

# 晶体相场法模拟纳米晶材料反霍尔-佩奇效应的 微观变形机理\*

赵宇龙<sup>†</sup> 陈铮 龙建 杨涛

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

(2013年1月11日收到; 2013年1月27日收到修改稿)

采用晶体相场模型模拟获得了平均晶粒尺寸从 11.61—31.32 nm 的纳米晶组织, 研究了单向拉伸过程纳米晶组织的强化规律的微观变形机理. 模拟结果表明: 晶粒转动、晶界迁移等晶间变形行为是纳米晶材料的主要微观变形方式, 纳米晶尺寸减小, 有利于晶粒转动, 使屈服强度降低, 显示出反霍尔-佩奇效应. 当纳米晶较小时, 变形量超过屈服点达到 4%, 位错运动开启, 其对变形的直接贡献有限, 主要通过改变晶界结构而影响变形行为, 位错运动破坏三叉晶界, 引发晶界弯曲, 促进晶界迁移. 随纳米晶增大, 晶粒转动困难, 出现晶界锯齿化并发射位错的现象.

**关键词:** 晶体相场, 纳米晶, 反霍尔-佩奇效应, 微观变形

**PACS:** 81.07.-b, 81.05.Bc, 81.40.Lm

**DOI:** 10.7498/aps.62.118102

## 1 引言

纳米晶材料由于具有与传统粗晶材料(平均晶粒尺寸  $d > 1 \text{ mm}$ ) 不同的力学性质而备受人们关注. 当晶粒尺寸细化至纳米尺度 (1—100 nm) 时, 材料的强度、硬度和延展性都会发生很大的变化<sup>[1-3]</sup>. 霍尔-佩奇 (Hall-Petch, H-P) 关系 ( $\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ ) 是描述金属多晶材料强度与晶粒尺寸之间关系的经典表达式. H-P 关系指出, 金属材料的强度与  $d^{-1/2}$  之间为线性关系, 且直线斜率  $K > 0$ . 然而, 近几年来大量的实验表明, H-P 关系所描述的强度与晶粒尺寸之间的关系并不能延续到纳米晶材料, 所研究的材料包括 Cu, Pd, Fe, Ni, Ag, TiO<sub>2</sub> 等. 更有趣的是, 随晶粒尺寸减小纳米晶强度下降的现象均有报道<sup>[4]</sup>, 表现为 H-P 关系中  $K < 0$ . 传统粗晶材料的微观变形主要依靠晶粒内部的位错运动来实现. 而纳米晶材料的晶粒非常细小, 晶粒内部存在的位错极少, 位错运动十分困难. 此外纳米晶材料晶界的体积分数急剧增加, 它

可能对变形起着积极的推动作用. 目前, 对于纳米晶材料的微观变形机理提出了几种机理, 如空隙相的存在, 大量的三叉晶界, 位错运动的减少, 晶界迁移及晶粒转动等, 但还没有取得统一的结论<sup>[5-7]</sup>.

借助模拟手段, 可以在纳米尺度下对纳米晶材料的微观变形过程进行直观的分析 and 研究<sup>[8-10]</sup>. 2002 年, Elder 等<sup>[11,12]</sup> 提出了基于密度泛函理论的晶体相场模型 (phase field crystal, PFC), 该模型作为分子动力学和连续相场法的桥梁, 可以在原子空间尺度和扩散时间尺度上描述系统, 揭示原子效应.

本文利用晶体相场模型模拟得到了不同晶粒尺寸的纳米晶组织, 并对其进行了单向拉伸变形模拟, 讨论了变形过程中的力学性质, 探索纳米晶材料的微观变形机理.

## 2 模拟方法

### 2.1 晶体相场模型

晶体相场模型采用局部时间平均原子密度

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51075335, 51174168, 10902086, 51274167) 和西北工业大学基础研究基金 (批准号: NPU-FFR-JC20120222) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: 785881882@qq.com

$\rho(r)$  作为序参量, 自洽的耦合了由晶体点阵周期性引起的多重晶粒取向和弹塑性变形等许多现象. 对于金属材料中的固相 (晶体相), 其原子位置呈周期性排列且与时间无关. 为描述这一现象, 原子密度  $\rho(r)$  具有波长为  $a$  的周期, 它与晶体点阵周期性相一致. 对于液相, 其原子位置随时间随机变化, 所以表征液相的原子密度是平均值, 用常数  $\rho_0$  表示. 由上述定义的序参量构造的无量纲自由能函数表达式为

$$F = \int \left[ \frac{\rho}{2} \{r + \lambda(q_0^2 + \nabla^2)\} \rho + \frac{\mu}{4} \rho^4 \right] dx dy, \quad (1)$$

式中  $\lambda, q_0$  和  $\mu$  是与特定材料相关的参数.  $r$  为无量纲过冷度.  $a$  与  $q_0$  的关系为  $\sqrt{3}/2q_0 = 2\pi/a$ .

在体积恒定的条件下, 原子密度场是一个保守场变量, 因此  $\rho(r)$  的演变规律是一个与时间相关的 Cahn-Hilliard 方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Gamma \nabla^2 \left[ \{r + \lambda(q_0^2 + \nabla^2)\} \rho + \mu \rho^3 \right], \quad (2)$$

其中  $\Gamma$  为密度场的迁移率. 为简化处理, 本文假定  $(\Gamma, a, \lambda, \mu) = (1, 2\pi, 1, 1)$ . 对方程 (2) 求单模近似解可得到

$$\rho_t = A(\cos(q_0 x) \cos(q_0 y / \sqrt{3}) - \cos(2q_0 y / \sqrt{3}) / 2) + \rho_0, \quad (3)$$

$$A = 4(\rho_0 + \sqrt{-15r - 36\rho_0^2/3}) / 5, \quad q_0 = \sqrt{3}/2.$$

通过求解方程 (1), (3), 可得二维理论相图<sup>[12]</sup>, 如图 1. 选取不同的参数  $\rho_0$  和  $r$  可得到不同的相平衡形态.

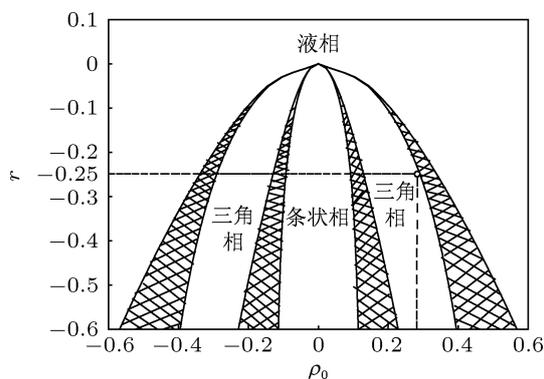


图 1 二维理论相图<sup>[12]</sup> (阴影部分代表两相区)

## 2.2 凝固的数值模型

本文通过凝固模拟获得不同晶粒尺寸的纳米晶组织. 模拟中采用三角相来表征晶体相, 选取

$r = -0.25, \rho_0 = 0.285$ . 空间步长设为  $\Delta x = \Delta y = \pi/4$ , 时间步长设为  $\Delta t = 0.5$ . 凝固按如下方法进行: 在过冷液相中放置尺寸为  $20\Delta x \times 20\Delta x$  的初始晶核, 并经历一段时间的弛豫直至系统达到平衡. 初始晶核的取向随机分布. 模拟采用周期性边界条件.

如表 1 所示, 为获得不同尺寸的纳米晶, 模拟采用了不同大小的计算区域:  $1032 \Delta x \times 1032 \Delta x$  用于获得晶粒尺寸较小的纳米晶,  $1560 \Delta x \times 1560 \Delta x$  和  $2088 \Delta x \times 2088 \Delta x$  用于获得晶粒尺寸较大的纳米晶. 3 种区域分别含原子数大约为  $1.7 \times 10^4$ ,  $3.8 \times 10^4$  和  $6.8 \times 10^4$ . 若以 Cu 单晶作为参照 (晶格常数  $a \approx 0.36$  nm), 相应的区域面积分别为  $47 \times 47 \text{ nm}^2$ ,  $71 \times 71 \text{ nm}^2$  和  $94 \times 94 \text{ nm}^2$ , 表中 1—8 号纳米晶组织的平均晶粒尺寸约为 11.61—31.32 nm.

表 1 参数表

序号	计算区域 / $\Delta x$	晶粒数目	平均晶粒尺寸 $d$ 以 Cu 为例 / nm
1	$1032 \times 1032$	6	18.96
2	$1032 \times 1032$	9	15.48
3	$1032 \times 1032$	12	13.41
4	$1032 \times 1032$	16	11.61
5	$1560 \times 1560$	9	23.40
6	$1560 \times 1560$	12	20.26
7	$2088 \times 2088$	9	31.32
8	$2088 \times 2088$	12	27.12

对动力学方程 (2), 采用半隐式 Fourier 谱方法<sup>[13]</sup> 求解, 其离散格式为

$$\frac{\hat{\rho}_{n+1} - \hat{\rho}_n}{\Delta t} = -k^2 \left[ \{r + (1 - k^2)\} \hat{\rho}_{n+1} + \hat{\rho}_n^3 \right], \quad (4)$$

式中,  $\hat{\rho}$  为原子密度  $\rho$  的 Fourier 变换形式,  $k$  为 Fourier 空间上的波矢.

## 2.3 单向拉伸的数值模型

在变形模拟过程中采用等体积条件假设<sup>[14]</sup>. 为保证模拟的统一性, 边界条件仍为周期性边界条件. 每一时间步长  $x$  方向的空间步长增量为  $d = \dot{\epsilon} \Delta x \Delta t$  (其中,  $\dot{\epsilon}$  为无量纲应变速率, 本文取  $\dot{\epsilon} = 6.5 \times 10^{-6} / \Delta t$ ). 根据等体积假设:

$$S = \Delta x \Delta y = \Delta x' \Delta y', \quad (5)$$

式中,  $\Delta x$  和  $\Delta y$  为初始空间步长,  $\Delta x'$  和  $\Delta y'$  为变形后的空间步长. 经过  $n$  个时间步长后, 空间步长分

别为

$$\Delta x' = (1 + \varepsilon)\Delta x = \Delta x + n\dot{\varepsilon}\Delta x\Delta t, \quad (6)$$

$$\Delta y' = \frac{\Delta x\Delta y}{\Delta x'} = \frac{\Delta y}{1 + n\dot{\varepsilon}\Delta t}. \quad (7)$$

变形过程中, 同时计算纳米晶的自由能  $F$ , 从而计算应力  $\sigma$ , 方法按下式:

$$\sigma = dF/d\varepsilon, \quad (8)$$

式中的一阶导数计算采用三点离散格式, 具体形式为

$$f'_0 = (-3f_0 + 4f_1 - f_2)/2h,$$

$$f'_i = [(f_{i+1} - f_{i-1})]/2h, \quad (i = 1, 2, \dots, n-1),$$

$$f'_n = (f_{n-2} - 4f_{n-1} + 3f_n)/2h. \quad (9)$$

### 3 模拟结果与分析

#### 3.1 纳米晶组织的获得

图 2 给出了纳米晶组织 (平均晶粒尺寸为 18.96 nm) 的凝固演化过程. 从图中可以看出, 随着时间的推移, 晶粒逐步长大、相遇并形成晶界 (图 2(c) 箭头所示), 晶界处有较窄范围的晶格错配, 晶粒内部不存在位错. 最终获得的稳定的纳米晶组织如图 2(d) 所示, 晶粒的取向用两条平行直线标出.

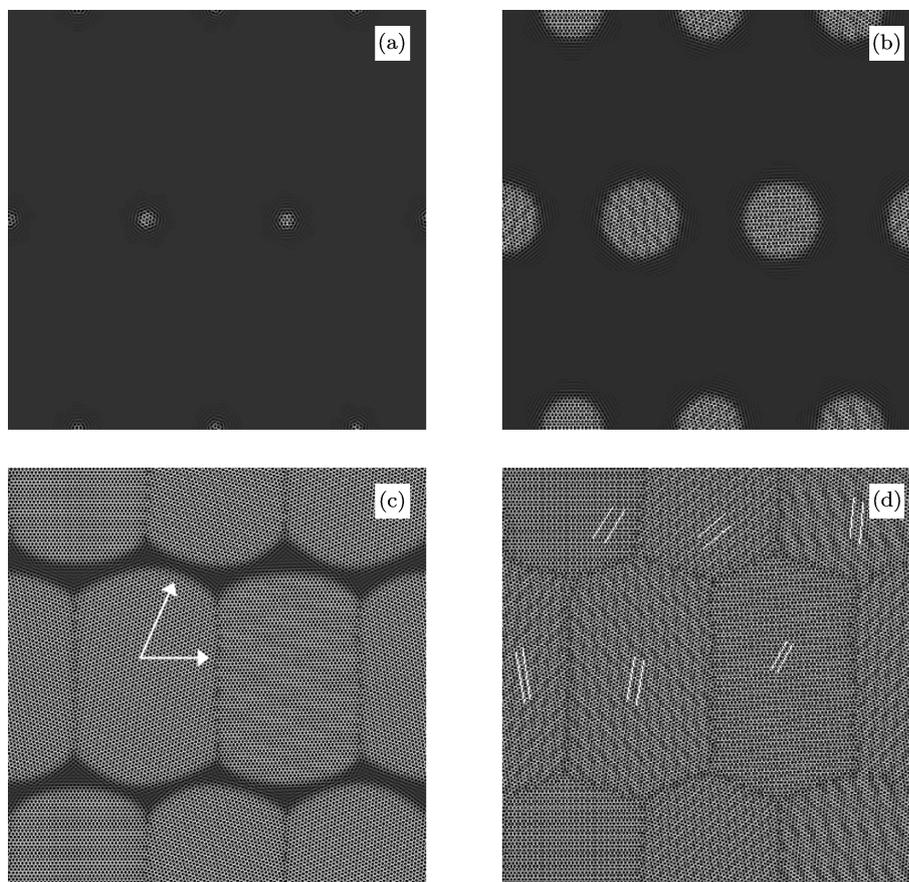


图 2 纳米晶组织 (平均晶粒尺寸为 18.96 nm) 的凝固演化过程 (a)  $t = 0$ ; (b)  $t = 150$ ; (c)  $t = 450$ ; (d)  $t = 750$

#### 3.2 反霍尔-佩奇效应

晶粒大小是影响金属多晶材料力学性质的重要因素. 对于传统金属多晶材料而言, 晶粒尺寸越小, 材料的强度和硬度越高, 但是对于纳米晶材料, 其强化规律尚不明确.

图 3(a) 显示了四种具有不同平均晶粒尺寸的

纳米晶组织的真应力-应变曲线. 分析曲线表明: 应变较小时, 纳米晶材料处于弹性变形阶段, 应力-应变呈线性关系; 随着应变的增大, 组织开始发生塑性变形, 曲线斜率也随之下降. 本文定义屈服应力为真应力-应变曲线中的最大值. 模拟计算表 1 中不同晶粒尺寸纳米晶组织的屈服应力, 从而得出纳米晶材料屈服应力与平均晶粒尺寸关系, 如图 3(b)

所示. 从图中可以清晰的观察到, 纳米晶材料的屈服应力随平均晶粒尺寸的减小而减小, 呈现出与传统霍尔 - 佩奇关系相反的规律, 即反霍尔-佩奇效应.

### 3.3 微观变形机理

按照位错理论, 位错之间存在一定的平衡距离, 多数金属材料的位错平衡距离小于 10 nm. 当晶粒尺寸小于 10 nm 时, 晶体中几乎不存在位错的形核

及运动, 晶界对纳米晶的微观变形起到重要作用. 为从微观机理上揭示纳米晶材料出现反霍尔-佩奇效应的原因, 本文对纳米晶材料的微观变形过程进行了分析.

图 4 为纳米晶组织 (平均晶粒尺寸 11.61 nm) 的单向拉伸变形过程. 图中用大写字母标记位错, 箭头表示位错的运动方向. 在整个变形阶段, 可以观察到由于晶界迁移导致的晶粒形状改变及晶粒转动所引起的晶粒取向的改变.

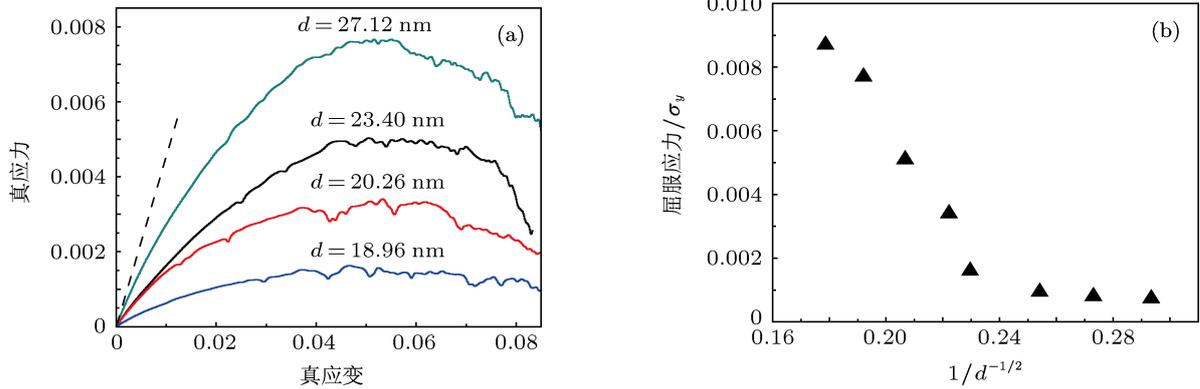


图 3 (a) 不同晶粒尺寸纳米晶组织的真应力-应变曲线 (b) 纳米晶材料屈服应力与平均晶粒尺寸关系

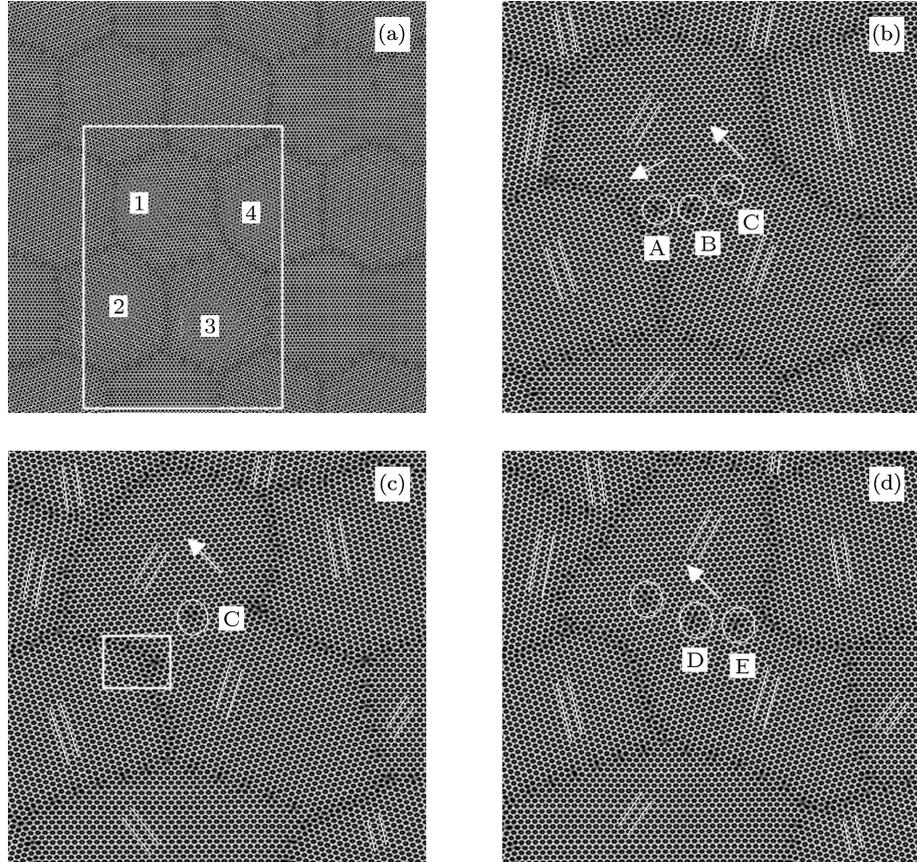


图 4 纳米晶组织 (平均晶粒尺寸为 11.61 nm) 单向拉伸变形过程 (a)  $\epsilon = 0$ ; (b)  $\epsilon = 0.0390$ ; (c)  $\epsilon = 0.0780$ ; (d)  $\epsilon = 0.1170$

特别地, 当变形量  $\epsilon > 5\%$  时, 在晶粒 1、3 间的晶界上位错开始启动. 如图 4(b) 所示, 位错 A, B 沿晶界迁移并最终被晶粒 1, 2, 3 组成的三叉晶界吸收, 当位错被三叉晶界完全吸收后, 三叉晶界被破坏, 形成包围晶粒的新晶界. 显然新晶界不再是平直界面, 而是在晶粒连接处 (图 4(c) 方形区域) 发生了弯曲变形. 这种弯曲变形成为了晶界迁移的驱动力, 促进变形过程中晶界迁移的发生. 与此同时, 位错 C 沿着图 4(c) 中的箭头方向进行滑移, 最后被另一条晶界吸收, 如图 4(d). 随着变形的加剧, 晶粒 1, 3, 4 的三叉结点处开始产生新的位错 D, E, 新位错按图 4(d) 所示方向滑移进入晶粒内部.

注意到, 变形过程中位错运动仅在图示区域产生, 且启动时的变形量超过了屈服点 ( $\epsilon \approx 4\%$ ), 所以位错运动并不是纳米晶微观变形的主要方式, 其对变形的直接贡献亦有限, 主要通过改变晶界结构影响变形. 晶粒转动和晶界迁移贯穿了整个变形过程, 吸收了大部分变形能, 使屈服强度降低, 是纳米晶材料显示反霍尔 - 佩奇效应的主要原因.

图 5 给出了纳米晶组织 (平均晶粒尺寸为 20.26 nm) 的变形模拟结果. 为方便观察, 图中采

用虚实线标明了晶界的初始形态. 由于晶粒尺寸相对较大, 晶粒的转动变的困难, 变形过程中仅有少量的晶粒取向改变. 随着变形的加剧, 当  $\epsilon > 4\%$  时, 可以观察到由于晶界迁移引起的晶粒形状的改变, 如图 5(c), (d). 整个变形过程中晶粒内部一直保持着无位错状态.

图 6 为纳米晶组织 (平均晶粒尺寸为 27.12 nm) 的变形模拟结果. 分析发现, 该晶粒尺寸下纳米晶的微观变形方式与前述有很大的不同. 随着晶粒尺寸的进一步增大, 晶粒转动变得更加困难, 因而在晶界处产生了较大的应力集中并最终诱发了晶界局部形状的改变. 从中图 6(c) 可以观察到晶界在应力集中处产生了锯齿状突起, 发生锯齿化现象. 同时, 锯齿化的晶界由于曲率改变更易产生晶界迁移, 图 6(d) 中显示了有少量的晶界迁移发生. 当变形量超过 6% 时, 锯齿化的晶界开始向晶内大量发射位错, 如图 6(c). 图 7 给出了图 6(a) 中标出的晶界锯齿化显著的方形区域局部放大图. 由图可以看到随着变形的进行, 晶界局部产生锯齿状的突出, 位错在锯齿的尖端处形核并滑移进入到晶粒内部.

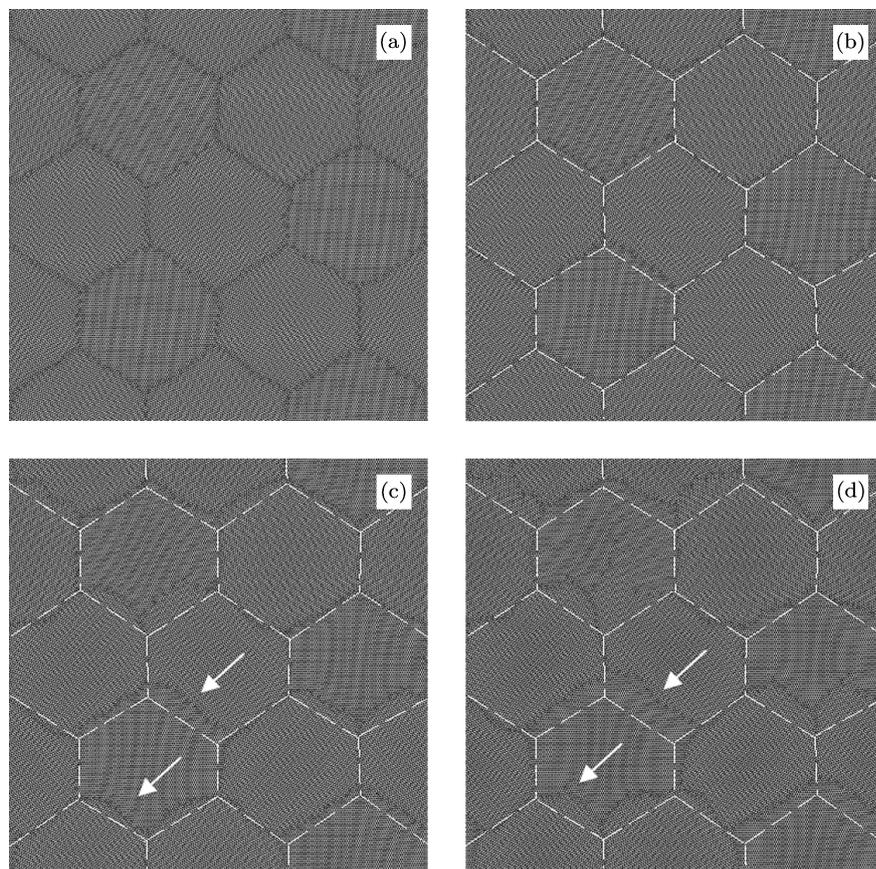


图 5 纳米晶组织 (平均晶粒尺寸为 20.26 nm) 单向拉伸变形过程 (a)  $\epsilon = 0$ ; (b)  $\epsilon = 0.0390$ ; (c)  $\epsilon = 0.0780$ ; (d)  $\epsilon = 0.1170$

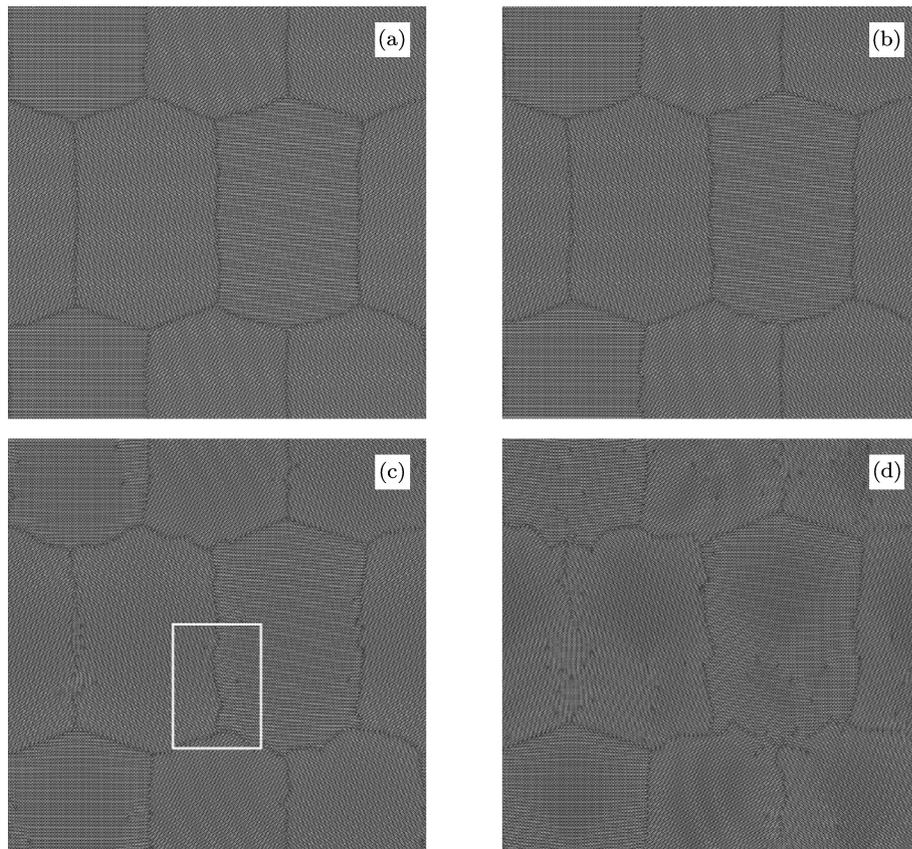


图6 纳米晶组织 (平均晶粒尺寸为 27.12 nm) 单向拉伸变形过程 (a)  $\varepsilon = 0$ ; (b)  $\varepsilon = 0.0455$ ; (c)  $\varepsilon = 0.0780$ ; (d)  $\varepsilon = 0.1170$

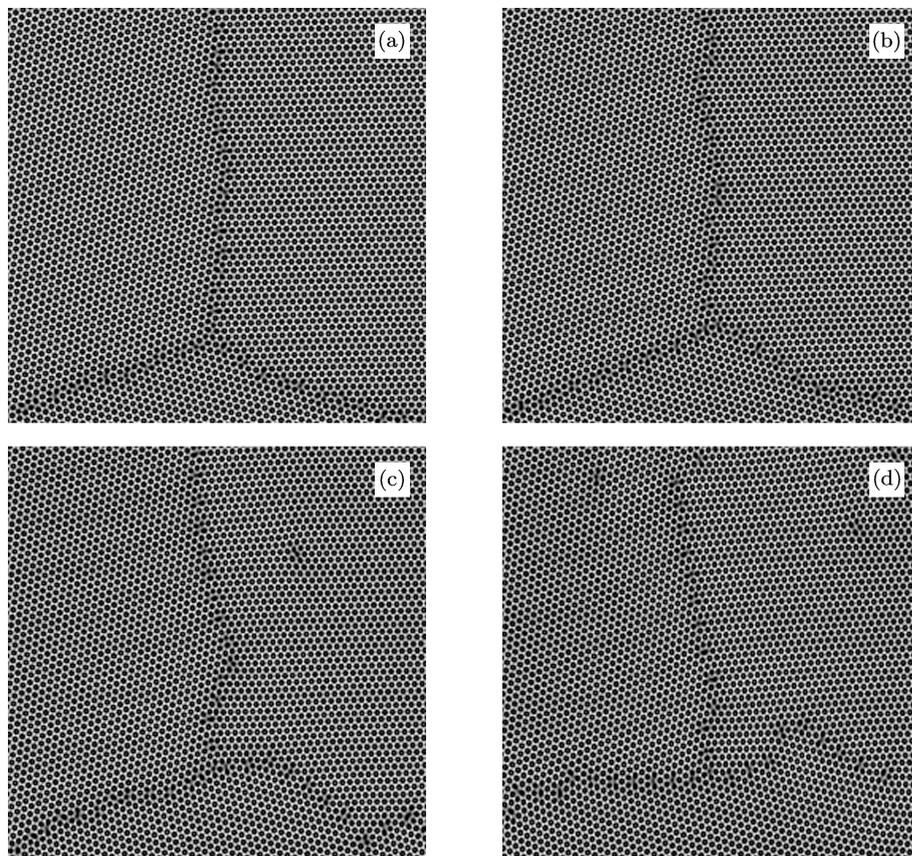


图7 晶界锯齿化及位错的发射 (a)  $\varepsilon = 0$ ; (b)  $\varepsilon = 0.0455$ ; (c)  $\varepsilon = 0.0780$ ; (d)  $\varepsilon = 0.1170$

## 4 结 论

采用晶体相场模型模拟获得了平均晶粒尺寸从 11.61—31.32 nm 的纳米晶组织, 研究了单向拉伸过程纳米晶组织的强化规律的微观变形机理. 得到以下结论:

1. 晶粒转动、晶界迁移等晶间变形行为是纳米晶材料的主要微观变形方式, 纳米晶尺寸减小,

有利于晶粒转动, 使屈服强度降低, 非位错机理的微观变形是纳米晶材料出现反霍尔 - 佩应的原因.

2. 当纳米晶较小时, 位错运动在变形量超过屈服点达后开启, 其对变形的直接贡献有限, 主要通过改变晶界结构而影响变形行为, 位错运动破坏三叉晶界, 引发晶界弯曲, 促进晶界迁移. 随纳米晶增大, 晶粒转动困难, 应力集中导致晶界发生锯齿化, 位错在锯齿化的尖端形核并滑移进入晶粒内部.

- 
- [1] Siegel R W 1997 *Mater. Sci. Forum.* **235-238** 851
- [2] Sanders P G, Youngdahl C J, Weertman J R 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **234-236** 77
- [3] Koch C C, Malow T R 1999 *Mater. Sci. Forum* **312-314** 565
- [4] Chokshi A H, Rosen A, Karch J, Gleiter H 1990 *Scripta. Metall. Mater.* **24** 2319
- [5] Hahn H, Mondal P, Padmanabhan K A 1997 *Nanostruct. Mater.* **9** 603
- [6] Lu L, Sui M L, Lu K 2000 *Science* **287** 1463
- [7] Mishra R S, Valiev R Z, Mukherjee A K 1997 *Nanostruct. Mater.* **9** 473
- [8] Zhou N G, Zhou L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3064 (in Chinese) [周耐根, 周浪 2008 物理学报 **57** 3064]
- [9] Wen Y H, Sun S G, Zhang Y, Zhu Z Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2589 (in Chinese) [文玉华, 孙世刚, 张扬, 朱梓忠 2004 物理学报 **58** 2589]
- [10] Shao Y F, Wang S Q, 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7258 (in Chinese) [邵宇飞, 王绍青 2010 物理学报 **59** 7258]
- [11] Elder K R, Katakowski M, Haataja M, Grant M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 245701
- [12] Elder K R, Grant M 2004 *Phys. Rev.* **70E** 051605
- [13] Chen L Q, Shen J 1998 *Comput Phys. Commun.* **108** 147
- [14] Hirouchi T, Takaki T 2009 *Comput. Mater. Sci.* **44** 1192

# Phase field crystal simulation of microscopic deformation mechanism of reverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials\*

Zhao Yu-Long<sup>†</sup> Chen Zheng Long Jian Yang Tao

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 11 January 2013; revised manuscript received 27 January 2013)

## Abstract

The nanocrystalline (NC) materials of several average grain sizes ranging from 11.61 to 31.32 nm were obtained by using the phase field crystal model (PFC), and the microscopic deformation mechanism of strengthening law for the uniaxial tensile deformation was discussed. Simulated results show that grain rotation and grain boundary (GB) migration are mainly responsible for the microscopic deformation. Since small grain size is favorable for grain rotation so that it can make the yield strength reduced; and the NC materials would show a reverse Hall-Petch effect. When the grain size is so small and the strain exceeds the yield point to about 4%, dislocation activities begin to occur. Mainly by the change of GB structure (disorganizing triple grain boundary junction and then promoting grain migration), the GB can play a finite contribution to deformation. With increasing grain size, grain rotation becomes difficult, and the grain serration and emission of dislocations are observed.

**Keywords:** phase field crystal, nanocrystalline materials, reverse Hall-Petch effect, microscopic deformation

**PACS:** 81.07.-b, 81.05.Bc, 81.40.Lm

**DOI:** 10.7498/aps.62.118102

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51075335, 51174168, 10902086, 51274167), and the Northwestern Polytechnical University Foundation for Fundamental Research, China (Grant No. NPU-FFR-JC20120222).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: 785881882@qq.com