

相场方法模拟硬质颗粒对两相晶粒长大的影响*

Phase-field Method Simulation of the Grain Growth with Hard Particle

张海林, 田军龙, 胡项英, 高英俊**

ZHANG Hai-lin, TIAN Jun-long, HU Xiang-ying, GAO Ying-jun**

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(School of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要: 将多序参量的两相相场模型推广到含硬质颗粒的三相体系, 建立包含第三相硬质颗粒的两相晶粒长大的热力学模型, 运用扩散界面场变量动力学方程组模拟含第三相硬质颗粒的两相晶粒长大过程, 研究两相晶粒长大的钉扎特点和晶粒长大的生长指数。结果显示, 弥散分布的硬质第三相颗粒对基体组织的晶界具有钉扎作用, 当第三相颗粒体积分数较大时, 晶粒半径很快趋于稳定值。该模型能够反映第三相粒子对两相晶粒长大过程的影响, 与现有的相关理论吻合。

关键词: 晶粒长大 钉扎 晶粒半径 相场方法

中图分类号: TG111 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9164(2009)03-0297-03

Abstract: Extending a phase field model with multi-order parameters to the hard particles with three-phase system, we establish a thermodynamic model which contains the third phase hard particles of two-phase grain growth. Using the interface variables dynamics equations to simulate two-phase grain growth process with third phase particles, we study the two-phase pinning grain growth characteristics and grain growth index. The results show that the disperse distribution of the third phase hard particles has pinning effect on the matrix of grain boundaries. When the third-phase particles volume fraction is large enough, the grain radius will tend to stable quickly. The model can reflect the effect of third-phase particles on grain growth of two-phase process, which coincide with the existing theory.

Key words: grain growth, pinning, grain radius, phase-field method

晶粒长大是纯金属、合金、陶瓷等多晶材料中最普遍的晶粒生长现象。晶粒尺寸作为材料显微组织结构的一个重要指标, 它的变化对材料的塑性、韧性、强度、硬度和耐磨性等力学性能以及机械加工性能具有重大的影响。因此, 对材料微结构演变的计算机模拟研究^[1~3]成为材料科学与工程领域日益活跃的课题。相场模型^[4]是一种建立在热力学基础上的描述系统演化的动力学模型, 其核心思想是引入多个连续变化的序参量, 将组织转变过程中界面演化的尖锐界面问

题转变为弥散界面问题^[5]。最近, Fan 和 Chen^[6,7]用相场方法模拟氧化铝-氧化锆合金的两相晶粒长大和 Ostwald 熟化。N. Moelans 等^[8]模拟含弥散分布的第二相颗粒的二维晶粒长大过程。但是目前运用相场方法研究第三相硬质颗粒对两相晶粒长大的影响的工作尚未见报道。我们将 Fan 和 Chen^[6]提出的多序参量的两相相场模型推广到含硬质颗粒的三相体系, 建立包含第三相硬质颗粒的两相晶粒长大的热力学模型, 运用扩散界面场变量动力学方程组模拟含第三相硬质颗粒的两相晶粒长大过程, 讨论两相晶粒长大的钉扎特点, 分析晶粒长大的生长指数。

1 相场模型

相场模型中, 对二元合金的固溶体存在固溶相 α 相和 β 相, 其平衡浓度分别为 C_α 和 C_β 。任意两相多晶

收稿日期: 2009-02-26

作者简介: 张海林(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事材料微结构演化方面的研究。

* 国家自然科学基金项目(50661001, 50061001), 广西科学基金项目(桂科自 0991026, 0832029, 桂科基 0639004)资助。

** 通讯作者。

材料的显微组织结构可以由一系列场变量 $\eta_i^a(r)$, $\eta_2^a(r)$, \dots , $\eta_p^a(r)$, $\eta_1^b(r)$, $\eta_2^b(r)$, \dots , $\eta_q^b(r)$, $C(r)$ 表示^[7,8]。 η_i^a ($i = 1, \dots, p$), η_j^b ($j = 1, \dots, q$) 是取向场变量, 每一个取向场变量代表某一相晶粒特定的结晶学取向, r 代表空间位置。通过这一系列取向场变量随时间的变化来模拟显微组织的演化, 这些变量的取值在 0 到 1.0 之间, 并且在空间是连续的。在某一特定晶粒内部, 仅有一个取向场变量为 1, 其余取向场变量都为 0, 在与它相邻晶粒的共有晶界上, 取向场变量由 1 连续变为 0。 $C(r)$ 是浓度场变量, 在 α 相晶粒内 $C(r)$ 取值为 C_α , 在 β 相晶粒内 $C(r)$ 取值为 C_β , 而在 α 相和 β 相晶粒之间相界面处 $C(r)$ 的取值将介于 C_α 和 C_β 之间并连续变化。运用这些场变量我们可以描述不同取向的 α 相和 β 相晶粒微观组织演化过程。

在相场模型中, 还需要知道系统中总的自由能 F , 自由能 F 可以近似的表示为如下形式^[5]:

$$F = \int [f_0(C(r); \eta_1^a(r), \eta_2^a(r), \dots, \eta_p^a(r); \eta_1^b(r), \eta_2^b(r), \dots, \eta_q^b(r)) + \frac{K_C}{2} (\nabla C(r))^2 + \sum_{i=1}^p \frac{K_i^a}{2} (\nabla \eta_i^a(r))^2 + \sum_{j=1}^q \frac{K_j^b}{2} (\nabla \eta_j^b(r))^2] d^3r, \quad (1)$$

其中 ∇C , $\nabla \eta_i^a$ 和 $\nabla \eta_j^b$ 分别是浓度和取向场变量的梯度项。 K_c , K_i^a 和 K_j^b 是浓度和取向场变量的梯度项系数。 p 和 q 分别代表 α 相和 β 相取向场变量个数。 f_0 是局域自由能密度, 在 Landau 自由能多项式^[9] 基础上, 我们考虑第三相硬质颗粒存在下构造其形式为:

$$f_0 = f(C) + \sum_{i=1}^p f(C, \eta_i^a) + \sum_{j=1}^q f(C, \eta_j^b) + \sum_{k=\alpha}^{\beta} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q f(\eta_i^a, \eta_j^b) + \frac{\epsilon_1}{2} \Phi \sum_{i=1}^p (\eta_i^a)^2 + \frac{\epsilon_2}{2} \Phi \sum_{j=1}^q (\eta_j^b)^2, \quad (2)$$

其中 $f(C)$ 是浓度场 C 的函数, $f(C, \eta_i^a)$ 和 $f(C, \eta_j^b)$ 是浓度场和取向场耦合的关系, $f(\eta_i^a, \eta_j^b)$ 是取向场之间的耦合关系。表达式(2)后面两项是在 Landau 自由能基础上加入的, 用来描述某一特定尺寸和形状的颗粒对晶粒演化的影响。此处 Φ 是一个与位置有关的函数, 在硬质颗粒内部 $\Phi = 1$, 在硬质颗粒外部 $\Phi = 0$ 。 ϵ_1 和 ϵ_2 是与颗粒相互界面能有关的参数, 我们取 $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$, 并采用如下简单的函数形式来研究两相晶粒演化问题。

$$f(C) = - (A/2)(C - C_m)^2 + (B/4)(C - C_m)^4 + (D_\alpha/4)(C - C_\alpha)^4 + (D_\beta/4)(C - C_\beta)^4, \quad (3a)$$

$$f(C, \eta_i^a) = - (\gamma_\alpha/2)(C - C_\beta)^2 (\eta_i^a)^2 + (\delta_\alpha/4) (\eta_i^a)^4, \quad (3b)$$

$$f(C, \eta_j^b) = - (\gamma_\beta/2)(C - C_\alpha)^2 (\eta_j^b)^2 +$$

$$(\delta_\beta/4) (\eta_j^b)^4, \quad (3c)$$

$$f(\eta_i^a, \eta_j^b) = (\epsilon_{ij}^{ab}/2) (\eta_i^a)^2 (\eta_j^b)^2, \quad (3d)$$

式中 C_α 和 C_β 是 α 相和 β 相的平衡浓度, $C_m = (C_\alpha + C_\beta)/2$, $A, B, D_\alpha, D_\beta, \gamma, \delta, \epsilon$ 是唯象参数。对于自由能密度函数 f_0 要求对于处在平衡浓度 C_α 的 α 相在 η_i^a ($i = 1, \dots, p$) = (1, 0, \dots , 0), \dots , (0, \dots , 0, 1) 处有 p 阶最小值。对于平衡浓度 C_β 也有相同的要求。

以上定义了取向场和浓度场变量 $\eta_i^a(r)$, $\eta_j^b(r)$, $C(r)$, 就可以用其随时间和空间演化的动力学方程描述第三相颗粒作用的两相晶粒长大过程。这里我们采用与时间相关的 Ginzburg-Landau 方程^[10] 和 Cahn-Hilliard 方程^[11] 描述取向场和浓度场的演化:

$$\frac{d\eta_i^a(r, t)}{dt} = - L_i^a \frac{\delta F}{\delta \eta_i^a(r, t)}, \quad i = 1, 2, \dots, p, \quad (4a)$$

$$\frac{d\eta_j^b(r, t)}{dt} = - L_j^b \frac{\delta F}{\delta \eta_j^b(r, t)}, \quad i = 1, 2, \dots, q, \quad (4b)$$

$$\frac{dC(r, t)}{dt} = \nabla \{ L_c \nabla [\frac{\delta F}{\delta C(r, t)}] \}, \quad (4c)$$

其中 L_i^a , L_j^b 和 L_c 分别是与晶界迁移和原子扩散系数相关的动力学系数。

为求解复杂的动力学方程(4a, 4b, 4c), 采用显式 Euler 公式将动力学方程组在时空间离散化处理:

$$\phi(t + \Delta t) = \phi(t) + \frac{d\phi}{dt} \times \Delta t, \quad (5)$$

式中 Δt 为离散时间步。此外, 为使数值解具有稳定性, 可以将 Laplace 算子操作考虑到次近邻关系^[12]:

$$\nabla^2 \phi = \frac{1}{(\Delta x)^2} [\frac{1}{2} \sum_j (\phi_j - \phi_i) + \frac{1}{4} \sum_j (\phi_j - \phi_i)], \quad (6)$$

式中, ϕ 为时间、空间函数, Δx 为离散空间步长, j 和 j' 分别代表 i 的最近邻格点与次近邻格点。另外, 为了直观的观察晶粒形貌, 我们引入变量^[7]

$$\Psi(r) = 0.75 (\sum_{i=1}^p [\eta_i^a(r)]^2) + \sum_{j=1}^q [\eta_j^b(r)]^2 \quad (7)$$

来描述整个系统的演化。

2 模拟结果与分析

模拟时我们采用二维模拟, 并且将连续空间离散为四方格子, 采用周期性边界条件, 初始取向场变量是在 $[-0.001, 0.001]$ 之间产生服从正态分布的随机数, $\Delta x = 2.0 \text{gp}$ (gp 表示格子点数), $\Delta t = 0.1$, $A = 2.0$, $B = 9.88$, $C_\alpha = 0.01$, $C_\beta = 0.99$, $D_\alpha = D_\beta = 1.52$, $\gamma_\alpha = \gamma_\beta = 1.23$, $\delta_\alpha = \delta_\beta = 1.0$, $\epsilon = 7.0$, $L_i^a = 1$, $L_j^b = 1$, $L_c = 1$, $K_c = 1.5$, $K_i^a = 2.5$, $K_j^b = 2.0$; 白色相代表 α 相, 灰色相代表 β 相, 包含第三相硬质颗粒的两相晶粒长大过程模拟时初始时刻引入定态第三相颗粒近似为圆形。模拟参数均已进行无量纲化, 时间

步长分别为 400, 2000, 20000, 60000; 模拟格子大小为 256×256 gp, $p = q = 15$, 第二相(β 相)占 80%, 第三相颗粒占 10%, 硬质颗粒半径为 3.8gp。

从图 1 中箭头指示的图形区域可以看出, 三晶交点是稳定的, 两相晶粒相体积分数相差比较大, β 相晶粒形状较不规则, α 相晶粒主要位于 β 相晶粒的三晶交点处, α 相晶粒较为规则, 接近于等轴晶; α 相和 β 相的晶粒都在长大, 体积分数大的 β 相晶粒长大较快, 体积分数较小的 α 相晶粒生长较慢, 并且在晶粒生长过程中, 大晶粒不断吞噬小晶粒而长大, 晶粒生长后期晶粒尺寸明显变大; 由于取两相界面原子扩散和界面迁移的参量相同, 这里可以明显看到同相的大晶粒吞噬同相的小晶粒, 两相的晶粒数目都在不断减少; 在演化的过程中, 晶粒个数随着演化时间增加而减少, 在演化初期, 晶粒个数急剧减少, 当时间步长达到 20000 后, 晶粒个数变化趋于平缓, 系统达到较稳定状态。

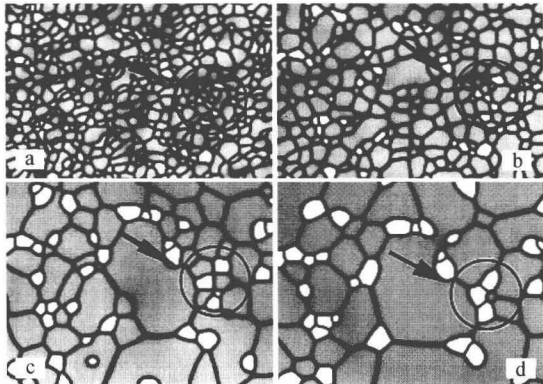


图 1 不同时间步长下两相晶粒长大微观形貌

Fig. 1 Microstructure evolution in the two-phase system with different time steps

a: 时间步长 Time steps = 400; b: 时间步长 Time steps = 2000; c: 时间步长 Time steps = 20000; d: 时间步长 Time steps = 60000.

从图 2 可以看出, 一些晶粒不断缩小直到被周围晶粒吞并, 开始时晶粒形状为规则、对称的等轴晶粒, 随着时间的推移, 出现了晶粒生长各向异性的情况。当两相体系加入第三相硬质颗粒后, 第三相颗粒主要位于晶界上或三晶交界处, 只有个别颗粒位于 β 相晶粒内, 存在一定的脱钉现象。在整个演化过程中, 第三相颗粒不随晶界迁移, 加入硬质颗粒后两相晶粒的个数明显多于未加入时, 硬质颗粒阻碍了两相晶粒的长大过程, 对两相晶粒长大起到了明显的钉扎作用, 即第三相钉扎颗粒起到了细化晶粒的目的。

比较两相晶粒和加入钉扎颗粒后的两相晶粒的晶粒平均半径随时间的变化曲线(图 3)可以看出, 加

入钉扎颗粒后的两相晶粒生长明显变缓, 在系统中当 β 相为 80% 时, 其晶粒生长指数小于 3。这是因为, 晶间周围浓度相差很大, 晶粒生长迅速, 溶质原子不能通过扩散跟上晶界迁移, 晶粒内部和晶界上的溶质不再增加^[13], 此时两相晶粒的演化与不考虑扩散机制的单相晶粒演化相似, 所以生长指数小于 3。当第三相硬质颗粒体积分数为 10% 时, 晶粒半径很快就趋于某一稳定值, 晶粒长大过程受阻, 位于晶界或者三晶界交点处的第三相粒子占据更多的晶界表面积, 降低了晶界表面能, 从而降低了晶界迁移驱动力, 使

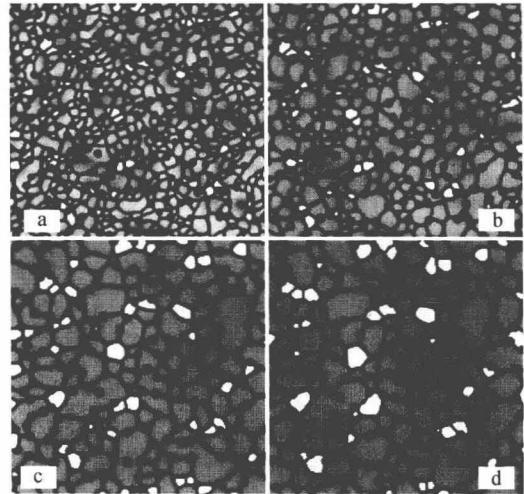


图 2 不同时间步长下加入第三相硬质颗粒后的晶粒长大微观形貌

Fig. 2 Microstructure evolution with 10% hard particles with different time steps

a: 时间步长 Time steps = 400; b: 时间步长 Time steps = 2000; c: 时间步长 Time steps = 20000; d: 时间步长 Time steps = 60000.

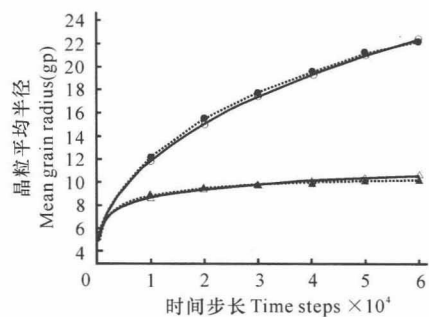


图 3 第三相占 0 和 10% 时的 β 相晶粒平均半径随时间变化曲线和生长指数

Fig. 3 Time dependence of the β phase average grain radius with the third phase is 0 and 10% and grain growth index

—○—: $R^m - R_0^m = kt$ ($m = 2.66, k = 6.4, R_0 = 5.0$);●.....: 无钉扎颗粒的模拟数据 Simulated data; —△—: $R = a \log t + bt^n + c$ ($a = 1, b = 0.78, c = 3, n = 0.05$);▲.....: 10% 钉扎颗粒的模拟数据 Simulated data.

(下转第 304 页 Continue on page 304)

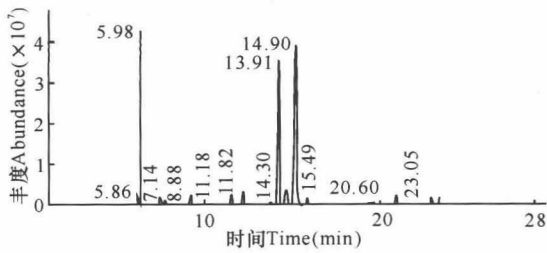


图1 香茅油总离子流

Fig. 1 TIC of the essential oil from *Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf

3 结论

本文从广西产香茅油的挥发成分中分离出40多个组分,鉴定了39种成分,占挥发油总量的90%以上。本实验鉴定出的部分成分与文献[3,4]相同,但是在含量上却存在着很大的差异,这些差异可能与香茅的产地、气候、生长环境、采集时间等有关。鉴定出的部分成分为香茅挥发油中首次报道。香茅油具较高的经济价值,可用于医药和香料工业。本研究对开发利用广西产香茅这一植物资源提供了科学依据,有一定的

理论和实际意义。

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局. 中华本草[M]. 上海:上海科学技术出版社,1999:335-336.
- [2] 江苏新医学院. 中药大词典:下册[M]. 上海:上海科学技术出版社,1986:1674-1675.
- [3] 陈集双,彭崇胜,杜琪珍,等. 香茅叶挥发油化学成分的研究[J]. 中国药学杂志,2000,35(7):264.
- [4] 刘家欣,蒋剑波,杨朝霞,等. 毛细管气相色谱-质谱法研究香茅油化学成分[J]. 吉首大学学报:自然科学版,1998,19(3):43-45.
- [5] 国家药典委员会. 中国药典2005年版一部[M]. 北京:化学工业出版社,2005:附录57.
- [6] 中国质谱学会有机专业委员会. 香料质谱图集[M]. 1992:1-261.
- [7] Massday Y. Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry [M]. New York: John wiley and Sons Inc,1976:1-286.
- [8] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用[M]. 北京:科学出版社,2003:783-921.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第299页 Continue from page 299)

得晶界迁移受阻增强,第三相颗粒对晶粒长大的阻碍作用增强,系统中晶粒迅速被周围的颗粒牢固钉扎,导致晶粒组织演化达到稳态,晶粒半径趋于定值。

3 结论

(1)采用相场方法模拟两相晶粒长大过程,创建一个能够模拟硬质颗粒对两相晶粒长大过程影响的新模型,该模型的模拟结果能够反映第三相粒子对两相晶粒长大过程的影响,与现有的相关理论相吻合。

(2)弥散分布的硬质第三相颗粒对基体组织的晶界具有钉扎作用,当第三相颗粒体积分数较大时,晶粒半径很快趋于稳定值。

参考文献:

- [1] Geiger J, Roos A, Barkoczy P. Simulation of grain coarsening in two dimensions by cellular-automaton[J]. Acta Mater, 2001, 49(4): 623-629.
- [2] Yu Qiang, Esche S K. A monte carlo algorithm for single phase normal grain growth with improved accuracy and efficiency[J]. Computational Materials Science, 2003, 27(3): 259-270.
- [3] Wang Li guo, Clancy P. Kinetic monte carlo simulation of growth of polycrystalline Cu films[J]. Surface Science, 2001, 473(1): 25-38.
- [4] Chen L Q, Wang Y. Computer simulation of the domain dynamics of a quenched system with large number of nonconserved order parameters: The grain-growth kinetics[J]. Phys Rev B, 1994, 50: 15752-15756.

- [5] Cahn J W, Hilliard J E. Free energy of a nonuniform system I. Interfacial freeenergy[J]. J Chem Phys, 1958, 28: 258-260.
- [6] Chen L Q, Fan D N. Computer simulation model for coupled grain growth and ostwald ripening-application to $Al_2O_3-ZrO_2$ two-phase systems [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(5): 1163-1168.
- [7] Fan D N, Chen L Q. Computer simulation of grain growth and ostwald ripening in Alumina-Zirconia two-phase composites [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(7): 1773-1780.
- [8] Moelans N, Blanpain B, Wollants P. Phase field simulations of grain growth in two-dimensional systems containing finely dispersed second-phase particles [J]. Acta Materialia, 2006, 54: 1175-1184.
- [9] Moelans N, Blanpain B, Wollants P. An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution [J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2008, 32: 268-294.
- [10] Allen S M, Cahn J W. A microscopic theory for anti phase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening [J]. Acta metal, 1979, 27(6): 1085-1095.
- [11] Cahn J W. On spinodal decomposition [J]. Acta metal, 1961, 9(9): 795-801.
- [12] Oono Y, Pori S. Computationally efficient modeling of ordering of quenched phases [J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(8): 836-839.
- [13] 毛卫民, 赵新兵. 金属的再结晶与晶粒长大 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994.

(责任编辑:邓大玉)