

纳米单晶氩机械拉伸性质的分子动力学模拟

刘友宏¹, 刘 曦², 黄海明³, 薛明德⁴

(1. 北京航空航天大学 能源与动力工程学院, 北京 100083; 2. 皖西学院 工学系, 安徽 六安 237012; 3. 北京交通大学 土建学院 北京, 100044; 4. 清华大学 工程力学系, 北京 100084)

摘要: 采用分子动力学 (MD) 方法对纳米单晶氩杆进行了机械拉伸变形和断裂的模拟研究。在拉伸过程中可以观察到原子位错, 间隙的形成, 裂纹的出现, 以及后来的断裂分离等现象, 与宏观的拉伸试样相似。MD 模拟的拉伸试样的真实应力应变图显示, 纳米单晶氩杆随着应变的增加应力略有增加, 超过某一应变值后, 应力急剧增加到最大值。随后, 在加载速率较大时试样突然脆性断裂, 在加载速率较小时应力却有一个突然的下降变负过程。这说明加载速率对材料的强度影响很大, 当加载速度分别为 2.16m/s 和 6.49m/s 时, 纳米单晶氩材料相应的断裂强度为 2.6GPa 和 6.6GPa。纳米单晶氩材料在断裂前经历了一个较大的塑性变形过程, 但其断裂方式却是完全脆性的。另外, 纳米单晶氩材料在自由边界条件下充分弛豫后在垂直于拉伸的方向有轻微的收缩, 不同于 Al, Cu, Ni 等具有 FCC 晶格结构的纳米单晶材料由于内力的作用引起轻微膨胀。

关键词: 纳米单晶氩; 拉伸; 分子动力学模拟

中图分类号: TB301; TK12

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2004)04-0049-06

纳米材料 (Nanostructured Materials) 概念在 1981 年由西德 Gleiter^[1] 教授首先提出来以来, 由于广阔的潜在应用前景, 它的研究已成为当今世界材料科学、凝聚态物理、化学等领域中的热门课题。目前, 对纳米材料力学性质的研究仍处在初级阶段, 未形成成熟理论。分子动力学 (MD) 计算机模拟是研究复杂凝聚态系统的有力工具。这一技术既能得到原子运动轨迹, 还能象做实验那样做各种观察^[2]。文献[3] 利用 MD 方法模拟了纳米尺度、单晶立方金属 (具有 FCC 结构的 Al, Cu, Ni 和具有 BCC 结构的 Fe, Cr, W) 在恒定单向拉伸速率 500m/s 下变形断裂行为。文献[4] 利用 MD 方法模拟了 C 纳米管在轴向拉伸载荷作用下呈现的“拆毛线衫”断裂现象。本工作采用 MD 方法模拟了 FCC 结构纳米单晶氩杆在绝对零度下的单向拉伸变形过程, 研究变形断裂机理, 以及加载速度的影响。

1 MD 模拟理论和拉伸模型

在分子动力学中, 系统中的每个原子的一系列位移和速度是通过牛顿运动方程积分得到的。由此还可获得其他的统计量。牛顿运动方程为:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} F_{ij} \quad (1)$$

式中, m_i 和 r_i 分别为原子 i 的质量和位置, F_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的作用力, 它是由 Lennard-

Jones 对势通过 $F_{ij} = -\partial \Phi_{ij} / \partial r_{ij}$ 得到。Lennard-Jones (LJ12-6) 势函数 Φ_{ij} ^[5] 可表述为:

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

式中, ϵ 为 LJ 势阱深常数, σ 为平衡距离常数, $r_{ij} = r_i - r_j$ 。为了求解所有粒子的耦合运动引起的多体问题, 本工作采用数值稳定性较好的 Verlet^[6] 算法的修正算法, 即半步长的 Leap-frog 算法^[7]:

$$F_{ij}(t + \delta t) = - \frac{\partial \Phi_{ij}(t + \delta t)}{\partial r_{ij}} \quad (3a)$$

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v(t + \delta t/2) \delta t \quad (3b)$$

$$v(t + \delta t/2) = v(t - \delta t/2) + \frac{F_{ij}(t + \delta t)}{m_i} \delta t \quad (3c)$$

$$v(t) = \frac{1}{2} [v(t + \delta t/2) + v(t - \delta t/2)] \quad (3d)$$

式中, F 为原子间的作用力, t 为时间, δt 为时间步, v 为速度。采用的时间单位为 5fs, 远小于氩原子走完自由程所花的典型时间 (850fs)^[5]。计算中原子相互之间的距离首先与势函数的截断距离 r_c 进行比较, 仅当距离小于 r_c 的原子才进行作用力的计算。取 r_c 为 2.5σ , 在这个距离上势的大小仅为 1.6% 的势阱大小。具有 FCC 理想结构的纳米单晶氩杆的初始位形通过实验数据获得。模拟的纳米单晶氩样品的尺寸为 $3.245\text{nm} \times 3.245\text{nm} \times 2.163\text{nm}$, 原子数为 576 个。单向拉伸模拟计算的拉伸方向为 [001]。图 1a 表示了本工作分子动力学单向拉伸计算模型, 图 1b 为计算模型的原子排列图。除此之外, 每个原子赋初速度是从模拟温度下的 Maxwell Boltzmann 分布任意选取:

收稿日期: 2003-07-16; 修订日期: 2004-06-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10202010)

作者简介: 刘友宏 (1963-), 男, 博士, 副教授。

$$p(v_{ix}) = \left(\frac{m_i}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T}\right] \quad (4)$$

Maxwell Boltzmann 方程给出了质量为 m_i 的原子 i 在温度 T 下沿 x 方向速度为 v_{ix} 的概率 $p(v_{ix})$, k_B 为 Boltzmann 常数。Maxwell Boltzmann 分布是一种 Gaussian 分布, 它可以用随机数发生器得到。大多数随机数发生器产生的随机数均匀分布在 $0 \sim 1$ 之间, 但是可以通过变换得到均值为零, 偏差为一个单位的 Gaussian 分布^[8]。为使系统初动量为零, 分别计算沿三个方向的动量总和, 然后用每一个方向的总动量除以总质量, 得到一个速度值。用每个原子的速度减去此速度值, 即可保持总动量为零。

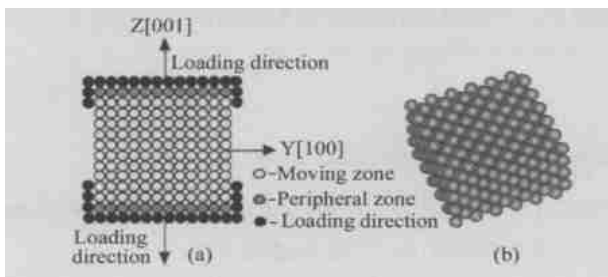


图 1 单向拉伸模型

- (a) MD 模拟试样的截面;
(b) 氩晶体拉伸试样原子初始排列图

Fig. 1 Uniaxial tensile model

- (a) the gage section used in the MD simulations; (b) the gage atom initial position used in the MD simulations

为了研究系统与温度的关系, 必须在不同的常温下进行模拟。系统的温度由下式给出:

$$T = \frac{1}{k_B(3N - N_c)} \sum_{i=1}^N m_i |v_i|^2 \quad (5)$$

N_c 是约束数, $3N - N_c$ 是系统总的自由度。为了把系统的温度调节到期望的温度 T_0 , 本工作采用了 Berendsen 热浴法^[9]对系统的动能进行调节:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T(t)} - 1\right) \quad (6)$$

式中 λ 为速度标度因子, δt 为时间步长, τ 为耦合参数, 它的大小决定了热浴与系统的耦合紧密程度, τ 值大, 标志着耦合程度弱, τ 值小, 耦合程度强。当 $\tau = \delta t$ 时, 这个算法等同于简单的速度标度法。 τ 的合适值约为 0.4 ps 。

许多实验是在常温常压下进行的, 所以等温等压系统下的模拟结果是和实验最直接相关的。压力的波动范围比一些量, 如微正则系统(NVE)的总能量大得多。这是因为压力与 virial 系数有关, 而 virial

系数是位置与势能函数导数的乘积。这个乘积 $W = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N r_i \cdot f_i$ 随 r 的变化比内能快得多, 因此导致压力更大的波动。这也就是在 MD 模拟中, 压力的调节是一个较为棘手的问题的原因。目前论述调压原理的文献都有其局限性。宏观系统通过改变它的体积保持压力为常值。等温等压系统的模拟也可以通过改变它的模拟原胞(MD cell)的体积实现常压。体积变化量与等温压缩系数 γ 有关:

$$\gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (7)$$

易压缩的物质, γ 值较大, 所以在给定的压力下, 具有比不易压缩的物质更大的波动。反之, 在定常体积模拟中, 压缩系数越小的物质, 压力的波动越大。在等压模拟中, 可以通过改变三个方向的尺寸来实现体积的变化。为了解决不同方向受拉压不均匀的情况, 比如单向拉伸模拟, 本工作采用 P-R 方法(Parrinello-Rahman method)^[10]进行调压, 这种方法允许原胞的形状与体积同时发生变化, 以达到与外压平衡。

为了消除晶体由于表面效应引起的不合适的初始位形, 对构造出的纳米单晶氩试样在相应温度、一个大气压下弛豫 50 ps (10000 步)。模拟采用的能量单位为 1.0 eV , 长度单位为氩的晶格常数 $a_0 = 0.5408 \text{ nm}$ 。试样一个方向拉伸变形, 同时使其他两个方向上的长度可以自由变化和弛豫, 以便与外压 (1.0 atm) 平衡。具体的做法如下: 做 z 方向的单向拉伸模拟, 其变形通过加载步标度试样 z 方向的长度与所有原子的 z 坐标实现, 然后做很多步的弛豫。加载和弛豫的同时, 调节沿 x, y 方向试样的尺寸, 以保证沿着这两个方向的正应力 σ_{xx}, σ_{yy} 接近于一个大气压。也就是说, 沿着 z 方向作缓慢拉伸, 而同时保持其他两个方向上的正应力为 1.0 atm 。本工作模拟的拉伸试验温度均为 0 K , 内容可以分为两个部分: 首先计算了每个加载步的拉伸应变相同, 为 0.01 , 然而弛豫步数不同, 也就是, 在加载速率不同的工况下, 将试样拉断, 以研究加载速度对材料变形和断裂机理的影响; 第二个部分研究试样的弹性模量, 对在 0 K 下弛豫 50 ps 后得到的位形, 为了防止塑性变形, 对每一步的拉伸量限制在 0.001 , 总的拉伸量限制在 0.006 , 即总的应变为 0.6% 。在每一步的拉伸中, 都要进行弛豫 10000 步, 即 50 ps , 使系统回到平衡态, 然后再做进一步的拉伸变形模拟。

2 结果与讨论

图 2a 是为了消除晶体由于表面效应引起的不

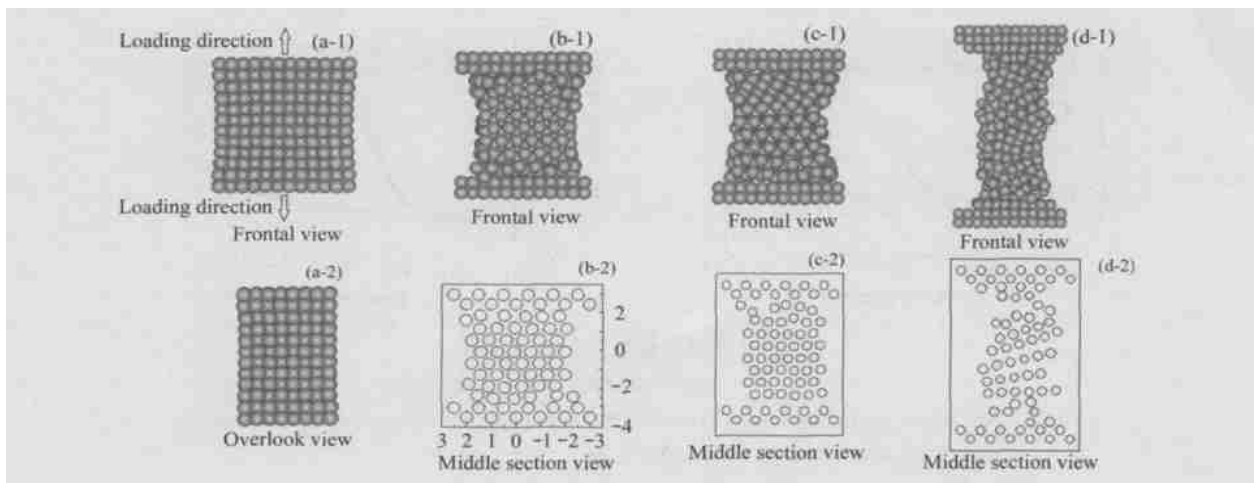


图 2 试样及其中间剖面在不同阶段的变形图

(a) 弛豫 50ps 后试样晶体的原子分布图; (b) 拉伸应变= 0.21; (c) 拉伸应变= 0.31; (d) 拉伸应变= 0.71

Fig. 2 MD simulation plots of the tensile specimen and its gage section at various stages of uniaxial loading

(a) MD simulation plots after relaxation; (b) strain= 0.21; (c) strain= 0.31; (d) strain= 0.71

合适的初始位形,对构造出的纳米单晶氩试样在相应温度、一个大气压下弛豫 50ps(10000 步)后,纳米氩试样的表观原子排列的情况。从图 2a 中可以看出,氩杆自由弛豫后,在垂直于拉伸方向有轻微的收缩。这个现象与 Komanduri 等人^[3]的研究结论截然相反, Komanduri 等人研究发现,对具有 FCC 晶格结构的 Al, Cu, Ni 纳米晶材料在自由边界条件状态,经弛豫后由于材料内力的作用在垂直于拉伸的方向有轻微的膨胀,而纳米单晶氩杆在自然状态下由于材料内力的作用表面沿拉伸方向有拉应力。

纳米单晶杆单向拉伸试样在拉伸变形过程中原子排列的变化情况如图 2b~ d。图中加载拉伸方向均为水平方向,加载一步拉伸应变 0.01 后,弛豫 2999 步,每步时间步长为 5×10^{-15} s(相当于拉伸速度为 2.16m/s),空心圆圈表示的剖面图均取自纳米杆 x 方向的中间层原子,剖面图的长短比例与该时刻实际试样变形后的长短比例相同。从图 2b 中可以看出,在加载变形的早期,纳米晶体试样内部发生了较大的畸变。从图 2c 可以看到,随着拉伸进行,发生畸变部位的尺寸定常减小; [110]和[111]滑移系清晰可见,滑移是从纳米杆的四个棱角开始向对面发展,棱角处形成了原子台阶,可以观察到约 45° 方向的位错;在杆表面的中部,滑移线端部存在着不全位错,不全位错的持续发展最终导致码垛层错的形成;在颈缩严重处已有明显的微孔洞(韧窝)出现。图 2d 是拉断前试样原子的排列图,在塑性断裂时颈缩部位的原子分离虽然达到了极点,但是没有出现像纳米铜材料等^[3]那样的“原子线”断裂行

为或纳米碳管拉伸断裂时的“拆毛线衫”现象^[4]。从图 2 可以看出,纳米单晶氩不是一个好的塑性材料。在很大的外载下,晶体变形有限,然而一旦出现大的缺陷、内部大空洞,晶格很快崩溃、断裂,不再能承受外载。这也可以从图 3 纳米单晶氩试样拉伸应力应变曲线中看出来,在开始阶段变形量较大而应力增加不多,在最后的断裂阶段应力随着变形急剧增大,而且一旦应力超过最大值后,在很小的应变范围内应力急剧下降(加载速度缓慢时),或者干脆没有应力下降现象(加载速度较大时),因为此时晶体结构已崩溃。这种断裂行为可能也与模拟的试样温度有很大的关系。

由 MD 计算得到的在拉伸速度分别为 2.16m/s(对应每载荷步弛豫 3000 步)和 6.49m/s(对应每载荷步弛豫 1000 步)下的纳米单晶氩的真实应力应变曲线如图 3a 所示。由图 3a 可见,纳米单晶氩试样在拉伸断裂前所发生的变形量与拉伸速度有很大的关系。同时纳米拉伸试样在初始变形阶段随着应变的增加,应力值变化很小。这种现象一直持续到后来的塑性变形阶段,此时应力急剧增加达到最大值。究其原因,可以解释为试样在初始变形阶段的延性来源于晶格有限的位错、滑移,当到达塑性阶段和最后断裂点时,晶格则产生了缺陷和最后崩溃(图 4)。图 3b 为图 3a 在初始变形阶段的局部放大图。由图 3b 可见,纳米单晶氩杆初始呈线性的应力应变关系长度与试样的加载速度有很大关系。在拉伸速度为 2.16m/s 时,纳米拉伸试样的真实应变即使达到 0.7,试样的应力值增加很小。当拉伸速度为

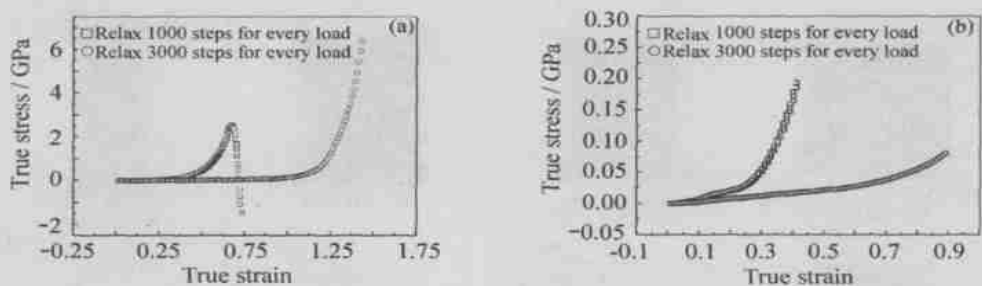


图 3 纳米单晶氩杆应力-应变曲线

(a) 应力-应变曲线; (b) 初始阶段

Fig. 3 True stress-strain diagrams obtained by MD simulation for nano-single crystal argon

(a) all deformation curves; (b) initial stage

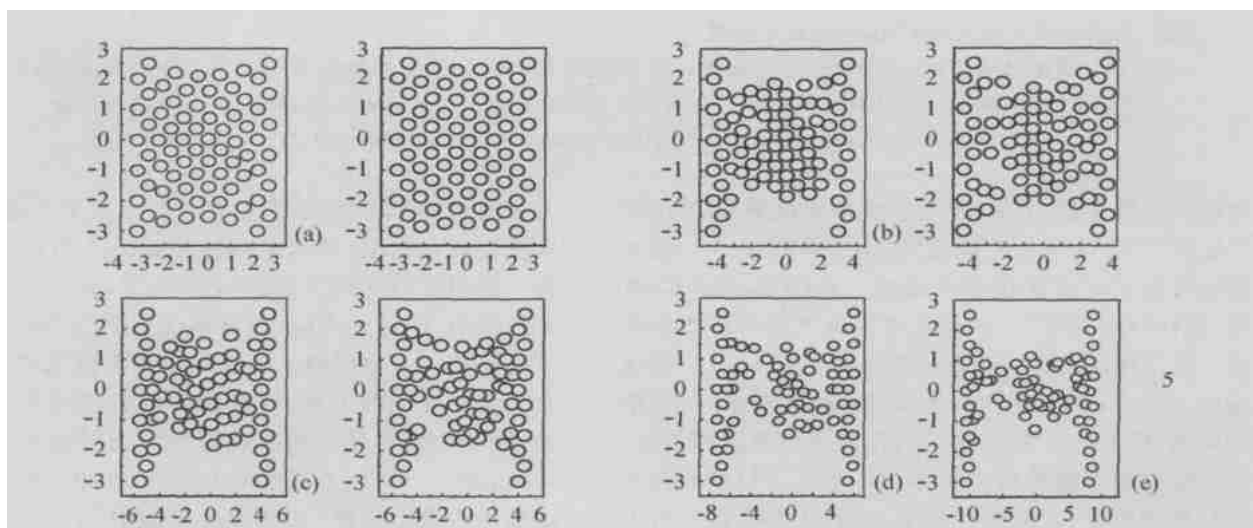


图 4 试样在不同拉伸速度下各变形阶段的中剖面变形图

(a) 拉伸应变为 0.11, 拉伸速度左为 2.16m/s, 右为 6.49m/s; (b) 拉伸应变为 0.41, 拉伸速度左为 2.16m/s, 右为 6.49m/s; (c) 拉伸应变为 0.71, 拉伸速度左为 2.16m/s, 右为 6.49m/s; (d) 拉伸应变为 1.01, 拉伸速度为 6.49m/s; (e) 拉伸应变为 1.41, 拉伸速度为 6.49m/s

Fig. 4 MD simulation plots of gage section of the tensile specimen at various stages of uniaxial loading

(a) strain: 0.11, tensile velocity: 2.16m/s (left), 6.49m/s (right); (b) strain: 0.41, tensile velocity: 2.16m/s (left), 6.49m/s (right); (c) strain: 0.71, tensile velocity: 2.16m/s (left), 6.49m/s (right); (d) strain: 1.01, tensile velocity: 6.49m/s; (e) strain: 1.41, tensile velocity: 6.49m/s

6.49m/s 时, 纳米拉伸试样初始呈线性的应力应变关系长度则相对短得多。这可能是纳米级材料所具有的应力-应变规律。

在宏观单向拉伸试验中, 拉伸速度对材料的机械性能有一定的影响。研究中发现, 拉伸速度对纳米晶体的介观拉伸试验结果则存在很严重的影响。这从图 4 中可以看出, 试样的加载速度愈大, 纳米晶体的强度愈高。比较可见, 拉伸速度较大时, 晶体中的韧窝较多, 分布较均匀, 且出现较早, 从而可承受较大的塑性应变。相反, 拉伸速度较小时, 晶体有比较多的弛豫时间形成较大的码垛堆积层,

在堆积层的外围出现较严重的晶格缺陷, 从而容易形成穿透性的裂纹。两种工况下材料的强度限分别为 2.6GPa 和 6.6GPa。

弹性模量的计算是取非常小的应变值区域, 然后用最小二乘法线性拟合应力-应变图获得。图 5 是试样在 0K 下, 把每一步的拉伸量限制在 0.001, 总的拉伸量为 0.006, 即总的应变为 0.6% 时, 得到的真实应力-应变图, 该图形下凹, 与一般的 FCC 单晶的应力-应变曲线凹向有所不同^[3]。从图 5 中按上述的方法可以计算得到纳米单晶氩的弹性模量为 769.5GPa。

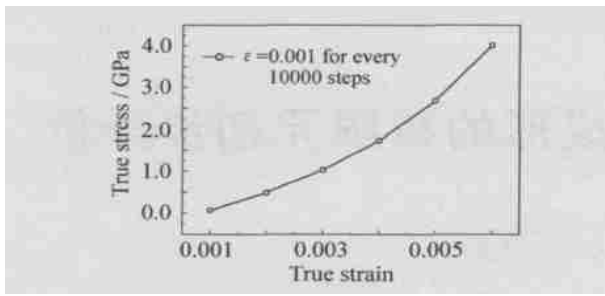


图 5 求弹性模量的真实应力-应变曲线图

Fig. 5 True stress-strain plots for the calculation of module of elasticity

3 结束语

对纳米单晶氩杆的单向拉伸试验进行了分子动力学模拟。结果表明, 纳米单晶氩杆在自由弛豫后, 垂直于拉伸方向有轻微收缩, 不同于前人报道的 FCC 晶体弛豫后出现的轻微膨胀, 其塑性来自于晶格结构有限的位错、码垛堆积和韧窝, 因此它并不是良好的塑性材料。同时, 加载速度对纳米杆的强度极限有很大影响, 对弹性模量影响较小。加载速度对强度影响大的微观机理在于: 加载速度大时, 在晶体的内部较早和较多地形成了均布的韧窝结构, 而加载速度小时, 形成了较大的码垛堆积结构, 在此堆积结构的周围留下了容易形成穿晶裂纹源。

参考文献:

[1] GLEITER H. Nanostructured materials [A]. HANSEN N, ed. Proceedings of the Second Rise International Symp-

osium on Metallurgy Science [C]. Denmark: Roskilde, 1981. 15- 29.

[2] HAILE J M. Molecular dynamics simulation [M]. New York: John Wiley & Sons, 1992. 1- 77.

[3] KOMANDURI R, CHANDRASEKARAN N, RAFF L M. Molecular dynamics (MD) simulation of uniaxial tension of some single-crystal cubic metals at nanolevel [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2001, 43: 2237- 2260.

[4] YAKOBSON B I, CAMPBELL M P, BRABEC C J, *et al.* High strain rate fracture and G-chain unraveling in carbon nanotubes [J]. Computational Materials Science, 1997(8): 341- 348.

[5] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer simulation of liquids [M]. New York: Oxford University Press, 1989.

[6] VERLET L. Computer experiments on classical fluids: I. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules [J]. Physical Review, 1967, 159: 98- 103.

[7] HONEYCUTT R W. The potential calculation and some applications [J]. Methods in Computational Physics, 1970 (9): 136- 211.

[8] RUBINSTEIN R Y. Simulation and Monte Carlo methods [M]. New York: Wiley, 1981. 31- 64.

[9] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, GUNSTEREN W F V, *et al.* Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81: 3684 - 3690.

[10] PARRINELLO M, RAHMAN A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method [J]. Journal of Applied Physics, 1981, 52(12): 7182- 7190.

Molecular dynamics simulation of tensile mechanical properties of nano-single crystal argon

LIU You-hong¹, LIU Xi², HUANG Hai-ming³, XUE Ming-de⁴

(1. School of Propulsion, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China; 2. Department of Engineering, West Anhui University, Liuan 237012, China; 3. School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China; 4. Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Single-crystal FCC cubic argon at nanolevel at two different constant rates of uniaxial tensile loading (2.16m/s, 6.49m/s) is studied by molecular dynamics (MD) using E-J(12-6) inter atomic potential. Deformation and fracture of the work materials duo to voids formation, their coalescence into nanocracks, and subsequent fracture or separation were observed similar to their behavior at macroscale. The true stress-strain diagrams obtained by the MD simulation of the tensile specimens show a long slow increase in stress with a gradual increase in strain, and a rapid increase in stress up to a maximum when the value of strain reaches a certain value followed by a sudden drop to negative or a sudden disappear when the specimen fails by brittle fracture. The rate of loading plays an important role in the ultimate strength of the nanomaterials. The ultimate strengths are 2.6GPa and 6.6GPa separately corresponding to

(下转第 62 页)

structures[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 1742– 1747.

- [27] LEE D C, JANG L W. Characterization of epoxy-clay hybrid composite prepared by emulsion polymerization[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 68: 1997.
- [28] LIU Jing, GAO Yan, WANG Fengdong, *et al.* Preparation and characteristics of nonflammable polyimide materials

[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 384– 389.

- [29] HSIUE GING HO, LIU YING LING, LIAO HSIN HAO. Flame-retardant epoxy resins: an approach from organic-inorganic hybrid nanocomposites[J]. J Polym Sci A: Polym Chem, 2001, 39: 986– 996.

New trends of research and development of high-performance resin nanocomposites

LU Hai-jun¹, LIANG Guo-zheng¹, CHEN Xiang-bao², ZHANG Bao-yan², MA Xiao-yan¹

(1. College of Science, Northw estern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The homogeneous dispersion of nano-particles and processing of high-performance polymer nanocomposites still is a technical challenge due to the high active surface of nanoparticles. In this article, the new progress of high-performance resin nanocomposites, including multi-composition, dispersing process of nano-materials, advanced nanocomposites reinforced by fibers and functional nanocomposites are mainly reviewed.

Key words: high-performance resin matrix; nanocomposites; multi-composition; processing; functionality

* * * * *

(上接第 53 页)

the rates of loading 2.16m/s and 6.49m/s. The nanomaterial underwent much more deformation before its sudden rupture than ordinary brittle materials. The brittle rupture form is absolutely different from the ductile rupture form reported previously about ordinary nanomaterials. In addition, the specimens after relaxation were found to be slightly tensile due to internal forces, which is different from the compressed form reported recently for the specimens of FCC materials, such as Al, Cu, Ni, *et al.*, after relaxation.

Key words: nano-single crystal argon; tension; molecular dynamics