文章编号: 1004-0609(2007)06-0990-07

焙烧过程晶粒生长的 Monte Carlo 模拟

王海东,张 海,李海亮,汤育才

(中南大学 资源加工与生物工程学院无机材料研究所,长沙 410083)

摘 要: 基于 Monte Carlo(MC)方法,根据晶粒生长机理建立改进的转换概率模型,在不同焙烧温度、焙烧时间 和激活能条件下可实现晶粒生长过程结构演化的计算机模拟,对模拟和实验数据进行分析,结果表明: 当晶粒生 长指数为 2.17 时,模拟与实验具有较好的一致性,从而得出焙烧过程晶粒的生长动力学模型; 该模型能够较好地 解释焙烧过程晶粒的生长过程,对晶粒生长动力学研究等具有一定的指导意义。 关键词: 晶粒生长; 焙烧; Monte Carlo 模拟

中图分类号: TB 383 文献标识码: A

Monte Carlo simulation of grain growth in calcination process

WANG Hai-dong, ZHANG Hai, LI Hai-liang, TANG Yu-cai

(Institute of Inorganic Materials, School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A new Monte Carlo model was presented according to the grain growth theory. Using this model the computer simulation of microstructure evolution of grain growth was carried out under the condition of different calcinating temperatures, calcinating time and activation energies, and the dynamic model of grain growth in calcination process was obtained. The statistical analysis reveals that the simulated results are in good agreement with the experiment ones when the grain growth exponent is 2.17. It indicates that the grain growth in calcinations progress can be well explained using this model, so the model is valuable to the experiment about grain growth kinetics.

Key words: grain growth; calcinations; Monte Carlo simulation

通常认为多晶材料的晶粒生长是由于系统能量降低而引起表面扩散或晶界迁移的结果,但是由于在晶粒生长过程中拓扑结构的复杂性,理论上解释晶粒生长现象还比较困难。研究表明,采用不同的方法通过计算机模拟可以很好地揭示实际晶粒生长的细节过程^[1-3],特别是 Monte Carlo 方法在模拟纳观级至介观级的材料微观结构变化中均有广泛的应用^[4]。基于Q-State Potts 模型^[4]的 Monte Carlo 模拟方法中,材料的微观结构被离散为二维的网格点,每个网格点代表实际多晶材料的一个体积单元。该模型在温度较低的情况可以较好地模拟晶粒的生长,模型的转化概率表

明系统能量降低时晶粒生长必然发生,即只要符合热 力学条件,晶粒就可生长。但是实际晶粒生长的物理 过程主要依赖于温度,晶粒生长既要满足热力学条件 又要满足动力学条件,同时实际晶粒的生长与材料物 性和时间等参数密切相关。近几年许多学者在此领域 开展了研究工作。Zheng 等^[5]为了系统地研究在两相 恒体积系统下正常晶粒的生长,提出改进 MC 模型, 其驱动力来源于异相的界面能和同相的晶界能,其结 果表明两相系统中晶粒的生长速度比单相系统中的速 度慢。Zollner 等^[6]研究了大规模三维 MC 模型,该模 型能够对生长动力学进行扩展统计分析,并可分析在

基金项目:湖南省高校青年骨干教师培养基金资助项目

收稿日期: 2006-12-28; 修订日期: 2007-04-09

通讯作者: 王海东, 教授, 博士; 电话: 0731-8836963; E-mail: joew@mail.csu.edu.cn

亚稳态自相似晶粒长大状态下的微观结构拓扑性质。 Ivasishin 等^[7]建立 3D MC 多晶态重结晶模型,包含微 观结构初始化,形变储能三维分布和成核因素。Lu 等 ^[8-9]采用 HRTEM、XRD 和 MC 模拟方法,研究了 Ti-B_x-N_y薄膜材料,讨论低温下不同 B 浓度时晶粒的 生长和形貌的演化情况,因此有必要根据晶粒生长的 实际过程对 Q-State Potts 模型的转化概率和模拟算法 进行改进,以使其符合具体材料的晶粒生长。

1 模拟方法

1.1 能量计算

在能量计算方面考虑晶粒的表面能(*E*_s)和晶界能 (*E*_{gb})^[10],因此系统的焓(*H*)表示为

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{NN} \sum_{j=1}^{NA} J_{S_i S_j} \left(1 - \delta_{S_i S_j} \right)$$
(1)

其中:

$$J_{S_i S_j} = \begin{cases} E_s, & S_i \times S_j = 0\\ E_{gb}, & S_i \times S_j \neq 0 \end{cases}$$
(2)

$$\delta_{S_i S_j} = \begin{cases} 1, & S_i = S_j \\ 0, & S_i \neq S_j \end{cases}$$
(3)

式中 NN 表示系统的格点数; NA 表示最邻近的格点数; S_i, S_i分别表示格点 i, j 的取向(每一个取向对应一 晶粒,相同取向的视为同一晶粒)。

1.2 概率模型

为了使计算机模拟晶粒生长过程能够为准确控制 材料的微观组织结构提供帮助,提出一种更加符合晶 粒生长物理过程的转化概率非常重要。许多学者提出 了改进的概率模型^[11-13],特别是文献[14]中提出的概 率模型考虑了表面扩散,但其模型在能量变化为0时, 表面扩散概率为常数,而实际扩散概率还与温度有关, 因此转化概率应该满足如下条件:

1)
$$\frac{\partial p}{\partial T} \ge 0$$
, $\frac{\partial p}{\partial \Delta E} \le 0$;

2) 存在一温度 T_0 , 当 $T \ll T_0$ 时, $\Delta E \in (-\infty, +\infty)$, $p(\Delta E, T)=0$, 即在温度很低时,转化概率 p=0, 晶粒不会生长;

3) 当 $\Delta E = +\infty$ 时, $T \in (0, +\infty)$, p=0, 即在能量显著增大

时,转化概率为0,晶粒也不会生长。

为满足上述条件,将Hassold等的转化概率p改进为

$$p = \frac{1}{2} \frac{1 - \tanh\left(\frac{\Delta E}{kT_0}\right)}{1 + \exp\left[-\frac{\alpha \left(T - T_0\right)}{T}\right]}$$
(4)

 T_0 =873 K, α =10 时,根据式(4)可绘出 p—T 曲线, 如图 1 所示。由图可知,在温度接近 T_0 时,转化概率 p 迅速增加,即晶粒在此温度附近将快速生长。在固 相焙烧过程中,晶粒的生长主要由扩散传质引起,因 此在温度 T_0 附近,扩散速率显著增加,温度 T_0 则可 视为系统的泰曼温度。式(4)反映了晶粒焙烧过程中系 统热力学、动力学与温度间的关系。



图 1 改进后的转化概率曲线(T_0 =873 K, α =10) Fig.1 Curves of modified transition probability(T_0 =873 K, α =10)

1.3 模型算法

在经典的 MC 模型中,系统的每一格点都进行重 定向尝试, N×N 即为一个 Monte Carlo 步(Monte Carlo step, MCS),但这样的模拟效率低且大部分尝试均无 效。诸多研究者相继提出改进算法,提高了模拟效 率^[15-16]。本研究在此基础上提出一个更加符合实际晶 粒生长的 MC 算法,即以晶粒为核心,保存位于晶粒 表面和晶界的格点,使表面或晶界的格点不断尝试改 变取向,以便引起晶粒的生长或晶界调整,系统所有 晶粒平均尝试生长一次记为一个 MCS。*S*=0 时表示格 点位于晶粒表面,*S*=0 表示格点位于晶粒内或晶界上。 算法转化概率采用 1.2 节中的改进概率。

图 2 所示为系统流程图以及晶粒生长的详细过程 流程图。





Fig.2 Flow process diagram of system (a) and detailed process of grain growth (b)

2 模拟与实验

采用改进转化概率和模拟算法讨论焙烧温度和时间对晶粒尺寸和尺寸分布的影响。在模拟中取 N×N=600×600, NA=6, Q=400。

2.1 模拟时间对晶粒尺寸的影响

模拟中取 $T_0=1$ 073 K, $E_s=1 kT_0$, $E_{gb}=3 kT_0$, $\alpha=10$, 结果如图 3 所示(MCS 相当于晶粒生长时间; D 相当 于晶粒平均尺寸,在二维平面将晶粒视为一圆形,则 $D = \sqrt{4A/\pi}$, A 为晶粒的格点数)。由图可见,在 673 K 温度下晶粒尺寸增长缓慢;当温度高于 973 K 时, 晶粒尺寸随着模拟时间的推进而迅速增加,晶粒平均 尺寸相近且趋于恒值。低温时,虽然晶粒粒径很小, 粒子处于高能量状态,但由于质点扩散能力有限,可 移动性差,使得晶粒生长缓慢。1 073 K 下晶粒随模拟 时间的延长而显著增大,且等温焙烧初期,粒径增长 较快;模拟时间在 MCS=1 000 后增长速率下降,晶 粒长大趋于平缓。这是由于随着焙烧过程的进行,粒 子不断增大,相应比表面积减小且结构缺陷减少,晶 格稳定性增加,因此质点扩散和晶粒生长推动力减小, 使得晶粒尺寸增长变慢。可见,采用改进转化概率后, 模拟结果与理论分析一致。图4所示为773K时晶粒 的微观形貌随模拟时间的演化图(白色表示晶粒,黑色 表示处在表面或界面上的晶粒单元)。由图可知:随着 模拟时间的推进,晶粒尺寸增大,并且可以观察到当 3个晶粒两两相交时,其晶界的夹角多成120°,达到 平衡状态。



图 3 晶粒尺寸与模拟时间的关系

Fig.3 Relationship between grain size and simulation time

2.2 焙烧温度对晶粒尺寸的影响

焙烧温度是影响晶粒尺寸和尺寸分布的重要因素。从图 3 中可以看出:在 573 K 温度下,晶粒尺寸 增长缓慢,随着温度的升高,晶粒平均尺寸也随着增 大;当温度高于 1 073 K 时,温度对晶粒长大过程的 影响趋于一致。

图5所示为不同温度下在MCS=2 000时得到的晶 粒尺寸分布图。在773 K时晶粒尺寸分布峰宽,说明尺 寸分布不均匀;随着温度的升高,尺寸分布峰变窄, 峰值右移,说明晶粒尺寸逐渐均一,并且尺寸增大, 这与实际情况相一致。

图 6 所示为不同温度下 MCS=2 000 的晶粒微观 结构图。在低温下晶粒尺寸极不均一,并且晶粒的形 貌也不规则; 当温度升高至 1 173 K 时,晶粒尺寸趋 于均一。

2.3 实验

将此模型应用于纳米 TiO₂ 焙烧过程的模拟。纳米 TiO₂ 具有光化学性质稳定、催化效率高、氧化能力强、 无毒无害且价廉,在实际应用中工艺流程简单、操作 条件容易控制和无二次污染,其作为光催化剂在废水 处理中的应用正受到人们日益广泛的关注^[17]。纳米 TiO₂粒子的晶型、粒径、表面形态等是影响光催化活 性的重要因素。

993











当取 $T_0=1073$ K、 $E_s=1 kT_0$ 、 $E_{gb}=3 kT_0$ 、 $\alpha=10$ 时, 模拟晶粒生长趋势如图 7 所示。由图可知,结果与文 献[18]中纳米 TiO₂ 的生长趋势相近。

焙烧纳米TiO₂的前驱体采用水热法制得,TiO₂晶 粒的平均尺寸D根据其X射线特征衍射峰的半高宽由 Scherrer公式计算。通过XRD谱(图8)分析可知,前驱 体主要是锐钛矿型TiO₂,锐钛矿相衍射峰的强度随着 焙烧温度的升高而逐渐增强,表明TiO₂晶粒逐渐长大, 且晶化特征逐渐明显,结晶程度趋于完整。图9所示为 873 K下不同焙烧时间的XRD谱。理论及实验均表明: n值大于或等于2,理论计算正常晶粒生长指数为2。晶 粒生长动力学方程为^[19]

$$D^n - D_0^n = kt \tag{5}$$



- 图6 不同温度下晶粒的模拟微观结构图
- Fig.6 Simulated microstructures of grains at different temperatures (MCS=2 000): 573 K; (b) 773 K; (c) 973 K; (d) 1 173 K





Fig.7 Relationship between grain size and simulation time at different temperatures





Fig.8 XRD patterns of nanocrystalline TiO_2 calcined at different temperatures for 5 h



图 9 873 K 时不同焙烧时间后 TiO₂ 的 XRD 谱 Fig.9 XRD patterns of nanocrystalline TiO₂ calcined at 873 K for different annealing time

式中 D为经过焙烧时间t后晶粒平均尺寸; D₀为焙烧前晶粒平均尺寸; n为晶粒生长指数; k为晶粒生长速 率常数。采用如下公式计算n:

$$\ln(D^{n} - D_{0}^{n}) = \ln t + \ln k$$
(6)

采用最小二乘拟合由式(6)可得实验晶粒生长指数为 2.17。当 T=873 K,在 MCS 在 540~1 760 之间时,取模拟晶粒生长指数为 2.17 作图,结果如图 10 所示。 由图可知,模拟的晶粒生长趋势与实验数据基本吻合。 由于时间与 MCS 呈线性关系,因此得 t=5 h(MCS=2 065)时不同温度下晶粒尺寸的模拟曲线,如图 11 所示。从图 11 可知,模拟数据与实验数据的一致性较好,表明所建立的模型较好地预测了焙烧过程中晶粒的生长趋势。



图 10 873 K 时实验晶粒尺寸与模拟晶粒尺寸回归比较

Fig.10 Regression analysis for experimented data and simulated ones (*T*=873 K)



图 11 不同温度下焙烧 5 h 后晶粒尺寸与模拟的晶粒尺寸 Fig.11 Comparison of experimented data and simulated ones at different temperatures

3 结论

1) 以 Monte Carlo 方法为基础,通过改进转化概 率和模拟算法对焙烧过程中晶粒的生长进行了计算机 模拟。

2) 对焙烧过程中晶粒生长的模拟表明,晶界的调整和表面能的减小都将导致晶粒的生长。

3) 模拟数据与实验数据基本吻合,统计分析结果 与实验值有较好的一致性,表明建立的模型正确地反 映了正常晶粒的生长规律。

4) 低温和高温下模拟数据和实验数据在合理的 范围内尚有一定偏差,有待进一步研究。

REFERENCES

- Mahadevan S, Zhao Y W. Advanced computer simulation of polycrystalline microstructure [J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2002, 191: 3651–3367
- [2] Haslam A J, Moldovan D, Yamakov V, et al. Stress-enhanced grain growth in a nanocrystalline material by moleculardynamics simulation[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 2097–2112.
- [3] Lee H N, Ryoo H S, Hwang S K. Monte Carlo simulation of microstructure evolution based on grain boundary character distribution [J]. Mater Sci Eng A, 2000, 281: 176–188.

[4] Rollet A D. 计算材料学[M]. 项金钟, 吴兴惠,译. 北京: 化学 工业出版社, 2002: 92-105.
Rollet A D. Computational materials[M]. XIANG Jin-zhong, WU Xing-hui, transl. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 92-105.

[5] Zheng Y G, Lu C, Mai Y W, et al. Model-based simulation of normal grain growth in a two-phase nanostructured system [J]. Science Technology Advance Materials, 2006, 7: 812-818.

- [6] Zöllner D, Streitenberger P. Three-dimensional normal grain growth: Monte Carlo potts model simulation and analytical mean field theory [J]. Scripta Materialia, 2006, 54: 1697–1702.
- [7] Ivasishin O M, Shevchenko S V, Vasiliev N L, et al. A 3-D Monte-Carlo (potts) model for recrystallization and grain growth in polycrystalline materials [J]. Mater Sci Eng A, 2006, 433: 216–232.
- [8] Lu Y H, Liu Z J, Shen Y G. Investigation of nanostructure evolution and twinning of nanocrystallites in $Ti-B_x-N_y$ nanocomposite thin films deposited by magnetron sputtering at low temperature by means of HRTEM and Monte Carlo simulations [J]. Acta Materialia, 2006, 54: 2897–2905.
- [9] Shen Y G, Lu Y H, Liu Z J. Microstructure evolution and grain growth of nano-composite TiN-TiB₂ films: experiment and simulation [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 6474–6478.
- [10] Kishino J, Nomura H, Shin S G, et al. Computational study on grain growth in cemented carbides [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard, 2002, 20: 31.
- [11] Binder K. Methods in statistical physics [M]. Berlin Heidelberg, Springer, 1986.
- [12] Raabe D. Scaling monte carlo kinetics of the potts model using rate theory [J]. Acta Materialia, 2000, 48: 1617–1628.
- [13] 刘祖耀,李世晨,郑子樵,等.正常晶粒长大的计算机模拟
 (I)[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1357-1360.
 LIU Zu-yao, LI Shi-chen, ZHENG Zi-qiao, et al. Computer simulation of grain growth (I) [J]. The Chinese Journal of

Nonferrous Metal, 2003, 13(6): 1357–1360.

Industry Press, 1998: 373-375.

- [14] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 373-375.
 GUO Shi-ju. Theory of powder sinter[M]. Beijing: Metallurgical
- [15] Yu Q, Esche S K. Three-dimensional grain growth modeling with a Monte Carlo algorithm [J]. Materials Letters, 2003, 57: 4622–4626.
- [16] Liu G Q, Yu H B, Song X Y, et al. A new model of three-dimensional grain growth: theory and computer simulation of topology-dependency of individual grain growth rate [J]. Materials & Design, 2001, 22: 33–38.
- [17] 牛新书,许亚杰. 二氧化钛纳米材料的合成及其在环保领域 的应用研究进展[J]. 化工环保, 2002, 22(4): 203-208. NIU Xin-shu, XU Ya-jie. Research progresses in synthesis of nano-sized titanium dioxide material and its application in environmental protection [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2002, 22(4): 203-208.
- [18] 刘河洲,胡文彬,顾明元,等. 纳米 TiO₂ 晶粒生长动力学研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(3): 429-436.
 LIU He-zhou, HU Wen-bin, GU Ming-yuan, et al. Kinetic study on the growth of titania nanocrystallites [J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(3): 429-436.
- [19] Yu Q, Esche S K. A Monte Carlo algorithm for single phase normal grain growth with improved accuracy and efficiency [J]. Computational Materials Science, 2003, 27: 259–270.

(编辑 龙怀中)