

NiAl 合金相变伪弹性的分子动力学模拟 *

李 斌 张修睦 沙宪伟 李依依

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要 利用 NiAl 合金的嵌入原子势, 进行了 B2 结构 NiAl 单晶中相变伪弹性的分子动力学模拟. 模拟过程中系统的径向分布函数和键连线原子分布图的变化表明, 在外加拉应力的作用下, B2 结构的奥氏体向 L1₀ 结构的马氏体转变, 马氏体在长大过程中发生了变体间的转化与合并, 不同取向的变体之间由于自协调效应形成共格的孪晶界面. 当外加拉应力释放以后, 首先沿着变体间的孪晶界面, 马氏体逐渐收缩. 随着马氏体 - 奥氏体界面的不断迁移, 系统又逆转变成为初始 B2 结构的奥氏体.

关键词 相变伪弹性, 分子动力学模拟, 嵌入原子势, NiAl 合金

中图法分类号 TG111.5, TG139, TP399

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION ON TRANSFORMATION PSEUDOELASTICITY IN NiAl ALLOY

LI Bin, ZHANG Xiumu, SHA Xianwei, LI Yiyi

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: LI Bin, Tel: (024)23843531-55362, Fax: (024)23891320

Manuscript received 1997-08-22, in revised form 1997-11-18

ABSTRACT Molecular dynamics simulation was carried out to study transformation pseudoelasticity in NiAl alloy with a initial B2 structure, using EAM (embedded atom method) type interatomic potential for NiAl. The evolution of the RDFs and bonded atomic patterns indicate that martensitic transformation took place when external tensile force increased to a certain level. During the transformation, variants could integrate each other under the action of the external force, coherent twinning interfaces were formed between misoriented variants. A reverse process initiated at the coherent interfaces occurred when the external force was withdrawn. With the migration of martensite-austenite interfaces the stress induced martensites transformed back into austenite.

KEY WORDS transformation pseudoelasticity, molecular dynamics simulation, EAM potential, NiAl alloy

形状记忆合金作为新型功能材料, 在自动控制和生物医学领域正得到日益广泛的应用. 形状记忆合金的形状记忆效应和相变伪弹性本质上都与这类合金中发生的热弹性马氏体相变有关, 只是诱发逆相变的方法不同. NiAl 合金是一类重要的高温热结构材料, 同时也具有形状记忆效应. 本文利用分子动力学模拟方法和嵌入原子势, 研究了标准化学计量比 NiAl 合金的相变伪弹性性质.

* 收到初稿日期: 1997-08-22, 收到修改稿日期: 1997-11-18

1 模拟方法及条件

1.1 NiAl 合金的原子间相互作用势

在分子动力学模拟中,描述原子间相互作用关系的势函数是整个模拟的关键.传统的两体势在研究材料的弹性性质和预言金属的结合能及单空位形成能时难以获得正确结果.80年代初以来,各种经验或半经验的多体模型得到迅速发展,特别是基于有效介质理论和准原子近似的嵌入原子法(EAM),既克服了两体势的缺陷,而且在模拟中不致于使计算量增加太多,因而被广泛应用于材料性质的研究中^[1,2]. Voter 和 Chen 等基于嵌入原子法的理论,采用 Morse 类型势函数描述中性原子间的静电相互作用,并结合描述金属结合能普适关系的 Rose 理论来确定电子密度函数,进而由 Ni, Al, Ni₃Al 以及 NiAl 的点阵常数、空位形成能等实验数据拟合出 NiAl 合金的嵌入原子势^[3]. 本文利用该势函数,模拟研究了 NiAl 合金的相变伪弹性性质.

1.2 模拟过程中的结构识别

标准化学计量比 NiAl 合金具有 bcc B2 结构,当发生马氏体相变时, B2 结构的奥氏体转变成 fct L1₀ 结构的马氏体.要确定 L1₀ 结构的点阵参数,必须知道该结构单胞的 c/a 值.面心立方点阵可以视为体心正方点阵,此时,标准的面心立方结构具有 c/a 为 1.414.类似地,体心立方点阵可以视为 c/a 等于 1 的体心正方点阵.在形状记忆合金中发生马氏体相变时,单胞的体积变化非常小,约为 10^{-4} ,可以认为单胞的体积不变^[4].由等体积近似可以计算出不同 c/a 的体心正方结构的点阵参数,并且计算出这些结构中单胞内所有近邻原子之间的距离,由此可作出系统的径向分布函数(radial distribution function—RDF).沙宪伟等^[5,6]利用分子动力学模拟研究了标准化学计量比 NiAl 合金中的热诱发马氏体相变和应力诱发马氏体相变,计算表明, fct L1₀ 结构的马氏体的 c/a 值约为 1.31.因此,只要将模拟过程中系统的径向分布函数与初始的径向分布函数进行比较,对比其中的变化,就不难识别出一种新的结构.

1.3 模拟的初始条件

在模拟开始时,系统具有理想的 B2 晶体结构,模拟盒的大小为 $30a_0 \times 30a_0 \times 5a_0$ (a_0 为 100 K 时 B2 结构的点阵参数),三个轴分别沿 [100], [010] 和 [001] 方向.在 X 和 Z 方向上施加了周期性边界条件,而在 Y 方向上为自由表面.模拟研究表明,在这种边界条件下,热诱发马氏体相变不可能发生,因此可以排除它的影响而只研究纯应力诱发马氏体相变的情况.对自由表面上最外两个原子面施加了随时间线性增加的拉应力,模拟开始时的应力为 0,随后每一时间步长增加拉应力 0.36 MPa.当模拟进行到 12000 步时,将外加拉应力释放.

2 模拟结果和讨论

2.1 系统结构特征的变化

理想的 bcc B2 结构奥氏体和 fct L1₀ 结构马氏体的 RDF 如图 1 所示,横坐标 r 表示近邻原子之间的距离,纵坐标表示位于该距离的原子对数目.从图 1 可见,奥氏体与马氏体的第一个峰的位置基本相同,马氏体的第二和第三个峰分别位于 0.345 和 0.375 nm 附近,而奥氏体在 0.30—0.40 nm 的距离范围内没有任何峰存在.

图 2 为模拟过程中第 8600, 9600, 12000, 12600 和 12700 步时的 RDF 图.由图 2 在第 8600 步时与图 1 相比可见,系统的 RDF 基本保持了初始的理想 B2 结构的特征,只是由于热扰动

使每个峰都发生了宽化. 随着模拟时间的延长, RDF 的第二个峰逐渐降低, 代之而起的是在 0.35 和 0.38 nm 附近出现两个新的峰. 随着模拟时间的延长, 到 9600 步时, RDF 原有的第二个峰完全消失, 而两个新峰的高度逐渐上升. 与图 1 中 fct $L1_0$ 结构的 RDF 相比可知, RDF 产生上述变化是由于系统中发生了应力诱发马氏体相变, 即 B2 结构的奥氏体转变成了 $L1_0$ 结构的马氏体. 随着相变的进行, 奥氏体的含量逐渐减少, 马氏体的含量逐渐增加. 当模拟进行到 12000 步时, 马氏体的两个特征峰达到最高, 此时的 RDF 具有 $L1_0$ 结构的全部特征. 在该时间步长将外加应力释放. 由图可见, 在外力释放后, 马氏体的两个特征峰的高度逐渐下降, 到 12600 步时, 已消失的奥氏体的第二个峰又重新出现. 当模拟进行到 12700 步时, 马氏体的两个特征峰几乎完全消失, RDF 又恢复了原有的 B2 结构奥氏体的特征.

RDF 的上述变化表明, 在外加拉应力的作用下, 系统中首先发生了应力诱发马氏体相变, 当外加应力释放以后, 应力诱发生成的马氏体以极快的速度完成向奥氏体的逆转变.

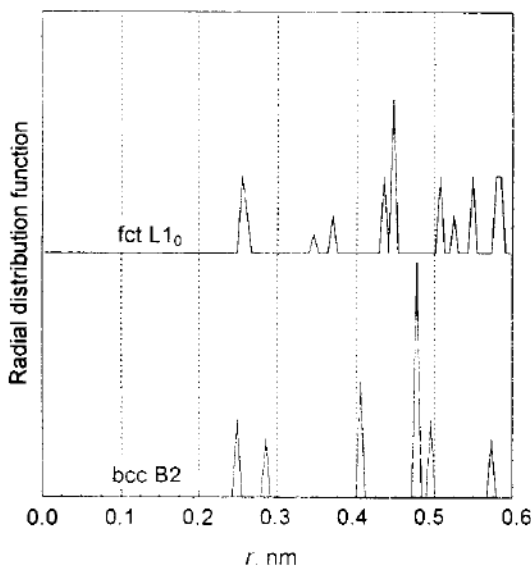


图 1 奥氏体 (B2) 和马氏体 ($L1_0$) 的径向分布函数
Fig.1 The RDFs of austenite (B2) and martensite ($L1_0$)

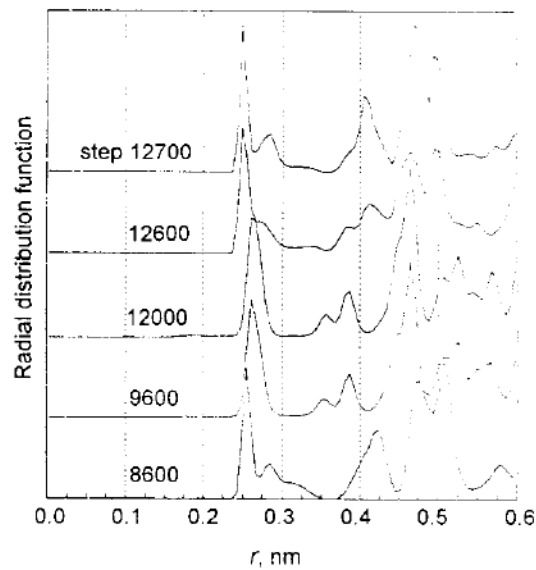


图 2 模拟过程中系统的径向分布函数的变化
Fig.2 Evolution of the RDFs during the simulation

2.2 系统微观结构的变化

将马氏体的特征峰所对应的近邻原子对加以连线, 即可得所谓的系统的键连线原子分布图. 文中所给出的都是中间一层的键连线原子分布图.

图 3a—d 为在外加应力作用下马氏体形核长大过程的键连线原子分布图, 可以看出, 当模拟进行到第 8900 步时 (图 3a), 在上、下两个自由表面附近, 出现了较多的键连线, 分布较规则, 表明马氏体在这个时刻开始形核, 键连线的方向即马氏体单胞伸长轴的方向沿着外加应力的方向. 随着外加应力的增加, 马氏体形核以后, 以极快的速度长大, 长大方向与 Y 轴成 45° , 即切应力最大的方向. 此时已形成 A_1 和 A_2 二个马氏体, 它们均属于同一变体, 内部形成微孪晶亚结构. B_1 和 B_2 仍为奥氏体. 当模拟进行到 9200 步时 (图 3b), 系统大部分已转变成为马氏体, 在 B_1 和 B_2 内形成另一种马氏体变体, 键连线的方向与 A_1 和 A_2 变体不同. 此时, A_1 和 A_2 及 B_1 和 B_2 变体中均有残余奥氏体. 随着模拟的继续进行, 第 9600 步时 (图 3c), A_1 向两侧长大, 系统右上角的残余奥氏体已全部转变成 A_1 变体. 在两种不同的马氏

体变体之间,局部已形成共格界面,但大部分还是半共格界和非共格界面。 A_2 中的残余奥氏体已转变成为马氏体。在外加应力的作用下,系统内发生了复杂的变化,到第 12000 步时(图 3d),系统内的残余奥氏体消失,全部转变成为马氏体。由于变体之间的相互协调,在两种不同的变体之间形成了完全共格的界面,在变体内部也存在协调作用,使内部孪晶亚结构分布更加规则。 A 和 B 两种变体也呈孪晶关系,且其中的孪晶亚结构相连成“之”字形分布。在系统的表面出现了明显的浮突和变形。模拟进行到这个时间步长时将外加拉应力释放。

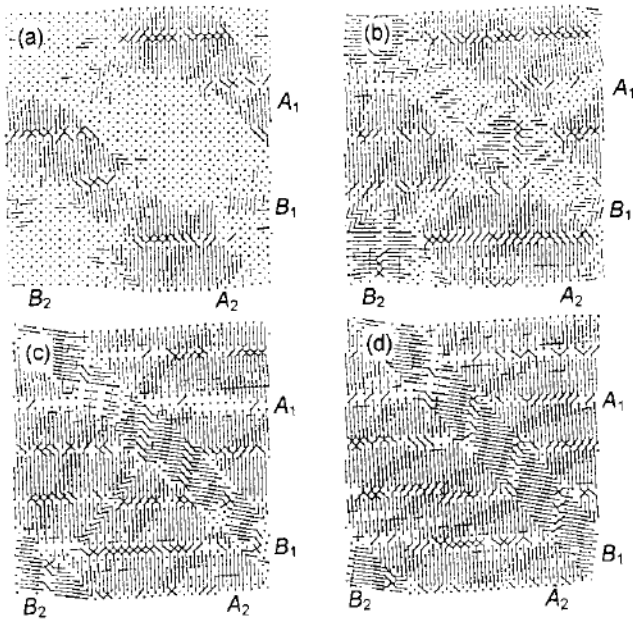


图 3 外加拉应力作用下系统的变化过程

Fig.3 Evolution of the system under external tensile force

(a) 8900 steps (b) 9200 steps
(c) 9600 steps (d) 12000 steps

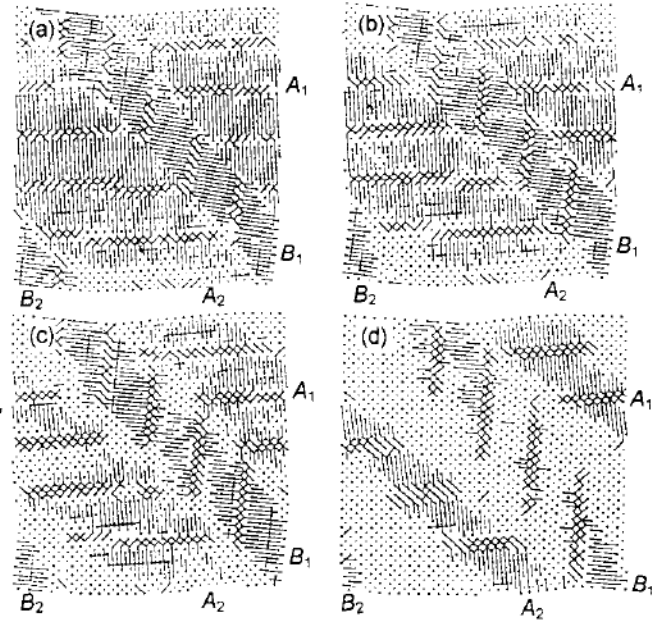


图 4 外加拉应力释放后系统的变化过程

Fig.4 Evolution of the system after withdrawing external tensile force

(a) 12200 steps (b) 12300 steps
(c) 12400 steps (d) 12600 steps

图 4a — d 为外力释放以后系统内的变化过程,图中给出了每隔 100 步的键连线原子分布图。由图可见,在第 12200 步时(图 4a),即外力释放以后极短的时间里,马氏体已经开始收缩。从垂直于 Y 方向的自由表面开始,马氏体首先向奥氏体转变。同时,从 A_1 与 B_1 , A_2 与 B_2 之间的共格界面开始,部分马氏体已经转变为奥氏体,系统的其它部分仍然保持着马氏体的结构特征。变体 A_1 与 B_1 , A_2 与 B_1 开始脱离它们之间的共格孪晶关系,只有中间小部分区域还维持着共格界面。随着模拟的进行,马氏体持续向内收缩,使马氏体不断减少。当模拟继续进行到第 12300 步时(图 4b),所有的共格界面已完全脱离,成为半共格和非共格界面。从图 4b 还可以看出,此时微孪晶马氏体已从微孪晶界面开始向内收缩。当模拟进行到第 12400 步时(图 4c),非共格界面上的原子向奥氏体的点阵过渡,转变成为奥氏体。同时,微孪晶马氏体继续从两侧的界面向里收缩、减薄,由图中可见 A_2 变体中的一个微孪晶已全部转变为奥氏体。随着模拟时间的进一步延长,到第 12600 步时(图 4d),由于马氏体 — 奥氏体界面不断迁移,使 A_1 和 A_2 变体从两侧向内不断收缩, B_2 变体已经消失,而 B_1 变体则留下了微孪晶骨架,并未随着马氏体逆转变为奥氏体而消失。此时系统的左下部、中部和右上角等大部分区域已经转变为奥氏体。随着模拟的进行马氏体区域继续减薄。微孪晶骨架也逐渐消失。最后,系统全部逆转

变成奥氏体, 表面浮突和变形也趋于消失.

在某些铜基形状记忆合金中, 实验中也观察到了热弹性马氏体相变过程中孪晶骨架最后消失的现象. 从模拟结果可以看出, 在外加应力的作用下, 变体间相互协调作用的结果, 使微孪晶晶界附近集中了较大的应力和应变, 局部还形成非共格界面, 在外加应力释放后的逆转过程中, 这些区域暂时保留下来, 最后才消失.

从以上键连线原子分布图的变化可以清楚地看出, 系统内发生的马氏体向奥氏体的逆转变, 并不是依赖于奥氏体在马氏体内部形核并且长大, 而是依赖于界面向马氏体一侧迁移来完成的. 从有外加拉应力作用到外力释放, 经历了奥氏体 \rightarrow 马氏体 \rightarrow 奥氏体的可逆相变过程, 表明合金具有相变伪弹性性质. 在外力的作用下, 系统内择优形成最有利的马氏体变体以松弛外加应力, 在马氏体长大过程中, 不同的变体之间可以相互转化和合并, 并且由于自协调效应在最终形成的变体之间保持完全共格的孪晶界面, 以使总的形状应变最小. 当外力释放以后, 逆转变过程首先从这些界面开始. 在随后形成的马氏体 - 奥氏体界面也是共格、弹性的, 容易迁移, 这正是形状记忆效应和相变伪弹性所要求的.

3 结 论

在外加拉伸应力作用下, 系统内部首先发生应力诱发马氏体相变, bcc B2 结构的奥氏体转变为 fct L1₀ 结构的马氏体; 在相变过程中马氏体变体之间可以相互转化和合并, 不同取向的变体之间形成完全共格的孪晶界面; 当外力释放以后, 共格孪晶界面向非共格界面转化, 并依赖于界面的迁移使应力诱发生成的马氏体逆转变回奥氏体, 而微孪晶骨架最后才消失, 系统最终恢复到原有 B2 结构的奥氏体, 表明 NiAl 合金具有相变伪弹性性质.

感谢美国 Connecticut 州立大学材料模拟中心的 Philip Clapp 教授和 Jon Rifkin 教授为作者提供了分子动力学模拟的源程序.

参 考 文 献

- 1 Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev Lett*, 1983; 50: 1285
- 2 Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev B*, 1984; 29: 6443
- 3 Voter A F, Chen S P. *Mater Res Soc Symp Proc*, 1987; 82: 175
- 4 Nakanishi N. In: Perkins J ed., *Shape Memory Effects in Alloys*, The Metallurgical Society of AIME Proc, 1975: 147
- 5 沙宪伟, 张修睦, 陈魁英, 李依依. 金属学报, 1996; 32: 685
(Sha X W, Zhang X M, Chen K Y, Li Y Y. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 685)
- 6 沙宪伟, 张修睦, 李依依. 材料研究学报, 1997; 11: 280
(Sha X W, Zhang X M, Li Y Y. *Chin J Mater Res*, 1997; 11: 280)