

## 纳米晶钼蠕变行为的原子级模拟研究

倪伟轩, 贾丽霞\*, 豆艳坤, 贺新福, 曹金利, 王东杰, 杨文\*

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

**摘要:** 钼(Mo)合金因具有优异的性能, 被广泛用于高温环境。其中, 蠕变性能是高温环境用材料的重要性之一。本文采用分子动力学模拟方法, 研究了纳米晶Mo的蠕变行为, 通过模拟不同晶粒尺寸的纳米晶Mo在不同温度和应力条件下的拉伸蠕变行为, 分析了晶粒尺寸、施加应力及温度对蠕变的影响。研究结果表明, 温度升高、应力增加均会加速蠕变过程, 同时晶粒尺寸较小时蠕变现象更明显。通过对蠕变过程中的原子位置进行可视化分析, 发现位错密度和晶粒在蠕变过程中均未发生明显变化, 但原子的近邻位置环境会发生变化, 这是由空位沿晶界扩散引起的。在本文所采用的模拟条件下, 模拟结果表明, Coble蠕变是引起纳米晶Mo变形的主要机制。本文为理解纳米晶Mo在温度条件为800~1400 K下的蠕变机制提供了依据, 对于纳米晶Mo在核工业设计中的潜在应用至关重要。

**关键词:** 纳米晶Mo; 蠕变行为; 分子动力学模拟; 晶界扩散

中图分类号: TL34

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2025)03-0666-11

doi: [10.7538/yzk.2024.youxian.0511](https://doi.org/10.7538/yzk.2024.youxian.0511)

## Atomic-scale Simulation Study of Creep Behavior in Nanocrystalline Mo

NI Weixuan, JIA Lixia\*, DOU Yankun, HE Xinfu, CAO Jinli, WANG Dongjie, YANG Wen\*

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

**Abstract:** Molybdenum (Mo) alloys are widely employed in high-temperature environments, such as advanced nuclear systems, due to their excellent properties, including high melting point and thermal conductivity. However, Mo alloys suffer from poor ductility at room and intermediate temperatures, which can be improved by adding rhenium (Re) or dispersing second-phase particles. These particles refine the grain size by promoting nucleation and inhibiting grain growth, improving strength while reducing the concentration of harmful solutes. Nevertheless, creep behavior is a critical performance aspect for Mo-Re alloys during service, as it can limit their high-temperature applications. Creep refers to the time-dependent plastic deformation that occurs at high-temperatures under stress levels below the yield strength of a material. In polycrystalline Mo alloys, grain boundary sliding exacerbates creep at elevated temperatures, restricting their use. Previous studies on Mo creep behavior have indicated that subgrain formation and grain growth occur during high-temperature service, and nanocrystalline materials exhibit distinct creep mechanisms compared to polycrystalline counterparts. Recent findings suggest that nanocrystalline materials can experience significant creep even at lower temperatures,

收稿日期: 2024-06-21; 修回日期: 2024-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(U2341260)

\* 通信作者: 贾丽霞, 杨文

indicating the importance of investigating the effects of high grain boundary density on the creep behavior of Mo alloys. Given that experimental creep tests require long durations, molecular dynamics (MD) simulation offers an efficient alternative for studying atomic-scale processes at grain boundaries. In this study, MD simulation was employed to investigate the tensile creep behavior of nanocrystalline Mo with varying grain sizes under different temperature and stress conditions. The Voronoi method was used to generate nanocrystalline Mo structures with random grain orientations, and tensile creep simulations were conducted using the LAMMPS software. The results reveal that increasing temperature and applied stress accelerates the creep process, with smaller grain sizes exhibiting more pronounced creep behavior. Atomic-level visualization shows that dislocation density and grain structures remain largely unchanged, while local atomic environments change due to vacancy diffusion along grain boundaries. These changes are responsible for the observed deformation mechanisms, particularly Coble creep, which dominates under the simulated conditions. This study provides valuable insights into the mechanisms of creep in nanocrystalline Mo at 800–1 400 K, which is critical for its potential application in nuclear industry designs. The findings highlight the importance of understanding grain boundary diffusion and its role in controlling the overall creep behavior in nanocrystalline materials.

**Key words:** nanocrystalline Mo; creep behavior; molecular dynamics simulation; grain boundary diffusion

钼(Mo)合金因具有高熔点、高热导率等性能,被广泛应用于高温环境中,如先进核能系统。Mo合金在室温甚至中等温度下存在延展性不足的问题,可以通过加入Re或者弥散第二相颗粒等提高其延展性。弥散第二相颗粒可以通过促进晶粒形核和抑制晶粒长大来细化晶粒,从而在提高强度的同时能够因晶界区域增加降低有害溶质的浓度<sup>[1]</sup>。Mo-Re合金在服役时,蠕变性能是需要关注的重要性能之一。蠕变通常是指在高温下,当施加应力低于材料屈服应力时,材料发生持续塑性变形的行为。多晶Mo合金在高温服役时会发生晶界滑动等现象引起蠕变程度加剧<sup>[2]</sup>,从而限制了其应用。Erickson等<sup>[3]</sup>研究了多晶Mo高温下的蠕变行为,在蠕变过程中会有亚晶界形成及晶粒长大现象。多晶材料因为晶界密度较高,会引起与单晶材料不同的蠕变机制。研究表明,纳米晶也有可能在较低的温度下发生明显的蠕变现象<sup>[4]</sup>,这表明纳米晶材料具有与多晶材料不同的蠕变机制。因此研究高密度晶界对Mo合金材料蠕变行为的影响具有重要的意义。

蠕变实验一般需要较长的时间,研究高密度晶界对蠕变行为影响机制可以采用模拟手段进行。分子动力学是从原子尺度上揭示晶界上原子

运动规律的重要手段。Millett等<sup>[5]</sup>基于分子动力学方法研究了纳米晶Mo(晶粒尺寸为8~20 nm)在高温( $T>0.75T_m$ ,  $T_m$ 为熔点,  $T$ 为2 300~2 900 K)、低应力(小于位错形核所需应力,为0.2~0.8 GPa)下的扩散主导蠕变行为,研究发现,蠕变速率与温度呈双指数关系,与晶粒尺寸呈双幂律关系,表明以Coble蠕变形式存在的晶界扩散和以Nabarro-Herring蠕变形式存在的晶格扩散都对整体变形有贡献。Desai等<sup>[6]</sup>研究了纳米晶Mo(晶粒尺寸为12 nm)在高温(2 700 K和2 800 K)、低应力(0.8 GPa)下的蠕变行为,研究发现,蠕变变形机制包括晶界扩散的Coble蠕变和晶格扩散的Nabarro-Herring蠕变。值得注意的是,在上述研究中,模拟温度都较高(高于2 700 K),应力都较低。研究表明,纳米晶在低温下也可能发生蠕变<sup>[4]</sup>。对于Mo合金而言,1 400 K的蠕变强度也是比较关注的性能之一<sup>[7]</sup>。因此,对纳米晶Mo材料在低温下的蠕变行为研究非常重要。

有关Mo合金拉伸蠕变的模拟研究较少,但近年来学者们用分子动力学方法研究了其他材料的拉伸蠕变行为。例如,孟子凯等<sup>[8]</sup>研究了 $\alpha$ -Zr纳米晶的拉伸蠕变行为,模拟结果表明,升高温度、增大应力和细化晶粒均会促进蠕变过程,晶

界迁移是 $\alpha$ -Zr纳米晶蠕变过程中的主要变形机制。李治铭<sup>[9]</sup>通过分子动力学方法研究了奥氏体纳米Fe-Ni-Cr合金的蠕变行为,探究了应力、晶粒尺寸和温度对蠕变机制的影响,研究结果表明晶界扩散是其主要蠕变机制。因此,为了更全面地了解多晶Mo合金材料在高温下的蠕变行为,本文采用分子动力学模拟方法,研究不同晶粒尺寸的纳米晶Mo在不同温度下的拉伸蠕变行为,分析晶粒尺寸、施加应力及温度等因素对蠕变行为的影响,并探讨在蠕变过程中多晶结构的变化及其变形机制。

## 1 模拟方法

使用Voronoi方法<sup>[10]</sup>、利用Atomsk工具<sup>[11]</sup>构建了纳米晶Mo体系,该模拟体系为立方体,边长为15 nm,其中的晶粒为随机取向。本文所考虑的晶粒的平均尺寸为3.182、4.754、5.052和6.856 nm,对应模拟体系中所包含的原子数目为215 872、215 984、215 942和215 926。**图1**所示为平均晶粒尺寸为3.182 nm的初始构型图。

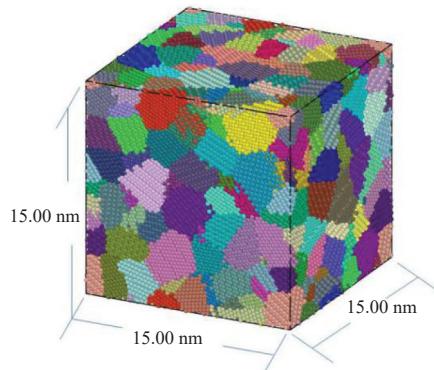


图1 纳米晶Mo模型  
Fig. 1 Nanocrystalline Mo model

采用分子动力学模拟软件Lammps<sup>[12]</sup>对纳米晶Mo进行拉伸蠕变模拟,模拟时在3个方向上均采用周期性边界条件,拉伸方向为 $z$ 轴方向,模拟温度为800~1 400 K。蠕变通常是指在应力低于材料屈服强度时的变形行为。做拉伸蠕变模拟前,需要计算材料的屈服强度。材料屈服强度是在固定应变条件下进行单轴拉伸模拟后获得应变-应力曲线,通过绘制一条平行于弹性阶段的直线,从曲线起点平移这条线,使其在应变轴上偏移0.2%,这条平移后的线与实际的应变-应力曲线

相交的点即为屈服强度。本文模拟采用了自主开发的、经过与开源势函数<sup>[13]</sup>对比验证的EAM势函数。采用自主开发势函数与开源势函数分别计算了Mo合金在不同条件下的屈服强度,如**表1**所列,通过对比发现本文模拟所采用的势函数可以很好地模拟Mo合金的拉伸行为。从**表1**可看出材料的屈服强度范围在13.71~18.64 GPa之间。为避免大量引入塑性变形并保证数值模拟的稳定性,本文做蠕变拉伸时所考虑的应力小于屈服强度的30%<sup>[14]</sup>,即应力范围为1~5 GPa。

表1 纳米晶Mo在不同晶粒尺寸和温度下的屈服强度

Table 1 Yield strength of nanocrystalline Mo under different grain size and temperature conditions

晶粒尺寸/nm	屈服强度/GPa			
	800 K	1 000 K	1 200 K	1 400 K
6.856	18.64/18.62 <sup>①</sup>	18.13/18.13 <sup>①</sup>	17.61/17.66 <sup>①</sup>	17.10/17.09 <sup>①</sup>
5.052	16.97	16.46	15.95	15.44
4.754	16.69	16.18	15.67	15.16
3.182	15.24	14.73	14.22	13.71

注:①) 使用开源势函数计算得到的屈服强度

蠕变模拟是在固定应力条件下进行单轴拉伸模拟,在此基础上获得应变随时间的变化曲线。在施加外部应力之前,用共轭梯度方法对体系进行能量最小化。然后在模拟温度下用NPT系综对系统进行300 ps的弛豫,时间步长为0.001 ps。最后,保持其他方向应力自由,在NPT系综下,沿 $z$ 轴方向施加恒定应力,进行300 ps拉伸模拟,时间步长为1 ps,获得时间-应变曲线。在此基础上分析晶粒尺寸、温度和应力对蠕变曲线的影响规律,并利用Ovito软件<sup>[15]</sup>分析观察蠕变过程中原子的变化。材料的应变 $\varepsilon$ 为:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (1)$$

式中: $l$ 为材料在模拟过程中沿拉伸方向( $z$ 轴)的长度; $l_0$ 为 $z$ 轴初始长度。

为了分析原子扩散特性,计算了原子的均方位移(mean square displacement, MSD)<sup>[16]</sup>:

$$MSD = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (r_i(t) - r_i(0))^2 \right\rangle \quad (2)$$

式中: $N$ 为粒子数; $t$ 为时间; $r_i(t)$ 为第*i*个粒子在时间*t*时的位置; $r_i(0)$ 为第*i*个粒子在初始时间

$t=0$  时的位置;  $r(t)-r(0)$  为特定粒子在不同恒定温度下随时间移动的距离。

## 2 模拟结果与分析

### 2.1 蠕变曲线

首先获得了不同晶粒尺寸的纳米晶 Mo 在不同温度、不同施加应力下的应变随加载时间的变化曲线, 应力范围为 1~5 GPa, 模拟温度范围为 800~1 400 K。图 2 所示为晶粒尺寸为 3.182 nm 时的蠕变曲线, 其他晶粒尺寸的蠕变曲线与图 2 趋势相近。图 2 中曲线的斜率表示蠕变速率。材料的蠕变曲线一般分为 3 个阶段: 初始蠕变阶段、稳态蠕变阶段和加速蠕变阶段。初始蠕变阶段的蠕变速率很大, 随时间增加逐渐减小。稳态蠕变阶段对应的蠕变速率几乎保持不变, 通常所说的蠕变速率就指这个阶段的蠕变速率。加速蠕变阶段对应着随着时间增加, 蠕变速率又继续增加。从图 2 中可以明显看出, 一旦施加外部应力, 应变会迅速升高, 蠕变速率很大, 表现为典型的初级蠕变现象。随后, 模拟体系进入较为平稳的稳态蠕变期, 此时蠕变速率几乎保持不变。即在模拟温度范围和应力范围内, 纳米晶 Mo 的蠕变曲线表现出 2 个阶段: 初始蠕变阶段和稳态蠕变阶段, 且稳态蠕变阶段持续时间较长, 而第 3 阶段的加速

蠕变阶段并未出现, 这可能是由模拟温度和模拟应力都比较低导致的。当温度和应力较大时, 体系内原子位置及速度变化剧烈, 体系可快速发生变形, 从而产生加速蠕变的现象。

计算不同模拟条件下的稳态蠕变速率(SSCR), 如表 2 所列。从表 2 中可以发现, 对于同一晶粒尺寸、同一模拟温度, 稳态蠕变速率随着施加应力的增加而增加。同样, 对于同一晶粒尺寸、同一应力, 稳态蠕变速率随着模拟温度的增加而增加。以晶粒尺寸为 4.754 nm 的纳米晶 Mo 为例, 当模拟温度为 1 200 K 时、应力由 1 GPa 增加至 5 GPa 时, 稳态蠕变速率从  $1.34 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  增加至  $5.50 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ; 应力为 2 GPa 条件下, 当模拟温度从 800 K 变化为 1 400 K 时, 稳态蠕变速率从  $0.91 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  增加到  $1.84 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。在同一温度和同一应力条件下, 晶粒尺寸越小稳态蠕变速率越高。当应力为 2 GPa、模拟温度为 1 000 K 时, 晶粒尺寸为 6.856 nm 的纳米晶 Mo 的稳态蠕变速率为  $0.54 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ; 晶粒尺寸为 3.182 nm 的纳米晶 Mo 的稳态蠕变速率为  $1.49 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。通过对比不同晶粒尺寸在相同应力和温度下的蠕变曲线, 可以看到随着晶粒尺寸的减小, 应变增加, 这表明温度升高、应力增加以及晶界面增加会加速纳米晶 Mo 的蠕变。

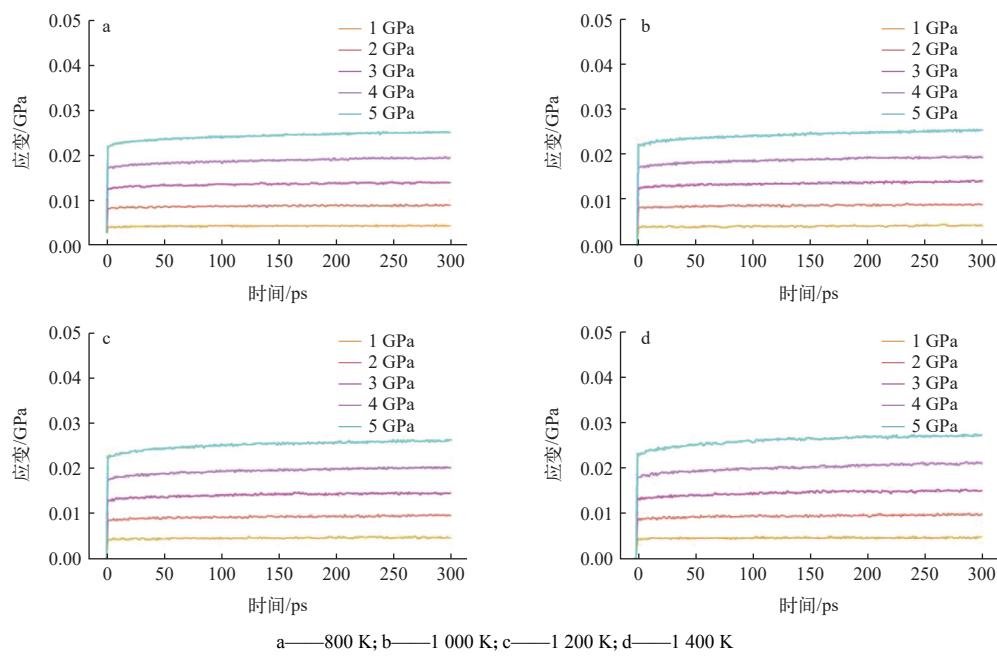


图 2 纳米晶 Mo 在不同温度下的蠕变曲线

Fig. 2 Creep curve of nanocrystalline Mo under different temperatures

表 2 纳米晶 Mo 在不同应力和温度下的稳态蠕变速率  
Table 2 SSCR of nanocrystalline Mo under different stresses and temperatures

温度/K	晶粒尺寸/nm	稳态蠕变速率/ $10^{-6}\text{s}^{-1}$				
		1 GPa	2 GPa	3 GPa	4 GPa	5 GPa
800	3.182	0.37	0.76	2.07	3.43	4.51
		0.98	1.49	3.62	4.65	5.48
		1.25	1.94	3.24	5.57	6.26
		1.32	2.54	4.64	7.42	8.33
1 000	4.754	0.32	0.91	1.60	2.52	4.31
		1.01	1.37	1.83	2.79	4.63
		1.34	1.55	2.36	3.34	5.50
		1.68	1.84	3.73	4.93	6.39
1 200	5.052	0.21	0.44	1.50	2.38	3.68
		0.46	0.77	2.34	3.00	4.03
		0.61	1.08	2.18	3.13	5.29
		1.02	1.78	3.46	3.97	5.61
1 400	6.856	0.04	0.26	0.97	2.15	2.52
		0.15	0.54	1.40	2.56	3.42
		0.37	0.72	2.24	2.75	2.82
		0.53	0.90	2.70	3.18	4.65

晶粒尺寸、温度和应力对蠕变的影响可以通过 Bird-DornMukherjee 方程<sup>[17]</sup>进行分析:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{ADGb}{k_B T} \left( \frac{\mathbf{b}}{d} \right)^p \left( \frac{\sigma}{G} \right)^n \exp \left( -\frac{\Delta Q}{k_B T} \right) \quad (3)$$

式中:  $\dot{\varepsilon}$  为稳态蠕变速率;  $A$  为无量纲常数;  $D$  为扩散系数;  $G$  为剪切模量;  $\mathbf{b}$  为柏氏矢量;  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $T$  为绝对温度;  $d$  为晶粒尺寸;  $\sigma$  为施加的应力;  $\Delta Q$  为热激活过程的激活能量;  $p$  和  $n$  分别为晶粒尺寸指数和应力指数。

## 2.2 晶粒尺寸的影响

为了研究晶粒尺寸对蠕变曲线的影响, 模拟了单晶 Mo 的拉伸蠕变行为, 图 3 所示为在 1 400 K、4 GPa 下, 单晶 Mo 与不同晶粒尺寸的纳米晶 Mo 的蠕变曲线对比。在此温度和应力条件下可以观察到, 对于单晶 Mo 来说, 在初级蠕变阶段之后应变并没有增加, 反而呈现几乎稳定的状态。这表明单晶 Mo 的稳态蠕变阶段趋于平缓。而对于晶粒尺寸为 3.182、4.754、5.052 和 6.856 nm 的纳米晶 Mo 而言, 可以清晰地观察到稳态蠕变阶段。从图 3 中还可以观察到, 单晶 Mo 初级蠕变阶段比纳米晶 Mo 更迅速, 由于稳态蠕变阶段时稳态蠕变速率趋于恒定, 可以观察到单晶 Mo 更快进入稳态蠕变阶段, 但是稳态蠕变速率却比纳

米晶 Mo 更缓慢。根据 Hall-Petch 关系<sup>[18]</sup>, 随着晶粒尺寸减小, 材料的屈服强度和硬度会增加, 这是因为晶界可以阻碍位错的运动。这个效应通常适用于大多数金属和合金, 并且在较大晶粒尺寸范围内非常有效。然而, 在纳米晶中, 屈服强度会随着晶粒尺寸的减小而减小(表 1), 这种现象被称为逆 Hall-Petch 效应<sup>[19-22]</sup>。所以本文所模拟计算的纳米晶 Mo 的晶粒尺寸正好处于逆 Hall-Petch 效应区间。

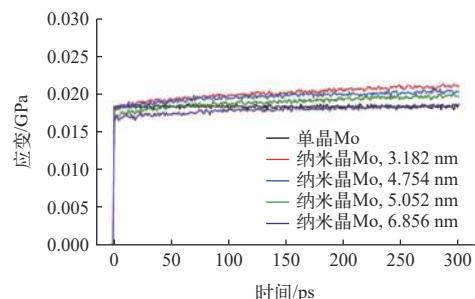


图 3 单晶 Mo 和纳米晶 Mo 的蠕变曲线对比  
Fig. 3 Comparison of creep curve of single-crystal Mo and nanocrystalline Mo

根据式(3), 蠕变速率和晶粒尺寸的倒数之间存在幂律关系。图 4 所示为在不同模拟条件下, 稳态蠕变速率的对数随晶粒尺寸倒数的对数的变化关系。从图 4 中可看出, 随着晶粒尺寸的增加,

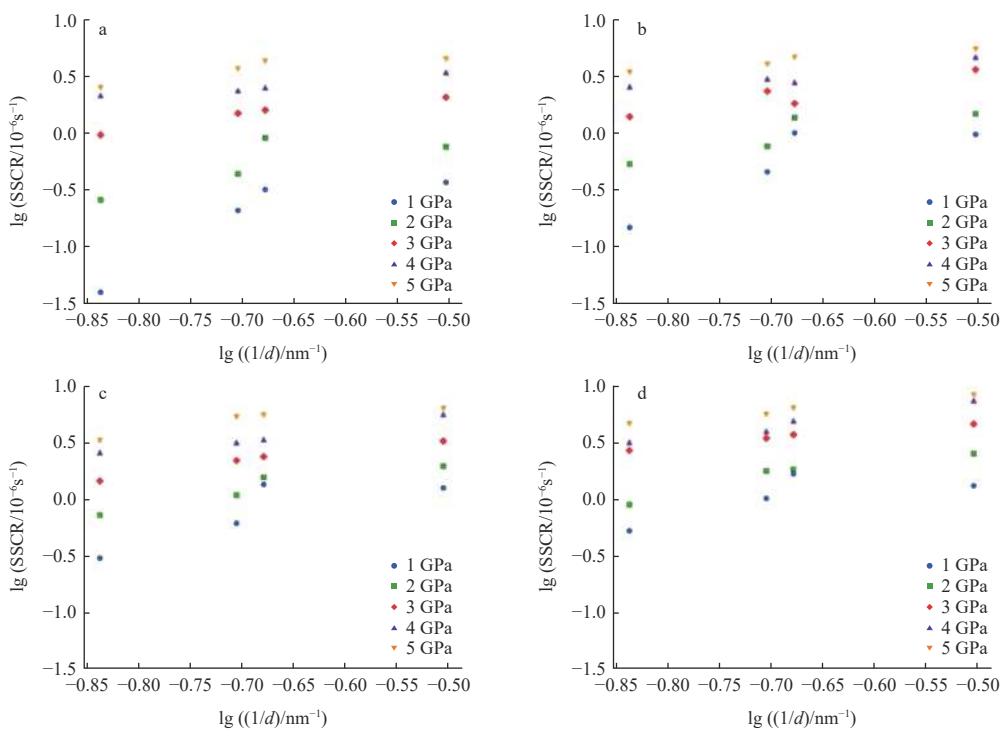


图 4 稳态蠕变速率对数随晶粒尺寸倒数的对数的变化关系

Fig. 4 Relationship between logarithm of SSCR and grain size

稳态蠕变速率不断下降。Gao 等<sup>[23]</sup>利用分子动力学方法计算了空位在晶界和基体内扩散激活能, 计算结果表明空位沿晶界的扩散激活能约为 0.48 eV, 在体内的扩散激活能约为 0.78 eV, 这表明空位在晶界更加容易扩散。当晶界密度较高时, 空位可在晶界上快速扩散从而产生蠕变变形。因此当纳米晶材料中的晶粒尺寸变小时, 晶界面面积会增加, 引起晶界扩散增强, 从而使得蠕变速率较高。并且可以从图 4 观察到在不同温度下都满足当纳米晶 Mo 晶粒尺寸下降, 稳态蠕变速率增加的规律。

### 2.3 施加应力和温度的影响

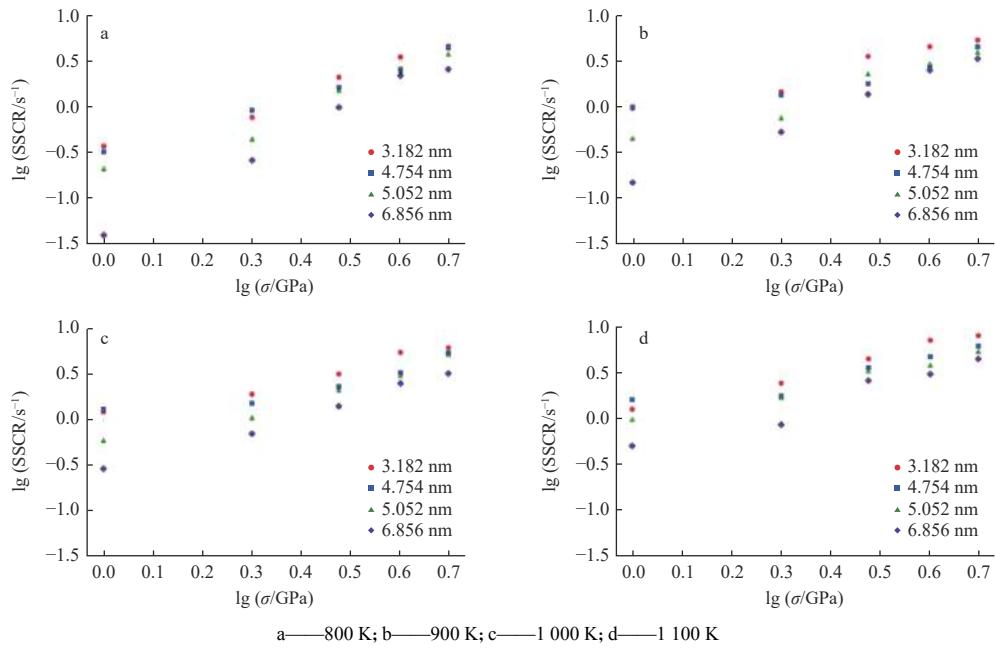
施加的应力是决定纳米晶 Mo 蠕变机制的另一个因素。从图 2 可以看出, 对于给定的晶粒尺寸和给定的模拟温度, 蠕变的稳态蠕变速率随着施加应力的增加而增大。这是因为, 应力的高低会影响材料内部空位的浓度和扩散速度。在施加拉应力时, 空位易沿着拉应力施加方向扩散, 且应力越高, 扩散梯度越大, 因此变形越容易。同时因为原子在较高应力水平下, 会更容易克服原子间的势垒, 引起扩散速率变大。因此, 应力增加的情况下, 蠕变速率提高。图 5 所示为在不同模拟条件下, 稳态蠕变速率对数随应力对数的变化关

系。从图 5 中可看出, 随着应力增加, 蠕变速率不断增加。

图 6 所示为温度对于不同应力和不同晶粒尺寸纳米晶 Mo 的稳态蠕变速率的影响。总体来看, 稳态蠕变速率会随着温度的升高而增大。这是因为, 在材料中, 原子通常被视为在其固定晶格点阵上做微小振动。随着温度升高, 这些振动变得更加剧烈。由于原子之间的相互作用力(如金属中的金属键)在一定程度上依赖于原子间距, 强烈的振动可能会导致这些力减弱<sup>[24]</sup>。因此, 原子结构在高温下会变得不那么稳定, 原子较容易从它们的位置挣脱, 从而导致材料发生形变。图 7 所示为晶粒尺寸为 3.182 nm 的纳米晶 Mo 在温度为 800~1 400 K 弛豫后的位错构型, 可以观察到位错密度随着温度的升高而略微增加, 位错的生成和移动都是热激活过程, 高温会使位错生成和扩散更加容易。

### 2.4 蠕变机制

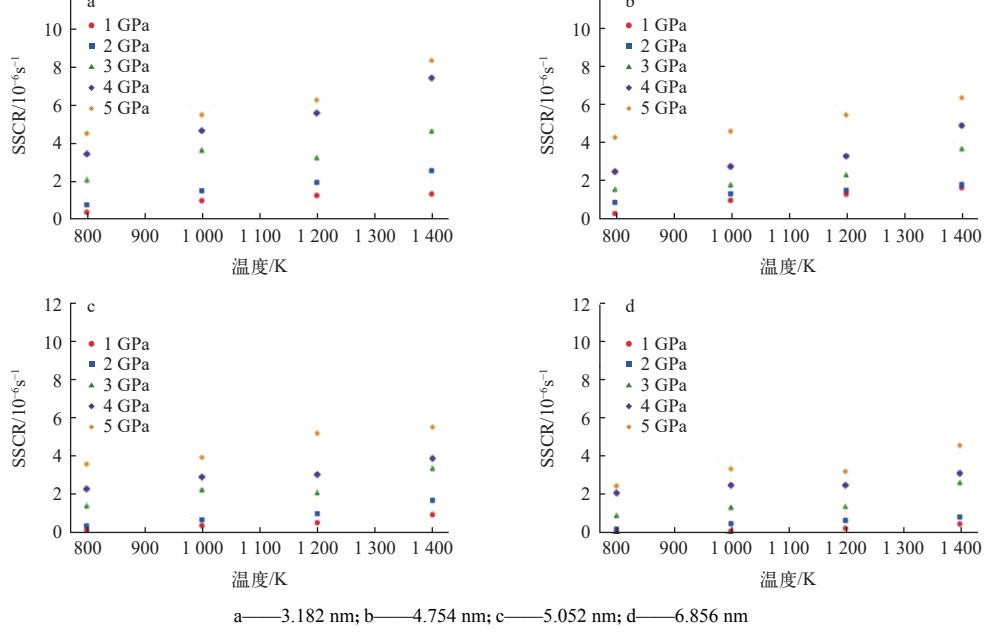
材料内蠕变变形主要是通过位错滑移、晶界滑动和原子扩散等机理进行, 且随温度和应力的变化而有所不同。为分析蠕变机制, 需结合可视化图像。图 8 所示为晶粒尺寸为 6.856 nm 的纳米



a—800 K; b—900 K; c—1 000 K; d—1 100 K

图 5 稳态蠕变速率对数随应力对数的变化关系

Fig. 5 Relationship between logarithm of SSCR and logarithm of stress



a—3.182 nm; b—4.754 nm; c—5.052 nm; d—6.856 nm

图 6 稳态蠕变速率随温度的变化

Fig. 6 Variation of SSCR with temperature

晶 Mo 在 800 K、1 GPa 下蠕变变形过程中位错的构型图,从图 8 中可看到,当模拟时间为 150 ps 时,位错数目明显减少,而当模拟时间为 300 ps 时,位错数目与初始态时并无明显区别。同时可视化分析结果表明,绝大多数位错是在晶界附近形核,仅有少量位错在晶粒内部形核。在所模拟的条件范围内,位错蠕变不是纳米晶 Mo 的蠕变

变形机制。

为了进一步获得蠕变机制,计算了体系内原子在施加 3 GPa 应力下,不同温度和晶粒尺寸的扩散系数。图 9 所示为不同温度和晶粒尺寸下原子的均方位移随时间的变化关系。从图 9 中可看出,与蠕变曲线相似,在蠕变的第 1 阶段即初始蠕变阶段,均方位移出现了 1 个起始峰值。在接下

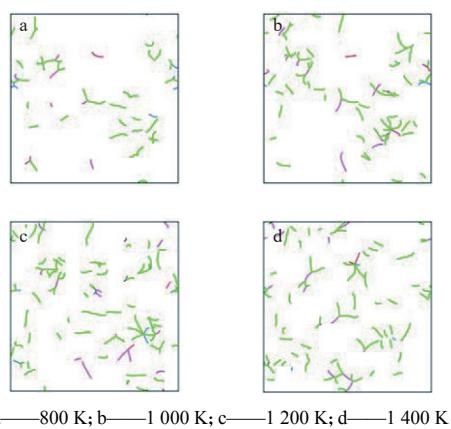


图 7 纳米晶 Mo 位错构型

Fig. 7 Dislocation configuration of nanocrystalline Mo

来的形变阶段, 变形以一个固定的速率进行, 因此均方位移随时间的变化关系也保持着固定的速度。从图 9 中可明显看出, 提高温度会提高均方位移, 即提高形变速率。从图 9 中曲线的斜率, 通过爱因斯坦关系可获得扩散系数  $D$ <sup>[25]</sup> 为:

$$D = \frac{1}{6t} \langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle \quad (4)$$

图 10 所示为扩散系数与温度的关系, 从图 10 中可清晰地看出扩散系数随着温度的增加而升高, 根据阿伦缪斯公式<sup>[26]</sup>, 扩散系数依赖于温度的变化的关系可以表示为:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \quad (5)$$

式中:  $D_0$  为扩散系数前置因子;  $\Delta G$  为扩散激活能。通过拟合扩散系数与温度关系, 可以得到  $D_0$  和  $\Delta G$ 。根据拟合, 对于晶粒尺寸为 3.182、4.754、5.052 和 6.856 nm 的纳米晶 Mo, 蠕变激活能分别为 0.774、0.50、0.612 和 0.516 eV。位错主导的塑性变形的激活能大于 1 eV, 而晶界主导的激活能小于 1 eV<sup>[27]</sup>。这表明纳米晶 Mo 中蠕变主导机制与晶界行为有关, 而与位错无关。这是因为, 在纳米材料中, 因为晶粒内部较小, Frank-Read 位错源较难开动, 虽然晶界可以作为位错形核位置, 但在外加应力作用下, 晶粒尺寸小于位错分解距离, 因此位错难以从晶界形核<sup>[28]</sup>。本文研究的晶粒尺寸都较小, 可以认为大部分原子都与晶界相关<sup>[29]</sup>。因此, 晶界变形机制成为纳米晶材料的主要变形机制。实验上也表明采用纳米粉末合成和电解沉积技术制备的纳米晶金属材料的低温蠕变机制以晶界滑动和晶界扩散机制为主<sup>[30]</sup>。

为了从原子尺度上对蠕变机制进行更加深入的分析, 利用 Ovito 软件<sup>[15]</sup>对模拟过程中原子的构型进行了可视化分析。通过近邻原子分析 (common neighbour analysis, CNA)<sup>[31]</sup>方法分析了蠕变过程中原子信息图, 用位错分析 (dislocation analysis, DXA)<sup>[32]</sup> 方法分析了蠕变过程中位错分布信息。CNA 方法分析后, 蓝色原子表示该原子为 BCC 结构, 红色原子表示该原子为 HCP 结构,

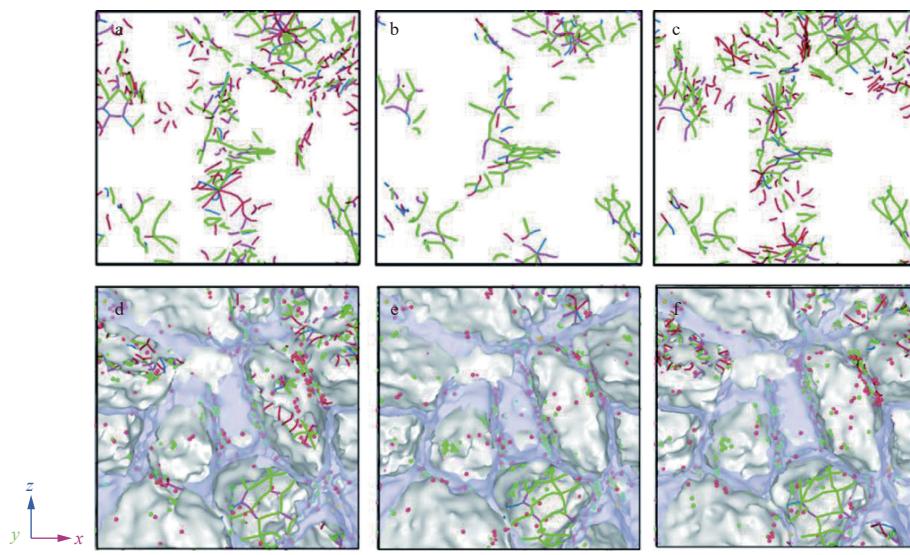


图 8 纳米晶 Mo 蠕变变形过程中位错的构型图

Fig. 8 Dislocation configuration of nanocrystalline Mo during creep deformation

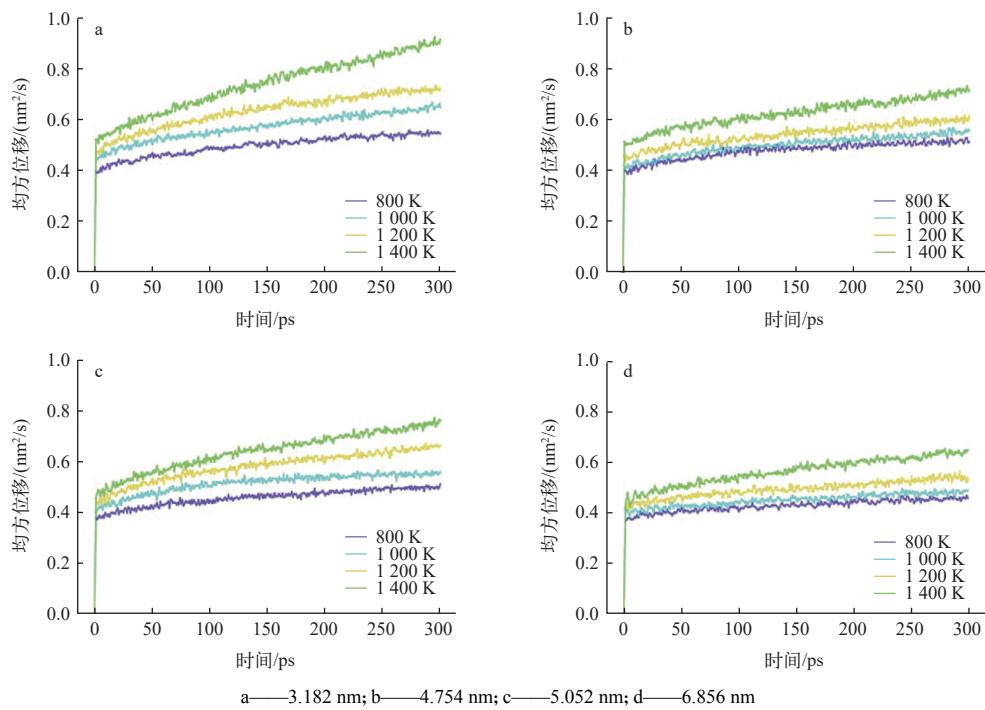


图 9 Mo 原子的均方位移与时间的关系

Fig. 9 Relationship between mean square displacement of Mo atom and time

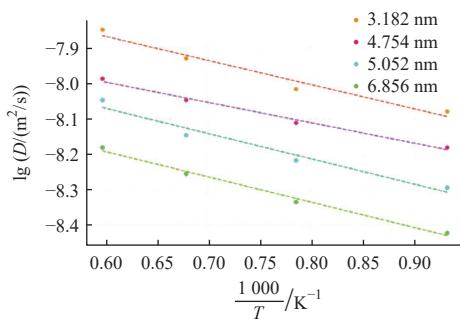


图 10 扩散系数与温度的关系

Fig. 10 Relationship between diffusion coefficient and temperature

绿色原子表示该原子为 FCC 结构。Mo 的晶体结构为 BCC 点阵, 因此蓝色原子表示其近邻环境未

发生变化。图 11 所示为晶粒尺寸为 6.856 nm 的纳米晶 Mo 在 800 K、1 GPa 下蠕变变形过程中的原子信息图, 图 12 所示为晶粒尺寸为 3.182 nm 的纳米晶 Mo 在 1400 K、4 GPa 下蠕变变形过程中的原子信息图。在图 11、12 中, 均未观察到明显的晶粒变形现象。从图 12 中可看到, 在晶界上, 具有不同颜色的原子位置会发生变化(不同颜色代表原子的近邻位置发生变化), 这表明原子的局部环境发生变化, 而这正是由晶界上空位的扩散引起的。这表明, 存在空位沿着晶界发生扩散, 从而改变了原子的近邻环境。原子在晶界上扩散导致的蠕变通常被认为是 Coble 蠕变, 因此可推测纳米晶 Mo 的主要蠕变机制为 Coble 蠕变。

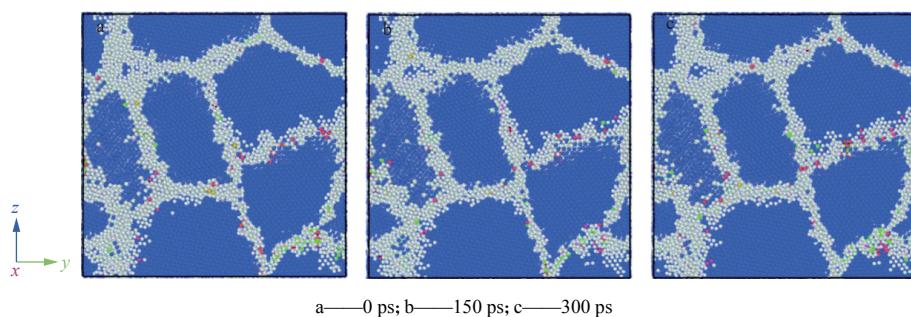


图 11 晶粒尺寸为 6.856 nm 的纳米晶 Mo 在蠕变变形过程中的原子信息图

Fig. 11 Atomic information map of nanocrystalline Mo (6.856 nm) during creep deformation

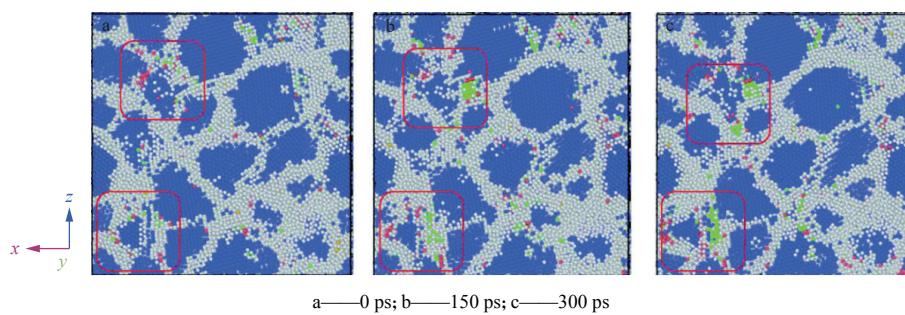


图 12 晶粒尺寸为 3.182 nm 的纳米晶 Mo 在蠕变变形过程中的原子信息图

Fig. 12 Atomic information map of nanocrystalline Mo (3.182 nm) during creep deformation

### 3 结论

本文利用分子动力学方法模拟研究不同晶粒尺寸的纳米晶 Mo 在不同温度、不同施加应力下的拉伸蠕变行为, 分析了晶粒尺寸、温度和应力对蠕变行为影响。模拟结果表明, 减小晶粒尺寸、提高模拟温度和增加应力, 均会提高纳米晶 Mo 的稳态蠕变速率。因为纳米晶 Mo 中晶界面积较高, 晶界可作为原子快速扩散通道, 从而提高蠕变变形速率。提高温度和增加应力会提高原子的扩散能力, 从而促进蠕变变形。在本文模拟的条件下, 未发现晶粒明显变形及位错密度明显增加的现象。在本文模拟的条件下, 对于纳米晶 Mo 而言, 其主导蠕变机制为 Coble 蠕变。

### 参考文献:

- [1] LIU G, ZHANG G J, JIANG F, et al. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility[J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 344-350.
- [2] LIU J, CHIN B, ZEE R. Processing and high temperature properties of refractory alloy single crystals[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 89-90: 425-431.
- [3] ERICKSEN R H, JONES G J. Analysis of primary creep of molybdenum at high temperatures[J]. *Metallurgical Transactions*, 1972, 3(7): 1735-1741.
- [4] CAI B, KONG Q P, LU L, et al. Low temperature creep of nanocrystalline pure copper[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 286(1): 188-192.
- [5] MILLETT P C, DESAI T, YAMAKOV V, et al. Atomistic simulations of diffusional creep in a nanocrystalline body-centered cubic material[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(14): 3688-3698.
- [6] DESAI T G, MILLETT P, WOLF D. Is diffusion creep the cause for the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials?[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 493(1-2): 41-47.
- [7] LUNDBERG L. An evaluation of molybdenum and its alloys[C]//16th Thermophysics Conference. Virginia: AIAA, 1981.
- [8] 孟子凯, 孟智超, 高长源, 等. 不同条件下纳米晶  $\alpha$ -Zr 蠕变行为的分子动力学模拟[J]. 金属学报, 2024, 60(5): 699-712.
- [9] 李治铭. 奥氏体纳米 Fe-Ni-Cr 合金蠕变力学行为模拟[D]. 大连: 大连理工大学, 2021.
- [10] SCHIØTZ J, VEGGE T, di TOLLA F D, et al. Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals[J]. *Physical Review B*, 1999, 60(17): 11971-11983.
- [11] HIREL P. Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files[J]. *Computer Physics Communications*, 2015, 197: 212-219.
- [12] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [13] CHEN C, DENG Z, TRAN R, et al. Accurate force field for molybdenum by machine learning large materials data[J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1(4): 043603.
- [14] SAHA S, MOTALAB M. Nature of creep deformation in nanocrystalline tungsten[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 149: 360-372.
- [15] PAL S, MERAJ M. Structural evaluation and deformation features of interface of joint between nano-crystalline Fe-Ni-Cr alloy and nano-crystalline Ni during creep process[J]. *Materials & Design*, 2016, 108: 168-182.
- [16] STUKOWSKI A. Visualization and analysis of atomistic

- simulation data with OVITO-the open visualization tool[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, 18(1): 015012.
- [17] MUKHERJEE A K, BIRD J E, DORN J E. Experimental correlations for high-temperature creep[J]. *ASM-Trans*, 1968.
- [18] HANSEN N. Hall-Petch relation and boundary strengthening[J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51(8): 801-806.
- [19] FAN G J, CHOO H, LIAW P K, et al. A model for the inverse Hall-Petch relation of nanocrystalline materials[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 409(1-2): 243-248.
- [20] CARLTON C E, FERREIRA P J. What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials?[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(11): 3749-3756.
- [21] TANG Y, BRINGA E M, MEYERS M A. Inverse Hall-Petch relationship in nanocrystalline tantalum[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 580: 414-426.
- [22] QUEK S S, CHOOI Z H, WU Z, et al. The inverse hall-petch relation in nanocrystalline metals: A discrete dislocation dynamics analysis[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2016, 88: 252-266.
- [23] GAO F, HEINISCH H L, KURTZ R J. Migration of vacancies, He interstitials and He-vacancy clusters at grain boundaries in  $\alpha$ -Fe[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, 386-388: 390-394.
- [24] CALLISTER W D, RETHWISCH D G. Materials science and engineering: An introduction[M]. USA: John Wiley, 2014.
- [25] YANG X S, WANG Y J, ZHAI H R, et al. Time-, stress-, and temperature-dependent deformation in nanostructured copper: Creep tests and simulations[J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2016, 94: 191-206.
- [26] LAIDLER K J. The development of the Arrhenius equation[J]. *Journal of Chemical Education*, 1984, 61(6): 494-498.
- [27] CAILLARD D, MARTIN J L. Thermally activated mechanisms in crystal plasticity[M]. Oxford: Pergamon, 2003.
- [28] YAMAKOV V, WOLF D, SALAZAR M, et al. Length-scale effects in the nucleation of extended dislocations in nanocrystalline Al by molecular-dynamics simulation[J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(14): 2713-2722.
- [29] TJONG S C, CHEN H. Nanocrystalline materials and coatings[J]. *Materials Science and Engineering R*, 2004, 45(1-2): 1-88.
- [30] 刘晓燕, 赵西成, 杨西荣, 等. 超细晶/纳米晶金属材料的蠕变行为研究进展[J]. 稀有金属, 2016, 40(12): 1282-1290.
- LIU Xiaoyan, ZHAO Xicheng, YANG Xirong, et al. Progress in research on creep behavior of ultrafine/nano-grained metallic materials[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(12): 1282-1290(in Chinese).
- [31] HONEYCUTT J D, ANDERSEN H C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1987, 91(19): 4950-4963.
- [32] STUKOWSKI A, BULATOV V V, ARSENlis A. Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2012, 20(8): 085007.