

## 晶体相场方法研究二维六角相向正方相结构转变\*

高英俊<sup>†</sup> 罗志荣 黄创高 卢强华 林葵

(广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

(2012年9月8日收到; 2012年10月29日收到修改稿)

应用双模 PFC 模型, 计算二维 PFC 相图, 模拟二维六角晶格向正方晶格的结构转变过程, 观察新相(二维正方相)的形核、长大特点, 以及相结构转变的动力学特征. 结果表明: 六角结构相向正方结构相的转变, 正方相最易在六角相晶界处, 尤其是在三晶粒的交汇处首先生成正方相的晶核, 之后是正方相逐渐通过吞噬六角相的边缘, 向六角相内部推进, 并不断长大. 对于结构转变生成的正方相晶粒, 其晶粒取向几乎是随机的, 与原先六角相晶粒取向角没有明显的关系. 正方相转变的面积分数随时间变化的动力学曲线呈现典型的“S”形. 由 Avrami 曲线可将相变曲线看成由两阶段组成. 计算模拟得到的 Avrami 曲线的第二阶段直线斜率  $K$  的范围在 2.0 和 3.0 之间, 与 JMAK 理论的指数  $n$  相符合.

**关键词:** 结构转变, 晶体相场, 相图, 晶粒取向

**PACS:** 05.70.Fh, 61.43.Bn, 68.08.De, 81.16.Rf

**DOI:** 10.7498/aps.62.050507

## 1 引言

相场方法是当今研究微观结构演化的强有力的数值计算方法<sup>[1]</sup>. 传统的相场方法<sup>[2-6]</sup>是建立在平衡态均匀场基础上的, 忽略了许多由原子的周期排列结构产生的物理特性, 难以反映晶体学结构特性以及原子尺度的行为信息. 虽然, 目前可用分子动力学<sup>[7,8]</sup>模拟预测这些微结构演化动力学过程, 但该方法适用的特征时间尺度主要在原子振动时间尺度( $10^{-12}$  到  $10^{-14}$  s), 不易拓展到扩散时间尺度( $10^{-6}$  s), 并且, 分子动力学要求加载的应变率很大, 通常达到  $10^7$ — $10^{10}$ /s, 与实际工业的应变速度  $10^2$ /s 相差甚远<sup>[9]</sup>. 对此, Elder 等人<sup>[10,11]</sup>基于密度泛函理论提出了晶体相场(phase-field-crystal, PFC)模型. 该模型引入了包含周期特征的序参量——局域原子密度场函数, 它将液相的原子密度场定义为一常数, 将固相的密度场表示成周期性函数(波)的形式, 进而通过周期的原子密度函数表现晶体的晶

格结构. 这样的周期结构的密度场就很自然地与弹性效应、晶粒取向和位错的运动等由周期结构产生的物理特性紧密地关联起来<sup>[10]</sup>. PFC 模型既可以描述晶体学结构特性以及原子尺度的行为, 又可以揭示时间尺度为  $10^{-6}$  s 量级的原子、缺陷运动的行为特征. 由此可以预见, PFC 方法在今后的微结构演化的研究中将展现其强大的优势, 能够广泛地应用到材料微结构研究的各个领域, 为研究原子尺度组织结构的  $10^{-6}$  s 量级的行为特征, 提供先进和强有力的计算方法.

最原始的 PFC 模型<sup>[10,11]</sup>的自由能函数形式为单模的自由能函数, 可以较好地描述二维或三维的条状相、六角相和体心立方(bcc)相, 同时, 也能较好地反映这三个相与液相的共存, 并应用于模拟位错滑移、攀移和湮没<sup>[12,13]</sup>, 调幅分解<sup>[14,15]</sup>, 异质外延生长<sup>[16]</sup>等领域. 但对于二维正方格子相和三维面心立方(fcc)相的描述, 单模的 PFC 模型就显得较为困难. 对此, Greenwood 等人<sup>[17]</sup>基于密度泛函理论, 引入双粒子关联函数, 构建新的 PFC 模型, 用

\* 国家自然科学基金(批准号: 51161003, 50661001)、广西自然科学基金重点项目(批准号: 2012GXNSFDA053001)和广西大学科学基金(批准号: XJZ110611)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: gaoyj@gxu.edu.cn

于正方相结构转变的研究. 但这种方法计算较为复杂, 不易推广. 延续 Elder 等人的 PFC 模型思想, Wu 等人<sup>[18]</sup> 提出了双模 PFC 模型, 能够较好地描述包括正方格子、fcc 格子等较为复杂的晶体点阵结构, 为研究复杂的点阵结构转变提供了新思路. 本文则是应用双模 PFC 模型, 计算二维的双模 PFC 相图, 模拟二维六角晶格向二维正方晶格的结构转变过程, 分析新相(二维正方相)的形核、长大特点, 以及相结构转变的动力学特征.

## 2 模型与方法

### 2.1 双模自由能函数

Wu 等人<sup>[18]</sup> 提出的双模 PFC 模型, 无量纲化的自由能函数形式为

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

其中  $F_0$  为自由能密度函数,  $\rho$  为无量纲的原子密度场,  $\varepsilon$  是与温度有关的参数;  $Q_1$  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, 本文取  $R_1 = 0$ , 这样自由能密度函数  $F_0$  就变为

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

式中,  $(\nabla^2)^n$  为高阶的 Laplace 算子,  $n = 2, 3, 4$ .

### 2.2 动力学方程

保守的原子密度场变量的演化可用与时间相关的 Cahn-Hilliard 动力学方程<sup>[13,19]</sup> 描述

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

利用 (2) 式, 可将动力学方程 (3) 写成

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = [\nabla^{10} + 6\nabla^8 + 13\nabla^6 + 12\nabla^4$$

$$+ (4-\varepsilon)\nabla^2] \rho + \nabla^2 \rho^3. \quad (4)$$

由于方程 (4) 是 10 阶的非线性偏微分方程, 因此, 求解该方程是一项相当复杂的工作.

### 2.3 数值计算步骤

对于动力学方程 (4) 中的算符  $\nabla^2 n$ , 可以采用傅里叶谱方法处理. 本文采用半隐式伪谱法<sup>[20]</sup> 来求解上述动力学方程, 其离散形式为

$$\frac{\tilde{\rho}_{n+1} - \tilde{\rho}_n}{\Delta t} = [-k^{10} + 6k^8 - 13k^6 + 12k^4 - (4-\varepsilon)k^2] \tilde{\rho}_{n+1} - k^2 \tilde{\rho}_n^3. \quad (5)$$

整理后得到如下形式:

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

式中,  $\tilde{\rho}$  为原子密度场  $\rho$  的傅里叶变换形式,  $\vec{k}$  为傅里叶空间的波矢. 计算时, 空间步长为  $\Delta x = \Delta y = \pi/4$ , 时间步长为  $\Delta t = 0.5$ . 设置边界条件为周期性边界条件, 计算区域为  $512\Delta x \times 512\Delta y$ .

### 2.4 自由能极小化

通常, 二维双模 PFC 模型在不同的参数下可生成若干个不同的相, 分别为液相、条状相、六角相和正方相. 为了构建二维 PFC 相图, 需要求出各单相的自由能密度函数表达式. 首先要确定对应于这 4 种不同结构的单相的原子密度函数的形式, 然后对体系自由能函数 (1) 分别求出各单相的极小自由能函数形式, 然后应用相平衡条件, 计算并绘制出相图. 以下分别按单模和双模近似列出了 4 个单相的原子密度函数形式:

液相:

$$\rho = \rho_l = \rho_0. \quad (7)$$

正方相(固相):

$$\begin{aligned} \rho &\approx \rho_s + \sum A_i e^{i\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r}} + \sum B_j e^{i\mathbf{K}'_j \cdot \mathbf{r}} \\ &= \rho_0 + 2A_s (\cos q_s x + \cos q_s y) \\ &\quad + 4B_s \cos q_s x \cos q_s y. \end{aligned} \quad (8)$$

六角相(固相):

$$\rho \approx \rho_h + \sum A_i e^{i\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r}}$$

$$= \rho_0 + 2A_h \left[ 2 \cos(q_h x) \cos\left(\frac{q_h y}{\sqrt{3}}\right) + \cos\left(\frac{2q_h y}{\sqrt{3}}\right) \right]. \quad (9)$$

条状相 (固相):

$$\begin{aligned} \rho &\approx \rho_t + \sum A_i e^{i\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{r}} \\ &= \rho_0 + 2A_t \cos q_t x. \end{aligned} \quad (10)$$

将上述 4 个单相的原子密度函数式分别代入式 (1) 进行积分计算, 并分别对相关参数  $q_s, q_h, q_t, A_t, A_h, A_s, B_s$  求导数, 分别得到对应于这 4 种相结构的极小自由能函数, 其具体表达式为

液相:

$$f_l(\rho_0) = (4 - \varepsilon) \frac{\rho_0^2}{2} + \frac{\rho_0^4}{4}. \quad (11)$$

条状相:

$$f_t(\rho_0) = -\frac{5}{4} \rho_0^4 + \frac{4 + \varepsilon}{2} \rho_0^2 - \frac{\varepsilon^2}{6}. \quad (12)$$

六角相:

$$\begin{aligned} f_h(\rho_0) &= \frac{\rho_0^4}{4} + \frac{4 - \varepsilon}{2} \rho_0^2 + \frac{45}{2} A_h^4 \\ &\quad - 12 \rho_0 A_h^3 + (9 \rho_0^2 - 3 \varepsilon) A_h^2, \end{aligned} \quad (13)$$

其中

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

正方相:

$$\begin{aligned} f_s(\rho_0) &= \frac{4 - \varepsilon}{2} \rho_0^2 + \frac{1}{4} \rho_0^4 + (-2\varepsilon + 6\rho_0^2) A_s^2 \\ &\quad + (-2\varepsilon + 6\rho_0^2) B_s^2 + 9A_s^4 + 9B_s^4 \\ &\quad + 36A_s^2 B_s^2 + 24\rho_0 A_s^2 B_s, \end{aligned} \quad (14)$$

式中,

$$\begin{aligned} A_s &= \frac{1}{9P} [\varepsilon^2 + 75\rho_0^4 - 2\rho_0 Q + 4\varepsilon\rho_0^2 + (5\varepsilon - 31\rho_0^2)P^2 \\ &\quad + P^4 - 10\rho_0^3 P - 2\varepsilon\rho_0 P + \sqrt{3}(\varepsilon^2 + 75\rho_0^4 - 2\rho_0 Q \\ &\quad + 4\varepsilon\rho_0^2 - P^4 + 10\rho_0^3 P + 2\varepsilon\rho_0 P)i]^{1/2}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_s &= -\frac{1}{18P} [\varepsilon + 5\rho_0^2 + 8\rho_0 P + P^2 \\ &\quad + \sqrt{3}(P^2 - 5\rho_0^2 - \varepsilon)i]. \end{aligned}$$

其中

$$P = \left( 3\varepsilon\rho_0 + \sqrt{-\varepsilon^3 - 6\varepsilon^2\rho_0^2 - 225\varepsilon\rho_0^4 + 500\rho_0^6 - 25\rho_0^3} \right)^{1/3},$$

$$Q = \sqrt{-\varepsilon^3 - 6\varepsilon^2\rho_0^2 - 225\varepsilon\rho_0^4 + 500\rho_0^6}.$$

### 3 结果与讨论

#### 3.1 相图

两相平衡共存需要满足热学平衡、化学平衡以及力学平衡条件<sup>[21]</sup>, 也就是两相的温度、化学势和压强分别要求相等. 在这样的条件下, 构建 PFC 相图, 即在二维  $\varepsilon$ - $\rho_0$  坐标平面上得到各结构的相分布区域图. 由于压强可看成是单位体积的巨热力势, 所以压强相等这一条件可以由巨热力势相等来代替. 注意到在  $\varepsilon$ - $\rho_0$  平面上点都已满足温度相等这一条件, 因此, 两相平衡共存仅需要满足化学势相等和巨热力势相等这两个条件即可. 利用 (11)–(14) 式和两相平衡的两个条件, 加上公切线原理, 就可以计算并绘制出二维 PFC 的  $\varepsilon$ - $\rho_0$  相图. 图 1 给出了用公切线法绘制的双模 PFC 的二维相图, 以及对应的正方相、六角相、条状相的晶格结构.

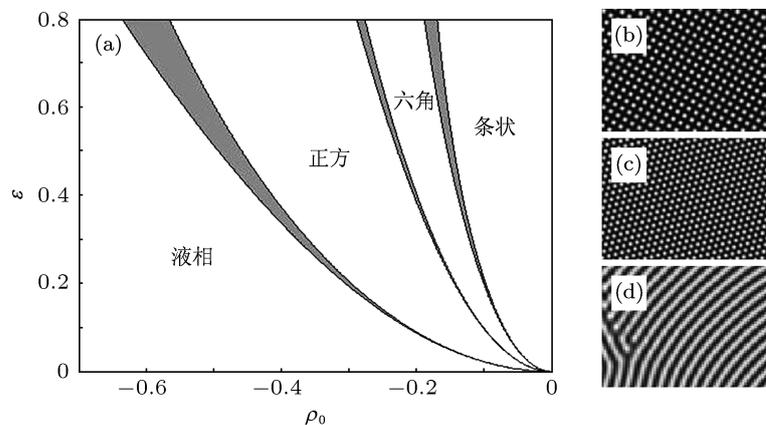


图 1 (a) 双模 PFC 二维计算相图 (灰色区域为两相共存区); (b) 正方相结构; (c) 六角相结构; (d) 条状相结构

### 3.2 六角—正方晶格转变

纯金属往往有多个不同的固态相, 例如纯铁, 可存在 bcc 和 fcc 两种固相结构. 在常温常压下, 单

质铁处于 bcc 结构  $\alpha$ -Fe; 温度高于  $912\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, bcc 结构的  $\alpha$ -Fe 会转变为 fcc 结构的  $\gamma$ -Fe; 温度继续升高至  $1394\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, fcc 结构的  $\gamma$ -Fe 又会转变为 bcc 结构的  $\delta$ -Fe.

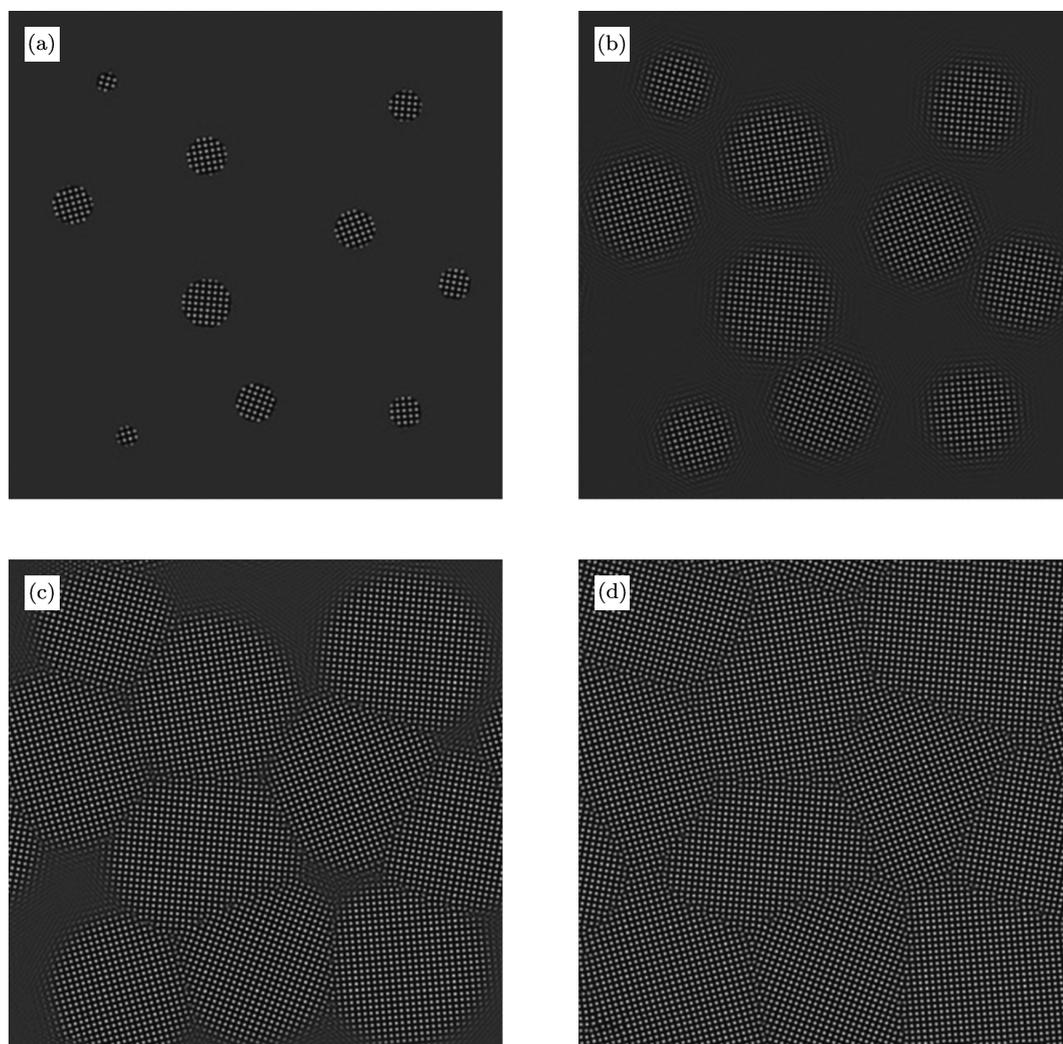


图2 液相中正方相的结晶生长过程 (a)  $t = 1$ ; (b)  $t = 200$ ; (c)  $t = 400$ ; (d)  $t = 1000$

本文模拟六角晶格向正方晶格转变. 选取参数为  $(\epsilon, \rho_0) = (0.15, -0.21)$  的点, 由图 1 相图可见, 该点位置处于相图中的正方相区内. 在该区域内, 正方晶格结构是稳定的, 而液相是亚稳的过饱和相. 图 2 给出了在恒定温度条件下, 10 个圆形正方晶格晶粒在液相中结晶凝固的生长过程. 模拟实验的初始化条件按如下方法设置: 初始时刻设定的圆形区域内正方格子晶粒(核)的半径分别为  $R = 10, 15, 20, 25$ , 各晶粒的取向角随机选取  $\theta = \pm 5^\circ, \pm 10^\circ, \pm 15^\circ, \pm 20^\circ$ , 其他区域初始化均为液相, 如图 2(a)

示, 图 2(b)—(d) 为正方晶格晶粒在液相中结晶凝固随时间的演化过程. 由图 2(b)—(d) 可见, 随着晶粒的长大, 取向相同的晶粒发生合并, 取向不同的晶粒之间形成晶界. 在取向相差较小的晶粒之间的晶界上, 形成位错有规律排列的低角晶界.

图 3 给出了双模 PFC 方法计算模拟 fcc 和 bcc 的一族晶面之间的转变过程, 例如二维正方结构 (bcc 的 100 面) 和六角结构 (fcc 的 111 面) 的结构转变. 模拟参数选取为  $(\epsilon, \rho_0) = (0.15, -0.23)$  的点, 位于正方相区域. 初始化条件按如下方法设置: 设

置 10 个六角结构圆形晶粒, 这些晶粒的半径分别为  $R = 15, 20, 25, 30$ , 其晶粒的取向角随机选取  $\theta = 0^\circ, \pm 5^\circ, \pm 10^\circ, \pm 15^\circ, \pm 20^\circ$ , 其它区域为液相区域, 如图 3(a) 所示. 由图 3 可见, 首先是六角相的晶粒在液相中结晶, 随着时间演化, 晶粒结晶长大, 发生六角结构晶粒互相碰撞形成晶界. 在时间步  $t = 800$  时, 在六角相晶界处, 尤其是在三晶粒的交汇处首先生成 (图中白色箭头所指) 正方晶格相的晶核; 之后是正方相通过逐渐吞噬六角

晶格相而不断长大; 最后, 当  $t = 3500$  时正方晶格相完全占据整个区域, 完成整个相变过程. 这一结果与通常实验观察到的新相优先在三晶交汇处形核是一致的. 由图 3(f) 可见, 在晶粒内部存在位错排列结构, 表明晶粒合并后内部存在亚晶结构, 这是由于两个晶粒取向相差较小时形成的低角晶界. 这在实验中也能经常观察到. 同时, 结果也与分子动力学方法模拟 bcc 向 hcp 结构转变相似 [22].

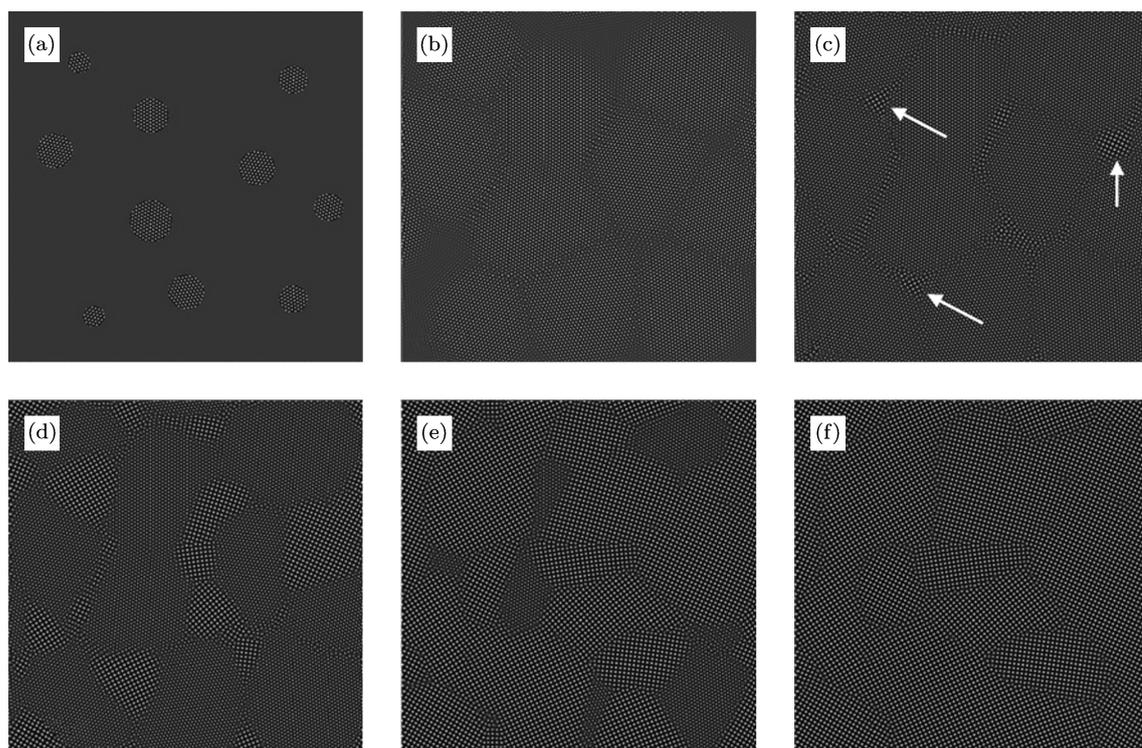


图 3 六角相转变为正方相的演化过程 (a)  $t = 1$ ; (b)  $t = 300$ ; (c)  $t = 800$ ; (d)  $t = 1400$ ; (e)  $t = 2200$ ; (f)  $t = 3500$

### 3.3 原子密度对结构转变的影响

为了研究原子密度参数对六角晶格相 (六角相) 转变为正方晶格相 (正方相) 的影响, 在参数  $\varepsilon = 0.15$  的情况下, 液相原子密度  $\rho_0$  分别取  $-0.19, -0.21$  和  $-0.24$ , 观察六角相转变为正方相的过程. 由图 4 的结果可见,  $|\rho_0|$  的值越大, 六角相向正方相转变的过程就越快, 完成转变的时间就越短. 例如,  $|\rho_0| = 0.19$ ,  $t = 9000$  时完成转变, 而  $|\rho_0| = 0.24$ ,  $t = 2500$  时完成转变. 这在图 1 的相图上体现为选取的参数点越远离六角相区, 六角相就越不稳定; 相对而言, 正方相就越稳定, 因而导致正方相的形核生长就越容易. 由图 4(a1) 可见,  $t = 3000$  时, 有 3

处明显形核出现正方相; 由图 4(b1) 可见,  $t = 2200$  时, 有 3 处明显形核出现正方相; 由图 4(c1) 可见,  $t = 1500$  时, 有 8 处明显形核出现正方相. 仔细观察可见, 在图 4(c2) 的正方格子晶粒内部形成位错, 对于 2 个晶粒取向差较小时, 形成低角晶界的位错排列.

### 3.4 晶粒取向变化

对于结构转变所生成的正方相晶粒, 还可以研究其取向与母相 (六角相) 晶粒取向之间是否有一定的关系. 图 5 标出了 4 种参数下的六角相转变为正方相晶粒的取向角. 结果显示新生成的正方相晶粒取向角几乎是随机的, 与原先六角相晶粒取向

角没有明显的关系. 此外, 参数点越远离六角稳定区, 则生成的正方相晶粒的取向数目就越多. 因此, 新生成的正方相晶粒也较多, 其晶粒的尺寸也较小

图 5(a)—(d) 参数  $\rho_0$  分别选取  $-0.19, -0.21, -0.23$  和  $-0.24$ , 参数  $\varepsilon$  统一取  $0.15$ . 每一组都选取了演化过

程中正方相刚出现形核, 以及经过一段时间演化长大, 正方相占据整个区域时的两张不同时间的截图. 由图 5(d) 可见, 二晶粒取向差较小时, 晶界出现位错有规律地排列, 形成低角晶界, 与图 4(c2) 位错排列情况相类似.

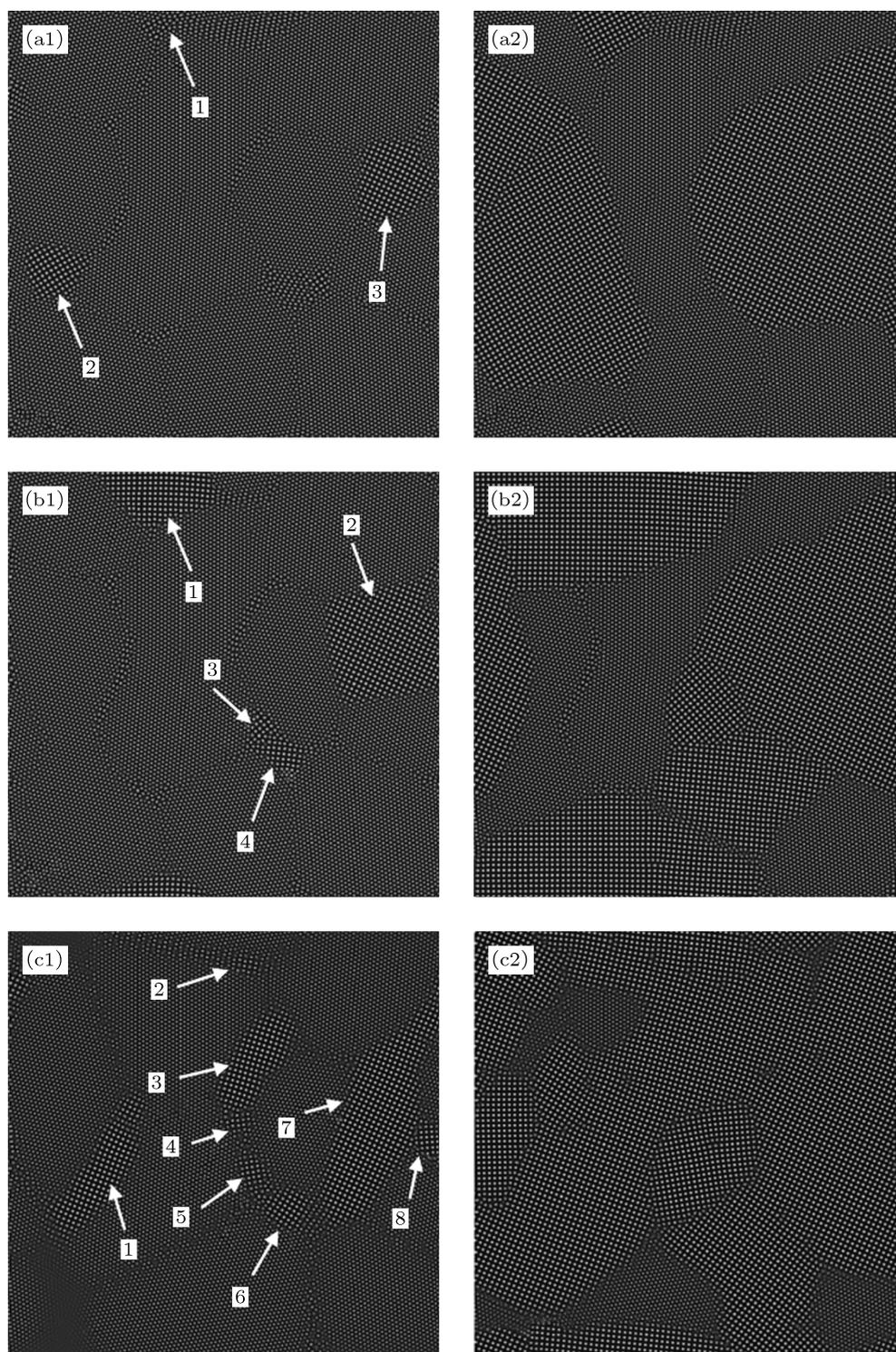


图 4 不同参数条件下的六角相转变为正方相 ( $\varepsilon = 0.15$ ) (a1), (a2)  $\rho_0 = -0.19$ ; (b1), (b2)  $\rho_0 = -0.21$ ; (c1), (c2)  $\rho_0 = -0.24$ ; (a1)  $t = 3000$ ; (a2)  $t = 9000$ ; (b1)  $t = 2200$ ; (b2)  $t = 4500$ ; (c1)  $t = 1500$ ; (c2)  $t = 2500$

表 1 统计了四组不同的参数条件下, 正方相从出现到完全占据整个模拟区域所需要的时间, 以及整个过程中出现的正方相晶粒的个数和取向数. 结果表明, 当选择的参数点越是远离六角稳定区 (见图 1), 正方相晶粒的生长速度就越快, 正方相形核

过程中出现的晶粒数目就越多. 正方相晶粒的取向角并不重复原来的六角相晶粒的取向值, 而是出现新的取向值, 并且,  $|\rho_0|$  值越大, 生成的正方相晶粒的新取向数目就越多. 这表明新相的取向值和取向数目与母相没有明显关系.

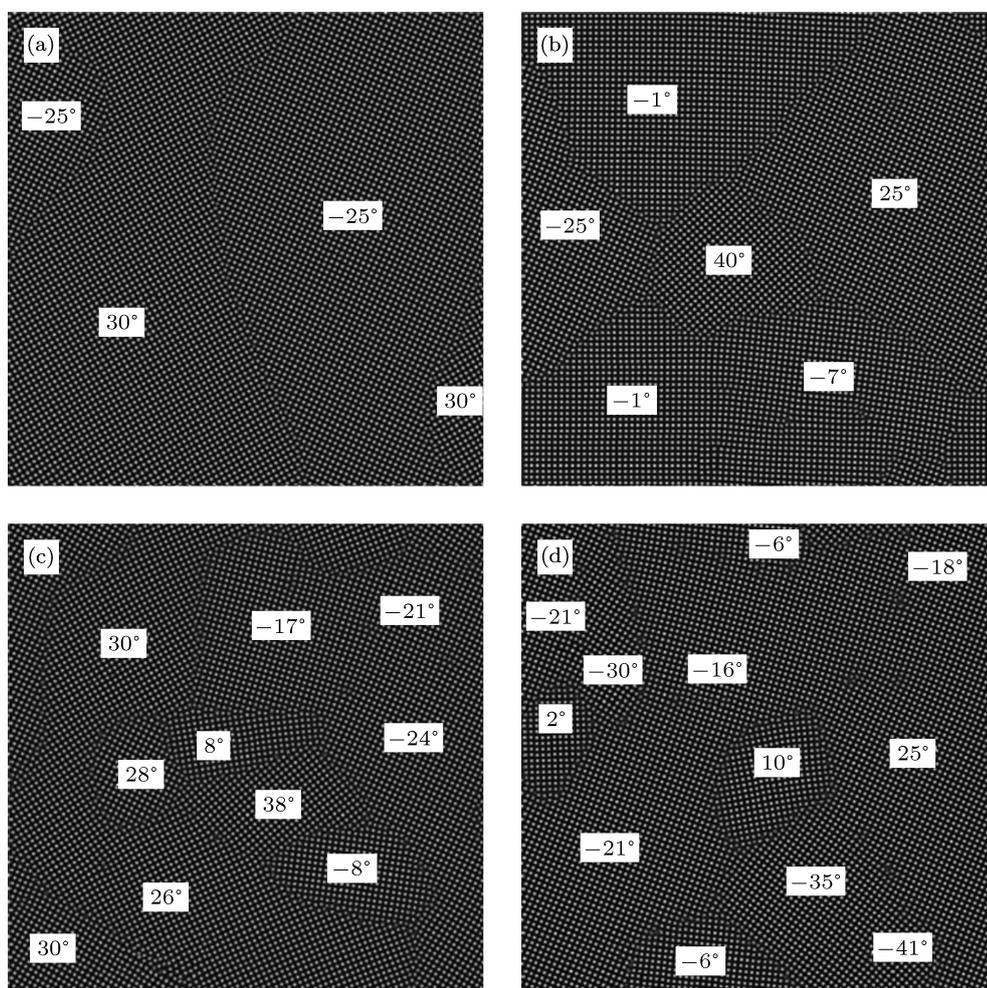


图 5 不同参数情况下, 完成转变后的正方相晶粒的取向分布 ( $\epsilon = 0.15$ ) (a)  $\rho_0 = -0.19$ ; (b)  $\rho_0 = -0.21$ ; (c)  $\rho_0 = -0.23$ ; (d)  $\rho_0 = -0.24$

表 1 六角相和正方相晶粒数目及取向分布

$\epsilon$	$\rho_0$	$t_N$	$N_0$	$N_\alpha$	$N_1$	$N_\theta$
0.15	-0.19	16000	10	8	3	2
0.15	-0.21	6200	10	8	4	4
0.15	-0.23	2800	10	8	12	10
0.15	-0.24	2000	10	8	16	10

说明:  $t_N$  为完成正方相转变的时间步;  $N_0$  为六角相的初始晶粒数;  $N_\alpha$  为六角相的取向数;  $N_1$  为相变完成时的正方相的晶粒个数;  $N_\theta$  为相变完成时的正方相晶粒的取向数.

### 3.5 相变动力学

相变动力学反映了新相的形核、长大机理和转变过程. 对于六角相向正方相的转变, 可建立

新生成的正方相晶粒面积分数  $X$  与时间  $t$  的关系. 描述正方相转变动力学过程最经典的表达式是 JMAK 方程<sup>[23]</sup>:

$$X = 1 - \exp(-h \cdot \tau^n), \quad (15)$$

式中,  $h$  为常数,  $n$  为 Avrami 时间指数,  $\tau$  为真实时间, 它与计算机模拟时间  $t$  成正比, 比例系数与具体物质有关. 在这里可以将 (15) 式中的  $\tau$  视为计算机模拟的时间步数, 比例系数则包含在常数  $h$  中.

图 6 给出了 3 组不同参数条件下的正方相转变的面积分数随时间变化的动力学曲线. 由该图可见, 相变动力学曲线呈现典型的“S”形状, 原因在

于: 结构转变的初始阶段, 由于正方相的晶核数量比较少, 六角相向正方相的转变进行得比较慢; 随着形核数量的不断增加, 转变速率不断加快, 直到正方相的核心数目不再增加为止, 此时的转变速率达到极大值; 随后, 由于正方相晶粒互相接触, 六角相越来越少, 相转变的速率降低. 将 (15) 式整理后, 两边取对数, 得到

$$\ln(\ln(1/(1-X))) = n \ln t + \ln h. \quad (16)$$

据此, Avrami 时间指数  $n$  可以看作是曲线  $\ln(\ln(1/(1-X)))-\ln(t)$  的斜率, 曲线  $\ln(\ln(1/(1-X)))-\ln(t)$  称为 Avrami 曲线, 其形状如图 7 所示.

表 2 Avrami 曲线的时间指数 (斜率)

$\varepsilon$	$\rho_0$	$K_1$	$K_2$	$n$
0.15	-0.19	2.752	2.565	2—3
0.15	-0.21	1.563	2.637	2—3
0.15	-0.23	0.915	2.678	2—3

说明:  $K_1$  为 Avrami 曲线第一部分的斜率;  $K_2$  为第二部分斜率;  $n$  为 JMAK 理论的指数.

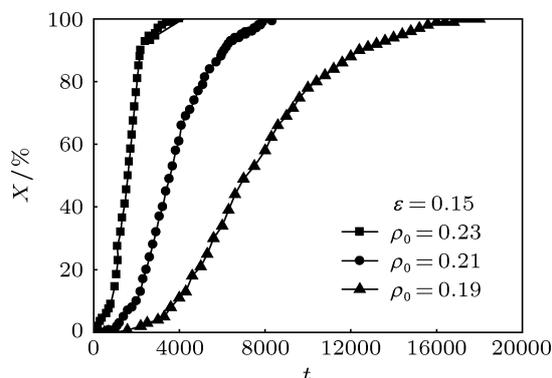


图 6 正方相的转变动力学曲线图

仔细观察图 7, 发现可将 Avrami 曲线看成由两部分组成, 第一部分为  $\ln(\ln(1/(1-X)))$  值在  $-3$  以下的点, 近似为直线, 按直线拟合, 斜率分别为 2.752, 1.563, 0.915; 第二部分为  $\ln(\ln(1/(1-X)))$  的值在  $-3$  以上的点, 近似为直线, 也按直线拟合, 其斜率分别为 2.565, 2.637, 2.678. 表 2 给出了对应 Avrami 曲线的两个阶段的直线斜率, 此情况类似金属的静态再结晶过程 [4]. 由第一部分的斜率可见, 正方相刚开始形核生长阶段, 此时相转变的面积分数小于 20%,  $\rho_0$  值对 Avrami 曲线的直线斜率影响较大, 表明第一阶段新相初期形核和长大阶段物理

过程较为复杂, 其 Avrami 曲线的时间指数并不服从 JMAK 理论的指数  $n$  规律, 实验也观察到类似的情况 [4]; 而当正方相生长到一定时间后, 其面积分数较大 (大于 30%), 这时三条不同参数下的 Avrami 曲线的直线斜率 (即 Avrami 指数  $n$ ) 趋于一致, 此时  $\rho_0$  的值对 Avrami 曲线的直线斜率影响不大, 表明后期的转变速率趋于一致, 在此阶段由计算模拟得到的直线斜率在 Avrami 指数  $n$  的范围, 即在 2.0 和 3.0 之间, 与 JMAK 理论的指数  $n$  相符合 [23].

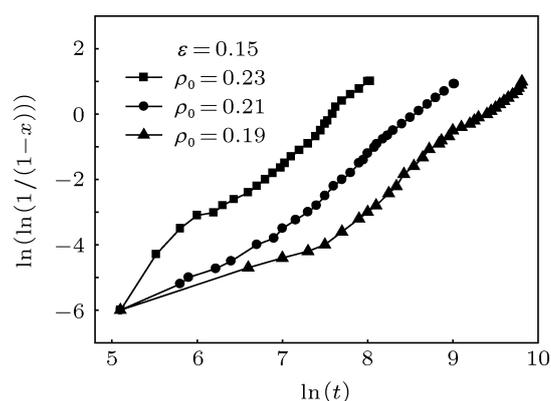


图 7 正方相转变的 Avrami 时间指数曲线

## 4 结论

应用双模 PFC 模型, 计算二维 PFC 相图, 模拟二维六角晶格向二维正方晶格的结构转变过程, 分析二维正方相的形核、长大特点, 以及相结构转变的动力学特征. 结果表明:

1. 六角相向二维正方相的结构转变, 首先是新相 (正方相) 形核, 二维正方相最易在六角相的三晶粒的交汇处首先生成正方格子相的晶核, 然后是正方相逐渐通过吞噬六角相的边缘而不断长大. 最后, 正方相完全占据整个区域, 完成整个相变过程. 在晶粒内部存在位错排列结构, 表明晶粒合并后晶粒内部存在亚晶结构, 这是由于两个晶粒取向相差较小时形成的小角晶界. 这些结果是与常规的相变过程中实验观察到的新相形核长大规律相一致.

2. 对于结构转变新生成的正方相晶粒, 其晶粒取向角几乎是随机分布的, 与原先六角相晶粒取向角没有明显的关系, 说明正方相的形核取向不受母相的影响.

3. 正方相转变的面积分数随时间变化的动力学曲线呈现典型的“S”形. Avrami 曲线可看成由两

部分组成. 第一阶段新相初期形核和长大阶段物理过程较为复杂, 其 Avrami 曲线的时间指数并不完全服从 JMAK 理论的指数  $n$  规律; 第二阶段转变速

率趋于一致, 直线斜率在 Avrami 指数  $n$  的范围, 即在 2.0 和 3.0 之间, 与 JMAK 理论的指数  $n$  相符合.

- [1] Wang Y Z, Li J 2010 *Acta Mater.* **58** 1212
- [2] Chen L Q 2002 *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 113
- [3] Steinbach I 2009 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** 73001
- [4] Gao Y J, Luo Z R, Hu X Y, Huang C G 2010 *Acta Metall. Sin.* **46** 1161 (in Chinese) [高英俊, 罗志荣, 胡项英, 黄创高 2010 金属学报 **46** 1161]
- [5] Zhang X G, Zong Y P, Wu Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 088104 (in Chinese) [张宪刚, 宗亚平, 吴艳 2012 物理学报 **61** 088104]
- [6] Wei C Y, Li S Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 100701 (in Chinese) [魏承炆, 李赛毅 2011 物理学报 **60** 100701]
- [7] Rountree C L, Kalia R K, Lidorikis E, Nakano A, Brutzel L V, Vashishta P 2002 *Annu. Rev. Mater. Res.* **32** 377
- [8] Millet P C, Selvam R D, Saxeua A 2006 *Acta Mater.* **54** 297
- [9] Stefanovic P, Haataja M, Provatas N 2009 *Phys. Rev. E* **80** 046107
- [10] Elder K R, Grant M 2004 *Phys. Rev. E* **70** 51605
- [11] Elder K R, Katakowski M, Haataja M, Grant M 2002 *Phys Rev Lett.* **88** 245701
- [12] 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]
- [13] 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]
- [14] Zhang Q, Wang J C, Zhang Y C, Yang G C 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 088104 (in Chinese) [张琪, 王锦程, 张亚丛, 杨根仓 2011 物理学报 **60** 088104]
- [15] Yang T, Chen Z, Zhang J, Dong W P, Wu L 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 078103
- [16] Yu Y M, Backofen R, Voigt A 2011 *J. Cryst. Growth* **318** 18
- [17] Greenwood M, Provatas N, Rottler J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 045708
- [18] Wu K A, Aaland A, Karma A 2010 *Phys. Rev. E* **81** 061601
- [19] 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]
- [20] Cheng M, Warren J A 2008 *J. Comput. Phys.* **227** 6241
- [21] Lupis C L 1983 *Chemical thermodynamics of materials* (New York: Elsevier Science Press) p195–230
- [22] Shao J L, He A M, Duan S Q, Wang P, Qin C S 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4888 (in Chinese) [邵建立, 何安民, 段素青, 王裴, 秦承森 2010 物理学报 **59** 4888]
- [23] Xu Z, Zhao L C 2004 *Solids state transformation of metal* (Beijing: Science Press) p25–30 (in Chinese) [徐洲, 赵连城 2004 金属固体相变原理 (北京: 科学出版社) 第 25—30 页]

# Phase-field-crystal modeling for two-dimensional transformation from hexagonal to square structure\*

Gao Ying-Jun<sup>†</sup> Luo Zhi-Rong Huang Chuang-Gao Lu Qiang-Hua Lin Kui

(College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

(Received 8 September 2012; revised manuscript received 28 October 2012)

## Abstract

The two-mode phase-field-crystal (PFC) method is used to calculate the phase diagram and to simulate the transformation of hexagonal to square structure in two dimensions. The nucleation, grain growth and dynamic feature of the phase structure transformation show that square phase prefers to be present at the juncture place of the three hexagonal grains, and swallows the hexagonal phase at grain boundary. The square grains grow and push the boundary of hexagonal grain toward the inside of hexagonal grain and then the square grains grow up and extend the area of square phase. The orientations of new square grains due to the structure transformation are nearly randomly distributed, and have no relation to those of hexagonal grains. The dynamic curve of area fraction of square phase shows the typical “S” shape with time increasing. The Avrami index curve shows that there are two stages in the transformation. The Avrami index  $n$  of second stage in simulation is in a range from 2.0 to 3.0, which is in good agreement with the value from the JMAK theory.

**Keywords:** structure transformation, phase-field-crystal, phase diagram, grain orientation

**PACS:** 05.70.Fh, 61.43.Bn, 68.08.De, 81.16.Rf

**DOI:** 10.7498/aps.62.050507

---

\* Project supported by the the National Nature Science Foundation of China (Grant Nos. 51161003, 50661001), the Nature Science Foundation of Guangxi Province (Grant No. 2012GXNSFDA053001), and the Nature Science Foundation of Guangxi University (Grant No. XJZ110611).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: gaoyj@gxu.edu.cn