

相场法研究陶瓷粉末烧结体系的微观组织演变*

Phase Field Simulation for Microstructure Evolution of Ceramic Powder Sintering System

张 爽, 黄礼琳, 张卫龙, 陈皓天, 高英俊**

ZHANG Shuang, HUANG Li-lin, ZHANG Wei-long, CHEN Hao-tian, GAO Ying-jun

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(College of Physics and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:运用相场模型研究陶瓷粉末烧结过程中晶粒的生长和气孔演化过程。采用一组随时间和空间连续变化的取向场变量和浓度场变量来表征体系微结构,用 Ginzburg-Landau 动力学方程和 Cahn-Hilliard 动力学方程分别控制取向场和浓度场变量随时间的演化,并针对不同气相含量下的粉末烧结体系,统计其晶粒生长指数,分析气孔含量对晶粒生长的影响。计算结果表明,当烧结体系中气相含量 f_c 在 12%~20% 之间变化时,随着气相含量的增加,晶粒生长指数 m 逐渐增大,即晶粒耦合气孔的生长演化速度随气相含量的增加而降低。计算结果与实验情况吻合。

关键词:相场法 陶瓷粉末烧结 晶粒生长 微结构

中图分类号:O53 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2012)04-0337-04

Abstract: The evolution of microstructure of grain and pore growth during powder sintering is studied based on phase field model. The microstructure is described by a continuous composition field and orientation field, of which the evolution is governed by the time-dependent Cahn-Hilliard equation and the Ginzburg-Landau equation, respectively. In different pore content sintering systems, the grain growth index and the influence of pore content are statistically analysed in grain growth process. Simulation results show that the grain growth index increases when the pore content ranges from 12% to 20%, and evolution rate of grain coupled pore growth decreases. The calculated result is consistent well with the experimental one.

Key words: phase field, ceramic powder sintering, grain growth, microstructure

陶瓷材料是无机非金属材料统称,因其具有硬度高、耐高温、耐磨损、耐腐蚀以及质量轻等优越性能而越来越受到人们的关注^[1]。陶瓷材料属于多晶体,晶粒微结构的差异使得陶瓷材料机械性能有着明显的不同,而烧结过程中气孔的数量及分布会引起材料局部应力集中,也会对材料的力学性能造成影响^[2]。然而现有的实验条件,并不能很好地控制烧结过程中

微观组织结构的变化^[3]。随着计算机技术的发展,我们已经可以运用计算模拟技术来研究烧结过程的微结构演化,并指导实验获得优异性能的陶瓷材料。在这些模拟技术中相场方法最具有优势^[4]。该方法研究多晶体系的微结构时不需要实时追踪界面位置,计算效率大大提高^[5],已被广泛地应用于凝固过程的陶瓷烧结,枝晶生长,再结晶,固态相变以及晶粒长大的演变过程^[5~8]。

相场法通过引入相场变量 $\eta_i(r, t)$ 来表示系统时间和空间上的物理状态,它可以是液态也可以是固态,且不同的场变量表征不同的晶粒取向^[7]。若在某一特定晶粒内部场变量 $\eta_i(r, t)$ 的值取 1,此时其它取向场变量的值都为 0,而在各晶粒之间的晶界上 $\eta_i(r, t)$ 的值在 0~1 之间连续变化,其在气相位置处恒为

收稿日期:2012-05-07

作者简介:张 爽(1987-),女,硕士研究生,主要从事材料微结构演化及物理性能的研究。

* 国家自然科学基金项目(50661001, 51161003),广西自然科学基金项目(2012GXNSFDA053001)和广西大学科研基金项目(编号: XJZ110611)资助。

** 通讯作者:高英俊,教授,博士研究生导师。

0^[7]。这样的设定可以在液相和固相之间,或者固相与固相之间形成一个扩散界面,取向场变量的值从这个界面的一侧由一个常量逐渐过渡到另一侧的一个常量,因此可以避免由传统微观模拟方法中实时追踪界面迁移过程带来的形状误差^[8]。同时,还可以用浓度场 $\rho(r,t)$ 来耦合表征体系相对质量密度, $\rho(r,t)$ 同样在 0~1 间连续变化,且在晶粒内部取 1,在气相位置处取 0。

目前,已有人采用相场方法研究固相烧结后期晶粒和气孔拓扑生长的演化^[5],但是对气孔含量与颗粒烧结微结构的影响缺乏系统研究。本文针对晶粒对气孔含量的影响,采用二维相场模型,在更高的气相体积分数范围内研究气孔耦合晶粒生长的全过程,发现了一些新规律,模拟结果与实验结果相符合。

1 相场模型

1.1 单相粉末烧结体系自由能密度函数

实际模拟中,用取向场 $\eta_i(r)$ 和浓度场 $\rho(r)$ 来描述微观体系,体系总自由能形式为

$$F_{\text{总}} = \left\{ \int f_0(\rho(r); \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p) + \frac{k_i}{2} \sum_{i=1}^p [\nabla \eta_i(r)]^2 + \frac{k_\rho}{2} [\nabla \rho(r)]^2 \right\} dv, \quad (1)$$

其中 $f_0(\rho(r); \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_p)$ 是局域自由能密度函数, p 是取向场变量的个数, k_i 和 k_ρ 分别为取向场变量和浓度场变量的梯度项系数。

利用对称性原则,可将局域自由能函数表示为

$$f_0 = -\frac{A}{2}(\rho - \rho_m)^2 + \frac{B}{4}(\rho - \rho_m)^4 + \frac{C}{4}\rho^4 + \sum_{i=1}^p \left\{ -\frac{D}{2}(\rho - \rho_g)^2 + \frac{E}{2}\rho^2 \right\} \eta_i^2 + \frac{F}{4}\eta_i^4 + \frac{G}{4} \sum_{j \neq i}^p \eta_i^2 \eta_j^2 \}. \quad (2)$$

所以体系总自由能具体表示成

$$F = -\frac{A}{2}(\rho - \rho_m)^2 + \frac{B}{4}(\rho - \rho_m)^4 + \frac{C}{4}\rho^4 + \sum_{i=1}^p \left\{ -\frac{D}{2}(\rho - \rho_g)^2 + \frac{E}{2}\rho^2 \right\} \eta_i^2 + \frac{F}{4}\eta_i^4 + \frac{G}{4} \sum_{j \neq i}^p \eta_i^2 \eta_j^2 \} + \frac{k_i}{2} \sum_{i=1}^p [\nabla \eta_i(r)]^2 + \frac{k_\rho}{2} [\nabla \rho(r)]^2. \quad (3)$$

1.2 动力学方程

粉末烧结过程用取向场和浓度场各自随时间的演化动力学方程来描述。其中,取向场变量为非保守量,它随时间演化的动力学方程用 Ginzburg-Landau 方程^[9]来描述:

$$\frac{d\eta_i}{dt} = -L_i \frac{\delta F}{\delta \eta_i(r,t)}. \quad (4)$$

而浓度场为保守场,它随时间的演化方程用 Cahn-Hilliard 方^[10]描述:

$$\frac{d\rho}{dt} = \nabla * [M \nabla \frac{\delta F}{\delta \rho(r,t)}]. \quad (5)$$

这里, L_i 和界面迁移率有关, M 是热力学扩散系数, ∇ 是梯度算符。

1.3 数值求解方法及初始模拟条件

用数值求解的方法先将动力学方程组进行离散化,即把微观的连续空间离散成小的正方格子,再采用 Euler 公式处理:

$$\Phi(t + \Delta t) = \Phi(t) + \frac{d\Phi}{dt} * \Delta t, \quad (6)$$

其中, Δt 为离散时间步。本次模拟取 $\Delta t = 0.2$ 。将拉普拉斯算子考虑到次近邻关系^[11] 以保数值解稳定:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{(\Delta x)^2} \left[\frac{1}{2} \sum_j (\Phi_j - \Phi_i) + \frac{1}{4} \sum_j (\Phi_j - \Phi_i) \right], \quad (7)$$

其中, $\Delta x = 1.0$ 个格点为离散空间步长, i 和 j 分别代表 Φ 的最近邻格点与次近邻各点。再引入灰度变量 $\Psi(r)$:

$$\Psi(r) = \sum_{i=1}^p [\eta_i(r)]^2.$$

粉末烧结模拟的初始条件为:格点数选用 $512 * 512$, 气相体积含量 f_c 在 12% ~ 20% 之间。另外,为使计算方便,对方程中所有物理参量进行无量纲化标定,标定后分别为: $A = 2.6, B = 10.4, C = 2.0, D = 0.3, E = 2.0, F = 2.0, G = 5.0, k_\rho = 2.0, k_i = 1.0, M = 0.0001, L_i = 0.2$ ^[5], 取向变量数目 $p = 32$ 。

2 结果与分析

2.1 陶瓷粉末烧结过程中气孔和晶粒的形貌演变

由图 1 可以看出,演化初期气相和粉末颗粒随机分布在体系中,随着演化时间的增加,气相通过迁移相互聚合,彼此间相互独立,形成表面积最小的球形气孔,分布在晶界处。与此同时,粉末颗粒在烧结过程中相互粘连形成晶界网络,直至形成较为稳定的三叉晶结构^[12]。多数等轴晶粒的平均尺寸随着演化时间的延长而稳步增大,少数尺寸较小的晶粒逐渐变小,直至消失,即烧结体系伴随着大晶粒吞并周围小晶粒,小晶粒逐渐消失的过程。图 2 结果也显示,晶粒的平均面积随时间的变化曲线近似为直线,由此可知晶粒的半径长大随时间遵循二次方规律。

2.2 气相含量对演化结果的影响

模拟 4 组含有不同气相比例的烧结体系的晶粒和气孔的变化,并运用曲线拟合的方法,量化地分析

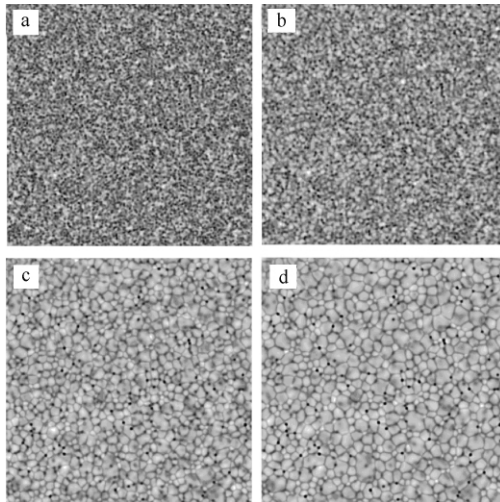


图1 气相含量 $f_c = 15\%$, 迁移率 $M = 0.0001$ 时气孔耦合晶粒的生长演化过程

Fig. 1 The process of the grain coupled pore growth under different simulated time when $f_c = 15\%$ and $M = 0.0001$

a. $t = 1000$; b. $t = 2000$; c. $t = 6000$; d. $t = 10000$.

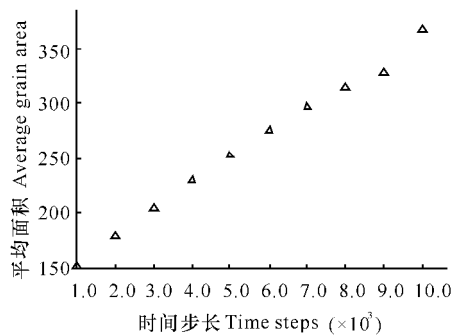


图2 气相含量 $f_c = 15\%$, 迁移率 $M = 0.0001$ 时不同时间步长下的晶粒平均面积

Fig. 2 The mean grain area at different time interval when $f_c = 15\%$ and $M = 0.0001$

气相含量对体系演化结果的影响。从图3可以看出,随着气相含量的增加,气孔聚合现象更快也更清晰,气孔聚积在晶界处阻碍了晶界的进一步迁移,减慢了晶粒的长大速率,所以图3(d)的演化结果中晶粒的平均尺寸小于图3(a),(b),(c)3种情况,晶粒更加细小。

另外,从模拟所得数据分析不同气相含量对演化结果的影响。用 S 代表烧结体中晶粒的平均面积, A 和 B 是对应一定烧结条件的可变系数, m 是晶粒生长指数。在图3演化结果的基础上,以相等的时间间隔为基准分别统计出每一种气相含量体系演化进程中晶粒平均尺寸的变化。结果表明,晶粒平均尺寸和演化时间之间满足经典生长动力学公式^[6] $S = A \times t^{1/m}$

+ B , 气相耦合晶粒长大的最后结果使得晶粒的平均尺寸呈幂指数型增长,即随着气相含量的增加,晶粒生长指数逐渐变大,晶粒生长速度变慢。再由图4结果计算晶粒生长指数(表1)。表1第一行晶粒生长指数 $n = 0.30$,与文献[5]模拟的含有 $f_c = 8\%$ 体系,用 $R' = kt^n$ (其中 R' 为晶粒平均半径, k 为烧结系数, n 为晶粒长大指数)得到的晶粒生长指数 $n = 0.29$ 十分相近,说明模拟结果与实验情况相符合。

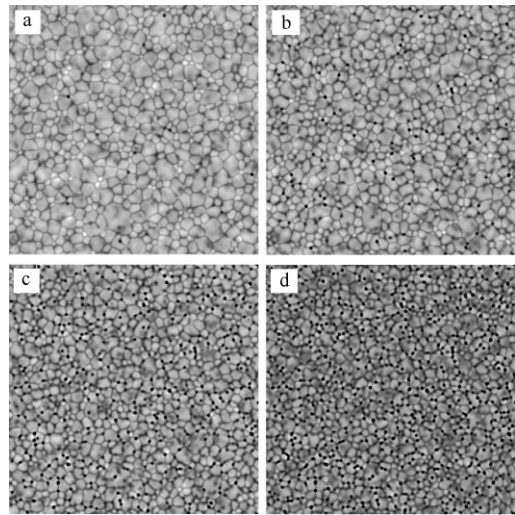


图3 相同时间步 10000 以及相同的气相迁移率 $M = 0.0001$ 时不同的气相含量的演化结果

Fig. 3 The respective evolution results of the system under the same time step 10000 and gas phase transfer rate $M = 0.0001$

a. $f_c = 12\%$; b. $f_c = 15\%$; c. $f_c = 18\%$; d. $f_c = 20\%$.

表1 晶粒生长指数拟合公式及参数

Table 1 Grain growth fitting formula and the parameters

$f_c (\%)$	$S = A \times t^{1/m} + B$			$R' = kt^n$
	A	B	m	$n = 1/2m$
12	1.52	2.00	1.65	0.30
15	2.50	2.30	1.84	0.27
18	6.60	16.0	2.36	0.21
20	19.0	35.4	3.43	0.16

从图5(a)可以看出多数晶粒呈等轴状晶,晶粒尺寸和真实陶瓷颗粒尺寸相近;气孔多分布在晶界处较高的晶界和晶叉处,且在晶粒长大过程中由于气孔的局域无规则分布,使得体系中个别晶粒出现异常长大现象。比较图5(a)和(b),易发现模拟结果 ($f_c = 15\%$, $M = 0.0001$, $t = 10000$ 时间步)与 La₂.98/3Ba0.01(Mg0.5Sn0.5)O₃ 在 0.5wt% B₂O₃/1400℃ 条件下的微观组织的电镜照片^[13]十分相似。

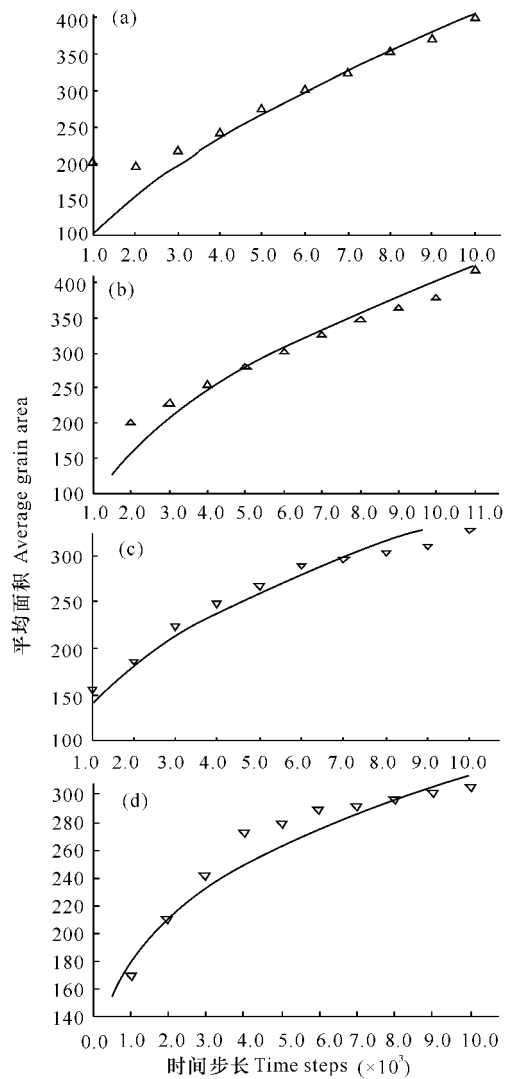


图4 不同气相含量晶粒生长曲线

Fig. 4 Grain growth curve under different pore content

(a) $f_c = 12\%$; (b) $f_c = 15\%$; (c) $f_c = 18\%$; (d) $f_c =$

20%.

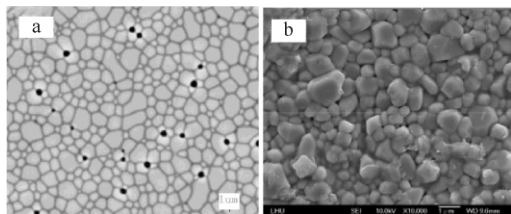


图5 模拟结果(a)与实际材料电镜照片(b)

Fig. 5 The partial microstructure of the simulated re-

sults (a) and the microstructures of the real materials (b)

3 结束语

本文运用相场模型,模拟了单相陶瓷粉末烧结体系的微观演化,清晰的呈现了气孔耦合晶粒长大的全过程。烧结过程中,晶粒间以及晶粒内部的气孔都在

逐渐球化、聚合,且晶粒间的气孔通过晶界向附近大气孔扩散迁移。气相含量分别为 $f_c = 12\%$, 15% , 18% , 20% 条件下晶粒生长指数 m 的值从 1.65 递增到 3.43。计算结果与实验情况相符合。

参考文献:

- [1] 张金升,张银燕,王美婷,等. 陶瓷材料纤维结构与性能[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [2] 李建勋. 相场法模拟多晶材料微结构演化[D]. 南宁:广西大学,2009.
- [3] 田军龙,高英俊,罗志荣,等. 陶瓷颗粒烧结致密化过程中微气孔的扩散与演化[J]. 广西科学,2010,17(4):332-336.
- [4] 高英俊,张海林,金星,等. 相场方法研究硬质颗粒钉扎的两相晶粒长大过程[J]. 金属学报,2009,45(10):1190-1198.
- [5] 景晓宁,赵建华,何陵辉,等. 固相烧结后期晶粒和气孔拓扑生长演化的二维相场模拟[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(2):170-173.
- [6] 张海林. 相场方法模拟含硬质颗粒的晶粒长大过程[D]. 南宁:广西大学,2010.
- [7] Chen L Q, Wang Y. Computer simulation of the domain dynamics of a Quenched system with a large number of nonconserved parameters: the grain-growth kinetics[J]. Phys Rev B, 1994, 50(21): 15752-15756.
- [8] 赵宇宏. 材料相变过程微观组织模拟[M]. 北京:国防工业出版社,2010.
- [9] Allen S M, Cahn J W. A microscopic theory for antiphase boundary motion and its application to antiphase domain coarsening[J]. Acta Materialia, 1979, 17(6): 1085-1095.
- [10] A kazaryan, Wang Y. Generalized phase field approach for computer simulation of sintering: Incorporation of rigid-body motion[J]. Scripta Metall, 1999, 5(41): 487-492.
- [11] Oono Y, Puri S. Computationally efficient modeling of ordering of quenched phases[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(8): 836-839.
- [12] 高英俊,罗志荣,胡项英,等. 相场方法模拟 AZ31 镁合金的静态再结晶过程[M]. 金属学报, 2010, 46(10): 000-011.
- [13] Chen Y C, Hsu W Y. Influence of B_2O_3 additions and sintering temperature on microwave dielectric properties of $La_{2.98/3}Ba_{0.01}(Mg_{0.5}Sn_{0.5})O_3$ ceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 492(1/2): 320-324.

(责任编辑:尹 闯)