

双边扩散枝晶生长的定量相场模型*

潘诗琰 朱鸣芳†

(东南大学江苏省先进金属材料高技术重点实验室, 南京 211189)

(2012年4月15日收到; 2012年6月9日收到修改稿)

本文针对非对称双边扩散条件下的二元合金枝晶生长, 建立了一个包含溶质截流项的定量相场模型. 本模型耦合了非线性热力学函数并采用化学势相等的界面条件. 通过对相场方程进行二阶的薄界面渐进分析, 并结合溶质拖拽模型, 推导出相场迁移率和溶质截流项. 随后将模型简化为二元稀溶液合金等温枝晶生长的相场模型以对其进行理论验证. 通过在各种相场界面厚度条件下进行数值模拟, 测试了本模型的数值收敛性. 用所建立的模型模拟了 Fe-0.15 mol% C 合金的等温枝晶生长, 将相场模拟结果和经典 Gibbs-Thomson 关系, 线性可解性理论以及改进的 Lipton-Glicksman-Kurz (LGK) 解析模型进行比较, 取得了良好的符合. 模拟结果表明本模型能有效地消除延拓的界面厚度所导致的界面异常效应, 具有良好的定量模拟能力. 而且, 本模型能够定量地描述从单边扩散到对称扩散的各种固相扩散迁移率条件下的枝晶生长.

关键词: 相场模拟, 凝固, 枝晶生长, 双边扩散

PACS: 81.10.Aj, 81.30.-t, 81.30.Fb, 05.70.Ln

1 引言

枝晶生长是在非平衡物理体系中物质如何从简单的初始态演变成复杂形态的一个很好的研究实例, 是凝聚态物理和材料科学的学者们长期以来都非常感兴趣的研究课题之一^[1-3].

随着计算机和数值计算技术的迅速发展, 数值模拟已成为和理论研究和实验技术并行发展的第三种科学研究方法. 学者们发展了各种数值模型对材料的微观组织进行模拟研究^[4-8]. 相场方法不需显式地追踪界面, 与温度场、浓度场和流场等外场相耦合, 已成为对材料凝固过程中复杂形貌的演变规律进行数值模拟的一种强有力的工具^[9-13].

然而, 以弥散界面为特征的相场法在定量模拟真实的物理空间和时间尺度下的微观组织时, 遇到了计算效率方面的巨大挑战. 这是因为实际材料的界面宽度只有几埃到几个纳米. 而相场法在界面上至少要取 5—10 个网格节点以保证数值计算的稳

定性. 因此, 采用尖锐界面极限的相场模型来定量模拟微米级的枝晶生长过程, 就面临了一个严重的计算效率问题. 针对这个问题, 学者们试图采用人工延拓界面的方法来增大计算区域的尺度和提高计算效率. Karma 和 Rappel^[14] 针对在纯物质凝固时固液相中热扩散系数相等的对称扩散问题, 根据薄界面近似, 发展了一个定量的相场模型, 能够模拟较大实际物理尺度的低过冷度条件下纯物质的枝晶生长.

对于合金凝固问题, 除了对称扩散的温度场, 还有非对称扩散的浓度场, 即溶质在液相中的扩散迁移率不等于固相扩散迁移率, 或者说在稀溶液假设条件下, 液相中的扩散系数不等于固相扩散系数和溶质平衡分配系数的乘积. Almgren^[15] 证明了当非对称扩散时, 人工延拓的界面厚度将导致三种界面异常效应: 通过界面的异常化学势跳跃 (造成溶质异常回流)、界面异常伸长 (造成界面溶质不守恒) 和界面沿弧长方向的扩散 (也造成界面溶质不守恒). Karma 等^[16,17] 提出一种包含溶质截流项的

* 美国 AO Smith Corporate Technology Center, 国家自然科学基金 (批准号: 50971042) 和江苏省先进金属材料高技术重点实验室开放课题 (AMM201005) 资助的课题.

† E-mail: zhumbf@seu.edu.cn

相场模型,可以消除在固相无扩散(溶质单边扩散)条件下稀溶液合金中枝晶生长的界面异常效应.但有许多包含间隙原子的合金(如 Fe-C 合金)在枝晶生长过程中,其溶质原子在固相中的扩散也是不能忽略的. Gopinath 等^[18]最早尝试将含有溶质截流项的相场模型运用于非零固相扩散系数(溶质双边扩散)的情况.但是,当将双边扩散模型退化为单边扩散模型时,该模型中的溶质截流项的数学形式产生了奇异性问题.此外,他们没有针对枝晶生长问题对模型进行严格的理论验证. Steinbach^[19]采用外推方法,但不是严格的渐进分析方法,尝试将单边扩散的溶质截流项推广到双边扩散的情况,也尚未对模型进行定量验证. Ohno 和 Matsuura^[20]针对稀溶液合金非对称双边扩散的等温枝晶生长,通过在薄界面极限下匹配渐进分析,建立了一个含有溶质截流项的定量双边扩散相场模型.但是,该模型的相场迁移率和溶质截流项中有一个待定参数 χ .他们在应用该模型模拟枝晶生长时假设 χ 为零,而对于溶质双边扩散时 χ 不应为零.

本文针对溶质非对称双边扩散的二元合金中的等温枝晶生长问题,提出一个与非线性热力学函数相耦合、并包含溶质截流项的定量相场模型.根据二阶的薄界面渐进分析和溶质拖拽模型^[21,22],推导出不含待定参数 χ 的相场迁移率和溶质截流项.随后,将模型简化为二元稀溶液合金的枝晶生长问题以对其进行理论验证.测试了本模型对于人工延拓的界面厚度的数值计算收敛性,将相场模拟结果和经典的 Gibbs-Thomson 关系、线性可解性理论以及改进的 Lipton-Glicksman-Kurz (LGK) 解析模型的预测结果进行比较,验证了本模型具有良好的定量模拟能力.

2 尖锐界面模型

针对等温凝固过程,与非线性热力学函数相耦合的尖锐界面模型可由以下方程表示:

$$J_s|^- - J_l|^+ = v_n(u_s|^- - u_l|^+), \quad (1a)$$

$$- \Delta G_m/V_m = v_n/M_{\text{eff}} + \sigma \cdot \kappa, \quad (1b)$$

$$\partial_t u_p = \nabla \cdot (-J_p), \quad p = 1, s, \quad (1c)$$

$$\mu_m^s(u_s)/V_m = \mu_m^l(u_l)/V_m, \quad (1d)$$

其中,上、下标中的 l 和 s 分别表示液相和固相, v_n 是界面速度 (m/s), σ 是界面能 (J/m²), κ 是界面曲

率 (1/m). $\Delta G_m = \{g_m^s(u_s) - g_m^l(u_l) - \mu_m(u_s - u_l)\}$ 是等温凝固的化学驱动力 (J/m³). u_s 和 u_l 分别是固相和液相的成分, $g_m^s(u_s)$ 和 $g_m^l(u_l)$ 分别是固相和液相的摩尔自由能 (J/m³), V_m 是摩尔体积 (m³/mol), $M_{\text{eff}} = 1/(1/M_{\text{fric}} + Q_{\text{sd}}/v_n^2)$ 是有效界面迁移率 (m⁴/J/s), M_{fric} 是与晶格重构相关的本质界面迁移率 (m⁴/J·s⁻¹)^[21], Q_{sd} 是和界面厚度相关的克服界面处的溶质拖拽所消耗的能量 (J/m²·s⁻¹)^[21]. $J_p = -M_p \nabla \mu_m^p/V_m$ ($p = s, l$) 是固液两相中的溶质流通量 (m/s), M_s 和 M_l 是固液两相的扩散迁移率 (m⁵/J·s⁻¹), μ_m^s 和 μ_m^l 是固液两相中的化学势 (J/mol), 满足界面处固液两相的化学势相等的条件,即 $\mu_m^s(\partial g_m^s/\partial u_s) = \mu_m^l(\partial g_m^l/\partial u_l)$, $\nabla = \{\partial_x, \partial_y\}$ 是二维梯度算符 (1/m), ∂_t 是对时间的导数 (1/s).

3 耦合非线性热力学函数的二元合金各向同性相场方程

在等温凝固的条件下,与非线性热力学函数相耦合的各向同性相场方程可由以下式子表示^[23]:

$$M_\phi^{-1} \partial_t \phi = K^2 \nabla^2 \phi - (8/\pi^2) \varpi f'(\phi) - g'_\delta(\phi) \Delta G_m/V_m, \quad (2a)$$

$$\partial_t u = \nabla \cdot (M_\delta(\phi) \nabla \mu_m/V_m + \xi a_\delta(\phi)(u_l - u_s) \partial_t \phi (\nabla \phi/|\nabla \phi|)), \quad (2b)$$

$$\mu_m^s(u_s)/V_m^s = \mu_m^l(u_l)/V_m^l, \quad (2c)$$

$$u = u_s(1 + h_\delta(\phi))/2 + u_l(1 - h_\delta(\phi))/2, \quad (2d)$$

式中, ϕ 是相场变量, u 是成分场变量(平均成分), M_ϕ 是相场迁移率 (m³/J·s⁻¹), K 是梯度能系数 (J^{1/2}/m^{1/2}), ϖ 是势阱高度 (J/m³), $f(\phi) = (\pi^2/8)\phi(1 - \phi)$ 是抛物状势阱, $M_\delta(\phi) = M_l q_\delta(\phi)$ ($q_\delta(\phi) = M_s/M_l(1 + m_\delta(\phi))/2 + (1 - m_\delta(\phi))/2$) 是平均扩散迁移率(其中 M_s 和 M_l 是溶质在固相和液相中的扩散迁移率), μ_m 是化学势, 满足界面处固液两相的化学势相等的条件,即 $\mu_m = \mu_m^s(\partial g_m^s/\partial u_s) = \mu_m^l(\partial g_m^l/\partial u_l)$. 相场参数 K 和 ϖ 满足 $2\xi = \pi K/\sqrt{2\varpi}$ 和 $\sigma = (\pi/8)K\sqrt{2\varpi}$, 其中 2ξ 是相场界面厚度 (m). (2b) 式右端 $\nabla \cdot$ 内的第二项为溶质截流项.

为了进行渐进分析,分别选取无量纲化的空间和时间尺度为 $d = \sigma/g_0$ 和 $t_0 = d^2/D$, 其

中 $D = M_1 g_0 (M_1 > M_s)$. 无量纲化处理方法如下: $\tilde{r} = r/d, \tilde{t} = t(D/d^2), \tilde{\nabla} = d\nabla, \partial\tilde{t} = \partial t(D/d^2), \tilde{v}_n = v_n(d/D), \tilde{\kappa} = d\kappa, g_0 \equiv \max\{-\Delta G_m/V_m\}$ 是无量纲化的能量尺度. 因此, 无量纲化的相场方程可以表示为

$$\tau_\phi \varepsilon^2 \partial_{\tilde{t}} \phi = \varepsilon^2 \tilde{\nabla}^2 \phi - \pi^2/8 \cdot f'(\phi) - a_1 \cdot \varepsilon g'(\phi) \cdot \Delta \tilde{G}, \quad (3a)$$

$$\partial_{\tilde{t}} u = \tilde{\nabla} \cdot (q(\phi) \cdot \tilde{\nabla} \tilde{\mu} + \varepsilon \cdot a(\phi) \cdot (u_1 - u_s) \cdot \partial_{\tilde{t}} \phi \cdot \tilde{\nabla} \phi / |\tilde{\nabla} \phi|), \quad (3b)$$

$$\tilde{\mu}^s(u_s) = \tilde{\mu}^l(u_1) = \tilde{\mu}, \quad (3c)$$

$$u = u_s(1 + h_\delta(\phi))/2 + u_l(1 - h_\delta(\phi))/2, \quad (3d)$$

其中,

$$\Delta \tilde{G} = (\Delta G_m/V_m)/g_0,$$

$$\tilde{\mu}^s(u_s) = [\mu_m^s(u_s)/V_m]/g_0,$$

$$\tilde{\mu}^l(u_1) = [\mu_m^l(u_1)/V_m]/g_0, \quad a_1 = \pi^2/16.$$

为了得到相场迁移率和溶质截流项的表达式, 对无量纲化相场方程组 (3a) 和 (3b) 进行了二阶的匹配渐进分析, 在薄界面极限下将 (3a)—(3d) 式匹配到由 (1a)—(1d) 式所描述的尖锐界面模型. (3a)—(3d) 式是关于外解变量的方程组, 需要通过微分几何公式^[17]和坐标变换 $\eta = r/\varepsilon$ (其中 r 为外解变量, η 为内解变量), 将直角坐标下的关于外解变量的方程组 (3a) 和 (3b) 式转化成运动曲线坐标下的关于内解变量的方程组. 具体步骤是: 首先, 将 ϕ, u, u_s 和 u_1 展开为 ε 的幂级数, 再将 u_s 的 u_1 幂级数展开式代入 $\Delta \tilde{G}$ 和 $\tilde{\mu}$, 随后, 将 $\Delta \tilde{G}$ 和 $\tilde{\mu}$ 也展开为 ε 的幂级数. 将 $\phi, u, u_s, u_1, \Delta \tilde{G}$ 和 $\tilde{\mu}$ 的幂级数表达式代入 (3a) 和 (3b) 式. 然后将 (3a) 和 (3b) 式按 ε 逐级整理得到各级近似方程. 再将 u, u_s 和 u_1 的幂级数表达式代入 (3c) 和 (3d) 式, 得到关于 (3c) 和 (3d) 式的各级近似方程.

为了抵消人工延拓的界面厚度所导致的界面异常效应, 需选取合适的插值函数来满足以下的 3 个约束条件. 根据非对称双边扩散条件下 ($M_1 \neq M_s$) 的匹配渐进的分析结果, 以及内解和外解化学势的匹配条件, 可以得到一个对函数 $p_\delta(\phi)$ 的约束条件. 再根据浓度场方程的二级近似方程的质量守恒条件, 可得到成分和扩散迁移率的插值函数 $h_\delta(\phi)$ 和 $m_\delta(\phi)$ 的约束条件. 即

函数 $p_\delta(\phi), h_\delta(\phi)$ 和 $m_\delta(\phi)$ 应分别满足以下的积分约束:

$$\int_0^{+\infty} [p_\delta(\phi_0) - p_\delta(\phi_0(+\infty))] d\eta = \int_0^{-\infty} [p_\delta(\phi_0) - p_\delta(\phi_0(-\infty))] d\eta, \quad (4a)$$

$$\int_0^{+\infty} [h_\delta(\phi_0) - h_\delta(\phi_0(+\infty))] d\eta = \int_0^{-\infty} [h_\delta(\phi_0) - h_\delta(\phi_0(-\infty))] d\eta, \quad (4b)$$

$$\int_0^{+\infty} [m_\delta(\phi_0) - m_\delta(\phi_0(+\infty))] d\eta = \int_0^{-\infty} [m_\delta(\phi_0) - m_\delta(\phi_0(-\infty))] d\eta, \quad (4c)$$

其中, $p_\delta(\phi_0) = (h_\delta(\phi_0) - 2a_\delta(\phi_0)\partial_\eta\phi_0)/q_\delta(\phi_0) - (1 - 2X)/q_\delta(\phi_0)$. 此外, 所构造的插值函数还需满足相场解的稳定性. 本文将插值函数构造如下形式:

$$g_\delta(\phi) = \frac{1 + h_\delta(\phi)}{2} = \frac{1 + m_\delta(\phi)}{2} = \begin{cases} 0, & 0 \leq \phi \leq \delta, \quad (1 - \lambda \leq \eta \leq +\infty), \\ (\phi - \delta)/(1 - 2\delta), & \delta < \phi < 1 - \delta, \\ (-1 + \lambda < \eta < 1 - \lambda), \\ 1, & 1 - \delta \leq \phi \leq 1, \quad (-\infty \leq \eta \leq -1 + \lambda), \end{cases} \quad (5)$$

其中, $g_\delta(\phi)$ 是吉布斯自由能的插值函数, $\delta = \phi_0(1 - \lambda) = (1/2)(1 - \sin((\pi/2)(1 - \lambda))) = (\pi^2/16)\lambda^2 + O(\lambda^4)$, $\lambda = (\xi - \xi_d)/\xi$, $2\xi_d$ 为扩散边界层厚度. 插值函数参数 δ 的意义如图 1 所示.

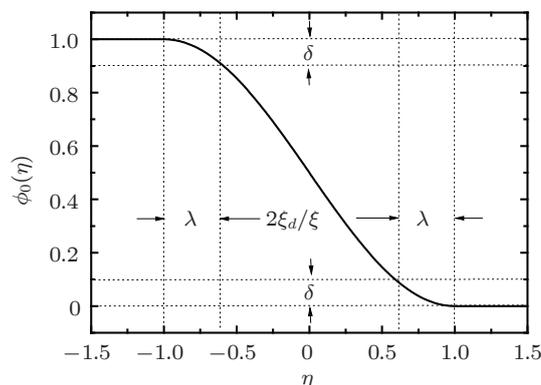


图 1 插值函数参数 δ 和 λ 关系示意图

(3b) 式中的截流项中的函数 $a_\delta(\phi)$ 可以表示为

$$a_\delta(\phi) = k_{at}(\phi, \delta)(2/\pi)\sqrt{\phi(1 - \phi)}(M_1 - M_s)/\bar{M}(X), \quad (\delta < \phi < 1 - \delta), \quad (6)$$

其中, $\bar{M}(X) = [(1-X)(M_l)^{-1} + X(M_s)^{-1}]^{-1}$, $X(s) \equiv \partial_r M_0|^{-}(s)/((M_d^l/M_d^s)v_n(u_1 - u_s))^{[20]}$, \bar{u}_0 是初始成分, $k_{at}(\phi, \delta) = [1 - h_\delta^2(\phi)]/[4\phi(1 - \phi)]$, ($\delta < \phi < 1 - \delta$).

根据二级近似相场方程 (内解) 的可解性条件, 相场迁移率 M_ϕ 可以表示为

$$M_\phi^{-1} = \frac{16\xi}{\pi^2} \left[\frac{1}{M_{\text{fric}}} + \frac{\xi(u_s - u_1)^2}{4\bar{M}_\delta(X)} \right], \quad (7)$$

其中, $\bar{M}_\delta(X)^{-1} = k_{\text{KF}}(\delta)\bar{M}(X)^{-1}$, $k_{\text{KF}}(\delta) = [4(1 - 2\delta)\sqrt{(1 - \delta)\delta} + \pi(1 + 8\delta + 8\delta^2) - 32\delta \arccos(\sqrt{\delta}) - 4(1 + 8\delta^2) \arcsin(\sqrt{\delta})]/[\pi(1 - 2\delta)^2]$.

根据溶质拖拽模型^[21], 运动界面的吉布斯自由能耗散速率为 v_n^2/M_{eff} , 而 v_n^2/M_{eff} 应等于克服界面摩擦 (晶格重构) 和通过界面的溶质扩散 (界面处的溶质拖拽) 消耗的能量之和

$$v_n^2/M_{\text{eff}} = v_n^2/M_{\text{fric}} + Q_{\text{sd}}, \quad (8)$$

其中 v_n^2/M_{fric} 是克服界面摩擦所消耗的能量^[21], Q_{sd} 是克服界面处的溶质拖拽所消耗的能量. 通过匹配渐进分析的方法, 可得到 $Q_{\text{sd}} = v_n^2\xi(u_s - u_1)^2/(4\bar{M}_\delta(X))$.

根据 (8) 式, 有效界面迁移率 M_{eff} 可以表示为

$$M_{\text{eff}}^{-1} = M_{\text{fric}}^{-1} + \xi(u_s - u_1)^2/(4\bar{M}_\delta(X)). \quad (9)$$

对于凝固问题, 可设 $M_{\text{fric}} \rightarrow \infty$ (或 $\beta_{\text{fric}} \rightarrow 0$)^[14], 根据 (9) 式得到 $\xi_0 = 4\bar{M}_\delta(X)(u_s - u_1)^{-2}(L/T_M)\beta_{\text{eff}}$, 其中 $\beta_{\text{eff}} = T_M/(LM_{\text{eff}})$ 是界面有效动力学系数. 因此, 薄界面相场迁移率可以表示为

$$M_\phi^{-1} = (4/\pi^2)\xi\xi_0(u_s - u_1)^2/\bar{M}_\delta(X). \quad (10)$$

用上述方法确定相场迁移率, 可使不同界面厚度时的 Q_{sd} 为常数, 其值等于界面厚度为 $2\xi_0$ 时的溶质拖拽效应.

4 稀溶液二元合金的等温枝晶生长相场方程

由于现有的枝晶生长理论模型均建立在稀溶液的假设条件下, 为了对本文建立的相场模型进行理论验证, 将上述与非线性热力学函数相耦合的等温凝固相场模型简化为稀溶液条件下的二元合金等温枝晶生长的相场模型. 使用四重对称性的晶体学各向异性, 相应的相场

界面厚度为 $2\xi(\theta) = 2\xi A(\theta)$, 并且有 $2\xi(\theta) = \pi K(\theta)/\sqrt{2\varpi}$, $\sigma(\theta) = (\pi/8)K(\theta)\sqrt{2\varpi}$, 其中 $\theta = \arctan(\partial_y\phi/\partial_x\phi)$, $A(\theta) = 1 + \varepsilon_4 \cos(4\theta)$, ε_4 是界面能各向异性强度. 从而得到描述二元稀溶液条件下的等温枝晶生长的相场方程为

$$\begin{aligned} & M_\phi^{-1}(\theta)\partial_t\phi \\ & = \nabla \cdot K(\theta)^2\nabla\phi - \partial_x[K(\theta)K'(\theta)\partial_y\phi] \\ & \quad + \partial_y[K(\theta)K'(\theta)\partial_x\phi] - (8/\pi^2)\varpi f'(\phi) \\ & \quad - g'_\delta(\phi)RT_M(k_e - 1)(u_1^e - u_1)/V_m, \end{aligned} \quad (11)$$

考虑到枝晶生长的各向异性因素, (10) 式中的相场迁移率为: $M_\phi^{-1}(\theta) = (4/\pi^2)\xi(\theta)\xi_0(\theta)(u_s - u_1)^2/\bar{M}_\delta(X) = M_\phi^{-1}A(\theta)^2$. 在二元稀溶液假设条件下, $M_l/M_s = D_l/(k_e D_s)$. 因此, 各向异性条件下的相场迁移率为

$$M_\phi^{-1}(\theta) = \frac{4}{\pi^2} \frac{\xi(\theta)\xi_0(\theta)RT_M(k_e - 1)^2 u_1}{V_m \bar{D}_\delta(X)}, \quad (12)$$

其中 $\bar{D}_\delta(X)^{-1} = k_{\text{KF}}(\delta)\bar{D}(X)^{-1}$, $\bar{D}(X) = [(1 - X)(D_l)^{-1} + X(k_e D_s)^{-1}]^{-1}$, $\xi_0(\theta) = \xi_0 A(\theta)$.

根据稀溶液假设, 成分场满足 $u_s = k_e u_l$ 和 $u_l = u/p_\delta(\phi)$, 其中 $p_\delta(\phi) = k_e(1 + h_\delta(\phi))/2 + (1 - h_\delta(\phi))/2$. 因此, 成分场方程可由下式计算:

$$\begin{aligned} \partial_t u & = \nabla \cdot (q_\delta(\phi) \cdot \nabla u/p_\delta(\phi) + \xi a_\delta(\phi)(u_l \\ & \quad - u_s)\partial_t\phi(\nabla\phi/|\nabla\phi|)), \end{aligned} \quad (13)$$

其中 $q_\delta(\phi) = k_e D_s(1 + m_\delta(\phi))/2 + D_l(1 - m_\delta(\phi))/2$, $a_\delta(\phi) = k_{at}(\phi, \delta)(2/\pi)\sqrt{\phi(1 - \phi)}(D_l - k_e D_s)/\bar{D}(X)$, D_s 和 D_l 分别是固液两相的扩散系数, $k_{at}(\phi, \delta) = [1 - h_\delta^2(\phi)]/[4\phi(1 - \phi)]$ ($\delta < \phi_0 < 1 - \delta$). 为了使溶质双边扩散模型也能适用于溶质单边扩散 ($D_s = 0$) 的情况, 需满足 $\lim_{k_e D_s/D_l \rightarrow 0} (D_l - k_e D_s)/\bar{D}(X) = 1$ 的条件, 因此, 取 $X = \exp(-D_l/(k_e D_s))$.

5 结果和讨论

5.1 枝晶形貌

应用所建立的模型模拟了 Fe-0.15 mol% C 合金的等温单枝晶生长. Fe-C 合金的物性参数由表 1 给出. 其他模拟参数如下: $d_0 = \Gamma(u_1^e - u_s^e)^{-1}|m_e|^{-1} = 0.04566\mu\text{m}$, $\beta_{\text{eff}} = 50 \text{ sK/m}^{[24]}$. 本文中以下各节使

用的主要模拟参数均与本节的相同, 不同的参数将会给予相关说明.

表 1 本文模拟使用的物性和模拟参数 [24,25]

符号定义和单位	数值
界面能 $\sigma/(J/m^2)$	0.204
摩尔体积 $V_m/(m^3/mol)$	7.7×10^{-6}
Gibbs-Thomson 系数 $\Gamma/K \cdot m$	1.8744×10^{-7}
固相扩散系数 $D_s/(m^2/s)$	$1.27 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-8.3 \times 10^4}{RT}\right)$
液相扩散系数 $D_l/(m^2/s)$	$5.2 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-5.0 \times 10^4}{RT}\right)$
平衡分配系数 k_e	0.179
液相线斜率 $m_e/(K/\%mol)$	-1828
气体常数 $R/(J/(mol \cdot K))$	8.314
有效动力学系数 $\beta_{eff}/(s \cdot K/m)$	50
界面能各向异性强度 ε_4	0.04
纯金属熔点 T_M/K	1811
界面网格数 N	5
插值函数参数 δ	0.08

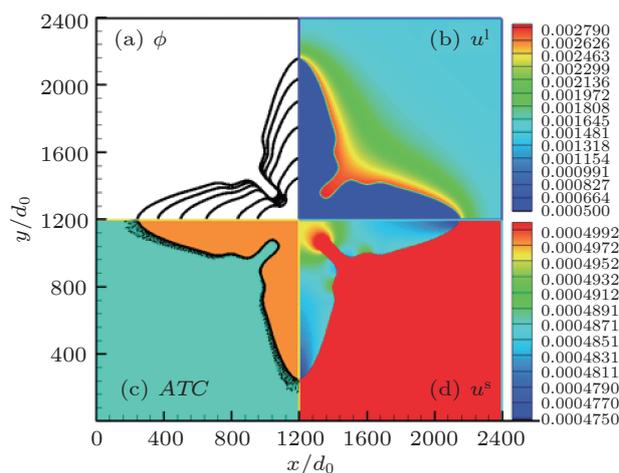


图 2 模拟的 Fe-0.15 mol%C 合金在 $\Omega_0 = 0.55$ 和 $T_0 = T_M - 5 K$ 条件下枝晶生长的 (a) 形貌演化; (b) 液相中的浓度场分布; (c) 溶质截留的向量; (d) 固相中的浓度场分布

图 2 为 Fe-0.15 mol%C 合金在过饱和度和 $\Omega_0 = (u_1^e - \bar{u}_0)/(u_1^e - u_s^e) = 0.55$ (\bar{u}_0 是初始成分) 和等温温度为 $T_0 = T_M - 5 K$ 条件下枝晶生长的形貌演化、溶质截留的向量、液相和固相中的浓度场分布. 计算区域为 800×800 个网格, 界面厚度为 $2\xi = 15d_0$. 图 2(a) 用不同时刻的相场 $\phi = 0.5$ 的等值线来表示枝晶轮廓的演化. 为了分别显示出固、液两相中的浓度场分布, 图 2(b) 的液相浓度场和图 2(d) 的固相浓度场分别用不同的等值线标尺进行显示. 可以看出, 由于枝晶生长过程中的溶质再分配, 液相中的溶质溶度在固液界面处出现富集. 并且, 在枝晶根部溶质的富集程度高

于枝晶尖端部位. 相应的在固相中, 枝晶尖端处的溶质浓度较低, 枝晶根部的溶质浓度较高. 因此, 本模型可以合理地描述溶质在液、固相中的成分微观偏析. 图 2 (c) 的向量表示溶质截流的大小和方向, 显示出溶质截流在枝晶尖端出现最大值. 这是因为溶质异常回流效应应随界面速度的增大而增大, 而界面速度在尖端处达到最大值. 因此, 在枝晶尖端处需要更大的溶质截流来消除此处的溶质异常回流效应.

5.2 数值计算收敛性

对本模型在不同界面厚度条件下的数值计算收敛性进行了测试. 不同界面厚度的模拟区域均为二维的 $1200d_0 \times 1200d_0$ 面积. 将该区域分别划分为 $1600 \times 1600, 1200 \times 1200, 800 \times 800, 600 \times 600, 500 \times 500, 400 \times 400, 300 \times 300, 240 \times 240$ 和 200×200 个均匀正方形网格, 相应的 ξ 为 $1.875d_0, 2.5d_0, 3.75d_0, 5d_0, 6d_0, 7.5d_0, 10d_0, 12.5d_0$ 和 $15d_0$. 当枝晶生长达到稳态后, 测出枝晶尖端生长速度 v_n^* 、尖端半径 ρ^* 和尖端液相成分 u_l^* . 由测得的尖端固相成分除以尖端液相成分得到模拟的溶质分配系数. 图 3 为模拟的 Fe-0.15 mol%C 合金在 $\Omega_0 = 0.55$ 和 $T_0 = T_M - 5 K$ 条件下枝晶尖端稳态生长速度、半径、液相成分和溶质分配系数随 ξ/d_0 的变化. 图 3 中还给出了根据线性可解性理论进行改进的 LGK (modified LGK, M-LGK) 解析模型的预测结果. 关于 M-LGK 模型将在 5.5 节中进行介绍. 由图 3 可见, 当 ξ 约小于 $10d_0$ 时, 可以得到收敛的模拟结果. 收敛的稳态尖端半径和溶质分配系数和 M-LGK 模型的预测结果符合良好. 收敛的稳态尖端速度和液相成分分别比 M-LGK 模型的预测结果略低 (误差小于 20%) 和略高 (误差小于 4.5%). 在薄界面近似的相场模型中, 收敛性要求 ξ 要远小于界面的曲率半径. Ramirez 等 [26] 提出当界面的曲率半径和 ξ 的比值 ρ^*/ξ 大于 10 时, 薄界面近似的相场模拟才能得到收敛的计算结果. 根据图 3 的计算条件, $\xi/d_0 = 10$ 对应于 $\rho^*/\xi = 2.7376$. 可以预测如果界面的曲率半径 ρ^* 增大, 可收敛的 ξ 还可加宽. 此外, 薄界面近似的相场模型还要求 ξ 要远小于界面的扩散边界层厚度, 即 $\xi \ll D_l/v_n^*$ [17,20]. 根据图 3 的计算条件和相应的尖端速度 v_n^* 值, D_l/v_n^* 约为 $95d_0$, 可见该条件也是满足的. 因此, 本文建立的模型具有良好的数值计算收敛性.

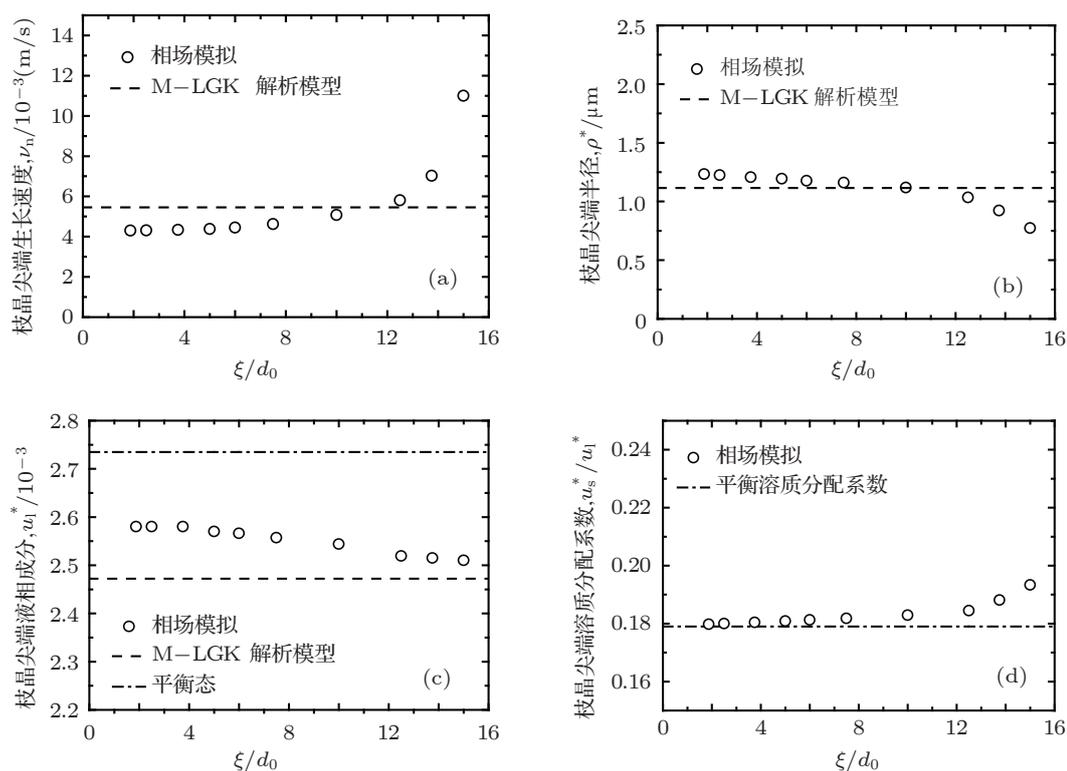


图3 模拟的 Fe-0.15 mol% C 合金在 $\Omega_0 = 0.55$ 和 $T_0 = T_M - 5$ K 条件下枝晶稳态尖端参数随 ξ/d_0 的变化 (a) 生长速度; (b) 半径; (c) 液相成分; (d) 溶质分配系数

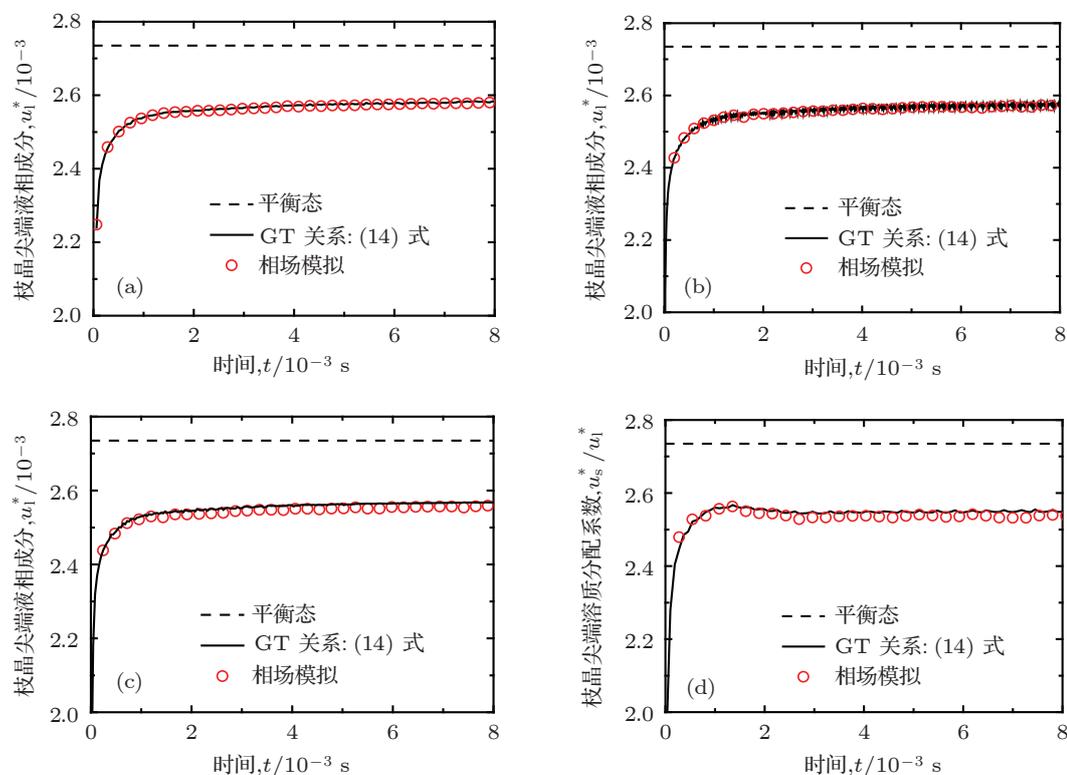


图4 Fe-0.15 mol% C 合金在 $\Omega_0 = 0.55$, $T_0 = T_M - 5$ K 和不同界面厚度时相场模拟和 GT 关系预测的枝晶尖端液相成分的比较 (a) $\xi = 3.75d_0$; (b) $\xi = 6d_0$; (c) $\xi = 10d_0$; (d) $\xi = 12.5d_0$

5.3 与 Gibbs-Thomson 关系的比较

为了验证模型的定量模拟能力, 将模拟结果与相关的理论模型的计算结果进行比较. 第一个验证是将相场模拟的枝晶尖端液相成分与 Gibbs-Thomson (GT) 关系的预测结果进行比较. 考虑动力学因素和晶体各向异性因素, 枝晶尖端的 GT 关系可以表示为^[27]

$$u_1^* = u_1^e - \frac{V_m}{RT_M(1-k_e)} \times \left[(1+\varepsilon_4) \frac{v_n^*}{M_{\text{eff}}} + (1-15\varepsilon_4) \frac{\sigma}{\rho^*} \right] = u_1^e - \frac{(1+\varepsilon_4)\beta_{\text{eff}}v_n^* + (1-15\varepsilon_4)\Gamma/\rho^*}{|m_e|}. \quad (14)$$

图 4 为 Fe-0.15 mol% C 合金在 $\Omega_0 = 0.55$ 和 $T_0 = T_M - 5 \text{ K}$ 条件下相场模拟和 GT 关系 (14) 式预测的枝晶尖端液相成分随时间变化的比较. 模拟区域大小与图 3 相同. (14) 式中的枝晶尖端生长速度 v_n^* 和尖端半径 ρ^* 采用相场的模拟结果. 图 4 中也给出了对应的平衡液相成分. 图 4(a)—(d) 分别对应四个不同的界面厚度: $\xi = 3.75d_0$, $\xi = 6d_0$, $\xi = 10d_0$ 和 $\xi = 12.5d_0$. 由图可见, 枝晶尖端液相浓度在初始阶段迅速增加, 随后趋于稳态, 其稳态成分低于平衡成分, 这是由于枝晶生长的动力学和曲率效应的作用. 由图 4 还可以看出, 对于不同的界面厚度, 相场模拟的结果和 GT 关系的预测结果符合很好. 验证了本模型能有效地消除界面延拓所造成的异常溶质回流问题.

5.4 与线性可解性理论比较

第二个验证是将相场模拟结果和溶质非对称扩散条件下 ($D_1 \neq k_e D_s$) 的线性可解性理论^[28] 进行比较. 根据线性可解性理论, 低过冷条件下的枝晶生长达到稳态后, 固相扩散系数 D_s 对稳定性常数 σ^* 的影响可以表示为^[28]

$$\sigma^* = \frac{2\sigma_0^*}{1+k_e D_s/D_1}, \quad (15)$$

其中, σ^* 是非对称扩散条件下 ($D_1 \neq k_e D_s$) 的稳定性常数, 定义为

$$\sigma^* = 2D_1 d_0 / (v_n^* (\rho^*)^2). \quad (16)$$

σ_0^* 是对称扩散条件下 ($D_1 = k_e D_s$) 的稳定性常数, 定义为

$$\sigma_0^* = 2D_1 d_0 / (v_{n0}^* (\rho_0^*)^2), \quad (17)$$

式中的 v_{n0}^* 和 ρ_0^* 由在对称扩散条件下的相场模拟得到. 在此验证模拟中, 相场模拟使用不同的 D_s 和 Fe-C 合金实际的 k_e 与 D_1 . 将不同的 $k_e D_s/D_1$ 条件下由相场模拟的 v_n^* 和 ρ^* 用 (16) 式可计算得到相应的非对称扩散条件下的稳定性常数 σ^* . 图 5 为在 $\Omega_0 = 0.55$, $T_0 = T_M - 5 \text{ K}$ 以及两种界面厚度 $\xi = 3.75d_0$ 和 $\xi = 12.5d_0$ 的条件下 (模拟区域大小与图 3 相同), 相场模拟的稳定性常数 σ^* 随 $k_e D_s/D_1$ 的变化. 图中虚线为用 (15) 式的线性可解性理论计算得到的稳定性常数. 由图 5 可见, 在 $k_e D_s/D_1 \approx 0$ (单边扩散) 到 $k_e D_s/D_1 = 1$ (对称扩散) 范围内, 两种界面厚度的相场模拟结果和线性可解性理论的预测结果符合良好. 说明本相场模型能够合理地描述从溶质单边扩散到对称扩散的枝晶生长过程.

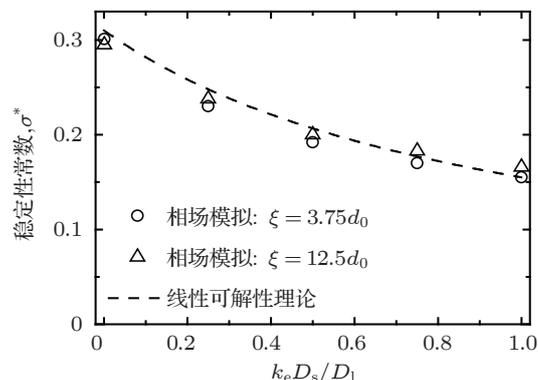


图 5 相场模拟的稳定性常数 σ^* 随 $k_e D_s/D_1$ 的变化与线性可解性理论预测结果的比较 ($\Omega_0 = 0.55$, $T_0 = T_M - 5 \text{ K}$)

根据线性可解性理论^[28], 对称扩散模型的稳定性常数 σ_0^* 是界面能各向异性强度 (ε_4) 和 Péclet 数 (Pc) 的函数. 对于二维的情况, 可解性条件可以表示为以下的积分方程:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A(x)^{1/2}}{(1+x^2)^{3/4}} \frac{A(x)^{1/4}(1-ix)^{1/4}}{(1+x^2)^{3/8}} \times \exp\left(\frac{S_0(x)}{(\sigma_0^*)^{1/2}} - \frac{Pc}{2}\left(ix + \frac{x^2}{2}\right)\right) dx = 0, \quad (18)$$

其中, $A(x) = 1 - 15\varepsilon_4 + 120\varepsilon_4 x^2 (1+x^2)^{-2}$, $S_0(x) = i \int_0^x (1-is)^{1/4} (1+is)^{3/4} A(s)^{-1/2} ds$, i 为虚数单位, (18) 式的解 σ_0^* 是 ε_4 和 Pc 的函数. 图 6 比较了在两种界面厚度 $\xi = 3.75d_0$ 和 $\xi = 12.5d_0$ 的条件下, 相场模拟的稳定性常数 σ_0^* 随 ε_4 的变化规律, 同时将相场模拟结果和用 (18) 式计算的线性可解性理论在 $Pc = 0$ 和 $Pc = 0.14$ 时的数值解进行了比较. 该验证的其它模拟条件与图 5 的相同, 相场

模拟的 σ_0^* 由 (15) 式计算得到. 由图 6 的结果可见, 当界面能各向异性强度 $\varepsilon_4 \leq 0.05$ 时, 在两个尺度下的相场模拟结果均能跟线性可解性理论的预测结果吻合良好.

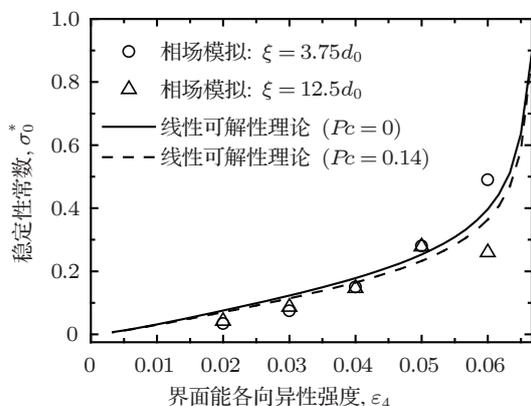


图 6 相场模拟的稳定性常数 σ_0^* 随界面能各向异性强度 ε_4 的变化与线性可解性理论预测结果的比较 ($\Omega_0 = 0.55, T_0 = T_M - 5 \text{ K}$)

5.5 与改进的 LGK 解析模型比较

原先的 LGK 解析模型^[29] 使用边际稳定性准

则, 即假设稳定性常数 σ^* 是与枝晶尖端各向异性无关的常数 ($\sigma^* = 0.0253$). 同时, 不考虑界面动力学效应 ($\beta_{\text{eff}} = 0$) 和固相中的溶质扩散 ($D_s = 0$). Ramirez 和 Beckermann^[27] 用 LGK 模型对相场模型进行验证时, 用相场模拟得到的稳定性常数 σ^* 来求解 LGK 模型. 本文根据 5.4 节中所描述的线性可解性理论确定 LGK 模型中的稳定性常数 σ^* , 使之包含了界面能的各向异性效应和溶质在固相中扩散的作用.

针对二维等温枝晶生长, 在改进的 LGK(M-LGK) 模型中, 总过冷度包括成分过冷、曲率过冷和动力学过冷,

$$\Delta T^* = \frac{|m_e| \bar{u}_0 (1 - k_e) Iv(Pc)}{1 - (1 - k_e) Iv(Pc)} + \frac{\Gamma}{\rho^*} + \beta_{\text{eff}} v_n^*, \quad (19)$$

式中, $\Delta T^* = T_M + m_e \bar{u}_0 - T_0$ 是总过冷度, 其中 $\bar{u}_0 = u_1^e - \Omega_0(u_1^e - u_s^e)$ 是初始成分. 从而, $\Delta T^* = k_e \Omega_0 (T_M - T_0)$, 二维情况下的 Ivantsov 函数为 $Iv(Pc) = 2\sqrt{Pc} \exp(Pc) \int_{\sqrt{Pc}}^{\infty} \exp(-x^2) dx$.

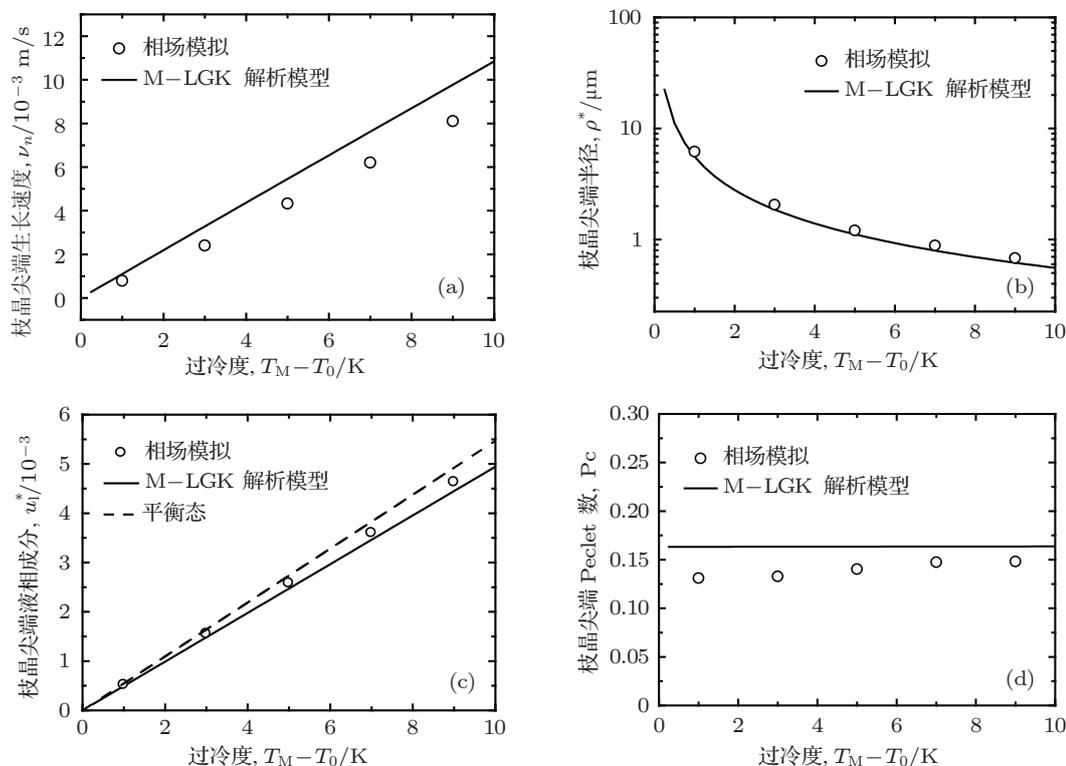


图 7 在 $\Omega_0 = 0.55$ 条件下相场模拟 ($\xi = 3.75d_0$) 的 Fe-0.15 mol% C 合金稳态枝晶尖端参数随过冷度 ($T_M - T_0$) 的变化与 M-LGK 解析模型预测结果的比较 (a) 生长速度; (b) 半径; (c) 液相成分; (d) Pc 数

由 (15) 式所描述的线性可解性理论确定尖端稳定性常数 σ^* . 而 (15) 式中的 σ_0^* 作为 ε_4 的函数由 (18) 式进行计算. 对于给定的 T_0 , Ω_0 , ε_4 和 $k_e D_s/D_l$, 可通过求解 (15), (16), (18) 和 (19) 式得到 M-LGK 模型预测的稳态尖端速度 v_n^* 和尖端半径 ρ^* . 再根据

$$\Omega = (u_1^* - \bar{u}_0)/(u_1^*(1 - k_e)) = Iv(Pc)^{[29]},$$

尖端液相成分 u_1^* 为

$$u_1^* = \frac{\bar{u}_0}{1 - (1 - k_e)Iv(Pc)}. \quad (20)$$

因此, 与原先的 LGK 模型相比, 改进的 LGK(M-LGK) 模型考虑了枝晶生长的界面能各向异性效应、界面动力学效应和溶质在固相中的扩散. 取初始过饱和度 Ω_0 , 界面能各向异性强度 ε_4 和扩散系数之比 $k_e D_s/D_l$ 为常数, 将稳态枝晶尖端参数作为温度 T_0 的函数进行求解, 可得到 M-LGK 模型预测的稳态枝晶尖端生长速度 v_n^* 、尖端半径 ρ^* 、尖端液相成分 u_1^* 和 Péclet 数 Pc . 图 7 为初始过饱和度 $\Omega_0 = 0.55$ 、界面厚度 $\xi = 3.75d_0$ 条件下相场模拟的 Fe-0.15 mol% C 合金枝晶尖端稳态生长参数随过冷度变化与 M-LGK 模型预测结果的比较. 由图 7 可见, 枝晶尖端稳态生长速度和液相成分随过冷度的升高而升高, 尖端半径随过冷度的升高而降低, 而 Pc 数基本不随过冷度而变化, 这是因为设定了恒定的 $\Omega_0 = (u_1^e - \bar{u}_0)/(u_1^e - u_s^e) = 0.55$. 根据 Iv 函数关系, 当 Ω_0 为常数时, Pc 数也为常数. 由图 7 结果可见, 相场模拟结果和 M-LGK 解析模型的预测结果符合良好.

6 结论

本文建立了一个含有溶质截流项的定量相场模型, 模拟溶质双边扩散条件下的枝晶生长. 根据二阶的薄界面渐进分析和溶质拖拽模型, 推导出相场迁移率和溶质截流项. 通过模拟不同条件下 Fe-0.15 mol% C 合金的等温枝晶生长过程, 对不同界面厚度条件下模型的收敛性进行了测试. 结果表明, 当界面的曲率半径和界面厚度的比值 ρ^*/ξ 小于 3 时, 薄界面近似的相场模型就已能得到收敛的计算结果, 体现出本模型具有很好的数值收敛性. 将相场模拟结果和经典 Gibbs-Thomson 关系, 线性可解性理论及改进的 LGK 解析模型的预测结果进行比较. 发现当界面厚度延拓至 $2\xi = 25d_0$ 时, 相场模拟的稳态枝晶尖端液相成分和 GT 关系的预测结果仍然符合良好, 表明本模型能有效地消除人工延拓的界面厚度所导致的界面异常效应. 相场模拟的稳定性常数 σ^* 随扩散系数之比从 $k_e D_s/D_l \approx 0$ 到 $k_e D_s/D_l = 1$ 范围内, 以及界面能各向异性强度 ε_4 的变化规律和线性可解性理论的预测结果吻合均很好. 因此, 本模型能定量模拟从单边扩散到对称扩散的枝晶生长过程. 而且, 本模型也能合理描述界面能各向异性强度对枝晶生长动力学的影响. 结合线性可解性理论将 LGK 模型进行改进, 使之包含了枝晶生长的界面能各向异性效应、界面动力学效应和溶质在固相中的扩散. 用实际物性参数进行相场模拟的 Fe-0.15 mol% C 合金的稳态枝晶尖端生长速度、半径、液相成分和 Péclet 数与改进的 LGK 解析模型的预测结果吻合良好, 进一步验证了本模型的定量模拟能力.

- [1] Yao W J, Yang C, Han X J, Chen M, Wei B B, Guo Z Yun 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 448 (in Chinese) [姚文静, 杨春, 韩秀君, 陈民, 魏炳波, 过增元 2003 物理学报 **52** 448]
- [2] Zang D Y, Wang H P, Wei B B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4804 (in Chinese) [臧渡洋, 王海鹏, 魏炳波 2007 物理学报 **56** 4804]
- [3] Wang J Y, Chen C L, Zhai W, Jin K X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6554 (in Chinese) [王建元, 陈长乐, 翟薇, 金克新 2009 物理学报 **58** 6554]
- [4] 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]
- [5] Zong Y P, Wang M T, Guo W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** S161 (in Chinese) [宗亚平, 王明涛, 郭巍 2009 物理学报 **58** S161]
- [6] Shan B W, Lin X, Wei L, Huang W D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1132 (in Chinese) [单博炜, 林鑫, 魏雷, 黄卫东 2009 物理学报 **58** 1132]
- [7] Li Q, Li D Z, Qian B N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3477 (in Chinese) [李强, 李殿中, 钱百年 2004 物理学报 **53** 3477]
- [8] Pan S Y, Zhu M F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58**, S278 (in Chinese) [潘诗琰, 朱鸣芳 2009 物理学报 **58** S278]
- [9] Chen Y, Kang X H, Li D Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 390 (in Chinese) [陈云, 康秀红, 李殿中 2009 物理学报 **58** 390]
- [10] 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]
- [11] Zhu C S, Wang Z P, Jing T, Xiao R Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1502 (in Chinese) [朱昌盛, 王智平, 荆涛, 肖荣振 2006 物理学报 **55** 1502]
- [12] Li J J, Wang J C, Xu Q, Yang G C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1514

- (in Chinese) [李俊杰, 王锦程, 许泉, 杨根仓 2007 物理学报 **56** 1514]
- [13] Feng L, Wang Z P, Lu Y, Zhu C S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1084
(in Chinese) [冯力, 王智平, 路阳, 朱昌盛 2008 物理学报 **57** 1084]
- [14] Karma A, Rappel W J 1998 *Phys. Rev. E* **57** 4323
- [15] Almgren R F 1999 *SIAM J. Appl. Math.* **59** 2086
- [16] Karma A 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 115701
- [17] Echebarria B, Folch R, Karma A, Plapp M 2004 *Phys. Rev. E* **70** 061604
- [18] Gopinath A, Armstrong R C, Brown R A 2006 *J. Cryst. Growth* **291** 272
- [19] Steinbach I 2009 *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** 073001
- [20] Ohno M, Matsuura K 2009 *Phys. Rev. E* **79** 031603
- [21] Svoboda J, Fischer F D, Gamsjäger E 2002 *Acta Mater.* **50** 967
- [22] Hillert M 1999 *Acta Mater.* **47** 4481
- [23] Kim S G, Kim W T, Suzuki T 1999 *Phys. Rev. E* **60** 7186
- [24] Ode M, Suzuki T, Kim S G, Kim W T 2000 *Sci. Tech. Adv. Mater. Rev.* **1** 43
- [25] Ohno M, Matsuura K 2010 *Acta Mater.* **58** 5749
- [26] Ramirez J C, Beckermann C, Karma A, Diepers H J 2004 *Phys. Rev. E* **69** 051607
- [27] Ramirez J C, Beckermann C 2005 *Acta Mater.* **53** 1721
- [28] Barbieri A, Langer J S 1989 *Phys. Rev. A* **39** 5314
- [29] Lipton J, Clicksman M E, Kurz W 1984 *Mater. Sci. Eng.* **65** 57

Quantitative phase-field model for dendritic growth with two-sided diffusion*

Pan Shi-Yan Zhu Ming-Fang[†]

(Jiangsu Key Lab for Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China)

(Received 15 April 2012; revised manuscript received 9 June 2012)

Abstract

A quantitative phase-field (PF) model with an anti-trapping current (ATC) is developed to simulate the dendritic growth with two-sided diffusion. The asymptotic analysis is performed at the second-order for the PF equations coupled with nonlinear thermodynamic properties and an ATC term under the equal chemical potential condition. The PF mobility and ATC are derived based on the asymptotic analysis in the thin interface limit, and the solute drag model. Then the model is reduced to the dilute solution limit for dendrite solidification of binary alloys. The test of convergence with respect to the interface width exhibits an excellent convergent behavior of the proposed model. The performance of the model is then validated by comparing PF simulations with the predictions of the Gibbs-Thomson relation, the linearized solvability theory, and the modified-Lipton-Glicksman-Kurz (M-LGK) analytical model, for the isothermal dendritic growth of an Fe-0.15 mol% C alloy. The results demonstrate quantitative capabilities of the model that effectively suppresses the abnormal solute trapping effect when the interface is taken artificially to be wide. It is also found that the present model can quantitatively describe dendrite growth with various solid diffusivities, ranging from the case with one-sided diffusion to the symmetrical model.

Keywords: phase-field modelling, solidification, dendritic growth, two-sided diffusion

PACS: 81.10.Aj, 81.30.-t, 81.30.Fb, 05.70.Ln

* Project supported by the AO Smith Corporate Technology Center, USA, the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50971042), and the Jiangsu Key Laboratory for Advanced Metallic Materials (Grant No. AMM201005).

[†] E-mail: zhmf@seu.edu.cn