DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.2347

压力作用下 Al 熔体凝固过程的分子动力学模拟研究

安思敏,高兴誉,刘　瑜,孙　博,刘海风,宋海峰
(北京应用物理与计算数学研究所 计算物理实验室,北京 100088)

摘　要:由于温度和压力不是等效的热力学变量,因此改变压力和温度对结晶过程的影响也是不同的。压力对结晶影响的相关研究仍然不充分。本文采用分子动力学模拟研究了 5 GPa 下 Al 熔体在不同温度下的结晶过程,表明该压力下 Al 熔体的结晶速率随温度的降低而增加,最高可达 ~125.1 m/s。通过分析晶粒形貌演变过程,揭示了多个晶体取向共存于同一晶粒中的现象,各取向间相互竞争,最终择出优势取向,展现出压力作用下晶粒边长大边进行结构调整的动态演化过程。

关键词:压力;结晶;分子动力学模拟;晶体生长速率;晶体取向

中图分类号:TG146.21　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2023)02-0185-05

The Crystallization Process of Al Melts under Pressure by Molecular Dynamics Simulations

AN Simin, GAO Xingyu, LIU Yu, SUN Bo, LIU Haifeng, SONG Haifeng
(Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

Abstract: Since temperature and pressure are not equivalent thermodynamic variables, the effects of changing pressure and temperature on the crystallization process are also different. However, the related research on the influence of pressure on crystallization is far from completed. In this paper, we study the crystallization process of Al melts at different temperatures at 5 GPa using molecular dynamics simulations.We reveal that the crystal growth rates during the crystallization process of Al melts at 5 GPa increase with decreasing temperature, up to~125.1 m/s. We also analyse the atomic mechanism during the crystallization process. Multiple crystal orientations coexist in the same grain. During crystallization, the orientations compete, and finally pressure and temperature select the preferred orientation.

Key words: pressure; crystallization; molecular dynamics simulation; crystal growth rate; crystal orientation

压力是控制材料性质的重要热力学变量之一,受到高压时,材料的物理化学性质可能会发生剧烈变化。因此,高压在开发新材料中具有重要作用[1]。高压相变是形成新材料的重要途径之一。例如石墨压缩形成人造金刚石。人造金刚石是已知最硬的材料,具有 sp^3 C-C 键。石墨具有层状结构,具有 sp^2 C-C 键,质地较软。在高压下,人造金刚石相比于石墨能量更低,因而具有更高的稳定性。高压有助于石墨翻越能垒,完成向金刚石的转变。类似地,立方氮化硼(c-BN) 由压缩六方氮化硼 (h-BN) 合成[2]。在压力升高到 100 GPa 的过程中,每种材料都会经历多种结构转换。结构变化的同时,产生了令人兴奋的新奇的物理特性,例如绝缘材料(如 Si、B、S 和 O)产生超导性,金刚石纳米孪晶硬度创历史新高等。

结晶是相变的典型过程之一。研究压力诱发结晶行为的变化具有重要的科学技术意义。高压结晶

收稿日期:2022-12-06
基金项目:国家自然科学基金(5210011290)
作者简介:安思敏,1990 年生,博士,助理研究员.主要从事相变机理的计算模拟等研究工作.电话:01059872660,
Email: ansm1014@126.com
通讯作者:宋海峰,1975 年生,博士,研究员.主要从事金属/核材料模拟、设计及应用,金属材料服役性能模拟与应用以及多尺度模拟算法发展及软件研制等研究工作.电话:01059872176, Email: song_haifeng@iapcm.ac.cn
引用格式:安思敏,高兴誉,刘瑜,等.压力作用下 Al 熔体凝固过程的分子动力学模拟研究[J].铸造技术,2023,44(2):185-189.
AN S M, GAO X Y, LIU Y, et al. The crystallization process of Al melts under pressure by molecular dynamics simulations[J]. Foundry Technology, 2023, 44(2): 185-189.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在地质学和矿物学中起着关键作用，同时也是制备高硬度、高超导或光电性能的重要方法[3]。正如许多研究揭示的那样，高压结晶过程可能完全不同于常压下液体冷却过程。Desgranges 等[4]研究了不同压力下 Xe 的结晶过程，表明高压下临界晶核尺寸附近的晶粒由多种结构构成，结晶过程更复杂。Espinosa 等[5]表明加压导致水的形核率下降是由于水冰界面能随压力的增加而增加。尽管温度和压力都是热力学变量，但是二者不是等效作用于体系内能。温度通过改变原子热运动而改变体系动能，压力则通过改变原子间距而改变体系势能。只有通过探索压力和温度这两个热力学变量对结晶过程的影响才能更全面的认识结晶机理。但是目前压力对结晶影响的相关研究还不充分。

本文采用分子动力学模拟的方法研究了 5 GPa 压力作用下 Al 熔体在不同温度下的结晶过程，表明 Al 熔体的结晶速率随温度的降低而增加。通过分析晶粒形貌演变过程，揭示了压力作用下晶粒边长大边进行缺陷调整的动态过程，阐明了压力和温度对晶体取向的选择性作用。

1 模拟方法

采用 LAMMPS 软件包执行等温等压 NPT 系综分子动力学模拟[6]，利用 Nose-Hoover 方法控制体系温度和压力，Velocity-Verlet 方法求解运动方程，时间步为 0.002 ps。在包含 78732 个原子的模拟包的 x, y, z 3 个方向施加周期性边界条件。单质 Al 熔体结晶过程中原子间的相互作用力用原子内嵌势(EAM)来描述。该势函数由 Mendelev 等[7]拟合，被广泛应用于研究这种单质金属的结晶过程[8]。据文献[7]报道，由该势函数模拟得到的 Al 和 Cu 在常压下的熔点 T_m 分别为 925 K 和 1 353 K，非常接近实验值。采用固液共存法估测 Al 在 5 GPa 下的熔点为 1 050 K。

在模拟全部流程中，对模拟包施加 5 GPa 静水压。将单质 Al 的初始构型加热到熔点以上 500 K 使其熔化，保温弛豫得到平衡液体。随后，将平衡液体以 1 K/ps 的冷却速率淬火至 T=0.7、0.67、0.65 T_m。最后，将淬火得到的过冷液体在相应温度下保温足够长的时间，以研究结晶过程。每个温度下改变随机数重复模拟 3 遍。

在模拟过冷液体结晶过程时，判断系统中各原子处于晶态还是液态是分析形核生长机理的基础。判断方法应立足于局域原子环境且不局限于特定的晶体结构。因此，本研究采用 S_{ij} 来区分晶态原子和液态原子，这种方法基于复向量 $q_{lm}(i)$[9]发展而来，由下式计算得到：

$$q_{lm}(i)=\frac{1}{N_b(i)}\sum_{j=1}^{N_b(i)}Y_{lm}(r_{ij}) \tag{1}$$

式中，$N_b(i)$为中心原子 i 的近邻原子总数；$Y_{lm}(r_{ij})$为 l 和 m 的球谐函数；l 为任意的整数，m=0, ±1, ±2, …, ±l；r_{ij} 为从原子 i 到原子 j 的距离向量。利用一系列的复向量 q_{6m} 定义内积 S_{ij} 来评估原子 i 和 j 局域结构的关联，可用下式表示：

$$S_{ij}=\sum_{m=-6}^{6}q_{6m}(i)q_{6m}^{*}(j) \tag{2}$$

其中 q_{6m}^{*} 为 q_{6m} 的共轭向量[10]。如果中心原子 i 有 6 个近邻原子 j 的 S_{ij} 大于 0.6，则中心原子 i 为晶态原子，否则为液态原子。其中，近邻原子为围绕在中心原子周围且距离在 d 以内的原子，截断距离 d 由相应体系液态下原子径向分布函数的第一个波谷来确定。

为了表征晶粒生长特征，引用了 Voronoi 多面体的概念[11]。Voronoi 多面体是中心原子与其近邻原子间连线的中垂面所围成的仅包含该原子的最小凸多面体。通过计算晶粒中每个原子的 Voronoi 体积来获取晶核的体积 V_{grain}[12]，则单个晶核的等效半径通过下式计算得到：

$$R=\sqrt[3]{\frac{3V_{grain}}{4\pi}} \tag{3}$$

2 结果及讨论

图 1 所示为 Al 熔体在 5 GPa 压力和不同温度

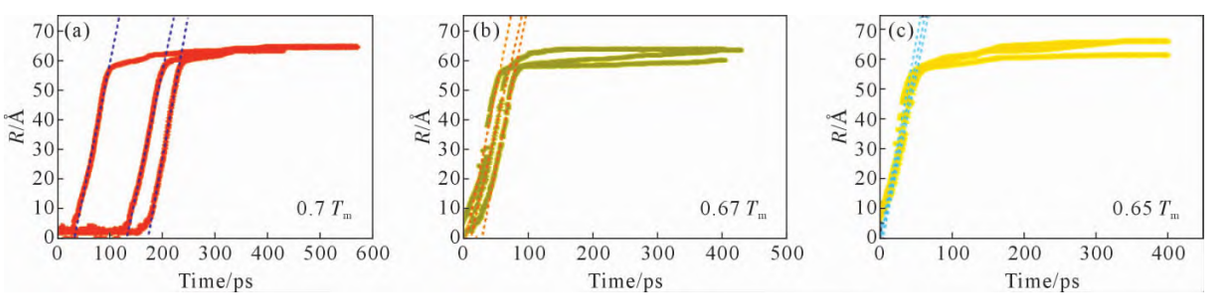


图 1 5 GPa 下的 Al 熔体在不同温度结晶时 3 次重复模拟中最大晶粒半径随时间的变化曲线：(a) 0.7 T_m, (b) 0.67 T_m, (c) 0.65 T_m
Fig.1 The effective radius of the largest grain of Al annealed at different temperatures at 5 GPa: (a) 0.7 T_m, (b) 0.67 T_m, (c) 0.65 T_m

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

下结晶过程中，最大晶粒尺寸随时间的变化曲线(*R-T* 曲线)。当温度为 0.7 T_m 时,过冷熔体保温一段时间后形核长大。5 GPa 和 0.7 T_m 条件下 Al 熔体形核的 3 次重复模拟展示出不同的诱导时间，体现了形核的随机性。此外,通过对比 3 个温度下熔体结晶过程中最大晶核的 *R-T* 曲线可知,不同温度下过冷熔体形核所需要的诱导时间也不同。当温度为 0.67 T_m 和 0.65 T_m 时,熔体在淬火过程中已形成晶胚,因而保温一开始，体系中就出现了大于临界尺寸的晶核并快速长大。最大晶核在稳定生长阶段的等效半径随时间推移线性增长，通过分析晶粒稳定生长阶段 *R-T* 曲线的斜率(如图 1 中虚线所示),获得了 Al 熔体在 5 GPa 下,3 个温度点的晶粒生长速率。3 次重复模拟得到的生长速率及相应的平均值见表 1,与其他模拟结果相当[13],表明计算结果是合理的。从表 1 可见,5 GPa 下，随着温度的下降,Al 晶粒的生长速率增大，这与常压下晶粒生长速率随温度的变化规律一致。生长速率理论上是晶粒中原子增加和减少的综合反应,随着温度的下降,原子运动减慢,但是晶粒中原子减少的速率小于增加的速率。因而,随温度下降,晶粒生长速率增大。文献中有 3 种比较常见的理论来描述这一现象:扩散控制动力学[14-15],碰撞控制动力学[13],短波长密度波弛豫控制动力学[13]。压力作用下的晶粒生长归属于哪一种机制仍有待研究,本文抛砖引玉,期待后续研究阐明压力作用下的晶粒生长机制。在 0.65 T_m 时,Al 熔体的生长速率达到 ~125 m/s,如此快的生长速率意味着 Al 单质有望成为下一代相变材料。晶界作为熔体结晶过程中最常见的材料缺陷之一,是影响材料性能稳定性的重要因素。因此,研究晶粒形貌演变规律具有重要意义。

表1 5 GPa下不同温度时的晶粒生长速率/(m·s^{-1})
Tab.1 The crystal growth rate of the Al grains at different temperatures at 5 GPa

	0.7 T_m	0.67 T_m	0.65 T_m
1	83.2	109.8	118.6
2	87.7	107.8	133.1
3	98.2	95.1	123.5
Average rate	89.7	104.2	125.1

图 2 所示 5 GPa 下 Al 熔体在 0.7 T_m 温度下结晶时,只有一个晶粒形成并长大。有趣的是,这个晶粒在生长过程中晶体取向发生了改变。32 ps 时,晶粒较小,只有一个取向;在短短 ~30 ps 的时间内,晶粒迅速长大,60 ps 时,较大的晶粒展现出 2 个取向,如图中白色和黄色实线所示,2 个取向的角度差别较小。晶粒不断长大直到填充整个模拟包时仍然具有 2 个取向,如图 2 体系在 100 ps 时快照所示。早期形成的黄色取向相较于后期形成的白色取向,在规模上具有显著优势。晶粒填充满模拟包后经历了结构调整阶段,对应于图 1(a)中 *R-T* 曲线上稳定生长阶段后的平台。在结构调整阶段,具有白色取向的原子逐渐向黄色的优势取向靠拢,如图 2 中 100~429 ps 的体系快照所示。在 429 ps 时,Al 晶体中的缺陷已显著减少,形成了比较均一的晶体结构。

图 3 所示 5 GPa 下 Al 熔体在 0.67 T_m 温度下结晶时,早期只形成了一个晶粒。但是从 46 ps 的晶粒快照可以看到此时体系中已同时存在多个晶粒。这些后来形成的晶粒和最先形成的晶粒一起生长,在 46 ps 时都具有一定的规模。从图 1(b)可知,晶粒生

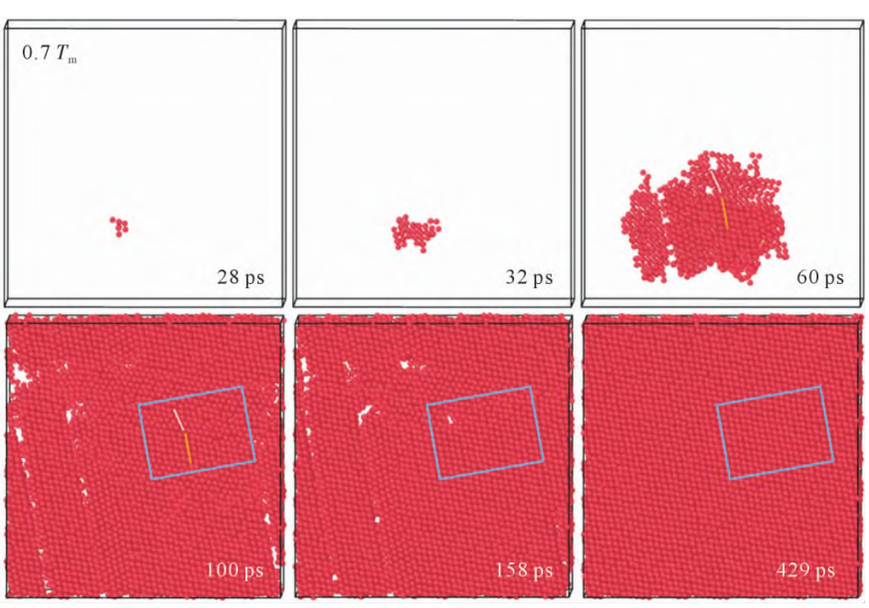


图 2 5 GPa 下的 Al 熔体在 0.7 T_m 结晶时晶粒生长快照
Fig.2 The time evolution of the snapshots of the grains at 0.7 T_m and 5 GPa

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

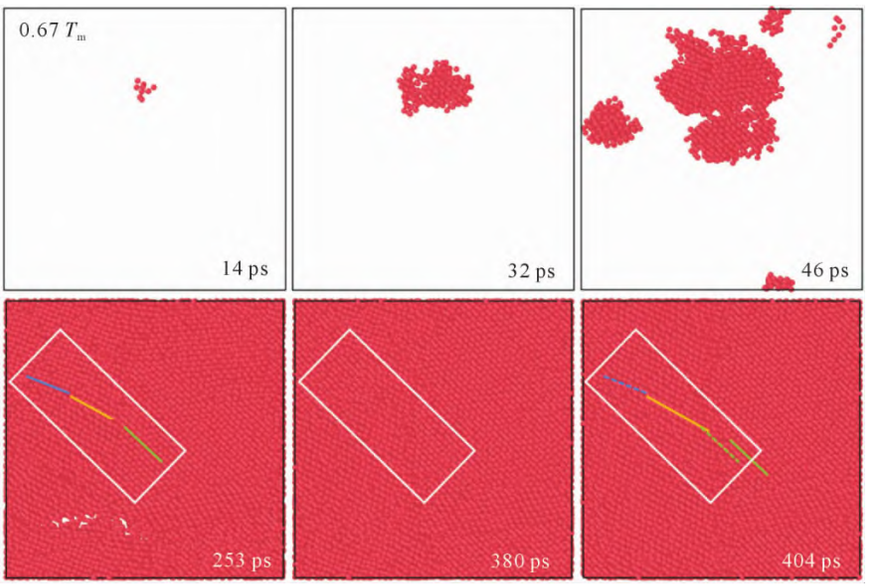


图 3 5 GPa 下的 Al 熔体在 0.67 T_m 结晶时晶粒生长快照

Fig.3 The time evolution of the snapshots of the grains at 0.67 T_m and 5 GPa

长到 ~100 ps 时进入到结构调整阶段，此时晶粒已填充满整个模拟包，各个晶粒相互接触，形成晶界。从图 3 可以看出，253 ps 时模拟包中的晶粒至少存在 3 个不同的晶体取向。之后，晶粒的晶体结构不断调整，具有黄色取向的晶体不断长大，在 404 ps 时，已倾吞了部分绿色取向的晶体(绿色虚线和实线分别为 253 ps 和 404 ps 时绿色取向的晶体所处的位置)。不规则排布的晶界向模拟包右侧移动。有趣的是，黄色取向的晶体在 253 ps 时在数量上处于劣势。但晶界在结构调整过程中形成黄色取向的能垒更低，因而晶界调整为黄色取向的驱动力更高。

图 4 所示，5 GPa 下 Al 熔体在 0.65 T_m 温度下保温初期就形成了多个晶粒，这些晶粒同步生长，期间经历了晶粒合并。从图 1(c)可知，大约 50 ps 时晶粒的稳态生长阶段结束，之后，晶态原子数趋于稳定，意味着体系进入结构调整阶段。图 4 中 60 ps 的晶体快照表明其中至少存在 4 个晶体取向，这意味着此时体系中存在着大量的位错。在 5 GPa 的压力下，晶体结构不断调整，399 ps 时晶体中具有黄色、绿色和白色取向的晶体原子已基本上调整至蓝色取向。

3 结论

(1)在压力作用下，随着温度的下降，Al 熔体的

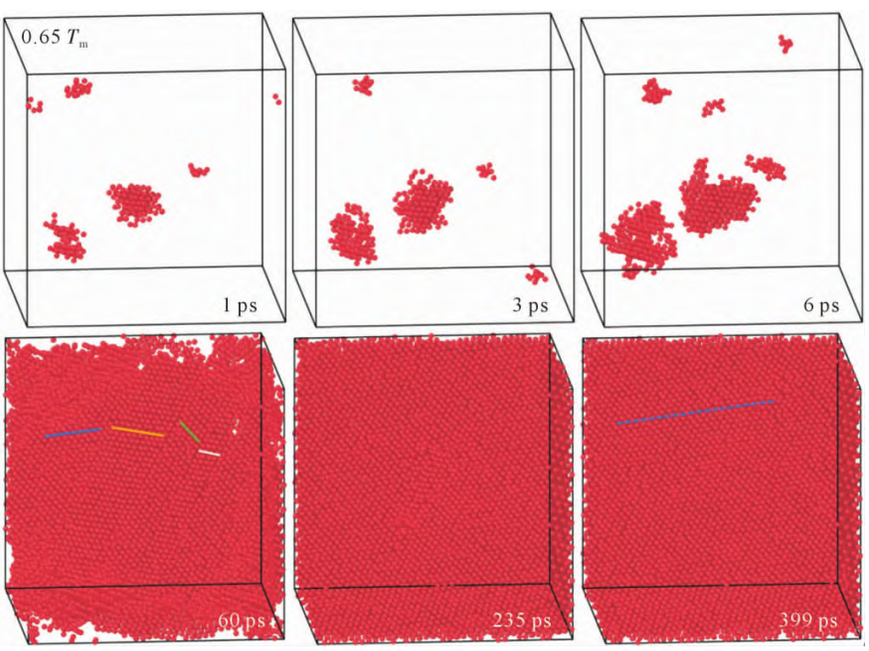


图 4 5 GPa 下的 Al 熔体在 0.65 T_m 结晶时晶粒生长快照

Fig.4 The time evolution of the snapshots of the grains at 0.65 T_m and 5 GPa

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

结晶速率升高,在 0.65 T_m 时高达 ~125.1 m/s。

(2)在压力作用下,Al 熔体结晶过程中,一个晶粒可以形成多个晶体取向,各取向竞争生长,优势取向更易长大,最终形成边结晶边进行晶粒结构调整的结晶过程。

参考文献:

[1] ZHANG L J, WANG Y C, LV J, et al. Materials discovery at high pressures[J]. Nature Reviews Materials, 2017, 2: 17005.

[2] WENTORF R H. Cubic form of boron nitride [J]. The Journal of Chemical Physics, 1957, 26: 956-956.

[3] ADRJANOWICZ K, KOPERWAS K, PALUCH M. Isobaric cooling or isothermal compression? Unveiling the effect of path dependence on crystallization [J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17 (6): 2950-2954.

[4] DESGRANGES C, DELHOMMELLE J. Crystallization mechanisms for supercooled liquid Xe at high pressure and temperature: Hybrid Monte Carlo molecular simulations [J]. Physical Review B, 2008, 77(5): 054201.

[5] ESPINOSA J R, ZARAGOZA A, ROSALES-PELAEZ P, et al. Interfacial free energy as the key to the pressure-induced deceleration of ice nucleation[J]. Physical Review Letters, 2016, 117: 135702.

[6] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. Journal of Computational Physics, 1995, 117(1): 1-19.

[7] MENDELEV M I, KRAMER M J, BECKER C A, et al. Analysis of semi-empirical interatomic potentials appropriate for simulation of crystalline and liquid Al and Cu [J]. Philosophical Magazine, 2008, 88(12): 1723-1750.

[8] AN S M, SU R, HU Y C, et al. Common mechanism for controlling polymorph selection during crystallization in supercooled metallic liquids[J]. Acta Materialia, 2018, 161: 367-373.

[9] STEINHARDT P J, NELSON D R, RONCHETTI M. Bond-orientational order in liquids and glasses[J]. Physical Review B, 1983, 28: 784-805.

[10] LECHNER W, DELLAGO C. Accurate determination of crystal structures based on averaged local bond order parameters [J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 129(11): 114707.

[11] BROSTOW W, DUSSAULT J P, FOX B L. Construction of voronoi polyhedra [J]. Journal of Computational Physics, 1978, 29 (1): 81-92.

[12] AN S M, LI J H, LI Y, et al. Two-step crystal growth mechanism during crystallization of an undercooled $Ni_{50}Al_{50}$ alloy[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 31062.

[13] SUN G, XU J, HARROWELL P. The mechanism of the ultrafast crystal growth of pure metals from their melts[J]. Nature Materials, 2018, 17: 881-886.

[14] WILSON H W. XX. On the velocity of solidification and viscosity of super-cooled liquids [J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1900, 50 (303): 238-250.

[15] FRENKEL J. The kinetic theory of liquids [M]. Oxford: Oxford University Press, 1955.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net