

## 纳米级铱单晶不同温度拉伸的分子动力学解析

张 璠, 薛祥义, 胡 锐\*, 张铁邦, 李金山  
(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 针对面心立方金属铱单晶独特的韧脆变形特征, 采用分子动力学方法研究了纳观尺度下的铱单晶在不同温度下的拉伸变形行为。通过分析不同温度拉伸过程中的应力应变关系, 势能变化和原子构型图, 认为随着温度的上升, 纳米级铱单晶沿[100]晶向的弹性模量逐渐下降, 抗拉强度也逐渐降低。温度为 300 K 时拉伸变形过程中在晶体内部仅有少量空位和位错产生, 600 和 800 K 拉伸变形过程中在晶体内部有滑移, 位错和空位产生。

**关键词:** 金属材料; 纳米级铱单晶; 温度; 变形行为; 分子动力学模拟

**中图分类号:** TG146.3<sup>+</sup>4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)02-0009-06

### Molecular Dynamics Simulation of the Nano-sized Single Crystal Iridium under Tension at Different Temperatures

ZHANG Fan, XUE Xiangyi, HU Rui\*, ZHANG Tiebang, LI Jinshan

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** Single crystal iridium with fcc crystal structure displays an unique ductile-brittle deformation profile. The temperature effects on the deformation behavior of nano-sized single crystal iridium have been investigated in the present work by using the molecular dynamics method. From the stress-strain curves, variation of potential energy and snapshots of the model during tension, it can be seen that the elastic modulus along the [100] crystal orientation and the strength of nano-sized single crystal iridium decrease as the temperature rises. There were only a few vacancies and dislocations produced during deformation at 300 K, while slippings, dislocations and vacancies were formed at 600 and 800 K

**Key words:** metal materials; nano-sized single crystal iridium; temperature; deformation behavior; molecular dynamics

铱具有良好的物理化学性质, 具有高密度、高硬度、高熔点, 且其高温性能好, 化学性质稳定<sup>[1]</sup>。目前, 铱已应用于航空航天、高能物理、机械电子等高新技术领域。大多数面心立方金属属延性断裂, 而这也仅仅针对熔点低于 1800℃的面心立方金属, 铱的熔点高达 2443℃, 尽管铱为面心立方晶体结构, 但其加工变形困难, 这使其变形和断裂模式不同于常见的面心立方金属<sup>[2]</sup>。

已有的文献主要集中于铱单晶脆性机理的解

释, 而对其宏观块体在纳观尺度下的力学及其变形行为的研究基本处于空缺状态。分子动力学方法可以通过原子间相互作用势计算原子之间的相互作用, 直接模拟原子的运动情况, 因而能从原子层次解释材料发生变化的本质原因。因此, 分子动力学是研究铱单晶在纳观尺度下变形行为的一个有效的计算方法。

目前, 利用分子动力学方法研究金属单晶力学性能方面的工作主要针对铜、镍等常见金属。例如,

收稿日期: 2014-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(项目号 U1202273)。

第一作者: 张 璠, 女, 硕士研究生, 研究方向: 单晶的变形模拟。E-mail: zhangfansunny@126.com

\*通讯作者: 胡 锐, 男, 博士, 教授, 研究方向: 稀有金属材料、金属基复合材料、凝固与相变等研究。E-mail: rhu@nwpu.edu.cn

鲁红权等人<sup>[3]</sup>利用分子动力学方法研究了不同晶向单晶铜纳米线的拉伸力学行为,发现沿<100>、<110>和<111>三个不同晶向单晶铜纳米线拉伸具有不同的屈服强度和弹性模量。黄丹等人<sup>[4]</sup>利用分子动力学方法研究了三维准无限大纳米镍单晶的拉伸变形行为,发现在三维镍单晶纳米固体的变形过程中出现了有规律的原子滑移。Wen 等人<sup>[5]</sup>研究了金纳米丝在不同温度和不同取向下的拉伸压缩变形行为,发现不同取向金纳米丝在拉伸和压缩状态下表现不同的变形行为,沿[100]、[110]和[111]晶向拉伸塑性变形机制主要是肖克莱分位错的激活和颈缩区原子的重排。

目前对纳米级金属材料力学性能的研究主要集中在对金属纳米丝力学性能的研究。纳米丝属一维纳米材料,具有自由表面,表面效应会对材料的拉伸变形行为产生很大影响。在消除了表面效应影响的条件下,本文利用分子动力学方法研究了铱单晶在纳观尺度下的变形行为,鉴于目前研究温度对金属晶体变形行为影响的工作较少,本文主要研究不同温度下纳米级铱单晶拉伸变形行为。

## 1 分子动力学模拟方法、模型和模拟过程

### 1.1 分子动力学模拟方法

势函数的选取是分子动力学模拟的主要问题,Daw 和 Baskes<sup>[6]</sup>在 1984 年提出的嵌入原子法(EAM)可以精确描述原子间的相互作用,广泛应用于金属分子动力学模拟中,EAM 将系统总势能表示为:

$$U_{\text{total}} = \sum_i U_i = \sum_i \left[ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) + F(\rho_i) \right] \quad (1)$$

式(1)右端第一项为对势项,第二项为多体修正项。 $\rho_i$ 为第  $i$  个原子处的平均电子云密度, $r_{ij}$ 为  $i$  原子和  $j$  原子间的距离。夏璐等人<sup>[7]</sup>综述了贵金属势函数的应用及发展,本文计算时采用 Sheng<sup>[8]</sup>等人开发的关于铱原子的嵌入原子势函数。由于 Verlet 算法的速度形式可以同时给出原子的位置、速度和加速度,并且其稳定性好,故本文采用 Verlet 算法的速度形式<sup>[9]</sup>求解牛顿运动方程。

### 1.2 模型的建立

铱单晶为面心立方结构金属,所建模型如图 1 所示,原子的初始位置按理想晶格排列, $x$ 、 $y$ 、 $z$  坐标轴分别对应铱单晶的[100]、[010]、[001]晶向,模型大小为  $20a_0 \times 15a_0 \times 15a_0$ , $a_0$  为铱单晶的晶格常数,共 18000 个原子。拉伸模拟沿  $x$  轴方向进行,

即沿铱单晶的[100]晶向进行。本文的模拟在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向都设置为周期性边界条件,以消除表面效应的影响。

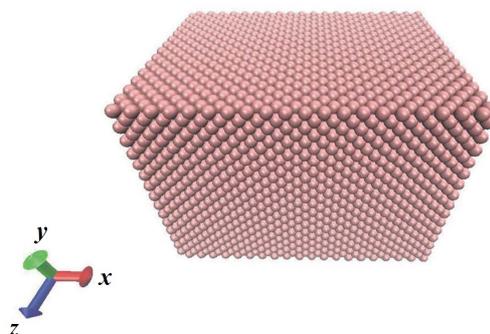


图 1 纳米级铱单晶原子模型

Fig.1 A nano-sized single crystal iridium model

### 1.3 模拟过程

模拟过程分为两步:首先对建立好的模型进行能量最小化,并在恒温恒压条件下弛豫 80000 步,以使体系能量在拉伸之前保持稳定状态;第二步为对弛豫好的模型沿  $x$  轴进行拉伸模拟,相应的应变率为  $0.0001 \text{ ps}^{-1}$ 。拉伸模拟进行到模型发生破坏为止。整个模拟过程的时间步长设定为 1 fs,拉伸过程中温度的控制采用直接速度标定法<sup>[10]</sup>。每隔一定步数记录体系的原子位置、温度、总能量、势能、动能,沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴的应力等信息。

体系弛豫达到平衡态后的拉伸模拟才接近真实的拉伸实验,因此首先必须确保弛豫后体系能量达到平衡。图 2 为温度分别在 300、600 和 800 K 时弛豫过程中体系总能量的变化曲线。

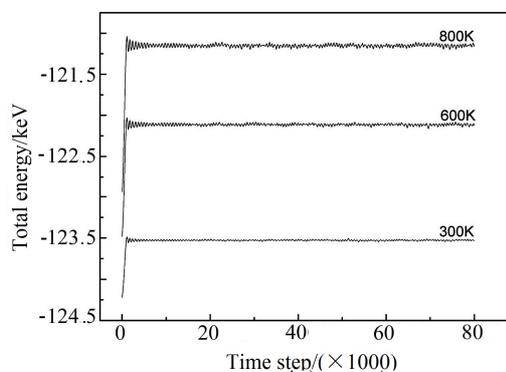


图 2 弛豫过程体系总能量变化

Fig.2 The variation of total energy during relaxation

由图 2 可见, 在初始弛豫阶段, 体系的总能量随弛豫步数的增加迅速增加, 并剧烈振荡, 当弛豫步数达到 10000 步左右, 体系在不同温度下的总能量逐渐趋于稳定。本文设置的弛豫步长远大于 10000 步, 表明弛豫过程已经使体系处于平衡态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度下纳米级铱单晶的单向拉伸应力应变

在拉伸过程中通过监控体系的温度观察到体系温度变化幅度在( $\pm 5$  K+目标温度), 说明直接速度标定法可以较为准确的控制体系的温度。图 3 所示为温度在 300、600 和 800 K 纳米级铱单晶沿[100]晶向拉伸对应的应力应变曲线。300 K 下应力应变曲线经过弹性变形阶段和屈服阶段后应力迅速下降。600 K 和 800 K 应力应变曲线经过弹性变形和屈服阶段后应力随应变的增加稍有下降, 随着应变的继续增加, 应力开始波动并二次上升, 随后应力迅速下降。

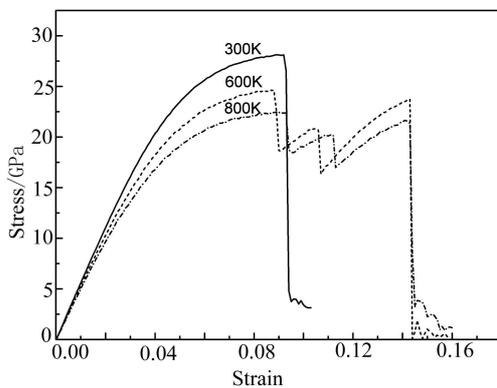


图 3 300、600、800 K 时纳米级铱单晶沿[100]晶向拉伸应力应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of nano-sized single crystal iridium along [100] crystal orientation at 300, 600 and 800 K

从图 3 可以看出, 在拉伸的初始阶段, 应力随应变的增加呈线性增加, 这对应纳米级铱单晶的弹性变形阶段, 通过对纳米级铱单晶应力应变曲线的弹性阶段进行最小二乘拟合可得到其在不同温度下沿[100]晶向的弹性模量。当应变增大到 0.03 左右后, 应力随应变的增加继续增加, 但增加幅度明显降低, 这对应纳米级铱单晶屈服阶段的开始, 可将材料由弹性变形阶段过渡到均匀塑性变形阶段的临界点所对应的应力视为纳米级铱单晶的屈服强度。

同时, 不同温度下纳米级铱单晶的抗拉强度为相应应力应变曲线最高点对应的应力, 由此可以计算得到不同温度下纳米级铱单晶的抗拉强度。

各向异性面心立方结构金属有 3 个独立的弹性常数  $C_{11}$ 、 $C_{12}$  和  $C_{44}$ , 根据弹性方程式:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (2)$$

由于本文的模拟在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向都施加了周期性边界条件, 拉伸沿  $x$  轴方向, 假设  $\varepsilon_y = \varepsilon_z = 0$ <sup>[11]</sup>, 得  $\sigma_x = C_{11}\varepsilon_x$ , 因此不同温度下纳米级铱单晶块体的  $C_{11}$  值可通过对相应应力应变曲线的线性阶段进行最小二乘拟合得到, 同样可得  $\sigma_y = C_{12}\varepsilon_x$ , 与拉伸轴垂直的  $y$ 、 $z$  方向的正应力也可以计算得到, 通过对  $\sigma_y$  随  $\varepsilon_x$  变化曲线的线性阶段进行最小二乘拟合即可得到纳米级铱单晶的  $C_{12}$  值。通过上述计算方法计算得到 300 K 即室温下纳米级铱单晶的  $C_{11} = 543.18$  GPa、 $C_{12} = 208.7$  GPa, 与文献[12]中实验获得的  $C_{11} = 596$  GPa、 $C_{12} = 252$  GPa 相差不大。

为进一步了解温度对纳米级铱单晶力学性能的影响规律, 增加了温度的取样点, 分别计算了温度为 300、400、500、600、700 和 800 K 时纳米级铱单晶的弹性模量、屈服强度、抗拉强度、弹性常数  $C_{11}$  和  $C_{12}$  值及其体模量, 体模量计算公式为:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3)$$

计算结果列于表 1。由表 1 可以看出, 随着温度增加, 纳米级铱单晶的弹性模量明显降低。弹性模量作为衡量材料原子间结合力强弱的指标, 其值越大说明原子间结合力越强, 当温度上升时, 原子运动越来越剧烈, 原子间距离的增大导致原子间的结合力减弱, 使得材料的弹性模量降低。经计算得到温度为 300 K(即室温)纳米级铱单晶的弹性模量为 543.18 GPa, 而实验得到块体铱单晶在室温下的弹性模量为 527 GPa<sup>[1]</sup>, 偏差仅为 3.07%。产生误差的主要原因有: 分子动力学模拟中求解牛顿运动方程的算法, 应力的计算方法以及系统的选择都会给计算结果带来一定的误差。计算获得的 300 K 下纳米级铱单晶的伸长率为 10%~11%, 而宏观块体铱单晶沿[100]晶向拉伸的伸长率为 10%~20%<sup>[13]</sup>, 说明纳米级铱单晶的拉伸变形接近宏观块体铱单晶的拉伸变形。上述结果也说明本文选取的势函数是可靠

的,可以较好地模拟纳米级铱单晶的拉伸变形行为。

**表 1 不同温度下纳米级铱单晶沿[100]晶向的弹性模量  $E$ 、屈服强度  $\sigma_a$ 、抗拉强度  $\sigma_b$ 、弹性常数  $C_{11}$ 、 $C_{12}$  和体模量  $B$**

**Tab.1 The elastic modulus, yield strength, tensile strength, elastic constants and bulk modulus along [100] crystal orientation of nano-sized single crystal iridium at different temperatures**

$T/K$	300	400	500	600	700	800
$E/GPa$	543.18	527.35	511.58	496.18	477.6	462.63
$\sigma_a/GPa$	16.07	15.67	15.3	14.68	14.25	13.6
$\sigma_b/GPa$	28.11	26.96	25.8	24.62	23.59	22.45
$C_{11}/GPa$	543.18	527.35	511.58	496.18	477.6	462.63
$C_{12}/GPa$	208.7	203.16	197.23	192.31	185.44	180.43
$B/GPa$	320.19	311.22	302.01	293.6	282.83	274.5

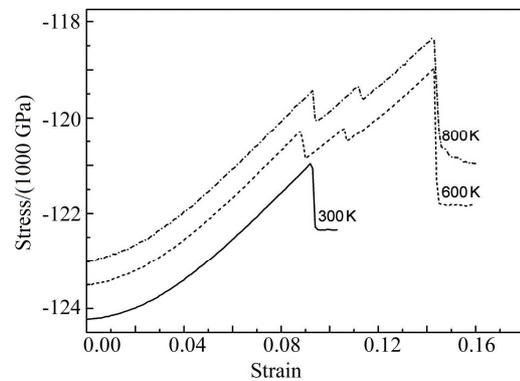
表 1 显示, 计算得到不同温度下纳米级铱单晶的屈服强度和抗拉强度都随温度的增加而明显下降, 因为随着温度的升高, 原子间的结合力减弱, 因此在高温下位错, 滑移和空位等塑性变形更容易被激活, 材料的屈服强度和抗拉强度降低。

本文计算得到的纳米级铱单晶的屈服强度和抗拉强度值远高于实验测定的相应的值, 计算获得的纳米级铱单晶在室温下的抗拉强度为 28.11 GPa, 而实验测得室温下块体铱单晶的抗拉强度为 600 MPa<sup>[2]</sup>, 这是因为本文所建的模型中没有任何晶体缺陷, 属理想晶体, 而实际材料中不可避免的会存在各种晶体缺陷, 这些晶体缺陷会促进塑性变形的产生, 导致材料的屈服强度和抗拉强度降低。从表 1 中看出  $C_{11}$  和  $C_{12}$  值随温度的升高而降低, 体模量也随温度的升高而降低。

## 2.2 不同温度下拉伸过程体系势能变化

图 4 为 300、600 和 800 K 拉伸过程体系势能的变化。在相同应变下随温度的增大, 体系的势能也增大。由经典物理理论可知, 势能的大小由原子位置决定, 在一定范围内原子间距离越大, 势能越大, 温度的升高导致原子间距离增大, 使得体系势能增大。在初始拉伸阶段, 势能随应变的增加缓慢增加。这一过程对应应力应变曲线的弹性变形阶段, 在此阶段内, 铱单晶晶体晶格排列规则, 原子间距离的增大导致势能增大。随应变进一步增加, 体系势能

几乎呈线性增加, 对应应力应变曲线的屈服阶段, 该阶段有少量塑性变形产生, 体系内部分原子排列已偏离平衡位置, 导致体系的能量迅速上升。300 K 下, 当体系应力达到最大值后, 在晶体内产生少量塑性变形后便发生断裂, 导致势能急剧下降。600 和 800 K 下纳米级铱单晶经历弹性阶段和屈服阶段后体系势能急剧下降, 产生这种现象可能因为体系内出现的滑移、位错和空位消耗了体系的部分能量, 导致在动能保持不变的情况下, 势能明显下降。随后由于晶体内产生的塑性变形量增多, 体系内原子排列更加混乱, 导致势能又重新上升, 直至断裂时势能迅速下降。



**图 4 300、600 和 800 K 拉伸过程体系势能变化**

**Fig.4 The variation of potential energy during tension at 300, 600 and 800 K**

## 2.3 拉伸过程的原子构型分析

通过分析拉伸过程不同阶段的原子构型图可以深入了解纳米级铱单晶的变形行为。图 5 为在 300 K 下应变为 0.094 和 0.096 对应的原子构型图。为更清楚的看到模型的内部构型, 已经将表面原子去掉。当应变达到 0.094 时, 模型已沿某一晶面部分裂开, 如图 5(a)所示。为清楚的看到变形时体系内部原子的排列情况, 图 5(b)为在图 5(a)中截取平行于(001)面的某一平面的原子, 可以看到在变形的过程中有空位产生。当应变为 0.096 时, 截取对应应变下某一平面的原子, 如图 5(d)所示, 可以看到有空位和位错产生, 箭头所指区域为多出的半排原子面, 说明该位错属刃型位错。进一步计算结果表明, 温度在 300~500 K 时纳米级铱单晶的变形过程与 300 K 类似, 在产生少量塑性变形后就断裂。

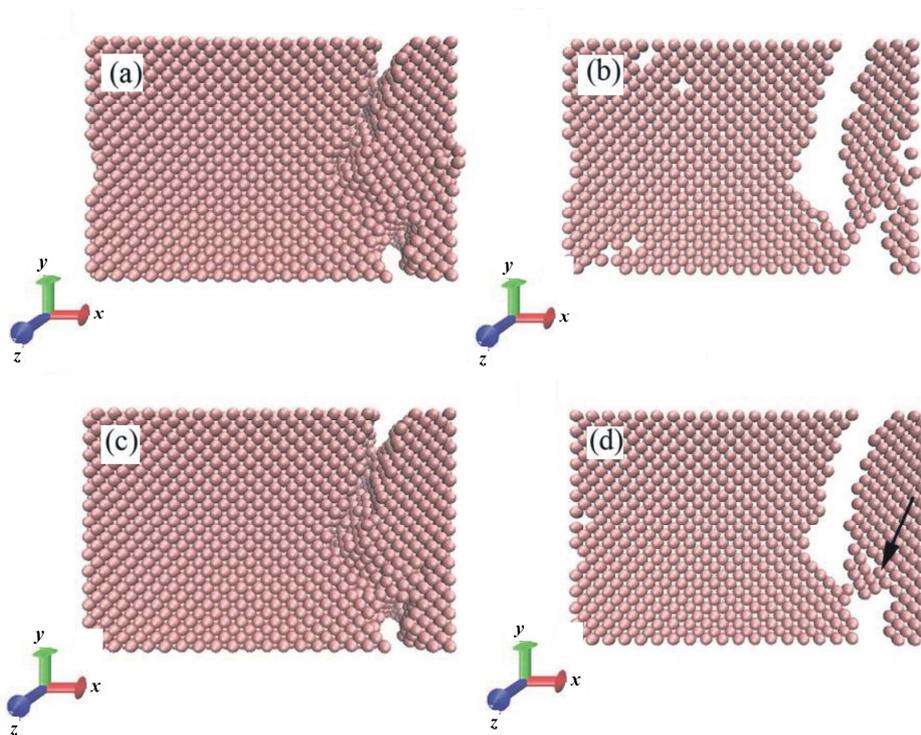


图 5 300 K 下应变为 0.094、0.096 对应的原子构型图 [(a)、(b) 应变 0.094; (c)、(d) 应变 0.096]

Fig.5 Snapshots of the strain of 0.094 and 0.096 at 300 K [(a), (b) strain of 0.094; (c), (d) strain of 0.096]

图 6 为 600 K 下不同阶段对应的原子构型图，图 6(a)和(b)对应的应变为 0.097，图 6(a)中在模型的

上下表面处有原子台阶形成，说明在纳米级钛单晶的变形过程中有滑移产生。

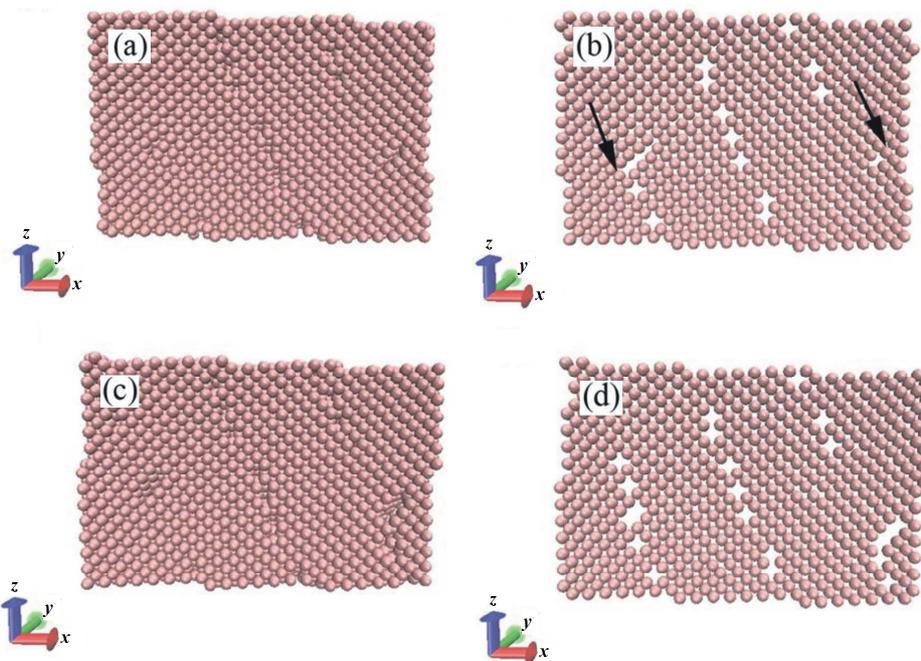


图 6 600 K 下应变为 0.097、0.127 对应的原子构型图 [(a)、(b) 应变 0.097; (c)、(d) 应变 0.127]

Fig.6 Snapshots of the strain of 0.097 and 0.127 at 600 K [(a), (b) strain of 0.097; (c), (d) strain of 0.127]

沿平行于(010)面截取对应应变下的某一平面

原子[如图 6(b)]后可见，在晶体内产生了很多空位，

说明此时部分原子受温度的影响跳离了平衡位置。此外,图 6(b)箭头指向区域为位错,说明在晶体的不同区域有位错产生。在箭头指向的区域多出了半排原子面,属刃型位错。正是由于纳米级铱单晶在变形过程中发生的滑移以及空位和位错的产生导致体系内的应力迅速下降,这就是应力应变曲线中应力第一次突降的原因。图 6(c)和(d)分别为应变达到 0.127 即处于对应应力应变曲线上应力 2 次上升阶段的原子构型图和截取平行于(010)面的某一平面的原子构型图,对比图 6(a)和(b),可以看出随应变的增加,晶体上下表面处的原子台阶增多,说明滑移逐渐向整个晶体扩展,晶体中的空位也明显增多。700 和 800 K 温度下的拉伸变形过程与 600 K 的拉伸变形过程类似。

### 3 结论

(1) 当体系温度从 300 K 增加到 800 K 时,纳米级铱单晶的弹性模量、屈服强度、抗拉强度、 $C_{11}$  和  $C_{12}$  值以及体模量值都降低。

(2) 铱单晶在不同温度下拉伸表现不同的变形行为,在 300~500 K 时的拉伸变形过程中只有少量空位和位错产生。当温度在 600~800 K 纳米级铱单晶的拉伸变形和断裂是由晶体中的滑移、位错和空位综合作用的结果。

#### 参考文献:

- [1] Hunt L B. A history of iridium: overcoming the difficulties of melting and fabrication[J]. *Platinum Metals Review*, 1987, 31(1): 32-41.
- [2] Panfilov P. Deformation tracks distribution in iridium single crystal under tension[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42: 8230-8235.
- [3] 鲁红权, 张俊乾, 范镜泓. 不同晶向金属纳米线拉伸力学性能分子动力学研究[J]. *固体力学学报*, 2011, 32(5): 433-439.  
Lu Hongquan, Zhang Junqian, Fan Jinghong. Molecular dynamics study of the tensile mechanical behavior of metallic nanowires with different orientation[J]. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2011, 32(5): 433-439.
- [4] 黄丹, 郭乙木. 三类镍单晶纳米材料的力学行为与性能[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(8): 1368-1373.  
Huang Dan, Guo Yimu. Mechanical behavior and properties of three kinds of nano-scale materials made of monocrystal-line nickel[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(8): 1368-1373.
- [5] Wen Yuhua, Zhang Yang, Wang Quan, et al. Orientation-dependent mechanical properties of Au nanowires under uniaxial loading[J]. *Computational Materials Science*, 2010, 48: 513-519.
- [6] Daw M S, Baskes M I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. *Physical Review B*, 1984, 29(12): 6443-6453.
- [7] 夏璐, 陈松, 陆建生, 等. 分子动力学模拟用贵金属势函数的应用与发展[J]. *贵金属*, 2013, 34(4): 82-90.  
Xia Lu, Chen Song, Lu Jiansheng, et al. The development and application of the interatomic potentials of precious metals for molecular dynamics simulation[J]. *Precious Metals*, 2013, 34(4): 82-90.
- [8] Sheng H W, Kramer M J, Cadien A, et al. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals[J]. *Physical Review B*, 2011, 83: 134118.
- [9] Swope W C, Anderson H C, Berens P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(1): 637-649.
- [10] Rafii-Tabar H. Modelling the nano-scale phenomena in condensed matter physics via computer-based numerical simulations[J]. *Physics Reports*, 2000, 325: 239-310.
- [11] Hu S Y, Ludwig M, Kizler P, et al. Atomistic simulations of deformation and fracture of  $\alpha$ -Fe[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 1998, 6: 567-586.
- [12] Macfarlane R E, Rayne J A, Jones C K. Temperature dependence of elastic moduli of iridium[J]. *Physics Letters*, 1966, 20(3): 234-235.
- [13] Yermakov A, Panfilov P, Adamesku R. The main features of plastic deformation of iridium single crystals[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1990(9): 696-697.