

金属镍内典型晶界的迁移热力学 分子动力学模拟

秦海¹, 王克旺¹, 曾丽君², 刘大海², 杨亮^{2*}

¹航空工业昌河飞机工业(集团)有限责任公司工程技术部, 江西 景德镇

²南昌航空大学航空制造工程学院, 江西 南昌

收稿日期: 2024年5月28日; 录用日期: 2024年7月3日; 发布日期: 2024年7月15日

摘要

为进一步揭示温度对晶界迁移行为的复杂影响, 本研究基于分子动力学模拟探究了Ni 36.9° {310}{001} 对称倾斜晶界在100~1000 K范围内的迁移热力学、迁移率和剪切耦合迁移等内容。结果表明, 在100~600 K时晶界启动迁移所需临界驱动力将随温度升高而逐渐降低, 但在600~1000 K时则保持稳定, 因而晶界迁移的热力学行为将从热激活模式转变为无热激活。在所探究的温度范围内, 晶界迁移率随温度的变化趋势与临界驱动力对应趋势并不相反或相同, 因而认为较难启动迁移的晶界会具有相对较低迁移率的已有观点并不正确。该晶界沿晶界面法向迁移的同时还在晶界面内发生剪切运动, 也即呈现剪切耦合迁移的特征, 在100~800 K时的耦合强度最高, 随后因晶界结构改变而导致耦合强度持续降低。

关键词

分子动力学, 晶界迁移, 剪切耦合, 热力学

Molecular Dynamics Simulation of Migration Thermodynamics for Typical Grain Boundary in Ni

Hai Qin¹, Kewang Wang¹, Lijun Zeng², Dahai Liu², Liang Yang^{2*}

¹Engineering and Technology Department, Changhe Aircraft Industry Group Corporation of Aviation Industry, Jingdezhen Jiangxi

²School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang Jiangxi

Received: May 28th, 2024; accepted: Jul. 3rd, 2024; published: Jul. 15th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 秦海, 王克旺, 曾丽君, 刘大海, 杨亮. 金属镍内典型晶界的迁移热力学分子动力学模拟[J]. 材料科学, 2024, 14(7): 1068-1075. DOI: 10.12677/ms.2024.147120

Abstract

In order to further reveal intricate influences of temperature on the migration behaviors of grain boundary, we investigated the migration thermodynamics, mobility and shear-coupled migration of Ni 36.9° {310}⟨001⟩ symmetrical tilt grain boundary at 100~1000 K based on molecular dynamics simulations. The results show that the threshold driving force of initiating boundary migration at 100~600 K gradually decreases with the increasing the temperature, but keeps stable at 600~1000 K. This indicates a transition of the migration thermodynamics from thermally activated model to athermally activated model. The tendencies shown in the variation of grain boundary mobility with the temperature are not contrary or consistent with the counterpart of threshold driving force. Therefore, the existing viewpoint that the grain boundary being hard to initiate migration will be of relatively low mobility is not correct. This grain boundary will make migration along the boundary normal direction and also the shear motion in the boundary plane, *i.e.*, exhibiting the characteristic of shear-coupled migration. The coupled strength keeps the maximum at 100~800 K and then continuously declines due to alteration of grain boundary structure.

Keywords

Molecular Dynamics, Grain Boundary Migration, Shear-Coupled, Thermodynamics

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

晶界(grain boundary)是金属多晶材料组织结构的重要组成部分, 晶界迁移又是金属材料在热处理或外部载荷作用下发生塑性变形、晶粒长大和再结晶等行为的重要机制之一[1]。显然, 晶界迁移行为的研究对于探究与晶界相关的各类行为或过程具有重要意义。晶界迁移率(mobility, M)可定量表征晶界迁移能力的高低或迁移快慢的能力, 可通过公式 $M = V/P$ 计算得到, V 和 P 分别表示晶界迁移的速度和驱动力[2]。一般认为, 晶界迁移属于热激活(thermally activated)行为, 因而启动晶界迁移所需临界驱动力会随温度的升高而降低, 同时晶界迁移率将随温度的升高而增大, 且应符合 Arrhenius 方程[2]。

然而, 在已有实验[3]-[5]中发现某些金属在极低温度下也会发生因晶界迁移而导致的晶粒长大。这表明有些晶界是通过非热激活(non-thermally)的模式进行迁移。例如, Brons 等[5]在液氮中对 Cu 薄板进行压缩变形时, 发现组织内的晶粒会因孪晶界迁移而发生明显粗化。在大量模拟研究[6]-[8]也观察到晶界迁移的非热激活现象。例如, Olmsted 等[6]发现当某些晶界的温度高于某临界值时, 晶界将发生粗化, 对应的晶界迁移率将与驱动力大小无关、与温度的相关性遵循 Arrhenius 方程; 当温度低于粗化温度时, 晶界位移呈现阶梯状增大特征, 迁移率整体保持较低水平且随驱动力的增大而降低, 同时不满足 Arrhenius 方程。Yu 等[7]基于分子动力学模拟研究了 388 组晶界的迁移和热力学行为, 发现部分晶界的临界迁移驱动力会随温度的升高而降低, 即呈现反热激活(anti-thermally)特征; 有些则几乎不随温度而改变, 即呈现无热激活(athermally)特征, 部分晶界则会呈现多种热力学模式(例如, 从热激活转变为无热激活或从热激活转变为反热激活等)。需要说明的是, anti-thermally 和 athermally 都属于 non-thermally 范畴[7]。综上可知, 温度会对晶界迁移产生显著且复杂的影响, 不同晶界的迁移热力学行为存在巨大差异。因此, 晶界迁移与温度的相关性有待进一步探究, 从而为基于晶界工程调控多晶材料与晶界迁移相关的性能和行为奠定理论基础。

与晶界迁移的实验研究方法[4] [10]相比,分子动力学模拟方法[10] [11]可更为便利地探究相关因素对晶界迁移的影响,同时可深入到原子尺度探究实验方法很难甚至无法探究的内容,因而具有明显的优势。本研究将通过分子动力学研究面心立方金属 Ni 内 $\Sigma 36.9^\circ \{310\}\{001\}$ 对称倾斜晶界在 100~1000 K 范围内的临界迁移驱动力、迁移率和剪切耦合行为,从而探究温度对晶界迁移的复杂影响。该晶界是极具代表性的晶界,其结构、能量和迁移等性质已被广泛研究,也是模拟研究晶界迁移相关行为时常被选定的晶界。然而,有关温度对该晶界迁移的影响及其机理尚未获得较全面的了解,仍亟需进一步研究。

2. 模拟方法与参数

本研究将具体选用 CROP-SDF 分子动力学方法[12]模拟 $\Sigma 5 \langle 001 \rangle$ 晶界的迁移热力学,其核心思想是:先计算双晶体系内每个原子与其局部取向相关的序参量,然后基于序参量准确区分晶粒原子和晶界原子,再向双晶体系添加与晶粒取向相关的势能,最后在外加势能差(也即迁移驱动力)作用下驱动晶界发生定向迁移[12]。图 1 所示为所采用的双晶模型和 $\Sigma 5 \langle 001 \rangle$ 晶界的取向参数与结构。如图所示, $\Sigma 5$ 晶界由 E 和 D 结构单元周期性排列构成,双晶模型沿晶界面法向(x)采用非周期性边界(尺寸为 18.2 nm),以避免模拟体系内的应力累积,沿 y 和 z 方向设定为周期性边界(尺寸分别为 3.2 nm 和 3.4 nm)。

当双晶构建完成后,先利用共轭梯度法在 0 K 下进行能量最小化弛豫,获取最低能量态双晶结构,再利用 NPT 系综加热到各研究温度。待研究范围为 100~1000 K,并以 100 K 为等间隔增大。加热时长为 50 ps,默认时间步为 5 fs,同时将双晶体系各方向的内应力尽量控制在 0 GPa。当体系能量和结构达到平

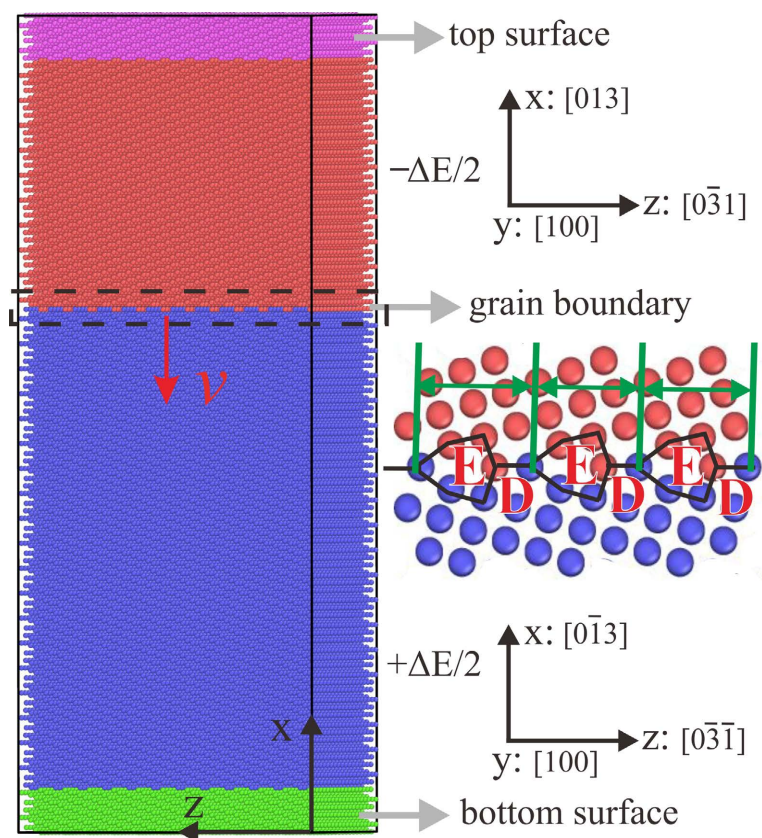


Figure 1. Structure and orientation parameters for Ni $\Sigma 5 36.9^\circ \langle 001 \rangle$ grain boundary, and the block-shaped bicrystal model constructed based on this boundary

图 1. Ni $\Sigma 5 36.9^\circ \langle 001 \rangle$ 晶界的结构和取向参数以及所对应的块状双晶模型

衡时, 利用 CROP-SDF 方法[12]向晶界两侧的相邻晶粒分别添加外加势能 $\Delta E/2$ 和 $-\Delta E/2$ (见图 1)以增大晶粒间体自由能差, 从而提供晶界迁移驱动力。需要说明的是, ΔE 并非固定值, 而是以 2×10^{-5} eV/0.05 ps 速率从 2×10^{-5} eV 初始值不断增大。如此设定可为 $\Sigma 5$ (001)晶界在不同温度下都提供足够高的迁移驱动力, 进而确保发生晶界迁移, 并可提取不同温度下晶界迁移所需临界驱动力 ΔE_{th} 。为排除热波动对晶界迁移的影响, 设定晶界位移达到 1 nm 时的驱动力 ΔE 为 ΔE_{th} 。通过统计双晶体系内势能的变化, 可获取不同时刻的晶界位移, 再基于位移 - 时间数据线的斜率获取晶界的迁移速率。以上模拟均基于开源分子动力学软件 LAMMPS [13]完成, 同时选定由 Foiles 和 Hoyt [14]构建的 Ni 嵌入式原子势描述原子的能量和相互作用力, 基于 OVITO 软件[15]实现双晶结构的可视化。

3. 结果与讨论

为探究温度对 Ni $\Sigma 5$ 晶界迁移所需 ΔE_{th} 的影响, 图 2 给出了不同温度下晶界位移随外加驱动力 ΔE 的变化。由图可知, 在不同温度下, 晶界并不会直接迁移, 而是需要当 ΔE 达到一定取值时才会迁移。这说明只有单一的热驱动并不能使 $\Sigma 5$ 晶界发生定向迁移, 因而该晶界迁移需要在温度与驱动力二者的共同作用下才能发生。通过对比发现, 在 100~600 K 范围内 ΔE_{th} 会随温度的升高而明显降低, 但在 600~1000 K 范围内却整体非常接近。为定量分析不同温度下的驱动力, 将晶界位移达到 1 nm 时对应的驱动力认定为 ΔE_{th} (见图 2 中黑色虚线), 具体结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着温度升高, ΔE_{th} 将从 100 K 时的~0.165 eV 急速下降到 600 K 时~0.03 eV, ΔE_{th} 降低了约 82%; 当温度继续升高到 1000 K 时, ΔE_{th} 近似保持在~0.03 eV。

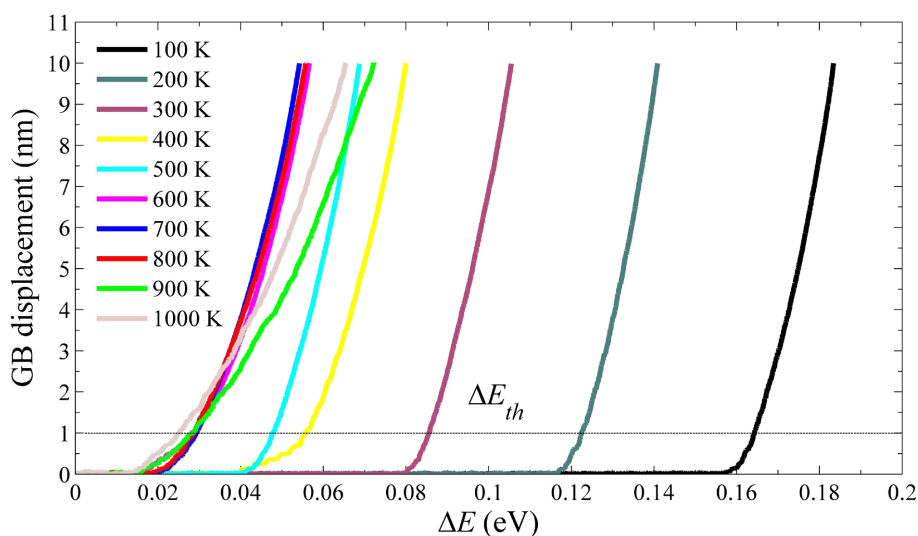


Figure 2. Displacement-driving force curves of Ni $\Sigma 5$ grain boundary at different temperatures
图 2. Ni $\Sigma 5$ 晶界在不同温度下的位移 - 驱动力曲线

综合来看, $\Sigma 5$ 晶界迁移呈现两种明显不同的热行为, 也即从较低温度下的热激活(thermally activated)转变为较高温度下无热激活(athermally activated)。针对晶界迁移热力学的转变, 研究者[7] [8] [16]已提出多种机制(例如晶界粗化、声子曳引和重位点阵原子波动等), 但目前尚未形成统一的认识。因此, $\Sigma 5$ 晶界热力学模式转变的机理还有待进一步分析。文献[7]也探究了该晶界的迁移热力学, 但却发现在 100~1000 K 范围内均表现为热激活特征。与本研究采用的 CROP-SDF 方法[12]相比, 文献[7]所采用的原始 SDF 方法[11]往往会将大量晶粒内的原子错误地判定为晶界原子, 进而错误施加与晶体取向相关的迁移驱动力, 最终导致晶界迁移的真实驱动力并不等于名义上施加的外加驱动力, 且这种问题会随温度升高而不断恶化[12] [17]。因此, 本研究与文献[7]所得结果的差异应该是由于模拟方法不同而导致的。

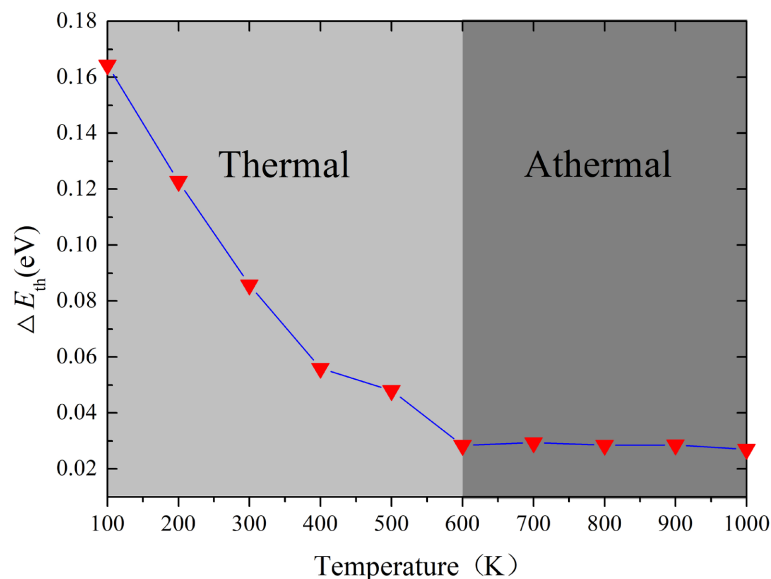


Figure 3. ΔE_{th} of $\Sigma 5$ grain boundary at various temperatures
图 3. 不同温度下 $\Sigma 5$ 晶界对应的 ΔE_{th}

有研究者[7] [8]认为当某晶界对应的 ΔE_{th} 越高时,该晶界越难启动迁移,并且启动后的迁移速度或迁移率也将越低,也即晶界启动迁移的难易程度决定了其迁移的快慢。为验证该观点的正确性,图 4 给出了 Ni $\Sigma 5$ 晶界在驱动力 0.08 eV、不同温度下的迁移率 M 和位移-时间曲线。由图 4(a)可知,在 100 K 和 200 K 时迁移率 M 为 0 (晶界不发生迁移),在 300~700 K 范围内 M 不断增大。结合图 3 和图 4(a)可发现,在 100~700 K 范围内, ΔE_{th} 和 M 整体上分别随温度升高而降低和增大,该趋势刚好符合已有研究[7] [8] 的观点。但是,在 700~1000 K 时, ΔE_{th} 整体保持不变(见图 3 可知),而 M 会从 700 K 时~2.25 nm/(ps·eV) 显著降低到 800 K 时~1.25 nm/(ps·eV),此后又随温度升高而不断增大(见图 4(a))。基于图 4(b)中位移数据进一步分析发现,在 400 K 和 600 K 较低温度时,晶界将先加速后匀速迁移,而在 800~1000 K 时晶界全程保持匀速迁移且温度越高时的曲线斜率也随之越高。这解释了图 4(a)中为何 M 先增大后减低再增大的变化趋势,其本质原因是温度导致了晶界迁移机制从 ballistic 到 diffusive 的转变[18]。显然,在较高温度范围 ΔE_{th} 与 M 的相关性明显不符合已有研究观点。因此,综合所有温度范围的结果可知,晶界启动迁移

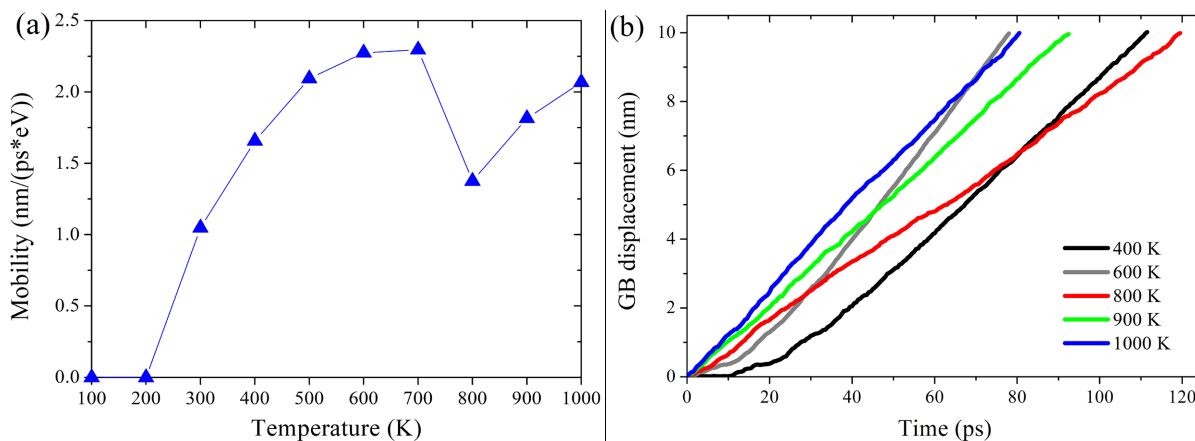


Figure 4. Mobility and displacement data of $\Sigma 5$ grain boundary at various temperatures, simulated under a fixed driving force 0.08 eV

图 4. 在固定驱动力 0.08 eV 下模拟所得 $\Sigma 5$ 晶界对应不同温度时的迁移率和位移数据

的难易程度并不与启动迁移后迁移快慢的能力存在任何关联。已有研究[7] [12] [16]表明, ΔE_{th} 主要与晶界结构和温度有关, 而迁移快慢的能力(即迁移率)还受到驱动力大小和类型等因素的复杂综合作用影响。

为进一步分析温度对 Ni Σ 5 晶界迁移行为的影响, 图 5 给出了 100 K 和 900 K 时不同迁移时刻的双晶结构图。如图 5(a)所示, 晶界(黑色虚线框所标注部分)会沿红色箭头所示晶界面法向不断迁移, 同时晶界两侧的晶粒会沿黄色箭头所示方向分别朝+z 和-z 方向发生相对剪切运动。在 2 个方向运动的综合作用下, 晶界的迁移轨迹会在双晶内部形成多条由浅绿色原子组成的斜线, 且不同斜线的斜率保持一致。在大量有关晶界迁移的研究[2] [7]-[9]中, 也常观察到这类被称之为剪切耦合迁移(shear-coupled migration)的现象。对于某些晶界, 在迁移过程中晶界内的位错会沿晶界面法向和晶界面内进行分解并分别发生运动, 从而形成了剪切耦合迁移行为[2]。对比图 5(a)和图 5(b)可发现, 当温度升高至 900 K 时, Σ 5 晶界沿法向迁移的速率 V_x 要明显高于 100 K, 虽然晶界同样会发生剪切耦合迁移行为, 但是只形成了 2 条剪切耦合迁移轨迹斜线(100 K 时为 4 条斜线), 而且轨迹斜线对应的斜率也明显低于 100 K (即 100 K 时的剪切速率 V_z 要明显更高)。这表明 2 个温度下的剪切耦合强度并不相同, 具体来说是 100 K 时的耦合强度要明显高于 900 K, 也说明了剪切耦合迁移行为会受到温度的显著影响。

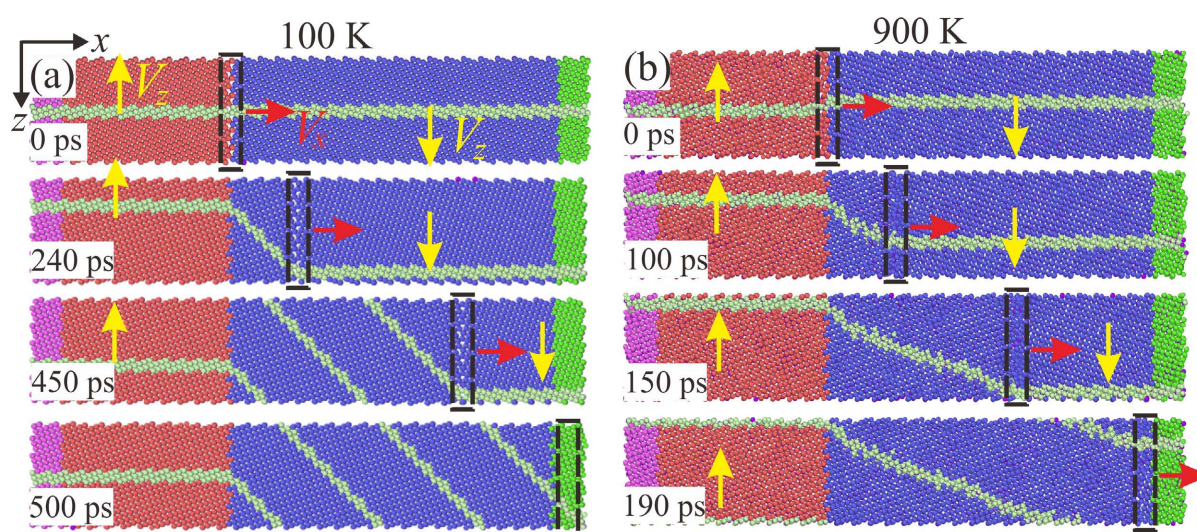


Figure 5. Shear-coupled migration behavior of Σ 5 grain boundary at 100 K and 900 K, illustrated by the bicrystal structure at various times

图 5. 在 100 K 和 900 K 时, 基于不同时刻双晶结构所呈现的 Σ 5 晶界剪切耦合迁移行为

为更定量分析温度对剪切耦合迁移的影响, 引入剪切耦合因子 β 。该因子的定义是切向速率与法向速率的比值, 也即 $\beta = V_z/V_x$ [8]。由图 6 中不同温度下的耦合因子可知, 在 100~800 K 时, Σ 5 晶界对应的 β 保持不变。 $\beta = 1$ 表明晶界沿法向和切向具有相同的迁移速率, 也即图 5(a)中轨迹斜线的斜率为 1。当温度超过 800 K 时, β 将持续降低, 在 1000 K 时只有 ~0.25。可见, 1000 K 时剪切耦合强度只有较低温度时的四分之一, 总体耦合强度急剧下降。根据晶界迁移的 disconnection 模型[16], 在较低温度下迁移时一般只有单个 disconnection 被激活发生形核和迁移, 此时 β 由该 disconnection 沿法向和切向的 Burger 矢量长度比例决定; 随着温度升高, 可能有多个 disconnection 被激活, 则 β 将综合考虑多个 disconnection 的影响。与此同时, 根据 Homer 等的研究结果[8], 当前被研究的 Σ 5 晶界在低温下被激活的单个 disconnection 沿法向和切向 Burger 矢量长度比例为 1, 从而剪切耦合因子为 1。图 6 中有关晶界结构的插图也可有效支撑以上分析。在 100 K 和 500 K 较低温度下的晶界结构保持相同, 均由 E 结构单元组成, 虽然它们不同于图 1 中所示 0 K 时由 E 和 D 单元组成的结构; 900 K 时晶界结构无法准确标定, 且明显不同于前 2

个温度。这表明同一晶界在不同温度下可能具有明显不同的结构，晶界结构的差异自然会导致被激活 disconnection 的差异，从而导致不同的剪切耦合强度。

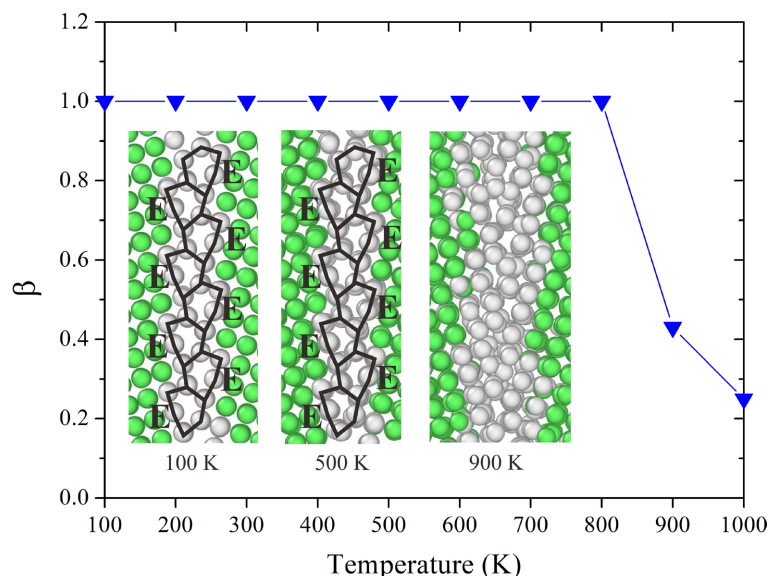


Figure 6. Shear coupling factor β and structures for $\Sigma 5$ grain boundary under different temperatures

图 6. 不同温度下 $\Sigma 5$ 晶界的剪切耦合因子 β 和晶界结构

4. 结论

1) Ni $\Sigma 5$ 36.9°(001)晶界启动迁移所需临界驱动力 ΔE_{th} 与温度存在密切的相关性，在 100~600 K 时 ΔE_{th} 将随温度的升高而显著降低，但当温度继续升高时则保持稳定，也即 $\Sigma 5$ 晶界迁移的热力学行为将从热激活模式转变为非热激活。

2) 在 100~700 K 时， ΔE_{th} 和晶界迁移率 M 整体上分别随温度升高而降低和增大；在 700~1000 K 时， ΔE_{th} 近似保持不变而 M 先降低后持续增大。因此，综合来看，晶界启动迁移的难易程度与启动后迁移的快慢不存在任何相关性。

3) Ni $\Sigma 5$ 晶界具有剪切耦合迁移的特征，但是这种特征会受到温度的影响；在较低温度时，该晶界具有最高的耦合强度且保持固定，当高于 800 K 时耦合强度将持续降低。耦合强度的改变是由于与晶界结构相关的 disconnection 改变而导致的。

基金项目

国家自然科学基金项目(No. 52065045)；江西省教育厅科技项目(DA202203123)。

参考文献

- [1] Sutton, A.P. and Balluffi, R.W. (1995) Interfaces in Crystalline Materials. Oxford Science Publications, Oxford.
- [2] Gottstein, G. and Shvindlerman, L.S. (2011) Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications. CRC Press, Boca Raton.
- [3] Zhang, K., Weertman, J.R. and Eastman, J.A. (2005) Rapid Stress-Driven Grain Coarsening in Nanocrystalline Cu at Ambient and Cryogenic Temperatures. *Applied Physics Letters*, **87**, Article 061921. <https://doi.org/10.1063/1.2008377>
- [4] Sun, F., Zúñiga, A., Rojas, P. and Lavernia, E.J. (2006) Thermal Stability and Recrystallization of Nanocrystalline Ti

- Produced by Cryogenic Milling. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **37**, 2069-2078. <https://doi.org/10.1007/bf02586127>
- [5] Brons, J.G., Padilla, H.A., Thompson, G.B. and Boyce, B.L. (2013) Cryogenic Indentation-Induced Grain Growth in Nanotwinned Copper. *Scripta Materialia*, **68**, 781-784. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.12.026>
- [6] Olmsted, D.L., Foiles, S.M. and Holm, E.A. (2007) Grain Boundary Interface Roughening Transition and Its Effect on Grain Boundary Mobility for Non-Faceting Boundaries. *Scripta Materialia*, **57**, 1161-1164. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.07.045>
- [7] Yu, T., Yang, S. and Deng, C. (2019) Survey of Grain Boundary Migration and Thermal Behavior in Ni at Low Homologous Temperatures. *Acta Materialia*, **177**, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.034>
- [8] Homer, E.R., Foiles, S.M., Holm, E.A. and Olmsted, D.L. (2013) Phenomenology of Shear-Coupled Grain Boundary Motion in Symmetric Tilt and General Grain Boundaries. *Acta Materialia*, **61**, 1048-1060. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.005>
- [9] Winning, M., Gottstein, G. and Shvindlerman, L.S. (2001) Stress Induced Grain Boundary Motion. *Acta Materialia*, **49**, 211-219. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(00\)00321-9](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(00)00321-9)
- [10] Trautt, Z.T., Upmanyu, M. and Karma, A. (2006) Interface Mobility from Interface Random Walk. *Science*, **314**, 632-635. <https://doi.org/10.1126/science.1131988>
- [11] Janssens, K.G.F., Olmsted, D., Holm, E.A., Foiles, S.M., Plimpton, S.J. and Derlet, P.M. (2006) Computing the Mobility of Grain Boundaries. *Nature Materials*, **5**, 124-127. <https://doi.org/10.1038/nmat1559>
- [12] Yang, L. and Li, S. (2015) A Modified Synthetic Driving Force Method for Molecular Dynamics Simulation of Grain Boundary Migration. *Acta Materialia*, **100**, 107-117. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.051>
- [13] Plimpton, S. (1995) Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, **117**, 1-19. <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
- [14] Foiles, S. and Hoyt, J. (2006) Computation of Grain Boundary Stiffness and Mobility from Boundary Fluctuations. *Acta Materialia*, **54**, 3351-3357. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.03.037>
- [15] Stukowski, A. (2009) Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—The Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, **18**, Article 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
- [16] Han, J., Thomas, S.L. and Srolovitz, D.J. (2018) Grain-Boundary Kinetics: A Unified Approach. *Progress in Materials Science*, **98**, 386-476. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.004>
- [17] Rahman, M.J., Zurob, H.S. and Hoyt, J.J. (2014) A Comprehensive Molecular Dynamics Study of Low-Angle Grain Boundary Mobility in a Pure Aluminum System. *Acta Materialia*, **74**, 39-48. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.03.063>
- [18] Deng, C. and Schuh, C.A. (2011) Diffusive-to-Ballistic Transition in Grain Boundary Motion Studied by Atomistic Simulations. *Physical Review B*, **84**, Article 214102. <https://doi.org/10.1103/physrevb.84.214102>