

冷速对液态金属 Na 凝固过程中微观结构影响的模拟研究*

侯兆阳 刘让苏[†] 李琛珊 周群益 郑采星

(湖南大学应用物理系,长沙 410082)

(2005 年 1 月 7 日收到,2005 年 7 月 5 日收到修改稿)

采用分子动力学方法对液态金属 Na 在四种不同冷速下的快速凝固过程进行了模拟跟踪研究.采用双体分布函数 $g(r)$ 曲线、Honeycutt-Andersen 键型指数法和原子团类型指数法对凝固过程中微观结构的变化进行了分析.结果表明:冷却速率对微结构的转变有决定性影响,当冷速为 1.0×10^{14} 和 1.0×10^{13} K/s 时,系统形成以 1551 和 1541 键型或以缺陷多面体基本原子团(13 1 10 2)和二十面体基本原子团(12 0 12 0)为主体的非晶态结构,当冷速为 1.0×10^{12} 和 1.0×10^{11} K/s 时,系统则形成以 1441 和 1661 键型或以体心立方基本原子团(14 6 0 8)为主体的晶态结构.同时发现:不同冷速对液态金属 Na 在液态和过冷态时微观结构的影响甚小,但不同冷速对其固态(非晶态/晶态)时的微观结构有显著的影响,且要在液-固转变点(分别在玻璃转变温度 T_g 和晶化起始温度 T_c)附近或以后才能充分展现出来.根据这一特点,有可能建立另一种确定液态金属 T_g 和 T_c 的新方法.原子团类型指数法比键型指数法更有利于研究液态、非晶态等无序体系和一些晶化体系的具体结构特征.

关键词:液态金属 Na,凝固过程,分子动力学模拟,原子团类型指数法

PACC:6120J,6125M,6470P,7115Q

1. 引言

随着计算机技术的飞速发展,对于液态金属凝固过程中微观结构转变规律这一重要课题的研究,已有可能采用物理概念和物理图像都比较清晰的分子动力学方法来进行模拟,并取得了许多重要的研究进展^[1-3].

然而,对于液态金属 Na 的微观结构,虽然用常规方法进行过比较深入的研究^[4-7],但采用分子动力学方法对其凝固过程中微观结构转变规律进行模拟研究的工作还不多.例如 Watanabe 和 Tsumuraya^[8,9]曾采用 Johnson-Hutchinson-March^[10] 长程震荡势,对液态金属 Na 的非晶形成过程和晶化过程进行过比较深入的研究;Lai 等^[11,12]采用 Wang 等^[13,14]的扩展非局域模型势,也对液态金属 Na 在液态-非晶态转变过程中不同冷速对微观结构的影响进行过研究;Qi 等^[15]进一步采用独立非局域模型势对液态金属 Na 在不同压力下的晶化过程进行

过模拟研究,并采用 Honeycutt-Andersen(HA)^[16]键型指数法进行了结构分析.但迄今这些研究工作均未涉及到凝固过程中原子团簇结构的演变信息.

为此,本文试图在作者原有研究工作^[17-20]的基础上,继续采用由 Wang 等^[13,14]发展起来的扩展非局域模型势,对液态金属 Na 在不同冷速下的凝固过程进行模拟研究,并采用 HA 键型指数法^[16]和原子团类型指数法(CTIM)^[17-20],对凝固过程中微观结构随冷速的变化进行更为深入的分析研究.

2. 模拟计算的条件和方法

本模拟研究将 1000 个 Na 原子置于一个立方盒子中,然后让系统在周期性边界条件下运行.这里采用的原子间相互作用势是由 Wang 等^[13,14]所发展的扩展非局域模型势理论中的双体有效势函数,表示如下:

$$V(r) = (Z_{\text{eff}}^2/r) \left[1 - \left(\frac{2}{\pi} \right) \int_0^{\infty} dq K(q) \sin(rq) Y(q) \right] \quad (1)$$

* 国家自然科学基金(批准号 50271026)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: liurangsu@sina.com

式中 Z 和 $F(q)$ 分别代表有效离子价和归一化能量波数特性函数,其定义详见文献 [13, 14]. 双体势的截止距离为 $20a.u.$ (原子单位).

模拟计算从 973 K 开始(这是目前已有实验结果的最高温度),首先让系统等温运行 20000 步使之处于平衡态.再分别以 1×10^{14} , 1×10^{13} , 1×10^{12} , 1×10^{11} K/s 的冷速使系统冷却至 23 K,其中每隔 50 K 等温运行 4000 步,以测量该系统的结构组态,即每个原子的空间坐标.然后用 HA 键型指数法^[16]和 CTM^[17-20]进行结构分析,以测定各有关原子成键类型和成团类型及其指数,并进行分析比较,进一步探讨其微观结构的演变规律.

3. 模拟计算结果与分析

3.1. 双体分布函数分析

我们首先将系统在 573 K 时双体分布函数 $g(r)$ 的模拟结果与 Waseda^[21]所给出的实验结果同绘于图 1 中,发现二者甚为相符.这表明本模拟研究所采用的有效双体势函数比较成功地反映了该系统在微

观结构方面的客观物理本质,因而由此获得的其他有关微观结构方面的模拟计算结果也就具有一定的可信度.

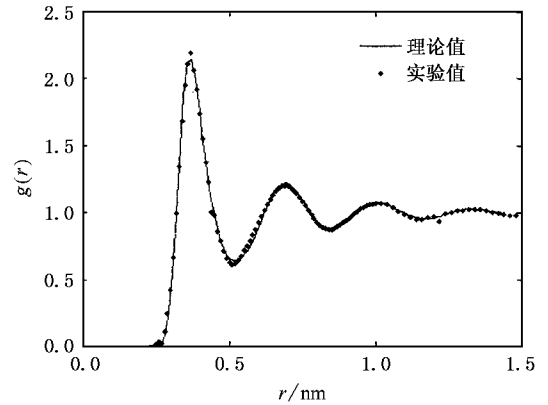


图 1 液态金属 Na 在 573 K 下的双体分布函数

为进一步分析双体分布函数 $g(r)$ 曲线随温度与冷速的变化关系,分别给出在冷速为 1.0×10^{14} , 1.0×10^{13} , 1.0×10^{12} , 1.0×10^{11} K/s 四种情况下的双体分布函数 $g(r)$ 曲线随温度的变化情况,如图 2 所示.由图 2 可见,在 1×10^{14} 和 1×10^{13} K/s 较快冷速

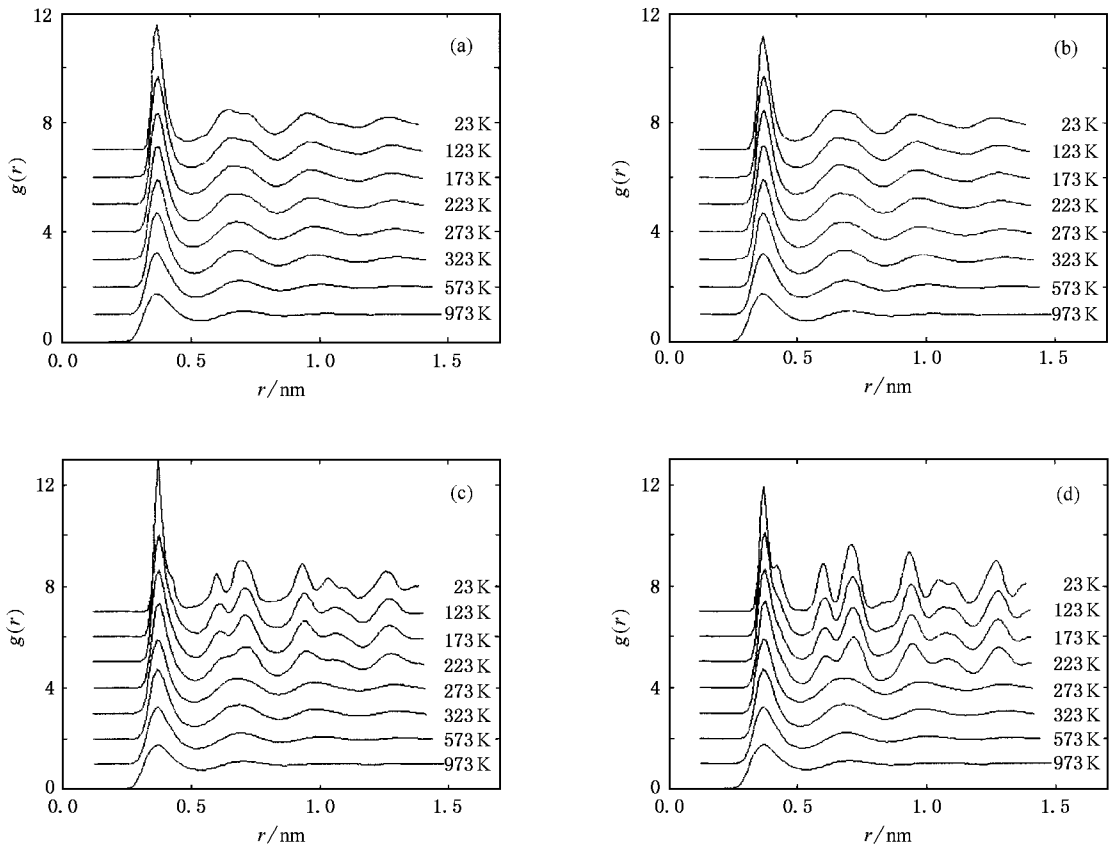


图 2 四种不同冷速下液态 Na 在 23 K 时的双体分布函数 (a) 1×10^{14} K/s (b) 1×10^{13} K/s (c) 1×10^{12} K/s (d) 1×10^{11} K/s

下,双体分布函数的第二峰出现分裂,对应于系统中非晶态固体的形成,其玻璃转变温度 T_g 应介于 173 与 123 K 之间,且冷速对 T_g 的温度有明显的影 响.为了进一步弄清 T_g 的变化情况,采用 Wendt-Abraham 的 $R = g(r)_{\min}/g(r)_{\max}$ 方法(图 3),分别测得 $T_g \approx 210$ K (对应于冷速 1×10^{14} K/s)和 $T_g \approx 190$ K (对应于冷速 1×10^{13} K/s),表明冷速越快对应的非晶转变温度越高.此结果与文献 [12] 的 T_g^{BCS} 值相当符合.而在 1×10^{12} , 1×10^{11} K/s 较慢冷速下,双体分布函数出现许多尖锐小峰,表明系统中已经明显形成晶体,其晶化起始温度 T_c 介于 273 与 223 K 之间.但从 223 K 时两种冷速下出现的诸分裂小峰的尖锐程度可以看出,冷速对晶化起始温度 T_c 也有明显的影响,且冷速越慢对应的晶化起始温度越高;在同一温度下,则是冷速越慢对应的晶化程度越高.统观这四种冷速下非晶体与晶体形成的全过程可以很清晰地看出,非晶形成的临界冷速应在 1×10^{13} 与 1×10^{12} K/s 之间,此值与 Watanabe 等^[9]的结果 (8.00×10^{13} K/s)相当接近,但我们的冷速范围 (1×10^{14} — 1×10^{11} K/s)比他们的冷速范围 (8×10^{13} — 2.67×10^{12} K/s)要宽.

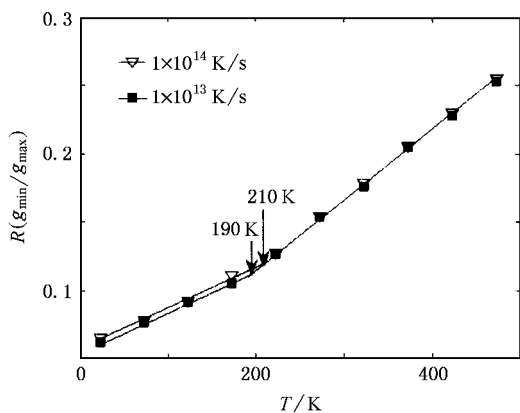


图 3 两种不同冷速下液态 Na 的 $R(g_{\min}/g_{\max})$ 随温度 T 的变化

3.2. 键型指数分析

由于双体分布函数 $g(r)$ 曲线不能描述原子与近邻所形成的不同键合类型方面等微观结构随温度变化的细致情况,为要深入了解系统的原子结构组态,必须对每个原子与其近邻的成键关系有进一步的了解.键对分析法、特别是 HA 键型指数法是目前对非晶态、液态金属等无序系统微观结构进行分析研究的一种重要方法^[16-18].

HA 键型指数法就是用四个指数 i, j, k, l 来描述某对原子周围的键合状态.这里, i 代表所考察的两个原子本身的成键关系, $i = 1$ 为成键, $i = 2$ 为未成键; j 代表该两原子的共有最近邻原子数; k 代表共有最近邻原子之间的成键数;要唯一地表示某种结构,仅用前三个指数是不够的,所以对于前三个指数相同而结构不同的状态要用第四个指数 l 值来加以区分.使用 HA 键型指数法我们可以清晰地描述系统中原子的两两成键关系.现已熟知,当用 HA 键型指数来描述局域原子结构组态时,在典型液态或非晶态中,以 1551, 1541 和 1431 键型的大量存在为特征;而对于相应的各种晶体结构,体心立方晶体则以 1661(6 个)和 1441(8 个)键型的存在为特征;面心立方晶体则以 1421(12 个)键型的存在为特征;六角密堆积晶体则以 1421(6 个)和 1422(6 个)键型的存在为特征.

图 4 给出各种键型(1661 键型、1441 键型、1551 键型 + 1541 键型及其他键型之和)的相对数目在冷速分别为 1×10^{14} , 1×10^{13} , 1×10^{12} , 1×10^{11} K/s 时凝固过程中随温度的变化关系.由图 4 可见,当温度在 273 K 以上时,各种键型的相对数目受四种不同冷速影响的趋势基本相同,相差甚小.只在 623—773 K 之间出现过一些偏离,其原因将另文讨论.然而,当温度下降到 273 K 以下时,以冷速为 1×10^{14} , 1×10^{13} K/s 的凝固过程,系统最终形成以 1551 和 1541 键型为主体的非晶态结构.其玻璃转变温度 T_g 似乎应在 223 K 附近(虽然不及上述 Wendt-Abraham 的 $R = g(r)_{\min}/g(r)_{\max}$ 方法那么确切(精度在 10 K 左右),但仍不失为另一种粗略估算 T_g 的方法),且不同冷速对其键型相对数目的影响开始出现,但并不显著.而以冷速为 1×10^{12} , 1×10^{11} K/s 时的凝固过程,系统从 273 K 开始明显出现晶化现象,晶化起始温度为 $T_c \approx 273$ K.虽然不及上述 $g(r)$ 曲线方法那么明显地可以看出冷速对晶化起始温度的影响,但也仍不失为另一种粗略估算 T_c 的方法).冷速对各种键型相对数目的影响逐渐明显,其中以对数目最多、对体系结构转变起决定作用的 1661, 1441 两种键型的影响最为显著,系统最终形成以 1661 和 1441 键型为主体的晶态结构.由此可见,不同冷速对液态金属凝固过程中液态和过冷态的微观结构影响并不明显,只有在液-固转变点附近冷速对微观结构的影响才逐渐变得明显起来.即非晶形成过程中,从玻璃转变温度 T_g 开始冷速对体系微观结构的影响才开始表现出来,而在晶体形成过程中,冷速对

体系微观结构的影响则从晶化起始温度 T_c 开始突然

显现出来.

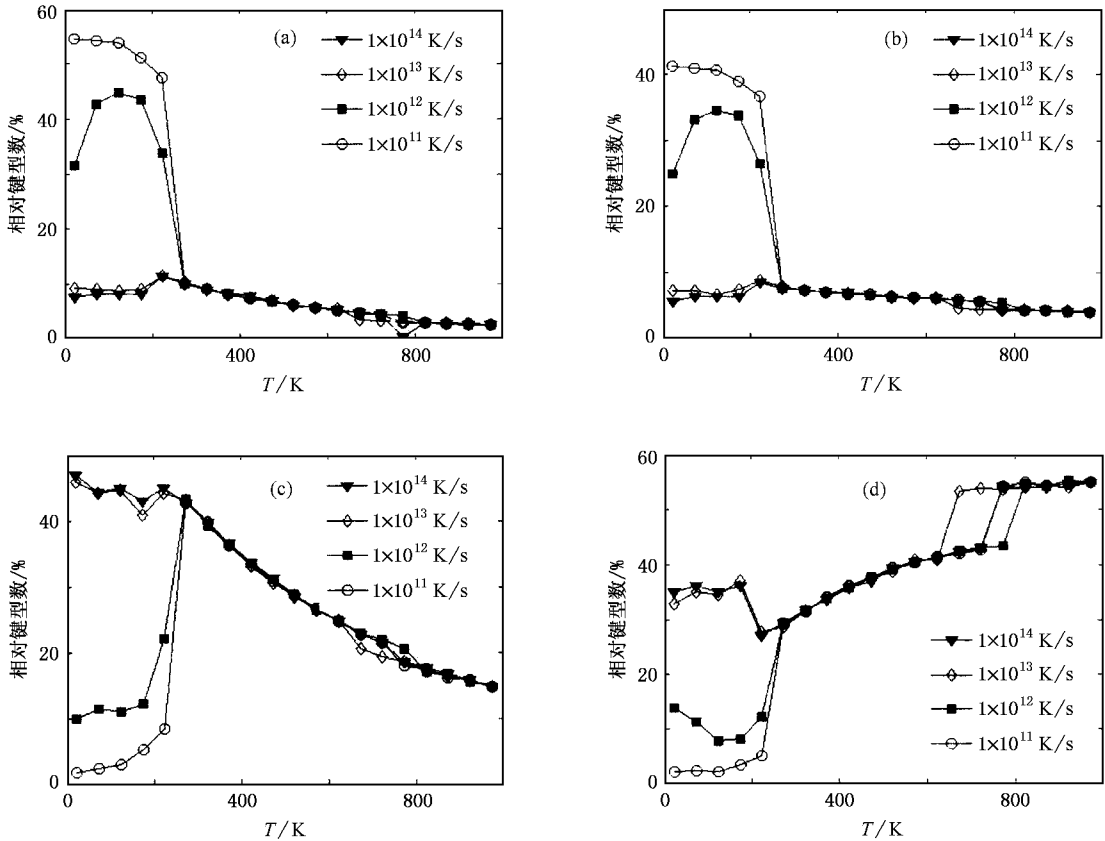


图4 各种键型的相对键型数在不同冷速下随温度 T 的变化情况 (a)1661 键型 (b)1441 键型 (c)1551 键型 + 1541 键型, (d)其他键型之和

3.3. 团簇结构分析

系统中原子不同的键型组合可以形成不同的原子团簇结构. HA 键型指数法仍难以清晰地描述各种不同类型的原子团簇结构. 为了比较清晰而直观地表示各种类型的原子团簇结构, 必须进一步采用我们在文献 [22] 的基础上已初步建立起来的 CTIM^[17-19].

为使概念更为明确, 必须进一步区分基本原子团与多面体结构的内涵. 对于基本原子团, 我们定义: 它是由一个中心原子与周围近邻原子所构成的最小原子团, 即每个基本原子团必须有一个原子作为该原子团的核心. 一个大原子团簇, 既可以是以一个基本原子团为核心按一定规则不断长大而成, 也可以是由若干个基本原子团相互结合而成. 对于一个多面体结构, 按照惯例, 我们定义: 它是由几个原子组成的一个空心多面体, 没有中心原子作为核心. 这是与基本原子团的根本区别, 如熟知的 Bernal 多面体即是如此. 然而, 当一个基本原子团按其近邻所构成的多面体外形来命名时, 也可以称其为某种多

面体原子团, 如二十面体原子团、Bernal 多面体原子团等.

CTIM 是采用四个数码来描述每一种基本原子团, 这四个数码表示的含义依次分别为: 第一个数码表示(与中心原子)组成原子团的原子数目(又称配位数); 第二、第三、第四个数码分别表示成键原子与中心原子组成 1441, 1551 和 1661 键型的数目. 根据模拟计算的结果, 当我们用 CTIM 来进行描述时, 二十面体原子团则用(12 0 12 0)表示, 它表明: 二十面体原子团是由 12 个近邻原子与中心原子组成, 这 12 个近邻原子与中心原子只形成 12 个 1551 键型, 而没有形成 1441 和 1661 键型. 其缺陷二十面体原子团用(13 1 10 2)表示, Frank-Kasper 多面体原子团用(14 0 12 2)表示, Bernal 多面体原子团用(10 2 8 0)表示等.

根据 CTIM, 我们得到模拟系统在各温度下原子团类型的统计结果, 现只将其在系统中出现次数较多的(12 0 12 0), (14 6 0 8), (13 1 10 2)等三个类型基本原子团的结构简图作为分析对象, 如图 5 所示.

图 5(a) 是一种由 1 个中心原子(371 号)与 12 个近邻原子(都与中心原子形成 1551 键型)组成相当标准的二十面体小团簇结构,除中心原子外,它的每一个周围近邻原子又都有 5 个紧邻原子与其成键形成五边形结构,整体成为一个准晶结构单元,它是目前已知形成非晶结构的重要组成部分.图 5(b) 是一种由 1 个中心原子(857 号)即为体心)与 14 个近邻原子(其中 8 个最近邻原子(即为体心立方原胞的 8 个顶角原子)与中心原子形成 1661 键型,6 个次近邻原子(灰色)即为该体心立方原胞周围紧邻的 6 个体

心立方原胞的中心原子)与中心原子形成 1441 键型)组成一个相当标准的体心立方小团簇结构.这就是采用中心原子法所表示的体心立方基本原子团结构,也是本文慢速冷却时所形成体心立方晶体的基本结构单元.图 5(c) 是一种由 1 个中心原子(126 号)与 13 个近邻原子(其中 1 个近邻原子(170 号)与中心原子形成 1441 键型,10 个近邻原子(白色)与中心原子形成 1551 键型,2 个近邻原子(415,253 号)与中心原子形成 1661 键型)所构成的缺陷多面体基本原子团结构.

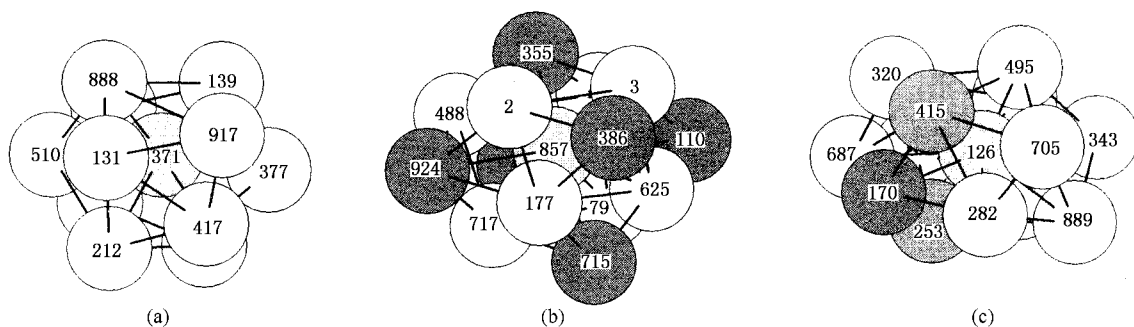


图 5 在冷速为 1×10^{11} K/s 的系统中二十面体、体心立方、缺陷多面体基本原子团结构简图(173 K 时)(a)中心原子编号为 371 的二十面体基本原子团(12 0 12 0)(b)中心原子编号为 857 的体心立方基本原子团(14 6 0 8)(c)中心原子编号为 126 的缺陷多面体基本原子团(13 1 10 2)

图 6 给出三种主要基本原子团(二十面体、缺陷多面体、体心立方)的数目在冷速分别为 1×10^{14} , 1×10^{13} , 1×10^{12} , 1×10^{11} K/s 的凝固过程中随温度的变化关系.由图 6 可知,在温度高于晶化起始温度 $T_c \approx 273$ K 时,不同冷速对体系中二十面体、缺陷多面体、体心立方三种基本原子团((12 0 12 0)(13 1 10 2)(14 6 0 8))的数目影响不大.但当温度低于 273 K 时,四种冷速对三种主要基本原子团数目的影响立即变得明显起来.由此同样可以说明,冷速对液态金属凝固过程中液态和过冷态的基本团簇结构的影响并不显著,但当达到液-固转变温度时,冷速对微观结构的影响就立即表现出来,且其影响变化的规律与键型指数分析结果相当一致.在以冷速为 1×10^{14} , 1×10^{13} K/s 的凝固过程中,系统最终形成以缺陷多面体(13 1 10 2)和二十面体(12 0 12 0)两种基本原子团为主体的非晶态结构;而在以冷速为 1×10^{12} , 1×10^{11} K/s 时的凝固过程中,则形成以体心立方基本原子团(14 6 0 8)为主体的晶态结构.这一方面说明我们所采用的原子团类型分析方法的有效性,另一方面也说明它将为液态金属凝固过程中微观结构演变规律的研究提供一条新途径,从而使我

们对微观结构细节的研究又向前深入一步.

关于冷速对微观结构的影响要到液-固转变温度以下才能充分表现出来的原因,我们认为主要在于:从宏观的时间和空间尺度看,在液态金属凝固过程中处于液态和过冷态即液-固转变温度以上时,由于温度较高,系统中的原子具有较高的能量,流动和扩散较快,系统的微观结构处于极为频繁的起伏变化之中,各种尺度的短程有序结构不断地形成、分解、再形成、再分解,以适应温度的变化.然而这些过程都是短暂的,其短程有序结构的变化也几乎是瞬时的,能使系统经常处于与该金属元素在该温度下相适应的近平衡态结构.因而在此温度区间内,冷速对液态金属凝固过程中处于液态和过冷态时微观结构的影响并不明显.可是,在液-固转变温度以下的固化过程中,随着温度的下降原子已经不能流动,且扩散机制也发生明显变化,各种尺度短程有序结构的形成、分解、再形成、再分解的过程所需的时间越来越长,已不能再像液态、过冷态那样可以及时适应温度的变化,因而冷速对系统中微观结构变化的影响就越来越明显、充分地表现出来.至于其具体影响机制,我们将在另文中讨论.

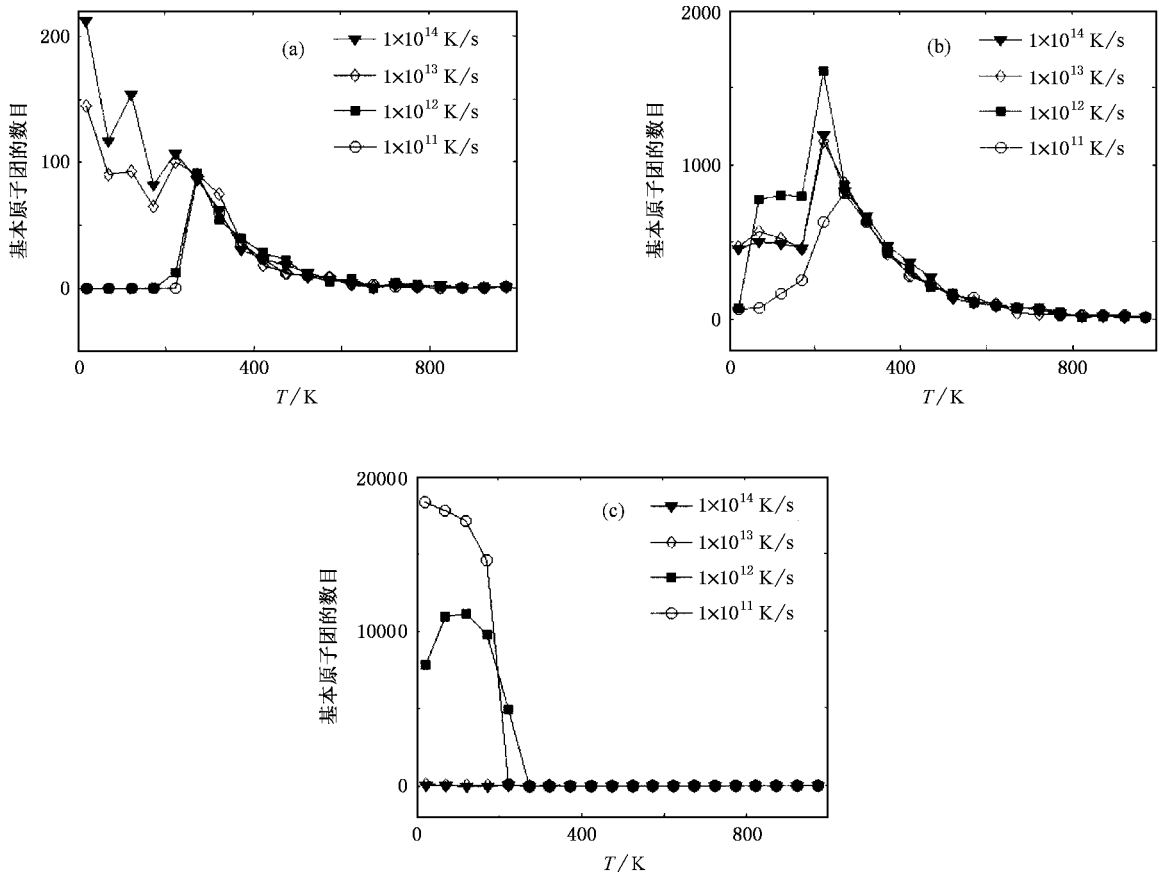


图 6 不同冷速时各基本原子团数目与温度 T 的关系 (a)二十面体基本原子团(12 0 12 0)(b)缺陷多面体基本原子团(13 1 10 2)(c)体心立方基本原子团(14 6 0 8)

4. 结 论

根据上述不同冷速对液态金属 Na 凝固过程中微观结构转变影响的模拟研究结果和讨论,可得出如下结论:

1) 液态金属 Na 在冷速为 1×10^{14} , 1×10^{13} K/s 时的快速凝固过程中,将形成以 1551 和 1541 键型(或以缺陷多面体(13 1 10 2)和二十面体(12 0 12 0)基本原子团)为主体的非晶态结构;而在冷速为 1×10^{12} , 1×10^{11} K/s 时的相对慢速凝固过程中,将形成以 1441 和 1661 键型(或以体心立方基本原子团(14 6 0 8))为主体的晶体结构.形成非晶的临界冷速约

为 10^{13} K/s.

2) 在液-固转变温度 T_g 和 T_c 以上,即在液态和过冷态时,冷速对液态金属凝固过程中微观结构的影响并不明显.但在液-固转变温度 T_g 和 T_c 以下,即在固化过程中,冷速对微观结构的影响就明显、充分地表现出来.根据不同冷速的影响在 T_g 和 T_c 附近才能充分体现出这一特点,有可能建立另一种确定液态金属 T_g 和 T_c 的新方法.

3) CTIM 比键型指数法更进一步表征了液态、非晶态等无序体系和一些晶化体系原子团的结构特征.这将有利于我们对液态金属凝固过程中微观结构的转变机理进行更为深入的研究.

[1] Miyagawa H, Hiwatari Y 1989 *Phys. Rev. A* **40** 6007
 [2] Vollmayr K, Kob W 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4714
 [3] Wang L, Li H, Bian X F et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 45 in

Chinese] 王 丽, 李 辉, 边秀房等 2000 物理学报 **49** 45
 [4] Greenfield A J, Wellendorf J 1971 *Phys. Rev. A* **4** 1607
 [5] Rapeanu S, Padureanu I, Rotarescu G et al 1984 *Physica Scripta*

- 30 35
- [6] Foley M , Smargiassi E , Madden P A 1994 *J. Phys : Condens . Matter* **6** 5231
- [7] Pilgrim W C , Hosokawa S , Saggau H *et al* 1999 *J. Non-Cryst . Solids* **250—252** 96
- [8] Watanabe M S , Tsumuraya K 1987 *J. Chem . Phys .* **87** 4891
- [9] Watanabe M S , Tsumuraya K 1988 *J. Chem . Phys .* **88** 1991
- [10] Johnson M D , Hutchinson P , March N H 1964 *Proc . R . Soc . London A* **282** 283
- [11] Lai S K , Lin M S 1990 *J. Non-Cryst . Solids* **117/118** 907
- [12] Lai S K , Chen H C 1993 *J. Phys : Condens . Matter* **5** 4325
- [13] Wang S , Lai S K 1980 *J. Phys . F* **10** 2717
- [14] Li D H , Li X R , Wang S 1993 *J. Phys . F* **16** 309
- [15] Qi D W , Moore R A 1993 *J. Chem . Phys .* **99** 8948
- [16] Honeycutt J D , Andersen H C 1987 *J. Phys . Chem .* **91** 4950
- [17] Liu R S , Li J Y , Dong K J *et al* 2002 *Mater . Sci . Eng . B* **94** 141
- [18] Dong K J , Liu R S , Yu A B *et al* 2003 *J. Phys : Condens . Matter* **15** 743
- [19] Liu R S , Dong K J , Liu F X *et al* 2004 *Sci . China G* **34** 754 (in Chinese) [刘让苏、董科军、刘凤翔等 2004 中国科学 G **34** 754]
- [20] Liu R S , Qin S P , Hou Z Y *et al* 2004 *Acta Phys . Sin .* **53** 3119 (in Chinese) [刘让苏、覃树萍、侯兆阳等 2004 物理学报 **53** 3119]
- [21] Waseda Y 1980 *The Structure of Non-Crystalline Materials* (New York : McGraw-Hill) p268

Simulation study of effects of cooling rate on microstructure of liquid metal Na during solidification processes^{*}

Hou Zhao-Yang Liu Rang-Su[†] Li Chen-Shan Zhou Qun-Yi Zheng Cai-Xing

(Department of Applied Physics , Hunan University , Changsha 410082 , China)

(Received 7 January 2005 ; revised manuscript received 5 July 2005)

Abstract

A tracing simulation study has been performed for the solidification process of liquid metal Ni with four different cooling rates by means of molecular dynamics method. The pair distribution function $g(r)$ curves, the bond-type index method of Honeycutt-Andersen (HA) and the cluster-type index method have been used to analyze the variations of microstructures during the solidification processes. The results show that the cooling rate plays a critical role in the transitions of microstructures. When the cooling rates are 1.0×10^{14} K/s and 1.0×10^{13} K/s, the amorphous structures are formed mainly with the 1551 and 1541 bond-types or polyhedron basic cluster (13 1 10 2) and icosahedron cluster (12 0 12 0) in the system. When the cooling rates are 1.0×10^{12} K/s and 1.0×10^{11} K/s, the crystal structures are formed mainly with 1441 and 1661 bond-types or the bcc basic cluster (14 6 0 8) in the system. At the same time, it has been found that the effects of different cooling rates on the microstructures of metal Na are very small in liquid and supercooled states, however, they are very remarkable in solid (amorphous and crystal) states, and can be fully displayed only near the liquid-solid transition points *i. e.*, the glass transition temperature T_g and the crystallization temperature T_c , respectively. Accordingly it possibly provides a new method to determine the T_g and T_c of liquid metals. The cluster-type index method would be more favorable than the bond-type index method for investigating the concrete structural characteristics of the disordering liquid, the amorphous and some crystallized systems.

Keywords : liquid metal Na , solidification process , molecular dynamics simulation , cluster-type index method

PACC : 6120J , 6125M , 6470P , 7115Q

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50271026).

† Corresponding author.