

金属晶界力学性质的计算机模拟

陈致英

中国科学院力学研究所, 北京(邮政编码100080)

提要 本文扼要介绍了基于原子间相互作用的计算机模拟方法以及它们应用于研究金属晶界上所取得的成功。文中列举了晶界的生成、原子弛豫结构、杂质偏聚和空位迁移等几个方面的工作作为例证。此外,对这种模拟方法的局限性作了评论。

关键词 计算机模拟; 金属; 晶界

1 引言

众所周知,金属多晶材料比它的单晶体的强度低好几个数量级。这说明晶界的存在对材料的力学性能的影响极大。然而晶界对材料的力学性质并非只是不好的影响。明显的例子便是纳米晶体材料,这种材料中的晶粒尺度为纳米量级,也就是说其中晶界非常多,据估计它的成分占整个材料的50%。晶界多到这种程度,其强度反而比一般多晶材料高出数倍。这种材料的性质说明晶界的存在在某种情况下变成了增强材料力学性能的因素。此外,著名的Hall-Patch方程给出,材料的屈服应力

$$\sigma \sim kd^{1/n}, \quad (-3 < n < -1) \quad (1)$$

其中, d 为晶粒尺度, k 和 n 为常数。可见屈服应力与晶粒尺寸有密切关系。晶粒尺寸不仅影响屈服应力,而且对材料的韧脆转变温度也有显著的影响。还有象晶界的结构,杂质的偏聚,晶界的迁移和滑动以及空位的迁移和位错与晶界的相互作用等无不与材料的力学性能有密切关系。因此,将近一个世纪以来,人们对晶界的研究给予了极大的重视,它成了材料科学中的重点研究对象。

然而,在70年代以前,人们对晶界的认识还仅仅停留在唯象的或几何学的观点上。70年代以来由于实验技术和计算手段的不断提高,人们有可能在原子层次上对晶界的结构及有关性质进行定量的研究。这种研究,特别是用快速电子计算机对晶界的微观行为进行的模拟研究,使得人们对晶界的了解提高到了一个崭新的水平。

计算机模拟方法的基本思想,是根据原子之间的相互作用力在计算机上模拟有限个原子的力学行为,从而给出由这些原子所描绘的宏观物质的各种性质。由于计算机容量和速度的限制,所模拟的原子个数通常只有几百、几千。这比起宏观系统来说是个微不足道的数量。因此,这种模拟并不总是成功的。然而,在一定的条件下,如果所采用的计算模型正确,选取的初始和边界条件合理,那么对这有限个原子所作的模拟,确能显示宏观物质的某种性

质。因而自从计算机模拟方法于50年代问世以来，由于它的相当广泛的适应能力，特别是在处理非线性多体问题上的优越性，它在凝聚态物质的性质及有关宏观过程的研究中得到了广泛的应用。

由于60年代以前计算机模拟方法的成功，以及和它平行发展的关于晶界结构的几何理论的逐渐成熟，将计算机模拟方法用于对晶界的研究是十分自然的事。最易想到的是对重点阵(CSL)晶界的研究。由于CSL晶界具有天然的周期性，用计算机模拟方法对它进行研究时，可以很容易地在沿晶界面的两个方向上使用周期性边界条件，这就使这种模拟计算很容易实现。近10几年来，应用计算机模拟方法已经对晶界的性质和动力学行为进行了大量的研究。

本文先简单介绍计算机模拟方法，然后叙述几个用于晶界的成功的例子。

2 计算机模拟方法

对于一个由大量原子(通常是 10^{19} — 10^{23} 个)组成的宏观系统，假定原子间相互作用是经典的，并且这种作用势函数已经知道，只要能建立起一个能代表这个宏观系统某种物理问题特征的、由少数有限个原子组成的模型系统，那么，对这种宏观系统物理问题的计算机模拟就有可能实现。

常用的办法之一是分子动力学(MD)法。在这种方法中，对有限个原子的模型系统，写出每个原子的动力学方程

$$m_i \ddot{r}_i = -\text{grad}_i U(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (2)$$

由于原子相互作用势函数 U 已知，这个方程组是确定的。然而，众所周知，当 $N \gg 2$ 时，这样一个非线性多体问题的精确解是很难求得的。在MD中，虽然 N 的数目不大，但通常也有几百、几千个，因此，对方程组的求解，一般要采用逐步迭代近似法进行。例如，用Euler-Cauchy方法或中心差分法，人们已成功地做到了这一点。在一定的初始和边界条件下，原子按照式(2)运动的过程叫原子弛豫过程。对于一个宏观的动力学过程，它可直接给出相应的统计描述；而对于一个平衡态问题，则可对原子弛豫过程中历经的大量的状态求相应统计量的平均值。

另一种模拟方法是蒙特卡罗(MC)方法。该法一般只能处理平衡态问题。它和MD方法之不同处在于不需建立运动方程(2)，而原子的移动是靠一个随机数列来控制。由一个原子位形随机地变到另一个位形，从这样得到的大量位形中按一定的采样规则找到符合某种统计分布的位形序列，然后对这个位形序列计算待求的宏观量所相应的统计量的平均值。例如，采用著名的Metropolis重要性取样法，就可得到符合正则分布的系统的状态，进而直接计算正则平均值。用这种方法模拟平衡态问题时，特别适合于有限温度的情形。

分子静力学(MS)方法是按照每个原子受力的大小成比例地使它们沿力的方向进行移动。这种移动的每一步总是使系统的势能减小，直至势能达到最小值，便得到了平衡态。由于此法中不考虑原子运动的速度，它只能给出相当于零温下的结果。

3 几个应用实例

3.1 晶界的生成 首先将MD法用于研究晶界的是Cotterill^[1]。他采用两个固体长条作为边界，中间充以流体，在对流体部分进行原子弛豫时，使之逐渐冷却，同时改变两个长条边界之间的距离以调整中心区的压力，这样使中心区逐渐凝固。由于两侧边界的角度差保

持为事先计算好的 21.8° 这个数值，中心区最终凝固后就形成了以这个角度差表征的对称重位晶界。图 1 给出了不同阶段晶界生成和发展的过程。由图 1f 可以看出，经过 6000 个时间步，也就是大约 10^{-10} 秒，一个相当规则的对称重位晶界已经形成了。图 2 给出相应的压力和温度变化规律，实线是由程序控制的预期值，圆圈代表实际计算出来的每 100 时间步的平均值。两者符合得相当好。本工作清晰地表明了 MD 法所提供的从原子层次了解一个宏观问题的能力，同时，它给出的结果不仅具有定性的而且在很大程度上具有定量的真实性。

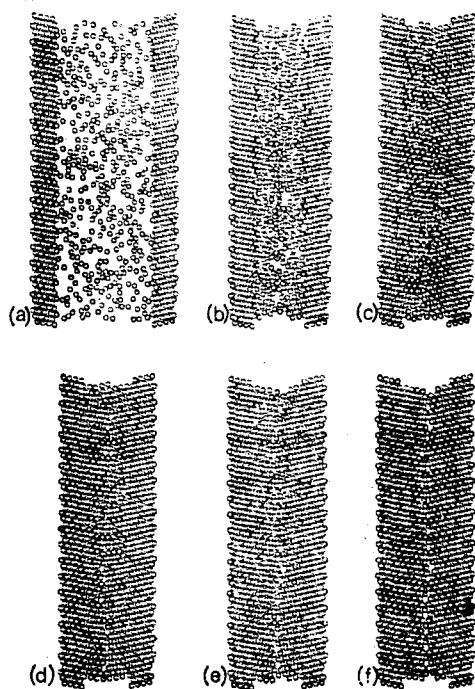


图 1 晶界的生成过程 (取自文献 [1])

(a) 0 步 (b) 1000 步 (c) 1500 步
(d) 3000 步 (e) 5000 步 (f) 6000 步

和温度变化规律，实线是由程序控制的预期值，圆圈代表实际计算出来的每 100 时间步的平均值。两者符合得相当好。本工作清晰地表明了 MD 法所提供的从原子层次了解一个宏观问题的能力，同时，它给出的结果不仅具有定性的而且在很大程度上具有定量的真实性。

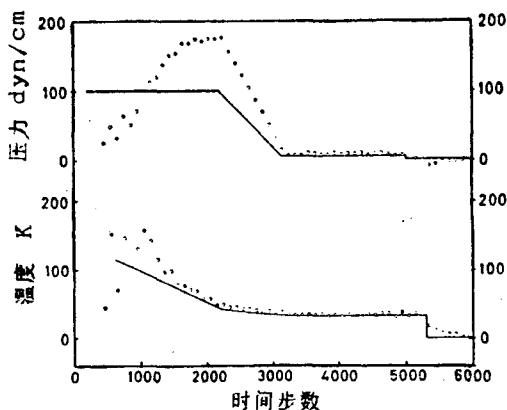


图 2 图 1 中结构生成过程中的压力和温度
实线代表计算程序中的设定值
圆圈代表每 100 时间步的平均值
(取自文献 [1])

3.2 原子弛豫结构 对晶界原子弛豫结构的研究，是计算机模拟方法应用的另一个成功的范例。Vitek 等人^[2-5]在这方面的的工作得到了对晶界原子弛豫结构的系统的了解。通常采用数百个原子的模型系统，就可以给出关于晶界结构的清晰的图画，这是因为这种结构有时具有很好的二维周期性 (CSL 晶界)，同时，在垂直于晶界面的方向上它的畸变区的范围又很小 (一般只有几个晶格长度)。图 3 是文献 [6] 的模拟结果。由此可以看出晶界的畸变区确实是不大的。Vitek 等人根据对不同 Σ 值的大量晶界进行分子静力学模拟的结果指出，晶界的核心构造可用结构单元模型来描述。Balluffi 等人^[7]对此进行了更详细的研究。按照晶界的结构单元模型，在不同 Σ 值的一系列晶界中存在某些相对低 Σ 的晶界，其核心区由一种单一的结构单元组成 (所谓结构单元，指一组原子构成一个小的特征构造)，这样的晶界可称为限位晶界。

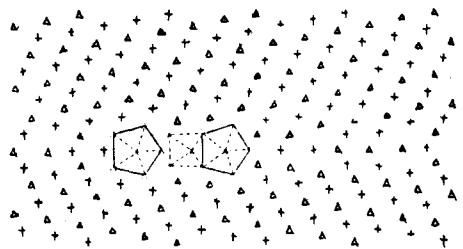


图 3 $\Sigma 11 (113) 14.53^\circ [110]$ 对称倾侧晶界的弛豫结构，其主要特征是由四个变形四面体分开的五边形双角锥体 (取自文献 [6])

角度差处于两个相邻限位晶界之间的晶界，其核心结构则由该两个限位晶界的结构单元混合而成。例如图 4 中的 $\Sigma 1$, $\Sigma 5$, $\Sigma 5^*$, $\Sigma 1^*$ 就可作为限位晶界，而其他晶界的结构则分别由这些限位晶界的结构单元组成。按照这个模型，任一晶界的许多性质，如晶界位错，应力场，能量等均可基于限位晶界的性质加以分析。

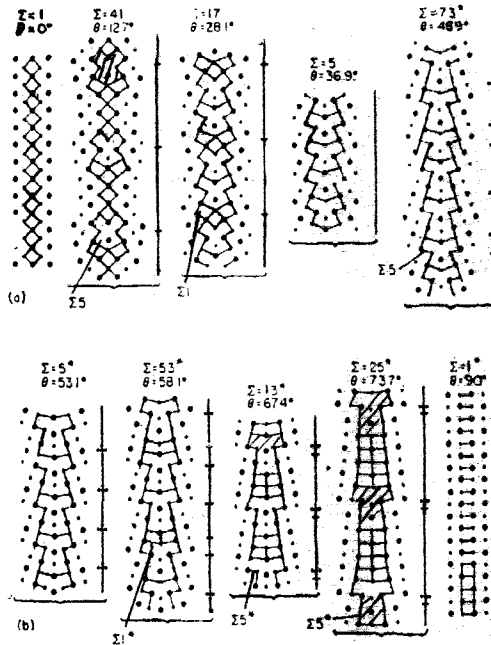


图 4 以 $\Sigma 1/\Sigma 5/\Sigma 5^*/\Sigma 1^*$ 为限位晶界时所表示的 [001] 倾侧晶界结构。相应的晶界位错 (GBD) 结构由实线位错符号表示，虚线位错符号代表以 $\Sigma 1/\Sigma 5/\Sigma 1^*$ 为限位晶界时的 GBD 结构 (取自文献 [7])

3.3 杂质在晶界的偏聚 杂质在晶界的偏聚对材料的力学性质影响很大，它能使材料变脆或变韧。因此，对偏聚的研究是材料科学中受到极大关注的问题。然而，对偏聚的研究，宏观的理论几乎无能为力。在这个问题上，正是计算机模拟可以大有作为的。典型的例

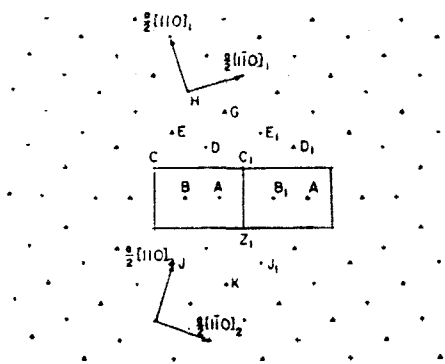


图 5 $\Sigma 5(210)/[001]$ 晶界结构，其中拟考虑的偏聚位置由字母标出 (取自文献 [8])

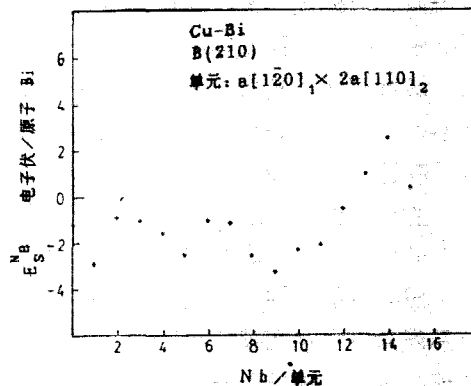


图 6 铋在铜 $\Sigma 5(210)$ 晶界中的偏聚能作为一个重复单元中已存在的偏聚原子个数的函数 (取自文献 [8])

子是Vitek^[8]等人对Bi原子在 $\Sigma 5$ Cu晶界偏聚的研究。在图5中,标出 $\Sigma 5$ Cu晶界中可能由Bi原子置换的位置A, B, C, …。对于以上每个位置,以Bi置换Cu原子后形成的每个重复单元的偏聚能均可由模拟计算给出。由此可以找出第一个偏聚Bi原子的最佳位置(偏聚能最小)。然后,固定这第一个Bi原子,再将第二个Bi原子分别置换其余位置的Cu原子,并分别计算其偏聚能的变化量,于是可以确定第二个Bi原子的最佳位置。依此类推。最后,可以找出偏聚 N_B+1 个Bi原子所对应的偏聚能,如图6所示。由图中可看出,当 $N_B>12$ 时,偏聚能变为正值,即已达饱和,故最大数目即为13个。由此,即可得出平衡偏聚的Bi分布,如图7。这个结果与Cu-Bi系统断裂晶界中发现的偏聚的程度符合得很好^[9-11]。

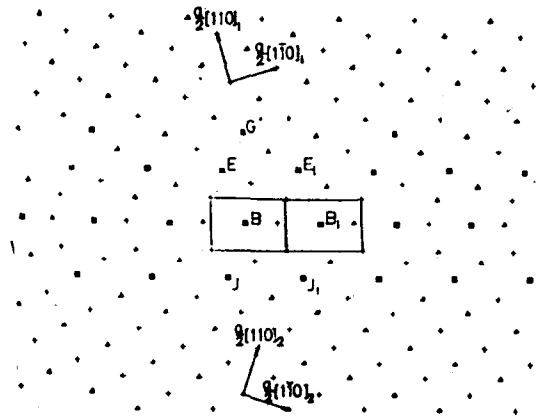


图7 在铜 $\Sigma 5(210)/[001]$ 晶界中铋饱和和偏聚的结构(取自文献[8])

3.4 空位迁移的研究 Kwok等人^[12]关于空位在晶界处迁移的工作突出地显示了MD法的优越性。在 $\Sigma 5$ Al倾侧晶界弛豫结构的某个格点上去掉一个原子,形成空位。通过进一步的原子弛豫过程,这个空位将在该格点上停留一段时间并形成一个新的弛豫结构。图8表示没有空位和有空位时的弛豫结构。然而,这个结构并不是稳定的。在弛豫过程继续时,其中的空位会跳到其他格点上去。图9显示了空位跳动的一部分轨道。

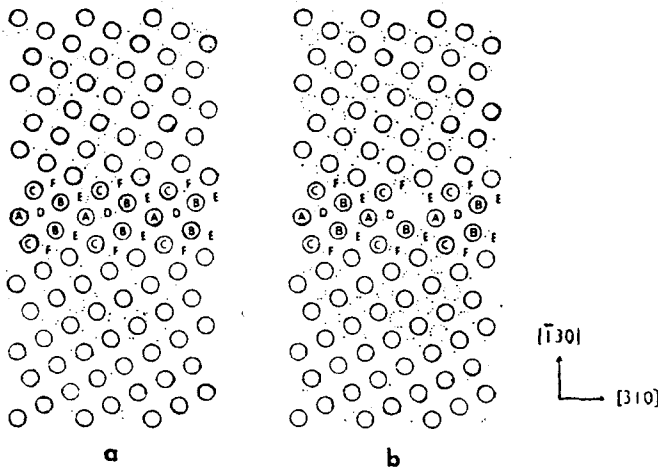


图8 在铝 $\Sigma 5$ 倾侧晶界中(a)没有和(b)有一个空位时的弛豫结构。两相邻(001)层中的原子分别由实线圆和虚线圆表示。标出字母的原子认为是晶界核心(取自文献[12])

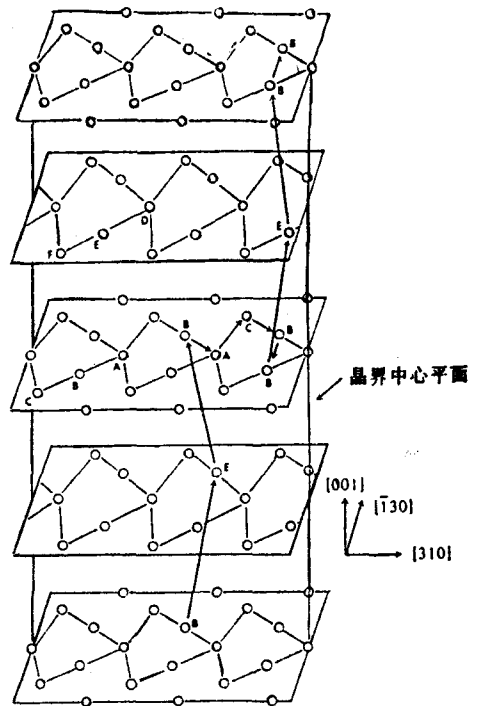


图9 在温度为 $0.75T_m$ 时由分子动力学模拟观测到的铝 $\Sigma 5$ 倾侧晶界中空位迁移轨道的一部分(取自文献[12])

这种跳动的频率和温度有关,表1给出在长达0.2纳秒的弛豫过程中,不同温度下的跳动次

数。表中 T_m 为 Al 的熔点。在 $T = 0.75 T_m$ 时，跳动次数为 12，而温度更高时，跳动频率也愈高。假定空位跳动的频率与温度的关系符合 Arrhenius 定律，则可由此求得空位在晶界处迁移的活化能，并可估算晶界的扩散系数。

表 1 在 0.2 纳秒内观测到的空位在 Al $\Sigma 5$ 倾斜晶界中的跳动情况

温度 (T_m 为 Al 的熔点)	空位在各格点停留次数						空位跳动次数 合计
	A	B	C	D	E	F	
$0.75 T_m$	2	6	1	0	3	0	12
$0.80 T_m$	1	12	1	1	4	0	19
$0.85 T_m$	6	9	3	3	4	1	26

4 结 语

以上仅就少数例子对计算机模拟法解决晶界问题的能力作了扼要说明。这几个例子突出地表现了这种模拟法的长处：①对涉及非线性多体相互作用的微观粒子系统可给出直接结果。②用 MD 法时还可描绘出微观过程的细节，这是其他理论分析方法难于做到的。当然，这些模拟方法实际上用于晶界研究的方面还很多，如晶界能和晶界熵的计算，晶界的滑动和迁移，晶界和位错的相互作用以及晶界的断裂等。这些工作可参见有关文献[13—18]，此处不一一列举。需要指出的是，计算机模拟法虽然迄今已涉足了很多领域，但它们并非万能，在使用中要受到以下限制：1) 空间尺度及几何上的限制：①细观上均匀及各向同性或具有周期性的介质，如气体、正常液体属前者，单晶固体属后者。②微观上尺度不大（如几个或几十个原子间距）的非周期性结构，如点缺陷、微裂纹尖端等。此外，例如晶界、位错等，它们分别在不同维数上满足①或②，故仍能用此法解决。而象湍流这类问题，完全不满足以上①或②的条件，因此，不可能用这种计算机模拟方法去做。2) 时间尺度的限制：①纳秒以下的快速过程。②定常或准定常过程。③平衡态问题。除以上三种问题外，通常为计算机速度所限，难于进行。例如蠕变过程自不必说，即使一般认为很快的过程，如在秒的量级上的非定常流动过程或加载过程对计算机模拟来说也是太慢了。值得注意的是，对第③类问题，虽然达到平衡态可能很慢，可是，我们的目标是模拟它的终态，与过程无关，故仍有办法可做。3) 物理上的限制：由于采用的是经典力学原理，一般只能处理经典问题。若为量子系统，则只有少数问题可用量子蒙特卡罗方法去解决，这已超出本文范围，故不讨论。

参 考 文 献

- 1 Cotterill R M J, Leffers T, Litholt H. *Phil. Mag.*, **30** (1974): 265
- 2 Sutton A P. PhD Thesis, Univ. of Pennsylvania (1981)
- 3 Sutton A P, Vitek V. *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A309** (1983): 1
- 4 —, —. *ibid.*, **A309** (1983): 37
- 5 —, —. *ibid.*, **A309** (1983): 55
- 6 Vitek V, Smith D A, Pond R C. *Phil. Mag.*, **A41**, 5 (1980): 649
- 7 Balluffi R W, Bristowe P D. *Surface Science*, **144** (1984): 28
- 8 Vitek V, Wang G J. *ibid.*, **144** (1984): 110
- 9 Powell B D, Mykura H. *Acta Met.*, **21** (1973): 1151
- 10 Joshi A, Stein D F. *J. Inst. Metals*, **99** (1971): 178
- 11 Hondros E D, McLean D. *Phil. Mag.*, **29** (1974): 771
- 12 Kwok T, Ho P S, Yip S. *Surface Science*, **144** (1984): 44
- 13 Rühle M. *J. de Phys.*, **46**, 4 (1985): C4-281

- 14 Wang G J, Vitek V. *Acta Metall.*, **34**, 5 (1986) : 951
- 15 丁家强, 陈致英. 力学学报, **7**, 1 (1991)
- 16 Deymier P, Kalorji G. *J. de Phys.*, **46**, 4 (1985) : C4-213
- 17 Doyama M, Yamamoto R. IUTAM Symp. on Macro-and Micro-Mechanics of High Velocity Deformation and Fracture, Tokyo, Japan (Aug. 12-15, 1985) : 223
- 18 Zhou F X, Peng B Y, Wu X J. *J. Appl. Phys.*, **68**, 2 (1990) : 548

COMPUTER SIMULATIONS OF MECHANICAL PROPERTIES OF THE GRAIN BOUNDARY OF METALS

Chen Zhi-ying

Institute of Mechanics, Academia Sinica

Abstract The computer simulation methods based upon interatomic interactions and their successful applications to the studies on the grain boundaries of metals are briefly introduced. As examples, the formation of grain boundary, its relaxed structure, impurity segregation and the vacancy migration are discussed. In addition, the limitations of these simulation methods are reviewed.

Keywords *computer simulation; metal; grain boundary*

上海市力学会工业流体力学协作组成立暨第1届应用推广交流会

(1990年11月29日)

会议在上海市科学会堂隆重举行。来自12所高等院校和研究所的60名流体力学工作者与6家工矿企业的7名代表参加了会议。会议由上海市力学会理事、流体力学专业组组长陈月林主持。上海市力学会副理事长、上海机械学院院长赵学端代表学会对协作组的成立表示热烈祝贺。工业流体力学协作组组长杨文熊介绍了国内外在工业流体力学领域中的发展概况和上海市的发展现状,以及工业流体力学的发展前景,并阐述了协作组的宗旨和职能。与会同志怀着极大的兴趣听看了17位同志的报告和两个专题录像。内容涉及桥梁、化工、纺织、冶金、流体机械和管系、气液(或气固)分离和制笔工业等领域。这些工作应用流体力学的有关理论解决了工矿企业的实际生产技术问题,收到了节能、节材、提高生产效率和改进产品性能等效果,经济效益明显。例如上海重型机器厂的“200吨钢锭电渣重熔低氢熔炼装置”的技术改造,原拟从国外引进技术,但要花费外汇几十万。后由上海交通大学工程力学系承担,只花了很少经费,就使其主要性能指标氢含量小于2 ppm,达到国际先进水平,且自1988年以来,仅在燃料开支上就节省了100万元以上费用。报告人还结合本单位的特点,有的介绍了可适用于生产实际的通用计算程序,有的介绍了高速摄影、流态显示、激光测速和热线测量等新技术在工业流体力学研究中的应用,增进了各有关单位之间的相互了解。工矿企业代表听后,特别对血浆分离、汽化炉的自动控制等项目表示了浓厚的兴趣。

经会议讨论,暂定于1991年11月召开第2届上海工业流体力学应用技术交流会,期望能有更多的成果进行交流。

200020 上海市力学会流体力学专业组朱炳泉供稿