第40卷第6期

2014 年 12 月

文章编号:1673-5196(2014)06-0009-05

Ni-Cu 合金定向凝固海藻状生长形态的相场法模拟

肖荣振,朱昶胜,安国升,冯 力,王智平

(兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,甘肃兰州 730050)

摘要:利用微观组织相场法数值模拟技术,对 Ni-Cu 二元合金在温度梯度 G=20 K/cm 条件下定向凝固的界面形态演化过程进行模拟仿真.基于均匀网格的有限差分法,采用 C 语言编制定向凝固晶体生长的相场法数值模拟程序,研究计算参数对凝固组织的影响,探讨定向凝固过程晶体的生长机制.研究结果表明:低的温度梯度条件下,初始平界面一旦失稳,快速形成胞状组织,在随后的演化过程中,侧向分支大量繁殖、尖端分裂,形成海藻状生长形态.因此,低温度梯度下二元合金定向凝固界面形态的转化形式为:平面状向胞状转变,最后转变为海藻状. 关键词:相场法;二元合金;定向凝固;界面形态;海藻晶 中图分类号:TG21 文献标识码:A

Phase-field simulation of seaweed-like growth morphology of directionally solidified Ni-Cu alloy

XIAO Rong-zhen, ZHU Chang-sheng, AN Guo-sheng, FENG Li, WANG Zhi-ping

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China)

Abstract: Based on the numerical simulation technique of microscopic structure with phase-field method, the evolution of interface morphology of directionally solidified Ni-Cu binary alloy under constant thermal gradient G=20 K/cm is simulated in this paper. The finite difference method with uniform grid and C-Programming Code are used to compile the numerical simulation program of the growth of directionally solidified crystal with phase-field method. The effects of computation parameters on solidified microstructure are studied and the mechanism of crystal growth in the process of directional solidification is explored. The investigation result indicates that, once the initial smooth solidification front was disrupted under the condition of low thermal gradient and became unstable, the cellular structures would occur immediately. In the subsequent process of evolution, a large number of side-branches propagate, and the cellular tips are split, forming seaweed-like growth morphology. So, the transition process of the solidification interface morphology in the process of directional solidification of binary alloy with low thermal gradient is as follows; from flat form to cellular form to seaweed-like form.

Key words: phase-field method; binary alloy; directional solidification; interfacial morphology; seaweed crystal

定向凝固技术是研究凝固理论和金属凝固规律 的重要手段,二元合金定向凝固过程的界面形态主 要由界面前沿的热扩散和溶质扩散决定.随着计算 机技术和计算材料科学的迅速发展,数值模拟技术 在金属凝固研究领域得到广泛应用^[1-4].利用数值模 拟技术,可在较少工作量的基础上,对工件微观组 织的形成进行预先分析,进而预测工件的力学性 能、物理性能等,从而得到主要工艺参数与最终产品 组织结构的定量关系,为通过工艺控制改善金属凝 固组织提供可靠的依据.

相场法自提出以来,迅速应用于凝固微观组织的模拟.相场法数值模拟已从二维拓展到三维,从 纯物质生长发展到二元合金以至多元合金生长,从 单相场模型发展到多相场模型,从无外场条件发展 到包含流场条件,从自由枝晶模拟发展到定向凝固

收稿日期:2014-01-09

基金项目:国家自然科学基金(51161011,11364024)

作者简介: 肖荣振(1980-),男,湖北武汉人,博士,讲师.

模拟,且其数学模型越来越接近真实凝固过程. Boettinger 和 Warren^[5]利用二元合金等温近似凝 固的相场模型,模拟了 Ni-Cu 二元合金定向凝固过 程的界面形态演化及微观偏析,研究了二元合金定 向凝固过程中的平-胞-平转变过程:并将模拟结果 与经典固液界面形态稳定性理论(M-S理论)预测 结果进行比较,模拟结果与 M-S 理论预测值一致. Kim S G 和 Kim W T^[6]采用所建立的 KKS 模型模 拟了常温度梯度条件下 Al-Cu 合金快速凝固的界 面形态演化,展示了定向凝固过程中的条带状结构. Badillo 与 Beckermann^[7]利用相场模型模拟了柱状 晶向等轴晶转变过程,并讨论了相场参数与计算参 数对模拟结果的影响. Warnken 等^[8]通过建立多元 合金多相场模型,模拟了 Ni 基高温合金定向凝固过 程二维组织形态,并将模拟拓展到三维形态.李俊杰 等[9-10]利用相场模型研究了定向凝固过程枝晶的竞 争生长以及初始间距的选择,讨论了溶质扩散对枝 晶生长机制的影响.此外,袁训锋等^[11]基于 KKS 模 型模拟了 Al-Cu 二元合金定向凝固的界面形态及 溶质分布;黄春丽等[12] 基于 WBM 模型模拟了 Ti-43A1合金 L→B 定向凝固界面形态的演化过程:陈 志等[13]利用相场模型研究了强制对流对定向凝固 界面形态的影响.近年来,陈云等通过模拟 Al-Cu 合金在低温度梯度条件下的定向凝固过程,确定了 二元合金定向凝固初始过渡阶段的组织演化机制为 平面状→胞状→树枝状→海藻状,并将模拟结果与 试验结果进行对比分析,定量验证了相场模型的有 效性[14-15].

本文利用等温近似相场模型,以 Ni-0.408 3Cu 合金为例,模拟在常温度梯度条件下二元合金定向 凝固过程界面形态及微观组织的演化.基于均匀网 格的有限差分法,采用 C 语言编制定向凝固晶体生 长的相场法数值模拟程序,定量讨论计算步长与热 扰动幅度对界面形态的影响.

1 模拟模型

1.1 定向凝固相场模型

相场法是通过引入一个相场变量 \$ 与时间 t 之 间的变化关系来表示系统中各点的物理状态随时间 的变化,从而避免了跟踪复杂液/固界面.本研究中, 设定 \$=0表示固相,\$=1表示液相,在液/固界面 上 \$ 在 1~0 之间连续变化.对于二元合金定向凝 固,利用系统熵函数随时间变化关系建立相场模型. 通过忽略凝固过程的体积变化,可获得定向凝固的 相场和溶质扩散方程为^[16]

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = M_{\phi} \left\{ \nabla \cdot \left[\varepsilon^{2} \left(\theta \right) \right] \nabla \phi + \frac{\partial}{\partial y} \left[\varepsilon \left(\theta \right) \varepsilon' \left(\theta \right) \phi_{x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon \left(\theta \right) \varepsilon' \left(\theta \right) \phi_{y} \right] - \left[\left(1 - c \right) H^{A} + c H^{B} \right] \right\}$$
(1)

$$= \nabla \cdot D_{c} \left[\nabla c + \frac{1}{R} c (1 - c) \nabla (\delta^{2} \nabla^{2} c) \right]$$

$$(2)$$

其中

 $\overline{\partial t}$

$$M_{\phi} = (1-c)M^{\mathrm{A}} + cM^{\mathrm{B}} \tag{3}$$

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon(1 + \gamma \cos 4\theta) \tag{4}$$

$$H^{A,B} = W^{A,B}g'(\phi) + 30g(\phi)L^{A,B}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{m}^{A,B}}\right)$$
(5)

$$D_{\rm c} = D_{\rm s} + p(\phi)(D_{\rm l} - D_{\rm s})$$
 (6)

以上方程中,x、y 为坐标轴, γ 为各向异性系数, θ 为 枝晶生长主方向与界面法向夹角,c 为摩尔浓度, D_s 、 D_1 分别为固相和液相中溶质扩散系数,R 为气 体常数, v_m 为摩尔体积,L 为结晶潜热,T 为温度, T_m 为物质熔点, δ 为溶质梯度系数.

在式(5)中,将 $g(\phi)$ 定义为双势阱函数,当 $\phi=$ 1、0时取极小值,其形式如下:

$$g(\phi) = \phi^2 (1 - \phi)^2$$
 (7)

在式(6)中, $p(\phi)$ 定义为

$$p(\phi) = \phi^3 (10 - 15\phi + 6\phi^2)$$
(8)

当 $\phi=1,0$ 时, $p(\phi)$ 分别对应于液相和固相.

通过设定热流的定向扩散实现定向凝固过程模 拟,将温度梯度设置为常数,可获得温度场控制方程:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -V_0 \frac{\partial T}{\partial y} = -V_0 G \tag{9}$$

其中, V_0 为界面推进速度,G为温度梯度.

联立方程(1,2,9)可获得二元合金定向凝固的 相场模型.

1.2 热扰动

定向凝固的相场法模拟中,热扰动的引入对凝 固过程界面形态的稳定性有重要影响,通过引入随 机扰动使界面失稳:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial t} - M_{\phi \alpha} r 16 g(\phi) [(1-c)H_{\rm A} + cH_{\rm B}]$$
(10)

其中,r为+1到-1之间的随机数, α 为扰动幅度. 1.3 相场参数确定

为求解固、液共存的相场方程,将计算参数 W、

$M_{s} \in S$ 与合金材料热物性参数间的关系设置为^[16]

$$M^{\rm A} = \frac{(T^{\rm A}_{\rm m})^2 \beta^{\rm A}}{6\sqrt{2}L^{\rm A}h^{\rm A}}, \qquad M^{\rm B} = \frac{(T^{\rm B}_{\rm m})^2 \beta^{\rm B}}{6\sqrt{2}L^{\rm B}h^{\rm B}} \qquad (11)$$

$W^{\scriptscriptstyle \mathrm{A}} = rac{3\sigma^{\scriptscriptstyle \mathrm{A}}}{\sqrt{2}T^{\scriptscriptstyle \mathrm{A}}_{\scriptscriptstyle \mathrm{m}}h^{\scriptscriptstyle \mathrm{A}}}$,	$W^{\scriptscriptstyle \mathrm{B}} = rac{3\sigma^{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}}{\sqrt{2}T^{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}_{\mathrm{m}}h^{\scriptscriptstyle \mathrm{B}}}$	(12)
$\stackrel{-}{\mathbf{\epsilon}^2} = rac{6\sqrt{2}\sigma^{\mathrm{A}}h^{\mathrm{A}}}{T^{\mathrm{A}}_{\mathrm{m}}} =$	$\frac{6\sqrt{2}\sigma^{\rm B}h^{\rm B}}{T_{\rm m}^{\rm B}}$	(13)

其中, β 为界面动力学系数, σ 为界面能,h为界面厚 度. 选取 Ni=0. 408 3Cu 合金为模拟对象,相关热物 性参数如表 1 所示^[8].

表 1 Ni-Cu 合金热物性参数

Tab. 1	The physical	properties	of	Ni-Cu

参数	$T_{\rm m}/{ m K}$	$L/(J \cdot cm^{-3})$	$v_{\rm m}/({\rm cm}^3 \cdot {\rm mol}^{-1})$	$\sigma/(J \cdot cm^{-2})$	$\beta/(\mathrm{cm}\cdot\mathrm{Ks}^{-1})$	$D_{ m s}/(m cm^2 \cdot m s^{-1})$	$D_{\rm l}/({\rm cm}^2 \cdot { m s}^{-1})$
A(Ni)	1 728	2 350	7.42	3.7×10 ⁻⁵	0.33	1.0×10^{-9}	1.0×10^{-5}
B(Cu)	1 358	1 728	7.42	2.9×10 ⁻⁵	0.39	1.0×10^{-9}	1.0×10^{-5}

2 结果与讨论

2.1 低温度梯度下定向凝固的界面形态演化

在定向凝固过程中,初始平界面的坍塌意味着 平界面向胞状转变. 图 1 为温度梯度 G=20 K/cm 下定向凝固的界面形态演化过程,热流方向与晶体 择优生长方向一致,均被设定为[010]方向(即 y 轴 方向). 其中计算参数为:初始过冷度 $\Delta T=20.5$ K, 界面厚度 $h=4.5 \times 10^{-6}$ cm,各向异性系数 $\gamma=$ 0.015,热扰动幅值 $\alpha=9$,空间步长 $\Delta x=\Delta y=2.41$ $\times 10^{-6}$ cm,时间步长 $\Delta t=1.1 \times 10^{-8}$ s,计算区域为 800 个×800 个网格.





可以发现,随着凝固的进行,液/固界面产生微 小扰动,初始平界面稳定性被破坏,出现胞晶生长; 同时,胞晶之间产生明显的择优竞争生长现象,从而 导致一部分胞状晶被淘汰,在竞争中胜出的胞状晶 尖端半径变大,并继续沿着温度梯度方向缓慢生长. 在凝固后期,胞晶尖端连续生长形态被破坏,产生失 稳分裂现象,形成海藻状晶的不规则界面生长形态. 值得注意的是,部分在初始凝固阶段具有择优生长 的胞状晶(如图1中所示胞晶 A),在凝固后期逐渐 产生退化淘汰趋势,晶体生长总体呈现较弱的各向 异性.同时,弱的界面能各向异性对这种海藻状晶体 生长形态起到明显的稳定作用.这是由于在定向凝 固的相场法模拟过程中,随着界面热扰动的引入,使 得固液界面的稳定性受到破坏,造成界面上扰动的 尖端与凹坑处生长速度差值的增加.此外,尖端处溶 质在横向上排出,并且在凹坑处富集,使得凹坑处熔 体液相线下降,导致尖端处与凹坑处生长速度差值 进一步加大,最终造成凹坑处胞晶生长受到抑制甚 至被吞并.

图 2 为凝固过程中沿温度梯度方向界面尖端生 长速度.可以发现,在凝固初始阶段界面推进速度很高,此后快速回落至极低水平;之后,再次回升到相 对稳定状态,其尖端生长速度围绕 v=0.62 cm/s 震 荡变化;但稳态生长速度远低于绝对平界面稳态速 度 v=2.4 cm/s^[5].这是由于过冷熔体在热力学上 处于不稳定状态,晶体一旦形核便自发快速长大,导 致在凝固初期界面前沿生长速度很高;在低的温度 梯度条件下,溶质扩散对界面形态的影响突出,溶质



Fig. 2 Growth rate of interface tip in the direction of thermal gradient

的排出使得界面前沿液相线下降,因此生长速度降低;此外,在低的温度梯度下,极易产生成分过冷,导致界面形成胞晶生长形态,但胞晶尖端的曲率效应 促进其生长速度的提升.

2.2 热扰动对界面形态及尖端速度的影响

相场法模拟中,除了由于数值误差所引起的扰 动外,热扰动是产生界面失稳的唯一途径.图 3 为不 同热扰动幅值下的凝固微观组织形态,其中计算时 间 t=1.155 ms.可以发现,热扰动对界面形态影响 明显.随着热扰动幅值 α 的增加,尖端稳定生长形态 被破坏,产生明显的分裂行为,晶体生长由胞晶形态 变为海藻状及胞状树枝晶形态.图 4 为热扰动对凝 固界面尖端生长速度的影响,可以发现,当扰动幅值 $\alpha \leq 6$ 时,热扰动对尖端生长速度起到明显的促进作 用;而随着 α 的增加,界面尖端生长速度出现明显的









Fig.4 Effect of thermal noise on the tip growth rate 震荡下降趋势.这是由于当扰动幅值较小时,会促 使凝固平界面发生失稳,形成胞状组织;而强烈的热 扰动会使界面能对稳定生长形态的抑制作用降低, 同样促使胞状组织的生长发生失稳,产生侧向分支, 形成海藻状生长形态.而胞晶尖端半径的增大导致 尖端产生分裂,使得界面难以向前推进,因此过大的 扰动使得尖端生长速度下降.要使相场法模拟更接 近二元合金实际定向凝固过程,必须选择合适的热 扰动幅值.

2.3 时间步长对界面形态的影响

在定向凝固的相场法模拟中,当不计模型误差 时,时间步长 △*t* 的取值必须满足有限差分法的收敛 条件,即:

$$\Delta t < \Delta x^2 / (4D_1) \tag{14}$$

在单一步长内,如果计算结果已经收敛,则会自动跳至下一时间进行计算.因此,在计算稳定的前提下,时间步长的取值不仅会影响模拟结果的准确性, 而且还会影响界面生长状态.

图 5 为不同时间步长条件下模拟所获得的界面 形态.其中,各向异性系数 $\gamma=0.015$,界面厚度 h= 4.5×10^{-6} cm,热扰动幅值 $\alpha=4$.可以看出,在小的 时间步长条件下,凝固界面形态呈现胞状晶生长的 规则界面形貌;而随着时间步长的增加,胞晶尖端呈 现持续的分裂行为,凝固界面的最终形态则表现为



Fig. 5 Effect of time step on interfacial morphology

海藻状以及粗大树枝状生长形貌,枝晶间距相对胞 晶间距显著增大.根据 M-S 理论,凝固平界面微小 扰动的引入是凝固生长的根本动力学依据^[17],且重 点考察界面对扰动的响应随时间的发展.若扰动引 起的响应随时间衰减而消失,则意味着界面稳定;反 之,若扰动引起的响应随时间不断增强,则界面将失 去其稳定性.在相场法模拟中,当时间步长较小时, 计算结果将很快收敛,则跳至下一时间节点继续计 算,使得扰动受到界面能抑制无法扩大;但是,当时 间步长较大时,热扰动在一个时间步长内被充分放 大,使得凝固界面不断分裂,最终形态为海藻状以及 树枝状晶体.

3 结论

 1)模拟了 Ni-Cu 单相二元合金在低温度梯度 下定向凝固的界面形态演化过程.结果表明,在 20 K/cm 温度梯度下,定向凝固的界面形态由热扩散 和溶质扩散综合控制,其演化过程为:平面状→胞状 →海藻状.

2)在低的热扰动条件下,扰动会促使凝固平界 面失稳,形成胞状组织;而当热扰动幅值较大时,促 使胞状组织的生长同样发生失稳,产生侧向分支,形 成海藻状生长形态.此外,当扰动幅值 α≤6 时,热扰 动对界面失稳起到明显的促进作用;而随着 α的进 一步增加,界面尖端生长速度出现明显的震荡下降 趋势.

3)在低的时间步长条件下,凝固界面形态呈现 胞状晶生长的规则界面形貌;而随着时间步长的增加,热扰动被放大,胞晶尖端呈现持续的分裂行为, 凝固界面最终表现为海藻状以及粗大树枝状生长形貌.

参考文献:

- [1] 石可伟,王智平,朱昌盛,等.相场法模拟潜热的释放对多元合 金凝固过程的影响[J]. 兰州理工大学学报,2008,34(2):6-10.
- [2] 冯 力,朱昌盛,王智平,等.多元合金多晶粒枝晶生长的相场 模型[J].兰州理工大学学报,2009,35(1):1-5.

- [3] 柳百成,荆 涛.铸造工程的模拟仿真与质量控制 [M].北京: 机械工业出版社,2001.
- [4] 王智平,王喜君,冯 力,等. 基于 LBM 算法的强迫对流合金 枝晶生长相场法模拟 [J]. 兰州理工大学学报,2014,40(2): 18-22.
- [5] BOETTINGER W J, WARREN J A. Simulation of the cell to plane front transition during directional solidification at high velocity [J]. J Crystal Growth, 1999, 200:583-591.
- [6] KIM S G, KIM W T. Phase-field modeling of rapid solidification [J]. Mater Sci Eng A, 2001, 304:281-286.
- [7] BADILLO A, BECKERMANN C. Phase-field simulation of the columnar-to-equiaxed transition in alloy solidification [J]. Acta Mater, 2006, 54: 2015-2026.
- [8] WARNKEN N, MA D, DREVERMANN A, et al. Phase-field modelling of as-cast microstructure evolution in nickel-based superalloys [J]. Acta Mater, 2009, 57: 5862-5875.
- [9] LI J J, WANG Z J, WANG Y Q, et al. Phase-field study of competitive dendritic growth of converging grains during directional solidification [J]. Acta Mater, 2012, 60:1478-1493.
- [10] WANG Z J, LI J J, WANG J C, et al. Phase field modeling the selection mechanism of primary dendritic spacing in directional solidification [J]. Acta Mater, 2012, 60: 1957-1964.
- [11] 袁训锋,丁雨田,胡 勇.铝-铜二元合金定向凝固的相场模拟 [J]. 机械工程材料,2010,34(1):96-100.
- [12] 黄春丽,常 辉,唐 斌,等.Ti-43Al 合金定向凝固的相场法 模拟[J].特种铸造及有色合金,2013,33(2):119-123.
- [13] 陈 志,陈长乐,郝丽梅.有/无强制流动下定向凝固界面形貌
 的数值模拟研究 [J].稀有金属材料与工程,2010,39(12):
 2117-2121.
- [14] CHEN Y, BOGNO A A, BILLIA B, et al. Phase-field modeling of the initial transient in directional solidification of Al-4wt%Cu alloy [J]. ISIJ Int, 2010, 50(12):1895-1900.
- [15] CHEN Y, BOGNO A A, XIAO N M, et al. Quantitatively comparing phase-field modeling with direct real time observation by synchrotron X-ray radiography of the initial transient during directional solidification of an Al-Cu alloy [J]. Acta Mater, 2012, 60:199-207.
- [16] BOETTINGER W J, WARREN J A. Prediction of dendritic growth and microsegregation patterns in a binary alloy using the phase-field method [J]. Acta Metal Mater, 1995, 43(2): 689-703.
- [17] MULLINS W W, SAKERKA R F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute alloy [J]. J Applied Phys, 1964, 35, 444-451.