

# 二元合金凝固过程宏观偏析的数值研究\*

黄庆, 陈义良

(中国科学技术大学热科学和能源工程系, 安徽合肥 230026)

**摘要:**采用凝固的混合流模型对 Pb-Sn 二元合金的凝固过程进行了数值研究, 求解完全耦合的动量、能量和组分的输运方程, 讨论了液相质量分数的求解方法, 比较了不同的固相扩散模型对溶质宏观偏析的影响. 数值计算结果和实验结果进行了比较分析, 对模型改进做了进一步的探讨.

**关键词:**混合流模型; 宏观偏析; 固相扩散; 相图

**中图分类号:** TG244. 3; O35      **文献标识码:** A

## 0 引言

凝固是自然界和工程上常见的现象之一, 结冰、火山熔岩的固化、铸造、晶体生长等等都是凝固过程. 在凝固过程中存在着固液界面迁移, 传热、传质、液相和固相的运动, 合金的凝固还存在固液两相共存的模糊区, 包含成核, 枝晶的生长和运动等现象, 最终得到凝固体的溶质分布(偏析)、晶相结构等都是受到这些物理现象的影响而形成的. 宏观偏析是凝固时各种输运现象导致的溶质浓度在宏观上的不均匀分布, 它影响着凝固成品的物理和力学性能, 研究宏观偏析对了解凝固过程的机理和控制成品的性能质量都具有实际意义.

对宏观偏析的研究始于 20 世纪 60 年代, 早期的研究大多没有考虑流动的影响, 求解仅仅考虑能量方程和一些简单的辅助关系和经验公式, 一方面也是受限于当时的数值计算条件, 从 80 年代以后, 流动的影响才被考虑进来了, 数学模型逐渐发展到传热、传质和流动的完全耦合. 关于宏观偏析以往的研究, Flemings、Beckerman 在文献<sup>[1~2]</sup>中已经做了有关综述. 本文主要的工作是要根据在文献<sup>[3]</sup>中讨论过的凝固的混合流模型不同形式, 用数值模拟研究固相扩散对宏观偏析的影响.

## 1 数学模型

凝固模型以混合流模型<sup>[4]</sup>为基础, 采用如下一些主要简化假定:

(I) 模糊区的枝晶只以柱状晶形式存在, 不考虑等边晶, 这样模糊区可以看成多孔介质, 用达西定律来描述固相和液相的相互作用;

\* 收稿日期: 2004-02-08

基金项目: 国家自然科学基金(59976042)资助项目.

作者简介: 黄庆, 男, 1975 年生, 博士. 研究方向: 合金凝固过程的数值模拟及其工程应用.

E-mail: jealouslyguy@ustc.edu

- (II) 密度变化采用 Boussinesq 近似;
- (III) 模糊区中固液界面存在局部热力学平衡;
- (IV) 流动是层流, 不考虑湍流的影响;

### 1.1 守恒方程

根据上述模型和假定, 得到如下的关于混合物的输运方程组:

#### ①连续方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (1)$$

#### ②动量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{V}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} \cdot \mathbf{V}) = -\nabla P + \nabla \cdot \left( \mu_l \frac{\rho}{\rho_l} \nabla \mathbf{V} \right) + \mathbf{B} + \mathbf{F} \quad (2)$$

#### ③能量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho T) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} T) = \nabla \cdot \left( \frac{k}{c_{pl}} \nabla T \right) - \rho \frac{L}{c_{pl}} \frac{\partial f_l}{\partial t} + \rho \frac{\Delta c_p}{c_{pl}} \frac{\partial}{\partial t}(f_s T) \quad (3)$$

#### ④溶质浓度的守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V} C) = \nabla \cdot (\rho f_l D_l \nabla C_l) - \nabla \cdot [\rho(C_l - C)(\mathbf{V} - \mathbf{V}_s)] \quad (4)$$

其中一些关系说明如下:

(I) 各个混合物变量  $\Phi$  (包括  $\rho, \mathbf{V}, h, T, C$ ) 与固液相参数之间的关系为:  $\Phi = \Phi_l f_l + \Phi_s f_s$ , 下标  $l, s$  分别表示液相和固相,  $f$  是溶质质量分数.

(II) 体积力  $\mathbf{B} = \rho \mathbf{g} [\beta_T (T - T_{\text{ref}}) + \beta_S (C_l - C_{\text{ref}})]$ ,  $\text{ref}$  表示参考值,  $\beta_T$  和  $\beta_S$  分别是热膨胀系数和溶质膨胀系数,  $\mathbf{g}$  是重力加速度.

(III) Darcy 源项  $\mathbf{F} = -\frac{\mu_l}{K} [\mathbf{V}_l - \mathbf{V}_s]$ ,  $K$  为模糊区中的渗透度, 根据 Kozeny-Carman 方程计算:  $K = K_0 f_l^3 / (1 - f_l)^2$ , 渗透度常数  $K_0$  依赖于模糊区的形状, 这里采用经验公式:  $K_0 = d^2 / 180$ ,  $d$  是二次枝晶臂的间距, 大小在  $10^{-4}$  m 的量级.

(IV) 能量方程中, 假定液相和固相的比热分别是常数, 混合物的焓表示为  $h = c_p T + f_l L$ , 混合物比热  $c_p = c_{ps} f_s + c_{pl} f_l$ ,  $L$  是相变潜热, 这样焓形式的能量方程可以写成方程(3)的温度形式,  $\Delta c_p = c_{pl} - c_{ps}$ .

### 1.2 固相扩散模型

上述控制方程组并不封闭, 其中液相质量分数  $f_l$  和液相中的溶质浓度  $C_l$  需要其他关系式求解, 我们根据模糊区中溶质在固液两相中扩散的不同模型来得到. 通常假定液相在控制单元内完全扩散是比较合理的, 要考虑的主要是溶质在固相中的扩散作用, 在文献<sup>[3]</sup>中已经总结了几种不同的固相扩散模型, 现讨论如下:

#### (I) 固相完全扩散

假定在界面网格控制单元中固、液相的扩散系数均为无穷大, 即采用杠杆 (lever) 规则, 根据二元合金相图 (图 1) 和界面平衡关系  $C_s = k_p C_l$  ( $k_p$  是分凝系数), 得到:

$$f_l = 1 - \frac{1}{1 - k_p} \frac{T - T_{\text{liq}}}{T - T_m}, \quad C_l = \frac{C}{1 + (1 - f_l)(k_p - 1)} \quad (5)$$

$$T_{\text{liq}} = T_m + (T_e - T_m)C/C_e \quad (6)$$

$T_{\text{liq}}$  是相图的液相线温度,  $T_m$  是纯物质熔点温度,  $T_e$  是共晶温度,  $C_m$  是最大溶解度,  $C_e$  是共晶浓度。

### (II) 固相扩散为零

很多材料,尤其是金属合金,液相扩散系数比较大,而固相扩散很小,固相扩散为零是一个更合理的假定. 这时界面平衡关系为  $C_s^* = k_p C_l$ ,  $C_s^*$  是界面值,混合溶质浓度表示为  $C = f_l C_l + f_s \bar{C}_s$ , 平均值  $\bar{C}_s = \int_0^{\xi} C_s d\alpha$ ,  $\alpha$  是虚拟变量,当  $\alpha = f_s(t)$  时,即在固液界面位置上,满足  $C_s = C_s^* = k_p C_l$ . 利用上述关系和 Leibniz 规则,可以得到如下关系:

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{\partial(\rho f_l C_l)}{\partial t} - k_p C_l \frac{\partial(\rho f_l)}{\partial t}. \quad (7)$$

### (III) 固相为有限扩散

Combeau 等<sup>[5]</sup>讨论了有限扩散的一种内部参数模型,根据 Fick 第二定律得到的固相平均溶质浓度的演化方程:

$$\frac{\partial \bar{C}_s}{\partial t} = \frac{k_p C_l - \bar{C}_s}{f_s} \frac{\partial f_s}{\partial t} + \frac{1}{f_s} \frac{D_s}{x_0^2} \frac{\partial C_s^*}{\partial \eta}, \quad (8)$$

$\eta$  是用二次枝晶臂宽度的一半进行无量纲化的空间坐标,在枝晶的中心  $\eta = 0$ , 在枝晶和液相的交界面上  $\eta = f_s$ ,  $x_0$  为二次枝晶臂宽度的一半,本文计算时取  $10^{-4}$  m. 假定固相中溶质的浓度分布满足指数分布  $C_s(\eta) = a\eta^\gamma + b$ , 最终可以得到的浓度分布方程为

$$\frac{\partial \bar{C}_s}{\partial t} = \frac{k_p C_l - \bar{C}_s}{f_s} \left( \frac{\partial f_s}{\partial t} + \frac{D_s}{x_0^2} \frac{\xi^2 (2/\xi + 1)}{f_s^{(2/\xi - 1)}} \right), \quad (9)$$

$\xi = 1, 2, 3$  分别对应代表二次枝晶臂的形状为片状 (platelike)、柱状 (cylindrical) 和球状 (spherical). 由方程(9)可以方便地得到前面两种模型,令固相扩散系数  $D_s = 0$ , 利用  $C = f_l C_l + f_s \bar{C}_s$ , 可以得到方程(7),令  $D_s = \infty$ , 则上述方程要成立必须有  $k_p C_l - \bar{C}_s = 0$ , 这就是固相完全扩散模型。

## 2 数值求解方法

求解上述耦合的守恒方程组采用 SIMPLER 算法,控制方程的离散采用控制有限容积法,对流项采用迎风格式,求解时使用欠松弛因子。

数值求解的一个关键变量是液相质量分数  $f_l$ , 它对动量、能量、溶质守恒方程都有贡献,求解时必须很小心,它的结果偏差很容易影响整个结果发散,针对上述三种固相扩散模型,对  $f_l$  求解(在模糊区中)方法分别如下:

(I) 对固相完全扩散,不直接利用方程(5),因为那样很难得到稳定的解, Voller 等<sup>[6]</sup>求解氯化氨凝固时,利用了凝固时焓不变的原理,给出了一种迭代更新  $f_l$  的方法,比较稳定可靠,本文采用该方法来求解。

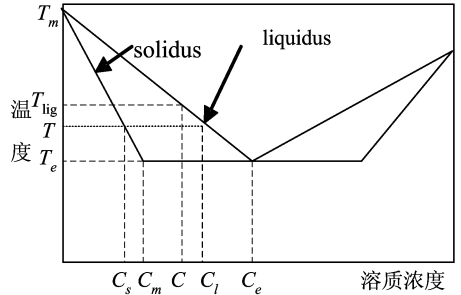


图 1 二元合金相图

Fig. 1 Phase diagram for a binary alloy

(II) 固相零扩散和有限扩散模型, 采用求解非线性方程组的牛顿法迭代求解. 方程(9)可以改写成:

$$\frac{\partial(\rho C)}{\partial t} = \frac{\partial(\rho f_l C_l)}{\partial t} - k_p C_l \frac{\partial(\rho f_l)}{\partial t} + \frac{D_s}{x_0^2} \frac{\xi^2 (2/\xi + 1)}{f_s^{2/\xi - 1}} \left( k_p C_l - \frac{C - f_l C_l}{f_s} \right). \quad (10)$$

零扩散对应于  $D_s = 0$  的情况. 根据相图(图 1), 有关系式:  $T = T_m + (T_e - T_m)C_l/C_e$ , 它可以看作是对由能量方程求得的温度  $T$  的校正.

假定一个参考的焓  $H$ , 它定义为  $H = c_p T^n + f_l L$ ,  $T^n$  是第  $n$  迭代由能量方程求得的温度值, 要利用上述相图关系做出校正. 上述 3 个关系式(方程(10)要用离散化形式), 3 个变量( $f_l$ , 校正温度  $T$ , 参考焓  $H$ ), 采用牛顿迭代法, 得到  $f_l$  和校正温度的  $T$ , 作为下一次迭代求解守恒方程组所需要的变量值. 上述迭代求解是在模糊区中进行的, 对完全液相和固相区, 则有:

$$f_l = \begin{cases} 1, & T^p > T_{\text{liq}} = T_m + (T_e - T_m)C/C_e, \\ 0, & T^p < T_{\text{sol}} = T_m + (T_e - T_m)C/C_e. \end{cases} \quad (11)$$

液相线温度  $T_{\text{liq}}$  和固相线温度  $T_{\text{sol}}$  的表达式都来自二元合金相图关系(图 1).

### 3 求解物理问题及边界条件

本文求解的是 Pb-Sn 二元合金的凝固过程, 几何结构及边界条件参考的是 Krane 等<sup>[7]</sup>

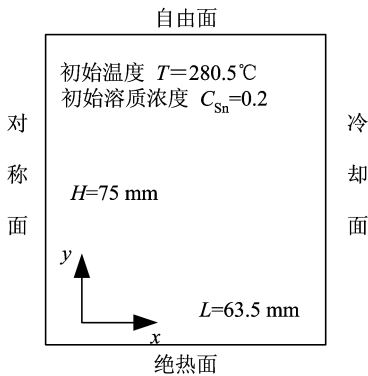


图 2 几何区域及初始条件

Fig. 2 Schematic of computational domain and initial conditions

的实验装置, 如图 2. 有关热物性参数(参考了文献[8])见表 1.

边界条件定义如下:

(I) 自由面:  $v = 0$ , 其他变量的  $y$  向梯度为 0;

(II) 对称面:  $u = 0$ , 其他变量的  $x$  向梯度为 0;

(III) 绝热面:  $u = 0, v = 0$ , 其他变量的  $y$  向梯度为 0;

(IV) 冷却面:  $u = 0, v = 0, q = \alpha(T_0 - T_s), \partial C/\partial y, \alpha$  是壁面换热系数,  $T_s$  是壁面温度,

表 1 Pb-Sn 的热力学参数

Tab. 1 Thermophysical properties of Pb-Sn

热力学参数	Pb-Sn
$\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	9 880.0
$C_p(\text{S})/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1})$	154.0
$C_p(\text{L})/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{C}^{-1})$	177.0
$k(\text{S})/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1})$	39.6
$k(\text{L})/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1})$	23.0
$\beta/\text{C}$	1.09E-4
$\beta_c/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1})$	0.354
$\mu/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	2.276E-3
相变潜热 $L/(\text{I} \cdot \text{kg}^{-1})$	30220.0
液相扩散系数 $D(\text{L})/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	1.5E-9
固相扩散系数 $D(\text{S})/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	4.8E-12
渗透度系数 $K_0/\text{m}^2$	2.8E-11
平衡分凝系数 $K_p$	0.3
共晶温度 $T_c/\text{C}$	183.0
共晶溶质浓度 $C_e$	0.619
纯物质熔点 $T_m/\text{C}$	327.0
最大溶解度 $C_m$	0.192
冷却换热系数 $\alpha/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{C}^{-1})$	100

$T_0$  是环境温度, 计算中取  $T_0 = 13\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4 计算结果及分析讨论

计算采用  $64 \times 75$  的均匀网格, 时间步长取  $0.25\text{ s}$ , 在  $2\ 500\text{ s}$  左右液相将完全凝固. 得到的计算结果如图 3~10.

图 3~7 是完全凝固后五种固相溶质扩散模型算的溶质在区域内的分布, 即宏观偏析情况. 可以看到, 零扩散和有限扩散的结果非常接近, 这是因为在 Pb-Sn 合金中, 固相扩散相对来说非常小, 这从物性参数表也可以看到, 所以内部参数模型中的扩散项没起什么作用, 如果固相扩散系数比较大, 和液相扩散系数数量级相当或接近的话, 那么考虑固相中的有限扩散会比较有意义. 固相完全扩散和其他结果细节部分虽有差别, 总的分布趋势还是一致的, 在完全扩散的情况下, 偏析程度比较小一些, 溶质浓度范围在  $0.168 \sim 0.340$  之间, 其他模型溶质浓度范围都在  $0.163 \sim 0.364$  之间. 总的来看, 溶质浓度在顶部比较集中, 形成了正偏析, 而底部则出现负偏析, 中心部分 ( $x=0.0$ ) 附近出现“V”型偏析 (因为对称, 图 3~7 只是右半部分), 这些现象可以做如下解释: 因为溶质 Sn 在固相的溶解度小于液相, 凝固时会从固相析出到液相, 而 Sn 的密度小于 Pb, 由于热对流作用会向区域的上方运动, 所以上方溶质比较集中, 下方溶质比较少; “V”型偏析的形成是因为右边是冷却面, 凝固面是从周围向中心线移动, Sn 在凝固时会不断从固相析出, 逐渐向中心附近集中, 同时因为热对流的原因, 溶质还会向顶部运输, 所以在中心附近形成了图中所示的“V”型正偏析.

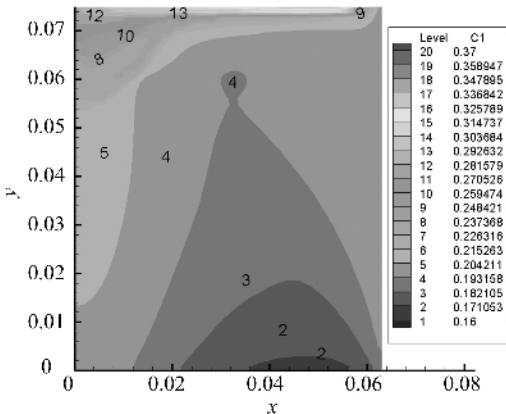


图 3 固相完全扩散

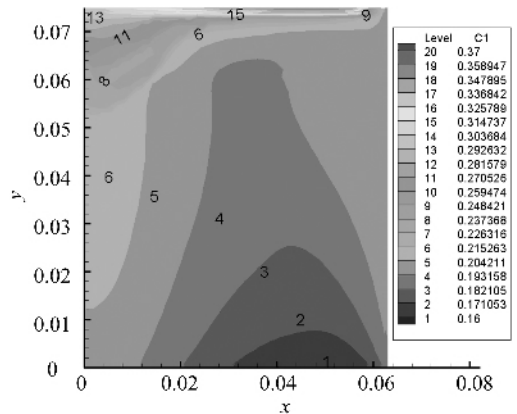


图 4 固相扩散为零

Fig. 3 Infinite diffusion of solute in the solid

Fig. 4 Zero diffusion of solute in the solid

与文献[7]实验结果的定量比较如图 8~10. 为了使实验保持一致, 其中  $x$  坐标的起始取在冷却面上, 与图 3~7 取在对称面的位置不同. 有限扩散的结果显示和图 3~7 类似, 几条曲线和固相扩散为零的结果基本重合. 扩散为零与完全扩散的结果也比较接近, 和实验测量值相比, 计算结果符合得还比较好, 只是在一些细节的反映上不够准确, 变化显得不够, 这主要归结于数学模型还不够精确, 因为凝固过程在宏观和微观上都存在很多复杂的现象, 并且相互耦合, 混合流模型要全面反映这些现象比较困难, 需要充分考虑固相和液相的运输以及它们之间的相互作用, 简单地用 Darcy 描述是比较粗糙的, 还有等边晶的运动需要要考虑进来, 它比柱状晶更加复杂, 会在模糊区中自由运动, 此外, 凝固时因密度变化产生收缩, 固

相受热重熔, 固体产生裂缝等等, 在以后的研究中需要逐步考虑, 使得模型可以不断完善。

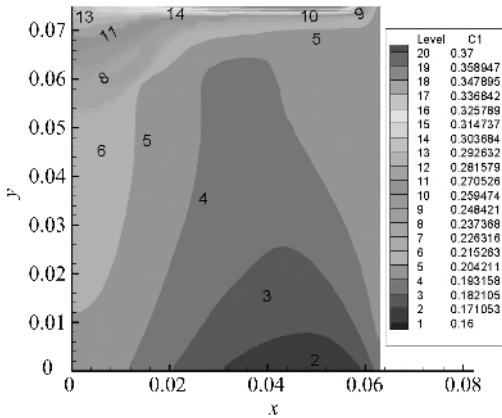


图 5 固相有限扩散(片状二次枝晶臂)

Fig. 5 Finite diffusion of solute in the solid (platelike secondary dendrite arm morphology)

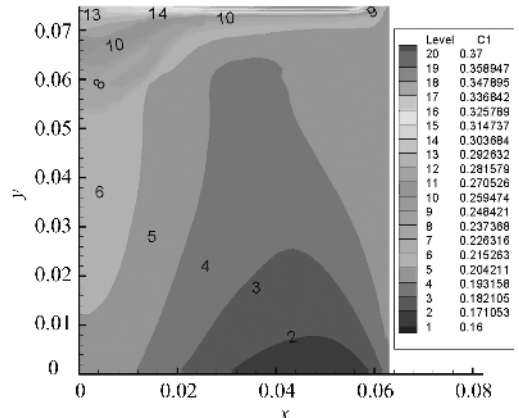


图 6 固相有限扩散(柱状二次枝晶臂)

Fig. 6 Finite diffusion of solute in the solid (cylindrical secondary dendrite arm morphology)

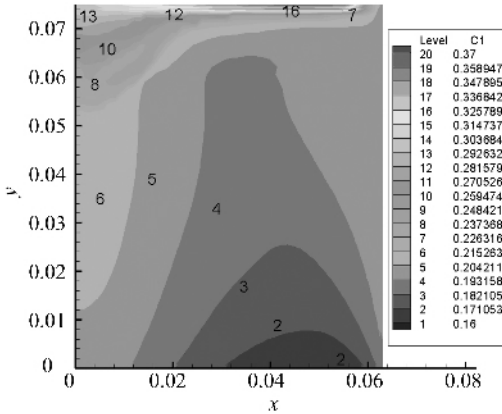


图 7 固相有限扩散(球状二次枝晶臂)

Fig. 7 Finite diffusion of solute in the solid (spherical secondary dendrite arm morphology)

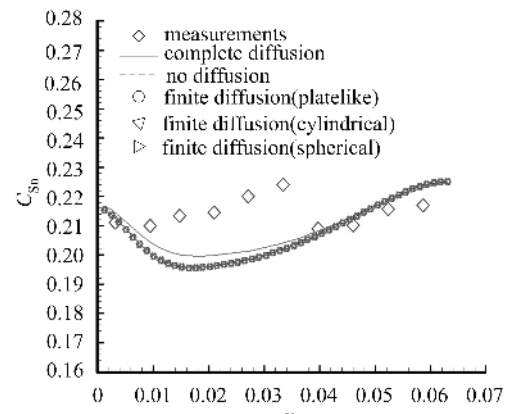


图 8  $y=15$  mm 的溶质分布

Fig. 8 Distribution of solute at  $y=15$  mm

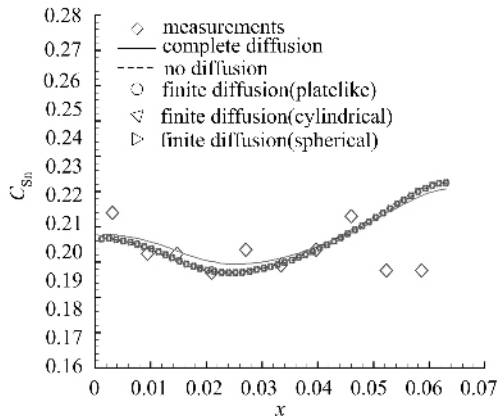


图 9  $y=37$  mm 的溶质分布

Fig. 9 Distribution of solute at  $y=37$  mm

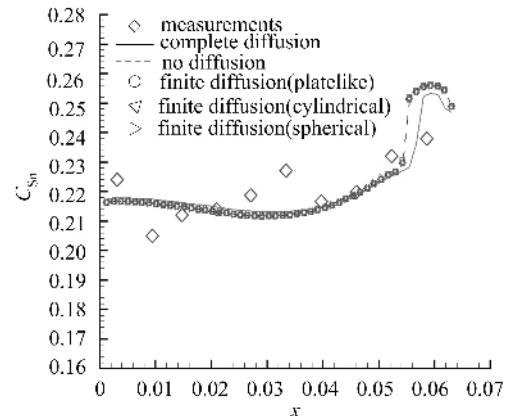


图 10  $y=55$  mm 的溶质分布

Fig. 10 Distribution of solute at  $y=55$  mm

本文对 Pb-Sn 二元合金凝固过程进行了数值模拟,给出了一种求解液相质量分数的方法,研究了固相扩散对溶质宏观偏析的影响,计算结果和实验结果符合的较好.为了研究更复杂、更实际的凝固问题,模型还需要进一步补充和完善.在工程实际当中,求解问题的几何尺寸一般比较大,详细模型的计算量也会很大,因此如何提高计算效率也是未来研究需要改进的问题.

## 参 考 文 献

- [1] Flemings M C. Our Understanding of Macrosegregation: Past and Present[J]. ISIJ INTERNATIONAL, 2000, 40:833.
- [2] Beckermann C. Modelling of Macrosegregation: Past, Present and Future. In: Flemings Symposium, Boston, MA, 2000.
- [3] Bennon W D, Incropera F P. A Continuum Model for Momentum, Heat and Species Transports in Binary Solid-Liquid Phase Change Systems-I. Model Formulation[J]. Int. J. Heat Mass Transfer, 1987, 30: 2 161.
- [4] 黄庆, 陈义良. 合金凝固过程的数学模型[J]. 力学进展, 2002, 32: 379.
- [5] Combeau H, Drezet J M, Mo A, *et al.* Modelling of Microsegregation in Macrosegregation Computations [J]. Metall. Mater. Trans. A, 1996, 27: 2 314.
- [6] Prakash C, Voller V R. On the Numerical Solution of Continuum Mixture Model Equations Describing Binary Solid-Liquid Phase Change[J]. Numer. Heat Transfer B, 1989, 15: 171.
- [7] Krane M J M, Incropera F P. Experimental Validation of Continuum Mixture Model for Binary Alloy Solidification [J]. Journal of Heat Transfer, 1997, 119: 783.
- [8] Singh A K, Pardeshi P, Basu B, *et al.* Modelling of convection during solidification of metal and alloys[J]. SADHANA, 2001, 26(Parts 1&2): 139.

## Numerical Modelling of Macrosegregation During Solidification of Pb-Sn Binary Alloy

HUANG Qing, CHEN Yi-liang

(Department of Engineering of Thermal Science and Energy, USTC, HeFei 230026, China)

**Abstract:** A continuum model for simulating the solidification of Pb-Sn binary alloy is given. Different models for the diffusion in the solid are described and compared for their effects on solidification and macrosegregation. The complete coupling of momentum, energy and species equations are solved and some numerical aspects of solute liquid mass fraction are presented. The computational results are compared with the experiment. Future modifications about the model are discussed

**Key words:** continuum model; macrosegregation; diffusion in the solid; phase diagram