

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数

邓永和 文大东 彭超 韦彦丁 赵瑞 彭平

Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloys

Deng Yong-He Wen Da-Dong Peng Chao Wei Yan-Ding Zhao Rui Peng Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 066401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.066401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.066401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2016/V65/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

粉末状态对激光立体成形 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 块体非晶合金晶化行为的影响

Influence of powdered state on crystallization during laser solid forming $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ bulk metallic glasses

物理学报.2015, 64(16): 166402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.166402>

Fe-Pb 合金凝固多相体系内偏析形成过程的三维数值模拟

Three-dimensional modelling and numerical simulation on segregation during Fe-Pb alloy solidification in a multiphase system

物理学报.2014, 63(7): 076101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076101>

Al-Ni-RE 非晶合金的晶化行为和热稳定性

Crystallization behavior and thermal stability of Al-Ni-RE metallic glasses

物理学报.2013, 62(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.136401>

快速凝固 Ti-Cu-Fe 合金的相组成与组织演变规律

Phase constitution and microstructure evolution of rapidly solidified Ti-Cu-Fe alloy

物理学报.2012, 61(21): 216102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.216102>

$\text{Ca}_{70}\text{Mg}_{30}$ 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

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

物理学报.2012, 61(13): 136401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.136401>

二十面体团簇的遗传: 一个与快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金玻璃形成能力有关的动力学参数*

邓永和¹⁾²⁾ 文大东¹⁾ 彭超¹⁾ 韦彦丁¹⁾ 赵瑞¹⁾ 彭平^{1)†}

1) (湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

2) (湖南工程学院理学院, 湘潭 411104)

(2015年8月2日收到; 2015年11月16日收到修改稿)

采用分子动力学方法模拟研究了液态 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金在不同冷速 γ 与压力 P 下的快速凝固过程, 并通过基于Honeycutt-Andersen键型指数的扩展团簇类型指数法对其微结构演变特性进行了分析. 结果表明: 快凝玻璃合金的局域原子组态主要是(12 12/1551)规则二十面体, 以及(12 8/1551 2/1541 2/1431)与(12 2/1441 8/1551 2/1661)缺陷二十面体. 通过原子轨迹的逆向跟踪分析发现: 从过冷液体中遗传下来的二十面体对快凝合金的玻璃形成能力(GFA)具有重要影响, 不仅其可遗传分数 $F_i = N_{300\text{K} \leftarrow T_g}^i / N_{T_g}$ 与GFA密切相关, 而且其遗传起始温度(T_{onset})与合金约化玻璃转变温度 $T_{\text{rg}} = T_g / T_m$ 也存在很好的对应关系.

关键词: 快速凝固, 分子动力学, 玻璃形成能力, 二十面体团簇

PACS: 64.70.Pe, 61.25.Mv, 64.70.D-, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.65.066401

1 引言

金属玻璃因其独特的物理、化学与机械性质备受关注^[1-3], 关于其原子组态结构与玻璃化转变也取得了许多重要进展^[4], 许多学者曾从热力学角度对合金的玻璃形成能力(GFA)进行过研究^[3,5-7], 但对制约其GFA的结构因素^[8]一直缺乏深入了解^[9]. 近来, 人们已经认识到过渡金属-过渡金属(TM-TM)合金的GFA与其熔体的局域原子结构密切相关^[9-17], 特别是其中的二十面体^[10-13]. 作为TM-TM合金熔体及其快凝非晶固体的主要结构单元, 二十面体团簇不仅被证实对晶体序的形核与长大有抑制作用^[18], 而且在快凝过程中还具有一定的结构稳定性与组态延续性^[11,12,15]. 这种组态结构的延续性本质上即是液态金属的结构遗传性^[19,20]. 虽然没有任何证据表明液体中的二十面体能够被直接遗传到快凝固体, 但原子轨迹的逆向

追踪表明: 局域原子结构的组态遗传的确是快凝合金的固有特性, 只不过遗传的起始温度出现在过冷液相区而非最初的合金熔体^[19,20]. 既然金属玻璃被称为“被冻结的液体”, 二十面体团簇又是TM-TM合金熔体的重要结构单元^[1], 因此, 不难设想: 过冷液体中二十面体团簇的可遗传分数与遗传能力很可能与快凝合金的GFA存在某种内在的联系, 即TM-TM合金的GFA应该可以通过过冷液体中可遗传二十面体团簇的数目与分布来评估或预测.

为了验证上述设想, 本文选取 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金为研究对象, 采用分子动力学(MD)方法, 模拟研究了 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 的快速凝固过程, 并采用基于Honeycutt-Andersen (H-A)键型指数^[21]的扩展团簇类型指数法(CTIM)^[20,22]表征和跟踪了其微结构的演化. 在这里, Cu-Zr 合金的选取主要是基于该模型合金的局域原子结构和玻璃形成能力已有大量报道^[17,23-25], 如在快凝非晶中不仅检测到了大量二

* 国家自然科学基金(批准号:51071065, 51428101)和湖南省自然科学基金(2013JJ6070, 2015JJ5033)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ppeng@hnu.edu.cn

十面体短程序^[10-14]甚至中程序^[13,26-28]的存在;同时还发现二十面体团簇在玻璃化转变过程中起了非常关键的作用,其数目除了可在一定程度上表征快凝合金的玻璃化转变程度外^[11],甚至还可用来初步评估不同成分的玻璃形成能力等^[10].鉴于金属玻璃的局域原子结构与冷却速率^[19-31]和环境压力等^[32-34]制备条件密切相关,而冷速与压力又是决定快凝Cu-Zr合金能否形成非晶合金的关键因素,因此,本文着重研究不同冷速 γ 与压力 P 下熔体中二十面体团簇的遗传对Cu₅₆Zr₄₄合金玻璃转变与GFA的影响.

2 计算条件与方法

MD模拟采用LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator)程序^[35].首先将10000个原子(5600个Cu原子和4400个Zr原子)随机地置于一个立方盒中,并给每个原子编号(设定ID).采用常温常压NPT系综,并按周期性边界条件运行.原子间相互作用势采用Mendelev等^[36]最近发展的嵌入原子势.模拟起始温度设为1600 K(注:Cu₅₆Zr₄₄合金的实验熔点 T_m 约为1191 K^[37]),流体静压力 P 分别设为0, 2, 4, 6, 8 GPa.时间步长设为1 fs.首先让处于不同压力下的系统分别在初始温度等温运行1 ns使之

达到初步的平衡状态,然后分别以冷速 $\gamma = 10, 10^2, 10^3, 10^4$ 和 10^5 K/ns冷却至300 K,其间每隔 $\Delta T = 10$ K收集一次数据,以记录模拟体系的能量与每个原子的空间坐标.

3 模拟结果与讨论

3.1 约化玻璃转变温度 T_{rg}

模拟体系结构采用双体分布函数 $g(r)$ ^[17,38]来表征.图1给出了不同冷速 γ 与压力 P 下液态Cu₅₆Zr₄₄合金快速冷却至300 K形成的固体的总双体分布函数 $g_{tot.}(r)$.由图1可见, $g_{tot.}(r)$ 曲线第二峰均分裂成两个次峰,表明液态合金快速冷却至300 K形成的固体具有非晶结构特征,并且其中出现了大量的短程序与中程序^[39,40].通过对系统平均每个原子总能量 E 随温度 T 变化曲线在1400 K和300 K间两个线性部分的插值和外推^[40],得出:在 $P = 0$ GPa的环境压力下, $\gamma = 10, 10^2, 10^3, 10^4$ 和 10^5 K/ns时,快凝Cu₅₆Zr₄₄合金的玻璃转变温度 T_g 分别为912, 926, 943, 958和972 K;在 $\gamma = 10^3$ K/ns冷却时, $P = 0, 2, 4, 6$ 和8 GPa下 T_g 分别为943, 970, 984, 997和1013 K.此结果虽高于 $\gamma \approx 10^2$ K/s的实验值674 K^[17,38],但与先前 $\gamma = 4.9 \times 10$ K/ns的MD模拟结果940 K^[41]非常接近.表明本文的模拟条件基本合适.

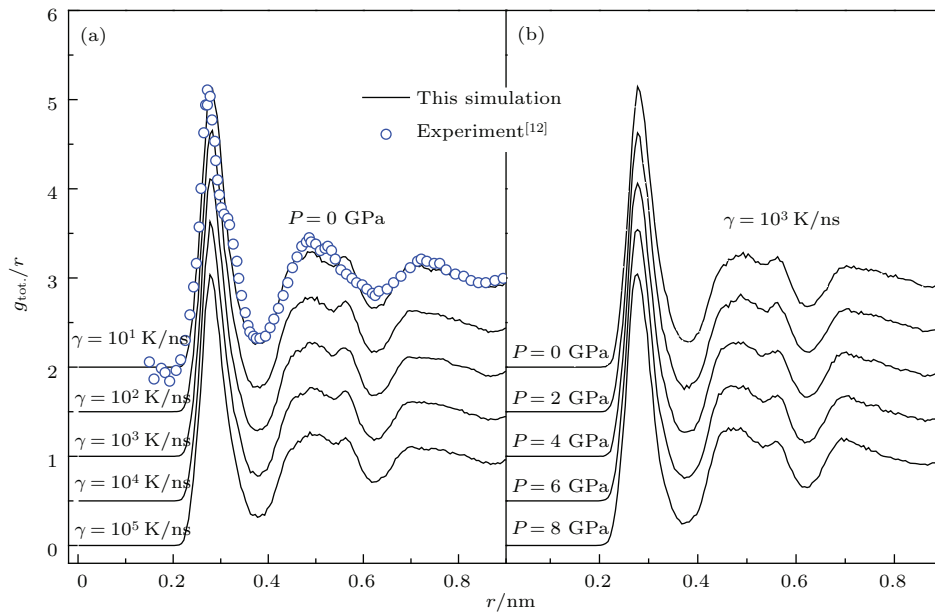


图1 (a)不同冷速 γ 与(b)压力 P 下快凝Cu₅₆Zr₄₄合金300 K时的总双体分布函数 $g_{tot.}(r)$

Fig. 1. The total $g_{tot.}(r)$ curves of rapidly solidified Cu₅₆Zr₄₄ alloy of 300 K at various (a) cooling rates γ and (b) pressures P .

考虑到约化玻璃转变温度 $T_{rg} = T_g/T_m$ 常用来表征快凝合金的非晶形成能力^[3], 即 T_{rg} 越大, 合金 GFA 越好, 本文进一步给出了快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金 $T_{rg} = T_g/T_m$ 随冷速 γ 与压力 P 的变化, 如图 2 所示. 在这里, 由于合金平衡熔点 T_m 计算的困难, 作为近似, T_m 采用了 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金的实验熔点 $T_m = 1191 \text{ K}$ ^[38], 没有考虑 T_m 随冷速 γ 与压力 P 的变化. 从图 2 可见, 与文献^[14] 结果类似, 快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金的 T_{rg} 与 $\lg\gamma$ 和 P 均呈近线性关系, 且随冷速升高或压力增加而增大. 可见, 无论是冷速 γ 还是压力 P 的增大都有利于促进快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金的玻璃化转变, 同时提升其快凝非晶固体的结构稳定性.

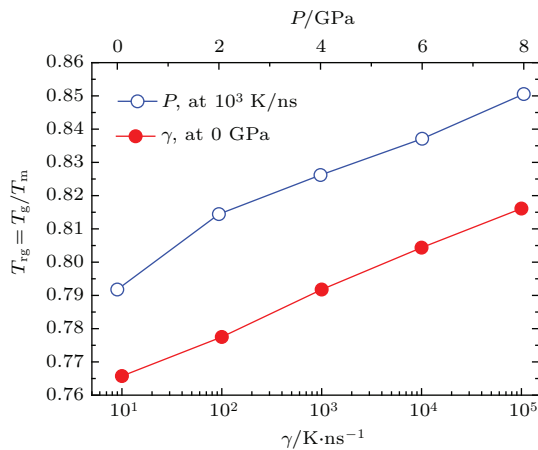


图 2 不同冷速 γ 与压力 P 下快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金的约化玻璃转变温度 $T_{rg} = T_g/T_m$
 Fig. 2. Reduced glass transition temperatures $T_{rg} = T_g/T_m$ of rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloy at various cooling rate γ and pressure P .

3.2 二十面体团簇的识别与表征

快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金中不同原子的团簇属性采用基于 H-A 键型指数^[21] 的扩展原子团类型指数 $(Z n/(ijkl), \dots)$ ^[20,22] 来表征. 在这里, $(Z n/(ijkl), \dots)$ 表示给定截断距离 $r_{\alpha\beta}$ 内特定中心原子与其近邻原子组成团簇的基本类型, 即中心原子的团簇属性, 如图 3 所示. 其中 $r_{\alpha\beta}$ 对应于模拟系统历经各态偏双体分布函数 $g_{\alpha\beta}(r)$ 第一谷对应的原子间距 r_{\min} , $Z = \sum n/(ijkl)$ 表示与中心原子组成原子团簇的近邻原子总数 (即配位数), $n/(ijkl)$ 表示中心原子与近邻原子所形成的各种 H-A 键对 $(ijkl)$ 数目. 如由 1 个中心原子与 $Z = 12$ 个近邻原子形成的 12 个 1551 键对可表示 (12 12/1551) 规则二十面体; 当其中的 2 对 1551 键对裂解成 4 个 1541 与 1431 时, 相应的 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 可表示变形二十面体; 另一种常见的缺陷二十面体则是 (12 2/1441 8/1551 2/1661) 等.

采用上述定义, 快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金模拟体系中所有原子的团簇属性与各种基本原子团的种类与分布可方便地导出, 如图 4 所示. 与先前的结果^[19,20] 类似, 图 4 显示: $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 玻璃合金中存在各种类型的短程序 (即基本原子团), 但其中最主要的还是 (12 12/1551) 规则二十面体、以及 (12 8/1551 2/1541 2/1431) 与 (12 2/1441 8/1551 2/1661) 缺陷二十面体. 图 5 进一步给出了不同冷速 γ 与压力 P 下快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金中 (12 12/1551)

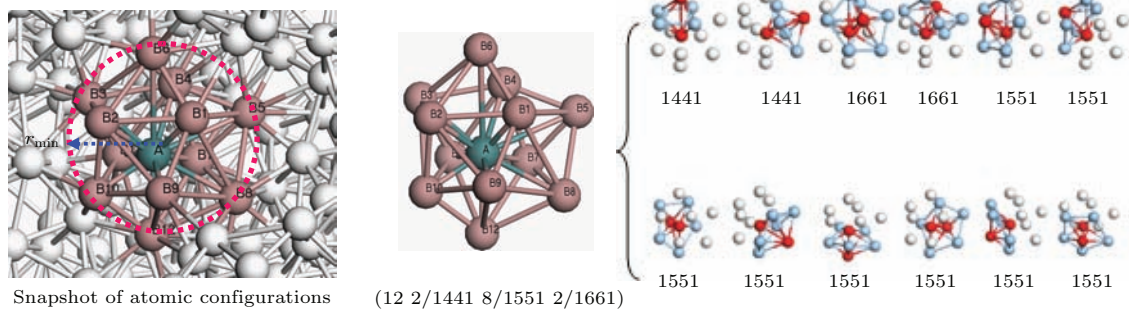


图 3 (网刊彩色) 原子团类型指数 $(Z n/(ijkl), \dots)$ 标定基本原子团的结构示意图 (深绿色球表示中心原子, 褐色原子表示中心原子的近邻原子; 红色球和蓝色球分别代表 H-A 根对原子和共有近邻原子, 红色线和浅蓝色线分别表示根对原子和近邻原子的成键关系)

Fig. 3. (color online) Schematic diagram of basic cluster $(Z n/(ijkl), \dots)$ identified by extended cluster-type index method. The dark green and brown balls denote the central atom and its coordination atoms, respectively. The red balls and light blue balls represent H-A root pair atoms and near-neighbor atoms shared in common by the root pair, respectively. The red and blue lines denote the bond between the root pair atoms and bonds among the shared neighbors, respectively.

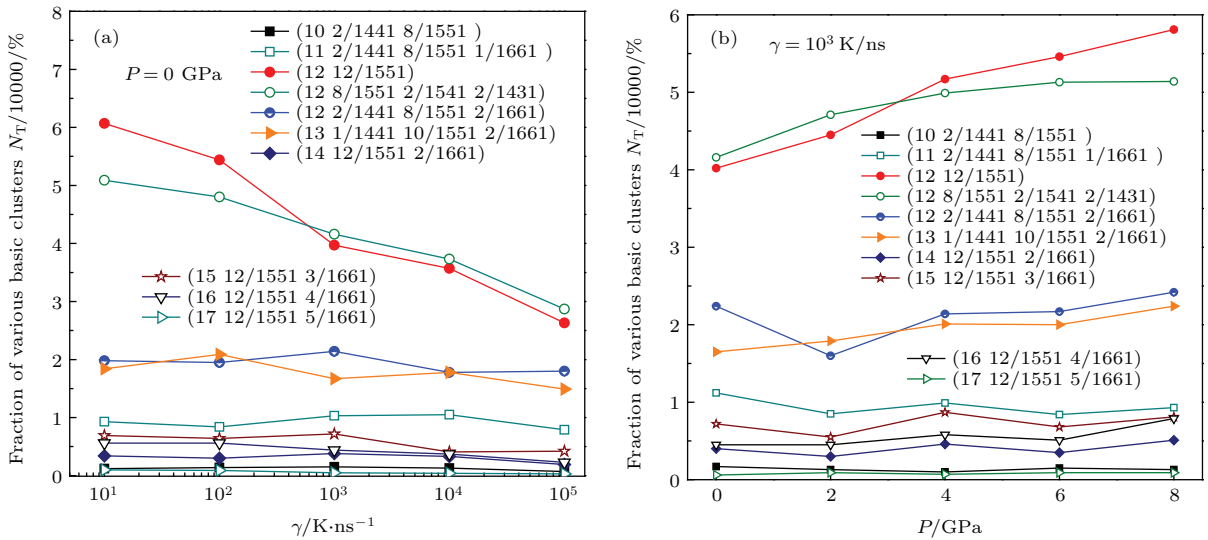


图4 (网刊彩色) (a) 不同冷速 γ 与 (b) 压力 P 下 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金快凝至 300 K 时非晶体中典型基本原子团的比例
 Fig. 4. (color online) The fraction of typical basic clusters in rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloys of 300 K at (a) various cooling rates γ and (b) pressures P .

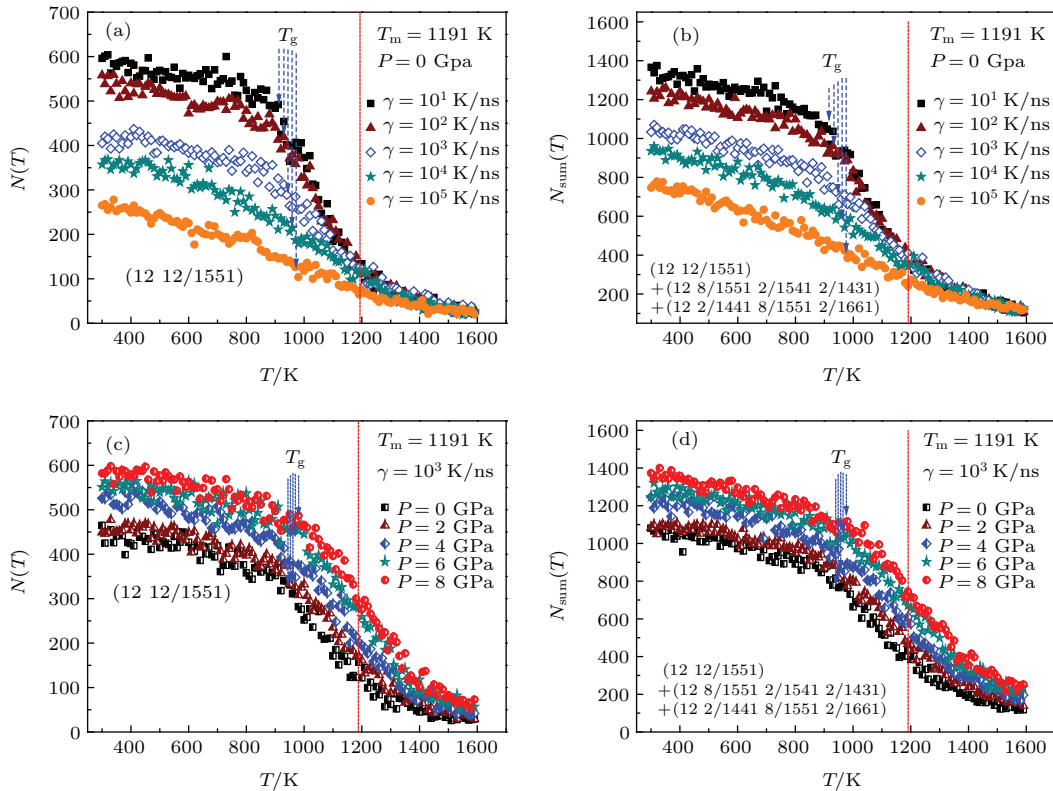


图5 (网刊彩色) 不同冷速 γ 与压力 P 下快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金中 (a), (c) 规则二十面体数目 $N(T)$ 及 (b), (d) 缺陷二十面体的总数 $N_{\text{sum}}(T)$ 随温度 T 的变化

Fig. 5. (color online) Temperature T dependences of (a), (c) the number $N(T)$ of (12 12/1551) icosahedra and (b), (d) the sum $N_{\text{sum}}(T)$ of (12 12/1551), (12 8/1551 2/1541 2/1431) and (12 2/1441 8/1551 2/1661) icosahedral clusters during the rapid solidification of $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloy at various cooling rates γ and pressures P .

二十面体和 (12 12/1551), (12 8/1551 2/1541 2/1431) 与 (12 2/1441 8/1551 2/1661) 缺陷二十面体数目 $N(T)$ 及其总数 $N_{\text{sum}}(T) = \sum N(T)$

随温度 T 的变化. 由图5可见, 随着温度 T 降低, $N(T)$ 和 $N_{\text{sum}}(T)$ 增加, 并且在 $T_m - T_g$ 过冷液相区, $N(T)$ 和 $N_{\text{sum}}(T)$ 迅速增加, 且 $N(T)$ 和

$N_{\text{sum}}(T)$ 变化趋势一致,表明二十面体团簇的形成与 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金的玻璃化转变的确具有某种特殊的联系^[10,20,30].

3.3 二十面体团簇的遗传与跟踪

按照先前的定义^[19],团簇结构的遗传可分为3种类型,即完全遗传(perfect heredity)、核遗传(core heredity)和碎片遗传(segmental heredity).对于一个中心原子ID限定的基本团簇来说,当体系温度从 T_1 下降到 T_2 ($<T_1$)时,如果团簇类型和核与壳层原子的种类、数目及原子编号均保持不变,则该基本团簇的演化为完全遗传;如果只是团簇类型和中心原子种类与编号不变,但部分配位原子的种类或编号发生了变化,则是部分遗传.由于此种模式下被跟踪中心原子及其所属团簇的种类和主体结构仍然保持恒定,因此我们称之为核遗传.显然,核遗传模式下基本原子团的成分(即化学序)可能会发生改变,如图6所示.进一步,考虑到(12 2/1441 8/1551 2/1661)和(12 8/1551 2/1541 2/1431)与(12 12/1551)在组态结构上十分接近,其主体结构都是由具有五次对称的1551键对组成,而 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金在快速凝固过程中又存在大量的(12 2/1441 8/1551 2/1661)和(12 8/1551

2/1541 2/1431)基本团簇(参见图4),因此,它们之间的转变在某种程度上也可被视为二十面体的部分遗传,即碎片遗传.至于其他团簇类型之间的演化则被定义为基本团簇的转变.

根据上述定义^[19,20],本文跟踪分析了不同冷速 γ 与压力 P 下 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金在快凝过程中二十面体团簇可遗传分数 f_i 随温度 T 的变化,如图7所示.在这里: $f_i = N_{T_2}^i / N_{T_1}$,其中 $i = p, c, s$,分别表示完全遗传、核遗传和碎片遗传; N_{T_1} 表示 T_1 时体系中的二十面体总数, $N_{T_2}^i$ 表示通过第 i 种模式遗传到 $T_2 = T_1 - \Delta T$ ($\Delta T = 10$ K)时的二十面体数目.考虑到在 $T < T_g$ 温度区间完全遗传 f_p 远高于核遗传 f_c 与碎片遗传 f_s ^[19],图7仅给出了 f_p 与 $f_{\text{total}} = f_p + f_c + f_s$ 的温度 T 依赖关系曲线.

由图7可见,在 T_m 以上温区,可遗传二十面体团簇的数目很少.随着温度 T 降低, f_p 与 f_{total} 迅速增大,并在 $T_g - T_m$ 过冷液相区发生急剧变化.值得注意的是,300 K时 f_p 与 f_{total} 虽然分别达到了70%和90%,但在300 K— T_g 温区, f_p 与 f_{total} 的温度特性曲线却几乎不随冷速 γ 与压力 P 变化.冷速 γ 与压力 P 对二十面体团簇遗传特性的影响主要体现在 T_g 以上的过冷液相区以及 T_m 以上的高温熔体区^[20].

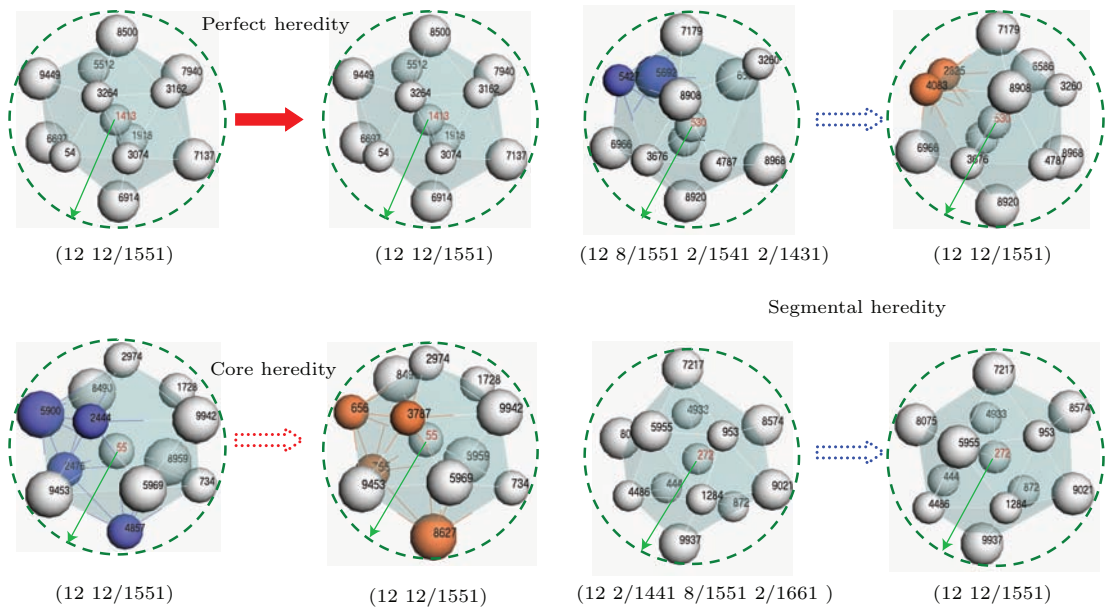


图6 (网刊彩色)二十面体基本原子团的遗传示意图(小球代表Cu原子,大球表示Zr原子,彩色球表示被交换的原子)
Fig. 6. (color online) Schematic diagram of perfect heredity (red solid arrow), core heredity (pink dashed arrow) and segmental heredity (blue dashed arrow) of icosahedral basic clusters, in which small and big balls represent Cu and Zr atoms, respectively.

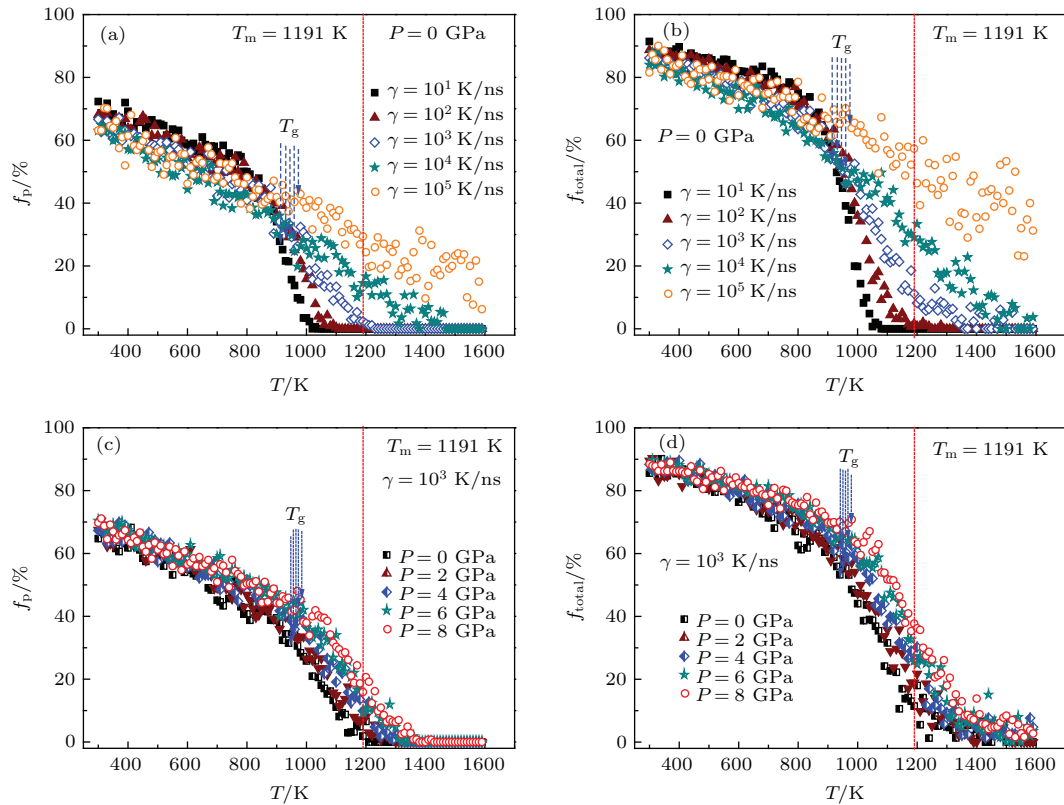


图7 快凝过程中二十面体基本团簇完全遗传分数 f_p 与总遗传分数 f_{total} 随温度 T 的变化 (a) 不同冷速下的完全遗传; (b) 不同冷速下的总遗传; (c) 不同压力下的完全遗传; (d) 不同压力下的总遗传

Fig. 7. The temperature dependence of descendible fraction of icosahedral clusters at various cooling rates and pressures: (a) Perfect heredity at 0 GPa; (b) the sum of perfect heredity, core heredity and segmental heredity at 0 GPa; (c) perfect heredity at 10^3 K/ns; (d) the sum of perfect heredity, core heredity and segmental heredity at 10^3 K/ns.

3.4 二十面体团簇的遗传与快凝合金的玻璃形成能力

图7显示, 在 T_g 以上温区, 随着冷速 γ 与压力 P 的升高, 二十面体团簇 f_p 与 f_{total} 相应地增大, 这一结果似乎表明: 在某种程度上, 图2中快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金 T_g 随 $\lg \gamma$ 和 P 的近线性上升可归因于高冷速与大压力引起的可遗传二十面体团簇数目的增加. 为了确认上述结果, 本文以 T_g 为参考, 进一步考察了冷速 γ 与压力 P 对二十面体团簇从过冷液体直接遗传到300 K非晶固体的影响, 如图8所示. 在这里 $F_i = N_{300\text{ K} \leftarrow T_g}^i / N_{T_g}$, 并且 $F_{total} = F_p + F_c + F_s$. 其中, N_{T_g} 为 $T_1 = T_g$ 时过冷液体中(12 12/1551) 原子团数目, $N_{300\text{ K} \leftarrow T_g}^i$ 表示二十面体从 T_g 过冷液体经第 i 种方式遗传到 $T_2 = 300\text{ K}$ 非晶固体的数目. 由图8可见, 无论冷速 γ 与压力 P 如何变化, 快凝合金的 T_g 都存在一个随二十面体团簇可遗传分数 F_i 增大而升高的变

化趋势. 表明快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金的GFA与过冷液体中可遗传二十面体团簇数目之间确实存在某种程度的内在联系.

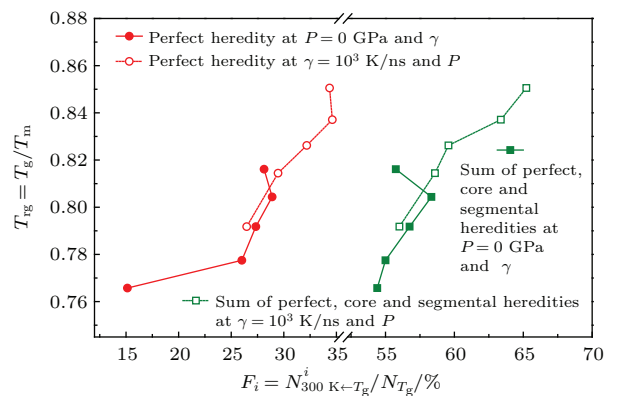


图8 (网刊彩色) 快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金 T_g 与过冷液体中可遗传二十面体分数 F_i 间的关系

Fig. 8. (color online) The correlation of reduced glass transition temperature T_g with the number $N_{300\text{ K} \leftarrow T_g}^i = F_i \cdot N_{T_g}$ of icosahedral clusters inherited from T_g to 300 K.

有鉴于此, 本文采用原子轨迹逆向跟踪技术, 进一步对液态 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金快速冷却至 300 K 时凝固固体中各 (12 12/1551) 团簇进行了从低温到高温的连续跟踪. 在这里, 与图 8 所示仅关注 300 K 和 T_g 两个状态间的可遗传分数不同, 定义连续遗传为被检测二十面体在快凝期间历经各态都存在遗传. 这样, 我们就可得到模拟体系中二十面体团簇的遗传起始温度 T_{onset} [20], 即至少一个二十面体团簇能够连续遗传至 300 K 非晶固体的最高温度. 表 1 详细列出了不同冷速 γ 与压力 P 下二十面体团簇的遗传起始温度 T_{onset}^i 及其数目 N_{onset}^i . 在这里, T_{onset}^p 与 N_{onset}^p 分别表示二十面体团簇完全遗传的起始温度和可遗传数目, $T_{\text{onset}}^{\text{total}}$ 与 $N_{\text{onset}}^{\text{total}}$ 分别表示含完全遗传、核遗传与碎片遗传 3 种模式的混合遗传起始温度和可遗传数目. 为便于比较, 表 1 还列出了模拟体系在 T_g 与 300 K 时 (12 12/1551) 团簇的总数目 $N(T_g)$ 与 $N(300 \text{ K})$, 以及从 T_g 过冷液体到 300 K 快凝固体的完全遗传数目 $N_{300 \text{ K} \leftarrow T_g}^p$ 和计及上述 3 种模式的混合遗传数目 $N_{300 \text{ K} \leftarrow T_g}^{\text{total}}$. 从表 1 可见, 遗传起始温度 T_{onset}^p 随冷速 γ 与压力 P 增大而升高, 但在遗传起始温度 T_{onset}^p 的可遗传二十面体数目 N_{onset}^p 则对冷速 γ 与压力 P 变化不太敏感. 虽然二十面体团簇遗传起始温度 T_{onset} 通常

出现在 T_g-T_m 的过冷液相区 [19,20], 但冷速 γ 与压力 P 的升高却有可能使 T_{onset} 提升到合金熔体区, 如冷速增大到 $\gamma = 10^5 \text{ K/ns}$ 时, 其 $T_{\text{onset}}^p = 1220 \text{ K}$ 就超过了 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金的实验熔点 ($T_m = 1191 \text{ K}$ [37]). 当进一步计及二十面体类团簇间的部分遗传时, 其遗传起始温度 $T_{\text{onset}}^{\text{total}}$ 还会有所提高, 如在 $P = 2 \text{ GPa}$ 下, 一个从 1150 K 过冷液体中完全遗传到 300 K 的 Cu_7Zr_6 (12 12/1551) 规则二十面体, 可在 1190 K 追踪到它的前驱体, 即 Cu_5Zr_8 (12 2/1441 8/1551 2/1661) 缺陷二十面体. 可见, 增加冷速 γ 或压力 P 除了有利于提升如图 7 所示 T_g 以上温区二十面体的阶段性遗传性外, 对二十面体团簇从过冷液体到快凝固体的连续遗传也具有促进作用.

图 9 进一步给出了不同冷速 γ 与压力 P 下 T_{onset}^p 和 $T_{\text{onset}}^{\text{total}}$ 与 T_g 之间的关系. 从图 9 可见, 伴随着 T_{onset} 升高, $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金 T_g 也随之增大, 并且不论是只考虑完全遗传的 T_{onset}^p , 还是计及所有部分遗传的 $T_{\text{onset}}^{\text{total}}$, 合金 T_g 与二十面体 T_{onset} 之间都存在良好的近线性关系, 表明二十面体团簇的遗传确实是一个可有效评估快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金 GFA 的特征物理量.

表 1 不同冷速 γ 与压力 P 下快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金中可遗传 (12 12/1551) 二十面体的统计信息

Table 1. The information of inheritable (12 12/1551) icosahedral clusters in rapid solidification of $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloy at various cooling rates and pressures. Note: T_{onset}^p ($T_{\text{onset}}^{\text{total}}$) is the onset temperature of heredity; N_{onset}^p ($N_{\text{onset}}^{\text{total}}$) is the number of inheritable icosahedral clusters at T_{onset}^p ($T_{\text{onset}}^{\text{total}}$); $N(T_g)$ and $N(300 \text{ K})$ denotes the numbers of icosahedral clusters at T_g and 300 K, respectively, in which $N_{300 \text{ K} \leftarrow T_g}^p$ ($N_{300 \text{ K} \leftarrow T_g}^{\text{total}}$) is icosahedra inherited from the super-cooled liquid. Superscript “p” and “total” means the perfect heredity and the sum of perfect, core and segmental heredities.

Parameters	$\gamma/\text{K}\cdot\text{ns}^{-1}$					P/GPa				
	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	0	2	4	6	8
$T_{\text{onset}}^{\text{total}}/\text{K}$	1060	1100	1190	1230	1280	1190	1200	1210	1240	1260
$N_{\text{onset}}^{\text{total}}$	5	3	4	3	3	4	5	4	4	7
$T_{\text{onset}}^p/\text{K}$	1030	1070	1130	1160	1220	1130	1150	1160	1180	1210
N_{onset}^p	1	2	2	2	1	2	3	2	2	3
$N_{300 \text{ K} \leftarrow T_g}^p$	74	108	79	62	35	76	96	121	154	158
$N_{300 \text{ K} \leftarrow T_g}^{\text{total}}$	267	230	164	125	70	157	191	224	282	300
$N(T_g)$	492	419	289	215	126	289	326	376	445	460
$N(300 \text{ K})$	607	544	397	357	263	397	445	517	546	576

注: T_{onset}^p 和 $T_{\text{onset}}^{\text{total}}$ 分别表示二十面体完全遗传与混合遗传的起始温度; N_{onset}^p ($N_{\text{onset}}^{\text{total}}$) 表示从遗传起始温度至 300 K 快凝固体可连续遗传的二十面体数目; $N(T_g)$ 和 $N(300 \text{ K})$ 分别表示在 T_g 与 300 K 时模拟体系中的二十面体数目; $N_{300 \text{ K} \leftarrow T_g}^p$ ($N_{300 \text{ K} \leftarrow T_g}^{\text{total}}$) 表示在 300 K 快凝固体中来源于 T_g 过冷液体中二十面体数目.

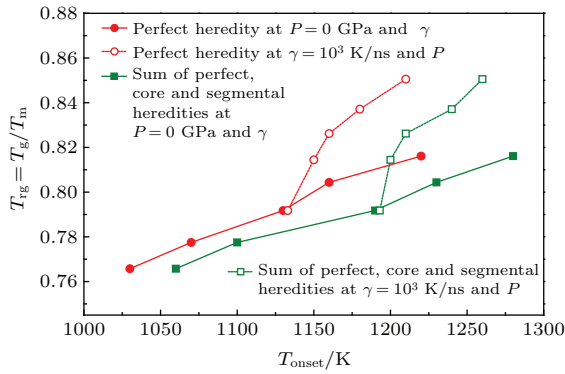


图9 (网刊彩色) 二十面体团簇遗传起始温度 $T_{\text{onset}}^{\text{P}}$ 和 $T_{\text{onset}}^{\text{total}}$ 与快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金约化玻璃转变温度 T_{rg} 之间的关系

Fig. 9. (color online) The relationship between onset temperatures of heredity $T_{\text{onset}}^{\text{P}}$ and $T_{\text{onset}}^{\text{total}}$ of icosahedral clusters and reduced glass transition temperatures T_{rg} of rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloy.

至于二十面体团簇的数目, 图5显示, 虽然 $N(T)$ 和 $N_{\text{sum}}(T)$ 在快凝过程中出现了明显增大, 特别是在 $T_g - T_m$ 过冷液相区, 表明其数值大小在一定程度上可用来表征快凝合金的玻璃化转变程度. 但比较其不同冷速 γ 与压力 P 下过冷液相区与快凝固体的 $N(T)$ 和 $N_{\text{sum}}(T)$ 却发现: 不论是在 T_g 还是在 300 K, 能显著提高合金 T_{rg} 的高冷速 γ 与大压力 P 却没能导致快凝 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金中出现更多规则二十面体与缺陷二十面体(参见表1). 相反, 随着 γ 升高, $N(T_g)$ 和 $N(300\text{ K})$ 甚至降低了. 因此, 我们说二十面体团簇的数目仅仅是快凝合金玻璃化转变程度的量度^[30], 不是 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金玻璃形成能力 GFA 的结构参数. 只有二十面体团簇的遗传, 由于其与快凝过程中(特别是凝固初期)合金原子的扩散与迁移有关, 在过冷液相中的可遗传数目与遗传起始温度等才是影响快凝 TM-TM 合金 GFA 的关键因素.

4 结 论

1) $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 玻璃合金的局域原子结构主要是(12 12/1551)规则二十面体、以及(12 8/1551 2/1541 2/1431)与(12 2/1441 8/1551 2/1661)缺陷二十面体. 提高冷却速率 γ 与增大凝固压力 P 可提升 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ 合金的约化玻璃转变温度 T_{rg} , 强化其玻璃形成能力.

2) 二十面体团簇的结构遗传是快凝合金的基本特征, 其在 T_g 以上温区的遗传特性对 $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$

合金的玻璃化转变与玻璃形成能力有重要影响. 不仅非晶固体中来源于过冷液相区的二十面体数目与快凝合金的玻璃形成能力密切相关, 其遗传起始温度 (T_{onset}) 与快凝合金的 T_{rg} 也存在良好的对应关系.

参考文献

- [1] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [2] Wu Y, Wang H, Cheng Y Q, Liu X J, Hui X D, Nieh T, Wang Y D, Lu Z P 2015 *Sci. Rep.* **5** 12137
- [3] Yu C Y, Liu X J, Zheng G P, Niu X R, Liu C T 2015 *J. Alloys Comp.* **627** 48
- [4] Xia C J, Li J D, Cao Y X, Kou B Q, Xiao X H, Fezzaa K, Xiao T Q, Wang Y J 2015 *Nat. Commun.* **6** 8409
- [5] Du X H, Huang J C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 249
- [6] Cao Q P, Li J F, Zhou R H 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3459
- [7] Yang L, Ge T, Guo G Q, Huang C L, Meng X F, Wei S H, Chen D, Chen L Y 2013 *Intermetallics* **34** 106
- [8] Wu C, Huang Y J, Shen J 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 106102
- [9] Laws K J, Miracle D B, Ferry M 2015 *Nat. Commun.* **6** 8123
- [10] Sha Z D, Xu B, Shen L, Zhang A H, Feng Y P, Li Y 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 063508
- [11] Cheng Y Q, Sheng H W, Ma E 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014207
- [12] Hao S G, Wang C Z, Li M Z, Napolitano R E, Ho K M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064203
- [13] Peng H L, Li M Z, Wang W H, Wang C Z, Ho K M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 021901
- [14] Zhang Y, Mattern N, Eckert J 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 053520
- [15] Wang H, Hu T, Qin J Y, Zhang T 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 073520
- [16] Guo G Q, Yang L, Zhang G Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 016103 (in Chinese) [郭古青, 杨亮, 张国庆 2011 物理学报 **60** 016103]
- [17] Ma D, Stoica A D, Wang X L, Lu Z P, Xu M, Kramer M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 014202
- [18] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054202
- [19] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 196101 (in Chinese) [文大东, 彭平, 蒋元祺, 田泽安, 刘让苏 2013 物理学报 **62** 196101]
- [20] Wen D D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S, Dong K J 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **388** 75
- [21] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [22] Tian Z A, Liu R S, Dong K J, Yu A B 2011 *Europhys. Lett.* **96** 36001
- [23] Tang M B, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 901
- [24] Li Y, Guo Q, Kalb J A, Thompson C V 2008 *Science* **322** 1816

- [25] Fang X W, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Yao Y X, Mendelev M I, Ding Z J, Napolitano R E, Ho K M 2011 *Sci. Rep.* **1** 194
- [26] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [27] Li M Z, Wang C Z, Hao S G, Kramer M J, Ho K M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184201
- [28] Liu A C Y, Neish M J, Stokol G, Buckley G A, Smillie L A, de Jonge M D, Ott R T, Kramer M J, Bourgeois L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 205505
- [29] Zheng N C, Liu H R, Liu R S, Liang Y C, Mo Y F, Zhou Q Y, Tian Z A 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 246102 (in Chinese) [郑乃超, 刘海蓉, 刘让苏, 梁永超, 莫云飞, 周群益, 田泽安 2012 物理学报 **61** 246102]
- [30] Cheng Y Q, Ma E 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 051910
- [31] Zhang Y, Zhang F, Wang C Z, Mendelev M I, Kramer M J, Ho K M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 064105
- [32] Setyawan A D, Kato H, Saida J, Inoue A 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **499** 903
- [33] Qi L, Dong L F, Zhang S L, Ma M Z, Jing Q, Li G, Liu R P 2008 *Comput. Mater. Sci.* **43** 732
- [34] Kazanc S 2006 *Comput. Mater. Sci.* **38** 405
- [35] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [36] Mendelev M I, Sordelet D J, Kramer M J 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 043501
- [37] Okamoto H 2008 *J. Phase Equilib. Diffu.* **29** 204
- [38] Mattern N, Schöps A, Kühn U, Acker J, Khvostikova O, Eckert J 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 1054
- [39] Kelton K, Lee G, Gangopadhyay A, Hyers R W, Rathz T J, Rogers J R, Robinson M B, Robinson D S 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 195504
- [40] Zhang Y, Mattern N, Eckert J 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 093506
- [41] Mendelev M I, Kramer M J, Ott R T, Sordelet D J 2009 *Philo. Mag.* **89** 109

Heredity of icosahedrons: a kinetic parameter related to glass-forming abilities of rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloys*

Deng Yong-He¹⁾²⁾ Wen Da-Dong¹⁾ Peng Chao¹⁾ Wei Yan-Ding¹⁾
Zhao Rui¹⁾ Peng Ping^{1)†}

1) (School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

2) (College of Science, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

(Received 2 August 2015; revised manuscript received 16 November 2015)

Abstract

To explore the origin of glassy transition and glass-forming abilities (GFAs) of transition metal-transition metal alloys from the microstructural point of view, a series of molecular dynamics simulation for the rapid solidification processes of liquid $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloys at various cooling rates γ and pressures P are performed by using a LAMPS program. On the basis of Honeycutt-Andersen bond-type index ($ijkl$), we propose an extended cluster-type index ($Z, n/(ijkl)$) method to characterize and analyze the microstructures of the alloy melts as well as their evolution in the rapid solidification. It is found that the majority of local atomic configurations in the rapidly solidified alloy are (12 12/1551) icosahedra, as well as (12 8/1551 2/1541 2/1431) and (12 2/1441 8/1551 2/1661) defective icosahedra, but no relationship can be seen between their number $N(300\text{ K})$ and the glassy transition temperature T_g of rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloys. By an inverse tracking of atom trajectories from low temperatures to high temperatures the configuration heredity of icosahedral clusters in liquid is discovered to be an intrinsic feature of rapidly solidified alloys; the onset of heredity merely emerges in the super-cooled liquid rather than the initial alloy melt. Among these the (12 12/1551) standard icosahedra inherited from the super-cooled liquids at $T_m - T_g$ is demonstrated to play a key role in the formation of $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ glassy alloys. Not only is their number $N_{300\text{ K} \leftarrow T_g}^P$ inherited from T_g to 300 K closely related to the GFA of rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloys, but a good correspondence of the onset temperatures of heredity (T_{onset}) with the reduced glass transition temperature ($T_{rg} = T_g/T_m$) can be also observed. As for the influence of γ and P on the glassy transition, a continuous tracking of descendible icosahedra reveals that the high GFA of rapidly solidified $\text{Cu}_{56}\text{Zr}_{44}$ alloys caused by big γ and P can be attributed to their elevated inheritable fraction (f_p and f_{total}) above T_g .

Keywords: rapid solidification, molecular dynamics, glass-forming ability, icosahedral clusters

PACS: 64.70.Pe, 61.25.Mv, 64.70.D-, 71.15.Pd

DOI: 10.7498/aps.65.066401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51071065, 51428101), and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant Nos. 2013JJ6070, 2015JJ5033).

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