

УДК 519.6

НЕРАВНОВЕСНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ РАСЧЕТА ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСПЛАВОВ

В. П. Гинкин, С. М. Ганина, К. Г. Чернов
 (ГНЦ РФ-ФЭИ, г. Обнинск)

Предлагается неравновесная модель процесса кристаллизации двухкомпонентных расплавов, в которой численно решается задача Стефана с двумя границами: *твёрдая фаза — двухфазная переходная зона и двухфазная зона — жидккая фаза*. Двухфазная зона представлена пористой средой с переменной пористостью. Учитывается дополнительная сила сопротивления течению расплава в пористой среде по аналогии с законом Дарси. Сравниваются решения с линейной и квадратичной зависимостями объемной доли жидкой фазы от температуры. Приведены результаты расчетов эксперимента по кристаллизации расплава Sn с 20 %-ным содержанием Pb методом направленной вертикальной кристаллизации, которая ведется сверху вниз по направлению вектора гравитации.

Ключевые слова: двухкомпонентные расплавы, кристаллизация, математическая модель, течение в пористых средах, задача Стефана, численный метод расчета, расчет эксперимента.

Введение

Одним из ключевых условий создания новых материалов с заданными потребительскими характеристиками является установление критического соответствия между составом, структурой и свойствами материала. Создание воспроизводимой сбалансированной двухфазной структуры сплава с оптимальными пространственно-размерными и ориентационными параметрами является сложной многопараметрической задачей, которую невозможно решить без создания математической модели тепломассопереноса и проведения параметрических численных исследований.

Для указанных целей была разработана квазистационарная модель [1], описывающая процесс тепломассопереноса при кристаллизации расплава в среде с широкой переходной двухфазной областью. В этой модели численно решается задача Стефана с двумя границами: *твёрдая фаза — промежуточная переходная двухфазная зона и двухфазная зона — жидккая фаза* с учетом конвекции в расплаве и двухфазной зоне с неоднородным распределением твердой фазы по объему переходной зоны. В жидкой области решаются уравнения Навье—Стокса в приближении

Буссинеска, в переходной двухфазной зоне — модифицированные уравнения Навье—Стокса, в которых учитывается дополнительная сила сопротивления течению расплава вследствие тормозящего воздействия зарождающейся и прорастающей в расплав твердой фазы. Двухфазная зона моделируется пористой средой; в ней твердая фаза представляет неподвижный пористый скелет, через который течет расплав. Температура в двухфазной зоне предполагается равной температуре *ликвидус* и зависит только от концентрации примеси в жидкой фазе. Это условие следует из сделанного в работе [1] предположения о квазистационарности процесса затвердевания расплава.

В работе [1] также был предложен численный бенчмарк, предназначенный для верификации данной модели. Вышеупомянутая модель реализована в коде GIGAN-2D и использована для расчета данного бенчмарка. Сравнение результатов расчетов с результатами, полученными другими авторами, показало хорошее согласие между ними [2, 3]. Однако расчеты экспериментов с помощью модели из работы [1] не привели к удовлетворительному согласию расчетных и экспериментальных результатов.

В настоящей работе предложена неравновесная модель затвердевания, в которой вместо предположения о квазистационарности процесса используется экспериментально наблюдаемая зависимость распределения твердой фазы в двухфазной области. Реальное распределение твердой фазы в двухфазной области аппроксируется квадратичной зависимостью от температуры.

Для валидации модели был выполнен расчет эксперимента из работы [4] по кристаллизации расплава Sn с 20 %-ной примесью Pb методом вертикальной направленной кристаллизации. В этом эксперименте кристаллизация осуществлялась сверху вниз, чтобы искусственно вызвать сравнительно сильное конвективное течение и использовать полученные экспериментальные результаты для валидации программ расчета процесса кристаллизации двухкомпонентных расплавов с учетом конвективного тепломассопереноса. Для сравнения был выполнен расчет этого же эксперимента с использованием линейной зависимости доли твердой фазы от температуры, заимствованной из работы [5]. Приводятся результаты расчетов с использованием квадратичной и линейной зависимостей доли жидкой фазы от температуры и сравнение их с экспериментом.

Уравнения тепломассопереноса

В области моделирования вещество может находиться в твердом, жидком или промежуточном двухфазном состоянии, представляющем смесь двух фаз, твердой и жидкой, с разными объемными долями. Зону, содержащую смесь двух фаз, будем называть двухфазной зоной. Для модельного состава сплава Sn + 20 % Pb эта зона по определению ограничена снизу температурой образования эвтектики T_e (или температурой *солидус* для неэвтектических сплавов, таких как TiAl), а сверху — температурой ликвидус T_{liq} , зависящей от концентрации C_l примеси в расплаве. Обычно предполагается, что зависимость T_{liq} от C_l линеаризована:

$$T_{liq} = T_m + mC_l,$$

где m — наклон линии ликвидус на фазовой диаграмме (заданная константа); T_m — температура плавления чистого материала (т. е. при $C_l = 0$).

Введем объемные доли фаз в единице объема двухфазной области: ε_l и ε_s . Здесь и ниже индексы l и s означают принадлежность к жидкой

или твердой фазе соответственно. Объемная доля жидкой фазы называется также пористостью вещества. По определению

$$\varepsilon_l + \varepsilon_s = 1.$$

Рассмотрим процесс затвердевания двухкомпонентного расплава, причем один компонент будем считать основным, а второй — примесью.

Так как плотности вещества в жидкой (ρ_l) и твердой (ρ_s) фазах различны, то плотность вещества в двухфазной зоне определяется выражением

$$\rho = \varepsilon_l \rho_l + \varepsilon_s \rho_s.$$

Аналогично определяются коэффициент теплопроводности k , коэффициент диффузии примеси D и теплоемкость c_p в двухфазной зоне:

$$k = \varepsilon_l k_l + \varepsilon_s k_s; \quad D = \varepsilon_l D_l + \varepsilon_s D_s; \\ c_p = \varepsilon_l c_{pl} + \varepsilon_s c_{ps}.$$

Диффузией примеси в твердой фазе традиционно пренебрегаем, т. е. полагаем $D_s = 0$; $D = \varepsilon_l D_l$. На межфазной границе $C_s = k_0 C_l$, где k_0 — коэффициент распределения примеси.

Введем обозначения:

$$\mathbf{V} = \varepsilon_l \mathbf{v}_l; \quad p = p_l; \\ h_s = c_{ps} (T - T_e); \quad h_l = c_{pl} (T - T_e) + L; \\ \langle h \rangle = c_p (T - T_e) + \varepsilon_l L; \\ \langle C \rangle = \varepsilon_l C_l + \varepsilon_s C_s = [\varepsilon_l + (1 - \varepsilon_l) k_0] C_l,$$

где \mathbf{V} — скорость фильтрации расплава; \mathbf{v}_l — истинная скорость течения расплава; p — давление; T — температура материала; h_s , h_l — удельная энталпия вещества в твердой и жидкой фазах соответственно; $\langle h \rangle$ — удельная энталпия вещества в двухфазной зоне; L — скрытая теплота фазового перехода.

Предположим, что для течения расплава применимо приближение Буссинеска, где предполагается, что плотность расплава линейно зависит от температуры и концентрации примеси:

$$\tilde{\rho} = \rho_l \left[1 - \beta_T (T - T_0) - \beta_C (C_l - C_0) \right],$$

где ρ_l — плотность расплава при $T = T_0$; $C = C_0$ (считаем константой); β_T , β_C — коэффициенты температурного и концентрационного расширения. Тогда уравнения тепломассопереноса имеют следующий вид:

– уравнение движения

$$\rho_l \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \frac{\rho_l}{\varepsilon_l} (\nabla \mathbf{V}) \mathbf{V} = \nabla (\mu \nabla \mathbf{V}) - \varepsilon_l \nabla p + \varepsilon_l \tilde{\rho} \vec{g} - \frac{\mu \varepsilon_l}{K} \mathbf{V}, \quad (1)$$

где μ — вязкость (константа);

– уравнение неразрывности

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0; \quad (2)$$

– уравнение сохранения энергии

$$\frac{\partial \rho \langle h \rangle}{\partial t} + \nabla (\rho c_p T) \cdot \mathbf{V} - \nabla (k \nabla T) = 0; \quad (3)$$

– уравнение переноса примеси

$$\frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \nabla C_l \cdot \mathbf{V} - \nabla (D \nabla C_l) = 0. \quad (4)$$

Последний член в уравнении движения (1) учитывает силу сопротивления течению расплава при течении в пористой среде по аналогии с законом Дарси:

$$F = -\frac{\mu \varepsilon_l}{K} \mathbf{V},$$

где K — проницаемость пористой среды для жидкостных потоков. Примем для проницаемости K формулу Козени—Кармана в виде, предложенном в работе [1]:

$$K = \frac{\lambda_2^2 \varepsilon_l^3}{180 \varepsilon_s^2},$$

где λ_2 — характеристическое расстояние между вторичными ветвями поликристаллических дендритов.

Система четырех уравнений (1)–(4) содержит пять неизвестных: \mathbf{V} , p , $\langle h \rangle$, C_l , ε_l . Поэтому необходимо еще одно дополнительное уравнение. В качестве такого уравнения выберем зависимость ε_l от энталпии $\langle h \rangle$

$$\varepsilon_l = \varepsilon_l (\langle h \rangle),$$

явное выражение для которой будет определено ниже.

эксперимента. В частности, для поликристаллического TiAl (Nb) методом закалки процесса направленной кристаллизации получена экспериментальная картина распределения твердой и жидкой фаз в двухфазной зоне в продольном срезе слитка (рис. 1). Видно, что двухфазная зона действительно является средой с неравномерной пористостью, а не гомогенной смесью твердой и жидкой фаз. В ней твердая фаза образует неподвижный пористый скелет, в порах которого течет расплав.

Компьютерное разделение фаз при обработке этого изображения позволило получить экспериментальную зависимость $\varepsilon_s (T)$ в двухфазной зоне, представленную на рис. 2. Эту зависимость можно приблизенно аппроксимировать параболой (сплошная линия на рис. 2)

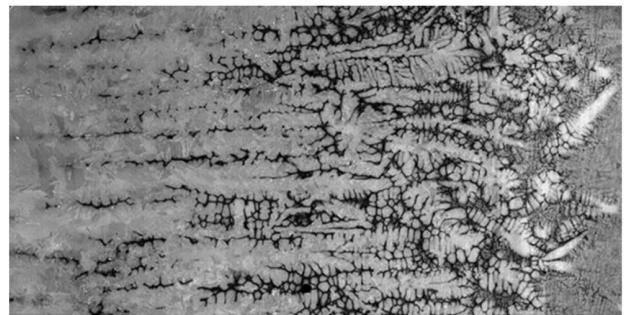


Рис. 1. Двухфазная зона, выявленная при структурных исследованиях слитка TiAl после резкого замораживания (закалки) процесса его направленной кристаллизации. Кристаллизация протекала слева направо

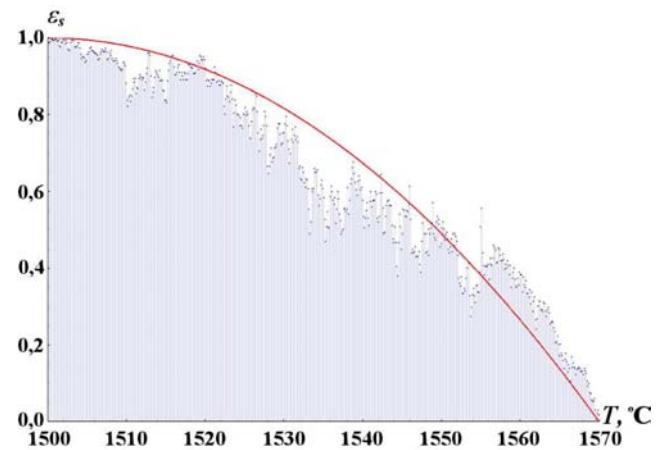


Рис. 2. Аппроксимация распределения объемной доли твердой фракции в двухфазной зоне параболой как функцией температуры

Зависимость пористости от энталпии

Сначала найдем зависимость пористости от температуры. Она может быть определена из

$$\varepsilon_s = 1 - \left(\frac{T - T_e}{T_{liq} - T_e} \right)^2,$$

где $T_e = 1500^\circ\text{C}$, $T_{liq} = 1570^\circ\text{C}$. Соответственно для пористости $\varepsilon_l = 1 - \varepsilon_s$ получим следующее выражение:

$$\varepsilon_l = \left(\frac{T - T_e}{T_{liq} - T_e} \right)^2, \quad T_e \leq T \leq T_{liq}.$$

Выберем за начало отсчета температуры температуру образования эвтектики T_e . Тогда получим следующие формулы для вычисления пористости в зависимости от температуры:

$$\varepsilon_l = \begin{cases} 0, & T < 0; \\ \left(\frac{T}{T_{liq}} \right)^2, & 0 \leq T \leq T_{liq}; \\ 1, & T > T_{liq}. \end{cases}$$

Подставив это выражение в формулу для энталпии в двухфазной зоне $\langle h \rangle = c_p T + \varepsilon_l L$, получим уравнение, связывающее температуру T с удельной энталпией $\langle h \rangle$, решением которого является

$$T = \begin{cases} \frac{\langle h \rangle}{c_{ps}}, & \langle h \rangle \leq 0; \\ \frac{c_p T_{liq}^2}{2L} \left(\sqrt{1 + \frac{4L\langle h \rangle}{c_p^2 T_{liq}^2}} - 1 \right), & 0 < \langle h \rangle < c_p T_{liq} + L; \\ \frac{\langle h \rangle - L}{c_{pl}}, & \langle h \rangle \geq c_p T_{liq} + L. \end{cases}$$

Отсюда с учетом квадратичной зависимости пористости от температуры находим выражение для пористости в зависимости от энталпии:

$$\varepsilon_l = \begin{cases} 0, & \langle h \rangle \leq 0; \\ \frac{c_p^2}{4L^2} \left(\sqrt{1 + \frac{4L\langle h \rangle}{c_p^2 T_{liq}^2}} - 1 \right)^2, & 0 < \langle h \rangle < c_p T_{liq} + L; \\ 1, & \langle h \rangle \geq c_p T_{liq} + L. \end{cases} \quad (5)$$

Таким образом, искомое замыкающее соотношение найдено.

Из рис. 2 видно, что распределение объемной доли твердой фазы можно также приближенно аппроксимировать линейной функцией от температуры:

$$\varepsilon_l = \begin{cases} 0, & T < 0; \\ \frac{T}{T_{liq}}, & 0 \leq T \leq T_{liq}; \\ 1, & T > T_{liq}. \end{cases}$$

В этом случае получим следующую зависимость пористости от энталпии:

$$\varepsilon_l = \begin{cases} 0, & \langle h \rangle \leq 0; \\ \frac{\langle h \rangle}{c_p T_{liq} + L}, & 0 < \langle h \rangle < c_p T_{liq} + L; \\ 1, & \langle h \rangle \geq L. \end{cases} \quad (6)$$

Линейная зависимость пористости от температуры в двухфазной зоне была использована в работе [5].

Для решения системы уравнений Навье—Стокса (1)–(4) с учетом замыкающего соотношения (5) или (6) был использован неявный метод установления, описанный в работе [2] и реализованный в коде GIGAN-2D.

Результаты тестовых расчетов

Для верификации разработанной модели был рассчитан методом направленной кристаллизации эксперимент из работы [4] по затвердеванию расплава Sn с 20 %-ной примесью Pb в вертикально расположенной цилиндрической ампуле. Расчет проводился в двумерной (x, y) -геометрии. Число узлов по осям X и Y задавалось 150 и 56 соответственно. Шаг по времени задавался равным 0,001 с.

Кристаллизация проводилась в вертикальном направлении, по оси X , сверху вниз. До начала процесса кристаллизации расплав находился в адиабатических условиях при температуре $T_0 = 211^\circ\text{C}$. Сила тяжести направлена сверху вниз. Концентрация примеси перед началом процесса кристаллизации постоянна и равна 20 %.

В начальный момент времени на верхнем торце емкости задавался отвод тепла по закону

$$q_b = h_T (T - T_{ext}),$$

где $h_T = 2100t^{-0,001}$, t — время в с; $T_{ext} = 25^\circ\text{C}$.

Теплофизические данные, использованные в расчетах, взяты из работ [1, 6] и приведены в таблице.

Из-за появившихся градиентов температур и концентраций в емкости развивалась свободная конвекция. В расчетах оценивались параметры кристаллизации, такие как распределение температур, распределение концентрации примеси, положение границы ликвидус, скорость охлаждения на границе ликвидус и др.

Теплофизические данные, использованные в расчетах

Величина	Значение
Температура плавления	232 °C
Температура образования эвтектики	183 °C
Теплоемкость твердой фазы	200 Дж / (кг · K)
Теплоемкость жидкой фазы	231 Дж / (кг · K)
Теплопроводность твердой фазы	59 Вт / (м · K)
Теплопроводность жидкой фазы	32 Вт / (м · K)
Теплота кристаллизации	52 580 Дж / кг
Плотность твердой фазы	8 250 кг / м ³
Плотность жидкой фазы	7 860 кг / м ³
β_T	$6,0 \cdot 10^{-5}$ (°C) ⁻¹
β_C	$-5,3 \cdot 10^{-3}$ (%) ⁻¹
Молекулярная вязкость	10 ⁻³ кг / (м · с)
Коэффициент распределения k_0	0,0656
m	$-1,5$ °C · (%) ⁻¹
λ_2	$6,5 \cdot 10^{-5}$

Скорость охлаждения (cooling rate) оценивалась в каждой точке границы ликвидус по значениям температуры в текущий и предыдущий моменты времени. Существует корреляция между значением скорости охлаждения и температурным градиентом на границе ликвидус, с одной стороны, и положением микроструктурного перехода в кристаллизуемом материале, определяющим смену морфологии кристаллизуемых дендритов (Columnar to Equiaxed Transition — CET), с другой. Эта корреляция позволяет использовать позицию CET в кристаллизационной системе как реперную модельную точку. В эксперименте [4] было найдено, что CET происходит при значении скорости охлаждения на границе ликвидус $r = 0,03$ K/c. Это соответствует расстоянию позиции CET от охлаждаемого торца $X = 76$ мм. В расчете по представленной модели было получено, что критическое значение скорости охлаждения $r = 0,03$ K/c достигается при $X = 70$ мм.

На рис. 3 приведено сравнение экспериментальной и двух расчетных кривых скоростей охлаждения в зависимости от расстояния по оси ампулы от охлаждаемого торца X . Обе расчетные кривые хорошо согласуются с результатами измерений, что подтверждает адекватность предложенной модели. Следовательно, использование формул (5) или (6) в качестве замыкающих соотношений дает практически один и тот же результат.

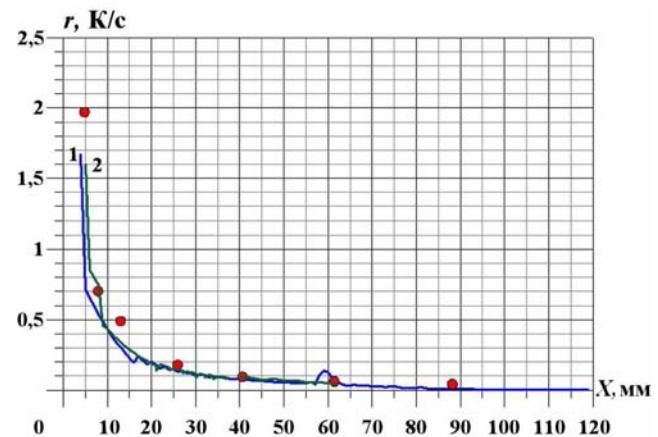


Рис. 3. Зависимость скорости охлаждения на границе ликвидус от расстояния по оси ампулы от охлаждаемого торца: 1 — расчет с использованием квадратичной зависимости пористости от температуры; 2 — расчет с использованием линейной зависимости пористости от температуры; ● — экспериментальные данные (с графика из работы [6])

На рис. 4 приведены поля скоростей конвективного течения в различные моменты времени, полученные с использованием квадратичной зависимости пористости от температуры. Сплошной линией на них указано положение границы ликвидус. Черным цветом окрашена зона твердой фазы. Зона, лежащая между твердой фазой и границей ликвидус, является переходной двухфазной зоной и окрашена оттенками серого цвета, причем более темный оттенок означает большую долю твердой фазы. Из рисунка видно, что в начале эксперимента в жидкой фазе вдоль границы фазового перехода развиваются два симметричных конвективных вихря, направленных друг к другу и к центру емкости. В переходную двухфазную зону течение проникает сравнительно неглубоко. Со временем ширина двухфазной зоны и глубина проникновения течения в двухфазную зону возрастают. Характер течения тоже со временем меняется в связи с тем, что двухвихревое течение в данном случае является неустойчивым. Постепенно один вихрь уменьшается в размерах, а второй увеличивается, и к 100-й секунде течение становится практически одновихревым. Линия ликвидус искривляется со временем вследствие развития конвективного течения.

На рис. 5 приведены аналогичные поля скоростей конвективного течения, полученные с использованием линейной зависимости пористости

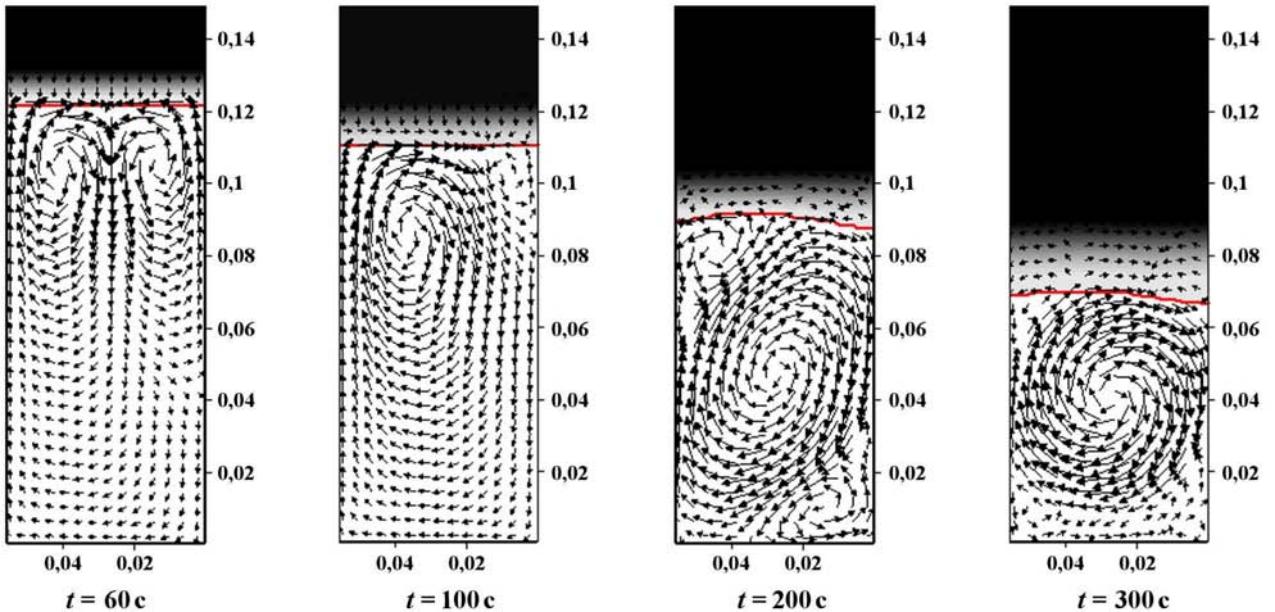


Рис. 4. Поля скоростей конвективного течения в процессе затвердевания расплава, полученные с использованием квадратичной зависимости пористости от температуры в различные моменты времени

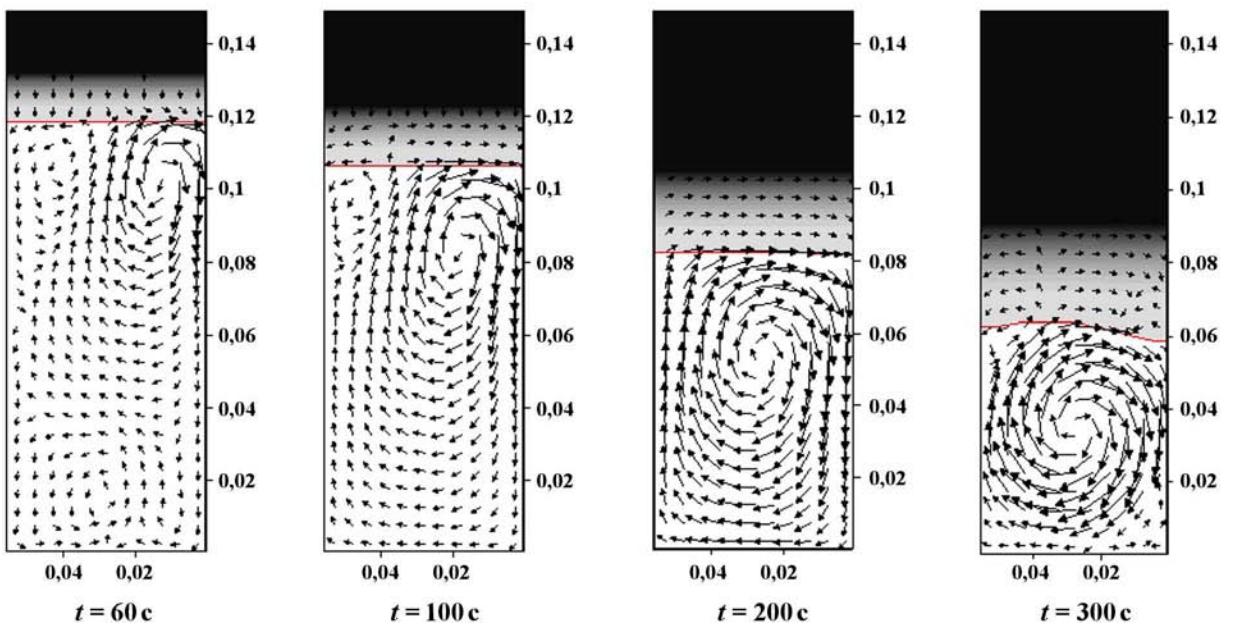


Рис. 5. Поля скоростей конвективного течения в процессе затвердевания расплава, полученные с использованием линейной зависимости пористости от температуры в различные моменты времени

сти от температуры. Качественно они похожи на распределения скоростей, представленные на рис. 4, однако имеются и существенные различия. При использовании линейной модели пористости конвективное течение глубже проникает внутрь двухфазной зоны, чем при использовании квадратичной модели. Положение границы

ликвидус при использовании линейной зависимости пористости от температуры опережает положение границы ликвидус при использовании квадратичной зависимости.

На рис. 6 приведены распределения изолиний концентраций свинца в затвердевшем слитке, полученные с использованием линейной и квадра-

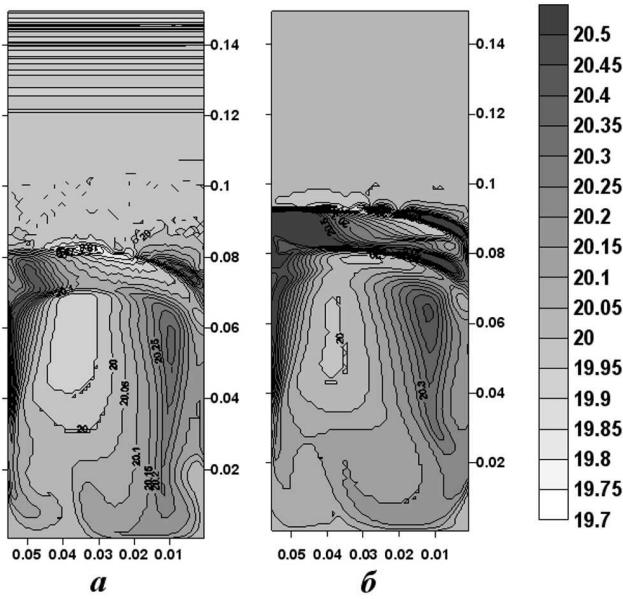


Рис. 6. Распределения концентрации примеси в затвердевшем слитке, полученные с использованием линейной (а) и квадратичной (б) зависимостей пористости от температуры

тичной зависимостей пористости от температуры. Видно, что они также заметно отличаются друг от друга. В сечении $X = 70$ мм, соответствующем СЕТ, наблюдаются сильное сгущение изолиний и локальный максимум концентрации примеси. Особенно ярко это видно на рис. 6, б, соответствующем квадратичной зависимости пористости от температуры.

Полученный результат дает возможность качественно объяснить причину возникновения СЕТ, связав его с возрастанием концентрации примеси. Действительно, атомы примеси в переохлажденном расплаве служат центрами зародышобразования твердой фазы с равноосной микроструктурой (кристаллитов). Чем выше концентрация примеси в переохлажденном расплаве, тем выше вероятность образования кристаллитов. Зародившиеся кристаллиты быстро растут, достигая сравнительно больших размеров. Выделяющаяся при этом скрытая теплота фазового перехода повышает локальную температуру и снимает в данной области переохлаждение. С другой стороны, продолжается рост дендритов. При встрече фронтов дендритного и кристаллитного роста твердой фазы и происходит СЕТ, т. е. переход от столбчатой микроструктуры слитка к равноосной.

При использовании линейной зависимости пористости от температуры (см. рис. 6, а) также наблюдается локальное возрастание концентрации примеси, но это возрастание выражено значительно слабее. В целом, можно констатировать, что линейная модель зависимости пористости от температуры дает примерно такие же результаты, как и более точная квадратичная модель.

Заключение

В работе представлена новая математическая модель кристаллизации двухкомпонентных расплавов, учитывающая конвективный тепломассоперенос в расплаве и переходной двухфазной зоне. В отличие от предыдущего варианта в новой модели не делается предположения о квазистационарности процесса затвердевания расплава. Вместо этого предполагается, что в промежуточной двухфазной зоне пористость квадратично зависит от температуры. Эта зависимость получена с помощью компьютерной обработки результатов измерений пространственного распределения фаз в переходной двухфазной зоне. Двухфазная зона ограничена температурой образования эвтектики (или температурой солидус для неэвтектических материалов) и температурой ликвидус, причем последняя зависит от концентрации примеси в жидкой фазе. Решается задача Стефана с двумя границами: *жидкая фаза — переходная двухфазная зона, двухфазная зона — твердая фаза*. Сопротивление течению расплава в двухфазной зоне учитывается дополнительной силой, определяемой по аналогии с законом Дарси для течения в пористых средах.

Представленная модель реализована в программе GIGAN-2D, разработанной в ГНЦ РФ ФЭИ, г. Обнинск. Метод расчета включает неявную аппроксимацию по времени, неявный метод установления, экспоненциальную аппроксимацию конвективных членов. Численный расчет эксперимента по кристаллизации расплава Sn с 20 %-ной примесью Pb методом вертикальной направленной кристаллизации показал хорошее совпадение расчетных и экспериментальных результатов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 09-08-00844-а и 10-03-00338-а).

Список литературы

1. *Bellet M., Combeau H., Fautrelle Y. et al.* Call for contributions to a numerical benchmark problem for 2D columnar solidification of binary alloys // Int. J. of Thermal Sci. 2009. Vol. 48. P. 2013–2016.
2. Ганина С. М., Гинкин В. П. Верификация модели расчета конвективного переноса примеси на примере кристаллизации двухкомпонентных расплавов Pb-Sn // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Математическое моделирование физических процессов. 2010. Вып. 3. С. 65–72.
3. Budencova O., Ganina S., Ginkin V., Terrail Y. Du. // Proc. of the Fifth Int. Conf. "Multiscale Materials Modeling" (MMM-2010). Freiburg, Germany. October 4–8, 2010. P. 36–39.
4. Spinelli J. E., Ferreira I. L., Garcia A. Influence of melt convection on the columnar to equiaxed transition and microstructure of downward unsteady-state directionally solidified Sn-Pb alloys // J. Alloys Compounds. 2004. P. 384 (217–226).
5. Browne D. J., Hunt J. D. // Numer. Heat. Trans. 2004. Vol. B 45. P. 395–419.
6. Arvind Kumar, Pradip Dutta. Numerical studies on columnar-to-equiaxed transition in directional solidification of binary alloys // J. Mater. Sci. 2009. Vol. 44. P. 3952–3961.

Статья поступила в редакцию 18.10.10.
