

U-6%Nb 二元合金凝固过程中显微组织 与显微偏析的模拟^{*}

李 强^{1,2)} 马颖澈¹⁾ 刘 奎¹⁾ 康秀红¹⁾ 李殿中¹⁾

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016

2) 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023

摘 要 提出一个改进的计算固相分数的模型, 利用该模型及元胞自动机方法根据相图计算将固 / 液界面区域内固相分数表示为一个一元二次方程, 不需假设界面的位置和形状. 对 U-6%Nb(质量分数) 二元合金的凝固组织和显微偏析的模拟结果表明: 初始形核部位 Nb 浓度最高, 随着凝固的进行, 该部位 Nb 浓度不断下降; 凝固后期晶界区贫 Nb, Nb 浓度最低可达 3% 以下.

关键词 U-Nb 合金, 凝固组织, 显微偏析, 模拟

中图法分类号 TB115

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)02-0217-08

MODELING OF MICROSTRUCTURE AND MICROSEGREGATION OF U-6%Nb BINARY ALLOY DURING SOLIDIFICATION PROCESS

LI Qiang^{1,2)}, MA Yingche¹⁾, LIU Kui¹⁾, KANG Xiuhong¹⁾, LI Dianzhong¹⁾

1) Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023

Correspondent: LIU Kui, Tel: (024)23971281, E-mail: klu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10376037)

Manuscript received 2006-07-14, in revised form 2006-09-25

ABSTRACT By using a modified model of calculating solid fraction, the solid fraction in the solid/liquid interface zone can be expressed by a second order equation with one variable based on calculating phase diagram, instead of assumptions of the position and shape of the solid/liquid interface. Using the model, the solidification microstructure and solute microsegregation of U-6%Nb (mass fraction) binary alloy are simulated. The simulated results show that Nb concentration is the highest at the initially nucleated position. With solidifying, Nb concentration at the nucleus decreases continuously, and at the end of the solidification, poor Nb zones (<3%) appeared on the grain boundary.

KEY WORDS U-Nb alloy, solidification microstructure, microsegregation, modeling

U-Nb 合金是一种重要的核能材料, 对于铸造 U-Nb 合金, 凝固组织形貌和显微偏析对凝固后产品性能有很大影响. 在过去的几年里, 国内学者对 U-Nb 合金的凝固过程进行了一些实验研究^[1-3], 实验方法周期较长, 研究费用较高, 利用数值模拟手段可以大大缩短实验周期和节约实验费用, 因此利用数值模拟手段研究贵金属与合金的凝固组织和显微偏析尤为重要. 由于 U-Nb 合金的特殊性, 目前国内针对 U-Nb 合金凝固过程的数值模拟

研究才刚刚起步^[2,3].

在最近 20 年里, 凝固组织和显微偏析的数值模拟有了快速发展, 出现了 Monte Carlo^[4], cellular automaton^[5], phase field^[6], front tracking^[7], level-set^[8] 等方法. 在这些模拟方法中, 元胞自动机方法具有规则简单, 物理意义明确, 网格剖分尺寸不受模型本身限制的特点. 利用元胞自动机模拟凝固组织和显微偏析已经不仅局限于平衡状态下凝固, 而且应用到了非平衡状态下的凝固组织形貌和显微偏析模拟、三维尺寸上的微观组织形貌以及对流条件下的组织演变, 并逐步走向实际应用^[9-18].

目前元胞自动机方法模拟凝固组织和显微偏析有两种主要途径: 一种是利用 KGT 模型计算枝晶的生长速度^[9], 进而计算界面单元的固相分数, 这种方法的优点是

* 国家自然科学基金资助项目 10376037

收到初稿日期: 2006-07-14, 收到修改稿日期: 2006-09-25

作者简介: 李 强, 男, 1973 年生, 博士

计算速度快,也能够显示枝晶形貌变化,但 KGT 模型计算的生长速度只适用于枝晶尖端,并不适用于枝晶其它部位,而且 KGT 模型并没有考虑不同枝晶之间溶质相互扩散对枝晶形貌的影响.另一种方法是基于溶质扩散的元胞自动机模型^[10-15],这种方法是利用界面两侧的溶质扩散推导出界面生长速度,这种方法推导出的界面生长速度适用于枝晶的所有界面,而且考虑到不同枝晶凝固过程中溶质相互扩散的影响.以上这两种方法都是建立在固/液界面的位置和形状为已知的假设前提下,进而利用界面生长速度推导界面单元的固相分数.实际上固/液界面位置是一个未知量,因而这种假设得到的结果并不可靠.2002年 Jacot 和 Rappaz 提出了一种 pseudo-front tracking 方法^[19],其本质就是元胞自动机方法,他们在模型中采用了相图计算软件 Thermo-Calc 来计算固相分数,其原理就是将界面单元的溶质浓度、曲率和温度输入到相图计算软件 Thermo-Calc 中来计算界面单元的固相分数,这种方法得到的结果比较可靠.但是并不是所有的研究者都能用上这样的商品化软件,因此本文根据这一思路,考虑到相图中温度、溶质浓度和界面曲率是内在统一的,推导出固相分数的计算模型.

1 数学物理模型

模型建立的前提条件:(1)材料热物理性质不随温度变化而变化;(2)枝晶生长过程中的动力学过冷可以忽略不计,液相流动对枝晶生长影响可以忽略不计;(3)枝晶生长过程中界面单元处于热力学平衡状态;(4)整个模拟区域划分成 3 种单元,固相、液相和固/液界面单元,其中固/液界面单元位于固相单元和液相单元之间,其固相分数在 0 到 1 之间.

1.1 宏观传热传质模型

温度场控制方程

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\alpha \nabla T) + Q \quad (1)$$

其中, T 为温度; t 为时间; α 为热扩散系数, $\alpha = \frac{\kappa}{\rho c_p}$; κ 为热导率; ρ 为密度; c_p 为比热容; Q 为热源项,在本文中 Q 为凝固潜热,仅存在于固/液界面单元内,其表达式如下:

$$Q = \frac{\partial f_s}{\partial t} \frac{L_h}{c_p} \quad (2)$$

式中, f_s 为界面单元的固相分数, L_h 为合金凝固潜热.

溶质扩散方程

$$\frac{\partial C_I}{\partial t} = \nabla \cdot (D_I \nabla C) \quad (3)$$

其中, C 为溶质浓度, D 为溶质扩散系数,下标 I 代表固相或液相.

凝固过程中固/液界面前沿存在着溶质再分配,可用下式表示

$$C_s^* = k_p C_l^* \quad (4)$$

其中, k_p 为溶质分配系数, C_s^* 和 C_l^* 分别为固/液界面单元内的固相和液相的溶质浓度.

对于方程 (3) 可以采用浓度势的办法进行处理^[12]

$$\begin{cases} P = C_l & f_s = 0 \\ P = C_s & f_s = 1 \\ P = C_l^* & 1 < f_s < 1 \end{cases} \quad (5)$$

其中, P 为浓度势.因此方程 (3) 可以表示为

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \nabla D_E (\nabla P) \quad (6)$$

其中, \bar{C} 为单元的平均溶质浓度, $\bar{C} = f_s \cdot C_s + (1 - f_s) \cdot C_l$; D_E 为等效溶质扩散系数,当两个相邻单元均为固相时, $D_E = D_s$, 否则

$$D_E = \frac{[f_s^i D_s + (1 - f_s^i) D_l + f_s^{i+1} D_s + (1 - f_s^{i+1}) D_l]}{2} \quad (7)$$

其中, f_s^i 和 f_s^{i+1} 为相邻两个单元的固相分数.这样在整个模拟区间就可以用一个浓度势进行计算,而不用对固相和液相溶质浓度扩散方程进行分别计算,进而加快计算速度.

1.2 微观形核模型

当液相温度冷却到液相线以下,过冷液相就会形核.凝固形核模型采用随机形核模型,具体步骤可以见参考文献 [11, 12].

随着凝固时间的增加,固/液界面单元的固相分数不断变化,界面单元的固相分数为 1 的时候,说明界面单元完全转变为固相单元时,而这个固相单元就会捕捉相邻液相单元使其成为新的界面单元,界面单元捕捉相邻液相单元的捕捉规则可以参见文献 [12].

1.3 固/液界面的长大模型

固/液界面生长速度 v 由固/液界面两侧的溶质扩散决定,其控制方程为^[11-15]

$$v = \left[D_s \left(\frac{\partial C_s}{\partial \bar{n}} \right)_s - D_l \left(\frac{\partial C_l}{\partial \bar{n}} \right)_l \right] / (C^* (1 - k_p)) \quad (8)$$

其中, \bar{n} 代表固/液界面的法向方向.

在固/液界面单元内,界面温度、界面溶质浓度和曲率的关系如下^[11-15]:

$$T^* = T_{eq} + m(C_l^* - C_0) + \Gamma K f(\theta, \bar{\varphi}) \quad (9)$$

其中, T_{eq} 为平衡温度(即液相点), m 为液相线斜率, Γ 为 Gibbs-Thomson 自由能系数, K 为固/液界面曲率, $f(\theta, \bar{\varphi})$ 为固/液界面的各向异性函数(θ 为择优取向角, $\bar{\varphi}$ 为固/液界面的法向方向),其计算公式参见文献 [12, 14, 15].

固 / 液界面曲率的表达式为

$$K = \frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} \quad (10)$$

其中

$$z' = \frac{dy}{dx} = \frac{df_s/dx}{df_s/dy} = \frac{(f_s)_x}{(f_s)_y} \quad (11)$$

$$z'' = \frac{d(y')}{dx} = \frac{df_s/dx}{df_s/(dy')} = \frac{(f_s)_x^2(f_s)_{yy} + (f_s)_y^2(f_s)_{xx} - 2(f_s)_x(f_s)_y(f_s)_{xy}}{(f_s)_y^3} \quad (12)$$

因而方程 (10) 可以写成如下形式:

$$K = \frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} = \frac{2(f_s)_x(f_s)_y(f_s)_{xy} - (f_s)_x^2(f_s)_{yy} - (f_s)_y^2(f_s)_{xx}}{[(f_s)_x^2 + (f_s)_y^2]^{3/2}} \quad (13)$$

对于界面单元的温度计算采用温度回升的办法进行计算, 在温度回升模型中, 将界面单元的温度计算采用两步计算. 首先在界面单元内, 方程 (1) 可以写成

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\alpha \nabla T) + \frac{L_h}{c_p} \frac{df_s}{dt} \quad (14)$$

在模拟过程中, 将方程 (14) 分成两部分进行计算:

$$\frac{\partial T'}{\partial t} = \nabla \cdot (\alpha \nabla T') \quad (15)$$

$$T^* = T' + \frac{L_h}{c_p} (f_s^{n+1} - f_s^n) \quad (16)$$

其中, T' 为未考虑潜热释放而计算得到的界面温度, T^* 为考虑界面单元内的潜热释放得到的温度.

在界面单元内固相分数与界面的溶质浓度、曲率和温度是相互影响的, 在本文中固相分数设置成一种关于界面溶质浓度、曲率和温度的隐函数. 首先在界面单元内固、液溶质浓度再分配满足方程 (4), 同时要满足溶质守恒, $\bar{C} = C_s^* f_s^{n+1} + C_l^* f_l^{n+1}$, \bar{C} 通过求解扩散方程 (6) 获得, 此时界面溶质浓度就可以表示为固相分数的一个函数, 其表达式为

$$C_l^* = \frac{\bar{C}}{(1 - f_s^{n+1} + k_p \cdot f_s^{n+1})} = \frac{\bar{C}}{[1 - (1 - k_p) \cdot f_s^{n+1}]} \quad (17)$$

由温度回升方法计算的界面的温度应与相图计算的界面温度相同, 即将方程 (9) 和方程 (16) 联立可以得到

$$T' + \frac{L_h}{c_p} (f_s^{n+1} - f_s^n) = T_{eq} + m(C_l^* - C_0) + \Gamma K f(\theta, \bar{\varphi}) \quad (18)$$

方程 (18) 中有 3 个未知量, 分别为 T^* , f_s^{n+1} 和 C_l^* , C_l^* 又可以用 f_s^{n+1} 进行表示. 将方程 (17) 带入到方程 (18) 就可以得到

$$T' + \frac{L_h}{c_p} (f_s^{n+1} - f_s^n) = T_{eq} + m \left[\frac{\bar{C}}{1 - (1 - k_p) \cdot f_s^{n+1}} - C_0 \right] + \Gamma K f(\theta, \bar{\varphi}) \quad (19)$$

上述方程可以简化为

$$A \cdot (f_s^{n+1})^2 + B \cdot f_s^{n+1} + C = 0 \quad (20)$$

其中

$$\begin{cases} A = \frac{L_h}{c_p} (1 - k_p) \\ B = -[T_{eq} - T' + \frac{L_h}{c_p} \cdot f_s^n - mC_0 + \Gamma K f(\theta, \bar{\varphi})] \cdot (1 - k_p) - \frac{L_h}{c_p} \\ C = T_{eq} - T' + \frac{L_h}{c_p} \cdot f_s^n - mC_0 + \Gamma K f(\theta, \bar{\varphi}) + m\bar{C} \end{cases} \quad (21)$$

由此可以求出方程 (20) 的两个根 $f_{s,1}^{n+1}$ 和 $f_{s,2}^{n+1}$, 即: 第 $(n+1)$ 步时两个可能的固相分数, 由于固相分数在每一个时间步长内变化量不能超过 0.2, 即:

$$|f_{s,1,2}^{n+1} - f_s^n| \leq 0.2 \quad (22)$$

根据上式便可以确定第 $(n+1)$ 步时的固相分数是 $f_{s,1}^{n+1}$ 还是 $f_{s,2}^{n+1}$.

1.4 边界条件和初始条件

初始条件

$$T(x, y, t = 0) = T_0 \quad C(x, y, t = 0) = C_0 \quad (23)$$

其中, T_0 和 C_0 分别为初始温度和初始浓度.

边界条件

$$\frac{\partial T}{\partial t} = h(T - T_{sur}) \quad (24)$$

其中, h 为界面换热系数, T_{sur} 为环境温度, 在本文中取 298 K.

时间步长 δt 选取为

$$\delta t \leq \frac{1}{5} \min \left(\frac{a^2}{D_1}, \frac{a^2}{D_s}, \frac{a^2}{\alpha}, \frac{a}{v_{max}} \right) \quad (25)$$

其中, a 为网格单元尺寸, v_{max} 为所有界面单元中速度最大值, 本文中采用冒泡程序进行选择速度的最大值.

模拟的步骤如下: (1) 首先输入边界条件和初始条件, 见方程 (23) 和方程 (24), 根据方程 (25) 并结合边界条件和材料的热物性参数确定每次计算的时间步长; (2) 根据方程 (15) 计算模拟区间的温度场; (3) 将计算得到的温度场代入到方程 (20) 求解界面单元固相分数; (4) 将

计算得到的固 / 液界面单元的固相分数代入到方程 (8), (13), (16), (17) 分别计算固 / 液界面单元速度, 曲率, 温度和界面溶质浓度; (5) 根据方程 (5) 计算模拟区间的溶质浓度场; (6) 重复上述过程直至固 / 液界面单元的固相分数为 1 为止, 便开始进行捕获下一个液相单元, 并进行重新计算.

模拟区间的尺寸为 $0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm}$ 的正方形, 剖分成 250×250 个单元. 四边散热, 界面换热系数为 $1000 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, Nb 的初始浓度为 6% (质量分数), 液相的初始温度为 1623 K . 材料的热物性参数分别为: $\rho=17300 \text{ kg}/\text{m}^3$, $c_p=161 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $T_{\text{eq}}=1633 \text{ K}$, $\kappa=28 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, $Q=38700 \text{ kJ}/\text{kg}$, $k_p=2$, $D_l=1.05 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_s=3.14 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $m=37.3$, $\Gamma=1.9 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{K}$.

2 模拟结果与分析

首先模拟了一个择优取向角为 0° 的单个枝晶生长情况, 在模拟区域中心放入一个晶核, 晶核温度与周围液相的初始温度相同, 其初始溶质浓度为 $k_p C_0$, 模拟结果见图 1.

图 1 为择优取向角为 0° 时单个枝晶在凝固过程中不同时刻的 Nb 浓度分布. 当凝固时间为 0.002 s 时, 见

图 1a, 此时晶核形状近似为圆形, 其中心部位 Nb 浓度最高, 超过 8.5%, 而在晶核周围出现了贫 Nb 区域, 其 Nb 浓度在 5.5% 左右. 当凝固时间为 0.006 s 时, 见图 1b, 晶核开始长大, 此时晶核生长的各向异性尚未显现, 其 Nb 浓度超过 8.5% 的区域较图 1a 大了许多, 同时 Nb 浓度在 5.5% 的区域宽度有所增加. 当凝固时间为 0.009 s 时, 枝晶生长的各向异性已经完全显现出来, 枝晶一次臂快速形成, 见图 1c, 其中枝晶的中心部位溶质浓度最高, 其 Nb 浓度超过 8.5%, 而在枝晶一次臂上, Nb 浓度稍稍高于 6%. 当凝固时间为 0.01 s 时, 见图 1d, 枝晶完全长大, 并在枝晶一次臂上长出了二次臂. 由于枝晶生长过程中各部位 Nb 浓度并不相同, 导致一次臂上长出的二次臂并不相等. 从图 1 中可以看出, 在凝固开始阶段晶核生长速度较慢, 在 0.009 s 之前, 晶核生长尚不到模拟区域的一半距离, 而在 $0.009 \text{—} 0.01 \text{ s}$ 之间, 枝晶生长速度明显加快, 在这 0.001 s 时间内, 枝晶一次臂尖端已接近凝固边界. 另外, 由于采用浓度势的方法, 因而, Nb 溶质总量很容易保持守恒, 而且计算速度较快.

图 2 显示不同时刻中心线上 Nb 浓度分布. 当凝固时间为 0.002 s 时, 晶核中心部位 Nb 浓度最高, 超过 11%, 而晶核附近 Nb 浓度较低, 在 5.5% 左右. 当凝固时间为

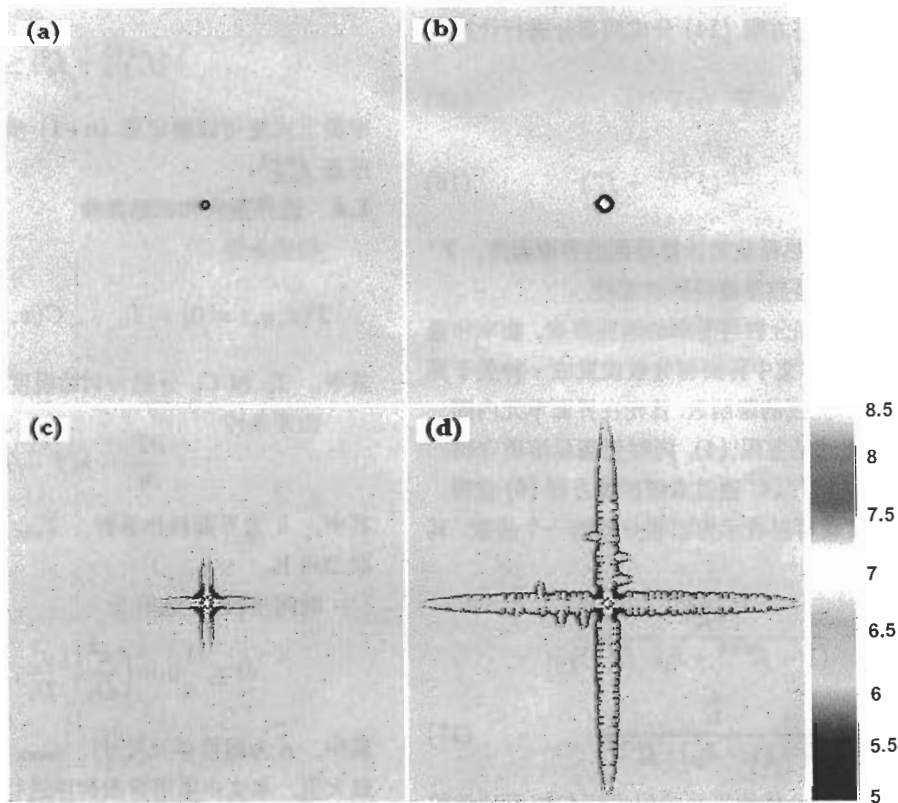


图 1 单个枝晶生长过程不同时刻 Nb 浓度分布图

Fig.1 Simulated Nb concentration distributions in U-6%Nb alloy during a dendrite growth with preferential growth direction of 0° at solidifying times of 0.002 s (a), 0.006 s (b), 0.009 s (c) and 0.01 s (d) (contrast bar with number in the right of Fig.2 stands for Nb mass fraction, %)

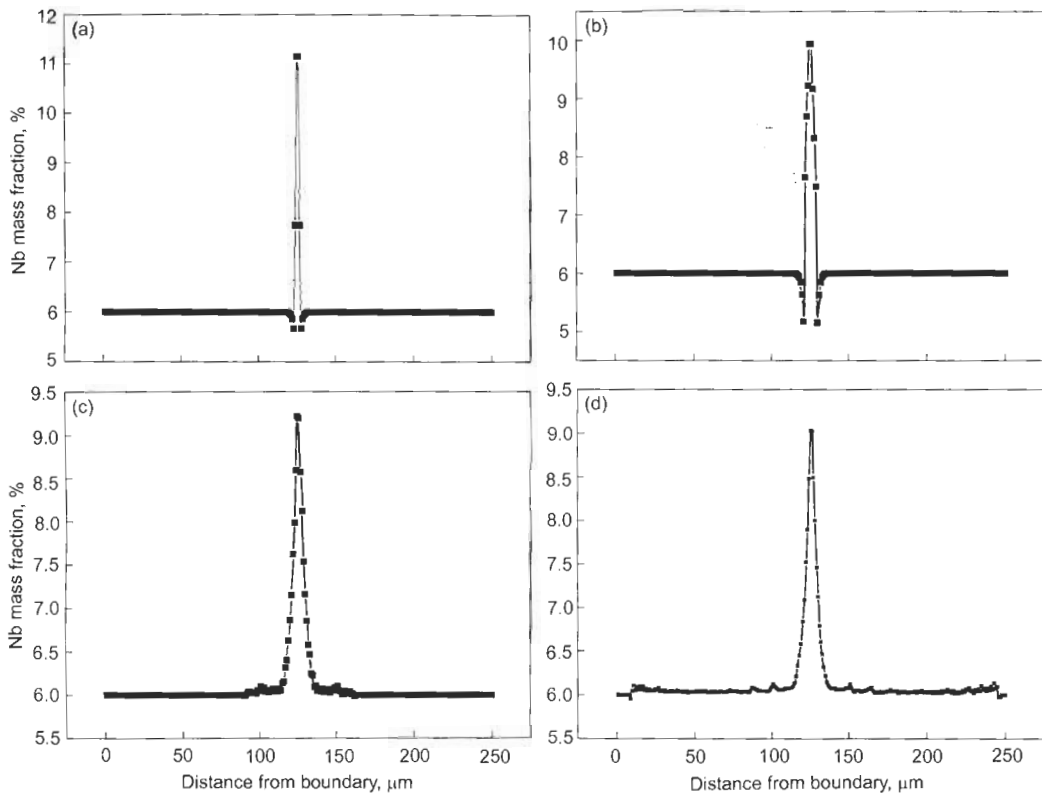


图 2 沿图 2 中心线上 Nb 浓度分布

Fig.2 Nb concentrations along the center line of Fig.2 at solidifying times of 0.002 s (a), 0.006 s (b), 0.009 s (c) and 0.01 s (d)

0.006 s 时，晶核中心部位 Nb 浓度较图 2a 有所下降，在 10% 左右，说明随着凝固时间的增加，晶核内溶质存在着由高浓度区向低浓度区扩散的过程。另一方面，在晶核附近的液相单元和固 / 液界面单元，Nb 浓度最低在 5% 左右，较图 2a 又有所下降，这是由于此时枝晶生长的各向异性尚未显现，同时 Nb 原子液相中的扩散速度较慢，而晶核的长大需要不断从周围液相中吸收 Nb 原子，导致晶核附近 Nb 浓度下降。当凝固时间为 0.009 s 时，枝晶中心部位 Nb 浓度在 9.25% 左右，而在枝晶一次臂上 Nb 浓度仅仅略高于 6%。当凝固时间为 0.01 s 时，枝晶中心部位 Nb 浓度在 9% 左右，在枝晶一次臂上 Nb 浓度略高于 6%，而且在一次臂上溶质浓度分布并不平滑，这是由于在一次枝晶臂上产生二次枝晶臂，新形成的二次臂根部 Nb 浓度较低，会使得其它高 Nb 区域向这里扩散，导致枝晶一次臂中心部位 Nb 分布并不均匀。此外，由于在显示的时候采用的是单元平均溶质浓度，所以图 2 中界面单元的平均 Nb 溶质浓度较液相和固相 Nb 溶质浓度都低，而并没有显示在固 / 液界面两侧的溶质浓度差，只要找到溶质浓度最低的点就可以直接找到枝晶生长过程中固 / 液界面的位置。

图 3 为凝固过程 Nb 浓度分布图，它能反映出凝固过程的组织演变。从图中可以看出，当凝固时间为 0.002 s

时，见图 3a，此时过冷液相开始随机形核，形成的晶核 Nb 浓度较高。当凝固时间为 0.006 s 时，见图 3b，这些晶核开始长大，晶核部位的 Nb 浓度可达 8.5% 以上，在长大的过程中不断吸收周围液相中的 Nb，使得晶核周围液相 Nb 浓度较低，Nb 浓度最低可达 5% 以下。当凝固时间为 0.01 s 时，见图 3c，这些晶核在生长过程开始显现出各向异性，此时晶核中心部位 Nb 浓度也较图 3a 和图 3b 的 Nb 浓度低，其晶核中心部位的 Nb 浓度在 8% 左右。产生这种现象的原因在于先凝固部分的 Nb 浓度接近于 $k_p C_0$ ，而随着凝固的不断进行，晶核前沿的液相 Nb 浓度不断下降，小于其初始浓度 C_0 ，导致这部分液相凝固后的 Nb 浓度也较最初凝固的晶核部分 Nb 溶质浓度低，并随着凝固的进行而不断下降，同时在晶核内部 Nb 原子也会从高浓度区向低浓度区扩散，这就产生晶核中心部位高 Nb 浓度区向周边低 Nb 浓度区扩散，使得晶核中心部分 Nb 浓度不断下降。当凝固时间为 0.019 s 时，见图 3d，不同晶粒在生长过程相遇，产生晶界，从图 3d 中可以看出这些晶界区域 Nb 含量较低，其 Nb 浓度在 5% 以下。另外从图 3 可以看出，当两个枝晶臂相遇的时候会产生晶粒竞争生长。当凝固时间为 0.024 s 时，见图 3e，整个模拟区间已经凝固过半，仅有部分液相在枝晶臂之间，此时枝晶中心部位 Nb 浓度在 7.5% 左右，而枝晶臂上的 Nb

浓度在 6.5% 左右, 晶界部位 Nb 溶质浓度最低, 其 Nb 浓度在 5% 以下, 而被枝晶臂包围的残余液相区域 Nb 浓度不断下降. 当凝固时间为 0.029 s 时, 见图 3f, 整个模拟区间已基本凝固完毕, 只有局部枝晶臂之间尚存少量的残余液相, 而残余液相周围枝晶臂上的 Nb 浓度也较低, 约为 6% 左右, 而晶粒边界的 Nb 浓度在 5% 以下.

图 4 示出凝固时间为 0.029 s 时中心线上 Nb 浓度分布, 图中的每个黑点都代表其中心线在水平位置上的溶质浓度. 对照图 3 可知, 此时整个模拟区间已基本凝固完毕, 只有局部区域尚有残余液相. 从图 4 中可以看出中心线上 Nb 浓度最高约为 6.5%, 而最低 Nb 浓度在 3% 以下. 沿中心线上可以看出 Nb 浓度分布, 当单元处于固相

的时候, Nb 浓度较高, 超过 6%, 最高可达 6.5% 以上, 这些位置一般位于枝晶臂的中心部位. 另外由于采用的随机形核模型, 因而在本文中沿中心线提取的 Nb 浓度并没有穿过任意一个晶核核心, 而只是穿过某些枝晶臂, 因而图中显示的 Nb 浓度并不是很高. 而 Nb 浓度最低的位置则处于晶界或者枝晶之间的残余液相单元内. 此外, 从图 4 中可以看出, 在任意两个相邻高 Nb 浓度的区域之间必然有一个很低的 Nb 浓度区域, 这个区域是所谓的晶界或枝晶臂之间残余的液相, 其 Nb 浓度在 3% 左右, 而其旁边固相中的 Nb 浓度在 6.5% 左右, 满足溶质再分配方程 (4). 另外从图 4 中可以看出, 左边边界位置 Nb 浓度约为 5.5%, 说明左边边界尚未完全凝固, 而右边边界 Nb 浓

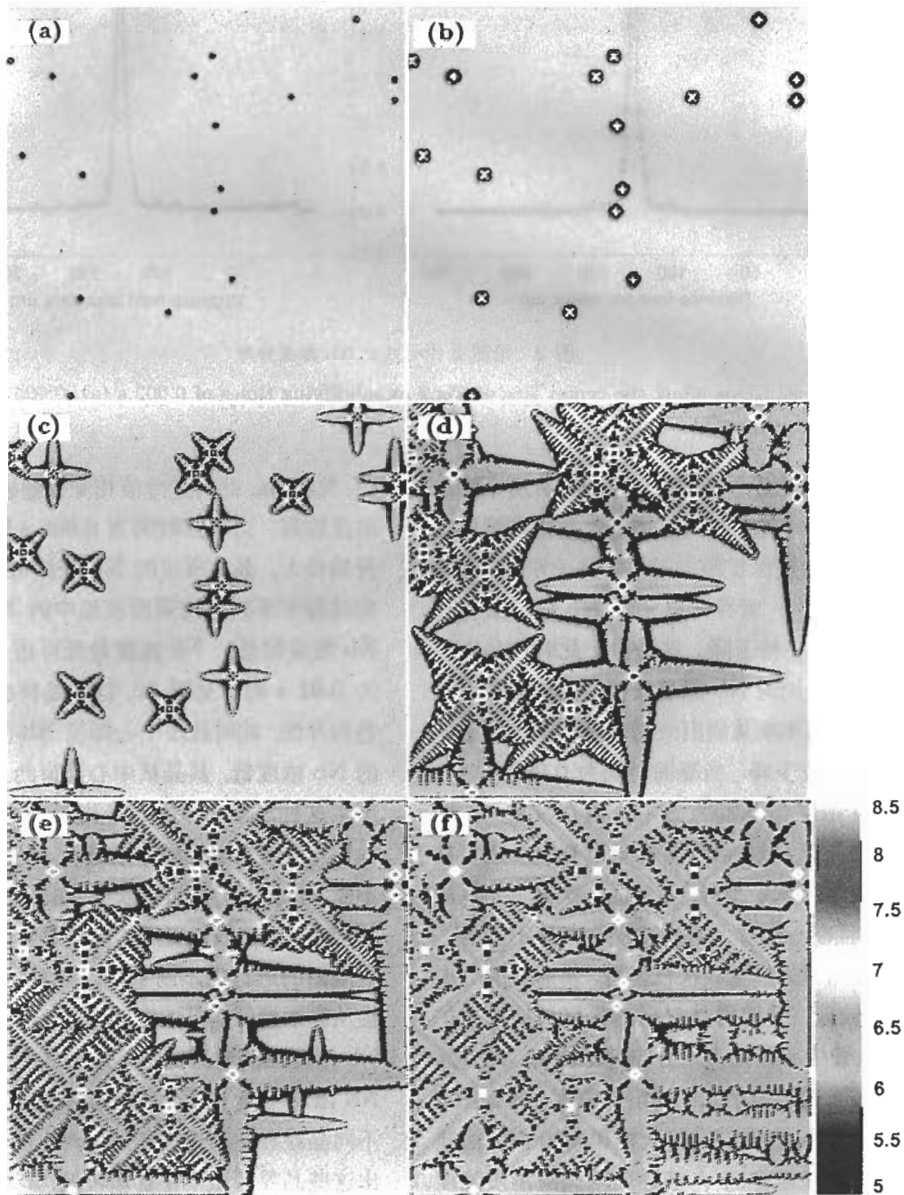


图 3 凝固组织形貌和 Nb 浓度分布

Fig.3 Simulated microstructures and Nb concentrations in the alloy at solidifying times of 0.002 s (a), 0.006 s (b), 0.01 s (c), 0.019 s (d), 0.024 s (e) and 0.029 s (f) (contrast bar with number in right side of Fig.3 stands for Nb mass fraction, %)

度在 6% 以上, 说明右边界已经开始凝固, 据此可以判定任意时刻任意位置的凝固状态. 由此方法可以推断出, 如果在任意时刻提取任意一个断面 Nb 浓度, 就可以得到在任意时刻该位置上 Nb 浓度分布, 同样也可以知道凝固结束时各个位置的 Nb 浓度分布. 由此可以推算出在此温度下保温多长时间能够将这种 Nb 偏析现象消除, 也就是说可以为扩散退火热处理提供理论依据.

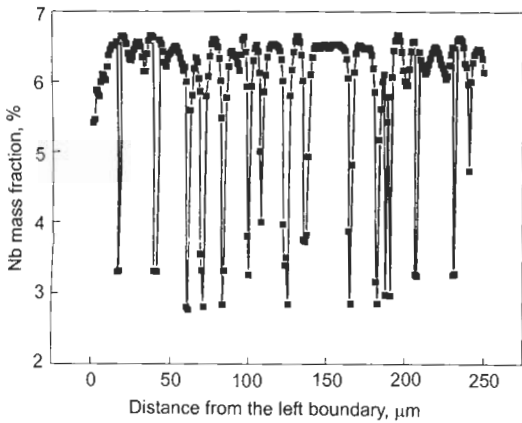


图 4 凝固时间为 0.029 s 时沿中心线上 Nb 浓度分布

Fig.4 Nb concentration distribution along the center line at solidifying time of 0.029 s

从图 5 中可以看出凝固过程中凝固组织的演变过程以及晶界的形成 (其中黑色部分为液相). 当凝固时间为 0.002 s 时, 在过冷液相中一些晶核形成, 此时这些晶核并没有显示出明显的各向异性. 当凝固时间为 0.006 s 时, 这些小晶核开始长大, 并在长大的过程中逐渐呈现出各向异性, 有些晶粒优先沿着平行于凝固边界方向生长, 而有些晶粒则优先沿着与凝固边界成 45° 角的方向长大. 当凝固时间为 0.01 s 时, 这些呈现出各向异性的晶核继续长大, 某些晶粒在长大的过程中会与其它晶粒相遇, 相遇的时候就会发生竞争生长. 当凝固时间为 0.016 s 时, 此时有很多晶粒已经相遇, 并发生竞争生长, 见图 5d. 当凝固时间为 0.021 s 时, 晶粒的生长优先向着生长驱动力最大的方向长大, 并且会在枝晶一次臂上长出二次臂, 枝晶的二次臂的生长方向与枝晶一次臂的生长方向垂直, 见图 5e. 当凝固时间为 0.031 s 时, 此时在整个凝固区内已经基本凝固完毕, 只是在局部区域上存在着液相, 见图 5f 中的黑点区域, 这些区域由于贫 Nb, 造成残余液相的熔点下降, 不容易凝固. 对图 5 和图 3 可以看出在, 晶粒边界和二次枝晶臂之间的部位, Nb 溶质浓度较低, 这部分区域即使凝固, 其凝固后的 Nb 溶质浓度也较低. 利用这种方法模拟出 U-6%Nb 二元合金凝固后的组织形貌, 同时利用这种方法可以测出凝固后的晶粒度, 为判定该合

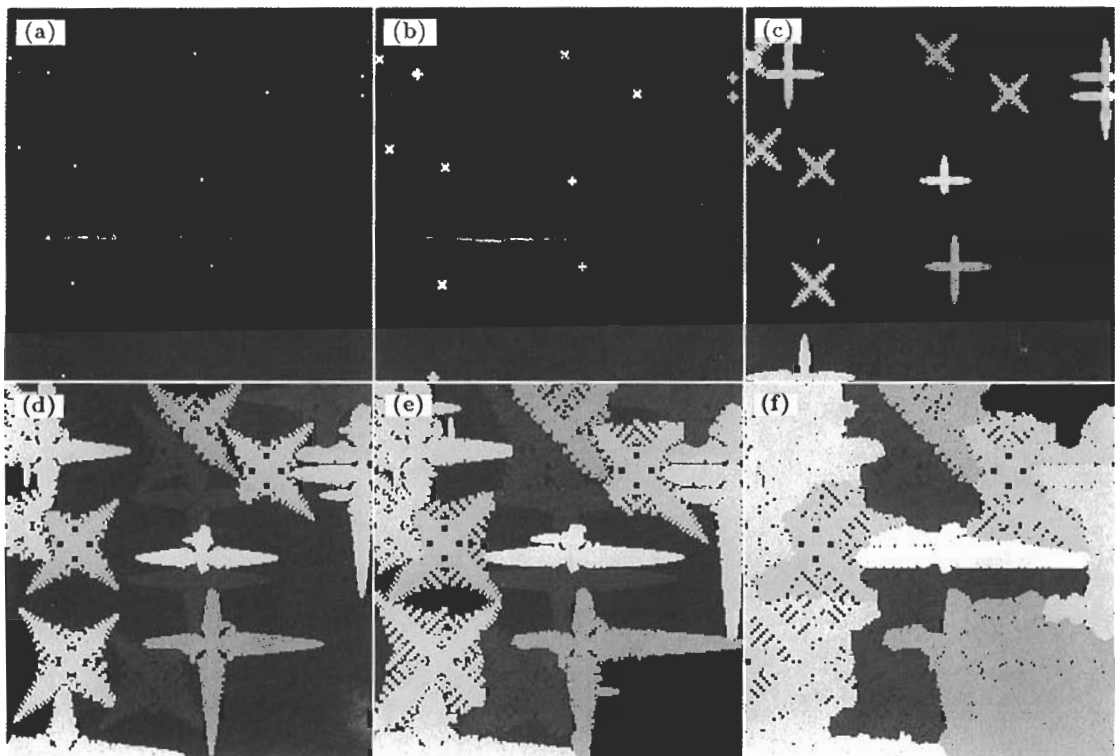


图 5 不同时刻凝固组织形貌图 (其中黑色部分为液相区域)

Fig.5 Simulated microstructures of the U-6%Nb alloy, in which the black zone stands for the liquid zone, (a)—(f) corresponds to $t=0.002$ s, 0.006 s, 0.01 s, 0.016 s, 0.021 s, 0.031 s, respectively

金凝固后的力学性能提供依据.

3 结论

(1) 提出了一个改进的计算固相分数的模型. 该模型能够很好再现枝晶的形貌演变过程, 并能反映出凝固过程 Nb 偏析情况.

(2) 模型能够很好的反映凝固过程中的固相扩散问题. 凝固初期, 晶核形成, 此时晶核 Nb 浓度较高; 随着晶核的不断长大, 枝晶臂上 Nb 浓度较低, 导致晶核中心部位 Nb 不断向周围枝晶臂区域扩散, 使得晶核部位 Nb 浓度较初始时刻 Nb 浓度低.

(3) 凝固过程中, 不同的晶粒在生长过程会相遇, 产生竞争生长, 在晶界形成贫 Nb 区.

(4) 在整个模拟区间基本凝固完毕之时, 晶界 Nb 浓度最低在 3% 以下; 而靠近残余液区域枝晶臂 Nb 浓度也比较低, 在 6% 左右.

另外, 利用这种模型可以模拟枝晶内的偏析情况和晶界偏析, 而且可以模拟出在高温状态下消除偏析退火所需要的时间. 最后, 本模型有很好的适用性, 不仅可以用于二元合金的凝固组织演变和显微偏析模拟中, 而且通过适当的调整可以适用于多元合金的凝固组织和显微偏析的模拟, 目前这部分工作正在进行.

参考文献

- [1] Ma Y C, Liu K, Lang D M, Zhao X J, Chen S J, Gao M, Xu Y S, Liu G, Li Y Y, Wn S. *Atomic Energy Sci Technol*, 2003; 37(Suppl.): 117
(马颖澈, 刘奎, 郎定木, 赵秀娟, 陈世俊, 高明, 许云生, 刘刚, 李依依, 武胜. 原子能科学技术, 2003; 37(增刊): 117)
- [2] Luo C, Li D Z, Li Q, Wu S, Wang Z H, Wang Z G, Kang X H. *Foundary*, 2004; 53: 469
(罗超, 李殿中, 李强, 武胜, 王宸宏, 王志刚, 康秀红. 铸造, 2004; 53: 469)
- [3] Luo C, Wu S, Xie Y Z, Wang Z H. *Chin J Nonferrous Met*, 2004; 14z1: 354
(罗超, 武胜, 谢志毅, 王宸宏. 中国有色金属学报, 2004; 14z1: 354)
- [4] Spittle J A, Brown S G R. *Acta Metall*, 1989; 37: 1803
- [5] Kremeyer K. *J Comput Phys*, 1998; 142: 243
- [6] Karma A, Rappel W J. *Phys Rev*, 1999; 60E: 3614
- [7] Juric D, Tryggvason G. *J Comput Phys*, 1996; 123: 127
- [8] Kim Y T, Goldenfeld N, Dantzig J. *Phys Rev*, 2000; 62E: 2471
- [9] Zhu M F, Kim J M, Hong C P. *ISIJ Inter*, 2001; 41: 992
- [10] Wang W, Lee P D, McLean M. *Acta Mater*, 2003; 51: 2971
- [11] Nastac L. *Acta Mater*, 1999; 47: 4253
- [12] Sanchez L B, Stefanescu M D. *Metall Mater Trans*, 2003; 34A: 367
- [13] Li Q, Guo Q Y, Li D Z, Qian B N, Li D M, Li R, Zhang P W. *Chin Phys Lett*, 2004; 21: 143
- [14] Li Q, Li D Z, Qian B N. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 634
(李强, 李殿中, 钱百年. 金属学报, 2004; 40: 634)
- [15] Li Q, Li D Z, Qian B N. *Acta Phys Sin*, 2004; 53: 3477
(李强, 李殿中, 钱百年. 物理学报, 2004; 53: 3477)
- [16] Li Q, Li D Z, Qian B N. *Int J Cast Met Res*, 2004; 17: 339
- [17] Zhu M F, Chen J, Sun G X. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 583
(朱鸣芳, 陈晋, 孙国雄. 金属学报, 2005; 41: 583)
- [18] Zhu M F, Dai T, Li C Y, Hong C P. *Sci Chin*, 2005; 35E: 673
(朱鸣芳, 戴挺, 李成允, 洪俊杓. 中国科学, 2005; 35E: 673)
- [19] Jacot A, Rappaz M. *Acta Mater*, 2002; 50: 1909