

纯铝熔体微观结构演变及液固相关性研究*

王 丽 李 辉 边秀房 孙民华 刘相法

(山东工业大学材料学院, 济南 250061)

刘洪波 陈魁英

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

(1999 年 4 月 15 日收到)

对液态 Al 在不同冷速下的微观结构及其转变机制进行了分子动力学模拟, 模拟采用紧束缚势, 得到了不同温度、不同冷速下 Al 的双体分布函数, 采用 HA 键型指数法统计了各种小原子团在不同温度下所占比例, 得到原子组态变化的重要信息. 结果表明, 在冷却速率较慢时, 液态金属 Al 最终形成晶态, 当冷却速率较快时, 液态 Al 最终形成非晶态. 液态金属中的键对是液态 Al 的基本构成单元, 液态 Al 在形成晶体时, 1421, 1422 键对起非常重要的作用, 而 1551, 1541 键对对非晶的形成有重要的影响.

PACC: 3115; 6125M; 6470D

1 引 言

大量的实验研究表明, 金属材料的宏观性质主要是由其微观结构决定的, 而微观结构又主要是由其凝固前熔态母体的结构本身及冷却速率决定的. 晶体结构和晶体缺陷与相变前其熔体的结构及相变动力学方式密切相关. 液态金属清晰、全面的微观物理图像将为揭示和建立液固两相之间的遗传联系奠定基础. 因而, 研究高温下液态金属的结构随温度的变化规律, 对于寻找材料凝固的最佳工艺以获得最好的材料性能具有非常重要的实际指导意义. 但受具体实验条件的限制, 人们很难测定高温液态金属的结构及其变化. 近年来, 计算机模拟技术已经发展成为研究液态结构信息的重要手段, 已取得了许多重要进展^[1-3], 研究方法也在不断完善^[4-6]; 描述金属体系的经验的和半经验的多体势有了很大的发展. Cleri 等人的紧束缚势已经广泛地应用于材料科学的各个领域^[7-10]. 但有关液态的报道很少. 无序体系的结构很难或无法由实验手段确定, 本文采用 Tight-binding Potential (TB) 和分子动力学方法模拟液态 Al 在不同冷却条件下所得到的结果.

2 原子间相互作用势

根据 TB 模型, 在体系中单个原子的能量分两

部分, 一部分为吸引势, 即

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{ij}^2 e^{-2q_{ij}(r_{ij}/r_0^{q_{ij}}-1)} \right\}^{0.5}, \quad (1)$$

另一部分为排斥势, 即

$$E_R^i = \sum_j A_{ij} e^{-p_{ij}(r_{ij}/r_0^{q_{ij}}-1)}, \quad (2)$$

式中 r_{ij} 为 i 原子与 j 原子间的距离, $r_0^{q_{ij}}$ 为第一近邻距离, A , p , ξ , q 分别为模型参数, 这样体系的内聚能为

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i). \quad (3)$$

作用在 i 原子上的合力为 $F_i = -\Delta E_c$, Δ 为拉普拉斯算符. 有关 TB 势的确定参见文献 [7].

3 分子动力学模拟的基本过程

本文对一个施加周期性边界条件的立方盒中的 500 个 Al 原子的液态系统在冷速分别为 3.7×10^{14} K/s, 3.7×10^{12} K/s 的凝固过程进行模拟研究, 时间步长取为 5 fs, 小于原子的振动周期, 采用衰减力法降低温度. 首先在 2000 K 下运行 3×10^4 个时间步长, 得到平衡液态, 然后在该温度下以不同的冷速冷至 300 K, 在快速冷却时每隔一定的时间步长进行构型记录, 每一构型运行 600 步, 取 20 个构型的平均来确定体系的结构.

* 国家自然科学基金(批准号: 59671046)和山东省优秀青年科学家科研奖励基金(批准号: 9814)资助的课题.

4 结构分析方法

4.1 双体分布函数

双体分布函数 $g(r)$ 与结构衍射实验得到的干涉函数互为 Fourier 变换, 是理论与实验对照的基本依据, 也是描述液态与非晶态等无序体系的有效方法. 双体分布函数是反映液态金属结构特征的一个重要的形态谱参数, 其定义为

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{l^3}{n_\alpha n_\beta} \sum_{i=1}^{n_\alpha} n_{i\beta}(r) / 4\pi r^2 \Delta r, \quad (5)$$

式中, $n_{i\beta}$ 表示以第 i 个粒子为中心, 在半径为 r 到 $r + \Delta r$ 的球壳内找到 β 粒子的质点数, l 为模拟单胞的边长, \cdot 表示 MD 平均. 它反映了以一个粒子为中心, 在半径为 r 处发现另一个粒子的概率.

4.2 对分析技术^[11]

对分析技术可以方便地分析由计算机模拟生成的体系中原子短程排布的几何特点, 也可以有效地描述液态、非晶态、晶态及其相互转变过程中几何结构演化的特点. 对分析技术用某一原子对成键关系及其周围公有原子间的成键关系标志这对原子. 这里说的成键, 是指当两个原子间的距离小于或等于双体分布函数第一谷所确定的最近邻距离时, 则称这两个原子成键. 对分析技术采用指标 $ijkl$ 描述两个近邻原子周围的环境, i 表示两上原子构成一个键对, j 表示与键对的两个原子都构成近邻的原子的数目, k 表示这些近邻原子之间也成键的数目, l 则作为特殊区别指标. 对于不同的结构, $ijkl$ 也应有相应的分布, 例如在液态或非晶态中, 1551, 1541, 1431 键对大量存在, 12 个 1551 键形可以构成 13 个原子的二十面体 (以一个原子为中心); fcc 型晶体以 1421 键对为其特征键对; bcc 型晶体以 1661, 1441 键对为其特征键对; hcp 型晶体以 1422 和 1421 键为特征键, 而 1201, 1311, 1301, 1331 等键对则反映原子近程排列的菱形对称特征, 它的存在反映了体系的无序性.

5 结果与讨论

图 1 图 2 为不同冷速下液态 Al 在不同温度的双体分布函数, 以 $k_1 = 3.7 \times 10^{14}$ K/s 和 $k_2 = 3.7 \times 10^{12}$ K/s 两种不同的冷却速度进行冷却, 分别冷却到 300 K, 在冷却速率为 k_1 的冷却过程中, Al 的双

体分布函数在 600 K 时第二峰发生劈裂, 这是非晶形成的典型特征, 表明了 600 K 时液态 Al 中已有非晶结构形成; 从 2000 K 到 300 K 的冷却过程中, 随温度降低, Al 的双体分布函数第一峰由驼峰逐渐变得尖锐, 双体分布函数的第二峰变化虽不十分明显, 但也有增大趋势, 这充分说明液态 Al 在低温下的配位数增大, 原子集团的尺寸变大, 液态金属 Al 的有序度不断提高, 无序度下降, 这是符合热力学普遍规律的. 在冷速为 k_2 的凝固过程中, 除了第一峰随温度的降低而不断升高外, 整个降温过程中第二峰没有发生劈裂, 说明在 k_2 冷速下, 体系无非晶形成. 在温度降为 400 K 左右时, 第一峰与第二峰之间出现若干新峰, 说明体系在此温度下发生晶态结构转变, 由键对分析可知, 体系有 fcc 型结构形成.

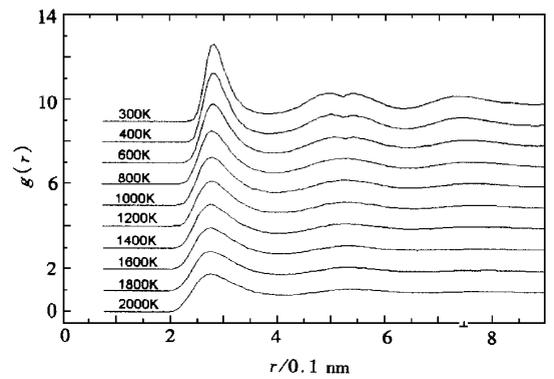


图 1 冷却速率为 k_1 时不同温度下 Al 的双体分布函数

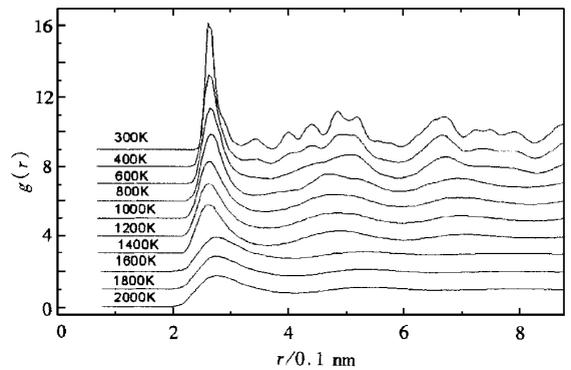


图 2 冷却速率为 k_2 时不同温度下 Al 的双体分布函数

如图 3 所示, 在冷却速率为 k_1 的冷却过程中, 1551 和 1541 两种键对随温度下降呈连续上升趋势, 1551 和 1541 键对在熔态时占成键总数的 16.2%, 随温度下降, 两者均明显增加, 1551 键型增加最快, 最终占成键总数的 49.2%. 这说明具有五重对称性的小原子团在该系统晶体中起重要作用, 即在 k_1 冷速下, 液态 Al 将形成非晶态结构, 这与 $g(r)$ 曲线上第二峰的劈裂相一致, 表明模拟结果具

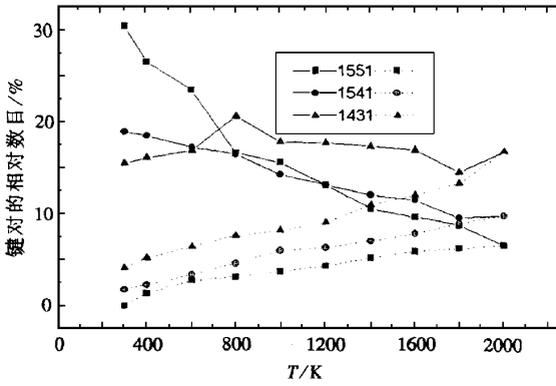


图3 液态金属 Al 的 1551,1541,1431 键对相对数目随温度的变化关系(k_1 实线 k_2 虚线)

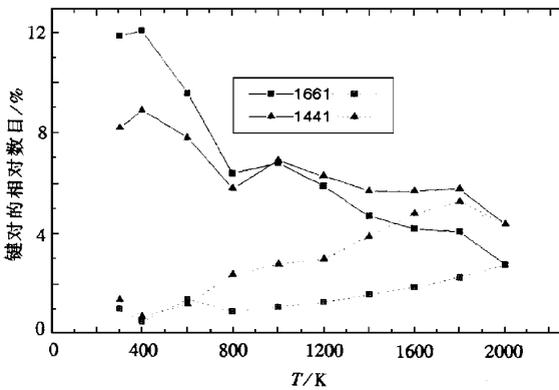


图4 Al 的 1661 和 1441 键对相对数目随温度的变化关系(k_1 实线 k_2 虚线)

有一致性。1431 键对在温度高于 800 K 时随温度降低而有所增加,当温度低于 800 K 时,其总量又有所下降,且增加与下降的幅度不大,最终占成键总数的 15.4%,而在 k_2 冷却过程中,三种键对总体呈下降趋势,其中 1551 键对和 1541 键对当温度降至 300 K 时几乎完全消失。这证明在 k_2 冷速中几乎不存在五重对称结构及无序结构,在 k_2 冷速下,液态 Al 形成了晶态结构。

由图 4 知,在冷却速率较快的冷却过程中,液态和过冷态中表征 bcc 型结构的 1661 和 1441 键对在 1000K 左右虽略有下降,但当冷却到 800 K 时,又明显回升,且总体呈上升趋势,键对总数由液态的 9.9% 增加到固态中的 20.1%,因此 bcc 型结构在固态非晶中也起着较为重要的作用。而在冷速相对较慢时,1661,1441 键对在降温过程中几乎完全消失,说明较低冷速不利于 bcc 结构的形成。

表征 fcc 晶体的 1421 键对随温度变化与前面几种键对的情形有较大的差别,如图 5 所示。在前一过程中,其相对数目基本不变,且量较少,占总数的 3%,说明快速冷却不利于纯金属 Al 的 fcc 型结构形

成,但当冷速较低时,情况发生很大变化,当温度降至 1000 K 以后,其相对数目急剧增加,增至 52.1%,这说明体系中面心立方结构单元占主导地位,这与纯 Al 的晶体结构相一致。与菱形对称结构有关的 1301,1311,1321,1331 键对在两种冷却速率下都有着相似的变化趋势,其中,1301,1311 键对随温度降低变化趋势较快,由液态中的 8% 降至接近 0,而 1321,1331 键对无论在液态还是固态,含量极少,温度降至 300 K 时甚至完全消失,如图 6 所示。说明液态 Al 在两种冷速下都不利于菱形结构的形成。

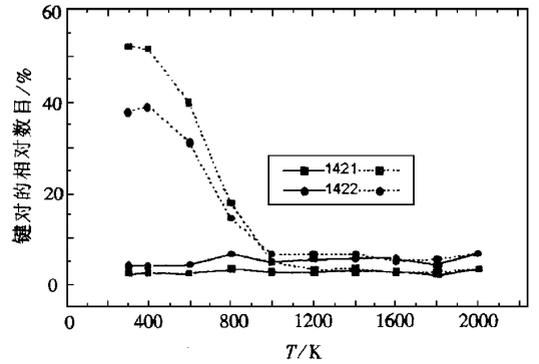


图5 Al 的 1421,1422 键对相对数目随温度的变化关系(k_1 实线 k_2 虚线)

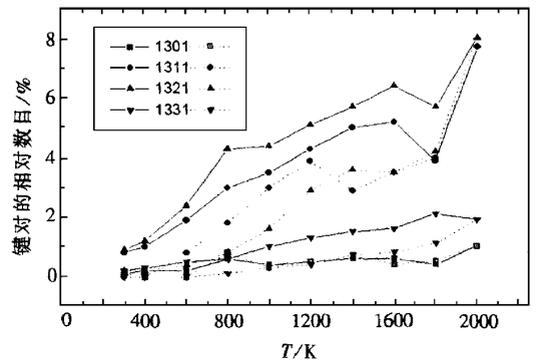


图6 Al 的 1301,1311,1321,1331 键对的相对数目随温度的变化关系(k_1 实线 k_2 虚线)

无论冷却速度是快还是慢,部分类型的键对或者增加,或者减少,或者维持原有的数量,最后在固相中被保留下来,体现了液固结构的相关性。但在不同的冷却条件下,纯 Al 溶液随温度的下降将形成不同的微观结构。在较快冷却条件下,表征体系非晶结构的 1551,1541 键对在非晶体结构中占主导地位,同时存在 1431,1661,1441 以及与菱形对称结构有关的其他键对,在较慢冷却条件下,表征 fcc 键型的 1421 键对在晶体结构中占主导地位,同时存在

1422 ,1551 等键对. 这显示出液态金属的变异性, 液态金属与固态金属在微观结构上存在较大的差异. 且液态金属的微观演变规律受冷却条件及其他因素的制约.

6 结 论

利用紧束缚势模拟液态 Al 的微观结构及其演变规律的结果表明:

(1) 液态 Al 的原子不是单个孤立存在, 它们仍以相互间的作用力而形成许多特殊的结构类型和键对类型, 这些结构与液态金属所处的温度及冷速等因素有关.

(2) 液态金属与固态金属存在一定的相关性, 液态金属中的键对是金属熔体凝固结晶时的基本单元, 在凝固中被部分保留下来.

(3) 液态金属有着不同于固态的许多特征, 其终态结构与金属的冷却速率有关. 液态 Al 在较快冷速下, 表征体系无序结构的 1551 ,1541 键对在非晶结

构中占主导地位; 在冷速较慢的条件下, 表征 fcc 键型的 1421 键对在晶体结构中占主导地位, 表现出液态金属的变异性.

- [1] D. Fincham ,D. M. Heyes ,*Adv. Chem. Phys.* , **63**(1985) ,A93.
- [2] M. P. Allen ,D. J. Tildesley ,*Computer Simulation of Liquid* (Clarendon Press Oxford ,1987).
- [3] E. H. Brandt *J. Phys.* , **1**(1989) ,9985.
- [4] D. H. Li ,X. R. Li ,S. Wang *J. Phys. Chem.* , **F18**(1986) ,309.
- [5] J. D. Honeycutt ,H. C. Andersen ,*J. Phys. Chem.* , **91**(1983) ,4950.
- [6] W. C. Swope ,H. C. Adersen ,*Phys Rev.* , **B41**(1990) ,7042.
- [7] F. Cleri ,V. Rosato ,*Phys. Rev.* , **B48**(1993) ,12.
- [8] C. Rey. L. J. Gallego ,J. G. Rosato ,*Phys. Rev.* , **B48**(1993) ,8253.
- [9] F. Cardellini ,F. Cleri ,G. Mazzone ,*J. Mater. Res.* , **8**(1993) ,2504.
- [10] F. Cleri ,G. Massobrio ,*Journal of alloys and compounds* , **67**(1993) ,1369.
- [11] J. D. Honey Cutt ,H. C. Andersen *J. Phys. Chem.* , **91**(1987) ,4950.

STUDY ON MICROSTRUCTURE EVOLUTION AND LIQUID-SOLID CORRELATION OF PURE ALUMINUM MELTS

WANG LI LI HUI BIAN XIU-FANG SUN MIN-HUA LIU XIANG-FA

(*The Institute of Material Science and Technology , Shandong University of Technology , Jinan 250061*)

LIU HONG-BO CHEN KUI-YING

(*Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110015*)

(Received 15 April 1999)

ABSTRACT

The molecular dynamics simulations have been performed on microstructure and transfer mechanism of liquid Al. The pair distributed function has been attained at different temperatures and cooling rates by means of tight-binding potential. The proportions of small atom groups of different types have been analyzed by adopting bond pair index method. The result indicates that if the cooling rate is low , crystals will be formed , otherwise , amorphism will occur under relatively high cooling rate. When the liquid Al forms crystal , the bond pairs 1421 ,1422 play an important role , while the pairs 1551 ,1541 have the close connection with the formation of amorphism.

PACC : 3115 ; 6125M ; 6470D