

# 二元合金微观偏析的相场法数值模拟<sup>\*</sup>

朱昌盛<sup>1)</sup> 王智平<sup>1)</sup> 荆 涛<sup>2)</sup> 肖荣振<sup>1)</sup>

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<sup>[1]</sup>. 一般而言,在凝固期间要得到完全均质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<sup>[2]</sup>. 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重要手段之一<sup>[3-6]</sup>. 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<sup>[7]</sup>

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

式中  $s(\Phi, c, e)$  为热力学熵密度,  $\Phi$  为相场变量,  $c$  为溶质  $B$  在溶剂  $A$  中的浓度,  $e$  为内能密度,  $\epsilon$  和  $\delta$  分别为相场和溶质场梯度项系数,  $\Omega$  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

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

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

其中,  $M_{\Phi}$ ,  $M_c$ ,  $M_e$  均为正常数.

上述方程中,变量可按下式进行推导

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

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

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

式中,  $\mu^A$  和  $\mu^B$  溶剂和溶质的化学势, 对于理想溶液,  $\mu^A$  和  $\mu^B$  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

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

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<sup>[7]</sup>. 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:

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

式中, 函数  $H^A(\Phi, T)$  可定义成

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

溶质场动力学方程为

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

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

式中  $D_l$  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.

$M_\Phi$ ,  $W$  和  $\epsilon$  是与材料物性参数相关的相场参

数, 其表达式如下:

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

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

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

式中  $\sigma$  为界面能,  $\beta$  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,  $\delta^A$  和  $\delta^B$  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, 相场和熔质场都选择 Zero-Neumann 边界条件<sup>[8]</sup>. 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

$$\Phi \rightarrow \Phi - M_\Phi \alpha r (16g(\Phi)) \left[ (1-c) H^A + c H^B \right], \quad (23)$$

式中  $r$  为  $-1$  和  $+1$  之间均匀分布的随机数, 在每个时间步长, 每个网格点上都产生一个随机数,  $\alpha$  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
$\sigma/(J/cm^2)$	$3.75 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-5}$
$K/(cm^2/s)$	0.155	0.155
$D_l/(cm^2/s)$	$10^{-5}$	$10^{-5}$
$D_s/(cm^2/s)$	$10^{-9}$	$10^{-9}$

\* 计算中取 Ni 和 Cu 的平均值; \*\* 源自 Conti 等的数据库<sup>[7]</sup>.

### 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<sup>[9]</sup>.过冷熔体中凝固界面前沿出现了溶质的富集,这是

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<sup>[10]</sup>.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

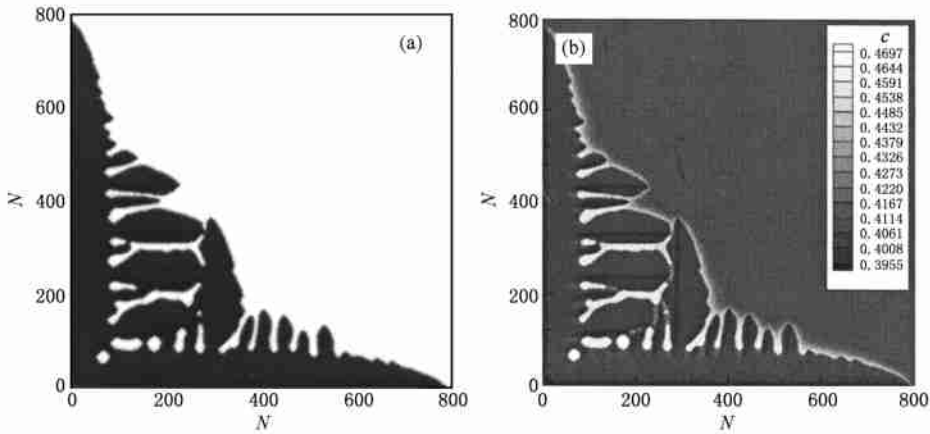


图 1 枝晶形貌和溶质场 ( $N$  为网格数) (a) 枝晶形貌; (b) 溶质场

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<sup>[11]</sup>,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

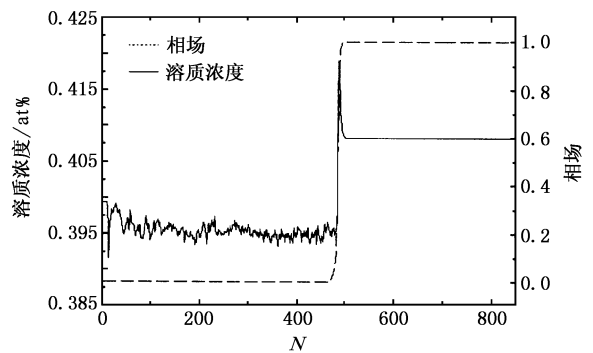


图 2 生长时间  $t=5.5 \times 10^{-4}$  s 时沿生长方向的浓度分布和相场曲线

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  $6.0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s 和  $3.0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/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  $1.0 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s (一般计算中使用的  $D_s$  值) 与 0 (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, 如果在计算中忽略  $D_s$  将会产生一定的误差.

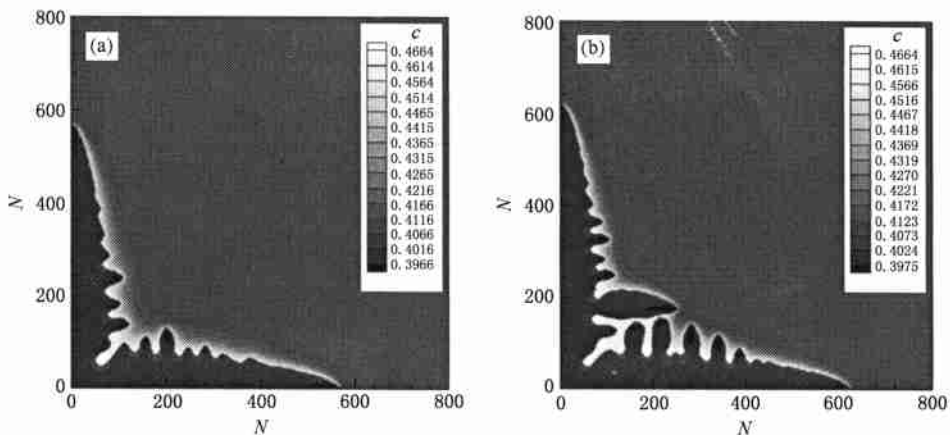


图 3 生长时间  $t=1.0 \times 10^{-4}$  s 时获得的溶质场 ( $N$  为网格数) (a)  $D_s=6.0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s; (b)  $D_s=3.0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s

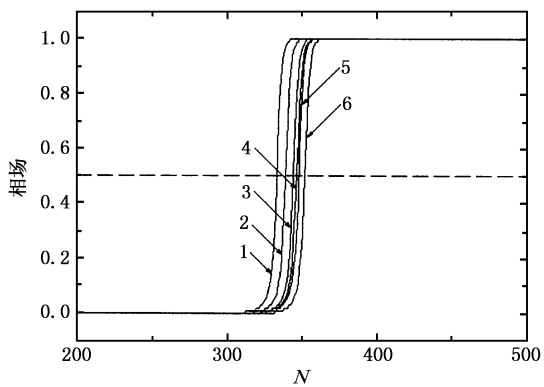


图 4 生长时间  $t=5.5 \times 10^{-5}$  s 不同  $D_s$  时枝晶生长的相场曲线 ( $N$  为网格数; 曲线 1-6 分别对应  $D_s=5.0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s,  $1.0 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s,  $1.0 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s,  $1.0 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s,  $1.0 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s, 0 (固相无扩散))

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  $D_l/V_c$  [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  $D_l/V_c$  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  $D_s$

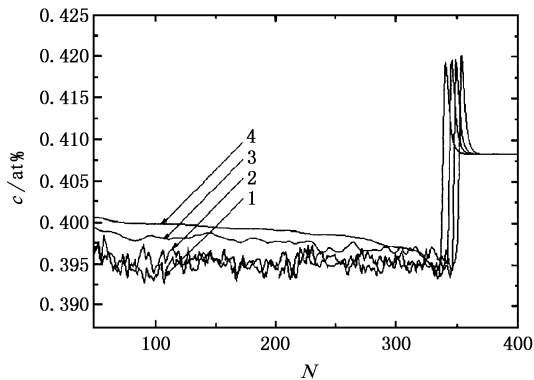


图 5 生长时间  $t=1.0 \times 10^{-5}$  s 不同  $D_s$  下沿生长方向的浓度分布 ( $N$  为网格数; 曲线 1-4 分别对应  $D_s=0$  (固相无扩散),  $1.0 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s,  $1.0 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s,  $1.0 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s)

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<sup>[13]</sup>.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

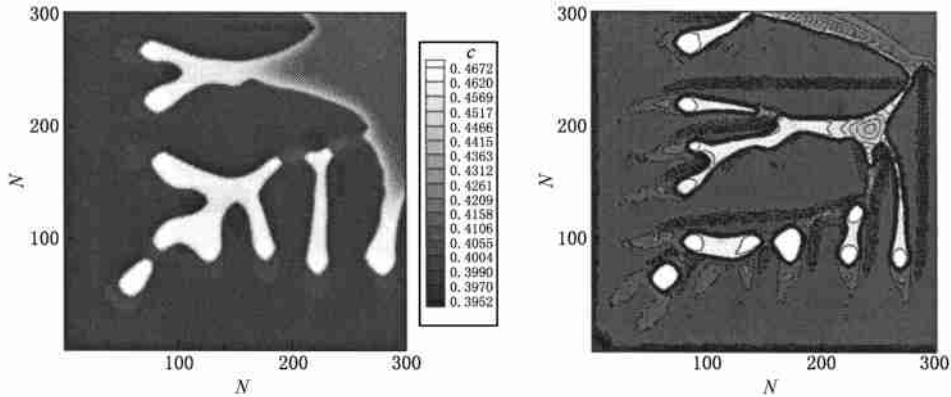


图6 生长时间  $t = 5.5 \times 10^{-5} \text{ s}$  不同  $D_s$  下枝晶内溶质分布 (a)  $D_s = 1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; (b)  $D_s = 1.0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$

## 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 Computational 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<sup>\*</sup>

Zhu Chang-Sheng<sup>1)</sup> Wang Zhi-Ping<sup>1)</sup> Jing Tao<sup>2)</sup> Xiao Rong-Zhen<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>(*School of Computer and Communication, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China*)

<sup>2)</sup>(*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).