

压力对非晶铜形成影响的分子动力学模拟^{*}

赵九洲[†] 刘 俊 赵 毅 胡壮麒

(中国科学院金属研究所 沈阳 110016)

(2005 年 10 月 12 日收到, 2005 年 12 月 13 日收到修改稿)

用分子动力学模拟法研究了 Cu 熔体在冷却过程中形成非晶的能力. 结果表明, 压力使 Cu 熔体在冷却过程中形成晶体的倾向增加. 高压下冷却形成的 Cu 非晶中含有较多的晶态原子团, 有序度较高.

关键词: 分子动力学模拟, 玻璃形成能力, 压力影响, Cu

PACC: 6470P, 7115Q

1. 引 言

压力是影响合金凝固组织的关键因素之一. 但由于过冷熔体的热稳定性较差, 实验研究压力对玻璃转变的影响很困难, 有关凝固组织与压力间关系研究的报道甚少^[1-3]. 计算机模拟是研究压力对凝固过程及组织影响的有效途径. 近年来材料科学工作者开始借助于分子动力学模拟方法研究压力对液-固转变的影响. Li 等在对于纯 Al 的研究中发现, 高压使熔体中二十面体非晶原子团数量增加^[4,5], 但也有利于 bcc 类晶态原子团的形成. Zhang 等在研究纯 Au 凝固时发现, 高压强烈增加非晶 Au 中晶态原子团的数量^[6]. 迄今为止人们尚不明确压力对熔体在冷却过程中形成非晶的影响. 本文应用分子动力学模拟方法, 研究高压下纯 Cu 的凝固过程, 探索压力对非晶形成的影响.

2. 模拟方法

基于镶嵌原子势^[7-10], 模拟研究了恒温、恒压下 Cu 的快速凝固过程. 模拟体系选用 $10 \times 10 \times 10$ 个晶胞的立方体, 采用周期性边界条件, 体系包含 4000 个原子. 假设体系的初始温度为 1800 K, 以 1×10^{13} K/s 和 2.5×10^{13} K/s 的速度冷却凝固.

3. 结果与讨论

图 1 为在不同压力下冷却凝固后 Cu 的径向分布函数. 当铜熔体以 1×10^{13} K/s 速度在 0 GPa 下冷却凝固后, 分布函数的第二峰出现了劈裂, 标志着形成了铜非晶; 在 8 GPa 下冷却凝固后, 分布函数的第一、第二峰之间出现了一个突起, 所有其他峰均变窄, 标志着铜的有序度增加, 开始晶化; 在 20 GPa 下冷却凝固后, 铜完全晶化. 以上表明, 压力不利于 Cu 熔体形成非晶. 为了在高压下获得铜非晶, 必须以更高的速度冷却熔体. 由图 1 可见, 当以 2×10^{13} K/s 速度在 0 GPa, 8 GPa 和 20 GPa 高压下冷却凝固时, Cu 熔体均形成了非晶.

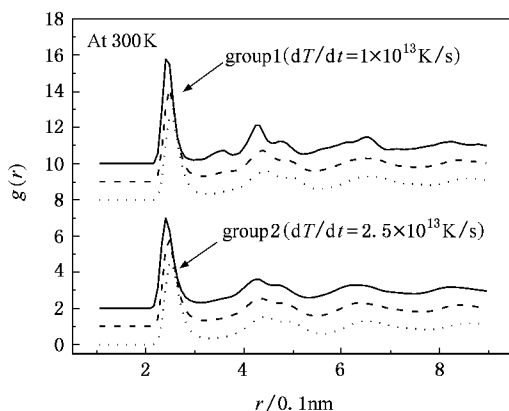


图 1 在 0 GPa(点线), 8 GPa(虚线)和 20 GPa(实线)压力下凝固后 Cu 的径向分布函数

^{*} 国家自然科学基金重大项目(批准号 50395104)资助的课题.

[†] Corresponding author: E-mail: jzhaoh@imr.ac.cn

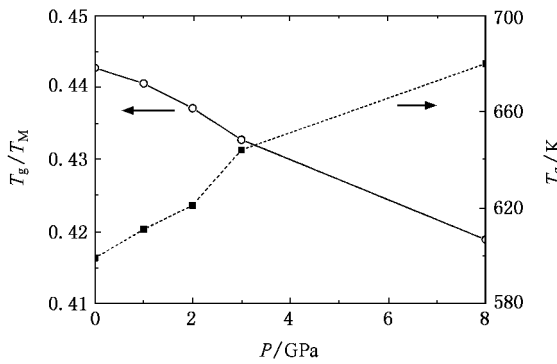


图 2 玻璃转变温度与压力的关系

图 2 示出 Cu 熔体冷却过程中发生玻璃转变的温度 T_g 与压力间的关系. 可见, T_g 随着压力的增高而升高, 这与有关的实验结果相符^[1], 但这并不意味着压力有利于 Cu 熔体形成非晶, 因为高压也导致金属熔点的上升. 应用有关纯铜的数据^[11], 由(1)式^[12]可以近似计算不同压力下纯 Cu 的熔点, 并进而求出 Cu 的约化玻璃转变温度 T_g/T_M . 计算结果也示于图 2 中. 可见, 随着压力增加, 约化玻璃转变温度下降, 说明压力不利于 Cu 熔体形成玻璃.

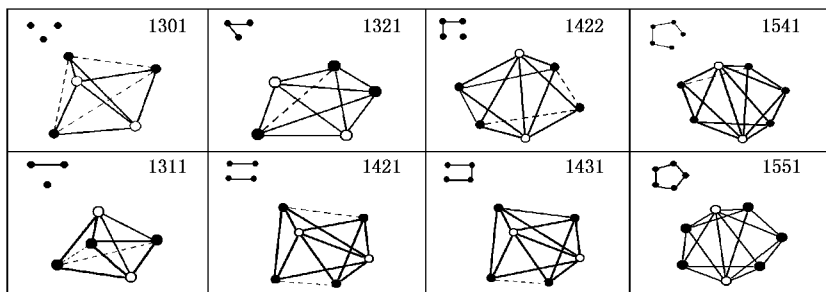


图 3 典型键对示意图

图 4 示出 Cu 熔体冷却凝固过程中体系内代表非晶态和晶态键对的百分数. 可见, 熔体和非晶中均同时存在着代表非晶和晶态的原子键对或原子团. 在熔体冷却过程中, 非晶原子团的百分数除了在冷却初期有所增加外, 总的趋势是下降, 压力越高, 下降的速度越快. 因此, 铜非晶中非晶原子团的相对数量随着 Cu 熔体冷却时所处环境压力的升高而下降. 这一点也可由图 1 中 group 2 内的曲线看出, 高压下形成 Cu 非晶径向分布函数的第一和第二峰向内移, 并且变窄、增高. 这表明高压下形成的非晶铜原子间距较小、有序度较高.

以上结果均表明, 压力不利于 Cu 熔体形成非晶铜.

$$\frac{\Delta T_M}{\Delta P} = - \frac{T_M \Delta V}{\Delta H}, \quad (1)$$

式中 ΔT_M 为压力导致的金属熔点 T_M 的变化, ΔV 为熔化时的摩尔体积变化, ΔH 为摩尔熔化潜热, ΔP 为压力变化.

液态金属冷却过程中结构演变可用原子键对或原子团的变化表征. 图 3 示出几种常见的原子键对或原子团. 每一幅图中均有两个空心圆, 代表该原子团的基本原子, 图中实心圆代表与两个基本原子同时成键的原子. 键对分析技术采用四个指数 ($ijmn$) 来表征原子键对或原子团^[13]. 第一整数 i 表示两个基本原子间是否成键, $i = 1$ 表示这两个原子成键, $i = 2$ 表示这两个原子不成键; 第二整数 j 表示与这两个基本原子同时成键的原子数; m 表示与这两个基本原子同时成键的原子间的成键数目; n 是为了唯一确定某一类键对而任意给定的整数. 几种常见的键对指数与晶体结构间的关系为 1551, 1541 和 1431 键对在液态金属或非晶中大量存在; fcc 型晶体结构以 1421 键对为特征键对; hcp 型晶体结构以 1422 键对为特征键对; bcc 型晶体结构以 1661 和 1441 键对为特征键对.

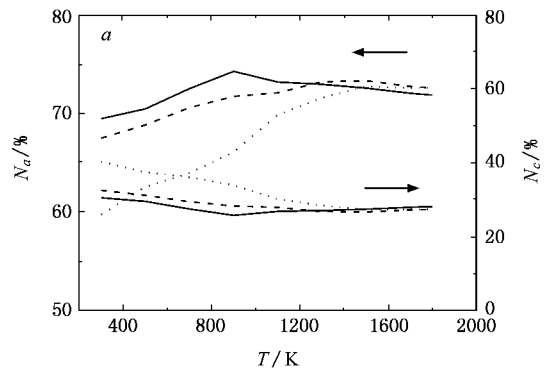


图 4 在 0 GPa(实线), 8 GPa(虚线) 和 20 GPa(点线) 压力下以 2.5×10^{13} K/s 速度冷却时 Cu 中非晶型键对 ($N_a = N_{1551} + N_{1541} + N_{1431}$) 和晶型键对 ($N_c = N_{1421} + N_{1422} + N_{1441} + N_{1661}$) 的相对数量

4. 结 论

在铜熔体冷却过程中, 高压不利于非晶铜的形成, 非晶铜中同时存在着非晶和晶态原子团, 在同一

冷速下, 随着凝固时所处环境压力的增高, 非晶铜中非晶原子团所占百分数下降, 而晶态原子团所占百分数升高, 因此, 高压下形成的非晶铜有序度相对较高。

-
- [1] Jin H J , GU X J , Wen P , Wang L B , Lu K 2003 *Acta . Mater .* **51** 6219
- [2] Samwer K , Busch R , Johnson W L 1999 *Phys . Rev . Lett .* **82** 580
- [3] Wang H Y , Liu R P , Ma M Z , Gao M , Yao Y S , Wang W K 2004 *Acta Phys . Sin .* **53** 2378 (in Chinese) [王海燕、刘日平、马明臻、高 明、姚玉书、王文魁 2004 *物理学报* **53** 2378]
- [4] Li H , Wang G H , Bian X F , Zhang L 2001 *Chin . Phys . Lett .* **18** 495
- [5] Li H , Bian X F , Wang G H 2003 *Phys . Rev . B* **67** 094202
- [6] Zhang Y N , Wang L , Wang W M , Liu X F , Tian X L , Zhang P 2004 *Phys . Lett . A* **320** 452
- [7] Baskes M I 1992 *Phys . Rev . B* **46** 2727
- [8] Johnson R A 1990 *Phys . Rev . B* **41** 9717
- [9] Mei J , Davenport J W 1991 *Phys . Rev . B* **43** 4653
- [10] Johnson R A 1988 *Phys . Rev . B* **37** 3924
- [11] Delogu F 2004 *Mat . Sci . Eng . A* **375** 675
- [12] Flemings M C 1974 *Solidification processing* (McGraw-Hill , Inc) p266
- [13] Honeycutt J D , Andersen H C 1987 *J . Chem . Phys .* **91** 4950

Molecular dynamics simulation of the pressure effect on the formation of glassy Cu^{*}

Zhao Jiu-Zhou Liu Jun Zhao Yi Hu Zhuang-Qi

(Institute of Metal Research , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110016 , China)

(Received 12 October 2005 ; revised manuscript received 13 December 2005)

Abstract

Molecular dynamics simulation has been used to investigate the effect of pressure on the formation of glassy Cu. The results indicate that a higher pressure leads to a strong crystallization tendency during cooling. The glassy Cu formed under high pressures contains more crystal cluster and has a higher degree of order.

Keywords : molecular dynamics simulation , glass forming ability , pressure effect , Cu

PACC : 6470P , 7115Q