

A Molecular Dynamics Study on Amorphous Formation and Crystallization of Ag-Cu Eutectic Alloys*

Wei Huang, Gongying Liang#

School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an
Email: whuang84@126.com, #gyliang@mail.xjtu.edu.cn

Received: Sep. 6th, 2013; revised: Sep. 23rd, 2013; accepted: Sep. 26th, 2013

Copyright © 2013 Wei Huang, Gongying Liang. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The crystallization of Ag-Cu alloys was studied by molecular dynamics method (MD) with embedded atom potential (EAM). The structural developments of Ag-Cu alloys were analyzed based on the variations of internal energy, common neighbor analysis (CNA), and atomic visualization technique. The simulation results showed that with the increase in Cu composition, the critical cooling rate of amorphous formation decreased and the glass-transition temperature of amorphous increased under the same heating rate. The results of CNA showed that the amorphous structure is main, and a few crystal clusters (bcc and fcc) are in it. Among the amorphous bond pairs, the pairs 1551 increases with the increase in Cu composition, which is the character of regular icosahedrons cluster. Meanwhile, the pairs 1541 and 1431, which are the character of defect icosahedrons clusters, reduce correspondingly. These show that the stability of amorphous increases. With the increase in Cu composition, the pairs 1441, 1661 and 1421 are all reduced, the 1441 and 1661 decrease little and the 1421 decreases great, which implies that the nuclei reduce during the crystallization of amorphous and the glass-transition temperature increases. After crystallization, the fcc structure is dominant but there are a few defect icosahedrons clusters between the eutectic boundaries. Moreover, the eutectic structure of Ag-Cu alloys can be transformed from solid solution, net-like into the lamellar morphologies with composition during the solidification and crystallization.

Keywords: Molecular Dynamics Simulation; Crystallization; Morphology; Common Neighbor Analysis (CNA)

Ag-Cu 共晶合金非晶转变及晶化的分子动力学模拟*

黄 维, 梁工英#

西安交通大学理学院材料物理系, 西安
Email: whuang84@126.com, #gyliang@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2013 年 9 月 6 日; 修回日期: 2013 年 9 月 23 日; 录用日期: 2013 年 9 月 26 日

摘 要: 本文采用分子动力学方法研究了 Ag-Cu 共晶合金的结晶过程。依靠体系内能变化、公共近邻分析和原子可视化技术对 Ag-Cu 共晶合金的结构演变进行了分析。模拟结果表明, 在 10%~40%Cu 范围内, 随着 Cu 含量的增加, 合金形成非晶结构的临界冷却速度减小, 玻璃化转变温度增加。公共近邻分析的结果表明, 在非晶晶化前的阶段, 表征非晶结构的 1551、1541 和 1431 键对占据主要部分, 但也存在少量的 bcc 和 fcc 晶核团簇。其中, 表征正二十面体团簇的 1551 键对, 随着 Cu 含量的增加而增加, 表征缺陷二十面体团簇的 1541 和 1431 键对则相应减少, 这表明, 随着 Cu 含量的增加非晶体系的稳定性增加。与此同时, 表征晶体相结构的键对随 Cu 含量的增加都有所减少, 其中, bcc 晶核的数量减少较小, 但 fcc 晶核的数量却有较大的下降, 从而使非晶晶化的形核核心减少, 这也从结构上解释了非晶合金的玻璃化转变温度随成分增加而增加的现象。在非晶晶化

*资助信息: 高等学校博士学科点专项科研基金(20090201110043)的资助。

#通讯作者。

以后, 虽然体系以 fcc 结构为主, 但仍存在一些无序的非晶态结构, 这些结构存在于共晶两相界面, 随 Cu 含量的增加而增加。利用可视化技术, 我们可以发现, 随着 Cu 含量的增加, Ag-Cu 合金的共晶组织存在从固溶体形、网状共晶到层状共晶的演变。

关键词: 分子动力学模拟; 晶化转变; 组织形貌; 公共近邻分析(CNA)

1. 引言

在凝固过程中, 合金的显微形貌很大程度上受到成分和冷却条件的影响^[1,2]。现有的许多凝固理论都是基于实验方法所提供的结果而产生的^[3,4]。但是, 在快速冷却后得到的非晶组织, 其晶化后的组织形貌可能发生什么变化还很少被涉及。

由于实验条件的限制, 极端条件下的材料组织结构很难获得。在这些条件下, 采用数值模拟的方法就有很大的优势。在这一领域, 分子动力学模拟(MD)的方法已经广泛的应用于快速凝固非晶形成及其晶化过程研究^[5,6]。Ag-Cu 纳米材料的导电、催化和杀菌作用具有广泛的用途^[7-9], 特别是非平衡条件下获得的纳米和非晶结构, 更有利于发挥其性能。Ag-Cu 合金中原子半径之比为 1.13, 根据非晶态形成的尺寸效应^[10], 凝固过程中 Ag-Cu 容易形成非晶态结构。目前, Ag-Cu 多元合金已是当前非晶合金试验研究中的热点。

在本文中, MD 模拟被应用去研究不同成分 Ag-Cu 的非晶转变过程、晶化组织形态、几何分布特点, 并详细讨论了非晶晶化转变过程中几何结构演变的特征。

2. 模拟方法

分子动力学模拟的体系初始构型由 $20 \times 20 \times 20$ 的 fcc 银元胞组成, 共 32,000 个原子, 采用三维周期性边界条件, 忽略表面效应。采用以 Cu 原子替代 Ag 的方法构建 4 种成份的结构, $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$, $\text{Ag}_{80}\text{Cu}_{20}$, $\text{Ag}_{70}\text{Cu}_{30}$ 和 $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 。初始速度满足在 298K 下的 Maxwell-Boltzmann 分布。在模拟中采用恒压恒温的分子动力学方法(NPT)。由 Nose-Hoover^[11,12]方法控制系统的温度和压力, 并运用 Velocity-Verlet 算法^[13], 时间步长为 1 fs。

构建的体系首先在 298 K 下弛豫 100 ps, 然后以 2×10^{12} K/s 的速率升温至 1498 K。体系在 1498 K 保

持 100 ps, 以得到平衡的液态结构, 然后以不同的冷却速率降温至 298 K。调整冷却速率, 以得到完全的 Ag-Cu 非晶合金。非晶结构在 298 K 弛豫 50 ps 后, 再以不同的速率升温至 698 K, 以得到不同的晶化组织。在模拟过程中每隔 1000 步记录一次体系的能量、体积及构型信息。

嵌入原子势(EAM)被作为计算的作用势^[14,15], 在 EAM 中, 原子体系的总能量可表示如下:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (1)$$

式中, $\phi_{ij}(r_{ij})$ 为传统对势; $F_i(\rho_i)$ 为 i 原子的嵌入势; ρ_i 为 i 原子所在位置处的电子密度, 可表示为:

$$\rho_i = \sum_{i,j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (2)$$

r_{ij} 为 i, j 两原子间的距离。嵌入能函数、电子密度、对势函数及相关参数的确定参考文献[16]。

公共近邻分析(CNA)^[17,18]通过两个原子及其与周围共有原子之间的成键关系来描述原子的堆垛结构。当两个原子间的距离小于径向分布函数第一峰谷所确定的最近邻距离时, 称两个原子成键。CNA 技术采用四个整数(ijkl)来表征原子所属的状态, 表 1 表示了不同结构对应的键对。

通常金属液体和非晶体可由缺陷多面体结构组成, 可看作由多数正二十面体(1551)团簇及部分缺陷二十面体团簇(1551,1541,1431)交互作用而形成的网状结构。而 fcc 结构以 1421 为特征键对; 1421 和 1422 键对表征 hcp 型晶体结构; 表征 bcc 结构的特征键对为 1661 和 1441。

Table 1. The relationship of structure and CNA
表1. 键对与体系结构关系

结构	非晶、液态	bcc	fcc	hcp
CNA	1551、 1541、 1431	1441 + 1661	1421	1421 + 1422

3. 模拟结果与讨论

图 1 表示了 Ag-Cu 合金在加热熔化过程体系的能量变化及液相线。从图 1(a)可以看出,在加热过程中,体系的内能有一个突然的增加,这说明 Ag-Cu 合金发生了熔化,造成了体系的能量的突变。由模拟得出的四种成份合金的液相线与 Ag-Cu 二元合金平衡相图中的液相线的比较表示于图 1(b)。从图 1(b)可以看出,模拟的液相线温度变化趋势与 Ag-Cu 二元相图的几乎完全一致,因为模拟的加热速度远高于平衡状态,熔化温度略高于平衡相图是合理的。这也说明在 MD 模拟中选择的各原子之间的作用势是正确的。

图 2 表示了 Ag₈₀Cu₂₀ 共晶合金在快速冷却过程和

晶化过程的能量变化。从图 2(a)中可以看出,如果冷却速度较低时(1×10^{11} K/s),共晶合金将在过冷的过程中发生共晶转变,但是,如果较高的冷却速度(1×10^{12} K/s),液态合金将会转变为非晶结构。同样的现象也出现在其他成分的合金之中,而且,随着合金成分的不同,得到非晶组织的冷却速度也有很大的不同。四种成分的共晶合金得到非晶组织的临界冷却速度(v_c)表示在表 2。可以发现,在 Ag-Cu 亚共晶范围内,随着含铜量的增加,临界冷却速度大幅度降低。这和当前 Ag-Cu 多元非晶合金的研究结果是一致的。

图 2(b)表示了 Ag₈₀Cu₂₀ 共晶合金在晶化过程(加热速度 2×10^{11} K/s)的能量变化,可以看出,在这样的加热速度下,合金体系的能量是随着加热温度的升高

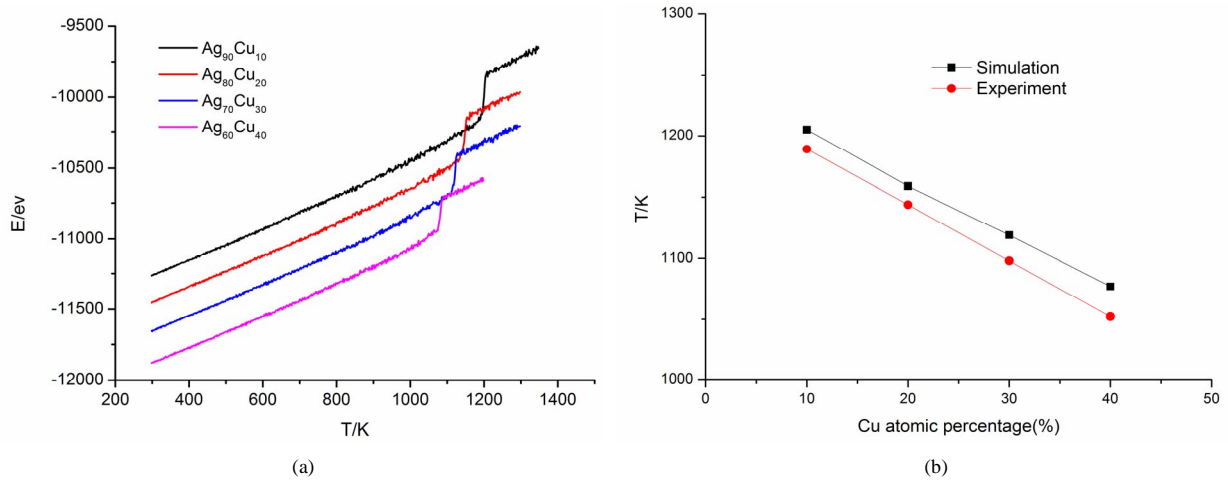


Figure 1. Variations of internal energy of Ag-Cu alloys during melting and liquidus: (a) melting process; (b) liquidus of Ag-Cu alloys
图 1. Ag-Cu 合金熔化时能量变化和液相线: (a) 熔化过程; (b) Ag-Cu 合金液相线

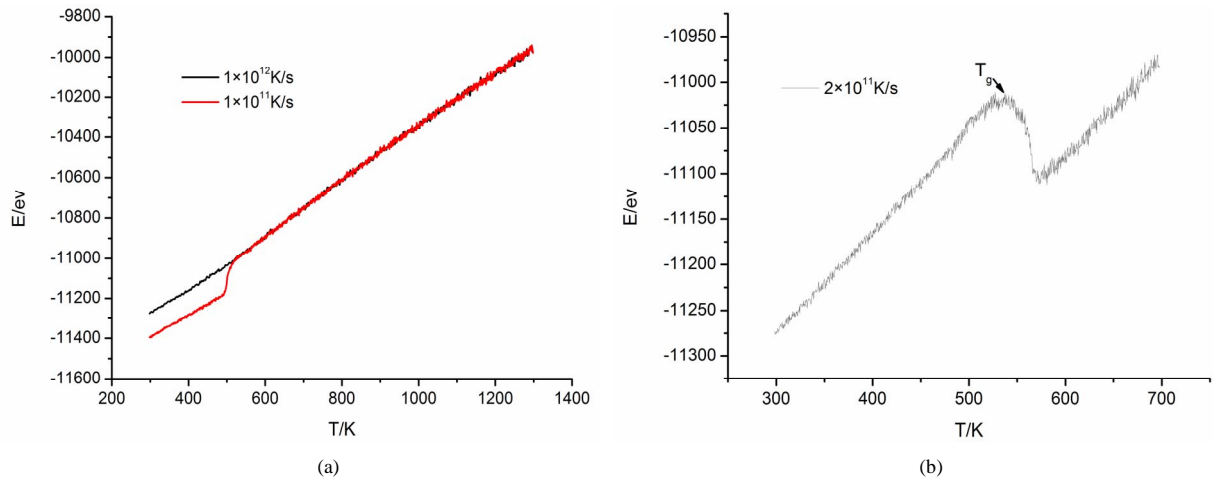


Figure 2. Variations of internal energy of Ag₈₀Cu₂₀ alloy during cooling and crystallization process: (a) cooling process; (b) crystallization process
图 2. Ag₈₀Cu₂₀ 共晶合金在快速冷却过程和晶化过程的内部能量变化: (a) 冷却过程; (b) 晶化过程

Table 2. Critical cooling rates and glass transition temperature for Ag-Cu alloys with different Cu composition
表 2. 不同成分合金的临界非晶形成冷却速度与玻璃化转变温度

合金成分	Ag ₉₀ Cu ₁₀	Ag ₈₀ Cu ₂₀	Ag ₇₀ Cu ₃₀	Ag ₆₀ Cu ₄₀
临界冷却速度 v_c (K/s)	1×10^{12}	5×10^{11}	1×10^{11}	1×10^{10}
玻璃化转变温度 T_g (K) [*]	415	536	602	558

^{*}注: 合金 Ag₉₀Cu₁₀、Ag₈₀Cu₂₀ 和 Ag₇₀Cu₃₀ 的升温速率为 2×10^{11} K/s, 合金 Ag₆₀Cu₄₀ 的升温速率为 1×10^{10} K/s.

而升高。但是, 当温度达到 536 K 时, 体系的内能急剧下降, 这说明, 该成分非晶合金此时开始发生晶化转变, 我们将此时的温度定义为该合金的玻璃化转变温度(T_g)。四种成分非晶合金的玻璃化转变温度也表示于表 2 之中。可以看出, 非晶合金的晶化温度是随着 Cu 含量的增加而增加的, 值得说明的是, 当合金成分为共晶成分(Ag₆₀Cu₄₀)时, 以 2×10^{11} K/s 加热速度已不能使其晶化, 故表中采用了 1×10^{10} K/s 加热速度。

公共近邻分析(CNA)被用来描述非晶合金晶化过程中的组织演变, 图 3 表示了 Ag₈₀Cu₂₀ 非晶合金在晶化过程中的键对分析, 其余合金的变化趋势大体相同。四种合金在晶化转变前和完全晶化后的键对分析表示在表 3 和表 4。

从表 3 可以看出, 在非晶合金晶化前的时刻, 体系中存在大量的表征非晶态的 1551, 1541, 1431 键对, 但是, 也同时存在部分表征 bcc 结构的 1441 和 1661 键对, 以及表征面心立方(fcc)和密排六方(hcp)的 1421 和 1422 键对。从不同键对的数量上来看, 随着 Cu 含量的增加, 表征非晶结构的 1551, 1541, 1431 键对总体数量是增加的, 但其中表征正二十面体团簇的 1551 键对增加非常迅速, 而表征缺陷二十面体团簇的 1541 和 1431 键对反而有所减少。说明随着 Cu 含量的增加, 体系中的非晶结构更加稳定。从表中还可以看出, 总体来说, 表征晶化相结构的键对数量随 Cu 含量的增加而减少。可是, 成分对表征 bcc 结构的 1441 和 1661 键对数量变化影响较小; 但是, 随着 Cu 含量的增加, 表征面心立方(fcc)的 1421 键减少很多, 同时 1422 键亦有一些减少。由于在非晶晶化前的 fcc、hcp 和 bcc 团簇都可以作为晶化形核的和心, 因此, 这些核心的减少使得非晶合金的晶化转变温度随 Cu 含量的增加而提高(参看表 2)。

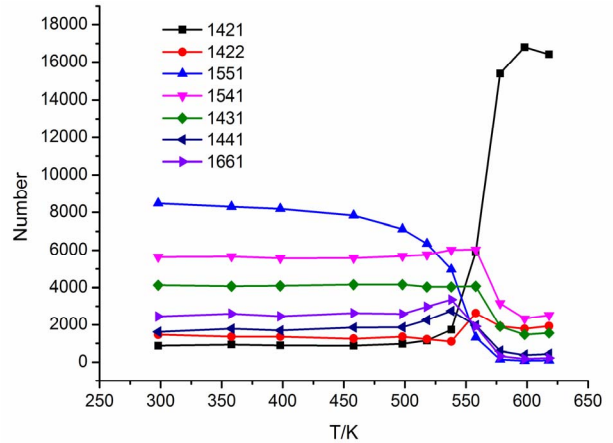


Figure 3. Variations of pairs of Ag₈₀Cu₂₀ amorphous alloy during heating
图 3. Ag₈₀Cu₂₀ 非晶合金在加热过程中的键对变化

Table 3. The number of pairs of Ag-Cu amorphous alloys before crystallization with different Cu composition
表 3. 不同成分的 Ag-Cu 非晶合金在晶化前的键对分析

	1421	1422	1551	1541	1431	1441	1661
Ag ₉₀ Cu ₁₀	1532	1918	6476	6294	4815	1520	2061
Ag ₈₀ Cu ₂₀	1074	1749	7995	5842	4412	1415	2112
Ag ₇₀ Cu ₃₀	996	1673	8499	5488	4476	1241	1941
Ag ₆₀ Cu ₄₀	752	1571	9285	5065	4085	1252	2063

Table 4. The number of pairs of Ag-Cu amorphous alloys after crystallization with different Cu composition
表 4. 不同成分的 Ag-Cu 非晶合金在晶化后的键对分析

	1421	1422	1551	1541	1431	1441	1661
Ag ₉₀ Cu ₁₀	18527	2823	16	964	665	127	38
Ag ₈₀ Cu ₂₀	16844	1791	80	2301	1462	380	179
Ag ₇₀ Cu ₃₀	14750	1879	232	3936	2287	871	621
Ag ₆₀ Cu ₄₀	13121	1933	327	4214	2521	1058	738

从图 3 及表 4 可以看出, 当温度增加到 536 K 时, 1421 键对迅速增加, 1551 键对迅速减少, 最终, 1421 键对成为最主要的组成, 1551 键对剩下非常之少。但是, 1541 和 1431 键对还保持了相当的数量, 而且, 随着 Cu 含量的增加(共晶量增加), 这些键是逐渐增加的。由于在共晶组织中, Ag 和 Cu 的组织都是完整的晶体, 这些残余的非晶键对应该保留在两相之间。这也说明, 在晶化后的共晶结构中, 两相之间的原子并不是完全延续其本身的结构存在, 而是以一种缺陷二十面体的无序态存在, 共晶组织的比例越多, 这种无序的缺陷二十面体就越多。

为了更好地描述非晶合金在晶化过程中的组织形貌，文中采用了原子可视化技术。从图 4 到图 7 表示了不同 Cu 含量的 Ag-Cu 非晶合金晶化后的共晶组织形貌。图 4 为 $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$ 非晶合金晶化后的共晶组织，从图中可以看出，少量的 Cu 原子弥散分布在 Ag 的基体之中，虽然已显示出 Cu 原子的位置在一些 Ag 的小集团周围，但还没有形成 Cu 原子的聚集，故仍可以将其看做为固溶体。图 5 表示了 $\text{Ag}_{80}\text{Cu}_{20}$ 非晶合金晶化后的共晶组织，从图中可以看出，随着 Cu 含量的增加，Cu 原子开始聚集在 Ag 颗粒的周围，形成一种类似于网状共晶的结构。当 Cu 含量进一步增加

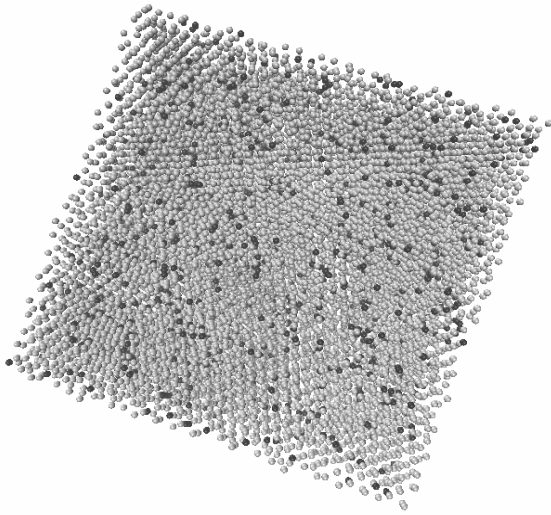


Figure 4. Morphology diagram of $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$ alloy after crystallization
图 4. $\text{Ag}_{90}\text{Cu}_{10}$ 合金晶化后的形貌

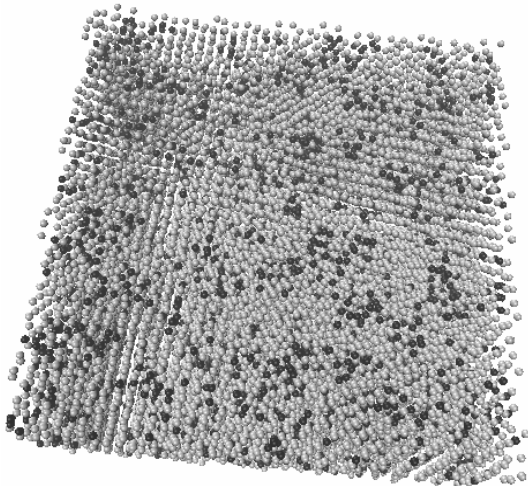


Figure 5. Morphology diagram of $\text{Ag}_{80}\text{Cu}_{20}$ alloy after crystallization
图 5. $\text{Ag}_{80}\text{Cu}_{20}$ 合金晶化后的形貌

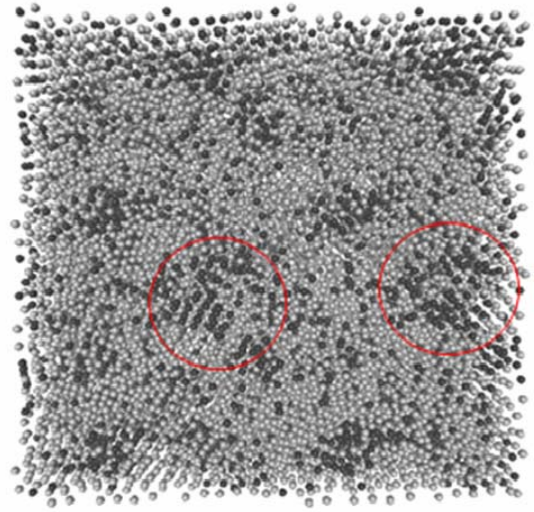
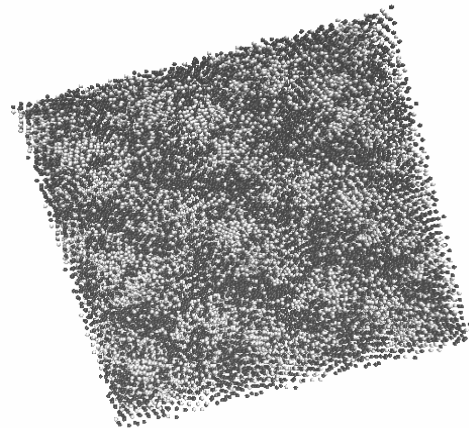
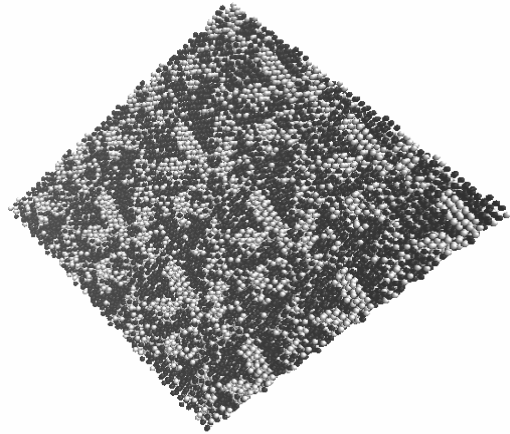


Figure 6. Morphology diagram of $\text{Ag}_{70}\text{Cu}_{30}$ alloy after crystallization
图 6. $\text{Ag}_{70}\text{Cu}_{30}$ 合金晶化后的形貌



(a)



(b)

Figure 7. Morphology diagram of $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ alloy (a) with slow cooling rate; (b) after crystallization
图 7. $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 合金慢冷及非晶晶化后的形貌 (a) 缓慢冷却下; (b) 非晶晶化后

(图6), 一种典型的 Ag + (Ag + Cu) 亚共晶组织出现了, 且在共晶组织中呈现了 Ag/Cu 规则交替排列的形状。图7表示了两种不同条件下的 $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 合金的共晶组织, 图7(a)为较慢冷却条件下, $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 合金凝固后的共晶组织, 而图7(b)为 $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 合金先形成非晶再晶化后得到的共晶组织。可以看出, 在较慢冷却条件下得到的共晶组织为典型的层状共晶, 而在非晶晶化后得到的共晶组织, 却成为类似于树枝晶的棒状 Ag 初生晶和其之间的 Ag-Cu 共晶结构。这时因为在较慢的冷却条件下, 原子有较充分的时间进行扩散, 从而得到了完全共晶的结构。但是在非晶晶化过程中, 固态的原子长程扩散受到较大的阻力, 从而就形成了类似于快冷条件下的亚共晶组织。

4. 结论

1) 随着 Cu 含量的增加, Ag-Cu 合金的形成非晶的临界冷却速度大幅度降低, 在 $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 共晶点时达到最小, 为 1×10^{10} K/s。随着 Cu 含量的增加, 非晶合金的玻璃化转变温度增高。

2) 在非晶晶化前, 非晶合金中的无序态原子构成的正二十面体团簇数量随 Cu 含量的增加而增加, 表明 Cu 含量增高可使得 Ag-Cu 非晶的稳定性提高。Cu 含量越高, 非晶合金中的形核核心减少, 从而使得非晶晶化温度提高。

3) Ag-Cu 非晶合金晶化后的共晶边界处, 存在一些由无序态原子构成的缺陷二十面体, Cu 含量越高, 缺陷二十面体数量越多, 且在 $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 共晶点处达到最大。

4) 当 Cu 含量从 10% 增加到 40% 时, Ag-Cu 共晶的形貌从固溶体形、网状共晶到层状共晶演变。如果对形成层状共晶的 $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40}$ 合金采用先非晶化后再晶化的方法, 得到的共晶组织却是初生树枝晶 Ag 和 Ag-Cu 共晶的亚共晶组织形貌。

参考文献 (References)

- [1] S. McDonald, K. Nogita, J. Read, et al. Influence of composition on the morphology of primary Cu_6Sn_5 in Sn-4Cu alloys. *Journal of Electronic Materials*, 2013, 42(2): 256-262.
- [2] L. R. Garcia, W. R. Osorio and A. Garcia. The effect of cooling rate on the dendritic spacing and morphology of Ag_3Sn intermetallic particles of a SnAg solder alloy. *Materials & Design*, 2011, 32(5): 3008-3012.
- [3] P. R. tenWolde, M. J. RuizMontero and D. Frenkel. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(24): 9932-9947.
- [4] N. Iqbal, N. H. Van Dijk, S. E. Offerman, et al. Real-time observation of grain nucleation and growth during solidification of aluminium alloys. *Acta Materialia*, 2005, 53(10): 2875-2880.
- [5] L. Qi, L. F. Dong, S. L. Zhang, et al. Glass formation and local structure evolution in rapidly cooled $\text{Pd}_{55}\text{Ni}_{45}$ alloy melt: Molecular dynamics simulation. *Computational Materials Science*, 2008, 42(4): 713-716.
- [6] J. Liu, J. Z. Zhao, Z. Q. Hu. MD study of the glass transition in binary liquid metals: Ni_6Cu_4 and Ag_6Cu_4 . *Intermetallics*. 2007, 15(10): 1361-1366.
- [7] S. H. Kim, T. H. Kim, J. W. Bae, et al. Thermal stability of $\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x}$ alloys and Pt capping layers for GaN vertical light emitting diodes. *Thin Solid Films*, 2012, 521: 54-59.
- [8] K. Shin, D. H. Kim, S. C. Yeo, et al. Structural stability of AgCu bimetallic nanoparticles and their application as a catalyst: A DFT study. *Catalysis Today*, 2012, 185(1): 94-98.
- [9] J. J. Morrier, G. Suchett-Kaye, D. Nguyen, et al. Antimicrobial activity of amalgams, alloys and their elements and phases. *Dental Materials*, 1998, 14(2): 150-157.
- [10] S. Takayama. Amorphous structures and their formation and stability. *Journal of Materials Science*. 1976, 11(1): 164-185.
- [11] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 1985, 31(3): 1695-1697.
- [12] W. G. Hoover. Constant-pressure equations of motion. *Physical Review A*, 1986, 34(3): 2499-2500.
- [13] L. Verlet. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, 1967, 159(1): 98-103.
- [14] M. S. Daw, M. I. Baskes. Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Physical Review Letters*, 1983, 50(17): 1285-1288.
- [15] M. S. Daw, M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 1984, 29(12): 6443-6453.
- [16] X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson, et al. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers. *Acta Mater*, 2001, 49(19): 4005-4015.
- [17] J. D. Honeycutt, H. C. Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *The journal of physical chemistry*, 1987, 91(19): 4950-4963.
- [18] H. Tsuzuki, P. S. Branicio, J. P. Rino. Structural characterization of deformed crystals by analysis of common atomic neighborhood. *Computer Physics Communications*, 2007, 177(6): 518-523.