

Cu₃Au 中脱合金层产生内应力的分子动力学模拟*

李启楷 张跃 郭献忠 褚武扬

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

摘 要 Cu₃Au 在腐蚀或应力腐蚀时表层 Cu 原子择优溶解形成脱合金疏松层. 对具有疏松层的三维晶体 (约 148 000 个原子), 用镶嵌原子方法 (EAM) 势进行了分子动力学模拟. 结果表明, 一旦出现疏松层就会产生一个拉应力, 它使单端固定、单边存在疏松层的晶体发生弯曲, 其挠度 (或拉应力) 随疏松层增厚以及空位浓度升高而升高.

关键词 脱合金疏松层, 内应力分布, 分子动力学模拟, Cu₃Au

中图分类号 TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)01-051-04

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF TENSILE STRESS INDUCED BY DEALLOYED LAYER IN Cu₃Au

LI Qikai, ZHANG Yue, GUO Xianzhong, CHU Wuyang

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

Correspondent: ZHANG Yue, professor, Tel: (010)62934725, Fax: (010)62932281,

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

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50172006)

Manuscript received 2002-03-19, in revised form 2002-06-18

ABSTRACT During stress corrosion cracking of Cu₃Au alloy, there is a dealloyed layer on the surface because of preferential dissolution of Cu, and there is a linear distribution of Cu vacancy concentration in the dealloyed layer. Molecular dynamics simulation has been done on the three-dimensional crystal (about 148,000 atoms) by employing the embedded-atom method (EAM) potential. Simulation shows that Cu₃Au crystal in which there is a dealloyed layer on one surface and one end is fixed will be deflected after relaxing for a long time because of a tensile stress generated at or near the dealloyed layer interface. The deflection and then the tensile stress increases with increasing the depth of dealloyed layer and the vacancy concentration in the dealloyed layer.

KEY WORDS dealloyed layer, induced stress, molecular dynamics simulation, Cu₃Au

关于阳极溶解型应力腐蚀 (SCC) 的机理一直有很大争议^[1]. 根据腐蚀促进室温蠕变的实验, 很多人提出了腐蚀促进局部塑性变形从而导致 SCC 的新机理^[2-4]. 透射电镜下的原位观察表明, 腐蚀过程本身能促进位错发射、增殖和运动, 当这种腐蚀促进的位错发射和运动发展到临界条件时就会引起 SCC 裂纹形核和扩展^[5,6]. 腐蚀过程本身能促进位错发射和运动与腐蚀或 SCC 时表面形成钝化膜或者形成脱合金疏松层产生的内应力有关^[7-9]. 实验表明, α -Ti 在甲醇溶液中腐蚀时钝化膜和基体产生拉

应力^[7]. 黄铜在氨水溶液中腐蚀时在脱锌疏松层和基体界面形成拉应力^[8]. 在 SCC 时这种钝化膜或疏松层引起的拉应力仍然存在, 并能叠加在外应力上促进位错发射和运动, 进而导致 SCC. 实验表明, SCC 敏感性的变化规律和钝化膜或疏松层引起的内应力的变化规律相一致, 当膜或疏松层产生较大的拉应力时就会发生 SCC, 如拉应力很小或是压应力, 则不发生 SCC^[7,9]. 这就表明, 腐蚀钝化膜或疏松层引起的拉应力是 SCC 的必要条件. 目前用实验测出的是平均应力, 无法研究膜 (或疏松层) 致应力沿试样横截面的分布. Kevin 等^[10] 利用连续介质本征应变分析方法计算了 Cu-Au 合金表面存在脱 Cu 疏松层后的内应力分布. 结果表明, 在疏松层中是压应力, 在界面附近及基体中则是拉应力, 最大拉应力和疏松层厚度及其中的空洞分布有关, 对 Cu₃Au 合金约为 20—50 MPa. 用分子动力学方法 (MD) 可以在原子尺度上研究位

* 国家自然科学基金 50172006 以及教育部高等学校博士学科点专项科研基金资助项目

收到初稿日期: 2002-03-19, 收到修改稿日期: 2002-06-18

作者简介: 李启楷, 男, 1961 年生, 博士

错发射和裂纹扩展^[11]. 用 MD 来模拟 SCC 时, 其关键是如何把 SCC 分解成几个步骤使得每一步均可用 MD 来进行模拟. 第一步是用 MD 模拟当表面出现脱合金疏松层(由 SCC 引起)后是否产生一个附加拉力. 第二步是用 MD 模拟在恒载荷下 SCC 时脱合金层引起的附加应力是否能促进位错发射、运动, 进而导致 SCC 裂纹形核. 作为第一步, 本文将用 MD 来模拟 Cu₃Au 表面存在脱 Cu 疏松层后的内应力. 采用 Cu₃Au 进行计算是因为 MD 能否成功的关键是要有合适的原子相互作用势. 目前一般均用嵌镶原子多体 (EAM) 势进行计算. 从文献 [12] 中可找到 Cu₃Au 的 EAM 势 (到目前为止尚未找到 CuZn 的 EAM 势). 另一方面, Cu₃Au 在含 FeCl₃, NaCl, H₂SO₄+NaNO₂ 的水溶液中能发生沿晶或穿晶 SCC^[13,14]. 在自然腐蚀或 SCC 过程中 Cu 原子择优溶解, 故表面存在脱 Cu 疏松层, 其中 Cu 空位的浓度呈直线分布^[14] 或向内凹的抛物线分布^[13]. 因此, 本文的目的是利用 Cu₃Au 的 EAM 势通过 MD 模拟来计算表面存在疏松层的内应力分布.

1 模拟过程

Cu₃Au(fcc) 试样长度方向 (x) 沿 $[\bar{1}10]$, 含 400 层原子, $L \approx 53.0$ nm; 宽度方向 (y) 沿 $[11\bar{2}]$, 含 18 层原子, $W \approx 2.8$ nm; 而厚度方向 (z) 沿 $[111]$, 含 60 层原子, $B \approx 13.0$ nm. 所涉及的原子总数为 148 000. 在计算时宽度 (y) 方向采用周期性条件, 这就相当于一个很宽的薄板试样. 含 Cu 空位的疏松层出现在试样上部, 平行于 xoy 平面, 沿 z 方向分布, 其相对深度为 $d/B=1/12, 1/6, 1/4, 1/3, 5/12, 1/2$, 试样下部不含疏松层. 这相当于做实验时试样的一个表面涂有耐腐蚀保护层, 另一表面在腐蚀过程中产生脱 Cu 疏松层, 其深度 d 随腐蚀时间而增大. 疏松层中最外层的脱 Cu 率分别为 30%, 40%, 50% 和 60%, 对应合金中的空位浓度为 $C_v=22.5\%, 30\%, 37.5\%$ 和 45%. 空位浓度愈大, 相当于腐蚀程度愈严重, 或腐蚀速率愈大. 在疏松层内部, 空位浓度从最外层的 C_v 线性下降至零 (在 d 处)^[14]. 在 xoz 横截面上疏松层及部分基体的原子组态如图 1. 图 1 给出的疏松层相对深度为 $d/B=1/3$, 表层空位浓度为 $C_v=45\%$, 在疏松层内 C_v 线性下降至零.

根据 Finnis 和 Sinclair EAM 多体势模型^[15], 系统总能为

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(j \neq i)} V_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (1)$$

第一项为系统的对势, 其中 $V_{ij}(r_{ij})$ 为间距为 r_{ij} 的两个原子的对势. 第二项是系统的镶嵌能, 其中 ρ_i 是所有其它原子在 i 原子处产生的电子云密度之和. Ackland 等

人^[12] 已给出了 Cu₃Au 的对势和镶嵌能.

根据 Newton 定律可求出试样中每个原子的速度 v_i 和位移 r_i , 即

$$-\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial r_i} = m_i \frac{dv_i}{dt} \quad (2)$$

计算时试样顶端 (yoz 面) 边界原子的位移为零 (对应做实验时试样的顶端被悬挂, 整个试样浸在溶液中). 宽度 (y) 方向采用周期性条件, 在计算两个外侧面 (xoy 面) 边界原子的位移时, 通过映射将试样加宽, 即把外侧面边界原子看成是无限体内 xoy 面上的原子来处理. 一旦 d/B 及 C_v 确定后就可根据方程 (1) 和 (2) 采用 Gear 算法^[16] 计算每个原子的速度和位移. Gear 算法除了有较高的计算精度外, 还具有较强的抗扰动能力. 根据能量守恒原理, 通过 MD 模拟确定时间步长, 即 $\Delta t = 2.0 \times 10^{-15}$ s. 计算温度固定在 300 K.

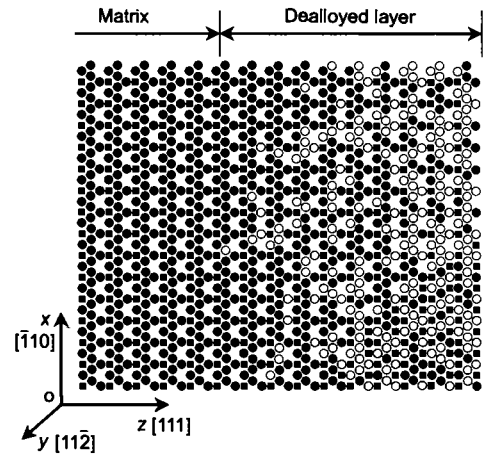


图 1 Cu₃Au 在 xoz 横截面上的原子排列以及脱 Cu 疏松层
Fig.1 Atomic configuration of a dealloyed layer and partial matrix of Cu₃Au in xoz plane
— ■ — Au, — ● — Cu, — ○ — vacancy of Cu

2 结果及讨论

对图 1 的晶体, 一旦表面出现脱 Cu 疏松层并弛豫足够长时间后, 晶体就将发生弯曲. 对确定的 d/B 及 C_v 值, 稳定后晶体自由端的挠度 δ 就保持不变, 如图 2. 由于涉及的原子数太多, 故在图上无法分辨单个原子, 但可以看出整个原子构形 (即试样) 一端弯曲, 其挠度 $\delta=0.9$ nm (对应 $d/B=1/3, C_v=45\%$). 从图 3 可以看出, 随着腐蚀时间的增长即 d/B 升高, 则挠度 δ 也升高; 当 d/B 相同时, C_v 愈大 (腐蚀程度愈严重), 愈高.

用 0.2 mm 厚的黄铜试样, 顶端固定, 在 1 mol/L NH₄OH+5 g/L CuCl₂ 溶液中单边腐蚀 (另一边被保护) 时, 挠度变化如图 4. 图 4 表明, 阳极极化促进腐蚀, 故 C_v 比开路条件要高, 故 δ 也高; 阴极极化抑制腐蚀, C_v 比开路值低, 从而 δ 也低. 实验也表明, 在腐蚀过程中如

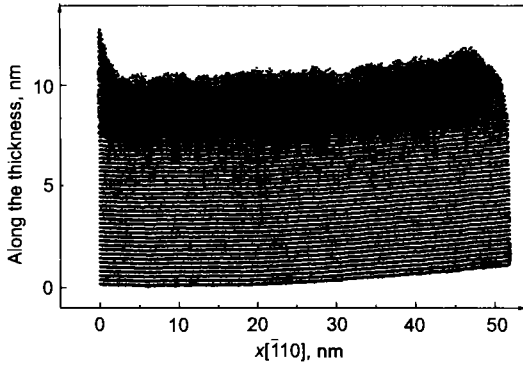


图 2 一端固定、一边出现疏松层后晶体将会弯曲. 疏松层相对厚度 $d/B=0.5$, 最外层空位浓度 $C_v=45\%$

Fig.2 Cu₃Au crystal with one end fixed and one side having a dealloyed layer is deflected after relaxing for 60 ps (The relative depth of the dealloyed layer $d/B=0.5$, and the maximum concentration of Cu vacancy in the dealloyed layer $C_v=45\%$)

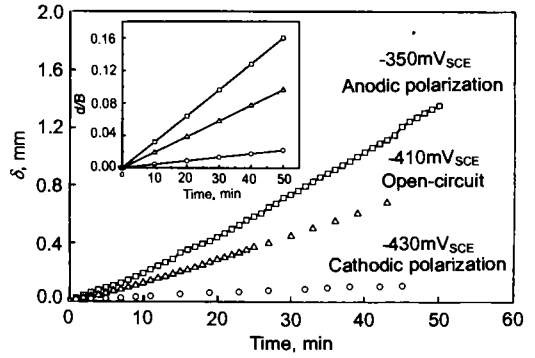


图 4 一端固定、一边保护的黄铜薄片试样在氨水中恒电位 (插图表示脱 Zn 疏松层相对厚度 d/B 随腐蚀时间的变化)

Fig.4 Variations of the deflection measured by experiment with corrosion time of brass in the ammonia solution under three potentials (The inset is d/B vs t for dezincing layer)

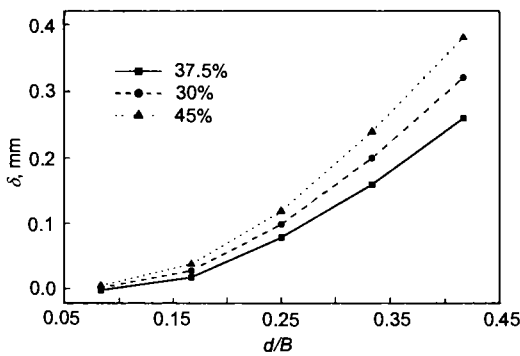


图 3 自由端挠度 δ 随疏松层相对厚度 d/B 及表面空位浓度 C_v 的变化

Fig.3 Variations of deflection δ at free end with d/B and C_v

果保护面鼓出 (如图 2), 则产生拉应力; 反之若保护面内凹, 则产生压应力 [9].

根据薄片试样的挠度 δ 和疏松层厚度 d , 用弹性力学方法可算出试样上的宏观应力, 即 [9]

$$\sigma = \frac{EB^2\delta}{3(1-\nu)L^2d} \quad (3)$$

其中 B 为试样厚度, L 为试样长度, E 为弹性模量, ν 为 Poisson 比. 对 Cu₃Au, $E=125$ GPa, $\nu=0.35$ [17]. 把图 3 的数据代入式 (3) 可算出宏观应力 (见图 5). 由图 5 可知, 当疏松层较浅 (腐蚀时间少) 时, 随疏松层深度增加, 宏观拉应力也升高. 当 $d/B \geq 0.3$ 之后随疏松层深度 d 增大, 挠度 δ 也线性升高, 从而应力保持恒定. 由此可知, 对 Cu₃Au 三维 MD 的模拟结果和黄铜在氨水中腐蚀实验是一致的. 严格来说, 用 MD 方法可求出原子间的相互作用力, 把每一层所有原子相互作用力求平均可获得某一点的应力, 从而有可能获得内应力沿厚度方向的分布,

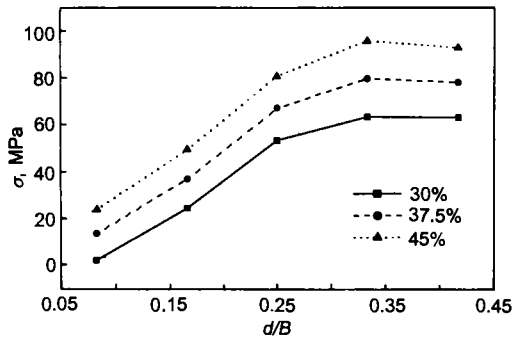


图 5 宏观拉应力 σ 随疏松层相对厚度 d/B 及空位浓度 C_v 的变化

Fig.5 Variations of calculated tensile stress σ with relative depth d/B and vacancy concentration C_v

这方面的工作正在进行.

3 结论

三维分子动力学模拟表明, 由于 Cu 的选择溶解在 Cu₃Au 表面形成脱合金疏松层后, 会产生一个拉应力, 它使一端悬挂、单边存在疏松层的晶体发生弯曲, 其挠度随疏松层增厚而升高, 随表面空位浓度升高而升高.

参考文献

- [1] Chu W Y, Qiao L J, Chen Q Z, Gao K W. *Fracture and Environment Fracture*. Beijing: Science Press, 2000: 156 (褚武扬, 乔利杰, 陈奇志, 高克玮. 断裂和环境断裂. 北京: 科学出版社, 2000: 156)
- [2] Jones D A. *Corrosion*, 1996; 52: 356
- [3] Maguin T, Chieragatti R, Bayle B. *Acta Mater*, 1996; 44: 1457
- [4] Kanfman M J, Fink T L. *Acta Metall*, 1988; 36: 2213
- [5] Gu B, Zhang J W, Wan F Y, Chu W Y. *Scr Metall Mater*, 1995; 32: 637
- [6] Gao K W, Chu W Y, Gu B, Qiao L J. *Corrosion*, 2000; 56: 515

- [7] Lu H, Gao K W, Chu W Y. *Corros Sci*, 1998; 40: 1663
- [8] Lu H, Gao K W, Wang Y B, Chu W Y. *Corrosion*, 2000; 56: 1112
- [9] Guo X Z, Gao K W, Qiao L J, Chu W Y. *Metall Mater Trans A*, 2001; 32: 1309
- [10] Kevin M, Ferrari M. *Mater Sci Eng A*, 1997; A232: 88
- [11] Zhou G H, Lu H, Wan F R, Chu W Y. *Acta Mech Sin*, 1997; 14(4): 377
- [12] Ackland G J, Vitek V. *Phy Rev B*, 1990-II; 41: 10324
- [13] Cassagne T B, Flanagan W F, Lichter B D. *Metall Trans A*, 1988; 19A: 281
- [14] Chen T S, Salmeron M, Devine T M. *Corros Sci*, 1993; 34: 2071
- [15] Finnis M W, Sinclair J E. *Philos Mag A*, 1984; 50(1): 45
- [16] Toxvaerd Soren. *J Comput Phys*, 1982; 47: 444
- [17] Vol A E, Kagan I K. *Handbook of binary metallic system structure and properties, Vol.3*, New Delhi: Oxonian Press PVT. Ltd., 1986: 117