

金属玻璃的液态结构及其动力学胶体模拟

付强¹ 胡燕萍² 魏炳忱^{2*}

(中航空发动机研究院¹, 北京 100028; 中国科学院力学研究所国家微重力实验室², 北京 100190)

摘要 研究金属玻璃对于改善性能,开发新的合金体系有重要意义。由于实验手段的局限,目前为止还未能直接观测到液态结构的演化过程。胶体体系可以得到直观可视的粒子图像,已被应用于模拟研究原子体系的物理变化过程。通过不同的胶体体积浓度来模拟金属玻璃熔体,分析了不同胶体液态体系中的团簇结构,并对胶体粒子的扩散规律进行了探讨。结果表明液态体系的浓度越高,粒子的扩散速率越慢,局域特征结构发生变化,并在高浓度液态结构中观察到了结构的局域有序性动力学阻滞形成的笼子效应,为胶体体系液态微结构随浓度的演化提供了直接的实验证据。

关键词 金属玻璃 胶体实验模拟 粒子扩散 团簇结构

中图分类号 O482.2; 文献标志码 A

金属玻璃是近几十年材料领域的研究热点,与传统晶态合金相比,金属玻璃的原子排列短程有序、长程无序,独特的结构特性使其在强度、硬度、冲击断裂性能、耐腐蚀性以及耐磨性等诸多力学性能方面具有显著优势,在航空航天、汽车工业、化学工业、运动器材等方面具有广泛的应用潜力^[1]。由于金属玻璃不具备晶态结构的长程有序性,所以其主要的结构特征是局域的短程-中程有序结构^[2]。金属玻璃局域结构方面的研究是本领域最活跃的基础科学问题之一。借助于实验手段和计算技术的不断发展,近几年人们对金属玻璃的局域结构逐步有了清晰的认识^[3-5],但是到目前为止对于金属玻璃短程有序结构的描述仍存在很大分歧^[3,6]。

普遍认为金属玻璃的短程-中程有序结构是由金属熔体,特别是由过冷却液的微结构演化而来,所以研究金属熔体的结构特征对于进一步深入了解金属玻璃的结构有很重要的意义。对于单原子的金属熔体,经典的模型研究主要有 Bernal 等^[6]提出的硬球随机密堆模型; Finney^[7]、Hoare 等^[8]、Doye 等^[9]考虑到原子之间作用势,在此基础上提出的软球堆积模型。实验方面,Turnbull 于 1952 年首次得到了 Hg 的过冷却液滴^[10]。之后随着电磁、静电技术的进步,也逐渐得到了包括 Fe、Zr、Ni、Co、Ti 等在内的多种金属的过冷却液^[11-15]。通过电子衍射和中子散射,对这些单原子金属熔滴的研究表明,虽然在液

体中普遍存在的二十面体局域有序单元,但每种元素体系的二十面体单元又有所不同^[16-20],所以单原子金属熔体的结构仍然存在很多疑点。造成这种情况的主要原因是实验手段的局限性,无法直接观测到原子排列,而衍射得到结果具有不确定性和不唯一性。

近几十年来,胶体悬浮物已被证明是研究原子/分子体系晶体和非晶态材料物理行为的有效模型体系^[21-23]。胶体模型系统的突出优势是,它们可以通过显微镜直接观测单个颗粒的运动、排列规律,这些颗粒可以作为介观尺度的模型原子,为原子(分子)晶体材料的物理过程提供可视化的实验依据。同时由于尺度上的增大,也使这些物理过程的时间尺度显著增大,这使实际材料中一些难以观测的非平衡过程能够通过动力学控制给予冻结,这将为实际材料的物理过程的认识提供直观的证据和启示。

本文通过胶体模拟的实验方法,调节颗粒浓度,制备了不同状态的胶体液态试样来模拟金属熔体。针对最简单的单原子液态体系,从二维角度出发,结合 Voronoi 分形技术分析不同浓度下液态体系的团簇结构,并从动力学角度探讨了粒子的运动规律和扩散规律。

1 实验

本实验采用聚苯乙烯小球模拟单个原子,粒径尺寸为 2.9 μm ,球形度好,单分散性小于 5%。首先将聚苯乙烯小球的悬浮液用超纯水多次离心洗涤,去除杂质备用。然后将小球充分分散在按一定比例配置的超纯水和酒精溶液里。接着将悬浮液滴加到直径为 10 mm 的试样盒中静置。由于重力作用,悬浮液中的颗粒会慢慢沉降到试样盒底部的载玻片

2013 年 8 月 1 日收到,10 月 22 日修改 国家自然科学基金项目(51071166)资助

第一作者简介:付强(1983—),男,汉族,山西运城人,工程师。E-mail: fuhchiang@163.com。

* 通信作者简介:魏炳忱,男,研究员。E-mail: weibc@imech.ac.cn。

上,以载玻片作为基片形成由聚苯乙烯小球组成的单层薄膜。载玻片在使用前依次经过铬酸洗液,丙酮和酒精浸泡处理,以获得良好的表面亲水性。控制不同的悬浮液浓度和滴加量,可以得到不同致密度的薄膜。随着致密度的增加,可以观察到胶体气态、液态、晶态和玻璃态。将静置的试样放在显微镜下,由于聚苯乙烯颗粒疏水,小球不会被基片粘连住,但是由于重力作用,小球只能在基片平面内作准二维的布朗运动。按照 2.5 s/张的采样频率进行采集,可以得到粒子的连续运动图像。

2 结果和讨论

图 1 给出了不同浓度下得到的二维胶体体系图像。调节悬浮液的滴加量,可以得到不同的胶体状态。这里,用颗粒占基底平面区域的面积分数 ρ 来标识不同的胶体状态。当 $\rho = 0.03$ 时 [图 1(a)] 得到的是胶体体系的气态,当 $\rho = 0.11$ 时 [图 1(b)] 得到的是胶体体系的极稀液态;当 $\rho = 0.2 \sim 0.4$ 时 [图 1(c) ~ 图 1(e)] 对应的是不同浓度的液态;而当 $\rho = 0.56$ 时 (图 1(f)) 得到的是稠液态。对于实际金属而言,由固态融化为液态,密度降低很少,其液态结构最大的特征就是高密度。所以 $\rho = 0.56$ 时,胶体体系的粒子排布和原子体系液态的结构分布有共同的特征,可以用于模拟胶体玻璃的液态。

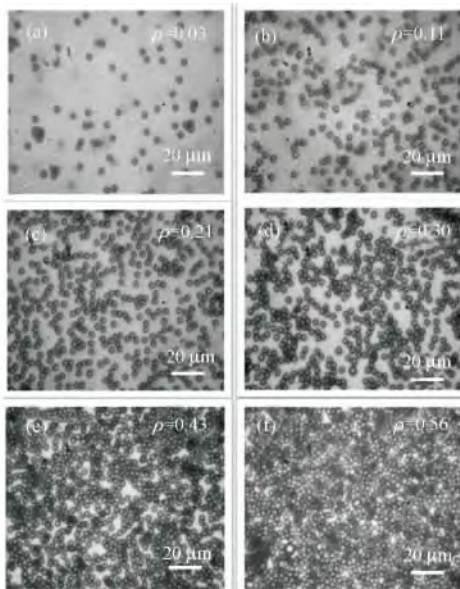


图 1 不同浓度的二维胶体结构

在无序体系结构研究中,为了描述粒子密度的分布,引入径向分布函数

$$g(r) = \frac{1}{N\rho_0} \sum_i \delta(r - r_{ij}) \quad (1)$$

式(1)中,平均数密度 $\rho_0 = \frac{N}{V}$, N 为粒子总数, V 为总

体积, ρ_0 是平均粒子数密度, (\dots) 表示系综平均, r_{ij} 表示粒子 i 和 j 之间的距离,式中的距离均以粒子直径的倍数来计算。

对胶体液态体系 [图 1(c) ~ 图 1(f)] 的粒子位置进行计算,得到的径向分布函数如图 2 所示。可以看到,对于稀液态,径向分布函数仅有一个明显峰值,且第一峰的峰值随着浓度递增。而对于稠液态 ($\rho = 0.56$),可以看到类似原子体系液态的 2 ~ 3 个峰值。这表明胶体过冷液态体系中存在着短程有序性。

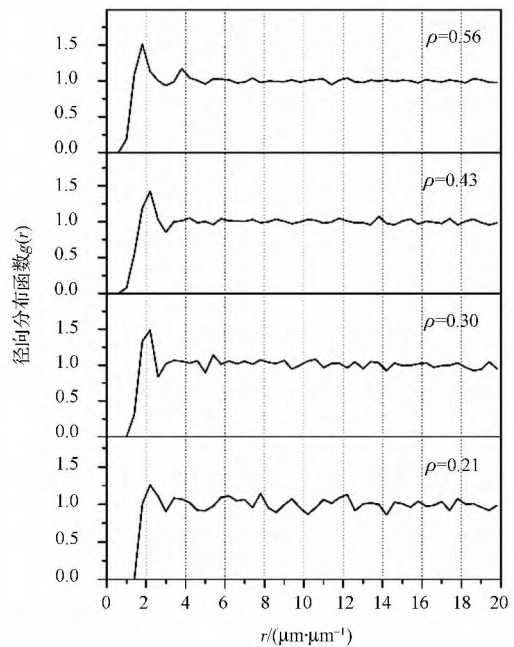


图 2 不同浓度的单元胶体液态体系的径向分布函数 $g(r)$

二维情况下,胶体体系的团簇结构较为简单,可以根据单个粒子与周围粒子的位形关系,作出 Voronoi 分形图,即以单个粒子为中心,作出 Delaunay 多边形,以此来分析粒子与周围粒子相互作用的情况^[24]。一般来说,若得到的 Voronoi 分形图显示该粒子位于周围粒子形成的几边形区域的中心,则认为周围粒子形成的是一个几边形团簇结构。对液态浓度 $\rho = 0.2 \sim 0.6$ 取试样分析,得到的每一种浓度某一时间的 Voronoi 分形图如图 3 所示。用不同的颜色标识不同的多边形,即红色-四边形、黄色-五边形、蓝紫色-六边形、绿色-七边形、青色-八边形。值得注意的是,在研究的胶体体系中,绝大部分都是以这五种情况出现,占整个体系的 99.5% 以上,其他边数的多边形出现概率较低,所以这里主要统计这几种局域结构的情况。由于边缘效应,图片四周边界的粒子不计入统计范围。从图 3 中可以观察到,浓度较低时,如图 3(a) 和图 3(b) 中,单个粒子

所占的多边形面积较大,因而粒子扩散能够活动的区域范围也大,当浓度增加时,图 3(c)和图 3(d)中,粒子所占的多边形面积明显减小,粒子能够活动的区域范围也相应缩小。在 $\rho = 0.21$ 和 $\rho = 0.30$ 的体系中,可以看到有大小为 5~6 个粒子区域的蓝色六边形区域。对比其光学显微照片,发现这些表征着有序结构的六边形正对应着粒子聚集而形成的团簇结构。而在浓度较高的 $\rho = 0.43$ 和 $\rho = 0.56$ 的体系中,黄色和绿色区域形成链状,蓝色区域分布在链的中间。图中蓝色区域的大小为 10~20 个粒子,且在 $\rho = 0.56$ 的体系中尺寸最大。这说明,随着浓度的增加体系中的结构有序尺度递增。

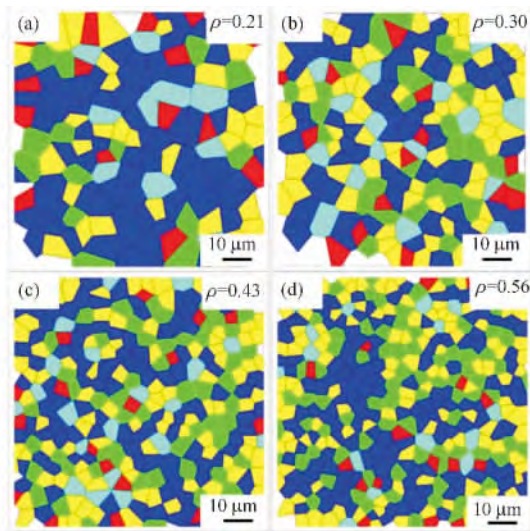


图 3 不同浓度单元胶体液态 Voronoi 多边形分布情况 ((a) $\rho = 0.21$; (b) $\rho = 0.30$; (c) $\rho = 0.43$; (d) $\rho = 0.56$)

对图 3 中不同浓度液态体系多边形数目统计的结果如图 4 所示。可以看到,四边形和八边形的数目占比较小。随着浓度 ρ 从 0.30 递增至 0.56,单元液态体系的五边形占比逐渐减小,六边形和七边形数目增多。其中,六边形代替五边形成为最主要的结构单元。对于 $\rho = 0.21$ 的反常结果,主要原因之一是由于浓度太低,粒子数目统计不够造成。

在液态和金属玻璃中,也普遍存在二十面体团簇结构。二十面体团簇结构具有五次对称单元^[25, 26]。实际金属中,团簇结构都有所扭曲,所以得到的五次对称单元,并非完美的五边形。在对二维液态情况下粒子位形拓扑结构的研究中,发现液态的二维局域结构主要有五边形和六边形两种。四边形主要起到连接这两种结构的作用。单一组分的胶体体系和金属原子体系一样,易于形成晶体^[27]。晶态结构一般为 f. c. c,其主要二维平面结构特征就是六边形。一定程度上来说,五边形数目和六边形数目代表了非晶态和晶态两种机制竞争存在的情

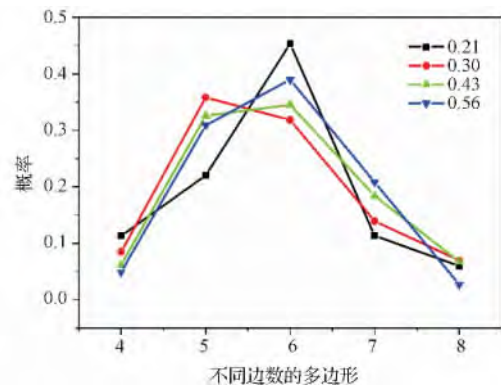


图 4 不同浓度单元液态体系的 Voronoi 多边形出现的概率统计

况。五边形相对数目的增加表明其非晶态程度的增加。

追踪不同的液态浓度下粒子的运动轨迹。根据粒子运动的轨迹可以得到粒子的均方位移 (MSD) 和时间 t 的关系:

$$MSD(t) = \frac{[r_i(t) - r_i(o)]^2}{4} \quad (2)$$

式(2)中 $r_i(t)$ 表示第 i 个粒子在 t 时刻的位置, $r_i(o)$ 表示第 i 个粒子初始时刻的位置, (\dots) 表示系综平均。

不同浓度的 MSD 如图 5 所示。从图 5(a) 中可以看到,在稀液态状态下 $\rho = 0.21$ 时,粒子随时间运动的位移明显高于其他的液态情况。而在稠液态状态下 $\rho = 0.56$,粒子随时间的均方位移变化要明显低于浓度较稀的情况。这表明,随着浓度的增加,粒子运动受到的周围粒子位形带来的阻力越来越大。

浓度的增加表现在显微图像上是粒子周围的间隙越来越小,粒子越过周围的粒子形成围笼需要的能量越高,直到粒子数目高到一定程度,整个体系形成玻璃态,粒子的运动大多被局域在周围粒子形成的笼子里^[28]。

笼子效应将粒子自由扩散分成三个时间区段,能够从均方位移-时间曲线的 $\lg-\lg$ 变换中看出来。在短时间和长时间区段,图 5(b) 中两条曲线的斜率均为 1,表明粒子的运动是自由扩散。在中间时间区段,斜率要小于 1,由于笼子效应,粒子的运动进入一个交叉区域。从图中可以看到浓度高的体系 ($\rho = 0.56$),开始能观察到微弱的由于笼子效应形成的中间时间区域。而对于浓度较低的体系 ($\rho \leq 0.43$),并不能看到明显的笼子效应。这是因为高浓度使得粒子处在更小的笼子里,所以粒子与周围粒子撞击的几率减小,逃离出笼子的时间增加。定义中间区域出现和结束的时刻为曲线上瞬时斜率偏离 1 达到 10% 的时刻。面积分数为 $\rho = 0.56$ 的单元

胶体液态体系其出现结构弛豫初始时刻 4 s, 结束时刻 6 s, 弛豫持续时间为 2 s。

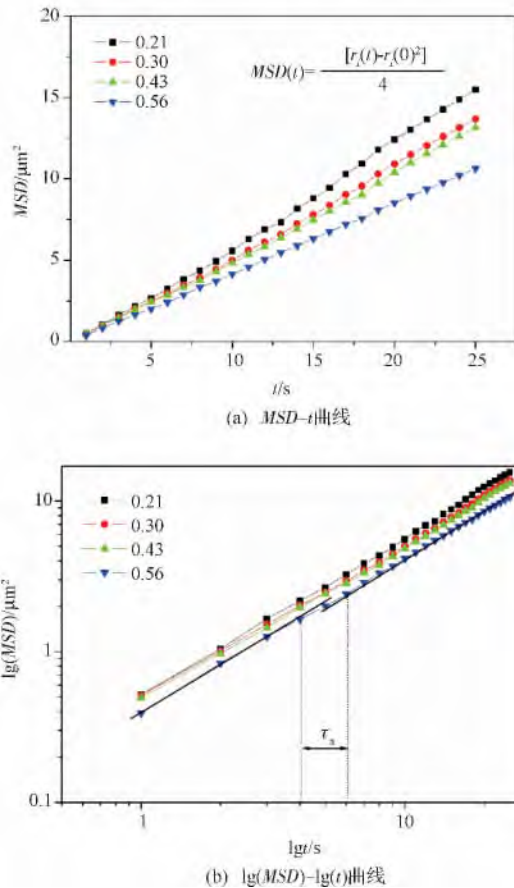


图 5 不同浓度单元胶体液态体系的均方位移曲线

短程扩散主要是由于粒子之间复杂的水动力学相互作用引起的。在短程扩散区段内, 浓度高的体系扩散速率慢, 但比长程扩散速率大, 主要原因是笼子效应会减慢长程扩散的速率。单元体系的扩散速率随着浓度的增加而减慢, 在高浓度 ($\rho = 0.56$) 观测到由于受到周围原子的限制, 形成弱的笼子效应, 粒子的扩散受到阻滞, 其长程扩散系数为 $0.10 \mu\text{m}^2/\text{s}$, 短程扩散系数 $0.11 \mu\text{m}^2/\text{s}$, 两者差别不大, 说明笼子效应对粒子的长程扩散影响较小。

3 结论

(1) 本文从胶体体系实验角度出发, 模拟研究了二维单原子金属液态的微结构; 研究结果表明在液态结构可以直接观察到短程-中程局域有序性的存在。

(2) 对胶体体系的 Voronoi 分形研究表明, 在二维体系中, 五边形和六边形这两种局域结构特征竞争存在。随浓度增加, 五边形数目减少, 六边形代替五边形成为主要的特征结构单元。

(3) 在胶体液态体系中可以观测到由于浓度增

加造成的笼子效应, 笼子效应与玻璃化转变有直接的关联。这方面的工作将为金属玻璃原子结构模型的完善提供直观的实验证据。

参 考 文 献

- Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater*, 2000; 48(1): 279—306
- Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, *et al.* Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 2006; 439(7075): 419—425
- Miracle D B, Egami T, Flores K M, *et al.* Structural aspects of metallic glasses. *MRS Bull*, 2007; 32(08): 629—634
- Egami T. Understanding the properties and structure of metallic glasses at the atomic level. *JOM*, 2010; 62(2): 70—75
- Bernal J D, Mason J. Packing of spheres: co-ordination of randomly packed spheres. *Nature*, 1960; 188(4754): 910—911
- Bernal J D. Geometry of the structure of monatomic liquids. *Nature*, 1960; 185(4706): 68—70
- Finney J L. Random packings and structure of simple liquids. II. Molecular geometry of simple liquids. *Proc Roy Soc Lond Ser A—Math Phys Sci*, 1970; 319(1539): 495—507
- Hoare M. Stability and local order in simple amorphous packings. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1976; 279(1): 186—207
- Doye J P K, Wales D J. The structure and stability of atomic liquids: from clusters to bulk. *Science*, 1996; 271(5248): 484—487
- Reichert H, Klein O, Dosch H, *et al.* Observation of five-fold local symmetry in liquid lead. *Nature*, 2000; 408(6814): 839—841
- Schenk T, Holland-Moritz D, Simonet V, *et al.* Icosahedral short-range order in deeply undercooled metallic melts. *Physical Review Letters*, 2002; 89(7): 075507
- Holland-Moritz D, Schenk T, Bellissent R, *et al.* Short-range order in undercooled Co melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2002; (312—314)(0): 47—51
- Lee G W, Gangopadhyay A K, Kelton K F, *et al.* Difference in icosahedral short-range order in early and late transition metal liquids. *Phys Rev Lett*, 2004; 93(3): 037802
- Holland-Moritz D, Heinen O, Bellissent R, *et al.* Short-range order of stable and undercooled liquid titanium. *Materials Science and Engineering: A*, 2007; (449—451)(0): 42—45
- Kim T H, Kelton K F. Structural study of supercooled liquid transition metals. *J Chem Phys*, 2007; 126(5): 054513
- Jakse N, Pasturel A. Ab initio molecular dynamics simulations of local structure of supercooled Ni. *J Chem Phys*, 2004; 120(13): 6124—6127
- Ganesh P, Widom M. Signature of nearly icosahedral structures in liquid and supercooled liquid copper. *Phys Rev B*, 2006; 74(13): 134205
- Ganesh P, Widom M. Ab initio simulations of geometrical frustration in supercooled liquid Fe and Fe-based metallic glass. *Phys Rev B*, 2008; 77(1): 014205
- Jakse N, Pasturel A. Local order of liquid and supercooled zirconium by ab initio molecular dynamics. *Physical Review Letters*, 2003; 91(19): 195501

- 20 Lee B , Lee G W. Local structure of liquid Ti: Ab initio molecular dynamics study. *J Chem Phys* ,2008; 129(2) : 024711
- 21 Schall P , Weitz D A , Spaepen F. Structural rearrangements that govern flow in colloidal glasses , *Science* , 2007; 318 (5858) : 1895—1899
- 22 Mattsson J , Wyss H M , Fernandez-Nieves A , *et al.* Soft colloids make strong glasses , *Nature* ,2009; 462(7269) : 83 86
- 23 Hu Y , Lan D , Dai G , *et al.* Study on crystallization kinetics of binary alloys through model colloidal mixtures. *Journal of Alloys and Compounds* ,2010; 504 , Supplement 1(0) : S243—S246
- 24 Luchnikov V A , Medvedev N N , Oger L , *et al.* Voronoi-Delaunay analysis of voids in systems of nonspherical particles , *Phys Rev E* , 1999; 59(6) : 7205—7212
- 25 Kelton K F , Lee G W , Gangopadhyay A K , *et al.* First X-ray scattering studies on electrostatically levitated metallic liquids: demonstrated influence of local icosahedral order on the nucleation barrier. *Physical Review Letters* ,2003; 90(19) : 195504
- 26 VShen Y T , Kim T H , Gangopadhyay A K , *et al.* Icosahedral order , frustration , and the glass transition: evidence from time-dependent nucleation and supercooled liquid structure studies. *Physical Review Letters* ,2009; 102(5) : 057801
- 27 Pusey P N , van Megen W. Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature* , 1986; 320(6060) : 340—342
- 28 Weeks E R , Weitz D A. Properties of cage rearrangements observed near the colloidal glass transition. *Physical Review Letters* ,2002; 89(9) : 095704

Local Structural Evolution in Liquid Metallic Glasses by Colloidal Model

FU Qiang¹ , HU Yan-ping² , WEI Bing-chen^{2*}

(China Aviation Engine Establishment¹ , Beijing 100028 , P. R. China;

National Microgravity Laboratory , Institute of Mechanics , Chinese Academy of Sciences² , Beijing 100019 , P. R. China)

[Abstract] Structure of metallic glasses (MGs) has been a fascinating mystery in a long history. Evolution of microstructures in liquid state has not been observed yet. Colloidal systems have been used to investigate atomic system experimentally attributing to the much bigger size of colloidal particles than atoms , resulting in direct visualization under microscope. Colloidal systems in different concentration were investigated to simulate liquid state and glassy state of real alloy systems. Single component colloidal systems in liquid state were achieved. Clusters structures and diffusion dynamics were studied. The results show that at higher liquid concentration , the diffusion and movement of particles are much slower. The number of clusters both in hexagon and heptagon shape increase while in pentagon shape decrease with concentration. Practically , for higher concentration system , local order orientation was observed. Meanwhile cage effect because of structure arrest was obtained. It is indicated that when approaching concentration for glass transition , the microstructures inside the liquid system are very unstable.

[Key words] metallic glasses colloidal experimental simulation particle diffusion cluster construction