

文章编号: 1004-0609(2004)07-1178-05

纳米多晶 Ni 微观结构与 力学性能的分子动力学模拟^①

肖时芳¹, 邓辉球², 陈曙光², 胡望宇²

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 湖南大学 应用物理系, 长沙 410082)

摘 要: 运用分子动力学技术, 结合分析型嵌入原子方法(AEAM)模拟计算了平均晶粒尺寸为 2.09~5.23 nm 的纳米多晶 Ni 的微观结构和力学性能。从原子能量分布、径向分布函数(RDF)、局域晶序结构的角度的分析了纳米多晶 Ni 的晶界和晶粒结构, 发现晶界部分所占的比例随晶粒尺寸的减小明显提高, 结构与普通微晶的相似, 纳米晶体的结合能较普通晶体的低。单向拉伸模拟结果表明: 纳米多晶 Ni 的强度与晶粒尺寸之间出现反常 Hall-Petch 关系; 弹性模量的降低与纳米尺度结构特征相关。

关键词: 纳米晶; 嵌入原子方法; 分子动力学; 力学性能

中图分类号: TG 113.25

文献标识码: A

Molecular dynamics simulation of microstructures and mechanical properties of nanocrystalline Ni

XIAO Shi-fang¹, DENG Hui-qiu², CHEN Shu-guang², HU Wang-yu²

(1. School of Materials Science and Engineering,
Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: The nanostructures and mechanical properties of nanocrystalline Ni with average grain size ranging from 2.09 nm to 5.23 nm were simulated with analytic embedded-atom method(AEAM) and Molecular Dynamics(MD). The grain boundary(GB) and nanocrystalline grain structure were analyzed with radial distribution function(RDF), energy analysis and common neighbor analysis(CAN) methods. The results indicate that the fraction of GB increases with the grain size decreasing and the GB structure is similar to that of the conventional coarse crystalline. The binding energy of nanocrystalline is lower than that of conventional microcrystal. Stress-strain curves show the reverse Hall-Petch relation in the present simulations. The decrease of elastic modulus is dependent on the nanostructure.

Key words: nanocrystalline; embedded-atom method(EAM); molecular dynamics; mechanical property

对金属纳米晶体进行原子尺度计算机模拟^[1-3], 发现其弹性模量、密度与晶粒尺寸间存在依赖关系, 晶粒度下降, 晶体密度和弹性模量地相应降低。尽管模拟中采用的是理想试样, 但在弛豫状态下试样并不能达到完全致密。实验表明^[4, 5]: 在当前实验条件下所能得到的晶粒度在十几个纳米

以上的致密试样, 其密度和弹性模量与普通粗晶的非常相近。据作者了解, 受制备方法的限制, 对于模拟中晶粒尺寸仅为几个纳米的情况, 晶粒度对密度、弹性模量等力学性能的影响未见实验报道。为分析理解弹性模量、密度和晶粒度 3 者之间的本质联系, 本文作者利用分子动力学模拟了纳米晶体 Ni

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371026); 湖南省杰出青年基金资助项目

收稿日期: 2003-09-01; 修订日期: 2004-02-11

作者简介: 肖时芳(1978-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 胡望宇, 教授, 博士; 电话: 0731-8821643; E-mail: wyuhu@hnu.net.cn

的微观结构和力学性能。

1 模拟方法

根据 Voronoi Cell^[6] 几何方法构建了 5 个晶粒随机取向的纳米多晶 Ni 试样。考虑到计算机容量的限制, 试样尺寸均为 $8.44 \text{ nm} \times 8.44 \text{ nm} \times 8.44 \text{ nm}$, 系统原子总数约为 53 000 个左右, 所包含的晶粒数分别为 125, 64, 27, 16 和 8 个, 对应平均晶粒尺寸为 2.09, 2.62, 3.49, 4.15 和 5.23 nm。通过对试样的 3 个方向施加周期性边界条件以模拟准无限大的纳米级多晶体, 经验地除去初始位形中不合理的晶界原子, 使得弛豫过程中体系的体积变化最小。晶界预处理后的初始试样经分子动力学弛豫, 得到稳定的纳米级多晶体, 试样致密度为完整单晶的 95.8% ~ 98.0%。

由于密度泛函理论的 EAM 势具有表达简便、物理意义明确等优点, 已广泛应用于材料性能的计算机模拟。文中采用作者构建的 AEAM 势描述原子间的相互作用^[7]。

在纳米晶体 Ni 的单向拉伸模拟中, 试样每次沿 Z 方向均匀施加 1% 的拉伸应变, X , Y 两侧方向的尺寸根据泊松比进行调节, 近似取 Ni 的泊松比 $\nu = 0.3$, 即 X , Y 方向分别缩短 0.3%, 然后弛豫 50 ps (10000 步), 重复此拉伸、弛豫过程。总的拉伸步数为 10 步, 拉伸量为 10.46%。为消除温度的影响, 在整个分子动力学过程中, 系统的温度控制在 0 K。

2 结果与讨论

2.1 纳米晶体结构

图 1 给出了完全弛豫后 5 个试样的径向分布函数。从图 1 可以看出, 纳米晶径向分布函数每个峰对应的径向距离与完整单晶的非常相近, 这与普通粗晶非常类似。随着晶粒尺寸的减小, 纳米晶体的结构有序度明显降低。图 2 定量地描述了纳米晶体结构随晶粒尺寸的变化规律, 晶粒尺寸从 5.23 nm 降为 2.09 nm 时, 具有 FCC 特征结构的原子所占比例由 70% 左右降到 30% 附近, 相反, 晶界部分所占比例由 30% 升高到 70% 左右; 表征位错的 HCP 特征结构原子所占的比例非常小。

晶界处原子由于晶格失配往往导致配位数降低, 原子能量升高, 活性增加, 这对纳米晶体的结

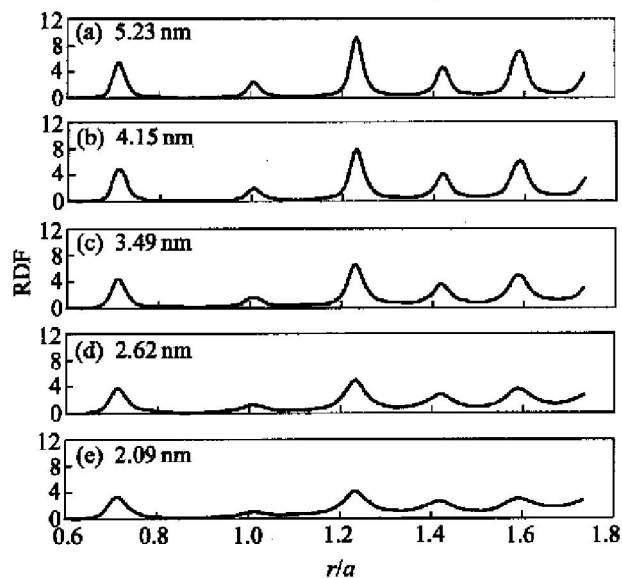


图 1 不同粒径的纳米多晶 Ni 的径向分布函数

Fig. 1 Radial distribution function of nanocrystalline Ni with different sizes

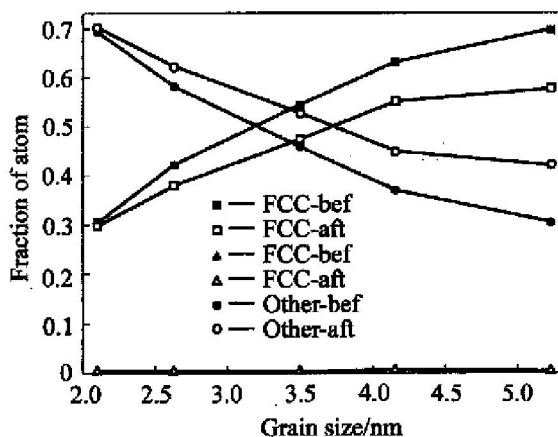


图 2 拉伸前后原子组态随晶粒尺寸的变化

Fig. 2 Structure variation as function of grain size in tensile process

(bef — Before tension;
aft — After tension)

合能有着明显的影响。从图 3 可以看到纳米晶体的结合能随着晶粒尺寸的减小而减小。纳米颗粒的自由表面原子与晶界原子相比, 原子键合数目更小, 单个纳米颗粒的结合能比相应尺寸的纳米晶体的低, 且其差值随晶粒度的减小而增加, 该差值可以近似认为是纳米晶粒构成晶体时的形成能。齐等^[8]在忽略晶格扭曲和表面弛豫的条件下提出相关模型对纳米晶粒结合能与尺寸间的关系进行预测。相比之下, 预测值明显偏高, 表明表面弛豫对纳米颗粒的影响比较大。

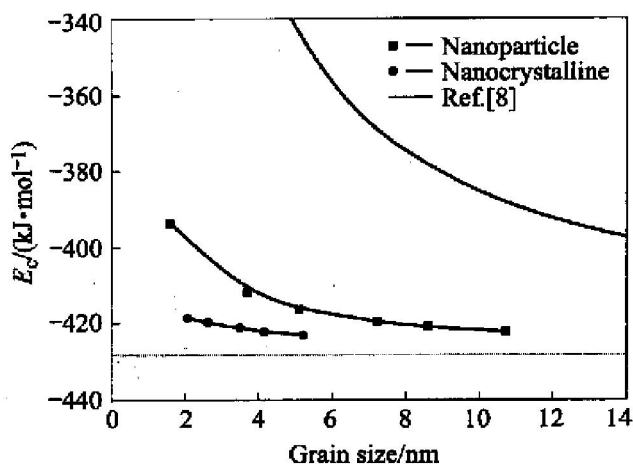


图3 纳米晶体及纳米晶粒结合能与晶粒度间的关系

Fig. 3 Relationship between binding energy and grain size of nanocrystalline and nanoparticle

2.2 力学性能

根据文献[9], 原子局域应力可以描述为:

$$\sigma_{i, \alpha\beta} = \frac{1}{v_i} \left[-\frac{p_i \cdot \phi_{i, \beta}}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij} \cdot \sigma_{ij, \beta}}{r_{ij}} \right] \quad (1)$$

系统应力可近似为所有原子局域应力的平均值。图4所示为应力—应变曲线, 大约在发生4%形变后, 5个试样的应变强化现象都很弱, 表现出类似于粘滞性的塑性流动。

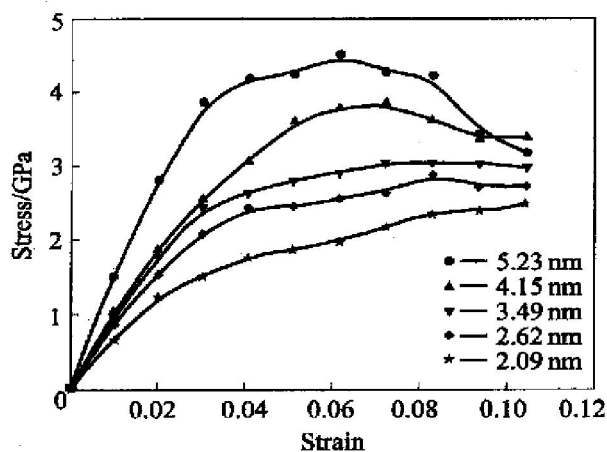


图4 不同粒径的纳米多晶 Ni 的应力—应变曲线

Fig. 4 Stress—strain curves of nanocrystalline Ni with different sizes

在应力—应变曲线的基础上, 图5给出了屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 与 $d^{-1/2}$ 间的关系, 其中参照点是晶粒度在 10 nm 以上的实验结果^[10]。可以看出, 在所模

拟的晶粒尺寸范围内纳米多晶 Ni 的强度随着晶粒尺寸的减小而降低, 即强度与晶粒尺寸呈现反 Hall-Petch^[11, 12] 关系。

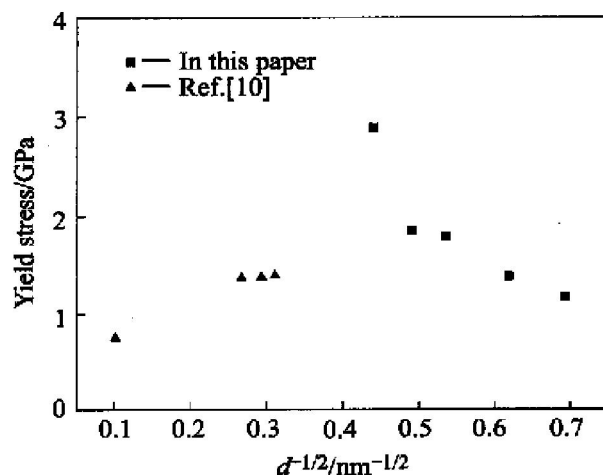


图5 纳米多晶 Ni 的屈服应力与 $d^{-1/2}$ 的关系

Fig. 5 Yield stress as function of $d^{-1/2}$ of nanocrystalline Ni

一般认为, 小尺寸纳米晶体的这种反常力学行为是其变形机制与普通粗晶的不一样所造成的^[13]。通过跟踪拉伸过程中原子的运动发现, 晶界原子间存在明显的相对滑动, 部分晶粒还具有转动的趋势。对 5 个试样施以相同的应变时, 随着晶粒尺寸的减小, 拉伸前后原子组态 (如图 2) 和原子能量 (如图 6) 的变化也相应降低, 这正是晶界在小晶粒度纳米晶体塑性变形阶段起到了主要载体的结果。由于系统温度始终控制在 0 K, 且具有 HCP 特征结构的原子所占的比例在形变前后均非常小, 晶界原子的扩散蠕变和位错运动几乎不存在。小尺寸纳米晶的塑性变形主要是通过晶界原子间的相对运动来协调因形变所引起的晶体结构的变化; 晶粒尺寸降低, 高比例的晶界更有利于晶界滑移和晶粒的转动, 从而引起材料的软化效应。

结合实验和模拟结果, 纳米晶强度与晶粒尺寸间的关系可分成两个区段来描述: 1) 当晶粒尺寸大于某一值时, 强度与晶粒尺寸间遵从 Hall-Petch 关系; 2) 当晶粒尺寸小于某一值时出现反 Hall-Petch 关系。介于这两种关系之间, 材料在某一晶粒度达到最大强度值。Schiotz 等^[14] 采用模拟的方法得到了纳米晶铜发生该转变的大致晶粒尺寸范围。

通过拟合应力—应变曲线的线性部分, 发现在所模拟的晶粒尺度范围内, 纳米晶 Ni 的弹性模量

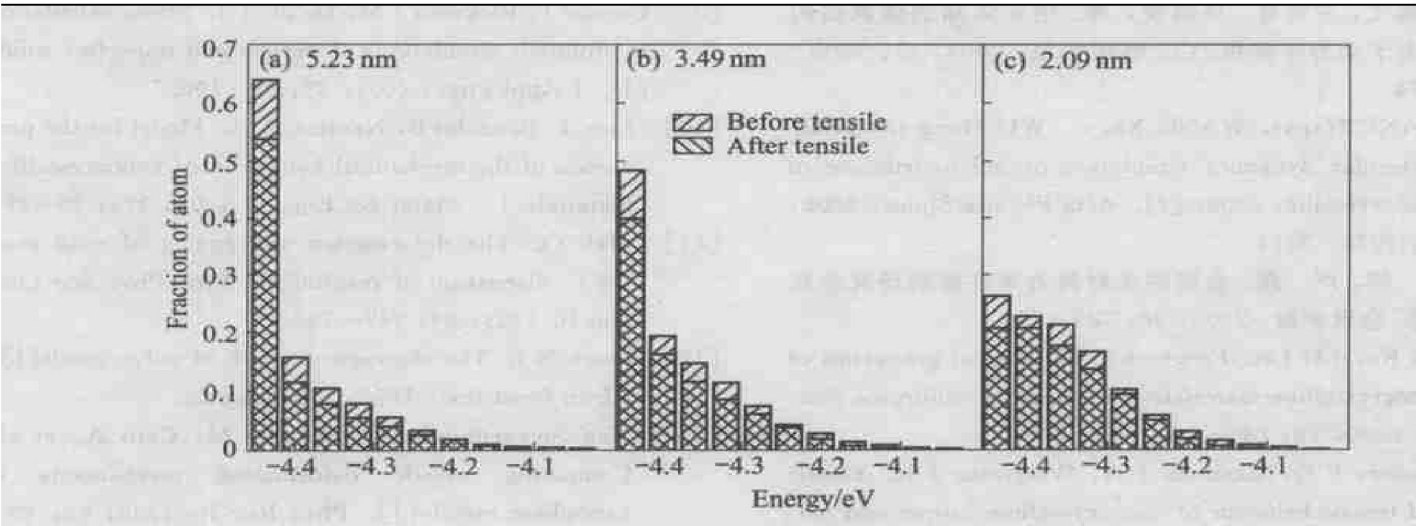


图 6 不同粒径的纳米多晶 Ni 拉伸前后能量分布图

Fig. 6 Energy distribution in tensile process of nanocrystalline Ni with different sizes

介于 70~ 150 GPa 之间, 较普通微晶 Ni 的 (203 GPa) 要低 30% ~ 60%。图 7 示出弹性模量与晶体相对密度及晶粒尺寸间存在近似线性关系。当外推相对密度至 100% 时, 纳米晶弹性模量达到 199.5 GPa, 较普通粗晶仅低 2% 左右, 与目前实验结果相吻合^[15]。纳米晶体密度和弹性模量的降低主要是由晶界原子间的结合较晶内原子弱引起的。晶界所占比例与晶粒尺寸间存在近似反比的关系, 当晶粒度大于 10 nm 时, 晶粒部分比例超过 80%, 晶界对密度和弹性模量的影响比较小; 相反, 晶粒尺寸降到几个纳米时, 晶界原子所占的比例甚至超过晶粒原子, 从而对密度和弹性模量产生显著的影响。这也就不难解释对于晶粒度较大的纳米晶体, 最近实验发现其弹性模量的降低是试样致密度不够所导

致的事实^[4]。本文中模拟发现, 当晶粒度仅为几个纳米时, 晶体密度和弹性模量随晶粒尺寸减小而降低似乎是纳米晶体的一种本质特性。

3 结论

- 1) 纳米晶体 Ni 的内部结构与普通粗晶的非常相似, 随着晶粒尺寸的降低, 晶界所占比例明显提高, 晶体畸变能增加。
- 2) 纳米晶体的变形机制主要由晶界控制, 小尺寸多晶界的纳米晶体有利于塑性变形的产生, 材料的强度与晶粒尺寸间呈现反 Hall-Petch 关系。
- 3) 纳米晶体的弹性模量与晶粒尺寸间存在一定的关系: 晶粒度偏大时, 弹性模量与普通粗晶的接近; 晶粒度偏小时, 晶体密度降低, 弹性模量也相应地减小, 且随晶粒度的降低有进一步减小的趋势。

REFERENCES

[1] Schiotz J, Di Tolla F D, Jacobsen K W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes[J]. Nature, 1998, 391: 561 - 563.

[2] 文玉华, 周富信, 刘曰武, 等. 纳米晶铜单向拉伸变形的分子动力学模拟[J]. 力学学报, 2002, 34: 29 - 36.

WEN Yu-hua, ZHOU Fu-xin, LIU Yue-wu, et al. Molecular dynamics simulation of the uniaxial tensile deformation of nanocrystalline copper[J]. Acta Mechanica Sinica, 2002, 34: 29 - 36.

[3] 梁海弋, 王秀喜, 吴恒安, 等. 纳米多晶铜微观结构

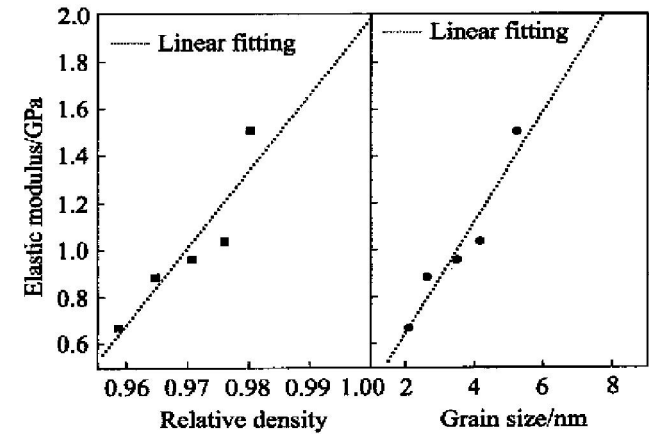


图 7 弹性模量与相对密度和晶粒尺度的关系

Fig. 7 Elastic modulus as function of relative density and grain size

- 的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2002, 51: 2308 - 2314.
- LIANG Hai-yi, WANG Xir-xi, WU Heng-an, et al. Molecular dynamics simulation on microstructure of nanocrystalline copper[J]. Acta Physica Sinica, 2002, 51: 2038 - 2314.
- [4] 卢 柯, 卢 磊. 金属纳米材料力学性能的研究进展[J]. 金属学报, 2000, 36: 785 - 789.
- LU Ke, LU Lei. Progress in mechanical properties of nanocrystalline materials[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36: 785 - 789.
- [5] Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium[J]. Acta Mater, 1997, 45: 4019 - 4025.
- [6] Okabe A, Boots B, Sugihara K. Spatial Tessellations: Concepts and Applications of Voronoi Diagrams[M]. Chichester: Wiley, 1992.
- [7] HU Wang-yu, Fukumoto Masahiro. The application of the analytic embedded atom potentials to alkali metals[J]. Modelling Simul Sci Eng, 2002, 10: 707 - 726.
- [8] Qi W H, Wang M P, Xu G Y. The particle size dependence of cohesive energy of metallic nanoparticles[J]. Chem Phys Lett, 2003, 372: 632 - 634.
- [9] Comier J, Rickman J M, Delph T J. Stress calculation in atomistic simulations of perfect and imperfect solids[J]. J Appl Phys, 2001, 89: 99 - 105.
- [10] Lian J, Baudelet B, Nazarov A A. Model for the prediction of the mechanical behaviour of nanocrystalline materials[J]. Mater Sci Eng A, 1993, 172: 23 - 29.
- [11] Hall O. The deformation and ageing of mild steel(III): discussion of results[J]. Proc Phys Soc London B, 1951, 64: 747 - 753.
- [12] Petch N J. The cleavage strength of polycrystals[J]. J Iron Steel Inst, 1953, 174: 25 - 28.
- [13] Van Swygenhoven H, Spaczer M, Caro A, et al. Competing plastic deformation mechanisms in nanophase metals[J]. Phys Rev B, 1999, 60: 22 - 25.
- [14] Schiotz J, Jacobsen K W. A maximum in the strength of nanocrystalline copper[J]. Science, 2003, 301: 1357 - 1359.
- [15] Shen T D, Koch C C, Tsui T Y, et al. On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying[J]. J Mater Res, 1995, 10: 2892 - 2896.

(编辑 杨 兵)