

分子动力学模拟 Pb-Au 合金的热力学性质

贾国斌, 刘媛媛, 杨 斌, 刘大春

(昆明理工大学 真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093)

摘 要: 采用分子动力学方法模拟 Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 两种合金体系的热力学性质。计算不同温度下合金体系的生成焓、生成自由能和过剩自由能, 同时计算合金的结合能, 从宏观和微观角度分析二元合金原子间相互作用, 得到的计算结果与实验数据吻合得很好。

关键词: Pb-Au 合金; Pb_8Au_2 合金; Pb_9Au_1 合金; 分子动力学; 生成焓; 生成自由能; 过剩自由能; 结合能
中图分类号: TF13 **文献标志码:** A

Thermodynamic properties of Pb-Au alloy simulated by molecular dynamics

JIA Guo-bin, LIU Yuan-yuan, YANG Bin, LIU Da-chun

(National Engineering Laboratory of Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The molecular dynamics method was used to simulate the thermodynamic properties of two binary alloys, Pb_8Au_2 and Pb_9Au_1 . The formation enthalpy, free energy of formation and excess free energy of two alloys were calculated. The atomic interactions were analyzed in macroscopic and microcosmic view. The values obtained here are consistent well with those of the experiments.

Key words: Pb-Au alloy; molecular dynamics (MD); formation enthalpy; free energy of formation; excess free energy; cohesive energy

贵铅在有色冶金领域属于常见的合金, 铜阳极泥和铅阳极泥处理过程中都会产生该合金。贵铅中主要含有 Ag、Au、Cu 和 Pb 等元素, 采用真空蒸馏工艺能够对该合金进行有效分离, 对其中的贵金属 Au 和 Ag 进行有效富集。真空蒸馏的原理是利用合金中各组分蒸气压的不同, 通过加热将蒸气压大的金属从合金中分离除去^[1]。宏观和微观热力学数据对于判断合金真空蒸馏的分离程度起到关键作用, HAGER 和 WILKOMIRSKY^[2]通过试验得到 1 000 K 和 1 200 K 时 Pb-Au 合金的过剩自由能, KLEPPA^[3]得到了 873 K 时 Pb-Au 合金的过剩自由能。但由于高温试验热力学试验的复杂性, 目前 Pb-Au 合金的热力学数据仍然较少, 不能满足目前真空蒸馏理论计算的要求。本文作者通过分子动力学方法模拟 298~1 498 K 时 Pb-Au 合金的

热力学性质, 以期对后续的真空蒸馏试验进行理论指导。在模拟过程中选取 Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 两种合金体系, 采用普适的 GEAM 势, 模拟不同温度下两种体系的宏观和微观热力学性质。

1 分子动力学势能函数

DAW 和 BASKES^[4]以及 FOILS 等^[5]于 20 世纪 80 年代中期提出嵌入原子方法(EAM)。该方法它基于密度泛函理论, 是一种建立在原子层次的半经验理论模型。此后嵌入原子模型及各种改进的嵌入原子模型得到快速发展^[6-8], 嵌入原子模型^[9-14]在精确研究体系的热力学和动力学性质方面发挥很大的作用。

分子动力学模拟的关键在于准确地选择势能模型来描述分子间相互作用。由 WADLEY 等^[15]和 ZHOU 等^[16]提出的普适嵌入原子模型(GEAM 势)可以用于若干金属和合金的分子动力学模拟,是近年来常用于描述过渡族金属原子间相互作用的势能(E)模型,其基本方程如下:

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

式中: $\Phi_{ij}(r_{ij})$ 代表了间距为 r_{ij} 的两个原子 i 和 j 之间的对势作用; $F_i(\rho_i)$ 表示原子 i 的嵌入原子能; ρ_i 可以表示为 $\rho_i = \sum_{j,j \neq i} f_j(r_{ij})$; $f_j(r_{ij})$ 表示与原子 i 相距 r_{ij} 的原子 j 在 i 原子所在的位置产生的电子密度,则嵌入原子能 $F_i(\rho_i)$ 可以表示成:

$$F_i(\rho_i) = \begin{cases} \sum_{i=0}^3 F_{n_i} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e \\ \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e \\ F_o \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \rho_o \leq \rho \end{cases} \quad (2)$$

式中: F_{n_i} 、 F_i 、 F_o 和 η 为模型参数,可由结合能和体模量计算得到; ρ_e 为平衡时的电子密度。

两体作用势为

$$\phi(r) = \frac{A_e^{-\alpha} \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right)}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa \right)^m} - \frac{B_e^{-\beta} \left(\frac{r}{r_e} - 1 \right)}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda \right)^n} \quad (3)$$

式中: r 为原子间的距离; r_e 为平衡时最近邻原子间的距离; A 、 B 、 α 和 β 为模型参数; κ 、 λ 、 m 和 n 为有关截断半径的附加参数,一般情况下 $m=n=20$ 。

当计算合金时,合金势采用^[17]

$$\phi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \phi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \phi^{bb}(r) \right) \quad (4)$$

式中: $\phi^{ab}(r)$ 为合金的两体势; $\phi^{aa}(r)$ 和 $\phi^{bb}(r)$ 分别为 a 和 b 组分的两体势; $f^a(r)$ 和 $f^b(r)$ 分别为 a 和 b 组分的电子密度函数。

本研究分子动力学模拟在容纳 500 个原子的立方盒子中进行,采用等温等压(NPT)系统,使用周期性边界条件。合金体系首先在 298 K 驰豫 10^5 个时间步长,以确保体系充分弛豫达到平衡状态,然后以升温速率 8.5×10^{12} K/s 升温至 1 498 K,最后在 1 498 K 时

再弛豫 10^5 个时间步长,时间步长选择 3 fs,在此过程中压强保持 0 Pa。

2 结果与讨论

2.1 生成焓的计算

图 1 所示为 Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 两种体系在升温过程中合金的生成焓随温度的变化曲线。从图 1 中可以看出,计算得到 Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 合金的熔点温度分别为 523 K 和 521 K。文献[18]中 Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 合金的实测熔点分别为 500 K 和 530 K,模拟的相对误差分别为 4.6%和 1.7%。

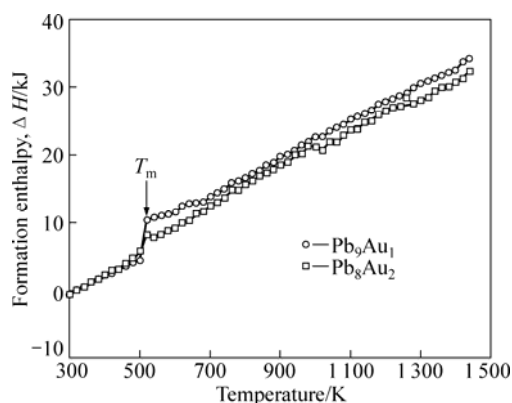


图 1 不同温度下合金的生成焓

Fig.1 Formation enthalpies of alloys at different temperatures

2.2 生成自由能的计算

根据合金体系生成焓,可以方便地计算体系在升温过程中热力学性质。合金体系的生成自由能与温度的关系可以表示如下:

$$\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T) \quad (5)$$

由于在熔点位置时,体系的液态生成自由能等于固态生成自由能,即: $G_C(T_m) = G_L(T_m)$,因此在熔点位置有:

$$\Delta S(T_m) = \Delta H(T_m) / T_m \quad (6)$$

计算得到 Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 合金的熔化焓分别为 4.48 J/(mol·K)和 11.04 J/(mol·K),利用以上计算得到的数据,可以根据式(7)计算在任意温度下,合金体系的生成焓^[19]。

$$\Delta S(T) = \begin{cases} \int_0^T dT [\partial_T \Delta H(T)] / T, & T \leq T_m \\ S(T_m) + \Delta S_{LC}(T_m) + \int_{T_m}^T dT [\partial_T \Delta H(T)] / T, & T > T_m \end{cases} \quad (7)$$

将式(7)带入式(5)即可计算出不同温度下合金体

系的生成自由能。图2所示为计算得到的 Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 两种合金的生成自由能。由图2可看出,在1273 K时,模拟得到的 Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 合金的生成自由能分别为-105.21和-105.85 kJ。文献[18]中的实测值为-105.83和-106.04 kJ,模拟的相对误差分别为0.59%和0.18%,可以看出模拟值与试验值非常吻合。

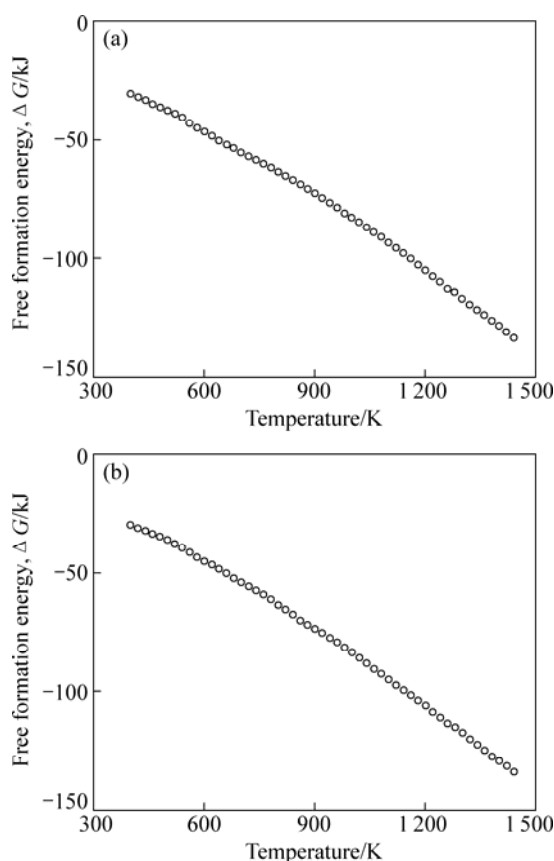


图2 不同温度下合金的生成自由能

Fig.2 Free formation energies of alloys at different temperatures: (a) Pb_8Au_2 ; (b) Pb_9Au_1

2.3 过剩自由能的计算

二元 Pb-Au 合金体系的过剩自由能可以由式(8)计算得到

$$\Delta G^E = \Delta G_{\text{mix}} - \Delta G_{\text{mix}}^{\text{id}} = \Delta G_{\text{mix}} - x_i RT \ln x_i - x_j RT \ln x_j \quad (8)$$

式中: ΔG^E 为合金的过剩自由能; ΔG_{mix} 为合金的混合自由能; $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{id}}$ 为合金的理想混合自由能; x_i 和 x_j 分别为组分 i 和 j 的摩尔分数。

合金的混合自由能可以由式(9)计算得到。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta G - x_i \Delta G_i - x_j \Delta G_j \quad (9)$$

式中: ΔG_i 和 ΔG_j 为纯 i 和 j 金属在不同温度下的生成自由能; ΔG 为合金生成自由能; ΔG_{mix} 为合金的混合自由能。

图3所示为计算得到不同温度下的两种合金过剩自由能。由图3可看出,在1273 K时,计算得到的 Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 两种合金的过剩自由能分别为-0.66和-0.99 kJ,试验值^[18]分别为-1.81和-1.05 kJ。可见计算值与试验值较相符。

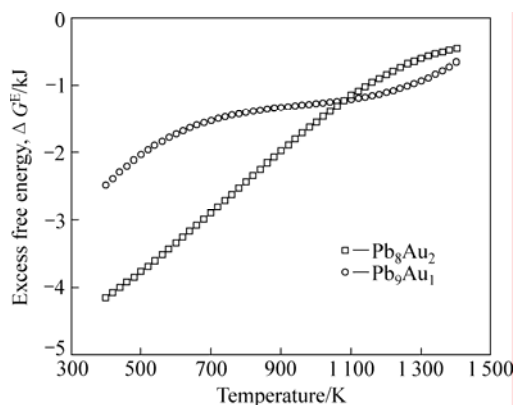


图3 不同温度下合金的过剩自由能

Fig.3 Excess free energies of alloys at different temperatures

从图3中可以看出两种合金的过剩自由能均为负值,说明合金中原子间相互作用较大,体系为负偏差体系,且随着温度的升高,合金的过剩自由能增大,即升温过程中合金中原子之间的相互作用不断降低,升温有利于合金的分离。

2.4 结合能的计算

合金体系内原子之间的相互作用还可以由合金的结合能来判断。图4所示为计算得到的不同温度下金属单质及合金结合能。由图4可看出,在1273 K时, Pb_8Au_2 和 Pb_9Au_1 两种合金的结合能分别为2.07和1.87 eV。在298 K时, Pb 和 Au 金属的计算结合能为1.94和3.85 eV,试验值^[20]分别为2.04和3.93 eV,模拟的相对误差为4.0%和2.0%。由此可以看出,两者符合

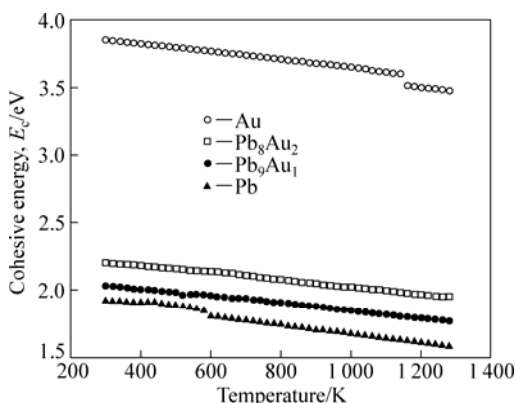


图4 在不同温度下金属及合金的结合能

Fig.4 Cohesive energies of metal and alloys at different temperatures

较好。

从图4中还可以看出:1) 相同温度下,纯铅的结合能小于纯金的结合能,说明 Pb 原子较金原子更容易形成孤立原子,宏观上表现为相同温度下铅的蒸气压比金高;2) Pb-Au 二元合金的结合能随温度的升高不断降低,即合金中原子间的相互作用不断降低,说明温度越高,液态合金表面越易形成孤立的金属原子,使金属的蒸气压不断升高,升温过程有利于金属的蒸发,这与通过宏观热力学分析得到的结果相一致;3) Pb-Au 合金在真空蒸馏时,在一定温度下,Pb 挥发,而 Au 不挥发,因此,可以取得较好的分离效果;但当蒸馏温度过高时,Au 将产生大量的挥发,从而致使 Pb-Au 合金的分离效果变差。

3 结论

1) 计算了两种二元 Pb-Au 合金的生成自由能和过剩自由能,计算值与试验值符合较好,GEAM 势可以较好地适用于 Pb-Au 合金体系。

2) 两种二元 Pb-Au 合金的过剩自由能均为负值,说明合金中原子间相互作用较大,体系为负偏差体系。

3) 随着温度的升高,二元合金的过剩自由能增大,说明升温过程中,合金中原子之间的相互作用不断降低,升温有利于合金的分离。

4) 二元合金的结合能随温度的升高不断降低,表明体系内各原子之间的相互作用随温度的升高不断降低,升温至一定温度时有利于合金的分离,当温度过高时,分离效果将变差。

REFERENCES

- [1] 戴永年, 杨 斌, 马文会, 陈为亮, 代建清. 有色金属真空冶金进展[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2004, 29: 1-4.
DAI Yong-nian, YANG Bin, MA Wen-hui, CHEN Wei-liang, DAI Jian-qing. Advances on vacuum metallurgy of nonferrous metals[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology), 2004, 29: 1-4.
- [2] HAGER J P, WILKOMIRSKY R A. Galvanic cell studies using a molten oxide electrolyte: Part I—Thermodynamic properties of the Pb-Au system[J]. Trans Met Soc AIME, 1969, 245: 2307-2312.
- [3] KLEPPA O J. A thermodynamic study of liquid metallic solutions. The system lead-gold[J]. Am Chem Soc, 1949, 71(10): 3275-3280.
- [4] DAW M S, BASKES M I. Embedded atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. Phys Rev B, 1984, 29(12): 6443-6453.
- [5] FOILS S M, BASKES M I, DAW M S. Embedded atom method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys[J]. Phys Rev B, 1986, 33(12): 7983-7991.
- [6] CHERNE F J, BASKES M I, HOLIAN B L. Predicted transport properties of liquid plutonium[J]. Phys Rev B, 2003, 67(9): 2104-2107.
- [7] WANG L, CONG H, ZHANG Y N, BIAN X F. Medium-range order of liquid metal in the quenched state[J]. Physica B, 2005, 355: 140-146.
- [8] CARO A, CARO M, LOPASSO E M, TURCHIPEA, FARKAS D. Thermodynamics of Fe-Cu alloys as described by a classic potential[J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 349: 317-326.
- [9] HAO Xiao-gang, YU Qiu-ming, JIANG Shao-yi, SCHWARTZ D T. Molecular dynamics simulation of ion selectivity traits of nickel hexacyanoferrate thin films[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16: 897-902.
- [10] YANG Xi-yuan, WU Dan. Atomic simulations for surface-initiated melting of Nb(111)[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2009, 19: 210-214.
- [11] 杨剑瑜, 胡望宇. Ag 低指数表面非谐效应的分子动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(11): 1859-1863.
YANG Jian-yu, HU Wang-yu. Molecular dynamics simulation of an harmonic effects for low Miller index surfaces of Ag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(11): 1859-1863.
- [12] 朱志雄, 张 鸿, 刘超峰, 齐卫宏, 易丹青, 李志成. Ni-Al 合金凝固过程的分子动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1409-1415.
ZHU Zhi-xiong, ZHANG Hong, LIU Chao-feng, QI Wei-hong, YI Dan-qing, LI Zhi-cheng. Molecular dynamics simulation for solidification process of Ni-Al alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1409-1415.
- [13] LIU J, ZHAO J Z, HU Z Q. MD study of the glass transition in binary liquid metals: Ni₆Cu₄ and Ag₆Cu₄[J]. Intermetallics, 2007, 15: 1361-1366.
- [14] QI L, ZHANG H F, HU Z Q. Molecular dynamic simulation of glass formation in binary liquid metal: Cu-Ag using EAM[J]. Intermetallics, 2004, 12: 1191-1195.
- [15] WADLEY H N G, ZHOU X W, JOHNSON R A, NEUROCK M. Mechanisms, model and methods of vapor deposition[J]. Progress in Material Science, 2001, 46: 329-377.
- [16] ZHOU X W, WADLEY H N G, JOHNSON R A, LARSON D J, TABAT N, CERZO A. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers[J]. Acta Mater, 2001, 49: 4005-4015.
- [17] JOHNSON R A. Analytic nearest-neighbor model for fcc metals[J]. Phys Rev B, 1988, 37: 3924-3930.
- [18] HULTGREN R, DESSAI P D, HAWKINS D T. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloy[M]. Ohio: ASM Metal Park, 1973.
- [19] TEICHER H. Melting transition in molecular-dynamics simulations of the Ni_{0.5}Zr_{0.5} intermetallic compound[J]. Phys Rev B, 1999, 59(13): 8473-8479.
- [20] SMITH C J. Metals reference book[M]. London: Butterworth, 1976.

(编辑 李艳红)