

纳米硬度测量中接触面积及压头曲率半径效应的分子动力学模拟*

陈尚达^{①**} 柯孚久^{①②}

(^①北京航空航天大学应用物理系, 北京 100083; ^②中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要 用分子动力学(MD)模拟了单晶铜的纳米压痕. 提出“接触原子”方法来计算接触面积, 并和实验上采用的方法进行比较, 发现此方法无论是对“挤出”还是“沉陷”情况都能更准确地计算接触面积. 同时也模拟了压头曲率半径对纳米压痕的影响, 发现在同一压痕深度下材料纳米硬度的测量值随着压头半径的增大而变大.

关键词 纳米压痕 分子动力学 接触面积 压入深度 零点 纳米硬度

纳米硬度计, 又称深度敏感压痕硬度计(Depth-Sensing Indentation DSI), 它是通过用一个已知形状的坚硬压头压入材料的表面, 同时监测作用在压头上载荷, 压头压入表面的深度及实验时间等来测量材料力学性质的测量仪器. 事实上在这一过程中存在很多问题, 其中之一就是压痕深度的测量. 压入深度是由材料的理想自由表面为基准测得的, 这首先就需要确定样品的表面, 也就是确定压入深度的零点. 当压痕深度非常浅的时候, 零点的选择对硬度值的影响是非常大的^[1,2]. 在纳米硬度计中是采用 Oliver 方法^[3]来计算投影接触面积, 而 Oliver 方法只适用于沉陷情况, 如果在压头压入时材料表现为挤出, 得到的结果就会有很大误差. 此外, 由于三棱锥金刚石压头受加工工艺的限制和在实际使用过程中会有明显的磨损, 压头尖端存在一定的曲率半径和不同的形状, 当压痕较浅时, 压痕形状和压头形状不再一致, 其硬度测试结果的可靠性值得商榷^[4]. 由于纳米压痕实验只涉及到试样表面一些原子层的变化, 在如此小的一个尺度下, 传统的连续介质力学可能不适用, 而分子动力学模拟不受样品制备和测试技术的限制, 广泛用于研究纳米尺度上各种物理力学现象, 本文中我们采用分子动力学来研究纳米压痕这样一个过程.

已经有很多人对纳米压痕进行了分子动力学模拟^[5-9]. Landman 等人^[5]最早对纳米压痕进行了分子动力学模拟, 发现了“突跳接触”现象. Leng 等人^[6]模拟了非常浅的纳米压痕(1~2个原子层), 他们的研究显示在加载和卸载过程中材料的响应是线性的, 并且接触应力和采用宏观 Hertzian 理论计算得到的结果是可以相比的. Gannepalli 等人^[7]对纳米压痕过程中的原子塑性重排进行了表征. Cheong 等人^[8]对单晶硅纳米压痕时的相变进行了详细的分子动力学模拟, Christopher 等人^[9]分别模拟了铁和银晶体纳米压痕中的“挤出”现象. 以上的模拟主要集中于对纳米压痕机理的研究, 对实际实验中关心的接触面积确定、压头半径的影响尚未见到这方面的

2003-06-30 收稿, 2003-08-27 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 10047006, 10172048, 10232050)和国家重点基础研究规划基金(批准号: G2000077305)资助项目

** E-mail: chensd@inm.imech.ac.cn

模拟. 虽然有部分工作^[10,11]采用有限元方法进行了相关的研究, 但是有限元只能模拟较大深度的压痕情况, 在压痕深度为几个纳米到几十纳米时, 其结果并不确定. 因此采用分子动力学模拟接触面积及压头半径对纳米硬度的影响很有意义的. 本文首先介绍用分子动力学模拟浅纳米压痕的计算模型, 为了准确地计算接触面积, 我们提出了“接触原子”方法. 并用此方法研究了压头曲率半径对纳米硬度值的影响.

1 物理模型

在我们的模拟中, 样品和压头分别为单晶铜和刚性金刚石, 如图 1 所示. 样品为按照理想面心立方结构构成的一个有限长方体($32a_0 \times 32a_0 \times 16a_0$), 共计 65536 个原子, 其中 a_0 是铜的晶格长度(0.3615 nm). 试样上表面(001)面是自由表面, 水平方向采用周期边界条件, 为了防止在压痕过程中试样在垂直方向有运动, 最底层两层原子采用固定边界条件. 这里采用的金刚石压头为半球状理想刚性压头, 半径 2.2 nm.

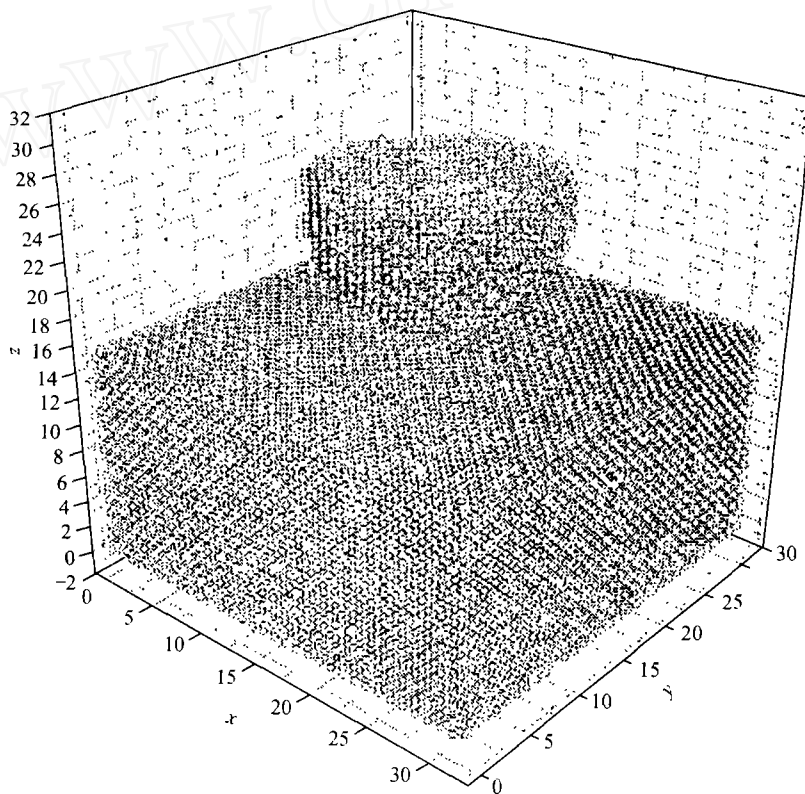


图 1 样品和压头初始结构示意图

对于分子动力学模拟, 势函数的选择是非常重要的. EAM 势函数^[12,13]在模拟密堆结构块体金属的弹性性质、缺陷形成能及断裂等方面取得了较好的结果, 得到了广泛的应用. 这里我们采用 EAM 势函数作为铜原子之间的势函数, 参数采用文献[14]提供的铜的 EAM 势函数参数. 铜原子和金刚石原子之间的势函数则采用 Morse 势函数^[15]形式.

根据 Maxwell 分布给定铜原子的初始速度, 为了减小热涨落的影响, 模拟中是在低温情况下进行的, 模拟中温度保持为 1 K. 样品原子的 Newton 运动方程采用蛙跳法^[16]数值积分求解, 其中时间步长为 10 fs. 在压头压入之前, 整个系统先进行弛豫. 压头位于试样表面中心上方 $1a_0$ 处, 压头每次向下位移 $0.01 a_0$, 每次加载后弛豫 10 个时间步长. 这样相当于以平均 30 m/s 的速度加载. 最大压痕深度为 1.8 nm(10 个原子层).

这里我们提出一个计算投影接触面积的新方法——“接触原子”方法. 当压头压入试样时, 在压头和试样之间会形成一个有相互作用力的界面层, 从铜原子与碳原子之间的作用力曲线(图 2(a))可知, 只有那些和试样原子距离小于 r_0 的压头原子才会受到样品的排斥作用, 我们定义这些压头原子为“接触原子”, 图 2(b)为压痕最大处时的接触原子以及它们在水平面上投影的示意图. 这样, 我们可以记录每一时刻接触原子的坐标, 然后我们就可以根据接触原子坐标来计算这一时刻的投影接触面积. 考虑到压头近似为一个理想刚性的半球, 所以所有接触原子在水平面的投影接近一个圆(见图 2(b)), 我们可以近似地把它当一个圆来处理, 这样很容易地计算出圆的半径 R , 由于每一个压头原子都有一个作用范围, 其半径约为 r_0 , 所以我们在 R 的基础上加上 r_0 作为半径来求投影接触面积($A=\pi \times (R+r_0)^2$). 为了验证此方法的合理性, 我们还采用了另一种方法进行比较: 对现有的程序 Triangle¹⁾进行修改, 把最外层的原子连接起来形成一个多边形, 然后直接求多边形的面积. 比较发现, 两种不同的方法计算得到的面积非常接近, 当深度超过 $3 a_0$, 两种方法求得的面积误差不超过 3%. 和传统的方法相比, 此方法有明确的物理意义, 它不仅适合于“沉陷”情况, 也适合于“挤出”情况.

2 计算结果和分析

2.1 接触面积对硬度测量的影响

图 3(a)是压头半径为 2.2 nm 时的载荷位移曲线, 其中载荷是作用在所有压头原子上的作用力的垂直分量 F_z 的总和. 要根据载荷曲线来求材料的硬度-深度曲线, 首先需要确定压入深度的零点, 然后才能确定深度和面积之值, 最后得到硬度的测量值. 这样我们有 3 种不同的方法来计算压入深度的零点和接触面积: (i) 纯分子动力学表象: 当有一个压头原子开始受到排斥力时定义为零点, 然后采用接触原子法求面积. (ii) 混合表象: 作用在压头上的载荷第一次由吸引转变为排斥时定义为零点(实际上此时已经有个别原子压入基体), 采用接触原子法求面积. (iii) 纯宏观表象: 作用在压头上的载荷第一次由吸引转变为排斥时定义为零点, 由 Oliver 公式^[13]计算接触面积. 在实际实验中采用的是载荷由吸引转变为排斥的那一点作为零点, 因此采用纯分子动力学表象和实验方法比较无实际意义, 下面我们主要是第二种方法和第三种方法得到的结果进行比较.

图 3(b)为用 MD 模拟得到的载荷位移曲线的起始部分, 此图表明作用在压头上的载荷由吸引到排斥的转变点有两个: A 点和 B 点. 为什么会两个转变点呢, 这主要是由压头的形状决定的. 模拟中我们采用的压头为半球形, 当最顶端一两个原子靠近试样表面时会受到试样吸引出现第一个吸引的峰值, 此时上面其他原子受到的吸引力非常小. 随着进一步压入, 压头顶端原子靠近基体受到排斥, 而上面其他原子受到吸引, 当作用在压头上的合力为零时, 即出现第一个转变点. 随着进一步压入, 上面原子受到的吸引力占据主导作用, 作用在压头上的

1) Shewchuk J R. Triangle is a package of A Two-Dimensional Quality Mesh Generator and Delaunay Triangulator, 1995

总力为负, 当达到一定深度时(B 点), 排斥力又与吸引力相当, 此时出现第二个转变点. 此后排斥力将占据主导地位, 载荷随着压痕深度的增加而逐渐升高.

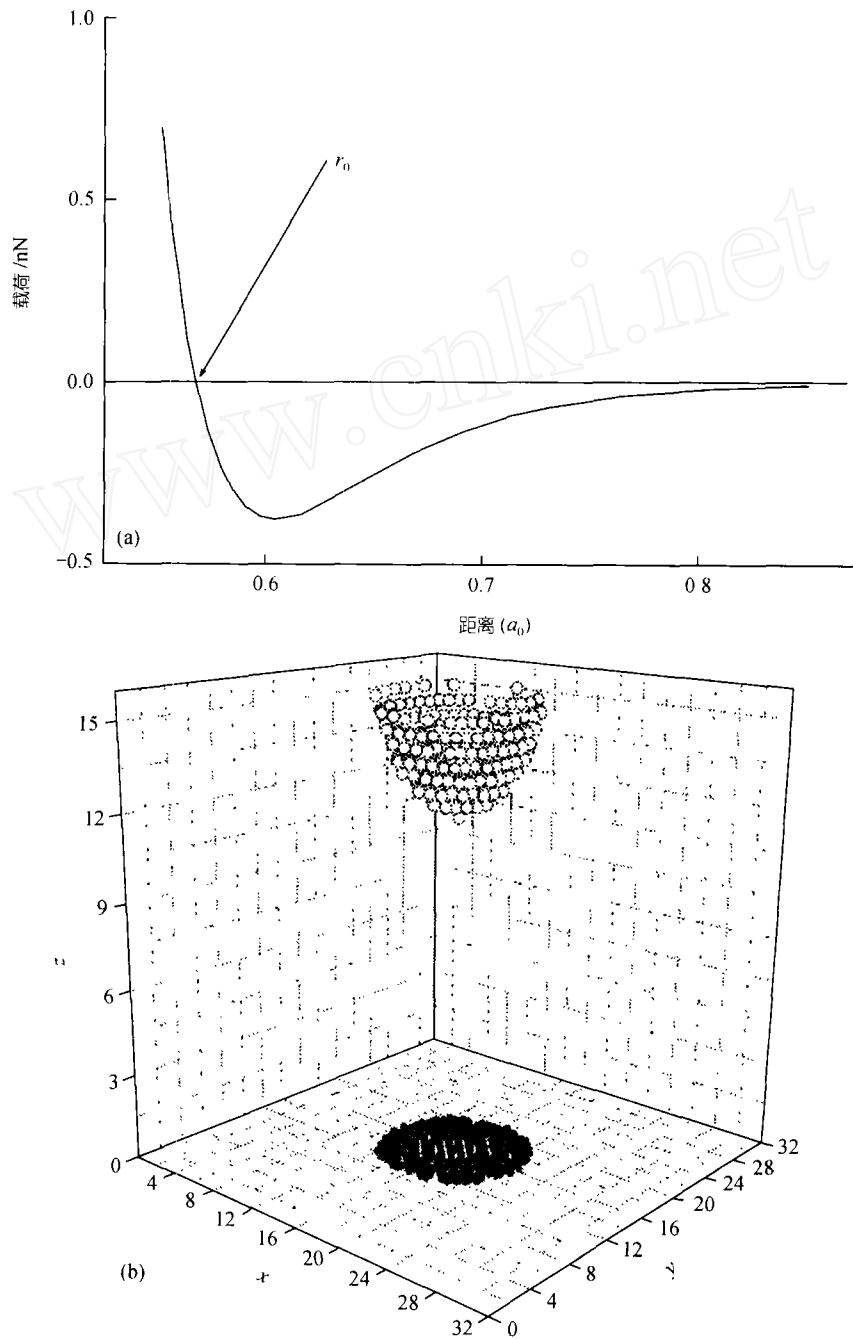


图 2 “接触原子”定义示意图

(a) 铜-碳原子作用力曲线, 其中横坐标单位 a_0 为铜原子晶格长度, 后面所有图中相同. (b) 接触原子及其投影

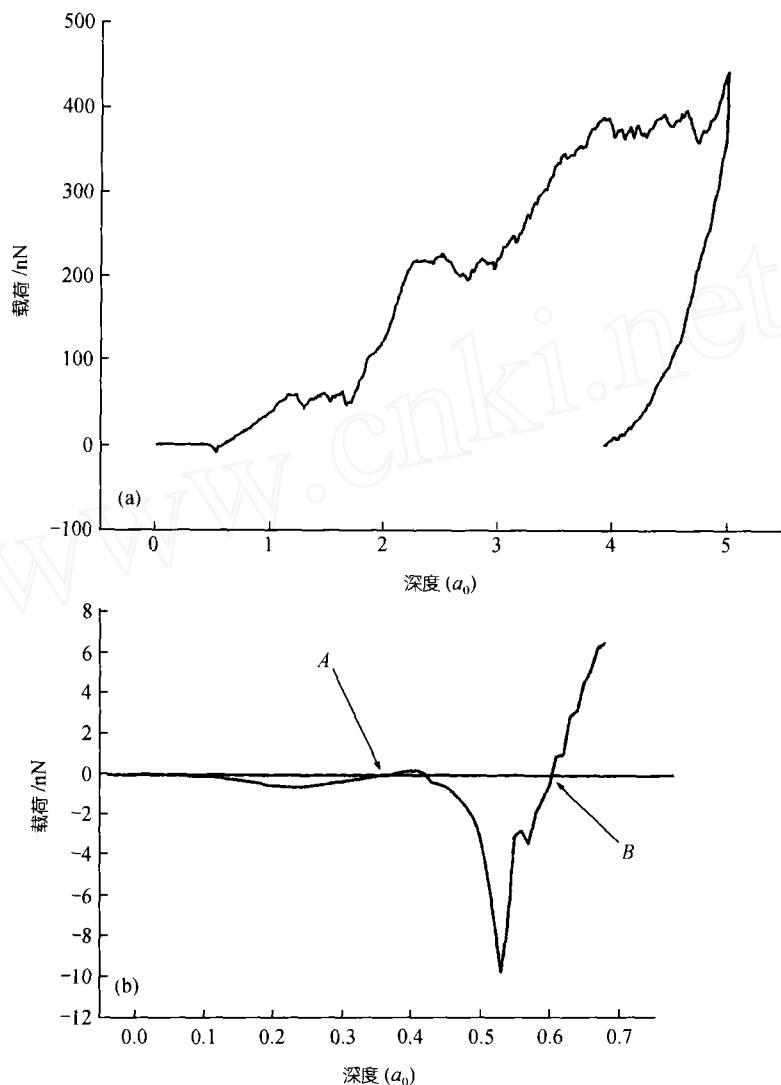


图 3 载荷位移曲线

(a) 加载卸载位移曲线, (b) 加载位移曲线的起始阶段

图 4 是用 3 种不同方法得到的面积随深度变化曲线, 其中曲线 1 和曲线 2 是用接触原子方法计算得到的面积, 两条曲线的区别在于零点的选择不同, 采用纯分子动力学方法得到的零点要比采用混合表象的零点稍微靠前, 而接触原子方法求面积不依赖于压痕深度, 所以面积曲线只是混合表象得到曲线向左平移而已. 曲线 3 是采用 Oliver 方法^[3]得到的. 从图 4 可以看出, 采用接触原子方法时得到的曲线呈阶梯状, 主要原因是在压头开始压入几个原子层深度的时候, 每压入一个原子层, 接触面积才会发生一次变化. 随着深度的增加, 两条曲线逐渐分离, 到深度 $4 a_0$ 的时候, 用接触原子方法求得的面积要比 Oliver 方法求得的面积高出 20%.

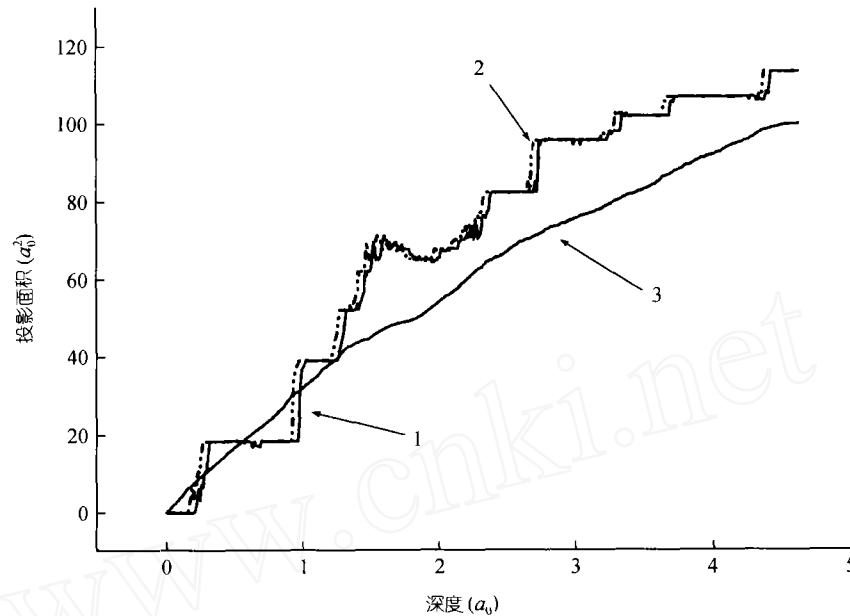


图 4 不同方法得到的面积-位移曲线

1 示纯分子动力学表象, 2 示混合表象, 3 示纯宏观表象

图 5 是用不同的计算面积方法求得的硬度随着压入深度变化的曲线. 硬度定义为压入载荷除以投影面积. 在压入起始阶段, 采用“接触原子”方法得到的硬度会有一个很大的负的峰值, 这主要是因为我们计算压入深度零点开始的时候只有压头顶端原子受到排斥, 这样计算得到面积很小, 而大部分原子受到吸引导致作用在压头上的合力为较大的吸引力(图 3(b)中 A 点和 B 点之间部分), 所以计算出来的硬度为一个很大的负值. 此时深度为零点几个纳米, 得到的硬度是没有实际意义的, 我们关心的是较大深度时候的硬度. 从图 5 很容易看出, 随着压痕深度的增加, 用 Oliver 方法得到的硬度比用“接触原子”方法得到的硬度越来越高, 在压痕深度为 $4 a_0$ 的时候, 用 Oliver 方法得到的硬度要比用接触原子方法得到硬度高约 20%. 造成这种偏差主要是由于“挤出”现象引起的. 因为 Oliver 采用的弹性假设只适合于“沉陷”的情况, 如果压头压入试件的时候材料表现为“挤出”, 那么用 Oliver 方法就会低估接触面积的大小, 得到的接触面积就会有很大的误差, Bolshakov 等人^[10]采用有限元模拟了“挤出”对纳米硬度的影响, 发现 Oliver 方法求面积的误差最高可以达到 60%. 他们的模拟还表明, 当 $h_f/h_{max} > 0.7$ 时(其中 h_f 为卸载后残余压痕深度, h_{max} 为最大压痕深度), 非加工硬化材料表现为“挤出”. 在我们的模拟中, 由载荷位移曲线(图 3(a))有 $h_f/h_{max} = 0.8$, 按文献^[10]单晶铜应该表现为“挤出”. 通过记录压头压入时样品原子坐标, 我们也发现确实有部分原子被挤出表面, 图 6 中所示即为挤出原子.

我们再来分析一下零点的选择. 在纳米硬度最终国际标准草案 ISO/FDIS 14577-1^[17]中推荐使用如下的方法来选择零点: 在测量过程中力或者接触刚度突然升高的那一点就选为零点. 从载荷压入深度曲线的起始阶段(图 3(b))可以看出, A 点之前的吸引力非常的小, 由于实验精度的限制而测不出来, 这样很有可能实验上得到的零点并非 A 点而是 B 点, 事实上, 实验中得到的载荷深度曲线都只有一个由负到正的转变点也说明了这一点. 下面比较一下分别以 A 点

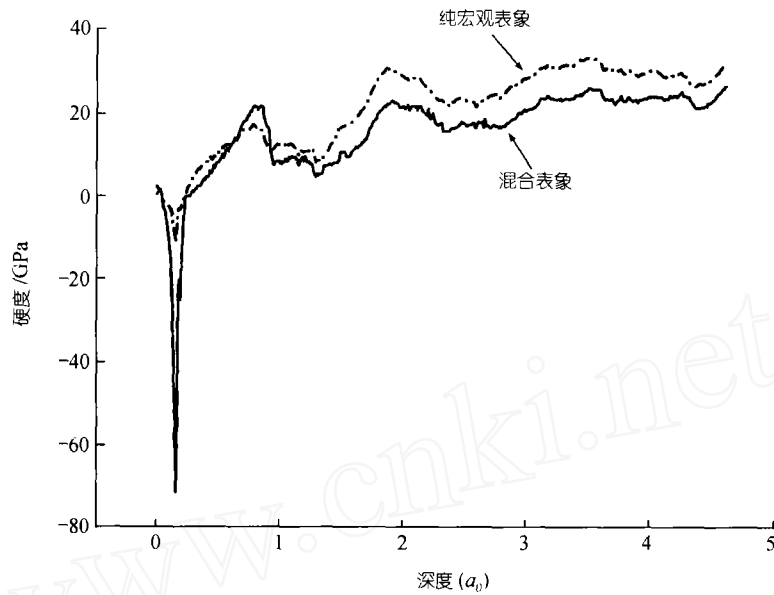


图 5 硬度随深度变化曲线

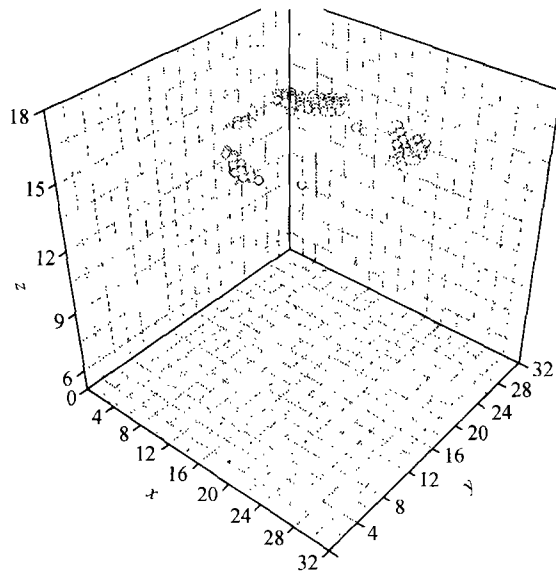


图 6 “挤出”原子

和 B 点为零点的硬度-深度曲线(图 7(a), (b)). 图 7(a)是采用混合表象得到的硬度曲线, 从图可以看出, 选择不同的零点, 得到的硬度-深度曲线几乎只是进行了一个平移, 因为采用接触原子方法求投影接触面积时不依赖于压痕深度. 图 7(b)是采用宏观表象求得选取不同零点的硬度. 由图可见在起始阶段硬度有很大的差异, 选择 B 点为零点得到的硬度在起始阶段要偏高, 到深度较深的时候就不再明显, 主要原因是用 Oliver 方法求面积非常依赖于压痕深度的

绝对数值, 也就是单一依赖于零点位置的选择.

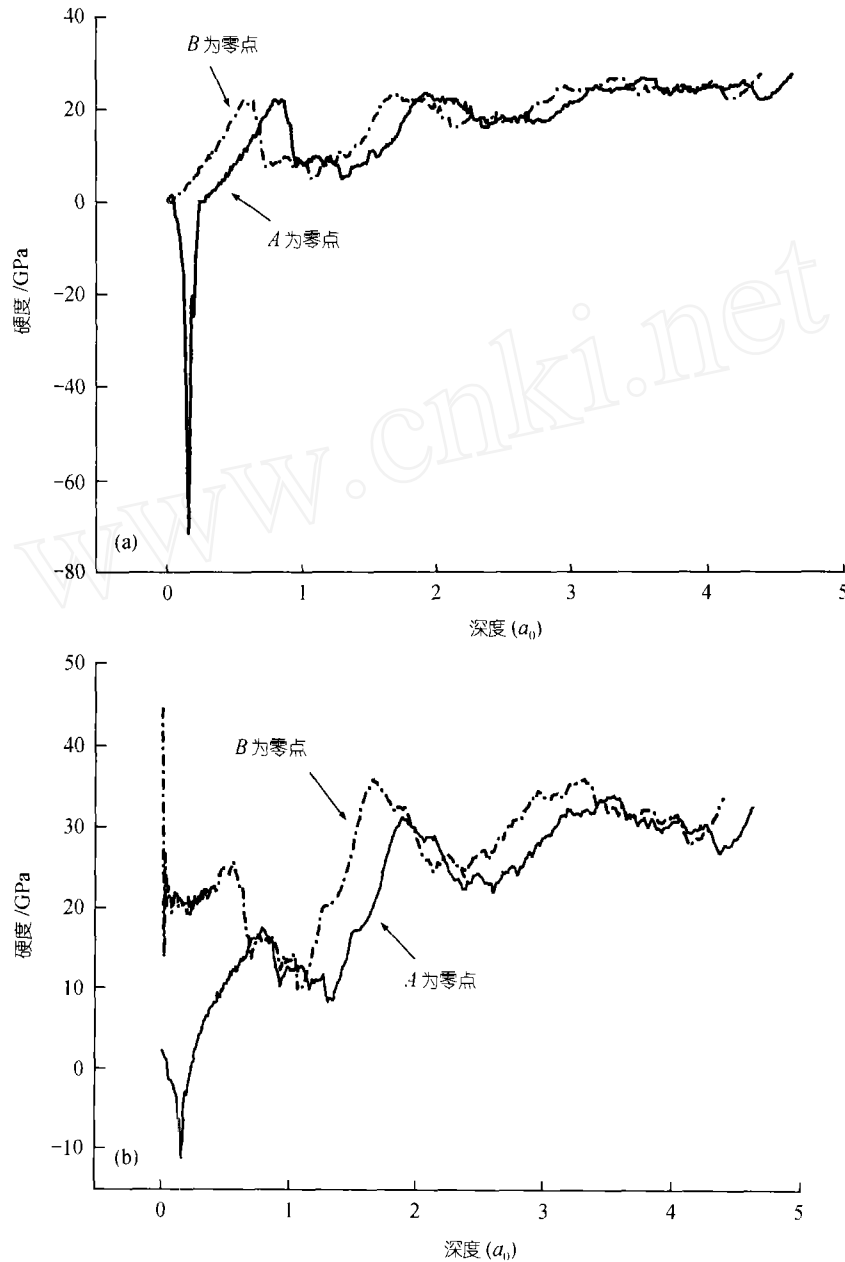


图 7 不同方法得到的硬度深度曲线

(a) 混合表象求得的硬度随深度变化曲线, (b) 纯宏观表象得到的硬度随深度变化曲线, 其中 A 和 B 如图 3(b) 中所示

在接触原子方法中因为是直接用和基体有排斥作用的压头原子来求投影接触面积, 所以不管材料表现为“沉陷”还是“挤出”, 接触原子模型都是适用的, 分子动力学程序中也非常容易实现, 但怎样实现微观到宏观的过渡, 把它运用到实际中, 仍需要进一步的研究.

2.2 压头曲率半径对硬度的影响

纳米硬度计的压头在最开始的时候是很尖锐的, 现在一般压头曲率半径可以达到 40 nm 以下, 然而随着不断实验, 压头由于磨损而变得越来越钝, 实验上通常采用修正面积函数的方法来减小压头曲率半径变大带来的误差, 但是压头曲率半径的变化会对实验结果究竟产生什么样的影响, 则不是十分清楚. 在其他控制条件都是完全一样的情况下, 我们用 MD 分别模拟了压头为圆锥(相当于曲率半径为零)以及压头半径分别为 $6a_0$ 、 $12a_0$ 的半球形压头 3 种情况下的纳米压痕. 图 8(a)是用不同曲率半径的压头下压时计算得到的载荷-位移曲线, 很明显在相同

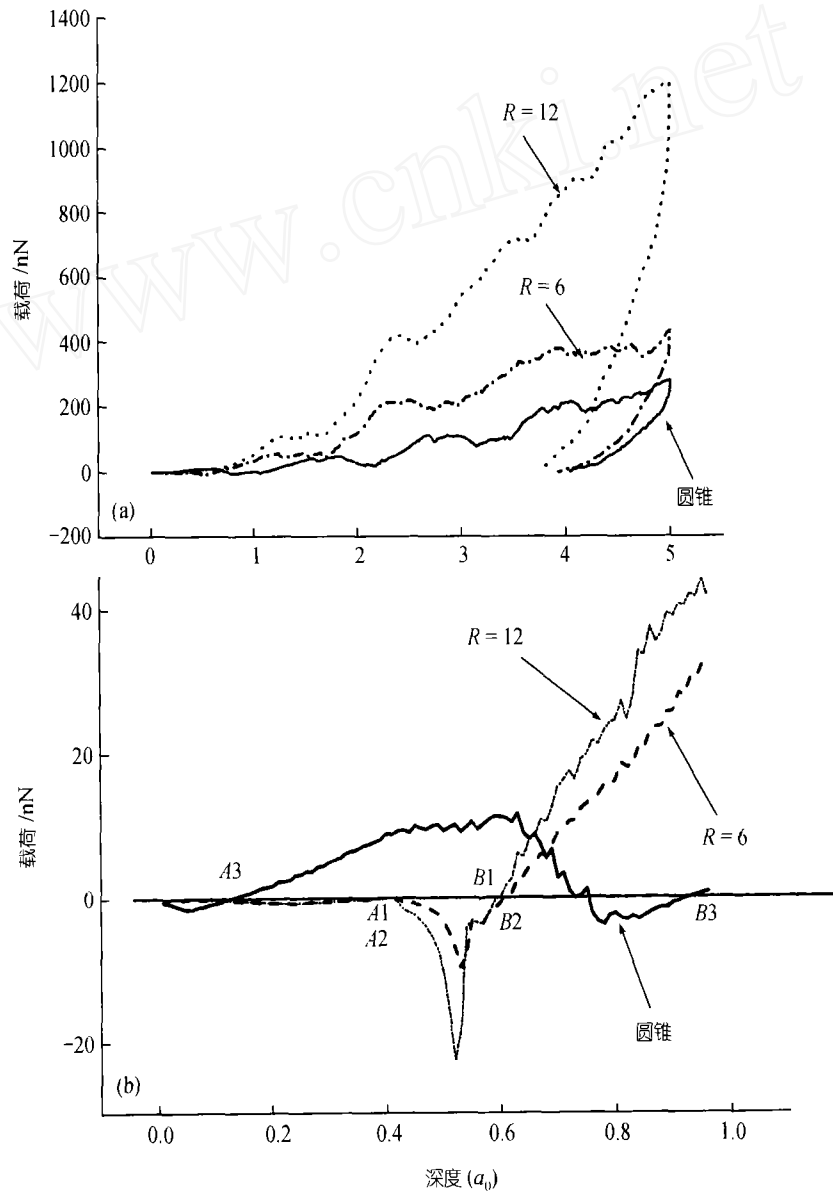


图 8 不同压头时载荷位移曲线
(a) 加载卸载位移曲线, (b) 加载位移曲线起始阶段

深度时, 随着曲率半径增大, 载荷明显增大. 在载荷深度曲线初始阶段(图 8(b)), 都有两个转变点 A 点和 B 点, 其中压头为半球, 但不同曲率半径时 A 点是一致的, 而 B 点则并不重合, 随着曲率半径的增大, 对应的 B 点略微后移. 而采用圆锥压头时的曲线和半球状压头曲线有很大的差别, 这主要是由压头形状所决定的. 图 9 是混合表象方法得到的硬度深度曲线, 在深度较深的时候, 随着压头曲率半径的增大, 得到的材料硬度也变大. 在最大压痕深度处, 圆锥压头半径为 $6a_0$ 和 $12a_0$ 得到的硬度值分别为 20, 27, 29 GPa. 和圆锥压头相比, 半球形压头得到的硬度要高出 31%($R=6a_0$) 和 40%($R=12a_0$). 上述 MD 模拟计算得出的初步的结论是压头由于磨损, 得到的材料硬度要比采用较尖压头得到的硬度值高. 因此, 压头磨损时即使对面积函数进行修正, 所得的硬度值仍然可能会偏高.

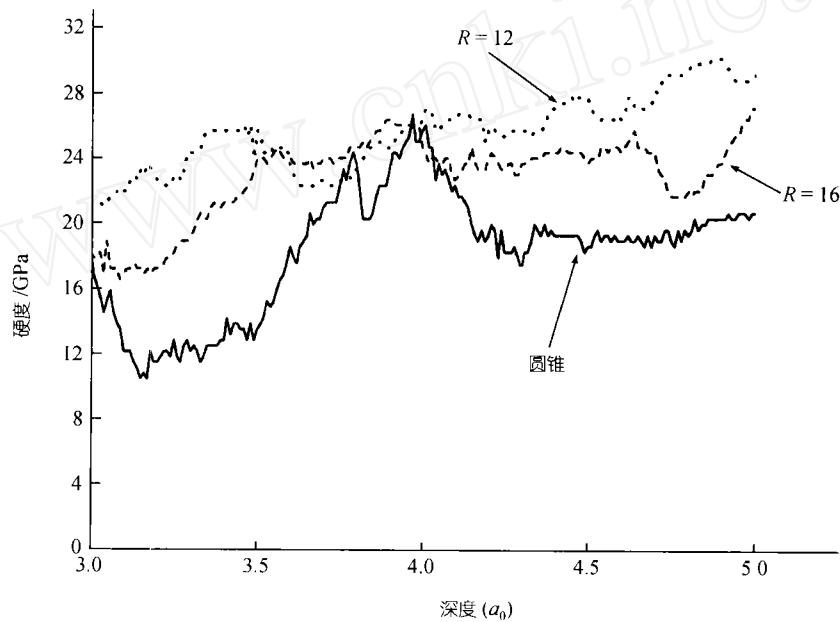


图 9 不同压头半径下硬度位移曲线

3 结论与讨论

运用分子动力学模拟研究了单晶铜的纳米压痕, 针对实验中存在较大误差的接触面积计算方法, 提出了新的接触面积计算方法——接触原子方法. 计算表明:

- (i) 接触原子方法有着明确的物理意义, 它与压痕深度和材料变形机制无关.
- (ii) Oliver-Pharr 方法可能低估了铜纳米压痕中的接触面积, 得到的硬度值比用接触原子方法计算得到的硬度值高约 20%.
- (iii) 压头由于磨损而曲率半径变大, 会导致测得的硬度值偏高.

从我们的模拟可以看出, 分子动力学能从物理本质上分析关于纳米压痕实验中接触零点难以确定, 接触面积计算不准确等问题, 使我们对材料在纳米尺度的力学性能有更深入的了解. 由于分子动力学不受试样制备和实验条件的限制, 能很好模拟纳米尺度各种物理、力学现象, 在物理学力学等领域有着一系列重要的应用, 是现在应用最为广泛的纳米力学计算方法,

使用分子动力学模拟来研究纳米尺度的力学测量问题具有良好的发展前景.

参 考 文 献

- 1 Lucas B N, Oliver W C, Swindeman J E. The dynamic of frequency-specific, depth-sensing indentation testing. MRS Symposium Proceeding, Vol 522. San Francisco, California: Pennsylvania Materials Research Society, 1998. 3~10
- 2 Anthony C, Fischer C. Nanoindentation. New York: Springer-Verlag, 2002, 61~62
- 3 Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J Mater Res, 1992, 7(6): 1564~1583
- 4 张泰华, 杨业敏. 纳米硬度技术的发展和应. 力学进展, 2002, 32(3): 349~364
- 5 Landman U, Luedtke W D, Burnham N A, et al. Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation and fracture. Science, 1990, 248: 454~461
- 6 Leng Y S, Yang G P, Hu Y Z, et al. Computer experiments on nano-indentation. a molecular dynamics approach to the elasto-plastic contact of metal copper. Journal of Materials Science, 2000, 35: 2061~2067
- 7 Gannepalli A, Mallapragada S K. Molecular dynamics studies of plastic deformation during silicon nanoindentation. Nanotechnology, 2001, 12: 250~257
- 8 Cheong W C D, Zhang L C. Molecular dynamics simulation of phase transformations in silicon monocrystals due to nano-indentation. Nanotechnology, 2000, 11. 173~180
- 9 Christopher D, Smith R, Richter A. Atomistic modeling of nanoindentation in iron and silver. Nnotechnology, 2001, 12: 372~383
- 10 Bolshakov A, Pharr G M. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques. J Mater Res, 1998, 13(4): 1049~1058
- 11 Li M, Zhang T H, Gan C H, et al. Hardness testing on surface layer of material and results analyzing contrastively. Chinese Journal of Aeronautics, 2002, 15(2): 82~89
- 12 Daw M S, Baskes M I. Semiempirical. quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. Phys Rev Lett, 1983, 50(17): 1285~1288
- 13 Foiles S M, Baskes M I, Daw M S. Embedded-atom-method function for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys Phys Rev B, 1986, 33(12): 7983~7991
- 14 Ackland G J, Tichy G, Vitek V, et al. Simple N-body potentials for the noble metals and nickel. Philosophical Magazine A, 1987, 56(6): 735~756
- 15 Zhang L C, Tanaka H. Towards a deeper understanding of wear and friction on the atomic scale—a molecular dynamics analysis. Wear, 1997, 211: 44~53
- 16 Hockney R W. The potential calculation and some applications. Methods in Computational Physics, 1970, 9: 136~211
- 17 Final draft international standard. Metallic materials-Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. ISO/FDIS 14577-1: 2002(E). Geneva, Switzerland. ISO Central Secretariat, 2002