1997 *Phys. Rev. E* **55** 765
 [8] Warren J A, Boettinger W J 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 689
 [9] 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]
 [10] Yu Y M, Yang G C, Zhao D W, Karma A, Beckermann C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2423 (in Chinese) 于艳梅,杨根仓,赵达文, Karma A, Beckermann C 2001 物理学报 **50** 2423]
 [11] Yu Y M, Yang G C, Zhao D W 2002 *Transactions of Nonferrous*

Metals Society of China **12** 1064

2005 机械工程学报 **41** 30]

[12] Zhu C S , Wang Z P , Liu B C , Jing T 2005 *Chinese Journal of Mechanical Engineering* **41** 30 [朱昌盛、王智平、柳百成、荆 涛

[13] Li M E , Yang G C , Zhou Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 0454 (in Chinese] 李梅娥、杨根仓、周尧和 2005 物理学报 **54** 0454]

Numerical simulation of solute segregation patterns for a binary alloy using phase-field approach *

Zhu Chang-Sheng¹⁾ Wang Zhi-Ping¹⁾ Jing Tao²⁾ Xiao Rong-Zhen¹⁾

¹⁾ School of Computer and Communication , Lanzhou University of Technology , Lanzhou 730050 , China)

²⁾ Department of Mechanical Engineering , Tsinghua University , Beijing 100084 , China)

(Received 19 July 2005 ; revised manuscript received 15 August 2005)

Abstract

The dependence of dendritic patterns and solute segregation on solid diffusivity D_s is studied using a phase-field model which incorporates concentration field for Ni-Cu binary alloy dendritic growth. The computed results indicate that with the decrease of solid diffusivity D_s , the smaller becomes the thickness of the solute diffusion layer ahead of the interface, which is advantageous to the growth of the sidebranching, and the more developed the side-branches. The smaller the solid diffusivity D_s , the more acutely the solute concentration in solid phase fluctuates. With the increment of solid diffusivity D_s , the fluctuations of solute concentration in solid phase are reduced accordingly. An increased level of solid diffusivity D_s reduces the severity of microsegregation.

Keywords : phase-field approach , microsegregation , solid diffusivity , numerical simulation

PACC : 8130 , 6480G , 7115Q , 8140

* Project supported by the National High-Tech. R&D Program in China (Grant No. 2003AA4Z1070) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50005011).