

定向凝固界面形态演化及其稳定性的相场法研究

王锦程*, 李俊杰, 杨玉娟, 张玉祥, 杨根仓

西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

* E-mail: jchwang@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2006-10-06; 接受日期: 2007-03-26

国家自然科学基金(批准号: 50401013)及教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

摘要 采用 B-S 相场模型研究了二元合金定向凝固过程中抽拉速度和温度梯度两种凝固参数对界面形态演化、溶质分布、溶质截留及界面稳定性的影响。模拟结果再现了随抽拉速度和温度梯度的变化凝固界面形态发生深胞→浅胞→平界面的演化过程, 比较了不同抽拉速度和不同温度梯度下一次间距、沟槽深度以及有效溶质分配系数等参数, 预测了高抽拉速度和高温度梯度条件下的绝对稳定性, 模拟结果与 M-S 稳定性理论吻合良好。

关键词

定向凝固
相场法
界面形态演化
稳定性

凝固界面形态演化与稳态选择直接决定了实际材料和铸件的凝固组织特征和性能, 而另一方面, 由于定向凝固过程的可控性及其在凝固理论研究上的重要性, 因此定向凝固界面形态演化及其稳定性一直是物理学家和材料学家关注的焦点之一。Mullins和Sekerka^[1]利用扰动分析方法提出了线性稳定性理论(M-S理论), 来预测定向生长时平界面失稳的扰动波长。Warren和Langer^[2]通过分析界面前沿的初始溶质扩散场的发展过程对平界面的稳定性进行了时间相关的半解析数值分析, 从理论上揭示了界面稳定性的时间相关特性。除理论分析外, 人们还利用实验及数值计算方法做了大量工作, 来研究定向凝固的界面形态演化及其界面失稳问题。但是由于凝固界面形态演化是一个涉及热量、质量和动量传输, 以及界面动力学和毛细作用效应的自由边界问题, 这一问题的复杂性造成目前在实验研究和理论分析上存在许多障碍, 故在一定程度上要依赖于数值计算完成。但由于晶体生长过程中, 固液界面的形状和位置是不断变化的, 界面跟踪给数值计算带来极大困难, 因此传统上针对合金定向凝固过程的计算大多仅限于一些简单的情形, 而对于枝(胞)晶列形态演化、非稳态浓度场等复杂情形则难以处理。

相场法是一种建立在热力学基础上描述系统动力学演化过程的模拟方法, 其核心思想是引入一个连续变化的序参量——相场变量 ϕ , 使得相变过程的数学描述由尖锐界面的Stefan问

题转变为弥散界面问题. 在相场模型中, 系统的自由能在整个相变区域中用一个统一的形式来描述, 从而模拟过程中不再需要追踪复杂的相界面, 同时, 相场模型可以全面考虑热量、质量和动量传输, 以及界面动力学和毛细作用效应的耦合作用, 因此, 相场模型已广泛应用于模拟各种相变过程, 特别是凝固过程 [3].

Boettinger和Warren[4]首次采用相场法研究了高抽拉速度下定向凝固的胞/平转变, Lan 和 Chang[5-7]也进一步采用自适应网格研究了高速下定向凝固界面形态的演化, 在国内, Yu等人 [8]采用WBM模型模拟了Ni-Cu 二元合金等温近似定向凝固以及非等温定向凝固的界面形态演化, 李梅娥等人 [9]采用WBM模型模拟了Ni-Cu合金定向凝固的界面形态演化, Guo等人 [10]采用KKS相场模型模拟了Ti₅₅Al₄₅ 二元合金定向凝固的界面形态演化过程, 但以上工作均仅考虑抽拉速度对界面形态及其稳定性的影响. 定向凝固过程的最重要的两个凝固控制参数是抽拉速度和温度梯度, 它们直接决定了实际材料和铸件的凝固组织特征和性能, 因此研究并比较这两个凝固控制参数对定向凝固界面形态演化及其稳定性的影响具有重要意义. 本文将利用B-S热力学一致相场模型 [11,12], 模拟并比较二元合金定向凝固在这两种不同凝固条件下的界面准稳态结构, 预测两种绝对稳定性出现的条件, 并对定向凝固的一次间距、胞晶沟槽深度、胞晶向平面晶转变以及溶质截留等进行研究.

1 计算模型

1.1 控制方程

采用Bi和Sekerka的热力学一致的二元合金相场模型 [11,12], 对于由组元A和B组成的二元合金, 其相场控制方程如下:

$$\dot{\phi} = M_{\phi} \left[\sigma_A (1-X) + \sigma_B X + \frac{\varepsilon_{\phi}^2}{\gamma_0^2} \nabla \cdot (\tilde{\gamma} \xi) \right], \quad (1)$$

$$\dot{X} = \nabla \cdot D_X \left\{ \nabla X + \frac{V_m}{R} X (1-X) (\sigma_B - \sigma_A) \nabla \phi \right\}, \quad (2)$$

式中 ϕ 为相场变量, $\phi=0$ 时代表固相, $\phi=1$ 时代表液相, X 为成分 B 的溶质浓度. σ_A 和 σ_B 可分别表示为

$$\sigma_A = p'(\phi) L_A \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) - \frac{g'(\phi)}{\alpha}, \quad \sigma_B = p'(\phi) L_B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_B} \right) - \frac{g'(\phi)}{\beta},$$

其中, $p(\phi)$ 是 ϕ 的单调递增函数 $p(\phi) = \phi^3(6\phi^2 - 15\phi + 10)$, 满足 $p(0) = 0$, $p(1) = 1$; $g(\phi) = \phi^2(1 - \phi^2)$ 为一双阱势函数, 且有 $p'(\phi) = 30g(\phi)$; α 和 β 为与势垒高度相关的待定常数; $L_{A,B}$ 及 $T_{A,B}$ 分别为纯物质 A 和 B 的潜热及熔点; $D_X = D_L p(\phi) + D_S(1 - p(\phi))$ 为与相场相关的扩散系数, D_L 和 D_S 分别为液相及固相的扩散系数; R 为气体常数; V_m 为摩尔体积; M_{ϕ} 为与界面动力学有关的参数. 界面自由能各向异性以 Cahn-Hoffman ξ 矢量形式引入(方程(1)最后一项), 对二维 4 次对称型各向异性有:

$$\frac{\gamma(\hat{n})}{\gamma_0} = 1 + \gamma \cos 4\theta, \quad \hat{n} = \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|},$$

式中 θ 为 $\hat{n}$ 与 x 轴之间的夹角, $\gamma(\hat{n})$ 表示取向为 $\hat{n}(n_x, n_z)$ 的界面能, γ_0 为固/液界面能, γ 为界面能各向异性强度, 以描述界面能各向异性的大小.

严格地讲, 模拟合金定向凝固过程还应求解能量方程, 但为简化问题, 大都采用温度冻结近似^[4,5], 即线性温度处理. 根据该近似假设, $T=T_0+G(z-z_0)$, 即相对于沿定向生长方向以抽拉速度 V 移动的坐标系而言, 温度梯度 G 为常数, 其中 z_0 为参考平面, T_0 为其对应温度. 通过求解固、液共存的一维相场方程以及界面自由能定义, 可建立相场参数与材料热物性参数的关系^[11].

1.2 计算条件

以 Ni-Cu 单相二元合金为研究对象, 采用的材料物性参数如下(A 为 Ni, B 为 Cu): $T_A = 1728$ K, $T_B = 1358$ K, $L_A = 2350$ J/cm³, $L_B = 1728$ J/cm³, $D_L = 10^{-5}$ cm²/s, $D_S = 10^{-9}$ cm²/s, $\alpha = \beta = 125.0$, $\gamma_0 = 4.0 \times 10^{-5}$ J/cm², $\gamma = 0.04$, $V_m = 6.11$ mol/cm³. 初始液相中溶质元素 Cu 的含量为 $c_\infty = 0.4083\%$ (原子分数), 平衡分配系数 $k_0 = 0.86$. 网格尺寸 $\Delta = 4.4 \times 10^{-6}$ cm, 计算区域为 $400\Delta \times 600\Delta$. 计算域两侧面采用绝热边界条件, 底面和顶面边界条件设置采用移动盒算法. 计算初始条件为: 在移动盒中, 参考平面以下为固相, 即 $0 \leq z \leq z_0$ 时, $\phi = 0$, $X = k_0 c_\infty$, 其余为液相. 计算中对相场方程(方程(1))在固/液界面处施加 $[-1, 1]$ 间的 Gauss 噪声, 噪声强度为 0.3.

2 结果与讨论

2.1 不同抽拉速度及不同温度梯度下的定向凝固准稳态结构

图 1 为温度梯度 $G = 2.5 \times 10^4$ K/cm 时不同抽拉速度条件下的合金定向凝固准稳态结构(由于抽拉速度的不同, 达到准稳态结构所需时间也不同, 图 1 中所示准稳态结构的计算时间是不同的), 图中上部是相场, 黑色代表固相, 白色代表液相, 下部为其对应溶质场, 以灰度值表示溶质大小. 由图可见, 随着抽拉速度的不断增大, 定向凝固的固液界面形态的演化模式为: 平

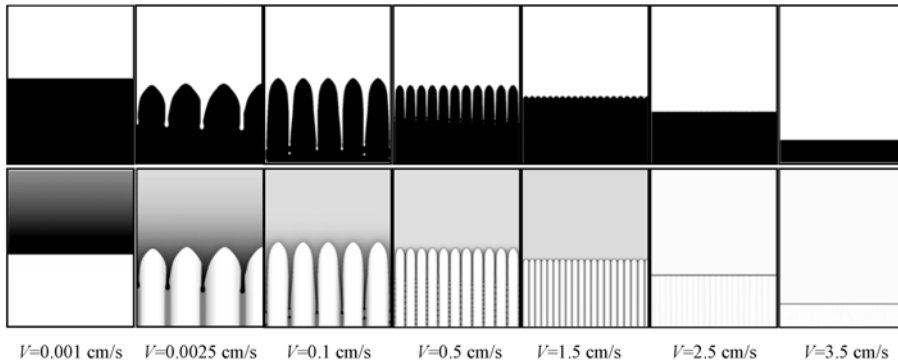


图 1 不同抽拉速度下定向凝固的准稳态结构

$G=2.5 \times 10^4$ K/cm; 上部为相场, 下部为溶质场

界面→深胞→浅胞→平界面. 当 $V = 0.001 \text{ cm/s}$ 时, 在所采用的计算条件下, 液固界面始终保持平界面, 随着抽拉速度的增大, 液固界面的准稳态结构变为胞晶, 且胞晶间出现溶质富集的液相沟槽, 抽拉速度进一步增大, 液相沟槽底部还出现高度溶质富集的圆形液滴($V = 0.1 \text{ cm/s}$, $V = 0.5 \text{ cm/s}$), 但液相沟槽的深度变浅, 当 $V = 2.5 \text{ cm/s}$ 时, 界面只有很小的波动, 当 $V = 3.5 \text{ cm/s}$ 时, 界面始终为平界面.

图 2 为抽拉速度 $V = 0.5 \text{ cm/s}$ 时不同温度梯度条件下合金定向凝固的准稳态结构, 图 2 中上部是相场, 下部为其对应溶质场. 随着温度梯度的不断增大, 定向凝固的固液界面形态的演化模式为: 深胞→浅胞→平界面. 由 M-S 稳定性理论可知, 与抽拉速度的影响不同, 在低温度梯度端不会出现平界面, 模拟结果也表明了这一点. 温度梯度越小, 胞晶间距越大, 胞间沟槽越深, 当 $G = 5.0 \times 10^3 \text{ K/cm}$ 时, 沟槽底部已越出计算域之外. 相反, 温度梯度越大, 胞晶间距越小, 沟槽越浅, 在 $G = 4.0 \times 10^5 \text{ K/cm}$ 时, 界面始终为平界面.

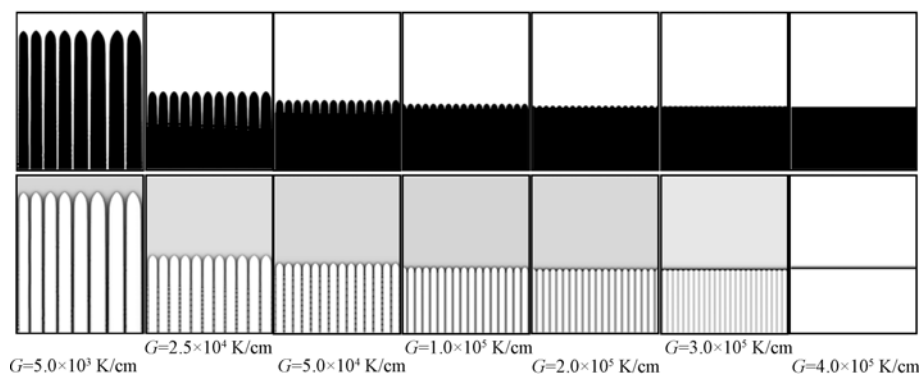


图 2 不同温度梯度下定向凝固的准稳态结构

$V = 0.5 \text{ cm/s}$; 上部为相场, 下部为溶质场

图 3 为不同条件下定向凝固过程中一次间距及胞沟槽深度与凝固条件的相关性. (i) 一次间距: 抽拉速度和温度梯度的增大均会使一次胞间距 λ 以指数形式减小, 但温度梯度对一次间距 λ 的影响明显小于抽拉速度对 λ 的影响; (ii) 胞沟槽深度: 随着抽拉速度的不断增加, 沟槽深度 d 呈现出先增大后降低, 而当 V 达到 0.1 cm/s 时, 其沟槽深度达到最大, 而对于温度梯度与沟槽深度的相关性, 则仅展现为随温度梯度的增加, 沟槽深度不断单调降低的规律, 且与抽拉速度对沟槽深度的影响相比, 温度梯度对沟槽深度的影响更显著, 表现为在较小的温度梯度时, 会出现非常深的沟槽.

2.2 抽拉速度与温度梯度对溶质分布的影响

图 4 为不同条件下通过胞尖端的沿生长方向的浓度分布曲线, 其中图 4(a) 为不同抽拉速度下的溶质纵向分布曲线, 图 4(b) 为不同温度梯度下的溶质纵向分布曲线. 如图所示, 随着抽拉速度的不断增加, 液相中溶质边界层的厚度不断减小, 其固液界面一侧的固相中的溶质浓度不断增高, 直到接近初始液相浓度, 达到完全溶质截留, 而界面另一侧的液相浓度则不断降低, 表明随着抽拉速度的提高, 溶质截留现象越明显, 界面处的溶质再分配系数不断增大. 抽拉速

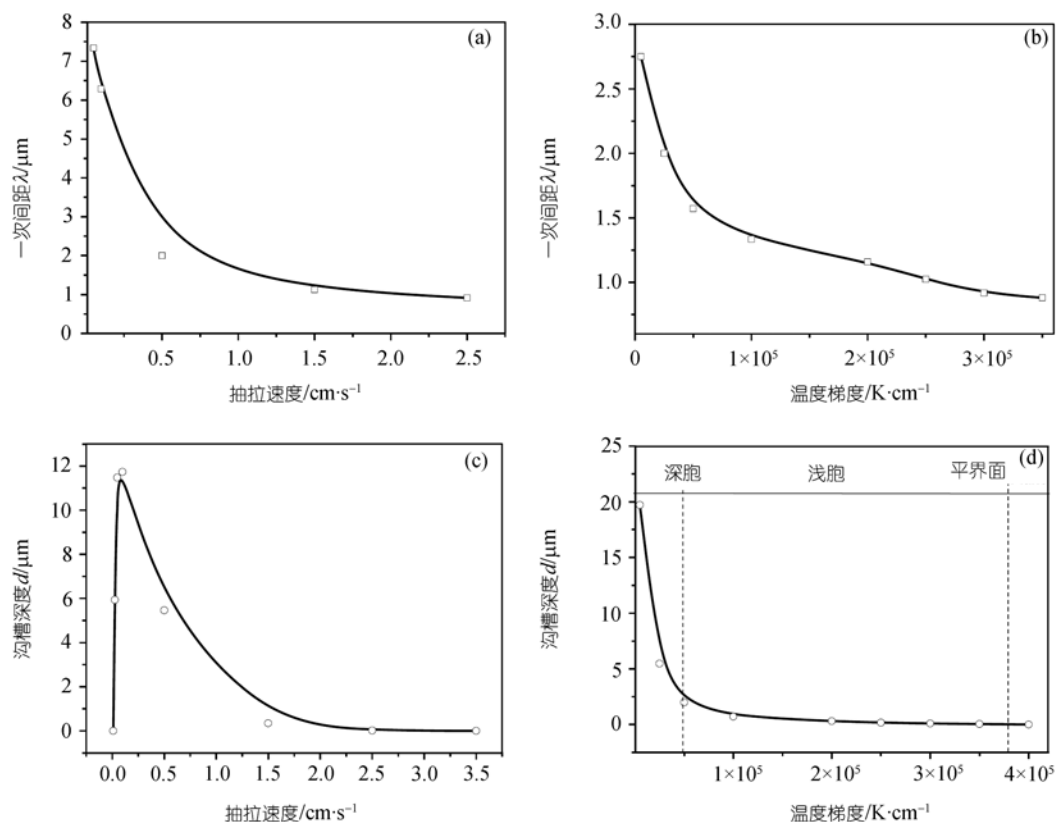


图3 一次间距及沟槽深度与凝固条件的相关性

(a) λ - V ; (b) λ - G ; (c) d - V ; (d) d - G

度 V 增大, 胞晶尖端固相浓度增大, 这与经典凝固理论吻合, 但尖端处液相浓度下降, 却与经典理论相反, 这是因为经典理论是建立在局部平衡的基础上, 认为 $c_s^{\text{tip}} = k_0 c_L^{\text{tip}}$, 然而实际上随着 V 增大, 溶质分配系数 $k(V)$ 是增大的. 而对于温度梯度变化的情形, 随着温度梯度的增大, 胞晶尖端固相浓度增大, 其液相浓度也不断增大, 固液界面前沿的溶质边界层大小基本保持不变, 与经典凝固理论相一致. 对比图 4(a) 和 (b) 可知, 随抽拉速度的增加, 溶质的扩散长度不断减小, 而对于改变温度梯度, 其溶质扩散长度保持不变, 因此这表明溶质扩散长度仅与抽拉速度有关而与温度梯度无关, 这与凝固理论是一致的 [13].

图 5 为不同条件下通过垂直于抽拉速度方向的浓度分布曲线, 其中图 5(a) 为不同抽拉速度下的溶质纵向分布曲线, 图 5(b) 为不同温度梯度下的溶质纵向分布曲线. 抽拉速度较小时, 溶质再分配明显, 故胞晶与胞间沟槽内浓度相差大, 随着速度增大, 胞间距减少, 固、液相浓度差也逐步减小, 直至完全溶质截留, 当 $V = 2.5 \text{ cm/s}$ 时, 固相与液相浓度十分接近, 溶质截留现象明显. 而对于温度梯度变化的情形, 随温度梯度的提高, 固、液相的浓度差也逐渐减小, 但减小的幅度非常有限, 即使达到平界面稳定生长, 界面处的固、液相浓度还保持一定的浓度差, 也就是高的温度梯度并不能达到完全溶质截留. 图 6 也表明了这一点, 图 6 为准稳态时溶质再

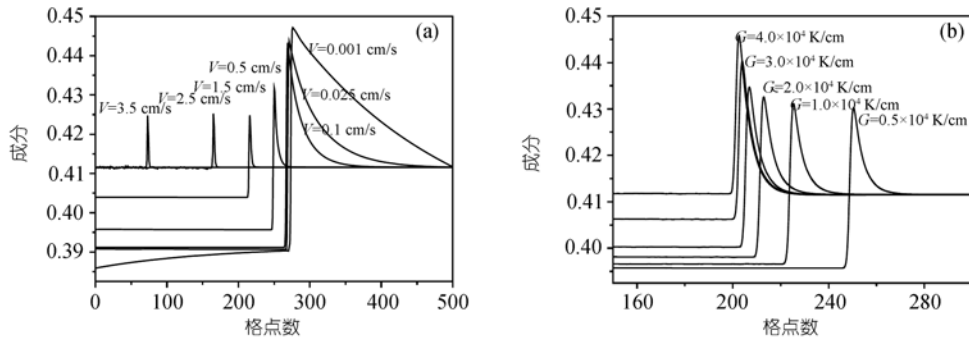


图 4 不同条件下通过胞尖端的沿生长方向的浓度分布
(a) 抽拉速度; (b) 温度梯度

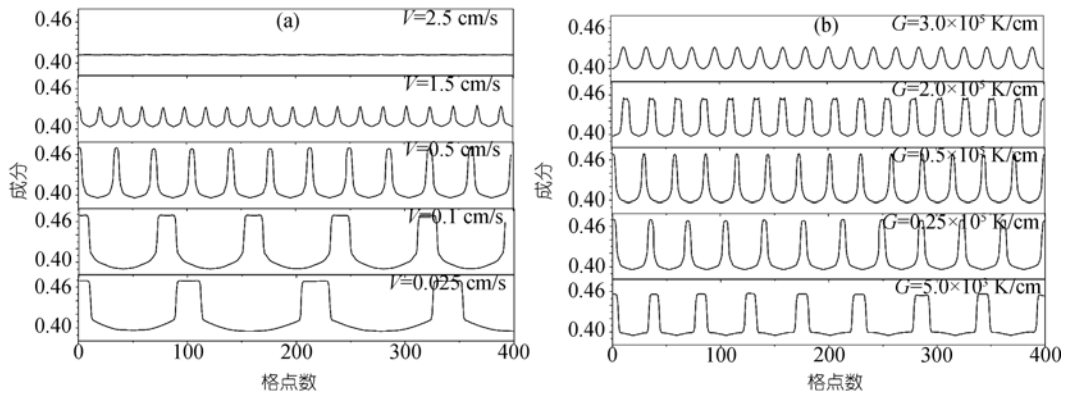


图 5 不同条件下通过横向的浓度分布
(a) 抽拉速度; (b) 温度梯度

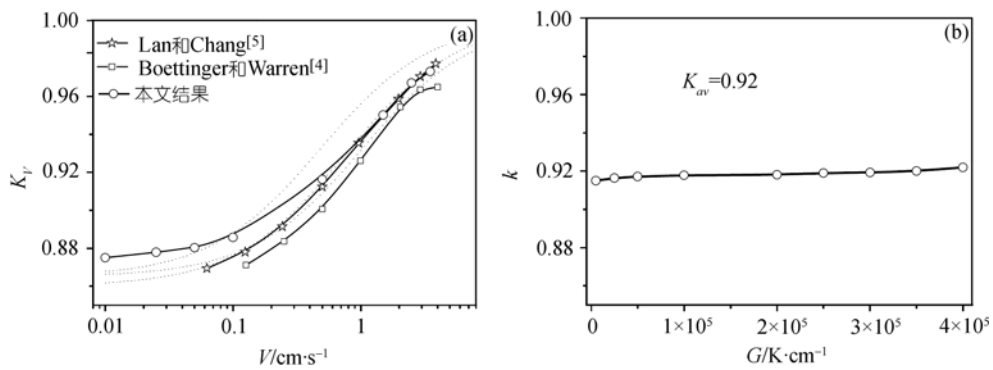


图 6 准稳态时溶质再分配系数与抽拉速度及温度梯度的相关性
(a) k - V ; (b) k - G

分配系数与抽拉速度及温度梯度的相关性, 其中图6(a)为不同抽拉速度下的有效溶质再分配系数的变化, 随着抽拉速度的提高, 有效分配系数不断增大, 最终达到接近完全溶质截留状态. 图6(a)中还给出了其他一些研究者的结果, 在高速端与Lan等人^[5]及Boettinger等人^[4]的研究结果类似, 而在低速端有一些偏高, 其原因在于相场模型在较大的界面厚度参数下引起了非正常的溶质截留效应, 这可以通过采用在模型中引入反溶质截留项加以解决, 此项工作正在进行中. 图6(b)为不同温度梯度下的情形, 由图可见, 温度梯度对有效溶质再分配系数的影响很小.

2.3 与 M-S 稳定性理论的比较

为了进一步确立模拟的可靠性, 本文还将计算结果和M-S稳定性进行了比较. 根据M-S理论^[1], 其界面稳定性临界条件为

$$\frac{G}{\Delta T_0^2 / k_0 \Gamma} = A + \frac{A^2}{4k_0} - \frac{3}{2} A^2 r - \frac{A^2 (1 - 2k_0)}{4k_0} r^2, \quad (3)$$

式中 A 为无量纲速度, $A \equiv V / (D_L \Delta T_0 / k_0 \Gamma)$, r 为方程 $r^3 + (2k - 1)r - 2k_0 A^{-\frac{1}{2}} = 0$ 的正实根, k_0 , ΔT_0 和 D_L 分别为平衡溶质分配系数、平衡结晶温度间隔和液相扩散系数, Γ 为 Gibbs-Thomson 系数.

根据式(3)可计算出不同抽拉速度和不同温度梯度下的临界稳定性条件. 图7为相场模拟结果与 M-S 稳定性理论的比较, 其中图7(a)为不同抽拉速度下稳定性的比较, 由图可知在高速端, 温度梯度 $G = 2.5 \times 10^4$ K/cm 时, M-S 理论计算出的胞/平转变的临界速度大约为 $V_{\text{abs}} = 2.55$ cm/s, 这与模拟结果预测临界绝对稳定性的抽拉速度在 2.5 cm/s 和 3.5 cm/s 之间是一致的. 对于低速端的临界稳定性, 由于低速端其有效溶质分配系数为 0.87, 故此时需采用此有效分配系数进行计算, 如图 7(a)右上角, M-S 理论计算出的低速端临界稳定性 $V_{\text{cri}} = 0.003$ cm/s 这与模拟结果预测为介于 0.001 cm/s 至 0.025 cm/s 之间相吻合. 而对于温度梯度对界面稳定性的影响, 从 M-S 理论可知, 其仅有高温梯度绝对稳定性, 而无低端的稳定性. 如图 7(b), 由图可知, M-S 理论计算出的抽拉速度为 0.5 cm/s 时的临界稳定温度梯度大约为 $G = 3.2 \times 10^5$ K/cm, 而模拟预测为介于 3.5×10^5 K/cm 和 4.0×10^5 K/cm 之间, 因此模拟结果与 M-S 稳定性略有偏差, 但总体吻合良好.

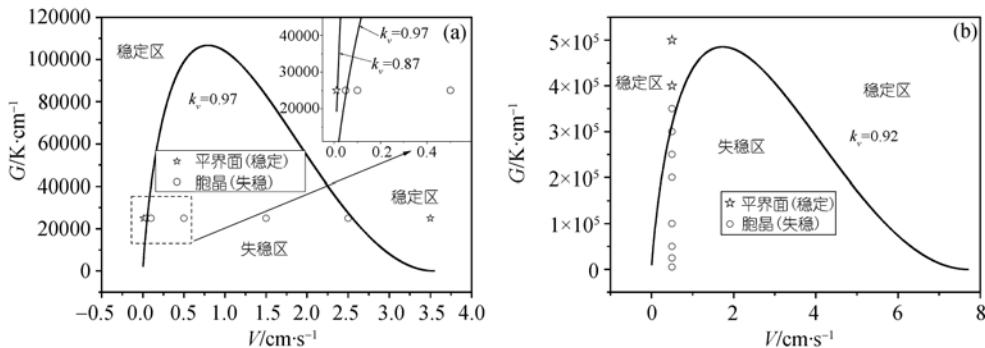


图7 模拟结果与 M-S 稳定性理论的比较

(a) 不同抽拉速度; (b) 不同温度梯度

3 结论

采用 B-S 相场模型研究了二元合金定向凝固过程中抽拉速度和温度梯度两种凝固参数对界面形态演化、溶质分布、溶质截留及界面稳定性的影响. 模拟结果再现了随抽拉速度和温度梯度的变化凝固界面形态发生深胞→浅胞→平界面的演化过程. 计算结果表明, 对本文模拟的 Ni-Cu 合金, 高速绝对稳定性临界速度为 2.5~3.5 cm/s 之间, 低速端稳定性临界速度介于 0.001~0.025 cm/s 之间, 高温温度梯度绝对稳定性临界温度梯度介于 3.5×10^5 K/cm 和 4.0×10^5 K/cm 之间, 与 M-S 吻合良好; 在接近高速平界面生长时, 随着凝固速度增大, 胞晶间距减小, 胞间沟槽变浅, 固液界面温度降低, 固液界面处固相浓度增大, 液相浓度减小, 有效溶质分配系数增大, 溶质截留效应更明显; 而温度梯度对溶质边界层、有效溶质分配系数等影响不大.

参考文献

- 1 Mullins W W, Sekerka R F. Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow. *J Appl Phys*, 1963, 34(2): 323—329
- 2 Warren J A, Langer J S. Prediction of dendritic spacings in a directional-solidification experiment. *Phys Rev E*, 1993, 47(4): 2702—2712 [\[DOI\]](#)
- 3 Boettinger W J, Warren J A, Beckermann C, et al. Phase-field simulation of solidification. *Annu Rev Mater Res*, 2002, 32: 163—194 [\[DOI\]](#)
- 4 Boettinger W J, Warren J A. Simulation of the cell to plane front transition during directional solidification at high velocity. *J Cryst Growth*, 1999, 200(3): 583—591 [\[DOI\]](#)
- 5 Lan C W, Chang Y C. Efficient adaptive phase field simulation of directional solidification of a binary alloy. *J Cryst Growth*, 2003, 250(1-2): 525—537 [\[DOI\]](#)
- 6 Lan C W, Shih C J, Hsu W T. Long-time scale morphological dynamics near the onset of instability during directional solidification of an alloy. *J Cryst Growth*, 2004, 264(1-3): 379—384 [\[DOI\]](#)
- 7 Lan C W, Shih C J, Lee M H. Quantitative phase field simulation of deep cells in directional solidification of an alloy. *Acta Mater*, 2005, 53(8): 2285—2294 [\[DOI\]](#)
- 8 Yu Y M, Yang G C, Zhao D W, et al. Influence of isothermal approximation on the phase-field simulation of directional growth in undercooled melt. *Chin Phys*, 2003, 12(2): 211—217 [\[DOI\]](#)
- 9 李梅娥, 杨根仓, 周尧和. 二元合金高速定向凝固过程的相场法数值模拟. *物理学报*, 2005, 54(1): 454—459
- 10 Guo J, Li X, Su Y. Phase-field simulation of structure evolution at high growth velocities during directional solidification of $\text{Ti}_{55}\text{Al}_{45}$ alloy. *Intermetallics*, 2005, 13(3-4): 275—279 [\[DOI\]](#)
- 11 Bi Z, Sekerka R F. Phase-field model of solidification of a binary alloy. *Physica A*, 1998, 261(1-2): 95—106 [\[DOI\]](#)
- 12 Bi Z, Sekerka R F. Phase field modeling of shallow cells during directional solidification of a binary alloy. *J Cryst Growth*, 2002, 237-239(1): 138—143 [\[DOI\]](#)
- 13 Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*. 3rd edition. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1989. 117—130