

# 冷速对液态金属 Pb 凝固过程中微观团簇 结构演变影响的模拟研究\*

周丽丽 刘让苏† 侯兆阳 田泽安 林 艳 刘全慧

(湖南大学物理与微电子科学学院,长沙 410082)

(2007 年 8 月 6 日收到,2007 年 10 月 30 日收到修改稿)

采用分子动力学方法对六种不同冷却速率对液态金属 Pb 凝固过程中微观团簇结构演变的影响进行了模拟跟踪研究.采用双体分布函数、Honeycutt-Andersen 键型指数法、原子团类型指数法(CTIM-2)、平均配位数等方法对凝固过程中微观团簇结构的演变进行了分析.结果表明:系统存在一个形成非晶态或晶态结构的临界冷速(介于  $5 \times 10^{12}$  与  $1 \times 10^{13}$  之间),大于这个临界冷速时,系统将形成以 1551,1541 和 1431 键型为主的非晶态结构;当小于这个临界冷速时,系统将先形成以 1441 和 1661 键型或以 bcc 基本原子团(14 6 0 8 0 0)为主的晶态结构,并稳定存在一段时间,然后又迅速转变为以 1421 和 1422 键型为主或以 fcc 基本原子团(12 0 0 0 12 0)和 hcp 基本原子团(12 0 0 0 6 6)以一定比例并存的部分晶态结构;同时发现,冷速对系统中 fcc 结构和 hcp 结构的相对比例有明显的影响,冷速越低,fcc 结构所占的比例越多,越倾向于形成完美的 fcc 晶态结构.

关键词:液态金属铅,凝固过程,团簇结构演变,分子动力学模拟

PACC:6120J,6125M,6470P,7115Q

## 1. 引 言

目前,关于液态纯金属 Pb 的微观结构已经采用实验和分子动力学方法进行了比较深入的研究<sup>[1-6]</sup>.例如:Cricchio 等人<sup>[1]</sup>研究了高压熔体 Pb 的微观结构演变,Urrutia-Banuelos 等人<sup>[2]</sup>对不同温度下液态金属 Pb 的微观结构进行了比较深入的研究;刘新等人<sup>[3]</sup>研究了升温速率对金属 Pb 的熔化和过热行为的影响;边秀房等人<sup>[7]</sup>深入研究了液态金属 Pb 为主的非晶形成过程等.但这些研究工作均尚未涉及到不同冷速对液态金属 Pb 微观结构的演变过程,特别是团簇结构演变的影响等重要的相关信息.

本文试图在作者原有工作<sup>[8-11]</sup>的基础上,采用由 Wang 等人<sup>[12,13]</sup>发展起来的扩展非局域模型赝势理论,对液态金属 Pb 在不同冷速下的凝固过程进行模拟研究,并采用双体分布函数、键型指数法<sup>[14]</sup>、原子团类型指数法<sup>[8-11]</sup>、平均配位数等方法,对凝固过程中原子团簇结构的演变过程进行更为深入的研究.

## 2. 模拟计算的条件和方法

本文模拟研究采用与实验符合较好,由 Wang 等人<sup>[12,13]</sup>所发展的扩展非局域模型赝势理论中的双体有效势函数作为系统内原子相互作用势:

$$V(r) = (Z_{\text{eff}}^2/r) \left[ 1 - \left( \frac{2}{\pi} \right) \int_0^{\infty} dq F(q) \sin(rq) \mathcal{Y}(q) \right],$$

其中, $Z_{\text{eff}}$ 和  $F(q)$  分别表示有效离子价和归一化能量波数特性函数, $r$  为原子间距, $q$  为  $K$  空间的能量波数.双体势的截止距离为 20a. u.(原子单位).系统将 1000 个 Pb 原子置于一个立方体盒子中,并按周期性边界条件运行,运行的时间步长为  $1.5 \times 10^{-15}$  s.

模拟计算从 1173 K(Pb 的熔点为 600 K)开始,首先让系统等温运行 5000 步使之处于平衡态,然后分别以  $1 \times 10^{14}$ (Q1),  $1 \times 10^{13}$ (Q2),  $5 \times 10^{12}$ (Q3),  $1 \times 10^{12}$ (Q4),  $5 \times 10^{11}$ (Q5),  $1 \times 10^{11}$ (Q6)  $\text{K} \cdot \text{s}^{-1}$  的冷速冷却至所拟定的温度 1173, 1073, 973, 873, 773, 673, 573, 473, 373, 323, 273, 223, 173, 123, 73, 23 K 等

\* 国家自然科学基金(批准号 50571037)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: rslu@mail.hnu.edu.cn

点,在每个温度点再让系统等温运行 4000 步,以测量该系统的结构组态,再用 Honeycutt-Anderson(HA)键型指数法<sup>[14]</sup>和原子团类型指数法<sup>[8-11]</sup>进行结构分析,从而测定各个温度下有关原子的成键类型和成团类型及其指数,进一步总结探讨其微观结构的演变规律.

### 3. 模拟结果与分析

#### 3.1. 双体分布函数分析

系统中原子的双体分布函数  $g(r)$  曲线与 X 射线衍射实验所获得的结构因子  $S(q)$  互为 Fourier 变换,因此先考察由上述模拟系统在 613 K 等温运行 5000 步所得到的双体分布函数  $g(r)$ ,发现与 Waseda<sup>[15]</sup>所给出的实验结果相比较,除了在原子的尺度上有一定相差外(可看作系统误差),二者的变化趋势基本相符,如图 1 所示.这就表明,本模拟研究所采用的扩展非局域模型势比较成功地反映了该系统在微观结构方面的客观物理本质.

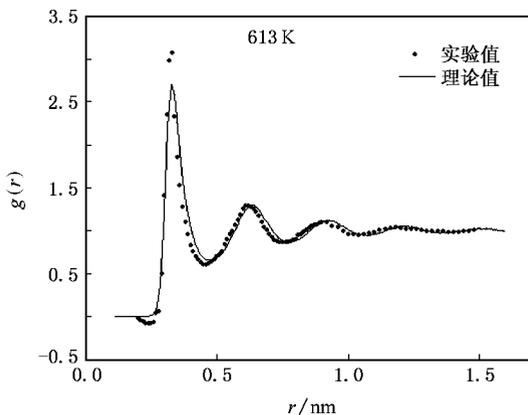


图 1 Pb 在 613 K 时的双体分布函数

为了进一步分析冷速对凝固结构的影响,下面给出了系统在不同冷速下 73 K 时的  $g(r)$  函数,如图 2 所示.由图可见,在  $Q_1, Q_2, Q_3$  较快的冷速下,双体分布函数的第二峰出现分裂,表明系统中非晶态结构的形成;在  $Q_4, Q_5, Q_6$  较慢的冷速下,双体分布函数出现许多尖锐小峰,表明系统已经明显出现晶态结构.由此可以看出,系统存在一个形成非晶态结构或晶态结构的临界冷速,这个临界冷速介于  $5 \times 10^{12}$  ( $Q_3$ ) 与  $1 \times 10^{13}$  ( $Q_4$ ) 之间.

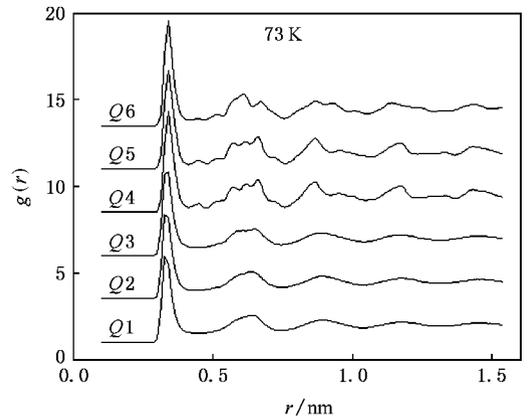


图 2 不同冷速下金属 Pb 在 73 K 时的双体分布函数

#### 3.2. 键型指数分析

双体分布函数只是给出了系统中原子的近邻、远邻分布情况,不能描述原子与近邻所形成的不同键合类型方面等微观结构随温度变化的细致情况.为了更深入地了解系统中的原子结构组态,下面我们采用目前已得到广泛采用的 HA 键型指数法<sup>[14]</sup>,对本文的模拟结果进行比较清晰地描述.现已熟知,用 HA 键型指数法描述系统的结构组态时,以 1551, 1541 和 1431 键型的大量存在来表征液态或非晶态结构,而对于各种晶态结构,以 144(6 个)和 166(8 个)键型来表征体心立方(bcc)晶体;以 142(12 个)表征面心立方(fcc)晶体;以 142(6 个)和 1422(6 个)表征密排立方(hcp)晶体.

图 3 给出了对系统结构组态起主导作用的几种键型在 6 种不同冷速下随温度的变化情况.由图可以看出,温度在 373 K 以上时,各种键型相对数目受冷速的影响很小,随温度的变化也非常缓慢;然而,当温度下降到 373 K 以下时,冷速对键型相对数目的影响才有显著的不同.系统在较慢的冷速与较快的冷速之间,键型相对数目随温度的变化趋势明显不同:当以较快的冷速  $Q_1, Q_2$  和  $Q_3$  冷却时,系统中 1551 键型相对数目依次在 173, 323, 273 K 达到最大值 25.71%, 23.31%, 23.06%, 然后又分别减少至 16.15%, 9.47%, 9.67%;而 1541 与 1431 键型数目占总成键数百分比之和则一直呈增加趋势,系统最终形成了以 1551, 1541 和 1431 键型占绝对优势的非晶结构,其键型相对数目总和分别为 60.22%, 48.70%, 48.41%, 系统的玻璃转变温度大约在 173 到 323 K 之间(铅的熔点为 600 K);而当以相对较慢

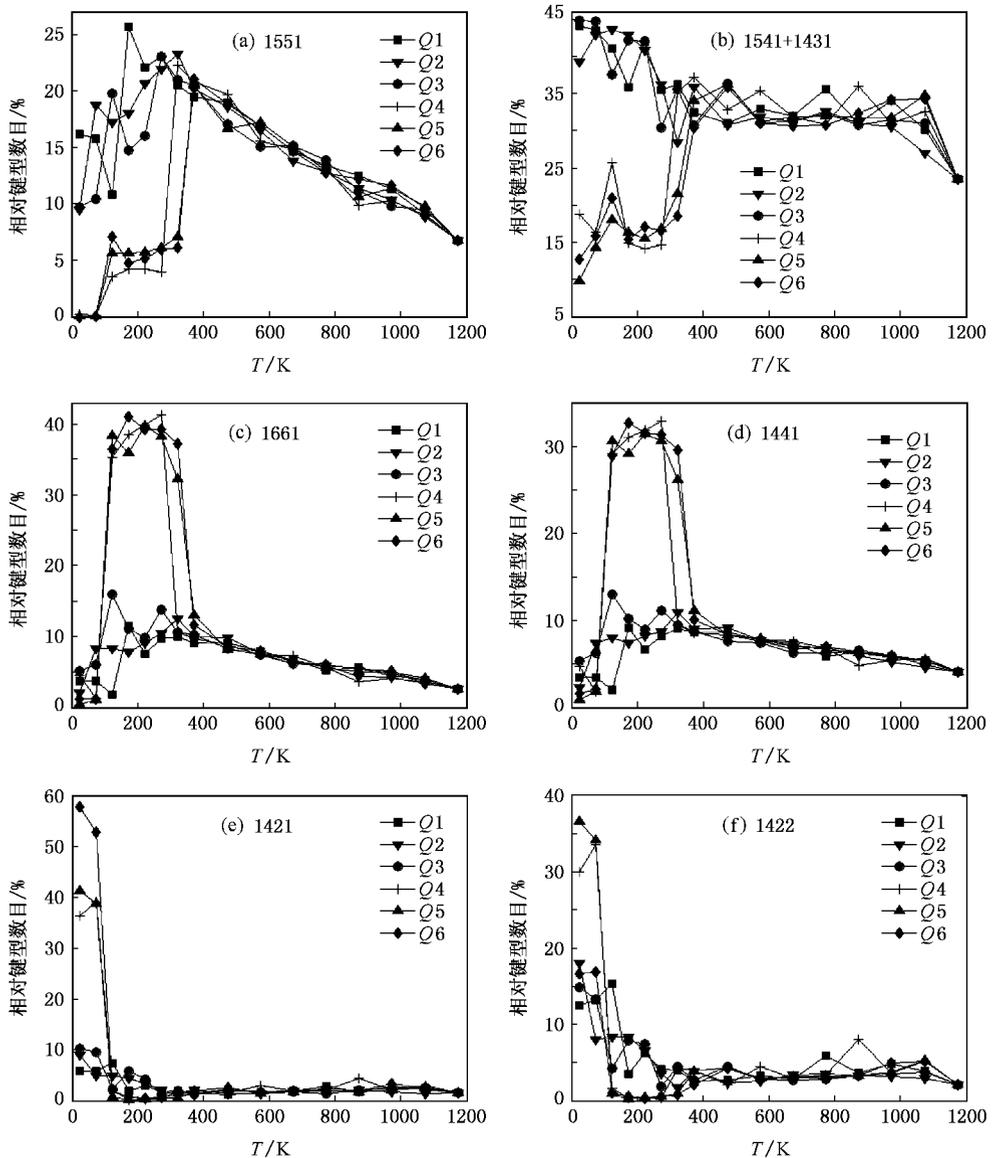


图3 各种键型的相对成键数在不同冷速下随温度的变化情况 (a)1551键型 (b)1541与1431键型之和 (c)1661键型 (d)1441键型 (e)1421键型 (f)1422键型

的冷速  $Q_4, Q_5$  和  $Q_6$  冷却时, 在 373 K 附近, 系统中表征 bcc 结构的 1441 和 1661 键型相对数目迅速增加, 并在一定的温度范围内稳定存在, 然后在 123 K 附近又迅速减少, 与此同时, 表征 fcc 和 hcp 结构的 1421 和 1422 键型迅速增加, 其键型相对数目之和在冷速  $Q_4, Q_5$  和  $Q_6$  下, 分别由 123 K 时的 3.63%, 1.59%, 2.9% 增加到 23 K 时的 66.3%, 77.81%, 74.32%, 系统最终形成了以 1421 和 1422 占优势的部分晶态结构. 从以上的分析结果可以看出, 系统的结晶转变温度  $T_c$  在 373 K 左右, 其形成非晶的临界冷速大约在  $Q_3$  和  $Q_4$  之间, 这和前面的双体分布函数的分析结果是一致的.

值得注意的是: 液态金属铅在以较慢的冷速  $Q_4, Q_5, Q_6$  冷却时, 系统将先形成 bcc 晶态结构, 并稳定存在一段时间, 然后迅速转变为 fcc 与 hcp 并存的部分晶态结构. 对此, 已有 Van Duijneveldt 等人<sup>[16]</sup> 采用蒙特卡罗法模拟得知: bcc 结构是一个亚稳结构, 不需要通过比较高的自由能势垒就可以形成, 所以, 虽然 fcc 是稳定结构, 系统还是容易先形成 bcc 结构, 然后再转变为稳定的 fcc 结构. 上述现象与许多 fcc 型金属(如 Ag<sup>[17]</sup>, Cu<sup>[18]</sup>, Au<sup>[19]</sup>等) 冷凝过程中的模拟结果都非常一致, 这是否是 fcc 型金属的普遍规律, 有待进一步研究总结.

### 3.3. 团簇结构分析

系统中原子不同键型的组合可以形成不同的团簇结构, HA 键型指数法难以清晰地描述各种不同类型的原子团簇结构, 而原子团类型指数法(CTIM)则可以向我们提供在较大的尺寸范围内更为详细和直接的微观结构信息. 为了更清晰直观地了解系统中原子团簇的结构组态, 下面采用文献 [20], 以及原来提出的“原子团类型指数法”(CTIM)<sup>[8-11]</sup>的基础上发展起来的 CTIM-2 来进行分析.

CTIM 是在 Qi 等人<sup>[20]</sup>的研究基础上提出的. 它

采用四个数码来描述每一种基本原子团(对于基本原子团, 已有明确的定义<sup>[10, 21, 22]</sup>), 四个数码的含义分别为, 第一个数码表示与中心原子组成原子团的原子数目, 以下三个数码依次表示原子团中与中心原子形成 1441, 1551, 1661 键型的数目. CTIM-2 法则是在原有 CTIM 的基础上增加两个数码, 依次表示与中心原子形成 1421 和 1422 键型的数目, 从而便于统计出系统中更多与 1421 和 1422 键型相关类型的团簇, 特别是能清晰地表示出 fcc 基本原子团和 hcp 基本原子团.

根据模拟计算的结果, 当用 CTIM-2 来描述时,

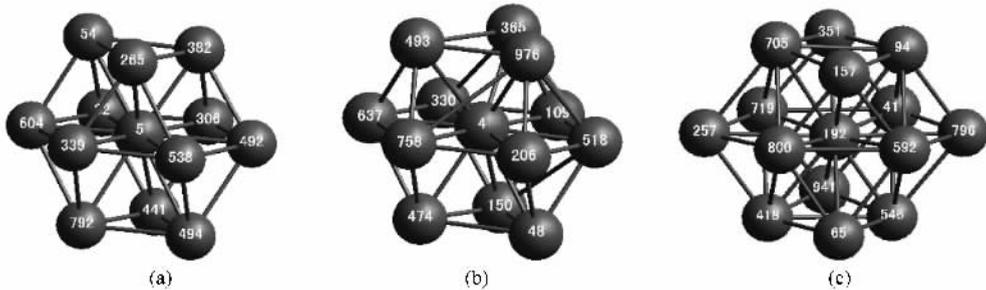


图 4 系统中 hcp, fcc, bcc 基本原子团结构简图 (a) 中心原子编号为 5 的 fcc 基本原子团(12 0 0 0 12 0); (b) 中心原子编号为 4 的 hcp 基本原子团(12 0 0 0 6 6); (c) 中心原子编号为 192 的 bcc 基本原子团(14 6 0 8 0 0)

fcc 基本原子团用(12 0 0 0 12 0)表示, 即 fcc 基本原子团是由 12 个近邻原子与中心原子组成, 这 12 个近邻原子与中心原子只形成 1421 键型, 如图 4(a)所示; 同理, hcp 基本原子团则用(12 0 0 0 6 6)表示(如图 4(b)), 即 hcp 基本原子团是由 12 个近邻原子与中心原子组成, 其中 6 个与中心原子构成 1421 键, 6 个与中心原子构成 1422 键; 而 bcc 基本原子团则用(14 6 0 8 0 0)表示(如图 4(c)), 即 bcc 基本原子团由 14 个近邻原子与中心原子组成, 其中 6 个与中心原子构成 1441 键, 8 个与中心原子构成 1661 键; 而(13 5 2 6 0 0)(14 4 4 6 0 0)(15 5 2 8 0 0)等基本原子团是由大量的 1441 键和 1661 键以及少量的 1551 键构成, 与 bcc 基本原子团在结构上只有少数 1551 键型不同, 本文暂且把它们归为缺陷体心立方基本原子团.

图 5 给出了系统中出现最多的几种基本原子团数在不同冷速的凝固过程中随温度的变化关系. 由图可知, 在温度高于晶化起始温度  $T_c \approx 373$  K 时, 不同冷速对系统中各种基本团簇数目影响非常小, 但当温度低于 373 K 时, 冷速对基本原子团数目的影响明显表现出来. 由此同样说明, 冷速对液态和过冷

态系统基本结构影响比较微弱, 当达到液—固转变温度时, 冷速对微观结构的影响立即表现出来. 下面我们主要讨论系统晶化的过程: 系统开始晶化后, bcc 基本原子团和缺陷 bcc 基本原子团迅速增加, 到 323 K 后, 团簇数目变化很小, 在冷凝的过程中比较稳定地存在了一段时间; 然后到 123 K 时又迅速减少, 与此同时 fcc 和 hcp 基本原子团数目迅速增加, 如图 5(c)(d)所示. 说明系统先形成了 bcc 结构晶体, 并随着温度的降低稳定存在了一段时间, 然后又迅速转变为 fcc 和 hcp 并存的部分晶态结构. 而以上分析结果与键型分析结果是完全一致的, 这就说明了我们所采用的原子团类型分析方法的有效性.

由以上分析可知, 系统最终形成了 fcc 和 hcp 以一定的比例并存的部分晶态结构. 目前已有 Liu 等人<sup>[18]</sup>采用 TB-SMA 势函数模拟研究了液态金属铜, Zhang 等人<sup>[23]</sup>采用 EAM 势模拟研究了镍, Yi 等人<sup>[24]</sup>采用 QSC 势模拟研究了铜, 都得到了相似的结果: 系统最终形成了 fcc 与 hcp 并存的部分晶态结构. 冷速不仅决定了系统形成晶态还是非晶态, 还影响到晶体中不同结构的相对比例. 图 6 给出了 fcc 与 hcp 团簇数目随冷速的变化情况. 由图 6 可以看出, 随着

冷速的降低,  $f_{cc}$  原子团簇数目呈增加趋势, 与此同时,  $h_{cp}$  原子团簇数目呈减少趋势, 还可以看出, 冷速越慢越倾向于形成稳定结构, 冷速越快越倾向于

形成亚稳结构, 因为冷速越慢越接近于准静态过程, 这与理论和实验都是十分相符的. 此结果与文献 [18] 的结果甚为相符.

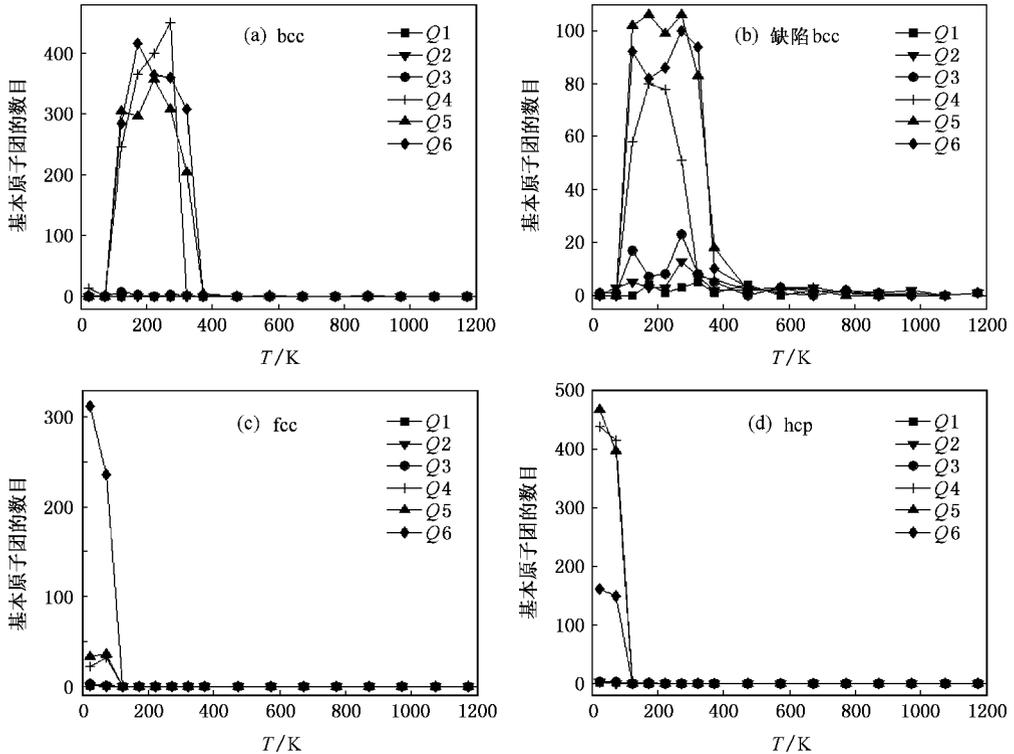


图5 各基本原子团在不同的冷速下随温度的变化情况 (a) bcc 基本原子团(14 6 0 8 0 0) (b) 缺陷 bcc 基本原子团 (c) fcc 基本原子团(12 0 0 0 12 0) (d) hcp 基本原子团(12 0 0 0 6 6)

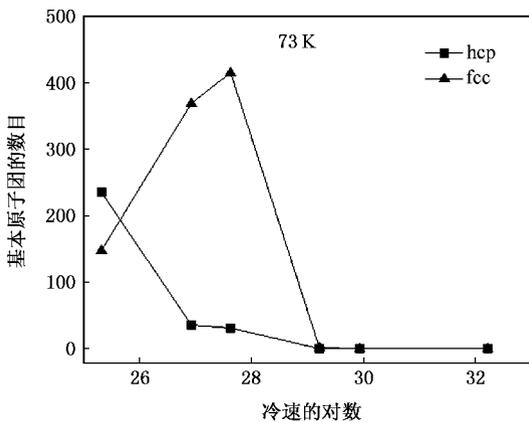


图6 系统在 73 K 时 fcc 与 hcp 原子团簇数目随冷速的变化情况

### 3.4. 系统能量分析

图 7 给出了系统在六种不同冷却速率下的平均原子总能量随温度的变化关系. 在冷速为  $Q_1, Q_2, Q_3$  快速凝固过程中, 系统的平均原子总能量  $E$  随

温度  $T$  的变化是连续的, 为二级相变, 对应着系统发生非晶态转变. 而在  $Q_4, Q_5, Q_6$  较慢的冷却速率下, 系统的平均原子总能量  $E$  随温度  $T$  的变化是不连续的, 分别在 373, 323, 323 K 附近发生能量跳跃下降, 呈现一级相变的特征, 表明此时系统发生明显的结晶转变. 该温度即为结晶转变温度  $T_c$ , 这与前面分析结果相一致. 这也充分说明冷冷却速率对 Pb 的结构转变特性有着非常重要的影响.

### 3.5. 平均配位数分析

配位数是指晶体结构中任一原子周围最近邻且距离近于相等的原子数目. 它是表征物质结构的最基本的参数之一, 同时也是检验物理模型正确性的基本物理量. 同时在我们的模拟研究中发现, 平均配位数能有效地从另一方面反映出凝固过程中微观结构的演变特征. 因此我们给出了六个不同冷速下的平均配位数随温度的变化关系, 如图 8 所示.

由图可见, 在不同的冷速下, 系统的原子平均配

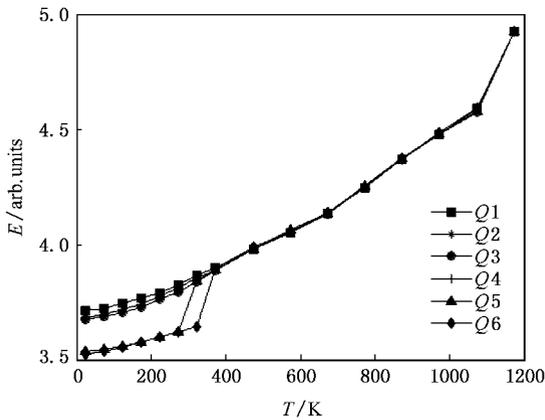


图 7 系统平均原子总能量( $E$ )在不同冷却速率下随温度的变化

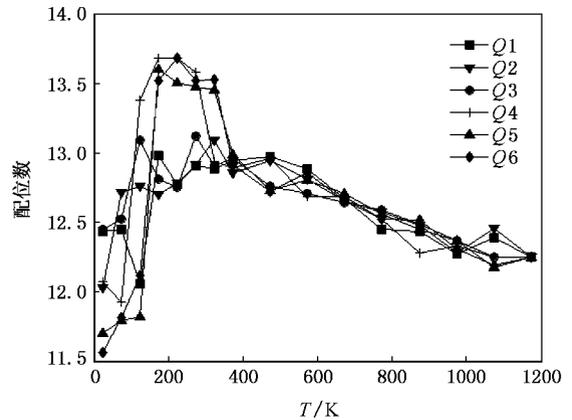


图 8 在不同冷速下平均配位数随温度的变化关系

位数随温度的变化在高温时差别很小,而当温度降到 373 K 以下时则有明显的不同.在以较快的冷速  $Q1, Q2, Q3$  冷却时,系统在凝固形成非晶态的过程中,其平均配位数先是比较稳定而缓慢地增加,到 273 K 附近开始产生波动,对应于非晶态的形成,这是由于系统在结构弛豫过程中其中的原子团不断地分解重组所致.而在以较慢的冷速  $Q4, Q5, Q6$  冷却时,系统到 373 K 以后平均配位数开始迅速增加到 13.6 左右,对应于  $bc$ ( $bcc$  晶体的配位数为 14)部分晶态结构的形成,而到 173 K 左右,平均配位数又开始迅速减小到 11.7 左右,对应于  $fcc$  与  $hcp$ ( $fcc$  与  $hcp$  的配位数都是 12)并存的部分晶态结构的形成;我们发现,系统形成晶态时其平均配位数总是小于对应的标准晶体结构的配位数,其原因是由于系统在形成晶态的过程中有一部分原子没有纳入相应的晶体原子团中(详见文献 [23]).

同时由图 8 可发现,平均配位数的突变点与结晶转变温度  $T_c$  是相对应的,这与文献 [23] 的结果是一致的.由此可见,平均配位数同样可以形象地反映出金属 Pb 凝固过程中系统微观结构演变的特性,因而,平均配位数为研究结晶转变过程提供了一种新的方法.

## 4. 结 论

根据上述不同冷速对液态金属 Pb 凝固过程中微观结构演变影响的模拟结果和分析讨论,可以得出以下结论:

1. 扩展非局域势理论能够有效地反应液态金属原子间的相互作用,冷却速率对液态金属 Pb 的凝固特性有着极其重要的影响,在冷速为  $1 \times 10^{14}, 1 \times 10^{13}, 5 \times 10^{12} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  时的快速凝固过程中,将形成以 1551, 1541, 1431 键型为主的非晶态结构;而在冷速为  $1 \times 10^{12}, 5 \times 10^{11}, 1 \times 10^{11} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  时的相对慢速凝固过程中,系统将形成以 1421 和 1422 键型(或以  $fcc$  基本原子团(12 0 0 0 12 0)与  $hcp$  基本原子团(12 0 0 0 6 6))为主的部分晶态结构,形成非晶的临界冷速在  $1 \times 10^{13}$  与  $5 \times 10^{12} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  之间.

2. 在液态金属 Pb 较慢冷速的凝固过程中,系统将先形成以 1441 和 1661 键型为特征的  $bc$ (14 6 0 8 0)晶态结构,并随着温度的降低比较稳定地存在一段时间,然后迅速转变为以 1421 和 1422 键型为特征的  $fcc$  和  $hcp$  基本原子团共存的部分晶态结构.

3. 冷速不仅决定系统最终形成晶态或非晶态,还影响到晶体中不同结构的相对比例,冷速越慢  $fcc$  结构所占的比例越多,越倾向于形成完美的  $fcc$  结构晶体.

- [ 1 ] Cricchio F , Belonoshko A B , Burakovsky L , Preston D L , Ahuja R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 140103
- [ 2 ] Urrutia-Banuelos E , Posada-Amarillas A , Garzon I L 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144205
- [ 3 ] Liu X , Meng C G , Liu C H 2003 *Acta Phys. Chim. Sin.* **19** 681 ( in Chinese ) [ 刘 新、孟长功、刘长厚 2003 物理化学学报 **19** 681 ]
- [ 4 ] Akhter J I 2005 *J. Phys. Condens. Matter* **17** 53
- [ 5 ] Rajesh C , Majumder C , Rajan M G R , Kulshreshtha S K 2005 *Phys. Rev. B* **72** 235411
- [ 6 ] Banhart F , Hernández E , Terrones M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 185502
- [ 7 ] Bian X F , Li H , Zhang J X , Li Y C 2000 *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* **16** 47 ( in Chinese ) [ 边秀房、李 辉、张景祥、李玉忱 2000 无机化学学报 **16** 47 ]
- [ 8 ] Liu R S , Li J Y , Dong K J , Zheng C X , Liu H R 2002 *Mater. Sci. Eng. B* **94** 141
- [ 9 ] Dong K J , Liu R S , Yu A B , Zou R P , Li J Y 2003 *J. Phys. : Condens. Matter* **15** 743
- [ 10 ] Liu R S , Dong K J , Liu F X , Zheng C X , Liu H R , Li J Y 2004 *Science in China , Series G* **34** 754 ( in Chinese ) [ 刘让苏、董科军、刘凤翔、郑采星、刘海蓉、李基永 2004 中国科学 G 辑 **34** 754 ]
- [ 11 ] Liu R S , Tan S P , Hou Z Y , Chen X Y , Liu F X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3119 ( in Chinese ) [ 刘让苏、覃树萍、侯兆阳、陈晓莹、刘凤翔 2004 物理学报 **53** 3119 ]
- [ 12 ] Wang S , Lai S K 1980 *J. Phys. F* **10** 2717
- [ 13 ] Li D H , Li X R , Wang S 1986 *J. Phys. F* **16** 309
- [ 14 ] Honeycutt J D , Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [ 15 ] Waseda Y 1980 *The Structure of Non-Crystalline Materials* ( New York : McGraw-Hill p268 )
- [ 16 ] Van Duijneveldt J S , Frenkel D 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 4655
- [ 17 ] Guan L , Wu A L , Zhang X R 2001 *Chinese Journal of Computational Physics* **18** 356 ( in Chinese ) [ 管 立、吴爱玲、张晓茹 2001 计算物理 **18** 356 ]
- [ 18 ] Liu C S , Xia J C , Zhu Z G , Sun D Y 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 7506
- [ 19 ] Qi Y H , Gu Y K , Qin J Y 2000 *Chin. J. Chem. Phys.* **13** 455 ( in Chinese ) [ 齐元华、谷廷坤、秦敬玉 2000 化学物理学报 **13** 455 ]
- [ 20 ] Qi D W , Wang S 1991 *Phys. Rev. B* **44** 884
- [ 21 ] Liu R S , Dong K J , Tian Z A , Liu H R , Peng P , Yu A B 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 196103
- [ 22 ] Hou Z Y , Liu R S , Li C S , Zhou Q Y , Zheng C X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5723 ( in Chinese ) [ 侯兆阳、刘让苏、李琛珊、周群益、郑采星 2005 物理学报 **54** 5723 ]
- [ 23 ] Zhang A L , Liu R S , Liang J , Zheng C X 2005 *Acta Phys. Chim. Sin.* **21** 347 ( in Chinese ) [ 张爱龙、刘让苏、梁 佳、郑采星 2005 物理化学学报 **21** 347 ]
- [ 24 ] Yi X H , Liu R S , Tian Z A , Hou Z Y , Wang X , Zhou Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5386 ( in Chinese ) [ 易学华、刘让苏、田泽安、侯兆阳、王 鑫、周群益 2006 物理学报 **55** 5386 ]

# Simulation study of effects of cooling rate on evolution of micro-cluster structures during solidification of liquid Pb<sup>\*</sup>

Zhou Li-Li Liu Rang-Su<sup>†</sup> Hou Zhao-Yang Tian Ze-An Lin Yan Liu Quan-Hui

( School of Physics and Microelectronics Science , Hunan University , Changsha 410082 , China )

( Received 6 August 2007 ; revised manuscript received 30 October 2007 )

## Abstract

A tracing simulation has been performed for the solidification of liquid Pb at six different cooling rates by molecular dynamics method. The pair distribution function  $g(r)$  curves, the bond-type index method of Honeycutt-Andersen (HA), the cluster-type index method and average coordination numbers have been used to analyze the evolution of micro-cluster structures during solidification processes. The results show that there is a critical cooling rate (in the range of  $1 \times 10^{13}$  and  $5 \times 10^{12} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ) for forming amorphous or crystal structure. When the cooling rate is higher than the critical cooling rate, amorphous structures are formed mainly with the 1551, 1541 and 1431 bond-types. When the cooling rate is lower than the critical cooling rate, the crystal structures mainly with the 1441 and 1661 bond-types or the bcc basic cluster (14 6 0 8 0 0) are firstly formed, and keep stable for a period of time, and then rapidly transform to the partial crystalline structure mainly with the 1421 and 1422 bond-types, or the fcc basic cluster (12 0 0 0 12 0) and the hcp basic cluster (12 0 0 0 6 6) coexisting in a certain proportion. At the same time, it has been found that there are obvious effects of the cooling rate on the relative proportion of the fcc basic clusters to the hcp basic clusters, the smaller the cooling rate is, the bigger relative proportion of the fcc basic cluster, and the system tends to form highly perfect fcc crystal structure.

**Keywords** : liquid Pb, solidification process, cluster evolution, molecular dynamics simulation

**PACC** : 6120J, 6125M, 6470P, 7115Q

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50571037).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : rsliu@mail.hunu.edu.cn