

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

周边 杨亮

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

Zhou Bian Yang Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 116101 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191781

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191781>

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

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 the migration behavior of FCC-BCC atomic terrace-step phase boundary in iron-based alloy

物理学报. 优先发表 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191903>

冷速对液态金属Mg凝固过程中微观结构演变的影响

Simulation study of effect of cooling rate on evolution of microstructures during solidification of liquid Mg

物理学报. 2017, 66(1): 016101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.016101>

非晶态合金表面的水润湿动力学

Wetting kinetics of water droplets on the metallic glass

物理学报. 2017, 66(17): 176101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.176101>

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>

基于逾渗理论的非晶合金屈服行为研究

Yield behavior of amorphous alloy based on percolation theory

物理学报. 2017, 66(18): 186101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.186101>

# 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\*

周边 杨亮†

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

(2019年11月24日收到; 2020年1月3日收到修改稿)

非晶合金因具有独特的无序结构、优异或独特的各种性能以及良好的应用前景, 而受到专家学者的广泛关注. 其中, 制备过程中的冷却速率对非晶的结构与性能起着非常重要的调控作用. 本文采用分子动力学的模拟方法, 分别以4种冷却速率获得相同尺寸的  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  三元非晶合金的制备态原子结构模型, 并模拟了各制备态模型的压缩变形过程. 在此基础上系统地研究冷却速率对非晶微观结构及其变形行为的影响. 研究表明: 在施加大冷却速率时, 非晶合金保留更多高温液态的结构特征, 如五次对称性低的团簇数量较多, 原子堆积较为松散, 自由体积含量更多, 并存在更多的“类液区”. 上述大冷却速率所对应的结构特征导致了非晶发生变形时, 屈服强度降低, 表现出软化行为, 同时降低了剪切带形成与发生局域化变形的概率, 从而提高了非晶的塑性.

**关键词:** 非晶合金, 冷却速率, 微观结构与性能, 分子动力学模拟

**PACS:** 61.43.Bn, 61.43.Dq, 62.20.F-, 81.05.Kf

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191781

## 1 引言

非晶合金又称金属玻璃, 其作为一种新型的合金类材料, 具有优异或独特的物理<sup>[1,2]</sup>、化学<sup>[3]</sup>、力学性能<sup>[4]</sup>以及良好的应用前景, 从而引起了人们的极大兴趣. 近半个多世纪以来, 非晶合金一直是众多材料与物理学家的重点研究对象. 通常通过快速冷却熔融液体的方法制备非晶合金. 研究发现对于特定成分的非晶体系, 一般存在临界冷却速率, 即熔体形成非晶合金所需的最低冷却速率<sup>[5]</sup>. 当冷却速率高于临界冷却速率时, 即可限制原子的扩散与结晶过程从而得到相对“无序的”非晶合金, 反之则熔体原子有足够时间重排最终形成晶态合金. 这表明冷却速率能调控液态冷却到固态时的原子运动过程, 从而影响其最终结构. 对于非晶合金, 尽管

它们内部结构为“无序态”, 但以不同的冷却速度制备的非晶合金将影响微观尺度的原子排列, 并导致细微的结构差异<sup>[6]</sup>. 此外, 目前研究表明, 在合金从熔体冷却到非晶固体的过程中, 冷却速率显著地影响其宏观性能<sup>[7-10]</sup>. 与此同时, 研究者发现非晶合金的制备尺寸随冷却速率的变化而变化<sup>[11,12]</sup>, 一般认为冷却速率与非晶棒材直径的平方成反比关系<sup>[13]</sup>. 而尺寸大小对非晶合金的力学性能也有所影响<sup>[14]</sup>, 体现尺寸效应. 比如, 与条带状薄样品相比, 具有相同组分的棒状较大尺寸非晶表现为弹性模量和硬度更高<sup>[15]</sup>, 而塑性更差<sup>[16]</sup>.

由于非晶合金同时受到尺寸效应与冷却速率的影响, 且尺寸与冷却速率之间也存在关联性, 因此, 当组分相同非晶合金的变形行为存在差异时, 我们很难判断该差异究竟是不同冷却速率还是尺寸效应引起的, 或者二者共同影响. 所以, 需要排

\* 国家自然科学基金 (批准号: U1332112, 51471088) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: NE2015004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangliang@nuaa.edu.cn

除尺寸效应的干扰, 单独研究冷却速率对非晶合金变形行为的影响. 本工作采用分子动力学模拟相同尺寸的非晶模型. 选取非晶形成能力较强的 ZrCuAl 三元非晶合金成分, 以 4 种冷却速率制备获得相同尺寸和组分的非晶合金制备态模型, 并模拟其压缩变形过程. 除此之外, 通过 Voronoi 分形方法结合自主开发的原子堆积效率和自由体积算法, 分别对 4 种冷速的制备态模型以及变形过程中的微观结构进行了解析, 分析它们的相似性与差异性, 并从结构决定性能的角度探索不同样品力学性能存在差异的原因.

## 2 计算与模拟方法

本文采用分子动力学模拟软件 LAMMPS 来构建非晶合金的制备态结构模型并模拟其变形过程. 首先, 构建一个  $17 \times 17 \times 17$  的面心立方的 Cu 的模型, 约包含 20000 个原子, 晶胞参数为 0.36 nm. 再用 Zr 原子和 Al 原子通过程序随机取代替换晶体模型中 48% 和 7% 的 Cu 原子, 使模型成分满足  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  配比, 因为 Zr-Cu-Al 体系的非晶合金在该成分配比具有优异的玻璃形成能力 [17,18]. 为了促使 Zr, Cu, Al 原子充分混合以获得完全熔化状态的结构模型, 初始模型迅速加热熔化并在高于  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  熔点温度的 2000 K 条件下保温 2 ns, 随后分别以  $10^{10}$ ,  $10^{11}$ ,  $10^{12}$ ,  $10^{13}$  K/s 的冷却速率将模型降温至 300 K, 并在 300 K 保温弛豫 2 ns 以保证快速冷却获得的非晶合金模型实现结构稳定, 最终得到 4 个由不同冷却速率制备的非晶合金模型. 在制备过程中, 在三维方向上均施加了周期性边界条件, 选择 NPT 系综, 通过 Nose-Hoover 方法进行温度控制.

之后, 将 4 个制备态模型沿  $X$  方向周期性复制 3 倍, 获得的放大模型尺寸约为  $21 \text{ nm} \times 7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$ , 所包含原子数大约为 60000 个.  $X$  和  $Y$  方向设置为周期性边界条件,  $Z$  方向设置为自由边界. 为了消除周期性复制带来的边界效应, 在 300 K 温度下将放大模型进一步弛豫 200 ps. 随后, 在 300 K 的温度下沿  $X$  轴负方向进行单轴压缩, 应变速率为  $1 \times 10^8/\text{s}$ . 在非晶合金的制备和变形过程中, 选用的势函数均采用 Cheng 等 [19] 开发的嵌入原子势, 可描述非晶中 Zr, Cu, Al 原子之间的相互作用.

## 3 实验结果与讨论

图 1 是 4 个不同冷却速率获得的制备态模型数据, 包括结构因子  $S(Q)$  和对分布函数  $G(r)$ . 在所有样品的  $S(Q)$  图谱中, 第一主峰之后没有尖峰, 表明 4 个制备态样品均为完全的非晶态结构 [20]. 不过 4 个样品在  $S(Q)$  和  $G(r)$  谱中存在细小差异, 表现为每个峰的峰位、峰强或峰宽存在一定区别, 这表明改变冷却速率确实引起了非晶合金微观结构的精细变化.

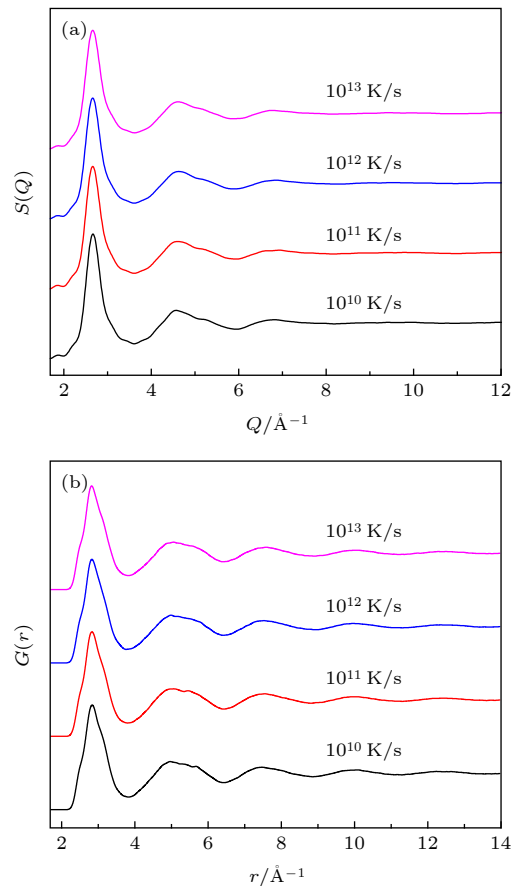


图 1 不同冷速制备态模型的 (a) 结构因子  $S(Q)$  和 (b) 对分布函数  $G(r)$

Fig. 1. Structural data of as-constructed models with different cooling rates, including: (a) The normalized structural factor  $S(Q)$ ; (b) the total pair distribution function,  $G(r)$ .

图 2 是不同冷却速率的  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  放大模型在  $1 \times 10^8/\text{s}$  的应变速率下, 获得的单轴压缩应力应变曲线图. 可以观察到, 4 个模型具有相似的变形过程. 开始阶段, 应力应变为一次线性关系, 即应力随应变的增加而线性增加, 表明此时模型处于弹性变形阶段. 随着应力持续增加, 应力与应变偏

非线性关系, 应力随应变缓慢增加, 且增大速率不断放缓, 表明发生了非弹性形变. 当应变达到约 4.4% 时, 应力达到最大值, 对应  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  非晶合金的屈服强度. 其后, 随着应变的继续增加, 应力迅速降低 ( $10^{13}$  K/s 冷速的模型应力降低幅度较小), 表明模型处于软化状态. 当应力降低到一定值时, 应力几乎不再随应变发生明显变化, 只在该定值上下波动, 从而达到准稳态流动应力 [21], 这种现象可在众多模拟计算工作中经常观察到 [21,22].

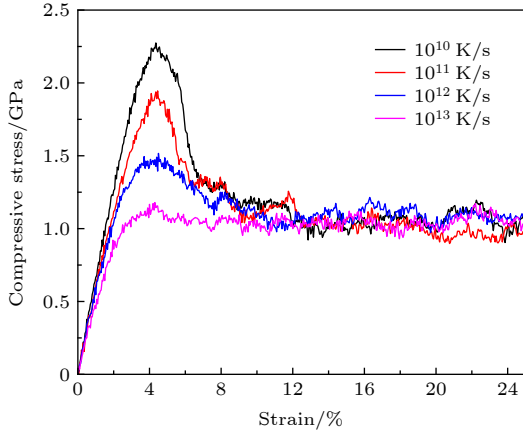


图 2 应变速率为  $1 \times 10^8$  /s 时, 不同冷却速率  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  非晶合金模型的压缩应力应变曲线  
Fig. 2. Compressive stress-strain curves of  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  amorphous alloy models prepared using different cooling rates at the strain rate of  $1 \times 10^8$  /s.

在室温块体非晶变形过程中, 非晶合金在弹性极限之后一般很快发生局域化剪切, 导致其迅速断裂, 因此在压缩实验中表现出很小的压缩塑性, 在拉伸实验中甚至几乎不能观察到拉伸塑性. 最近的研究发现 [23]:  $ZrNi$  非晶合金的屈服强度随着材料尺寸的降低而增加, 最后会接近于理论屈服强度. 当薄膜的厚度低于 360 nm 时, 拉伸过程中不出现剪切带, 具有非常大的塑性, 甚至能达到 15% 的断裂应变. 本文模型的一维尺寸比该薄膜厚度还小, 更是远低于块体非晶, 所以本文得到的应力应变曲线与实验中的数据差异是由材料固有的尺寸效应所造成的, 而不少学者发现并证实了样品尺寸大小确实会影响非晶的塑性 [16], 因此, 如果在实验中能够制备如本文模型一般的小样品, 并进行压缩变形实验, 则在实际实验中很可能也会表现出相似的结果. 虽然本文模拟结果跟实验结果存在上述差异, 但是用于研究相同尺寸而不同冷却速率获得模型

的结构及其变形过程的差异性还是可信的.

图 2 曲线中有两个应力值得关注: 屈服应力  $\sigma_y$  和准稳态流动应力  $\sigma_f$  [22].  $\sigma_f$  和  $\sigma_y$  之间的差值 ( $\Delta\sigma = \sigma_y - \sigma_f$ ) 表示变形过程中的软化程度, 在冷速为  $10^{10}$  K/s 的样品中,  $\sigma_y$  达到 2.27 GPa, 而对于冷速为  $10^{13}$  K/s 的样,  $\sigma_y$  只有 1.30 GPa. 这表明随着冷却速率的增加, 虽然非晶的屈服强度显著降低, 而 4 个模型的  $\sigma_f$  却差异很小, 均为 1.0 GPa 左右. 由此可见,  $\Delta\sigma$  随着冷却速率的增加而降低, 即随着冷速的增加, 模型的软化程度越大.

一般认为非晶合金的软化过程和剪切带的形成有关, 即材料在变形过程中常常伴随剪切带的产生, 在外加载荷的作用下, 剪切带萌生后快速增殖和扩展, 极大地降低非晶强度. 在此过程中, 放出大量热能使得非晶软化 [24], 同时某一方向只有一条或少数几条主剪切带被激活, 从而使得非晶发生局域化变形, 沿主剪切带方向发生断裂, 最终导致较差的塑性.

可采用 20% 后的变形模型来对比不同冷速影响的变形模式差异. 在非晶合金变形过程中, 一般用原子局部剪切应变  $\eta^{\text{von Mises}}$  来计算原子的应变 [25], 剪切应变较大的区域,  $\eta^{\text{von Mises}}$  值相对较大. 图 3 为压缩变形过程中应变为 20% 时, 不同冷却速率的  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  非晶合金模型的原子剪切应变图, 各原子根据其原子剪切  $\eta^{\text{von Mises}}$  值大小用不同色度显示. 图 3(a) 中以  $10^{10}$  K/s 冷却速率制备的样品发生了明显的局域化变形, 同时出现非常明显且较长的主剪切带和副剪切带 (分别呈  $135^\circ$  和  $45^\circ$  角). 图 3(c) 中以  $10^{12}$  K/s 高冷却速率获得的样品虽然发生了局域化变形, 但未观察到完整的剪切带. 当冷却速率高达  $10^{13}$  K/s 时, 样品根本不会产生剪切带, 乃至发生局域化变形. 上述结果表明, 通过冷却速率的改变, 非晶合金的变形模式也发生相应改变. 随着冷却速率的降低, 非晶在微观尺度局域化变形更加明显, 更容易产生剪切带, 从而表现出更突出的软化行为和更差的塑性. 同样的压缩变形, 不同冷速得到的模型在变形模式与力学性能的差异呈现一定规律性, 归根结底是因为模型的初始结构受冷却速率的影响存在差异. 为了探究材料变形模式与力学性能随冷却速率发生规律性变化的原因, 需要对不同冷却速率所制备模型的微观结构进行深入分析.



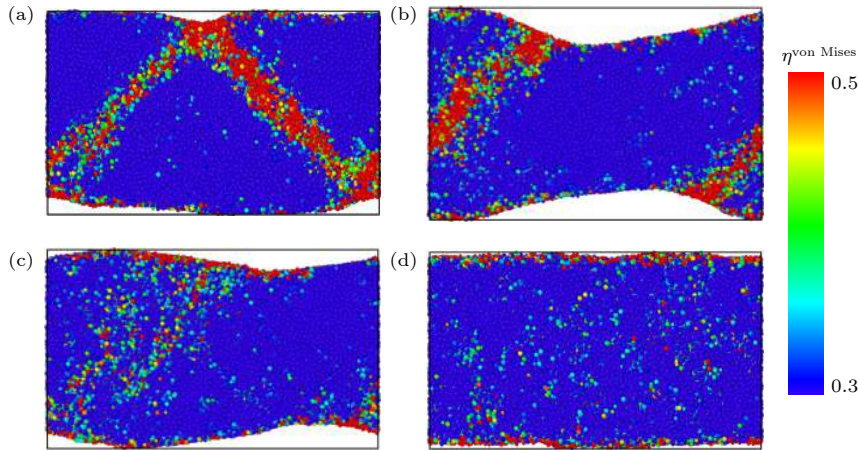


图 3 压缩变形过程中应变量为 20% 时, 不同冷却速率获得的  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  非晶合金模型的原子剪切应变图 (a)  $10^{10}$  K/s; (b)  $10^{11}$  K/s; (c)  $10^{12}$  K/s; (d)  $10^{13}$  K/s

Fig. 3. Distributions of atomic local shear strains of  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  amorphous alloy models at macrostrain of 20% during the compressive deformation, including those prepared with different cooling rates: (a)  $10^{10}$  K/s; (b)  $10^{11}$  K/s; (c)  $10^{12}$  K/s; (d)  $10^{13}$  K/s.

一般认为, 非晶合金中存在一些“类液区”. 顾名思义, 该类区域具有较低的弹性模量和强度, 较高的能量和原子流动性, 同时原子排列也更加松散, 其特点与液体结构更相似<sup>[26]</sup>. 非晶合金又被称为“冻结的液体”<sup>[27]</sup>, 通过快速冷却金属熔体得以制备, 与液体均表现短程有序而长程无序的结构特征. 简而言之, 非晶合金来源于液体, 且结构与液体相似, 可认为非晶合金的微观结构在一定程度上“遗传”自金属熔体<sup>[27,28]</sup>, 即非晶固体中存在的原子排列较松散的“类液区”, 很可能是快速冷却熔体所保留下来的. 目前已经有研究表明非晶合金的结构与性质与液体密切相关<sup>[27]</sup>, 变形模式与力学性能的差异可能与模型在制备过程中保留液态结构的程度有关.

目前, 普遍认为团簇是非晶合金微观尺度的基本结构单元<sup>[29,30]</sup>, 我们采用 Voronoi 几何分形方法对模型进行了指数标定. 图 4(a) 显示了 4 个样品的主要 Voronoi 团簇类型与含量分布. 发现几种主要 Voronoi 团簇的含量都随冷却速率变化, 五次对称性较高的团簇<sup>[31]</sup> 如  $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ ,  $\langle 0, 1, 10, 3 \rangle$ , 其含量随着冷却速率的增大而降低, 而一些五次对称性较低的团簇如  $\langle 0, 3, 6, 1 \rangle$ ,  $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$  的含量却增加. 在众多 Voronoi 团簇中,  $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$  是几何结构很特殊的一种, 它的每一个壳层原子都与另外 5 个壳层原子相连接, 从而表现高五次对称性, 因此这种结构也被称为理想二十面体<sup>[32]</sup>. 理想二十面体团簇与非晶合金的力学性能、非晶形成能力甚至是玻璃转变, 都有着非常密切的关联<sup>[22,30,33]</sup>. 相比于其

他类型的团簇, 冷却速率每增加一个数量级,  $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$  的占比都降低 1% 以上, 其他团簇的含量变化则不到 0.5%, 这说明了  $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$  对冷却速率更为敏感. 此外, 因三棱柱 ( $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$ )、阿基米德反棱柱 ( $\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$ ) 等团簇经常出现在非晶结构中, 我们对此进行讨论. 在本工作中, 发现  $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$  在液体模型中含量较高, 而在各非晶固体模型中, 其含量较低, 表明对于  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  成分, 不太致密的  $\langle 0, 3, 6, 0 \rangle$  团簇不倾向于从液体保留到固体结构中. 而  $\langle 0, 2, 8, 0 \rangle$  虽然在液体和固体模型中均有较高含量, 但未发现与冷却速率存在明显的对应关系.

图 4(b) 显示了在 2000 K 的熔化状态下, 含量及五次对称性较高的几种团簇分别占团簇总量的百分比.  $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$  占有所有团簇的比例较低, 且液体模型中  $\langle 0, 3, 6, 3 \rangle$ ,  $\langle 0, 4, 4, 3 \rangle$ ,  $\langle 0, 3, 6, 1 \rangle$ ,  $\langle 0, 3, 6, 4 \rangle$  等五次对称性较低的团簇的占比较高, 说明相比于非晶制备态模型, 液体模型中的平均五次对称性相对较低. 对比不同冷却速率的 4 个非晶制备态模型及其液体模型, 高冷却速率的制备态模型中  $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$  含量较低且团簇平均五次对称性也较低, 与液体模型具有更高的相似度. 而从图 2 中已得知, 高冷却速率的模型具有更低的屈服强度和较好的塑性. 有研究发现, 塑性变形倾向于发生在局域五次对称性较低的区域<sup>[31]</sup>, 高冷却速率的模型中更多“遗传”了来自液体中较多数量的五次对称性相对较低的团簇, 从而表现出较好的塑性与较低的屈服强度. 因此, 低五次对称性团簇的含量很可能是影响非晶力学性能的重要因素.

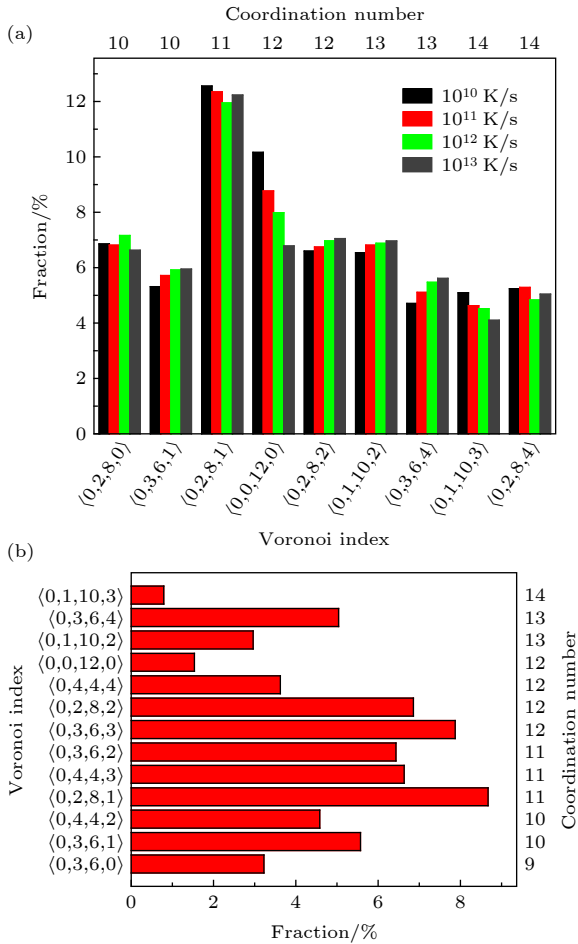


图 4 Voronoi 团簇类型及含量分布 (a) 不同冷却速率的  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  非晶合金制备态模型 (列出了含量超过 4% 的 Voronoi 团簇); (b) 2000 K 时  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  液体结构模型 (列出了含量较多与五次对称性较高的几种 Voronoi 团簇)

Fig. 4. Distributions of major Voronoi clusters in (a) The as-constructed models of  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  amorphous alloy with different cooling rate (Note only Voronoi clusters possessing a weight larger than 4% are selected), and (b) a liquid model of  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  with a temperature of 2000 K (Note only Voronoi clusters with highest fractions and relatively higher five-fold symmetry are selected).

然而, Voronoi 标定指数仅反映了团簇最基本的结构特征, 如旋转对称性与原子配位等信息, 而未充分考虑原子键长、键角及壳层的原子化学分布及其带来的团簇结构多样性, 则几何规则度与原子堆积疏密性不同的团簇很有可能被标定为相同的 Voronoi 团簇. 特别是使用 Voronoi 分形方法标定模型中的二十面体或二十面体类团簇时, 不能精确区分若干团簇及反映模型的结构特征. 因此, 需要结合其他结构参数/参量对各模型微观结构的差异进行分析.

一般认为原子的致密堆积程度对非晶合金的

形成至关重要 [34]. 以团簇分布差异去推论原子堆积的致密程度, 存在不确定性. 本工作利用之前开发的一种定量计算原子堆积密度的方法 [32], 对几个模型中的原子堆积效率进行定量分析. 表 1 显示了 4 组不同冷却速率制备态模型及其液体模型中的原子堆积效率. 发现随着冷却速率的增加, 模型的原子堆积效率降低, 而且液态时的原子堆积非常松散, 说明相比于低冷却速率的模型, 高冷却速率获得的模型在致密堆积程度上与液体模型有更高的相似度. 结合图 2 的规律, 较低的堆积效率与低五次对称性团簇的含量, 都可能影响了非晶的力学性能. 此外, 尽管各制备态模型间的冷却速率相差较大, 其堆积效率的差异却并不明显, 且与液体模型的堆积效率都有很大的差距. 这表明虽然非晶合金从液态快速冷却到固态时具有一定的结构“遗传性” [27,28], 两者在微观结构上均表现短程有序长程无序的结构特征, 但是非晶合金与液体结构在致密堆积程度上仍存在明显的差别. 此外, 原子堆积效率是一种全局参量, 反映模型整体平均的致密堆积程度, 无法用以确定在局部堆积较为松散或者紧密的区域.

表 1 不同冷速制备态模型与 2000 K 液体模型的原子堆积效率  $\eta$

Table 1. The atomic packing efficiencies,  $\eta$ , in the as-constructed models prepared by using different cooling rates and a liquid model with a temperature of 2000 K.

	10 <sup>10</sup> K/s	10 <sup>11</sup> K/s	10 <sup>12</sup> K/s	10 <sup>13</sup> K/s	2000 K
$\eta/\%$	70.547	70.473	70.399	70.320	63.983

进一步研究自由体积. Cohen 和 Turnbull [35–37] 在非晶中使用自由体积这一概念, 可与非晶合金中许多重要的结构和性能问题产生关联, 如: 短程到中程结构、流动变形、玻璃形成、力学性能等. 然而, 如何通过实验定量表征自由体积及其空间分布仍然是一个难题. 近年来, 根据自由体积的原始定义, 很多学者致力于在原子尺度定量和准确计算自由体积 [38–40]. 我们之前的工作开发了一种计算方法用以定量计算非晶合金的自由体积 [41]. 在本工作中采用该方法计算了 4 组冷却速率制备态模型及液体模型中的自由体积. 自由体积与原子堆积效率均能反映原子堆积的疏密程度, 但又有所区别. 基于原子堆积效率参量, 能计算模型中原子体积之外的所有空余空间, 而自由体积是指在一定条件下可让原子自由移动的体积, 即模型扣除原子体积及其占有的固有空间后的多余体积.

表 2  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  非晶合金不同冷却速率制备态模型和液体模型的自由体积大小与自由体积占总体积的比值  
Table 2. The total free volume and fraction of free volume in the as-constructed models prepared by using different cooling rates and a liquid model with a temperature of 2000 K.

	$10^{10}$ K/s	$10^{11}$ K/s	$10^{12}$ K/s	$10^{13}$ K/s	2000 K
总自由体积/Å	11117.05	11430.34	11758.24	12052.57	42825.75
自由体积占比/%	3.440	3.532	3.628	3.715	12.059

表 2 中显示了不同冷却速率制备态模型中的总自由体积, 为了更直观方便地观察不同冷却速率对自由体积的影响, 我们通过以下公式计算总自由体积占整个模型的体积百分比:

$$F_{FV} = \frac{1}{V} \sum V_{FV}, \quad (1)$$

其中,  $F_{FV}$  分别为总自由体积在模型中的占比,  $V_{FV}$  为每个原子周围自由体积大小,  $V$  为模型自身的体积.

结果表明, 随着冷却速率的增加, 总自由体积的大小及其在模型中的占比均随着冷却速率的增加而增大. 液体具有流动性, 存在大量的自由体积, 通过计算也发现液体中的自由体积远大于制备态模型中的数值, 这与从表 1 中表现出的规律类似, 说明了冷却速率高的模型结构较为松散, 但其松散程度与液体模型时仍具有很大差距. 在压力一定的前提下, 液体在冷却过程中自由体积被逐渐排除, 到形成非晶固体时, 仅保留部分过剩且不移动的自由体积<sup>[26]</sup>. 此外, 自由体积在冷却过程中收缩, 即大的自由体积向小的自由体积进行转变, 从而导致自由体积在液体模型中的体积占比远大于制备态模型. 液体中很多原子周围的自由体积较大, 可将液体中每个原子的周围自由体积按大小排序, 提出一种新参量, 即大于中位数的原子记为 LFV (large-size free volume). 在包含该类原子局域结构中, 原子堆积较为松散, 存在更多的自由体积, 因此存在 LFV 原子的区域可认为该区域类似液体结构, 即“类液区”. 分别在 4 个制备态模型与液体模型中选出所有 LFV 原子, 其分布如图 5 所示. 发现液体模型中存在大量的 LFV 原子, 几乎占据整个模型空间. 对比图 5(b)—(e) 以及表 3 中 LFV 原子数量的统计, 发现大冷速获得的非晶模型中拥有数量较多的 LFV 原子, 因此可认为其内部存在更多的“类液区”.

关于“类液区”, 一般认为是降温过程中冷却速率过快而保留下来的局域结构. 在降温过程中, 在任意温度理论上都存在一个弛豫过程, 弛豫过程伴

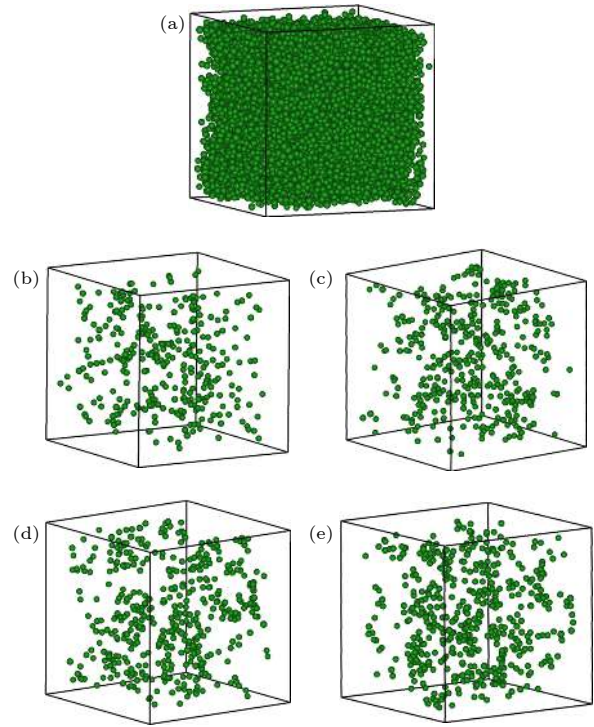


图 5 LFV 原子分布图 (a) 2000 K 液体模型; (b)  $10^{10}$  K/s 制备态模型; (c)  $10^{11}$  K/s 制备态模型; (d)  $10^{12}$  K/s 制备态模型; (e)  $10^{13}$  K/s 制备态模型

Fig. 5. 3 D distributions of LFV atoms in (a) a liquid model at 2000 K, and those as-constructed models prepared by using with cooling rates of (b)  $10^{10}$  K/s, (c)  $10^{11}$  K/s, (d)  $10^{12}$  K/s, and (e)  $10^{13}$  K/s.

表 3 不同冷速制备态模型的 LFV 原子数  
Table 3. The number of LFV atoms in the as-constructed models prepared by using different cooling rates.

	$10^{10}$ K/s	$10^{11}$ K/s	$10^{12}$ K/s	$10^{13}$ K/s
LFV原子数/个	317	404	437	485

随着自由体积的湮灭, 同时使得模型从某一平衡态过渡到新平衡态. 温度每降低几度, 弛豫时间一般增加一个数量级. 在某一温度时, 若模型弛豫时间大到平衡态的恢复过程跟不上其冷却过程, 即模型来不及弛豫就进入下一个非平衡态, 从而发生了玻璃转变形成非晶. 冷却速率越快, 模型越早退出平衡状态, 从而保留更多的自由体积, 因此高冷却速



率制备的模型保留更多类似于液体的结构<sup>[42]</sup>. 联系前文变形模式与力学性能随冷却速率的变化规律, 可推论冷却速率对变形模式与力学性能的影响机制在于, 更高的冷却速率引发冷却过程中保留了更多的液体结构特征. 此外, 有研究发现<sup>[43]</sup>, 高五次对称性的团簇被认为是致密结构, 包含较少的自由体积. 这说明高五次对称性团簇的含量、原子堆积效率、自由体积的含量与“类液区”的数量这些不同的结构参量虽然有所区别, 但又存在一定的关联性, 共同反映出非晶合金中的液态结构特征并影响着非晶合金的力学性能与变形模式.

非晶合金的屈服可看作是发生塑性流变现象的开始<sup>[21]</sup>, 在应力作用下, 非晶内部的平均五次对称性降低, 而更趋近于液体结构<sup>[33]</sup>. 相比之下, 高冷却速率的模型中平均五次对称性较低, 同时自身也存在更多自由体积以及“类液区”, 因此只需较小的应力便能使非晶合金具有一定的“流动性”并发生塑性流变, 从而在图 2 中表现出更低的屈服强度与更好的塑性, 更倾向于发生非局域化变形.

此外, 自由体积的微小差异对变形模式也会有较大影响, 拥有较高含量自由体积的“类液区”原子堆积更松散, 强度较低, 能承受的应力相对较小<sup>[16]</sup>. 而高冷却速率的模型中自由体积与“类液区”更多, 因此相比于低冷却速率的模型, 其屈服强度更低. 由于非晶合金中自由体积与原子分布的不均匀性<sup>[27,44]</sup>, 不同区域受力不均匀, 导致在非晶屈服前的塑性变形阶段保留了部分内应力. 加载应力时, 在“类液区”内能促使内应力通过原子的短程移动得以释放, 从而降低了形成剪切带发生局域化变形的可能性. 但是在较低冷却速率的模型中, 材料内部“类液区”的含量较小, 不能通过原子的短程移动充分释放内应力, 则会使得材料必须通过长程或大规模局域化的原子移动来释放应力, 最终形成剪切带, 发生局域化的变形, 导致较差的塑性. 这为开发力学性能更加优异的新型非晶合金提供了新的思路, 即只要使非晶材料保留更多的液体结构, 存在更多的“类液区”, 或使其自由体积含量较高, 则有可能获得塑性更好的非晶合金.

## 4 结 论

本文应用分子动力学模拟方法通过 4 种不同冷却速率构造了  $Zr_{48}Cu_{45}Al_7$  非晶合金, 并分别对

制备态模型进行了压缩变形. 所有模型在应变约为 4.4% 时达到应力最大值, 随后发生应力软化. 随着冷却速率的降低, 非晶合金的屈服强度增加, 塑性变差且变形模式由非局域化变形逐渐变为局域化变形. 随后, 通过 Voronoi 分形方法与堆积效率参量和自由体积算法, 分别对各制备态模型与液体模型进行了结构分析. 发现高冷却速率的制备态模型保留了更多的类液体结构, 如: 五次对称性低的团簇含量较高, 原子堆积更为松散, 自由体积含量更多. 上述结构特征导致了非晶屈服强度的降低, 同时减小了形成剪切带与发生局域化变形的可能性, 从而提高了非晶的塑性. 本工作的研究结果可为开发具有较大塑性的非晶合金材料提供新的思路.

## 参考文献

- [1] Jung H Y, Choi S J, Prashanth K G, Stoica M, Scudino S, Yi S, Kühn U, Kim D H, Kim K B, Eckert J 2015 *Mater. Des.* **86** 703
- [2] Reichel L, Schultz L, Pohl D, Oswald S, Fahler S, Werwinski M, Edstrom A, Delczeg-Czirjak E K, Ruzs J 2015 *J. Phys-Condens Mat.* **27** 476002
- [3] Zhang C, Guo R Q, Yang Y, Wu Y, Liu L 2011 *Electrochim. Acta* **56** 6380
- [4] Schuh C, Hufnagel T, Ramamurty U 2007 *Acta Mater.* **55** 4067
- [5] Wang W H, Dong C, Shek C H 2004 *Mater. Sci. Eng., R* **44** 45
- [6] Yang L, Guo G Q, Chen L Y, LaQua B, Jiang J Z 2014 *Intermetallics* **44** 94
- [7] Liu Y, Bei H, Liu C T, George E P 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 071909
- [8] Liu Z Y, Yang Y, Guo S, Liu X J, Lu J, Liu Y H, Liu C T 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 3269
- [9] Hu Y, Yan H H, Yan Z J, Wang X G 2018 *Aip. Adv.* **8** 105002
- [10] Li C, Kou S, Zhao Y, Liu G, Ding Y 2012 *Prog. Nat. Sci.* **22** 21
- [11] Yokoyama Y, Yamano K, Fukaura K, Sunada H, Inoue A 2001 *Scr. Mater.* **44** 1529
- [12] Conner R D, Johnson W L, Paton N E, Nix W D 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 904
- [13] Lin X H, Johnson W L 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 6514
- [14] Liao W, Zhao Y, He J, Zhang Y 2013 *J. Alloys Compd.* **555** 357
- [15] Jiang W H, Liu F X, Wang Y D, Zhang H F, Choo H, Liaw P K 2006 *Mat. Sci. Eng., A* **430** 350
- [16] Huang Y J, Shen J, Sun J F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 081919
- [17] Yang L, Guo G Q, Chen L Y, Wei S H, Jiang J Z, Wang X D 2010 *Scr. Mater.* **63** 879
- [18] 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]
- [19] Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 245501



- [20] Zeng Q, Sheng H, Ding Y, Wang L, Yang W, Jiang J Z, Mao W L, Mao H K 2011 *Science* **332** 1404
- [21] Cheng Y Q, Cao A J, Sheng H W, Ma E 2008 *Acta Mater.* **56** 5263
- [22] Park K W, Fleury E, Seok H K, Kim Y C 2011 *Intermetallics* **19** 1168
- [23] Ghidelli M, Idrissi H, Gravier S, Blandin J J, Raskin J P, Schryvers D, Pardoent T 2017 *Acta Mater.* **131** 246
- [24] Lewandowski J J, Greer A L 2006 *Nat. Mater.* **5** 15
- [25] Feng S D, Chan K C, Zhao L, Pan S P, Qi L, Wang L M, Liu R P 2018 *Mater. Des.* **158** 248
- [26] Wang W H 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **44** 396 (in Chinese) [汪卫华 2014 中国科学: 物理学 力学 天文学 **44** 396]
- [27] Guan P F, Wang B, Wu Y C, Zhang S, Shang B S, Hu Y C, Su R, Liu Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176112 (in Chinese) [管鹏飞, 王兵, 吴义成, 张珊, 尚宝双, 胡远超, 苏锐, 刘琪 2017 物理学报 **66** 176112]
- [28] Wang W H 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 123519
- [29] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697
- [30] Cheng Y Q, Ma E 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 379
- [31] Peng H L, Li M Z, Wang W H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 135503
- [32] Guo G Q, Wu S Y, Cai G B, Yang L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 096402 (in Chinese) [郭古青, 吴诗阳, 蔡光博, 杨亮 2016 物理学报 **65** 096402]
- [33] Li M Z 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 176107 (in Chinese) [李茂枝 2017 物理学报 **66** 176107]
- [34] Yang L, Guo G Q, Chen L Y, Huang C L, Ge T, Chen D, Liaw P K, Saksl K, Ren Y, Zeng Q S, LaQua B, Chen F G, Jiang J Z 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 105502
- [35] Cohen M H, Turnbull D 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 1164
- [36] Turnbull D, Cohen M H 1961 *J. Chem. Phys.* **34** 120
- [37] Turnbull D, Cohen M H 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 3038
- [38] Sietsma J, Thijsse B J 1995 *Phys. Rev. B* **52** 3248
- [39] Zhang Y, Hahn H 2011 *J. Non-Cryst. Solids* **357** 1420
- [40] Li F, Liu X J, Hou H Y, Chen G, Chen G L, Li M 2009 *Intermetallics* **17** 98
- [41] Liao B, Wu S Y, Yang L 2017 *Aip Adv* **7** 105101
- [42] Qi L, Zhang H F, Hu Z Q 2004 *Intermetallics* **12** 1191
- [43] Wakeda M, Shibutani Y, Ogata S, Park J 2007 *Intermetallics* **15** 139
- [44] Da W, Wang P W, Wang Y F, Li M F, Yang L 2018 *Materials* **12** 98

# Molecular dynamics simulation of effect of cooling rate on the microstructures and deformation behaviors in metallic glasses<sup>\*</sup>

Zhou Bian    Yang Liang<sup>†</sup>

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

(Received 24 November 2019; revised manuscript received 3 January 2020)

## Abstract

Since the discovery of the first metallic glass (MG) in 1960, vast efforts have been devoted to the understanding of the structural mechanisms of unique properties, in particular, mechanical properties in MGs, which is helpful for the applications of such novel alloys. As is well known, the cooling rate during the quenching as well as the sample size, significantly affects the mechanical properties in MGs. In order to study the effect of cooling rate on microstructure and deformation behavior in MG by excluding the size effect,  $\text{Zr}_{48}\text{Cu}_{45}\text{Al}_7$  ternary composition with good glass-forming ability is selected as a research prototype in this work. The classical molecular dynamics simulation is utilized to construct four structural MG models with the same size under different cooling rates, and the uniaxial compressive deformation for each model is also simulated. It is found that an MG model prepared at a lower cooling rate has a higher yield strength and is more likely to form shear bands that lead the strain to be localized, resulting in a lower plasticity. The Voronoi tessellation, together with atomic packing efficiency and free volume algorithms that have been designed by ourselves, is used to analyze the four as-constructed models and high-temperature liquid model. It is found that the as-constructed model, which is prepared by quenching metallic melt at a higher cooling rate, can preserve more structural characteristics of the high-temperature liquid. In other words, the higher cooling rate leads to more clusters with relatively low five-fold symmetry, loose atomic packing and large fraction of free volumes in MG. By calculating the distribution of the free volumes, a new computational approach to detecting liquid-like regions in MG models is adopted. It is found that there are more liquid-like regions in the as-constructed model which is prepared by quenching metallic melt at a relatively high cooling rate. This should be the structural origin of the effect of cooling rate on the deformation behavior, in particular, the yield strength and the plasticity. This work provides an understanding of how the cooling rate during quenching affects the microstructure and deformation behavior, and will shed light on the development of new MGs with relatively large plasticity.

**Keywords:** amorphous alloy, cooling rates, microstructures and mechanical properties, molecular dynamics simulation

**PACS:** 61.43.Bn, 61.43.Dq, 62.20.F-, 81.05.Kf

**DOI:** [10.7498/aps.69.20191781](https://doi.org/10.7498/aps.69.20191781)

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1332112, 51471088) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. NE2015004).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [yangliang@nuaa.edu.cn](mailto:yangliang@nuaa.edu.cn)