

双模晶体相场研究形变诱导的多级微结构演化*

员江娟† 陈铮 李尚洁

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2013年12月10日收到; 2014年1月24日收到修改稿)

本文采用双模晶体相场模型, 计算了双模二维相图; 模拟了形变诱导六角相向正方相转变过程的多级微结构演化, 详细分析了位相差、形变方向对位错、晶界、晶体结构、新相形貌的影响规律. 模拟结果表明: 形变方向影响正方相晶核的形核位置和生长方向, 拉伸时正方相优先在变形带上形核, 垂直于形变方向长大, 而压缩时正方相直接在位错和晶界的能量较高处形核, 平行于形变方向长大; 位相差对形变诱发晶界甄没过程有显著影响, 体现在能量峰上为, 小位相差晶界位错的攀滑移和甄没形成一个能量峰, 大位相差晶界位错攀滑移和甄没因分阶段完成而不出现明显的能量峰; 形变诱导相变过程中各种因素相互作用复杂, 是相变与动态再结晶的复合转变.

关键词: 双模晶体相场法, 六角相, 正方相, 相变**PACS:** 81.30.-t, 61.43.Bn, 81.40.Lm**DOI:** 10.7498/aps.63.098106

1 引言

掌握材料的相变规律, 就能够通过控制相变过程获得所预期的组织与结构, 从而使材料具有所预期的性能. 研究材料的微观结构对于分析材料的宏观性质有着非常重要的意义, 然而由于实验条件的限制, 材料的很多微观结构难以通过实验手段观察得到.

计算模拟作为一种研究材料微观组织的有效方法很快得到了发展和应用. 近来, Elder等^[1,2]提出了基于密度泛函理论的晶体相场模型(PFC模型). 然而其作为一种新模型还存在一些不足, 如在模型建立时只取一族倒易矢量, 目前仅能用于模拟二维六角和三维体心立方结构. 为了扩大晶体相场模型的适用范围, 很多学者对该模型做了大量的改进工作, 取得了很大进展. 如Jaatine等^[3,4]提出八阶拟合的晶体相场模型; Wu等^[5]提出双模数(two-mode)晶体相场模型; Greenwood等^[6,7]用高斯峰来代替直接相关函数中的尖锐峰, 提出一种具有实际物理意义相图的多模近似晶体相场模

型; 以及Elder等^[8]在Goldenfeld等^[9]的研究基础上将重整化群理论应用到晶体相场模型. 其中Wu提出的双模PFC模型能够很好描述正方相、面心立方相等复杂的晶体点阵结构, 高英俊等^[10]应用该模型成功地模拟了六角相向正方相的转变.

本文应用Wu提出的双模晶体相场模型, 计算了二维双模相图, 模拟了不同位相差和不同形变方向作用下的位错、晶界、晶体结构等多级微结构演化, 分析了位相差和形变方向对多级微结构演化的影响规律.

2 模拟方法

2.1 双模晶体相场模型

Wu等提出的双模晶体相场模型无量纲化的自由能函数F的表达形式为

$$F = \int dV \left[\frac{\rho}{2} \left\{ -r + (\nabla^2 + 1)^2 \right. \right. \\ \left. \left. \times \left[R_1 + (\nabla^2 + Q_1^2)^2 \right] \right\} \rho + \frac{\rho^4}{4} \right]$$

* 国家自然科学基金(批准号: 51274167, 51174168)和高等学校博士点专项科研基金(批准号:NDYD0008)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: 15102969871@163.com

$$= \int F_0 dV. \quad (1)$$

其中 F_0 为自由能密度函数, ρ 为无量纲的原子密度场, r 是与温度有关的参数; ∇ 为拉普拉斯算子; Q_1 是次近邻倒格矢的模与最近邻倒格矢的模之比, 对于二维正方晶格来说, $Q_1 = \sqrt{2}$; R_1 是用来控制两种倒格矢振幅相对大小的参数, 逐渐增大 R_1 , 次近邻的效应就会逐渐减小, 双模就会逐渐趋于单模. 为了突出次近邻原子的影响、提高计算效率, 本文取 $R_1 = 0$, 于是自由能密度函数 F_0 就变成

$$F_0 = \frac{4-r}{2}\rho^2 + \frac{\rho}{2}(\nabla^8 + 6\nabla^6 + 13\nabla^4 + 12\nabla^2)\rho + \frac{\rho^4}{4}, \quad (2)$$

其中 ∇^{2n} 表示高阶的拉普拉斯算子, $n = 2, 3, 4$.

双模的原子密度场变量的演化用与时间相关的 Cahn-Hilliard [11,12] 动力学方程描述

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\partial F_0}{\partial \rho}. \quad (3)$$

把 (2) 式代入 (3) 式得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = [\nabla^{10} + 6\nabla^8 + 13\nabla^6 + 12\nabla^4 + (4-r)\nabla^2]\rho + \nabla^2 \rho^3. \quad (4)$$

2.2 相图计算过程

为构建二维的 PFC 相图, 需要求出各相的自由能密度函数表达式. 通过确定液相、正方相和六角相结构的原子密度函数形式, 代入 (1) 式, 然后对体系自由能函数 (1) 分别求各相的极小自由能函数形式, 再利用相平衡条件就可计算绘制出相图. 对于体系中的固相(晶体相), 其原子位置固定, 与时间无关, 故用有周期性的原子密度来描述, 它与晶体点阵周期性一致, 原子密度的最大值即表示实际空间中原子的位置. 而对于液相中的原子, 其原子位置随时间变化, 运动规律随机, 所以表征液相的原子密度为一常数. 以下分别按单模和双模近似列出了三相的原子函数形式.

液相原子密度

$$\rho = \rho_t = \rho_0. \quad (5)$$

正方相原子密度为

$$\rho \approx \rho_0 + A_s(\cos q_s x + \cos q_s y) + 4B_s \cos q_s x \cos q_s y. \quad (6)$$

六角相原子密度为

$$\rho \approx \rho_0 + 2A_h \left[2 \cos(q_h x) \cos\left(\frac{q_h y}{\sqrt{3}}\right) \right.$$

$$\left. + \cos\left(2\frac{q_h y}{\sqrt{3}}\right) \right]. \quad (7)$$

将上述三个单相原子密度分别代入 (1) 式进行积分计算, 并分别对相关参数, q_s , q_h , A_s , B_s , A_h 求导, 分别得到对应于液相、正方相和六角相结构的极小自由能函数 $f_l(\rho_0)$, $f_s(\rho_0)$ 和 $f_h(\rho_0)$, 其中取

$$A_h = -\frac{\rho_0}{5} + \frac{1}{5}\sqrt{\frac{5}{3}r - 4\rho_0^2}.$$

对于两相共存区分别满足 [13]

$$\left. \frac{\partial f_i(\bar{\rho}_i)}{\partial \bar{\rho}_i} \right|_{\bar{\rho}_i} = \left. \frac{\partial f_j(\bar{\rho}_j)}{\partial \bar{\rho}_j} \right|_{\bar{\rho}_j}, \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial f_j(\bar{\rho}_j, r)}{\partial \bar{\rho}_i} \right|_{\bar{\rho}_i(\bar{\rho}_i - \bar{\rho}_j)} = \left. \frac{\partial f_i(\bar{\rho}_i)}{\partial \bar{\rho}_i} \right|_{\bar{\rho}_i(\bar{\rho}_i - \bar{\rho}_j)}. \quad (9)$$

(8) 式表示在共存区共存的两相的化学势必须相等(两相共存的必要条件), (9) 式表示共存区共存的两相巨势必须相等(两相共存的充分条件). 通过取不同的 r 分别得到对应液相相线、正方相相线和六角相相线的原子密度.

2.3 数值计算方法

对动力学方程 (4) 中的算符 ∇^{2n} 采用半隐式傅里叶谱方法 [14] 来求解, 其离散形式为

$$\frac{\tilde{\rho}_{n+1} - \tilde{\rho}_n}{\Delta t} = [-k^{10} + k^8 - 13k^6 + 12k^4 - (4-r)k^2]\tilde{\rho}_{n+1} - k^2\tilde{\rho}_n^3, \quad (10)$$

整理得

$$\tilde{\rho}_{n+1} = \frac{(\rho_n - k^2 \Delta t \tilde{\rho}_n^3)}{1 - \Delta t [-k^{10} + k^8 - 13k^6 + 12k^4 - (4-r)k^2]}, \quad (11)$$

其中 $\tilde{\rho}$ 为原子密度场 ρ 的傅里叶变换形式; $k^2 = |\mathbf{k}|^2$, \mathbf{k} 为傅里叶空间的波矢. 本文以六角相为初始相, 边界条件设为周期性边界条件, 计算区域为 $512\Delta x \times 512\Delta y$ ($L_x \times L_y$), 时间步长 $\Delta t = 0.5$, 空间步长 $\Delta x = \Delta y = \pi/4$. 通过 (7) 式使六角相的取向在 $0 < x < L_x$ 和 $3L_x/4 < x < L_x$ 范围为 $\theta/2$, 在 $L_x/4 < x < 3L_x/4$ 范围为 $-\theta/2$, 其中 $0 < y < L_y$. 同时为了不影响晶界的性质, 在各晶粒之间取过冷液相, 并经历一段时间的演化直到系统达到平衡.

2.4 单向拉伸的数值模型

本文在形变模拟过程中采用等体积条件假设 [15], 边界条件仍为周期性边界条件, 以确保模拟的统一性. 每一时间步长 x 方向的空间步长变

量 $d = \dot{\epsilon} \Delta x \Delta t$, 其中 $\dot{\epsilon}$ 为无量纲应变速率, 本文取 $\dot{\epsilon} = 6.5 \times 10^{-6} / \Delta t$. 根据等体积假设

$$S = \Delta x \Delta y = \Delta x' \Delta y', \quad (12)$$

其中 Δx 和 Δy 为初始空间步长, $\Delta x'$ 和 $\Delta y'$ 为形变之后的空间步长. 经过 n 个时间步长后, 空间步长分别为

$$\Delta x' = \Delta x \pm n \dot{\epsilon} \Delta x \Delta t, \quad (13)$$

$$\Delta y' = \frac{\Delta x \Delta y}{\Delta x'} = \frac{\Delta y}{1 \pm n \dot{\epsilon} \Delta t}. \quad (14)$$

3 模拟结果与分析

3.1 相图与参数选择

计算得到的双模 PFC 二维计算相图如图 1 所示. 图中标明了对应的正方相与六角相晶体结构, 阴影部分为两相共存区, $A(-0.18, 0.32)$ 点为计算时六角相区域的取值点. 本文分别选取在 A 点形成的 4° 小位相差六角相和 12° 大位相差六角相作为研究对象, 对其施加拉伸和压缩形变, 观察不同位

相差和不同形变方向对多级微结构的影响规律.

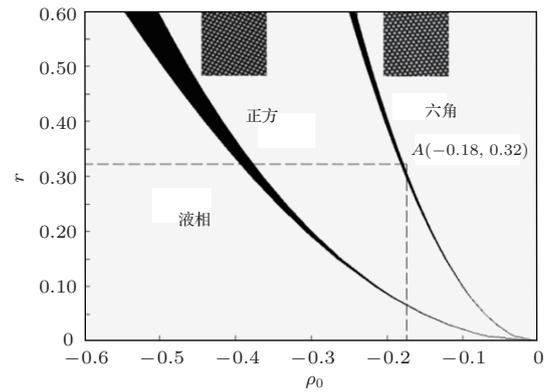


图 1 双模 PFC 二维计算相图 (ρ_0 为无量纲初始原子密度, τ 为无量纲温度, 阴影代表两项共存区)

3.2 形变诱导的多级微结构演化过程

变形过程使材料发生了塑性形变, 在材料内部引入了大量的位错缺陷^[16]. 模拟结果显示, 4° 小位相差六角相拉伸形变诱导的多级微结构过程可分为四个阶段, 如图 2 所示: (a) 位错发生攀滑移动; (b) 位错甄没后形成变形带; (c) 正方相在变形

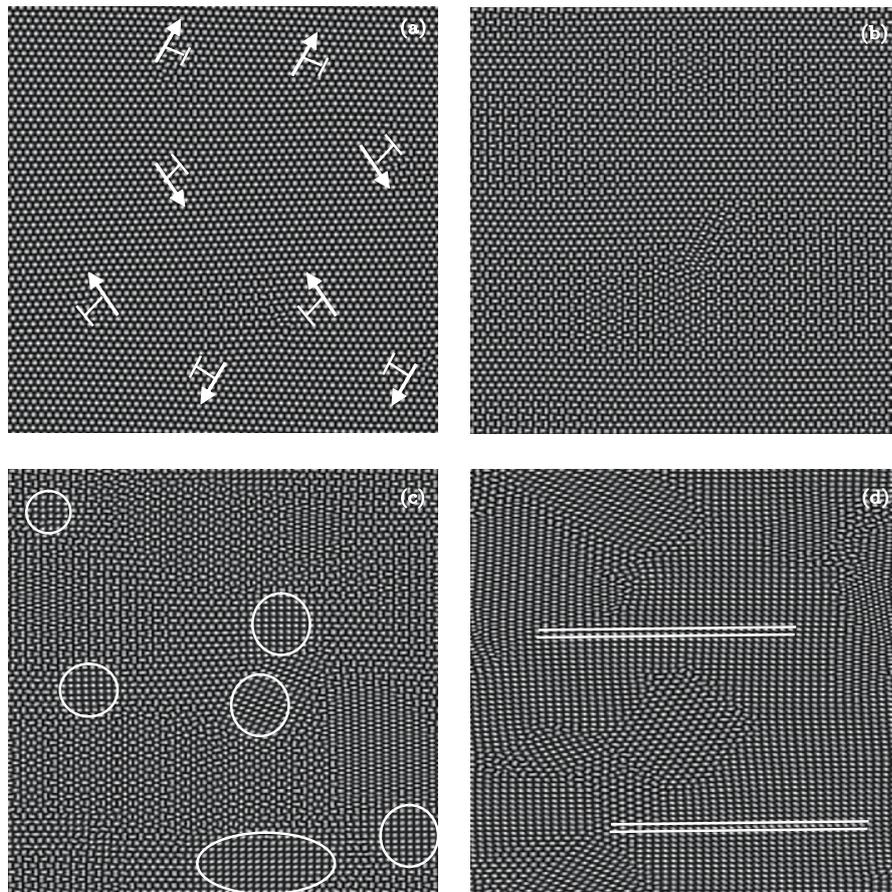


图 2 4° 小位相差六角相拉伸形变诱导的多级微结构演化过程 (a) $t = 9000$; (b) $t = 15200$; (c) $t = 17800$; (d) $t = 34200$

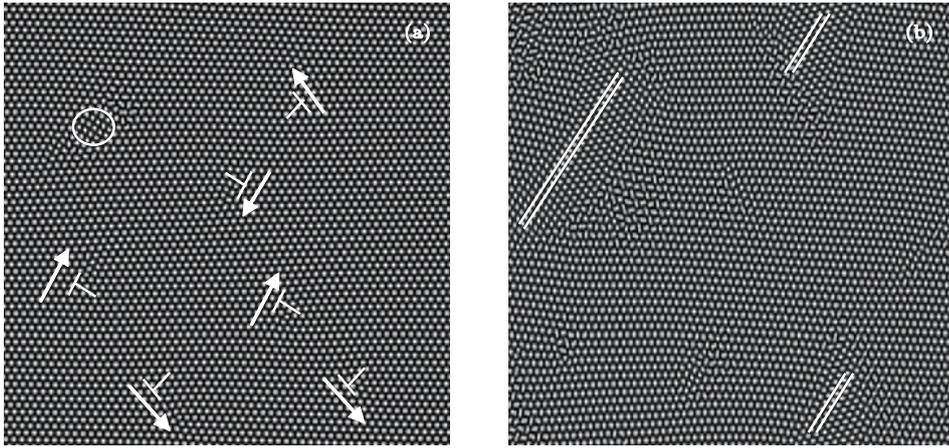


图3 4°小位相差六角相压缩形变诱导的多级微结构演化过程 (a) $t = 7000$; (b) $t = 33600$

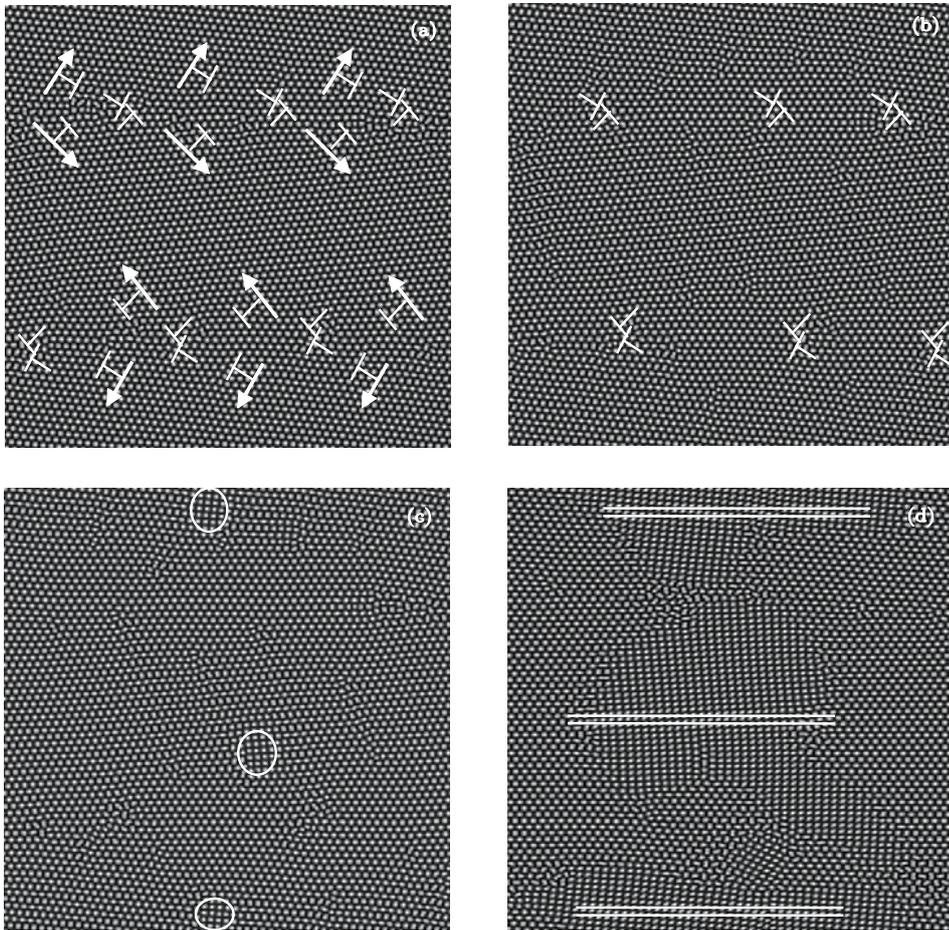


图4 12°大位相差六角相拉伸形变诱导的多级微结构演化过程 (a) $t = 8500$; (b) $t = 9900$; (c) $t = 11000$; (d) $t = 25000$

带上形核; (d) 发生相变和动态再结晶的复合转变, 直到正方相转变完成. 4°小位相差六角相压缩形变诱导的多级微结构过程可分为两个阶段, 如图3所示: (a) 畸变较大的位错处优先形成正方相, 其他位错进行攀滑形成大量变形带; (b) 发生相变和动态再结晶的复合转变, 直到转变完成. 12°大位

相差六角相拉伸形变诱导的多级微结构过程可分为四个阶段, 如图4所示: (a) 晶界分解, 位错攀滑运动; (b) 部分位错甄没, 部分直接形成变形带; (c) 正方相在变形带上形核; (d) 发生相变和动态再结晶的复合转变, 直到转变完成. 12°大位相差六角相压缩形变诱导的多级微结构过程可分为两个

阶段,如图5所示:(a)晶界畸变较大处优先形成正方相,晶界分解形成变形带;(b)相变和动态再结晶的复合转变,直到转变完成.随着形变的进行正方相也不断发生变化,首先是不稳定正方相晶核在形变中逐渐消失,而稳定的正方相晶核则得以生长长大;其次正方相产生轻微转动,导致部分不同取向的正方相在长大过程中逐渐转化和合并.上述图中圈代表形成正方向,平行线代表正方向生长取向.

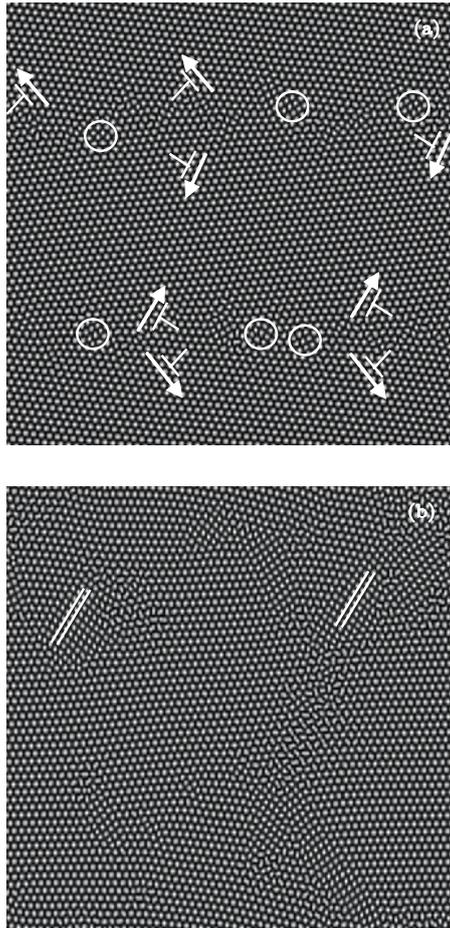


图5 12°大位相差六角相压缩形变诱导的多级微结构演化过程 (a) $t = 9500$; (b) $t = 22100$

从以上模拟结果可以分析出:首先,形变可以诱导六角相向正方相的相变,且压缩形变诱发效果更明显.其次,4°小位相差六角相拉伸形变时新相形核分为两大阶段,第一阶段是位错攀滑移在晶内相遇甄没;第二阶段是拉伸形变形成变形带,在变形带形成正方相.12°大位相差六角相拉伸形变时新相形核只有一个阶段:即晶界分解,部分位错运动甄没,部分位错直接形成变形带,在变形带生成

正方相.4°小位相差和12°大取向六角相压缩形变时形核只有一个阶段,即正方相首先在晶界和位错上形核.由此可以得出结论:拉伸形变时正方相在变形带形核且其形核阶段与位错甄没机理相关^[17];压缩形变时正方相优先在晶界或位错上形核,其次是变形带.计算模拟得出4°小位相差六角相伸和压缩形变诱导相变的临界形变量分别为0.1001和0.0293,12°大位相差六角相拉伸和压缩形变诱导相变的临界形变量分别为0.0683和0.0680,这正是由于拉伸时新相需在变形带形核而压缩时新相直接在已有缺陷上形核,所以拉伸相变临界形变量普遍较高.其中由于4°小位相差六角相形核时需要位错滑移、甄没、形成变形带三个阶段故所需临界形变量最高,而压缩相变时由于位错处畸变能较高易形核而临界形变量最低.最后,拉伸时正方相的生长方向基本垂直于应力方向,压缩时正方相的生长方向基本平行于应力方向.这是因为六角相转变为正方相是体积膨胀的过程,拉伸时六角相沿应力方向晶格常数增大,与正方相的错配度降低,故正方相更易于垂直应力方向生长,压缩时则正好相反.

3.3 形变诱导的多级微结构能量变化过程

图6(a), (b)的能量变化可分为第一个能量峰和之后的若干个能量峰两大阶段.第一个能量峰:到达能量高点的阶段代表位错的攀滑移,能量高点到能量低点阶段代表位错相遇甄没;之后的若干个能量峰:代表外力、热运动和系统内应力^[18]、位错、畸变以及相变与动态再结晶的复合转变等因素的交互影响作用.图6(c)第一个到达能量高点的阶段代表晶界的分解和位错的滑移;能量高点到能量低点阶段代表位错部分相遇甄没,部分产生变形带形成正方相.之后的若干个能量起伏代表外力、热运动和系统内应力、位错、畸变以及相变与动态再结晶的复合转变等因素的交互影响作用.图6(d)第一个到达能量高点的阶段代表晶界分解、位错运动,部分未甄没位错产生变形带从而形成正方相;能量高点到能量低点阶段代表外力、热运动和系统内应力、位错、畸变以及相变与动态再结晶的复合转变等因素的交互影响作用.图6(a), (b), (c), (d)最后阶段能量的下降趋势代表正方相转变基本完成且内部有序化程度提高.

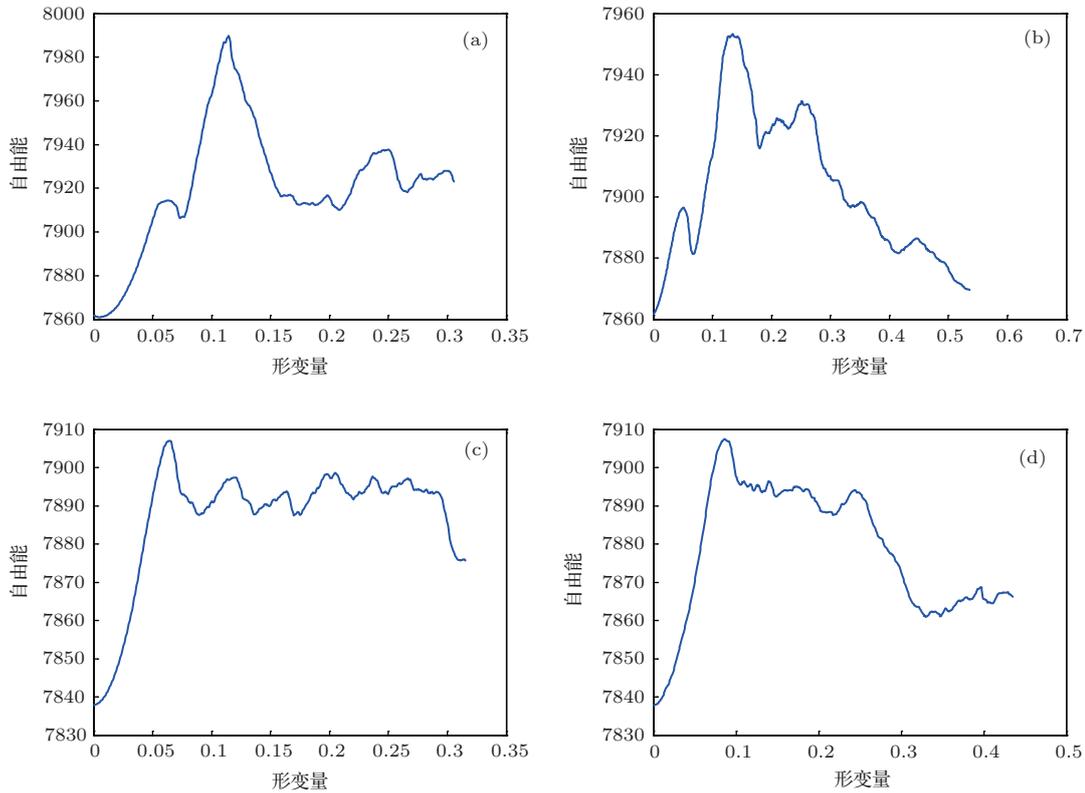


图6 六角相形变诱导的多级微结构能量变化图 (a) 4° 拉伸形变; (b) 4° 压缩形变; (c) 12° 拉伸形变; (d) 12° 压缩形变

4 结 论

应用双模晶体相场模型计算二维PFC相图,模拟了二维六角相向正方相的转变过程,分别研究了不同位相差和不同形变方向对正方相相变的影响规律.得到以下结论:

1. 单相拉伸和压缩形变可以诱发正方相相变,且压缩形变诱发效果更明显.这是因为形变方向不同,正方相优先形核地点不同:拉伸时正方相需在变形带上形核;压缩时正方相优先在晶界和位错上形核.

2. 小位相差六角相的重大能量变化可分为两个阶段,第一阶段主要是由位错的攀滑移和甄没形成的能量峰,第二阶段是由外力、热运动和系统内应力以及相变与动态再结晶的复合转变等因素的交互影响作用所形成的能量起伏;大位相差六角相的能量起伏没有第一个阶段,这是因为晶界上的位错分阶段甄没,甄没降低的能量被形变能抵消.

3. 形变诱导的多级微结构时新相长大有优先方向,拉伸时新相垂直拉伸方向生长,压缩时新相平行压缩方向生长.这是因为六角相转变为正方相是体积膨胀的过程,拉伸时垂直形变方向错配度降

低,而压缩时平行形变方向错配度降低.

4. 由于形变过程中整个体系受到外力、热运动、位错、变形带、相变等因素的交互影响作用,所以形变诱导相变不是单纯的相变过程,而是相变与动态再结晶的复合转变.

参考文献

- [1] Elder K R, Provatas N, Berry J, Stefanovic P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064107
- [2] Elder K R, Katakowski M, Haataja M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **88** 245701
- [3] Jaatinen A, Ala-Nissila T 2010 *Phys. Rev. E* **82** 061602
- [4] Jaatinen A, Achim C V, Elder K R 2009 *Phys. Rev. E* **80** 031602
- [5] Wu K A, Adland A, Karma A 2010 *Phys. Rev. E* **81** 061601
- [6] Greenwood M, Provatas N, Rottler J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 045702
- [7] Greenwood M, Rottler J, Provatas N 2011 *Phys. Rev. E* **83** 031601
- [8] Elder K R, Huang Z F, Provatas N 2010 *Phys. Rev. E* **81** 011602
- [9] Goldenfeld N, Athreya P, Dantzig J A 2005 *Phys. Rev. E* **72** 020601
- [10] Gao Y J, Luo Z R, Huang C G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 50507 (in Chinese)[高英俊, 罗志荣, 黄创高 2013 物理学报 **62** 50507]

- [11] Yang T, Chen Z, Zhang J, Dong W P, Wu L 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 078103
- [12] Gao Y J, Luo Z R, Zhang S Y, Huang C G 2010 *Acta Metall. Sin.* **46** 1473 (in Chinese)[高英俊, 罗志荣, 张少义, 黄创高 2010 金属学报 **46** 1473]
- [13] Jaatinen A, Ala-Nissila T 2010 *J. Phys.: Condens. Matter.* **22** 205402
- [14] Chen L Q, Shen J 1998 *Comput Phys. Commun.* **108** 147
- [15] Hirouchi T, Takaki T, Tomita Y 2009 *Comput. Mater. Sci.* **44** 1192
- [16] Song R N, Zhu W, Liu E K 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 27501 (in Chinese) [宋瑞宁, 朱伟, 刘恩克 2012 物理学报 **61** 27501]
- [17] Yang T, Chen Z, Dong W P 2011 *Acta Metall. Sin.* **47** 1301 (in Chinese)[杨涛, 陈铮, 董卫平 2011 金属学报 **47** 1301]
- [18] L W, Chen J F, He Q Y, Pan Z L, Wang T 2011 *Chin. Phys. B* **20** 026101

Multistage microstructural evolution caused by deformation in two-mode phase field crystals*

Yun Jiang-Juan[†] Chen Zheng Li Shang-Jie

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China)

(Received 10 December 2013; revised manuscript received 24 January 2014)

Abstract

The two-mode phase-field-crystal (PFC) method is used to calculate two-dimensional phase diagram and to simulate the process of multistage microstructural evolution in the transformation from hexagonal phase to square phase, which is induced by deformation. And the effect of misorientation and deformation on dislocation, grain boundary, crystal structure and morphology of the new phase is carefully analyzed. Simulation results show that both the nucleation site and growth direction of the square phase are affected by the direction of deformation. Under a tensile deformation, the nucleation of the square phase occurs preferentially in the deformation zone; while under compression deformation, the nucleation of the square phase may begin at dislocations and grain boundary. Moreover, the new phase grows towards the direction along which the degree of atomic mismatch decreases, i.e. the vertical direction of tensile deformation and the parallel direction of compressive deformation. Besides, the free energy varies with misorientation. In small misorientation, the dislocation climbing, slipping and annihilating will result in an energy peak; while in a big misorientation, the dislocation annihilates in several stages and thus offsetting the energy caused by deformation. Furthermore, the process of phase transformation is complex: It is not a pure phase transformation but a composite change of phase transformation and dynamic recrystallization.

Keywords: two-mode phase field crystal method, hexagonal phase, square phase, phase transformation

PACS: 81.30.-t, 61.43.Bn, 81.40.Lm

DOI: 10.7498/aps.63.098106

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51274167, 51174168), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education, China (Grant Nos. NDYD0008).

[†] Corresponding author. E-mail: 15102969871@163.com