

## Abstract

The inner condition of the substance is exactly studied by Computer Simulation. The application of computer simulation in material science becomes more widely, which results in the development of a new branch of research method in material science-calculation material science. The superiority of simulation technology is that it can not only make better understanding of interior character and microscopic mechanical properties by computer simulation of all kinds of experiment process, but also predict the properties of materials before the preparation of the new materials. Computer simulation provides strong theorial direction for newly structural material design. Molecular dynamics is one of the most important computer simulation methods, which reveals the deformation and internal mechanism of microcosmic structure through the simulation of atom movement.

Molecular Dynamics was carried out on the tensile mechanical properties of metal-single crystal cooper and nickel in this word, and the effect of the vacancies in single crystal of metal nickel was researched. The stress-strain curves were calculated and the atomic chart of the intact metal-single crystal nickel and metal-single crystal nickel of inclusive vacancy were made out. The Embedded Atom Method was adopted in computer simulation to analyze different factor, such as strain rate、temperature、cross proportion and the different vacancy concentration, which how to affect yield strength、tensile strength and deformation mechanism of metal-single crystal cooper and nickel.

There in after, there are several important results. With the augment of the strain rate, the yield strength and tensile strength of metal-single crystal cooper and nickel will rise accordingly, the temperature affect remarkably mechanical properties, with the increase of temperature, the yield strength of metal-single crystal cooper descend obviously, furthermore, cross proportion also have similar rule. As strain increases, the holes evolve and eventually cause the break, the geometry character of high vacancy concentration nickel is resulted from the connection of atomic vacancy and expanding of crystal cell defects.

**Keyword:** Computer Simulation, Molecular Dynamics, Mechanical Properties, Vocancy, Embeded Atom Method

## 声 明

本学位论文是在导师的指导下取得的研究成果，尽我所知，在本学位论文中，除了加以标注和致谢的部分外，不包含其他人已经发表或公布过的研究成果，也不包含我为获得任何教育机构的学位或学历而使用过的材料。与我一同工作的同事对本学位论文做出的贡献均已在论文中作了明确的说明。

研究生签名： 郑 义 2007年7月19日

## 学位论文使用授权声明

南京理工大学有权保存本学位论文的电子和纸质文档，可以借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容，可以向有关部门或机构送交并授权其保存、借阅或上网公布本学位论文的部分或全部内容。对于保密论文，按保密的有关规定和程序处理。

研究生签名： 郑 义 2007年7月10日

## 第1章 绪论

现代高新技术的发展,对材料的性能要求越来越高,由此对材料科学本身也提出了更高的要求,尤其是对材料微观结构的了解,成为材料科学中的重要研究方向。对材料微观结构与宏观性能关系了解的日益深入,人们将可以从理论上预言具有特定结构与功能的材料体系,设计出符合要求的新材料,并通过先进工艺和技术制造出来。在计算机技术迅速发展的今天,计算机模拟已经成为解决材料科学中实际问题的重要组成部分。

采用计算机模拟技术,人们能够做到较高的细致和精确程度对物质内部状况进行研究。这导致计算机模拟在材料科学中的应用越来越广泛,并由此产生了一门新的材料研究分支——计算材料科学<sup>[1]</sup>(Computational Materials Science)。采用模拟技术进行材料研究的优势在于它不但能够模拟各类实验过程,了解材料的内部微观性质及其宏观力学行为,并且在没有实际制备出这些新材料前就能预测它们的性能,为设计出优异性能的新型结构材料提供强有力的理论指导。材料科学研究中的模拟“实验”比实物实验更高效、经济、灵活,并且在实验很困难或不能进行的场合仍可进行模拟“实验”,特别是在对微观状态与过程的了解方面,模拟“实验”更有其独特性甚至有不可替代的作用。

### 1.1 计算机模拟方法

计算材料科学是计算物理学体系中的一个子系统。它主要是在微观的分子和原子层面上对材料的性质进行研究,其研究方式是用分子动力学方法和蒙特卡洛方法进行模拟运算。经过几十年的发展,到如今,特别是在材料科学中,计算机“实验”成为多粒子系统模型和试验观测之间重要联系方式。实验、计算机模拟与理论的关系可用图 1.1<sup>[2]</sup>表示。

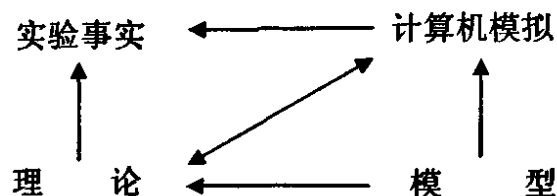


图1.1 模型与实验关系图

计算机技术的飞速发展,为材料科学的理论研究提供了良好的条件。材料研究可针对三类不同的尺度范围<sup>[3]</sup>: (1)原子结构层次,主要是凝聚态物理学家和量子化学家处理这一微观尺度范围。(2)介观层次,即介于原子和宏观之间的中间尺度,在这一尺度范围主要是材料学家、冶金学家和陶瓷学家处理。(3)最后是宏观尺寸,此时大块

材料的性能被用作制造过程, 机械工程师, 制造工程师等分别在这一尺度范围进行处理。既然材料性质的研究是在不同尺度层次上进行的, 那么计算机模拟也可根据模拟对象的尺度范围而划分为若干层次, 如图 1.2<sup>[4]</sup>所示

表 1.1 计算机的模拟层次、空间尺度及模拟对象

模拟层次	空间尺度	模拟对象
电子层次	0.1nm~1nm	电子结构
原子分子层次	1nm~10nm	结构、力学性能、热力学和动力学
微观层次	~1 $\mu$ m	晶粒生长、烧结、位错网、粗化和织构
宏观层次	>1 $\mu$ m	铸造、焊接、锻造和化学气相淀积

对材料结构和性能的计算机模拟的计算模型有两类: 连续体模型和原子尺度模型。连续体模型就是把材料看作连续的介质, 采用的方法大多是有限元方法, 它的研究对象是有限小的单元。原子尺度模型是把材料看作由许多单个原子的聚集体, 它的研究对象则是单个原子。在原子尺度下的材料微结构模拟方法主要有分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 方法和蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 方法等。以下对这两种方法做一简要介绍。

## 1.2 分子动力学方法

分子动力学 (Molecular Dynamics, MD)<sup>[5]</sup>是在原子、分子水平上求解多体问题的重要的计算机模拟方法之一, 可以预测纳米尺度上的材料动力学特性。通过求解所有粒子的运动方程, 分子动力学方法可以用于模拟与粒子运动路径相关的基本过程。在分子动力学中, 粒子的运动行为是通过经典的 Newton 运动方程所描述。

### 1.2.1 分子动力学概述

分子动力学方法 (MD) 首先由 Alder 和 Wainght 于 1957 年及 1959 年间应用于理想“硬球”液体模型, 结果显示此方法在解决实际问题中能够起到重要的作用, 它被广泛采用于材料科学中。

分子动力学计算机模拟是在原子量级上模拟材料的性质, 模拟的根本问题是要确定一群有相互作用的粒子在时空中的演化规律, 也就是说, 要知道各个粒子在什么时候什么地方是如何运动的。要实现这一目标, 首先要建立数学模型, 即把关于微观粒子或粒子团体的结构、粒子间力的知识与牛顿力学结合起来, 分子动力学模拟认定蛇蝎粒子的行动遵循经典的牛顿力学定律, 对于微观粒子来说, 这个认识未必完全正确, 但在某些情形下仍不失为一种很好的近似手段。经典分子动力学的研究对象大都是低速运动的粒子组成的系统, 不存在相对论效应。

在实际的计算中, 分子动力学方法要受到有限观察时间和有限系统尺寸的限制, 由于受计算机运算速度和内存空间的限制, 计算机模拟允许的微观体系尺寸要比热力学极限小得多, 就目前计算机的速度, 分子数一般被限制在  $10^2 \sim 10^4$  数量级, 出现的问题是小样本系统的表面效应会掩盖其体效应, 小系统的模拟不能完全反映真实系统的性质和行为。为了克服这一困难, 其方法是对所选定的模拟单元施加周期性边界条件, 所谓周期性边界条件, 就是在它周围想像存在无穷多个与模拟单元完全相同的单元, 它们像晶体元胞一样充满整个空间

经典分子动力学法需要事先给定用于描述原子间的相互作用的势函数, 首先求解原子运动的经典力学方程, 计算得到原子在每一瞬时的位置、速度等运动参数的变化, 然后根据统计力学原理, 通过对系统中原子运动参数的统计平均, 来计算多原子系统的结构和性质。其基本原理为: 对给定的  $N$  个粒子在  $t$  时刻的初始构型, 由原子间相互作用势计算出作用于每个原子的力

$$F_{ij}(r) = -\nabla V(r_{ij}) \quad (1.1)$$

在很小的时间间隔  $\Delta t$  内, 离子位移通过解牛顿方程确定, MD 位移方程由经典拉格朗日方程得到

$$L = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} - \sum_{i>j}^N V(r_{ij}) \quad (1.2)$$

其中,  $m_i$  和  $r_i$  分别为第  $i$  个粒子的质量和位矢,  $V(r_{ij})$  为势能,  $L$  为拉格朗日函数。在已知  $t$  时刻体系的构型 (即系统中所有粒子的位置与速度) 的情况下, 求解上述方程, 就可以得到  $t+\Delta t$  时刻体系的构型, 当  $\Delta t \rightarrow 0$  时得到精确解。持续进行这样的过程, 可以跟踪体系随时间的演变过程。通常, 方程在确定的时间步长内积分求解, 从而得到下一时间步长粒子的位置, 可见, 分子动力学方法中一般不存在随机因素, 或不须依赖于随机过程, 因而被称为“确定性”模拟方法。在初始构型及确定的边界条件下, MD 的计算结果反映了一定时间间隔内粒子在经典力学框架下的运动轨迹。这样, 就可以获得体系的统计力学以及动力学方面的信息<sup>[6]</sup>。

具体的 MD 程序按以下方式构成<sup>[7]</sup>:

- 1) 读入制定运算条件的参数 (如初始温度、粒子数、密度、时间等)。
- 2) 体系初始化 (即选定初始位置和速度等)。
- 3) 计算作用于所有粒子上的力。
- 4) 解牛顿运动方程。第 3 步和第 4 步是模拟的核心。重复这两步直至体系演化到指定的时间长度。
- 5) 中心循环完成之后, 计算并输出测定量的平均值, 模拟结束。

分子动力学的基本方法包括: 等能、等温、等压、等温—等压和其他一些条件下的模拟方法。对于经典分子动力学模拟来说, 精确的相互作用势是不可缺少的, 它

决定了分子动力学模拟的成败。由于物质系统的复杂性以及原子间相互作用类型的不同,很难得到满足各种不同体系和物质的一般性而又精度较高的势函数。所以人们陆续发展了大量的经验和半经验的势函数模型,用于不同的物质体系的模拟。

在计算机模拟金属力学性能方面,目前多数采用经典分子动力学方法,在这方面已经开展了大量的工作。利用 MD 技术,可以模拟各种液态金属和其它液体的急冷过程,得到非晶态结构,甚至对于很难形成非晶态的碱金属,模拟发现,冷却速率达到  $10^{14}\text{K/s}$  时,也可以获得非晶态固体结构,这是理论方面的巨大成功,证实了人们的猜测:只要冷却速率足够大,任何金属、合金系都能形成非晶态。同时,这样大的冷却速率是实验上很难实现的,只有用计算机模拟手段来获得。

### 1.2.2 分子动力学运动方程解法

分子动力学方法的核心是求解牛顿运动方程,因此求位移和速度的微分方程的数值解法就是研究的重要对象。用计算机模拟材料的各种性质时,无论采用分子动力学(MD)或蒙特卡罗(MC)方法,必须首先对被计算的粒子系统给定适当的边界条件,这些边界条件大致可分为一下4种:

#### ①自由表面边界 (free-surface boundary)

这种边界条件常用于大型的自由分子模拟。

#### ②固定边界 (rigid boundary)

在所有要计算到的粒子晶胞之外,还要包上几层结构相同的位置固定不变的粒子,包层的厚度必须大于粒子间相互作用的力程范围。这种边界条件常用来对点缺陷等性质的研究。

#### ③柔性边界 (flexible boundary)

它允许边界上的粒子有微小的移动,以反映内层粒子的作用力施加到它们身上时的情况。在模拟缺陷延伸的情况时,比如模拟位错运动时,常用柔性边界条件。它比固定边界条件更接近实际。

#### ④周期性边界 (periodic boundary)

所谓周期性边界,就是让晶胞左边与右边(上边与下边,前边与后边)的粒子有相互作用。采用这种边界条件时,晶胞的限度应大于单个粒子间相互作用力程的2倍。在模拟较大的系统时,为了消去表面效应或边界效应时,常采用此条件,除此之外,周期性边界使得使用较少的粒子系统来对各种系综的模拟成为可能。

用分子动力学方法处理有  $N$  个粒子(原子或分子)的系综的运动过程就是对  $3N$  个 Newton 方程形成的方程组求解。从数学的角度来看,这种求解不过是一个初值问题。一下介绍几种常用的积分方法:

#### (-) Verlet 算法<sup>[8]</sup>

利用 Verlet 算法, 可以在笛卡尔坐标系中计算第  $i$  个原子在时间  $t$  的现时位置  $r_i$  和现时速度  $r'_i$ 。由泰勒公式对  $t$  时刻附近的  $r_i(t+\delta t)$  和  $r_i(t-\delta t)$  进行展开并相加, 可得到第  $i$  个原子的位置作为其加速度函数的表达式:

$$\begin{aligned} r_i(t+\delta t) &= 2r_i(t) - r_i(t-\delta t) + r''_i(t)(\delta t)^2 + r^{(4)}_i(t)(\delta t)^4/4! + \dots \\ &\approx 2r_i(t) - r_i(t-\delta t) + r''_i(t)(\delta t)^2 \end{aligned} \quad (1.3)$$

根据保守力  $F_i$ 、原子质量  $m_i$  以及  $T \neq 0$  时的热力学摩擦系数  $\xi(t)$  可计算出所要求的第  $i$  个原子的加速度。

两式相减可以推出原子速度的表达式:

$$r'_i(t) \approx \frac{r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} \quad (1.4)$$

在典型的分子动力学模拟中, 只有初始位置和初始速度是给定的, 而 Verlet 算法需要两个初始值。所以, 首先要找到原子第二个位置的计算方法。为了解决这一问题, 实际的办法是, 在前两个模拟时间步中把力看作常量且应用普通运动方程, 亦即:

$$r_i(t+\Delta t) \approx r_i + \Delta t r'_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} r''_i(t) \quad (1.5)$$

通过对 Verlet 算法<sup>[9]</sup>的改变, 可以将 Verlet 算法重写成为一种同时计算位置和速度的形式, 称为速度-Verlet 方法, 在这一算法中, 计算完新的位置、新的力之后, 才可以计算新的速度, 该算法实际上等价于原来的 Verlet 算法。

#### (二) Gear 预测-校正法

预测-校正法是有限差分法方法。其最简单的形式包括有被称为“预测”的向前欧拉方法和随后对预测结果进行修正补值的所谓“校正方法”。这种步骤可应用于迭代方法。

第一步: 它由显式欧拉公式给出态变量  $u$  (它是时间自变量的函数) 在时间  $t_{i+1}$  时的第一个预测值, 之后一步一步的往前计算, 即:

$$u'_{i+1} = u_i + hf(u_i, t_i) \quad (1.6)$$

式中  $u$  只依赖与时间自变量  $t$ ,  $h$  为每个子区间的长度。

$$h = (t_n - t_0)/n \quad (1.7)$$

第二步就是用隐式算法对这一预测值进行修正。

$$u_{i+1} = u_i + hf(u'_{i+1}, t_{i+1}) \quad (1.8)$$

$$u'_{i+1} = u_{i+1} \quad (1.9)$$

$$u_{i+1} = u_{i+1} \quad (1.10)$$

称这一步为校正步, 因为它改变了  $u_{i+1}$  的初始显示预测值。经反复多次的使用上面两个式, 则预测-校正算法就变成了迭代计算。它被广泛地运用于分子动力学、流体

动力学以及扩散模拟等研究领域。

### 1.2.3 平衡系统分子动力学模拟的系综

平衡态的分子动力学模拟，总是在一定的系综下进行的。系综是统计力学的高级概念工具，其理论由 Gibbs 于 1901 年创立完成。系综是一个巨大的系统，可看成是数目众多、组成、性质、尺寸和形状完全一样的全同体系的集合。简言之，系综是全同体系的集合。系综中每一成员均可作为研究的目标体系。人们可以想象地从系综成员在某一瞬间显示的“态”去寻找整个系综的统计分布规律。

系综是大量结构完全相同的并处于在给定的宏观条件之下的系统的集合，其中每个系统各处某个微观运动状态，而且是各自独立的。系综是统计理论的一种表达方式，它不是实际物体，实际物体是组成系综的单元—力学体系。微观运动状态在相空间中构成一个连续的区域，与微观量相应的宏观量是在一定的宏观调价下所有可能的运动状态的平均值。

#### (一) 平衡态系综的分类

在经典分子动力学和 MC 模拟方法的应用中，存在着对两种系统状态的模拟：一种是对平衡态的模拟；另一种是对非平衡态的模拟。计算机模拟的平衡态系综又有如下类型：微正则系综 (E,V,N)、正则系综 (N,V,T)、等温等压系综 (N,P,T)、等焓等压系综等

##### ①微正则系综 (E,V,N)

如果宏观条件是孤立系，则系统的微观运动状态只能存在于能量曲面  $H=E$  上，在能量曲面之外必然是权重因子函数  $\rho=0$ 。设求一个孤立系统在平衡态的统计平均时，在两个邻近的能量曲面  $E$  和  $E+\Delta E$  之间，当  $\Delta E \rightarrow 0$  时， $\rho=\text{const}$  (常数)；在其他区域  $\rho=0$ ，这就是 Gibbs 对微正则系综下的定义。

在微正则系综中只有满足条件  $H(p,q)=E$  的相空间点才是允许的，并且假定它们有相等的出现概率，这就是先验的等概率原理。这个原理可以用相空间分布函数表示出来。

对于分子动力学方法 (MD) 而言，自然的系综就是微正则系综，其总能量是运动常量，即守恒量，系统是封闭的。当我们想要研究温度而后压力是运动常量的系统时，系统就不再是封闭的。例如在恒温体系的情况下，体系的平均动能是一个不变量，这时我们可以设计一个算法，使平均动能给约束在一个给定的值上。由于这个约束，我们处理的系统并不是一个真正的正则系综，而实际上仅仅是复制了这个系综的位行部分。只要这一约束不破坏从一个状态到另一个状态的马尔科夫特性，这种做法就是正确的，只是其动力学性质可能会受到这一约束的影响。

微正则系综描述一个孤立系统，可以设想系统由绝热壁包围着，因此系统的总能



量是守恒的。

### ②正则系综 (N,V,T)

热力学函数是通过正则系综来定义的,在统计物理中的正则系综模拟是针对一个粒子数为  $N$ 、体积为  $V$ 、温度为  $T$  和总动量为守恒量的系综 ( $N$ 、 $V$ 、 $T$ ),在此系综中,系统的  $N$ 、 $V$  和  $T$  都保持不变,并且总动量为零。保持系统的温度不变的通常方法是让系统与虚拟的热浴处于热平衡状态。由于系综的体积相当大,因此可以忽略边界条件和表面效应。这种情况就如同一个系综中的所有系统均被置于一个温度不变的热浴之中,此时系统的能量可能有涨落,但系综的温度则保持恒定。Gibbs 对正则系综的定义是,统计平均的权函数(概率密度)由式(1.11)表示:

$$\rho = Z \exp(-\beta H), \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (1.11)$$

$Z$  为配分函数,  $H$  是系综的哈密顿量(即总能量  $H=K+\Phi$ ),  $K$  是系统总能量,  $\Phi$  是系统总势能,  $T$  是绝对温度,  $Z$  是配分函数,  $k$  和  $h$  分别为波尔兹曼常数和普朗克常数。

在正则系综分子动力学模拟中施加的约束与微正则系综中的不一样。正则系综的宏观条件就是与大热源接触。正则系综的分子动力学方法是在运动方程组上加上动能恒定(即温度恒定)的约束,而不是像微正则系综的分子动力学模拟中对运动方程加上能量恒定的约束。

由于涨落,任一成员的能量状态均处于变化中,如以  $(E_1, E_2, \dots, E_i, \dots)$  表示成员可能出现的能量状态,依量子论可看作为系综成员的“能级”,总体考虑,  $N$  个成员均在这一切可及的能量状态中辗转经历,必然出现一定的分布规律。此为系综统计得以成立的前提。

设在时刻  $t$ ,系综中某成员的状态处于“能级” $E_j$ ,即为该时刻目标体系的总能量。 $N$  个粒子分配总能量  $E_j$  有许多的微观态,其总数以  $\Omega_j = \Omega(E_j, V, N)$  表示,显然这也是体系处能级  $E_j$  时的量子态数目(即简并态数目)。因而,系综中任何成员处于能级  $E_j$  时即有  $\Omega_j$  个不同的量子态可任意选择。也就是说,所谓量子态分布是指按成员占据量子态的分布数来表示系综的统计分布律,“能级”分布则以成员的“能级”分布数表示。

正则系综的物理系统被叫做热浴的很大的外部系统包围着,系统之间虽不能交换粒子,但可以交换能量。外部系统的温度恒定为  $T$ ,因为与我们考虑的物理系统之间的能量交换小得不足以引起温度的变化,所以与物理系统的温度也是  $T$ 。由于物理系统与热浴之间存在的热交换而使系统的能量不再守恒,因而能量分布变成正则分布。

### ③等温等压系综 (N,P,T)

等温等压的物理系统是处于等温等压的外部环境中的系综,也就是与大热源接触而进行能量交换的物理系统,温度也保持不变。这种系综的分子动力学发展不仅仅在理论上使人们感兴趣,而且为了便于与实验观察值相比较,许多时候也需要这样的一

个系综。温度的恒定是通过调节系统的速度或加以约束力来实现的，面对压力进行调节，就有一些复杂，由于系统的压力  $P$  与其体积  $V$  是共轭量，要调节压力值可以通过表度系统的体积来实现。

#### ④等压等焓系综

等压等焓系综，即 NPH 系综，就是保持系统的原子数  $N$ ，压力  $P$  和焓值  $H$  都不变。由于  $H=E+PV$ ，故在该系综下进行模拟时要保持压力与焓值为固定值，其调节技术的实现也有一定的难度，这种系综在实际的分子动力学模拟中较少使用。

### (二)平衡系综的控制方法

#### ①调温技术

在 NVT 系综或 NPT 系综中，甚至在 NVE 系综模拟的平衡态中，也经常需要调整温度到期望值。如果我们希望知道系统的平衡态性质怎样依赖于温度，那么就必须在不同的温度下进行模拟。在寻求系统位形空间的势能最低点时，如计算像 C-60 等结构的真实平衡位形时，如果直接采用最速下降法、共梯度法或 Newton-Raphson 等方法，则容易落入亚稳态。为克服这一困难，提出了分子动力学模拟退火法，其步骤是先升温熔化体系，然后缓慢降温，并进行 MD 模拟，当降至绝对零度时，系统便处于势能最低点，显然，使用合适的调温和控温技术十分重要。目前在经典分子动力学中使用较为广泛的温控方法是 Nose-Hoover<sup>[10]</sup>统计热力学方法，在该方法中，通过模拟系统与外部热浴的接触实现对系统温度的控制。系统与热浴的接触是用热浴的变量  $s$  对粒子速度的表度来实现的。

徐洲等<sup>[11]</sup>在对铜纳米丝的应变速率效应和尺寸效应的研究中，采用 Nose-Hoover 热浴法进行等温控制。结果表明，随着加载应变率的增大，铜纳米丝从低应变率的静态响应逐渐呈现出较高应变率下的准静态以及高应变率下的动态特征，其变形机制以及应力-应变曲线的形态也随之发生变化。黄丹等<sup>[12]</sup>在研究纳米镍单晶一维纳米丝、二维纳米薄膜和三维纳米固体的拉伸变形破坏过程和力学行为与性能时，也采用 Nose-Hoover 热浴法进行等温控制。

#### ②调压技术

常压条件的例子很多，入压力诱导的相变，一些结构重构在等压模拟下比等体积下更容易实现。压力通常比一些量（如总能量）波动范围要大得多，这时因为压力与维里系数有关，而维里系数是位置与势能函数导数的乘积，它随  $r$  的变化比内能快得多。

等压扩展法的思想首先是由 Andersen<sup>[13]</sup>于 1980 年提出的。对系统处在等压条件下的理解是，让被研究的物理系统置于压力处处相等的外部环境（等压浴）中，系统的体积可以改变，以保持模拟晶胞的压强恒定。Andersen 则将晶胞体积作为系统的一个变量来对待，对体积导入一个动能项，将体积与粒子系统整个当作一个扩展的动

力学系统。

但是 Anderson 调压方法只能适用于“静水”压力的情况下，即原胞所受的各方向的压力相等，并且元胞必须是立方体，只有体积变化，而形状保持不变。为此，Parrinello 和 Rahman<sup>[14]</sup>在 1981 年提出了著名的 P-R 方法。这种方法允许原胞的形状与体积同时发生变化，以达到与外压平衡。这种方法是对 Anderson 调压方法的一种扩展，可以实现对原胞施加拉伸剪切以及混合加载情况的模拟，因此在对材料的力学性质的分子动力学模拟中，得到了广泛地应用。

### 1.3 蒙特卡罗方法

蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 方法也称随机抽样技术，是由 Von Neumann 等人<sup>[15]</sup>于 1945 年发展起来的用于中子在研究裂变材料扩散的一种方法，是借助计算机“取样”以求高维积分数值的技术。半个世纪以来，随着电子计算机的迅速发展，人们开始有意识地、系统地应用随机抽样方法来解决大量的数学物理问题，并将蒙特卡罗方法作为一种独立的计算方法进行研究，随之向各个领域渗透（如薄膜生长<sup>[16]</sup>，晶粒的生长过程等<sup>[17]</sup>）。除了对中子扩散等所谓粒子输运问题的应用以外，蒙特卡罗方法还被广泛地用来模拟各种平衡态的经典统计力学问题以及量子统计问题。对于一个宏观体系，要尽可能正确地根据微观决定论模型处理构成其体系的所有原子、分子的微观状态，这是非常困难的。利用计算机在数值上将其实现的有效方法之一就是蒙特卡罗 (MC) 方法。MC 方法用随机过程而不是通过求解运动方程来描述粒子的运动，这样，粒子运动就有更大的灵活性，甚至可以方便地实现在相空间中非物理的运动。MC 方法相当于求算体系的系综平均，按照各态历经假设，系综平均等价于时间平均，因而 MC 方法与 MD 方法的结果一般应该是一致的或者可以比较的。

MC 模拟方法的关键是抽样方法的选择，主要的抽样方法有简单抽样法和重要性抽样法。Metropolis 方法是最为流行的重要性抽样方法，它是要求随机行走是按访问一特殊点  $r^N$  的概率正比于玻尔兹曼因子  $\exp[-\beta U(r^N)]$  来构筑的。有许多方式来构筑随机行走。在 Metropolis 等<sup>[18]</sup>所介绍的方法中，提出了下述步骤：

- (1) 随机选择一个粒子，并计算其能量  $U(r^N)$ 。
- (2) 给该粒子系统一随机位移， $r' = r + \Delta$ ，并计算其新能量。
- (3) 按下式的概率接受从  $r^N$  到  $r'^N$  的移动

$$P(o \rightarrow n) = \min \{1, \exp[-\beta(U(r'^N) - U(r^N))]\}$$

使用不同的抽样方法，可以针对不同体系展开计算。

针对模拟对象和模拟过程的不同，MC 模拟方法可以不需要经验势函数，但以上介绍的 Metropolis 取样方法中，为了计算体系能量，和 MD 方法一样，一般也需要原子间相互作用势函数模型。对于模型体系，可以使用最简单的硬球势，如式 (1.1)，

也可以使用其它改进的硬球势或软球势。对于真实金属或合金体系,应用最为普遍的是嵌入原子方法(Embedded Atom Method, EAM)模型<sup>[19]</sup>。

近年来, Mc-Greevy 等人<sup>[20]</sup>发展了一种新的模拟方法——Reverse Monte Carlo(RMC)计算机模拟。此方法在液体和非晶态固体结构的研究中已得到较为广泛的应用。该方法是以前由 X-射线、中子和电子衍射等实验测得的结构因子 SE(Q)为基础,并假设实验测得的结构因子 SE(Q)只包含统计误差,且此误差服从正态分布。

### 1.4 势函数理论与模型

气体中的原子或分子在绝大部分时间里是孤立的,只有在很短的时间里它们才和周围其他原子或分子相互靠近或与容器壁碰撞,而在液体和固体中原子之间相互不断发生作用,这种作用是很密切的,否则无法形成凝聚态物质。随着计算机技术在物理学等领域的应用,对原子计算模型的研究也得到了广泛的开展。原子计算模型的建立主要是描述系统中的原子相互作用。固体材料和液体材料中原子间的相互作用从根本上决定着材料的各种性质,原子间的作用势控制着原子间的相互作用行为,而这种作用势是由势函数来具体描述的。

表 1.2 原子、分子互作用势模型及模型方法<sup>[5]</sup>

势函数范畴	经典理论							电子理论				
势函数模型	原子间相互作用势模型				分子间相互作用势模型			经验势模型		理论势模型		
势函数模型	二体势	对泛函势	组合势	组合泛函函数	刚性椭球势	圆柱体势	空心链球势	Gay-Berne 势	纯经验势	半经验势	赝势	紧束缚势模型和密度泛函理论
应用对象	无机化合物	金属	有机化合物	半导体陶瓷	液体、液晶高分子界面活性剂等			无机化合物、金属、半导体、有机化合物				
计算方法	分子动力学法、静态驰豫法							从头计算法、C-P 分子动力学				

用于计算机模拟(计算机实验)的数学模型的设计是一个大工程,这个工程的一部分内容就是对势函数的研究和开发。对于数学模型的一般要求是:①模型必须足够精确,能够使模拟实验在一个比较广泛的范围内得到有物理意义的结果;②该模型又必须相对简单,能够在计算机上实施运算。对于原子级别的计算,通常的数学模型是材料中能够原子间距离的能量函数方程,实际上它仅仅是两组原子位置的能量差,或者是原子构型之间的能量差。表 1.2 列出了原子和分子相互作用势模型及其模拟的方

法。

### 1.3.1 嵌入原子方法 (Embedded Atom Method, EAM) 模型

以往研究者们总是用对势模型来模拟金属的能量性质,但是对势模型的一个明显缺点是在实际金属中并不存在所谓的柯西关系 (Cauchy Relation),即在平衡条件下的对势模型中必然会出现弹性常数  $C_{12}=C_{44}$  的情况,柯西关系是对于所有二体势模型,都存在一个压缩率与平均硬度 (弹性常数等) 之间的精确关系。1983 年至 1984 年间, Daw 和 Baskes<sup>[21]</sup>提出了技术材料中的嵌入原子势的概念和算法,并最先将这种方法系统地应用于材料科学与工程中。嵌入原子势模型是一种半经验多体势模型,其基本思想是:把系统中的每一个原子都看作是嵌入在其他原子组成的基体中的客体原子,将系统的能量表示为嵌入能和相互作用势能之和,从而将多原子相互作用归结于嵌入能。

Daw 和 Baskes 发展的嵌入原子法 (EAM) 的基本概念是:金属系统中的内聚能可借助于嵌入能的形式表达出来,而金属固体中的内聚能可以由嵌入能和静电相互作用能的和来构成。基于这种认识,可以将纯元素固体中的每一个原子都看作为嵌入于所有其他原子组成的基体晶格中的杂质,按照准原子的理论,系统的总能量为:

$$E_{tot} = \sum_i F_i[\rho_{h,i}(R_i)] \quad (1.12)$$

其中  $F_i$  是嵌入第  $i$  个原子的嵌入能,  $\rho_{h,i}$  是  $R_i$  处不存在原子  $i$  是基体的电子密度,总能量是遍及每个原子的能量求和得到的。这里假定每个原子都能“感受”到一个局部均匀的电子气,嵌入能就定义为该原子在局部电子气中所具有的能量。通过式 (1.12) 定义的嵌入能,可以规定,把一个原子从固体中移走的能量为

$$E = \sum_i [F_i(\rho_i^*) - F_i(\rho_i)] \quad (1.13)$$

求和遍及除被移动的原子之外的所有原子,  $\rho_i^*$  为第  $i$  个原子位置上形成空位时的电子密度。

但是仅仅用嵌入能之和来表示固体的总能量,是不符合真实情况的。因为电荷密度不是均匀的,而且上式忽略了原子核-原子核之间的排斥相互作用,用核-核间的短程对势排斥相互作用来计算以及这种修正,并将这一相称为静电相互作用,表达式如下:

$$E_{tot} = \sum_i F_i[\rho_{h,i}(R_i)] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (1.14)$$

其中  $\phi_{ij}$  是短程两体势函数,  $r_{ij}$  表示  $i$  和  $j$  原子间的距离,进一步对基体电子密度  $\rho_{h,i}$  作了两条基本假定:一是基体电子密度是其组元原子电子密度的线性组合,即:

$$\rho_{h,i}(r) = \sum_{j(\neq i)} f_j(r_{ij}) \quad (1.15)$$

其中  $f_j$  是  $j$  原子的电子密度。二是组元原子电子密度是其  $s$  和  $d$  电子等电子密度的球形平均。

### 1.3.2 分析型的 EAM 模型

在上一节中提到嵌入能计算的两条假设，它导致了与实际情况的偏差，特别是对有角度分布的定向成键系统产生较大误差，同时技术键的特性要求嵌入函数的曲率为正，这就无法描述 Cauchy 负压的金属元素及其合金。

Johnson 在 Daw 和 Baskes 等的基础上，将电子密度也用一个经验函数来表示，从而经验地给出了两体势和嵌入能的函数形式，通过拟合金属的物理性能参数，建立起模型参数和物理参数对应关系的解析表达式。由此导出了特定结构金属及其合金的分析型 EAM 模型。

根据 EAM 的模式，一个原子系统的总能量

$$E_{tot} = \sum_i F_i[\rho_{h,i}(R_i)] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (1.16)$$

$$\rho_{h,i}(r) = \sum_{j(i \neq j)} f_j(r_{ij}) \quad i \neq j \quad (1.17)$$

要确定一个 EAM 模型，则必须确定其嵌入函数  $F(\rho)$  和两体势  $\Phi(r)$ ，以及原子的电子密度分布函数  $f(r)$ 。Johnson 对特定结构金属设定了这些函数的具体形式，通过拟合金属的结合能、弹性常数、晶格常数、单空位形成能来确定模型参数，从而建立起一系列的模型参数与物理参数相联系的分析表达式。

Johnson 等<sup>[22]</sup>对嵌入函数推导出了一个普遍适用的函数形式：

$$F(\rho) = -F_0[1 - n \ln(\rho/\rho_0)](\rho/\rho_0)^n \quad (1.18)$$

式中，参数  $n$  可通过拟合 Rose 能量-距离关系曲线来决定。

对于势函数和电子密度函数，对结构不同的金属则采用不同的函数形式，对 FCC 和 HCP 的金属为：

$$\Phi(r) = \Phi_e \exp[-\gamma(\frac{r}{r_e} - 1)] \quad (1.19)$$

$$f(r) = f_e \exp[-\beta(\frac{r}{r_e} - 1)] \quad (1.20)$$

对 BCC 金属为：

$$\Phi(r) = k_3(\frac{r}{r_e} - 1)^3 + k_2(\frac{r}{r_e} - 1)^2 + k_1(\frac{r}{r_e} - 1) - k_0 \quad (1.21)$$

$$f(r) = f_e(\frac{r}{r_e})^\beta \quad (1.22)$$

所有模型参数可由其与物理性能参数对应关系的解析表达式计算出。尤为重要的是，对纯金属计算的模型参数同样适用于合金系统的计算。胡望宇等<sup>[23]</sup>采用 Johnson 的模型并加上适当的截尾处理，研究了 BCC 过渡族和 HCP 二元合金的形成焓。

### 1.3.3 Finnis-Sinclair 经验势函数

前面提到纯对势模型的一个缺陷就是所谓的 Cauchy 关系  $C_{12}=C_{44}$ 。解决这个难题的一种途径就是将金属内聚的键能性质设法加到比较简单的模型中去。1984 年，Finnis 和 Sinclair<sup>[24]</sup>提出用二次矩近似紧束模型 (F-S)，在此模型中，每个原子的内聚恩的大小与原子间近邻的键合数的平方根成正比，此键合数可以从 1 (双原子分子) ~ 12 (面心立方晶体中) 变换。EAM 模型和 F-S 模型的主要区别在于二者对电荷密度函数  $\rho$  和嵌入势函数  $f = f(\rho)$  的解释。F-S 模型经验地采用在第二近邻距离内趋于零的二次函数的和即密度函数  $\rho_i$ ；EAM 模型采用 Hatree-Fock 算法求得自由原子电荷密度  $\rho$ ，然后经验地用拟合的办法得到嵌入能函数  $F(\rho)$ 。

粒子系统总能量的表达式：

$$E_{tot} = E_p + E_N \quad (1.23)$$

式中， $E_p$  是中心对势能项，代表核-核间的排斥互作用

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_y V(r_y) \quad (1.24)$$

$E_N$  是多体势能项，这一项纯粹经验地写成对每个原子求和的内聚函数之和

$$E_N = -A \sum_i f(\rho_i) \quad (1.25)$$

$$f(\rho_i) = \sqrt{\rho_i} \quad (1.26)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \quad (1.27)$$

$$r_{ij} = |r_i - r_j| \quad (1.28)$$

式中， $(r_i)$  是原子的空间坐标； $A$  是大于零的常数，通常置为 1；在紧束理论中将函数  $\Phi(r)$  解释为重积分的平方和。对这种模型可给予一下的物理解释：

- ①  $\rho_i$  是位于位置  $i$  处的局域电子电荷密度，按 Daw 和 Baskes 的观点，由原子的电荷密度  $\Phi$  叠加构成。因此，原子在位置  $i$  处的能量按一级近似的精度被假定为原子处在此密度的均匀电子气中的能量。
- ②  $\rho_i$  的数值可通过原子位置的局域密度来计量，因此，式 (1.23) 就可以理解为与体积无关的能量  $E_N$  和对势能  $E_p$  之合。

### 1.3.4 Morse 势函数

传统上, Morse 势叫做半经验势, 为了计算的精确性, 计算势能时要求在很大范围内求和。为了避免极其费时的全范围的求和运算, 通常将势函数附加一截断距离 (cut-off distance) 的限制。如果将势函数简单截断, 计算能量时就会出现问題, 因为能量函数不再是原子位置的连续性函数。因此必须调整势, 以便在截断距离处势的函数值为零。这种修改带来了新的问题: 势的平衡条件被改变了, 必须再寻找新的参数。为了达到纯二体相互作用模型的平衡条件, 或者将截断距离选在第一和第二近邻之间, 或者将截断距离选得充分大, 使得将截断距离处的排斥作用和吸引作用达到平衡, 这时在截断处势的函数值趋于零, 并且势的一阶导数也趋于零。这种势的一个重要的优点是: 给出的模型是稳定的, 不要求任何附加因子或近似性; 另外, 模型的定义是精确的, 它不会像其他的模型那样, 在样品的表面上会产生定义上的模糊性。

但是 Morse 势<sup>[25]</sup>属于对势模型。如前所述, 对势(或二体势)模型在描述固体中原子间的相互作用时存在严重缺陷, 因为大量原子紧密地排列在一起, 它们之间的相互作用是非常复杂的, 简单的二体势模型绝对不可能描述其全貌, 甚至也不可能做到描述其主要部分。同时, 对所有二体势模型, 都存在着前述的柯西关系 (Cauchy Relation), 即  $C_{12}=C_{44}$ 。然而几乎没有一种金属的弹性性质能比较好地近似符合柯西关系。无论怎样调整参数, 或把势函数设计的怎样复杂, 都不能突破这个关系。这显示了二体势模型的内在缺陷。纯二体势在应用中不仅存在难以将内聚能与其他晶体弹性等数值兼顾的问题, 而且对内聚能和单空位形成能的拟合上也发生不能兼顾的情况, 甚至会发生双空位迁移能比单空位迁移能还小的情况, 而且, 在计算表面驰豫时, 会发生原子向面外移动的这种与实验事实不符的情况。所以, 在精确的金属模拟计算中一般不使用对势模型。

### 1.5 计算机模拟应用和本文工作意义

分子动力学是一种确定性的方法, 它是跟踪每个粒子的个体运动, 通过求解所有粒子的运动方程, 分子动力学方法可用于模拟原子论的路径相关的基本过程, 以下介绍分子动力学的应用。近些年来, 用 MD 方法模拟非晶态金属与合金结构的工作很多, 例如: Aihara 等<sup>[26][27]</sup>采用多体势对 Zr-Ni 合金液体快淬过程进行了分子动力学模拟。Limoge 等人<sup>[28]</sup>用分子动力学方法模拟了在纯 L-J 势晶体中引入点缺陷, 使之出现非晶化的情况, 从而得出结论: 在实际实验中, 纯金属中观察不到非晶化现象的原因, 在于不满足缺陷浓度和缺陷引进速率两者联合的要求。郑采星等<sup>[29]</sup>用 quantum Sutton—Chen 多体势对液态金属  $Ag_6Cu_4$  凝固过程进行了分子动力学模拟研究。在冷却速率为  $2 \times 10^{12} \sim 2 \times 10^{14} K/s$  范围内,  $Ag_6Cu_4$  总是形成非晶态结构, 在非晶态合金的



形成和稳定性中起关键作用的是原子的二十面体结构。刘友宏等<sup>[30]</sup>采用分子动力学(MD)方法对纳米单晶氩杆进行了机械拉伸变形和断裂的模拟研究。黄丹等<sup>[31]</sup>应用分子动力学方法模拟了单晶镍纳米薄膜受单向拉伸破坏的过程,得出纳米尺度单晶镍薄膜的应力-应变关系、能量演化曲线和镍薄膜构型的变化及微损伤的形成和扩展过程。Yujie wei 等<sup>[32]</sup>也是用了 MD 方法,研究了纳米 FCC 金属的机械行为。罗晋<sup>[33]</sup>等研究了单晶铜中单个空洞在动态加载下的演化发展,得到了空洞增长过程中的应力分布及空洞增长演化随冲击强度变化的规律。王慧娟、胡晓君、乔永红、刘伟杰和熊志华<sup>[34-38]</sup>都在不同材料中,对空位进行了计算机模拟。

分子动力学直接根据原子间相互作用来计算原子系统的性能,使我们能够了解材料的力学行为。分子动力学模拟的一个关键在于选择合适的原子势函数。以下介绍各种势函数的应用。

原子镶嵌法修正了传统的对势模型对多体效应考虑不充分的缺陷,可以更精确地描述存在界面、表面、缺陷等不规则晶格环境的原子运动。梁海戈等<sup>[39-41]</sup>使用 EAM 原子嵌入函数对不同截面尺寸纳米铜丝拉伸性能进行了零温分子动力学模拟,研究表明截面变化对纳米丝拉伸性能有明显影响,模拟结果表明,表面原子弛豫降低了纳米杆初始阶段的拉伸弹性模量,同时也模拟了绝对零度时三种不同边界条件下纳米铜单晶的拉伸力学性能。刘光勇等<sup>[42][43]</sup>用分子动力学方法模拟了拉伸状态下的纳米单晶铜中空洞的力学行为,通过与无孔纳米单晶铜块体弹性性能的比较,可知小孔使纳米单晶铜的弹性模量显著下降。同时采用 EAM 势模拟了纳米铜杆的拉伸过程,用有限变形列式表征纳米杆单项拉伸屈服前的应力和应变结果表明铜单晶纳米杆屈服前的最大弹性应变为 0.11; 纳米泊松比随应变增加而减弱并从物理上解释了这一现象。刘震云<sup>[44]</sup>等利用 EAM 势函数对 NiAl 晶体中的点缺陷和位错核心结构进行了模拟。Yu.N. Osetsky<sup>[45]</sup>使用不同的势函数,研究了在 BCC 和 FCC 金属中空位和间隙原子。

Morse 势函数,霍德鸿和梁迎春等<sup>[46]</sup>使用 Morse 势函数对微构件的拉伸过程进行了仿真计算,从能量演化的角度解释了拉伸过程仿真在平衡阶段、裂纹产生和断裂阶段的若干力学现象。韩志萍等<sup>[47]</sup>采用 Morse 势函数模拟了单晶 Cu 的拉伸变形过程,并研究了不同温度、不同应变速率对其拉伸变形行为的影响。结果表明:不同温度对单晶 Cu 屈服强度影响明显,温度越高,屈服强度越低;不同应变速率对拉伸过程的弹性变形和屈服机理没有影响,但对塑性变形影响大,应变速率越大,屈服强度越大。李林安等<sup>[48]</sup>用 Morse 势函数推导出纳米金属固体材料(如  $\alpha$ -Fe, Cu, Al 等)晶界区域的本构关系,建立由晶粒、晶界、孔洞等组成的复合模型。得出结论,随着晶粒尺寸的减小,材料的非线性特征逐渐增强,材料的延伸性也随之增强。

Finnis—Sinclair 多体势函数也得到了很好的运用。文玉华等<sup>[49]</sup>采用的方法是分子动力学模拟结合 Finnis—Sinclair 多体势函数,模拟了平均晶粒尺寸从 1.79~5.38nm

的纳米晶体的力学性质。模拟结果显示：随着晶粒尺寸的减小，系统与晶粒内部的原子平均能量升高，而晶界上则有所下降。纳米晶体的弹性模量要小于普通多晶体，并随着晶粒尺寸的减小而减小；纳米晶铜的强度随着晶粒的减小而减小，显示了反常的 Hall-Petch 效应；纳米晶体的塑性变形主要是通过晶界滑移与运动，以及晶粒的转动来实现的；位错运动起着次要的、有限的作用；在较大的应变下(约大于 5%)，位错运动开始起作用；这种作用随着晶粒尺寸的增加而愈加明显。

金属镍及其合金由于耐高温、抗腐蚀、具有良好的化学稳定性,在医疗器械、化工、国防、精密仪器等领域得到广泛应用。已有不少文献描述了镍的化学物理性质、镍基复合材料的宏观性能，但对其在纳观尺度下力学、机械性能的描述相对较少。本文采用分子动力学方法，模拟了金属单晶块体铜和镍的拉伸力学性能，并加入不同空位，通过原子图对各个拉伸阶段进行了分析。

## 第 2 章 金属块体晶体铜拉伸力学性能的分子动力学模拟

### 2.1 EAM 势函数与求解方法

分子动力学方法的一个关键问题是原子间相互作用势的确定。镶嵌原子法 (EAM) 能放映金属原子间多体相互作用, 是模拟纳观金属材料力学行为的有效方法。

本文采用适合模拟金属力学性能的 EAM 势函数<sup>[50]</sup>, 如式 (2.1)。EAM 等多体势主要考察了原子在局域背景电子云密度环境下的结合能, 认为体系总能量可分解为:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(i \neq j)} \Phi_{ij}(R_{ij}) \quad (2.1)$$

其中:  $E_{\text{tot}}$  为总原子势能,  $\rho_{h,i}$  为位于  $i$  处的原子位置上的有其他主体原子在该处形成的电子密度, 函数  $F$  反映了原子  $i$  与背景电子云的相互作用,  $R_{ij}$  是原子  $i$  和原子  $j$  之间的距离,  $\Phi_{ij}(R_{ij})$  是短程受到双屏蔽的对势。还可以作进一步的近似, 假定主体原子的电子密度近似等于原子密度之和, 即

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^\alpha(R_{ij}) \quad (2.2)$$

于是, 嵌入能也就简单地成为原子位置的函数。固体的基态性质可以直接从式 (2.1) 中算得。

$$\Phi_{AB}(R) = Z_A(R)Z_B(R)/R \quad (2.3)$$

$$Z(R) = Z_0(1 + \beta R^\nu)e^{-\alpha R} \quad (2.4)$$

式 (2.3) 中  $\Phi_{AB}(R)$  表示 A 和 B 两个原子之间势能, 从式中可以看出, 势能和  $R$  成反比, 和  $Z(R)$  成正比。其中  $Z(R)$  可以用式 (2.4) 来表示, 参照文献[50]计算面心立方金属 (铜和镍) 势函数的参数 ( $Z_0$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\nu$ )。  $Z_0$  表示原子外层电子数, Cu 和 Ni 的  $Z_0$  值分别为 10 和 11; 参数  $\alpha$  和  $\beta$  的值主要是由空位形成能和纯金属的剪切模量决定的, Cu 和 Ni 的  $\alpha$  和  $\beta$  的值分别为 1.7227、0.1609 和 1.8633、0.8957; 一般来说, 经验地认为 Cu 和 Ni 的  $\nu$  值分别为 2 和 1。

EAM 等原子势虽然比传统对势复杂, 但计算量并没有明显增加。目前采用 EAM 等多体势的分子动力学在微机上可模拟数十万原子, 在并行机上则已达到千万原子量级。

### 2.2 原子模型和模拟过程

铜单晶结构为 FCC 型, 原子在晶胞中的位置如图 2.1。其中  $x$ 、 $y$ 、 $z$  坐标轴分别对应铜的  $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$  晶向。原子模型取  $30 \times 6 \times 6$  个晶胞, 共 4320 个原子。铜的晶格常数为 0.3615nm, 模型实际尺寸为  $10.845\text{nm} \times 2.169\text{nm} \times 2.169\text{nm}$ 。为模拟块体单晶的情况, 在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向均施加周期性边界条件。

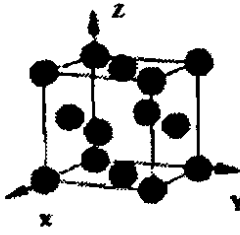


图 2.1 金属单晶铜结构示意图

本文的时间步长为  $1.5 \times 10^{-15} \text{s}$ ，牛顿运动方程用速度 Verlet 方法求解。模拟中，每运行一万步拉伸 0.003，因此可以通过改变加载间隔来改变应变速率，根据如下公式 (2.5)：

$$\dot{\varepsilon} = \frac{l - l_0}{l_0 \Delta t} \quad (2.5)$$

可以计算出不同步数下所对应的应变速率，如表 2.1，其中  $\dot{\varepsilon}$  是应变速率， $\Delta t$  为时间步， $l_0$  为原始长度， $l$  为拉伸后的长度。

表 2.1 拉伸应变 0.003 所需运行步数和应变速率之间的关系

运行步数	200	1000	2000	5000
应变速率	$1 \times 10^{10}$	$2 \times 10^9$	$1 \times 10^9$	$2 \times 10^8$

另外还可以通过固定加载间隔，改变每一步的时间步长来改变应变速率。本文在模拟不同温度对块体镍应力应变曲线的影响时，采用的就是通过改变时间步长来改变应变速率。

本文之所以采用如此高的应变速率，是由于现阶段计算机运行速度不足以支持常规应变速率，即：采用常规应变速率，则模拟一次拉伸实验所需的时间将非常长。因此本文在参考了国内外文献的基础上，结合自己的模拟工作，确定了模拟中的应变速率。

模拟过程中利用 Nose-Hoover 方法进行等温调节，数值积分方案采用速度 Verlet 算法。模拟过程如下：

第一步：按几何方法生成初始构型，原子按理想面心立方结构排布，对几何构件驰豫 20000 步达到能量稳定。

第二步：在 x 方向上均匀施加 0.003 的拉伸应变，然后驰豫。

第三步：重复此拉伸、驰豫过程（以后每次应变均是初始长度的 0.003），直到材料拉伸到 0.6。拉伸时，驰豫区原子按分子动力学计算。模拟时材料温度控制在绝对零度<sup>[51]</sup>，以避免原子热激活造成的复杂影响。通过调节和加载间隔，以达到相应的应变速率。

## 2.3 模拟结果与讨论

### 2.3.1 不同应变速率下金属块体 cu 的分子动力学模拟

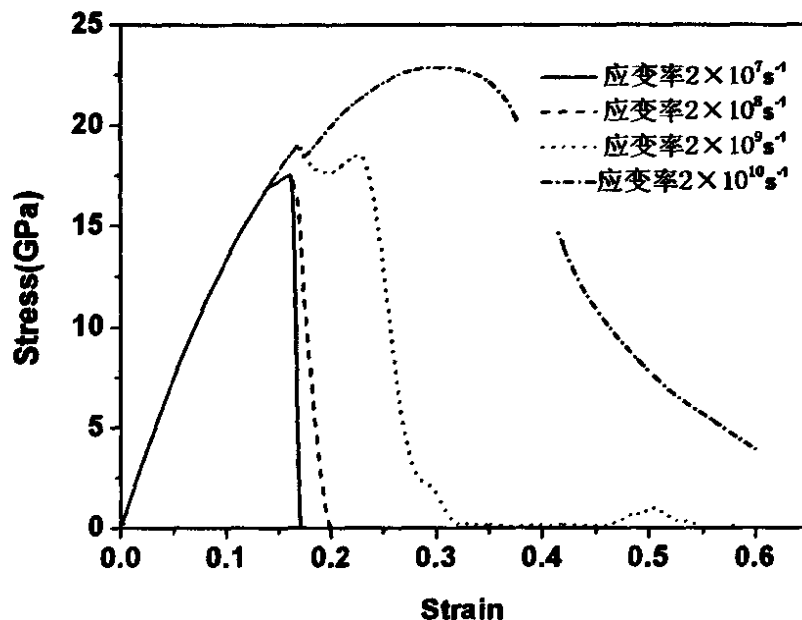


图 2.2 模拟块体 Cu 改变时间步长时的应力应变曲线

图 2.2 表示的是改变时间步长下的不同应变速率下的 Cu 的应力应变曲线。由此图可以看出，应变值达到 0.404 之前(弹性阶段)，应变速率是  $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$  和  $2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$  的应力应变曲线几乎完全重合；应变值达到 0.1708 之前(弹性阶段)，应变速率为  $2 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  和  $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  的应力应变曲线也几乎完全重合，四种不同应变速率在弹性阶段的应力应变曲线重合。当应变值超过 0.1404 后，应变速率是  $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$  和  $2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$  的两条曲线经过小幅屈服后快速下降；而应变量超过 0.1708 后，应变速率为  $2 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  和  $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  的两条曲线表现出明显的屈服现象，应变速率为  $2 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  经过屈服后，应力随应变的增加快速下降；而应变速率为  $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  的应力经过小幅下降后，应力应变曲线呈抛物线，这两条曲线在塑性变形阶段的应变率区域内的应力应变曲线呈现出不同的发展特征，对应着纳米 Cu 微观结构的不同演化过程。

从上图还可以看出，随着应变速率的增加，纳米晶体 Cu 的屈服强度也随之上升。应变速率是  $2 \times 10^7 \text{s}^{-1}$  和  $2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$  的屈服强度是 17.012 GPa，而应变速率为  $2 \times 10^9 \text{s}^{-1}$  和  $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  的屈服强度是 18.823 GPa，这一趋势符合加载速率对应力应变曲线的影响趋势。

图 2.3 是改变运行步数的不同应变速率下的应力应变曲线，与改变时间步长的应力应变相比较，它们都有比较多的相似之处。但是，改变时间步长以达到不同应变速率的方法在模拟拉伸的时候，耗时比较长，因此，考虑到实际运算的要求和计算机性能

的限制，本文都是选用改变运行步数的方法来改变应变速率。

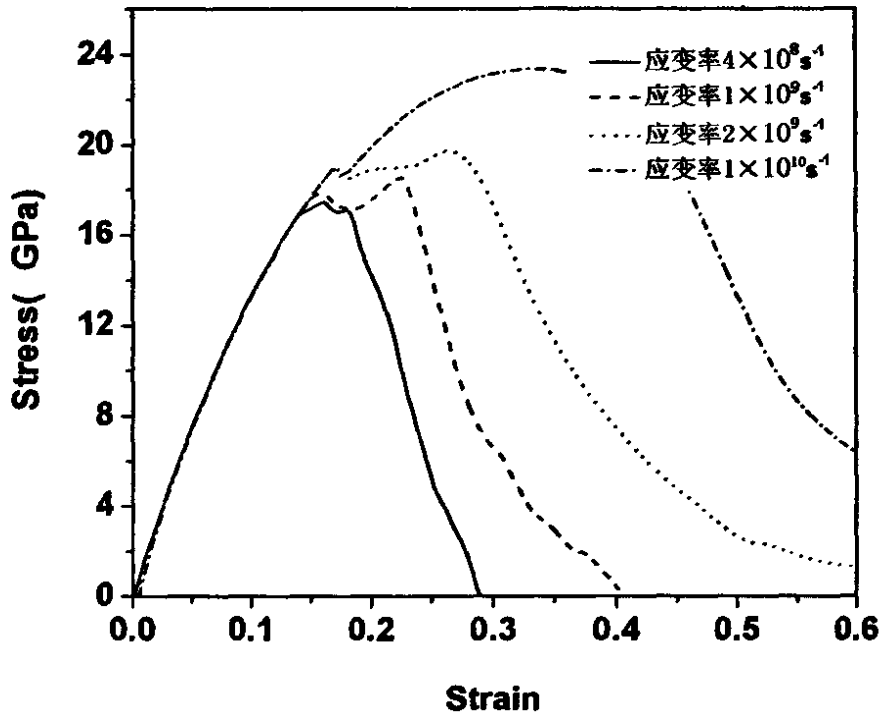


图 2.3 模拟所得金属块体 Cu 改变运行步数的应力应变曲线

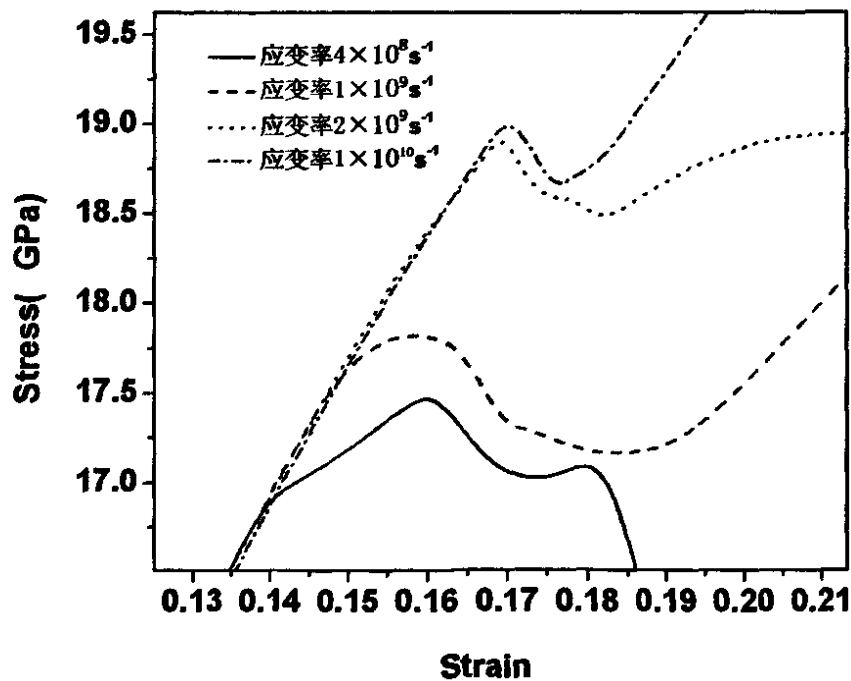


图 2.4 模拟所得金属块体 Cu 屈服阶段局部放大图

从图2.3中可以看出，四条曲线，在不同应变速率下，都经历了一段相同的上升过程（弹性阶段），四条曲线的弹性阶段形状几乎重合，越过应变率为 $4 \times 10^8$ 曲线的屈服

点后,其形状表现出区别,从图2.4中可以明显看出,应变率为 $2\times 10^8$ 、 $1\times 10^9$ 、 $2\times 10^9$ 和 $1\times 10^{10}\text{s}^{-1}$ 分别对应的屈服强度值为:16.89GPa、17.51GPa、18.98GPa和19.04GPa,可以看出,随着应变速率的增加,其屈服强度也随之增大,这一趋势符合加载速率对应力应变曲线的影响趋势。随着应变量的继续增加,进入塑性变形阶段,应变率为 $2\times 10^8\text{s}^{-1}$ 的曲线在小幅屈服后,应力随着应变的增加而下降,而应变率为 $1\times 10^9$ 、 $2\times 10^9$ 和 $1\times 10^{10}\text{s}^{-1}$ 的曲线,在经过屈服点后,随着应变的增大,应力值小幅下降后,应力随应变的增加,应力值随之增大,一直到达最大应力值后,应力值减小,而应变率越高,这种现象越明显,即应变率的强化效应显著,可以看出强化现象随着应变率的增大愈加明显,这与徐洲<sup>[22]</sup>在研究铜纳米丝的应变率时的结果相似。在达到最大应力值后,三条曲线都随着应变的增加而下降,从图中可以看出,应变率越大,下降的速度越慢。

应变率为 $4\times 10^8\text{s}^{-1}$ 的应力应变曲线,当曲线达到屈服点后,曲线呈直线小幅上升,但是斜率小于前面弹性阶段的斜率,这表示开始进入弹-塑性阶段,此时的变形包括弹性变形和塑性变形,在块体铜中出现了小规模滑移事件,当曲线达到最高点后,开始逐渐下降;应变率为 $1\times 10^9$ 、 $2\times 10^9$ 和 $1\times 10^{10}\text{s}^{-1}$ 的曲线结束弹性变形阶段后,也是由于出现了小规模的滑移事件,出现明显的屈服变形阶段(尤其是应变率为 $1\times 10^9\text{s}^{-1}$ 的曲线),随后曲线随应力的增大,而进入一个最低点,从此点开始,金属块体Cu进入均匀塑性变形阶段,曲线随应变的增加而上升,应变率为 $2\times 10^{10}\text{s}^{-1}$ 的曲线比较明显,它表现出较大的应变硬化,是由于位错的塞积造成的,而另外两条曲线也有类似的趋势,但是不如应变率为 $2\times 10^{10}\text{s}^{-1}$ 曲线的趋势明显,这反应出应变率对位错塞积和位错密度有一定的影响,最后,应力达到最大值后,进入局部塑性变形阶段,应力随应变量的增加,以不同的速度下降。

从图2.3中,我们可以明显的看出:不同应变率的应力应变曲线有明显的不同。应变率在 $4\times 10^8\text{s}^{-1}$ 时,曲线在小幅屈服后,就快速断裂;而应变在 $1\times 10^9\text{s}^{-1}$ 到 $1\times 10^{10}\text{s}^{-1}$ 之间时,应力应变曲线表现出与应变率在 $4\times 10^8\text{s}^{-1}$ 时的不同。这说明了不同应变率下,块体铜的变形机制有些不同。

本文将其分为两个区域:①应变率不敏感区域;②应变率敏感区域。对它们的分析如下:在应变率不敏感区域,当块体铜的滑移系开始启动时,在块体铜中出现了第一批堆垛层错,对应着应力应变曲线的首次突然下降,接着单晶块体铜出现了类似的脆性断裂。在应变敏感区域,也就是应变速率大于 $1\times 10^9\text{s}^{-1}$ 时,随着应变的增大,在局部区域原子出现一定程度的混乱,增大应变导致位错增殖率提高,位错密度迅速增大,局部区域的混乱程度迅速上升,并不断向外扩展,有序晶体结构区域范围逐步缩小,错位密度的增大和位错增殖率的提高,是屈服强度的提高和应变硬化现象出现的主要原因。

对金属块体Cu的分子动力学模拟,成功地模拟出静态拉伸下的四个阶段:弹性

变形阶段、屈服变形阶段、均匀塑性变形阶段和不均匀变形阶段，并做出了合理的解释。

图 2.5 表示了在几种应变率下，块体铜的最大应力值与其相应的应变率的曲线，从图中可以看出：基本上，拉伸强度随着应变率的增加而线性地增大可以看出应变率在  $4 \times 10^8 \text{s}^{-1}$  到  $1 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  之间时，拉伸强度随应变率的增加，它们之间存在一个线性上升的关系。在相对较低的应变率下，曲线在屈服后，就快速断裂，没有出现应变硬化的现象，当应变率大于  $2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$  时，开始出现不同于应变率为  $4 \times 10^8 \text{s}^{-1}$  的应力应变曲线，这个时候，曲线在小幅屈服后（应力降），随着应变的增加，应力应变曲线却上升（即出现应变硬化现象），而随着应变率的增大，表现出来的应变硬化现象越明显，拉伸强度也随之增大。

表 2.2 应变率与拉伸强度之间的关系

拉伸强度 (GPa)	17.5	18.53	19.75	21.58	23.37	23.63
应变率 (log)	8.6	9	9.3	9.6	10	10.3

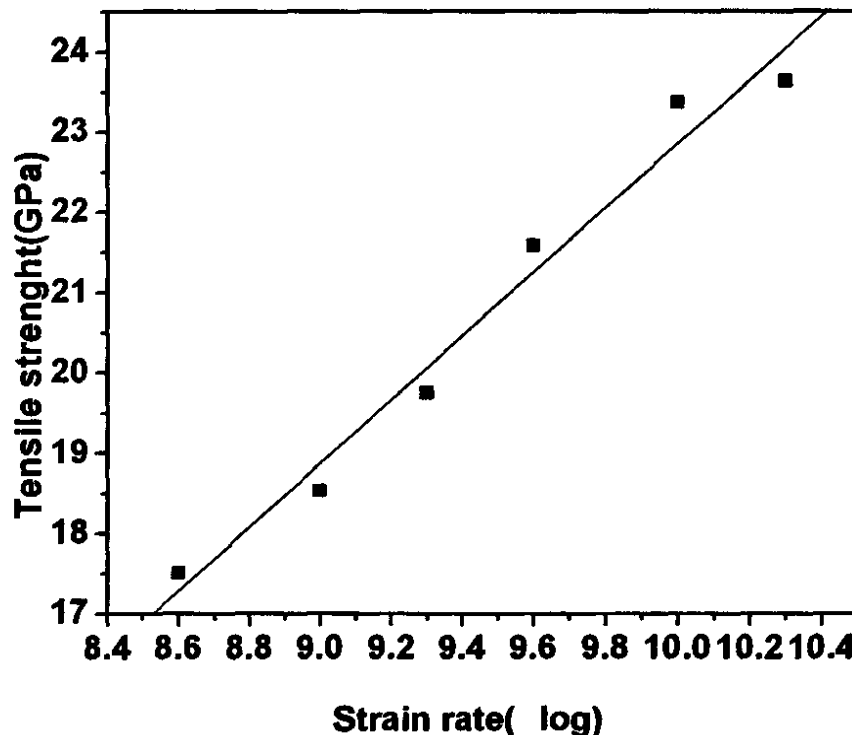


图 2.5 模拟所得应变率和拉伸强度之间的关系曲线

变形速度的增加，这就意味着位错速度的加快，必然需要更大的切应力，则流动应力必然提高。此外，由于变形速度增加，导致温度效应的增加，没有足够的时间发展软化过程，这也促使流动应力提高。但另一方面，由于变形速度增加，导致温度效应的增加，反而使流动应力降低。由此可见，变形速度最终对流动应力的影响相当复



杂。具体影响程度主要取决于金属材料在具体变形条件下变形时硬化与软化的相对强度而定。从模拟的结果上看，随着应变率的增加，抗拉强度随之上升。应变速率的增加明显起到了应变硬化的作用，即所谓的应变率强化。

随着应变率的增加，曲线显示出拉伸强度增大。原因可能是随着应变率的增加，位错增殖率提高，位错密度迅速增大，局部区域的混乱程度迅速上升，并不断向外拓展，从而导致抗拉强度增大。

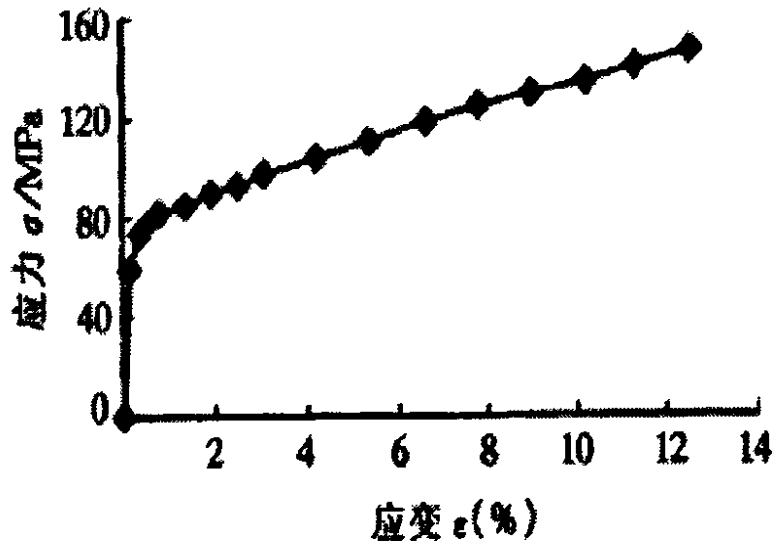


图 2.6 铜单晶的应力-应变曲线<sup>[52]</sup>

图 2.6 是常规实验中所测得的铜单晶应力-应变曲线。拉伸试验在 WE-10 型万能材料试验机上测定，试棒尺寸为  $6\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 。

一般来说，面心立方结构金属单晶的加工硬化过程可分为 3 个阶段：第 1 阶段称为易滑移阶段；第 2 个阶段称为线性硬化阶段；第 3 阶段称为抛物线型硬化阶段。当应力超过其屈服强度后，试样即沿着等效滑移系较多的方向拉伸，一开始就发生多系滑移，位错交割频繁，所以硬化效果显著。因此在拉伸曲线中直接表现为第 2 阶段，而未出现第 1 阶段，见图 2.6，随后进入抛物线型的第 3 阶段。而图 2.3 中应变率为  $1 \times 10^{10}\text{ s}^{-1}$  的应力-应变曲线在屈服后，曲线先是小幅下降，随后拉伸曲线表现出明显的抛物线型硬化阶段（即第 3 阶段）。这种不同可能是由于本文的模拟温度是  $0\text{ K}$  引起的。

### 2.3.2 金属纳米 Cu 丝尺寸效应的分子动力学模拟

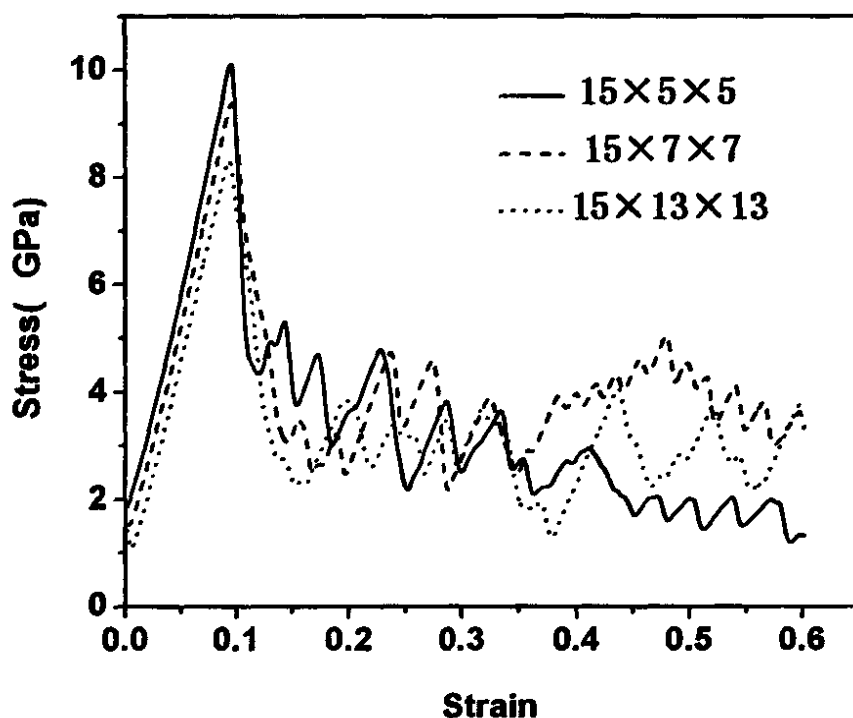


图 2.7 模拟所得不同截面尺寸的纳米铜丝应力应变曲线

通过调整时间步长和加载间隔,得到在应变率为  $2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$  下,原子模型分别取  $15 \times 5 \times 5$ 、 $15 \times 7 \times 7$  和  $15 \times 13 \times 13$  个晶胞。X 方向取周期性边界条件, Y、Z 方向为自由边界条件,模型等价于金属纳米铜丝。

从图 2.7 中,值得注意的是:不同截面积纳米铜丝的应力应变曲线的起始点并不在原点  $(0, 0)$ ,由于纳米铜丝的 Y、Z 方向采用的是自由边界条件,纳米丝的自由表面原子在空间上失去了相邻原子,所以这部分原子形成了断键,导致表面原子的配位数与内部原子不同,具有很高的表面剩余能,由于受力对称性被打破,而偏离理想平衡位置,产生表面张力,表面原子受到向内的拉应力,因此在初始弛豫无外载荷状态下,原子的拉伸方向应力均不为零。截面为  $5 \times 5$ 、 $7 \times 7$  和  $13 \times 13$  的起始点应力值分别是 1.87、1.49 和 1.01 (GPa),可以看出,随着截面积的增加,起始点的应力值反而降低,可能是随着体积的增大,表面效益的影响减弱导致。

继续增加应变变量,曲线进入弹性阶段。当截面为  $5 \times 5$ 、 $7 \times 7$  和  $13 \times 13$  的应力值分别达到 10.1 (GPa)、9.36 (GPa) 和 8.32 (GPa),纳米铜丝开始屈服,可以看出,随着截面积的增加,其相应的屈服强度却降低了,这可能是由于截面积的增大,表面原子所占的比例减小,表面效应逐渐减弱,因而表面应力对其内部原子的束缚程度降低,内部原子的活动自由度增加,位错传播过程中的阻力变小,且起源于表面的位错的发射几率提高,这可能是导致屈服强度降低的主要原因。随着应变量的继续增加,应力

随应变的增加迅速下降，最后断裂。本次模拟得到的结果和徐洲<sup>[11]</sup>得到的结果比较相似。

以下示出了截面积为  $5 \times 5$  的纳米铜丝不同应变阶段的原子图：

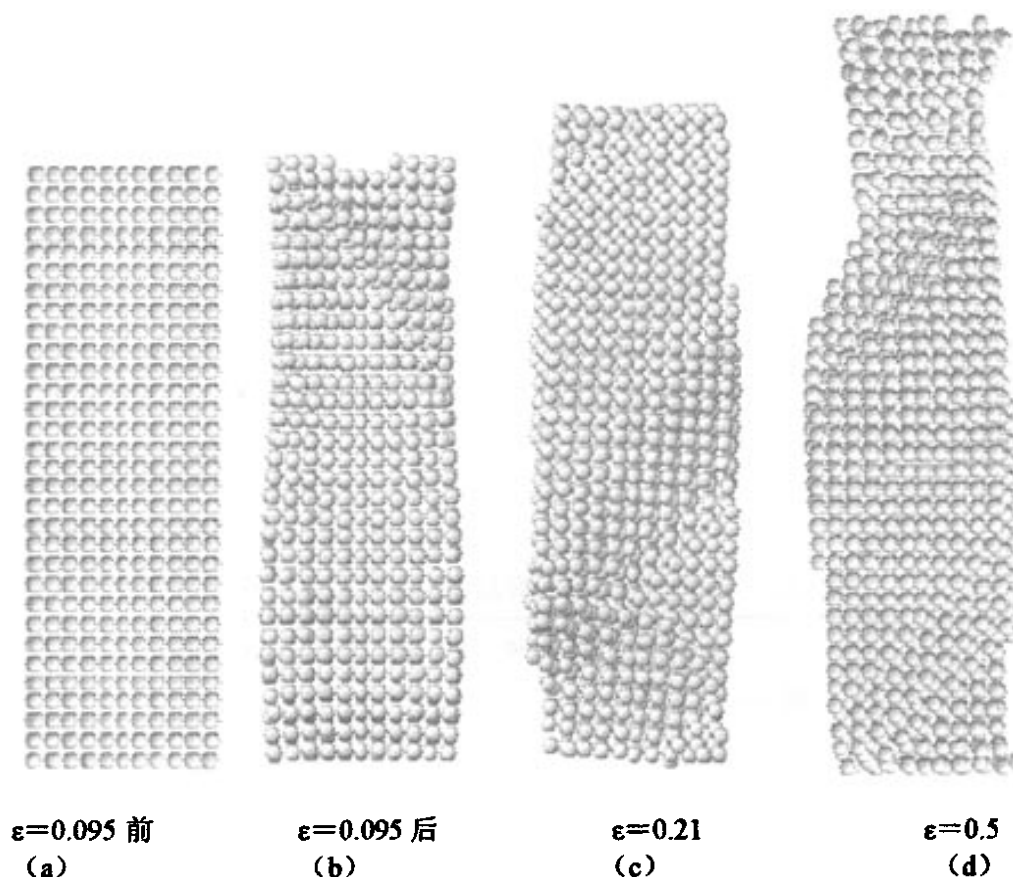


图 2.8 模拟所得金属纳米铜丝不同拉伸阶段原子图

图 2.8 表示的是金属纳米铜原子模型取  $15 \times 5 \times 5$  个晶胞在不同拉伸阶段的原子图，分别在  $\epsilon=0.095$  前后、 $\epsilon=0.21$  和  $\epsilon=0.5$  时的原子图形。从图 2.7 中，我们可以看出，截面积为  $5 \times 5$  的纳米铜丝开始屈服时的应变量为 0.095，随后应力随着应变的增加而快速下降，之后呈锯齿状发展。

图 2.8 (a) 中显示的是纳米铜丝在  $\epsilon=0.095$  前（即屈服前）的原子图，我们从图中可以看出，纳米铜丝的原子排列规则有序，这说明，纳米铜丝这时还处在弹性拉伸阶段。当开始屈服后，我们可以从图 2.8 (b) 中可以明显地看出，纳米铜丝的原子排列开始出现不规则现象，小部分区域出现了堆垛层错，与此同时，纳米铜丝表面出现原子空位，由于我们对纳米铜丝的模拟，采用的是自由边界条件和小尺寸，所以表面效应对拉伸的影响由此表现出来。随着拉伸的继续，大量小规模滑移事件发生，当拉伸进行到  $\epsilon=0.21$  时，如图 2.8 (c)，与图 2.8 (b) 相比，此时原子排列更加不规则，有变混乱的趋势，表面原子也由于表面效应的影响，运动更加激烈，此时发生变形区

域扩大。当  $\epsilon=0.5$  时, 从图 2.8 (d) 中可以看出, 此时的原子图形发生很大变化, 纳米铜丝出现了颈缩现象, 颈缩一边的原子排列相当的紧密, 而颈缩部分的原子排列比较酥松, 表面原子也更加混乱。

从图 2.8 (b)、(c) 和 (d) 中可以看出, 堆垛层错或是穿越纳米丝 (从 b 图中可以看出), 或是相互交截 (从 c 图中表现出来)。纳米丝的塑性变形主要是由滑移和孪晶引起, 应变得到一定水平后, 纳米丝出现了颈缩现象, 先期生成的堆垛层错杂随着应变增大而消失。

### 2.3.3 不同温度下金属块体铜的分子动力学模拟

图 2.9 是不同温度相同应变速率( $2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$ )下的应力应变曲线。值得注意的是, 在 300k 和 800k 温度下拉伸的起始点都不在 (0, 0) 点, 温度升高, 原子热运动增加, 促使原子加速运动, 而本文在模拟时, 三个方向均采用了周期性边界条件, 从而导致了金属块体铜在驰豫后, 对外有压应力, 所以在 300k 和 800k 温度下的应力应变曲线不在原子, 这与采用的边界条件有密切的关系, 属于正常现象, 300k 和 800k 温度下的起始点应力分别为 -1.69 和 -4.97 (GPa), 可以看出随着温度的增高, 金属块体铜对外的压应力越大, 这符合原子热运动随温度的增高而加聚这一原理。

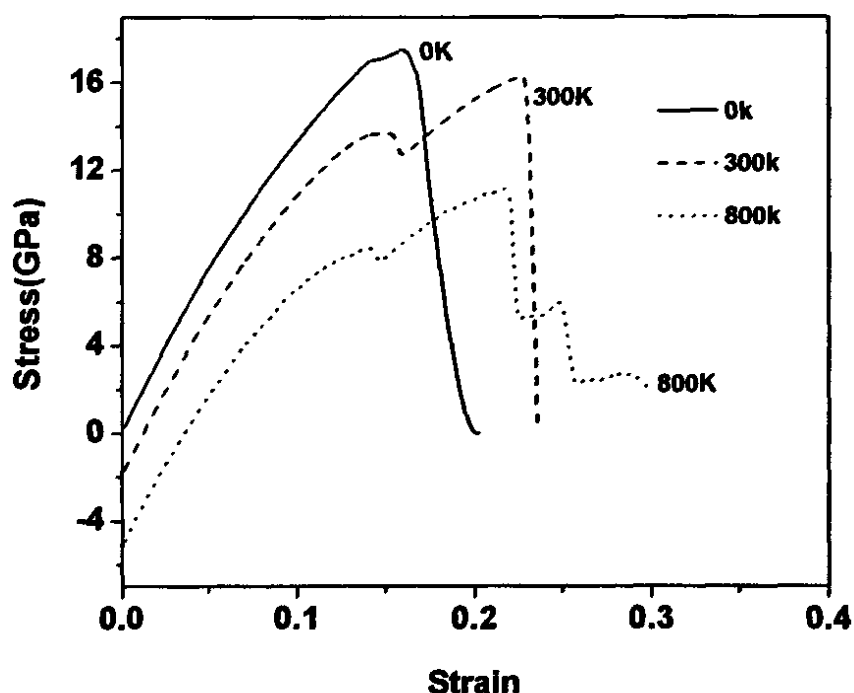


图 2.9 模拟所得金属块体 Cu 不同温度应力应变曲线

随着应变量的增大, 三种不同温度下的应力应变曲线线性地上升, 直到达到屈服点, 这时温度为 0k、300k 和 800k 的屈服强度分别是 17.02(GPa)、13.45(GPa)和 7.24(GPa), 可以明显看出, 温度对金属块体铜的屈服强度有显著的影响, 随着温度的增大, 块体铜的屈服强度反而降低, 而塑性却越好, 另外, 从 300k 和 800k 的应力

应变曲线上可以明显看出, 在进入均匀塑性变形阶段, 它们均表现出应变硬化现象, 这与宏观拉伸变形类似。

这些现象是由于单晶 Cu 的塑性变形主要是由滑移引起的, 在外部载荷一定的情况下, 滑移面上的位错运动达到一定程度后, 位错运动受阻发生塞积, 使滑移不能继续进行, 即只能产生一定的塑性变形, 在低温或常温下, 如果要继续产生塑性变形, 则必须增大滑移的切应力, 才能使位错重新增殖和运动, 从而提高了材料的屈服强度。但是, 在高温下, 由于温度的升高, 给原子和空位提供了热激活的可能, 使得位错可以克服某些障碍继续运动, 从而使塑性变形能力得到提高, 屈服强度也相对降低; 另外, 随温度升高可能开动新的滑移系统, 这也促使位错运动, 从而在宏观上来看, 块体铜的屈服强度降低了。

## 2.4 本章小结

本章使用分子动力学方法模拟了金属块体铜和纳米铜的拉伸力学性能。

对于金属块体铜, 主要讨论了应变速率和温度对金属块体铜力学性能的影响, 应变速率越大, 块体铜的屈服强度和拉伸强度随之增大, 这与实验结果相符合; 本文还在不同温度下对金属块体铜进行拉伸, 讨论了温度对块体铜的影响, 结果表明: 温度对金属块体铜的屈服强度有显著的影响, 随着温度的增大, 块体铜的屈服强度反而降低, 而塑性却越好, 这与理论也相符合。

对于金属纳米铜, 本文研究了不同截面积对它影响。结果表明: 随着截面积的增加, 其相应的屈服强度却降低。这可能是由于截面积的增大, 表面原子所占的比例减小, 表面效应逐渐减弱, 因而表面应力对其内部原子的束缚程度降低, 内部原子的活动自由度增加, 位错传播过程中的阻力变小, 且起源于表面的位错的发射几率提高, 这可能是导致屈服强度降低的主要原因。

## 第3章 金属块体镍拉伸力学性能的分子动力学模拟

### 3.1 金属块体镍模拟过程

在模拟体系中，使 MD 元胞的  $x$ 、 $y$ 、 $z$  坐标轴分别对应镍的  $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$  晶向。原子模型取  $30 \times 6 \times 6$  个晶胞，共 4320 个原子。镍的晶格常数为  $0.352\text{nm}$ ，模型实际尺寸分别为  $10.56\text{nm} \times 2.112\text{nm} \times 2.112\text{nm}$ 。 $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向均施加周期性边界条件。图 3.1 为金属块体镍的原子构型图，从图中可以看出，原子排列规则。原子模型取  $30 \times 6 \times 6$  个晶胞，共 4320 个原子，模拟方法和金属块体铜基本相似，同样采用适合模拟金属力学性能的 EAM 势函数。



图 3.1 金属块体镍原子构型图

本次模拟，采用的也是通过改变时间步长来改变应变速率，模拟过程在正则系综 (NVT) 下进行，利用 Nose-Hoover 方法进行等温调节，计算时间步长是  $1.5\text{fs}$ 。下面是模拟的主要过程：

第一步：按几何方法生成初始构型，原子按理想面心立方结构排布，对几何构件弛豫 20000 步达到能量稳定。

第二步：在  $x$  方向上均匀施加  $0.003$  的拉伸应变，然后弛豫。

第三步：重复此拉伸、弛豫过程（以后每次应变增量均是初始长度的  $0.003$ ），直到材料拉伸到  $0.6$ 。拉伸时，弛豫区原子按分子动力学计算。模拟时材料温度同样要控制在绝对零度，以避免原子热激活造成的复杂影响。通过调节加载间隔，以达到相应的应变速率。

## 3.2 模拟结果与讨论

### 3.2.1 金属块体镍的不同应变速率的分子动力学模拟

图 3.2 绘出了金属块体 Ni 不同应变率下的应力应变曲线。从图中可以看出，四条曲线在弹性阶段完全相同，从图形的大体趋势上看，应变速率为  $4 \times 10^8$ 、 $1 \times 10^9$  和  $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  的三条应力应变曲线的大体趋势相似，而应变速率为  $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  的应力应变曲线的趋势和它们在弹性阶段完全相同，进入塑性阶段则开始出现完全不同的曲线特征。

从金属块体镍局部放大图中可以明显地看：随着应变速率的增大，金属块体镍的屈服强度增大，从图 3.3 中可以看出，金属的屈服强度与应变速率基本呈线性的关系。变形速度的增加，这就意味着位错速度的加快，必然需要更大的切应力，另外，由于变形速度增加，导致温度效应的增加，没有足够的时间发展软化过程，可能都是导致屈服强度增大原因。虽然屈服强度增大了，但是我们可以从图 3.3 中也可以看出屈服强度的增大量并不是很明显，这说明上述两点对屈服强度有一定的影响，但是影响都不大。

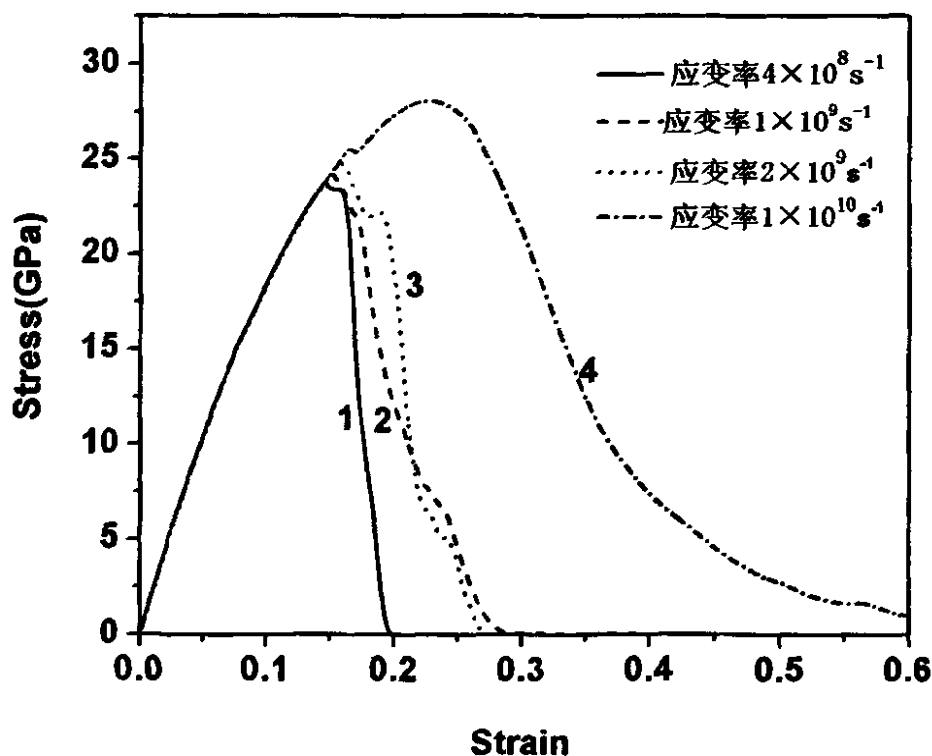


图 3.2 模拟所得金属块体镍不同应变率下的应力应变曲线

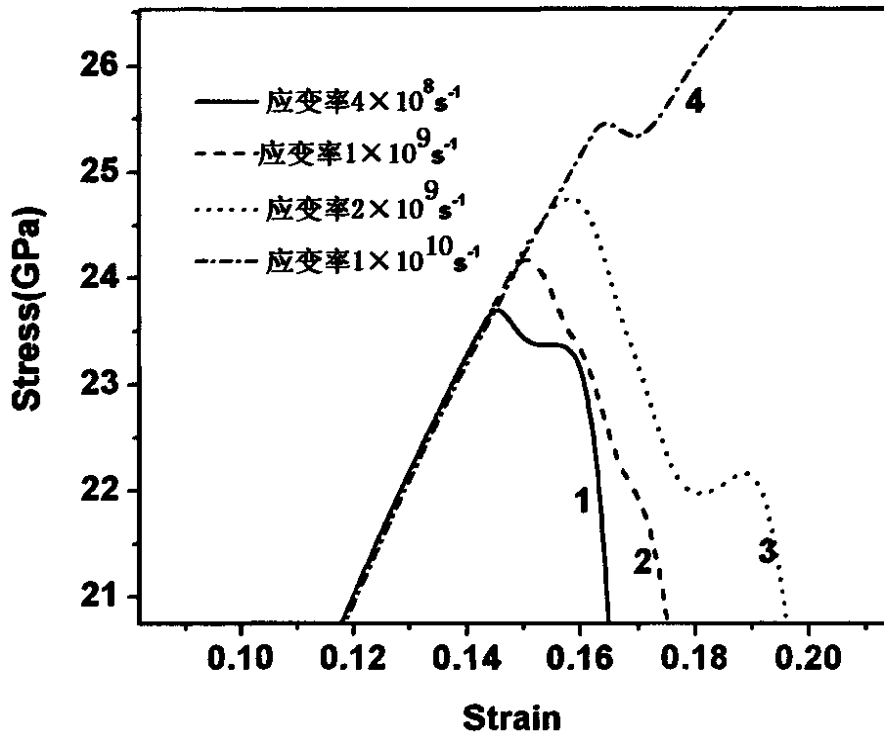


图 3.3 模拟所得金属块体镍局部放大图

达到屈服强度后, 就开始进入塑性阶段 (或弹塑性阶段), 从图 3.2 中可以看出, 应变速率对金属块体镍的变形有显著的影响, 曲线 4 的塑性阶段的趋势和曲线 1、2、3 的趋势完全不同。曲线 4 的应变速率最高 ( $1 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ ), 当应变量达到 0.165 时 (此时的强度为 25.46GPa), 应力应变曲线开始出现小幅的下跌, 这与宏观拉伸曲线的屈服平台有些类似, 随着应变量的继续增加, 应力值也相应增大, 这时候从曲线上看出现了应变强化现象, 当应变量达到 0.22 时, 应力值达到 28.09GPa; 而曲线 1、2 和 3 的曲线, 在开始塑性变形之后的趋势与曲线 4 完全不同, 曲线 1、2 和 3 分别在点 (0.145, 23.69 GPa)、(0.151, 24.16GPa) 和 (0.159, 24.75GPa) 开始屈服, 随后, 随着应变量的增加, 曲线开始快速下降, 没有出现曲线 4 的应变硬化现象, 这说明: 在金属块体镍的拉伸中, 应变速率对块体镍的变形是有影响的, 这可能是由于变形速度的相对降低和温度效应的双重作用, 由于变形速度降低, 导致温度效应的减少, 没有足够的时间发展硬化过程, 从而导致材料的软化。从这个现象可以联想到, 应变速率对塑性变形的影响可能有一个临界值, 应变速率低于这个临界值, 则塑性变形类似于曲线 1、2 和 3; 应变速率高于这个临界值, 则塑性变形类似于曲线 4。

徐洲<sup>[11]</sup>等在研究铜纳米丝的应变量的分子动力学模拟中发现: 随着加载应变速率的增大, 铜纳米丝从低应变速率下的静态响应逐渐呈现出较高应变速率下的准静态以及高应变速率下的动态响应特征, 其变形机制以及应力应变曲线的形态也随值发生变化。这和本文的猜想比较一致。在低应变速率下, 位错的运动能够是金属块体镍塑性变形的最主要



来源，而在高应变率下，金属块体镍出现了整体结构的非晶化，强化现象比较明显。

另外，梁海戈和徐洲等<sup>[35]</sup>也由其分子动力学模拟工作中得出了相似的结论。图 3.4 和图 3.5 分别为梁海戈等在其对纳米铜拉伸行为的 MD 模拟研究中所得出的应变率与拉伸强度的关系，以及不同应变速率下的应力-应变曲线。

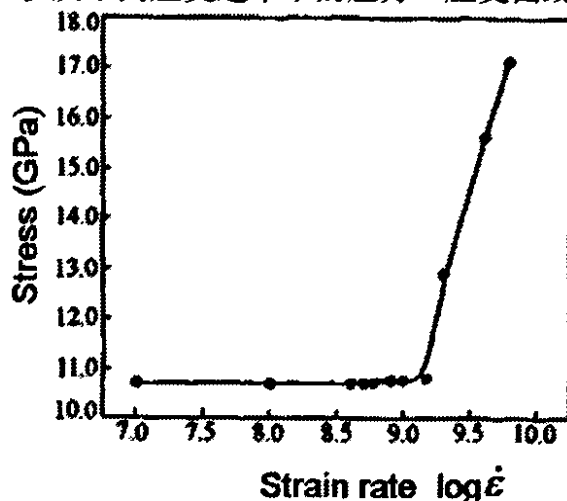


图 3.4 文献[35]中纳米铜拉伸应变率与拉伸强度的关系

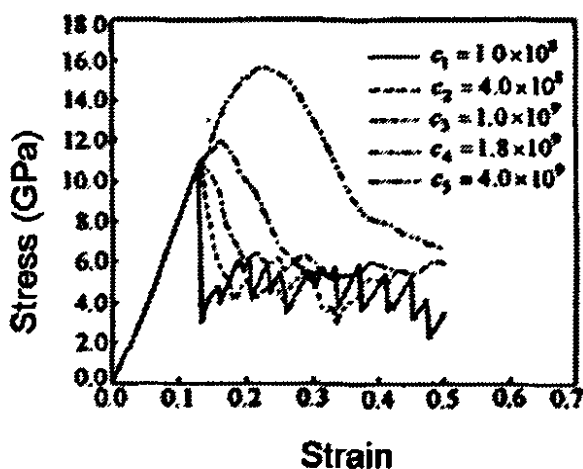


图 3.5 文献[35]中纳米铜拉伸过程不同应变率的应力应变曲线

从上面可以看出，文献[35]与文献[11]中得出的结论基本一致。本文探讨的是金属块体镍的问题，本论文和这两篇文献中的探讨还是有所区别，但是在不同应变率的应力应变曲线还是有相似之处的，本文在模拟应变率为  $4 \times 10^8$ 、 $1 \times 10^9$  和  $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  的拉伸时，它们的应力应变曲线类似于文献[11]和[35]中低应变率模拟得出的结果；而应变率为  $2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  的应力应变曲线则类似于文献中高应变率模拟的结果，这说明金属纳米材料和金属块体材料可能都存在临界点这个现象。而在做拉伸强度和应变率之间的关系时，本文给出了与文献不同的结果。

表 3.1 金属块体镍应变率和拉伸强度关系

应变率 (log)	8.602	9	9.301	10
拉伸强度 (GPa)	23.72	24.14	24.73	25.4

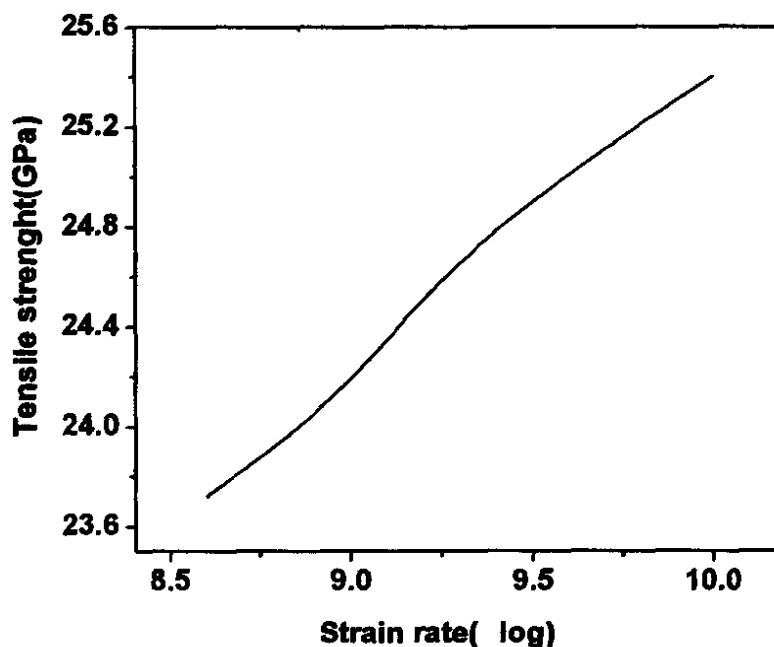


图 3.6 模拟所得金属块体镍应变率与拉伸强度关系

从图 3.6 中可以看出：金属块体镍的应变率和拉伸强度之间存在线性关系，也就是说，应变率在  $4 \times 10^8 - 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  之间时，随着应变率的增加，金属块体镍的拉伸强度也随之增加。这与文献[11]和[35]中得出的结论有所不同。首先本文探讨的是金属块体镍，而文献中研究的是金属纳米。

### 3.2.2 金属块体镍结构分析

下面我们通过观察各个拉伸阶段的原子图，来进一步分析金属块体镍在弹性和塑性阶段的微观情况。

图 3.7 和图 3.8 是金属块体镍在应变率  $2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  下，不同阶段的截面图和原子图。从图 3.7 中可以看出：金属块体镍驰豫 20000 步后的几何构型比较规则，我们对 2 万步驰豫后和金属块体铜开始屈服后的原子截面图进行了放大对比，从图 3.7 (a) 中可以明显的看出，金属块体镍驰豫后的截面图非常规则，而图 3.7 (b) 中显示的是块体镍开始屈服后的截面图，从图中可以看出，金属块体镍开始出现不规则，有少量的变形，这表明系统已经开始塑性变形。



系统能量也随之上升，原子特别是表面原子首先开始摆脱晶格点阵控制，开始出现空位，空位的进一步扩大形成了孔洞，正是孔洞的出现导致了应力的下降。当  $\varepsilon = 0.25$  时，此时块体镍已经断裂了，这是随这应变量的继续增加，空洞继续增大，从而导致材料的断裂，单晶块体镍的断裂接近脆性断裂。

金属块体镍和金属纳米铜丝在拉伸过程中表现出了截然不同变形。金属块体镍在屈服后，开始出现了少量的扭曲，接着出现孔洞，孔洞的出现导致了应力的下降，最终断裂；而纳米铜丝在屈服后，发现有部分堆垛层错，随着应变量的增加，堆垛层错穿越纳米丝，大量小规模滑移事件发生，最终纳米铜丝出现了颈缩现象。这显示了块体材料和纳米材料不同的变形机理。

### 3.2.2 金属块体铜镍的对比

与不同应变率下金属块体 Cu 的应力应变曲线相比，两张图形的趋势比较相似。下面两张图(图 3.9 和图 3.10)反映了金属块体 Cu 和 Ni 在应变速率为  $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  和  $2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  的对比图。

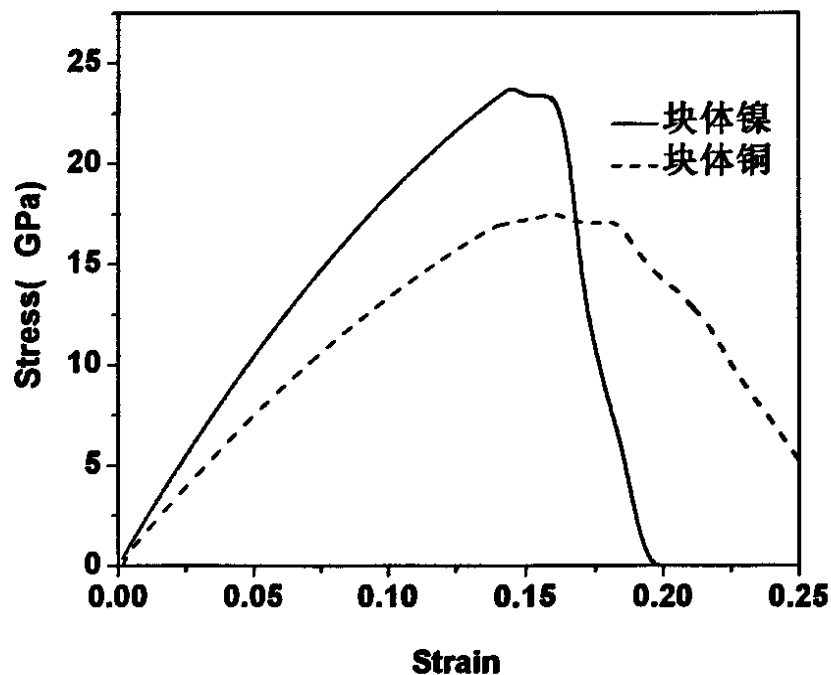


图 3.9 应变率  $4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  条件下模拟所得的块体镍与铜拉伸应力-应变曲线的对比

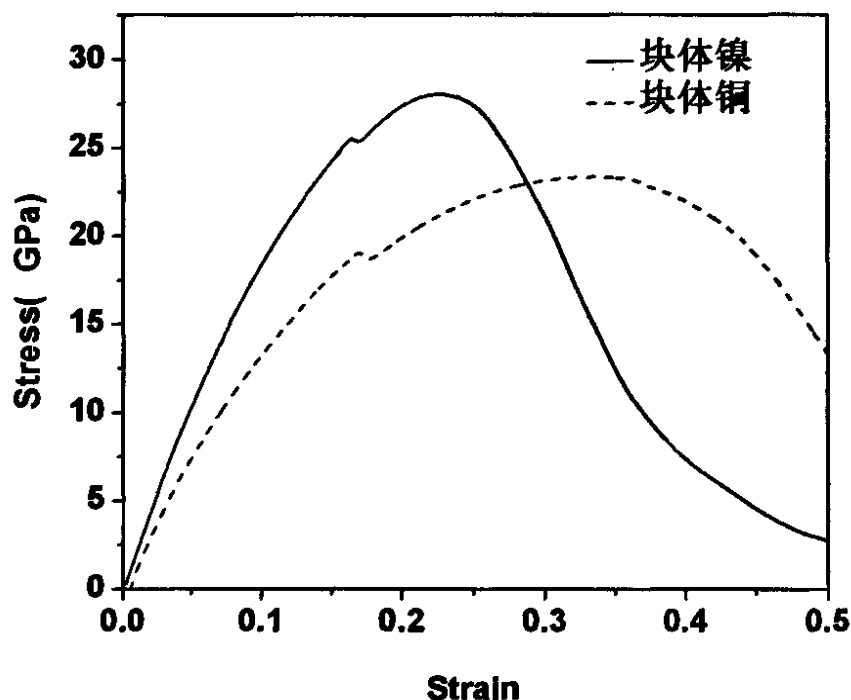


图 3.10 应变率为  $1 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  条件下模拟所得的块体镍与铜拉伸应力—应变曲线的对比

上面两图可以看出，金属块体晶体 Cu 和 Ni 的应力应变曲线趋势基本相同，金属块体晶体 Ni 的屈服强度比金属块体米晶体 Cu 要高。当应变速率为  $4 \times 10^8 \text{s}^{-1}$  时，金属纳米晶体 Cu 在应变达到 0.155 时，开始屈服，屈服强度为 17.2GPa；而 Ni 在应变达到 0.14 时屈服，屈服强度为 23.9GPa。当应变速率为  $1 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  时，金属块体晶体 Cu 在应变达到 0.168 时屈服，屈服强度为 18.9GPa；而 Ni 在应变达到 0.165 时屈服，屈服强度为 25.5GPa，从而可以看出：金属块体镍的屈服强度比金属块体铜的屈服强度要高，而在常温下，金属纯 Cu 和 Ni 的屈服强度分别为 59MPa 和 33.3MPa，Ni 的屈服强度比 Cu 高，模拟的结果正确地反应了金属块体 Cu 和 Ni 的屈服强度的大小关系，在绝对的数值与实验数据相差很大，那是因为本文采用的是在绝对零度下进行的拉伸。

从上两图还可以看出，金属块体 Ni 曲线的斜率比金属块体 Cu 的要大，因此块体 Ni 的弹性模量比 Cu 要高，而这一对比与实验数据（拉伸弹性模量 Ni=207GPa，Cu=125GPa）相似。在弹性拉伸阶段，Ni 拉伸曲线的斜率比 Cu 拉伸曲线斜率大，这都与理论基本一致。另外，在理论上纯铜和纯镍的延伸率分别是 60%和 30%，模拟实验的对比结果也符合理论值。

### 3.3 本章小结

本章用分子动力学模拟了金属块体镍的力学性能。讨论了不同应变速率对金属块体镍拉伸力学性能的影响，随着应变率的增加，金属块体镍的屈服强度和拉伸强度都

随之增大，这与金属块体铜的性质相似，原理也相同。

同时也讨论了金属块体镍中可能都存在临界点这个现象，这与徐洲和梁海戈等人研究的结果相似，即随着加载应变率的增大，铜纳米丝从低应变率下的静态响应逐渐呈现出较高应变率下的准静态以及高应变率下的动态响应特征，其变形机制以及应力应变曲线的形态也随值发生变化。

并且通过观察各个拉伸阶段的原子图，进一步分析了金属块体镍在弹性和塑性阶段的微观情况。并认为：块体镍的脆性断裂主要的由于孔洞的生成和扩展引起的。

最后，对比了金属块体镍和铜的与实验理论中纯镍和纯铜的力学性能。结果发现，使用分子动力学模拟，很好的反应了它们之间的性能对比。

## 第4章 金属块体镍多空位拉伸力学性能的分子动力学模拟

空位引入金属块体 Ni 晶格中后, 必然引起晶格畸变, 使其周围的原子发生相对运动, 而晶格畸变与金属块体 Ni 的力学性能有密切关系。完整晶体中, 每个格点上均有一个原子, 点阵处于平衡状态时, 即每个原子均处于阵点上各自的平衡位置, 系统的能量最低。但当在某一格点上出现空位时, 由于空位的存在, 使原子的平衡状态受到了破坏, 在空位周围一定范围内的原子将发生不同程度的弛豫, 弛豫的结果使系统能量达到最低。

空位是由原子的热运动产生的, 已知晶体中的原子并非静止, 而是以其平衡位置为中心不停地振动, 对于某单个原子而言, 其振动能量也是瞬息万变, 在某瞬息间原子的能量高到足以克服周围原子的束缚, 离开其平衡位置从而形成空位, 本章使用分子动力学方法模拟了有空位后的拉伸问题。在晶体中, 空位并非是固定不变的, 而是处于不断的产生和消失过程, 它可借助热激活而作无规则的运动, 当空位周围原子的能量大至足够越过“势垒”时, 就可能脱离原来的位置而跳跃至空位, 从而引起空位的迁移, 而这个势垒就是空位迁移能  $E_m$ 。晶体中原子的扩散就是依靠空位迁移而实现的, 在材料加工工艺中, 不少过程都是以扩散作为基础的, 例如: 化学热处理、均匀化处理、退火与正火、时效等过程无一不与原子的扩散相联系, 如果晶体中没有空位, 那么这些工艺根本无法进行。

空位是一种点缺陷。而点缺陷作为一类重要的晶格缺陷, 它不仅与晶体的晶格常数、有序度等参数相关, 还对金属的扩散、电导率等物理性质有很大影响。

### 4.1 金属块体镍多空位原子模型和模拟过程

我们依然利用分子动力学方法, 分子动力学模拟的首要条件是要知道原子间的相互作用势, 因此我们还是使用嵌入原子势(EAM)。并以  $30a \times 6a \times 6a$  ( $a = 0.352 \text{ nm}$ ) 的晶胞作为模拟对象, 模拟在正则系综(NVT)下进行, 温度为  $300\text{k}$ , 计算时间步长是  $1.5\text{fs}$ 。

在空位周围的原子弛豫时, 采用分子动力学方法, 使用有限的原子数来模拟实际晶体中原子的运动, 须考虑表面对体结构中原子运动的影响。为避免这种影响, 一般采用周期性边界条件, 或者固定距离模拟原胞表面一定厚度范围内的若干原子。通过固定离模拟晶胞表面一定距离范围内的若干原子, 可保证边界内部的原子与外界完全隔离, 不受表面的影响。但使用这种方法须注意: ①原子数要取得足够大; ②边界的厚度要大于势能截止半径。如 Joubert 等<sup>[53]</sup>在计算金刚石中单空位周围的原子弛豫时, 固定了除空位的最、次近邻原子外的所有原子。Anderso 等<sup>[54]</sup>用分子轨道方法计算金刚石中单空位产生后的近邻原子弛豫, 将最近邻原子固定在  $\langle 111 \rangle$  方向上弛豫, 并

固定了团表面的原子。本章一共模拟了 4320 个原子，考虑到原子数目比较少，而原子数目少，表面原子在总原子数中所占的比重就大，对体结构中原子运动的影响就比较明显，所以本章还是采用了周期性边界条件进行模拟。

采用 NVT 系综，模拟过程中利用 Nose-Hoover 方法进行等温调节，对于势函数与求解方法，本章依然采用镶嵌原子势函数，原子间作用遵照牛顿定律，计算采用速度 Verlet 法的速度形式进行求解。应变加载采用也是通过改变时间步长来改变应变速率。

模拟过程如下所示：

第一步：初始构建  $30a \times 6a \times 6a$  ( $a = 0.352\text{nm}$ ) 的晶胞，在温度 300k 下驰豫 20000 步，使系统达到平衡，能量最小化。

第二步：从模拟晶胞中随机地选取不同数量的原子数，并移走，就得到不同数量的随机空位。

第三步：在 300k 下，对模拟晶胞进行驰豫，驰豫 20000 步。分子动力学方法中，使用有限的原子数来模拟实际晶体中原子的运动，须考虑表面对体结构中原子运动的影响。为避免这种影响，本模拟对三个方向均采用周期性边界条件。

第四步：在 x 方向上均匀施加 0.003 的拉伸应变，然后驰豫。重复此拉伸、驰豫过程，直到材料拉伸到 0.6。拉伸时，原子按分子动力学计算。

## 4.2 模拟结果与讨论

### 4.2.1 金属块体镍不同空位数的分子动力学模拟

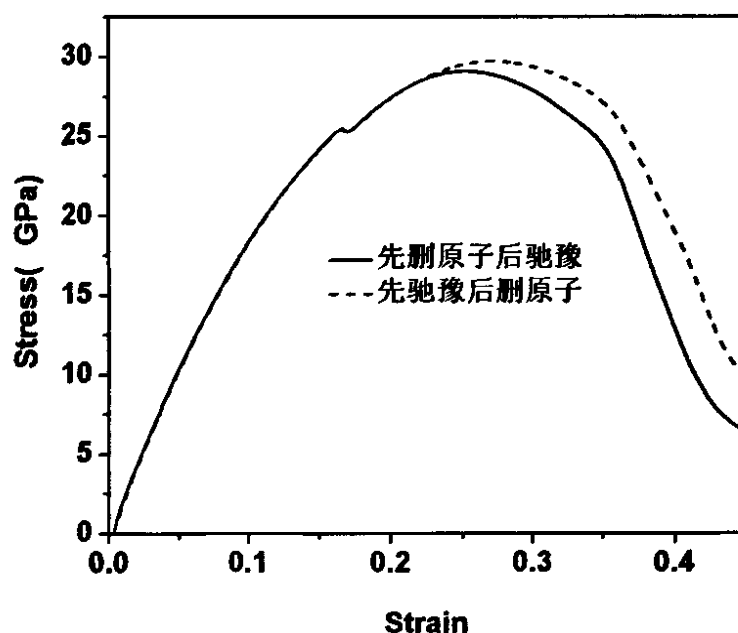


图 4.1 模拟所得不同单空位模拟方法的结果对比

本文在做有空位金属块体镍的分子动力学模拟时，首先要讨论的是在初始构建



后，是先删除原子后弛豫，还是先弛豫后删除原子。在此，以下做了一个单空位的分子动力学模拟，应变速率为  $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ 。

从图 4.1 可以看出，不管是先删除原子，还是先弛豫，应力应变曲线在弹性变形阶段和塑性变形阶段的曲线都是重合的。但是当达到拉伸强度值后，曲线呈现出不同的走向，先弛豫后删原子的应力应变曲线在达到拉伸强度之后，比先删原子后弛豫的应力应变曲线下降得要慢。虽然两条曲线存在这样的区别，但是我们讨论材料的力学性能的时候，主要就是要研究材料在弹性和塑性阶段的力学性能，也就是达到拉伸强度之前的力学。所以两种方法对研究有空位金属块体镍的分子动力学模拟时，并没有太大的影响。本文以下模拟中采用的均是先弛豫后删除原子的方法进行模拟。

图 4.2 是金属块体镍在应变速率  $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  不同空位数下的应力应变曲线。从图 4.2 中可以看出，不同空位数时（包括无空位）的应力应变曲线，在弹性阶段，它们的应力应变曲线基本重合。而各条应力应变曲线的宏观走向大致表现出相同的趋势，即弹性阶段、弹塑性阶段和断裂。

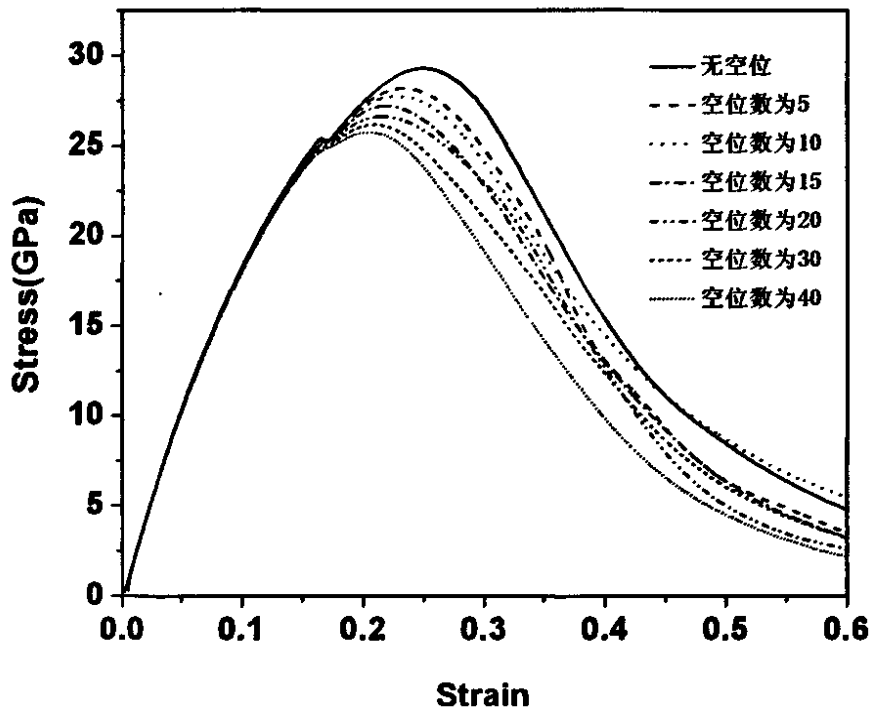


图 4.2 模拟所得金属块体镍不同空位数的应力应变曲线

随着应变的增加，应力应变曲线呈直线上升。而无空位的应力应变曲线在应变达到 0.165（这时的应力值为 25.4GPa）时开始屈服，这时随着应变的增加，应力值有小幅的下降，直到应变达到 0.17 后，应力随应变量的增加而增大，最后断裂。当引入空位后，随着空位数量的增加，金属块体镍的屈服强度随空位数量的增加而小幅减小。从局部放大图中可以明显看出：无空位和空位数为 5 的应力应变曲线有明显

的应力降低现象，而随着空位数的增加，曲线的这种现象就越不明显。

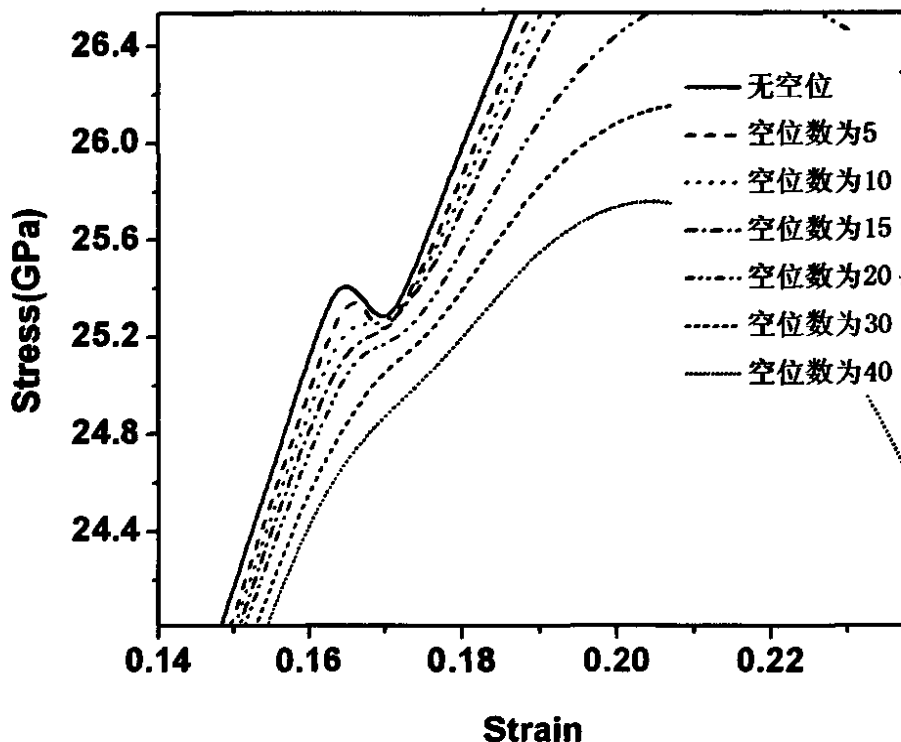


图 4.3 模拟所得金属块体镍不同空位数屈服阶段局部放大图

总的来说，随着空位数量的增加，金属块体镍的屈服现象会逐渐不明显，为什么会发生这种现象呢？我们知道，金属材料在拉伸实验时产生的屈服现象是其开始宏观塑性变形的一种标志，FCC 金属与 BCC 金属相比，FCC 金属的屈服现象并不明显，而屈服现象与以下三个因素有关：

- ① 材料变形前可动位错密度很小（或虽有大量位错，但是被钉扎住）；
- ② 随塑性变形发生，位错能快速增殖；
- ③ 位错运动速率与外加应力有强烈依存关系。

由于本模拟是在相同的应变速率和单向拉伸的情况下进行的，所以，因素③对本模拟并不存在影响。这种现象的产生，可能是由于空位加入，随着变形的增加，构件的混乱度也增加，进入塑性变形后，更有利位错的增加和发生，从而导致屈服现象越来越不明显。

表 4.1 空位浓度与屈服强度、拉伸强度和应变硬化指数关系表

空位数	0	5	10	15	20	30	40
空位浓度 (%)	—	0.11	0.25	0.35	0.46	0.70	0.93
屈服强度 (GPa)	25.40	25.34	25.25	25.19	25.14	25.10	24.94
拉伸强度 (GPa)	29.30	28.18	27.75	27.21	26.63	26.15	25.76
应变硬化指数 n	—	0.222	0.219	0.211	0.207	0.198	0.194

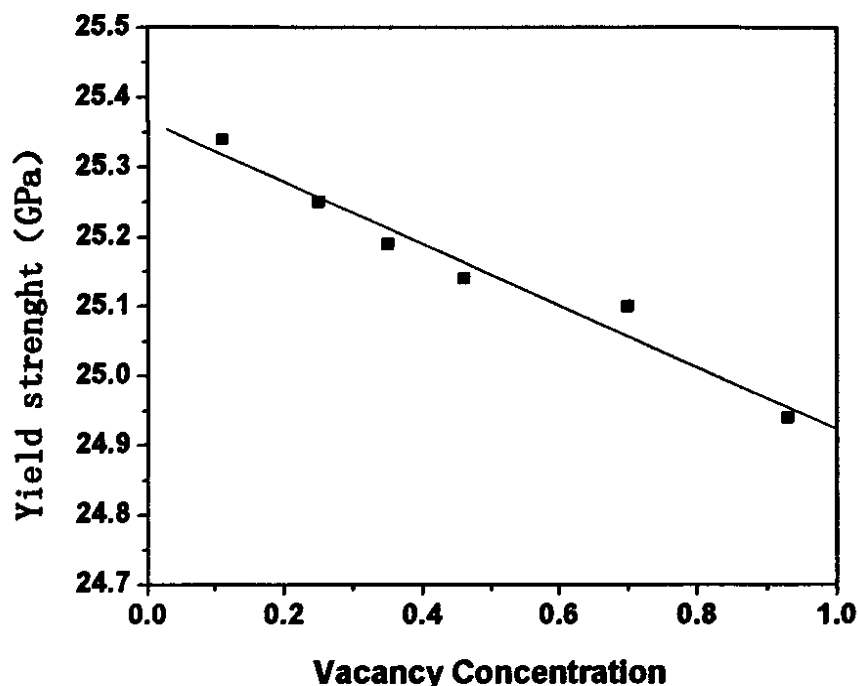


图 4.4 模拟所得金属 Ni 中空位浓度与屈服强度关系

从图 4.4 和表 4.1 中可以明显看出，金属块体镍的屈服强度随着空位的增加，反而略有降低，但是并不显著，我们知道：纯金属单晶体的屈服强度从理论上来说是使位错开始运动的临界切应力，其值由位错运动受的各种阻力决定，这些阻力包括有晶格阻力、位错间交互作用产生的阻力等。由于空位在初始阶段就已经加入了，在弹性阶段，空位的加入，引起了金属块体镍的混乱度，位错产生后，使位错的运动更加容易，空位数越多，构件的空位浓度就越高，这种影响相对来说就更大，那屈服强度也就越低；但是单个空位可以看成是一个置换原子，这种置换原子的存在，会在溶质原子周围形成晶格畸变，故而形成畸变应力场，该应力场与位错应力场产生交互作用，使位错运动受阻，从而能提高屈服强度，及所谓的固溶强化。从模拟的结果来看，混乱的影响比固溶强化的影响大些，但是和固溶强化的作用抵消后，金属块体镍的屈服强度只有略微的降低。另外空位的存在也促使位错更加容易形成，从而降低了屈服强度。

塑性应变是硬化的原因，而硬化则是塑性应变的结果。金属块体镍进入塑性变形阶段后，塑性应变引起的位错缠结，使得材料的进一步变形的阻力变大，若要进一步变形，则需更大的外载，引起了形变强化。随着空位数量的增加，从图 4.5 和表 4.1 可以明显的看出：在应变速率为  $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ ，空位数范围在 5~40 之间的情况下，金属块体镍的拉伸强度随空位数量的增加而近似于线性地下降，下降比较明显。这说明空位浓度对拉伸强度有明显的影响，空位的存在，有两方面的影响，一方面它有利于位错的形成，从而推进位错；另一方面它可以看作是一个置换原子，会阻碍位错的运动，从而提高强度。从宏观模拟结果来看，空位的存在，宏观上降低了金属块体镍的拉伸强度，这说明，空位对位错阻碍的影响小于对位错形成的影响，从而小幅降低了金属块体镍的拉伸强度。

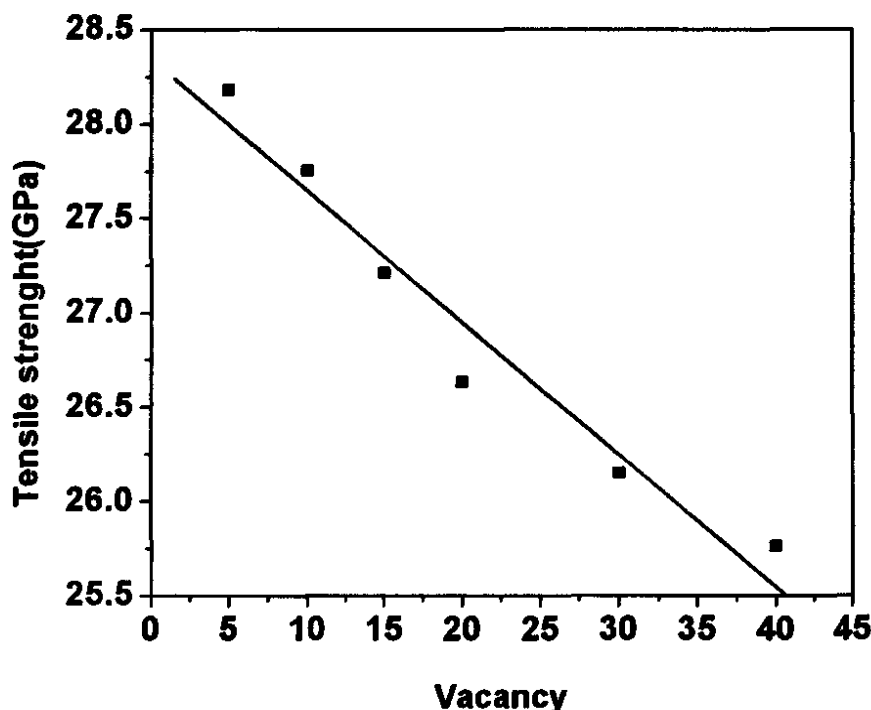


图 4.5 模拟所得 Ni 拉伸强度与空位数之间的关系

都有明显的应变强化，达到最大应力值后，都随着应变量的增加而下降。这表明金属块体镍有一种阻止继续塑性变形的能力，这就是应变硬化，应变硬化是位错增殖和运动受阻的结果。

我们知道，要全面地描述材料的应变硬化行为，要使用真实应力应变曲线，因为工程应力应变曲线上的应力和应变是用试样标距原始截面积和原始标距长度来度量的，并不代表实际瞬时的应力和应变。本论文在计算应力和应变时，采用的是工程应力应变，所以需要将工程应力应变曲线转化为真实应力应变曲线。

本文采用以下方法进行转变：

$$\begin{cases} \sigma = P/A_0 \\ \varepsilon = \Delta l/l_0 \end{cases} \quad (4.1)$$

$$\begin{cases} S = P/A \\ e = \ln(1 + \varepsilon) = \ln(l/l_0) \end{cases} \quad (4.2)$$

式(4.1)和式(4.2)分别是工程应力应变和真应力应变公式。我们根据体积不变原理  $A_0 L_0 = A l$ ，所以就可以得到这时真应力的转化公式：

$$S = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (4.3)$$

这个推导是根据体积不变原理来得到真应力应变曲线的，我们认为在拉伸过程中，金属块体镍在弹性变形阶段和均匀塑性变形阶段的体积是不变，此后的变形阶段，由于孔洞等缺陷的产生，导致体积发生变化，所以没有必要做出之后的真应力应变曲线。

根据这个推导，我们可以近似地把弹性变形阶段和均匀塑性变形阶段的工程应力应变曲线转化为真实应力应变曲线，如图(4.6)。另外，我们知道应变硬化指数  $n$  反应了金属材料抵抗继续塑性变形的能力，是表征金属材料应变硬化行为的性能指标。在极限情况下， $n=1$ ，表示材料为完全理想的弹性体，应力与应变成正比关系； $n=0$  时，表示材料没有应变硬化能力；而大多数金属材料的  $n$  值在  $0.1 \sim 0.5$  之间。应变硬化指数  $n^{[55]}$  在数值上等于材料形成拉伸颈缩时的真实均匀应变变量。

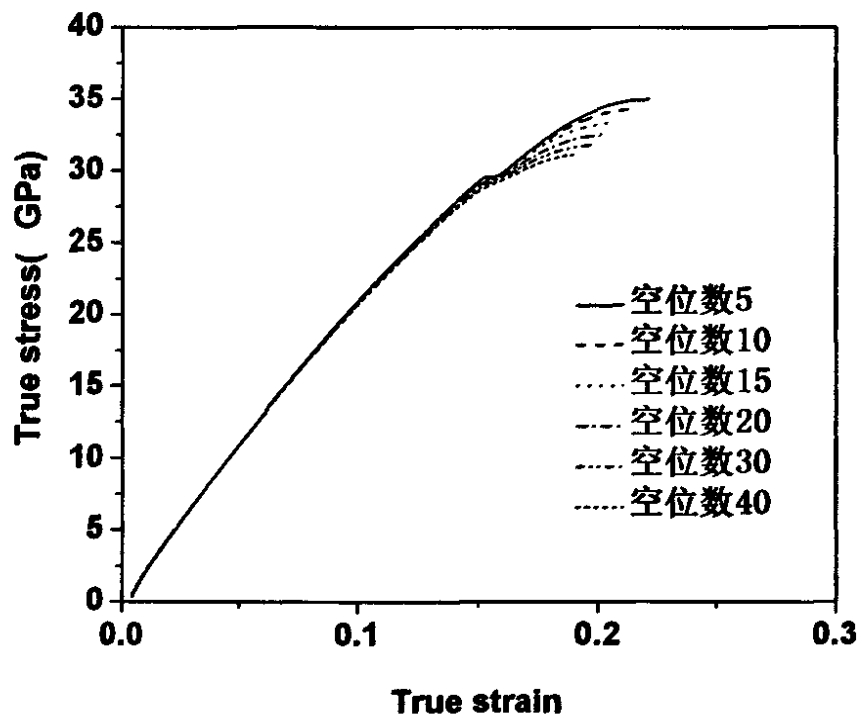


图 4.6 模拟所得金属块体镍不同空位数的真应力应变曲线

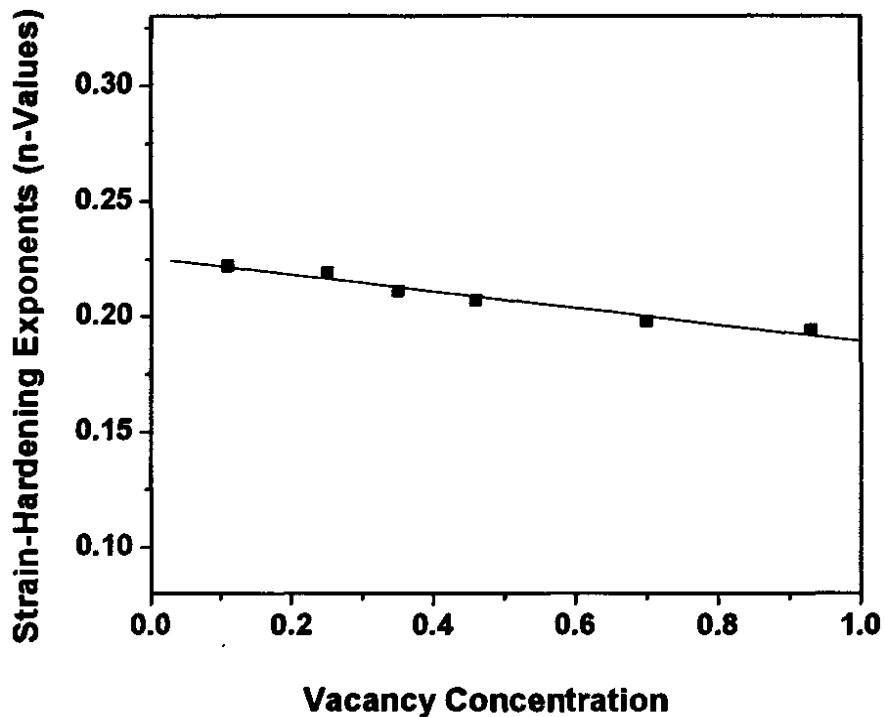


图 4.7 模拟所得空位浓度和应变硬化指数的关系

从图 4.7 中可以看出，空位浓度对应变硬化指数有一定的影响，随着空位浓度的增加，金属块体镍的应变硬化指数小幅的降低。应变硬化指数于层错能有关，当材料层错能较低时，不易交滑移，位错在障碍附近产生的应力集中水平要高于层错能高者的材料，这说明层错能低的材料的应变硬化指数大。层错是由于某区域的晶面堆垛顺序出现了差错，就形成了一个堆垛层错，从而破坏了晶体的正常周期性，使能量有些增加，多出的这部分能量为层错能。空位浓度的增加，更多得破坏了晶体的正常周期性，因此增加的能量就更多，层错能也就更高。层错能与应变强化指数成反向关系，因此，它能很好地解释：随着空位浓度的增加，金属块体镍的应变强化指数降低。由于本文取的空位浓度都在 1% 以下，所以层错能变化较小，因此应变硬化指数的变化也比较小。

#### 4.2.2 多空位下金属块体镍结构分析

下图 4.8 是金属块体镍在不同空位浓度下，20000 步驰豫后的原子图。从原子图上看，原子排列规则有序，在表面的空位清晰可见，由于是立体图形，所以原子内部空位看不见，图中箭头所指的就是原子表面的空位。从图 4.8 中可以看出，随着空位浓度的增大，从表面上来看，也可以看到较多的空位。

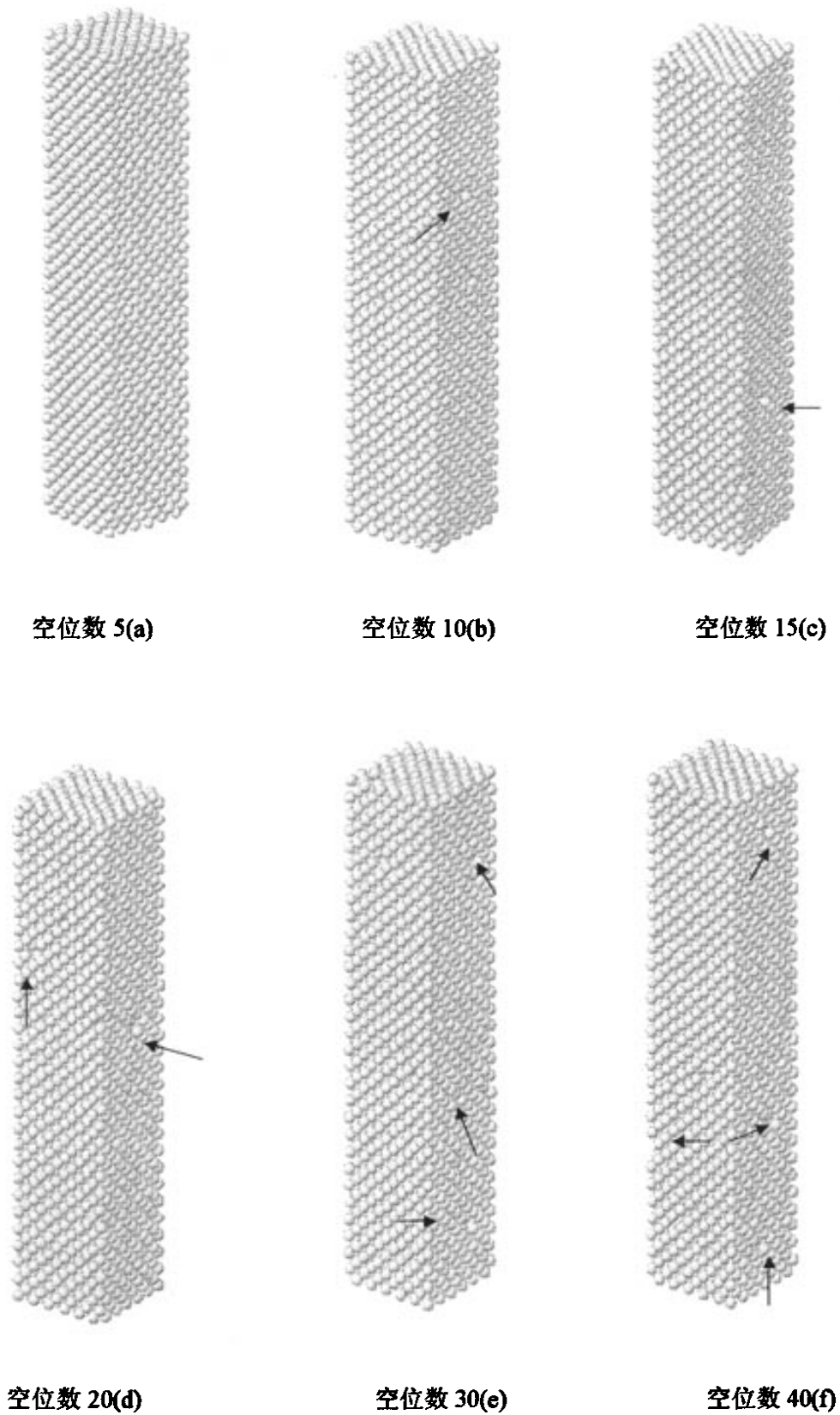


图 4.8 金属块体镍不同空位数弛豫 20000 步后的构型

下面着重分析空位数为 5（即空位浓度为 0.11）的金属块体镍，在不同变形阶段

的原子图。

图 4.9 是空位数为 40 的金属块体镍在  $\varepsilon$  分别等于 0.16、0.21 和 0.3 时候的原子图。

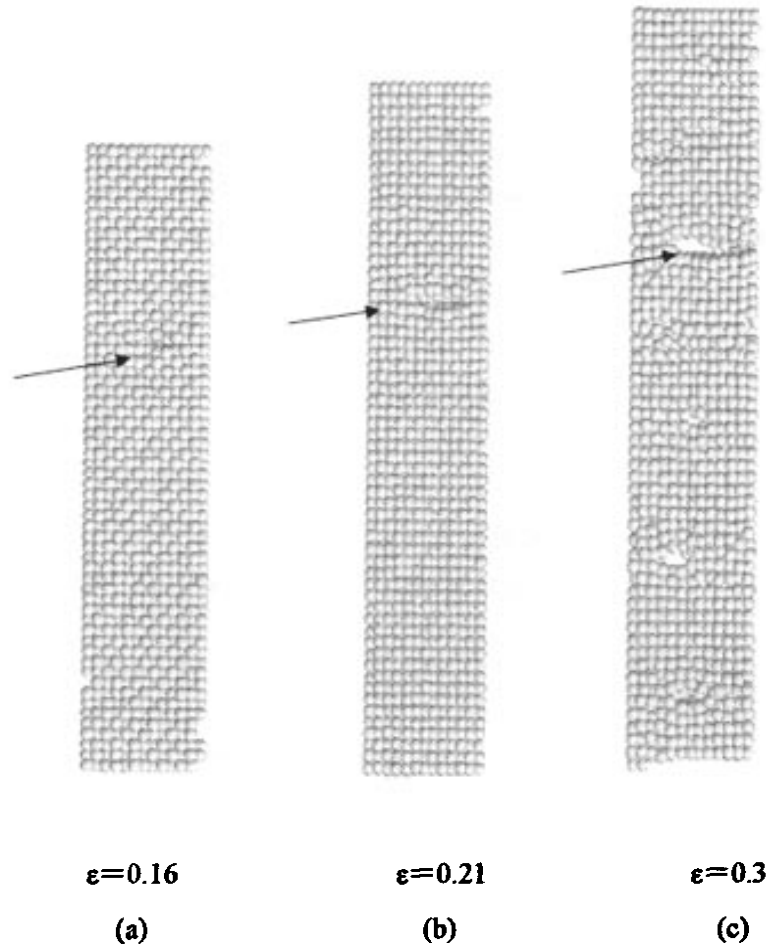


图 4.9 模拟所得金属块体镍几何构件变化

当  $\varepsilon=0.16$  时，金属块体镍刚刚进入弹塑性阶段，从应力应变曲线上看，此时曲线没有表现出明显的屈服现象，这是由于空位的引入而引起的，上面已经分析过了。从图 4.9 (a) 中可以看到有明显的塑性变形部分（图中 1 部分），在无空位的金属块体镍中并没有发现这个现象，这可能是由于在空位周围，它更有利于位错的形成，从而推进位错，导致位错的钉扎效应并不明显，所以屈服现象也不明显，更加推进了塑性变形的进行。另外，这时构件表面原子也有一定的运动。虽然本文采用周期性边界条件，但是表面效应的影响依然存在，金属块体镍的变形是从表面开始，从图 4.9 (a) 中的 1 部分就可以看出，然后从表面晶格变形向内部晶格深入。随着应变量的增加，弹塑性变形继续进行，直到  $\varepsilon=0.21$  时（见 b 图），金属块体镍达到最大应力值，此时塑性变形使 1 部分有所扩大（见 b 图中的 1 部分）。继续增加应变变量，1 部分的变形量也继续扩大，其他地方也出现了原子的不规则排列，表面原子的孔洞已经向晶体内部发展，这是由于沿固定晶向发展的滑移系的滑动和空位的迁移的加剧，导致孔洞向



晶体内发展，孔洞的出现，导致强度急剧下降，直到  $\varepsilon=0.3$  时，1 部分已经形成较大孔洞，金属块体镍的其他部分也都出现了塑性变形，原子排列比较混乱，随后，材料断裂。空位的连接结和滑移的加剧是金属块体镍破坏的原因。在图 4.9 (c) 中出现了比较多的孔洞，而在无空位的金属块体镍中并没有出现，这是由于较多空位的引入而引起的。

我们对图 4.9 和图 3.8 的进行了对比分析。图 4.9 中表示的是块体镍在较高应变速率 ( $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ ) 下，空位浓度为 0.93%，不同拉伸阶段的原子图。与图 4.9 相比，图 3.8 表示的是相对较低应变速率 ( $2 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ ) 下，完整晶体不同拉伸阶段的原子图。从图 3.8 中我们可以看出，较低应变速率下的完整晶体镍是脆性断裂的，这是由于块体镍材料孔洞的形成和扩展引起的。而图 4.9 显示出较高应变速率 ( $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$ ) 下，有一定空位浓度的块体镍的断裂和图 3.8 中有相同点，也有不同之处；首先图 4.9 中并不是脆性断裂，在图 4.9 (c) 中出现了比较多的孔洞，而在无空位的金属块体镍中并没有出现，这是由于较多空位的引入而引起的，这图 3.8 (d) 中的孔洞情况明显不同，高空位浓度的块体镍破坏的几何特征是原子空位的连接和晶胞缺陷的扩展导致的。另外，金属块体镍在应变速率  $2 \times 10^{10} \text{s}^{-1}$  和空位浓度为 0.93% 下，没有明显的屈服现象。

### 4.3 本章小结

本章通过删除构建中不同数量的原子，从而引入了空位，并且采用分子动力学方法和 EAM 势，模拟了不同空位浓度下金属块体镍的拉伸力学性能。

模拟结果如下所示：首先，本章首先讨论了在模拟初始构建阶段，是先删除原子后驰豫，还是先驰豫后删除原子这一问题。模拟的结果显示了，不管是先删除原子还是先驰豫，对模拟过程的影响并不大。

模拟研究表明，随着空位浓度的增大，金属块体镍的屈服强度略有下降，屈服平台现象也越来越不明显，同时拉伸强度也随空位浓度的增大而线性地下降。屈服现象随空位浓度的增加而越来越不明显，这种现象的产生，可能是由于空位加入，随着变形的增加，构件的混乱度也增加，进入塑性变形后，更有利位错的增加和发生，从而导致屈服现象越来越不明显。另外，空位对位错阻碍的影响小于对位错形成的影响，从而小幅降低了金属块体镍的拉伸强度。

本章也简单探讨了空位浓度对金属块体镍的应变硬化指数的影响，结果表明：随着空位浓度的增加，应变硬化指数变化比较小，只是小幅地下降。空位浓度的增加，更多得破坏了晶体的正常周期性，因此增加的能量就更多，层错能也就更高。层错能与应变强化指数成反向关系，因此，它能很好地解释：随着空位浓度的增加，金属块体镍的应变强化指数降低。由于本文取的空位浓度都在 1% 以下，所以层错能变化较

小，因此应变硬化指数的变化也比较小。

最后分析了空位浓度为 0.93% 的金属块体镍拉伸变形不同阶段的原子图，并对无空位的金属块体镍单晶进行了对比。结果显示：有无空位的金属块体镍在最后断裂的形貌是不同的，空位浓度为 0.93% 的块体镍，在最后形成了较多的孔洞，并且比较分散，高空位浓度的块体镍破坏的几何特征是原子空位的连接和晶胞缺陷的扩展导致的。

## 结 论

本文模拟了金属块体铜和镍的分子动力学拉伸力学性能。采用镶嵌原子法(EAM),原子间作用遵照牛顿定律,动力学方程时间积分格式采用 Verlet 法的速度形式,模拟过程中利用 Nose-Hoover 方法进行等温调节。成功模拟了金属块体铜和镍的拉伸力学性能,并做出原子图,对模拟的结果进行辅助分析。本文主要包括以下几个方面:

(1) 本文采用 EAM 势函数模型,在周期性边界条件下对 FCC 型金属单晶 Cu, Ni 进行了拉伸力学性能的分子动力学模拟。通过改变温度,使用相同的应变速率,研究了不同温度状态下对金属块体铜的力学性能的影响。结果表明,由于温度的升高,块体铜的屈服强度下降得比较大,塑性却得到提高。这与常温和高温下的拉伸力学性能实验结果相符。与相关实验结果的对比验证表明了所使用的模型和模拟结果的正确性。

(2) 通过分析模拟得到的不同拉伸阶段的系统原子排列结构,探讨了不同截面积对纳米铜丝力学性能的影响。结果表明:随着截面积的增加,其相应的屈服强度降低。这是由于截面积的增大,表面原子所占的比例减小,表面效应逐渐减弱,因而表面应力对其内部原子的束缚程度降低,内部原子的活动自由度增加,位错在运动过程中的阻力变小,且起源于表面的位错的发射几率提高,这是导致屈服强度降低的主要原因。

(3) 通过分子动力学模拟,研究了晶体中空位浓度对金属块体镍的力学性能的影响。结果表明:随着空位浓度的增大,金属块体镍的屈服强度略有下降,屈服现象也越来越不明显,同时拉伸强度也随空位浓度的增大而下降。同时也研究了空位浓度对应变硬化的影响,随着空位浓度的增加,应变硬化指数变化比较小,只是小幅地下降。

(4) 研究了金属块体镍的变形机理,并且结合拉伸应力-应变曲线,探讨了有无空位对金属块体镍力学性能的影响。结果显示,随着空位浓度的增加,块体镍在多处出现孔洞,最终导致材料的断裂,并且对无空位的块体镍进行了比较,发现在较低应变速率下,块体镍是脆性断裂的,而较高应变速率下含有空位的块体镍在最后阶段会形成较多的孔洞,表现出明显的不同,而高空位浓度的块体镍破坏的几何特征是原子空位的连接和晶胞缺陷的扩展导致的。

## 致 谢

本文从构思、提纲的拟定、撰写到最后的定稿始终是在侯怀宇老师的悉心指导下完成的。导师的渊博知识，勤奋努力和一丝不苟的工作精神，对我产生了深远的影响。在科学研究所涉及的各个方面，导师都悉心传授，使我在科研能力上得到了系统的训练。而我在模拟研究中的每一步进展都渗透着导师的心血。侯老师在学习、科研上的辛勤指导和耐心教诲，使我得到成长，于此深表谢意。

感谢本教研室的王经涛教授、刘金强教授和尹德良老师对研究工作中的关心与帮助。

感谢一同工作的博士生王荣山、夏少华、康峰、张悦，以及硕士生苏燕铃、王佳、陶俊、黄平和王松明等同学给予的帮助与支持，使我拥有了两年美好的学习生活，在此表示衷心的感谢。感谢宿舍的兄弟们给我带来的快乐。

最后感谢我的家人对本人学业的支持与鼓励，使我能够专心完成学业。

## 参考文献

- [1] 陈达. 对材料科学领域基础研究工作的若干建议. 世界科学,1997,10:9~12
- [2] Allen. M. P and Tildesley. D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press Oxford. 1991
- [3] 高英俊, 刘慧, 钟夏平. 计算机模拟技术在材料科学中的应用. 广西大学学报. 2001. 26(4): 291~29
- [4] 陈舜麟. 计算材料学. 第1版, 化学工业出版社, 2005
- [5] Mien M P, Tildesley D J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Clarendon Press 1987
- [6] Allen. M.P and Tildesley.D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press Oxford. 1991
- [7] Frenkel and Smit. 分子模拟—从算法到应用. 第1版. 化学工业出版社, 2002
- [8] Mien M P, Tildesley D J. *Computer simulation of liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987
- [9] 汪文川, 分子动力学—从算法到应用, 化学工业出版社, 2002
- [10] Nose S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol.Phys.* 1984. 52(2):255~268
- [11] 徐洲, 王秀喜, 梁海戈. 铜纳米丝的应变率和尺寸效应的分子动力学模拟. 材料研究学报. 2003. 17 (3):262~268
- [12] 黄丹, 郭乙木. 三类镍单晶纳米材料的力学行为与性能. 中国有色金属学报. 2006. 16 (8): 1367~1374
- [13] Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *Chem. Phys.* 1980. 72:2384~2390
- [14] Parrinello M, Rahman A, Strain fluctuations and elastic constants. *J.of Chem. Phys.* 1982. 2662~2670
- [15] Von Neumann.J and Ulam.S. Random ergodic theorems. *Bull.Am.Math.Soc.* 1945. 51: 660~670
- [16] 杨春, 李言荣. 薄膜生长模型与计算机模拟. 功能材料. 2003. 34: 247~249
- [17] 陈林等. 计算机模拟晶粒的正常生长过程. 包头钢铁学院学报. 2004. 23: 265~267
- [18] Metropolis.N, Rosenbluth.A.W, Rosenbluth.M.N, Teller.A.N and Teller.E. Equation of state calculations by fast computing machines. *chem.Phys.* 1953. 21:1087~1092
- [19] Daw.M.S and Baskes.M.I. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Phys.Rev.Lett.* 1983. 50:1285~1291
- [20] McGreevy.R.L and Pusztai.L. Reverse Monte Carlo Simulation. *Mol.Sim.* 1988. 1:359~367
- [21] Daw M S, Baskes M I, *Phys Rev. Lett.* 1983. 50: 1285~1290
- [22] Johson R A. *Phys Rev.*, 1989, B39: 12554~12559
- [23] Wangyu Hu, Bangwei Zhang, Gao F, Bacon D J.J.Phys. *Condens. Matter*, 2001.13:1193~1213

- [24] Finnis M W, Sinclair J E. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Phil. Mag.* 1984. 50(1):45~55
- [25] 刘友宏, 刘曦. 纳米单晶氩机械拉伸性质的分子动力学模拟. 2004. 24(4):49~55
- [26] Aihara.T, Jr.Aoki.K and Masumoto.T. Computational study of structural change through the glass transition in an amorphous and liquid Zr--Ni alloy. *Scripta Metall Mater.* 1993. 28:1003~1011
- [27] Aihara.T, Jr.Aoki.K and Masumoto.T. Atomistic computer simulation for liquid-glass transition in Zr--Ni alloy. *Mater.Sci.Eng.A.* 1994. 178:256~260
- [28] Limoge.Y, Rahman.A, Hsien.H and Yip.S. Computer simulation studies of radiation induced amorphization. *J.Non-cryst Solids.* 1998. 99:75~85
- [29] 郑采星,刘让苏,彭平. 液态金属 Ag6Cu4 凝固过程中非晶转变的分子动力学模拟. *中国有色金属学报.* 2003. 13: 1333~1337
- [30] 刘友宏,刘曦, 黄海明, 薛明德. 纳米单晶氩机械拉伸性质的分子动力学模拟. *航空材料学报.* 2004. 24(4):50~56
- [31] 黄丹, 陶伟明, 郭乙木. 单晶镍纳米薄膜单向拉伸破坏的分子动力学模拟. *中国有色金属学报.* 2004. 14(11):1851~1857
- [32] Yujie Wei, Cheng Su, Lallit Anand, A computational study of the mechanical behavior of Nanocrystalline fcc metals, *Acta Materialia.* 2006. 54:3177~3190
- [33] 罗晋,祝文军,林理彬,贺红亮,经福谦.单晶铜在动态加载下空洞增长的分子动力学研究.*物理学报*,2005. 54(6):2791~2799
- [34] 王慧娟,陈成,邓联文,江建军, 硅晶体中点缺陷结合过程的分子动力学模拟.*材料科学与工程学报*,2007. 106(25):298~301
- [35] 胡晓君, 戴永兵, 何贤昶等, 金刚石中单空位的分子动力学模拟, *上海交通大学学报*,2001. 35:371~374
- [36] 乔永红,王绍青. 硅晶体中点缺陷结合过程的分子动力学研究. *物理学报.* 54(10):4828~4837
- [37] 刘伟杰. 铝中空位的计算机模拟. *沈阳教育学院学报.* 2001. 3(1):98~100
- [38] 熊志华,刘继东,雷敏生. 铜薄膜中空位的计算机模拟. 2006. 29(2):197~203
- [39] 梁海弋,王秀喜,吴恒安,王宇. 纳米铜单晶拉伸力学性能的分子动力学模拟.*中国科学技术大学学报.* 2001. 31(4):454~458
- [40] 梁海弋,倪向贵,王秀喜.表面效应对纳米铜杆拉伸性能影响的原子模拟. *金属学报.* 2001. 37(8):833~836
- [41] 梁海弋,王秀喜,吴恒安,王宇. 纳米铜丝尺寸效应的分子动力学模拟. *力学学报.* 2002. 34(2): 208~215
- [42] 刘光勇. 纳米单晶铜中孔洞拉伸变形的分子动力学模拟.*原子与分子物理学报.* 2004. 3: 377~379

- [43] 刘光勇,王秀喜,吴恒安,袁红. 纳米铜杆拉伸变形的分子动力学模拟和有限变形表征. 中国科学技术大学学报. 2003. 33(3):287~292
- [44] 刘震云,林栋梁等. NiAl 位错核心结构的模拟. 中南工业大学学报. 1999. 30(1):55~59
- [45] Yu.N. Osetsky,M. Victoria, A. Serra,S.I. Golubov,Computer simulation of vacancy and interstitial clusters in bcc and fcc metals. Journal of Nuclear Materials. 1997. 251:34~48
- [46] 霍德鸿,梁迎春,程凯. 单晶铝微构件拉伸过程的分子动力学仿真研究. 中国机械工程. 2003. 14 (11):950~953
- [47] 韩志萍, 袁林, 单德彬, 郭斌. 纳米尺度拉伸变形行为的分子动力学模拟. 哈尔滨工业大学学报. 200638 (10):1677~1682
- [48] 李林安,邸玉贤,李鸿琦. 纳米金属材料单向拉伸应力应变关系的数值模拟研究. 2006. 首届 FEPG 用户年会论文集
- [49] 文玉华,周富信,刘日武,周承恩. 纳米晶铜单向拉伸变形的分子动力学模拟. 力学学报. 2002. 34 (1):29~37
- [50] S.M.Foiles,M.I.Bakes,M.S.Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu,Ag,Au, Ni,Pd,Pt,and their alloys. Physical Review B. 1986. 33(12):7983~7990
- [51] Takayuki Kitamura,et al. Atomic simulation on deformation and fracture of nano-single crystal of Nickel in tension.JSME. 1997. 40 (4):430~438
- [52] 张功,张忠明,郭学锋,时胜利. 铜单晶的静拉伸力学性能和变形特性研究.铸造技术. 2004. 25 (6):434
- [53] Joubert D P, L in L i, Low ther J E. Supercell calculation of relaxat ion at the vacancy in diamond. So lid State Communications. 1996. 100(8):561~ 563
- [54] Anderson A B, Grantscharova E J. Molecular-orbital theory of monatomic and diatomic substitutional defects as shallow n-type dopants in diamond. Phys Rev B. 1996. 54 (20):14341~ 14348
- [55] 束德林. 工程材料力学性能. 机械工业出版社. 2003