[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201203301

www.whxb.pku.edu.cn

纳米 Al_2O_3 颗粒对纯 Fe 液诱导凝固过程的分子动力学模拟

赖莉珊 吴永全* 沈 通 张 宁 高 帅

(上海大学上海市现代冶金及材料制备重点实验室, 上海 200072)

摘要: 采用分子动力学(MD)方法模拟了不同半径大小的纳米 Al_2O_3 颗粒夹杂在三个温度下(1750、1730 和 1710 K)对纯 Fe 液的诱导凝固过程, 并分析了作为诱导核心的纳米 Al_2O_3 颗粒的结构演变及其对 Fe 原子体系的凝固过程的影响. 发现在诱导过程中, 纳米 Al_2O_3 颗粒的内部保持较好的晶型结构, 仅表面原子有结构变形; 诱导凝固的 Fe 原子主要为面心立方(fcc)和密排六方(hcp)原子; 纳米 Al_2O_3 颗粒的尺寸越大, 发生诱导凝固的温度越高; 诱导凝固得到的 Fe 晶体的晶格取向受纳米 Al_2O_3 颗粒在 Fe 液中的漂移程度影响.

关键词: 诱导凝固; 纳米 Al_2O_3 颗粒; 纯 Fe 液; 分子动力学模拟

中图分类号: O641; TF01

Molecular Dynamics Simulation of Induced Solidification Process of Pure Liquid Fe by Al_2O_3 Nanoparticles

LAI Li-Shan WU Yong-Quan* SHEN Tong ZHANG Ning GAO Shuai

(Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy & Materials Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, P. R. China)

Abstract: The molecular dynamics (MD) method has been used to simulate the solidification process of pure liquid Fe induced by a series of Al_2O_3 nanoparticles of different radii at three temperatures (1750, 1730 and 1710 K). The structural evolution of Al_2O_3 nanoparticles and the effect of these particles on the solidification process of pure Fe have been analyzed. It was found that during the solidification process, the inner structure of the Al_2O_3 nanoparticles remained crystalline and structural deformation only occurred in surface atoms. The CTIM-2 method showed that the solidified Fe atoms were mainly faced-centered cubic (fcc) and hexagonal closed-packed (hcp) atoms. In addition, the temperature at which solidification took place was influenced by the size of the Al_2O_3 nanoparticles. The orientations of the resulting Fe crystals were influenced by the extent of the drift of the Al_2O_3 nanoparticles.

Key Words: Induced solidification; Al_2O_3 nanoparticle; Pure liquid Fe; Molecular dynamics simulation

1 引 言

氧化物夹杂的数量、尺寸和形状是评判钢材料的重要标准, 当氧化物夹杂小到纳米级时, 夹杂的作用由有害变为有利, 从而形成金属材料中的纳米弥散强化相, 了解氧化物夹杂对 Fe 液凝固的影响对

于控制夹杂形态并进而控制产品质量是至关重要的环节. 但在实验现场针对 Fe 液与氧化物夹杂的研究碍于高温及微观尺度的实验条件(1873 K), 很难对微观形核长大过程进行实时观察, 从而无法探究其动力学过程和热力学状况, 特别是夹杂物的尺寸

Received: December 1, 2011; Revised: March 21, 2012; Published on Web: March 30, 2012.

*Corresponding author. Email: yqwu@staff.shu.edu.cn; Tel: +86-21-56332144.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (NSFC) (50974083, 51174131), Joint Funds of NSFC-Steel, China (50774112), Shanghai "Phosphor" Science Foundation, China (07QA4021), and Creative Scientific Research Foundation of Education Commission of Shanghai, China (09YZ24).

国家自然科学基金(50974083, 51174131), 国家自然科学基金钢铁联合基金(50774112), 上海市青年科技启明星计划(07QA4021)和上海市教育委员会科研创新计划(09YZ24)资助项目

对凝固过程的影响以及凝固过程中夹杂物自身的结构变化等. 目前这些问题只能诉求于计算机模拟,¹⁻⁵ 尤其是在动力学过程模拟方面非常突出的分子动力学(MD)模拟技术, 例如, Swiler等^{6,7}采用MD方法研究了在1600 K液态Al与固态Al₂O₃的润湿行为及金属Ag与Cu的界面润湿行为, Kojima和Susa⁸研究了 γ -Fe与C薄膜在1000–1800 K时各晶面的融化情况等, 从中可看到MD模拟在研究液态-固态体系动力学过程的优越性.

本文采用MD模拟Fe液中Al₂O₃固相夹杂的诱导凝固过程. 显然, 该模拟中涉及到纯金属体系和纯离子体系的描述, 因此, 核心难点在于势函数的选择和确定. 过去, 多用EAM(Embedded-Atom Method)势,⁹ F-S(Finnis-Sinclair)势¹⁰和长程F-S势¹¹来描述金属体系, 用BMH(Born-Mayer-Huggins)势,^{12,13} Matsui势¹⁴等来描述氧化物体系. 但对同一模拟体系中的两种材料分别采用两套完全不同的势函数进行描述, 无法实现对于至关重要的界面过渡层原子的两性特征的描述. 最近, 有学者把金属势函数应用到氧化物与金属复合体系的模拟研究中,¹⁵⁻¹⁷ 取得了较好的效果.

本课题组在前期工作中获得了一套描述Al₂O₃的长程F-S势参数¹⁸和一套描述纯Fe相变过程的长程F-S势参数,^{19,20} 并在各自的体系中得到了很好的模拟结果. 在此基础上, 本文拟通过一套统一的长程F-S势函数对不同尺寸纳米Al₂O₃颗粒在Fe液中的诱导凝固过程进行MD模拟, 以考察纳米Al₂O₃颗粒尺寸对于Fe液凝固的诱导作用及其自身的结构演变.

2 模拟方法及说明

2.1 长程F-S势函数及其参数

1984年, Finnis和Sinclair¹⁰基于紧束缚态密度的二阶动量近似提出用于描述过渡金属的F-S势函数, 较Lennard-Jones势(简称L-J势)²¹能更好地描述金属的特性. Sutton和Chen¹¹在此基础上提出了长程F-S势函数, 其总能量 E_{r} 由原子间的对势 $V(r_{ij})$ 和体现电子密度 ρ_i 对总能量贡献的多体势组成:

$$E_{\text{r}} = c \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right] \quad (1)$$

$$V(r_{ij}) = (a/r_{ij})^n \quad (2)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (3)$$

式中, $V(r_{ij})$ 为长程相互作用, 代表排斥项; ρ_i 是基于紧束缚理论中二阶动量近似的多体势, 代表引力项; r_{ij} 是原子 i 和 j 的间距; c 是正的无量纲参数; ε 是具有能量量纲的参数; a 是具有长度量纲的参数; n 和 m 取正整数. 在长程F-S势中, 对不同体系的描述主要体现在5个参数(ε, a, n, m, c)的确定上. 本课题组在前期工作中, 已经有Al–Al、Al–O、O–O以及Fe–Fe的长程F-S势参数, 对于所缺少的Fe–Al和Fe–O间的势参数用组合法则获得.²² 由此构成的用于模拟Fe液+纳米Al₂O₃颗粒体系的长程F-S势参数列于表1.

2.2 初始构象的构建

初始构象的构建过程如图1所示. 以 α -Fe初始晶胞为原胞, 搭建16000个Fe原子的完美晶胞. 将其以1 K·ps⁻¹的速率连续升温至2800 K, 以得到液态Fe的稳定构型. 随后, 以相同的速率连续降温, 并通过能量和构象确定在1703 K时纯Fe发生凝固, 由于计算时采用极高的降温速率, 并且用同一组势函数来描述Fe的各相, 模拟得到的凝固点与纯Fe的理论平衡点(1808 K)存在一定的过冷度, 纯Fe凝固时过冷度的确定对后面诱导凝固的过冷度能起到参考作用.

同时, 从Al₂O₃完美晶体中挖取不同半径 r_a ($r_a = 1.5, 1.2, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.55$ nm)的纳米Al₂O₃颗粒, 且保持所有纳米球的Al/O原子比为2/3, 然后升温至1750 K得到纳米Al₂O₃颗粒在该温度下的固相构型, 此时的构型除表面原子外, 内部原子依然保持较好的晶体结构. 然后在1750 K的液态Fe平衡构象中以中心位置为球心挖出半径为 r_b ($r_b = r_a + 0.35$ nm, 0.35 nm为液态Fe中第一配位Fe的截断距离)的球形空间. 之后将1750 K下结构稳定的Al₂O₃颗粒填入对应的球形空间. 最后是一个预模拟过程, 即在冻住纳米Al₂O₃颗粒的前提下, 让液态Fe在恒温(1750 K)恒压(1.013×10^5 Pa)条件下弛豫10 ps, 用

表1 描述Fe–Al₂O₃体系的长程F-S势参数(ε, a, n, m, c)^{18,20}
Table 1 Parameters (ε, a, n, m, c) of long-rang F-S potential for Fe–Al₂O₃ system^{18,20}

	ε/eV	$10a/\text{nm}$	n	m	c
Fe–Fe	0.0006	3.6467	15	4	1104.735
Al–Al	0.0331	4.0500	7	6	16.399
Fe–Al	0.0045	3.8484	11	5	134.597
O–O	0.0817	2.8150	11	6	9.685
Fe–O	0.0070	3.2309	13	5	103.436
Al–O	1.3623	1.8600	10	6	12.602

图1 初始构象的构建过程(样品 Nano150)

Fig.1 Schematic diagram of the construction of initial configuration (sample Nano150)

Firstly, gouging a nano particle with the Al_2O_3 radius r_s out of the perfect bulk crystal Al_2O_3 , secondly, heating above gouged nano particle up to 1750 K. Thirdly, gouging a centered cavum out from the bulk liquid Fe at 1750 K, the radius of the cavum is $r_s + 0.35$ nm, fourthly, putting the Al_2O_3 nanoparticle into the cavum of liquid Fe, finally, relaxing the liquid Fe atoms with frozen Al_2O_3 particles at 1750 K to eliminate the margin between the liquid Fe and Al_2O_3 nanoparticle.

以消除因手动搭建而产生的固体纳米 Al_2O_3 颗粒和液态 Fe 之间的机械间隙, 使其形成紧密包覆, 从而形成最终的初始构象. 最终得到的七个样本(Nano55, Nano60, ..., Nano150)的总原子数、液态 Fe 原子数以及纳米 Al_2O_3 颗粒原子数及其半径列于表 2.

2.3 模拟过程说明

采用等温等压系综(NPT 系综, 恒定原子数 N , 压力 p 和温度 T)模拟条件, 其中的压力 p 设定为常压, 即 1.013×10^5 Pa, 温度设定选取 3 个值: 1750、1730 和 1710 K. 模拟体系采用 Hoover-Nose 法^{23,24}控温, Parrinello-Rahman 法^{25,26}控压, MD 计算所采用的截断半径取 1 nm. 针对每个温度点模拟 2000 ps, 其中趋衡时间设为 1600 ps, 时间步长为 2 fs. 采用的软件为英国 Daresbury 实验室 Smith 和 Forster²⁷ 开发的用于 MD 模拟的 DL_POLY 2.0 软件.

采用径向分布函数(RDF)²⁸、配位数(CN)²⁸以及原子类型团簇法(CTIM-2)^{29,30}来表征和考察体系是否发生相变以及相应的结构特性. 其中, CTIM-2 是通

过判断“中心”原子的第一配位原子数以及配位原子之间的键合关系来实现对“中心”原子进行体心立方(bcc)/fcc/hcp/非晶结构区分的标识方法.

3 模拟结果与讨论

3.1 纳米 Al_2O_3 颗粒的结构

在纳米 Al_2O_3 颗粒对液态 Fe 的诱导凝固过程中, 考察重点之一是纳米 Al_2O_3 颗粒自身的结构演变. 为此, 我们分析了在诱导凝固发生前后半径为 1.5 nm 的纳米 Al_2O_3 颗粒的结构变化情况. 在图 2 中, 曲线 I 代表孤立纳米 Al_2O_3 颗粒在 300 K 时的稳定结构; 曲线 II 为孤立纳米 Al_2O_3 颗粒在嵌入液态 Fe 之前升温到 1750 K 弛豫后的稳定结构(从能量和构象上判断出在该温度下未熔化); 曲线 III 是将纳米 Al_2O_3 颗粒嵌入液态 Fe 之后于 1750 K 发生诱导凝固之后形成的样本 Nano150 中的结构; 曲线 IV 为孤立纳米 Al_2O_3 颗粒升温到 3600 K 时得到的液态稳定结构(作为液态结构的参考, 与曲线 I 形成对比); III_s 代表诱导凝固后的 Nano150 中纳米 Al_2O_3 颗粒表面原子的结构; III_i 是对应的诱导凝固后 Nano150 中纳米 Al_2O_3 颗粒内部原子的结构.

由图 2(a)可看出, 300 K 时的 RDF(Al—Al)曲线有 5 个明显的特征峰, 并且第 2 峰的左侧有一个肩峰, 如图中箭头所示; 图 2(b)所示的 RDF(Al—O)曲线有 4 个特征峰; 图 2(c)的 RDF(O—O)曲线也有 4 个明显的特征峰, 第 1 峰左侧存在一个明显的肩峰, 这些表明纳米 Al_2O_3 颗粒在 300 K 时保持较完好的固态结构. 将纳米 Al_2O_3 颗粒升温到 1750 K, 如图 2(a, b, c)中的曲线 II 所示, RDF(Al—Al)的第 1、2、4、5 峰

表2 不同尺寸纳米 Al_2O_3 颗粒样本的标号、尺寸(r_s)及原子数(N)

Table 2 Symbols, sizes (r_s), and atom numbers (N) of samples with different Al_2O_3 nanoparticle sizes

Symbol	r_s/nm	N_{Al}	N_{O}	N_{Fe}	N_{All}
Nano55	0.55	32	48	15761	15841
Nano60	0.6	44	66	15724	15834
Nano70	0.7	64	96	15635	15795
Nano80	0.8	94	141	15510	15745
Nano90	0.9	146	219	15383	15748
Nano120	1.2	374	561	14709	15644
Nano150	1.5	666	999	13983	15648

图2 纳米 Al_2O_3 颗粒的径向分布函数(RDF)曲线和配位数(CN)曲线

Fig.2 Radial distribution function (RDF) and coordination number (CN) of nano- Al_2O_3 particles

(d-1) CN(Al-Al), (d-2) CN(Al-O), (d-3) CN(O-O); The lines showed in (d-1), (d-2), and (d-3) are the same as the ones in (a), (b), and (c), and the numbers are the first CN determined by RDF in (a), (b), and (c) respectively. Line I represents the Al_2O_3 nanoparticle under 300 K, Line II represents the Al_2O_3 nanoparticle under 1750 K before embedding, Line III represents the Al_2O_3 nanoparticle after solidification, Line IV represents the Al_2O_3 nanoparticle under 3600 K, Line III_s represents the surface atoms of Al_2O_3 nanoparticle under 1750 K after induced solidification, Line III_i represents the inner atoms of Al_2O_3 nanoparticle under 1750 K after induced solidification.

保持完好, 300 K 时较弱的第 3 峰消失; 1750 K 时 $\text{RDF}(\text{Al}-\text{O})$ 曲线的峰比 300 K 时的各峰略有宽化; 而 $\text{RDF}(\text{O}-\text{O})$ 则 4 个峰保持非常完美, 甚至第 1 峰左侧的肩峰都保持完好. 另外从图 2(d) 得到的配位数来看(第一近邻由 RDF 曲线第一峰波谷位置确定), 此时 $\text{Al}-\text{Al}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ 的配位数分别为 11.35、3.67 和 10.09, 与 300 K 时的配位数(分别为 11.03、3.68 和 9.99)非常接近. 这些说明 1750 K 时的孤立纳米 Al_2O_3 颗粒仍保持较好的固态结构.

当纳米 Al_2O_3 颗粒嵌入 Fe 液并发生诱导凝固之后(如图 2(a, b, c) 中的曲线 III), 我们发现得到的 RDF 曲线与固态纳米 Al_2O_3 颗粒的 RDF 曲线有着显著的差别, 分别表现为: $\text{RDF}(\text{Al}-\text{Al})$ 的第 1 和第 2 峰、 $\text{RDF}(\text{Al}-\text{O})$ 的第 1 峰及 $\text{RDF}(\text{O}-\text{O})$ 的第 1 峰明显展宽, 并且 $\text{RDF}(\text{O}-\text{O})$ 的 3、4 峰融合为 1 个峰(定义为 3' 峰). 这些说明, 诱导 Fe 液凝固之后的纳米

Al_2O_3 颗粒的结构相对于孤立状态下的固相结构(300 K 或 1750 K 下)有明显差异. 为此, 我们再引入纯液相的纳米 Al_2O_3 颗粒结构(3600 K 下稳定的孤立纳米 Al_2O_3 颗粒, 即图 2(a, b, c) 中的曲线 IV) 进行比较, 发现曲线 III 和曲线 IV 确实有较高的相似度. 这是否说明诱导 Fe 液凝固之后的纳米 Al_2O_3 颗粒自身发生了液化呢? 为了精确分析该现象, 我们进而将 Nano150 中的纳米 Al_2O_3 颗粒的表面原子及内部原子结构分开分析, 得到曲线 III_s 和 III_i . 比较发现, 内部原子结构保持了很好的固相结构(曲线 III_i 具备了曲线 I 的所有特征峰, 配位数也比较吻合), 而表面原子则更接近于无序状态(曲线 III_s 与曲线 IV 的相似度), 但表面原子的 $\text{Al}-\text{Al}$ 、 $\text{Al}-\text{O}$ 和 $\text{O}-\text{O}$ 的配位数分别为 9.36、4.46 和 8.67, 与固态和液态结构的数值偏差都很大. 这充分说明在将纳米 Al_2O_3 颗粒嵌入 Fe 液相并诱导凝固后, 表面的 O 原子受 Fe 原子的吸

引外移, 而相应的表面 Al 原子则内推, 直接造成表面 Al—O 的配位数的增大. 由此, 我们可以判断, 发生诱导凝固之后, 纳米 Al_2O_3 颗粒内部原子依然保持良好的晶态结构, 而表面原子因为 O 原子的外引及 Al 原子的内推而产生结构异变, 同时外引的 O 原子还必然与邻近的 Fe 原子成键从而形成更为复杂的表面原子结构. 可以想见, 这种复杂的微观表面原子结构在能量上与纯晶态的 Al_2O_3 与 Fe 形成的表面结构有很大差别, 这种差别最直接的影响应该是表面能的确定上, 即纳米尺度的表面能计算必然区别

于宏观尺度表面能的计算.

3.2 诱导凝固过程

图 3 所示为 1750、1730 和 1710 K 下 Nano55 到 Nano150 这 7 个体系中 Fe 的 RDF 和 CN, 从图中可看出, 在 1750 K 时, Nano150、Nano120 和 Nano90 这 3 个体系发生了诱导凝固; 1730 K 时, Nano80 也发生了诱导凝固; 而当温度为 1710 K 时, 7 个体系都发生了诱导凝固. 并且, 诱导凝固得到的 Fe 的 RDF 曲线第 1 峰、第 2 峰、第 3 峰和第 4 峰的 r 值皆为 0.2525、0.3675、0.4475 和 0.5125 nm, 与实验所得到

图 3 在 3 个温度下 7 组样品(见表 2)的径向分布函数和配位数

Fig.3 RDF and CN of the 7 samples (see Table 2) under 3 temperatures

的 γ -Fe的值0.2578、0.3647、0.4467和0.5156 nm吻合很好.³¹同时,从CN曲线得到的Fe的配位数值都等于或略小于 γ -Fe的实验值(12),误差小于1%.

未发生诱导凝固的Fe的RDF曲线显示出明显的液态结构的特征,即第1峰宽度增加,第2峰消

失,同时3-7峰融合为两个大峰包,从CN曲线中得到的配位数在10.5左右,略大于液态Fe的实验值(9.8).³²

由此判断,不同的凝固温度,或者说不同的过冷度,存在能够形成诱导凝固效应的纳米 Al_2O_3 颗粒

图4 七个样本在1750、1730和1710 K下的微观结构图

Fig.4 Microstructures of 7 samples at 1750, 1730, and 1710 K

from left to right: All, Fe_{total}, Fe_{fcc} (green), Fe_{hcp} (pink), and Fe_{AM} (blue). The numbers represent mole fractions of Fe_{fcc}, Fe_{hcp}, and Fe_{AM}.

的临界晶核. 1750 K 对应的纳米 Al_2O_3 颗粒临界晶核在 0.8–0.9 nm 之间; 1730 K 对应的临界晶核在 0.7–0.8 nm 之间; 温度继续降至 1710 K, 临界晶核将小于 0.55 nm. 显然, 随着凝固温度的降低(即过冷度的增加), 诱发液态 Fe 凝固所需的纳米 Al_2O_3 颗粒临界晶核尺寸越小, 直至纳米 Al_2O_3 颗粒尺寸为零的理想状态即纯 Fe 液的凝固温度(1703 K). 这样一个规律基本符合经典形核理论(CNT)的描述, 且纳米 Al_2O_3 颗粒小到 0.55 nm 仍能起到诱导作用, 远远小于纯 Fe 液的临界晶核尺寸. 也就是说, 过冷度越大, 发生诱导凝固所需要的纳米 Al_2O_3 颗粒尺寸越小. 同样, 纳米 Al_2O_3 颗粒的尺寸越大, 所需要的过冷度也越小.

3.3 微观结构及晶体生长取向

已有 Fe 固化的研究中, 多集中于晶核的长大与消融,³³ 而对得到的固态 Fe 的结构没有分析. 我们用 CTIM-2 对纯 Fe 进行分析时, 发现凝固得到的固态 Fe 主要为 fcc 结构, 有少量 hcp 结构, 这与准静冷过程中 Fe 形成 fcc 晶体结构的事实是相符的. 刘让苏等用 CTIM-2 对 Pb 进行分析时也发现体系得到的是 fcc 和 hcp 共存的晶体结构, 并且随着冷速的降低, fcc 结构的含量逐渐增多, 体系趋向于完美的 fcc 晶体结构,²⁹ Cu、Na 和 Zn 等金属的结果也类似.^{34–36} 我们为了探究纳米 Al_2O_3 颗粒对 Fe 诱导凝固作用后得到的 Fe 的结构, 用 CTIM-2 法对得到的 7 个体系中的 Fe 进行微观结构分析. 图 4 所展示的结果, 从左至右依次是体系全部原子(All)、全部 Fe 原子(Fe_{total})、 Fe_{fcc} 、 Fe_{hcp} 和无定形 Fe 原子(Fe_{AM}). Fe_{fcc} 、 Fe_{hcp} 和 Fe_{AM} 分别用绿色、粉红色和蓝色进行标记, 图中标记的百分比为各类 Fe 原子相对于 Fe 原子总数的比例.

从图中可看出, 发生诱导凝固后会生成大量 Fe_{fcc} 和 Fe_{hcp} . 当纳米 Al_2O_3 颗粒尺寸一定时, 随着温度的降低, Fe_{AM} 是显著降低的, Fe_{fcc} 和 Fe_{AM} 的量没有明显规律, 虽然总量是增加的. Fe_{AM} 的存在主要来源于未凝固的液态 Fe 及附着于凝固核心 Al_2O_3 纳米球表面的 Fe 原子, 显然, 除了包围在纳米 Al_2O_3 颗粒周围的表面 Fe 原子, 其它的 Fe_{AM} 主要存在于 Fe_{fcc} 和 Fe_{hcp} 生长的晶界处, 尤其是 Nano80 的两个凝固样本.

观察各个凝固样本, 我们还可以看到晶体生长方向的不同. Nano150、Nano120 和 Nano90 凝固样本的晶体生长方向比较单一, 都是沿近对角线方向生长; Nano80 则出现了两个明显不同的生长方向, 尽管仍然是近对角线方向, 但角度明显不同, 从而出

现明显的晶界; Nano70 和 Nano60 则还未出现明显生长方向, 相应的 Fe_{AM} 原子所占比例较高; 到了 Nano55, 明显的生长方向又开始出现. 考虑到晶体形核和生长的随机性, 我们对样本进行了重复性模拟计算, 结果都发现相同的规律. 由此我们认为, 晶体生长的取向应该与诱导晶核的空间分布及诱导晶核的自身形状有关系. 但确切的关系如何, 还需要更深入全面的模拟和分析.

此外, 我们发现一个非常有趣的现象, 初始构象的纳米 Al_2O_3 颗粒是保证放置在液态 Fe 体系的中心位置的, 但经过一段时间的模拟, 部分纳米 Al_2O_3 颗粒漂离了中心位置, 且总体而言尺寸越小的纳米 Al_2O_3 颗粒漂移越明显. 这种漂移运动可能受纳米颗粒形状的影响, 纳米 Al_2O_3 颗粒构建时虽然尽可能保持球形, 但经过结构驰豫后, 尺寸较小的颗粒由于晶格取向的应力会发生变形, 且尺寸越小, 相对而言的变形度越大, 将其置于液态 Fe 中时, 因变形而产生的各个方向上的受力不均匀, 从而发生漂移. 最后至关重要的一个现象: 漂移越明显, 诱导凝固后所形成的晶体生长的方向性越差, 漂移程度越低, 晶体生长方向取向的单一性越好. 这一点从 Nano150/120/90 系列与 Nano80/70/60 系列比较以及 Nano80/70/60 系列与 Nano50 的比较可以得到证实.

4 结 论

(1) 在纳米 Al_2O_3 颗粒对 Fe 的诱导凝固过程中, 纳米颗粒表面原子与 Fe 相互作用, 结构发生变化, 内部原子依然保持较好的晶态结构. 诱导凝固得到的 Fe 以 fcc 及 hcp 原子为主, RDF 曲线得到的前 4 峰位置和 CN 曲线得到的配位数值都与 γ -Fe 实验值吻合较好.

(2) 作为诱导核心的纳米 Al_2O_3 颗粒半径越大, 诱导凝固能发生的温度就越高, 即所需的过冷度越小, 这个规律基本符合经典形核理论的描述. 1750 K 对应的纳米 Al_2O_3 颗粒临界晶核在 0.8–0.9 nm 之间; 1730 K 对应的临界晶核在 0.7–0.8 nm 之间; 温度继续降至 1710 K, 临界晶核将小于 0.55 nm.

(3) 不同样本所产生的晶体生长的取向共同点是近对角线方向, 但取向的单一性明显不同, 经过分析, 我们发现晶体生长方向单一性的一个重要影响因素是诱导晶核在 Fe 液中的漂移程度, 漂移程度越大, 晶体生长方向的单一性越差.

本文所发现的晶核的漂移、晶体生长的取向以

及氧化物晶核的自身结构演变等现象, 对于以氧化物为弥散相的纳米金属复合材料的设计生产至关重要, 并值得后续的深入研究.

References

- (1) Zhang, Q.; Cagin, T.; van Duin, A.; Goddard, W. A.; Qi, Y.; Hector, L. G. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 045423.
- (2) Dmitriev, S. V.; Yoshikawa, N.; Kohyama, M.; Tanaka, S.; Yang, R.; Kagawa, Y. *Acta Mater.* **2004**, *52*, 1959.
- (3) Smith, J. R.; Zhang, W.; Evans, A. G. *Acta Mater.* **2002**, *50*, 3803.
- (4) Lei, H.; He, J. C. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 3772.
- (5) Ye, Q. B.; Li, D. Q.; Dan, Z.; Zhu, Y. G. *J. Iron Steel Res. Int.* **2007**, *14*, 195.
- (6) Swiler, T. P. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 4775.
- (7) Swiler, T. P.; Lochman, R. E. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 4419.
- (8) Kojima, R.; Susa, M. *Sci. Technol. Adv. Mat.* **2004**, *5*, 677.
- (9) Daw, M. S.; Baskes, M. I. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1285.
- (10) Finnis, M. W.; Sinclair, J. E. *Philos. Mag. A* **1984**, *50*, 45.
- (11) Sutton, A. P.; Chen, J. *Philos. Mag. Lett.* **1990**, *61*, 139.
- (12) Wu, Y. Q.; Jiang, G. C.; You, J. L.; Hou, H. Y.; Chen, H.; Xu, K. D. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 7883.
- (13) Hung, P. K.; Vinh, L. T. *J. Non-Cryst. Solids* **2006**, *352*, 5531.
- (14) Matsui, M. *Mineral. Mag.* **1994**, *58*, 571.
- (15) Streitz, F. H.; Mintmire, J. W. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 11996.
- (16) Tomar, V.; Zhou, M. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 174116.
- (17) Zhou, X. W.; Wadley, H. N. G.; Filhol, J. S.; Neurock, M. N. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 035402.
- (18) Hu, Z. G.; Liu, Y. H.; Wu, Y. Q.; Shen, T.; Wang, Z. K. *Acta Phys. Sin.* **2009**, *58*, 7838. [胡志刚, 刘益虎, 吴永全, 沈通, 王召柯. 物理学报, **2009**, *58*, 7838.]
- (19) Cheng, J. W.; Zhang, X. M.; Wu, Y. Q.; Wang, X. L.; Zheng, S. B.; Jiang, G. C. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2007**, *23*, 779. [程江伟, 张先明, 吴永全, 王秀丽, 郑少波, 蒋国昌. 物理化学学报, **2007**, *23*, 779.]
- (20) Liu, Y. H.; Wu, Y. Q.; Shen, T.; Wang, Z. K.; Jiang, G. C. *Acta Metall. Sin.* **2010**, *46*, 172. [刘益虎, 吴永全, 沈通, 王召柯, 蒋国昌. 金属学报, **2010**, *46*, 172.]
- (21) Lennard-Jones, J. E. *Physica* **1937**, *4A*, 941.
- (22) Kart, S. O.; Tomak, M.; Uludogan, M.; Cagin, T. *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, *337*, 101.
- (23) Nose, S. A. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 5.
- (24) Hoover, W. G. *Phys. Rev.* **1985**, *31*, 1695.
- (25) Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 7182.
- (26) Parrinello, M.; Rahman, A. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 2662.
- (27) Smith, W.; Forster, T. R. *J. Mol. Graph.* **1996**, *14*, 336.
- (28) Andrew, R. L. *Molecular Modeling: Principle and Practice*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1996; pp 357–359.
- (29) Zhou, L. L.; Liu, R. S.; Hou, Z. Y.; Tian, Z. A.; Lin, Y.; Liu, Q. H. *Acta Phys. Sin.* **2008**, *57*, 3653. [周丽丽, 刘让苏, 侯兆阳, 田泽安, 林阳, 刘全慧. 物理学报, **2008**, *57*, 3653.]
- (30) Gao, T. H.; Liu, R. S.; Zhou, L. L.; Tian, Z. A.; Xie, Q. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, *25*, 2093. [高廷红, 刘让苏, 周丽丽, 田泽安, 谢泉. 物理化学学报, **2009**, *25*, 2093.]
- (31) Penfold, J. *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*, 777.
- (32) Kirshenbaum, A. D.; Cahill, J. A. *Trans. Met. Soc.* **1962**, *224*, 816.
- (33) Shibuta, Y.; Watanabe, Y.; Suzuki, T. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 264.
- (34) Yi, X. H.; Liu, R. S.; Tian, Z. A.; Hou, Z. Y.; Wang, X.; Zhou, Q. Y. *Acta Phys. Sin.* **2006**, *55*, 5386. [易兴华, 刘让苏, 田泽安, 侯兆阳, 王鑫, 周群益. 物理学报, **2006**, *55*, 5386.]
- (35) Hou, Z. Y.; Liu, R. S.; Li, C. S.; Zhou, Q. Y.; Zheng, C. X. *Acta Phys. Sin.* **2005**, *54*, 5723. [侯兆阳, 刘让苏, 李琛珊, 周群益, 郑采星. 物理学报, **2005**, *54*, 5723.]
- (36) Lin, Y.; Liu, R. S.; Tian, Z. A.; Hou, Z. Y.; Zhou, L. L.; Yu, Y. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2008**, *24*, 250. [林艳, 刘让苏, 田泽安, 侯兆阳, 周丽丽, 余亚斌. 物理化学学报, **2008**, *24*, 250.]