

液态金属高温结构转变特性的模拟研究*

刘 让 苏

(湖南大学应用物理系, 长沙 410012)

李 基 永

(湖南大学化学系, 长沙 410012)

(1994年4月21日收到)

对液态金属 Al 的高温结构转变特性进行了分子动力学模拟研究, 获得各种键型原子组态变化的重要结果。并利用 Honeycutt-Anderson 键型指数所定义的小原子团类型与一定的有序度相对应的观点, 对模拟结果及其在选择恰当的材料凝固起始温度中的重要指导作用, 进行了相应的讨论。

PACC: 6125M; 6120; 6125; 3520Y

1 引 言

关于液态金属高温结构特性研究的重要性已日渐为人们所认识。因为大量的实验研究表明, 金属材料的宏观性能主要是由其微观结构决定的; 而微观结构又主要是由其凝固前熔态母体(即先天)的结构本身及冷却速率决定的。因而研究高温下液态金属的结构随温度变化的规律, 对于寻找材料凝固的最佳温度和冷却速率以获得最好的材料性能具有非常重要的实际指导意义。

然而在目前的实验条件下, 对于高温液态金属的结构及其变化尚很难获得精确的测定。随着计算机技术的发展, 已有可能采用分子动力学方法对微观系统进行模拟研究, 并逐步形成一种计算机实验方法^[1], 它可以获得一幅十分清晰的关于微观粒子运动变化的物理图象。近年来已经取得了许多重要进展^[1-3], 研究方法也在逐步完善^[4-6]。

作者曾对液态金属 Al, In 等的快淬结构转变过程进行过分子动力学模拟研究^[7-9]。本文在文献[7-9]的基础上对液态金属 Al 在高温下的结构变化进行模拟研究。并在 Honeycutt-Anderson(HA)成键指数定义的基础上^[10], 提出各成键指数所涉及的小原子团类型与有序度强弱顺序相对应的观点, 对模拟计算结果的微观机理给出了相应的讨论。

2 计算机模拟条件与方法

本文采用分子动力学方法对 500 个 Al 原子的液态金属系统在温度升高时的结构变化进行模拟研究。

* 国家自然科学基金资助的课题。

分子动力学方法在文献[1,2]中有很详细的描述,主要是利用数值积分求解模拟系统内原子的经典运动方程,以确定每个原子在一定势场作用下发生的瞬时位置和速度变化情况,再进行统计分析,获得系统原子的瞬时结构组态、热力学及动力学性质。

模拟计算正确与否的关键在于系统中原子间相互作用势的选取。检验的标准是在该势场作用下所计算得出的原子径向分布函数(现多用双体分布函数 $g(r)$)与已有的实验曲线是否相符以及相符的程度如何。虽然径向分布函数所对应的结构组态在液态和非晶态的情况下,不是唯一的,但在目前条件下,仍然是检验势场选取恰当与否的重要依据。

选取与实验符合较好的、由 Wang 等^[4,10]所发展的能量独立非局域模型势作为系统内原子间相互作用的有效双体势,

$$V(r_{ij}) = (Z_{eff}^2/2/r_{ij}) \left[1 - (2/\pi) \int_0^\infty dq F(q) \sin r_{ij}/q \right], \quad (1)$$

式中 Z_{eff} 和 $F(q)$ 分别表示有效离子价和归一化能量波数特征函数,其定义详见文献[4,1]。其势能曲线如图1所示。双体势的截止距离为 20au(原子单位)。运行时间步长为 10^{-15} s。系统的 500 个 Al 原子置于一个边长为 L 的立方盒匣中,采用周期性边界条件。在每一个给定的温度下运行。为了确保该系统从一开始就处于完全的熔态中,选取 943. K(熔点为 933K)为起始温度,在该温度下,让系统运行 10000 次,以确保其处于平衡态。在以后分别达到 1323, 1573 及 1773K 每一个温度点时,再让系统运行 4000 步,使其达到平衡态。把每一个温度下的运行结果即原子的坐标和动量记录下来,再计算其双体相关函数 $g(r)$,然后用 HA 键型指数法^[5,6]来测定各个温度下的原子间键合类型及指数,以进行分析比较,寻找其结构变化的规律。

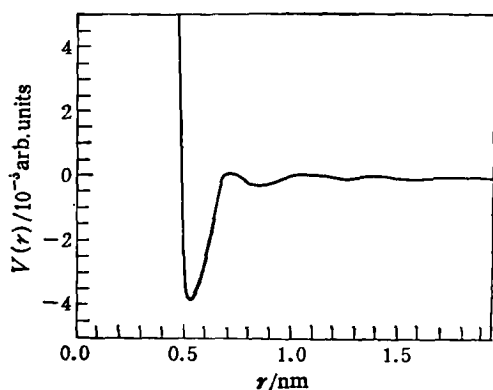


图1 液态金属 Al 的原子间有效双体势函数曲线 (在 943K 时)

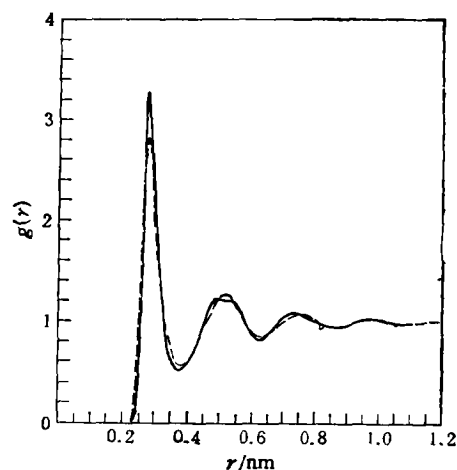


图2 液态金属 Al 的双体相关函数曲线 $g(r)$ (在 943K 时) 实线为理论值;虚线为实验值

3 模拟计算结果

根据上述模拟计算条件与方法,得到下面的计算结果:

1. 在 943K 的双体分布函数 $g(r)$,如图2所示。这一结果与 Waseda 的实验结果^[11]

甚为相符。由此可以确信,本模拟所采用的能量独立非局域模型势是相当成功的。因而,由此模拟所得到的其他结果也是比较可信的。

2. 各温度下的结构键型指数,如表 1 所示。根据这些数据,再作出其结构变化的图象,如图 3 所示。由键型指数的定义,从表 1 和图 3,可以明显看到,当温度不断升高时: 1) 与二十面体结构密切相关的键型 1551, 1541 等的成键数显著地减少,由原来的 1/3 左右下降到 1/6 左右; 2) 与棱面体结构相关的键型 1321, 1311, 1301 等的成键数却显著地增加,由原来的 1/8 左右上升为 1/4 左右; 3) 几乎近于游离态的键型 1211, 1201 等键数虽也在增加,但本来的数目就很少,只由原来的 2% 上升到 8% 左右; 4) 唯独与立方体结构相关的键型 1441, 1431, 1421 等的成键数却无明显的变化,仍维持在 1/3 左右。

表 1 液态金属 Al 中不同类型成键数(%)与温度(K)的关系*

键型 温度/K 键数/%	1551	1541	1441	1431	1421	1321	1311	1301	1211	1201
1773	6.9	10.3	2.9	20.0	4.5	10.1	12.7	2.2	3.4	4.2
1573	8.1	10.8	3.3	20.2	3.9	9.7	11.2	1.8	3.0	3.8
1323	14.4	11.9	4.3	20.5	3.8	9.7	10.9	1.5	2.9	3.3
943	18.0	14.1	4.6	20.6	2.8	6.3	5.8	0.7	1.2	1.1

* 本表所列数据均在 1% 以上者,其他键型未予列入。

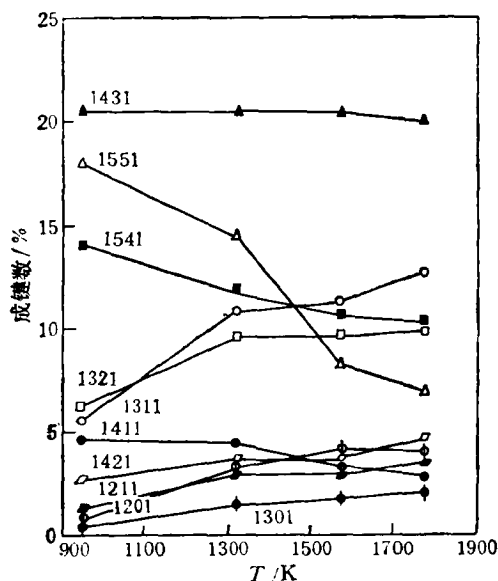


图 3 液态金属 Al 中各类成键数与温度的关系曲线

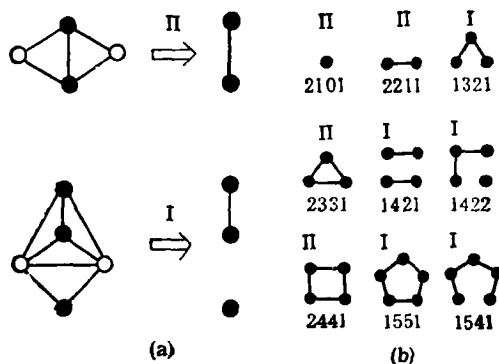


图 4 Honeycutt-Andersen 成键指数示意图
(a) 成键结构类型; (b) 成键指数分类法

4 结果分析与讨论

要深刻理解上述模拟结果的物理本质,必须深入理解每个 HA 键型指数所代表的结

构模式与典型的晶体结构及有序度之间的联系。

首先,根据 Honeycutt 和 Andersen 在文献[5]中的简明描述,如图 4 所示。每一种键型都用四个数码表示。其中第一个数码表示所要研究的原子对(又称基本原子对)所属的类型,如彼此为近邻则表示为 1,不为最近邻则为 2;第二个数码表示所研究的原子对所共享的近邻成键数;第三个数码表示这些共享的近邻中又相互为近邻的成键数。然而,对于有些结构组态用这三个数码尚不足以唯一地确定,只有再用第四个数码来加以区分。第四个数码的数值是任意的,可以根据所需要区分的前三个数码相同的几种类型结构,按序一一对应即可。如图 4 中的 1421 与 1422 所示的不同结构就是靠第四个数码来加以区分的。但一经定义好,就不能再任意变动。

其次,根据 Honeycutt 和 Andersen 对各种小原子团键合能的计算^[9],对于一个由 19 个原子组成的小原子团而言,在构成二十面体、六角密集、面心立方等不同结构组态时,其键合能依次为 3.8242, 3.6342, 3.6288 (约化原子单位),即它们的稳定性依次下降。再从系统的有序度与能量的关系来看,键合能愈高,其有序度也愈高。反之亦然。即构成二十面体组态时的有序度最高,其余依次下降。

再次,当考察各 HA 键型指数所代表的基本原子对和相关的邻近原子所构成的结构整体与有序度的关系时,可以清楚地看到:当某一键型所涉及的原子数目(即第二个指数数码)越多,且这些原子间相互为近邻成键的数目(即指数的第三个数码)越多,则该键型所涉及的原子组态整体的有序度也越高。

综上所述,可以明确地提出这样一个观点:各 HA 键型指数所涉及的小原子团类型结构是与一定的有序度高低顺序相对应的。对于本文所涉及的各个键型,其所属原子团的有序度高低是依次递减的: 1551, 1541, 1441, 1431, 1421, 1321, 1311, 1301, 1211, 1201 等等。

根据这一观点,对上述模拟结果,可以得到一个十分清晰的关于液态金属结构组态在升温过程中不断变化的物理图象: 1) 当温度升高时,系统内原子的动能增大,因而相互碰撞、跃迁扩散的概率也增大,原来有序度较高的原子键型将会不时受到强烈的冲击而变成(或分解成)比原来有序度较低的键型结构组态,导致系统的有序度不断下降,这正是热力学上预期的结果。2) 当温度达到 1773 K (1.9 T_m) 的高温时,系统真正近于游离的原子数还不到 10%, 即 90% 以上的原子仍处于各种强弱不同的有序键合结构中。这一结果为进一步理解液态金属原子间键合强度的温度影响提供了理论估算的依据。3) 在各种键型结构中,对系统有序度影响最大的主要是 1551, 1541, 1321, 1311 和 1201 等五种,且其变化最快(或最大)的温度区间主要在熔点至 1323 K 之间,只有 1551 K 在 1323 与 1573 K 之间变化更快。这一结果为我们提供了一个重要启示:只要恰当选择金属材料的液态凝固起始温度和冷却速率,则可达到既保证获得优良性能、又能节约大量不必要的能耗这样两个目的。

5 结 论

根据上述模拟结果与讨论,可以清楚地看到:

1. 本模拟研究所选用的有效双体势函数是相当合理的。由它得出的 $g(r)$ 曲线与实验结果甚为相符。

2. 模拟所得液态金属Al在温度升高时各原子键型数目的变化, 深刻地反映了无序度上升、有序度下降这一普遍的客观规律。

3. 根据 Honeycutt-Andersen 键型指数定义所延伸出来的小原子团有序度概念, 对于液态金属升温时无序化过程的逐步定量化和描述, 将会起着越来越重要的作用。

4. 由图 3 所示的各种键型的转变趋势, 对于选择恰当的凝固起始温度和冷却速率, 以获得优良的材料性能, 同时又节省不必要的升温过程所带来的能源损耗, 这将具有重要的实践指导意义。

- [1] D. Fincham, D. M. Heyes, *Adv. Chem. Phys.*, **63**(1985), 493.
- [2] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquid* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [3] E. H. Brandt, *J. Phys: Condens. Matter*, **1**(1989), 9985.
- [4] D. H. Li, X. R. Li, S. Wang, *J. Phys. F*, **18**(1986), 309.
- [5] J. D. Honeycutt, H. C. Andersen, *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 4950.
- [6] W. C. Swope, H. C. Andersen, *Phys. Rev.*, **B 41**(1990), 7042.
- [7] R. S. Liu, D. W. Qi, S. Wang, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 451.
- [8] R. S. Liu, S. Wang, *Phys. Rev.*, **B46**(1992), 12001.
- [9] 刘让苏、李基永、杜怀勤, *科学通报*, **38**(1993), 409.
- [10] S. Wang, S. K. Lai, *J. Phys. F*, **10**(1980), 2717.
- [11] Y. Waseda, *The Structure of Non-Crystalline Materials* (McGrow-Hill, New York, 1980).

A SIMULATION STUDY ON THE HIGH-TEMPERATURE PROPERTIES OF THE STRUCTURE TRANSITION IN LIQUID METAL

LIU RANG-SU

(Department of Physics, Hunan University, Changsha 410012)

LI JI-YONG

(Department of Chemistry, Hunan University, Changsha 410012)

(Received 21 April 1994)

ABSTRACT

A molecular dynamics (MD) simulation study on the high-temperature properties of the structure transition of liquid metal Al has been performed, and some important results on the changes of the types of atomic bonding are obtained. Using the view point of that the type of a small aggregate defined by the Honeycutt-Andersen binding index corresponds to a certain degree of ordering, these results and their important instructive role, in selecting a suitable starting temperature of the solidification of this metal to get some excellent properties, are discussed.

PACC: 6125M; 6120; 6125; 3520Y