

Cu₇₀Ni₃₀ 合金快速凝固及晶体结构的 模拟研究*

郑采星** 刘让苏 周群益 田泽安 王鑫 李强

(湖南大学应用物理系, 长沙 410082)

摘要 用 quantum Sutton-Chen 多体势对 Cu₇₀Ni₃₀ 合金熔体快速凝固过程进行了分子动力学模拟研究, 在冷却速率 2×10^{12} K/s 下, 通过键型分析及原子平均能量与温度曲线关系确定 Cu₇₀Ni₃₀ 形成 fcc 晶体结构和结晶温度, 此外采用原子示踪及可视法对凝固过程中微观结构变化及晶体生长细节的分析, 不但能说明系统在微观上形成二元无序固溶体, 而且有助于对液态金属的凝固过程、晶体结构生长过程的深入理解.

关键词 quantum Sutton-Chen 多体势 分子动力学模拟 Cu₇₀Ni₃₀ 合金快速凝固

金属材料的宏观性能, 主要是由其凝固过程中所形成微观结构的组态决定的. 因而对液态金属的凝固过程进行跟踪研究, 以弄清其微观结构组态的形成与转变特性, 将具有重要的理论和实践意义.

Cu-Ni系合金是一种无限固溶体或单相合金, 其凝固组织不受相转变和沉淀相析出的影响, 是研究熔体深过冷及其快速凝固过程机理的理想合金. 一些研究工作指出该系统合金经净化处理可以达到很大的过冷度^[1,2], 并相应开创了一些很具前景的新工艺, 如深过冷快速凝固、定向凝固^[3-5]等. 近年来从实验的角度也分别对过冷状态下Cu₇₀Ni₃₀合金的液态结构^[6], 深过冷Cu-Ni合金的晶粒细化^[1], Cu-5(质量百分数)Ni合金深过冷及快速凝固^[7]进行了研究. 但在目前的实验条件下, 要实现跟踪研究确定熔体深过冷及其快速凝固过程微观机理是难以完成的. 然而, 用计算机模拟却可以提供实验上尚无法获得或很难获得的重要信息.

在本文中, 利用计算机的数据与图形处理功能, 对Cu₇₀Ni₃₀合金熔体快速凝

2004-10-22 收稿, 2005-05-19 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 50271026)

** E-mail: zcx811@hotmail.com

SCIENCE IN CHINA Ser. G Physics, Mechanics & Astronomy

固过程用分子动力学的方法进行仿真实验, 采用了 Honeycutt-Andersen(HA)键型指数法^[8], 分析模拟系统中原子短程分布的几何特点, 了解合金的液固转变过程中原子几何结构演变的特征. 用原子平均能量与温度曲线关系确定结晶温度^[9]. 此外, 采用原子示踪及可视法对快速凝固过程实现跟踪研究.

1 模拟条件与方法

模拟计算的条件为: 将 1000 个原子置于施加周期性边界条件的立方体盒中, 其中 700 Cu 原子, 300 个 Ni 原子. 系统的总能量按照 quantum Sutton-Chen 多体势^[10~13] 有:

$$U_{tot} = \sum_i U_i = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} D_{ij} V(r_{ij}) - c_i D_{ii} \rho_i^{1/2} \right], \quad (1a)$$

式中 r_{ij} 是两原子 i 与 j 之间的距离, $V(r_{ij})$ 是原子 i 与 j 之间双体排斥势

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^n, \quad (1b)$$

ρ_i 是与 i 原子相关的局域能量密度, 表示为

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{\alpha_{ij}}{r_{ij}} \right)^m, \quad (1c)$$

表 1 给出模拟研究所用的参数.

表 1 quantum Sutton-Chen 势模拟参数

	D/meV	c	m	n	$\alpha/\text{\AA}$
Cu	5.7921	84.843	5	10	3.6030
Ni	7.3767	84.745	5	10	3.5157

运行的时间步长为 10^{-15} s. 模拟计算从 1800 K 开始, 首先让系统等温运行 20000 步以上使之处于平衡态. 然后再让系统按照 2×10^{12} K/s 的速率冷却至 300 K, 其中每 50 K 让系统等温运行 10000 步, 以测量该系统的结构组态, 即每个原子的空间坐标, 记录原子平均能量; 再用 Honeycutt-Andersen (HA)键型指数法、能量与温度关系和原子示踪及可视法来进行结构分析.

2 模拟计算结果与分析

2.1 体系成键数与温度的关系

Cu₇₀Ni₃₀ 从 1800 K 开始, 按照 2×10^{12} K/s 的速率冷却至 300 K 时, 主要类型成键数与温度的关系分别如图 1 所示.

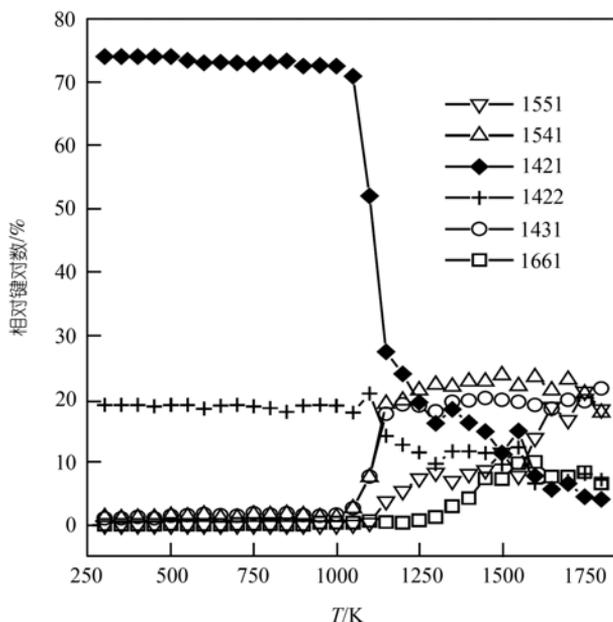


图 1 体系成键数与温度的关系

由图 1 明显可见: 在液态中大量存在的 1431, 1541, 1551 三种键型和与 bcc 晶体相关的 1661 键型都在 1050 K 时下降几乎为 0, 在室温中不存在. 而分别与 fcc 和 hcp 型晶体有关的键型 1421 和 1422 的成键数增加, 其中尤以 1421 键型的增加更为突出, 最终占系统总成键数的 74%. 由于 1421 是 fcc 晶体的特征键, 因此, $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 凝固后得到的是 fcc 的晶体结构.

键型分析还可以提供深过冷状态下液体微观结构以及形核和生长的信息. 整个液固转变成几个阶段: 1800~1450 K, 只有 1551 转变为 1421 键型, 而其他键型基本稳定, 由于 1551 键是非晶态的特征键, 所以系统显示形成 fcc 晶体的趋势; 从 1450 K 开始 1661 加入 1551 一起转变为 1421 键型至 1150 K 基本结束, 在此期间, 1421 键型在从 1300~1150 K 出现明显的增长; 接着 1431 和 1541 从 1150 K 开始突变为 1421 键型至 1050 K 结束, 同时 1421 键型快速增长; 1050 K 后键型变化基本结束. 如果把 1421 键型的生成看成形核而快速增长作为结晶, 那么形核有一个较长的过程而生长结晶则是在较短时间内迅速完成.

2.2 能量随温度的变化关系

图 2 给出了冷却过程中原子平均能量随温度的变化关系, 能量单位用计算适宜的 ru 约化单位 ($1 \text{ ru} = 0.1035 \text{ eV}$). 能量-温度曲线在高温与低温区均为直线, 这也是实际液态和固态的一般特征, 曲线在 1150 K 附近陡降, 1050 K 后曲线为直线,

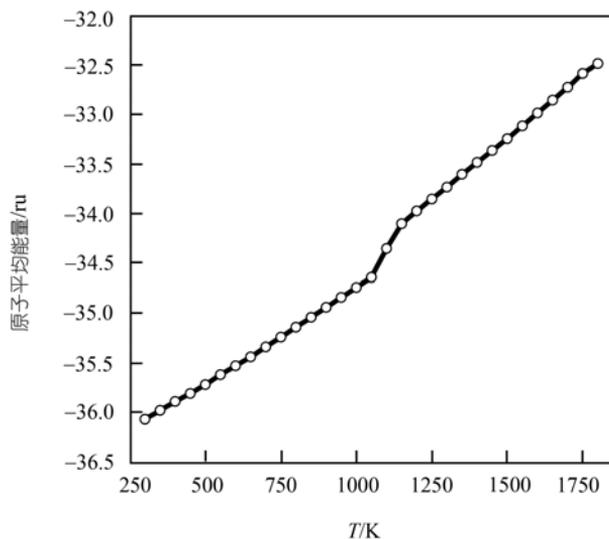


图 2 原子平均能量随温度的变化

结晶温度为 1150 K, 与体系键型数分析的结果一致. 由于模拟过程是理想净化的快速凝固, 容易导致深过冷, 所以这一结晶温度低于 Cu-Ni 合金平衡相图的实验温度. 能量-温度曲线还包含有冷却曲线及相图中相关的信息, 系统在温度范围 1150 ~ 1800 K 是液相、1050 ~ 1150 K 是液固两相共存、300 ~ 1050 K 是固相区.

2.3 晶体生长的模拟

图 3 将模拟结果用可视法清楚地显示出系统在不同温度下的原子分布状况, 首先在 1800 K 弛豫 20000 步得到的初始构型, 原子处于液态的无序状态; 随着冷却过程的进行, 1250 K 时液态无序状态还相当明显; 1150 ~ 1050 K, 晶相形成并迅速向液相推移; 1050 K 时原子排列已经相当规则了, 以后原子各自在寻找平衡位置, 300 K 形成相当完整的晶体.

为了弄清系统中基本单元的构成和 Cu , Ni 原子的具体分布情况, 我们对所有原子编号, 并开发出示踪软件, 只需输入原子编号和分析范围就可对结构、键合、各类原子分布等进行特定原子的可视化示踪分析. 图 4 用原子示踪法在 300 K 时跟踪 3 到 20 个原子的键合过程清楚地显示出晶体基本单元的结构和 Cu (白色)、 Ni (黑色)原子的具体分布情况, 模拟结果显示可以用 19 个原子为一个基本结构单元. 对不同结构单元进行对比分析, 发现 Cu 和 Ni 原子呈无序分布, 微观上形成二元无序固溶体.

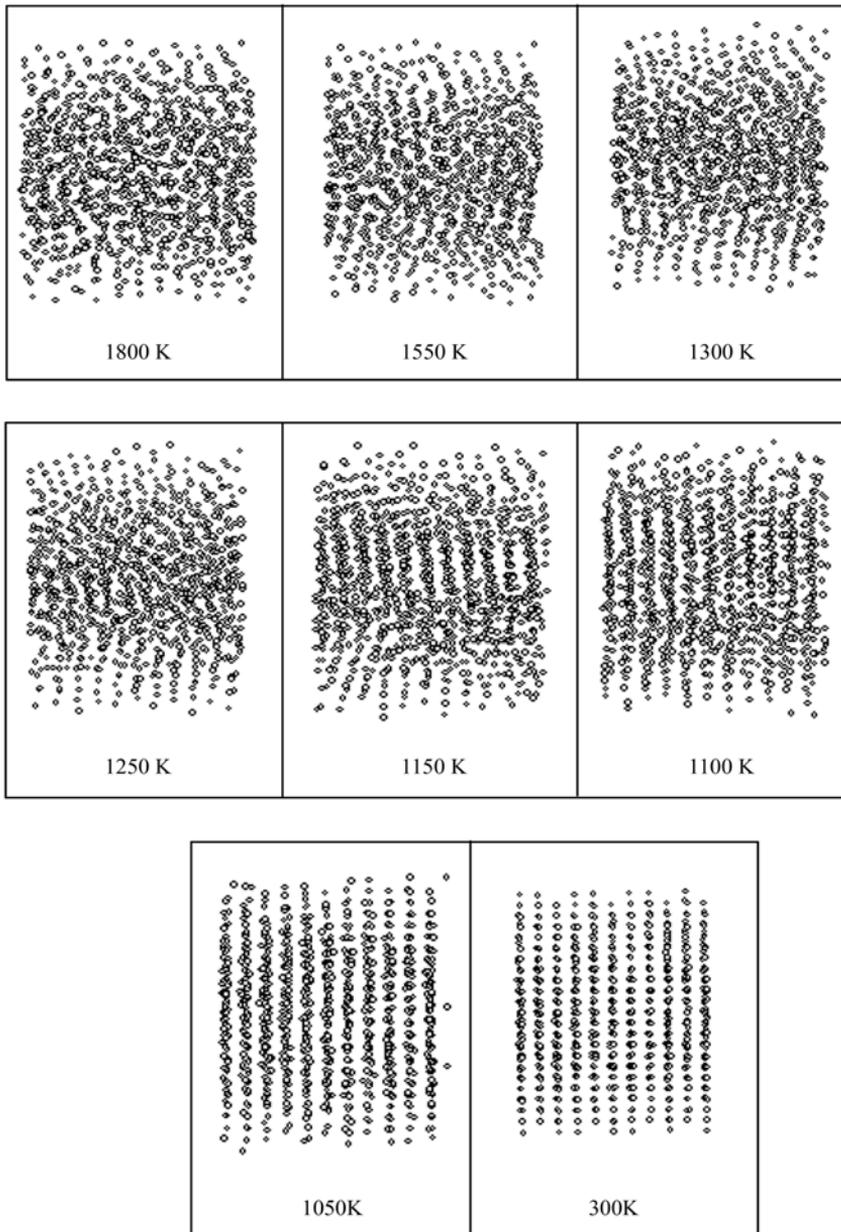


图 3 晶体生长过程模拟

图 5 为示踪软件将 19 个原子结构单元旋转到某一适当角度, 得原子在平面上的投影. 而图 6 则在晶体中取包括 108 个原子的平面, 原子仍然是无序分布.

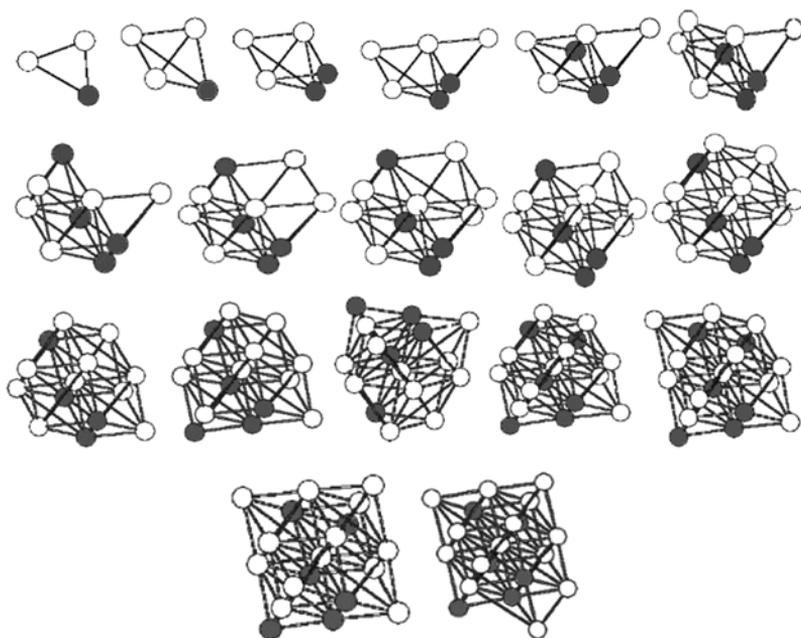


图 4 晶体基本单元的结构模拟

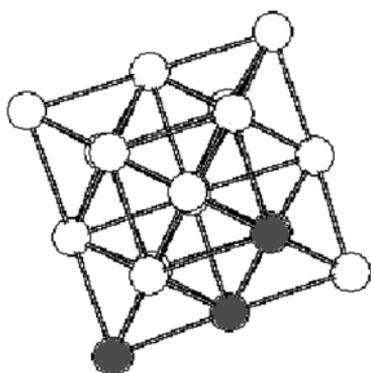


图 5 19 个原子结构单元平面投影

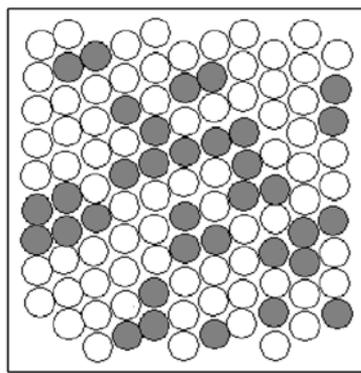


图 6 固溶体中原子分布图

3 结论

(i) 采用 quantum Sutton-Chen 多体势能很好地描述 $\text{Cu}_{70}\text{Ni}_{30}$ 液固转变过程. 液态中原子以 1551, 1541, 1431 为主要键型, 而在固态中 1421 键型占 74%, 在冷却速率为 2×10^{12} K/s 的深过冷快速凝固过程中, 系统形成 fcc 结构.

(ii) 原子平均能量与温度的曲线在某一温度范围内出现突变, 该突变温度即为结晶温度, 这一结论与键型分析一致.

(iii) 采用可视法能显示出系统在不同温度下的原子分布状况, 从模拟结果

中可以清楚地看到液相向固相推移的过程, 最终全部液相转变为固相. 而用原子示踪法则可以清楚地显示出晶体基本单元的结构和 Cu, Ni 原子的具体分布情况. 系统在模拟冷速下, 微观上形成二元无序固溶体.

(iv) 计算机模拟可以提供实验上尚无法获得或很难获得的重要信息, 清楚地描绘液固转变过程中微观结构变化及晶体生长细节, 对快速凝固过程实现跟踪研究.

参 考 文 献

- 1 李金富, 杨根仓, 周尧和. 深过冷 Ni-50%Cu 合金的晶粒细化. 金属学报, 1998, 34(2): 113~118
- 2 Norman A F, Eckter K, Zambon A, et al. Application of microstructure-selection maps to droplet solidification: A case study of the Ni-Cu system. Acta Mater, 1998, 46 (10): 3355~3370[DOI]
- 3 Wei B, Yang G C, Zhou Y H. High undercooling and solidification of Ni-32.5% eutectic alloy. Acta Metall Mater, 1991, 39(6): 1249~1258[DOI]
- 4 Wei B, Herlach D M, Kurz W. Rapid solidification of undercooled eutectic and monotectic alloy. Materials Science and Engineering A, 1993, 173: 357~363
- 5 谢发勤, 李金山, 傅恒志. Cu-Ni 单相合金的深过冷定向凝固过程研究. 科学通报, 1999, 44(18): 1947~1951
- 6 田学雷, 陈熙琛, Ilinsky A G. 过冷状态下的Cu₇₀Ni₃₀合金的液态结构. 中国科学, A辑, 2000, 30(9): 842~846[摘要] [PDF]
- 7 谢发勤, 薛玉芳, 张 军, 等. Cu-5wt%Ni 合金的深过冷及快速凝固. 西北工业大学学报, 1997, 15(1): 163~164
- 8 Honeycutt J D, Andersen H C. Molecular-dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. J Phys Chem, 1987, 91: 4950~4963[DOI]
- 9 Li H, Wang G H, Ding F, et al. Molecular dynamics computation of clusters in liquid Fe-Al alloy. Phys Lett A, 2001, 280: 325~332[DOI]
- 10 Qi Y, Cagin T H, Yoshitaka K, et al. Molecular-dynamics simulations of glass formation and crystallization in binary liquid metals: Cu-Ag and Cu-Ni. Physical Review B, 1999, 59(2): 3527~3533[DOI]
- 11 Sutton A P, Chen J. Long -range Finnis-Sinclair potentials. Philos Mag Lett, 1990, 61: 139~146
- 12 郑采星, 刘让苏, 彭 平, 等. 非晶态合金形成过程尺寸效应、合金化效应的模拟研究. 中国科学, G 辑, 2004, 34(2): 153~161[摘要] [PDF]
- 13 Doye J P K, Wales D J. Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials. New J Chem, 1998, 22: 733~744[DOI]