

# Simulation Study of the Microstructure Evolutions under Different Solidification Conditions of Liquid $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$ Alloy

Li-li Zhou<sup>1,2</sup>, Rang-su Liu<sup>1,\*</sup>, Ze-an Tian<sup>1</sup>, Quan-hui Liu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Physics and Microelectronics Science, Hunan University, Changsha 410082, China

<sup>2</sup>Department of Information Engineering, Gannan Medical University, Ganzhou 341000, China

\*Email: liurangsu@sina.com

**Abstract:** A molecular dynamics simulation study was performed for the cooling rate effects on the microstructure evolution during the rapid solidification process. The bond-type index method of Honeycutt-Andersen (HA), the cluster type index method (CTIM), and the visual analysis method have been used to analyze the evolution of micro-structures during the solidification. The results shows that the higher cooling rate corresponding to a higher glass transition temperature; moreover, the (12 0 12 0) icosahedron basic clusters plays a key role on the formation of the amorphous structure, they are inter-percolated into each other and form a network in the system; it has also been found that the cooling rate effects on the solidification structure only shows up bellows 773 K, the smaller the cooling rate is, the more icosahedron basic clusters form, and the more easy of the big size nano-cluster to form in the system.

**Keywords:** liquid  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  alloy; solidification process; microstructure; molecular dynamics simulation

## 凝固条件对液态 $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$ 合金纳米结构演变影响的模拟研究

周丽丽<sup>1,2</sup>, 刘让苏<sup>1,\*</sup>, 田泽安<sup>1</sup>, 刘全慧<sup>1</sup>

<sup>1</sup>湖南大学 物理与微电子科学学院, 湖南 长沙, 中国, 410082

<sup>2</sup>赣南医学院 信息工程学院, 江西 赣州, 中国, 341000

\*Email: liurangsu@sina.com

**摘要:** 采用分子动力学方法对两种不同冷却速率对液态  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  合金快速凝固过程中纳米结构演变的影响进行了模拟研究。采用 Honeycutt-Andersen 键型指数法、原子团类型指数法、可视化分析等方法对凝固过程中微观团簇结构演变进行了分析。结果表明: 系统的玻璃转变温度随冷速的升高而升高; (12 0 12 0)二十面体基本原子团对系统非晶态结构的形成起到了主导作用, 这些二十面体基本原子团相互交织成网络状分布在系统中。同时发现, 冷速对系统凝固结构的影响在 773K 以下才开始表现出来, 冷速越低, 系统中所形成的二十面体基本原子团越多, 系统越容易形成大尺寸的纳米级团簇结构。

**关键词:** 液态  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  合金, 凝固过程, 纳米结构, 分子动力学模拟

### 1 引言

由于 Ca-Mg 合金具有优良的综合力学性能, 良好的生物相容性, 使得其在工业上如汽车、航空航天等, 在医用金属材料方面都得到了广泛的应用。正因为如此, Ca-Mg 合金及 Ca-Mg 基合金的研究受到了材料科学界的广泛关注<sup>[1~7]</sup>。已有 Barnett 等<sup>[1]</sup>对 Ca-Mg 合金的结构和动力学性质进行了研究; 为

了发展轻质高强度的新型材料, Miyazaki 等<sup>[2]</sup>对多种 Ca-Mg 基合金的结构和机械性能进行了研究; Li 等<sup>[3]</sup>对 Ca-Mg 合金的实验研究发现, 通过改变 Ca 元素的含量及控制凝固工艺可以达到控制 Ca-Mg 合金材料机械性能的目的; Wan 等<sup>[4]</sup>对 Ca-Mg 合金的冲击吸收性能进行了研究, 发现 Ca 元素对 Ca-Mg 合金的冲击吸收性能具有重要的影响。然而, 这些研究都均未涉及凝固条件对 Ca-Mg 合金纳米结构演变影响的微观机制。

**基金项目:** 国家自然科学基金 (50831003; 50571037)

本文试图在原有工作<sup>[5,6]</sup>的基础上, 采用由 Wang 等人<sup>[8,9]</sup>发展起来的扩展非局域模型赝势理论, 对液态  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  合金在两个不同冷速下的凝固过程进行模拟研究, 并采用键型指数法<sup>[10]</sup>, 原子团类型指数法<sup>[7,11,12]</sup>, 微观可视化等方法, 对两个不同冷速下凝固过程中微观结构的演变机理进行了更为深入的研究。

## 2 模拟条件与方法

本文模拟研究采用与实验符合较好, 由 Wang 等人<sup>[8,9]</sup>所发展的扩展非局域模型赝势理论中的双体有效势函数作为系统内原子的相互作用势:

$$V(r) = \left( Z_{\text{eff}}^2 / r \right) \left[ 1 - \left( \frac{2}{\pi} \right) \int_0^{\infty} dq F(q) \sin(rq) / q \right]$$

其中,  $Z_{\text{eff}}$  和  $F(q)$  分别表示有效离子价和归一化能量波数特性函数,  $r$  为原子间距,  $q$  为  $\text{K}$  空间的能量波数. 研究表明, 该势函数已成功应用于  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  系统快速凝固过程中微观结构演变特征的描述<sup>[5~7]</sup>. 在本文中, 双体势的截止距离为 20 a.u. 积分所采取的时间步长为 5 fs.

模拟计算从 1173K 开始, 首先将 10000 个原子 (7000 个 Ca 原子和 3000 个 Mg 原子) 置于一立方体盒子中, 并按周期性边界条件运行, 让系统等温运行 10000 步使之处于平衡态 (根据系统的能量变化来判断), 然后分别以  $Q1 (=1 \times 10^{14} \text{K/s})$  和  $Q2 (=5 \times 10^{11} \text{K/s})$  的冷速冷却至 323K, 并且, 每 50K 等温运行 400 步, 以记录下原子的空间坐标, 从而可以获取该温度下的微观结构信息. 最后, 采用 HA 键型指数法<sup>[10]</sup>、原子团类型指数法 (CTIM)<sup>[7,11,12]</sup>、及基于 CTIM 发展起来的团簇分析法<sup>[13]</sup>等, 针对冷速对液态  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  合金快速凝固微观结构演变影响的问题进行了深入分析。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构因子与双体分布函数分析

众所周知, 系统中原子的双体分布函数  $g(r)$  与 X 射线衍射实验所获得的结构因子  $S(q)$  互为 Fourier 变换. 为了验证模拟结果的可靠性, 我们首先将本模拟所获得的结构因子与 Nassif 等<sup>[14,15]</sup>的实验值进行比较, 如图 1 所示. 由图可以看出, 第一峰、第二峰及其分裂的位置与实验结果都符合得较好, 只有峰的宽度稍有偏差. 这就说明, 本模拟研究所采用的有效双体势函数比较成功地反映了该系统微观结构方面的客观物理本质.

我们采用 Wendt-Abraham<sup>[16]</sup>所提出的

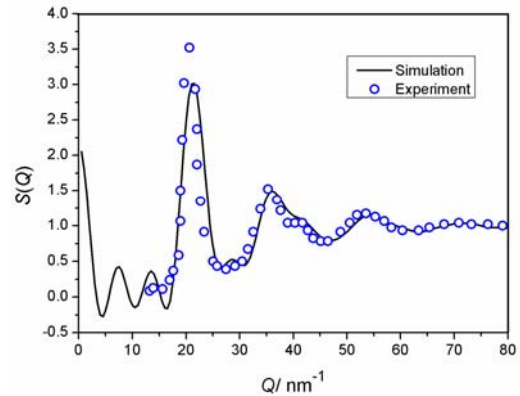


Figure 1. Comparison of  $S(q)$  for the system at 323 K between the simulation and experiment results.

图 1. 系统在 323K 时结构  $S(q)$  模拟值与实验值的比较

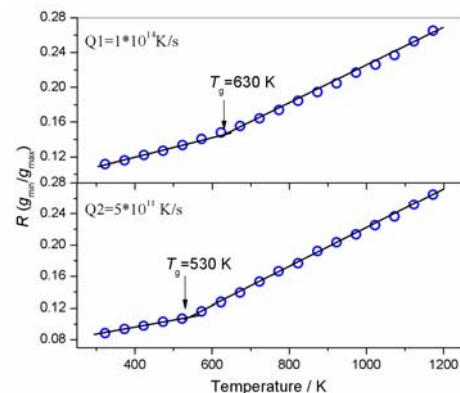


Figure 2. Temperature dependence of the  $R(g_{\text{min}}/g_{\text{max}})$  during the rapid solidification at different cooling rates.

图 2. 不同冷速下系统在快速凝固过程中  $R(g_{\text{min}}/g_{\text{max}})$  随温度的变化

$R=g(r)_{\text{min}}/g(r)_{\text{max}}$  的方法来确定系统的玻璃转变温度, 如图 2 所示. 根据拟合结果可知, 系统以较快的冷速  $1 \times 10^{14} \text{K/s}$  快速凝固时, 玻璃转变温度约为 630K, 而当系统以较慢的冷速  $5 \times 10^{11} \text{K/s}$  凝固时, 玻璃转变温度在 530K 左右. 这就表现出了一个明显的趋势: 玻璃转变温度随冷速的增加而升高. 本课题组侯等<sup>[5]</sup>的研究结果表明, 当  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  系统以  $1 \times 10^{12} \text{K/s}$  的冷速凝固时, 玻璃转变温度约为 550K, 进一步证实了这一结论。

### 3.2 键型分析

为了具体描述原子与近邻所形成的不同键合类型等微观结构随温度变化的细致情况, 从而深入了解不同冷速对凝固过程微观结构演变的影响情况, 我们采用 HA 键型指数法<sup>[10]</sup>对本文的模拟结果进行了比

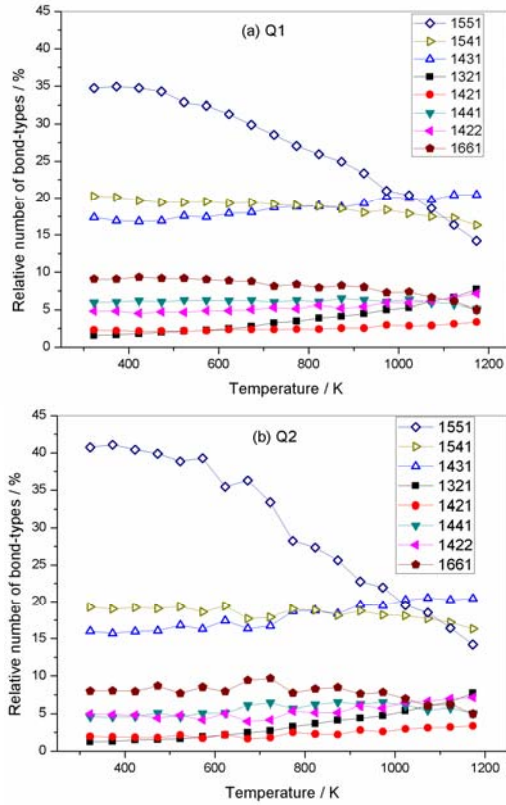


Figure 3. Temperature dependence of the relative number of bond-types  
图 3. 不同冷速下相对键型数目随温度的变化情况

较清晰的描述。HA 键型指数分析法不但能很好地描述两个原子与其它近邻原子之间的键合情况，还可以根据系统中不同键型的相对键型数目清晰地分辨出液态、非晶态和晶态结构。对于液态和非晶态结构，以 1551、1541 和 1431 键型的大量存在为特征；而对于各种晶态结构，体心立方 (bcc) 晶体结构以 1441 (6) 和 1661 (8) 的大量存在为特征；密排六方 (hcp) 晶体结构以 1421 (6) 和 1422 (6) 的大量存在为特征；面心立方 (fcc) 则以 1421 (12) 的大量存在为特征。

图 3 (a) (b) 分别给出了系统在 Q1 和 Q2 的冷速下快速凝固过程中几种主要键型相对数目随温度的变化情况。由图 3 (a) 和 (b) 可以看出，系统中 1541、1431、1321、1421、1422 和 1661 键型随温度的降低都基本保持不变，且在两种不同冷速下，这几种键型的变化趋势都几乎一致。这就说明，冷速对这几种键型的形成几乎没有影响。在 773K 以上，1551 键型的相对数目在不同冷速下增长趋势基本相同，冷速对其形成的影响没有表现出来；而在 773K 温度以下，在较高冷速(Q1)下 1551 键型增长较缓慢 [如图 3(a)所

示]，而在较慢的冷速 (Q2) 下则增长更为迅速 [如图 3(b)所示]。说明系统在较低冷速下更容易形成能量较低的五重对称结构。

### 3.3 团簇分析

由于 HA 键型指数法仍难以描述超过十个原子的结构组态，因而难以描述各种不同构型的原子团簇结构。而采用我们在 Qi 和 Wang<sup>[7]</sup>的工作基础上发展起来的原子团类型指数法 (CTIM)<sup>[11,12]</sup>，则可以方便地描述各种不同结构、不同尺寸原子团簇的微观结构。CTIM 采用四个数码(N, n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub>) 来描述每一种基本原子团，其中 N 表示与中心原子组成该原子团的最近邻原子数目；n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub> 分别表示最近邻原子与中心原子形成 1441,1551,1661 的键型数目。例如：二十面体基本原子团用 (12 0 12 0) 表示，Frank-Kasper 多面体基本原子团用 (14 0 12 2) 表示，Bernal 多面体基本原子团用 (10 2 8 0) 表示。

根据 CTIM，可以获得液态 Ca<sub>7</sub>Mg<sub>3</sub> 合金快速凝固过程中各种基本原子团数目的统计值随温度的演变情况。图 4 给出了系统在不同冷速下二十面体基本原子团数目随温度的变化情况。由图可以看出，冷速对二十面体基本原子团形成的影响到 773K 以下才开始明显地表现出来，这与前文的键型分析结果是一致的。从 Pei 等<sup>[17]</sup>对 Ti<sub>3</sub>Al 系统的研究，及 Liu 等对 Cu<sup>[18]</sup>、Al<sup>[19]</sup>等的研究结果都可以发现，冷速对系统在凝固过程中的能量、结构等性质的影响在一定温度以下才会明显地表现出来。这就给我们提出了一个非常有趣的问题，在 773K 以上，冷速是怎样影响液态和过冷液态熔体的性质的？对于这一问题的理解还有待于进一步的研究。

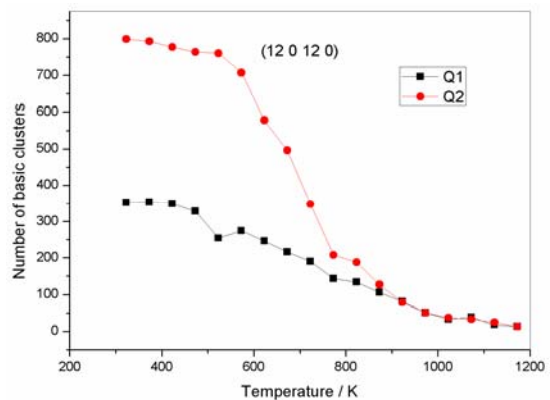


Figure 4. The number of icosahedron basic clusters as a function of temperature at different cooling rates  
图 4. 不同冷速下系统中二十面体基本原子团数目随温度的演变

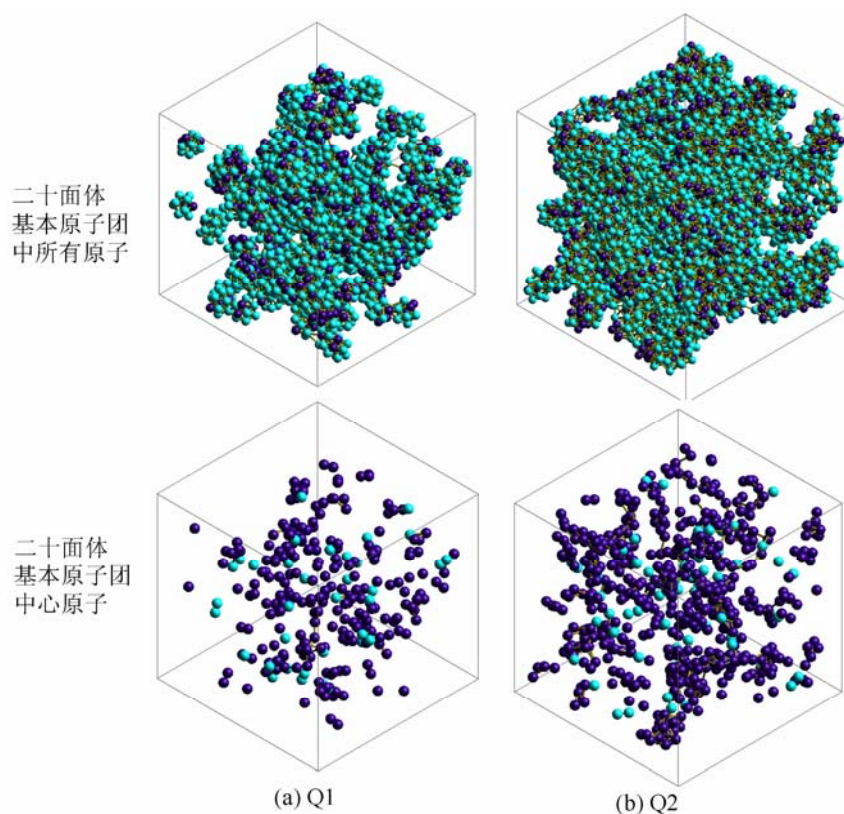


Figure 5. Distributions of the icosahedron basic clusters and its central atoms in the system at 323 K (the light blue balls and the deep blue ones represent Ca atoms and Mg atoms respectively)

图 5. 在 323K 时系统中二十面体基本原子团及其中心原子分布情况 (淡蓝色小球代表 Ca 原子, 深蓝色小球代表 Mg 原子)

在 773K 温度以下, 冷速对二十面体团簇结构形成的影响开始明显地表现出来: 在较低冷速 (Q2) 下, 系统中二十面体基本原子团数目开始迅速增加; 而在较快的冷速 (Q1) 下, 二十面体基本原子团数目增加都非常缓慢。经统计得知, 在 323K 时二十面体基本原子团数目和其它缺陷基本原子团数目分别占总的基本原子团数目的 30.76% 和 69.24%。而在较低的冷速下, 系统形成了以二十面体基本原子团占优的非晶态结构, 在 323K 时, 二十面体基本原子团数目和其它缺陷基本原子团数目分别占总基本原子团数目的 53.3% 和 46.7%。这就说明, 冷速越高系统越倾向于形成缺陷基本原子团结构。这是由于在高的冷速下, 系统中原子随着温度的降低, 迁移能力迅速降低, 还来不及通过扩散形成能量较低、更为稳定的结构, 而在一定的温度下被冻结; 因而快速凝固结构在一定程度上是熔体液态结构的冻结; 并且冷速越高, 这一现象将表现得越为显著。

为了进一步了解二十面体基本原子团在系统中的

分布情况, 我们采用可视化方法, 将两种不同冷速下所得到的 323K 时凝固结构中所有二十面体基本原子团及其中心原子分布三维简图分别绘于图 5(a) 和 (b) 中。由图可以看出, 二十面体基本原子团中的原子相互连接, 构成网络状分布在系统中, 在较低冷速 Q2 下, 二十面体基本原子团结构几乎充满整个系统。由此, 可以看出, 冷速越低, 系统最终凝固结构中二十面体越多, 越为紧密地连接在一起, 因此凝固结构更加稳定。然而, 我们知道, 五重对称性结构不具有拓扑性, 它不能像晶体结构基本原子团一样, 一直增加到填满整个系统。因此, 我们推测: 当冷速降低到一定值以后, 二十面体基本原子团结构增加到一定程度后将达到一个饱和值, 然后凝固将向晶体结构转变。这一推测与 Liu 等<sup>[19]</sup>的观点是一致的, 这也就说明可能存在一个理想的冷速, 得到最为稳定的非晶体结构。而其中具体的微观机理还有待于人们继续探索, 为寻求最佳的凝固工艺提供有力的理论依据。

在 CTIM 的基础上, 可以进一步研究系统中大团

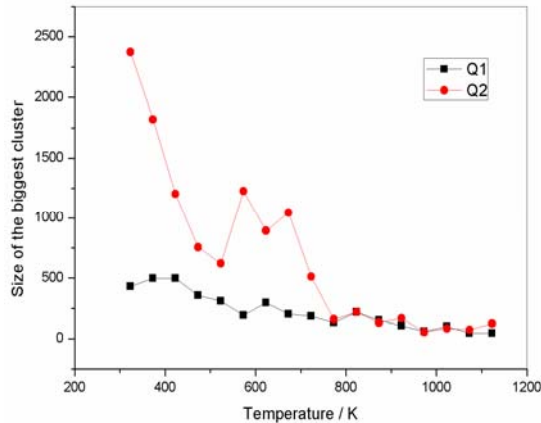


Figure 6. Size of the biggest cluster as a function of temperature at different cooling rates

图 6. 不同冷速下系统中所形成的最大团簇尺寸随温度的演变

簇的形成情况。由前文已知，我们定义一个基本原子团是一个由中心原子与周围近邻原子所构成的最小原子团。而一个大原子团簇，既可以是以一个基本原子团为核心按一定规则不断长大而成，也可以是由若干个基本原子团通过中心原子成键的方式相互结合而成。在不同冷速下团簇最大尺寸随温度的演变情况如图6所示，由此可以看出，773K以上，冷速对最大团簇的尺寸基本没有影响。这就说明，在不同冷速下，在高温时，系统中都只形成了小尺寸的团簇，不同的基本原子团处于相互独立的状态。随着温度的降低，冷速的影响开始明显地表现出来，在较低冷速下，小尺寸团簇开始较快地长大成中等尺寸团簇；到玻璃转变温度以下开始迅速长大，预示着中等尺寸团簇开始进一步合并，形成纳米级的大团簇结构；到323K时，系统中形成了一个包含2374个原子的超大尺寸纳米团簇。而在高的冷速下，团簇的尺寸一直增加缓慢，并保持在500个原子以下；说明高冷速下所得到的凝固结构更为松散。这就进一步说明，冷速越低，所得到的非晶体结构越紧密稳定。

#### 4 结论

根据上述两种不同冷速对液态  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  合金快速凝固过程中微观结构演变影响的模拟结果和分析讨论，可以得出以下结论：

1. 扩展非局域模型赝势理论能够有效地反映液态  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  合金系统原子间的相互作用；在快速凝固过程中，(12 0 12 0)二十面体基本原子团对系统非晶态结构的形成起到了主导性的作用，这些二十面体基本原子团相互交织成网络状分布在系统中。

2. 冷速对液态  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  合金的凝固特性具有重要影响，并在 773K 以下才开始显示出来：非晶转变温度随冷速的升高而升高；冷速越低，凝固过程中形成越多的二十面体基本原子团，系统越容易形成超大尺寸的纳米级大团簇结构。

#### 5 致谢

衷心感谢国家自然科学基金（50831003；50571037）对本研究工作的支持！

#### References (参考文献)

- [1] R. N. Barnett, C. L. Cleveland, Uzi Landman. Structure and Dynamics of a Metallic Glass: Molecular-Dynamics Simulations. *Physical review Letter.*, 1985, 55(19): 2035-2038.
- [2] Takeshi Miyazaki, Junichi Kaneko, Makomoto Sugamata. Structures and properties of rapidly solidified Mg-Ca based alloys. *Materials Science and Engineering A*, 1994, 181-182: 1410-1414.
- [3] Zijian Li, Xunan Gu, Siquan Lou, Yufeng Zheng. The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone. *Biomaterials*, 2008, 29(10): 1329-1344.
- [4] Diqing Wan, Jincheng Wang, Lin Lin, Zhigang Feng, Gencang Yang. Damping properties of Mg-Ca binary alloys. *Physica B: Condensed Matter*, 2008, 403(13-16): 2438-2442.
- [5] Zhaoyang Hou, Lixia Liu, Rangsui Liu, Ze'an Tian, Jinguo Wang. Short-range and medium-range order in  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  metallic glass. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(8): 083511-083517.
- [6] Tinghong Gao, Rangsui Liu, Lili Zhou, Ze'an Tian, Quan Xie. Formation properties of cluster structures during the rapid solidification of liquid  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  alloy. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(10): 2093-2100.  
高廷红, 刘让苏, 周丽丽, 田泽安, 谢泉. 液态  $\text{Ca}_7\text{Mg}_3$  合金快速凝固过程中团簇结构的形成特性. *物理化学学报*, 2009, 25(10): 2093-2100.
- [7] D W Qi, S Wang. Icosahedral order and defects in metallic liquids and glasses. *Physical review B*, 1991, 44(2): 884-887.
- [8] S. Wang, S. K. Lai. Structure and electrical resistivities of liquid binary alloys. *Journal of Physics F: Metal Physics.*, 1980, 10(12): 2717-2737.
- [9] D. H. Li, X. R. Li, S. Wang. A computer and analytic study of the metallic liquid-glass transition. *Journal of Physics F: Metal Physics.*, 1988, 16(3): 309-321.
- [10] J. D. Honeycutt, H. C. Anderson. Molecular-dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *Journal of Physics Chemistry*, 1987, 91(19): 4950-4963.
- [11] Rangsui Liu, Kejun Dong, Ze'an Tian, Hairong Liu, Ping Peng, Aibing Yu. Formation and magic number characteristics of clusters formed during solidification processes. *Journal of Physics.: Condens. Matter*, 2007, 19: 196103-196117.
- [12] Rangsui Liu, Kejun Dong, Jiyong Li, Aibing Yu, Riping Zou. Formation and description of nano-clusters formed during rapid solidification processes in liquid metals. *Journal of Non-Crystal Solids*, 2005, 351(6-7): 612-617.
- [13] Zhaoyang Hou, Rangsui Liu, Hairong Liu, Ze'an Tian, Xing Wang, Qunyi Zhou, Zhenghua Chen. Simulation study on the formation and evolution properties of nano-clusters in rapid solidification structures of sodium. *Modeling and Simulation Material Science and Engineering*, 2007, 15(8): 911-922.
- [14] E. Nassif, P. Lamparter, S. Steev. *Z. Naturforsch*, 1983, 38a:1206.
- [15] S. S. Jaswal, J. Hafner. Atomic and electronic structure of crystalline and amorphous alloys. I. Calcium-magnesium compounds. *Physical review B*, 1988, 38(11): 7311-7319.
- [16] H. R. Wendt, Farid F. Abraham. Empirical Criterion for the Glass

- Transition Region Based on Monte Carlo Simulations. *Physical review Letter*, 1978, 41(18): 1244-1246.
- [17] Q X Pei, C Lu, M W Fu. The rapid solidification of Ti3Al : a molecular dynamics study. *Journal of Physics.: Condens. Matter*, 2004, 16(24): 4203-4210.
- [18] Changsong Liu, Junchao Xia, Zhengang Zhu, D. Y. Sun. The cooling rate dependence of crystallization for liquid copper: A molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, 2001, 114(17): 7506-7512.
- [19] Changsong Liu, Zhengang Zhu, Junchao Xia, D Y Sun. Cooling rate dependence of structural properties of aluminium during rapid solidification. *Journal of Physics.: Condens. Matter*, 2001, 13(9): 1873-1890.