

文章编号: 1004-0609(2005)07-1026-07

二元共晶定向凝固的多相场法数值模拟^①

朱耀产, 杨根仓, 王锦程, 赵达文, 樊建锋
(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 借助于多相场模型, 利用移动盒算法模拟了小 Peclet 数下二元共晶模型合金的定向凝固过程。同时研究了共晶生长层片间距调整机制。模拟结果表明: 当初始层片间距小于最小过冷层片间距时, 层片调整通过两相的竞争生长与层片湮没进行; 相反, 当初始层片间距大于最小过冷理论时, 层尖的形核分叉生长使层片生长趋于稳定; 再现了共晶 1λ 振荡不稳定性生长, 通过分析局部动力学得出 1λ 振荡不稳定性生长原因为溶质再分配与共晶两相的体积调整。

关键词: 多相场法; 定向凝固; 二元共晶

中图分类号: TG 21

文献标识码: A

Multi-phase field simulation of unidirectional solidification for binary eutectic alloys

ZHU Yao-chan, YANG Gen-cang, WANG Jin-cheng, ZHAO Da-wen, FAN Jian-feng
(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The unidirectional solidification process of a binary eutectic model alloy at low Peclet number was simulated by multi-phase field method together with moving box algorithm. The selection mechanism of lamellar spacing was also studied. The simulation results show that, when the initial lamellar spacing is smaller than that under the minimal undercooling theory, to restabilize the lamellae growth, the annihilation of lamellae occurs; on the contrary, new phase at the top of lamellae nucleates. Moreover, the eutectic period-preserving oscillatory instability (1λ oscillatory) is recurred, which results from the solute redistribution and the volume adjustment of two eutectic phases.

Key words: multi-phase field method; unidirectional solidification; binary eutectic

对于一定成分的二元共晶合金, 平衡热力学相图大致确定了共晶相的体积分数, 层片间距成为决定其组织和性能的重要参数。因此深入了解共晶微观组织形成与演化过程, 对于控制共晶合金的凝固过程具有重要的意义。而固/液界面的稳定性, 层片间距选择的动力学规律以及共晶生长内在标度律一直是共晶理论与实验研究的焦点^[1-14]。

基于弥散界面理论的多相场法成功地解决了多相系统自由边界问题所关心的界面形成与演化过程,

成为共晶、包晶、偏晶等多元多相系统($N \geq 3$)凝固过程数值模拟的有力工具^[15-24]。该方法通过序参量定义各体积相的热力学状态与体系自由能, 序参量的渐变表示了一定厚度的相界, 将研究系统视为一个整体, 模型自身包含了毛细和界面动力学效应, 其数值解隐含了界面演化的过程, 避免了尖锐界面模型描述凝固过程实时跟踪固/液界面位置所带来的困难, 为直观研究由界面演化而来的组织形成规律提供了方便。1994 年, 在单相二元合金相场模型

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271057)

收稿日期: 2004-12-22; 修订日期: 2005-05-25

作者简介: 朱耀产(1978-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 朱耀产; 电话: 029-88486067; 传真: 029-88492374; E-mail: zhuyaocan1978@yahoo.com.cn

的基础上, Karma^[15] 首先引入溶度场守恒序参量来区分共晶 α 相和 β 相, 建立了第一个多相场模型。其后, Wheeler 等^[16] 引入新的相场序参量来区分共晶 α 相和 β 相, 建立了包含 2 个相场方程的多相场模型。为了使相场法能够更一般地应用于多元多相系统, Steinbach 等^[17] 提出应用多个相场定义对应系统的每个组成相, 并建立了模拟多晶生长的多相场模型。基于这一概念, Nestler 与 Wheeler^[18] 建立了热力学一致广义共晶多相场模型, 为更一般性地描述多元多相系统相变提供了一个整体的框架, 成为相场法研究的一个热点。这些模型能够定性地再现共晶实验结果。最近, Foch^[24] 从构造系统自由能出发, 以共晶凝固固/液界面为重点, 将单相二元合金薄界面分析应用于多相场模型, 使共晶多相场定量模拟成为可能。

本文作者旨在通过多相场法模拟二元共晶模型合金的定向凝固过程, 直观地再现共晶竞争与互惠动力学生长方式以及层片间距调整机制, 定性地研究共晶层片生长稳定性。

1 多相场模型

为建立二元合金共晶凝固的多相场模型, 引入多相场向量序参量 $\mathbf{p} = (p_1, p_2, p_3)$, p_1 , p_2 和 p_3 分别对应固相 α , β 及液相 L 的局部体积分数, 因此在体系的任何位置 $\sum_i p_i = 1$, $i = \alpha, \beta, L$ 。非热力学一致的 Floch 多相场模型^[24] 适合小 Peclet 数条件下的共晶定向凝固模拟, 其 Ginzburg-Landau 形式的自由能密度为

$$F = 0.5W^2 \sum_i |\vec{\nabla} p_i|^2 + \sum_i p_i^2 (1 - p_i)^2 + \tilde{\lambda} \sum_i g_i(\mathbf{p}) [B_i(T) - \mu_i] \quad (1)$$

$$g_i(\mathbf{p}) = p_i^2 [15(1 - p_i)(1 + p_i - (p_k - p_j)^2) + p_i(9p_i^2 - 5)]/4$$

$$c = (C - C_E)/\Delta C$$

$$\Delta C = C_\beta - C_\alpha$$

$$\mu = c - \sum_i A_i(T) p_i$$

式中 W 为界面厚度参数; $\tilde{\lambda}$ 为溶质场与相场的耦合强度; m_i 为液相线斜率; C_α , C_β 分别为平衡相图上共晶反应时 α 相和 β 相的成分。

式(1)右边第 1 项规定了弥散界面厚度, 第 2 项为共晶三相平衡时三阱势能, 最后一项反映了系统对平衡状态的偏离, 构成了共晶相变热力学驱动

力。Floch 多相场模型从“工程应用”角度^[25] 构造了共晶体系的自由能密度函数, 由此得到的相场模型及其结果体现了相场法作为模拟自由边界问题的一种有力工具。

本文中作者采用理想对称二元共晶模型合金相图, 小 Peclet 数条件下, 在共晶成分处假设共晶液相线与固相线平行, 似乎得不到由相图精确定义的组元熔点, 但是该假设条件下的简化相图依然包含了推导系统动力学方程所需的所有信息^[25], 所以该假设是合理的。反映在多相场模型中, $m_\alpha = -m_\beta$, $A_i = c(C_i)$, $B_i(T) = c_i(T - T_E)/(m_i \Delta C)$, $i = \alpha, \beta$ 。 $B_i(T)$ 体现了界面溶质局部平衡假设。根据自由能密度函数形式, 结合相场动力学表达式(2), 固/液界面演化的热力学驱动力为固液相自由能差, 因此, 一般地选择 $A_L = B_L = 0$ 作为参考。

满足系统自由能单调递减相变热力学条件的相场动力学方程为

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} = - \frac{1}{\tau} \frac{\delta F}{\delta p_i} \bigg|_{p_\alpha + p_\beta + p_L = 1} \quad (2)$$

式中 τ 为相场动力学系数。

溶质场方程根据溶质守恒定律:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \vec{\nabla} \cdot (p_L \vec{\nabla} \mu) \quad (3)$$

式中 D 为液相溶质扩散系数。由于固相扩散系数远小于液相扩散系数 D_L , 假设固相扩散系数 $D_s = 0$ 。方程(2)和(3)构成了各向同性单边 Floch 多相场模型。

2 模拟

2.1 无量纲模型参数

选择毛细长度 d 为空间刻画尺度, 相场动力学系数 τ 为时间刻画尺度, 将模型参数无量纲化, 有利于求解多相场模型。

作者利用薄界面分析^[26] 确定物理参数与相场参数的关系:

$$d_i = a_1 \frac{W}{|A_i| \tilde{\lambda}} \quad i = \alpha, \beta \quad (4)$$

$$\beta_i = a_1 \left| \frac{\tau}{|A_i| \tilde{\lambda} W} - a_2 \frac{|A_i| W}{D} \right| \quad i = \alpha, \beta \quad (5)$$

式中 d_i 为毛细长度; β_i 为界面动力学系数; 常数 $a_1 = \sqrt{2}/3$, $a_2 = 1.175$, 忽略小 Peclet 数凝固条件下的界面动力学效应, $\beta_L = \beta_s = 0$ 。理想对称相图条件

下, α 相和 β 相完全相同, 因此, $d_\alpha = d_\beta$, $A_\alpha = A_\beta$,

$\tau_\alpha = \tau_\beta$ 。

定义溶质特征扩散长度:

$$l_d = \frac{D}{v_p} \quad (6)$$

式中 D 为液相溶质扩散系数; v_p 为试样抽拉速率。

热特征扩散长度:

$$l_T = \frac{|m_i| \Delta c}{G} \quad (7)$$

式中 G 为温度梯度。

本文的所有模拟中, $l_T = 4l_d$, $l_d = 1800d$ 。当给定初始层片间距与 J-H 理论最小过冷层片间距的比值 $\Lambda = \lambda/\lambda_H$, 相场参数 W (既界面厚度参数), 成为惟一可变化的输入参数, 在保证结果收敛的前提下, 本文中选择 $\Lambda W = 64$, 结合等式(4)和(5)确定无量纲物理参数。

定义共晶 Peclet 数:

$$P_{eut} = \frac{\lambda}{2l_d} \quad (8)$$

因此, $P_{eut} \propto \sqrt{\lambda l_d}$, 对于 $\Lambda = 1$, $P_{eut} = 0.064$, 因此所选择的物理参数符合小 Peclet 数下的定向凝固情形。

2.2 计算方法

模拟计算量可以用浮点运算量 N_{FP} 进行估计:

$$N_{FP} = N_{xy} N_t \sim n \frac{\lambda_T^2}{V d^2} \quad (9)$$

式中 N_{xy} 为计算区域网格数, 正比于 λ_T/d^2 ; N_t 为迭代次数, 正比于 l_T/V ; n 为比例系数。利用均匀网格有限差分法离散多相场模型, 空间离散采用二阶中心差分格式, 时间离散采用显式一阶向前欧拉格式, Laplace 算子采用九点格式以最大限度减小网格各向异性的影响。为减少计算量, 本文中采用如下方法:

1) 利用式(2)求解多相场时, 仅对界面区域进行求解。

2) 溶质场方程(3)仅在液相区及固/液界面内求解。

3) 在保证计算结果收敛条件下, 网格尺寸尽量取大, 本文中 $\Delta x = 0.8W$ 。

4) 由于界面朝特定的一个方向运动, 因此应用移动盒算法^[27]可以将固/液界面始终维持在计算区域内, 极大地减少计算区域网格数 N_{xy} , 同时可以避免选用运动坐标难以确立前后边界条件的困难。

3 结果与讨论

典型的共晶定向凝固组织由周期性交替排列的 α 相和 β 相构成, 其生长方向与外界温度场平行, 垂直于固/液界面, 如图 1 所示, 图中白色相为 α 相, 黑色相为 β 相, 由于对称性, 仅考虑一个单位层片间距。随着凝固的进行, α 相固/液界面不断排出溶质原子 B, 其前沿逐渐建立了稳态的富含原子 B 的溶质边界层, 图中表现为 α 相固/液界面前沿暗灰色区域, 同时, β 相固/液界面前沿也逐渐建立了稳态的富含溶剂原子 A 的边界层, 图中表现为 β 相固/液界面前沿亮灰色区域。溶质 B 的横向扩散促进了 β 相的生长, 相应地, 溶剂原子 A 的横向扩散为 α 相的生长提供了有利的环境, 形成了 α 相和 β 相的扩散耦合生长。图 2 所示为共晶固/液界面水平周期性溶质场, 图中位于最上方的曲线 1 距离固/液界面最近。随着距离的增大, 浓度呈指数下降。溶质边界层约等于 0.46λ 与理论分析^[28]得到的特征溶质衰减距离 0.5λ 较为吻合。共晶固/液界面前沿, 由于溶质边界层形成的成分过冷使界面温度低于共晶温度, 这部分温度的降低所获得的驱动力用于维持溶质边界层; 同时, 为了保持界面等温, 曲率效应补偿了成分过冷形成的温度不均匀, 形成了固/液界面的弯曲。

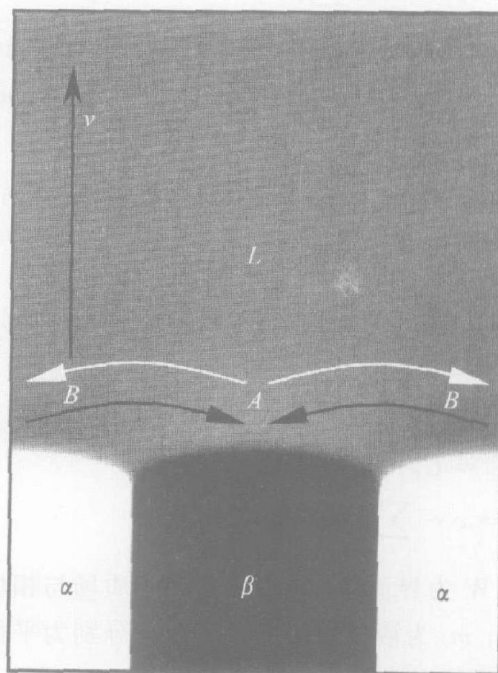


图 1 共晶扩散场

Fig. 1 Eutectic diffusion field

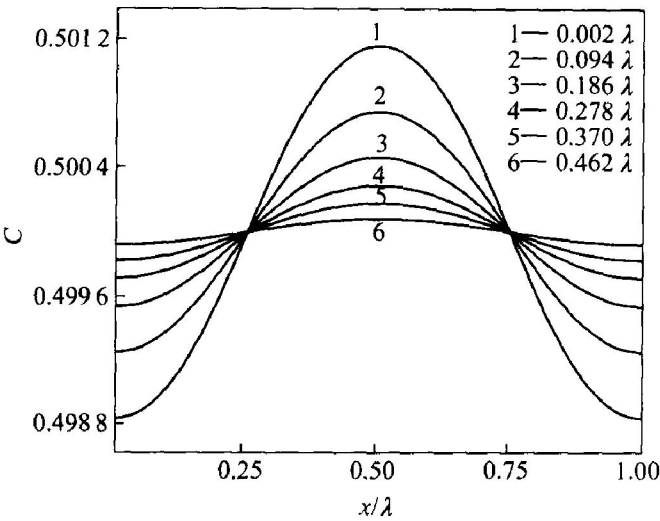


图 2 水平周期性溶质场

Fig. 2 Lateral periodic solute field

3.1 共晶层片间距选择

理论分析^[28]表明, 共晶固/液界面前沿横向溶质梯度使层片间距趋于减小, 毛细作用则使层片间

距趋于增大, 共晶层片间距是两者共同作用的结果。J-H 理论^[1]认为, 共晶层片间距选择应以最小过冷度为标准。在本文的模拟中设置不同的初始层片间距, 通过凝固速度控制共晶生长稳定性, 研究共晶层片间距选择动力学。

首先考虑初始层片间距小于 J-H 理论最小过冷层片间距的情形(如图 3 所示), 当初始层片间距较小时($\lambda=0.632\lambda_H$), 随着凝固的进行, α 相和 β 相的局部动力学因溶质再分配而发生变化, 两相生长速度出现不一致, 靠近计算区域两侧的白色 α 相和黑色 β 相层片均发生倾斜, 黑色 β 相逐渐被 α 相所湮没, 正中间的黑色 β 相最终也逐渐被相邻的白色 α 相所湮没, 层片的重新调整使体积分数保持不变。图 4 所示为 Ginibre 等^[12]在透明共晶合金 $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$ 二维层片生长中发现层片湮没的实验结果。比较可以发现, 模拟结果与实验结果非常吻合。模拟和实验均表明: 当初始层片较小时, 共晶层片间距的调整通过两相的竞争生长和湮没而进行。

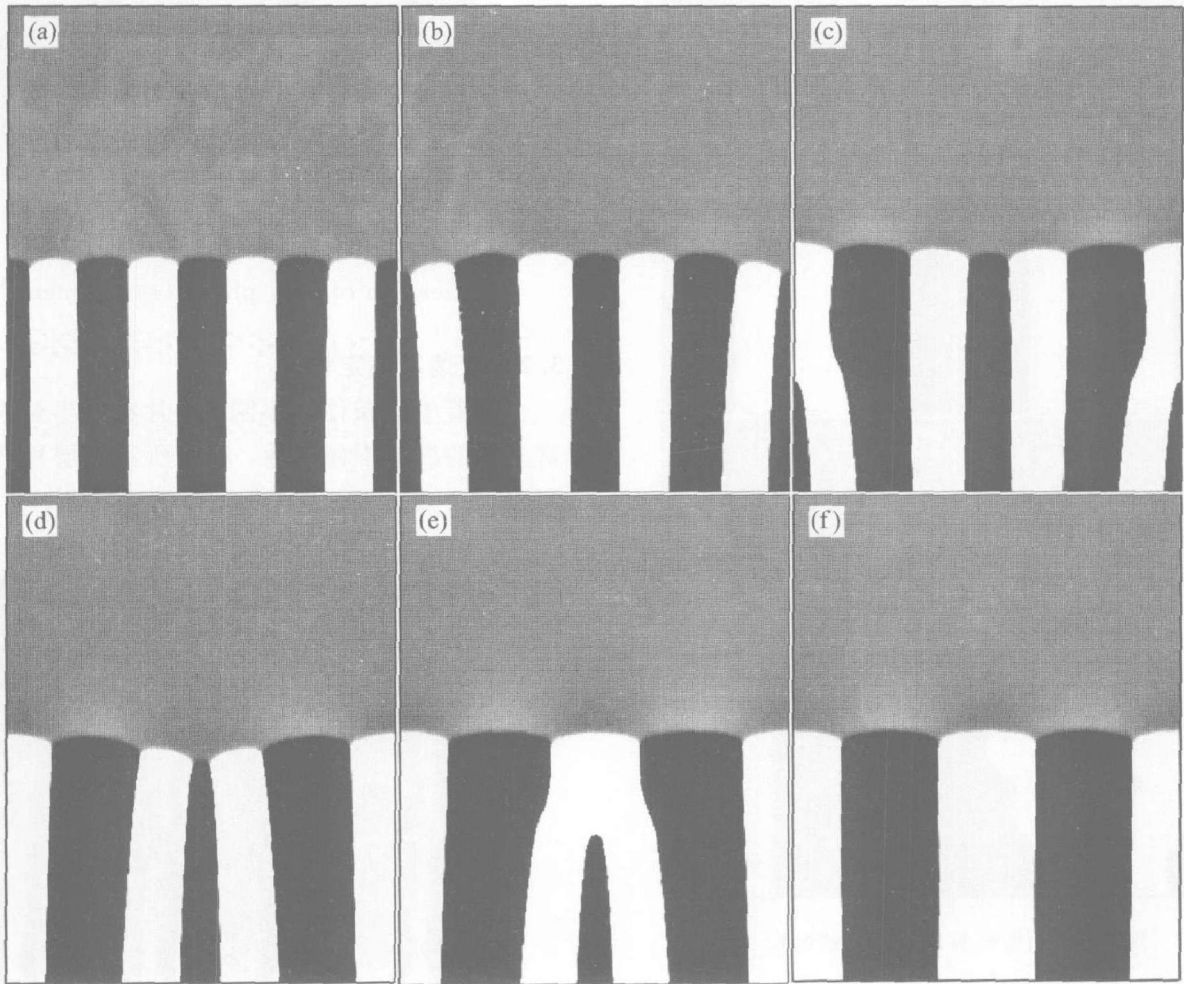
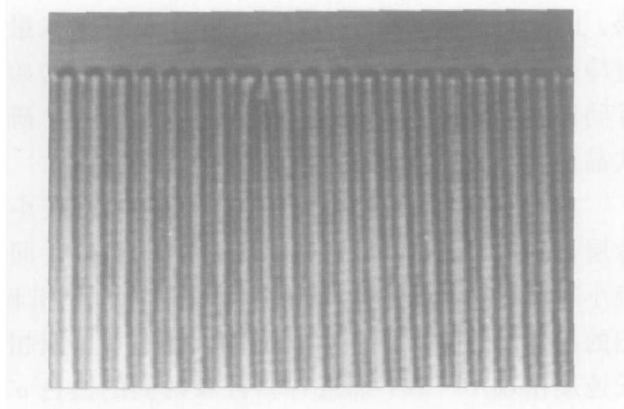


图 3 层片淘汰实现间距调整过程

Fig. 3 Spacing adjustment by lamellae annihilation ($\lambda=0.632$)

(a) $-t=1.2\times10^4$; (b) $-t=1.35\times10^4$; (c) $-t=4\times10^4$; (d) $-t=8.2\times10^4$; (e) $-t=9.6\times10^4$; (f) $-t=1.3\times10^5$

图 4 层片湮没(实验^[12])**Fig. 4** Lamellae annihilation event
(experiment^[12])

相反,当初始层片间距大于 $J-H$ 最小过冷理论值时($\lambda = 2.530 \lambda_H$),共晶层片间距的调整通过层片尖端的形核分叉生长来实现,如图 5 所示。当初

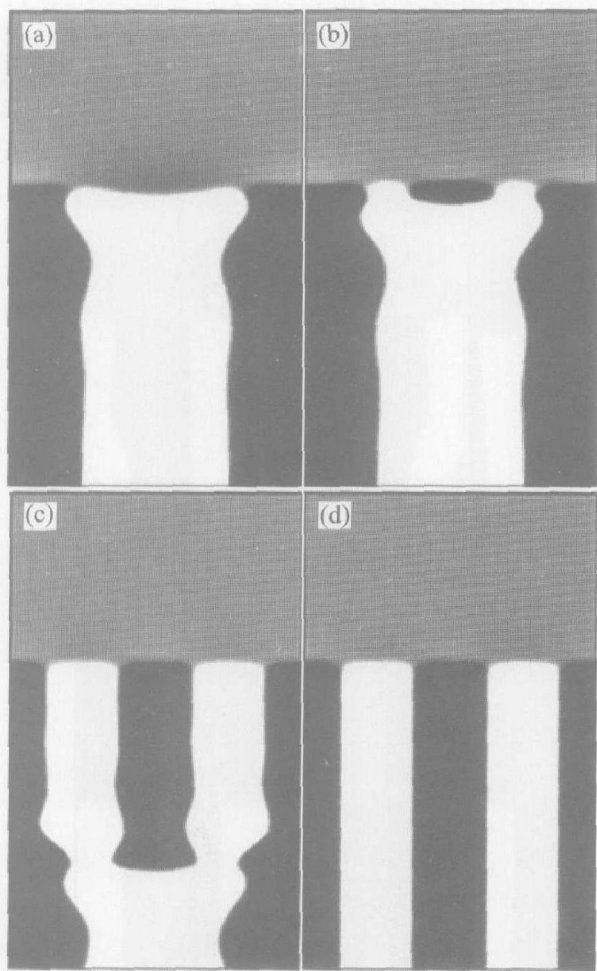
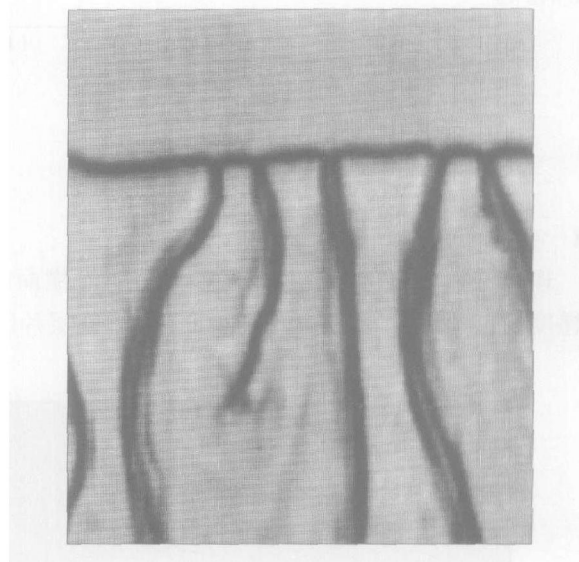


图 5 新相形核实现间距调整过程

Fig. 5 Process of spacing adjustment by
nucleation of new phase ($\Lambda = 2.530$)

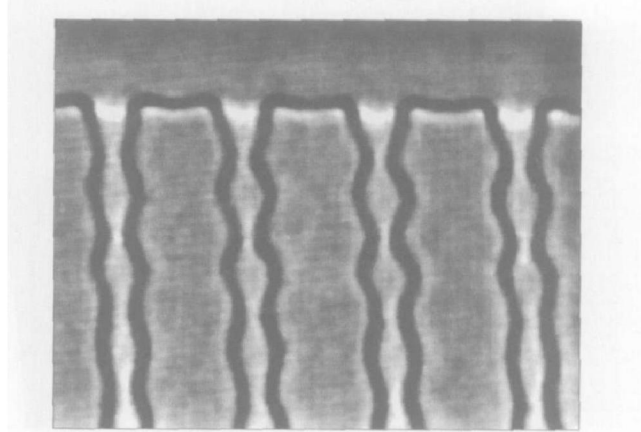
(a) $-t = 6.4 \times 10^3$; (b) $-t = 8.4 \times 10^3$;
(c) $-t = 1.5 \times 10^4$; (d) $-t = 4.3 \times 10^4$

始层片间距较大时,系统对初始条件的反应表现为形核前的失稳,随着凝固的进行,白色 α 相固/液界面前沿富集的溶质原子层由于来不及充分扩散而越趋于富集,不断富集的结果使固/液界面下凹,形成了形核的有利环境,一旦新的层片开始形成,共晶生长恢复稳定。本文中采用人为引入形核核心。图 6 所示为伴随着 2λ 共晶振荡不稳定性^[12]的尖端形核分叉实现层片调整的实验结果^[12]。模拟和实验结果表明,新相的形核生长是层片调整的一种机制。

图 6 层片尖端形核分叉(实验^[12])**Fig. 6** Lamellae branching and
nucleation of new phase (experiment^[12])

3.2 震荡不稳定性

随着生长条件的不同,层片共晶生长表现出丰富多样的振荡不稳定性,图 7 所示为层片共晶生长实验^[12]中常见的 1λ 共晶振荡不稳定性。

图 7 1λ 共晶振荡不稳定性(实验^[12])**Fig. 7** 1λ period-preserving
oscillatory instability (experiment^[12])

定向凝固过程中, 凝固速率或者初始层片间距的改变, 引起共晶两相固/液界面前沿因溶质再分配而形成的溶质富集加剧, 由于溶质场的扰动, 形成 α 和 β 两相固/液界面前沿的横向溶质梯度的差异, 当这种差异足以促使两相生长速度发生变化时, 层片生长失稳, 为了保证 α 和 β 两相总的体积分数不发生变化, 形成了低对称振荡不稳定性生长。图 8 所示为多相场法模拟所得一个周期的 1λ 共晶振荡不稳定性生长。模拟结果表明: 伴随着溶质再分配过程, 出现了 α 相和 β 相交替前突的振荡生长, 这种因为强烈的局部生长动力学而形成的振

荡不稳定性生长的原因是溶质再分配与共晶两相体积调整的结果。与实验结果(图 7) 比较, 两者非常吻合。

4 结论

1) 多相场法模拟结果表明: 当初始层片间距小于 $J-H$ 理论最小过冷层片间距时, 共晶层片间距的调整通过两相的竞争生长和湮没而进行; 相反, 当初始层片间距大于 $J-H$ 最小过冷理论值时, 共晶层片间距的调整通过层片尖端的形核分叉生长来实现。模拟结果与实验结果非常吻合。

2) 多相场法模拟得到了实验中常见的共晶振荡不稳定性, 考察其局部动力学表明, 振荡不稳定性生长的原因为溶质再分配与两相体积调整的共同作用。

REFERENCES

- [1] Jackson K A, Hunt J D. Lamellar and rod eutectic growth[J]. Trans Metal Soc of AIME, 1966, 236: 1129 - 1142.
- [2] Langer J S. Eutectic solidification and marginal stability[J]. Phys Rev Lett, 1980, 44: 1023 - 1026.
- [3] Datye V, Langer J S. Stability of thin lamellar eutectic growth[J]. Phys Rev B, 1981, 24: 4155 - 4169.
- [4] Trivedi R, Magnin P, Kurz W. Theory of eutectic growth under rapid solidification conditions[J]. Acta Metall, 1987, 35: 971 - 983.
- [5] Kassner K, Misbah C. Similarity laws in eutectic growth[J]. Phys Rev Lett, 1991, 66: 445 - 448.
- [6] Kassner K, Misbah C. Growth of lamellar eutectic structures: the axisymmetric state[J]. Phys Rev A, 1991, 44: 6513 - 6532.
- [7] Faivre G, Mergy J. Tilt bifurcation and dynamical selection by tilt domains in thin-film lamellar eutectic growth: experimental evidence of a tilt bifurcation[J]. Phys Rev A, 1992, 45: 7320 - 7329.
- [8] Valance A, Misbah C, Temkin D E, et al. Analytic theory for parity breaking in lamellar eutectic growth[J]. Phys Rev E, 1993, 48: 1924 - 1941.
- [9] Misbah C, Temkin D E. Model for eutectic organization: the purely kinetic regime[J]. Phys Rev E, 1994, 49: 3159 - 3165.
- [10] LIU Jir-cheng, Elliott R. A numerical model for eutectic spacing selection in the $CBr_4-C_2Cl_6$ eutectic system[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 148: 406 -

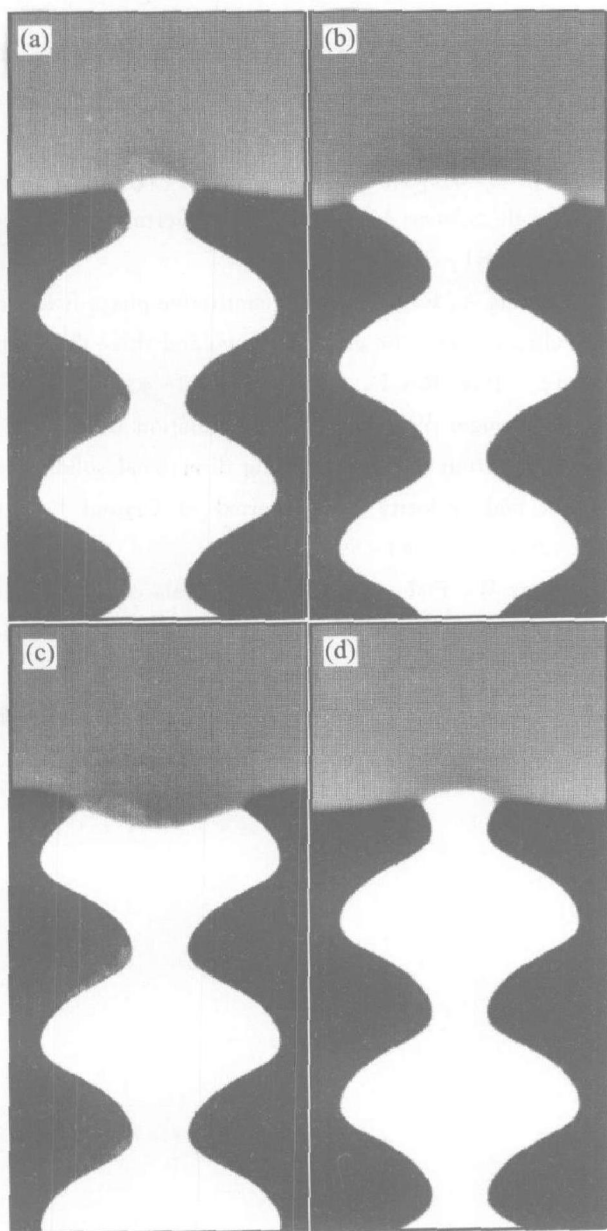


图 8 1λ 共晶振荡不稳定性

Fig. 8 1λ period-preserving oscillatory instability ($\Lambda = 2.499$)

(a) $-t = 4 \times 10^4$; (b) $-t = 4.6 \times 10^4$;
(c) $-t = 5.2 \times 10^4$; (d) $-t = 5.8 \times 10^4$

- 414.
- [11] Kassner K, Misbah C, Baumann R. Eutectic dynamics: a host of new states[J]. *Phys Rev E*, 1995, 51: R2751 - R2754.
- [12] Ginibre M, Akamatsu S, Faivre G. Experimental determination of the stability diagram of a lamellar eutectic growth front[J]. *Phys Rev E*, 1997, 56: 780 - 796.
- [13] Akamatsu S, Bottir-Rousseau S, Faivre G. Experimental evidence for a zig-zag bifurcation in bulk lamellar eutectic growth[J]. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 175701(1) - 175701(4).
- [14] Akamatsu S, Plapp M, Faivre G, et al. Overstability of lamellar eutectic growth below the minimum-undercooling spacing[J]. *Metall Mater Trans A*, 2004, 35A: 1815 - 1828.
- [15] Karma A. Phase field model of eutectic growth[J]. *Phys Rev E*, 1994, 49(3): 2245 - 2250.
- [16] Wheeler A A, McFadden G B, Boettinger W J. Phase-field model of a eutectic alloy[A]. *Proc R Soc [C]*. London, 1996, Ser. A: 452 - 496.
- [17] Steinbach I, Pezzolla F, Nestler B, et al. A phase field concept for multiphase systems[J]. *Physica D*, 1996, 94: 135 - 147.
- [18] Nestler B, Wheeler A A. A multi-phase-field model of eutectic and peritectic alloys numerical simulation of growth structures[J]. *Physica D*, 2000, 138: 114 - 133.
- [19] Schmitz G J, Nestler B. Simulation of phase transitions in multiphase systems: peritectic solidification of (RE)Ba₂Cu₃O_{7-x} superconductors[J]. *Mat Sci and Eng*, 1998, B53: 23 - 27.
- [20] Tiaden J. Phase field simulations of the peritectic solidification of Fe-C[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 198/199: 1275 - 1280.
- [21] Nestler B, Wheeler A A, Ratke L, et al. Phase-field model for solidification of a monotectic alloy with convection[J]. *Physica D*, 2000, 141: 133 - 154.
- [22] Shing Lo T, Karma A, Plapp M. Phase-field modeling of microstructural pattern formation during directional solidification of peritectic alloys without morphological instability[J]. *Phys Rev E*, 2001, 63: 031504(1) - 031504(15).
- [23] Nestler B, Wheeler A A, Garcke H. Modelling of microstructure formation and interface dynamics[J]. *Computational Materials Science*, 2003, 26: 111 - 119.
- [24] Folch R, Plapp M. Toward a quantitative phase-field model of two-phase solidification[J]. *Phys Rev E*, 2003, 68: 010602(1) - 010602(4).
- [25] Emmerich H. *The Diffuse Interface Approach in Materials Science*[M]. Heidelberg, Germany: Springer, 2003. 31 - 53.
- [26] Karma A, Rappel W J. Quantitative phase-field modeling of dendritic growth in two and three dimensions[J]. *Phys Rev E*, 1998, 57: 4323 - 4349.
- [27] Boettinger W, Warren J. Simulation of the cell to plane front transition during directional solidification at high velocity[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 200: 583 - 591.
- [28] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification* (fourth ed)[M]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1998. 93 - 100.

(编辑 杨 兵)