

1003-7713/2002/04-288-7

Cu-Ni 合金结构的分子动力学模拟*

丛红日^{a**}, 边秀房^a, 李辉^b, 王丽^a

(a. 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061;

b. 南京大学物理系固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 采用 EAM 作用势对 Cu-Ni 合金的结构特性进行了 MD 模拟研究. 通过 FZ 结构因子可发现, Cu 含量的变化对结构因子的波动影响很小, 键取向序参数和键对也表现出相似的变化规律, 这表明液态 Cu-Ni 合金对成份变化不敏感, 体系中的化学序较弱. 将 Cu₇₀Ni₃₀ 合金熔体的 FZ 结构因子与 Waseda 的实验结果进行对比, 发现二者吻合得较好, 表明 EAM 势可以很好地描绘 Cu-Ni 合金的结构特性. 在快速冷却过程中, 除了 Cu₂₀Ni₈₀ 合金外, 其他合金成份的双体分布函数的第二峰都发生了劈裂, 标志着体系最终形成了非晶结构, 而 Cu₂₀Ni₈₀ 合金的双体分布函数却表现出晶体峰的特征. 通过对键取向序参数、键型指数以及铜镍原子的有效扩散系数的分析表明, 在快速冷却过程中, Cu₂₀Ni₈₀ 合金最终形成了 hcp 晶体结构.

关键词: Cu-Ni 合金; MD 模拟; 结构因子; 中程有序

中图分类号: O561.4 **文献标识码:** A

1 引言

分子动力学模拟的结果主要取决于原子间相互作用势的选择^[1-3], 而过渡金属中强烈的多体效应使得偶势描述往往不能给出合理的结果. 80 年代中期, Daw 和 Baskes 根据准原子概念和密度泛函理论^[4,5], 提出了一个能较好描述过渡金属各种性质的新方法——镶嵌原子法 (Embedded Atom Method, 简称 EAM). 后经 Johnson 的改进^[6], EAM 法在固态材料的诸多领域已经取得了很大成功^[7-10]. Foiles 计算了 Cu-Ni 合金表面的偏析^[11], 结果表明, 在近表面处, 合金的成分与表面层是一种非线性的关系. 李辉等研究了快速冷却过程中 Cu₇₀Ni₃₀ 合金微观结构的变化^[12], 指出体系的微观构型受温度和冷却速率的影响. 而对于整个 Cu-Ni 合金体系的微观结构研究却很少.

本工作选择 Cu-Ni 合金作为研究对象, 分析了不同成分的 Cu-Ni 合金在快速冷却过程中的结构特征, 发现除了 Cu₂₀Ni₈₀ 合金外, 其他成分的 Cu-Ni 合金表现出相似的变化规律.

2 镶嵌原子势

按照 EAM 势^[2]的基本表述, 对任意原子构型, 系统的总能量可描述为:

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

式中, $F_i(\rho_i)$ 为镶嵌一个原子到电子密度为 ρ_i 的局域环境中的能量; ρ_i 为 i 处由周围贡献的电子密度的总和, 可表示为:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (2)$$

原子的电子密度 $f(r)$ 由数值求解 Hartree-Fock 波函数得到. 1988 年, Johnson 开发了用于 fcc 结构的过渡金属 EAM 势^[6], 其结构采用衰减指数的形式为:

$$E(r) = -E_c \left[1 + \alpha \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \right] \times \exp \left[-\alpha \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \right] \quad (3)$$

其中, $\alpha = 3(B_c \Omega_c / E_c)^{1/2}$, E_c 为内聚能; B_c 、 Ω_c 分别为体积弹性模量和原子体积. Mei 等根据 Johnson 的 EAM 势形式提出^[13], 电子密度随距离的变化也

* 国家自然科学基金资助项目(50071028). ** 通讯联系人, E-mail: hongri-c@sohu.com

收稿日期: 2001-11-05; 修回日期: 2002-04-01.

可用下降的指数函数很好地描述,其表达式为:

$$f(r) = f_c \sum_{i=0}^k c_i \left(\frac{r_c}{r}\right)^i \quad (4)$$

其中, r_c 为完整晶体的第一近邻距离; f_c 为标度电子密度的常数. 式(1)中的偶势项 $\Phi(r)$ 可表述为:

$$\Phi(r) = -\phi_c \left[1 + \delta \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \right] \times \exp \left[-\gamma \left(\frac{r}{r_c} - 1 \right) \right] \quad (5)$$

式中, δ 为硬化参数. 利用 Rose 关系和完整晶体的几何构型^[14], 我们可以得到镶嵌能的解析形式:

$$F(\rho) = -E_c \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^{\alpha/\beta} + \frac{1}{2} \phi_c \sum_m s_m \exp[-(p_m - 1)\gamma] \times \left[1 + (p_m - 1)\delta - p_m \frac{\delta}{\gamma} \ln \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_c} \right)^{p_m(\gamma/\beta)} \quad (6)$$

式中, α 、 β 、 γ 为模型参数; s_m 为完整晶体的第 m 层的配位数; $p_m = \sqrt{m}$.

3 分子动力学模拟过程

本工作选用 500 个粒子进行模拟. 基本方法为: 将 500 个 Cu, Ni 原子按一定的原子配比置于一立方体盒子中, 运用给定的作用势, 采用周期性边界条件, 通过数值求解系统的运动方程组, 得到各瞬时元胞中 500 个粒子的坐标和速度, 从而得到每个原子的加速度, 这样就可求得在任意小的时间间隔后

500 个原子的位移和速度, 其中采用的时间步长小于原子的振动周期, 为 5×10^{-15} s.

首先使不同成分的合金体系在 1873 K 下运行 2×10^4 个步长达到平衡态, 然后以 4×10^{14} K/s 的速度将体系冷却至 300 K, 每隔 200 K 记录一次构型, 最后分析不同成分 Cu-Ni 合金在 300 K 时体系的结构.

4 结果与讨论

4.1 Cu-Ni 合金的液态结构

图 1 为不同成分的液态 Cu-Ni 合金在 1873 K 的总结构因子, 经过 $g(r)$ 的傅立叶变换求得:

$$S(Q) = 1 + \rho \int_0^\infty 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (7)$$

这里, ρ 为体系的数密度; Q 为波矢. 从图 1 中能够看出, 随着 Cu 含量的增加, $S_{tot}(Q)$ 第一峰的峰高和基本不发生变化, 第二峰和第三峰也表现出相似的变化规律, 表明液态 Cu-Ni 合金体系的结构受成分的影响不大.

为验证模拟结果的可靠性, 我们计算了 1873 K 时 $Cu_{70}Ni_{30}$ 合金的 Faber-Ziman 结构因子, 实验数据来自 Waseda^[15], 结果如图 2 所示. 从图 2 中可以看出, $S_{Cu-Cu}(Q)$ 和 $S_{Cu-Ni}(Q)$ 除了在第一峰存在稍微的一点偏差外, 其他位置都与实验值吻合的相当好. $S_{Ni-Ni}(Q)$ 的第一峰与实验值存在微小的偏差, 可能是由于 Ni 原子最外壳层电子没有充满, 而所采用的 EAM 模型未考虑方向性和三体效应的缘故. 总的来说, 由 EAM 模型计算出的 FZ 结构因子与实验结果

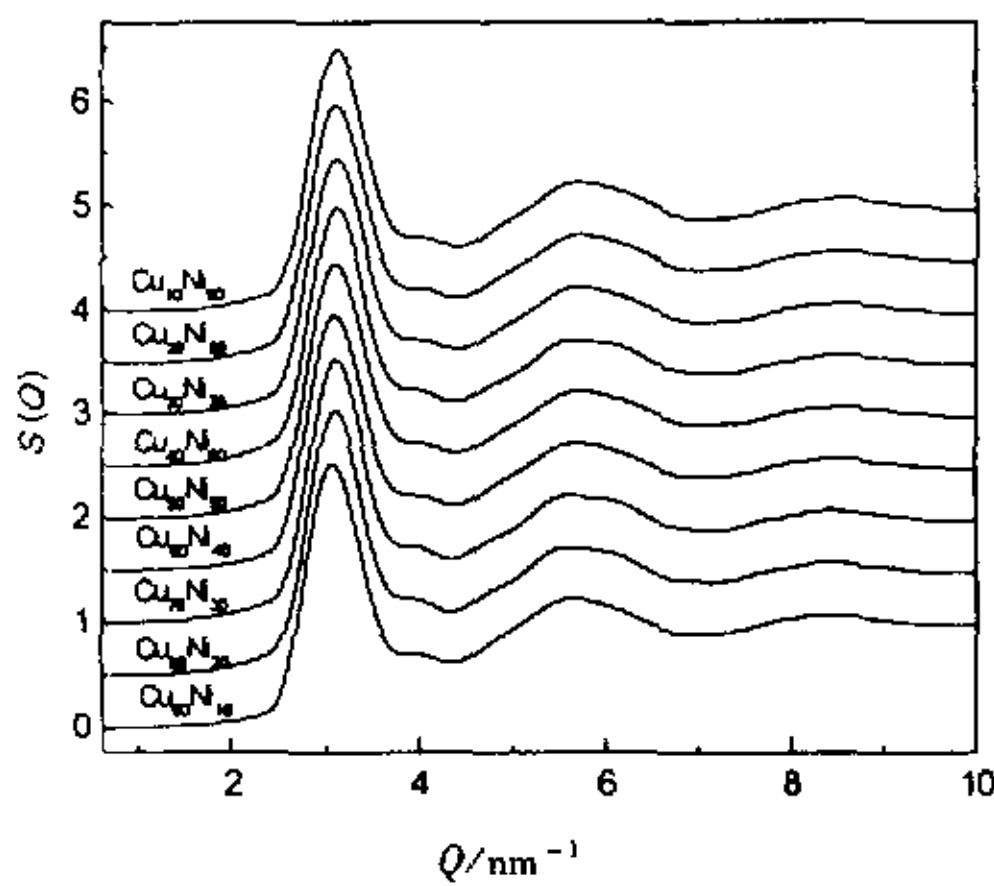


图 1 1873 K 时液态 Cu-Ni 合金的总结构因子
Fig. 1 Total structural factors of liquid Cu-Ni alloys at 1873 K

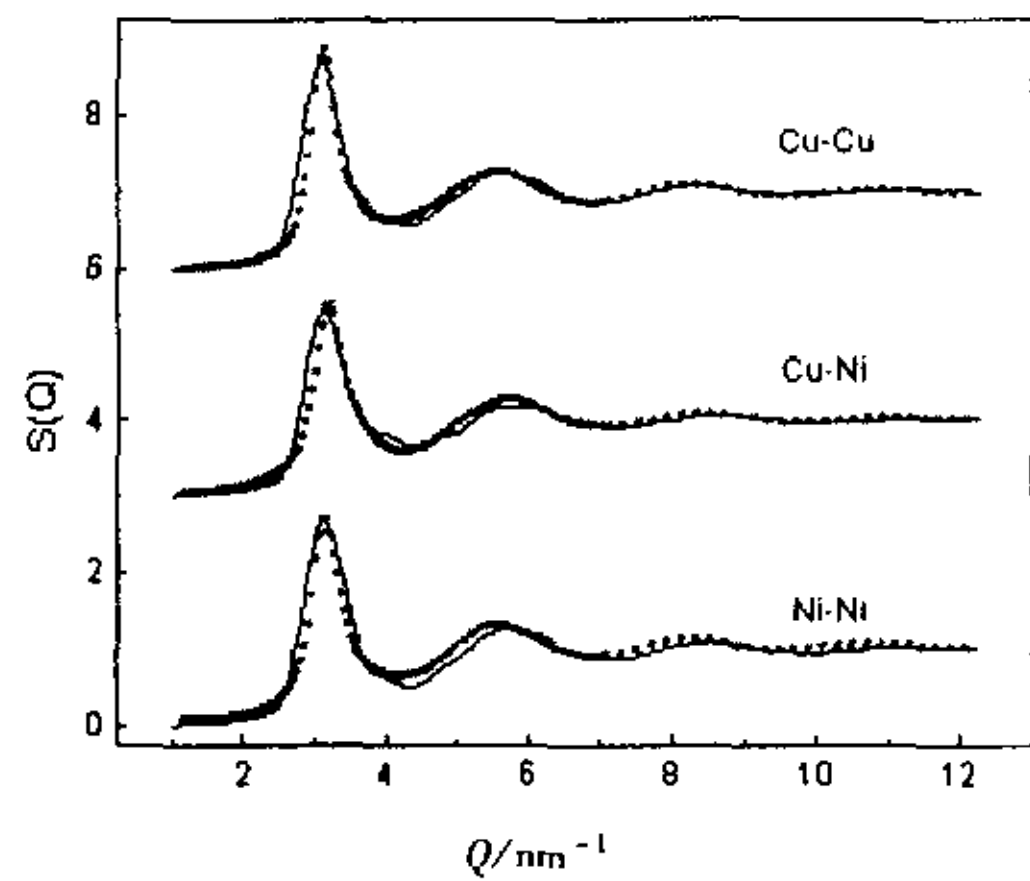


图 2 $Cu_{70}Ni_{30}$ 合金在 1873 K 时的 FZ 偏结构因子
实线: MD 模拟值; 点线: 实验值^[15]
Fig. 2 FZ partial structural factor of $Cu_{70}Ni_{30}$ alloy at 1873 K
Solid line: MD simulation; Pointed line: experimental^[15].

吻合较好,这证明 EAM 模型能够很好地描述液态 Cu-Ni 合金的结构性质.

众所周知,Cu-Ni 二元合金在固态和液态的整个成份范围内都是完全互溶的,而且在固态是置换型固溶体,具有 fcc 类结构,而对液态 Cu-Ni 合金的结构知之较少,这里使用键取向序^[16-18]和对分析技术^[19]来描述液态 Cu-Ni 合金的结构特点.通过对体系键取向序参数的描述,我们能够探知二十面体短程有序结构的演变规律.序参数 Q_i 的一个突出特点是对原子集团的对称性非常敏感,本工作选用 Q_6 作为表征结构的序参量之一.另外, $Q_{6m}(r)$ 的三次旋转不变量 \hat{W}_6 对二十面体很敏感,可用来衡量体系二十面体序的强弱.图 3 给出了不同成分 Cu-Ni 合金的二十面体、缺陷二十面体和总二十面体的键取向序参数.从图 3 中可看出,6 个参数在整个成分范围内变化不大,再次说明液态 Cu-Ni 合金的局域结构受成分影响很小.我们还注意到, \hat{W}_6 的值约为 -0.15,这一值接近标准二十面体的 -0.169754,而是立方结构的 11.5 倍, hcp 结构的 12.5 倍,这表明液态 Cu-Ni 合金的二十面体序比较强.

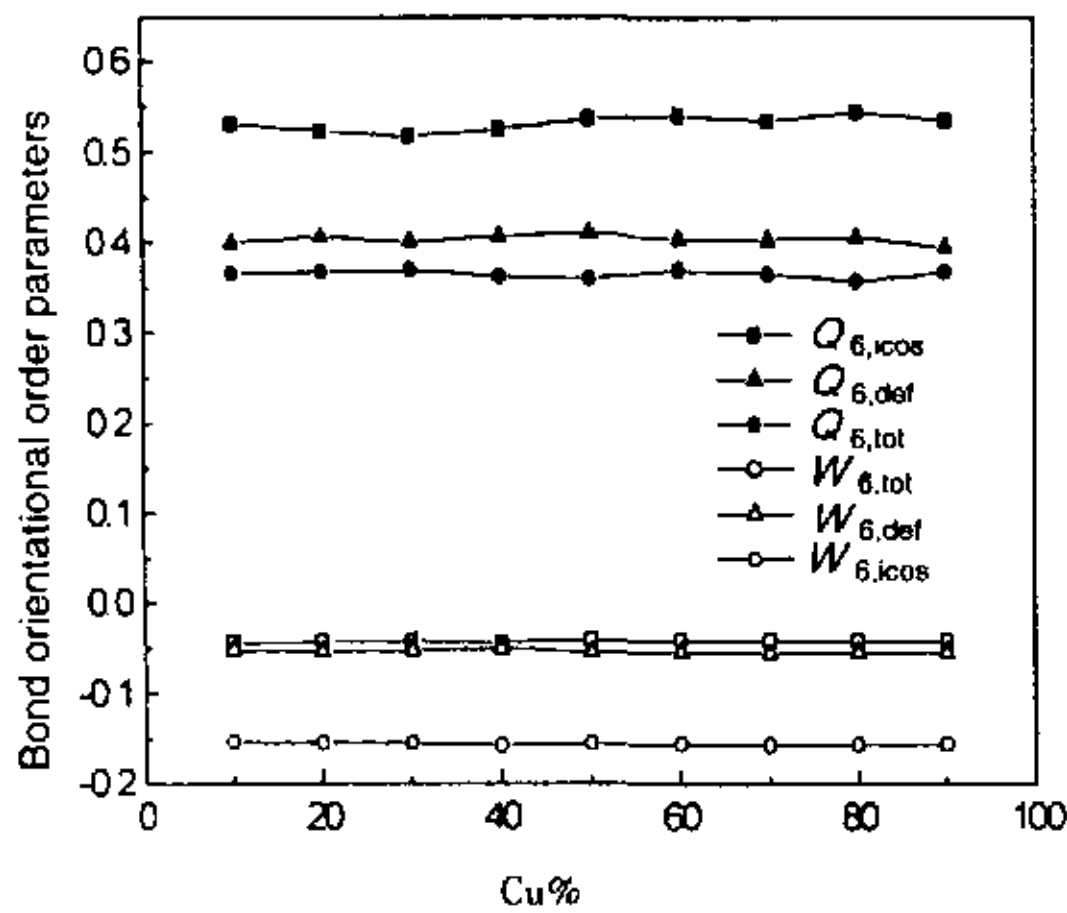


图3 不同成分 Cu-Ni 合金在 1873 K 时的键取向序参数
Fig. 3 Bond orientation order parameters in Cu-Ni at 1873 K

在对分析技术中, hcp、bcc 和二十面体结构分别由 1421 键对和 1422 键对、1441 键对和 1661 键对、1551 键对来表征.图 4 给出了不同键对随成分的变化关系.可以发现,键对也表现出同结构因子和键取向序相似的变化规律.值得注意的是,图 4 中 1551 键对的相对数量要高于其他键对的数量,表明体系中存在较强的二十面体序,这与前述键取向序取得的结果相一致.

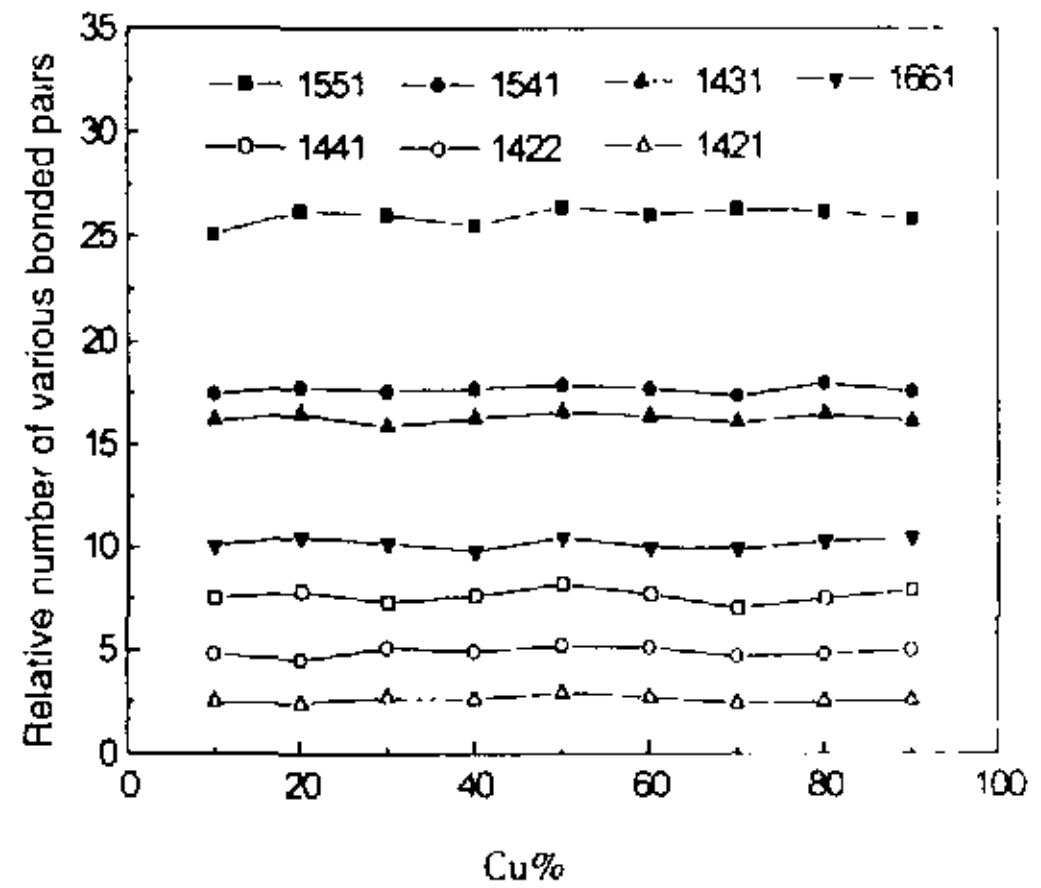


图4 不同成分 Cu-Ni 合金在 1873 K 时各种键对的百分比
Fig. 4 Relative number of bonded pairs in Cu-Ni alloys at 1873 K

4.2 快速冷却过程中 Cu-Ni 合金的结构特性

图 5 是不同成分的 Cu-Ni 合金在 4×10^{14} K/s 的冷速下体系的双体分布函数,从中我们能够看出,除了 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金外,其他合金的 $g(r)$ 第二峰都发生了劈裂,说明体系中生成了非晶结构.在三个偏双体分布函数中, $g_{\text{Cu-Cu}}(r)$ 第一峰的峰值最高,表明 Cu-Cu 原子对略有偏聚,化学序较小.对于 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金而言,其第一峰的峰值在所有合金中是最高的,且 $g(r)$ 曲线中表现出很多晶体结构峰,表明 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金体系在如此高的冷却速度下形成了晶体结构.

图 6 是通过傅立叶变换后得到的 Cu-Ni 合金的总结构因子.从图中可知,除了 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金,其他合金都表现出相似的变化规律:结构因子的第二峰都发生了劈裂,这是体系中形成非晶的标志;在第一峰前只存在一个预峰,说明非晶体系存在中程有序结构;合金第一峰的高度相差不大,表明在短程有序结构方面,Cu-Ni 合金也存在着相似性.而 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金却表现出与其他合金不同的结构特征:在结构因子主峰之前出现了多个小的预峰,表明 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金中存在着尺度更大的有序结构;在主峰之后,结构因子出现了很多不规则的峰,表明 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金的结构不同于其他合金的非晶结构,而是呈现出一种有序尺度更大,呈长程有序的结构特征.

键取向序参数被用来描述体系的结构对称特性, Q_6 和 \hat{W}_6 的计算结果如图 7 所示.从图 7a 中能够看出,除了 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金外,其他合金的 $Q_{6,tot}$ 和 $Q_{6,icos}$ 随着 Cu 含量的增加,变化很小,而 $Q_{6,def}$ 也只

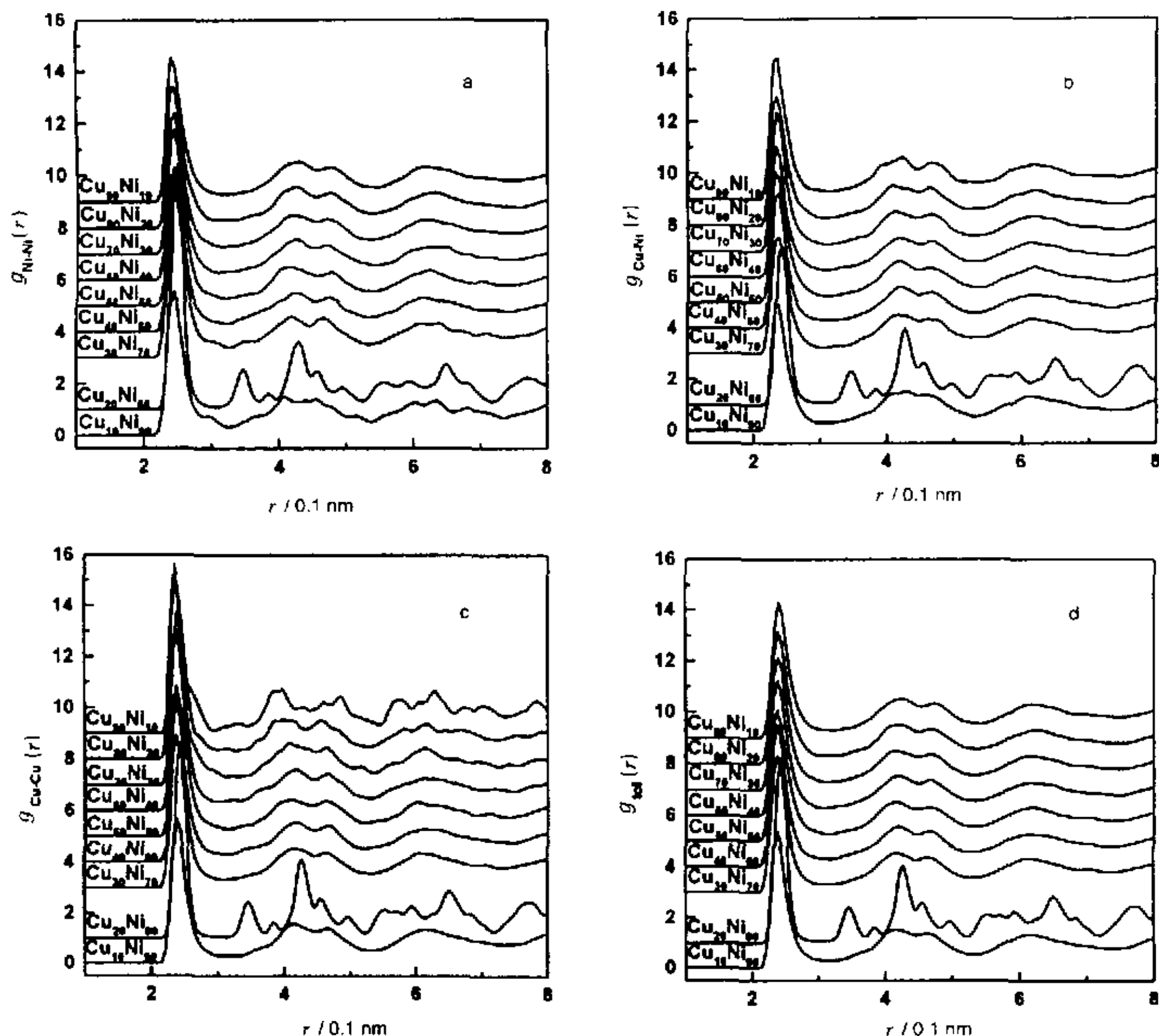


图 5 不同成分 Cu-Ni 合金在 300 K 的双体分布函数 $g(r)$

Fig. 5 The pair correlation function $g(r)$ with different content of Cu and Ni at 300 K

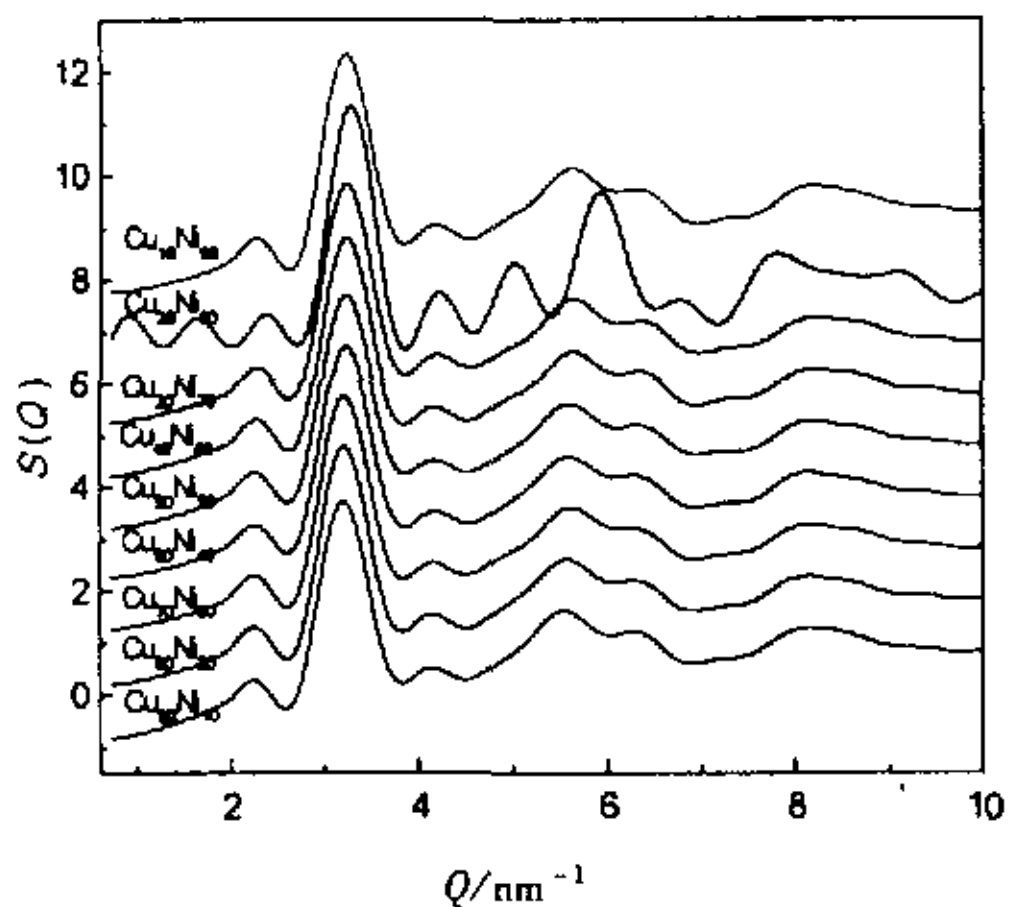


图 6 快速冷却后 300 K 时 Cu-Ni 合金的总结构因子

Fig. 6 The total structural factors of Cu-Ni alloy at 300 K after rapid cooling

在很小的一个范围内波动. 图 7 b 也表现出相同的变化规律, 这意味着 Cu-Ni 合金中的化学序很弱, 与前述结果相一致. 对 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金而言, $Q_{6,\text{tot}} =$

0.488562996 , $\hat{W}_{6,\text{tot}} = -0.0124729919$, 非常接近于 hcp 晶体构型的 $Q_{6,\text{tot}}$ 和 $\hat{W}_{6,\text{tot}}$ ($Q_{6,\text{tot}} = 0.48356$, $\hat{W}_{6,\text{tot}} = -0.012442$), 误差仅为 1.03% 和 0.25%, 这表明, 在 4×10^{14} K/s 的冷却速度下, 其他成分的 Cu-Ni 合金形成了非晶结构, 而 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金却形成了 hcp 晶体结构.

图 8 显示的是 Cu-Ni 合金在快速冷却过程中各种键对随 Cu 含量的变化关系. 从图 8a 中能够看出, 除了 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金, 其他合金的 1551、1541 和 1431 键对的数量基本保持稳定, 当 Cu 的原子含量达 20% 时, 与非晶结构有关的 1551、1541 和 1431 键对却突然降低, 这表明 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金不易形成非晶结构. 从图 8b 中也能得出相同的信息, 即当 $\text{Cu}\% = 20\%$ 时, 与 bcc 晶体构型有关的 1661 和 1441 键对也突然下降. 与此相反, 同 hcp 晶型有关的 1421 和 1422 键对在此成份处却分别从 10% 左右突然升至 53.3% 和 31.6% (图 8c), 这表明 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金在如

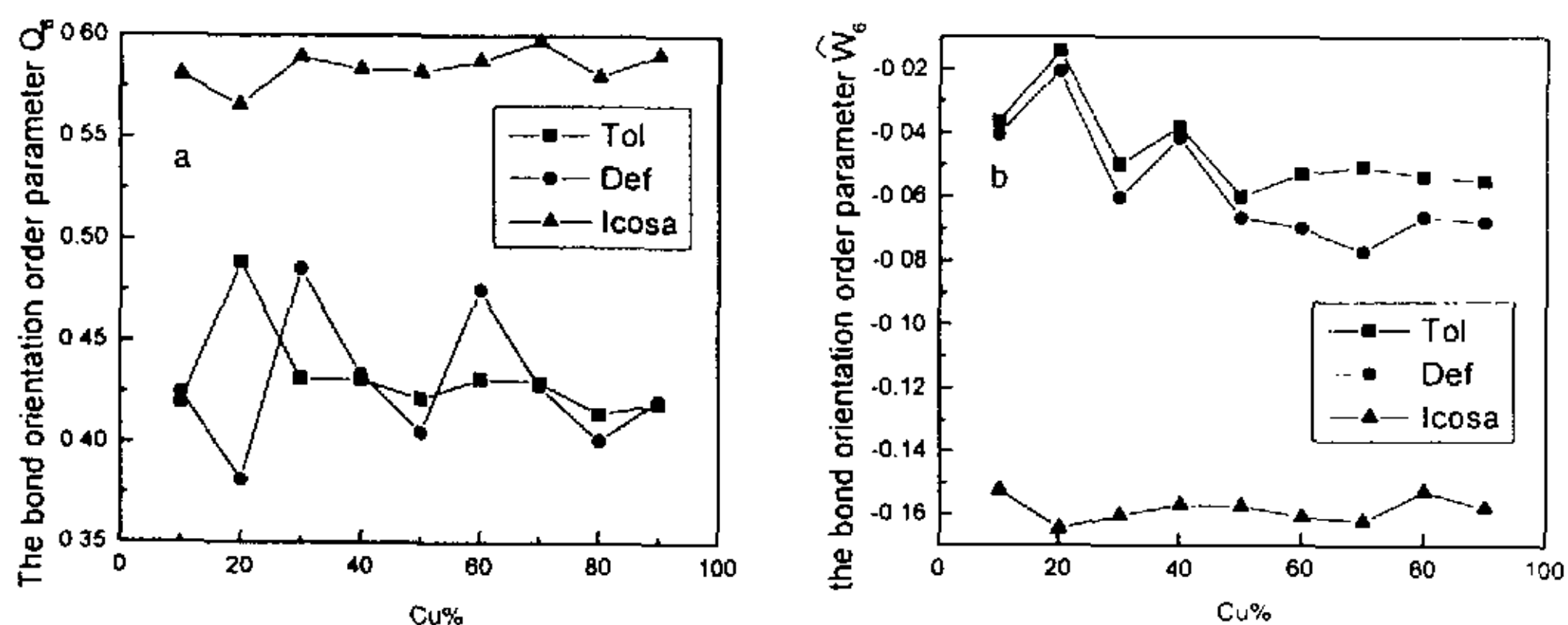


图7 不同成分 Cu-Ni 合金的键取向序参数

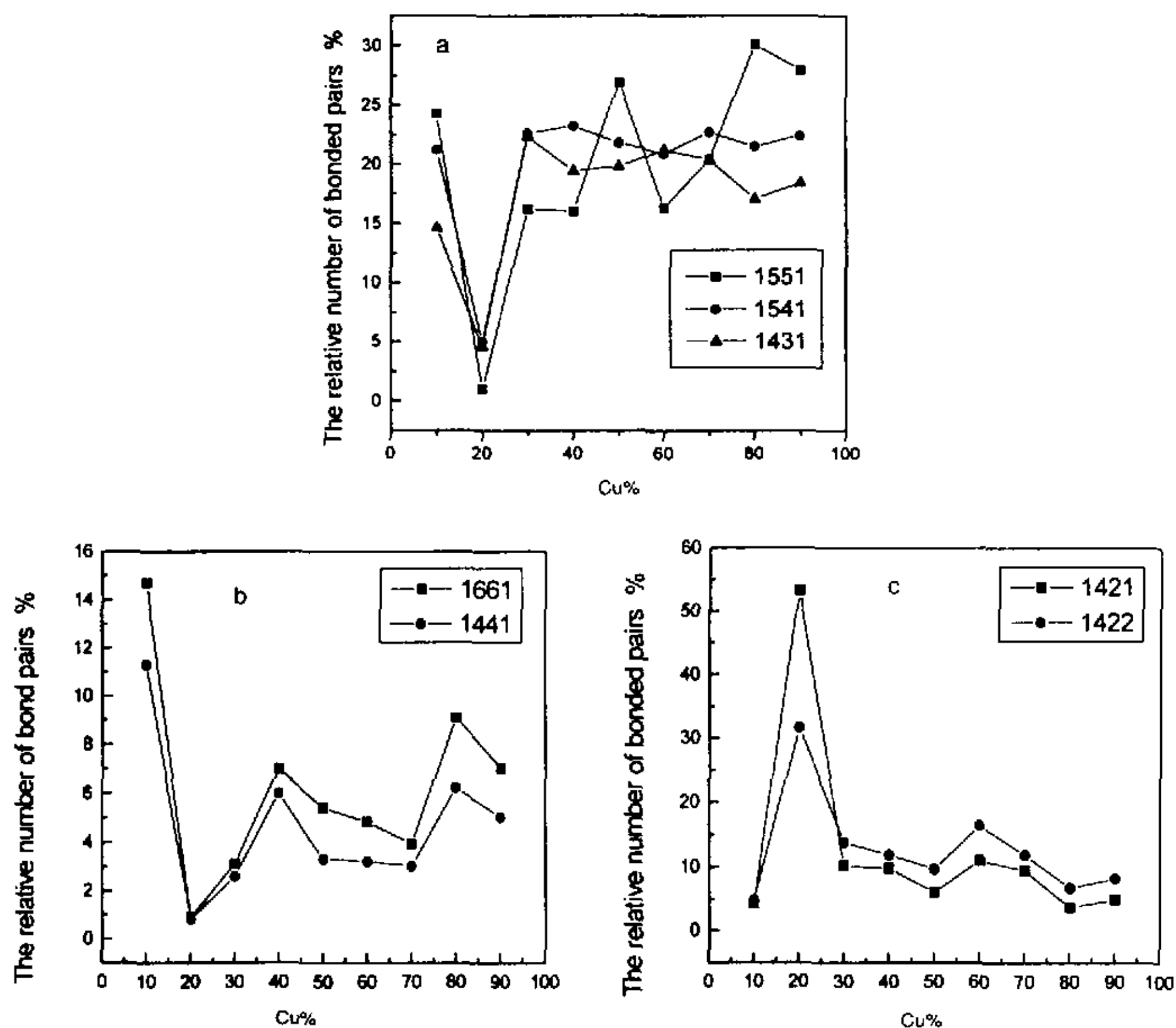
Fig. 7 The bond orientation order parameter Q_6 and W_6 with different content of Cu and Ni

图8 不同成分的 Cu-Ni 合金中键对的相对数目

Fig. 8 The relative number of bonded pairs with different content of Cu and Ni

此高的冷却速度下倾向于形成 hcp 晶体构型。

$\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金中 Cu 原子和 Ni 原子的扩散系数^[20]如图 9 所示,

$$D_a = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \left[\frac{d}{dt} \langle |r_i(t) - r_i(0)| \rangle \right] \quad (8)$$

在 Cu 原子达到 20% 时, Cu 原子和 Ni 原子的扩散系数突然剧烈上升,由接近 0 上升至 $8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 附近,而其他成份的 Cu-Ni 合金,除了 $\text{Cu}_{40}\text{Ni}_{60}$ 外,都在 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下徘徊.这是由于在快速冷却过程中, $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金形成了类 hcp 晶体结构,原子

的排列较规则,因此,其原子扩散的阻力就减小;而其他成份的合金由于在此过程中形成了非晶结构,原子排列比较混乱,因而原子扩散的阻力就大,故扩散系数很小.

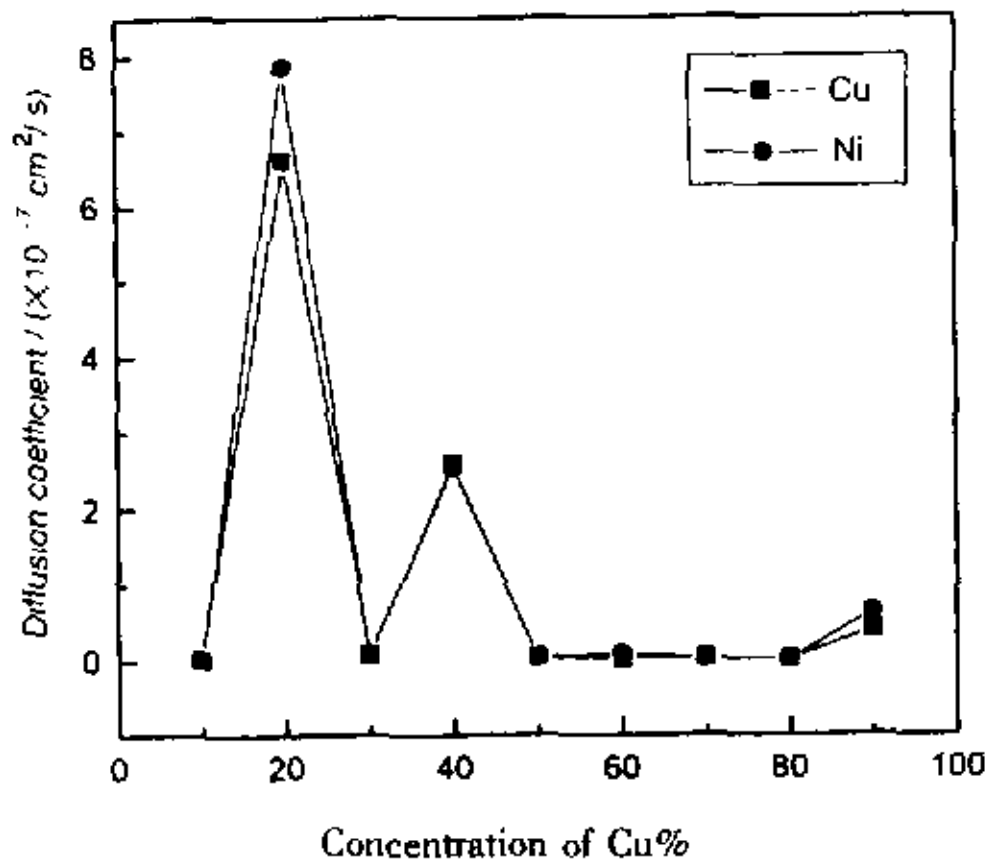


图9 Cu-Ni 合金的扩散系数

Fig. 9 The diffusion coefficient for Cu-Ni alloy with different Cu content

5 结论

本工作采用 EAM 作用势对 Cu-Ni 合金的结构特性进行了研究. 通过计算的 FZ 结构因子我们发现,随 Cu 含量的变化,结构因子的波动很小,键取向序参数和键对也表现出相似的变化规律,这表明液态 Cu-Ni 合金对成分变化不敏感,体系中的化学序较弱. 键取向序参数 \hat{W}_6 和 1551 键对的相对数量表明,液态 Cu-Ni 合金体系中存在较强的二十面体序. 将 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金熔体的 FZ 结构因子与 Waseda 的实验结果进行了对比,发现二者吻合的很好,表明 EAM 势可以很好地描绘 Cu-Ni 合金的结构特性,也证实了我们模拟结果的可靠性.

在快速冷却过程中,除了 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金外,其他合金成分的双体分布函数的第二峰都发生了劈裂,标志着体系最终形成了非晶结构,而 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金的双体分布函数却表现出晶体峰的特征,最终形成了晶体结构. 在傅立叶变换形成的结构因子中, $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金的主峰前出现了数个小峰,而其他成分的合金则只有一个预峰,这说明 $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金体系存在着超过中程有序尺度的结构,呈长程有序的特征. $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金的键取向序参数 $Q_{6,\text{tot}}$ 和 $\hat{W}_{6,\text{tot}}$ 分别为 0.488562996 和 -0.0124729919,非常接近于

hcp 晶体构型的 $Q_{6,\text{tot}}$ 和 $\hat{W}_{6,\text{tot}}$ ($Q_{6,\text{tot}} = 0.48356$, $\hat{W}_{6,\text{tot}} = -0.012442$),误差仅为 1.03% 和 0.25%,这表明在其他合金都形成非晶结构的情况下, $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金倾向于形成 hcp 晶体结构. 当 Cu 原子达到 20% 时,表征 hcp 晶体构型的 1421 和 1422 键对突然上升至 50% 左右,而其他键型在此成分处却呈下降趋势. 另外,体系中 Cu 原子和 Ni 原子的扩散系数也在此成分处剧烈上升至 $8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 附近,其他合金的扩散系数大都在 $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下. 因此,我们能够认定,在快速冷却过程中, $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{80}$ 合金最终形成类 hcp 晶体结构,而其他合金形成了非晶.

参 考 文 献

- [1] Hu Hui Fang (胡慧芳), Li Yi Bing (李义兵), He Hong Bo (何红波), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, 13: 293
- [2] Qi Yuan Hua (齐元华), Gu Ting Kun (谷廷坤), Qin Jing Yu (秦敬玉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, 13: 455
- [3] Wang Li (王丽), Bian Xiufang (边秀房), Li Hui (李辉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, 13: 544
- [4] Daw M S, Baskes M I. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, 50: 1285
- [5] Daw M S, Baskes M I. *Phys. Rev. B*, 1984, 29: 6443
- [6] Johnson R A. *Phys. Rev. B*, 1988, 37: 3924
- [7] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S. *Phys. Rev. B*, 1986, 33: 7983
- [8] Johnson R A. *Phys. Rev. B*, 1989, 39: 12554
- [9] Zhang B W, Ouyang Y F. *Phys. Rev. B*, 1993, 48: 3022
- [10] Chen S P, Voter A F, Albers R C. *J. Mater. Res.*, 1990, 5: 955
- [11] Foiles S M. *Phys. Rev. B*, 1985, 32: 7686
- [12] Li Hui, Bian Xiufang, Zhang Jingxiang. *J. Mater. Sci. Eng. A*, 1999, 271: 116
- [13] Mei J, Davenport J W, Fernando G W. *Phys. Rev. B*, 1991, 43: 4653
- [14] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J. *Phys. Rev. B*, 1984, 29: 2963
- [15] Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill International Book Company, 1980.
- [16] Nelson D R, Toner J. *Phys. Rev. B*, 1981, 24: 363
- [17] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M. *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 47: 1275
- [18] Steinhardt P J, Nelson D R, Ronchetti M. *Phys. Rev. B*,

- 1983, **28**: 784
[19] Honeycutt J D, Andersen H C. *J. Phys. Chem.*, 1983, **91**: 4950
[20] Li D H, Moore R A, Wang S. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**: 4309

Molecular Dynamics Simulation on Structures of Cu-Ni Alloy*

Cong Hongri** , Bian Xiufang^a, Li Hui^b, Wang Li^a

(*a. Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials,
Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061;*

b. State Key Laboratory of Microstructure of Solid, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Structural properties of Cu-Ni alloy are studied using MD simulation with EAM potential function. The FZ partial structure factor exhibits that Cu content has a small effect on it and the same holds true for bonded pairs and bond orientation order parameters, which indicates that the structure of Cu-Ni alloy isn't sensitive to its component. FZ partial structure factor of liquid Cu₇₀Ni₃₀ alloy is compared with that from Waseda, and they agree well with each other, which shows that EAM potential function can correctly describe the structural properties of Cu-Ni alloy, and also that the results of our MD simulation are reliable. In rapid cooling process, the second peaks of their pair distribution function from other Cu-Ni alloy split in two, indicative of amorphous structure; while the pair distribution function of Cu₂₀Ni₈₀ alloy exhibits the characteristic of crystalline. The bonded pairs, bond orientation order and effective diffusion coefficient of Cu-Ni alloy show that Cu₂₀Ni₈₀ alloy forms hcp crystalline at rapid cooling process.

Key words Cu-Ni alloy, MD simulation, Structure factor, Medium-range order

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50071028).

** To whom correspondence should be addressed, E-mail: hongri-c@sohu.com