相异相似元素对Zr-Cu非晶合金熔体凝固过程影响

李轩, 张涛*

北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191

*联系人, E-mail: zhangtao@buaa.edu.cn

收稿日期: 2019-09-19; 接受日期: 2019-11-15; 网络出版日期: 2020-02-18

国家自然科学基金(编号: 51571005)资助

摘要 本文通过分子动力学模拟, 使用平均五次对称、平均团簇尺寸、平均团簇寿命、自扩散系数、剪切黏度等方法表征相异及相似元素对Zr-Cu体系非晶合金熔体凝固过程中原子结构和动力学的影响. 相异元素替换导致Zr-Cu非晶合金熔体凝固过程中的原子排列结构和动力学过程都发生明显改变, 进而使其非晶形成能力得到提高; 而显著提高非晶形成能力的相似元素替换对Zr-Cu体系非晶合金熔体凝固过程中原子排列结构没有显著影响, 但导致动力学过程变慢, 这表明动力学显著影响合金体系的非晶形成能力.

关键词 非晶合金, 相异相似元素替换, 形成能力, 原子排列结构, 动力学

PACS: 71.23.Cq, 71.55.Jv, 72.15.Cz, 81.05.Kf

1 引言

非晶合金具有长程无序、短程有序的原子排列结构, 且非晶合金中不存在晶界和位错等缺陷. 非晶合金独特的原子排列结构使其表现出优异的力学、磁学、耐腐蚀等性能. 非晶合金形成能力一直是本领域研究的重点与热点, 一系列提高非晶合金形成能力的理论和经验准则被提出. 在众多合金成分组元理论和经验准则中, 经验成分三原则和相似相异元素共存准则为高非晶形成能力合金的发现提供了有效的指导^[1-3]. 经验成分三原则是指体系包含三种以上的组元, 且组元之间具有负的混合热及12%以上的原子直径差^[1]. 根据

经验成分三原则构建的非晶合金体系的组元间原子半径、价电子结构差异显著, 这些元素分布于周期表中不同周期、不同主族, 可称为相异元素; 而相似元素则与之相反, 位于周期表中同一周期近邻位置或同一主族近邻位置, 具有相似的原子半径或者价电子结构. 基于经验成分三原则, 具有高非晶形成能力的La-, Zr-, Mg-, Fe-基等非晶合金已经被成功开发^[4-7]. 最近, 我们成功制备临界直径为1 mm的Fe-B-Si-Mo非晶合金, 再次验证了经验成分三原则的有效性^[8]. 但是, 具有高非晶形成能力(临界直径达72 mm)的Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀非晶合金中只有P与其他元素互为相异元素, 而Pd, Cu和Ni之间是相似元素, 不符合经验成分三原则^[9,10]. 基于此,

引用格式: 李轩, 张涛. 相异相似元素对Zr-Cu非晶合金熔体凝固过程影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 067005

Li X, Zhang T. Effect of dissimilar and similar element substitution on solidification of Zr-Cu metallic glass liquid (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 067005, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0331

相似相异元素共存准则被提出, 其不仅适用于 $\text{Pd}_{40}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{10}\text{P}_{20}$ 等高非晶形成能力合金, 也成功地指导了新型非晶合金的探索. 例如, 相似元素La和Ce相互替换, 非晶合金临界直径从La-Al-Co和Ce-Al-Co的2 mm提高到(La-Ce)-Al-Co的25 mm^[2]; 相似元素Co替换Fe, 临界直径从Fe-B-Si-Nb的1.5 mm提高到(Fe-Co)-B-Si-Nb的5 mm^[7,11]; 相似元素Ni替换Cu, 临界直径从Zr-Cu-Al的8 mm提高到Zr-(Cu-Ni)-Al的30 mm^[12,13].

基于经验成分三原则的相异元素替换及基于相似相异元素共存准则的相似元素替换是提高非晶形成能力的有效方法. 但是, 目前关于相异及相似元素替换提高非晶合金形成能力的机理并不清楚. 而非晶合金液体快速凝固过程中结构和动力学变化对理解非晶合金形成能力具有重要意义. 例如, Cheng等人^[14]研究了合金化对液体凝固过程中结构和动力学过程的影响, 发现Cu-Zr合金中添加Al元素, 以Cu为中心原子的 $\langle 0\ 0\ 12\ 0 \rangle$ 团簇会明显增加, α 弛豫时间也增加, 这些结构和动力学变化有利于非晶合金形成能力的提高.

目前还没有研究者系统研究相异及相似元素替换对非晶合金液体快速凝固过程中结构和动力学过程的影响. 本文选择 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{34}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 三个Zr基非晶合金成分, 使用分子动力学软件LAMMPS, 研究Cu的相异元素Al及相似元素Ni替换对Zr基非晶合金熔体凝固过程中结构和动力学过程的影响. 采用对关联函数、平均五次对称、平均团簇尺寸等方法研究相异相似元素对Zr-Cu体系非晶合金熔体凝固过程中结构影响; 采用平均团簇寿命、自扩散系数、剪切黏度等方法研究相异相似元素对Zr-Cu体系非晶合金熔体凝固过程中动力学过程影响, 从而揭示Zr-Cu体系中相异元素Al及相似元素Ni替换Cu元素提高合金非晶形成能力的机理.

2 模拟方法

采用LAMMPS软件进行分子动力学模拟^[15]. 整个模拟过程使用eam的经验势函数 $\text{ZrCuNiAl.lammps.eam}$ ^[16], 时间步长设为1 fs, 采用周期性边界条件. 模拟使用包含16000个原子的正方体超胞, 初始超胞长度由相应非晶合金室温密度确定. 具体模拟过程如下: (1) 将16000个原子随机分布于超胞中; (2) 采用NPT系综, 体系以 1×10^{12} K/s的升温速率从0 K升温到2000 K; (3) 使用

NPT系综, 体系在2000 K温度下弛豫1.5 ns, 然后, 更换为NVT系综, 弛豫1.5 ns; (4) 使用NPT系综, 体系以 1×10^{12} K/s的降温速率从2000 K降温到300 K; (5) 使用NPT系综, 将体系在1900, 1800和1700 K等温度下充分弛豫, 然后, 更换为NVT系综, 弛豫1.5 ns.

3 结果和讨论

图1(a)给出了凝固过程中 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 势能随着温度变化的情况. 从图中可以看出, 随着温度降低, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 的势能逐渐减小, 且不存在断崖式突降, 这说明凝固过程中没有出现形核晶化. 势能随着温度变化曲线在800 K附近出现拐点, 这是典型的玻璃转变的标志, 在拐点两侧进行线性拟合, 可以确定 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 玻璃转变温度分别为723, 766, 783 K. 模拟结果明显高于通过DSC曲线确定的 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 玻璃转变温度669, 679, 685 K. 这是因为, 模拟时冷却速度高达 10^{12} K/s, 远远高于实验中的冷却速度, 而冷却速度和玻璃转变温度具有正相关的关系, 过高的冷却速度会导致玻璃转变温度提高^[17,18]. 随着相异元素Al替换Cu, 玻璃转变温度从723增加到766 K; 随着相似元素Ni替换Cu, 玻璃转变温度从766增加到783 K. 随着相异相似元素替换, 体系玻璃转变温度明显增加.

对关联函数是非晶合金模拟中常用的结构表征方法^[19]. 图1(b)中插图给出了凝固过程中不同温度下 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$ 的对关联函数. 从插图可以看出, 随着温度的降低, 对关联函数第一波峰强度逐渐增强, 从2000 K时的1.84增加到300 K时的3.06, 第一波谷强度逐渐减弱, 从2000 K时的0.71减少到300 K时的0.44. 根据Abraham^[20]提出的经验准则, 通过对关联函数第一波谷强度与第一波峰强度的比值随着温度变化曲线可以确定非晶合金的玻璃转变温度. 图2(b)给出了 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 对关联函数第一波谷强度与第一波峰强度的比值与温度的关系. 随着温度降低, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 第一波谷强度与第一波峰强度的比值逐渐降低, 对于 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, 曲线在700 K时出现拐点, 对于 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$, 曲线则在800 K时出现拐点. 第一波谷强度与第一波峰强度随温度变化曲线的拐点处对应的温度即是

图 1 (网络版彩图) (a) $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 势能随温度变化; (b) $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 的对关联函数第一波谷强度 $g_{\min}$ 与第一波峰强度 $g_{\max}$ 的比值随温度变化. 图 1(b) 中插图不同温度下 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$ 的对关联函数

Figure 1 (Color online) (a) The distribution of potential energy with temperature in the $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$; (b) the distribution of ratio of $g_{\min}$ to $g_{\max}$ with temperature in the $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ and $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$. Inset of Figure 1(b) represents the pair correlation function of $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$ under different temperatures.

相应体系的玻璃转变温度. 根据对关联函数第一波谷强度与第一波峰强度随温度变化曲线, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 的玻璃转变温度分别约为 700, 800, 800 K, 这与根据势能随着温度变化曲线确定的玻璃转变温度 (723, 766, 783 K) 基本是一致的.

随着相异元素 Al 替换 Cu, 在高于玻璃转变温度时, 第一波谷强度与第一波峰强度的比值明显变小, 在低于玻璃转变温度时, 第一波谷强度与第一波峰强度的比值显著变大; 随着相似元素 Ni 替换 Cu, 在高于玻璃转变温度时, 第一波谷强度与第一波峰强度的比值几乎不变, 在低于玻璃转变温度时, 第一波谷强度与第一波峰强度的比值略微变大. 总体来说, 凝固过程中, 相异元素替换导致第一波谷强度与第一波峰强度的比值发生明显变化, 而相似元素替换后第一波谷强度与第一波峰强度的比值变化相对较小.

平均五次对称被选择用来反映相异相似元素对 Zr-Cu 非晶合金熔体凝固过程中结构的影响. 平均五次

对称是体系中所有原子局部五次对称值的加和平均, 而局部五次对称 d_5 是指 voronoi 多面体中五边形的含量, 即 $d_5 = n_5 / \sum n_i$ (一般, $i = 3, 4, 5, 6$)^[21]. 图 2 给出了 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 总的和各元素的平均五次对称随着温度的变化情况. 凝固过程中, 随着温度降低, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 总的和各元素的平均五次对称逐渐增加, 并在玻璃转变温度附近出现拐点, 然后平均五次对称增加速率变慢. 这说明, 随着温度降低 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 中二十面体序含量逐渐增加.

随着相异元素 Al 替换 Cu, Zr 元素和 Cu 元素平均五次对称明显增加, 且温度越低, 增幅越大. 此外, 相异元素 Al 平均五次对称大于 Cu 元素平均五次对称, 因而 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 总的平均五次对称大于 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$ 总的平均五次对称; 随着相似元素 Ni 替换 Cu, Al 元素平均五次对称略微增加, Zr 和 Cu 元素的平均五次对称没有明显变化趋势. 相较于相似元素替换, 相异元素替换对 Zr 基非晶合金平均五次对称有更大影响.

非晶合金体系中存在大小不一的团簇. 根据文献, 规定五次对称大于 0.6 的原子为团簇原子, 而相互之间距离小于键长的团簇原子即可构成一个团簇 (键长由相应关联函数波谷确定)^[22]. 团簇包含的团簇原子个数即为团簇尺寸. 体系中所有团簇尺寸的平方加和与团簇尺寸的加和的比值即是体系的平均团簇尺寸^[22]. 图 3 给出了 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 的平均团簇尺寸随着温度变化情况. 随着温度降低, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 的平均团簇尺寸在高温液态阶段缓慢增大, 在低温液态到玻璃转变温度时, 平均团簇尺寸迅速增大, 在低于玻璃转变温度时, 平均团簇尺寸增大速度变慢. 这说明 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{5}\text{Al}_{10}$ 中具有高五次对称的团簇含量随着温度降低逐渐增加.

凝固过程中, 随着相异元素 Al 替换 Cu, 平均团簇尺寸明显变大, 特别是在 300 K 时, 平均团簇尺寸增加了约 960; 随着相似元素 Ni 替换 Cu, 整体上平均团簇尺寸呈现增大的趋势, 但增大幅度比较小, 例如, 到 300 K 时, 平均团簇尺寸仅增加了约 200. 相较于相似元素替换, 相异元素替换导致 Zr 基非晶合金平均团簇尺寸明显增大.

液态中的团簇是不稳定的, 处于时聚时散的动态

图 2 (网络版彩图) $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 总的和各元素平均五次对称随温度变化. (a) 全部元素; (b) Zr; (c) Cu, Ni; (d) Al

Figure 2 (Color online) The distribution of five-fold local symmetry with temperature in the $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$, and $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$. (a) Total; (b) Zr; (c) Cu, Ni; (d) Al.

图 3 (网络版彩图) $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的平均团簇尺寸随着温度变化

Figure 3 (Color online) The distribution of the average cluster size with temperature in the $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$, and $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$.

平衡状态. 由于液态中原子自扩散运动, 随着时间发展, 体系中的团簇原子逐渐扩散彼此远离. 当团簇原子之间距离大于键长时, 团簇分裂成更多的小团簇, 团簇逐渐减小, 体系中平均团簇尺寸也随之变小. 我们选择体系平均团簇尺寸减小为 3, 需要的时间为平均团簇寿命, 从而半定量地研究相异相似元素替换对平均团簇寿命影响.

图 4 给出了 $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的平均团簇寿命随着温度的变化情况. 随着温度降低, $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的平均团簇寿命在高温液态阶段缓慢增加, 然后, 平均团簇寿命迅速增加. 凝固过程中, 随着相异元素 Al 替换 Cu, 平均团簇寿命明显增加, 并且温度越低, 增加幅度越大; 随着相似元素 Ni 替换 Cu, 平均团簇寿命变化趋势与相似元

图 4 (网络版彩图) $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的平均团簇寿命随着温度的变化

Figure 4 (Color online) The distribution of average cluster time with temperature in the $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$, and $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$.

素替换结果类似, 也呈现明显增加的趋势. 例如, 在 900 K 时, 相异元素替换导致平均团簇寿命增加约 372 ps, 而相似元素替换导致平均团簇寿命增加约 451 ps. 体系中平均团簇寿命越大, 说明团簇越稳定, 越不利于形核晶化, 从而有利于非晶合金形成. 很明显, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 的平均团簇寿命变化趋势与其非晶形成能力变化趋势是一致的.

自扩散系数对于理解液体稳定性和非晶形成能力具有重要意义^[23]. 自扩散系数可以通过下面的公式计算得到

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left[\frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \right) \right], \quad (1)$$

其中, N 是体系原子个数, $r_i(t)$ 是 t 时刻 i 原子矢量, $r_i(0)$ 是初始时刻 i 原子矢量. 图 5 给出了 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 的自扩散系数随着温度变化情况. 凝固过程中, 随着温度降低, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 的自扩散系数逐渐减小. 相同温度下, 不同元素自扩散系数从大到小依次为 Cu, Ni, Al 和 Zr.

元素在液态中运动速度与原子半径密切相关. Cu, Ni, Al 和 Zr 的元素半径依次为 1.28, 1.25, 1.43 和 1.62 Å^[24]. 一般来说, 自扩散系数随着半径的增大而减小, 但是 Cu 和 Ni 原子运动速度与其原子半径呈负相关. 这可能是因为, 液态中原子运动速度还与原子间结合能密切相关, 相对较大的结合能会导致原子运动变慢^[25]. Ni 与 Al, Zr 之间的混合热分别为 -22 和 -49 kJ mol⁻¹, 而 Cu 与 Al, Zr 之间的混合热分别为 -1 和 -23 kJ mol⁻¹^[24], 这说明 Ni 与 Al, Zr 间结合力要强于 Cu 与 Al, Zr 间结合力. 因而, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 中 Ni 的自扩散系数小于 Cu 的自扩散系数.

凝固过程中, 随着相异元素 Al 替换 Cu, 总的自扩散系数降低, 这是因为 Al 的自扩散系数小于 Cu 的自扩散系数及相异元素 Al 替换导致 Zr 和 Cu 的自扩散系数降低. 随着相似元素 Ni 替换 Cu, 总的自扩散系数进一步降低. 相异相似元素替换导致 Zr 基体系的自扩散系数降低, 原子运动速度变慢, 从而有利于非晶合金形成.

剪切黏度是表征快速凝固过程中液体变化的重要

图 5 (网络版彩图) $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$ 和 $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$ 总的和各元素自扩散系数随着温度变化. (a) 全部元素; (b) Zr; (c) Cu, Ni; (d) Al

Figure 5 (Color online) The distribution of self-diffusion coefficient with temperature in the $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{45}$, $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{35}\text{Al}_{10}$, and $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_5\text{Al}_{10}$. (a) Total; (b) Zr; (c) Cu, Ni; (d) Al.

参数. 剪切黏度可以通过对体系应力自相关函数进行时间积分得到, 计算公式如下^[26]:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle \sigma_{xy}(0) \sigma_{xy}(t) \rangle, \quad (2)$$

其中, σ_{xy} 是应力张量非对角 x - y 张量, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是体系温度, V 是体系体积. 图6为 $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的剪切黏度随着温度变化图. 凝固过程中, 随着温度降低, $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的剪切黏度逐渐增加, 并且温度越

图6 (网络版彩图) $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的剪切黏度随着温度变化

Figure 6 (Color online) The distribution of shear viscosity with temperature in the $Zr_{55}Cu_{45}$, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$, and $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$.

低, 剪切黏度增加幅度越大. 凝固过程中, 随着相异元素Al替换Cu, 体系剪切黏度明显增加; 随着相似元素Ni替换Cu, 体系剪切黏度进一步增加, 并且温度越低, $Zr_{55}Cu_{35}Al_{10}$ 和 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ 的剪切黏度差异越明显. 相异相似元素替换导致体系剪切黏度显著增加.

4 结论

本文采用分子动力学模拟的方法研究Cu的相异元素Al及相似元素Ni替换对Zr-Cu非晶合金熔体凝固过程的影响. 研究发现: (1) 随着相异及相似元素替换, 体系玻璃转变温度明显提高; (2) 随着相异元素Al替换Cu, 平均五次对称和平均团簇尺寸明显增大, 但相似元素Ni替换Cu后, 平均五次对称和平均团簇尺寸仅略微增大; (3) 随着相异元素替换, 平均团簇寿命和剪切黏度明显增加, 自扩散系数明显减小, 相似元素替换后, 平均团簇寿命和剪切黏度进一步增加, 自扩散系数进一步降低. 因此, 相异元素替换导致Zr-Cu体系凝固过程中的原子排列结构和动力学过程都发生明显变化, 从而提高了合金的非晶形成能力; 而相似元素替换对Zr-Cu体系凝固过程中的动力学影响较大, 原子排列结构影响小, 其明显变慢的动力学过程提高了非晶合金形成能力.

参考文献

- Inoue A, Shibata T, Zhang T. Effect of additional elements on glass transition behavior and glass formation tendency of Zr-Al-Cu-Ni alloys. *Mater Trans JIM*, 1995, 36: 1420–1426
- Li R, Pang S, Ma C, et al. Influence of similar atom substitution on glass formation in (La-Ce)-Al-Co bulk metallic glasses. *Acta Mater*, 2007, 55: 3719–3726
- Li R, Pang S, Men H, et al. Formation and mechanical properties of (Ce-La-Pr-Nd)-Co-Al bulk glassy alloys with superior glass-forming ability. *Scripta Mater*, 2006, 54: 1123–1126
- Inoue A, Zhang T, Matsubara E, et al. Reductilization of an embrittled amorphous $La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ alloy by water quenching from supercooled liquid. *Mater Trans JIM*, 1991, 32: 201–206
- Zhang T, Inoue A, Masumoto T. Amorphous Zr-Al-TM (TM=Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K. *Mater Trans JIM*, 1991, 32: 1005–1010
- Inoue A, Kato A, Zhang T, et al. Mg-Cu-Y amorphous alloys with high mechanical strengths produced by a metallic mold casting method. *Mater Trans JIM*, 1991, 32: 609–616
- Inoue A, Shen B. Soft magnetic bulk glassy Fe-B-Si-Nb alloys with high saturation magnetization above 1.5 T. *Mater Trans*, 2002, 43: 766–769
- Li X, Shi Z, Zhang T. Effect of similar element substitution on Fe-B-Si-Mo bulk metallic glasses studied by experiment and *ab initio* molecular dynamics simulation. *J Alloys Compd*, 2019, 784: 1139–1144
- Inoue A, Nishiyama N, Kimura H. Preparation and thermal stability of bulk amorphous $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ alloy cylinder of 72 mm in diameter. *Mater Trans JIM*, 1997, 38: 179–183

- 10 He Y, Shen T, Schwarz R B. Bulk amorphous metallic alloys: Synthesis by fluxing techniques and properties. [Metall Mat Trans A](#), 1998, 29: 1795–1804
- 11 Shen B, Inoue A, Chang C. Superhigh strength and good soft-magnetic properties of (Fe,Co)-B-Si-Nb bulk glassy alloys with high glass-forming ability. [Appl Phys Lett](#), 2004, 85: 4911–4913
- 12 Wang D, Tan H, Li Y. Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr-Cu-Al alloy system—A metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys. [Acta Mater](#), 2005, 53: 2969–2979
- 13 Inoue A, Zhang T. Fabrication of bulk glassy $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ alloy of 30 mm in diameter by a suction casting method. [Mater Trans JIM](#), 1996, 37: 185–187
- 14 Cheng Y Q, Ma E, Sheng H W. Alloying strongly influences the structure, dynamics, and glass forming ability of metallic supercooled liquids. [Appl Phys Lett](#), 2008, 93: 111913
- 15 Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. [J Comput Phys](#), 1995, 117: 1–19
- 16 Lontas R, Jafary-Zadeh M, Zeng Q, et al. Substantial tensile ductility in sputtered Zr-Ni-Al nano-sized metallic glass. [Acta Mater](#), 2016, 118: 270–285
- 17 Ryltsev R E, Klumov B A, Chchelkatchev N M, et al. Cooling rate dependence of simulated $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ metallic glass structure. [J Chem Phys](#), 2016, 145: 034506
- 18 Han J, Gee R H, Boyd R H. Glass transition temperatures of polymers from molecular dynamics simulations. [Macromolecules](#), 1994, 27: 7781–7784
- 19 Blaineau S, Jund P, Drabold D A. Physical properties of a GeS_2 glass using approximate *ab initio* molecular dynamics. [Phys Rev B](#), 2003, 67: 094204
- 20 Abraham F F. An isothermal-isobaric computer simulation of the supercooled-liquid/glass transition region: Is the short-range order in the amorphous solid fcc? [J Chem Phys](#), 1980, 72: 359–365
- 21 Peng H L, Li M Z, Wang W H. Structural signature of plastic deformation in metallic glasses. [Phys Rev Lett](#), 2011, 106: 135503
- 22 Hu Y C, Li F X, Li M Z, et al. Five-fold symmetry as indicator of dynamic arrest in metallic glass-forming liquids. [Nat Commun](#), 2015, 6: 8310
- 23 Yang M H, Li Y, Li J H, et al. Retracted article: Atomic-scale simulation to study the dynamical properties and local structure of Cu-Zr and Ni-Zr metallic glass-forming alloys. [Phys Chem Chem Phys](#), 2016, 18: 7169–7183
- 24 Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. [Mater Trans](#), 2005, 46: 2817–2829
- 25 Wang Y, Zhang Y, Takeuchi A, et al. Investigation on the crystallization mechanism difference between FINEMET® and NANOMET® type Fe-based soft magnetic amorphous alloys. [J Appl Phys](#), 2016, 120: 145102
- 26 Alfè D, Gillan M J. First-principles calculation of transport coefficients. [Phys Rev Lett](#), 1998, 81: 5161

Effect of dissimilar and similar element substitution on solidification of Zr-Cu metallic glass liquid

LI Xuan & ZHANG Tao^{*}

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

The effects of dissimilar and similar element substitution on atomic structure and dynamics of Zr-Cu metallic glass liquid were studied by molecular dynamics simulation. The five-fold local symmetry, average of cluster size, average of cluster time, self-diffusion coefficient and shear viscosity were used to character the atomic structure and dynamics. With the dissimilar element substitution, the local structure and dynamics obviously change, resulting in the improvement of glass-forming ability. The change of atomic structure is small after the similar element substitution. Therefore, the outstanding variation of dynamics enhances the glass-forming ability induced by similar element substitution.

metallic glass, dissimilar and similar element substitution, glass-forming ability, atomic structure, dynamics

PACS: 71.23.Cq, 71.55.Jv, 72.15.Cz, 81.05.Kf

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0331](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0331)