

相场法模拟低体积分数下的 Ostwald 熟化*

Phase-field Simulation of Ostwald Ripening in the Low Volume Fraction Regime

朱甜霞¹, 路哲¹, 刘文祥¹, 高英俊^{1,2**}

ZHU Tian-xia¹, LU Zhe¹, LIU Wen-xiang¹, GAO Ying-jun^{1,2}

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004; 2. 广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室, 广西南宁 530004)

(1. College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. Ministry Key Laboratory for Non-ferrous Metal and Featured Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要:建立低体积分数下的 Ostwald 熟化过程的相场模型, 采用 Cahn-Hilliard 方程和 Allen-Cahn 方程控制相对密度场和长程取向场的变化, 研究体积分数对生长指数 m 、动力学系数 k 和粒径分布的影响。结果表明: 低体积分数(小于 10%)的 Ostwald 熟化中, 生长指数函数中的生长指数 m 不依赖于体积分数的变化, $m=3.0$; 而随着体积分数的增加, 动力学系数 k 变化不大, 在 $k=0.003$ 附近。随着熟化相体积分数的增加, 晶粒生长尺寸分布加宽。

关键词:低体积分数 Ostwald 熟化 生长指数 相场模型

中图分类号: O552 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2013)04-0321-05

Abstract: The phase field model is established to simulate Ostwald ripening in the low volume fraction regime. The changes in the relative density field and long-range orientation field are governed by Cahn-Hilliard equation and Allen-Cahn equation to study the effects of volume fraction on the growth exponent m , the kinetic coefficient k and the size distribution. The results show that the growth exponent m is equal to 3, independent from the volume fraction, while there are little changes in the kinetic coefficient k , which is near 0.003, as the volume fraction increases. The shape of size distribution broadens with increasing volume fraction of the coarsening phase.

Key words: low volume fraction regime, Ostwald ripening, growth exponent, phase field model

从 1896 Ostwald 熟化机理的提出, 到 Lifshitz 等^[1]对 LSW 理论的预言, 发现 Ostwald 熟化现象普遍存在, 从阴天下雨到固溶体合金都会涉及, 在新材料——纳米材料中的应用备受人们关注。Soren Bredmore Simonsen 等^[2]用 TEM 研究 Pt 纳米颗粒

在 SiO₂ 中的扩散过程; 邵绍峰等^[3]以水热方法制备具有多级纳米结构的 In₂S₃ 空心微球, 通过对不同反应时间产物跟踪表征, 研究中空微球结构的形成过程; 吕勇等^[4]在研究核壳结构 AlOOH 的制备、表征及其生长机制时, 探讨了核壳结构 AlOOH 微球的生长机制。以上纳米材料的形成过程都是归因于 Ostwald 熟化机理, 其中熟化相的体积分数都小于 10%。可见低体积分数的 Ostwald 熟化对低溶质纳米材料的研制起着重要的指导作用。

在实验中, 描述熟化相体积分数对 Ostwald 熟化动力学的影响是很难完成的。尽管这样, 在许多试验中已经发现: 随着结晶颗粒熟化相体积分数的增加, 动力学系数 k 增加^[5,6], 生长指数 m 从 2 变化到 8^[7,8]。一系列固-液体系的结晶颗粒熟化实验^[9]显示, 要达到 LSW 理论预言的渐进的结晶颗粒熟化态

收稿日期: 2013-07-05

修回日期: 2013-09-29

作者简介: 朱甜霞(1986-), 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(51161003, 50661001, 50061001)、广西自然科学基金重点基金(2012GXNSFDA053001)、广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金(GXKFJ12-01)和 2012 年广西大学本科实验技能与科技创新能力训练项目资助。

** 通讯作者: 高英俊(1962-), 男, 教授, 博士研究生导师, 主要从事新材料设计与计算机模拟实验研究。E-mail: gaoyj@gxu.edu.cn。

需要相当长的时间。而在实验时间尺寸中,这种相当长的时间很难达到。这些困难同样出现在模拟结晶颗粒粗化进程中。如果生长指数 m 最终随着体积分数而改变,用传统的 LSW 系数计算的动力学系数,在高体积分数内,就会出现问題。而 Fan 和 Chen^[10,11] 采用相场法模拟 Ostwald 熟化时发现,在高体积分数的熟化相体系中,生长指数 m 为 3,动力学系数 k 随着体积分数的增加而增加,与已有实验结果相符。

低体积分数的 Ostwald 熟化,理论上没有高体积分数的 Ostwald 熟化复杂,已有的对低体积分数模型的研究也较少。高英俊等^[12] 在研究 Al-Ag 合金 γ 相周围溶质析出过程时发现,溶质体积分数低于 10% 时,高体积分数浓度场的自由能表达式不能产生脱溶 Spinodal 相变析出。由园^[13] 对低体积分数的相析出研究发现,由于局域自由能受其展开式中体积分数场变量最高幂次数固定的限制,无法实现低体积分数相析出模拟,但是高体积分数和低体积分数都是想要这种模型:当不同取向的两颗粒相遇时,在它们之间能形成界面;而当具有同一取向的两颗粒相遇时,两颗粒能合并。由于自由能密度是相转变的驱动力,决定于体积分数场变量,所以通过改变体积分数场变量最高幂次数,并考虑熟化相与晶界的交互作用,得出低体积分数下的相析出模拟。但是还未有理论模拟来验证此低体积分数模型用于 Ostwald 熟化是否符合 LSW 理论或 Fan 和 Chen^[11] 的高体积分数 Ostwald 熟化结论。

本文的目的是,通过相场方法,研究体积分数对 Ostwald 熟化的影响。在已有的高体积分数相的 Ostwald 熟化模型基础上,建立低体积分数的 Ostwald 熟化的模型,系统地研究对结晶颗粒熟化相体积分数具有依赖性的生长指数 m ,动力学系数 k 和粒径分布。

1 模型与方法

1.1 相场模型

Fan^[11] 为达到 Ostwald 熟化模型的效果,建立体系总自由能表达式如下:

$$F = \int [f_0(C(r); \eta_1(r), \eta_2(r), \dots, \eta_p(r))] d^3r + \int \frac{\kappa_c}{2} (\nabla C(r))^2 d^3r + \int \sum_{i=1}^p \frac{\kappa_i}{2} (\nabla \eta_i(r))^2 d^3r, \quad (1)$$

其中, ∇C 和 $\nabla \eta_i$ 分别表示体积分数梯度和取向场, κ_c 和 κ_i 表示相应的能量系数梯度, f_0 是自由能密度函数。

对于低体积分数,熟化颗粒相之间的晶界厚度

(如图 1 中的灰色箭头长度)远远大于熟化相与母相之间的界面厚度(如图 1 中的白箭头长度),母相与熟化相的扩散作用远远大于熟化相与熟化相之间的扩散作用,那么母相的体积分场变量也就对熟化相能否析出起着决定性作用。为实现低体积分数的相析出,修改 Cahn-Hilliard 方程描述的体积分场变量表达式,如下:

$$\frac{dC(r,t)}{dt} = M \{ \nabla^2 \left[\frac{\delta F}{\delta C(r,t)} \right] \} = M \nabla^2 \left\{ \frac{4\omega}{n} [(2C(r,t) - 1)^{2n-1} - (2C(r,t) - 1)] - \kappa_{C(r,t)} \nabla^2 C(r,t) \right\} + \xi_{C(r,t)}, \quad (2)$$

式中: $\omega = \left(\sum \eta_i^2 \right)^\mu$, $0 < \omega \leq 1$, μ 是唯像参数,表示晶界对析出过程的影响程度,而且 $0 \leq \mu \leq 1$ 。 $\xi_{C(r,t)}$ 为体积分场变量的噪声项。

1.2 动力学方程及初始化模拟条件

用具有时间依赖性的 Ginzburg-Landau (TDGL)^[14] 和 Cahn-Hilliard^[15] 方程来描述多样性场的动力学演变:

$$\frac{dC(r,t)}{dt} = \nabla \cdot \left\{ D \nabla \left[\frac{\delta F}{\delta C(r,t)} \right] \right\}, \quad (3)$$

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

其中, L_i 是与晶体边界迁移相关的动力学系数, D 是原子扩散系数, t 是时间, F 是(1)式中的总自由能。由于要求质量守恒,取向场就是非保守场变量,而不同取向场 $\eta_i(r)$ 的动力学方程与体积分场 $C(r)$ 的不同点在于, $C(r)$ 是保守场。

假定(1)~(4)式中的唯像参数如下: $C_\alpha = 0.05$, $C_\beta = 0.95$, $C_m = (C_\alpha + C_\beta)/2$, $A = 2.0$, $B = A / (C_\beta - C_m)^2$, $\gamma = 1.5$, $\delta = 1.0$, $D_\alpha = D_\beta = 2.5$, $\varepsilon_{ij} = 7.0$ 。梯度系数 $\kappa_i = \kappa_j = \kappa_c = 2.0$ 。 $\mu = 1$, $\kappa = 0.1$, $M = 1$, $n = 250$ 。为了满足完全的弥散情况,这些参数需要满足能量比率 $\sigma_{gb}/\sigma_{in} = 2.14$ 。用在时间上集中有限的积分微分式来表达动力学方程。笛卡尔的坐标轴 $\Delta x = 2.0$, 时间步长 $\Delta t = 0.1$, 组成空间网格,利用边界的周期性,同时假设,在两相中扩散和迁移情况相同。

2 结果与分析

2.1 微结构演变和尺寸

本文取 20 个取向变量和 1 个体积分数场来描述晶体的微结构特性。利用 512×512 二维方格体系。以液相为初始条件,一开始的场变量是较小的随机值,即如: $(-0.001, 0.001)$, 并且平均体积分数带有热噪声。由图 1 和图 2 可以看出,熟化相的晶体将自

发地从液相成核。在第一个 3000 时间步中成核过程基本完成。体系需要足够的时间达到稳定状态,在 5000 时间步时,在体积分数为 0.38% 的熟化相体系中,有 412 个晶粒,而在较高体积分数(9.5%)的熟化相体系中,大约有 811 个晶粒。在体积分数为 0.38% 的体系中,剩余大约 98 个晶粒时,高体积分数相中大约剩余 171 个晶粒。

图 1(a)~(d) 给出了熟化相体积分数分别为 0.38%, 0.57%, 4.5% 和 9.5% 时的微结构形貌图。在这些微结构中,明亮的相代表结晶颗粒熟化相,而黑的相代表母相。从图 1 可以看到,在不同的低体积分数下,熟化相大多为圆形,熟化相仅仅受母相中粒子间的扩散力控制。

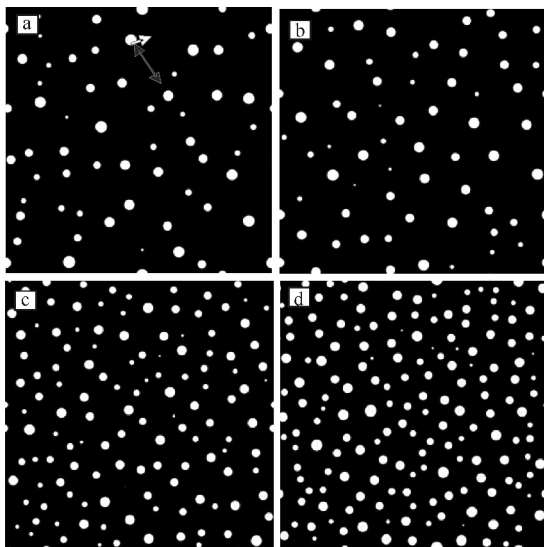


图 1 时间步长为 90000 时,熟化相体积分数分别为 0.38% (a), 0.57% (b), 4.5% (c) 和 9.5% (d) 时的微结构形貌
Fig. 1 The evolution results under 90000 time step in 0.38% (a), 0.57% (b), 4.5% (c) and 9.5% (d) coarsening phase system, respectively

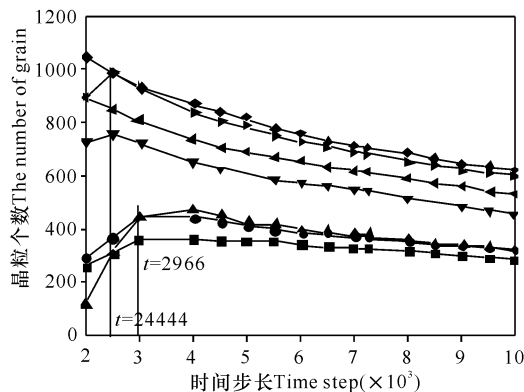


图 2 时间步和晶粒个数的关系
Fig. 2 Dependence of the number of grains at different time on the volume fraction of coarsening phase
■: C=0.2%, ●: C=0.38%, ▲: C=0.57%, ---: C=4.5%, ←: C=6.6%, →: C=8.7%, ◆: C=9.5%.
注: C 表示体积分数。Note: C represents volume fraction regime.

本文采用颗粒尺寸分布函数 $h(\rho)$ 来表征晶粒微结构演化是否达到稳定体系。 $h(\rho)$ 是 Lifshitz^[16] 提出的描述熟化后期阶段的颗粒尺寸分布情况。已提出的表达式如下:

$$h(\rho) = \frac{81}{2^{5/3}} \times \frac{\rho^2}{(1.5 - \rho)^{11/3}} \times \frac{1}{(3 + \rho)^{7/3}} \exp\left(-\frac{\rho}{1.5 - \rho}\right), \quad (5)$$

其中, $\rho = R/\bar{R}$, \bar{R} 是时间 t 时的临界颗粒半径。

如果尺寸分布曲线的形状主要不是随着时间而改变,这就意味着体系达到稳定态。图 3 表示在不同时间步长下,体积分数为 9.5% 的熟化相体系中,计算出的尺寸分布曲线。可以清楚地看到尺寸分布函数对于时间是个不变量,也就表明,体系可能已经达到稳定状态。应该指出的是,由于我们模型中有限的体系尺寸和有限的时间步,图 3 所示的体系已经达到稳定尺寸的结论并不严格。而在这个体积分数内,可能由于体系的演变较慢而使统计的结果不能有效地显示出潜在的较小变化。在其他的体积分数下,尺寸函数是类似于图 3 的。

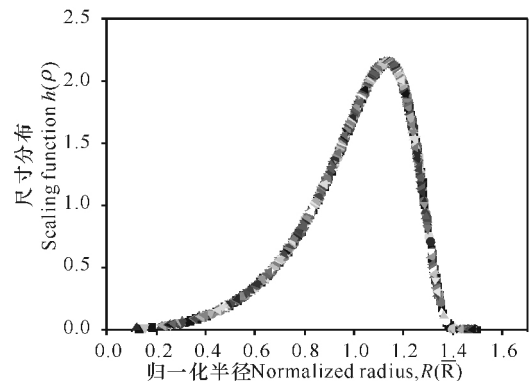


图 3 体积分数为 9.5% 的熟化相体系中,不同时间演化下的晶粒尺寸分布

Fig. 3 Relations of the scaling function $h(\rho)$ at different time steps in 9.5% coarsening phase system
■: 20000, ●: 55000, ▲: 70000, ▼: 90000, ◆: 94000.

2.2 Ostwald 熟化动力学

图 4 中的实线是相对于生长指数函数的非线性拟合线,生长指数函数为 $R_t^m - R_0^m = kt$, 其中 m, k, R_0 是 3 个变量, m 是生长指数, k 是动力学系数, R_0 是熟化相晶粒起始半径。对生长指数函数中的 3 个变量进行拟合(表 1), 可以发现,低体积分数 ($< 10\%$) 模拟的数据与生长指数定律是相符的,其中 $m = 3$ 。而与 Fan 和 Chen^[10,11] 得出的高体积分数的结论结合,得出结论:熟化相体积分数的变化不影响生长系数 m 。

从图 5 可以看出,在熟化相的体积分数是 0.57% 时,动力学系数 $k = 0.003$, 然而,在熟化相的

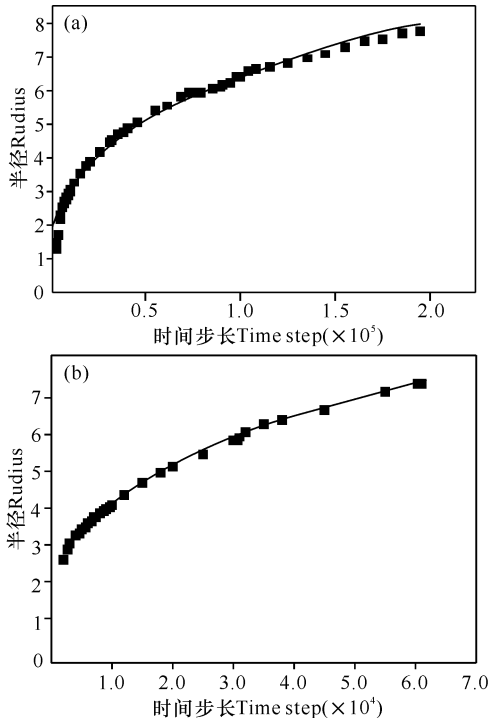


图4 体积分数分别为 0.57% (a) 和 9.5% (b) 的熟化相晶粒生长曲线

Fig. 4 Time dependence of the average grain size in the 0.57% (a) and 9.5% (b) coarsening phases

体积分数是 9.5% 时,动力学系数为 0.0043。在高体积分数范围内,动力学系数会快速增加,这是由于随着熟化相体积分数的增加,母相中晶粒之间的扩散距离急剧降低,母相中晶粒之间的扩散距离是两个晶粒之间的平均空间距离。而在低体积分数范围内,这个平均空间距离远远大于晶界厚度。

由图 1(d) 可以看到,两晶粒之间标准的扩散距离与界面厚度相差很大,所以在低体积分数下,动力学系数 k 基本保持不变,通过非线性拟合发现, k 约为 0.003,不同体积分数下的统计结果如表 1 所示。

表 1 晶粒生长拟合公式及参数

Table 1 Grain growth fitting formula and the parameters

体积分数 Volume fraction (%)	$R^n - R_0^n = kt$		
	k	R_0	m
0.57	0.0030	1.2	3.07
4.5	0.0031	1.5	2.92
6.6	0.0033	1.75	2.93
8.7	0.0037	2.05	2.98
9.5	0.0043	1.87	3.01

2.3 粒径分布

从图 2 可见,体积分数分别为 0.2%、0.38% 及 0.57% 时,在 2444 时间步熟化相完成成核,体积分数分别为 4.5%、6.6%、8.7% 及 9.5% 时,在 2966 时间步熟化相颗粒完成成核,各体积分数在完成成核后随

着时间步的增加,熟化相个数逐渐减少。结合粒径分布图(图 6)发现,所有体系中粒径分布的行程在熟化相成核成功后,长大过程不再依赖于时间,而是依赖于真实的尺寸分数或较接近于尺寸分数,导致体系演变非常慢。然而,在不同体积分数下,粒径分布的行程是不同的。

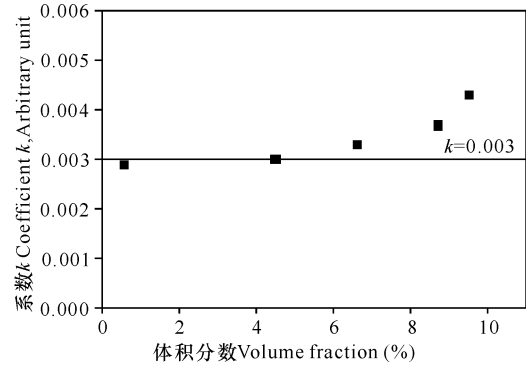


图 5 不同体积分数的熟化相晶粒的动力学系数 k

Fig. 5 Dependence of the kinetic coefficient k on the volume fraction of the coarsening phase

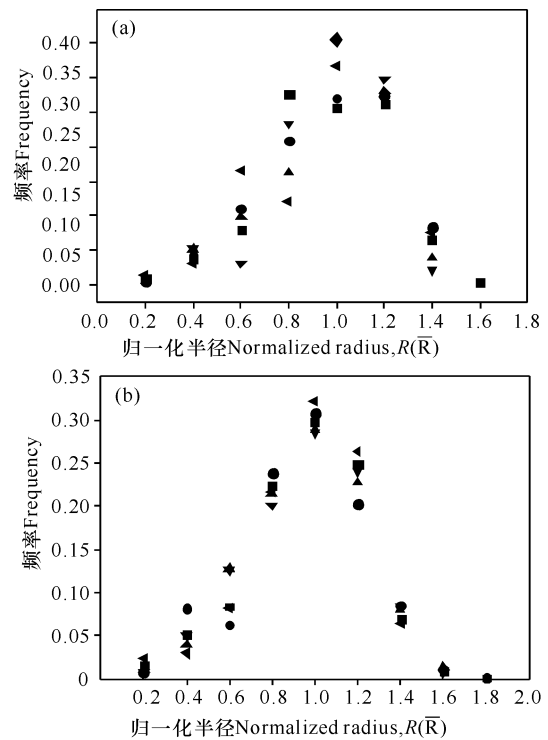


图 6 不同时间步下的熟化相粒径分布

Fig. 6 Time dependence of grain size distributions in coarsening phase system

(a) $C = 0.57\%$, ■: 8000, ●: 20000, ▲: 40000, ◆: 99000, ◀: 195000; (b) $C = 9.5\%$, ■: 2000, ●: 8000, ▲: 10000, ◆: 20000, ◀: 94000. 注: C 表示体积分数。Note: C represents volume fraction.

图 7 中不同点代表着在不同体积分数下,粒径分布的平均数据。为了进行直接的对比,对在不同体积分数下所有的粒径分布进行标准化处理:

$$\sum \rho(x) dx = 1, \text{ 其中 } \rho(x) \text{ 代表粒径分布, } x = R/\bar{R}$$

。随着粗化结晶相体积分数的增加,粒径分布扩大,粒径分布的峰点降低。图7中的“1”,“2”,“3”,“4”,“5”分别代表统计的5种体积分数(0.57%,4.5%,6.6%,8.7%,9.5%)的峰点。在图7中可以看出,体积分数为0.57%时,粒径分布向左边倾斜;而体积分数为4.5%时,粒径分布变得较为对称;体积分数大于4.5%后,粒径分布向右倾斜。在数量上研究粒径分布的偏态(图8),即微结构演化到稳定时平均晶粒与重数的差值。正偏态意味着粒径分布中右边的平均值比左边的大。如果相反,那倾斜度就是负的。在图8中可以看到当体积分数为0.57%时,倾斜度是正的,倾斜向左边,当体积分数增加时,倾斜度连续变化到负值。

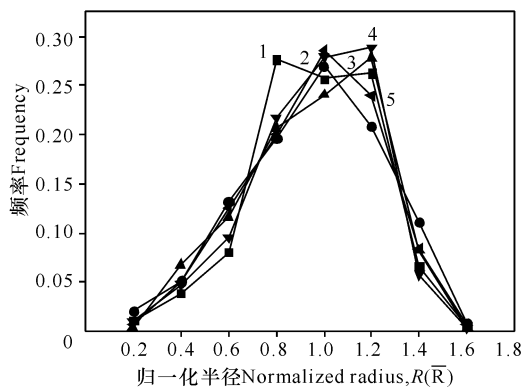


图7 不同体积分数下的熟化相晶粒分布

Fig. 7 Dependence of grain size distributions on the volume fraction of coarsening phase

■: $C=0.57\%$, ●: $C=0.45\%$, ▲: $C=0.66\%$, ---: $C=0.87\%$, ◀: $C=9.5\%$. 注: C 表示体积分数。Note: C represents volume fraction.

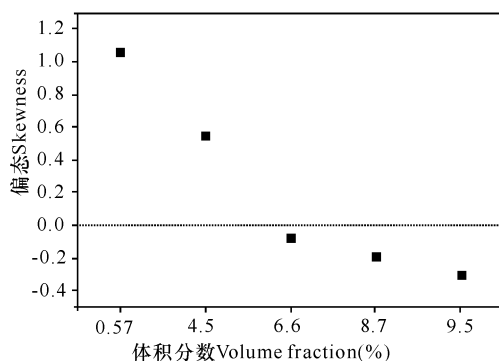


图8 不同体积分数下的粒径分布偏态

Fig. 8 Dependence of the skewness of size distributions on the volume fractions of the coarsening phase

3 结论

本文通过不同低体积分数的熟化相研究了在两相混合物中 Ostwald 熟化的特点。熟化相的体积分数从 0.57% 一直增加到 9.5% 的结晶微结构演变统计得出,生长指数 $m=3$,生长指数不依赖于熟化相

相体积分数。随着熟化相的体积分数的增加,动力学系数 k 在 0.003 附近摆动,在体积分数为 9.5% 时,变化较为明显。随着粒径分布的加宽,偏态从正变到负。

参考文献:

- [1] Lifshitz M, Slyozov V V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions[J]. J Phys Chem Solids, 1961, 19:35.
- [2] Simonsen B S, Chorkendorff I. Ostwald ripening in a Pt/SiO₂ model catalyst studied by in situ TEM[J]. Journal of Catalysis, 2011, 281:147-155.
- [3] 邵绍峰,张贵军,周慧静,等.以氨基酸为晶体生长控制剂合成多级纳米结构的硫化镉空心微球[J].物理化学学报,2009,25(3):411.
- [4] 吕勇,陆文聪,张良苗,等.核壳结构 AlOOH 的制备、表征及其生长机制[J].物理化学学报,2009,25(7):1391-1396.
- [5] Hardy S C, Voorhees P W. Ostwald ripening in a system with a high volume fraction of coarsening phase[J]. Metall Trans A, 1988, 19:2713.
- [6] Krichevsky O, Stavans J. Ostwald ripening in a two-dimensional system: correlation effects[J]. J Phys Rev E, 1995, 52:1818.
- [7] Yang S C, German R M. Grain growth kinetics in liquid-phase sintered zinc oxide-barium oxide ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74:3085.
- [8] Krichevsky O, Stavans J. Correlated Ostwald ripening in two dimensions[J]. Phys Rev Lett, 1993, 70:1473.
- [9] Snyder V A, Alkemper J, Voorhees P W. Transient Ostwald ripening and the disagreement between steady-state coarsening theory and experiment[J]. Acta Materialia, 2001, 49:699.
- [10] Fan D, Chen L Q, Chen S P, et al. Phase field formulations for modeling the Ostwald ripening in two-phase systems[J]. Comput Mater Sci, 1998, 9:329.
- [11] Fan D W, Chen S P, Chen L Q, et al. Phase-field simulation of 2-D Ostwald ripening in the high volume fraction regime[J]. Acta Materialia, 2002, 50:1895-1907.
- [12] 高英俊,罗志荣,张少义,等.相场方法研究 Al-Ag 合金 γ 相周围溶质析出过程[J].金属学报,2010,46(12):1475.
- [13] 由园,闫牧夫,陈义强.低体积分数相析出过程的相场模拟[J].金属学报,2008,44(10):1171-1174.
- [14] Allen S M, Cahn J M. A microscopic theory for anti-phase boundary motion and its application to anti-phase boundary coarsening[J]. Acta Materialia, 1979, 27:1085.
- [15] Kazaryan A, Wang Y, Patton B R. Generalized phase field approach for computer simulation of sintering: Incorporation of rigid-body motion[J]. Scripta Metall, 1999, 5(41):487.
- [16] 吴志方,吴润.两相体系中第二相颗粒粗化的研究进展[J].材料导报,2010,24(8):114.

(责任编辑:陈小玲)