

# 分子动力学法对 Cu-Ag 合金熔化及凝固过程的模拟 \*

戚力 张海峰 胡壮麒

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

**摘要** 借助镶嵌原子势(EAM)利用等压等温的分子动力学方法(NPT-MD)模拟共晶 Cu<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub>合金的熔化、凝固过程.利用径向分布函数和对分析技术研究 Cu<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub>合金在不同的冷却速率( $1 \times 10^{11}$ ,  $1 \times 10^{12}$ ,  $5 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$  及  $1 \times 10^{14}$  K/s)下的非晶形成能力和微观结构演化.研究发现 Cu<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub>合金形成非晶态需要极大的冷却速率.模拟中的结构分析揭示了合金在冷却过程中微观结构的演化规律.

**关键词** Cu<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub>合金, 镶嵌原子势, 分子动力学, 非晶形成能力, 微观结构

中图分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)07-0736-05

## MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION OF MELTING AND SOLIDIFICATION IN BINARY LIQUID METAL: Cu-Ag

QI Li, ZHANG Haifeng, HU Zhuangqi

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHANG Haifeng, professor, Tel: (024)23971783, E-mail: hfzhang@imr.ac.cn

Supported by National High Technical Research and Development Programme of China

(No.2001AA931010) and National Key Basis Research and Development Programme of China (No.G2000067201)

Manuscript received 2003-07-01, in revised form 2003-09-10

**ABSTRACT** Based on the embedded-atom method, a constant-pressure, constant-temperature (NPT) molecular dynamics (MD) technique is applied to obtain an atomic description of glass formation process in eutectic Cu<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub> alloy. By using radial distribution function (RDF) and pair analysis (PA) methods, the structure and glass forming ability of this alloy is studied by quenching from the liquid at different cooling rates ( $1 \times 10^{11}$ ,  $1 \times 10^{12}$ ,  $5 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$  and  $1 \times 10^{14}$  K/s). It is observed that the retention of amorphous structure requires extremely high cooling rates. Structure analyses of the alloys in the simulations reveal the evolution of the different clusters at various quenching rates.

**KEY WORDS** Cu<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub> alloy, embedded-atom method, molecular dynamics, glass forming ability, cluster

近年来,经验和半经验多体势发展很快,它在精确研究材料的热力学和结构方面发挥很大作用.在利用分子动力学(MD)方法研究材料结构与性能的过程中,有 Daw 及 Baskes 的镶嵌多体势<sup>[1-2]</sup>,Finnis 及 Sinclair 的 FS 势<sup>[3]</sup>,Rosato 及其合作者的紧束缚多体势<sup>[4]</sup>等. Johnson 等人<sup>[5-7]</sup>在 Daw 及 Baskes 的基础上成功的发展了镶嵌多体势,应用范围广,传递性好.自 1983 年以来,

镶嵌多体势多被应用于面心立方型金属及其合金中<sup>[8,9]</sup>,处理结构、热力学、表面、缺陷及液态金属等问题,也应用于体心和密排金属及合金中<sup>[10-17]</sup>,以及半导体硅<sup>[18,19]</sup>、金属-硅金属合金中<sup>[20,21]</sup>.

对于 Cu-Ag 合金的模拟研究,1999 年 Qi 等<sup>[22]</sup>曾利用 Q-SC 原子势模拟 Cu<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub>合金的非晶形成和结晶过程.而后 Sheng 等<sup>[23]</sup>又从热力学角度模拟研究了 Cu<sub>50</sub>Ag<sub>50</sub>合金快冷后微观结构的演化.本文着眼于镶嵌原子势(EAM)利用分子动力学方法模拟共晶 Cu<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub>合金的熔化和凝固过程,进而研究 Cu<sub>40</sub>Ag<sub>60</sub>合金在不同的冷却速率( $1 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$ ,  $5 \times 10^{13}$  K/s)下的非晶形成能力和微观结构演化.

\* 国家高技术研究发展规划项目 2001AA331010 及国家重点基础研究发展规划项目 G2000067201 资助

收到初稿日期: 2003-07-01, 收到修改稿日期: 2003-09-10

作者简介: 戚力,女,1978年生,博士生

## 1 模拟过程

### 1.1 势函数的选取

镶嵌原子势中  $N$  个原子体系的总能量可以表达为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_i) + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \Phi_{i,j}(r_{ij})$$

其中  $\Phi_{i,j}(r_{i,j})$  为  $i$  原子与  $j$  原子之间的短程势能,  $r_{i,j}$  为两原子之间的距离,  $F_i(\rho_i)$  是镶嵌能,  $\rho_i$  是指在某处没有原子  $i$  时的基体的密度, 并且有

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

在 Johnson 的基础上 1991 年 Mei 等<sup>[24]</sup> 发展了 EAM 势, 主要形式如下,

$$\rho = \rho_e \exp[-\beta(r_1/r_{1e} - 1)] \quad (1)$$

$$\phi(r) = -\phi_e [1 + \delta(r/r_{1e} - 1)] \exp[-\gamma(r/r_{1e} - 1)] \quad (2)$$

$$F(\rho) = -E_c \left[ 1 - \frac{\alpha}{\beta} \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right) \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{\alpha/\beta} + \frac{1}{2} \phi_e \sum_m s_m \exp[-(p_m - 1)\gamma] \times \left[ 1 + (p_m - 1)\delta - p_m \frac{\delta}{\beta} \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right) \right] \times \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^{p_m(\gamma/\beta)} \quad (3)$$

势函数中的参数如表 1 所示. 参数的详细意义可查阅文献 [24].

表 1 金属 Cu 和 Ag 的势参数. 其中  $\phi_e$  的单位为 eV, 其它参数为无单位参数

Table 1 Model parameters for the Cu and Ag,  $\phi_e$  is in unit of eV, other parameters are dimensionless

	Ag	Cu
$E_c$	2.95	4.44
$f_e$	1.0	2.4
$\alpha$	5.909	5.082
$\beta$	5.96	5.82
$\delta$	12.77	12.06
$\gamma$	7.00515	6.82054
$\phi_e$	0.0990	0.1217

### 1.2 模拟过程

计算过程中采用等温-等压分子动力学方法 (NPT-MD), 体系粒子数为 640 个, 处于立方盒子中, 利用周期性边界条件及 Verlet 算法<sup>[25]</sup> 以  $5 \times 10^{-15}$  s 为时间单位, 模拟初始状态为室温下 (300 K) 的 Cu-Ag 合金的熔化和冷却过程. 熔化过程中每上升 10 K 进行 2000 步弛豫, 达到熔点后在进行 5000 步弛豫以确保得到平衡的液态构型记录体系构型随温度的变化关系; 然后以不同的冷

却速率 ( $1 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$ ,  $5 \times 10^{13}$  K/s) 进行冷却, 冷却到室温 300 K, 记录体积、体系构型随温度的变化关系, 采用对分析技术 (pair analysis, 简称 PA)<sup>[26]</sup> 研究在冷却过程中合金微观结构的演化.

## 2 计算结果与分析

图 1 为计算得到的  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金的熔化过程径向分布函数 (RDF) 曲线. 由图可见在 300 到 900 K 的温度范围合金为面心结构, 当温度升到 1200 K 时大的峰宽和小的峰高表明  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金熔化, 但此熔点高于  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金的理论熔点 (1020 K) 原因在于计算中的构型是理想构型, 未考虑实际合金中的缺陷、位错、表面能等, 所以高出理论熔点 (20—30)% 是合理的<sup>[27]</sup>. 图 2 为经过模拟计算后得到的 1200 K 的  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金, 黑心球代表金属 Cu, 空心球代表金属 Ag, 由图可见黑心球和空心球杂乱均匀分布形象地说明了合金已完全熔化.

与熔化的过程相反, 我们研究了冷却过程 (不同的冷却速率) 中  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金的径向分布函数、体积和键对数目随温度的变化关系. 熔融态合金在冷却过程中体积的连续变化是玻璃化转变的标志之一, 而体积的突变点代表结晶点. 图 3 为不同冷却速率下合金体积随温度的变化. 不同的冷却速率对应着不同的结晶温度, 以  $1 \times 10^{11}$  和  $1 \times 10^{12}$  K/s

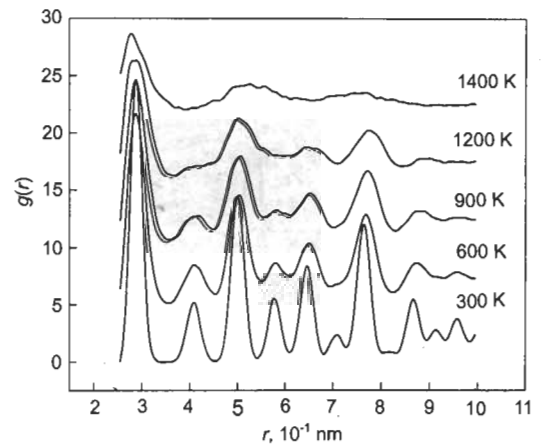


图 1  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金升温过程 RDF 曲线

Fig.1 RDF curves of  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  during temperature increasing process (fcc structure at 300—900 K, melting at 1200 K)

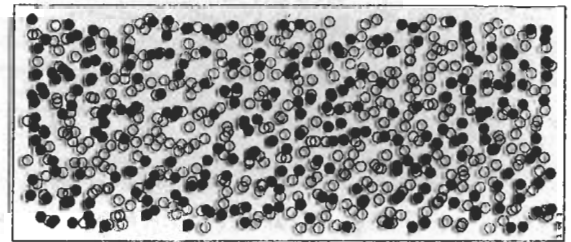


图 2 模拟计算得到的  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金的熔融状态

Fig.2 Simulated melting state of  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  alloy at 1200 K (● -Cu atom, ○ -Ag atom)

速度冷却的合金体积则分别在 880 及 840 K 时发生突变, 这表明熔融态合金在该温度下发生了结晶. 由图还可见以  $1 \times 10^{13}$  K/s 速度冷却的合金的结晶温度为 540 K,

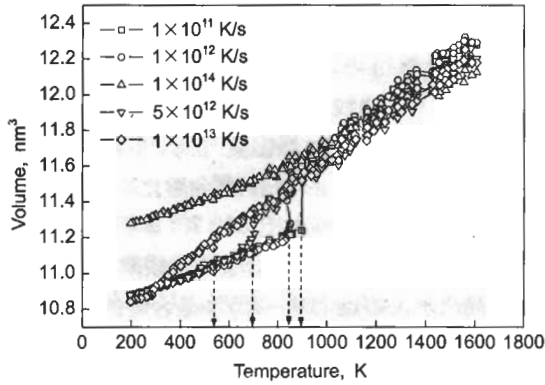


图 3  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金在不同冷速下体积随温度的变化关系  
 Fig.3 Average volume vs temperature of  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  during cooling at a series of cooling rates (the crystallized temperatures corresponding to abrupt volume change indicated by arrows, for  $1 \times 10^{14}$  k/s, no abrupt volume change, meaning amorphous state formed)

结晶温度差异的原因在于冷却速度的不同, 冷却速度快导致结晶温度低, 反之结晶温度高. 在  $1 \times 10^{14}$  K/s 冷却速率下, 合金体积随温度呈连续变化, 这说明处于深过冷态中的液态原子构型被冻结, 形成非晶.

图 4 为不同冷速下的双体分布函数曲线, 由图可见  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金在由 1100 K 冷却至 900 K 的过程中合金为熔融态结构, 图 4a 和 4b 表明以  $1 \times 10^{11}$  和  $1 \times 10^{12}$  K/s 冷却的合金在 800 K 时发生了不同程度的结晶, 而图 4c 中以  $1 \times 10^{13}$  K/s 速率冷却的合金在 800 K 时的 RDF 显示合金仍为液态结构, 原因在于高的冷却速率导致低的结晶温度. 图 4d 中, 合金的 RDF 曲线在 600 K 时第 2 峰发生劈裂. 众所周知, RDF 曲线的第 2 峰劈裂是非晶形成的标志之一, 因此, 以  $1 \times 10^{14}$  K/s 冷却的  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  合金在室温下形成了非晶. 非晶的形成温度可由 Wendt-Abraham<sup>[28]</sup> 参数  $R_A$  决定, 其定义为  $R_A = g_{\min}/g_{\max}$ ,  $g_{\min}(g_{\max})$  是  $g(r)$  曲线的第 1 最小(最大)值, 计算结果表明, 非晶形成温度约为 620 K.

为了分析合金在快冷过程中微观结构的变化规律, 模拟中采用了对分析技术 PA(pair analysis), 它可以很方便地用于分析由计算机模拟生成的体系中, 原子短程排

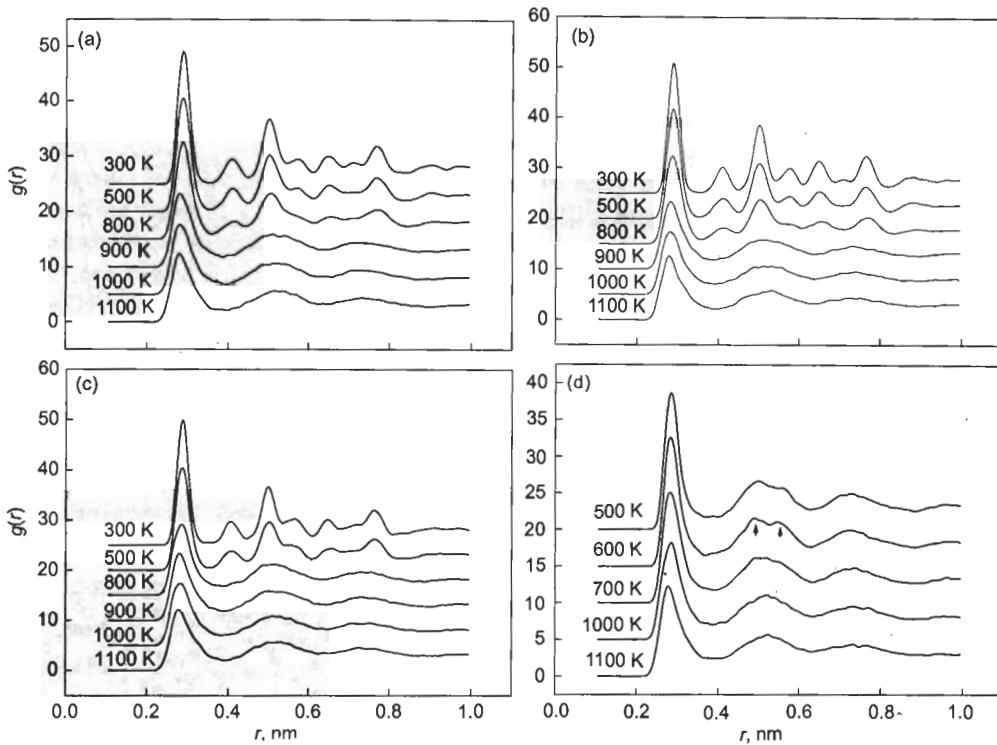


图 4 不同温度下的 RDF 曲线, 对应的冷却速度为  $1 \times 10^{11}$ ,  $1 \times 10^{12}$ ,  $1 \times 10^{13}$  及  $1 \times 10^{14}$  K/s  
 Fig.4 Radial distribution functions (RDFs) of  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  cooled to different temperatures from 1100 K at cooling rates of  $1 \times 10^{11}$  K/s (a, crystallization at 800 K),  $1 \times 10^{12}$  K/s (b, crystallization at 800 K),  $1 \times 10^{13}$  K/s (c, crystallization at 500 K) and  $1 \times 10^{14}$  K/s (d, amorphization at 600 K, proved by the second peak splitting as shown as arrows)

布的几何特点,也可以有效的描述液态、非晶态、晶态及其相互转变过程中几何结构演化的特点.例如:典型液态或非晶态中,1551,1541,1431键对将会大量存在;fcc型晶体以1421键对为特征键对;bcc型晶体中存在大量的1661和1441键对;hcp型晶体则以1422和1421键对为特征.图5为不同冷速下 $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$ 合金的4种键对数目随温度的变化关系.图5a清晰地显示了在 $1 \times 10^{12}$  K/s的冷却速率下1431,1551和1541键对数目的突增和1421键对数目的突降.在840K附近1421键对(代表fcc型晶体)数目大量减少,1431,1551和1541键

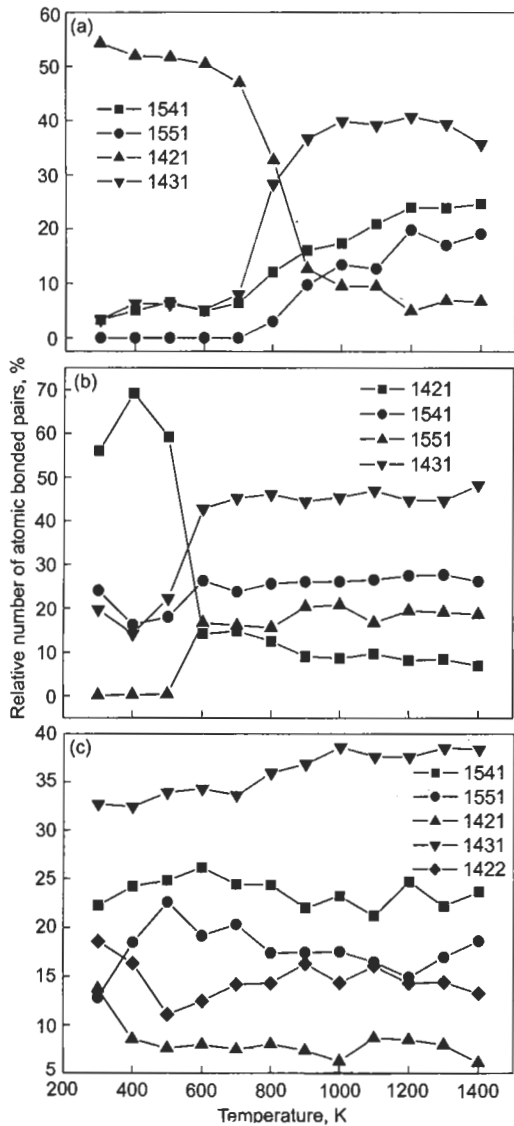


图5 不同冷速下 $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$ 合金的四种键对数目随温度的变化关系

Fig.5 Relative amounts of various atomic-bonded pairs in  $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$  at different temperatures during cooling rates of  $1 \times 10^{12}$  K/s (a)  $1 \times 10^{13}$  K/s (b) and  $1 \times 10^{14}$  K/s (c) (1551, 1541, 1431 existing in liquid or amorphous state; 1421 in fcc; 1661, 1441 in bcc; 1422, 1421 in hcp)

对数目增加说明了液态合金的结晶.图5b的情形与图5a相似,只是进一步说明了冷速高降低了结晶温度.在图5c中,随着温度的降低1421,1431,1551和1541键对数目没有明显的变化,表明液态结构一直保留至低温,在该冷速下 $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$ 合金形成了非晶.

图2中给出了 $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$ 合金熔融态的构型图,图6给出了不同冷速下得到的室温下的合金构型,图6a为以 $1 \times 10^{11}$  K/s速度冷却的 $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$ 合金,图中黑心、空心球分别代表金属Cu和Ag,由图可见合金因发生结晶而表现出局部有序,由对分析技术可知为面心结构.图6b中黑心、空心球的分布仍为局部有序,只是有序度有所降低.图6c为 $1 \times 10^{14}$  K/s速度冷却的合金,由图可见黑心和空心球杂乱均匀分布,表明室温下该合金保持了高温液态构型,为非晶合金.

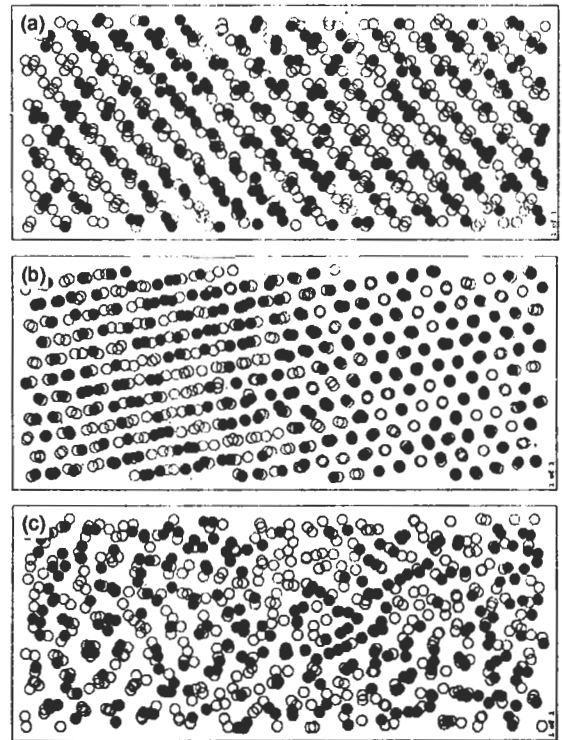


图6 计算得到的 $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$ 合金经不同冷速冷却至室温时的构型

Fig.6 Two-dimensional cross-sectional projections of the structures obtained at quenching rates of  $1 \times 10^{11}$  K/s (a, locally ordering)  $1 \times 10^{13}$  K/s (b, low locally ordering) and  $1 \times 10^{14}$  K/s (c, disordering, amorphization)

### 3 结论

本文借助Mei的镶嵌原子势,利用等温等压(NPT-MD)分子动力学方法研究了 $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$ 合金的熔化和凝固过程.计算结果表明 $\text{Cu}_{40}\text{Ag}_{60}$ 合金形成非晶需要极高的冷却速率( $1 \times 10^{14}$  K/s),并且结晶温度依赖于冷却速

度, 冷却速度高结晶温度低, 冷却速度低结晶温度高. 模拟中对合金的结构分析揭示了不同冷速下冷却过程中合金微观结构的演化规律.

#### 参考文献

- [1] Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev Lett*, 1983; 50: 1285
- [2] Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev B*, 1984; 29: 6443
- [3] Finnis M W, Sinclair J E. *Phil Mag A*, 1984; 50: 45
- [4] Rosato V, Guillope M, Legrand B. *Phil Mag A*, 1989; 59: 321
- [5] Johnson R A. *Phys Rev B*, 1988; 37: 3924
- [6] Johnson R A. *Phys Rev B*, 1988; 37: 6121
- [7] Johnson R A. *Phys Rev B*, 1989; 39: 12 554
- [8] Johnson R A. *Phys Rev B*, 1990; 41: 717
- [9] Foiles S M. *Phys Rev B*, 1985; 32: 3409
- [10] Oh D J, Johnson R A. *J Mater Res*, 1988; 3: 471
- [11] Oh D J, Johnson R A. In: Vitek V, Srolovitz D J eds., *Atomistic Simulation of Materials*, Plenum Publishing Corporation, 1989: 233
- [12] Oh D J, Johnson R A. *J Nucl Mater*, 1989; 169: 5
- [13] Admas J B, Foiles S M. *Phys Rev B*, 1990; 41: 3316
- [14] Johnson R A. *Phil Mag A*, 1991; 63: 865
- [15] Yang Z, Johnson R A. *Mater Sci Eng*, 1993; 1: 707
- [16] Goldstein A S, Jónsson H. *Phil Mag B*, 1995; 71: 1041
- [17] Bhuiyan G M, Silbert M, Scott M J. *Phys Rev B*, 1996; 53: 636
- [18] Baskes M I. *Phys Rev Lett*, 1987; 59: 2666
- [19] Carlsson A E, Fedders P A, Myles C W. *Phys Rev B*, 1990; 41: 1247
- [20] Rubini S, Ballone P. *Phys Rev B*, 1994; 50: 9648
- [21] Ballone P, Rubini S. *Phys Rev B*, 1995; 51: 14962
- [22] Qi Y, Çağın T, William A. *Phys Rev B*, 1999; 59: 3527
- [23] Sheng H W, He J H, Ma E. *Phys Rev B*, 2002; 65: 184203
- [24] Mei J, Davenport J W, Fernando G W. *Phys Rev B*, 1991; 43: 4653
- [25] Verlet L. *Phys Rev*, 1967; 159: 98
- [26] Honeycutt J D, Anderson H C. *J Chem Phys*, 1987; 89: 4309
- [27] Ercolessi F A. *Molecular Dynamics Primer*, 1997; 25
- [28] Wendt H R, Abraham F F. *Phys Rev Lett*, 1978; 41: 1244