非晶 Cu形成过程及其力学性能的微观机理研究

王广海 潘 晖 柯孚久 夏蒙棼

(北京航空航天大学 理学院, 北京 100083) (北京大学 物理系, 北京 100080)

白以龙

(中国科学院力学所 非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 用分子动力学方法模拟了非晶 Cu的形成过程, 研究了非晶 Cu力学性能的微观机理. 用径向分布函数(RDF)和键对分析方法(PA), 分析了快速冷却过程中系统内部结构的变化. 非晶 Cu径向分布函数第 2 个峰有明显的劈裂, 键对分析表明, 在快速降温过程中 2331, 2211和 2101键对的增多是径向分布函数第 2峰劈裂的原因. 对非晶 Cu进行拉伸、剪切加载模拟, 结果表明, 非晶 Cu应力达到最大值之后, 没有应力值的突降, 宏观上出现类似塑性变形的行为. 但是, 非晶金属变形的微观机理不同于晶体. 本文引入微观数密度统计分析, 发现加载过程中微观密度呈现非均匀演化, 这为理解宏观类似塑性行为的微观机理提供了线索和可能的分析方法.

关 键 词: 分子动力学; 非晶; 拉伸; 剪切

中图分类号: O 469

文献标识码: A 文 章 编 号: 1001-5965(2007) 06-0752-05

Microscopic study of formation and mechanical properties of amorphous Cu

Wang Guanghai Pan Hui Ke Fujiu

(School of Science, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Xia Mengfen

(Deparment of Physics, Peking University, Beijing 100080, China)

Bai Yilong

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics (LNM), Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The microscopic mechanism of the formation and mechanical behavior of amorphous Cu were studied by using molecular dynamics simulation method. The radial distribution function(RDF) and the pair analysis(PA) technique were used to characterize the structure of Cu during solidification. The splitting of the second peak of the RDF in amorphous state, is caused mainly by the increase of 2101, 2211, 2331 pairs. Simulations of tension and shear tests show that the deformation of the amorphous Cu is similar to that of crystalline metals. However, the microscopic mechanism of deformation of amorphous metal is different from that of crystals. In order to understand the microscopic mechanism, the statistical evolution of microscopic number density was analyzed. It was found that the evolution of microscopic density presents inhomogeneity, which may play an important role in the deformation.

Key words: molecular dynamics; amorphous; tensile testing; shearing

收稿日期: 2006-08-23

基金项目: 国家自然基金资助项目(10528205, 10372012, 10432050, 10472118)

作者简介: 王广海(1982-), 男, 山东济宁人, 硕士生, chinawanggh@gmail.com.

1960年,美国科学家 P. Duwez[1]等首先发现某些贵金属合金的熔体(如金-硅合金)在快速冷却情况下,可凝固成非晶态金属.非晶态金属具有类似玻璃的某些结构特征,故又称为“金属玻璃”.其结构和晶体完全不同,呈现与液体类似的长程无序短程有序结构,并具有优异的物理、化学及力学性能[2].目前,对非晶金属力学性能及其微观机理的研究还处在初始阶段,其剪切带形成机制[3-4],国际学术界仍在激烈争论之中.

分子动力学已用于模拟从液体到晶体或者到非晶的转变,并用来研究其力学性能. M. L. Falk等[5]用分子动力学研究了二元非晶合金在剪切加载下自由体积的变化.然而,现有的模拟很少涉及非晶合金剪切带的形成机理,实验上也存在争议,即自由体积软化假说和绝热软化假说[3-4].

本文用分子动力学方法模拟非晶 Cu的形成,分析非晶形成过程中内部结构的演化,解释了径向分布函数第 2峰的劈裂,并模拟测试非晶拉伸、剪切力学性能.针对当前国际学术界对非晶剪切带形成机制的争论,用局域粒子数密度分析剪切加载过程中非晶内部结构的变化.

1　模型与方法

1.1　分子动力学模拟方法

采用 G. J. Ackland等拟合得到的 EAM(Embeded Atom Method)势[6],系统大小为 14×14×14(a^3)(a=0.3615 nm是 Cu的晶格常数),原子总数为 10976个.原子的初始速率由麦克斯韦速率分布给出,采用蛙跳法对原子的牛顿运动方程进行数值积分.升温熔化和冷却过程中,采用 NPT系综模拟,x, y, z方向均为周期边界条件,分子动力学时间步长为 2 fs.初始时刻 10976个原子按照理想的面心立方结构排列,升温熔化,然后以 1.1×10^{14} K/s的速率降温,形成非晶态金属[7].

1.2　结构分析方法

1.2.1　径向分布函数

径向分布函数(RDF, Radial Distribution Function)$g(r)$[8]是描述系统结构的基本函数,它可以表征系统的内部结构,并根据 $g(r)$值的不同来区分晶体、液体和气体.该分布函数是距离一个原子为 r时找到另一个原子的概率,如果在半径 $r\sim r+\Delta r$的球壳内的粒子数为 $n(r)$,系统的原子密度为 ρ_0,球壳体积为 V,$g(r)$表达式为

$$g(r)=\frac{1}{\rho_0}\frac{n(r)}{V}\approx\frac{1}{\rho_0}\frac{n(r)}{4\pi r^2\Delta r}\qquad(1)$$

1.2.2　键对分析方法

键对分析技术已经广泛用于分析系统的局域结构特征,本文用键对分析技术[9]分析冷却过程中系统局域结构的变化.它用 4个参数 i, j m, n来表征近邻原子的成键情况.键对可以用来表征不同的晶体结构,例如面心立方结构的主要键对是 1421,体心立方是 1442和 1661,液体和非晶则为 1551, 1431, 1541和 2331[9].

2　模拟结果和分析

2.1　非晶形成过程中的结构变化

图 1和图 2分别给出了原子平均势能和系统体积在升温熔化和急冷过程中(降温速率为 1.1×10^{14} K/s)随温度变化的曲线.原子平均势能和系统体积在升温过程中有一突跳点,即为 Cu的熔点,约为 1796K.冷却过程中原子平均势能和系统体积随温度连续变化未出现突跳点,但在 990K时曲线的斜率变小,标志着向非晶态转变[10],此时的温度即为玻璃化转变温度 T_g.T_g并不是一个确定的温度,它依赖于实验条件,特别是冷却速率.

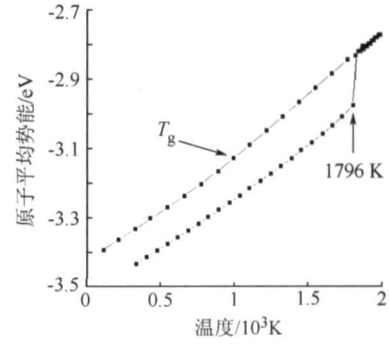


图 1　原子平均势能随温度变化曲线

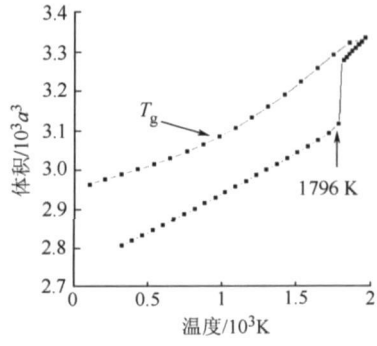


图 2　体积随温度变化曲线

首先用系统总的径向分布函数来对系统的结构进行初步判断.图 3是不同温度下系统总的径向分布函数.温度降到 110K时,系统径向分布函数第 2峰有明显的劈裂(图 3箭头标示),是非晶金属形成的标志[11].第 2峰出现劈裂是由于冷却

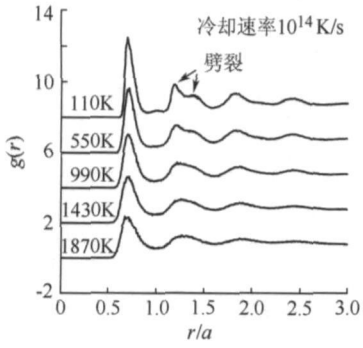


图 3 不同温度下的径向分布函数

过程中系统局域结构发生了变化.

由图 4可以看出, 1551, 1431, 1541和 2331键对在冷却过程中不断增多, 系统的内部结构发生变化, 向无序的非晶态转变. 非晶 Cu无序的内部结构, 使得它的拉伸、剪切等力学性能与晶体 Cu完全不同, 将在 2. 2节讨论这一问题.

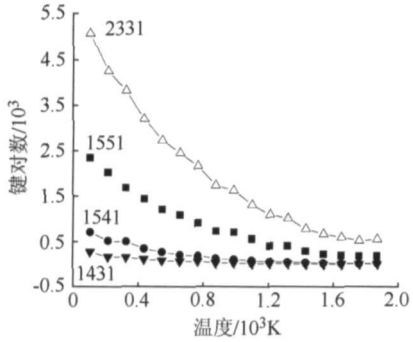


图 4 主要非晶键对个数随温度的变化

径向分布函数第 2峰劈裂是非晶 Cu形成的标志, 键对的径向分布函数可以解释第 2峰的劈裂. 第 1种类型的键对 (键对的第 1个参数 i值为 1)对应径向分布函数第 1峰, 第 2种类型的键对 (键对的第 1个参数 i值为 2)则对应径向分布函数第 2峰. 构成第 2峰的键对主要是 2101, 2211, 2331[9], 不同温度时各键对及系统总的径向分布函数如图 5所示.

由图 5可知, 当温度为 1 870K时, 2211, 2101和 2331键对的径向分布函数峰值小且宽度大, 2101键对的径向分布函数峰值出现在 1. 25a处, 系统的径向分布函数第 2峰没有劈裂; 当温度降到 880K时, 2331键对的径向分布函数峰值仍较小、宽度大, 2211键对的径向分布函数峰值增大, 2101键对径向分布函数的峰值较 1 870 K时右移, 系统的径向分布函数第 2峰劈裂亦不明显; 当温度降到 110K, 形成非晶态金属后, 2331键对的径向分布函数峰值增大, 2211键对的径向分布函数峰值明显增大, 2101键对的径向分布函数峰值较 1 870K时明显右移, 出现在 r= 1. 4a附近, 且

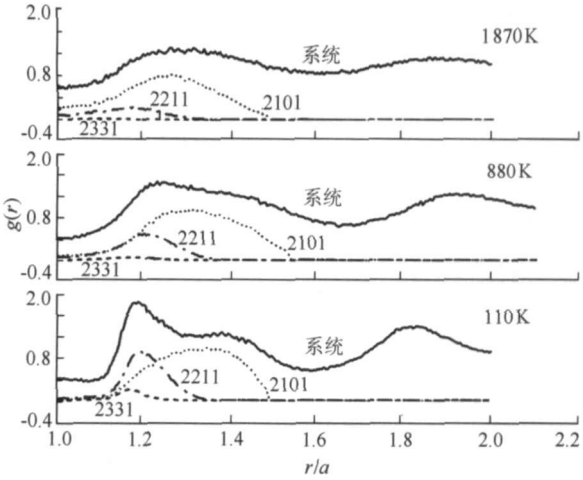
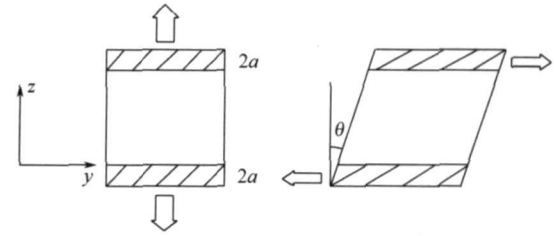


图 5 2101, 2211, 2331键对和系统在 1 870K, 880K 和 110K 温度下的径向分布函数

2211键对和 2101键对径向分布函数峰值相当. 这 3个键对的径向分布函数叠加使系统的第 2峰发生劈裂.

2. 2 非晶 Cu拉伸和剪切

在 110K温度下, z方向上下各固定 2a厚度的原子层, x, y方向为自由边界. 对非晶 Cu试件进行拉伸 (如图 6a), 一步加载给 z方向 0. 2% 的应变, 应变率为 2. 5 × 10^8 s^{-1}; 剪切 (如图 6b)每步加载的剪切应变为 0. 008 7 rad, 应变率为 2 × 10^9 s^{-1}. 图中斜线部分是固定层.



a 拉伸模型 b 剪切模型

图 6 拉伸和剪切加载模型

拉伸和剪切的应力-应变曲线如图 7和图 8所示. 在低应变时, 材料显示的是线弹性; 随着应变的增加, 材料的响应呈现非线性, 宏观上材料开始发生类似塑性变形的行为. 拉伸测试中, 应变达

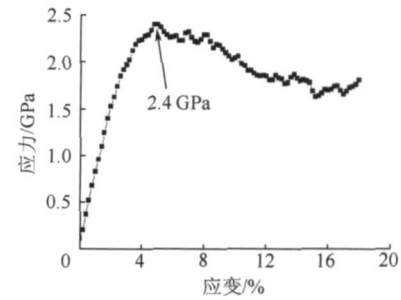


图 7 沿 z方向应变率为 2. 5× 10^8 s^{-1}时的拉伸应力-应变曲线

到 4.8% 时, 出现塑性屈服[10, 12]; 在剪切测试中, 应变达到 0.6549 rad时出现塑性屈服. 与晶体 Cu不同, 非晶 Cu应力-应变曲线越过最高点后缓慢下降, 然后呈平缓状发展; 而晶体 Cu的应力达到最大值后, 位错会沿密排面的密排方向滑移而引起应力值的突降[13].

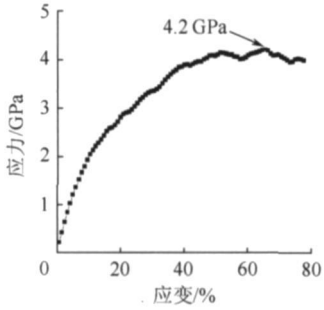


图 8　应变率为 2×10^{9} s^{-1}时的剪切加载的应力-应变曲线

非晶 Cu的力学形变机制由其无序的内部结构决定, 拉伸和剪切加载过程中, 原子没有优先滑移的方向, 不会出现位错层错等, 不存在滑移, 因此没有应力的突降. 非晶 Cu拉伸加载过程中不同应变时原子的位形如图 9所示, 可以看出加载过程中内部结构没有明显的变化, 而单晶 Cu在拉伸加载过程中能观察到明显的滑移带[13].

从微观尺度分析加载过程中内部结构的变化, 可以进一步理解非晶的形变机制. 本文以剪切加载为例, 用柱内粒子数密度变化来分析加载过程中的结构变化. 将试件分为 49个柱, 底面边长为 1.9a × 1.9a, 长为试件沿 x 方向的长度, 约为 14a, 如图 10所示.

为消除试件边缘对统计的影响, 跟踪考察试件中部 9个柱内粒子数密度的变化, 如图 11所示.

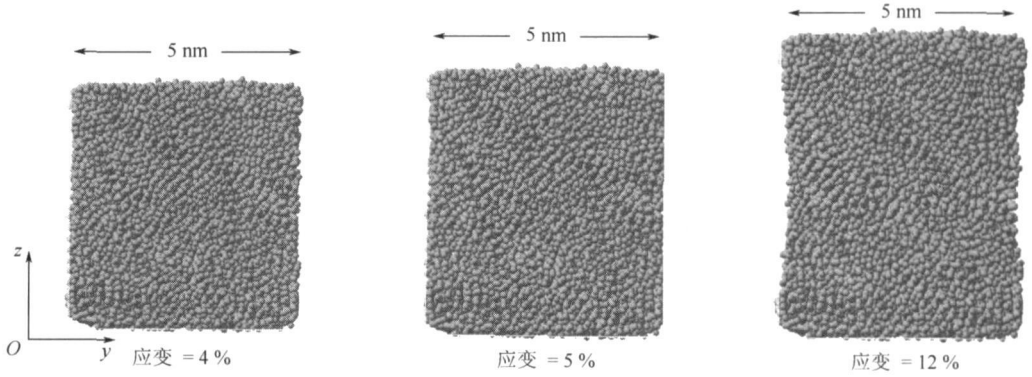


图 9　拉伸应变为 4%, 5%, 12% 时的原子位形

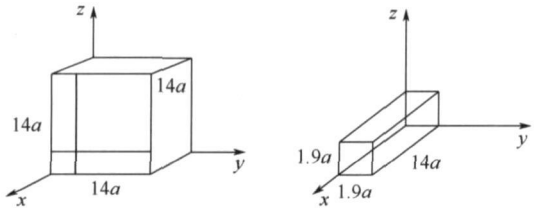


图 10　柱的分法和分好的一个柱

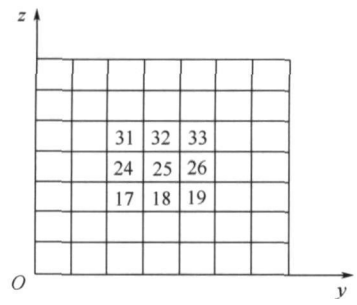


图 11　剪切加载中所统计柱的位置及其标号

由加载过程中与未加载时柱内粒子数密度的变化, 可得粒子数密度增量的平均值, 然后分析统计柱内粒子数密度增量与平均增量的关系, 公式表示如下:

$$\left.\begin{aligned}\Delta\rho_i(t) &= \rho_i(t)-\rho_{0i}\\ \overline{\Delta\rho}(t) &= \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\Delta\rho_i(t)\\ \delta\rho(t) &= \Delta\rho_i(t)-\overline{\Delta\rho}(t)\end{aligned}\right\}\qquad(2)$$

其中, ρ_{0i}是 $t=0$时刻各柱内粒子数密度; $\rho_i(t)$是 t时刻柱内粒子数密度; $\Delta\rho_i(t)$是第 i个柱内 t时刻的粒子数密度与 $t=0$时刻的粒子数密度之差; $\overline{\Delta\rho}(t)$是 t时刻 $\Delta\rho_i(t)$的平均值; $\delta\rho_i(t)$是 t时刻第 i个柱内的 $\Delta\rho_i(t)$与平均值 $\overline{\Delta\rho}(t)$之差; $i=1, \cdots, N$, $N=49$.

图 12是不同柱内 $\delta\rho$随加载的变化. 加载过程中各柱内粒子数密度变化不均匀, 17, 18, 19, 32柱内 $\delta\rho$在切应变较大时明显小于 0, 26, 31, 33柱内 $\delta\rho$在整个加载过程中在 0附近变化; 而 24, 25柱内 $\delta\rho$在切应变较大时大于 0, 说明粒子在加载过程中分布变得不均匀, 试件部分区域内出现粒

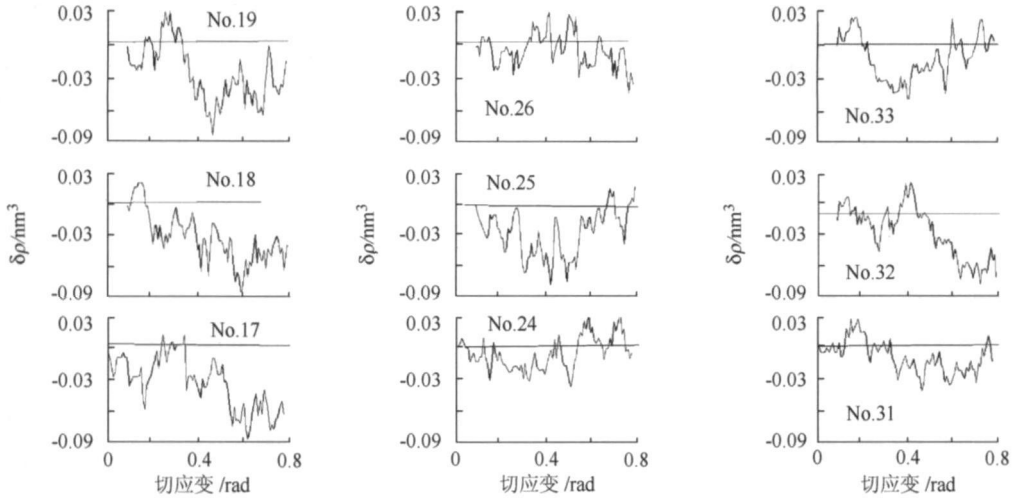


图 12 各柱内 δρ随加载的变化

子稀疏或密集,对应自由体积的变化.

实验中用透射电镜能观察到剪切带,是因为剪切带的结构与它周围的环境有明显的不同.因为非晶金属中剪切带的一个重要特征是密度的变化,因此本文提出的粒子数密度变化对于加深理解剪切带的形成有所帮助.限于计算规模,分子动力学方法还不能直接观察到剪切带,只能对加载过程中试件的微观结构做初步的判断.加载过程中局部化区域的形成条件,影响剪切带形成因素等还有待进一步的研究.

3 结 论

本文用分子动力学方法模拟了非晶 Cu的形成过程,并利用径向分布函数和键对分析技术分析了急冷过程中系统结构的变化.结果表明:①冷却过程中 2101, 2211和 2331键对的增多是径向分布函数第 2峰劈裂的原因;②在拉伸和剪切模拟中,当应力达到最大值后,没有应力值的突降,宏观上出现类似塑性变形的行为,但是,非晶金属变形的微观机理应该不同于晶体;③非晶 Cu拉伸加载过程中内部结构变化与单晶 Cu完全不同,随拉应变的增加,单晶 Cu会出现明显的滑移带,而非晶 Cu则没有;④剪切加载过程中局域数密度变化不均匀,表明试件在加载过程中内部结构变化的非均匀性.微观粒子数密度的非均匀演化可能对宏观变形起重要作用.微观数密度分布统计演化的分析为揭示非晶材料力学行为的微观机理提供了一种可能的方法.

参考文献 (References)

[1] Klement W, Willens R, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys[J]. Nature, 1960, 187(4740): 869

[2] Wang W H. Bulk metallic glasses[J]. Mater Sci Eng R, 2004, 44: 45-89

[3] Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses[J]. Acta Metall, 1977, 25(4): 407-415

[4] Argon A. Plastic deformation in metallic glasses[J]. Acta Metall, 1979, 27(1): 47-58

[5] Falk M L. Dynamics of viscoplastic deformation in amorphous solids[J]. Phys Rev E, 1998, 57(6): 7192-7205

[6] Ackland G J, Vitek V. Many-body potentials and atomic-scale relaxations in noble-metal alloys[J]. Phys Rev B, 1990, 41(15): 10324-10336

[7] 王海龙,王秀喜,梁海弋.金属 Cu晶化与玻璃化行为的分子动力学模拟[J].化学物理学报, 2005, 18(6): 987-992
Wang Hailong, Wang Xiuxi, Liang Haiyi. Molecular dynamics simulation of crystallizing and vitrifying process for metal Cu [J]. Chin J Chem Phys, 2005, 18(6): 987-992(in Chinese)

[8] Ciccotti G, Guillope M, Pontikis V. High-angle grain-boundary premelting transition: a molecular-dynamics study[J]. Phys Rev B, 1983, 27(9): 5576-5585

[9] Honeycutt, Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Johes clusters[J]. J Phys Chem, 1987, 91(19): 4950-4963

[10] Gang Duan, Donghua Xu. Molecular dynamics study of the binary $Cu_{46}Zr_{54}$ metallic glass motivated by experiments: glass formation and atomic-level structure[J]. Phys Rev B, 2005, 71(22): 224208

[11] Li G X, Liang Y F. Microstructural analysis of the radial distribution function for liquid and amorphous Al[J]. J Phys: Condens Matter, 2003, 15: 2259-2267

[12] Nicholas P B. Atomic simulation of the shear-band deformation mechanism in Mg-Cu metallic glasses[J]. Phys Rev B, 2006, 73(6): 064108

[13] 梁海弋,王秀喜.纳米铜丝尺寸效应的分子动力学模拟[J].力学学报, 2002, 34(2): 208-215
Liang Haiyi, Wang Xiuxi. Molechular dynamics simulation of length scale effects on tension crystal line line copper line[J]. Acta Mechanica Sinica, 2002, 34(2): 208-215(in Chinese)

(责任编辑:张 婧)