文章编号：1004-0609(2009)01-0084-06

相场法模拟球形和盘形第二相粒子对晶粒长大的影响

龙永强[1,2]，刘　平[3]，刘　勇[1]，潘健生[2]

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院，洛阳 471003；
2. 上海交通大学 材料科学与工程学院，上海 200030；
3.上海理工大学 机械工程学院，上海 200093)

摘　要：利用相场法模型，模拟研究含不同尺寸和面积分数的球形和盘形粒子的二维系统中晶粒的长大特征，揭示第二相粒子对晶粒长大的影响规律。结果表明：初始阶段晶粒长大符合长大指数 n 为 0.3~0.4 的指数长大规律，其 n 与系统单位面积所含的粒子数量密切相关；晶粒长大过程中绝大多数粒子位于晶界处，其最终的平均晶粒半径可以用 Zener 关系表示；当粒子尺寸和面积分数一定时，粒子的形状对晶粒的长大过程没有明显影响。
关键词：第二相粒子；晶粒长大；相场法模型；Zener 钉扎；模拟
中图分类号：TG 111；O 189　　**文献标识码**：A

Phase field modeling for effects of spherical and discal second-phase particles on grain growth

LONG Yong-qiang[1,2], LIU Ping[3], LIU Yong[1], PAN Jian-sheng[2]

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China;
3. College of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The grain growth behaviors of two-dimensional systems containing dispersed spherical and discal second-phases particles with different sizes and area fractions were simulated, and their effect law on the grain growth was revealed using a phase field model. The results show that initially the grain growth follows the power growth law with the growth index n ranging between 0.3 and 0.4, and n strongly correlates to the amounts of particles per area. Most particles are located at the grain boundaries during grain growth and the final mean grain radius is predicted by Zener-relation. The shape of particles has little effect on the grain growth when these particles are of the same size and area fraction.
Key words: second-phase particles; grain growth; phase field model; Zener-pinning; simulation

第二相粒子具有钉扎晶界的能力，对多晶材料的晶粒长大有很大的影响。晶粒在长大过程中，由于第二相粒子限制晶界的移动性，最终使晶粒停止生长，晶粒达到极限尺寸。早在 50 多年前，SMITH 和 ZENER 研究了随机弥散分布不可移动的硬第二相粒子对晶粒长大的影响，给出最终晶粒平均尺寸 $\overline{R}_{\lim}$ 与第二相粒子半径 r 和体积分数 f_V 的关系：

$$\overline{R}_{\lim} = \beta \frac{r}{f_V^b} \tag{1}$$

式中　β 和 b 均为常数。在 Smith-Zener 假设条件下[1]，β= 4/3；b=1。后来的研究者对 Smith-Zener 方法进行改进，认为在不同条件下，其 β 和 b 也不同[2-8]。对于

基金项目：国家自然科学基金资助项目(50571035；50601017)
收稿日期：2008-03-06；**修订日期**：2008-10-23
通讯作者：刘　平，教授；电话：15837902657；E-mail: yqlong@mail.haust.edu.cn; yqlong@sjtu.edu.cn

三维系统[7]，在高体积分数f_V条件下，β=1.8，b=1/3；在低体积分数f_V条件下，β=2/9，b=0.93。对于二维系统，其 b 为 0.5，且保持不变[5]。

关于 Zener 钉扎作用的实验数据分散大，而且十分有限，不可能验证不同的假设情况[9]。因此，一些模拟方法被用来详细研究第二相粒子对晶粒长大的影响，主要有基于 Potss 模型的 Monte Carlo 法[4, 10−14]、基于 Vertex 模型的 Front-tracking 法[15−16]和相场模拟法[17−20]。最近，MOELANS 等[19]利用相场法(Phase filed methods, PFM)二维模拟含弥散分布第二相粒子的多晶系统中晶粒长大的演变过程(β=1.28，b=0.5)。SUWA 等[20]通过引进动态晶向再分配技术，改进了 Moelans 的算法，实现三维系统的模拟(β=1.28，b=0.5)。刘祖耀等[21]、张继祥等[22]利用 MC 方法模拟研究晶粒长大规律，但还未见有关利用相场法模拟第二相粒子对晶粒长大影响的研究报道。

RINGER 等[7]通过实验和理论研究得出，立方体形状的粒子比球形的粒子阻碍晶界移动的作用更大，MOELANS 等[19]对不同形状粒子(近似为球形)的模拟结果表明，第二相粒子形状对 Zener 关系几乎没有影响。本文作者考虑常见的球形和盘形(蝶形)第二相粒子，基于连续体相场动力学模型，借鉴 Moelans 的方法，采用计算机模拟二维系统中第二相粒子的形状和体积分数等对晶粒长大的影响。

1　模拟原理与方法

根据扩散界面理论和连续场理论，把非均匀系统的总自由能 F 写成全部场变量和它们梯度的函数形式：

$$F=\int_v\left[f_0(\eta_1(r),\eta_2(r),\cdots,\eta_Q(r))+\sum_{i=1}^{Q}\frac{k_i}{2}(\nabla\eta_i(r)^2)\right]\mathrm{d}^3r$$

$i=1, 2, \cdots, Q$　　(2)

式中　k_i 是能量梯度系数($k_i>0$)；f_0 为局域自由能密度，是 $\eta_i(r)$的函数。对 f_0 的要求是在 $2Q$ 维空间的(η_1, η_2,⋯, η_Q)=(1, 0, ⋯, 0), (0, 1, ⋯, 0), (0, 0 , ⋯, 1), (−1, 0, ⋯, 0), ⋯处有相同的 $2Q$ 阶简并最小值。根据文献[25]，本模拟假设 f_0 的形式如下：

$$f_0=\alpha\sum_{i=1}^{Q}\left(-\frac{1}{2}\eta_i^2+\frac{1}{4}\eta_i^4\right)+\gamma\sum_{i=1}^{Q}\sum_{j\neq i}\eta_i^2\eta_j^2$$

$i=1, 2, \cdots, Q$　　(3)

式中　α 和 γ 为大于零的常数，且 $\gamma>\alpha/2$，从而保证对 f_0 的要求。

当第二相粒子与基体的界面为非共格时，粒子对晶界的钉扎作用主要决定于界面能和粒子的尺寸，而粒子的微观结构和成分可忽略不计。若粒子的形状尺寸保持不变，则由于第二相粒子产生的自由能密度可表示为

$$f_0^p=\varepsilon\phi^2\sum_{i=1}^{Q}\eta_i^2\qquad i=1, 2, \cdots, Q \tag{4}$$

式中　$\varepsilon\geqslant\alpha/2$；$\Phi$ 在粒子内为 1，在基体相内为 0。

整个系统的自由能可以表示成如下形式：

$$F=\int_V\left[\alpha\sum_{i=1}^{Q}\left(-\frac{1}{2}\eta_i^2+\frac{1}{4}\eta_i^4\right)+\gamma\sum_{i=1}^{Q}\sum_{j\neq i}^{Q}\eta_i^2\eta_j^2+\varepsilon\phi^2\sum_{i=1}^{Q}\eta_i^2+\sum_{i}^{Q}\frac{k_i}{2}(\nabla\eta_i)^2\right]\mathrm{d}^3r$$

i=1, 2, ⋯, Q　　(5)

η_i 是非守恒场变量，其随空间和时间的演变过程可以通过依赖时间的 Ginzburg–Landau 方程来描述：

$$\frac{\partial\eta_i(r,t)}{\partial t}=-L_i\frac{\partial F}{\partial\eta_i(r,t)}=-L_i\left(\alpha(-\eta_i+\mu_i^3)+2\gamma\eta_i\sum_{j\neq i}^{Q}\eta_j^2+2\varepsilon\eta_i\phi^2-\kappa_i\nabla^2\eta_i\right)$$

$i=1, 2, \cdots, Q$　　(6)

式中　L_i 是有关晶界迁移率的动力学系数对于晶界能和晶界迁移率各向同性的系统，其值相同，用 L 表示。κ_i用 κ 表示。

采用周期性边界条件，依靠傅里叶谱法[23]和有限差分离散法相结合的数值方法求解相场方程，其求解形式如下：

$$\left[1+L\Delta t\kappa(g_1^2+g_2^2)\right]\tilde{\eta}^{n+1}(g)=\tilde{\eta}^{n}(g)-L\Delta t\left(\frac{\partial f_0}{\partial\eta^n(r)}\right)_g \tag{7}$$

式中　$g=(g_1, g_2)$为傅里叶空间；$\tilde{\eta}^{n+1}(g)$、$\tilde{\eta}^{n}(g)$、$\left(\frac{\partial f_0}{\partial\eta^n(r)}\right)_g$ 分别是 $\eta^{n+1}(g)$、$\eta^n(g)$ 和 $\frac{\partial f_0}{\partial\eta^n(r)}$ 的傅里叶变换。

2　模型参数与模拟过程

2.1　模型参数

模型中参数的选择主要基于正常晶粒长大的相场

模拟和计算效率上的考虑。为了方便，将 α 和 γ 的表达式中取相同的 m，则晶界能正比于 $\sqrt{km}$，晶界厚度正比于 $\sqrt{k/m}$。FAN 和 CHEN[24]认为，k/m 至少取 4 时才能得到合适模拟结果，但晶界厚度已超过 10 gp(gp 表示格子点数，后面讨论的粒子和晶粒尺寸、面积等均用 gp 表示)。综合比较模拟精度和模拟效率，本模拟中取 $k/m = 1.5$。当 α、γ 和 κ 给定时，第二相粒子的界面能主要决定于 ε 的取值，但 ε 的取值范围十分有限。

根据以上分析，本模拟选取 Q 为 36，κ 取为 1.5，α、γ、ε 和 L 均取为 1.0。空间步长Δx 取 1.0 gp，时间步长(无量纲) Δt 取 0.25。

2.2 模拟过程

本模拟中系统为二维，尺寸为 256×256 gp，相应地，Zener 关系中的体积分数 f_v 变为面积分数 f_a，粒子形状由 3D 系统中的球形和盘形分别变为 2D 系统中圆形和棒形(习惯上还使用 3D 系统的称呼)。根据 Zener 关系，当粒子的体积分数一定时，晶粒最终尺寸与粒子的大小成正比，因此，由于系统尺寸的限制，粒子尺寸不能取得太大。另一方面，考虑到晶界的厚度以及真实模拟晶界与粒子间的作用，粒子的尺寸有一个下限值。因此，本模拟中使用的第二相粒子当量半径 r ($r = \sqrt{A/\pi}$，A 为 1 个粒子中格子点数之和)取值范围为 1.5~3.0 gp，其面积分数取值为 0.005~0.20。

为了得到精细的微观结构，每个格点的场变量 η_i 在−0.001~0.001 区间内随机分配小的数值。在模拟开始时，预先根据面积分数随机生成粒子。利用 MATLAB 语言编程，在 IBM CPU-D3.0GHz 计算机上进行模拟。

3 模拟结果与分析

3.1 微观结构的演变

假设一个可视化函数 $\varphi(r,t)$，其形式如下：

$$\varphi(r,t) = \sum_{i=1}^{Q} \eta_i^2(r,t) \tag{8}$$

当 $\varphi = 1$ 时，微观结构为白色；$\varphi = 0$ 时，微观结构为黑色。通过函数 $\varphi(r, t)$将场变量与微观结构联系起来，用灰度值来表示微观结构的演变。

分别对含有不同尺寸、不同面积分数的球形和碟形粒子的二维多晶系统进行计算机模拟，结果如图 1 和 2 所示。

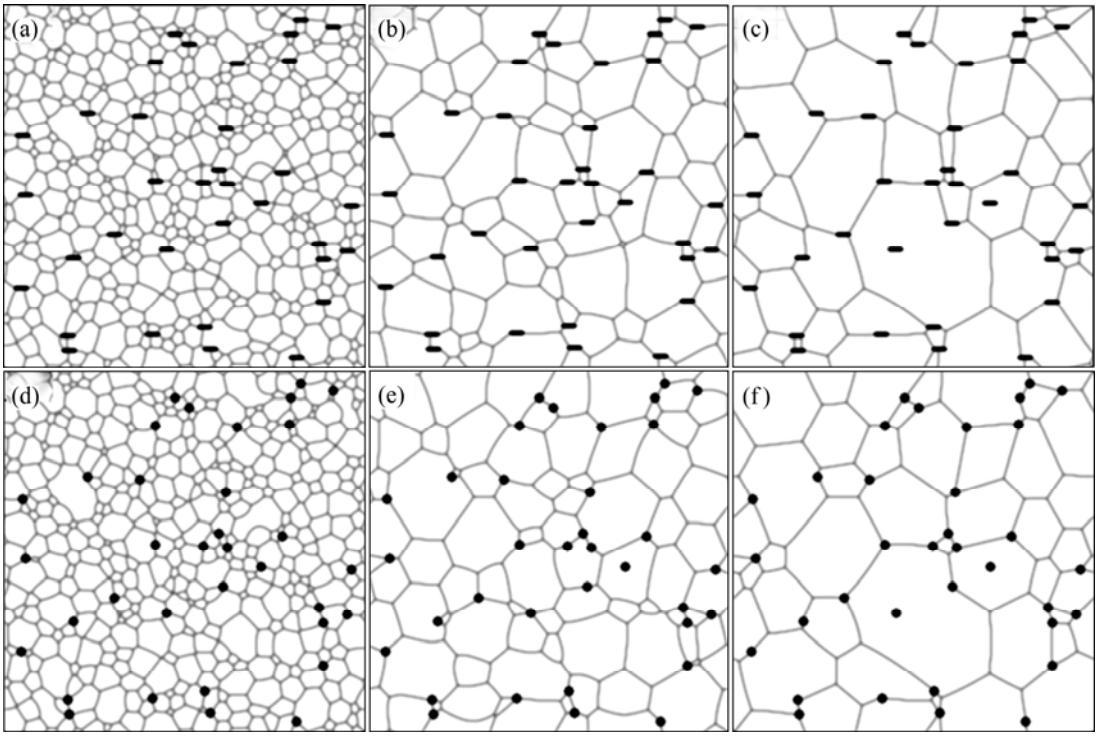

图 1 系统中含有第二相粒子时模拟的微观结构演变

Fig.1 Simulated evolution of system containing second-phase particles at $f_a = 0.015$ and $r = 3.0$: (a)−(c) Particles are discal; (d)−(f) Particles are spherical; (a), (d) Time steps of 500; (b), (e) Time steps of 5 000; (c), (f) Time steps of 20 000

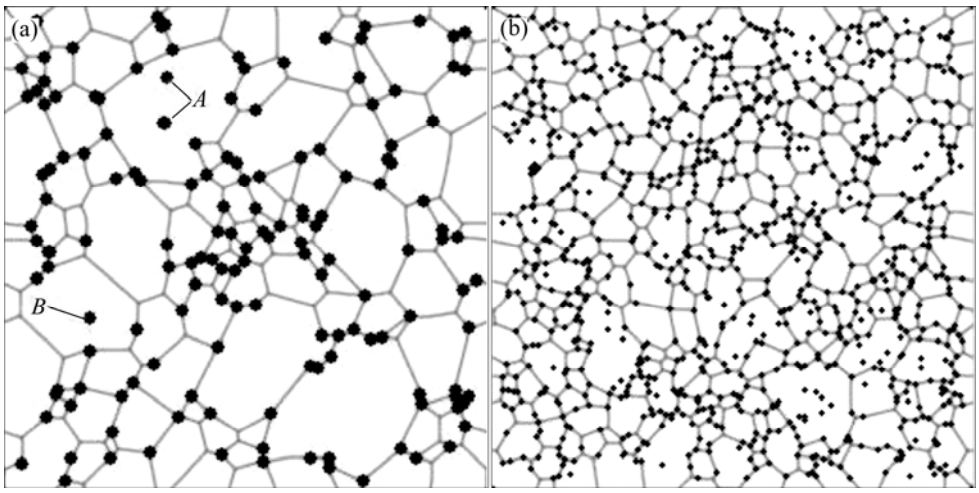

图 2　模拟时间步为 20 000 时含球形粒子系统的微观结构

Fig.2　Simulated microstructures at step time 20 000 for system containing spherical second-phase particles: (a) f_a= 0.065, r = 3; (b) f_a = 0.065, r = 2.0

图 1(a)~(c)所示为 f_a = 0.015 和 r = 3.0 时含碟形粒子的二维系统中微观结构的演变；图 1(d)~(f)所示为 f_a = 0.015 和 r= 3.0 时含球形粒子的二维系统中微观结构的演变。通过比较图 1(a)~(c)和图 1(d)~(f)可以看出，对于含有碟形和球形粒子的二维系统，只要粒子尺寸、面积分数以及分布相同，其晶粒长大的微观结构演变基本相同。

在 t = 20 000 时，含有球形粒子系统晶粒的微观结构演变图(f_a = 0.065)如图 2 所示。比较图 2(a)与图 2(b)可以看出，当粒子尺寸相同时，随第二相粒子的面积分数增加，平均晶粒尺寸减少；当粒子面积分数相同时，随第二相粒子的尺寸增加，平均晶粒尺寸增大。

第二相粒子在形核时已预先分布于系统中(见图 1)，在初期阶段，当晶粒生长中遇到粒子时，晶粒边界被第二相粒子所钉扎，所有粒子都位于晶界处；随着晶粒长大，少数晶粒的晶界能够摆脱第二相粒子的钉扎(见图 2(a)中的点 A 和 B 处)。然而，晶界逐渐趋于平直，其脱离粒子钉扎的驱动力也变得愈来愈弱。因此，在最终得到的微观组织中，大多数粒子仍位于晶界处，晶界均呈平直形。由于晶粒间的晶界有伸直的趋势，使晶粒的长大速度变慢，最终使晶粒停止长大。当模拟时间大于 20 000 以后，平均晶粒尺寸几乎保持不变。

3.2　含第二相粒子系统的晶粒长大动力学

对模拟的微观结构演变图中平均晶粒尺寸随时间变化进行统计分析，其结果如图 3 所示，其球形和碟形第二相粒子系统的粒子半径均为 3.0 gp，面积分数为 0.015。

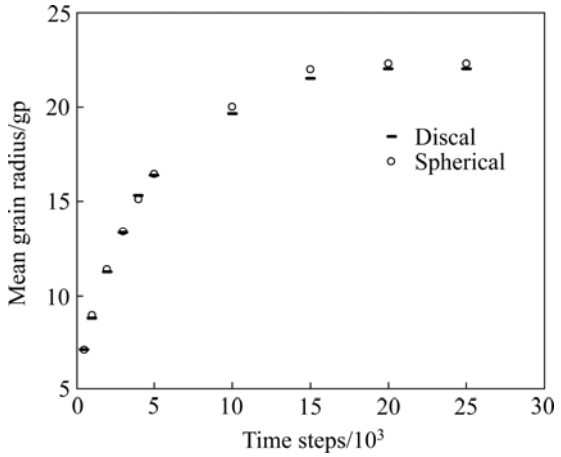

图 3　含第二相粒子系统中平均晶粒半径随时间的变化

Fig.3　Changes of mean grain radius with time for system containing second-phase particles with f_a = 0.015 and r = 3.0

从图 3 可以看出，当粒子的尺寸和面积分数一定时，其形状对系统平均晶粒尺寸的演变几乎没有影响，球形和碟形的数据点基本重合。在开始阶段，晶粒平均尺寸随时间快速增长，随后速度趋于减慢，至 t = 20 000 左右时，停止长大。对 t<6 000 时的晶粒长大规律进行数据回归分析，得到如下方程：

$$\overline{R} = 0.731t^{0.364\ 2} \quad (R^2=0.99) \tag{9}$$

对于纯单相系统来说，晶粒长大符合指数长大定理[9]：$\overline{R} = kt^n\ (n = 0.5)$。在系统中含有第二相粒子时，晶粒的长大速率逐渐减小，最终变为零，在一般情况下，第二相粒子的面积分数越多，则晶粒停止长大愈

早，相应地，临界平均晶粒尺寸也愈小，定量地符合平均场理论的预测结果。二维的 Monte Carlo 模拟结果[4]表明，晶粒长大从符合 $n=0.4$ 的指数长大阶段突然转变为停滞长大。Front-Tracking 的模拟[16]得出，在仅有少量粒子与晶界发生作用时，n=0.5，然后，n 逐渐减小。本模拟中二维的相场法模拟结果表明，在晶粒长大的初始阶段，晶粒按 n=0.3~0.4(f_a 取值为 0.005~0.20)的指数长大定理生长，当 $f_a=0.015$ 时，$n=0.364\ 2$；$f_a=0.030$ 时，$n=0.351\ 1$，n 与系统单位面积所含的粒子数量密切相关。

3.3 第二相粒子对最终晶粒平均尺寸的影响

对不同形状、尺寸和面积分数的第二相粒子对晶粒长大的影响进行模拟研究，分析结果见图 4。同时，为了便于比较，图中也列出 Longworth 和 Thompson 关于 Al 膜中含有 Θ-$CuAl_2$ 盘形沉淀粒子的晶粒长大实验结果[25]。图 4 中实线为按照 Zener 关系的最小二乘法拟合曲线，其拟合方程为：

$$\overline{R}_{\lim}=1.39r/f_{\mathrm{a}}^{0.49}\quad (R^2=0.99) \tag{10}$$

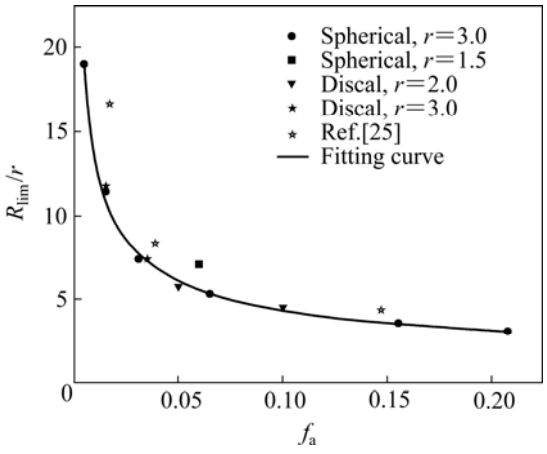

图 4 最终晶粒平均半径与粒子半径的比率与粒子面积分数

Fig.4 Ratio of final mean grain radius $\overline{R}_{\lim}$ to particle radius r as function of area fraction of particles f_a

Zener 假设晶界是平直的，第二相非共格粒子随机分布于系统中，且仅距离晶界在 r(粒子半径)范围内的粒子才对晶界起到钉扎作用。但实际中晶界并非平直，在粒子附近形成凹痕或链状，粒子对晶界的钉扎作用距离远超过 r，粒子与晶界的相互作用十分复杂。虽然 Zener 处理比较粗糙，但其精度已能够满足实际使用的要求，经常被用来预测含有第二相粒子系统中最终平均晶粒尺寸。SROLOVITZ 等[4]和 HILLERT[6]改进了 Zener 关系，分别研究二维和三维系统，得出二维时 $b=1/2$，三维时 $b=1/3$。

本模拟所得的系数 $\beta=1.39$ 和 $b=0.49$ 比较符合理论计算的二维系统 Zener 关系，与相场法的其他模拟结果较接近[19]。与 Monte Carlo 模拟[4]结果($\beta=\sqrt{2.9}$，$b=0.5$)相比，其 β 较低，这是由于在二维相场法模拟中过高地模拟了扩散界面的粒子钉扎作用，导致 β 较低。与 LONGWORTH 等的实验结果吻合得较好，表明该模拟方法可行，模型正确。

模拟中假定粒子的分布、尺寸以及面积分数始终保持恒定，不随时间变化，是一种比较理想化的情况，与实际过程有一定的差距。另外，具有扩散界面特点的相场法虽然克服了尖锐界面的一些缺点，但带来的问题是细小的粒子尺寸也往往大于晶界厚度，夸大了粒子的钉扎作用。与 Monte Carlo 和 Front-tracking 等模拟方法相比，相场法模拟技术具有较高的模拟精度，可以完全描述含有第二相粒子系统中微观结构的演变过程，能够预测晶粒长大的变化规律。

4 结论

1) 在晶粒形核前，第二相粒子已预先弥散分布于系统中时，晶粒长大过程中绝大多数粒子位于晶界处，粒子表现出强烈地钉扎晶界的作用，其最终的平均晶粒尺寸 $\overline{R}_{\lim}$ 符合 Zener 关系：$\overline{R}_{\lim}=1.39r/f_{\mathrm{a}}^{0.49}$。

2) 在含第二相粒子的系统中，晶粒长大符合指数长大规律，但其长大指数 n($0.3\leqslant n\leqslant 0.4$)明显小于纯单相系统的 $n=0.5$，n 与系统单位面积所含的粒子数量密切相关。当 $f_a=0.015$，$r=3.0$ 时，其晶粒长大方程为：$\overline{R}=0.731t^{0.364\ 2}$；

3) 粒子尺寸和面积分数一定时，粒子的形状对晶粒的长大以及对晶界的钉扎作用没有明显影响。

REFERENCES

[1] MANOHAR P A, FERRY M, CHANDRA T. Review—Five decades of the Zener equation[C]//ISIJ International, 1998, 38(9): 913−924.

[2] HAROUN N A, BUDWIRTH D W. Modifications to the Zener formula for limitation of grain size[J]. J Mater Sci, 1968, 3(3): 326−328.

[3] HELLMAN P, HILLERT M. On the effect of second-phase particles on grain growth[J]. Scand J Metall, 1975, 4(5): 211−219.

[4] SROLOVITZ D J, ANDERSON M P, GREST G S, SAHNI P S.

Computer simulation of grain growth—Ⅲ: Influence of a particle dispersion[J]. Acta Metall, 1984, 32(9): 1429−1438.

[5] NES E, RYUM N, HUNDERI O. On the Zener drag [J]. Acta Metall, 1985, 33(1): 11−22.

[6] HILLERT M. Inhibition of grain growth by second-phase particles[J]. Acta Metall, 1988, 36(12): 3177−3181.

[7] RINGER S P, LI W B, EASTERLING K E. On the interaction and pinning of grain boundaries by cubic shaped precipitate particles[J]. Acta Metall, 1989, 37(3): 831−841.

[8] LOUAT N. The inhibition of grain-boundary motion by a dispersion of particles[J]. Philos Mag A, 1983, 47(6): 903−912.

[9] HUMPHREYS F J, HATHERLY M. Recrystallization and related annealing phenomena[M]. Oxford: Pergamon, 1996.

[10] ANDERSON M P, GREST G. S, DOHERTY R D, LI K, SROLOVITZ D J. Inhibition of grain growth by second phase particles: Three dimensional Monte Carlo computer simulations[J]. Scripta Metall, 1989, 23(5): 753−758.

[11] HASSOLD G N, HOLM E A, SROLOVITZ D J. Effects of particle size on inhibited grain growth[J]. Scripta Metall, 1990, 24(1): 101−106.

[12] KAD B K, HAZZLEDINE P M. Monte Carlo simulations of grain growth and Zener pinning[J]. Mater Sci Eng A, 1997, 238(1): 70−77.

[13] SOUCAIL M, MESSINA R, COSNUAU A, KUBIN L P. Monte Carlo simulation of Zener pinning in two dimensions[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 271(1/2): 1−7.

[14] MIODOWNIK M A, HOLM E A, HASSOLD G N. Highly parallel computer simulations of particle pinning: Zener vindicated[J]. Scripta Mater, 2000, 42(12): 1173−1177.

[15] RIEGE S P, THOMPSON C V, FROST H J. Simulation of the influence of particles on grain structure evolution in 2-D systems and thin films[J]. Acta Materialia, 1999, 47(6): 1879−1887.

[16] WEYGAND D, BRECHET Y, LEPINOUX J. Zener pinning and grain growth: a two-dimensional vertex computer simulation[J]. Acta Mater, 1999, 47(3): 961−970.

[17] FAN D, CHEN L Q, CHEN S P P. Numerical simulation of Zener pinning with growing second-phase particles[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(3): 526−532.

[18] KRILL C E, CHEN L Q. Computer simulation of 3-D grain growth using a phase-field model[J]. Acta Mater, 2002, 50(12): 3059−3075

[19] 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(4): 1175−1184.

[20] SUWA Y, SAITO Y, ONODERA H. Phase field simulation of grain growth in three dimensional system containing finely dispersed second-phase particles[J]. Scripta Mater, 2006, 55(4): 407−410.

[21] 刘祖耀, 郑子樵, 陈大钦, 李世晨. 正常晶粒长大的计算机模拟(Ⅱ)—第二相粒子形状及取向的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 122−126.
LIU Zu-yao, ZHENG Zi-qiao, CHEN Da-qin, LI Shi-chen. Computer simulation of grain growth(Ⅱ)—Influence of shape and orientation of second-phase particles on grain growth[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 122−126.

[22] 张继祥, 关小军. 异常晶粒长大的 Monte Carlo 模拟[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(10): 1689−1697.
ZHANG Ji-xiang, GUAN Xiao-jun. Simulation of abnormal grain growth by Monte Carlo[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(10): 1689−1697.

[23] CHEN L Q, SHEN J. Applications of semi-implicit Fourier-Spectral method to phase field equations[J]. Comp Phys Commun, 1998, 108(2/3): 147−158.

[24] FAN D, CHEN L Q. Computer simulation of grain growth using a continuum field model[J]. Acta Mater, 1997, 45(2): 611−622.

[25] LONGWORTH H P, THOMPSON C V. Abnormal grain growth in aluminum alloy thin films[J]. J Appl Phys, 1991, 69(7): 3929−3940.

(编辑　龙怀中)