



钽过冷液体等温晶化的原子层面机制

文大东 邓永和 戴雄英 吴安如 田泽安

Atomic-level mechanism for isothermal crystallization in supercooled liquid tantalum

Wen Da-Dong Deng Yong-He Dai Xiong-Ying Wu An-Ru Tian Ze-An

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 196101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200665

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200665>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

La₆₅X₃₅(X=Ni,Al)非晶合金原子结构的第一性原理研究

First principle study on atomic structure of La₆₅X₃₅(X=Ni, Al) metallic glasses

物理学报. 2018, 67(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180992>

分子动力学模拟冷却速率对非晶合金结构与变形行为的影响

Molecular dynamics simulation of effect of cooling rate on the microstructures and deformation behaviors in metallic glasses

物理学报. 2020, 69(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191781>

Fe合金FCC-BCC原子尺度台阶型马氏体相界面迁移行为的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation of migration behavior of FCC-BCC atomic terrace-step phase boundary in iron-based alloy

物理学报. 2020, 69(13): 136102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191903>

非晶Ag晶化过程中不同类型晶核结构的识别与跟踪

Identification and tracking of different types of crystalline nucleiduring isothermal crystallization of amorphous Ag

物理学报. 2019, 68(7): 076401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182188>

铀基非晶合金的发展现状

Research progress in U-based amorphous alloys

物理学报. 2017, 66(17): 176104 <https://doi.org/10.7498/aps.66.176104>

非晶态物质原子局域连接度与弛豫动力学

Linking local connectivity to atomic-scale relaxation dynamics in metallic glass-forming systems

物理学报. 2020, 69(6): 066101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191870>

钽过冷液体等温晶化的原子层面机制*

文大东^{1)†} 邓永和¹⁾ 戴雄英¹⁾ 吴安如²⁾ 田泽安³⁾

1) (湖南工程学院计算科学与电子学院, 湘潭 411104)

2) (湖南工程学院, 汽车动力与传动系统湖南省重点实验室, 湘潭 411104)

3) (湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(2020年5月4日收到; 2020年6月14日收到修改稿)

采用分子动力学模拟研究了钽 (Ta) 过冷液体的等温晶化过程, 并用双体分布函数 $g(r)$ 和最大标准团簇等方法表征和分析了体系的微结构演化特性. 结果表明, Ta 过冷液体的晶化过程敏感地依赖于过冷度, 临界晶核形成孕育时间随过冷度的增加而减小. $1800\text{ K} \leq T \leq 1850\text{ K}$, Ta 过冷液体的晶化遵循 Ostwald 的分步规则: 过冷液体中首先形成大量由 Z12 和 Z14 团簇铰链的中程序 (即 Z-MRO); 随后 Z-MRO 长大并有序化为 A15 晶体相; 最后体心立方 (BCC) 晶核在 A15 相内部快速长大成 BCC 晶体. 而在 $1900\text{ K} \leq T \leq 1950\text{ K}$, 过冷液体直接向 A15 相转变. A15 相由最大尺寸的 Z-MRO 不断兼并周围小尺寸的 Z-MRO 并有序化形成.

关键词: 过冷液体, 晶化, 原子结构, 分子动力学模拟

PACS: 61.25.Mv, 61.50.Ks, 87.15.nt

DOI: 10.7498/aps.69.20200665

1 引言

大多数金属材料的制备都会经历至少一次由液体到固体的结晶过程^[1]. 通常, 过冷液体的结晶起始于临界晶核的形成^[2]. 研究表明, 过冷液体形核早期阶段团簇结构的演化路径与最终晶体形貌^[3]、物理性质、甚至体系发生玻璃转变的难易程度^[4]均有密切关联. 因此, 探明过冷液体结晶过程中 (尤其是形核早期) 的原子结构演化规律, 不仅对预测和精确控制晶体的形核和长大具有指导意义^[5], 还对理解金属材料玻璃形成能力 (GFA) 的结构起源具有重要参考价值^[6]. 由于形核早期阶段团簇结构的几何尺寸非常小并且形核后长大成晶粒的速度极快, 迄今尚无有效的实验手段直接观察到形核早期阶段团簇的形成与演化^[2,7]. 因此, 迫切需要借助计算机模拟开展相关工作来加深认识.

分子动力学 (MD) 模拟能够给出系统中每个原子在任意时刻的位置和速度, 是研究过冷液体中团簇结构演化的有力工具^[7]. 近年来, 很多学者采用 MD 模拟对过冷液体结晶过程进行了大量研究, 并取得重要进展^[1]. 例如, 刘丽霞等^[2]研究金属钾的凝固过程发现, 早期过冷液体中首先形成二十面体 (Z12) 团簇结构, 在 α -弛豫阶段才逐渐形成具有 BCC 结构的潜在晶核, 与此同时 Z12 团簇逐渐解体. Leines 等^[8]研究金属镍凝固过程中的形核机制发现, 速率常数、自由能势垒对温度的依赖关系跟经典形核理论 (CNT)^[9]预测的结果一致, 但结晶转变路径却偏离 CNT 的描述. 最近, Wen 等^[10]采用 MD 模拟研究了 Zr 结晶过程中的原子结构演化, 发现: Zr 过冷液体在高温直接向 BCC 晶体转变, 符合 CNT 描述; 而在低温的晶化路径为过冷液体 \rightarrow BCC 晶体 \rightarrow HCP 晶体, 遵循 Ostwald 的分

* 国家自然科学基金 (批准号: 51871096, 11572124)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2018JJ3100, 2018JJ4044) 和湖南省教育厅青年项目 (批准号: 19B122) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ddwen@hnu.edu.cn

步规则^[11]. 然而, 有关过冷液体结晶过程中微结构演化特性与 GFA 关联的研究却少有报道. 金属 Ta 能在实验上制备出玻璃态且原子结构简单, 是研究过冷液体晶化微结构机制及其与 GFA 关联的理想模型体系^[12]. 因此, 本文选择金属 Ta 为对象, 采用 MD 模拟研究过冷液体等温晶化的原子结构机制, 并讨论金属 Ta 能形成玻璃态的可能微结构起因.

2 计算条件与方法

采用 LAMMPS 代码^[13] 对 Ta 过冷液体的等温晶化过程进行了 MD 模拟. 将 16000 个 Ta 原子随机地放入一个立方盒中作为初始构型, 并施加三维 (3 D) 周期性边界条件. Ta 原子间的相互作用采用 Zhong 等^[12,14] 最近发展的 EAM 势描述. 模拟时间步长设为 1.0 fs, 并采用 NPT($P = 0$) 系综. 首先让系统在 4000 K (注: Ta 晶体的熔点 T_m 约为 3290 K^[12]) 等温运行 1 ns (10^6 个时间步) 使之处于平衡态, 再以 10^{12} K/s 的冷速让体系冷却至 300 K, 其间每隔 50 K 记录一次数据. 双体分布函数 $g(r)$ 分析结果表明最终的快凝固体具有玻璃态特征, 并根据“势能-温度”关系得出玻璃转变温度 $T_g = 1657$ K. 为了节省 MD 模拟时间, 选择接近 T_g 的深过冷液体为研究对象^[15], 即选择 1750, 1800, 1850, 1900 和 1950 K 这 5 个温度点的过冷液体进行等温退火. 在等温退火过程中, 每隔 1.0 ps 记录一次体系原子的速度和位置信息, 以备分析系统的微结构特征.

3 模拟结果与讨论

3.1 势能演化

势能演化曲线经常被用来监测过冷液体的结晶等相变过程^[15]. 图 1 给出了不同温度下 Ta 过冷液体平均原子势能 (PE) 随退火时间 (t) 的演化 ($T = 1750$ K 时体系在 2000 ps 的模拟时间内没发生结晶转变, 故没画出来). 很明显, Ta 过冷液体在这 4 个温度点 PE 随 t 存在两类演化模式: 1) $T = 1800$ K 和 $T = 1850$ K 的 $PE-t$ 曲线类似, 体系的 PE 均存在明显的突变, 表明体系在这两个温度点发生了结晶一级相变^[15]; 2) $T = 1900$ K 和 $T = 1950$ K 的 $PE-t$ 曲线属另一类, PE 不存在突变,

但体系的 PE 在 0—2000 ps 范围内均存在显著降低, 并且 $PE-t$ 曲线的斜率发生了两次明显转变, 表明 Ta 过冷液体在这两个温度点也发生了结晶转变^[16]. 这两种不同的 PE 演化模式暗示着 Ta 过冷液体的晶化存在两种原子结构演化路径. 两种模式的终态对应明显不同的 PE , 表明 Ta 过冷液体等温弛豫过程中形成了两种截然不同的晶体结构.

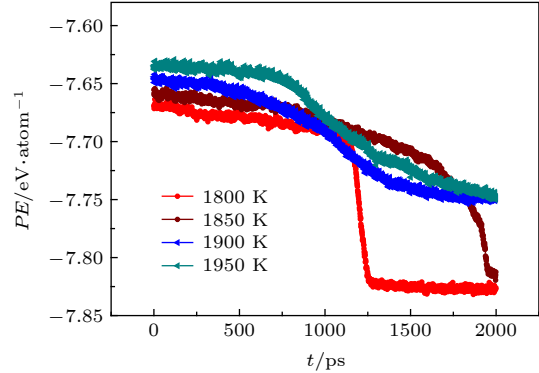


图 1 不同温度下 Ta 过冷液体平均原子势能 PE 随退火时间 t 的变化

Fig. 1. The evolution of potential energy per atom (PE) of Ta supercooled liquid with relaxation time t at different temperatures.

3.2 双体分布函数

双体分布函数 $g(r)$ 与 X 射线衍射测得的结构因子 $S(q)$ 互为 Fourier 变换, 因此 $g(r)$ 常被用于表征物质液态、晶态、以及非晶态的结构特征^[1]. 图 2(a) 给出了 300 K 金属玻璃 $g(r)$ 曲线的 MD 模拟结果和第一原理计算结果^[17]. 可以看出, 除了第一峰的位置略有差异之外, MD 模拟的 $g(r)$ 第二、三峰的位置和强度均与第一原理计算结果很好地符合. MD 模拟的第一峰对应的位置 r 较小, 这可能是 MD 模拟采用的冷速比第一原理计算的冷速低造成的. 尽管如此, MD 模拟得到的结构因子 $S(q)$ 的三个主峰的位置 (q_1, q_2, q_3) 与 X 射线衍射实验得到的结果有着很好的对应关系 (见图 2(b)). 因此, 本文的 MD 模拟结果是可靠的.

图 2(c) 给出了不同温度下体系在 $t = 0$ ps 和 $t = 2000$ ps 的 $g(r)$ 曲线. 可以看出, 在 $t = 0$ ps 时, 各温度点的 $g(r)$ 曲线形状相似: 第一峰窄而高, 第二峰较宽且有微弱的劈裂, 而第三峰较为平滑, 呈现典型的过冷液体特征^[10]. 当 $t = 2000$ ps 时, 除 1750 K 的 $g(r)$ 曲线形状几乎保持不变外, 其他温度点的 $g(r)$ 特征与 $t = 0$ ps 时存在显著不同:

1900 和 1950 K 的第一峰高度增加, 第二主峰分裂成 2 个明显的次峰, 第三峰宽度变窄, 表明体系是晶态结构 [16]; 而 1800 和 1850 K 的 $g(r)$ 不仅第二主峰分裂, 而且第三主峰也分裂成 2 个明显的次峰, 表明体系形成了与 1900 K 和 1950 K 不同的晶体结构 [16]. 以上 $g(r)$ 曲线分析结果与 $PE-t$ 曲线得到的结果非常一致.

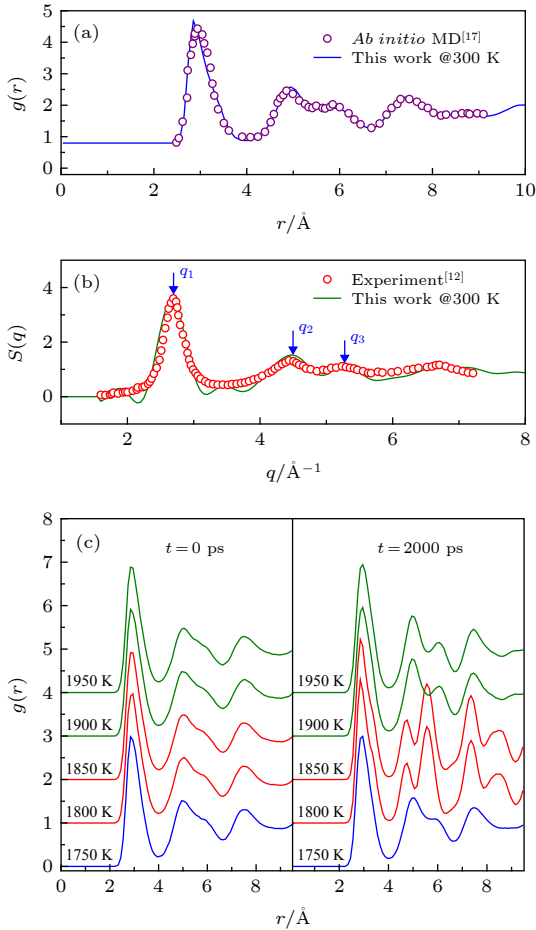


图 2 金属 Ta 体系的双体分布函数 $g(r)$ 和结构因子 $S(q)$ (a) 300 K 时体系的 $g(r)$ 曲线; (b) 300 K 时模拟体系的结构因子 $S(q)$; (c) 不同温度下体系晶化前后的 $g(r)$ 曲线

Fig. 2. The $g(r)$ and $S(q)$ curves of metal Ta system at several selected temperatures: (a) Comparison of $g(r)$ for Ta metallic glass at 300 K between present MD simulation and ab initio MD results; (b) comparison of $S(q)$ for Ta metallic glass at 300 K between present MD simulation and experimental values; (c) the $g(r)$ curves of metal Ta system for $t = 0$ ps and 2000 ps at different temperatures.

3.3 最大标准团簇

由于 $g(r)$ 仅能给出原子结构的一维统计平均信息, 无法提供原子结构的 3D 几何形态和对称性等细节 [2,15]. 因此, 这里进一步采用最大标准团簇 [16,18]

来表征和分析 Ta 过冷液体等温晶化过程中的原子结构特征和演化行为. 在最大标准团簇分析方法中, 团簇定义为由一个中心原子及其近邻原子组成的局域原子结构. 在给定的原子周围, 满足拓扑条件的最大团簇是唯一的, 称为最大标准团簇 (LSC). 在一个 LSC 中, 一个参考原子对 (由一个中心和一个近邻原子组成) 及其共有近邻 (CNN) 形成一个共有近邻子团簇 (CNS), 如图 3 所示. LSC 分析方法能够表征各种超越最近邻的局域团簇, 且不依赖于任何预置参数 [18]. 关于 LSC 的拓扑准则和实现算法的细节, 请参阅文献 [18]. 图 3(a) 给出了一个以 7031 号原子为中心, 由 12 个 S555 (即 555 共有近邻子团簇) 和 2 个 S666 构成的 14 配位的 LSC (即 Z14 团簇 [19]). Z14 团簇中的一个 S666 如图 3(b) 所示, 该 CNS 由一个参考原子对 (7031-8877) 和 6 个共有近邻原子组成 (原子编号分别为 1600, 2915, 161, 6538, 2261, 10078). 参考原子对 7031-10078 和 5 个共有近邻原子 (编号 1600, 8877, 2261, 4966, 11462) 组成该团簇中的一个 S555, 如图 3(d) 所示. 因此, 该 Z14 团簇的紧缩格式表示为 [12/555 2/666]. 类似地, [12/555] 表示由 13 个原子组成且包含 12 个 S555 的二十面体团簇 (或 Z12 团簇 [19]). 由 15 原子组成且包含 6 个 S444 和 8 个 S666 的 BCC 团簇可表示为 [6/444 8/666], 如图 4 所示.

统计分析发现, 当前模拟系统中 LSC 的类型超过 30 种. 然而, 在 Ta 过冷液体晶化前后所占比例较高和变化显著的 LSC 却不超过 10 种. 图 5 给出了钽过冷液体结晶过程中典型 LSC 的比例 F_{LSC} 随时间 t 的演化. 图 5(a) 和 (b) 显示, 退火之初 ($t = 0$ ps) 金属 Ta 中各 LSC 的比例 F_{LSC} 均很小 (低于 7%), 呈现典型的过冷液态特征 [19]. 随着 t 增加, 金属 Ta 中的 [6/444 8/666] BCC 团簇急剧增多, 其 F_{LSC} 在 $t = 2000$ ps 的模拟末态均超过了 75%, 表明 Ta 过冷液体在 1800 和 1850 K 最终都形成了 BCC 晶体. 显然, 过冷度对晶化过程有显著影响. Ta 过冷液体在 $T = 1800$ K 经历了大约 946 ps 的孕育时间开始形成 BCC 晶核, 并在 1254 ps 完成 BCC 结晶, 晶化转变路径为过冷液体 (SL) 直接转为稳定的 BCC 晶体相. 当 $T = 1850$ K 时, 体系中各 LSC 的比例 F_{LSC} 在 $t < 684$ ps 的时间区间几乎不变, 随着时间从 $t = 684$ ps 增加到 $t = 1627$ ps,

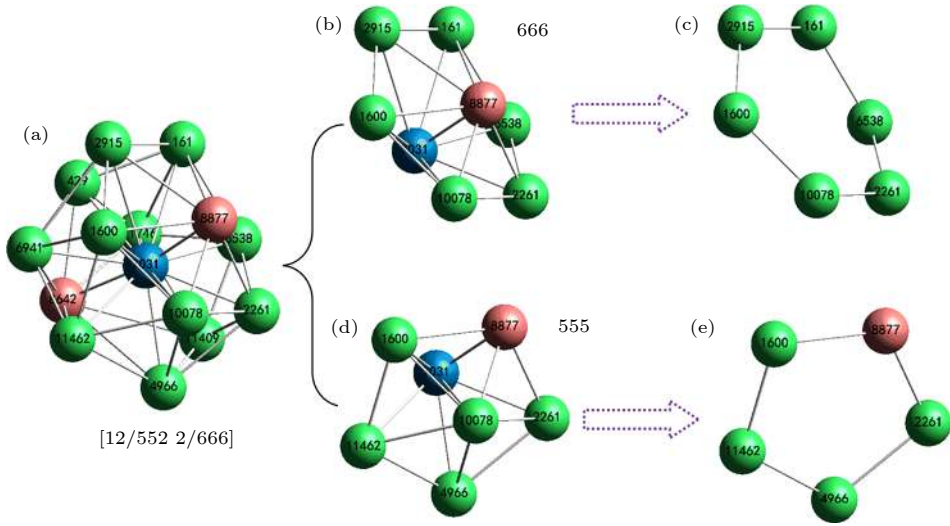


图3 最大标准团簇 (LSC) 拓扑结构示意图 (a) 最大标准团簇 (LSC); (b), (d) 共有近邻子团簇 (CNS); (c), (e) 共有近邻 (CNN) (小球上的数字代表原子在当前模拟系统中的编号)

Fig. 3. Topology of a largest standard cluster (LSC): (a) A [12/555 2/666] Kasper cluster composed of a central atom (labeled 7031) and 14 neighbors; (b) a common neighbor subcluster (CNS) of 666 composed of a bonded reference pair (labeled 7031 and 8877) and 6 common near neighbors (CNNs); (c) the topology of the 6 CNNs; (d) the CNS of 555 and (e) the topology of its 5 CNNs. The number on the ball represents the ID of atoms in the current simulation system.

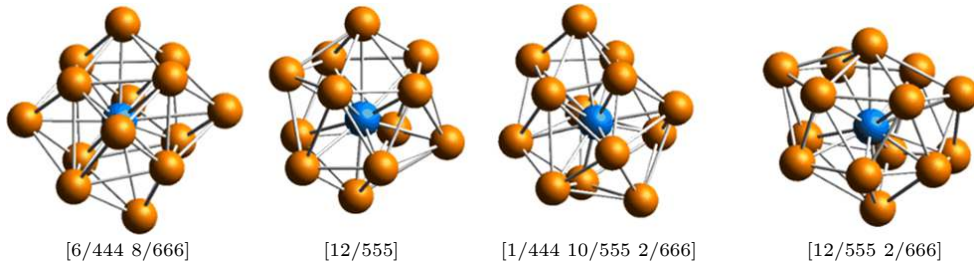


图4 金属 Ta 体系中典型的 LSC 示意图

Fig. 4. Schematic diagram of typical LSCs in metal Ta system.

金属 Ta 中 [12/555 2/666](Z14), [12/555](Z12), [12/555 3/666](Z15) 的比例明显增加, 而其他 LSC 的比例略有减少. 随着 t 进一步从 1627 ps 增加到 1961 ps, Z14, Z12, Z15 的比例快速下降到 0, 而 BCC 的比例开始从 0 急剧增加到 70%. 这表明 Z12, Z14, Z15 团簇转变成了 BCC 团簇结构. 因此, Ta 过冷液体在 $T = 1850$ K 的结晶存在中间态, 晶化路径为: 过冷液体 \rightarrow (Z12 + Z14 + Z15) 团簇 \rightarrow BCC 晶体相. 图 5(c) 和 图 5(d) 显示, 1900 和 1950 K 的 Ta 过冷液体在 $0 \text{ ps} < t < 2000 \text{ ps}$ 的时间区间, 没有形成 BCC 团簇, 而是形成了大量五次对称较高的 Z12, Z14, Z15 团簇. 然而, 这并不意味着体系是非晶态^[20]. 经过 3D 可视化仔细分析发现, 体系在这两个温度点形成了 A15 晶体相^[20] (如图 6(a) 所示). A15 相是一种拓

扑密堆相, 其局域原子环境比 BCC, FCC, HCP 晶体更加复杂, 它的晶胞中含 2 个 Z12 团簇的中心 (蓝色) 和 6 个 Z14 团簇的中心 (参见图 6(b)), 该晶体相中 Z12 团簇和 Z14 团簇的空间排列关系如图 6(c) 所示. 由图 5(c) 和图 5(d) 可知, 温度越高, 体系临界晶核孕育时间就越长: $T = 1900$ K 时, 体系经历 429 ps 开始形成 A15 相晶核, 而在 $T = 1950$ K 则需要孕育 732 ps 才开始形成晶核. 但 Ta 过冷液体在这两个温度点的晶化均没有中间态的存在, 即过冷液体直接转变为亚稳的 A15 相晶体. 尽管 Ta 过冷液体存在不同的结晶转变路径, 但体系中临界晶核孕育时间均随退火温度的升高 (即过冷度减小) 而增加. 这是因为减小液体的过冷度提高了相应晶体的形核势垒^[5], 临界晶核的尺寸变大^[21], 形核概率进一步减小.

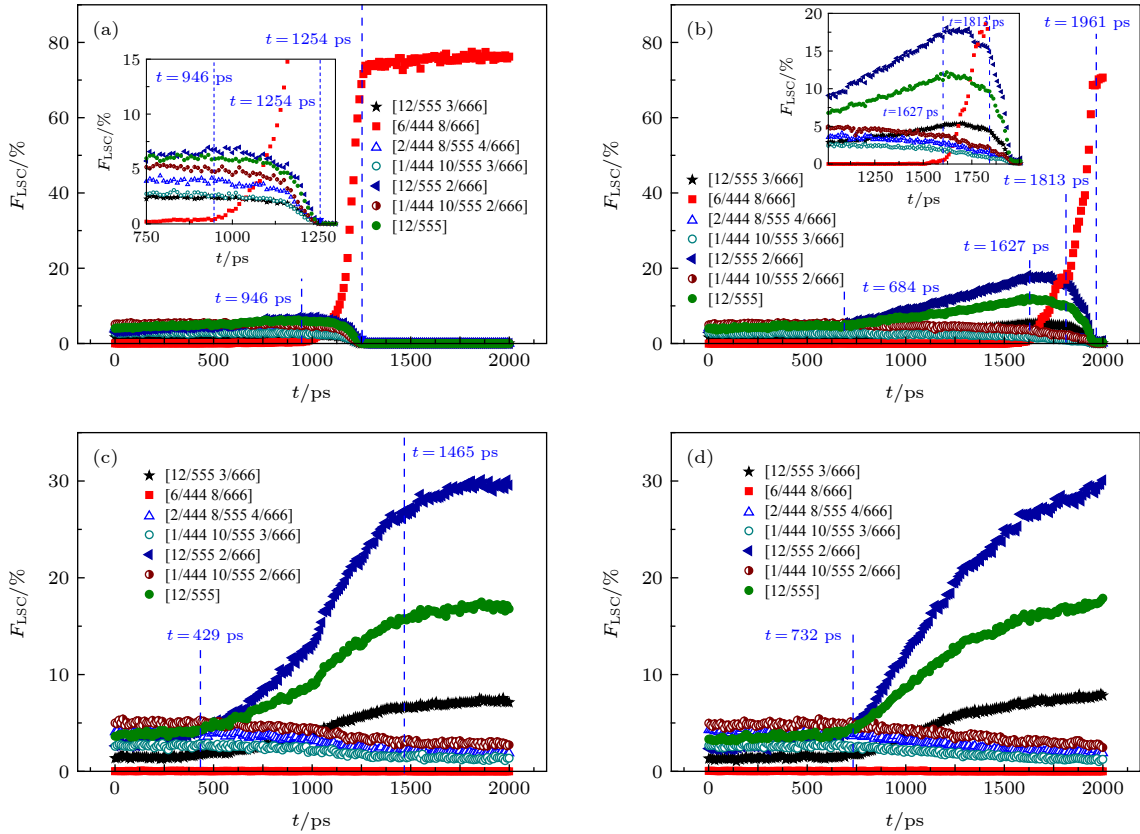


图 5 钽过冷液体结晶过程中典型 LSC 的比例 F_{LSC} 随时间 t 的演化 (a) 1800 K; (b) 1850 K; (c) 1900 K; (d) 1950 K. (内插小图是局部放大)

Fig. 5. The evolution of the fraction F_{LSC} of typical LSCs with time t during the crystallization process of supercooled liquid tantalum: (a) 1800 K; (b) 1850 K; (c) 1900 K; (d) 1950 K. The inset is the zoom.

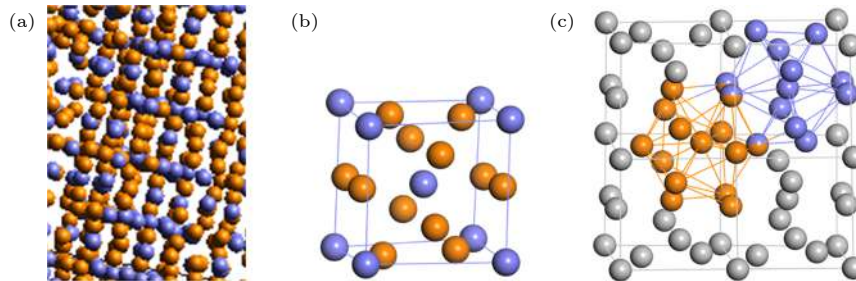


图 6 A15 相结构示意图 (a)1800 K 金属 Ta 体系中的 A15 相晶体结构 ($t = 2000$ ps); (b)A15 晶体相的单元结构 (浅蓝色球表示二十面体团簇原子, 橙色球表示 Z14 团簇原子); (c) A15 相超晶胞 ($2 \times 2 \times 1$) 中的 Z14 团簇 (橙色) 和二十面体团簇 (浅蓝色) 示意图 (双手球代表共享原子)

Fig. 6. Schematic diagram of A15 phase structure: (a) A15 phase crystal structure in metal Ta system at 1800 K ($t = 2000$ ps); (b) unit cell of A15 crystal phase (blue balls represent the atoms of icosahedra, while orange ball represents the atom of Z14 clusters); (c) schematic diagram of Z14 cluster (orange) and icosahedron (light blue) in a supercell ($2 \times 2 \times 1$) of A15 phase (double handball represents the shared atom).

3.4 晶化与中程序演化的关联

显然 LSC 在体系中并非彼此孤立的, 它们往往通过交叉共享 (IS)(或 H-A 键对共享) 形成中程序 (MRO)^[22]. 本文将由 BCC 团簇形成的中程序称为 B-MRO, 而将由 Z12 和 Z14 两类 LSC 结合

而成的中程序称为 Z-MRO. 为了弄清中程序的形成过程及其与 Ta 过冷液体两类结晶过程的关联, 图 7 进一步给出了金属 Ta 中最大 MRO 的原子分数 f_i^{\max} 和同类 MRO 的总原子分数 f_i^S (i 为 B-MRO 或 Z-MRO) 随时间 t 的演化. 作为例子, 这里主要分析 1850 和 1900 K 两个温度点的情况.

图 7(a) 显示, 体系在 $t = 0$ ps 时已有 40% 的原子参与形成 Z-MRO, 但 Z-MRO 的尺寸非常小, 最大 Z-MRO 的原子分数仅占总原子数的 1.2%. 随着弛豫时间从 $t = 684$ ps 增加到 $t = 1627$ ps, 金属 Ta 中越来越多的原子参与形成 Z-MRO, 并且最大的 Z-MRO 的原子数占据系统原子数的 64%, 表明体系中实际上已形成了 A15 晶体相^[20](下文将详细说明). 随着时间 t 进一步增加到 1961 ps, 体系中 B-MRO 的原子分数快速上升, 与此同时 Z-MRO 的原子分数急剧降低, 再次表明 Z-MRO 转变成了 B-MRO. 值得指出的是, 在这个过程中 B-MRO 总的原子分数与最大 B-MRO 原子分数的演化几乎完全重叠, 这意味着 BCC 晶体相是由一个晶胚成核而长大. 由图 7(b) 可知, 在 $t = 0$ ps 体系中已有 35% 的原子参与形成 Z-MRO, 但最大 Z-MRO 的原子数仅占体系的 1.2%, 表明体系中形

成大量的小尺寸 Z-MRO, 这与 1850 K 的情形类似. t 从 429 ps 增加到 1465 ps 的过程中, f_{Z-MRO}^S 和 f_{Z-MRO}^{\max} 分别从 43% 和 4.1% 快速增加到 88% 和 85%. 这意味着随着退火的进行, 体系中的小尺寸 Z-MRO 不断形成, 并被最大 Z-MRO 兼并形成 A15 晶体相. $T = 1900$ K 没有 B-MRO 的形成, 这意味着 1900 K 时金属 Ta 的 A15 相比 BCC 晶体相更稳定^[16]. 值得注意的是, 与 B-MRO 快速长大成 BCC 晶体不同, 两类结晶过程中 Z-MRO 长大成 A15 晶体相的速率均非常缓慢. 这可能是由于拓扑密堆的 A15 晶体相的局域原子环境更加复杂^[23], 需要更长时间有序排列原子位置.

图 8 进一步给出了 Z-MRO 和 B-MRO 中心原子空间分布随时间的演化. 从图 8(a) 可以清楚地看到, 金属 Ta 在 $t = 684$ ps 已经形成了大量的 Z-MRO, 但仅有少数几个 BCC 团簇形成一个小尺寸的 B-MRO. 随着 t 增加到 1627 ps, Ta 过冷液体中排列无序的 Z-MRO 已经结合在一起形成 A15 晶体相, 与此同时 B-MRO 开始长大形成 BCC 晶核. 随着 t 从 1627 ps 增加到 1961 ps, BCC 晶核从 A15 相内部迅速长大形成 BCC 单晶^[15] (由 1 个 BCC 晶核长大形成单晶 Ta, 此现象并不依赖于模拟体系的尺寸, 这点将在后续工作中进一步报道). 因此, Ta 过冷液体在 1850 K 的结晶路径为: 过冷液体 \rightarrow A15 相晶体 \rightarrow BCC 晶体, 即等温晶化遵循 Ostwald 的分步规则^[7]. 根据图 8(b) 并结合图 7(b) 可知, $t < 429$ ps, 1900 K 的 Ta 过冷液体以随机形成 Z-MRO 为主. 随着 t 从 429 ps 增加到 930 ps, 体系中最大尺寸的 Z-MRO 逐步兼并小尺寸 Z-MRO 并长大有序化成 A15 晶体相. 因此, Ta 过冷液体在 1900 K 的晶化路径为: 过冷液体 \rightarrow A15 相晶体, 与 CNT 的描述类似. 需要指出的是, 在 2000 ps 的模拟时间窗口, 没有在 1900 K 的体系中检测到 BCC 团簇, 在 1900 K 以上是否存在 A15 相到 BCC 晶体相的转变, 有待更长时间 (远大于 2000 ps) 的 MD 模拟进一步确认. 与很多金属类似^[10,15], Ta 过冷液体晶化过程中原子结构演化路径的不同, 主要源自 BCC 晶体相和 A15 相自由能的竞争^[24,25]. 常温常压下 BCC 晶体的平均原子自由能 E_{at} 略低于 A15 相的 E_{at} (差值约 0.0408 eV/atom^[25]), 随着平均原子体积的增加 (或温度升高), BCC 相的 E_{at} 开始接近甚至高于 A15 晶体的 E_{at} ^[26]. $T \leq 1850$ K, 可能是金属

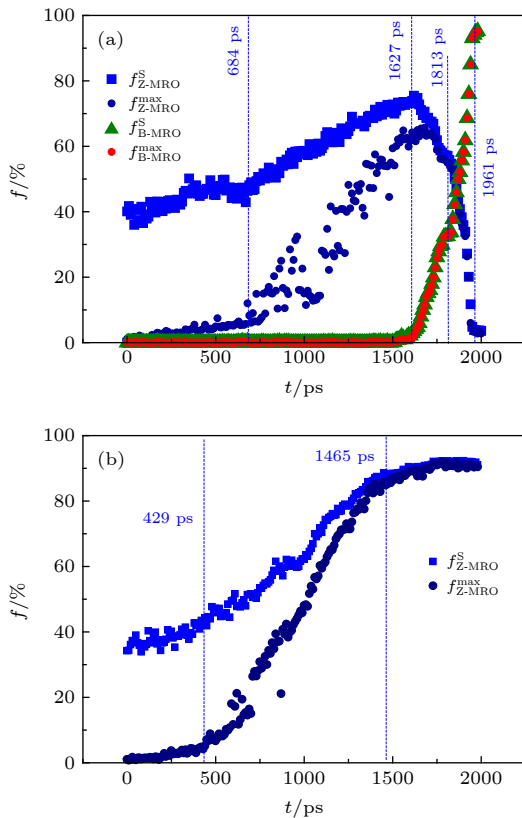


图 7 钽过冷液体的中程序 (MRO) 原子分数 f 随时间 t 的演化 (a) 1850 K; (b) 1900 K
 Fig. 7. The time t evolution of the atomic fraction f of medium-range order (MRO) during the crystallization of supercooled liquid tantalum: (a) 1850 K; (b) 1900 K. The B-MRO and Z-MRO respectively represents the MRO of BCC and the MRO composed by Z12 and Z14 clusters, while the max and S denotes the maximum MRO and the total MROs, respectively.

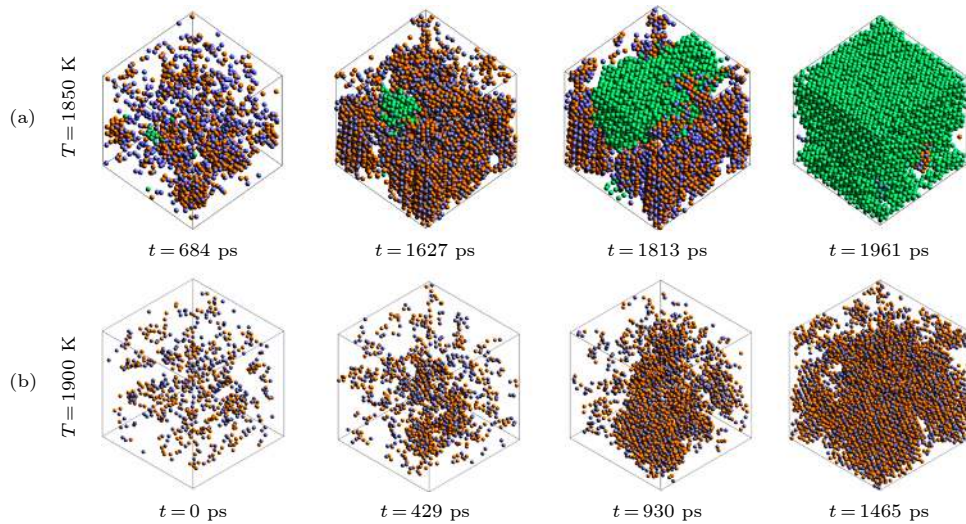


图 8 Ta 过冷液体晶化过程中的 B-MRO 和 Z-MRO 中心原子的空间分布 (a) 1850 K; (b) 1900 K. (其中浅蓝色球代表 Z12 团簇原子, 橙色球代表 Z14 团簇原子, 绿色球代表 BCC 团簇原子)

Fig. 8. Spatial distribution of central atoms of B-MRO and Z-MRO during crystallization of supercooled liquid Ta: (a) 1850 K; (b) 1900 K. (The light blue spheres represent Z12 cluster atoms, the orange spheres represent Z14 ones, and the green spheres denote BCC atoms).

Ta 的 BCC 晶体相自由能相对较低, 体系最终形成 BCC 晶体. 但由于 [12/555] Z12 和 [12/555 2/666] Z14 团簇的能量都比 [6/444 8/666] BCC 团簇低^[2], 因此, Ta 过冷液体在 $T \leq 1850$ K 等温晶化过程中会先形成大量五次对称性较高的 Z12 和 Z14 团簇及其较链的 Z-MRO. $T \geq 1900$ K 体系中 A15 相的自由能可能较低, 故 A15 相能优先形成且相对稳定地存在.

尽管许多熔点较低的单原子金属 (如 Zr, Ni, Fe 等)^[27] 的过冷液体 (下文用 SL_{low} 表示) 中也存在大量的 Z12 二十面体团簇^[8,28], 但它们与 Ta 过冷液体的局域原子环境仍存在显著的差异: 1) Ta 过冷液体中还存在大量局域五次对称性较高的 Z14, Z15 拓扑密堆团簇^[29], 而 SL_{low} 中几乎没有; 2) SL_{low} 中存在大量局域四次对称性较高的类 BCC 和类 FCC 团簇^[8,28], 而 Ta 过冷液体中几乎没有. 因此, SL_{low} 中的类晶体团簇可以直接合并长大形成 BCC (或 FCC) 晶体^[8,28], 其晶核生长速率较快. 而 A15 相的局域原子环境更加复杂, 难以由 Ta 过冷液体中的 Z-MRO 直接合并 Z12, Z14, Z15 等团簇形成晶体相, 其晶核生长速率较慢 (见图 7). 即相对于 SL_{low} , Ta 过冷液体中晶核的长大更容易被抑制^[12]. 因此, Ta 过冷液体中 A15 相晶核较慢的长大速率是其具有良好玻璃形成能力的可能微结构起因.

4 结 论

Ta 过冷液体的晶化过程敏感地依赖于过冷度, 并与团簇结构的演化密切相关. Ta 过冷液体在 1800—1850 K 最终均能转变成稳定的 BCC 晶体相, 并且 BCC 形核的孕育时间随温度升高而增加. 体系经历过冷液体→A15 相晶体→BCC 晶体的转变过程, 遵循 Ostwald 的分步规则. 体系在 1900—1950 K 主要发生了过冷液体到 A15 晶体相的转变, 温度升高晶核孕育时间也显著增加. A15 相主要由最大尺寸的 Z-MRO 不断兼并小尺寸的 Z-MRO 长大并有序化形成. 在 1900 K 以上温度区间是否会发生 A15 相→BCC 晶体相的转变过程, 有待更长时间的 MD 模拟进一步确认. 相比于熔点较低单原子金属的过冷液体, Ta 过冷液体中 A15 相晶核的长大速率较慢是其具有良好玻璃形成能力的可能微结构起因.

参考文献

- [1] Wang J C, Guo C, Zhang Q, Tang S, Li J J, Wang Z J 2018 *Acta Metall. Sin.* **54** 204 (in Chinese) [王锦程, 郭灿, 张琪, 唐赛, 李俊杰, 王志军 2018 *金属学报* **54** 204]
- [2] Liu L X, Hou Z Y, Liu R S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 056101 (in Chinese) [刘丽霞, 侯兆阳, 刘让苏 2012 *物理学报* **61** 056101]
- [3] Shibuta Y, Sakane S, Takaki T, Ohno M 2016 *Acta Mater.* **105** 328

- [4] Sun Y, Song H J, Zhang F, Yang L, Ye Z, Mendelev M I, Wang C Z, Ho K M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 085703
- [5] Okita S, Verestek W, Sakane S, Takaki T, Ohno M, Shibuta Y 2017 *J. Cryst. Growth* **474** 140
- [6] Herlach D M, Kobold R, Klein S 2018 *JOM* **70** 726
- [7] Sosso G C, Chen J, Cox S J, Fitzner M, Pedevilla P, Zen A, Michaelides A 2016 *Chem. Rev.* **116** 7078
- [8] Leines G D, Drautz R, Rogal J 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 154702
- [9] Turnbull D 1969 *Contemp. Phys.* **10** 473
- [10] Wen D D, Deng Y H, Dai X Y, Tian Z A, Peng P 2019 *Philos. Mag.* **99** 2904
- [11] Chung S Y, Kim Y M, Kim J G, Kim Y J 2009 *Nat. Phys.* **5** 68
- [12] Zhong L, Wang J W, Sheng H W, Zhang Z, Mao S X 2014 *Nature* **512** 177
- [13] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [14] https://sites.google.com/site/eam_potentials/Ta [2020-5-4]
- [15] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Song W J, Liu K X 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 074502
- [16] Wu Z, Mo Y, Lang L, Yu A, Xie Q, Liu R, Tian Z 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 28088
- [17] Zhang J C, Chen C, Pei Q X, Wan Q, Zhang W X, Sha Z D 2015 *Mater. Des.* **77** 1
- [18] Tian Z A, Liu R S, Dong K J, Yu A B 2011 *Europhys. Lett.* **96** 36001
- [19] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [20] Wen D D, Deng Y H, Liu J, Tian Z A, Peng P 2017 *Comput. Mater. Sci.* **140** 275
- [21] Gabriele C S, Ji C, Stephen J C, Martin F, Philipp P, Andrea Z, Angelos M 2016 *Chemical Review* **116** 7078
- [22] 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]
- [23] Cortella L, Vinet B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1469
- [24] Wolde ten P R, Montero M J R, Frenke D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 2714
- [25] John A M, James F B, Robert E R, Per S, Frederick H S, Lin H Y 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2825
- [26] Jakse N, Bacq O L, Pasturel A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 174203
- [27] Schenk T, Moritz D H, Simonet V, Bellissent R, Herlach D M 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 075507
- [28] Zhang Q, Wang J C, Tang S, Wang Y J, Li J J, Zhou W Q, Wang Z J 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 4122
- [29] Wu Z Z, Mo Y F, Lang L, Yu A B, Xie Q, Liu R S, Tian Z A 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 28088

Atomic-level mechanism for isothermal crystallization in supercooled liquid tantalum^{*}

Wen Da-Dong^{1)†} Deng Yong-He¹⁾ Dai Xiong-Ying¹⁾
Wu An-Ru²⁾ Tian Ze-An³⁾

1) (*School of Computational Science & Electronics, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China*)

2) (*Hunan Provincial Key Laboratory of Vehicle Power and Transmission System,
Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China*)

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

(Received 4 May 2020; revised manuscript received 14 June 2020)

Abstract

The morphology and physical properties of crystal as well as the glass-forming ability (GFA) of metals are closely related to the evolution pathway of atomic structures in the early stage of nucleation in supercooled liquids. Therefore, the study of the evolution of atomic structures in the isothermal crystallization process of supercooled liquids, is of great significance not only for predicting and accurately controlling the crystal nucleation and growth, but also for understanding the local atomic structural origin of the GFA. In the present work, the atomic-level mechanism for isothermal crystallization in the supercooled liquid tantalum is studied by molecular dynamics (MD) simulation. The microstructural evolution of metal Ta system is characterized and analyzed by using the potential energy per atom (PE), the pair distribution function (PDF) $g(r)$, and the largest standard cluster (LSC). Two crystallization paths of Ta supercooled liquid can be observed during isothermal relaxations. For each pathway the incubation time of the formation critical nucleus increases with annealing temperature (T) rising. At $1800\text{ K} \leq T \leq 1850\text{ K}$, the crystallization of supercooled liquid Ta conforms to the Ostwald's step rule: first, Z12 (i.e. icosahedron) and Z14 (Kasper cluster with 14 coordination number) clusters in supercooled liquids are hinged into medium-range order (i.e., Z-MRO); then the Z-MRO are merged and ordered into A15 crystal phase; finally, BCC crystal nucleus inside of the A15 phase grows rapidly into BCC single crystal at the cost of the atoms in A15 phase. While at $1900\text{ K} \leq T \leq 1950\text{ K}$, Ta supercooled liquid is directly transformed into A15 phase. The A15 crystal phase is mainly formed by the continuous merging of the largest Z-MRO with the small Z-MRO, which is similar to the picture of the classical nucleation theory (CNT). However, whether the phase transition from A15 to BCC will occur above 1900 K remains to be further confirmed by a longer-time MD simulation. Relative to the supercooled liquids of monoatomic metals with lower melting point, the good GFA of Ta may originate from the slowly growing A15 crystal nucleus in its supercooled liquid.

Keywords: supercooled liquid, crystallization, atomic structure, molecular dynamics simulation

PACS: 61.25.Mv, 61.50.Ks, 87.15.nt

DOI: [10.7498/aps.69.20200665](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200665)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51871096, 11572124), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant Nos. 2018JJ3100, 2018JJ4044), and the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 19B122).

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