文章编号：1673-5196(2020)03-0013-05

# Fe-C二元合金包晶相变的相场法模拟

冯 力[1,2]，仲军和[1]，王 军[1]，安国升[1]，王怀志[3]，高亚龙[4]

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院，甘肃 兰州 730050；2. 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；3. 青岛大学 材料科学与工程学院，山东 青岛 266100；4. 浙江久立特材科技股份有限公司，浙江 湖州 313000)

**摘要**：以Fe-0.79 mol%C二元合金为例，采用多相场法，模拟研究了包晶相变过程中不同过冷度下奥氏体的演化过程，讨论了过冷度对奥氏体生长速度与形貌的影响.结果表明：包晶反应过程中，在界面迁移率与溶质富集的影响下，靠近三相节点处的部分δ相重熔，导致γ相向δ相内生长；当液相中的球状δ相表面发生包晶相变时，γ相作为一个外壳包围着δ相生长，最后在δ相周围形成一层γ相的核壳；随着过冷度的增加，包晶相变的驱动力增加，γ相的生长速度加快，γ相包围δ相的量越多。

**关键词**：多相场法；Fe-C二元合金；包晶相变；奥氏体；过冷度

**中图分类号**：TG244；TG248 **文献标志码**：A

## Phase-field simulation on the peritectic phase transition in Fe-C binary alloy

FENG Li[1,2], ZHONG Jun-he[1], WANG Jun[1], AN Guo-sheng[1]
WANG Huai-zhi[3], GAO Ya-long[4]

(1. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou Univ. of Tech., Lanzhou 730050, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Qingdao Univ., Qingdao 266100, China; 4. Zhejiang Jiuli Hi-Tech Metals Co., Ltd., Huzhou 313000)

**Abstract**: In this study, taking Fe-0.79 mol%C binary alloy as an example, the evolution of austenite in different supercooling degree during peritectic phase transition is simulated by multiphase field method, and the influences of supercooling degree on austenite growth rate as well as austenite morphology are discussed respectively. The simulation results show that in the process of peritectic reaction and influenced by interfacial mobility and solute enrichment, part of δ phase near the three-phase junction remelted, resulting in the growth of γ phase into δ phase. When the peritectic phase transition occurs on the surface of the spherical δ phase in liquid phase, the γ phase grows around the δ phase as a shell, and finally forms a core shell around the δ phase. With the increase of undercooling, the driving force of peritectic transformation increases, the growth rate of γ phase accelerates, and the amount of δ phase surrounded by γ phase increases.

**Key words**: multiphase field method; Fe-C binary alloy; peritectic transformation; austenite; undercooling

目前凝固微观组织形貌模拟研究的常见方法有确定性法、随机性法和相场法.其中，相场法相对于其他的模拟方法最大的优势在于它不需要跟踪复杂的固/液界面且易与其他外部场耦合，可以准确模拟固液界面的推移和枝晶生长形貌[1].随着相场法在凝固微观组织模拟中的应用发展，所需要建立的模型也越来越复杂，相场的求解方法也不断地改进[2].近几年来，用相场法模拟微观组织的研究，经历了从液固相变到固固相变的研究，从没有其他外场到耦合流场等其他外场的引入逐步深入研究，获得了显著的成果.

包晶是Fe-C合金相变过程的重要组成，也是Fe-C二元合金凝固微观组织模拟的研究热点. Kerr[3]指出包晶相变过程包括包晶反应和包晶转变两个环节，其中包晶反应是指液相与固相发生反应形成新的固相，当新的固相将液相与原固相隔开时，包晶反应结束；包晶转变是指包晶反应结束后，包晶反应产物向液相与原固相内的生长过程.苏彦庆

收稿日期：2019-04-22
基金项目：国家自然科学基金(11504149,51661020)
作者简介：冯 力(1981-)，男，四川梁平人，教授.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

等[4]基于二维相场模型，模拟 Ti-Al 合金在小直径试样下的包晶连续形核和大直径试样下的包晶多重形核，同时分析了包晶相形核时过冷度对三相节点延伸速度的影响. Choudhury 与 Nestler 等[5]采用相场法模拟了 Fe-C 合金包晶反应过程中奥氏体的生长形貌，并分析了界面能对包晶形核与生长行为的影响. 李新中等[6]基于二维相场模型，模拟了合金中单个包晶相核心依附于初生相表面的生长，同时也模拟了计算域宽度、过冷度与初始成分对包晶相变微观形貌的影响. Spatschek 与 Boussinot 等[7]采用二维相场模型，研究了小过冷条件下的包晶反应产物奥氏体，模拟了奥氏体沿着亚稳态液/固界面生长的形貌. Boussinot 等[8]基于二维相场模型，研究了 Fe-C 合金等温稳态相中的包晶相变，分析了温度与三相交节点的浓度对微观形貌的影响. Pan 与 Rettenmayr 等[9]模拟了 Fe-C 合金中的包晶相变，总结了奥氏体相晶尖生长速度与溶质分布对三相交节点生长形貌的影响，并用实验验证了模拟结果的准确性.

本文利用耦合相场与溶质场的多相场模型，以 Fe-0.79 mol%C 二元合金为例，模拟研究了包晶反应过程中不同过冷度下奥氏体的演化过程与过冷度对其生长速度与形貌的影响.

# 1 相场模型

## 1.1 相场控制方程

首先定义步函数 $S_i$：

$$S_i = \begin{cases} 1 & \varphi_i > 0 \\ 0 & \text{其他} \end{cases} \tag{1}$$

多相场采用 KKSO[10-12]模型提供的控制方程，相场随时间变化的控制方程为

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial t} = -\frac{2}{N}\sum_{j\neq i} S_{ij} M_{ij}\left(\frac{\delta F}{\delta \phi_i} - \frac{\delta F}{\delta \phi_j}\right) \tag{2}$$

式中：相场序参量 $\phi_i(i=1,2,3)$ 分别表示 $L$、$\delta$ 与 $\gamma$ 在凝固过程中的体积分数，在液相中，$\phi_3=1$，$\phi_1=\phi_2=0$；在高温铁素体相中 $\phi_2=1$，$\phi_1=\phi_3=0$；在奥氏体相中 $\phi_1=1$，$\phi_2=\phi_3=0$. 在凝固过程中步函数：$S_{ij}=S_iS_j$；$N=\sum_1^3 S_i$；序参量 $\phi_i$ 满足：$\sum_i \phi i = 1(i=1,2,3)$.

其中自由能 $F$ 包括界面能 $F_I$ 与化学自由能 $F_C$，函数表达式为

$$\frac{\delta F_I}{\delta \phi_i} = -(1/2)\varepsilon^2 \nabla^2 \phi_i + \bar{\omega}_{ij} \cdot \phi_i(1-\phi_i)(1-2\phi_i) \tag{3}$$

$$\frac{\delta F_C}{\delta \phi_i} = f_i - c_i \frac{\partial f_i}{\partial c_i}$$
$$\frac{\delta F_C}{\delta \phi_j} = f_j - c_j \frac{\partial f_j}{\partial c_j} \tag{4}$$

式中：$f$ 是自由能密度；C 为系统的组分.

## 1.2 溶质控制方程

根据溶质守恒定律得到溶质控制方程为[13]：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot D_i \sum_i \phi_i \nabla C_i \tag{5}$$

式中：$D_i$ 为溶质扩散系数；$\phi_i$ 为相场参量；$C_i(i=1,2,3)$ 分别表示液相、高温铁素体与奥氏体在凝固过程中的溶质浓度.

# 2 相场参数与模型数值计算

## 2.1 相场参数的确定

相场动力学参数 $M_{ij}$ 表达式如下[14]：

$$M_{ij} = \frac{V_m}{RT_m}\frac{4\bar{\omega}_{ij}D_j}{15a_2\varepsilon^2}\frac{1}{(1-k_{ij})}\frac{1}{(C^i_{j,e}-C^j_{i,e})} \tag{6}$$

式中：$a_2$ 是关于自由能密度函数 $f$ 的正常数[15]，$a_2=0.627\ 6$；$T_m$ 是包晶温度；$k_{ij}$ 是平衡分配系数；$V_m$ 是摩尔体积；$R$ 是理想气体常数；梯度能系数 $\varepsilon$ 与势能高度 $\bar{\omega}$ 是由界面能 $\sigma_{ij}$ 与界面厚度 $W_{ij}$ 计算得到的，其表达为：$\bar{\omega}_{ij}=3\sqrt{2}(\sigma_{ij}/W_{ij})$，$\varepsilon=\sqrt{3\sqrt{2}\sigma_{ij}W_{ij}}$.

## 2.2 材料物性参数

Fe-C 二元合金物性参数见表 1[16].

表 1 Fe-C 二元合金物性参数

Tab.1 Material physical parameters of Fe-C binary alloy

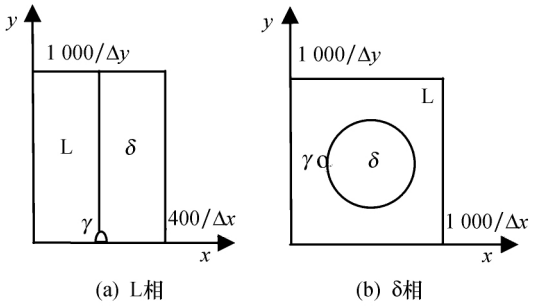
| 物性参数 | 取值 |
|---|---|
| 摩尔体积 $V_m$/($m^3 \cdot mol^{-1}$) | $7.7\times10^{-6}$ |
| 气体常数 $R$/(J·(mol·K)$^{-1}$) | 8.314 |
| L 相扩散系数 $D_1$/($m^2 \cdot s^{-1}$) | $5.2\times10^{-7}\times\exp(-5.0\times10^4/RT)$ |
| δ 相扩散系数 $D_2$/($m^2 \cdot s^{-1}$) | $1.27\times10^{-6}\times\exp(-8.3\times10^4/RT)$ |
| γ 相扩散系数 $D_3$/($m^2 \cdot s^{-1}$) | $7.61\times10^{-6}\times\exp(-13.7\times10^4/RT)$ |
| γ/L 界面能 $\sigma_{12}$/(J·$m^{-2}$) | 0.319 |
| δ/L 界面能 $\sigma_{23}$/(J·$m^{-2}$) | 0.204 |
| γ/δ 界面能 $\sigma_{13}$/(J·$m^{-2}$) | 0.370 |
| $T_m$ 包晶温度/K | 1 768.4 |
| δ 液相线斜率/(K·$mol^{-1}$) | −1 828 |
| γ 液相线斜率 (K·$mol^{-1}$) | −1 399 |

## 2.3 初始及边界条件

初始条件设为：在包晶成分含碳量为 0.79 mol%，反应温度 1 768.4 K 的恒温条件下，发生包晶相变的模拟计算. 采用网格数($\Delta x$，$\Delta y$)来描述奥

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

氏体生长的大小,设置模拟区域为 1 000×400 与 1 000×1 000,模拟空间步长 $\Delta x=\Delta y=1.0\times10^{-8}$ m;时间步长由差分格式的稳定条件决定,$\Delta t\leqslant\frac{(\Delta x)^2}{4DL}$.在模拟区域的边界上 $\phi$、$C$ 采用绝热边界条件,模拟区域中奥氏体(γ)、液相(L)与高温铁素体(δ)分布如图 1 所示.




(a) L相　　(b) δ相

图 1　初始及边界条件设定示意图

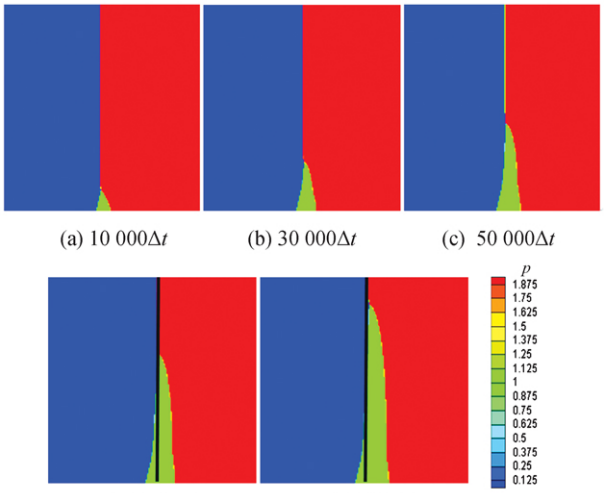
Fig.1　Schematic diagram of initial boundary condition setting

## 3　模拟结果与分析

### 3.1　奥氏体生长形貌及溶质分布

在模拟实验中,设计了 2 种包晶相变形式:第一种如图 1a 所示,设置初始计算区域左侧是 L 相,右侧是 δ 相,在 L/δ 底部界面交界处放置一个 γ 相核心;第二种如图 1 b 所示,在液相中设置一个球状的 δ 相晶粒,在其表面放置一个 γ 相核心.图 2 是按图 1a 中的初始条件模拟的结果,为在 $\Delta T$(过冷度)=2.5 K 时 Fe-C 二元合金包晶相变过程中不同时刻下的奥氏体生长形貌.从图中可以看出,温度低于包晶相变温度时,γ 相一旦形成稳定的核心,γ 相将沿着 L/δ 界面垂直于 $x$ 轴方向生长.随着奥氏体组织的不断生长,γ 相将 L 相与 δ 相分开,同时沿着 $x$ 轴方向厚度增加,逐渐偏离液/固界面,向 δ 相内生长.以图 2 中黑线为 L/δ 界面中心,采用奥氏体在 L/δ 界面靠近 δ 一侧的面积与奥氏体总的面积比值表示偏移量,测得图 2 d,e 的奥氏体偏移量分别为 68.75%和 76.36%.

图 3 是对应图 2 中奥氏体生长过程中碳原子的溶质分布情况,溶质场与相场具有相似的轮廓.模拟结果表明,γ/δ 界面的溶质富集对奥氏体向 δ 相内生长有重要影响.从图中可以看出,在奥氏体的界面处溶质浓度值最大,这是因为包晶反应时奥氏体向外析出溶质,导致 γ/δ 界面溶质出现富集,使得局部溶质浓度升高、熔点降低,靠近三相节点处的部分 δ 相重熔,为包晶反应提供了液相,使得 δ+L→γ 进行,如图 3c 中黑色箭头处.另外,Phelan 等[17]研究表明,界面迁移率对奥氏体出现偏移也有影响.界面迁移率 $M_{ij}$ 与溶质扩散系数成正比、与温度成反比、与平衡浓度的差值成反比,如式(6)所示.包晶相变过程中 γ/δ 界面移动速度要高于 L/δ 界面移动速度($M_{\gamma\delta}>M_{\gamma L}$),导致了奥氏体出现偏移.

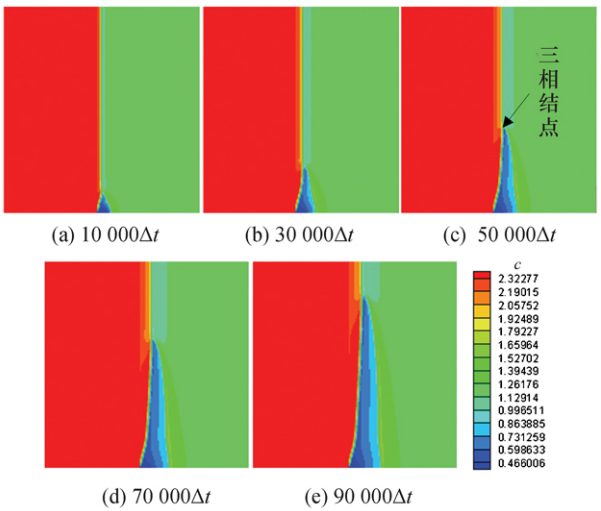



(a) 10 000Δt　(b) 30 000Δt　(c) 50 000Δt

(d) 70 000Δt　(e) 90 000Δt

图 2　不同时刻下奥氏体的生长形貌

Fig.2　Morphology of austenite growth at different moments




(a) 10 000Δt　(b) 30 000Δt　(c) 50 000Δt

(d) 70 000Δt　(e) 90 000Δt

图 3　不同时刻下奥氏体生长的溶质分布

Fig.3　Solute distribution of austenite growth at different moments

### 3.2　过冷度对奥氏体生长速率的影响

图 4 是不同过冷度下,相同时刻奥氏体生长的形貌图.从图中可以看出,随着初始温度的降低,过冷度增加,相同时刻下的奥氏体区域越大,进入 δ 相的量越多.图 5 中斜率表示图 4 中不同初始温度下奥氏体的生长速度.从图 5 中折线斜率可以看出,当过冷度很小时,奥氏体的生长速度很小;当过冷度较大时,生长速度随凝固时间缓慢增加.这是因为随着过冷度增加,液相与固相的自由能差变大,包晶相变

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

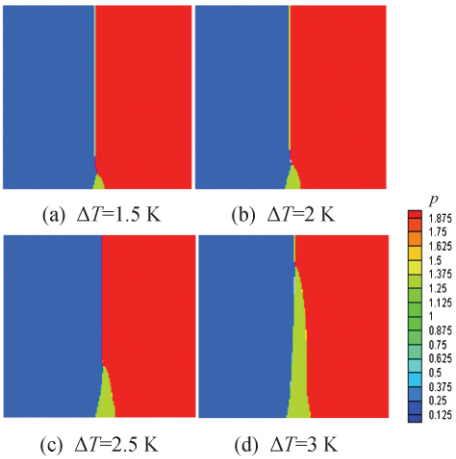



**图 4　$t=30\ 000\Delta t$ 时不同过冷度下奥氏体生长的形貌**

**Fig.4　Morphological of austenite growth with different undercooling at $t=30\ 000\Delta t$**

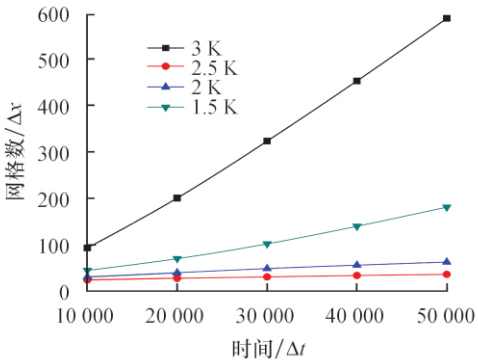



**图 5　不同过冷度下的奥氏体生长速度**

**Fig.5　Austenite growth rate at different undercooling**

的驱动力也就越大，奥氏体生长速度增加.

在实际凝固过程中，包晶组织会形成一种核壳的结构[18].因此，在模拟实验中，假设在液相中 δ 相生长成一个球状的晶粒，在其表面有 γ 相形核，对其演化过程进行模拟.

图 6 是不同过冷度下的模拟结果，相同时刻不同过冷度下 γ 相外壳对 δ 相的包围程度不一样，过冷度越大，相变的驱动力越大，γ 相生长速度加快，γ 相包围的 δ 相量越多，如图 6 所示.在包晶反应的过程中，γ 相作为一个外壳包围着 δ 相生长，当 δ 相完全被 γ 相包围时，L 相与 δ 相脱离接触，如图 6c 所示；由于外壳对溶质原子扩散的屏障作用，使得包晶反应不易继续进行下去，生长过程变成包晶转变.

图 7 是对应图 6 中奥氏体生长的碳原子分布情况，从图中可以看出，在包晶反应的过程中 γ/δ 界面溶质浓度逐渐升高，当 δ 相完全被 γ 相外壳包围时，外壳内的溶质原子向外扩散困难，导致外壳内部的浓度升高.

图 8 是对应图 7 中溶质分布对应的碳原子等值

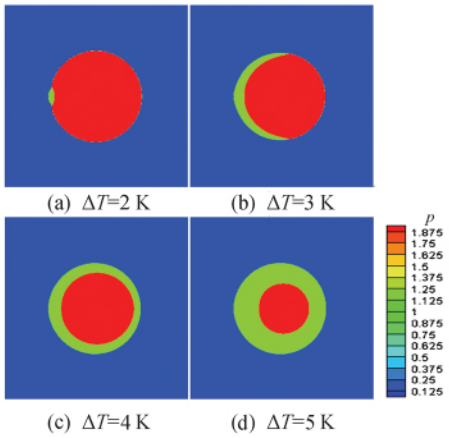



**图 6　$t=20\ 000\Delta t$ 时不同过冷度下奥氏体生长的形貌**

**Fig.6　Morphology of austenite growth with different undercooling at $t=20\ 000\Delta t$**

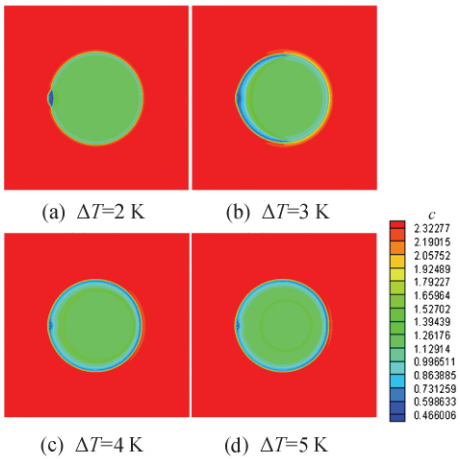



**图 7　$t=20\ 000\Delta t$ 时不同过冷度下奥氏体的溶质分布**

**Fig.7　Solute distribution and carbon atom isogram of austenite with different undercooling at $t=20\ 000\Delta t$**

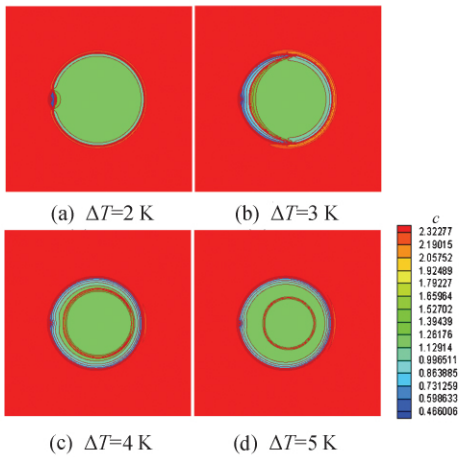



**图 8　$t=20\ 000\Delta t$ 时不同过冷度下奥氏体的碳原子等值线图**

**Fig.8　Carbon atom isogram of austenite with different undercooling at $t=20\ 000\Delta t$**

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

线图，由于图 7c，d 中的色差较小，很难辨别出碳原子的分布.因此从碳原子的等值线图中可以看出，在包晶转变的过程中，δ 相向中心缩小，γ 相的外壳变厚，同时 δ 相向 γ/δ 界面排出碳原子，导致 γ/δ 界面处的溶质原子浓度要高于 δ 相的浓度，如图 8c，d 所示.

## 4　结论

采用相场法模拟了 Fe-C 二元合金包晶相变过程中奥氏体的微观组织形貌与过冷度对其生长速度的影响，模拟结果表明：

1）生长过程中，γ 相偏离液/固界面，向 δ 相内生长.这是由两个因素导致的，一是界面迁移速率 $M_{\gamma\delta} > M_{\gamma L}$；二是 γ/δ 界面溶质富集导致三相节点处的部分 δ 相熔化，使得 L＋δ→γ.

2）等轴状 δ 晶粒在液相中包晶相变时，γ 相作为一个外壳包围着 δ 相生长，包晶反应结束后在 δ 相周围形成一层 γ 相的核壳，δ 相完全被 γ 相包围之后，包晶相变由包晶反应转变成包晶转变；过冷度影响 γ 相的生长速度，随着过冷度的增加，包晶反应的驱动力增加，γ 相的生长速度加快，γ 相包围的 δ 相量越多.

参考文献：


[1] 赵宇辉，程　军，侯　华，等. 凝固过程微观组织数值模拟研究进展 [J].中北大学学报，2006，27(4)：372-376.

[2] 陈　志，宋庆军，陈安琪，等.相场法模拟凝固微观组织演化研究进展 [J].铸造技术，2011，32(3)：384-387.

[3] KERR H W，CISSE J，BOLLING G F.On equilibrium and non-equilibrium peritectic transformations [J]. Acta Metallurgica，1974，22(6)：677-686.

[4] 苏彦庆，李新中，郭景杰，等.定向凝固包晶相变微观组织演化的相场方法研究Ⅱ：形核控制的微观组织模拟 [J].金属学报，2006，42(6)：606-610.

[5] CHOUDHURY A，NESTLER B，TELANG A，*et al*.Growth morphologies in peritectic solidification of Fe-C：a phase-field study [J].Acta Materialia，2010，58(10)：3815-3823.

[6] 李新中，苏彦庆，郭景杰，等.定向凝固包晶相变微观组织演化的相场方法研究Ⅰ：三相交节点的延伸 [J].金属学报，2006，42(6)：599-605.

[7] BOUSSINOT G，SPATSCHEK R，HUTER C.Isothermal solidification in peritectic systems [J]. Acta Materialia，2014，75(75)：212-218.

[8] BOUSSINOT G，BRENER E A，TEMKIN D E.Kinetics of isothermal phase transformations above and below the peritectic temperature：phase-field simulations [J]. Acta Materialia，2010，58(5)：1750-1760.

[9] PAN S，ZHU M，RETTENMAYR M.A phase-field study on the peritectic phase transition in Fe-C alloys [J].Acta Materialia，2017，132(15)：565-575.

[10] STEINBACH I，PEZZOLLA F.A generalized field method for multiphase transformations using interface fields [J].Phys D，1999，134(4)：385-393.

[11] KIM S G，KIM W T，SUZUKI T，*et al*.Phase-field modeling of eutectic solidification [J].Journal of Crystal Growth，2004，261(1)：135-158.

[12] LI J，WANG Z，WANG Y，*et al*.Phase-field study of competitive dendritic growth of converging grains during directional solidification [J].Acta Materialia，2012，60(4)：1478-1493.

[13] KARMA A.Phase-field formulation for quantitative modeling of alloy solidification [J]. Physical Review Letters，2001，87(11)：1-5.

[14] OHNO M，ATSUURA K.Quantitative phase-field modeling for two-phase solidification process involving diffusion in the solid [J].Acta Materialia，2010，58(17)：5749-5758.

[15] KARMA A，RAPPEL W J.Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions [J].Physical Review E，1998，57(4)：4323-4349.

[16] OHNO M，MATSUURA K.Quantitative phase-field modeling for two-phase solidification process involving diffusion in the solid [J].Acta Materialia，2010，58(17)：5749-5758.

[17] PHELAN D，REID M，DPPENAAR R.Kinetiofthe peritectic phase transformation：in-situmeasurements and phase field modeling [J]. Metallurgical & Materials Transactions A，2006，37(3)：985-994.

[18] 胡汉起.金属凝固原理 [M].2 版.北京：机械工业出版社，2000.


(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net