

冷速对液态合金 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 快速凝固过程中微观结构演变的影响*

郑乃超¹⁾²⁾ 刘海蓉^{2)‡} 刘让苏^{1)†} 梁永超¹⁾ 莫云飞¹⁾ 周群益¹⁾ 田泽安¹⁾

1) (湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

2) (湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(2012年5月6日收到; 2012年8月15日收到修改稿)

采用分子动力学方法对六种不同冷速对原子尺寸相差较大的液态合金 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 凝固过程中微观结构演变的影响进行了模拟研究, 并采用双体分布函数、Honeycutt-Andersen (HA) 键型指数法、原子团类型指数法 (CTIM-2)、可视化等方法进行了深入分析, 结果表明: 系统存在一个临界冷速, 介于 5×10^{11} K/s 与 1×10^{11} K/s 之间, 在临界冷速以上 (如 1×10^{14} K/s, 1×10^{13} K/s, 1×10^{12} K/s 和 5×10^{11} K/s) 时, 系统形成以 1551, 1541, 1431 键型或二十面体基本原子团 (12 0 12 0 0 0) 等为主体的非晶态结构; 在临界冷速以下时, 系统形成以 1441 和 1661 键型或 bcc 基本原子团 (14 6 0 8 0 0) 为主体 (含有少量的 hcp(12 0 0 0 6 6) 和 fcc(12 0 0 0 12 0) 基本原子团) 的部分晶态结构. 在非晶形成的冷速范围内, 其总双体分布函数的第一峰明显分裂成与近邻分别为 Zn-Zn, Ca-Zn, Ca-Ca 相对应的三个次峰; 且随着冷速的下降, 同类原子近邻的次峰峰值升高、异类原子近邻的次峰峰值下降; Zn 原子容易偏聚, 随着冷速降低, 二十面体的数量增多, 非晶态结构也越稳定. 在晶态形成的冷速范围内, Zn 原子已大量偏聚形成大块 bcc 晶态结构, Ca 原子也部分形成 hcp 和 fcc 晶态结构.

关键词: 液态 Ca-Zn 合金, 冷却速率, 微结构演变, 分子动力学模拟

PACS: 61.20.Ja, 61.25.Mv, 64.70.D-, 71.15.Pd

1 引言

大块金属玻璃具有许多优异的性能, 如高强度、高硬度、高弹性模量、高耐腐蚀性以及低内应力等^[1-3], 在机械、电子、体育设备等材料领域都有广泛的应用. 由于大块非晶材料的这些性能特点主要是由其局域微观结构决定的, 因而对其局域微观结构已从实验和理论上进行了比较深入的研究^[4-6]. 但由于实验条件的限制, 目前制备大块金属玻璃的方法仍以快速凝固为主. 虽然实验的急冷速率已大有提高, 但很多金属合金仍难以形成非晶态结构. 然而, 随着计算机技术的高速发展, 已有可能采用物理概念和物理图像都比较清晰的分子动

力学方法从原子尺度来研究液态合金凝固过程中微观结构及其演变机理, 并取得了许多重要的研究进展^[7-13].

急冷速率对液态金属的凝固过程及其微观结构的形成与演变有非常重要的影响. 研究表明, 对于单质金属熔体, 如 Cu^[7], Ag^[8], Na^[9], Zn^[10] 等, 的确存在一个临界冷速, 当以高于临界的冷速凝固时, 熔体可形成非晶态结构; 当以低于临界的冷速凝固时, 熔体将会发生部分形核、结晶, 形成非晶态与晶态共存的结构. 可是, 对于金属合金而言, 由于合金元素的原子尺寸不同、原子的配位数不同以及同类原子的偏聚等因素, 将会产生更多不同的短程有序结构^[14-16]. 因而冷速的高低, 对其凝固微观结构变化的影响将更加复杂, 需要进行更为深入

* 国家自然科学基金 (批准号: 50831003, 50571037, 51102090) 资助的课题.

† E-mail: liurangsu@sina.com

‡ E-mail: liuhairong@hnu.edu.cn

的研究.

为此, 本文将在原有研究的基础上, 采用由 Wang 等^[16,17]发展起来的广义非局域模型赝势 (GNMP), 对原子尺寸相差较大的 Ca₅₀Zn₅₀ 合金在六种不同冷速下的凝固过程进行分子动力学模拟研究, 并采用多种微观结构分析及可视化等方法深入分析其在不同冷速下微观结构的演变特点, 对于深入理解和制备 Ca-Zn 合金以及其他类似的二元金属合金将具有一定的指导意义.

2 模拟计算的条件与方法

本文采用六个不同冷却速度对液态合金 Ca₅₀Zn₅₀ 的快速凝固过程进行分子动力学模拟计算. 将 10000 个原子 (5000 个 Ca 原子和 5000 个 Zn 原子) 置于一个立方盒子中, 并在周期性边界条件下运行, 系统内原子间的相互作用势, 采用由 Wang 等^[16,17]发展起来的广义非局域模型赝势理论 (GNMP) 中的双体有效势函数:

$$V_{ij}(r) = \frac{Z_{\text{eff},i}Z_{\text{eff},j}}{r} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{\pi} \right) \int_0^\infty d_q [F_{i,j}(q) + F_{j,i}(q)] \times \frac{\sin(rq)}{q} \right\}, \quad (1)$$

式中, $Z_{\text{eff},i}$ 和 $Z_{\text{eff},j}$ 分别表示原子 i 和原子 j 的有效离子价, r 表示原子 i 和原子 j 间的距离, q 为 K 空间的能量波数. 其定义详见文献 [16, 17]. 双体势的截止距离为 20 a.u.(原子单位), 运行的时间步长为 5×10^{-15} s.

系统从 973 K 开始, 首先让系统等温运行使之处于平衡态 (以能量达到平衡态为准), 然后以六个不同冷速 (1×10^{14} K/s, 1×10^{13} K/s, 1×10^{12} K/s, 5×10^{11} K/s, 1×10^{11} K/s 和 5×10^{10} K/s) 使系统分别冷却至 273 K, 每隔 50 K 记录一次数据, 在每个温度点另外等温运行 400 步, 以测量该系统的结构组态, 再用双体分布函数、化学短程序参数、键型指数法、原子团类型指数法和可视化等方法进行结构分析, 测定各个温度下相关原子结构的变化, 深入研究不同冷速对液态 Ca₅₀Zn₅₀ 合金凝固过程中微观结构演变的影响.

3 模拟计算结果与分析

3.1 双体分布函数分析

双体分布函数 $g(r)$ 是反映体系结构特征的一个重要参数, 它与 X 射线衍射得到的结构因子 $S(q)$ 互为 Fourier 变换, 是理论模型和实验结果可以进行比较的一个重要结构参数.

为了验证模拟结果的正确性, 我们将非晶态 Ca₅₀Zn₅₀ 合金在 1×10^{14} K/s 冷速下 286 K 时模拟获得的偏双体分布函数曲线与 Hafner^[18] 模拟 1372 个原子的 Ca₅₀Zn₅₀ 小系统在相同冷速和温度下得到的相应偏双体分布函数曲线进行比较, 如图 1 所示. 由图可见, 曲线的第一峰的变化趋势非常相符, 第二峰的变化趋势也比较相近. 说明本文采用的有效双体势函数应在一定程度上比较客观地反映了系统的物理本质, 因而其模拟结果也具有一定的可信度和参考价值.

将系统在六个冷速下 273 K 时的总双体分布函数 $g(r)$ 示于图 2 中. 由于二元合金的总双体分布函数是由两种元素的三种偏双体分布函数组合而成, 而偏双体分布函数的峰值位置与相应元素的原子半径有关, 所以在二元合金非晶态结构中, 反映短程有序的峰值位置除了与短程有序的团簇种类 (基本原子团) 有关, 还应跟原子的半径尺寸有关. 典型非晶态合金的 $g(r)$ 曲线第一峰不分裂, 第二峰分裂, 如合金 CuNi, Ag₃Au 和 Ca₇Mg₃ 等^[12,13,19]. 然而, 由于 Ca-Zn 合金体系中的 Ca 原子半径 (2.23 Å (共价半径 1.74 Å)) 与 Zn 原子半径 (1.53 Å (共价半径 1.25 Å)) 差异较大, 在图 2 所示的总 $g(r)$ 曲线中, 当冷速为 1×10^{14} K/s, 1×10^{13} K/s, 1×10^{12} K/s, 5×10^{11} K/s 时, 系统形成非晶态结构, 但与通常的非晶态合金的 $g(r)$ 曲线显著不同, 其第一峰值和第二峰值出现明显的分裂现象, 且第一峰所分裂出来的第一、第二、第三个次峰的峰值位置明显依次对应于原子 Zn-Zn, Ca-Zn, Ca-Ca 互为近邻时的平均原子间距. 随着冷速的逐步下降, 第一次峰和第三次峰均不断上升、而第二次峰则相对下降. 这正是由于随着冷速的下降, 出现 Zn 原子 (由于原子体积较小而优先聚集)、Ca 原子各自的不断富集、偏聚, 使同类原子 (Zn-Zn, Ca-Ca) 互为近邻的概率不断增加, 而异类原子 (Ca-Zn) 互为近邻的概率不断减少的缘故. 但在冷速为 1×10^{11} K/s, 5×10^{10} K/s 时, 系统已经出现了明显的晶化结构.

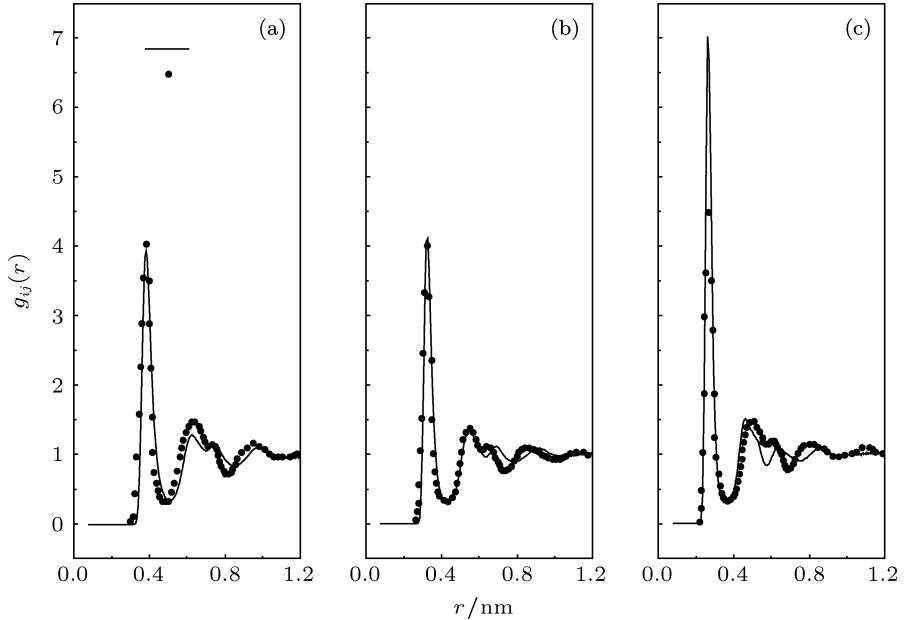


图 1 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 合金在 1×10^{14} K/s 冷速下 286 K 时的偏双体分布函数 $g_{ij}(r)$ 曲线与 Hafner^[18] 结果的比较 (a) $g_{\text{Ca}-\text{Ca}}(r)$; (b) $g_{\text{Ca}-\text{Zn}}(r)$; (c) $g_{\text{Zn}-\text{Zn}}(r)$

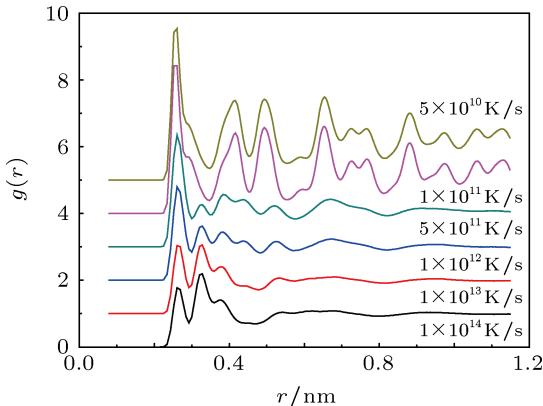


图 2 273 K 时不同冷速下 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 合金的总双体分布函数

为了更好的了解系统中同类原子的偏聚现象, 可以采用化学短程序参数来进行分析. 化学短程序参数 (CSRO) 定义为^[20]

$$\text{CSRO} = 1 - \frac{N_{\text{AB}}}{N C_{\text{B}}}, \quad (2)$$

其中 N_{AB} 是 A, B 两种最近邻原子之间的配位数, N 是最近邻原子总的配位数, C_{B} 是 B 类原子数的百分含量. 当 CSRO 值大小接近于 1 时, 表示系统中两种元素接近于完全偏聚; 当 CSRO 值接近于 0 时, 系统异类原子接近于完全无序分布; CSRO 为负值表示异类原子之间有成为化合物的趋势.

将不同冷速条件下系统中的 CSRO 随温度变化关系绘于图 3 中. 在冷速为 1×10^{14} K/s,

1×10^{13} K/s 时, 降温过程中, CSRO 值均在 0.2 以下, 两种原子比较充分地溶合; 冷速为 1×10^{12} K/s, 5×10^{11} K/s 的系统从 973 K 降温到 573 K 区间, CSRO 值从 0.031 分别上升到 0.389 和 0.558, 从 573 K 到 273 K 区间, CSRO 值趋于平稳. 可见随着温度下降, 系统中同类原子逐渐偏聚, 在 573 K 时系统形成非晶体; 冷速为 1×10^{11} K/s, 5×10^{10} K/s 的系统降温到 673 K 时, CSRO 值从 0.031 迅速分别增加到 0.808 和 0.834, 随后趋于稳定. 可见在相对较低的两个冷速下, 熔体迅速偏聚, 然后结晶. 结合双体分布函数分析, 明显可见, 冷速降低到 1×10^{12} K/s 时已发现同类原子发生了偏聚, 随后冷速越低, 偏聚越严重. 这一现象在可视化图 7 和图 8 中非常清晰可见.

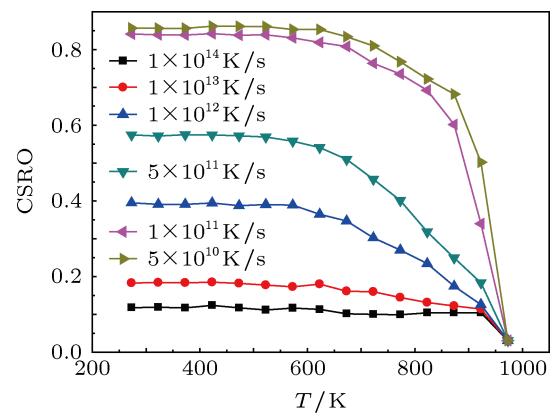


图 3 不同冷速下化学短程序参数随温度的变化

3.2 HA 键型指数分析

以上双体分布函数 $g(r)$ 分析使我们了解了 Ca, Zn 原子的近邻原子及次近邻原子的统计分布情况, 为了进一步了解系统的微观结构在快速凝固过程中的演变情况, 必须采用已经比较通用、能有效描述原子近邻结构特征的 HA (Honeycutt-Anderson) 键型指数法 [21].

采用 HA 键型指数法对液体、非晶体和晶体进行结构分析时, 在一般系统中占主要部分的、最常见的键型有 1551, 1541, 1431, 1421, 1422, 1661, 1441 等几种 [9,22–24], 其中液态和非晶态结构主要以 1551, 1541 和 1431 键型的大量存在为特征, 以 1551(12 个) 键型表征二十面体; 而对于各种晶态结构, 以 1441(6 个) 和 1661(8 个) 键型表征 bcc 晶体; 以 1421(12 个) 键型表征 fcc 晶体; 以 1421(6 个) 和 1422(6 个) 键型表征 hcp 晶体.

图 4 给出 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 合金系统以不同冷速得到的几种主要键型的含量随温度的变化曲线. 在冷速为 1×10^{14} K/s, 1×10^{13} K/s, 1×10^{12} K/s, 5×10^{11} K/s 的体系中, 非晶态键型 1551, 1541 和 1431 键型的含量成为系统的主体. 特别在降温过程中, 其他键型变化不大, 只有 1551 键型的变化最为明显, 在非晶态结构中占主导地位, 被认为是该系统的特征键型. 由图 4(a) 明显可见, 1551 键型从最高温的 20.7% 分别增加到 273 K 时的 26.4%, 30.8%, 34.1% 和 34.8%. 在这相对较高的四个冷速下, 冷速越低, 在 273 K 时所获得的非晶体中 1551 键型的含量越多. 然而, 在冷速为 5×10^{11} K/s 时, 系统中 1551 键型的含量与冷速为 1×10^{12} K/s 时的含量接近, 可见此时 1551 键型的含量已经是系统的上限, 冷速 5×10^{11} K/s 已经接近于 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 合金系统获得纯非晶体的临界冷速. 当冷速为 1×10^{11} K/s 和 5×10^{10} K/s 时, 随着温度的下降, 系统中主要键型的变化都比较明显. 例如, 1551 键型的含量在高温区稍有增加, 但在 723 K 和 573 K (523 K) (523 K 对应冷速为 1×10^{11} K/s) 处发生两次锐减, 温度降到 273 K 时的含量分别为 10.2% 和 6.4%. 然而, 温度点 723 K 正是 1441 和 1661 键型 (标示着 bcc 晶体的形成) 迅速增加的拐点, 而 523 K 正是 1421 和 1422 键型 (标示着 fcc 与 hcp 晶体的形成) 增加的拐点. 明显可见, 在这两个相对较低的冷速下, 随着温度的下降, 部分 1551, 1541 和 1431 键型的减少正在转化为 1441, 1661, 1421 和 1422 等晶态键型的增加,

且冷速越低这种转化关系越明显.

3.3 团簇指数法分析

由于 HA 键型指数法只能描述一对原子的结构特点, 而不能描述某一个原子与周围近邻原子具体的基本结构关系, 必须进一步采用能表征团簇结构的方法来进行分析. 这里采用的是我们在 Qi-Wang^[25] 工作的基础上建立起来的原子团类型指数法 (CTIM 及 CTIM-2)^[8,26–28]. 我们定义基本原子团是由一个中心原子与周围近邻原子所构成的基本结构单元, 即每个基本原子团必须有一个原子作为该原子团的核心, 以区别于惯用的多面体结构. 而惯用的多面体是由几个原子组成的一个空心多面体, 并不要求必须有中心原子作为核心, 如 Bernal 多面体等.

CTIM 是采用四个指数 (N, n_1, n_2, n_3) 来表征每一种基本原子团, 这四个指数表示的含义依次分别为: 与一个中心原子组成该原子团的近邻原子总数; 近邻原子与中心原子分别构成 1441, 1551 和 1661 的键对数. 在 CTIM 表征二十面体和其他非晶态基本原子团的基础上, 为了进一步表征常见的晶态结构, 在 CTIM 表征的键型中添加与晶态键型 1421 和 1422 相对应的 n_4 和 n_5 , 已发展为采用六个指数 $(N, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5)$ 来表征各种非晶态与晶态基本原子团的 CTIM-2^[28]. 它除了能够表示出大多数的非晶态基本原子团, 还能描述体心立方 (bcc)、面心立方 (fcc) 和六排密方 (hcp) 等晶态结构. 如二十面体基本原子团表示为 (12 0 12 0 0 0), 第一个 12 代表核心原子周围有 12 个原子 (也可以说是配位数是 12), 第二个 12 表示构成二十面体团簇的有 12 个 1551 键型 (如图 4(a) 所示, 编号小于等于 5000 的为蓝灰色 Ca 原子, 编号大于 5000 的为浅红色 Zn 原子); fcc 基本原子团表示为 (12 0 0 0 12 0), 意思是核心原子周围有 12 个近邻原子, 每个近邻原子与该核心原子构成 1421 键型, 也就是共有 12 个 1421 键型 (见图 4(b) 所示); bcc 基本原子团表示为 (14 6 0 8 0 0), 核心原子周围有 14 个近邻原子, 其中有 6 个原子与核心原子构成 1441 键型, 8 个原子与核心原子构成 1661 键型 (见图 4(c)); hcp 基本原子团表示为 (12 0 0 0 6 6), 核心原子周围有 12 个近邻原子, 其中有 6 个原子与核心原子构成 1421 键型, 6 个原子与核心原子构成 1422 键型 (见图 4(d)).

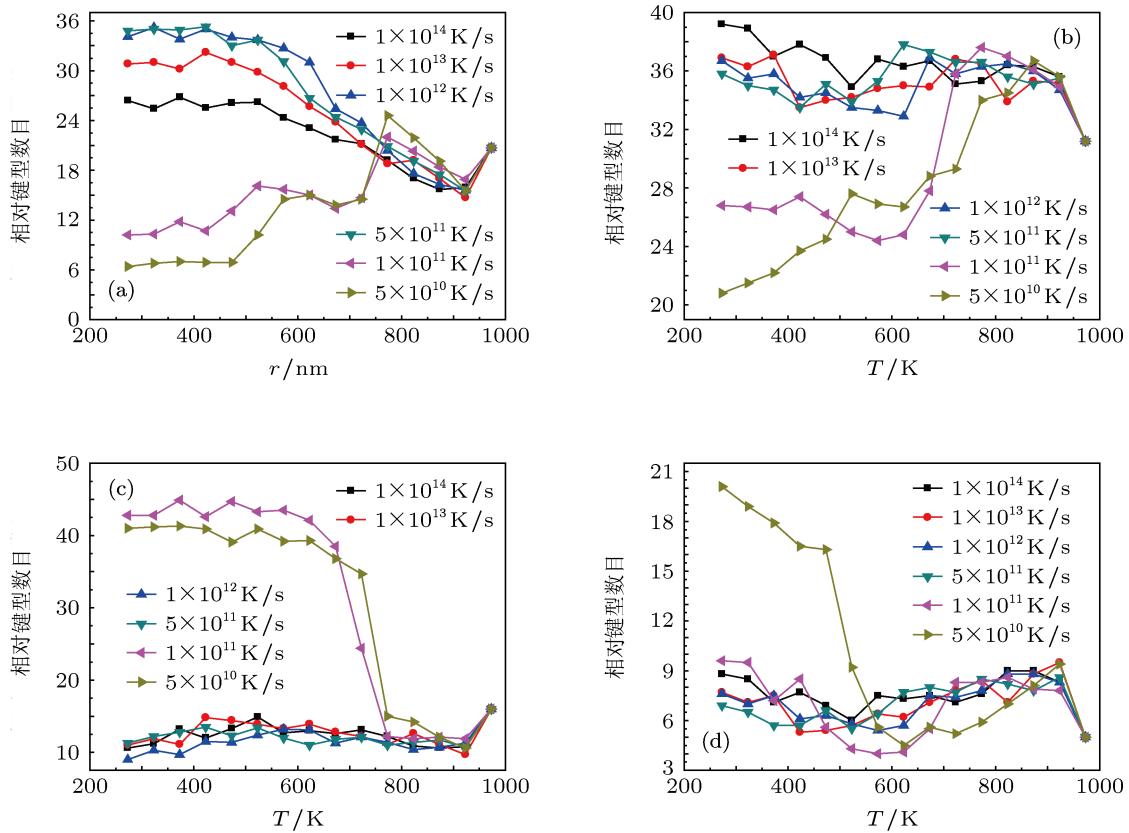


图 4 不同冷速时几种主要键型含量随温度变化情况 (a) 1551; (b) 1541 + 1431; (c) 1441 + 1661; (d) 1421 + 1422

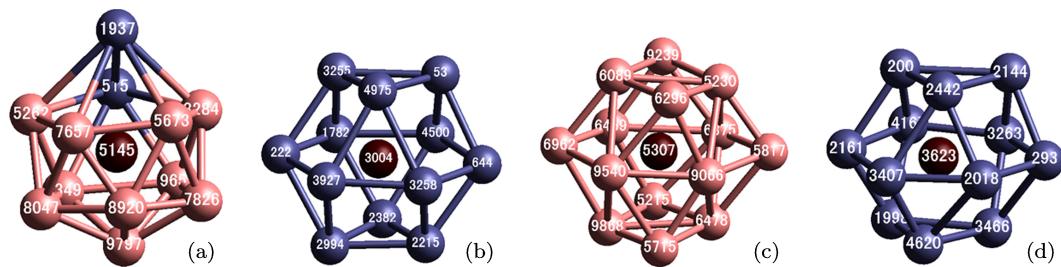


图 5 系统中存在的四种基本原子团 (a)二十面体 (12 0 12 0 0 0); (b) fcc (12 0 0 0 12 0); (c) bcc (14 6 0 8 0 0); (d) hcp (12 0 0 0 6 6)

将不同冷速条件下系统中的几种主要基本原子团数目的变化情况示于图 6 中。在基本原子团类型中, 以二十面体 (12 0 12 0 0 0) 的平均键合能最低^[29-31], 所以非晶态系统中往往存在大量的二十面体。在相对较高冷速为 1×10^{14} K/s, 1×10^{13} K/s, 1×10^{12} K/s, 5×10^{11} K/s 的系统中, 二十面体的数量随温度下降而增加, 从最高温度的 18 个分别增加到 273 K 时的 169, 372, 639 和 589 个。从中, 我们发现除了临界冷速 5×10^{11} K/s 的系统外, 所得到的非晶体中二十面体的数量是随着冷速的减小而增加的, 亦可以理解为冷速越小所得到

的非晶体结构越稳定。然而, 冷速为 5×10^{11} K/s 比冷速为 1×10^{12} K/s 的系统所得到的二十面体数量还少, 正是与前面键型分析中 1551 键型分析的结果相对应。其实这正是因为冷速 5×10^{11} K/s 已经刚刚越过形成稳定非晶结构的最佳冷速而趋近于形成晶态结构的临界冷速所具有的结构特点。

当冷速为 1×10^{11} K/s 和 5×10^{10} K/s 时, 系统随着温度下降已出现了明显的晶化现象。当温度降到 723 K 时, 系统发生第一次相变, bcc 基本原子团迅速增加, 273 K 时系统中 bcc 基本原子团数量分

别为 2724 和 2380. 当温度降到 523 K 时, 系统发生第二次相变, 开始形成 hcp 和 fcc(见图 6(c), (d)). 值得注意的是, 在冷速 1×10^{11} K/s 下, 所形成的 hcp 和 fcc 都很少, 273 K 时仅仅分别有 19 个和 26 个;

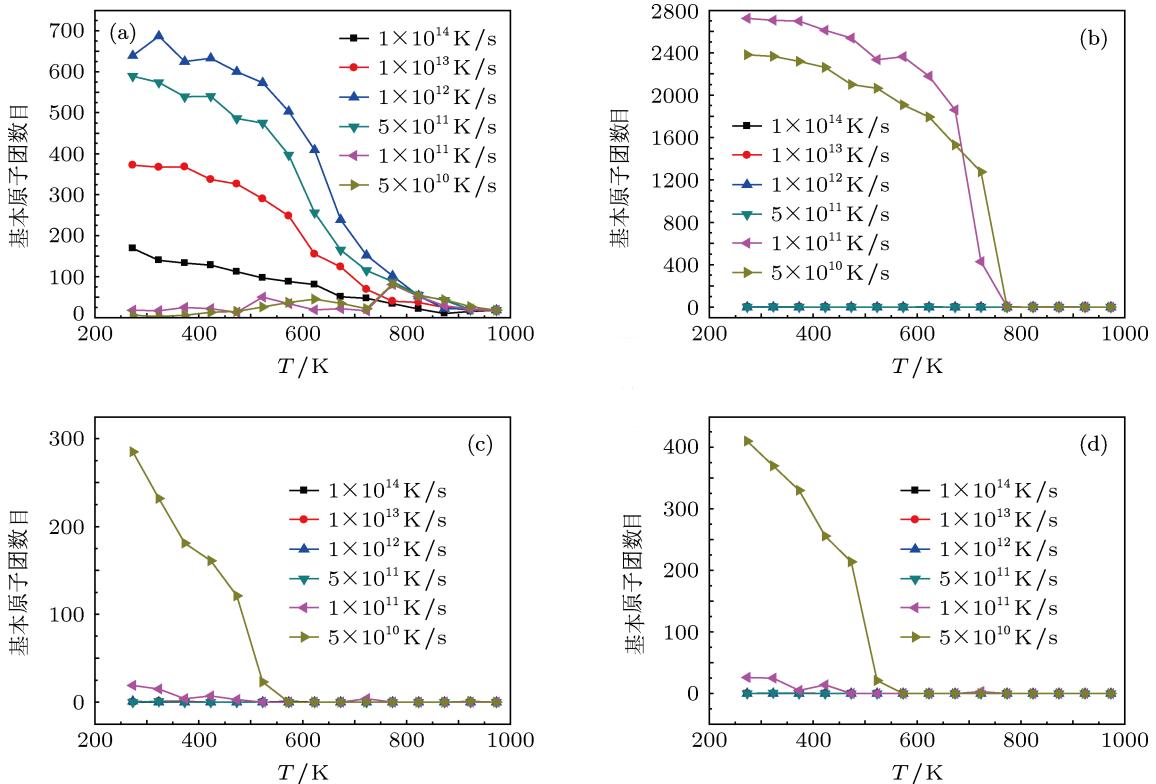


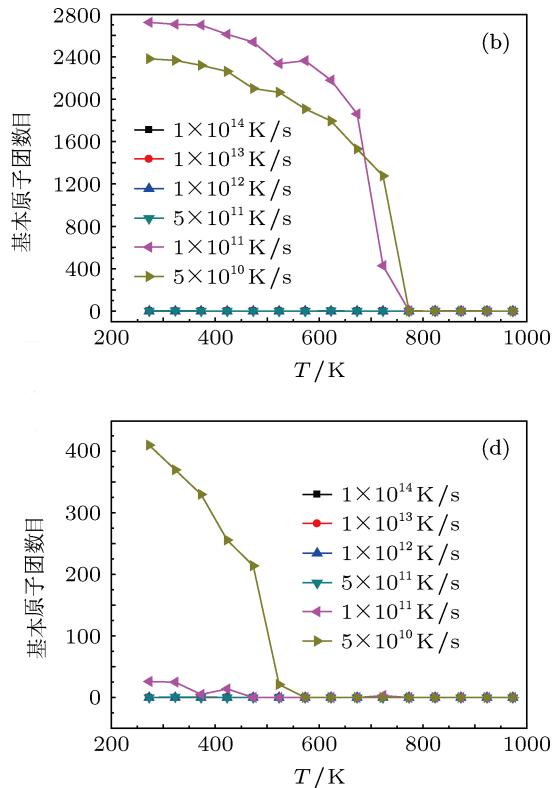
图 6 不同冷速时几种主要基本原子团数量随温度变化情况 (a) ICO (12 0 12 0 0 0); (b) bcc (14 6 0 8 0 0); (c) hcp (12 0 0 0 6 6); (d) fcc (12 0 0 0 12 0)

3.4 可视化分析

以上几种分析法是紧密联系的, 从不同层次分析了系统的微观结构演变过程. 可视化分析方法则能够更进一步直观的展现出 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 系统的微观结构演变特点.

图 7 和图 8 分别示出在六种不同冷速下 10000 个原子 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 合金系统的原子结构的三维图和相对应的 (111) 截面图 (深蓝色原子是 Ca, 浅红色原子是 Zn). 由图 7 和 8(a), (b) 可见, 在冷速为 1×10^{14} K/s, 1×10^{13} K/s 的较高冷速下, 两类原子的分布的确是比较均匀的, 根据前面分析, 此系统的 CSRO 值为 0.2 以下, 两种原子几乎完全混溶, 是存在大量二十面体 (12 0 12 0 0 0) 基本原子团的非晶体; 由图 7 和 8(c), (d) 可见, 对于冷速为 1×10^{12} K/s, 5×10^{11} K/s 的系统, 随着温度下降, 出现同类原子各自偏聚并逐渐增多, 系统已成为元素偏聚的非晶态结构, 对应的 CSRO 值也已分

在冷速 5×10^{10} K/s 下, 273 K 时这两种晶态基本原子团数量则分别达到 285 和 410 个. 可见, 冷速在 1×10^{11} K/s 以下时, 冷速越低, 其所形成的 hcp 和 fcc 结构越多.



别上升到 0.4 和 0.6; 由图 7 和 8(e), (f) 可见, 当冷速为 1×10^{11} K/s, 5×10^{10} K/s 时, 系统中两类原子几乎完全偏聚, 对应的 CSRO 值也已上升到 0.85 左右, 此时系统除了存在非晶态结构, 晶态基本原子团结构已大量产生并逐步聚集起来形成大块的晶体结构 (以 bcc 结构为主体, 夹杂着 fcc 和 hcp 结构), 系统也已经成为以晶态为主与非晶态共存的结构.

由以上几种分析可见, 冷速对 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 合金系统的微观结构的演变有明显的影响: 冷速大于 1×10^{12} K/s 时, 系统形成元素均匀的非晶体; 冷速小于 1×10^{12} K/s 而大于 5×10^{11} K/s 时, 系统形成不同元素原子偏聚了的非晶体; 冷速小于 5×10^{11} K/s 而大于 1×10^{11} K/s 时, 系统凝固所得到的金属合金存在部分非晶体和部分 bcc 晶体; 冷速小于 1×10^{11} K/s 时, 随着冷速减小, 系统存在的非晶态逐渐减少, 晶态结构除了 bcc 外, hcp 和 fcc 逐渐增多.

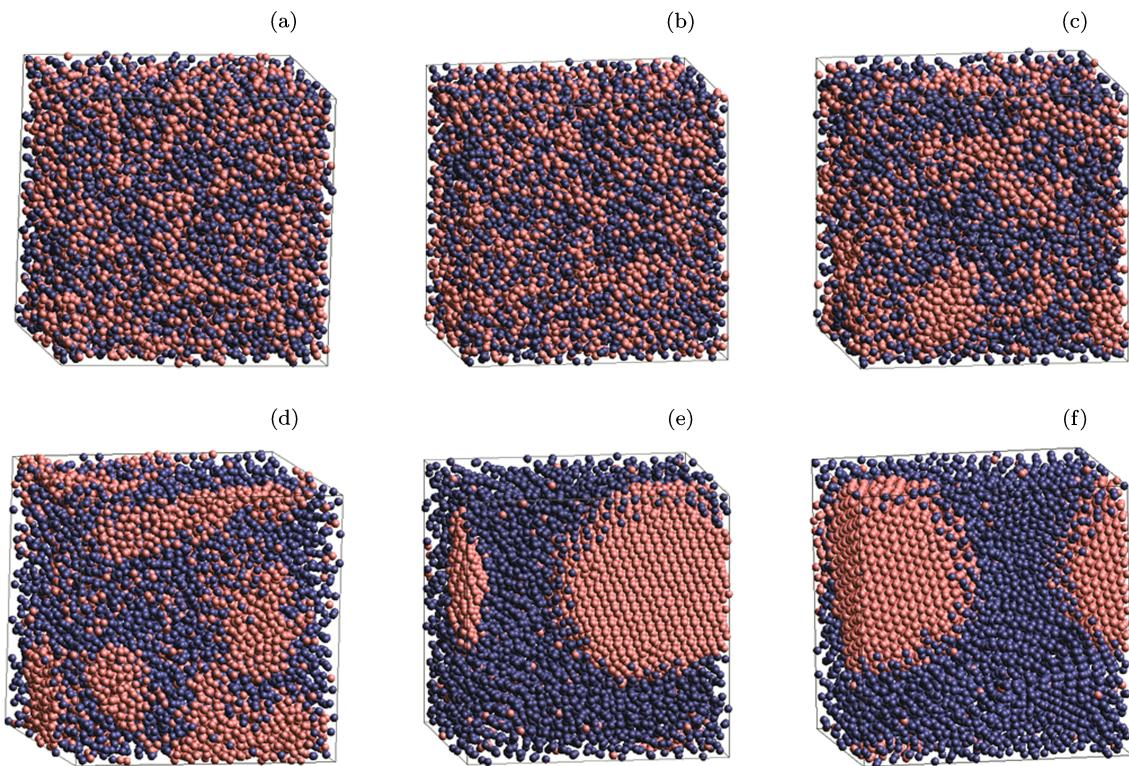


图 7 273 K 时 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 系统在不同冷速下的三维图 (紫蓝色的为 Ca 原子, 浅红色的为 Zn 原子) (a) 1×10^{14} K/s; (b) 1×10^{13} K/s; (c) 1×10^{12} K/s; (d) 5×10^{11} K/s; (e) 1×10^{11} K/s; (f) 5×10^{10} K/s

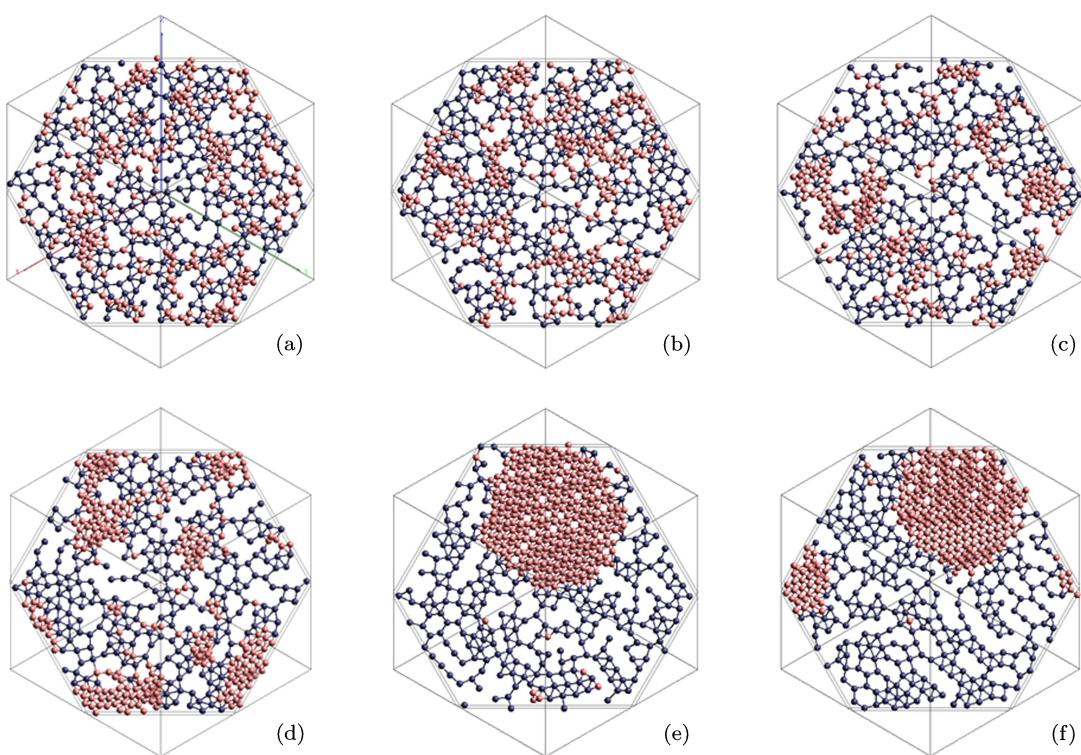


图 8 273 K 时 $\text{Ca}_{50}\text{Zn}_{50}$ 系统在不同冷速下的 (111) 截面图 (原子的颜色同图 7) (a) 1×10^{14} K/s; (b) 1×10^{13} K/s; (c) 1×10^{12} K/s; (d) 5×10^{11} K/s; (e) 1×10^{11} K/s; (f) 5×10^{10} K/s

这里需要特别指出的是,在所形成的晶体结构中,尺寸较小的 Zn 原子主要形成 bcc, 而 Ca 原子主要形成 hcp 和 fcc 结构. 然而, 对于 Zn 原子来说, 其稳定晶态结构是 hcp, 而 bcc 结构只是 Zn 原子在凝固过程中优先析出的亚稳态晶体结构而已. 当温度继续降低或者冷速减小时, 系统仍将会发生马氏体转变, 将 bcc 结构转变为更稳定的 hcp 结构.

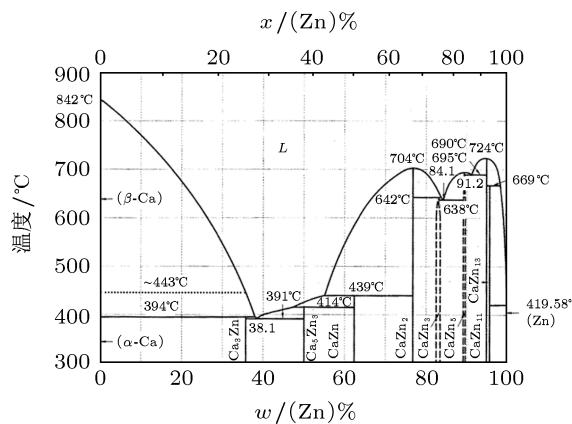


图 9 二元 Ca-Zn 合金系相图

3.5 相图分析

关于上述慢速凝固过程中, 系统中出现的原子偏聚和晶化现象, 我们还可以从平衡凝固的相图分析中获得进一步的理解和认识. 二元 Ca-Zn 合金系的平衡相图如图 9 所示.

由图 9 明显可见, 本文所采用的 Ca₅₀Zn₅₀ 合金组分正好对应于平衡凝固时由包晶反应生成的低稳定性化合物 CaZn 成分, 其熔点 T_m (712 K 即 439 °C) (即包晶反应温度) 与深共晶温度 (664 K 即 391 °C)、特别是另一个包晶反应温度 (687 K 即 414 °C) 非常接近. 在该合金由液态平衡凝固到室温的过程中, 应依次经历由 L (液相线以上) \rightarrow (L + CaZn₂) 液固共存相 (在液相线与 439 °C 线之间) \rightarrow (L + CaZn₂ \rightarrow CaZn₂ (包晶)) (在 439 °C 线上发生包晶反应) 等结构演变过程. 但由于包晶反应是一个十分复杂的物理 - 化学过程, 其产生的低稳定性包晶化合物本身就是一种非平衡组织, 需要较长时间的扩散与退火才能充分完成^[32]. 由此可以清晰地看到, 包晶反应产生的包晶——低稳定性化合物 CaZn₂(包) 中所包含的 CaZn₂ 会在室温结构中保持较长一段时间.

然而, 在我们的快速凝固、即非平衡凝固条件下, 这种包晶反应的过程根本来不及进行, 而是形

成各种不同结构组态的基本原子团簇, 阻碍结晶时的原子重排, 更有利于非晶态结构的形成^[32]. 即使是在冷速为 1×10^{11} K/s, 5×10^{10} K/s 的慢速凝固、能形成晶态结构的条件下, 这种包晶反应的过程也难以顺利进行, 但它们所形成的各种准低稳定性化合物团簇, 却更有利于各种同类原子的偏聚. 例如, CaZn₂ 中的 Zn 原子是 Ca 原子的二倍, 因而, 随着冷速的下降, 更有利于出现 Zn 原子的优先聚集, 再加上 Zn 原子体积较小, 更容易偏聚而形成 bcc 晶体结构; 而 Ca 原子也不断富集、偏聚而较后形成 hcp 与 fcc 结构, 是比较容易理解的.

特别值得指出的是, 在我们模拟研究的键型分析和团簇分析中, 竟然发现: 当冷速为 1×10^{11} K/s 和 5×10^{10} K/s 时, 标示着系统晶化的 bcc 晶体和相应的 1441 和 1661 键型迅速增加的拐点 (即晶化起始温度) 673 K 和 723 K 与相图中该成分合金的凝固结晶温度 712 K, 二者非常惊人的相符 (如图 4(c) 和图 6(b) 所示), 这充分展现出模拟研究的结果是可以与相图分析进行比较的, 并为我们进一步检验模拟结果的可靠性提供了一条新途径; 而标示着系统中另一类晶体 fcc 与 hcp 的出现和相应的 1421 和 1422 键型迅速增加的拐点 573 K (如图 4(d) 和图 6(c), (d) 所示), 则在相图中没有对应的温度点可以进行比较, 这正好表明模拟研究能提供更多关于结构演变方面的信息. 由此可见, 模拟研究与相图的比较分析将更有利于对合金凝固过程中微观结构演变的深入理解, 二者之间有非常密切的关系, 有待于进一步深入研究.

4 结 论

本文采用分子动力学方法对原子尺寸相差较大的液态 Ca₅₀Zn₅₀ 合金体系在不同冷速下的凝固过程进行了模拟研究, 并采用双体分布函数、HA 键型指数法、CTIM-2 法以及可视化等方法从不同层面进行了分析. 结果表明:

1. 系统存在一个形成非晶态或晶态结构的临界冷速, 介于 5×10^{12} K/s 与 1×10^{11} K/s 之间, 在临界冷速以上的 1×10^{14} K/s, 1×10^{13} K/s, 1×10^{12} K/s, 5×10^{11} K/s 时, 系统形成以 1551, 1541, 1431 键型或以二十面体基本原子团 (12 0 12 0 0 0) 等为主体的非晶态结构; 在临界冷速以下的 1×10^{11} K/s, 5×10^{10} K/s 时, 系统将形成以 1441 和 1661 键型或

以 bcc 基本原子团 (14 6 0 8 0 0) 为主体 (含有少量的 hcp(12 0 0 0 6 6) 和 fcc(12 0 0 0 12 0) 晶体结构) 的晶态与非晶态共存的结构。

2. 由于 Ca, Zn 原子尺寸差较大, 在形成非晶的冷速范围内, 其总双体分布函数的第一峰明显分裂成为与合金原子 Zn-Zn, Ca-Zn, Ca-Ca 相对应的三个偏双体分布函数形成的三个次峰; 且随着冷速的下降, Zn, Ca 原子的不断偏聚, 对应于同类原子的次峰峰值升高、异类原子的次峰峰值下降,

而第二峰也出现分裂且随冷速降低而逐步加深的现象。

3. 在临界冷速以上非晶态形成区内, 冷速越低, Zn 原子越容易偏聚在一起, 并形成较大团簇; 冷速越低, 形成的基本原子团、二十面体的数量也越多, 非晶态体系也越稳定. 在临界冷速以下的晶态形成区内, 冷速越低, 形成的晶态基本原子团越多, Zn 原子越容易偏聚形成大块 bcc 晶态结构, 部分 Ca 原子形成 hcp 和 fcc 结构.

-
- [1] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng. R* **44** 45
- [2] Texler M M, hadhani N N 2010 *Prog. Mater. Sci.* **55** 759
- [3] Basu J, Ranganathan S 2003 *Sadhana* **28** 783
- [4] Hirata A, Guan P f, Fujita T, Hirotsu Y, Inoue A, Yavari A R, Chen M W 2011 *Nat. Mater.* **10** 28
- [5] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [6] Cheng Y Q Ma E Sheng HW 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501
- [7] Liu C S, Xia J C, Zhu Z G, Sun D Y 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 7506
- [8] Tian Z A, Liu R S, Zheng C X, Liu H R, Hou Z Y, Peng P J 2008 *Phys. Chem. A* **112** 12326
- [9] Hou Z Y, Liu R S, Li C S, Zhou Q Y, Zheng C X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 7523 (in Chinese) [侯兆阳, 刘让苏, 李琛珊, 周群益, 郑采星 2005 物理学报 **54** 7523]
- [10] Lin Y, Liu R S, Tian Z A, Hou Z Y, Zhou L L, Yu Y B 2008 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **24** 250 (in Chinese) [林艳, 刘让苏, 田泽安, 侯兆阳, 周丽丽, 余亚斌 2008 物理化学学报 **24** 250]
- [11] Pei Q X, Lu C, Fu M W 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 4203
- [12] Wang L, Bian X F, Li H 2001 *Mater. Lett.* **51** 7
- [13] Kazanc S 2006 *Comput. Mater. Sci.* **38** 405
- [14] Hao S G, Kramer M J, Wang C Z, Ho K M, Nandi S, Kreyssig A, Goldman A I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 104206
- [15] Liu X J, Chen G L, Hui X, Lu Z P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 011911
- [16] Wang S, Lai S K 1980 *J. Phys. F: Met. Phys.* **10** 2717
- [17] Li D H, Li X R, Wang S 1986 *J. Phys. F: Met. Phys.* **16** 309
- [18] Hafner J, Tegze M 1989 *J. Phys.: Condens. Matter* **1** 8277
- [19] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S, Tian Z A, Wang J G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 083511
- [20] Dai X D, Li J H, Guo H B, Liu B X 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 063512
- [21] Honeycutt J D, Andemen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [22] Liu R S, Liu H R, Dong K J, Hou Z Y, Tian Z A, Peng P, Yu A B 2009 *J. Non-Cryst. Solids.* **355** 541
- [23] Fang H Z, Hui X, Chen G L, Liu Z K 2008 *Phys. Lett. A* **372** 5831
- [24] Gao T H, Liu R S, Zhou LL, Tian Z A, Xie Q 2009 *Acta Phys. Chim. Sin.* **25**(10) 2093 (in Chinese) [高廷红, 刘让苏, 周丽丽, 田泽安, 谢泉 2009 物理化学学报 **25**(10) 2093]
- [25] Qi D W, Wang S 1991 *Phys. Rev. B* **44** 884
- [26] Liu R S, Dong K J, Liu F X, Zheng C X, Liu H R, Li J Y 2004 *Sci. China Ser. G* **34** 549 (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** 549]
- [27] Liu R S, Dong K J, Tian Z A, Liu H R, Peng P, Yu A B 2007 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 196103
- [28] Liu H R, Liu R S, Zhang A L, Hou Z Y, Wang X, Tian Z A 2007 *Chin. Phys.* **16** 3743
- [29] Peng P, Li G F, Zheng C X, Han S C, Liu R S 2006 *Sci. China Ser. E* **36** 975 (in Chinese) [彭平, 李贵发, 郑采星, 韩绍昌, 刘让苏 2006 中国科学 E 辑 **36** 975]
- [30] Zheng C X, Liu R S, Dong K J, Lu X Y, Peng P, Liu H R, Xu Z Y, Xie Q 2002 *J. Atom. Mol. Phys.* **19** 59 (in Chinese) [郑采星, 刘让苏, 董科军, 卢小勇, 彭平, 刘海蓉, 徐仲榆, 谢泉 2002 原子与分子物理学报 **19** 59]
- [31] Peng H L, Li M Z, Wang W H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135503
- [32] Liu Z Y 1984 *Acta Metall. Sin.* **20**(1) B9 (in Chinese) [刘志毅 1984 金属学报 **20**(1) B9]

Effects of cooling rates on microstructural evolution during solidification process of liquid Ca₅₀Zn₅₀ alloy*

Zheng Nai-Chao¹⁾²⁾ Liu Hai-Rong^{2)†} Liu Rang-Su^{1)†} Liang Yong-Chao¹⁾
Mo Yun-Fei¹⁾ Zhou Qun-Yi¹⁾ Tian Ze-An¹⁾

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

2) (College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

(Received 6 May 2012; revised manuscript received 15 August 2012)

Abstract

A simulation study is performed on the effects of six different cooling rates on microstructural evolution during solidification process of liquid Ca₅₀Zn₅₀ alloy with larger atomic size difference by using the molecular dynamics method. The pair distribution function, Honeycutt-Andersen (HA) bond-type index method, cluster-type index method (CTIM-2) and three-dimensional visualization method are adopted to deeply analyze the microstructural evolution. The results show that there is a critical cooling rate (in a range of 1×10^{12} and 5×10^{11} K/s) for forming amorphous or crystal structure. When the cooling rate, such as 1×10^{14} K/s, 1×10^{13} K/s, 1×10^{12} K/s and 5×10^{11} K/s, is above the critical cooling rate, the amorphous structures are formed mainly to be the 1551, 1541 and 1431 bond-types or the icosahedron basic clustr (12 0 12 0 0 0); while the cooling rate is under the critical cooling rate, such as at 1×10^{12} K/s, the partial crystal structures are formed mainly to be the 1441 and 1661 bond-types or the bcc clusters (14 6 0 8 0 0) (containing part of hcp (12 0 0 0 6 6) and fcc (12 0 0 0 12 0) basic crystal clusters) in the system. In the cooling rate range of forming amorphous structure, the first peak of the pair distribution function $g(r)$ is split obviously into three secondary peaks corresponding to the nearest neighbor as Zn-Zn, Ca-Zn and Ca-Ca, respectively, and with the decrease of cooling rate, the secondary peak formed by the like atoms is increased and the secondary peak formed by unlike atoms is reduced. With the decrease of cooling rate, the Zn atoms can be easily segregated to form the larger clusters; the lower the cooling rate, the bigger the number of basic icosahedrons formed in the system, and the amorphous system is more stable. In the cooling rate range of forming crystal structure, a great number of Zn atoms are segregated to form the bulk bcc crystal structures and part of Ca atoms are segregated to form some hcp and fcc crystal clusters.

Keywords: liquid Ca-Zn alloy, cooling rate, microstructural evolution, molecular dynamics simulation

PACS: 61.20.Ja, 61.25.Mv, 64.70.D-, 71.15.Pd

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50831003, 50571037, 51102090).

† E-mail: liurangsu@sina.com

‡ E-mail: liuhairong@hnu.edu.cn