

Ni 熔体凝固过程中临界晶核和亚临界晶核的分子动力学模拟*

坚增运[†] 高阿红 常芳娥 唐博博 张龙 李娜

(西安工业大学材料与化工学院, 西安 710032)

(2012 年 8 月 2 日收到; 2012 年 11 月 5 日收到修改稿)

本文用分子动力学模拟研究了 Ni 熔体以不同冷速凝固后微观结构的演变规律, 并通过理论计算确定出了 Ni 熔体凝固后获得理想非晶的临界条件. 模拟结果发现冷速小于 10^{11} K/s 时, Ni 熔体凝固后形成晶态组织; 冷速在 10^{11} K/s 到 $10^{14.5}$ K/s 之间时, Ni 熔体凝固后形成由晶态结构与非晶态结构组成的混合组织. 冷速小于 10^{10} K/s, Ni 熔体凝固后形成的晶态组织具有 fcc 结构; 冷速在 10^{10} K/s 到 $10^{14.5}$ K/s 之间时, Ni 熔体凝固后组织中的晶态由 fcc 和 hcp 结构层状镶嵌排列构成. 通过分析模拟结果和计算结果, 确定出了 Ni 熔体凝固后形成理想非晶的临界冷速为 $10^{14.5}$ K/s. 并发现 Ni 熔体中临界晶核 (冷速等于 $10^{14.5}$ K/s) 和亚临界晶核 (冷速大于 $10^{14.5}$ K/s) 均由 fcc 和 hcp 组成层状偏聚结构, 这表明 Ni 熔体中生长的晶体、临界晶核和晶胚的结构是相同的.

关键词: 分子动力学模拟, 晶体团簇, 临界冷速, 结构

PACS: 61.30.Cz, 61.43.Bn, 61.43.Fs, 61.50.Ah

DOI: 10.7498/aps.62.056102

1 引言

研究金属熔体中原子团簇与熔体结晶相在结构上的相关性对认识金属凝固规律、控制金属凝固过程有着重要意义^[1-3]. 但是, 由于金属熔体中原子团簇的结构无法进行实验测定, 所以人们一直没有找到金属熔体中原子团簇与熔体中结晶相在结构上的关系. 目前的形核理论关于金属熔体中临界晶核、亚临界晶核 (晶胚) 与熔体中结晶相在结构上的关系仅建立在推测基础之上.

计算机技术和模拟方法的快速发展为解决一些无法通过实验解决的问题成为可能. 近年来, 大量涌现了关于采用分子动力学模拟金属熔体凝固过程微结构的演变规律的研究报道^[4-15]. 张爱龙等^[16]采用改进的 EAM 势函数模拟五个冷速下 Ni 熔体的凝固过程, 通过径向分布函数及键型指数分析, 发现冷速对 Ni 从液态向非晶态或晶态转变起决定性作用. 徐延等^[17]采用 TB 作用势模拟了快

速凝固条件下 Ni 原子团簇种类及数量的变化, 发现在一定冷速范围内, 表征非晶结构的 1551, 1541 键型的数量随冷速的增大而不断增加, 并发现 Ni 熔体中的原子团簇是由完整的二十面体和缺陷二十面体形成的团簇网络结构. 罗成林等^[18]采用 TB 作用势模拟了 Ni 原子团簇几何结构及其相对稳定性, 发现当团簇中原子个数分别为 7 和 13 时, 与理论计算结果完全一致, 其结构具有稳定性. 这些研究只是涉及到熔体中团簇种类和团簇多少与冷速的关系, 对亚临界晶核 (晶胚)、临界晶核晶体在结构上的关系没有进行过研究. 本文用分子动力学模拟研究 Ni 熔体以不同冷速凝固后微观结构的演变规律, 并通过理论计算确定出 Ni 熔体凝固后所得晶态结构为临界晶核的临界冷速, 以确定 Ni 熔体中的晶体、临界晶核和晶胚在结构上的关系.

2 模拟条件及方法

模拟采用 LAMMPS^[19] 软件. 模拟采用三维周

* 国家自然科学基金 (批准号: 51171136, 51071115, 50671075) 和国家重点基础研究发展计划项目 (批准号: No. 2011CB610403) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jianzengyun@yahoo.com

期性边界条件, 时间步长为 2 fs, 采用 Nose-Hoover 控温控压算法, x, y, z 三个方向可以独立变动. Ni 的 EAM 势函数选用 Adams 等 [20] 给出的结果. 模拟对象为 23328 个 Ni 原子.

Ni 熔体及其凝固后微观结构的模拟过程为: 首先, 将 fcc(面心立方) 结构的晶态 Ni 在 2278 K 下运行 50,000 步使其转化为液态并弛豫保温 500,000 步; 然后, 以不同的冷速降温到 50K 并保温弛豫 40,000 步. 采用径向分布函数、H-A 键型指数和镜像成键处理分析 Ni 的微观结构.

3 初始液态平衡性验证

模拟体系的初始液态是否为平衡结构直接影响着凝固结果的可靠性和准确性. 为此, 采用原子数为 23328 个 Ni 原子为研究对象, 将其在 2278 K 下运行 50,000 步使其转化为液态并弛豫保温 500,000 步. 所得体系中每个原子的能量随时间变化如图 1 所示. 可见看出, 随着时间的推移, 体系原子的能量波动逐渐趋于平稳. 因此可以认为 Ni 熔体的初始体系为液态平衡结构.

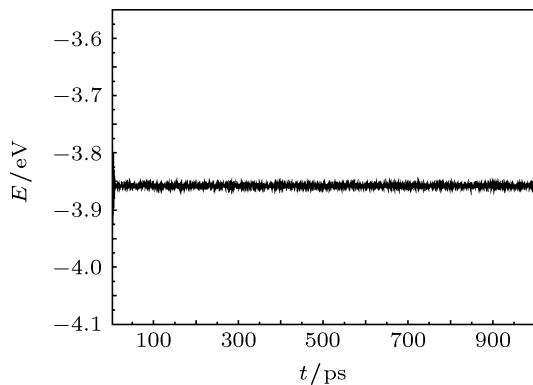


图 1 Ni 熔化过程中体系原子的能量随时间的波动图

4 模拟结果及讨论

4.1 Ni 熔体凝固后形成非晶的临界冷速

4.1.1 体系能量变化分析结果

系统总能量由势能和动能两部分组成. 原子的势能是其位置的函数; 原子的动能则是根据原子间相互作用的势能函数计算出作用在每个原子上的力之后, 通过求解牛顿运动方程得到其速度, 从而最终求得的. 由于原子的位置以及运动速率都直接受温度变化的影响, 因而原子的平均能量随温度的

变化而变化. 当发生液/固相变时, 其能量、体积均会出现急剧改变 [21,22].

Ni 熔体在 2278 K 下以不同冷速冷却到 50 K 并弛豫保温后体系原子的势能的变化曲线如图 2 所示. 可以看出, 冷速降低到 $1.0 \times 10^{13.1}$ K/s 后体系原子的势能变化曲线上会出现拐点, 这标志着体系内部发生相变; 当冷速大于 $1.0 \times 10^{13.1}$ K/s 时, 体系原子的势能随着温度的降低平缓下降不出现突变点, 这表明体系内部没有相变发生. 根据以上结果可初步确定 Ni 熔体凝固时形成非晶的冷速应大于 $1.0 \times 10^{13.1}$ K/s.

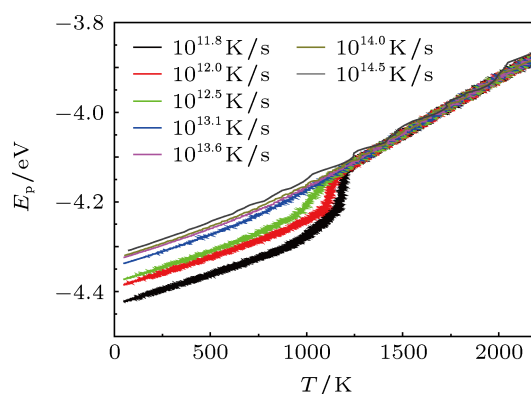


图 2 不同冷速下 Ni 熔体凝固过程中原子的势能随温度的变化曲线

4.1.2 径向分布函数分析结果

为了进一步确定 Ni 熔体凝固后形成非晶的冷速, 采用径向分布函数进行分析. 径向分布函数 [23] (RDF) 表示的是每个原子周围原子分布的统计平均状况. RDF 是目前为止人们能够从实验中获得的最直接、最主要的有关液体、晶体、乃至非晶体结构的信息, 可以用它定量描述液体和非晶中的短程有序.

径向分布函数与 X 射线衍射实验得到的干涉函数互为傅里叶变换, 是理论与实验对照的基本依据, 也是表征熔体和非晶态固体结构的最重要函数. 它的物理意义在于以一个粒子为中心, 在半径为 $r \rightarrow r + dr$ 的空间范围内发现另一个粒子的概率; 可说明结构的无序化程度. 采用文献 [23] 中定义式:

$$\rho g(r) = N^{-1} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r + R_i - R_j) \right\rangle, \quad (1)$$

其中, ρ 是系统的平均数密度; R 是原子的位置; $\langle \rangle$ 表示时间平均; δ 是 Dirac 函数; N 为原子数.

Ni 熔体在 2278 K 下及其从 2278 K 以不同冷速冷却到 50K 后的径向分布函数曲线如图 3 所示.

其中曲线 7 的峰型具有液态的典型特征; 曲线 6 第二峰出现平台具有熔融态的典型特征; 曲线 1 为以 $10^{11.8}$ K/s 的冷速冷却后的径向分布函数曲线, 此曲线的峰型具有晶态结构的典型特征; 曲线 2—5 分别是 Ni 熔体从 2278 K 以 10^{12} K/s, $10^{12.5}$ K/s, $10^{13.1}$ K/s 和 $10^{14.5}$ K/s 的冷速冷却后的径向分布函数曲线, 曲线 5 到曲线 2 的峰型逐渐变尖, 第二个峰逐渐分裂成两个峰, 这是晶态和非晶态共存的典型特征. 径向分布函数结果表明, 冷速小于 $10^{11.8}$ K/s 时, Ni 熔体从 2278 K 冷速降温到 50 K 后的结构为晶态; 冷速大于 $10^{14.5}$ K/s 时, Ni 熔体冷速降温后的结构为非晶态; 冷速在 $10^{11.8}$ K/s 到 $10^{14.5}$ K/s 之间时, 镍熔体冷速降温后的结构为晶态和非晶态所组成的混合体.

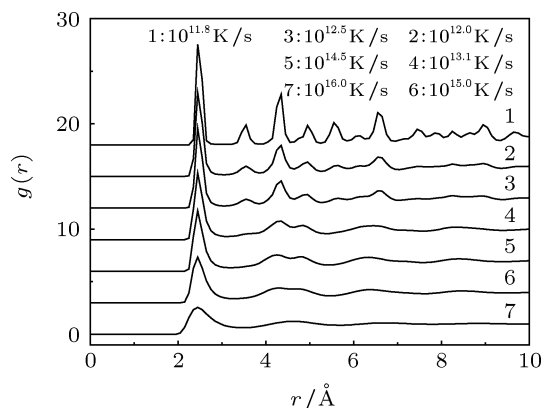


图 3 不同冷速下 Ni 熔体凝固后的径向分布函数

4.2 Ni 熔体凝固后的微观结构

4.2.1 键对分析结果

H-A 键型指数法^[24]是目前对非晶态和液态金属等无序系统的微观结构进行分析研究的一种重要方法. 对于典型的晶体和非晶态结构, 一般都可找到与其对应的特征键型. 非晶态结构对应于 1551, 1541 和 1431 键型; fcc 晶态结构对应于 1421 键型; bcc (体心立方) 晶态结构对应于 1661 和 1441 键型; hcp (密排六方) 晶态结构则对应于 1422 和 1421 键型.

Ni 熔体以不同冷速降温到 50 K 弛豫保温后的键对分析结果如图 4 所示. 可以看出, 表征 fcc 结构 1421 键型的分数随着冷速的增加逐渐降低; 当冷速为 1.0×10^{10} K/s 时, 1421 键型的分数等于 1, 其他键型的分数为 0, 这说明 Ni 熔体以 1.0×10^{10} K/s 冷速降温凝固后形成了完整 fcc 晶体结构. 表征 hcp

结构 1422 键型的分数先随冷速的增加而增大, 冷速增至 $1.0 \times 10^{13.5}$ K/s 以后, 1422 键对的分数又随冷速的增加而减小. 冷速小于 1.0×10^{11} K/s 时, 表征非晶结构的 1551, 1541, 1431 键型的分数为 0, 表明 Ni 熔体以 1.0×10^{11} K/s 冷速降温凝固后完全形成晶体结构; 冷速大于 1.0×10^{11} K/s 时, 表征非晶结构 1551, 1541, 1431 键对的分数随冷速的增加而增大, 这说明随着冷速的增大形成非晶的分数增多. 这与径向分布函数分析所得到的结论相符合.

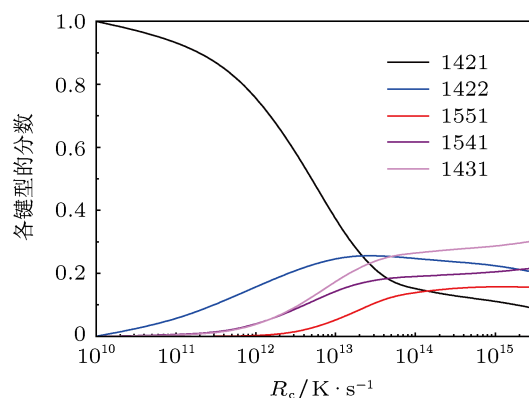


图 4 Ni 熔体以不同冷速冷却后最终构型中各键型的分数

4.2.2 最大晶体团簇中的原子数及其结构

采用文献 [25] 中晶态结构原子团簇的表征方法对 Ni 熔体以不同冷速冷却后最大晶体团簇中的原子数及其结构进行了分析. 具体表征方法是, 认为 12 个 1421 键对构成一个 fcc 结构晶态原子、6 个 1421 键对和 6 个 1422 键对构成一个 hcp 结构晶态原子、6 个 1441 键对和 6 个 1661 键对构成一个 bcc 结构晶态原子; 晶态结构原子团簇是由两个及以上晶态结构原子构成的. 表 1 和图 5 为 Ni 熔体以不同冷速冷却凝固后最大晶体团簇中的原子数和微观结构的分析结果. 可以看出, 当冷速小于 1.0×10^{10} K/s 时, 晶体团簇中只有 fcc 结构原子, 表明 Ni 熔体凝固后形成为完整的 fcc 晶体结构. 当冷速大于 1.0×10^{10} K/s 时, 晶体团簇由 fcc 结构原子和 hcp 结构原子构成, 晶体团簇中 fcc 结构原子数随冷速的增大而减少、hcp 结构原子数先随冷速的增大而增大后又随冷速的增大而减少; 冷速小于 $1.0 \times 10^{13.1}$ K/s 时, 晶体团簇中的 fcc 结构原子数多于 hcp 结构原子数; 冷速大于 $1.0 \times 10^{13.1}$ K/s 时, 团簇中的 fcc 结构原子数少于 hcp 结构原子数.

表 1 不同冷速下晶体团簇中原子数及 fcc, bcc, hcp 团簇中的原子数

$R_c/(K/s)$	N_c	N_{fcc}	N_{bcc}	N_{hcp}
$10^{16.0}$	0	0	0	0
$10^{15.5}$	3	1	0	2
$10^{15.0}$	4	1	0	3
$10^{14.5}$	9	2	0	7
$10^{14.0}$	33	9	0	24
$10^{13.6}$	201	62	0	139
$10^{13.1}$	739	340	0	399
$10^{12.5}$	9568	5924	0	3644
$10^{11.8}$	24231	18169	0	6062
$10^{11.0}$	25126	22852	0	2274
$10^{10.5}$	25422	24914	0	508
$10^{10.0}$	25580	25580	0	0

为了能直观真实的显示最大晶体团簇的微观结构, 采用周期性边界条件对研究原子进行了镜像处理, 结果如图 6 所示. 可以看出, Ni 熔体以 10^{10} K/s 冷速凝固后形成的最大晶体团簇为完整的 fcc 结构; 以大于 10^{10} K/s 冷速冷却凝固后的最大晶体团簇均是由 fcc 和 hcp 晶态结构组成的混合偏聚体; 随着冷速的增加, 最大团簇的原子个数逐渐减少.

4.3 临界晶核及临界形核冷速的确定

为了研究 Ni 熔体凝固后晶态团簇是生长中的

晶体、临界晶核还是亚临界晶核 (晶胚), 对不同冷速对应的理论临界晶核中的原子数 N_n 和模拟实验得到的最大团簇的原子数 N_n 进行了对比分析. 临界晶核中的原子数 N_n 可由下式确定:

$$N_n = \frac{4\pi r^3 N_A}{3V_m}, \quad (2)$$

式中 N_A 为阿佛加德罗常数, r 为临界晶核半径, V_m 为固相摩尔体积. 其中 r 可由下式计算:

$$r = \frac{2\sigma V_m}{\Delta S_f \Delta T_v}, \quad (3)$$

式中 σ 为固/液界面能, ΔS_f 为熔化熵, ΔT_v 为均质形核过冷度. 其中 σ 可由文献 [26] 给出的方法确定, 而 ΔT_v 可由下式确定 [27]:

$$1 = \int_0^{\Delta T_v} I_v \cdot V \cdot \frac{1}{R_c} \cdot d\Delta T, \quad (4)$$

$$I_v = A_v \exp \left[-\frac{\Delta G_d}{k(T_m - \Delta T)} \right] \times \exp \left[-\frac{\beta \sigma^3 T_m^2}{k \Delta H_v^2 (T_m - \Delta T) \Delta T^2} \right], \quad (5)$$

其中 V 为试样体积, I_v 为均质形核率, R_c 为冷速, A_v 近似为常数 (对金属, $A_v = 10^{41 \pm 1} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), ΔG_d 为原子在固/液界面上的迁移激活能, k 为波尔兹曼常数, T_m 为熔点, ΔT 为过冷度, β 为晶核形状因子 (球状晶核 = $16\pi/3$), ΔH_v 为金属结晶潜热, c_l 和 c_s 为液相和固相的比热. 上述相关物理化学参数如表 2 所示.

将表 2 中的参数代入 (2)—(5) 式中, 得到不同模拟冷速下的临界晶核原子数 N_n , 如表 3 所示.

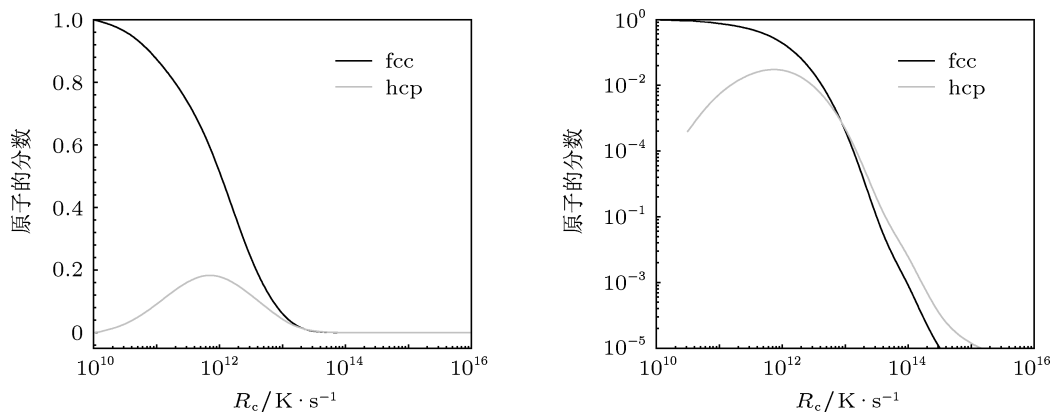


图 5 Ni 熔体以不同冷速冷却后最大晶体团簇中 fcc 和 hcp 结构原子分数

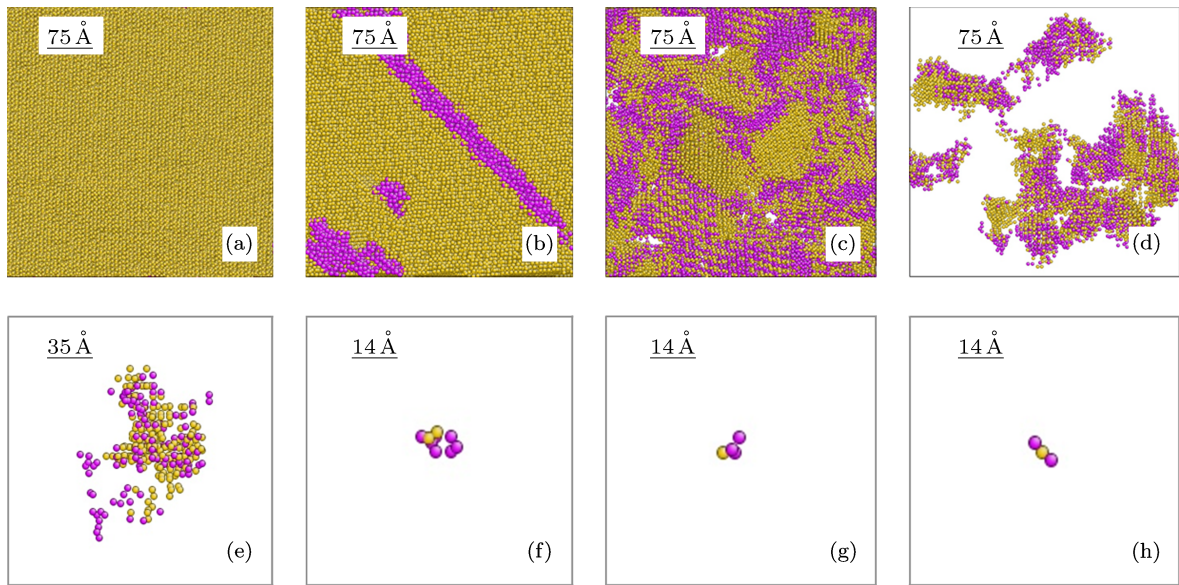


图 6 Ni 熔体以不同冷速冷却后平衡构型中最大晶态团簇的结构 (紫色的表示 hcp 晶态原子, 黄色表示 fcc 晶态原子) (a) $10^{10.0}$ K/s; (b) $10^{11.0}$ K/s; (c) $10^{12.5}$ K/s; (d) $10^{13.0}$ K/s; (e) $10^{13.6}$ K/s; (f) $10^{14.5}$ K/s; (g) $10^{15.0}$ K/s; (h) $10^{15.5}$ K/s

表 2 Ni 的物理化学参数

T_m/K	$\Delta S_f/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$V_m/m^3 \cdot mol^{-1}$	$G_d/J \cdot mol^{-1}$	$\Delta H_v/J \cdot m^{-3}$	$c_l/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	$c_s/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
1728 ^[28]	10.22 ^[28]	7.11×10^{-6} ^[29]	50200 ^[28]	2.60×10^9 ^[29]	38.52 ^[30,31]	$(25.08 + 7.52) \times 10^{-3} T$ ^[30,32]

表 3 Ni 在不同冷速下的均质形核过冷度和临界晶核原子数

$R_c/(K/s)$	$10^{10.0}$	$10^{11.0}$	$10^{11.5}$	$10^{12.0}$	$10^{12.5}$	$10^{13.1}$	$10^{13.6}$	$10^{14.5}$	$10^{15.0}$
$\Delta T_v/K$	501	555	596	633	642	732	762	788	820
N_n	60.7	44.5	36.2	29.6	25.8	17.1	13.4	8.5	5.6

图 7 做出了模拟得到的最大晶体团簇的原子数和计算得到的临界晶核原子数 N_n 随冷速的变化曲线. 可以看出, N_c 和 N_n 均随冷速的增加而逐渐减少. 当冷速为 R_{ig} 时, $N_c = N_n$, 这意味着 Ni 熔体凝固后得到的晶态结构原子团簇是临界晶核. 当冷速小于 R_{ig} 时, $N_c > N_n$, 意味着 Ni 熔体凝固后得到的晶态结构原子团簇是生长到一定尺寸的晶体. 当冷速大于 R_{ig} 时, $N_c < N_n$, 意味着 Ni 熔体凝固后得到的晶态结构原子团簇是亚临界晶核即晶胚. 显然, R_{ig} ($R_{ig} = 10^{14.5}$ K/s) 应为 Ni 凝固后形成理想非晶的临界冷速.

将图 6 冷速小于、等于和大于 R_{ig} 的组织对比, 可以发现 Ni 熔体中生长的晶体、临界晶核和晶胚均由 fcc 和 hcp 组成层状偏聚结构. 这说明 Ni 熔体中的晶体、临界晶核和晶胚在结构上是相同的. 也

就是说, Ni 熔体凝固后形成的 fcc 和 hcp 结构不是在生长阶段开始产生的, 而是起源于熔体中的晶胚, 这表明熔体结构与晶体结构之间具有一致性.

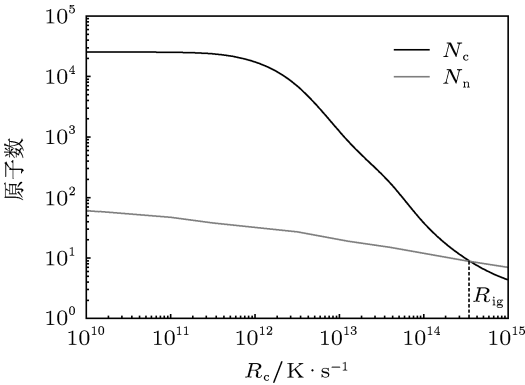


图 7 最大晶体团簇原子数 N_c 和临界晶核原子数 N_n 随冷速的变化关系

另外,同时对比图 3,图 4 和图 7,可以发现,当冷速大于 $10^{14.5}$ K/s 时, Ni 熔体凝固后的晶态结构原子团簇尺寸小于临界晶核尺寸,用 H-A 键型指数法可以确定出一定数量的晶态结构原子键对,而径向分布函数却反应不出其晶态结构的特征,因此通过径向分布函数分析得到的形成非晶的临界冷速并不准确.

4.4 模拟结果的准确性讨论

为了说明本文模拟结果的准确性,有必要将非晶形成临界冷速的模拟结果与其他方法的预测结果进行比较. 讨论非晶形成临界冷速时会涉及到

非晶形成温度,此时需要采用如下形式的形核率公式^[26]:

$$I_v = \frac{N_A (kT)^2}{6\pi a_0 h V_1 D_0 \eta_0} \exp\left(-\frac{E_\eta}{R(T-T_g)}\right) \times \exp\left[-\frac{\beta \sigma^3 V_1^2}{k \Delta S_f^2 T \Delta T^2}\right], \quad (6)$$

其中 V_1 为液相的摩尔体积, N_A 为阿佛加德罗常数, a_0 为原子直径, h 为普朗克常量, D_0 为原子扩散系数, η_0 为黏度, E_η 为原子粘性活化能, R 为常数 ($R = kN_A$), T_g 为非晶形成温度 (对金属来说, $T_g = 0.25T_m^{[33]}$), Ni 的 V_1 , a_0 , D_0 , η_0 和 E_η 如表 4 所示.

表 4 Ni 的物理化学参数

$V_1/\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	a_0/m	$D_0/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\eta_0/\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$E_\eta/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$7.56 \times 10^{-6}[29]$	$2.70 \times 10^{-10}[28]$	$3.63 \times 10^{-8}[29,30]$	$2.61 \times 10^{-4}[30]$	$4.12 \times 10^{-4}[30]$

根据 (6) 式和 (4) 式,可以计算出均质形核温度 T_v . 图 8 为体系中 Ni 的原子数为 23328 时,计算得到的无量纲均质形核温度 T_v/T_m 随冷速 R_c 的变化曲线. 可以看出,当冷速小于 $10^{14.9}$ K/s 时, T_v/T_m 随着冷速 R_c 的增加而降低;当冷速等于 $10^{14.9}$ K/s 时, T_v/T_m 随冷速 R_c 的变化线变为垂直线. 这说明当冷速大于 $10^{14.9}$ K/s 时, Ni 熔体内部不会出现晶核. 也就是说,形成理想非晶的临界冷速应为 $10^{14.9}$ K/s. 此值非常接近于本文对形成理想非晶临界冷速的模拟值 $10^{14.5}$ K/s,这说明本文的模拟结果与有关预测结果是符合的.

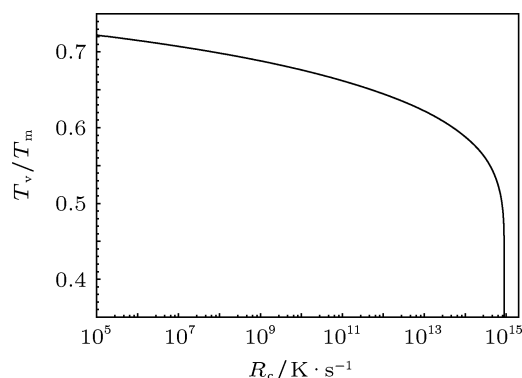


图 8 镍的无量纲均质形核温度随冷速的变化曲线

5 结 论

1. 冷速小于 10^{10} K/s 时, Ni 熔体结晶后的组织具有 fcc 结构;冷速大于 10^{10} K/s 时, Ni 熔体结晶后的组织由 fcc 和 hcp 层状镶嵌结构.

2. 冷速小于 10^{11} K/s 时, Ni 熔体凝固后形成晶态组织;冷速在 10^{11} K/s 到 $10^{14.5}$ K/s 之间时, Ni 熔体凝固后形成由晶态结构与非晶态结构组成的混合组织.

3. 冷速在 $10^{14.5}$ K/s 到 $10^{15.5}$ K/s 之间时, Ni 熔体中临界晶核和晶胚均由 fcc 和 hcp 组成的层状偏聚结构,这表明说明冷速在 $10^{10.0}$ K/s 到 $10^{15.5}$ K/s 之间时, Ni 熔体中生长的晶体、临界晶核和晶胚的结构是相同的,表明熔体结构与晶体结构之间具有一致性.

4. Ni 熔体中晶态结构原子团簇尺寸小于临界晶核尺寸时,用 H-A 键型指数法虽能确定出一定数量晶态结构原子键对的存在,但径向分布函数反映不出其晶态结构的特征.

感谢西安工业大学材料与化学工程学院红外快速凝固实验室及计算机系宁雷等同学在相关实验测试及模拟平台调试等方面的帮助.

- [1] Bong S L, Geoffrey W B, Robert M S 2009 *Science* **326** (5955) 980
- [2] Gibson J M 2009 *Science* **326** (5955) 942
- [3] Bernal J D 1959 *Nature* **183** (4655) 141
- [4] Hou Z Y, Liu R S, Wang X, Tian Z A, Zhou Q Y, Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 0376 (in Chinese) [侯兆阳, 刘让苏, 王鑫, 田泽安, 周群益, 陈振华 2007 物理学报 **56** 0376]
- [5] Zhu Z X, Zhang H, Liu C F, Qi W H, Yi D Q, Li Z C 2009 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **19** 1409 (in Chinese) [朱志雄, 张鸿, 刘超峰, 齐卫宏, 易丹青, 李志成 2009 中国有色金属学报 **19** 1409]
- [6] 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]
- [7] Tian Z A 2009 *Ph. D. Dissertation* (Hunan: Hunan University) (in Chinese) [田泽安 2009 博士学位论文 (湖南: 湖南大学)]
- [8] Qiu H C, Zhang Y, Yang W, Wu J J 2011 *Journal of hebei university of technology* **40** 46 (in Chinese) [邱红臣, 张运, 杨滩, 吴建军 2011 河北工业大学学报 **40** 46]
- [9] Zheng C X, Liu R S, Peng P 2003 *J. At. Mol. Phys.* **20** 163 (in Chinese) [郑采星, 刘让苏, 彭平 2003 原子与分子物理学报 **20** 163]
- [10] Li J Y, Liu R S, Zhou Z 1998 *J. Mater. Sci. Tech.* **14** 46
- [11] Xu Y F, Sun G X, Chen H, Wang W K 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 836 (in Chinese) [许应凡, 孙帼显, 陈红, 王文魁 1990 物理学报 **39** 836]
- [12] 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, 扬中喜, 王瑞, 吉蕾蕾 2006 物理学报 **55** 1320]
- [13] Zhang H T, Liu R S, Hou Z Y, Zhang A L, Chen X Y, Du S H 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]
- [14] Hou H Y, Chen G L, Chen G 2005 *Chin. Phys.* **14** 1009
- [15] Wang L, Cong H R, Zhang Y N 2005 *Physica B* **355** 140
- [16] Zhang A L, Liu R S, Liang J, Zheng C X 2005 *Acta Phys. Chim. Sin.* **21** 347 (in Chinese) [张爱龙, 刘让苏, 梁佳, 郑采星 2005 物理化学学报 **21** 347]
- [17] Xu Y, Wang L, Bian X F 2002 *J. At. Mol. Phys.* **19** 65 (in Chinese) [徐延, 王丽, 边秀房 2002 原子与分子物理学报 **19** 65]
- [18] Luo C L, Zhou Y H, Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54
- [19] Plimpton S J 1995 *J. Comp. Phys.* **117** 1
- [20] Adams J B, Foiles S M, W G 1989 *J. Mater. Res.* **4** 102
- [21] Wu A L, Zhang T, Ding S L 2006 *J. Mol. Phys.* **23** 485
- [22] Zhang T, Zhang X R, Ding S L 2003 *J. Mol. Phys.* **20** 357
- [23] Waseda Y 1981 *The Structure of Non-Crystalline Materials* (New York: McGraw-Hill International Book Company) p292
- [24] Honey Cutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys.* **91** 4950
- [25] Jian Z Y, Chen J, Chang F E, Zeng Z, He T, Jie W Q 2010 *Sci China Tech. Sci.* **53** 3203
- [26] Jian Z Y, Li N, Zhu M, Cheng J, Chang F E, Jie W Q 2012 *Acta Mater.* **60** 3590
- [27] Jian Z Y, Chang F E, Ma W H, Yan W 2000 *Sci. China Ser. E-Tech* **43** 10
- [28] David R 1989 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Tokyo: CRC Press) p21
- [29] Turkdogan E T 1980 *Physical Chemistry of High Temperature Technology* (New York: Academic Press) p12
- [30] Brandes E A, Brook G B 1992 *Smithells Metals Reference Book* (7th ed) (Oxford: Butterworth) p25
- [31] Guthrie R I L, Lida T 1994 *Mater. Sci. Eng.* **A178** 35
- [32] Brandes E A, Brook G B 1992 *Smithells Metals Reference Book* (7th ed) (Oxford: Butterworth) p25
- [33] Thomopson C V, Spaepen F 1983 *Acta Metall* **31** 2021

Molecular dynamics simulation of the critical and subcritical nuclei during solidification of nickel melt*

Jian Zeng-Yun[†] Gao A-Hong Chang Fang-E Tang Bo-Bo Zhang Long Li Na

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

(Received 2 August 2012; revised manuscript received 5 November 2012)

Abstract

The microstructures of nickel solidified at different cooling rates are studied by using molecular dynamics simulation and the critical condition for nickel melt to form ideal metallic glass is calculated. The simulation results show that the crystal structure is obtained after the nickel melt has been solidified at a cooling rate that is lower than 10^{11} K/s; while a mixture is composed of crystal structure and amorphous structure when the cooling rate is in a region from 10^{11} K/s to $10^{14.5}$ K/s. The solidified crystal of nickel is of fcc structure when the cooling rate is lower than 10^{10} K/s, while it changes into crystal structure composed of fcc and hcp when the cooling rate is between 10^{10} K/s and $10^{14.5}$ K/s. By analyzing the calculation and simulation results, it is determined that the critical cooling rate for nickel melt to form ideal metallic glass is $10^{14.5}$ K/s. Moreover, it is found that the structures of the subcritical nuclei (the cooling rate is higher than $10^{14.5}$ K/s), critical nuclei (the cooling rate is $10^{14.5}$ K/s), and the growing crystal (the cooling rate is lower than $10^{14.5}$ K/s) are the lamellar structures composed of fcc and hcp atoms, which indicates that the subcritical nuclei, critical nuclei and the growing crystal have the same structures.

Keywords: molecular dynamic simulation, crystal cluster, critical cooling rate, structure

PACS: 61.30.Cz, 61.43.Bn, 61.43.Fs, 61.50.Ah

DOI: 10.7498/aps.62.056102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51171136, 51071115, 50671075), and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB610403).

[†] Corresponding author. E-mail: jianzengyun@yahoo.com