

纯铜 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 倾侧型非共格 Σ_3 晶界结构稳定性 分子动力学模拟研究*

董垒¹⁾ 王卫国^{1)2)†}

1) (山东理工大学机械工程学院, 淄博 255049)

2) (福建工程学院材料科学与工程学院, 福州 350108)

(2013年2月18日收到; 2013年4月15日收到修改稿)

有研究表明, 非共格 Σ_3 晶界的行为在中低层错能面心立方金属晶界特征分布演化中发挥着重要作用. 为了掌握不同界面匹配的非共格 Σ_3 晶界的特性, 本文利用分子动力学 (MD) 模拟方法首先研究了纯铜的 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 倾侧型非共格 Σ_3 晶界在 700—1100 K 温度范围内和常压下的结构稳定性. MD 模拟采用原子间相互作用长程经验多体势, 步长为 5×10^{-15} s. 模拟结果表明: 所研究的五个非共格 Σ_3 晶界, 其结构稳定性存在很大差异, 其一般规律是, 与 $(1\ 1\ 1)/(\bar{1}\ 1\ 1)$ 共格孪晶界之间的夹角 (Φ 角) 越小, 晶界匹配值越大, 则非共格 Σ_3 晶界越稳定; 反之亦然. Φ 角最小的 $(2\ 5\ 5)/(\bar{2}\ 1\ 1)$ 非共格 Σ_3 晶界较稳定, 在退火过程中几乎不发生变化. 随着 Φ 角的增大, 非共格 Σ_3 晶界不再稳定, 这类晶界会通过 Miller 指数较高一侧晶体每三层原子面合并为一层原子面 (或 Miller 指数较低一侧晶体每一层原子面分解为三层原子面) 的机理转变为亚稳的“台阶”状晶界, 台阶面部分地处于精确的能量极低的 $\{111\}/\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 共格孪晶界上; 当提高温度退火时, 这种“台阶”状晶界最终会全部转变成稳定平直的 $\{111\}/\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ 共格孪晶界.

关键词: 纯铜, 非共格 Σ_3 晶界, 分子动力学模拟

PACS: 61.43.Bn, 81.10.-h, 67.30.hp

DOI: 10.7498/aps.62.156102

1 引言

在基于退火孪晶的中低层错能面心立方金属晶界工程 (grain boundary engineering, GBE) 研究中, 我们曾经观察到, 此类金属晶界特征分布 (grain boundary character distribution, GBCD) 优化的主要机理是: G 取向与 R 取向以及 B 取向与 C 取向 (包括它们的几何变体) 这些互成 Σ_3 或 $\Sigma_3^n (n = 1, 2, 3)$ 取向关系的晶粒或晶核的取向生长 (oriented growth, OG) 形成了 $\Sigma_3^n (n = 1, 2, 3)$ 这类特殊晶界^[1,2]. 在这个过程中, 非共格 Σ_3 晶界大量形成, 此类晶界的迁移反应亦可形成 Σ_9 和 Σ_{27} 等特殊晶界^[3-5]. 与此同时, 非共格 Σ_3 晶界亦可转化成更加稳定的共格 Σ_3 晶界^[6,7] (或共格孪晶界), 这也是实现 GBCD 优化的一个重要方面. 显然, 进

一步研究并阐明 Σ_3 晶界由非共格向共格转化的微观机理对中低层错能面心立方金属 GBE 研究具有重要意义. 由于这种转化是在很短的时间内 (皮秒至纳秒范围内) 完成的, 无法通过传统的实验方法进行直接观察, 我们^[8] 曾经利用分子动力学模拟方法研究了纯铜的 $(\bar{8}\ 2\ 2)/(0\ 2\ 2)$, $(\bar{2}\ 4\ 4)/(\bar{2}\ 0\ 0)$ 和 $(\bar{5}\ \bar{1}\ \bar{1})/(\bar{1}\ 1\ 1)$ 三个 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 倾侧型非对称非共格 Σ_3 晶界的结构稳定性, 发现 $(\bar{5}\ \bar{1}\ \bar{1})/(\bar{1}\ 1\ 1)$ 这一非共格 Σ_3 晶界可以通过 $(\bar{5}\ \bar{1}\ \bar{1})$ 一侧晶体每三层原子面合并为一层原子面 (three layers merged into one layer, TLMOL) 的机理很容易地转变成理想的 $(1\ 1\ 1)/(\bar{1}\ 1\ 1)$ 共格孪晶界, 并且这一转变不涉及晶界的迁移; 相反, 另外两个非共格 Σ_3 晶界向共格孪晶界的转化要困难得多, 并且涉及晶界的迁移. 这说明 Σ_3 晶界由非共格向共格转化是一个复杂的过程, 与晶界两侧原子面的匹配 (即 $\{h_1k_1l_1\}/\{h_2k_2l_2\}$) 存在密切

* 国家自然科学基金 (批准号: 51171095, 51271058) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wang.weiguo@vip.163.com

关系. 因此, 有必要构建各种原子面匹配的非共格 Σ_3 晶界并进行分子动力学模拟研究, 以掌握 Σ_3 晶界由非共格向共格转化的一般规律. 考虑到 Σ_3 晶界的原子面匹配有很多种, 本文基于前期的研究结果^[8], 构建了处于 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 晶带内的五个非对称非共格 Σ_3 晶界 (见表 1 和图 1), 并对之进行了分子动力学模拟研究.

2 模拟方法

2.1 电子样品的制备

如图 1 所示, 按照重位点阵 (coincidence site lattice, CSL) 理论^[9], 面心立方结构的纯铜, 其晶粒 1 与晶粒 2 之间的 Σ_3 晶界可由晶粒 2 (晶粒 2 的初始取向与晶粒 1 完全相同) 绕 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 转动 70.53° 形成. 如果晶界面分别处在晶粒 1 和晶粒 2 的晶体学坐标系的 $\{h_1k_1l_1\}$ 和 $\{h_2k_2l_2\}$ 晶面

上, 并且都等于 $\{111\}$, 此时的 Σ_3 晶界就是典型的共格 Σ_3 晶界 (或共格孪晶界) (图 1(a)); 如果 $\{h_1k_1l_1\} = \{h_2k_2l_2\} = \{112\}$, 则是对称 Σ_3 晶界 (图 1(c)). 最一般的情形是 $\{h_1k_1l_1\} \neq \{h_2k_2l_2\}$ (图 1(b)), 此时的晶界面与共格孪晶界面之间的夹角为 Φ , 这样的 Σ_3 晶界就是非共格 Σ_3 晶界 (注意此时晶粒 1 和晶粒 2 之间的取向关系并未发生任何改变). 显然, 当 Φ 角改变时, $\{h_1k_1l_1\}$ 和 $\{h_2k_2l_2\}$ 均会发生变化, 这会引起非共格 Σ_3 晶界结构的改变, 其结构稳定性也可能会随之改变. 基于这一考虑, 我们在 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 晶带内选定了 Φ 角不同的五个非对称非共格 Σ_3 晶界 (表 1) 进行研究. 这五个非共格 Σ_3 晶界涉及到许多高 Miller 指数原子面之间的匹配, 很难通过简单的构图法获得晶界两侧各原子面上原子排列的周期性规律并构建出分子动力学模拟所需的电子样品来, 必须采用晶体学坐标变换的方法才能解决这一问题.

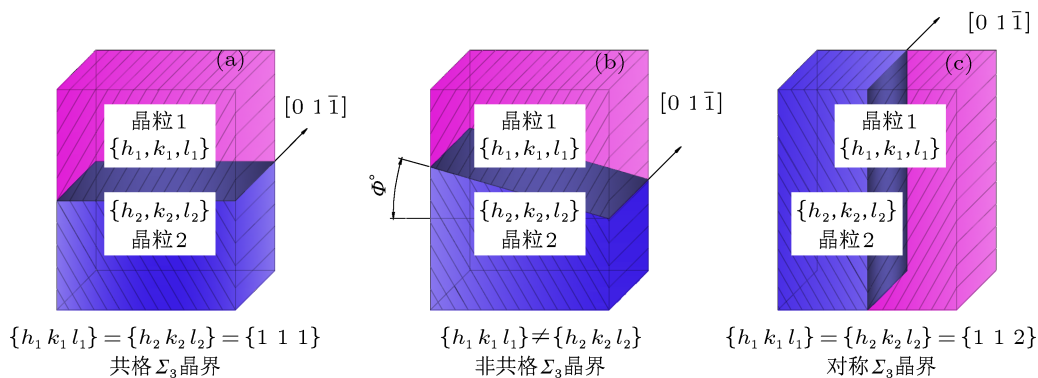


图 1 纯铜 Σ_3 晶界结构示意图

表 1 纯铜 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 倾侧型非对称非共格 Σ_3 晶界样品特征

样品	晶粒 1/ $(h_1k_1l_1)$	晶粒 2/ $(h_2k_2l_2)$	$\Phi/^\circ$	$X_0/\text{\AA}$	$Y_0/\text{\AA}$	$Z_0/\text{\AA}$	原子数 N
A	(2 5 5)	($\bar{2}$ 1 1)	19.47	40.8957	37.5651	80.6713	10560
B	(1 7 7)	($\bar{3}$ 1 1)	29.50	48.5636	50.8633	98.0886	20520
C	($\bar{4}$ 1 1)	(0 1 1)	35.26	43.4516	43.3764	90.7373	14484
D	($\bar{1}$ 2 2)	($\bar{1}$ 0 0)	54.74	38.3397	38.3397	86.7528	10800
E	($\bar{5}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$)	(1 1 1)	70.53	51.1196	53.1250	110.6082	25440

首先, 采用点阵平移法构造一个由 $40 \times 40 \times 40$ 个惯用胞组成的超级胞. 这个超级胞中包含 64000 个原子, 每个原子在如图 2 所示的晶体学坐标系中都有固定的坐标.

然后, 将得到的超级胞进行坐标转换, 以得到要研究的非共格 Σ_3 晶界两个原子面 ($h_1k_1l_1$) 和

($h_2k_2l_2$) (见表 1) 上原子的排列规律. 如图 2, 考虑任意晶面 ($h\ k\ l$), 确定其面上互相垂直的 x 轴、 y 轴. 由于研究的是 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 倾侧型非共格 Σ_3 晶界, 处在 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 晶带内的 ($h\ k\ l$), 必然有 $k = l$. 可以确定 x 轴的矢量为 $[0\ 1\ \bar{1}]$; 与晶面 ($h\ k\ l$) 垂直的 z 轴, 其矢量为 $[h\ k\ k]$, y 轴矢量为 $[2k - h - h]$. x - y - z 构成新的坐

标系, 用 a_1, a_2, a_3 分别表示 x, y, z 的单位矢量. 根据下面公式求得坐标转换矩阵 P :

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} p &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (1) \\
 p &= \begin{bmatrix} 0 & \frac{2k}{\sqrt{4k^2+2h^2}} & \frac{h}{\sqrt{2k^2+h^2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{-h}{\sqrt{4k^2+2h^2}} & \frac{k}{\sqrt{2k^2+h^2}} \\ \frac{-1}{\sqrt{2}} & \frac{-h}{\sqrt{4k^2+2h^2}} & \frac{k}{\sqrt{2k^2+h^2}} \end{bmatrix}. \quad (2)
 \end{aligned}$$

对超级胞中各原子的坐标右乘矩阵 P (2) 式后得到的是超级胞中所有原子在新的 x - y - z 坐标系中的坐标值. 与 z 轴垂直的晶面为 (hkl) , 在 $[01\bar{1}]$ 晶带内便是 (hkk) . 由于晶体中原子排列的周期性, 将得到的原子坐标按 z 排序后, 总是可以找到两个 z 值, 即 z_1 和 z_2 , 其对应的 x - y 平面内原子排列规律完全一样 (即 x, y 坐标相同). z_1 和 z_2 的差值 Δz 为超级胞在 z 方向的一个晶面重复周期. 对于不同的 (hkl) , 超级胞在 z 方向的一个晶面重复周期内所包含的原子面数量也不相同. 同理, 可以得到超级胞在 x 和 y 方向上的晶面重复周期. 最后, 筛选出一个在 x, y, z 含有整数个晶面周期的近似正方形的晶粒样品. 用这种方法确定高 Miller 指数晶面上原子排列规律极大地提高了工作效率.

按照上述方法确定表 1 给出的任意非共格 Σ_3 晶界两侧 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 晶面上原子在 x - y - z 新

坐标系中的坐标, 按照 Σ_3 取向关系进行匹配并综合考虑 x, y 和 z 三个方向的周期性边界条件后就形成了合乎要求的电子样品. 每个电子样品在 x, y 和 z 轴方向的尺寸分别为 X_0, Y_0 和 Z_0 , 所包含的原子数目为 N (见表 1).

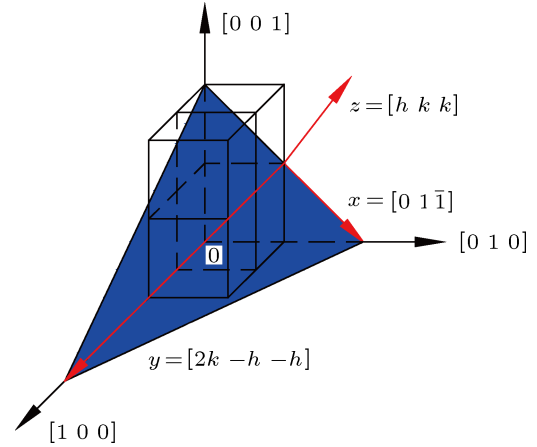


图2 晶面 (hkl) 的坐标转换示意图

2.2 分子动力学模拟

本实验采用经典的分子动力学方法^[10,11]进行模拟研究. 这种方法是将原子当作质点处理, 质点间的相互作用力用势函数来表示. 本课题以面心立方金属 Cu 为模拟对象, 原子间的相互作用多体势采用长程经验势 (long range empirical potential, LREP)^[12]. 在 700—1100 K 温度范围内和常压下进行模拟, 晶格常数为 3.6147 Å, 步长为 5×10^{-15} s. 势函数形式如下:

$$\phi(r) = \begin{cases} (r - r_{c1})^m (x_0 + x_1 r + x_2 r^2 + x_3 r^3 + x_4 r^4), & 0 < r \leq r_{c1}, \\ 0, & r > r_{c1}, \end{cases} \quad (3)$$

$$\varphi(r) = \begin{cases} \alpha (r - r_{c2})^n \exp \left[-\beta \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right], & 0 < r \leq r_{c2}, \\ 0, & r > r_{c2}, \end{cases} \quad (4)$$

其中 $\phi(r)$ 为众多原子两两之间的相互作用势, $\varphi(r)$ 电子密度函数, r_{c1} 和 r_{c2} 是截断距离, $x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, r_0, \alpha, \beta, m$ 和 n 都是待拟合的势参数^[13]. 在 N 个原子的系统中, 原子 i 所受的作用力为

$$F_i^{\text{force}} = \sum_{j \neq i}^N [\phi'(r_{ij}) + (F'_i + F'_j)\varphi'(r_{ij})] \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|r_{ij}|}, \quad (5)$$

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j, \quad (6)$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|, \quad (7)$$

其中 \mathbf{r}_{ij} 是由 i 原子出发至 j 原子的向量.

3 实验结果与分析

图 3 是一个完整的 $(1\bar{7}7)/(\bar{3}11)$ 非共格 Σ_3 晶界在 900 K 退火 0.3 ns 前后的原子排列情形. 从图

3(a) 可以看到, 退火之前的两个晶界分别位于样品的中间 (白色线条) 和顶端 (红色线条). 退火后这两个界面均向下发生了迁移, 形成了新的台阶状晶界 (图 3(b) 中的白色和红色折线段). 考虑到问题的同一性, 下文将只考察样品中间那个晶界. 把图 3(a) 和 (b) 中用白色线条框定的包含中间那个晶界在内的区域放大后 (图 3(c) 和 (d)) 可以看到, 在退火过程中, 原来的非共格 Σ_3 晶界在迁移过程中其结构已发生了根本变化: 在新的台阶状晶界中, 有的台阶面处在严格的 $\{111\}/\{111\}$ 位置, 这是严格的共格孪晶界, 如图 3(d) 中的 AB 段, 它相对上晶粒、即 $(1\bar{1}7)$ 一侧, 处在 $(\bar{1}11)$ 晶面, 相对下晶粒、即 $(\bar{3}11)$ 一侧, 处在 (111) 晶面, 原子 a-a', b-b' 相对界面 AB 呈孪晶对称, 界面 AB 为低能稳定的 $(111)/(\bar{1}11)$ 共格孪晶界; 有的台阶面则偏离 $\{111\}/\{111\}$

位置, 不具有共格孪晶界的属性, 如图 3(d) 中的 BC 段, BC 处在上晶粒的 (111) 和下晶粒的 $(\bar{1}11)$ 两晶面之夹角的角平分面上, 为 $(211)/(\bar{2}11)$ 倾侧型对称晶界, 仍具有较高的能量. 考虑到共格孪晶界 (如图 3(d) 中的 AB 段) 的能量远低于非共格孪晶界 (本文所研究的非共格 Σ_3 晶界均为非共格孪晶界), $\{112\}/\{112\}$ 倾侧型对称晶界的能量与非共格孪晶界相当, 可以确定上述台阶状晶界的能量应低于初始的非共格 Σ_3 晶界的能量. 这说明 $(1\bar{1}7)/(\bar{3}11)$ 非共格 Σ_3 晶界的结构是不稳定的, 在退火过程中会转变成能量较低的台阶状晶界, 并导致晶界有一个折中的约为 3 \AA 的迁移量 (图 3(d)). 很显然, 晶界的这种折中迁移量的大小也应与初始晶界的结构稳定性有一定联系.

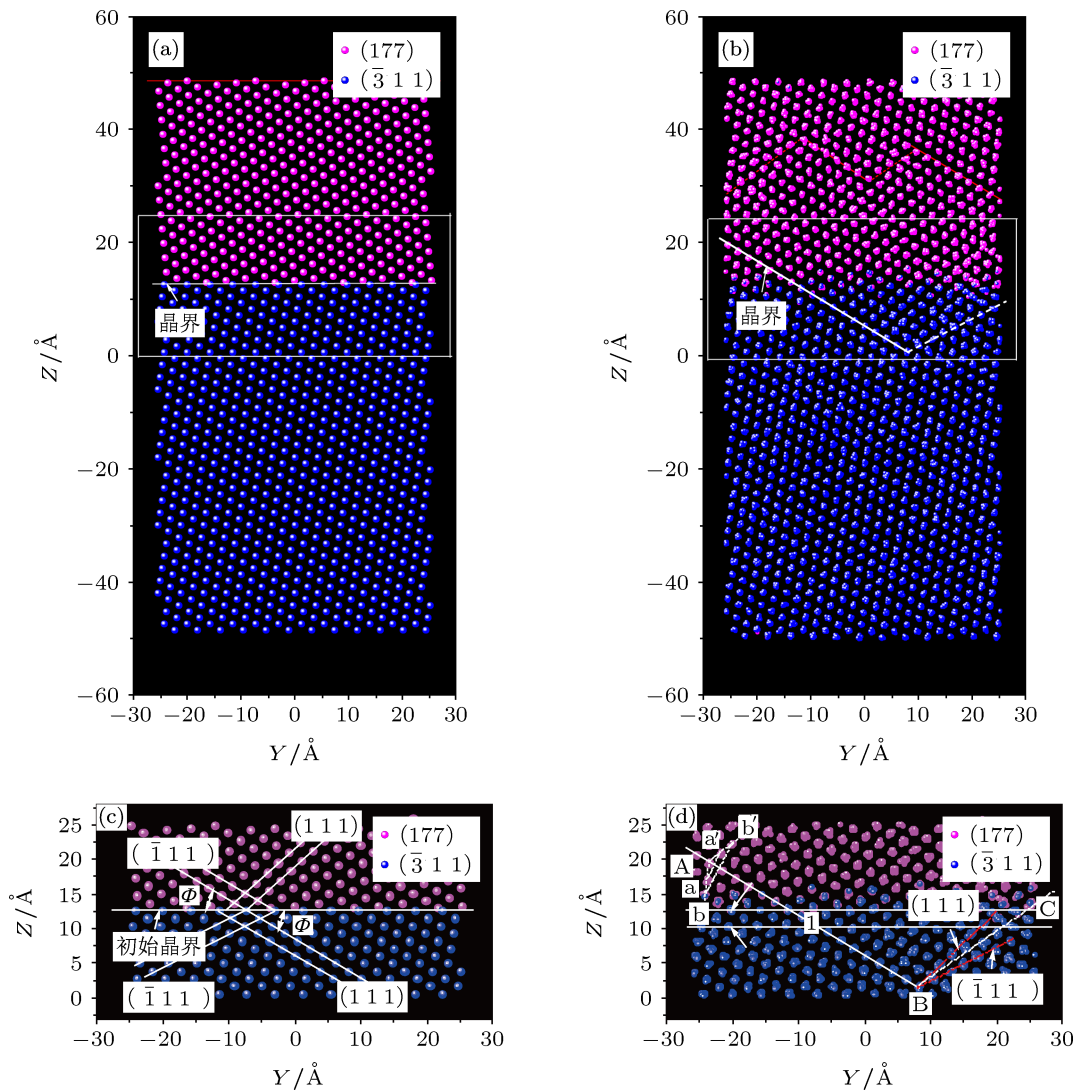


图 3 $(1\bar{1}7)/(\bar{3}11)$ 非共格 Σ_3 晶界退火前 (a) 和 900 K 退火 0.3 ns (60000 步) (b) 的原子排列图 (c), (d) 分别为 (a), (b) 中白色线条所框定区域的局部放大图

为了更加详细地了解不同原子面匹配的晶界的结构稳定性问题,对所构建的其它四个非共格 Σ_3 晶界 $(2\ 5\ 5)/(\bar{2}\ 1\ 1)$, $(\bar{4}\ 1\ 1)/(0\ 1\ 1)$, $(\bar{1}\ 2\ 2)/(\bar{1}\ 0\ 0)$ 和 $(\bar{5}\ \bar{1}\ \bar{1})/(1\ 1\ 1)$ 也进行分子动力学模拟. 如表一所示,这四个非共格 Σ_3 晶界所对应的 Φ 角分别为 19.47° , 35.26° , 54.74° 和 70.53° . 模拟结果显示, $(\bar{5}\ \bar{1}\ \bar{1})/(1\ 1\ 1)$ 的行为与文献 [8] 报道的完全一致, 本文不再赘述. 其余三个非共格 Σ_3 晶界的结构稳定性与 Φ 角的大小存在一定联系. 如图 4 所示, 经 900 K 退火 0.3 ns (60000 步) 后, Φ 角最小的 $(2\ 5\ 5)/(\bar{2}\ 1\ 1)$ 晶界, 除了界面附近的原子发生松弛外, 观察不到其他的变化 (图 4(a), (b)), 说明该晶界相对比较稳定; Φ 角较大的 $(\bar{4}\ 1\ 1)/(0\ 1\ 1)$ 晶界在退火过程中转化成台阶状晶界, 界面折中迁移距离大约为 $5\ \text{\AA}$ (图 4(c), (d)); Φ 角更大的 $(\bar{1}\ 2\ 2)/(\bar{1}\ 0\ 0)$ 晶界也在退火

过程中转变为台阶状晶界, 其折中迁移距离也更大, 达到 $7\ \text{\AA}$ (图 4(e), (f)). 和上文讨论过的 $(1\ 7\ 7)/(\bar{3}\ 1\ 1)$ 晶界一样, $(\bar{4}\ 1\ 1)/(0\ 1\ 1)$ 和 $(\bar{1}\ 2\ 2)/(\bar{1}\ 0\ 0)$ 晶界在转变成为台阶状晶界的同时, 有的晶界台阶面处在严格的 $\{111\}/\{111\}$ 共格孪晶界位置 (如图 4(d) 和 (f) 中的 1 和 3 台阶面); 有的晶界台阶面则偏离 $\{111\}/\{111\}$ 共格孪晶界, 处在 $(2\ 1\ 1)/(\bar{2}\ 1\ 1)$ 位置 (如图 4(d) 和 (f) 中的 2 和 4 台阶面). 这种新的台阶状晶界的能量低于初始的非共格 Σ_3 晶界的能量. 如果把 $(1\ 7\ 7)/(\bar{3}\ 1\ 1)$ 晶界一并纳入进行比较, 可以看出, 在退火过程中, 除了均能转变成能量较低的台阶状晶界外, 随着 Φ 角的增大, 晶界的折中迁移距离也在增大. 这说明随着 Φ 角的增大, 非共格 Σ_3 晶界的结构稳定性在降低. 这一趋势与文献 [14] 报道的结果是一致的.

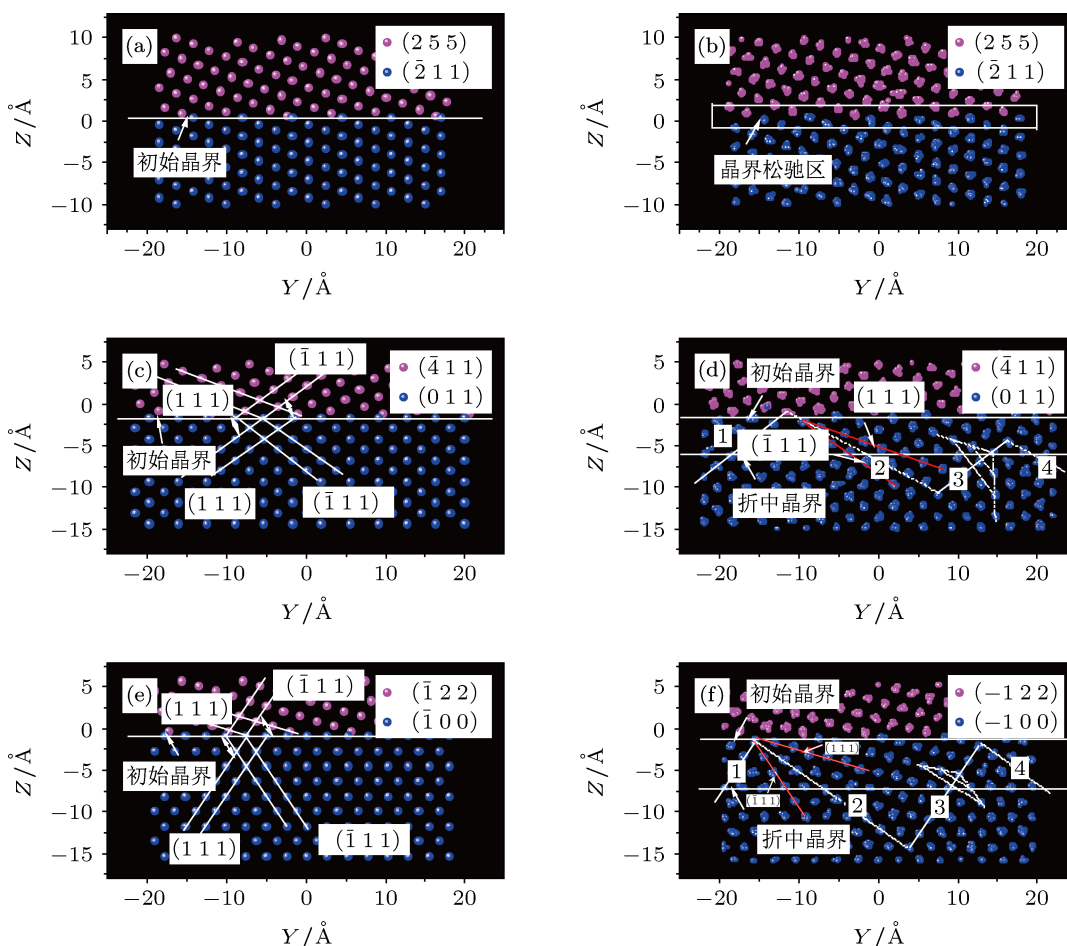


图 4 分别为 Φ 角不同的三个非共格 Σ_3 晶界退火前 (a), (c), (e) 和 900 K 退火 0.3 ns (60000 步) (b), (d), (f) 的原子排列图 (a), (b) 对应 $(2\ 5\ 5)/(\bar{2}\ 1\ 1)$, (c), (d) 对应 $(\bar{4}\ 1\ 1)/(0\ 1\ 1)$, (e), (f) 对应 $(\bar{1}\ 2\ 2)/(\bar{1}\ 0\ 0)$

当提高温度并延长时间退火时, 可以发现原来的非共格 Σ_3 晶界均转变成了平直的共格孪晶界 (图 5(a) 和 (b)), 这说明在相对低温退火时所形成的

台阶状晶界 (图 3 和图 4) 是一种亚稳的形态, 或过渡形态, 在条件许可的前提下, 所有非共格 Σ_3 晶界均会转变成低能稳定的共格孪晶界. 从图 5 中还可

可以看出, $(\bar{4}11)/(011)$ 晶界对应的 Φ 角比 $(177)/(\bar{3}11)$ 的要大, 它完全转变成共格孪晶界所需的温度比前者低、所需的时间也比前者短, 这进一步说明随着 Φ 角的增大, 非共格 Σ_3 晶界的结构稳定性在降低. 那么非共格 Σ_3 晶界是如何转变成共格孪晶界以及 Φ 角的大小又是如何影响到非共格 Σ_3 晶界的结构稳定性呢? 这是下文将要探讨的问题.

图 6 是非共格 Σ_3 晶界 $(\bar{4}11)/(011)$ 前三层 $(\bar{4}11)$ 原子面在退火前 (图 6(a), (c)) 和退火后 (图 6(b), (d)) 在 XY 及 YZ 平面内的投影. 可以看到三个原子 a, b, c 构成 XY 面内的最小重复单元, 仔细比对 a, b, c 三个原子在退火前后的坐标位置不难发现, a 原子在 X, Y 和 Z 三个方向都发生了移动, b 原

子保持不动, c 原子在 Y 和 Z 两个方向上发生了移动 (图 6(c) 和 (d)). a 和 c 原子移动的距离分别为

$$\begin{aligned} |L_a| &= |\Delta x_a + \Delta y_a + \Delta z_a| \\ &= \frac{1}{4}[0 \ 1 \ \bar{1}]a + \frac{1}{18}[\bar{1} \ \bar{2} \ \bar{2}]a \\ &\quad + \frac{1}{36}[\bar{4} \ 1 \ 1]a \\ &= \frac{1}{6}[\bar{1} \ 1 \ \bar{2}]a, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} |L_c| &= |\Delta y_c + \Delta z_c| \\ &= \frac{1}{9}[\bar{1} \ \bar{2} \ \bar{2}]a + \frac{1}{18}[\bar{4} \ 1 \ 1]a \\ &= \frac{1}{6}[\bar{2} \ \bar{1} \ \bar{1}]a. \end{aligned} \quad (9)$$

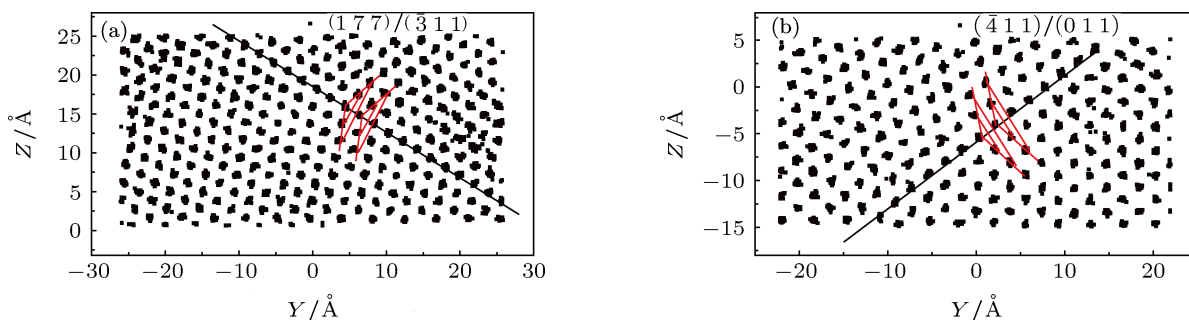


图 5 非共格 Σ_3 晶界经高温退火后的原子排列图 (a) $(177)/(\bar{3}11)$ 经 1100 K 退火 0.55 ns (110000 步); (b) $(\bar{4}11)/(011)$ 经 1000 K 退火 0.5 ns (100000 步)

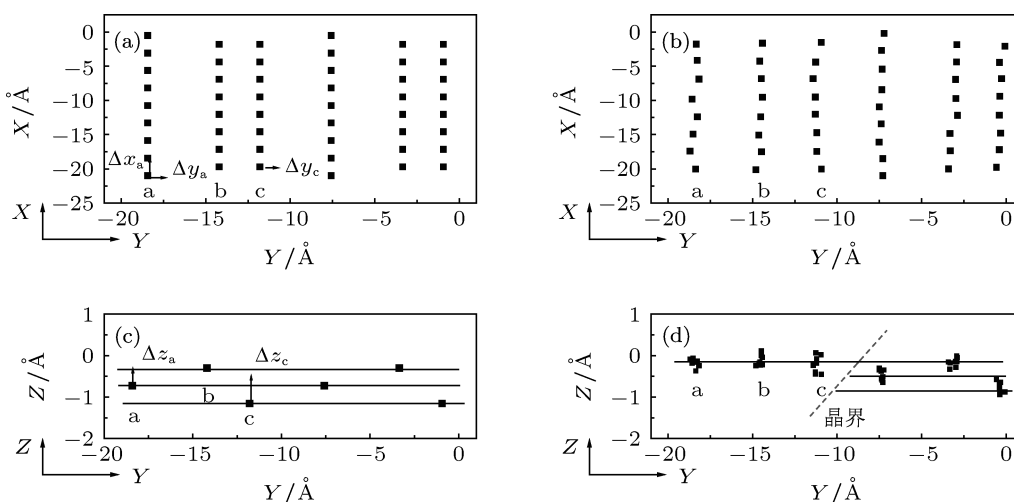


图 6 $(\bar{4}11)/(011)$ 非共格 Σ_3 晶界 $(\bar{4}11)$ 一侧前三层原子面在退火前 (a) 和 (c) 以及在 700 K 退火 0.3 ns (60000 步) 后 (b) 和 (d) 的原子排列图 (a) 和 (b) 为 XY 投影面; (c) 和 (d) 为 YZ 投影面

同时, 还发现 c 原子右侧的三个原子在新晶界 GB 的另一侧, 仍然保持原来位置, 处于三层 $(\bar{4}11)$ 原子面上. 最小重复单元 a, b, c 三原子的这种协调运动, 使得原来的三层 $(\bar{4}11)$ 原子面转变成了一层 (011) 原子面, 这与文献 [8] 报道的有关三层 $(\bar{5}\bar{1}\bar{1})$

原子面合并为一层 $(\bar{1}11)$ 原子面的情形是一样的. 原子的这种协调运动还使晶界发生迁动 (图 6(d) 虚线). 另外, 如图 7 所示, 我们也注意到, (011) 一侧位于新晶界 GB (图 7(d) 虚线) 左侧的原子在退火后其位置没有发生改变, 仍处在一层 (011) 原子面

上, 而处在右侧的 d, e, f 三个原子 (小重复单元) 在退火后其位置发生变化, 其中 d 和 f 两个原子发生位移, 把原来的一层 $(0\ 1\ 1)$ 原子面分解成三层 $(\bar{4}\ 1\ 1)$ 原子面. d 和 f 原子的位移分别为

$$\begin{aligned} |L_d| &= |\Delta x_d + \Delta y_d + \Delta z_d| \\ &= \frac{1}{4}[0\ \bar{1}\ 1]a + \frac{1}{18}[1\ 2\ 2]a \\ &\quad + \frac{1}{36}[4\ \bar{1}\ \bar{1}]a \\ &= \frac{1}{6}[1\ \bar{1}\ 2]a, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} |L_f| &= |\Delta y_f + \Delta z_f| \\ &= \frac{1}{9}[1\ 2\ 2]a + \frac{1}{18}[4\ \bar{1}\ \bar{1}]a \\ &= \frac{1}{6}[2\ 1\ 1]a. \end{aligned} \quad (11)$$

图 8 是非共格 Σ_3 晶界 $(\bar{1}\ 2\ 2)/(\bar{1}\ 0\ 0)$ 前三层 $(\bar{1}\ 2\ 2)$ 原子面在退火前 (图 8(a), (c)) 和退火后 (图 8(b), (d)) 在 XY 和 YZ 平面内的投影. 可以看到原子 $a, b,$

c 构成 XY 面内的最小重复单元, a 原子在 X, Y 和 Z 三个方向都发生了移动, b 原子保持不动, c 原子在 Y 和 Z 两个方向上发生了移动 (图 8(c) 和 (d)). a 和 c 原子移动的距离分别为

$$\begin{aligned} |L_a| &= |\Delta y_a + \Delta z_a| \\ &= \frac{1}{18}[4\ \bar{1}\ \bar{1}] + \frac{1}{9}[\bar{1}\ 2\ 2] \\ &= \frac{1}{6}[\bar{2}\ 1\ 1], \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} |L_c| &= |\Delta x_c + \Delta y_c + \Delta z_c| \\ &= \frac{1}{4}[0\ 1\ \bar{1}] + \frac{1}{36}[4\ \bar{1}\ \bar{1}]a \\ &\quad + \frac{1}{18}[\bar{1}\ 2\ 2]a \\ &= \frac{1}{6}[\bar{1}\ 2\ \bar{1}]a, \end{aligned} \quad (13)$$

a 和 c 原子的上述移动, 导致每三层 $(\bar{1}\ 2\ 2)$ 原子面合并为一层 $(\bar{1}\ 0\ 0)$ 原子面.

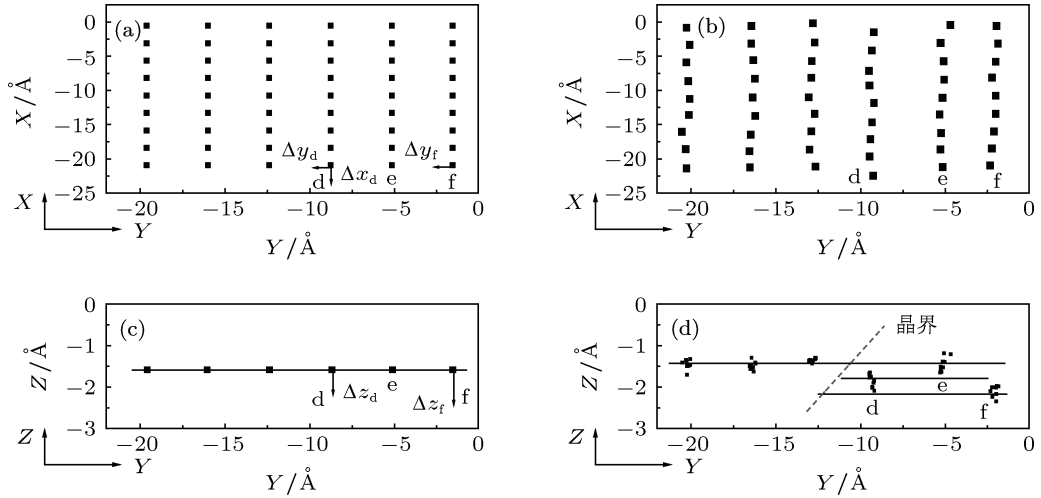


图 7 $(\bar{4}\ 1\ 1)/(0\ 1\ 1)$ 非共格 Σ_3 晶界 $(0\ 1\ 1)$ 一侧第一层原子面在退火前 (a) 和 (c) 以及在 700 K 退火 0.3 ns (60000 步) 后 (b) 和 (d) 的原子排列图 (a) 和 (b) 为 XY 投影面; (c) 和 (d) 为 YZ 投影面

同理, 如图 9 所示, 非共格 Σ_3 晶界 $(1\ 7\ 7)/(\bar{3}\ 1\ 1)$ 也通过最小重复单元 a, b, c 三个原子的特定运动把每三层 $(1\ 7\ 7)$ 原子面转化为一层 $(\bar{3}\ 1\ 1)$ 原子面. 其原子的运动情形是, a 原子不动, b 原子在 Y 和 Z 轴发生移动, c 原子在 X, Y 和 Z 轴都发生移动, 移动距离分别为

$$\begin{aligned} |L_b| &= |\Delta y_b + \Delta z_b| \\ &= \frac{-5}{198}[14\ \bar{1}\ \bar{1}]a + \frac{2}{99}[1\ 7\ 7]a \\ &= \frac{1}{6}[\bar{2}\ 1\ 1]a, \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} |L_c| &= |\Delta x_c + \Delta y_c + \Delta z_c| \\ &= \frac{1}{4}[0\ \bar{1}\ 1]a + \frac{-5}{396}[14\ \bar{1}\ \bar{1}]a \\ &\quad + \frac{1}{99}[1\ 7\ 7]a \\ &= \frac{1}{6}[\bar{1}\ \bar{1}\ 2]a. \end{aligned} \quad (15)$$

上述 $(\bar{4}\ 1\ 1)/(0\ 1\ 1)$, $(\bar{1}\ 2\ 2)/(\bar{1}\ 0\ 0)$ 和 $(1\ 7\ 7)/(\bar{3}\ 1\ 1)$ 三个非共格 Σ_3 晶界退火前后原子占位情况的变化表明: 界面两侧晶面指数高的一侧晶体中相邻三层原子面与晶面指数低的一侧中一层原子面之间可以相互转化, 即既可以是高 Miller 指数一侧晶

体每三层原子面合并为低 Miller 指数一侧的一层原子面,也可以是低指数一侧晶体每一层原子面分解为高指数一侧的三层原子面,这一机理使得界面最终转化为稳定的 $(1\ 1\ 1)/(\bar{1}\ 1\ 1)$ 孪晶界. 这种转化是通过两个肖克莱不全位错 $(1/6)\langle 112 \rangle a$ 的运动完成的,这和文献 [8] 提出的 TLMOL 机理是一样的,但稍有不同的是文献 [8] 中并没有注意到低指数一侧晶体每一层原子面分解为高指数一侧的三层原子面这一机理,我们可以把它称之为 OLDTL (One Layer Decomposed into Three Layers) 机理. 因此,可以认为 TLMOL 和 OLDTL 可能是所有非共格 Σ_3 晶界向共格孪晶界转化时普遍存在的机理,这两种机理也可能在不同原子面匹配的非共格 Σ_3 晶界的共格化过程中发挥不同的作用.

图 10 是 $(2\ 5\ 5)/(\bar{2}\ 1\ 1)$, $(1\ 7\ 7)/(\bar{3}\ 1\ 1)$ 和 $(\bar{4}\ 1\ 1)/(0\ 1\ 1)$ 三个非共格 Σ_3 晶界对应的重位点阵 (CSL). 可以看到,不同非共格 Σ_3 晶界,其 CSL 花样是相同的. 但晶界穿过 CSL 不同的密排或较密排面,具有

不同长度的晶界周期^[15]. 晶界作为不同取向两晶粒的过渡匹配区,界面处存在配位数不足 12 的原子,将这些原子组成的区域称为匹配区 (match area, MA),图 10 中红色直角三角形 ABC 区域为一个晶界周期长度对应的匹配区 (Match Area of a Grain Boundary Cycle, GBCMA),AB 为单个晶界周期长度 (Grain Boundary Cycle Length, GBCL). 单个晶界周期长度对应的匹配区与单个晶界周期长度的比值,即晶界上单位长度对应的平均匹配区称为匹配值 (Match Value, MV). 很显然,匹配值会影响晶界结构稳定性. 一般地讲,匹配值越大,即单位晶界长度对应匹配区面积越大,原子匹配效果越好,晶界应该越稳定;反之亦然. 表二给出的所模拟的五个非共格 Σ_3 晶界的匹配值数据很好地解释了图 3 至图 5 给出的随着 Φ 角的增大非共格 Σ_3 晶界结构稳定性变差的模拟结果. 当然,晶界匹配值应与晶界能量之间究竟存在怎样的定量关系是一个值得继续研究的问题.

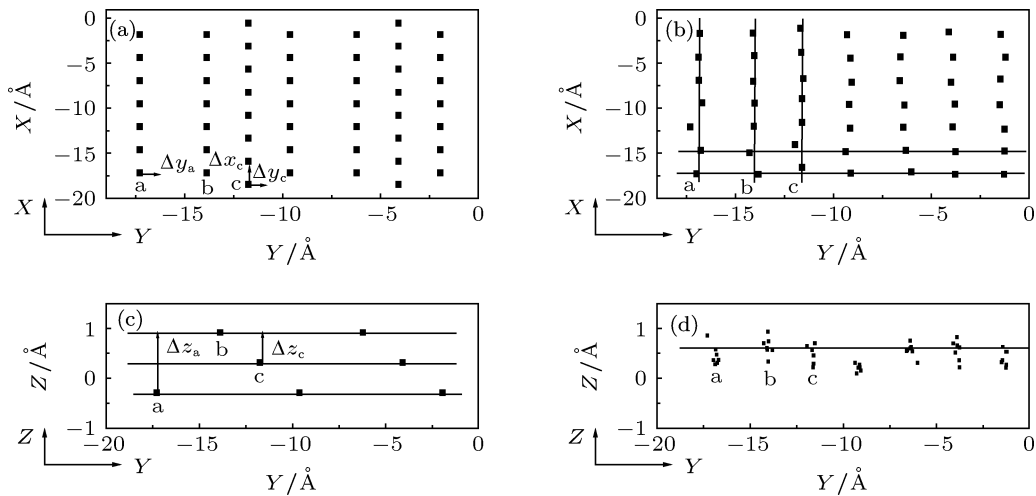


图 8 $(\bar{1}\ 2\ 2)/(\bar{1}\ 0\ 0)$ 非共格 Σ_3 晶界 $(\bar{1}\ 2\ 2)$ 一侧前三层原子面在退火前 (a) 和 (c) 以及在 700 K 退火 0.3 ns (60000 步) 后 (b) 和 (d) 的原子排列图 (a) 和 (b) 为 XY 投影面; (c) 和 (d) 为 YZ 投影面

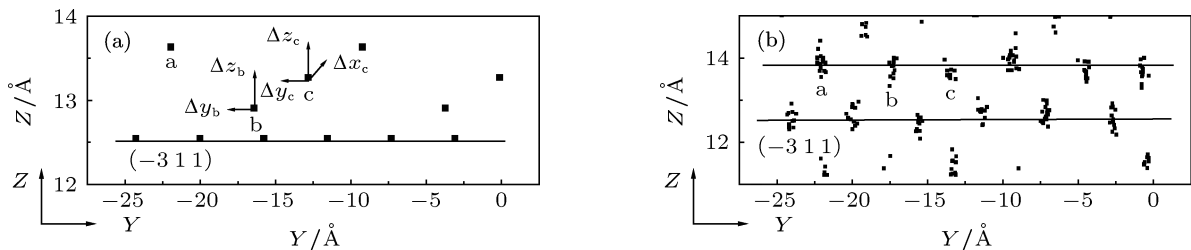


图 9 $(1\ 7\ 7)/(\bar{3}\ 1\ 1)$ 非共格 Σ_3 晶界 $(1\ 7\ 7)$ 一侧前三层原子面在退火前 (a) 以及在 700 K 退火 0.3 ns (60000 步) 后 (b) 在 YZ 投影面的原子排列图

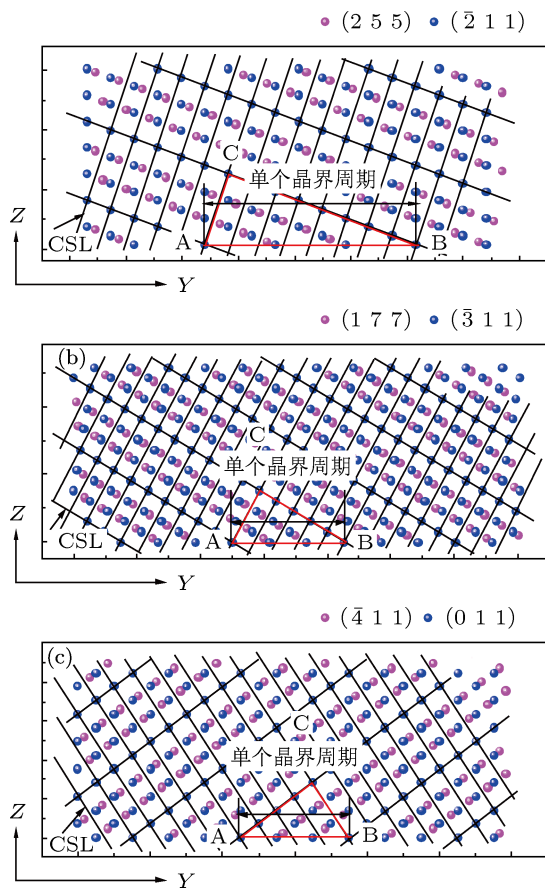


图 10 三个非共格 Σ_3 晶界在界面处的原子匹配 (观察面为 YZ 面) (a),(b),(c) 分别对应 $(2\ 5\ 5)/(\bar{2}\ 1\ 1)$, $(1\ 7\ 7)/(\bar{3}\ 1\ 1)$, $(\bar{4}\ 1\ 1)/(0\ 1\ 1)$ 非共格 Σ_3 晶界

4 结论

1. 纯铜中 $[0\ 1\ \bar{1}]$ 晶带内的非对称非共格 Σ_3 晶界, 其结构稳定性存在很大差异, 其一般规律是与 $(1\ 1\ 1)/(\bar{1}\ 1\ 1)$ 孪晶界之间的夹角 (Φ 角) 越大, 晶界匹配值越小, 非共格 Σ_3 晶界越不稳定; 反之亦然.

2. 在退火过程中, 非共格 Σ_3 晶界首先会通过 Miller 指数较高一侧晶体每三层原子面合并为一层原子面 (或 Miller 指数较低一侧晶体每一层原子面分解为三层原子面) 的机理转变为亚稳的“台阶”状晶界, 台阶面部分地处于精确的能量极低的 $\{111\}/\{111\}$ 共格孪晶界上; 当提高温度退火时, 这种“台阶”状晶界最终会全部转变成稳定平直的 $\{111\}/\{111\}$ 共格孪晶界.

表 2 非共格 Σ_3 晶界面处原子匹配参数

样品	粒子 1	粒子 2	$\Phi/(\circ)$	GBCL/a^*	GBCMA/a^2	MV/a
A	$(2\ 5\ 5)$	$(\bar{2}\ 1\ 1)$	19.47	$3\sqrt{3}$	$3\sqrt{2}$	0.82
B	$(1\ 7\ 7)$	$(\bar{3}\ 1\ 1)$	29.5	$3/4\sqrt{22}$	$15/8\sqrt{2}$	0.75
C	$(0\ 1\ 1)$	$(\bar{4}\ 1\ 1)$	35.26	3	$3/2\sqrt{2}$	0.71
D	$(\bar{1}\ 2\ 2)$	$(\bar{1}\ 0\ 0)$	54.74	$3/2\sqrt{2}$	$3/4\sqrt{2}$	0.5
E	$(\bar{5}\ \bar{1}\ \bar{1})$	$(1\ 1\ 1)$	70.53	$3/4\sqrt{6}$	$3/8\sqrt{2}$	0.29

* a 为晶格参量.

- [1] Wang W G, Zhou B X, Rohrer G S, Guo H, Cai Z X 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **527** 3695
- [2] Fang X Y, Liu Z Y, Tikhonova M, Belyakov A, Wang W G 2013 *J. Mater. Sci.* **48** 997
- [3] Wang W G, Zhou B X, Feng L, Zhang X, Xia S 2006 *Acta Metall. Sin.* **42** 715 (in Chinese) [王卫国, 周邦新, 冯柳, 张欣, 夏爽 2006 金属学报 **42** 715]
- [4] Wang W G 2006 *Mater. Sci. Forum.* **539-543** 3389
- [5] Cai Z X, Wang W G, Fang X Y, Guo H 2010 *Acta Metall. Sin.* **46** 769 (in Chinese) [蔡正旭, 王卫国, 方晓英, 郭红 2010 金属学报 **46** 769]
- [6] Fang X Y, Wang W G, Cai Z X, Qin C X, Zhou B X 2010 *Mater. Sci. Eng. A* **527** 1571
- [7] Fang X Y, Liu Z Y, Tikhonova M, Belyakov A, Kaibyshev R, Rohrer G S, Wang W G 2012 *Acta Metall. Sin.* **48** 895 (in Chinese) [方晓英, 刘志勇, Tikhonova M, Belyakov A, Kaibyshev R, Rohrer G S, 王卫国 2012 金属学报 **48** 895]
- [8] Wang W G, Dai Y, Li J H, Liu B X 2011 *Cryst. Growth Des.* **11** 2928
- [9] Brandon D G 1966 *Acta Met.* **14** 1479
- [10] Fincham D, Heyes D M 1985 *Dynamical Processes In Condensed Matter* Evans M W Ed. *Advances in Chemical Physics* (Vol LXIII) Wiley, New York
- [11] Berendsen H J C, Van Gunsteren W F 1986 *Practical Algorithms For Dynamic Simulations Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, North-Holland, Amsterdam
- [12] Li J H, Dai X D, Liang S H, Tai K P, Kong Y, Liu B X 2008 *Phys. Rep.* **455** 1
- [13] Dai Y, Li J H, Che X L, Liu B X J 2009 *Phys. Chem. B* **113** 7282
- [14] Wolf U, Ernst F, Muschik T, Finnis M W, Fischmeister H F 1992 *Philos. Mag. A* **66** 991
- [15] Zhang W Z, Weatherly G C 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 181

Molecular dynamics simulation on the structural stability of $[0\ 1\ \bar{1}]$ tilt incoherent Σ_3 grain boundaries in pure copper*

Dong Lei¹⁾ Wang-Wei-Guo^{1)2)†}

1) (School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

2) (Faculty of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350108, China)

(Received 18 February 2013; revised manuscript received 15 April 2013)

Abstract

It has been reported that incoherent Σ_3 boundaries play an important role in the evolution of grain boundary characteristic distribution in the low to medium stacking fault energy in face-centered cubic metals. In order to ascertain the characteristics of incoherent Σ_3 boundaries with varied $(h_1k_1l_1)/(h_2k_2l_2)$ interface matching, the structural stability of $[0\ 1\ \bar{1}]$ tilt incoherent Σ_3 grain boundaries in pure copper, at temperatures ranging from 700 to 1100 K and under the normal pressure, was studied by molecular dynamics (MD) simulations. Long-range empirical potential (LREP) was used in the simulation in which the time-step was chosen to be 5×10^{-15} s (5 fs). Simulation results show that the structural stabilities of $[0\ 1\ \bar{1}]$ tilt incoherent Σ_3 grain boundaries are different from one another. The general trend is that the larger the angle (Φ) by which the grain boundary plane deviates from the ideal $(1\ 1\ 1)/(\bar{1}\ 1\ 1)$ twin boundary plane, the smaller the grain boundary matching value and thus the more unstable the incoherent Σ_3 boundary. With the smallest Φ angle, $(2\ 5\ 5)/(\bar{2}\ 1\ 1)$ is stable and almost no structural change is observed during annealing processes. With increasing Φ angle, the incoherent Σ_3 boundaries will not be stable any longer. They are usually changed into the meta-stable step-like boundaries during annealing by the mechanisms in which every three atomic layers in the high Miller-index side will merge into one atomic layer, or each atomic layer in the low Miller-index side decomposes into three atomic layers. Some of the steps of these boundaries are located at the exact $\{111\}/\{111\}$ planes. As the annealing temperature increases, such step-like boundaries will change completely into straight and stable $\{111\}/\{111\}$ coherent twin boundaries.

Keywords: pure copper, incoherent Σ_3 grain boundary, molecular dynamics simulation

PACS: 61.43.Bn, 81.10.-h, 67.30.hp

DOI: 10.7498/aps.62.156102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51171095, 51271058).

† Corresponding author. E-mail: wang_weigu@vip.163.com