

两相法和单相法在集团变分法中的应用*

马 钢 夏源明

(中国科学技术大学力学和机械工程系, 合肥 230027)

摘 要 本文提出了用于集团变分法中计算相平衡的两相法和计算失稳点的单相法。对于一级相变, 两相法要求一种结构的对称群包含另一种结构的对称群, 这样可以得到精度很高的相变点。一级相变的相变点和失稳点不同, 在温度-化学势图和温度-组分图中, 单相法得到的失稳点都滞后于两相法得到的相变点; 随着变化步长的减小可以得到精确的失稳点。对于二级相变, 相变点和失稳点相同, 两种方法都可以得到相变点和失稳点。虽然在化学势变化步长很小时难以用单相法确切判断二级相变的失稳点, 但在变化步长不是很小时, 单相法已经可以给出足够精确的相变点。

关键词 集团变分法, 两相法, 单相法, 相平衡

中图分类号 O176

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)011-1147-06

APPLICATION OF TWO-PHASE AND ONE-PHASE CALCULATION IN THE CLUSTER VARIATION METHOD

MA Gang, XIA Yuanming

Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027

Correspondent: MA Gang, lecturer, Tel: (0551)3601236, E-mail: magang@ustc.edu.cn

Manuscript received 2001-02-05, in revised form 2001-08-06

ABSTRACT The two-phase method used in phase transformation point calculation, and the one-phase method used in spinodal calculation, are proposed for the cluster variation method calculation. For the first order transformation, the two-phase calculation needs that the symmetry group of one phase should contain that of the other phase, the transition point and the spinodal point are different, and the spinodal point obtained by the one-phase method appears later than the transition point obtained by the two-phase method in either temperature-chemical potential curve or temperature-constituent curve; and the accurate spinodal point can be obtained with small dimensionless chemical potential changing step. For the second order phase transformation, the transition point and the spinodal point are the same, and both can be obtained by either the two- or one-phase method. The spinodal point of good accuracy can be obtained with not so small dimensionless chemical potential changing step for the second order phase transformation.

KEY WORDS cluster variation method, two-phase method, one-phase method, phase equilibrium

集团变分法^[1]被大量地应用于合金相图^[2-7]、合金组态动力学^[8,9]、晶格空位特性^[10]和反相畴界面^[11]的分析。这些分析往往都要涉及到相平衡的计算。

计算一级相变的方法通常是从两相各自的稳定区域开始, 通过改变化学势使两侧计算点分别向相变点前进, 从而得到两条相交的巨势-化学势曲线; 对它们进行拟合, 认为两条拟合曲线的交点就是相变点^[7]。可以称这种方法为交点法, 但它的精度受到拟合曲线精度的影响。

对于二级相变, 通常的分析方法是通过计算 Hessian 行列式得到相平衡结果^[7]。计算中要进行偏微分和矩阵

求逆等运算, 较为复杂。

本文提出较为简单的两相法和单相法, 用于相平衡的分析。

1 相结构分析

当所考虑的 bcc 有序结构为 D0₃ 和 B2 结构时, 空间点阵可以分为四组亚点阵, 如图 1 所示。定义 P_aⁱ 为第 i 种原子 (i = 1, ..., n, n 为合金中的原子种类数) 在第 a 亚点阵 (a=1, 2, 3 or 4) 中的原子百分比^[12]。根据原子在亚点阵上的分布, 可以分析相应原子组态是哪一种结构。定义不同亚点阵之间的分布差为

$$d_{ab} = \sum_i |P_a^i - P_b^i| \quad (1)$$

* 收到初稿日期: 2001-02-05, 收到修改稿日期: 2001-08-06

作者简介: 马 钢, 男, 1970 年生, 讲师, 博士

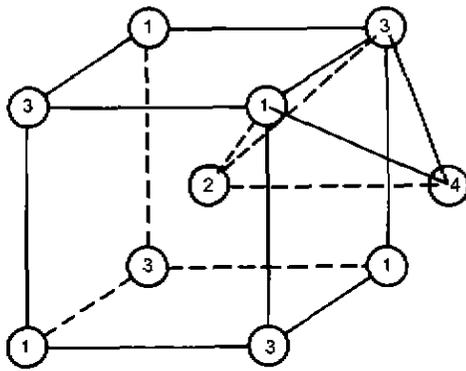


图1 bcc 结构中的亚点阵
Fig.1 Sub-lattices of bcc structure

其中 i 对应于合金中的原子种类. 确定合金结构的方法为

$$\begin{cases} D0_3 & (d_{13} = 0, d_{24} \neq 0) \\ B2 & (d_{13} = 0, d_{24} = 0, d_{12} \neq 0) \\ A2 & (A_{12} = d_{13} = d_{14} = 0) \end{cases} \quad (2)$$

在计算机中进行处理时, 式 (2) 中前两式变化为

$$\begin{cases} D0_3 & (d_{13} = 0, d_{24} > \delta) \\ B2 & (d_{13} = 0, d_{24} = 0, d_{12} > \delta) \end{cases} \quad (3)$$

其中 δ 是事先给定的小量.

本文在分析中将采用无量纲量. 进行无量纲化所采用的基准是合金中第 1 种原子和第 2 种原子之间第一阶原子交换能^[12], 即 $\hat{e}_{12}^{(1)}$, 无量纲巨势、温度和无量纲化学势分别定义如下

$$\hat{g} = \frac{G}{N\hat{e}_{12}^{(1)}}, \quad \hat{T} = \frac{kT}{\hat{e}_{12}^{(1)}}, \quad \hat{\mu}_i = \frac{\mu_i}{\hat{e}_{12}^{(1)}} \quad (4)$$

其中 N 为合金中的原子总数.

本文所分析合金的基本结构为 bcc 结构. 对于基本结构为 fcc 结构的合金, 可以采用与本文相同的方法来分析相平衡. 只是巨势函数的表达式要作相应的变化, 得到的用于集团变分法的自然迭代法迭代方程的形式也发生变化.

2 两相法和单相法

2.1 两相法

设 α 相和 β 相之间的相变是一级的, 而且 β 相结构的对称性高于 α 相, 用群的概念描述, 就是 α 相结构的对称群是 β 相结构的对称群的真子集. 相变点附近的巨势 - 化学势曲线如图 2 所示, 图中曲线是用直线近似表达的. 其特点是, 高对称相 (β 相) 的巨势 - 化学势曲线, 可以延伸, 并在低对称相 (α 相) 稳定区域的较大范围内存在 (如图中 D_0D 部分, 图中 C, D 两点重合, 且

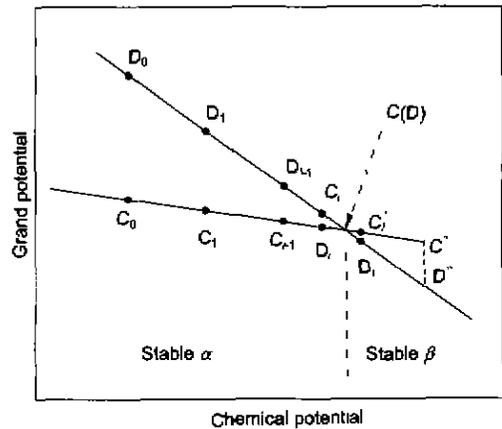


图2 一级相变的巨势 - 化学势图

Fig.2 Grand potential-chemical potential curve of the first order phase transformation

都表示两条曲线的交点), 在这个区域 α 相是稳定相, β 相是亚稳相 (α 相的巨势值小于 β 相的巨势值); 低对称相 (α 相) 的巨势 - 化学势曲线, 也可以延伸至高对称相 (β 相) 的稳定区内, 但只在较小范围内稳定存在 (如 CC'' 段), 过了 C'' 点, 就只有 β 相存在.

相平衡的两相法计算是从低对称相 (α 相) 的稳定区域开始, 同时分析两种相的结构, 改变化学势 (AB 二元合金中, 可以选择 A 原子的无量纲化学势 $\hat{\mu}_A$) 的值, 逐步向相变点逼近.

用两相法进行计算, 首先应该找出合理的化学势初始值. 设两相与该初始值相对应的点分别为 C_0 和 D_0 (图 2), C_0 和 D_0 点除了须对应于 α 相和 β 相结构外, 还应满足 $\hat{g}_\alpha(C_0) < \hat{g}_\beta(D_0)$ 的条件. 化学势的合理初始值可以利用后面介绍的单相法, 通过多次试算得到. 有了初始值, 便进入迭代过程. 在前一步计算的基础上, 将化学势增加一个步长 $\Delta\hat{\mu}$; 利用新的化学势计算两相的无量纲巨势 \hat{g}_α 和 \hat{g}_β ; 判断两个结果是否对应于 α 相和 β 相结构, 以及是否满足 $\hat{g}_\alpha < \hat{g}_\beta$. 如果至少有一个条件不能满足 (如图 2 中的 C'_i 和 D'_i 点), 化学势减去步长, 仍退回到上一步的结果 (C_{i+1} 和 D_{i+1} 点), 以原来步长的一半作为新的步长, 重新进行迭代过程, 寻求满足条件的解 (C_i 和 D_i 点). 如果两个条件都满足, 判断化学势步长 $\Delta\hat{\mu}$ 是否小于预先设定的一个小量 $\delta_{\hat{\mu}}$; 如果满足, 迭代过程结束; 如果不满足, 迭代过程继续进行. 迭代过程结束时, 将得到相变点, 即图中的 $C(D)$ 点. 由于这种方法是同时对两相同时进行计算, 所以称为两相法 (two-phase method). 图 3 是两相法的计算流程图.

由于两相法在迭代过程中采用了折减步长的办法, 当用来分析一级相变时, 得到的结果可以充分接近相变点,

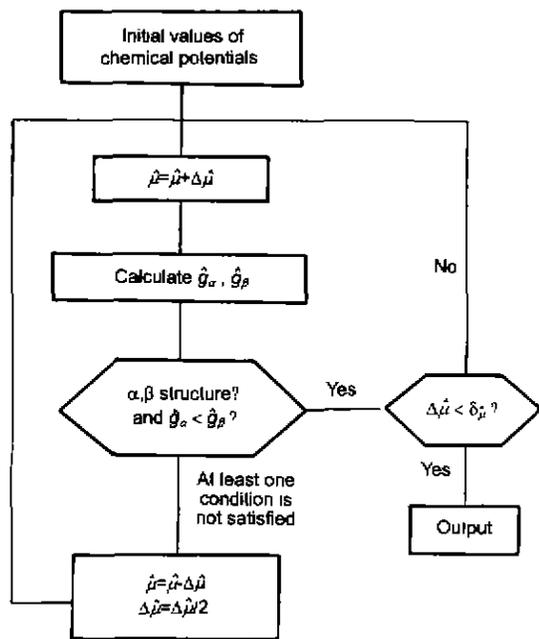


图 3 两相法计算流程图
Fig.3 Flow chart of two phase method

使计算结果具有很高的精度，从而不存在交点法中计算结果受拟合曲线精度影响的缺点。

如果 α 和 β 两相结构的对称性互不包含 (如 B2 和 B32 相), 即 α 和 β 相结构的对称群互不为对方的子集, 它们的巨势 - 化学势曲线也都能伸入对方稳定区域, 但都只能在较小范围内稳定存在。对于这种情况, 因为不易找到适于两相法的化学势初始值, 不宜使用两相法。

当相变为二级相变时, 如果低对称 α 相对称群为高对称 β 相对称群的真子集, 其巨势 - 化学势曲线如图 4 所示 (图中的 C, D, C' 和 D' 四点分别与图 2 中的各点相对应, 在这里四点合为一点)。前面介绍的两相法也适用于这样的相变。

针对不同的相变, 式 (3) 中的小量 δ 的数值也不相

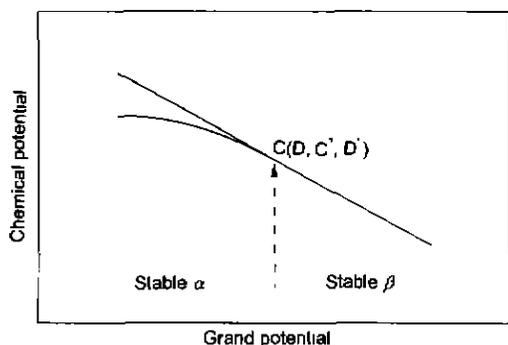


图 4 二级相变的巨势 - 化学势图

Fig.4 Grand potential-chemical potential curve of the second order phase transformation

同。对于一级相变, δ 一般取为 10^{-5} , 由于 δ 可以取值很小, 相平衡计算结果往往很精确; 对于二级相变, δ 一般取为 $10^{-3} - 10^{-2}$ 。

2.2 单相法

分析相结构变化时, 可以只考虑低对称相 (α 相)。如图 2, 从 C_0 点开始, 不断改变化学势, 向高对称相 (β 相) 的稳定区前进, 得到的迭代步数 - 化学势曲线如图 5 中实线所示, 图中的虚线箭头表示计算进行的方向。迭代步数 - 化学势曲线在某处出现了尖峰, 它与图 2 或图 4 中的 C' (D') 点相对应, 而 C' 点是 α 相的平衡失稳点。在化学势变化过程中, 由于在这一点处, 相结构从前一种结构 (β 结构) 转变为后一种结构 (α 结构), 与当前化学势相对应的迭代步数会显著增加, 从而在迭代步数 - 化学势曲线中出现了尖峰。将这种计算失稳点的方法称为单相法。单相法对相结构的要求没有两相法那么严格。

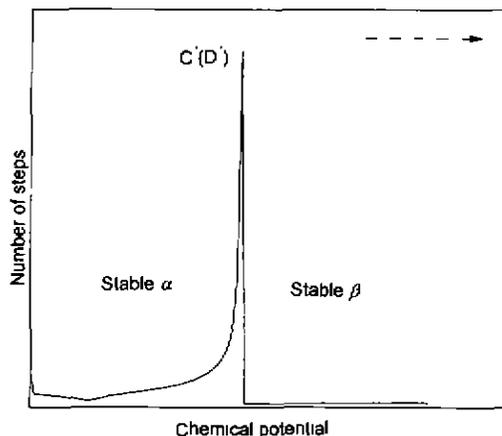


图 5 单向法中迭代步数随化学势的变化

Fig.5 Variations of iteration steps with respect to chemical potential in single-phase calculation

对于一级相变, 失稳点 (C' 或 D') 的化学势与相变点 (C 或 D) 的化学势不同, 图 5 中的尖峰并不对应于相变点; 随着无量纲化学势变化步长的减小, 峰值变得更加锐利, 从而可以得到很精确的相变失稳点。对于二级相变, 失稳点与相变点相同, 图 5 中的尖峰对应于相变点, 因此用单相法可以同时得到失稳点和相变点; 如果无量纲化学势变化步长太小, 迭代步数 - 化学势曲线的尖峰将变得平缓, 甚至消失; 但在变化步长不是很小时, 单相法已经可以给出足够精确的相变点。

尽管单相法对一级相变不能给出正确的相变点, 但相变点与失稳点的位置相差不大。实际上, 在本文的分析中, 为了用两相法得到准确的相变点, 通常采用单相法进行试算, 从而得到两相法所需的初始值。在温度 - 化学势图中, 二级相变线的某些部分斜率较小, 即很小的温度变化将引起化学势较大变化, 同时也导致组分的较大变化。在

这样的区域，两相法很难给出准确的相变点，但可以利用单相法进行分析，在这种情况下，单相法中的变量不是化学势，而是温度。

3 算例

为了获得二元相图，即温度-组分相图，应针对每一个温度，依据两相法，确定相变点的化学势，再得到对应的组分值。在这一过程中，针对每一个温度值，首先应给出化学势的初始值。设 $\Delta\hat{\mu}$ 为两相法中的化学势变化步长，增加一个变化步长 $\Delta\hat{\mu}'$ ，令两个步长异号，即

$$\Delta\hat{\mu}\Delta\hat{\mu}' < 0 \tag{5}$$

$\Delta\hat{\mu}'$ 的作用是，在新的温度下，使化学势的值沿着与两相

法中相反的方向变化，即“后退”一步或几步，满足相结构及巨势 $\hat{g}_\alpha < \hat{g}_\beta$ 的要求，这时的化学势即作为当前温度的初始值。对于斜率变化较大的二级相变线，宜采用两相法和单相法相结合的方法进行计算，即对于斜率较大的部分，采用两相法；对于斜率较小的部分，采用单相法。下面给出的几个算例都是针对基本结构为 bcc 结构二元合金的。

(1) 考察两相法和单相法在相平衡计算中的异同。图 6 为一级相变的计算结果。计算的条件为前两阶原子交换能比值 $\hat{\epsilon}_{12}^{(2)}/\hat{\epsilon}_{12}^{(1)}=0.5$ ，单相法计算中使用的化学势变化步长为 $\Delta\hat{\mu}=0.0001$ 。两种结果存在差别，但差别不大，用单相法的结果可以定性描述相变曲线的变化趋势。用

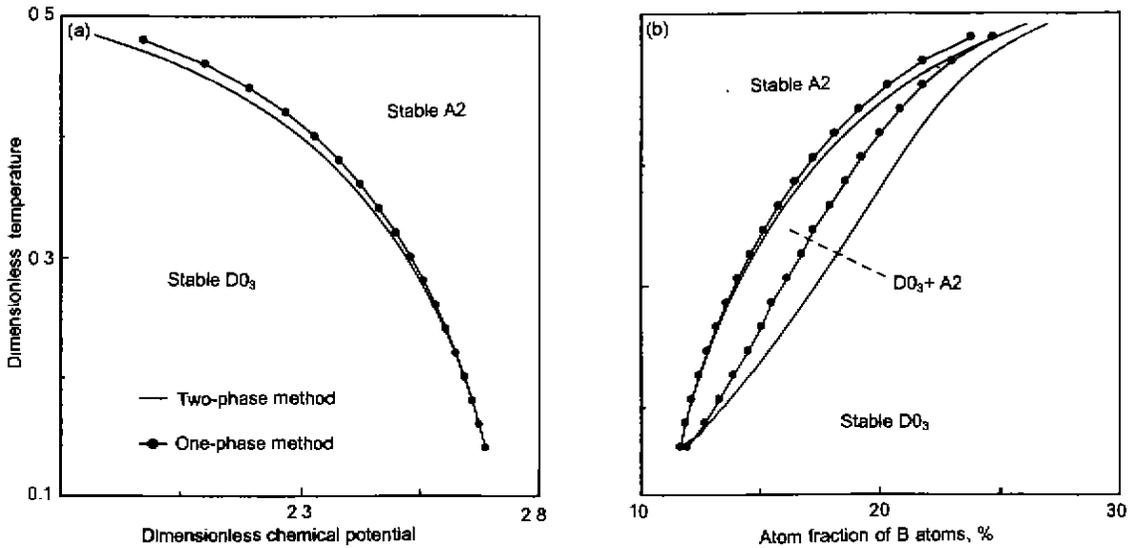


图 6 一级相变的计算结果

Fig.6 Calculational results of the first order phase transformation

(a) Temperature-chemical potential curve (b) Temperature-constituent curve

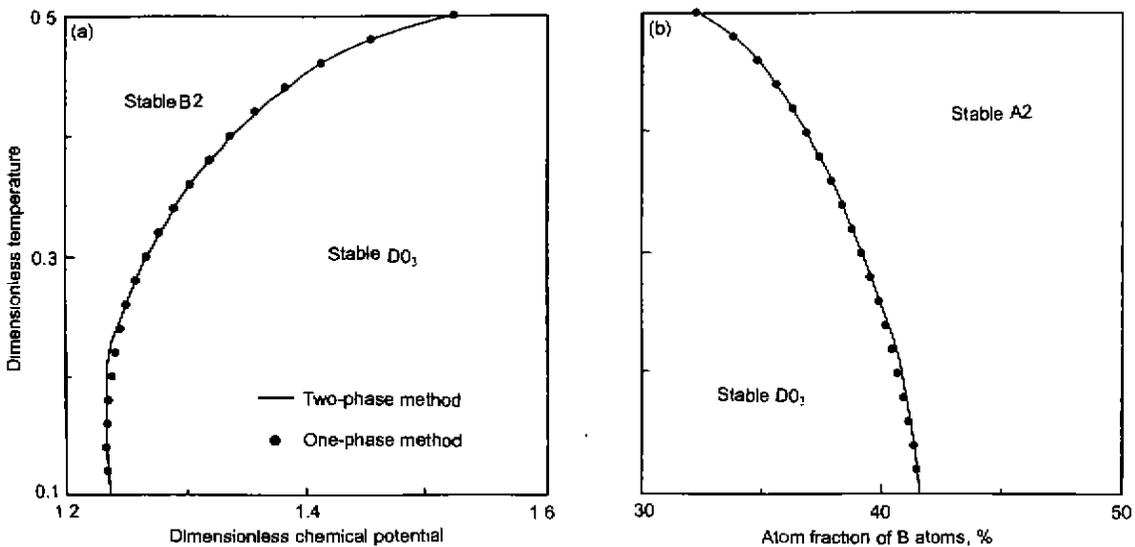


图 7 二级相变的计算结果

Fig.7 Calculational results of the second order phase transformation

(a) temperature-chemical potential curve (b) temperature-constituent curve

单相法进行计算,都是从低对称相稳定区域开始,终止于高对称相稳定区域,在这个算例中,是从 DO_3 相开始向 A_2 相进行.从计算结果可以看出,无论是温度-化学势图,还是温度-组分图,单相法得到的失稳点都滞后于两相法得到的相变点.图 7 为二级相变的计算结果,计算的条件与图 6 相同.单相法使用的化学势变化步长为 $\Delta\mu=0.001$.从图中可以看到,两种方法得到的结果符合很好,即说明二级相变的相变点与失稳点相同.

(2) 根据前述二元相图的计算方法,这里给出 Fe-Al 和 Fe-Co 相图的计算结果.本文的计算结果用实线表示,虚线为实验结果.

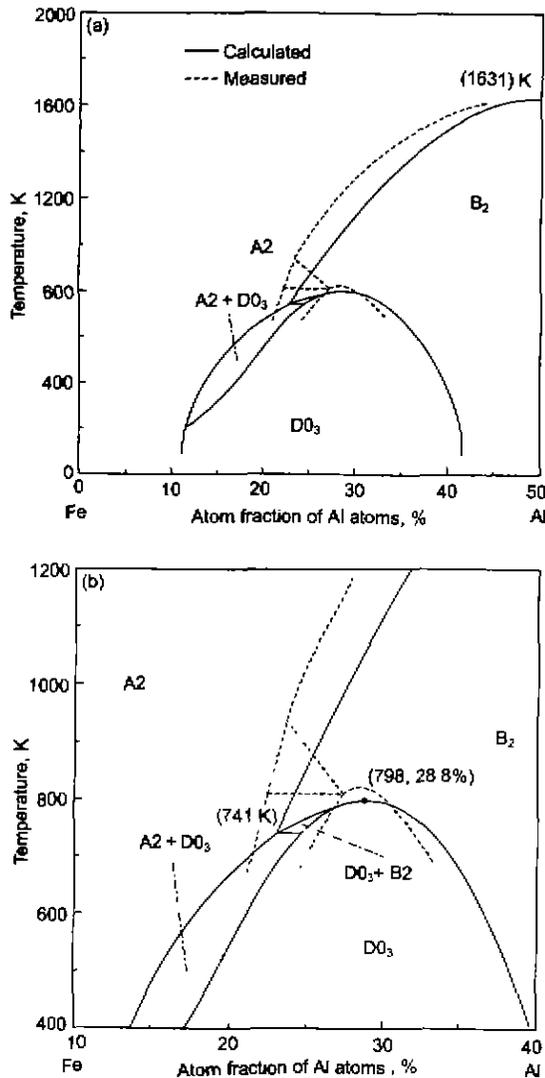


图 8 Fe-Al 二元合金相图

Fig.8 Fe-Al binary phase diagram ((b) being local magnification of (a))

Fe-Al 二元相图的计算和实验结果如图 8 所示. Fe-Al 合金前两阶原子间交换能的值为 $\hat{e}_{FeAl}^{(1)}=0.145$ eV, $\hat{e}_{FeAl}^{(2)}/\hat{e}_{FeAl}^{(1)}=0.44$ ^[13]. 图中标出了几个特殊点的温度

值.值得注意的是,与 $DO_3 \rightarrow B_2$ 相变的最高相变温度点对应的合金成分为 Fe-28.8Al(原子分数, %),并不是处在 Fe-25Al 的化学计量比位置.从图中可以看出,计算与实验结果^[14]符合得很好,当然也存在着差别.这些差别主要不是由磁相互作用引起的,因为实验显示,磁有序化转变曲线(Curie 温度线)位于三相点以下,只有在接近和低于磁有序化转变的温度区域,相图才会受到较大影响.相图中的主要差别表现在:(1)计算结果显示, $B_2 \rightarrow A_2$ 相变是二级的,而实验表明还存在着两相区, Bichara 等^[15]认为这与第四阶近邻之间的相分离趋势有关;(2)计算结果显示, $DO_3 \rightarrow B_2$ 相变存在二级和一级相变两个部分,而实验表明只存在 $DO_3 \rightarrow B_2$ 二级相变.造成上述差别的原因还有待进一步探讨.

Fe-Co 二元相图的计算和实验结果如图 9 所示. Fe-Co 合金前两阶原子间交换能的数值为 $\hat{e}_{FeCo}^{(1)}=0.043$ eV, $\hat{e}_{FeAl}^{(2)}/\hat{e}_{FeCo}^{(1)}=0$ ^[3]. 二元相图的计算结果如图 9 中的实线所示,与 Colinet 等人^[16]的分析结果相同,但与实验结果^[17]相差很大.实验结果显示, Fe-Co 合金的 Curie 温度线高于图中所示的实线,在本文的分析中,巨势函数只包含了化学相互作用,而未记入磁相互作用,这使在不计磁相互作用情况下的计算结果与实验结果存在很大差别. Colinet 等^[16]在巨势函数中引入磁相互作用部分,通过计算 Hessian 行列式,得到 $B_2 \rightarrow A_2$ 相变线,考虑磁相互作用的计算结果如图中点划线所示.

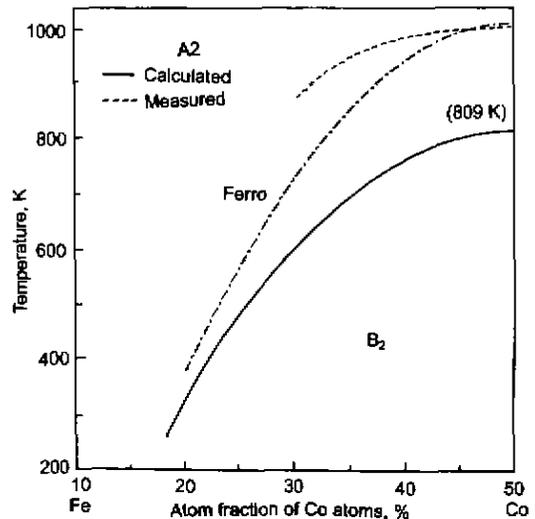


图 9 Fe-Co 二元合金相图

Fig.9 Fe-Co binary phase diagram (calculated curve no considering magnetic interaction)

4 结论

(1) 本文的两相法可用于集团变分法中相平衡的计

算,对于一级相变,要求一种结构的对称群包含另一种结构的对称群.单相法可用于相变失稳点的计算.它对相结构的要求没有两相法那么严格.

(2)对于一级相变,相变点和失稳点不同,单相法得到的失稳点滞后于两相法得到的相变点.随着变化步长的减小,用单相法可以得到精确的失稳点.当两相结构的对称性互不包含时,不宜使用两相法.

(3)对于二级相变,相变点和失稳点相同,两种方法都可以得到相变点和失稳点.对于温度-化学势图中斜率较小的二级相变线,两相法难以给出相变点,但单相法可以给出合理的相变点;因此对于斜率变化较大的二级相变线,可以采用两相法和单相法相结合的方法得到.在变化步长不是很小时,单相法计算结果已经足够精确.

(4)Fe-Al相图的计算结果与实验结果符合得较好.这主要是由于Curie温度线低于三相点;存在的差别主要表现在,实验得到的相图中存在着明显的B2+A2两相共存区. Fe-Co合金的Curie温度线处于较高的温度范围,而在本文的分析中,巨势函数没有记入磁相互作用部分,导致计算结果与实验结果相差较大.

参考文献

- [1] Kikuchi R. *Phys Rev*, 1951; 81: 988
- [2] Van Baal C M. *Physica*, 1973; 64: 571
- [3] Inden G. *Z Metallkde*, 1977; 68: 529
- [4] Golosov N S, Tolstik A M. *J Phys Chem Solids*, 1975; 36: 903
- [5] Sanchez J M, De Fontaine D. *Phys Rev*, 1982; B25: 1759
- [6] Mohri T, Sanchze J M, De Fontaine D. *Acta Metall*, 1985; 33: 1171
- [7] Colinet C, Inden G, Kikuchi R. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 1109
- [8] Mohri T, Nakahara T, Takizawa S, Suzuki T. *J Alloys Compo*, 1995; 220: 1
- [9] Mohri T, Ichikawa Y, Suzuki T. *J Alloys Compounds*, 1997; 247: 98
- [10] Shinoda T, Hosoda H, Mishima Y. *Mater Sci Eng*, 1995; A192/193: 930
- [11] Schön C G, Kikuchi R. *Z Metallkde*, 1998; 89: 868
- [12] Ma G, Xia Y M. *Acta Metall Sin*, 2001; 37: 795
(马 钢, 夏源明. 金属学报. 2001; 37: 795)
- [13] Inden G. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1983; 19: 175
- [14] Inden G, Pepperhoff W. *Z Metallkde*, 1990; 81: 770
- [15] Bichara C, Inden G. *Scripta Metall*, 1991; 25: 2607
- [16] Inden G, Pitsch W, In: Cahn R W, Haasen P. (Volume Editor), Kramer E J eds, *Materials Science and Technology*, Vol 5. Phase Transformation in Materials, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany), VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991
- [17] Oyedele J A, Collins T M. *Phys Rev*, 1977; B16: 3208