纳米金属材料宏观弹性模量的数值模拟研究^{*} COMPUTATIONAL SIMULATION OF THE ELASTIC MODULUS OF NANOCRYSTALLINE MATERIALS

邸玉贤** 计欣华 李林安 秦玉文 陈金龙

(天津大学 机械工程学院力学系,天津 300072)

DI YuXian JI XinHua LI LinAn QIN YuWe CHEN JinLong

(Department of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin 360072, China)

摘要 将分子动力学模拟方法与连续体的有限元模拟技术相结合,进行"复合有限元"方法的探索与研究。首先,将纳 米金属材料看作由晶粒、晶界、三叉晶界组成的复合材料,基体是具有不规则原子结构的界面相,夹杂是具有理想晶格的晶 粒相,用有限元源程序自动生成系统 fepg 软件模拟材料的宏观弹性模量,并进一步调整晶粒尺寸,研究晶粒尺寸对材料宏 观弹性模量的影响。研究结果表明,随着晶粒尺寸的减小,晶界、孔洞等所占的体积比增大,材料的弹性模量也随之下降。

关键词 纳米金属材料 分子动力学 有限元 数值模拟 弹性模量 中图分类号 O313

Abstract The traditional finite element analysis method in conjunction with the atomic simulation technology was applied to study the mechanical properties of nanostructure materials. A phase mixture model in which nanocrystalline material is regarded as a mixture of crystalline phases and intercrystalline phases (grain boundary, triple line junction and quadratic node) is presented. The elastic modulus of nanocrystalline (NC) materials were simulated by means of finite element program automatic generate system FEPG. The effects of grain size were investigated in the literature. With a decrease of grain size and a increase volume fraction of grain boundary and porosity, it was found that, the macro elastic modulus declined step by step. The calculated results were compared with previously published experimental data.

Key words Nanophase metals; Molecular dynamics; Finite element method; Numerical simulation; Elastic modulus Corresponding author: DI YuXian, E-mail: yuxiandi @tom. com, Tel: +86-21-27408861 Manuscript received 20050324, in revised form 20050711.

1 引言

纳米晶体材料具有独特、优异的物理和力学性 能^[1]。自上世纪80年代初由德国科学家H. Geiter 教 授提出纳米晶体的概念后,材料的研究引起了世界各 国科学家的极大关注^[2]。在这类材料中,界面相占有 很大的体积百分比,由于相邻晶粒之间取向、形状等原 因引起的晶格失配和晶粒相互作用,界面中常常有大 量缺陷,原子结构明显不同于理想晶格,原子平均间距 偏大。因此,要认识纳米晶体材料的变形和破坏规律, 需要深入考虑纳米晶体材料的微观结构、缺陷、变形及 扩散等因素。目前,试验研究表明,纳米晶体材料可以 认为是以界面非晶相为基体,而纳米单晶为夹杂的复 合系统。

目前常用的纳米力学计算方法主要有分子动力 学、蒙特卡罗模拟等,然而由于计算机速度的限制,模 拟原子数最大只有千万量级,尚没有达到细观尺度。 用于连续体模拟的有限元方法在宏观材料的力学性能 模拟方面有着不可替代的优势,有些学者已经开始试 图把原子级模拟技术和传统的有限元方法结合起来研 究材料的力学性质。现有的方法有多尺度有限元法, 还有准连续体方法(quasicontinuum)等。

弹性模量是材料重要的力学性能指标之一。晶粒 大小是影响晶体材料力学性能的重要因素。本文提出 一种"复合有限元"思想,将分子动力学方法引入到传 统的有限元方法中,模拟不同晶粒尺寸的纳米金属晶 体材料的宏观弹性模量。

2 界面相弹性模量

微观试验观察表明,在纳米晶体材料中,界面内的 原子结构明显不同于晶粒内部规则的晶格,原子排列 很不规则,原子间距明显偏大。纳米材料在受宏观载 荷的情况下,在晶粒内部几乎不发生位错。在接近晶 粒表面,原子开始偏移晶格,发生畸变,晶界区域原子

^{* 20050324} 收到初稿, 20050711 收到修改稿。

^{**} 邸玉贤 ,女 ,1976 年 8 月生 ,河北保定人 ,汉族。天津大学机械学院实验力学博士研究生 ,研究方向为材料和结构的强度理论测试及数值技术。

无规则排列,材料破坏也主要发生在这里。由于晶粒 内部一般不发生破坏,可以认为晶粒是由线弹性均质 材料组成。本文借助分子动力学原理,用原子势函数 找出晶粒之间力的相互作用关系,在晶界区域填充晶 界材料,使这种晶界材料的本构关系符合晶粒之间的 相互作用关系,这样就建立起了连续体模型。

本文采用如下的 Morse 势函数^[2]

$$\Phi(r_{ij}) = D[\exp\{-2(r_{ij} - r_0)\} - 2\exp\{-(r_{ij} - r_0)\}]$$
(1)

式中,D为原子结合能,为与原子有关的常数, r_{ij} 为原子i与j的原子间距, r_0 为两原子间的平衡间距。对势函数求导可以得到原子间作用力函数。

从图 1a 中选取如图 1b 所示的代表性胞元,在晶界 中取一个中心面,把相邻晶粒分开,每边的晶界中含两 个原子层。由原子间力函数求得晶粒之间相互作用力 与两晶粒间距的关系函数,可以通过下式求得晶界中 心面两边晶粒势函数和晶粒相互作用力函数。

$$V(r) = \phi(r_{ij})$$

$$S(r) = F(r_{ij})$$
(2)

其中 v 为相邻晶粒间的对势,也是晶界中心面两侧所 有的原子对势和; S 为相邻晶粒间的作用力,也是晶界 中心面两侧所有的原子作用力之和; r 为分居中心面 两侧的最近原子层间距。

在晶界内部,假定材料是分布均匀的,且为各向同 性材料。通过上述计算可以得到晶界材料的本构关系。 其中正应力和正应变有以下关系

$$= \frac{F(r)}{A}$$

$$= \frac{r - d r_0}{d r_0}$$
(3)

式中, *F*(*r*) 是晶粒之间原子作用力之和, *A* 为两晶粒的作用面积, *r* 为两晶粒的间距, d*r*₀ 为两晶粒的平衡间距。

根据式 (3) 可以绘出晶界材料应力应变关系曲线,其切线斜率即为晶界材料的弹性模量,当应变值为零时的切线斜率即为平衡态的弹性模量。本文是以铁、铝、铜三种材料为对象展开研究的,经计算得到纳米铁晶界平衡态弹性模量为 122.594 GPa,纳米铝单晶体晶界平衡态弹性模量为 44.762 GPa,纳米铜晶界平衡态弹性模量为 92.362 GPa。

3 有限元模型的建立

晶粒在整个晶体中是无规排列的,晶粒大小及形 状都不统一,且对于宏观多晶体来说晶粒的方向也是 随机的。对于纳米多晶材料在宏观上是各向同性的,因







此在模拟中可以忽略晶粒和晶界的方向性,认为晶粒 和晶界的组分是各向同性材料。本文工作是初步探索 阶段,还假定晶粒具有统一的尺寸和形状,且具有周期 性分布。本文中采用如图 2 所示的广义自洽代表体 元^[3]。每个体元中,包括晶粒、晶界、三叉晶界三部分组 成,其中晶粒具有规则的立方体外形,晶粒的尺寸可以 调整。假设纳米金属固体材料是由这种体元按照一定 规律在空间中无限堆积而形成的宏观结构。三种纳米 金属晶界平衡态的弹性模量已经得到,晶粒部分认为 是各向同性的线弹性材料,其弹性模量近似取普通晶 体的弹性模量,三叉晶界实际上相当于一种微空洞,其 弹性模量取为零。

根据上述纳米固体材料的结构模型及参数,用有限元源程序自动生成系统fepg软件生成的二维有限元网格如图3所示。图4所示二维代表体元,在一个代表体元内,包括一个晶粒单元、四个晶界单元、四个孔洞

单元。

018

纳米材料微观结构具有周期变化的非均匀性,取 得长方体纳米晶体的边界条件必须满足连续性条件和 周期性条件。对立方体和长方体而言,由于其对应各面 是平行的,对于仅受单向拉伸的情况,由于在横向上无 应力,各个面在加载过程中保持平行移动。故边界条件 比较简单,只要限制各个面在变形过程中保持平行移 动就能满足其连续性条件。因此在有限元分析中,采用 如图 5 所示的边界条件,在有限元计算中采用直角坐 标系,坐标轴方向如图 5 所示,其中 *o* 为坐标原点,在 *o* 点上加一个固定约束,在与 *y* 轴平行的两个面内,左端 面加 *x* 方向的约束,*y* 方向上自由,在右端面内加 *x* 方 向的位移载荷。



4 晶粒尺寸与宏观弹性模量的关系

泊松比对晶粒尺寸的反应不是非常灵敏,因此对 各组成成分取与普通晶体材料相同的泊松比。另外,所 施加的位移载荷必须非常小,假设在加载过程材料是 线弹性的,通过计算得到晶体的宏观弹性模量。进一步 调整晶粒尺寸,得到不同晶粒尺寸的宏观弹性模量。

纳米材料和普通多晶体材料一般是以 100 nm 为 界来界定的,晶粒尺寸大于 100 nm 的材料属于普通多 晶体材料,小于100 nm的材料是纳米材料。

图 6、图 7、图 8 是根据二、三维模型计算结果绘出 的铁、铝、铜三种金属材料宏观弹性模量与晶粒尺寸的 关系曲线。

从图中可以看出,晶粒尺寸为100 nm的晶体材料 的宏观弹性模量比普通晶体的弹性模量略低,差值不 大:当晶粒尺寸大于 100 nm 时,材料的宏观弹性模量 逐渐趋近于普通晶体的弹性模量。三种金属晶体的宏 观弹性模量都随晶粒尺寸的减小而不断下降,起初下 降比较平缓,当晶粒尺寸小于 20 nm 以后,弹性模量开 始大幅度下降,晶粒尺寸为10 nm时,晶粒体积分数为 75%,用二、三维模型计算得到铁晶体宏观弹性模量比 较接近,约为187 GPa,为普通晶体(弹性模量为211.4 GPa) 的 88 %, 铝单晶体的弹性模量为 60 GPa, 大约为 普通铝晶体(弹性模量为 63.7 GPa) 的 94 %。铜晶体的 宏观弹性模量为 121 GPa,大约为普通铜晶体(弹性模 量为 129.8 GPa) 的 93 %。当晶粒尺寸下降到 2 nm 时, 晶界、三叉晶界和孔洞部分约占材料的体积分数约为 70%,在材料中占的比重超过了晶粒,用二维模型计算 得到铁晶体宏观弹性模量为 129 GPa ,大约为普通多晶 体铁弹性模量的 61 %,用三维模型计算得到,宏观弹 性模量下降到 140 GPa,大约为普通多晶体铁弹性模量 的66%。铝单晶体用二、三维模型计算得到的宏观弹 性模量比较近似,大约为48 GPa,为普通单晶体铝弹性 模量的75%。铜晶体的宏观弹性模量为99 GPa,大约为 普通多晶体铜弹性模量的 76%。

可见,随着晶粒尺寸的减小,晶界、三叉晶界、孔洞 等微结构在材料中所占的比分增大,材料的宏观弹性 模量逐渐下降,微观结构对材料的宏观力学性能的影 响越来越明显。

5 计算模拟结果分析

Sanders P. G.^[4] 等人用超声波法测得纳米铜的弹 性模量,晶粒尺寸为10 nm 的弹性模量为108 GPa,晶粒 尺寸为 16 nm 的弹性模量为 113 GPa,晶粒尺寸为 22 nm 的弹性模量为 116 GPa,与本文的模拟比较接近。 Erb U^[5] 曾经用纳米压痕硬度计测试过用惰性气体冷 凝和原位加压方法制得的孔隙比为 2%~30%晶粒尺 寸为 4 nm~20 nm 铁晶体的弹性模量为 200.4 GPa,与 模拟结果相差大一些。另外,文玉华等^[6] 用分子动力 学方法模拟得到的纳米铜晶体以及常明等^[7] 人模拟 得到的铁晶体的弹性模量与本文的模拟结果非常接 近。另外,一些研究者通过计算模拟或试验亦发现纳米 金属材料的弹性模量随着晶粒尺寸的减小而降 低^[8~11]。例如,Zhou Y^[8]等在考虑界面效应前提下模拟 了Ni-P合金的弹性模量,SharmaP等^[9]在考虑晶界滑



移因素下模拟了铜和钯的弹性模量。

6 结论

本文的模拟结果与实验结果有一定差别,即使不 同学者实验结果之间也有一定差别。但无论是实验结 果还是本文的模拟结果都得出相同的结论:随晶粒尺 寸的减小,纳米材料的弹性模量均随之下降,只是下降 程度有差别。

模拟结果与实验结果有差别,究其原因,主要有以 下几个方面:

 1) 纳米材料制备装置不同,制备条件不同,都会 使生成的纳米材料在微结构(包括晶粒尺寸、孔隙率、 杂质等)上有很大差别,以致影响材料的宏观力学性 能(包括弹性模量)。

2) 就目前实验设备及手段而言,若实验手段不同,也会使测出的材料弹性模量有很大差别。

3) 目前,纳观领域的微结构观察技术还有待进一步提高。在制备过程中需要严格的技术才能保证由纳 米粒子压制成的纳米材料的晶粒尺寸。

4) 实际的晶粒并不具有规则外形且有方向性,排 布是杂乱无章的。本文的模型中做了很多抽象和简化, 与实际的纳米材料微结构有很大差别,模型有待进一步改善。

5) 本文建立的是理想状态下的模型,实际的纳米 晶体中含有的缺陷和杂质都会影响材料的力学性能, 随着制备技术的提高,纳米材料的力学性能还会有所 改善。

参考文献(References)

- Gleiter H. Nanostructured materials. In:Hansen N, et al, eds. Proceedings of the Second Rise International Symposium on Metallurgy and Materials Science, Denmark Roskilde, 1981. 15 ~ 29.
- 2 Komanduri R, Chandrasekaran N, Raff L M. Molecular dynamics (MD) simulation uniaxial tension of some single-crystal cubic metals at nanolevel. International Journal of Mechanical Sciences ,2001 ,43 (10) :2 237 ~ 2 260.
- 3 Kim H S, Estrin Y, Bush M B. Plastic deformation behaviour of fine grained materials. Acta materials, 2000, (48):493 ~ 504.
- Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. Acta materialia, 1997, 45(10): 4 019 ~ 4 025.
- 5 Erb U, El-Sherik A M, Palumbo G, et al. Synthesis structure properties of electroplated nanocrystalline materials. Nanost Mater, 1993, 2(4): 383 ~ 390.
- 6 文玉华,刘曰武,周承恩,等. 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 ~ 36.
 WEN YuHua,LIU RiWu,ZHOU ChengEn. et al. Molecular dynamics simulation of the unilaxial tensile deformation of nanocrystalline copper. Mechanical Magazine,2002,34(1):29 ~ 36 (In Chinese).
 7 孙 伟.常 明.杨保和. 纳米晶体弹性模量的模拟研究. 应用数
- 学和力学,1999,20(5):525 ~ 530. SU Wei, CHANG Ming, YANG BaoHe. Simulation and study of the modulus of elasticity of nanocrystaline materials. Applied Mathematic and Mechanical,1999,20(5):525 ~ 530 (In Chinese).
- 8 Zhou Y, Erb U, Aust K T, et al. Young 's modulus in nanostructured metals. Zeitschrift Fur Metallkunde, Oct ,2003 ,94(10) :1 157 ~ 1 161.
- 9 Sharma P, Ganti S. On the grain-size-dependent elastic modulus of nanocrystalline materials with and without grain-boundary sliding. Journal of Materials Research, Aug 2003, 18(8):1 823 ~ 1 826.
- 10 Chaim R, Hefetz M. Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline ZrO/sub wt % Y/sub 2/0/sub 3/ceramic.Journal of Materials Science, 2004, 39 (9) :3 057 ~ 3 061.
- 11 Latapie A ,Farkas D. Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline aplha-iron. Scripta Materialia ,2003 ,48(5) :611 ~ 615.