

文章编号:1000-582X(2007)03-0051-05

# 团簇在金属表面沉积过程的分子动力学模拟\*

高虹,赵良举,曾丹苓,高丽娟

(重庆大学动力工程学院,重庆 400030)

**摘要:**在冷喷涂过程中,喷涂粒子被超音速气流加速到较高的速度,在低于喷涂材料熔点的温度下撞击基体,发生剧烈的塑性变形而沉积形成涂层。但是由于高速粒子碰撞变形的瞬时特点,不能对粒子变形沉积过程进行直接观察,通过对Ni团簇在Cu基体上的沉积过程的分子动力学模拟,可以观察到团簇撞击基体并在基体上沉积的过程,以及团簇和基体的形貌变化;另外,通过计算团簇原子进入基体表面层的数量探讨了影响团簇沉积过程的主要因素。

**关键词:**冷喷涂;分子动力学模拟;团簇;EAM势函数;沉积过程

**中图分类号:**TG174

**文献标识码:**A

冷气动力喷涂技术,简称冷喷涂,是近年来发展起来的一项材料改性技术。在冷喷涂过程中,喷涂粒子被超音速气流加速到较高的速度(300~1 200 m/s),在远低于喷涂材料熔点的温度下撞击基体,发生剧烈的塑性变形而沉积形成涂层<sup>[1-2]</sup>。

由于喷涂过程中高速粒子碰撞变形的瞬时特点,不能对粒子变形沉积过程进行直接观察,所以现有的研究冷喷涂方法多为宏观状态的数值模拟方法。西安交通大学李文亚等<sup>[3]</sup>采用有限元数值计算方法来研究冷喷涂过程中Cu粒子与Cu基体的碰撞变形行为,并探讨了粒子速度、温度等对沉积过程的影响;Dykhuizen<sup>[4]</sup>等采用数值模拟方法在研究Cu粒子撞击不锈钢基体表面时发现粒子与基体两者都产生了巨大的形变,并研究了不同撞击速度对基体表面的影响。

随着近年来计算机技术的飞速发展,计算材料科学已成为材料学家、凝聚态物理学家和化学家研究的热点,其中蒙特卡洛方法和分子动力学方法等已成为人们利用计算机研究金属特性的有力工具。分子动力学(MD)模拟是对原子核和电子所构成的多体系统,用计算机模拟原子核的运动过程,从而计算系统的结构和性质的方法。国内外的学者们已将MD广泛应用于电离的原子簇束沉积(ICBD)过程<sup>[5-10]</sup>,用于了解ICBD的微观机制、所生长的薄膜质量与镀膜环境(如

轰击原子簇能量、基体温度等)的关系。但是,ICBD镀膜所使用的粒子的能量一般为几电子伏特到几十电子伏特,相对于冷喷涂的入射能量要大得多,所以ICBD过程的研究结论不能适用于冷喷涂,因此研究冷喷涂背景下的原子团簇沉积过程对于了解冷喷涂的微观过程显得十分重要。国内外将MD应用于冷喷涂的文献还非常少见,笔者将采用分子动力学模拟方法来研究冷喷涂中不同条件的原子团簇与基体之间的相互作用,以及撞击速度、团簇大小对沉积过程的影响。

## 1 计算模型

模拟中将基体表面取为(001)面,坐标原点选在基体的中心,基体为FCC结构,体积为 $16a_0 \times 16a_0 \times 16a_0$  ( $a_0 = 0.3615$  nm,为Cu的晶格常数),包含8 192个Cu原子。与(001)面平行的xy方向采用周期性边界条件,用于模拟无限靶。模拟中表面8层原子采用NVE系综,下面8层采用Berendsen热浴法进行温度修正,模拟NVT系综,基体温度为300 K。

文中的模拟有6种团簇: Ni44、Ni152、Ni240、Ni532、Ni602、Ni1004,分别包含44、152、240、532、602、1 004个Ni原子,初始时刻按FCC分布。团簇的入射速度为300、500、700、900、1 100 m/s,温度为300 K。Ni团簇被置于Cu基体的正上方,为防止团簇与基体在

\* 收稿日期:2006-11-12

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(50406011)

作者简介:高虹(1975-),女,重庆大学讲师,博士研究生,研究方向为工程热物理。曾丹苓,女,教授,电话(Tel.):023-65112184;E-mail:dlzen@cqu.edu.cn。

碰撞前就发生相互作用,在碰撞前团簇将被置于离基体足够远的地方(一般只需团簇最下面的原子与基体最上层的原子之间的距离大于截断半径),团簇最下面的原子与基体最上层的原子之间的距离为 3 nm,远大于截断半径。

在冷喷涂中使用的喷涂粒子直径一般为 1 ~ 50  $\mu\text{m}$ ,但是由于计算机硬件条件的限制,一般分子动力学模拟都不能达到微米级,而且仅通过分子动力学模拟来研究喷涂粒子在基板上的沉积的微观过程,因此使用文中的计算模型已经可以满足要求。

文中采用的是由 J. Mei 等提出的在 Daw 和 Baskes 基础上改进的分析型 EAM 势函数<sup>[11]</sup>。对于由  $N$  个原子组成的系统,系统的总势能  $E_{\text{tot}}$  表达式如下:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \varphi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_{j=1}^N f_j(r_{ij}). \quad (2)$$

其中,  $\varphi(r_{ij})$  为距离为  $r_{ij}$  的原子之间的对势,  $F_i(\rho_i)$  为  $i$  原子镶嵌在电子云背景中的嵌入能,  $\rho_i$  为原子  $i$  处的电子密度。

模拟中时间步长取 5 fs. 在团簇入射前,基体和团簇都经过了至少 50 ps 的等温弛豫。

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 第 1 个团簇在基体上的沉积过程

#### 2.1.1 沉积过程

下面以温度为 300 K、入射速度 1 100 m/s 的 Ni602 团簇的沉积过程为例予以说明。

图 1 为 Ni602 团簇与基体相互作用的几个不同时刻的体系原子位置的侧视图 ( $yz$  平面)。  $t \approx 1.5$  ps 时,团簇前沿到达基体表面(图 1(a));  $t \approx 2$  ps 时(图 1(b)),碰撞刚刚开始,原子团簇和基体表层原子开始相互挤压,团簇的下半部分开始变形,基体表面由于团簇的挤压部分失去晶格结构,基体与团簇的原子也开始有少量的相互交换;随后团簇继续变形(图 1(c)),在  $t \approx 3.5$  ps 时(图 1(d)),团簇变为椭圆形,并进一步压低表面,以碰撞点为中心形成辐射状的挤压,基体的上面 8 层失去晶格结构。由于基体与团簇原子剪切作用的结果,一些基体表层的原子滑到表面以外与部分团簇原子一起在表面外形成外延层,而部分团簇原子也进入基体的前几层发生替位;经过随后的弛豫和再构造过程,在  $t \approx 50$  ps 时(图 1(e)),基体恢复晶格结构,形成良好的外延层。

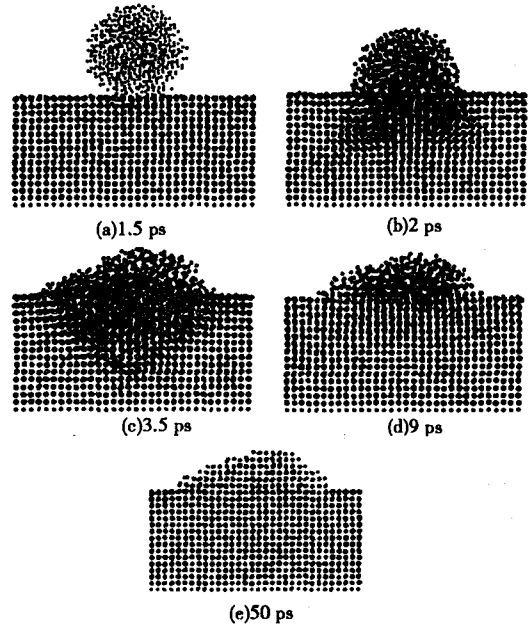


图 1 Ni602 团簇在 Cu 基体上的沉积过程

#### 2.1.2 基体和团簇形貌的变化

由于冷喷涂中使用的团簇的入射速度在 300 ~ 1 200 m/s 之间,根据计算,在此范围内的入射速度并不会造成基体的形貌发生严重的变形,只是基体表层的原子会运动到表面上和团簇原子一起形成外延层。

随着时间的增长,团簇由最初的球形变为椭球形,团簇的影响范围逐渐扩大,最后团簇的影响范围大于团簇的尺寸。如果将碰撞过程完结时和弛豫一段时间之后的团簇形态比较发现,经过一段弛豫之后,团簇嵌进基体部分原子排列整齐,已经有明显的晶体特点,团簇的其余原子也逐渐呈现整齐排列(如图 1(e))。

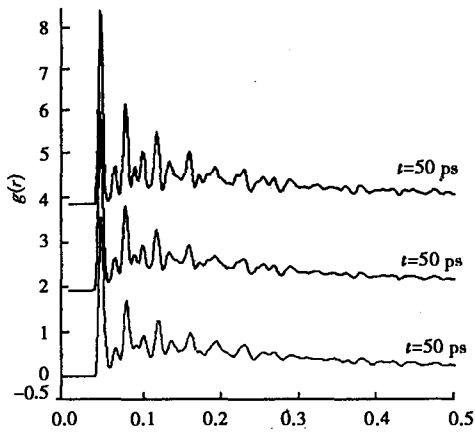
#### 2.1.3 基体和团簇的径向分布函数

为了更加清晰地显示出基体表面和团簇在撞击时和弛豫后的变化,计算了基体表面区域和团簇的径向分布函数  $g(r)$ 。径向分布函数的定义为:如果在半径  $r$  到  $r + \delta r$  的球壳内的原子数为  $n(r)$ ,理想晶体的原子数密度为  $\rho_0$ ,球壳的体积为  $V$ ,则径向分布函数为:

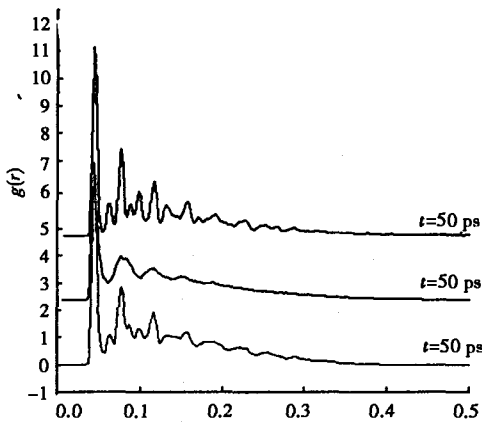
$$g(r) = \frac{n(r)}{\rho_0 V}. \quad (3)$$

图 2 给出了 Ni602 团簇和 Cu 基体表面 8 层不同时刻的径向分布函数的比较。此时的团簇温度为 300 K,入射速度为 900 m/s。

比较图 2(a)、(b)可以得到:经过碰撞和弛豫,团簇的径向分布函数较碰撞前有所变化,增加了一些峰而且已有峰的峰值更高,说明团簇经过碰撞和弛豫后,更接近于晶体结构。比较团簇和基体在  $t = 50$  ps 时的曲线发现,团簇经过弛豫后的结构类似于基体的结构,



(a) 基体表面 8 层的径向分布函数



(b) 团簇的径向分布函数

( $t=0$  ps 表示基体/团簇碰撞前的径向分布函数; $t=5$  ps 表示基体/团簇碰撞时的径向分布函数; $t=50$  ps 表示基体/团簇经过弛豫和再构后的径向分布函数)

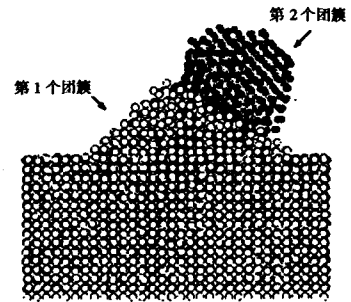
图2 团簇和基体表面 8 层不同时刻的径向分布函数的比较( $r$  为无量纲直径)

但是由于团簇原子数相对较少,所以团簇的径向分布函数峰值减小或者缺少一些峰,这表明团簇原子在基体表面沉积后形成了与基体晶格类似结构的沉积层.基体的径向分布函数类似于碰撞前.

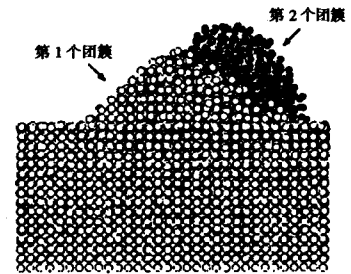
### 2.2 团簇在已有的沉积层上的沉积

#### 2.2.1 第 2 个团簇的沉积

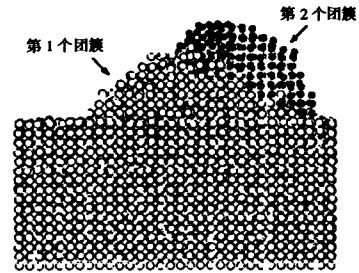
图 3 为第 2 个 Ni532 团簇在基体上沉积的过程(YZ 平面).模拟中将第 1 个 Ni532 团簇沉积到基体上,经过了 50 ps 的弛豫和再构后,第 2 个 Ni532 团簇以 700 m/s 的速度撞向基体,先后与第 1 个 Ni532 团簇和基体发生相互作用.从图 3 可以看出,第 2 个团簇撞击到基体前,先与第 1 个团簇发生相互作用(图 3(a)),相互的挤压使得 2 个团簇局部发生变形,2 个团簇之间有少量的原子交换; $t \approx 4$  ps 时,第 2 个团簇与基体发生接触,由于第 2 个团簇在撞击到基体前已经



(a) 2 ps



(b) 4 ps



(c) 50 ps

(黑色圆球代表第 2 个团簇的原子;灰色圆球代表第 1 个团簇的原子;白色圆球代表基体原子)

图3 第 2 个 Ni532 团簇的沉积

与第 1 个团簇发生相互作用,所以并没有在基体上观察到明显的被挤压的情况(图 3(b)),基体原子与团簇原子有少量的原子交换,同时 2 个团簇之间的原子交换进一步增加; $t \approx 50$  ps 时,2 个团簇的原子经过了弛豫和再构,第 1 个团簇原子排列比较整齐,第 2 个团簇原子排列也较为整齐,但是相对于第 1 个团簇仍有小部分原子排列有些紊乱(图 3(c)).

#### 2.2.2 团簇在已有的沉积层上的沉积

为研究 Ni 团簇在先形成的沉积层上的沉积问题(后面将先形成的沉积层称为第一层沉积层),先将 5 个 Ni152 团簇先后沉积到基体上形成第 1 层沉积层,然后再使 1 个 Ni152 团簇以 500 m/s 的速度撞击到第 1 层沉积层上.

Ni152 团簇在已有沉积层上的沉积过程类似于在基体上的过程,团簇经历了与周围团簇的挤压变形、反弹、弛豫与再构过程,最后形成新的沉积层.相对于团簇直接沉积到基体上,团簇在第 1 层沉积层的沉积类似于团簇堆积在已有的沉积层上,但团簇原子与第 1

层沉积层原子仍然会发生相互作用,并有少量的原子交换.

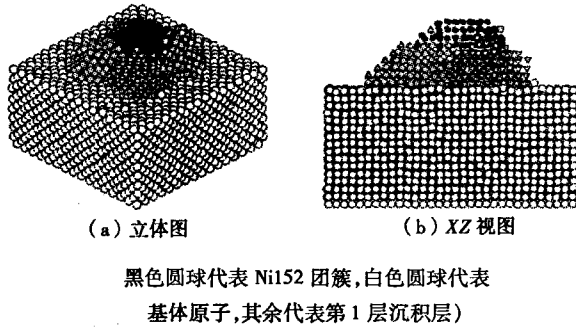


图4 Ni152 团簇在已有的沉积层上的沉积形貌

### 2.3 影响团簇沉积过程的因素

影响团簇沉积效果的因素较多,文中仅以团簇原子进入基体的数量的多少来分析影响团簇沉积的因素.

#### 2.3.1 入射团簇的速度

以温度为 300 K 的 Ni1004、Ni602、Ni532 团簇在 300 K 基体上沉积为例. 在计算中记录了不同入射速度的团簇原子进入基体的数量. 图 5 表示了不同入射速度 Ni 团簇原子进入基体的数量.

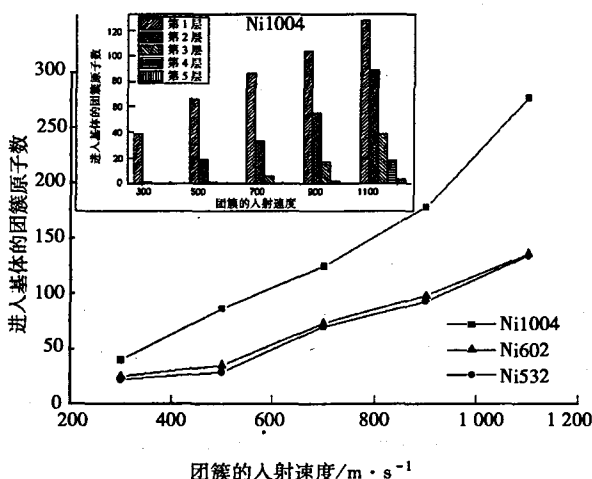


图5 不同入射速度对团簇原子进入基体的数量的影响  
(其中柱形图为不同入射速度的 Ni1004 团簇的原子进入基体表面各层的数量图)

#### 2.3.2 入射团簇的大小

入射团簇的动能决定了团簇与基体原子间相互作用的剧烈程度,入射团簇速度越大,进入基体的原子数越多. 以 Ni1004 团簇为例,当团簇入射速度为 700 m/s 时,进入基体第 1 层的团簇原子数为 86,进入第 2 层的原子数为 33,进入第 3 层的原子数为 6,当入射速度为 300 m/s 时,进入基体第 2 层的原子数较少(仅为 1 个),入射团簇与基体之间咬合较小,这样形成的沉积层不耐磨.

#### 2.3.2 入射团簇的大小

图 6 为 300 K 的 Ni44、Ni152、Ni240、Ni532、

Ni602、Ni1004 团簇原子以不同速度撞击 Cu 基体后团簇原子进入基体的数量.

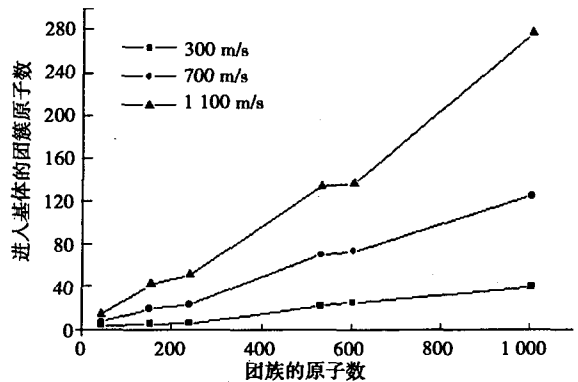


图6 不同大小的团簇原子进入基体的数量

从图 6 可以看出,团簇越大,进入基体的团簇原子数也越多. 因为如果把一个团簇看成一个整体,那么团簇越大,团簇这个整体的动能也越大,与基体原子的相互交换就越剧烈,所以进入基体的团簇原子数越多.

## 3 结 论

1)通过对 Ni 团簇在 Cu 基体上沉积过程的分子动力学模拟,观察到团簇撞击基体并在基体上沉积的微观过程,得到团簇和基体的形貌变化. 通过计算基体和团簇的径向分布函数,发现团簇在基体上沉积后与基体层类似结构的沉积层.

2)通过计算团簇原子进入基体的数量来分析影响团簇沉积的因素:团簇的入射速度和团簇的大小. 入射速度越大或团簇越大,团簇原子进入基体表面的数量就越多,说明团簇与基体的相互作用也越强烈.

### 参考文献:

[1] LI CHANG-JIU, LI WEN-YA. Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying[J]. Surface and Coating Technology, 2003, 167:278-283.

[2] SERGEI VLADIMIROVICH KLINKOV, VLADIMIR FEDOROVICH KOSAREV, MARTIN REIN. Cold spray deposition: significance of particle impact phenomena [J]. Aerospace Science and Technology, 2005, 9:582-591.

[3] 李文亚,李长久,王豫跃,等. 冷喷涂 Cu 粒子参量对其碰撞变形行为的影响[J]. 金属学报, 2005, 41(3): 282-286.

[4] DYKHUIZEN R C, SMITH M F, GILMORE D L, et al. Impact of high velocity cold spray particles [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 1999, 8(4):559-564.

[5] JU SHIN-PON, WENG CHENG-I. Molecular dynamics simulation of ionized cluster beam deposition using the tight-

- binding model technology [J]. Applied Surface Science, 2002, 193:224-244.
- [6] LEE S C, HWANG NONG M, YU B D, et al. Molecular dynamics simulation on the deposition behavior of nanometer-sized Au clusters on a Au(001) surface [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 223:311-320.
- [7] HOU Q, HOU M, BARDOTTI L, et al. Deposition of Au<sub>N</sub>-clusters on Au(111) surfaces. I. atomic-scale modeling [J]. Physical Review B, 2000, 62(4):2825-2834.
- [8] HELLMUT HABERLAND. Molecular-dynamics simulation of thin-film by energetic cluster impact [J]. Physical Review B, 1995, 51(16):11061-11067.
- [9] 叶子燕,张庆瑜. 低能Pt原子团簇沉积过程的分子动力学模拟[J]. 物理学报,2002, 51(12):2798-2803.
- [10] 张庆瑜. 载能粒子沉积薄膜生长的微观机制研究[J]. 大连理工大学学报,1999, 39(6):730-735.
- [11] MEI J, DAVENPORT J W, FERNANDO G W. Analytic embedded-atom potentials for fcc metals: application to liquid and solid copper [J]. Physical Review B, 1991, 43(6):4653-4658.

## Molecular Dynamics Simulation of Ni Cluster Depositing on Cu Surface in Cold Spray

GAO Hong, ZHAO Liang-ju, ZENG Dan-ling, GAO Li-juan  
(College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** Cold gas spray is a relatively new coating technique by which coatings can be formed without significant heating of the sprayed powder. In contrast to the conventional thermal spray processes, such as flame, arc, and plasma spraying, in cold spraying there is no melting of particles prior to impact on the substrate. In cold spray, particles are accelerated to a very high velocity by a flowing gas with supersonic speed and the temperature of spray particles is much lower than its melting point. However, being accomplished in so short an interval, the impact and deposition processes are difficult to be observed by experimental ways. Using molecular dynamics simulation, the deposition of nano-scale Ni clusters on Cu(001) surface was studied. The many-body potential is used to simulate the interatomic force between the atoms. By taking "snapshot", the impact, deposition process and the final appearances of the cluster and the substrate were observed directly. It is found that both the substrate and the cluster deform and lose the crystalline structure. But after reconstruction and relaxation, both of them recover the crystalline structure. In addition, the influence factors on deposition, such as incident velocity and the size of the cluster, are discussed. Simulation results show that the higher incident velocity or the larger size of the cluster could result in stronger interaction between the substrate and the cluster owing to the higher kinetic energy of the cluster.

**Key words:** cold spray; molecular dynamics simulation; cluster; EAM potential; deposition

(编辑 陈移峰)