

# 用分子动力学法数值模拟 Ni-Al 合金马氏体相变

徐弼军<sup>1</sup>,王 禹<sup>2</sup>,李祖樟<sup>1</sup>,王 坚<sup>2</sup>,呼格吉乐<sup>2</sup>

(1. 浙江科技学院 理学院,浙江 杭州 310023;2. 湖州师范学院 理学院,浙江 湖州 313000)

**摘 要:** Ni-Al 合金由于它在强度和重量等方面独特的性能而成为重要的工业材料,并且被认为是弄清其他更复杂合金系统的模型。采用 $16 \times 16 \times 16$ 体心结构的  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  晶格系统,在 Al 的位置上随机地用 Ni 原子取代 12.5% 的 Al 原子,利用分子动力学的数值方法,模拟了 Ni-Al 合金系统马氏体相变现象的发生过程,提供了马氏体相变转变过程中原子移动的微观细节。

**关键词:** 马氏体相变;分子动力学;EAM 势;数值模拟

中图分类号: O488

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2005)04-0248-04

## Numerical simulations of martensitic transformation in Ni-Al alloy

XU Bi-jun<sup>1</sup>, WANG Yu<sup>2</sup>, LI Zu-zhang<sup>1</sup>, WANG Jian<sup>2</sup>, HUGE Ji-le<sup>2</sup>

(1. School of Science, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China;

2. Faculty of Science, Huzhou Teachers College, Huzhou 313000, China)

**Abstract:** Ni-Al alloys are important industrial materials for their unique properties of high-strength and light-weight, and has been regarded as a prototype system to understand other more complicated alloy systems. In this paper, Adopting the  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  crystalline grain system of  $16 \times 16 \times 16$  body heart structure, Ni atom replaces 12.5% of the Al atoms at random on the position of Al. The martensitic phase transformations of Ni-Al alloy systems were simulated and micro details of atoms to move were offered by numerical methods of molecular dynamics.

**Key words:** martensitic transformation; molecular dynamics; EAM potential; numerical stimulation

晶体相变问题是合金材料研究中的重要问题,但由于原子微观晶格点阵结构复杂、各原子之间存在着相互作用,而且在相变过程中这种相互作用的功能更加明显,因此,合金制备中的晶体相变问题很难用一个简单的理论表述,其微观机制过程无法通过宏观观测予以重现。

最近几年,在结构相互作用模型方面取得了突破,这一发现被称为嵌入原子方法(EAM)。它最主要的优点是使我们能够模拟巨大数量的原子系统(如  $10^4 \sim 10^5$  个原子),从而使真实材料的性能被数值模拟成为可能。

对于 Ni-Al 系统,一个可靠的 EAM 势能模型

收稿日期: 2005-09-08

作者简介: 徐弼军(1979— )男,浙江兰溪人,助理工程师,主要从事计算材料物理、分子动力学研究。

已经建立起来了,因此,我们可以用它来研究体心立方晶格结构与六面体晶格结构之间的马氏体相变<sup>[1~3]</sup>。借助分子动力学数值模拟方法,可以清晰地描述这种相变发生的过程。

## 1 理论分析

### 1.1 Ni-Al 的 EAM 势

在双系统的 EAM 方法中,原子  $i$  的能量表达式是:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi_{t_i t_j}(r_{ij}) + F_i(\rho_i) \quad (1)$$

(1)式中  $t_i$  和  $t_j$  表示原子  $i$  和  $j$  的元素种类,  $r_{ij}$  表示原子  $i$  和原子  $j$  之间的距离,  $\Phi$  是 pairwise 相互作用势,而  $\rho_i$  是在由所有原子包围的原子场  $i$  的电子密度。

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_{t_j}(r_{ij}) \quad (2)$$

密度函数  $F(\rho_i)$  是考虑了相互作用的确定函数,这种函数不能用对称势  $\Phi$  来描述。

Voter 和 Chen 建立了对于 Ni-Al 合金系统的 EAM 模型<sup>[4]</sup>。在该模型中,对于 pairwise 势,  $\Phi$  变为 Morse 型势,其密度函数  $F(\rho_i)$  适合于 Ni 和 Al 各种特征参量,例如晶格常数、体模量、聚合能。

### 1.2 分子动力学数值方法

分子动力学数值方法是基于大家所熟悉的牛顿运动方程。对质量为  $m$  的原子,给定一个初始的速度和位移之后,就可以从 EAM 势中计算出每一个原子所受的力,然后依据动力学方程得到一个新的速度和位移。在实际数值计算中,  $dt$  不能取得太小,否则完成模拟就可能要花太长的时间。笔者在模拟中发现,  $dt = 10^{-15}$  s 是合适的。

分子动力学涉及到不同的算法,例如 Verlet 算法和 Beeman 算法。对于 Verlet 有两种算法,其中一种算法的位置由方程(3)表示:

$$r(t+dt) = 2r(t) - r(t-dt) + a(t)dt^2 \quad (3)$$

这种算法是很有效的、可以不直接计算速度的方法。而通过用在前一段时间  $t-dt$  的位置来计算在时间  $t+dt$  的新位置。

在第二种 Verlet 算法中,速度和位置由下式同时更新:

$$r(t+dt) = r(t) + v(t)dt + \frac{1}{2}a(t)dt^2 \quad (4)$$

这种算法比第一种 Verlet 算法更精确。在模拟的时候,可以用速度来控制温度。在周期性的边界条

件下,通过等容过程或等压过程完成分子动力学模拟<sup>[5]</sup>。本文采用第二种 Verlet 算法。

## 2 Ni-Al 合金马氏体相变的模拟

在 Ni-Al 合金系统中,马氏体相变发生在体心立方晶格和面心立方晶格之间<sup>[6]</sup>。如图 1 所示,这两种晶格被称为 Bain 相互关联。由于两种不同原子(Ni 和 Al)在体心立方晶格中,也被称为 B2 或奥氏体,而面心立方体的其他名称称为 L1<sub>0</sub> 或马氏体。B2 的晶格常数大约为  $b = 2.87 \text{ \AA}$ , L1<sub>0</sub> 的晶格常数是  $a = 3.83 \text{ \AA}$  和  $c = 3.18 \text{ \AA}$ 。

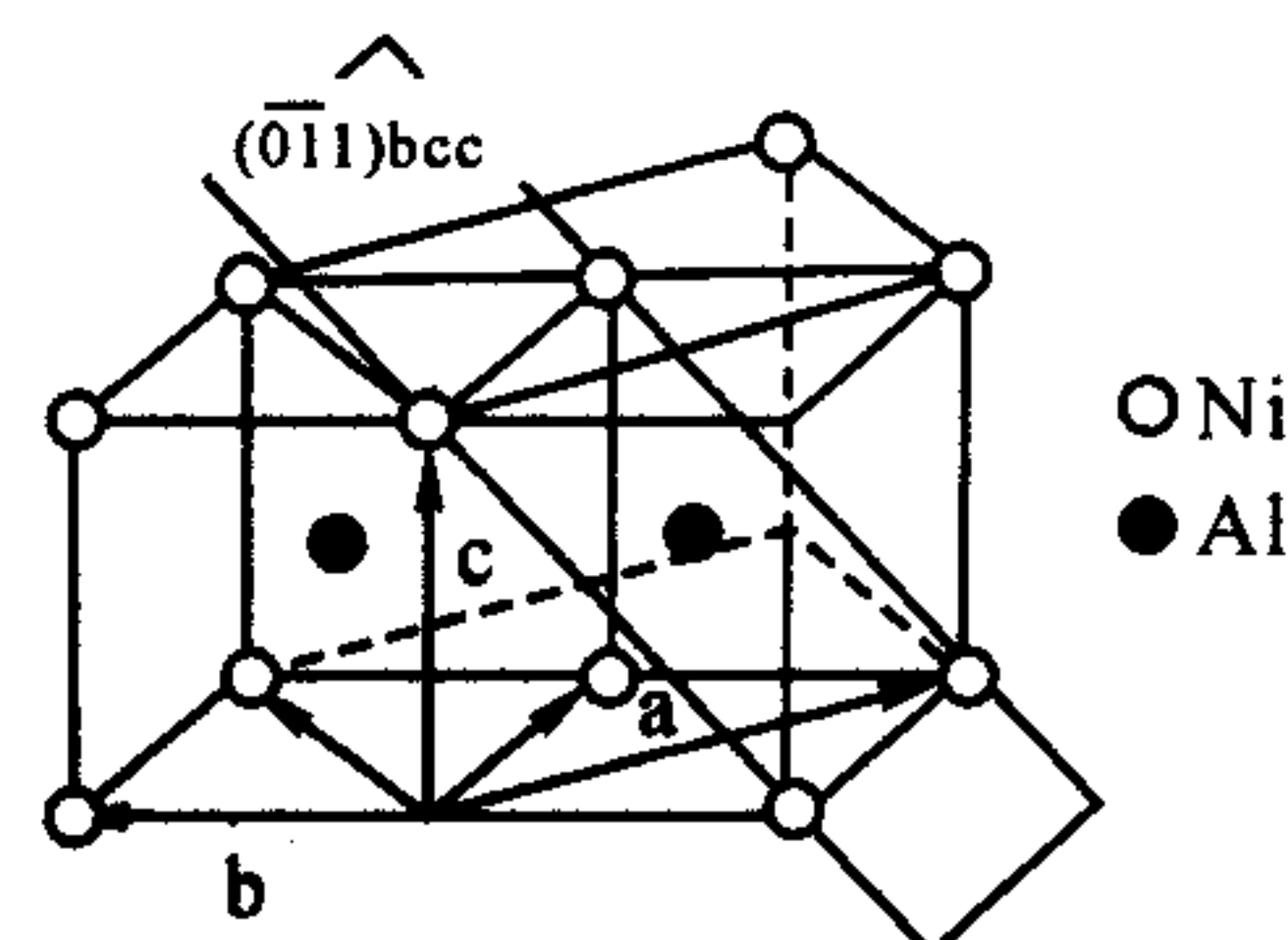


图1 B2 和 L1<sub>0</sub> 之间的晶格联系

马氏体相变是由局域原子的取代而具有特征,且没有大范围的扩散,对于相变来说,取代是一种不同于扩散的机制。一旦发生取代,原子将集体和同步移动。例如,空缺、裂缝、断层、纹理分层等等。

合金中的马氏体相变在很大程度上是依靠它的组成部分,对于 Ni-Al 合金系统,只有当 Ni 的含量保持在 60%~66%时,才会发生马氏体相变,如图 2 所示。

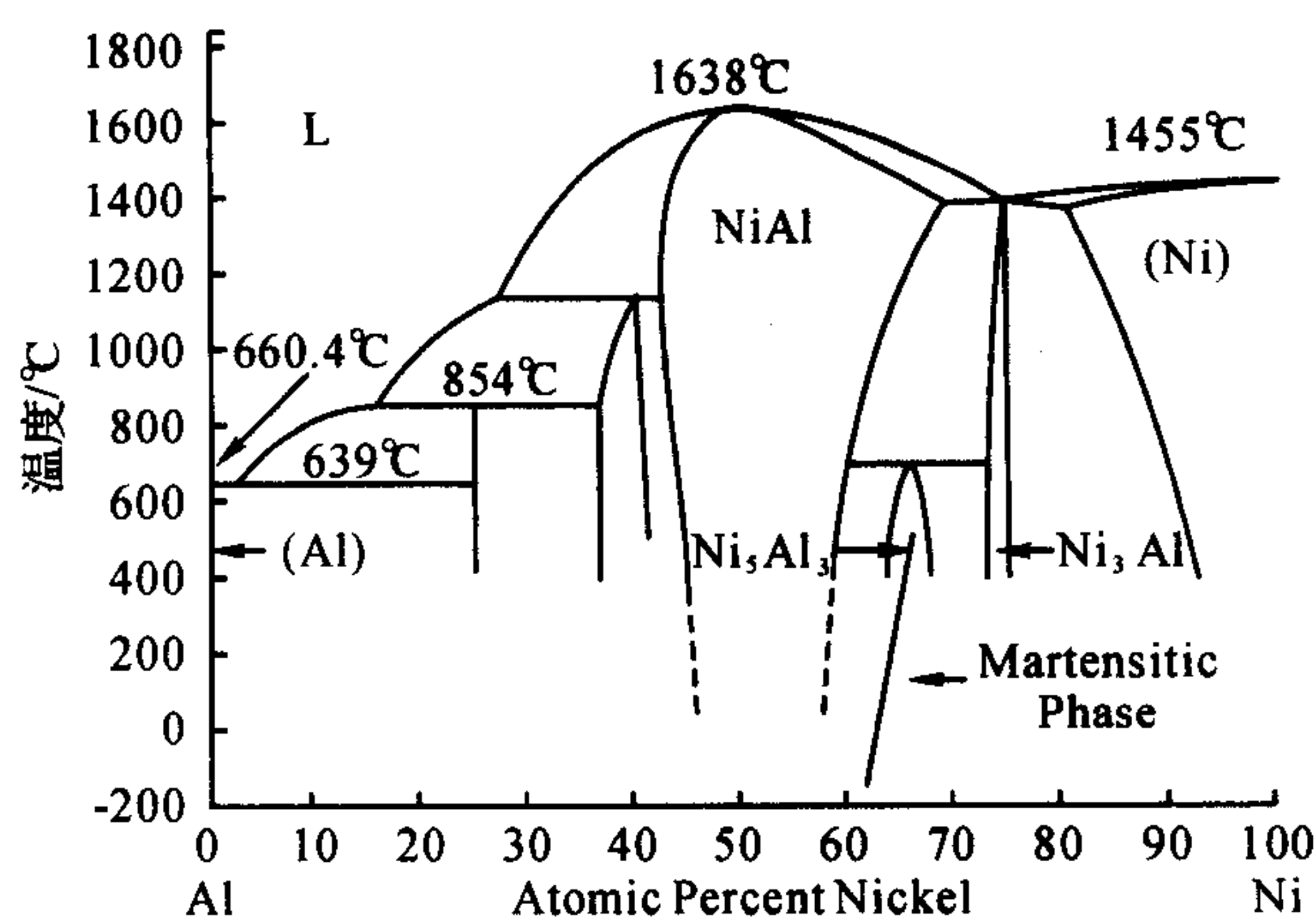


图2 Ni-Al 系统的相图

Becquart, Clapp 和 Rifkin 采用了等容分子动力学方法研究 Ni-Al 系统<sup>[7]</sup>。然而,他们采用的是只有 1 024 个原子的小系统,尽管观察到了 B2 的相变,但是没有显示从 B2 到 L1<sub>0</sub> 的马氏体相变。



Meyer 和 Entel 采用等压分子动力学方法研究了  $16 \times 16 \times 16$  体心结构晶胞的更大系统<sup>[8]</sup> (总共 8 192 个原子) 观察到了马氏体相变。

笔者采用等容分子动力学方法继续了 Becquart, Clapp 和 Rifkin 的研究工作, 采用一个  $16 \times 16 \times 16$  更大的体心系统。模拟系统是由  $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$  (或  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$ ) 组成, 方法是先选择  $16 \times 16 \times 16$  体心结构的  $\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$  晶格系统, 然后在 Al 的位置上随机地用 Ni 原子取代 12.5% 的 Al 原子, 所得到的结构具有所需的组成。最后结构如图 3 所示。

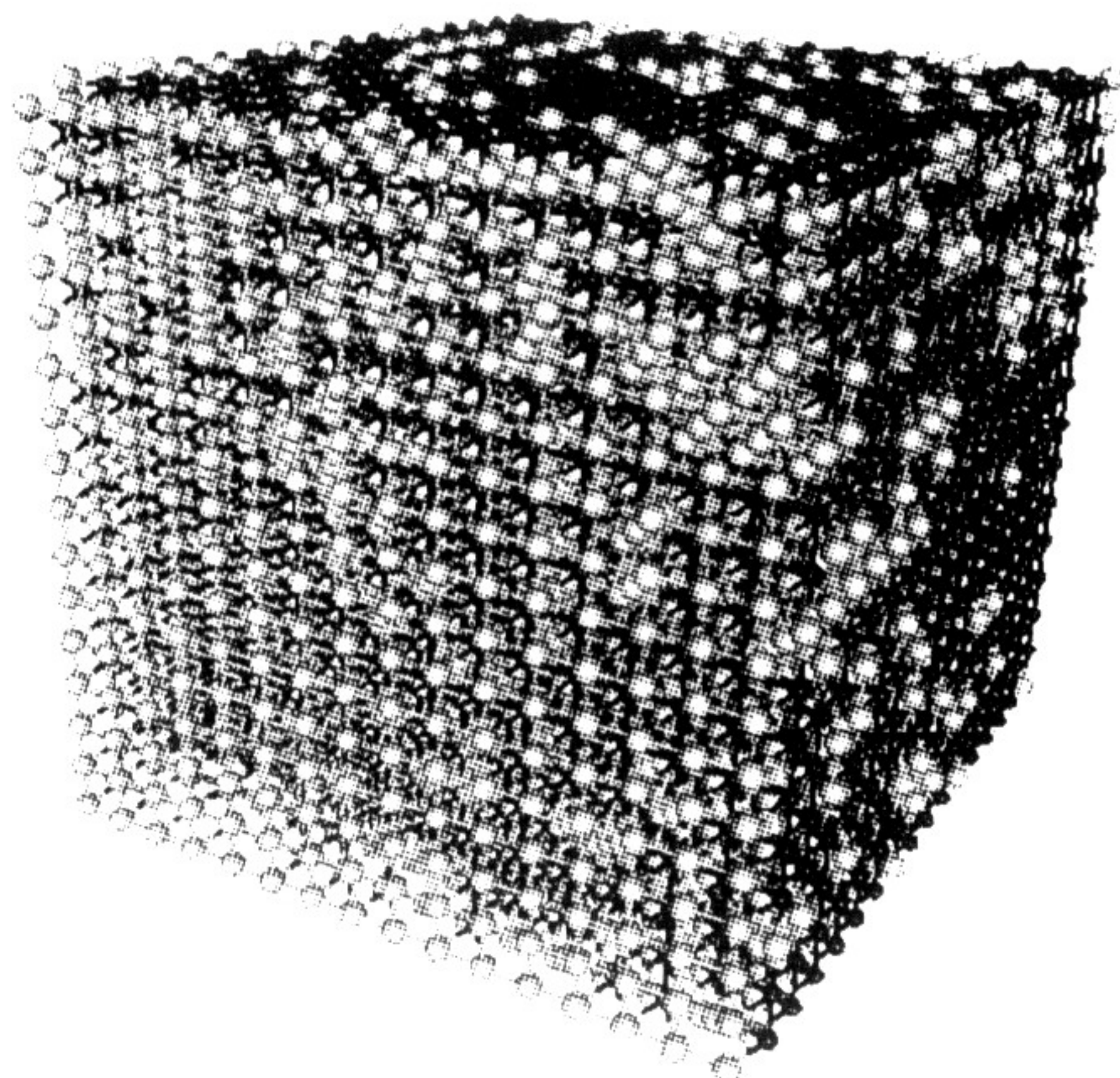


图 3  $\text{Ni}_{62.5}\text{Al}_{37.5}$  或  $\text{Ni}_5\text{Al}_3$  的结构图

下一步是给原子设定初速度, 速度的设定是根据给定一个温度的麦克斯韦分布。初始温度设定为 500 K, 然后为了平衡系统, 在这个温度下退火 5 000 步。下一步改变温度, 在 100 K 温度下对系统淬火, 并对这一系统在 100 K 温度下在淬火 10 000 步。

相变特性可由径向分布函数来描述, 如图 4 所示, 径向分布函数在给定距离  $r$  情况下计算原子对。对于一个体心立方或 B2 晶格对应一个晶格常数  $a$ , 径向分布函数的峰顶位置是:  $\sqrt{3}a/2, a, \sqrt{2}a, \sqrt{11}a/2, \sqrt{3}a, \dots$

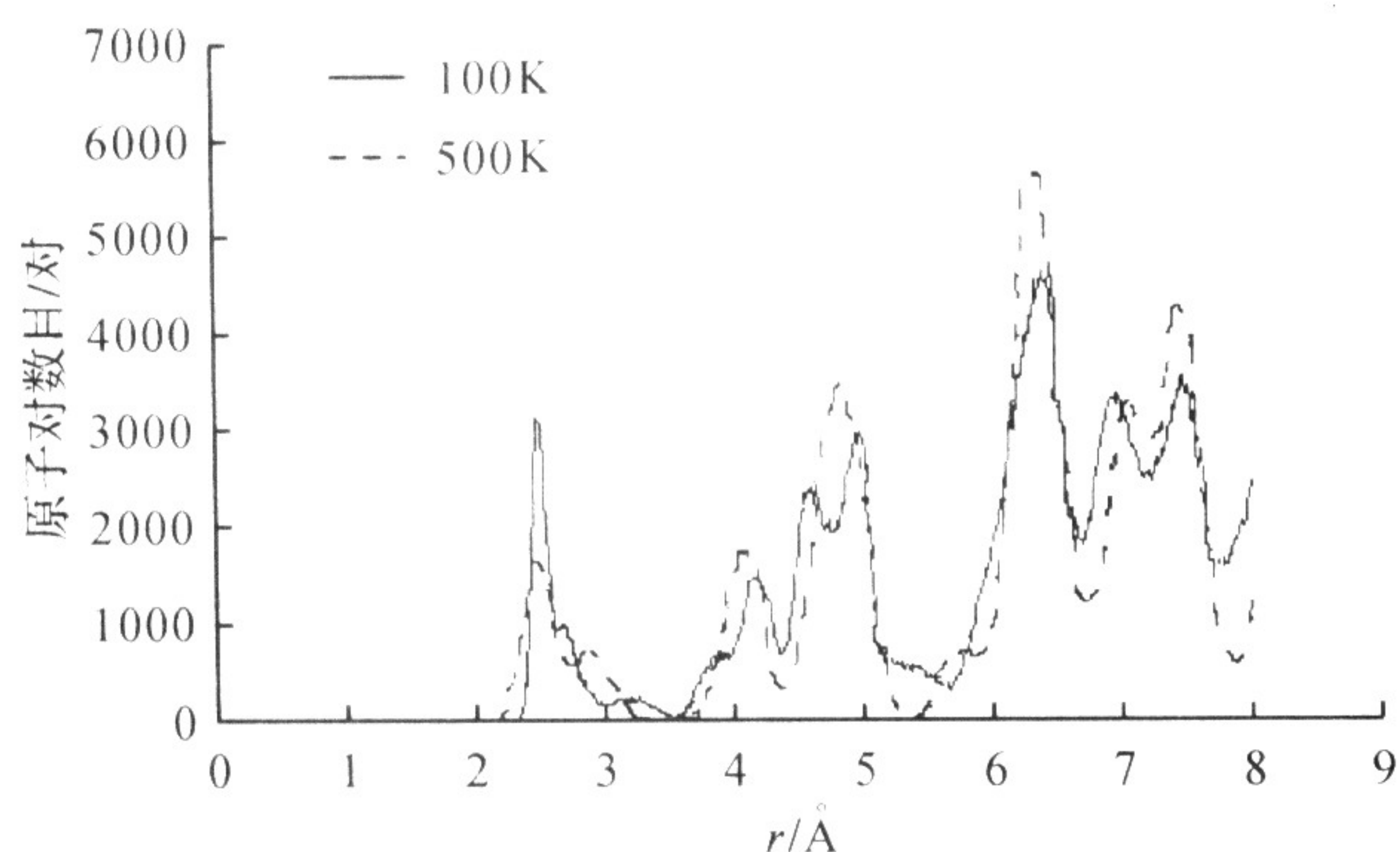


图 4 相变的径向分布函数

在图 4 中 500 K 时, 曲线的峰顶在 2.48, 2.87, 4.05, 4.76, 4.96,  $\dots$

这些与  $a=2.87$  的 B2 晶格相对应。这证明在 500 K 温度下 Ni-Al 系统是体心立方晶体。100 K 时曲线的峰顶在: 2.48, 2.70, 3.18, 3.83, 4.17, 4.56,  $\dots$

这些也适合晶格常数  $a=3.83\text{\AA}$  和  $c=3.18\text{\AA}$  的面心立方或  $\text{L1}_0$  晶格。对于面心立方晶格, 原子对之间的距离应取以下的值:  $\sqrt{a^2+c^2}/2, a/\sqrt{2}, c, a, \sqrt{a^2/2+c^2}, \sqrt{5a^2+c^2}/2, \dots$  这证明在 100 K 温度下 Ni-Al 系统是  $\text{L1}_0$ 。

在图 5 中, B2 的初始结构与  $\text{L1}_0$  的最终结构相比较投影在沿 (100) 方向的平面, 在后一张图片中看到的孪晶界是在实验中观察到的马氏体相变的一个重要特征, 孪晶界提供了由于周围相变引起的应力释放的空间。

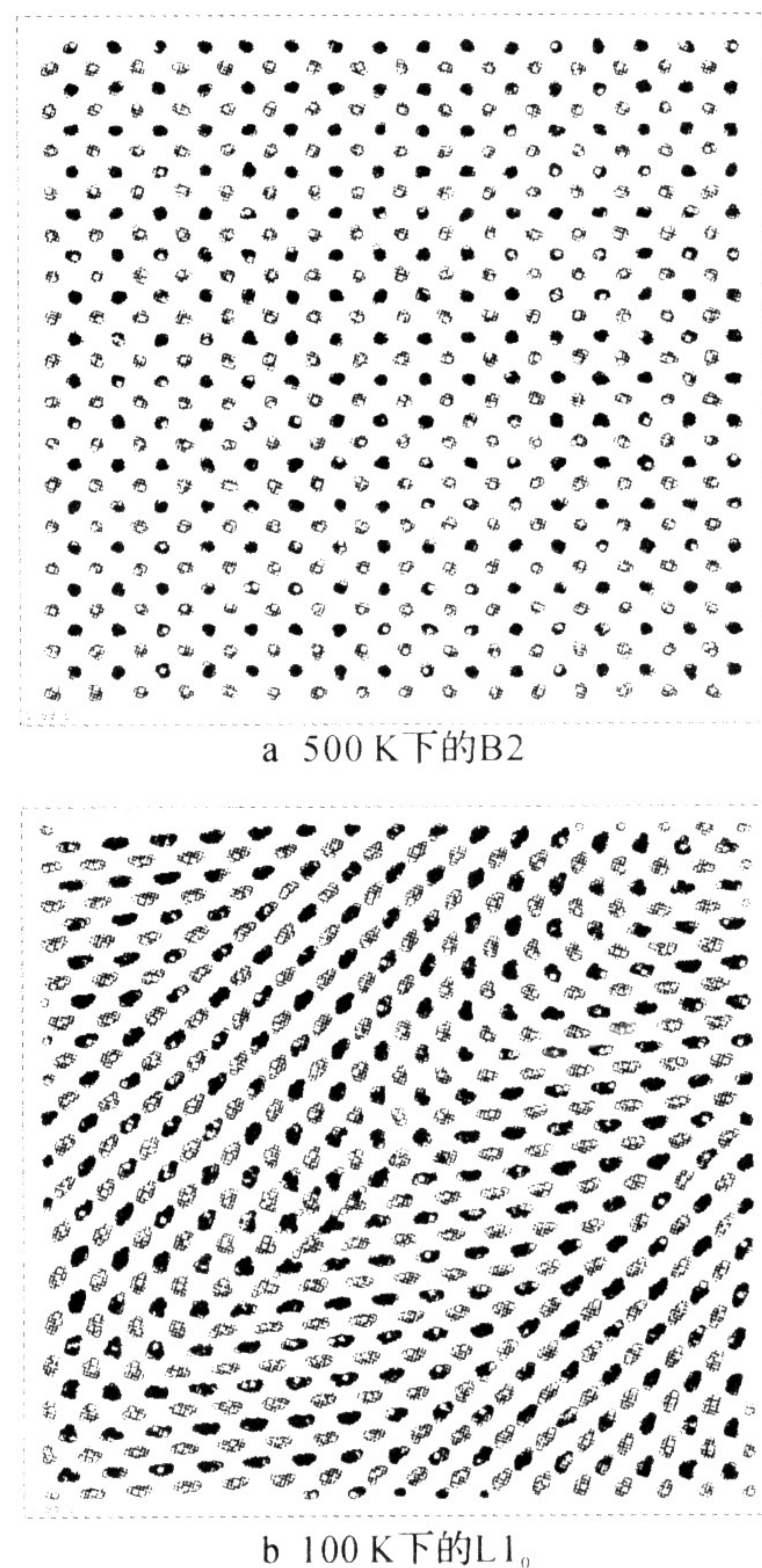


图 5 沿 (100) 方向上观察的相变过程

如果把温度变回 500 K,  $\text{L1}_0$  晶格又变回到 B2。对整个转变过程已经制作了视频, 这一视频使我们能清楚地观察到在马氏体相变时所有原子集体同时



移动的微观细节(相关的资料和变化的视频可以参见课题小组的网站:<http://lxy.hutc.zj.cn/special/wj/research.htm>)。

### 3 结束语

本文利用 EAM 势和等容分子动力学的数值方法模拟了 Ni-Al 系统的马氏体相变。这一模拟比 Meyer 和 Entel 采用等压分子动力学方法研究了  $16 \times 16 \times 16$  体心结构晶胞更大系统的方法更清晰地提供了马氏体相变转变过程中原子移动时微观过程的细节。由于相变时间很短(大约  $10^{-15}$  s), 这些信息很难从实验中得到。因此, 此项数值模拟研究和视频的制作对于在更深层次上理解和讨论晶体结构相变具有重要的参考价值, 同时, 视频在教学和研究中都起到了很好的效果。

#### 参考文献:

- [1] Petry W, Heiming A, Trampenau J, *et al.* Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals I bcc titanium[J]. Phys Rev B, 1991, 43: 10933.
- [2] Krumhansl J A, Gooding R J. Structural phase transitions with little phonon softening and first-order character[J]. Phys Rev B, 1989, 39: 3047-3052.
- [3] Lindgrd P A, Mouritsen O G. Fluctuation effects in first-order phase transitions: Theory and model for martensitic transformations[J]. Phys Rev B, 1990, 41: 688-674.
- [4] Voter A F, Chen S P. EAM Potentials for Ni-Al. [J]. MRS Proceedings, 1987, 82: 175.
- [5] Parrinello M, Rahman A. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study[J]. Phys Rev Lett, 1980, 45: 1196-1122.
- [6] Schryvers D. Martensitic and related transformations in Ni-Al alloys[J]. J Phys IV, 1995, C(2): 225-231.
- [7] Becquart C S, Clapp P C, Rifkin J A. Molecular-dynamics simulation of tweed structure and the omega phase in Ni-Al[J]. Phys Rev B, 1993, 45: 6-10.
- [8] Meyer R, Entel P. Computer simulations of martensitic transformations in Ni-Al alloys[J]. Comput Mater Sci, 1998, 10: 10-14.

## PMWP 强磁水处理器

由浙江科技学院机械与汽车工程学院王瑞金副教授等开发的 PMWP 强磁水处理器, 可用于冷却水循环系统、热交换器、空调系统、锅炉、冷却器、蒸发器、制氧设备等。将它安装在管道外壁, 可使管道内具有极高的磁场, 液体通过时将切割磁力线, 从而产生电流, 由于钢管带负电, 使水中的阴离子(如  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  等)离开管壁, 无法与  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  等结合产生不溶性的  $\text{CaCO}_3$  等沉淀, 起到阻垢作用。另外, 水中的  $\text{H}^+$  与管壁的  $\text{CaCO}_3$  等结合, 使其晶格发生扭曲而逐步龟裂变软达到除垢的目的。

强磁水处理器的特点是: 阻垢率高(高达 90%), 有除垢作用, 可提高管道的抗腐蚀能力, 节能环保, 成本低, 寿命长(10 年), 无需停产维修。

强磁水处理器的技术指标: 处理水流量  $1 \sim 700 \text{ m}^3/\text{h}$ , 钢管直径  $15 \sim 500 \text{ mm}$ ; 水质硬度(以  $\text{CaCO}_3$  计)小于  $1000 \text{ mg/L}$ ; 磁场强度大于  $1\text{T}$ 。