

液态三元 Ni-Cu-Fe 合金比热的实验与计算研究*

陈 乐 王海鹏 魏炳波†

(西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

(2008 年 4 月 12 日收到, 2008 年 6 月 11 日收到修改稿)

采用电磁悬浮落滴式量热方法测定了液态三元 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金在 1436—2008 K 温度范围内的比热, 实验获得的最大过冷度达 232 K (0.14 T_L)。结果表明比热值为 33.27 J·mol⁻¹·K⁻¹, 并且随温度变化很小。在实验基础上, 根据分子动力学方法结合嵌入原子势(EAM)和 Quantum Sutton-Chen 多体势(QSC)对比热进行了理论计算, 揭示了其在 1200—2500 K 范围内随温度的变化关系, 两种势函数的模拟计算结果均随温度降低而缓慢升高。将两种模型计算出的比热与实验结果比较, 发现 QSC 模型比 EAM 模型更适合计算液态 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金比热。

关键词: 液态合金, 比热, 电磁悬浮, 分子动力学计算

PACC: 6125M, 6520, 7115Q

1. 引 言

高温液态合金的比热在非平衡凝固研究中具有十分重要的作用, 一直是凝聚态物理和材料科学领域中备受重视的热物理性质^[1-9]。但由于常规条件下实现深过冷难度极大, 致使深过冷液态合金比热的实验数据十分匮乏, 从而制约了超常条件下凝固理论研究的发展。

目前, 对深过冷液态合金比热的研究主要采取两种途径: 实验测定和理论计算。实验测定采用的悬浮无容器处理技术可以消除容器壁的异质形核作用, 从而有助于获得深过冷。对于高熔点合金, 电磁悬浮结合落滴式量热计能够有效测定深过冷液态合金比热^[5-7]。理论计算主要采用蒙特卡罗和分子动力学方法, 优点在于研究的温度范围较大, 容易实现过冷且成本较低, 但纯理论计算结果的精度又难以保证。由于缺乏实验结果以及对液态合金中不同原子间相互作用尚不明晰, 目前计算研究主要集中在纯金属和简单二元合金^[8], 对三元合金仅涉及 Ni₂TiAl^[9]等为数不多的几种合金, 研究仍十分有限。因此, 实验测定与理论计算相结合是研究深过冷液态合金比热的有效途径。

Ni-Cu-Fe 是典型的高熔点三元合金系, 并且具

有广泛的应用前景。本文分别采用电磁悬浮落滴式量热方法和分子动力学方法对液态三元 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金比热进行实验测定和理论计算, 探索液态合金比热随温度的变化趋势, 并根据实验研究评估计算结果。

2. 实验方法与计算模型

2.1. 实验方法

三元 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金由高纯 Ni(99.999%), Cu(99.999%) 和 Fe(99.999%) 在 Ar 气保护下用电弧熔炼法配制而成, 样品质量为 0.85 g。实验利用高频电磁悬浮装置对样品进行无容器熔化, 采用红外温度计测定合金熔体的温度。悬浮液滴达到适当过冷度后, 自由下落至量热计芯体中, 在绝热条件下测量量热计的温度变化, 则液态合金的焓变为^[5-7]

$$H(T) - H(293) = \frac{M}{m} C_{p1} (T_e - T_0) + C_{p2} (T_e - 293) + \frac{Q_{\text{lost}}}{m} \quad (1)$$

式中 T 为液滴下落时的温度; $H(T)$ 表示液态合金在下落温度 T 时的焓; 取 293 K 为标准态, 则 $H(293)$ 为 293 K 时的焓; M 为量热计质量; C_{p1} 为量

* 国家自然科学基金项目(批准号 50121101 和 50395105)资助的课题。

† 通讯联系人, E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

热计芯体比热为 $0.385 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; m 为样品质量; C_{p2} 为样品在 293 K 时的比热; T_e 为量热计平衡温度; T_0 为室温; Q_{lost} 为液滴下落过程中的热量损失, 表示为

$$Q_{\text{lost}} = Q_r + Q_c, \quad (2)$$

式中 Q_r 是辐射散失的热量; Q_c 是对流散失的热量.

由定压比热的定义, 液态合金的比热可表示为

$$C_{\text{PL}} = \frac{\partial H(T)}{\partial T} = \frac{\partial H(T) - H(293)}{\partial T}, \quad (3)$$

因此, 不需要知道样品在液固相变过程中的具体变化情况, 只需测定量热计的温度升高值 $T_e - T_0$, 即可由 (1) 式获得液态合金在任意温度下的焓变, 进而由 (3) 式导出比热 C_{PL} .

2.2. 分子动力学计算

分子动力学计算的关键在于选择合适的势能模型来计算原子间相互作用. 本文采用的嵌入原子势 (EAM) 和 Quantum Sutton-Chen 多体势 (QSC) 是近年用于计算液态金属与合金较为成功的势能模型, 它们是在电子密度泛函理论基础上建立的.

EAM 模型是由 Daw 和 Baskes^[10,11] 提出的, 基本思想是将体系中的每一个原子都看作是嵌入由所有其他原子组成的基体中的原子, 基本方程为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \varphi_{ij}(r_{ij}), \quad (4)$$

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(i \neq j)} f_j(r_{ij}), \quad (5)$$

式中 E_{tot} 为总能量; φ_{ij} 为两体势; r_{ij} 为 i 和 j 原子间距离; $\rho_{h,i}$ 为原子 i 处的背景电子密度; f_j 为 j 原子对 i 原子处电子密度的贡献; F_i 表示嵌入 i 原子的嵌入能.

Johnson^[12] 提出了分析型 EAM 理论, 对于面心立方结构金属, $f(r)$, $\varphi(r)$ 和 $F(\rho)$ 分别采用下述分析表达式:

$$f(r) = f_e \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right], \quad (6)$$

$$\varphi(r) = \varphi_e \exp\left[-\gamma\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right], \quad (7)$$

$$F(\rho) = -E_c \left[1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\alpha/\beta}\right] \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\alpha/\beta} - \Phi_e \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\gamma/\beta}. \quad (8)$$

对于体心立方结构金属, Johnson 和 Oh^[13] 发展

了 AEAM 模型, $f(r)$, $\varphi(r)$ 和 $F(\rho)$ 分别取为

$$f(r) = f_e \left(\frac{r}{r_e}\right)^\beta, \quad (9)$$

$$\varphi(r) = k_3 \left(\frac{r}{r_e} - 1\right)^3 + k_2 \left(\frac{r}{r_e} - 1\right)^2 + k_1 \left(\frac{r}{r_e} - 1\right) + k_0, \quad (10)$$

$$F(\rho) = -(E_c - E_{\text{lv}}^f) \left[1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^n\right] \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^n \quad (11)$$

式中 r 为原子间距; r_e 为平衡状态时的最近邻原子间距; ρ_e 为平衡状态时的电子密度; E_c 为内聚能; E_{lv}^f 为空位形成能; 其他参数是模型拟合时得到的无量纲参数.

本文采用的另一种势能模型是由 Sutton 和 Chen^[14] 对 Finnis-Sinclair 势进行量子修正获得的 QSC 模型, 基本方程为

$$E_{\text{tot}} = \epsilon \left[\frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \varphi(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right], \quad (12)$$

$$\varphi(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^n, \quad (13)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}}\right)^m. \quad (14)$$

(12)–(14) 式中各参数取值见表 1.

表 1 Ni, Cu 和 Fe 三种金属的 QSC 模型参数^[14–16]

金属	ϵ/meV	c	m	n	$a/\text{\AA}$
Ni	7.3767	84.843	5.000	10.000	3.5157
Cu	5.7921	84.745	5.000	10.000	3.6030
Fe	17.306	24.939	4.788	8.137	3.4714

对于二元合金, Johnson^[17] 提出的模型与纯组元模型不同之处在于对势函数 φ , 通过对纯组元对势加权平均导出合金势

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right], \quad (15)$$

这里将此模型推广到三元合金, 即 (15) 式中 a, b 分别取 1, 2, 3. 本文采用 EAM 模型计算时, 对 Ni 和 Cu 采用 fcc 金属 EAM 势, 对 Fe 则采用 bcc 金属 EAM 势. 而 QSC 模型中, Ni, Cu 和 Fe 三种金属势函数形式相同, 仅存在参数的差异.

计算体系为包含 500 个原子的 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金, 对其施加周期性边界条件, 时间步长为 1 fs. 计算过程如下: 首先将 300 个 Ni 原子、100 个 Cu 原子和 100 个 Fe 原子均匀分布于面心立方晶格中, 初始

温度设为 2500 K. 然后开始逐渐降温, 每隔 100 K 采样一次. 每次采样前进行 20000 步的松弛, 以保证合金充分熔化、平衡. 随后统计 5000 步的数据, 该过程一直进行到 1200 K, 此时过冷度达到 468 K. 每个温度下均采用 NVT 系综, 用液态 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金在相应温度下实验获得的密度^[18]对体系进行约束. 本文计算用 C++ 编程, 在联想深腾 1800 机群上实现.

3. 结果与讨论

3.1. 实验测定比热

采用电磁悬浮无容器处理技术结合液滴式量热计对高熔点三元 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金比热进行了实验测定. 图 1 给出了在 1436—2008 K 温度范围内该合金焓变的实验结果. 实验获得的最大过冷度为 232 K (0.14T_L), 发现焓变随温度呈良好的线性关系:

$$H(T) - H(293) = 2747 + 33.27 T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (16)$$

根据 (3) 式, 在实验温度范围内, 液态 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金的比热基本保持为定值:

$$C_{PL} = 33.27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (17)$$

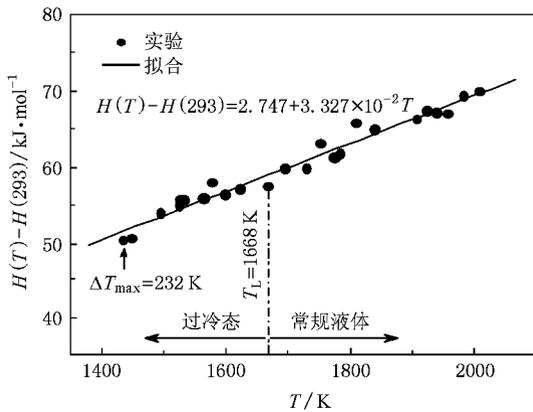


图 1 实验测定的液态 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金焓变随温度 T 的变化关系

对纯组元 Ni, Cu 和 Fe, 以往所测定熔点处的比热分别为 36.39, 31.46 和 44.40 J·mol⁻¹·K⁻¹[19], 与此相比, 三元 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金的比热, 高于 Cu, 低于 Ni 和 Fe. 在以往缺乏液态合金比热时, 通常利用 Neumann-Kopp 法则对合金纯组元的比热加权平均获得估计值, 对于液态 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金, 估计值为 37.01 J·mol⁻¹·K⁻¹, 比实验结果大 11.2%, 这主要是由于 Neumann-Kopp 法则没有考虑不同原子在混合

过程中混合焓及结构变化引起的.

3.2. 分子动力学计算

为进一步研究比热, 采用分子动力学方法对 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金的比热进行了计算. 比热由热力学函数求导获得

$$C_{PL} = \frac{dH(T)}{dT}, \quad (18)$$

$$H(T) = E + PV, \quad (19)$$

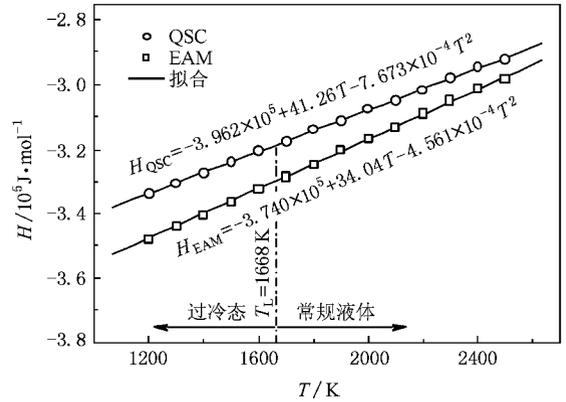


图 2 分子动力学计算的液态 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金焓与温度 T 的关系

式中 E 为内能; P 为压强; V 为体积. 由于 E 比 PV 大 10⁵—10⁶ 量级, 故忽略 PV 项. 图 2 给出了计算所得液态 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金的焓随温度的变化关系, 从图中可以看出, 采用两种不同势函数得到的系统焓均随温度降低而减小, 通过拟合获得以下关系式:

$$H_{EAM}(T) = -3.962 \times 10^5 + 41.26T - 7.673 \times 10^{-4} T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}, \quad (20)$$

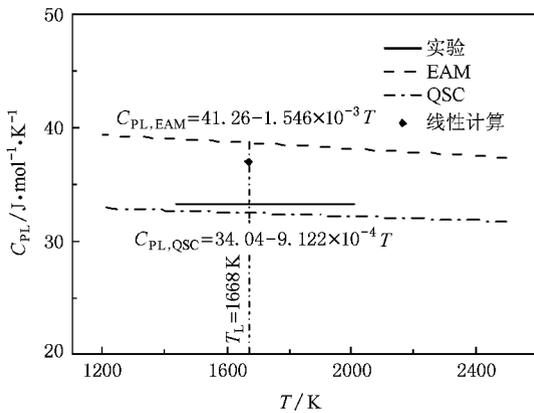
$$H_{QSC}(T) = -3.740 \times 10^5 + 34.04T - 4.561 \times 10^{-4} T^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}. \quad (21)$$

根据 (18) 式, 可获得合金在 1200 到 2500 K 范围内比热的计算结果. 如图 3 所示, 液态 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金的比热随温度降低而缓慢地线性增大,

$$C_{PL,EAM} = 41.26 - 1.546 \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \quad (22)$$

$$C_{PL,QSC} = 34.04 - 9.122 \times 10^{-4} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \quad (23)$$

采用 EAM 势计算出的 2500 K 与 1200 K 时的比热相差 1.99 J·mol⁻¹·K⁻¹, 而用 QSC 势计算出的这个差值仅为 1.19 J·mol⁻¹·K⁻¹, 故可认为液态 Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ 合金的比热在 1200 到 2500 K 范围内几乎不随温度变化. 表 2 将用两种模型计算所得液相面温度的比

图3 液态 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金比热随温度 T 的变化关系

热、Neumann-Kopp 法则的估计值以及实验测定结果进行了比较.采用 EAM 势计算获得的比热比实验值大 16.3%.这一偏差对于分子动力学计算结果而言属于合理范围.采用 QSC 势计算所得结果仅比实验值低 2.3%,与实验结果十分符合.计算与实验结果之间存在误差最直接的原因是,计算体系远小于真实宏观系统,而体系越小,其相对的能量起伏就越大.由于 Johnson 的分析型 EAM 势是一种短程势函数模型只考虑了次近邻的影响,而 QSC 势考虑了长程的影响,这是 QSC 模型计算所得结果比 EAM 模型更接近实验值的一个重要原因.因此,在本文计算条件下,QSC 模型比 Johnson 的 EAM 模型更适合用于计算液态 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金的比热.

表2 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金液相面温度的比热

	EAM	QSC	Neumann-Kopp	实验
C_{PL}	38.69	32.52	37.01	33.27
$C_{\text{PL}}^{\text{C}} - C_{\text{PL}}^{\text{E}}$	5.42	-0.75	3.74	—
$(C_{\text{PL}}^{\text{C}} - C_{\text{PL}}^{\text{E}}) / C_{\text{PL}}^{\text{E}} / \%$	16.3	2.3	11.2	—

注:表中 C_{PL}^{C} 为比热的计算结果; C_{PL}^{E} 为比热的实验结果.

3.3. 双体分布函数

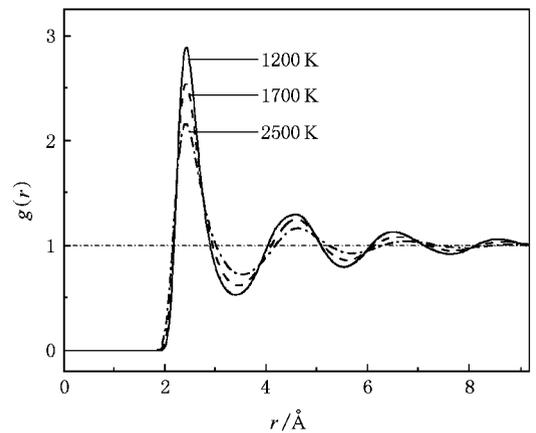
双体分布函数可以有效地描述物质的结构特征,其表达式为

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 \Delta r N} n_i(r, r + \Delta r), \quad (24)$$

式中 $n_i(r, r + \Delta r)$ 表示以 i 原子为中心、在半径为 r 到 $r + \Delta r$ 的球壳内的原子数, $\bar{\quad}$ 为统计平均算符.

在计算过程中,为了保证体系在液相面温度以下仍然保持液态,即过冷态,对体系在各温度时的双体分布函数进行了监测.图4是用 QSC 势计算获得

的 1200, 1700 和 2500 K 三个温度下 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金的双体分布函数.由于用 EAM 模型计算所得结果与其相似,这里不再给出.由图4可知,对于给定温度下的 $g(r)$,随 r 增大,曲线变得平坦,这表明液态 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金短程有序、长程无序的重要结构特征.直到 1200 K,体系的双体分布函数仍具有明显的液态特征,据此可确信所计算体系的比热为过冷态的结果.随温度降低,第一峰逐渐变得尖锐,第二峰和第三峰由不明显开始变得清晰,并且向左移动.这表明液态 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金配位数增大,第一近邻距离变化不大,第二和第三近邻距离逐渐变小,原子排列由松散变得紧密,短程有序度不断增大.

图4 采用 QSC 势能模型计算的不同温度下液态 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金的双体分布函数

4. 结 论

1. 采用电磁悬浮落滴式量热方法测定了液态三元 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金的比热,实验获得的最大过冷度为 232 K ($0.14T_L$).在 1436—2008 K 温度范围内,其焓变与温度呈线性函数关系,比热为 $33.27 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2. 采用分子动力学方法结合 EAM 和 QSC 势函数对液态 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金的比热进行了计算.用两种势函数计算获得的比热在 1200—2500 K 温度范围内分别为

$$C_{\text{PL,EAM}} = 41.26 - 1.546 \times 10^{-3} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$C_{\text{PL,QSC}} = 34.04 - 9.122 \times 10^{-4} T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

与实验结果比较发现,采用 EAM 模型计算获得的结

果比实验值大 16.3% , 而用 QSC 模型计算所得结果仅比实验值低 2.3% , 因此 , QSC 模型比 EAM 模型更适合用来计算液态 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金的比热 .

3. 通过对三元 $\text{Ni}_{60}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}$ 合金降温过程中双体分布函数的研究 , 发现体系在 1200—2500 K 温度

范围内始终具有短程有序、长程无序的结构特征 , 并且过冷度越大 , 短程有序度越高 .

本文实验和计算过程得到罗炳池和常健等同事的帮助 , 在此表示感谢 .

-
- [1] Fan G J , Freels M , Choo H , Liaw P K , Li J J Z , Rhim W K , Johnson W L , Yu P , Wang W H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 241917
- [2] Sung Y S , Bae D S , Song T K , Kim M H , Takeya H , Hirata K , Togano K 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 121922
- [3] Brener E A , Temkin D E 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 184501
- [4] Ishikawa T , Paradis P F , Itami T , Yoda S 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 7912
- [5] Wang H P , Luo B C , Chang J , Wei B 2007 *Sci. China Ser. G* **50** 397
- [6] Wang H P , Wei B 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 945
- [7] Wang N , Han X J , Wei B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 28
- [8] Han X J , Chen M , Guo Z Y 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 705
- [9] Yang H , Chen M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2418 (in Chinese)
[杨 弘、陈 民 2006 物理学报 **55** 2418]
- [10] Daw M S , Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
- [11] Daw M S , Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [12] Johnson R A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3924
- [13] Johnson R A , Oh D J 1989 *J. Mater. Res.* **4** 1195
- [14] Sutton A P , Chen J 1990 *Philos. Mag. Lett.* **61** 139
- [15] Belonoshko A B , Ahuja R , Johansson B 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3638
- [16] Zheng C X , Liu R S , Zhou Q Y *et al* 2005 *Sci. China Ser. G* **48** 687
- [17] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [18] Egry I , Brillo J , Matsushita T 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **413-414** 460
- [19] Gale W F , Totemeier T C 2004 *Smithells metals referencebook* (Oxford : Elsevier Butterworth-Heinemann) p14—13

Measurement and calculation of specific heat for a liquid Ni-Cu-Fe ternary alloy^{*}

Chen Le Wang Hai-Peng Wei Bing-Bo[†]

(Department of Applied Physics , Northwestern Polytechnical University , Xi 'an 710072 , China)

(Received 12 April 2008 ; revised manuscript received 11 June 2008)

Abstract

The specific heat of liquid Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ ternary alloy was measured by electromagnetic levitation drop calorimetry in the temperature range from 1436 to 2008 K. The maximum undercooling achieved in experiment is 232 K (0.14 T_L). The specific heat was determined as 33.27 J·mol⁻¹·K⁻¹ which varied slightly with temperature. Furthermore ,the temperature dependence of the specific heat of normal and undercooled liquid Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ alloy was calculated by molecular dynamics method with embedded-atom potential(EAM) and quantum Sutton-Chen many-body potential(QSC). The calculated results indicate that the specific heat increases slowly with the decrease of temperature. By comparing these theoretical calculations with experiments ,we found that the QSC model is more reasonable for predicting the specific heat of liquid Ni₆₀Cu₂₀Fe₂₀ alloy than the EAM model.

Keywords : specific heat , undercooled liquid , electromagnetic levitation , molecular dynamics

PACC : 6125M , 6520 , 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 50121101 and 50395105).

[†] Corresponding author. E-mail : bbwei@nwpu.edu.cn