

尺寸效应对纳米银杆拉伸力学特性的影响

陈丽, 刘恒, 虞烈

(西安交通大学机械工程学院, 710049, 西安)

摘要: 采用分子动力学方法研究了圆柱纳米银杆沿[001]晶向单向拉伸时的力学特性, 纳米银杆拉伸时所表现出的特性与其宏观特性基本一致. 拉伸过程分为弹性变形和塑性延展2个阶段: 在弹性变形阶段, 应力随应变的增大呈线性增大; 在塑性延展阶段, 应力则表现出反复振荡, 系统由一种结构经错动、滑移演化为另一种结构, 是造成此种现象的一个重要原因. 研究结果表明, 随纳米银杆整体尺寸的增大, 纳米杆的弹性模量增大、弹性极限应力减小, 并都随整体尺寸的增大而趋于宏观值. 随着纳米杆单方向的减小, 纳米银杆的弹性模量和弹性极限应力均有不同程度的增加, 并不随单方向的增加表现出趋于宏观值的一致规律.

关键词: 尺寸效应; 分子动力学; 纳米杆

中图分类号: O313; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2006)01-0101-05

Size Effects on Tension Properties of Silver Nanorod

Chen Li, Liu Heng, Yu Lie

(School of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The mechanical characteristics of silver nanorod subjected to [001] uniaxial tensile strain are simulated with molecular dynamics. The tension properties of nanorod are similar to that of macroscopic material. The stress increases linearly as strain grows within the process of elastic deformation, and the dislocations and slips of structure lead to a stress oscillation during the process of plastic elongation. The influences of size effects are investigated simultaneously. Young's modulus heightens and the elastic ultimate stress decreases with the increasing global size of nanorod. Both of them approach to that of macroscopic material as the global size increases, and Young's modulus is enhanced with the reducing unidirectional size, e. g., the height of nanorod, while the elastic ultimate stress increases slightly. Thus the increment of unidirectional size unables the tension properties to coincide with those of macroscopic material.

Keywords: size effects; molecular dynamic; nanorod

在工程中, 对于轻、薄、短、小这4个要素, 不论是在产品的制造还是设计上, 都已成为一股不可阻挡的趋势. 众多研究发现, 纳米器件表现出的机械性能与宏观性能具有一定差异甚至完全不同, 这主要是由器件尺寸缩小后所带来的微观尺寸效应所决定的^[1-3]. 在文献[2]的研究中, 发现随着纳米器件尺寸的缩小, 其弹性常数将发生改变而偏离宏观值. 可以想见, 此时纳米器件受力后所展现出的变形特性也将随之发生改变. 为进一步探求此种现象和规律,

这里以材料力学中最简单、也最本质的受力变形工况杆拉伸为例, 研究了尺寸效应对纳米银杆单向受力变形特性的影响规律.

1 研究方法

分子动力学(MD)方法是研究纳米材料性能的一种重要的计算机模拟方法, 其实质是利用牛顿运动方程来模拟材料内部原子的运动, 以确定系统内每个原子在选定势函数下的瞬时位置和速度的变化

情况,并进行系统能量和受力统计计算,从而使人们能够详细了解模拟体系的演化发展。

1.1 势函数选取

分子动力学模拟结果的准确与否,关键在于系统内的原子间相互作用的势函数选取,早期的原子势函数一般采用简单的对势,但对势无法正确预测弹性常数且模拟结果也不理想,而目前常用的多体势函数反映了原子间多体作用的本质,可以获得更好的结果。

对于本文所要模拟的银面心立方(FCC)晶体,选取了由 Sutton 和 Chen^[4]提出的更接近于实际的多体势函数模型(简称 SC 势)

$$U = e \left[\frac{1}{2} \sum_j \sum W(r_{ij}) - c \sum \rho_i^{1/2} \right] \quad (1)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} W(r_{ij}) &= (\delta r_{ij})^n \\ \rho &= \sum_j (\delta r_{ij})^m \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中: r_{ij} 是第*i*个原子与第*j*个原子之间的距离; e 表示能量; δ 表示长度,一般取为平衡时的晶格常数; c 是正的常数; m 、 n 是正整数,并且 $n > m$ 。

1.2 模拟算法

为提高计算精度,本文采用了目前使用较为广泛的 Gear 五阶预测修正法^[5]来求解牛顿运动方程式。在计算单个原子受到原子间的作用力时,需要统计整个系统所有原子对它的作用,此过程中由于势或力的计算随原子数目的平方倍增加,因此耗时最多。然而,由于原子间的作用力随距离*r*的增加迅速减小,且在*r*超过某半径时趋近于0,因此为加快计算速度,在实际计算时通常选定一个确定的截断半径 r_c ,从而忽略*r*超过 r_c 的原子对单个原子的作用,并选取 $r_c = 2.5\delta$ 。

虽然使用 r_c 可以减少计算时间,但是计算中对于 $r > r_c$ 的原子仍须逐个判断是否位于截断半径之内,由于此过程十分耗时,因此模拟采用了1967年 Verlet^[6]给出的一种简单的列表算法。该算法对每个原子建立邻近原子列表,从而在每一时步计算某个原子受力时只考虑列表中的邻近原子,且在给定步数内不改变此列表,从而大大降低了计算量,加快了计算速度。

1.3 应力表达式

由离散原子构成的纳米系统与宏观连续介质不同,它不能直接应用由连续介质力学所推导的应力公式,而必须采用原子级应力张量表示式^[7]

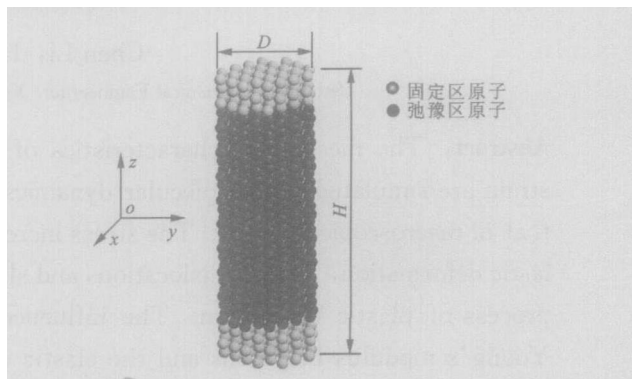
$$\left. \begin{aligned} \sigma_{km} &= \frac{1}{N} \sum_i^N \beta_i^{km} \\ \beta_i^{km} &= \frac{1}{V_{ij}} \sum_j^M f_i^k(r_{ij}) r_{ij}^m \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中: N 为系统中的总原子数; M 为*i*原子近邻的原子个数; f_i^k 为对*i*原子的作用力矢量; V_i 为原子体积; k 、 m 的取值为1,2,3,表示相应量的分量。

2 研究模型

FCC 结构是金属晶体的主要结构形式之一,选取具有此结构的典型金属晶体银作为研究对象,同时为了尽量模拟宏观标准拉伸实验情况,建立了纳米圆柱模型进行拉伸模拟。模型的具体建立方法为:

①按照理想 FCC 晶格点阵排列原子,坐标轴 x 、 y 、 z 分别对应晶体的 $[100]$ 、 $[010]$ 和 $[001]$ 晶向;②判断原子是否在所定的圆柱半径内,若原子不在圆柱半径内,则除去该原子,即得到了所需要的圆柱结构(见图1)。



D:圆柱直径;H:圆柱高度

图1 初始的原子排布

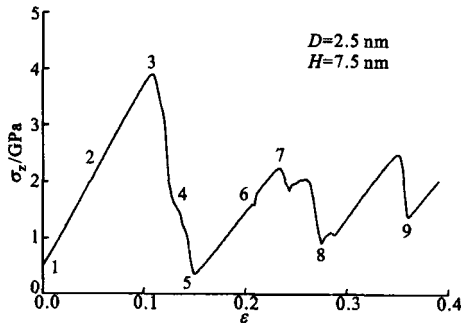
当初始原子构形形成后,固定两端各3行原子对整个纳米银杆进行静态弛豫,中间原子部分则是自由运动的条件,其运动状态遵守牛顿运动方程式。纳米银杆拉伸时,给上、下固定区域的原子一个*z*向($[001]$ 晶向)的等应变拉伸,作为整个模拟拉伸的外力条件,拉伸应变率保持为 $1.67 \times 10^7/\text{s}$ 。为消除温度对变形的影响,用 Quench 方法^[8]将温度控制在接近0 K。

3 结果与讨论

3.1 纳米银杆 $[001]$ 方向的单向拉伸

由图2可见:①由于弛豫时采用了固定边界区,因此使得纳米银杆在拉伸开始时存在一个正应力值 σ_z ;②与宏观一致,纳米银杆的整个拉伸过程表现为

弹性变形和塑性延展 2 个阶段,在弹性变形阶段,拉伸应变 ε 的变化范围为 0~11%,随应变的增加,应力呈线性增加;③当拉伸应变达到约 11%时,出现的弹性极限应力值为 3.9 GPa,继而进入塑性延展阶段,应力值随之大幅下降,同时随着纳米银杆拉伸的继续,应力值出现振荡。



1~9:对应原子排布的应力状态(见图 4)

图 2 纳米银杆的应力应变曲线

图 3 为纳米银杆弛豫后在 x 、 y 方向的位移放大 10 倍后(100)晶面的原子排布图。可以发现,由于表面效应的影响,银晶体在经过静态平衡后,其结构在边界部分有内缩的现象,说明一开始在尚未给予拉伸时,即存在着一个正应力值。

从图 4 (110) 晶面的原子排布中可以看出:①在拉伸开始的一段时间内,即在弹性变形阶段内,系统中的原子保持原有的排布,原子间的相对位置不发生改变;②进入塑性阶段后,系统中的原子不断出现错动、滑移。

结合图 2 和图 4,可以得出:①在拉伸初始时,原子虽然偏离平衡位置,但与近邻原子的相对位置并没有发生改变,此时处于弹性变形阶段,应力随应变的增大而呈线性增大;②如果拉伸超出弹性极限,原子出现错动、滑移后,原来相邻原子之间的金属键就被破坏,而重新与其他的原子形成金属键。由于金属键的断裂、重建,因此造成拉伸应力的急速下降,当此滑移平面越过一个原子过渡到另一个能量最低点时,由拉伸造成的错动消失,整个系统又处于另一

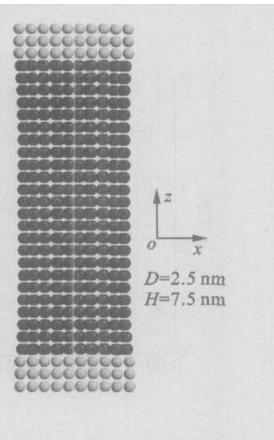
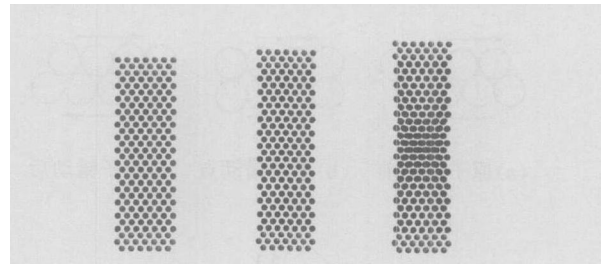
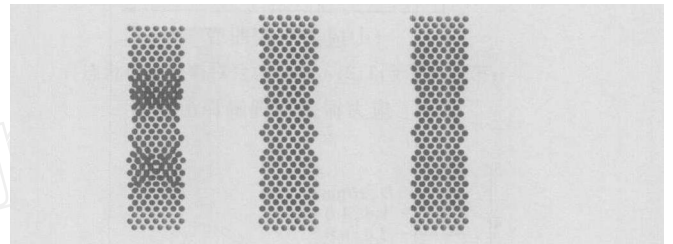


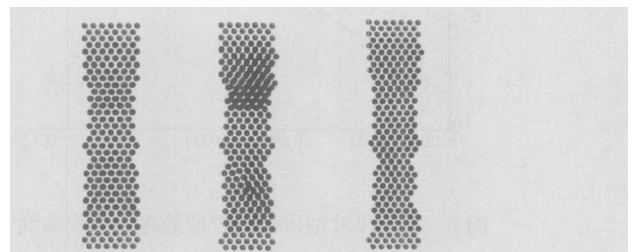
图 3 位移放大后的原子排布



(a) $\varepsilon=0$ (b) $\varepsilon=0.05$ (c) $\varepsilon=0.109$



(d) $\varepsilon=0.142$ (e) $\varepsilon=0.152$ (f) $\varepsilon=0.185$



(g) $\varepsilon=0.232$ (h) $\varepsilon=0.275$ (i) $\varepsilon=0.36$

$D=2.5 \text{ nm}, H=7.5 \text{ nm}$

图 4 纳米银杆拉伸过程中的原子排布

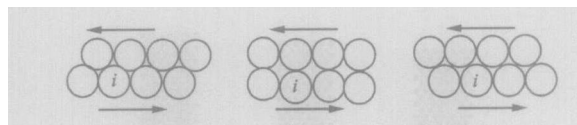
个相对稳定的结构,而此时的拉伸应力却降到了极低。随着拉伸的继续,应力开始反弹,此时系统已经重新构建成为另一个晶体结构,其应力应变与初始拉伸时类似,即应力随应变的增大而增大,且出现另一个应力极值,但是要比初始时的应力极值小,这是由于出现颈缩而引起截面积变小,使原子更容易出现滑移和错动的原因所致。在持续的拉伸下,系统中的原子不断出现错动、滑移,形成另一个稳定结构,因而造成应力的振荡。

从图 5 中可以清楚地看出,原子结构出现错动、滑移且形成新的稳定结构,进而造成系统应力振荡的整个过程。

3.2 整体尺寸对纳米银杆单向拉伸的影响

固定 $H:D=3:1$,改变纳米银杆的整体尺寸,选取 $D=1.6 \text{ nm}, 2.0 \text{ nm}, 2.5 \text{ nm}$ 进行等应变拉伸,其性能如表 1 和图 6 所示。其中,图 6 给出的主要是弹性变形阶段的应力应变关系。

(1) 不同整体尺寸的纳米银杆在拉伸过程中都分成弹性变形和塑性延展 2 个阶段,并在塑性延展



(a)原子错动前 (b)原子错动点 (c)原子错动后

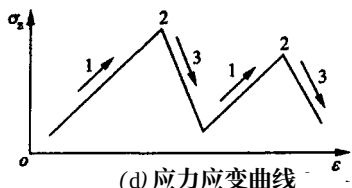
i:第*i*个原子;1、2、3:原子位置对应的应力状态

图5 应力振荡物理解释示意图

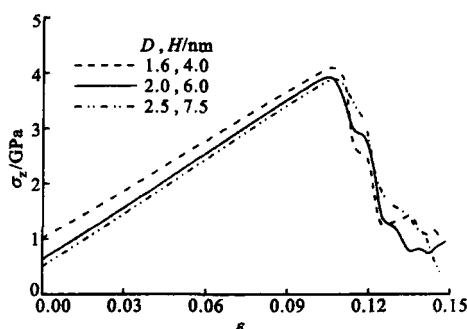


图6 不同尺寸纳米银杆拉伸的应力应变曲线

阶段出现应力振荡。

(2) 3种不同整体尺寸的纳米银杆在拉伸开始时都存在着正应力,由于表面效应的影响,尺寸越小,初始的正应力越大。

(3) 考察弹性变形阶段。随整体尺寸减小,应力应变曲线中的斜率略为减小,说明弹性模量 E 随着纳米银杆整体尺寸的减小而降低,而弹性极限应力 σ_s 随着整体尺寸的减小而增加。因此, $D, H = 1.6, 4 \text{ nm}$ 纳米银杆的 σ_s 比 $D, H = 2.5 \text{ nm}, 7.5 \text{ nm}$ 的 σ_s 约大 0.2 GPa 。

表1 不同尺寸纳米银杆的性能对比

D/nm	H/nm	E/GPa	σ_s/GPa
1.6	4.0	29.73	4.12
2.0	6.0	32.17	3.95
2.5	7.5	32.50	3.91
无限大*	无限大*	44.90	3.82

*:无限大银晶体沿[001]方向单向拉伸的 E 和 σ_s 取自于文献[9]中的理论计算结果。

(4) 与文献[9]中对无限大银晶体沿[001]方向

单向拉伸理论计算结果的 E 和 σ_s 相比,纳米银杆的整体尺寸越小,所表现出的 E 也越小,则 σ_s 越大。同时,随着纳米银杆整体尺寸越来越大, E 和 σ_s 也将逐步趋近于宏观理论的计算值。

3.3 单方向尺寸对纳米银杆单向拉伸的影响

固定 D 为 2 nm ,选取 H 分别为 $4, 6$ 和 7 nm 进行等应变拉伸(见表2)。图7主要给出的是纳米银杆拉伸在弹性变形阶段的应力应变关系,从中可以看出:①纳米银杆的 E 随着 H (单方向)的减小而增大;②随着 H (单方向)的增大, σ_s 值略有下降, $H = 6 \text{ nm}$ 和 $H = 7 \text{ nm}$ 纳米杆的 σ_s 比 $H = 4 \text{ nm}$ 的 σ_s 约小 0.2 GPa ;③随着 H 的增大,纳米银杆在单个方向的尺寸逐渐趋于宏观值,但由于 D 没有改变,因此 E 和 σ_s 并未表现出趋于宏观值的一致规律。

表2 不同高度纳米银杆的性能对比

D/nm	H/nm	E/GPa	σ_s/GPa
2	4	32.91	4.16
2	6	32.17	3.96
2	7	31.86	3.96

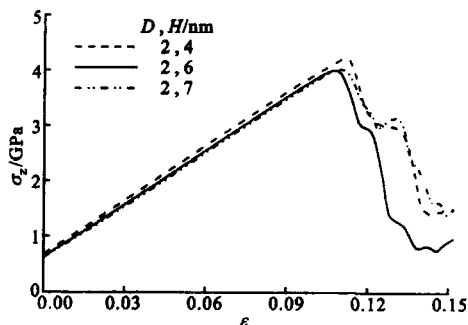


图7 不同高度纳米银杆拉伸的应力应变曲线

4 结论

通过分子动力学模拟,研究了圆柱纳米银杆沿[001]晶向单向拉伸时的力学特性,研究结果如下。

(1) 纳米银杆拉伸过程分为弹性变形和塑性延展2个阶段,弹性变形阶段应力随应变的增大呈线性增大,而在塑性延展阶段,应力则表现为一定程度的反复振荡,这与宏观材料表现出的拉伸性能基本一致。

(2) 纳米银杆塑性延展阶段所表现出的应力振荡的本质是由于系统中的原子由一种结构经错动、滑移演化为另一种结构所造成的。

(3)进一步的研究发现,纳米银杆的弹性模量随它的整体尺寸的增大而增大,同时弹性极限应力则随纳米银杆整体尺寸的增大而减小,并且弹性模量和弹性极限应力都随整体尺寸的增大而趋于宏观值.

(4)纳米银杆的弹性模量随着纳米银杆高度的增大而减小,弹性极限应力则随高度的增大而略有减小,并不随纳米银杆高度的增大而表现出趋于宏观值的一致规律.

参考文献:

- [1] Jeong-Won K, Ho-Jung H. Mechanical deformation study of copper nanowire using atomistic simulation [J]. Nanotechnology, 2001, 12(3): 295-300.
- [2] 陈 丽. Ag 和 Au 弹性常数对纳米器件的适用性研究 [J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(3): 325-328.
- [3] Wen Y H, Zhu Z Z, Zhu R Z, et al. Size effects on the melting of nickel nanowires: a molecular dynamics study [J]. Phy: E, 2004, 25(1): 47-54.
- [4] Sutton A P, Chen J. Long-range Finnis-Sinclair potential[J]. Philos Mag Lett, 1990, 61(1): 139-154.
- [5] Haile J M. Molecular dynamics simulation: elementary methods[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1992. 148-187.
- [6] Verlet L. Computer "experiments" on classical fluids I: thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules[J]. Phys Rev, 1967, 159(1): 98-103.
- [7] Srolovitz D, Maeda K, Vitek V, et al. Structural defects in amorphous solids statistical analysis of a computer model[J]. Philo Mag: A, 1981, 44(4): 847-866.
- [8] Ackland G J, Thetford R. An improved N-body semi-empirical model for body-centred cubic transition metals[J]. Philo Mag: A, 1987, 56(1): 15-30.
- [9] Milstein F, Chantasiriwan S. Theoretical study of the response of 12 cubic metals to uniaxial loading [J]. Phys Rev: B, 1998, 58(10): 6006-6018.

(编辑 管咏梅)

(上接第 74 页)

(3)在 PTFE 涂层中添加 AlPO_4 和 Al 粉能有效地降低 PTFE 涂层的磨损量.

(4)PTFE 复合涂层的磨损机制为黏着磨损和磨粒磨损.

参考文献:

- [1] Windhorst T, Blount G. Carbon-carbon composites: a summary of recent developments and applications[J]. Materials & Design, 1997, 18(1): 11-15.
- [2] 韩红梅, 李贺军, 张守阳, 等. 三维编织碳/碳复合材料(C/C)的拉伸性能及损伤 [J]. 机械科学与技术, 2002, 21(3): 451-453.
- [3] 李贺军. 炭/炭复合材料[J]. 新型炭材料, 2001, 16(2): 79-80.
- [4] 宋 允, 任慕苏, 孙晋良. 碳/碳复合材料在推进系统上的应用[J]. 产业用纺织品, 2000, 18(6): 39-42.
- [5] Fitzer E, Manocha L M. Carbon reinforcement and carbon/carbon composites [M]. Berlin: Springer, 1998. 320-321.
- [6] Yen B K. Influence of water vapor and oxygen on the tribology of carbon materials with SP^2 valence configuration[J]. Wear, 1996, 192(1-2): 208-215.
- [7] Yen B K, Ishihara T. An investigation of friction and wear mechanisms of carbon-carbon composites in nitrogen and air at elevated temperatures [J]. Carbon, 1996, 34(4): 489-498.
- [8] Wyn-Robert D. New frontiers for space tribology [J]. Tribology International, 1990, 23(2): 149-155.
- [9] Nishimura M. Application of space tribology in Japan [J]. Tribology International, 1990, 23(2): 143-147.
- [10] 石森森. 固体润滑技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998. 241-242.

(编辑 葛赵青)