FeCuNi 金属玻璃中第二峰分裂的结构起源

栗晶晶，田泽安†

贵州大学大数据与信息工程学院新型光电子材料与技术研究所，贵阳 550025

收稿日期：2020-04-20；接收日期：2020-05-15

【摘要】 基于分子动力学模拟，采用双体分布函数（PDF）、最大标准团簇（LSC）、拓扑密堆团簇（TCP LSC）和三维可视化技术等微观结构表征方法，研究了 10^{12} K/s 冷速下六种不同组分的 $Fe_{70}Cu_{(30-x)}Ni_x$（$x=0$、5、10、15、20、30）金属玻璃中的偏 PDF 特征以及 Ni 含量对 TCP LSCs 的影响. 研究结果表明：FeCuNi 金属玻璃中的 ICO LSCs 不是 PDF 第二峰分裂的主要结构起源，而 TCP LSCs 可以相当完美地解释第二峰的分裂特征. Ni 含量对 TCP LSCs 微观结构产生微妙且复杂的影响. 拓扑不变性是 TCP LSCs 的基本特征.

关键词：FeCuNi 金属玻璃，分子动力学模拟，第二峰分裂，拓扑密堆团簇

PACS：31.15.Qg，61.43.Dq，81.30.Fb

DOI：10.13380/j.ltpl.2020.02.004

Structural Origin of the Second Peak Split of FeCuNi Metallic Glass

LI Jingjing，TIAN Zean

Institute of Advanced Optoelectronic Materials and Technology，College of Big Data and Information Engineering，Guizhou University，Guiyang 550025，*China*

Received date：2020-04-20；accepted date：2020-05-15

【Abstract】 Based on molecular dynamics simulation，the features of partial PDF and the effect of Ni atoms on TCP LSCs in different $Fe_{70}Cu_{(30-x)}Ni_x$（$x=0$，5，10，15，20，30）metallic glasses at the cooling rate of 10^{12} K/s were studied. The simulation results were analyzed by pair distribution function（PDF），the largest standard cluster analysis（LSC），the topologically closed-packed cluster（TCP LSC）and 3D visualization techniques. The results show that the ICO LSC cannot explain the second peak split of PDF，but TCP LSC is the structural origin of the second peak split of total PDF in FeCuNi metallic glass. The effect of Ni atoms on the microstructure of TCP LSCs is subtle and complex. Topology invariance is the basic characteristic of TCP LSCs.

Keywords：FeCuNi metallic glass，Molecular dynamics simulation，the second peak split，the topologically closed-packed cluster

PACS：31.15.Qg，61.43.Dq，81.30.Fb

DOI：10.13380/j.ltpl.2020.02.004

Reference method：LI Jingjing，TIAN Zean，Low. Temp. Phys. Lett. **41**，0081（2020）

* 国家自然科学基金（U1612442，51661005）；贵州省自然科学基金（黔科合基础［2017］1025）资助的课题.

† tianzean@126.com

1 引　　言

Fe基非晶软磁合金在电子电力领域中的应用价值日益重要,同时航空航天航海等军事民用领域也对其软磁性能和高温特性表现出更多需求[1]. 因此,制备具有高非晶形成能力的Fe基金属玻璃一直是科研工作者们的研究热点[2]. 双体分布函数(简记为g(r)或PDF)是表征非晶态材料中原子分布的基本方法,能揭示材料的结构统计特征. 金属玻璃PDF曲线第二峰一般会分裂为两个次峰,而分裂的原因目前仍未弄清楚. 刘让苏教授[3]首先发现二十面体(ICO)与第二峰分裂密切相关;潘少鹏博士[4]认为玻璃中多面体连接方式的不均匀性导致第二峰分裂;Liu[5]等人认为玻璃的长程有序为第二峰分裂的原因. 但是,以上研究均限于金属单质[3,4],或者PDF第一峰不分裂的比较简单的情况[5],对于合金甚至PDF曲线第一峰分裂的情况,需要新的方法来研究. 此外,过去通常认为二十面体(ICO)对快速凝固过程中的液态金属微观结构演化起着关键作用[6-8]. 但在一些非晶材料中,只有少量ICO[9,10]存在,因此ICO不足以表征所有金属玻璃的基本结构特征. 最近提出的拓扑密堆(TCP)结构可以更好地量化非晶态系统的宏观特性[11-13]. 本文以FeCuNi三元合金为例,研究金属玻璃的双体分布函数(PDF)[14-15]第二峰分裂的结构起源以及TCP结构的特性,对深入揭示金属玻璃的特征有重大意义.

2 模拟参数设置

利用lammps开源软件[16]进行分子动力学模拟[17],研究了$Fe_{70}Cu_{(30-x)}Ni_x$(x=0、5、10、15、20和30)合金熔体的快速凝固过程. 模拟选择的是Bonny[18]提出的EAM势函数. 这种EAM势函数可以准确地描述Cu和Ni含量较低的FeCuNi合金的热力学性质. 6种不同组分FeCuNi合金的初始状态(晶体)由Materials Studio[19]构建,将16000个原子随机置于一个立方盒中. 首先体系在2500 K下弛豫1.0 ns,得到平衡液体. 然后,在NPT系综下,体系以10^{12} K/s的冷速迅速冷却到300 K,每隔1 K记录所得数据.

3 拓扑密堆团簇

拓扑密堆(topologically close-packed,TCP)团簇的提出,大大提高了对非晶材料微观结构的表征能力,便于进一步分析材料的宏观属性[10,11]. TCP LSC是一个集合,包含一系列最大标准团簇(LSC)[20,21]. 每个TCP LSC至少含有一个S555($\times n_5$),可能含有S444($\times n_4$)和S666($\times n_6$). TCP LSCs广泛存在于TCP晶体和金属玻璃中[11,12]. 由欧拉定理知,S444,S555和S666的数目满足:$2\times n_4+n_5=12$. 因此在TCP LSC中n_6是自由变量,仅受中心原子配位数的限制. 由于n_5不为0,则TCP LSC中的n_4最多只能取5个值($n_4<6$)[10-12]. 所以TCP LSC可以由“Ln”系统地表示,其中整数n是中心原子的配位数;当$n_4=0$时,“L”是Z;$n_4=1-5$时,“L”是A-E. 因此,图1中所示的两个局域结构分别是Z12和B14. TCP LSC的基本结构特征是近邻原子与中心构成准四面体,即团簇内部只有四面体间隙,没有8面体等其他类型的间隙,因此是局域密堆的结构,因此得名TCP团簇.

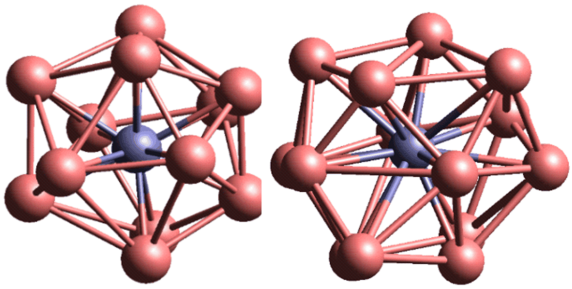


图1　最大标准团簇(a)Z12-[12/555]和(b)B14-[2/444, 8/555, 2/666]示例.

Fig. 1　The structural model of a Z12-[12/555] (a) and a B14-[2/444, 8/555, 2/666] (b) LSC

最大标准团簇分析法(LSCA)[20,21]能确定以每个原子为中心的唯一LSC,因此系统中的原子可以按LSC类型分类. 例如,Z12 LSC的中心(见图1(a))称为Z12原子. 依此类推,图1(b)中B14 LSC的中心原子称为B14原子;同理,所有TCP团簇的中心原子统称为TCP原子. 当然跟B14原子相比,TCP原子是多种原子的集合.

4 结果与讨论

4.1 基于元素类型的偏PDF

基于元素类型,研究了300 K时$Fe_{70}Cu_{(30-x)}Ni_x$合金中的PDF曲线,图2为x=0,15和30时的偏PDF曲线. 所有PDF曲线均采用“加和归一化”,即在某一r处,各偏PDF的值相加之和等于总PDF的值. 显然,所有FeCuNi合金中偏PDF的第

二峰均分裂成两个肩，这与总 PDF 第二峰的分裂相一致.

不同原子对（如 Cu-Cu，Fe-Fe，Cu-Fe 等）在总 PDF 曲线上第二峰分裂的贡献包括两个方面：相对高度和中心位置. 相对高度由原子对的数目和空间分布特征决定，而中心位置仅由原子对空间分布决定；因此曲线上分裂峰的中心位置是原子对第二近邻距离尺度上的空间分布特征的体现，更能体现微观结构的基本特征，因此本文主要讨论 PDF 分裂双峰的中心位置.

为了量化不同偏 PDF 分裂双峰的中心位置相对于体系总的 PDF 对应峰的偏离程度，我们定义了一个参数 $\delta_{a-b}=\frac{|p_{a-b}-p_{\text{total}}|}{p_{\text{total}}}\times 100\%$，其中 p_{a-b} 表示偏 PDF 曲线上分裂双峰中的左（或右）峰的中心位置，$<a, b>\in\{\text{Fe, Cu, Ni}\}$；$p_{total}$ 表示总 PDF 曲线上对应峰的中心位置. 显然，δ_{a-b} 值越小，偏 PDF 和总 PDF 的对应峰的中心位置吻合度越高.

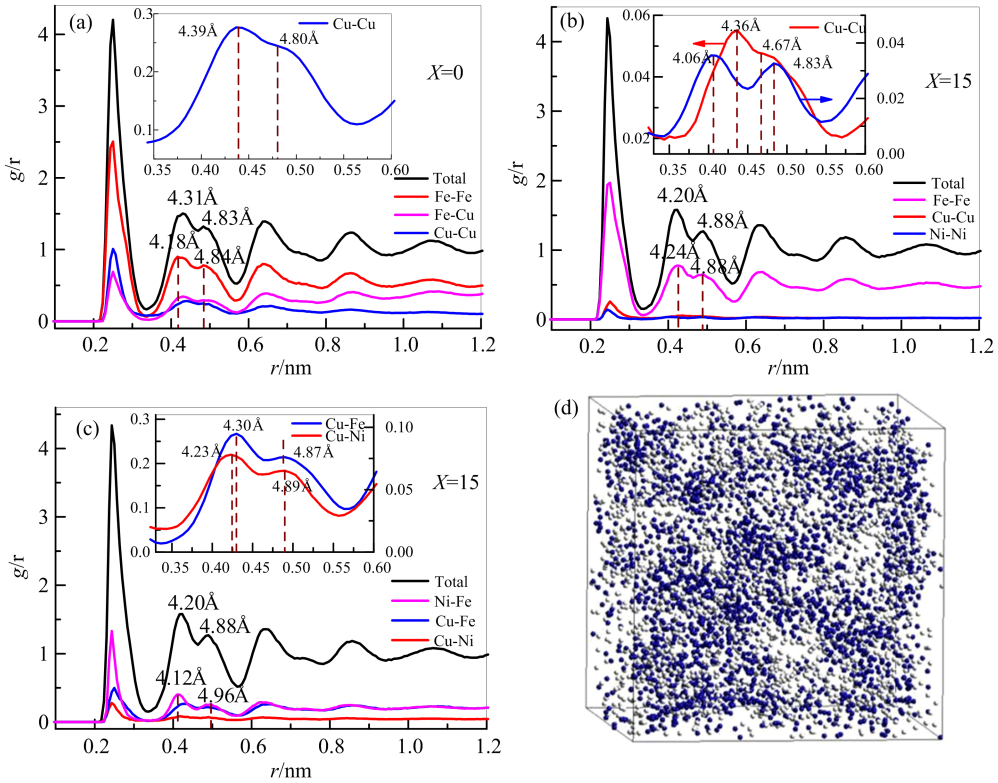


图 2　$Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ 合金中 300 K 时基于元素类型的偏 PDF（a）$x=0$，（b，c）$x=15$，（d）$Fe_{70}Cu_{15}Ni_{15}$ 合金中 Cu-Ni 原子对的可视化图

Fig. 2　The partial PDF based on element type in FeCuNi alloys at 300 K (a) $x=0$, (b, c) $x=15$, (d) visualization of Cu-Ni pairs in $Fe_{70}Cu_{15}Ni_{15}$ alloys

表 1 中统计了不同组分下 FeCuNi 合金中相同元素原子对（Fe-Fe，Cu-Cu，Ni-Ni）对应的 δ_{a-a} 值，其中 $a\in\{\text{Fe, Cu, Ni}\}$. 同时，计算了相应的平均偏移率（average），偏移率中位数（median）和偏移率标准差（sd）. 比较表中的 δ 值，发现各原子对偏 PDF 第二峰分裂的右肩与总 PDF 分裂的右肩中心位置偏差较小. 对于分裂出来的左肩，Fe-Fe 原子对比其他原子对的 δ 值小（$Fe_{70}Cu_{30}$ 除外，见表中斜体字部分）. 总的来看，Fe-Fe 原子对偏 PDF 上的分裂双峰与总 PDF 的分裂双峰的中心位置吻合较好，其他偏 PDF 的偏移都比较大. 因此，基于相同元素原子对分类对 FeCuNi 合金总 PDF 第二峰分裂的结构解释不够好.

表 2 中统计了不同组分 FeCuNi 合金中不同元素原子对（Fe-Cu，Fe-Ni，Cu-Ni）对应的 δ_{a-b} 值. 显然，基于 Cu-Ni 原子对的偏 PDF 与总 PDF 分裂双峰的中心位置吻合更好. 但是由于 Cu，Ni 原子数远小于 Fe 原子数以及 $Fe_{70}Cu_{30}$ 和 $Fe_{70}Ni_{30}$ 合金中不存在 Cu-Ni 原子对，故基于异种原子对的分类模型对 FeCuNi 合金总 PDF 第二峰分裂的结构解释缺乏完整性.

表 1　$Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ 合金中 300 K 时同种原子对的 δ_{a-b} 值(%)

Table 1　The δ_{a-b} based on same-element-pair in $Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ alloys at 300 K

x	left δ_{a-b} (Å)			right δ_{a-b} (Å)		
	Fe-Fe	Cu-Cu	Ni-Ni	Fe-Fe	Cu-Cu	Ni-Ni
0	3.02	1.86	—	0.21	0.62	—
5	0	3.30	6.13	0.61	1.43	1.43
10	0.47	4.74	3.79	0.61	1.64	1.02
15	0.95	3.81	3.33	0	4.30	1.02
20	1.66	1.90	3.33	0.82	3.07	1.02
30	1.92	—	1.92	0.21	—	0.62
average	1.34	3.12	3.70	0.41	2.21	1.02
median	1.31	3.30	3.33	0.41	1.64	1.02
sd	1.00	1.11	1.37	0.29	1.31	0.26

表 2　$Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ 合金中 300 K 时异种原子对的 δ_{a-b} 值(%)

Table 2　The δ_{a-b} based on different-element pairs in $Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ alloys at 300 K

x	left δ_{a-b} (Å)			right δ_{a-b} (Å)		
	Fe-Cu	Fe-Ni	Cu-Ni	Fe-Cu	Fe-Ni	Cu-Ni
0	0.23	—	—	0.62	—	—
5	0.47	2.59	0.94	0.61	1.02	0.61
10	0.71	1.90	0	1.02	0.20	1.23
15	2.38	1.90	0.71	0.20	1.64	0.20
20	1.90	2.61	0.24	0.41	0.41	0.41
30	—	0.72	—	—	0.21	—
average	1.14	1.94	0.47	0.57	0.70	0.61
median	0.71	1.9	0.48	0.61	0.41	0.51
sd	0.85	0.69	0.37	0.27	0.56	0.38

4.2　基于 ICO 原子的偏 PDF

Liu 等人[3]认为 ICO 的存在导致了 PDF 曲线中第二峰的分裂. 为了方便起见,将 ICO 团簇的中心原子称为 cICO 原子,将构成 ICO LSCs 的所有原子称为 aICO 原子(cICO 原子与其近邻原子;在图 3(a)和(b)分别为 $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ 合金中 cICO 原子和 aICO 原子的三维视图. 图 3(c)是将 $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ 合金体系中所有 cICO 原子以外的原子统称为 Other 原子,即将体系内的原子按局域环境看成“cICO-Other”二元合金而得到的“加和归一化”偏 PDF 曲线(与总 PDF 比较);图 3(d)是“aICO-Other”二元合金体系的“加和归一化”偏 PDF 曲线. 显然,图 3(c)和(d)中所有偏 PDF 的第二峰均分裂成两个肩,各个峰与总 PDF 对应峰值的偏离程度与其他 FeCuNi 合金的相关数据见表 3、表 4.

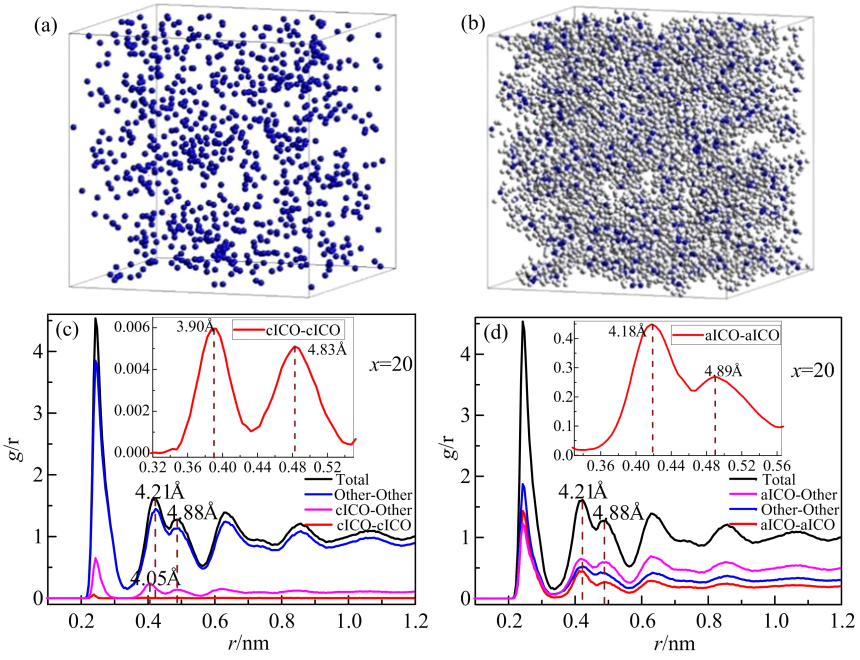


图 3　$Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ 合金中,300 K 时 cICO(a)和 aICO(b)原子可视化及其偏 PDF 曲线(c)和(d)

Fig. 3　Visualization of the cICO (a) and aICO (b) atoms, and the corresponding pPDF curves (c) and (d) in $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ alloy at 300 K.

为了便于计算二元模型下 PDF 曲线分裂双峰的中心位置偏移率，将系统原子中的两种原子分别用字母 A 和 B 表示. 其中 A 是由局域结构分类的特定类型原子，B 是其他原子. 在本工作中，A 可以是四种原子：(1) cICO 原子，即 ICO LSCs 的中心原子；(2) aICO 原子，即 ICO LSCs 中包含的所有原子；(3) cTCP 原子，即 TCP LSCs 的中心原子；(4) aTCP 原子，即 TCP LSCs 中包含的所有原子. 相应地，该系统被称为 cICO-Other，aICO-Other，cTCP-Other，以及 aTCP-Other 等模型.

当体系内的原子按局域结构分类时，PDF 曲线上分裂峰的中心位置体现了 LSC 直径尺度上(第二近邻)原子对的空间分布特征，即局域结构的(如 ICO 或 TCP LSCs)的特征长度；特征长度的离散性导致了 PDF 第二峰较宽的分布范围，而这些特征长度的相对集中导致了第二峰的明显分裂. 因此本文定义的 δ_{a-b} 的值越小，其对应的局域结构越能体现体系的结构特征.

表 3　$Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ 合金中 300K 时基于 cICO-Other 模型的 δ_{a-b} 值(%)

Table 3　The δ_{a-b} based on cICO-Other model in $Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ alloys at 300K

x	left δ_{a-b} (Å)			right δ_{a-b} (Å)		
	cICO-cICO	cICO-Other	Other-Other	cICO-cICO	cICO-Other	Other-Other
0	9.05	5.80	0.46	3.73	2.90	0.41
5	8.02	4.25	0	1.64	0.20	0
10	7.58	3.55	0.71	0.41	0.20	0.20
15	7.14	2.86	0.95	0.41	0.41	0.20
20	7.36	3.80	0.71	0.82	0.20	0.41
30	6.47	2.88	0.72	0.21	0.62	0
average	7.60	3.86	0.59	1.20	0.76	0.20
median	7.47	3.68	0.71	0.62	0.31	0.20
sd	0.80	1.0	0.30	1.22	0.97	0.17

表 3 中统计了 cICO-Other 模型的 δ_{a-b} 值，其中$<a, b>\in$\{cICO, Other\}. 比较表 3 中 δ 的值，左 $\delta_{cICO-cICO}$ 的值比其他原子对的左 δ 值大很多，每个原子对的右 δ 值之间没有显著差异($Fe_{70}Cu_{30}$ 除外). 故基于 cICO 原子对的偏 PDF 上的分裂双峰的中心位置远远偏离了总 PDF 上对应的中心位置. 相反的，基于 Other-Other 原子对的偏 PDF 上的分裂双峰的中心位置与总 PDF 吻合相对更好(不同合金中的偏移率均小于 1%).

表 4　$Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ 合金中 300K 时基于 aICO-Other 模型的 δ_{a-b} 值(%)

Table 4　The δ_{a-b} based on aICO-Other model in $Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ alloys at 300K

x	left δ_{a-b} (Å)			right δ_{a-b} (Å)		
	aICO-aICO	aICO-Other	Other-Other	aICO-aICO	aICO-Other	Other-Other
0	0.93	1.16	0.70	4.14	1.66	0.62
5	0.24	0.24	0.94	1.84	0.20	1.43
10	0.24	0.24	0.24	1.64	0.61	0.82
15	0	0.24	0.24	1.02	0.61	0.82
20	0.71	0.71	0.24	0.20	0	1.43
30	0	0.24	0.24	1.65	0	0.62
average	0.35	0.47	0.43	1.75	0.51	0.96
median	0.24	0.24	0.24	1.65	0.41	0.82
sd	0.35	0.35	0.28	1.20	0.57	0.34

表 4 中统计了 aICO-Other 模型的 δ_{a-b} 值，其中$<a, b>\in$\{aICO, Other\}. 比较表中 δ 值及其平均值、中位数、标准差，可得基于 aICO-aICO 原子对的偏 PDF 上的分裂双峰的中心位置仍然偏离总 PDF 上对应中心位置较远；相反非 aICO-aICO 原子对的偏 PDF 上的分裂双峰的中心位置与总 PDF 吻合更好. 因此，非 ICO 原子对 PDF 上第二峰的分裂贡献更大，aICO 原子对 PDF 曲线上第二峰的分裂的解释仍然差强人意.

4.3　基于 TCP 原子的偏 PDF

与基于 ICO 原子的偏 PDF 分析相似，图 4 (a)和(b)分别为 $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ 合金中 cTCP 原子和 aTCP 原子分布的三维视图. 图 4(c)和(d)是相应的“加和归一化”偏 PDF 曲线. 显然，基于 cTCP-Other 和 aTCP-Other 模型，六种合金偏 PDF 的第二峰均分裂为两个肩.

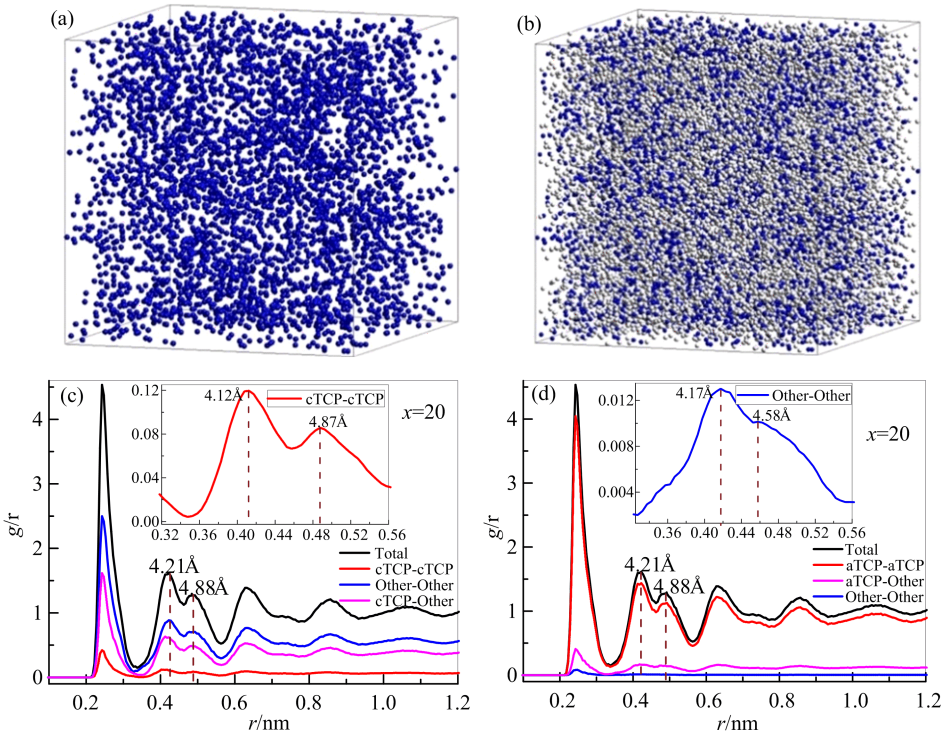


图 4　$Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ 合金 300 K 时的 cTCP(a)和 aTCP 原子可视化(b)及其相应的偏 PDF(c)和(d).

Fig. 4　Visualization of the cTCP (a) and aTCP atoms (b), and the corresponding pPDFs (c) and (d) in $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ alloy at 300 K, respectively.

表 5　$Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ 合金中 300 K 时基于 cTCP-Other 模型的 δ_{a-b} 值(%)

Table 5　The δ_{a-b} based on cTCP-Other model in $Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ alloys at 300 K

x	left δ_{a-b} (Å)			right δ_{a-b} (Å)		
	cTCP-cTCP	cTCP-Other	Other-Other	cTCP-cTCP	cTCP-Other	Other-Other
0	0.93	1.16	0.70	4.14	1.66	0.62
5	1.89	0.71	0.94	0.41	0.20	0.20
10	0.24	0.24	0.24	1.64	0.61	0.82
15	0	0.24	0.24	1.02	0.61	0.82
20	0.71	0.71	0.24	0.20	0	1.43
30	0	0.24	0.24	1.65	0	0.62
average	0.63	0.55	0.43	1.51	0.51	0.75
median	0.48	0.48	0.24	1.33	0.41	0.72
sd	0.66	0.34	0.28	1.30	0.57	0.37

表 6　$Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ 合金中 300 K 时基于 aTCP-Other 模型的 δ_{a-b} 值(%)

Table 6　The δ_{a-b} based on aTCP-Other model in $Fe_{70}Cu_{30-x}Ni_x$ alloys at 300 K

x	left δ_{a-b} (Å)			right δ_{a-b} (Å)		
	aTCP-aTCP	aTCP-Other	Other-Other	aTCP-aTCP	aTCP-Other	Other-Other
0	0	3.25	0.23	0.21	—	5.80
5	0	1.42	1.42	0	0.20	0
10	0	2.37	0.24	0	2.25	1.64
15	0	2.14	0.95	0	1.43	1.84
20	0	0.71	0.24	0	0	1.43
30	0	1.68	1.68	0	0	2.06
average	0	1.93	0.79	0.04	0.78	2.13
median	0	1.91	0.60	0	0.20	1.74
sd	0	0.79	0.60	0.08	0.91	1.77

表 5 和表 6 中列出了偏 PDF 与总 PDF 分裂双峰的中心位置偏移率 δ_{a-b}，其中$<a, b>\in${cTCP, Other}或{aTCP, Other}. 显然，与 cICO 原子相比，基于 cTCP 原子的偏 PDF 上分裂双峰的中心位置

与总 PDF 的对应位置更接近. 在 cTCP-Other 模型下,对于左肩各原子对 δ 值的差异较小;而对于右肩,$\delta_{cTCP\text{-}cTCP}$ 值大于其他原子对. 可见,与 cTCP-Other 和 Other-Other 原子对的偏 PDF 相比,基于 cTCP-cTCP 原子对的偏 PDF 与总 PDF 的分裂双峰的中心位置偏差要更大. 因此,仍有非 cTCP 原子参与了第二峰的分裂.

如表 6 所示,在 aTCP-Other 模型下,不同组分合金的左、右 $\delta_{aTCP\text{-}aTCP}$ 几乎为 0(除 $Fe_{70}Cu_{30}$ 外). 基于 aTCP 原子的偏 PDF 分裂双峰的中心位置与总 PDF 上的位置完全匹配,而基于其他原子对的偏 PDF 分裂双峰的中心位置仍存在较大偏差. 因此,对于 PDF 第二峰的分裂,其他原子的贡献不那么重要;换句话说,对于非晶态 FeCuNi 合金,TCP LSCs 应该是总 PDF 上第二峰分裂的结构起源.

为了更加直观的对比不同分类模型下的偏移率,绘制了基于元素、二十面体和 TCP 团簇分类的平均偏移率以及偏移率标准差对比图(如图 5 所示). 其中基于元素的偏移率选择的是所有元素类型原子对中最小的偏移率数据;基于 ICO LSC 的偏移率为 cICO-cICO 和 aICO-aICO 原子对的偏移率;基于 TCP LSC 的偏移率为 cTCP-cTCP 和 aTCP-aTCP 原子对的偏移率.

由图 5(a)和(b)可知,很明显 aTCP-aTCP 远小于其他分类模型下原子对的平均偏移率,且 aTCP-aTCP 原子对的偏移率接近于 0. 同时,对于所有 FeCuNi 合金,aTCP-aTCP 原子对的偏移率波动最小,分布最集中. 而其他原子对的偏 PDF 第二峰均与总 PDF 第二峰有较大的偏移. 因此,再一次印证了 TCP LSCs 是金属玻璃总 PDF 第二峰分裂的结构起源.

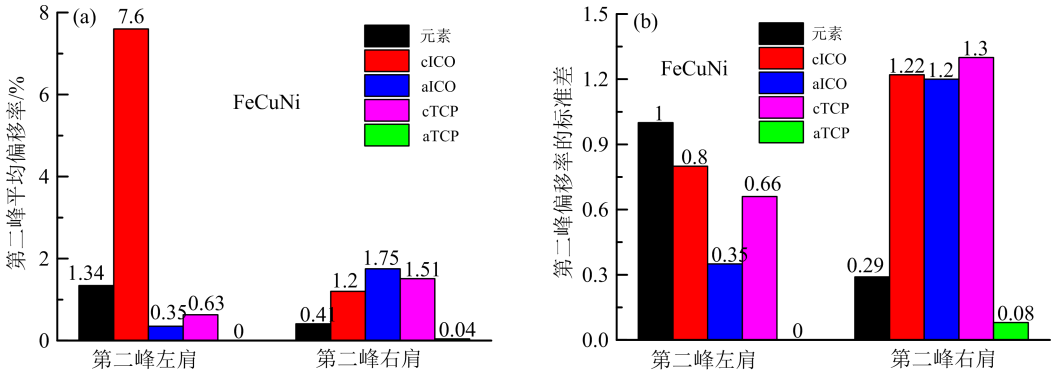


图 5　基于元素对,ICO LSC 以及 TCP LSC 的 (a)平均偏移率对比,(b)偏移率标准差对比在 FeCuNi 合金中

Fig. 5　Comparison of (a) the mean and (b) standard deviation of the offset rate based on element, ICO and TCP atoms in FeCuNi alloys

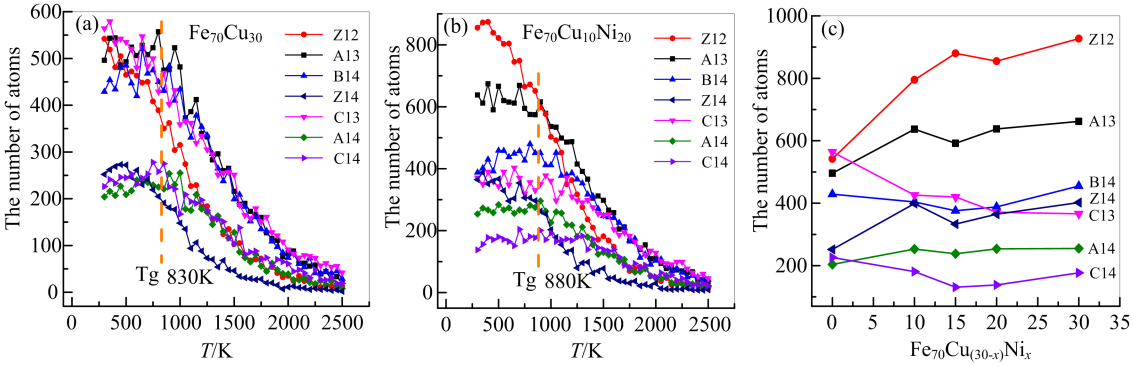


图 6　在 $Fe_{70}Cu_{30}$(a)和 $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$(b)合金快速凝固过程中,主要 TCP 原子的数量随温度的演变;(c)300 K 时,所有合金中主要 TCP 原子的数量随 Ni 原子含量的演变

Fig. 6　The number evolution of primary TCP atoms as a function of temperature during rapid cooling of $Fe_{70}Cu_{30}$ (a) and $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ (b) alloys; that as a function of the fraction of Ni atoms in the final solid at 300 K(c)

4.4 FeCuNi 合金中 TCP LSCs 的拓扑不变性

在 $Fe_{70}Cu_{(30-x)}Ni_x$ 合金中，7 种主要 TCP 原子(Z12、A13、B14、Z14、C13、A14、和 C14 原子)随温度的变化是相当复杂的，如图 6(a)和(b)所示. 大多数 TCP 原子的数量在 $T<T_g$ 时不再增长. 在 Ni 含量不同的系统中，七种 TCP 原子数量的相对大小是不同的. 从图 6(c)来看，Z12 和 A13 的数目随着 x 的增加而增加，而 C13 的数目则减少. 其他 TCP 原子的数量随 Ni 原子含量变化不大.

Ni 原子含量对主要 TCP 原子顺序的影响是微妙和复杂的. 对于 $Fe_{70}Cu_{30}$ 和 $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ 合金，除 ICO 外，前四种 TCP 原子分别为 A13、B14 和 C13 原子. 从图 7(a)和(b)可以看出，在不同的系统中，基于 A13、B14 和 C13 的偏 PDF 主峰的相对高度也不同. 该相对高度与原子数量和其原子间相互作用力的强弱有关. 同时，基于 A13、B14 和 C13 的偏 PDF 第二峰均发生了分裂，这与总 PDF 第二峰分裂相一致，但其第一峰和第二峰分裂的两肩中心位置不同. 这反映了 TCP 团簇的几何多样性. 综上，拓扑不变性是 TCP LSCs 的基本特性.

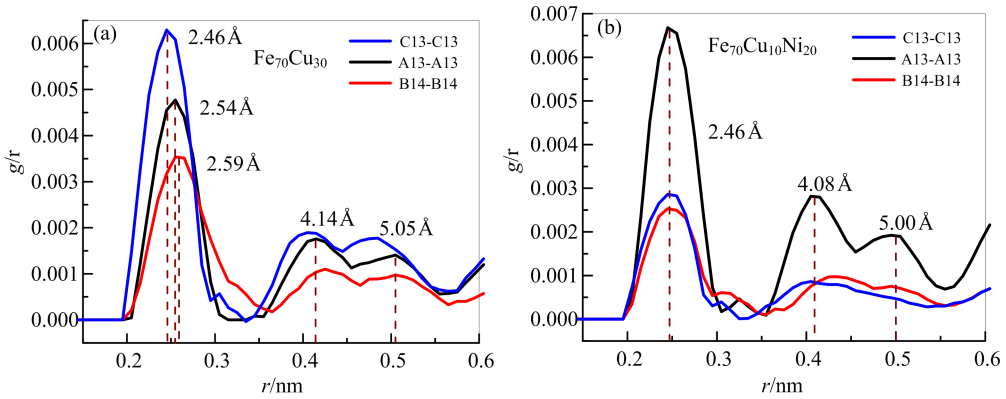


图 7　$Fe_{70}Cu_{30}$ (a)和 $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ (b)合金中基于 C13、A13、B14 原子的偏 PDF

Fig. 7　The partial PDFs based on the C13, A13, B14 atoms for (a) $Fe_{70}Cu_{30}$ alloy, (b) $Fe_{70}Cu_{10}Ni_{20}$ alloy

5　结　　论

模拟计算了六种不同组分液态 FeCuNi 合金的快速凝固过程，对其中程序结构演化的研究表明：TCP LSCs 为 FeCuNi 金属玻璃总 PDF 中第二峰分裂的结构起源. 早期提出的金属玻璃关键特征的 ICO 结构难以解释三元合金 PDF 的第二峰分裂. 同样，基于元素类型原子对的分类也无法解释合金总 PDF 第二峰的分裂. 拓扑不变性是 TCP LSC 的基本特性. Ni 原子含量对 TCP LSCs 中主要团簇数量的影响比较复杂：Ni 原子含量影响了 TCP LSC 中主要团簇的相对数量，以及其分别对应的偏 PDF 第一峰及第二峰的相对位置. TCP LSC 的研究为揭示金属玻璃微观结构的基本特征提供了新的途径.

参　考　文　献

[1] 陶鹏，2018 铁基非晶/纳米晶合金的制备与磁学性能研究(陕西：西安工业大学).

[2] M. Kachniarz, J. Salach, R. Szewczyk, *International Conference Mechatronics*, September 6-8, 2017, Brno, Czech Republic (2017), 126.

[3] R. S. Liu, D. W. Qi, S. Wang, *Physical Review B*, **45** (1991), 451.
Su, M. J. Kramer, S. Y. Wang, C. Z. Wang, K. M. Ho, L. Y. Chen, *Royal Soc. Chem.*, **7**(2017), 18093.

[4] S. P. Pan, J. Y. Qin, W. M. Wang, T. K. Gu, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **84**(2011), 092201.

[5] X. J. Liu, Y. Xu, X. Hui, Z. P. Lu, F. Li, G. L. Chen, J. Lu, C. T. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **105**(2010), 155501.

[6] Y. Q. Cheng, E. Ma, *Prog Mater. Sci.*, **56**(2010), 379.

[7] D. B. Miracle, *Nat. Mater.*, **3**(2004), 697.

[8] M. F. Li, B. Liao, Y. G. Wang, L. Yang, *J. Mater. Sci.*, **65**(2019), 66.

[9] J. Ding, Y. Q. Cheng, E. Ma, *Acta. Mater.*, **61** (2013), 3130.

[10] F. Dong, G. Q. Yue, Y. R. Guo, C. Qiao, Z. Y. Wang, Y.

X. Zheng, R. J. Zhang, Y. Sun, W. S.

[11] Z. Z. Wu, Y. F. Mo, L. Lang, A. B. Yu, Q. Xie, R. S. Liu, Z. A. Tian, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20** (2018), 28088.

[12] L. Lang, H. Q. Deng, F. Gao, D. D. Wen, Z. A. Tian, W. Y. Hu, Y. F. Mo, *J. Alloys Compd.*, **775** (2019), 1184.

[13] Y. F. Mo, Z. A. Tian, L. Lang, R. S. Liu, T. Y. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids*, **513**(2019), 111.

[14] R. Y. Yang, R. P. Zou, A. B. Yu, *Phys. Rev. E*, **62** (2000), 3900.

[15] 张立德,牟季美 1994 纳米材料学(沈阳:辽宁科学技术出版社).

[16] S. Plimpton, *J. Computational Phys.*, **117**(1995), 1.

[17] F. F. Chen, H. F. Zhang, F. X. Qin, *J. Chemical Phys.*, **124**(2004), 1826.

[18] G. Bonny, R. C. Pasianot, N. Castin, L. Malerba, *Philos. Mag.*, **89**(2019), 3531.

[19] San Diego, 2015 Material Studio 8.0, BIOVIA, CA 92121.

[20] Z. A. Tian, R. S. Liu, K. J. Dong, A. B. Yu, *EPL.*, **96** (2011), 36001.

[21] Z. A. Tian, K. J. Dong, A. B. Yu, *AIP Conference Proceedings*, **1542**(2013), 373.