

# 工业中的多尺度力学方法

## 结构材料的强韧化设计及抗辐照性能研究

李晓雁

清华大学

2021年1月12日

# 提 纲

## 1. 背景

1.1 结构材料的工业需求

1.2 分子动力学简介

## 2. 结构材料的强韧化设计

2.1 立方金属塑性变形机制的关键参数

2.2 强韧化的有效方法

2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

## 3. 结构材料的抗辐照原子尺度模拟

3.1 抗辐照的有效方法

3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

3.3 高熵合金的抗辐照研究

## 4. 总结

# 提 纲

## 1. 背景

1.1 结构材料的工业需求

1.2 分子动力学简介

## 2. 结构材料的强韧化设计

2.1 立方金属塑性变形机制的关键参量

2.2 强韧化的有效方法

2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

## 3. 结构材料的抗辐照原子尺度模拟

3.1 抗辐照的有效方法

3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

3.3 高熵合金的抗辐照研究

## 4. 总结

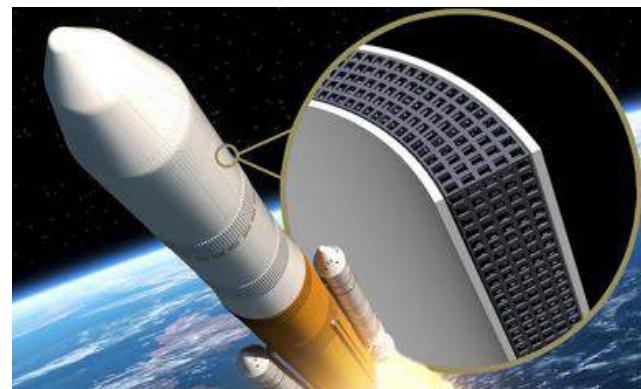
# 1.1 结构材料的工业需求

工程和工业的发展总是不断地对材料力学性能提出更高的要求：  
更轻、更刚、更强、更韧.....

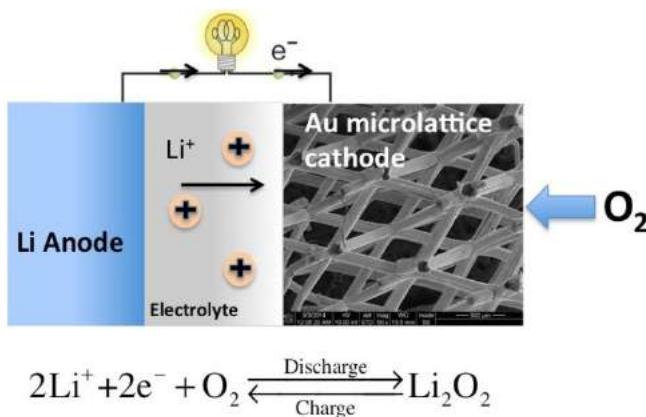
航空航天



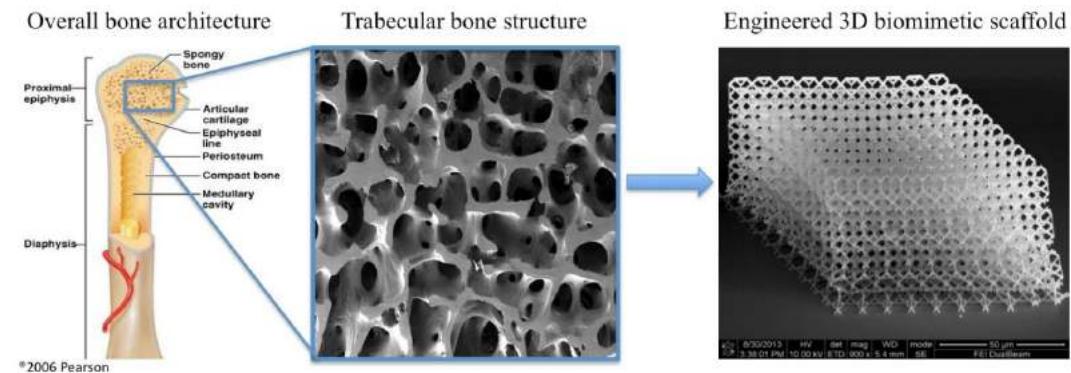
交通运输



能源存储（如锂离子电池电极）

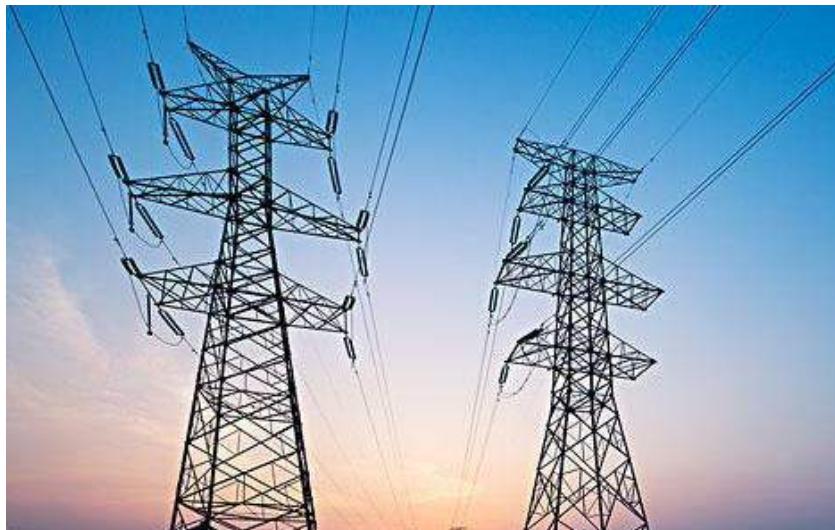


生物医疗（如骨移植）

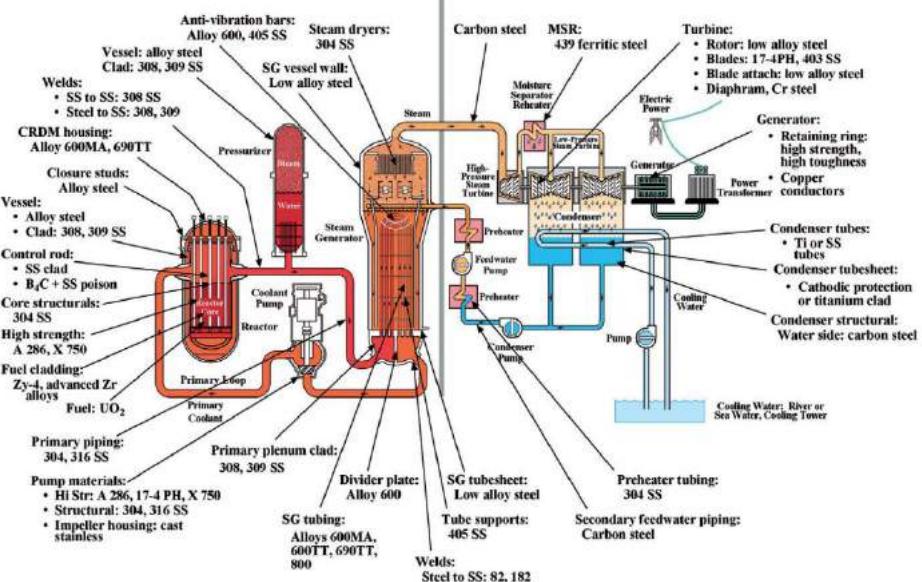
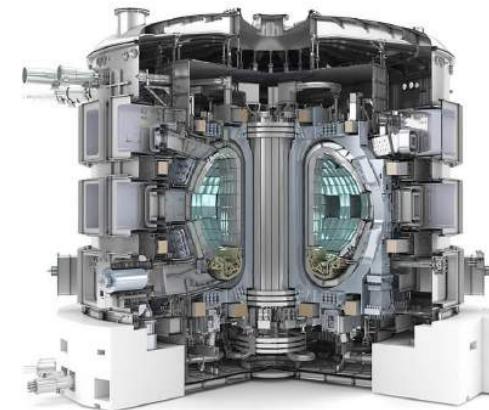


# 1.1 结构材料的工业需求

## 电力设备



## 核反应堆

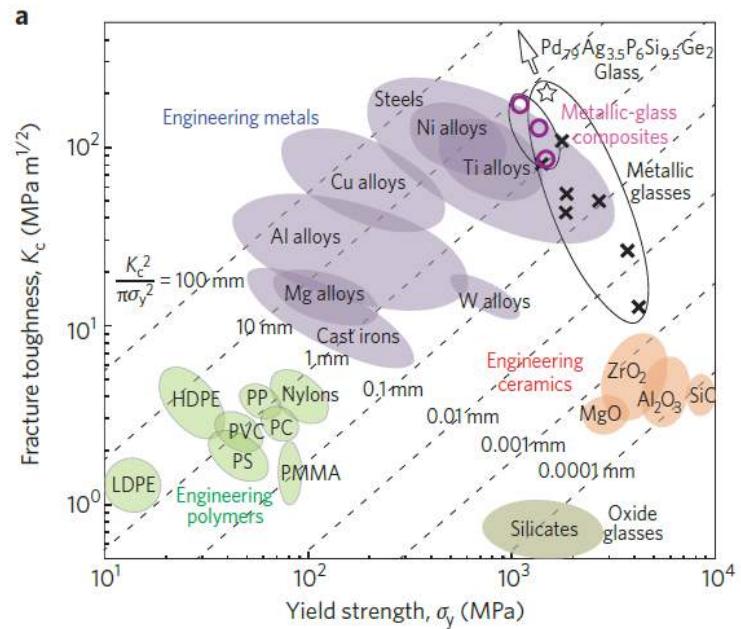
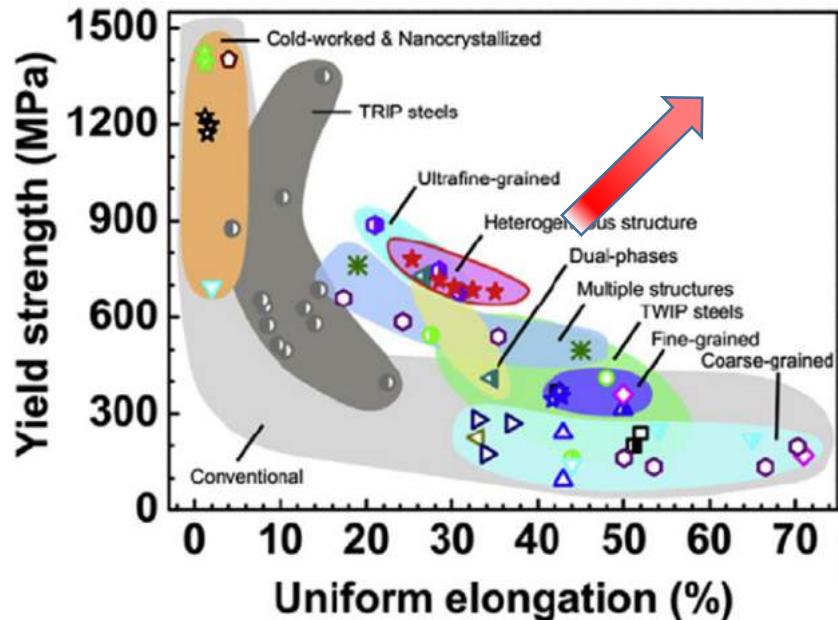


强辐照、高温、高压、化学腐蚀

T. Allen, et al. Mater. Today, 2010

# 1.1 结构材料的工业需求

强度与断裂韧性是结构材料两个重要的力学性能，  
但是它们通常是互斥的。



如何实现强韧协同？设计并制备同时具有高强、高韧、大变形的新型  
结构材料是现代固体力学和材料科学的一个巨大挑战。

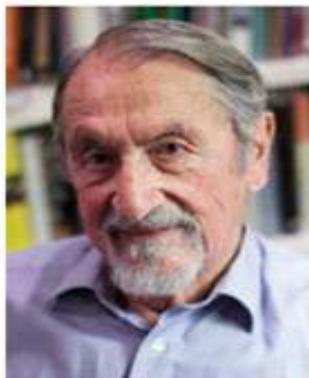
## 1.2 分子动力学简介



The Nobel Prize in Chemistry 2013

Martin Karplus, Michael Levitt, Arieh Warshel

### The Nobel Prize in Chemistry 2013



© Harvard University  
Martin Karplus



Photo: © S. Fisch  
Michael Levitt



Photo: Wikimedia Commons  
Arieh Warshel

The Nobel Prize in Chemistry 2013 was awarded jointly to Martin Karplus, Michael Levitt and Arieh Warshel "for the development of multiscale models for complex chemical systems".

发展复杂化学系统的多尺度模型

量子力学方法（高精度的计算），对计算量有巨大的要求，目前还受限于对较小的体系实行精确计算。

通过与统计力学和统计学方法的结合，分子模拟为理论与实验结果的直接定量比较提供了可能，并提供了实验所缺的具体的原子尺度图像和微观机理。

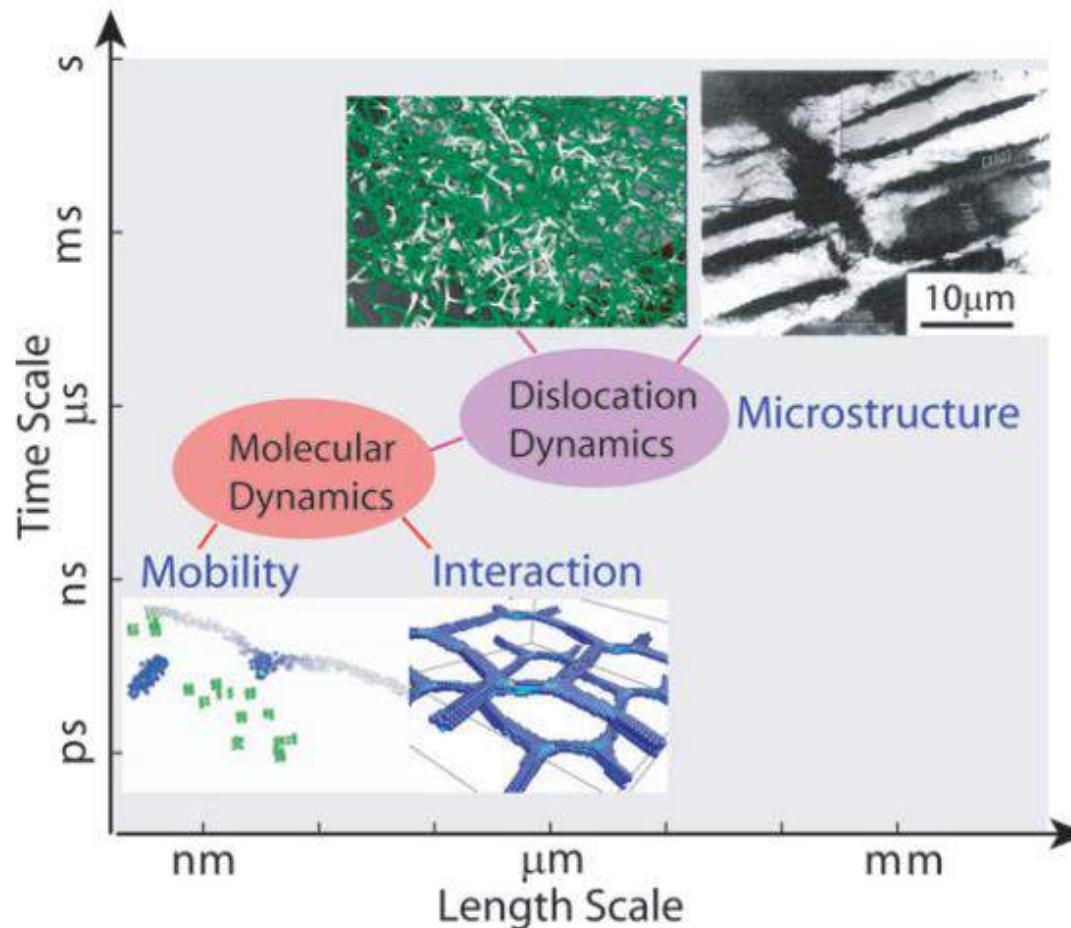
分子模拟的应用由简单模型系统扩展到生物分子和复合材料体系，甚至逐渐被应用于病毒等更为复杂与真实的体系。

分子模拟广泛应用到化学、材料、生物、制药等领域中。

# 1.2 分子动力学简介

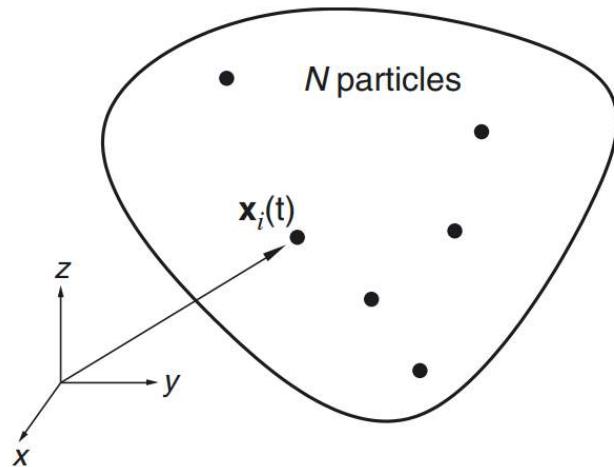
分子动力学模拟尺度

适合处理空间尺度 (~100 nm) 、时间尺度(~10 ns)的问题



# 1.2 分子动力学简介

## N 粒子模拟系统（离散系统）



总能量  $E \equiv K + U$

动能  $K \equiv \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i |\dot{\mathbf{x}}_i(t)|^2$

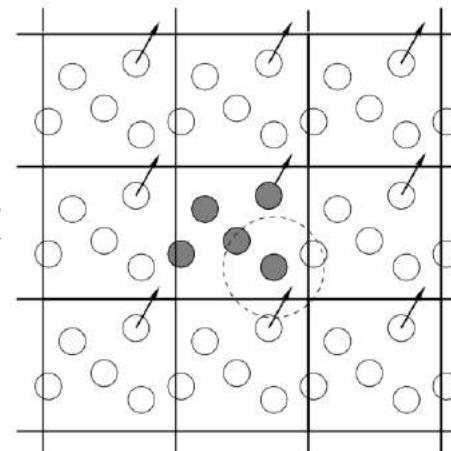
势能  $U = U(\mathbf{x}^{3N}(t))$

牛顿运动方程  $m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{f}_i \equiv -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_i}, \quad i = 1, \dots, N$

## 分子动力学关键要素

- 边界条件 (Initial condition)
- 初始条件 (Boundary condition)
- 力场 (Force field) 或原子间作用势函数
- 积分器/系综 (Integrator/Ensemble)
- 参数计算 (Property calculation)

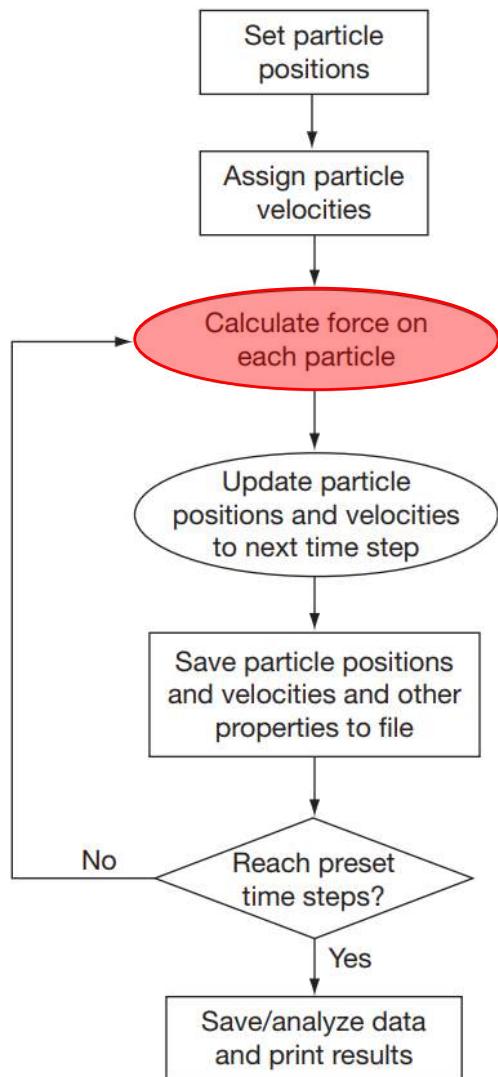
## 二阶非线性方程组：数值积分求解



常用的边界条件：  
周期性边界条件

# 1.2 分子动力学简介

## 分子动力学模拟基本流程



$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{f}_i \equiv -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{x}_i}, \quad i = 1, \dots, N$$

$$\mathbf{x}^{3N}(t_0) \rightarrow \mathbf{x}^{3N}(t_0 + \Delta t) \rightarrow \mathbf{x}^{3N}(t_0 + 2\Delta t) \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{x}^{3N}(t_0 + L\Delta t)$$

力场/势函数（经验或半经验）

- 对势

- Lennard-Jones 势：分子间的相互作用

$$V_{\text{LJ}} = \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{-12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{-6} \right]$$

- Morse 势

$$V_{\text{Morse}} = \varepsilon [2e^{-2\alpha r} - e^{-\alpha r}]$$

- 静电作用 离子键（长程作用、涉及电荷转移）

$$V_{\text{Coulombic}} = \frac{q_i q_j}{r}$$

# 1.2 分子动力学简介

- 多体势

- 嵌入原子方法 (EAM 势) 金属键 （演化出MEAM可以描述非金属）

$$U_i = \sum [V_{ij}(r_{ij})] + F_i \left[ \sum \phi_j(r_{ij}) \right]$$

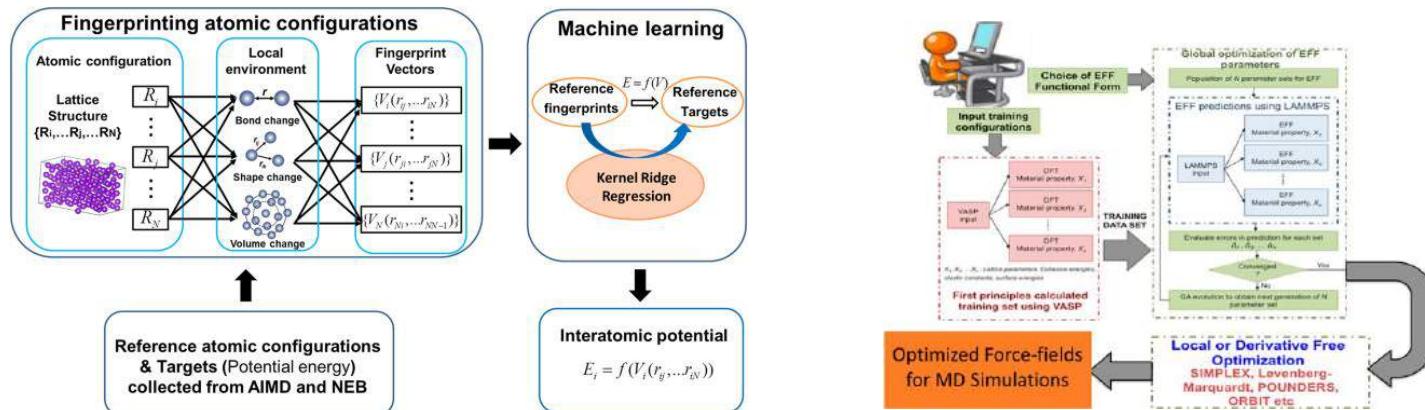
对势能              嵌入能

- 反应力场 (Reax力场) 共价键

$$E_{bond} = -D_e^\sigma \cdot BO_{ij}^\sigma \cdot \exp \left[ p_{be,1} \left( 1 - \left( BO_{ij}^\sigma \right)^{p_{be,2}} \right) \right] - D_e^\pi \cdot BO_{ij}^\pi - D_e^{\pi\pi} \cdot BO_{ij}^{\pi\pi}$$

键序、键角

- 基于深度机器学习开发势函数



# 1.2 分子动力学简介

## 有限差分算法

- Verlet 算法

$$\mathbf{x}_i(t_0 + \Delta t) + \mathbf{x}_i(t_0 - \Delta t) = 2\mathbf{x}_i(t_0) + \ddot{\mathbf{x}}_i(t_0)(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4)$$

$$\mathbf{v}_i(t_0) \equiv \dot{\mathbf{x}}_i(t_0) = \frac{1}{2\Delta t} [\mathbf{x}_i(t_0 + \Delta t) - \mathbf{x}_i(t_0 - \Delta t)] + \mathcal{O}((\Delta t)^2)$$

- Leap-frog 算法

$$\mathbf{v}_i\left(t_0 + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_i\left(t_0 - \frac{\Delta t}{2}\right) + \left(\frac{\mathbf{f}_i(t_0)}{m_i}\right) \Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^3)$$

$$\mathbf{x}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{x}_i(t_0) + \mathbf{v}_i\left(t_0 + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^3)$$

- Velocity Verlet 算法

$$\mathbf{x}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{x}_i(t_0) + \mathbf{v}_i(t_0)\Delta t + \frac{1}{2} \left(\frac{\mathbf{f}_i(t_0)}{m_i}\right) (\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^3)$$

$$\mathbf{v}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t_0) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\mathbf{f}_i(t_0)}{m_i} + \frac{\mathbf{f}_i(t_0 + \Delta t)}{m_i} \right] \Delta t + \mathcal{O}((\Delta t)^3)$$

其它的一些算法：Beeman 算法、Gear 算法等

# 分子动力学简介

## 物理量统计

势能  $U = \left\langle \sum_{i < j}^N V(r_{ij}) \right\rangle$  温度  $T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i \right\rangle$

压力  $P = \frac{1}{3\Omega} \left\langle \sum_{i=1}^N \left( m_i \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{v}_i - \sum_{j>i} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} r_{ij} \right) \right\rangle$

径向分布函数  $g(r) = \frac{1}{\rho 4\pi r^2 N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle$

均方根位移  $\text{MSD}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2$

Virial 应力  $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{v_a} \left\langle -mv_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_{j>i} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij\alpha} r_{ij\beta}}{r_{ij}} \right\rangle$

Mises 应变  $\eta_i^{\text{Mises}} = \sqrt{\eta_{yz}^2 + \eta_{xz}^2 + \eta_{xy}^2 + \frac{(\eta_{yy} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{zz})^2 + (\eta_{xx} - \eta_{yy})^2}{6}}$

## 1.2 分子动力学简介

### 常用的系综

- **微正则系综 (NVE)**

粒子数  $N$ 、系统体积  $V$ 、系统能量  $E$  都保持不变的孤立、保守的系统的统计系综。

- **正则系综 (NVT)**

粒子数  $N$ 、系统体积  $V$ 、系统温度  $T$  都不变的热力学体系的系综。正则系综需要与温度恒定的恒温热浴接触，以达到给定温度下的热平衡，热力学体系的系统总能量是不断变化的。

- **等温等压系综 (NPT)**

粒子数  $N$ ，系统压力  $P$  和系统温度  $T$  都保持不变。温度恒定通过调节系统的速度或加约束力来实现；压力恒定通过调节系统体积实现。

# 提 纲

## 1. 背景

1.1 结构材料的工业需求

1.2 分子动力学简介

## 2. 结构材料的强韧化设计

2.1 立方金属塑性变形机制的关键参数

2.2 强韧化的有效方法

2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

## 3. 结构材料的抗辐照原子尺度模拟

3.1 抗辐照的有效方法

3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

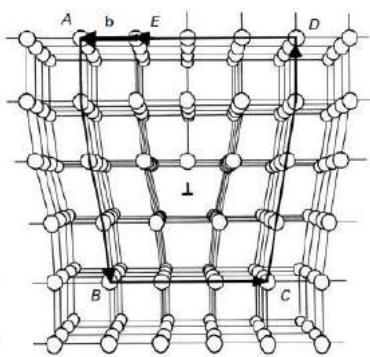
3.3 高熵合金的抗辐照研究

## 4. 总结

## 2.1 立方金属塑性变形机制的关键参量

金属塑性变形是由于**位错运动**导致的。

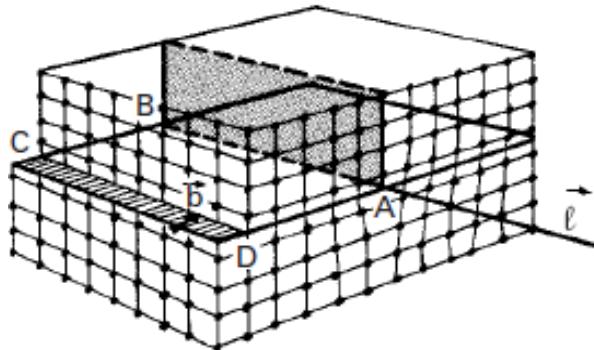
刃位错



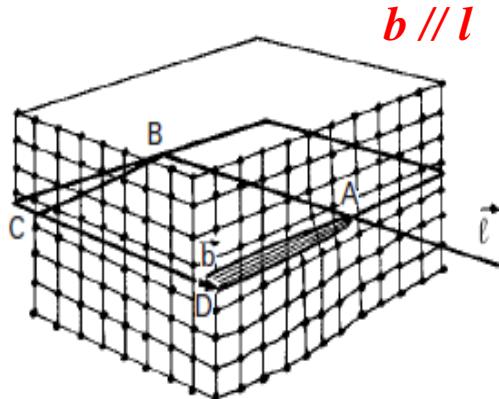
$b$  Burger's矢量

$l$  线矢量

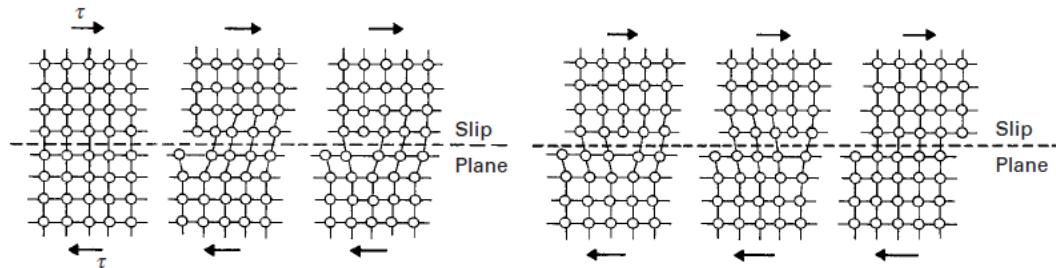
$b \perp l$



螺位错



刃位错滑移



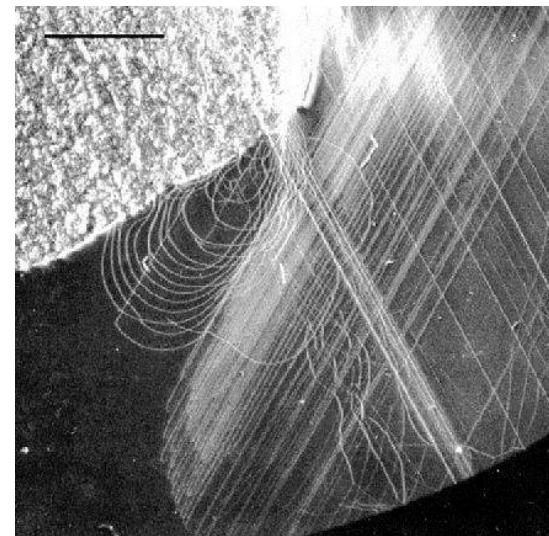
宏观塑性变形和微观位错运动之间的关联

Orowan方程

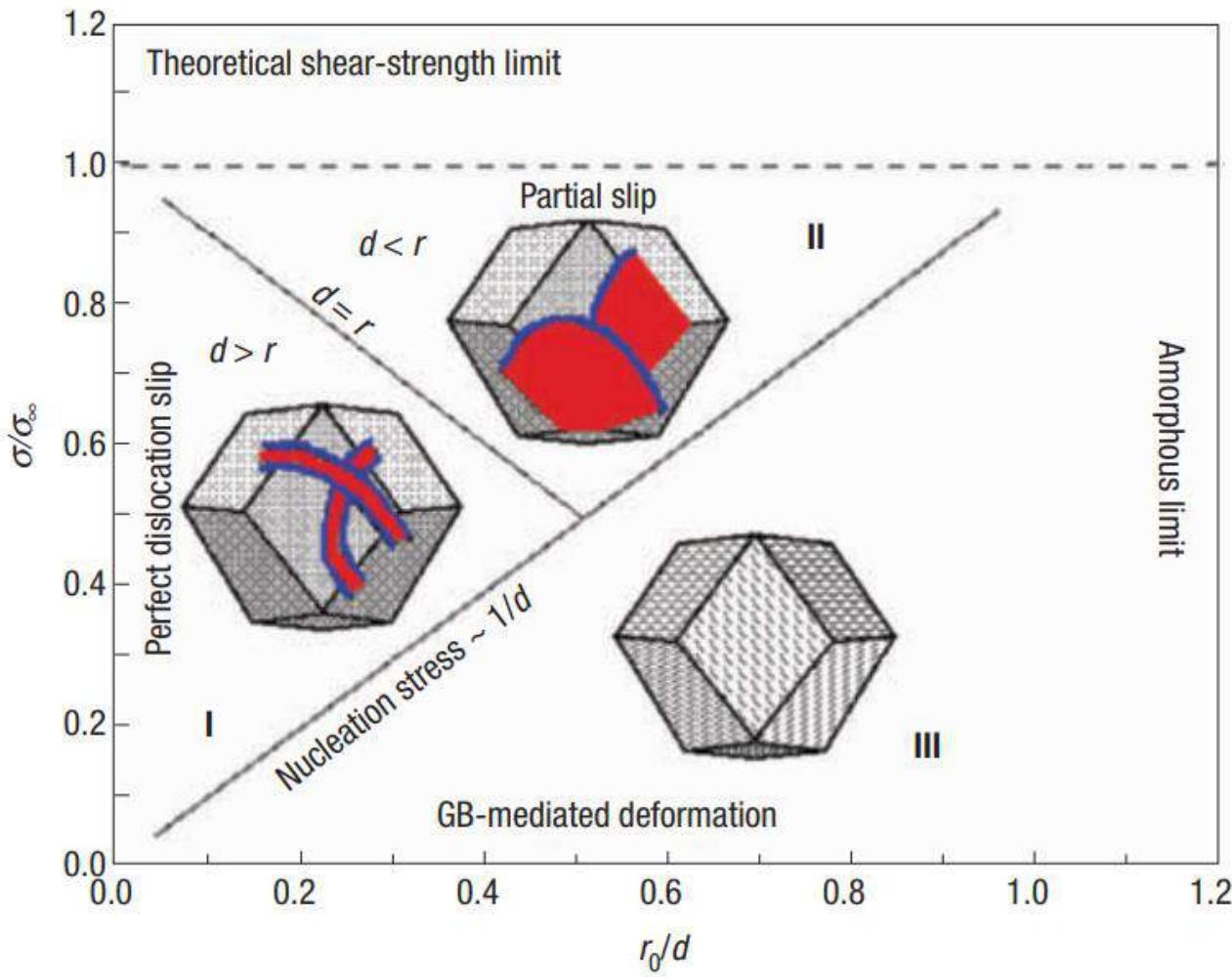
$$\dot{\gamma} = \rho b \bar{v}$$

$\rho$  位错密度

$v$  位错运动平均速度



## 2.1 立方金属塑性变形机制的关键参数



扩展位错分离距离

$$r = \frac{r_0(\gamma)}{1 - \sigma/\sigma_\infty(\gamma)}$$

平衡分离距离

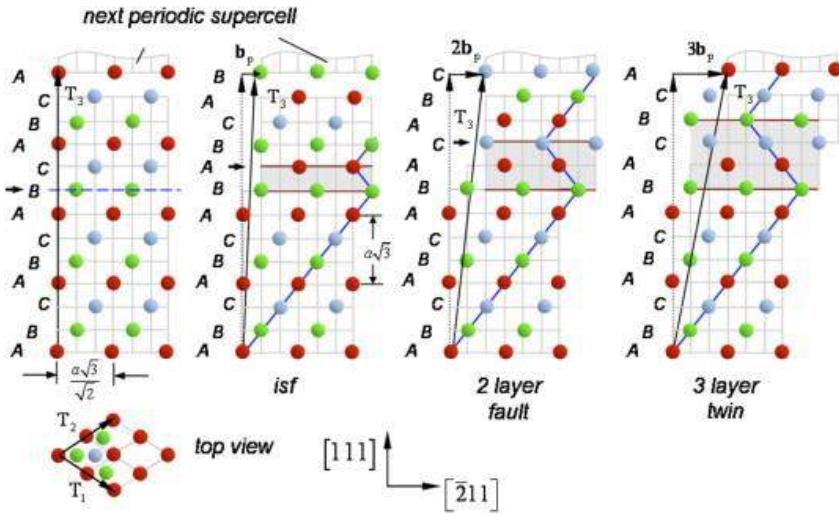
$$r_0 = K_1 b^2 / \gamma$$

偏位错理论分切剪应力

$$\sigma_\infty(\gamma) = K_2 \gamma$$

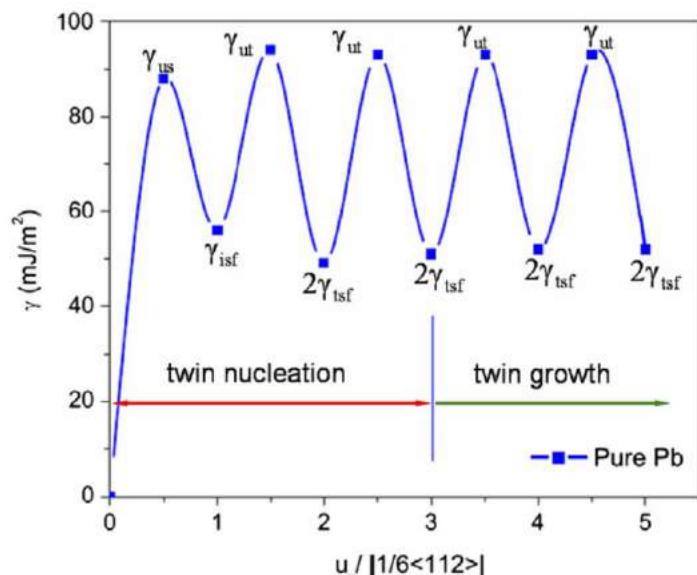
$\gamma$  堆垛层错能  
较小时，偏位错  
较大时，全位错

## 2.1 立方金属塑性变形机制的关键参数



Potential	$\gamma_{sf}$ (mJ m <sup>-2</sup> )	$\gamma_{usf}$ (mJ m <sup>-2</sup> )	$\gamma_{utf}$ (mJ m <sup>-2</sup> )	$\gamma_{sf}/\gamma_{usf}$	$\gamma_{utf}/\gamma_{usf}$
Al MF <sup>16</sup>	146.0	151.3	200.0	0.97	1.32
Al EA <sup>24</sup>	95.4	123.9	149.7	0.77	1.21
Ni CR <sup>15</sup>	304.4	550.9	704.4	0.55	1.28
Ni MF <sup>16</sup>	120.3	172.2	234.2	0.70	1.36
Cu CR <sup>15</sup>	20.6	154.1	163.3	0.13	1.06
Cu SJ <sup>26</sup>	33.5	173.1	190.0	0.19	1.10

### 广义层错能曲线



S. Kibey, et al., Acta Mater., 2007

$\gamma_{sf} / \gamma_{usf}$  接近1, 全位错 (full dislocation)

$\gamma_{sf} / \gamma_{usf}$  小于1, 不全位错 (partial dislocation)

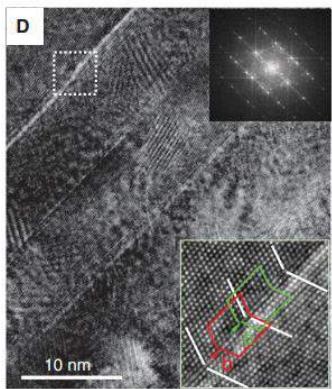
孪生趋势 (twinning tendency) 依赖于:

$\gamma_{utf} / \gamma_{usf}$

H.V. Swygenhoven, et al., Nat. Mater., 2004

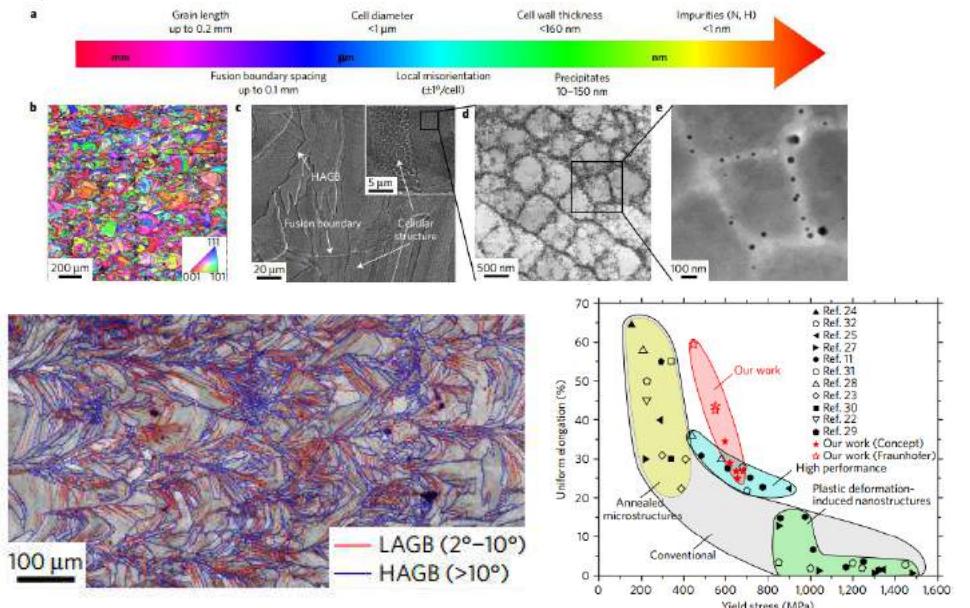
## 2.2 强韧化的有效方法

### 引入孪晶界

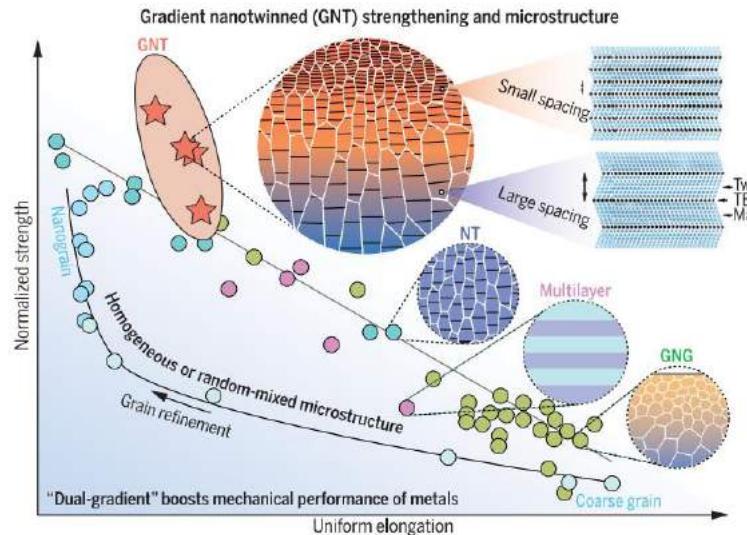


L. Lu, et al. Science, 2009

### 引入异构

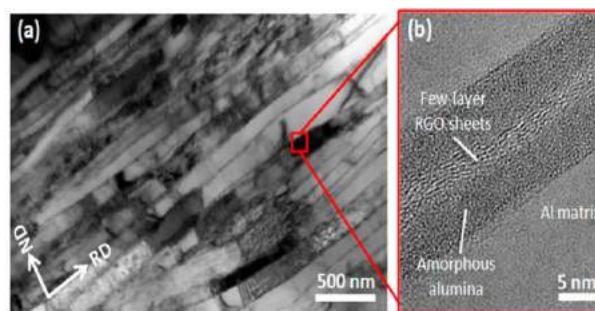


### 引入梯度结构

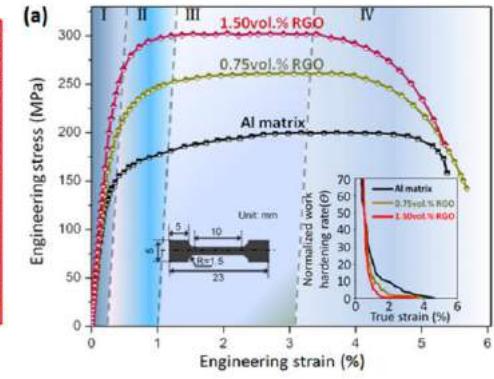


C. Zhao, et al. Science, 2018

### 引入增强相

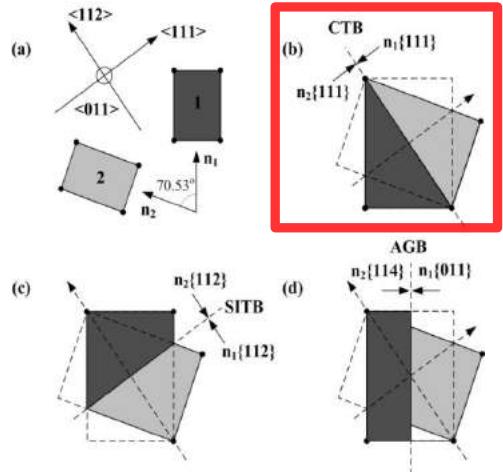


Z. Li, et al. Nano Lett., 2015

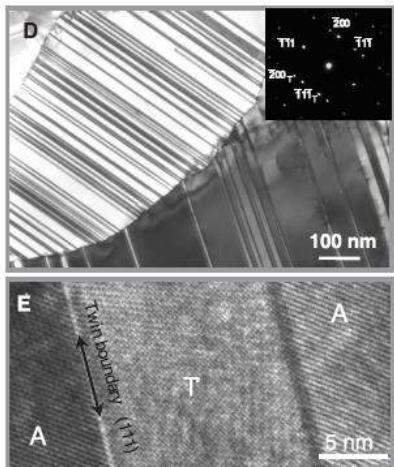


## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

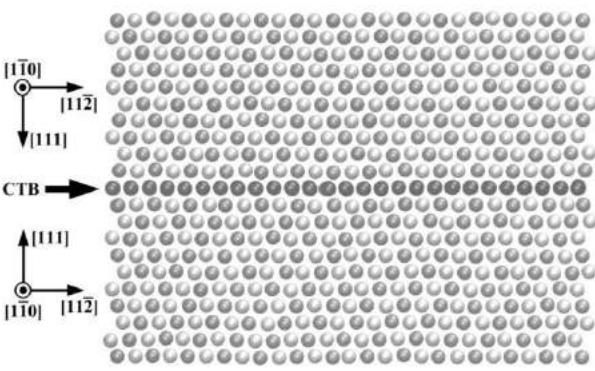
共格孪晶界 (Coherent twin boundary) 特殊 $\Sigma 3$ 晶界, 镜面对称, 低能



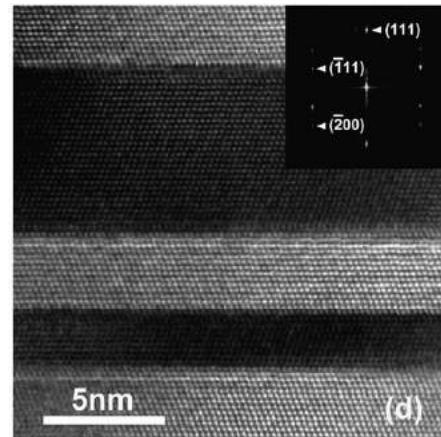
纳米孪晶铜



Science, 304, 422, (2004)

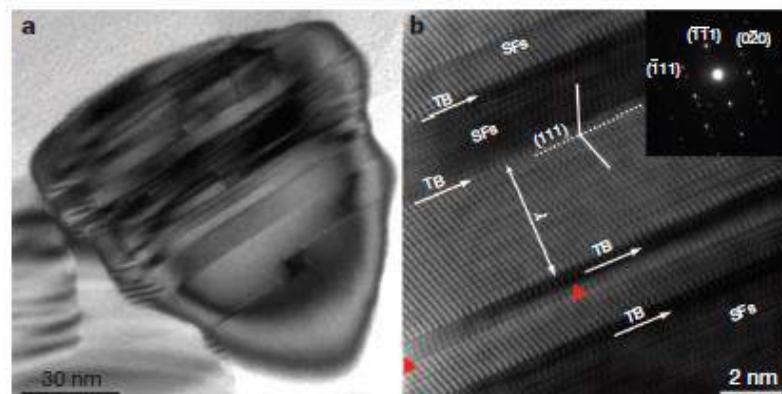


纳米孪晶cBN和Diamond



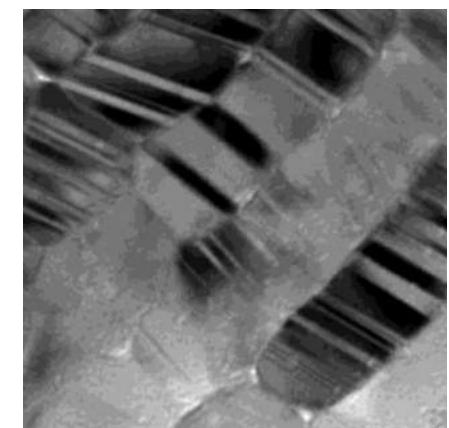
Acta Mater., 59, 93, (2011)

生物孪晶材料



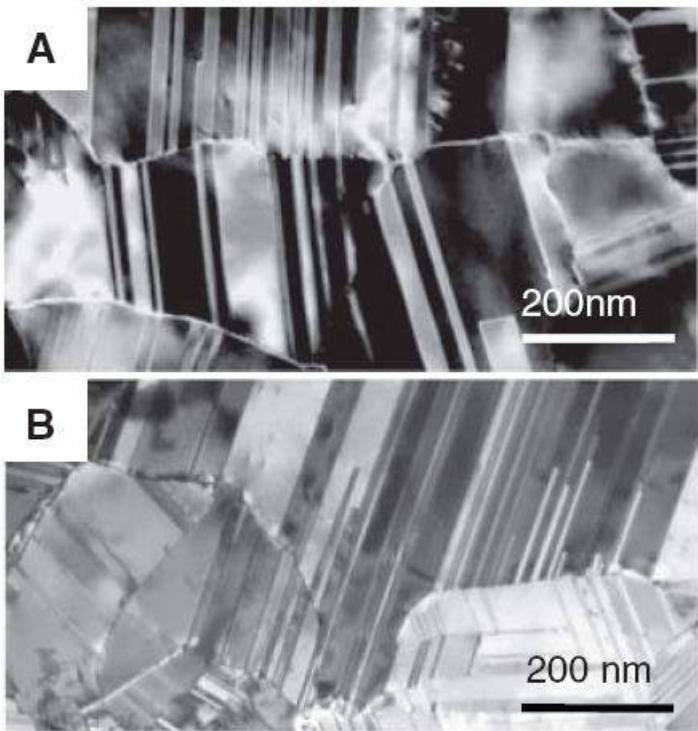
Nature, 493, 385, (2013)

Nature, 510, 251, (2014)



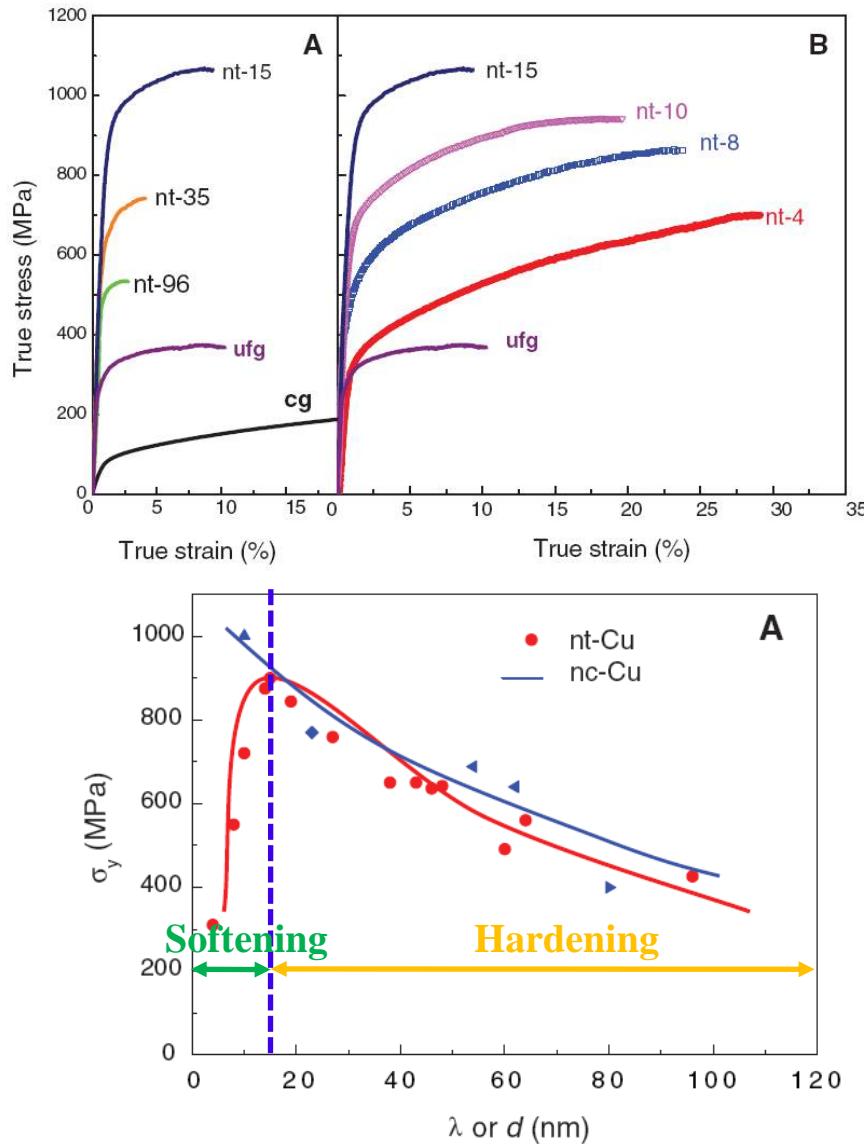
## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

### 纳米孪晶铜（等轴晶）



Lu et al. Science, 2009

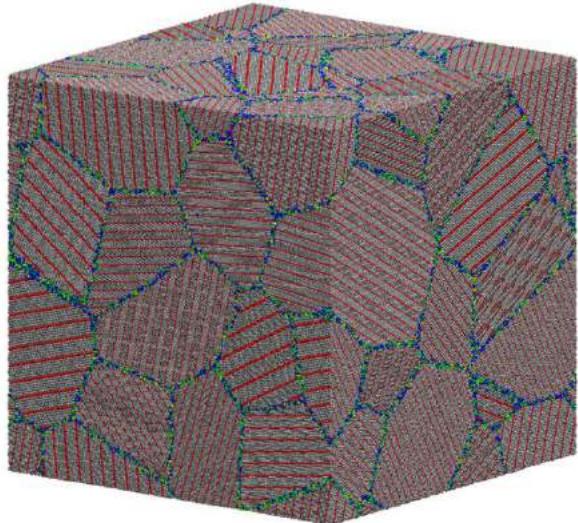
单轴拉伸应变率  $6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$   
 $d=400\text{--}600 \text{ nm}$ ,  $\lambda=4\text{--}100 \text{ nm}$   
硬化-软化转变



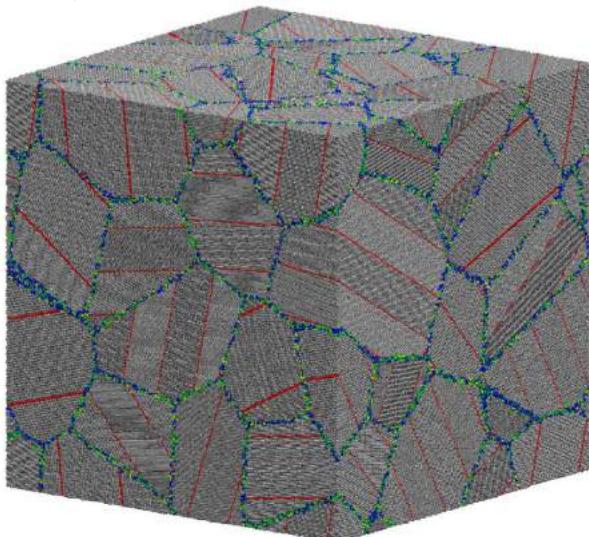
## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

分子动力学模拟

$d=20 \text{ nm}$ ,  $\lambda=1.25 \text{ nm}$



$d=20 \text{ nm}$ ,  $\lambda=6.25 \text{ nm}$



**目标：**研究纳米孪晶Cu的变形机制，揭示尺寸依赖的强化或软化机制

**原子模型：**含高密度孪晶的多晶Cu

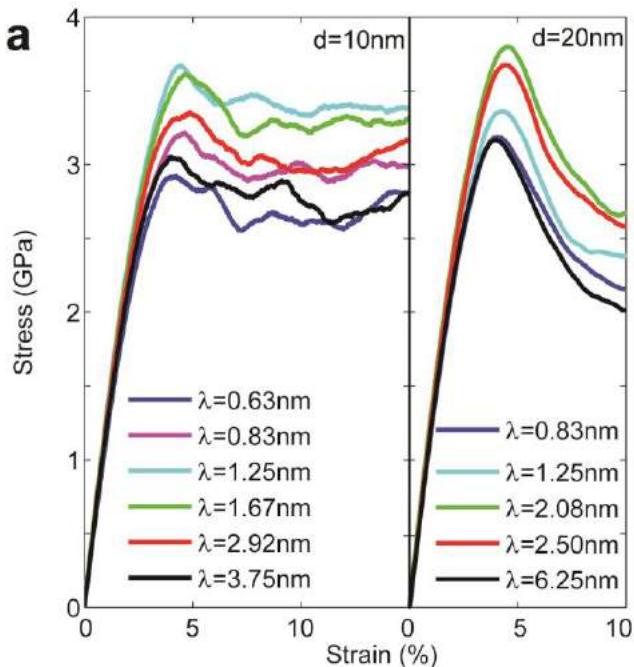
- $d=10, 20 \text{ nm}$ ,  $\lambda=0.63-6.25 \text{ nm}$
- 原子数：2.3-18 million

**模拟细节：**

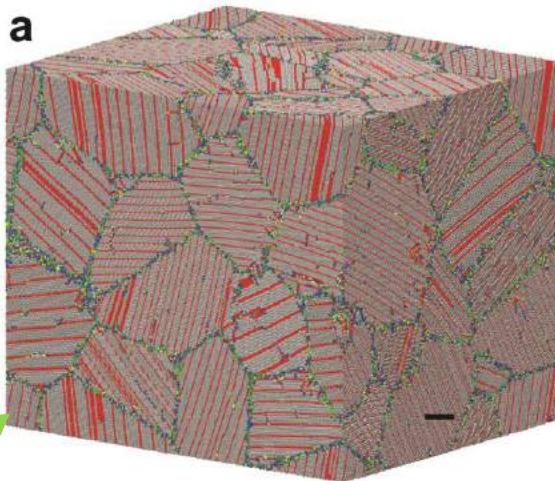
- EAM势函数 (Mishin et al., *Phys. Rev. B*, **63**, 224106, 2001)
- NPT 系综，室温，周期性边界条件
- 单轴拉伸应变率： $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
- 弛豫 500 ps
- 染色方法 I：局部晶序法 (灰色：fcc; 红色：hcp; 绿色：位错芯及晶界原子; 蓝色：空位附近的原子; 黄色：无序原子)
- 染色方法 II：原子与晶粒中心的距离 (红色：靠近晶粒中心; 蓝色：远离晶粒中心)

## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

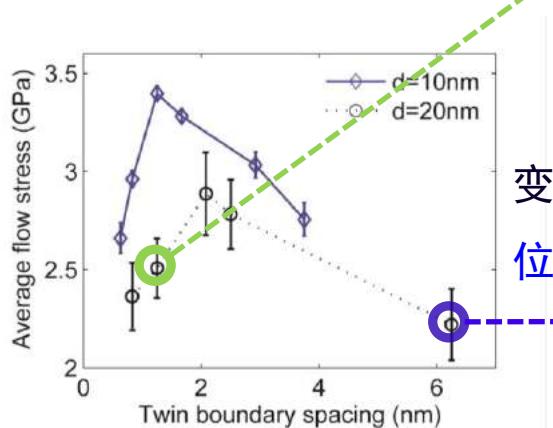
### 应力-应变曲线



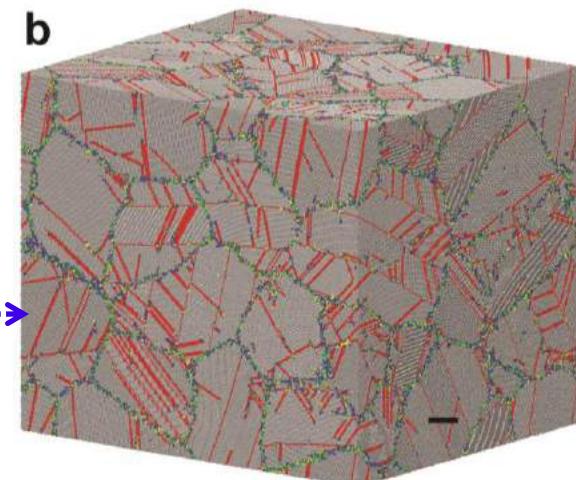
- 平均流动应力：6% 到 15% 应变的应力平均 ( $d=10\text{ nm}$ )；6% 到 10% 应变的应力平均 ( $d=20\text{ nm}$ )
- 平均流动应力随孪晶厚度的减小先增大后减小，存在一个**临界孪晶厚度**使应力达到峰值



变形模式 ( $d=20\text{ nm}, \lambda=1.25\text{ nm}$ )  
不全位错平行于孪晶面的滑移

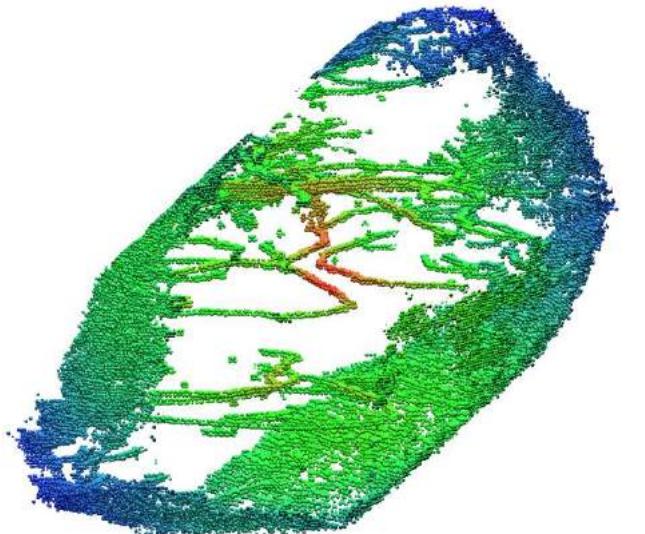


变形模式 ( $d=20\text{ nm}, \lambda=6.25\text{ nm}$ )  
位错切过孪晶面是主导变形机制

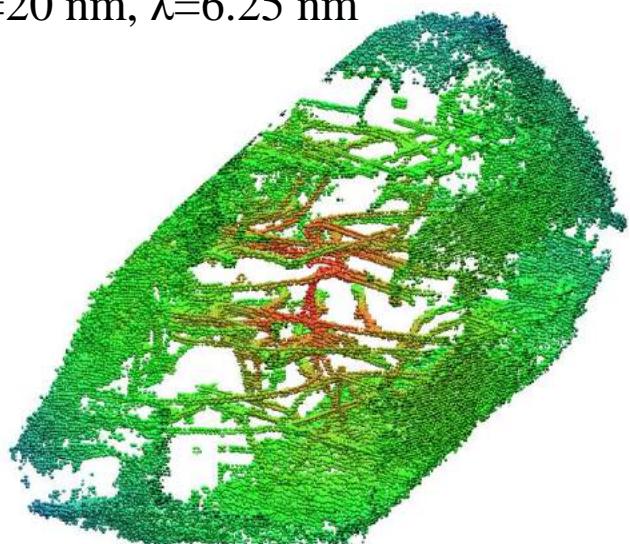


## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

(a)  $d=20 \text{ nm}$ ,  $\lambda=0.83 \text{ nm}$

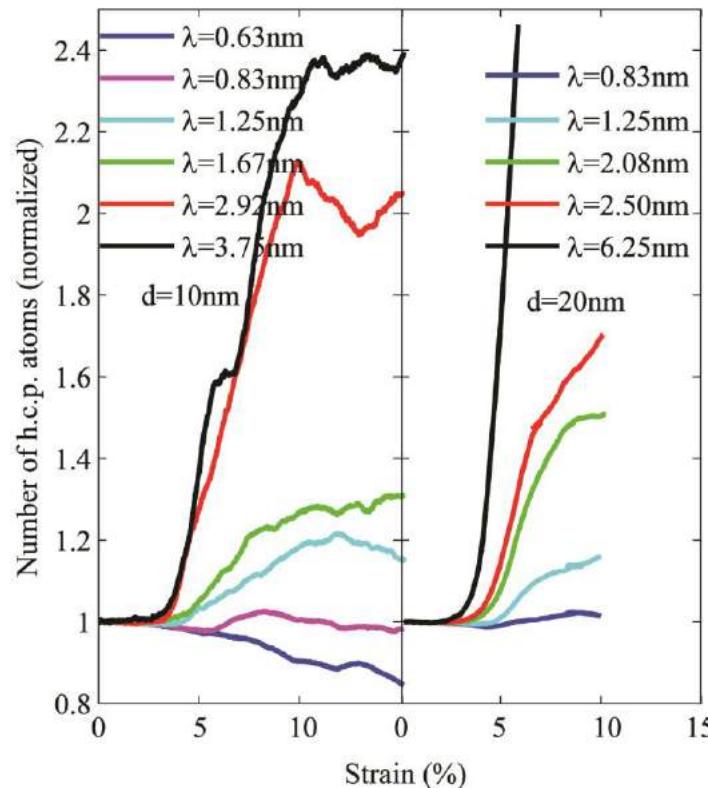


(b)  $d=20 \text{ nm}$ ,  $\lambda=6.25 \text{ nm}$



(a) 位错平行于孪晶界滑移, 退孪生

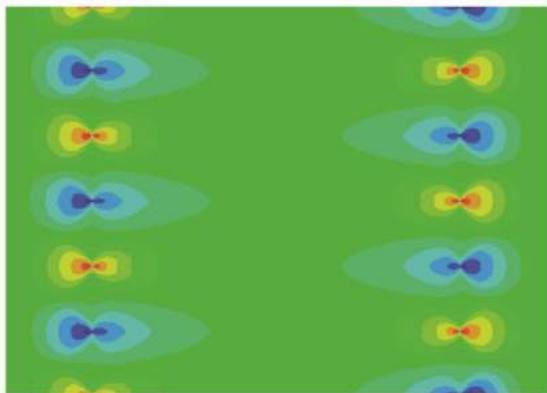
(b) 位错倾斜于孪晶界滑移, 强化



- HCP原子减少: 孪晶界的消失;
- HCP原子微弱变化: 孪晶界的迁移;
- HCP原子增加: 倾斜滑移面上的位错形核以及相关的堆垛层错与孪晶界的交割。

## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

### 位错形核理论模型



晶界与孪晶界的交叉处  
存在明显的应力集中

每个晶粒中的位错源数量：

$$N_{sg} = \alpha \frac{d}{b}$$

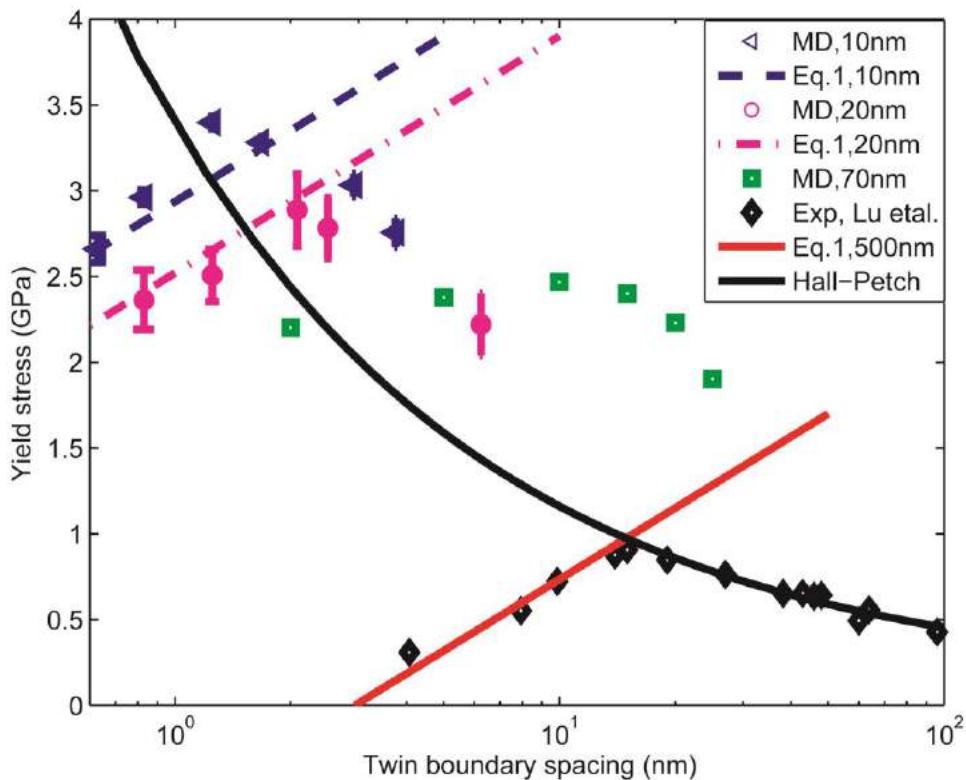
宏观应变率：

$$\dot{\varepsilon} = N_{sg} p_{act} \beta \frac{b}{\lambda} = \alpha \beta \frac{d}{\lambda} \nu_D \exp\left(-\frac{\Delta U}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{S \tau V^*}{k_B T}\right)$$

新的尺度度律：

$$\boxed{\tau = \frac{\Delta U}{SV^*} - \frac{k_B T}{SV^*} \ln\left(\frac{d}{\lambda} \frac{\nu_D}{\dot{\varepsilon}}\right)}$$

## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟



Hall-Petch 律

$$\sigma = \sigma_0 + k / \sqrt{\lambda}$$

$$\sigma_0 = 127.8 \text{ MPa} \quad k = 3266 \text{ MPa} \sqrt{\text{nm}}$$

一个特征尺度

位错形核模型

$$\tau = \frac{\Delta U}{SV^*} - \frac{k_B T}{SV^*} \ln\left(\frac{d}{\lambda} \frac{\nu_D}{\dot{\varepsilon}}\right)$$

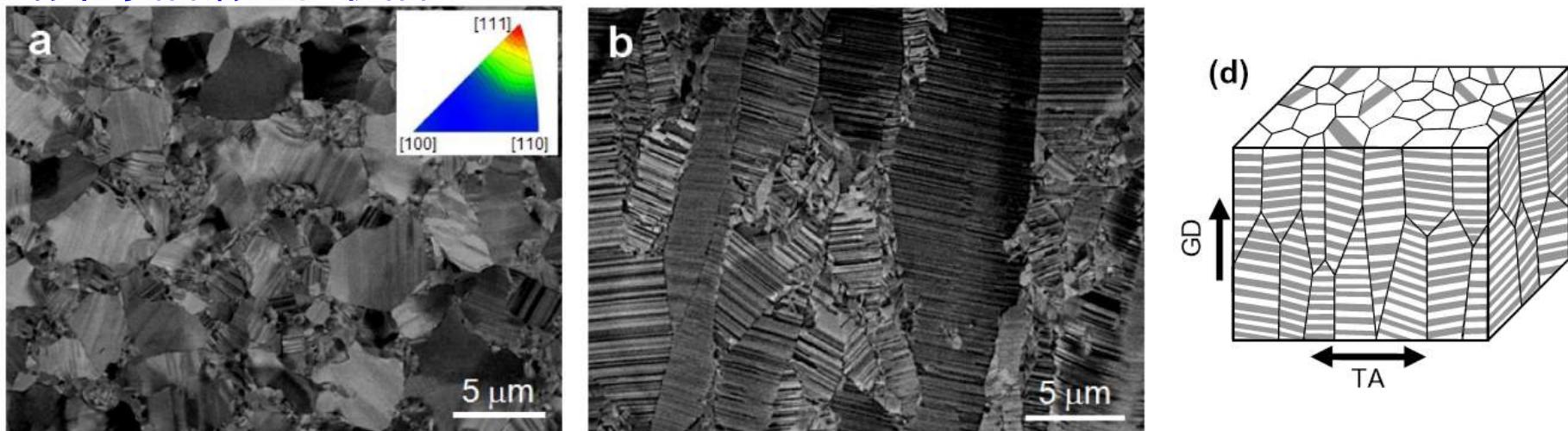
两个特征尺度

纳米孪晶Cu的强度依赖于孪晶厚度及晶粒尺寸

- 给定晶粒尺寸，Hall-Petch 律与新尺度律的交点确定了该晶粒尺寸的纳米孪晶Cu具有最高强度及及其对应的孪晶厚度。

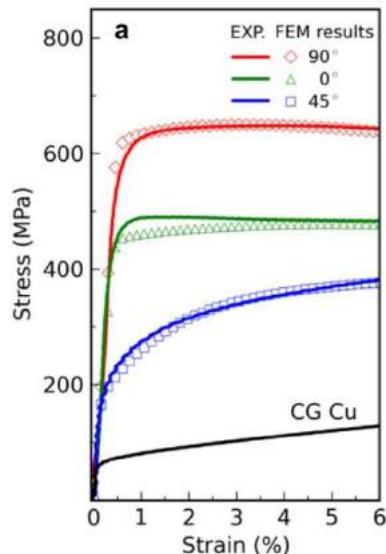
## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

### 纳米孪晶铜（柱状晶）

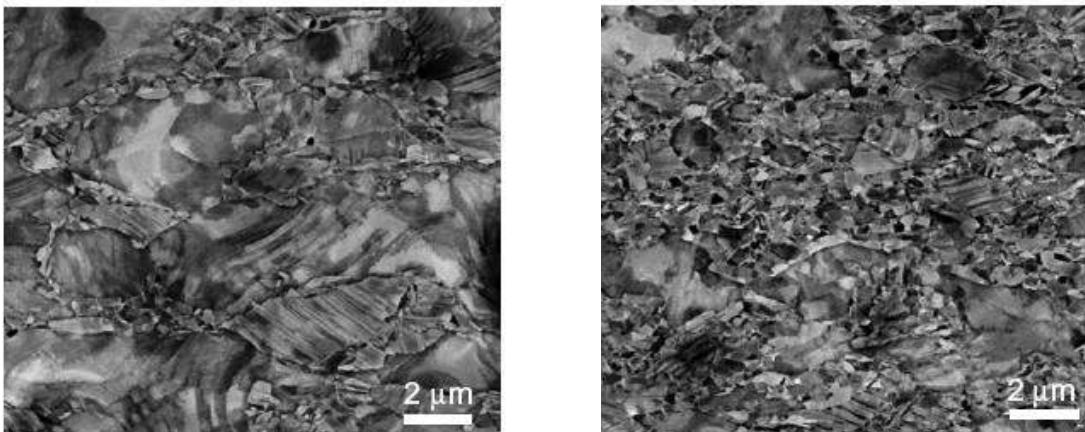


SEM 照片及柱状纳米孪晶Cu样品示意图

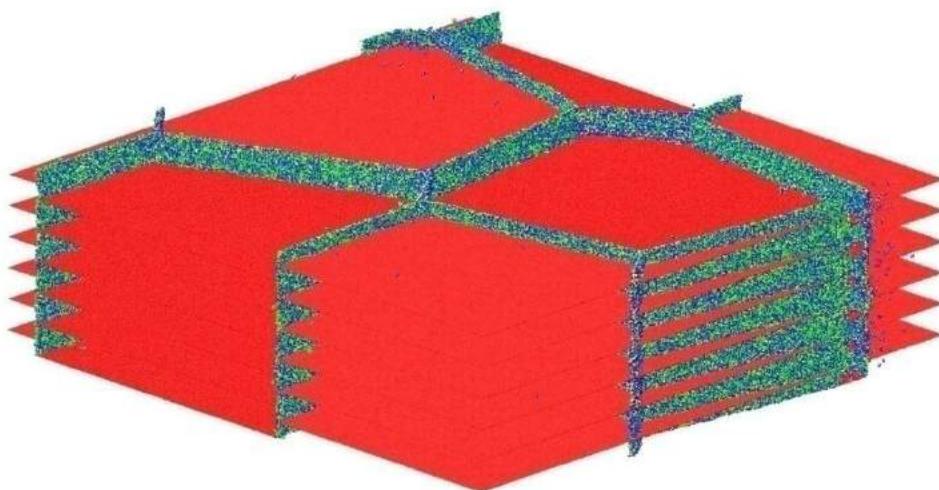
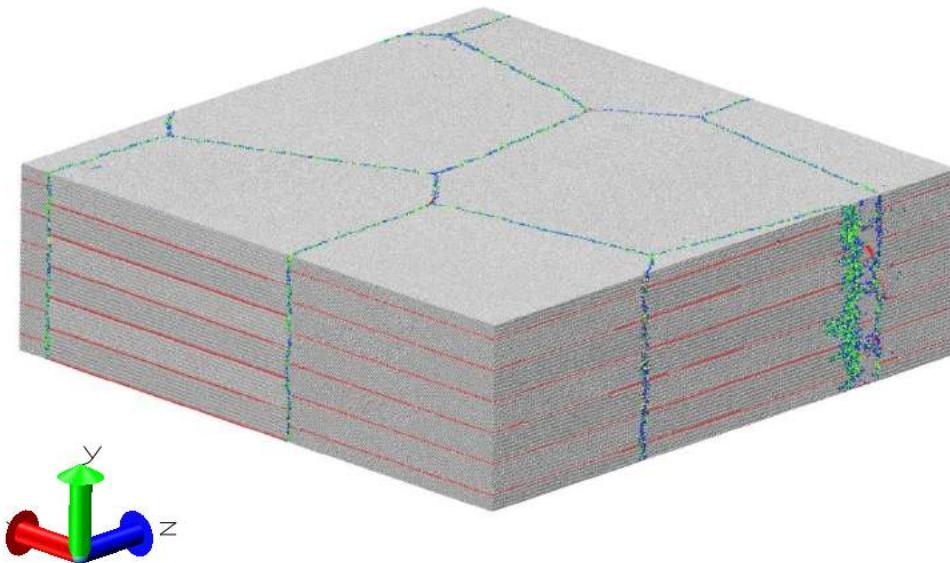
### 取向效应 (Orientation effect)



0° 拉伸/压缩：位错亚结构演化及退孪生倾向于在晶界附近发生



## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟



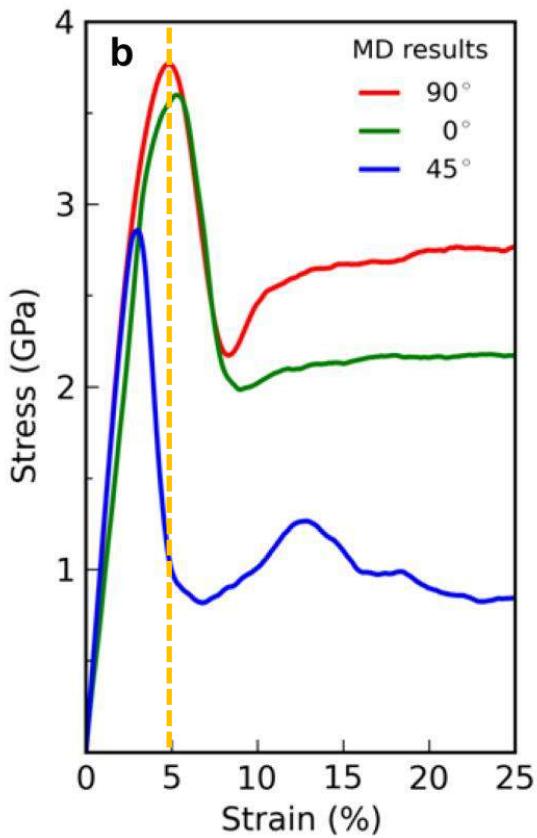
### 原子构型

- 4 晶粒模型
  - 样品尺寸:  $100 \times 30 \times 100 \text{ nm}^3$
  - 平均晶粒尺寸:  $d=50 \text{ nm}$ , 孪晶厚度  $\lambda=5 \text{ nm}$
- ### 模拟细节

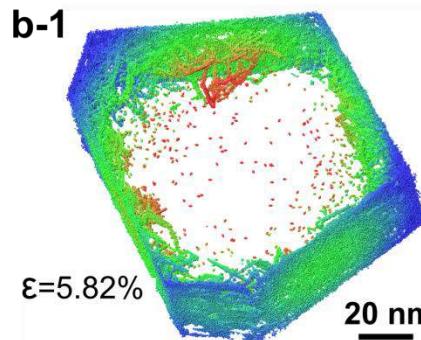
- Cu EAM 势函数 (Mishin Y et al., *Phys. Rev. B*, **63**, 224106, 2001)
- 室温, NPT系综
- 周期性边界条件
- 4 种加载方式:  $x$ 方向拉伸、 $y$ 方向压缩、 $xz$ 面延 $x$ 方向剪切、 $45^\circ$  方向压缩
- 应变率:  $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , 最大加载应变: 35%,
- 弛豫 500 ps
- 染色方法 I: 局部晶序法 (灰色: fcc; 红色: hcp; 绿色: 位错芯及晶界原子; 蓝色: 空位附近的原子; 黄色: 无序原子)
- 染色方法 II: 原子与晶粒中心的距离 (红色: 靠近晶粒中心; 蓝色: 远离晶粒中心)

## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

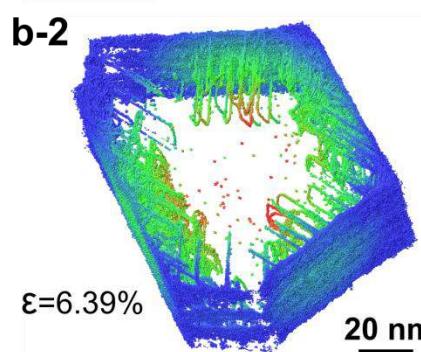
各向异性行为



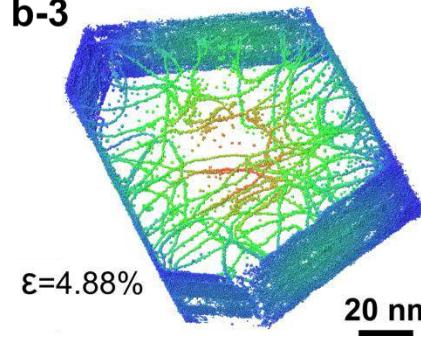
90° 压缩



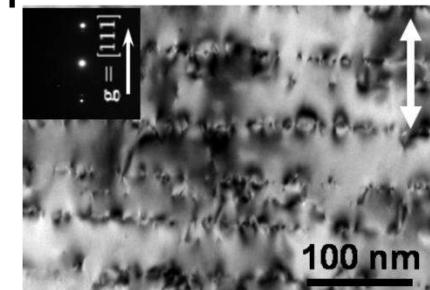
0° 压缩



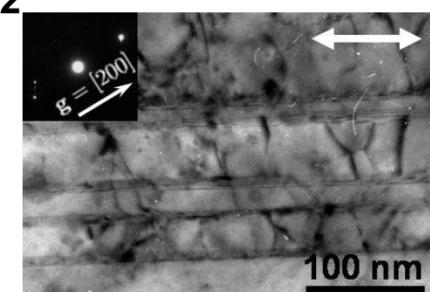
45° 压缩



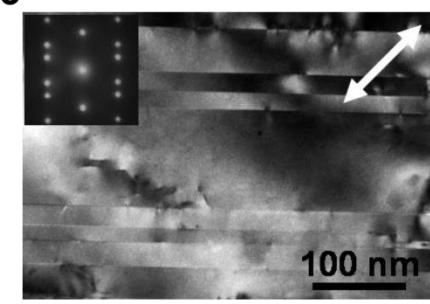
c-1



c-2



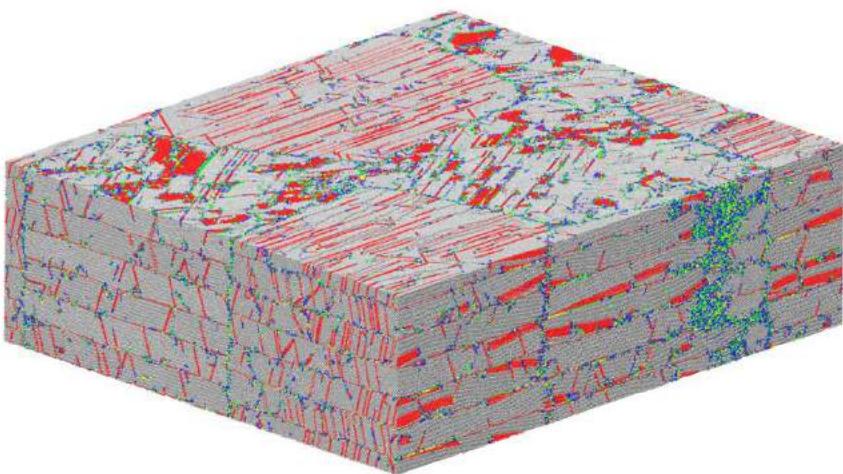
c-3



	$\sigma_{90}/\sigma_0$	$\sigma_{90}/\sigma_{45}$
Exp.	1.29	2.58
MD	1.23	2.65

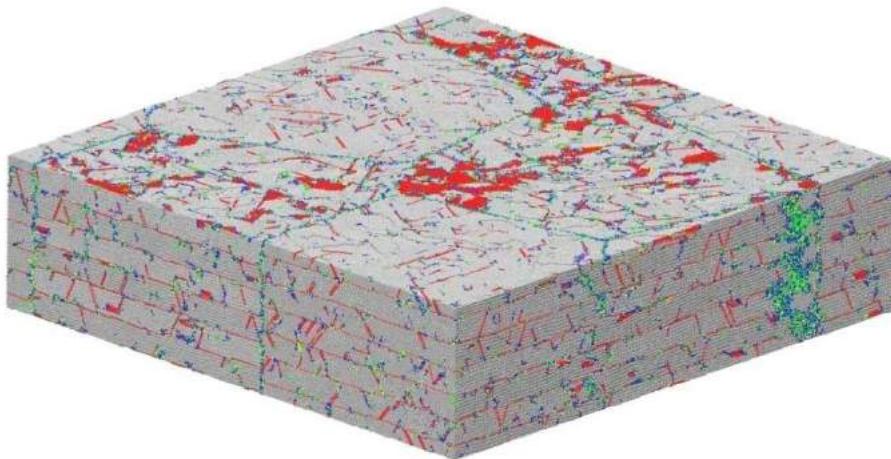
## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

0° 压缩  $\varepsilon=9.34\%$



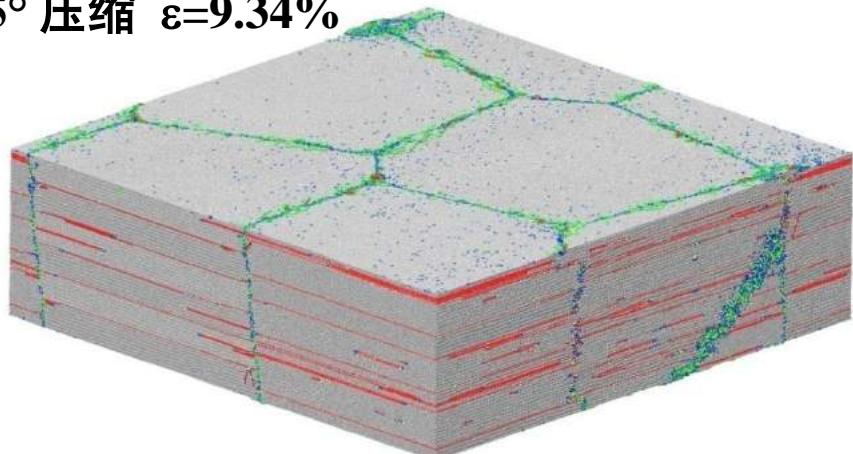
受限位错(threading dislocations)被限制在孪晶或基体薄层。受限位错段(threading segment)横跨整个孪晶或基体区，而错配段(misfit segment)在面内有很长的痕迹。

90° 压缩  $\varepsilon=9.34\%$



位错切过孪晶界

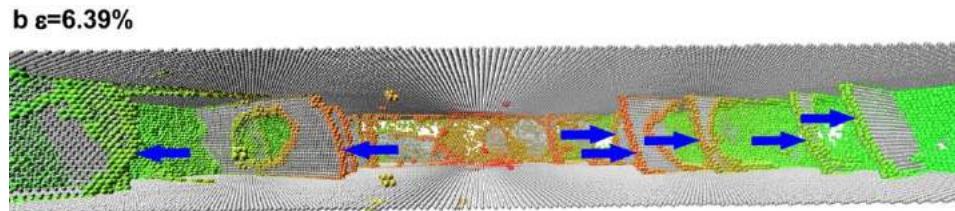
45° 压缩  $\varepsilon=9.34\%$



位错在孪晶面或平行于孪晶面的滑移面上滑移，导致孪晶界的迁移（退孪生）

## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

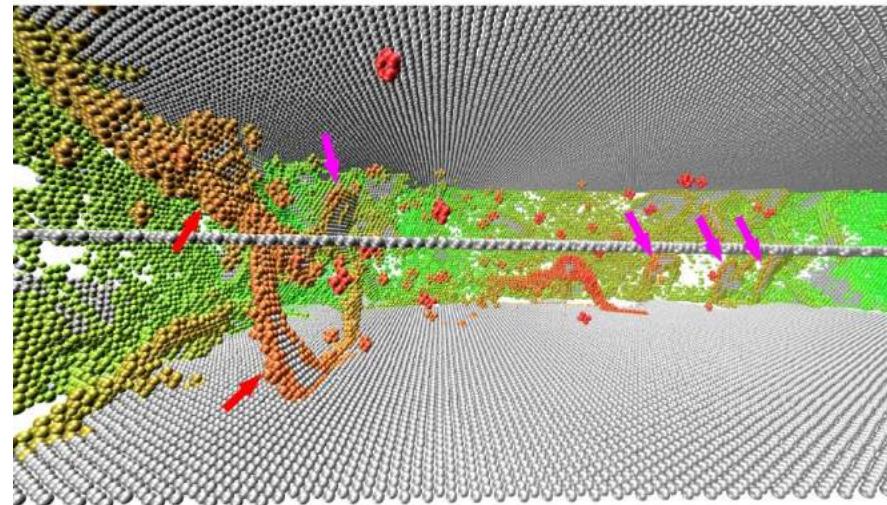
0° 压缩  $\varepsilon=6.39\%$



穿透位错(threading dislocations)被限制在孪晶或基体薄层。穿透位错段(threading segment)横跨整个孪晶或基体区，而错配段(misfit segment)在面内有很长的痕迹。

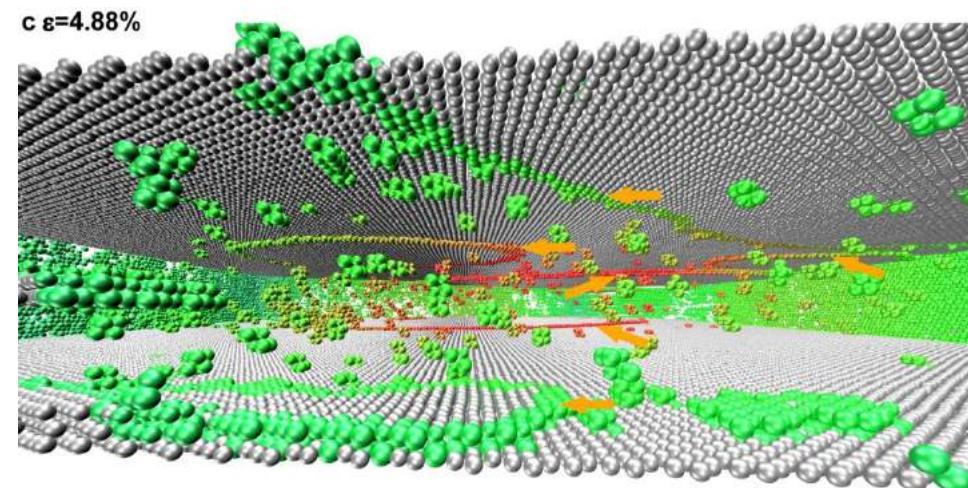
90° 压缩  $\varepsilon=5.82\%$

a  $\varepsilon=5.82\%$



位错切过孪晶界

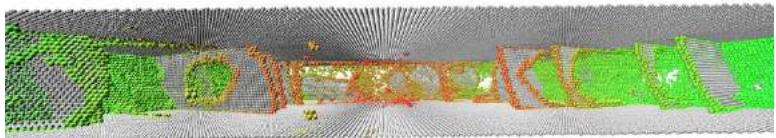
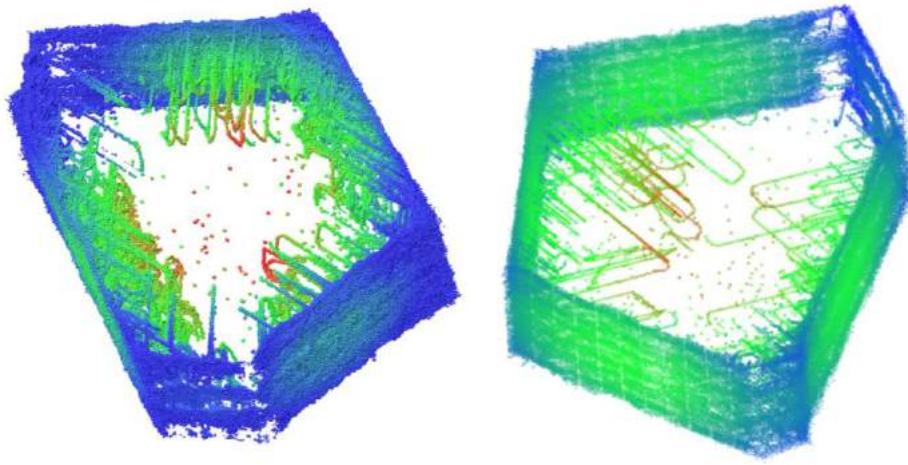
45° 压缩  $\varepsilon=4.88\%$



位错在孪晶面或平行于孪晶面的滑移面上滑移，导致孪晶界的迁移（孪晶变窄）

## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

0° 拉伸/压缩



受限位错都具有发夹状的形状，这种变形模式会导致位错均匀分布、抑制应变局域化。这种机制主导塑性变形时，更多的位错会在晶界附近累积，晶界区会承受更大的塑性变形。

受限滑移模型

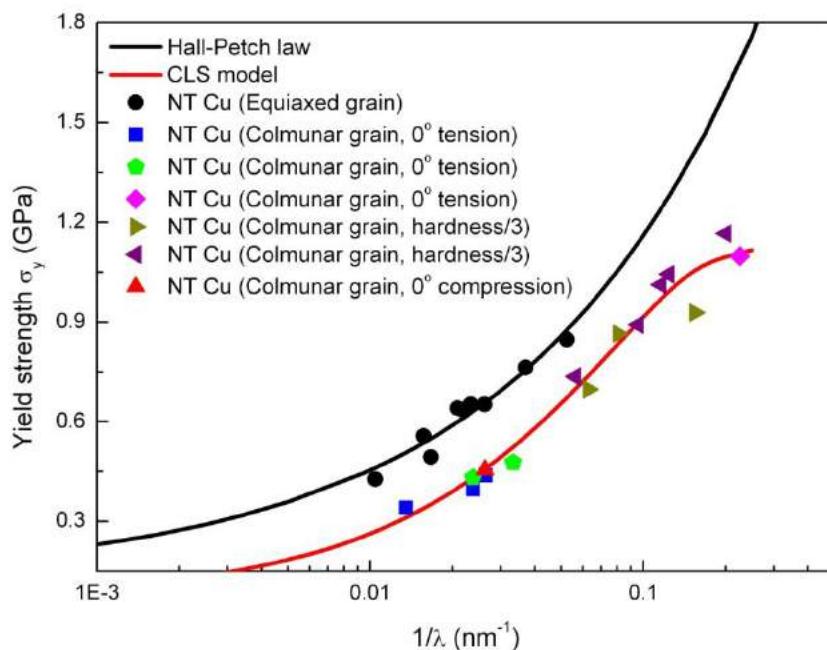
$$\sigma_y = \sigma_0 + \beta \frac{\mu b}{\lambda} \ln \left( \frac{\alpha \lambda}{b} \right)$$

$$\sigma_0 = 72 \text{ MPa}, \alpha = 0.157, \beta = 0.404$$

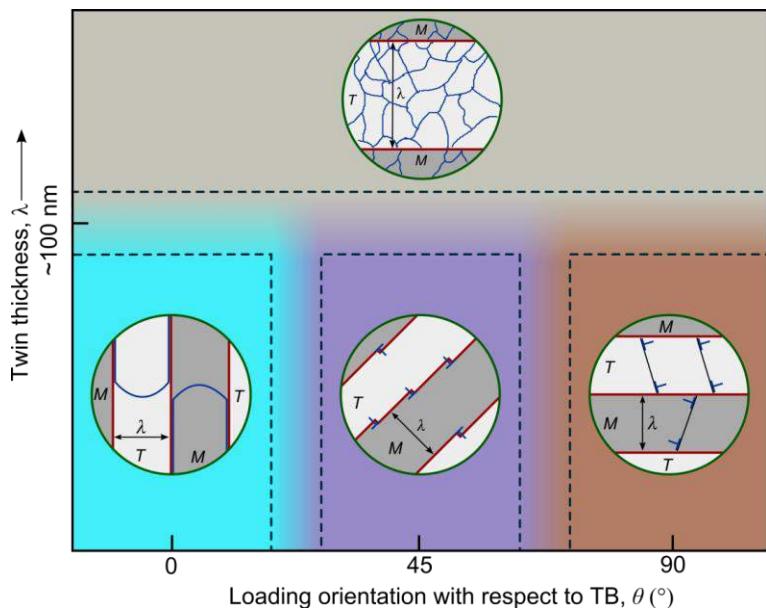
Nix. Metall. Mater. Trans. A, 1989

Misra, et al. Acta Mater., 2005

柱状纳米孪晶Cu的屈服强度低于等轴  
纳米孪晶Cu

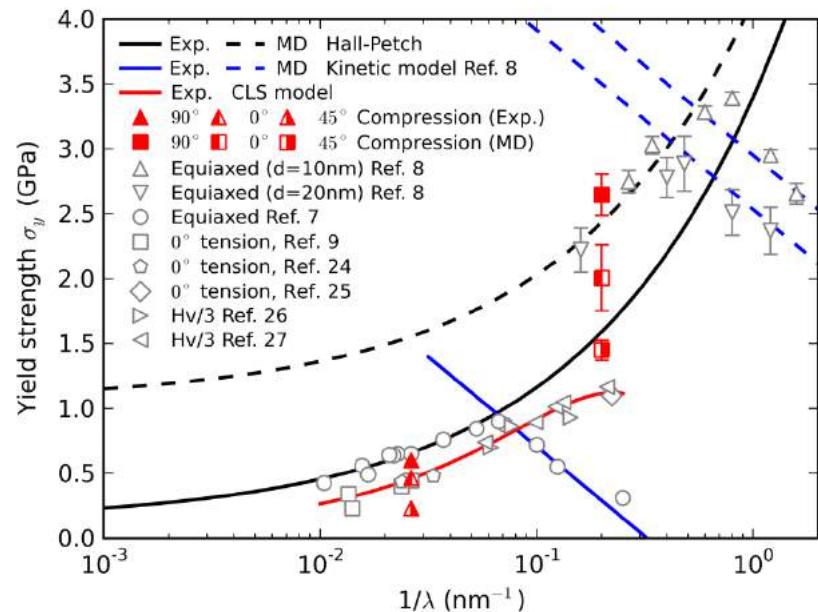


## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟



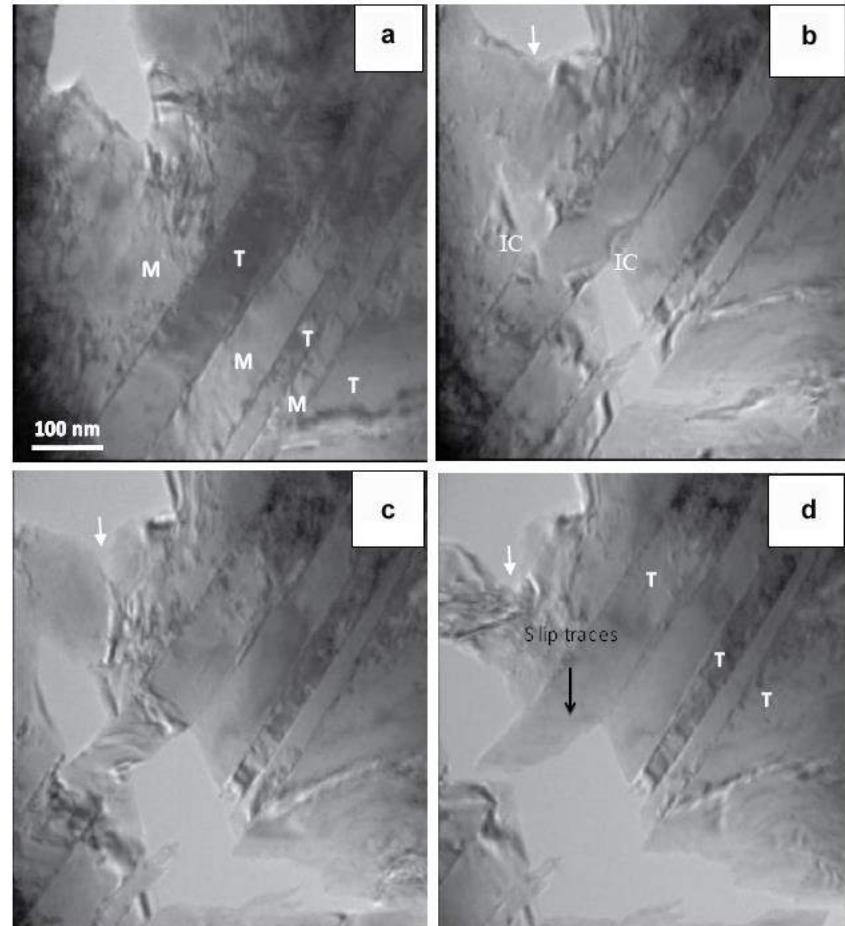
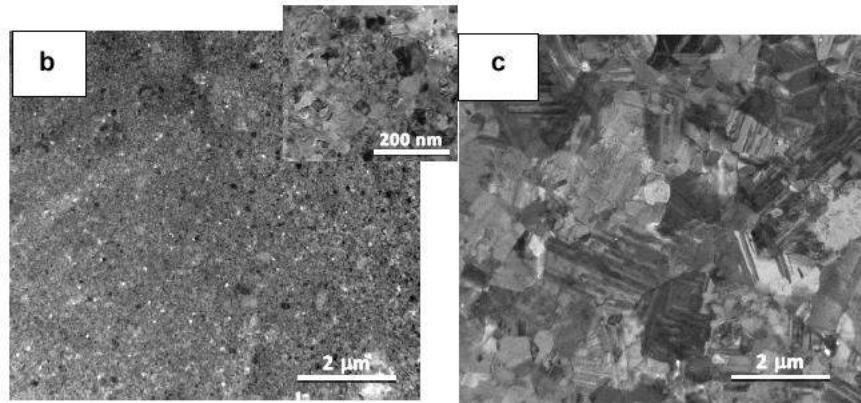
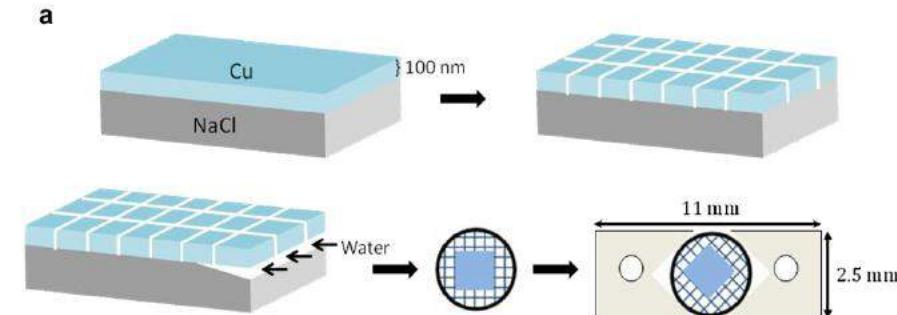
- $\lambda > \sim 100 \text{ nm}$ : 孪晶与位错相互作用
- $\lambda < \sim 100 \text{ nm}$ 
  - 受限位错滑移 ( $\theta = 0^\circ$ )
  - 不全位错运动导致的孪晶界迁移 ( $\theta = 45^\circ$ )
  - 位错塞积及切过孪晶界 ( $\theta = 90^\circ$ )。

- 对于等轴纳米孪晶Cu及垂直于孪晶面加载的柱状纳米孪晶Cu：屈服应力满足 Hall-Petch 律；
- 平行于孪晶面加载的柱状纳米孪晶Cu：屈服应力可以用受限滑移模型描述。



## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

### 纳米孪晶铜薄膜的断裂



NT Cu 薄膜 ( $d \sim 500$  nm,  $\lambda < 80$  nm,  $h \sim 100$  nm)  
退火孪晶

微裂纹源于基体，随后被孪晶界捕获

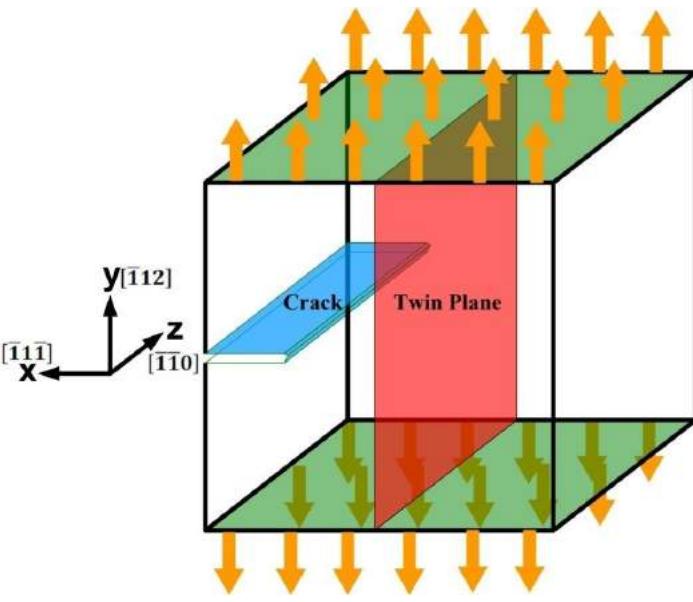
## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟



主裂纹裂尖发射位错钝化，被孪晶界阻碍，新裂纹萌生并局限在基体中，导致微裂纹桥接（crack bridging）。

## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

示意图



### 原子构型

- 含孪晶面的双晶Cu, 裂纹长5 nm, 裂纹面 ( $\bar{1}12$ ) 面
- $x$ 与 $y$ 方向尺寸: 30 nm;  $z$ 方向尺寸: 5-100 nm

### 模拟细节

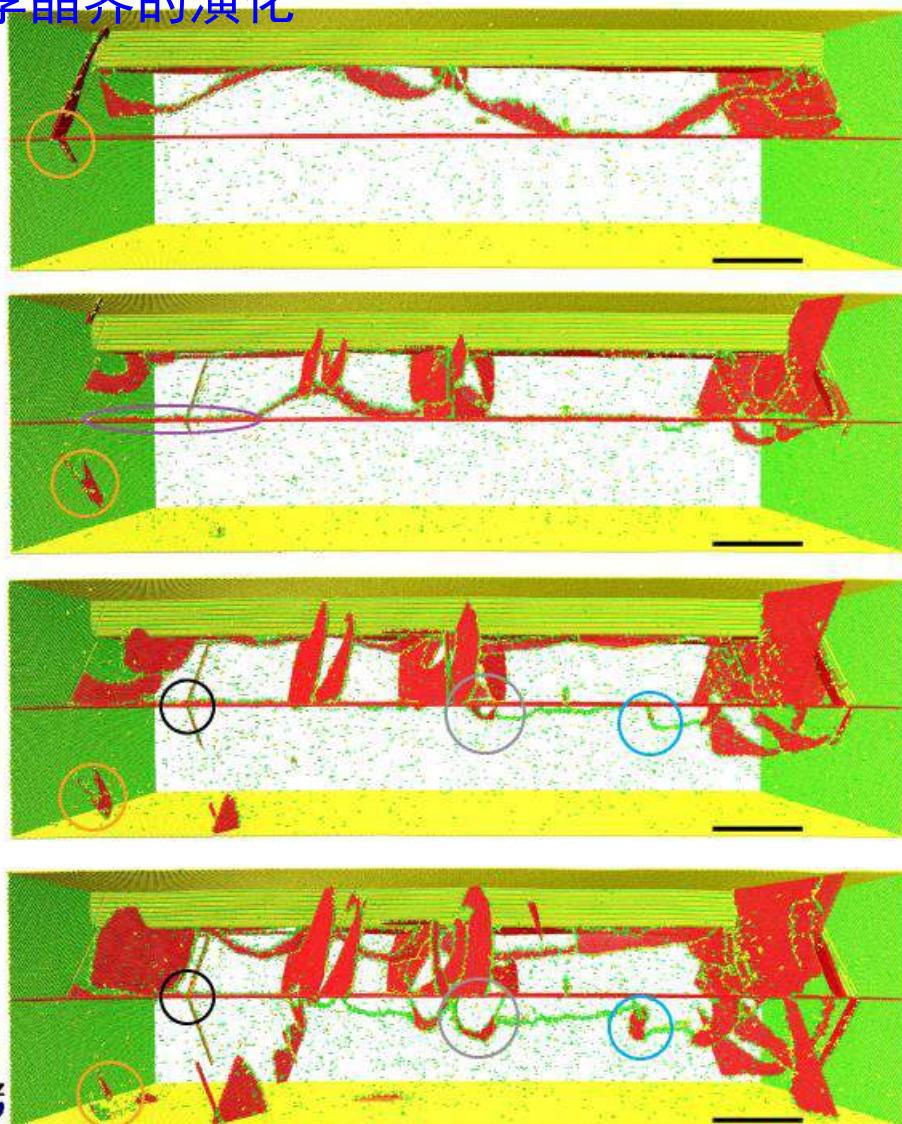
- Cu EAM 势函数 (Mishin et al., *Phys. Rev. B*, **63**, 224106, 2001)
- 室温, NVT 系综
- $y$  方向周期性边界条件
- $y$  方向单轴拉伸, 应变率  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , 最大加载应变35%
- 弛豫 300 ps

研究目标: 揭示变形机制、研究孪晶对样品断裂的影响

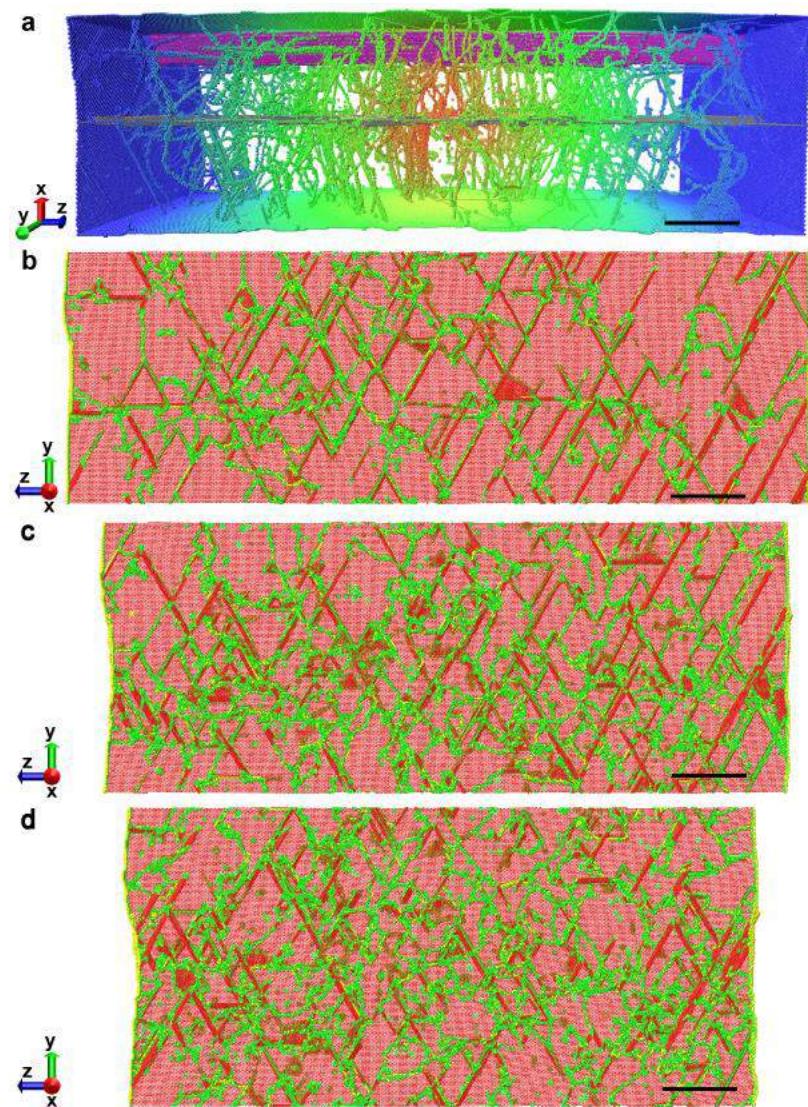
- 染色方法 I: 局部晶序法 (灰色: fcc; 红色: hcp; 绿色: 位错芯及晶界原子; 蓝色: 空位附近的原子; 黄色: 无序原子)
- 染色方法 II: 原子与晶粒中心的距离 (红色: 靠近晶粒中心; 蓝色: 远离晶粒中心)

## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

a 李晶界的演化



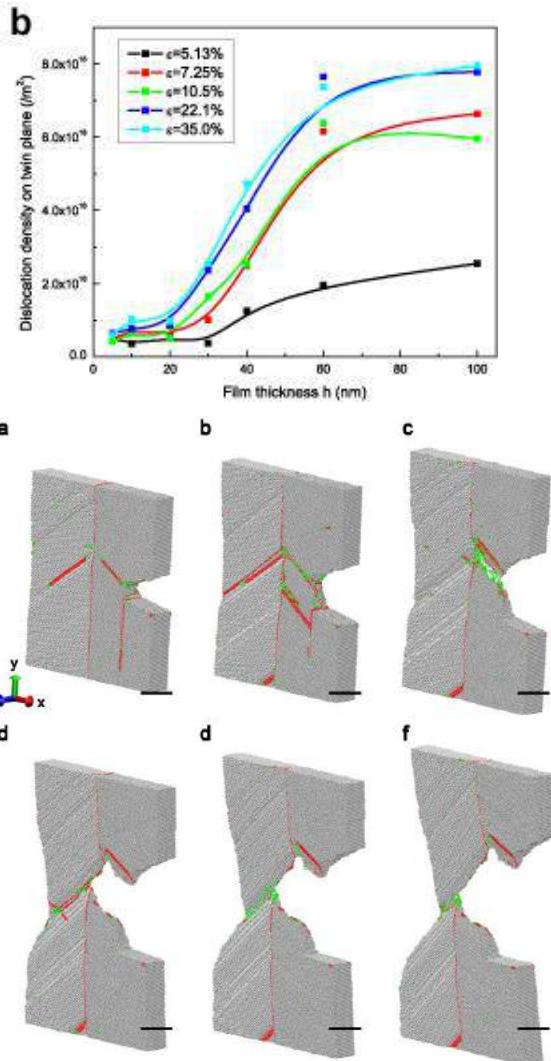
位错-李晶反应



李晶界转变为位错墙

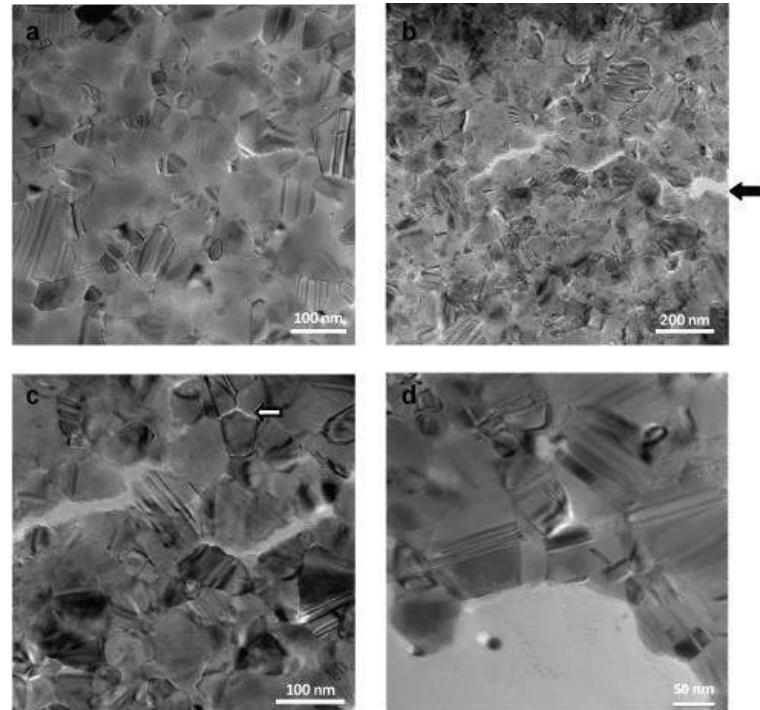
## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

转变尺寸



连续的位错滑移导致薄膜 ( $h\sim 5 \text{ nm}$ ) 破坏

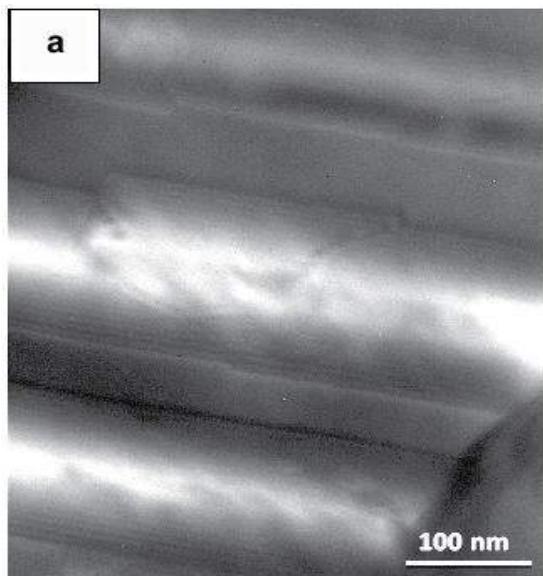
- 随样品厚度增加，孪晶面上的位错密度增加；
- 30-60 nm厚度之间存在一个**转变尺寸**： $h>60 \text{ nm}$  时，孪晶面上的位错累积速率高于湮灭速率，因此随变形增大**孪晶界转变为位错墙**；  $h<30 \text{ nm}$ 时，位错堆积速率与湮灭速率相当，孪晶不能有效捕获位错。



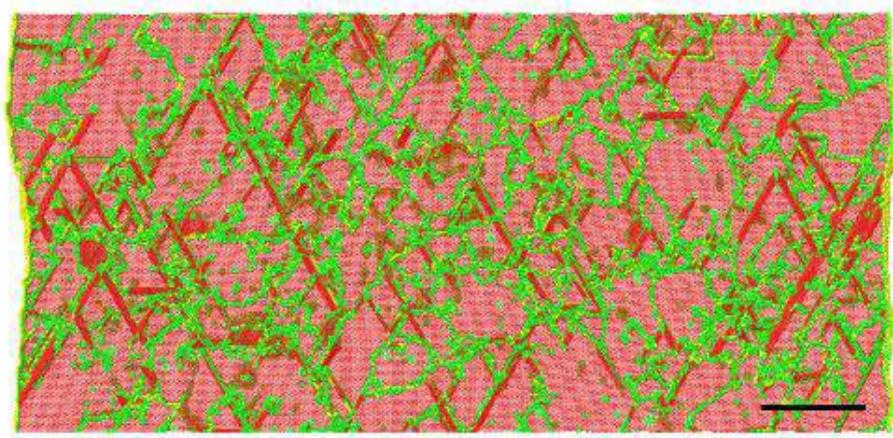
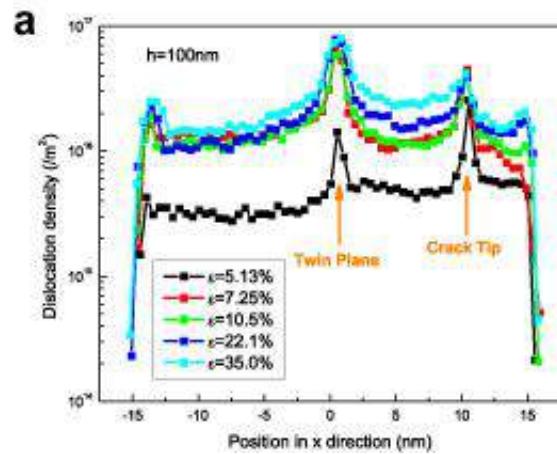
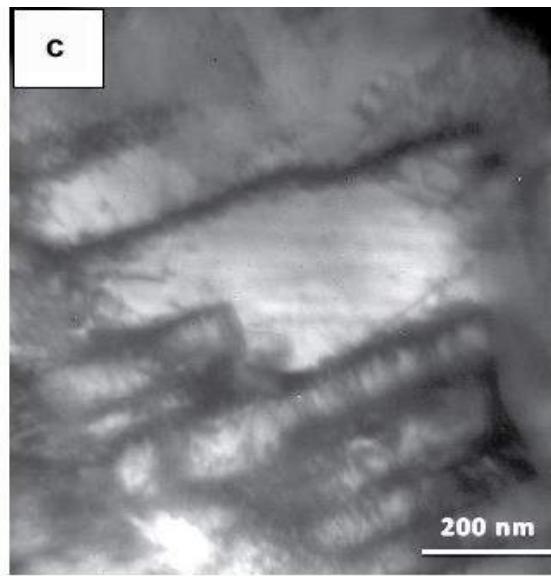
小变形时纳米孪晶Cu薄膜中的沿晶脆性断裂 ( $h\sim 40 \text{ nm}$ )

## 2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

远离裂尖的孪晶界无位错



靠近裂尖的孪晶界存在高密度位错



位错墙：5~7 nm，位错墙可以有效地阻碍位错的进一步活动并能阻碍裂纹扩展

## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

文石

Aragonite (100% CaCO<sub>3</sub>)

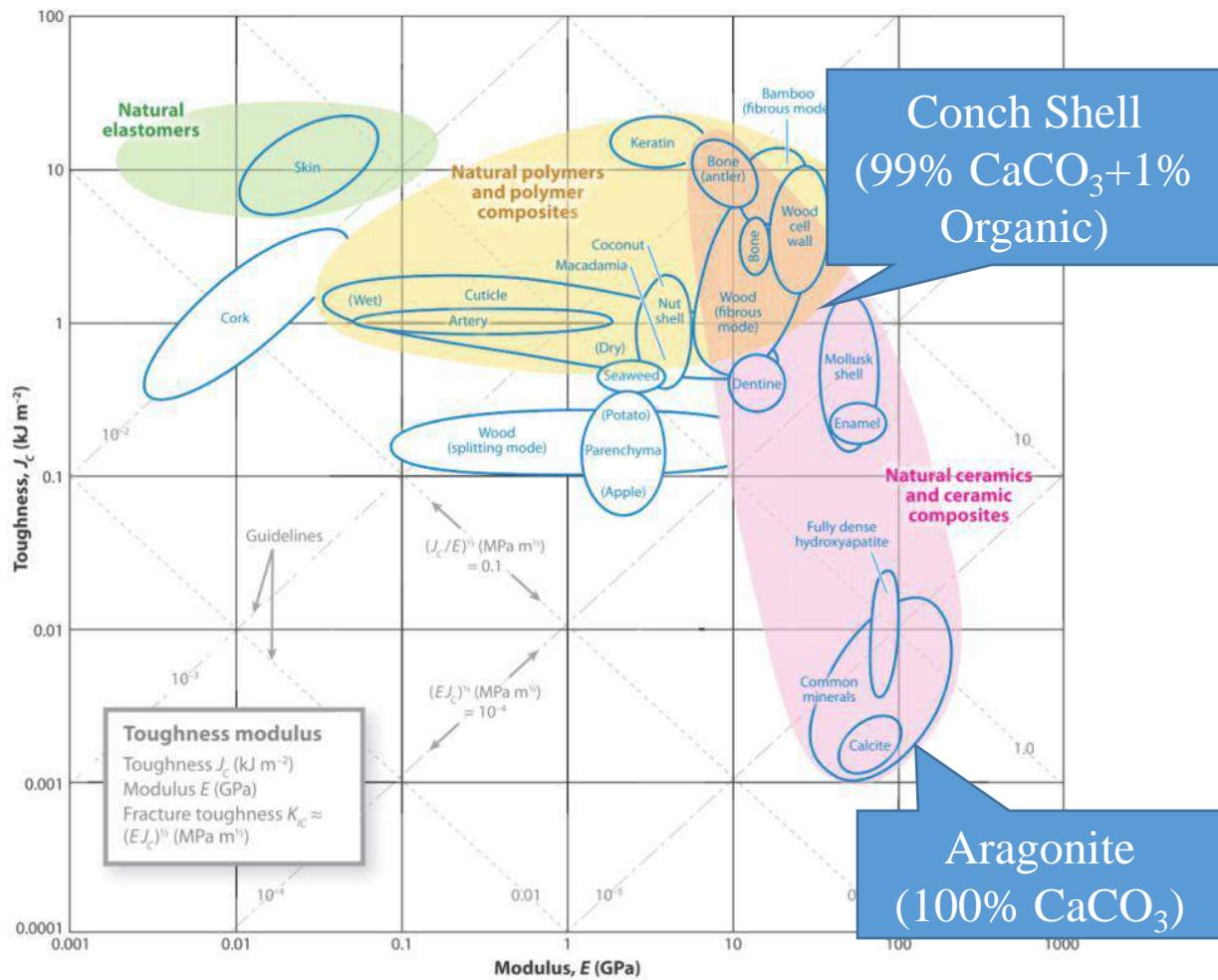


巨凤海螺

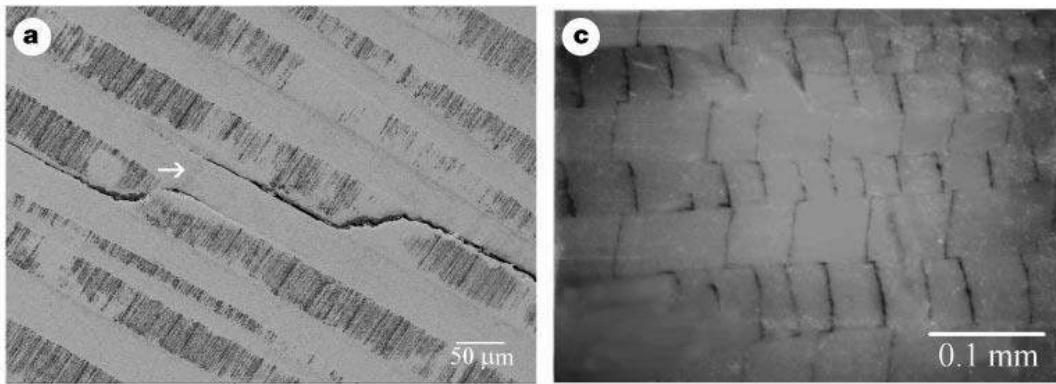
*Strombus gigas* conch shell  
(99% CaCO<sub>3</sub> + 1% Organic)



断裂韧性高 ~3000倍！为什么？



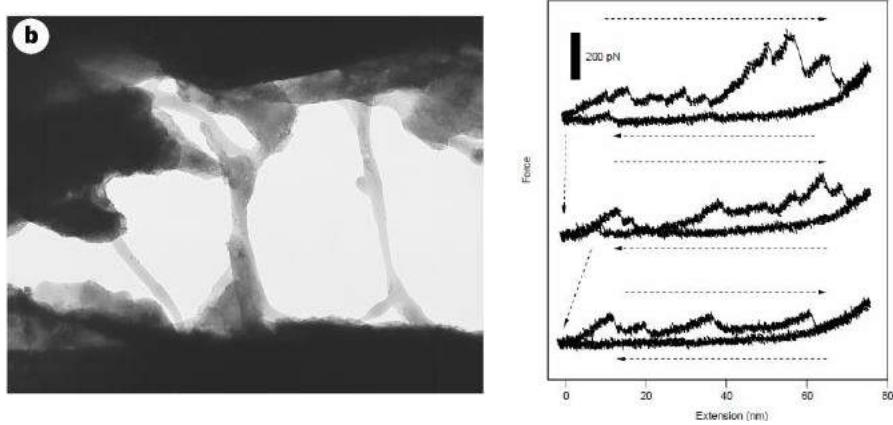
## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟



贝壳的增韧机制：早期研究

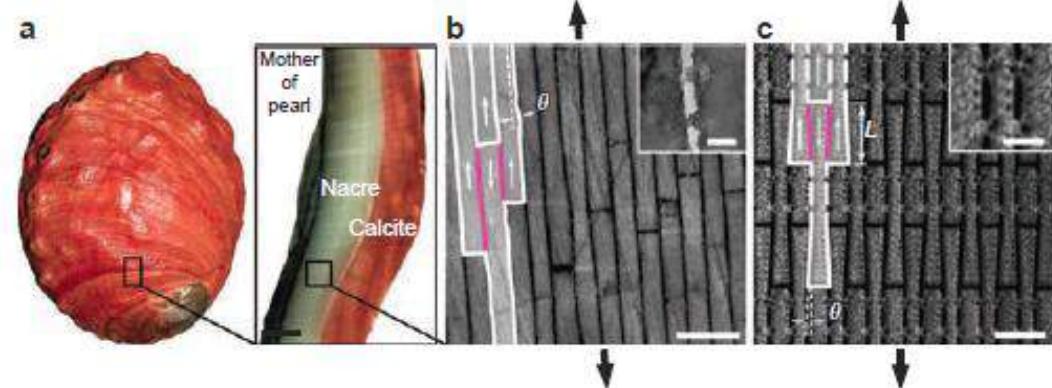
多个微裂纹、裂纹偏折或桥接  
(Microcracking, crack deflection/bridging)

S. Kamat, et al. Nature, 2000



有机蛋白质层的粘弹性变形  
(Viscoelastic deformation of organic layers)

B.L. Smith, et al. Nature, 1999

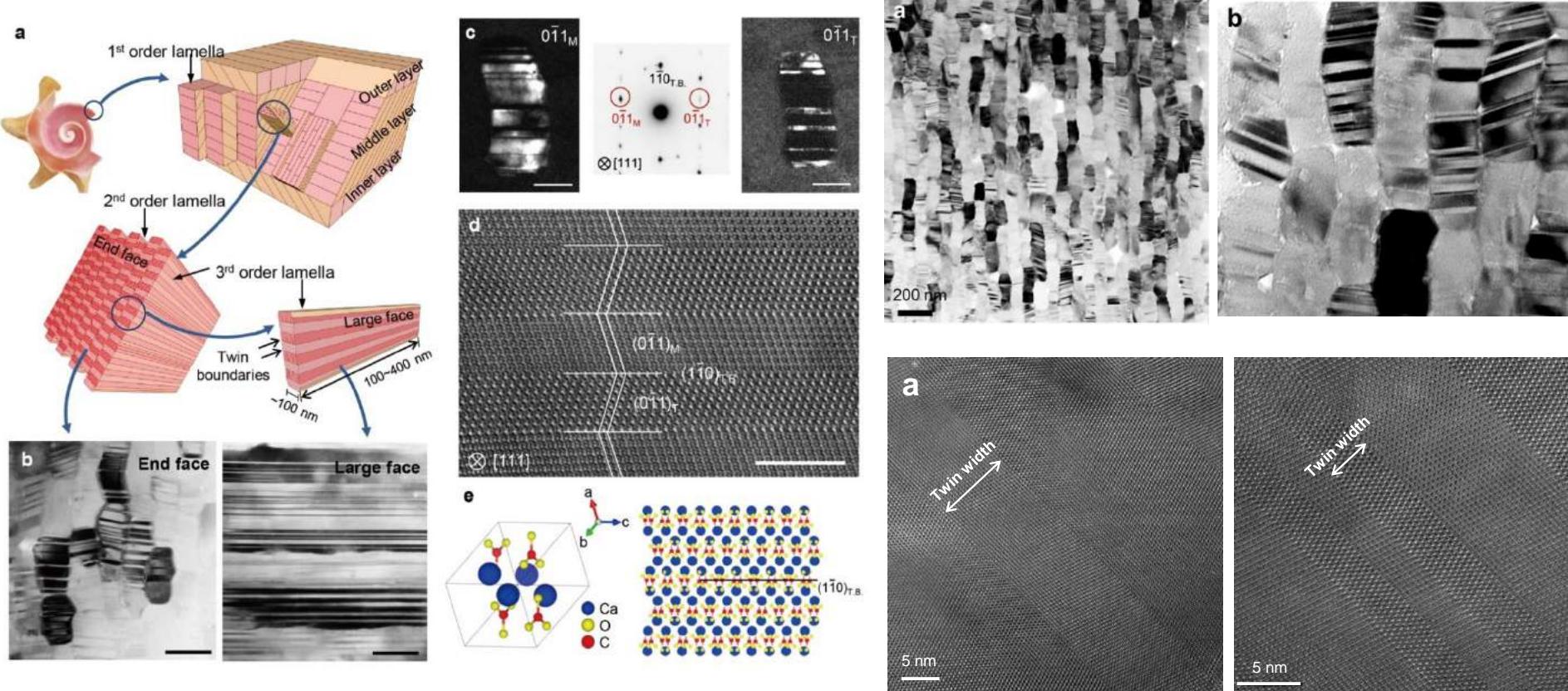


矿物层片的摩擦滑动 (Frictional sliding of mineral platelets)

H.D. Espinosa, et al. Nat. Commun., 2011

## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

### 海螺壳的微结构

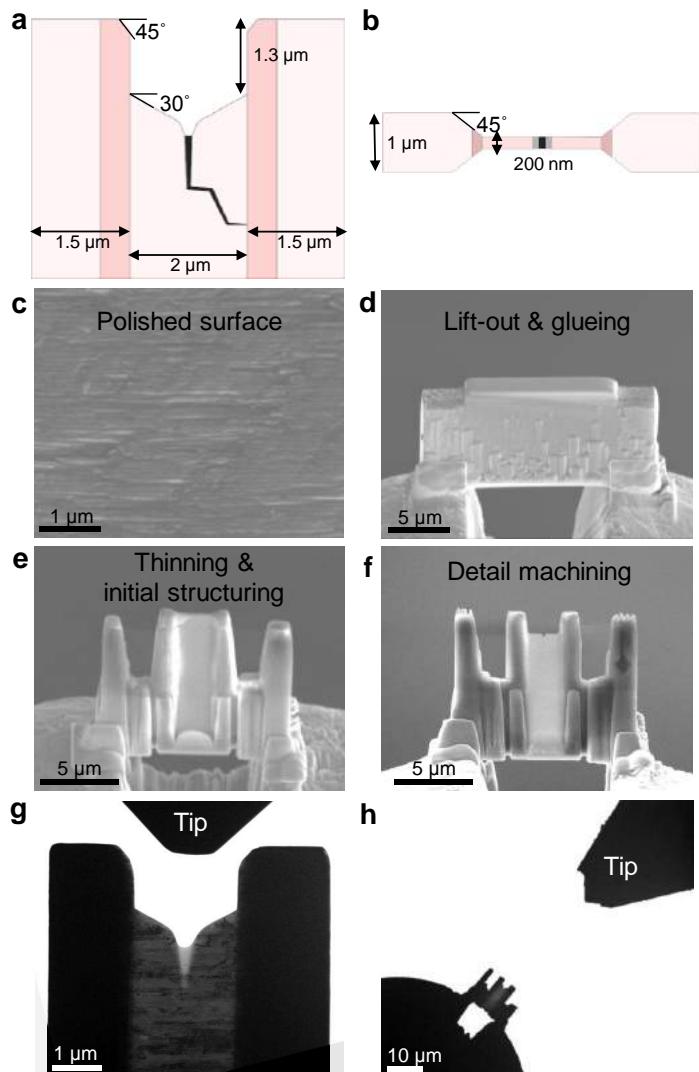


海螺壳的三级交错结构，最低级结构上的纳米（110）孪晶

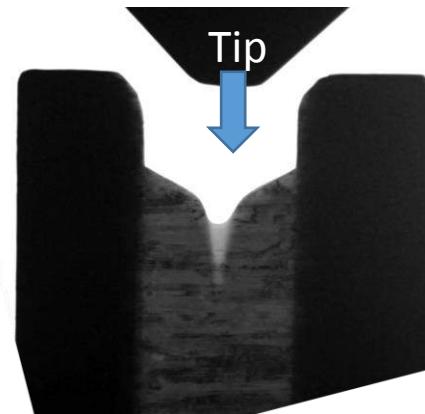
孪晶的平均厚度为 8 nm

## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

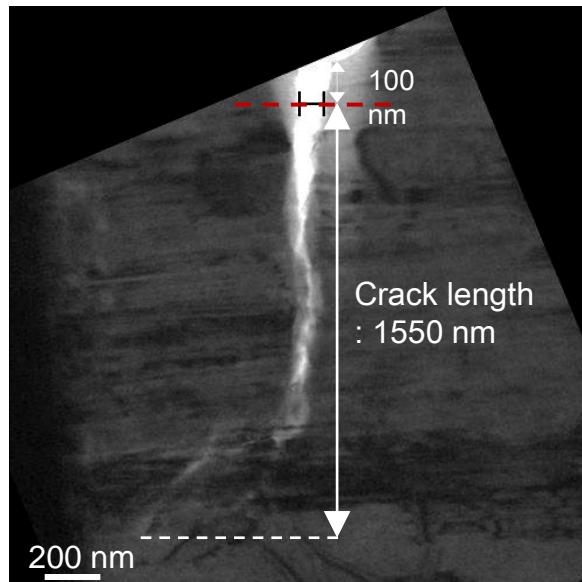
### 测试纳米微小试样的断裂韧性



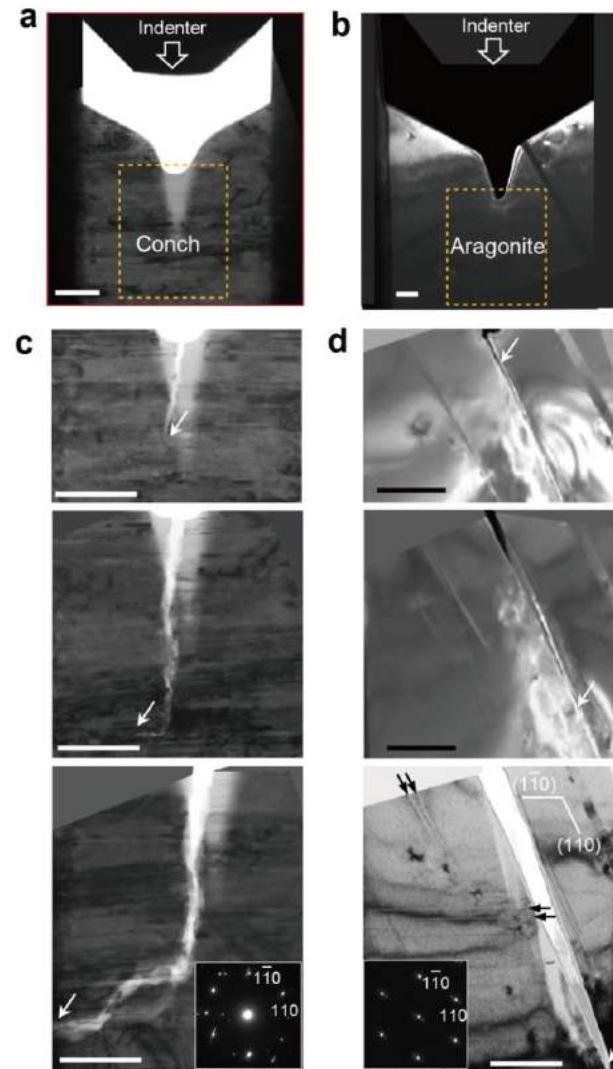
纳米压痕  
定常位移率 3 nm/s



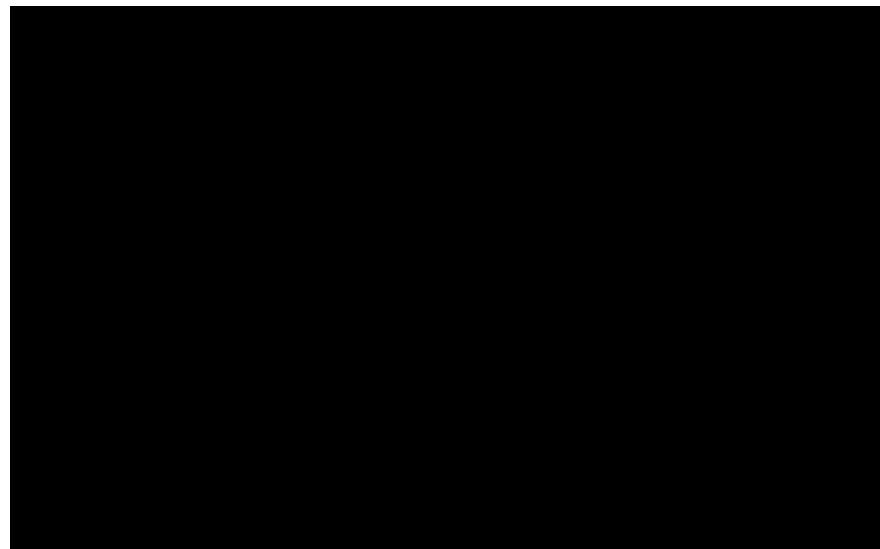
基于 $\delta_5$ 定义测量CTOD



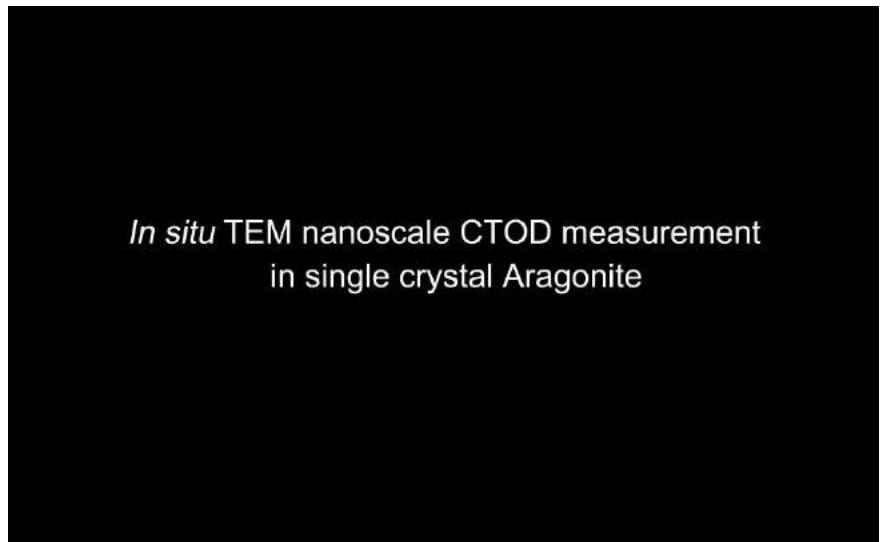
# 原位TEM实验



Video 1. 纳米孪晶试样（海螺壳基础构造单元）

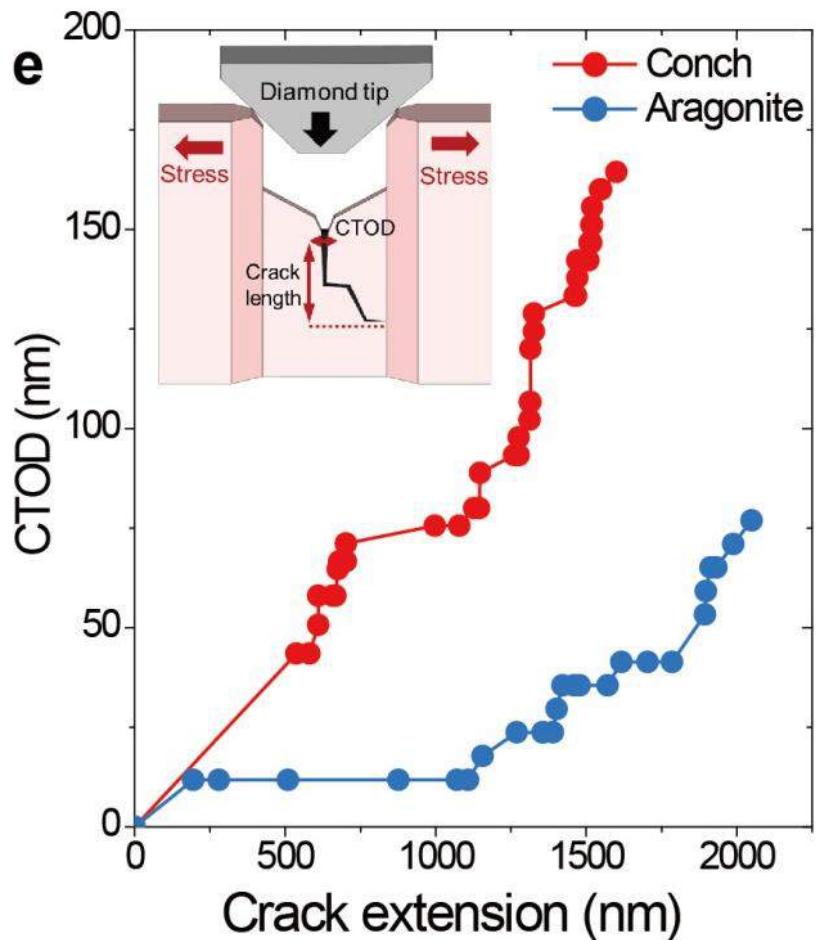


Video 2. 单晶试样 ( $\text{CaCO}_3$ 矿石)

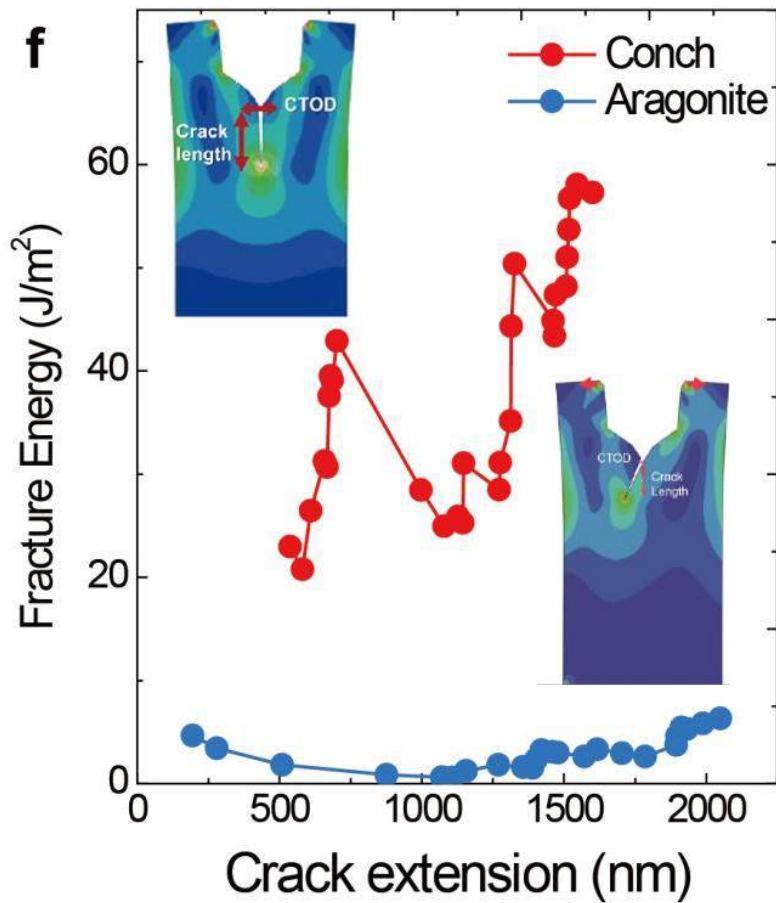


## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

### 实验测量结果



### 有限元计算 (J积分)

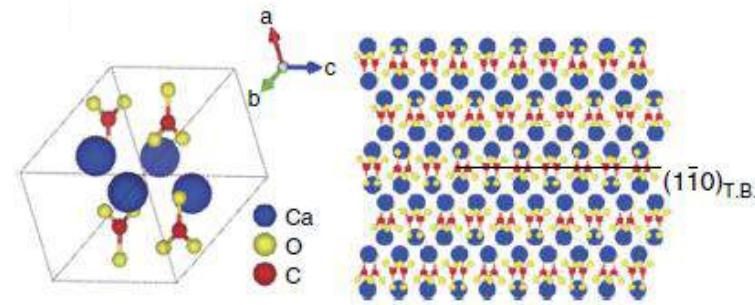
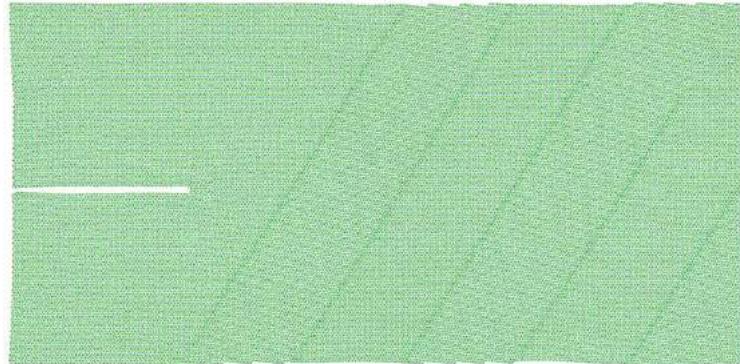


根据实验测得的CTOD结果，采用FEM转换成J积分。

## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

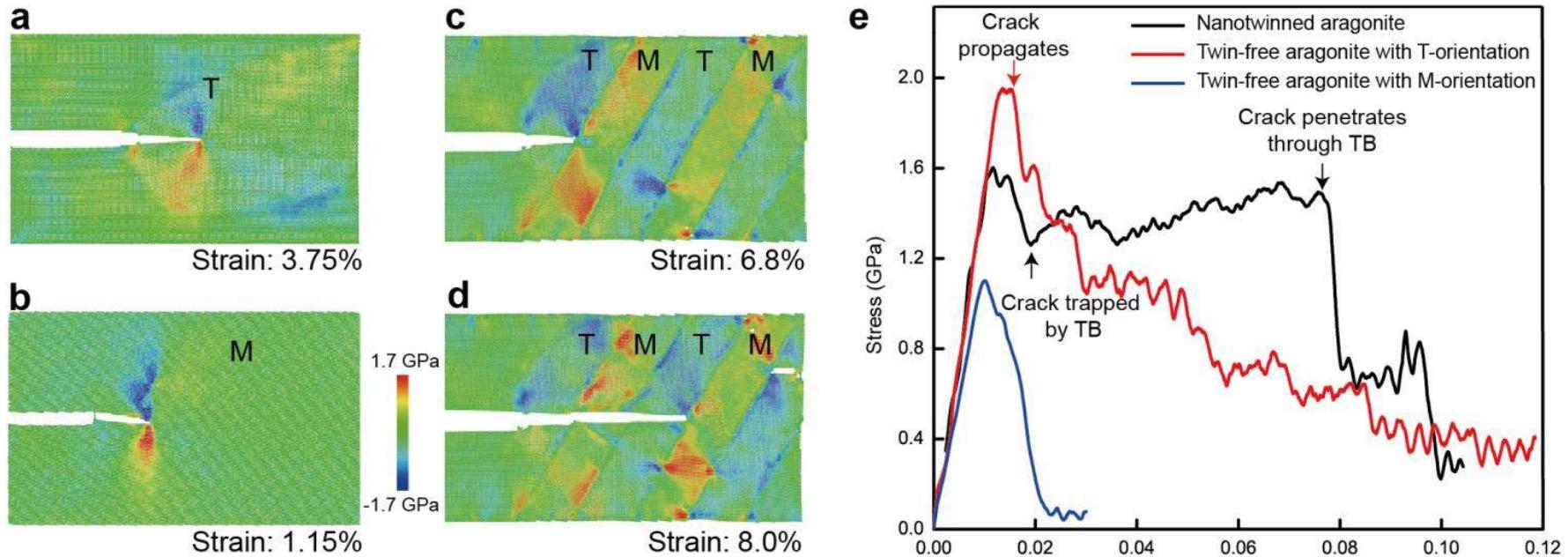
### 模拟细节

- 构型尺寸 $100 \times 50 \times 5 \text{ nm}^3$ , 孪晶厚度约10-15 nm;
- 边界裂纹在(010)面上, 沿 [100]方向 (解理方向), 倾斜于孪晶界;
- 沿厚度方向周期边界, 其余边界自由;
- 施加I型加载, 应变率为 $2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ;
- 与两种单晶试样对比: 一种具有孪晶区的取向 (T取向), 另一种具有母体区的取向 (M取向);
- 势函数考虑库伦力、LJ、简谐键角和二面角作用 (*J. Phys. Chem. C*, **115**, 20067, 2011)



研究纳米孪晶文石中裂纹的扩展, 关注于裂纹与孪晶界的交互作用, 并对比单晶文石中的裂纹扩展行为。

## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟



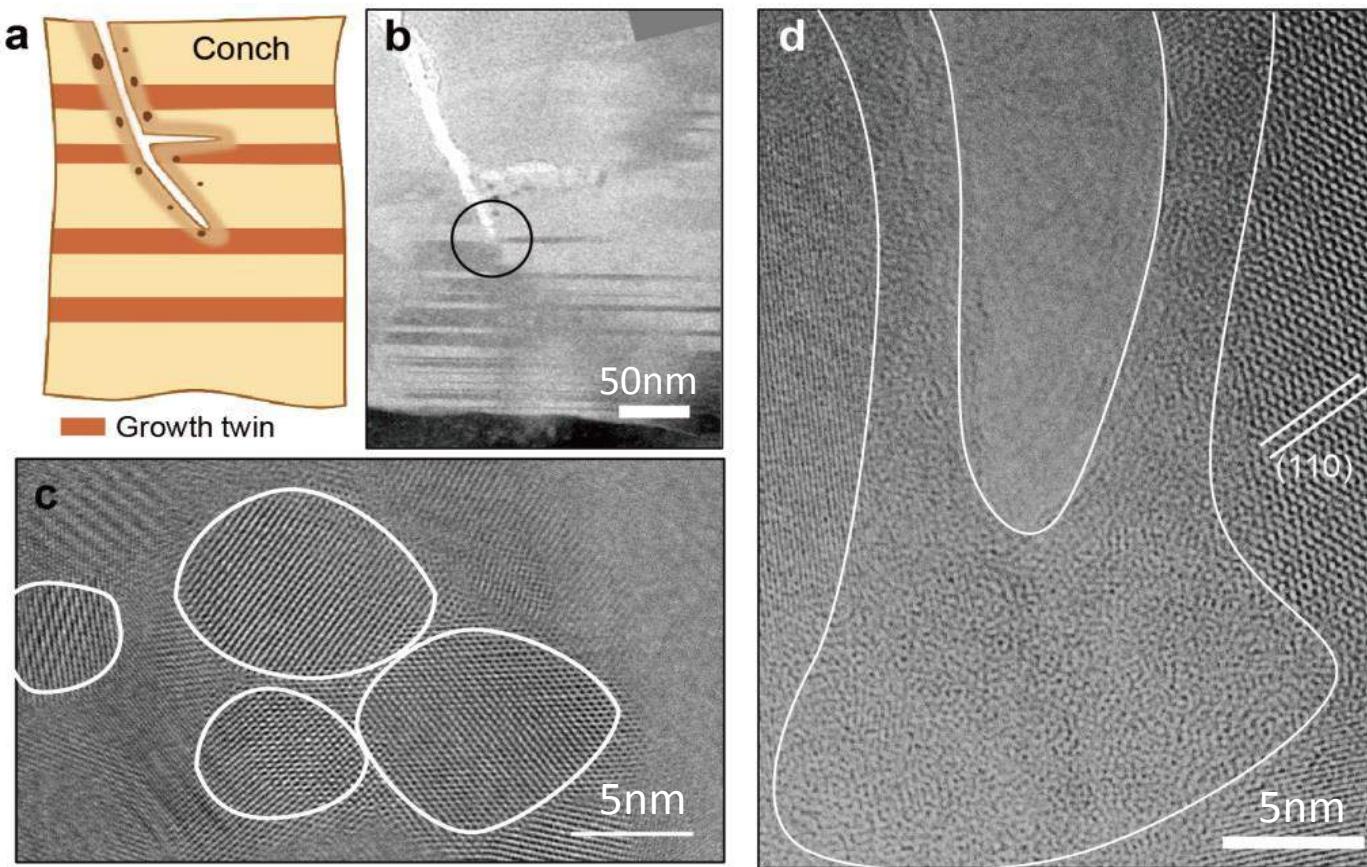
试样	孪晶样品	T取向单晶样品	M取向单晶样品
断裂韧性	5.13 J/m <sup>2</sup>	0.55 J/m <sup>2</sup>	0.28 J/m <sup>2</sup>

孪晶界能够有效地阻碍了裂纹的扩展，导致裂纹尖端的非晶化相变和非局域变形。

## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

TEM观察：裂尖非晶化相变

纳米孪晶试样（海螺壳的基础构造单元）

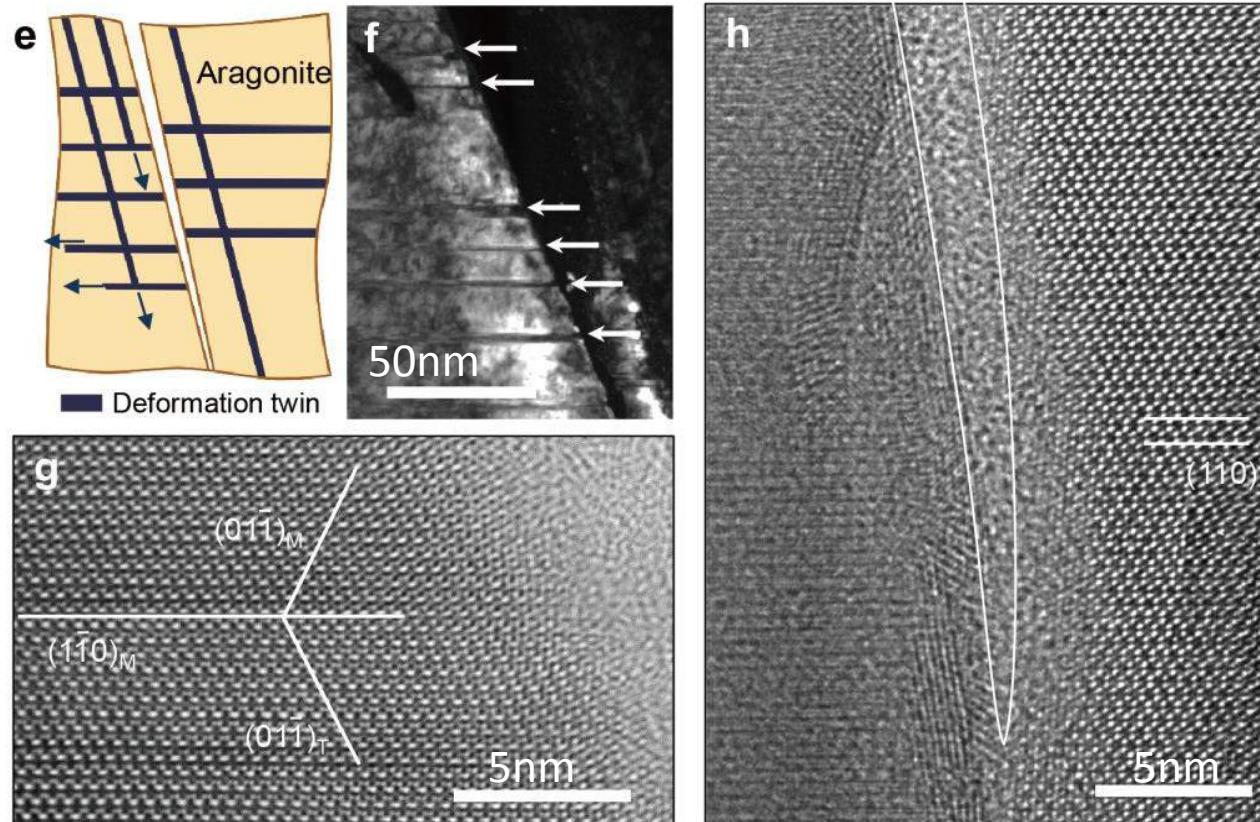


当裂纹尖端被孪晶界阻挡或捕获时，裂尖应力场驱动**非晶化相变、纳米晶粒转动或重新取向**。裂纹尖端前方区域承受**严重塑性变形**，导致**裂尖钝化**。

## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

TEM观察：解理断裂

单晶试样（地质矿石）



裂纹解理断裂，导致裂尖非常尖锐，裂尖附近会发生形变孪生。

## 2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

缺陷不敏感性准则

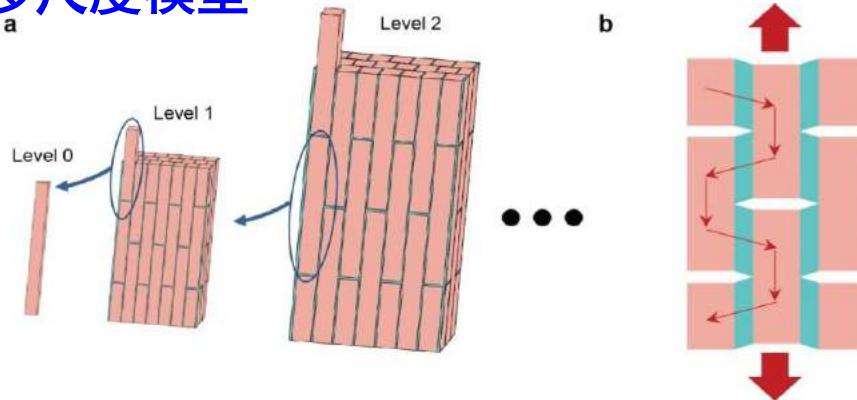
$$h_n \leq \frac{E_n \Gamma_n}{S_n^2}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N$$

软/硬材料等强度准则

$$\rho_n = \frac{S_n}{\tau_n^p}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

自相似多尺度模型

自相似多尺度模型



Z.Q. Zhang, et al. Proc. R. Soc. B, 2011

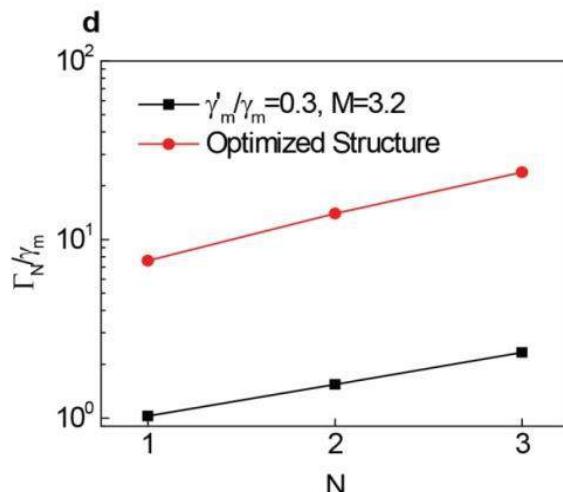
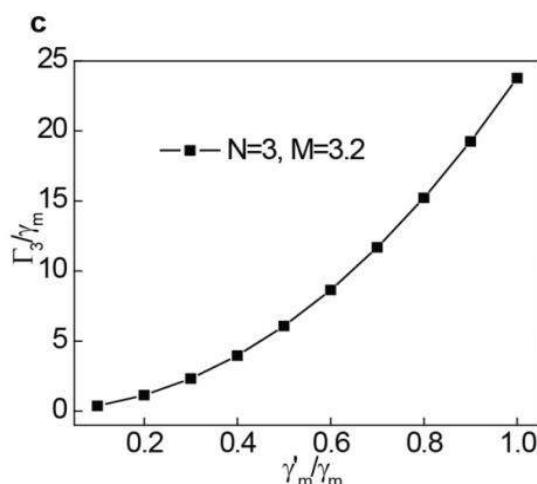
$$E_n = \left[ \frac{4(1-\varphi_{n-1})}{G_{n-1}^p \varphi_{n-1}^2 \rho_{n-1}^2} + \frac{1}{\varphi_{n-1} E_{n-1}} \right]^{-1}$$

$$S_n = \min\left(\frac{1}{2}\varphi_{n-1}\rho_{n-1}\tau_{n-1}^p, \frac{1}{2}\varphi_{n-1}S_{n-1}\right)$$

$$\Gamma_n = (1-\varphi_{n-1})h_{n-1}\rho_{n-1} \frac{M}{1+M} K \tau^{M+1} + \varphi_{n-1} 2\gamma_m, \text{ where } \tau = \min\left(\tau_{n-1}^p, \frac{S_{n-1}}{\rho_{n-1}}\right)$$

蛋白质的本构

$$\varepsilon = K \tau^M, \text{ where } M > 1$$



如果最基础构造单元断裂韧性提高2~3倍，海螺壳的整体结构断裂韧性提高1~2数量级。

# 小结

- ❖ 纳米孪晶金属的塑性变形机理：三种典型的位错机制、以及位错与孪晶界之间的交互作用；
- ❖ 纳米孪晶金属的尺度律模型；
- ❖ 纳米孪晶金属的韧化机理：位错在孪晶界处反应并演化为位错墙，位错墙限制了裂纹形核、阻碍裂纹传播，导致了裂纹桥接；
- ❖ 纳米孪晶陶瓷中增韧机理：孪晶界能够有效地阻碍了裂纹的扩展，导致裂纹尖端的非晶化相变和非局域变形。

# 提 纲

## 1. 背景

1.1 结构材料的工业需求

1.2 分子动力学简介

## 2. 结构材料的强韧化设计

2.1 立方金属塑性变形机制的关键参量

2.2 强韧化的有效方法

2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

## 3. 结构材料的抗辐照原子尺度模拟

3.1 抗辐照的有效方法

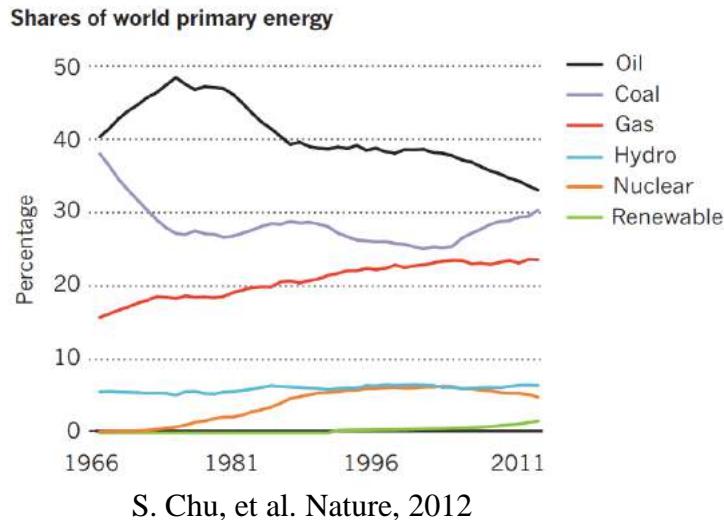
3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

3.3 高熵合金的抗辐照研究

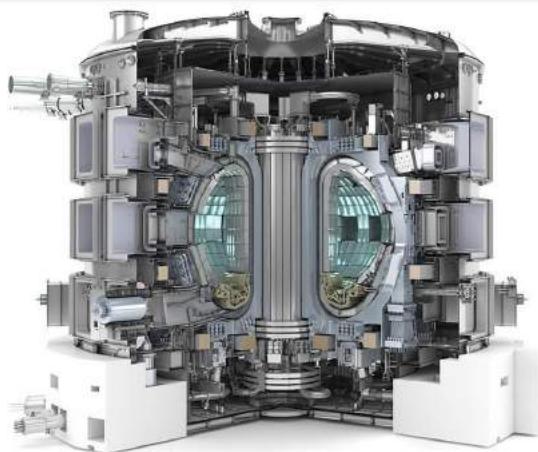
## 4. 总结

### 3.1 抗辐照的有效方法

核能占世界一次能源的~6%



ITER (国际热核聚变反应堆计划)

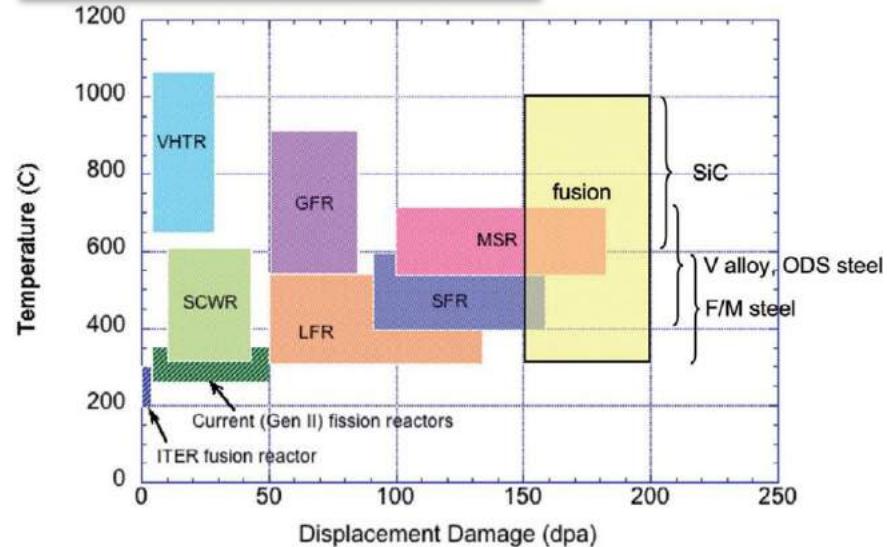


严苛的工作条件

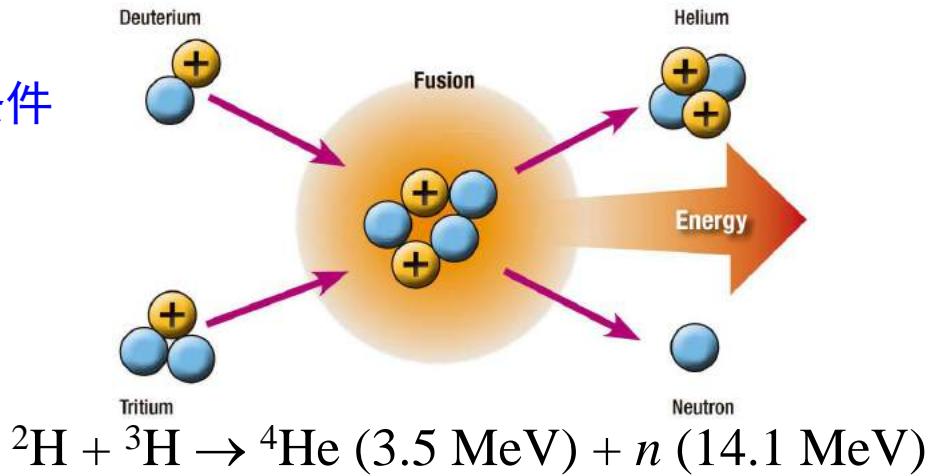
- 高温
- 高压
- 强腐蚀
- 强辐照

<https://www.iter.org/>

反应堆苛刻的工作条件



S.J. Zinkle, et al. Mater. Today, 2009

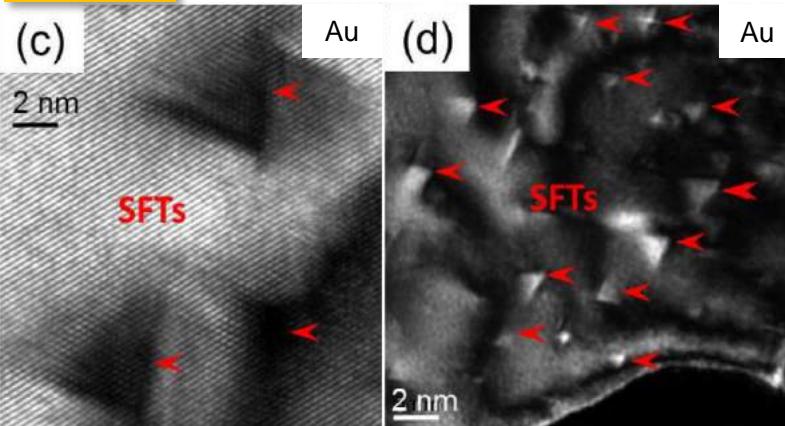


S.J. Zinkle, et al. Annu. Rev. Mater. Res., 2014

### 3.1 抗辐照的有效方法

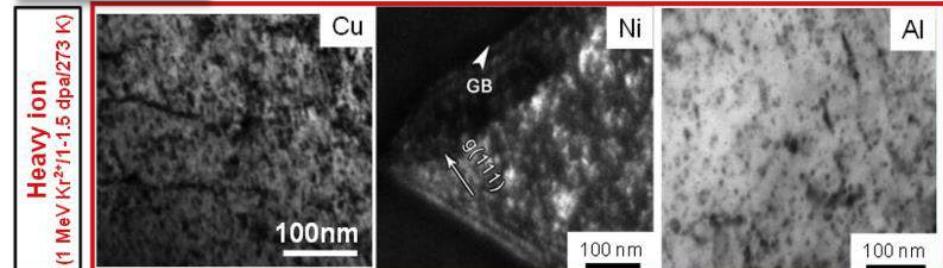
辐照缺陷：空位、间隙、堆垛层错四面体（SFT）、位错环、孔洞、氦泡等

#### SFTs

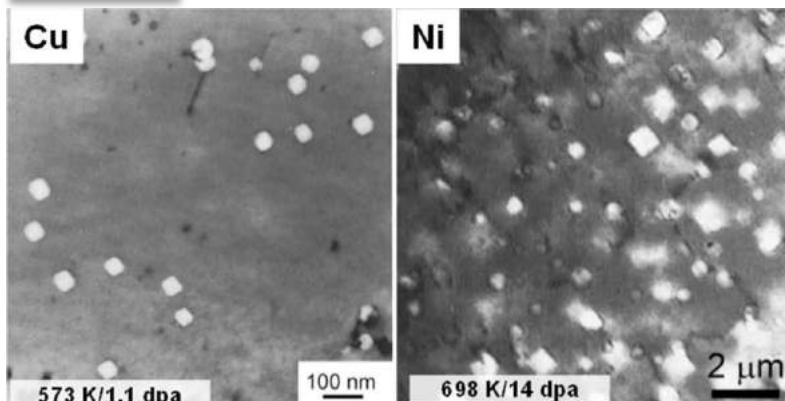


J. Li, et al. Sci. Rep., 2017

#### 位错环

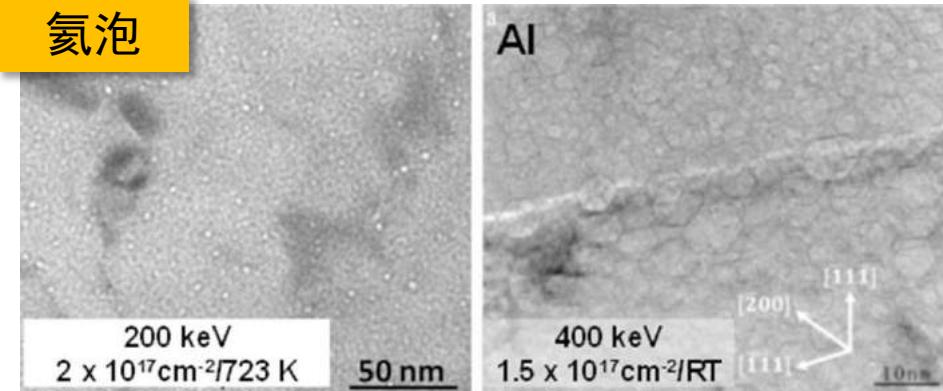


#### 孔洞



W. Han, et al. J. Mater. Res., 2013  
F. Zhang, et al. Scripta Mater., 2015

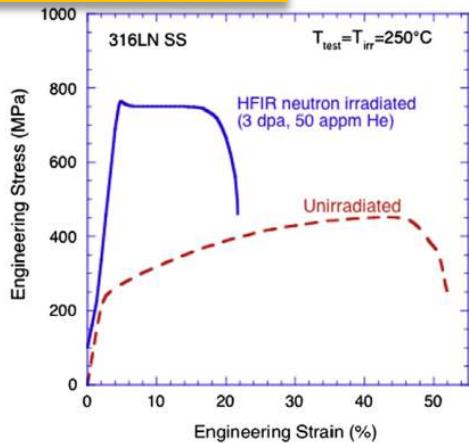
#### 氦泡



X. Zhang, et al. Prog. Mater. Sci., 2018

### 3.1 抗辐照的有效方法

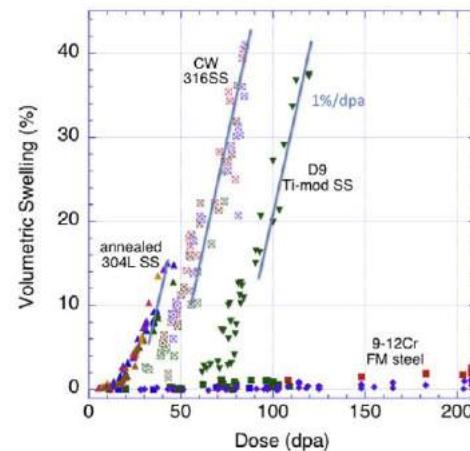
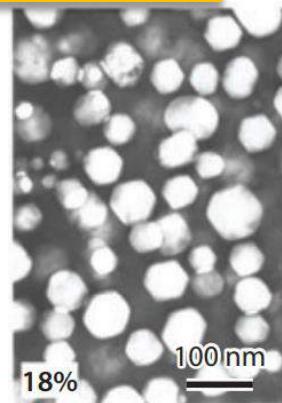
#### 硬化及脆化



( $<0.4 \text{ Tm}$ ,  $>0.1 \text{ dpa}$ )

S.J. Zinkle, et al. Acta Mater., 2013

#### 体积肿胀



( $0.3\text{-}0.6 \text{ Tm}$ ,  $>10 \text{ dpa}$ )

S.J. Zinkle, et al. Mater. Today, 2009

#### 氢脆



( $<0.45 \text{ Tm}$ ,  $>10 \text{ dpa}$ )



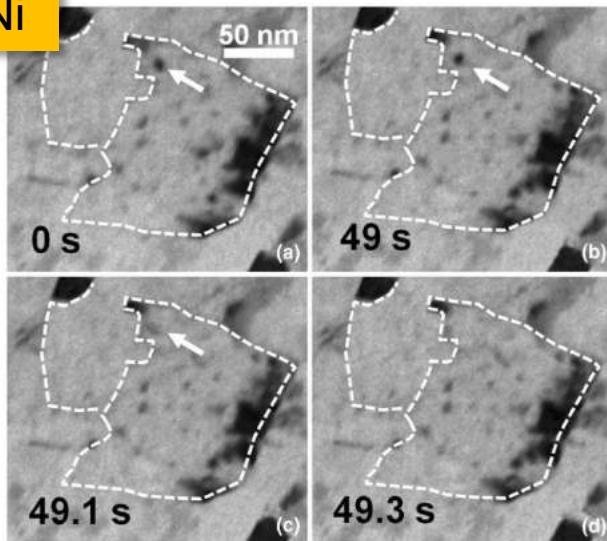
( $>0.5 \text{ Tm}$ ,  $>10 \text{ dpa}$ )

提高材料的抗辐照性能是非常重要、亟需解决的问题

### 3.1 抗辐照的有效方法

提高材料的抗辐照方法：引入晶界

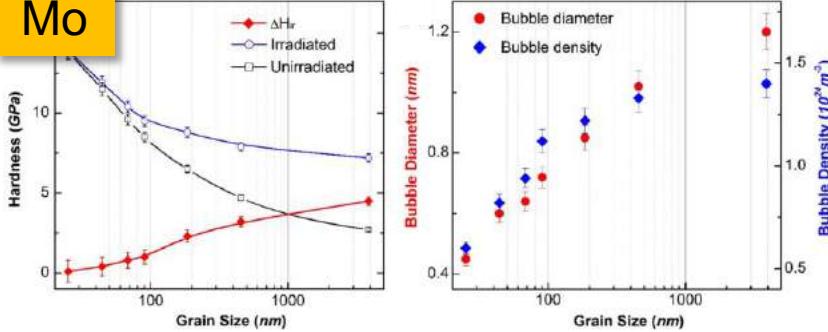
Ni



C. Sun, et al. Metall. Mater. Trans. A, 2013

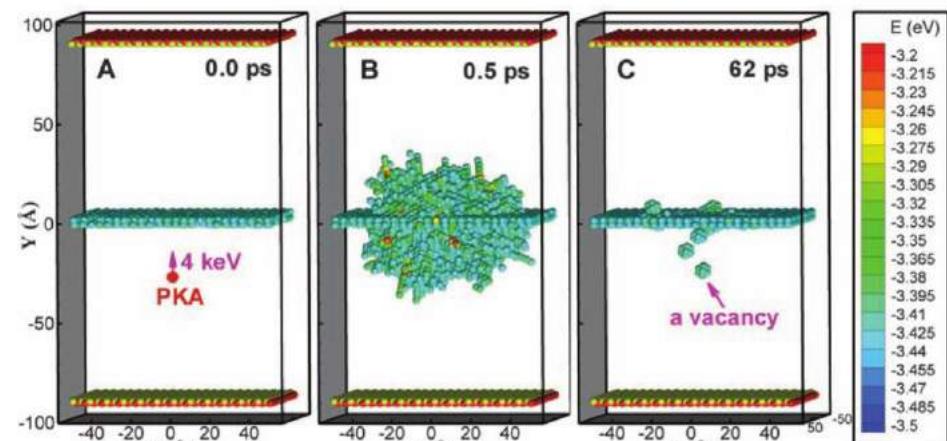
晶界可以有效地吸收、湮灭辐照缺陷，降低缺陷密度，减轻辐照损伤

Mo

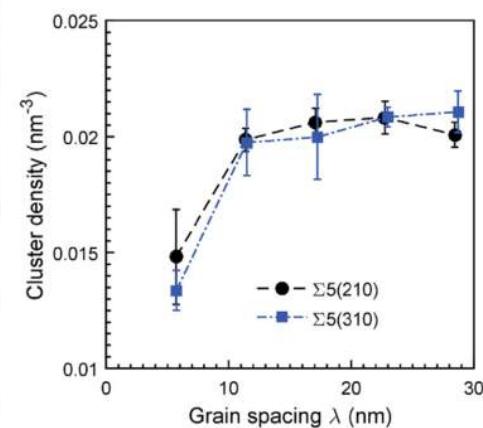
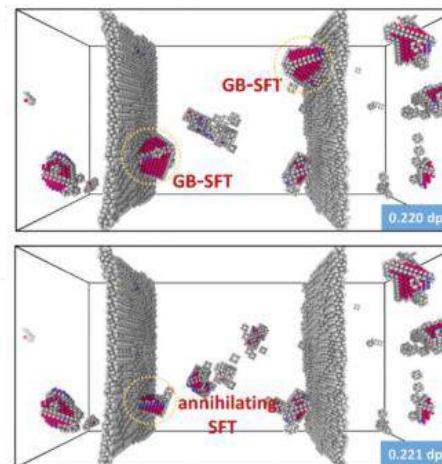


G.M. Cheng, et al. Scripta. Mater., 2017

Cu 双晶



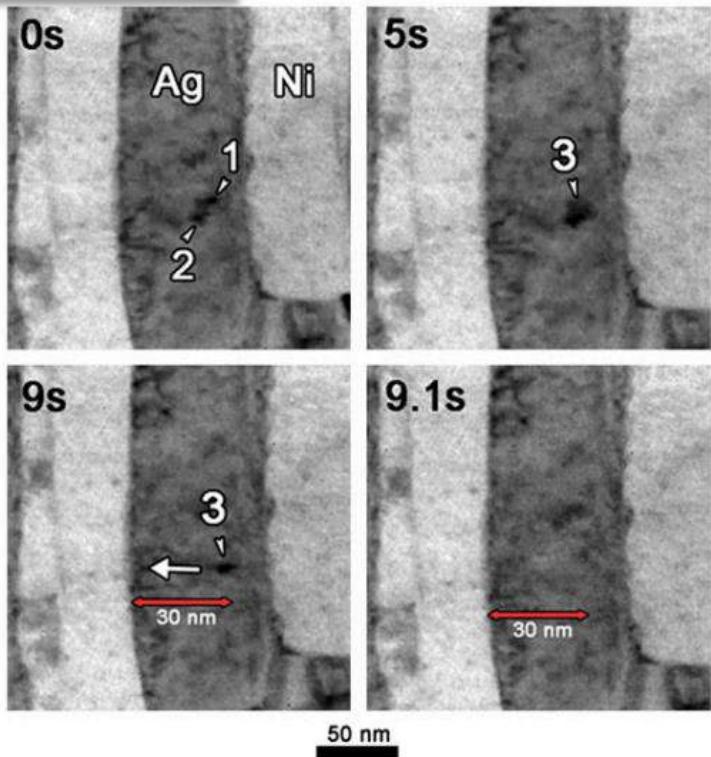
X.M. Bai, et al. Science, 2010



M.M. Jin, et al. Acta. Mater., 2018

### 3.1 抗辐照的有效方法

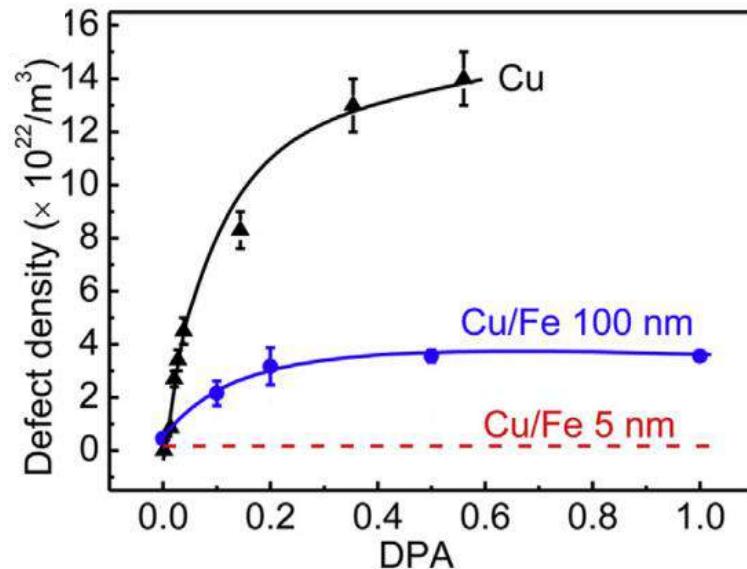
Ag/Ni 界面



K. Yu, et al. Philos. Mag., 2013

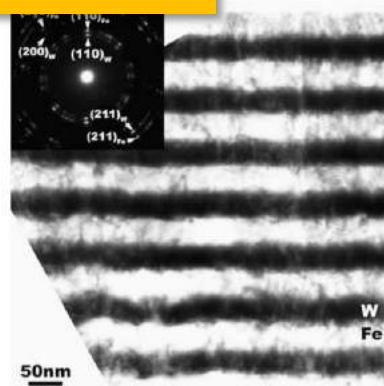
异质材料界面

Cu/Fe 界面

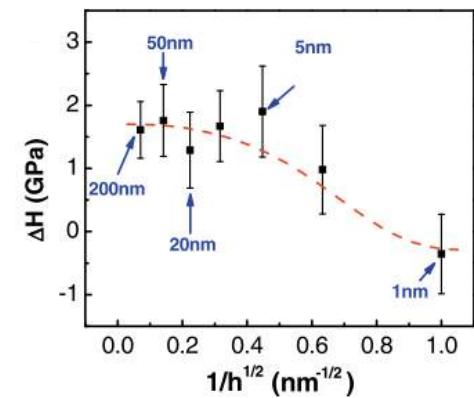


Y. Chen, et al. J. Nucl. Mater., 2016

W/Fe 界面



异质材料界面可以捕获、吸收及湮灭位错环及空位团簇，减少辐照缺陷，提高材料抗辐照性能

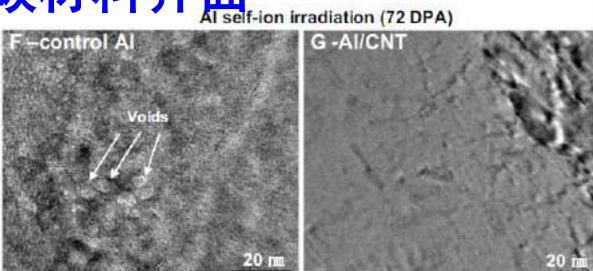
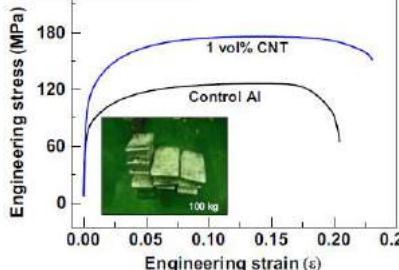


N. Li, et al. J. Nucl. Mater., 2009

### 3.1 抗辐照的有效方法

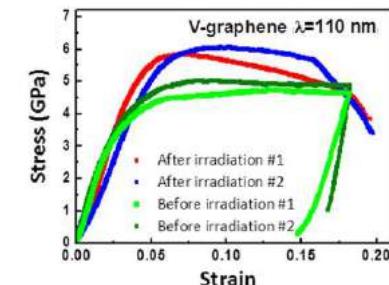
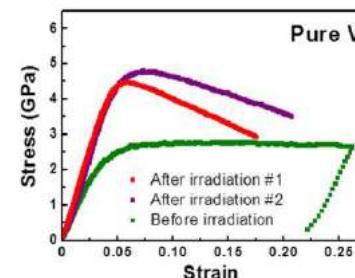
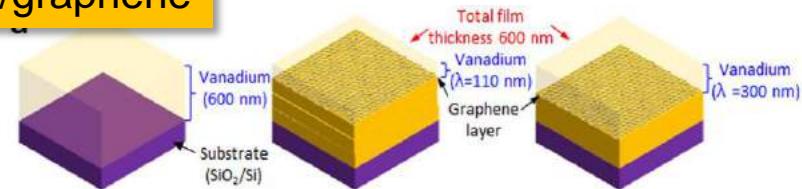
Al/CNT

金属/碳材料界面



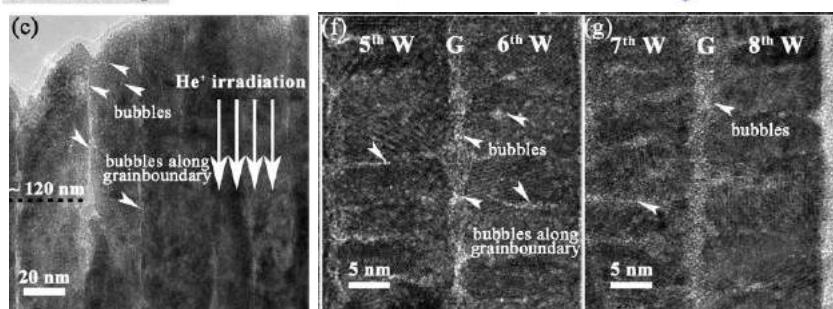
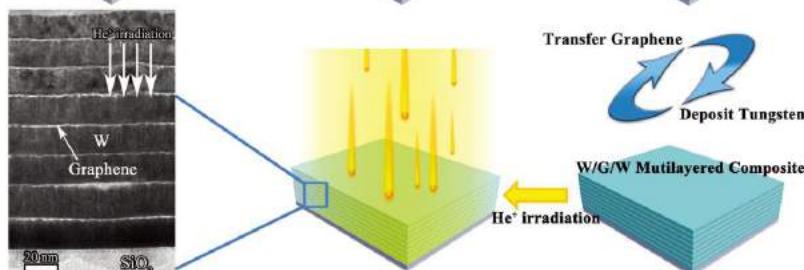
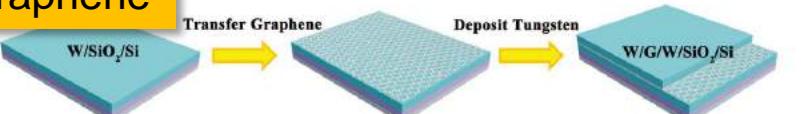
K.P. So, et al. Nano Energy, 2016

V/graphene



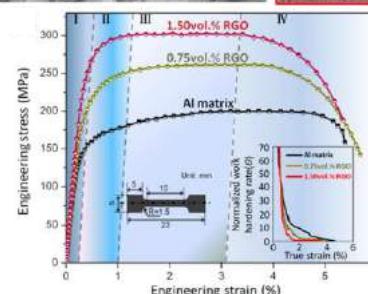
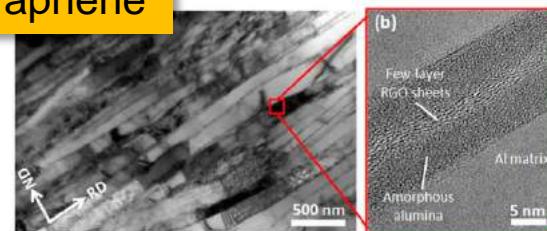
Y. Kim, et al. Sci. Rep., 2016

W/graphene



S. Si, et al. Adv. Mater., 2017

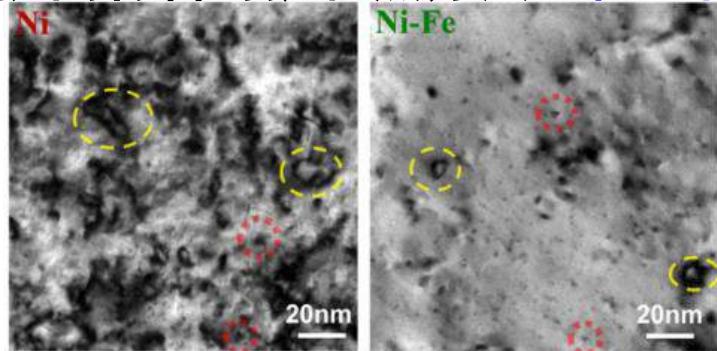
Al/graphene



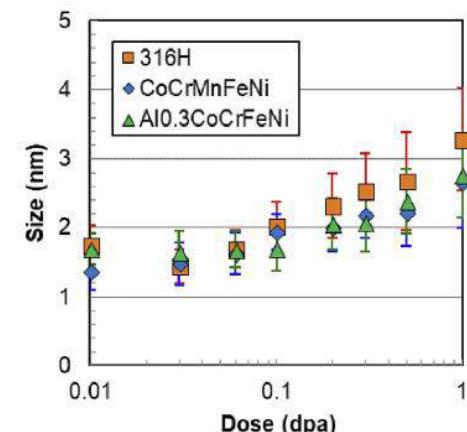
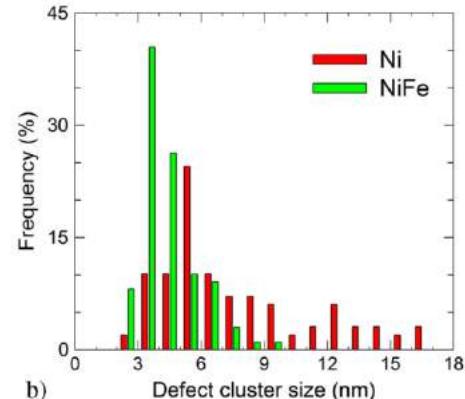
Zan Li, et al. Nano Lett., 2015

### 3.1 抗辐照的有效方法

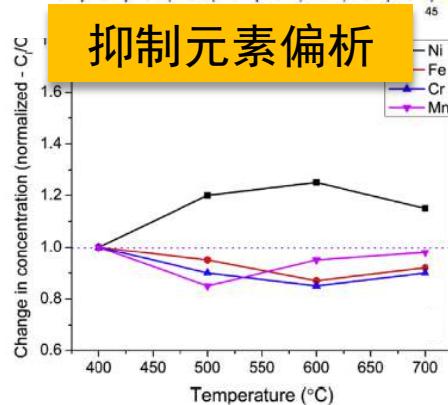
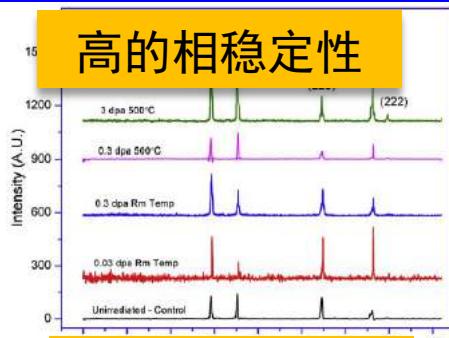
提高材料的抗辐照方法：合金化



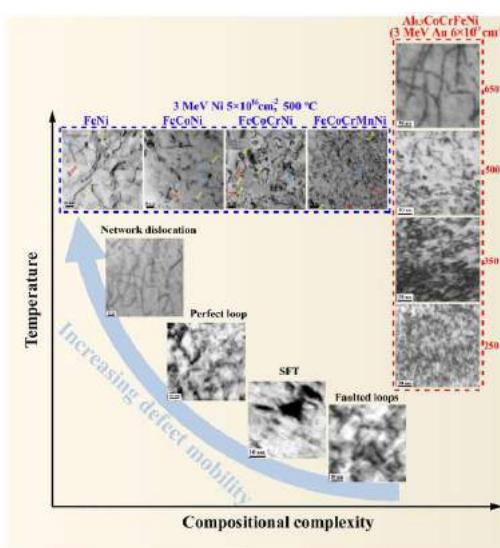
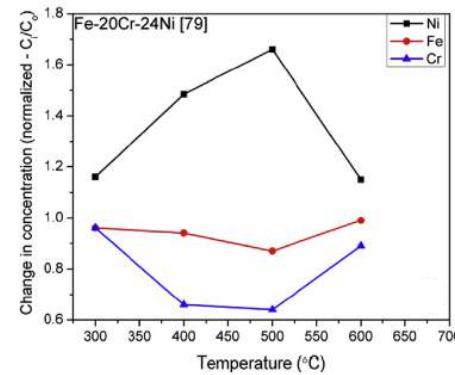
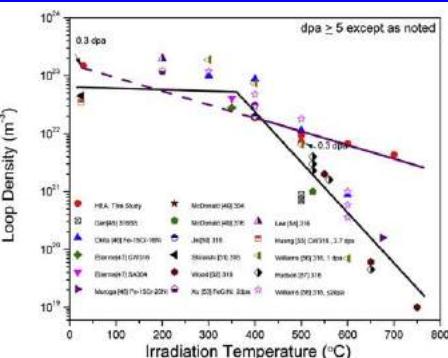
F. Granberg, et al. Phys. Rev. Lett., 2016



W.Y. Chen, et al. J. Nucl. Mater., 2018



N.A. Kumar, et al. Acta Mater., 2016



高熵合金具有高的抗辐照性能，其抗辐照机制需要进一步研究

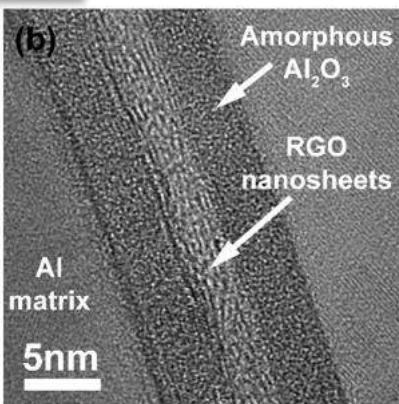
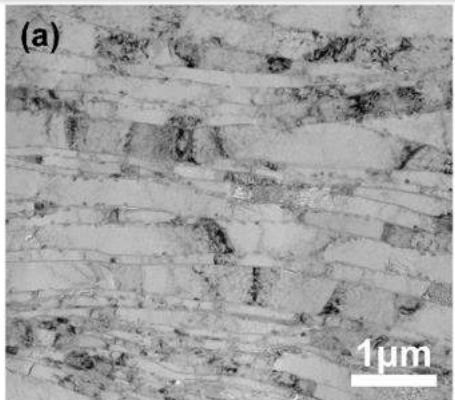
T. Yang, et al. Acta Mater., 2020

### 3.1 抗辐照的有效方法-小结

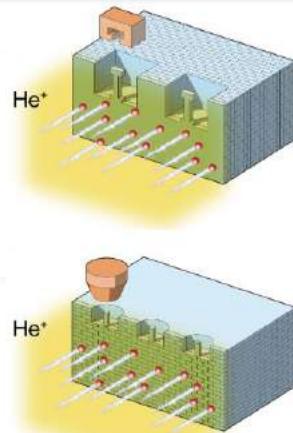
- **界面工程：**目前对晶界、金属材料异质界面的辐照性能研究较多，但对于**金属/碳材料复合材料**的辐照研究较少；且大多数辐照研究为实验研究，缺乏从原子尺度揭示材料抗辐照机制的研究
- **合金化：**高熵合金表现出高的抗辐照性能，但高熵合金的抗辐照的机制不清晰

### 3.2 石墨烯金属基复合材料的辐照研究

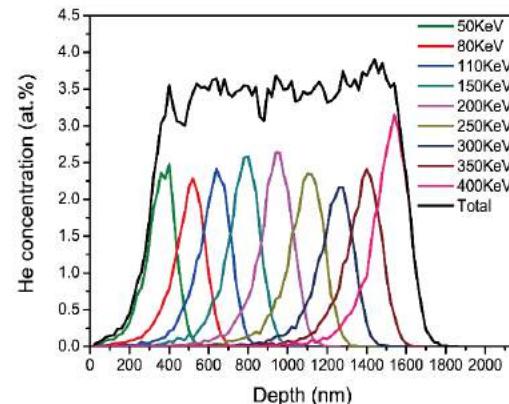
#### RGO/Al 纳米层状结构



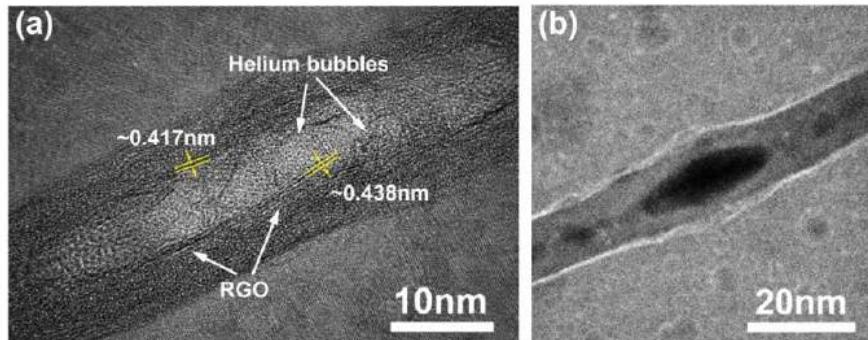
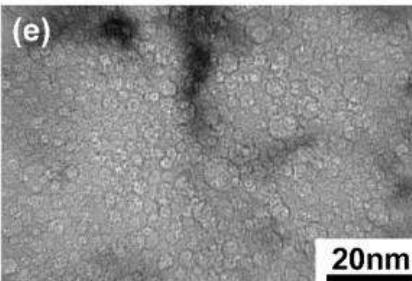
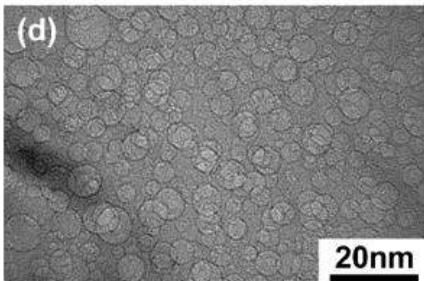
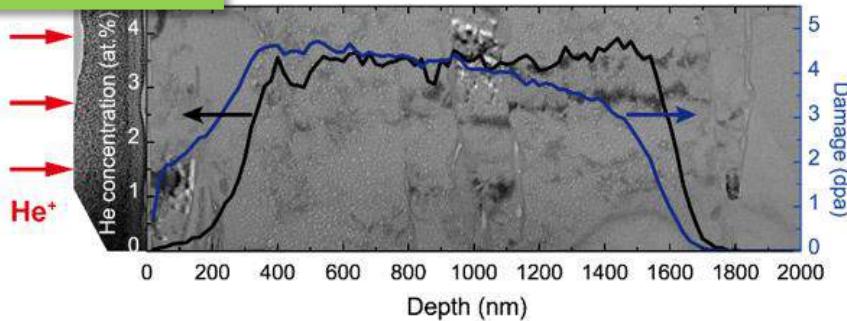
#### He<sup>+</sup>辐照实验



与上海交大郭强老师课题组合作



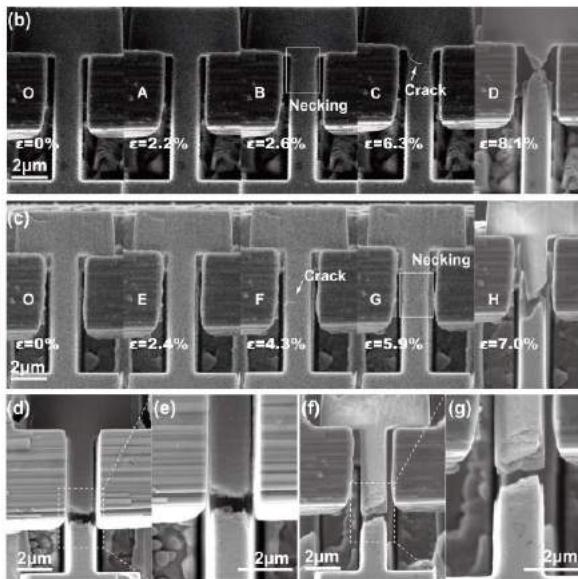
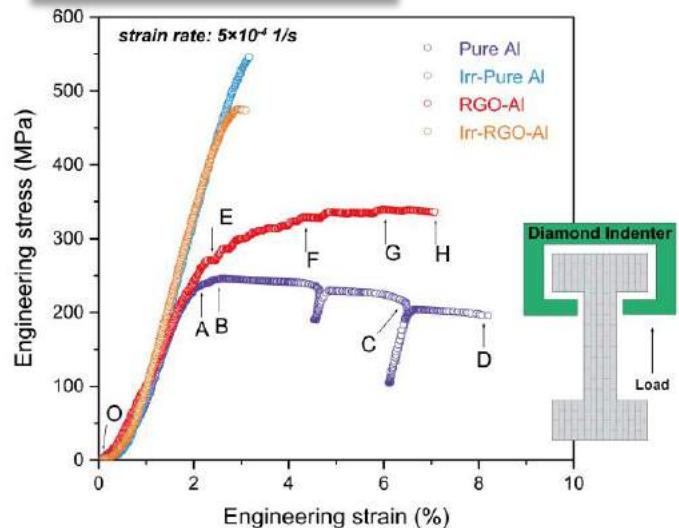
#### He泡分布



He泡倾向于处在界面附近，其原因需要进一步分析

### 3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

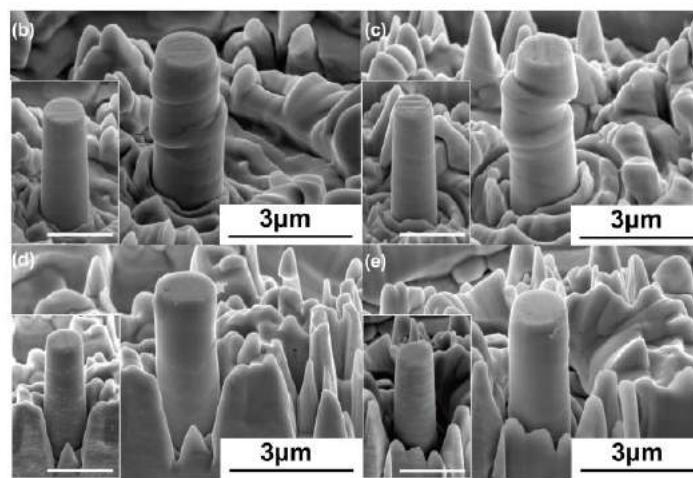
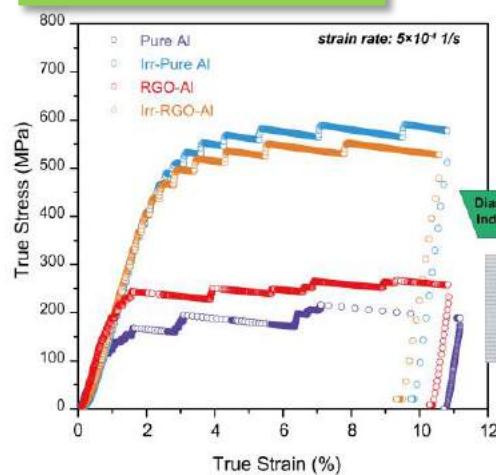
#### 单轴拉伸实验



与上海交大郭强老师课题组合作

- 样品辐照后导致了辐照硬化，其微观机制不清晰
- RGO-Al具有更高的抗辐照性能，其抗辐照机制需要原子模拟进一步揭示

#### 单轴压缩实验



## 3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

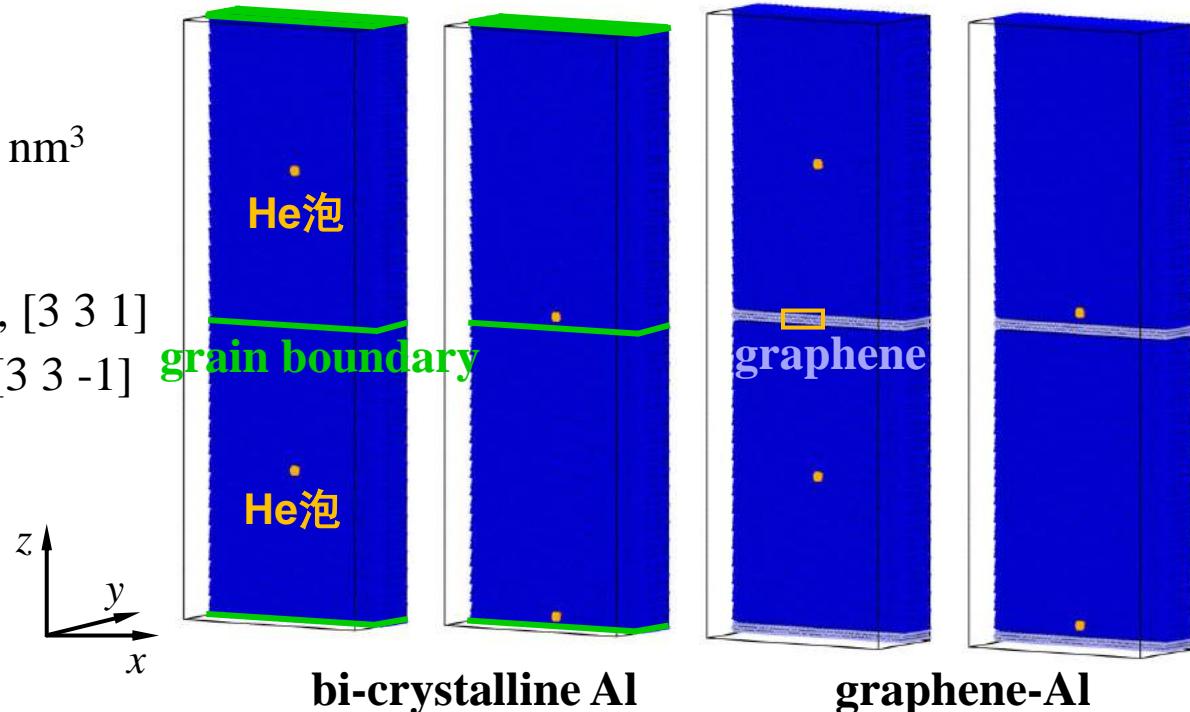
### 样品参数

- 样品尺寸:  $19.97 \times 9.74 \times 60.0 \text{ nm}^3$

双晶晶粒取向

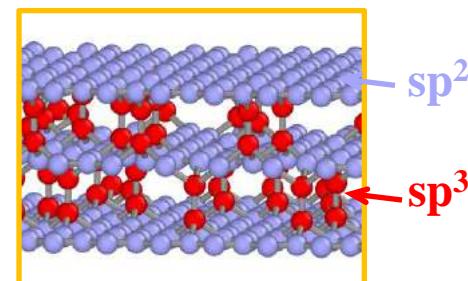
- 上边晶粒:  $[-1 -1 6], [1 -1 0], [3 3 1]$
- 下边晶粒:  $[1 1 6], [1 -1 0], [3 3 -1]$
- 晶界角:  $26.53^\circ$

三层石墨烯厚度:  $1.02 \text{ nm}$



### 模拟细节

- 边界条件: 周期性边界条件
- 势函数: EAM (Al-Al), AIREBO (C-C), HFD (He-He), L-J (Al-C, Al-He, C-He)
- 系综: NPT
- 温度: 300 K



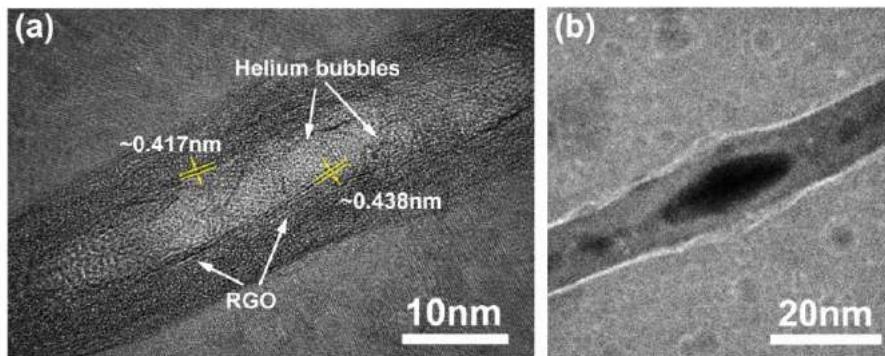
三层石墨烯, 存在20%  
 $\text{sp}^3$  杂化, 与实验相当

### 3.2 石墨烯金属基复合材料的辐照研究

不同位置插入He泡后样品的总能量及相对能量变化

He泡能量计算

样品	bi-crystalline Al		graphene-Al	
	总能量 (keV)	相对能量变化 (keV)	总能量 (keV)	相对能量变化 (keV)
无He泡	-2306.04	-	-2638.60	-
He泡位于晶粒内部	-2305.61	0.43	-2638.15	0.45
He泡位于晶界附近	-2305.64	0.40	-2638.19	0.41



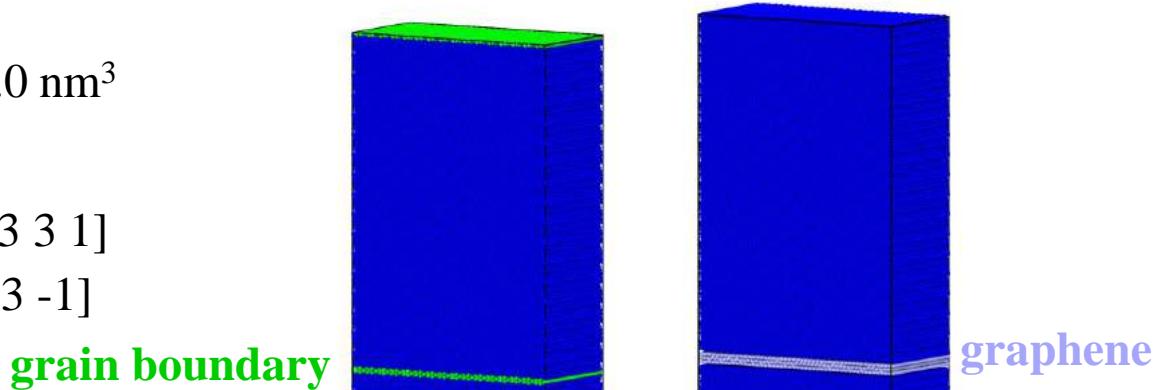
He泡位于双晶Al晶界或graphene/Al界面附近时的总能量更低更稳定，因此在辐照过程中He原子更倾向于在界面聚集形成He泡

## 3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

### 样品参数

- 双晶样品尺寸:  $19.97 \times 9.74 \times 60.0 \text{ nm}^3$
- 双晶晶粒取向
  - 上边晶粒:  $[-1 -1 6]$ ,  $[1 -1 0]$ ,  $[3 3 1]$
  - 下边晶粒:  $[1 1 6]$ ,  $[1 -1 0]$ ,  $[3 3 -1]$
- 晶界角:  $26.53^\circ$
- 三层石墨烯厚度:  $1.02 \text{ nm}$

### 拉伸压缩模拟



### 模拟细节

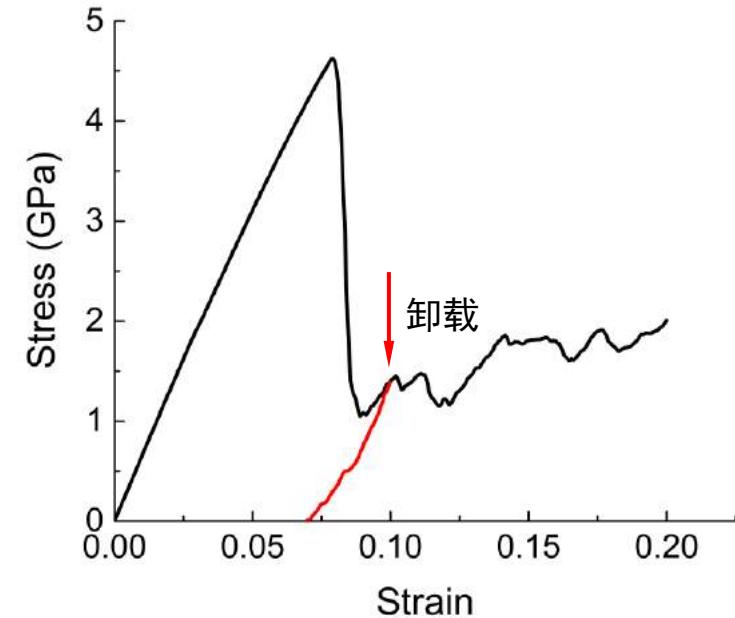
- 边界条件: 周期性边界条件
- 势函数: EAM, AIREBO, L-J
- 系综: NPT
- 温度:  $300 \text{ K}$
- 加载应变率:  $5 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$
- 加载方向:  $x$  (拉伸),  $z$  (压缩)



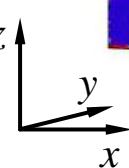
将样品拉伸到10%的应变以引入位错、堆垛层错等初始缺陷

### 3.2 石墨烯金属基复合材料的辐照研究

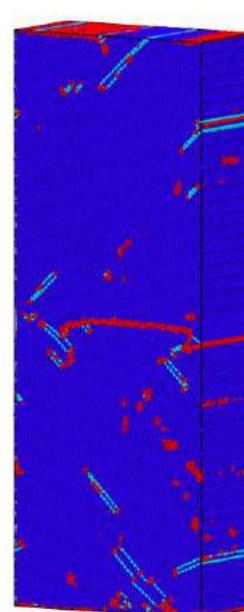
#### 加载卸载过程



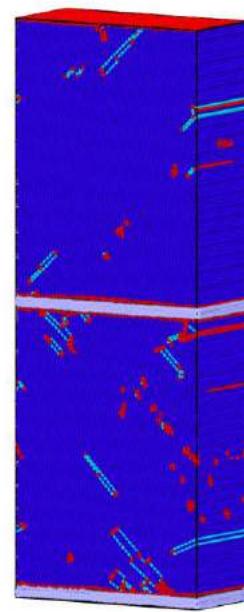
➤ 延 $x$ 轴方向拉伸到10%的应变，随后卸载到零应力状态



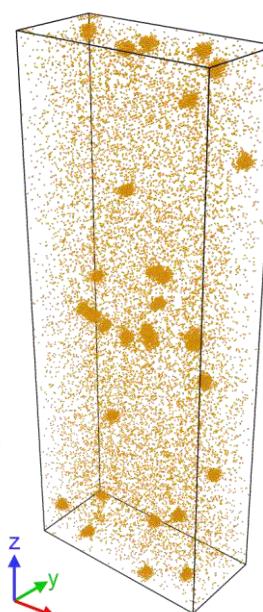
Pure Al



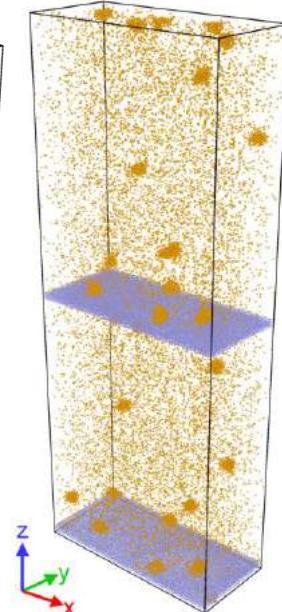
RGO-Al



Irr-Pure Al



Irr-RGO-Al

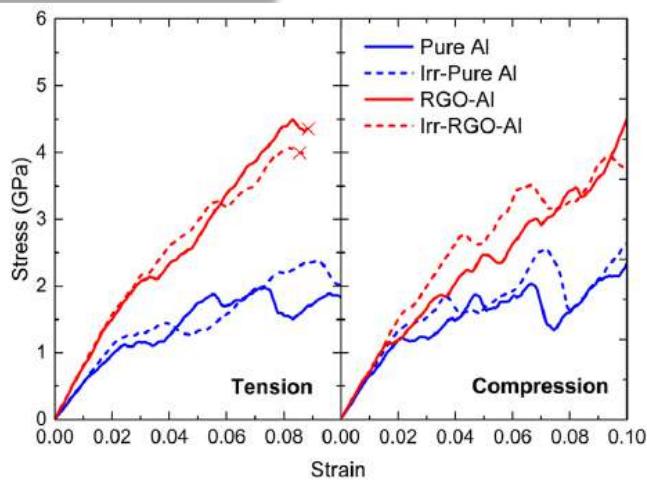


➤ 引入缺陷的 Pure Al 样品和RGO-Al样品

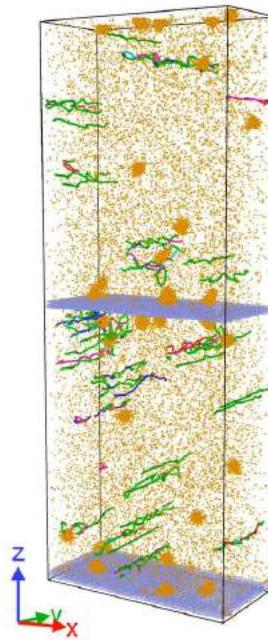
➤ 在缺陷样品中引入He泡 和随机的He原子，构建辐照后的模型

### 3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

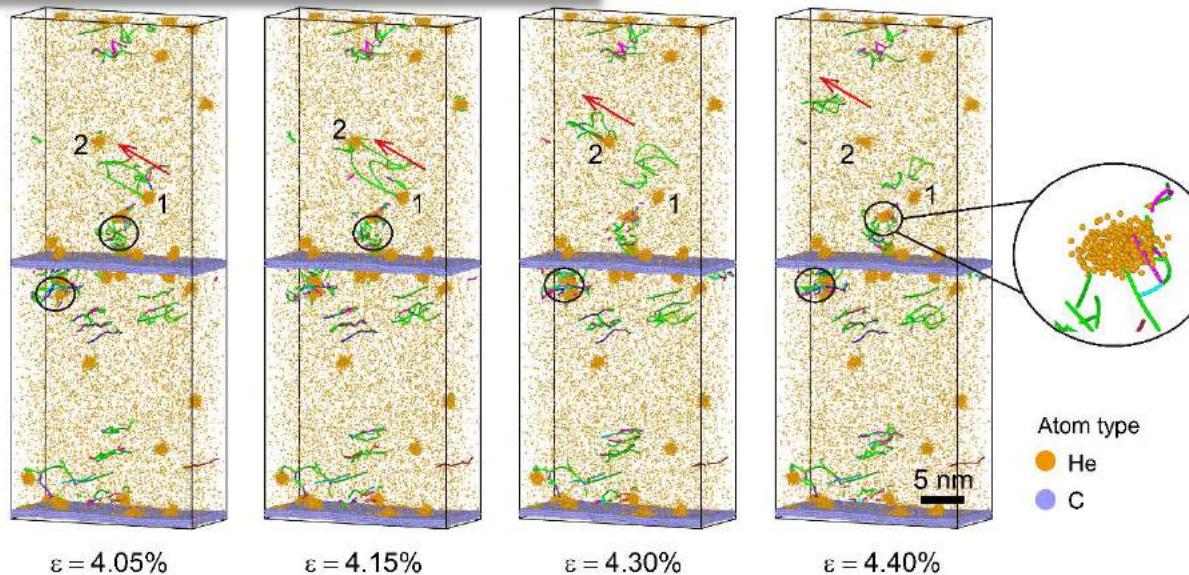
#### 应力-应变曲线



加入石墨烯后，Irr-RGO-Al 和 RGO-Al 的强度比相应的 Irr-Pure-Al 和 Pure-Al 高：石墨烯的承载作用和 RGO/Al 界面对位错运动的阻碍作用



#### Irr-RGO-Al 拉伸时位错演化过程

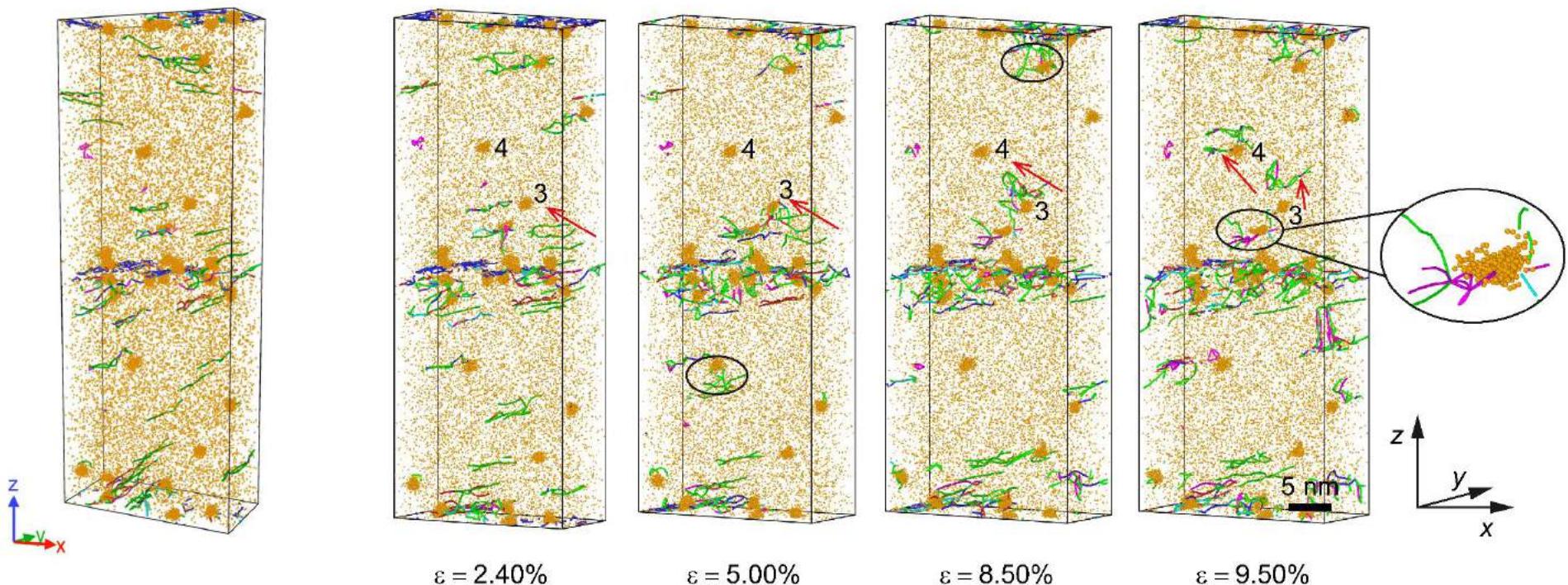


Irr-RGO-Al 的强度高于 RGO-Al 的强度，Irr-Pure-Al 的强度高于 Pure-Al：辐照引入的 He 泡对位错的钉扎作用及对位错运动的阻碍作用

### 3.2 石墨烯金属基复合材料的辐照研究

Irr-Pure Al拉伸时位错演化过程

拉伸压缩模拟



辐照后强度提高：辐照引入的He泡对位错的钉扎作用及对位错运动的阻碍作用

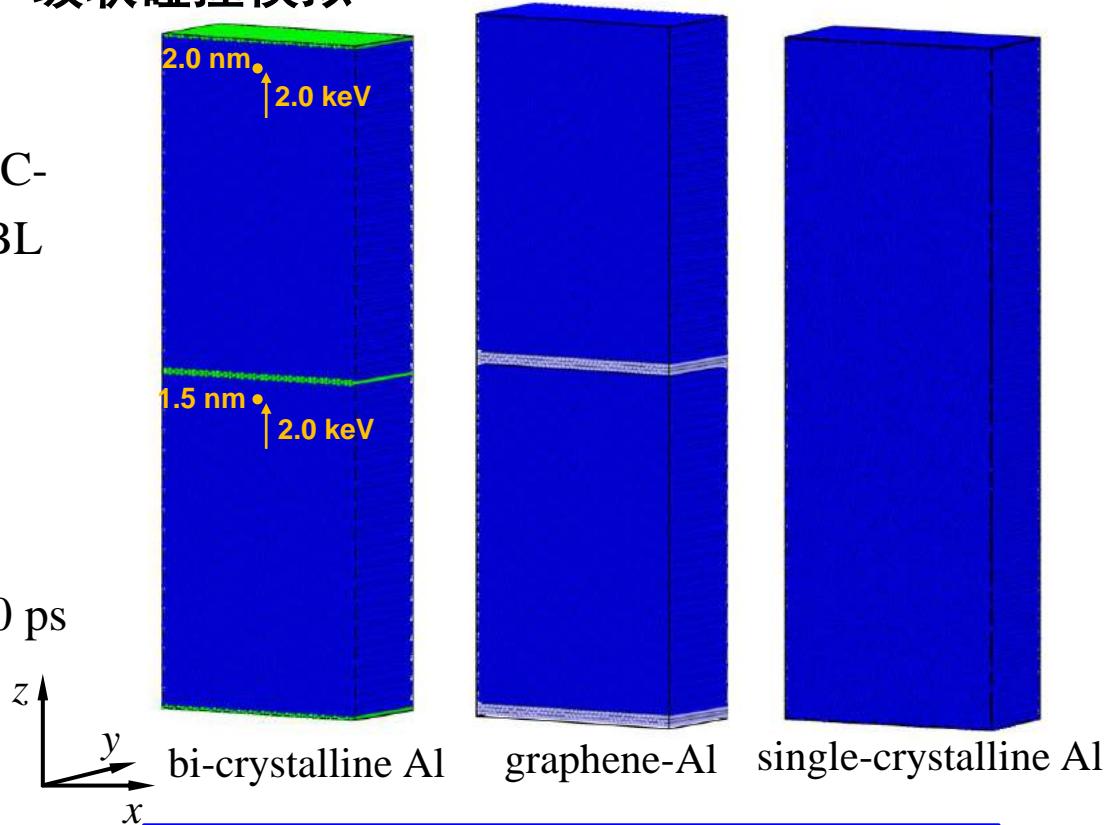
## 3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

- 样品尺寸:  $19.97 \times 9.74 \times 60.0 \text{ nm}^3$
- 边界条件: 周期性边界条件
- 势函数: EAM (Al-Al), AIREBO (C-C), L-J (Al-C) ; EAM势函数与ZBL势函数用样条函数光滑连接

### 模拟过程

- 弛豫过程
  - NPT 系综, 温度300 K, 弛豫100 ps
  - 时间步长: 1 fs
- 级联碰撞过程
- NVE 系综
  - I. 小时间步长0.01 fs弛豫1 ps
  - II. 较大时间步长0.1 fs弛豫10 ps
  - III. 大时间步长1 fs弛豫50 ps

### 级联碰撞模拟

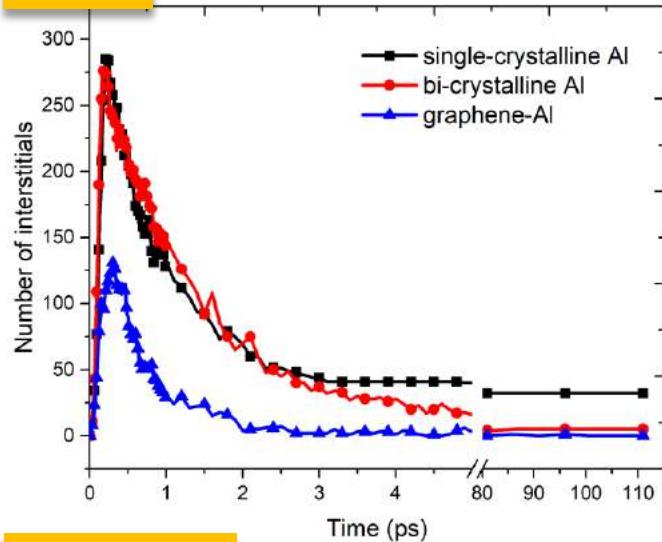


#### 初级碰撞原子PKA的设置

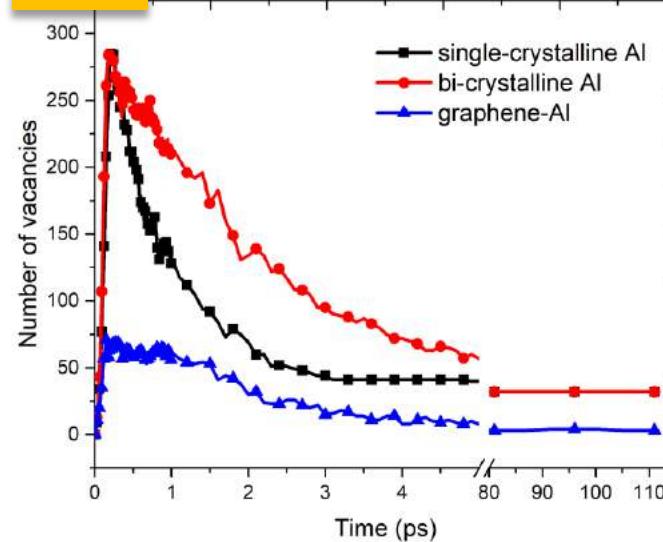
- PKA位于晶界或界面中心下方
- 单个PKA动能: 2 keV
- PKA初始碰撞方向: 垂直于界面向上

### 3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

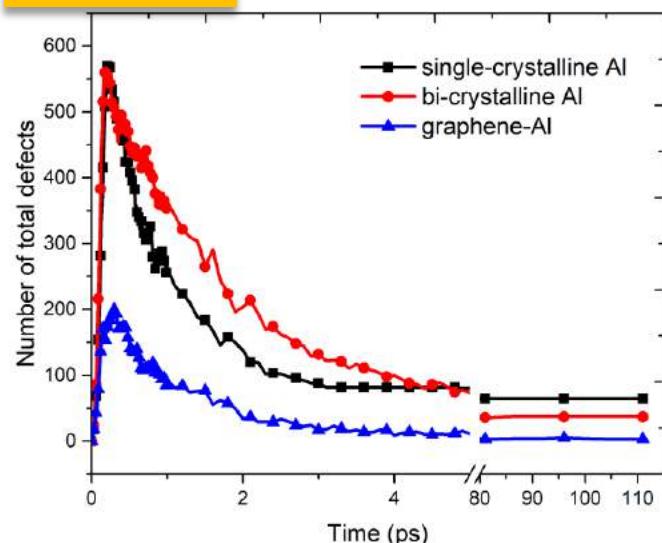
间隙



空位



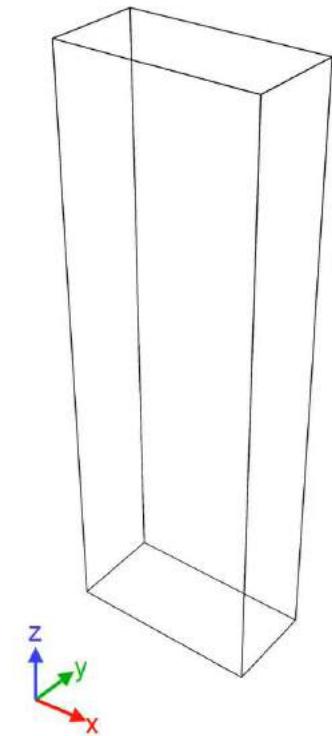
总点缺陷



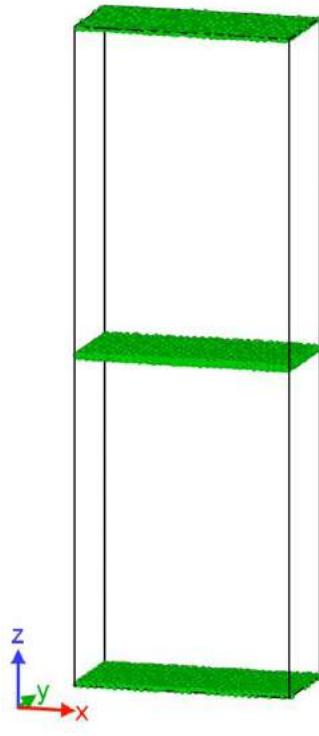
graphene-Al中产生的峰值点缺陷数及最终稳定点缺陷均少于bi-crystalline Al 及single-crystalline Al，因此，graphene-Al 具有更高的抗辐照性能

### 3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

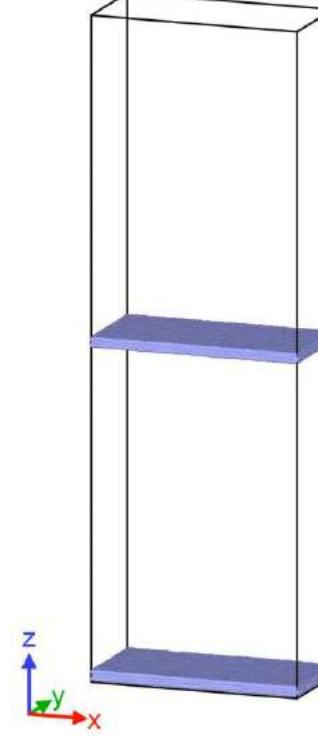
#### 缺陷演化过程



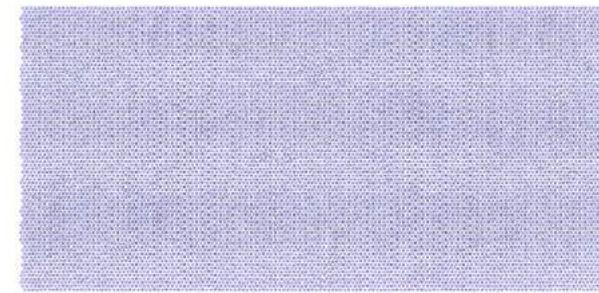
single-crystalline Al



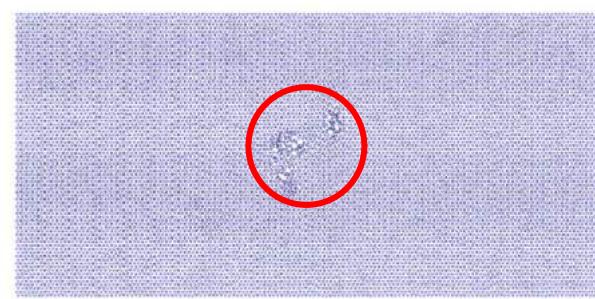
bi-crystalline Al



graphene-Al



初始结构



辐照后损伤结构

- vacancy
- interstitial

- ✓ 石墨烯C-C共价键的断裂损耗了大量的级联能量
- ✓ graphene/Al界面对点缺陷的吸收及湮灭

### 3.2 石墨烯金属基复合材料的辐照研究-小结

- 原子模拟表明He泡位于晶界或界面附近时系统的能量更低更稳定，因此辐照过程中He原子更倾向于在界面聚集形成He泡；
- 拉伸压缩模拟揭示了辐照后样品强度的提高主要是由于辐照引入的He泡对位错的钉扎作用及对位错运动的阻碍作用；
- 级联碰撞模拟揭示了graphene-Al复合材料具有更高的抗辐照性能：石墨烯片C-C共价键的断裂耗散了大量的级联能量以及graphene/Al界面对点缺陷的吸收与湮灭。

# 提 纲

## 1. 背景

1.1 结构材料的工业需求

1.2 分子动力学简介

## 2. 结构材料的强韧化设计

2.1 立方金属塑性变形机制的关键参量

2.2 强韧化的有效方法

2.3 纳米孪晶金属的强化机理及位错演化行为模拟

2.4 纳米孪晶陶瓷的韧化机理及原子尺度模拟

## 3. 结构材料的抗辐照原子尺度模拟

3.1 抗辐照的有效方法

3.2 石墨烯金属基复合材料的抗辐照研究

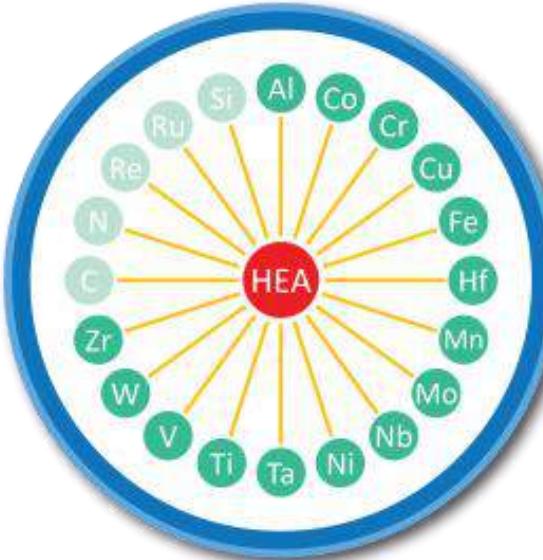
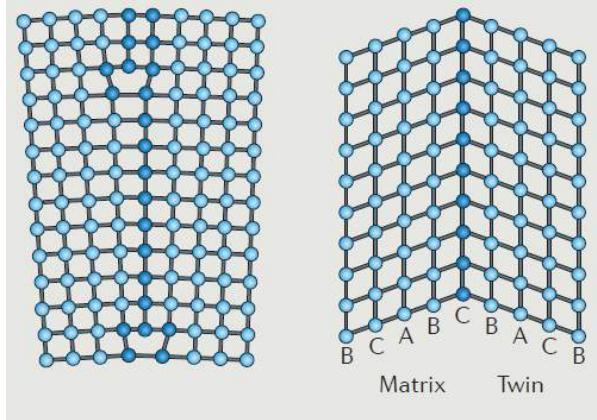
3.3 高熵合金的抗辐照研究

## 4. 总结

# 总 结

结构材料强韧化以及抗辐照的有效措施：

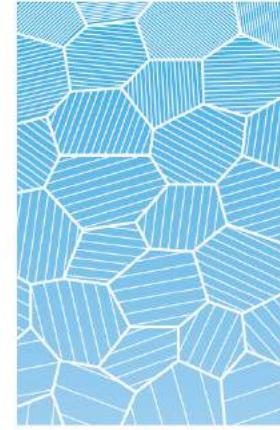
1. 引入低能晶界（孪晶界或小角度晶界）
2. 多元合金化
3. 梯度结构或异构结构



Structural gradient



Grain size



Twin thickness

# 总结

做研究需要将实验、模拟和理论相结合、相互验证、相辅相成

