

Ni-15%Mo 合金熔体热物理性质的 Monte Carlo 模拟*

姚文静 王楠†

(西北工业大学理学院应用物理系, 西安 710072)

(2008 年 8 月 12 日收到, 2008 年 11 月 6 日收到修改稿)

采用 EAM 势对 $6 \times 6 \times 6$ 的 Ni-15%Mo 合金熔体进行 Monte Carlo 模拟, 通过对不同温度下获得的 NVT 系统的平衡态统计分析得出 Ni-15%Mo 合金熔体在过冷态和过热态时的热物理性质. 通过构造系统生成新表面, 表面张力做功使系统能量发生改变, 从而得到液态表面张力的模拟结果. Ni-15%Mo 合金熔体的表面张力在 1500—2000 K 的温度范围内, 随温度的变化规律为 $\sigma = 1.918 - 1.130 \times 10^{-3}(T - T_m)$ N/m. 根据表面张力模拟结果, 进一步推导出黏度在 1500—2000 K 温度范围内的变化规律为 $\eta = 0.895 \exp(2.209 \times 10^4 / RT)$ mPa·s, 即 Ni-15%Mo 合金熔体的黏度常数为 0.895 mPa·s, 表观活化能为 2.209×10^4 J/mol. 将黏度的值代入 Stokes-Einstein 公式, 从而得出溶质 Mo 在 Ni-15%Mo 合金熔体中的扩散系数随温度的变化关系为 $D = 9.803 \times 10^{-8} \exp(-3.643 \times 10^4 / RT)$ m²/s, 即 Mo 在 Ni-15%Mo 合金熔体中的扩散激活能为 3.643×10^4 J/mol. 对不同温度下 Monte Carlo 模拟获得的系统能量进行二次函数拟合, 通过拟合函数得到的比热模拟结果表明, Ni-15%Mo 合金熔体的比热对温度的依赖关系为 $C_p = 37.313 - 1.425 \times 10^{-2}(T - T_m)$ J·mol⁻¹·K⁻¹.

关键词: Monte Carlo 模拟, 表面张力, 比热, Ni-15%Mo 合金

PACC: 6125M, 6550, 6810C, 8190

1. 引言

热物理性质是定量研究液态金属相变和晶体生长的必要参数, 因此测量液态金属的各种热物理性质, 特别是过冷态下的热物理性质具有重要的研究意义. 但是对于高熔点金属, 由于其在液体状态时易于氧化或可能活性较高的原因, 实验测量存在较大的困难. 因此, 采用各种模拟手段, 通过建立理论模型进行计算研究, 成为切实有效的研究途径^[1-6].

在几种热物理性质中, 表面张力和比热占有举足轻重的地位. 但是对于高熔点、高活性金属和合金, 其表面张力和比热的测定非常困难, 数据十分少. 有关液态金属的表面张力及其温度系数的实验测定和经验、半经验计算方法已有较多报道, 但无论是实验还是计算都存在各自技术上或理论上的不足. 而液态金属和合金的比热作为热物理性质的基本参数之一, 在诸如液态结构、输运现象、凝固方式、铸造过程中的流体行为、宏观偏析等材料制备和凝

聚态物理的研究领域中都是不可或缺的. 然而, 对于高熔点、高活性金属和合金而言, 要想得到在液态时精确的比热数据十分困难. 特别是通过实验测定的方法获得过冷态熔体的比热, 以及比热随温度的变化关系, 则更加困难. 虽然这方面的实验测定工作正在进行, 但是考虑到实验手段的局限性和高昂的实验成本, 获得大量而又准确的各类液态金属和合金在不同温度条件下的比热数据是很不现实的.

随着计算机应用技术的发展, 计算机模拟方法从分子水平上计算流体物理的研究日益活跃^[7]. 其基本特征是系统微观态的获得依赖于原子或分子间的相互作用关系. 利用已有的计算机技术, 通过建立合理、适用、可靠的理论模型, 从原子尺度出发研究高温、高活性液态金属和合金的热物理性质, 不仅可以避免实验条件的制约, 还可以节省大量的人力财力, 更高效地获得各种热物理性质参数, 揭示出各种热物理性质的基本变化规律.

Ni-Mo 合金是一种重要的镍基合金, 其高硬度的金属间化合物相及高强韧的 Ni 基固溶体使其在

* 国家自然科学基金(批准号: 50871090)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-04-0963)、西北工业大学基础研究基金(批准号: NPU-FFR-W018109)和教育部留学回国人员科研启动基金(批准号: 04CJ0110002)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: nan.wang@nwpu.edu.cn

工业上有广泛用途. 本文旨在探讨二元合金熔体的 Monte Carlo 模拟方法, 选用 Ni-15% Mo 合金熔体作为研究对象, 因为其密度已经经过实验测定^[8], 而密度数据是进行本工作模拟必需的. 主要工作是通过对不同温度状态下的系统能量的统计平均, 获得液态金属的热物理性质——表面张力和比热, 以及表面张力和比热对温度的依赖性. 从而进一步获得黏度和扩散系数随温度的变化规律, 为多元液态合金热物理性质的模拟计算奠定理论基础.

2. 模拟条件与计算模型

2.1. 模拟条件

模拟系统为 864 个金属原子组成的 $6 \times 6 \times 6$ 面心立方体 (fcc) 计算单元, 采用 x, y, z 方向的周期性边界条件, 原子间相互作用采用解析嵌入原子势, 系统的总能量可以表达为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}), \quad (2)$$

式中, F_i 是第 i 个原子“嵌入”到电子云密度为 ρ_i 时的嵌入能; ϕ_{ij} 是第 i 个原子与第 j 个原子的短程双体相互作用势(原子实与原子实之间的排斥势); r_{ij} 是原子 i 和原子 j 之间的距离; ρ_i 表示第 i 个原子处的电子云密度, 是周围所有原子的贡献, 可以近似为局域电子密度之和; $f_j(r_{ij})$ 是 j 原子对 i 原子处电子密度的贡献, 可以理解为第 j 个原子的最外层电子与第 i 个原子之间的吸引势.

只考虑最近邻原子对该点的电子密度和双体势的贡献, 则对于完好的 fcc 晶体, 有^[9]

$$f(r) = f_e \exp[-\beta(r/r_{1e} - 1)], \quad (3)$$

$$\phi(r) = \phi_e \exp[-\gamma(r/r_{1e} - 1)], \quad (4)$$

$$F(\rho) = -E_c \left[1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\alpha/\beta} - \Phi_e \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\gamma/\beta}, \quad (5)$$

其中, f_e, ϕ_e 和 E_c 为模型参数(见表 1), $\alpha = 3\sqrt{\Omega_e B_e / E_c}$, Ω_e 为原子体积, B_e 为体模量, E_c 为内聚能; β 是电子密度在最近邻间距处的斜率; γ 通过与未松弛的空穴生成能 E_{1v}^{UF} 的拟合得到, 而 $E_{1v}^{\text{UF}} = -12F(\rho_e) + 12F\left(\frac{11}{12}\rho_e\right) - \Phi_e$; r_{1e} 为平衡时的最近

邻原子间距, $\rho_e = 12f_e, \Phi_e = 6\phi_e$.

对于二元体系(1)和(2)式中的求和应包括系统内的所有原子. 由于 EAM 模型的前提假设之一是电子密度可以线性叠加, 因此(1)和(2)式中的第一项按照每个原子的贡献进行相加就可以了. 而(1)式中的第二项则会涉及到不同种类的原子实之间的排斥势, 其大小必然与同类原子实之间的排斥势和每种原子所占的摩尔比有关, 因而对不同种类的原子实之间的排斥势做如下线性叠加^[10]:

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left[\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right]. \quad (6)$$

由此, 二元系统的能量就能够进行计算了.

势函数的截断半径 $r_c = 3r_{1e}$, r_{1e} 是平衡时的最近邻原子间距. Monte Carlo 模拟计算在 NVT 系综中完成. 在计算不同温度下的系统能量时, Ni-15% Mo 合金熔体的密度 ρ_L (g/m^3) 由 Fang 等^[8]通过改进的座滴法测得, 有

$$\rho_L = 8.22 \times 10^6 - 1.08 \times 10^3 (T - T_m), \quad (7)$$

式中 T_m 为熔点温度 1720 K. 每次模拟共产生 3.5×10^7 个位形, 为了使样本系统充分达到稳定平衡, 消除初始位形对模拟结果的影响, 仅对最后 1.0×10^7 个位形进行统计平均. 计算中所用模型参数列于表 1 中.

表 1 计算中用到的 EAM 模型参数

原子	模型参数					
	E_c	f_e	ϕ_e/eV	α	β	γ
Ni	4.45	0.41	0.74	4.98	6.41	8.86
Mo	4.15	6.51	0.52	0.50	6.37	8.00

2.2. 计算方法

2.2.1. 表面张力

表面张力通过模拟计算系统的内聚功而获得. 采用内聚功求表面张力的思路可通过某种假想的过程实现. 如图 1 所示, 在这种假想的过程中, 一个液柱被分成两个部分. 这一过程生成了两个新的表面, 为计算表面张力提供了可能. 对此过程而言, 有

$$\Delta G = 2\sigma_A = W_{AA} + Q - TS, \quad (8)$$

式中, W_{AA} 为内聚功, 它等于将液柱分开所需做的功, 同时它又是这两部分的分子间作用的度量^[11]. Q 和 S 分别为表面松弛过程中的热量交换和熵增. 如果认为 Q 和 TS 可以互相抵消^[12], 则可以通过计算一个假想平面两侧分子间作用力来得到生成单位表面所需的自由能, 即表面张力.

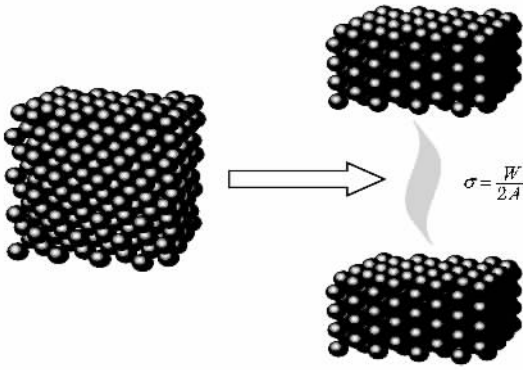


图1 分离液柱生成新表面的示意图 σ 是新生成界面的界面张力, A 是界面面积, W 是内聚功

2.2.2. 比热

已有的研究表明, 液态金属的比热随着温度的降低呈现逐渐上升的趋势^[1,13-15]. 如果比热和温度是线性关系, 则可以认为^[16,17]

$$C_p(T) = C_{p0} + \frac{dC_p}{dT} \cdot (T - T_m), \quad (9)$$

式中, C_{p0} 是对应熔点温度时的比热, $\frac{dC_p}{dT}$ 是比热温度系数, T_m 是熔点. 对于一个恒压系统的升温过程, 比热就是系统能量随温度变化的起伏, 即

$$C_p(T) = \frac{dE(T)}{dT}. \quad (10)$$

联立(9)和(10)式, 可以得到恒压升温过程中系统能量是温度的二次函数, 而其二次项和一次项的系数均是比热和比热温度系数的函数, 如下所示:

$$E(T) = E_0 + \left(C_{p0} - \frac{dC_p}{dT} \cdot T_m \right) T + \frac{1}{2} \frac{dC_p}{dT} T^2. \quad (11)$$

因此, 通过模拟各个温度下系统的能量, 并对这些能量进行二次函数拟合, 可以得到形如 $E(T) = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2$ 的拟合方程, 将拟合方程中的常系数与(11)式中的系数进行对照, 可得

$$\begin{aligned} C_{p0} - \frac{dC_p}{dT} \cdot T_m &= A_1, \\ \frac{1}{2} \cdot \frac{dC_p}{dT} &= A_2. \end{aligned} \quad (12)$$

求解方程组(12)就可以得出模拟对象在其熔点温度时的比热及比热温度系数.

3. 模拟结果与讨论

模拟得到的 Ni-15% Mo 合金熔体的表面张力如

图2中圆点所示, 对模拟数据进行线性拟合, 得到表面张力 σ (N/m) 随温度变化的函数关系为

$$\sigma = 1.918 - 1.130 \times 10^{-3} (T - T_m). \quad (13)$$

也就是说, Ni-15% Mo 合金熔体在熔点温度处的表面张力大小为 1.918 N/m, 表面张力温度系数为 $1.130 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Ni-15% Mo 合金熔体表面张力数据的获得, 不仅可以为晶体生长的动力学分析提供必要的物理参数, 而且能够间接提供其他的热物理性质参数. Egry 指出液态金属的表面张力与黏度之间具有如下关系^[18]:

$$\eta = \frac{16}{15} \sqrt{\frac{M}{kT}} \cdot \sigma, \quad (14)$$

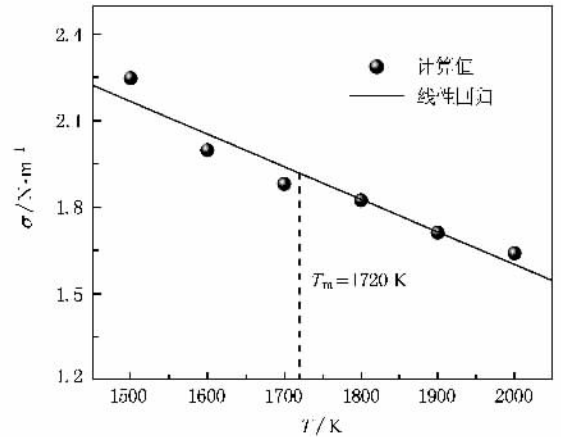


图2 不同温度下 Ni-15% Mo 合金熔体的表面张力模拟结果

其中, η 为黏度, k 是玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), M 为绝对原子质量. 将模拟得到的表面张力数据代入(14)式中, 得到 Ni-15% Mo 合金熔体在不同温度下的黏度, 如图3中实心点所示. 对不同温度下的黏度数据进行拟合, 得出 Ni-15% Mo 合金熔体的黏度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) 在 1500—2000 K 温度范围内的变化关系为

$$\eta = 0.895 \exp\left(\frac{2.209 \times 10^4}{RT}\right), \quad (15)$$

式中, R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). 由(15)式可知, Ni-15% Mo 合金熔体的黏度系数为 0.895 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 表观活化能为 $2.209 \times 10^4 \text{ J/mol}$.

Stokes (Sutherland)-Einstein 公式建立了黏度与溶质扩散系数之间的如下关系^[19]:

$$D = \frac{kT}{a\pi r\eta}, \quad (16)$$

其中, r 为特征粒子半径, 对于液态金属其大小可视

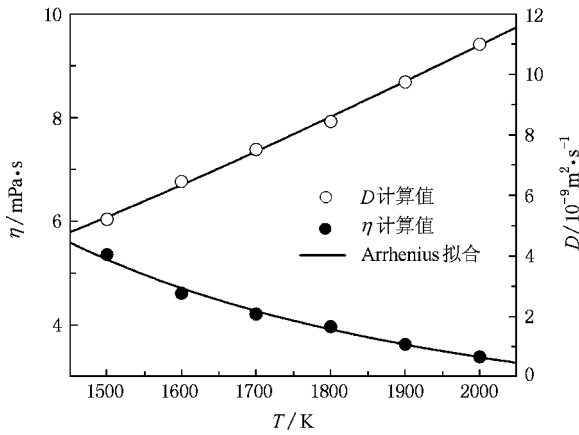


图3 不同温度下 Ni-15% Mo 合金熔体的黏度和 Mo 的扩散系数

为原子半径^[19], a 为常数, 当组成液态合金的溶质原子与溶剂原子半径相差不大时, 取 4, 相差较大时取 6. 由于 Ni 和 Mo 原子半径相差不大, 因此 a 在计算中取 4. 图 3 中, 空心圆点即根据上式计算的不同温度下 Mo 在 Ni-15% Mo 合金熔体中的扩散系数. 通过拟合得到的扩散系数, 可以获得 1500—2000 K 温度范围内, Mo 在 Ni-15% Mo 合金熔体中的扩散系数 D (m^2/s) 随温度的变化关系, 有

$$D = 9.803 \times 10^{-8} \exp\left(\frac{-3.643 \times 10^4}{RT}\right). \quad (17)$$

由此可知, Mo 在 Ni-15% Mo 合金熔体中的扩散常数 D 为 $9.803 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, 扩散激活能为 $3.643 \times 10^4 \text{ J/mol}$.

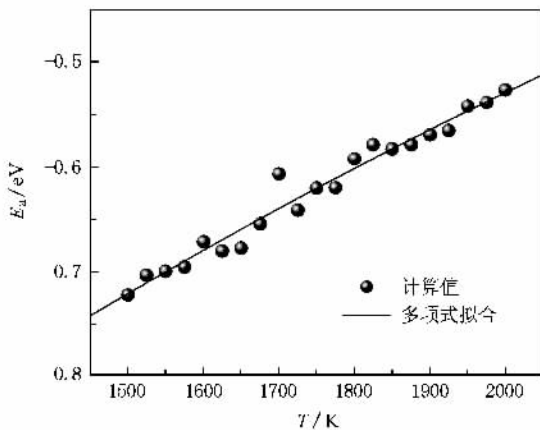


图4 不同温度下 Ni-15% Mo 合金熔体原子的平均能量模拟结果

图 4 所示为 Ni-15% Mo 合金熔体在 21 个不同温度状态下的系统能量的模拟结果, 对这些分布在 1500—2000 K 温度范围的模拟结果进行二次函数拟

合, 得到如下式所示的能量-温度函数关系:

$$E_a = -1.518 + 6.420 \times 10^{-4} T - 7.387 \times 10^{-8} T^2. \quad (18)$$

由拟合结果可知, 温度的一次项和二次项系数分别为 $A_1 = 6.420 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $A_2 = -7.387 \times 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-2}$, 将此结果代入(12)式中, 可以得出 Ni-15% Mo 合金熔体在熔点温度时的比热值和比热温度系数, 即

$$C_{p_0} = 37.313 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}),$$

$$\frac{dC_p}{dT} = -1.425 \times 10^{-2} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}). \quad (19)$$

将(19)式的结果代入(9)式中, 则 Ni-15% Mo 合金熔体的比热与温度的变化关系为

$$C_p(T) = 37.313 - 1.425 \times 10^{-2} (T - T_m). \quad (20)$$

即图 5 所示的 Ni-15% Mo 合金熔体在不同温度下的比热模拟结果, 在熔点温度处的比热为 $37.313 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 比热温度系数是 $-1.425 \times 10^{-2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

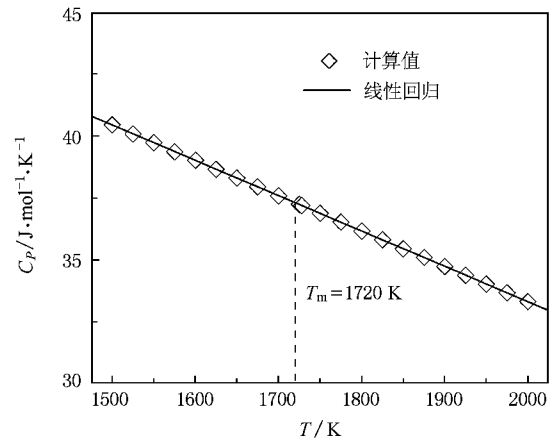


图5 不同温度下 Ni-15% Mo 合金熔体的比热

4. 结 论

采用 EAM 势对 864 个 Ni + Mo 原子进行 Monte Carlo 模拟, 通过对 NVT 系统的热力学统计分析获得了以下研究结果:

1) 由系统内部生成新表面, 表面张力做功使系统能量发生改变, 从而得到液态表面张力的模拟结果. Ni-15% Mo 合金熔体的表面张力在 1500—2000 K 的温度范围内, 随温度的变化规律为

$$\sigma = 1.918 - 1.130 \times 10^{-3} (T - T_m).$$

2) 根据表面张力模拟结果,由经典公式推导出 Ni-15% Mo 合金熔体的黏度和扩散系数与温度的关系.进一步得出, Ni-15% Mo 合金熔体的黏度系数为 $0.895 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 表观活化能为 $2.209 \times 10^4 \text{ J/mol}$. Mo 在 Ni-15% Mo 合金熔体中的扩散常数为 $9.803 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, 扩散激活能为 $3.643 \times 10^4 \text{ J/mol}$.

3) 在 1500—2000 K 温度范围,对 Ni-15% Mo 合金熔体的系统能量进行二次函数拟合,通过拟合函数得到的比热模拟结果表明,比热($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)对温度的依赖关系为

$$C_p(T) = 37.313 - 1.425 \times 10^{-2}(T - T_m).$$

-
- [1] Singh R N , Jaju R P , Ali I 2001 *Phys. B* **299** 108
- [2] Yao W J , Dai F P , Wei B 2007 *Phil. Mag. Lett.* **87** 613
- [3] Bächli A , Blatter A 1992 *Inter. J. Refractory Metals & Hard Mater.* **11** 113
- [4] Errington J R 2003 *Phys. Rev. E* **67** 012102
- [5] Eustathopoulos N , Drevet B , Ricci E 1998 *J. Cryst. Growth* **191** 268
- [6] Kolevzon V 1998 *J. Experimental & Theoretical Phys.* **87** 1105
- [7] Holcomb C D , Clancy P , Zollweg J A 1993 *Mol. Phys.* **78** 437
- [8] Fang L , Li Z , Tao Z , Xiao F 2004 *J. Mater. Sci. Technol.* **20** 287
- [9] Johnson R A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3924
- [10] Deng H , Hu W , Shu X , Zhao L , Zhang B 2002 *Surf. Sci.* **517** 177
- [11] Chen M , Yang C , Guo Z Y 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **292** 203
- [12] Paddy J F , Uffindell N D 1968 *J. Chem. Phys.* **72** 1407
- [13] Wilde G , Görler G P , Willnecker R 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2953
- [14] Tsuchiya Y 1991 *J. Phys. : Condens. Matter* **3** 3163
- [15] Wilde G 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **307-310** 853
- [16] Wilde G , Görler G , Willnecker P R , Dietz G 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 397
- [17] Wilde G , Mitsch C , Görler G , Willnecker P R 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **205-207** 425
- [18] Egry I 1993 *Scr. Metall. Mater.* **28** 1273
- [19] Iida T , Guthrie R I L 1993 *The Physical Properties of Liquid Metals* (Oxford : Clarendon Press) p214

Monte Carlo simulation of thermophysical properties of Ni-15% Mo alloy melt^{*}

Yao Wen-Jing Wang Nan[†]

(Department of Applied Physics , School of Natural and Applied Science , Northwestern Polytechnical University , Xi 'an 710072 , China)

(Received 12 August 2008 ; revised manuscript received 6 November 2008)

Abstract

The Monte Carlo method with EAM potential is used to simulate the liquid Ni-15% Mo binary alloy system , from which the thermophysical properties hardly measured by experimental measurement can be obtained. The simulated surface tension of liquid Ni-15% Mo alloy at the melting temperature is 1.918 N/m , and the simulated temperature coefficient of surface tension as a function of temperature is $\sigma = 1.918 - 1.130 \times 10^{-3} (T - T_m)$ N/m. Based on the simulated surface tension , the variation of viscosity and solute diffusion coefficient within the range of from 1500 K to 2000 K can be deduced. The result of the viscosity is $\eta = 0.895 \exp(2.209 \times 10^4 / RT)$ mPa·s , that is , the viscosity constant is 0.895 mPa·s , and the apparent activation energy is 2.209×10^4 J/mol. The diffusion coefficient can then be obtained by the Stokes(Sutherland)-Einstein equation as $D = 9.803 \times 10^{-8} \exp(- 3.643 \times 10^4 / RT)$ m²/s , where the activation energy is 3.643×10^4 J/mol. From the relationship between system energy and temperature , the specific heat of liquid Ni-15% Mo alloy at different temperatures can be determined to be $C_p = 37.313 - 1.425 \times 10^{-2} (T - T_m)$ J·mol⁻¹·K⁻¹.

Keywords : Monte Carlo simulation , surface tension , specific heat , Ni-15% Mo alloy

PACC : 6125M , 6550 , 6810C , 8190

^{*} Projected supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50871090) , the Program for New Century Excellent Talents in University of the Ministry of Education of China (Grant No. NCET-04-0963) , the NPU Foundation for Fundamental Research (Grant No. NPU-FFR-W018109) , and the Scientific Research Starting Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars , Ministry of Education of China (Grant No. 04CJ0110002) .

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