

晶体相场法研究预变形对熔点附近六角相/正方相相变的影响*

员江娟[†] 陈铮 李尚洁 张静

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2014年2月15日收到; 2014年4月29日收到修改稿)

应用双模晶体相场模型计算二维相图, 并模拟了在熔点附近预变形和保温温度对六角相晶界演化以及六角相/正方相相变的影响. 研究发现: 在相变初期, 当预变形为零、保温温度离熔点很近时在晶界发生缺陷诱发预熔; 增大预变形, 变形与缺陷的交互作用在熔点附近诱发预熔; 随着预变形的进一步增大, 变形在畸变处同时诱发液相和正方相, 且预变形越大、保温温度越接近熔点, 液相生长越明显, 反之正方相生长明显. 持续保温使得畸变能释放, 晶粒最终完全转变为平衡正方相. 模拟结果表明: 预变形六角相在熔点附近保温时, 由于晶界固有缺陷和预变形双重作用使得原子无序度增加, 从而在晶界或其他缺陷处产生液相, 待能量释放后晶粒再转变成平衡正方相, 进而延缓了六角相/正方相相变时间.

关键词: 双模晶体相场法, 预变形, 预熔, 相变

PACS: 64.70.D-, 61.72.Mm, 81.30.-t, 81.40.Lm

DOI: 10.7498/aps.63.166401

1 引言

熔点是金属材料在相变过程中的一个特殊点, 因而在熔点附近的相转变一直是相变研究的重点之一. 很多实验研究已经表明金属在本身缺陷或外力作用下, 当升温到熔点附近保温时晶界等缺陷处会出现预熔现象. 这对材料的组织和性能会产生很大的影响. 研究材料在熔点附近的相变规律对材料在工业中的应用具有重大指导意义. 然而由于实验条件的限制, 难以通过实验手段得到材料相变的微观演化过程.

近几十年来, 得益于计算机技术的快速发展, 数值模拟技术在一定程度上有效弥补了实验手段的不足. Elder等^[1,2]提出了基于密度泛函理论的晶体相场(PFC)模型, 该模型采用周期性的局部时间平均原子密度作为序参量构造自由能函数, 自然地耦合了弹性能、各向异性、塑性形变等由周期

性结构产生的所有物理特性^[3]. 然而PFC模型作为一种新模型还存在多方面的不足, 如原始的单模PFC只取一个倒易矢量, 目前仅能用于二维六角和三维体心立方结构的模拟, 不能很好地用于相变研究. 为了扩大PFC模型的适用范围, 很多学者对该模型做了大量的改进工作, 如Jaatinen等^[4,5]提出的八阶拟合PFC模型; Wu等^[6]提出的双模(two-mode)PFC模型; Greenwood等^[7,8]用高斯峰代替直接相关函数中的尖锐峰, 提出了一种具有实际物理意义相图的多模近似PFC模型; 文献^[9]在Goldenfeld等^[10]研究的基础上将重正化群理论应用到PFC模型. 其中文献^[6]提出的双模PFC模型能够很好地描述正方相、面心立方相等复杂的晶体点阵结构, 高英俊等^[11]应用该模型成功地模拟了六角相向正方相的转变. 同时, 其他计算模拟方法也对微观结构的相转变做出了突出贡献, 如Liu等^[12]用分子动力学方法很好地模拟了MgSiO₃钙钛矿在高温高压作用下的熔化以及向正

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

[†] 通讯作者. E-mail: 15102969871@163.com

方相的转变过程, 并得到了熔化曲线, 模拟结果与实验结果相符合.

应用文献 [6] 提出的双模 PFC 模型, 本文计算了二维双模 PFC 相图, 在熔点附近模拟了不同预变形量的六角相在保温时的晶界演化过程及六角相/正方相的相变过程.

2 模拟方法

2.1 双模 PFC 模型

Wu 等 [6] 提出的双模 PFC 模型无量纲化的自由能函数 F 的表达式为

$$F = \int dV \left[\frac{\rho}{2} \{ -r + (\nabla^2 + 1)^2 [R_1 + (\nabla^2 + Q_1^2)^2] \} \rho + \frac{\rho^4}{4} \right] = \int F_0 dV, \quad (1)$$

其中, F_0 为自由能密度函数; ρ 为无量纲的原子密度场; r 为与温度有关的参数; ∇ 为拉普拉斯算子; Q_1 为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, $Q_1 = \sqrt{2}$; R_1 为用来控制两种倒格矢振幅相对大小的参数, 逐渐增大 R_1 , 次近邻的效应逐渐减小, 进而双模逐渐趋于单模. 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 变为

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

其中 ∇^{2n} 为高阶拉普拉斯算子, $n = 2, 3, 4$.

双模的原子密度场变量的演化可用如下与时间相关的 Cahn-Hilliard 动力学方程 [13,14] 描述:

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

将 (2) 式代入 (3) 式可得

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

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. 首先确定液相、正方相和六角相结构的原子密度函数形式并代入 (1) 式, 然后对体系自由能函数 (1) 式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并绘制出相图. 对于体系中的固相 (晶体相), 其原子位置固定,

与时间无关, 因此用有周期性的原子密度场 ρ 描述, 它与晶体点阵周期性一致, 原子密度场 ρ 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场 ρ 为一常数. 下面分别按单模和双模近似列出三相的原子密度场函数形式. 液相原子密度场

$$\rho = \rho_1 = \rho_0; \quad (5)$$

正方相原子密度场

$$\rho \approx \rho_0 + 2A_s (\cos(q_s x) + \cos(q_s y)) + 4B_s \cos(q_s x) \cos(q_s y); \quad (6)$$

六角相原子密度场

$$\rho \approx \rho_0 + 2A_h \left[2 \cos(q_h x) \cos\left(\frac{q_h y}{\sqrt{3}}\right) + \cos\left(2\frac{q_h y}{\sqrt{3}}\right) \right]. \quad (7)$$

将上述三个单相的原子密度场分别代入 (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, 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

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

两相共存区满足 [15]

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

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

其中, i, j 代表不同的相. (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的巨势必须相等 (两相共存的充分条件). 通过取不同的 r 值可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

采用半隐式傅里叶谱方法 [16] 求解动力学方程 (4) 中的算符 ∇^{2n} , (4) 式的离散形式为

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

整理后可得

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

其中, $\tilde{\rho}$ 为原子密度场 ρ 的傅里叶变换; $k^2 = |\mathbf{k}|^2$, \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^[17], 边界条件仍为周期性边界条件, 以确保模拟的统一性. 每一时间步长对应的 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

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

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

3 模拟结果及分析

计算得到的双模PFC二维相图如图1所示. 这里 ρ_0 为无量纲初始原子密度, r 为无量纲温度. 本文首先模拟 A 点 ($\rho_0 = -0.18, r = 0.32$)、形成相位差 $\theta = 12^\circ$ 的六角相, 进行不同程度的预变形后再改变温度到熔点附近的正方相区域保温. 保温温度分别选离熔点 ($\rho_0 = -0.18, r = 0.07$) 很近的 B 点 ($\rho_0 = -0.18, r = 0.08$) 和离熔点较近的 C 点 ($\rho_0 = -0.18, r = 0.085$), 观察在熔点附近的不同温度下保温时六角相晶界演化及六角相/正方相相变过程.

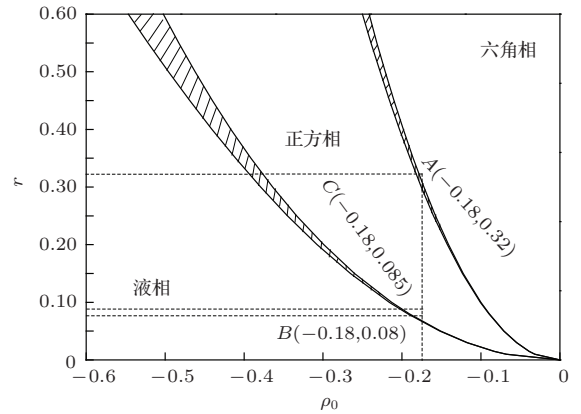


图1 计算得到的双模PFC的二维相图 (阴影部分代表两相共存区)

3.1 熔点附近六角相/正方相相变的预变形与孕育期的关系

六角相/正方相相变过程中预变形量与孕育期之间的关系如图2所示. 由于本文所选相的相变温度在熔点附近, 受液相转变的影响, 因此六角相/正方相的固/固(S/S)相变与常规远离熔点温度的S/S相变有所不同. 常规S/S相变中, 所选参数点越远离六角相区、越接近正方相, 正方相越稳定而易于形核生长, 而本文研究发现熔点附近的相变并不遵循此规律. 从图2可以看出, 当预变形量 $\epsilon < 0.052$ 时, 温度 $r = 0.085$ 的孕育期曲线低于温度 $r = 0.080$ 的孕育期曲线, 这说明 $r = 0.080$ 时的正方相反而比 $r = 0.085$ 时的正方相难形核. 图3和图4分别为预变形量 $\epsilon = 0, r = 0.080, 0.085$ 时的晶界演化图. 从图3和图4可以看出: $r = 0.080$ 时六角相晶界上预熔现象明显, 位错两两结合形成若干“液相池”^[18] (图3(a)); $r = 0.085$ 时晶界基本不发生预熔(图4(a)). 这是因为 12° 六角相晶界由一系列位错组成, 这些匹配度较差的密堆结构在晶界邻近的区域会产生应力. 当温度升高到一定值, 即 $r = 0.080$ 时, 为了减小由应力和界面张力产生的界面自由能, 部分晶界处粒子率先开始熔化, 即晶界缺陷诱发了预熔. 随着保温时间的推移, 晶界上开始出现平衡正方相晶核(图3(b)和图4(b))并且逐渐长大(图3(c)和图4(c)). 由于预熔不仅消耗了一部分正方相形核所需的能量, 而且导致晶界处有利于正方相形核的

应力释放, 因此可推断晶界上的液相转变导致了正方相形核的推迟. 从图2还可以看出, 在熔点附近保温时, 随着预变形量的增大, 孕育期先增大后减小, 当预变形量 ε 增大到0.052时孕育期趋于稳定. 图5给出了六角相晶界的变形演化过程. 从图5(a)可以看出: 变形量较小时晶界稳定; 当变形量 ε 增大到0.052时晶界开始分解并产生位错, 晶粒内形成大量畸变区(图5(b)和(c)). 在小变形量下原子活性较低, 正方相只能在晶界上能量较高处形核. 由于晶界在外力及自身内应力作用下其应力状态及能量变化比较复杂, 对临界晶核的形成影响很大, 从而导致正方相孕育期的不稳定. 当预变形量 $\varepsilon \geq 0.052$ 时晶界开始分解并产生大量位错(图5(b)和(c)), 同时晶内因位错攀滑移形成大量

畸变区. 大的预变形量不但使得正方相的形核地点大幅增加, 而且使得晶粒的变形储存能也大幅增加, 这些都有利于新相正方相的形核, 所以孕育期

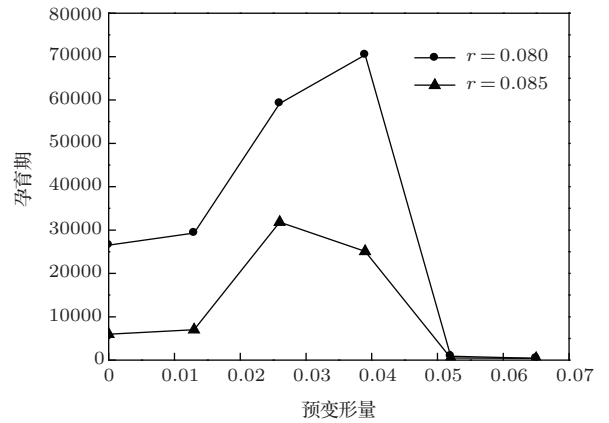


图2 六角相/正方相相变的预变形量-孕育期的关系曲线

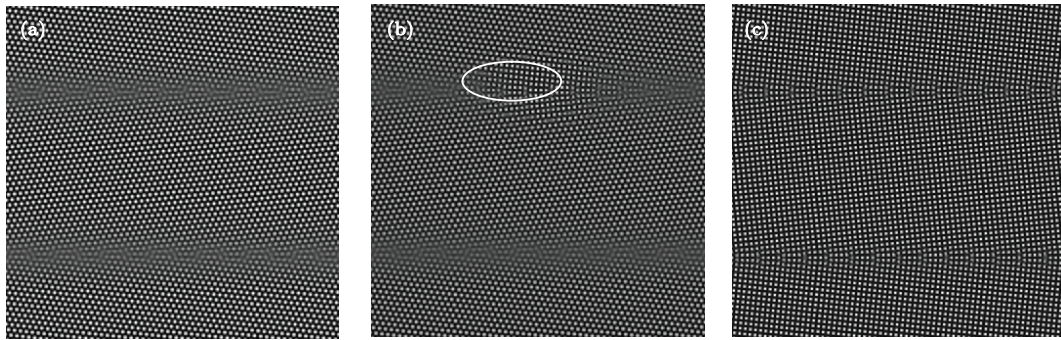


图3 预变形量 $\varepsilon = 0$, $r = 0.080$ 时六角相的晶界演化图(圈代表正方相晶核) (a) $t = 20000$; (b) $t = 27000$; (c) $t = 30000$

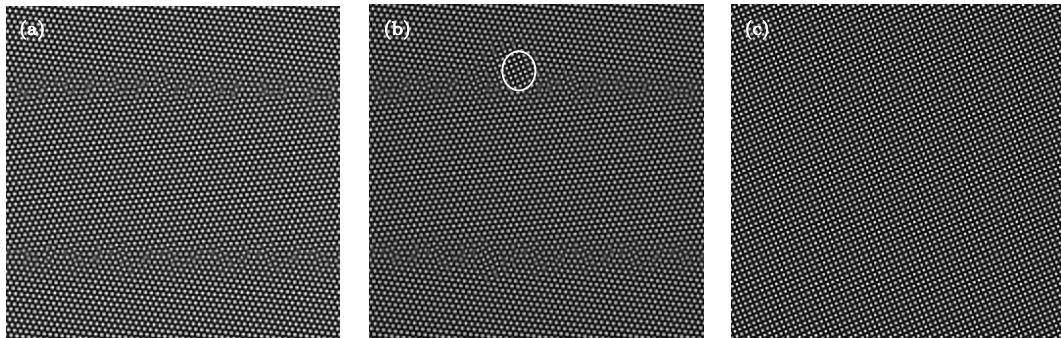


图4 预变形量 $\varepsilon = 0$, $r = 0.085$ 时六角相的晶界演化图(圈代表正方相晶核) (a) $t = 2000$; (b) $t = 7000$; (c) $t = 13500$

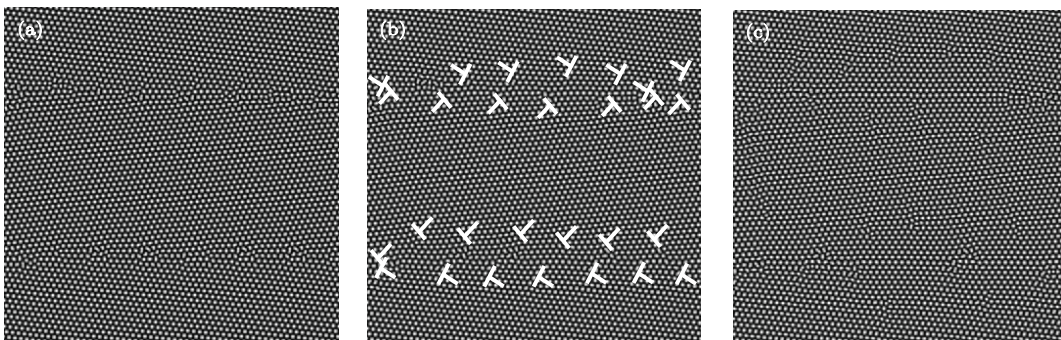


图5 六角相晶界的变形演化过程 (a) $\varepsilon = 0.039$; (b) $\varepsilon = 0.052$; (c) $\varepsilon = 0.065$

快速减小并趋于稳定. 由此可知, 预变形对正方相孕育期的影响规律: $\varepsilon < 0.052$ 的小预变形量可能延长也可能缩短六角相/正方相相变孕育期, $\varepsilon \geq 0.052$ 的大预变形量基本缩短六角相/正方相相变孕育期.

3.2 熔点附近六角相/正方相相变的预变形与转变完成时间的关系

金属相变的转变完成时间与转变速率相对应, 转变完成时间越长说明转变速率越慢. 图6所示为六角相/正方相相变过程中预变形量与转变完成时间之间的关系. 从图6可以看出, 当预变形量 $\varepsilon \leq 0.091$ 时, 随着预变形量的增加, 正方相转变完成所需时间减小, 并且温度越远离六角相区域转变完成越快, 这与常规S/S相变符合. 而当预变形量 $\varepsilon > 0.091$, $r = 0.080$ 时出现了转变所需时间随着预变形量的增加而增加的现象, 并且 $r = 0.080$ 时的转变完成时间大于 $r = 0.085$ 时的转变完成时间. 图7和图8分别为预变形量 $\varepsilon = 0.13$ (此时晶界已经分解, 通过位错攀滑移在晶粒内产生若干畸变区), 六角相在 $r = 0.080$ 和 0.085 保温时的晶粒形貌演化图. 从图7和图8可以看出, 在大预变形量下晶粒中的新相出现了液相和正方相两相共存现象(图7(a)和图8(a)), 即形变同时诱发了预

熔和正方相相变. 这是由于预变形增大了原子的无序度, 在温度上升时这种无序即表现为使能量降低的熔化或重排. 从图7和图8可以看出: 时间步数 $t = 400$ 时, 在 $r = 0.080$ 保温的六角相向液相的转变明显(图7(b)), 而 $r = 0.085$ 时六角相向正方相的转变明显(图8(b)), 但最终随着保温时间的推移都转变为平衡正方相(图7(c)和图8(c)); 预变形量 $\varepsilon = 0.13$ 时, $r = 0.085$ 的转变完成时间 ($\Delta t = 1300$) 明显小于 $r = 0.080$ 的转变完成时间 ($\Delta t = 2200$). 故可推断液相的形成及优先长大延迟了正方相的转变, 进而导致 $r = 0.080$ 的六角相/正方相转变完成时间更长. 从图8所示的原子演化图还可以看出, 在 $r = 0.085$ 保温时, 随着预变

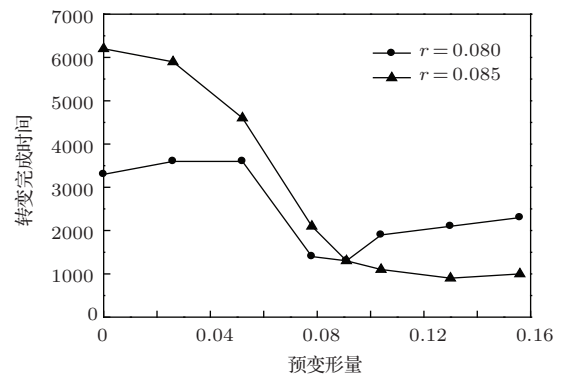


图6 六角相/正方相相变的预变形量-转变完成时间的关系曲线

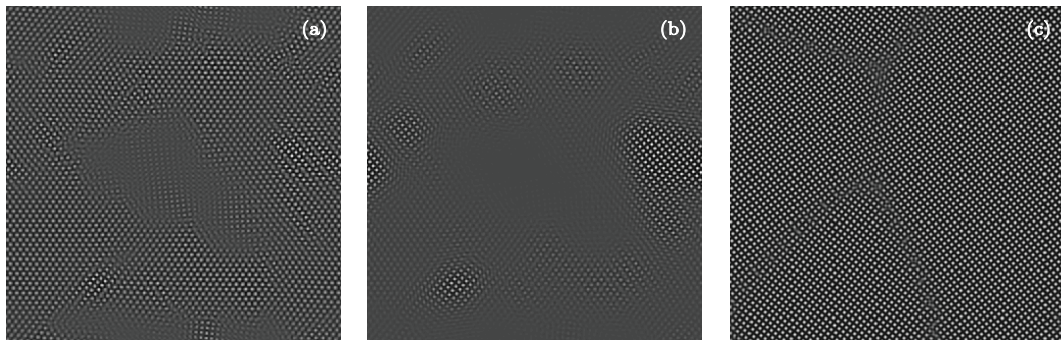


图7 预变形量 $\varepsilon = 0.13$, $r = 0.080$ 时六角相的晶粒形貌演化图 (a) $t = 200$; (b) $t = 400$; (c) $t = 2400$

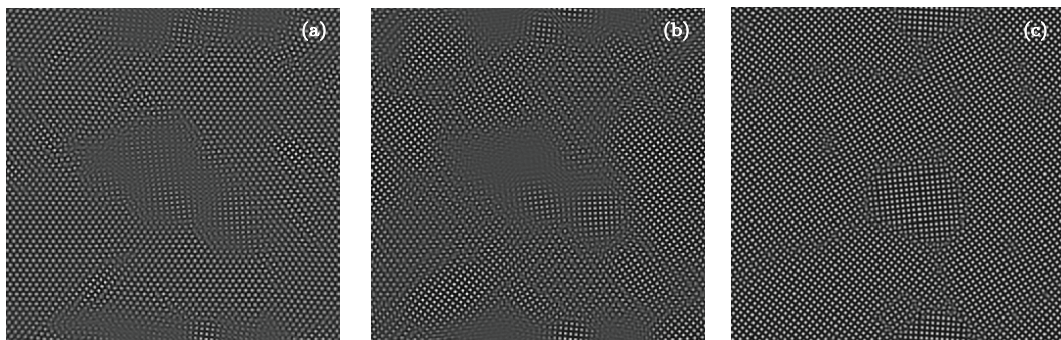


图8 预变形量 $\varepsilon = 0.13$, $r = 0.085$ 时六角相晶粒形貌演化图 (a) $t = 200$; (b) $t = 400$; (c) $t = 1500$

形量的增加, 六角相向正方相的转变受液相转变的影响不大. 忽略液化作用, 只考虑变形对六角相/正方相相变的影响, 可得出预变形对六角相/正方相的转变速率起促进作用. 这是因为预变形使晶粒内的变形储存能增加, 增大了相变驱动力, 从而加快转变速率.

4 结 论

本文利用双模PFC模型计算了二维PFC相图, 模拟了在熔点附近, 不同预变形量的六角相在不同温度保温时六角相晶界演化及六角相/正方相相变过程. 结果表明: 在熔点附近保温时晶界缺陷和预变形都会诱发预熔, 在离熔点很近的 $r = 0.080$ 保温, 无预变形时晶界发生由晶界固有缺陷诱发的预熔, 在离熔点较近的 $r = 0.085$ 保温, 预变形量增大到一定值时晶界开始出现变形诱发的预熔; 进一步增大预变形量, 晶界分解为若干位错并通过位错攀滑形成大量畸变区, 晶粒在畸变较大处发生熔化; 在离熔点较近的 $r = 0.085$ 保温时, 晶粒熔化程度低, 可以忽略液化只考虑变形对六角相/正方相相变的影响, 预变形量较小时, 预变形可能缩短也可能延迟孕育期, 而预变形量较大时在一定程度上缩短了孕育期; 预变形对六角相/正方相的转变速率起到了促进作用, 且随着预变形量的增大转变速率加快; 在离熔点很近的 $r = 0.080$ 保温时, 晶粒熔化程度较高, 六角相/正方相相变受液化的影响较大, 相变时首先发生液相的形核与长大, 在随后的保温过程中再发生向平衡正方相的转变, 故六角相/正方相相变的孕育期和转变完成时间相对延长.

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] Zhang Q, Wang J C, Zhang Y C, Yang G C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 088104 (in Chinese) [张琪, 王锦程, 张亚从, 杨根仓 2011 物理学报 **60** 088104]
- [4] Jaatinen A, Ala-Nissila T 2010 *Phys. Rev. E* **82** 061602
- [5] Jaatinen A, Achim C V, Elder K R, Ala-Nissila T 2009 *Phys. Rev. E* **80** 031602
- [6] Wu K A, Adland A, Karma A 2010 *Phys. Rev. E* **81** 061601
- [7] Greenwood M, Provatas N, Rottler J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 045702
- [8] Greenwood M, Rottler J, Provatas N 2011 *Phys. Rev. E* **83** 031601
- [9] Elder K R, Huang Z F, Provatas N 2010 *Phys. Rev. E* **81** 011602
- [10] Goldenfeld N, Athreya P, Dantzig J A 2005 *Phys. Rev. E* **72** 020601
- [11] Gao Y J, Luo Z R, Huang C G 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 050507 (in Chinese) [高英俊, 罗志荣, 黄创高 2013 物理学报 **62** 050507]
- [12] Liu Z J, Cheng X L, Yang X D, Zhang H, Cai L C 2006 *Chin. Phys.* **15** 224
- [13] Yang T, Chen Z, Zhang J, Dong W P, Wu L 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 078103
- [14] 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]
- [15] Jaatinen A, Ala-Nissila T 2010 *J. Phys. : Condens. Matter* **22** 205402
- [16] Chen L Q, Shen J 1998 *Comput. Phys. Commun.* **108** 147
- [17] Hirouchi T, Takaki T, Tomita Y 2009 *Comput. Mater. Sci.* **44** 1192
- [18] Lu Y L, Mu H, Hou H X, Chen Z 2013 *Acta Metall. Sin.* **49** 358 (in Chinese) [卢艳丽, 牧虹, 侯华欣, 陈铮 2013 金属学报 **49** 358]

Effect of predeformation on the transition from hexagonal phase to square phase near the melting point using phase field crystal method*

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

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

(Received 15 February 2014; revised manuscript received 29 April 2014)

Abstract

The two-mode phase field crystal (PFC) method is used to calculate the phase diagram. And in this paper it is used to simulate the effects of predeformation degree and isothermal temperature on the hexagonal grain boundary evolution and on the hexagonal/square phase transition. Results show that when there is no predeformation in the initial phase, the grain boundary defect causes the pre-melting around the melting point; predeformation increases and the interaction between deformation and defects induces the pre-melting around the melting point; and the predeformation further increases, deformation induces liquid phase and square phase simultaneously at the distortion place. The bigger the predeformation and the closer to melting point the maintained temperature, the more obvious the growth of liquid phase is; on the contrary, the square phase grows obviously. The distortion energy is released with time and the phase of grain finally becomes square phase. It can be concluded that keeping the hexagonal phase isothermal near the melting temperature, the liquid phase appears at the grain boundary or at the other defects because the predeformation leads to the increase of atom activity, thus increasing atom disorder degree. Then with the release of distortion energy, the grain phase finally transforms into an equilibrium square phase. In this way the hexagonal/square transition time is extended.

Keywords: two-mode phase field crystal method, predeformation, pre-melting, phase transition

PACS: 64.70.D-, 61.72.Mm, 81.30.-t, 81.40.Lm

DOI: [10.7498/aps.63.166401](https://doi.org/10.7498/aps.63.166401)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51274167, 51174168) and the Specialized Research Foundation for the Doctoral Program of Institution of Higher Education of China (Grant No. NDYD0008).

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