

# 应力诱发 NiAl 单晶马氏体相变的分子动力学模拟<sup>\*</sup>

曹莉霞<sup>†</sup> 尚家香 张 跃

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 空天材料与服役教育部重点实验室, 北京 100191)

(2008 年 12 月 29 日收到 2009 年 1 月 11 日收到修改稿)

利用嵌入原子势(EAM)对 NiAl 单晶在外应力作用下的动态拉伸过程进行了分子动力学模拟. 应力-应变曲线分析以及原子构型分析表明外应力诱发 NiAl 合金发生了马氏体相变, 原子结构由 B2 相转变为 L1<sub>0</sub> 相. 通过研究原子构型的演化过程, 发现马氏体相变是通过多个 {110} 孪晶面的扩展和湮灭作用来完成的. 同时探讨了马氏体相变的微观机理.

关键词: 马氏体相变, NiAl, 分子动力学模拟

PACC: 8130K, 6155, 6185

## 1. 引 言

长程有序金属间化合物 NiAl 具有熔点高、密度低、抗氧化性好、导热率大等一系列优点, 使其有望成为替代镍基高温合金的新型高温结构材料, 在航空航天工业、燃气轮机工业等部门有着广泛的应用前景<sup>[1,2]</sup>. 然而, NiAl 合金还存在着高温强度低, 室温韧性和塑性差, 难以加工成型等问题<sup>[1-3]</sup>, 阻碍了它的实际应用. 实验发现, B2 结构 NiAl 合金中既可热诱发马氏体相变<sup>[4]</sup>, 又可应力诱发马氏体相变<sup>[5]</sup>. 同时, 实验观察还表明 NiAl 的断裂韧度受热诱发和应力诱发马氏体相变的影响<sup>[6]</sup>, 但是 NiAl 中马氏体相变对断裂韧度影响的微观机理我们仍不清楚.

分子动力学(MD)方法可在原子尺度上直接模拟马氏体相变的动态变化, 对深入研究相变的微观机理并检验各种理论模型具有重要意义. 通过使用各种经验和半经验的原子间相互作用势, 人们对 NiAl 合金中的热弹性相变机理进行了广泛研究<sup>[7-9]</sup>. 同时还研究了压力对马氏体相变的影响作用<sup>[10]</sup>. 近年来, Li 等<sup>[11]</sup>用分子动力学方法模拟研究了各种缺陷(包括点缺陷、位错和晶界)对马氏体形核和生长的影响机制. 通过分子动力学方法, 研究者还观察到了 NiAl 裂尖会产生应力引起的马氏体相变<sup>[12-14]</sup>, 并讨论分析了马氏体的形成对相变韧度的

影响作用. 在早期的研究工作中, 人们关注最多的是 NiAl 合金中的热弹性相变行为, 因为它与形状记忆效应密切相关. 由于热诱发马氏体相变和应力诱发马氏体相变对 NiAl 的力学性能均有非常重要的影响作用, 因此, 在本文中, 我们采用分子动力学方法着重研究 NiAl 合金中应力诱发的马氏体相变行为, 同时探索其微观形变机理.

## 2. 模型与模拟方法

我们采用 Voter 和 Chen<sup>[15]</sup>发展的 NiAl 合金 EAM 势函数来描述原子间的相互作用. 该势函数通过拟合 Ni, Al, Ni<sub>3</sub>Al 和 NiAl 的晶格常数、结合能、弹性常数、空位形成能以及 {111} 和 {100} 反相界面能等实验参数而得到. 利用此势函数进行了 NiAl 表面能计算<sup>[16]</sup>和相变模拟<sup>[17]</sup>, 其结果与实验研究基本一致, 表明该 EAM 势能较好地反映了 NiAl 合金中原子间相互作用关系的本质.

NiAl 单晶的初始模型如图 1 所示, 它由理想的 B2 晶体结构产生, X, Y, Z 三个轴分别沿 [100], [010], [001] 晶向, 大小为  $40a_0 \times 60a_0 \times 5a_0$  ( $a_0$  为 NiAl 的晶格常数), 共包含 24000 个原子. 模拟在等温条件下进行, 温度保持在 300 K 左右. 原子的初始速度随机产生, 但符合给定温度下的 Maxwell-Boltzmann 分布. 时间步长取为 3.5 fs. 沿 Y 轴方向对

<sup>\*</sup> 中国博士后科学基金(批准号 20070410452)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: cao\_lx@sohu.com

体系进行拉伸应变加载  $\epsilon_{\text{applied}}$ , 即对系统中所有原子沿  $Y$  方向的位移进行标定, 使得模拟胞均匀伸长, 应变速率为  $\dot{\epsilon} = 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .  $X$  和  $Z$  方向都取周期性边界, 以模拟平面应变条件. 具体的模拟过程为: 每加载一次应变变量, 模拟胞中的原子弛豫至平衡状态, 然后再进行下一次应变加载, 依此循环.

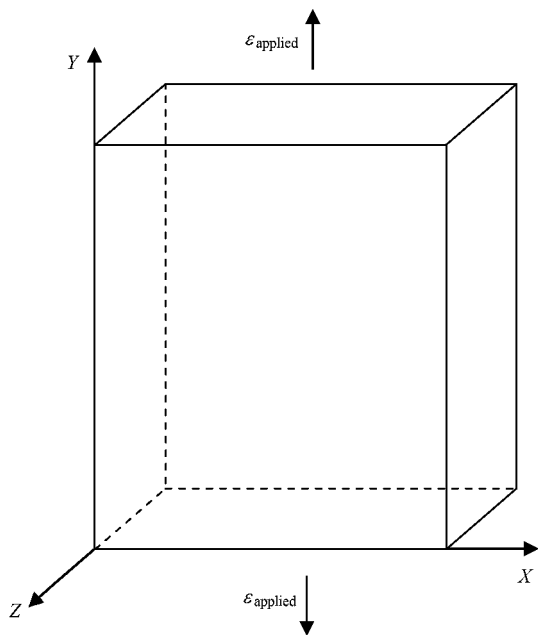


图 1 NiAl 单晶初始模型的几何构型

### 3. 计算结果和讨论

首先分析 NiAl 单晶在拉伸过程中的应力-应变曲线. 如图 2 所示, 外应力加载初始 NiAl 发生线弹性形变; 当应变增加到  $\epsilon = 0.058$  时, 应力达到第一个峰值, 随后应力值下降, 这意味着发生了相变过程. 此应力峰值对应为相转变应力, 相对于后面的应力值来说是一个峰值, 该现象与相转变过程中不均匀的本质密切相关, 这一点我们将在后面的原子构型演化分析中进行讨论. 当应变为  $\epsilon = 0.068$ , 即应力-应变曲线中开始出现第二阶段的线弹性形变时, 标志着相转变过程完全完成. 其后, 随着应变的不断增大, 应力也呈线性增加, 表明新形成的马氏体相发生线弹性形变. 直到最后, 不可逆的滑移行为产生, 导致材料屈服.

图 3 所示为 NiAl 单晶在单轴拉伸过程中的原子结构演化图. 图 3(a) 为完整晶体的原子构型. 随后, 在外应力作用下, 我们可观察到 NiAl 发生了不

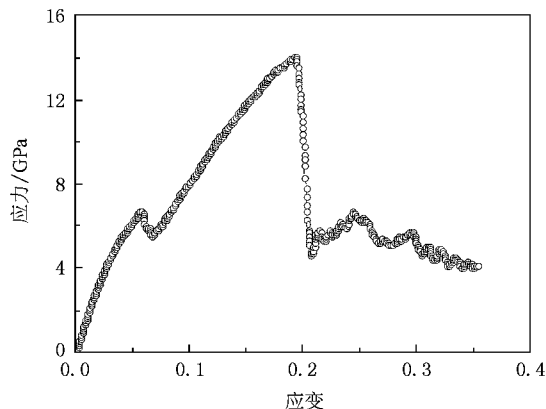


图 2 NiAl 单晶拉伸的应力-应变曲线

均匀的相变行为. 马氏体形核首先发生在  $\epsilon = 0.058$ , 如图 3(b) 所示, 晶格中出现了少数几个形核区域, 形核区域中的晶格在  $\{110\}$  面上沿  $1-10$  方向发生了切变形变. 从中可看到马氏体粒子在  $Y$  方向受到强烈的拉伸作用, 而在  $X$  方向则产生收缩作用. 马氏体以  $1-10$  ( $110$ ) 切变的方式形核, 并向晶格内部扩展. 随着外载量的增加, 原子结构变化越来越明显. 在某些区域, 由于原子运动的协同作用导致模拟单胞发生了形状形变, B2 相结构的原子重新排列形成了四方马氏体相 ( $L1_0$  相), 如图 3(c) 所示. 同时, 在  $L1_0$  相中还可观察到周期滑移带的出现. 尽管体系中出现了额外的周期滑移带, 但从图中我们可以看到马氏体和奥氏体 (B2 相) 界面仍然保持完全共格, 即在界面处没有位错的产生. 随着马氏体的进一步生长, 为了降低整个体系的应变能, 新相中将产生内部孪晶. 当  $\epsilon = 0.0665$  时, 晶格点阵大部分都转变为四方  $L1_0$  结构. 新相中可清楚地看到孪晶和周期滑移带, 且孪晶和滑移带都到达体系的表面. 从图 3(d) 中可看到, 孪晶面为一组  $\{110\}$  面, 而周期滑移带为另一组  $\{110\}$  面, 它与孪晶面垂直. 这两组平面都与  $\{001\}$  面成  $45^\circ$  角. 相变完成后, 晶格中存在三种不同的区域:  $L1_0$  相、孪晶带和滑移带 (如图 3(e) 所示). 新生成的马氏体在外载的进一步作用下, 当应力超过断裂应力时, 微裂纹在  $(110)$  面上形核 (如图 3(f) 所示), 长大, 直至发生断裂.

原子的结构演化过程表明, NiAl 由 B2 相转变为  $L1_0$  相, 其相变过程是通过多个  $\{110\}$  孪晶面的形核、扩展以及湮灭活动而不均匀地发生. 当  $\epsilon = 0.063$  时, 由图 3(b) 可以看出, 四个  $\{110\}$  孪晶面分别将未发生相变的 B2 单胞区和相变后的  $L1_0$  单胞

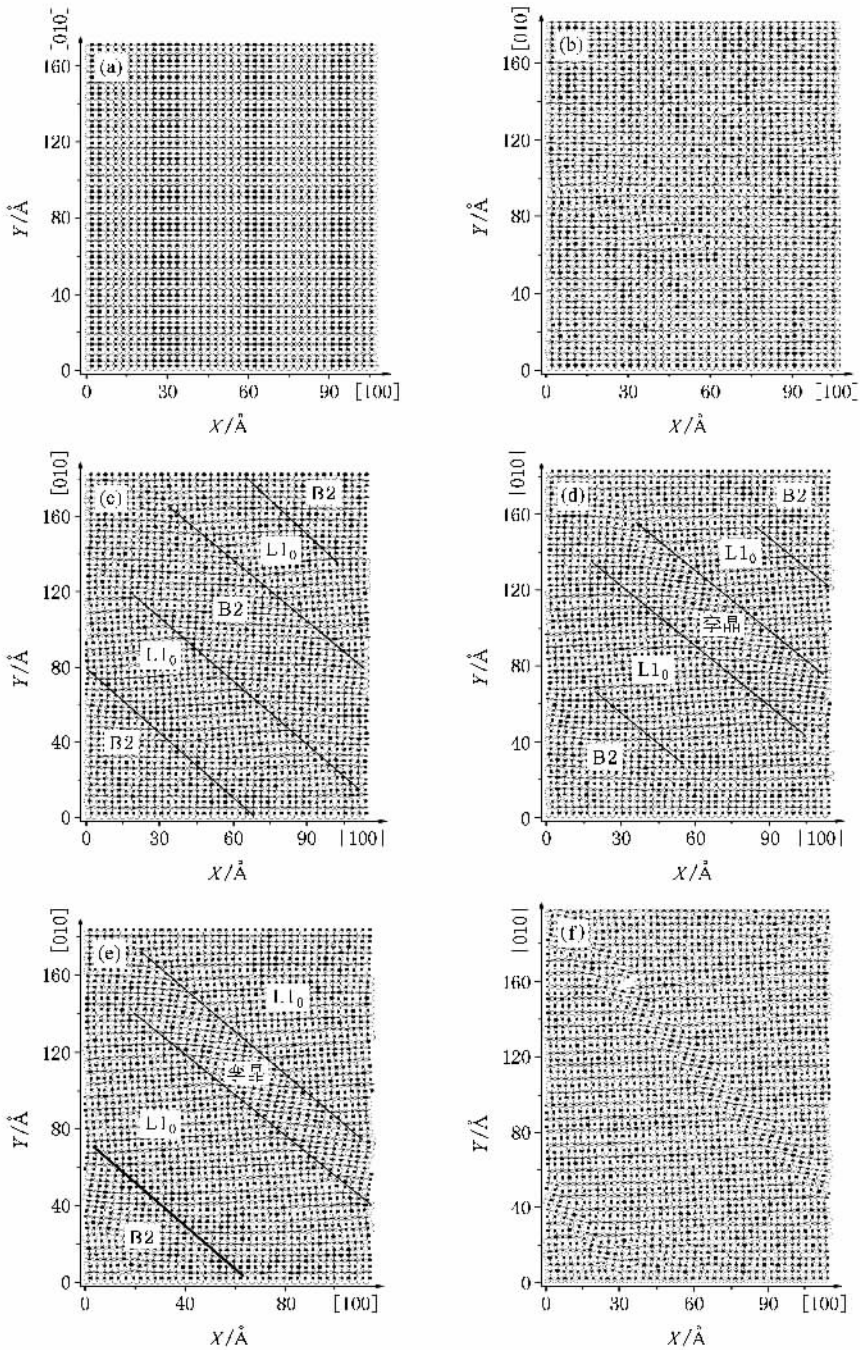


图3 NiAl单晶单轴拉伸过程中的原子结构演化图。空圈代表Ni原子,实圈代表Al原子。(a)完整晶体的原子构型;(b) $\epsilon = 0.058$ 时, $L1_0$ 相初始形核;(c) $\epsilon = 0.063$ ,马氏体相形成,并出现周期滑移带;(d) $\epsilon = 0.0665$ ,马氏体相中出现明显的周期滑移带和内部孪晶;(e) $\epsilon = 0.07$ ,晶格大部分转变为 $L1_0$ 相,存在三种不同的区域: $L1_0$ 相、孪晶带和滑移带;(f) $\epsilon = 0.193$ ,微裂纹在 $\{110\}$ 面上形核

区隔离开来。随着外载的增加,中间的一个B2单胞区发生了相变,只剩下了左下角和右上角的两个B2单胞区未发生相变(如图3(c)所示)。因此,只存在两个 $\{110\}$ 孪晶面将B2相和 $L1_0$ 相分开。由于孪晶面的应力场具有长程特点,多个 $\{110\}$ 孪晶面的不均匀形核导致了这些长程应力场发生相互作用,从而

增加了相变过程中孪晶面产生以及消灭所需的应力量和应变变量。由此也解释了在应力-应变曲线中,相转变应力相对于后面的相变过程中的应力值来说是一个峰值,那是因为形核的不均匀性引起相变发生需要更大的应力。

图4所示为 $\epsilon = 0.063$ 时的局部原子构型图,从

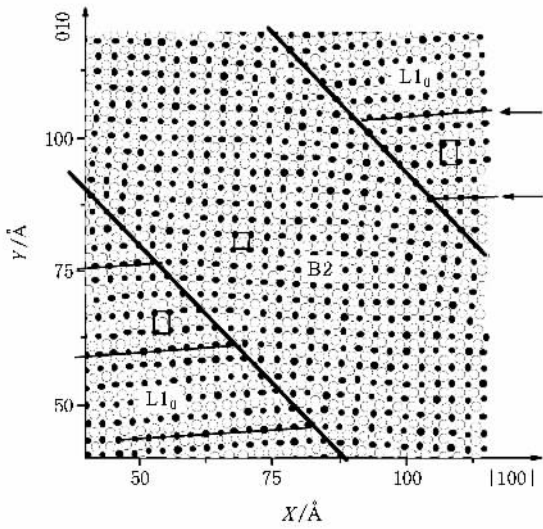


图 4 应力引起的马氏体相变(B2→L10)

中我们发现原子的结构由 B2 构型转变成了 L10 构型,即由于外应力的作用导致了 NiAl 晶体发生了马

氏体相变.同时我们还观察到 L10 相中出现了周期滑移带,其滑移系为 0-11 (011)系,在原子构型图中表现为两行原子靠得特别近的那个表面,图中以箭头标示.一行原子在另一行原子下面滑移,导致两行原子看起来挨得特别近,这是因为原子的滑移面与我们所示的这个面成 45°角,由于图形的投影问题人为地导致了两行原子看起来靠得特别近.第二个滑移带出现在与第一个滑移带相隔五个单胞的位置(也用箭头标示出).周期滑移带类似于实验观察到的马氏体相变中出现的切变或孪晶等晶格不变形变,它们的产生都是为了改变马氏体的形状,从而使得马氏体以最小的应变与原有的奥氏体体系尺寸相匹配.周期滑移带的出现使得马氏体在原子尺度上呈现出层状结构,这与实验上观察到的 B2 型马氏体具有层状结构的结果相一致<sup>[18, 49]</sup>.由图中还可清楚地看到在每个马氏体单胞中,两相邻的滑移带之间包含有五层 Ni 原子和五层 Al 原子.随着外载的

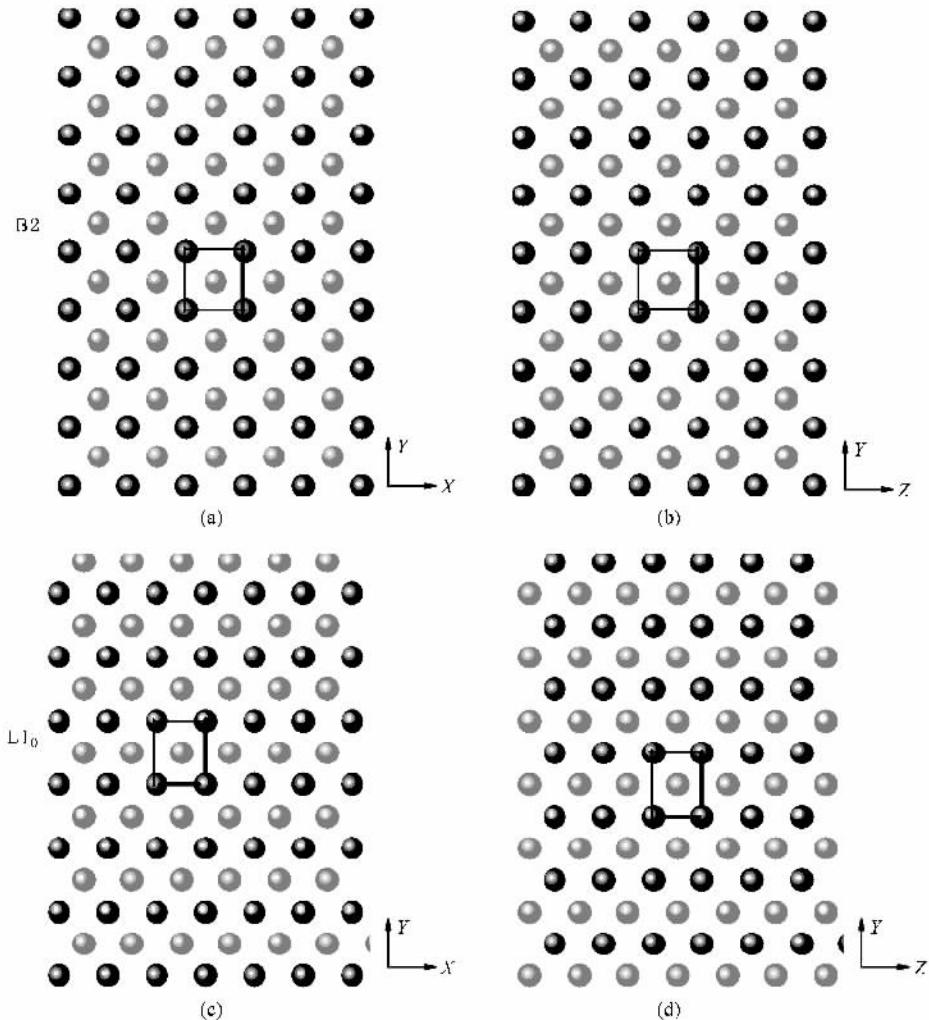


图 5 原子构型图 (a)(b)初始的 B2 相 (c)(d)应力引起的 L10 相

增加,马氏体形变区增大,但是在马氏体单胞内其排列的原子层数却保持不变。

我们通过简单的晶体学分析来讨论一下马氏体相变。图 5 所示为初始的 B2 立方点阵以及应力引起的相变所得到的  $L1_0$  点阵。如前所述,初始的 B2 点阵是晶格参数为  $2.8712 \text{ \AA}$  的立方构型(见图 5(a)和(b)),而应力引起的马氏体相变产生的  $L1_0$  相则具有新的点阵参数: $a = 2.7 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.5 \text{ \AA}$ (见图 5(c)和(d))。这对应于沿拉伸加载的  $Y$  方向产生了膨胀效应,而  $X$  和  $Z$  方向则发生了收缩效应。新的点阵参数值是通过计算每个方向上所有原子坐标的平均值得到的。在计算过程中,我们只考虑了晶体内部单胞的原子坐标,从而有效地消除了单胞形变的表面效应。马氏体形核后沿  $X$  轴缩短,为保持该方向的周期性边界,系统通过自协调产生转变孪晶。马氏体在  $Z$  轴方向的点阵参数与 B2 相相比变小了,因此必须通过一定的点阵不变切变才能保持  $Z$  方向的周期性边界条件,形成不变平面应变,并使总的形状应变最低。由模拟结果中观察到马氏体内垂直于伸长轴方向每隔 5 个原子层就形成有规律的带状结构,这就是通过孪生切变方式完成不变平面应变而形成的孪晶畴亚结构。

相变后马氏体  $L1_0$  相中的  $(001)_{L1_0}$  面与母相 B2 相中的  $(0-11)_{B2}$  面是相互等价的,由此可观察到此马氏体相变是沿贝茵(Bain)途径进行。如图 6 所示,通过改变  $c/a$  之比, bcc(B2 相)单胞可连续地转变为面心立方(fcc)  $L1_0$  相单胞。当 B2 相晶格沿  $[010]$  方向受到拉伸作用时, B2 相转为  $L1_0$  相的相变过程发生。贝茵拉伸中其  $c/a$  的理想值为  $\sqrt{2}$ ,但在我们现在的作品中,由于母相和新相之间的体积协调关系,相变后  $[010]$  方向的原子间距由  $2.87 \text{ \AA}$  增大至  $3.50 \text{ \AA}$ ,而  $[100]$  方向的原子间距则由  $2.87 \text{ \AA}$  减小至  $2.7 \text{ \AA}$ 。因此,相变后  $L1_0$  相马氏体单胞的  $c/a$  值约为 1.3,略小于理想的贝茵拉伸值  $\sqrt{2}$ 。

基于对拉伸过程中应力-应变曲线的分析以及相变过程中原子结构演化的观察,我们可对 NiAl 中应力引起的马氏体相变的微观相变机理描述如下:随着外加应力的作用,  $\sigma_{yy}$  逐渐增大,但由于内应力

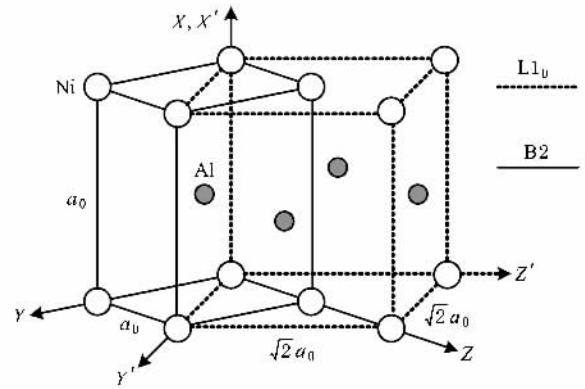


图 6 bcc 有序相 B2 和 fcc 有序相  $L1_0$  之间的贝茵关系

的复杂性以及热涨落效应,这个拉伸形变(沿  $Y$  轴方向)在晶格的不同位置是非均匀的,一旦某些位置上的应力值达到马氏体相变形成所需的应力值时,马氏体就在这些区域中通过  $[1-10]_{B2} \parallel [110]_{L1_0}$  切变形核,同时在新相和母相间形成共格的相变前沿。几乎在形核过程同时,还出现  $[0-11]_{B2} \parallel [011]_{L1_0}$  型晶格不变切变(产生周期滑移),这样可降低形状变化所导致的应变。随着外载应力的进一步增加,通过多个  $\{110\}$  孪晶面的扩展和湮灭作用,相变前沿由形核区域的外部向晶体内部扩展,从而迅速地将奥氏体(B2 相)转变为马氏体( $L1_0$  相)。与此同时,马氏体内部转化为孪晶。

## 4. 结 论

计算结果表明,金属间化合物 NiAl 在外载作用下会发生由应力引起的马氏体相变,其结构由 B2 相转变为  $L1_0$  相。模拟观察到,马氏体相变通过  $[1-10]_{B2} \parallel [110]_{L1_0}$  切变方式形核,一旦形核发生,  $[0-11]_{B2} \parallel [011]_{L1_0}$  体系的周期滑移也同时被激发,从而降低体系的匹配应变。马氏体和奥氏体形成共格界面,并同时向晶体内部扩展。相变过程具有不均匀的特点,它是通过多个  $\{110\}$  孪晶面的扩展和湮灭作用来完成的。

本文的计算工作是在钢铁研究总院功能材料所合金设计组的大型并行机群上进行的,特此向该研究小组的老师和同学对本工作的支持和帮助表示感谢。

- [ 1 ] Guo J T 2003 *Ordered Intermetallic NiAl Alloy* ( Beijing : Science Press )( in Chinese )[ 郭建亭 2003 有序金属间化合物镍铝合金 ( 北京 : 科学出版社 ) ]
- [ 2 ] Zhang Y G , Han Y F , Chen G L , Guo J T , Wan X J , Feng D 2001 *Intermetallic Structure Materials* ( Beijing : National Defence Press ) ( in Chinese )[ 张永刚、韩雅芳、陈国良、郭建亭、万晓景、冯涤 2001 金属间化合物结构材料 ( 北京 : 国防工业出版社 ) ]
- [ 3 ] Lasalmonie A 2006 *Intermetallics* **14** 1123
- [ 4 ] Schryvers D 1993 *Phil. Mag. A* **68** 1017
- [ 5 ] Martynov V Y , Enami K , Khandros L G , Nenno S , Tkachenko A V 1983 *Phys. Met. Metall.* **55** 136
- [ 6 ] Hangen U D , Sauthoff G 1999 *Intermetallics* **7** 501
- [ 7 ] Rubini S , Ballone P 1993 *Phys. Rev. B* **48** 99
- [ 8 ] Ozgen S , Adiguzel O 2003 *J. Phys. Chem. Solids* **64** 459
- [ 9 ] Ozgen S , Adiguzel O 2004 *J. Phys. Chem. Solids* **65** 861
- [ 10 ] Kazanc S , Ozgen S , Adiguzel O 2003 *Physica B* **334** 375
- [ 11 ] Li B , Zhang X M , Clapp P C , Rifkin J A 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 1698
- [ 12 ] Clapp P C , Becquart C S , Shao Y , Zhao Y , Rifkin J A 1994 *Modell. Siml. Mater. Sci. Eng.* **2** 551
- [ 13 ] Shao Y , Clapp P C , Rifkin J A 1996 *Metall. Trans. A* **27** 1477
- [ 14 ] Guo Y F , Wang Y S , Wu W P , Zhao D L 2007 *Acta Materiala* **55** 3891
- [ 15 ] Voter A F , Chen S P 1987 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **82** 175
- [ 16 ] Sha X W , Zhang X M , Chen K Y , Li Y Y 1996 *Acta Metall. Sin.* **32** 1184 ( in Chinese )[ 沙宪伟、张修睦、陈魁英、李依依 1996 金属学报 **32** 1184 ]
- [ 17 ] Harold S P 2006 *Nano Lett.* **6** 958
- [ 18 ] Martynov V V , Enami K , Khandros L G , Tkachenko A V , Nenno S 1983 *Scripta Metall.* **17** 1167
- [ 19 ] Murakami Y , Otsuka K , Hanada S , Watanabe S 1992 *Mater. Trans. JIM* **33** 282

## Molecular dynamics simulation of stress-induced martensitic phase transformation in NiAl<sup>\*</sup>

Cao Li-Xia<sup>†</sup> Shang Jia-Xiang Zhang Yue

( Key Laboratory of Aerospace Materials and Performance of Ministry of Education , School of Materials Science and Engineering , Beihang University , Beijing 100191 , China )

( Received 29 December 2008 ; revised manuscript received 11 January 2009 )

### Abstract

Molecular dynamics simulations are utilized to study the deformation process in NiAl under uniaxial tension using embedded atom method ( EAM ) interatomic potential. Both the tensile stress-strain curve and the atomic configurations are analyzed. The martensitic phase transformation is observed and the initial B2 NiAl transforms to a face-centered cubic ordered phase ( L1<sub>0</sub> ). The investigation of atomic configuration evolution indicates that the martensitic phase transformation occurs by the propagation and annihilation of {110} twinning planes. The nucleation mechanism of stress induced martensite has also been discussed.

**Keywords** : martensitic transformation , NiAl , molecular dynamics simulation

**PACC** : 8130K , 6155 , 6185

\* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation ( Grant No. 20070410452 ).

† E-mail : cao\_lx@sohu.com