

非晶 Ti_3Al 合金的变形晶化机理的原子模拟*

王海龙 王秀喜† 王 宇 梁海弋

(中国科学技术大学中科院材料力学行为和设计重点实验室, 合肥 230026)

(2006 年 6 月 23 日收到, 2006 年 8 月 14 日收到修改稿)

利用分子动力学方法研究了非晶 Ti_3Al 合金拉伸过程中的晶化行为, 模拟结果表明局部塑性变形导致非晶合金晶化. 从微观结构演化的角度分析了拉伸过程中的晶化机理, 局部剪切导致拉伸过程中晶粒发生成核与合并, 最终生成的晶粒具有面心立方结构. 晶核的生长过程伴随着应力强化现象, 非晶相中的纳米晶粒能提高非晶合金材料的强度.

关键词: 非晶合金, 变形晶化, 分子动力学

PACC: 6140, 6470K, 6185

1. 引 言

钛铝合金及其金属化合物具有低密度、高强度、抗氧化和抗腐蚀的特性, 是一种很有前景的高温结构材料, 广泛应用于宇航和工业制造领域中^[1]. 低温脆性限制了钛铝合金的应用, 晶粒细化的方法可以降低钛铝合金的脆韧转化温度, 提高其在低温条件下的韧性^[2,3]. 近年来, 通过非平衡实验技术, 成功制备了钛铝基非晶合金^[4-6]. 对非晶钛铝合金进行退火热处理, 已成为制备钛铝合金纳米晶体材料的有效方法^[6]. 纳米晶粒/非晶复合材料的强度和延展性优于一般的非晶材料^[7,8].

最近研究表明, 在不同的变形过程中, 例如弯曲、球磨、纳米压痕过程中^[9-11], 塑性变形都可以导致非晶金属内部析出纳米晶粒. 由于绝热剪切导致的局部温度升高也可能造成晶化, 所以无法确认晶化机理. Argon 等^[11]在室温下对金属玻璃进行了准静态加载的纳米压痕实验, 排除了局部温度升高造成的影响, 发现压痕附近分布着纳米晶粒, 确认了变形晶化效应. 如果变形与热处理相结合, 可以形成含较高密度纳米颗粒分布的非晶复合材料, 这将有助于制备具有纳米结构和非平衡钛铝合金.

近年来, 采用分子动力学方法成功模拟了多组分合金体系的热力学性能^[12-14]. Zope 和 Mishin 对大

量的实验数据与第一性原理的计算结果进行拟合, 发展了 Ti-Al 系统的镶嵌原子势^[15]. 本文利用分子动力学方法, 模拟了非晶钛铝合金的变形晶化过程, 分析了塑性变形与非晶晶化的关系, 研究了晶核形成与晶粒生长的微观演化机理, 以及对非晶合金力学性能的影响.

2. 模拟过程与方法

2.1. 模拟基本过程

初始构型按几何方法生成, Ti 和 Al 原子按 3:1 的比例在 fcc 理想点阵上随机分布, 共有 $10 \times 10 \times 10$ 个元胞, 12000 个原子. 利用 Nose-Hoover 方法^[16]进行等温控制. 原子间相互作用采用 Mishin 镶嵌原子势^[15]. 数值积分方案采用速度形式的 Verlet 算法^[17], 时间步长为 1 fs.

模拟过程分以下步骤: 第一步, 液态合金高温弛豫. 三维周期边界条件, 在 2000 K 下弛豫 50 ps, 采用 Andersen^[18]方法控制零压. 第二步, 液态合金急速冷却. 三维周期边界条件, 以 100 K/ps 的冷却速率从 2000 K 冷却到 300 K, 采用 Andersen^[18]方法控制零压. 第三步, 纳米丝常温弛豫. Z 方向周期边界条件, X, Y 方向自由, 在 300 K 下弛豫 50 ps, 采用 Parrinello-Rahman 方法^[19]控制 Z 方向零应力状态.

* 国家自然科学基金(批准号:10502047)资助的课题.

† E-mail: xxwang@ustc.edu.cn

计算模型如图 1(a)所示(黑色和灰色分别代表 Ti 原子和 Al 原子).Ti₃Al 合金溶液与急速冷却后非晶金属的径向分布函数如图 1(b)所示,相对于合金熔体结构,原有的第二波峰分裂,这是非晶金属的重要特

征.然后,对非晶 Ti₃Al 合金纳米丝沿 Z 轴均匀拉伸,每施加 0.5%的拉伸应变,弛豫 5000 步,应变率为 10°/s.重复此拉伸、弛豫过程,直至总应变达到 50%.

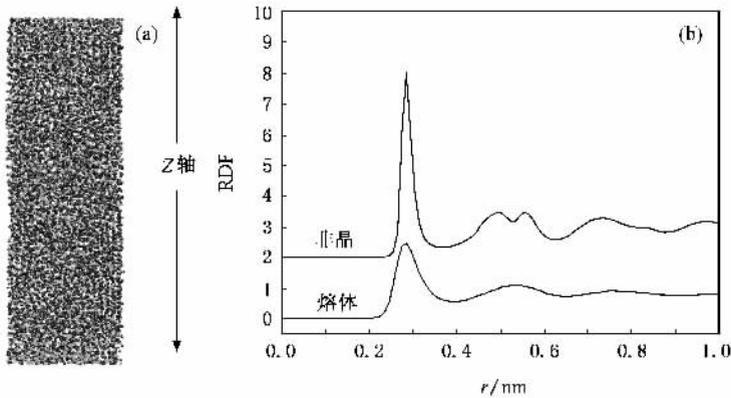


图 1 (a)计算模型 (b)径向分布函数

2.2. 径向分布函数

径向分布函数(RDF)与衍射得到的干涉函数互为 Fourier 变换,是理论和实验对照的基本依据,也是描述液态和无序体系的基本函数.它描述了一个原子与周围其他原子按距离分布情况.径向分布函数的定义为

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \sum_{i=1}^n \frac{n_i(r)}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (1)$$

式中 V 为系统的体积, N 为系统中的原子数目, $n_i(r)$ 表示以原子 i 为中心,在 r 到 $r + dr$ 的空间范围内发现的其他原子的数目.

对于二元合金, α 原子与 β 原子的径向分布函数定义为

$$g(r) = \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \sum_{i=1}^{n_\alpha} \frac{n_{i\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (2)$$

式中 V 为系统的体积, N 为系统中的原子数目, $n_{i\beta}(r)$ 表示以 α 原子 i 为中心,在 r 到 $r + dr$ 的空间范围内发现的 β 原子的数目.

2.3. 公共近邻分析^[20]

公共近邻分析采用指标 i, j, k 和 l 描述系统中局部团簇的结构特征. i 表示原子对所属类型,近邻为 1,非近邻为 2; j 为原子对近邻成键数; k 表示这些近邻的原子中成键的数目; l 用来区分拓扑结构的连通性.例如, 1661 和 1441 为体心立方的特征近邻; 1551 为正二十面体的特征近邻; 1541 和 1431 为

破损正二十面体的特征近邻; 1421 既为面心立方的特征近邻,又与 1422 一起成为密排六方的特征近邻.如果一个原子和其 12 个近邻原子形成 1421 类型的键,则表明这个原子位于一个理想的 fcc 结构中,而如果形成 6 个 1421 类型键和 6 个 1422 键,则表明这个原子处于一个理想的 HCP 结构中.

3. 模拟结果与讨论

图 2 为非晶合金纳米丝的在不同应变情况下的 XZ 截面的原子构形图,图 2(a)和(b)分别对应轴向应变为 30% 和 50%.在轴向拉伸过程中,非晶合金纳米丝发生颈缩变形,局部塑性变形的大量积累导致颈缩现象.颈缩区域附近的原子排列呈现有序的晶格结构,而其他区域原子仍然保持长程无序的非晶态结构.由于 Ti-Al 非晶合金在 300 K 的弛豫过程中表现出具有良好的热稳定性,塑性变形区间出现的纳米晶粒证明了变形晶化现象.

图 3 为拉伸过程中不同应变下的径向分布函数.随着轴向应变的增加,径向分布函数出现表征晶体结构特征的第二峰并逐渐明显,而标志非晶结构特征的原第二峰完全分裂为两个.径向分布函数的变化表明 Ti₃Al 非晶合金在轴向拉伸过程中,发生了塑性变形导致的晶化现象.应变为 50% 时,函数峰呈现典型的 fcc 分布: $\sigma, 1.41\sigma, 1.73\sigma, 2\sigma, 2.24\sigma$, σ 为最近邻距离.非晶合金并未形成 Ti₃Al 密排六方的金属化合物,而是形成相对简单的 fcc 晶格.在

Ti₃Al 非晶的机械合金过程中,也观察到亚稳态的 fcc 晶格结构^[21].

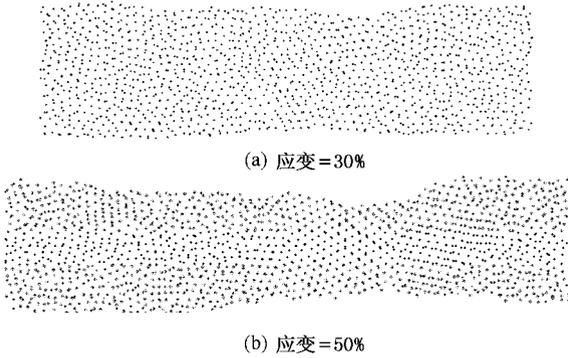


图2 不同应变下 X-Z 截面原子构型图

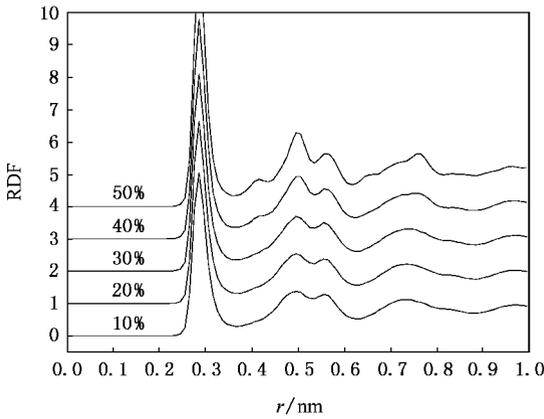
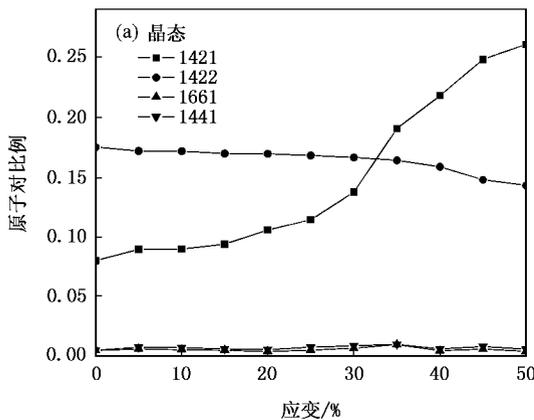


图3 不同应变下的径向分布函数

图4给出了在300 K下的拉伸过程中近邻原子对比例随应变的变化. 1421, 1422, 1441和1661对称为晶体原子对,而1551, 1541, 1431对称为非晶原子对.在加载过程中,晶体原子对总比例增加,非晶原



子对总比例减小,发生非晶体向晶体的转化. 1421对从8%增加到25%, 1422对从17%减小到15%,说明发生了非晶态结构向fcc结构的转化,变形导致结构从不稳定态相向亚稳态的相转变.

选取最终晶化产物的某个晶粒的(111)晶面,考察变形过程中其微观结构的演化过程.如图5所示,当变形小于30%时(图5(a)-(c)),结构基本处于无序状态,原子在应变的作用下发生聚集.而应变达到30%时(图5(d)),右侧原子形成短程有序态的平面密排结构,类似与Sutton提出的Precursor(预晶核).随着应变的增加(图5(e)和(f)),附近的非晶原子向预晶核上扩散,使得晶核迅速生长,形成具有(111)平面密排结构的晶粒.观察图5(g)的密排面(黑色和灰色原子分别代表Ti, Al原子),Ti和Al原子分布相对均匀且比例接近3:1,说明生成的纳米晶粒为置换形式的fcc合金结构,而非析出单质或金属间化合物.

从(111)晶面微观结构演化可以看出,在外界应力的作用下,非晶合金内部原子发生非仿射变形(塑性变形),导致非晶晶化所需要克服的势垒能量降低,非晶内部的原子有序结构通过扩散方式生长,形成初始预晶核结构.根据卢柯^[22]等对Ni-P合金薄膜动态晶化过程的研究,同时发生单原子由非晶态向晶核(或晶体)表面的扩散过程,以及有序原子团的长大及切变合并或切变沉积过程.变形导致的晶化过程与热处理导致非晶晶化过程具有类似的微观机理.

变形晶化对合金体系较为敏感,与其非晶形成能力密切相关. Inoue从大量非晶合金的制备和研究中总结出:合金体系主要元素原子尺寸的比值大于12%,具有较强的非晶形成能力^[23]. Ti与Al的原子

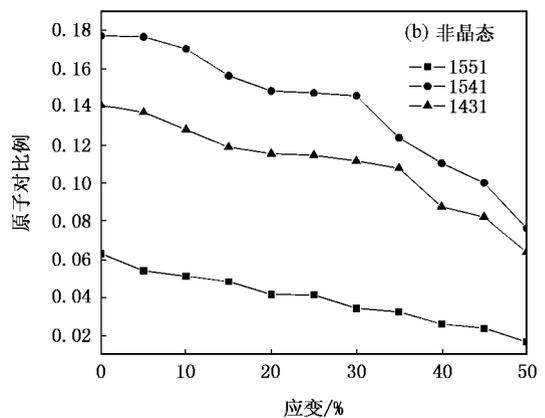


图4 300 K下晶态(a)与非晶态(b)原子对比例随应变的变化曲线

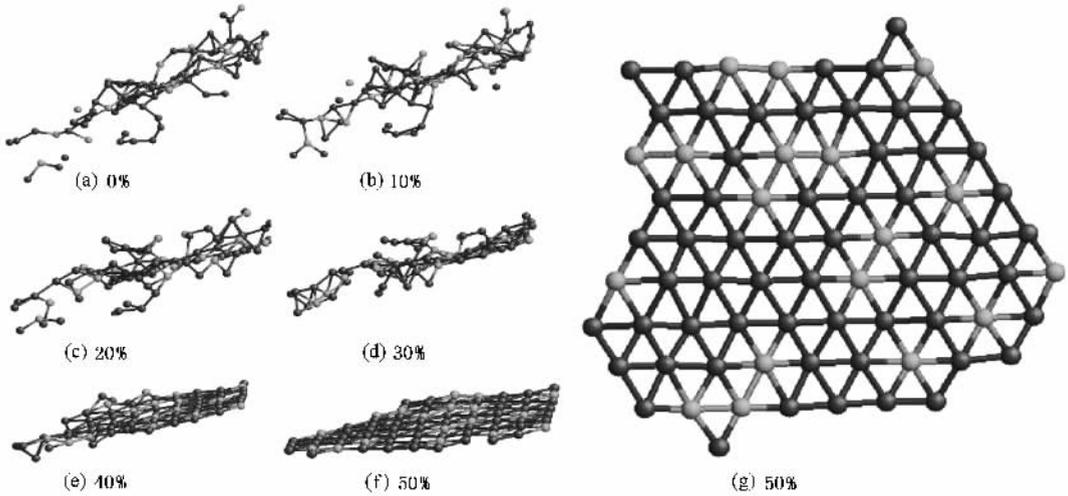


图5 拉伸过程中不同应变下(111)晶面微观结构的演化

半径比为 1.4% ,非晶晶化的激活能比较低,在变形作用下容易发生原子重新排列,使原子扩散能够跨越晶化能垒,且生成稳定化合物的激活能量较高,最终生成了非稳态的 fcc 的晶格结构.

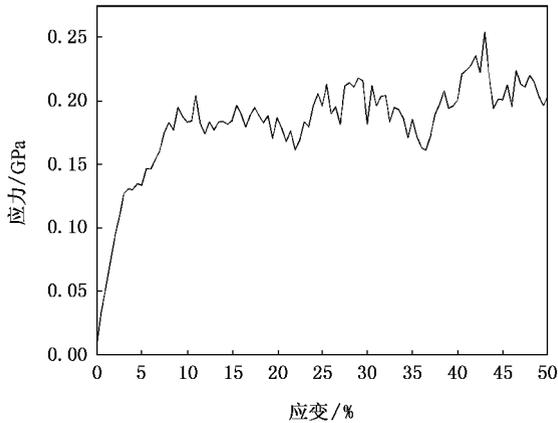


图6 拉伸过程中应力-应变曲线

图6给出了 Ti_3Al 非晶纳米丝的拉伸应力应变曲线,纵坐标为纳米丝 Z 向应力的平均值.应变小于 3.5%(屈服点)时,应力随应变线性增加,弹性模量约为 65 GPa.应变大于 3.5%时,应力出现连续的

上升和下降.如图3所示,非晶合金在应力的作用下发生局部原子塑性变形,塑性变形累积形成的颈缩变形区会导致应力的升降.

由图6还可以看到拉伸应力有随应变的增加逐渐上升的趋势,在非晶纯 Ni 的拉伸模拟中也观察到类似的应力强化现象^[24].当应变达到 50%时,塑性流动应力约为初始时刻的两倍,根据纳米材料中流动应力与晶粒尺寸的反 Hall-Petch 关系,说明所形成的晶粒在应变作用下不断增长,最终生成类似纳米多晶的结构.模拟应变率远高于实验值,但最高尺寸改变速度小于声速,材料有足够的时间进行弛豫响应^[25].

4. 结 论

本文利用分子动力学方法研究了非晶 Ti_3Al 合金拉伸过程中的晶化行为,模拟结果表明局部塑性变形导致非晶合金晶化.从微观结构演化的角度分析了拉伸过程中的晶化机理,局部剪切导致拉伸过程中晶粒发生成核与合并,最终生成的晶粒具有面心立方结构.晶核的生长过程伴随着应力强化现象,非晶相中的纳米晶粒能提高非晶合金材料的强度.

- [1] Chan K S, Kim Y W 1995 *Acta Metallurgica Mater.* **43** 439
 [2] Morris M A, Leboeuf M 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **224** 1
 [3] Imaev V M, Imaev R M, Kuznetsov A V, Senkov O N, Froes F H 2001 *Mater. Sci. Technol.* **17** 566

- [4] Chang H, Altstetter J C, Averback R S 1992 *J. Mater. Res.* **7** 2962
 [5] Senkov O N, Srisukhumbowornchai N, Ovcoglu M L, Froes F H 1998 *J. Mater. Res.* **13** 3399



- [6] Senkov O N , Uchic M D , Menon S , Miracle D B 2002 *Scripta Materialia* **46** 187
- [7] Fan C , Ott R T , Hufnagel T C 2000 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1042
- [8] Lee J C , Kim Y C , Ahn J P , Kim H S , Lee S H , Lee B 2004 *J. Mater. Sci.* **52** 1525
- [9] Qiu K Q , Zhang Q S , Wang A M , Ding B Z , Hu Z Q 2003 *J. Mater. Sci.* **19** 102
- [10] Chen H , He Y , Poon G J 1994 *Nature* **367** 541
- [11] Kim J J , Choi Y , Suresh S , Argon A S 2002 *Science* **295** 654
- [12] Yang H , Chen M 2006 *Acta Physica Sinica* **55** 2418 (in Chinese)
[杨 弘、陈 民 2006 物理学报 **55** 2418]
- [13] Hou H Y , Chen G L , Guang C 2005 *Chinese Physics* **14** 802
- [14] Zhang H , Wu H Y , Chen Y Y , Chen X L 2006 *Chinese Physics* **15** 428
- [15] Zope P R , Mishin Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 024102
- [16] Melchionna S , Ciccotti G , Holian B L 1993 *Molecular Physics* **78** 533
- [17] Allen M P , Tildesley D J 1989 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford : Clarendon Press)
- [18] Andersen H C 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 2384
- [19] Parrinello M , Rahman A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 7182
- [20] Honeycutt H C , Andersen Hans C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [21] Wu N Q , Wu J M , Li Z Z , Wang G X 1997 *Material Transactions JIM* **38** 255
- [22] Lu K , Wang J T 1991 *Acta Metall. Sinica* **27** B38 (in Chinese) [卢柯、王景唐 1991 金属学报 **27** B38]
- [23] Inoue A 2000 *Acta. Mater.* **48** 279
- [24] Lee B J , Lee C S , Lee J C 2003 *Acta Mater* **51** 6233
- [25] Rottler J , Robbins M O 2003 *Phys. Rev. E* **68** 011507

Molecular dynamics simulation of deformation-induced crystallization mechanism in amorphous Ti_3Al alloy^{*}

Wang Hai-Long Wang Xiu-Xi[†] Wang Yu Liang Hai-Yi

(Key Laboratory of Mechanical Behavior and Design of Materials of Chinese Academy of Sciences ,
University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China)

(Received 23 June 2006 ; revised manuscript received 14 August 2006)

Abstract

The crystallization of Ti_3Al amorphous alloy during tensile deformation was studied with molecular dynamics. The simulation results show that the crystallization of amorphous alloy is induced by the local plastic deformation. The microstructure evolution was analyzed in the tension process. It is found that the nucleation and growth are induced by the shear localization and the final crystal phase has fcc structure. It is also found that the crystallization process is accompanied by strengthening of the material. The nanocrystal grains embedded in the amorphous phase can enhance the rigidity of the sample.

Keywords : amorphous alloy , deformation-induced crystallization , molecular dynamics

PACC : 6140 , 6470K , 6185

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10502047).

[†] E-mail : xxwang@ustc.edu.cn