

文章编号: 1004-0609(2006)08-1368-06

三类镍单晶纳米材料的力学行为与性能^①

黄 丹¹, 郭乙木²

(1. 河海大学 土木工程学院, 南京 210098; 2. 浙江大学 力学系, 杭州 310027)

摘 要: 基于镶嵌原子势采用分子动力学方法研究了纳米镍单晶一维纳米丝、二维纳米薄膜和三维纳米固体的拉伸变形破坏过程和力学行为与性能, 分析了 3 类典型纳米金属材料的本征应力、初始能量状态和变形机制以及破坏过程中的能量和应力变化, 讨论了自由表面对纳米金属材料力学行为和性能的影响。模拟得到镍单晶纳米丝、薄膜和三维固体的弹性模量分别为 145.45、186.6 和 122.03 GPa; 断裂强度分别为 22.293、21.08 和 19.98 GPa; 纳米丝和固体的破坏中出现短暂屈服, 屈服强度分别为 14.451 和 13.67 GPa, 纳米薄膜的断裂无屈服。

关键词: 纳米镍; 力学行为; 力学性能; 分子动力学; 表面效应

中图分类号: TG 111.2

文献标识码: A

Mechanical behavior and properties of three kinds of nano-scale materials made of monocrystalline nickel

HUANG Dan¹, GUO Yimu²

(1. College of Civil Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China;

2. Department of Mechanics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The failure process, mechanical behavior and properties of nano-scale nickel wire, film and block were studied by molecular dynamics method based on embedded atomic potential. The initial energy and stress, deformation process, variation of energy and atomic stress under tension in three kinds of nano materials were analyzed, respectively. The simulation results show the surface effects on mechanical behavior and properties of nano materials, and the constitutive relationship and elastic modulus (nano wire: 145.45 GPa; film: 186.6 GPa; block: 122.03 GPa), yielding strength (wire: 14.451 GPa; block: 13.67 GPa) and fracture strength (wire: 22.293 GPa; film: 21.08 GPa; block: 19.98 GPa) of each kind of nano materials are obtained.

Key words: nano nickel; mechanical behavior; mechanical properties; molecular dynamics; surface effects

研究特征尺寸为 1~100 nm 的结构与器件涉及的力学问题是目前纳米力学实验和数值模拟的重点。纳米力学理论在碳纳米管的性能研究方面取得了较大进展^[1], 纳米材料制备合成方式的更新、纳米实验力学观测手段和加载方式的提高使得纳米元器件的力学性能诸如弹性模量、强度、塑性等能得到精确测试^[2, 3], 也为纳米计算力学模型和方法提供了验证途径。近年来, 以分子动力学模拟为代表

的大量纳米力学计算研究了大量纳米材料的力学行为和性能^[4, 5], 但纳米金属的性能与结构的关系、表面和界面等对力学性能与变形机制的影响仍没有理论解释。另一方面, 金属镍因其较强的化学稳定性和热稳定性而在工程中得到广泛应用。21 世纪以来, 各种不同的纳米镍晶体材料在纳米润滑工程、纳米涂层和封装中倍受关注^[6], Horstermeyer 等^[7]曾计算了镍单晶剪切强度及其尺寸效应, 但相

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10572125); 河海大学引进人才科研启动基金资助项目

收稿日期: 2005-11-02; 修订日期: 2006-03-21

通讯作者: 黄 丹; 电话: 025-83786911; E-mail: danmechanics@yahoo.com.cn

关的系统研究依然比较少见。

本文作者通过改变边界条件, 采用分子动力学方法建立了单晶镍一维纳米丝、二维纳米薄膜和三维理想纳米固体 3 种典型纳米金属材料模型, 并研究了其在单向拉伸状态的力学行为和性能以及变形机制与破坏过程, 分析了自由表面对纳米金属材料力学性能和变形机制的影响。

1 原理、模型与方法

1.1 分子动力学模拟

分子动力学方法是研究纳米尺度物理现象的重要手段。对于金属晶体材料, 考虑到金属原子间的相互作用, 在笛卡尔坐标系下取拉格朗日量

$$L = \sum_{i=1}^n \frac{m_i \dot{r}_i^2}{2} - U(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (1)$$

式(1)右端两项分别表示系统的动能和势能。代入拉格朗日方程可得系统的运动方程:

$$m_i \ddot{r}_i = - \frac{\partial U(r_1, r_2, \dots, r_n)}{\partial r_i} \equiv F_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2)$$

式中 F_i 即为原子 i 所受的内力。由式(2)建立线性微分方程组, 给定原子的初始位置和速度, 可以求出任意时刻原子的位置 $r_i(t)$ 和速度 $\dot{r}_i(t)$ 。本研究对动力学方程的时间积分采用 Verlet 算法的速度形式^[8], 可以同步得到相同精度的原子位置和速度, 且每次只需存储一个时刻的状态变量, 稳定性较好。

原子间势函数的计算是 MD 模拟精确与否的关键。修正原子镶嵌法(MEAM)^[9]为描述存在不规则晶格环境的原子运动提供了精确的描述工具,

特别适合于描述金属晶体。取系统总势能为

$$U_{\text{total}} = \sum_i U_i = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) + F(\rho) \right] \quad (3)$$

式中 右端第一项即为传统的对势项, 第二项为多体修正项。 $V(r_{ij})$ 表征原子核 i 和 j 间的排斥作用; $F(\rho)$ 是把第 i 个原子核镶嵌到密度为 ρ 的背景电子云中所需的镶嵌能, 可以写为^[10]

$$F(\rho) = D\rho \ln \rho, \quad \rho = \sum_{j \neq i} \phi_j(r_{ij}) \quad (4)$$

式中 D 为由材料决定的参数; ρ 即为除第 i 个原子以外其他所有原子在原子 i 处所产生的电子云密度的线性叠加; $\phi_j(r_{ij})$ 是离原子 i 处距离为 r_{ij} 的 j 原子在原子 i 处产生的电子云密度。

势函数中的参数可以由实验测出。本文作者选取 Voter 等^[11]根据 MEAM 提出的多体势来描述金属镍的原子间作用, 并取 4 倍最小原子距离作为势函数计算的截断半径。

1.2 模型的建立与模拟方法

纳米镍单晶材料分子动力学模型如图 1 所示。其中图 1(a) 所示为镍晶体单胞与空间直角坐标轴的对应关系, x , y , z 轴方向分别对应晶格的 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 晶向。图 1(b)、(c) 和 (d) 所示分别为纳米镍丝、镍薄膜和三维准无限大理想镍固体模型。镍丝模型取 $10 \times 10 \times 40$ 个晶胞, 共 1.6×10^4 个原子, 原始尺寸为 $3.52 \text{ nm} \times 3.52 \text{ nm} \times 14.08 \text{ nm}$; 纳米薄膜取 $6 \times 20 \times 40$ 个晶胞, 共 1.92×10^4 个原子, 原始尺寸 $2.112 \text{ nm} \times 7.04 \text{ nm} \times 14.08 \text{ nm}$; 三维纳米固体取 $20 \times 20 \times 20$ 个晶胞, 共 3.2×10^4 个原子, 原始尺寸为 $7.04 \text{ nm} \times 7.04 \text{ nm} \times$

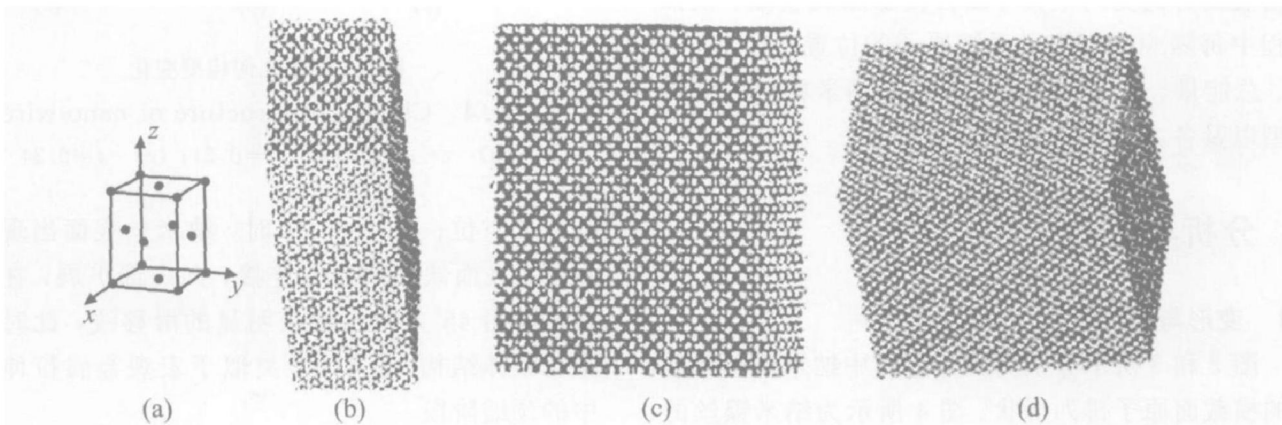


图 1 3 类典型纳米镍单晶材料模型

Fig. 1 Model for nanocrystalline nickel materials with different boundary conditions

(a) —FCC structure; (b) —Nickel nanowire; (c) —Nickel nanofilm; (d) —Nickel nanoblock

7.04 nm。纳米丝在 x, y 方向上控制为自由表面, z 方向上控制为周期性边界条件, 表现为无限长一维纳米丝结构; 纳米薄膜则在 x 方向控制为自由表面(薄膜厚度方向), 在 y, z 方向上施加周期性边界条件(二维纳米材料); 三维纳米镍固体则在 3 个空间方向均施加周期性边界条件。通过稳定性与计算效率的优化测试, 本研究中的 MD 模拟中时间步长取为 $t_0 = 3.5$ fs, 既保证计算收敛, 而又不过于浪费计算资源。

为避免原子热运动, 将系统初始化为绝对零度, 并采用 Nose-Hoover 热浴法^[12] 进行等温控制, 采用 Parrinello-Rahman 等应力法^[13] 调节系统体积和形状独立变化, 以保持纳米丝和薄膜中自由表面无约束状态。原子初始位置和速度由系统温度决定并服从 Maxwell-Boltzmann 分布, 引入的随机因素将在初始弛豫过程中消除, 达到确定的初始平衡状态。

1.3 模拟过程

首先将模型温度初始化为绝对零度, 并控制模拟过程等温。加载前先对纳米材料几何构型弛豫 10 000 步, 使系统处于初始热力学平衡状态。研究表明^[14]: 在面心立方单晶体的 3 个对称晶向中, 沿 $[100]$ 晶向加载的破坏强度最低, 系统弹性常数最小, 因此, 本研究只考虑对纳米镍丝的 $[100]$ 系晶向进行加载的情况。

沿 z 轴施加的拉伸应变为 0.003, 进行 MD 迭代 10 000 步, 再弛豫 10 000 步, 使系统呈准静态加载。然后再增加应变 0.003, 如此重复施加应变-MD 模拟-弛豫过程, 直至材料变形破坏, 并有部分原子离开表面。在纳米丝和薄膜的加载过程中保持自由表面方向无约束, 可以自由膨胀或收缩。模拟过程中每隔 500 步记录系统原子的位置、应力、速度、总能量、势能和动能, 并输出纳米材料的瞬时构型以及各方向的截面原子排列形状。

2 分析与讨论

2.1 变形与破坏分析

图 2 和 3 所示分别为拉伸过程中纳米镍丝和薄膜的横截面原子排列形状。图 4 所示为纳米镍丝的整体变化。图 5 所示为三维纳米镍固体的整体和截面变形情况。在图 2 和 4 中, 当 $\epsilon = 0.12$ 时, 纳米丝内部原子排列规则, 横截面的 4 个角落处出现晶格滑移和原子运动留下的微孔洞, 在纳米丝表面出

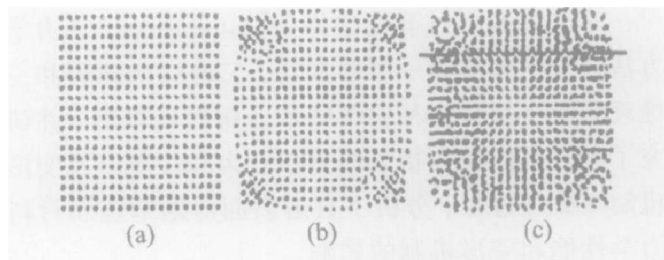


图 2 纳米镍丝横截面原子排列

Fig. 2 Atomic arrangement on cross-section of nano-wire

(a) — $\epsilon = 0$; (b) — $\epsilon = 0.12$; (c) — $\epsilon = 0.24$

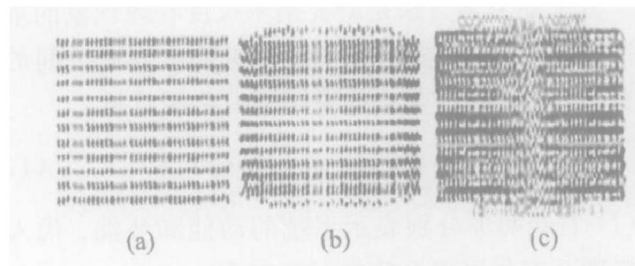


图 3 纳米薄膜 $x-y$ 截面原子排列

Fig. 3 Atomic arrangement on $x-y$ section of nano-film

(a) — $\epsilon = 0$; (b) — $\epsilon = 0.10$; (c) — $\epsilon = 0.16$

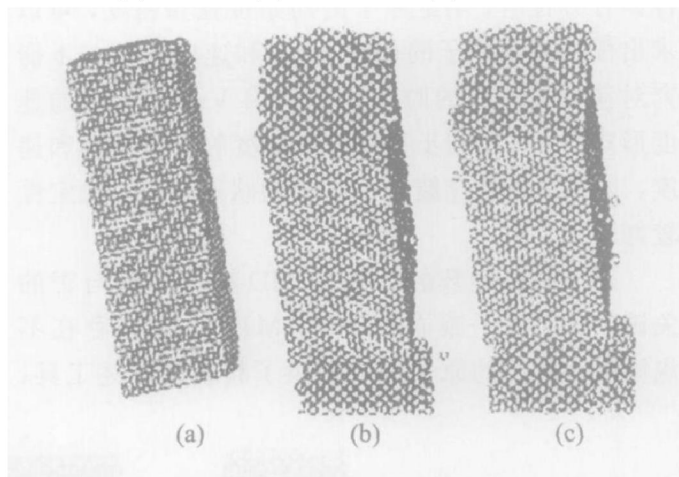


图 4 镍丝几何构型变化

Fig. 4 Change of structure of nano-wire

(a) — $\epsilon = 0.12$; (b) — $\epsilon = 0.21$; (c) — $\epsilon = 0.24$

现原子空位; 当 $\epsilon = 0.24$ 时, 纳米丝表面出现原子台阶, 表面缺陷增多并连接, 向内部扩展, 在镍丝横截面沿 45° 方向出现较明显的滑移线, 此时的纳米丝整体结构(图 4(c)) 类似于宏观金属拉伸过程中的颈缩阶段。

横截面原子排列的变化反映了自由表面对纳米丝变形机制的影响。在初始弛豫态, 纳米丝表面的原子由于在空间方向上受力不平衡, 偏离理想晶格位置, 能量高于理想晶体。在外力场作用下, 表面原子特别是角落原子首先摆脱晶格点阵控制, 在纳

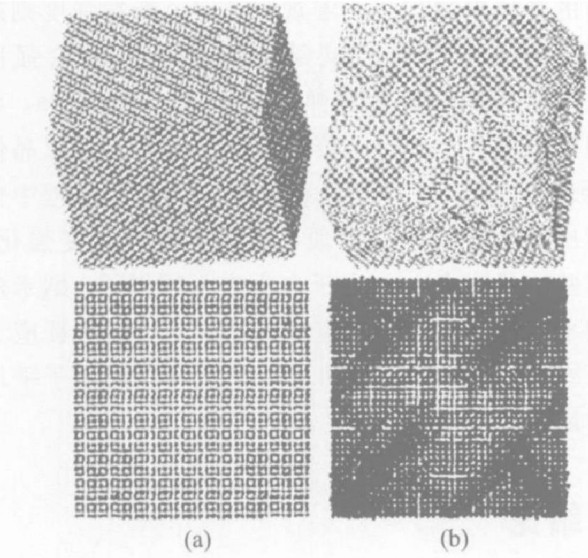


图 5 三维镍单晶固体拉伸破坏变形
Fig. 5 Deformation of 3D nickel crystalline block
(a) — ε 0.11; (b) — ε 0.25

米丝的表面出现滑移。晶格缺陷在纳米丝横截面 4 个角落尤为明显, 沿固定晶向发展的滑移系和原子的移动使晶体内出现孔洞(图 2(c)), 孔洞连接及滑移加剧是纳米丝破坏的几何因素。

由图 3 可见, 弛豫态纳米薄膜方向(厚度方向)的表面原子由于断键的存在偏离了理想点阵位置, 使薄膜表面有收缩趋势(图 3(a)), 且随着应变增加, 表面几层原子开始偏离弛豫态的平衡位置, 并对内部原子产生作用。当 ε 0.10 时(图 3(b)), 薄膜表面出现原子空位, 晶格破坏向薄膜内部深入几层原子; 当 ε 0.16 时, 有部分表面原子脱离系统原子的作用, 离开模拟空间, 内部孔洞生长, 从而导致在厚度方向上出现连续的裂纹(图 3(c))。纳米薄膜在断裂过程中没有出现明显的屈服阶段, 说明薄膜延性不高。

从三维纳米固体的变形过程(图 5)可以看出, 由于没有自由表面, 晶体的变形趋于理想情况。从初始弛豫到 ε 0.11 时刻, 固体中的原子排列依然规则, 不存在由于表面能和表面原子重构而引起的晶格破坏。在外载荷作用下, 原子按一定方向规则移动, 在固体中形成明显的滑移线, 没有出现纳米丝和薄膜中由表面晶格破坏构成原子孔洞、并向内部晶格深入的现象。而三维准无限大纳米固体单晶在破坏变形过程中出现有规律的原子滑移, 但没有明显的位错发射和移动阶段。

2.2 能量与应力分析

图 6 和 7 所示分别为 3 种纳米材料在拉伸过程中的能量随应变的变化曲线以及应力—应变曲线。由图 6 和 7 可见, 镍单晶纳米丝的能量应变曲线及应力—应变曲线变化趋势与纳米固体基本一致, 且两条应力曲线形状均与宏观金属拉伸曲线接近, 只是屈服阶段很短暂。当纳米丝和固体在 ε 0.11 以前, 系统能量缓缓上升, 原子应力基本成比例上升。结合变形分析可知, 此阶段纳米丝内部晶格保持规则排列, 表面晶格在外力作用下释放表面能, 表面原子开始运动; 纳米固体中的原子则在晶格点阵控制区域内作可恢复运动。当 ε 为 0.11~0.12 时, 纳米丝与固体的能量迅速上升, 应力曲线则出现短暂平台, 类似于宏观拉伸过程中的屈服阶段。

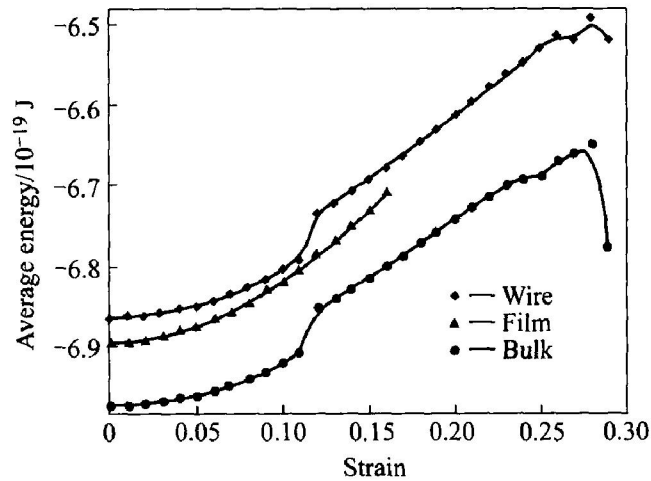


图 6 3 种纳米材料拉伸过程中
原子平均能量变化曲线
Fig. 6 Change curves of average energy
with strain in atoms for three kinds
of nano-scale materials

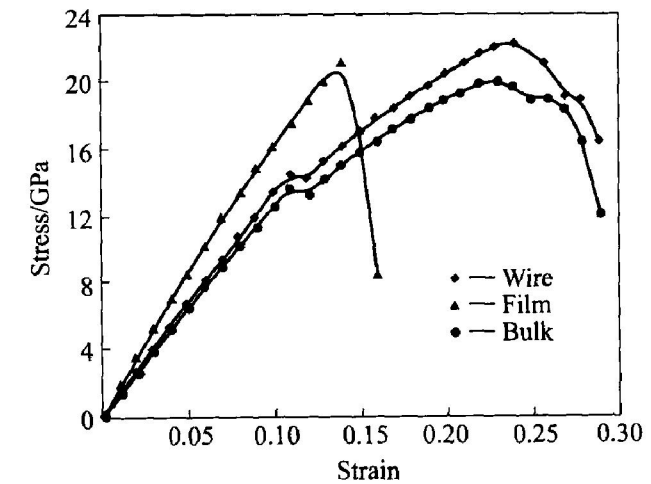


图 7 3 种纳米材料拉伸过程中应力—应变曲线
Fig. 7 Curves of stress—strain for three kinds
of nano-scale materials

由此可以认为,当 $\epsilon < 0.11$ 时,原子受晶格点阵控制在平衡位置附近做可恢复运动;当 $\epsilon > 0.11$ 时,原子摆脱晶格点阵束缚,变形将不可恢复,在此阶段,系统能量快速上升,应力上升停滞;当 $\epsilon > 0.12$ 时,由变形分析可知在纳米丝中晶格缺陷增加,原子排列趋于混乱,纳米固体内部开始出现滑移,因此两者的能量均上升,且上升速度比初始阶段快;当应力继续上升时,但上升梯度渐缓。

纳米薄膜的能量与应力曲线则与纳米丝和固体不同。当 $\epsilon < 0.01$ 时,薄膜系统能量基本不变,这是弛豫态储存初始表面能的原因;当 $\epsilon > 0.01$ 时,系统能量持续上升,且上升梯度也持续增加,说明薄膜中从表面原子滑移开始,深入到薄膜内部晶格,然后晶格缺陷连接长大直至出现连续裂纹,原子运动从规则到混乱,是连续进行的。从应力曲线也可以看出,纳米薄膜中原子应力持续上升,直至 $\epsilon = 0.148$ 时达到最大值,而后突然降低,类似于宏观脆性材料的拉伸断裂过程。

由于自由表面的存在,在初始弛豫态无外荷载作用时,纳米丝和薄膜中依然存在本征应力,纳米丝中的 $\sigma = 277 \text{ kPa}$,薄膜中的 $\sigma = \sigma = 165 \text{ kPa}$,而三维纳米固体中不存在本征应力。原子应力表征了原子产生运动的能力,说明在无外力作用下,自由表面原子也有产生运动的潜力,这在有自由表面的纳米元器件中尤其值得注意。

2.3 纳米材料力学性能

应力—应变关系反映材料的基本力学性能。根据变形分析,借用宏观概念可将拉伸应力曲线中的应力最高点视为材料的拉伸断裂强度。取加载初期曲线比例上升段的应力应变值作最小二乘拟合,可以得到材料的初始弹性模量。将纳米丝和纳米固体拉伸过程中出现应力平台的阶段视为屈服过程,可得到材料的屈服强度,结果列于表 1。

表 1 镍晶格纳米材料的力学性能

Table 1 Mechanical properties of materials made of nanocrystalline nickel

Material	Fracture strength/ GPa	Yield strength/ GPa	Initial elastic modulus/ GPa	Initial energy/ 10^{-19} J	Initial stress/ GPa
Nano-wire	22.293 ($\epsilon = 0.24$)	14.451 ($\epsilon = 0.11$)	145.45	- 6.862 8	2.77×10^{-4}
Nano-film	21.08 ($\epsilon = 0.148$)	-	186.60	- 6.895 0	1.65×10^{-4}
Nano-block	19.98 ($\epsilon = 0.23$)	13.67 ($\epsilon = 0.11$)	122.03	- 6.973 0	0

结合上面的分析和表中数据可看出,各种纳米材料的弹性模量均小于宏观镍多晶;断裂强度则远高于宏观镍,且接近实纳米镍晶格的理论强度 (Shen 等^[15]测得镍晶粒弹性模量 $E = 217 \text{ GPa}$,可取理论强度为 $0.1E$),符合 Griffith 关于理想晶体的断裂理论^[16]。3 种纳米材料的拉伸断裂过程中也没有出现明显的屈服阶段,基本不存在应变强化,与实验结果吻合^[17]。由于自由表面的作用,纳米丝和纳米薄膜中存在本征应力,且纳米丝的本征应力高于纳米薄膜的。由于纳米丝在弛豫态的原子平均能量最高,说明纳米丝的最不稳定。

3 结论

1) 自由表面是影响纳米材料力学行为和性能的关键因素之一。由于表面原子偏离理想的晶格位置,纳米镍丝和纳米薄膜存在本征应力和高于理想晶体的初始能量。初始应力的顺序为:纳米丝 > 纳米薄膜 > 纳米固体;初始能量的顺序为:纳米丝 > 纳米薄膜 > 纳米固体。

2) 表面效应影响纳米金属材料的变形机制。纳米镍丝和薄膜的变形都从表面开始,从表面晶格变形向内部晶格深入。纳米丝的破坏从 4 个角落开始,几何特征表现为表面原子孔洞的连接和扩展,4 个角落原子应力和能量远高于内部原子;纳米薄膜的破坏从表面开始,表面原子能量高于内部;纳米固体的变形直接从内部晶格的原子滑移开始。

3) 研究得到单晶镍纳米丝、薄膜和固体拉伸本构曲线、弹性模量、断裂强度以及纳米丝和固体的屈服强度。单晶纳米材料的断裂强度远高于宏观多晶材料,接近晶格理论强度,符合 Griffith 理想晶体的断裂理论,拉伸强度的顺序为:纳米丝 > 纳米薄膜 > 纳米固体。

4) 金属镍单晶纳米材料的弹性模量小于宏观多晶,拉伸过程中没有出现应变强化现象,与实验结果吻合。

REFERENCES

[1] Zhang P, Jiang H, Huang Y, et al. An atomistic-based continuum theory for carbon nanotubes: Analysis of fracture nucleation[J]. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 2004, 52: 977-998.

[2] Lu L, Shen Y, Chen X, et al. Ultrahigh strength and high electric conductivity in copper[J]. Science, 2004,

- 304: 422 - 426.
- [3] Ma X, Yang W. MD simulation for nanocrystals[J]. *Acta Mechanica Sinica*, 2003, 19(6): 485 - 507.
- [4] 黄 丹, 陶伟明, 郭乙木. 单晶镍纳米薄膜单向拉伸破坏的分子动力学模拟[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(11): 1850 - 1855.
- HUANG Dan, TAO Wei-ming, GUO Yi-mu. Molecular dynamics simulation for failure process of monocrystalline nickel film under tensile stress[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(11): 1850 - 1855.
- [5] Li M, Chu W Y, Gao K W, et al. Molecular dynamics simulation of healing of an ellipsoid crack in copper under compressive stress[J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 543 - 546.
- [6] Zheng Y F, Cai W, Zhang J X, et al. High-resolution electron microscopy study on the substructure of Ti-Ni-Hf B19 martensite[J]. *Materials Letters*, 1998, 36(3): 142 - 147.
- [7] Horstemeyer M F, Baskes M I. Atomistic finite deformation simulation: A discussion on length scale effects in relation to mechanical stresses[J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, T-ASME, 1999, 121: 114 - 119.
- [8] Staoh A. Stability of various molecular dynamic algorithms[J]. *Journal of Fluids Engineering*, 1997, 119: 476 - 480.
- [9] Baskes M I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities[J]. *Physical Review B*, 1992, 46: 2727 - 2742.
- [10] Daw M S, Foiles S M, Baskes M I. The embedded-atom method: a review of theory and application[J]. *Materials Science Report*, 1993, 9: 251 - 310.
- [11] Voter A F, Chen S P. Accurate interatomic potentials for Ni, Al, and Ni₃Al[J]. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 1987, 82: 175 - 182.
- [12] Hoover W G. *Molecular Dynamics* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1986.
- [13] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182 - 7190.
- [14] 梁海弋. 纳米铜力学行为的分子动力学模拟[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2001.
- LIANG Hai-yi. *Molecular Dynamics Simulation on the Mechanical Behavior of Nano-nickel*[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2001.
- [15] Shen T D, Koch C C, Tsui T Y, et al. On the elastic modul of nanocrystalline Fe, Cu, Ni and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying[J]. *Journal of Materials Research*, 1995, 10(11): 2892 - 2896.
- [16] 高建明. 材料力学性能[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004.
- GAO Jian-ming. *Mechanical Properties of Materials* [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2004.
- [17] 卢 柯, 卢 磊. 金属纳米材料力学性能的研究进展[J]. *金属学报*, 2000, 36(8): 785 - 789.
- LU Ke, LU Lei. Progress in mechanical properties of nanocrystalline materials[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(8): 785 - 789.

(编辑 李艳红)