

液态合金 NiAl 凝固过程中 微观结构转变的分子动力学模拟

谷廷坤^{a*}, 齐元华^b, 秦敬玉^c

(山东大学 a. 电气工程学院, b. 物理与微电子学院, c. 材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要: 采用分子动力学模拟方法对液态 NiAl 凝固过程进行了研究, 考察了不同冷却速度下液态 NiAl 结构变化特点, 原子间相互作用势采用 F-S 多体势, 结构分析采用键取向序和对分析技术. 计算结果表明, 冷却速度对液态 NiAl 结构转变有重要影响, 在不同的冷却速度下, NiAl 凝固过程出现了明显不同, 冷速为 4×10^{13} 和 4×10^{12} K/s 时, NiAl 快速凝固为无序的非晶体结构, 而在较慢的 8×10^{11} K/s 冷速下, NiAl 凝固为晶态结构. 给出了不同冷却速度下液态 NiAl 结构转变的微观信息.

关键词: F-S 多体势; 液态金属; 分子动力学模拟

中图分类号: TG111.4 文献标识码: A

Molecular Dynamics Simulations of Solidification of Liquid NiAl

Gu Tingkun^{a*}, Qi Yuanhua^b, Qin Jingyu^c

(a. School of Electrical and Engineering, b. School of Physics and Microelectronics,
c. College of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

Abstract By means of the molecular dynamics simulation technique, the rapid solidification processes of NiAl have been studied. The cooling rates of 4×10^{13} , 4×10^{12} and 8×10^{11} K/s are considered. The multi-body potential is used to describe the atomic interaction, the orientation order parameters and pair analysis technique are used to reveal the structural features, and the calculated results indicate that the glass transition temperature (T_g) is about 790 K. The cooling rate has great influence on the process of solidification, at the cooling rates of 4×10^{13} and 4×10^{12} K/s. The structure of NiAl is amorphous at 300 K, but at the slower rate of 8×10^{11} K/s, the structure of NiAl is crystalline. These results indicate the cooling rate is very important when the liquid NiAl solidifies

Key words F-S N-body potential, Liquid metal, Molecular dynamics simulation

1 引言

液态金属高温特性及快速凝固过程中结构演变特性的研究已日渐为人们所认识, 实验表明, 金属材料的宏观性质主要由其微观结构决定, 而无序体系的短程结构及冷却过程中的结构演变信息很难由实验获得. 因此, 分子动力学模拟成为了解这些微观信

息的重要手段, 并取得了一系列进展^[1-3]. 简单金属 Al 与 3d 过渡金属化合物具有很强的耐腐蚀性、良好的抗氧化性以及很好的强度质量比, 因此, 受到材料科学领域的重视, 它们作为高温结构材料、形态记忆合金、软磁材料等得到了广泛的应用. NiAl 体系是研究这类化合物的典型材料. NiAl 的晶体结构, 电子性质已经进行了广泛的研究^[4-6], 而液态 NiAl

凝固过程中微观结构转变的研究却未见报道. 本工作使用分子动力学模拟的方法研究了 NiAl 从液态向固态的转变过程. 利用不同的分析方法, 给出了液态 NiAl 凝固过程微观结构变化的特征.

2 计算和分析方法

计算中采用了多体势模型^[7], 具体描述见文献[8]. 势参数取自文献[9].

分子动力学模拟在 500 个粒子的立方盒子中进行. 施加周期性边界条件, 时间步长为 5×10^{-15} s, 步骤为在 2000 K 运行 8000 个时间步长得到平衡液态, 然后, 分别以冷却速度 4×10^{13} 和 4×10^{12} K/s 从 2000 K 快冷到 300 K; 另在 1500 K 时, 将冷却速度从 4×10^{12} K/s 改为 8×10^{11} K/s, 以考察动力学因素对结构转变的影响. 在冷却过程中, 记录了不同温度下的原子构型, 每一构型运行 4000 个时间步长, 得到偶关联函数.

结构分析采用了偶关联函数 (PCF)^[10]、键取向序^[11]以及对分析技术^[12], 具体描述见文献[8].

3 结果与讨论

3.1 偶关联函数

图 1 是三种冷却速度下 NiAl 凝固过程中的偶关联函数. 从图 1 中可以看出, 在三种冷却速度下偶关联函数有一个共同的特点, 即异类原子的偶关联函数 $g_{\text{Ni-Al}}$ 有最大值, 这表明异类原子之间更容易结合成键, 这和 Ni_3Al 冷却过程相似^[13]. 在冷速为 4×10^{13} K/s 时, 偶关联函数在 700 K 以下第二峰出现劈裂, 表现出非晶固有特征. 冷速为 4×10^{12} K/s 时, 其偶关联函数与 4×10^{13} K/s 相比变化不大. 冷速为 8×10^{11} K/s 时, 偶关联函数出现了明显的变化, 其中 $g_{\text{Ni-Ni}}$ 、 $g_{\text{Al-Al}}$ 第二峰在 700 K 以下发生完全劈裂, 这标志着合金的原子结构发生了明显转变, 表现出晶体的特征. 图 2 给出了按照 Abraham 方法^[14]确定的玻璃转变温度约为 790 K, T_g 点对应的 $g_{\text{min}}/g_{\text{max}}$ 值与分子动力学模拟的一般规律相符.

3.2 键取向序分析

体系中原子集团的局域对称性用键取向序参数 Q_6 和 W_6 度量, 廿面体、缺陷廿面体、总廿面体的 Q_6 值分别用 $\text{icos}Q_6$ 、 $\text{def}Q_6$ 和 $\text{tol}Q_6$ 表示, W_6 与此类似. 图 3 给出了三种冷却速度下键取向序的计算结果. 从图中可看出, 在冷速为 4×10^{13} K/s 时, $\text{icos}Q_6$ 、 $\text{def}Q_6$ 和 $\text{tol}Q_6$ 随温度降低一直缓慢增加, 没有明显

的突变. $\text{icos}W_6$ 、 $\text{def}W_6$ 和 $\text{tol}W_6$ 也表现出相似的变化规律. 这表明在此冷速下 NiAl 的结构随温度的降低没有显著变化, 并没有形成有序的晶体结构. 在冷速为 4×10^{12} K/s 时, 与 4×10^{13} K/s 相比变化不大. 在冷速为 8×10^{11} K/s 时, $\text{icos}Q_6$ 先是缓慢增加, 而在温度为 900 K 以下时就迅速减小到零, $\text{icos}W_6$ 、 $\text{def}W_6$ 、 $\text{tol}W_6$ 也最终变为零, 表明在 900 K 廿面体显著减少, NiAl 出现了结晶现象.

3.3 键对分析

凝固过程中各种键对的变化规律示于图 4. 由图 4 可以看出, 在冷速为 4×10^{13} 和 4×10^{12} K/s 时, 各种键对百分数随温度降低变化比较缓慢, 表征廿面体结构的 1551 键对一直在增加, 表征一定程度无序结构的 1541 和 1431 键对随温度降低变化不大, 表征 bcc 结构的 1661 和 1441 键对亦无显著变化, 表征 fcc 结构的 1421 和 hcp 结构的 1422 键对一直缓慢减少. 冷却到 300 K 时, 各种键对相比都没有形成绝对优势, 所以表现为无序的非晶体结构. 冷速为 4×10^{12} K/s 时与冷速为 4×10^{13} K/s 时的各种键对百分数相比并无明显不同. 冷速为 8×10^{11} K/s 时, 其键对百分数的变化规律与前两种冷速相比有明显区别, 1551 键对在 1100 K 以下迅速减少, 这与 $\text{icos}Q_6$ 的变化规律一致. 1541、1431 键对随温度的降低变化不大, 1421 和 1422 键对亦无明显变化, 表征 bcc 结构的 1661 和 1441 键对在 1100 K 以下迅速增加, 两者之和在 300 K 时达到总键对数的 50% 左右. 这表明在 300 K 时 NiAl 已出现结晶现象, 其结构为 bcc, 这与 NiAl 合金的晶体结构基本一致^[15]. 图 5 给出了 300 K 时 NiAl 的原子排列图, 可以看出在冷速为 4×10^{13} 和 4×10^{12} K/s 时, NiAl 的原子排列杂乱无章, 进一步验证了上面的分析结果, 而在冷速为 8×10^{11} K/s 时, NiAl 的原子排列出现了有序现象, 表现出晶体结构的特征, 与键取向序和键对分析结果一致.

4 结 论

用多体势函数可以较好地描述液态 NiAl 凝固过程中的结构变化特性. 计算结果表明, 冷却速度对结构变化有重要影响, 在不同的冷却速度下, NiAl 凝固过程出现了明显不同, 冷速为 4×10^{13} 和 4×10^{12} K/s 时, NiAl 快速凝固为无序的非晶体结构, 而在较慢的 8×10^{11} K/s 冷速下, NiAl 凝固为晶态结构.

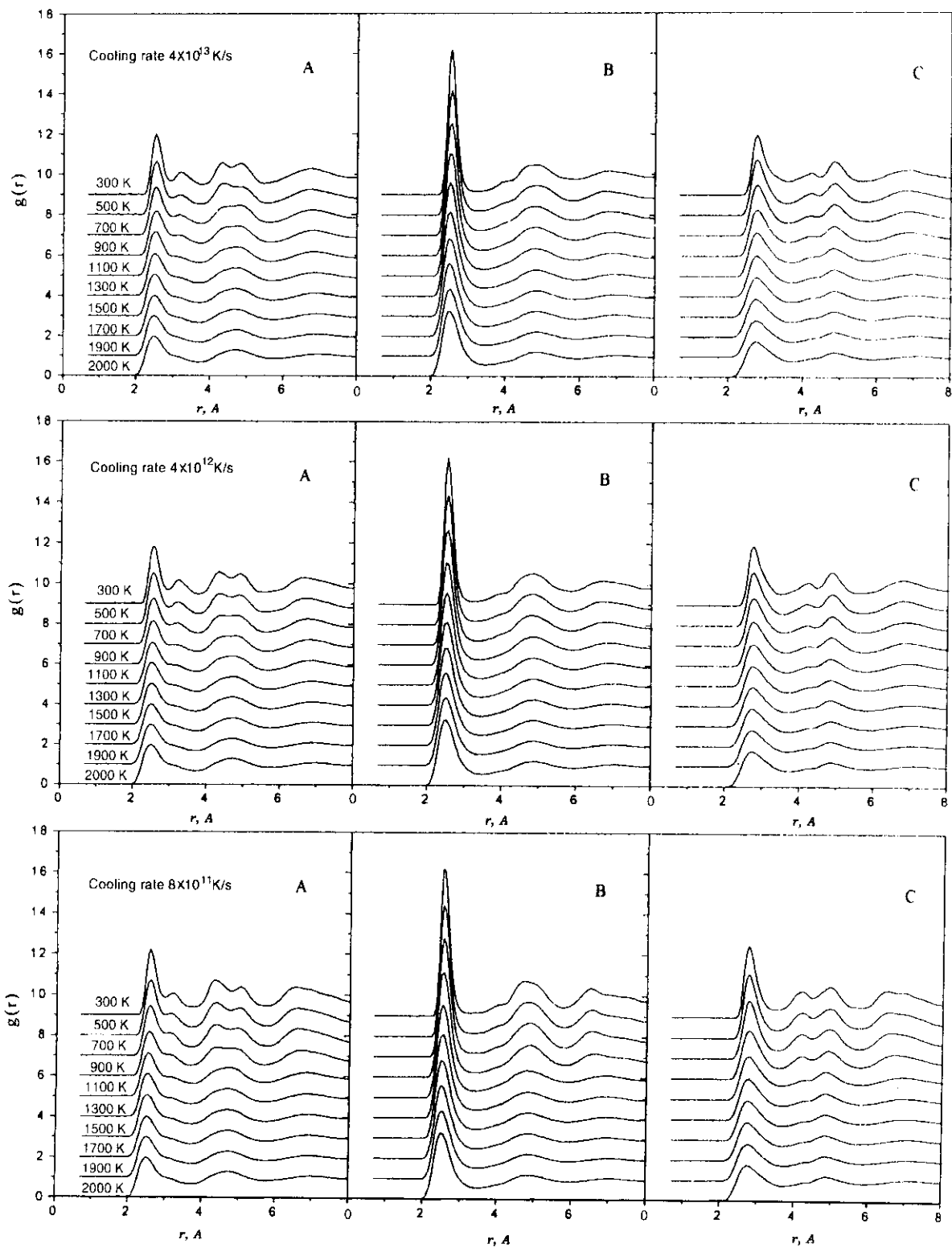


图 1 偶关联函数曲线

Fig. 1 The partial pair correlation function

A : $g_{Ni-Ni}(r)$, B : $g_{Ni-Al}(r)$, C : $g_{Al-Al}(r)$

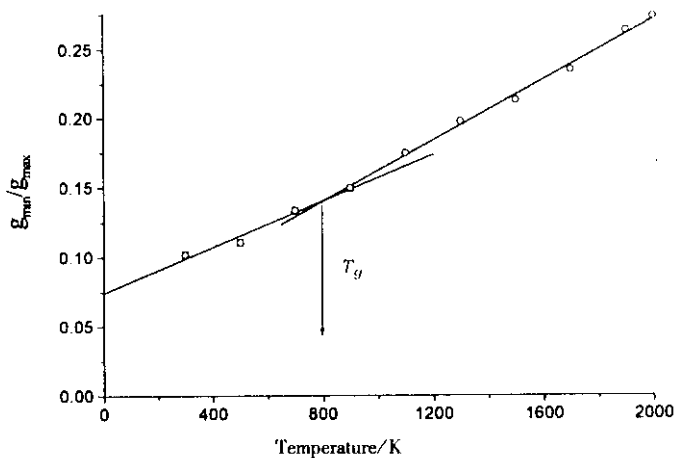


图2 偶关联函数第一谷的最小值与第一峰最大值之比

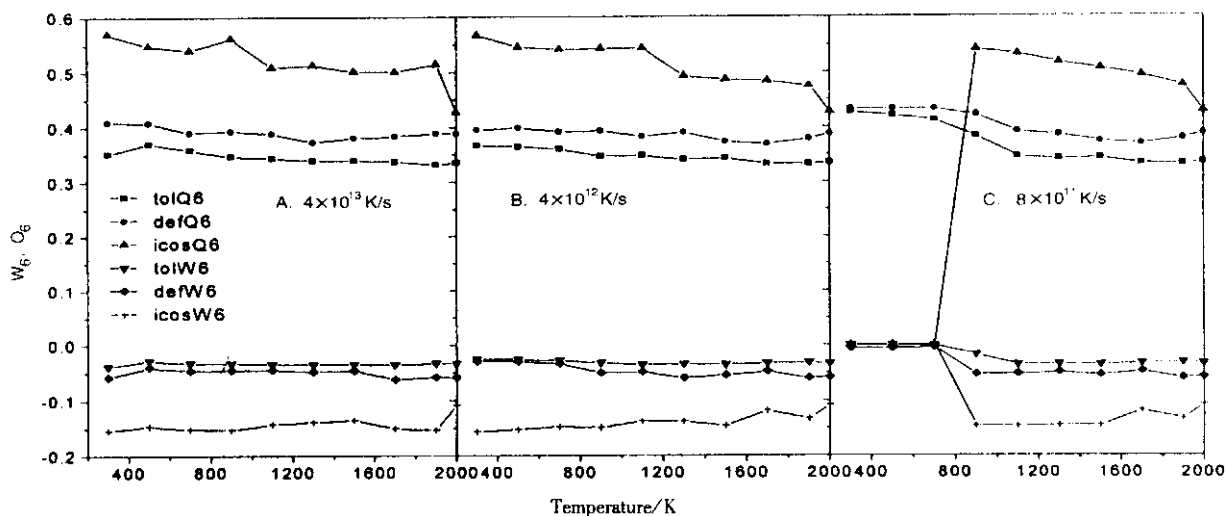
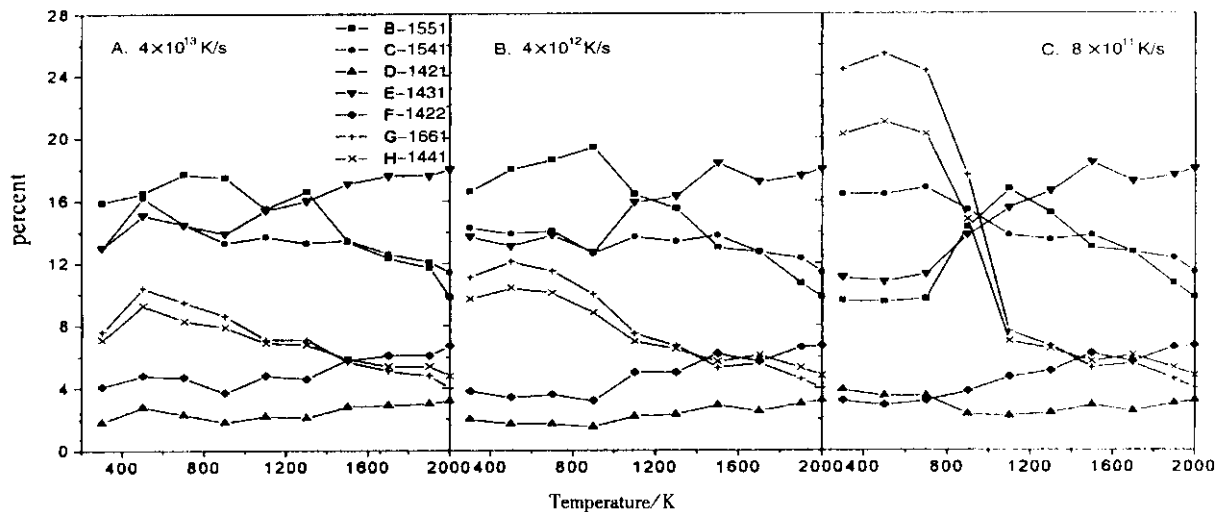
Fig. 2 Ratios g_{\min}/g_{\max} of the minimum of first valley to the maximum of first peak图3 键取向序参数 Q_6 和 W_6 Fig. 3 Bond orientational order parameters Q_6 and W_6 

图4 键对百分数随温度的变化

Fig. 4 The percent of the bonded pairs versus quenching temperatures

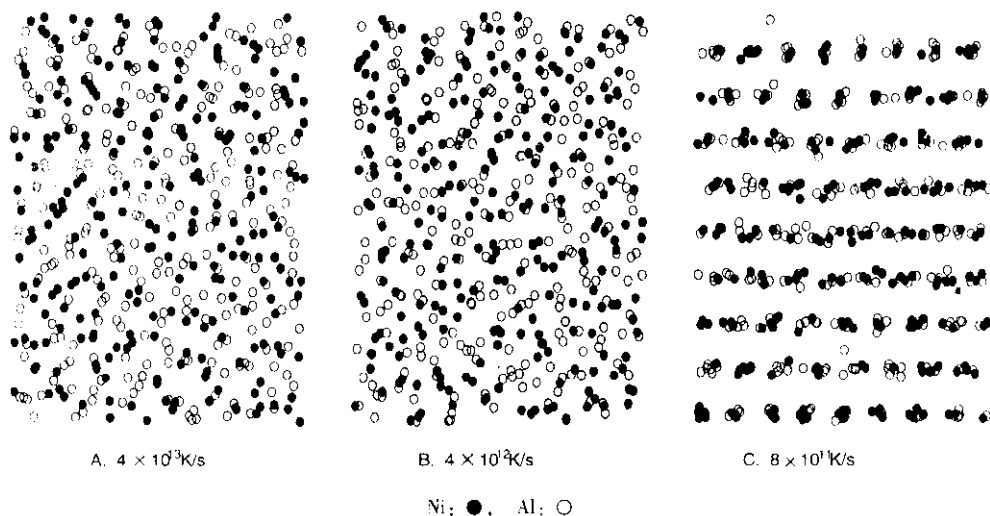


图5 300 K 时 NiAl 的原子结构图

Fig.5 The structural drawing of NiAl at 300 K

参 考 文 献

- [1] Allen M P , Tildesley D J. Computer Simulation of Liquid. Clarendon Press , Oxford , 1987.
- [2] Deng D , Argon A S , Yip S. *Phil. Trans. R. Laond* , 1989 , A329 :549
- [3] Brandt E H. *J. Phys. Condens Matter.* , 1989 , 1 :9985
- [4] Moruzzi V L , Williams A R , Janak J F. *Phys. Rev. B* , 1974 , 10 :4856
- [5] Ogut S , Rabe K M. *Phys. Rev. B* , 1994 , 50 :2075
- [6] Shen Hanxin (沈汉鑫) , Zhu Zizhong (朱梓忠) , Huang Meichun (黄美纯). *Acta. Physica. Sinica* (物理学报) , 2001 , 50 :95
- [7] Finnis M W , Sinclair J E. *Phil. Mag. A* , 1984 , 50 :45
- [8] Zhang Changqiao (张长桥). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2001 , 14 :669
- [9] Ackland G J , Vitek V. *Phys. Rev. B* , 1990 , 41 :10324
- [10] Waseda Y. The Structure of Non-crystalline materials. New York : Mgraw-Hill , 1981. 292
- [11] Nelson D R , Toner J. *Phys. Rev. B* , 1981 , 24 :363
- [12] Honeycutt J D , Andersen H C. *J. Phys. Chem.* , 1987 , 91 :4950
- [13] Gu Tingkun (谷廷坤) , Qi Yuanhua (齐元华) , Qin Jingyu (秦敬玉). *Chin. J. Coput. Phys.* (计算物理) , 2001 , 18(1) :67
- [14] Abraham F F. *J. Chem. Phys.* , 1980 , 72 :359
- [15] Yu Jueqi (虞觉奇) , Yi Wenzhi (易文质) , Chen Bangdi (陈邦迪) , Chen Hongjian (陈宏鉴). The Phase Equilibrium Diagrams of the Binary Alloy (二元合金状态图集) , Shanghai (上海) : Shanghai Science and Technology Press (上海科学技术出版社) , 1987. 85