

Fe₅₀Cu₅₀合金熔体相分离过程的分子动力学模拟*

齐玉 曲昌荣 王丽† 方腾

(山东大学(威海)机电与信息工程学院, 威海 264209)

(2013年9月12日收到; 2013年11月10日收到修改稿)

基于镶嵌原子势, 采用分子动力学模拟的方法探讨了 Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体在 1823 K 下液-液相分离过程. 结果发现: 熔体中同类原子配位数随弛豫时间的延长逐渐增大, 而异类原子配位数逐渐减少; 由 Bhatia-Thornton 结构因子 $S_{CC}(q)$ 获得的相关长度随时间的变化也呈现出明显的递增趋势, 表明该合金熔体在该温度下发生了液-液相分离. 原子轨迹的可视化显示结果发现, 相分离的初期, 体系呈明显的网络状组织, 随着时间的延长, 异类原子逐渐分离, 最终形成富 Fe 和富 Cu 的相分离组织, 符合调幅分解特征. 与 Fe₇₅Cu₂₅ 合金熔体的相分离过程对比发现, Fe 与 Cu 原子数目相差越小, 相分离行为越剧烈, 形成稳定分层结构所需的时间越短. 以上研究从原子尺度上表征了金属熔体的相分离过程.

关键词: Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体, 液-液相分离, 调幅分解, 分子动力学模拟

PACS: 64.75.Op, 61.20.Ja, 61.25.Mv, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.63.046401

1 引言

一些合金在液相区存在不混溶间隙 (miscibility gap), 或亚稳合金在冷却过程中产生液相分离, 我们把在液相中和在冷却过程中产生相分离的合金均称为液相分离型合金^[1]. 这类合金在常规凝固条件下固态组织会由于重力作用而出现分层, 使得其工业应用受到限制. 近年来, 利用电磁悬浮熔炼法、落管法、雾化法、熔融玻璃净化法和快速淬火法^[2,3]等方法均可制备出有特殊结构的相分离合金. 未来在自润滑轴承材料、电子封装材料、铅焊球的包裹材料、电子器件材料(如含 Ga 的合金)等方向上具有广泛的应用前景^[4-7]. 而相分离型 La-Zr-Cu-Ni-Al 非晶的成功制备也为非晶研究提供了新的方向^[8], 发展三维方向具有分层微观结构的大块金属玻璃, 对于理解非晶合金剪切带成核和传播机制、增强非晶合金的塑性具有重要意义. 且近年来通过选择性溶解, 相分离金属玻璃被应用到金属多孔材料的设计中^[9]. 相分离金属玻璃的分离行为大多数发生在过冷液相区, 在较快的冷速下,

高温相在穿越不混溶间隙区时形成的第二相液滴没有足够时间进行粗化和分层, 从而获得相分离组织. 合金熔体的相分离过程是由两种机制所控制的: 调幅分解和形核生长^[10-13]. 前者从自由能的角度上来说, 是一不稳定过程, 后者则是亚稳过程. 因此调幅分解和形核生长初期动力学过程并不相同, 调幅分解是自发过程, 扰动由原始成分开始, 最开始时, 由于两相成分在原始成分附近, 因此界面能差非常小, 产生网络状组织, 界面不明显, 由扩散过程控制; 形核则需要先克服一定的能量势垒, 使新的液相从母液中生成长大, 成分为最终平衡相, 由于液相之间不存在各向异性, 因此新相一般呈球形, 随着扩散的进行, 连续长大^[14-16]. 在已有的研究中, 对调幅分解初期和后期的相区尺寸 (domain size) 随着时间的变化关系做了很多研究^[17,18], 对有机液体的相分离作用过程也有涉及^[19], 而对合金熔体的相分离过程作用机理却鲜有研究, 原子尺度上相分离过程的描述更是未见有所报道.

Fe-Cu 合金熔体表现出了明显的相分离特征: 它是典型的包晶型合金, 液相线平坦; Fe-Cu 合金

* 国家自然科学基金 (批准号: 51371108) 和山东大学(威海) 研究生科研创新基金 (批准号: yjs12032) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wanglihxf@sdu.edu.cn

熔体的混合焓均大于0, 间接扩散系数随成分变化曲线是一条以临界成分点为中心的正抛物线^[20]. 采用电磁悬浮技术研究过冷态的三元 Fe-Co-Cu 合金熔体的结果表明, 其在过冷的状态下具有相分离趋势^[21]. Wang 等^[22]采用气体雾化方法在 Fe-Cu 合金系中获得了心部富 Fe、周围富 Cu 的蛋形结构, 并阐述了这种蛋形结构的形成机制, 以及通过控制材料成分、工艺参数等获得所需形貌的详细信息. 实验中由于 Fe-Cu 合金熔点高, 其熔化过程难以控制, 发生相分离的过程、微观结构变化趋势都很难通过实验获得. 本文采用分子动力学模拟的方法描述了 Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体相分离过程, 从原子尺度上揭示了相分离过程熔体结构的演变规律.

2 模拟过程

分子动力学 (MD) 模拟使用 XMD 源代码进行建模和计算, 并用 VC 语言编译程序. 本文选用 Bonny^[23] 作用势, 将 4000 个原子置入周期性边界条件的立方模拟盒中. 其中 Fe, Cu 原子个数比为 1 : 1. 根据 Fe, Cu 晶格常数, 将初始的盒子边长定为 36 Å, 原子按照 FCC 结构放置. 外界压力设定为零, 恒压过程和恒温过程通过 Andersen 算法实现. 模拟时间步长定为 1 fs. 首先体系在 3000 K 温度下通过等温等压 (NPT) 过程调节, 经过 1 ns 的弛豫时间达到平衡状态, 将获得的平衡构型作为下一步相分离过程计算的初始构型. 再把体系温度设置在 1823 K, 略高于液相线温度. 在恒定温度和压力下使体系充分弛豫, 记录不同弛豫时间下的构型, 从而计算其结构参数来描述液-液相分离过程.

3 结构参数

3.1 配位数

液体的配位数代表给定原子的近邻的平均数. 根据偶分布函数, 液体合金 $N_{ij}(r)$ 的配位数代表在 r 距离内 α 类粒子周围的 β 类粒子数加上 β 类粒子周围的 α 类粒子数. 平均配位数可以用下面的方程得到:

$$\langle N_{\alpha\beta}(r) \rangle = \rho_{\alpha\beta} \int_0^r g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (1)$$

其中 $\rho_{\alpha\beta}$ 为原子数密度, $g(r)$ 表示的是以 α 原子为中心, 在距离 r 到 $r + \Delta r$ 的球壳范围内发现 β

原子的概率, 也就是偶分布函数 (pair correlation function).

3.2 Bhatia-Thornton (B-T) 结构因子

B-T 结构因子^[24] 分别用来描述熔体数密度的自相关函数 $S_{NN}(\mathbf{q})$ 、数密度和成分波动的相关函数 $S_{NC}(\mathbf{q})$ 以及成分波动自相关函数 $S_{CC}(\mathbf{q})$. 其表达式如下:

$$S_{NN}(\mathbf{q}) = S_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}) + 2S_{\beta\alpha}(\mathbf{q}) + S_{\beta\beta}(\mathbf{q}), \quad (2)$$

$$S_{NC}(\mathbf{q}) = C_{\beta} S_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}) - C_{\alpha} S_{\beta\beta}(\mathbf{q}) + (C_{\beta} - C_{\alpha}) S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}), \quad (3)$$

$$S_{CC}(\mathbf{q}) = C_{\beta}^2 S_{\alpha\alpha}(\mathbf{q}) + C_{\alpha}^2 S_{\beta\beta}(\mathbf{q}) - 2C_{\alpha} C_{\beta} S_{\alpha\beta}(\mathbf{q}), \quad (4)$$

这里 \mathbf{q} 表示散射矢量; C_{α} , C_{β} 分别代表 α , β ($\alpha, \beta = \text{Fe, Cu}$) 两类原子占粒子总数的百分比, $S_{\alpha\alpha}(\mathbf{q})$, $S_{\alpha\beta}(\mathbf{q})$, $S_{\beta\beta}(\mathbf{q})$ 分别代表二元合金 α - β ($\alpha, \beta = \text{Fe, Cu}$) 的三种偏 Faber-Ziman (F-Z) 结构因子^[25]. $S_{CC}(\mathbf{q})$ 的值反映了液体的浓度波动, 当 $\mathbf{q} \rightarrow 0$ 时, 如果 $S_{CC}(\mathbf{q})$ 的值突然增大, 说明液体具有相分离的趋势^[26]. 相反, 如果 $S_{CC}(\mathbf{q})$ 值无明显增大趋势, 表明液体成分较为均匀, 无相分离现象出现.

3.3 相关长度

相关长度反映合金熔体成分波动程度, 定义如下:

$$\xi = \xi_0 \varepsilon^{-v}, \quad (5)$$

其中, $\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$, T 为温度, T_c 为临界温度. ξ_0 是振幅常数, v 是临界指数. $S_{CC}(\mathbf{q})$ 与相关长度 ξ 存在如下关系^[27]:

$$S_{CC}(\mathbf{q}) = K_B T_x / [1 + q^2 \xi^2 + \dots], \quad (6)$$

其中, K_B 代表 Boltzmann 常数, T_x 代表温度. 假定 $A = \frac{1}{K_B T_x}$, $B = \frac{\xi^2}{K_B T_x}$, 则 $\frac{1}{S_{CC}(\mathbf{q})} = A + Bq^2$, $\xi = \sqrt{\frac{B}{A}}$, 从而获得合金熔体的相关长度.

4 结果与讨论

4.1 Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体相分离过程可视化

Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体在温度为 1823 K 其液-液相分离过程如图 1 所示. 图 1(a) 代表 Fe₅₀Cu₅₀ 合

金熔体在 3000 K 温度下 0 时刻的原子位置. 可以看出, Fe 原子和 Cu 原子近似均匀分布在熔体中. Fe-Fe 原子对、Cu-Cu 原子对有所偏聚, 但并不十分明显. $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金的熔点约为 1750 K, 模拟所选择的温度略高于熔点. 图 1 (b) 表明即使是在液相线以上的温度, $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金熔体依旧发生了液-液相分离. 具体表现为: 随时间延长, 异种原子对逐渐分离, 同种原子对相互聚集. 在扩散的初期, 形成了网络状组织, 浅色的 Cu 原子形成网格, 将深色的 Fe 原子包围, 符合调幅分解特征. 相变初期, 扰动由原始成分开始, 由于两相成分在原始成分附近, 因此界面能差非常小, 所以产生网络状组

织, 又由于时间较短, 原子的扩散尺度仅局限在较小范围. 但随着时间的延长, 同类原子相关联尺度进一步增大, 网络状组织迅速被打破, 如图 1 (d) 所示. 之后, 形成较小尺度的 Cu 原子簇逐渐向较大尺寸的 Cu 原子簇聚集; 同样较小尺寸的 Fe 原子簇也逐渐向较大尺寸的 Fe 原子簇扩散, 使得同类原子相互聚集, 最终形成富 Fe 层和富 Cu 层的微观结构, 如图 1 (i) 所示.

在 1823 K 的温度下, 对比 2 ns 和 3 ns 时, 原子间的相对位置几乎不再变化, 到达了平衡的状态, 在平衡状态下 $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金熔体有明显的分层.

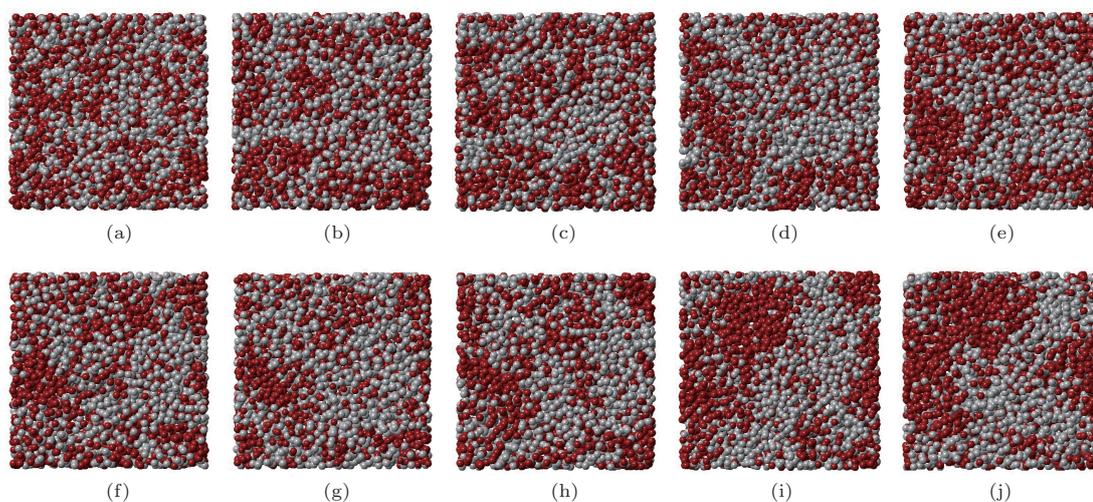


图 1 $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金熔体在 1823 K 下的原子轨迹 (a)–(j) 表示的是时刻 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9, 1, 2, 3 ns; 深色球是 Fe 原子, 浅色球是 Cu 原子

作为对比, 我们也模拟了 1823 K 温度下 $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}$ 合金熔体的原子运动轨迹, 如图 2 所示. 由于 Fe 和 Cu 原子比例为 3 : 1, 我们把 Fe 原子作为溶剂, Cu 原子作为溶质. 图 2 (a) 表示的是在 3000 K 下经过 1000 ps 的结构弛豫获得的构型图, Cu 原子零散地分布在 Fe 原子中, 并没有非常明显的聚集. 随着时间的延长, 在相分离的初期, 并没有像 $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金熔体那样形成明显的网络状组织, 而是 Cu 原子之间不断聚集, 通过长距离的扩散, 最终形成一定尺寸的富 Cu 小液滴, 如图 2 (i) 所示. 三个富 Cu 小液滴随时间的进一步延长并没有停止扩散, 而是继续相互聚集, 最终形成一个大的液滴分布在 Fe 基体中, 如图 2 (j) 所示. 对比 $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$, $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}$ 两种合金熔体原子轨迹可视化图形, 可以看出两种合金熔体在相分离的初期均受调幅分解机制控制. 只是在 $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}$ 合金熔体中不是十分明显, 形核生长机制在其随后的弛豫过程发挥主导

作用, 体系最终形成了一定尺寸的富 Cu 液滴分布在 Fe 基体中; 而 $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金熔体的调幅分解十分明显, 网络状的组织形成后被迅速打破, 最终形成富 Fe 层及富 Cu 层. 这与 Sohn 等^[9]提到的相分离机理和成分之间的关系相符合: 当合金熔体所含有的两种原子数量接近时, 相分离过程主要受调幅分解机制控制; 两种原子数量差别越大, 越接近形核生长机制. 除此以外, 从原子轨迹可视化图形中还可以看出, $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金熔体比 $\text{Fe}_{75}\text{Cu}_{25}$ 合金熔体达到平衡所需的时间要短, 表现出异种原子数量越接近, 原子扩散范围越小, 完成相分离过程所需要的时间越短.

4.2 $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金熔体配位数变化

为了进一步探讨相分离过程中微观结构参数的变化, 我们计算了熔体的偏配位数及总配位数随时间的变化, 如图 3 所示. 从图中可以看出, 原子总

配位数为 13.8, 几乎不随时间发生变化. 而偏配位数的变化十分明显, 在 0 时刻到 2 ns 时刻中, Cu 原子周围的 Cu 原子数呈现递增趋势, 平衡时大约为 9.3. 同样, Fe 原子周围 Fe 原子的数量随时间延长也呈现上升趋势, 最终稳定在 10 左右. 与之相反, Fe 原子周围的 Cu 原子数目则随着时间的变化呈下

降的趋势, 最终下降到 4.6 左右. 2 ns 后, 合金熔体中各原子之间的配位数近似稳定, 系统达到平衡状态. 最终同种原子的配位数比异种原子对之间的大 5 左右, 表明同种原子对之间的相互作用明显高于异类原子对. 这也从微观层次上揭示了液-液相分离特征.

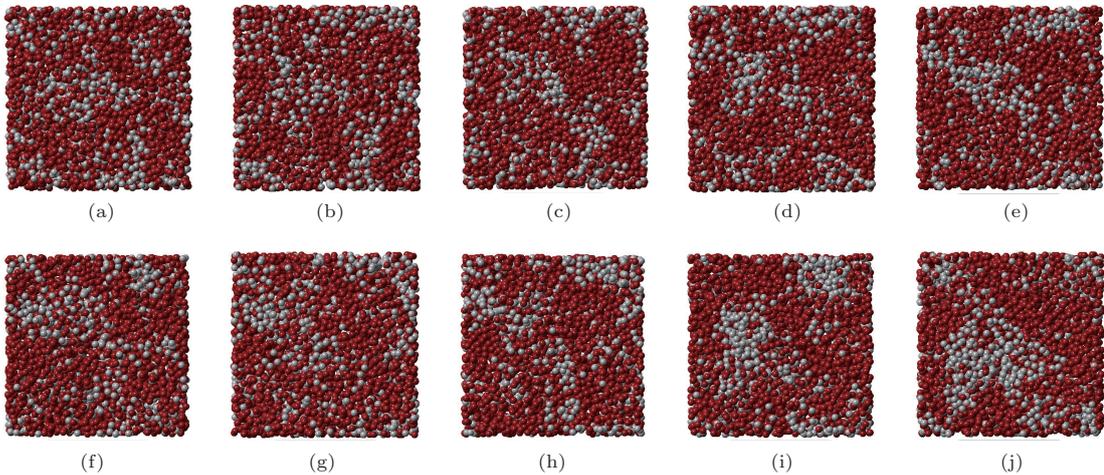


图2 Fe₇₅Cu₂₅ 合金熔体在 1823 K 下的原子轨迹 (a)–(j) 分别表示时刻 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.9, 1, 2, 3 ns; 深色球是 Fe 原子, 浅色球是 Cu 原子

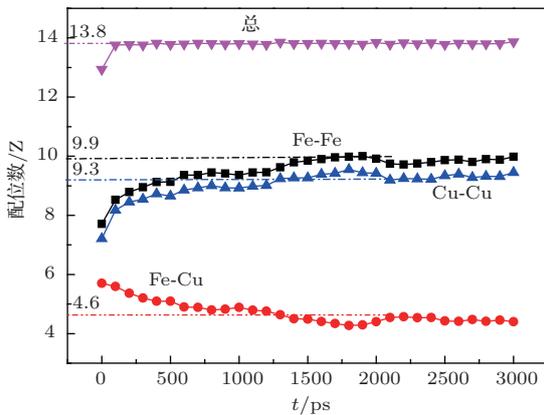


图3 1823 K 温度下 Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体中配位数分布随时间的变化

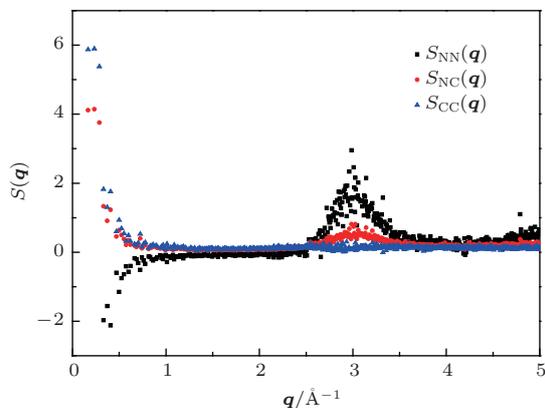


图4 (网刊彩色) 3000 ps 时刻 Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体的 B-T 结构因子

4.3 Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体相关长度变化

图 4 为 3 ns 时刻 Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体的 B-T 结构因子, 在整个 q 范围内三种偏结构因子的变化趋势各不相同. 而当 $q \rightarrow 0$ 时, $S_{CC}(q)$ 的值突然增大, 这说明 Fe₅₀Cu₅₀ 合金液体具有相分离的趋势. 为进一步研究其相分离过程, 通过 B-T 结构因子我们计算了反映熔体相分离尺度的结构参数相关长度 ξ , 其随时间的变化如图 5 所示.

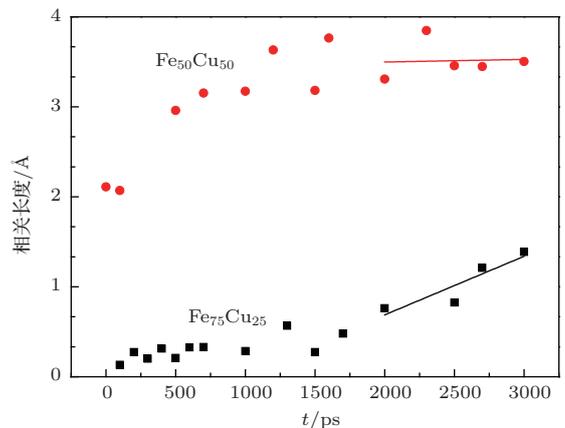


图5 Fe₅₀Cu₅₀ 与 Fe₇₅Cu₂₅ 合金熔体中相关长度与时间的关系

从图 5 中可以看出, 在相分离初期, Fe₅₀Cu₅₀ 合金熔体相关长度的变化十分明显, 随时间延长

迅速增加,开始时相关长度增大的很快,大约2 ns后体系达到平衡,相关长度数值不再发生变化. Fe₇₅Cu₂₅合金熔体相关长度随着时间的变化也表现出同样的趋势,并在3 ns达到平衡,所需时间较长.这表明异类原子数量越相近,该合金熔体相分离平衡的速度越快.这个结论也从图1和图2中得到验证.而通过比较两种成分的相关长度的大小可知,Fe₇₅Cu₂₅合金熔体数值较小.这表明合金熔体中异类原子的数量越接近,形成的网络状组织越明显,同类原子相互关联的尺度越大.

5 结 论

本文采用镶嵌原子势作用势,通过分子动力学模拟从原子层次上揭示了液态Fe₅₀Cu₅₀, Fe₇₅Cu₂₅合金在1823 K温度下相分离过程及其结构的变化.计算结果表明,这两种合金液均表现出了明显的液-液相分离特征:当异类原子数量接近时,相分离过程受调幅分解机制控制,最终合金液分层,形成富Fe层和富Cu层;而当异类原子数量差别较大时,相分离过程中调幅分解机制不明显,主要受形核生长机制控制,最终在富Fe基体下形成富Cu大液滴.相分离过程可视化和相关长度的计算结果表明:相分离的程度和完成时间与合金成分有直接联系,异类原子数量越接近,越容易发生相分离,分离完成时间也就越短.配位数的变化也从原子尺度上揭示了相分离特征:同类原子的配位数随时间逐渐递增,而异类原子的配位数则递减,达到平衡后同类原子的配位数明显高于异类原子.

参考文献

- [1] Li D, Robinson M B, Rathz T J, Williams G 1998 *Mater. Lett.* **36** 152
- [2] Ojha S N, Chaitonufay K 1978 *Trans. Indian Inst. Metals* **31** 208

- [3] Koch C C 1995 *Mater. Trans. JIM* **36** 85
- [4] Ratke L, Diefenbach S 1995 *Mater. Sci. Eng. R.* **15** 263
- [5] Schroenitz M, Dreizin E L 2003 *J. Mater. Res.* **18** 1827
- [6] Islam F, Medraj M 2004 *Proceedings of CSME Forum* p921
- [7] Awe O E, Akinlade O, Hussain L A 2005 *J. Alloys Compd.* **387** 256
- [8] Kuendig A 2004 *Acta Mater.* **52** 2441
- [9] Sohn S W, Yook W, Kim W T, Kim D H 2012 *Intermetallics* **23** 57
- [10] Cahn J W, Hilliard J E 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 539
- [11] Cahn J W, Hilliard J E 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 688
- [12] Siggia E D 1979 *Phys. Rev. A* **20** 595
- [13] Aarts D G A L, Schmidt M, Lekkerkerker H N W 2004 *Science* **304** 847
- [14] Gunton J D, Miguel M S, Sahni P S 1983 *Phase Transitions and Critical Phenomena* (London: Academic Press) p269
- [15] Bhat S, Tuninier R, Schurtenberger P 2006 *J. Phys. Condens. Matter* **18** L339
- [16] Bates F S, Wiltzius P 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 3258
- [17] Bailey A E, Poon W C K, Christianson R J, Schofield A B, Gasser U, Prasad V, Manley S, Segre P N, Cipelletti L, Meyer W V, Doherty M, Sankaran S, Jankovsky A L, Shiley W L, Bowen J P, Eggers J C, Kurta C, Lorik Jr T, Pusey P N, Weitz D A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 205701
- [18] Tanaka H 1995 *Phys. Rev. E* **51** 1313
- [19] Ren Q, Wang N, Zhang L, Wang J Y, Zheng Y P, Yao W J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 196401 (in Chinese)[任群, 王楠, 张莉, 王建元, 郑亚萍, 姚文静 2012 物理学报 **61** 196401]
- [20] Fang T, Wang L, Peng C X, Qi Y 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 505103
- [21] Cao Z D, Georg P G 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 482
- [22] Wang C P, Shi R P, Liu J X, Wang Y, Kainuma R, Ishida K 2002 *Science* **297** 990
- [23] <http://www.ctcms.nist.gov/~cbecker/Cu.html>
- [24] Bhatia A B, Thornton D E 1970 *Phys. Rev. B* **2** 3004
- [25] Faber T E, Ziman J M 1965 *Phil. Mag.* **11** 153
- [26] Griesche A, Horbach J, Das S K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174304
- [27] Binder K, Das S K, Horbach J, Parlee N A D 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 024506

Liquid-liquid phase segregation process of Fe₅₀Cu₅₀ melt by molecular dynamics simulation*

Qi Yu Qu Chang-Rong Wang Li[†] Fang Teng

(School of Mechanical and Electrical and Information Engineering, Shandong University at Weihai, Weihai 264209, China)

(Received 12 September 2013; revised manuscript received 10 November 2013)

Abstract

Molecular dynamics simulation based on the newly developed embedded atom method has been performed to explore the microstructure of liquid Fe₅₀Cu₅₀ alloy. The results show that coordination numbers (CNs) of Fe-Fe and Cu-Cu for Fe₅₀Cu₅₀ melt gradually increase with relaxation time increasing, and they are 9.9 and 9.3 respectively as the liquid is in an equilibrium state; while the CN of heterogeneous atomic pairs Fe-Cu gradually decreases, and it is about 4.6. The correlation length (CL) extracted from Bhatia-Thornton (B-T) structure factor increases with relaxation time increasing. Both CN and CL indicate that the Fe₅₀Cu₅₀ melt exhibits liquid-liquid (L-L) phase separation. The interconnected type of structure can be observed in the Fe₅₀Cu₅₀ melt at the early stage, then the heterogeneous atomic pairs separate gradually with time going by, the Fe-rich and Cu-rich structure are formed, which shows the characteristics of spinodal decomposition. By comparison, the atom snapshot of Fe₇₅Cu₂₅ melt is also visualized in the paper, and the finding indicates that the smaller number difference between Fe atom and Cu atom may lead to the stronger L-L phase separation, as a result of shorter time to reach stable layer-like structure. Our studies mentioned above characterize L-L phase separation of metallic liquid on the atomic scale.

Keywords: Fe₅₀Cu₅₀ melt, liquid-liquid phase separation, spinodal decomposition, molecular dynamics simulation

PACS: 64.75.Op, 61.20.Ja, 61.25.Mv, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.63.046401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51371108) and the Graduate Innovation Foundation of Shandong University at Weihai, China (Grant No. yjs12032).

† Corresponding author. E-mail: wanglihxf@sdu.edu.cn