

快凝过程中液态 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金二十面体团簇遗传与演化跟踪*

文大东 彭平[†] 蒋元祺 田泽安 刘让苏

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(2013年4月17日收到; 2013年6月30日收到修改稿)

采用分子动力学方法模拟研究了液态 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金在冷速 50 K/ns 下的快速凝固过程, 并通过双体分布函数、Honeycutt-Andersen (H-A) 键型指数和团簇类型指数对其微结构演变特性进行了分析. 液态与快凝玻璃合金的主要原子组态都是二十面体 (12 0 12 0) 及其变形结构 (12 8/1551 2/1541 2/1431), 其中比例最高的是 Cu 芯 Cu_8Zr_5 基本原子团, 其次是 Cu_7Zr_6 和 Cu_9Zr_4 团簇; 并且由这些二十面体基本原子团铰链形成的中程序, 其尺寸分布在液相和固相中分别呈现出 13, 19, 25, ... 和 13, 19, 23, 25, 29, 37, ... 的幻数特征. 团簇的演化与跟踪分析发现: 没有任何团簇能从液态直接遗传到固态合金, 遗传的起始温度出现在 $T_m - T_g$ 过冷液相区. 二十面体团簇的遗传主要以完全和直接遗传为主, 并且一个明显的增加发生在 T_g 附近. 在玻璃化转变温度 T_g 以下, (12 0 12 0) 二十面体比 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 变形二十面体具有更高的结构遗传能力, 但仅有少部分在遗传过程中能保持化学成分的恒定. 通过部分遗传, 某些二十面体中程序甚至也能从过冷液体中被遗传到玻璃合金.

关键词: 快速凝固, 分子动力学, 二十面体团簇, 遗传

PACS: 61.20.Ja, 81.05.Kf, 64.70.D-

DOI: 10.7498/aps.62.196101

1 引言

在非晶态材料的发展过程中, 玻璃形成能力 (GFA) 的预测始终是人们关注的焦点 [1-6]. 尽管提出了许多有关玻璃形成能力的经验判据 [2-4], 如 Inoue 三原则 [2], 但要获得已知合金系统最佳玻璃形成能力的成分仍非易事. 近来, 很多学者已经认识到玻璃形成能力与金属熔体局域原子结构密切相关 [7-13], 并发现二十面体基本原子团对 Cu-Zr [1,8], Cu-Hf [1] 和 Ni-Nb [1] 等合金的玻璃态形成具有决定性作用. 在液态金属快速凝固过程中, 二十面体团簇不但影响合金的热稳定性 [14,15], 而且还具有很好的结构稳定性与延续性 [8,10,11], 即遗传性. 既然金属液体、过冷液体与玻璃固体在局域原子结构上具有明显的相似性 [1], 如金属玻璃常被称为冻结的液体, 因此, 如果液体金属局域原子结构具有大

的结构遗传能力, 则该合金无疑地将具有强的非晶形成能力. 这样, 从液体金属局域原子结构 (特别是其中的二十面体团簇) 的遗传与演化特性出发, 将可能开辟一条预测各种合金体系玻璃形成能力的新途径.

Cu-Zr 合金由于在很宽成分范围具有高的玻璃形成能力 [9,16-21], 作为块体金属玻璃的模型体系, 关于其熔体与固体微结构特性的研究, 一直受到人们的特别关注 [16,17,21-23]. Li 等 [21] 发现 Cu-Zr 的玻璃形成能力与其密度密切相关, 高堆积密度与最佳玻璃形成能力具有很好的成分对应关系. 采用高能和扩展 X 射线衍射技术, Mattern 等 [17] 通过对不同成分 Cu-Zr 金属玻璃配位数与化学短程序参数的研究, 发现玻璃合金呈近密堆结构, 不存在明显的相分离, 其微结构可用类固溶体描述. 分子动力学模拟 (MD) 显示 [1,7,8,10,11]: 玻璃合金中存在大量的各种分布的多面体组态, 但以 Cu 原子为中

* 国家自然科学基金 (批准号: 51071065) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20100161110001) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: ppeng@hnu.edu.cn

心的二十面体是 Cu-Zr 玻璃合金的主要基本结构单元^[1,8], 并且许多玻璃合金的成分还可用“团簇+胶黏原子”模型^[24]来预测, 如 *ab initio* MD 模拟对 Cu₆₄Zr₃₆ 玻璃合金 Cu₈Zr₅+Cu 微结构特征的证实^[24]. 最近的模拟研究进一步表明: Cu-Zr 金属玻璃中二十面体的堆积并不是完全随机的, 它们趋向于聚集并结合在一起形成扩展二十面体团簇^[23], 甚至还能通过二十面体键形成链状与网络结构的二十面体中程序^[1,22,23]. 然而, 时至今日, 人们对液态 Cu-Zr 合金局域原子结构在快凝过程中的遗传与演化特性仍缺乏清晰认识. 为此, 本文采用 MD 方法, 模拟、跟踪和分析了液态 Cu₆₄Zr₃₆ 合金在快凝过程中二十面体及其变形结构的遗传与演化特性.

2 计算条件及方法

MD 模拟采用 LAMMPS(Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) 程序^[25]. 首先将 10000 个原子 (6400 个 Cu 原子和 3600 个 Zr 原子) 随机地置于一个立方盒中, 采用 NPT 系综 ($P=0$), 并按周期性边界条件运行. 原子间的相互作用势采用 Mendeleev 等^[26]最近发展的 EAM 势. 模拟起始温度设为 1800 K(注: Cu₆₄Zr₃₆ 合金熔点 T_m 约为 1270 K^[23]), 时间步长设为 2 fs. 首先让系统等温运行 2 ns 使之处于平衡态, 再以 50 K/ns 的冷速让系统冷却至 300 K, 其间每隔 100 K 记录一次数据, 以测量系统在该温度下的结构组态, 即每个原子的空间坐标. 然后采用双体分布函数、H-A 键型指数^[27]、原子团类型指数 (CTIM)^[28,29]、中心原子成键分析等方法进行微结构表征, 再采用逆向原子轨迹跟踪方法, 追踪分析体系中二十面体基本团簇及其中程序的遗传与演化特性.

3 模拟结果与讨论

3.1 液态与固态合金中的原子团簇结构

图 1 所示系统平均每个原子总能量 E 随温度 T 的变化显示: 50 K/ns 冷速下液态 Cu₆₄Zr₃₆ 合金的玻璃转变温度 T_g 约为 980 K^[20], 此时熔体双体分布函数 $g_{\text{tot}}(r)$ 第二峰出现轻微分裂, 至 300 K 时则分裂成两个次峰, 表明合金最终形成了非晶态结构. 为了反映系统原子排布的几何特点, 采用 H-A 键型

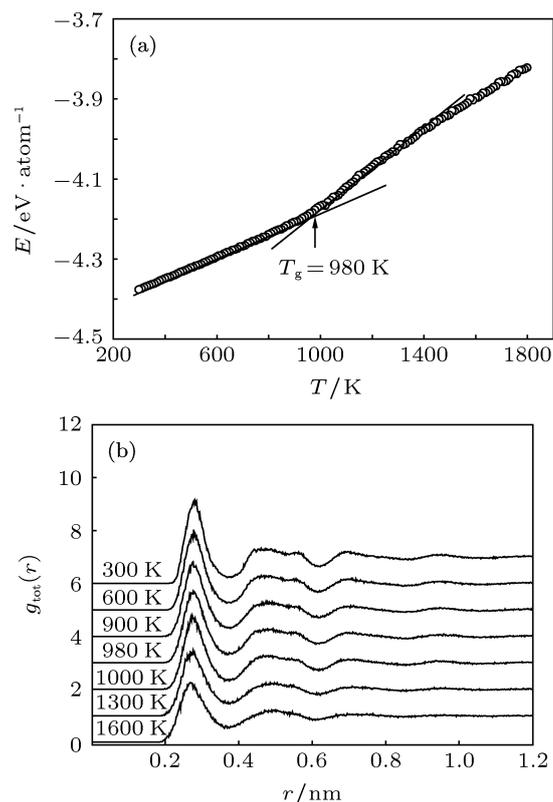


图 1 不同温度 T 下 Cu₆₄Zr₃₆ 合金 (a) 平均每个原子的总能量 E 和 (b) 总双体分布函数 $g_{\text{tot}}(r)$

指数法^[27]对 Cu₆₄Zr₃₆ 合金的原子组态结构进行了分析. H-A 键型采用四个指数 $ijkl$ 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 表示这些共有最近邻之间的成键数目; 要唯一地表示某种结构, 仅用前三个指数是不够的, 所以对前三个指数相同而结构不同的状态要用第四个指数 l 来加以区分. H-A 键型指数分析表明 (见图 2(a)): 系统中与非晶结构密切相关的 1551, 1541 和 1431 键型^[28]数目很多, 而构成 fcc 和 hcp 结构的 1421 与 1422 和构成 bcc 结构的 1441 和 1661 键型数目则相对较少. 在 1800 K 时 1551, 1541 和 1431 三种键型之和占各种键型总数的 54.5%, 当温度降至 300 K 时, 该比例增加到 74.1%, 其中尤以 1551 键型随温度降低而增加的速度最为明显, 其数目在 T_g 迅速升高, 而其他键型数目在 T_g 附近则没有明显的变化, 表明 1551 是 Cu₆₄Zr₃₆ 合金玻璃化转变的特征键型.

进一步采用原子团类型指数法 (CTIM)^[28,29]表征由各种 H-A 键型指数描述的基本原子团结构. CTIM 采用四个指数 (N, n_1, n_2, n_3) 描述基本原子团, 其中 N 为与中心原子组成原子团的近邻原子总数 (又称配位数 CN), n_1, n_2, n_3 分别表示近邻原子

与中心原子组成 1441, 1551, 1661 键型的数目. 如 (12 0 12 0) 表示由一个中心原子和 12 配位原子构成的标准二十面体, (12 2 8 2) 表示由一个中心原子和 12 个配位原子组成的畸变二十面体 [30] 等. 但鉴于 CTIM [28,29] 并不能够完全表征非晶合金中所有基本原子团的结构, 如由二十面体 (12 0 12 0) 断开一个 1551 键形成的变形二十面体. 当一个 1551 键断开时, 将带动原来与其关联的其它 3 个 1551

键转变为 2 个 1541 键和 2 个 1431 键 [28], 该变形结构与二十面体 (12 0 12 0) 结构非常接近, 且在液态与非晶态中数目不容忽视, 因此, 本文将 (12 0 12 0) 断开一个 1551 键形成的变形二十面体写作 (12 8/1551 2/1541 2/1431). 在这里, 第一个指数 12 仍然表示配位数, 而 8/1551, 2/1541 和 2/1431 则分别表示基本团簇中各键对的类型与数目, 如 8/1551 表示 8 个 1551 键对.

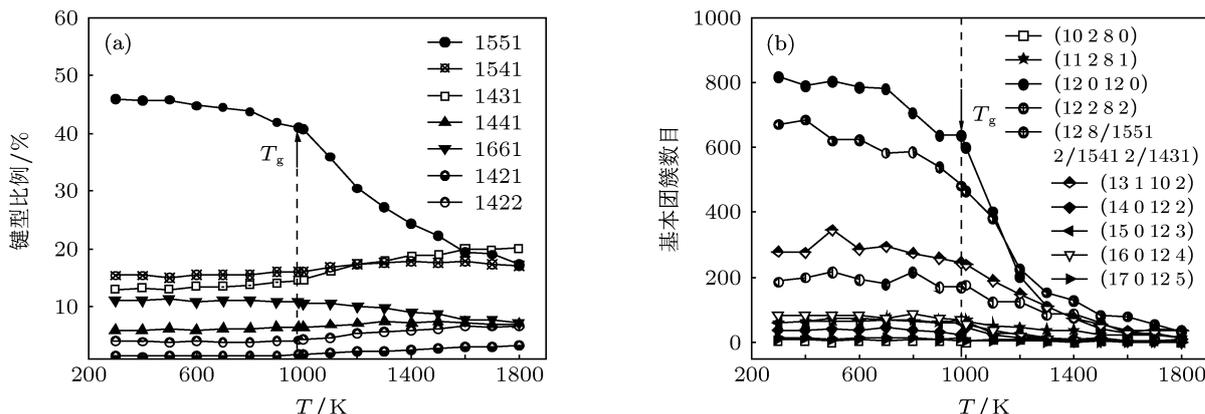


图 2 不同温度下 Cu₆₄Zr₃₆ 合金中 (a) 主要键型的比例和 (b) 典型基本团簇的数目

表 1 Cu₆₄Zr₃₆ 合金中几种 12 配位基本原子团的数目

基本团簇类型	团簇数目 (300 K)			团簇数目 (1300 K)		
	Cu 芯	Zr 芯	总数	Cu 芯	Zr 芯	总数
(12 0 12 0)	819	0	819	110	0	110
(12 2 8 2)	187	0	187	84	1	85
(12 3 6 3)	59	0	59	45	0	45
(12 4 4 4)	34	2	36	33	0	33
(12 8/1551 2/1541 2/1431)	670	2	672	154	0	154
(12 7/1551 2/1541 2/1431 1/1321)	93	1	94	45	0	45
(12 6/1551 2/1541 2/1431 2/1422)	144	2	146	37	0	37
(12 5/1551 3/1541 3/1431 1/1421)	102	0	102	32	1	33
(12 5/1551 3/1541 1/1431 2/1441 1/1661)	93	0	93	29	2	31
(12 4/1551 2/1541 2/1431 2/1441 2/1661)	116	0	116	88	4	92
(12 4/1551 4/1541 4/1431)	73	1	74	33	0	33
(12 3/1551 3/1541 3/1431 1/1421 2/1422)	44	1	45	15	0	15
合计	2434	9	2443	705	8	713

按照上述改进的 CTIM 表征方法, 可方便地统计体系中各种基本原子团的类型和数目. 表 1 列出了 Cu₆₄Zr₃₆ 合金在 300 K 与 1300 K 时系统中 12 配位 (CN12) 基本原子团的主要类型与数目. 为简化计, (N n₁/1441 n₂/1551 n₃/1661) 仍然记作 (N n₁ n₂ n₃). 从表 1 可见, 系统从 1300 K 液体冷凝到

300 K 非晶固体时, (12 0 12 0) 和 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 数目增加最为显著, 这些 CN12 基本团簇几乎都是以 Cu 原子为中心的原子团. 图 2(b) 进一步给出了 Cu₆₄Zr₃₆ 合金中几种典型基本原子团数目随温度的变化. 从图 2(b) 可见, 温度降低, CN12 的 (12 0 12 0), (12 2 8 2) 和 (12 8/1551 2/1541 2/1431)

以及 CN13 的 (13 1 10 2) 基本原子团数目都有明显增加, 其中尤以 (12 0 12 0) 二十面体和 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 变形二十面体随温度的变化最为明显, 特别是在 T_m-T_g 过冷液相区, 而其他低配位 (如 CN10 和 CN11) 和高配位 (如 CN14, CN15, CN16 和 CN17) 基本原子团的数目则很少变化. 表明快凝过程中二十面体基本团簇对 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 玻璃合金的形成确实起着决定性作用 [8,24]. 进一步的分析表明, (12 0 12 0) 和 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 这两种二十面体基本团簇的化学成分主要是 Cu_8Zr_5 , Cu_7Zr_6 和 Cu_9Zr_4 , 并以 Cu_8Zr_5 比例最高 (参见图 3).

虽然五次对称的二十面体团簇不可能在金属玻璃中建立长程有序结构, 但是互为近邻的二十面体可通过如图 4(a) 所示的顶点共享 (VS), 边共享 (ES), 面共享 (FS) 或交叉共享 (IS) 结合在一起形成扩展二十面体团簇 [23,28]. 图 4(b) 进一步画出了 (12 0 12 0) 二十面体 VS, ES, FS 和 IS 联结数目随温度的变化曲线. 由图可见, 在熔点 T_m 以上, 几乎没有扩展二十面体, 仅存在少量孤立二十面体 (Isolated

icosahedra). 在 T_m-T_g 过冷液相区, 越来越多的二十面体开始以 VS, ES, FS 和 IS 联结在一起形成扩展二十面体团簇, 但在 T_g 以下, 二十面体则主要以 FS, IS 和 VS 方式联结. 表明 ES 联结不易形成或不够稳定. 分析图 4(a) 发现, 两个二十面体之间以 IS 方式结合时, 相对于 VS, ES 和 FS 联结, 共享原子数最多, 堆积最致密, 特别是在 IS 联结模式下, 参与结合的两个二十面体中心原子又彼此成键 [28], 即形成二十面体键 [23], 因此, 此时参与 IS 联结的两个二十面体已不能再当作基本团簇, 为此我们定义: 两个以 IS 方式联结的扩展二十面体团簇为二十面体中程序 (IMRO) [28]. 按此定义, 本文进一步对 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金熔体与固体中二十面体团簇的尺寸及其分布进行了分析.

图 5 展示了 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金 1300 K 液体和 300 K 固体中二十面体中程序的尺寸 n 及其分布特征. 由图可见, 玻璃合金中 IMRO 的尺寸和数目均比液态合金高. 在 1300 K 液态合金中最大尺寸的

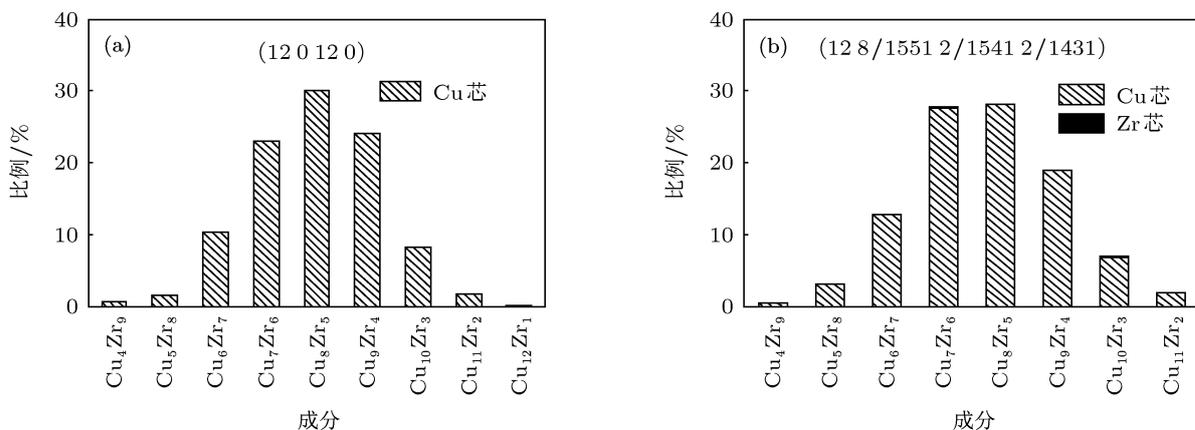


图 3 300 K 时 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金中 (a) 二十面体 (12 0 12 0) 与 (b) 变形二十面体 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 基本原子团的化学成分

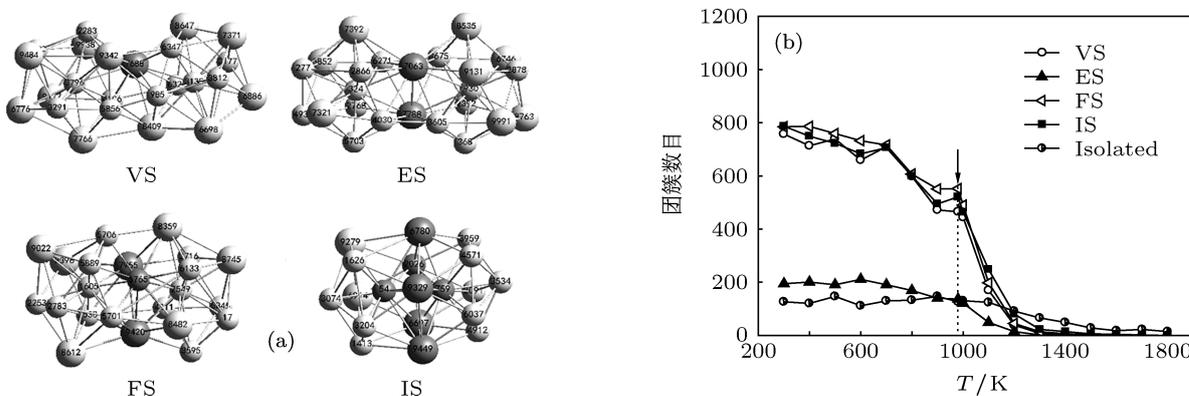


图 4 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金中二十面体间 (a) VS, ES, FS 和 IS 联结示意图 (b) 及其数目随温度的变化关系 (注: 小球为 Cu 原子, 大球为 Zr 原子, 深色球代表共享原子)

IMRO 结构由 25 个原子构成,而在 300K 玻璃固体中除小尺寸 IMRO 的数目增加外,还能检测到更大尺寸的 IMRO,如由 19 个二十面体基本团簇构成的 110 个原子 IMRO. 仔细分析发现,这些团簇的尺寸分布还具有某些幻数特征^[28,31],其序列在液体和非晶固体中分别为 13,19,23,⋯ 和 13,19,23,25,29,37,⋯ 这些二十面体中程序主要形成环状、链

状或枝状^[28],并且每一个幻数对应团簇特定的 IS 结合,如图 6 所示. 很明显, $n=13$ 团簇是孤立二十面体, $n=19$ 团簇是双二十面体. 尽管在液体中的孤立二十面体和双二十面体相对固体来说很少,但固体与液体中二十面体团簇几近相同的幻数序列似乎暗示着二十面体原子团在 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金快速凝固过程存在着某种遗传关系.

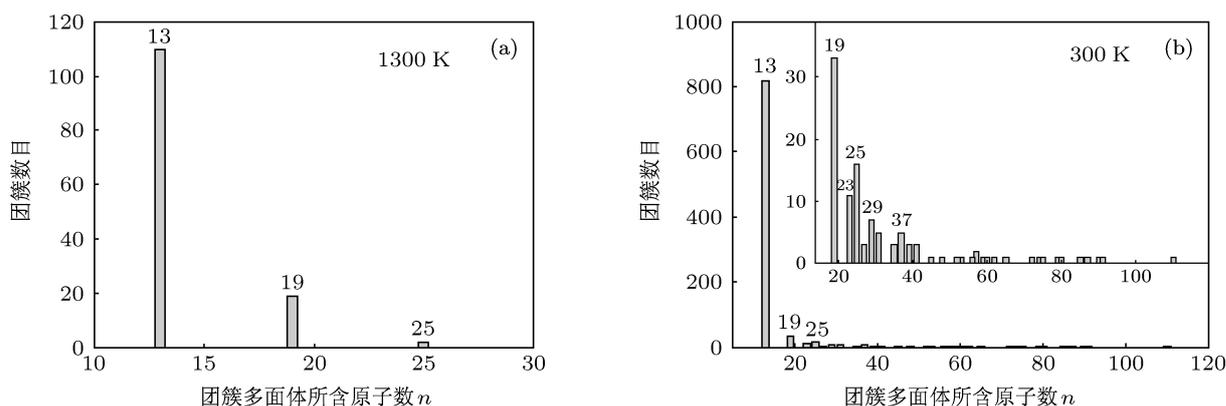


图 5 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金中二十面体中程序所含原子数 n 及分布 (a) 1300 K 液体; (b) 300 K 快凝固体

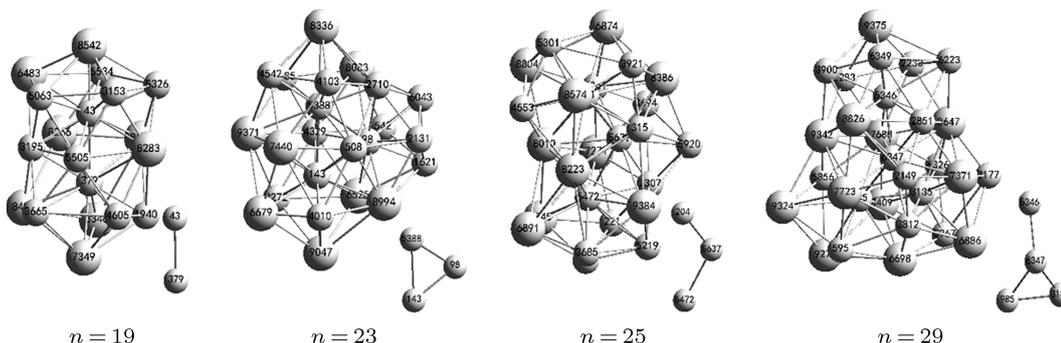


图 6 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 金属玻璃中典型二十面体中程序结构示意图 (小球为 Cu 原子, 大球为 Zr 原子, 每个 IMRO 右下角是其中心原子结构示意图)

3.2 二十面体团簇的遗传与演化

采用原子轨迹逆向跟踪法, 本文进一步研究了二十面体基本原子团及其中程序的遗传与演化行为. 在这里, 团簇结构的遗传性被定义如下: 从温度 T_1 冷凝到温度 $T_2 (< T_1)$, 一个中心原子编号为 X 的基本团簇, 在转变到中心原子编号仍为 X 的另一个基本团簇的过程中, 如果基本团簇的几何结构和中心原子以及配位原子的编号均保持不变, 则该基本团簇的演化为完全遗传 (perfect heredity); 如果该基本团簇几何结构 (即团簇类型) 和中心原子编号不变, 而部分配位原子的种类或编号发生了改变, 则该基本团簇的演化为部分遗传 (partial heredity), 本文称之为核遗传 (core heredity), 如图 7(a) 所示. 进一步考虑到 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金过冷液体和快凝固体中

存在大量的 (12 2 8 2) 和 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 变形二十面体, T_g 以下其总数已与 (12 0 12 0) 接近. 这样, 除了 (12 0 12 0) 标准二十面体的直接遗传以外, (12 8/1551 2/1541 2/143) 和 (12 2 8 2) 及与 (12 0 12 0) 之间的转化也必须考虑. 实际上, 这三种基本团簇之间的转变在某种程度上也可视为二十面体的部分遗传, 在此, 本文称之为碎片遗传 (segmental heredity).

首先考察合金液体中二十面体团簇的遗传能力. 从 1300K 液体开始, 对合金中 110 个 (12 0 12 0), 154 个 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 和 85 个 (12 2 8 2) 基本团簇的演化进行跟踪. 在 300K 金属玻璃中没有发现任何来自这些团簇的二十面体及其变形结构, 表明在 50K/ns 的冷速下 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 液态合

金中的二十面体不能被直接遗传到玻璃固体中. 但是, 当逆向跟踪 300 K 玻璃合金中二十面体的形成发现: 许多二十面体能够在它的前一个状态中找到它的原型或影子, 有些甚至可以追踪到过冷液相区. 如对 819 个 (12 0 12 0) 的跟踪发现: 67 个可以直接追踪到 1000 K 的过冷液体, 其中 2 个 (Cu₆Zr₇ 和 Cu₇Zr₆) 甚至可以追踪到 1090K 过冷液相区. 表明 Cu₆₄Zr₃₆ 合金中二十面体 (12 0 12 0) 的几何结构遗传始于 T_m-T_g 过冷液体.

类似的跟踪发现: (12 8/1551 2/1541 2/1431) 和 (12 2 8 2) 变形二十面体也存在上述的几何结构遗传. 以 1000 K 为参考点, 本文进一步研究了 (12 0 12 0), (12 8/1551 2/1541 2/1431) 和 (12 2 8 2) 的完

全遗传、核遗传和碎片遗传特性. 表 2 列出了这些基本原子团在 1000 K 时的可遗传分数 (N^i/N_L) 以及 300 K 时的被遗传分数 (N^i/N_S). 其中 N_L, N_S 分别为 1000 K 过冷液体和 300 K 冷凝固体中这 3 种基本原子团的总数, N^i 是从过冷液体中经第 i 种遗传模式得到的二十面体数目, $i = P, C, S$ 分别表示完全遗传、核遗传和碎片遗传. 统计表明, 过冷液体中约 30% 的 (12 0 12 0) 可由完全遗传与核遗传传递至玻璃固体中, 而 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 和 (12 2 8 2) 则只有 16.1% 和 1.7%. 表明二十面体 (12 0 12 0) 比变形二十面体 (12 8/1551 2/1541 2/1431), 尤其是 (12 2 8 2), 具有更高的结构稳定性^[8,10] 和更强的结构遗传能力.

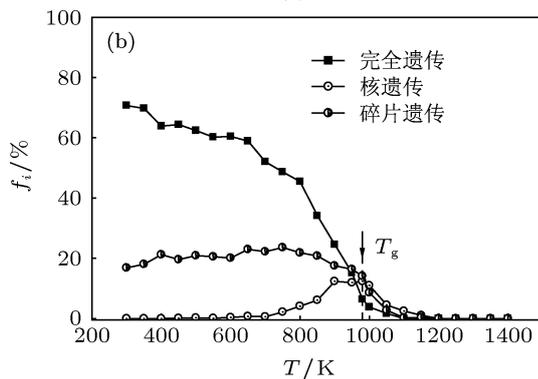
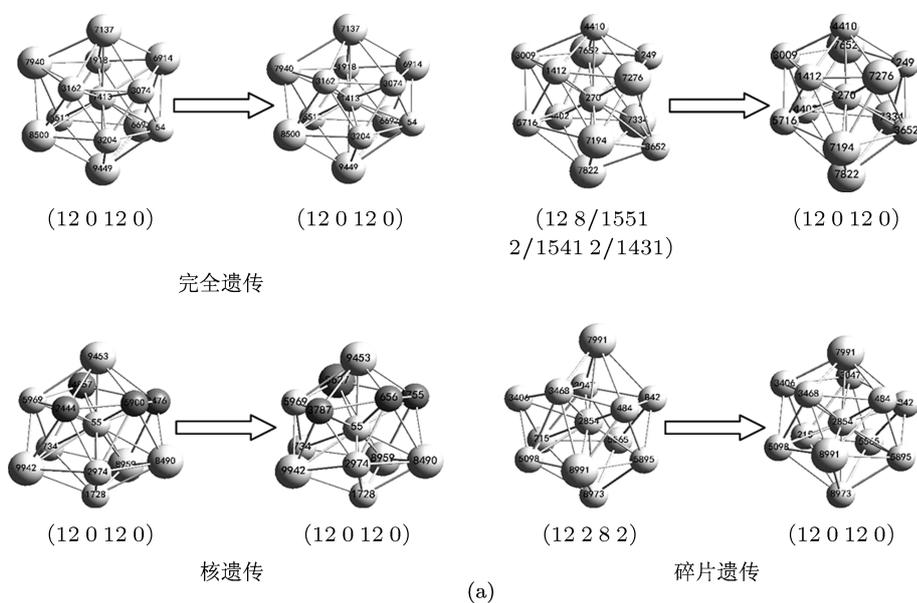


图 7 二十面体团簇 (a) 遗传模式示意图与 (b) 遗传分数 f_i 随温度的变化 (小球为 Cu 原子, 大球为 Zr 原子, 深色球代表发生变化的原子)

进一步对 300 K 玻璃合金中 (12 0 12 0) 二十面体的来源进行调查, 发现除了上述直接遗传的 67+114 外, 还有 114 个由变形二十面体与二十面体间的相互转变获得, 总计达 295, 约占 300 K 时 819 个 (12 0 12 0) 总数的 36.0%. 表明快凝固体中很多

二十面体都起源于过冷液态的前驱体. 然而, 仅有 143 个在快凝过程中保持化学成分不变, 说明二十面体基本原子团的遗传主要是几何结构而不是化学序.

至于 (12 0 12 0) 标准二十面体在不同温度 T

时遗传特性的变化, 本文采用 $f_i = N_{T_1}^i / N_{T_2} \times 100\%$ 进一步表征了其 T_1 时能够遗传到下一个邻近温度点 $T_2 (< T_1)$ 的可遗传分数, 如图 7(b) 所示. 式中 $N_{T_1}^i$ 表示 T_1 时可通过第 i 种模式进行遗传的二十面体数目, N_{T_2} 表示 T_2 时形成的二十面体总数. 由图可见, 遗传始于 1150 K, 并且 f_i 在 T_g 附近明显上

升. 随着温度降低, 完全遗传 f_P 急剧增加, 而核遗传 f_C 在 900 K 达到最大值后在 600 K 减小至零, 碎片遗传 f_S 在 900 K 以下几乎不变, 在 T_g 以下完全遗传 f_P 占绝对多数. 可见, 在快凝过程中 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金 (12 0 12 0) 二十面体的遗传主要以完全遗传为主.

表 2 二十面体基本原子团从 1000 K 到 300 K 遗传信息

	N_S (300 K)	N_L (1000 K)	完全遗传		核遗传		碎片遗传				
			N^P	$(N^P/N_L)/\%$	$(N^P/N_S)/\%$	N^C	$(N^C/N_L)/\%$	$(N^C/N_S)/\%$	N^S	$(N^S/N_L)/\%$	$(N^S/N_S)/\%$
(12 0 12 0)	819	602	67 (67)	11.1	8.2	114 (31)	18.9	13.9	114 (45)	18.9	13.9
(12 8/1551)	672	468	18 (18)	3.9	2.7	60 (10)	12.2	8.9	116 (52)	24.8	17.3
2/1541			(18)			(10)			(52)		
2/1431)											
(12 2 8 2)	187	177	0 (0)	0.0	0.0	3 (0)	1.7	1.6	21 (2)	11.9	11.2
总计	1678	1247	85	6.8	5.1	177 (41)	14.2	10.6	251 (99)	20.1	15.0
合计		$(N^P + N^C + N^S)/N_L = 41.1\%$				$(N^P + N^C + N^S)/N_S = 30.6\%$					

注: 表 2 中括号里的数字表示化学成分保持恒定的二十面体数目.

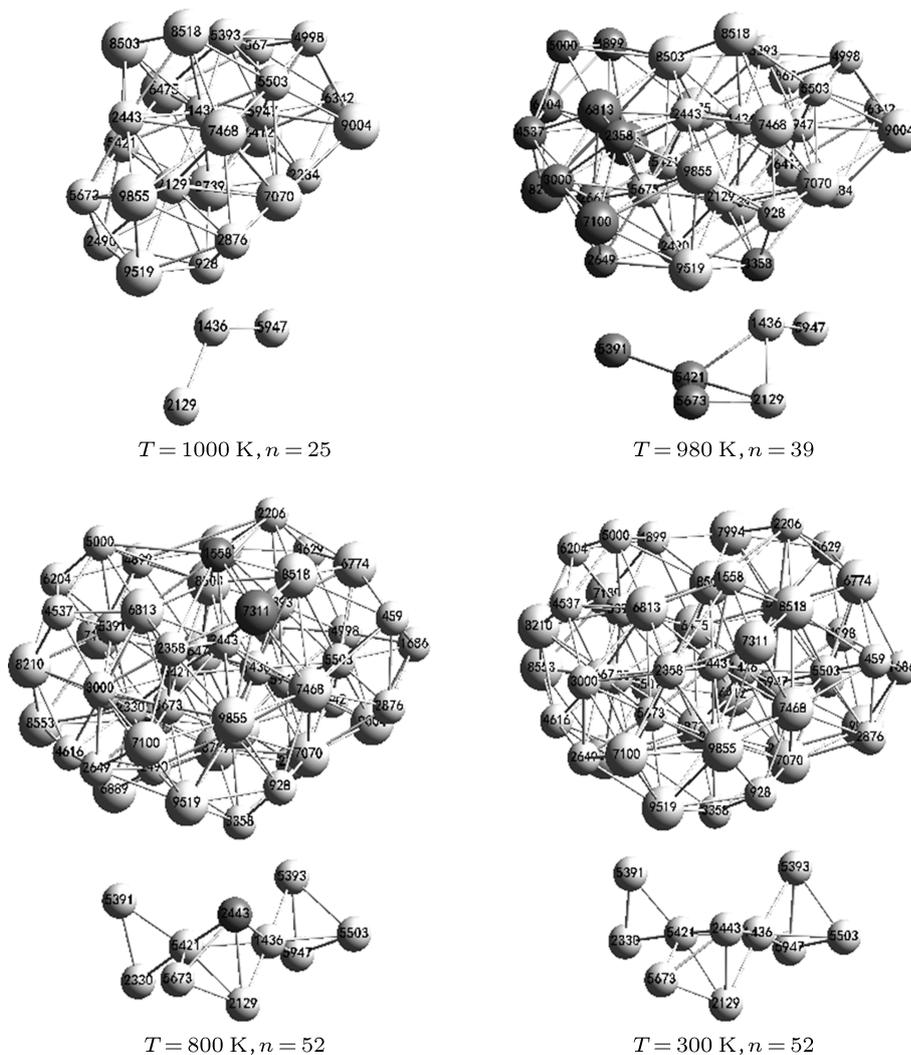


图 8 二十面体中程序从 1000 K 到 300 K 的遗传与演化 (小球为 Cu 原子, 大球为 Zr 原子, 深色球表示新增的原子, 每个 IMRO 下面是其中心原子结构示意图)

为了深入理解二十面体在快凝过程中的遗传与演化特性, 本文研究了 300 K 玻璃合金中几个典型大尺寸二十面体中程序 IMRO 的遗传与演化特性. 图 8 示出了金属玻璃中一个由 10 个二十面体构成的包含 52 原子的 IMRO 从 1000 K 到 300 K 的生长和演化过程. 由图可见, 该中程序在 1000 K 的初始结构仅有 25 原子, 只是 3 个二十面体基本原子团的 IS 联结. 随着冷却的进行, 邻近的其他基本团簇转变成二十面体并与之结合, 就形成了尺寸更大的 IMRO. 如 980 K 时中心原子编号分别为 5391, 5421 和 5673 的 Cu 芯二十面体与 1000 K 时 25 原子的小 IMRO 联结, 以及 950 K 时中心原子编号为 2330 的 Cu 芯二十面体的加入等. 跟踪发现, 这些中程序的中心原子结构一旦形成通常能够保持不变. 虽然如此, 但在 IMRO 演化过程中有些原子并不总是二十面体的中心原子. 如编号为 2443 的 Cu 原子在 800 K 时是二十面体中心, 但在 700 K 却不是, 而到了 650 K 却又成为了二十面体中心, 并保持到了 300 K. 这意味着快凝过程中 IMRO 的生长与演化既具有相对稳定的特性, 又存在二十面体与其他结构基本团簇的竞争 [32]. 进一步的分析发现, 以编号为 2129, 1436 和 5947 这 3 个 Cu 原子为中心的二十面体中程序, 从 1000 K 到 300 K 的冷凝

过程中仅有一个原子与周围局域环境发生了交换, 表明过冷液体中的二十面体中程序也具有部分遗传特性.

4 结论

1. 与二十面体 (12 0 12 0) 一样, 变形二十面体 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 对 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金的玻璃化形成过程也具有非常重要的作用, 特别是其中的 Cu 芯 Cu_8Zr_5 团簇.

2. 快凝 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 玻璃合金中 (12 0 12 0) 以 IS 模式联结形成的二十面体中程序, 其尺寸分布具有幻数特征, 幻数序列为 13, 19, 23, 25, 29, 37, ...

3. 在 50 K/ns 的冷速下, 快凝 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 玻璃合金中二十面体团簇遗传的起始温度位于 $T_m - T_g$ 过冷液相区, 并且以完全和直接遗传为主. 相对于 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 变形二十面体, (12 0 12 0) 二十面体具有更高的结构稳定性和更强的结构遗传能力, 但仅有少部分在遗传过程中能保持化学成分不变.

4. 在快凝过程中, $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 合金过冷液体中的某些二十面体中程序也具有部分遗传特性.

- [1] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [2] Inoue A 2000 *Acta Mater.* **48** 279
- [3] Park E S, Kim D H, Kim W T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 061907
- [4] Xia M X, Meng Q G, Zhang S G, Ma C L, Li J G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6543 (in Chinese) [夏明许, 孟庆格, 张曙光, 马朝利, 李建国 2006 物理学报 **55** 6543]
- [5] Han G, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Xia J H, Zhu C L, Quan S G, Dong C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 036402 (in Chinese) [韩光, 羌建兵, 王清, 王英敏, 夏俊海, 朱春雷, 全世光, 董闯 2012 物理学报 **61** 036402]
- [6] Wang Z Y, Yang Y S, Tong W H, Li H Q, Hu Z Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **56** 1543 (in Chinese) [王珍玉, 杨院生, 童文辉, 李会强, 胡壮麒 2006 物理学报 **56** 1543]
- [7] Zhang J X, Li H, Zhang J, Song X G, Bian X F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4949
- [8] Cheng Y Q, Sheng H W, Ma E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014207
- [9] Ma D, Stoica A D, Wang X L, Lu Z P, Xu M, Kramer M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 014202
- [10] Hao S G, Wang C Z, Li M Z, Napolitano R E, Ho K M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064203
- [11] Wang H, Hu T, Qin J Y, Zhang T 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 073520
- [12] Yang L, Bian X F, Pan S P, Qin J Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 036101 (in Chinese) [杨磊, 边秀房, 潘少鹏, 秦敬玉 2012 物理学报 **61** 036101]
- [13] Wang L, Zhang Y N, Mao X M, Peng C X 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2319
- [14] Zhang Y, Mattern N, Eckert J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 093506
- [15] Ding J, Cheng Y Q, Sheng H W, Ma E 2012 *Phys. Rev. B* **85** 060201
- [16] Liu X J, Xu Y, Lu Z P, Hui X, Chen G L, Zheng G P, Liu C T 2011 *Acta Mater.* **59** 6480
- [17] Mattern N, Schps A, Kühn U, Acker J, Khvostikova O, Eckert J 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1054
- [18] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 901
- [19] Jing Q, Xu Y, Zhang X Y, Li G, Li L X, Xu Z, Ma M Z, Liu R P 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 086109
- [20] Mendeleev M I, Kramer M J, Ott R T, Sordelet D J 2009 *Philos. Mag.* **89** 109
- [21] Li Y, Guo Q, Kalb J A, Thompson C V 2008 *Science* **322** 1816
- [22] Fang X W, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Yao Y X, Mendeleev M I, Ding Z J, Napolitano R E, Ho K M 2011 *Sci. Rep.* **1** 194
- [23] Lad K N, Jakse N, Pasturel A 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 104509
- [24] Tian H, Zhang C, Wang L, Zhao J J, Dong C, Wen B, Wang Q 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 123520
- [25] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [26] Mendeleev M I, Sordelet D J, Kramer M J 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 043501
- [27] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [28] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S, Tian Z A, Wang J G 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 083511
- [29] Tian Z A, Liu R S, Dong K J, Yu A B 2011 *Europhys. Lett.* **96** 36001

[30] Pan S P, Qin J Y, Wang W M, Gu T K 2012 *J. Non-Cryst. Solids* **358** 1873

[31] Doye J P K, Wales D J 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 2792

[32] Tian Z A, Liu R S, Zheng C X, Liu H R, Hou Z Y, Peng P 2008 *J. Phys. Chem. A* **112** 12326

A track study on icosahedral clusters inherited from liquid in the process of rapid solidification of $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ alloy*

Wen Da-Dong Peng Ping[†] Jiang Yuan-Qi Tian Ze-An Liu Rang-Su

(School of Material Science & Engineering, Hunan University Changsha 410082, China)

(Received 17 April 2013; revised manuscript received 30 June 2013)

Abstract

The rapid solidification process of liquid $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ alloy is simulated using a molecular dynamics method. The evolution in micro-structures are analyzed by means of pair distribution functions (PDF), Honeycutt-Andersen (H-A) bond-type index method and cluster-type index method (CTIM). It is found that both of liquid and rapidly solidified solid mostly consist of (12 0 12 0) icosahedra and their distorted (12 8/1551 2/1541 2/1431) configurations at a cooling rate of 50 K/ns, most of which are Cu-centered Cu_8Zr_5 clusters, followed by Cu_7Zr_6 and then Cu_9Zr_4 clusters. Size distribution of icosahedral medium-range order (IMRO) clusters linked by intercross-sharing (IS) atoms in the liquid and the glassy solid presents the magic number sequences of 13, 19, 25, ... and 13, 19, 23, 25, 29, 37 ..., respectively. The track of atoms reveals no icosahedral clusters in rapidly solidified solid that can be detected in the liquid alloy. Onset temperature of configuration heredity emerges in the supercooled liquid region of $T_m - T_g$. A direct and perfect heredity of icosahedra is found to be dominant and a distinct ascent in heredity fraction takes place at T_g . Compared with (12 8/1551 2/1541 2/1431) distorted icosahedra, (12 0 12 0) standard icosahedra are of high structural stability and configurational genetic ability below T_g , whereas only a few can keep their chemical composition unchanged. By partial heredity, even some IMRO clusters in super-cooled liquid can be transmitted to glassy alloy.

Keywords: rapid solidification, molecular dynamics, icosahedral clusters, heredity

PACS: 61.20.Ja, 81.05.Kf, 64.70.D-

DOI: 10.7498/aps.62.196101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51071065), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20100161110001).

[†] Corresponding author. E-mail: ppeng@hnu.edu.cn