

文章编号: 1004 - 0609(2003)01 - 0147 - 06

枝晶凝固过程溶质再分配的数值模型和快速算法^①

陈福义, 介万奇

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘要: 提出了固熔体合金在枝晶凝固过程中的溶质再分配模型, 模型由扩散微分方程和溶质守恒方程组成, 使用 Crank-Nicholson 有限差分法和 Trapezoid 法则离散控制方程, 导出了一个计算固相内溶质界面浓度的迭代公式, 在 TDMA 算法基础上, 仅用一步迭代, 就可以解出凝固过程中的溶质浓度场。用此算法分析了 Al-4.5Cu 和 Al-1.5Cu-3Zn 等合金的溶质再分配过程, 通过与实验解析解的比较, 发现数值模型和算法是严密内洽的。

关键词: 数值模型; 溶质再分配; 算法

中图分类号: TG 21

文献标识码: A

合金凝固过程中的溶质再分配影响凝固温度范围、枝晶臂的微观偏析、枝晶间的溶质富集速度及共晶含量、枝晶间夹杂物的形成温度和含量等凝固特征, 是决定凝固组织生长和形貌的重要因素。溶质再分配的研究, 在工艺优化和合金组织控制中有着重要的应用, 是凝固技术研究领域中一个十分活跃的分支^[1~3]。

溶质再分配由固液界面上的溶质分凝和溶质扩散控制, 影响因素包括固相扩散、枝晶尖端过冷度、枝晶臂粗化现象、枝晶几何形状效应、液相的不完全混合作用等。其中, 固相扩散的作用最大, 在间隙溶质原子扩散的情况下, 是溶质再分配过程的控制步骤之一。Brody 和 Flemings 第一个提出了有限固相扩散情况下的溶质再分配过程解析模型, Clyne 和 Kurz^[4, 5]通过一个假设的固相溶质分布参数, 改进了这个模型, 可在固相完全扩散情况下还原为经典杠杆定律, 在固相无扩散情况下还原为 Scheil 方程。JIE 等^[6~8]也提出了一些解析公式, 并已应用于晶体生长技术中。

为了考虑枝晶尖端过冷度等其它因素的影响, 同时耦合多元相平衡计算, 复杂的数值模型得到很大的发展, 相应的软件也成功地商业化。这些数值解虽然具有非常好的性能, 但算法非常复杂, 计算效率低, 与相图计算和宏观模拟耦合, 完成一次实际凝固模拟所用的时间很长, 甚至达到了不现实的地步(如数周)^[9~11]。提高计算效率是数值模拟的

主要问题之一。Roosz^[12]等将溶质守恒方程离散后加入扩散方程的系数矩阵中来提高计算效率, 但新的系数矩阵没有对角线对称性。Poirier^[13]等使用 Newton-Raphson 法处理溶质守恒方程, 需要多次循环才能达到合理的准确性。

本文作者利用 Crank-Nicholson 有限差分法离散扩散微分方程, Trapezoid 法则离散溶质守恒方程, 引入一个“虚拟固液界面”边界条件, 推出了一个新的迭代公式, 加入系统资源占用少的 TMDA (Tri Diagonal Matrix Algorithm) 算法中, 非常有利于编程。理论上, 仅用一步迭代就可以收敛, 极大地提高了计算效率, 并可用于处理多元合金的凝固过程。

1 溶质再分配模型

1.1 控制方程

实用的商业合金多数为固溶体合金, 凝固时形成枝晶结构, 凝固组织中约 95% 的体积由二次枝晶臂组成, 固溶体合金的枝晶凝固过程可用图 1 所示的体积元来表示。图 1 所示的体积元可以代表的区域是合金固液糊状区内不断凝固的枝晶臂, d 代表二次枝晶间距 (10~100 μm), 同时, 也可以代表一个宏观范围 (10~100 mm) 上的定向凝固的晶体。体积元中假设液相浓度 C_L 在凝固过程中是近似均匀的。这个条件在枝晶凝固速度 v 比较慢 ($v < 1 \text{ mm/s}$), 液相扩散系数 D_L 比较大, 边界层 D_L/v

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G2000067202-1)

作者简介: 陈福义 (1966-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 陈福义, 博士, 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072;

电话: 029-3791405; E-mail: fuyichen@yahoo.com

收稿日期: 2002-04-01; 修订日期: 2002-05-27

»1时,可以达到;在大的体系中,液相内的对流

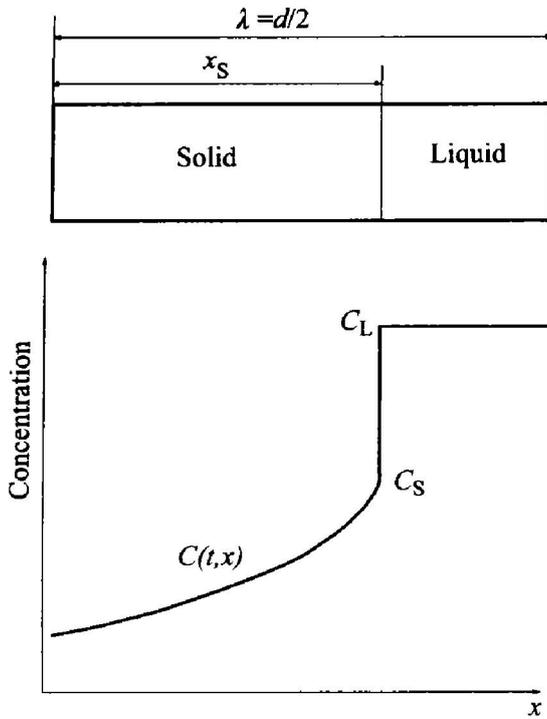


图1 模型所用的控制元和浓度分布

Fig. 1 Control volume and concentration distribution in numerical model

作用可以维持这个条件成立。

模型所用的基本假设还包括:

- 1) 凝固过程中体积元平均成分不变,体系是封闭的。
- 2) 固液界面局部平衡。
- 3) 与凝固温度间隔相比,固相形核前的过冷度可以忽略。
- 4) 枝晶粗化的影响可以忽略。

使用这些假设,固相溶质传输控制方程为 Fick 扩散微分方程,即

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C(t, x)}{\partial x^2} \quad (0 \leq x \leq x_s) \quad (1)$$

式中 $C(t, x)$ 为时刻 t 位置 x 处的溶质浓度, D_s 为固相的扩散系数, x_s 为固液界面的位置。

封闭体系的溶质守恒方程可以表示为

$$\overline{C}_s f_s + C_L(1 - f_s) = C_0 \quad (2)$$

式中 C_0 为熔体初始浓度, \overline{C}_s 和 C_L 分别为固相平均浓度和液相浓度, f_s 为固相分数。

1.2 边界条件

扩散微分方程在 $x = 0$ 处为无传质通量边界条件,即

$$\frac{\partial C(t, x)}{\partial x} = 0 \quad (x = 0) \quad (3)$$

在 $x = x_s$ 处为常浓度边界条件:

$$C(t, x) = kC_L \quad (x = x_s) \quad (4)$$

式中 k 为溶质分配系数,按照假设2, k 为常数。

2 数值算法

2.1 空间和时间域的离散

在合金凝固过程中,凝固速度可以表示为固液界面位置 $x_s(t)$ 和时间 t 的函数 $f(t)$, 自由凝固时可以用下面的抛物线关系来表示:

$$x_s(t) = \lambda \sqrt{k/t_f} \quad (5)$$

式中 λ 是二次枝晶间距, t_f 是局部凝固时间。对于其它凝固方式,要相应地改变公式(5)的形式。

以公式(5)为基础,采用变化时间步长法离散时间和空间域,保证每一时间步长固液界面移动一个空间步长。本模型所用有限差分节点和时域如图2所示,曲线表示固液界面位置随时间的变化,曲线上的节点处于固液界面上,右侧节点处在液相中,左侧节点处在固相中。

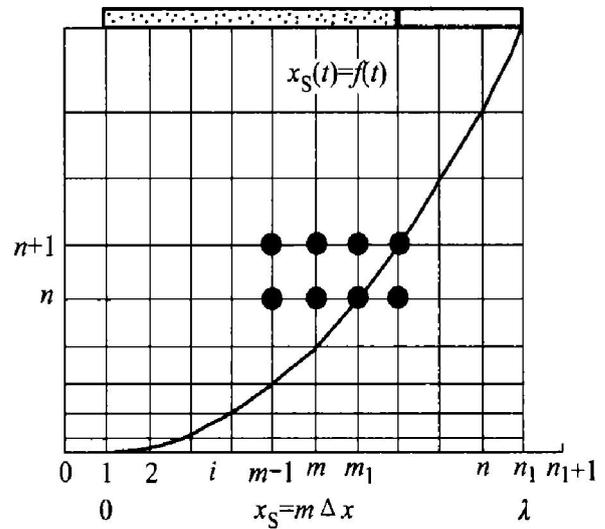


图2 凝固模型的有限差分节点及和时域的关系

Fig. 2 FDM grid and time domain in solidification model

x 方向上在 0 和 λ 之间有 n 个均匀的间距为 Δx 的单元,总共有 n_1 个节点 ($n_1 = n + 1$), 网格节点从 $x = 0$ 处开始标记,依次为 1, 2, ..., i , ..., n_1 . $i = 0$ 和 $i = n_1 + 1$ 节点是虚拟节点。图2上方灰色条表示在 $n + 1$ 时刻固液界面处 $m_1 + 1$ 节点上,按照公式(5),前一时层 n 时刻,固液界面在 m_1 节点上,界面位置 x_s 为 $m \Delta x$ 。

第 i 个网格点的固相分数 $f_{s, i}$ 是

$$f_{s, i} = \frac{i-1}{n} \quad (6)$$

在 f_s 和 x 坐标上度量得到的均匀间距分别为

$$\Delta f_{s, i} = \frac{1}{n} \quad (7)$$

$$\Delta x = \lambda \Delta f_s = \frac{\lambda}{n} \quad (8)$$

如图 2 所示, 固液界面从 m_1 节点到 m_1+1 节点, 移动了 Δx 距离, 如果用 t_{m_1} 代表界面到达第 m_1 个节点的时刻, 则抛物线生长过程中, 界面移动到 m_1+1 节点所经历的时间 Δt_{m_1} 为

$$\Delta r_{m_1} = t_f \frac{2m_1 - 1}{n^2} \quad (m_1 = 1, 2, \dots, n_1) \quad (9)$$

2.2 控制方程的离散

本模型中使用 Crank-Nicholson 隐式差分方法处理 Fick 扩散微分方程, 如果用 C_p^0 代表固相在 i 节点 n 时层、坐标为 $((i-1)\Delta x, t_n)$ 处的浓度, C_p 表示在 i 节点 $n+1$ 时层的浓度, 则方程(1)的差分形式为

$$a_w C_w + a_p C_p + a_e C_e = a_n \quad (p = 1, 2, \dots, n_1) \quad (10)$$

$$a_w = -r, \quad a_p = 2 + 2r, \quad a_e = -r \quad (11)$$

$$a_n = r C_w^0 + (2 - 2r) C_p^0 + r C_e^0 \quad (12)$$

式中 a 为系数, 下标 w, e 分别代表 p 节点左右两侧节点。当固液界面以方程(5)所示的规律移动, 处在 m_1 节点时, $r = r_{m_1}$ 可表示为

$$r_{m_1} = \frac{D_s \Delta t_{m_1}}{(\Delta x)^2} = D_s \frac{t_f}{\lambda} (2m_1 - 1) = \alpha (2m_1 - 1) \quad (13)$$

式中 D_s 为固体内溶质的扩散系数, α 为扩散傅里叶准数。

当固液界面处于图 2 所示 m_1 节点 n 时层时, 溶质守恒方程(2)可以用 Trapezoid 法则来离散, 其离散形式为

$$\left[\frac{1}{2} (C_{i+1}^0 + C_{m_1}^0) + \sum_{k=2}^m C_k^0 \right] \cdot f_{s, m_1+1} + (1 - f_{s, m_1}) \frac{C_{m_1}^0}{k} = C_0 \quad (14)$$

方程(14)中引入了边界条件方程(4)。

2.3 界面浓度的迭代公式

为了使方程(10)~(13)所组成的线性方程组封闭, 可以使用 TDMA 算法求解, 还必须在固相两侧施加边界条件。

在 TDMA 算法中, 方程(3)可以使用作为绝热边界条件直接处理, 但为了求固液界面在 $n+1$ 时刻 m_1+1 处的浓度 C_{m_1+1} , 必须假设在 n 时刻固液界面也处在 m_1+1 处, 则线性方程组封闭的另一边界条件为: “虚拟界面”处 n 时刻浓度 $C_{m_1+1}^0$, 需

要指出的是, n 时刻“物理界面”在 m_1 节点。

如图 2 所示, $C_{m_1+1}^0$ 用 n 时层相邻的 3 个点以抛物线差值公式来求出:

$$C_{m_1+1}^0 = 3C_{m_1}^0 - 3C_{m_1-1}^0 + C_{m_1-2}^0 \quad (15)$$

这样, 使用 $C_{m_1-1}^0, C_{m_1}^0$ 和 $C_{m_1+1}^0$ 作为 C_w^0, C_p^0 和 C_e^0 , 按照方程(10)~(13)就可以确定 $n+1$ 时层同一节点上的浓度, 得到一个初始值 $C_{m_1+1, ini}$, 使用这个初始的 $C_{m_1+1, ini}$ 值可以建立组成一个估计真实界面浓度 C_{m_1+1} 的迭代公式, 并由下式来表示:

$$C_{m_1+1} = C_{m_1+1, ini} + \Delta C_{m_1+1} \quad (16)$$

方程(16)中, ΔC_{m_1+1} 为迭代误差, 可以使用溶质质量守恒方程(14)来确定, 方法如下:

1) 将 $C_{m_1+1, ini}$ 代入方程(14)的左边, 得到 $C_{0, ini}$ 值。

2) 将 C_{m_1+1} 代入方程(14)的左边, 由于 C_{m_1+1} 是真实界面浓度, 满足溶质守恒方程, 可得到 C_0 值。

3) 将 $C_{0, ini}$ 和 C_0 代入迭代公式(16), 可得到如下误差计算公式:

$$\Delta C_{m_1+1} = (C_0 - C_{0, ini}) / [1/n + (1 - m/n)/k] \quad (17)$$

式中 n, m 为节点号(见图 2), k 为平衡分配系数, $C_0, C_{0, ini}$ 为确定值。如不考虑计算截断误差, 一步迭代就可以使迭代误差 ΔC_{m_1+1} 小于计算机最小值(如 $1.0E-20$)。

2.4 初始条件

计算时, 界面初始位置 m_1 可设定为 3, 初始固相内的浓度由平衡凝固下的界面浓度 C_S^* 的杠杆定律公式来确定。

2.5 流程图

将固液界面浓度迭代公式(16)、(17)加入 TDMA 算法中可采用图 3 所示的流程。

计算过程为: 由方程(15)计算出 $C_{m_1+1}^0$ 的值, 和其它同时层的值一起输入由方程(10)~(13)组成的 TDMA 算法程序中, 得到一个下一时层的 $C_{m_1+1, ini}$ 的值, 代入由方程(14)、(16)和(17)组成的 ΔC_{m_1+1} 计算子程序。如 ΔC_{m_1+1} 小于设定值, 则得到真实的界面浓度 C_{m_1+1} , 继续进行下一时层的计算; 如 ΔC_{m_1+1} 大于设定值, 将 $C_{m_1+1, ini}$ 赋给 $C_{m_1+1}^0$, 在同一时层内重新计算。

将以上数值模型使用 C/C++ 语言和双精度数

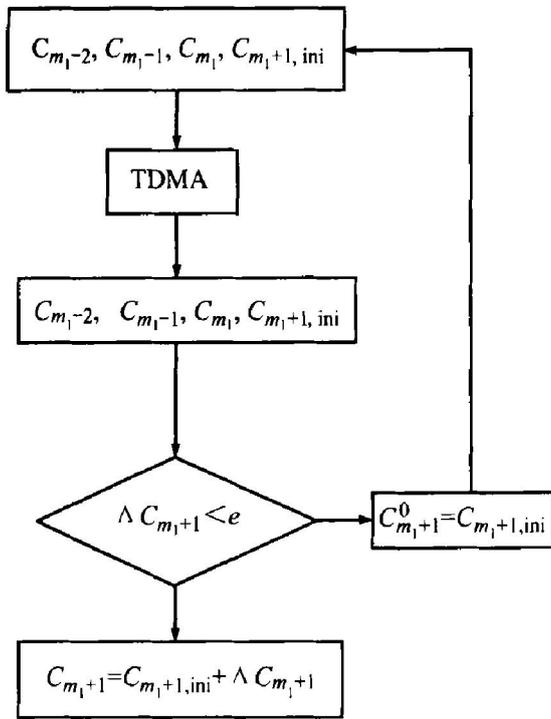


图3 固液界面浓度计算流程图

Fig. 3 Flow chart of calculation of solid liquid interface concentration

据编入程序, m_1 取 100 个节点的典型值时, 在外频为 100 MHz 低端 PC 上, 一个二元合金的溶质再分配计算可以在几分钟内完成。

3 数值计算结果和讨论

3.1 数值模型的验证

长期以来的凝固研究^[4, 5, 14]发现, 在以 Al-Cu 合金为代表的有色合金中的取代型溶质原子体系里, 凝固过程中固相扩散对溶质再分配的作用很小; 而在以 Fe-C 合金为代表的间隙型溶质原子体系中, 凝固时 C 原子的扩散非常快, 可以达到平衡状态。为了验证数值模型的准确性, 计算了这两个典型体系的溶质再分配, 所用部分合金热物理性质数据如表 1 所示。由于实际凝固过程中固体分数 f_s 接近 1 时, 合金由单相凝固方式转向共晶凝固方式, 数值计算时取固体分数 $f_s = 0.95$ 时的结果分别与 Clyne-Kurz, Scheil 和 Level 分析解进行比较。

图 4 所示是 Al-Cu 合金溶质再分配的计算结果, 有限差分(FDM)计算出的固相内的溶质分布 C_s 、固液界面浓度 C^* 和 Scheil 方程结果重合, 与

表 1 合金热物理性质数据^[4, 5, 14]

Table 1 Thermophysical data^[4, 5, 14]

| Alloy | k | $Ds / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | t / s | α |
|--------------------|------|--|----------------|----------|
| Cu in α -Al | 0.17 | 1.4×10^{-9} | 10 | 160 |
| C in δ -Fe | 0.20 | 6.4×10^{-4} | 23.8 | 160 |
| Cu in Al1.5Cu3.0Zn | 0.40 | 1.4×10^{-9} | 10 | 160 |

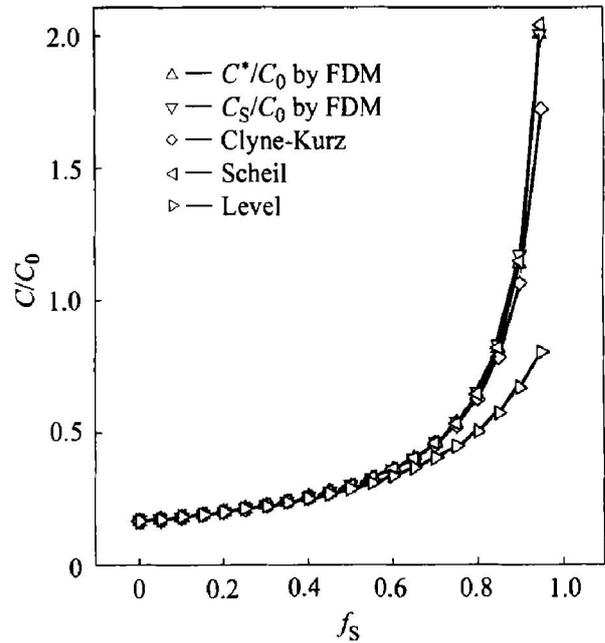


图 4 Al-Cu 合金 $f_s = 0.95$ 时固相内溶质浓度 C_s 和界面浓度 C^*

Fig. 4 Segregation profile and interface

concentration in solid of Al-Cu alloy at $f_s = 0.95$

Clyne-Kurz 的结果也很接近, 和取代型溶质原子的溶质再分配实验规律一致。

图 5 所示是 Fe-C 合金溶质再分配的计算结果, 有限差分(FDM)计算出的固液界面浓度 C^* 和 Level 定律结果重合, 在相当大的固相范围内, 固相溶质分布 C_s 几乎没有浓度梯度存在, 和间隙型溶质原子的溶质再分配实验规律一致。

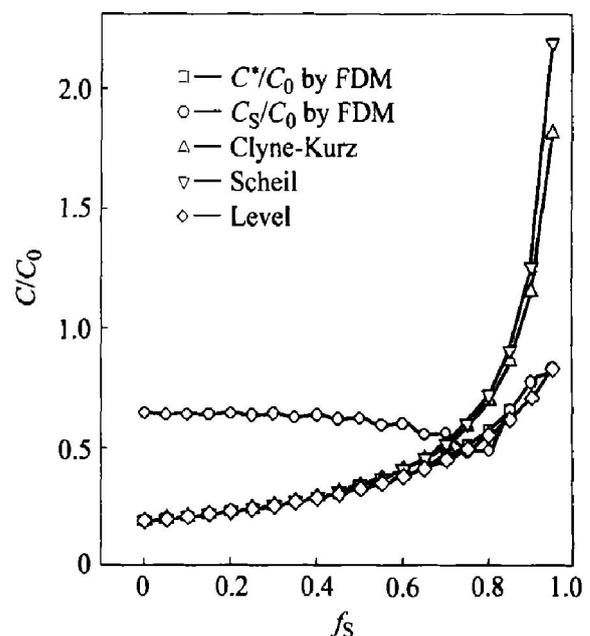


图 5 Fe-C 合金 $f_s = 0.95$ 时固相内溶质浓度 C_s 和界面浓度 C^*

Fig. 5 Segregation profile and interface concentration in solid of Fe-C alloy at $f_s = 0.95$

3.2 合金热物理性质变化的影响

在局部凝固时间 $t_f = 23.8$ s, 溶质扩散准数 $\alpha = 160$ 的常见凝固条件下, 计算了各种固相扩散常数 D 和固液分凝系数 k 下固相内的溶质分布 C_S 和固液界面浓度 C^* 。计算结果如图 6、图 7 所示。

可以发现此数值模型对合金热物理性质的变化有非常好的适应性能, 同时可以看出, 分凝系数一

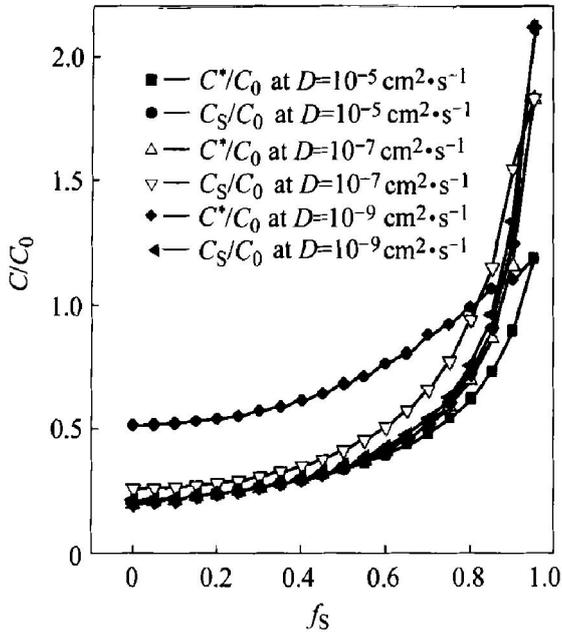


图 6 不同 D 值时的固相溶质浓度 C_S 和界面浓度 C^*

Fig. 6 Segregation profile and interface concentration under various D values at $k = 0.2$

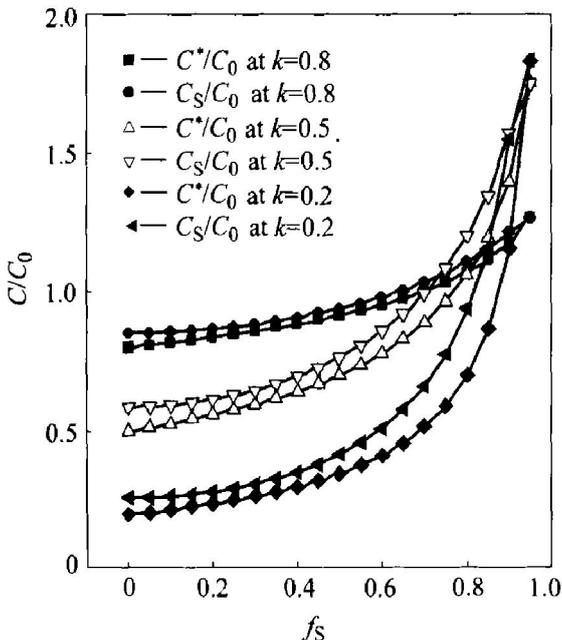


图 7 不同 k 值时的固相溶质浓度 C_S 和界面浓度 C^*

Fig. 7 Segregation profile and interface concentration under various k values at $D = 6.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

定时, 随着固相扩散常数 D 越来越小, C_S 和 C^* 差异也越来越小; 固相扩散常数一定时, 分凝系数增加, 固相内的溶质分布越来越均匀。

3.3 三元合金中的应用

在多元有色合金体系中, 由于固相扩散系数的数量级很小, 对溶质再分配的贡献不大, 多元合金溶质相互作用对溶质再分配的影响主要表现在固液分凝系数对溶质再分配的贡献, 如果实验测定了多元合金溶质分凝系数, 便可以使用本数值模型来研究多元合金的溶质再分配。如表 1 所示, 使用 LMC 定向凝固淬火技术^[15] 测量了 Cu 在 Al-1.5Cu-3.0Zn 合金中的溶质分凝系数为 0.4, 其溶质再分配的计算结果如图 8 所示。

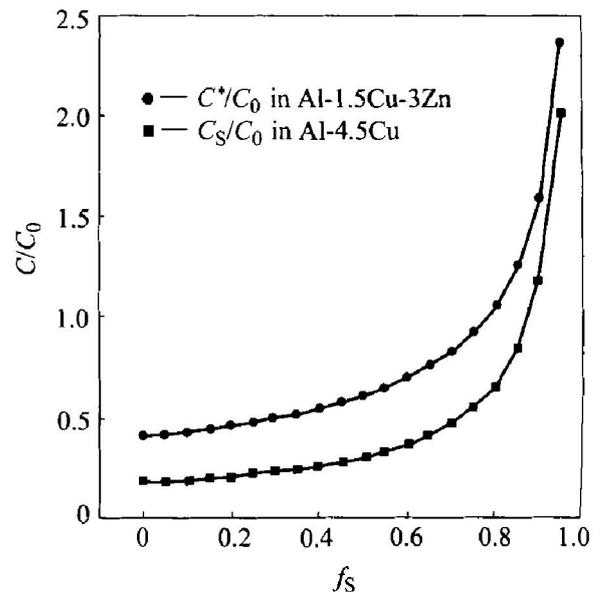


图 8 Al-1.5Cu-3.0Zn 和 Al-4.5Cu 合金固相中的 Cu 溶质浓度 C_S

Fig. 8 Segregation profile of Cu in Al-1.5Cu-3.0Zn and Al-4.5Cu alloy

4 结论

成功地使用 Crank-Nicholson 有限差分法研究了固熔体合金在枝晶凝固过程中的溶质再分配, 固相内溶质界面浓度的迭代公式和 TDMA 算法可以快速准确地解出凝固过程中的溶质浓度场, 结合实验测定的溶质分凝系数, 使用本数值模型可以研究多元合金的溶质再分配。

REFERENCES

[1] Kraft T, Chang Y A. Predicting microstructure and microsegregation in multicomponent alloy [J]. JOM,

- 1997, 49(12): 20 - 28.
- [2] Nastac L. Analytical modeling of solute redistribution during the initial unsteady unidirectional solidification of binary dilute alloys [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 193: 271 - 284.
- [3] Voller V R. A semi-analytical model of micro segregation in a binary alloy [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 197: 325 - 332.
- [4] Clyne T W, Kurz W. Solute redistribution during solidification with rapid solid state diffusion [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1981, 12A: 965 - 971.
- [5] Clyne T W, Wolf M, Kurz W. The effect of melt composition on solidification cracking of steel, with particular reference to continuous casting [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1982, 13B: 259 - 265.
- [6] JIE W. The shift of the growth interface during the Bridgman process due to the solute redistribution [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2000, 219: 379 - 384.
- [7] JIE W, LI Y J, LIU X H. Solute redistribution during the accelerated crucible rotation Bridgman growth of $Hg_{1-x}Mn_xTe$ [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 205: 510 - 514.
- [8] JIE W, MA D. Solute redistribution and growth velocity response in directional solidification process [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 169: 170 - 174.
- [9] Combeau H, Drezet J M, Mo A, et al. Modeling of microsegregation in macro-segregation computation [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27A: 2314 - 2327.
- [10] Voller V R. A numerical scheme for solidification of an alloy [J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1998, 37(3-4): 169 - 177.
- [11] Kraft T, Rettenmayr M, Exner H E. An extended numerical procedure for predicting microstructure and microsegregation of multicomponent alloys [J]. *Modeling Simul Mater Sci Eng*, 1996, 4: 161 - 177.
- [12] Roosz A, Gacsi Z, Fuchs G. Solute redistribution during solidification and homogenization of binary solid solution [J]. *Acta Metal*, 1984, 32(10): 1745 - 1754.
- [13] Ganesan S, Poirier D R. Solute redistribution in dendritic solidification with diffusion in the solid [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1989, 97: 851 - 859.
- [14] Snugovsky L, Major J F, Perovic D D, et al. Silicon segregation in aluminium casting alloys [J]. *Materials Science and Technology*, 2000, 16: 125 - 129.
- [15] 陈福义, 介万奇. LMC 定向凝固淬火技术研究 Al-1.5Cu-3Zn 合金的成分偏析 [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(Al Special): 85 - 89.
- CHEN Fu-yi, JIE Wan-qi. Segregation in Al-1.5Cu-3Zn alloy by LMC directional solidification and quenching technology [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metal*, 2002, 12(Al Special): 85 - 89.

Numerical model and rapid algorithm of solute redistribution in dendritic solidification

CHEN Fu-yi, JIE Wan-qi

(State Key Laboratory for Solidification Process, Northwestern Polytechnic University,
Xi'an 710072, China)

Abstract: Solute redistribution is controlled by solute partition and solute diffusion during dendritic solidification of the solid solution alloy and is described by solute diffusion differential equation and species conserve equation. The Crank Nicholson finite difference scheme and the trapezoid law were used to solve these equations; a new iteration equation was derived to calculate the solute concentration at the solid and liquid interface. The solute concentration field during solidification was calculated on TDMA-based rapid algorithm. The solute redistribution of Al-1.5Cu and Al-1.5Cu-3Zn alloys was analyzed by the algorithm and compared with the results of analytical formula, and it is proved that the numerical model is efficient and consistent.

Key words: numerical model; solute redistribution; algorithm

(编辑 袁赛前)