

液态五元 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的微观结构演变与非晶形成机制*

徐山森 常健 翟斌 朱先念 魏炳波†

(西北工业大学物理科学与技术学院, 西安 710072)

(2023 年 7 月 19 日收到; 2023 年 8 月 7 日收到修改稿)

利用电磁悬浮无容器处理技术实现了液态五元 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的深过冷与快速凝固, 同时通过分子动力学模拟计算揭示了非晶形成的微观机制. 实验发现, 凝固组织具有明显的核-壳结构特征, 核区为非晶相, 壳区主要由 ZrCu , Zr_2Cu 和 Zr_8Cu_5 晶体相组成. 非晶体积分数随合金过冷度的升高逐渐增大, 当达到实验最大过冷度 300 K ($0.26 T_L$) 时, 非晶体积分数增至 81.3%. 由此导出完全非晶凝固所需临界过冷度为 334 K. TEM 分析显示, 过冷度增大并接近临界过冷度时, 合金凝固组织中晶体相主要为 Zr_8Cu_5 相, 而 ZrCu 和 Zr_2Cu 相的生长被抑制. 在达到临界过冷度后, 过冷液相的凝固路径由 Zr_8Cu_5 结晶生长转变为非晶凝固. 此外, 合金的晶体壳中存在少量的晶间非晶相, 而非晶核中亦有微量的非晶间 Zr_8Cu_5 纳米晶团簇. 模拟结果表明, 晶间非晶相的形成主要源于近临界过冷度下偏析行为诱发的成分过冷, 而非晶间纳米晶团簇的出现则主要归因于深过冷液相中的微观热起伏效应.

关键词: 电磁悬浮, 非晶合金, 深过冷, 快速凝固, 分子动力学模拟

PACS: 64.70.kd, 78.66.Bz, 81.05.Kf, 81.05.-t

DOI: 10.7498/aps.72.20231169

1 引言

相比以晶体形核生长为特征的经典凝固, 非晶凝固的本质在于对过冷液态合金形核行为的抑制^[1,2]. 为了达到抑制形核的目的, 非晶合金的成分调控和制备方法被不断的优化, 即在提供超高冷却速率的同时, 丰富非晶合金的组元^[3-5]. 采用急冷快速凝固和高熵多组元的方法, 可以极为有效地提高合金的非晶形成能力, 将非晶合金的最大临界尺寸提高至近 0.1 m^[6,7]. 然而, 急冷条件下液态合金的凝固过程极为短暂, 很难通过实验手段对非晶的形成过程和凝固参数进行实时观测和动态采集^[8,9]. 此外, 强非晶形成能力合金往往具有配方复杂、成分多元的

特点, 不易对其凝固特征参数进行有针对性地精准模拟和计算. 因此, 对于非晶形成热力学、动力学和结构演变机制的数值模拟研究只多见于简单合金体系^[10-13]. 尽管如此, 计算的对象依然受到势函数体系严格的限制, 这极大地阻碍了人们对大块非晶合金本征特性的探索.

电磁悬浮无容器技术可以极大地削弱器壁引起的异质形核效应, 在低冷速条件下使液态合金达到深过冷态. 这不仅有利于非晶相的形成, 也为准确测定液态合金降温过程中的热物理信息提供了便利^[14-16]. 而随着深度神经网络算法 (deep neural network, DNN) 在机器学习 (machine learning, ML) 领域取得了突破性的应用, 也使多元合金的凝固动力学模拟成为可能^[17,18]. 通过第一性原理计

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA0716301)、国家自然科学基金 (批准号: 52088101, 51771154) 和陕西省重点研发计划 (批准号: 2023-YBGY-437) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

算、深度神经网络学习和分子动力学模拟的闭环迭代,可以有效地获得复杂合金体系的高维拟合函数,进而得到准确的分子动力学模拟结果^[19,20].

在之前的工作中,分别对 Ti, Ni 和 Zr 基等体系非晶合金进行深过冷快速凝固研究,观察到非晶相在合金内部优先出现等特殊现象^[21,22]. 在此基础上,本文采用电磁悬浮无容器技术,对非晶形成能力更强的五元 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金进行了深过冷快速凝固实验^[23],并借助高分辨率透射电子显微镜 (TEM) 和分子动力学 (MD) 等分析和研究手段,进一步揭示合金的非晶形成机制.

2 实验和计算方法

2.1 实验方法

五元 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金由纯度为 99.99% 的高纯金属 Zr, Cu, Al, Ni 和 Ti 在超高真空电弧炉内熔配而成. 使用铜模吸铸装置,将合金制成 ϕ 5 mm 合金棒材,用金刚石切割机加工成约 0.6 g 的圆柱形合金样品.

采用电磁悬浮装置在悬浮无容器状态下熔化合金样品,并实现深过冷快速凝固. 实验前,先将合金样品置于真空腔体内的悬浮线圈中,抽真空至 10^{-5} Pa,然后反充 He+Ar 混合气体至 10^5 Pa. 随后,通过高频感应线圈悬浮和加热非晶样品,使之熔化并达到约 200 K 的过热度,并保持过热温度约 20 s,旋即吹 He 气流冷却悬浮态合金熔体. 实验过程中用 Sensortherm GMBH M3 红外温度计实时测定并记录熔体温度. 实验结束后,采用标准金相技术制备合金金相试样,用 3 HF:1 HNO₃:6 H₂O 溶液对试样进行蚀刻,用 D8 DISCOVER A25 X 射线衍射仪 (XRD) 分析合金的相组成,用 Netzsch DSC 404 C 差示扫描量热仪进行热分析 (样品质量约 30 mg,扫描速度为 10 K/min),采用 Themis Z 双球差校正透射电子显微镜 (SEM) 分析合金的精细结构. SEM 分析前,先用 Helios G4 CX 聚焦离子/电子双束电子显微镜 (FIB) 对合金样品进行聚焦离子束切割,使样品厚度达到约 100 nm.

2.2 分子动力学模拟

$\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的模拟系统采用 5400 个原子,计算步长为 1 fs,初始温度为 2500 K,运

行 10^5 步长后开始降温,每降低 100 K 温度保持 100 ps,冷却速率为 1×10^{12} K/s. 系统总能量可以表示为^[24]

$$E = \sum_i \left[F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j(i \neq j)} S_{ij} \phi_{ij}(R_{ij}) \right], \quad (1)$$

其中 F_i 是原子 i 的嵌入能, S_{ij} 是原子 i 和 j 之间的筛选函数, $\phi_{ij}(R_{ij})$ 函数用来描述距离为 R 的 i, j 原子间的相互作用. 双体分布函数方程为

$$g(r) = V \langle n_i(r, r + \Delta r) \rangle / (4\pi r^2 \Delta r N), \quad (2)$$

其中, V 为系统体积, N 为系统原子数量, $n_i(r, r + \Delta r)$ 为距离 i 原子 r 到 $r + \Delta r$ 范围内的总原子数, $\langle \cdot \rangle$ 是平均符号. 根据双体分布函数,可以求解 Einstein 方程得到合金的自扩散系数 D_L ^[25]:

$$D_L = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \partial \langle R^2(t) \rangle / \partial t, \quad (3)$$

其中 $\langle R^2(t) \rangle$ 为原子的均方位移, t 为时间. 进而,液态合金的黏度 η_L 也可以根据 Stokes-Einstein 方程计算获得:

$$\eta_L = k_B T / (2\pi d D_L), \quad (4)$$

其中, k_B 为 Boltzmann 常数, d 为原子扩散的有效直径. 此外,非晶的自由体积 V_f 可以根据非晶系统体积与晶体系统体积的差值获得,液态合金的密度 ρ_L 也可以通过计算系统原子质量与体积的比值得到.

3 结果与讨论

3.1 电磁悬浮条件下的快速凝固

利用电磁悬浮无容器处理技术,实现了液态 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金在低冷速条件下的深过冷快速凝固. 该合金具有优异的非晶形成能力,在无容器环境下表现出很强的过冷倾向,实验获得的过冷度范围高达 200—300 K. 图 1(a)—(c) 分别为 200, 250 和 300 K 过冷度下合金的快速凝固组织. 可以看出,合金的凝固组织分为内外两层,是典型的壳-核结构,界面清晰可辨. 对 250 K 过冷度合金样品的壳-核界面进行 TEM 分析,可知界面内侧为非晶,外侧为 Zr_8Cu_5 晶体相,如图 1(d) 所示. 同时,合金 B, C 区域的 XRD 结果显示,合金的外壳主要由 ZrCu , Zr_2Cu 和 Zr_8Cu_5 相组成,而核心非晶相中存在少量的 Zr_8Cu_5 结构,如图 2(a) 所示.

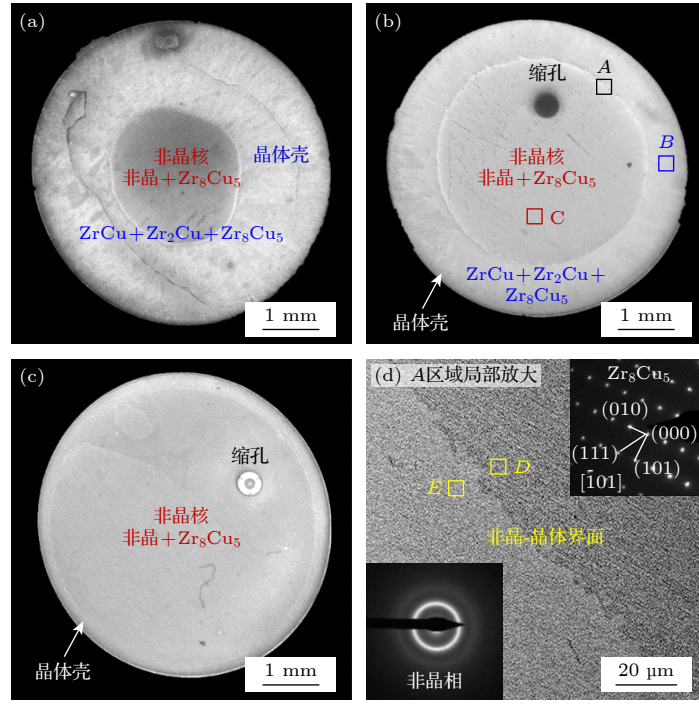


图 1 电磁悬浮条件下液态五元 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的深过冷与快速凝固 (a) $\Delta T = 200$ K; (b) $\Delta T = 250$ K; (c) $\Delta T = 300$ K; (d) 核-壳界面形貌

Fig. 1. High undercooling and rapid solidification of liquid quinary $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy under electromagnetic levitation condition: (a) $\Delta T = 200$ K; (b) $\Delta T = 250$ K; (c) $\Delta T = 300$ K; (d) core-shell interface morphology.

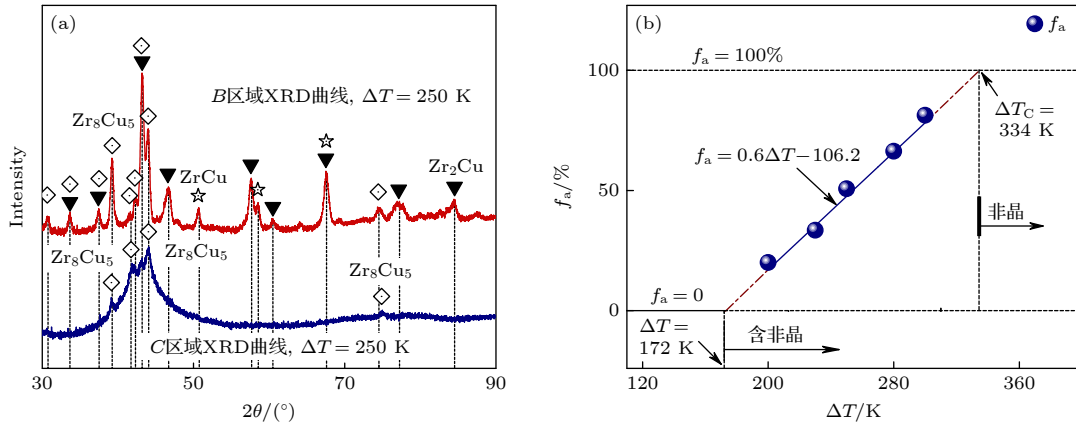


图 2 合金的相组成与非晶核的形成 (a) XRD 曲线; (b) 非晶核体积分数

Fig. 2. Alloy phase constitution and amorphous core formation: (a) XRD curves; (b) volume fraction of amorphous core.

从不同过冷度合金样品的凝固形态可以看出, 当过冷度为 200 K 时, 非晶核的直径为 1.81 mm, 晶体壳的厚度为 1.35 mm. 随着过冷度的增大, 非晶核逐渐长大, 其体积分数随过冷度的增加呈线性增大, 如图 2(b) 所示, 且 f_a 与 ΔT 之间满足:

$$f_a = 0.6\Delta T - 106.2. \quad (5)$$

当过冷度增大至 250 K 时, 非晶核的直径增大至 3.78 mm. 而当过冷度进一步增至 300 K 时, 非晶核的直径已高达 4.22 mm, 而晶体壳的厚度仅

余约 230 μm . 对 f_a - ΔT 曲线进行外延处理, 可以推测出形成非晶核所需的最小凝固过冷度约为 172 K, 而实现完全非晶凝固的非晶形成临界过冷度 ΔT_C 约为 334 K.

图 3(a) 为悬浮态合金样品的冷却曲线. 可知, 随着过冷度的增大, 合金中晶体相的生长受到抑制, 凝固潜热的释放逐渐减少, 再辉平台趋于消失. 同时, 液态 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的凝固进程也十分缓慢, 在 200 K 过冷度下凝固时间长达 14.23 s. 即使过冷度增大至 300 K, 合金的凝固过程依然持

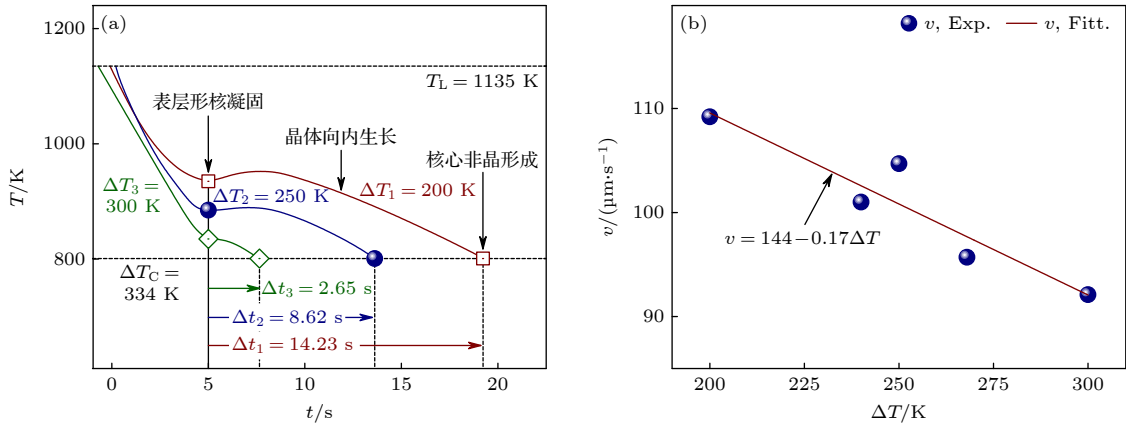

 图 3 深过冷液态 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金快速凝固特征 (a) 冷却曲线; (b) 合金外壳的平均生长速率

Fig. 3. Rapid solidification characteristics of highly undercooled liquid $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy: (a) Cooling curves; (b) alloy shell average growth rate.

续了 2.65 s. 结合合金凝固组织中外壳的厚度与凝固时间, 可以计算合金外壳的平均生长速度. 在 200—300 K 过冷度范围内, 合金外壳的平均生长速度 v ($\mu\text{m}/\text{s}$) 随过冷度 ΔT 的增大呈线性减小, 其函数关系为

$$v = 144 - 0.17\Delta T. \quad (6)$$

图 3(b) 显示, 当液态 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金过冷至 200 K 以上时, 合金外壳的平均生长速度仅为 $110\text{ }\mu\text{m}/\text{s}$.

$\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金在核心形成非晶相, 是无容器环境和合金强非晶形成能力共同作用的结果. 电磁悬浮条件下, He 气流的强制冷却会增加表层熔体的不稳定性. 因此, 悬浮合金液滴表层的形核概率会远高于内部. 当过冷合金液滴表层发生形核, 晶体组织会沿着液滴半径方向迅速向核心生长. 然而, 对于深过冷液态 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金, 其晶体相的生长十分缓慢, 且随着过冷度的增大还会进一步的减小. 而内部合金熔体的温度会在强制冷却作用下持续降低, 保持过冷液态并最终达到极高的过冷度. 进而, 当中心液相过冷至非晶形成临界过冷度 334 K 时, 非晶核便会形成.

3.2 非晶形成动力学机制

为了更深入剖析 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的深过冷快速凝固机制, 对液态合金结构演化和热物理参数进行了 MD 数值模拟. 图 4(a) 为模拟系统总内能 E (单位: eV) 随温度 T 的变化, 且 E 随着 T 的升高呈线性增大:

$$E = 1.9T - 3.8 \times 10^4, \quad (T > T_C), \quad (7)$$

$$E = 1.3T - 3.7 \times 10^4, \quad (T < T_C). \quad (8)$$

可知, 系统总内能的斜率在 800—850 K 温度内出现突变, 预示非晶转变的发生. 该温度区间与 EML 实验获得的非晶形成温度范围 801—963 K ($172\text{ K} \leq \Delta T \leq 334\text{ K}$) 重合, 说明模拟结果与实验数据相一致.

深过冷条件下, 原子的扩散能力对晶体相的生长和非晶相的形成影响较大. 图 4(b) 为 MD 计算所得液态 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金原子的扩散系数. 可知, 液态合金原子的扩散系数随温度的降低而急剧减小. 当系统温度降低至熔点以下时, 扩散系数的减小趋于平缓. 随着温度的进一步降低, 800 K 以下液态合金的原子迁移能力将难以满足形成稳定晶体结构的扩散需求.

已有的研究表明, 非晶的形成往往伴随着 Voronoi 多面体结构的增多, 其中最为典型的是 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 二十面体及其他类二十面体结构 [26,27]. 图 4(c) 为不同系统温度下 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 二十面体在总多面体结构中所占的比例. 计算结果表明, 随着温度的降低, 液态合金中 $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 团簇的含量逐渐增大. 当液态合金进入过冷态时, $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ 多面体的数量陡然增加, 预示着合金结构由液态向非晶态的转变.

在宏观尺度上, 过冷液态合金中原子扩散能力的减弱主要体现为熔体黏度的增大. 图 5(a) 显示, 液态 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的黏度随系统温度的降低而增大. 黏度 η_L ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) 随温度 T 的变化可表示为

$$\eta_L = 7.5 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{4.3 \times 10^4}{R_g T}\right). \quad (9)$$

可以看出,随着系统温度降低至 T_L 以下,液态合金的黏度迅速升高,与图 4(c) 中多面体结构的剧增相呼应。

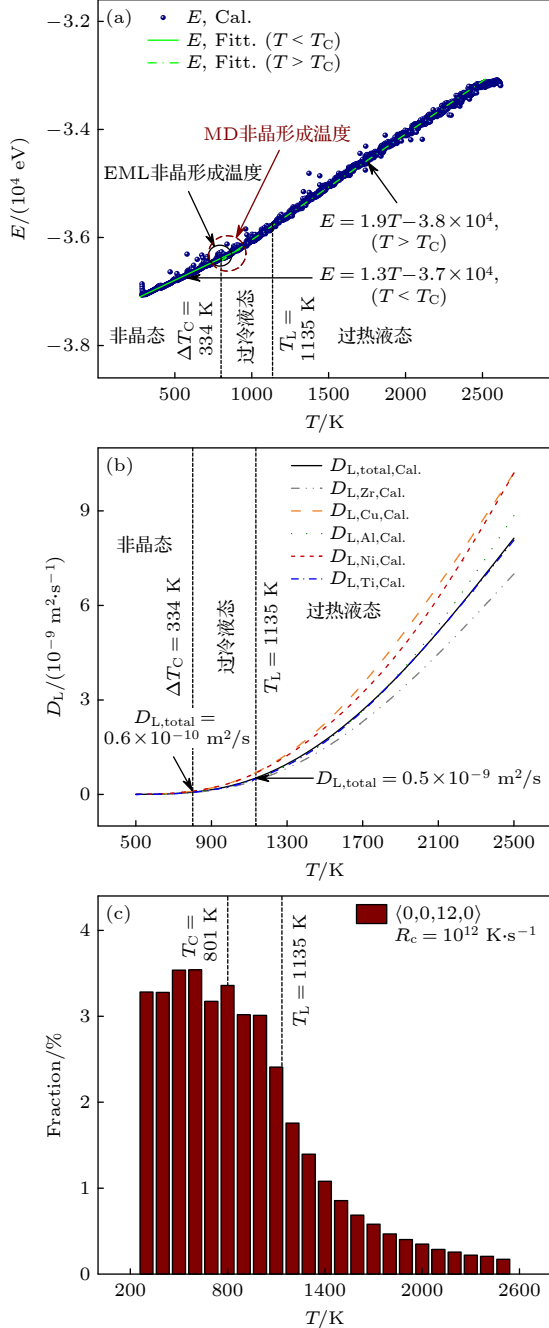


图 4 液态 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的微观结构特征 (a) 计算系统总能量; (b) 合金原子的扩散系数; (c) $\langle 0,0,12,0 \rangle$ 二十面体结构在多面体团簇中的比例

Fig. 4. Microstructure characteristics of highly undercooled liquid $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy: (a) Calculated system total energy; (b) calculated atom diffusion coefficient; (c) calculated $\langle 0,0,12,0 \rangle$ icosahedron ratio in Voronoi polyhedral clusters.

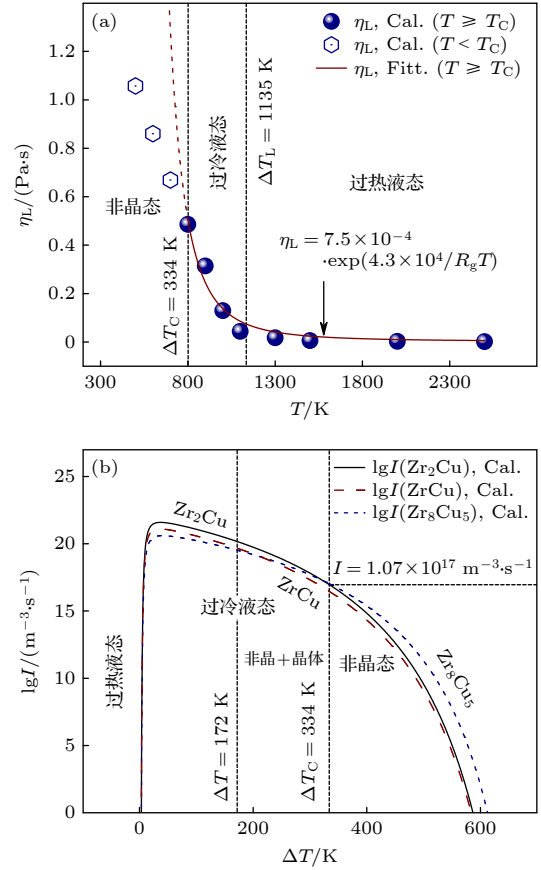


图 5 过冷液态 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的形核能力 (a) 液态合金的黏度; (b) 各相的形核率

Fig. 5. Nucleation capability of the undercooled liquid $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy: (a) Calculated liquid alloy viscosity; (b) calculated nucleation rates of ZrCu , Zr_2Cu and Zr_8Cu_5 phases.

在高黏度环境中,晶体相的生长会受到抑制。根据经典形核理论,合金的形核率可以表达为^[28,29]

$$I = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R_g T}\right). \quad (10)$$

这里, I_0 为形核因子, k_B 为 Boltzmann 常数, R_g 为气体常数, Q 为扩散激活能, ΔG^* 为非均质形核临界能, σ 为界面自由能, ΔH_f 为单位体积的熔化焓, $f(\theta)$ 为润湿角因子。

图 5(b) 为计算不同过冷度 ZrCu , Zr_2Cu 和 Zr_8Cu_5 相的形核率。可以看出,在低过冷度条件下, ZrCu 和 Zr_2Cu 相的形核率均高于 Zr_8Cu_5 相。随着过冷度的不断增大, ZrCu , Zr_2Cu 和 Zr_8Cu_5 相的形核率均趋于减小,其中以 Zr_2Cu 相尤为明显。当过冷度增大至 200 K 以上时, ZrCu 和 Zr_2Cu 相的形核率逐渐低于 Zr_8Cu_5 相。而在 ΔT_C 条件下,液态合金中各相的形核率均已降至 10^{17} 量级,这预示着过冷液态合金将难以形核而形成非晶。结

合图 1(d) 和图 2(a) 可知, 在近非晶形成临界过冷度条件下, ZrCu 和 Zr_2Cu 相的生长被完全抑制, 合金凝固组织主要由极细的 Zr_8Cu_5 相组成. 随着过冷度达到 ΔT_C , 过冷液态合金的凝固路径将由 Zr_8Cu_5 相结晶生长转变为非晶凝固.

3.3 晶间非晶与非晶间晶体的形成

图 6(a) 和图 6(b) 分别为图 1(d) 中 D 和 E 两区域的局部放大, 展示了合金壳-核界面两侧的微观结构特征. 对壳侧的区域进行傅里叶变换处理, 可以得到对应的衍射点阵信息, 如图 6(a) 所示. 可

以看出, 衍射点阵中出现模糊的环状斑点, 证明合金的微观组织中存在非晶结构. 对比发现, 这些非晶相呈网状散布于 Zr_8Cu_5 相间.

能谱分析显示, 界面外侧非晶相中 Zr, Cu 和 Al 元素的分布均匀, 而 Ni 和 Ti 元素发生了偏析, 如图 7(a)–(c) 所示. 可以看出, 非晶相中 Ni 元素的含量相对较少, 而 Ti 元素的含量则相对较多. 图 7(d)–(f) 分别为 MD 模拟的 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的总双体分布函数 $g_{\text{total}}(r)$, Zr-Ni 偏双体分布函数 $g_{\text{Zr-Ni}}(r)$ 和 Zr-Ti 偏双体分布函数 $g_{\text{Zr-Ti}}(r)$. 可知, 随着系统温度的降低, Zr-Ni 和 Zr-Ti 偏双体

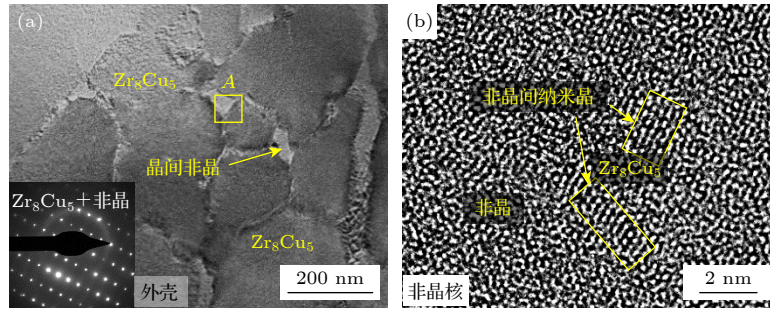


图 6 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的微观结构 ($\Delta T = 250$ K) (a) 图 1(d) 中 D 区域放大; (b) 图 1(d) 中 E 区域放大
Fig. 6. Microstructures of $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy ($\Delta T = 250$ K): (a) D enlarged in Fig. 1(d); (b) E enlarged in Fig. 1(d).

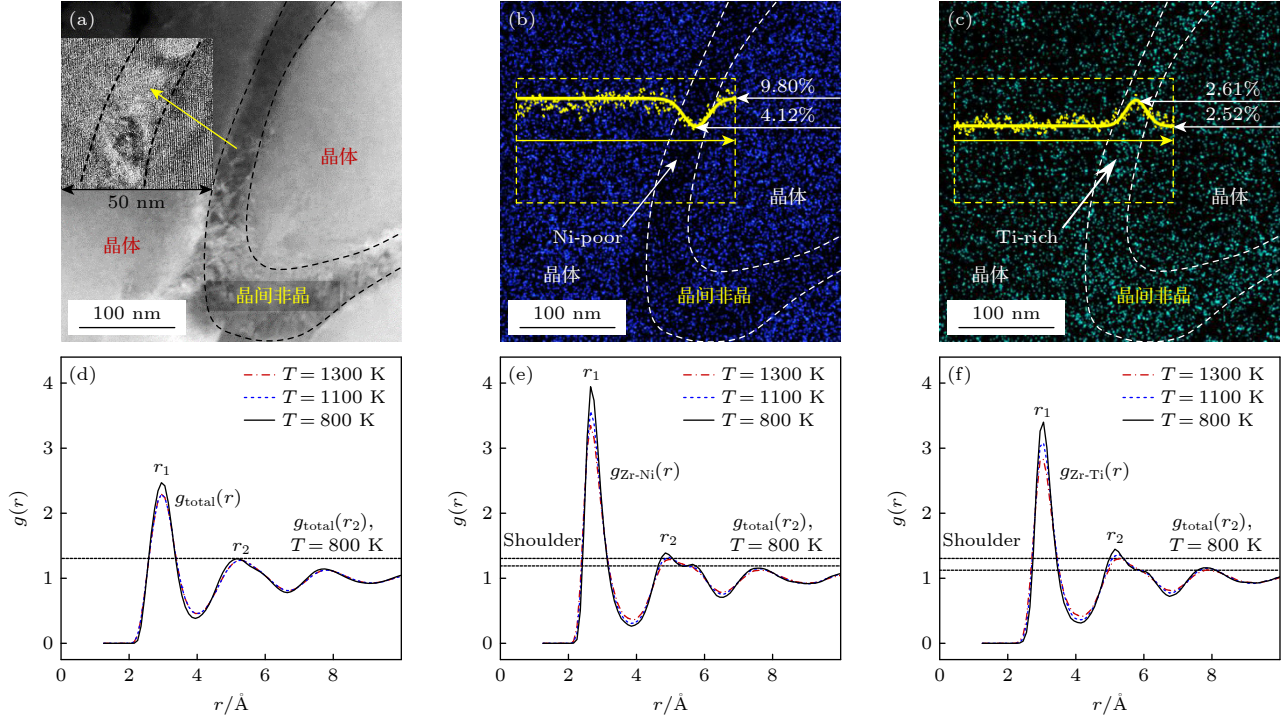


图 7 过冷度 250 K 时 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金壳区的元素分布 (a) 壳区微观组织; (b) Ni 元素含量; (c) Ti 元素含量; (d) 总双体分布函数; (e) Zr-Ni 偏双体分布函数; (f) Zr-Ti 偏双体分布函数

Fig. 7. Element distribution of $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy shell under 250 K undercooling: (a) Microstructure of alloy shell; (b) Ni content; (c) Ti content; (d) calculated total pair distribution function; (e) calculated Zr-Ni partial bipartite distribution function; (f) calculated Zr-Ti partial bipartite distribution function.

分布函数中出现了明显的肩峰, 且肩峰的强度较总双峰分布函数更低. 这表明 Ni 和 Ti 元素的偏析都对非晶相的形成产生了影响, 其中 Ti 元素的作用更为显著.

Kim 等^[30,31] 研究指出, 在 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 成分的基础上继续加入 Ti 原子并不能直接导致合金非晶形成能力的提升, 但可能会引起合金液相的成分过冷. 这可能是源于 Ti 原子的增多会抑制合金表面的异质形核, 也可能归因于 Ti 原子在其他元素晶体结构中的镶嵌. 结合以上分析, 可以得知图 6(a) 中网状分散的非晶相是 Zr_8Cu_5 相生长后剩余液相的凝固产物. 在近非晶形成临界过冷度下, Ti 原子的富集会促使剩余液相的过冷度进一步升高, 进而形成晶间非晶相.

对图 6(a) 中 A 区域进行局部放大, 可以观察到非晶与晶体结构之间存在约 30 nm 的过渡区域, 如图 8(a) 所示. 在此过渡区域内, 越靠近非晶相, Zr_8Cu_5 相的晶面间距越大. 对非晶-晶体界面做晶面法向矢量, 可以得到晶面间距 d_C (单位: \AA , $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$) 随距离 L 的变化关系:

$$d_C = 7.8 - 9.5 \times 10^{-4} L. \quad (11)$$

图 8(b) 显示, 在距离非晶相 0—30 nm 内, Zr_8Cu_5 相的晶面间距随着其与非晶相距离的减小呈线性递增. 而晶面间距的增大, 代表着 Zr_8Cu_5 结构长程有序特征的逐渐丧失.

图 8(c) 为 MD 计算的 Zr_8Cu_5 晶体的 XRD 衍射图, 分别为 Zr_8Cu_5 相的标准 XRD 图谱和固溶了 Al, Ni 和 Ti 原子的 Zr_8Cu_5 相 XRD 图谱. 可以看出, 相比于标准图谱, 固溶了 Al, Ni 和 Ti 原子的 Zr_8Cu_5 相图谱中晶面减少, 衍射峰宽化且向 32° — 34° 衍射角范围集中, 呈现出形成非晶的趋势. 根据 Zr_8Cu_5 相的结构模拟结果, 固溶了 Al, Ni 和 Ti 原子的 Zr_8Cu_5 相的晶格尺寸远大于 Zr_8Cu_5 相标准晶格, 其系统总体积甚至高于 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 非晶.

图 9(a) 为模拟系统的体积 V 随温度的变化, 其中曲线 1 为固溶了 Al, Ni 和 Ti 原子的 Zr_8Cu_5 相的体积, 而曲线 2 为 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 非晶的体积. 可知, Zr_8Cu_5 结晶生长和非晶凝固的系统总体积在 801—1135 K 温度范围内基本重合. 随着系统温度降至 801 K 以下, 固溶了 Al, Ni 和 Ti 原子的 Zr_8Cu_5 相的体积开始大于 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 非晶相.

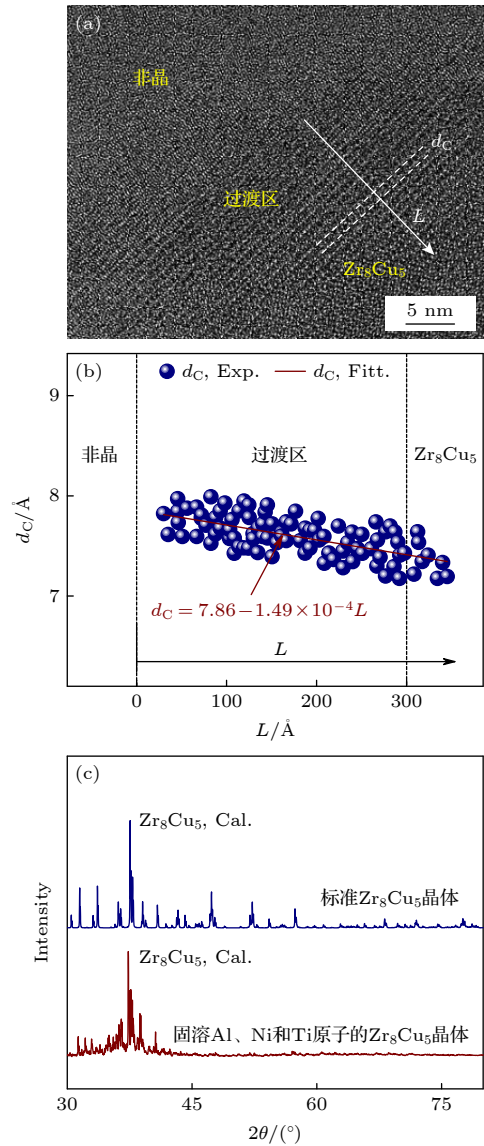


图 8 Zr_8Cu_5 相的微观结构演变 (a) 图 6(a) 中 A 区域放大; (b) Zr_8Cu_5 相晶格间距随与非晶相距离的变化; (c) Zr_8Cu_5 相的 XRD 曲线

Fig. 8. Microstructure evolution of Zr_8Cu_5 phase: (a) A enlarged in Fig. 6(a); (b) lattice spacing of Zr_8Cu_5 structure versus distance from amorphous phase; (c) calculated Zr_8Cu_5 XRD curves.

根据 Bondi^[32,33] 的自由体积理论, 合金在 T 温度的体积 V_T 可以描述为

$$V_T = V_0 + V_f. \quad (12)$$

由于 Zr_8Cu_5 相是 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的晶体-非晶临界结构, (12) 式中 V_0 为 Zr_8Cu_5 晶体的范德瓦耳斯体积, V_f 为合金的总自由体积. 结合图 9(a) 中的系统总体积, 不难得到 Zr_8Cu_5 相结晶生长和 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 非晶凝固所对应的原子平均自由体积, 如图 9(b) 所示. 其中, 结晶生长的自由体

积 V_{f-C} (单位: \AA^3) 和非晶凝固的自由体积 V_{f-a} (单位: \AA^3) 随系统温度 T 的变化可分别表示为

$$V_{f-C} = 0.25 + 3.5 \times 10^{-5}T, \quad (13)$$

$$V_{f-a} = 0.24 + 4.8 \times 10^{-5}T. \quad (14)$$

已有的研究表明, 自由体积会对合金的性

能产生影响^[34,35]. 通常, 自由体积越大, 合金的硬度越小. 据此可以推知, 固溶了 Al, Ni 和 Ti 原子的 Zr_8Cu_5 相的硬度应小于 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 非晶. 根据图 6(b) 可知, 非晶核中存在少量的 Zr_8Cu_5 纳米晶, 这势必也会对非晶核的平均硬度产生影响. 图 9(c) 为实验测定的不同过冷度下非晶核的平均显微硬度. 随着过冷度的增大, 非晶核的平均硬度 H_C (单位: HV) 线性增大:

$$H_C = 103 + 1.43\Delta T. \quad (15)$$

根据图 2(a) 和图 6(b), 非晶核平均硬度的增加表明非晶相中 Zr_8Cu_5 纳米团簇的数量会随凝固过冷度的增大而减少. 不同于成分偏析导致的晶间非晶, 非晶间纳米团簇的形成主要归因于液态合金达到非晶形成临界过冷度后的局域热起伏效应. 因此, 随着熔体过冷度的增大, 当合金核心液相达到非晶形成临界过冷度且足够稳定时, 由微观热扰动引起的局域过冷度衰减将减少, 非晶间的 Zr_8Cu_5 纳米团簇会趋于消失.

4 结 论

在电磁悬浮无容器状态下, 实现了液态五元 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的深过冷与快速凝固. 实验获得了 200—300 K 的过冷度. 并结合分子动力学计算, 对合金中非晶相的形成机制进行研究.

1) 在深过冷、无容器和强非晶形成能力的共同作用下, 合金的凝固形态呈现出明显的壳-核结构特征. 其中核区为非晶相, 壳区为晶体相. 随着过冷度的增加, 非晶核的体积分数逐渐增大.

2) $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的完全非晶形成临界过冷度 $\Delta T_C = 334$ K. 当过冷度增大并接近 ΔT_C 时, ZrCu 和 Zr_2Cu 晶体相的生长被抑制, 合金凝固组织主要由 Zr_8Cu_5 晶体相组成. 随着过冷度达到 ΔT_C , 过冷液相的凝固路径将由结晶生长转变为非晶凝固.

3) TEM 结果显示, Zr_8Cu_5 晶体相的晶面间距随着其与非晶相距离的减小而增大. MD 模拟表明, 相比于标准的 Zr_8Cu_5 晶体, 固溶了 Al, Ni 和 Ti 原子的 Zr_8Cu_5 晶体的晶面数量更少, 其 XRD 衍射图谱更趋近于非晶.

4) 合金的晶体壳中存在少量的晶间非晶相, 而非晶核中亦有微量的非晶间 Zr_8Cu_5 纳米晶团

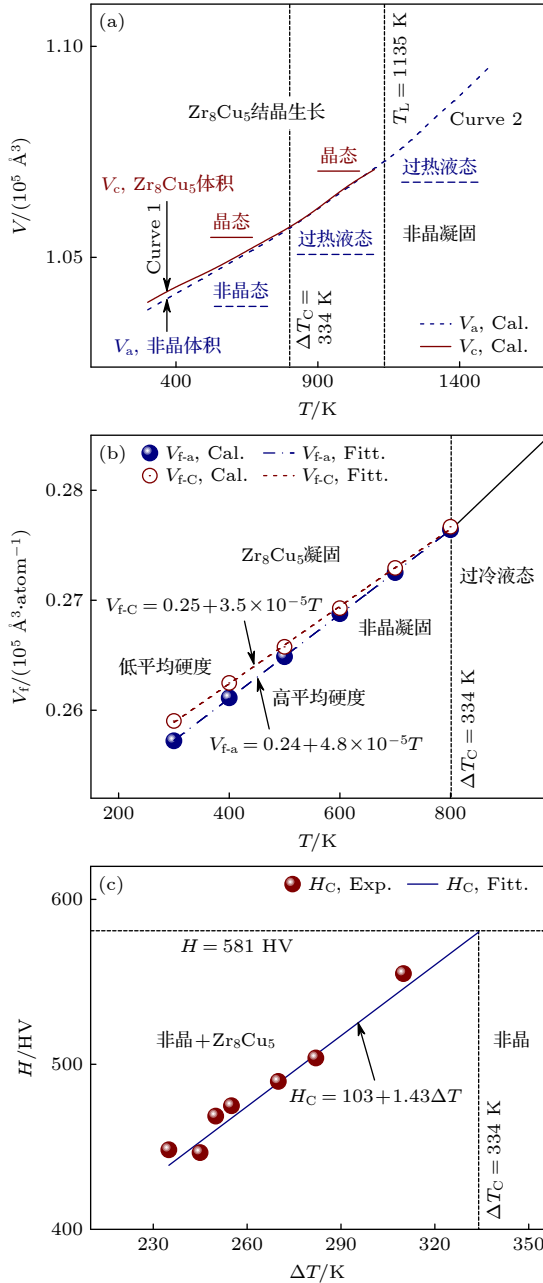


图 9 非晶凝固对合金平均显微硬度的影响 (a) Zr_8Cu_5 结晶生长与非晶凝固的系统总体积; (b) Zr_8Cu_5 结晶生长与非晶凝固的系统自由体积; (c) 非晶核平均显微硬度

Fig. 9. Effect of amorphous solidification on alloy average microhardness: (a) System total volume of Zr_8Cu_5 crystal growth and amorphous solidification; (b) system free volume of Zr_8Cu_5 crystal growth and amorphous solidification; (c) average microhardness of alloy amorphous core.

簇. 晶间非晶相的形成源于近临界过冷度下晶体生长诱发的成分过冷, 而非晶间晶体相的出现则主要归因于临界过冷度条件下微观热起伏引起的局域过冷度的降低.

实验和分析过程曾得到西北工业大学耿德路老师, 张彭超、王庆博士, 以及燕鹏旭、林茂杰和赵炯飞等研究生的帮助. 在此谨致谢忱!

参考文献

- [1] Liu X F, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 041901
- [2] Sniadecki Z, Michniczuk B, Idzikowski B, Greneche J M, Robler U K 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 073516
- [3] Zhao R, Jiang H Y, Luo P, Sun Y T, Li Z A, Wu W W, Shen L Q, Liu M, Zhao S F, Wen P, Zhang Q H, Gu L, Bai H Y, Wang W H 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 131903
- [4] Shao L L, Xue L, Wang Q Q, Ma K L, Huang J D, Shen B L 2021 *J. Alloy. Compd.* **874** 159964
- [5] Wei B C, Zhang Y, Zhuang Y X, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 3529
- [6] Nishiyama N, Takenaka K, Miura H, Saidoh N, Zeng Y Q, Inoue A 2012 *Intermetallics* **30** 19
- [7] Tang M Q, Zhang H F, Zhu Z W, Fu H M, Wang A M, Li H, Hu Z Q 2010 *J. Mater. Sci. Technol.* **26** 481
- [8] Haruyama O, Watanabe T, Yuki K, Horiuchi M, Kato H, Nishiyama N 2011 *Phys. Rev. B* **83** 064201
- [9] Liu C Y, Wang F, Rao F F, Hou Y 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 869
- [10] Turci F, Tarjus G, Royall C P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 215501
- [11] Chen J X, Zhou S Y 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 066101 (in Chinese) [陈季香, 周朔瑶 2014 物理学报 **63** 066101]
- [12] Guerdane M, Teichler H 2001 *Phys. Rev. B* **65** 014203
- [13] Qi L, Zhang H F, Hu Z Q, Liaw P K 2004 *Phys. Lett. A* **327** 506
- [14] Brillo J, Pommrich A I, Meyer A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 165902
- [15] Wall J J, Weber R, Kim J, Liaw P K, Choo H 2007 *Mat. Sci. Eng. A* **445** 219
- [16] Lü P, Wang H P 2017 *Scripta Mater.* **137** 31
- [17] Hong S J, Chun H, Lee J, Kim B H, Seo M H, Kang J, Han B 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 6000
- [18] Yao N, Chen X, Fu Z H, Zhang Q 2022 *Chem. Rev.* **122** 10970
- [19] Wang H, Zhang L F, Han J Q, E W N Deep 2018 *Comput. Phys. Commun.* **228** 178
- [20] Ketkaew R, Creazzo F, Lubner S 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 1797
- [21] Xu S S, Chang J, Wu Y H, Sha S, Wei B B 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 196401 (in Chinese) [徐山森, 常健, 吴宇昊, 沙莎, 魏炳波 2019 物理学报 **68** 196401]
- [22] Xu S S, Chang J, Sha S, Wei B 2022 *Metall. Mater. Trans. A* **53** 762
- [23] Xing L Q, Ochina P 1997 *Mater. Lett.* **30** 283
- [24] Baskes M I 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2727
- [25] Sun Q Q, Qin J Y, Li X X, Wang J, Pan S P 2021 *J. Phase Equilib. Diff.* **42** 166
- [26] Dai Y, Li J H, Liu B X 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 053505
- [27] Garzon I L, Pasada-Amarillas A 1996 *Phys. Rev. B* **54** 796
- [28] Turnbull D, Fisher J C 1949 *J. Chem. Phys.* **17** 71
- [29] Tsoutsouva M G, Duffar T, Chaussende D, Kamguem M 2016 *J. Cryst. Growth* **451** 103
- [30] Kim T H, Gangopadhyay A K, Xing L Q, Lee G W, Shen Y T, Kelton K F, Goldman A I, Hyers R W, Rogers J R 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 251924
- [31] Kim S J, Kim Y H, Yang Y S 2001 *Mat. Sci. Eng. A* **304-306** 767
- [32] Bondi A 1964 *J. Phys. Chem. Lett.* **68** 441
- [33] Bondi A 1966 *J. Phys. Chem. C* **70** 3006
- [34] Launey M E, Kruzic J J, Li C, Busch R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 51913
- [35] Zhou B, Yang L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 116101 (in Chinese) [周边, 杨亮 2020 物理学报 **69** 116101]

Microscopic structure evolution and amorphous solidification mechanism of liquid quinary $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy^{*}

Xu Shan-Sen Chang Jian Zhai Bin Zhu Xian-Nian Wei Bing-Bo[†]

(School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(Received 19 July 2023; revised manuscript received 7 August 2023)

Abstract

The substantial undercooling and rapid solidification of liquid quinary $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy are achieved by electromagnetic levitation (EML) technique. The amorphous solidification mechanism is revealed with molecular dynamics (MD) simulation. It is observed in EML experiment that the containerlessly solidified alloy is characterized by a core-shell structure, with mainly amorphous phase becoming the core and crystalline ZrCu , Zr_2Cu and Zr_8Cu_5 phases forming the shell. The volume fraction of amorphous core structure increases with undercooling and attains a value up to 81.3% at the maximum experimental undercooling of 300 K, which indicates that the critical undercooling required for complete amorphous solidification is 334 K. TEM analyses show that the alloy microstructure is mainly composed of Zr_8Cu_5 phase, whereas the ZrCu phase and Zr_2Cu phase are suppressed when liquid undercooling approaches this threshold. Once the critical undercooling is reached, amorphous solidification prevails over the crystallization of Zr_8Cu_5 phase. In addition, a small quantity of amorphous phases are found in the crystalline shell and a little trace of Zr_8Cu_5 nano-cluster is detected among the amorphous core. It is further verified by MD simulation that the formation of amorphous phase in the shell is caused by the microsegregation-induced solutal undercooling when liquid alloy attains the critical undercooling, while the nano-clusters within the core is mainly ascribed to the micro-thermal fluctuation effect inside highly undercooled liquid phase.

Keywords: electromagnetic levitation, amorphous alloy, highly undercooling, rapid solidification, molecular dynamics

PACS: 64.70.kd, 78.66.Bz, 81.05.Kf, 81.05.-t

DOI: [10.7498/aps.72.20231169](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231169)

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFA0716301), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52088101, 51771154), and the Key R&D Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2023-YBGY-437).

[†] Corresponding author. E-mail: bbwei@nwpu.edu.cn

液态五元 $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ 合金的微观结构演变与非晶形成机制

徐山森 常健 翟斌 朱先念 魏炳波

Microscopic structure evolution and amorphous solidification mechanism of liquid quinary $\text{Zr}_{57}\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8\text{Ti}_5$ alloy

Xu Shan-Sen Chang Jian Zhai Bin Zhu Xian-Nian Wei Bing-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 226401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231169

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231169>

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 Ni-Zr-Ti-Al-Cu 合金快速凝固过程的高速摄影研究

Rapid solidification mechanism of liquid quinary Ni-Zr-Ti-Al-Cu alloy investigated by high-speed cinematography

物理学报. 2019, 68(19): 196401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190910>

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>

不同尺寸 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ 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 $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ nanodrops of different sizes

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

液态三元 Fe-Cr-Ni 合金中快速枝晶生长与溶质分布规律

Rapid dendrite growth mechanism and solute distribution in liquid ternary Fe-Cr-Ni alloys

物理学报. 2018, 67(14): 146101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180062>

基于剪切模量和热分析数据研究 $\text{Zr}_{50x}\text{Cu}_{34}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_x$ ($x = 0, 2$)非晶合金缺陷浓度演化

Evolution of defect concentration in $\text{Zr}_{50x}\text{Cu}_{34}\text{Ag}_8\text{Al}_8\text{Pd}_x$ ($x = 0, 2$) amorphous alloys derived using shear modulus and calorimetric data

物理学报. 2021, 70(14): 146401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210256>

非晶聚苯乙烯和 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$ 玻璃化转变中比热变化的机理和定量研究

Mechanism and quantitative study of specific heat change during glass transition of amorphous polystyrene and $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{30}\text{P}_{20}$

物理学报. 2020, 69(12): 126401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200331>