

液态 Mg_7Zn_3 合金快速凝固过程中微观结构 演变机理的模拟研究*

梁永超 刘让苏[†] 朱轩民 周丽丽 田泽安 刘全慧

(湖南大学物理与微电子科学学院, 长沙 410082)

(2010 年 2 月 6 日收到; 2010 年 5 月 8 日收到修改稿)

采用分子动力学方法对液态 Mg_7Zn_3 合金的快速凝固过程进行了模拟研究, 并采用双体分布函数、Honeycutt-Anderson 键型指数法、原子团类型指数法 (CTIM) 以及遗传跟踪等方法对凝固过程中团簇结构的形成、演变特性进行了分析. 结果表明: 在以冷速为 $1 \times 10^{12} K \cdot s^{-1}$ 的凝固过程中, Zn-Zn 原子之间的相互成键的概率明显增加, 形成以 1551, 1541, 1431 键型为主的非晶态结构. 其特征键型 1551 随温度变化的拐点与系统的玻璃转变温度 T_g 相对应, 可成为一种确定 T_g 的新方法. 由 1551 键型构成的二十面体基本原子团 (12 0 12 0) 对非晶态结构的形成起决定性作用, 并在大团簇结构通过中、小团簇之间相互竞争 (拉锯式的得而复失、失而复得)、兼并而形成的过程中, 演变成为大团簇结构的主体.

关键词: 液态 MgZn 合金, 快速凝固过程, 微观结构演变, 分子动力学模拟

PACC: 6120J, 6125M, 6470P, 7115Q

1. 引 言

由于 Mg-Zn 合金在汽车工业和航空航天等领域具有广阔的应用前景, 多年来对 Mg-Zn 合金已经进行了比较深入的研究. Jha 等^[1] 研究了 Mg-Zn 合金在液态下的热力学性质和表面性质; 周鸿翼等^[2] 研究了 Mg-Zn 合金熔体中 Zn 的活度曲线; Gao 等^[3,4] 分别研究了铸造 Mg-Zn 合金中初始金属间化合物的结构和稳定性, 以及腐蚀特性等; Somekawa 等^[5] 研究了 Mg-Zn 合金在直接挤压过程中显微组织的演化, Hafner 等^[6] 对 Mg-Zn 合金的电子结构进行了研究; Such 等^[7,8] 早已对 Mg_7Zn_3 合金的液态和非晶态微观结构进行了 X 射线和中子衍射研究; Jin 等^[9] 则对 Mg_7Zn_3 快速冷凝下的玻璃转变和微观结构进行了比较深入的分子动力学模拟研究. 但至今尚未有对液态 Mg-Zn 合金凝固过程中微观团簇结构的演变, 特别是纳米级大团簇结构的形成和演变等方面的深入研究.

为此, 本文试图在原有研究工作的基础上^[10-12], 采用分子动力学方法, 对液态 Mg_7Zn_3 合金

快速凝固过程进行模拟研究, 并采用双体分布函数、Honeycutt-Anderson (H-A) 键型指数法^[13]、特别是可以清晰描述微观团簇结构演变过程的原子团类型指数法 (CTIM)^[14-17] 等, 对凝固过程中各类团簇结构的形成、演变特性进行比较深入的探讨.

2. 模拟计算条件与方法

本模拟研究首先将 10000 个原子 (7000 个 Mg 原子和 3000 个 Zn 原子) 随机置于一个立方体盒中, 并按周期性边界条件运行. 其原子间相互作用势是采用由 Wang 等人^[18,19] 发展的扩展非局域模型赝势理论中的双体有效势函数

$$V(r) = (Z_{\text{eff}}^2/r) \left[1 - \left(\frac{2}{\pi} \right) \times \int_0^{\infty} dq F(q) \sin(rq)/q \right], \quad (1)$$

式中, Z_{eff} 和 $F(q)$ 分别表示有效离子价和归一化能量波数特征函数, r 为原子间距, q 为 K 空间的能量波数. 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.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50871033, 50571037) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: liurangsu@sina.com; rsliu@hnu.edu.cn

模拟计算从 873 K (Mg_7Zn_3 合金熔点约为 670 K^[7,20]) 开始, 首先让系统等温运行 8000 步使之处于平衡态(以系统的能量处于平衡为准), 再以 $1 \times 10^{12} K \cdot s^{-1}$ 的冷速让系统冷却至 273 K, 其中每隔 50 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、键型指数法、原子团类型指数法进行微观结构分析, 以检测各个温度下相关原子的成键类型和基本原子团的成团类型. 再采用遗传跟踪法探讨体系中基本原子团的遗传特性, 以及按基本原子团中心原子间的不同成键方式来分析大团簇结构的形成与演变特性.

3. 模拟结果与分析

3.1. 结构因子与双体分布函数分析

由于系统中原子的双体分布 $g(r)$ 曲线与 X 射线衍射实验所获得的结构因子 $S(q)$ 是互为 Fourier 变换, 我们先将体系在 273 K 时模拟计算所获得的双体分布函数 $g(r)$ 曲线转变为结构因子 $S(q)$ 与 Rudin 等人^[20] 的 X 射线衍射实验值进行比较, 如图 1 所示. 可以看出, 模拟值和实验值无论是在峰的位置还是变化趋势方面都符合得较好, 特别是第二峰的分裂位置符合得很好. 这就从一个重要方面表明, 本模拟研究所采用的有效双体势函数相当成功地反映了该系统在微观结构方面的客观物理本质. 因而, 由此所获得的其他有关微观结构方面的信息也就具有一定的可信度和参考价值.

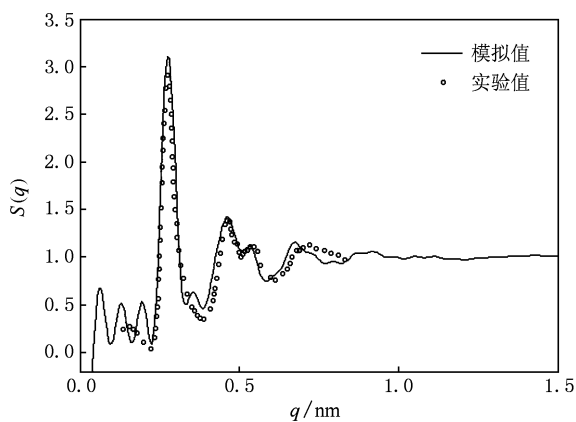


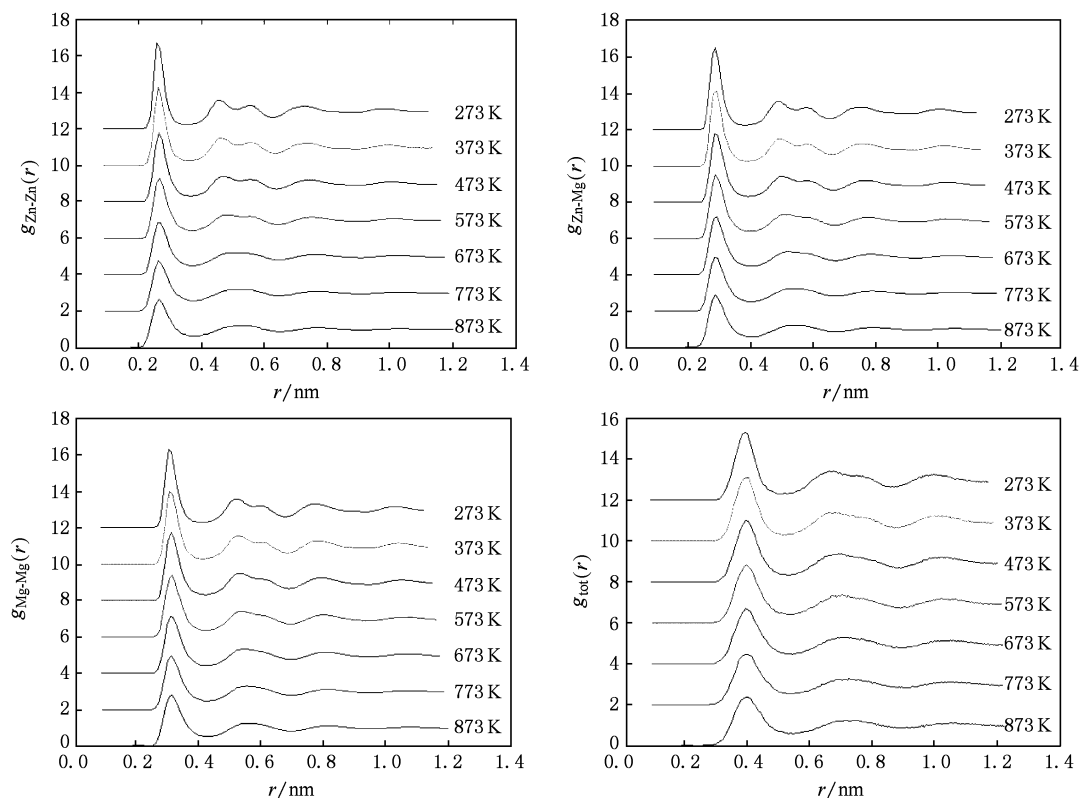
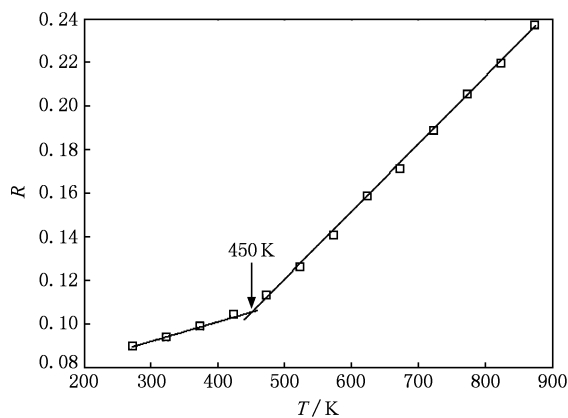
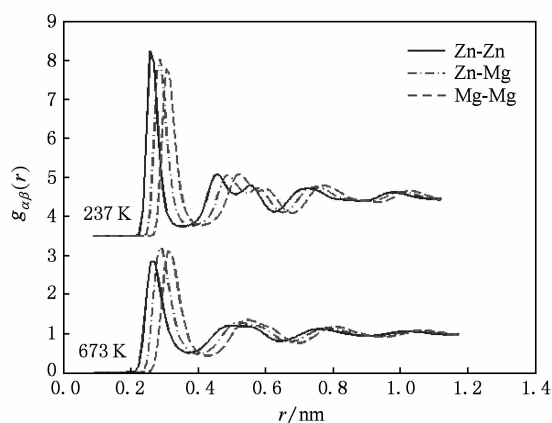
图1 结构因子 $S(q)$ 273 K 时模拟值与实验值的比较

然而, 对于合金系统的双体分布函数, 它的总

双体分布函数 $g_{tot}(r)$ 曲线的第二峰不容易出现两个明显次峰的现象, 这正是合金系统形成非晶态结构时明显不同于单质金属系统的重要特点^[10, 21, 22]. 为了方便看出明显的次峰现象, 图 2 给出各个温度下的三个偏双体分布函数 $g_{Zn-Zn}(r)$, $g_{Mg-Zn}(r)$, $g_{Mg-Mg}(r)$ 和总双体分布函数 $g_{tot}(r)$ 曲线. 由图可见, 三个偏双体分布函数 $g_{Zn-Zn}(r)$, $g_{Mg-Zn}(r)$, $g_{Mg-Mg}(r)$, 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概率越来越大, 短程有序度逐渐提高. 在室温 273 K 时, 偏 $g_{part}(r)$ 曲线的第二峰均已经劈裂成两个明显的次峰, 这正是非晶态结构的重要特征之一; 而系统的总双体分布函数 $g_{tot}(r)$, 随着温度的降低, 它的第一峰高度不断上升, 第二峰不断变宽并向更靠近第一峰的方向偏移, 且越来越不对称, 并从 473 K 开始有分裂的趋势, 虽最终形成两个次峰, 但远不如偏 $g_{part}(r)$ 曲线明显. 出现这种现象的原因, 正如文献[23]指出, 可以通过 Tanaka^[24] 对三体分布函数 $g(r_1, r_2, r_3)$ 和总双体分布函数 $g_{tot}(r)$ 的比较中更加清楚地看到是由于所有原子偏双体分布函数 $g_{part}(r)$ 的三维信息在总双体分布函数 $g_{tot}(r)$ 中已经被平均了. 但我们可以采用 Wendt-Abraham 的 $R = g(r)_{min}/g(r)_{max}$ 方法^[25] 对于总双体分布函数 $g_{tot}(r)$ 作进一步分析, 如图 3 所示, 可确定其玻璃转变温度 T_g 约为 450 K. 此外, 针对三个偏双体分布函数的第一峰值, 本文选取 273 K 和 673 K 时的三个偏 $g(r)$ 曲线示于图 4 中. 由图 4 可见, 在 673 K 时, $g_{Zn-Mg}(r)$ 的第一峰有着最大值, 说明在形成非晶态结构之前, Zn-Mg 原子之间具有较高的相互成键的概率; 在 273 K 时, $g_{Zn-Zn}(r)$ 的第一峰有着最大值, 说明在形成非晶态结构之后, Zn-Zn 原子之间具有较高的相互成键的概率. 因此, 非晶形成的前后, Zn-Zn 原子之间相互成键的几率发生了变化, 说明在快速凝固过程中系统的结构组态进行了调整. 图 5 为 Mg_7Zn_3 系统分别在 273 K 和 673 K 时的三维结构简图和相应的 (111) 截面示意图. 但由图面上看, Mg, Zn 原子的分布情况虽有非常明显的差别, 但却难以找出明显的规律来, 这也正是由于在三维非晶结构情况下, 大量 Mg, Zn 原子的分布情况难以清晰展现出来所致.

3.2. 键型指数分析

双体分布函数只能给出系统中原子的近邻、远邻分布情况, 不能具体描述原子与近邻所形成的不

图2 液态 Mg_7Zn_3 合金凝固过程中 $g(r)$ 曲线随温度的变化关系图3 液态 Mg_7Zn_3 合金快速凝固过程中 Wendt-Abraham 比率 R 随温度 T 的变化图4 液态 Mg_7Zn_3 合金凝固过程中在 673 K 和 273 K 时偏 $g(r)$ 曲线的对比

同键合类型方面等微观结构随温度变化的细致情况. 为了更深入地了解系统中的原子结构组态, 我们采用 H—A 键型指数法^[13] 对本文的模拟结果进行比较清晰的描述. H—A 键型指数法不但能清晰地描述两个原子和其近邻原子之间的键合情况, 还可以比较粗略地分辨出液态、非晶和晶体结构. 对于液态和非晶态结构, 以 1551, 1541, 1431 键型的大量存在为特征; 而对于三种常见的晶体结构: 体心

立方 (bcc) 晶体则以 1441 (6 个) 和 1661 (8 个) 键型的存在为特征; 面心立方 (fcc) 晶体则以 1421 (12 个) 键型的存在为特征; 密排六方 (hcp) 晶体则以 1421 (6 个) 和 1422 (6 个) 键型的存在为特征.

图 6 给出了系统中几种主要键型随温度的变化情况. 由图可见, 与二十面体和缺陷二十面体结构相关的 1551, 1541 和 1431 键型占主体, 这三种键型的比例之和在 873 K 时已占 49.7%, 而当温度降至

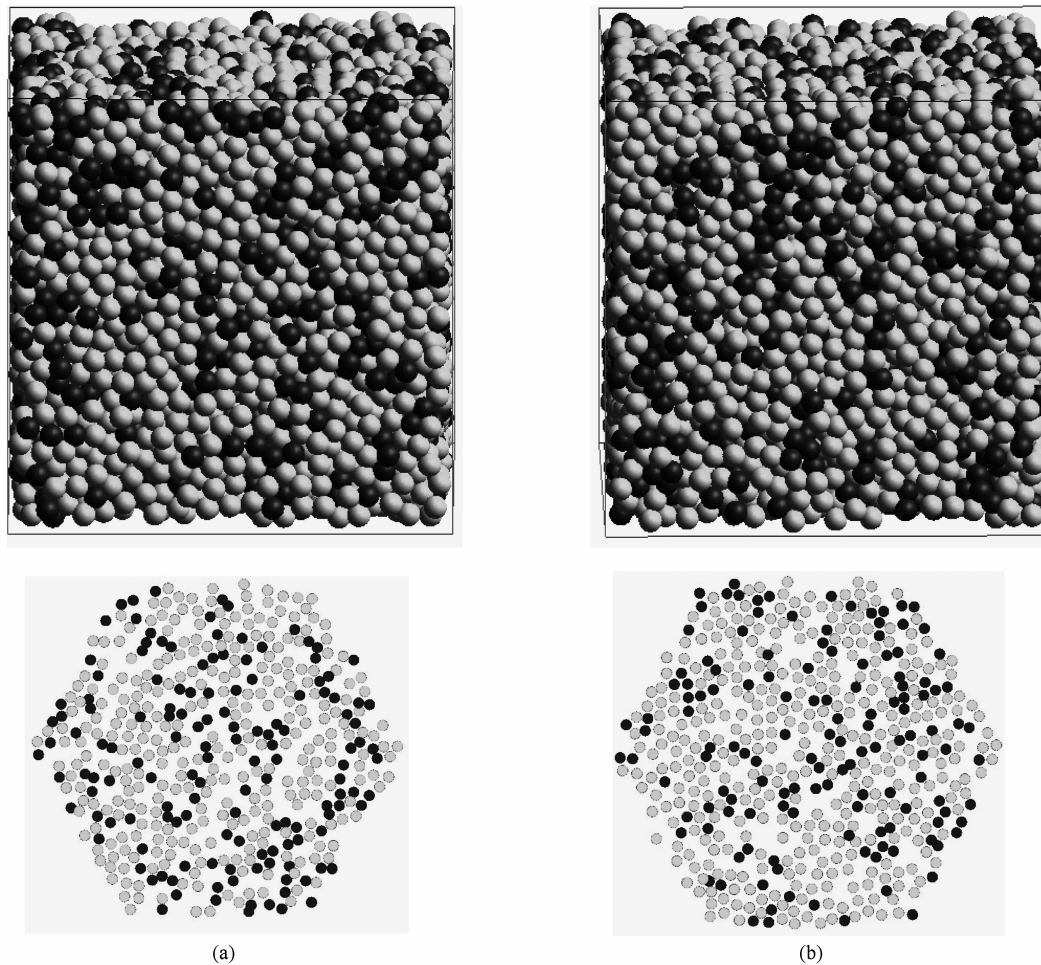


图5 Mg_7Zn_3 不同温度时的结构简图(浅色为 Mg 原子,深色为 Zn 原子) (a)273 K;(b)673 K

273 K 时,增加到 76.8%. 随着温度的降低,1551 键型的数目显著增加,而其他键型的数目则变化不大. 由此表明,在合金熔体中存在大量由不同类型的键型组成的短程有序结构,在急冷过程中,这些短程有序结构还来不及重排就被冻结,因此液态金属的微观结构具有一定的遗传性;但非晶态固体并不能看作是简单的“液态结构的冻结”,其中有序度较高、相对能量较低、对非晶态结构的最终形成起着决定性作用的 1551 键型却是变化最大的. 因此,我们称这种对系统微观结构的演变起决定性作用的键型为特征键型. 令人非常惊奇的是:图 6 中所示 1551 键型的变化曲线的拐点 473 K 与图 3 中采用 Wendt-Abraham 的 $R = g(r)_{\min}/g(r)_{\max}$ 方法所确定的玻璃转变温度 T_g 约为 450 K 甚为相近(如果采用作两条直线的交点来确定的话,则此拐点将在 473 K 与 423 K 之间也应在 450 K 左右,则二者将更为相符). 再回顾检查我们已经研究过的纯金属

$Al^{[26]}$, $Cu^{[27]}$ 与合金 $Al-Mg^{[21]}$, $Ca-Mg^{[22]}$ 中均发现存在类似的现象. 这就为我们提供一个重要的启示,系统中特征键型的演变拐点有可能成为确定其玻璃转变温度 T_g 的一个新方法.

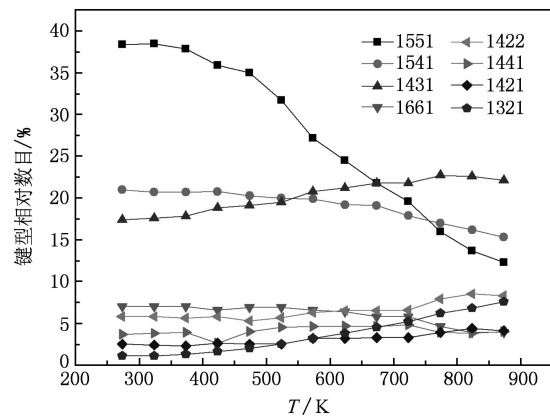


图6 主要键型的相对成键数与温度 T 的关系

3.3. 原子团簇结构分析

然而,采用 H—A 键型指数法仍难以清晰地描述各种不同类型的原子团簇结构,特别是较大尺寸的纳米级团簇结构.为了能够获得液态金属凝固过程中(包括液态、非晶态和结晶态在内)更为详细和直接的微观结构信息,我们在 Qi 和 Wang 研究工作^[28]广泛应用^[29—32]的基础上提出了“原子团类型指数法”(CTIM)^[14—17].

CTIM 是采用四个数码数(N, n_1, n_2, n_3)来描述每一种基本原子团,这四个数码所表示的含义依次分别为: N 表示(与中心原子)组成原子团的近邻原子总数(又称配位数); 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.大多数液态、非晶态和体心立方晶态结构中的相应的基本原子团都可以采用 CTIM 来描述.但是,对于与 1421, 1422 键型相关的晶体结构,我们已经进一步

将 CTIM 扩展为 CTIM-2^[11, 14, 33],采用由六个数码组成的基本原子团($N, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5$)来描述,其中两个新的数码 n_4, n_5 ,分别表示近邻原子与中心原子组成 1421 和 1422 键型的数目.

当采用 CTIM 与 CTIM-2 对基本原子团进行描述时,二十面体基本原子团用(12 0 12 0)表示, Frank-Kasper 多面体原子团用(14 0 12 2)表示, Bernal 多面体等基本原子团用(10 2 8 0)表示, bcc 基本原子团用(14 6 0 8)表示.而对于与 1421, 1422 键型相关的晶体结构,采用 CTIM-2 描述, hcp 基本原子团用(12 0 0 0 6 6)表示, fcc 基本原子团用(12 0 0 0 12 0)表示.为使微结构的描述简明起见,除系统已经或将要晶化的系统外,一般对于液态、非晶态的模拟系统,我们仍以采用 CTIM 为主,来研究团簇结构的演变过程.在我们的模拟系统中,选取了 3 种基本原子团,如图 7(a), (b), (c) 所示.

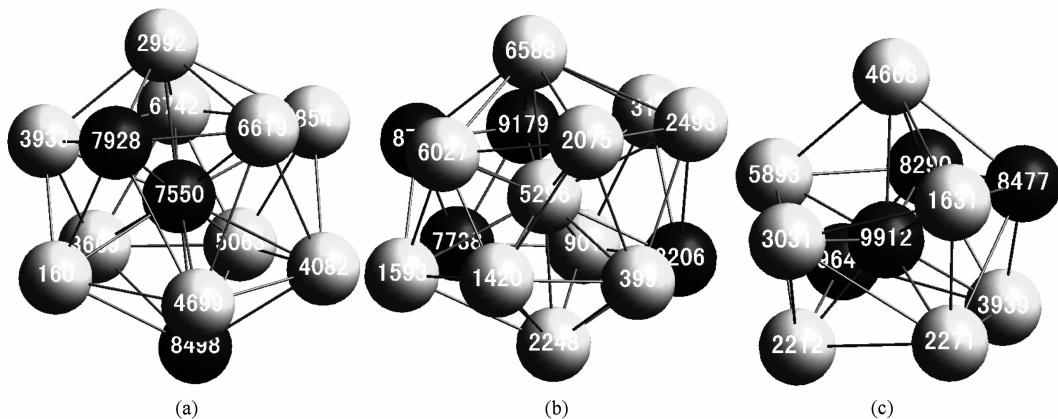


图7 系统中存在的三种基本原子团(浅色为 Mg 原子,深色为 Zn 原子) (a)中心原子编号为 7550 的二十面体基本原子团(12 0 12 0);(b)中心原子编号为 5296 的 Frank-Kasper 多面体基本原子团(14 0 12 2);(c)中心原子编号为 9912 的 Bernal 多面体基本原子团(10 2 8 0)

根据 CTIM,我们可以获得 Mg_7Zn_3 合金快速凝固过程中每个温度下基本原子团数目的统计结果,如表 1 所示.由表 1 可见,在 873 K 时,各种基本原子团的数量很小,有的甚至还没有出现.随着温度的降低,原子团数目增长最快的是二十面体基本原子团(12 0 12 0),其余依次是(14 0 12 2), (13 1 10 2), (15 1 10 4), (11 2 8 1), (12 2 8 2).在形成非晶态结构过程中,这几种基本原子团的数目一直占优,如图 8 所示.其中尤以由 1551 键型构成的二十面体基本原子团(12 0 12 0)在 473—573 K 之间(即 T_g 左右)变化的幅度最明显,这一点,正好是与前面所述的 1551 键型的变化关系相对应的.

由表 1 可知,对于 Mg_7Zn_3 合金而言,在 423 K 时,系统内的团簇总数已达 918 个,其中二十面体基本原子团(12 0 12 0)的数目已占体系基本原子团总数的 49.9%,达到了峰值;在 323 K 时,虽然系统内的团簇总数达到了峰值 1119 个,但二十面体基本原子团(12 0 12 0)的数目所占体系基本原子团总数的比例仍保持在峰值附近.在凝固过程中,系统所形成的各种基本原子团中,随着温度的下降,以原子半径(Mg 为 159.9 pm, Zn 为 133.3 pm)较小的 Zn 原子为中心的基本原子团的数目呈不断上升的趋势,473 K 时已达 51.2%, 323 K 时则达到峰值 52.5%,远远超过它应达到的比例 30%;这也就是

表 1 $MgZn$ 合金在 $1 \times 10^{12} K \cdot s^{-1}$ 冷速凝固过程中给定温度下各种基本原子团的数目

团簇类型	各个温度下所对应的基本原子团数目(K)												
	873	823	773	723	673	623	573	523	473	423	373	323	273
(12 0 12 0)	7	13	20	33	69	130	175	298	396	458	510	532	542
(14 0 12 2)	0	1	3	7	10	11	14	25	34	32	55	64	58
(15 0 12 3)	1	0	3	3	2	15	8	23	26	30	36	36	37
(16 0 12 4)	0	0	0	1	0	1	1	3	14	20	12	14	19
(17 0 12 5)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
(13 1 10 2)	7	7	9	32	29	40	42	49	64	62	74	85	62
(14 1 10 3)	3	7	4	10	7	18	15	27	31	34	35	39	34
(15 1 10 4)	0	4	1	5	8	12	18	30	26	41	44	56	52
(16 1 10 5)	0	0	1	3	0	6	5	4	17	10	16	20	14
(17 1 10 6)	0	0	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0
(10 2 8 0)	2	4	5	10	8	13	17	9	16	15	17	18	9
(11 2 8 1)	12	6	11	22	15	29	45	43	51	40	59	55	62
(12 2 8 2)	3	10	18	18	23	31	39	50	68	74	81	77	78
(13 2 8 3)	2	0	1	5	1	5	4	7	8	4	4	3	3
(14 2 8 4)	2	5	4	10	11	26	30	30	31	29	32	32	32
(15 2 8 5)	4	1	5	4	8	5	16	15	29	18	27	22	29
(16 2 8 6)	1	1	1	1	3	3	3	4	5	5	4	8	3
(17 2 8 7)	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	0
(9 3 6 0)	2	1	0	3	5	2	2	4	0	1	1	0	2
(10 3 6 1)	3	0	0	1	4	6	9	4	2	3	5	3	2
(11 3 6 2)	0	1	0	3	3	4	3	7	2	3	5	3	1
(12 3 6 3)	4	0	2	6	6	7	8	11	12	9	6	7	4
(13 3 6 4)	7	4	7	9	11	12	17	20	16	17	16	21	14
(14 3 6 5)	2	6	5	2	6	8	8	9	10	6	7	6	5
(15 3 6 6)	1	1	3	4	4	4	5	6	3	3	5	6	3
(16 3 6 7)	0	0	0	1	0	2	0	0	2	0	1	2	1
(10 4 4 2)	0	1	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
(11 4 4 3)	0	2	1	0	2	3	3	3	1	2	1	1	2
(12 4 4 4)	4	0	0	4	2	2	4	5	1	0	2	6	8
(13 4 4 5)	0	0	1	1	1	1	1	1	0	1	2	2	1
(14 4 4 6)	4	0	0	4	0	3	1	3	3	0	3	2	3
(15 4 4 7)	0	0	0	3	2	1	3	4	3	1	2	1	2
(16 4 4 8)	0	0	0	1	0	0	3	0	1	0	0	0	0
(12 5 2 5)	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
团簇总数	72	75	106	208	240	404	501	695	875	918	1063	1119	1086
(12 0 12 0) 所占比例/%	9.7	17.3	18.9	15.9	28.8	32.2	34.9	42.9	45.3	49.9	47.9	47.5	49.9
以 Zn 原子为中 心的原子团所 占比例/%	11.1	9.33	16.0	21.6	25.4	33.7	44.1	42.3	51.2	50.2	50.6	52.5	51.2

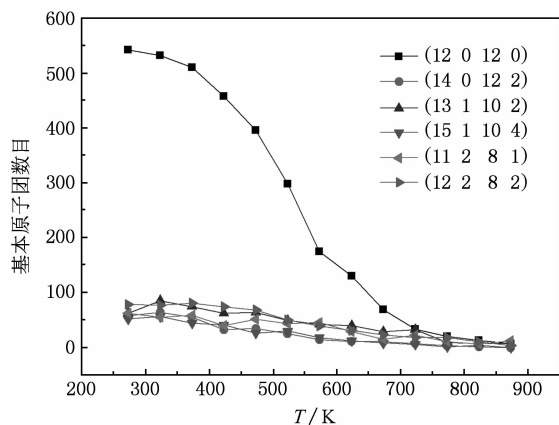


图8 各种基本原子团的数目随温度的变化关系

说,原子半径较小的 Zn 原子处于基本原子团中心位置的概率高出平均值 22.5%. 这一结果充分表明:在合金系统中,虽然半径较小的原子大部分能成为基本原子团的中心原子,但不可能都成为中心原子,因为除了原子的尺寸因素以外,还要受到异类原子的偏聚所带来的分布不均匀性影响的缘故.

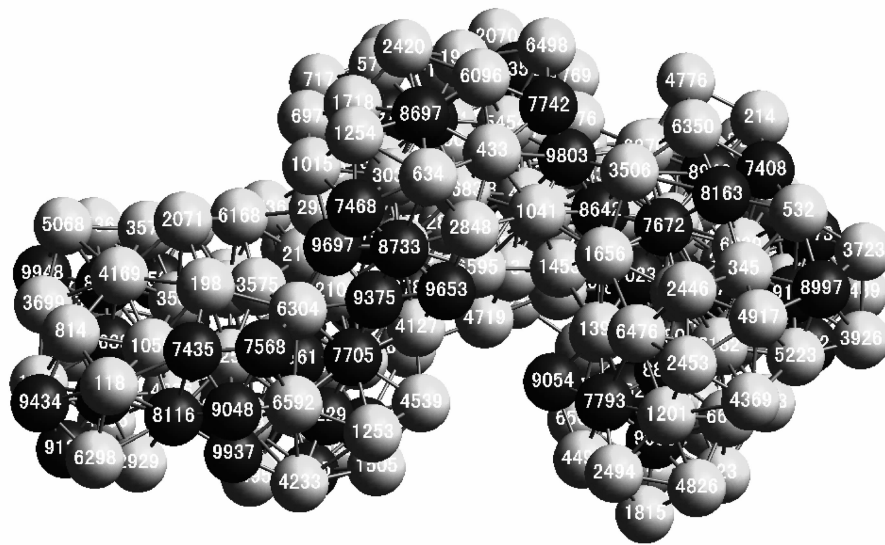
这里需要特别指出的是,三种常见与晶体结构相关的基本原子团: bcc 基本原子团(14 6 0 8), fcc 基本原子团(12 0 0 0 12 0)和 hcp 基本原子团(12 0 0 0 6 6),在我们模拟系统的整个凝固过程中,除 bcc 基本原子团在个别温度下偶尔出现一、二次外,fcc 和 hcp 基本原子团从来没有出现过. 这表明,虽然在 H—A 键型指数法分析所示的图 6 中,可以非常明显地看到 1441, 1421, 1422, 1661 四种键型都拥有一定(2.5%—7.5%)的含量,但由于它们是散落在体系中,在快速凝固过程中并没有聚集起来,因而未发现由它们构成的三种常见与晶体结构相关的基本原子团. 而这也正好说明进一步采用 CTIM 对于体系进行基本原子团结构分析的必要性,以及它的优势所在.

3.4. 大团簇结构的形成和演变特性及可视化分析

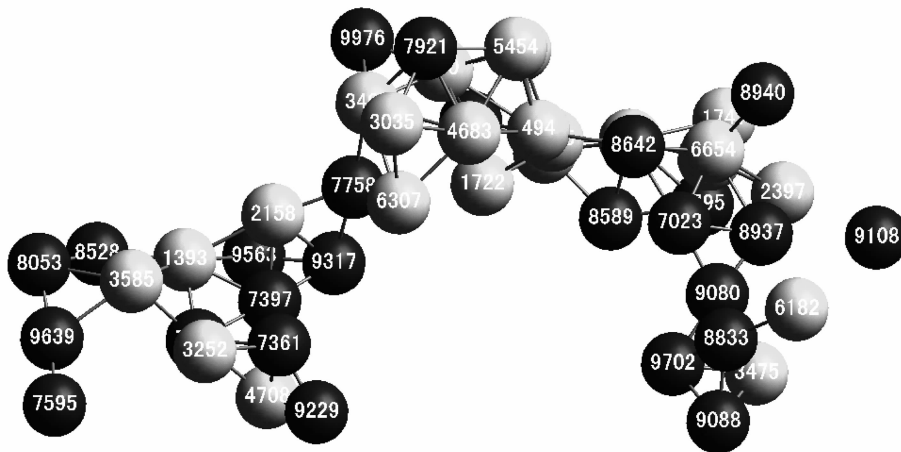
当不同类型、不同数目的基本原子团相互连接时,可以构成大尺寸的团簇结构. 构成这些大尺寸团簇结构的基本原子团的中心原子是相互成键、紧密结合在一起的,因而这些大尺寸原子团簇会比较稳定. 如图 9 所示为 Mg_7Zn_3 合金在 273 K 时的一个包含 224 个原子、由 50 个基本原子团(其中包含 27 个二十面体基本原子团)组成的大团簇和它所包含的基本原子团的中心原子连结图.

我们在原有的模拟研究结果中^[34,35]已经得知:在液态金属中,某一原子能否成为基本原子团的中心原子是随机的,但一旦以它为中心形成了原子团,它就具有相对的稳定性和延续性(即遗传效应). 根据这一特性,我们完全有可能采用中心原子标示法(即用每一个基本原子团的中心原子的标号来代表该基本原子团)来进一步简化大团簇结构的表征,从而更加清晰地了解大团簇结构的演变过程. 跟踪这个团簇的演变过程,首先对体系每个原子进行编号,采用 CTIM 识别并表征出体系中所有的团簇结构. 基于 Honeycutt 和 Andersen^[36]提出的跟踪团簇结构的方法,选定一个待考察的团簇结构,然后在下一个温度(或时刻)对应的结构组态中寻找具有最多相同编号原子的团簇,最后找到团簇对应的中心原子. 我们采用逆向追踪法,研究组成该大团簇结构的基本原子团的中心原子在凝固过程中所经历的不同温度下的结构组态. 如图 10 所示,对在 273 K 时由 224 个原子组成的大团簇进行追踪,得到三个在 323 K 时与之相关的三个小团簇. 对比于图 10(b)得知,图 10(a)中的 7595, 9639, 8053 号中心原子和图 10(c)中的 8642, 7023, 9080, 8833, 9088, 8937, 2397 号中心原子以单一键合的形式脱离原来的团簇,组合到了新的团簇中,而图 10(b)则以多重键合的形式完全遗传到了新的团簇里面. 从中心原子的追踪得到的结果表明,该大团簇结构是由各种不同类型、不同大小的中、小团簇结合而成,与由气相沉积、离子溅射等方法所获得的团簇结构不同,后者已被质谱分析证实是以某一个原子为中心按八面体壳层结构堆积而成的纳米级晶体团簇结构^[37]. 为了更清楚的了解原子团簇的形成过程,我们继续追踪图 10(c),如图 11 所示. 从图 11 可以得知,先是 423K 时的 7023, 9080, 8833 号中心原子,到 323 K 时的 7023, 9080, 8833, 8973, 9088 号中心原子,一直遗传到最后的大团簇,通过分析,这几个中心原子都是(12 0 12 0)基本原子团的中心原子,这表明了(12 0 12 0)基本原子团在低温具有较好的遗传特性,基本原子团之间很容易连接在一起组成更大的团簇. 此外,由图 9、图 10、图 11 的对比,可以得知,大团簇是通过中、小团簇间的兼并、凝聚而成. 在此过程中,中、小团簇并不是整个遗传到大团簇里,而是团簇之间相互竞争,将结构稳定、结合紧密的一部分遗传下来.

通过对大团簇的遗传追踪,我们可以得知:多

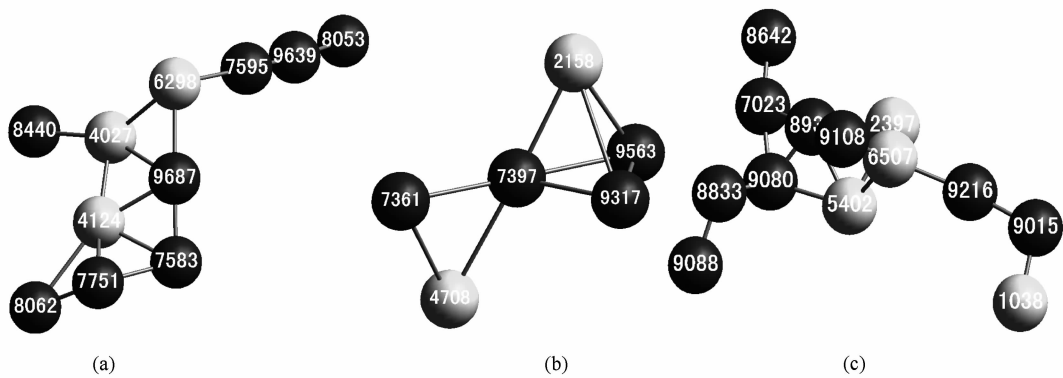


(a)



(b)

图9 Mg_7Zn_3 合金在在 273K 时形成的一个大团簇的结构示意图(该团簇包括 224 个原子,由含有 11 种不同类型的 50 个基本原子团构成)(浅色为 Mg 原子,深色为 Zn 原子) (a) 整体原子图;(b) 基本原子团的中心原子图



(a)

(b)

(c)

图10 在 323K 时对图9 中心原子追踪得到与之相关的三个团簇的中心原子示意图

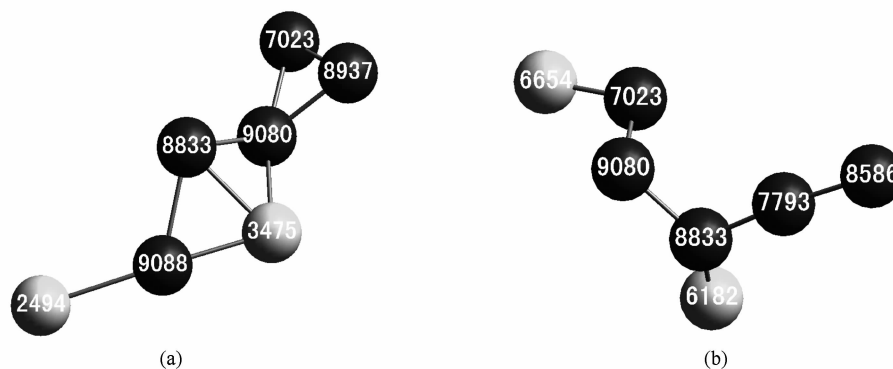


图 11 对图 10(c) 中心原子追踪得到的团簇中心原子 (a)373K;(b)423K

重键合的团簇更为稳定,具有较好的遗传特性;(12 0 12 0)基本原子团能量较低并且在低温具有较好的遗传特性,基本原子团之间很容易连接在一起组成更大的团簇;在这种不断的兼并、凝聚过程中,明显可见中、小团簇之间的相互竞争的拉锯式(得而复失、失而复得)生动场面.

4. 结 论

根据上述对液态 Mg_7Zn_3 合金凝固过程中微观结构演变机理的模拟结果和分析讨论,可以得出以下结论:

1. 扩展非局域模型赝势理论能够有效地反映液态 Mg_7Zn_3 合金中原子的相互作用;在以 $1 \times 10^{12} K \cdot s^{-1}$ 的冷速条件下,合金的玻璃转化温度 T_g 约为 450 K,并且在非晶形成的前后,Zn-Zn 原子之间的相互成键的概率明显增加,但在三维及截面展示中却难以展现出来.

2. 从键型分析看:在体系处于液体状态时,1551,1541,1431,1331,1321 等键型大量存在.在冷却过程中体系中 1551 和 1541 键型随着温度的降低

而增加,1431,1331 和 1321 键型随着温度的降低而减小.最后形成以 1551,1541 和 1431 键型为主的非晶态结构.系统中特征键型 1551 随温度变化的拐点与其玻璃转变温度 T_g 相对应,可能成为一种确定 T_g 的新方法.

3. 从团簇分析看:在凝固形成非晶态结构过程中,以二十面体基本原子团(12 0 12 0)占绝对优势,对非晶态结构的最终形成起主要作用;其次是(14 0 12 2),(13 1 10 2),(15 1 10 4),(11 2 8 1),(12 2 8 2).在构成主要原子团的键型中,主要以 1551 为主,次之是 1661,1441.但在整个凝固过程中,三种常见与晶体结构相关的基本原子团,除 bcc 基本原子团在个别温度下偶尔出现过一、二次外,fcc 和 hcp 基本原子团从来没有出现过.

4. 在凝固过程中,大团簇是通过中、小团簇之间的相互竞争(拉锯式的得而复失、失而复得)、兼并而形成的.且其中中心原子呈多重键合的团簇结构更为稳定,具有较好的遗传特性.二十面体基本原子团(12 0 12 0)由于能量较低,在低温时遗传性更好,而成为大团簇结构的主体.

[1] Jha N, Mishrab A K 2001 *J. Alloys Compd.* **329** 224
 [2] Zhou H Y, Liu T M, Wang J X 2006 *J. Chongqing Uni.* **29**(12) 68 [周鸿翼、刘天模、王金星 2006 重庆大学学报 **29**(12) 68]
 [3] Gao X, Nie J F 2007 *Scripta Materialia* **57** 655
 [4] Gao J C, Wu S, Qiao L Y, Wang Y 2008 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **18** 588
 [5] Somekawa H, Singh A, Mukai T 2009 *Scripta Materialia* **60** 411
 [6] Hafner J, Krajci M 1993 *Phys. Rev. B* **47** 11795

[7] Such J B, Rudin H, Guntherodt H J, Beck H 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **61-62** 295
 [8] Ito M, Iwasaki H, Shiota N 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **61-62** 303
 [9] Jin Z H, Lu K, Gong Y D, Hu Z Q 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 8830
 [10] Liu R S, Qin S P, Hou Z Y, Chen X Y, Liu F X 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 3119 (in Chinese) [刘让苏、覃树萍、侯兆阳、陈

- 晓莹、刘凤翔 2004 物理学报 **53** 3119]
- [11] Zhou L L, Liu R S, Hou Z Y, Tian Z A, Lin Y, Liu Q H 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 3653 (in Chinese) [周丽丽、刘让苏、侯兆阳、田泽安、林 艳、刘全慧 2008 物理学报 **57** 3653]
- [12] Zhang H T, Liu R S, Hou Z Y, Zhang A L, Chen X Y, Du H S 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 2409 (in Chinese) [张海涛、刘让苏、侯兆阳、张爱龙、陈晓莹、杜生海 2006 物理学报 **55** 2409]
- [13] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [14] Tian Z A, Liu R S, Liu H R, Zheng C X, Hou Z Y, Peng P 2008 *J. Non-Cryst. Solids* **354** 3705
- [15] Dong K J, Liu R S, Yu A B, Zou R P, Li J Y 2003 *J. Phys: Condens. Matter* **15** 743
- [16] Liu R S, Liu F X, Dong K J, Zheng C X, Liu H R, Peng P, Li J Y 2006 *Sci. China E* **49** 172
- [17] Liu R S, Dong K J, Tian Z A, Liu H R, Peng P, Yu A B 2007 *J. Phys: Condens. Matter* **19** 196103
- [18] Wang S, Lai S K 1980 *J. Phys.* **F 10** 2717
- [19] Li D H, Li X R, Wang S 1986 *J. Phys.* **F 16** 309
- [20] Rudin H, Jost S, Guntherodt H J 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **61-62** 291
- [21] Hou Z Y, Liu L X, Liu R S, Tian Z A 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 4817 (in Chinese) [侯兆阳、刘丽霞、刘让苏、田泽安 2009 物理学报 **58** 4817]
- [22] Gao T H, Liu R S, Zhou L L, Tian Z A, Xue Q 2009 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **25** 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** 2093]
- [23] Li D H, Moore R A, Wang S 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 2700
- [24] Tanaka M J 1983 *Phys. Soc. Jpn.* **52** 1270
- [25] Wendt H R, Abraham F F 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 1244
- [26] Liu R S, Zhou Q Y, Li J Y 1995 *J. At. Mol. Phys.* **12** 16 (in Chinese) [刘让苏、周群益、李基永 1995 原子与分子物理学报, **12** 16]
- [27] Yi X H, Liu R S, Tian Z A, Hou Z Y, Li X Y, Zhou Q Y 2008 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **18** 33
- [28] Qi D W, Wang S 1991 *Phys. Rev. B* **44** 884
- [29] Zhang J X, Li H, Zhang J, Song X G, Bian X F 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4949.
- [30] Zhao S, Li J F, Liu L, Zhou Y He 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1917
- [31] Geng H R, Sun C J, Yang Z X, Wang R, Ji L L 2006 *Acta. Phys. Sin.* **55** 1320 (in Chinese) [耿浩然、孙春静、杨中喜、王瑞、吉蕾蕾 2006 物理学报 **55** 1320]
- [32] Li H, Bian X F, Wang G H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 094202
- [33] Liu H R, Liu R S, Zhang A L, Hou Z Y, Wang X, Tian Z A 2007 *Chin. Phys.* **16** 3747
- [34] Liu R S, Li J Y, Zhou Z, Peng P, Xie Q, Zheng C X 1998 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **8** 533
- [35] Liu R S, Li J Y, Zhou Q Y 1995 *Chin. Sci. Bull.* **40** 1729
- [36] Honeycutt J D, Anderson H C 1986 *J. Phys. Chem.* **90** 1585
- [37] Martin T P, Naher U, Schaber H 1992 *Chem. Phys. Lett.* **199** 470

Simulation study of evolution mechanisms of microstructures during rapid solidification of liquid Mg_7Zn_3 alloy*

Liang Yong-Chao Liu Rang-Su[†] Zhu Xuan-Min Zhou Li-Li Tian Ze-An Liu Quan-Hui

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

(Received 6 February 2010; revised manuscript received 8 May 2010)

Abstract

A simulation study has been performed for the rapid solidification process of liquid Mg_7Zn_3 alloy by using molecular dynamics method. The pair distribution function $g(r)$ curves, the bond-type index method of Honeycutt-Andersen (H-A), the cluster-type index method and the genetic tracking method have been used to analyze the formation and evolution properties of cluster structures during the solidification process. The results show that the bonding probability between Zn-Zn atoms is increased obviously during the solidification process at cooling rate of $1 \times 10^{12} \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$. The amorphous structures are formed mainly with the 1551, 1541 and 1431 bond-types, and the turning point of the relation curve of the characteristic 1551 bond-type with temperature is corresponding to the glass transition temperature T_g , thus it maybe become a new method to determine T_g . The basic cluster (12 0 12 0) consisting of 1551 bond-type plays a key role in forming amorphous structure, and becomes the main body of the large clusters which are formed by the combination of some middle and small clusters with distinctly different sizes, through mutual competition by unceasing annex and evolution in a seesaw manner (in turn of obtaining and losing).

Keywords: Liquid Mg_7Zn_3 alloy, rapid solidification process, microstructure evolution, molecular dynamics simulation

PACC: 6120J, 6125M, 6470P, 7115Q

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50871033, 50571037).

[†] Corresponding author. E-mail: liurangsu@sina.com; rslu@hnu.edu.cn