

液态合金 NiAl₃ 冷却过程中的分子动力学模拟 *

徐昌业 张 弢 吴爱玲 张晓茹

(山东大学物理与微电子学院, 济南 250061)

摘 要 采用反映原子间多体相互作用的 F-S 势模型, 对液态 NiAl₃ 在不同冷却速率下的微观结构及其转变机制进行了分子动力学模拟, 得到了不同温度、不同冷却速率下 NiAl₃ 的偶关联函数, 结构分析采用键取向序和对分析技术, 计算结果表明, 冷却速率对液态 NiAl₃ 的结构转变有重要影响, 给出了不同冷却速率下液态 NiAl₃ 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 TG391.9

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)01-0321-05

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF LIQUID NiAl₃ IN THE COOLING PROCESSES

XU Changye, ZHANG Tao, WU Ailing, ZHANG Xiaoru

College of Physics and Micro-Electronics, Shandong University, Jinan 250061

Correspondent: XU Changye, professor. Tel: (0531)2955081-5611, E-mail: xcy5611@sohu.com

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50071028)

Manuscript received 2001-06-18, in revised form 2001-11-02

ABSTRACT Using the many-body potential, the rapid cooling processes of the liquid alloy NiAl₃ under different velocities were studied by means of molecular dynamics simulation technique. The orientation order parameters and pair analysis technique are used to reveal the structural features. The calculated results indicate that the cooling rate is very important when the liquid NiAl₃ solidifies.
KEY WORDS F-S N-body potential, liquid NiAl₃, molecular dynamics simulation

金属材料的宏观性质主要由其微观结构决定, 而微观结构又主要是由其凝固前的熔态母体的结构及冷却速率决定的. 晶体结构和晶体缺陷与相变前其熔体的结构及相变动力学方式密切相关. 液态金属清晰、全面的微观物理图像将为解释和建立液固两相之间的遗传联系奠定基础. 因而, 研究高温下液态金属的结构随温度的变化规律, 对于寻找材料凝固的最佳工艺以获得最好的材料性能具有非常重要的实际指导意义. 但受具体实验条件的限制, 很难测定高温液态金属的结构及其变化. 近年来, 随着计算机技术的发展, 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^[1-3].

关于液态金属 Ni₃Al 的凝固过程, 谷廷坤等^[4]已经进行了研究, 为了考察 Ni 和 Al 在组分不同时凝固过程的区别, 本文对液态金属 NiAl₃ 的凝固过程进行了分子动力学模拟.

1 原子间相互作用势模型

多体势是处理过渡金属的一种常用模型^[5], 按照 F-S 多体势理论, N 个原子组成的系统总能量为

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

式(1)右面第一项为对势部分, 第二项表示电子密度的贡献. i, j 为原子序号, R_{ij} 表示原子间距, $V(R_{ij})$ 表示 j 原子对 i 原子的对势贡献, $\Phi(R_{ij})$ 表示 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 Ackland 等人^[6]拟合得到的函数形式

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

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

* 国家自然科学基金资助项目 50071028

收到初稿日期: 2001-06-18, 收到修改稿日期: 2001-11-02

作者简介: 徐昌业, 男, 1945 年生, 教授

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

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

式(2)~(5)中通过函数 $H(X)$ 体现势的有效作用范围, $X > 0$ 时, $H(X)=1$, 否则 $H(X)=0$. R_k 及 r_k 分别表示对势及电子云密度的截断距离, 式中各常数势参数取自文献 [6].

2 分子动力学模拟技术及分析方法

本文对一个施加周期性边界条件的立方盒中的 500 个粒子的 NiAl_3 液态系统的凝固过程进行分子动力学模拟研究, 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, 通过衰减力法 [11], 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 (PCF).

3 结构分析方法

3.1 偶关联函数 (PCF)

偶关联函数 $g(r)$ 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 [7]

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

其中, $g(r)$ 是 r 到 $r+dr$ 范围内找到一个原子的几率, ρ 是系统的平均数密度, R 是原子的位置, $\langle \rangle$ 表示时间平均, δ 是 Dirac 函数, N 为原子数.

3.2 键取向序 [8]

键取向序可以表征体系的局域取向对称性, 将两个近邻原子的连线定义为一个键, 其取向特性可用 $Q_{lm}(r)$ 度量.

$$Q_{lm}(r) = Y_{lm}[\theta(r), \psi(r)] \quad m = -l, \dots, 0, \dots, l \quad (7)$$

式中, $Y_{lm}(\theta, \psi)$ 为标准球谐函数, θ 和 ψ 为这个键在某一坐标系下的方位角. 本文采用 Q_{lm} 中的二次和三次旋转不变量 Q_6 和 W_6 作为键取向序参数. Q_6 和 W_6 对局域结构对称性较敏感, 且与坐标系的选择无关, W_6 对二十面体序更敏感. 理想的二十面体的 W_6 值为 -0.1698 .

3.3 对分析技术 [9]

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. 对分析技术用某一原子对成键关系及其周围公有原子间的成键关系标志这对原子. 这里说的成键, 是指当两个原子间的距离小于或等于偶关联函数第一谷所确定的最近邻

距离时, 则称这两个原子成键. 对分析技术采用指标 $ijkl$ 描述近邻原子周围的环境: i 表示原子对的类型, 近邻为 1, 非近邻为 2; j 表示与键对的两个原子都构成近邻的原子数; k 表示这些近邻原子之间也成键的数目; l 则作为特殊区别指标. 对于不同的结构, $ijkl$ 也应有相应的分布, 例如在液态或非晶态中, 1551, 1541, 1431 键对大量存在, 12 个 1551 键对可以构成 13 个原子的二十面体 (以一个原子为中心); fcc 型晶体以 1421 键对为其特征键对; bcc 型晶体以 1661, 1441 键对为其特征键对; hcp 型晶体以 1422 键对为其特征键对; 而 1201, 1311, 1301, 1331 等键对则反映原子近程排列的菱形对称特征, 它的存在反映了体系的无序性.

4 结果与讨论

4.1 偶关联函数

图 1 是三种冷却速度下 NiAl_3 凝固过程中的偶关联函数与温度的关系, 由图知 $g_{\text{Ni-Al}}(r)$ 的第一峰远远高于 $g_{\text{Al-Al}}(r)$ 和 $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$, 说明了液态和非晶态的 NiAl_3 中, Ni 原子周围被 Al 原子占据的几率远远大于 Ni 原子占据的几率. 随着冷却过程的进行, $g_{\text{Ni-Al}}(r)$ 的第一近邻位置大部分被 Al 原子占据, 而 Al 原子周围有 Ni 原子占据, 并且随着堆积密度的增大, 这种现象会越来越明显. 偶关联函数的第一峰随温度降低而不断升高. 在冷却过程中, 液态金属的有序度不断增强而无序度下降, 液态金属中存在较强的短程化学序. 液态金属的结构类型在各温度段是不一样的, 这完全符合自然界的热力学普遍规律. 从图 1 中还可看出, 在三种冷却速度下偶关联函数有一共同的特点, 即异类原子的偶关联函数 $g_{\text{Ni-Al}}(r)$ 有一个最大值, 这表明异类原子之间更容易结合成键, 这和 Ni_3Al 的实际冷却过程相似 [4]. 在冷速为 4×10^{13} K/s 时, 偶关联函数在 900 K 以下第二峰出现劈裂, 表现出非晶的固有特征. 冷速为 4×10^{12} K/s 时, 其偶关联函数与 4×10^{13} K/s 时相比变化不大. 冷速为 8×10^{11} K/s 时, 偶关联函数出现了明显的变化, 其中 $g_{\text{Ni-Ni}}$ 在冷速为 4×10^{13} 和 4×10^{12} K/s 时第一峰和第二峰之间出现的小峰, 在冷速为 8×10^{11} K/s 时变高, 并且高于第一峰, 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 [10] 方法确定的玻璃转变温度 T_g , 约为 950 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. 考虑到曲线拟合的精度问题, 该温度与偶关联函数法确定的非晶特征点的出现温度一致.

4.2 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. 二十面体、缺陷二十面体、总二十面体的 Q_6 值分别用 $\text{icos}Q_6$, $\text{def}Q_6$ 和 $\text{tot}Q_6$ 表示, W_6 也有类似符号. 图 3 给出了三种冷却速度下键取向序的计算结果. 从

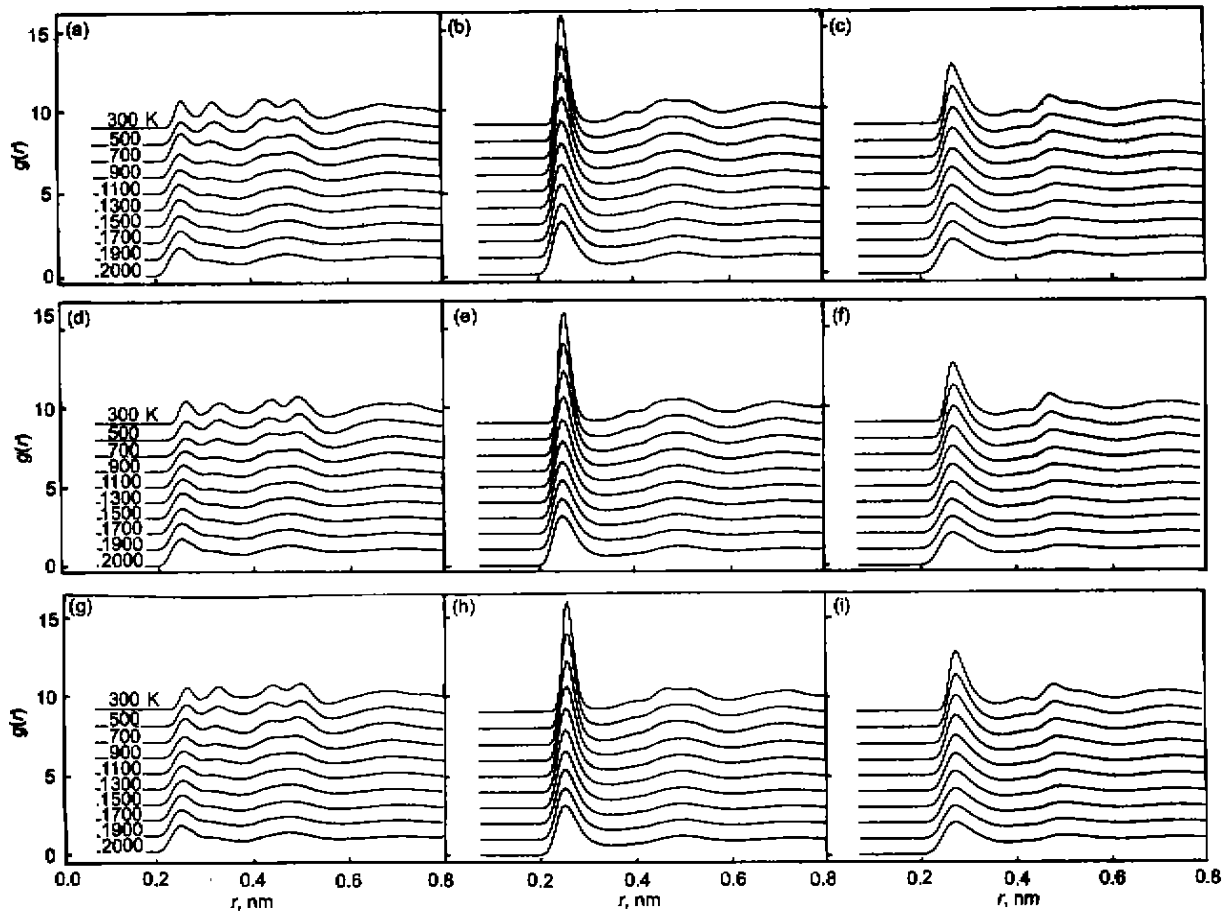


图 1 NiAl₃ 凝固过程中的偶关联函数 (PCF) 曲线

Fig.1 The partial pair correlation function $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$ (a, d, g), $g_{\text{Ni-Al}}(r)$ (b, e, h) and $g_{\text{Al-Al}}(r)$ (c, f, i) of NiAl₃ cooled from 2000 K to different temperatures at rates of 4×10^3 K/s (a, b, c), 4×10^{12} K/s (d, e, f) and 8×10^{11} K/s (g, h, i)

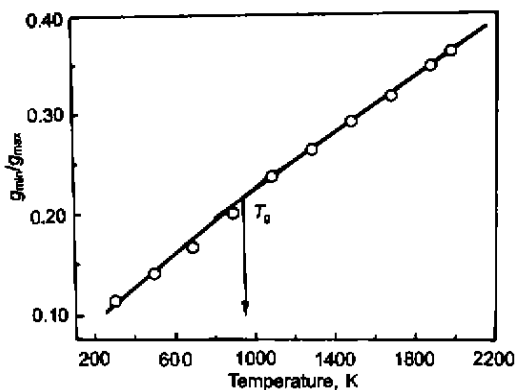


图 2 不同温度下偶关联函数第一谷最小值与第一峰最大值之比

Fig.2 Ratio $g_{\text{min}}/g_{\text{max}}$ of minimum of first valley to maximum of first peak vs temperature

图中可看出, 在冷速为 4×10^{13} K/s 时, $\text{icos}Q_6$, $\text{def}Q_6$ 和 $\text{tot}Q_6$ 随温度降低一直缓慢增加, 没有明显的突然变化。

$\text{icos}W_6$, $\text{def}W_6$ 和 $\text{tot}W_6$ 也表现出相似的变化规律。这表明在此冷速下 NiAl₃ 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, $\text{icos}Q_6$ 先是缓慢增加, 而后在温度为 700 K 以下时迅速减小到零。 $\text{icos}W_6$ 也表现出相似的变化规律, 在温度为 700 K 以下时迅速减小到零。 $\text{def}Q_6$, $\text{tot}Q_6$, $\text{def}W_6$, $\text{tot}W_6$ 一直保持缓慢变化, 这表明在此冷速下理想二十面体迅速减少。在冷速为 8×10^{11} K/s 时, $\text{icos}Q_6$ 亦先是缓慢增加, 而在温度为 900 K 以下时就迅速减小到零, $\text{icos}W_6$, $\text{def}W_6$, $\text{tot}W_6$ 也最终变为零, 表明根本没有二十面体存在, NiAl₃ 出现了结晶现象。

4.3 键对分析

凝固过程中各种键对的变化规律列于图 4, 可以看出在冷却速率为 4×10^{13} K/s 时, 各种键对百分数随温度降低变化比较缓慢, 表征二十面体结构的 1551 键对一直在增加, 表征一定程度无序结构的 1541 和 1431 键对随温度降低也一直在增加, 表征 bcc 结构的 1661 和 1441 键

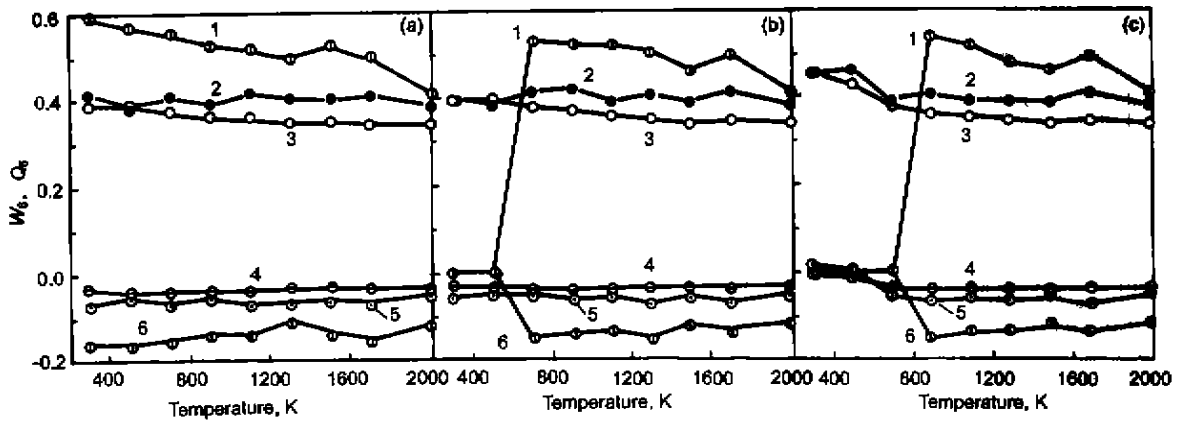


图3 不同温度下的键取向序参数 Q_6 和 W_6

Fig.3 The varieties of bond orientational order parameters Q_6 and W_6 with temperatures
 (a) cooling rate 4×10^{13} K/s (b) cooling rate 4×10^{12} K/s (c) cooling rate 8×10^{11} K/s
 1 Q_6 for icosahedron; 2 Q_6 for defect icosahedron; 3 Q_6 for total icosahedron
 4 W_6 for total icosahedron; 5 W_6 for defect icosahedron; 6 W_6 for icosahedron

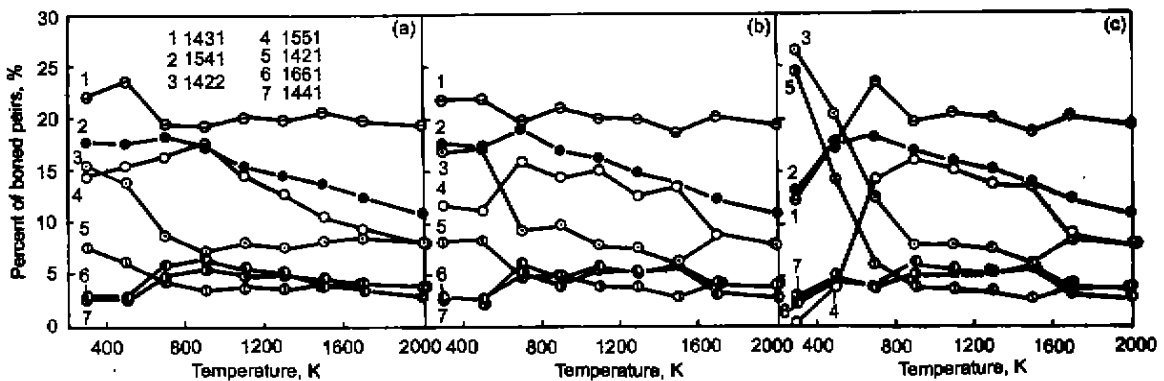


图4 键对百分数随温度的变化

Fig.4 Percentage of different bond pairs vs temperature at cooling rates of 4×10^{13} K/s (a), 4×10^{12} K/s (b) and 8×10^{11} K/s (c)
 (1151-icosahedron bond, 1541 and 1431-liquid structure bond, 1661 and 1441-bcc structure bond, 1421-fcc structure bond, 1442-hcp structure bond)

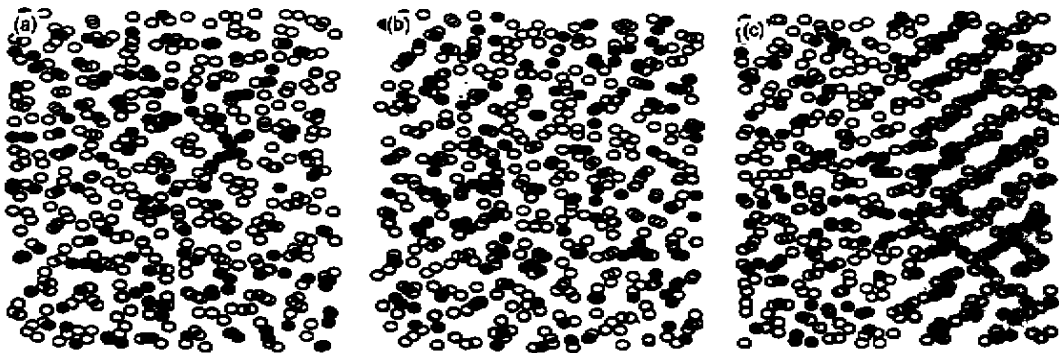


图5 300 K 时 $NiAl_3$ 原子结构图

Fig.5 The structural drawings of $NiAl_3$ cooled from 2000 K to 300 K (X-Z plane, Ni: solid circle, Al: hollow circle)
 (a) cooling rate 4×10^{13} K/s (b) cooling rate 4×10^{12} K/s (c) cooling rate 8×10^{11} K/s

对变化不大, 表征 fcc 结构的 1421 和 hcp 结构的 1422 键对一直缓慢增加. 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. 冷却速率为 4×10^{12} K/s 时, 各种键对百分数与冷却速率为 4×10^{13} K/s 时相比并无明显不同. 冷却速率为 8×10^{11} K/s 时, 其键对百分数的变化规律与前两种冷却速率相比有明显区别. 表征 bcc 结构的 1661 和 1441 键对变化不大, 1551, 1541, 1431 都从 900 K 开始出现了显著减少的现象, 其中 1551 在 300 K 时几乎为零. 这与键取向序的分析结果一致. 而同时表征 fcc 结构的 1421 和 hcp 结构的 1422 键对出现了明显增加. 这表明在 300 K 时 NiAl₃ 已出现结晶现象, 其结构为 fcc 和 hcp 的混合体. 图 5 给出了 300 K 时 NiAl₃ 的原子排列图, 可以看出, 在冷速为 4×10^{13} K/s 和 4×10^{12} K/s 时, NiAl₃ 的原子排列无序. 而在冷却速率为 8×10^{11} K/s 时, NiAl₃ 的原子排列出现了有序现象, 表现出晶体结构的特征.

5 结论

(1) 用多体势函数可以较好地描述液态 NiAl₃ 凝固过程中的结构变化特性.

(2) 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, NiAl₃ 凝固过程出现了明显不同: 冷速为 4×10^{13} K/S 时 NiAl₃ 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, NiAl₃ 凝固为晶态结构.

参考文献

- [1] Alien M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquid*, Oxford: Clarendon Press, 1987
- [2] Deng D, Argon A S, Yip S. *Philos Trans Roy*, 1989; 329A: 549
- [3] Brandt E H. *J Phys Condens Matter*, 1989; 1: 9985
- [4] Gu T K, Qi Y H, Qin J Y. *Chin J Computational Phys*, 2001; 18(1): 67
(谷廷坤, 齐元华, 秦敬玉. 计算物理, 2001; 18(1): 67)
- [5] Finnis M W, Sinclair J E. *Philos Mag*, 1984; 50A: 45
- [6] Ackland G J, Vitek V. *Phys Rev*, 1990; 41B: 10324
- [7] Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials*. New York: McGraw-Hill, 1981: 292
- [8] Nelson D R, Toner J. *Phys Rev*, 1981; 24B: 363
- [9] Honeycutt J D, Andersen H C. *J Phys Chem*, 1987; 91: 4950
- [10] Abraham F F. *J Chem Phys*, 1980; 72: 369
- [11] Pettifor D G, Cottrell A H. *Electron Theory in Alloy Design*, London: Institute of Materials, 1992: 202