

多晶凝固及后续调幅分解过程的 晶体相场法模拟^{*}

张琪 王锦程[†] 张亚丛 杨根仓

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2010年8月7日收到; 2011年3月10日收到修改稿)

采用晶体相场模型, 模拟了二元合金多晶凝固及后续调幅分解全过程. 结果表明, 晶体相场模型可完整再现包括形核、生长、粗化、晶界形成等多晶生长过程以及圆满完成从凝固到调幅分解的多相变过程.

关键词: 晶体相场模型, 多晶凝固, 调幅分解, 组织演化

PACS: 81.10. Fq, 64.70. K-, 64.70. Kd, 81.30.-t

1. 引言

相场法是一种新型微观组织数值模拟方法, 它不但避开了复杂界面追踪的困难, 而且还为描述微观组织演化问题提供了一个开放的理论框架, 因此, 目前相场法已广泛应用于各种复杂微观组织演化的研究^[1-3]. 然而, 传统相场模型用恒值相场变量表示不同的相, 只关注界面动力学, 而忽略了系统原子尺度上的细节, 因此, 传统相场模型不能体现晶体点阵的任何信息, 也不能从根本上表征原子尺度上的动力学以及弹塑性变形机制^[4,5]. 针对这一局限性, 人们常通过添加辅助场(如位错密度场、应力应变场及晶粒取向场等), 使之与相场耦合来共同表征这些现象^[6], 这在一定程度上弥补了传统相场模型的缺憾. 但这种相场与辅助场的耦合不是自然的, 有时甚至是相矛盾的. 需要一种自洽方法可直接将相场和结晶学特性结合起来, 从而得到一个包含原子空间结构的新相场模型.

晶体相场模型(phase field crystal model)正是在这种背景下产生的, 其以密度泛函理论为基础构造的自由能函数产生了周期对称性的原子密度状态, 这个自由能函数可自洽地包含弹性能、各向异性以

及晶体学对称特性. 晶体相场模型可反映原子空间尺度和扩散时间尺度上的现象, 揭示原子效应的影响, 这样既包含材料的物理性质, 又不会被原子时间尺度所限制, 可以自洽地跨越从原子振动到热、质传输的不同时间尺度^[7-10].

晶体相场模型自一提出就受到了广泛关注, 目前已被应用于凝固、外延生长、纳米晶变形过程及机制、晶界性质与结构等研究领域. 但目前晶体相场模型主要用于单一相变过程, 而对于包含多个相变过程的问题尚未涉及, 实际上这也是晶体相场模型相对于传统相场模型的优点之一. 传统相场模型很难自洽地处理多个相变的连续相变过程, 而这种多相变过程是材料科学中非常普遍的现象, 如合金在高温到低温冷却过程中所包含的液固相变和固态相变. 本文将采用 Elder 等^[6]提出的二元合金的晶体相场模型, 对包含多晶凝固过程及后续的调幅分解的二元合金多相变过程的问题进行研究, 再现在连续变温条件下的凝固及后续调幅分解过程.

2. 晶体相场模型

采用 Elder 等^[6]提出的二元合金晶体相场模型, 其中二元合金系统的自由能泛函形式为

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 51071128)和凝固技术国家重点实验室基金(批准号: 17-TZ-2007, 03-TP-2008, 24-TZ-2009)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jchwang@nwpu.edu.cn

$$F = \int \left(\frac{n}{2} [B^1 + B^s (2R^2 \nabla^2 + R^4 \nabla^4)] n - \frac{t}{3} n^3 + \frac{v}{4} n^4 + \gamma \delta N + \frac{w}{2} \delta N^2 + \frac{u}{4} \delta N^4 + \frac{L^2}{2} |\nabla \delta N|^2 \right) d\mathbf{r}. \quad (1)$$

这里 n 为原子密度场; δN 为原子密度差场, 与浓度场呈一定的线性关系, 可近似表示浓度场; B^1 和 B^s 均为原子密度差场的函数, 分别为 $B^1 = B_0^1 + B_2^1 (\delta N)^2$, $B^s = B_0^s$, 且参量 B^1 和 B^s 分别与液相和固相的体积模量成正比, 与体系温度成反比, 通常可将 $\Delta B = B_0^1 - B_0^s$ 近似理解为系统由液相到固相的相变驱动力(过冷度), 模拟中一般将 B_0^s 的值固定而通过改变 B_0^1 的值来改变温度, 这样就可通过改变 B_0^1 值的形式来改变相变驱动力的大小; $R = R_0 + R_1 (\delta N)$, 其中 R_0 , R_1 两个参数的取值可决定体系的原子间距, R_1 决定了原子间距对成分的依赖性; t , v , γ , w , u , L 等均为模型参数, 其中液、固两相发生相分离的趋势可通过改变 w 的值进行调整, 而相分离的尺度则由 L , w , u 三者共同决定, 其具体表达式和物理意义见文献[11].

针对二元合金系统的自由能泛函方程(1), 对整体密度场作单模近似可进一步得到固液系统的理论相图. 当参数值取为 $B_0^s = 1.0$, $B_0^1 = -1.8$, $t = 0.6$, $v = 1.0$, $w = 0.088$, $u = 4.0$, $L = 4.0$, $R_0 = 1.0$ 及 $R_1 = 1.2$ 时, 构建如图 1 所示的 ΔB_0 - δN 相图^[6]. 从图 1 可以看出, 在较高温度时, 合金存在一液固相变, 而在较低温度下, 合金还存在一调幅分解区域. 因此在连续降温的条件下, 高温时发生液固相变, 而在低温下则会发生调幅分解.

根据系统自由能泛函表达式, 可得二元合金系统原子密度场及浓度场的动力学演化方程分别为^[6]

$$\frac{\partial n}{\partial t} = M_e \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta n}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial (\delta N)}{\partial t} = M_e \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta (\delta N)}. \quad (3)$$

方程(2)和(3)即为二元合金系统的晶体相场控制方程, 其中 M_e 为原子流动性系数.

按照文献[11]的方法, 对二元合金系统的晶体相场方程进行算子分裂半隐式谱方法求解. 具体计算参数如下: 初始原子密度场 $n_0 = 0.0094$, 初始浓度场 $\delta N_0 = 0.0904$, $B_0^1 = 1.04$, $B_0^s = 1.0$, $B_2^1 = -1.8$,

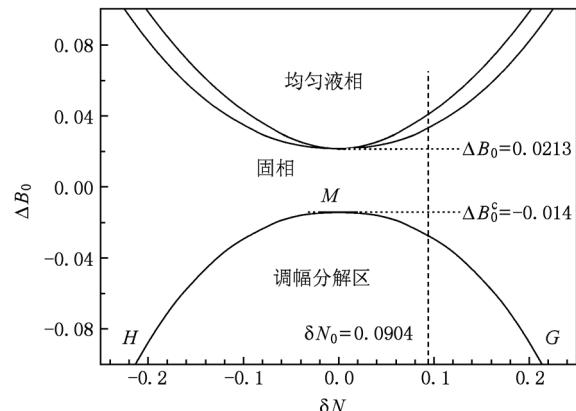


图 1 基于晶体相场模型构建的二元合金 ΔB_0 - δN 相图^[6]

$R_0 = 1.0$, $R_1 = 0.25$, $t = 0.6$, $v = 1.0$, $u = 4.0$, $w = 0.088$, $L = 1.2$, 空间步长 $\Delta x = \Delta y = 1.1$, 时间步长 $\Delta t = 1.6$, 计算区域网格数为 2048×2048 .

3. 计算结果及分析

3.1. 多晶凝固微观组织演变

首先模拟了变温条件下的二元合金在一定冷却速率下多晶凝固过程. 计算中每个时间步长 Δt 结束后均使 B_0^1 减小一个量 dT , 即 $(B_0^1)^{t+\Delta t} = (B_0^1)^t - dT$, 其中 dT 即为冷却速率, 通过为 dT 设定不同的值以改变冷却速率. 图 2 为冷却速率 $dT = 8.0 \times 10^{-6}$ 时多晶凝固组织演化过程. 从图 2 (a) 可以看出: 均匀液相中开始随机形成大量晶核. 随着凝固的进行, 液相慢慢减少, 晶粒逐渐长大, 直至晶粒之间发生碰撞, 形成清晰的晶界, 有的地方形成了连续晶界, 有的则形成不连续晶界, 这主要取决于晶粒间的取向差. 完全凝固后, 在曲率效应的作用下, 部分晶界发生迁移或转动, 以降低系统能量, 如图 2(b)–(d) 所示. 图 2(e) 和 (f) 分别为 $t = 6000 \Delta t$ 时刻的原子密度场及其局部(图 2(e) 中的方框区域)放大图. 由此可以看出, 不同晶粒间存在着不同的取向, 取向差较小的两晶粒形成由不连续的位错点构成的小角度晶界, 呈离散点状, 而取向差较大的两晶粒则形成大角度晶界.

图 3 为不同冷却速率条件下由晶体相场模型所得到的多晶组织, 所得结果均为将 B_0^1 从 1.04 变为 1.00 时的组织, 即从相同的初始温度通过不同的冷却速率冷却到相同温度. 从图 3 可以看出: 随着冷却

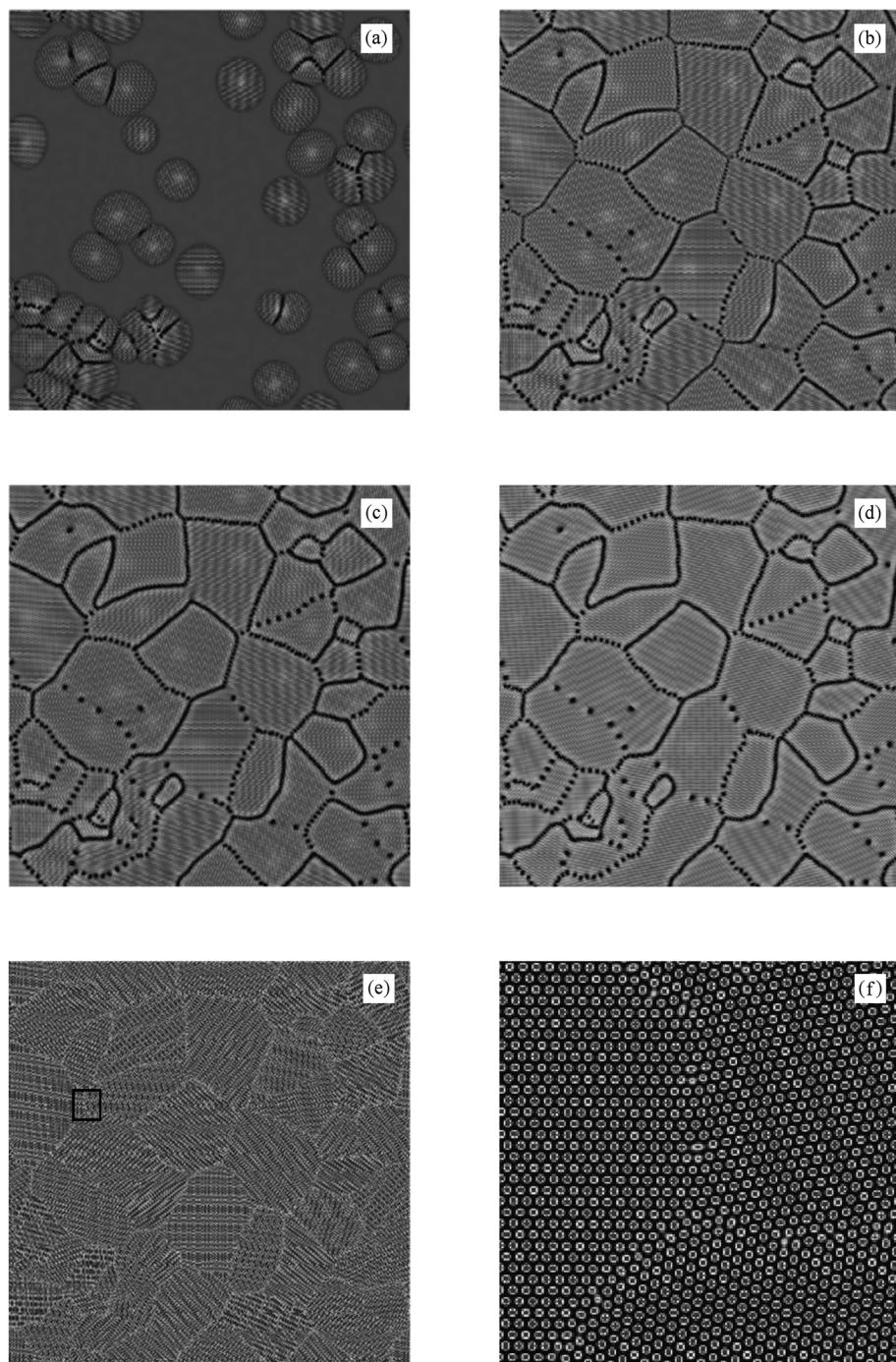


图2 冷却速率 $dT = 8.0 \times 10^{-6}$ 时的多晶凝固过程 (a) $t = 1000\Delta t$, (b) $t = 2000\Delta t$, (c) $t = 3000\Delta t$, (d) $t = 6000\Delta t$, (e) $t = 6000\Delta t$ 时刻的原子密度分布, (f) 为 (e) 图中方框区域的放大

速率的增大,形核率增大,相同凝固区域内产生的晶粒数逐渐增多,各晶粒尺寸则相应地变小,组织明显细化,这表明冷却速率是促进形核的因素,和过冷度的作用相类似;而且,随着冷却速率 dT 的增大, B_0^1 快速下降,金属液在较短时间内获得较大的

过冷度,液固界面失稳趋势增强,界面也由冷却速率较小时的直线晶界逐渐变为曲线晶界,并且由于凝固时间较短,固相较早地处于低温状态,不利于位错运动及晶界迁移的进行,进一步阻碍了凝固组织的粗化.

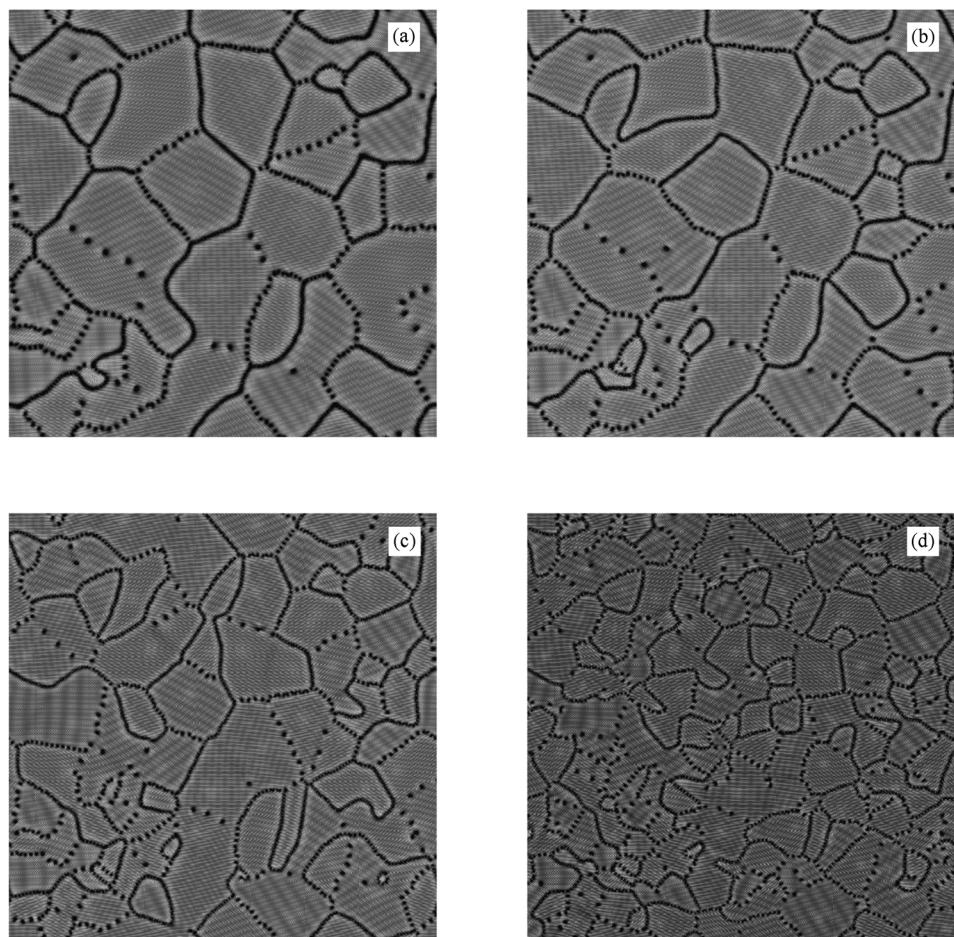


图3 不同冷却速率下形成的多晶凝固组织 (a) $dT = 4.0 \times 10^{-6}$, (b) $dT = 8.0 \times 10^{-6}$, (c) $dT = 2.0 \times 10^{-5}$, (d) $dT = 4.0 \times 10^{-5}$

3.2. 调幅分解

调幅分解是过饱和固溶体在一定温度下分解成结构相同、成分不同的两个相的过程。它是按扩散-偏聚机制进行的无需成核而由成分起伏直接长大形成新相的固态相变。从所构建的相图(图1)看,除了在较高温度处的单相凝固以外,合金在较低温度下还有可能会发生固态相变,即在 $\Delta B_0 < -0.014$ 时,凝固后的组织在温度降至此临界温度以下时将会发生调幅分解。这也是晶体相场模型的一大优点,即同一个自由能形式可反映出多种相变过程,而这在传统相场模型中是不容易实现的。

本文以冷却速率 $dT = 8.0 \times 10^{-6}$ 的连续降温为例,模拟了二元合金凝固后期的调幅分解过程。

图4为 $t = 6000\Delta t$ 时刻的多晶凝固组织在继续降温冷却后的调幅分解组织演化过程。可以发现,在完整的晶粒组织形成以后,由于系统的温度不断降低,晶界处的浓度不断下降,当系统温度降低到临界温度 $\Delta B_0^c = -0.014$ 以下且组织局部浓度场 δN 趋于零时,系统将进入调幅分解区域,发生调幅相变。图4(a)中系统的温度为 $\Delta B_0 = 0$,还不足以发生调幅分解;而在图4(b)中,系统的温度为 $\Delta B_0 = -0.04$,且此时晶界处的最小浓度 $(\delta N)_{\min}$ 已近似为零,达到发生调幅分解的条件。晶界处首先发生调幅分解,晶界开始富集某一组元,并析出界面能较低的相(图中显示为黑色),该相两侧均有清晰可见的另一相带(图中显示为灰色),即在晶界处出现两相组织,其成分一正一负,随着温度的降低,两相成分分别沿 MH 和 MG 曲线变化(图1)。

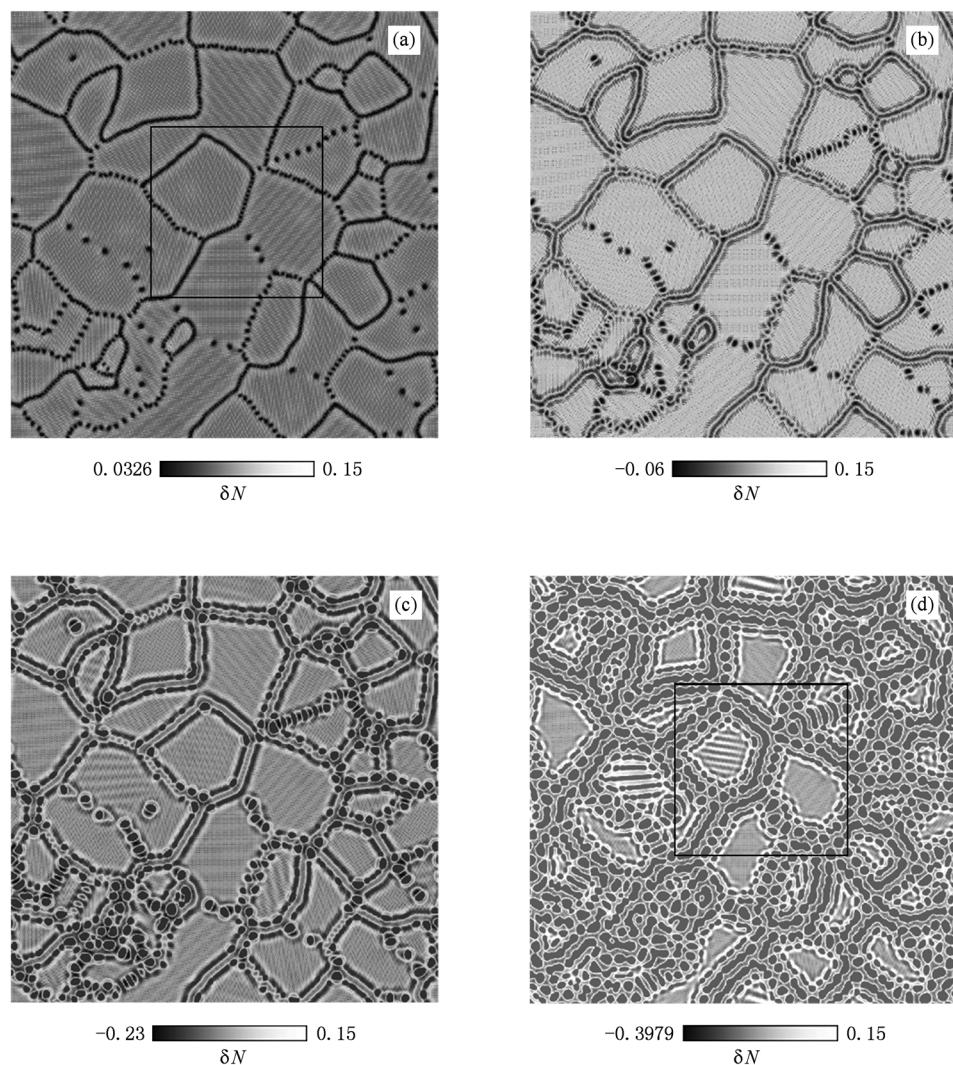


图4 $dT = 8.0 \times 10^{-6}$ 时得到的多晶凝固组织在继续降温冷却后的调幅分解组织演化过程 (a) $t = 6000\Delta t$, (b) $t = 10000\Delta t$, (c) $t = 12000\Delta t$, (d) $t = 15000\Delta t$

此外,由晶界处浓度场分布可知,此时晶界附近的调幅分解虽已达到一定程度,而晶内几乎未发生调幅分解.随着系统温度的不断降低,晶界处析出的调幅组织越来越多,甚至在晶内也达到发生调幅分解的条件,因此系统从晶界处向晶内逐渐发生调幅分解,如图4(c)所示.随着组织的不断演化,调幅组织进一步粗化,最终两相达到平衡.实际上,在调幅分解进行的整个过程中,晶界并未发生任何运动,即晶粒尺寸并未增大,这是由于调幅组织的存在,形成较高的相界能,阻碍了晶界的运动所致.换言之,若晶界发生任何移动,都将使该相晶界转化为具有较高能量的非共格界面,因此不会出现晶粒长

大的现象,如图4(d)所示.

为了更好地观察调幅分解前后组织的对比,图5给出了某些区域的放大图及其相对应的原子密度场.由图5(c)和(d)可清楚看出,调幅分解前后组织的巨大差异,不仅是组织形态上的异同,而且在溶质分布上也有很大差别.对比图5(e)和(f)所示的原子密度场分布可以发现,各晶粒组织的取向并未发生改变,晶界依然保持在原来的位置,而原子密度却明显不同,晶格常数发生了改变.表明调幅分解并未改变系统的晶体结构,而只是改变了成分分布及原子晶格尺寸,这是调幅分解为同构相变的特性所决定的.

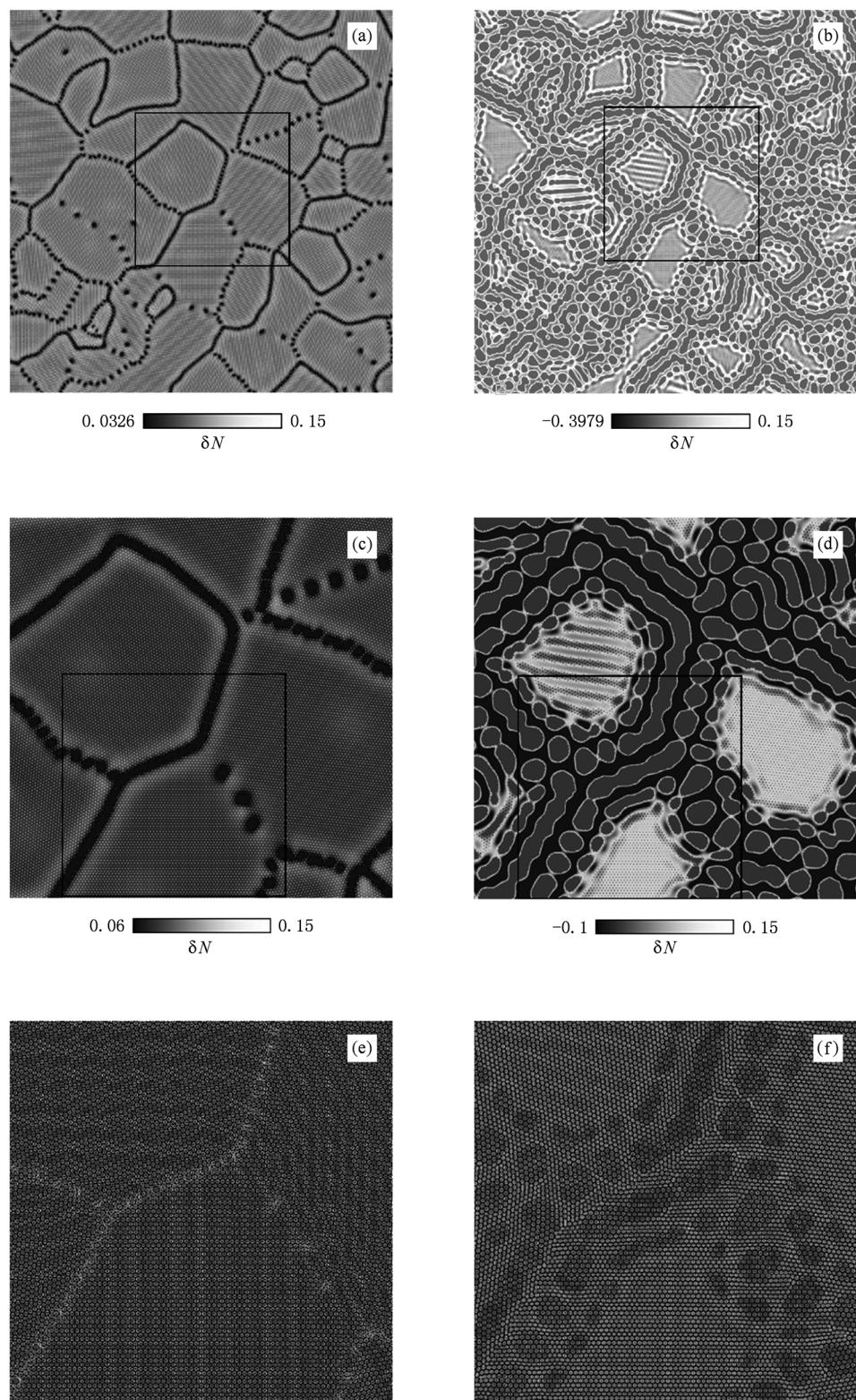


图 5 调幅分解前后的组织及原子密度场 (a) 分解前的组织, (b) 分解后的组织, (c) 为 (a) 图中方框区域的放大, (d) 为 (b) 图中方框区域的放大, (e) 为 (c) 图中方框区域对应的原子密度场, (f) 为 (d) 图中方框区域对应的原子密度场

4. 结 论

根据晶体相场模型中系统自由能所构造的相图,本文对多晶凝固以及凝固组织在低温下的调幅分解过程进行了模拟. 研究表明, 晶体相场可较好

地再现包括形核、生长、粗化、晶界形成等多晶生长完整过程. 冷却速率越快, 所得到的凝固组织晶粒越细小. 在连续冷却的过程中, 晶体相场模型圆满地完成了从凝固到调幅分解的这一多相变过程, 进一步证明了晶体相场模型的优越性.

- [1] Elder K R, Katakowski M, Haataja M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 245701
- [2] Yu Y M, Yang G C, Zhao D W, Lü Y L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2423 (in Chinese) [于艳梅、杨根仓、赵达文、吕衣礼 2001 物理学报 **50** 2423]
- [3] Zhu Y C, Wang J C, Yang G C, Yang Y J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5542 (in Chinese) [朱耀产、王锦程、杨根仓、杨玉娟 2007 物理学报 **56** 5542]
- [4] Elder K R, Grant M 2004 *Phys. Rev. E* **70** 051605
- [5] Berry J, Grant M, Elder K R 2006 *Phys. Rev. E* **73** 031609
- [6] Elder K R, Provatas N, Berry J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064107
- [7] Jin Y M, Khachaturyan A G 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 013519
- [8] Provatas N, Dantzig J A, Athreya B 2007 *J. Miner. Met. Mater. Soc.* **59** 83
- [9] Ren X, Wang J C, Yang Y J, Yang G C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3595 (in Chinese) [任秀、王锦程、杨玉娟、杨根仓 2010 物理学报 **59** 3595]
- [10] Berry J, Elder K R, Grant M 2008 *Phys. Rev. E* **77** 061506
- [11] Tegze G, Bansel G, Tóth G I 2009 *J. Comput. Phys.* **228** 1612

Simulation of multi-grain solidification and subsequent spinodal decomposition by using phase field crystal model *

Zhang Qi Wang Jin-Cheng[†] Zhang Ya-Cong Yang Gen-Cang

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

(Received 7 August 2010; revised manuscript received 10 March 2011)

Abstract

The phase field crystal model (PFCM) is employed to simulate the process of multi-grain solidification and its subsequent spinodal decomposition in a binary alloy system. Simulation results show that the PFCM can reproduce the whole process of the important material processing phenomena of multi-grain solidification, including nucleation, growth, coarsening and grain boundary formation. Furthermore, the PFCM can also successfully simulate the full course of the multi phase transformation process from solidification to spinodal decomposition.

Keywords: phase field crystal model, multi-grain solidification, spinodal decomposition, microstructure evolution

PACS: 81.10. Fq, 64.70. K-, 64.70. Kd, 81.30.-t

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grants No. 51071128) and the Foundation of State Key Laboratory of Solidification Processing, China (Grant Nos. 17-TZ-2007, 03-TP-2008, 24-TZ-2009).

† Corresponding author. E-mail: jchwang@nwpu.edu.cn