

镍基单晶超合金 Ni/Ni₃Al 晶界的分子动力学模拟^{*}

文玉华¹⁾ 朱 弢²⁾ 曹立霞²⁾ 王崇愚^{1,2)}

¹⁾清华大学物理系,北京 100084)

²⁾钢铁研究总院功能材料研究所,北京 100081)

(2002 年 11 月 22 日收到,2003 年 2 月 17 日收到修改稿)

在镍基单晶超合金中,由于单晶 Ni 的晶格常数比单晶 Ni₃Al 的稍小,在 Ni/Ni₃Al 晶界面上必然会出现错配.采用分子动力学模拟了镍基单晶超合金的 Ni/Ni₃Al 晶界结构,考虑了两个不同的初始模型,并进行了分子动力学弛豫.弛豫的结果均表明:由于晶格的差异形成的错配能不是通过长程晶格错配的方式来释放,而是通过在局部区域形成位错的方式释放的.由于 Ni₃Al 相周围 Ni 相环境的不同,形成的位错也有所不同.

关键词:镍基单晶超合金,晶界,分子动力学模拟

PACC:6170N,6185,6155H,6170G

1. 引 言

从上世纪 50 年代开始,金属间化合物 Ni₃Al 作为镍基单晶高温合金中的强化相得到广泛的研究^[1].这种有序强化相保证了镍基高温合金的高温强度和蠕变强度^[2,3].大量的研究表明,Ni₃Al 在其熔点 1668K 以下均能保持有序的晶体结构.Ni₃Al 的晶体结构属于 Cu₃Au 型 L1₂ 面心立方有序结构.在其晶体结构的每一个晶胞中包含有 4 个原子,其中 3 个 Ni 原子处在面心位置,1 个 Al 原子占据 8 个角的位置.因此,在 Ni₃Al 单相中原子比例有 Ni:Al = 3:1. Ni₃Al 的晶格常数为 0.3567nm. Ni 单晶的结构也属于面心立方结构,其晶格常数为 0.3524nm,较 Ni₃Al 的略小.镍基单晶超合金的结构是由基体 γ 相(Ni 相)以及以立方晶存在的 γ' 相(Ni₃Al 相)组成.其中, γ' 相的尺寸大约在 0.3—0.5 μ m,所占的体积比例可达到 72%.镍基单晶超合金由于具有出色的高温力学性能、良好的抗氧化以及耐腐蚀能力,而被用作高温结构材料,尤其是广泛的用在航空发动机的涡轮叶片上.镍基单晶超合金的力学性质主要由以下因素决定:1) γ' 相的体积比例;2) 第三种溶质元素和杂质;3) γ' 相的形状和尺寸;4) γ/γ' 晶界结构与晶格错配度.但是,对于镍基单晶超合金的 γ/γ' 晶

界的微观结构,目前还鲜有报道.为了研究镍基单晶超合金力学行为的微观本质,从原子尺度上研究 γ 和 γ' 相以及晶界的微结构特征是很必要的.

原子尺度的模拟,尤其是分子动力学模拟,为我们的研究提供了一种方便、可行、有效的手段.分子动力学模拟作为研究复杂的凝聚态系统的有力工具,既可以得到原子的运动轨迹,还能够像做实验一样做各种各样的观察^[4,5],尤其是许多与原子有关的微观细节,在实际实验中无法获得,而在计算机模拟中可以方便地得到.这种优点使分子动力学在材料科学中显得非常有吸引力.计算机技术的飞速发展,为材料科学的理论研究提供了良好的条件.有关分子动力学模拟的应用,可参见文献[6].但是分子动力学模拟要受到空间尺度(模拟的模块尺度在纳米量级)与时间尺度(模拟的时间在纳秒量级以下)的限制以及计算机速度与内存的限制.随着对材料科学研究的深入以及计算机硬件性能与高速算法(如并行算法)的改进,分子动力学计算机模拟在材料科学研究中的作用有望进一步扩宽.

本文采用分子动力学模拟了镍基单晶超合金的 Ni/Ni₃Al 晶界结构,研究了两个不同模型下的晶界的微结构,并给出了相关的模拟结果与结论.

2. 分子动力学模拟的过程

由于单晶 Ni 的晶格常数比单晶 Ni₃Al 的稍小,

* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G2000067102)和中国博士后科学基金资助的课题.

在 Ni/Ni₃Al 晶界面上必然会出现错配.为了反映材料的存在状态和对比不同结构,本文构造了两个模型如图 1(a)与(b)所示,坐标系的 x, y, z 三个坐标轴是分别平行于基体 Ni 相的 $[100][010][001]$ 方向建立的,在 x, y, z 方向分别包含 82, 82, 8 个单位元胞. Ni 相与 Ni₃Al 相的界面均为 $\{100\}$ 面.在图 1(a)的模型 I 中, Ni₃Al 相是穿过 x 轴,分布着 81 个单位原胞(包含 162 排原子),与 Ni 相的 82 个原胞(包含 164 排原子)相对应,在模型 I 中包含的总原子数为 213, 840 个,其中 Ni₃Al 相包含的原子数为 107, 568 个,占总数的 50.3%.在图 1(b)模型 II 中,中心区域为 Ni₃Al 相,周围区域为基体 Ni 相.总包含的原子数为 214, 504 个原子,其中 Ni 相包含的原子数为 55, 112 个,占总数的 25.7%. Ni₃Al 相在沿 x 方向分布着 40.5 个原胞(包含 81 排原子),而与 Ni 相的 41 个原胞(包含 82 排原子)相对应,由此产生

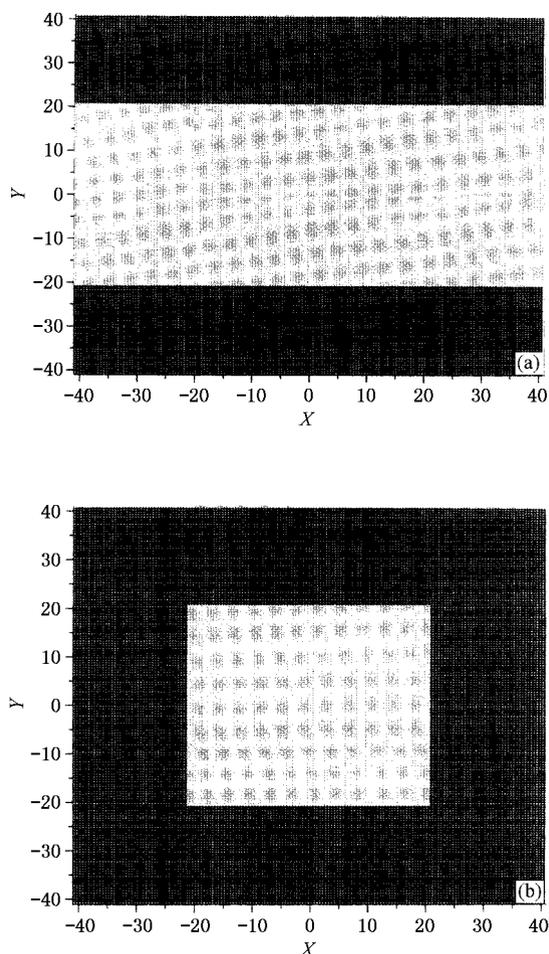


图 1 (a)模型 I 的未弛豫前的原子位形图 (b)模型 II 的未弛豫前的原子位形图(图中实心圆球代表 Ni 相中的原子,空心圆球代表 Ni₃Al 相中的原子)

长程的晶格错配.晶体内部不含有任何空位和间隙原子.为了消除表面对模拟结果带来的影响,我们对模块采取了周期性边界条件进行了延扩,即 x, y, z 三个方向采用了周期性边界条件.

本文的主要部分是模拟室温下镍基单晶超合金的 Ni/Ni₃Al 晶界结构.模拟采用的原子间作用势是 Gao 等人^[7]发展的 Finnis-Sinclair 势.这种势已被用在 Ni-Al 合金体系的熔化研究中,取得了良好的结果.本文的调温方法采用了 Berendsen 热浴^[8],而调压方法运用了 Parrinello-Rahman 方法^[9].原子的运动轨迹是通过牛顿第二运动方程积分得到的,积分采用的方法是 Leap-frog 法^[10].本文模拟采用的时间单位是 $t_0 = 0.5 \times 10^{-14}$ s,能量单位是一个电子伏特,长度单位为 Ni 的晶格常数 $a_0 = 0.3524$ nm.为了消除晶体样品内部不适宜的原子位形,在 300K、一个大气压下对每个样品分别弛豫 20000 步(100ps).为了考察是否达到平衡态,我们记录了弛豫过程中系统的体积和势能.另外,我们还分别记录了弛豫 5000 步(25ps),10000 步,15000 步,20000 步的弛豫位形,以便分析系统是否达到平衡态.

3. 结果与讨论

图 2 是对模型 I 弛豫过程中系统的势能与体积随着弛豫时间的变化图.由势能随弛豫时间步数的变化可以看到,势能从初始的 -4.4936 eV 经过 3000 步的振荡变化后,在 6000 步左右时,振幅基本在 0.0025 eV 的范围变化,随着弛豫时间的增加,在接近 20000 步时,其振幅已经在小于 0.001 eV 的范围变化,其平均值稳定在 -4.47378 eV.与这时的波动范围相比,稳定值仅为 0.0223% .系统的体积随时间也呈现了同样的变化趋势.初始的体积为 53792 (单位为 a_0^3)在前 6000 步里,系统的体积呈现激烈的振荡,并总体呈现下降趋势.在 10000 步时,系统体积虽然在一定的幅度振荡变化,但总体呈现为在 53143 上下波动,波动范围在 50 左右.在 20000 步时,其波动范围缩小为 25 左右,其相对的变化率仅为 0.047% .这说明,该系统在 10000 时间步已经达到了平衡态.此外,通过对 5000 步、10000 步、15000 步、20000 步时输出的原子位形进行了结构分析也显示系统在弛豫 10000 步后的原子结构没有变化,这说明在弛豫 10000 步后,此系统已经基本达到了平衡状态.本文以下内容为对弛豫 20000 步得到的

原子位形进行分析.

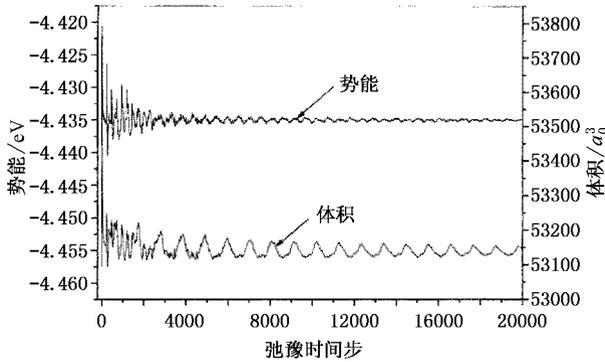


图2 模型 I 的原子平均势能及系统的体积随弛豫时间步数的变化关系

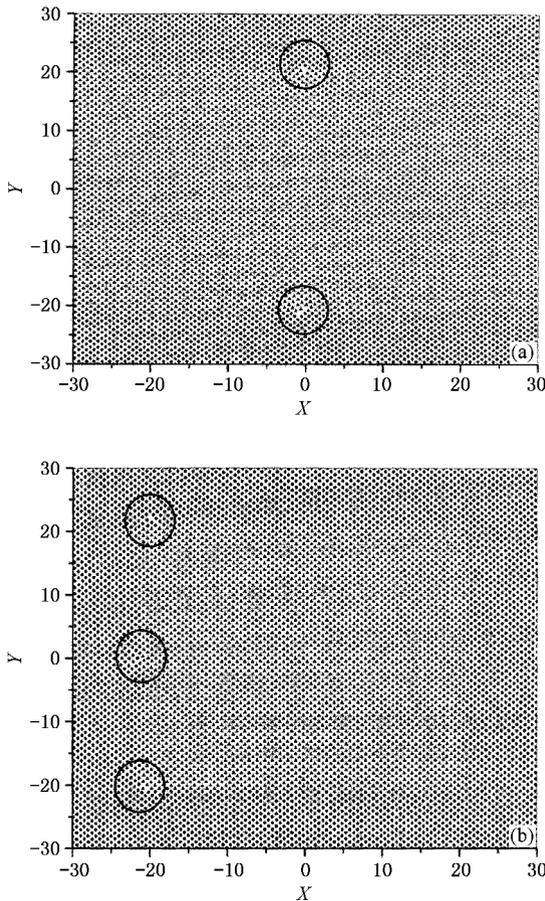


图3 (a)模型 I 的弛豫原子位形图 (b)模型 II 的弛豫原子位形图(实心圆球代表 Ni 相中的原子,实心三角形代表 Ni₃Al 相中的原子)

图 3(a)是对模型 I 弛豫 100ps(20000 步)得到的原子位形图.由图中圆圈包含的原子可见,位错出现在(001)面的 Ni 相中[110]和[1-10]方向,这两

个位错的位错芯是平行的,但位错所在的面是互相垂直的.这里模拟的原子位形图和 Seong^[11]在实验拍摄的 InAsSb/InAs 界面上的错配位错的高分辨点阵像很相似,这也说明本文的模拟结果是可信的.

图 3(b)是对模型 II 弛豫 100ps 得到的原子位形图.由此图中可见,在(001)面的 Ni 相中出现了两条位错且分别沿 [110] 和 [1-10] 方向.与图 3(a)不同的是,这两条位错分别出现在左边的 Ni 相与 Ni₃Al 相交界的两个角上.在左边 Ni₃Al 相与 Ni 相的交界的中间处还出现了互相垂直的位错,而且这两条位错所在的面是在 Ni₃Al 相的内部.这里位错出现的位置不同,主要是因为两个模型中 Ni₃Al 相所处的 Ni 相的环境不同所致.

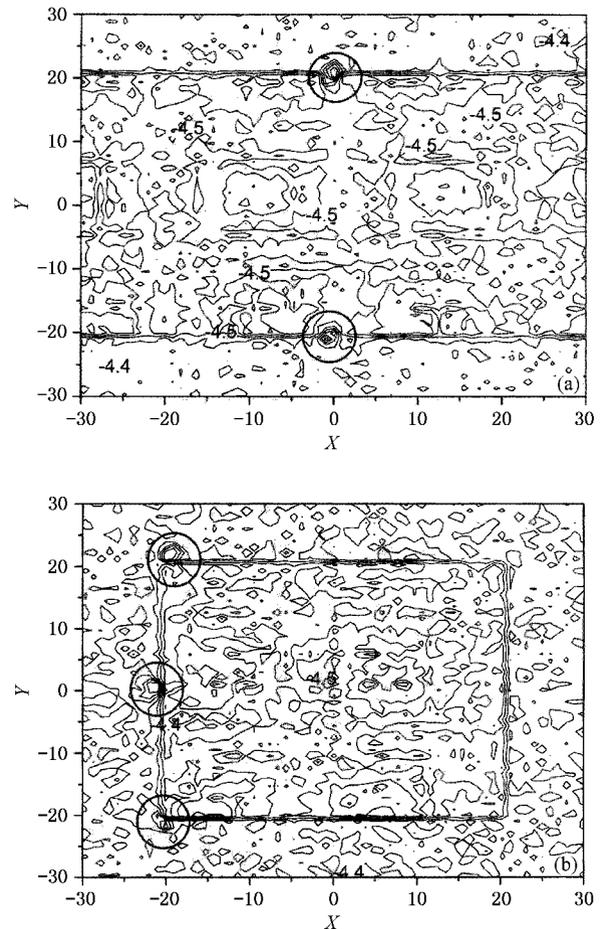


图4 (a)模型 I 的弛豫后的势能分布图 (b)模型 II 的弛豫后的势能分布图(圆圈表示位错芯所在的位置)

为了进一步显示位错的分布状态,图 4(a)与图 4(b)分别给出了模型 I 与模型 II 弛豫 100ps 后得到的势能分布图(分别与图 3(a)与图 3(b)对应).在位错芯出现的地方,用圆圈表示.由图 4 可见,在位错

芯附近区域,由于晶格错配,原子的排布比较混乱,导致此处的势能值升高.而且,从此两图可以清晰地看到,在两相交界处,势能形成了带状分布.对图 4(a)而言,两条带所夹的区域为 Ni₃Al 相,其势能要低于位于其上、下部的 Ni 相的势能.这种趋势也在图 4(b)中得到了体现.这主要是由于 Ni 的结合能(4.459eV)比 Ni₃Al 的结合能(4.563eV)小的缘故.

4. 结 论

由于 Ni₃Al 的晶格常数比 Ni 的要稍大,所以,在

两相的交界面上必然会出现错配.本文考虑了两个不同的初始模型,并进行了分子动力学弛豫.弛豫的结果均表明:由于晶格的差异形成的错配能不是通过长程晶格错配的方式来释放,而是通过在局部区域形成位错的方式释放的.由于 Ni₃Al 相周围 Ni 相环境的不同,错配能的释放造成位错产生方式也有所不同.

- [1] Hiroshi Harada and Hideyuki Murakami 2000 *Computational Materials Design* (Berlin : Springer) p39
- [2] Lukas P , Kunz L and Svoboda J 1997 *Materials Science and Engineering A* **234** - 236 459
- [3] Zhao L G , Tong J , Vermeulen B and Byrne J 2001 *Mechanics of materials* **33** 593
- [4] Wen Y H , Zhou F X and Liu Y W 2001 *Chin . Phys .* **10** 407
- [5] Li B , Zhang X M and Li Y Y 1998 *Chin . Phys .* **7** 583
- [6] Wen Y H , Zhu R Z and Wang C Y 2003 *Advance in Mechanics* **33** 65 (in Chinese) [文玉华、朱如曾、王崇愚 2003 力学进展 **33** 65]

- [7] Gao F and Bacon D J 1993 *Philos. Mag. A* **67** 275
- [8] Berendsen H J C , Postma J P M , Gunsteren W F V , Nola A D and Haak J R 1984 *Jour . Chem . Phys .* **81** 3684
- [9] Parrinello M and Rahman A 1981 *Jour . Appl . Phys .* **52** 7182
- [10] Honeycutt R W 1970 *Methods in Computational Physics* **9** 136
- [11] Feng D , Shi C X and Liu Z G 2002 *Introduction to Materials Science* (Beijing : Chemistry Industry Press) p158 (in Chinese) [冯端、师昌绪、刘治国 2002 材料科学导论 (北京 : 化学工业出版社) 第 158 页]

Ni/Ni₃Al grain boundary of Ni-based single superalloys : molecular dynamics simulation *

Wen Yu-Hua¹⁾ Zhu Tao²⁾ Cao Li-Xia²⁾ Wang Chong-Yu^{1,2)}

¹⁾ (*Department of Physics , Tsinghua University , Beijing 100084 ,China*)

²⁾ (*Institute of Functional Materials , Central Iron & Steel Research Institute , Beijing 100081 ,China*)

(Received 22 November 2002 ; revised manuscript received 17 February 2003)

Abstract

In this paper , molecular dynamics simulations are used to study the structure of Ni-based single superalloys with a {100} Ni/Ni₃Al grain boundary . Two different initial models are relaxed at 300K using Finnis-Sinclair-type potential . Our simulations reveal that the misfit energy due to the difference of their lattice constants is released not by long-range lattice misfit but by forming dislocations in local regions . Due to the surrounding differences of Ni₃Al phase in Ni-based phase , the dislocations formed are different .

Keywords : Ni-based single superalloy , grain boundary , molecular dynamics simulation

PACC : 6170N , 6185 , 6155H , 6170G

* Project supported by the State Key Development Program of Basic Research of China (Grant No. G2000067120) and by the Science Foundation for Post Doctorate of China .