

大角度 Cu 晶界在升温、急冷条件下晶界结构的 分子动力学研究*

张 林 王绍青 叶恒强

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室 沈阳 110016)

(2003 年 6 月 24 日收到 2003 年 12 月 11 日收到修改稿)

应用分子动力学方法模拟了大角度重位点阵数 $\Sigma = 5(310)[001]$ 对称倾斜 Cu 晶界在被升温、降温到 300, 800 和 1100 K 时的晶界结构. 结果表明, 随着温度的升高晶界区域的结构发生变化. 在远低于块体熔点温度时, 晶界就已经发生了预熔化, 在晶界区域存在着晶体-熔体共存的现象. 通过对高温晶界的急冷处理, 改变了晶界处的原子结构.

关键词: 分子动力学, 晶界, 熔化, 凝固

PACC: 3135, 6130, 6172, 6835

1. 引 言

近年来, 随着计算机技术的飞速发展, 计算机模拟在材料科学研究中的地位日渐突显, 其中晶界问题的研究正成为计算材料科学研究的热点. 这一方面是由于晶界对于多晶材料的强度和断裂等力学行为以及几乎所有重要的热力学现象都有着重要的影响; 另一方面是由于晶界通常只有几个原子层厚, 难以通过实验直接观察, 因此采用分子动力学方法或 Monte-Carlo 方法的计算机模拟正成为研究这一原子层次问题的主要手段^[1-5]. 在对晶界问题的研究中, 晶界结构随温度的改变所发生的变化尤为引起研究者的关注. 不同的模拟与实验研究对于高温下晶界结构的变化给出了截然不同的结论^[6-12], 即对于高温下晶界是否存在预熔现象存在着争论, 这里的预熔是指晶界在低于材料块体熔点温度时就已经熔化, 即晶界区域处于液态, 而晶界两端的块体仍处于晶体状态. 最近的模拟计算表明^[13], 高能大角度 Cu 晶界在远低于其熔点温度时, 会出现晶界预熔现象, 但对于这种高能大角度晶界在升温条件下, 以及如果对高温下的晶界加以急冷后晶界结构的变化还没有作进一步的研究. 本文则应用分子动力学

方法模拟了重位点阵(coincidence site lattice)数为 $\Sigma = 5(310)[001]$ 的对称倾斜大角度 Cu 晶界在升温与急冷到不同温度时晶界结构的变化.

2. 模型与模拟方法

2.1. 双晶模型

在模拟中, 含有晶界的双晶模型结构见图 1, 在 $X-Z$ 平面上边界条件取为周期性边界条件, 在 Y 方向则取为软边界条件^[14], 此模型中的软边界条件是指在分子动力学模拟中让边界原子的相对位置固定不动, 即将边界视为一刚体. 图 1 中所示的上下晶体中的原子对边界施加的压力下, 在垂直于晶界面的方向边界原子按 Parrinello-Rahman 规律^[15]运动, 而在平行于晶界面的方向, 整个刚体视为一个有效质量的单粒子平动.

被模拟体系在 X 方向取为 12 个重位点阵单元, Z 方向为 $10a$ (这里 $a = 0.3615$ nm 为 Cu 的晶格点阵常数), 为了避免边界效应对晶界模拟的影响, Y 方向取为 $44a$. 图 2 显示了动力学弛豫前建立的晶界原子构型在 $X-Y$ 平面上的投影. 模拟中涉及的原子数为 33480 个.

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000067104)资助的课题.

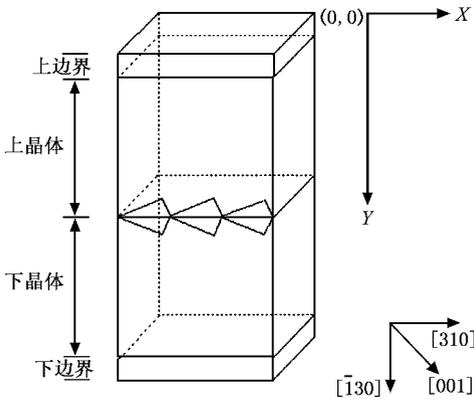


图 1 模拟体系上下双晶及其上下边界示意图

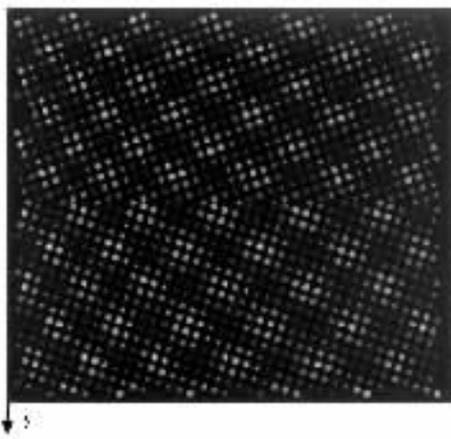


图 2 动力学弛豫前晶界原子构型在 X-Y 平面的投影

2.2. 计算模拟方法

2.2.1. 原子间相互作用势

原子间的相互作用势采用 Mei 等提出的原子嵌入 (EAM) 法给出的形式, 这种势适于描述纯金属 Cu 的液态与固态性质^[16]. 体系的总势能可以写成

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

式中 $\phi_{ij}(r_{ij})$ 是相距 r_{ij} 的原子 i j 之间的两体势, ρ_i 是 i 原子所有的近邻原子在 i 原子处的原子密度, $F_i(\rho_i)$ 是 i 原子的嵌入能, 计算中时间步长取为 1.6×10^{-15} s.

2.2.2. 计算涉及的几个函数

计算中所涉及的函数有

$$S_{L1} = \left\langle \frac{1}{N_{L1}} \left| \sum_{m \in L1} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m) \right|^2 \right\rangle, \quad (2)$$

$$g_{L2}(r) = \frac{V}{N} \left\langle \sum_{i \in L2} \sum_{j \in L2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3)$$

$$\rho_{L3}(Y) = \left\langle N_{L3} \right\rangle / (A_{L3} \cdot \Delta Y), \quad (4)$$

$$\hat{e}_L(Y) = \left\langle \sum_{i \in L} e_i / N_L \right\rangle, \quad (5)$$

式中 $\langle \dots \rangle$ 表示对于统计时间步的平均. S_{L1} 是将所模拟体系沿 Y 方向分层后第 $L1$ 层的静态结构因子, N_{L1} 为第 $L1$ 层的原子数, \mathbf{r}_m 为第 $L1$ 层中第 m 个原子的位矢, \mathbf{k} 为 Cu 面心立方结构在倒易空间的倒易矢, 这里 $\mathbf{k} = (0, 0, 4\pi/a)$, 对于理想的完整晶体, 在 0 K 时 S_{L1} 为 1, 而在液态时为 0. 沿 Y 方向第 $L2$ 层的对分布函数 $g_{L2}(r)$ 给出了在相同原子密度下, 相对于原子完全随机分布的情况下, 在第 $L2$ 层中找到一对相距为 r 原子的概率, V 是所模拟体系的体积, N 是体系中的原子数. $\rho_{L3}(Y)$ 表示沿 Y 方向第 $L3$ 层的原子密度分布函数, N_{L3} 是分布在第 $L3$ 层 $Y - \Delta Y/2$ 到 $Y + \Delta Y/2$ 之间的原子数, A_{L3} 是第 $L3$ 层的 $X-Z$ 平面上的面积. \hat{e}_L 是第 L 层中每个原子的平均能量, e_i 是第 L 层中第 i 个原子的能量, N_L 是第 L 层中的原子数.

3. 结果及分析

模拟分为升温与降温两个阶段, 升温过程是将所模拟的双晶从 300 K 加热到 1100 K, 其中对 300 和 800 K 弛豫 40000 步, 前 20000 步用于平衡该体系, 对后 20000 步取热力学平均值. 对 1100 K 弛豫 120000 步, 其中前 100000 步用于平衡该体系, 对后 20000 步取热力学平均值. 降温过程则是以急冷的方式将所模拟体系由 1100 K 降温到 800 和 300 K, 在这两个温度分别弛豫 40000 步, 前 20000 步用于平衡该体系, 对后 20000 步取热力学平均值.

图 3 显示了当升温到 300, 800, 1100 K 三个温度时, 在对所模拟体系沿着如图 1 所示的 Y 轴正向分为 90 层后, 各层的静态结构因子变化. 由图 3 可见, 当温度为 300 和 800 K 时, 所模拟体系静态结构因子的变化具有相似的形式, 即在晶界附近存在着一个谷底, 而其两边晶体的静态结构因子则为相对较高的值, 这说明此时晶界区域的无序度要明显高于基体. 随着温度的上升, 谷底逐渐降低, 当达到 1100 K 时, 晶界中心的静态结构因子趋于零, 并且谷底被拉宽成为一个平坦的区域. 这说明在这个温度时, 晶界区域已经处于完全无序的状态. 图 4 显

示了 1100 K 时,经动力学弛豫后晶界原子构型在 X - Y 平面的投影.图 4 直观地展现了晶界区域此时已经处于一种无序的状态,而两边的晶体仍保持着有序结构.另外由图 3 还可以看到,800 K 时晶界两边静态结构因子的值较 300 K 时的值要低,而 1100 K 时的值又低于上述两个温度时的值,这说明晶体中原子的热运动要随着温度的升高而加剧.

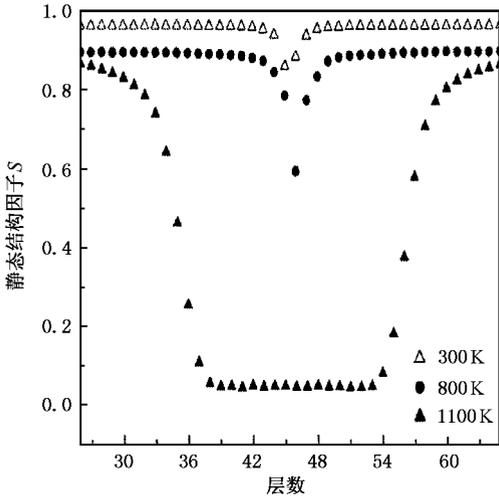


图 3 当温度升到 300,800,1100 K 时,所模拟体系的静态结构因子变化

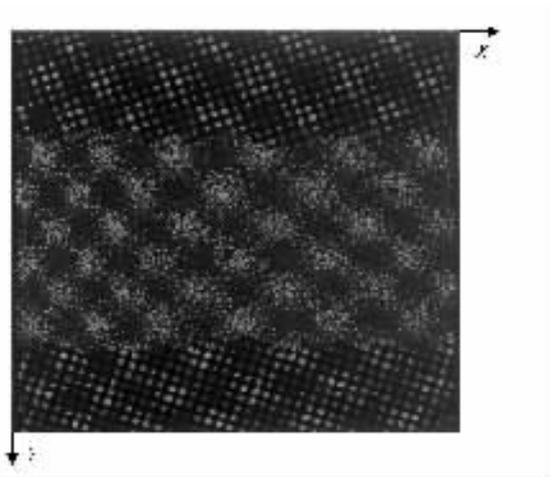


图 4 1100 K 时经动力学弛豫后晶界原子构型在 X - Y 平面的投影

图 5 显示了 1100 K 时的原子密度分布函数,这个函数给出了以晶格位置为中心峰值的原子分布情况,其中的非零峰宽是由于热振动引起的.图 5(b)是图 5(a)的局部放大图,图中的密度分布函数呈现出典型的密度函数理论所预测的固/液界面密度分布形式^[17],即在 $12a$ — $16.5a$ 的范围内,密度函数振荡衰减,而在 $16.5a$ — $18a$ 的晶界区 I 中,密度函数

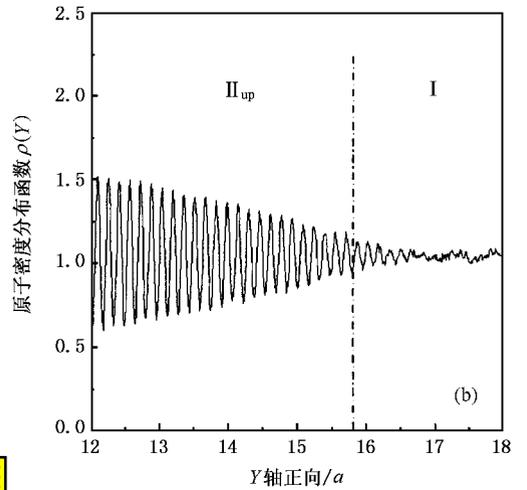
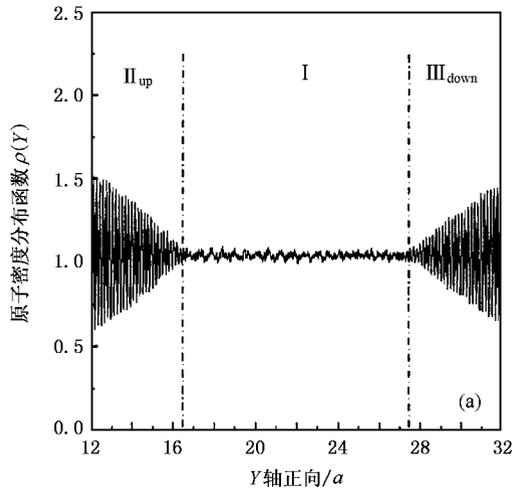


图 5 温度为 1100 K 时, $12a$ — $32a$ 范围内的原子密度函数分布图(a)和 $12a$ — $18a$ 范围内的密度函数分布的局部放大图(b)

则在一个值附近小幅振荡.这说明在区域 I 中,原子间的相互作用已经很弱,原子分布已经表现为一种无序的液态行为.图 6 显示了图 5(b)中 I 区与 II_{up} 区的对分布函数.由图 6 可见,II_{up} 区的对分布函数具有典型的晶体有序结构特征,而 I 区的对分布函数则在 1 左右波动,它的第一峰与第三峰已经展宽,其他的峰已不可见,这是典型的液态结构.图 3—图 6 都表明,当所模拟双晶温度为 1100 K 时,晶界区域已经发生了熔化.这里需要指出的是,1100 K 不仅远低于 Mei 等用此模拟中所用的 EAM 势计算得到的纯金属块体 Cu 的过热熔化温度 $T_c (= 1650 \text{ K})$,而且也要低于实验中得到 Cu 的熔点 $T_{me} (= 1357 \text{ K})$,1100 K 大约相当于前者的 $0.67 T_c$,或后者的 $0.81 T_{me}$.这说明在一个远低于 Cu 熔点的温度时, $\Sigma = 5(310)[001]$ 对称倾斜 Cu 晶界就存在着晶界的熔

化现象,即晶界的预熔化.晶界预熔化的发生是由于晶界区域的晶体有序度要明显地低于其两边晶体的有序度所致,这时在晶界区域内原子的平均能量也要高于其邻近区域内原子的平均能量,这些从图3中300 K时静态结构因子的分布以及原子平均能量沿Y轴正向的分布(图7)可以清楚地看到.这种预熔化的现象,在完整晶体中是不可能出现的.

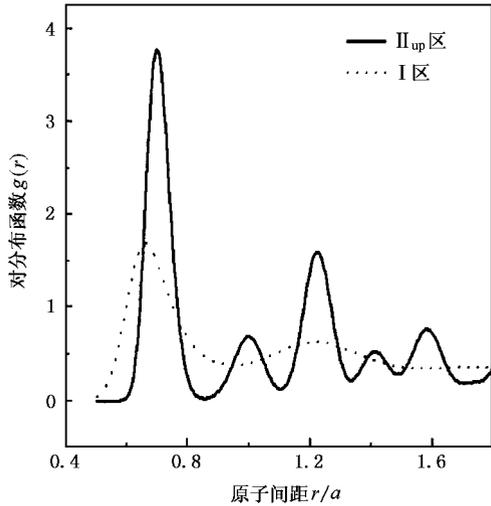


图6 在1100 K时, I与II_{up}区的对分布函数

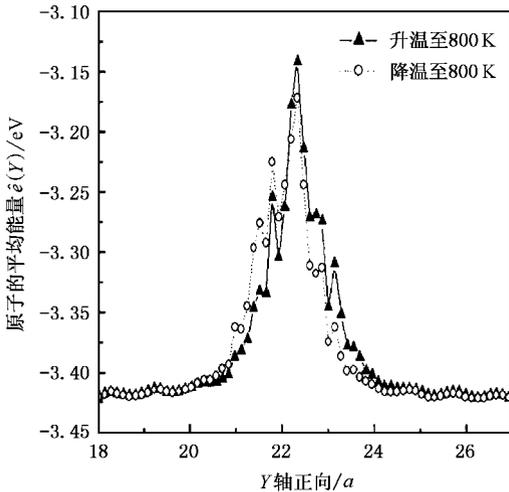


图7 在降温与升温到800 K时,原子平均能量随Y轴正向的变化

将急冷到800 K和升温到800 K时晶界区域的原子平均能量沿Y轴的分布值(图7)相比较,从中可以看出,经过冷却后得到的晶界区域内原子的平均能量比升温到800 K时的此区域内的原子平均能量尽管在最高值处有所降低,但变化不大,而在靠近

晶界的双晶基体内的原子平均能量分布则没有什么变化.图8显示了由1100 K冷却到800 K时的原子密度分布函数,将其与升温过程中在800 K时的分布函数相比,可见两者的密度分布函数都可以被分为三个部分:晶界区I、振荡区II和晶体有序区III.从图8可见,在温度由1100 K被急冷到800 K时,靠近晶界的区域逐渐恢复到晶体的有序结构,并且这种有序结构与升温过程中800 K时的有序结构基本上是一致的,只是在晶界区域密度分布函数出现了不同.这说明经过急冷处理后,可以改变晶界区域的原子分布.

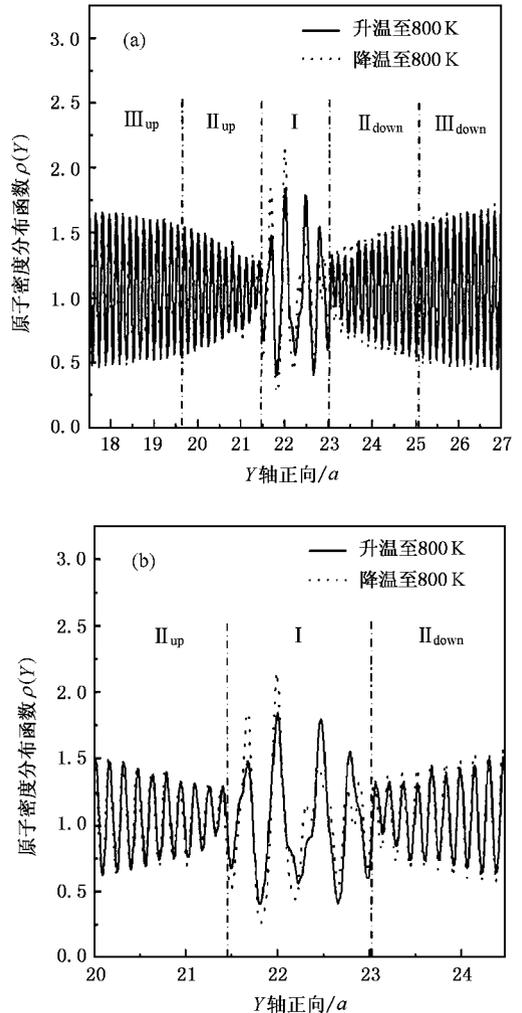


图8 在降温与升温到800 K时,原子密度分布函数随Y轴正向的变化(a)和局部放大图(b)

图9显示了将1100 K时的双晶冷却到300 K时得到的密度分布函数与升温到300 K时的密度分布函数的比较.由图9可见,在升温过程中,300 K的原子密度分布在晶界处有一个比周围区域高得多的

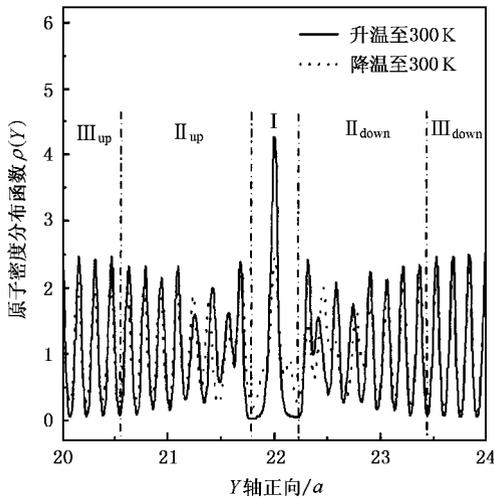


图9 在降温与升温到 300 K 时 原子密度分布函数随 Y 轴正向的变化

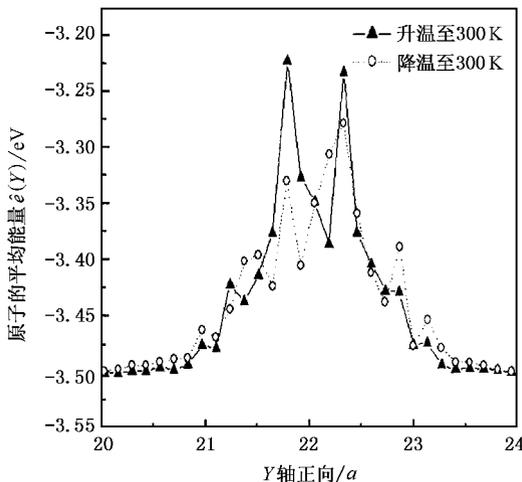


图 10 在降温与升温到 300 K 时 原子平均能量随 Y 轴正向的变化

值.这说明此时原子在晶界处的分布是很密集的.但是对于将温度从 1100 K 急冷到 300 K 时,原子的密

度分布函数在这个区域的值却大幅度地降低.这说明通过急冷处理,原子在晶界区域得到了重新分布,与之相应的靠近晶界的振荡区和有序区的原子分布也有了一些变化.图 10 是原子平均能量在升温、降温前后的比较.由图 10 可见,原子平均能量在晶界处明显地低于升温到 300 K 时的能量.这说明经过急冷处理达到一个较低温度时,晶界原子处的结构可以得到很大的改变.

4. 结 论

此前国内外的工作中,尽管通过分子动力学的模拟发现高能大角度晶界在升温时将发生结构的变化,并可能出现晶界预熔化现象,但未见有文献给出晶界区域结构是如何随温度变化的,以及对晶界处的熔体加以急冷时,将发生什么样的结构变化.本文通过模拟大角度 Cu $\Sigma = 5(310)[001]$ 的对称倾斜晶界在分别升温、降温到 300, 800, 1100 K 时的晶界结构,计算了所模拟体系在不同区域的静态结构因子、对分布函数、密度分布函数以及原子平均能量分布等.计算结果表明,在从低温到高温的不同温度时,靠近晶界的区域可以按照原子密度分布函数分为三个区域,即晶界区、晶界附近的振荡区和晶体有序区.对于升温过程,在上下双晶的晶体有序区仍保持其晶体有序性的同时,密度分布函数振荡区的振荡幅值逐渐趋于衰减振荡,乃至达到一种完全无序的熔体状态.在该晶界出现预熔化后,在对其经急冷到 800 和 300 K 时模拟得到的晶界结构,与升温时达到相同温度的晶界结构相比较后发现,在通过急冷降温到不同温度时,随着晶界原子的重排,晶界处的原子结构发生了变化,晶界处原子平均能量随之降低.这种现象会随着温度的进一步降低而表现的更为明显.

- [1] Wang S Q, Liu Q P, Ye H Q 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1858 (in Chinese) [王绍青、刘全朴、叶恒强 1998 *物理学报* **47** 1858]
 [2] Liu H 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2786 (in Chinese) [刘 红 2002 *物理学报* **51** 2786]
 [3] Li C H, Liao Y, Chang C *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1756 (in Chinese) [李灿华、廖 源、常 超等 2000 *物理学报* **49** 1756]
 [4] Wang F H, Yang C L, Li X J *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 114 (in Chinese) [王藩侯、杨传 李西军等 2000 *物理学报* **49** 114]

- [5] Yang N, Chen G H, Zhang Y *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2225 (in Chinese) [杨 宁、陈光华、张 阳等 2000 *物理学报* **49** 2225]
 [6] Watanabe T, Kimura S I, Karashima S 1984 *Philos. Mag.* **A 49** 845
 [7] Hsieh T E, Balluffi R W 1989 *Acta Metall.* **37** 1639
 [8] Kalonji G, Deymier P, Najafabadi R *et al* 1984 *Surf. Sci.* **144** 77
 [9] Deymier P, Taiwo A, Kalonji G 1987 *Acta Metall.* **35** 2719
 [10] Nguyen T, Ho P S, Kwok T *et al* 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1919

- [11] Guillope M , Ciccotti G , Pontikis V 1984 *Surf. Sci.* **144** 61
- [12] Phillpot S R , Lutsko J F , Wolf D *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2831
- [13] Zhao S J , Cheng D Y , Wang S Q *et al* 2001 *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** 733
- [14] Lutsko J F , Wolf D , Yip S *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **36** 11572
- [15] Parrinello M , Rahman A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 7182
- [16] Mei J , Davenport J W , Fernando G W 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4653
- [17] Curtin W A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1228

Molecular dynamics study of the structure changes in a high-angle Cu grain boundary by heating and quenching^{*}

Zhang Lin Wang Shao-Qing Ye Heng-Qiang

(*Shenyang National Laboratory for Materials Science , Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China*)

(Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 11 December 2003)

Abstract

The structure changes of a Cu $\Sigma = 5(310)[001]$ symmetrical tilt grain boundary are investigated using the molecular dynamics method by heating and quenching. The simulated results showed that with increasing temperature ,there are structure changes of the grain boundary. At a temperature significantly below the bulk melting point of copper ,the grain boundary undergoes a structure change ,and there exists the crystal-melt coexistence in the grain boundary zone. The grain boundary structures can be changed by quenching ,which are compared to those at the same temperatures by heating.

Keywords : molecular dynamics , grain boundary , melt , solidification

PACC : 3135 , 6130 , 6172 , 6835

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(Grant No. G2000067104).