

Ca₇₀Mg₃₀ 金属玻璃形成过程热力学、动力学和结构特性转变机理的模拟研究*

徐春龙¹⁾ 侯兆阳^{1)†} 刘让苏²⁾

1) (长安大学应用物理系, 西安 710064)

2) (湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

(2011年10月13日收到; 2011年11月12日收到修改稿)

采用分子动力学方法对 Ca₇₀Mg₃₀ 合金快速凝固玻璃形成过程进行了计算机模拟, 深入分析了液-固玻璃转变过程热力学、动力学和结构特性的转变机理, 对不同方法所确立的玻璃转变温度之间的关系进行了探讨. 结果表明: 本模拟计算所获得的 Ca₇₀Mg₃₀ 金属玻璃的结构因子和玻璃转变温度均与实验结果符合, 而且二十面体局域结构对 Ca₇₀Mg₃₀ 金属玻璃的形成起决定性作用. 由于周围原子形成的瞬时“笼子效应”, 过冷液体动力学特性逐渐偏离 Arrhenius 规律而满足模态耦合理论的幂指数规律. 动力学玻璃转变温度接近于微观结构玻璃转变温度, 但高于热力学玻璃转变温度; 而且它们与理想动力学玻璃转变温度之间满足 Odagaki 关系.

关键词: 金属玻璃, 快速凝固, 分子动力学模拟, 玻璃化转变

PACS: 64.70.Pe, 64.70.Qj, 71.15.Pd, 81.30.Fb

1 引言

自 1960 年 Duwez 等^[1] 首次采用液态合金急冷技术制备出金属玻璃后, 液-固玻璃转变一直是理论和实验研究的热点^[2,3]. 但玻璃化转变是一个伴随着热力学、动力学和结构特性变化的复杂过程, 迄今为止, 液-固玻璃转变的微观机理仍然是凝聚态物理中亟待解决的问题之一^[4,5].

玻璃形成过程体系结构特性(密度、结构因子等)受温度的影响较小, 但 Wendt 和 Abraham^[6] 发现体系双体分布函数第一个极小值和极大值的比率 $R = g(r)_{\min}/g(r)_{\max}$ 在液态和玻璃态分别随温度线性降低, 而且呈现不同的变化斜率, 从而定义液态线和玻璃态线的交叉点为液-固玻璃转变点. 这种确定玻璃转变温度的经验判据简单易行, 从而得到广泛应用^[7-11]. 大量研究^[12-14] 还表明: 玻璃化转变过程体系短程有序结构, 特别是二十面体结构, 在过冷液体温区显著增强, 但其增长速度在玻璃温区被阻滞, 从而可将短程有序结构增长的

拐点作为液-固玻璃转变点. 玻璃形成过程体系动力学特性(扩散系数、黏度等)呈现明显的温度依赖性, Götze 和 Sjögren^[15] 在有关液态理论的基础上提出了玻璃转变的动力学模型, 即模态耦合理论 (Mode-Coupling Theory, MCT). 该理论预言玻璃转变过程过冷液体在温度 T_c 处, 由单一的 α -弛豫分裂成 α -弛豫和 β -弛豫; 而且在临界温度 T_c 以上, 体系扩散系数随温度的变化满足幂指数规律. 大量实验和计算机模拟研究验证了 MCT 理论的正确性, 从而该理论成为目前解释玻璃化转变动力学机理最成功的微观理论之一^[4]. 然而, 由体系热力学、动力学和结构特性演化规律所确立的玻璃转变温度点往往不尽相同, 因此研究不同方法所确立的玻璃化转变温度之间的关系, 对于深入理解液-固玻璃的微观机理具有重要意义.

在实验室能够获得的二元金属玻璃体系中, Ca-Mg 合金是少有的由两种简单金属构成的合金体系, 吸引了众多学者对其进行了研究^[16-20]. Suck 等^[16] 采用非弹性中子散射技术试验测定了 Ca₇₀Mg₃₀ 金属玻璃的动态结构因子和频

* 国家自然科学基金(批准号: 51101022)和中央高校基本科研业务费(批准号: CHD2010JC083, CHD2012JC096)资助的课题.

† E-mail: zhaoyanghou@163.com; houzy@chd.edu.cn

谱分布函数; Hafner^[17] 基于模型赝势理论考察 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃的原子结构和振动特性; 陈魁英和李庆春^[18] 采用分子动力学模拟技术, 研究了 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 过冷液体的微观动力学行为; Qi 和 Wang^[19] 对 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃中的短程有序结构特征进行了深入分析; 最近, 侯兆阳等^[20] 进一步阐明了 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃中的中程有序结构特征. 本文拟在原有研究工作^[20-22] 的基础上, 采用分子动力学方法对 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 合金快速凝固玻璃形成过程进行计算机模拟, 深入分析液-固玻璃化转变过程热力学、动力学和结构特性的转变机理, 对不同方法所确立的玻璃转变温度之间的关系进行探讨.

2 分子动力学模拟的基本过程

本模拟首先将 10000 个原子 (7000 个 Ca 原子, 3000 个 Mg 原子) 随机置于一个立方盒子中, 并按周期性边界条件运行. 其原子间相互作用势采用由 Wang 等^[23,24] 发展的广义非局域模型赝势, 此势函数能够正确反映大量简单金属和合金的热力学、动力学和微观结构等方面的特性^[23-25]. 运动方程的求解采用 leap-frog 算法, 时间步长为 2.5 fs.

模拟计算从 1123 K 开始 ($\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 合金的熔点约为 970 K). 首先让系统在 1123 K 等温运行 50000 步, 并通过检测系统能量的变化确保其在此温度下系统充分平衡; 然后使用“摩擦力方法”^[26,27] (也称为高斯热浴) 控制系统的温度以 1×10^{12} K/s 的速冷线性下降至 273 K, 其中每隔 50 K 对系统等温弛豫 500 ps, 同时记录每个原子的位置和速度坐标随时间的变化关系. 最后测定金属熔体快速凝固过程体系平均原子能量, 原子成键类型, 以及均方位移和扩散系数等动力学参量, 分析玻璃形成过程热力学、动力学和结构特性的演化规律, 深入探讨玻璃化转变的微观动力学机理.

3 模拟计算结果与分析

3.1 玻璃转变过程结构特性的演化

双体分布函数 PDF 反映了体系中一个原子周围其它原子出现的几率, 与 X 射线衍射实验所获得的结构因子 $S(Q)$ 互为 Fourier 变换, 因而它被广泛用来描述液态、非晶态和晶态体系的局域结构特征. 图 1 给出了 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 合金熔体快速凝固过程

中全双体分布函数随温度的演化过程. 由图 1 可见, 随着温度的降低, $g(r)$ 曲线的第一峰逐渐变锐、变高, 表明体系内相邻原子成键几率越来越大, 短程有序度逐渐提高. 在室温 273 K 时, $g(r)$ 曲线的第二峰已经明显劈裂成两个次峰, 这正是玻璃结构的重要特征之一, 表明 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃的形成. 图 2 中进一步将本模拟所获得玻璃态 (323 K) 下的结构因子 $S(Q)$ 与实验结果^[28] 进行比较. 可见, 模拟结果除了第一峰的高度较实验值低以外, 其它各峰的位置和高度均与实验结果相符. 根据 Vollmayr 等人^[29] 对 SiO_2 快速凝固非晶过程的模拟研究可知, 非晶形成过程较高的冷速将显著减低 $S(Q)$ 第一峰的高度, 但对第二峰的高度影响较小. 考虑到本模拟计算中采用的冷却速率远高于实验情况, 本模拟计算准确反映了 Ca-Mg 合金体系在微观结构方面的物理本质. 采用 Wendt-Abraham 比率 $R = g(r)_{\min}/g(r)_{\max}$ 方法^[6], 如图 3 所示, 测得其玻璃转变温度 T_g^{WA} 约为 540 K, 玻璃转变点对应的 Wendt-Abraham 比率 $R = 0.12$. 虽然目前我们还没有获得 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 合金玻璃转变温度的直接实验测定数据, 但比较 Li 等^[7] 通过实验数据采用插值方法获得的玻璃转变温度 $T_g^{\text{WA}} \approx 562$ K 和相应的 Wendt-Abraham 比率 $R = 0.12$, 发现两者基本一致, 由此进一步表明了本模拟计算准确反映了 Ca-Mg 合金体系在微观结构方面的物理本质.

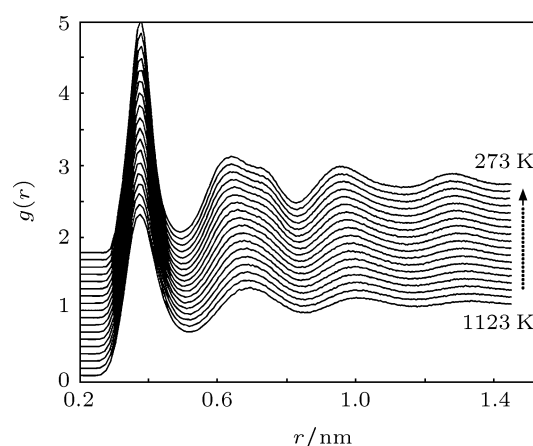


图 1 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 合金快速凝固过程全双体分布函数随温度的变化关系. 温度从 1123 K (底部) 依次降低到 273 K (顶部), 温度间隔为 100 K

由于双体分布函数只能反映短程序结构的一维统计信息, 而不能反映原子排布的几何特点. 键对分析技术^[30] 是目前描述液态、非晶态和晶态体系原子结构组态及其相互转变过程中微观结构演化特点的一种有效方法. 键对分析技术采用四

个指数 $ijkl$ 来描述某对原子与周围原子的成键状况, i 代表所考察两个原子本身的成键关系, $i = 1$ 表示成键, $i = 2$ 表示未成键; j 代表该对原子的共有最近邻原子数; k 代表这些共有最近邻原子之间的成键数目; 要唯一地表示某种结构, 仅用前三个指数是不够的, 所以对于前三个指数相同而结构不同的状态要用第四个指数 l 值来加以区分. 当采用键对指数来描述局域原子结构组态时, 在典型液态或非晶态中, 以 1551, 1541 和 1431 键对的大量存在为特征; 而对于相应的各种晶体结构, BCC 晶体结构以 1441 和 1661 为特征键对; FCC 晶体结构则以 1421 为特征键对; 表征 HCP 晶体结构的特征键对为 1421 和 1422.

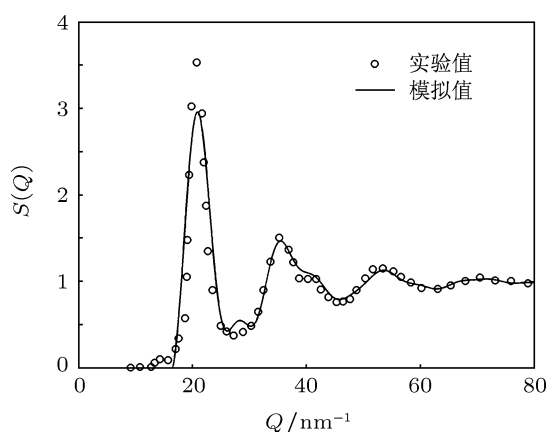


图 2 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃在 323 K 时的结构因子 $S(Q)$

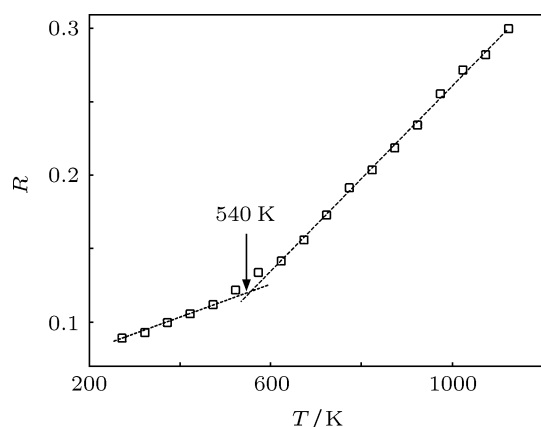


图 3 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程 Wendt-Abraham 比率 R 随温度的变化关系

图 4 给出了 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程中几种主要键型的相对数目随温度的变化过程. 由图 4 可见, $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 合金熔体中包含了各种不同类型的键型, 其中与二十面体和缺陷二十面体结

构密切相关的 1551, 1541 和 1431 键型始终占总数的 50% 以上, 对体系微观结构特性起决定性作用. 随着温度的降低, 只有 1551 键型的数目迅速增加, 其增长速度在 573 K 附近开始明显减缓; 而其他与晶体结构相关的 1441, 1661, 1421 和 1422 键型其数目变化较小. 而且, 1551 键型随温度变化曲线的拐点 573 K 与图 3 中采用 Wendt-Abraham 比率 R 所确定的玻璃转变温度 540 K 非常接近, 如果采用作两条直线的交点来确定的话, 此拐点将在 573 K 与 523 K 之间也应在 540 K 左右, 则两者将更为相符. 由此可见, 二十面体局域结构对 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃的形成起决定性作用, 由体系微观结构演变规律所确定的玻璃转变温度 T_g^{Str} 与 Wendt-Abraham 经验判据获得的结果 T_g^{WA} 一致.

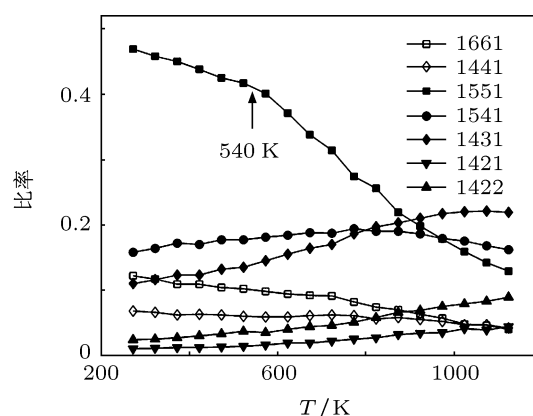


图 4 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程各种键对相对数目随温度的变化关系

3.2 玻璃转变过程热力学特性的演化

图 5 给出了 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程体系平均原子能量随温度的变化关系. 由图 5 可见, 能

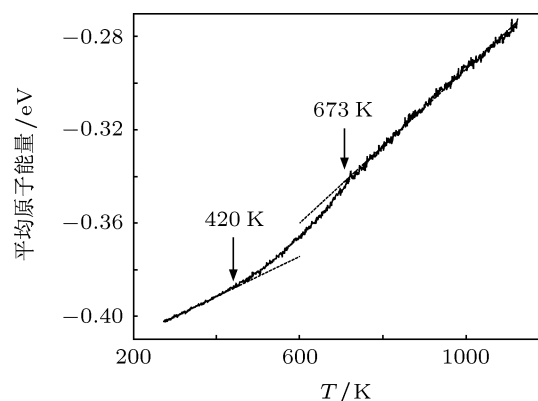


图 5 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程体系平均原子能量随温度的变化关系

量曲线在高温液态随温度线性降低,但在 673 K 温度附近逐渐开始偏离线性关系,并随温度连续变化;在 420 K 温度附近,能量曲线随温度又恢复线性关系,但与高温液态相比直线斜率不同.由此可见,过冷液体在 673 K 温度附近逐渐偏离平衡液体,玻璃固体在 420 K 温度附近逐渐形成,玻璃形成过程热力学转变温度 $T_g^{\text{Cal}} \approx 420$ K,远低于微观结构转变温度 $T_g^{\text{Str}} \approx 540$ K.

3.3 玻璃转变过程动力学特性的演化

均方位移 (Mean-Square Displacement, MSD) 常用来描述体系中原子的动力学行为,其定义为:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle, \quad (1)$$

其中, $r_i(t)$ 表示 t 时刻 i 原子的位置, N 表示体系包含原子的数目.由于 Ca 和 Mg 原子的 MSD 随温度变化规律非常相似,这里只给出 Mg 原子的 MSD 在不同温度下随时间的演化过程,如图 6 所示.可以看出,在开始的较短时间 (< 0.1 ps), MSD 与时间的二次方相关联,此时原子作振动运动.在较长时间段 (> 10 ps),当温度高于 673 K 时,MSD 曲线随时间成正比关系增长,此时原子作长程扩散运动.

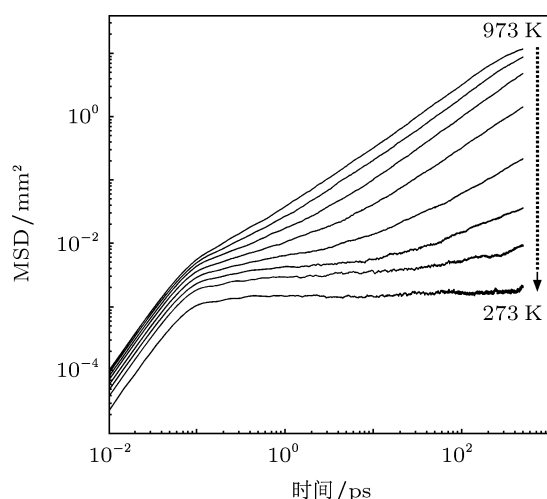


图 6 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程不同温度下 MSD 随时间的演变过程.温度从 973 K(顶部)依次降低到 273 K(底部),温度间隔为 100 K

在中间时间段 (0.1—10 ps),当温度低于 673 K 时,由于周围原子形成的“笼子效应”束缚着原子的扩散运动,被束缚原子需要一定时间才能冲出笼子的束缚,这样 MSD 曲线呈现一个增长斜率较小的平台;而且随着温度的降低,被束缚原子冲出笼子所需要的时间就越长,平台表现得就越明显.在玻璃

态,当温度低于 373 K 时,在所模拟研究的时间尺度内,原子一直被束缚于周围原子的笼子中而未发生长程扩散,MSD 曲线一直呈现平台区域.在模式耦合理论中,与笼子效应相关联的动力学阶段称为 β -驰豫,而接下来笼子破裂重排过程称为 α -驰豫.

根据爱因斯坦关系

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle r^2(t) \rangle, \quad (2)$$

可以根据 MSD 计算出体系扩散系数.图 7 给出 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程 Ca 和 Mg 原子扩散系数随温度的演变过程.为了定量研究扩散系数随温度的变化关系,在高温液态和低温玻璃态,扩散系数分别采用 Arrhenius 方程

$$D(T) = D_0^{\text{Arrh}} \exp[-Q^{\text{Arrh}}/RT], \quad (3)$$

进行拟合.在高温液态和过冷液态,扩散系数分别采用 MCT 预测的幂指数表达式

$$D(T) \sim |T - T_c|^\gamma, \quad (4)$$

和 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)^[31-33] 方程

$$D(T) = D_0^{\text{VFT}} \exp[-Q^{\text{VFT}}/(T - T_{\text{VFT}})], \quad (5)$$

进行拟合.其中,(3)—(5)式中各参数的拟合结果分别列于表 1 中.为了清晰起见,图 7 中只给出 Mg 原子扩散系数的各种拟合曲线.有图 7 可见,扩散系数随温度的变化可以划分为三个温度区间.在高温液态和低温玻璃态,扩散系数随温度的变化遵循 Arrhenius 指数规律;而且玻璃态下 Ca 和 Mg 原子的扩散激活能 Q^{Arrh} 均比其液态时高,液态和玻璃态下, Ca 原子的扩散激活能 Q^{Arrh} 明显比 Mg 原子的高.这表明质量和尺寸较小的 Mg 原子比 Ca 原子扩散得快,低温玻璃态原子比高温液态原子扩散得慢,扩散激活能与原子尺寸和温度之间的关系,反映了扩散机理的基本特点^[34].过冷液体在 673 K 温度附近,体系扩散系数逐渐开始偏离 Arrhenius 规律.当温度高于 573 K 时,扩散系数随温度的变化满足 MCT 关系;当温度高于 523 K 时,扩散系数随温度的变化满足 VFT 关系.而且,由表 1 可以看出, Ca 和 Mg 原子的 MCT 指数 γ 和临界转变温度 T_c 基本相同,分别为 $\gamma = 1.86$ 和 $T_c \approx 535$ K,这表明合金体系中 MCT 指数和临界转变温度均不随原子类型发生变化,符合 MCT 对其预测^[35].扩散系数满足 MCT 关系的极限温度约为 $573 \text{ K} \approx 1.07T_c$,而满足 VFT 关系的极限温度接近 T_c ,这表明 MCT 指数规律只能描述温度高于 $1.07T_c$.过冷液体的动力学性质,此结果与 Han 和 Teichler^[36] 对 $\text{Cu}_{60}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$

金属玻璃的模拟结果一致. 玻璃形成过程动力学转变温度 $T_g^{\text{Dyn}} \approx 535 \text{ K}$ 与微观结构转变温度 $T_g^{\text{Str}} \approx 540 \text{ K}$ 基本一致, 而且 $T_g^{\text{Str}} \approx T_g^{\text{Dyn}} \approx 1.28T_g^{\text{Cal}}$, 它们和 VFT 方程所确立的理想动力学玻璃转变温度 T^{VFT} 之间满足 Odagaki 关系 [37,38] $(T_g^{\text{Dyn}} - T^{\text{VFT}})/(T_g^{\text{Dyn}} - T_g^{\text{Cal}}) \approx 2$.

为了更为清晰展现玻璃形成过程体系原子的动力学行为, 图 8 给出了液态 (973 K)、过冷液态 (673 K) 和玻璃态 (523 K) 下体系 Mg 原子在 500 ps 弛豫时间下的运动轨迹. 在高温液态, 如图 8(a) 所示, 体系原子作无规则的热运动, 而且具有较强的流动性, 通过长程扩散能够迁移至模拟空间大部分位置. 随着温度降低至过冷温区, 如图 8(b) 所示, 由于单个原子在短时间内受限于其周围原子形成的瞬时笼子内, 并在长时间内会逃出笼子的束缚, 体系原子不断作振动运动和随机迁移. 随着温度继续降低至玻璃温区, 如图 8(c) 所示, 由于体系

原子热运动能力随着温度的降低而下降, 被束缚原子一直受限于笼子内, 不断作振动运动.

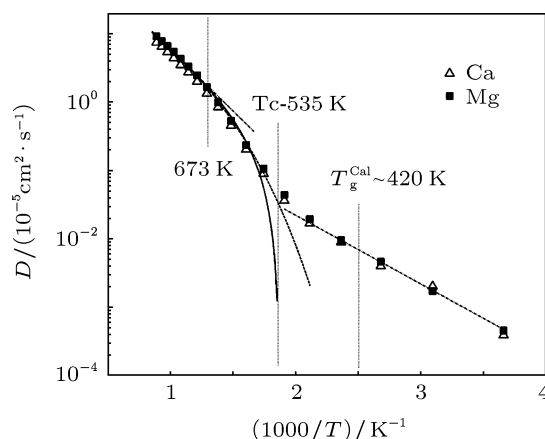


图 7 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃形成过程 Ca 和 Mg 原子扩散系数随温度的演变过程. 长虚线、短虚线和实线分别是对其进行的 Arrhenius 方程拟合、VFT 方程拟合和 MCT 幂指数方程拟合曲线

表 1 采用 Arrhenius 方程、VFT 方程和 MCT 幂指数方程对扩散系数进行拟合时, 方程 (3)—(5) 中的拟合参数

拟合方程	参数	Ca	Mg
Arrhenius (液体)	$D_0^{\text{Arrh}}/(\text{cm}^2/\text{s})$	3.00×10^{-3}	2.02×10^{-5}
	$Q^{\text{Arrh}}/(\text{J}/\text{mol})$	34330	10970
MCT	T_c/K	534	535
	γ	1.86	1.86
VFT	$D_0^{\text{VFT}}(\text{cm}^2/\text{s})$	8.11×10^{-4}	9.78×10^{-4}
	$Q^{\text{VFT}}/(\text{J}/\text{mol})$	16632	16504
	T^{VFT}/K	285	288
Arrhenius (玻璃态)	$D_0^{\text{Arrh}}/(\text{cm}^2/\text{s})$	3.68×10^{-3}	2.27×10^{-5}
	$Q^{\text{Arrh}}/(\text{J}/\text{mol})$	34411	19226

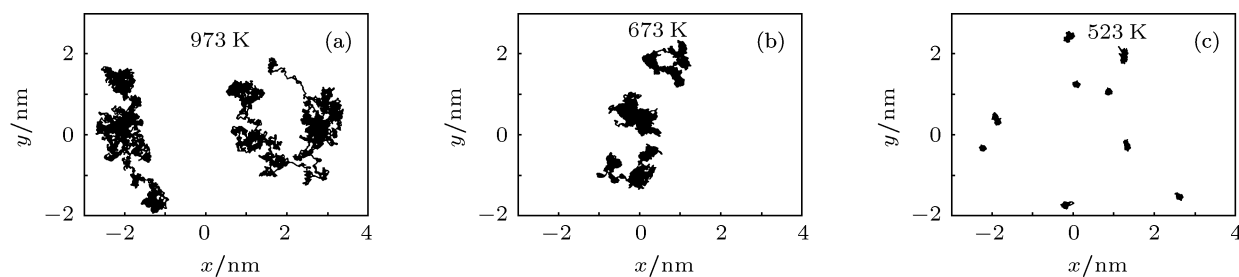


图 8 液体 973 K (a), 过冷态 673 K (b) 和玻璃态 523 K (c) 下等温弛豫 500 ps 时, Mg 原子在 XY 平面上的运动轨迹. 为了清晰起见, (a)—(c) 图中分别只展示了 2 个、3 个和 9 个不同原子的运动轨迹

4 结论

本文采用分子动力学方法对 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 合金快速凝固玻璃形成过程进行了计算机模拟, 根据液 -

固玻璃转变过程体系平均原子能量, 原子成键类型, 以及均方位移和扩散系数等动力学参量, 深入研究了液 - 固玻璃化转变过程热力学、动力学和结构特性的转变机理, 结果表明:

1) 模拟计算所获得的 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃的结构因子与实验结果符合较好, 由 Wendt-Abraham 经验判据所确定的玻璃转变温度 T_g^{WA} 约为 540 K, 其数值与通过实验数据采用插值方法获得的玻璃转变温度一致, 本模拟计算准确反映了 Ca-Mg 合金体系在微观结构方面的物理本质.

2) 二十面体局域结构对 $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 金属玻璃的形成起决定性作用, 由体系微观结构演变规律确定的玻璃转变温度 T_g^{Str} 与 Wendt-Abraham 经验判据

获得的结果 T_g^{WA} 一致.

3) 由于周围原子形成的“笼子效应”束缚着原子的扩散运动, 玻璃形成过程体系动力学特性在 673 K 温度附近逐渐偏离 Arrhenius 规律, 在温度高于 $1.07T_c$ 以上温区满足 MCT 幂指数规律.

4) 玻璃形成过程动力学转变温度 T_g^{Dyn} 与微观结构转变温度 T_g^{Str} 基本一致, 高于热力学玻璃转变温度 T_g^{Cal} , 而且它们与理想动力学玻璃化转变温度 T_g^{VFT} 之间满足 Odagaki 关系.

- [1] Klement W, Willens R H, Duwez P 1960 *Nature* **187** 869
- [2] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng. R* **44** 45
- [3] Inoue A, Takeuchi A 2011 *Acta Mater.* **59** 2243
- [4] Dai L H, Jiang M Q 2007 *Adv. Mech.* **37** 346 (in Chinese) [戴兰宏, 蒋敏强 2007 力学进展 **37** 346]
- [5] Anderson P W 1995 *Science* **267** 1615
- [6] Wendt H R, Abraham F F 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 1244
- [7] Li D H, Moore, R A, Wang S 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 2700
- [8] Qi Y, Çağın T, Kimura Y, Goddard III W A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 05205
- [9] Zhang Y N, Wang L, Wang W M 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 196106
- [10] Li X P, Han Q Y, Liu H B, Chen K Y, Hu Z Q 1995 *Acta Metal. Sin.* **31** A356 (in Chinese) [李小平, 韩其勇, 刘洪波, 陈魁英, 胡状麒 1995 金属学报 **31** A356]
- [11] Zhou G R, Gao Q M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1499 (in Chinese) [周国荣, 高秋明 2007 物理学报 **56** 1499]
- [12] Dzugutov M, Simdyankin S I, Zetterling F H M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 195701
- [13] Liang Y C, Liu R S, Liu R S, Zhou L L, Tian Z A, Liu Q H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7930 (in Chinese) [梁永超, 刘让苏, 朱轩民, 周丽丽, 田泽安, 刘全慧 2010 物理学报 **59** 7930]
- [14] Sun Y L, Shen J, Valladares A A 2009 *J. Non-Cryst. Solids* **106** 073520
- [15] Götze W, Sjögren L 1992 *Rep. Prog. Phys.* **55** 241
- [16] Suck J B, Rudin H, Güntherodt H J, Beck H 1981 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** 2305
- [17] Hafner J 1983 *Phys. Rev. B* **27** 678
- [18] Chen K Y, Li Q C 1993 *Acta Phys. Sin.* **42** 1491 (in Chinese) [陈魁英, 李庆春 1993 物理学报 **42** 1491]
- [19] Qi D W, Wang S 1991 *Phys. Rev. B* **44** 884
- [20] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S, Tian Z A, Wang J G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 083511
- [21] Hou Z Y, Liu R S, Liu H R, Tian Z A, Wang X, Zhou Q Y, Chen Z H 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 174503
- [22] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4817 (in Chinese) [侯兆阳, 刘丽霞, 刘让苏 2009 物理学报 **58** 4817]
- [23] Wang S, Lai S K 1980 *J. Phys. F* **10** 2717
- [24] Li D H, Li X R, Wang S 1986 *J. Phys. F* **16** 309
- [25] Jin Z H, Lu K, Gong Y D, Hu Z Q 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 8830
- [26] Hoover W G, Ladd A J C and Moran B 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1818
- [27] Evans D J 1983 *J. Chem. Phys.* **78** 3297
- [28] Nassif E, Lamparter P, Steev S 1983 *Z. Naturforsch. Sect. A* **38** 1206
- [29] Vollmayr K, Kob W, Binder K 1996 *Phys. Rev. B* **54** 15808
- [30] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [31] Vogel H 1921 *Phys. Z* **22** 645
- [32] Fulcher G S 1925 *J. Am. Ceram. Soc.* **8** 339
- [33] Tammann G, Hesse G 1926 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **156** 245
- [34] Faupel F, Frank W, Macht M P, Mehrer H, Naundorf V, Rätzke K, Schober H R, Sharma S K, Teichler H 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 237
- [35] Kob W 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** R85
- [36] Han X J, Teichler H 2007 *Phys. Rev. E* **75** 061501
- [37] Odagaki T 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3701
- [38] Hiwatari Y, Miyagawa H, Odagaki T 1991 *Solid State Ionics* **47** 179

Simulation study on thermodynamic, dynamic and structural transition mechanisms during the formation of $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ metallic glass*

Xu Chun-Long¹⁾ Hou Zhao-Yang^{1)†} Liu Rang-Su²⁾

1) (*Department of Applied Physics, Chang'an University, Xi'an 710064, China*)

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

(Received 13 October 2011; revised manuscript received 12 November 2011)

Abstract

The rapid quenching process of $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ alloy is simulated by using the molecular dynamics method. During the liquid-glass transition process, the thermodynamic, dynamic and structural transition mechanisms are investigated deeply, and the relations between glass transition temperatures determined by different methods are discussed. It is found that both the simulated structural factor of $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ metallic glass and glass transition temperature are consistent with the experimental results, and the icosahedral local configuration plays a critical role in the formation of $\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ metallic glass. The dynamic property of supercooled liquid gradually deviates from the Arrhenius law and satisfies the MCT power law due to the cage effect formed by neighbor atoms. It is also found that the structural glass transition temperature is close to the dynamic one, and they are higher than the calorimetric glass transition temperature. The relationship between them and the ideal dynamic glass transition temperature satisfies the Odagaki relation.

Keywords: metallic glass, rapid solidification, molecular dynamics simulation, glass transition

PACS: 64.70.Pe, 64.70.Qj, 71.15.Pd, 81.30.Fb

* Project supported by the National Natural Foundation of China (Grant No. 51101022) the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant Nos. CHD2010JC083, CHD2012JC096).

† E-mail: zhaoyanghou@163.com; houzy@chd.edu.cn