

NiAl 化合物表面成分的准标度关系 与偏离放大效应*

郑晖^{1)†} 申亮²⁾ 白彬²⁾ 孙博¹⁾

1) (北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100094)

2) (中国工程物理研究院表面物理与化学重点实验室, 绵阳 621907)

(2010 年 11 月 21 日收到; 2011 年 4 月 4 日收到修改稿)

研究金属间化合物 NiAl 的表面结构和成分对于理解其抗氧化机制、断裂过程等非常重要. 采用巨正则系综 Monte Carlo 方法对 NiAl 内部和 (110) 表面层的原子分布、点缺陷浓度、长程序参数等进行了模拟计算, 发现 1273 K 温度的 NiAl 化合物在富 Al 段表面层和内部成分比例之间存在准标度关系, 合金成分比例对化学计量比的偏离在表面层被放大, 放大系数超过 30 倍.

关键词: 金属间化合物, NiAl, 表面, 准标度关系

PACS: 61.66.Dk, 61.72.jd, 68.35.Dv

1 引言

NiAl 是一种重要的金属间化合物, 它具有高熔点 (1638 °C)、低密度 ($5.86 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)、导热性好、抗氧化腐蚀等优良性能, 有希望成为新一代理想的高温结构材料, 因此对 NiAl 的研究受到广泛关注^[1]. NiAl 在 Ni 含量从原子百分数 45 at.% 到 60 at.% 的范围都具有 B2(CsCl) 结构, 高温时该范围进一步扩大. 有序 - 无序转变温度远高于熔点, 因此长程有序结构可一直保持到熔点^[2].

NiAl 化合物的优良性质与长程序密切相关^[3]. 随着成分比例变化, NiAl 中将出现热空位、组成空位和反位原子. 组成空位和反位原子浓度主要由 Ni, Al 成分比例决定, 而热空位浓度则敏感地依赖于温度. 组成空位和热空位的描述表明存在两种空位形成机理, 但对于某个具体空位而言, 有时并不能区分是热空位还是组成空位. 长程序参数与总空位浓度和反位原子浓度直接相关, 因此研究点缺陷的类型、浓度和分布如何随材料成分变化以及

如何影响材料的性质成为重要课题^[4].

对于 NiAl 化合物的理论研究多采用第一性原理计算^[5-7]或基于多体经验势^[8,9]的分子动力学^[10]、Monte Carlo^[11]等模拟方法, 但这些原子尺度的模拟存在明显不足, 就是难以准确描述空位的产生与湮灭^[4], 而 NiAl 中一直存在热空位, 在富 Al 区域还会形成浓度近似与 Ni, Al 比例差别呈正比的组成空位^[12]. 准确计算 NiAl 化合物中的点缺陷浓度十分必要, 必须发展新的理论模型与方法.

晶体模型是描述金属间化合物有序现象的一类重要模型^[13-17], 它假设材料具有理想的晶体结构, 忽略由声子或缺陷导致原子相对于晶格点的位移, 用每个晶格点被原子 Ni, Al 或空位占据来表示基本原子构型. 晶格模型能简单、有效地处理空位等点缺陷的产生与湮灭, 具有原子模拟不能比拟的优势, 在描述 NiAl 合金空位激发等方面取得了很大成功^[4,11]. 实际上它还被用于描述金属间化合物薄膜^[18], 显示该模型在研究合金表面有序现象中的应用潜力.

研究 NiAl 表面结构和成分对于理解抗氧化机

* 国家自然科学基金 (批准号: 10575124) 和中国工程物理研究院科技发展基金 (批准号: 2008B0301033, 2009A0301019) 资助的课题.

† E-mail: zheng_hui@iapcm.ac.cn

制、断裂过程等非常重要. 表面结构和成分依赖于表面取向、体化学成分和温度, 这方面的实验数据非常零散且缺乏系统考察^[11]. 有关 NiAl 化合物表面的理论研究比较少, 主要是基于密度泛函或经验势的原子构型弛豫计算. 研究表明, 表面附近原子层间距相对于平衡值出现震荡变化, 但衰减很快, 表面层次表层相对位移也只有百分之几^[19-21]. 但另一方面, 表层空位激发更容易, 浓度也更高, 并显著影响表层长程序, 改变材料表面性质^[18]. 如前所述, 由于原子弛豫计算难以准确描述空位因素, 这方面的认识十分欠缺. 晶格模型计算正好能弥补这些不足.

本工作在晶格模型基础上, 采用巨正则系综 Monte Carlo 方法 (GCMC)^[11,12] 研究 NiAl 合金在 (110) 表面层附近的成分比例、点缺陷浓度、长程序参量等随体成分的变化关系. 由于 NiAl 合金使用温度可达 1000 °C (1273 K) 以上^[2], 因此对 NiAl 性质的研究更加关注高温段, 我们选择 1273 K 作为模拟温度. NiAl 在 Ni 含量从 45 at.% 到 60 at.% 的范围是单相区, 我们研究这一成分区域的材料性质, 晶格模型在这一区域才适用. 不过为了在更宽的范围拟合理论结果, 更全面地了解理论模型的性质, 我们还计算了上述区域外的两种成分比例, 分别为 $x_{\text{Ni}} = 0.355$ 和 $x_{\text{Ni}} = 0.651$, 此时晶格模型的计算结果仅在拟合数据时使用.

2 模型与方法

模型中晶格结构为 bcc 结构, 每个格点上可占据原子 A, 原子 B 或空位 (V). 仅考虑最近邻相互作用. 系统能量写为

$$E = \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\alpha, \beta = A, B, V} \varepsilon_{\alpha\beta} n_i^\alpha n_j^\beta, \quad (1)$$

式中 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ 表示类型为 α 和 β 的两个近邻原子 (或空位) 的相互作用能, n_i^α 取值为 1 或 0, $n_i^\alpha = 1$ 表示占据格点 i 的原子 (或空位) 类型为 α . 对于 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ ($A = \text{Al}$, $B = \text{Ni}$), 相互作用能参数取值为^[4]

$$\begin{aligned} & (\varepsilon_{\text{AA}}, \varepsilon_{\text{BB}}, \varepsilon_{\text{AB}}, \varepsilon_{\text{AV}}, \varepsilon_{\text{BV}}, \varepsilon_{\text{VV}}) \\ & = (0.010, -0.05, -0.24, -0.125, -0.013, 0.068), \quad (2) \end{aligned}$$

单位为 eV.

采用 GCMC 方法, 模拟中 A, B 原子和空位数目可以变化, 但总和不变. 算法描述见文献 [12]. 化

学势 μ_A, μ_B 的变化满足 Gibbs-Duhem 热力学关系^[22], 通过数值积分确定函数关系 $\mu_B(\mu_A)$.

NiAl 在熔点以下都具有长程有序结构. 晶体结构可看作由两个相套的简单立方亚晶格构成. 两个亚晶格的主体分别为 Al 原子和 Ni 原子. 形式上对称的两个亚晶格上不同原子的比例、点缺陷浓度等都不同, 表明亚晶格对称性出现破缺, 长程序参数描述了两个亚晶格的对称性破缺程度. A_xB_{1-x} 化合物的长程序定义为^[4]

$$\eta \equiv \frac{N_B^\beta - N_B^\alpha}{N/2}, \quad (3)$$

其中 N 为格点总数, N_B^α, N_B^β 分别为 α, β 亚晶格上的 B 原子数. 长程序参数可在材料体内定义, 也可在原子层内定义.

取 [110] 方向为 x 轴方向, y 轴在 (110) 面内与之垂直, z 轴与 (110) 面垂直. 各方向网格尺寸比例 $a_x : a_y : a_z = 2 : \sqrt{2} : 1$. 计算材料体性质时采用周期边界条件, 计算表面性质时沿 x, y 方向采用周期边界条件, 沿 z 方向采用自由边界条件.

采用两种系统尺寸进行模拟计算, 一种是 $L_x = 42, L_y = 60, L_z = 84$, 另一种是 $L_x = 71, L_y = 100, L_z = 141$, 分别简记为 Size 1 和 Size 2. 如未说明均指采用 Size 1.

模拟温度为 1273 K. 模拟结果显示, 在弛豫 200 GCMC 步后, 系统能量和点缺陷浓度等的平均值无明显变化, 因此可认为系统已达到热平衡态. 本文中的计算, 都是先进行 2000 GCMC 步弛豫, 然后每 1000 GCMC 步输出一次结果, 平均 3 次结果得到输出数据.

3 计算结果与讨论

3.1 空位浓度、Ni 原子比例和长程序参量随原子层的变化

考虑 7 种不同体成分比例的 NiAl 合金, Ni 原子比例分别为 $x_{\text{Ni}} = 0.355, 0.402, 0.451, 0.500, 0.549, 0.597, 0.651$, 近似等间距分布. 计算不同原子层的空位浓度、Ni 原子比例和长程序参量. 原子层序号用 i_z 表示.

从图 1—3 显示的理论计算结果看, 表面层与次表层有明显差别, 但次表层与第 3 层的物理量差别就很小, 第 3 层以内的差别基本可以忽略.

从图 1 看出, 表面层的空位浓度明显高于次表

层以内的原子层. 在化学计量比 $x_{\text{Ni}} = 0.5$ 和富 Ni 段, 空位以热空位形式为主, 材料内部空位浓度为 0.2%—0.9%, 表面层空位浓度却达到 4%—8%, 显示出明显的放大效应. 在富 Al 段, 空位浓度较高, 这是因为此时以组成 Ni 空位为主要形式, 体内空位浓度近似与体成分偏离化学计量比的程度呈正比^[12], 我们发现表面层空位浓度也要明显高于材料内部.

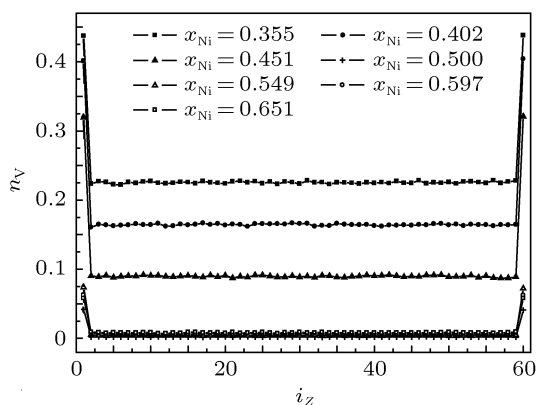


图 1 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 中空位浓度 n_V 随原子层序号 i_Z 的变化关系

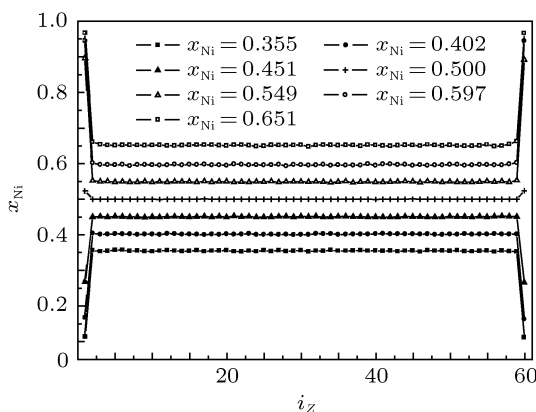


图 2 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 中原子比例 x_{Ni} 随原子层序号 i_Z 的变化关系

图 2 显示了 Ni 原子比例随原子层的变化. 我们发现, 与空位浓度类似, 成分比例对化学计量比的偏离在表面层也被显著放大, 但富 Al 和富 Ni 情况有较好的对称性.

图 3 显示了不同原子层内的长程序参数. 表面层的长程序参数低于材料内部, 越是偏离化学计量比 $x_{\text{Ni}} = 0.5$, 材料内部与表面层的长程序参数差距就越大. 下面对长程序参数做进一步分析.

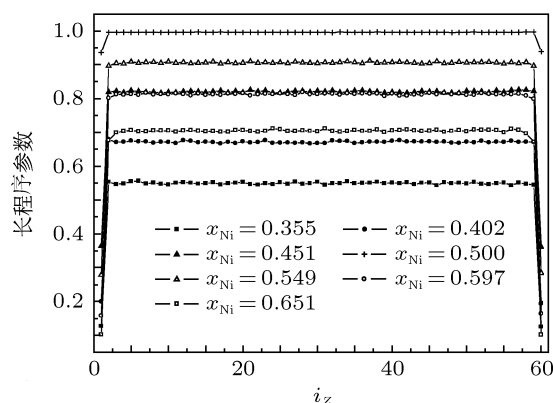


图 3 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 中长程序参数随原子层序号 i_Z 的变化关系

3.2 表面层与材料内部的长程序参数

由于次表层以内各原子层的物理量差别很小, 我们将次表层以内看成材料内部, 并计算合金表面层和内部长程序参数随 Ni 原子比例 x_{Ni} 的变化关系. 为了更好地显示理论模型的变化趋势, 理论计算的成分比例范围比 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 的 B2 相实际存在范围 $0.40 < x_{\text{Ni}} < 0.65$ 略宽.

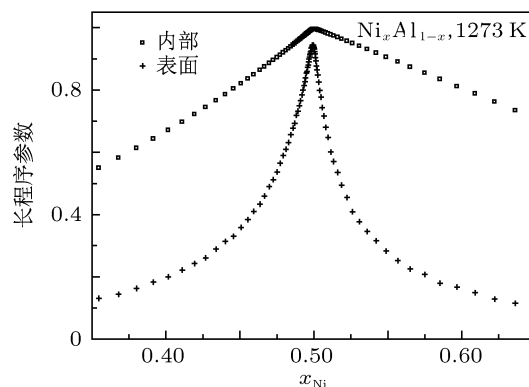


图 4 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 化合物内部和表面层的长程序参数与内部 Ni 原子比例 x_{Ni} 的关系

从图 4 可以看出, $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 化合物内部与表面层的长程序同时存在, 但表面层的长程序参数要明显低于材料内部. 这是由于表面层原子受到的束缚比内部原子少, 热运动导致在表面层出现更多的缺陷, 因此表面层的无序程度比材料内部高. 随着成分比例偏离化学计量比 $x_{\text{Ni}} = 0.5$, 表面层和材料内部的长程序参数都会下降, 但表面层下降幅度比材料内部大得多, 在图 4 中我们看到表面层对应的尖峰比体内的更陡, 这表明 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 表面层对材料成分比例变化的响应比材料内部敏感得多, 尤其是在 $x_{\text{Ni}} = 0.5$ 附近.

3.3 表面层和次表层的原子分布

考虑 Al 原子化学势 $\mu_{Al} = -0.594, -1.044, -1.354$ eV 等 3 种情况, 对应材料内部 Ni 原子比例 $x_{Ni} = 0.451, 0.500, 0.597$.

NiAl 中的 4 类点缺陷^[4] 分别为: Al 亚晶格上的反位 Ni 原子、Ni 亚晶格上的反位 Al 原子、Al 亚晶格上的空位、Ni 亚晶格上的空位, 其浓度分别记为 $n_{Ni}^{\alpha}, n_{Al}^{\beta}, n_V^{\alpha}, n_V^{\beta}$. 表面层的 Ni 原子比例记为 x_{Ni}^s .

图 5 显示了化学计量比合金 Ni₅₀Al₅₀ 的 (110) 表面层和次表层的原子分布. 材料内部和表面层的点缺陷浓度值 $n_{Ni}^{\alpha}, n_{Al}^{\beta}, n_V^{\alpha}, n_V^{\beta}$ 列在表 1 中.

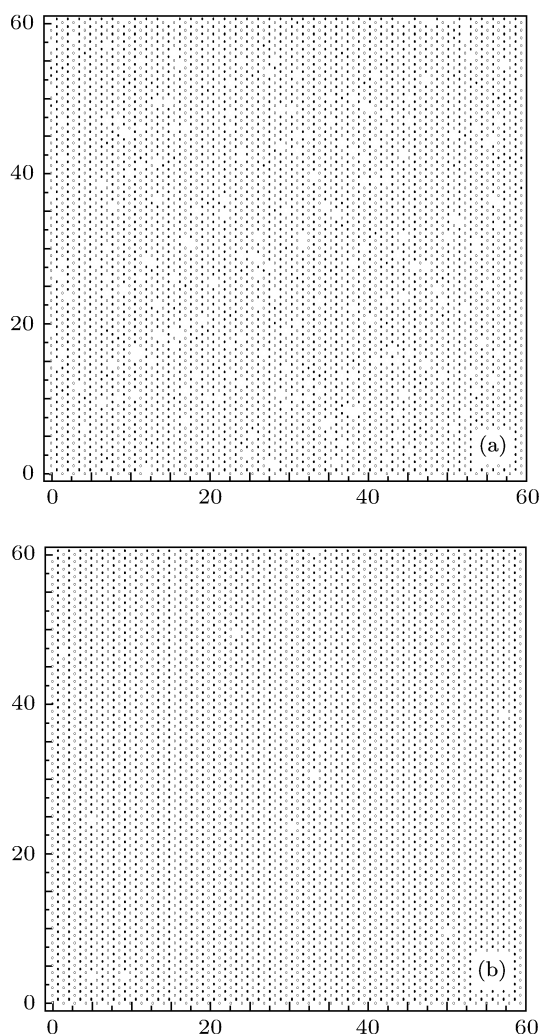


图 5 Ni₅₀Al₅₀(110) 表面层和次表层的原子分布 $\mu_{Al} = -1.044$ eV, $x_{Ni} = 0.5000$, $x_{Ni}^s = 0.523$ (a)Ni₅₀Al₅₀ 表面层分布; (b)Ni₅₀Al₅₀ 次表层分布

从表 1 看出, 反位 Ni 原子浓度在材料内部或表面层都可忽略不计, 其他 3 种类型的点缺陷

浓度在表面层都远高于内部. 表面层 Al 亚晶格上更容易析出空位, 其次是反位 Ni 原子; 相比而言, 表面层的 Ni 亚晶格上空位析出放大量更小. 由于表面层的 Al 空位和反位 Ni 原子增加量比 Ni 空位多, 导致其成分比例向富 Ni 端偏移.

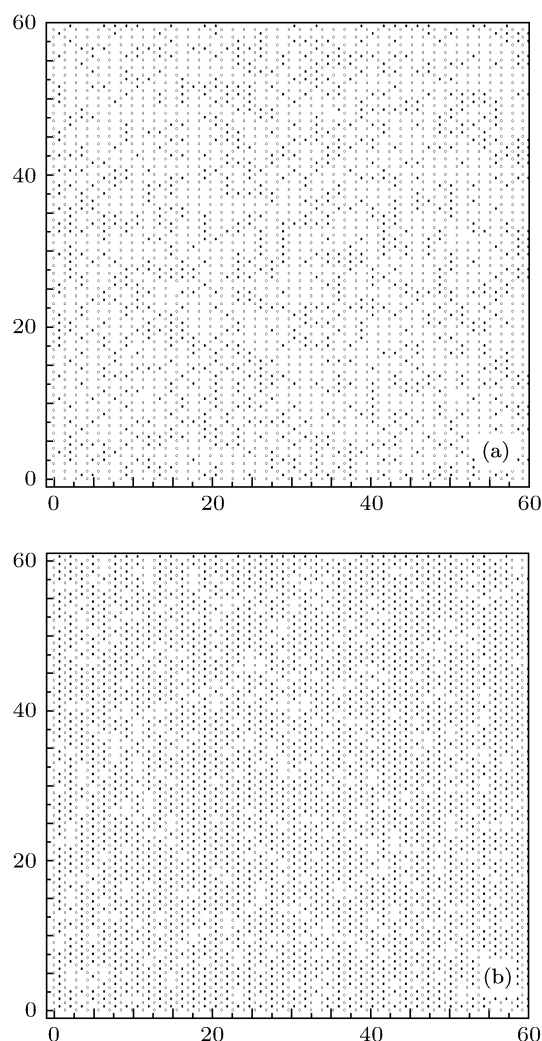


图 6 Ni_{45.1}Al_{54.9} (110) 表面层和次表层的原子分布 $\mu_{Al} = -0.594$ eV, $x_{Ni} = 0.451$, $x_{Ni}^s = 0.265$ (a)Ni_{45.1}Al_{54.9} 的表面层分布; (b)Ni_{45.1}Al_{54.9} 的次表层分布

表 1 1273 K 时合金 Ni₅₀Al₅₀ 内部和 (110) 表面层的点缺陷浓度

	n_{Ni}^{α}	n_{Al}^{β}	n_V^{α}	n_V^{β}
内部	5.1×10^{-4}	—	4.4×10^{-4}	1.6×10^{-3}
表面层	1.6×10^{-2}	—	2.6×10^{-2}	1.5×10^{-2}
表面/内部	31	—	59	9

图 6 显示了富 Al 合金 Ni_{45.1}Al_{54.9} 的 (110) 表面层和次表层的原子分布. 表面层 Al 亚晶格几乎全部被 Al 原子占据, 而 Ni 亚晶格上大部分是空位, 其余是 Ni 原子. 表面层的 Ni 原子比例为 26.5%, 明

显低于体内的 45.1%, 显示合金体成分对化学计量比 $x_{Ni} = 0.5$ 的偏离在表面层被明显放大. 表面层的点缺陷浓度也明显高于材料内部, 见表 2.

表 2 1273 K 时合金 $Ni_{45.1}Al_{54.9}$ 内部和 (110) 表面层的点缺陷浓度

	n_{Ni}^{α}	n_{Al}^{β}	n_V^{α}	n_V^{β}
内部	—	—	1.7×10^{-5}	8.96×10^{-2}
表面层	5×10^{-5}	—	1.3×10^{-3}	0.320
表面/内部	—	—	76	3.6

层被明显放大, 表面层的点缺陷浓度明显高于材料内部, 见表 3.

表 3 1273 K 时合金 $Ni_{59.7}Al_{40.3}$ 内部和 (110) 表面层的点缺陷浓度

	n_{Ni}^{α}	n_{Al}^{β}	n_V^{α}	n_V^{β}
内部	0.0934	2.0×10^{-5}	5.97×10^{-3}	4.73×10^{-4}
表面层	0.403	1.7×10^{-3}	4.76×10^{-2}	1.50×10^{-2}
表面/内部	4.3	85	8.0	32

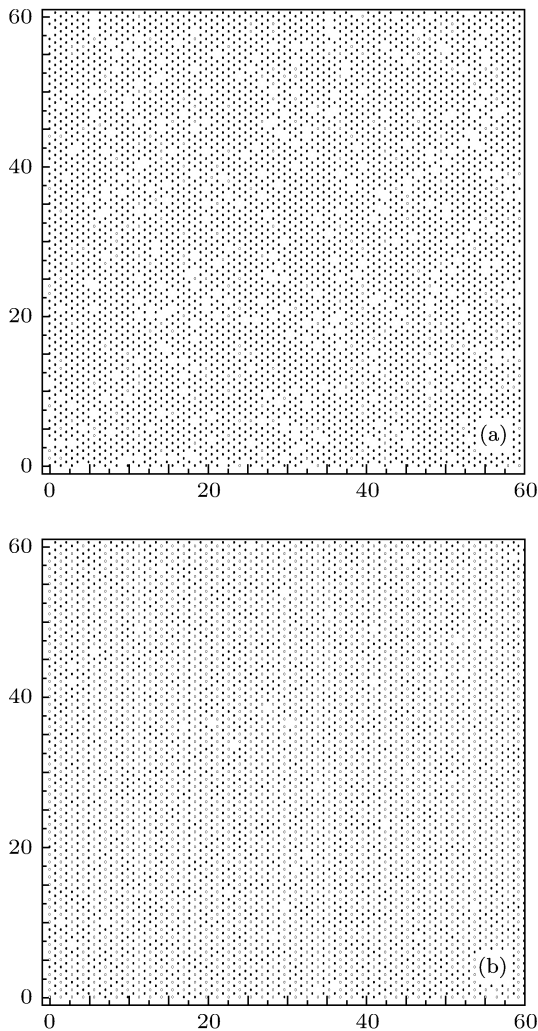


图 7 $Ni_{59.7}Al_{40.3}$ (110) 表面层和次表层的原子分布 $\mu_{Al} = -1.354$ eV, $x_{Ni} = 0.597, x_{Ni}^s = 0.944$ (a) $Ni_{59.7}Al_{40.3}$ 的表面层分布; (b) $Ni_{59.7}Al_{40.3}$ 的次表层分布

图 7 显示了富 Ni 合金 $Ni_{59.7}Al_{40.3}$ 的 (110) 表面层和次表层的原子分布. 表面层基本上被 Ni 原子占据, 剩下少量的空位和 Al 原子. 表面层的 Ni 原子比例高达 94.4%, 明显高于体内的 59.7%. 同样发现体成分对化学计量比 $x_{Ni} = 0.5$ 的偏离在表面

3.4 表面层与内部成分比例之间的关系

下面考察 Ni_xAl_{1-x} 表面层与内部成分比例之间的关系.

图 8(a) 显示的是 Ni_xAl_{1-x} (110) 表面的 Ni 原子比例 x_{Ni}^s 与内部 Ni 原子比例 x_{Ni} 的函数关系. 可以看出, 在 $x_{Ni} < 0.5$ 和 $x_{Ni} > 0.5$ 段函数关系具有完全不同的特点. 在 $x_{Ni} < 0.5$ 段, 函数 $x_{Ni}^s(x_{Ni})$ 能被很好地拟合成如下形式 (见图 8(b)):

$$x_{Ni}^s = 0.527 - 1.755 \times (0.5 - x_{Ni})^{0.626}, \quad (4)$$

(4) 式类似标度关系, 我们称之“准标度关系”, 标度指数等于 0.626. 在 $x_{Ni} > 0.5$ 段, 函数 $x_{Ni}^s(x_{Ni})$ 能被拟合成如下形式 (见图 8(c)):

$$x_{Ni}^s = 0.523 + \frac{x_{Ni} - 0.5}{0.0330 + 2.03(x_{Ni} - 0.5)}, \quad (5)$$

(4) 和 (5) 式分别拟合了富 Al 和富 Ni 段的表面层 Ni 原子比例 x_{Ni}^s . 如果让体成分趋向化学计量比 $x_{Ni} = 0.5$, 则由 (4) 和 (5) 式计算的 x_{Ni}^s 分别趋于 0.523 和 0.527, 数值上略有差别, 这种由拟合公式外推造成的数值差别是正常的.

从图 8(b) 还可看出, 准标度关系 (4) 式并不伴随有限尺寸效应. 我们知道, 二阶相变点附近的系统物理量常满足标度关系, 并且伴随明显的有限尺寸效应, 而这与临界点处关联长度的发散有关. 在数值模拟中关联长度不能超过系统尺寸, 导致不同尺寸的系统在临界点附近的模拟结果有明显差别. 在富 Al 段 Ni_xAl_{1-x} 的表面层与体内成分比例之间的准标度关系 (4) 式不伴随有限尺寸效应, 表明它不同于二阶相变中的临界现象. 其实从图 1—3 可看出, 原子层间方向的关联长度很短, 远离关联长度发散的情况.

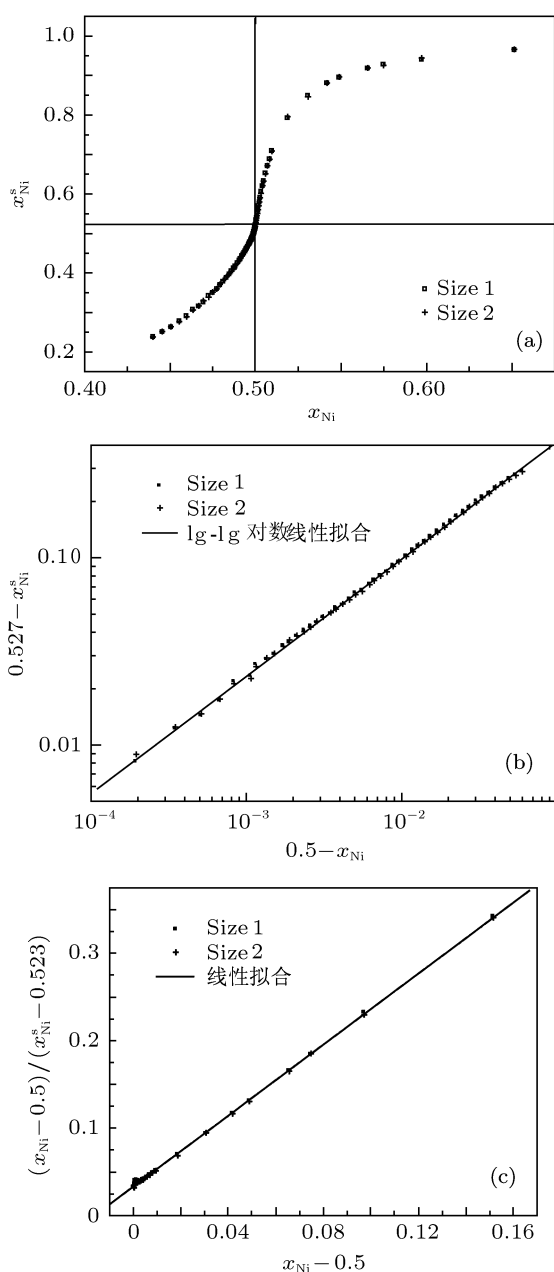


图8 (a) $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ (110) 表面层与内部的 Ni 原子比例的关系; (b) 为在 $x_{\text{Ni}} < 0.5$ 段的双对数线性拟合; (c) 为在 $x_{\text{Ni}} > 0.5$ 段的拟合

下面来解释准标度关系 (4) 式.

如图 9 所示, 只要 Ni 原子比例 x_{Ni} 距离化学计量比 $x_{\text{Ni}}=0.5$ 不太近, 偏离量超过 10^{-3} 时, $\lg|x_{\text{Ni}}-0.5|$ 与 Ni 原子化学势 μ_{Ni} 近似呈线性关系, 具体而言, 当 $\mu_{\text{Ni}} < \mu_{\text{Ni}}^0 - 0.08 \text{ eV}$ 或 $x_{\text{Ni}} < 0.499$ 时,

$$x_{\text{Ni}} = 0.500 - 7.10 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{\mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (6)$$

当 $\mu_{\text{Ni}} > \mu_{\text{Ni}}^0 + 0.04 \text{ eV}$ 或 $x_{\text{Ni}} > 0.501$ 时,

$$x_{\text{Ni}} = 0.500 + 5.31 \times 10^{-4} \exp\left(1.989 \frac{\mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (7)$$

式中 $T = 1273\text{K}$, $\mu_{\text{Ni}}^0 = -0.2830 \text{ eV}$.

$\lg|x_{\text{Ni}}^s - 0.523|$ 仅在 $x_{\text{Ni}}^s < 0.523 - 0.03$ 时与 μ_{Ni} 呈近似线性关系. 具体而言, 当 $\mu_{\text{Ni}} < \mu_{\text{Ni}}^0 - 0.08 \text{ eV}$ 或 $x_{\text{Ni}}^s < 0.493$ 时,

$$x_{\text{Ni}}^s = 0.523 - 0.0172 \exp\left(-0.640 \frac{\mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (8)$$

但当 $x_{\text{Ni}}^s > 0.523$ 时, $\lg|x_{\text{Ni}}^s - 0.523|$ 与 μ_{Ni} 无线性依赖关系.

联立 (6) 和 (8) 式就得到准标度关系

$$x_{\text{Ni}}^s = 0.523 - 1.78 \times (0.5 - x_{\text{Ni}})^{0.64}, \quad (9)$$

式 (9) 在 $\mu_{\text{Ni}} < \mu_{\text{Ni}}^0 - 0.08 \text{ eV}$ 或 $x_{\text{Ni}} < 0.499$ 时成立, 指数等于 0.64. 其实在整个 $x_{\text{Ni}} < 0.5$ 区域都近似存在准标度关系, 见图 8(b) 或 (4) 式, 只不过参数略有修正, (4) 式中标度指数等于 0.626. 由此可见, 由于表面层和体内成分比例与化学势之间都存在准指数依赖关系, 只不过指数因子系数不同, 因而导致富 Al 段 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 表面层和体内成分比例之间具有准标度关系.

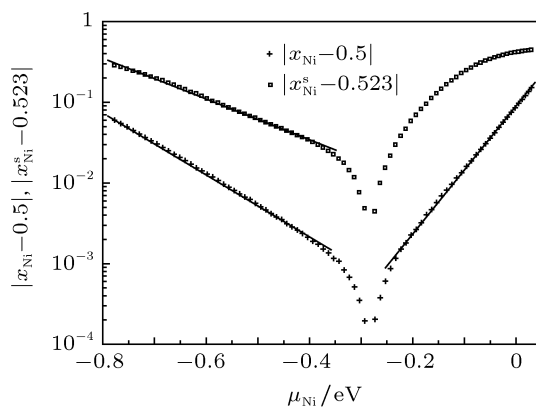


图9 $|x_{\text{Ni}}-0.5|$ 和 $|x_{\text{Ni}}^s-0.523|$ 与化学势 μ_{Ni} 的关系

下面来说明 (6)—(8) 式的物理意义以及富 Ni 段 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 表面层和体内成分比例之间不存在准标度关系的原因.

在富 Al 段 ($x_{\text{Ni}} < 0.5$), Al 亚晶格几乎全被 Al 原子占据, Ni 亚晶格上除 Ni 原子外还有空位. Ni 亚晶格上空位浓度正比于 $\exp\left(-\frac{\mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0}{k_{\text{B}}T}\right)$, 实际等于 $7.10 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{\mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0}{k_{\text{B}}T}\right)$, 即有 (6) 式. 在富 Ni 段 ($x_{\text{Ni}} > 0.5$), Ni 原子除占据整个 Ni 亚晶格外还占据了部分 Al 亚晶格的位置, Al 亚晶格上 Ni 原子浓度正比于 $\exp\left(-\frac{(\mu_{\text{Al}} - \mu_{\text{Al}}^0) - (\mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0)}{k_{\text{B}}T}\right) =$

$\exp\left(2\frac{\mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0}{k_{\text{B}}T}\right)$. 按照 (7) 式, 反位 Ni 原子浓度等于 $5.31 \times 10^{-4} \exp\left(1.989\frac{\mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0}{k_{\text{B}}T}\right)$, 与之相符.

表面层情况稍复杂. 当 $x_{\text{Ni}} < 0.5$ 时, 体内以 Ni 亚晶格的空位机制为主, 与体内相接的表面层也是如此, 但由于表面层原子的近邻数减少, 使得指数因子系数也发生改变. 按照 (8) 式, 由体内空位机制引起的表面新增空位浓度正比于 $\exp\left(-0.64\frac{\mu_{\text{Ni}} - \mu_{\text{Ni}}^0}{k_{\text{B}}T}\right)$. 当 $x_{\text{Ni}} > 0.5$ 时, 体内以 Al 亚晶格上的反位 Ni 原子机制为主, 但表面层有富余空位, 因此随着 Ni 原子比例增加, Ni 原子将首先填充富余空位, 然后替代表面 Al 原子的位置. 由于不是单一机制, 在 $x_{\text{Ni}} > 0.5$ 段不存在类似 (8) 式的简单关系, 因此在 $x_{\text{Ni}} > 0.5$ 段也就没有类似 (4) 式的准标度关系了.

3.5 化学计量比附近表面成分的偏离放大效应

按 (4) 和 (5) 式计算 $\frac{dx_{\text{Ni}}^s}{dx_{\text{Ni}}}$, 得

$$\frac{dx_{\text{Ni}}^s}{dx_{\text{Ni}}} = \begin{cases} 1.099 \times (0.5 - x_{\text{Ni}})^{-0.374} & (x_{\text{Ni}} < 0.5), \\ \frac{8.01 \times 10^{-3}}{(x_{\text{Ni}} - 0.4837)^2} & (x_{\text{Ni}} > 0.5), \end{cases} \quad (10)$$

通过相邻数据点差分来计算 $\Delta x_{\text{Ni}}^s / \Delta x_{\text{Ni}}$, 将数值差分结果与函数曲线 (10) 画在一起, 见图 10. 如果考虑数值误差, 可以看出, 函数曲线 (10) 与数值差分结果基本相符.

为满足 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 化合物中 Ni, Al 原子数比例要求, 存在两种机制: 在富 Al 段, 主要是 Ni 亚晶格上的空位机制; 在富 Ni 段, 主要是 Al 亚晶格上的反位 Ni 原子机制. 化学计量比是两种机制的分界点. 合金成分比例离化学计量比不太近时, 以一种机制为主; 而在化学计量比附近两种机制作用大小相当, 但对合金成分比例贡献相反, 相互抵

消后, 内部成分比例更靠近化学计量比 $x_{\text{Ni},0} = 0.5$, 表面成分比例则更靠近 $x_{\text{Ni},0}^s = 0.523$, 因此 $|x_{\text{Ni}} - 0.5|$ 与 $|x_{\text{Ni}}^s - 0.523|$ 在 $\mu_{\text{Ni}} = \mu_{\text{Ni}}^0$ 附近出现下陷现象 (见图 9), 但体内与表面层下陷幅度不同, 以表面层变化更剧烈, 导致 $dx_{\text{Ni}}^s/dx_{\text{Ni}}$ 在化学计量比附近出现峰值. 或者说, 体内成分比例对化学计量比的偏离在表面层被放大, 放大系数超过 30 倍 (见图 10).

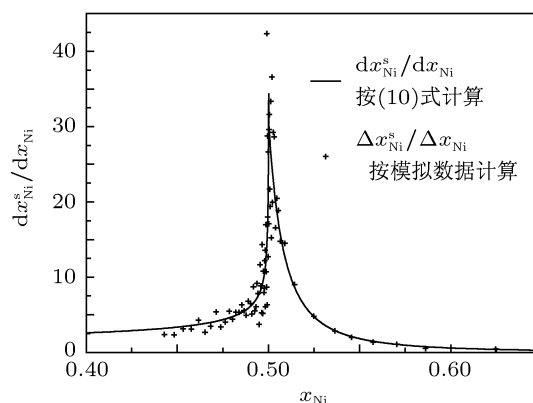


图 10 按 (10) 式计算的 $dx_{\text{Ni}}^s/dx_{\text{Ni}}$ 和采用数据差分计算的 $\Delta x_{\text{Ni}}^s/\Delta x_{\text{Ni}}$

上述结果表明, $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 化合物表面层成分比例对于体成分比例的函数依赖关系在化学计量比附近是非常敏感的. 我们可利用该性质, 通过测量材料表面层的微观成分比例, 以较高的精度推算材料内部的成分比例, 这对于金属间化合物的表面研究是很有益的.

4 结论

通过对 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 化合物晶格模型的模拟, 发现 1273 K 温度下 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 内部与表面层保持长程有序; 在富 Al 段 $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$ 化合物的 (110) 表面层和内部的成分比例之间存在准标度关系, 内部成分对化学计量比的微小偏离反映在表面层上被放大, 放大系数超过 30 倍.

[1] Westbrook J H, Fleischer R L 2000 *Intermetallic Compounds: Structural Applications* (Vol.1) (New York: Wiley) p1
 [2] Guo J T 2003 *Ordered Intermetallic Compound NiAl* (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)]
 [3] Stoloff N S, Davies R G 1966 *Prog. Mater. Sci.* **13** 1

[4] Semenova O, Krachler R, Ipser H 2008 *Solid States Sci.* **10** 1236
 [5] Wu R, Zhong L P, Chen L J, Freeman A J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7084
 [6] Korzhavyi P A, Ruban A V, Lozovoi A Y, Vekilov Y K, Abrikosov I A, Johansson B 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6003
 [7] Lozovoi A Y, Alavi A, Finnis M W 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 610

- [8] Mishin Y, Mehl M J, Papaconstantopoulos D A 2002 *Phys. Rev. B* **65** 224114
- [9] Zhang J M, Ma F, Xu K W 2004 *Chin. Phys.* **13** 1082
- [10] Wang Y X, Wang B Y, Rong Z W, Wang T M 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1325 (in Chinese) [王月霞, 王宝义, 荣周文, 王天民 1998 物理学报 **47** 1325]
- [11] Brown J A, Mishin Y 2003 *Phys. Rev. B* **67** 195414
- [12] Zheng H, Shen L, Bai B 2009 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **25** 2531 (in Chinese) [郑晖, 申亮, 白彬 2009 物理化学学报 **25** 2531]
- [13] Libowitz G G, Lightstone J B 1967 *J. Phys. Chem. Solids* **28** 1145
- [14] Neumann J P, Chang Y A, Lee C M 1976 *Acta Met.* **24** 593
- [15] Chang Y A, Neumann J P 1982 *Prog. Solid St. Chem.* **14** 221
- [16] Sosa-hernandez E M, Aguilera-Granja F, Moran-Lopez J L 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5392
- [17] Krachler R, Ipser H 2004 *Phys. Rev. B* **70** 054113
- [18] Semenova O, Krachler R 2008 *Thin Solid Films* **516** 1088
- [19] Davis H L, Noonan J R 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 566
- [20] Chen S P, Voter A F, Srolovitz D J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1308
- [21] Kang M H, Mele E J 1987 *Phys. Rev. B* **36** 7371
- [22] Wang Z X 2005 *Thermodynamics* (2nd Ed.)(Beijing: Peking University Press) p271 (in Chinese) [王竹溪 2005 热力学 (第二版)(北京: 北京大学出版社) 第 271 页]

Quasi-exponentid relationship and amplification effects of surface component for NiAl compound*

Zheng Hui^{1)†} Shen Liang²⁾ Bai Bin²⁾ Sun Bo¹⁾

1) (Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100094, China)

2) (National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

(Received 21 November 2010; revised manuscript received 14 April 2011)

Abstract

A detailed knowledge of the structure and composition of NiAl compound is essential for understanding its oxidation resistance and the fracture process. The atomic distribution, concentration and long range order parameters in interior and (110) surface layer of NiAl compound at 1273 K are calculated by the grand canonical Monte Carlo simulation method. We find a quasi-exponentid relationship between the component deviations from the stoichiometry in surface layer and interior of NiAl in Al-rich region. It is observed that the deviation of component from stoichiometry in surface layer is over 30 times greater than that in interior.

Keywords: intermetallic compounds, NiAl, surface, quasi-exponent relationship

PACS: 61.66.Dk, 61.72.jd, 68.35.Dv

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575124), and the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant Nos. 2008B0301033, 2009A0301019).

† E-mail: zheng_hui@iapcm.ac.cn