

多元合金等温凝固的双边扩散定量相场模型

许海生^{1,2}, 张金虎^{1,2}, 李学雄¹, 杨亮¹, 刘仁慈¹, 贾清¹, 刘冬¹, 王峰^{1,2},
徐东生^{1,2}, 王锦程³, 杨锐^{1,2}

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 西北工业大学 凝固技术全国重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘要: 为实现工业合金凝固过程中微观组织演化的定量模拟, 本研究将多元合金等温凝固的单边扩散定量相场模型扩展为双边扩散模型, 并与合金实际的热力学和动力学数据进行耦合, 以充分考虑多组元合金成分之间的相互作用。在消除界面化学势跳跃的基础上, 重新确定了双边扩散定量相场模型中的反溶质截留系数 A_i 和相场迁移率 M 。结果表明: 以Ti-45Al-8Nb (at%)三元合金为例, 进行了一维(1D)和二维(2D)数值模拟, 并与实验结果进行对比, 验证了所建立模型在合金凝固过程中对微观组织预测的有效性。研究结果为进一步优化工业合金的铸造工艺和凝固组织的精准调控提供了理论支撑。

关键词: 多元合金; 等温凝固; 相场模型; 双边扩散; 钛合金

中图分类号: TG146.22;O414.13

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)05-1242-08

1 引言

在金属凝固过程中, 枝晶的生长行为对材料的微观组织和性能具有重要影响^[1]。因此, 深入理解枝晶的生长过程, 并采取适当的工艺手段加以控制, 对于材料凝固组织的调控和铸造工艺的优化具有重要意义^[2]。通常, 实验研究是最直观的方法, 但由于金属凝固过程一般发生在较高温度区间, 并且伴随着复杂的热量、动量和质量传输, 使得实验研究往往受限于复杂的变量控制、空间维度及成本等因素^[3]。为克服这些局限性, 随着计算机技术的发展, 数值模拟方法已逐渐成为研究凝固行为的重要手段。其中, 介观尺度上基于弥散界面的相场法由于无需显式追踪复杂的固/液界面, 且易与温度场、成分场和流场等多物理场进行耦合, 已成为研究凝固过程微观组织演化的重要工具^[2, 4-5]。

相场法最初是为了研究纯组元过冷熔体凝固过程中枝晶形貌的演化而提出的。自Kobayashi^[6-7]实现枝晶生长模拟以来, 该方法得到了广泛的研究和发展, 并迅速扩展到合金凝固^[8-11]、固态相变^[12-15]、多相转变^[16-24]、缺陷演化^[25-27]和烧结^[28]等诸多领域。目前, 基于相场法的数值模拟不仅在微观组织演化研究中发挥着重要作用, 且逐步应用于高性能工程合金的设计与制造工艺的优化, 实现了材料性能预测与工艺参数调控的紧密结合^[29-30]。根

据自由能泛函的不同, 凝固相场模型主要包括Wheeler等^[8]提出的WBM模型、Kim等^[9]提出的KKS模型、以及Karma模型^[31]3种典型模型。WBM模型基于热力学一致性, 假定固/液界面由浓度相同的固相和液相混合组成, 从而在固/液界面处引入了额外的势能, 导致该模型的模拟精度受限于界面宽度; KKS模型则基于两相混合方法, 分别定义固相和液相的浓度, 并通过等扩散势条件实现相互关联, 从而实现相场与成分场的解耦, 并适当地拓宽了界面宽度。同时, KKS模型易于与合金真实热力学数据耦合, 但在相成分与相变驱动力求解上较为复杂; Karma相场模型基于薄界面极限假设, 通过引入“反溶质截留项”消除了传统相场模型中的异常界面效应, 从而实现了相场模型的定量模拟^[31]。该模型最初仅适用于无固相扩散的二元合金体系, 随后Kim^[32]将反溶质截留方案引入KKS模型, 实现了向多元合金体系的扩展。此后, Ohno等人^[33-34]在Karma模型的基础上考虑了固相扩散的影响, 建立了适用于稀多元合金双边扩散的定量相场模型。然而, 实际工程合金往往为多组元, 且常常不属于稀溶液体系。此外, 凝固过程中界面能的各向异性对枝晶形貌演化及溶质的微观偏析行为具有显著影响, 进而在枝晶取向转变机制及其对铸件力学性能和组织均匀性的调控中发挥关键作用^[35]。因此, 开发精确高效的双边

收稿日期: 2025-05-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2021YFB3700502); 辽宁省科技重大专项(2024JH1/11700028); NSFC“叶企孙”科学基金重点支持项目(U2241245); 凝固技术全国重点实验室开放课题(SKLS202304)

作者简介: 许海生, 男, 1993年生, 博士生, 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110016, E-mail: haisheng_xu@163.com

扩散定量相场模型,对于准确预测凝固过程中的微观组织演化具有重要意义。

在本研究中,首先推导了多元合金双边扩散的相场方程和扩散方程,给出了反溶质截留系数 A_i 和相场迁移率 M 的表达式。随后,通过多项式拟合方式实现了相场模型与真实合金热、动力学数据的耦合。最后,利用所建立的模型对Ti-45Al-8Nb(at%)合金进行了数值模拟,并与实验结果进行了对比验证。

2 多元合金双边扩散定量相场模型

在多元合金体系($n+1$ 个组元),系统的总自由能定义为:

$$F(\phi, c_1, \dots, c_n) = \int_V \left[f(\phi, c_1, \dots, c_n) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 |\nabla \phi|^2 + \omega g(\phi) \right] dV \quad (1)$$

式中, ϕ 为相场变量。 $\phi=0$ 表示液相, $\phi=1$ 表示固相, ϕ 值在0~1之间为固/液界面。 c_1, \dots, c_n 为溶质组元的摩尔浓度; f 为自由能密度; ε 为梯度能系数; ω 为双阱势能垒; $g(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2$ 为双阱势函数。

假设整个体系内任一点的自由能密度 f 被定义为固相和液相的混合,并遵循混合规则,则有:

$$f = h(\phi)f^S + [1 - h(\phi)]f^L \quad (2)$$

式中, f^S 和 f^L 分别为固相和液相的自由能密度; $h(\phi)$ 为插值函数。在对相场方程进行求解时,采用Kim等人^[9]提出的等扩散势条件,则辅助方程为:

$$\frac{\partial f^S}{\partial c_i^S} = \frac{\partial f^L}{\partial c_i^L} = \mu_i \quad (3)$$

$$c_i = h(\phi)c_i^S + [1 - h(\phi)]c_i^L \quad (4)$$

式中, μ_i 为组元 i 的相对化学势,即扩散势; c_i^S 和 c_i^L 分别为组元 i 在某一点固相和液相的虚拟成分。

2.1 相场控制方程

多元合金体系中相场控制方程为:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -M \frac{\delta F}{\delta \phi} = M [-f_\phi + \varepsilon^2 \nabla^2 \phi - \omega g'(\phi)] \quad (5)$$

式中, t 为时间, M 为相场迁移率; $g'(\phi)$ 为双阱势函数的导数; f_ϕ 表示为 $\partial f / \partial \phi$,代表凝固过程相变的热力学驱动力。具体表达式如下:

$$\frac{\partial f}{\partial \phi} = h'(\phi) \left[f^S - f^L - \sum_{i=1}^n (c_i^S - c_i^L) \mu_i \right] \quad (6)$$

式中, $h'(\phi)$ 为插值函数的导数。

在合金凝固过程中,固/液界面能通常表现出各向异性特征,因此在模拟合金凝固过程中枝晶的生长行为时,必须考虑固/液界面的各向异性效应。为准确描述界面能的各向异性,将梯度能系数 ε 视为角度 θ 的函数,其具体表达式如下:

$$\varepsilon(\theta) = \varepsilon [1 + \delta \cos(k\theta)] \quad (7)$$

式中, δ 为各向异性强度; k 为各向异性的模数; θ 为固/液界面法向与选定参考系坐标轴之间的夹角。

考虑了界面能各向异性后,相场控制方程(5)中的Laplace算子变为:

$$\nabla^2(\theta) = \nabla [\varepsilon^2(\theta) \nabla \phi] - \frac{\partial}{\partial x} \left[\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\varepsilon(\theta) \varepsilon'(\theta) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (8)$$

式中, $\varepsilon'(\theta)$ 为 $\varepsilon(\theta)$ 函数的一阶导数。

2.2 成分场控制方程

遵循质量守恒条件,多元合金的成分场控制方程为:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla h(\phi) \sum_{j=1}^n D_{ij}^S \nabla c_j^S + \nabla [1 - h(\phi)] \sum_{j=1}^n D_{ij}^L \nabla c_j^L + \nabla A_i \frac{\partial \phi}{\partial t} \cdot \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (9)$$

式中, D_{ij}^S 和 D_{ij}^L 分别为固相和液相中组元的扩散系数; A_i 为反溶质截留系数。该控制方程考虑了固相扩散系数, A_i 的值与Kim^[32]的研究结果略有不同,其详细表达式在后面给出。

多元合金中的扩散系数可以组合成扩散矩阵,具体表达式为:

$$D^v = \begin{bmatrix} D_{11}^v & D_{12}^v & \dots & D_{1n}^v \\ D_{21}^v & D_{22}^v & \dots & D_{2n}^v \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{n1}^v & D_{n2}^v & \dots & D_{nn}^v \end{bmatrix} (v = S \text{ or } L) \quad (10)$$

当扩散矩阵中的非对角项 $D_{ij}^v=0(i \neq j)$ 时,即忽略了溶质间的相互作用对溶质传输行为的影响,使得多元合金体系中溶质扩散方程与二元合金中溶质扩散方程类似。为了提高相场模拟的准确度,应该考虑多元合金体系中各种溶质原子之间的相互作用。

2.3 相场参数

在相场和成分场控制方程中,有4个未知参数,分别为相场迁移率 M 、梯度能系数 ε 、双阱势高度 ω 以及反溶质截留系数 A_i 。参数 ε 和 ω 可以利用相场控制方程的一维平衡解求得,关系式如下:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{3\eta\sigma}{\alpha}} \quad (11)$$

$$\omega = \frac{6\alpha\sigma}{\eta} \quad (12)$$

式中, σ 为界面能; η 为界面宽度; α 为与界面厚度定义相关的常数。相场变量在平衡态下呈现双曲正切函数分布,其数值在接近0或1的区域变化极为缓慢,因此通常通过相场变量在特定区间内的范围来定义界面宽度。例如,当相场变量取值范围为0.1~0.9时, α 约为2.20;当取值范围扩大至0.05~0.95时, α 约为2.94^[9]。尽管不同的 α 值对应不同的界面宽度定义,但通过调整相应界面宽度参数,计算结果仍能保持一致性。因此, α 的取值主要取

决于所选界面宽度区间的具体界定,且不存在唯一的标准。在本研究模拟过程中,α取值为2.94。

在薄界面极限条件下,相场迁移率M与界面迁移率m(驱动力与界面速度的比值)有关。为了获取准确的相场迁移率M,首先需要消除界面的化学势跳跃,通常在成分场控制方程中引入反溶质截留项实现。因此,确定相场迁移率M时,先要确定反溶质截留系数A_i。

反溶质截留系数A_i的推导过程可以参照Kim的工作^[32]。需要指出的是,本研究与Kim等人的推导过程有所不同,在成分场控制方程中考虑了固相扩散系数,固相扩散的引入使得推导过程更加复杂。为了简化推导过程,对i组元在固相和液相的虚拟成分进行假设,认为其

$$[d] = \begin{bmatrix} \phi k_1^c D_{11}^S + (1-\phi)D_{11}^L & \phi k_2^c D_{12}^S + (1-\phi)D_{12}^L & \cdots & \phi k_n^c D_{1n}^S + (1-\phi)D_{1n}^L \\ \phi k_1^c D_{21}^S + (1-\phi)D_{21}^L & \phi k_2^c D_{22}^S + (1-\phi)D_{22}^L & \cdots & \phi k_n^c D_{2n}^S + (1-\phi)D_{2n}^L \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi k_1^c D_{n1}^S + (1-\phi)D_{n1}^L & \phi k_2^c D_{n2}^S + (1-\phi)D_{n2}^L & \cdots & \phi k_n^c D_{nn}^S + (1-\phi)D_{nn}^L \end{bmatrix}^{-1}$$

$$[A] = \begin{bmatrix} (1-\phi)(c_1^L - c_1^S) - A_1 \frac{\sqrt{2\omega}}{\varepsilon} \phi(1-\phi) \\ (1-\phi)(c_2^L - c_2^S) - A_2 \frac{\sqrt{2\omega}}{\varepsilon} \phi(1-\phi) \\ \vdots \\ (1-\phi)(c_n^L - c_n^S) - A_n \frac{\sqrt{2\omega}}{\varepsilon} \phi(1-\phi) \end{bmatrix} \quad (16)$$

$$[d^L] = \begin{bmatrix} D_{11}^L & D_{12}^L & \cdots & D_{1n}^L \\ D_{21}^L & D_{22}^L & \cdots & D_{2n}^L \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{n1}^L & D_{n2}^L & \cdots & D_{nn}^L \end{bmatrix}^{-1} \quad (17)$$

式中,D_{ij}^L和D_{ij}^S分别为液相和固相中互扩散系数。

通过矩阵方程求得反溶质截留系数A_i的一般表达式为:

$$A_i = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2\omega}} \cdot \frac{1}{\phi} \left[(c_i^L - c_i^S) - \sum_{j=1}^n P_{ij} (c_j^L - c_j^S) \right] \quad (18)$$

式中,P_{ij}为矩阵[P]=[d]⁻¹·[d^L]中的组元。

求得反溶质截留系数A_i后,将所得组分及化学势代入相场控制方程中的热力学驱动力项,提取弥散界面区域等效尖锐界面模型下的驱动力,并分析其与界面速度的关系,从而获得相场迁移率M与界面迁移率m之间的定量关系,如下:

$$M^{-1} = \frac{3\sqrt{2}\varepsilon}{\sqrt{\omega}} \cdot \left(\frac{1}{m} + \frac{\varepsilon}{\sqrt{2\omega}} \zeta \right) \quad (19)$$

式中:

$$\zeta = \sum_{i=1}^n (c_i^{L,e} - c_i^{S,e}) \sum_{j=1}^n f_{c_i c_j}^{L,e} \times \int_0^1 \sum_{k=1}^n d_{jk}^L (c_k^{L,e} - c_k^{S,e}) \frac{h(\phi)}{\phi} d\phi \quad (20)$$

式中,c_i^{L,e}和c_i^{S,e}为液相和固相的平衡态成分;f_{c_ic_j}^{L,e}为液相

近似满足c_i^S=k_i^c·c_i^L关系,其中k_i^c为平衡分配系数。得到了以下的关系式:

$$d_{ij} \left[(1-\phi)(c_j^L - c_j^S) - A_j \frac{\sqrt{2\omega}}{\varepsilon} \phi(1-\phi) \right] = (1-\phi) \sum_{j=1}^n d_{ij}^L (c_j^L - c_j^S) \quad (13)$$

进而可以采用矩阵的方法进行求解,方程(13)转换为如下的矩阵形式:

$$[d][A] = (1-\phi)[d^L][c^L - c^S] \quad (14)$$

式中,[]为方阵;[]为列向量矩阵。其它未知参量的表达式如下:

$$[d] = \begin{bmatrix} \phi k_1^c D_{11}^S + (1-\phi)D_{11}^L & \phi k_2^c D_{12}^S + (1-\phi)D_{12}^L & \cdots & \phi k_n^c D_{1n}^S + (1-\phi)D_{1n}^L \\ \phi k_1^c D_{21}^S + (1-\phi)D_{21}^L & \phi k_2^c D_{22}^S + (1-\phi)D_{22}^L & \cdots & \phi k_n^c D_{2n}^S + (1-\phi)D_{2n}^L \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi k_1^c D_{n1}^S + (1-\phi)D_{n1}^L & \phi k_2^c D_{n2}^S + (1-\phi)D_{n2}^L & \cdots & \phi k_n^c D_{nn}^S + (1-\phi)D_{nn}^L \end{bmatrix}^{-1} \quad (15)$$

自由能对i组元和j组元平衡成分的二阶偏导数。

因此,可以由实验测得的m值来确定相场迁移率M,从而使相场模型的界面速度与真实材料凝固中的界面的速度相匹配。在本模拟过程中,忽略了界面动力学效应,即界面迁移率m趋于无穷大时,相场迁移率为:

$$M = \frac{\omega}{3\varepsilon^2 \zeta} \quad (21)$$

为了更加真实地模拟实际凝固过程中界面处的波动和二次或更高次枝晶的生长,在计算时需要在控制方程中引入随机的扰动。扰动的方式主要有两种:一种是在成分场控制方程引入成分扰动;另一种是在相场控制方程种引入结构扰动。在本研究中,采用第二种形式在相场控制方程中引入随机扰动,具体表达式如下:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial \phi}{\partial t} + 16g(\phi)\chi\gamma \quad (22)$$

式中,χ为-1~1之间的随机数;γ为扰动强度。

3 多元合金热、动力学数据耦合

在多元合金体系中,溶质元素之间的相互作用使得各相的Gibbs自由能及元素的互扩散系数更加复杂,无法简单地通过相应二元体系的叠加来表示^[36]。因此,为了准确模拟多元合金凝固过程中微观组织的演化过程,相场模型亟需与多元合金体系的真实热力学和动力学数据进行有效耦合,从而提升模拟的准确性和可靠性。

3.1 热力学数据

对于有n+1个组元的多组元体系,任意无序相ν的摩尔Gibbs自由能可以通过溶液模型进行描述,表达式为:

$$G^\nu = \sum_{i=1}^{n+1} x_i G_i^{\nu,0} + RT \sum_{i=1}^{n+1} x_i \ln x_i + G^{\nu,E} \quad (23)$$

式中,x_i为组元i的摩尔分数;G_i^{ν,0}为纯组元i处于ν相时的摩尔Gibbs自由能;R为气体常数,T为温度;G^{ν,E}为超额

Gibbs 自由能。等式右边的3项分别为参考态的Gibbs自由能、理想混合熵和超额混合自由能。

实际上,通过文献难以直接获得与目标合金成分匹配的热力学与动力学数据,尤其是在多元合金体系中。在过去的几十年中,CALPHAD方法发展迅速,ThermoCalc、JMatPro、FactSage和Pandata等商业热力学软件已广泛应用。然而这些软件对热力学参数进行了加密处理,难以直接获得超额Gibbs自由能各组元的相互作用参数,仅能获取最终的离散数据或曲线,从而限制了相场模型与真实合金热力学数据的直接耦合。

Yang等^[37-39]采用抛物线近似算法,实现了KKS相场模型与二元合金热力学数据的有效耦合,并提升了计算效率。在此基础上,本研究将其方法扩展到多元合金体系。通过对Gibbs自由能函数在平衡成分附近进行二阶Taylor展开,得到关于成分的二阶多项式,可以对热力学计算软件获得的Gibbs自由能数据进行二阶多项式拟合,从而实现相场模型与多元合金热力学数据的有效耦合。

3.2 动力学数据

在多元合金体系中,若溶质元素为置换型原子,其在体积固定参考系下的互扩散系数可表示为:

$$D_{ij}^V = \sum_{k=1}^{n+1} (\delta_{ki} - x_i) x_k M_k \frac{\partial \mu_k}{\partial x_j} \quad (24)$$

式中, δ_{ki} 是克罗内克函数; M_k 是组元 k 的原子迁移率; μ_k 是组元 k 的化学势; $\partial \mu_k / \partial x_j$ 为热力学因子。

通过消除第 $n+1$ 个组元,互扩散系数可以表示为:

$$D_{ij}^{n+1} = D_{ij}^V - D_{i(n+1)}^V \quad (25)$$

若溶质元素为间隙型原子,互扩散系数可表示为:

$$D_{ij}^{n+1} = D_{ij}^V \quad (26)$$

在商业版热力学计算软件中,动力学数据库需要与热力学数据库配合使用,因为动力学参数(如原子迁移率等)通常基于热力学数据进行优化。在相场模拟的成分场控制方程中,所需动力学参数为元素间的互扩散系数,其计算过程较为简单,可直接与现有动力学数据或热力学计算软件拟合数据进行耦合。

4 双边扩散多元合金相场模型在Ti-45Al-8Nb合金中的应用

选用Ti-45Al-8Nb合金为研究对象,采用Pandata热力学计算软件计算了平衡态下各相的体积分数和成分随温度的变化,结果如图1所示。从图中可知,目标合金的液相线和固相线温度分别为1864.5和1786.0 K。当过冷度 $\Delta T=34.5$ K($T=1830.0$ K)时, β 相的体积分数为0.54,Al在液相和 β 相中的平衡成分为48.01at%和42.44at%,Nb在液相和 β 相中的平衡成分为6.83at%和9.00at%。

在计算相场迁移率 M 时,除了需要知道平衡成分外,还需要知道自由能对平衡成分的二阶导数。该项在Pandata软件中无法直接输出,但可通过热力学因子进行间接计算。计算公式如下:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} = ThF(x_i, x_j) - ThF(x_{Ti}, x_j) - ThF(x_j, x_{Ti}) + ThF(x_{Ti}, x_{Ti}) \quad (27)$$

式中, G 为吉布斯自由能, i 和 j 分别表示Al和Nb的任意组元; ThF 为热力学因子。在 $T=1830.0$ K时,液相及 β 相中自由能对平衡成分的二阶导数如表1所示。

4.1 Ti-45Al-8Nb合金的热、动力学数据

热力学和动力学数据是相场模拟的重要输入。本研

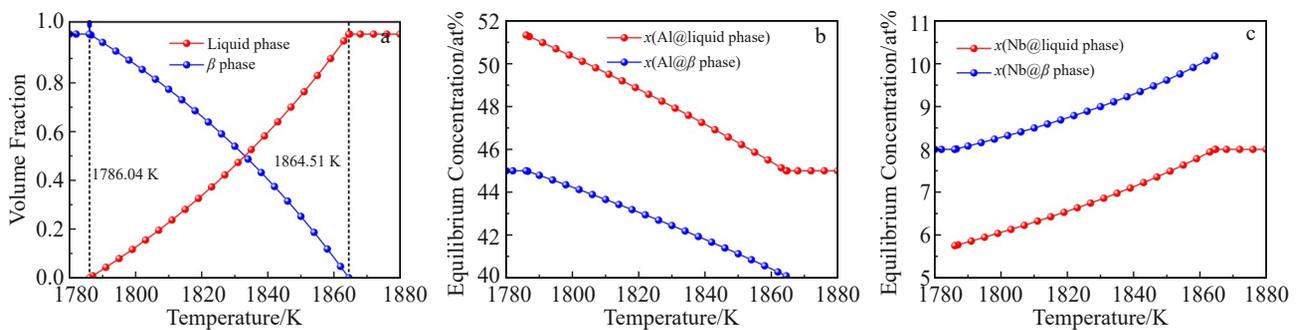


图1 Ti-45Al-8Nb合金平衡态相体积分数和成分随温度的变化曲线

Fig.1 Temperature-dependent equilibrium phase volume fractions and concentrations in Ti-45Al-8Nb alloy: (a) phase volume fraction, (b) $x(\text{Al})$, and (c) $x(\text{Nb})$

表1 自由能对平衡成分的二阶导数

Table 1 Second-order derivatives of the free energy with respect to equilibrium concentrations (J/mol)

Phase	$d^2G/dx_{\text{Al}}dx_{\text{Al}}$	$d^2G/dx_{\text{Al}}dx_{\text{Nb}}$	$d^2G/dx_{\text{Nb}}dx_{\text{Nb}}$
Liquid	172 671.16	38 114.37	233 147.75
β	223 097.39	37 745.95	171 520.06

究利用Pandata热力学软件的“批处理文件计算”功能,获得了 $T=1830.0$ K时大量离散的热力学及动力学数据点。对于热力学数据,采用二次多项式进行拟合,将拟合结果与相场模型进行耦合。该方法在文献[37,40]中已被证明在保证模拟精度的同时可有效提高计算效率。Gibbs自由能的二阶多项式拟合结果如图2所示。对于动力学数

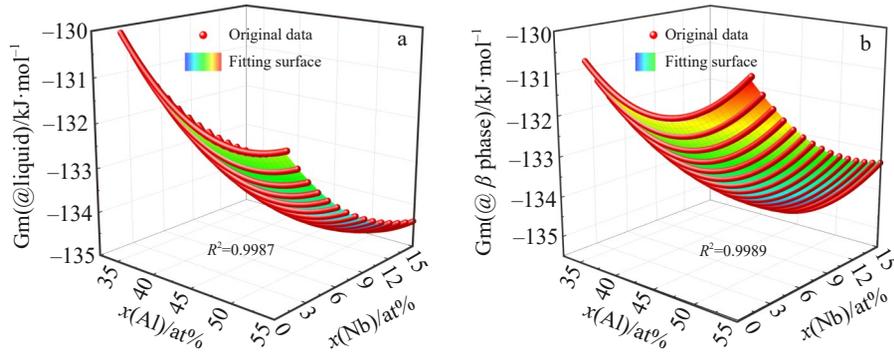


图2 $T=1830.0\text{ K}$ 时 Gibbs 自由能的二阶多项式拟合曲面

Fig.2 Second-order polynomial fitting surface for Gibbs free energy at $T=1830.0\text{ K}$: (a) liquid phase and (b) β phase

据,由于成分场的求解过程较为简单,因此本研究仅对液相和 β 相中的互扩散系数进行多项式拟合,其结果如图3和图4所示。由图2~图4可知,热力学和动力学数据所有拟合曲面的拟合精度 R^2 值均大于0.99,表明拟合精度较高。鉴于拟合多项式的表达式较为复杂,不再逐一列出。

4.2 相场模拟结果

本工作应用改进的相场模型,对Ti-45Al-8Nb合金开展了等温凝固条件下的数值模拟,分别进行了1D平面生长和2D单个枝晶生长测试,模拟所用物性参数和模拟参数由表2给出,对结构场和成分场均采用零通量边界条件。

图5给出了1D平界面生长的模拟结果,对应的凝固时间为2 s。结果表明,此时的固相体积分数为0.55,与Pandat热力学计算软件的计算值0.54非常接近,存在的微小的误差可能源于Gibbs自由能采用二阶多项式拟合所致。与此同时,也对Al和Nb元素的成分进行了比较。结果显示Al在液相和 β 相中的成分分布与其平衡值非常接近且较均匀。而Nb则表现出较大的偏差,无论是在液相还是在固相中,Nb的分布与平衡值均存在显著差异,并且在 β 相中成分分布更不均匀,说明Nb尚未达到平衡状态。造成这种差异的主要原因可能是Nb的扩散系数小于Al,因此Nb需要更长时间才能实现平衡分布^[41]。

2D单个枝晶的相场模拟结果如图6所示,所对应的

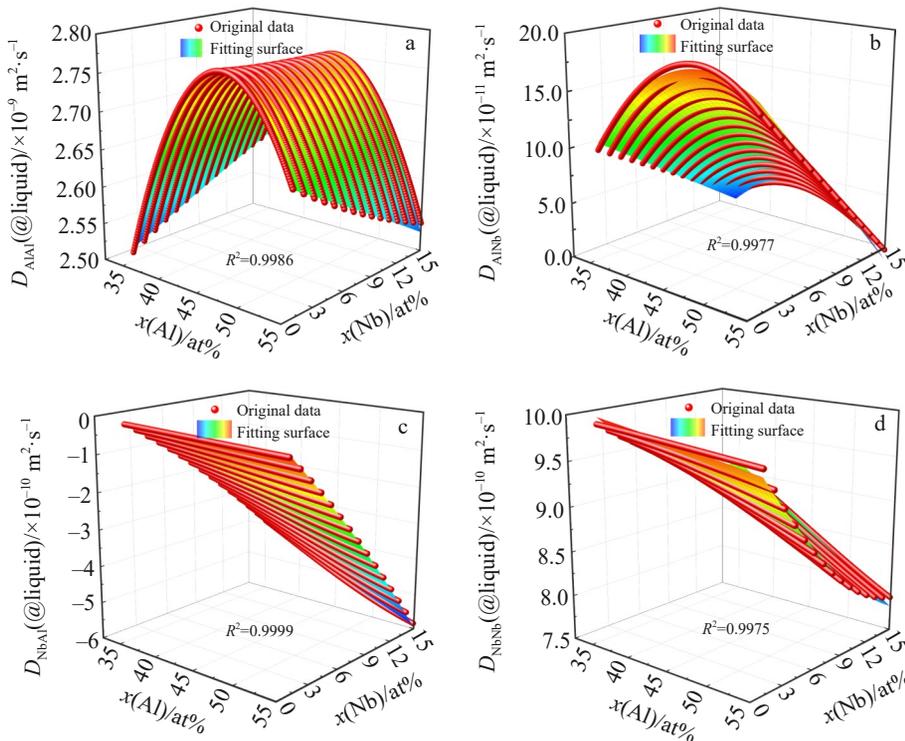


图3 $T=1830.0\text{ K}$ 时液相中溶质的互扩散系数拟合曲面

Fig.3 Fitting surfaces of interdiffusion coefficients in the liquid phase at $T=1830.0\text{ K}$: (a) D_{AlAl} , (b) D_{AlNb} , (c) D_{NbAl} , and (d) D_{NbNb}

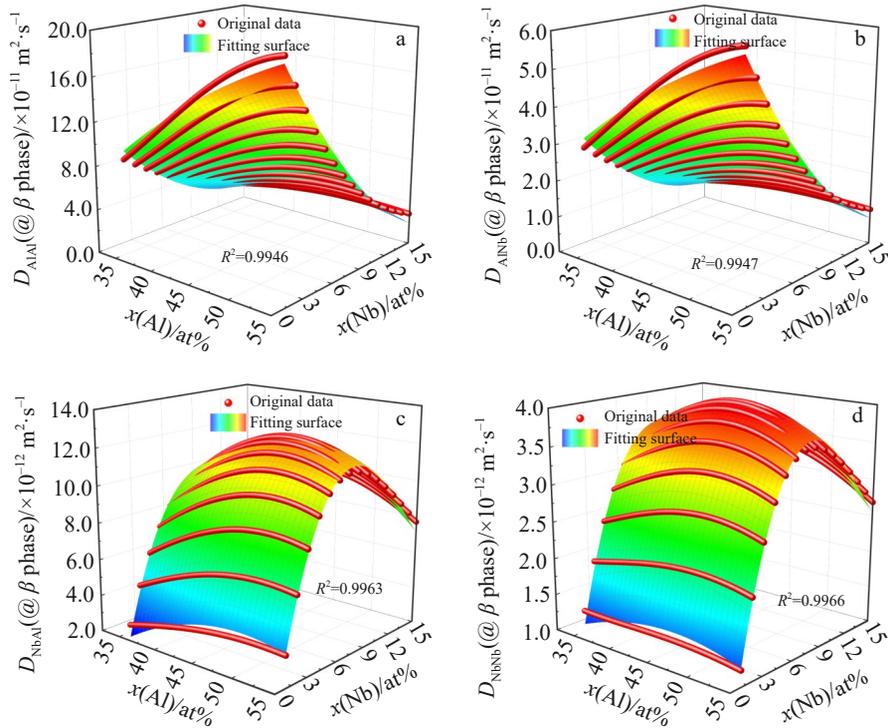


图4 $T=1830.0$ K时 β 相中溶质的互扩散系数拟合曲面

Fig.4 Fitting surfaces of interdiffusion coefficients in the β phase at $T=1830.0$ K: (a) D_{AlAl} , (b) D_{AlNb} , (c) D_{NbAl} , and (d) D_{NbNb}

表2 相场模拟用物性参数和模拟参数

Table 2 Physical and simulation parameters for phase-field simulation

Parameter	Value
Gas constant, $R/J \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$	8.314 51
Moore volume, $V_m/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	1.1×10^{-5}
Interface energy, $\sigma/J \cdot \text{m}^{-2}$	0.1
Grid number	2000×10 (1D)/ 2000×2000 (2D)
Grid size, dx/m	2.5×10^{-8}
Interface width, W/m	1.5×10^{-7}
Time step, dt/s	5.0×10^{-8}
Anisotropic strength of interface energy, $\delta/\%$	2
Perturbation intensity of structure field, $\gamma/\%$	0.5

凝固时间为 2.5×10^{-3} s。图中给出了相场和成分场分布，从图中可以看出 β 相形成典型的四重对称枝晶结构，且相场与成分场分布基本一致。在枝晶生长过程中，由于Al的平衡分配系数 $k_{Al}^c < 1$ ，Al通过固/液界面不断地向液相中排出并在固/液界面前沿富集，尤其在枝晶根部及枝晶间区域更加明显。相比之下，Nb的平衡分配系数 $k_{Nb}^c > 1$ ，使得Nb从液相向 β 相进行富集，导致枝晶根部和

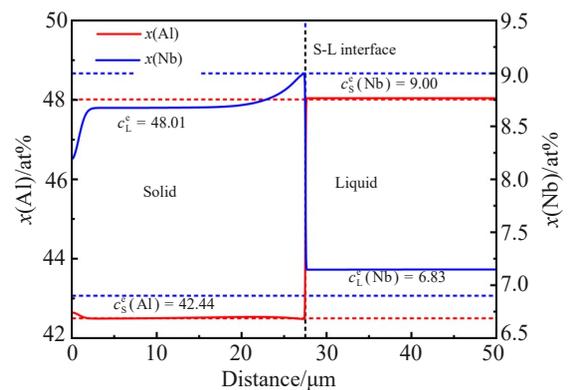


图5 $T=1830.0$ K时1D平界面相场模拟结果

Fig.5 Phase-field simulation results of 1D flat interface at $T=1830.0$ K

枝晶间区域出现显著的贫Nb区。图7给出了Ti-45Al-8Nb合金的实验结果，相关实验样本制备、凝固实验方法及微观组织表征过程详见参考文献[42]。虽然实验得到的是最终凝固组织的成分分布，而模拟结果为等温凝固条件下单个枝晶的结果，二者无法直接进行定量的比较，但结果均展现出一致的变化趋势：Al在枝晶间区域富集，Nb作为 β 相稳定元素，在枝晶间区域或晶界处产生贫Nb区。

本文建立的双边扩散定量相场模型，可为深入研究多元合金凝固过程中微观组织演变机制提供理论框架与数据支持。

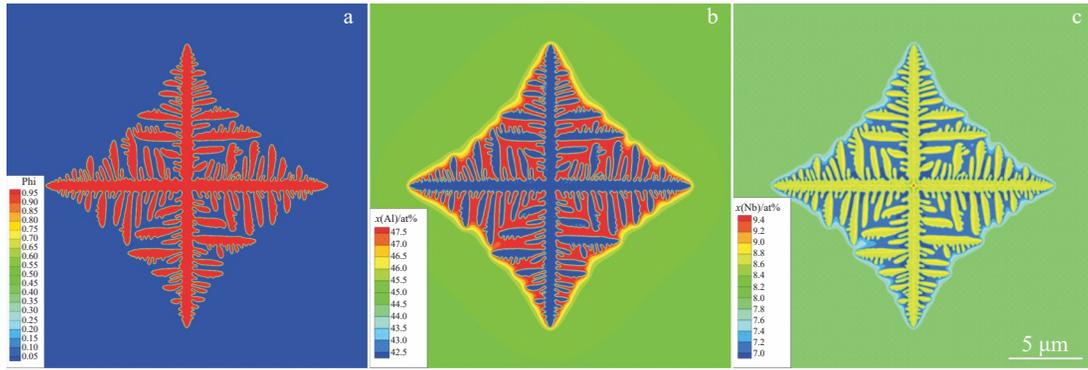


图6 $T=1830.0$ K时2D单个枝晶生长相场模拟结果

Fig.6 Phase-field simulation results of 2D single dendrite growth at $T=1830.0$ K: (a) overall phase field; (b) composition field of Al; (c) composition field of Nb

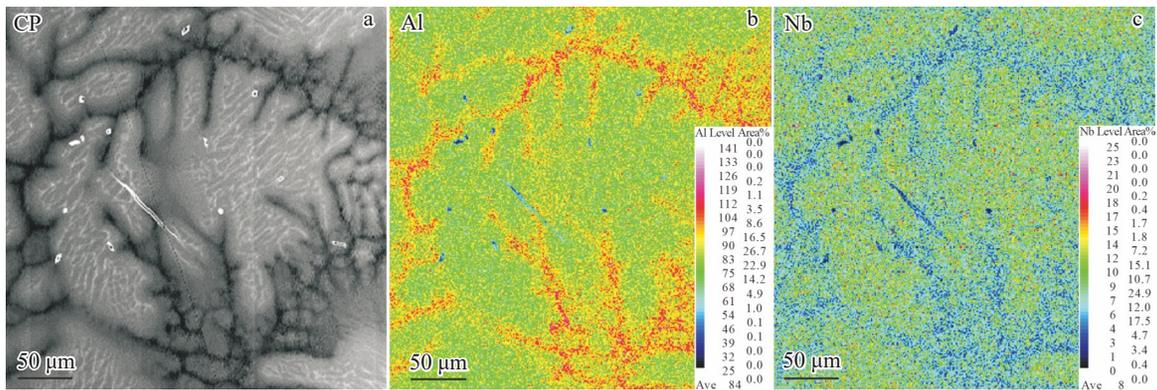


图7 Ti-45Al-8Nb合金枝晶形貌及成分扫描结果

Fig.7 Microstructure (a) and composition distributions (b–c) of dendrites in Ti-45Al-8Nb alloy: (b) Al; (c) Nb

5 结论

1)本研究提出了一种改进的多组元合金双边扩散的定量相场模型,考虑了固相扩散系数对凝固组织的影响。在消除界面处化学势跳跃的基础上,重新推导并给出了与单边扩散定量相场模型不同的反溶质截留常数 A_i 和相场迁移率 M ,从而实现了多组元合金平衡凝固的模拟。

2)该双边扩散定量相场模型能够与合金的真实热力学和动力学数据相耦合,充分考虑了多组元合金溶质间的相互作用,打破了传统相场模型仅适用于二元线性相图叠加或稀溶液合金的局限性。

3)通过将Ti-45Al-8Nb合金的模拟结果与实验数据进行对比,验证了所提出模型在描述平衡凝固过程中的适用性和有效性,该模型可进一步向非等温凝固条件进行扩展。

参考文献 References

[1] Jaafar M A, Rouse D R, Gibout S *et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2017, 74: 1064
 [2] Boettinger W J, Warren J A, Beckermann C *et al. Annual Review of Materials Research*[J], 2002, 32(1): 163

[3] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2010: 1
 [4] Takaki T. *ISIJ International*[J], 2014, 54(2): 437
 [5] Zhao Y H. *npj Computational Materials*[J], 2023, 9: 1
 [6] Kobayashi R. *Physica D: Nonlinear Phenomena*[J], 1993, 63(3–4): 410
 [7] Kobayashi R. *Experimental Mathematics*[J], 1994, 3(1): 59
 [8] Wheeler A A, Boettinger W J, McFadden G B. *Physical Review A*[J], 1992, 45(10): 7424
 [9] Kim S G, Kim W T, Suzuki T. *Physical Review E*[J], 1999, 60(6): 7186
 [10] Steinbach I. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2009, 17(7): 073001
 [11] Wheeler A A, Boettinger W J, McFadden G B. *Physical Review E*[J], 1993, 47(3): 1893
 [12] Li D Y, Chen L Q. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(8): 2573
 [13] Wen Y H, Wang Y, Bendersky L A *et al. Acta Materialia*[J], 2000, 48(16): 4125
 [14] Sun Jia(孙佳), Li Xuexiong(李学雄), Zhang Jinhu(张金虎) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2020, 56(8): 1113
 [15] Zhang Yao(张瑶), Qi Min(齐敏), Sun Jia(孙佳) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2024, 60(9): 1265

- [16] Taden J. *Journal of Crystal Growth*[J], 1999, 198–199: 1275
- [17] Folch R, Plapp M. *Physical Review E*[J], 2005, 72(1): 011602
- [18] Ode M, Kim S G, Kim W T *et al. ISIJ International*[J], 2005, 45(1): 147
- [19] Ohno M, Matsuura K. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(17): 5749
- [20] Ohno M, Matsuura K. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(18): 6134
- [21] Ohno M, Matsuura K. *ISIJ International*[J], 2010, 50(12): 1879
- [22] Alves C L M, Rezende J L L, Senk D *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2016, 5(1): 84
- [23] Luo S, Liu G G, Wang P *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2020, 51(2): 767
- [24] Pan S Y, Zhu M F, Rettenmayr M. *Acta Materialia*[J], 2017, 132: 565
- [25] Pei Jiaqi(裴嘉琪), Hou Hua(侯华), Yang Wenkui(杨文奎) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(3): 834
- [26] Zhu Wei(朱伟), Cheng Dazhao(程大钊), Liu Caiyan(刘彩艳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(8): 2193
- [27] Zeng Qionghuan, Chen Yiming, Yang Zhongsheng *et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2024, 37: 1621
- [28] Sun Qiming(孙启明), Shen Wenlong(申文龙), Liao Yuxuan(廖宇轩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(3): 671
- [29] Zhao Y H, Xin T Z, Tang S *et al. MRS Bulletin*[J], 2024, 49: 613
- [30] Zhao Y H, Zhang B, Hou H *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2019, 35(6): 1044
- [31] Karma A. *Physical Review Letters*[J], 2001, 87(11): 115701
- [32] Kim S G. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(13): 4391
- [33] Ohno M, Matsuura K. *Physical Review E*[J], 2009, 79(3): 031603
- [34] Ohno M. *Physical Review E*[J], 2012, 86(5): 051603
- [35] Zhao Y H, Liu K X, Hou H *et al. Materials & Design*[J], 2022, 216: 110555
- [36] Zhang R J, Jing T, Jie W Q *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54(8): 2235
- [37] Yang C, Wang X T, Wang J S *et al. Computational Materials Science*[J], 2020, 172: 109322
- [38] Yang C, Wang X T, Jafri H M *et al. Computational Materials Science*[J], 2020, 178: 109626
- [39] Yang C, Li S L, Wang X T *et al. Computational Materials Science*[J], 2020, 171: 109220
- [40] Xu Haisheng(许海生), Zhang Jinhu(张金虎), Wang Jincheng(王锦程) *et al. Foundry Technology*(锻造技术)[J], 2024, 45(9): 873
- [41] Divinski S, Hisker F, Klinkenberg C *et al. Intermetallics*[J], 2006, 14(7): 792
- [42] Xu Xiangjun(徐向俊). *Study on Solidification and Phase Transformation Behavior in High Nb Containing TiAl Alloys Underwent $L+\beta\rightarrow\alpha$ Peritectic Reaction ($L+\beta\rightarrow\alpha$ 包晶凝固高Nb TiAl合金的凝固和相变行为研究)*[R]. Zhengzhou: Zhongyuan University of Technology, 2019

Two-Sided Diffusion Quantitative Phase-Field Model for Isothermal Solidification of Multi-component Alloys

Xu Haisheng^{1,2}, Zhang Jinhu^{1,2}, Li Xuexiong¹, Yang Liang¹, Liu Renci¹, Jia Qing¹, Liu Dong¹, Wang Hao^{1,2},
Xu Dongsheng^{1,2}, Wang Jincheng³, Yang Rui^{1,2}

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

(2. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

(3. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: To achieve quantitative simulation of microstructure evolution during the solidification process of industrial alloys, this study extended one-sided diffusion quantitative phase-field model for isothermal solidification of multi-component alloys to two-sided diffusion one. The model was coupled with actual thermodynamic and kinetic data of the alloy, fully considering the interactions between different alloying elements. On the basis of eliminating the chemical potential jump at the interface, the anti-solute trapping coefficient A_i and phase-field mobility M in the two-sided diffusion quantitative phase-field model were redefined. Results show that taking Ti-45Al-8Nb (at%) ternary alloy as an example, 1D and 2D numerical simulations were conducted and compared with experimental results, validating the effectiveness of the established model in predicting the microstructure during solidification. The results provide theoretical support for further optimization of casting process and precise control of solidification microstructures.

Key words: multi-component alloys; isothermal solidification; phase-field model; two-sided diffusion; titanium alloy

Corresponding author: Wang Hao, Ph. D., Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971946, E-mail: haowang@imr.ac.cn; Xu Dongsheng, Ph. D., Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971946, E-mail: dsxu@imr.ac.cn