

# 热镀 Al<sub>3</sub>Ni 耐蚀合金镀层液态冷凝过程的分子动力学模拟研究

主沉浮<sup>1</sup>, 张晓茹<sup>1</sup>, 魏云鹤<sup>1</sup>, 于 萍<sup>1</sup>, 张秀杰<sup>2</sup>, 张金岭<sup>2</sup>

(1. 山东大学, 山东 济南 250061; 2. 中国石油管道公司科技中心, 河北 廊坊 065000)

摘要: 钢铁表面热镀 Al<sub>3</sub>Ni 耐蚀合金镀层工艺涉及 Al<sub>3</sub>Ni 合金由液态凝固成镀层的过程。冷凝速度对微结构的影响是工艺中关键问题之一。本文采用 F-S 多体势对液态合金 Al<sub>3</sub>Ni 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<sub>3</sub>Ni 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, 这为最终确定工艺参数提供了理论依据。

关键词: 热浸镀; Al<sub>3</sub>Ni; 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 文章编号: 1005-5053(2003)02-0025-05

在钢铁基体表面热镀耐蚀合金镀层是提高钢铁抗大气腐蚀性能的重要手段之一。由于钢铁表面热镀耐蚀 Al<sub>3</sub>Ni 合金镀层的成本比热镀 Ni<sub>3</sub>Al 低廉、工艺控制条件相对较宽, 故引起越来越多的重视, 成为当前国内研究的热点课题之一。

研究高温液态合金结构随温度的变化规律对于寻找材料的最佳工艺以获得最好材料性能具有重要的实际意义。但高温液态合金材料的结构及其演变信息较难由实验获得。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分子动力学模拟, 乃是了解这些微观信息的重要手段, 取得了一系列进展<sup>[1~5]</sup>。

本文对液态合金 Al<sub>3</sub>Ni 的冷凝过程进行了分子动力学模拟, 并采用双体分布函数、Honeycutt-Anderson(HA)成键指数法研究该过程中 Al-Ni 合金结构及能量的转变规律, 从而为最终确定冷却工艺参数提供理论依据。

## 1 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 (Finnis-Sinclair) 势<sup>[6]</sup>是处理过渡金属的一种常用模型, 本文予以采用。按照 F-S 多体势理论, 对于由 N 个原子组成的系统, 其总能量可表示如下:

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

(1) 式右边第一项为传统对势部分, 第二项为电子密度的贡献, i 和 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, 即<sup>[7]</sup>:

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

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

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

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

(2)~(5) 式中 A, B 分别表示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  $r_k$  分别表示对势及电子云密度的截断距离, 式中各参

收稿日期: 2002-12-18; 修订日期: 2003-01-06

基金项目: 国家自然科学基金重点资助(20133020)

作者简介: 主沉浮(1965), 男, 副教授。

数取自文献[7]。

## 2 分子动力学模拟的基本过程

分子动力学方法是利用数值积分求解模拟系统内原子的经典运动方程, 给出原子的瞬时速度和位置变化, 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 个原子随机放置于一立方盒子中, 并按照 2000K 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  $5 \times 10^{-15}$  s 的等温过程, 让系统弛豫 8000 步得到平衡液态, 之后通过衰减方法分别以  $4 \times 10^{13}$  K/s,  $4 \times 10^{11}$  K/s 的速率让系统从 2000K 冷却到 300K, 每冷却 200K 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。

## 3 结构分析方法

### 3.1 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<sup>[8]</sup>

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

其中  $g(r)$  表示  $r \sim r + dr$  范围内找到一个原子的几率,  $\rho$  是系统的平均数密度,  $R$  是原子的位置,  $\langle \rangle$  表示时间平均,  $\delta$  是 Dirac 函数,  $N$  为原子数。  $g(r)$  描述了一个原子周围其他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  $g_{Tot}(r)$ 。

### 3.2 键对分析技术

模拟中采用键对分析技术<sup>[9]</sup> 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,  $i$  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, 对某些结构组态来说, 还不能用  $ijk$  唯一标识, 因此引入第四个指数  $l$  作为特殊区别指标加以区分。

### 3.3 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。

## 4 结果与讨论

### 4.1 双体分布函数与有序性分析

图 1 给出了  $Al_3Ni$  在两种不同冷却速度下偏双体分布函数  $g_{Al-Al}(r)$ ,  $g_{Al-Ni}(r)$ ,  $g_{Ni-Ni}(r)$  和总双体分布函数  $g_{Tot}(r)$  随温度的变化规律。由图 1 可知, 降温过程中  $Al_3Ni$  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,  $Al_3Ni$  各温度下  $g_{Al-Ni}(r)$  的第一峰都远高于  $g_{Al-Al}(r)$  和  $g_{Ni-Ni}(r)$ , 这充分说明  $Al_3Ni$  中, 异类原子存在较强的相互作用。

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  $4 \times 10^{13}$  K/s 时(图 1a), 当温度降至 500K 以下时, 偏双体分布函数  $g_{Ni-Ni}(r)$  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  $4 \times 10^{11}$  K/s 时(图 1b), 当温度降至 900K 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, 这与后面键对分析结果一致。两种冷速下四个双体分布函数中都只有  $g_{Ni-Ni}(r)$  第二峰发生劈裂, 这说明相比其他原子而言  $Ni-Ni$  原子间更易形成非晶结构。

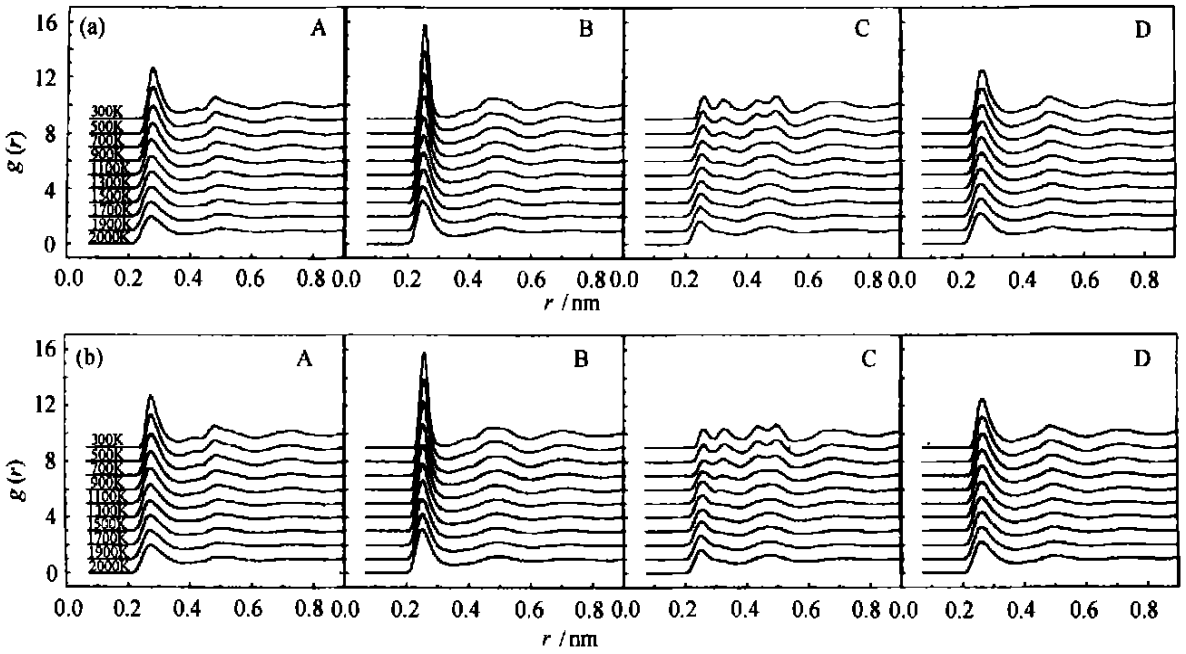


图 1 不同冷却速率下 Al<sub>3</sub>Ni 各温度时的双体分布函数

(a) 冷却速率:  $4 \times 10^{13}$  K/s; (b) 冷却速率:  $4 \times 10^{11}$  K/s

Fig. 1 The pair correlation function of Al<sub>3</sub>Ni versus temperature at different cooling rates

(a) cooling rate:  $4 \times 10^{13}$  K/s; (b) cooling rate:  $4 \times 10^{11}$  K/s

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

### 4.2 键对分析

图 2 给出了两种冷却速度下 Al<sub>3</sub>Ni 熔体中各种键对百分数随温度的变化关系。

对 Al<sub>3</sub>Ni 而言, 两种冷速下各键对的比例分配相似。与廿面体结构密切相关的 1551, 1541 键对和液态、非晶中广泛存在的 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  $4 \times 10^{13}$  K/s 时(图 2a), 1431 键对随温度的降低变化很小, 只在 500K 以下快速增加, 300K 时达 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, 至 500K 时有所减少, 但整体呈上升趋势, 至 300K 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  $4 \times 10^{11}$  K/s 时(图 2b), 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 900K。这与 PDF 曲线的变化规律一

致。300K 时, 1431 键对约占 22%, 较之快冷时略有减少; 1551 和 1541 二键对约占 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 和 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。

图 3 给出了 Al<sub>3</sub>Ni 在冷速为  $4 \times 10^{11}$  K/s 时温度降低到 300K 时原子模拟结构图, 清晰地表明该冷速时 Al<sub>3</sub>Ni 形成有序度较低的非晶。

### 4.3 降温过程中能量的变化

图 4 给出了冷速为  $4 \times 10^{13}$  K/s 和  $4 \times 10^{11}$  K/s 时 Al<sub>3</sub>Ni 能量随温度的变化。由图可见, 对 Al<sub>3</sub>Ni 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, 能量呈震荡变化。但就整个降温过程而言, 能量是连续衰减的, 这恰与非晶的形成相对应。

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弱, 平均动能变小, 在碰撞过程中原子将更容易与其他原子相结合, 因而成键几率逐渐增大, 系统短程有序度提

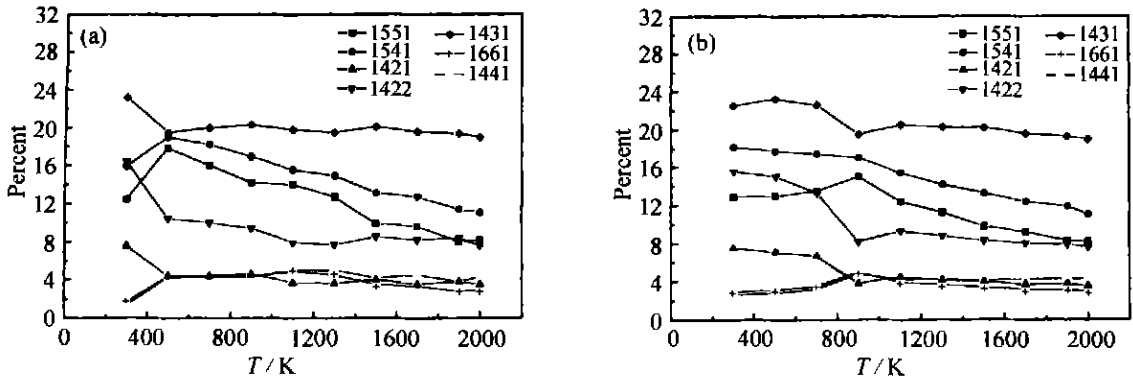


图 2 不同冷却速率下  $\text{Al}_3\text{Ni}$  键对百分数随温度的变化

(a) 冷却速率:  $4 \times 10^{13} \text{K/s}$ ; (b) 冷却速率:  $4 \times 10^{11} \text{K/s}$

Fig. 2 The percent of bonded pairs of  $\text{Al}_3\text{Ni}$  versus temperature at different cooling rates

(a) cooling rate:  $4 \times 10^{13} \text{K/s}$ ; (b) cooling rate:  $4 \times 10^{11} \text{K/s}$

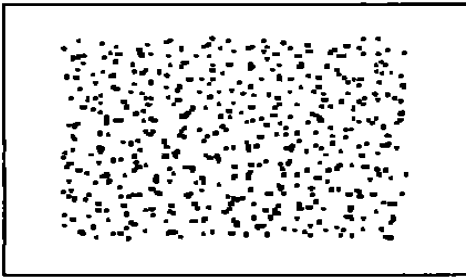


图 3 冷速为  $4 \times 10^{11} \text{K/s}$  下 300K 时  $\text{Al}_3\text{Ni}$  的模拟结构图(局部)

Fig. 3 The simulated structural drawing of  $\text{Al}_3\text{Ni}$  under the cooling rate of  $4 \times 10^{11} \text{K/s}$  at 300K (part)

高。这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。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小的温度范围内震荡变化,但整个降温过程总体变化趋势却是下降的。系统冷却速率的大小控制着原子结合的时间。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  $\text{Al}_3\text{Ni}$  在冷速较高时( $4 \times 10^{13} \text{K/s}$ ) 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

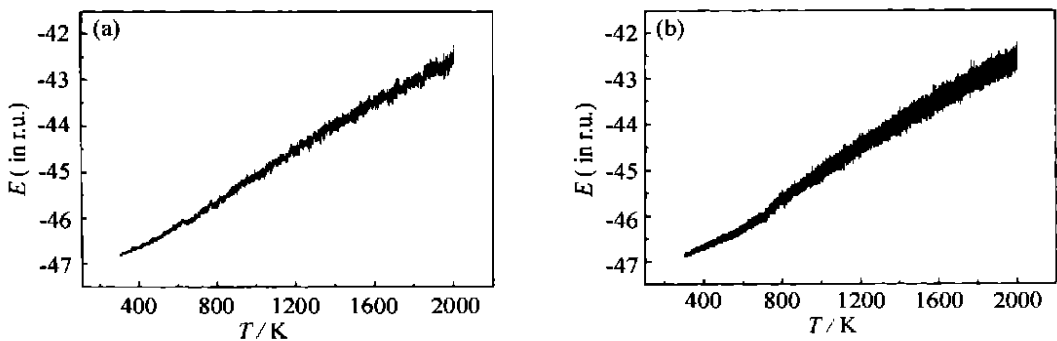


图 4 不同冷却速率下  $\text{Al}_3\text{Ni}$  能量  $E$  随温度  $T$  的变化

(a) 冷却速率:  $4 \times 10^{13} \text{K/s}$ ; (b) 冷却速率:  $4 \times 10^{11} \text{K/s}$

Fig. 4 The energy of  $\text{Al}_3\text{Ni}$  versus temperature at different cooling rates

(a) cooling rate:  $4 \times 10^{13} \text{K/s}$ ; (b) cooling rate:  $4 \times 10^{11} \text{K/s}$

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。但是在  $4 \times 10^{11}$  K/s 冷速条件下 Al<sub>3</sub>Ni 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 和 Ni 原子数的配比有关。Al<sub>3</sub>Ni 中 Al 含量高, 因 Al 较活泼, 原子间成键不稳定, 这就使得体系的有序度较低, 因而 Al<sub>3</sub>Ni 在该冷速下不结晶而以非晶形式出现。

## 5 结 论

(1) E-S 多体势模型可以较好地描述液态 Al<sub>3</sub>Ni 降温过程的结构变化特性。冷却速率对 Al<sub>3</sub>Ni 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。较低冷却速率 ( $4 \times 10^{11}$  K/s) 下, Al<sub>3</sub>Ni 结晶与否取决于合金中 Al 和 Ni 的原子数配比, Al 含量高, 系统有序度低; 反之系统有序度高, 因而 Al<sub>3</sub>Ni 形成非晶。

(2) 冷凝过程的分子动力学模拟结果与实验基本吻合。在  $4 \times 10^{13}$  K/s 和  $4 \times 10^{11}$  K/s 冷速条件下, 所得冷凝镀层样品耐蚀性能实验结果相差不大。传统认为冷却速度不同, 则耐蚀性能有差异。本计算模拟较好地解释了这一差异, 造成这一差异的原因可能与其最终均生成非晶态有直

接关系。这为最终确定实际冷却工艺参数提供了理论依据。

## 参考文献:

- [1] 张长桥, 吴佑实, 方梅仙, 等. Zn-5% Al 热浸镀层非晶合金形成机理初探[J]. 科学通报, 1997, 42(18): 67-72.
- [2] 张长桥. 耐蚀合金 Au<sub>3</sub>Cu 高温冷却过程中能量及结构转变的分子动力学模拟[J]. 化学物理学报, 2001, 14(6): 669-674.
- [3] DAW M S, BASKES M I. Embedded-atom method: derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. Phys Rev, 1984, B29: 6443-6453.
- [4] FOILS M. Application of the embedded-atom method to liquid transition metals[J]. Phys Rev, 1985, B32: 3409-3415.
- [5] JAMES R B. Interaction of a tunable probe beam with a high-intensity pulsed CO<sub>2</sub> laser beam in p-type germanium [J]. Phys Rev, 1984, B29: 2036-2050.
- [6] FINNIS M W, SINCLAIR J E. A simple empirical N-body potential for transition metals[J]. Phil Mag, 1984, A50: 45-55.
- [7] ACKLAND G J, VITEK V. Many-body potentials and atom-scale relaxations in noble-metal alloys[J]. Phys Rev, 1990, B41: 10324-10333.
- [8] WASDA Y. The structure of non-crystalline materials[M]. New York: McGraw-Hill, 1981. 292.
- [9] HONEYCUTT J D, ANDERSEN H C. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters [J]. J Phys Chem, 1987, 91: 4950-4963.

## Molecular dynamics simulations of corrosion resistant alloy Al<sub>3</sub>Ni in its solidification

ZHU Chen-fu<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-ru<sup>1</sup>, WEI Yun-he<sup>1</sup>, YU Ping<sup>1</sup>,  
ZHANG Xia-jie<sup>2</sup>, ZHANG Ji-ling<sup>2</sup>

(1. Shandong University, Jinan 250061, China; 2. R & D Center of China National Petroleum Pipeline Co., Langfang 065000, China)

**Abstract:** During the hot-dip process of the corrosion resistant alloy Al<sub>3</sub>Ni on the surface of the steel, it involves the solidification from liquid to the coating. It is found that the cooling rate has great influence on the microstructure. By means of molecular dynamics simulation technique, the solidification process of liquid alloy Al<sub>3</sub>Ni has been performed. The E-S N-body potentials have been adopted to describe the atomic interactions. The structural features have been revealed with the pair distribution. The variation of energy with the temperature and the relationship between the energy and the microstructure has also been studied. It has been concluded that non-crystal occurs at both different cooling rates, however, the degree of order rises slightly at the low cooling rate.

**Key words:** hot-dip; Al<sub>3</sub>Ni; E-S N-body potential; molecular dynamics simulation