

耐蚀合金 Al_3Ni 和 Ni_3Al 液态冷凝过程的比较研究

张长桥^{a*}, 张晓茹^b

(山东大学 a. 化学与化工学院, b. 物理与微电子学院, 济南 250061)

摘要: 采用 F-S 多体势对液态合金 Al_3Ni 和 Ni_3Al 在不同冷却速度下的微观结构及其转变机制进行了分子动力学模拟, 得到了不同冷速下各温度的双体分布函数; 采用 HA 键型指数法对其结构进行了分析, 结果表明: Al_3Ni 在两种冷速下均以非晶的形式出现, 只是慢冷时体系的有序度略有升高, 而 Ni_3Al 的结构及能量转变受冷速影响较大, 快冷时形成非晶, 而慢冷时出现明显结晶; 同样冷速下 Al 含量较少的 Ni_3Al 体系的有序度高, 更易形成晶体, 晶体的形成过程中有能量突变。

关键词: Al_3Ni ; Ni_3Al ; F-S 多体势; 分子动力学模拟

中图分类号: TG111.4 文献标识码: A

1 引言

研究高温液态合金的结构随温度的变化规律, 对于寻找最佳工艺以获得最好的材料性能具有非常重要的实际意义。但高温液态合金材料的结构及其演变信息很难由实验获得。随着计算机技术的发展, 由经验和半经验多体势出发, 利用计算机进行的分子动力学模拟成为了解这些微观信息的重要手段, 取得了一系列进展^[1-6]。

在钢铁基体表面热镀耐蚀合金 Al_3Ni 和 Ni_3Al 镀层, 作为钢铁有效防止大气环境腐蚀的手段是当前研究的热点问题之一。钢铁基体表面热镀这两种合金均涉及液态凝固过程, 关于液态合金 Ni_3Al 的凝固过程已有人进行了研究^[7], 为了考察 Al 和 Ni 在不同配比时冷凝过程的差别, 我们的工作是对液态合金 Al_3Ni 和 Ni_3Al 的冷凝过程进行分子动力学模拟, 并采用双体分布函数、Honeycutt-Anderson (HA) 成键指数法研究了该过程中 Al-Ni 合金结构及能量的转变规律, 发现两种合金冷凝过程有着明显的差异。

2 原子间相互作用势模型

原子间相互作用势是分子动力学模拟的基础, 近年来发展的经验、半经验的多体势, 如 EAM、TB、F-S 势等, 在描述金属合金的结构、热力学性质等方

面, 由于其精度较高而被广泛应用。而 F-S 势是处理过渡金属的一种常用模型, 本工作采用 F-S (Finnis-Sinclair) 势^[8]。按照 F-S 多体势理论, 对于由 N 个原子组成的系统, 其总能量可表示为:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N V_{ij}(R_{ij}) - \sum_{i=1}^N \left[\sum_{j=1, j \neq i}^N \Phi_{ij}(R_{ij}) \right]^{1/2} \quad (1)$$

式(1)中右边第一项为传统对势部分, 其第二项为电子密度的贡献; i, j 为原子序号; R_{ij} 为原子间距; $V(R_{ij})$ 为 j 原子对 i 原子的对势贡献; $\Phi(R_{ij})$ 为 j 原子在 i 原子位置处形成的电子云密度。模拟过程中采用 Acland 等人拟合得到的函数形式^[9]:

$$V_{AA}(R_{ij}) = \sum_{k=1}^6 a_k^{AA} H(r_k^{AA} - R_{ij}) (r_k^{AA} - R_{ij})^3 \quad (2)$$

$$\Phi_{AA}(R_{ij}) = \sum_{k=1}^6 A_k^{AA} H(R_k^{AA} - R_{ij}) (R_k^{AA} - R_{ij})^3 \quad (3)$$

$$V_{AB}(R_{ij}) = \sum_{k=1}^3 a_k^{AB} H(r_k^{AB} - R_{ij}) (r_k^{AB} - R_{ij})^3 \quad (4)$$

$$\Phi_{AB}(R_{ij}) = \sqrt{\Phi_{AA}(R_{ij})\Phi_{BB}(R_{ij})} \quad (5)$$

(2)~(5)式中 A, B 分别为两种不同类型的原子。通过函数 $H(X)$ 体现势的有效作用范围, 当 $X > 0$ 时 $H(X) = 1$, 否则 $H(X) = 0$ 。 R_k 及 r_k 分别为对势及电子云密度的截距, 式中各项参数均取自文献[9]。

3 分子动力学模拟的基本过程

分子动力学方法就是利用数值积分求解模拟系

* 通讯联系人, E-mail: Zhangchqiao@sdu.edu.cn 收稿日期: 2002-03-29; 修回日期: 2002-09-06.

统内原子的经典运动方程,给出原子的瞬时速度、位置变化,通过经典统计方法处理,获得原子在任意时刻的结构组态、能量变化、热力学性质等信息。

本模拟在 500 个粒子的立方盒子中进行,通过施加周期性边界条件使系统成为无限。首先将 500 个原子随机置于一立方盒子中,并按照 2000 K 下的 Maxwell-Boltzman 速率分布随机赋予每个原子速率值,进行时间步长为 5×10^{-15} s 的等温过程,让系统弛豫 8000 步到平衡液态,然后通过衰减方法分别以 4×10^{13} 、 4×10^{11} K/s 的速率让系统从 2000 K 冷却到 300 K,每冷却 200 K 记录一次构型,计算各个构型的双体分布函数,通过 HA 指数法计算不同温度下原子间键合类型及指数,采用 20 个不同构型的平均结果。

4 结构分析方法

4.1 双体分布函数(PDF)

双体分布函数 $g(r)$ 与结构衍射实验得到的干涉函数互为 Fourier 变换,是理论和实验对照的基本依据,它广泛用来描述液态和非晶态的结构特征,通常定义为^[10]

$$\rho g(r) = N^{-1} \sum_{i \neq j} \delta(r + R_i - R_j) \quad (6)$$

其中, $g(r)$ 为 $r \sim r + dr$ 找到一个原子的几率; ρ 为系统的平均数密度; R 为原子的位置; t 为时间平均; δ 为 Dirac 函数; N 为原子数。 $g(r)$ 描述了一个原子周围其它原子按距离的分布情况。对 AB 二元合金系而言,存在三种偏双体分布函数 $g_{A-A}(r)$ 、 $g_{A-B}(r)$ 、 $g_{B-B}(r)$ 和一个总双体分布函数 $g_{\text{tot}}(r)$ 。

4.2 键对分析技术

模拟中采用键对分析技术^[11]描述系统中局域团簇的结构特征。键对分析技术可以方便地分析由计算机模拟生成的体系中原子对短程排布的几何特点,也可以有效地描述液态、非晶态、晶态及其相互转变过程中几何结构演化的特点。键对分析技术用 HA 指数 $ijkl$ 描述某一原子对成键关系及其周围公有原子间的成键关系。这里说的成键是指当两个原子间的距离小于或等于双体分布函数第一谷所确定的最近邻距离时,则称这两个原子成键。键对分析技术采用指标 $ijkl$ 描述近邻原子周围的环境, i 为原子对的类型,近邻为 1,非近邻为 2; j 为与键对的两个原子都构成近邻的原子数; k 为这些近邻原子之间也成键的数目。对某些结构组态来说, ijk 不是唯一

标识,因此,引入第四个指数 l 作为特殊区别指标。

4.3 原子的平均能量

体系的内能由动能和势能两部分组成,原子的动能是根据原子间相互作用的势能函数计算出作用在每个原子上的力,通过求解牛顿运动方程得到每个原子的速度,进而求得体系的动能。原子的平均能量同原胞的体积变化相类似,也是温度的函数,因此也可以通过内能的变化来了解体系结构的变化。

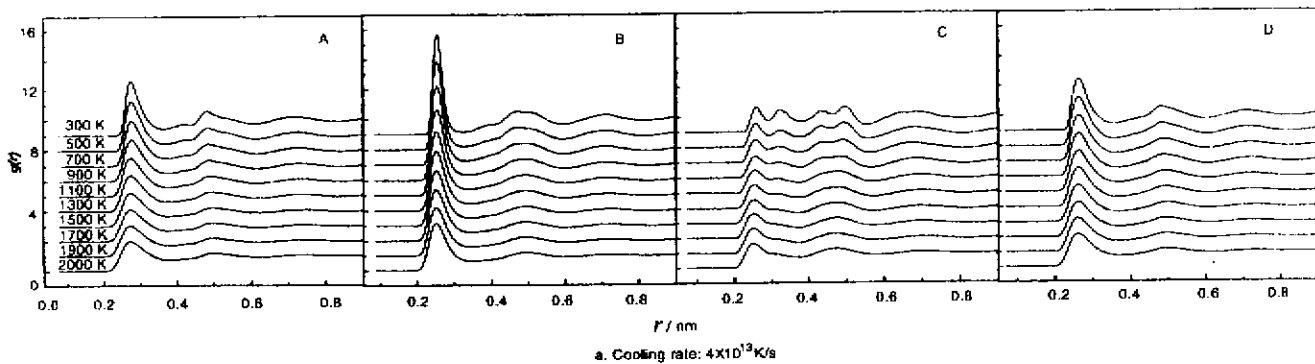
5 结果与讨论

5.1 双体分布函数与有序性分析

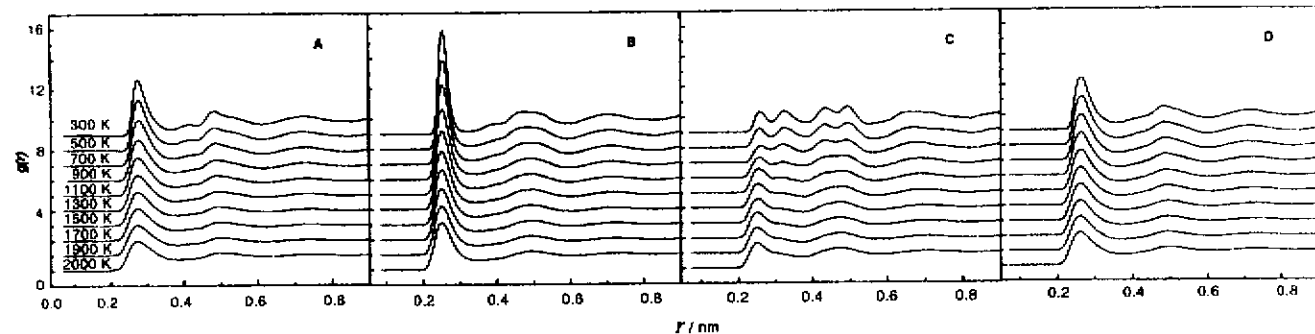
图 1、图 2 分别给出了 Al_3Ni 和 Ni_3Al 在两种不同冷却速度下偏双体分布函数 $g_{\text{Al-Al}}(r)$ 、 $g_{\text{Al-Ni}}(r)$ 、 $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$ 和总双体分布函数 $g_{\text{tot}}(r)$ 随温度的变化规律。由图可知,在降温过程中, Al_3Ni 和 Ni_3Al 的各类双体分布函数的第一峰都逐渐变高、变锐,第二峰也从不明显变清晰。这表明随着温度的降低,每个原子的第一近邻数目越来越多,相邻原子成键的几率越来越大,原子的短程有序度逐渐提高。而且, Al_3Ni 和 Ni_3Al 虽然原子数配比不同,但各温度下 $g_{\text{Al-Ni}}(r)$ 的第一峰都远高于 $g_{\text{Al-Al}}(r)$ 和 $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$,这充分说明,在 Al_3Ni 和 Ni_3Al 中,异类原子存在较强的相互作用,这是二者的相同点。但是 Al_3Ni 的 $g_{\text{Al-Al}}(r)$ 第一峰高于 $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$ 第一峰;而 Ni_3Al 则恰好相反, $g_{\text{Al-Al}}(r)$ 的第一峰小于 $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$ 。这表明其同类原子间结合成键的几率是与构成合金的 Al、Ni 原子数配比有关的,合金中原子配比数大的原子,其同类原子间结合的几率大于配比数小的原子。

冷却速度也会对双体分布函数造成影响。

对 Al_3Ni 而言,冷却速度对它的影响不大。冷速为 4×10^{13} K/s 时(图 1a),当温度降至 500 K 以下时,偏双体分布函数 $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$ 第二峰发生明显劈裂,这是非晶形成的典型特征,表明有非晶形成。同时第一峰与第二峰之间出现一小峰,表明非晶形成过程中伴随有部分晶体的产生。而在冷速为 4×10^{11} K/s 时(图 1b),当温度降至 900 K 以下时第二峰就已发生劈裂,而且第一、二峰之间也出现小峰,且高于第一峰,表明非晶形成过程中产生的晶体结构在慢冷时得到了加强,这与后面键对分析的结果一致。两种冷速下四个双体分布函数中都只有 $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$ 第二峰发生劈裂,这说明相比其它原子而言 Ni-Ni 原子间更易形成非晶结构。



a. Cooling rate: 4×10^{13} K/s

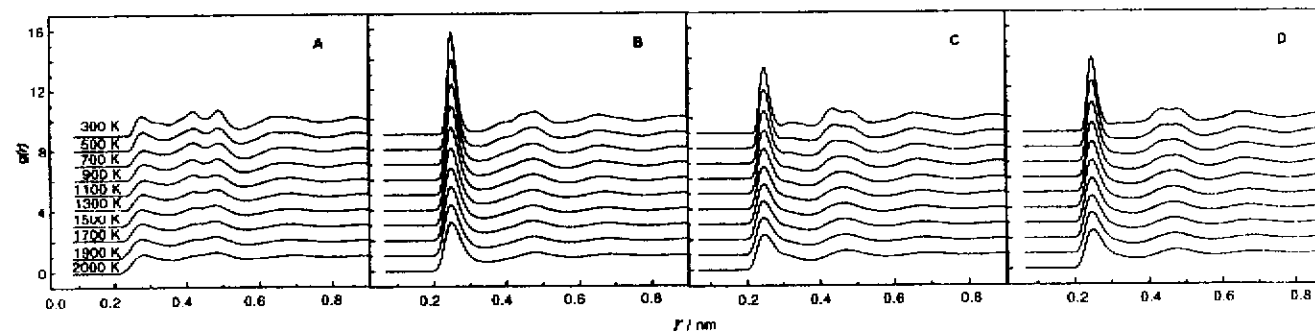


b. Cooling rate: 4×10^{11} K/s

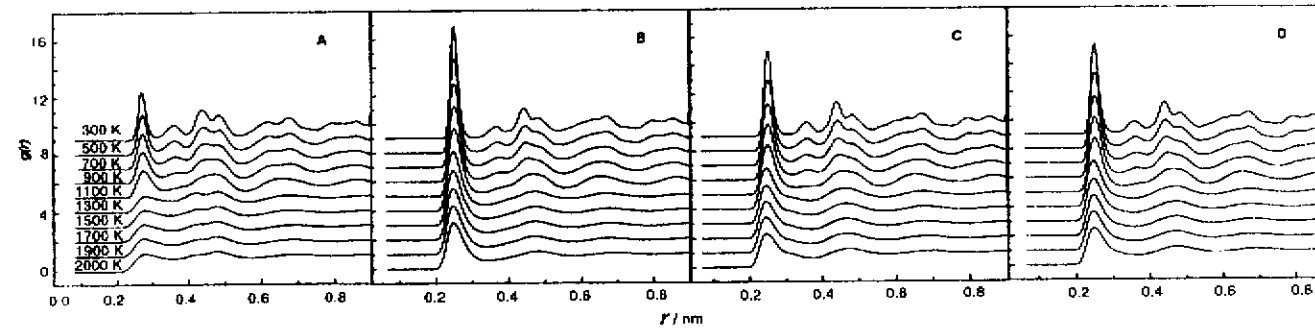
图 1 不同冷却速度下 Al_3Ni 各温度时的双体分布函数

Fig. 1 The pair distribution function of Al_3Ni versus temperature at different cooling rates

A: $g_{\text{Al-Al}}(r)$; B: $g_{\text{Al-Ni}}(r)$; C: $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$; D: $g_{\text{tot}}(r)$



a. Cooling rate: 4×10^{13} K/s



b. Cooling rate: 4×10^{11} K/s

图 2 不同冷却速度下 Ni_3Al 各温度时的双体分布函数

Fig. 2 The pair distribution function of Ni_3Al versus temperature at different cooling rates

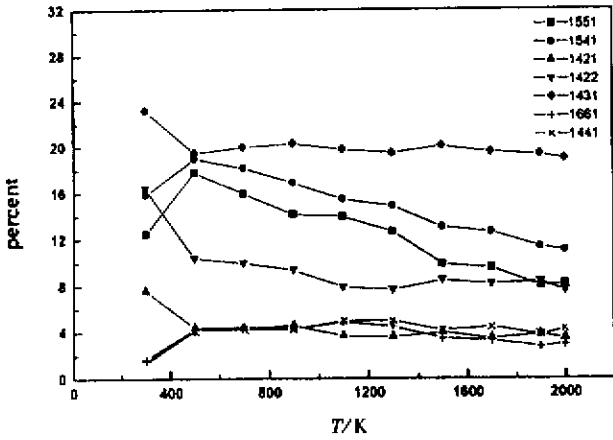
A: $g_{\text{Al-Al}}(r)$; B: $g_{\text{Al-Ni}}(r)$; C: $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$; D: $g_{\text{tot}}(r)$

对 Ni_3Al 而言,冷却速度对它的影响比对 Al_3Ni 显著得多.冷速为 4×10^{13} K/s 时(图 2a), $g_{Al-Ni}(r)$, $g_{Ni-Ni}(r)$ 和 $g_{tot}(r)$ 第二峰都发生劈裂,表明非晶形成. $g_{Al-Al}(r)$ 的第一峰和第二峰之间在高温时即出现一偏肩峰并最终高于第一峰,表明在非晶形成过程中有小部分晶体结构产生,总双体分布函数 $g_{tot}(r)$ 的第二峰劈裂则表明快冷条件下 Ni_3Al 基本上以非晶形式出现.这点可从键对分析得到验证.同时,对比图 1a 和图 2a 可知, Ni_3Al 的 $g_{tot}(r)$ 第二峰比 Al_3Ni 更易劈裂,表明慢冷时 Ni_3Al 更易形成非晶.冷速为 4×10^{11} K/s 时(图 2b),各 PDF 曲线第一峰比快冷时明显变高、变细锐,表明慢冷使得体系的有

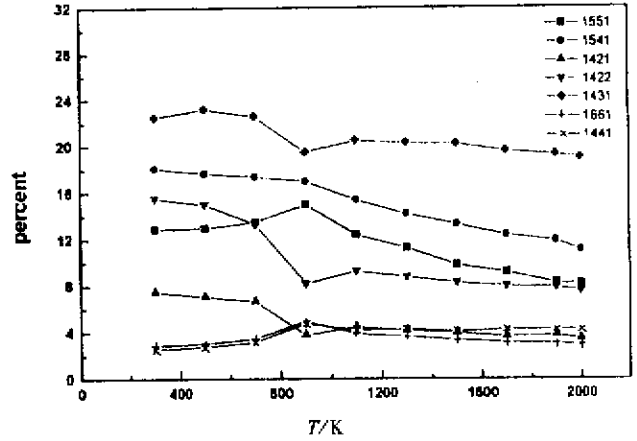
序度进一步加强.但在温度高于 1300 K 时,各 PDF 曲线变化很小,说明体系的内部结构变化不大,这与键对分析一致.温度降至 1300 K 以下时,各 PDF 曲线第一峰与第二峰之间都出现小峰,且温度越低越明显,表明体系的有序度已达相当的程度, Ni_3Al 呈现晶体结构,由键对分析可知体系有 fcc 和 hcp 晶体产生.

5.2 键对分析

图 3、图 4 给出两种冷却速度下 Al_3Ni 和 Ni_3Al 熔体中各种键对百分数随温度的变化关系.对 Al_3Ni 而言,两种冷速下各键对的比例分配相似.与甘面体结构密切相关的 1551、1541 键对和液态、非晶中广



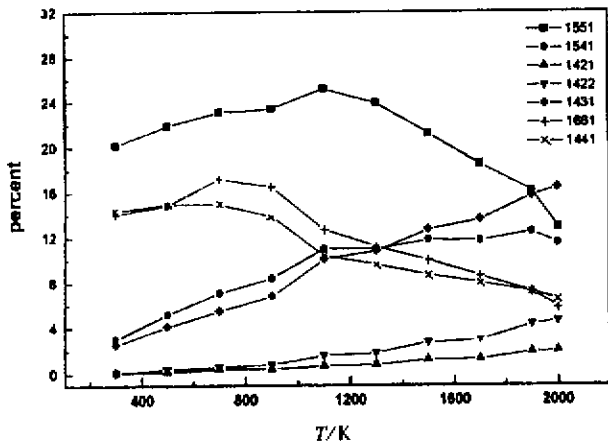
A: Cooling rate: 4×10^{13} K/s



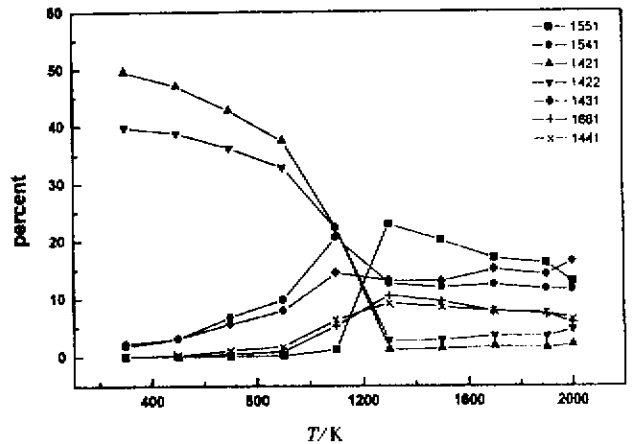
B: Cooling rate: 4×10^{11} K/s

图 3 不同冷却速度下 Al_3Ni 键对百分数随温度的变化

Fig. 3 The percent of bonded pairs of Al_3Ni versus temperature at different cooling rates



A: Cooling rate: 4×10^{13} K/s



B: Cooling rate: 4×10^{11} K/s

图 4 不同冷却速度下 Ni_3Al 键对百分数随温度的变化

Fig. 4 The percent of bonded pairs of Ni_3Al versus temperature at different cooling rates

泛存在的 1431 键对大量存在,且占绝对优势. 1431 键对随温度的变化不大,表明高温下 1431 键对遗传到了低温状态. 非晶继承了高温中的结构. 这是两种条件下的相同点. 在冷速为 4×10^{13} K/s 时(图 3A), 1431 键对随温度的降低变化很小,只在 500 K 以下快速增加,达 23%. 表征密排六方晶体结构(hcp)的 1422 键对和表征面心立方晶体结构(fcc)的 1421 键对也有相同的变化规律,至 300K 时二者所占比例约 24%. 1551 和 1541 键对随温度的降低而逐渐增加,500 K 时有所减少,但整体呈上升趋势,300 K 时二者所占比例达 28%. 这表明急冷过程中该结构得到了加强,体系的短程有序度提高,这与该冷速下 PDF 曲线第一峰的变高是一致的. 在冷速为 4×10^{11} K/s 时(图 3B),各种键对变化趋势与快冷相似,只是各键对比例发生较大变化的温度提前至 900 K. 这与 PDF 曲线的变化规律一致. 300 K 时,1431 键对约占 22%,较之快冷时略有减少;1551 和 1541 键对占 31%,较之快冷时增加了 3%;而表征体心立方结构的 1661 和 1441 键对较之快冷时也略有增加,这三点表明慢冷使系统无序度降低而有序度提高. 而 1421、1422 键对比例与快冷时基本相同,表明这两种键对对冷却速度不敏感.

对 Ni_3Al 而言,降温过程中冷却速度的大小对键对的影响显著. 冷速为 4×10^{13} K/s 时(图 4A), 1551 键对比例最大,且随温度的降低呈增加趋势. 1541、1431 键对随温度的降低而持续减少,1421、1422 键对所占比例少而且随温度的降低很快减少到 0,这与同样快冷条件下的 Al_3Ni 明显不同. 而在

Al_3Ni 中比例很少的 1661、1441 键对在 Ni_3Al 中则占较大比例,至 300 K 时达 28%,表明该冷却速度下 bcc 晶体结构更易在 Ni_3Al 中存在. 总之,通过对键对的分析发现,快冷时 Ni_3Al 主要以非晶的形式出现,但也伴随由部分 bcc 晶体结构. 而冷速为 4×10^{11} K/s 时的慢冷过程中(图 4B),降温开始时各种键对变化缓慢,但降至 1300 K 以下时原本比例最少的 1421、1422 键对数目激增,在 1300 ~ 900 K 增加最快,到 300 K 时分别达 50%、40%,而其它键对数目快速减少,1661、1441、1551 键对数目减到 0,而 1541、1431 也趋于 0. 这表明慢冷条件下, Ni_3Al 表现出与快冷时完全不同的特点,出现了明显的结晶现象,其结构为 fcc 和 hcp 的混合体.

图 5 给出 Al_3Ni 和 Ni_3Al 在冷速为 4×10^{11} K/s 时、温度降低到 300 K 时的原子模拟结构图,该图清晰地表明,该冷速时 Ni_3Al 的有序度高,原子排列整齐有序,形成了晶体,而 Al_3Ni 形成有序度较低的非晶.

5.3 降温过程中能量的变化

图 6、图 7 给出了冷速为 4×10^{13} 和 4×10^{11} K/s 时 Al_3Ni 和 Ni_3Al 能量随温度的变化. 由图可见,对 Al_3Ni 而言,两种冷速下能量的变化相似. 从降温过程的小范围内来看,能量震荡变化,但就整个降温过程而言能量是连续衰减的,这对应于非晶的形成. 对 Ni_3Al 而言,冷速为 4×10^{13} K/s 时能量的变化与 Al_3Ni 相似,也对应于非晶的形成. 但在较慢的冷速 4×10^{11} K/s 时,能量曲线在 1100 K 附近陡降,表明 Ni_3Al 出现结晶.

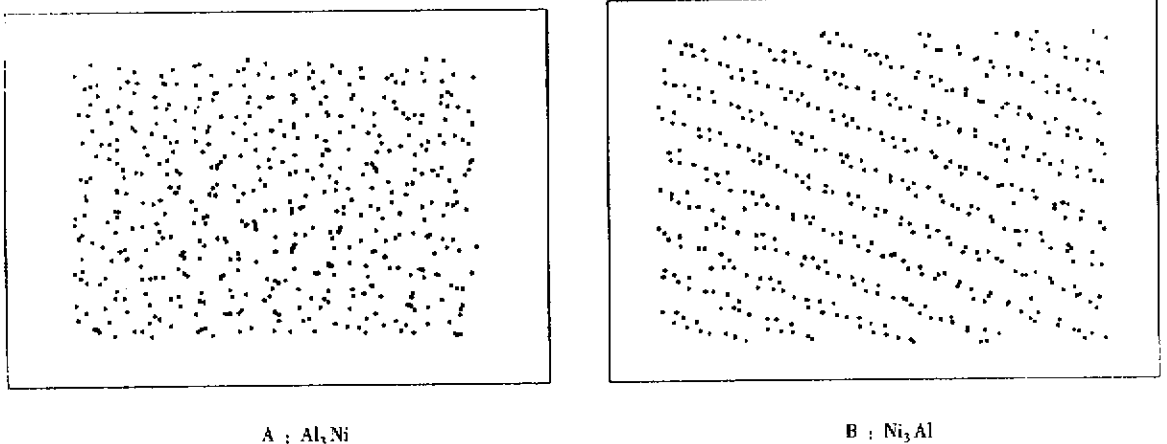
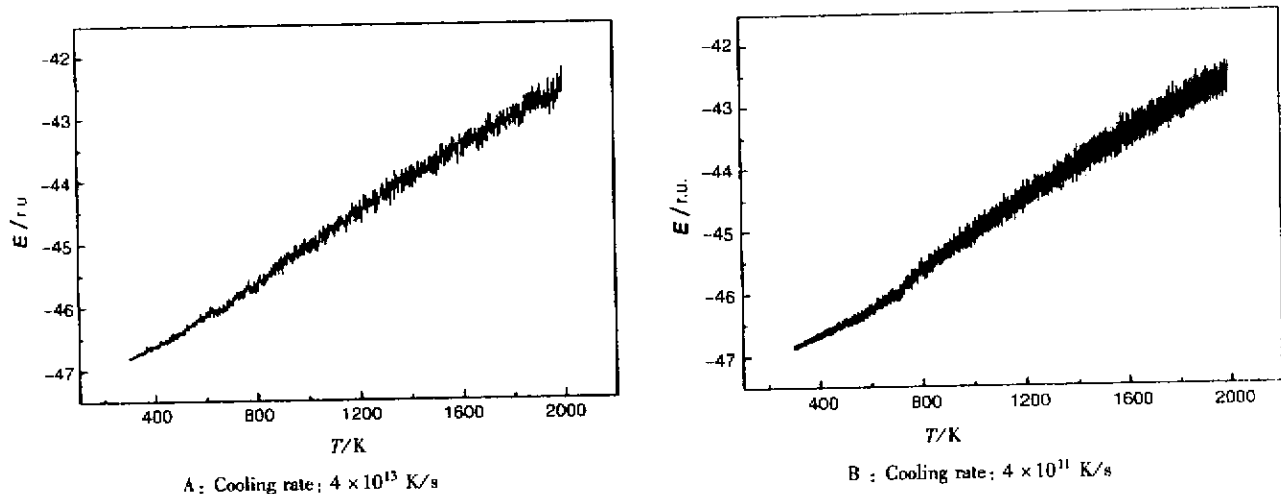
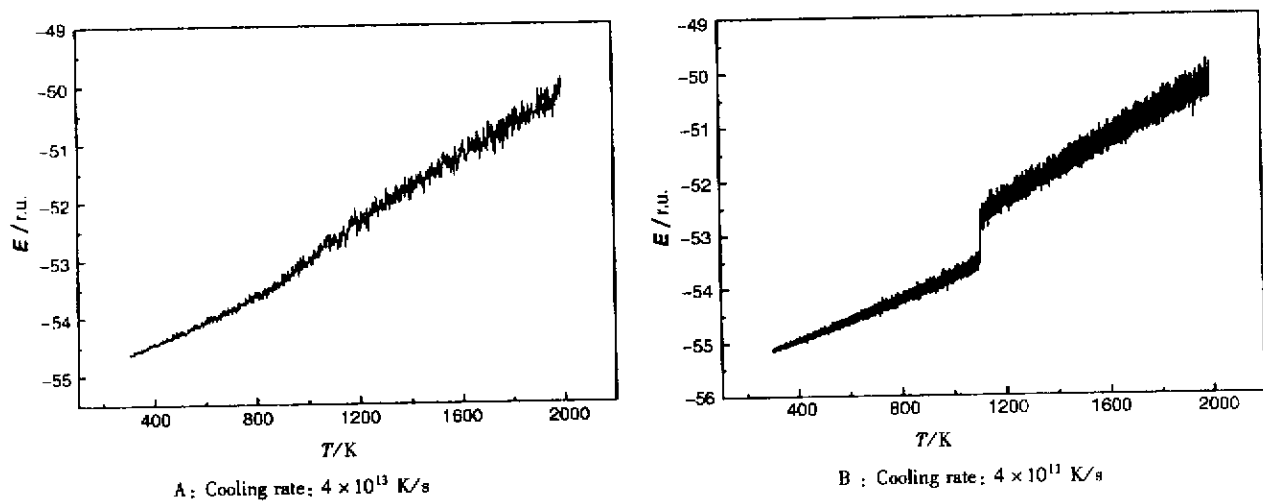


图 5 冷速为 4×10^{11} K/s、300 K 时 Al_3Ni 和 Ni_3Al 的模拟结构图(局部)

Fig. 5 The structural drawing of Al_3Ni and Ni_3Al at 300 K (local)

图6 不同冷却速度下 Al_3Ni 能量 E 随温度 T 的变化Fig. 6 The energy of Al_3Ni versus temperature at different cooling rates图7 不同冷却速度下 Ni_3Al 能量 E 随温度 T 的变化Fig. 7 The energy of Ni_3Al versus temperature at different cooling rates

能量的这种变化是与其微观结构的变化密切相关的. 在液态合金的冷却过程中, 随着系统温度的降低, 原子热运动的速度逐渐减小, 平均动能变小, 在碰撞过程中原子将更容易与其它原子相结合, 因而成键几率逐渐增大, 系统短程有序度提高. 这点与前面的结构分析一致. 同时, 系统体积的缩小及原子不停的无规则热运动使各原子间相对位置不断变化, 其势能随之发生变化. 温度和体积变化到凝固点时, 势能变化最快. 故动能和势能的这种变化使得总能量在温度的小范围内震荡变化, 但整个降温过程总体变化趋势却是下降的. 但系统冷却速率的大小控制了原子结合的时间. 冷速快时原子结合时间短, 成键几率小, 各温度下系统的有序度低, 能量来不及突

变而直接进入过冷态, 故 Al_3Ni 和 Ni_3Al 在冷速较高时 (4×10^{13} K/s), 能量连续衰减, 结构上表现为有序度较低的非晶态. 当冷速慢到使凝固点处系统的有序度达到一定限度时, 系统温度、体积的继续变化将导致势能的急剧变化, 冷速越慢, 势能变化越剧烈, 这一剧变将引起系统内局域团簇结构的重建: 有些团簇因能量的突然变化而崩溃, 这些崩溃团簇的原子处于极不稳定的能量状态, 会在很短的时间内重新组合, 形成新的构型, 以保持最低的能量和稳定的状态, 这表现为键对的迅速转变, 有些键型会迅速消失, 而另外一些键型的比例会迅速增大, 于是冷却过程中晶态出现. Ni_3Al 在冷速为 4×10^{11} K/s 时的结晶现象就验证了这一点. 但是同样的冷速 Al_3Ni

却不结晶而出现非晶,这是因为对 Al-Ni 合金而言,结晶与否不仅与冷速有关还与合金中 Al 、 Ni 原子数的配比有关。 Al_3Ni 中 Al 含量高,而 Al 较活泼,不稳定,原子间成键不稳定,这就使得体系的有序度较之相同条件的 Ni_3Al 低,因而 Al_3Ni 在该冷速下不结晶而以非晶形式出现。

6 结 论

1. 在 F-S 多体势模型下冷却速度影响 Al_3Ni 和 Ni_3Al 的终态结构:冷却速度对 Al_3Ni 的影响不明显,但冷速低会使其终态结构中表征有序结构的键对增加,而 Ni_3Al 受冷速的影响显著,快冷时表征体系无序结构的键对在其中占主导地位,系统快速凝固为非晶,而慢冷时表征 fcc 和 hcp 构型的特征键对在体系中占主导地位,系统出现明显的结晶现象,说明慢冷有利于 Ni_3Al 中 fcc 和 hcp 结构晶体的形成。晶体的形成的过程中会产生能量突变。

2. 相同的冷却速度(4×10^{11} K/s)下, Al_3Ni 和 Ni_3Al 结晶与否取决于合金中 Al 、 Ni 的原子数配比, Al 含量高,系统的有序度低,反之则系统的有序

度高,因而 Al_3Ni 形成非晶,而 Ni_3Al 出现结晶现象。

参 考 文 献

- [1] Zhang Changqiao (张长桥). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 669
- [2] Qi Yuanhua (齐元华), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 455
- [3] Wang Li (王丽), *et al. Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 544
- [4] Daw M S, Baskes M I. *Phys. Rev.*, 1984, **B29**: 6443
- [5] Foils M. *Phys. Rev.*, 1985, **B32**: 3409
- [6] James H R. *Phys. Rev.*, 1984, **B29**: 2963
- [7] Gu Tingkun (谷廷坤), Qi Yuanhua (齐元华), Qin Jingyu (秦敬玉). *Chin. J. Comput. Phys.* (计算物理), 2001, **18**: 67
- [8] Finnis M W, Sinclair J E. *Phil. Mag.*, 1984, **A50**: 45
- [9] Ackland G J, Vitek V. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**: 10324
- [10] Wasda Y. *The Structure of no Crystalline Materials*, New York, Mgraw-Hill, 1981. 292
- [11] Honeycutt J D, Andersen H C. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**: 4956

The Comparison of the Solidification of Liquid Al_3Ni and Ni_3Al

Zhang Changqiao^{a*}, Zhang Xiaoru^b

(*a. College of Chemistry and Chemical Engineering, b. College of Physics and Micro-electronics, Shandong University, Jinan 250061*)

Abstract By means of the molecular dynamics simulation technique, the solidification process of liquid alloy Al_3Ni and Ni_3Al has been performed. The F-S N-body potentials have been adopted to describe the atomic interactions. The structural features have been revealed with the pair distribution function and bonded pairs analysis method. The variation of energy with the temperature and the relationship between the energy and the microstructure have also been studied. It has been concluded that the cooling rates have different influence on the final structure of Al_3Ni and Ni_3Al . The Al_3Ni becomes the glass state at both of the cooling rates, but the short-order of the system has been strengthened at the relatively low cooling rate (4×10^{11} K/s). The Ni_3Al also becomes the glass state at the relatively high cooling rate (4×10^{13} K/s), but crystallizes out at the relatively low cooling rate (4×10^{11} K/s). At the same cooling rate (4×10^{11} K/s), the Ni_3Al melts of which Al is more than Ni crystallize out much easier than the Al_3Ni melts.

Key words Al_3Ni , Ni_3Al , Molecular dynamics simulation, Crystallization

* To whom correspondence should be addressed, E-mail: Zhangchqiao@sdu.edu.cn