

不同对称性下晶界结构演化及微观机理的晶体相场法研究*

龙建 王诏玉 赵宇龙 龙清华 杨涛 陈铮†

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2013年6月8日收到; 2013年7月29日收到修改稿)

采用晶体相场法研究了单轴拉伸下三角相双晶变形过程及机理, 并重点分析了小角对称与非对称晶界和大角对称与非对称晶界在变形过程中的演化及微观机理, 变形过程中应力方向与初始晶界方向平行. 结果表明, 小角对称晶界由柏氏矢量夹角呈 60° 的两种刃型位错组成, 变形过程中不同类型的位错运动方向相反, 并各自与另一晶界上同一类型位错相互吸引以致部分位错发生湮没; 小角非对称晶界上的位错类型单一, 在应力作用下先沿水平方向攀移, 后各自分解成柏氏矢量约呈 120° 的两位错, 并通过位错运动和湮没最终形成理想单晶; 大角晶界在应力的作用下先保持水平状态而后锯齿化并发射位错, 伴随着位错运动和湮没, 最终大角非对称晶界发生分解, 而大角对称晶界则重新平直化, 表明大角对称晶界比大角非对称晶界更稳定, 这与实验和分子动力学模拟结果一致.

关键词: 晶体相场, 双晶, 晶界, 对称性

PACS: 81.07.-b, 81.05.Bc, 81.40.Lm

DOI: 10.7498/aps.62.218101

1 引言

晶界结构因对实际多晶材料的性质有重要的影响而被广泛研究, 按类可分为对称倾侧晶界和非对称倾侧晶界, 非对称倾侧晶界比对称倾侧晶界多一个自由度——倾侧角^[1]. 一直以来, 关于对称倾侧晶界的模拟研究取得了较大进展, 并与高分辨透射电子显微镜得到的实验结果符合甚好^[2-4]. 虽然实际材料中多以非对称倾侧晶界为主^[5], 但目前对非对称倾侧晶界的模拟研究还较少, 主要以分子动力学方法为主^[6-8]. 但是由于分子动力学方法本身时间尺度的限制, 使其应变速率的数量级远高于工业上广泛应用的 10^{-5} — 10^{-3} s⁻¹ 数量级, 因此其模拟结果不能反映材料在低应变速率下实际过程中的变形情况^[9].

相场法作为目前研究结构转变的主要模拟方法之一, 已成功应用于枝晶生长、柱状晶体生长及微观偏析和外力下沉淀相的分解等领域^[10-12]. 但

是, 其最大的局限在于序参量取值的空间均一化, 这使得其无法对源于晶体结构的周期对称性的性质进行描述, 同时模型采用的中尺度序参量也有一些本质缺陷^[13-15]. 为此, Elder 等^[16,17] 在此基础上提出了晶体相场模型, 自洽地耦合了弹性能、晶体对称性和各向异性, 从而能模拟源于晶体周期性所决定的所有性质; 晶体相场模型序参量只在时间上均一化使得其能在空间原子尺度和扩散时间尺度上对材料的性质进行描述, 克服了分子动力学方法的时间尺度限制和传统相场法固有的缺陷, 这为晶界结构的研究提供了强有力的理论基础. 为此, 任秀^[18] 和杨涛^[19] 等利用该模型分别研究了拉伸方向与晶界垂直条件下对称晶界的迁移过程, Elder 等^[17] 则对拉伸条件下晶界转动进行了研究. 但利用该模型研究非对称倾侧晶界, 目前尚未见相关报道.

本文采用晶体相场模型对分别含对称倾侧晶界和非对称倾侧晶界的双晶结构及其变形过程进行模拟研究, 并分析了倾侧角和倾斜度角对晶界结

* 国家自然科学基金(批准号: 51274167, 51174168)和西北工业大学基础研究基金(批准号: NPU-FFR-JC20120222)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: chenzh@nwpu.edu.cn

构及其演化规律的影响. 拉伸变形采用等体积方法, 拉伸方向与晶界取向平行.

2 模拟方法

2.1 晶体相场模型

Elder 等提出的晶体相场模型引入周期性的局部时间平均原子密度 ρ 作为序参量, 在等体积条件下该序参量是一保守场. 在液相中, 原子位置随机, 是时间的函数, ρ 为常数; 在固相中原子位置与时间无关, 是一周期与晶格周期相同的函数, 原子密度 ρ 在原子所处位置取得峰值. 由此可得该模型中液/固体系纯物质的无量纲最小化自由能为

$$F = \int dx \left[\frac{\rho}{2} \omega(\nabla^2) \rho + \frac{\rho^4}{4} \right], \quad (1)$$

式中, ρ 为原子密度, $\omega(\nabla^2) = r + (1 + \nabla^2)^2$, ∇^2 为 Laplace 算子, r 为无量纲温度.

由于在等体积条件下密度场 ρ 为保守场, 根据 Cahn-Hilliard 方程得 ρ 的动力学方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Gamma \nabla^2 \mu + \eta = \Gamma \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \rho} + \eta, \quad (2)$$

其中 μ 为化学势; η 为高斯随机噪声项, 具有零均值且满足两点相关性.

结合晶体周期对称性, 对动力学方程 (2) 的二维解进行单模近似, 得平衡时三角相的原子密度 ρ 为

$$\rho = A \left[\cos(qx) \cos\left(\frac{qy}{\sqrt{3}}\right) - \cos\left(\frac{2qy}{\sqrt{3}}\right) \right] / 2 + \rho_0, \quad (3)$$

式中, ρ_0 为平均密度, 振幅 $A = 4/5(\rho_0 + 1/3\sqrt{-15r - \rho_0^2})$, $q = \sqrt{3}/2$.

在单模近似下应用公切线准则即两相共存处化学势 μ 和巨势 $f - \mu\rho_0$ 相等, 由此得简单晶体相场模型构筑的二维相图, 如图 1 所示, 其中平衡相为液相、条状相和三角相.

2.2 数值计算方法与参数设置

对无量纲动力学方程采用半隐式 Fourier 谱方法求解 [18,19], 得离散形式

$$\frac{\rho_{k,t+\Delta t} - \rho_{k,t}}{\Delta t} = -k^2 \{ [r + (1 - k^2)^2] \rho_{k,t+\Delta t} + \rho_{k,t}^3 \}, \quad (4)$$

变形整理后

$$\rho_{k,t+\Delta t} = \frac{\rho_{k,t} - k^2 \Delta t \rho_{k,t}^3}{1 + k^2 \Delta t [r + (1 - k^2)^2]}, \quad (5)$$

式中, $\rho_{k,t} = \int dx e^{-ik \cdot x} \rho_t(x)$, 为序参量 ρ 的傅里叶变换形式, $\rho_{k,t}^3 = \int dx e^{-ik \cdot x} \rho_t^3(x)$, k 为 Fourier 空间的波矢, 满足 $k^2 = |k|^2$.

根据单模近似下的二维相图, 本文采用三角相表征晶体相. 模拟中采用周期性边界条件, 模拟区域大小为 $512\Delta x \times 512\Delta y$, 取空间步长 $\Delta x = \Delta y = \pi/4$, 时间步长 $\Delta t = 0.5$, 温度 $r = -0.25$, 平均密度 $\rho_0 = 0.285$, 如图 1 中白点所示. 变形过程中 x 方向空间步长随应变速率在每一时间步长下均有一增量 $d = \dot{\epsilon} \Delta x \Delta t$, y 方向的空间步长

$$\Delta y' = \frac{\Delta x \cdot \Delta y}{\Delta x'} = \frac{\Delta x \cdot \Delta y}{\Delta x + \dot{\epsilon} \Delta x \Delta t},$$

其中 Δx 和 Δy 为原始空间步长, $\Delta x'$ 和 $\Delta y'$ 为变形过程中的空间步长, $\dot{\epsilon}$ 为无量纲的应变速率, n 为时间步长数 [20,21].

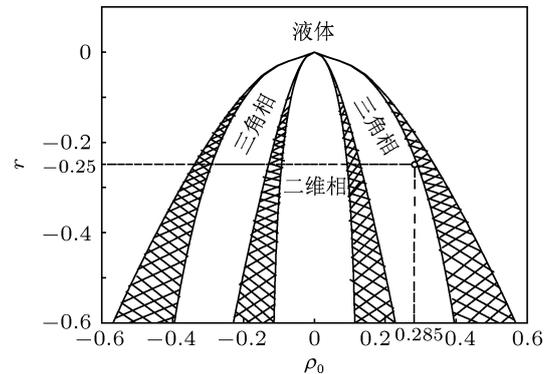


图 1 单模近似构筑的二维相图 (阴影部分代表两相区)

3 结果及分析

3.1 取向差和倾斜度角

在双晶晶界位错组态的研究分析当中, 根据其对称性, 将晶界分为对称型倾侧晶界位错组态和非对称型倾侧晶界位错组态. 图 2 示出了两晶粒之间倾侧角与倾斜度角的关系. 由图可知, 倾侧角 θ 为两相邻晶粒 A, B 之间 $\langle 110 \rangle$ 方向的取向差角, 当 $\langle 110 \rangle_A$ 绕 $\langle 110 \rangle_B$ 逆时针转动时 $\theta > 0$; 倾斜度角 δ 定义为两晶粒 $\langle 110 \rangle$ 方向夹角的内角平分线与晶界的夹角, 同样的, 当内角平分线相对于晶界平面逆时针转动时 $\delta > 0$.

3.2 晶界结构

小角晶界由排列的位错组成, 当倾侧角 θ 大于 15° 时, 晶界结构不能用位错来构造. 因此, 分别对含小角对称、小角非对称、大角对称与大角非对称晶界的双晶结构进行凝固和松弛演化模拟, 其最终结构如图 3 所示. 由图可知, 在三角相中, 小角非对称晶界由间隔一定距离的刃型位错组成, 小角对称晶界上存在两组位错, 对应的柏氏矢量约呈 60° 夹角, 这与四方相和立方相晶体刚好相反 [22]; 大角对称晶界上原子排列关于晶界基本呈对称排列, 大角非对称晶界上原子排列混乱, 晶界两侧原子随倾

斜度角变化.

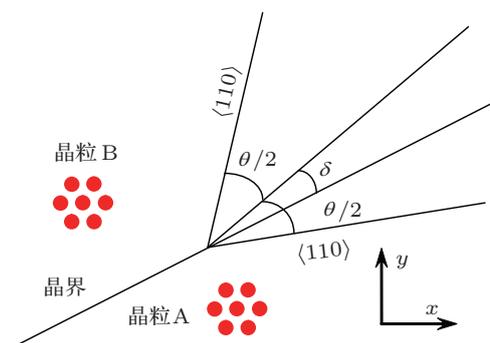


图 2 两相邻晶粒之间倾侧角与倾斜度角的示意图

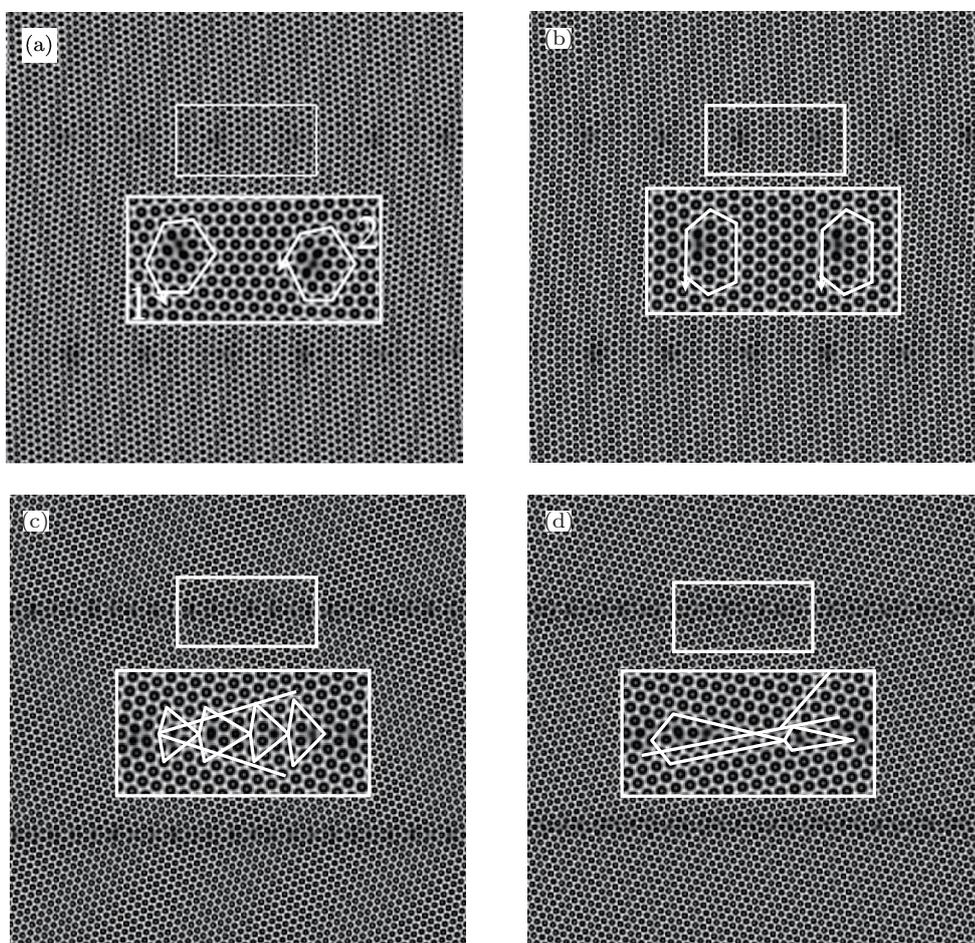


图 3 凝固和松弛演化后双晶中的晶界结构 (a) 小角对称 $\theta = 6^\circ, \delta = 0^\circ$; (b) 小角非对称 $\theta = 6^\circ, \delta = 30^\circ$; (c) 大角对称 $\theta = 36^\circ, \delta = 0^\circ$, (d) 大角非对称 $\theta = 36^\circ, \delta = 30^\circ$ (每幅图中间的白色框为各自上面小白框所圈晶界的局部放大图, (a) 和 (b) 中多边形为柏氏回路, 箭头为位错柏氏矢量方向, 折线为晶粒取向, (c) 和 (d) 中的四边形为用 DSC 点阵理论解释大角晶界结构示意图)

3.3 结果分析

3.3.1 小角对称晶界

单轴拉伸条件下含小角对称晶界双晶的变形及晶界迁移过程如图 4 所示. 由图可知位错在应力

作用下向前滑移运动, 其中两种位错的运动方向相反, 如图 4(a) 所示. 双晶的能量随着应变的增加而增大, 当应变量 $\epsilon = 0.0648$ 时, 能量开始下降, 如图 4(b) 所示, 此时 1 型位错相互吸引导致湮没. 湮没过程中能量持续降低, 当应变 $\epsilon = 0.0699$ 时, 1 型位

错消失, 能量开始上升, 如图 4(c) 所示. 随着应力的持续施加, 2 型位错逐步向前滑移, 并发生湮没, 直至 $\epsilon = 0.0858$ 结束, 此时双晶内仍存在 2 型位错, 说明只是部分 2 型位错发生湮没, 如图 4(d) 所示. 此后未发生湮没的 2 型位错在应力作用下滑移, 能量持续升高, 如图 5 所示.

3.3.2 小角非对称晶界

由图 3 分析可知, 三角相的小角非对称晶界由

单一型的位错组成, 这与四方或立方相晶体刚好相反. 拉伸变形初期, 随着应变的增加, 晶界上的位错仅是沿着水平方向做攀移而未进行滑移, 如图 6(a) 所示. 在上述阶段能量随着应变单调增加直至 $\epsilon = 0.0987$, 此时位错开始分解, 分解所得的位错组态如图 6(b) 和 (c) 所示, 每个位错都分解成一个 1 型位错和一个 2 型位错, 两位错的柏氏矢量约呈 120° 夹角. 值得注意的是, 位错分解过程中晶界能

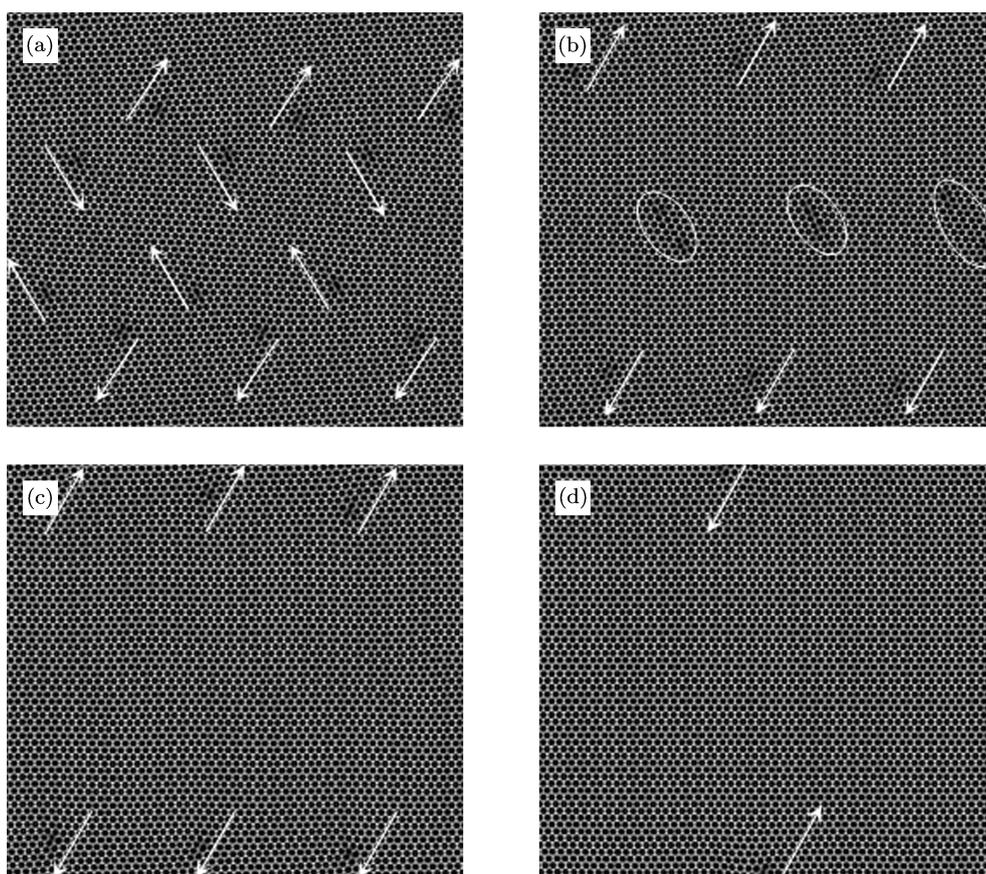


图 4 双晶变形及其中小角对称晶界结构演化过程 (a) $\epsilon = 0.042$; (b) $\epsilon = 0.0654$; (c) $\epsilon = 0.0702$; (d) $\epsilon = 0.0858$ (图中箭头表示位错的滑移方向, 椭圆代表位错的湮没)

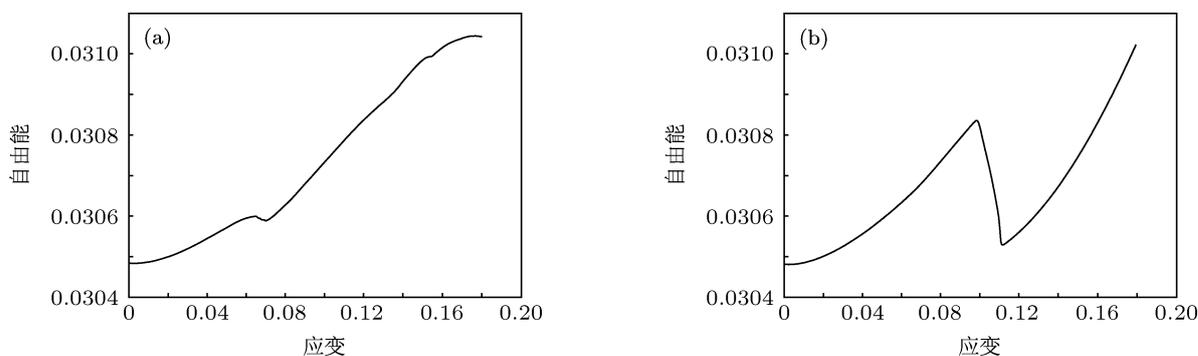


图 5 含小角 (a) 对称和 (b) 非对称晶界双晶单轴拉伸时的自由能-应变曲线

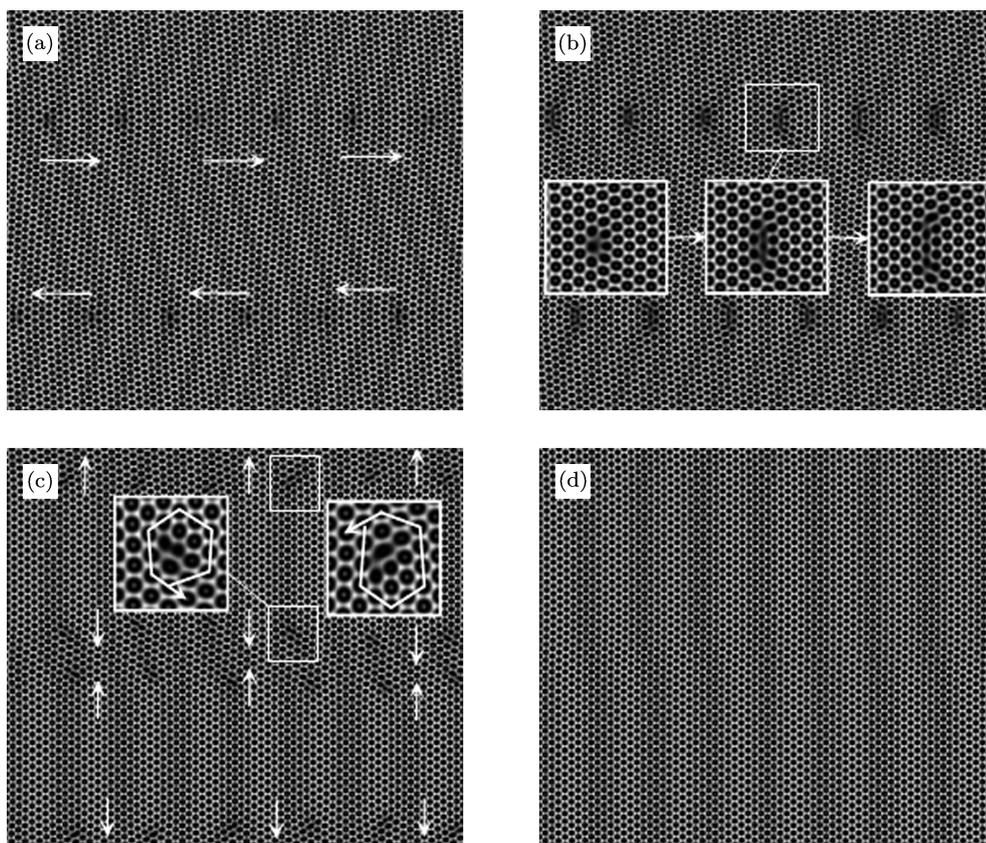


图6 双晶变形及其中小角非对称晶界结构演化过程 (a) $\varepsilon = 0.060$; (b) $\varepsilon = 0.0984$; (c) $\varepsilon = 0.108$; (d) $\varepsilon = 0.1116$ (图中箭头表示位错运动方向, 白色框为小白框所圈区域的局部放大图)

量急剧下降, 这是因为位错分解前, 位错只进行攀移运动, 双晶中储存了大量的应变能, 位错发生分解致使部分应变能得到释放. 分解完成后, 柏氏矢量相同的位错滑移方向一致, 并与滑移前方类型的位错相互吸引导致湮没, 最终形成单晶, 如图 6(c) 和 (d) 所示. 在上述阶段能量随应变单调下降, 此后为理想单晶的拉伸过程, 晶体能量随应变单调增加, 如图 5(b) 所示.

3.3.3 大角对称晶界

对于双晶中的大角晶界, 其结构已经不能用位错模型来构造, 一般用 DSC 点阵等理论去解释界面上的原子排布规律, 大角对称晶界结构如图 3(c) 所示. 在拉伸应力下, 双晶的变形及其中位错运动过程如图 7 所示. 由图可知, 在单轴拉伸初期阶段, 晶界上原子发生调整以适应变形需要, 但晶界形状保持平直. 在此阶段, 双晶能量先有略微的降低, 这是由于凝固弛豫演化后, 晶界形成过程中产生的内应力在该温度下未完全得到松弛, 拉伸变形初期, 外界拉应力诱发内部残余应力发生松弛, 而此时双

晶变形所储存的应变能较低, 导致双晶自由能有所降低. 而后自由能随应变单调增加直至 $\varepsilon = 0.1272$, 如图 8(a) 所示, 此时晶界在局部位置起伏形成尖点 (cusp) 发射位错, 如图 8(b) 所示. 进一步的分析可知, 晶界发射的位错在各方向上的类型也不相同, 向两晶界中间发射的是 2 型位错, 而另一个方向的为 1 型位错, 如图 7(c) 所示. 接着晶界上形成大量的尖点并发射位错, 释放的位错在应力作用下向前运动并发生湮没, 此时晶界基本恢复平直状, 如图 7(c) 和 (d) 所示. 在此过程中, 位错的发射和运动促使双晶内储存的应变能松弛, 自由能迅速下降, 当位错湮没结束后, 应变能达到最大程度的释放, 此时自由能达到极小值, 如图 8(a) 所示.

3.3.4 大角非对称晶界

含大角非对称晶界双晶及其内部晶界结构如图 3(d) 所示. 拉伸应力下双晶的变形及内部晶界的运动过程如图 9 所示. 类似于大角对称晶界, 当应力方向与晶界平行时, 晶界在很长的变形阶段内都保持平直状态, 界面原子调整以满足稍后的变形

需要, 并且自由能在变形开始加载时随应变略有降低, 此后自由能随应变单调增加直到 $\epsilon = 0.1065$, 在此应变下, 晶界发射位错机理开始启动, 晶界迅速锯齿化形成尖点发射位错, 使应变能得到释放, 自由能开始降低, 如图 8(b) 和图 9(b) 所示, 可知, 相对于大角对称晶界, 晶界发射位错所需的应变变量变小, 晶界锯齿化程度变大, 晶界更稳定, 这与分子动

力学模拟和实验结果一致 [23,24]. 随着应力的不断施加, 大角非对称晶界开始发生分解, 并伴随着位错的滑移和湮没, 如图 9(c) 所示. 在此过程中, 双晶自由能持续下降, 并在 $\epsilon = 0.1413$ 时达到极小值, 此时双晶中因位错的湮没而不存在可移动位错, 双晶中应变能无法松弛, 自由能上升, 如图 9(d) 和图 8(b) 所示.

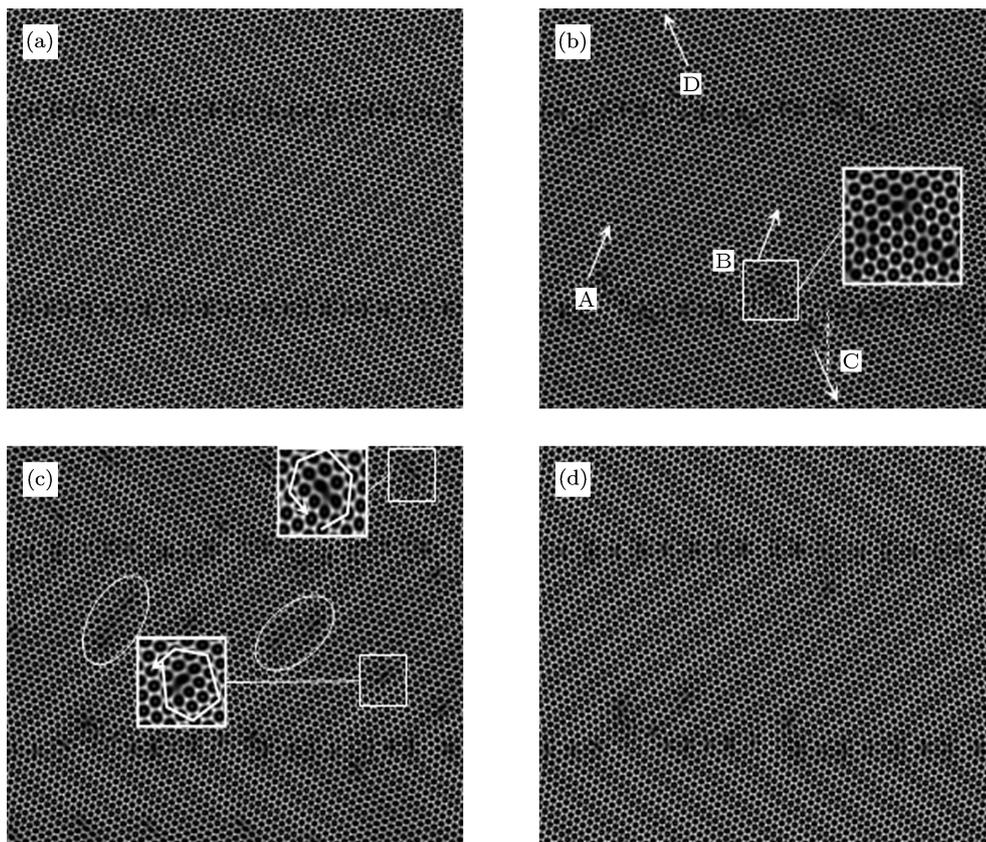


图 7 双晶变形及其中大角对称晶界结构演化过程 (a) $\epsilon = 0.060$; (b) $\epsilon = 0.1284$; (c) $\epsilon = 0.1368$; (d) $\epsilon = 0.144$ (图中箭头为位错运动方向, 白色框为小白框所圈区域的局部放大图, 椭圆代表位错的湮没)

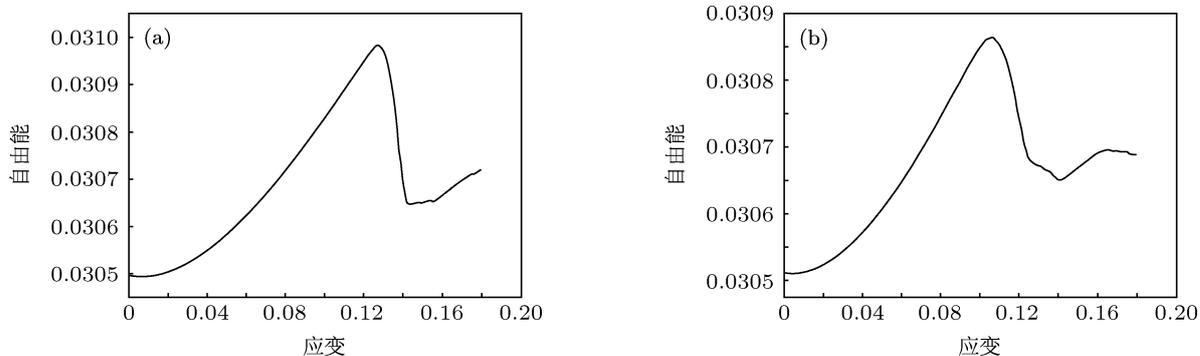


图 8 含大角 (a) 对称和 (b) 非对称晶界双晶单轴拉伸时的自由能-应变曲线

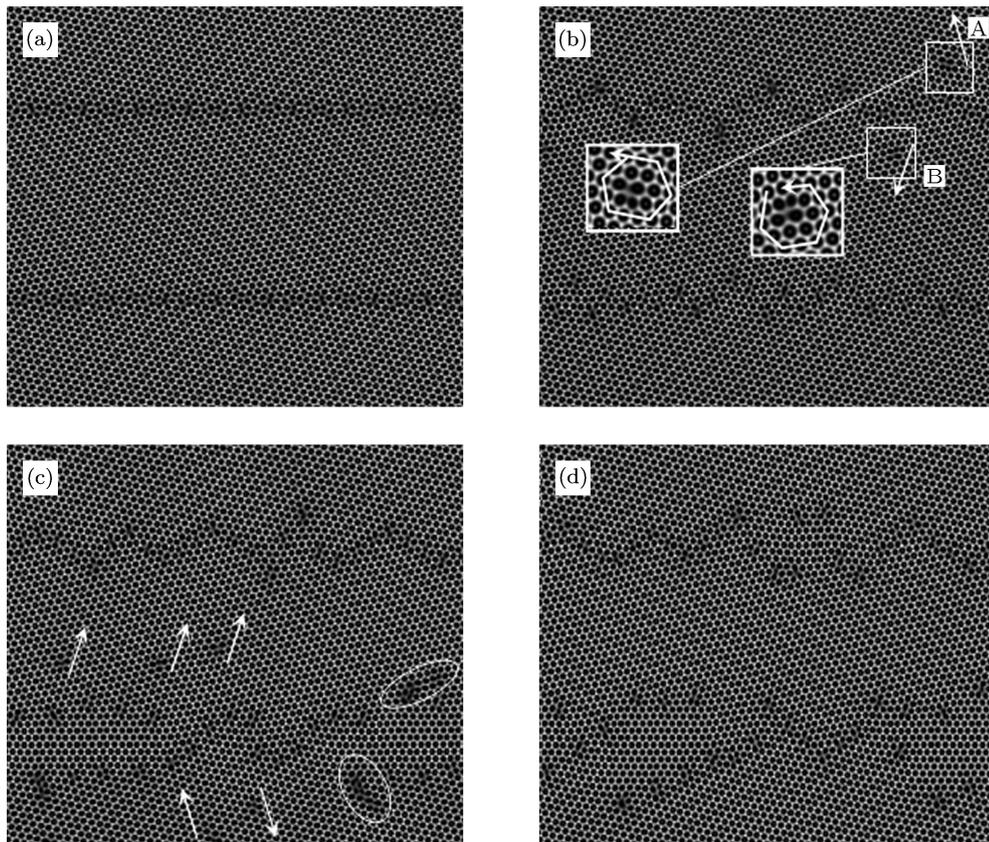


图9 双晶变形及其中大角非对称晶界结构演化过程 (a) $\varepsilon = 0.060$; (b) $\varepsilon = 0.1065$; (c) $\varepsilon = 0.1215$; (d) $\varepsilon = 0.1413$ (图中箭头为位错运动方向, 白色框为小白框所圈区域的局部放大图, 椭圆代表位错的湮没)

4 结论

本文采用晶体相场模型研究了三角相的晶界结构以及拉伸应力与晶界取向平行条件下的双晶变形及其中晶界结构的演化过程, 研究结构表明:

1. 三角相双晶中小角对称晶界上的刃型位错存在两种类型, 相间排列, 柏氏矢量夹角约为 60° , 而小角非对称晶界上的位错类型单一.

2. 变形时小角对称晶界上不同类型的位错运动方向相反, 在其运动过程中与从另一晶界发射出同类型的位错相遇使部分位错发生湮没; 小角非对

称晶界上的位错在应力作用下先沿水平方向进行攀移, 至某一应变时位错各自分解呈两位错, 其柏氏矢量夹角约为 120° , 而后位错通过运动迅速湮没形成理想单晶体.

3. 大角晶界在应力的作用下先进行调整并保持平直状态, 而后锯齿化并发射位错, 随后的变形中伴有位错的运动和湮没. 不同的是, 大角对称晶界最终重新平直化而大角非对称晶界则发生分解, 同时大角对称晶界位错源开动所需的应变大于大角非对称晶界, 晶界锯齿化程度低于非对称晶界.

[1] Hamilton J C, Siegel D J, Daruka I, Leonard F 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 246102
 [2] Sutton A P, Balluffi R W 1995 *Interfaces in Crystalline Materials* (Oxford: Clarendon Press)
 [3] Medlin D L, Foiles S M, Cohen D 2001 *Acta Mater.* **49** 3689
 [4] Marquis E A, Hamilton J C, Medlin D L, Léonard F 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 156101
 [5] Randle V 1996 *The Role of the Coincident Site Lattice in Grain Boundary Engineering* (Cambridge: Cambridge University Press)

[6] Zhang L, Wang S Q, Ye H Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2497 (in Chinese) [张林, 王绍青, 叶恒强 2004 物理学报 **53** 2497]
 [7] Wen Y H, Zhu T, Cao L X, Wang C Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2520 (in Chinese) [王玉华, 朱弢, 曹立霞, 王崇愚 2003 物理学报 **52** 2520]
 [8] Sun W, Chang M, Yang B H 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 0591 (in Chinese) [孙伟, 常明, 杨保和 1998 物理学报 **47** 0591]
 [9] Stefanovic P, Haataja M, Provatas N 2009 *Phys. Rev. E* **80** 046107
 [10] Wen Y L, Chun X, Bo W X, Fang L G 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1078
 [11] Li J J, Wang J C, Yang G C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3516

- [12] Zhang Y X, Wang J C, Yang Y J, Yang G C, Zhou Y H 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3523 (in Chinese) [任秀, 王锦程, 杨玉娟, 杨根仓 2010 物理学报 **59** 3595]
- [13] Moelans N, Blanpain B, Wollants P 2008 *Calphad* **32** 268
- [14] Zaeem M A, Kadiri H E, Wang P T, Horstemeyer M F 2011 *Comp. Mater. Sci.* **50** 2488
- [15] Moelans N, Blanpain B, Wollants P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 024113
- [16] Elder K R, Katakowski M, Haataja M, Grant M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 245701
- [17] Elder K L, Grant M 2004 *Phys. Rev. E* **70** 051605
- [18] Ren X, Wang J C, Yang Y J, Yang G C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3595
- [19] 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]
- [20] Hirouchi T, Takaki T, Tomita Y 2010 *Int. J. Mech. Sci.* **52** 309
- [21] Hirouchi T, Takaki T, Tomita Y 2009 *Comp. Mater. Sci.* **44** 1192
- [22] Xu Y N 2012 *Fundamentals of Materials Science* (Beijing: Higher Education Press) p439 (in Chinese) [徐永宁 2012 材料科学基础 (北京: 高等教育出版社) 第 439 页]
- [23] Shimokawa T, Kinari T, Shintaku S 2007 *Phys. Rev. B* **75** 144108
- [24] Tschopp M A, McDowell D L 2007 *Phil. Mag.* **87** 3147

Phase field crystal study on grain boundary evolution and its micro-mechanism under various symmetry*

Long Jian Wang Zhao-Yu Zhao Yu-Long Long Qing-Hua
Yang Tao Chen Zheng[†]

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

(Received 8 June 2013; revised manuscript received 29 July 2013)

Abstract

Phase field crystal method is used to investigate the deformation process and mechanism of twined structure of a trigonal phase under uniaxial tensile deformation, and the evolution and corresponding micro-mechanism of low-angle symmetric and asymmetric grain boundaries (GB) as well as high-angle symmetric and asymmetric GB during deformation process are analyzed in detail. The deformation is performed under the condition that the direction of applied stress is parallel to that of initial GB. Results show that low-angle symmetric GB is composed of two kinds of edge dislocations with the angle made by Burgers vectors being around 60° . During deformation, two kinds of dislocations in low-angle symmetric GB move along two opposite directions, then meet with the same kind of dislocation emitted from another GB leading to the annihilation of partial dislocations. As to the low-angle asymmetric GB, its only one kind of dislocation first climbs and moves along the horizontal direction of the applied stress, then each dislocation will break down into two dislocations with their Burgers vectors making an angle about 120° , finally a perfect single crystal is formed via the movement and annihilation of dislocations. High-angle GBs first keep horizontal shape under the applied stress, then become serrated, and the dislocations are emitted from the cusps in GBs. Finally, the high-angle asymmetric GB will decompose with the movement and annihilation of dislocation, while the shape of high-angle symmetric GB becomes horizontal again. It can be seen that the high-angle symmetric GB is more stable than the high-angle asymmetric GB; this is in agreement with the results of experiments and molecular dynamics.

Keywords: phase field crystal, twin crystal, grain boundary, symmetry

PACS: 81.07.-b, 81.05.Bc, 81.40.Lm

DOI: 10.7498/aps.62.218101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51274167, 51174168), and the NPU Foundation for Fundamental Research (Grant No. NPU-FFR-JC20120222).

[†] Corresponding author. E-mail: chenzh@nwpu.edu.cn