中国科学: 技术科学 2011 年 第 41 卷 第 6 期: 745 ~ 753
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

Al-Ni 非晶合金的原子堆垛结构及密度的第一性原理分子动力学模拟

于春燕[①], 惠希东[①*], 陈晓华[①], 林德烨[①], 刘梓葵[②], 陈国良[①]

① 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083;

② Department of Materials Science and Engineering, Pennsylvania Sate University, University Park, PA 16802, USA

* E-mail: xdhui@ustb.edu.cn

收稿日期: 2010-06-17; 接受日期: 2010-09-16

国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB613901)和国家自然科学基金(批准号: 50871013, 50901006)资助项目

摘要 在 Al 基非晶合金中, Al-Ni 系的非晶形成能力(GFA)相比其他系列较佳, 但是目前对 Al-Ni 二元合金系的原子排列、玻璃转变和堆垛密度与成分之间的内在联系, 至今还未形成系统的认识. 本文利用第一性原理分子动力学(AIMD)模拟方法对 Al_xNi_{100-x}(x=80, 83, 85, 86, 87, 90)二元非晶合金的原子堆垛结构和密度进行了研究. 双体分布函数和 Voronoi 多面体分析表明, 在该非晶合金系中存在明显的拓扑和化学短程有序, 拓扑短程序主要是由以 Al 原子为中心的类似二十面体结构和以 Ni 原子为中心的三棱体覆盖三个半八面体(TTP)结构组成. 在该合金系非晶中 Al 与 Ni 原子间存在强烈的化学交互作用, Al-Ni 原子对键长小于原子半径和, 化学有序随着 Ni 含量的增加呈现增加的趋势. AIMD 计算结果表明, 当 x=85 时, 合金的堆垛密度出现了峰值, 偏离了直线规律. 综合结构特征和密度特征, 从理论上推断, 当 Al 含量为 84%~86%时, 合金的非晶形成能力较好, 可以推广至多元合金体系.

关键词
AIMD
Al-Ni 合金
密度
短程有序
化学有序

Al 基非晶合金以其高强度、低密度、良好的耐蚀性与耐磨性等优异性能, 一度成为材料工作者的研究热点. 20 世纪 80 年代, 人们就在 Al-EM(early transition metal)-LM(late transition metal)[1], Al-Re(rare earth metal)-LM[2], Al-TM-Re[3]等合金系中得到了具有良好韧性和抗蚀性等优异性能的金属玻璃, 但由于该系合金非晶形成能力(GFA)不佳, 得到的仅为条带状或粉末状样品, 极大的限制了其应用. 为提高其 GFA, 人们分别从热力学判据[4]、动力学参数[5]、原子尺寸错配[6]、化学作用[7]、原子结构[8]等几个方面展开了广泛研究. 其中, 研究合金原子结构在过冷液态以及非晶态的特点及演变规律, 对理解合金的玻璃形成本质和形成机制, 以及高 GFA 合金的成分设计有重要意义.

人们采用 X 射线衍射、中子衍射等方法已经对 Al-Mn[9], Al-Fe, Al-Fe-Ce[10, 11], Al-Y, Al-Y-Ni[12]和 Al-Ni[13, 14]等合金系的液态和非晶态结构特征进行了研究, 这些实验研究给出了一些有关结构的信息, 但这些数据往往反映的是统计平均的结果, 有关局域有序结构的信息则需要借助于合理的理论结构模型. 近年来, 采用第一性原理分子动力学(AIMD)模拟和反蒙特卡罗(RMC)模拟方法研究液态和非晶合金的

英文版发表信息: Yu C Y, Hui X D, Chen X H, et al. *Ab initio* molecular dynamics simulation of the atom packing and density of Al-Ni amorphous alloys. Sci China Tech Sci, 2010, 53: 3175–3182, doi: 10.1007/s11431-010-4173-3

结构越来越受到人们的重视. Jakse 和Li等利用 AIMD 和 RMC 计算了 $Al_{80}Mn_{20}$ 的结构特征, 发现了以 Mn 原子为中心的五次对称特征[15, 16]. Li 等采用经典分子动力学和从头计算分子动力学的方法对 Al-Fe 合金系进行了系统的研究[17, 18], 发现 EM 过渡元素与 Al 和 Fe 原子之间的键合对于非晶形成能力有重大影响. 鉴于 Al-Ni 系的非晶形成能力相比其它系列较佳[19, 20], 人们对 $Al_{80}Ni_{20}$[15, 21, 22], Al-Ni-Y[23]和 $Al_{89}La_6Ni_5$[24, 25]等合金系中的短程序结构特征进行了计算和模拟. 但是, 对于 Al-Ni 二元合金系的原子排列结构、玻璃转变过程及其与成分之间的内在联系, 至今还未形成统一的认识. 更为重要的是, 无论是早期的硬球无规密堆排列模型[26], 还是 Miracle[27]和 Sheng[28]等提出的密堆团簇堆积模型和准等同团簇堆垛模型, 无一不是与非晶合金原子的紧密排列有关, 但是这些模型在建立时并没有给出定量的理论和实验数据. 最近 Li 等[29]通过对 Cu-Zr 二元合金的膨胀系数测量, 发现 Cu-Zr 在高非晶形成能力的成分区间, 合金的密度都出现了异常增大. 由此可见, 研究非晶密度随成分的变化规律, 对于理解玻璃形成能力是很有意义的. 为此, 本文以 Al_xNi_{100-x}(x=80, 83, 85, 86, 87, 90)二元合金为研究对象, 采用第一性原理分子动力学方法系统研究液固转变、非晶态的原子结构和堆垛密度随成分的变化规律, 试图找出三者之间的关联性, 为制备高玻璃形成能力的 Al 基非晶合金提供理论依据.

1 计算方法

从头计算分子动力学方法是基于密度泛函理论(DFT)的分子动力学计算方法, 由 Car 和 Parrinello 在 1985 年提出[30], 这种方法弥补了经典分子动力学模拟需要知道原子间正确的相互作用势的缺陷. 本文 AIMD 计算在 VASP 软件包[31, 32]上进行, 模拟的初始构型为包含 200 个原子的立方超元胞, 对于所选取的 6 种成分合金, Al, Ni 原子各自按其化学计量比在超元胞内随机分布. 元胞的初始密度根据成分比例通过平均原子质量/平均原子体积得到, 不同温度平台下的元胞体积通过“零外压法”来获得, 所谓的“零外压法”是指保持元胞内原子的相对位置不变, 而调整元胞的大小, 直至外压接近 0 为止. 采用投影扩充波(PAW)赝势[33, 34]来描述离子实对价电子的库仑作用, 采用共轭梯度近似(GGA)[35]描述电子之间的交换关联作用. 采用正则系综, Nose 算法[36]进行温度调控, Verlet 算法[37]求解粒子的运动方程, 粒子运动的时间步长为 5 fs.

模拟中采用的冷却路线如图 1 所示, 首先让体系在 2000 K 的高温下运行 3000 离子步, 以获得与初始构型无关的充分平衡的液态构型. 然后在 $1.3T_L$(T_L 是热力学平衡相图上的相应成分的液相线温度, 见表 1)下运行 3000 离子步, 以获得此温度下的平衡构型和动力学性质. 再以 5×10^{13} K/s 的冷速冷却至室温 300 K, 并在室温下运行 1000 离子步, 以获得最终的非晶态构型.

2 双体分布函数

双体分布函数(PCF)与 X 射线或中子衍射所得到的结构因子互为傅立叶变换, 是研究液态和非晶体

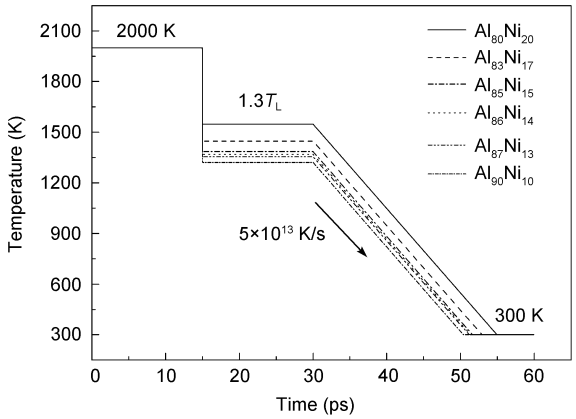

图 1 Al_xNi_{100-x} 合金 AIMD 模拟中所采用的冷却方案

表 1 模拟中所使用的液相线温度 T_L 以及超元胞的初始密度ρ

Alloys	$Al_{80}Ni_{20}$	$Al_{83}Ni_{17}$	$Al_{85}Ni_{15}$	$Al_{86}Ni_{14}$	$Al_{87}Ni_{13}$	$Al_{90}Ni_{10}$
T_L (K)	1253	1176	1125	1116	1109	1078
$1.3T_L$ (K)	1629	1529	1463	1451	1442	1401
ρ (Å^{-3})	0.06464	0.06394	0.06348	0.06326	0.06303	0.06236

系的一种重要结构参数. 其定义为[38]

$$g_{ij}(r)=\frac{L^3}{N_iN_j}\left\langle\sum_{i=1}^{N_i}\frac{n_{ij}(r,\Delta r)}{4\pi r^2\Delta r}\right\rangle, \tag{1}$$

其中 L 为模拟立方盒子的边长; N_i 和 N_j 分别为 i 原子、j 原子的个数; n_{ij} 指以 i 原子为中心, 在半径 r 到 $r+\Delta r$ 的球壳范围内 j 原子的个数. $g_{ij}(r)$的物理意义是以 i 原子为中心, 在半径 r 到 $r+\Delta r$ 的球壳范围内发现 j 原子的概率, 对一个 n 元体系, 将存在 $n(n+1)/2$ 个不同的偏双体分布函数, 它的全双体分布函数是所有偏双体分布函数的权重和[39], 即

$$g(r)=\sum_i\sum_j c_ic_j\frac{f_i(Q)f_j(Q)}{\langle f(Q)\rangle^2}g_{ij}(r), \tag{2}$$

其中 $\langle f(Q)\rangle^2=\left(\sum c_if_i(Q)\right)^2$, i=1, 2, 3, ⋯, n; c_i 和 c_j 分别为元素 i 和 j 的原子百分比浓度; $f_i(Q)$和 $f_j(Q)$分别为 i 和 j 原子的散射因子. 结构因子与双体分布函数互为傅立叶变换, 其由 $g(r)$表示为[38]

$$S(Q)=1+\rho_0\int_0^\infty 4\pi r\left[g(r)-1\right]\frac{\sin(Qr)}{Q}\mathrm{d}r. \tag{3}$$

约化径向分布函数 $G(r)$[40]可表示为

$$G(r)=4\pi r^2\rho_0(r)(g(r)-1), \tag{4}$$

其中$\rho_0(r)$为平均原子数密度.

图 2 给出了 $Al_{80}Ni_{20}$ 二元合金液态(1330 K)的 $S(Q)$ 及 $G(r)$与实验值的对比曲线, 从图 2 中可以看出, AIMD 模拟所得到的 $Al_{80}Ni_{20}$ 二元合金在 1330 K 时的 $S(Q)$和 $G(r)$曲线与实验曲线[41]符合很好, AIMD 计算模拟得到 $S(Q)$及 $G(r)$曲线的第一峰和第二峰的位置与实验结果对应的非常好, 只是在各个峰高度上有所差别. 但这不影响模拟结果的正确性, 因为实验中散射强度要受到多种因素的限制, 不仅受到了散射因子的影响, 样品的尺寸等因素也是很重要的.

6 种成分的 Al-Ni 合金液态与非晶态的 PCF 曲线如图 3 所示. 各成分的 Al-Ni 合金的偏 PCF 曲线具有一些共同特点, 非晶态的 PCF 曲线第一峰的强度高于相应的液态, 且非晶态的第一峰位置均位于相应液态位置的右侧, 表明非晶态结构第一壳层内的短程有序度和平均配位数要高于相应的液态; 第二峰的强度和位置相比于液态没有大的变化, 但大部分非晶态第二峰出现了明显的劈裂, 表明液态转变为非晶态后, 第二壳层内的有序度也在增加, 体现了非晶态的短程有序特征.

由 $g_{\text{Al-Al}}(r)$可以发现, 各个成分曲线的第二峰均出现了不同程度的劈裂, 表明在以 Al 原子为中心的球壳内 Al 原子并不是呈现随机分布的, 而是呈现出明显的短程有序特征. 随着 Al 含量的增加, 劈裂形成的右侧小峰的强度呈现增加的趋势. 可以看到, 当 Al 含量为 86%, 87%, 90%时, 劈裂形成的两个小峰的强度基本持平. 而相比于 $g_{\text{Al-Al}}(r)$而言, $g_{\text{Al-Ni}}(r)$曲线的峰强更高且其宽度更窄, 说明 Al 与 Ni 原子之间的相互作用比 Al 与 Al 原子之间的相互作用要强, 除了 x=80 和 83 两种成分外, 其他成分曲线的第二峰均出现了劈裂, 但劈裂程度随着 Al 含量的变化并无明显变化. 我们发现 $g_{\text{Ni-Ni}}(r)$曲线的第一峰强度很低, 第二峰的强度明显超过了第一峰很多, 这间接的表明了 Al 与 Ni 原子之间存在明显相互作用, Ni 原子的第一壳层内多数为 Al 原子, 而 Ni 原子位于第二壳层. 从图中还可以看出, 第二峰均出现了明显的劈裂, 随

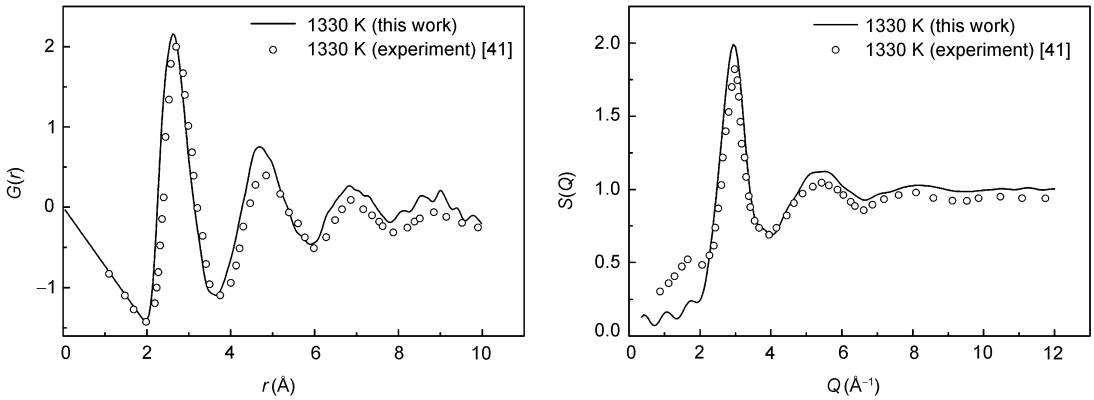

图 2　AIMD 计算得到的 $Al_{80}Ni_{20}$ 二元合金液态(1330 K)的 $G(r)$及 $S(Q)$与实验值[41]的对比曲线

着 Al 含量的增加, 劈裂形成的右侧小峰的强度出现了先增大后减小的趋势. 当 Al 含量为 85%, 86%和 87%时, 第二峰的强度较高; 从非晶态结构的总 PCF 曲线可以看出, 第一峰出现了明显劈裂, 这是由于合金体系中 Al 原子和 Ni 原子的原子半径相差较大的缘故. 随着 Al 含量的增加, 第一峰的宽度呈现增加的趋势, 劈裂形成的左侧小峰强度逐渐减弱, 右侧小峰强度逐渐增加, 更加尖锐, 而第二峰均有劈裂, 但不明显, 且随着 Al 含量的变化也无明显的变化.

3 Voronoi 多面体和配位数

下面将根据 Voronoi 多面体分析具体地给出原子团簇的几何特征. Voronoi 多面体定义为中心原子与近邻原子连线的垂直平分面所围成的最小封闭凸多面体, 用指数$\langle n_3, n_4, n_5, n_6, \cdots\rangle$来描述, 由 Finney 于 1970 年提出[42]. n_i表示具有 i 个边的面的数目, Σn_i表示配位数. 通过这个指数可以识别出以某一个原子为中心的配位多面体的类型. 例如: ⟨0, 12, 0, 0⟩代表晶体中的面心立方(fcc)结构, 即 12 个四边形, 配位数为 12; ⟨0, 6, 0, 8⟩代表体心立方(bcc)结构, 配位数为 14(为 bcc 结构中最近邻和次近邻的配位数之和); ⟨0, 0, 12, 0⟩代表二十面体结构, 配位数为 12.

本文计算得到了非晶态 Al_xNi_{100-x}(x=80, 83, 85, 86, 87, 90)合金多面体分布情况, 并得到了对应的配位数分布情况. 发现在该体系非晶态合金的多面体分布中, 配位数为 9 的⟨0, 3, 6, 0⟩多面体占据比例最高. 而在配位数分布中, 配位数为 9 的占据比例并不高, 占据百分比最高的配位数为 13, 12 次之. 这是由于在我们的体系中出现的配位数为 9 的只有⟨0, 3, 6, 0⟩这一种多面体类型, 而配位数为 12 和 13 的多面体类型较多, 包括⟨0, 3, 6, 3⟩, ⟨0, 2, 8, 2⟩, ⟨0, 3, 6, 4⟩, ⟨0, 1, 10, 2⟩等. 例如在 $Al_{85}Ni_{15}$ 合金中(如图 4 所示), ⟨0, 3, 6, 0⟩多面体所占比例达到了 7%, 为所有多面体类型中占据百分比最大的. 而在配位数分布中, 配位数为 9 所占比例仅为约 10%, 配位数 13 与 12 分别占据比例为 29.67%和 26.01%, 分别对应多面体⟨0, 3, 6, 4⟩, ⟨0, 1, 10, 2⟩和⟨0, 3, 6, 3⟩, ⟨0, 2, 8, 2⟩. 不仅仅是在 $Al_{85}Ni_{15}$ 合金中, 在其他 5 种成分的合金中上述类型的多面体均占有较高的比例, 在此不一一列出. 可以看出, 在占据

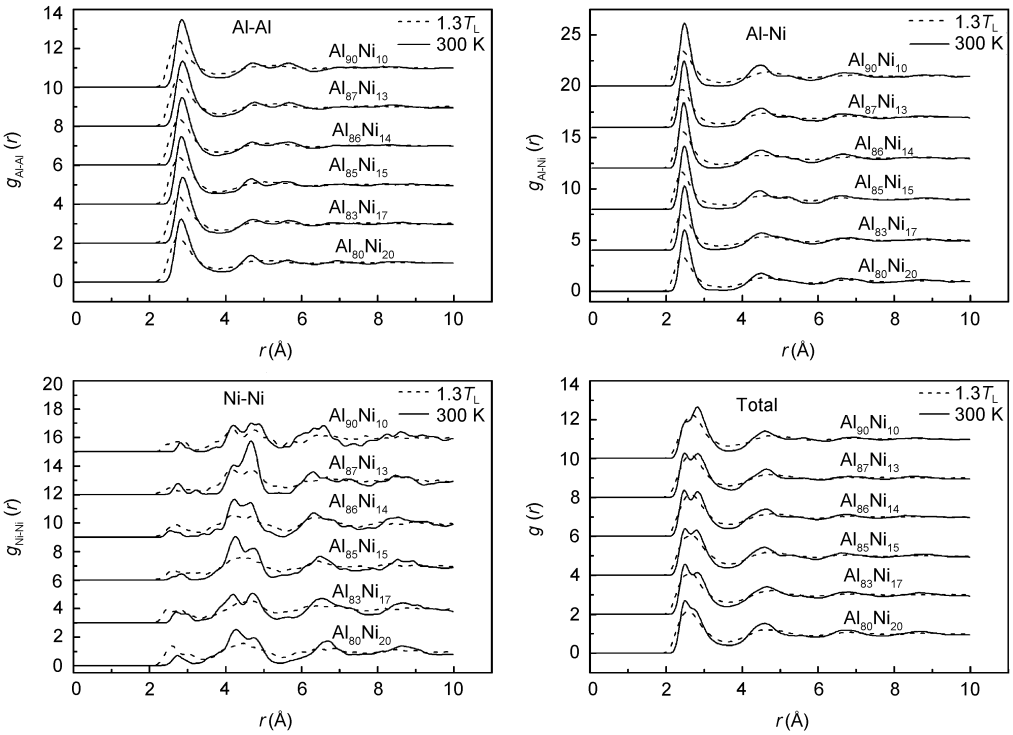

图 3 Al_xNi_{100-x} 非晶合金液态 1.3T_L(虚线所示)以及 300 K(实线所示)的 PCF 曲线

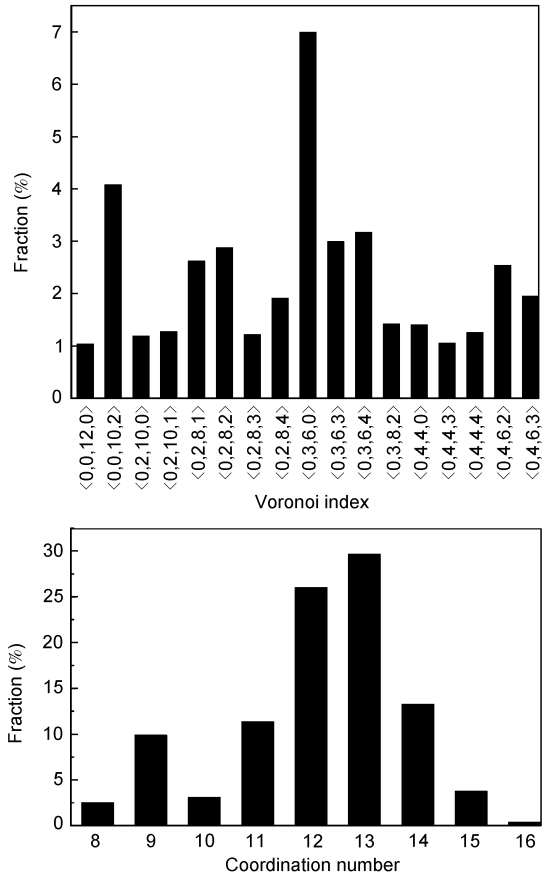

图 4　$Al_{85}Ni_{15}$ 非晶态合金中 Voronoi 多面体和配位数分布情况

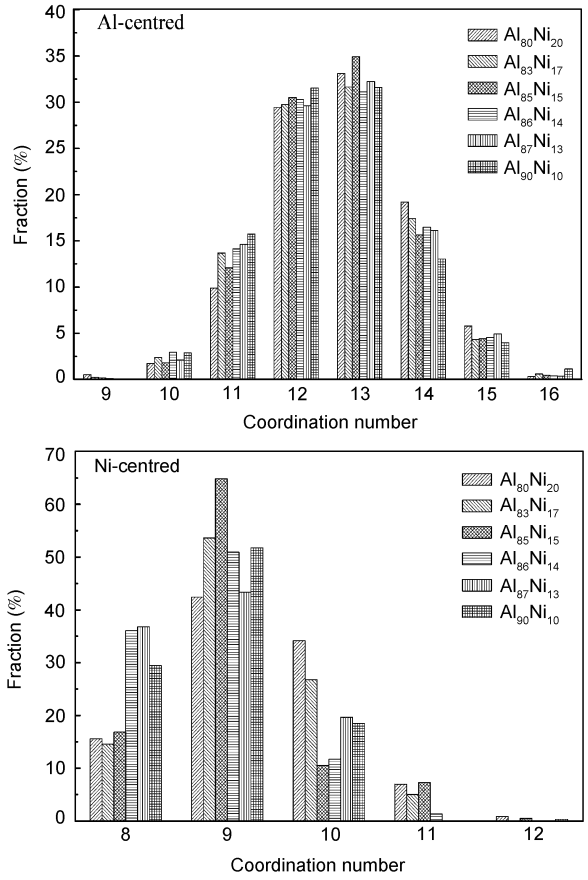

图 5　Al_xNi_{100-x} 非晶合金中分别以 Al 和 Ni 为中心的配位数分布

比例较高的 Voronoi 多面体类型中, 五边形占据主导地位, 甚至在含量低于2%的多面体中分布中也是如此, 该非晶合金体系的短程有序结构呈现五次对称特征.

以 Al 和 Ni 为中心的多面体和配位数的分布情况如图 5 所示. 以 Al 为中心的多面体的配位数在 9 至 16 之间, 分布较集中, 配位数为 12 和 13 的占据比例最高; 而以 Ni 为中心的多面体的配位数在 8 至 12 之间, 配位数为 9 的占据比例最高. 配位数分布随成分的变化有一定趋势, 可以看到, 在低配位数区间, 配位数所占百分比随着 Al 含量的增加呈现增加趋势, 而在高配位数区间, 配位数所占百分比随着 Al 含量的增加呈现降低的趋势.

在各成分合金中, 计算得到的以 Al 为中心的多面体类型与以 Ni 为中心的多面体类型几乎完全不同. 在以 Al 为中心的多面体中, 随着 Al 含量的增加, 出现几率最大的多面体类型是不同的, 但多面体含量较高的类型始终保持为配位数为 12 和 13 的⟨0, 2, 8, 2⟩, ⟨0, 3, 6, 3⟩, ⟨0, 3, 6, 4⟩, ⟨0, 1, 10, 2⟩. 例如, 在 $Al_{85}Ni_{15}$ 非晶态合金中, 这几种多面体类型所占的比例之和占到了以 Al 为中心的多面体总数的 65.4%(见图 6). 以 Al 为中心的多面体主要由畸变二十面体以及少量的配位数在 14~16 之间的 Frank-Kasper 多面体[43]组成, Al 原子处于类似二十面体的配位环境中. 在以 Ni 为中心的多面体中, 配位数均不超过 12, 随着 Ni 含量的不同, 始终保持较高含量的 Voronoi 多面体指数为⟨0, 3, 6, 0⟩, ⟨0, 2, 8, 0⟩, ⟨0, 4, 4, 0⟩(⟨0, 3, 6, 0⟩是三棱体覆盖三个半八面体结构(TTP)[8], ⟨0, 3, 6, 1⟩是其类似结构; ⟨0, 2, 8, 0⟩是阿基米德反棱柱上下分别覆盖一个半八面体的结构(BSAP)[8], ⟨0, 2, 8, 1⟩是其类似结构; ⟨0, 4, 4, 0⟩是标准的四角十二面体), 这些指数与 Bernal 多面体[44]相关联, 含量最高的是配位数为 9 的多面体. 随着 Al 含量的增加, 配位数为 8 和 9 的⟨0, 4, 4, 0⟩与⟨0, 3, 6, 0⟩等多面体含量呈现先增加后降低的趋势.

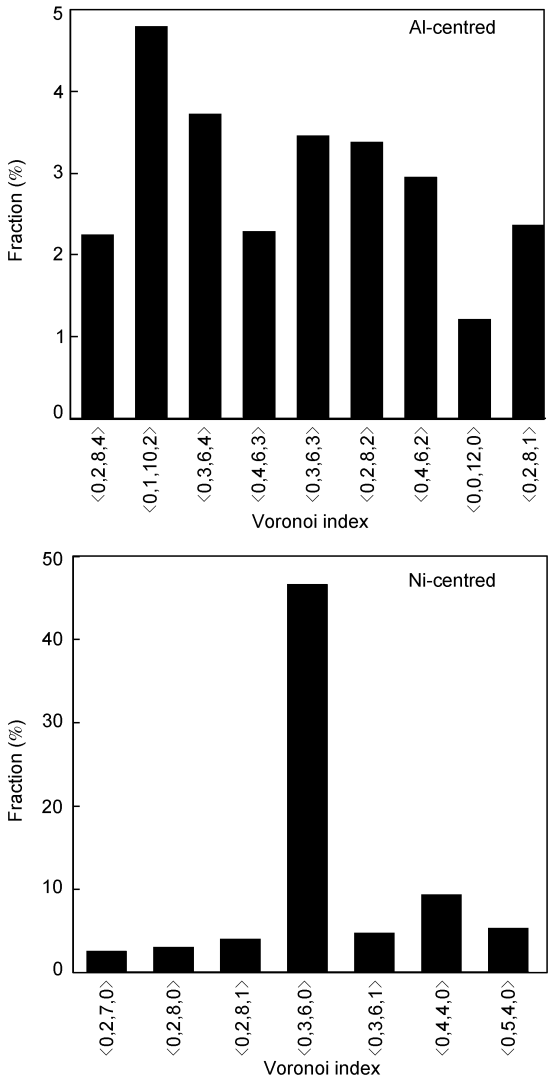

图 6　$Al_{85}Ni_{15}$ 非晶态合金分别以 Al 和 Ni 为中心的多面体指数分布情况

配位数为 9 的多面体含量在 x=85 时最高, 达到了 64.9%. 配位数为 10 和 11 的⟨0, 2, 8, 0⟩, ⟨0, 3, 6, 1⟩, 以及⟨0, 2, 8, 1⟩等多面体含量随 Al 含量的增加呈现降低的趋势. 在二元体系中, 中心原子与配位原子的相对大小(R^*)决定了体系中占主要地位的多面体类型, 当 R^*>1.2 时为 Frank–Kasper 多面体, R^*<0.902 时为二十面体, R^*<0.835 时为 BSAP 多面体, R^*<0.732 为 TTP 多面体[8]. 在 Al-Ni 合金中, 0.835<R_{Ni}/R_{Al}<0.902, 但我们计算得到的以 Ni 为中心的多面体中, 占据主导地位的不是二十面体和 BSAP 多面体, 而是 TTP 多面体, Ni 原子处于与晶体结构相似的配位环境中, 说明 Al-Ni 合金的短程有序不仅取决于二者的原子半径差, 化学交互作用也是很重要的影响因素.

二十面体作为密堆结构, 在金属玻璃中广泛存在, 并且人们认为二十面体的含量可从一定程度上反应了玻璃形成能力(GFA)的大小. 普遍认为, 二十面体含量越高, 则 GFA 越高. 由图 6 可见, 代表完整二十面体的⟨0, 0, 12, 0⟩多面体均是以 Al 原子为中心的. 但二十面体含量相对于其他 Voronoi 多面体而言均较低(低于 2%), 这也可以作为解释 Al 基金属玻璃的 GFA 较低的原因之一. 各个成分非晶态合金中的⟨0, 0, 12, 0⟩含量如表 2 所示. 发现当合金由液态转变成非晶态后, $Al_{86}Ni_{14}$ 合金的⟨0, 0, 12, 0⟩多面体含量增长程度最大, 且在非晶态时含量最高, 假如仅从二十面体含量的高低方面来判定, 则可以认为 $Al_{86}Ni_{14}$ 合金的 GFA 相比其他成分合金要高.

4　化学短程序

以上研究了 Al-Ni 二元非晶态合金结构的拓扑短程序(TSRO), 本节我们研究在该系合金中存在的化学短程序(CSRO). 在 Al 基金属玻璃中普遍存在化学短程序[44~46]. 由 PCF 曲线第一峰的强度可以定性地反映不同元素之间的化学亲和作用. 从图 3 可以看出, 室温时 $g_{Al\text{-}Ni}$ 偏 PCF 曲线的第一峰强度明显高于 $g_{Al\text{-}Al}$ 和 $g_{Ni\text{-}Ni}$, 表明异类原子对之间的化学吸引作用要强于同类原子对. 我们将由 PCF 曲线计算得到的偏最近邻原子间距离和偏配位数列于表 3 中, 其中, 配位数可由 PCF 曲线的第一峰积分获得, 其表达式为[40]

$$N_m = \int_{r_0}^{r_{\min}} 4\pi\rho_0 r^2 g(r)\mathrm{d}r. \tag{5}$$

表 2　$Al_xNi_{100\text{-}x}$ 合金液态和非晶态中⟨0, 0, 12, 0⟩Voronoi 多面体百分数

	$Al_{80}Ni_{20}$	$Al_{83}Ni_{17}$	$Al_{85}Ni_{15}$	$Al_{86}Ni_{14}$	$Al_{87}Ni_{13}$	$Al_{90}Ni_{10}$
$1.3T_L$	0.635	0.575	0.975	0.7	1.115	0.85
300 K	0.97	0.825	1.035	1.935	0.825	1.65

从表 3 中可以看到, Al-Al 原子对间最近邻距离与原子半径和相差无几, Ni-Ni 原子对间最近邻距离却均大于原子半径和, 而 Al-Ni 原子对间最近邻距离为 2.48, 小于原子半径和 2.67, 表明 Al-Ni 原子间有强烈的相互作用. 我们通过计算 Warren-Cowley 化学短程序参数α_{ij}[47]进行定量比较. α_{ij}的定义为

$$\alpha_{ij} = 1 - N_{ij} / c_j (N_{ij} + N_{ii}). \tag{6}$$

在本文中 i 代表 Ni 原子, N_{ij}表示 Ni 原子周围最近邻原子数中 Al 原子所占的数目, N_{ii}表示 Ni 原子周围最近邻原子数中 Ni 原子所占的数目, c_j是 Al 原子的摩尔分数, 计算结果如表 3 所示. 当 Al 含量由 80%增加到 90%时, α_{NiAl}由−0.206 变化到−0.099, 表明 Al、Ni 原子间具有强烈的化学交互作用, 而不是呈现无规随机分布, 且这种交互作用随着 Ni 含量的增加呈现增加的趋势. 这种强烈的键合作用被认为是由于合金中的过渡族元素具有比较特殊的外层电子结构(d 或 f 轨道未完全充满), 与 Al 原子形成稳定的杂化轨道, 提高了合金组元间的键合力[48]. 但是在这种趋势中, 当 Al 含量为 85%时稍偏离该趋势, α_{NiAl}的绝对值大于其两侧成分, 可以推测在该成分合金中, 存在更加强烈的异类原子间的相互作用, 认为该成分非晶态合金具有更加紧密的堆垛结构.

5　密度特征

非晶态的非晶形成能力(GFA)一直被认为与堆垛密度有密切的关系. 一般认为, 堆垛密度越大, 即原子越密排, 则自由体积越小, 体系黏度越大, 原子扩散能力越差, 则 GFA 越好. 从 Bernal 最开始提出的硬球无规密堆模型[26], 到后来 Miracle 提出的密堆团簇堆积模型[27]和近来由 Sheng 等提出的准等同团簇堆垛模型[28], 都是以其作为基本思想原则. 人们也从实验的角度研究了密度和摩尔体积与 GFA 之间的关系, 认为在急冷过程中或在晶化过程中体积变化越小的体系其 GFA 越好[49, 50], Li 等[29]则认为非晶态的密度与 GFA 密切相关, 在非晶态密度随成分的变化曲线上密度峰值对应的成分则对应非晶形成能力较好的成分体系, 并就此进行了实验验证.

基于以上思想, 本工作尝试在 Al-Ni 系非晶态合金中寻找其密度和 GFA 之间的关系. 我们将通过“零外压”法计算得到的非晶态的密度与成分的关系作于图 7 中. 由图 7 中可以看到, 随着 Al 含量的增加, 密度呈现降低的趋势, 不难理解, 这是由于 Al 原子的半径大于 Ni 原子半径的缘故. 当 Al 含量为 85%时, 密度曲线上出现一个峰值, 明显偏离原直线关系, 出现了密度的异常增大. 结合 Li 等利用实验手段在 Cu-Zr 非晶合金中发现的类似现象, 我们有理由推测, 在高 Al 含量的 Al 基合金中, 当 Al 含量为 84%~86%时, 合金具有相对较高的原子堆垛密度. 在合金处于液态时, 较高的原子堆垛密度意味着原子运动更加困难, 体系黏度较高, 液体稳定性较高, 从而难以结晶形核.

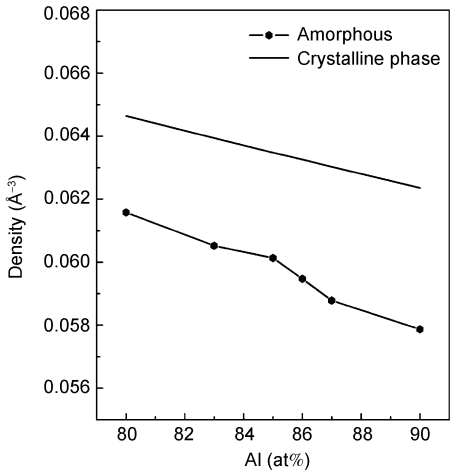

图 7　Al_xNi_{100-x} 非晶合金的原子密度(晶态密度由平衡相图中应用杠杆定理计算得到)

表 3　AIMD 获得的 Al_xNi_{100-x} 非晶合金的结构参数(偏原子间最近邻距离 R_{ij}, 偏配位数 N_{ij}, 化学短程序参数α_{ij})

Alloys	$r_{\mathrm{Al-Al}}$	$r_{\mathrm{Al-Ni}}$	$r_{\mathrm{Ni-Ni}}$	$N_{\mathrm{Al-Al}}$	$N_{\mathrm{Al-Ni}}$	$N_{\mathrm{Ni-Al}}$	$N_{\mathrm{Ni-Ni}}$	α_{NiAl}
x=80	2.82	2.48	2.72	11.03	2.21	8.85	0.32	−0.206
x=83	2.88	2.48	2.72	11.04	1.75	8.57	0.38	−0.154
x=85	2.85	2.48	2.85	10.69	1.55	8.77	0.13	−0.159
x=86	2.85	2.48	2.55	10.89	1.37	8.41	0.13	−0.145
x=87	2.88	2.48	2.75	11.45	1.26	8.43	0.22	−0.120
x=90	2.85	2.48	2.82	11.64	0.97	8.74	0.10	−0.099

综合 PCF 曲线, Voronoi 多面体分析, 化学短程序分析以及密度分析, 我们有理由推测, 当 Al 含量为 84%~86%时, 该体系合金的玻璃形成能力较好. 当维持 Al 含量为 84%~86%, 向体系中加入其它过渡族或稀土元素时, 将大大提高其非晶形成能力, 这已经在 $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$(非晶形成最大临界厚度为 900 μm)[19]和 $Al_{86}Ni_9La_5$(非晶形成最大临界厚度为 780 μm)[20]合金中得到了证实.

6 结论

1) 本文通过第一性原理分子动力学模拟, 采用 5×10^{13} K/s 的冷却速度, 得到了 Al_xNi_{100-x} 合金的非晶态结构, 其 PCF 曲线表明在该非晶合金系中存在明显的短程有序. 通过进一步分析 Voronoi 多面体的分布情况, 可知这种短程序主要是由以 Al 原子为中心的类似二十面体结构和以 Ni 原子为中心的三棱体覆盖三个半八面体(TTP)结构组成.

2) 在 Al-Ni 二元非晶合金中, 存在强烈的化学有序特征, 且这种化学有序随着 Ni 含量的增加呈现增加的趋势.

3) 利用 AIMD 计算了不同成分 Al-Ni 合金的密度变化特征, 发现当 Al 含量为 85%时, 非晶态的密度出现了峰值, 从理论上推断, 该成分合金相比其他成分合金而言具有较高的原子堆垛密度, 液体稳定性较高.

4) 综合得到的结构特征和密度特征, 推测在 Al 含量为 84%~86%间时, 合金的非晶形成能力较好. 在已报道的多组元 Al 基金属玻璃中这一结论已得到验证.

参考文献

1 Suzuki R O, Komatsu Y, Kobayashi K E, et al. Formation and crystallization of Al-Fe-Si amorphous alloys. J Mater Sci, 1983, 18(4): 1195–1201

2 Inoue A, Bizen Y, Kimura H M, et al. Development of compositional short-range ordering in an $Al_{50}Ge_{40}Mn_{10}$ amorphous alloy upon annealing. J Mater Sci Lett, 1987, 6(7): 811–814

3 He Y, Poon S J, Shiflet G J. Synthesis and properties of metallic glasses that contain aluminum. Science, 1988, 241(2): 1640–1642

4 Zhu A W, Shiflet G J, Miracle D B. Glass forming ranges of Al-rare earth metal alloys: thermodynamic and kinetic analysis. Scripta Mater, 2004, 50(7): 987–991

5 Zhu A W, Poon S J, Shiflet G J. On glass formability of Al-Gd-Ni(Fe). Scripta Mater, 2004, 50(12): 1451–1455

6 Senkov O N, Miracle D B. Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys. Mater Res Bull, 2001, 36(12): 2183–2198

7 Guo F Q, Enouf S, Poon S J. Formation of ductile Albased metallic glasses without rare-earth elements. Philos Mag Lett, 2001, 81(3): 203–211

8 Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, et al. Atomic packing and short-to-mediumrange order in metallic glasses. Nature, 2006, 439(26): 419–425

9 Inoue A, Masumoto T. X-ray diffraction study of amorphous $Al_{77.5}Mn_{22.5}$ and $Al_{56}Si_{30}Mn_{14}$ alloys. J Mater Sci, 1988, 23(2): 753–756

10 Zhang L, Wu Y S, Bian X F, et al. Short-range and medium-range order in liquid and amorphous $Al_{90}Fe_5Ce_5$ alloys. J Non-Cryst Solids, 2000, 262(1-3): 169–176

11 Qin J Y, Bian X F, Sliusarenko S I, et al. Pre-peak in the structure factor of liquid Al-Fe alloy. J Phys-Condens Mat, 1998, 10(6): 1211

12 Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. Prog Mater Sci, 1998, 43(5): 365–520

13 Rachek O P. X-ray diffraction study of amorphous alloys Al–Ni–Ce–Sc with using Ehrenfests formula. J Non-Cryst Solids, 2006, 352(36-37): 3781–3786

14 Ahn K, Louca D, Poon S J, et al. Topological and chemical ordering induced by Ni and Nd in $Al_{87}Ni_7Nd_6$ metallic glass. Phys Rev B, 2004, 70(22): 224103

15 Jakse N, Bacq O Le, Pasturel A. Chemical and icosahedral short-range orders in liquid and undercooled $Al_{80}Mn_{20}$ and $Al_{80}Ni_{20}$ alloys: A first-principles-based approach. J Chem Phys, 2005, 123(10): 104508

16 Li R Y, Qin J Y, Gu T K, et al. Structure of liquid $Al_{80}Mn_{20}$ alloy by Reverse Monte Carlo simulation. J Non-Cryst Solids, 2008, 354(15-16): 1736–1739

17 Li H, Ding F, Wang J L, et al. Structural studies of clusters in melt of FeAl compound. J Chem Phys, 2001, 114(14): 6413

18 Gu T K, Qin J Y, Bian X F. Correlation between local structure of melts and glass forming abilitfor Al-based alloys: A first-principles study.

Appl Phys Lett, 2007, 91: 081907
19 Inoue A, Matsumoto N, Masumoto T. Al–Ni–Y–Co amorphous alloys with high mechanical strengths, wide supercooled liquid region and large glass forming capacity. Mater Trans JIM, 1990, 31: 493–500
20 Sanders W S, Warner J S, Miracle D B. Stability of Al-rich glasses in the Al-La-Ni system. Intermetallics, 2006, 14: 348
21 Horbach J, Das S K, Griesche A, et al. Self-diffusion and interdiffusion in $Al_{80}Ni_{20}$ melts: Simulation and experiment. Phys Rev B, 2007, 75: 174304
22 Wang L, Wang Y Q, Peng C X, et al. Medium-range structural order in liquid $Ni_{20}Al_{80}$ alloy: Experimental and molecular dynamics studies. Phys Lett A, 2006, 350(5-6): 405–409
23 Miracle D B, Senkov O N. A geometric model for atomic configurations in amorphous Al alloys. J Non-Cryst Solids, 2003, 319: 174–191
24 Sheng H W, Cheng Y Q, Lee P L, et al. Atomic packing in multicomponent aluminum-based metallic glasses. Acta Mater, 2008, 56: 6264–6272
25 Li G Q, Borisenko K B, Chen Y X. Local structure variations in $Al_{89}La_6Ni_5$ metallic glass. Acta Mater, 2009, 57(3): 804–811
26 Bernal J D. A geometrical approach to the structure of liquids. Nature, 1959, 183(4655): 141–147
27 Miracle B D. A structural model for metallic glasses. Nat Mater, 2004, 3(10): 697–702
28 Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, et al. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. Nature, 2006, 439: 419–425
29 Li Y, Guo Q, Kalb J. A, et al. Matching Glass-Forming Ability with the Density of the Amorphous Phase. Science, 2008, 322: 1816–1819
30 Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. Phys Rev Lett, 1985, 55(22): 2471–2474
31 Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Comp Mater Sci, 1996, 6(1): 15–50
32 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169–11186
33 Blöchl P E. Projector augmented-wave method. Phys Rev B, 1994, 50(24): 17953–17979
34 Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Phys Rev B, 1999, 59(3): 1758–1775
35 Wang Y, Perdew J P. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. Phys Rev B, 1991, 44(24): 13298–13307
36 Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. J Chem Phys, 1984, 81(1): 511–519
37 Verlet L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. Phys Rev, 1967, 159(1): 98–103
38 Shimoli M. Liquid Metals. New York: Academic Press, 1977
39 Mattern N, Kühn U, Hermann H, et al. Short-range order of $Zr_{62-x}Ti_xAl_{10}Cu_{20}Ni_8$ bulk metallic glasses. Acta Mater, 2002, 50: 305–314
40 Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford University Press, 1989
41 Maret M, Pomme T, Pasturel A. Structure of liquid $Al_{80}Ni_{20}$ alloy. Phys Rev B, 1990, 42(3): 1598–1604
42 Finney J L. Random packings and the structure of simple liquids: The geometry of random close packing. P Roy Soc Lond A Mat, 1970, 319(1539): 479–493
43 Nelson D R. Order, frustration, and defects in liquids and glasses. Phys Rev B, 1983, 28: 5515–5535
44 Bernal J D. Geometry of the structure of monatomic liquids. Nature, 1960, 185(4707): 68–70
45 Zalewski W, Antonowicz J, Bacewicz R. Local atomic order in Al-based metallic glasses studied using XAFS method. J Alloy Compd, 2009, 468: 40–46
46 Hsieh H Y, Toby B H, He Y. Atomic structure of amorphous $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$. J Mater Res, 1990, 5(12): 2807–2812
47 Cowley J M. An approximate theory of order in alloys. Phys Rev, 1950, 77(5): 669–675
48 Widom M, Lehyani A I, Moriarty J A. First-principles interatomic potentials for transition-metal aluminides. Phys Rev B, 2000, 62(6): 3648–3657
49 Mukherjee S, Schroers J, Zhou Z. Viscosity and specific volume of bulk metallic glass-forming alloys and their correlation with glass forming ability. Acta Mater, 2004, 52(12): 3689–3695
50 Yokoyama Y, Ishikawa T, Okada J T. Volume and viscosity of Zr-Cu-Al glass-forming liquid alloys. J Non-Cryst Solids, 2009, 355: 317–322