

Ti<sub>3</sub>Al合金凝固过程晶核形成及演变过程的模拟研究

李昌 侯兆阳 牛媛 高全华 王真 王晋国 邹鹏飞

Simulation of nucleation and evolution process of nuclei during solidification of Ti<sub>3</sub>Al alloy

Li Chang Hou Zhao-Yang Niu Yuan Gao Quan-Hua Wang Zhen Wang Jin-Guo Zou Peng-Fei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 016101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211415

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211415>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

# Ti<sub>3</sub>Al 合金凝固过程晶核形成及演变过程的模拟研究\*

李昌 侯兆阳<sup>†</sup> 牛媛 高全华 王真 王晋国 邹鹏飞

(长安大学理学院, 西安 710064)

(2021 年 7 月 31 日收到; 2021 年 9 月 4 日收到修改稿)

采用分子动力学方法对 Ti<sub>3</sub>Al 合金的形核机理进行了模拟研究, 采用团簇类型指数法 (CTIM), 对凝固过程不同尺度的原子团簇结构进行了识别和表征, 深入研究了临界晶核的形成和长大过程. 结果表明, 凝固过程体系包含了数万种不同类型的原子团簇结构, 但其中 22 种团簇结构类型对结晶形核过程起关键性作用. 在晶核的形成和长大过程, 类二十面体 (ICO) 原子团簇、类 BCC 原子团簇和缺陷 FCC 及缺陷 HCP 原子团簇在 3 个特征温度点  $T_1$  (1110 K),  $T_2$  (1085 K) 和  $T_3$  (1010 K) 时达到数量上的饱和, 并根据数量和空间分布随温度的变化, 得到了它们在形核和长大过程相互竞争的关系. 跟踪平行孪生晶粒形成和长大的过程发现, 临界晶核是由 FCC 原子构成的单相结构, 并未观察到亚稳 BCC 相优先形核的过程; 平行孪生结构是由 FCC 单相晶核在沿密排面逐层生长过程中形成的. 结果还表明, CTIM 相比于其他微观结构表示方法, 能更为准确地揭示凝固过程微观结构的转变特征.

**关键词:** TiAl 合金, 形核机理, 分子动力学模拟, 原子团簇

**PACS:** 61.25.Mv, 61.46.-w, 81.30.Fb, 71.15.Pd

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211415

## 1 引言

Ti<sub>3</sub>Al 合金具有低密度、高比强度、良好的高温性能, 是航天、航空及汽车发动机耐热构件理想的轻质高温结构材料<sup>[1-3]</sup>. Ti-Al 合金的物理和力学特性与其凝固结构密切相关, 其中凝固结构中 FCC 结构 ( $\gamma$ -TiAl 相) 晶粒容易产生室温脆性, 而 FCC ( $\gamma$ -TiAl 相) 和 HCP 结构 ( $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 相) 的片层状混合晶粒可以显著提高材料的塑性<sup>[4-7]</sup>. 因此, 深入研究 Ti<sub>3</sub>Al 合金凝固过程微观结构的形成和演变规律, 对于理解该合金的性质具有重要的意义.

金属的凝固起始于过冷液体中临界晶核的形成, 而临界晶核的形成机制对其后的生长过程, 尤

其是最终凝固组织具有至关重要的影响. 然而, 由于金属熔体形核过程中临界晶核的空间尺度往往较小, 并且在很短时间内便迅速长大, 因此实验上还难以对 Ti<sub>3</sub>Al 合金熔体形核和长大过程进行直接跟踪研究. 而分子动力学模拟则能弥补实验上的不足, 目前已有文献<sup>[8-14]</sup>对 Ti-Al 合金凝固过程微观结构的演变进行了模拟研究. Pei 等<sup>[8]</sup>对不同冷却速率下 Ti<sub>3</sub>Al 合金的凝固过程进行了模拟计算, 结果表明快速凝固得到非晶与晶体结构的临界冷却速率为 2 K/ps. Xie 等<sup>[9,10]</sup>对 TiAl 合金快速凝固非晶形成过程进行了模拟计算, 分析了快速凝固过程二十面体中程序结构的特征及形成机理. Li 等<sup>[11]</sup>对 TiAl 合金快速凝固结晶形核过程进行了模拟计算, 结果表明当冷却速率为 0.01 K/ps 时凝固得到包含  $\gamma$ -TiAl 相和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 相的混合晶体

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50831003) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zhaoyanghou@163.com

结构. 随后 Li 等<sup>[12]</sup>进一步借助于公共近邻分析 (CNA)<sup>[15]</sup>方法对结晶形核过程各种微观结构组态的数目进行了统计分析, 并结合可视化方法, 发现 TiAl 合金结晶形核过程经历了 BCC 亚稳相在二十面体聚集区优先形核, 随后向 HCP 亚稳相和 FCC 稳定相顺序转化的过程. 然而, 当前这些研究大部分只是采用 CNA 分析法<sup>[15]</sup>或 Voronoi 多面体分析法<sup>[16]</sup>等微观结构表征方法, 对 Ti-Al 合金凝固过程各种微观结构组态的统计数目进行分析, 或通过可视化方法对结晶形核过程进行定性分析, 尚未对凝固过程纳米尺度临界晶核的形成及演化过程进行定量跟踪研究. 所以至今对 Ti<sub>3</sub>Al 合金熔体中不同结构类型团簇结构竞争和重构规律, 以及临界晶核的形成及进一步演化为孪生片层状晶粒机理的了解仍比较有限.

金属熔体结晶形核过程晶核的空间尺度一般为纳米量级, 要对临界晶核的形成及演化过程进行跟踪研究, 首先需要对包含较多原子的大规模体系进行模拟, 其次要能对包含几百到上千个原子的纳米尺度原子团簇结构进行识别和表征, 并跟踪这些纳米团簇的演化过程. 为此, 本文对包含约 161 万个原子的 Ti<sub>3</sub>Al 合金大规模体系的凝固过程进行了模拟计算, 采用课题组建立的微观结构表征方法——团簇类型指数法 (cluster-type index method, CTIM)<sup>[17-19]</sup>, 对结晶形核过程体系不同尺度原子团簇结构进行识别和表征, 并跟踪研究了这些原子团簇从晶胚演变为临界晶核以及孪生晶粒的过程, 揭示了 Ti<sub>3</sub>Al 合金凝固过程临界晶核的形成及演变机理.

## 2 模拟计算方法

### 2.1 分子动力学模拟

采用分子动力学方法对 Ti<sub>3</sub>Al 合金的凝固过程进行计算机模拟, 模拟计算借助于美国 Sandia 国家实验室开发的 LAMMPS 进行<sup>[20]</sup>, 原子间相互作用势采用 Zope 和 Mishin<sup>[21]</sup>提出的嵌入原子势 (EAM), 势函数的表达式为

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \varphi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i), \quad (1)$$

其中,  $i$  和  $j$  分别表示不同的原子, 系统中原子的总数目为  $N$ ,  $r_{ij}$  代表原子  $i$  与原子  $j$  之间的距离,  $\varphi_{ij}$

为原子  $i$  和原子  $j$  之间的对势,  $F_i(\rho_i)$  表示将一个原子  $i$  嵌入到具有电子密度  $\rho_i$  的局部位置的嵌入能量

$$\rho_i = \sum \psi(r_{ij}), \quad (2)$$

其中,  $\psi(r_{ij})$  是相邻原子  $i$  对原子  $j$  的电子密度. 该势函数能够正确反映 Ti-Al 合金液态和固态结构、弹性和热力学性质<sup>[8-12,22-24]</sup>. 运动方程的求解采用 Verlet 算法<sup>[25]</sup>, 时间步长为 5 fs.

首先, 将 1612800 个原子按照 Ti<sub>3</sub>Al 合金成分 (即 120960 个 Ti 原子, 40320 个 Al 原子) 以 HCP 晶体结构置于 63.88 nm × 63.88 nm × 7.45 nm 的长方体盒子里; 模拟运算采用周期性边界条件, 在 NPT 系综下将体系从 273 K 升温至 2073 K, 并等温运行 100 ps 以获得平衡液态; 然后将平衡液体在 NPT 系综下以 0.01 K/ps 的冷却速率从 2073 K 凝固到 273 K. 凝固过程中在不同温度间隔进行即时采样, 即输出体系原子位置坐标. 最后, 采用课题组建立的团簇结构表征方法——CTIM<sup>[17-19]</sup>, 将凝固过程体系中的团簇结构进行识别和表征, 并跟踪临界晶核的形成和演化过程.

### 2.2 原子团簇结构的识别和表征

当前, 由 Honeycutt 和 Andersen<sup>[15]</sup>提出的公共近邻分析 (CNA) 方法, 被广泛应用于对液态、非晶态和晶态体系原子结构组态的表征中. CNA 方法采用一组指数 ( $ijkl$ ) (称为 H-A 键对) 来表征局域原子结构组态, 如图 1 所示. 典型的液态或非晶态结构中大量出现的二十面体 (ICO) 以 1551 键对的大量存在为特征; 对于各种晶体结构, FCC 结构以 1421 键对为特征, HCP 结构以 1421 和 1422 键对为特征, BCC 结构则以 1441 和 1661 键对为特征.

CNA 方法只能对 FCC, HCP, BCC 和 ICO 等局域原子结构的部分结构组态进行识别, 为了有效识别不同局域原子结构组态, 我们在 CNA 方法的基础上建立了一种新的微观结构表征方法, 即 CTIM<sup>[17-19]</sup>. CTIM 采用一组指数 ( $N, n/ijkl$ ) 来表征由中心原子与其近邻原子构成的团簇类型 (本文称之为基本原子团簇), 其中  $N = \sum n/ijkl$  表示与中心原子构成基本原子团簇的近邻原子总数 (即配位数),  $n/ijkl$  表示中心原子与其近邻原子所构成的各种 ( $ijkl$ ) 键对的数目. 根据 CTIM 的定义, FCC

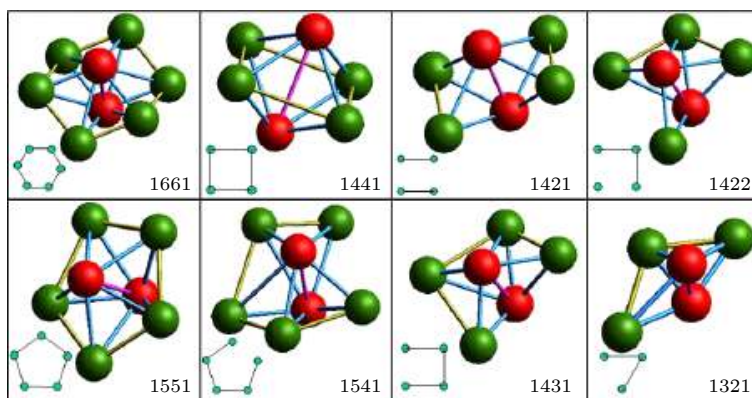


图 1 公共近邻分析方法中不同 H-A 键对拓扑结构示意图. 根对原子和其公共近邻原子分别用红色和绿色表示  
 Fig. 1. Schematic diagram of topological structure of H-A bond types in common neighbour analysis. The root-pair atoms and their common neighbours are represented in red and green colours, respectively.

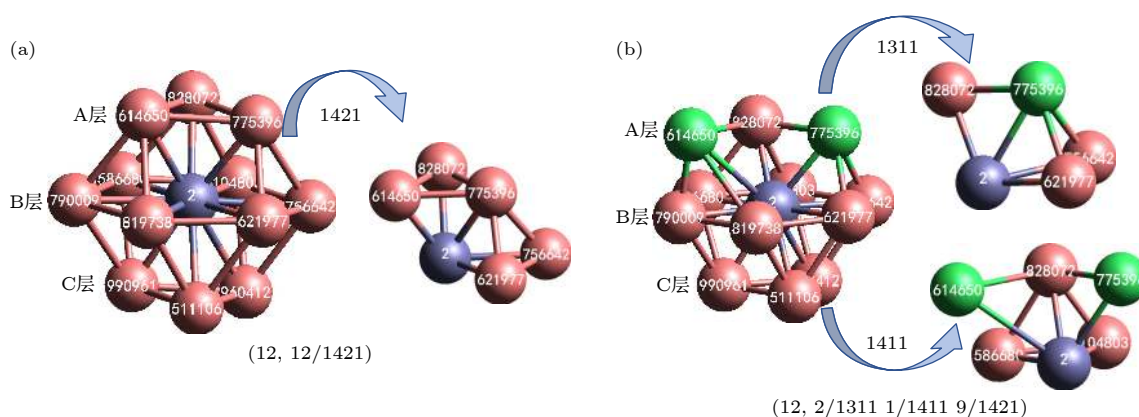


图 2 CTIM 表征基本原子团簇结构方法示意图 (a) FCC 基本原子团簇 (12, 12/1421); (b) 缺陷 FCC 基本原子团簇 (12, 2/1311 1/1411 9/1421)  
 Fig. 2. Schematic diagram of topological structure of basic atomic cluster characterized by CTIM: (a) FCC basic atomic cluster (12, 12/1421); (b) defective FCC basic atomic cluster (12, 2/1311 1/1411 9/1421).

结构的 12 个近邻原子均与中心原子构成了 1421 键对, 如图 2(a) 所示, 它被表示为 (12, 12/1421); 相应地, HCP, BCC 和 ICO 基本原子团簇分别被表示为 (12, 6/1421 6/1422), (14, 6/1441 8/1661) 和 (12, 12/1551). 进一步, 根据基本原子团簇的结构类型, 将该基本原子团簇的中心原子称为该结构类型原子, 如 FCC 原子表示以该原子为中心的基本原子团簇具有类 FCC 局域结构, 二十面体原子表示以该原子为中心的基本原子团簇具有二十面体局域结构.

CTIM 不但可以对体系中规则的 FCC, HCP, BCC 和 ICO 等基本原子团簇结构进行表征, 还可以对它们的各种缺陷结构进行精确的识别和表征. 图 2(b) 所示原子团簇的拓扑结构与图 2(a) 中规则 FCC 基本原子团簇非常接近, 不同的是密排面

A 层中编号为 614650 和 775396 的两原子之间的距离因稍远而不成键; 这样编号为 614650, 775396 和 828072 的原子与中心原子成键, 由原来的 3 个 1421 键对转变为两个 1311 键对和一个 1411 键对, 这样, 此缺陷 FCC 基本原子团簇结构被表征为 (12, 2/1311 1/1411 9/1421).

当两个基本原子团簇的中心原子相互近邻 (成键) 时, 认为这两个基本原子团簇同属于一个团簇结构, 这样在 CTIM 的基础上可以清晰地表征不同尺寸的原子团簇结构, 如图 3 所示. 图 3(a) 所示的原子团簇是由 1 个 HCP 基本原子团簇 (12, 6/1421 6/1422) 和 1 个 FCC 基本原子团簇 (12, 12/1421) 构成的包含 20 个原子的团簇结构; 图 3(b) 所示原子团簇是由 6 个 FCC 基本原子团簇 (12, 12/1421) 构成的包含 38 个原子的纳米级团簇.

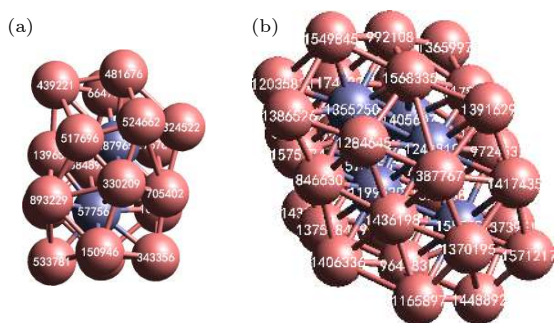


图 3 CTIM 表征的较大尺寸原子团簇结构 (a) 由 1 个 HCP 基本原子团簇 (12, 6/1421, 6/1422) 和 1 个 FCC 基本原子团簇 (12, 12/1421) 构成的包含 20 个原子的团簇结构; (b) 由 6 个 FCC 基本原子团簇 (12, 12/1421) 构成的包含 38 个原子的纳米级团簇结构. 灰色原子为团簇的中心原子  
Fig. 3. Topological structure of larger atomic clusters characterized by CTIM: (a) Cluster with 220 atoms consisting of one HCP basic atomic cluster (12, 6/1421, 6/1422) and one FCC basic atomic cluster (12, 12/1421); (b) nano-cluster with 38 atoms consisting of six FCC basic atomic clusters (12, 12/1421). The gray atoms are central atoms of basic atomic clusters.

### 2.3 原子团簇结构演化的跟踪

对凝固过程体系中原子团簇的演化过程进行了跟踪, 首先, 采用 CTIM 对凝固过程每个温度下的原子团簇结构进行识别并编号; 然后, 在  $T_1$  温度下选取一个待考察原子团簇, 并在前一温度  $T_2$  ( $T_2 > T_1$ ) 下体系所有原子团簇中, 寻找与待考察原子团簇具有最多相同原子编号的原子团簇, 该原子团簇被视为待考察原子团簇在  $T_2$  温度下的前驱原子团簇, 这些编号相同的原子被称为遗传原子; 按照相同的方法,  $T_2$  温度下的前驱原子团簇可以进一步向更高的温度跟踪下去. 为了考察被跟踪原子团簇结构在演变过程的稳定性, 定义每一温度下遗传原子在该原子团簇中所占的总原子数比率为其遗传率, 显然遗传率越大, 团簇中越多的原子能被遗传下去, 这意味着该原子团簇越稳定.

## 3 模拟结果与讨论

图 4 给出了  $Ti_3Al$  合金在不同冷却速率凝固过程中体系平均原子能量随温度的变化过程, 可以看出, 在 1 K/ps, 0.5 K/ps 和 0.01 K/ps 冷速下呈现典型的一级相变特征, 进一步由图 5 中凝固结构 (273 K) 的微观结构特征可知, 凝固获得非晶与晶体结构的临界冷却速率约为 2 K/ps, 结果与 Pei 等<sup>[8]</sup> 的模拟结果一致. 由图 4 和图 5 还可以发现,

随着冷速的降低结晶起始温度升高, 晶粒的生长过程明显, 凝固结构中晶粒的平均尺寸增大. 为了更清楚展现结晶凝固过程晶粒的形成和长大过程, 本文选取 0.01 K/ps 较低冷速下的凝固过程, 在此冷速下结晶凝固过程在 (1110—1010 K) 温度区间 (约 100 K) 完成. 进一步, 由图 6 凝固过程体系双体分布函数随温度的演变过程可见, 在液态和过冷温区 ( $T > 1110$  K), 双体分布函数呈现明显液态

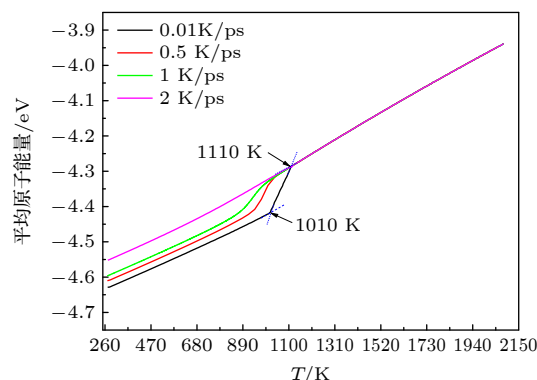


图 4  $Ti_3Al$  合金不同冷速凝固过程平均原子能量随温度的变化曲线

Fig. 4. Changes of average energy per atom with temperature during the solidification of  $Ti_3Al$  alloy under different cooling rates.

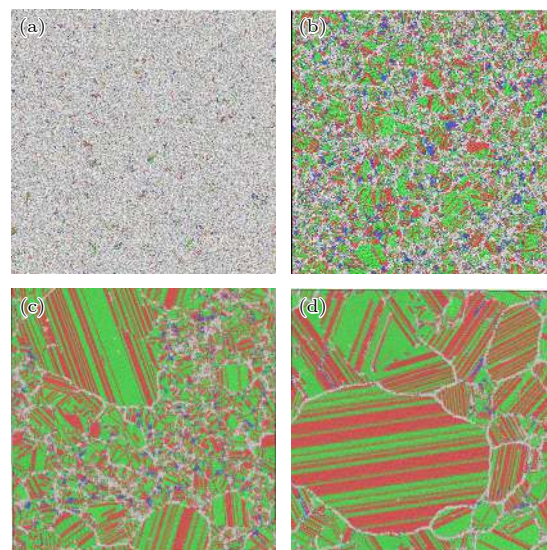


图 5 不同冷却速率下  $Ti_3Al$  合金的凝固结构 (273 K) (a) 2 K/ps; (b) 1 K/ps; (c) 0.5 K/ps; (d) 0.01 K/ps. 其中绿色、红色和蓝色小球分别代表 FCC, HCP 和 BCC 晶态结构原子; 其他类型结构原子用灰色小球表示

Fig. 5. Microstructures of solidification solids (273 K) under different cooling rates: (a) 2 K/ps; (b) 1 K/ps; (c) 0.5 K/ps; (d) 0.01 K/ps. The crystal atoms with FCC, HCP and BCC structures are shown in green, red and blue, other atoms are shown in gray.

特性; 在 1110 K 温度附近, 双体分布函数在较远的距离逐渐呈现明显的峰值, 这意味着体系中晶核的逐渐形成和长大; 当温度  $T < 1010$  K 时, 双体分布函数的特征基本保持不变, 这意味着晶体结构的形成.

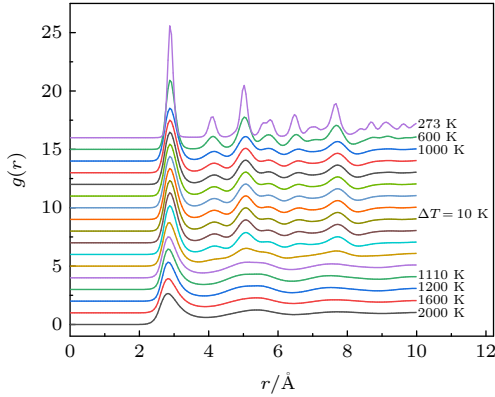


图 6  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金凝固过程双体分布函数随温度的演变过程  
Fig. 6. Evolution of pair distribution function with temperature during the solidification process of  $\text{Ti}_3\text{Al}$  alloy.

### 3.1 原子团簇结构分析

为了进一步阐明晶核形成和长大过程中团簇结构的转变特征, 在 (1110—1010 K) 温度区间选取 19 个不同的样品, 如图 7 所示. 尽管在每个温度下, 体系中都包含了几万种不同类型的基本原子团簇, 但是起关键作用的团簇类型并不多. 为了讨论方便, 在 19 个样品中都选择数量排名前 10 的基本原子团簇结构类型进行统计, 结果表明, 在这些基本原子团簇中共有 22 种不同结构类型, 它们涉及的原子数目超过体系 75% 的原子, 由此说明体系凝固过程虽然包含几万种不同类型的团簇结构, 但只有少量部分类型团簇结构对晶核的形成和长大起关键性作用. 而且由图 7 可见, 在晶核形成和长大过程 (1110—1010 K), 体系中团簇类型的数量急剧减少, 而团簇所涉及体系原子的数目急剧增加, 说明此温度区间体系主要团簇结构发生关键的转化.

为了进一步阐明凝固过程主要团簇类型之间的转化关系, 图 8 进一步给出了这 22 种基本原子团簇在凝固过程中数目随温度的变化. 这 22 种基本原子团簇主要由 1311, 1421, 1422, 1431, 1441, 1541, 1551 和 1661 八种键对组合而成, 根据基本原子团簇中各种特征键对数目的比例, 将体系中这 22 种基本原子团簇分成如下 4 类:

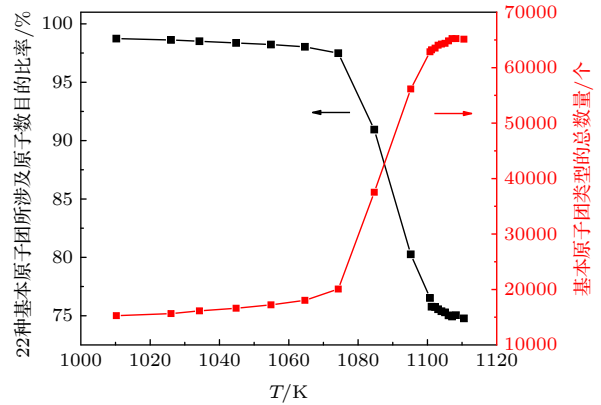


图 7  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金结晶形核过程中基本原子团簇类型的总数量和其中 22 种主要基本原子团簇所涉及原子数目的比率随温度的变化

Fig. 7. Changes of the total number of basic atomic clusters and the ratio of involved atoms in the 22 major basic atomic clusters during the nucleation process of  $\text{Ti}_3\text{Al}$  alloy.

- (1) 类 FCC 基本原子团簇, 如图 8(a1) 所示, 主要由 1421 键对构成, 其占比超过 50%;
- (2) 类 HCP 基本原子团簇, 如图 8(a2) 所示, 主要由 1421 和 1422 键对构成, 两者总和占比超过 50%, 而且两者数目接近;
- (3) 类 BCC 基本原子团簇, 如图 8(a3) 所示, 主要由 1661 和 1441 键对构成, 两者总和占比超过 50%;
- (4) 类 ICO 基本原子团簇, 如图 8(a4) 所示, 主要由 1551 键对构成, 其占比超过 50%.

由图 8 可见, 相同结构类型的基本原子团簇在凝固过程有着相似的变化规律. 当温度  $T > T_1 = 1110$  K 时, 随着温度的降低, 类 ICO 基本原子团簇的数量显著增加, 在温度  $T_1 = 1110$  K 时其数量达到了峰值, 而其他类型团簇结构一直保持较少的数量. 随着温度的继续降低 ( $T_1 = 1110$  K  $> T > T_2 = 1085$  K), 类 ICO 基本原子团簇的数量急剧降低, 同时类 FCC、类 HCP 和类 BCC 基本原子团簇的数量快速增加, 在温度  $T_2 = 1085$  K 时类 BCC 基本原子团簇的数量达到峰值; 在此温度区间, 大量不同尺寸的晶粒不断形核长大, 如图 9(b) 和图 9(c) 所示, 此阶段对应结晶形核、长大阶段. 随着温度的继续降低 ( $T_2 = 1085$  K  $> T > T_3 = 1010$  K), 类 ICO 基本原子团簇的数量缓慢下降并最终趋向于 0, 类 BCC 基本原子团簇的数量也逐渐下降; 同时规则 FCC 基本原子团簇和规则 HCP 基本原子团簇数量继续快速增加, 而缺陷 FCC 基本原子团簇和缺陷 HCP 基本原子团簇的数量增加

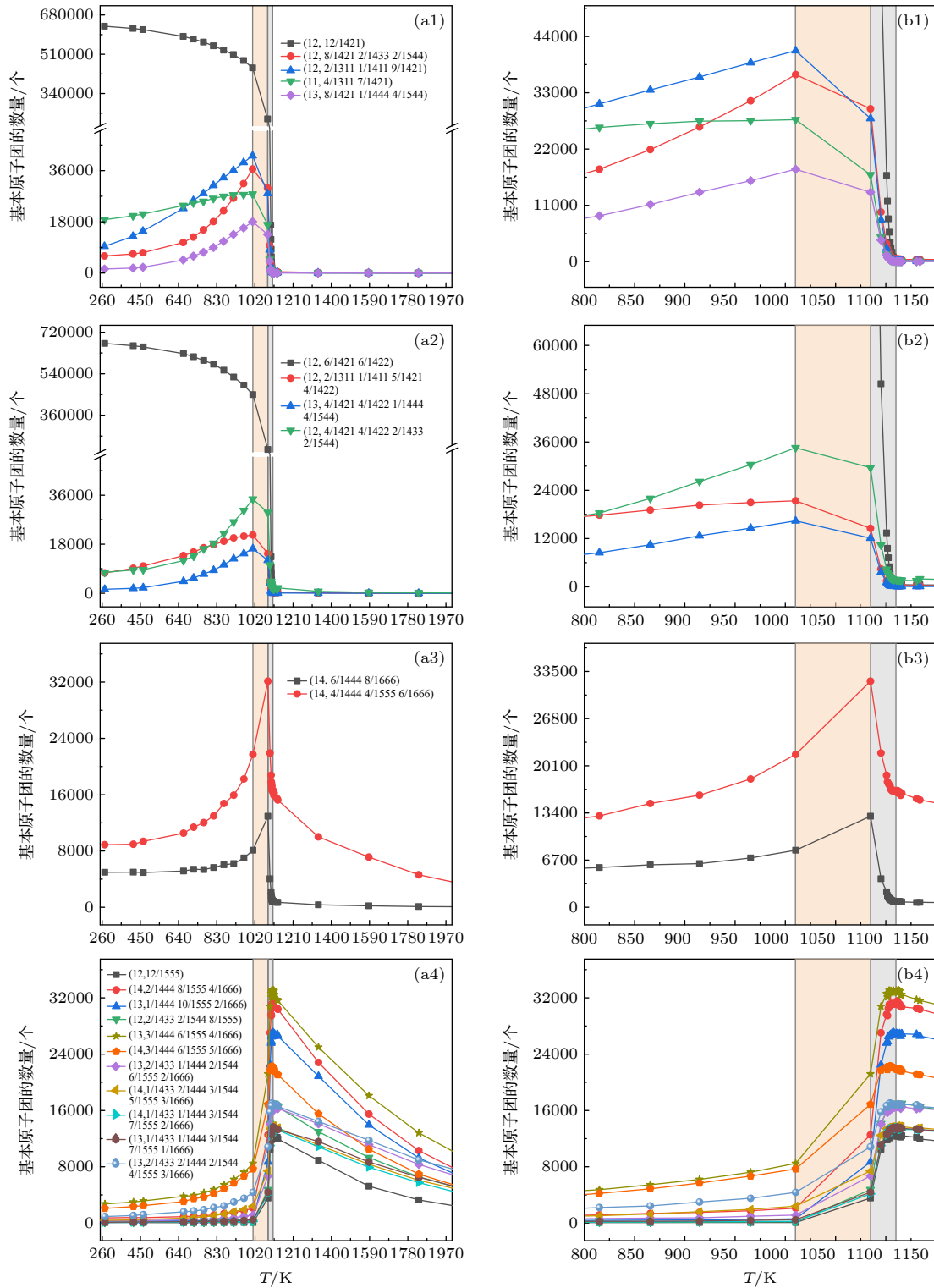


图 8  $Ti_3Al$  合金凝固过程体系内 22 种主要基本原子团簇的数目随温度的变化 (a1) 类 FCC 基本原子团簇; (a2) 类 HCP 基本原子团簇; (a3) 类 BCC 基本原子团簇; (a4) 类 ICO 基本原子团簇. 为了清晰起见, (b1)—(b4) 分别给出了图 (a1)—(a4) 在 (1110—814 K) 温度区间的局部图. 类 ICO、类 BCC 和缺陷 FCC、缺陷 HCP 基本原子团簇分别在温度  $T_1 = 1110$  K,  $T_2 = 1085$  K 和  $T_3 = 1010$  K 达到饱和

Fig. 8. Relationship of the number of 22 major basic atomic clusters with temperature during the solidification process of  $Ti_3Al$  alloy: (a1) FCC-like basic atomic cluster; (a2) HCP-like basic atomic cluster; (a3) BCC-like basic atomic cluster; (a4) ICO-like basic atomic cluster. For clarity, (b1)—(b4) show the enlarged views of (a1)—(a4) in the temperature range (1110—814 K), respectively. The numbers of ICO-like, BCC-like and defective FCC, defective HCP basic atomic clusters reach saturation point at  $T_1 = 1110$  K,  $T_2 = 1085$  K and  $T_3 = 1010$  K.

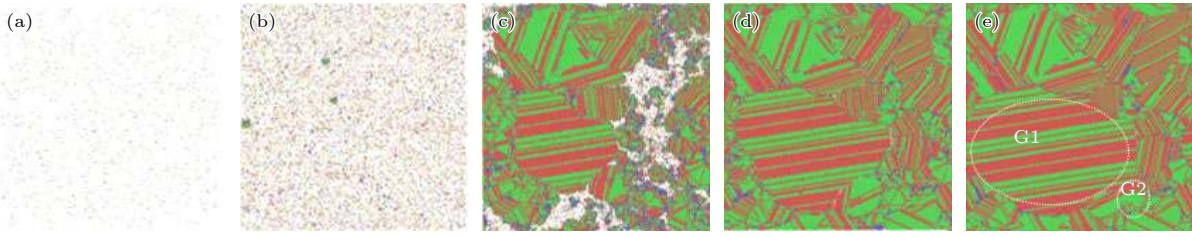


图9  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金凝固过程中类 FCC、类 HCP、类 BCC 和类 ICO 原子结构空间分布的演化过程 (a) 2073 K; (b) 1110 K; (c) 1085 K; (d) 1010 K; (e) 273 K. 其中, 绿色、红色、蓝色和黄色小球分别代表类 FCC、类 HCP、类 BCC 和类 ICO 原子. 其中 G1 和 G2 分别为选定的两个平行孪生晶粒和五重孪生晶粒.

Fig. 9. Evolution of spatial distribution of FCC-like, HCP-like, BCC-like and ICO-like atoms during the solidification process of  $\text{Ti}_3\text{Al}$  alloy: (a) 2073 K; (b) 1110 K; (c) 1085 K; (d) 1010 K; (e) 273 K. The FCC-like, HCP-like, BCC-like and ICO-like atoms are shown in green, red, blue and yellow color, respectively. The parallel and fivefold twin grains are labelled in G1 and G2, respectively.

幅度明显降低, 在温度  $T_3 = 1010 \text{ K}$  时, 缺陷 FCC 基本原子团簇和缺陷 HCP 基本原子团簇的数量达到峰值; 在此温度区间, 不同尺寸晶粒长大过程不断兼并周围较小晶粒, 如图 9(b) 和图 9(d) 所示, 对应结晶粗化阶段. 当温度进一步降低 ( $T < T_3 = 1010 \text{ K}$ ), 类 ICO 基本原子团簇的数量一直为 0, 类 BCC 基本原子团簇仅有少量存在; 规则 FCC 基本原子团簇和规则 HCP 基本原子团簇增速趋缓, 它们的总数量最终稳定在体系原子总数目的 75% 左右, 而缺陷 FCC 基本原子团簇和缺陷 HCP 基本原子团簇迅速减少, 最终只有少量存在; 在此温度区间晶粒形貌基本保持不变, 凝固晶化已经基本完成, 只是晶粒内部分缺陷结构逐渐完善, 如图 9(d) 和图 9(e) 所示.

由图 8 还可以发现, 凝固过程缺陷 ICO 基本原子团簇的数量远高于规则 ICO 基本原子团簇, 对结晶凝固过程起更关键的作用, 缺陷 FCC 和缺陷 HCP 基本原子团对晶核的形成和完善起到了推动作用, 由此说明, CTIM 相比于其他微观结构表示方法, 能更为准确地揭示凝固过程微观结构的转变特征.

由图 9 还可以发现,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金凝固结构中形成大量的平行孪生晶粒和部分五重孪生晶粒, 这与  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金实验中观察到大量片层孪生晶粒的结果一致<sup>[4-7]</sup>.

### 3.2 临界晶核的形成和长大机理

为了进一步揭示  $\text{Ti}_3\text{Al}$  合金凝固过程临界晶核的形成和长大机理, 对凝固过程中晶粒的形成和演变过程进行了跟踪研究, 图 10 给出了图 9(e) 中被标记为“G1”的平行孪生晶粒的形成过程. 由

图 10 可见, G1 晶粒的初始晶核出现在 1109 K, 该团簇由两个规则 FCC 基本原子团构成. 虽然该团簇中全部原子都能遗传到下一温度 1108 K, 但随着温度的降低, 团簇的遗传率开始下降; 自 1107 K 开始, 被跟踪原子团簇的遗传率开始持续增加, 并一直保持较高的遗传率 ( $> 50\%$ ), 团簇的尺寸也跟着持续增大. 由此表明, 被跟踪原子团簇在 1107 K 时开始变得比较稳定, 此时的团簇结构可被视为临界晶核. 由图 10(b) 可见, 临界晶核是由 60 个类 FCC 基本原子团构成的单相 FCC 结构, 具有明显的非球状形貌. 此结果与经典形核理论中球状临界晶核形貌假设并不一致, 但大量实验和计算结果均表明, 结晶晶核过程临界晶核具有非球状形貌<sup>[25-27]</sup>. 由图 10 还可以发现, 层状孪生面的形成是晶核长大过程液相原子在晶核表面的密排面上逐层沉积而成的, 这与金属 Al 凝固过程孪生结构的形成机理一致<sup>[18]</sup>.

由图 10 还可以发现, 当临界晶核在 1107 K 温度下形成以后, 随着温度的降低, 被跟踪原子团簇的尺寸和遗传率均迅速增大; 当温度  $T < 1015 \text{ K}$ , 被跟踪原子团簇的尺寸和遗传率的增加均逐渐减缓, 原子团簇中的缺陷逐渐减少, 这与上文分析的当温度  $T < T_3 = 1010 \text{ K}$  时凝固晶化已经基本完成, 晶粒内部缺陷 FCC 和缺陷 HCP 原子逐渐转变为规则 FCC 和 HCP 原子是一致的; 当温度  $T < 805 \text{ K}$ , 此时原子团簇的内部结构基本保持不变, 因此被跟踪原子团簇的尺寸和遗传率一直保持不变, 且遗传率接近 100%.

为了进一步阐明临界晶核形成过程中类 FCC、类 HCP 和类 ICO 原子之间的相互竞争过程, 对图 10(b) 中构成临界晶核的 60 个原子向高温区进

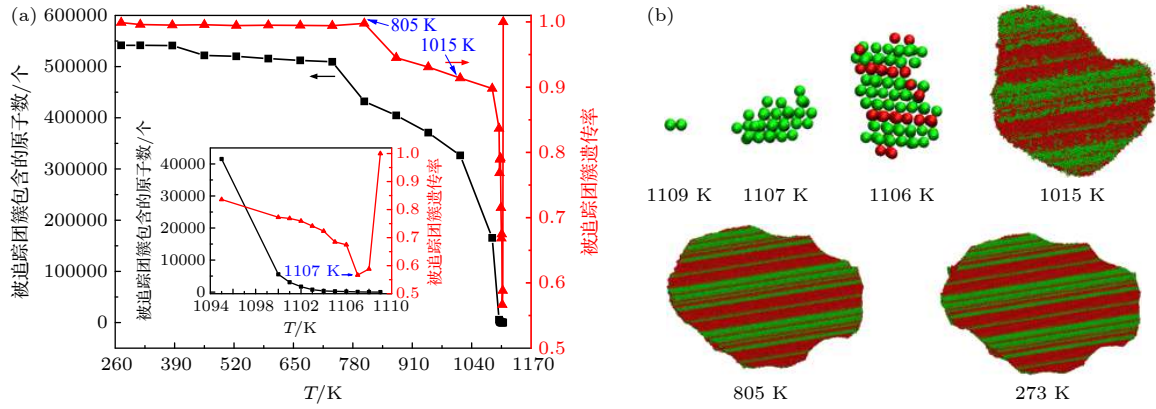


图 10 图 9(e) 中标记为 G1 的平行孪生晶粒的形成过程 (a) 团簇遗传率和尺寸 (包含的中心原子数) 与温度的变化关系; (b) 原子团簇结构演变过程. 其中绿色和红色小球分代表类 FCC 和类 HCP 原子

Fig. 10. Formation process of parallel twin grains labeled G1 in Fig. 9(e): (a) Relationship of heritability and size (number of central atoms) of tracing clusters with temperature; (b) evolution process of the structure of atomic clusters. The FCC-like and HCP-like atoms are shown in green and red color, respectively.

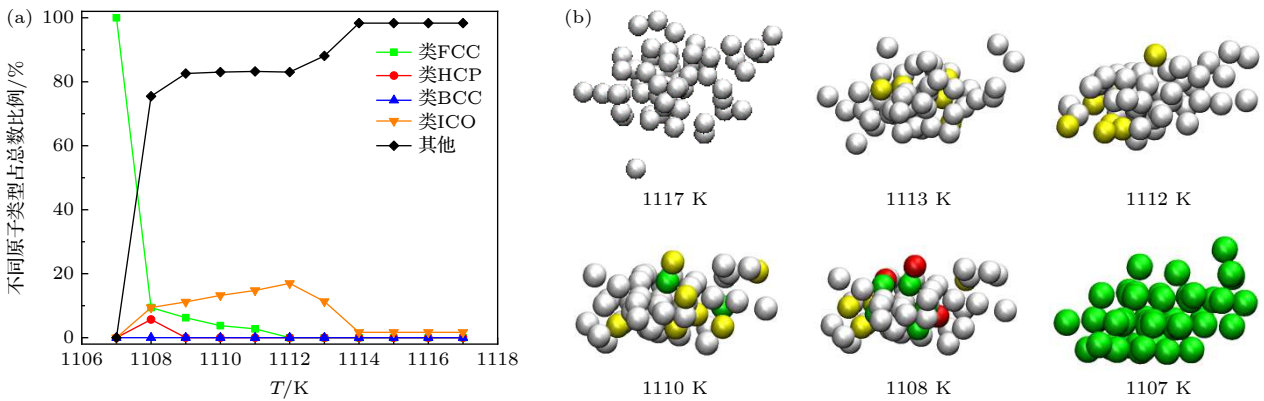


图 11 图 10(b) 中临界晶核形成过程不同局域结构的竞争过程 (a) 不同结构类型原子数目占比的变化; (b) 不同结构原子的空间分布. 类 FCC、类 HCP、类 BCC、类 ICO 和无序结构 (其他) 原子分别用绿色、红色、橘黄色和白色表示

Fig. 11. Competition process of different local structures in the formation process critical nucleus shown in Fig. 10(b): (a) Change of the proportion of the atoms with different local structures; (b) spatial distribution of the atoms with different local structures. The FCC-like, HCP-like, BCC-like and ICO-like atoms are shown in green, red, blue and yellow color, respectively. Others with disordered structure are shown in white color.

行了跟踪, 结果如图 11 所示. 可以看出, 在临界晶核的形成早期 ( $T \geq 1114$  K), 这些原子均由无序结构 (其他类型) 构成, 随着温度的降低, 这些原子的堆积紧密程度增加, 体系中部分无序结构原子开始向类 ICO 原子转化, 但比例一直不超过 20%; 当温度  $T < 1112$  K 时, 随着类 FCC 原子的形成, 类 ICO 原子和无序结构原子逐渐减少. 由图 11 还可以发现, 整个临界晶核形成过程, 几乎没有类 BCC 原子出现, 类 HCP 原子只有在临界晶核形成前有极少量存在. 我们并未发现 Li 等<sup>[12]</sup> 在 TiAl 合金形核过程得到的, BCC 亚稳相在 ICO 聚集区优先形核, 随后向 HCP 亚稳相和 FCC 稳定相顺序转化的过程.

## 4 结 论

本文采用分子动力学方法对  $Ti_3Al$  合金凝固过程进行了模拟计算, 借助于课题组建立的微观结构表征方法-团簇类型指数法 (CTIM), 对凝固过程不同尺度原子团簇结构进行了识别和表征, 深入研究了临界晶核的形成和长大机理, 结果表明:

根据凝固过程体系能量和双体分布函数随温度的变化规律, 发现晶核的形成和长大发生在 (1110—1010 K) 温度区间. 采用 CTIM 进一步对结晶形核过程原子团簇结构进行识别后发现, 凝固过程体系虽然包含几万种不同类型的团簇结构, 但只有少量部分结构类型原子团簇结构对晶核的形

成和长大起关键性作用, 其中 22 种基本原子团簇结构类型涉及到体系超过 70% 的原子. 而且凝固过程缺陷 ICO 基本原子团簇的数量远高于规则 ICO, 对结晶凝固过程起更关键的作用; 缺陷 FCC 和缺陷 HCP 基本原子团簇对晶核的形成和完善起到了推动作用, CTIM 相比于其他微观结构表示方法, 能更为准确地揭示凝固过程微观结构转变特征.

在晶核的形成和长大过程, 存在  $T_1$  (1110 K),  $T_2$  (1085 K) 和  $T_3$  (1010 K) 3 个特征温度点, 它们分别对应类 ICO、类 BCC、缺陷 FCC 与缺陷 HCP 基本原子团簇达到数量饱和的温度. 在形核和长大阶段 ( $T_1$ — $T_2$ ), 类 ICO 基本原子团簇数量快速下降, 类 FCC、类 HCP 和类 BCC 等晶态结构基本原子团簇的数量迅速增加. 在晶粒粗化阶段 ( $T_2$ — $T_3$ ), 类 ICO 基本原子团簇的数目持续减少并趋于 0, 类 FCC 和类 HCP 基本原子团簇的数量持续增加, 而类 BCC 基本原子团簇的数目开始下降. 在晶粒内缺陷结构完善阶段 ( $T_3$ —273 K), 缺陷 FCC 和 HCP 基本原子团簇逐渐转化为规则的 FCC 和 HCP 基本原子团簇.

通过跟踪平行孪生晶粒形成和长大过程发现, 临界晶核是由 FCC 原子构成的单相结构, 平行孪生结构是由 FCC 单相晶核在沿密排面逐层生长过程中形成的. 临界晶核的形成经历了无序原子局域堆积紧密程度增加后, 逐渐从 ICO 结构或无序结构转变为单相 FCC 结构, 未观察到 BCC 亚稳相在 ICO 聚集区优先形核, 随后向 HCP 亚稳相和 FCC 稳定相顺序转化的过程.

## 参考文献

- [1] Mayer S, Erdely P, Fischer F D, Holec D, Kastenhuber M, Klein T, Clemens H 2017 *Adv. Eng. Mater.* **19** 1600735
- [2] Chen G, Peng Y, Zheng G, Qi Z, Wand M, Yu H, Dong C, Liu C T 2016 *Nat. Mater.* **15** 876
- [3] Yang R. 2015 *Acta Metall. Sin.* **51** 129 (in Chinese) [杨锐 2015 *金属学报* **51** 129]
- [4] Hao Y, Liu J, Li J, Liu X, Feng X 2017 *Mater. Sci. Eng., A* **705** 210
- [5] Edwards J E T, Gioacchino F D, Clegg W J 2019 *Int. J. Plast.* **118** 291
- [6] Christoph K, Christian L 2015 *J. Alloys. Compd.* **637** 242
- [7] Ilyas M U, Kabir M R 2021 *Intermetallics* **132** 107129
- [8] Pei Q X, Lu C, Fu M W 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** 4203
- [9] Xie Z C, Gao T H, Guo X T, Qin X M, Xie Q 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **394–395** 16
- [10] Xie Z C, Gao T H, Guo X T, Xie Q 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **406** 95
- [11] Li P T, Yang Y Q, Zhang W, Luo X, Jin N, Liu G 2016 *RSC Adv.* **6** 54763
- [12] Li P T, Yang Y Q, Zhang W, Luo X, Jin N, Liu G 2017 *RSC Adv.* **7** 48315
- [13] Liu Y L, Zhao X, Zhang Z N, Zhang L, Wang S Q, Ye H Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 246 (in Chinese) [刘永利, 赵星, 张宗宁, 张林, 王绍青, 叶恒强 2009 *物理学报* **58** 246]
- [14] Song C F, Fan Q N, Li W, Liu Y L, Zhang L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 063104 (in Chinese) [宋成粉, 樊沁娜, 李蔚, 刘永利, 张林 2011 *物理学报* **60** 063104]
- [15] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [16] Finney J L 1970 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **319** 479
- [17] Liu R S, Dong K J, Tian Z A, Liu H R, Peng P, Yu A B 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 751
- [18] Hou Z Y, Li C, Liu L X, Gao Q H, Dong K J 2021 *Comput. Mater. Sci.* **197** 110639
- [19] Da D, Peng P, Jiang Y Q, Tian Z A, Liu R S 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 196101 (in Chinese) [大东, 彭平, 蒋元祺, 田泽安, 刘让苏 2013 *物理学报* **62** 196101]
- [20] Plimpton S J 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [21] Zope R R, Mishin Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 366
- [22] Fu R, Rui Z, Dong Y, Luo D, Yan C 2021 *Comput. Mater. Sci.* **194** 110428
- [23] Bizot Q, Politano O, Nepapushev A A, Vadchenko S G, Baras F 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 145304
- [24] Wang J S, Horsfield A, Schwingenschlöggl U, Lee P D 2010 *Phys. Rev. B* **82** 184203
- [25] Gasser U, Weeks ER, Schofield A, Pusey P N, Weitz D A 2001 *Science* **292** 258
- [26] Wang Z, Wang F, Peng Y, Zheng Z, Han Y 2012 *Science* **338** 87
- [27] E J C, Wang L, Cai Y, Wu H A, Luo S N 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 064704

# Simulation of nucleation and evolution process of nuclei during solidification of Ti<sub>3</sub>Al alloy\*

Li Chang    Hou Zhao-Yang<sup>†</sup>    Niu Yuan    Gao Quan-Hua    Wang Zhen  
Wang Jin-Guo    Zou Peng-Fei

(School of Science, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

( Received 31 July 2021; revised manuscript received 4 September 2021 )

## Abstract

The nucleation mechanism of Ti<sub>3</sub>Al alloy is simulated by the molecular dynamics method in this work. The atomic clusters on different spatial scales are identified in the solidification process by the cluster-type index method (CTIM), and the formation process and the growth process of critical nucleus are studied in depth. It is found that the solidification system contains ten thousands of different types of atomic cluster structures, but only 22 types play a key role in the nucleation process. In the nucleation and growth process of nuclei, the ICO-like cluster, the BCC-like cluster, and the defective FCC cluster and the defective HCP cluster respectively reach their saturation points at the characteristic temperature  $T_1$  (1110 K),  $T_2$  (1085 K) and  $T_3$  (1010 K). And the competition processes of these clusters are revealed according to the changes of their number and spatial distribution with temperature. By tracing the nucleation and growth process of the grain with parallel twin, it is found that the critical crystal nucleus is composed of single-phase FCC structures, and the preferent nucleation of metastable bcc structure is not observed. The twinned structure is formed by the layer-by-layer growth along the close-packed plane. It is also found that the CTIM is more accurate than other methods in revealing the microstructural characteristics during the solidification.

**Keywords:** TiAl alloy, nucleation mechanism, molecular dynamics simulation, atomic cluster

**PACS:** 61.25.Mv, 61.46.-w, 81.30.Fb, 71.15.Pd

**DOI:** [10.7498/aps.71.20211415](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211415)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50831003).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zhaoyanghou@163.com](mailto:zhaoyanghou@163.com)