

非晶材料压缩变形中纳米晶化现象的 分子动力学模拟 *

王 宇 王秀喜 王海龙

(中国科学技术大学力学和机械工程系中国科学院材料行为和设计重点实验室, 合肥 230026)

摘 要 利用分子动力学方法对非晶纯镍材料压缩变形过程中纳米晶化现象进行了模拟, 研究了非晶变形过程中绝热温升对非晶晶化的影响, 结果表明, 绝热温升不是导致非晶晶化的主要因素. 从微观结构演化的角度考察了非晶晶化过程中晶粒的形核和长大, 分析发现, 应变导致非晶态金属从亚稳态结构逐渐向稳态结构转变, 在系统内部的部分短程序原子团逐步合并形成小的晶核, 随着应变的增加, 晶核逐渐长大, 形成一定尺寸的纳米晶粒.

关键词 非晶材料, 纳米晶化, 压缩变形, 分子动力学

中图法分类号 O03, O04

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)10-1071-04

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF NANO-CRYSTALLIZATION IN AMORPHOUS MATERIAL DURING COMPRESSION DEFORMATION

WANG Yu, WANG Xiuxi, WANG Hailong

Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials, CAS, Department of Mechanics and Mechanical Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026

Correspondent: WANG Yu, Tel: (0551)3601245, E-mail: wyu@ustc.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.10502047) and Postdoctoral Foundation of China (No.2005038166)

Manuscript received 2006-01-23, in revised form 2006-05-22

ABSTRACT The nano-crystallization behavior of amorphous pure Ni during compression deformation has been investigated by using a molecular dynamics simulation. The influence of temperature raise due to adiabatic effect on the nano-crystallization was studied. The nucleation and growth of nano crystal were inspected by the evolution of microstructure. It was shown that the transition from the metastable structure to crystal structure was driven by the compression deformation. The short-range order clusters combined and grew into the nano-crystal with the strain increasing.

KEY WORDS amorphous material, nano-crystallization, compression deformation, molecular dynamics method

非晶态金属材料因其短程有序、长程无序的结构特征, 具有一些优异的力学、物理和化学性能. 例如: 高的屈服强度和断裂韧性, 良好的耐磨性、耐腐蚀性、切削性和可焊接性等特性, 可以应用于军事、运动器械, 电子器件, 航空航天, 汽车制造等众多领域, 被认为是具有广泛应用前景的新型结构材料^[1-4].

研究表明, 通过传统的热处理工艺, 可以得到含纳米晶粒的非晶复合材料, 其性能优于一般的非晶材料^[5].

而最近的实验发现, 在不同的变形过程中, 例如弯曲, 球磨, 纳米压痕以及冷滚等^[5-8], 一定的塑性变形都可以导致非晶金属内部出现纳米颗粒. 如果结合合适的热处理过程, 则可以形成含较高密度纳米颗粒分布的非晶复合材料, 这将有助于新的非晶态结构材料的合成.

本文利用分子动力学方法, 模拟了纯镍非晶晶化过程, 并从微观结构演化的角度, 探讨了非晶变形晶化过程中晶粒成核、长大的机理.

1 计算模型和模拟方法

1.1 计算模型生成

首先用分子动力学方法, 将镍单晶升温至熔化, 然后急速冷却至低温 (10 K), 得到纯镍的非晶计算模型. 原

* 国家自然科学基金项目 10502047 和中国博士后基金项目 2005038166 资助

收到初稿日期: 2006-01-23, 收到修改稿日期: 2006-05-22

作者简介: 王 宇, 男, 1976 年生, 博士后

子间相互作用采用镶嵌原子势 (EAM)^[9-11]. 模型尺寸为 3.56 nm×3.56 nm×10.7 nm(分别为 x, y, z 方向), 包含 12000 个原子, z 方向的两个端部分别取 0.5 nm 厚的薄层做为支持端和加载端, 计算模型如图 1a 所示. Ni 单晶的径向分布函数和急速冷却后形成的非晶计算模型的径向分布函数如图 1b 所示, 可以看出, 相对于晶体结构, 原有的第二个峰 (0.352 nm 位置) 消失, 表现出非晶的固有特征, 而 0.4—0.5 nm 之间的双峰分裂也是非晶金属的重要特征^[12].

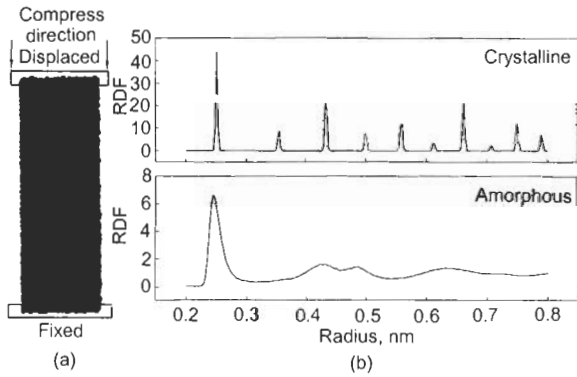


图 1 计算模型及径向分布函数

Fig.1 Computational model (a) and simulated radial distribution functions (RDFs) (b) of crystalline sample and amorphous sample

1.2 模拟过程

整个模拟过程分为两个阶段: (1) 预弛豫阶段. 将生成的非晶构形在 10 K 的温度下进行足够长时间的弛豫, 使系统尽可能处于自然状态, 此过程中 x 和 y 方向采用周期性边界条件, 采用速度调温方法将系统温度控制在 10 K. (2) 加载阶段. 构形的支持端保持 z 方向固定, 而每一步给加载端原子施加一个 z 方向的压缩位移 6×10^{-6} nm, 每个时间步 $\Delta t = 3.5 \times 10^{-15}$ s, 总计算时间为 1.75 ns. 每个加载步之间并不进行多步弛豫处理, 此阶段试件的 x 和 y 方向为周期性边界条件, 整个加载过程为绝热过程.

1.3 对分析技术

对分析技术可以有效地分析原子的微观结构, 并考察在非晶转变、晶化过程中原子分布的变化情况. 对分析技术中共使用 4 个参数 i, j, k 和 l 来表征近邻原子和周围原子的成键情况. i 代表原子对是否成键, $i=1$ 表示原子对成键, $i=2$ 表示原子对不成键; j 表示与形成键对的两个原子都相邻的公共原子的数目; k 表示这些相邻原子间成键的数目; l 表示连续链接公共原子的键的数目^[13]. 如果一个原子和其 12 个近邻原子形成 1421 类型的键, 则表明这个原子位于一个理想的 fcc 结构中, 而如果形成 6 个 1421 类型键和 6 个 1422 键, 则表明这个原子处于一个理想的 hcp 结构中. 可以通过监控变形过

程中这两种类型原子数目的变化, 表征非晶材料内部晶体结构的产生、成长过程.

2 模拟结果的分析

2.1 绝热升温对非晶晶化的影响

利用图 1 中所示的模型, 对非晶纯镍的单轴压缩变形进行了分子动力学模拟. 图 2 是非晶镍的在不同应变情况下的 $x-z$ 截面上的原子构形, 其中图 2a 和 b 分别对应轴向应变为 4.03% 和 23.27%. 在轴向压缩应变的作用下, 变形后的构形中有明显的有序晶格排列. 图 3 显示变形过程中径向分布函数的变化. 可以清楚地看出, 随着轴向应变的增加, 径向分布函数中表征晶体结构特征的第

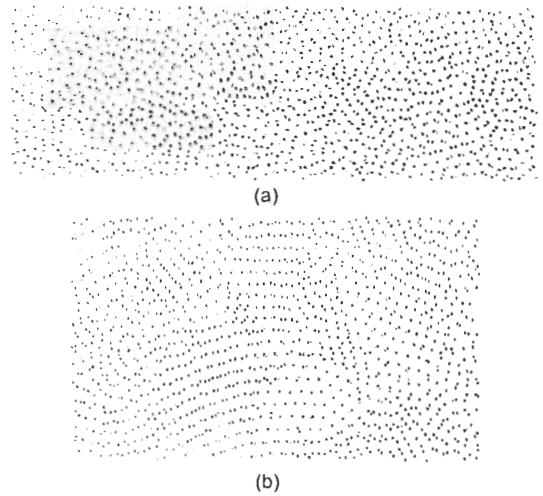


图 2 不同应变下, $x-z$ 截面上的原子构形

Fig.2 The atom configurations in the $x-z$ section under strains of 4.03% (a) and 23.27% (b), ordering arrangement of atoms appeared

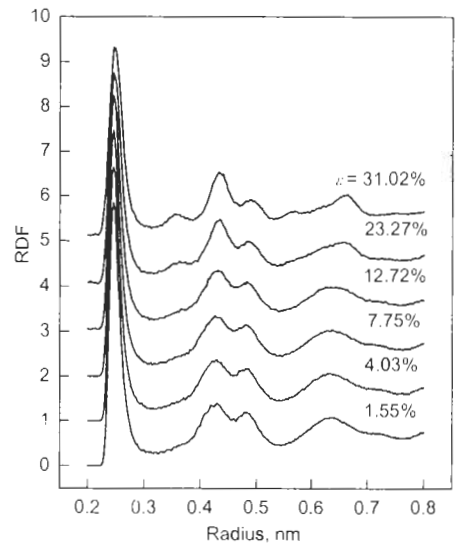


图 3 不同应变情况下系统的径向分布函数

Fig.3 RDFs of amorphous pure nickel under different strains, the second peak at 0.35 nm characterized crystal structure obviously appeared with increasing strain

二峰 (0.35 nm 附近) 逐渐明显, 而原来的非晶构形的第二峰的分裂情况也在逐渐衰弱. 截面构形变化和径向分布函数的变化均表明, 纯镍非晶在轴向压缩变形的作用下, 发生了晶化现象.

Chen 等^[5] 在实验中也发现了这种非晶变形导致晶化的现象, 他们认为非晶材料变形过程中产生的绝热剪切带的温度能够突升至 2500 K, 高于晶化温度, 从而导致系统局部晶化. 根据他们的结论, 则任何机械变形都会导致同一类非晶材料产生晶化现象, 但是在后来的球磨实验和弯曲实验中没有发现非晶晶化现象. Jiang 等人^[6] 对非晶材料弯曲实验中受压一侧和受拉一侧的电镜观察发现, 在非晶材料受压侧的剪切带和非剪切带区域都出现了晶化现象, 而受拉一侧则很难发现晶粒析出, 尽管受压和受拉的绝热升温过程应该是相同的. 这一实验表明, 变形过程中的局部温升, 并不是导致非晶晶化的主要因素.

从分子动力学模拟所得的整个体系平均动能随应变变化的情况 (图 4), 可以清楚地看出, 变形过程中, 整个体系的动能是一个缓慢上升的过程, 没有发生任何突变. 由于系统温度与动能成正比, 所以图 4 的结果表明, 随着变形的发展, 整个系统经历了一个缓慢的绝热升温过程, 在此过程中并没有温度突变. 尽管体系发生了晶化现象, 但是并未表现出像 Chen 等^[5] 对实验结果估计的那样出现一个较高的温升, 这也进一步说明绝热温升并不是导致非晶纯镍材料晶化的主要因素.

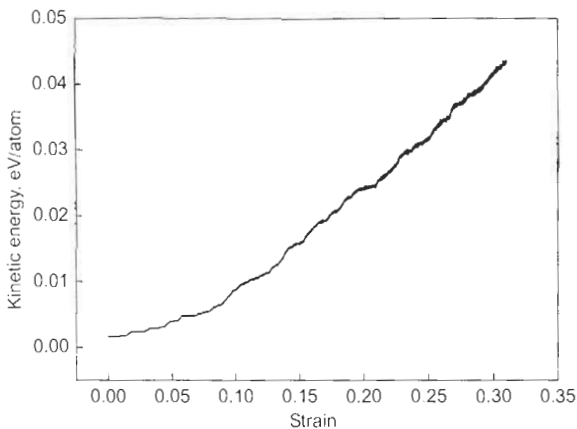


图 4 系统动能 - 应变曲线

Fig.4 Simulated relationship between the system kinetic energy and strain, showing the strain induced a slow adiabatic raise of temperature

2.2 非晶晶化微观演化过程

利用对分析方法, 将变形过程中 fcc 型原子和 hcp 型原子提取出来, 如图 5 所示. 可以看出, 在较小应变下体系中仅含有少量的离散单个原子或者原子对 (图 5a 和 b); 随着变形的增多, 这些原子数目增多, 逐渐形成小的初始晶团 (图 5c 和 d); 在轴向压缩应变的驱使下, 这些晶团逐渐长大, 形成小的晶粒, 并随变形长大 (图 5e 和 f). 应变

分别为 1.55%, 4.03%, 7.75%, 12.72%, 23.27%, 31.02% 时, fcc 和 hcp 型原子数目为 177, 191, 236, 624, 2249, 3491. 从图 5d 可以看出, 应变达到 12.72% 时, 系统中已经出现了比较明显的晶团. 图 6 给出了变形过程中名义应力 - 应变关系, 当轴向应变达到 2.5% 时, 材料进入塑性变形阶段, 而此时结构并未出现晶化现象, 直至轴向应变达到 2.72% 左右, 材料中才有明显的晶团析出.

非晶材料是一种亚稳态结构, 原子排列无长程序且自

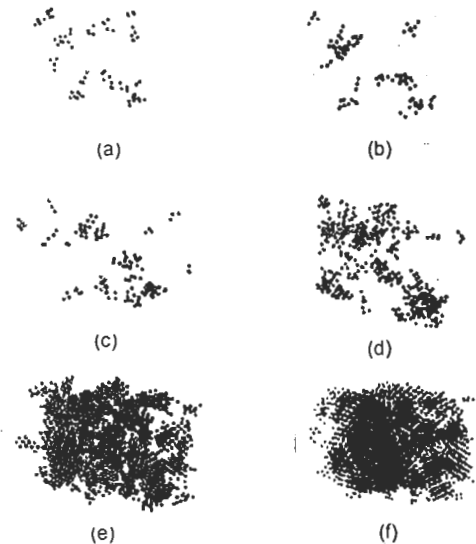


图 5 非晶镍变形过程中的晶化现象模拟

Fig.5 Simulated crystallization process of pure amorphous Ni in strains of 1.55% (a), 4.03% (b), 7.75% (c), 12.72% (d), 23.27% (e) and 31.02% (f), the small black balls represent Ni atoms which have fcc or hcp configurations, with increasing strain the numbers of these atoms increased from 177, 191, 236, 624, 2249 to 3491 and small grains formed gradually

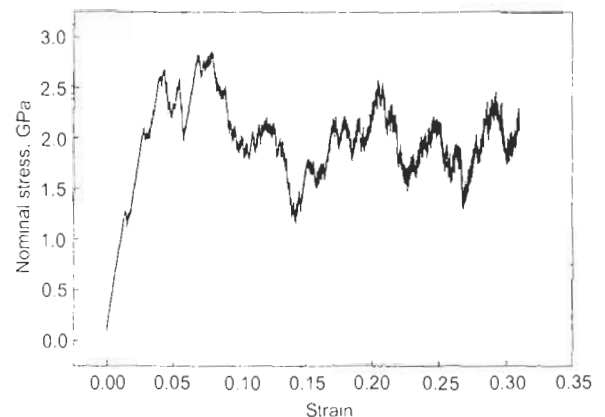


图 6 纯镍非晶压缩变形的名义应力 - 应变曲线

Fig.6 Simulated nominal stress-strain curve of pure amorphous nickel sample under uniaxial compression deformation

由能较高,非晶态材料的晶化通常被认为是通过原子扩散使晶体相在均匀无序非晶态基体中的形核与长大过程.但是许多研究表明,简单地认为晶化过程是由于原子从非晶态向晶体表面扩散所控制的固态相变过程是不完善的.卢柯等^[14]人的研究工作表明,非晶态金属晶化过程主要由两个不同过程组成:(1)单原子由非晶态向晶胚(或晶体)表面的扩散过程;(2)有序原子团的长大及切变合并或切变沉积过程.

根据上述结论可以认为,非晶纯镍在轴向变形作用下,系统内部原子能量逐步增加,随着变形的增加,原子内部扩散加速,非晶内部短程有序集团逐渐凝聚.而根据对非晶形成能力的分子动力学研究表明^[15],单一组分的非晶材料需要更高的冷却速度才能形成非晶态,这也表明单一组分的非晶材料的晶化能较低.因此,有序原子集团在外界作用下,很容易跨越晶化能势垒,逐渐合并成核.文献^[16, 17]关于非晶材料塑性变形的描述认为,塑性变形会导致非晶材料产生较大的剪切运动,在塑性剪切作用下,小的有序原子团逐步向晶核沉积,使晶核不断长大.

本文的分子动力学模拟,只考虑了单一组分的原子系统,虽然无法准确表征实际的非晶材料,但在一定程度上可以解释非晶变形晶化的一些特征.非晶态金属这种短程有序结构(即有序原子集团)对晶化过程有着显著的影响,有序原子集团越多(大),则晶化过程的激活能也就越小,变形也就越容易导致非晶金属晶化^[18].在单一组分中,这种短程有序结构相对较多,比较容易形成晶化现象,而随着非晶合金组分的增加,这种晶化现象将表现出不同的特点,这也是未来需要开展的工作.

3 结论

利用分子动力学方法,对纯镍非晶变形晶化过程进行了模拟,发现当轴向压缩应变达到一定程度时,在非晶体系

内部出现小的晶团,并随着压缩变形的增加逐步长大.变形过程中系统缓慢绝热温升,并未出现较大的温度突变,这表明在变形过程中,温度升高并不是导致非晶晶化的主要因素.对非晶晶化过程中晶核形核、长大过程的模拟表明,塑性应变导致非晶系统局部产生较大剪切应变,正是这种剪切变形使得系统内部临近的短程序原子团逐步扩散成核,而随着应变的增加,晶核长大,逐渐形成晶粒.

参考文献

- [1] Inoue A. *Acta Mater*, 2000; 48: 279
- [2] Johnson W L. *MRS Bull*, 1999; 24: 42
- [3] Loffler J F. *Intermetallics*, 2003; 11: 529
- [4] Zhang Z F, Eckert J, Schultz L. *Acta Mater*, 2003; 51: 1167
- [5] Chen H, He Y, Shiflet G J, Poon S J. *Nature*, 1994; 367: 541
- [6] Jiang W H, Atzmon M. *Acta Mater*, 2003; 51: 4095
- [7] Kim J J, Choi Y, Suresh S, Argon A S. *Science*, 2002; 295: 654
- [8] Hebert R J, Perepezko J H. *Mater Sci Eng*, 2004; A375-377: 728
- [9] Baskes M I. *Phys Rev*, 1992; 46B: 2727
- [10] Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev Lett*, 1983; 50: 1285
- [11] Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev*, 1984; 29B: 6443
- [12] Qi L, Zhang H F, Hu Z Q. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 736 (戚力, 张海峰, 胡壮麒. 金属学报, 2004; 40: 736)
- [13] Honeycutt J D, Andersen H C. *J Phys Chem*, 1987; 91: 4950
- [14] Lu K, Wang J T. *Acta Metall Sin*, 1991; 27: 38 (卢柯, 王景唐. 金属学报, 1991; 27: 38)
- [15] Qi Y, Cagin T, Kimura Y, Goddard W A III. *Phys Rev*, 1999; 59B: 3527
- [16] Schuh C A, Lund A C. *Nat Mater*, 2003; 2: 449
- [17] Shi Y F, Falk M L. *Appl Phys Lett*, 2005; 86: 011914
- [18] Lu K, Wang J T, Dong L. *Acta Metall Sin*, 1991; 27: 31 (卢柯, 王景唐, 董林. 金属学报, 1991; 27: 31)