

# 高压下金属钽液体中拓扑密堆团簇对凝固路径的影响规律\*

莫云飞<sup>1) #</sup> 蒋丽贵<sup>1) #</sup> 稂林<sup>2) †</sup> 文大东<sup>3)</sup> 张海涛<sup>1)</sup>  
李媛<sup>4)</sup> 田泽安<sup>5)</sup> 彭平<sup>5)</sup> 刘让苏<sup>5)</sup>

1) (长沙学院电子信息与电气工程学院和机电工程学院, 长沙 410022)

2) (湖南理工学院物理与电子科学学院, 岳阳 414000)

3) (湖南工程学院计算科学与电子学院, 湘潭 411104)

4) (湖南女子学院信息科学与工程学院, 长沙 410004)

5) (湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

(2024年8月4日收到; 2024年9月3日收到修改稿)

金属液体(或过冷液体)中的主要微观结构对最终的凝固路径(晶化或非晶化)起着决定性作用, 何种微观结构将扮演关键性角色一直处在不断的被探索和研究中. 本文采用分子动力学方法模拟研究金属钽(tantalum, Ta)液体在不同压强下的快速凝固过程, 通过原子平均能量、双体分布函数和最大标准团簇分析方法, 对凝固过程中的微观结构演变进行量化分析. 研究表明, 相比于低含量的二十面体, 拓扑密堆(topologically close-packed, TCP)团簇在金属Ta液体中扮演着关键角色, 它不仅含量更高, 而且更能对凝固路径起决定性作用. 当压强  $P \in [0, 8.75]$  GPa 时, 金属Ta液体中的TCP团簇不仅处于能量低且稳定性好的状态, 同时TCP团簇相互连接程度高而不容易被分解, 从而促进金属Ta液体发生非晶转变; 当压强  $P \in [9.375, 50]$  GPa 时, 金属Ta液体中TCP团簇处于亚稳定状态, 且很多高能量的TCP团簇在液固转变过程中容易转变成其他团簇, 此时体心立方(body-centered cubic, BCC)晶胚容易在TCP团簇堆积稀疏区域形核和长大, 最终金属Ta液体转变成比较完美的BCC晶体.

**关键词:** 金属Ta液体, 分子动力学, 快速凝固, 微观结构

**PACS:** 61.43.-j, 61.43.Dq, 61.82.Bg

**DOI:** 10.7498/aps.73.20241089

**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241089

## 1 引言

难熔金属材料因其高熔点、高密度、良好的延展性和抗腐蚀性等突出特性而备受关注, 研究难熔金属的各种热物性质, 旨在使其能更好地应用于众多领域. 目前, 静电悬浮和电磁悬浮等实验方法被

用于在微重力条件下研究难熔金属的液态性质(如密度、热辐比、缩孔以及共晶合金的“解耦”生长等)和快速凝固过程, 已经取得了液态结构与性质、相变过程等方面的研究成果<sup>[1-4]</sup>. 金属钽(Ta)作为一种常见的过渡族难熔金属, 其多种微观结构决定了它具有多种优良的宏观性能. 在航空航天、导弹耐高温材料、涂层材料、电子器件、化学仪器

\* 国家自然科学基金(批准号: 12004053)和湖南省教育厅重点和一般研究基金(批准号: 23A0492, 22C0581)资助的课题.

# 同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: 12020013@hmist.edu.cn

等领域具有广泛的应用前景<sup>[5-8]</sup>. 在常规条件下, Ta 的稳定结构为体心立方  $\alpha$ -Ta 晶体<sup>[8]</sup>, 然而在蒸发沉积实验中, 观察到 BCC 相在 Ta 薄膜上形核, 同时也发现面心立方 (face-centered cubic, FCC) 相和四面体  $\beta$  相也能够在薄膜上形核<sup>[9,10]</sup>. 此外, 对金属 Ta 薄片材料进行拉伸形变时, 还发现 FCC 和六角密排 (hexagonal-close packed, HCP) 相同时存在<sup>[11]</sup>. 第一性原理<sup>[12]</sup> 和分子动力学 (molecular dynamic, MD) 模拟<sup>[13-15]</sup> 都证明在 Ta 液体快速凝固过程中 BCC 与 A15 相之间存在很强的竞争. 2014 年, 金属钽、钒和钼三种难熔 BCC 金属在实验中成功通过淬火获得了单原子金属玻璃, 其冷却速率最高达到了  $10^{14}$  K/s<sup>[16]</sup>.

1952 年, Frank<sup>[17]</sup> 首先提出金属液体中大量的二十面体 (icosahedron, ICO) 结构会增加形核能垒, 从而促进非晶转变. Kelton 等<sup>[18]</sup> 通过散射实验证明了在 Ti-Zr-Ni 过冷液体中 ICO 准晶相的存在会增大形核能垒. Schenk 等<sup>[19]</sup> 通过中子散射实验证明在 3 种纯金属 (镍、铁和钴) 液体中都检测到二十面体短程序. 然而, 许多研究发现对于一些合金的液体和固体中 ICO 含量很低且不超过 10%<sup>[20,21]</sup>, 甚至在某些合金中主要微观结构不是 ICO. 例如, 在 Ni-P 合金中, 主要的微观结构为 Archimedean 反棱柱团簇<sup>[22,23]</sup> 和 Frank-Kasper 团簇<sup>[24]</sup>. 因此, 用 ICO 结构来表征金属液体或固体中的主要微观结构并不具有普遍性.

压强和温度是金属液体转变成晶体或非晶体 (金属玻璃) 的两个关键因素<sup>[25,26]</sup>. 通过增大压强, 不仅可改变金属液体中原子的堆垛方式, 还可以影响金属液体的各种热物性质. Liu 等<sup>[27,28]</sup> 通过 MD 证明了压强对金属 Ta 的热状态方程、熔融特性和热弹性等有较大影响; Katagiri 等<sup>[29]</sup> 运用原位 X 射线和 *ab initio* MD 研究了金属 Ta 液体在负压条件下的表面张力和凝固行为, 但这两个工作都未很好阐明金属 Ta 液体在不同压强条件下的微观结构演变特征. 最近几年, 本课题组<sup>[30-32]</sup> 提出了拓扑密堆 (TCP) 团簇, 证明了 TCP 团簇广泛存在于金属过冷液体、金属玻璃和复杂晶体中. TCP 团簇由不同数目的四面体堆积而成, 是堆积密度最高团簇的一类团簇集合, 而 ICO 是这类集合中的一个元素. 为了考察 TCP 团簇对凝固路径的影响规律, 本文利用 MD 模拟研究金属 Ta 液体在不同压强下 ( $P = 0-50$  GPa) 进行均质形核<sup>[33]</sup> 的快速凝

固过程, 采用平均原子势能量、双体分布函数和最大标准团簇对凝固过程的微观结构演变进行定量分析.

## 2 模拟计算方法

### 2.1 作用力场

分子动力学模拟采用 LAMMPS 程序包<sup>[34]</sup> (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator, LAMMPS). 在模拟过程中采用如下条件: 等温等压系综<sup>[35]</sup> (isothermal-isobaric ensemble, NPT 系综)、周期性边界条件, 并将时间步长设为 1 fs. 采用 Sheng 等开发的单质 Ta 的嵌入原子势函数 (embedded atom method, EAM)(势函数详情见网站<sup>[36]</sup>). 该 EAM 势函数通过第一性原理拟合金属 Ta 势能量表面 (potential-energy surface, PES) 而获得, 其函数表达式如下:

$$U_{\text{total}} = \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(n_i), \quad (1)$$

$$n_i = \sum_j \rho(r_{ij}). \quad (2)$$

在 (1) 式和 (2) 式中,  $\phi(r_{ij})$ ,  $\rho(r_{ij})$  和  $F(n_i)$  分别表示对势、电荷密度和嵌入函数. 在拟合金属 Ta 的 EAM 势函数时, 考虑了该元素许多性质, 包括晶格动力学、晶体结构能量、结合能、混合焓、热力学、缺陷、形变路径、液体结构和相关力学性质等. 已有许多研究工作<sup>[16,30,37-39]</sup> 证明了该势函数在预测金属 Ta 液体和固体的性质方面具有良好表现, 并且能很好地反映金属 Ta 的相变过程. 此外, 本课题组前期研究工作也验证了该势函数在高压下的有效性<sup>[37]</sup>.

### 2.2 计算模拟方法

首先将 10000 个 Ta 原子随机放入一个立方盒中, 系统的起始温度设为 4000 K (注: 晶体 Ta 的熔点温度  $T_m = 3290$  K<sup>[40,41]</sup>), 并在预设定的压强 (0—50 GPa) 下进行 3 ns 的等温弛豫<sup>[42,43]</sup>, 以使整个系统的能量达到平衡. 随后, 在预设的压强下以同一冷却速率  $1 \times 10^{12}$  K/s 将金属 Ta 液体快速凝固至 100 K. 在凝固过程, 使用 Nosé-Hoover 恒温器<sup>[44]</sup> 和 Parriello-Rahman 算法<sup>[45]</sup> 分别来控制温度和压强. 凝固过程中每隔 1 K 记录原子



2个666组成,其中 $n_4 = 0$ ,  $n_5 > 0$ 且满足 $2n_4 + n_5 = 12$ ,此团簇为TCP团簇.进一步观察图1(f),可发现红色的中心原子(原子标号:9875)与表面任意相邻的3个近邻原子都能组成一个四面体,即该团簇是仅由四面体堆积而成,且该团簇是堆积密度很高的团簇.

通常情况下,任何一种团簇都是由中心原子和近邻原子构成.LaSCA方法能够确定系统中每一个原子的局域结构,因此中心原子可以通过LaSC类型进行命名.例如图1(a)中的红色中心原子(标号:9655)就可以命名为BCC原子.同理HCP, FCC, ICO和TCP等LaSC的中心原子就可以分别命名为HCP原子、FCC原子、ICO原子和TCP原子.当统计系统中各类LaSC的百分比含量时,只需要计算各类LaSC中心原子的百分比.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 非晶化与晶化过程

模拟系统原子的平均势能随温度(energy-temperature,  $E-T$ )的变化可以客观反映凝固过程中系统基本性质的变化.一般情况下,随着温度的降低, $E-T$ 曲线斜率发生明显的改变,这表明体系可能发生相变.图2展示了10种不同压强下凝固过程中整个系统原子平均势能的变化趋势.在图2(a)中,当压强为0, 5, 7.5, 8.75 GPa时,系统原子的平均势能基本上是连续变化,但在1500—1800 K附近,曲线的斜率会发生轻微的改变,这表明在这些压强下系统经历了非晶转变,这与Zhong等<sup>[16]</sup>通过MD模拟研究金属Ta液体在快速凝固过程

中的非晶转变温度 $T_g$ 近似为1650 K的结果是一致的(详见文献<sup>[16]</sup>中的Extended Data Fig. 6).在图2(b)中,当压强为9.375, 10, 20, 30, 40, 50 GPa时,系统的平均原子能量发生突变(断崖式跌落),表明发生了一级相变,即金属液体发生了晶化<sup>[46,47]</sup>.从9.375 GPa到50 GPa,晶化起始温度 $T_s$ 分别为1640, 1990, 2585, 2657, 2956, 3204 K,晶化结束温度 $T_e$ 分别为1545, 1907, 2556, 2629, 2925, 3178 K(见图2(b)), $T_s$ 和 $T_e$ 都随压强的增大而升高,这间接表明在压强 $P \geq 9.375$  GPa时,压强有利于金属液体的晶化.

双体分布函数(pair distribution function, PDF or  $g(r)$ )与通过X射线衍射实验获得的结构因子(structure factor,  $S(q)$ )互为傅里叶变换.通过观察 $g(r)$ 或 $S(q)$ 曲线的形状和峰的位置随温度的变化,可以初步判断金属液体在凝固过程中是经历非晶化或者晶化.一般情况下,从 $g(r)$ 或 $S(q)$ 曲线的特征可以得出以下判断:如果只有3个简单的主峰,表明物质处于液体或过冷液体;如果 $g(r)$ 或 $S(q)$ 曲线的第2峰出现分裂,表明形成非晶体;如果 $g(r)$ 或 $S(q)$ 曲线有很多尖锐的且大小不一样的峰,表明形成了晶体.

图3(a)反映了在压强为0 GPa时凝固过程中 $S(q)$ 曲线的演变情况.在1500—300 K范围内, $S(q)$ 曲线第2主峰( $4.2 \text{ \AA} \leq q \leq 5.6 \text{ \AA}$ )明显出现分裂,且分裂的两个子峰的高度基本上只有轻微的变化,这表明在此压强下金属Ta液体转变成非晶态.在300 K时,由实验测量的 $S(q)$ 与MD模拟计算的 $S(q)$ 在分裂的两个子峰及第一主峰的位置和高度都吻合得很好(见图3(a)蓝色虚线椭圆

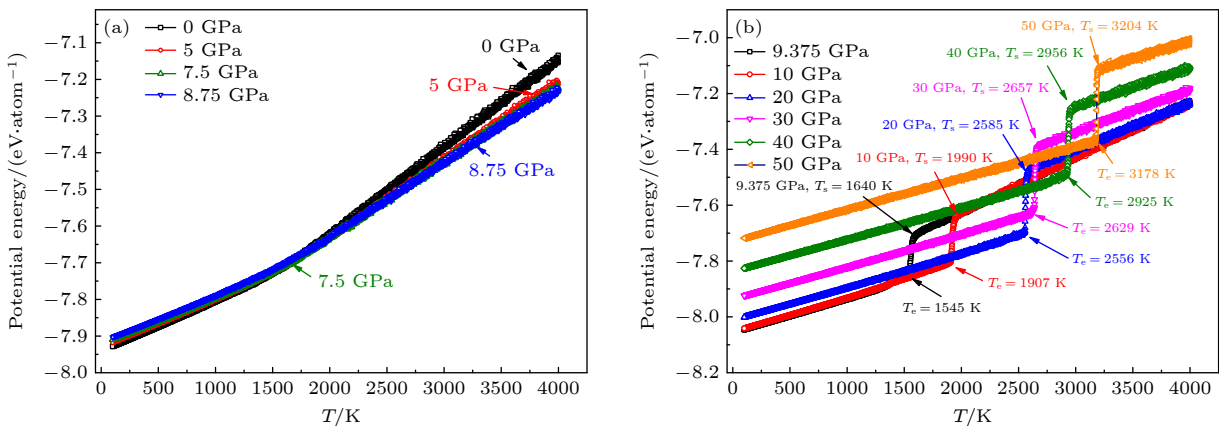


图2 不同压强下系统的原子平均势能量随温度的关系

Fig. 2. Average atomic potential energy of system dependence of the temperature under different pressure.

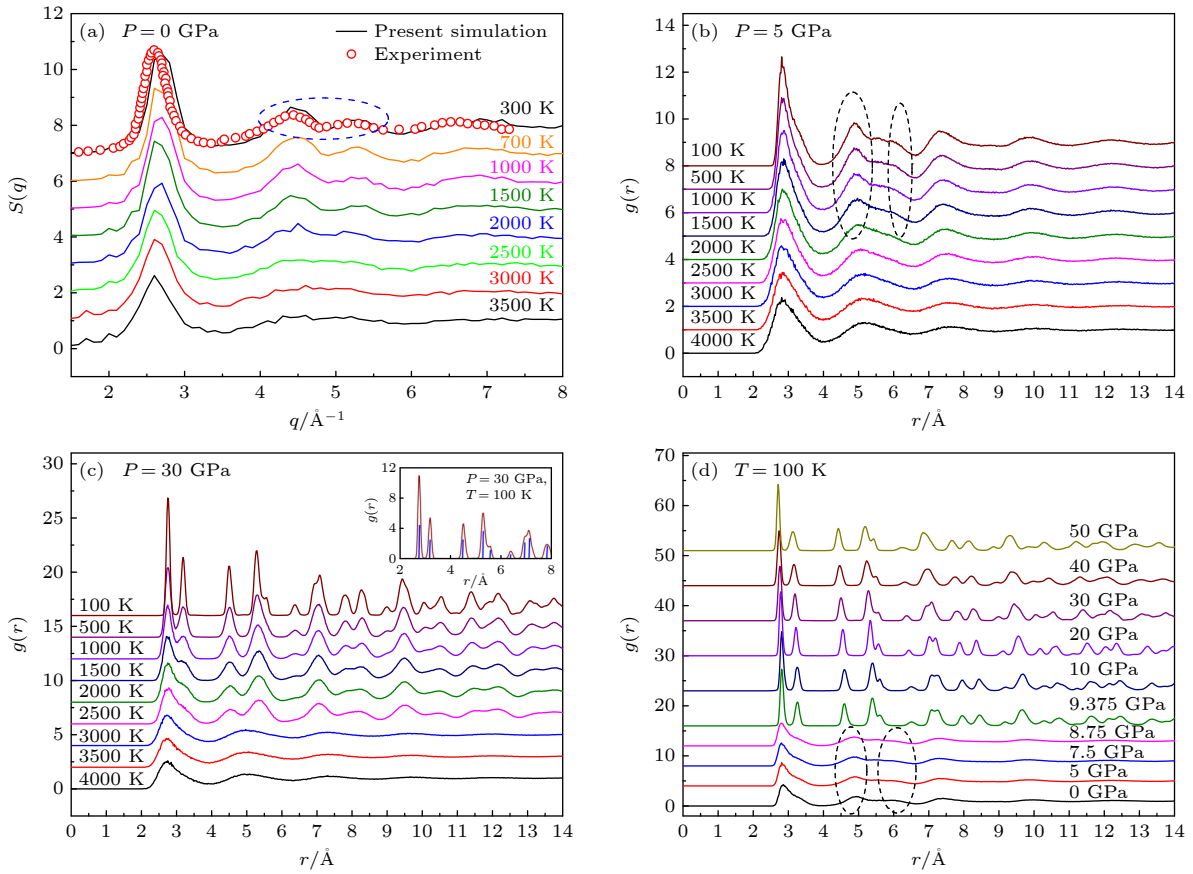


图3  $S(q)$  和  $g(r)$  曲线随温度的演变关系 (a) 0 GPa 下的  $S(q)$  曲线; (b), (c) 5 GPa 和 30 GPa 下的  $g(r)$  曲线; (d) 100 K 时  $g(r)$  曲线随压强的演变关系

Fig. 3.  $S(q)$  and  $g(r)$  curves as a function of temperature: (a)  $S(q)$  curves under 0 GPa; (b), (c) the  $g(r)$  curves under 5 GPa and 30 GPa respectively; (d)  $g(r)$  curves dependence of pressure at 100 K.

内的两个子峰位置), 这表明采用的势函数能够准确地描述实验观察到的现象和规律。

为了方便展示, 图 3(b), (c) 仅展示 5 GPa 和 30 GPa 下凝固过程中的  $g(r)$  曲线的演变, 图 3(d) 则比较了不同压强下 100 K 时的  $g(r)$  曲线。从图 3(b) 可以观察到, 在 5 GPa 下的凝固过程中,  $g(r)$  曲线的第 1 峰逐渐增高并变得更加尖锐。在温度  $T \leq 1500$  K 时, 第 2 峰开始出现分裂现象 (见图 3(b) 中的虚线椭圆内); 随着温度的继续降低, 第 2 主峰到第 4 主峰的高度有不同程度的增大, 在 100 K 时第 2 峰分裂已清晰可见, 这与典型非晶态金属的  $g(r)$  曲线的特征一致, 表明在 5 GPa 压强下金属 Ta 液体经快速凝固后形成了非晶态 Ta。图 3(c) 展示了 30 GPa 下凝固过程中  $g(r)$  曲线的比较, 在 2500 K 和 3000 K 温度下,  $g(r)$  曲线显示出明显的差异, 2500 K 时出现了许多尖锐的小峰; 随着温度降低, 这些尖锐小峰的高度不断增大, 通常许多尖锐小峰是典型晶体  $g(r)$  曲线具有的结构特征。

图 3(c) 插图进一步展示了 Ta 在 30 GPa 下凝固到 100 K 时的  $g(r)$  曲线与标准 BCC 晶体 Ta 的谱线 (蓝色垂直谱线) 的对比, 发现在短距离 ( $r < 10$  Å) 内, BCC 晶体 Ta 的谱线与 100 K 下的  $g(r)$  曲线的峰值在位置上能很好的对应, 这表明在 30 GPa 压强下金属 Ta 液体快速凝固后形成了 BCC 晶体 Ta。图 3(d) 展示了相同温度 ( $T = 100$  K) 但不同压强下的  $g(r)$  曲线, 在压强  $P \in [0, 8.75]$  GPa 区间内,  $g(r)$  曲线 (见图 3(d) 最下面的 4 条曲线) 中第 1 峰宽度较宽, 第 2 峰有明显的分裂趋势且压强越低, 分裂越明显。第 3 峰和第 4 峰没有明显的起伏, 表明在此压强区间的最终凝固产物都是非晶体。而在压强  $P \in [9.375, 50]$  GPa 区间内,  $g(r)$  曲线呈现出许多峰高不一致的尖锐小峰, 随着压强的增大, 这些尖锐的小峰的峰高都有一定程度的增大, 说明在此压强区间的最终的凝固产物都是晶体。图 3 表明压强对最终凝固产物的结构有很大影响, 且晶化与非晶化的临界压强在 8.75—9.375 GPa 之间。

### 3.2 共有近邻子团簇 (CNS) 分析

双体分布函数能初步判断金属过冷液体最终凝固产物是晶体或非晶体,但不能细致反映过冷液体中无序排列的原子如何转变成长程有序排列的晶体原子或长程无序但短程有序排列的非晶体原子. LaSCA 方法中的共有近邻子团簇 (CNS) 是一种更加细致的分析方法,其将每个 LaSC 看作由不同种类和不同数量的 CNS 组成. 根据之前介绍的 LaSCA 方法,通常情况下液体 (或过冷液体) 和非晶体中主要由大量的 555, 544 和 433 特征子团簇组成,而 FCC 晶体结构则以 421 特征子团簇为主, HCP 晶体结构以 421 和 422 (比例为 1:1) 为两种特征子团簇, BCC 晶体结构则以 444 和 666 为两种特征子团簇 (比例为 6:8).

图 4(a), (b) 分别展示了在 5 GPa 和 30 GPa 下快速凝固过程中主要 CNS 的演变规律,其他压强下的 CNS 演变规律与图 4(a), (b) 基本类似,只是特征转变温度点不一样. 如图 4(a) 所示,在 5 GPa 压强下,与非晶态相关的共有近邻子团簇 555 在凝固过程中持续上升,其增长速率在非晶化转变温度  $T_g$  附近稍微减缓,最终在 100 K 时其百分比高达 56%;同时,与 BCC 晶体结构相关的共有近邻子团簇 444 和 666 在凝固过程中略有上升,且在 100 K 时所占的百分比分别约为 10% 和 20%,这表明金属 Ta 液体在此压强下最终凝固成非晶态.

图 4(b) 显示了 30 GPa 压强下,金属 Ta 液体凝固过程中与 BCC 结构相关的共有近邻子团簇 444 和 666 的演变. 在晶化起始温度  $T_s = 2657$  K 下,这两种共有近邻子团簇开始迅速增长,然后在晶化结束温度  $T_e = 2629$  K 时,其增长速率开始大大减小,最终在 100 K 时,这两种共有近邻子团簇

的百分比分别达到了 41% 和 59%,表明金属 Ta 液体在 30 GPa 压强下最终凝固形成了 BCC 晶体.

为了进一步分析压强对共有近邻子团簇 CNS 百分比的影响,图 5 分别给出了 10 种压强下且温度为 100 K 时主要 CNS 的百分比. 图 5(a), (c) 比较了与非晶体相关的 CNS (555, 544 和 433) 百分含量. 在压强  $P \in [0, 8.75]$  GPa 区间,这 3 种 CNS 的百分含量之和超过 67%,而在压强  $P \in [9.375, 50]$  GPa 区间百分含量之和较低且低于 2%. 特别是在图 5(a) 中,且压强越低,越有利于它们的形成. 图 5(b), (d) 比较了与 BCC 晶体相关的 CNS (444 和 666) 的百分含量,在  $P \in [0, 8.75]$  GPa 内,这两种 CNS 百分含量之和低于 30%;而在压强  $P \in [9.375, 50]$  GPa 区间内,这两种 CNS 的百分含量之和较高且超过 95%,而这些结果表明压强对凝固微结构有显著影响,间接证明了晶化和非晶化的临界压强在 8.75—9.375 GPa 之间. 因此,压强是导致金属 Ta 液体凝固形成不同结构 (晶体或非晶体) 的关键因素.

### 3.3 最大标准团簇结构分析 (LaSCA)

根据 LaSCA 方法对模拟体系中所有原子进行结构分析,图 6(a), (b) 分别展示了压强为 5 GPa 和 30 GPa 下,主要 LaSC 的百分比在凝固过程中的演变规律 (注意:只需统计各类 LaSC 中心原子的百分比),其他压强下主要 LaSC 的演变规律与图 6(a), (b) 类似,同样只是特征转变温度点不一样.

在图 6(a) 中观察到,在压强 5 GPa 下,各类 LaSC 的百分比随温度降低而明显增大,特别是 ICO:[12/555], Frank-Kasper 团簇:[12/555, 2/666] 和缺陷二十面体:[1/444, 10/555, 2/666] 等 TCP 团簇的百分比上升最显著. 然而,在温度降至 100 K 时,二十面体含量并不是最高的,只约为 6.5%.

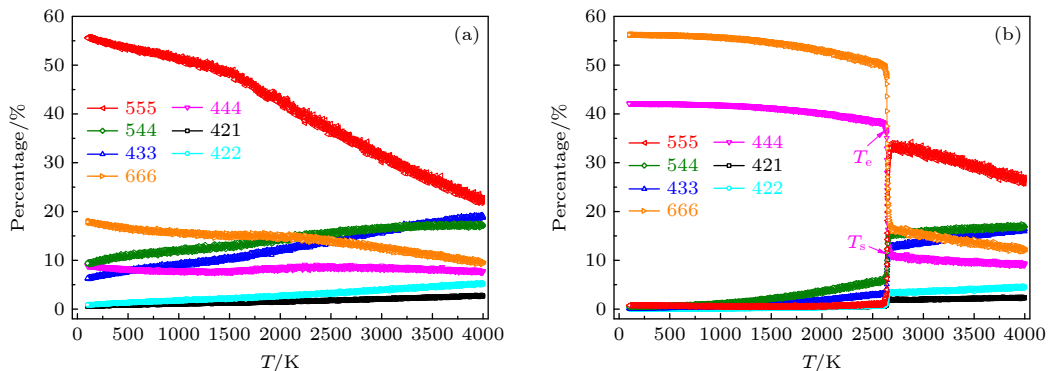


图 4 共有近邻子团簇 CNS 的百分比与温度的关系 (a) 5 GPa; (b) 30 GPa

Fig. 4. Percentage of CNS dependence of temperature: (a) 5 GPa; (b) 30 GPa.

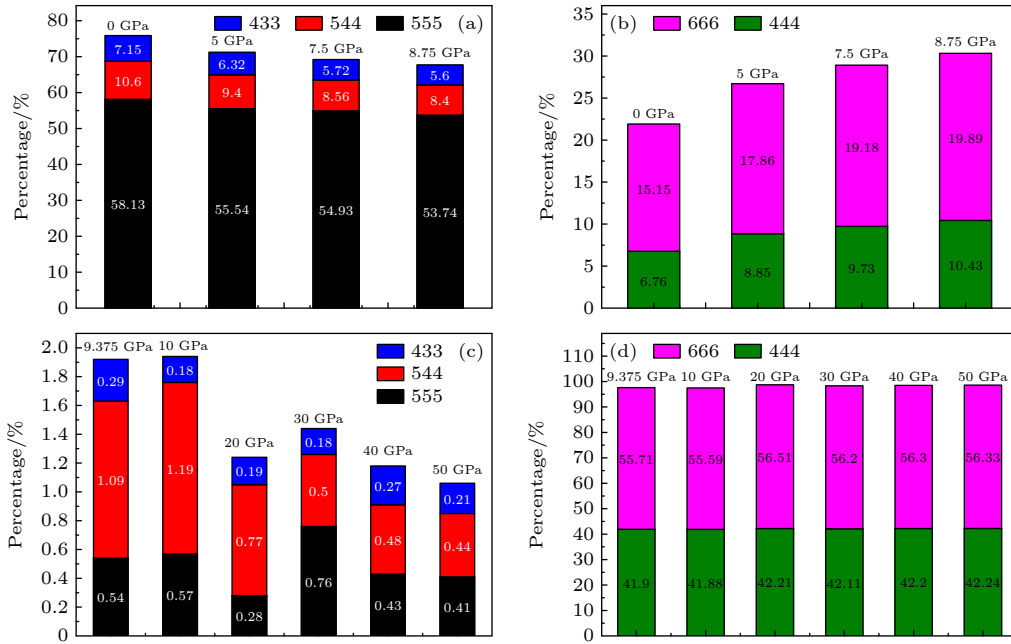


图 5 不同压强下且 100 K 时 CNS 的百分含量分布图 (a), (c) 555, 544 和 433; (b), (d) 444 和 666

Fig. 5. At 100 K, the distribution figure for the percentage of the CNS under different pressure: (a), (c) 555, 544 and 433; (b), (d) 444 and 666.

图 5(b) 反映在 5 GPa 且温度为 100 K 时共有近邻子团簇 444 和 666 的百分比之和为 26.71%，但并没有直接构成 BCC 团簇，而是与 555 一起成为 TCP 团簇的主要 CNS。例如，缺陷二十面体 [1/444, 10/555, 2/666] 的 CNS 分别是 444, 555 和 666。

图 6(b) 展示了 30 GPa 下主要 LaSC 随温度的演变情况。在温度高于结晶起始温度  $T_s$  之前 ( $T > T_s$ )，TCP 团簇的百分比首先会快速增长，而 BCC 晶体团簇百分比始终保持低于 0.5% (见图 6(b) 中插图的 3 类 TCP 团簇，其中 ICO:[12/555] 百分含量始终低于 0.5%，因此未展示)；在温度  $T \in [T_s, T_c]$  之间，TCP 团簇的百分比迅速减小，例如其中一类 TCP 团簇 (表征符号: [2/444, 8/555, 4/666]) 的百分比从 3.67% 迅速降到 0.04% (见图 6(b) 中插图)；BCC 晶体团簇的百分比从 0.81% 猛烈增长到 66.59% (见图 6(b) 中红色曲线且标记为 BCC)；同时，两种缺陷 BCC 团簇 ([5/444, 4/544, 4/666], [2/433, 4/444, 2/544, 6/666]) 的百分比也分别迅速增长到 5.71% 和 10%。在温度低于晶化结束温度 ( $T < T_c$ )，图 6(b) 插图中的 3 类 TCP 团簇的百分比一直保持低于 0.5%；两种缺陷 BCC 团簇的百分比在 100 K 时已分别减小到 0.49% 和 0.1%；同时，BCC 团簇以较慢的增长速率从 66.59% ( $T = T_c$ ) 增长到 95.4% ( $T = 100$  K)，

其主要原因是由于两种缺陷 BCC 团簇以及其他与 BCC 结构相近的团簇可以通过调节近邻原子的位置，从而转变成 BCC 晶体团簇。图 6(c) 描述在压强  $P \in [9.375, 50]$  GPa 下 BCC 晶体团簇演变规律的比较，反映了 BCC 的晶化起始温度  $T_s$  和晶化结束温度  $T_c$  随着压强的增大而升高。

图 7 所示为在 5 GPa 和 30 GPa 压强下 TCP 团簇和 BCC 团簇在凝固过程中的百分比和平均势能的演变对比情况 (注意: 只统计这两类团簇中心原子的百分比和平均势能，即 TCP 原子和 BCC 原子的百分比和平均势能)。如图 7(a) 所示，在压强 5 GPa 下金属 Ta 液体凝固过程中 TCP 团簇的百分比含量基本上保持线性增长，并且在温度达到 100 K 时，其百分比已增长到 55% (见图 7(a) 中黑色曲线)。而在压强 30 GPa 下，TCP 团簇的百分含量在晶化起始温度  $T_s$  之前 ( $T > T_s$ ) 呈线性增长，然后在  $T \in [T_s, T_c]$  区间突变并迅速减小，最后在低于晶化结束温度  $T_c$  ( $T \leq T_c$ ) 的温度区间保持其百分比在 1.72% 左右 (见图 7(a) 中红色曲线)；同时在此压强下，BCC 团簇的百分比含量在  $T > T_s$  温度区间保持低于 1%，在  $T \in [T_s, T_c]$  区间其百分含量发生突变并增大，最后在  $T \leq T_c$  温度区间其百分含量以缓慢的增长速率增大 (见图 7(a) 中蓝色曲线)。

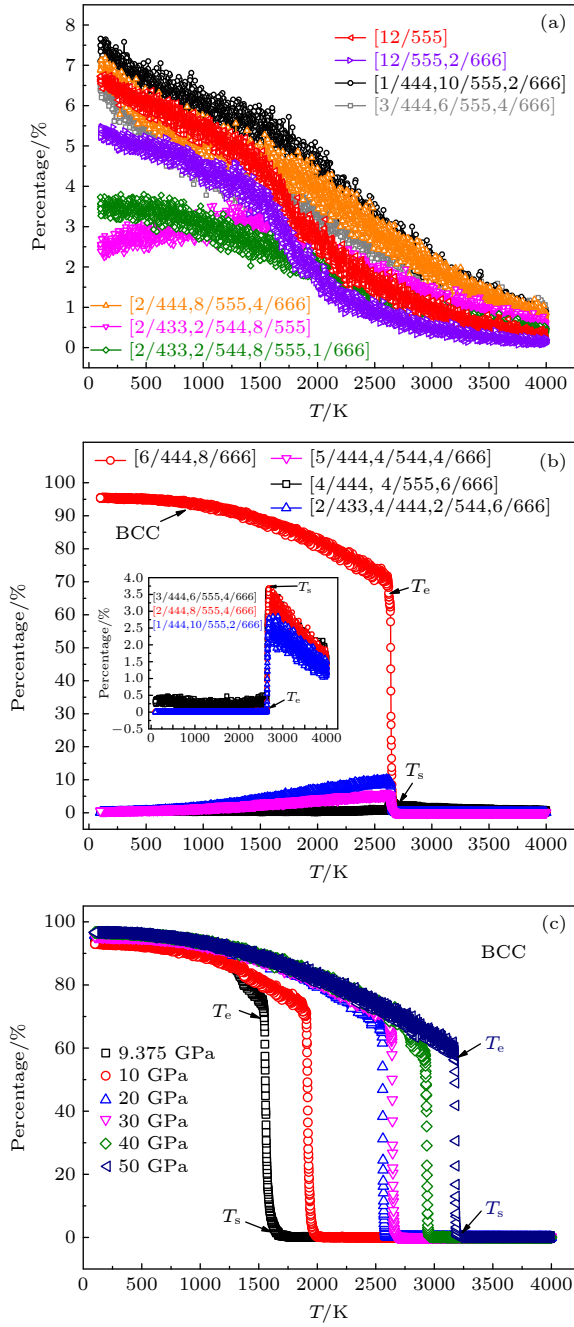


图 6 主要 LaSC 百分比在凝固过程中的演变 (a) 5 GPa; (b) 30 GPa; (c) 9.375—50 GPa 下 BCC 晶体团簇百分比在凝固过程的演变及对比

Fig. 6. Percentage of several main LaSCs as a function temperature: (a) 5 GPa; (b) 30 GPa; (c) evolution and comparison of the percentage of BCC crystal clusters during the solidification process under pressure  $P \in [9.375, 50]$  GPa.

如图 7(b) 所示, 在压强为 5 GPa 和 30 GPa 时, TCP 原子的平均势能表现出不同趋势. 当压强为 5 GPa 时, TCP 原子的平均势能随温度降低呈线性减小趋势, 并且始终保持在较低的状态 (见图 7(b) 中黑色曲线). 相比之下, 当压强为 30 GPa

时, TCP 原子的平均势能在晶化起始温度  $T_s$  之前 ( $T > T_s$ ) 呈线性减小趋势 (见图 7(b) 中红色曲线), 但始终高于 5 GPa 下 TCP 原子的平均势能, 可推断 5 GPa 下的 TCP 原子稳定性更好. 在压强 30 GPa 下, 在晶化起始温度  $T_s$  之前 ( $T > T_s$ ), BCC 原子由于含量低且不稳定 (见图 7(a) 蓝色曲线), 导致 BCC 原子的平均势能量涨落剧烈 (见图 7(b) 中蓝色曲线); 当  $T \in [T_s, T_e]$  区间时, 30 GPa 下的 TCP 原子和 BCC 原子的平均势能突然骤降; 当温度低于  $T_e$  ( $T \leq T_e$ ), TCP 原子平均势能的涨落开始加剧, 但 BCC 原子的平均势能涨落开始变得平缓且其值低于 5 GPa 和 30 GPa 下 TCP 原子的平均势能, 因此 30 GPa 下 BCC 原子是最稳定的结构.

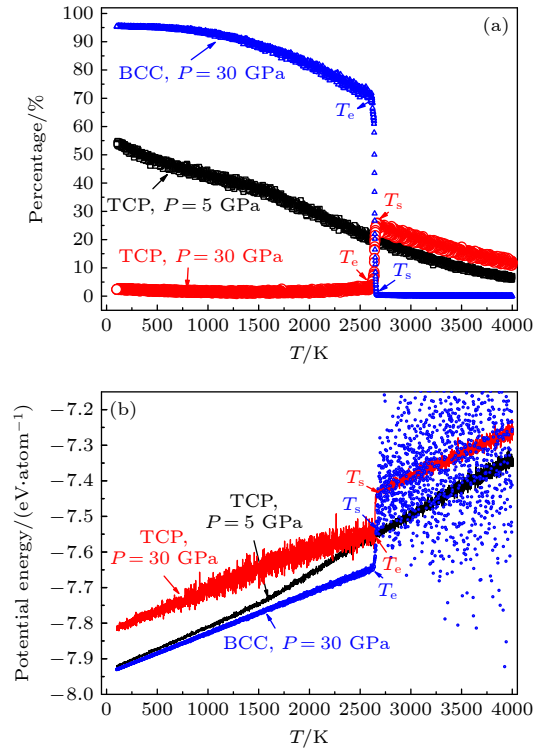


图 7 压强为 5 GPa 和 30 GPa 时, (a) TCP 团簇和 BCC 团簇百分比与温度的关系, 以及 (b) TCP 原子和 BCC 原子的平均势能与温度的关系

Fig. 7. (a) Percentage of TCP and BCC LaSC dependence of temperature; (b) the average atomic potential energy of TCP and BCC atoms dependence of temperature. The pressure is 5 GPa and 30 GPa.

### 3.4 三维可视化分析

图 8 直观展示了压强为 5 GPa 和 30 GPa 条件下, 凝固过程中 TCP 原子与 BCC 原子的空间

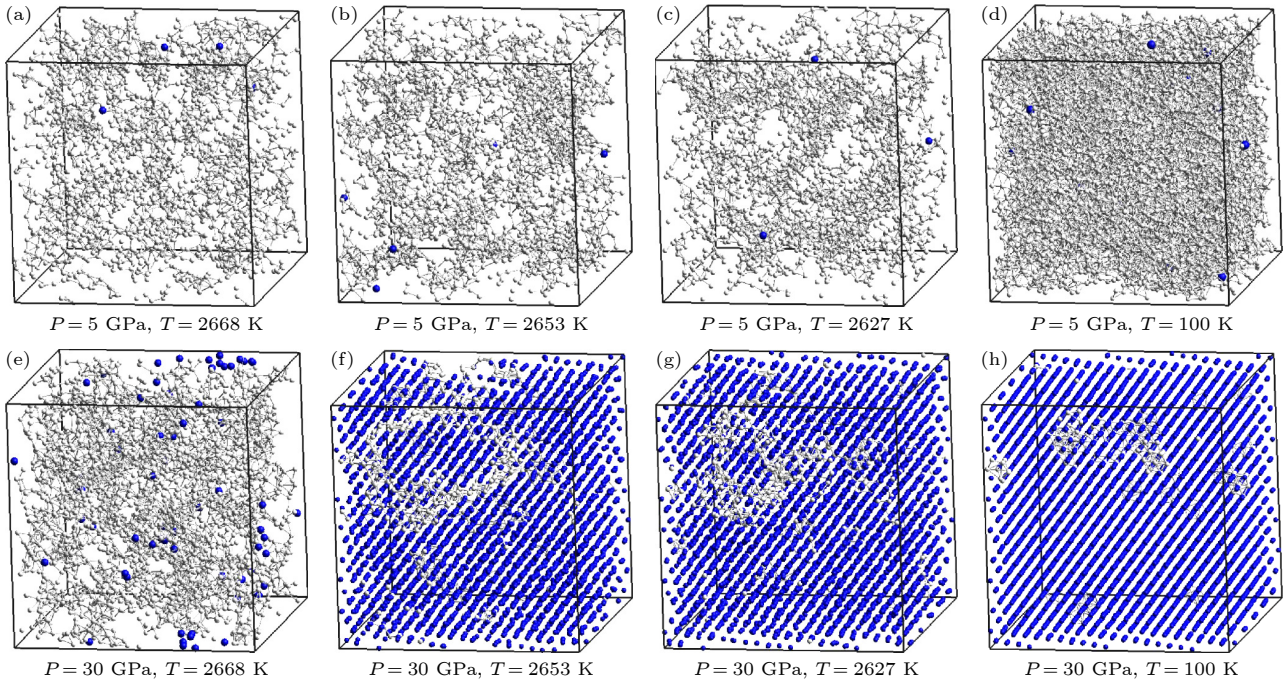


图 8 选定温度下 TCP 原子和 BCC 原子的三维空间分布图 (a)—(d) 5 GPa; (e)—(h) 30 GPa; 白色原子代表 TCP 原子, 蓝色原子代表 BCC 原子

Fig. 8. Snapshots of the samples at selected temperatures for TCP and BCC atoms: (a)—(d) 5 GPa; (e)—(h) 30 GPa. Colour configuration: white and blue balls represent TCP and BCC atoms, respectively.

位置分布, 图中仅呈现 TCP 原子和 BCC 原子结构关系, 而其他类型的原子则被省略. 在此图中, 白色原子代表 TCP 原子, 蓝色原子则代表 BCC 原子.

如图 8(a)—(d) 所示, 在压强 5 GPa 条件下, TCP 原子之间相互网络连结形成了比较密集的“骨架”(见图中白色原子和白色的连键), 随着温度从高温 2668 K 降至低温 100 K 时, 这种网络连结程度进一步增强, 尤其是在 100 K 时, TCP 原子的网络基本填充了整个空间. 同时, 在高温  $T = 2668$  K 下, 虽形成了少量的 BCC 晶胚 (见图 8(a) 中的蓝色原子), 但这些 BCC 晶胚很难在稳定的 TCP 网络“骨架”中形核和长大.

图 8(e)—(h) 展示了在压强 30 GPa, 温度  $T = 2668$  K ( $T > T_s$ ) 条件下, 尽管形成了 TCP 网络结构, 但此时 TCP 原子平均势能量较高且处于亚稳定状态 (见图 7(b) 红色曲线), 同时在 TCP 堆垛稀疏区域开始非均匀的形成少量 BCC 晶胚 (见图 8(e) 中的蓝色原子). 随着温度的降低, 许多 TCP 团簇不再适应新的热力学条件, 它们通过失去 (或者获得) 表面近邻原子以及近邻原子之间通过断键 (或者形成新的键) 等多个转变步骤, 从而转变成与

BCC 团簇结构接近的其他团簇并使其本身百分比含量降低 (见图 7(a) 红色曲线); 同时, 新的热力学条件对 BCC 晶胚的形核、长大和粗化非常有利, 在  $T_s$  与  $T_c$  (28 K 温度差) 之间, 许多与标准 BCC 团簇结构接近的其他团簇通过调节近邻位置, 很容易转变成 BCC 团簇. 当许多 BCC 晶核在热力学扰动下相互靠近时, 从而迅速完成粗化, 并使本身的体积从局部区域快速扩展到整个空间; 图 8(f)—(g) 中的白色原子同时也反映某些局部区域的 TCP 原子由于连结十分紧密, 甚至能在低温 100 K 还保留一些少量主体结构 (见图 8(h)).

## 4 结 论

通过 MD 模拟, 深入研究了不同压强条件下金属 Ta 液体的微观结构如何决定其凝固路径. 研究表明:

1) 在压强  $P \in [0, 8.75]$  GPa 下, 凝固过程中所有体系中原子的平均势能并非线性降低, 而是在 1500—1800 K 附近发生轻微转折; 在低温区间, 所有体系的  $g(r)$  曲线的第 2 峰显示分裂; 表征体系结构特征的微观团簇主要是 TCP 团簇; 这些 TCP 团簇具有较低的能量且结构稳定, 并且它们

的相互连结程度随温度降低而越来越紧密, 这些特征表明在此压强区间发生了非晶转变.

2) 在压强  $P \in [9.375, 50]$  GPa 下, 凝固过程中所有系统的原子平均势能发生突变, 表明模拟系统发生一级相变; 在晶化开始之前, 尽管 TCP 团簇的含量高但其结构不稳定且很容易被分解; 在低温区间, 表征体系结构特征的  $g(r)$  曲线出现了许多峰高不一致的尖锐小峰; 在此压强区间, 体系的微观结构主要是 BCC 晶体团簇, 这些特征表明在此压强区间经历了晶化, 且晶化起始温度和晶化结束温度随压强增大而升高.

3) 不同压强条件下, 金属 Ta 液体中 TCP 团簇的结构稳定性决定了金属 Ta 液体凝固路径. 在压强  $P \in [0, 8.75]$  GPa 区间内, TCP 团簇表现出较高的结构稳定性, 能抑制原子长程扩散并促成非晶化: 在压强  $P \in [9.375, 50]$  GPa 区间内, TCP 团簇易分解并通过一系列转化过程最终转化为 BCC 晶胚, 从而促进晶化.

这些研究结果揭示了 TCP 团簇在金属 Ta 液体凝固行为中的关键作用, 对于进一步理解金属液体的凝固机制以及调控材料结构和性质具有重要的意义.

## 参考文献

- [1] Wang H P, Liao H, Hu L, Zheng C H, Chang J, Liu D N, Li M X, Zhao J F, Xie W J, Wei B B 2024 *Adv. Mater.* **36** 2313162
- [2] Wang Q, Zhai B, Wang H P, Wei B 2021 *J. Appl. Phys.* **130** 185103
- [3] Wang H P, Li M X, Zou P F, Cai X, Hu L, Wei B B 2018 *Phys. Rev. B.* **98** 063106
- [4] Zou P F, Wang H P, Yang S J, Hu L, Wei B B 2018 *Mater. Mater. Trans. A* **49** 5488
- [5] Chen C J, Zhang C, Wang X N, Zhang M, Jing H M 2014 *Hot Working Technology* **43** 5 (in Chinese) [陈长军, 张超, 王晓南, 张敏, 敬和民 2014 *热加工工艺* **43** 5]
- [6] He J L, Zhang X Q, Yang Q G, Zheng A G 2014 *Mater. China* **33** 545 (in Chinese) [何季麟, 张学清, 杨国启, 郑爱国 2014 *中国材料进展* **33** 545]
- [7] Zhang J Y, Gong C, Feng D Y, Huang H, Li Y, Li B T 2024 *Shandong Chem. Industry* **53** 94 (in Chinese) [张嘉祺, 巩琛, 冯典英, 黄辉, 李颖, 李本涛 2024 *山东化工* **53** 94]
- [8] Gladczuk L, Patel A, Demaree J D, Sosnowski M 2005 *Thin Solid Films* **476** 295
- [9] Marcus R B, Quigley S 1968 *Thin Solid Films* **2** 467
- [10] Read M H, Altman C 1965 *Appl. Phys. Lett.* **7** 51
- [11] Janish M T, Kotula P G, Boyce B L, Carter C B 2015 *J. Mater. Sci.* **50** 3706
- [12] Moriarty J A, Belak J F, Rudd R E, Soderlind P, Streitz F H, Yang L H 2002 *J. Phys. Condens. Mater.* **14** 2825
- [13] Moriarty J A 1990 *Phys. Rev. B* **42** 1609
- [14] Moriarty J A 1994 *Phys. Rev. B* **49** 12431
- [15] Moriarty J A, Benedict L X, Glosli J N, Hood R Q, Orlikowski D A, Patel M V, Soderlind P, Streitz F H, Tang M J, Yang L H 2006 *J. Mater. Res.* **21** 563
- [16] Zhong L, Wang J W, Sheng H W, Zhang Z, Mao S X 2014 *Nature* **512** 177
- [17] Frank F C 1952 *Proc. R. Soc. Lond. A* **215** 43
- [18] Kelton K, Gangopadhyay A K, Kim T H, Lee G W 2006 *J. Non-Cryst. Solid* **352** 5318
- [19] Schenk T, Holland-Moritz D, Simonet V, Bellissent R, Herlach D 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 075507
- [20] Zhang J C, Chen C, Pei Q X, Zhang W X, Sha Z D 2015 *Mater. Des.* **77** 1
- [21] Chen L Y, Mohr M, Wunderlich R K, Fecht H J, Wang X D, Cao Q P, Zhang D X, Jiang J Z 2019 *J. Mol. Liq.* **293** 111544
- [22] Sheng H W, Ma E, Kramer M J 2012 *JOM* **64** 856
- [23] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [24] Peng C, Li Y, Deng Y H, Peng P 2017 *Acta Metall. Sin.* **53** 1659 (in Chinese) [彭超, 李媛, 邓永和, 彭平 2017 *金属学报* **53** 1659]
- [25] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
- [26] Berthier L, Biroli G 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 587
- [27] Liu Z L, Cai L C, Chen X R, Jing F Q 2008 *Phys. Rev. B.* **77** 024103
- [28] Liu Z L, Zhang X L, Cai L C, Chen X R, Wu Q, Jing F Q 2008 *J. Phys. Chem. Solids* **69** 2833
- [29] Katagiri K, Ozaki N, Ohmura S, Albertazzi B, Hironaka Y, Inubushi Y, Ishida K, Koenig M, Miyanishi K, Nakamura H, Nishikino M, Okuchi T, Sato T 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 175503
- [30] 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
- [31] Tian Z A, Zhang Z Y, Jiang X, Wei F, Ping S, Wu F 2023 *Metals* **13** 415
- [32] Mo Y F, Tian Z A, Zhou L L, Liang Y C, Dong K J, Zhang X F, Zhang H T, Peng P, Liu R S 2024 *Chem. Phys.* **581** 112238
- [33] Möller J, Schottelius A, Caresana M, Boesenberg U, Kim C, Dallari F, Ezquerro T A, Fernández J M, Gelisio L, Glaesener A, Goy C, Hallmann J, Kalinin A, Kurta R P 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 206102
- [34] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [35] Martyna G J, Tobias D J, Klein M L 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 4177
- [36] <https://sites.google.com/site/eampotentials/ta> [2024-8-3]
- [37] Mo Y F, Tian Z A, Lang L, Zhou L L, Liang Y C, Zhang H T, Liu R S, Peng P, Wen D D 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 18078
- [38] We D D, Deng Y H, Dai X Y, Wu A R, Tian Z A, Peng P 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 196101 (in Chinese) [文大冬, 祁青华, 黄欣欣, 易洲, 邓永和, 田泽安, 彭平 2020 *物理学报* **69** 196101]
- [39] Kbirou M, Atila A, Hasnaoui A 2024 *Phys. Scr.* **99** 085946
- [40] Khmich A, Sbiaai K, Hasnaoui A 2019 *J. Non-Cryst. Solids* **510** 81
- [41] Fan X, Pan D, Li M 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **31** 095402
- [42] Guder V, Celtek M, Celik F A, Sengul S 2023 *J. Non-Cryst. Solid* **602** 122067
- [43] Chen Y X, Feng S D, Lu X Q, Kang H, Ngai K L, Wang L M 2022 *J. Mol. Liq.* **368** 120706
- [44] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [45] Parrinello M, Rahman A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 7182
- [46] Wang B, Shang B S, Gao X Q, Sun Y T, Qiao J C, Wang W H, Pan M X, Guan P F 2022 *J. Non-Cryst. Solid* **576** 121247
- [47] Jafary-Zadeh M, Aitken Z H, Tavakoli R, Zhang Y W 2018 *J. Alloys Compd.* **748** 679

# Influence of topologically close-packed clusters on the solidification pathway of metallic tantalum liquid under high pressure\*

Mo Yun-Fei<sup>1) #</sup> Jiang Li-Gui<sup>1) #</sup> Lang Lin<sup>2) †</sup> Wen Da-Dong<sup>3)</sup>  
 Zhang Hai-Tao<sup>1)</sup> Li Yuan<sup>4)</sup> Tian Ze-An<sup>5)</sup> Peng Ping<sup>5)</sup> Liu Rang-Su<sup>5)</sup>

1) (*School of Electronic Information and Electrical Engineering, School of Mechanical and Electrical Engineering, Changsha University, Changsha 410022, China*)

2) (*School of Physics and Electrical Science, Hunan Institute of Science and Technology, Yueyang 414000, China*)

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

4) (*College of Information Science and Engineering, Hunan Woman's University, Changsha 410004, China*)

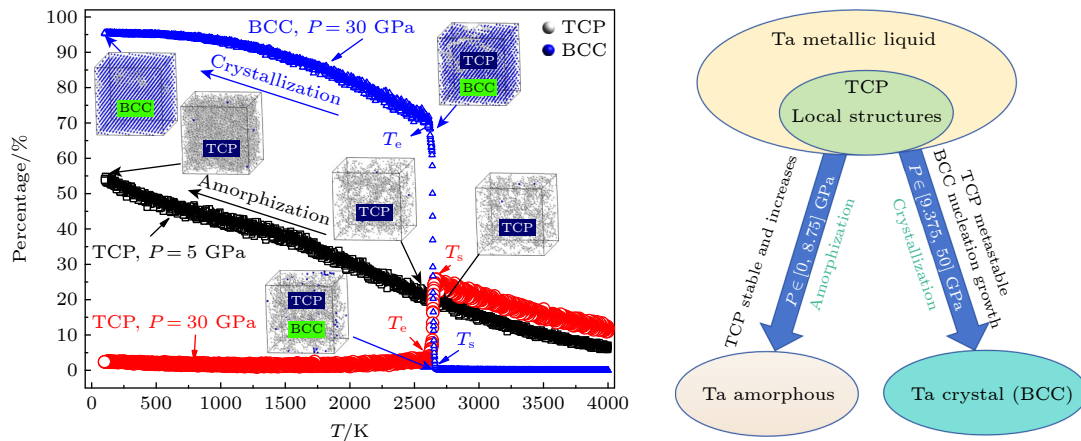
5) (*School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China*)

( Received 4 August 2024; revised manuscript received 3 September 2024 )

## Abstract

The main microstructures in metallic liquids (or supercooled liquids) play a decisive role in determining the final solidification pathway (crystallization or amorphization). However, what kind of microstructure plays a critical role is constantly explored and studied by scholars. Some of previous theoretical and experimental studies have suggested that icosahedron (ICO) clusters (or ICO short-range order) in metallic liquids possess lower energy than their corresponding crystals, and high abundance of ICO clusters can increase the nucleation barriers and promote amorphous transformation. Current research results indicate that the content of various clusters (especially ICO clusters) in many metallic liquids is relatively low. Therefore, it is significant to identify which microstructure plays a critical role in metallic liquids.

In this work, the rapid solidification processes of tantalum (Ta) metallic liquid under various pressure conditions are investigated by using molecular dynamic (MD) simulation, and the microstructure evolutions in different solidification processes are quantitatively analyzed through the average atomic energy, pair



\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12004053) and the Scientific Research Fund of Education Department of Hunan Province, China (Grant Nos. 23A0492, 22C0581).

# These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: [12020013@hnust.edu.cn](mailto:12020013@hnust.edu.cn)

distribution function, and largest standard cluster analysis (LaSCA). The results show that, compared with the cluster with low content of ICO, topologically close-packed (TCP) clusters are not only more abundant but also play a more decisive role in determining the solidification path of Ta metallic liquids. At a pressure  $P \in [0, 8.75]$  GPa, the TCP clusters in Ta metallic liquid not only exhibit low energy and a highly stable state, but also are highly interconnected with each other and resist decomposition, thereby promoting the amorphous transformation of the Ta metallic liquid. At pressure  $P \in [9.375, 50]$  GPa, the TCP clusters in Ta metallic liquid are in a metastable state, many TCP clusters with high energy state can easily transform into other clusters in the liquid-solid transition process. In this stage, nucleation and growth of the body-centered cubic (BCC) embryo occur mainly in areas where TCP clusters are stacked sparsely, eventually Ta metallic liquid forms a perfect BCC crystal .

**Keywords:** Ta metallic liquid, molecular dynamics, rapid solidification, microstructure

**PACS:** 61.43.-j, 61.43.Dq, 61.82.Bg

**DOI:** [10.7498/aps.73.20241089](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241089)

**CSTR:** [32037.14.aps.73.20241089](https://cstr.net.cn/detail/32037.14.aps.73.20241089)

## 高压下金属钽液体中拓扑密堆团簇对凝固路径的影响规律

莫云飞 蒋丽贵 粮林 文大东 张海涛 李媛 田泽安 彭平 刘让苏

## Influence of topologically close-packed clusters on the solidification pathway of metallic tantalum liquid under high pressure

Mo Yun-Fei Jiang Li-Gui Lang Lin Wen Da-Dong Zhang Hai-Tao Li Yuan Tian Ze-An Peng Ping  
Liu Rang-Su

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 216101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241089

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241089>

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

液态五元 $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$ 合金的微观结构演变与非晶形成机制

Microscopic structure evolution and amorphous solidification mechanism of liquid quinary  $Zr_{57}Cu_{20}Al_{10}Ni_8Ti_5$  alloy

物理学报. 2023, 72(22): 226401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231169>

液态Ta快凝过程中团簇的遗传及其与局域对称性的关联

Heredity of clusters in liquid Ta rapid solidification process and its correlation with local symmetry

物理学报. 2023, 72(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231153>

静电悬浮条件下液态 $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$ 合金的热物理性质与快速凝固机制

Thermophysical properties and rapid solidification mechanism of liquid  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  alloy under electrostatic levitation condition

物理学报. 2024, 73(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232002>

不同尺寸 $Cu_{64}Zr_{36}$ 纳米液滴的快速凝固过程分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of rapid solidification of  $Cu_{64}Zr_{36}$  nanodrops of different sizes

物理学报. 2021, 70(24): 246401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211235>

钆含量对Fe-B-Nb-Gd非晶合金磁学性能和氧化机制的影响规律

Influence of gadolinium content on magnetic property and oxidation mechanism of Fe-B-Nb-Gd metallic glass

物理学报. 2024, 73(9): 097102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232040>

液态 $Zr_{35}Al_{23}Ni_{22}Gd_{20}$ 合金的亚稳相分离与双相非晶形成机理

Metastable phase separation and duplex metallic glass formation of liquid  $Zr_{35}Al_{23}Ni_{22}Gd_{20}$  alloy

物理学报. 2023, 72(21): 216401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231002>