

Ti纳米粒子熔化与凝结的原子尺度模拟

王亚明 刘永利 张林

Simulations of Ti nanoparticles upon heating and cooling on an atomic scale

Wang Ya-Ming Liu Yong-Li Zhang Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 166402 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190228

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190228>

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

熔融TiAl合金纳米粒子在TiAl(001)基底表面凝结过程中微观结构演变的原子尺度模拟

Atomical simulations of structural changes of a melted TiAl alloy particle on TiAl (001) substrate

物理学报. 2015, 64(24): 243103 <https://doi.org/10.7498/aps.64.243103>

光激发作用下分子与多金属纳米粒子间的电荷转移研究

Theoretical study of photoinduced charge transfer in molecule and multi-metalnanoparticles system

物理学报. 2015, 64(14): 147303 <https://doi.org/10.7498/aps.64.147303>

铝纳米颗粒的热物性及相变行为的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of the thermophysical properties and phase change behaviors of aluminum nanoparticles

物理学报. 2015, 64(8): 083601 <https://doi.org/10.7498/aps.64.083601>

分子包埋纳米粒子薄膜阻变特性研究进展

Latest studies on resistance switching of molecular thin films embedded with nanoparticles

物理学报. 2017, 66(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.017101>

包埋Pt纳米粒子对金属-半导体-金属结构ZnO紫外光电探测器性能的影响

Effect of Pt NPs in the film on the performances of ZnO-based metal-semiconductor-metal structured ultraviolet photodetector

物理学报. 2015, 64(6): 067802 <https://doi.org/10.7498/aps.64.067802>

利用Ag@SiO₂纳米粒子等离子体共振增强发光二极管辐射功率的数值研究

Numerical research of emission properties of localized surface plasmon resonance enhanced light-emitting diodes based on Ag@SiO₂ nanoparticles

物理学报. 2017, 66(23): 237801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.237801>

Ti 纳米粒子熔化与凝结的原子尺度模拟*

王亚明¹⁾ 刘永利^{1)2)#} 张林^{1)2)†}

1) (东北大学, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

2) (东北大学材料科学与工程学院, 沈阳 110819)

(2019年2月21日收到; 2019年6月6日收到修改稿)

本文采用基于嵌入原子势的分子动力学方法模拟研究了不同尺寸 Ti 纳米粒子在熔化与凝结过程中的原子堆积结构变化. 温度变化过程中对 Ti 纳米粒子中原子平均能量、对分布函数、键对和比热容的计算结果表明, 粒子尺寸和温度变化方式对粒子的结构转变具有重要影响. 小尺寸 Ti 粒子更易于形成二十面体构型. 随着 Ti 纳米粒子粒径的增大, 室温下粒子趋于保持初始密排六方的堆积结构. 升温过程中, 大粒径的纳米粒子内出现 HCP 向 BCC 的部分结构转变, 导致 HCP 和 BCC 结构共存现象. 大粒径粒子的熔化与体相材料相似, 具有一个熔化温度. 熔融粒子降温时, 纳米粒子内部原子发生熔融态 \rightarrow BCC \rightarrow HCP 堆积结构的转变, 且凝结温度较熔化温度滞后. 该原子尺度的模拟提供了可用经典理论估算 Ti 粒子熔化所需能量的临界尺寸.

关键词: 金属, 纳米粒子, 计算机模拟, 相变**PACS:** 64.70.kd, 62.23.St, 83.10.Rs, 05.70.Fh**DOI:** 10.7498/aps.68.20190228

1 引言

近几十年来, 金属纳米粒子随温度变化所发生的结构转变一直吸引着研究者的注意. 相较于体相具有立方晶体结构的金属粒子, 具有六角结构的金属纳米粒子如 Ti 等则受到较少关注. 目前, 生物医用材料的开发与应用在极大地减少手术损伤、缩短病患的术后恢复时间的同时, 提升了患者的生活舒适度. 适用于医用植入用材料必须满足诸如生物相容性、合适的强度、良好的物理/化学性质、热/电导热性以及可加工性等要求^[1-5]. Ti 及其合金具有低密度和高比强度等优点, 使得它成为生物体内用于植入体的优选. 由于 Ti 合金中的 Al 与 V 元素对生物体具有潜在的毒性, 这就使得商用纯 Ti 现在受到广泛关注^[6]. α -Ti 具有 HCP 结构, 这种结构因其较立方系统具有更少的滑移系, 使得采用传

统的加工工艺如机加工、铸模、锻造等加工 Ti 的制品时出现材料利用率低、成型困难等不足^[7,8].

近年来, 增材制造技术的快速发展使得精确加工具有复杂形貌的纯 Ti 制品成为可能^[9-13]. 与传统的减材制造相比, 增材制造使用一台计算机存储和处理三维模型数据, 具有不使用模具近净成形, 在短时间内直接成品等优点^[14,15]. 对于 Ti 而言, 在使用电子束或激光热源选区照射粉床上粒子的增材制造过程中, 粉床上的粒子经受着快速的熔化、凝结, 并层层堆积^[8]. 时至今日, 在增材制造过程中纳米粒子已经得到应用^[16,17]. 然而, 当粒子尺寸降低到纳米尺度后, 这些纳米粒子将展现出与块体明显不同的性质. 理解粒子尺寸变化对纳米粒子结构稳定性、以及温度变化对不同尺寸粒子结构转变的影响有助于在增材制造中通过控制加工过程以获得组织均匀和性质满足需要的制品.

在应用同步辐射 X-射线吸收谱研究具有自由

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFB0701304) 和国家自然科学基金 (批准号: 51671051) 资助的课题.

共同第一作者.

† 通信作者. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

表面的 Ti 团簇/粒子时,发现这些粒子的吸收强度峰展现出从类似孤立原子的多峰复杂结构向 Ti 块体的两个主吸收峰的演化^[18].这个实验观察表明,随着粒子内所包含原子数目的不同,存在着多种结构的转变.结构的转变会一定程度上导致宏观性质如热力学性质等的变化.在块体 Ti 的情况下,温度升高会发生 HCP 向 BCC 结构的转变.而纳米粒子在高温下伴随着结构变化,其比热值尚需进一步研究和确定.这种结构转变需要通过研究粒子内原子堆积结构的变化加以理解.基于嵌入原子势(embedded atom method, EAM)的分子动力学方法适合于研究金属体系内微观结构的转变和演化.对纳米金属粒子熔化、凝结、并合以及变形的模拟结果表明,这些粒子表现出明显的尺寸效应和温度效应,同时,粒子的表面结构变化对于整个粒子的结构转变也具有重要影响^[19–26].

本文采用分子动力学方法模拟研究升-降温过程中 Ti 纳米粒子内原子堆积结构的变化.在模拟中,粒子形状的变化与其内部原子的位置相关.由于温度及粒子尺寸不同所导致的粒子内原子堆积结构变化的差异由键对分析技术以及堆积图像显示.来自于势能对比热的贡献被用于确定对应于经典理论的临界尺寸,这有助于确定熔化不同尺寸粒子所需要的热量.

2 模拟方法

由于现在通常使用的描述 Ti 原子间相互作用的 EAM 势仅能模拟单一的密排六方结构或体心立方结构^[27],为解决 Ti 在低温和高温下的结构与性质差异,可以将描述低温密排六方结构的 EAM 势和描述高温体心立方结构的 EAM 势通过差分方式重新构造一个 Sommerfeld 势,这样就能够给出由于温度变化所发生的 HCP-BCC 的结构转变^[28,29].但在这个被构造的势中,由于差分函数的引入会导致 HCP-BCC 结构转变时势能出现降低.本文采用 Farkas^[30]以及 Pasianot 和 Savinos^[31]所提出的 EAM 势的形式构造势表,能够模拟密排六方-体心立方-熔体的转变,同时避免了由于人为引入外部函数所引起的 HCP-BCC 转变时势能的不合理降低.在 Pasianot 和 Savinos^[31]构建的 EAM 势中,以实验测得 Ti 金属的晶格常数、晶格平衡时的结合能以及弹性常数等作为参量计算由

Rose 等^[32]提出的结合能计算公式,空位形成能等则用于建立与电子势相关的计算方程组,对势部分由一个包含多个可调参量的七元三次多项式加以拟合.由该势计算得到的 Ti 块体熔点为 2007 K,该熔点较实验熔点高 66 K.依据我们先前应用 EAM 势于金属材料的模拟经验,这个势可用于描述 Ti 及其合金随温度变化所导致的结构转变^[33–35].EAM 体系的总能量 E_t 为

$$E_t = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \Phi(r_{ij}), \quad (1)$$

$$\rho_i = \sum_j f(r_{ij}), \quad (2)$$

其中 ρ_i 是其他原子在原子 i 处产生的电荷密度, $F_i(\rho_i)$ 是将原子 i 嵌入到电子密度 ρ_i 处所具有的能量, r_{ij} 是原子 i 和原子 j 之间的距离, $\Phi(r_{ij})$ 是相距为 r 的原子 i 和原子 j 之间的两体势, $f(r_{ij})$ 是原子 j 在相距为 r 的原子 i 处的电子浓度.

由该势计算得到 Ti[0001] 的表面能为 0.64 J/m²,该表面能要明显低于实验测得的 1.99 J/m²^[36]和由第一原理计算得到的 1.46 J/m²^[37]或 1.96 J/m²^[38].这种情况不仅在 EAM 势函数的计算中出现,在其他类型的经验势如 TBSMA 和 CEM 中也会出现.但这种表面能值的低估通常不会影响到纳米粒子表面重构和结构弛豫的计算.相比较而言,MEAM 势会得到较为接近实验结果的表面能值^[39].

本文中用到的其他函数如下:

$$g(r) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{i \in N} \sum_{j \neq i \in N} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3)$$

对分布函数 $g(r)$ 表示原子对以不同间距出现的概率.通过 $g(r)$ 曲线的特征,可以确定材料的结构特征.式中 N 为所模拟体系包含的原子总数.

模拟在 NVT 正则系综下进行.首先构建一个 17.8 nm × 25.7 nm × 24.2 nm 包含 600000 个 Ti 原子的模拟元胞.对模型在 x, y, z 三个方向分别施加周期性边界条件, x, y, z 三个坐标轴对应的晶向分别为 $[\bar{1}2\bar{1}0]$, $[\bar{1}010]$, $[0001]$, 以模型的中心原子为球心,截取粒径在 0.54—5.20 nm 范围内的 Ti 纳米粒子.

模拟过程如下:将上述粒子在室温(300 K)下进行弛豫,将 300 K 温度下的最后一个时间步的结构作为初始结构,采用温度间隔为 100 K,逐步升温至 400, 500, ..., 1600 K,即 300 K → 400 K,

400 K→500 K, ..., 1500 K→1600 K. 降温过程则从 1600 K 以温度间隔 100 K 逐步降温至 1500, 1400, ..., 300 K. 每个温度下弛豫 10^6 个时间步, 使所模拟的体系达到热力学平衡状态, 时间步长为 1.0 fs. 取每个温度下的后 100000 个时间步的原子能量及位置坐标进行统计分析.

在应用嵌入原子方法给出的势场模拟原子堆积结构变化时, 电子电荷密度和原子对间距的改变使得嵌入能和原子对内原子间势能发生变化, 并导致总势能变化. 对于包含 13, 57, 401 和 1111 个 Ti 原子的粒子, 它们被分别标识为 Ti_{13} , Ti_{57} , Ti_{401} 和 Ti_{1111} . 图 1 显示温度为 300 K 时, Ti_{13} , Ti_{57} , Ti_{401} 和 Ti_{1111} 四个粒子的原子平均势能随模拟时间步的变化. 这里, 包含 13 个原子的 Ti_{13} 团簇, 尽管其粒径小于 1 nm, 但因其原子数目为“幻数”, 所以在这里仍对其加以讨论. 如图所示, 这些原子平均势能均呈现起始较高而后逐渐降低并进入振荡区, 最终达到某一个较低数值的趋势. 起始高势能源于所构建 HCP 结构中原子占据格点位置的高度有序状态. 当体系处于某一温度时, 原子通

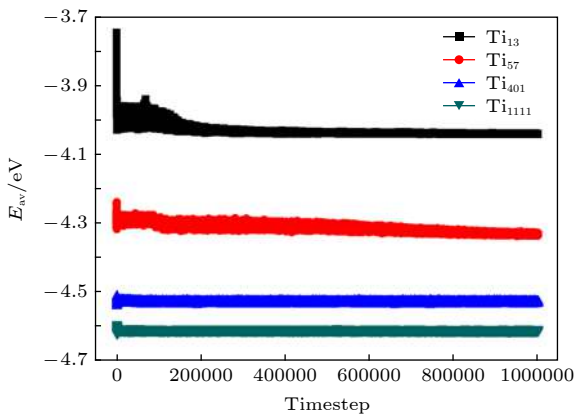


图 1 300 K 下势能随时间步的变化

Fig. 1. The potential energy varying with timesteps.

过运动调整其位置, 导致能量下降. 在该温度下结构弛豫达到平衡后, 原子围绕其平衡位置进行热振动. 由图 1 可见, 对于包含原子数目较少的小尺寸粒子, 由于高比例的原子位于表面, 它们较内部的原子具有更少的配位数, 这使得它们的能量要较内部原子的能量高, 由此导致小尺寸粒子的平均势能量要明显高于大尺寸粒子.

粒子内原子堆积的局域结构由键对分析确定. 它使用 4 个整数 i, j, k, l 来描述所研究体系内不同相的类型. 其中 $i = 1$ 表示这两个原子成键, $i = 2$ 表示两个原子不成键; j 表示这两个原子周围共有成键原子的数目; k 代表这两个原子的共有成键原子间的成键数目; l 是为了确定唯一的某一类键对而另外指定的. 图 2 中的 1421 键对对应两个成键原子具有 4 个共有近邻, 同时, 这四个近邻原子间形成两个平行的原子对. 对于 1422 对, 四个共有近邻原子间形成的原子对相互垂直. 等量的 1421 和 1422 键对数目表明 HCP 结构. 1441 和 1661 键对用于表明 BCC 结构. 在图 2 的键对示意图中, 白色圆圈表示成键原子, 黑色圆圈表示这两个成键原子的共有近邻原子. 在本模拟中, 通过 1421, 1422, 1441 和 1661 四个键对对 Ti 纳米粒子原子堆积结构进行表征, 两个原子间成键意味着这两个原子间距要小于第一近邻的距离.

3 结果分析

图 3 显示了 Ti_{13} , Ti_{57} , Ti_{401} 和 Ti_{1111} 的原子平均势能随温度的变化. Ti_{13} 粒子在升温、降温过程中势能均保持不变, 说明该粒子内的原子堆积结构具有很高的稳定性. Ti_{57} 在低于 800 K 的升降温过程中, 能量单调递增/递减; 当温度高于 800 K 后, 振荡变化的能量值表明该粒子内的原子堆积结

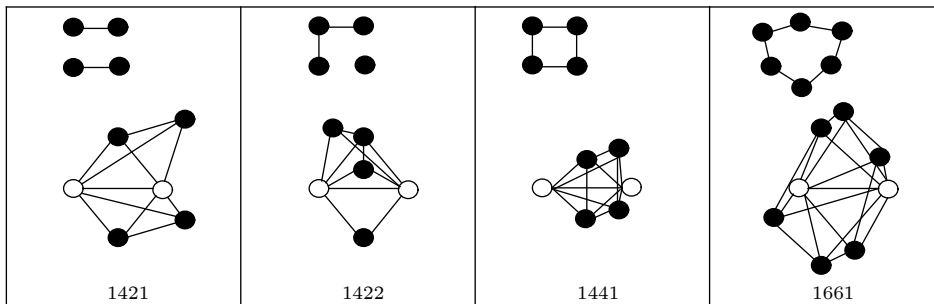


图 2 原子间键对示意图

Fig. 2. Schematic diagram of atomic pairs.

构始终处于变化中. 而对于较大尺寸的 Ti_{401} 和 Ti_{1111} 粒子, 在升温到某一温度时 (熔点) 能量突然跃升, 表明粒子发生熔化, 且熔点随粒子内所包含原子数目的增多而变大. 这两个粒子发生凝结后, 当温度降至 300 K 时, 原子平均能量较升温过程室温下的能量要低, 这说明凝结后, 粒子内的原子堆积结构较升温起始 300 K 下的结构已经发生了变化. 同时, 粒子在发生熔化前, 势能值均出现了小的跃升, 这说明在固相粒子内也发生了原子堆积结构的转变. 值得注意的是, 对于大粒径粒子, 凝结温度较熔化温度有明显的滞后. 这说明对于大粒径粒子, 液-固转变需要较大的过冷温度, 这与金属体相材料发生凝固以及具有 FCC 结构的金属粒子在发生凝结时的现象相一致 [40,41], 即 HCP 结构的大尺寸金属纳米粒子也存在凝结滞后现象.

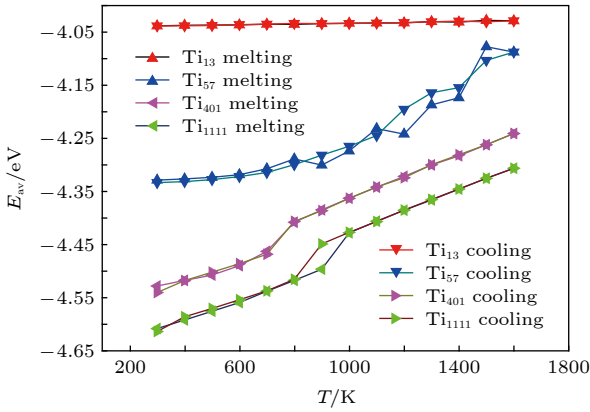


图 3 原子平均能量随温度的变化

Fig. 3. The average energy per atom for Ti nanoparticles with different sizes.

为了进一步研究温度变化对 Ti 纳米粒子结构的影响, 我们利用对分布函数对上述不同尺寸的

Ti 纳米粒子的有序特性和堆积结构进行了分析. 对于 Ti_{13} , 当温度为 300 K 时, 对分布函数如图 4 所示, 呈现出团簇内原子堆积有序的分立峰样式, 图中的 $a_0 = 2.96 \text{ \AA}$. 右上方的原子堆积结构显示, 该团簇具有二十面体构型, 在升-降温温度变化过程中, 该粒子始终保持二十面体构型. 同时发现, 第一个主峰呈现出劈裂峰峰形, 这是由位于二十面体中心的原子与其余 12 个原子的原子对间距和这 12 个原子间所形成的原子对间距值存在差异所致.

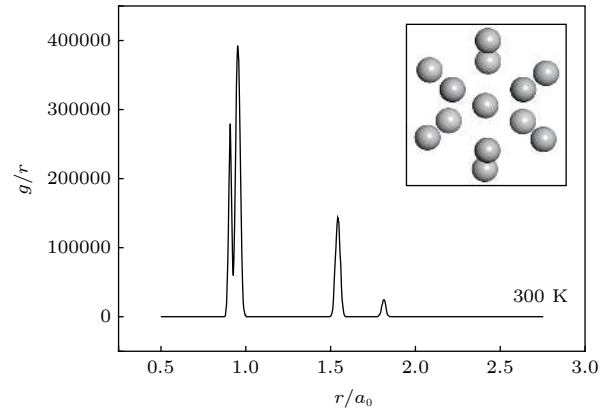


图 4 Ti_{13} 对分布函数和原子堆积二维投影图

Fig. 4. The pair distribution functions and atomic packing of the Ti_{13} .

Ti_{57} 粒子在升温-降温过程中不同温度下的对分布函数如图 5 所示, 在升、降温 300 K 下, Ti_{57} 的对分布函数峰呈现出大部分原子堆积有序的分立峰特点. 同时各峰在原子对间距大于 $1.2a_0$ 的峰形与峰位的差异表明粒子内原子堆积结构不同. 原子堆积结构图显示出, 这两个粒子均呈现为二十面体的构型. 在较高温度下, 粒子内的原子堆积结构

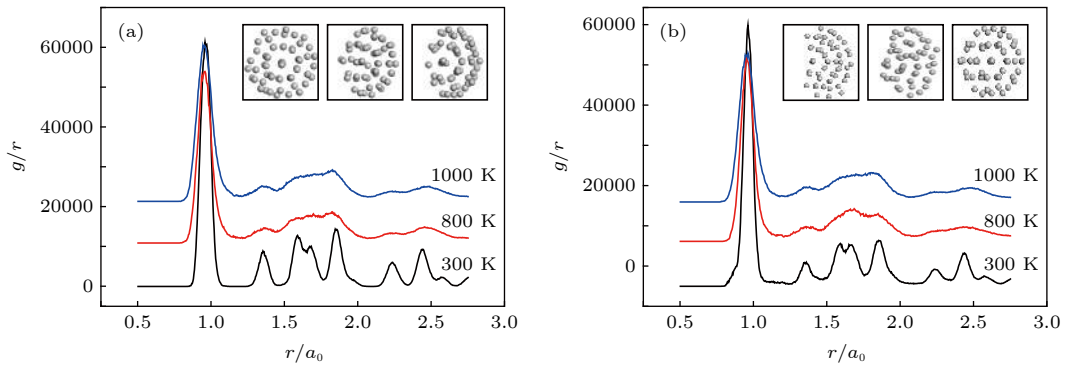


图 5 Ti_{57} 粒子在升温-降温过程中不同温度下的对分布函数 (a) 升温; (b) 降温

Fig. 5. The pair distribution functions of Ti_{57} nanoparticles under heating and cooling processes: (a) Heating process; (b) cooling process.

均呈现出随温度不同, 结构不同的特点. 对于 Ti_{401} , 粒子在升温-降温过程中不同温度下的对分布函数如图 6 所示. 原子堆积结构图显示该粒子在 300 K 时为 HCP 堆积结构; 当温度升高到 600 K 时, 粒子内的部分原子发生 HCP→BCC 堆积结构

转变, HCP-BCC 结构共存; 在 700 K 下, 粒子内大部分原子堆积为 BCC 结构. 而在降温过程中, 800 K 时, 粒子内原子无序堆积, 随着温度降低到 700 K, 体系逐渐转变为 BCC 堆积结构; 当温度降低到 300 K 时, 整个粒子内的原子呈 HCP 堆积结构.

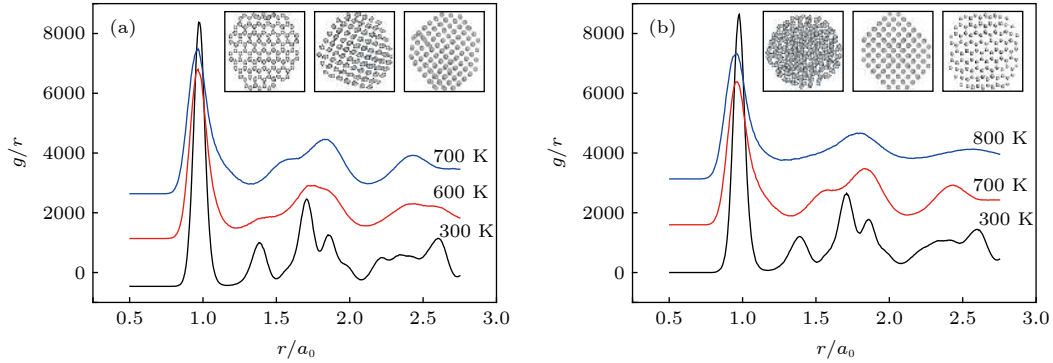


图 6 Ti_{401} 粒子在升温-降温过程中不同温度下的对分布函数 (a) 升温; (b) 降温

Fig. 6. The pair distribution functions of Ti_{401} nanoparticles under heating and cooling processes: (a) Heating process; (b) cooling process.

对于包含 1111 个原子的 Ti_{1111} 粒子, 在升温过程中, 粒子内的原子堆积结构室温下呈现为 HCP 结构, 较高温下为 BCC 结构, 高温下粒子为熔融态. 在升温过程中, 粒子表面部分原子随温度升高出现位置移动, 粒子表面出现预熔现象. 这种原子堆积结构随温度的变化可以由图 7 给出. 可以看出, 升温过程中, 当温度低于 500 K 时, 粒子内的原子保持 HCP 堆积结构; 随着温度的上升,

部分原子转变为 BCC 堆积结构; 在 700 K 下, HCP-BCC 结构共存; 800 K 时, 粒子内的大部分原子堆积成 BCC 结构; 在 1000 K 下, 粒子内原子无序堆积, 完全熔融. 在降温过程中, 当温度降低到 800 K 时, 粒子呈现出明显的 BCC 结构, 且该结构可以稳定保持到 400 K, 随着温度的进一步降低, 发生 BCC→HCP 转变.

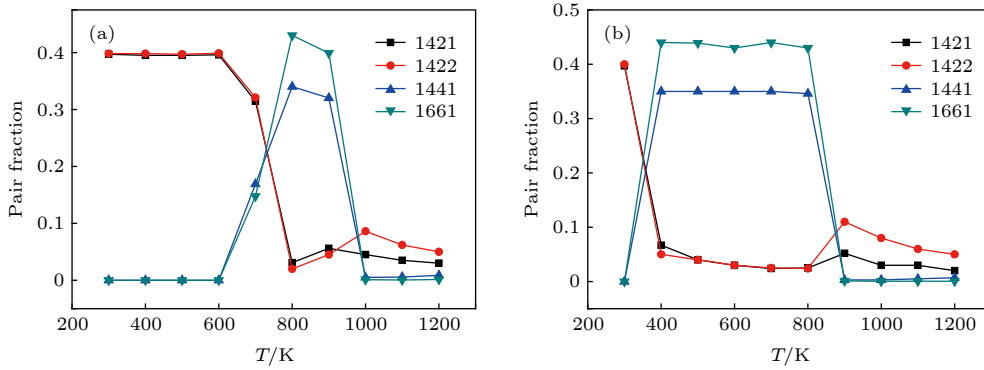


图 7 Ti_{1111} 纳米粒子的键对比例分数随温度变化曲线 (a) 升温; (b) 降温

Fig. 7. Variations of pair fraction in Ti_{1111} nanoparticles: (a) Heating process; (b) cooling process.

对于纳米金属粒子, 由于一定数目的原子位于粒子表面, 表面原子的配位原子数目要少于粒子内部的原子, 这些表面原子具有较粒子内部原子更高的能量. 同时, 它们以及它们与近表层原子之间所形成原子对的原子间距也要大于粒子内部原子对

的原子间距, 这就使得一些表面原子处于被拉伸的状态. 随着温度的升高, 升温所提供的额外能量使这些表面原子所在原子对内原子间的距离发生变化, 当原子对内的原子间距超过原子间相互作用的弹性极限距离时, 原子位置发生改变, 同时粒子表

面发生结构重排. 对粒子熔化行为的影响开始显现, 并导致不同粒径粒子内的原子堆积结构转变及其结构转变温度等出现明显差异. 如果粒子粒径很小, 由于高比例的原子位于粒子表面, 这种表面原子的结构重排在较低温度下就可以发生, 同时该粒子内所有原子的堆积结构都发生转变. 这里需要指出的是, 小粒径粒子易于形成具有闭壳层的二十面体构型. 对于具有较大粒径的粒子, 随着温度的升高, 粒子表面部分原子发生位置的重排, 同时这种表层、近表层原子的重排是在一个较大的升温温度区间连续进行, 当温度达到一个温度点时, 整个粒子内的全部原子堆积无序. 这些现象也在应用 EAM 势进行其他体相具有立方结构的金属粒子模拟中观察到^[40-45]. 纳米粒子的形状也极大地影响其物理、化学性质, 如催化性能等. 不同形状纳米粒子包含有不同低指数和高指数的小表面以及具有台阶和扭结等多种表面活性位, 同时, 相邻小表面相交所形成顶位和棱位上的原子具有更低的配位数, 这些具有不同结晶取向与不同类型缺陷小表面的表面能会呈现出明显的差异. 规则排列或带有缺陷的边角、平面等形成了具有独特性能纳米金属粒子的结构基础, 例如许多催化反应会呈现出对不同形状纳米粒子的选择性. 而随粒子尺寸变化所发生的形状改变又会导致不同表面位的比例变化, 使得粒子不同小表面的表面能随之发生变化, 这也使得有些催化反应的活性改变^[39].

对于具有晶体结构的体相材料, 在某一温度下, 原子围绕其晶格格点位置发生热振动. 杜隆-珀替定律表明, 当温度较高时, 晶体中每个原子的比热应为 $3k_B$ (这里 k_B 是玻尔兹曼常数). 或者说能量变化与温度变化的比值是 3, 即能量-温度变化的斜率为 3. 其中动能的贡献是 1.5, 另外一半来自于势能的贡献. 而对于小尺寸粒子, 由于高比例的原子位于表面, 它们具有较粒子内部原子少得多的配位原子, 使得驱动这些原子发生位置改变的能量要远低于内部原子发生位置改变所需的能量. 由图 8 所示的斜率值随粒子粒径的变化可见, 由于 Ti_{13} 在整个升温过程中没有发生堆积结构的改变, 斜率值为 0. 随着粒径的增加, 斜率值出现急剧的振荡跃升, 并在粒径大于 3 nm 时, 斜率值趋近于 2.0. 这里, 斜率值明显高于 1.5 是由于粒子在升温过程中发生了 HCP→BCC 结构转变, 而这种转变需要吸收更多的能量才能发生.

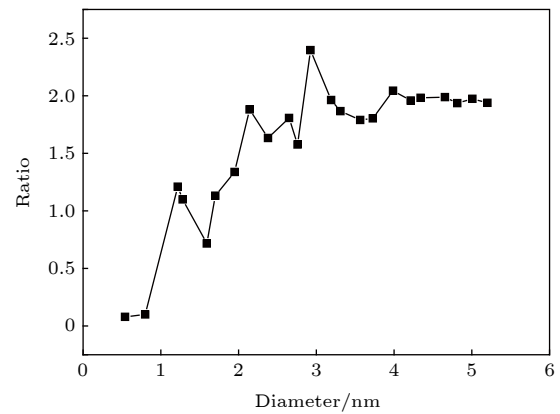


图 8 Ti 纳米粒子势能-温度斜率随粒径的变化
Fig. 8. Slope of potential-temperature varying with the diameters of Ti nanoparticles.

4 结 论

本文采用基于嵌入原子势的分子动力学模拟, 研究了具有不同粒径的 Ti 粒子在升-降温过程中的原子堆积结构变化以及比热的性质. 模拟结果表明, 原子堆积结构极大地受到粒子尺寸和温度变化的影响. 小尺寸粒子内的原子堆积构型表现为二十面体. 随着粒子内包含原子数目的增加, 在升温过程中发生由 HCP 向 BCC 堆积结构的转变, 进而出现 HCP 和 BCC 结构共存的现象. 对于具有较大粒径的粒子, 表面原子的运动和结构重排发生在粒子熔化前的一个较大温度区间内, 在某一温度下, 粒子的熔化表现为无序堆积由表面向整个粒子的迅速扩展, 该熔化温度随粒径的增加而增加. Ti 粒子在凝结过程中的结构转变表现为熔体转变为 BCC 堆积结构、BCC 堆积结构转变为 HCP 堆积结构, 凝结温度较熔化温度明显滞后. 通过计算势能对比热的贡献表明, Ti 纳米粒子需要吸收更多的能量以完成 HCP 向 BCC 堆积结构的转变后才能熔化, 粒径大于 3 nm 的 Ti 纳米粒子适用于经典理论估算其吸热能力.

参考文献

- [1] Sharpless N E, DePinho R A 2007 *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **8** 703
- [2] Griffith L G, Naughton G 2002 *Science* **295** 1009
- [3] Stoltz J 2012 *Regener. Med. Cell. Ther.* **77** 111
- [4] Amini A R, Laurencin C P, Nukavarapu S P 2012 *Crit. Rev. Biomed. Eng.* **40** 363
- [5] Wysocki B, Idaszek J, Szlęzak K, Strzelczyk K, Brynk T, Kurzydłowski K J, Świąszkoski W 2016 *Materials* **9** 197215
- [6] Elias C N, Lima J H C, Valiev R, Meyers M A 2008 *JOM* **60**

- [7] Attar H, Calin M, Zhang L C, Scudino S, Eckert J 2014 *Mater. Sci. Eng. A* **593** 170
- [8] Zhang L C, Attar H 2016 *Adv. Eng. Mater.* **18** 463
- [9] Froes F H 2012 *Adv. Mater. Processes* **170** 16
- [10] Urlea V, Brailovski V 2017 *J. Mater. Process. Technol.* **242** 1
- [11] Herzog D, Sevda V, Wycik E, Emmelmann C 2016 *Acta Mater.* **117** 371
- [12] Bourell D, Kruth J P, Leu M, Levy G, Rosen D, Beese A M, Clare A 2017 *CIRP Annals Manuf. Technol.* **66** 659
- [13] Liu Y J, Li S J, Wang H L, Hou W T, Hao Y L, Yang R, Sercombe T B, Zhang L C 2016 *Acta Mater.* **113** 56
- [14] Prashanth K G, Shahabi H S, Attar H, Srivastava V C, Ellendt N, Uhlenwinkel V, Eckert J, Scudino S 2015 *Add. Manuf.* **6** 1
- [15] Zhang L C, Klemm D, Eckert J, Hao Y L, Sercombe T B 2011 *Scrip. Mater.* **65** 21
- [16] Gu D D, Meiners W, Wissenbach K, Poprawe R 2012 *Int. Mater. Rev.* **57** 133
- [17] Sames W J, List F A, Pannala S, Dehoff R R, Babu S S 2016 *Int. Mat. Rev.* **61** 315
- [18] Piseri P, Mazza T, Bongiorno G, Lenardi C, Ravagnan L, Foglia F D, DiFonzo F, Coreno M, DeSimone M, Prince K C, Milani P 2006 *New J. Phys.* **8** 136
- [19] Qu X 2017 *Mater. Sci. Technol.* **33** 822
- [20] Buesser B, Pratsinis S E 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 10116
- [21] Mazzone A M 2000 *Philos. Mag. B* **80** 95
- [22] Chepkasov I V, Gafner Y Y, Gafner S L 2016 *J. Aerosol Sci.* **91** 33
- [23] Gould A L, Logsdail A J, Catlow C R A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 623
- [24] Mottet C, Rossi G, Baletto F, Ferrando R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 035501
- [25] Zhang L 2016 *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 054602
- [26] Levchenko E V, Evteev A V, Lorscheider T, Belova I V, Murch G E 2013 *Comput. Mater. Sci.* **79** 316
- [27] Zhang L 2019 *Adv. Eng. Mater.* **21** 1800531
- [28] Zhang L 2019 *Prog. Nat. Sci.: Mater. Inter.* **29** 237
- [29] Mendeleev M I, Underwood T L, Ackland G J 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 154
- [30] Farkas D 1994 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2** 975
- [31] Pasianot R, Savino E 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12704
- [32] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [33] Qian Z Y, Zhang L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 243103 (in Chinese) [钱泽宇, 张林 2015 物理学报 **64** 243103]
- [34] Zhang L, Li W, Liu Y L, Sun B Z, Wang J Q 2011 *Acta Metall. Sin.* **47** 1080 (in Chinese) [张林, 李蔚, 刘永利, 孙本哲, 王佳庆 2011 金属学报 **47** 1080]
- [35] 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]
- [36] Tayson W R, Miller W A 1977 *Surf. Sci.* **62** 267
- [37] Aghemenloh E, Idioidi J O A, Azi S O 2009 *Comput. Mater. Sci.* **10** 1016
- [38] Ji D P, Wang S Q 2015 *Acta Metall. Sin.* **51** 597 (in Chinese) [姬德朋, 王绍青 2015 金属学报 **51** 597]
- [39] Tang J F 2016 *Ph. D. Dissertation* (Changsha: Hunan University) (in Chinese) [汤剑锋 2016 博士学位论文(长沙: 湖南大学)]
- [40] Lewis L J, Jensen P, Barrat J L 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2248
- [41] Kofman R, Cheyssac P, Aouaj A, Lereah Y, Deutschera G, Ben-Davida T, Penissonc J M, Bourret A 1994 *Surf. Sci.* **303** 231
- [42] Feng D L, Feng Y H, Zhang X X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 083602 (in Chinese) [冯黛丽, 冯妍卉, 张欣欣 2013 物理学报 **62** 083602]
- [43] Wang Z G, Wu L, Zhang Y, Wen Y H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 096105 (in Chinese) [汪志刚, 吴亮, 张杨, 文玉华 2011 物理学报 **60** 096105]
- [44] Zhang L, Sun H X 2010 *Phys. Status. Solidi. A* **207** 1178
- [45] Xu S N, Zhang L, Qi Y, Zhang C B 2010 *Phys. B* **405** 632

Simulations of Ti nanoparticles upon heating and cooling on an atomic scale*

Wang Ya-Ming¹⁾ Liu Yong-Li^{1)2)#} Zhang Lin^{1)2)†}

1) (*Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

2) (*School of Material Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

(Received 21 February 2019; revised manuscript received 6 June 2019)

Abstract

Titanium (Ti) has many advantages including high specific strength, low density, and biocompatibility, and is an excellent option for biomedical implant applications. Traditionally manufacturing processes have great difficulties in processing the hexagonal α -Ti with complex geometries, which would be transformed into the BCC β -Ti at high temperatures. Additive manufacturing (AM) or metal three-dimensional(3D) printing has made it possible to accurately fabricate Ti products with complex morphology. As nanoparticles have been used in the AM processing, an interesting issue arises naturally to understand packing changes of Ti particles with nanometer size during heating and cooling. The information provides the possibility in understanding the processing-structure-property-performance relations in the AM processes with the intent of producing the desirable microstructural features, and thus achieving the mechanical properties comparable or even superior to the conventionally manufactured parts. Because of lacking appropriate experimental techniques, computational approach becomes a good option to obtain various static and dynamic properties of metals reliably, in bulk or surface configurations. On a nanoscale, as the number of atoms in one particle increases, the computational cost increases exponentially and the data complexity increases correspondingly. Molecular dynamics (MD) simulation is a well-established technique to characterize microscopic details in these systems involving combined behaviors of atom movements and locally structural rearrangements. In this paper we conduct the simulations within the framework of embedded atom method provided by Pasianot et al. to study packing transformations of Ti nanoparticles upon heating and cooling on an atomic scale. Based on the calculation of the potential energy per atom, pair distribution function, pair analysis, and the specific heat capacity, the results show that the particle size and temperature changes play key roles in the packing transformations. Small size particles preferentially form icosahedral geometries. As the particle size increases, particles can hold their HCP packing at room temperature. Upon heating, the structural transformation from HCP to BCC occurs in these large size particles, and there coexist the HCP structure and the BCC structure. At a high temperature, these particles present the melting behavior similar to that of the bulk phase. When the molten particles are cooled, the atoms in the particles undergo melting-BCC-HCP structural transition, and the freezing temperature lags behind the melting temperature. The simulations provide an estimate of the critical size, and are applicable to classical theory for melting the Ti particles.

Keywords: metal, nanoparticles, computer simulation, phase transition

PACS: 64.70.kd, 62.23.St, 83.10.Rs, 05.70.Fh

DOI: 10.7498/aps.68.20190228

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFB0701304) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51671051).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn