

文章编号:1004-793X(2003)01-0008-05

连续冷却快速凝固过程中相组成的计算模型

巴发海¹, 宋巧玲², 沈宁福³

(1. 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080;
2. 郑州测绘学校基础教学部; 3. 郑州大学材料研究中心, 河南 郑州 450002)

【摘要】 基于平面流铸快速凝固过程的牛顿冷却方式假定和过冷熔体中的枝晶生长理论, 提出了凝固相重量分数计算的物理模型和数学计算方法。该模型可对快速凝固过程不同相的过冷度、晶体的生长速度以及最终的相组成进行半定量的计算和预测。 $\text{Ni}_{31}\text{Al}_{68}$ 合金条带的快速凝固过程的计算结果和试验测定数据有较好的吻合。

【关键词】 快速凝固; 数值模拟; 相组成

中图分类号: TG113.12, TG244

文献标识码: A

Numerical Model of Phases Composition in Rapidly Solidified Processing

BA Fa-hai¹, SONG Qiao-ling², SHEN Ning-fu³

(1. Laboratory for Nonlinear Mechanics of Continuous Media, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Zhengzhou Mapping School, Zhengzhou 450052, P. R. China;
3. Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

【Abstract】 Based on Newton heat transfer model in the interface and dendrite growth theory in undercooled melt, the physical and mathematical model for calculation weight fraction of solidified phases was proposed. The method can be used to predict the undercooling, growth velocity and weight fraction of phases in rapidly solidified processing in semiquantitatively. The numerical simulation results for $\text{Ni}_{31}\text{Al}_{68}$ alloy ribbons agreed with the experiments analyses satisfactorily.

【Key words】 rapid solidification; numerical simulation; phases composition

1 引言

平面流铸是生产和制造具有介稳结构和细晶粒度材料以及改善合金性能的一种非常有效的手段。通过控制快速凝固过程参数实现对材料最终组织结构和性能的控制, 在未来新材料开发和改善合金性能的研究中极具发展前景。快速凝固过程的数值模拟研究国内外已有较多的相关报道, 这些研究工作重点描述了快速凝固过程的热流特征和生长速度^[1-3]。最近, 对快速凝固条带的最终显微组织形态的数值模拟研究也取得了进展^[4], 但对具有连续冷却多阶段凝固(如 Ni-Al)合金的快速凝固过程及其最终相构成的定量化数值模拟研究还未见这方面的报道。本文基于牛顿传热和过冷熔体中的枝晶生长理论, 提出了快速凝固过程体

积(重量)分数的计算模型, 并对制备的 $\text{Ni}_{31}\text{Al}_{68}$ 合金条带的最终相组成进行了计算。

2 条带凝固过程传热

一般而言, 平面流铸条件下急冷条带凝固过程中的传热可简化为沿厚度方向的一维单向传热。根据 hd/λ 准则, 一般条带凝固过程中接触界面的冷却通常属于靠近牛顿冷却方式的中间冷却方式。作为一种合理的简化, 这里忽略熔体内的温度梯度, 视整个凝固过程处于牛顿冷却方式。于是, 一维传热微分方程就可用只有一个节点(微元体)的差分方程来表示^[5]。

$$T^{n+1} = \frac{h \cdot \Delta t}{\rho \cdot C_p \cdot d} \cdot T_c + \left(1 - \frac{h \cdot \Delta t}{\rho \cdot C_p \cdot d}\right) \cdot T^n + \Delta T \quad (1)$$

收稿日期: 2002-06-22; 修订日期: 2002-09-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59771033)

作者简介: 巴发海(1969-), 男, 博士; 宋巧玲(1964-), 女, 郑州测绘学校讲师。

式中 h ——界面传热系数; T_s ——衬底铜辊的温度; T^{p+1} —— $p+1$ 时刻节点的温度; T^p —— p 时刻节点的温度; Δt ——时间步长; d ——条带厚度; ρ ——熔体密度; C_p ——比热容(假定液固相相同); ΔT ——节点在 Δt 时间内由于潜热释放导致熔体温度的升高。

$$\Delta T = \Delta V \cdot \Delta H_f / C_p \quad (2)$$

式中 ΔH_f ——结晶潜热; ΔV ——在时间 Δt 内,固相体积分数的增量

利用(1)式就可计算出条带凝固过程中节点任一时刻的温度。

边界条件: $t=0$, 节点内的熔体温度 $T^0 =$ 合金的喷射温度; 在任意时刻 t , 铜轮表面温度 $T_s = 298\text{K}$ 。

3 过冷熔体中晶体的生长速度

3.1 起始过冷度计算

连续冷却条件下的起始过冷度表征了开始引发晶体生长(液/固相变)的最大过冷度,此时晶体具有最大的生长速度。最大过冷度 ΔT_{max} 可表示为:

$$\Delta T_{max} = T_l - T_n \quad (3)$$

T_n ——起始形核温度; T_l ——液相线温度。

在连续冷却过程中,若到某一温度 T_n 时, j 相所形成晶核总体积达到液相总体积(这里的液相体积指的是整个微元体内的液相体积,不包括已形成的固相)的 10^{-6} 时,即认为该温度 T_n 就是 j 相的起始形核温度。

从 T_l 到 T_n 的连续冷却过程中晶核总体积(V_n)可编程计算:

$$V_n = \sum_{r=r_0}^{r=T_n} \left[Nt \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi (r^*)^3 f(\theta) \right] \quad (4)$$

式中

$$r^* = \sqrt{\frac{4\alpha^3}{Rg \cdot \sigma_{ls}} \cdot \frac{\Delta S_m}{\Delta T_r \cdot T_r} \cdot K_B T} \quad (5)$$

$$Nt = J_s \left[\Delta t - \frac{1}{5} \frac{\pi^2 t_n}{6} - \frac{2}{5} t_n \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \cdot \exp(-5m^2 \Delta t / t_n) \right] \quad (6)$$

$$J_s = \frac{N \cdot d_n^2 \cdot X_{l,eff} (1 - \cos\theta) D_{ls} \cdot \sigma_m^{1/2}}{a_0^4 \sqrt{f(\theta) RgT}} \cdot \exp\left[-\frac{16\pi\alpha^3 f(\theta)}{3Rg} \cdot \frac{\Delta S_m}{\Delta T_r T_r} \right] \quad (7)$$

$$t_n = \frac{7.2 Rg \cdot f(\theta)}{1 - \cos\theta} \cdot \frac{a_0^4}{d_n^2 \cdot X_{l,eff}} \cdot \frac{T_r}{D_{ls} \cdot \Delta S_m \cdot \Delta T_r} \quad (8)$$

(4)~(8)式中: θ ——润湿角, $f(\theta) = 1/4 \cdot (2 - 3 \cdot \cos\theta + \cos^3\theta)$; Nt —— Δt 时间内的形核数; J_s ——稳态形核率; t_n ——瞬态形核孕育期; α ——结构因子; σ_{ls} ——单位面积的固液界面能; σ_m ——摩尔界面能; Rg ——气体常数;

ΔS_m ——摩尔熔化焓; $T_r = T/T_m$, T ——熔体温度(由式(1)计算给出, $T = T^{p+1}$, 下同), T_m ——固相熔点; ΔT_r ——无量纲过冷度, $\Delta T_r = 1 - T_r$; K_B ——Boltzman 常数; Δt ——温度场编程计算中时间段长度; N_n ——单位体积液相中潜在的非均质形核质点数; d_n ——形核固相的平均原子直径; D_{ls} ——界面上溶质原子的扩散系数; σ_m ——摩尔 S/L 界面能; a_0 ——原子跃迁距离; $X_{l,eff}$ ——有效合金浓度; m ——正整数 ($m > 5$)。

若到某一温度 T 时 $V_n = 10^{-6} V_l$ (V_l : T 温度时液相的体积), 则此时熔体的温度即为起始形核温度 T_n 。于是, 对应起始过冷度的晶体最大生长速度就可通过 3.2 计算

3.2 凝固过程熔体的过冷度与枝晶生长速度

过冷熔体中晶体的生长速度和过冷度通常采用过冷熔体中的枝晶生长模型计算^[8,9]。晶体生长过程中界面前沿的总过冷度 ΔT 可表示为:

$$\Delta T = T_l - T = \Delta T_l + \Delta T_r + \Delta T_c + \Delta T_s + \Delta T_m \quad (9)$$

$$\text{式中 } \Delta T_l = \frac{\Delta H_f}{C_p} h^*(P_l); \Delta T_r = \frac{2\Gamma}{r}; \Delta T_c = m_l C_0 \left[1 - \frac{m_l/m_r}{1 - (1-k)h^*(P_r)} \right]; \Delta T_m = (m - m_l) C_0; \Delta T_s = m_l C_0 \left[k_r - k \left(1 - \ln \frac{k}{k_r} \right) \right] - \frac{r}{(1-k_r) \left[1 - (1-k)h^*(P_r) \right] + \frac{r}{\mu_0}}$$

式中, C_0 ——合金成分; P_r ——热 Peclet 数 ($P_r = \frac{rv}{2\alpha_l}$, r ——枝晶生长速度, v ——枝晶端部曲率半径下同, α_l ——热扩散率); k ——非平衡溶质分配系数 ($k = \frac{k_r + \alpha_l/D_{ls}}{1 + \alpha_l/D_{ls}}$); k_r ——平衡分配系数; m_l ——非平衡液相线斜率 ($m_l = m_r \left(1 + \frac{k_r - k + k \ln k / k_r}{1 - k_r} \right)$); m_r ——平衡液相线斜率); $h^*(P)$ ——Ivantsov 函数 ($h^*(P) = 1 - \frac{1}{P} + \frac{2}{P^2}$); P_r ——溶质 Peclet 数 ($P_r = \frac{rv}{2D}$); μ_0 ——界面动力学系数 ($\mu_0 = v_0 (k_r - 1)/m_r$, v_0 ——对金属间化合物为界面的溶质原子扩散速度, $v_0 = 0.5\text{m/s}$)。

枝晶端部曲率半径由边界形貌稳定准则给出:

$$r = \frac{\Gamma/\sigma^*}{\frac{P_l L}{C_p} \zeta_l - \frac{2m_l P_l C_0 (1-k)}{1 - (1-k)h^*(P_l)} \zeta_r} \quad (10)$$

式中, $\zeta_l = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{1}{\sigma^* P_l^2}}}$, $\zeta_r = 1 + \frac{2k}{1 - 2k - \sqrt{1 + \frac{1}{\sigma^* P_r^2}}}$, σ^* ——稳定性常数 ($\sigma^* = 0.025$)。

式(9)、(10)均为熔池温度 (T) 与枝晶生长速度 (v)、枝晶端部曲率半径 (r) 的函数。因此, (9)、(10)联立就可以解出任一温度或过冷度下的 v 和 r 。

4 固相体积分数的计算模型

4.1 枝晶生长假定

假定计算过程中时间段 Δt 足够小,且枝晶生长是稳态的,那么就可以认为在 Δt 内温度场是一常数,界面上同一析出相具有同样的总过冷度、同样的枝晶端部曲率半径和枝晶端部的生长速度。

4.2 固相体积分数的物理模型

快速凝固的枝晶大多为胞状或柱状树枝晶,为简化这里把所有的枝晶都作为胞晶处理。假定在凝固过程中枝晶的生长在径向和轴向具有同时性,即当枝晶具有较大的轴向(z 方向)生长速度时其径向(x, y 平面即枝晶根部的横截面)也相应具有较大的生长速度,尽管二者并不相等。假定以枝晶根部横截面所在的位置作为宏观等效的固液界面位置,以该位置的向前推进来计算凝固相的体积分数。图1示意画出了胞晶生长时枝晶根部横截面的向前推进(A、B表示两个不同的生长相)。

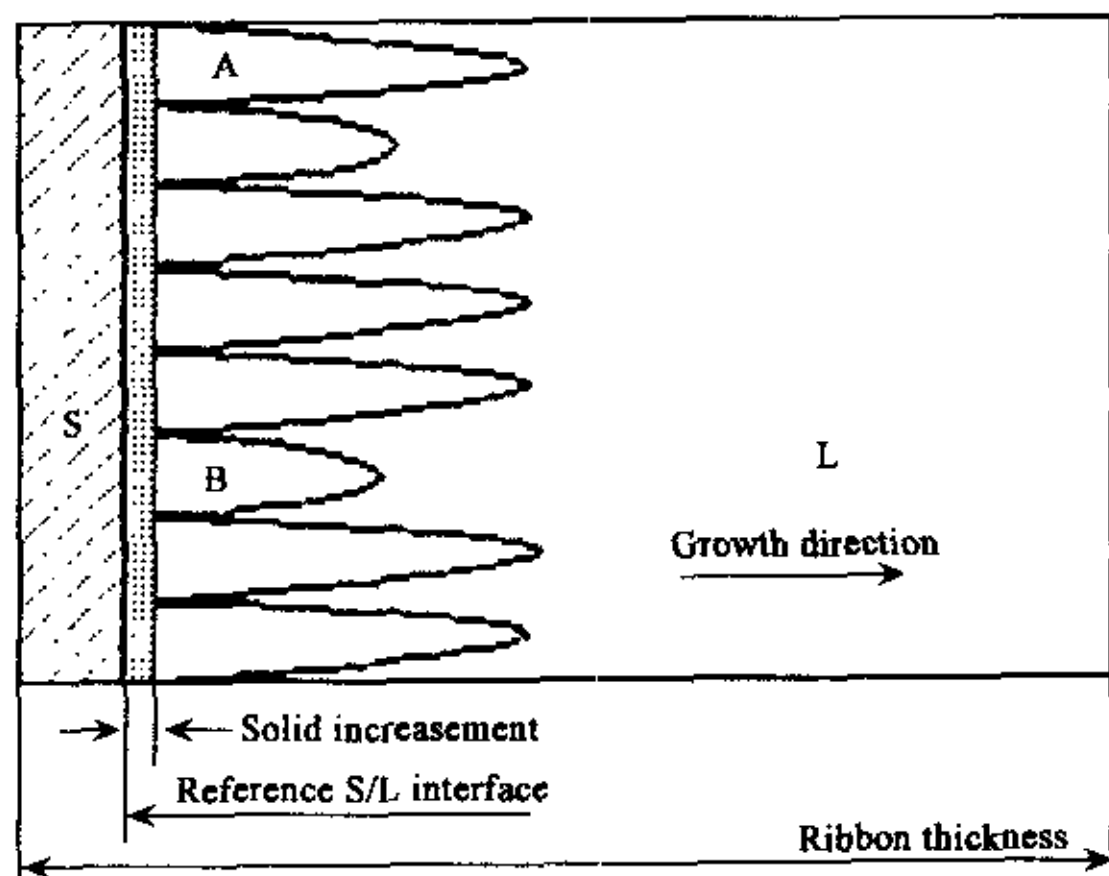


图1 胞晶固液界面推进示意图
Fig.1 Solid-liquid interface advance

4.3 固相体积分数的计算

假定固液界面上同时有 N 个相在生长, j 相枝晶根部横截面在 x, y 平面上所占有的界面面积为 A_j , 那么根据上述生长速度的假定可认为 j 相枝晶根部在界面上所占有的横截面积与其轴向(z)枝晶的生长速度之平方成正比。于是, j 相枝晶根部在宏观界面上所占有的横截面积就可以近似用速度平方(v_j^2)的分配原则来计算(假定微元体的体积为1,条带厚度为 d)。

$$A_j = \frac{v_j^2}{\sum v_i^2} \cdot \frac{1}{d} \quad (11)$$

j 相在时间段 Δt 内固相体积分数的增长量 ΔV_j 就等于 j 相的枝晶根部横截面向前推进的距离($v_j \Delta t$)与其枝晶根部在宏观界面上所占有的横截面积 A_j 之乘积(参见图1)。

$$\Delta V_j = A_j \cdot v_j \cdot \Delta t \quad (12)$$

对上式从 T_N (起始形核温度)到 T (任一熔池温度)积分就可计算出 j 相在此时间段内生长的体积分数。

$$VZ_j = \int_{T_N}^T \Delta V_j \quad (13)$$

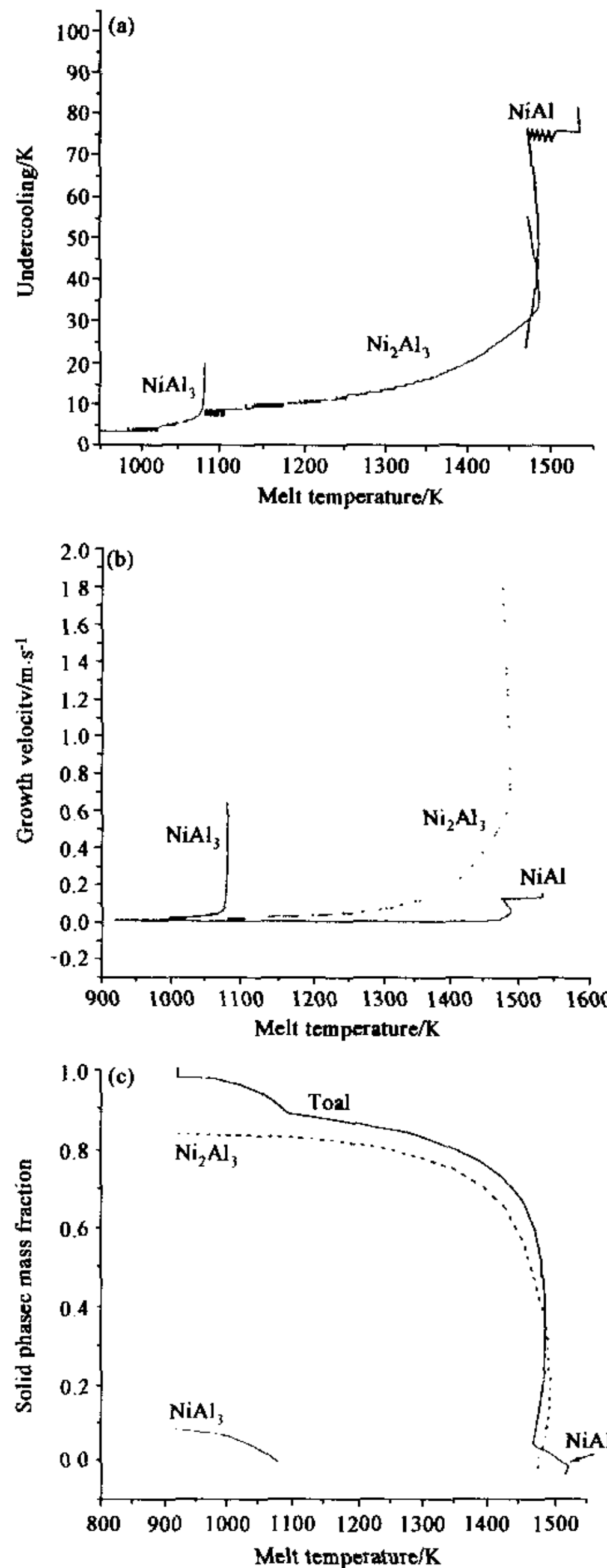


图2 Ni₃₁Al₆₉合金条带的数值模拟结果
Fig.2 Calculation results of Ni₃₁Al₆₉ alloy ribbon in 100 μ m thickness

假定从合金液相线开始到温度 T 时进入凝固的相共有 N 个(包括可能已停止生长的相),则此时固相的总体积可通过对(13)式积分求出:

$$Volz = \sum VZ_j \quad (14)$$

5 Ni_{31.5}Al_{68.5} 的数值模拟结果

Ni_{31.5}Al_{68.5} 合金条带的数值模拟结果示于图 2, 计算中所用到的热物理参数列于表 1 (计算中已将体积分数转化为重量分数)。

图 2a 是 100 μ m 条带连续冷却过程中过冷度的变化曲线。可见, 不同相其起始过冷度是不相同的。NiAl 相起始形核过冷度达 97K, Ni₂Al₃ 的起始过冷度约在 60K, NiAl₃ 的起始过冷度最小约为 20K。图中可以清楚的看出连续冷却的多阶段快速凝固过程中化合物相析出的先后次序是

NiAl, Ni₂Al₃, NiAl₃ 和熔池温度的回升即再辉现象。与过冷度相对应, 在不同温度, 由于各相的过冷度不同造成晶体生长速度的大不相同 (见图 2b)。生长速度 (2b) 和过冷度 (2a) 的变化是一致的。NiAl 相的生长速度最低, 在最大过冷度时只有 0.1m/s, Ni₂Al₃ 的生长速度则高达 1.8 ~ 2m/s, NiAl₃ 的生长速度在 0.6 ~ 0.7m/s。固相重量分数随熔池温度的变化曲线 (图 2c) 表明各相在开始生长阶段由于生长速度高的原因重量分数增加较快, 随熔池温度的下降而逐渐减缓。

相组成的计算结果和实验测定结果的对比列于表 2, 可见, 二者基本上是吻合的。

表 1 计算中所用到的热物理参数

Table 1 Thermophysical parameters used in the calculation for Ni-Al alloys

Parameters specification	NiAl ₃	Ni ₂ Al ₃	NiAl	References
ΔS_m (J/(mol·K)): Entropy of fusion	13.98	14.13	13.46	
ΔH_f (J/mol): Heat of fusion at melting point		16000		[11]
C_p (J/(mol·K)): Specific heat		40		[11]
a_T ($\cdot 10^{-6}$ m ² /s): Thermal diffusivity		5		[11]
k_e : Equilibrium partition coefficient	1.34	1.27	1.3	
a_0 ($\cdot 10^{-9}$ m): Atomic jump distance	1	1	1	[11]
$X_{i,\beta}$: Effective alloy concentration	0.91	0.95	0.77	[12]
θ : wetting angle	38	36	44	[12]
T_m : Melting point (K)	1158	1408	1913	
α : Structure factor	0.6	0.52	0.87	
σ_m (J/mol): Molar surface energy	9568	8322	13920	
σ_s (J/m ²): surface energy	0.27	0.24	0.35	
d_s ($\cdot 10^{-10}$ m): Average atomic diameter	2.44	2.4	2.391	
Γ (mK): Gibbs-Thompson coefficient		2.8×10^{-7}		[13]
ρ (g/cm ³): Solid density	3.98	4.79	5.86	
m_i : Slope of equilibrium liquidus (K/at. %)	10	14.5	45	
N_1 : Number of potent heterogeneous nucleation site of liquid (1/cm ³)		5×10^{16}		[7]

Note: No. 1 The selected value without noting source above table are from calculation. No. 2 There is no enough experimental data on undercooled melt, the selected value of parameters, such as specific heat, thermal diffusivity and Gibbs-Thompson coefficient etc., are treated as the same either in Al riched alloy or in Ni riched alloy. No. 3 The difference of fusion heat of compound phases is negligible, thus the selected values identical. No. 4 $T < T_N$, $h = 60w/cm^2 K$, or, $h = 20w/cm^2 K^{1/4}$.

表 2 Ni_{31.5}Al_{68.5} 合金条带计算和实验结果对比

Table 2 The comparison of results for Ni_{31.5}Al_{68.5} alloy ribbons

Ribbon thickness / μ m	Initial undercooling/K			Phases composition/wt. %			
	NiAl	Ni ₂ Al ₃	NiAl ₃	NiAl	Ni ₂ Al ₃	NiAl ₃	α -Al
100	85	57	20	6	84	8	2
70	92	58	27	5	86	6	2
100	Experimental results			4	86	9	1
70				2	89	8	1

6 讨 论

随凝固进程的进行过冷度呈波动态势逐渐减小 (图 2a) 不同相过冷度的波动是由于固相生长释放出结晶潜热使熔体的温度回升, 回升又造成过冷度的下降、生长速度

减小, 释放的潜热随之减少, 过冷度又有所增加, 结果造成过冷度的波动以及随之生长速度的微小波动。

不同相的凝固区间大不相同。NiAl 相生长的温度区间最短 (小于 100K), 同时生长速度也最小, 因此, 最终的重量分数也最小。Ni₂Al₃ 相生长的温度区间最长 (1470K ~ 913K), 同时也具有高的生长速度, 于是最终相组成中的重

量分数也高。显然,生长速度和凝固区间长度是快速凝固过程凝固相重量分数变化的两个重要因素¹⁰。

对 Ni₃₁, Al₆₈ 合金 100μm 条带的凝固过程数值模拟结果表明,本文所建立的连续冷却条件下快速凝固过程最终相组成的数值模拟方法基本上是可行的,能够给出凝固过程中过冷度、生长速度以及不同相的重量分数变化等过程信息。然而,从前述计算方法来看,计算过程作了很多简化,计算中一些热物理参数如过冷熔化的比热容、界面溶质原子的扩散系数等都取自相关资料并作了简化处理,显然,如何准确选择过冷熔体热物理参数在很大程度上影响着计算结果的准确性。同时,模型的中间过程如过冷度、生长速度等还有待实验验证。因此该方法的计算结果仍然是半定量的。

7 结 论

本文建立了以枝晶根部横截面作为宏观等效的固/液界面位置,以宏观固液界面位置的推进计算固相体积分数的物理模型及相应的数学模型。对 Ni₃₁, Al₆₈ 合金条带的计算表明,该理论计算方法可实现对连续冷却条件下快速凝固过程最终相组成的半定量预测。计算结果和测定有较好的吻合。

参 考 文 献

[1] 巴发海,沈宁福.平面流铸快速凝固过程的数值模拟研究进展[J].材料科学与工程,2001,(19):97~104.

[2] Andress Ludwig, Georg Frommeyer and Lószló Gránósy., Modeling of Crystal Growth during the Ribbon Formation in Planar Flow Casting, [J]. Steel research, 1990(6):467~469.

[3] Clyne T. W., Numerical Treatment of Rapid Solidification[J]. Metallur. Trans. 1984(15B):369~381.

[4] Lee K. Y. and Chun P. H., Stochastic Modeling of Solidification Grain Structures of Al-Cu Crystalline Ribbons in Planar Flow Casting [J], ISIJ Int. 1997(37):38~46.

[5] 巴发海,沈宁福,虞钢.连续冷却多阶段快速凝固过程起始形核温度的计算[J].中国有色金属学报[J]. 2002. Accepted.

[6] Kashchiev D., [J]. Surface Science, 1969(14):209.

[7] Shao G. and Tsakirooulos, P., Prediction of Phase Select in Rapid Solidification Using Time Dependent Nucleation Theory, [J]. Acta Metall Mater, 1994(42):2937~2940.

[8] Trivedi R. and Kurz W. Dendritic Growth, International Materials Reviews, [J]. 1994(39):49~74.

[9] Boettinger W. J., Coriell S. R. and Trivedi R., In Rapid Solidification Processing: Principle and Technology IV. Mehrabian R. and Parrish P. A., eds. Claitor's Publishing Division, Baton Rouge, LA, 1988:13.

[10] 巴发海,沈宁福.快速凝固 Ni-Al 合金中的组成相[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2001(37):846~851.

[11] Assadi H., Barth M., Greer A. L. and Herlach D. M., Kinetic of Solidification of Intermetallic Compounds in the Ni-Al System, [J]. Acta Mater. 1998(46):491.

[12] 巴发海.快速凝固 Ni-Al 合金的相组成和凝固动力学研究. 北京科技大学, 2001:25~30.

[13] Hunziker O. and Kurz W., Met. Mat. Trans. Directional solidification and Phase Equilibria in the Ni-Al System[J]. 1999(30A):3167~3176.

[14] Takeshita K. and Shingu P. H., An Analysis of the Heat Transfer Problem with Phase Transformation during Rapid Quenching [J]. Trans. Jap. Inst. Met. 1983(24):293~296.

