

液体金属脆机理研究*

周国辉 刘晓敏 赵 滨 乔利杰 褚武扬

(北京科技大学材料物理系,北京 100083)

陈难先

(北京科技大学应用物理研究所,北京 100083)

周富信

(中国科学院力学研究所,北京 100080)

摘要 从实验和计算两个角度研究液体金属脆机理. 利用第一原理和陈难先三维晶格反演方法获得 Al-Ca 和 Ga-Ca 有效对势. 运用分子动力学研究液态金属吸附对位错发射的影响. 模拟结果表明,当 Al 晶体的裂纹表面吸附 Ga 原子之后,裂尖发射位错临界应力强度因子降低. 发射位错的临界应力强度因子从吸附前的 $0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 降低为 $0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. 吸附 Ga 原子导致临界应力强度因子降低的原因是吸附降低了裂纹的表面能. 同时,用自制的恒位移加载台,在透射电子显微镜(TEM)中原位观察了 7075 铝合金吸附液体金属(Hg + 3% Ga)后加载裂纹前方位错组态的变化以及脆性微裂纹的形核和扩展. 结果表明:液体金属吸附后能促进位错的发射、增殖和运动;当吸附促进位错发射和运动达到临界状态时,脆性微裂纹就在原裂纹顶端或在无位错区中形核并解理扩展.

关键词 分子动力学 应力强度因子 Ga 液体金属脆 TEM

关于液态金属脆断的机理一直有争议^[1~4]. 一般认为吸附降低表面能(或原子键合力),从而导致脆断^[2~4]. 我们测出 7075 铝合金吸附液体金属 Ga 之后,脆性裂纹形核门槛应力强度因子为 $K_{IC}(L) = 1.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ^[5],尽管它比空拉时材料的断裂韧性 $K_{IC} = 43 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 要低一个数量级,但按 Orowan 理论 $K_{IC}^2 = 2 \sigma_{eff} E / (1 - \nu^2)$ 算出的有效表面能 $\sigma_{eff} = 37 \text{ J/m}^2$,仍比铝的真实表面能 $\sigma = 1.15 \text{ J/m}^2$ ^[3] 要大一个数量级. 这就是说,在液体金属脆断时,塑性变形功 γ_p 是裂纹扩展阻力 $R = 2 \sigma_{eff} = 2 \sigma + \gamma_p$ 的主项,即在液体金属脆断过程中必然存在局部变形. 早期 Lynch 认为液体金属和氢一样,吸附在加载裂尖表面后,通过降低表面能,促进局部塑性变形,进而导致脆断^[3]. 但这个观点一直没有获得直接的实验证明.

宿彦京等通过在透射电子显微镜(TEM)中的原位观察,首次证明,液体金属(Hg + 3% Ga)吸附在 Al 的裂尖表面后,能促进位错发射、增殖和运动;只有当这种吸附促进的位错发射和运动达到临界状态时,才会导致脆性微裂纹的形核^[6]. 本文的目的是通过分子动力学模拟

1998-07-22 收稿

*国家自然科学基金资助项目(批准号:59671042,19891180,59725104)

来证明,液体金属吸附能促进位错发射和运动. 由于无法获得 Hg 的势函数,但可用反演法^[7]获得 Al-Ga, Ga-Ga 的对势;另一方面铝合金吸附液体金属脆断敏感性极高^[5],因此本工作中选用 Al-Ga 系进行模拟.

从位错角度研究液体金属脆断是一个新方向. 研究位错发射、增殖和运动最直接的方法是在透射电子显微镜(TEM)中原位拉伸. 我们设计了一种专门的 TEM 恒位移加载台,可原位观察在各种介质中浸泡前后加载裂尖方位错组态的变化,并用它研究了腐蚀介质对位错发射、增殖和运动的影响^[8,9]. 我们的宏观实验表明,7075 铝合金在液体金属 Ga 中能发生低应力脆断^[5]. 预备实验表明,块状试样吸附 Hg 后能发生沿晶断裂. 因此,本文将用 7075 铝合金在 TEM 中原位研究液体金属(Hg + 3% Ga)原子吸附后对位错发射、增殖和运动的促进作用,并研究液体金属脆断微裂纹的形核与吸附促进位错发射和运动的关系.

1 实验部分

1.1 实验方法

实验材料为 7075(LC4) 铝合金,经 475 °C 水淬后在 135 °C 时效 15 h. 从块状试样上切出 0.2 mm 厚的薄片,机械减薄至 100 μm 左右. 在 10%高氯酸 + 90%无水乙醇的溶液中通过电解双喷减薄至穿孔,然后用离子轰击扩大薄区,清洁试样表面并除去电解双喷过程中可能进入试样的氢.

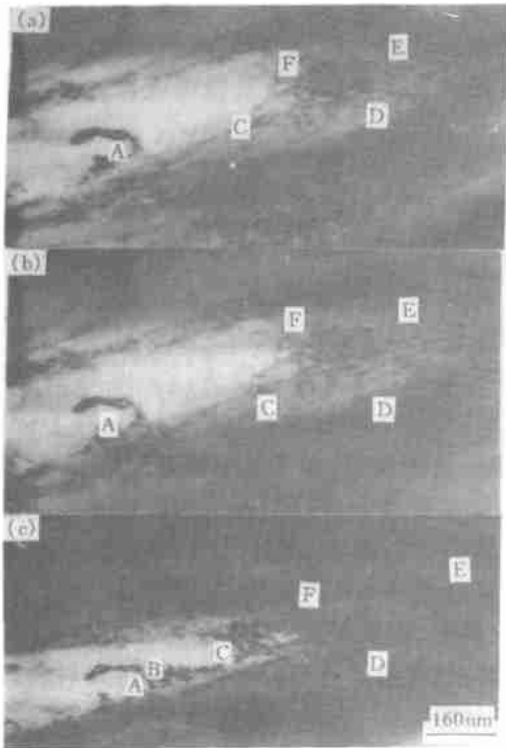


图 1 液体金属吸附促进位错发射和增殖

(a) 预蠕变 24 h, (b) 放在液体金属(Hg + 3% Ga)上方约 1 h, (c) 继续放在液体金属(Hg + 3% Ga)上方 6 h

电子显微镜薄膜试样安装在自制的恒位移加载台上^[8,9],通过螺钉给试样加载到孔边出现裂纹为止. 把已加载的试样放在干燥器中预蠕变 20 ~ 24 h 后在 TEM 中检查裂尖前方的位错组态,然后再在 TEM 中蠕变 0.5 ~ 1 h,确认裂尖方位错组态不再发生变化后就表明试样的室温蠕变已经停止.

将预蠕变后的试样连同加载台放在装在密闭容器中的 Hg + 3% Ga 的上方,让液体金属蒸汽吸附在 TEM 试样以及裂纹表面,经过一定时间后把装在加载台上的试样放入 TEM,观察在液体金属蒸汽中放置后裂尖方位错组态的变化和微裂纹的形核情况.

1.2 实验结果

1 号试样在恒位移加载台上加载至裂尖发射位错后,保持恒位移并在干燥器中预蠕变 24 h,在 TEM 中连续观察,发现裂尖位错组态保持不变,这说明裂尖位错组态已经稳定,如图 1(a). 把带有试样的加载台放在液体金属(Hg + 3% Ga)上方,分别经过 30 min 和 1 h 后,放入 TEM 中检查,发现裂尖位错组态未发生变化,如图 1(b). 这就表明,小心

的实验操作本身并不会引起位错发射和运动. 继续放在液体金属上方约 6 h 后, 发现裂尖前方位错组态已有明显的变化, 如图 1(c). 对比图 1(c) 和图 1(b) 可看出, CDEF 处位错密度明显增加, BC 处新产生一系列位错. 由于 BC 位错位于裂尖前方, 它必然是由裂尖 A 发出的. CDEF 处位错密度增加则来源于裂尖新发射的位错或该区中位错源的增殖. 这就表明, 由于液体金属原子的吸附, 在较低的外应力下就能使裂尖发射位错(如没有液体金属原子的吸附, 需要增大外应力才能使裂尖发射位错), 即吸附促进位错的发射.

2 号试样预蠕变 22 h, 再在 TEM 中蠕变 0.5 h 后裂尖前方位错组态如图 2(a). 在液体金属上方放置 6 h, 发现 DE 处位错已经运动离开现场, 同时 BC 处位错也发生了运动, 如图 2(b). 3 号试样预蠕变 20 h, 再在 TEM 中蠕变 0.5 h 后的稳定位错组态, 如图 3(a). 在液体金属上方放置 5 h 后, 位错组态已发生变化, 如图 3(b). 在裂尖 A 前方 BC 处产生了很多新位错. 继续放置 2 h, 位错不断发射、增殖和运动, 与此同时在裂尖前方形成一个无位错区 BCD, 但微裂纹仍未形核, 如图 3(c). 这就是说, 由于液体金属原子在裂尖吸附后能促进位错的发射、增殖和运动.

我们的实验表明, 纯 Al 吸附 Ga 原子之后(加载试样放在 50 Ga 的上方)也能促进位错的发射、增殖和运动.

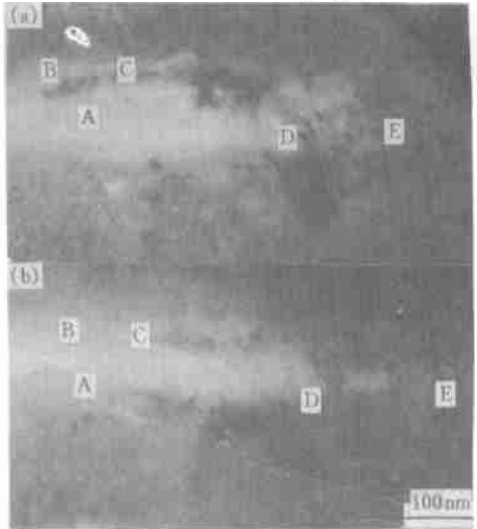


图 2 液体金属吸附促进位错运动

(a) 预蠕变 22 h, (b) 放在液体金属(Hg + 3% Ga)上方 6 h

2 计算部分

2.1 分子动力学模拟过程

将量子力学第一原理总能计算和三维晶格反演方法结合起来, 可算出 Al 和 H 原子间的相互作用势. 从而可研究 H 对 Al 晶体发射位错的影响^[7]. 用类似的方法, 可以获得 Al-Ga, Ga-Ga 的对势. Rose 方程给出的结合能中的参量, 即体积弹性模量 B 、平衡能量 E_0 以及晶格常数 a_0 可用第一原理算出, 如表 1. 算出结合能 E 就可用陈氏反演法^[7]算出 Ga 和 Al-Ga 的对势, 如图 4. 对 Al 则采用 Vitek 等拟合的多体势^[10].

表 1 由第一原理算出 Al-Ga 体系的 B , E_0 和 a_0

	$B/N \text{ m}^{-2}$	E_0/eV	a_0/nm
Al	0.742×10^{11}	3.835	0.410 1
Ga	0.805×10^{11}	3.220	0.416 9
AlGa	0.686×10^{11}	3.149	0.323 5

利用准三维周期边界条件. 裂纹面与滑移面 $\{111\}$ 成 70° . 三维尺度分别为 $35a_0$, $40a_0$ 和 $\frac{\sqrt{6}}{12}a_0$ (一个周期). 原子总数约为 6 640. 沿 Y 方向加载, 为 I 型裂纹. 由于 Z 方向已采用周期性边界条件 ($z=0$), 故可用各向异性平面应变位移场来描述 XY 面边界原子的位移. 时间步长为 $t=0.005 \text{ ps}$. 晶体初始温度选定为 100 K, 遵从 Maxwell-Boltzmann 分布. 计算细节和

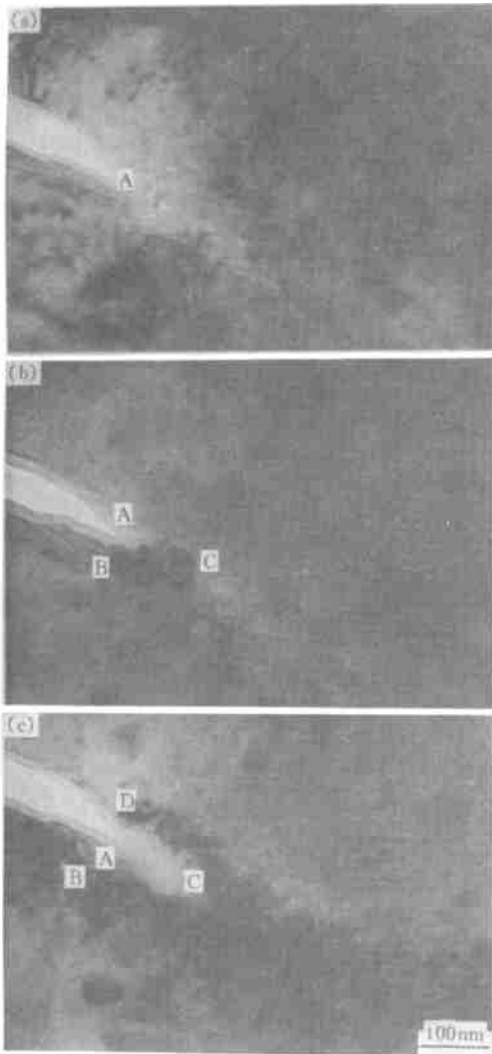


图 3 液体金属吸附促进位错发射、增殖和运动 (a) 预蠕变 20 h, (b) 放在液体金属(Hg+3%Ga)上方 5 h, (c) 继续放在液体金属(Hg+3%Ga)上方 2 h

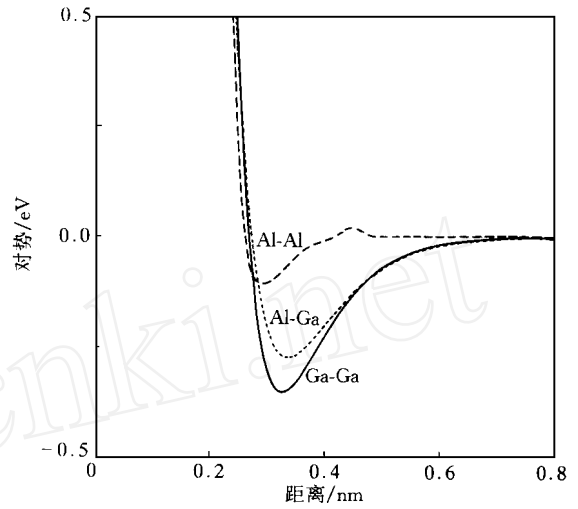


图 4 Al 的有效对势(F-S 势)及 Al-Ga 和 Ga-Ga 对势文献[7]类似.

2.2 结果及讨论

对纯 Al, 当外加应力强度因子为 $K = 0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 时, 裂尖发射第 1 个偏位错, 它在 (111) 面上运动, 如图 5(a). 这就表明, 型纯 Al 裂尖开始发射位错的临界应力强度因子为 $K_e = 0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. 如裂纹表面吸附 Ga 原子, 则当 $K = 0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 时, 裂尖就开始发射第 1 个偏位错, 如图 5(b). 这说明, 吸附 Ga 原子后, 裂尖发射位错的临界应力强度因子从 $K_e = 0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 降为 $K_e = 0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 下降了 20%. 对纯 Al 继续加载, 偏位错从裂纹前沿发出, 与此同时, 在裂纹前沿出现 abcdef 台阶, 如图 6(a). 如吸附 Ga, 则在相同 K 下裂尖前方原子组态完全不同, 如图 6(b). 随 K_I 增加, Ga 原子向裂纹前沿表面富集, 而裂纹侧边

存在单原子吸附层. 另外, 吸附 Ga 原子之后, 当 K 增加时会在裂纹前方产生空位团, 如图 6(b) 上 A 所示. 正由于存在大量过饱和空位团, 从而可产生 Frank 偏位错 ($b = [111]/3$), 如图 6(b) 上 B 所示. 当然也会产生大量 Shockley 偏位错.

液体金属吸附后使发射位错的临界应力强度因子下降从而促进位错发射的原因显然与吸降低表面能有关. 型裂纹发射位错的临界应力强度因子 K_e 为^[11]

$$K_{Ie} = \frac{2}{\sin \phi \cos(\phi/2)} \left\{ \frac{\mu b}{(1 - \nu)(8 r_c)^{1/2}} + (2 r_c)^{1/2} \left[f + \frac{4 e^{3/2} \sin \phi}{r_c (4 + e^3)} \right] \right\}, \quad (1)$$

对纯 Al, $b = \sqrt{6} a_0 / 6 = 1.65 \times 10^{-10} \text{ m}$ 为偏位错 Burgers 矢量, $\mu = 26.3 \text{ GPa}$ 为切变模量, 为表面

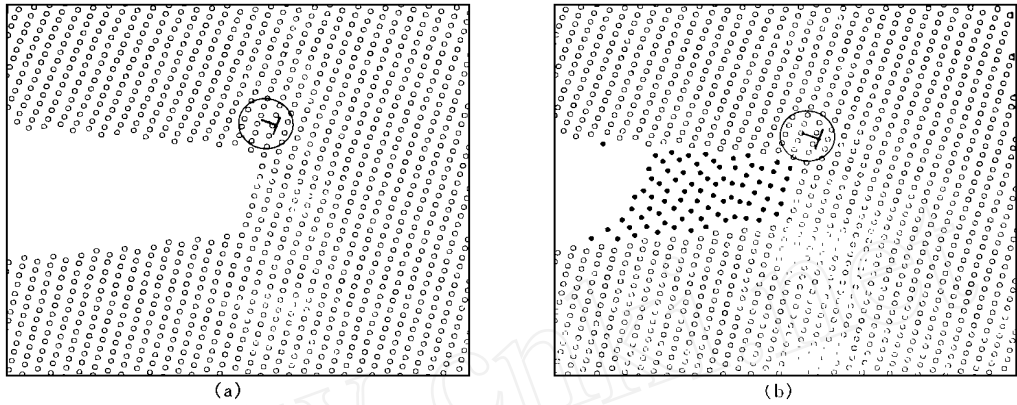


图 5 裂尖发射位错的原子构形图(实心点代表 Ga 原子)

(a) 对纯 Al 晶体,当 $K_I=0.5 \text{ MPa m}^{1/2}$ 时发射第 1 个位错; (b) 吸附 Ga 原子后,当 $K_I=0.4 \text{ MPa m}^{1/2}$ 时发射第 1 个位错

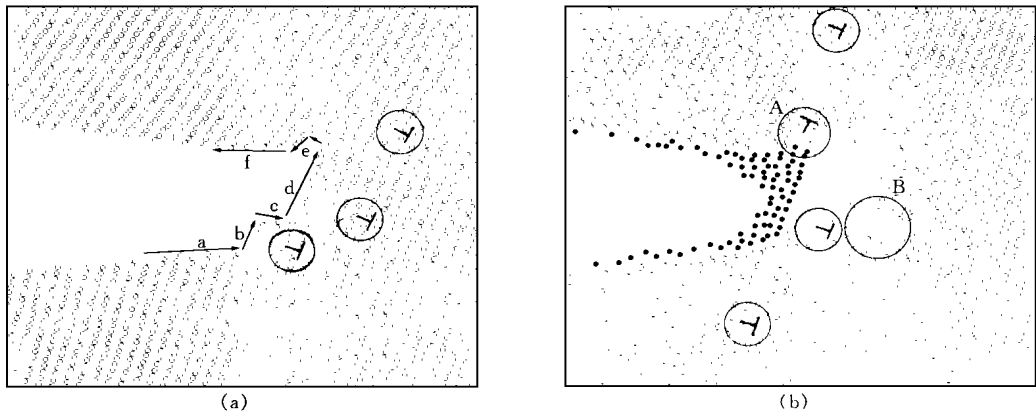


图 6 $K_I=1.1 \text{ MPa m}^{1/2}$ 时的原子构形图(实心点代表 Ga 原子)

(a) 纯 Al 晶体,裂纹前沿产生台阶,在图中由 a,b,c,d,e,f 箭头标出,并发射大量位错;(b) 吸附 Ga 之后,Ga 原子在远离裂纹前沿的地方以单原子方式吸附,在 A 处产生 Frank 位错,在 B 处产生空位团,图上也标示出其他位错

能, $\nu=0.34$ 为 Poisson 比, f 为点阵阻力,对完整晶体,它是 P-N 力,对 fcc 晶体, $f=10^{-5} \mu$,可忽略. $r_c=d/c$ 为位错核芯半径, $\phi=70^\circ$ 为裂纹面与位错滑移面的夹角. 由此可算出 $K_{eL}=0.38 \text{ MPa m}^{1/2}$,因为 μ 与 γ 有关^[12],即

$$K_{eL} = \frac{Ea^2}{2d} = \frac{2\mu(1+\nu)a^2}{2d}, \quad (2)$$

其中 a 为原子间距, $d=\sqrt{6}a_0/3$ 为有效晶面间距. 液态金属 Hg 吸附时使 Al 的表面能由 $\gamma=1.15 \text{ J/m}^2$ 降低为 $\gamma_L=0.35 \text{ J/m}^2$. 由(2)式可知,吸附降低 γ 使切变模量从 μ 降低为 $\mu_L = \mu \gamma_L/\gamma = 0.304$, $\mu=8.0 \text{ GPa}$,代入(1)式可算出 $K_{e(L)}=0.114 \text{ MPa m}^{1/2}$. 由于没有 Al 吸附 Ga 后的表面能数据,无法定量计算吸附 Ga 后的 $K_{e(L)}$.

3 结论

7075 铝合金薄膜试样加载裂纹表面吸附液体金属原子后能促进位错发射、增殖和运动。分子动力学模拟表明, Al 吸附 Ga 后能使裂尖发射位错的临界应力强度因子从 $0.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 降低为 $0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 即液体金属吸附促进位错发射。

参 考 文 献

- 1 Nicholas M G, Old C F. Liquid metal embrittlement. *J Mater Sci*, 1979, 14: 1
- 2 Kelley MJ, Stoloff N S. Analysis of liquid metal embrittlement from a bond energy viewpoint. *Met Trans*, 1975, 6A: 159
- 3 Lynch S P. Overview of evidence for an adsorption-induced localized-slip process. *Acta Metall*, 1988, 36: 2 639
- 4 Kargol J A, Albright D L. The effect of relative crystal orientation on the liquid metal induced grain boundary fracture of aluminum bicrystals. *Metall Trans*, 1977, 8A: 27
- 5 刘晓敏, 乔利杰, 褚武扬. 铝合金的液体金属脆断. *金属学报*, 1998, 34: 2
- 6 Zhang Y, Wang Y B, Chu W Y, et al. In-situ TEM observation of corrosion facilitating dislocation emission and motion for brass. *Scripta Metall*, 1995, 32: 637
- 7 周国辉, 周富信, 褚武扬, 等. 氢促进位错发射的分子动力学模拟. *中国科学, E 辑*, 1998, 28: 1
- 8 谷 颺, 张经武, 万发荣, 等. 溶解促进位错发射、运动导致黄铜薄膜应力腐蚀的 TEM 原位观察. *金属学报*, 1995, 31: A156
- 9 高克玮, 王燕斌, 褚武扬. 腐蚀促进位错发射、运动及 SCC 形核的 TEM 原位观察. *金属学报*, 1995, 31: 77
- 10 Yan M, Vitek V, Chen S P. Many-body central force potentials and properties of grain boundaries in NiAl. *Acta Mater*, 1996, 44 (11): 4 351
- 11 Ohr S M. An electron microscope study of crack tip deformation and its impact on the dislocation theory of fracture. *Mater Sci Eng*, 1985, 72: 1
- 12 Cherepanov G P. *Mechanics of Brittle Fracture*. New York: McGraw-Hall Inter Book Comp, 1974. 29