

纳米压痕形变过程的分子动力学模拟*

李启楷 张跃 褚武扬
(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

摘要 根据 EAM 多体势, 利用分子动力学方法模拟了 Ni 压头压入 Al 基体的纳米压痕全过程. 包括压头接近和离开基体时的原子组态; 压入和上升时的载荷-位移曲线以及位错的发射和形变带的产生和变化; 同时模拟了纳米尺度的应力弛豫行为. 结果表明, 当压头尚未接触基体时就能吸引基体原子, 通过缩颈而互相连接. 当压入应力 τ_0 为 1.9 MPa 时, 基体 Al 开始发射位错; 当分切应力 $\tau_d=6.4$ MPa 时, 出现形变带. 压头上升过程出现反向的拉应力, 使基体反向屈服, 在卸载过程中基体残留位错的组态不断改变. 当压头上升离开基体后能拉着基体通过缩颈而相连, 当压头和基体分离后仍粘有基体原子. 在纳米尺度也存在应力弛豫现象, 其原因是热激活引起的位错发射和运动.

关键词 纳米压痕, 分子动力学模拟, 位错发射, 形变带, 应力弛豫

中图分类号 TG146.11

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)12-1238-05

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF PLASTIC DEFORMATION DURING NANOINDENTATION

LI Qikai, ZHANG Yue, CHU Wuyang

Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: ZHANG Yue, professor, Tel: (010)62934725, Fax: (010)62934725,

E-mail: yuezhang@pgschl.ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50325209, 50292030, 50172006 and 50171012) and National Key Basic Research and Development Programme of China (No.G19990650)

Manuscript received 2003-12-28, in revised form 2004-04-15

ABSTRACT The plastic deformation process during nanoindentation of Ni tip into Al substrate, including loading, unloading and stress relaxation has been studied by using molecular dynamics simulation with EAM potential. Results showed that a connective neck between the indenter and the substrate will be formed when the indenter approaches and leaves the substrate surface. During nanoindentation, the first dislocation is emitted at a critical shear stress $\tau_0=1.9$ MPa, and shear bands appear at partial shear stress $\tau_d=6.4$ MPa. When the indenter moves upwards, a reverse tensile stress appears and results in reverse yield of the substrate and continuous change in dislocation configuration. When the indentation tip is retracted and passed through its initial indentation position, it connects to the substrate by necking, and when the tip broke away from the substrate finally, there still exist some substrate atoms on the tip. Stress relaxation has been observed on the nanoscale, which attributes to heat activated dislocation emission and motion.

KEY WORDS nanoindentation, molecular dynamics simulation, dislocation emission, shear band, stress relaxation

纳米压痕技术已在微电子、表面科学、纳米科学等领域获得愈来愈广泛的应用^[1,2]. 在纳米压痕过程中可自动记录载荷-位移(压入深度)($P-\delta$)曲线, 由此可获得硬

度、弹性模量以及压头接触面上的应力. 但是, 根据 $P-\delta$ 曲线很难研究基体的屈服和形变过程. 有人认为, 如在 $P-\delta$ 曲线上出现转折线或位移突变(恒载荷平台), 就对位错发射和基体屈服^[2,3]. 但也有人认为, 位移突变对应表面膜的破裂^[4,5]; 如果把膜消除, 则 $P-\delta$ 曲线上就不出现平台^[6]. 对 316 不锈钢, 如果试样机械抛光, 则不出现平台; 但如果电解抛光后在空气中形成很薄的氧化膜, 则出现平台, 它对应基体屈服; 但如通过阳极钝化形成钝化膜, 则平台对应膜的破裂^[7]. 由此可知, 利用纳米压痕

* 国家自然科学基金项目 50325209, 50232030, 50172006, 50171012 和国家重大基础研究规划项目 19990650 资助
收到初稿日期: 2003-12-28, 收到修改稿日期: 2004-04-15
作者简介: 李启楷, 男, 1960 年生, 副教授, 博士

实验, 很难判断和深入研究纳米尺度的形变过程.

通过分子动力学 (MD) 模拟, 可研究位错发射和运动 [8,9]. 因此, 原则上也可用 MD 来模拟纳米压痕过程中的位错发射和运动. 已经有用 MD 模拟了纳米压痕过程的研究工作的报道 [10-12], 例如, Landman 等 [10] 模拟了 Ni 压入 Au 的过程, 发现在压头和基体之间形成一个相连的缩颈. Rafii-Tabar [11] 研究了 Ir 压入 Ph 的过程, 发现当压头离开基体时, 能把基体原子粘在压头上而拉出基体表面. Yu 等 [12] 模拟了恒载荷下高速压入时的位移-时间曲线. 但是到目前为止, 尚未见到用 MD 模拟纳米压痕形变过程的报道. 本工作采用 MD 模拟纳米压痕时的形变过程, 研究加载和卸载时形变的差异以及原子尺度应力弛豫过程的形变特征.

1 模拟过程

压头为球形 Ni, 半径 $R=10.56$ nm, 涉及的原子数为 0.335×10^5 . 基体为 Al, x 、 y 和 z 方向分别沿 [100], [010] 以及 [001], 尺寸为 $50 \times 50 \times 15 a_0^3$ ($a_0 = 0.405$ nm, 为 Al 的晶格常数), 对应的原子数为 1.85×10^5 . 整个体系的原子总数约为 2.2×10^5 个.

压头的上端 3 层原子被固定, 其它部分采用自由边界条件. 对于基体, 上表面保持自由, 而其余 5 个表面最外边的 3 层原子被固定. 刚开始 ($t=0$) 时, 压头顶端和基体表面的距离为 0.6 nm. 模拟时, 压头沿 z 方向 ([001]) 以恒定的速度下降, 下降的距离 [13]

$$r(t) = r_{\max} \sin(\pi t/T) \quad (1)$$

式中, 最大距离 $r_{\max}=1.4$ nm; T 为压痕周期, $T=50$ ps. 当 $t=25.0$ ps 时, 对应最大压入深度 $\delta_{\max}=0.8$ nm; $t > 25.0$ ps 时, 则对应卸载 (压头上升).

压头 (Ni) 和基体 (Al) 之间的相互作用势采用 Chen 等 [14] 发展的 EAM 势. 根据相互作用势, 由 Newton 方程可获得体内每个原子的加速度; 采用 Gear 算法 [15], 可由加速度算出每个原子的速度和位移. 时间步长 $\Delta t=2.5 \times 10^{-3}$ ps. 模拟时, 对体内原子实行恒温控制, 温度保持在室温 (300 K).

2 模拟结果

当压头下降到距离表面 0.49 nm (对应 1.25 ps) 时, 基体原子被压头原子所吸引而鼓出表面; 当离表面距离为 0.468 nm (1.5 ps) 时, 靠近压头表面附近的一部分基体原子被拉出表面, 如图 1a 所示. 这与其它模拟结果 [11,12] 一致. 当压头压入基体 0.15 nm (对应 9.0 ps) 时, 压痕下方的基体产生一个刃位错 e , 如图 1b 所示. 压入 0.39 nm (对应 12.5 ps), 出现滑移带, 如图 1c 所示. 当压入基体 0.80 nm (对应 25.0 ps) 时, 载荷达到最大值 (对应图 2 中的 C 点), 这时出现很多沿不同滑移面的形变带, 如图 1d 所示.

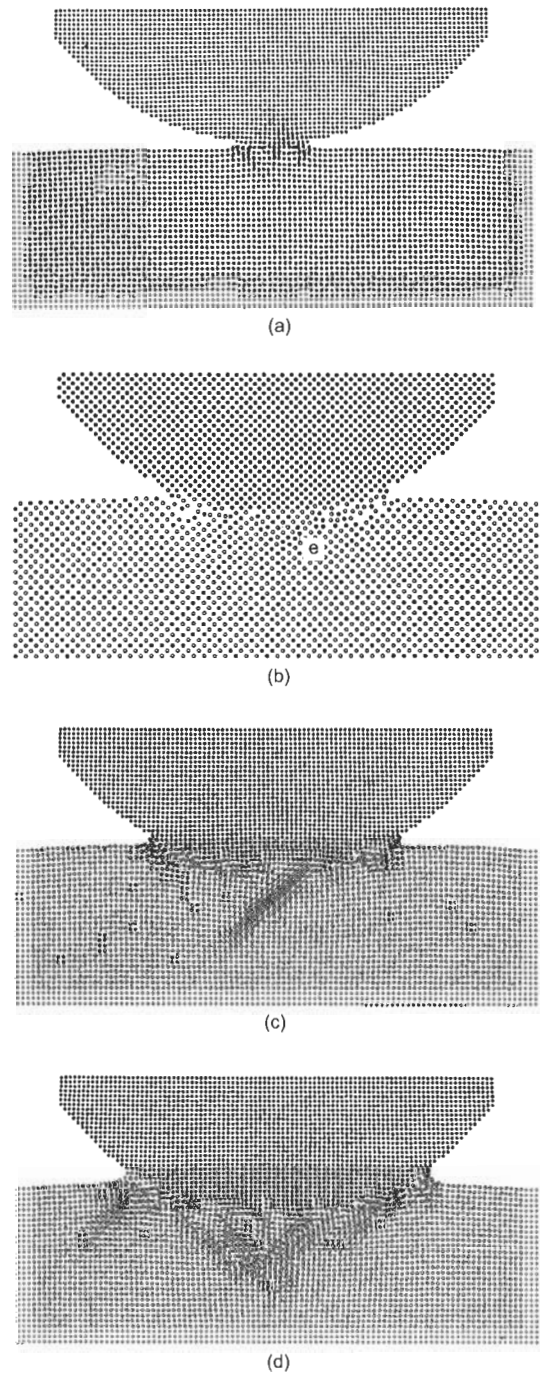


图 1 压头 (Ni) 压入过程中基体 (Al) 原子组态的变化

Fig.1 Variation of atomic configuration when the indenter (Ni) indents into the substrate (Al)

- (a) the tip is 0.468 nm (1.5 ps) apart from the substrate
- (b) indenting into the substrate for about 0.15 nm (9.0 ps), the first edge dislocation e appeared
- (c) indenting into the substrate for about 0.39 nm (12.5 ps), a shear band appeared
- (d) indenting into the substrate for about 0.80 nm (25.0 ps), more shear bands appeared along different slip planes

对势函数求导就可获得原子间的相互作用力; 压头所有原子相互作用力之和在 z 方向的分量就是压头加载载荷 P . 求出不同位移 δ (对应不同时间) 下的 P 即可获得纳米压痕时的载荷-位移 ($P-\delta$) 曲线, 如图 2 所示. 为与压痕实验所得的 $P-\delta$ 曲线一致, 规定向下 ($-z$ 方向) 的压力为正, 向上的拉力为负. 当压头向基体接近时, 它吸附基体原子 (图 1a), 故存在一个向上的拉力, 如图 2 的 $A-B$ 段所示. 一旦压头压入基体, 载荷为压力, 且随着压入深度升高而升高, 如图 2 的 $B-C$ 段所示. 卸载至 $P=0$ 时 (图 2 中的 D 点), 位移并不等于零. 图 2 上的 $B-C-D$ 段与一般压痕实验曲线相同. 残余位移 BD 不仅与塑性变形有关, 也与压头原子吸引基体原子有关. 卸载超过 D 点后, 压头和基体原子间的相互作用力为拉应力; 当超过 G 点 (压头已升到起始位置) 后, 仍存在拉应力; 升至 H 点 (压头已离开基体 25 nm) 时, 相互作用力才消失.

卸载到 $P=0$ (对应 D 点) 的原子组态如图 3a 所示. 与卸载前最大载荷时的图 1d 相比可知, 在卸载过程中, 位错组态略有调整. 在压头上升的过程中, 压头和基体的相互作用力是拉应力. 由于 Bauschinger 效应^[16], 反向加载时形变更容易. 因此, 在压头上升过程中, 基体中的位错组态不断改变. 例如, 图 3b 对应压头上升至 F 点 (拉应力最大) 的原子组态; 而图 3c 则对应压头上升至起始位置 (对应图 2 的 G 点) 的原子组态. 压头继续上升, 基体内滑移带减少, 但压头拉着基体原子通过一个缩颈而相连. 当压头和表面的距离为 6.70 nm 时, 压头和基体完全分离, 但压头上仍粘有一些基体原子, 如图 3d 所示.

当压入 0.80 nm (对应图 2 的 C 点), 载荷为 $0.33 \mu\text{N}$ 后保持恒位移, 这时载荷随时间不断下降, 经过 25.0 ps 后达到稳定的最小值, 如图 4a 所示. 图 4a 即为应力弛豫曲线, 它归因于热激活导致的位错发射和运动. 因此, 在应力弛豫过程中, 基体中残留位错的组态不断改变. 弛

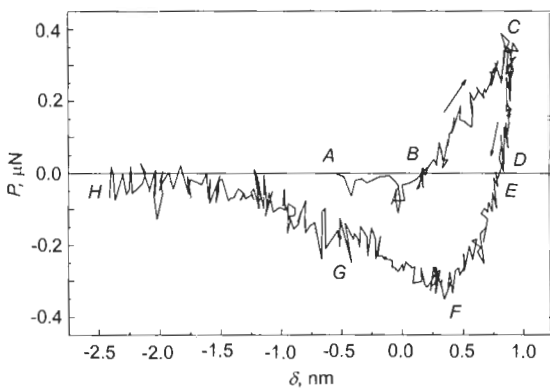


图 2 MD 模拟的 $P-\delta$ 曲线

Fig.2 MD simulated $P-\delta$ curve (curve $A-B-C$ corresponds to loading and curve $C-D-E-F-G-H$ to unloading)

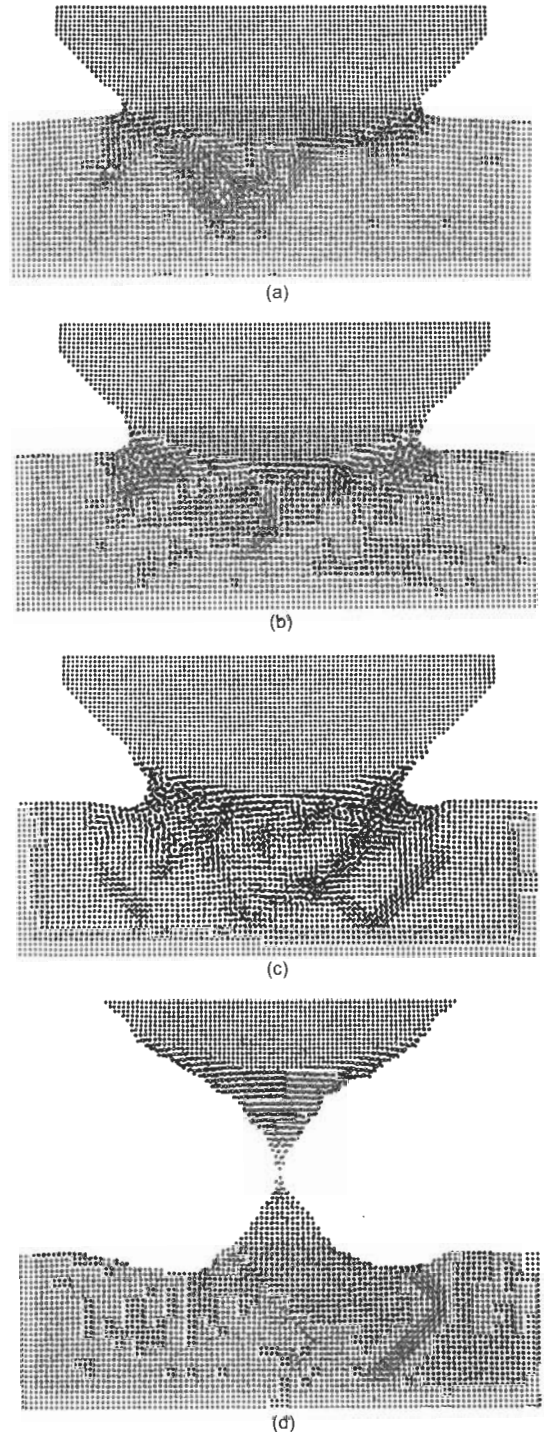


图 3 纳米压痕在卸载过程中原子组态的变化

Fig.3 Variation of atomic configuration when the indenter moves upward

- (a) after 33.0 ps, the indentation load $P=0$
- (b) after 42.25 ps, the substrate having maximum tensile stress (corresponding to point F in Fig.2)
- (c) initial position of indentation tip (50.0 ps, corresponding to point G in Fig.3)
- (d) the indentation tip rises to 6.70 nm apart from the substrate (corresponding to 127.0 ps), and breaks away from the substrate

$$\sigma = \frac{(1 - 2\nu)P}{2\pi a^2} \tag{4}$$

当压痕深度 $\delta=0.80$ nm 时, 载荷 $P=0.33$ μN (见图 2), 测出压头和基体的接触圆半径 $a=5.5$ nm(见图 1d), 代入式 (2) 可获得复合弹性模量 $E^*=56.3$ GPa. 因为压头 (Ni) 和基体 (Al) 的弹性模量分别为: $E_i=200$ GPa 和 $E_s=70.4$ GPa, 其 Poisson 比分别为: $\nu_i=0.31$ 和 $\nu_s=0.347$. 根据复合弹性模量定义 [3,4]

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \tag{5}$$

可以获得 $E^*=58.8$ GPa. 这与 MD 模拟结果一致, 相对差别 $\Delta E^*/E^* < 5\%$.

实验测量硬度 (如 HB 和 HV) 时, 均是在恒载荷下保持一定时间后再卸载测量. 因此, 在按式 (3) 计算硬度时, 应将弛豫达到稳定后的 P 值代入. 由图 4a 可知, 压入后保持 25.0 ps, $P=0.12$ μN . 代入 $a=5.5$ nm, 可得 $HV=1.26$ GPa. 纳米压痕实验表明, 硬度 HV 的平方与压痕深度 δ 成反比 [17,18], 即

$$(HV/H_0)^2 = 1 + \alpha_0/\delta \tag{6}$$

式中, H_0 和 α_0 为材料常数. 应用应变梯度理论 [19], 也可获得式 (6). 根据式 (6), 当压痕深度 δ 从 10 μm 降为 1 μm 时, 硬度升高 1 倍. 分子动力学模拟时, 压痕深度仅为 0.80 nm, 因此所获得的硬度值应当明显高于压痕实验所获得的硬度值 0.4 GPa(对应 $\delta \approx 0.3$ μm).

根据图 2 可以获得位错形核的临界载荷 $P_s = 4.2 \times 10^{-3}$ μN (对应 9.0 ps), 代入式 (4) 可以得到沿 $[001]$ 方向的正应力 $\sigma_{[001]} = 6.7$ MPa, 它在滑移面 $\{111\}$ 沿滑移方向 $\{112\}$ 的临界分切应力 $\tau_s = \sigma \cdot \cos \alpha \cdot \cos \beta = 1.9$ MPa. 对单晶体, 位错开始发射和运动表明开始屈服, 故 τ_s 为屈服强度. 由图 1c 可知, 经 12.5 ps, 对应 $P=1.38 \times 10^{-2}$ μN 时, 大量位错产生并形成形变带, 相应的分切应力 $\tau_d=6.4$ MPa. 当卸载超过 D 点后载荷反向 (见图 2), 根据 Bauschinger 效应, 反向加载时的屈服强度比正向加载时更小. 因此, 只要拉应力超过 τ_s (对应图 2 中的 E 点), 位错又能发射和运动, 原来的形变带可以变小或消失, 而新的形变带又能不断产生. 卸载过程中超过图 2 的 E 点后位错组态又能发生大的变化, 图 3 证明了这一点.

图 4 表明, 在纳米压痕实验中也存在应力弛豫, 这已为最近的实验 [20] 所证实. 在应力弛豫过程中位错组态的不断改变, 表明纳米压痕应力弛豫的原因是热激活引起的位错发射和运动, 这与宏观应力弛豫相同.

4 结论

(1) 在纳米压痕过程中, 当压头尚未接触基体时就能吸引基体原子, 通过缩颈而互相连接.

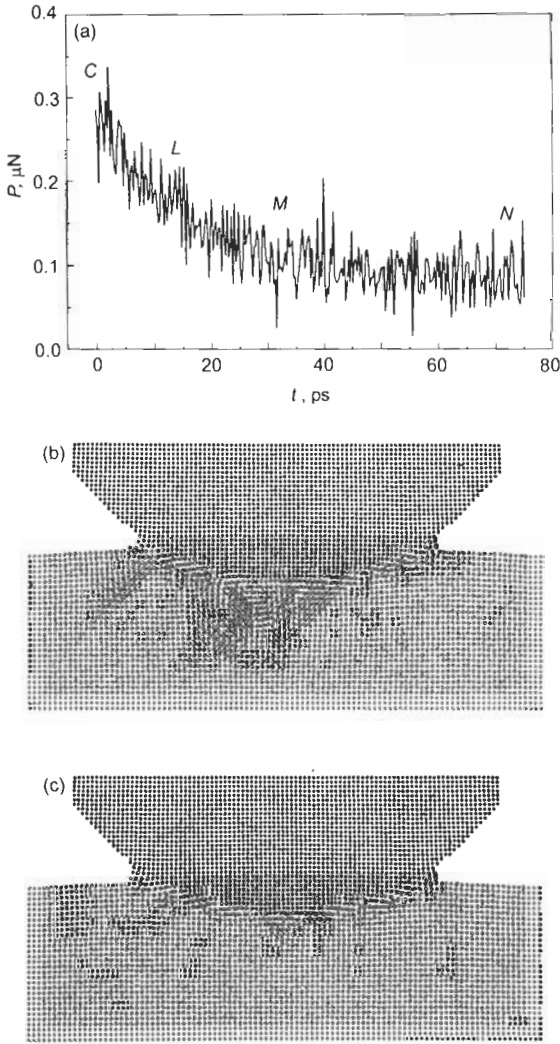


图 4 应力弛豫曲线以及弛豫过程中残留位错的组态

Fig.4 Stress relaxation curve (a) and dislocation configurations corresponding to point L in Fig.4a (b) and to point M in Fig.4a (c) during stress relaxation

豫开始 ($t=0$) 的位错组态如图 1d 所示; 应力弛豫 15.0 ps 后, 位错组态如图 4b 所示; 当应力弛豫达到稳定后, 基体中残留位错的组态如图 4c.

3 讨论

已知载荷 P , 位移 δ 以及压头顶端半径 R , 即可获得复合弹性模量 E^* , 硬度 HV 以及压头接触面上的最大拉应力 σ [3-6]. 一般均认为压头和基体的接触半径 $a = \sqrt{R\delta}$ [3,4], 但进一步的研究 [1] 表明, 当压头半径很小时, 用 $a = \sqrt{R\delta}$ 计算出的值误差较大. 由于修正公式较复杂 [1], 因此本文不用 R , 而是通过直接测量 a 来计算 E^* , HV 和 σ , 即 [3-6]

$$E^* = \frac{3P}{4a\delta} \tag{2}$$

$$HV = \frac{P}{\pi a^2} \tag{3}$$

(2) 当压头 (Ni) 压入应力 $\tau_s = 1.9$ MPa 时, 基体 (Al 单晶) 开始屈服; 当分切应力 $\tau_d = 6.4$ MPa 时, 出现形变带.

(3) 在压头上升过程中能出现反向的拉应力, 它能使基体反向屈服, 故在卸载过程中基体残留位错的组态不断改变.

(4) 当压头上升并离开基体后能拉着基体通过缩颈而相连, 当压头和基体分离后仍粘有基体原子.

(5) 在纳米尺度也存在应力弛豫现象, 其原因是热激活引起的位错发射和运动.

参考文献

- [1] Field J S, Swain M V. *J Mater Res*, 1993; 8: 297
- [2] Oliver W C, Pharr G M. *J Mater Res*, 1992; 7: 1564
- [3] Bahr D F, Kramer D E, Gerberich W W. *Acta Mater*, 1998; 46: 3605
- [4] Pang M, Eakins D E, Norton M G, Bahr D F. *Corrosion*, 2001; 57: 523
- [5] Doerner M F, Gardner D S, Nix W D. *J Mater Res*, 1986; 1: 845
- [6] Bahr D F, Nelson J C, Tymiak N, Gerberich W W. *J Mater Res*, 1997; 12: 3345

- [7] Yao Y, Qiao L J, Sun D B, Chu W Y. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 855
(姚 远, 乔利杰, 孙冬柏, 褚武扬. 金属学报, 2003; 39: 855)
- [8] Hoagland R G, Daw M D, Hirth J P. *J Mater Res*, 1991; 6: 2565
- [9] Li Q K, Zhang Y, Shi S Q, Chu W Y. *Mater Lett*, 2002; 56: 927
- [10] Landman U, Luedtke W D, Burnham N A, Colton R J. *Science*, 1990; 248: 454
- [11] Rafii-Tabar H. *Phys Rep*, 2000; 325: 240
- [12] Yu H L, Adams J B, Hector L G. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 2002; 10: 239
- [13] Christopher D, Smith R, Richter A. *Nucl Instrum Methods Phys Res*, 2001; 180: 117
- [14] Chen S P, Voter A F, Albers R C. *J Mater Res*, 1990; 5: 955
- [15] Toxvaerd S. *J Comput Phys*, 1982; 47: 444
- [16] Cahn R W, Haasen P. *Physical Metallurgy*. 3rd ed., Amsterdam: North-Holland, 1983: 1301
- [17] Ma Q, Clarke D R. *J Mater Res*, 1995; 10: 853
- [18] McElhaney K W, Vlassak J J, Nix W D. *J Mater Res*, 1998; 13: 1300
- [19] Fleck N A, Hutchinson J W. *J Mech Phys Solids*, 1993; 41: 1825
- [20] Wang W, Jiang C B, Lu K. *Acta Mater*, 2003; 51: 6169