三维多相场数值模拟共晶 CBr_4 - C_2Cl_6 合金在 不同抽拉速度下的形态选择*

杨玉娟 王锦程* 张玉祥 朱耀产 杨根仓

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室,西安 710072)(2008年6月28日收到2008年9月19日收到修改稿)

利用 KKSO 多相场模型对定向凝固共晶 CBr₄-C₂ Cl₆ 合金的三维恒速及变速生长过程进行了研究,再现了不同 抽拉速度下共晶形态演化及选择过程,建立了形态选择图,研究了变速过程的界面平均生长速度及界面平均过冷 度的变化.结果表明,变速前后的形态选择与恒速下的形态选择一致;变速过程的形态演变、界面平均生长速度和 界面平均过冷度的变化均产生滞后效应;界面平均生长速度和界面平均过冷度之间的关系与理论结果符合较好.

关键词:多相场模型,共晶生长,抽拉速度 PACC:8140,8110D,8130F

1.引 言

微观组织形态演化及选择历来都是自然界一个 具有普遍性的重要问题 近年来由于非平衡自组织 理论研究上的一些突破使这一问题日益受到人们的 关注[12].在定向凝固过程中,温度梯度和抽拉速度 是决定凝固组织形态的重要工艺参数,正是这两个 参数的独立可控性,才产生了微观组织形态及尺度 丰富多样的变化[34].自 Jackson 和 Hunt 建立经典共 晶凝固理论以来[5],关于恒速下稳态生长的实验与 理论研究已日臻完善^{6-9]}而对于变速生长。由于原 来在恒速生长下的稳态溶质场已产生了复杂变化, 共晶生长过程也与稳态生长有较大差异,并可能导 致各种共晶不稳定形态的形成,甚至引起层片间距 的剧烈变化,从而显著改变凝固微观组织结构,同 时 由于采用实验方法精确测量界面各点生长速率 和温度极为困难,通过实验方法很难考察共晶生长 界面局部微观动力学过程[10,11],基于弥散界面理论 的相场模型实现了对界面的高效隐式追踪 成功地 解决了多相系统自由边界问题中界面形成与界面演 化问题^{12,13]}.近年来随着相场模型的迅速发展相场 法已广泛应用于各种相变过程,尤其是固/液相变过 程^[14-17].对于多相凝固系统(如共晶、包晶和偏晶

等)通过多个序参量分别表征体系的各个体积相, 可实现多相相变过程的多相场法模拟.朱耀产等[17] 利用多相场模型模拟了共晶 CBr₄-C₂Cl₆ 合金定向凝 固变速生长过程 在二维条件下研究了阶跃变速、线 性变速以及振荡变速等三种变速条件下共晶层片间 距的调整以及形态的变化,研究表明层片间距的调 整分别通过突变分叉、逐步湮没以及自身相的长大 方式进行.在此基础上本文进一步研究恒速及变速 生长条件下三维共晶定向凝固界面形态演化及其选 择过程 利用多相场数值模拟方法系统地研究在三 维计算区域中生长速度对共晶形态演化的影响 建 立了不同抽拉速度下定向凝固共晶形态选择图.相 对于二维模拟而言,三维模拟不仅能够再现层片间 距的调整及形态的变化 还能再现共晶形态的层-棒 转变过程 对于理解三维条件下共晶生长过程的形 态演化规律具有重要的指导意义.

2. 多相场模型

本文采用 KKSO 多相场模型,具体的推导详见 文献 13].该模型所用主要假设条件如下:

(1) 定义系统的体积自由能函数

$$F = \int_{V} \left[f^{P} + f^{T} + L \left(\sum_{i} \phi_{i} - 1 \right) \right] dV , \quad (1)$$

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50271057)资助的课题.

[†] 通讯联系人.E-mail ;jchwang@nwpu.edu.cn

表1 CBr₄-C₂Cl₆ 合金的各参数取值

参数及其物理意义	取值
共晶成分 c _E /mol%	0.118
α 相分配系数 K_{α}	0.75
α 液相线斜率 $m_{\alpha}/\mathrm{K}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$	- 82
液相溶质扩散系数 $D_{\gamma}/\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{s}^{-1}$	0.5×10^{-9}
α 相/液相界面能 σ_{13} /J·m ⁻²	6.6×10^{-3}
α 相/ β 相界面能 $\sigma_{12}/J \cdot m^{-2}$	11.5×10^{-3}
$_{lpha}$ 相微观毛细长度 d_{lpha} /m	9.5×10^{-9}
eta 相微观毛细长度 d_{eta} /m	3.5×10^{-9}
共晶温度 T _E /K	357.6
β 相分配系数 K_{β}	1.5
β 液相线斜率 $m_{\beta}/\mathrm{K}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$	164
固相溶质扩散系数 $D_{s}/m^{2} \cdot s^{-1}$	0.5×10^{-13}
β 相/液相界面能 $\sigma_{23}/J \cdot m^{-2}$	5.8×10^{-3}
β 相体积分数 η	0.29
α 相/液相接触角 θ_{α} (°)	70
β相/液相接触角 θ _β (°)	67

4. 结果及讨论

本文首先对恒定抽拉速度下的稳态生长进行了 模拟,通过对不同速度区间内的共晶形态演化进行 分析 建立恒速下不同抽拉速度的形态选择图 然后 为进一步说明该形态选择图的正确性,设计了一系 列变谏过程进行模拟

4.1. 恒速条件下的共晶生长

4.1.1. 不同恒定速度下的共晶生长

图1所示为几个典型的抽拉速度下的共晶稳态 生长状况,模拟结果采用溶质场图来描述组织形态 及成分的变化 分别在每组图的左侧给出总体等值 面轮廓图 右侧给出对应位置的切片图 图中黑色区 域为 α 相, 白色区域为 β 相, 灰色区域为液相. 在抽 拉速度较低时($v_p = 2 \mu m/s$),如图 1(a)所示,共晶层 片先发生层片合并现象,合并以后共晶仍以层片形 态进行生长.随着抽拉速度的增大,当 $v_{\rm n}$ = 5 μ m/s 时,共晶层片同样发生层片合并现象,但是合并以后 层片共晶向棒状共晶形态转变,如图1(b)所示.进 一步增大抽拉速度 ,当 $v_n = 8 \mu m/s$ 时 ,共晶层片以初 始的层片间距保持稳态层片生长,如图1(c)所示.

$$\int \mathbf{\nabla} \mathbf{\nabla} \mathbf{\nabla} \mathbf{\nabla} \mathbf{W} \mathbf{P} \mathbf{\hat{f}} \mathbf{\hat{f}}_{ij}^{\mathsf{T}} \mathbf{D} \mathbf{\mathcal{D}} \mathbf{\mathcal{D}} \mathbf{\hat{f}} \mathbf{\hat{f}}_{ij} \mathbf{\mathcal{I}} \mathbf{\mathcal{$$

L 是保证在体系任何位置的序参量守恒即 $\sum_{k=1}^{3} \phi_k(x)$,

 $y_{1z_{t}}$ (*z*) = 1的 Langrange 系数.

(2)假定界面上共存相化学势相等,即

$$f_{c_1}^{1}[c_1(x_{t})] = f_{c_2}^{2}[c_2(x_{t})]$$

 $= f_{c_3}^{3}[c_3(x_{t})] = f_c(x_{t}).$ (3)

(3) 视溶液的平均成分为计算中的溶质场变量

$$c(x,t) = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2 + \phi_3 c_3.$$
 (4)

(4)分别用 α , β 和 γ 来描述共晶体系的三个 相 , α 固相 , $\phi_1 = 1$; β 固相 , $\phi_2 = 1$; γ 液相 , $\phi_3 = 1$.

根据以上条件和假设,可推导出相场 🧔 随时间 的演化方程在数学上表达为

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\frac{2}{n} \sum_{j \neq i}^n s_{ij} M_{ij} \left[\frac{\delta F}{\delta \phi_i} - \frac{\delta F}{\delta \phi_j} \right].$$
 (5)

这里

$$\frac{\delta F}{\delta \phi_i} = \sum_{j \neq i} \left[\frac{\varepsilon_{ij}^2}{2} \nabla^2 \phi_j + \omega_{ij} \phi_j \right] + f^i (c_i) - c_i f_c.$$

另外 根据溶质守恒定律得溶质场方程为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla D \sum_{i} \phi_{i} \nabla c_{i} , \qquad (6)$$

其中 M_{ii} 为相场动力学系数 , ϵ_{ii} 梯度项系数 , ω_{ii} 界面 厚度参数 ,D 为扩散系数.

3. 计算条件

对多相场模型控制方程(5)(6)的离散采用基 干均匀网格的显式有限差分方式,假定所有模拟在 各向同性界面自由能下进行,模拟中的参数如下:体 系温度梯度 $G = 0.8 \times 10^{-4}$ K/m ,空间步长 dx = dy = $dz = 0.2 \ \mu m$,时间步长 dt 由差分格式的稳定性确 定.本文的主要研究对象为模型透明 CBr₄-C₂Cl₆ 共 晶成分合金,所用到的物理参数见表1.根据两相的 平衡体积分数来并排交替设置 α 相、 β 相 初始给定 两个共晶层片,为达到更好的显示效果,文中所有模 拟结果均利用周期性进行了叠加,在与温度梯度平 行的方向采用绝热边界条件,而在其他两个方向采 用周期性边界条件。



图 1 不同恒抽拉速度下共晶 CBr_4 - C_2Cl_6 合金的三维生长 (a) $v_p = 2 \mu m/s$, (b) $v_p = 5 \mu m/s$, (c) $v_p = 8 \mu m/s$, (d) $v_p = 12 \mu m/s$, (e) $v_p = 14 \mu m/s$

当抽拉速度更大时($v_p = 12 \mu m/s$),共晶层片失稳,呈现振荡生长,如图 1(d)所示.当 $v_p = 14 \mu m/s$ 时,共晶层片发生层片细化现象,如图 1(e)所示.

4.1.2. 不同抽拉速度下共晶 CBr₄-C₂Cl₆ 合金形态选 择图的建立

为了系统研究共晶 $CBr_4-C_2Cl_6$ 合金在不同抽拉 速度下的形态选择规律 除了考察上述几个特定抽 拉速度下的共晶形态以外,我们还模拟了其他速度 下共晶生长及形态演化.模拟结果如下 将速度区间 划分为 I 区、II 区、III 区、IV 区、V 区.对于 I 区,当 $v_p \leq 2 \mu m/s$ 时,共晶首先发生层片合并与湮没现象, 随后仍以层片形式进行生长.对于 II 区,当 2 $\mu m/s < v_p < 6 \mu m/s$ 时,共晶仍然先发生层片合并,随后向棒 状形态转变.对于 III 区,当 6 $\mu m/s \leq v_p \leq 11 \mu m/s$ 时, 共晶 以 稳态 层片 形式进行生长.对于 IV 区,当 11 $\mu m/s < v_p \leq 12 \mu m/s$ 时,层片共晶产生振荡现象. 对于 V 区,当 12 $\mu m/s < v_p < 15 \mu m/s$ 时,发生层片分 支与细化现象.由此建立如图 2 所示的不同抽拉速

1层片合并	111 稳态压	訪生に	v 层;	分支	
					→v _p ,µm/s
2	6	11	12	15	
II 层·	·棒转变	IV 🗟	引 片振荡	5	

图 2 共晶 CBr₄-C₂Cl₆ 合金不同抽拉速度下的形态选择图

度下共晶 CBr₄-C₂Cl₆ 合金定向凝固形态选择图.

4.2. 变速条件下的共晶生长

4.2.1. 变速生长的提出

上述模拟结果表明,在恒定速度下,不同的抽拉 速度将使共晶选择不同的形态.那么,如果在同一系 统中改变速度,变速前后共晶形态是否仍选择恒定 速度下相应速度区间所对应的形态?从上述恒定速 度下的形态选择图看,速度取值从一个区间改变到 另外一个区间可能涉及层-棒转变、层片分支等各种 形态转变.为此,我们设计了一系列变速过程来验证 不同抽拉速度下的共晶形态选择.变速过程设计如 下:在一定速度下当共晶达到稳态生长以后,在某一 时刻通过阶跃增速或阶跃减速使速度取值的变化从 一个区间变化到另外一个区间,之后重新使其达到 稳态.

4.2.2. 过程分析

下面给出两个典型的变速过程(10 μm/s 变化至 3 μm/s 及 2μm/s 变化至 8 μm/s)进行分析.

图 3 为抽拉速度从 10 µm/s 变化至 3 µm/s、共晶 形态发生层-棒转变的模拟结果,其中图 3(a)为溶质 场及界面形貌 3(b)为界面平均生长速度及过冷度 变化曲线.在图3(a)中左图为总体等值面轮廓图,右 图为对应位置的切片图,其中切片 1 处为变速位置, 切片 2 处为变速后重新获得稳态的位置、与之相对 应 ,图 3(b)中竖线 1 和竖线 2 所示分别为变速时刻 和重新达到稳态的时刻(图 4 与图 3 同).在图 3(a) 中,切片 1 以下为抽拉速度为 10 µm/s 的层片稳态生 长,切片 1 和切片 2 之间为开始发生变速至共晶形 态发生层-棒转变的过程,切片 2 以上为变速后的稳 态共晶棒状生长.分别对应于图 3(b)中竖线 1 左侧 为抽拉速度为 10 µm/s 的层片稳态生长时段,竖线 1 和竖线 2 之间为变速开始至共晶形态发生层-棒转 变的阶段,竖线 2 右侧为变速后的稳态共晶棒状生 长时段.在图 3(b)中的界面平均生长速度及过冷度 变化曲线中的各个拐点分别对应于图 3(a)中变速 位置及形态突变位置.从图 3(a)可以看出,变速前 共晶以初始层片间距进行稳态生长.这与图 2 所示 Ш区内的形态选择相符.变速后由于溶质传输惯性 造成的滞后作用,共晶仍保持一段时间的稳态层片 生长.随后界面失稳,使层片共晶形态向棒状共晶形 态转变.这也与图 2 中 [[区内的形态选择相符.可以 看出相对于变速位置,形态改变有所滞后.在图3(b) 中 经过变速时刻,速度迅速降低至 3 µm/s 附近,随 后缓慢变化,在该值上下轻微波动.而过冷度变化却 与之相反.但相对于变速时刻,界面平均速度及平均 过冷度化也有所滞后,由此说明当抽拉速度由 [[] 区 变化到 [] 区时共晶形态发生层-棒转变.变速前后的 形态选择与恒定速度下在相应的速度区间的形态选 择一致.



图 3 抽拉速度从 10 µm/s 变化至 3 µm/s ,共晶形态发生层-棒转变模拟 (a)溶质场及界面形貌 (b)界面 平均生长速度及过冷度变化曲线



图 4 抽拉速度从 2 µm/s 变化至 8 µm/s 层片形态细化模拟 (a)溶质场及界面形貌 (b)界面平均生长速 度及过冷度变化曲线

类似地,图 4 为抽拉速度从 2 μm/s 变化至 8 μm/s 层片形态细化的模拟结果.在图 4(a)中,变 速前共晶层片先以较大的层片间距进行层片生长, 与恒定速度下 I 区内的生长行为一致,变速以后,层 片发生细化现象,层片间距降低.该模拟结果表明抽 拉速度从 I 区变化到 III 区发生共晶层片的分支与细 化现象,这进一步说明变速过程的共晶形态与恒定 速度下在相应的速度区间的形态选择一致.而且,共 晶形态转变、界面平均生长速度及平均过冷度的变 化均产生滞后效应.

上述模拟结果表明,变速过程中变速前后的共 晶形态选择与恒定速度下在相应的速度区间的形态 选择一致,而且共晶形态转变、界面平均生长速度及 平均过冷度的变化均产生滞后效应.

需要指出的是,模拟中还发现变速过程导致的 形态转变不符合恒定速度下的形态选择图的情况, 只有在一定的初始速度和变速比(终止速度与初始 速度的比值)条件下变速过程中的形态转变才符合 该图.而且速度转变显然是可逆的,但在形态转变上 并不一定可逆,这主要是由于在形态转变过程中变 速比充当了驱动力的作用.变速比大,驱动力就大; 反之,驱动力就小.初始速度及初始形态还具有形态 惯性的作用,不同的初始速度及初始形态将产生不 同的惯性.因此,在变速过程中要实现形态转变必需 在足够的驱动力作用下克服一定的形态惯性.

4.3. 讨论

4.3.1. 基于最小过冷度原理分析

关于共晶在不同抽拉速度下的形态选择机理分析,我们可以从计算不同抽拉速度下的共晶形态特 征值即对应的最小过冷度层片间距入手.利用文献 [5]所给层片共晶最小过冷度间距 λ_m 的计算公式, 经过推导得到

$$\lambda_{\rm m} = \sqrt{\frac{2D_{\gamma} \left[(1 - \eta) d_{\alpha} \sin \theta_{\alpha} + \eta d_{\beta} \sin \theta_{\beta} \right]}{v_{\rm p} P(\eta)}}$$

将表 1 中各参数值代入,可以分别求出各抽拉速度 下的最小过冷度层片间距.最小过冷度层片间距不 同,对应的共晶形态选择也不同,根据共晶层片间距 与其对应的最小过冷度层片间距的对比关系,划分 出相应的形态变化区间.表 2 为不同抽拉速度下最 小过冷度层片间距及形态演化过程的总结.

表 2 不同抽拉速度下的最小过冷度层片间距及相应的形态演化

抽拉速度 $v_{ m p}/\mu{ m m\cdot s^{-1}}$	最小过冷度间距 $\lambda_m/\mu m$	与初始层片间距($\lambda_0 = 6.1 \mu m$)的关系
$v_{\rm p}\!\leqslant\!2$	$\lambda_{\rm m} \ge 9.93$	$\lambda_0 \leqslant 0.61 \lambda_m$,发生层片湮没与合并现象
$2 < v_{\rm p} < 6$	$9.93 > \lambda_{\rm m} > 5.72$	$0.61\lambda_{m} < \lambda_{0} < 1.07\lambda_{m}$ 层片湮没以后发生层-棒转变
$6 \leq v_p \leq 11$	$5.72 \ge \lambda_{\mathrm{m}} \ge 4.24$	$1.07\lambda_{m} \leq \lambda_{0} \leq 1.44\lambda_{m}$ 层片进行稳态生长
$11 < v_p \leq 12$	$4.24 > \lambda_{\rm m} \ge 4.06$	1.44λ _m < λ ₀ ≤1.50λ _m 层片振荡生长
$12 < v_{\rm p} < 15$	$4.06 > \lambda_{\rm m} > 3.02$	$1.50\lambda_{\rm m} < \lambda_0 < 2.02\lambda_{\rm m}$ 层片细化

4.3.2. 与理论研究结果的对比

为了验证模拟结果的可靠性,我们还研究了共 晶变速生长过程中界面平均过冷度及平均生长速度 之间的关系,如表 3 所列.由此可以看出,利用多相 场数值模拟方法得到的界面平均过冷度 ΔT 的平方 与生长速率 v_p 的比值接近常数,可表示为 $\Delta T^2/v_p =$ $(0.9 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ K}^2 \text{s}/\mu\text{m}.$ 而现有的理论研究表明, 稳态生长过程中界面平均过冷度 ΔT 与生长速率间 存在如下关系: $\Delta T^2/v_p = C$,其中 C 为常数,该常数 值的大小与材料的热物性参数有关.对于共晶 CBr₄-C₂Cl₆ 合金,该物性值为(1.2 ± 0.2) × 10⁻³ K² \text{s}/ μ mf³¹.从表 3 可以看出,模拟结果与理论值非常接 近,其中的差异是由于模型建立过程中所作的假设 造成的.这表明多相场数值模拟结果与理论结果定 性一致.

变速过程		$\Delta T/K$	$\Delta T^2/v_{\rm p}/{\rm K}^2{\rm s}\!\cdot\!\mu{\rm m}^{-1}$)
10 μm/s→3 μm/s	变速前	- 0.0980	0.999×10^{-3}
	变速后	- 0.0520	0.901×10^{-3}
2 μm/s → 8 μm/s	变速前	- 0.0447	0.960×10^{-3}
	变速后	- 0.0875	0.957×10^{-3}

5.结 论

利用 KKSO 多相场模型 ,分别在恒速和变速条

件下对定向凝固共晶 CBr₄-C₂Cl₆ 合金的三维稳态生 长过程进行数值模拟,建立了不同抽拉速度下的共 晶形态选择图.恒速生长模拟结果表明:在抽拉速度 比较低时,共晶层片首先发生合并现象,获得较大的 层片间距以后仍以层片形式进行生长;抽拉速度增 大后,层片仍发生合并随后向棒状形态转变;进一步 增大抽拉速度,共晶层片不再发生合并仅以初始层

- [1] Langer J S 1980 Rev. Mod. Phys. 52 1
- [2] Huang W D, Shan B L, Zhou Y H 1991 Acta Phys. Sin. 40 323 (in Chinese) [黄卫东、商宝禄、周尧和 1991 物理学报 40 323]
- [3] Ginibre M , Akamatsu S , Faivre G 1997 Phys. Rev. E 56 780
- [4] 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]
- [5] Jackson K A , Hunt J D 1966 Trans . Metal . Soc . AIM 236 1129
- [6] Liu J M 1991 Acta Phys. Sin. 41 861 (in Chinese) [刘俊明 1992 物理学报 41 861]
- [7] Liu J C , Elliott R 1995 J. Cryst. Growth 148 406
- [8] Liu J C , Elliott R 1997 Acta Mater . 43 3301
- [9] Magnin P , Trivedi R 1991 Acta Metall . Mater . 39 453

片间距进行稳态生长;但是更大的抽拉速度将导致 层片的振荡生长甚至层片细化.变速生长过程模拟 结果表明,共晶形态的改变、界面平均生长速度与平 均过冷度的变化相对变速位置和变速时刻均产生滞 后效应,但变速前后共晶形态的选择与恒速下相应 速度区间的共晶形态的选择相符.界面平均生长速 度和平均过冷度之间的关系与理论结果定性一致.

- [10] Mollard F R , Flemings M C 1967 TMS AIME 239 1526
- [11] Seetharaman V, Trivedi R 1988 Metal. Trans. A 19 2955
- [12] Nestler B , Wheeler A A 2000 Physica D 138 114
- [13] Kim S G , Kim W T , Suzuki T , Ode M 2003 J. Cryst. Growth 261 135
- [14] Apel M, Boettger B, Diepers H J, Steinbach I 2002 J. Cryst. Growth 237 154
- [15] Lewis D J , Pusztai T , Granasy L , Warren J A , Boettinger W 2004 JOM 56 34
- [16] Danilov D , Nestler B 2005 J. Cryst. Growth 275 177
- [17] Zhu Y C, Wang J C, Yang G C, Yang Y J 2007 Acta Phys. Sin.
 56 5542 (in Chinese) [朱耀产、王锦程、杨根仓、杨玉娟 2007 物理学报 56 5542]

Three-dimensional multi-phase field numerical simulation of the morphology selection of eutectic CBr₄-C₂Cl₆ alloy with different pulling velocities *

Yang Yu-Juan Wang Jin-Cheng[†] Zhang Yu-Xiang Zhu Yao-Chan Yang Gen-Cang

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

(Received 28 June 2008; revised manuscript received 19 September 2008)

Abstract

By using the KKSO multi-phase field model, the fixed-velocity growth and velocity-changing growth of directional solidification for eutectic $CBr_4-C_2Cl_6$ alloys are simulated in three dimensions to reproduce the morphology evolution and selection. The diagram of the eutectic morphology selection is further established. The changes of the average interface velocity and the average interface undercooling during velocity-changing growth are also studied. The simulation results show that the eutectic morphology selections both before and after velocity change are the same as the morphology selection in the case of fixed pulling velocity. For all of the eutectic morphology selections, changes of the average interface velocity and the average interface velocity is in good agreement with the theoretical prediction.

Keywords : multi-phase field model , eutectic growth , pulling velocity PACC : 8140 , 8110D , 8130F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50271057).

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