



钨对称倾斜晶界的分子动力学计算模拟

梁超平, 王文琦, 唐 赛, 刘文胜, 马运柱

(中南大学 轻质高强结构材料国家级重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 本文通过分析对称倾斜晶界的结构特点, 建立了一套基于倒易空间阵点的对称倾斜晶界构建方法, 并通过基于嵌入原子势分子动力学模拟研究了体心立方钨不同旋转轴和倾斜角的对称倾斜晶界结构、界面能和分离功。结果表明: 在倾斜角或其对应的余角较小的情况下($<20^\circ$), 随着倾斜角的增大, 晶界能增加, 说明小角度晶界具有较低的晶界能; 而倾斜角较大时, 晶界能出现了局域极小值, 对应着特殊的大角度对称倾斜晶界, 通过界面原子结构确定了其重位点阵参数; 不同旋转轴下的对称倾斜晶界的晶界能都不相同, 如以[110]和[111]为旋转轴时, 体心立方 $\Sigma 3(112)$ 孪晶界具有最低的晶界能。分离功的结果表明, 以[100]为旋转轴的特殊大角度对称倾斜晶界易于断裂, 而以[110]和[111]旋转轴的孪晶界 $\Sigma 3(112)$ 及偏离其一定角度的大角度晶界具有高的分离功, 在钨及钨合金的界面结合和断裂强度上起主要作用。

关键词: 分子动力学模拟; 对称倾斜晶界; 钨; 晶界能; 表面能; 分离功

文章编号: 1004-0609(2021)-07-1757-10

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

引文格式: 梁超平, 王文琦, 唐 赛, 等. 钨对称倾斜晶界的分子动力学计算模拟[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(7): 1757–1766. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36704

LIANG Chao-ping, WANG Wen-qi, TANG Sai, et al. Molecular dynamics simulation of symmetrical tilt grain boundary of body-centered cubic tungsten[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(7): 1757–1766. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36704

钨及钨合金通常使用粉末冶金方法制备, 粉末颗粒在烧结后形成致密的块体材料, 颗粒间形成具有冶金结合的晶界。由于钨的高熔点、高层错能和低位错密度, 晶界成为钨材料中主要的缺陷形式, 在钨及钨合金的加工、变形和服役中起着重要作用。

由于钨晶界在钨及钨合金力学性能中的重要作用, 已经有一些学者开展了钨晶界的实验研究^[1-3]。如 LIU 等^[4]采用透射电子显微镜方法对平均厚度为 100 nm 的钨薄膜晶界分布(GBCD)进行了研究, 发现晶界分布与晶界能相关。而 WATANABE 等^[5-6]通过对晶界的设计和控制, 有效地提高材料的综合性能。如在多晶中提高短周期(低 Σ 指数)晶界比例, 可以提高晶间的断裂强度, 还能显著地提

高晶间抗腐蚀性、蠕变强度、超塑性等。近年来, 晶界工程^[7](Grain boundary engineering, GBE) 在金属结构材料中受到越来越多的关注, 通过晶界设计在传统铝和铜合金中突破了传统性能极限^[8-10]。然而, 由于钨的高熔点, 通过实验比如平衡或非平衡凝固以及变形来获得不同晶界结构十分困难。因此, 如何准确地评估和预测钨的晶界结构和性能成为研究及改进钨及钨合金材料的关键。

随着材料计算方法和手段的不断发展和完善, 计算模拟成为研究晶界结构及性能的重要手段。第一性原理^[11-14]和分子动力学模拟^[15-16]被广泛用于晶界结构、晶界扩散、晶界滑移、界面弛豫等的研究。如 TSCHOPP 等^[17]通过原子模拟的方法研究了 Cu 和 Al 以 $\langle 110 \rangle$ 为旋转轴的对称和非对称倾斜晶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51931012, 51801236)

收稿日期: 2021-02-25; **修订日期:** 2021-05-10

通信作者: 刘文胜, 教授, 博士; 电话: 0731-88877998; E-mail: liuwensheng@csu.edu.cn

马运柱, 教授, 博士; 电话: 0731-88877825; E-mail: zhuzipm@csu.edu.cn

界的结构和能量,找出了其中的稳定晶界结构。RATANAPHAN 等^[18]通过基于嵌入原子势的分子动力学模拟研究了 80 种不同错配度的 408 个纳米尺度钨的晶界能量,结果表明晶界的能量和晶界的数量呈负相关。而 SCHEIBER 等^[19]等通过第一性原理和基于改进型嵌入原子势(2NN-MEAM)的分子动力学模拟计算了 W、Mo、Fe 三种体心立方金属的晶界结构,发现计算结果与实验值一致,且通过分离功解释了 W 和 Mo 更倾向于晶间断裂的原因。然而,现有工作均是针对某一旋转轴或者某一周期下的对称和非对称倾斜晶界,尚缺少针对钨及钨合金晶界结构和性能较为系统的研究。

因此,本文首先通过分析对称倾斜晶界的结构特点,利用立方结构倒易空间与正空间的对称关系,建立了一套基于倒易空间点阵的立方晶体对称倾斜晶界构建规则。在此基础上,构建出了以体心立方钨[100]、[110]和[111]晶向为旋转轴的对称倾斜晶界模型。通过基于嵌入原子势的分子动力学模拟计算体心立方钨晶界能、稳定结构以及对应的表面能和分离功。本文针对体心立方钨晶界的研究不仅能为钨及钨合金的设计制备提供基础指导,同时建立的倒易点阵对称倾斜晶界模型也能广泛用于其他立方晶系材料的晶界研究,极大促进晶界工程在金属材料的研究和应用。

1 模拟方法

1.1 晶界模型

通常一个晶界可以用双晶模型来表示,即晶界上下两个晶粒具有不同的取向。一般双晶的晶界具有 5 个独立的旋转自由度,其中 3 个自由度是参考晶粒(基体晶粒)的 3 个旋转轴,表示晶粒的取向;另外 2 个自由度是以晶界为边界相对参考晶粒的两个旋转轴。对称倾斜晶界作为一类特殊的晶界,两个晶粒以晶界为界呈镜面对称,只需要 4 个自由度即可描述,即双晶中固定的旋转轴,其中一个晶粒的取向。因此,只要知道对称倾斜晶界的旋转轴和其中一个晶粒取向就可以构建出相应的对称倾斜晶界。图 1 所示为以[100]晶向为旋转轴,(0 $\bar{1}2$)面为晶界的 $\Sigma 5(0\bar{1}2)[100]$ 对称倾斜晶界模型。

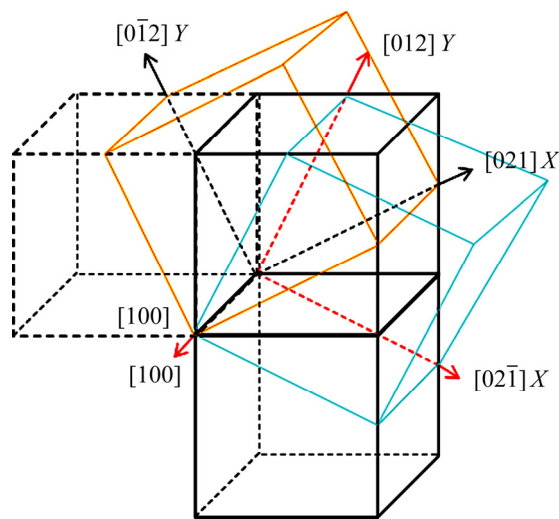


图 1 $\Sigma 5(0\bar{1}2)[100]$ 对称倾斜晶界的 3D 双晶模型示意图
Fig. 1 Schematic diagram of 3D bicrystal model of $\Sigma 5(0\bar{1}2)[100]$ symmetrical tilt grain boundary

从对称倾斜晶界的原理可知,以某一旋转轴构建的晶界,本质上是从小以旋转轴为晶带轴的晶面中选择出满足对称关系的晶面。根据晶带轴定义^[20],晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带中任一晶面 (hkl) 间满足下列关系:

$$uh+vk+wl=0 \quad (1)$$

然而,同一晶带轴的晶面不可计数,如何选择不同倾斜角度的对称倾斜晶界变得十分繁琐。

实际上,对于立方晶系而言,倒易空间具有与正空间一样的对称性,而且倒易空间中的阵点与实空间中的晶面一一对应。因此,可以将晶带轴表述为实空间和倒易空间的关系方程:

$$(ua+vb+wc)(ha^*+kb^*+lc^*)=0 \quad (2)$$

这样可以根据立方对称,在倒易空间中选取最小对称区间,在对称区间内从两端往中间构建不同倾斜角度的对称倾斜晶界。图 2 所示为满足式(2)的[100]晶向对应的最小对称倒易空间点阵。由于[100]晶向是立方晶系的 4 次旋转对称轴,因此最小对称区间的角度为 90°,同理,2 次旋转对称轴和 3 次旋转对称轴的[110]和[111]晶向的最小角度区间分别为 180°和 120°。但由于体心立方[111]晶向 3 次轴垂直面为镜面对称,故其角度区间可进一步缩小为 60°。

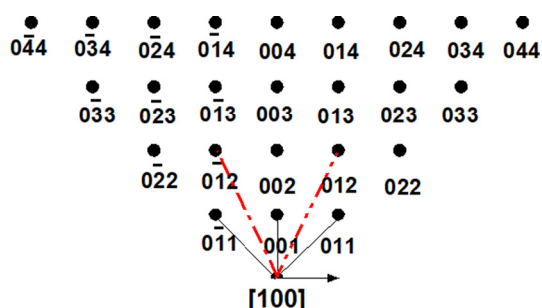


图 2 [100]旋转轴最小对称倒易点阵区间

Fig. 2 Reduced symmetric reciprocal lattice part of [100] tilt axis

根据倒易空间点阵图确定好不同倾斜角度所对应的晶界面和面两端的晶粒法向后, 需要根据坐标右手螺旋原理确定垂直于旋转轴和晶界法向的矢量, 也即图 1 中的 X 方向。根据立体几何和线性代数中垂直两直线的直线方程可知, 立方晶系中 X 方向可以表述为旋转轴 $[uvw]$ 和晶界法向 $[hkl]$ 的方程:

$$\begin{vmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ u & v & w \\ h & k & l \end{vmatrix} = 0 \quad (3)$$

方程的最小整数解即为 X 方向矢量 (x_1, x_2, x_3) 。根据 3 个轴建立的双晶模型需要在一定长度内

截断, 以构建能够用于计算的点阵模型, 为了尽可能接近实际尺寸, 需要在 3 个方向上添加周期性边界条件。为了不在晶界垂直方向上由于周期性边界条件产生一个新的晶界, 需要对晶界模型的 X 、 Y 、 Z 长度做出限制, 使其满足以下方程:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{N_y \times Y_{\text{size}}}{N_x \times X_{\text{size}}} \quad (4)$$

由于 Y 轴(晶界法向)和 X 轴(晶界面)的正切值与倾斜角一致, 所以周期性边界条件产生的新界面问题就可以避免, 而根据周期性边界条件所产生的晶界与所设计的对称倾斜晶界完全一样。

根据前文所建立的对称倾斜晶界构建方法, 本文构建了以 $[100]$ 为旋转轴的 20 组对称倾斜晶界, $[110]$ 为旋转轴的 28 组对称倾斜晶界和 $[111]$ 为旋转轴的 22 组对称倾斜晶界。表 1~3 分别列出了 $[100]$ 、 $[110]$ 和 $[111]$ 为旋转轴的几种常见对称倾斜晶界的模型参数, 其中 N_x 、 N_y 、 N_z 代表模型中沿着 x 、 y 、 z 轴方向单胞的个数, L_x 、 L_y 、 L_z 代表各轴向的长度, 单位为 $\text{\AA}$, 以及模型中所包含的原子个数。

1.2 模拟方法

本文中所有的原子模拟计算过程都是在 LAMMPS^[20](大分子/原子并行模拟器)软件下计算的, 计算中所用到的金属钨的原子间相互作用势函

表 1 以 $[100]$ 为旋转轴的典型晶界参数Table 1 Model parameters of typical symmetric tilt grain boundary along $[100]$ tilt axis

Misorientation angle/(°)	Parameter for CSL	Model volume ($N_x \times N_y \times N_z$)	Model size ($L_x \times L_y \times L_z$)/ $\text{\AA}^3$	Number of atoms
22.62	$\Sigma 13(0\bar{1}5)[100]$	$10 \times 4 \times 1$	$161.383 \times 64.554 \times 3.165$	2000
53.13	$\Sigma 5(0\bar{1}2)[100]$	$20 \times 20 \times 1$	$141.543 \times 141.543 \times 3.165$	4000
36.87	$\Sigma 5(0\bar{1}3)[100]$	$30 \times 20 \times 1$	$300.258 \times 200.172 \times 3.165$	11880

表 2 以 $[110]$ 为旋转轴的典型晶界参数Table 2 Model parameters of typical symmetric tilt grain boundary along $[110]$ tilt axis

Misorientation angles/(°)	Parameters for CSL	Model volume ($N_x \times N_y \times N_z$)	Model size ($L_x \times L_y \times L_z$)/ $\text{\AA}^3$	Number of atoms
38.64	$\Sigma 9(\bar{1}14)[110]$	$20 \times 10 \times 1$	$189.9 \times 134.279 \times 4.476$	7040
70.53	$\Sigma 3(\bar{1}12)[110]$	$20 \times 20 \times 1$	$109.639 \times 155.052 \times 4.476$	4800
109.47	$\Sigma 3(\bar{1}11)[110]$	$10 \times 40 \times 1$	$77.526 \times 219.278 \times 4.476$	4740
129.52	$\Sigma 11(\bar{3}32)[110]$	$10 \times 30 \times 1$	$104.971 \times 445.355 \times 4.476$	13160

表3 以[111]为旋转轴的典型晶界参数

Table 3 Model parameters of typical symmetric tilt grain boundary along [111] tilt axis

Misorientation angles (°)	Parameters for CSL	Model volume ($N_x \times N_y \times N_z$)	Model size ($L_x \times L_y \times L_z$)/Å ³	Number of atoms
27.8	$\Sigma 13(341)[111]$	$20 \times 18 \times 1$	$559.050 \times 290.490 \times 5.482$	55680
60	$\Sigma 3(1\bar{2}1)[111]$	$30 \times 20 \times 1$	$134.279 \times 155.052 \times 5.482$	7080
92.2	$\Sigma 13(143)[111]$	$5 \times 18 \times 1$	$559.050 \times 290.490 \times 5.482$	55680

数采用的是 MI 等^[21]拟合的嵌入原子势(Embedded atom method, EAM), 该势函数能够比较准确的拟合出材料的力学性质, 如弹性常数和弹性模量, 以及一些热力学性质, 例如热膨胀系数、比热容等, 还能有效地计算材料的表面能、空位能以及层错能等。所构建的晶界模型在三个方向上均使用周期性边界条件来避免由于尺寸局限产生新的表面。

构建的模型首先采用共轭梯度算法^[22](Conjugate gradient algorithm, CG)对晶界模型进行弛豫, 得到在此倾斜角下的最稳定晶界。弛豫获得稳定晶界结构采用 OVITO 进行观察和分析。界面处的原子结构采用 OVITO 软件中自带的公共近邻分析方法(Common neighbor analysis, CNA)进行表征。

2 结果与分析

2.1 晶界稳定性

晶界的结构稳定性可以通过晶界能来确定, 晶界能(E_{GB})定义为晶界总能与钨原子结合能的差^[23], 如式(5)所示:

$$E_{GB} = \frac{E_{tot} - N \times E_{coh}}{2A_{GB}} \quad (5)$$

式中: E_{tot} 晶界模型的总能量; E_{coh} 为钨原子结合能; N 为总原子数; A_{GB} 为晶界能量。计算得到了[100]、[110]和[111]为旋转轴的对称倾斜晶界能, 列在图3中。

从图3中曲线可以看出, 当倾斜角度较小时, 晶界能小, 此时的晶界经过弛豫后与通常的小角度晶界一致, 即在一定的间隔内存在平行的刃型位错。然而, 随着倾斜角的增大, 晶界能升高, 基本呈抛物线形状, 然而在达到一定的角度时, 曲线向下弯曲, 出现晶界能的局域极小值。从整体的晶界能曲线范围上看, [100]旋转轴对应的对称倾斜晶界

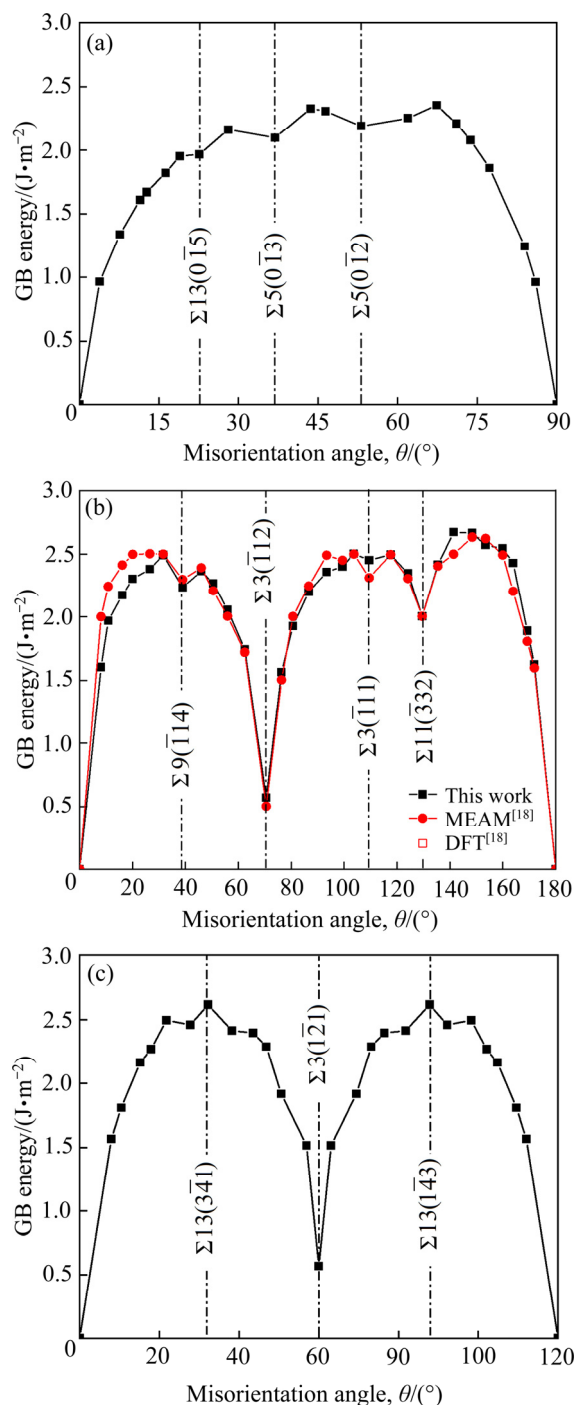


图3 不同旋转轴对应的晶界能曲线

Fig. 3 Grain boundary energy curves corresponding to different tilt axes: (a) [100]; (b) [110]; (c) [111]

能量较[110]和[111]旋转轴所对应的要小,表明在一定的晶界角度范围内,[100]旋转轴对应的对称倾斜晶界能量上更有利。然而,从晶界能的极小值上看,[110]和[111]旋转轴对应的对称倾斜晶界具有更小的晶界能,表明[110]和[111]旋转轴中存在能量上有利的特殊大角度晶界,特别时[110]旋转轴体系。由于体心立方三次轴上有镜面对称,其旋转 60°反演后与原结构相同,所以[111]旋转轴对应的对称倾斜晶界的晶界能以 60°对称。同时,在图 3(b)中,本文计算的晶界能和 DANIEL 等^[19]使用 2NN-MEAM (第二近邻改进型嵌入原子势)和 DFT(密度泛函理论)计算的数值一致,表明本文使用的基于嵌入原子势的分子动力学模拟能够很好地描述钨的晶界结构和性能。

为了进一步分析晶界稳定性,本文找出了晶界能曲线上的局域极小值点,并按照重位点阵模型(Coincident site lattice, CSL)标出了对应的对称倾斜晶界类型,即图 3(a)中倾斜角 $\theta=22.62^\circ$ 时的 $\Sigma 13(0\bar{1}5)[100]$ 、 $\theta=36.97^\circ$ 时的 $\Sigma 5(0\bar{1}3)[100]$ 和 $\theta=53.13^\circ$ 时的 $\Sigma 5(0\bar{1}2)[100]$,图 3(b)中 $\theta=38.64^\circ$ 时的 $\Sigma 9(\bar{1}14)[110]$ 、 $\theta=70.53^\circ$ 时的 $\Sigma 3(\bar{1}12)[110]$ 、 $\theta=109.47^\circ$ 时的 $\Sigma 3(\bar{1}11)[110]$ 和 $\theta=129.52^\circ$ 时的 $\Sigma 11(\bar{3}32)[110]$,图 3(c)中 $\theta=27.80^\circ$ 时的 $\Sigma 13(\bar{3}41)[111]$ 、 $\theta=92.2^\circ$ 时的 $\Sigma 13(\bar{1}43)[111]$ 和 $\theta=60^\circ$ 时的 $\Sigma 3(\bar{1}21)[111]$ 。其中[110]和[111]旋转轴均存在周期为 3 的 $\Sigma 3(\bar{1}12)[110]$ 孪晶界,所有这些特殊晶界的晶界能列在表 4 中。从表 4 中可以看出,晶界能基本随着晶界原子周期的增大而增大,其中 $\Sigma=3$ 时的孪晶界的晶界能为 0.57 J/m^2 ,而 $\Sigma=13$ 为 2.461 J/m^2 。按照重位点阵模型,小角度晶界具有极大的晶界原子周期,其能量低的原因是除了刃型位错的核心区,其他晶界位置可以近似认为处于晶格平衡位

置,故而具有小的晶界能。

2.2 晶界原子结构

晶界能与晶界处的原子畸变有关,为了进一步理解特殊对称倾斜晶界的稳定性,本文通过 OVITO 软件画出了前文所得特殊晶界的界面原子结构。图 4~7 分别给出了以[100]、[110]和[111]为旋转轴的特殊对称倾斜晶界原子结构。

图 4 所示为倾斜角 $\theta=53.13^\circ$ 时的 $\Sigma 5(0\bar{1}2)[100]$ 、 $\theta=36.97^\circ$ 时的 $\Sigma 5(0\bar{1}3)[100]$ 和 $\theta=22.62^\circ$ 时的 $\Sigma 13(0\bar{1}5)[100]$ 晶界原子结构,其中左边为晶界主视图,右边为放大的晶界俯视图和晶界透视图,绿色和红色原子分别代表平行晶界方向的上下两层的原子。从图中画出的原子结构单元可以看出,晶界能越高的对称倾斜晶界,其晶界原子偏离平衡位置越多和越远。图 5 所示为倾斜角 $\theta=70.53^\circ$ 时的 $\Sigma 3(\bar{1}12)[110]$ 、 $\theta=109.47^\circ$ 时的 $\Sigma 3(\bar{1}11)[110]$ 、 $\theta=38.64^\circ$ 时的 $\Sigma 9(\bar{1}14)[110]$ 和 $\theta=129.52^\circ$ 时的 $\Sigma 11(\bar{3}32)[110]$ 晶界原子结构。从图中可以看出, $\Sigma=3$ 时的孪晶界原子几乎没有偏离平衡位置,不过界面处的原子键数目发生了改变,导致了能量的升高。而其他特殊晶界原子则偏离平衡位置较远,导致晶界能升高。图 6 所示为倾斜角 $\theta=27.80^\circ$ 时的 $\Sigma 13(\bar{3}41)[111]$ 晶界原子结构。从图中可以看出 $\Sigma=13$ 时晶界原子偏离平衡位置较远,点阵畸变大,从而具有较大的晶界能。

2.3 分离功

以上研究确定了稳定的对称倾斜晶界及其晶界原子结构,为了进一步确定晶界的结合强度,本文计算了晶界的分离功(W_{sep}),即由晶界处分离成两个表面所需要的能量,具体计算公式^[24]如下:

表 4 晶界能曲线局域极小值点晶界结构与能量

Table 4 Grain boundary(GB) structure and energy of grain boundary for local minimum along GB energy curves

[100]		[110]				[111]	
Grain boundary	GB energy/ (J·m ⁻²)	Grain boundary	GB energy/(J·m ⁻²)			Grain boundary	GB energy/ (J·m ⁻²)
			This work	DFT ^[16]	MEAM ^[16]		
Σ5(01̄3)	1.995	Σ3(1̄12)	0.57	0.503	0.692	Σ3(1̄21)	0.57
Σ5(01̄2)	2.097	Σ3(1̄11)	2.452	2.312	—	Σ13(34̄1)	2.461
Σ13(01̄5)	1.967	Σ9(1̄14)	2.235	2.298	2.553	Σ13(14̄3)	2.461
		Σ11(3̄32)	2.004	2.005	—		

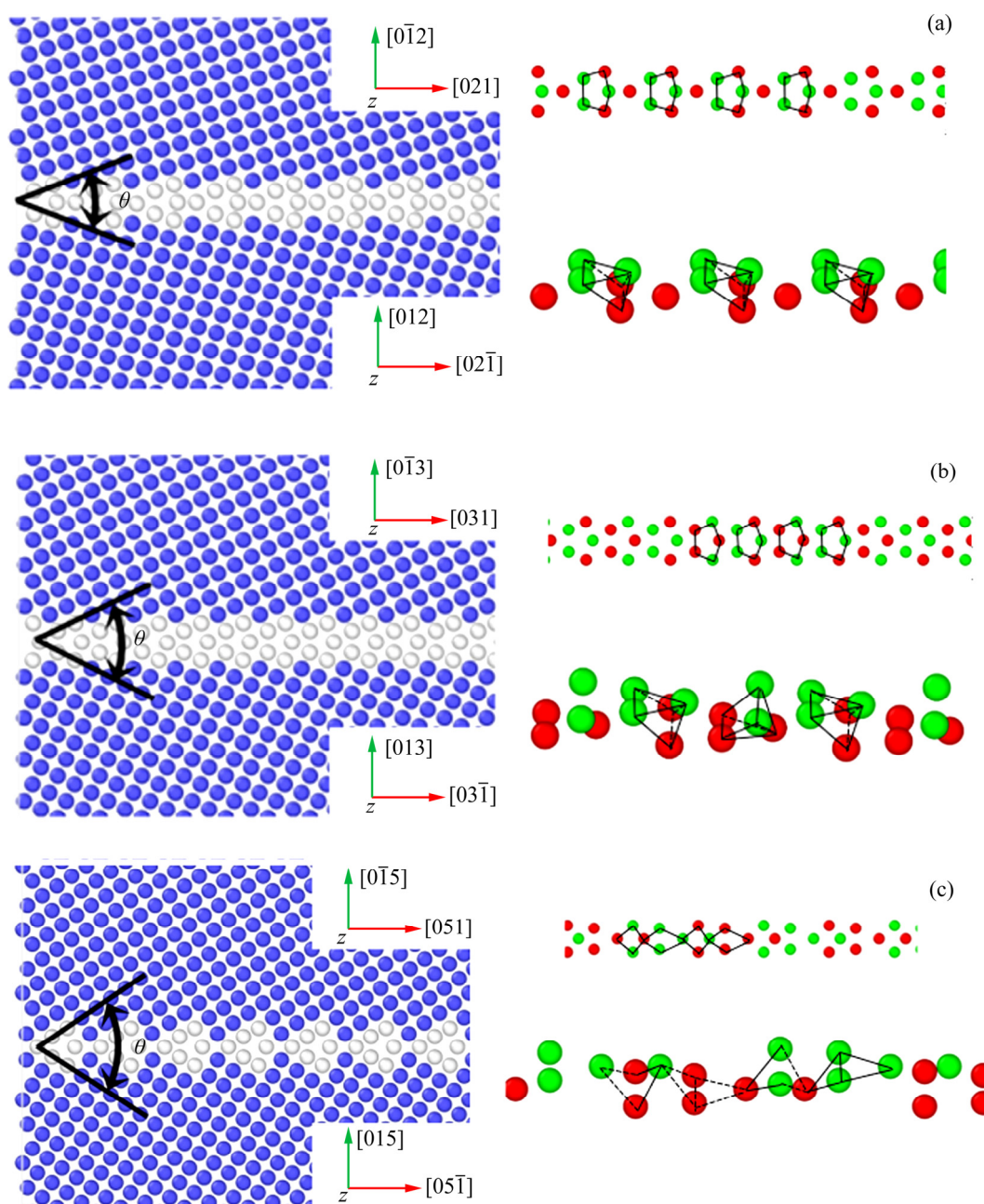


图 4 以 $[100]$ 为旋转轴时不同倾斜角晶界的原子结构

Fig. 4 Atom structures of grain boundary with various misorientation angles along $[100]$ tilt axis: (a) $\Sigma 5(0\bar{1}2)[100]$ at $\theta=53.13^\circ$; (b) $\Sigma 5(0\bar{1}3)[100]$ at $\theta=36.87^\circ$; (c) $\Sigma 13(0\bar{1}5)[100]$ at $\theta=22.62^\circ$

$$W_{\text{sep}} = 2\gamma_{\text{FS}} - \gamma_{\text{GB}} \quad (6)$$

式中： γ_{FS} 为表面能； γ_{GB} 为晶界能。

图 7 所示为以 $[100]$ 、 $[110]$ 和 $[111]$ 为旋转轴的特殊对称倾斜晶界的分离功。从图 7(a)可以看出以 $[100]$ 为旋转轴的对称倾斜晶界的分离功基本与界面能成相反关系，即晶界能越高，分离功越小。图中小角度晶界分离成两个表面所需要的能量比特殊大角度晶界要高得多。同时，稳定的特殊大角度

晶界，倾斜角 $\theta=22.62^\circ$ 时的 $\Sigma 13(0\bar{1}5)[100]$ 、 $\theta=36.97^\circ$ 时的 $\Sigma 5(0\bar{1}3)[100]$ 和 $\theta=53.13^\circ$ 时的 $\Sigma 5(0\bar{1}2)[100]$ ，只有 $\Sigma 5(0\bar{1}3)[100]$ 具有较高的分离功，表面晶界结合较好，比较难断裂。

从图 7(b)和(c)可以看出，分别以 $[110]$ 和 $[111]$ 为旋转轴的特殊对称倾斜晶界的分离功表现出与 $[100]$ 为旋转轴晶界截然不同的特征。首先，小角度晶界的分离功低于 $[100]$ 为旋转轴晶界的分离功，特

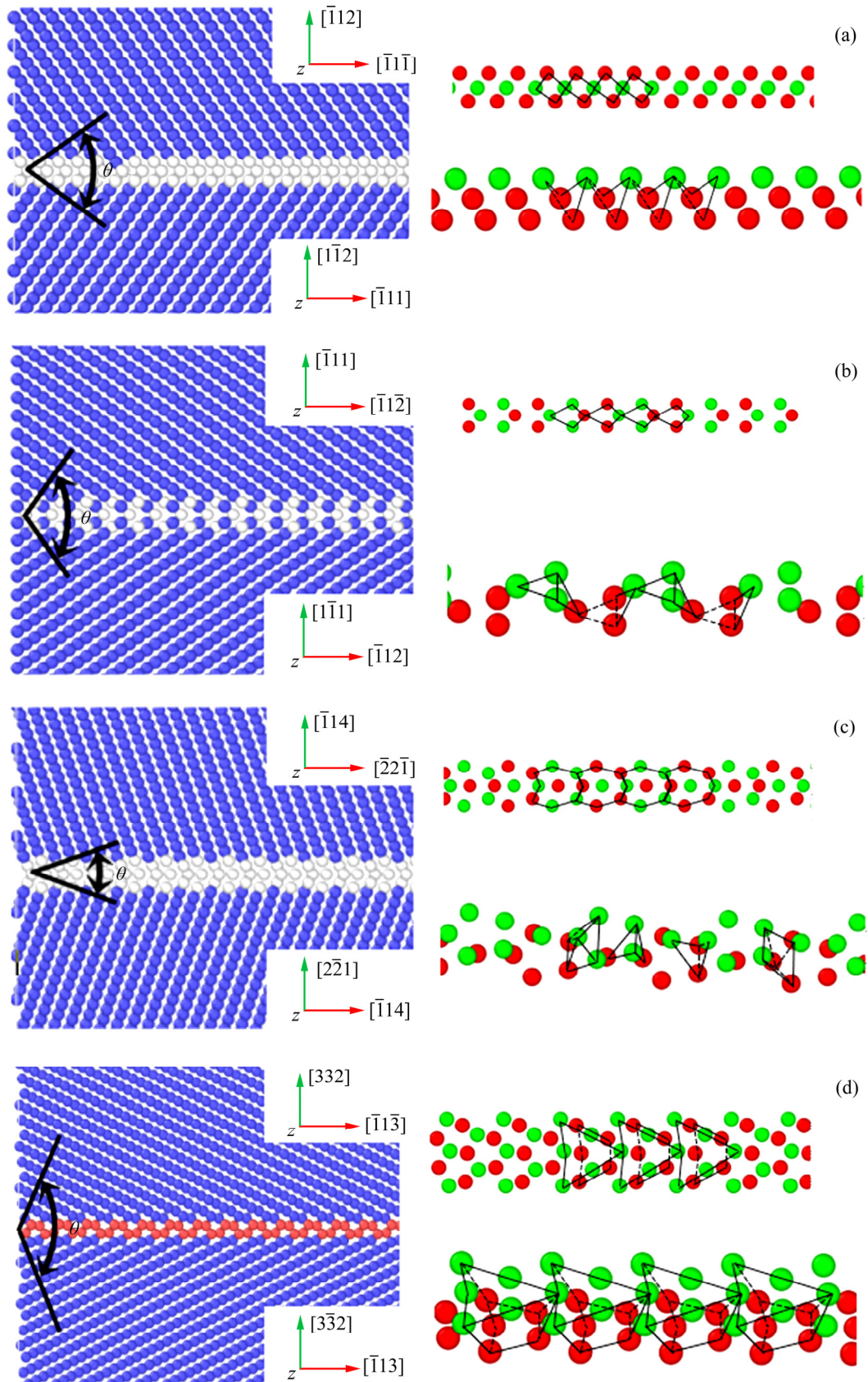


图 5 以 $[110]$ 为旋转轴时不同倾斜角晶界的原子结构

Fig. 5 Atom structures of grain boundary with various misorientation angles along $[110]$ tilt axis: (a) $\Sigma 3(\bar{1}12)[110]$ at $\theta = 70.53^\circ$; (b) $\Sigma 3(\bar{1}11)[110]$ at $\theta = 109.47^\circ$; (c) $\Sigma 9(\bar{1}14)[110]$ at $\theta = 38.94^\circ$; (d) $\Sigma 11(\bar{3}32)[110]$ at $\theta = 129.52^\circ$

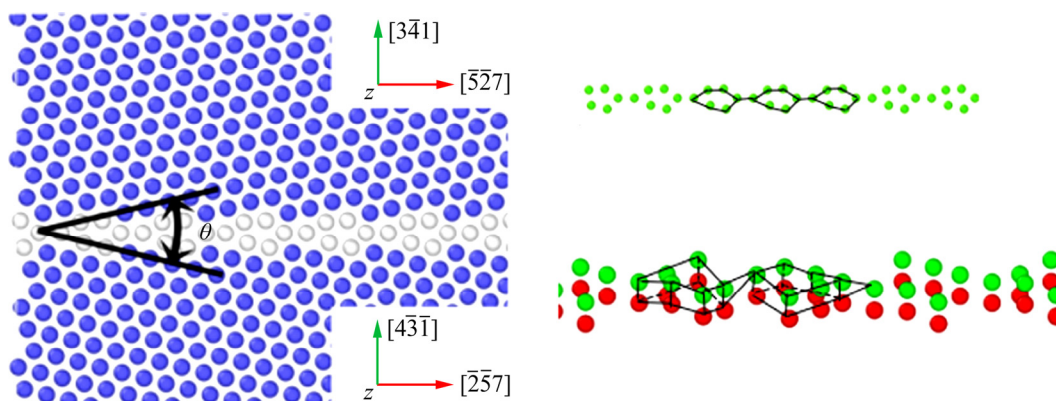


图6 以 $[100]$ 为旋转轴、倾斜角 $\theta=27.80^\circ$ 时 $\Sigma 13(341)[111]$ 对应晶界处的原子结构

Fig. 6 Atom structures of grain boundary corresponding to $\Sigma 13(341)[111]$ at $\theta=27.80^\circ$ along $[100]$ tilt axis

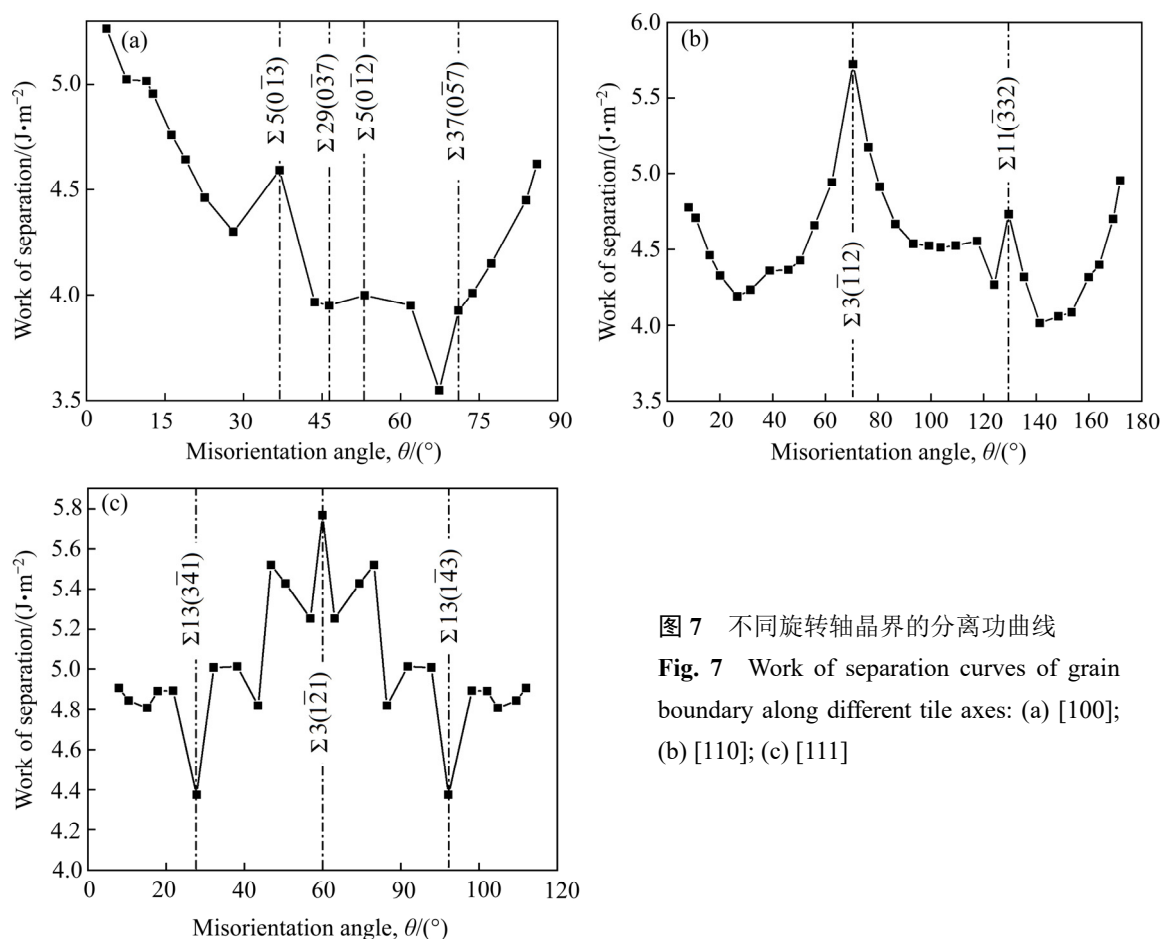


图7 不同旋转轴晶界的分离功曲线

Fig. 7 Work of separation curves of grain boundary along different tilt axes: (a) $[100]$; (b) $[110]$; (c) $[111]$

别是 $[111]$ 为旋转轴的小角度晶界,表明小角度晶界在 $[110]$ 和 $[111]$ 为旋转轴易发生断裂变形。 $[110]$ 和 $[111]$ 为旋转轴的特殊对称倾斜晶界的分离功具有最高的分离功,其出现在 $\Sigma=3$ 时的孪晶界。由于孪晶界的原子畸变小,从孪晶断裂成两个表面需要的能量大。然而更有意思的是,在偏离孪晶界一定角度的大角度晶界也具有相当高的晶界能,而这一部

分晶界也是在实际中大量存在的晶界结构。因此,出现在孪晶界及孪晶界附近的大角度晶界能够提高钨及钨合金的结合强度。

3 结论

1) 本文通过分析晶带轴与倒易点阵的对应关

系,根据立方晶系实空间和倒易空间对称一致的原则,提出了一种构建对称倾斜晶界的简单方法,为研究立方晶系界面提供了良好的理论基础。

2) 通过计算体心立方钨[100]、[110]和[111]旋转轴不同倾斜角的对称倾斜晶界的界面原子结构和晶界能,验证了本文提出对称倾斜晶界构建方法的可行性,同时,发现钨中以[100]为旋转轴的小角度对称倾斜晶界具有低的晶界能,而以[110]和[111]为旋转轴的 $\Sigma 3(112)$ 孪晶界具有最低的晶界能。

3) 通过计算不同晶界的分离功,建立了分离功与界面结合强度的对应关系,并通过界面处的原子畸变解释了分离功的变化规律。

REFERENCES

- [1] LU L Q, SCHWAIGER R, SHAN Z W, et al. Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(7): 2169–2179.
- [2] WANG Yan-bo, SUI Man-ling. Atomic-scale in situ observation of lattice dislocations passing through twin boundaries[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(2): 021909.
- [3] ZHANG Xing-hang, WANG Hao, LU Ling-qiong. High-strength sputter-deposited Cu foils with preferred orientation of nanoscale growth twins[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(17): 173116.
- [4] LIU Xuan, CHOI DOOHO, BELADI HOSSEIN, et al. The five-parameter grain boundary character distribution of nanocrystalline tungsten[J]. *Scripta Materialia*, 2013, 69(5): 413–416.
- [5] WATANABE T. The impact of grain boundary character distribution on fracture in polycrystals[J]. *Materials and Engineering A*, 1994, 176(1/2): 39–49.
- [6] WATANABE T, TSUREKAWA S, KOBAYASHI S, et al. Structure-dependent grain boundary deformation and fracture at high temperatures [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 410: 140–147.
- [7] REN Chai, FANG Zhi-gang, KOOPMAN M, et al. Methods for improving ductility of tungsten—A review[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 75: 170–183.
- [8] LI X Y, JIN Z H, ZHOU X, et al. Constrained minimal-interface structures in polycrystalline copper with extremely fine grains[J]. *Science*, 2020, 370(6518): 831–836.
- [9] SONG Miao, ZHOU Gang, LU Ning, et al. Oriented attachment induces fivefold twins by forming and decomposing high-energy grain boundaries[J]. *Science*, 2020, 367(6473): 40–45.
- [10] ZHOU Xiao-ling, FENG Zong-qiang, ZHU Lin-li, et al. High-pressure strengthening in ultrafine-grained metals[J]. *Nature*, 2020, 579(7797): 67–72.
- [11] GONG Hao-ran, LIANG Chao-ping. Structural, thermodynamic, and mechanical properties of WCu solid solutions[J]. *The Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110: 401–408.
- [12] LIANG Chao-ping, FAN Jing-lian, GONG Hao-ran. Cohesion strength and atomic structure of W-Cu graded interfaces[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2017, 117: 20–23.
- [13] LOZOVOI A Y, PAXTON A T, FINNIS M W. Structural and chemical embrittlement of grain boundaries by impurities: A general theory and first-principles calculations for copper[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(15): 155416.
- [14] SETYAWAN W, KURTZ R J. Ab initio study of H, He, Li and Be impurity effect in tungsten $\Sigma 3\{112\}$ and $\Sigma 27\{552\}$ grain boundaries[J]. *Journal of Physical: Condensed Matter*, 2014, 26(13): 135004.
- [15] WAN Liang, WANG Shao-qing. Shear response of the $\Sigma 11$, $\langle 110 \rangle \{131\}$ symmetric tilt grain boundary studied by molecular dynamics[J]. *International Materials Reviews*, 2003, 48(4): 225–245.
- [16] WEI Wei, CHEN Liang, GONG Hao-ran, et al. Strain-stress relationship and dislocation evolution of W-Cu bilayers from a constructed n-body W-Cu potential[J]. *Journal of Physical: Condensed Matter*, 2019, 31(30): 305002.
- [17] TSCHOPP M A, MCDOWELL D L. Structures and energies of $\Sigma 3$ asymmetric tilt grain boundaries in copper and aluminium[J]. *Philosophical Magazine*, 2007, 87(22): 3147–3173.
- [18] SUTATCH R, THEERAYUT B, RAICHAWIT S, et al. Atomistic simulations of grain boundary energies in tungsten[J]. *Materials Letters*, 2017, 186: 116–118.
- [19] SCHEIBER D, PIPPAN R, PUSCHNIG P, et al. Ab initio calculations of grain boundaries in BCC metals[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2016, 24(3): 035103.
- [20] WANG Yan, YU Jie-yi, ZHANG Xue-feng. A geometric phase analysis method dedicated to nanomaterials orienting along high-index zone axis[J]. *Micron*, 2018, 113: 20–23.

- [21] MI Shi-teng, GONG Hao-ran, FAN Jing-lian. Structural stability and mechanical property of Fe-W solid solutions from a constructed Fe-W potential[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(11): 115102.
- [22] RITTNER J D, SEIDMAN DAVID N, MERKLE K L. Grain-boundary dissociation by the emission of stacking faults[J]. Physical Review B, 1996, 53(8): R4241.
- [23] XU Shuo-zhi, SU Yan-qiang. Dislocation nucleation from symmetric tilt grain boundaries in body-centered cubic vanadium[J]. Physics Letters A, 2018, 382(17): 1185–1189.
- [24] MCMAHON C J, VITEK V. The effects of segregated impurities on intergranular fracture energy[J]. Acta Materialia, 1979, 27(4): 507–513.

Molecular dynamics simulation of symmetrical tilt grain boundary of body-centered cubic tungsten

LIANG Chao-ping, WANG Wen-qi, TANG Sai, LIU Wen-sheng, MA Yun-zhu

(National Key Laboratory of Science and Technology for High-Strength Structural Materials,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: This work presented a simple method for constructing symmetric tilt grain boundary over the entire misorientation angles and different rotation axis based on the symmetric relationship between reciprocal and direct lattice. The constructed symmetric tilt grain boundaries were investigated using molecular dynamics with embedded atom method (EAM) potential. The results show that when the misorientation angle is small (usually $<20^\circ$), the grain boundary energy increases as a function of misorientation angle. This indicates the low angle grain boundary is energetically favorable. However, at higher misorientation angle there exists few local minima on the grain boundary energy, which corresponds to the stable symmetric tilt grain boundaries. The parameters for coincident site lattice (CSL) are determined for those stable symmetric tilt grain boundaries. The grain boundary energy also depends on the rotation axis, the grain boundary along [110] and [111] rotation axes has lower energy for those high angle grain boundaries, especially the $\Sigma 3(112)$ twin boundary. The work of separation indicates the high angle grain boundaries along [100] rotation axis is prone to crack; while the twin boundary $\Sigma 3(112)$ and neighbor high angle grain boundaries along [110] and [111] rotation axes have high work of separation, thus play a key role in the bonding strength and fracture toughness of tungsten and its alloys.

Key words: molecular dynamics; symmetric tilt grain boundary; tungsten; grain boundary energy; surface energy; work of separation

Foundation item: Projects(51931012, 51801236) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-02-25; **Accepted date:** 2021-05-10

Corresponding authors: LIU Wen-sheng; Tel: +86-731-88877998; E-mail: liuwensheng@csu.edu.cn

MA Yun-zhu; Tel: +86-731-88877825; E-mail: zhuzipm@csu.edu.cn

(编辑 何学锋)