

热镀铜层冷凝过程的分子动力学模拟*

魏云鹤^a, 张长桥^{a**}, 马小隆^b, 张国裕^c, 侯岐^c, 王洪臣^c, 孙远升^c

(a. 山东大学化学与化学工程学院, 济南 250061 ;

b. 山东科技大学化工学院, 青岛 266510 ; c. 济南铁路分局, 济南 250001)

摘要: 采用常温、常压分子动力学模拟方法和 FS (Finnis-Sinclair) 势, 研究了在周期性边界条件下由 500 个原子构成的液态 Cu 模型系统的凝固过程, 考察了不同降温速率下 Cu 的凝固行为, 得到了不同温度、不同冷却速率下 Cu 的双体分布函数, 采用 HA 键型指数法统计了各种小原子团在不同温度下所占比例, 采用键取向序分析了体系降温全过程的局域取向对称性, 得到原子体系微观结构组态变化的重要信息, 最后, 利用能量分析的方法对体系微观结构的变化进行了说明, 给出了液态 Cu 冷凝过程中微观结构转变的重要信息。

关键词: 铜; 液态金属; 分子动力学模拟; Finnis-Sinclair 势; 键取向序

中图分类号: TG111.4 文献标识码: A

Molecular Dynamics Simulations of the Variation of Structure and Energy in the Solidification of Liquid Cu*

Wei Yunhe^a, Zhang Changqiao^{a**}, Ma Xiaolong^b,

Zhang Guoyu^c, Hou Qi^c, Wang Hongchen^c, Sun Yuansheng^c

(a. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061 ;

b. Department of Chemical Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510 ;

c. Jinan Railway Substation, Jinan 250001)

Abstract During the hot-dip process of Cu on the surface of the steel, it involves the solidification from liquid to coating. The cooling rate has great influence on the microstructure and the performance. By means of constant-temperature, constant-pressure molecular dynamics simulation technique, the solidification process of the liquid model system made of 500 Cu particles has been studied with the period boundary condition. With the pairs analysis technology and the bond orientational order method, the difference of the structure and energy of the liquid Cu model system between different cooling velocities has been compared. The significant information of microcosmic structural transformation in the solidification process of liquid Cu system has been obtained. The calculation results show that the Finnis-Sinclair (FS) potential works very well in the solidification process of Cu. Cooling slowly the crystal copper layer can be obtained. Cooling quickly the amorphous copper layer can be obtained.

Keywords Cu, Liquid metal, Molecular dynamics simulation, FS potential, Pair correlation function

1 引言

钢铁基体表面复合铜层是目前国际上表面工程

学科研究的热点之一。利用铜优良的耐蚀性能和导电性能, 可使产品应用于电力输电系统、铁道电气化输电及通信工程等领域。钢铁基体表面复合铜层主

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20133020).

** Corresponding author, E-mail: zhangchqiao@sdu.edu.cn Received 11 March 2004; in final form 2 June 2004.

要有热浸镀法和铜液机械包覆法,两种方法均涉及液态铜在钢铁基体表面冷凝形成复合层的过程.热镀实验发现,在金属铜由高温液态凝固形成铜镀层时,冷却速度对产品的性能有直接的影响.但是,高温液态金属的结构及其演变信息较难由实验获得.因此,由经验或半经验式出发进行的原子或分子级模拟(即分子动力学模拟)便成为了解这些微观信息的重要手段,并且取得了一系列的进展^[1-6].人们对金属铜的固态性质已作了多方面的研究,而有关其液态性质的研究则多采用 Daw 等人的镶嵌原子法^[7-11].我们采用 FS(Finnis-Sinclair)势对液态金属铜的凝固过程进行了分子动力学模拟,并采用双体分布函数、Honeycutt-Anderson(HA)成键指数及键取向序研究了该过程中液态铜的结构及能量变化规律.这方面的研究对于寻找材料制备的最佳工艺条件,从而获得具有良好性能的复合材料具有重要的现实意义.

2 FS 相互作用势模型

多体势是处理金属体系的常用模型,模拟中采用其 FS(Finnis-Sinclair)形式^[10].按照 FS 势理论,单一原子系统中某原子 i 所具有的能量为:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(R_{ij}) - \left[\sum_j \Phi(R_{ij}) \right]^{1/2} \quad (1)$$

式中,等号右边的第一项为传统的对势部分,第二项为电子密度的贡献; i, j 为原子序号; R_{ij} 为原子间距; $V(R_{ij})$ 为 j 原子对 i 原子的对势贡献; $\Phi(R_{ij})$ 为 j 原子在 i 原子位置处形成的电子云密度.模拟中采用 Ackland 等人拟合得到的函数形式^[11]:

$$\Phi(R_{ij}) = \sum_{k=1}^6 A_k H(R_k - R_{ij}) \chi(R_k - R_{ij})^3 \quad (2)$$

$$V(R_{ij}) = \sum_{k=1}^6 a_k H(r_k - R_{ij}) \chi(r_k - R_{ij})^3 \quad (3)$$

其中, A_k, a_k 为拟合过程中引进的参数,起到较正绝对数值的作用,称为 Ackland 系数.式(2)和式(3)中势的有效作用范围通过函数 $H(x)$ 来体现:当 $x > 0$ 时, $H(x) = 1$, 否则, $H(x) = 0$. R_k 及 r_k 分别为对势及电子云密度的截断距离,式中各参数取自文献[11].

3 分子动力学模拟技术

分子动力学方法就是利用数值积分求解模拟系统内原子的经典运动方程,给出原子的瞬时速度、位

置变化,通过经典统计方法进行处理,获得原子在任意时刻的结构组态、能量变化、热力学性质等信息.

本模拟在 500 个粒子的立方盒子中进行,通过施加周期性边界条件使系统成为无限.首先将 500 个原子随机放置于一立方盒子中,并按照 2000 K 下的 Maxwell-Boltzman 速率分布随机赋予每个原子速率值,进行时间步长为 5×10^{-15} s 的等温过程,让系统弛豫 8000 步得到平衡液态,之后通过衰减力法分别以 8×10^{13} 、 8×10^{12} 、 8×10^{11} 、 4×10^{11} K/s 的速率让系统从 2000 K 冷却到 300 K,每冷却 200 K 纪录一次构型,计算各个构型的双体分布函数,通过 HA 指数法计算不同温度下原子间键合类型及指数,通过键取向序参数分析体系局域取向对称性,采用 20 个不同构型的平均结果.

4 结构分析方法

4.1 双体分布函数

双体分布函数(PDF)被广泛用来描述液态和非晶态的结构特征,通常定义为^[12]:

$$\rho g(r) = N^{-1} \sum_{i \neq j} \delta(r + R_i - R_j) \quad (4)$$

其中 $g(r)$ 为 $r \sim r + dr$ 找到一个原子的几率; ρ 为系统的平均数密度; R 为原子的位置; δ 表示时间平均; δ 为 Dirac 函数; N 为原子数. $g(r)$ 描述了一个原子周围其它原子按距离的分布情况.

4.2 键对分析技术

模拟中采用键对分析技术描述系统中局域团簇的结构特征.键对分析技术采用指标 $ijkl$ 描述原子周围的环境. i 为原子对所属类型,近邻为 1,非近邻为 2; j 为原子对近邻成键数; k 为这些近邻的原子中彼此成键的数目.对某些结构组态来说,还不能用 ijk 唯一标识,因此,引入第四个参数 l 加以区分.

4.3 键取向序

键取向序表征体系的局域取向对称性,将两个近邻原子的连线定义为一个键,其取向特性可用 $Q_{lm}(r)$ 度量^[13]:

$$Q_{lm}(r) = Y_l(\theta) \mu_l(\psi) \quad (5)$$

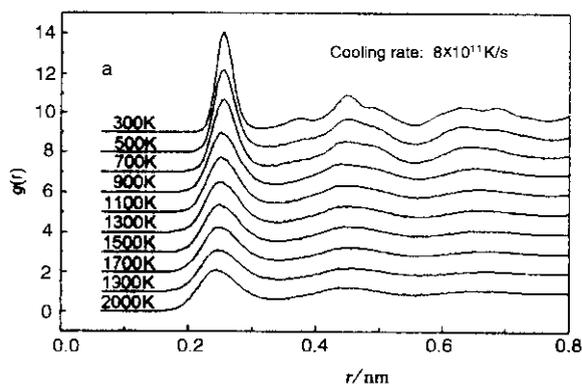
$$m = -l, \dots, 0, \dots, l$$

式中, $Y_l(\theta) \mu_l(\psi)$ 为标准球谐函数, θ 和 ψ 为这个键在某一坐标系下的方位角.本工作采用 Q_{lm} 中的二次和三次旋转不变量 Q_0 和 W_0 作为键取向序参数. Q_0 和 W_0 对局域结构对称性较敏感,且与坐标系的选择无关,而 W_0 对甘面体序更敏感.

5 结果与讨论

5.1 双体分布函数

图 1a 是在降温速率为 8×10^{13} K/s 情况下液态 Cu 凝固过程的双体分布函数随温度变化的关系. 可以看出,在温度从 2000 ~ 300 K 的降温过程中,双体分布函数的第一峰渐锐、渐高,这表明随着温度的降低,每个原子的第一近邻原子数目越来越多,相邻原子成键几率越来越大,Cu 原子的短程有序度逐渐提高,无序度下降,这是符合热力学规律的.至 300 K 时,双体分布函数第二峰发生明显劈裂,说明此时



非晶固体已经形成.

图 1b 是在降温速率为 4×10^{11} K/s 下液态 Cu 凝固过程的双体分布函数随温度变化的关系.与图 1a 相比,2000 ~ 300 K 降温过程双体分布函数的第一峰高而锐的变化更显著,同时第二峰增高的趋势也得到加强.这表明在此降温速率下,随温度的降低,Cu 原子的有序度得到进一步加强.此外,自 900 K 始,曲线的第一峰与第二峰之间开始出现小峰,说明体系在此温度下开始发生晶态结构转变,至 300 K 时,此小峰已明显成形,这表明原子的有序度已达相当的程度,接近晶体构型.

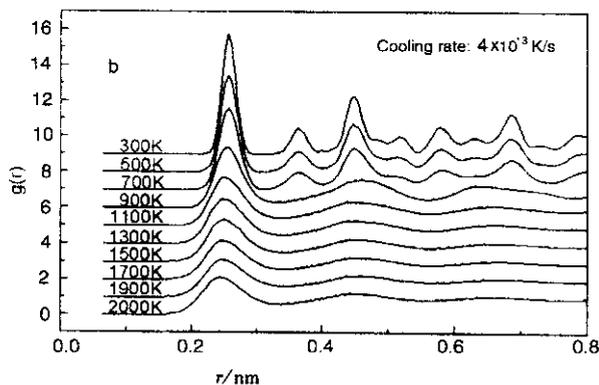


图 1 Cu 在不同温度下的双体分布函数

Fig. 1 The pair correlation function of Cu atom at different temperatures

图 2 为该冷却速率下不同温度情况时 Cu 原子的模拟结构图.该图清晰地显示了模拟过程中原子结构的变化:2000 ~ 1100 K 为液态,原子有序度较低,结构转变较为缓慢,而在 1100 ~ 900 K 有序度变化较为剧烈,在 900 ~ 300 K 时,有序度较大,成典型的晶体结构.这表明慢冷有利于金属的结晶.

5.2 键取向序分析

体系中原子团的局域对称性用键取向序参数 Q_6 和 W_6 度量. 甘面体、缺陷甘面体、总甘面体的 Q_6 值分别用 $icosQ_6$ 、 $defQ_6$ 和 $tolQ_6$ 表示, W_6 也有类似符号.图 3 给出了三种降温速率下键取向序的计算结果.从图 3 中可以看出,在 8×10^{13} K/s 的降温速率时, $icosQ_6$ 、 $defQ_6$ 、 $tolQ_6$ 一直随温度降低而缓慢增加,没有十分特别的突然变化,同时, $icosW_6$ 、 $defW_6$ 、 $tolW_6$ 也表现出了相似的变化规律.这说明在该降温速率下,Cu 的结构没有随温度的降低产生显著变化,没有形成有序的晶体结构.这也说明快冷不利于金属铜的结晶.在降温速率为 8×10^{12} 和 8×10^{11} K/s 时铜的键取向序变化十分相似: $icosQ_6$

先是缓慢变化,而后在达到一定温度(8×10^{12} K/s 时 900 K, 8×10^{11} K/s 时 1100 K)后迅速减小为零, $icosW_6$ 、 $defW_6$ 、 $tolW_6$ 也表现出了相似的变化规律.而 $defQ_6$ 与 $tolQ_6$ 则一直保持非常缓慢的变化态势,这说明在此冷却降温速率下理想甘面体急剧减少,Cu 开始出现结晶现象,同时,冷却速率对结晶的开始温度有决定性影响,慢冷有利于结晶.

5.3 键对分析

冷却过程中各种键对随温度、降温速率的变化规律示于图 4.可以看出,在降温速率为 8×10^{13} K/s 时,表征一定程度无序结构的 1541 和 1431 键对一直处于缓慢上升且比例占优的态势;表征甘面体结构的 1551 键对的比例先是随温度下降而稳定增加,而后在 900 K 之后迅速减少;表征 bcc 结构的 1661 和 1441 键对虽然在 1100 ~ 900 K 的降温过程中增幅较大,但其比例并不明显占优,且在 900 K 以下,与表征 fcc 结构的 1421 键对和表征 hcp 结构的 1422 键对的比例发生交换:1421、1422 键对比例迅速增加,而 1661、1441 键对的比例则迅速下降.总

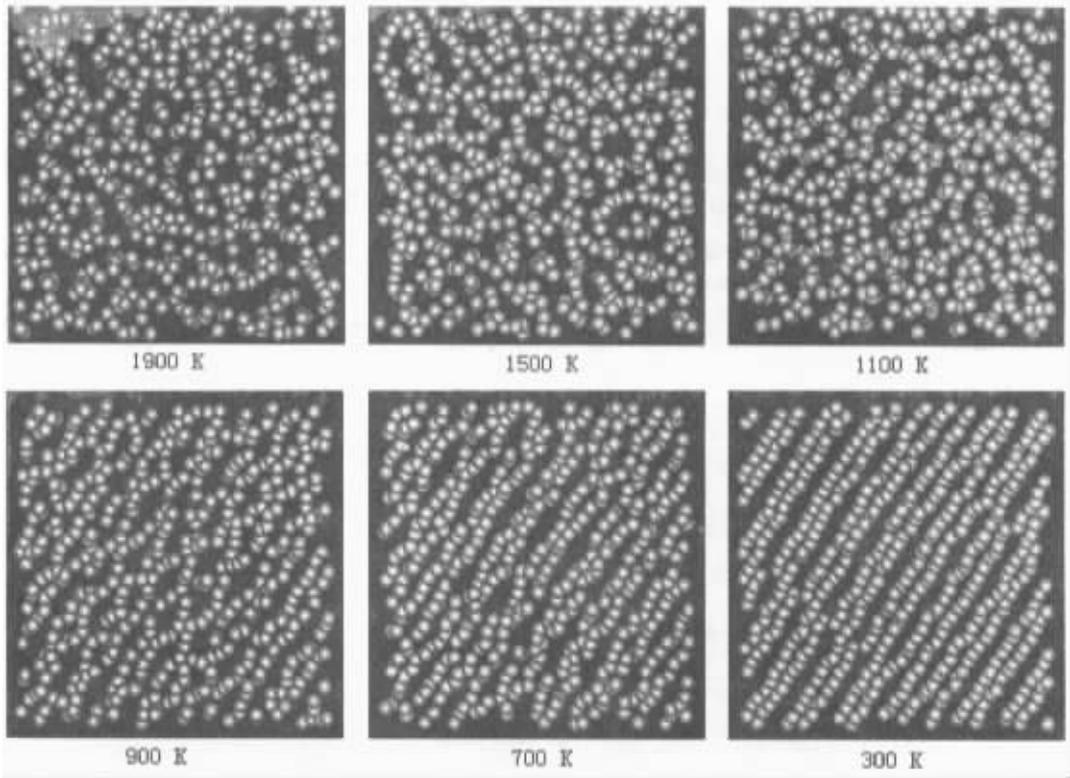


图2 降温速率 4×10^{11} K/s 时 500 个 Cu 原子在不同温度的计算机模拟构型

Fig. 2 The simulative mould of 500 atoms of Cu at different temperature by the cooling rate of 4×10^{11} K/s

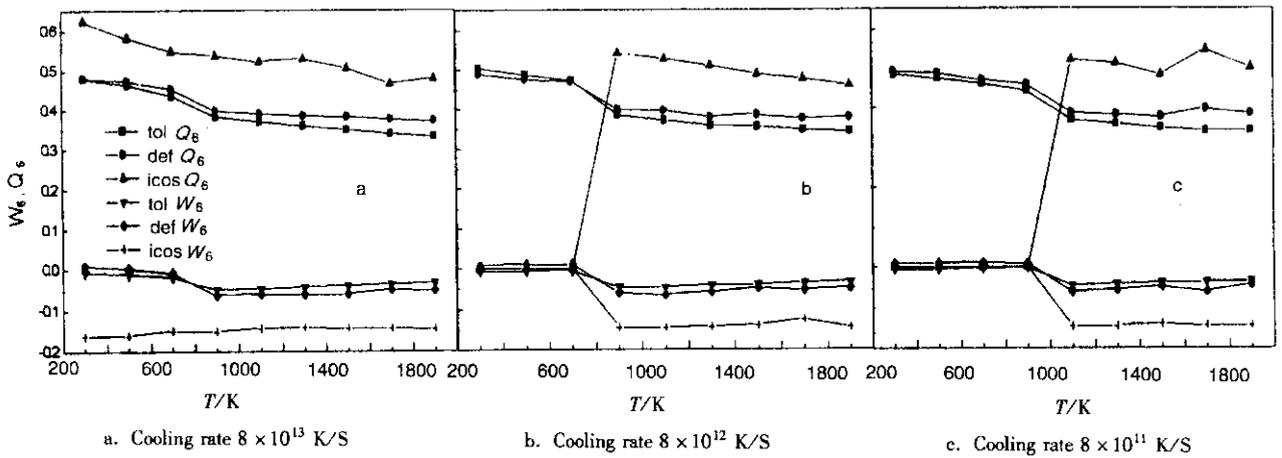


图3 键取向序参数 Q_6 和 W_6

Fig. 3 Bond orientational order parameters Q_6 and W_6

体上看,在降至 300 K 时,各种有序结构的特征键对相对没有形成优势,故而表现出无序的非晶结构。

降温速率为 8×10^{12} 与 8×10^{11} K/s 的情况有一定的相似之处:1551、1431、1541 键对均在 1100 K (8×10^{11} K/s)、900 K (8×10^{12} K/s) 左右开始出现显著减少的现象,其中表征甘面体结构的 1551 键对在温度降至 300K 时已减少为零,这与键取向序的分析结果是一致的;而表征 fcc 结构的 1421 键对和

表征 hcp 结构的 1422 键对却在 1551、1431、1541 键对开始显著减少的同时出现了明显的增加,至 300 K 时,1421 与 1422 键对所占比例已达 75.4% (8×10^{12} K/s)、87% (8×10^{11} K/s),这表明在 300 K 时 Cu 已出现结晶现象,其结构为 fcc 与 hcp 的混合体。并且,随着冷却速率的降低,晶体中出现了 fcc 结构单元绝对占优,起主导作用的现象(图 4c),与准静冷过程中 Cu 形成 fcc 晶体的事实是一致的。

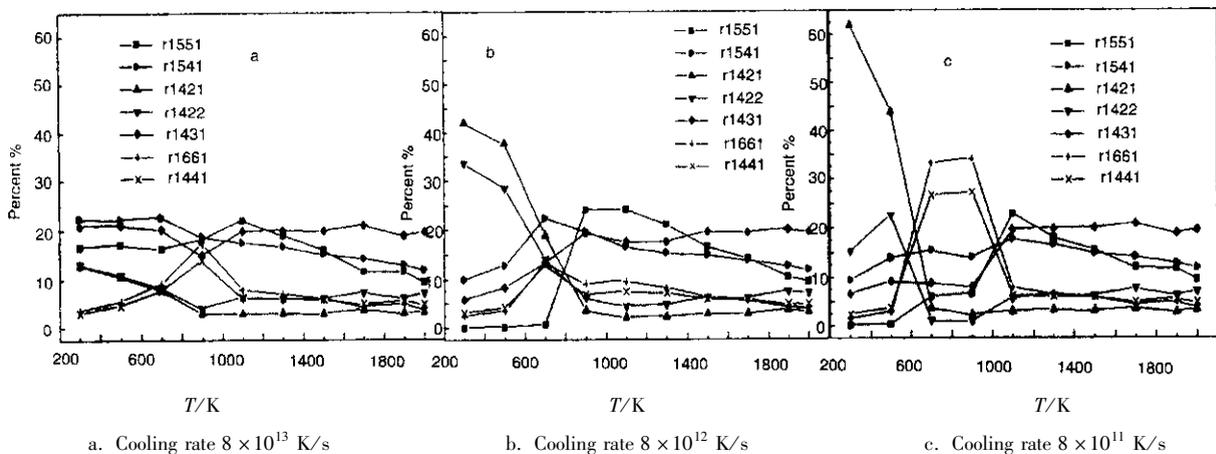


图 4 各温度下 Cu 的键对比例

Fig. 4 The ratio of bonded pair of Cu at different temperatures

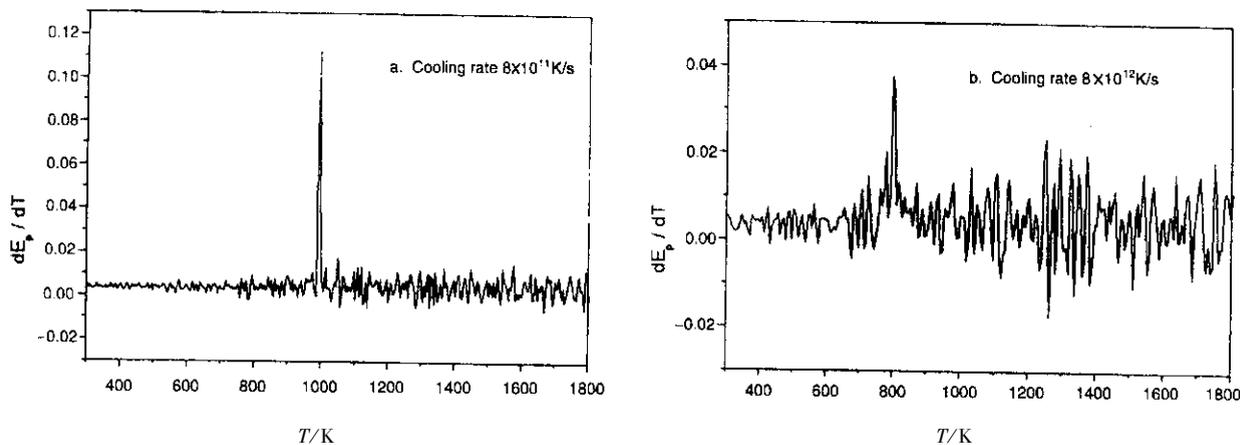


图 5 Cu 原子势能梯度 dE_p/dT 随温度的变化

Fig. 5 The variation of the grade of potential energy and the grade of total energy with the temperature

5.4 降温过程中的能量变化

金属铜降温冷却过程中的结构变化与能量变化是密不可分的,图 5 描述了降温速率为 8×10^{11} 与 $8 \times 10^{12} \text{K/s}$ 情况下,铜原子的平均势能对温度的变化率 dE_p/dT 在降温过程中的变化情况.很明显,两种降温速率下的势能梯度存在不同的变化特点.结合前面所作各种分析,可以描绘出一幅液态金属 Cu 在冷却降温过程中的结构及能量变化的清晰的物理图像:在降温冷却过程中,液态金属 Cu 能量的变化直接导致了其系统结构的变化.随着系统温度的降低,原子热运动的速率逐渐减小,平均动能变小,因而在碰撞中任一原子将更容易捕获其他原子或被其他原子捕获,从而使成键几率逐渐增大,短程有序度逐渐提高.系统降温速率的大小控制了原子结合的时间.降温速率减小时原子结合时间增长,因而增加了成键几率.同时,系统体积的缩小以及原子不停的

无规则热运动使得各原子间的相对位置不断地发生着变化,从而使整个体系的势能随之发生变化,并且在温度和体积变化到凝固点时,势能的变化达到最大.这里,降温速率的大小直接影响着同温度下体系的有序度,降温速率越慢,各温度下系统的有序度就越大.当降温速率降低到使凝固点处系统的有序度达到一定程度时,系统温度、体积的继续变化将导致势能的急剧变化,降温速率越慢,势能变化越剧烈,而这一剧变必将引起系统内局域团簇结构的重建:有些团簇因能量的突变而崩溃,使其原子处于一种极不稳定的能量状态,从而可以在极短的时间内形成新的构型,以保持其最低的能量和稳定的状态.这主要表现在键对的迅速转变上:有些键型会迅速消失,而另外一些键型的比例会迅速增大——冷却过程中出现晶态.

在 Cu 原子的降温冷却过程中,降温速率直接

影响到了冷却后 Cu 的结构. 图 6 为对应于图 5a 情况的 8×10^{11} K/s 较慢降温速率下势能随温度的变化关系. 对比可知, 此降温速率下 Cu 的凝固点约为 1018 K. 图 7 为降温速率 8×10^{13} K/s 快冷情况下双体分布函数第一个极小值 g_{\min} 与第一个极大值 g_{\max} 之比随温度的变化关系. 两条斜率不同的直线的交点是非晶转变温度, 约为 800 K, 该值与其他理论方法得出的预测值十分接近, 这说明在快冷条件下, 液态 Cu 形成非晶.

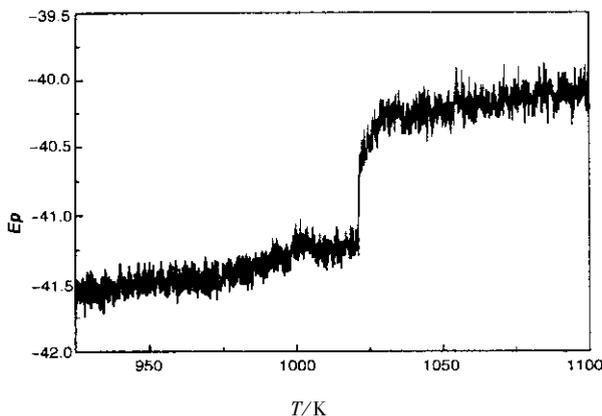


图 6 降温速率 8×10^{11} K/s 时势能随温度的变化

Fig. 6 The variation of potential energy with the temperature by the cooling rate 8×10^{11} K/s

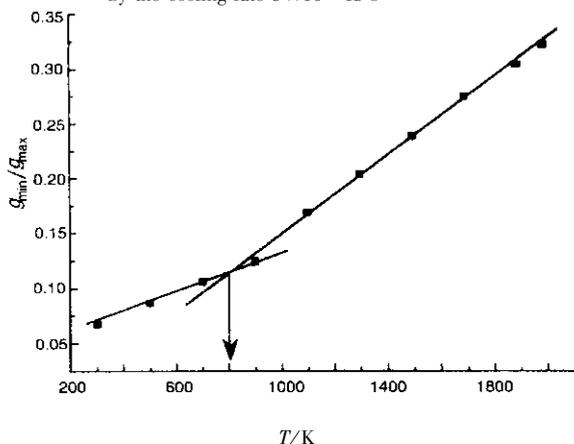


图 7 降温速率 8×10^{13} K/s 时双体分布函数第一峰峰底的最小值与第一峰最大值之比

Fig. 7 Ratios g_{\min}/g_{\max} of first valley to maximum of first peak by the cooling rate 8×10^{13} K/s

该研究结果对于实际应用具有重要的指导作用. 通信工程用导线一般采用纯铜导体, 信号输送主要集中在铜的表面, 即所谓“皮肤效应”, 而钢丝表面复合铜层的主要目的是为了增加导线强度、节省铜材, 因此在冷凝过程中采取慢冷工艺, 获得结晶良好的复合铜层, 可以充分利用铜的“皮肤效应”达到

传送信号的目的; 电力输电系统用钢芯铝绞线的钢芯一般采用热镀锌层, 利用铜本身固有的抗大气腐蚀性能高的特点, 采用复合铜层取代传统热镀锌层可提高钢芯的耐蚀性能. 根据本文研究结果, 在冷凝过程中应采取快冷工艺, 改变铜冷凝过程的微观结构以获得铜的非晶结构, 利用非晶态铜优良的耐蚀性能, 可进一步提高钢芯的耐蚀性能. 这一点已被铜的耐蚀试验结果所证实^[12,13].

6 结 论

FS 多体势模型可以较好的描述液态 Cu 快速凝固过程的结构变化特征; 计算结果表明, 降温冷却速率对其结构变化及终态结构均有重要影响: 降温速率为 4×10^{11} 、 8×10^{11} 及 8×10^{12} K/s 时形成 fcc、hcp 占优的晶体, 但是发生结构转变的过程有差异, 慢冷有利于 fcc 结构晶体的形成; 而在 8×10^{13} K/s 时, Cu 快速凝固为非晶态, 非晶形成温度约为 800 K; 模拟结果与热镀铜层的耐蚀试验结果基本吻合, 快冷工艺所得样品的耐蚀性能明显好于慢冷的.

参 考 文 献

- [1] Alien M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquid*, Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [2] Deng D, Argon A S, Yip S. *Phil. Trans. R. Lond.*, 1989, **A329**: 549
- [3] Brandt E H. *J. Phys. Condens Matter*, 1989, **1**: 9985
- [4] Fincham D, Heyes D M. *Adv. Chem. Phys.*, 1985, **63**: 493
- [5] Zhang Changqiao (张长桥). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 669
- [6] Zhang Changqiao (张长桥), Zhang Xiaoru (张晓茹). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 447
- [7] Daw M S, Baskes M I. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**: 1285
- [8] Li Xiaoping, Han Qiyong, Liu Hongbo, et al. *Acta Metallurgica Sinica*, 1995, **8**: A356
- [9] Johnson R A. *Phys. Rev.*, 1988, **B37**: 3927
- [10] Wang Li (王丽). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 544
- [11] Acland G J, Vitek V. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**: 10324
- [12] Zhang Changqiao (张长桥), Wu Youshi (吴佑实), Yang Lianxi (杨连喜), et al. *Chin. J. Sci. Bull.* (科学通报), 1997, **42**: 782
- [13] Zhang Changqiao (张长桥), Wu Youshi (吴佑实), Fang Meixian (方梅仙), et al. *J. Mater. Eng.* (材料工程), 1997, **11**: 23