

金属熔体黏度与结构相关性的分子动力学模拟^{*}

耿浩然¹⁾ 孙春静²⁾ 杨中喜²⁾ 王 瑞¹⁾ 吉蕾蕾¹⁾

1) 济南大学材料科学与工程学院, 济南 250022)

2) 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061)

(2005 年 6 月 28 日收到, 2005 年 10 月 7 日收到修改稿)

运用 EAM(embed atom method)作用势,采用非平衡分子动力学模拟获得 Al 熔体的偶分布函数与黏度数值随温度的变化曲线,偶分布函数的计算结果与实验值符合得较好.对模拟所得到的黏度数据编程实现黏度的 Arrhenius 公式拟合,得到激活能 E .并利用模拟所得到的黏度值及激活能对 Lennard-Jones(L-J)作用势进行修正,获得黏度与偶分布函数及原子间相互作用势之间的关系式.两条黏度拟合曲线与分子动力学模拟结果符合得比较好,说明拟合程序的编写是比较成功的,实现了对 L-J 作用势的修正.该研究为金属及合金原子间相互作用势的建立提供了新的思路.

关键词:非平衡分子动力学模拟, L-J 作用势修正, Al 熔体, 结构与黏度相关性

PACC:6120J, 3420, 8115L, 6210

1. 引 言

黏度是液态金属重要的物理特性之一,也是液态金属研究的重要内容之一,它决定着液态金属的流体力学特征,同时也影响着流体的传热和传质特性^[1,2].金属熔体的黏滞性对金属液在铸型中的充填、金属熔体中的气体和非金属夹杂物的排除、金属的补缩、一次结晶的形态、偏析的形成等,都有直接或间接的作用.因此,液态金属的黏滞性对铸件的质量有重要影响^[3].黏度是一个结构敏感的物理参数,熔体黏度与微观结构有着密切的联系,结构的变化必然引起黏度的变化^[4-13].尤为引人注目的是,自从 Angell 提出液态脆性^[14,15]概念以来,通过黏度来判断熔体的脆性成为近年来研究的热点之一.由于缺少标志非晶转变的独特的结构转变,许多材料性质的变化,诸如黏度、体积、热容等,都作为温度的函数进行测量来发现非晶转变点^[16,17].黏度可以判断脆性,通过脆性来推出金属的非晶形成能力^[18],从而判断制得非晶的可能性.

描述黏度与结构相关性的公式有很多,而能正确反映黏度与偶分布函数及原子间相互作用势之间的关系,尤其是液态金属还比较少,目前通过第一性原理建立熔体间的相互作用势很困难,本文根据

Morioka^[19]有关熔体黏度与修正的 L-J 作用势相关性的基础上,对金属 Al 黏度进行了非平衡分子动力学模拟,编程实现黏度的 Arrhenius 公式的拟合,并利用 Born-Green 公式编程实现对液态 Al 的 L-J 作用势的修正,得到了 Al 熔体黏度与结构相关性的表达式,从而为金属间相互作用势的建立提供了新的途径.

2. 非平衡方法计算 Al 熔体黏度的基本原理及过程

黏度系数 μ 也称为动力学黏度(剪切黏度),可以通过牛顿流体数学表达式表示出来

$$\tau = \mu \frac{dv}{dz}, \quad (1)$$

其中, τ 是当速度 v 以比率 dv/dz 增加到距离 z 时 x 方向上单位面积液体的压力,因此黏度为一个比例常数.(1)式中,剪切应力 τ 与速度梯度 dv/dz 成正比,即所谓的牛顿液体.在构造剪切力作用下的熔体,首先使体系在 X - Y 方向上施加周期性边界条件,在 Z 方向上形成一速度梯度,剪切黏度可以通过下式计算得到

$$P_{xz} = -\eta\gamma, \quad (2)$$

其中, P_{xz} 表示体系的剪应力.由(2)式变形得到分子

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50371047)资助的课题.

动力模拟过程中获得黏度的方法

$$\eta = - \lim_{\gamma \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} P_{xz} / \gamma, \quad (3)$$

作为输入参数, γ 的数值变化从 0.5 到 2.5 ps^{-1} , 计算不同温度, 不同剪切率作用下熔体的黏度值, 当剪切率趋近于 0 时得到该温度下的黏度数值^[20].

模拟使用的是含有 1000 个原子的立方元胞, 时间步长取为 5 fs . 使用 NVT 系综. 分别在 1000 K — 1500 K 每隔 100 K 运行 10000 个时间步长, 确保体系达到了平衡状态, 然后在分别运行 10000 个步长, 均匀选取 20 个构型作为偶分布函数的统计, 采用非平衡 MD 方法计算熔体的黏度.

3. 黏度与结构相关性的表达式

3.1. 黏度激活能与偶势的关系

计算金属液黏度的公式要适用于宽的温度范围, 所以到现在, 所有的公式还都是经验式. 在这些经验式当中, 最常用分析金属液黏度的是 Arrhenius^[21]形式, 即

$$\eta = A \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

式中 A 为常量, R 为气体常数, T 为绝对温度, E 为激活能.

目前通过理论上还不能推出 A, E 的值, 获得这两个参数的方法是调整参数使之符合黏度数值. 根据 Morioka 的类气体模型, 激活能可以看作原子周围平均力作用势的最大值. L-J 势最早被用来描述液态 Ar 的微观结构, 且也取得了比较好的结果, 其表达式为

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^6 \right], \quad (5)$$

式中, σ_0 和 ϵ 为模型参数, 其示意图如图 1 所示, 其中在势能最大处的能量值为 E_m , 对应的原子间的平均距离为 r_m , 其中 r_m 也对应着偶分布函数第一峰最大值的位置. 我们将激活能 E 与其最大值 E_m 进行比较, 尽管平均势能与偶势不完全相符, 我们仍可看作 $E \sim E_m$, 这样可以粗略推测偶势的性质.

对于液态金属, 由于电子传导的作用, 其偶势的作用范围要比惰性元素的大, 所以可以将 L-J 势的长程吸引部分做如下修改:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r}\right)^{6-\theta} \right], \quad (6)$$

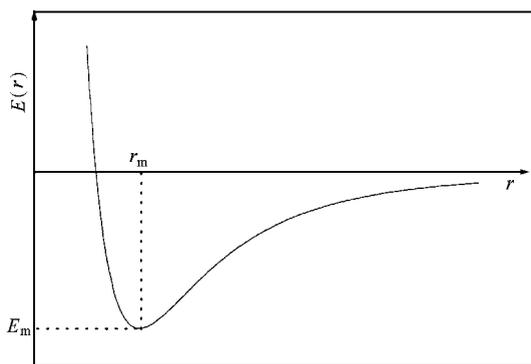


图 1 L-J 作用势示意图

式中, θ 为修正参数.

作用势(6)在 r_m 处有最大 E_m . 可以根据 r_m, θ 来表达 σ_0 , 即

$$\sigma_0 = r_m \left(\frac{6 - \theta}{12} \right)^{\frac{1}{6+\theta}}, \quad (7)$$

式中的 ϵ 可以用下式计算:

$$\epsilon = - \frac{E_m}{4} \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_m}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_m}\right)^{6-\theta} \right]^{-1}, \quad (8)$$

用 E_m 和 r_m 的确定值可以在数值上计算出(8)式.

3.2. Born-Green 的液体黏度公式

根据 Born-Green 的液体粘度公式^[22]

$$\eta = f_{BC} \frac{2\pi}{15} \left(\frac{M}{RT}\right)^{1/2} \frac{n^2}{N_A} \int_0^\infty g(r) \frac{d\phi(r)}{dr} r^4 dr, \quad (9)$$

式中, M 为原子量, R 为气体常数, T 为绝对温度, N_A 为阿伏加德罗常数.

将(6)式代入(9)式, 可以看到, 表达式(9)中有两个参数: θ 和 f_{BC} , 这里我们可以利用模拟所得到的偶分布函数数值及黏度数值, 编程实现参数 θ 和 f_{BC} 的拟合, 即可以确定金属熔体黏度与微观结构相关性的表达式.

整个拟合过程分两步进行, 首先利用模拟所得到的黏度数值拟合参数 E_m , 将 r_m, E_m 数值代入表达式(7)(8)得到含有未知参数 θ 的表达式, 再代入(9)式, 利用模拟所得到的偶分布函数值来拟合参数 θ 和 f_{BC} , 进而得到黏度与熔体结构的定量关系式.

4. 计算结果及讨论

图 2 是通过 Mei 的 EAM 作用势获得的不同温度下 Al 熔体的偶分布函数值, 其中圆圈是 Waseda^[23]采

用 X 射线衍射获得的纯 Al 的实验结果. 可见两者符合得较好, 这就为以后的计算提供了基础. 其中根据偶分布函数最高峰的位置, 确定(7)(8)式中不同温度下的 r_m 的数值. 在此基础上, 利用该 EAM 作用势, 采用非平衡分子动力学的方法计算了 Al 熔体的黏度随温度变化的数值, 如图 3(a) 所示. 这里首先利用黏度的模拟数值编程实现 Arrhenius 公式的拟合, 从而获得(4)式中激活能 E , 拟合采用的是传统

的最小二乘法, 在方程的求解过程中应用高斯消元法, 理论上能够实现对任意多参数的拟合. 黏度拟合曲线如图 3(b) 所示, 所用到的其他数值及拟合结果如表 1 所示. 将激活能 $E = 15968.27 \text{ J/mol}$ 看作(7)式和(8)式中的 E_m , 获得含有未知数 θ 的表达式, 将(7)(8)式代入(9)式, 此时表达式(9)里还有两个参数 θ 和 f_{BC} . 将模拟所得到的黏度值, 偶分布函数值分别代入(9)式, 编程实现这两个参数的拟合. 在参

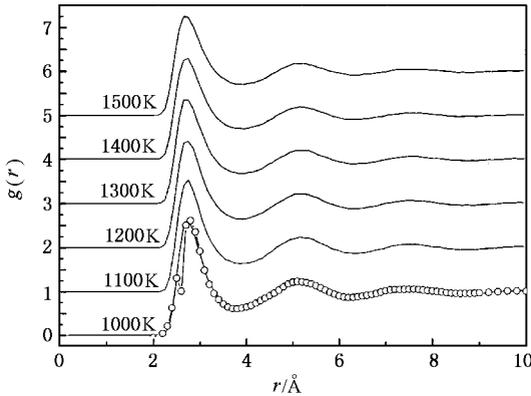


图 2 模拟所得到的不同温度 Al 熔体的偶分布函数曲线(圈线表示 Waseda 的实验数值)

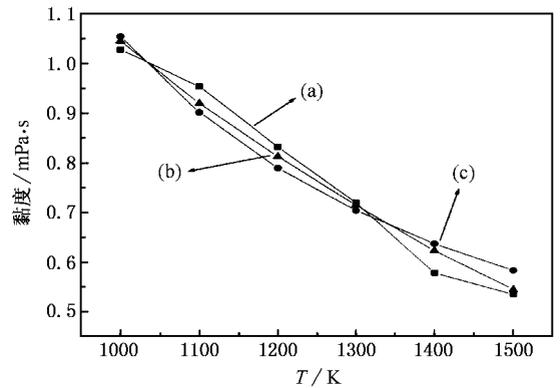


图 3 模拟所得到的 Al 熔体的黏度及经过拟合所得到的黏度曲线

表 1 代入模拟值黏度, 偶分布函数, 原子数密度等参数拟合得到的 E, f_{BC}, θ 值¹⁾

T/K	$\eta_{sim}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	$n(\text{1}/\text{\AA}^3)$	$\eta_{i1}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta_{i2}/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$E(\text{J}/\text{mol})$	f_{BC}	θ
1000	1.02813	2.357	0.05261	1.04728	1.04537			
1100	0.9538	2.3217	0.05182	0.89884	0.91953			
1200	0.8318	2.2867	0.05104	0.79021	0.81281	15968.27	0.0330	0.996
1300	0.72052	2.2517	0.05026	0.70725	0.71499			
1400	0.57809	2.2167	0.04947	0.64172	0.62346			
1500	0.53534	2.1817	0.04869	0.58852	0.54468			

1) η_{sim} 是黏度的模拟值, ρ, n 分别是密度和数密度, η_{i1}, η_{i2} 分别是经(4)式(9)式拟合的黏度值.

数拟合过程中, 一方面要实现含有积分的拟合, 另一方面, 为使方程有解, 对偶分布函数的积分要从非零值开始. 拟合所得的黏度曲线如图 3(c) 所示, 拟合所用到的其他参数及拟合结果在表 1 中列出.

通过两次对黏度曲线的拟合发现, 两条拟合曲线与模拟结果符合得较好, 说明我们的拟合结果是正确的. 拟合后的 Born-Green 公式使定量地反映熔体黏度与结构相关性成为可能.

5. 结 论

本文利用分子动力学模拟及两次参数拟合实现了对 L-J 作用势的修正, 得到修正参数 $\theta = 0.996$, 使修正后的 L-J 作用势能够定量反映熔体黏度与结构的相关性, 同时也为原子间相互作用势的建立提供一简单有效的方法.

- [1] Chiriac H , Tomut M , Grigoric M 1996 *J. non-Crystal. Solids* **205** 504
- [2] Zhou X W , Chen J Y 2003 *Journal of Shenyang Normal University (Natural Science)* **21** 255 (in Chinese) [周晓薇、陈金玉 2003 沈阳师范大学学报(自然科学版) **21** 255]
- [3] An G Y 1990 *Casting Forming Theory* (Beijing :Mechanism Industry Press) 27—34 (in Chinese) [安阁英 1990 铸件形成理论(北京:机械工业出版社)第 27—34 页]
- [4] Qin J Y , Bian X F , Wang W M 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 438 (in Chinese) [秦敬玉、边秀房、王伟民 1998 物理学报 **47** 438]
- [5] Guo L J , Zu F Q , Zhu Z G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 300 (in Chinese) [郭丽君、祖方道、朱震刚 2002 物理学报 **51** 300]
- [6] Xu Y H , Wang L , Bian X F 2002 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **19** 65 (in Chinese) [徐延、王丽、边秀房 2002 原子与分子物理学报 **19** 65]
- [7] Yang Z X , Geng H R , Tao Z D , Sun C J 2004 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **21** 663 (in Chinese) [杨中喜、耿浩然、陶珍东、孙春静 2004 原子与分子物理学报 **21** 663]
- [8] Wang W M , Niu Y C , Chen J H 2004 *Chin. Phys.* **13** 1520
- [9] Li H , Bian X F , Wang W M 2000 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **17** 123 (in Chinese) [李辉、边秀房、王伟民 2000 原子与分子物理学报 **17** 123]
- [10] Zu F Q , Zhu Z G , Guo L J 2001 *Phys. Rev.* **64B** 1
- [11] Iida T. *Physical Properties of Liquid Metals* (Oxford :Clarendon Press) 1993 ,147—189
- [12] Geng H R , Guo Z Q , Chen G L 2005 *Journal of Jinan University* **19** 92 (in Chinese) [耿浩然、郭忠全、陈广利 2005 济南大学学报 **19** 92]
- [13] Yang Z X , Geng H R , Qiu X N , Sun C J 2005 *Journal of Jinan University* **19** 283 (in Chinese) [杨中喜、耿浩然、邱学农、孙春静 2005 济南大学学报 **19** 283]
- [14] Angell C A 1998 *Journal of Non-Crystalline Solids* , **102** 205
- [15] Angell C A 2002 *Chem. Rev.* **120** 2627
- [16] Zhao Z F , Zhang Z , Li Z 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese) [赵作峰、张志、李正等 2004 物理学报 **53** 850]
- [17] Qi Y , Cagin T , Kimura Y , Goddard W A III 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3527
- [18] Perera D N 1999 *J. Phys. Condens. Matter* **11** 3807
- [19] Morioka S 2004 *Journal of Non-Crystalline Solids* **341** 46
- [20] Wang L , Liu X , Zhang Y N 2004 *Physica B* **351** 208
- [21] Suzuka N , Satoru M , Kazutaka T 2002 *J. Crystal Growth* . **237** 1667
- [22] Born M , Green H S 1947 *Proc. R Soc. A* **190** 455
- [23] Waseda Y 1981 *The structure of non-crystalline materials* (New York :McGram-Hill) p. 271

Molecular dynamics simulation of the correlation between the viscosity and structure of liquid metal^{*}

Geng Hao-Ran¹⁾ Sun Chun-Jing²⁾ Yang Zhong-Xi²⁾ Wang Rui¹⁾ Ji Lei-Lei¹⁾

¹⁾ School of Materials Science and Engineering, Jinan University, Jinan 250022, China)

²⁾ The Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 2500361, China)

(Received 28 June 2005 ; revised manuscript received 7 October 2005)

Abstract

The non-equilibrium molecular dynamics simulation (NEMD) has been performed based on the embedded atom potential to obtain the pair correlation function and the viscosity of liquid Al. The pair correlation function by the simulation agrees well with Waseda's X-ray diffraction measurement. The temperature dependence of viscosity meets the Arrhenius formula: $\eta = A \exp(E/RT)$ and the activation energy E calculated is 15968.27J/mol. The expression between the viscosity, pair correlation function and the inter-atomic potential has been obtained by application of the simulated viscosity value and the activation energy to meet L-J potential. The two fitted curves of viscosity agree well with that obtained by the NEMD method, showing the fitting program we compiled is excellent and the fitting to the L-J potential is achieved. This present work provides a new method to explore inter-atomic potential.

Keywords : non-equilibrium molecular dynamics simulation, L-J potential fitting, Al melts, correlation between structure and viscosity

PACC : 6120J, 3420, 8115L, 6210

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50371047).