Al的添加对Al_xCoCrFeNi高熵合金结晶过程的 影响

仵举博

长安大学理学院,陕西 西安

收稿日期: 2024年3月13日; 录用日期: 2024年3月22日; 发布日期: 2024年4月30日

摘要

本文采用分子动力学方法对Al_xCoCrFeNi高熵合金中不同Al含量(x = 0、5、10、15、20、25、30)的模型 的凝固过程进行模拟实验。结果表明,Al含量的增加会使Al_xCoCrFeNi高熵合金的结晶度和结晶度降低, 并且当Al的含量在不同区间时,会使Al_xCoCrFeNi高熵合金发生结晶时出现的晶粒结构不一样:在Al含量 较低时形成FCC单相晶粒,在含量中等时形成FCC+BCC双相结构,在Al含量较高时会形成非晶结构。

关键词

分子动力学模拟,结晶机理,高熵合金

Effects of Al Addition on the Crystallization Process of Al_xCoCrFeNi High-Entropy Alloys

Jubo Wu

School of Sciences, Chang'an University, Xi'an Shaanxi

Received: Mar. 13th, 2024; accepted: Mar. 22nd, 2024; published: Apr. 30th, 2024

Abstract

In this paper, the crystallization process of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys modeled with different Al contents (x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, and 30) is simulated using molecular dynamics method. The results show that the increase of Al content decreases the crystallinity and crystallinity of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys, and when the content of Al is in different intervals, it will make the grain structure appearing in Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys when crystallization occurs is not the same: FCC single-phase grains are formed when the content of Al is low, the FCC + BCC dual-phase structure is formed when the content is medium, and in the case of Al at higher Al con-

tent, amorphous structure is formed.

Keywords

Molecular Dynamics Simulation, Crystallization Mechanism, High-Entropy Alloy

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

多组分合金,通常被称为高熵合金(HEA),最初由 Yeh [1]和 Cantor [2]报道。与具有一种或很少两种 基本元素的传统合金不同,高熵合金含有等原子或接近等原子浓度的多主元素。由于高熵合金的高构型 混合熵,它倾向于形成具有体心立方(BCC)、面心立方(FCC)或紧密堆积六方(HCP)结构的单相固溶体[3]。 由于高熵合金具有独特的微观结构,通常表现出许多优异的力学性能,如超高硬度、高拉伸强度、良好 的延展性、高抗热软化性、显著的耐辐照性和良好的耐磨性[4] [5] [6] [7]。它被认为是一种很有前途的结 构材料,最近在材料科学和固体力学领域引起了极大的关注[8]。

现阶段研究的高熵合金主要分为两类: CoCrFeNi 基和 MoNbZrTiHf 基[9]。本文选择以过渡族元素 CoCrFeNi 为基,添加不同含量的 Al 元素组成的 Al_xCoCrFeNi 高熵合金为研究对象,对其凝固过程中的 相形成以及组织演变进行探索。Aayush Sharma [10]等人对不同 Al 含量的 Al_xCoCrFeNi 高熵合金在不同 温度下和 Al 含量的情况下 Al 元素在相变中的作用进行了研究,表明在结晶过程中的成核种类与 Al 含量 有密切的关联。Yang [11]等人的通过实验研究了在不同 Al 含量的 Al_xCoCrFeNi 高熵合金的一些力学性能 上的差异。He [12]等人通过实验研究了 Al_xCoCrFeNiMn 高熵合金中 Al 含量对其微观结构的影响,得出 Al 含量的增加会使 Al_xCoCrFeNiMn 高熵合金产生由 FCC→FCC + BCC→BCC 相的转变导致具有不同的 力学性能。Wang [13]等报道,在铸态 Al_xCoCrFeNi (x 为摩尔比,取值从 0 到 2)高熵合金, Al 含量的增 加促进了微观结构从 FCC 向 BCC 相的转变,增强了其强度。同样,随着 Al 含量的增加, Al_xCoCrFeNiTi [14]和 Al_xCoCrFeNiMn [12]高熵合金表现出类似的变化。数值模拟计算是对传统理论和实验方法的有力 补充,分子模拟技术在原子尺度揭示和预测材料的各项性能具有重要意义。目前对于 Al_xCoCrFeNi 高熵 合金的实验研究也有不少,但是通过分子动力学方法对 Al 元素在结晶形核过程中对不同相的影响的模拟 仍是较少,其机理仍不是很明确,所以我们开展了相关研究。

综上所述,我运用分子动力学方法对不同 Al 含量的 Al_xCoCrFeNi 高熵合金的结晶过程进行了模拟研究,通过对能量温度曲线、径向分布函数以及可视化分析,在原子尺度上对凝固过程中的晶粒结构的形成和生长的过程进行了详细分析。

2. 模拟方法

本文采用分子动力学方法对不同 Al 含量的 CoCrFeNi 基高熵合金的凝固过程进行了模拟实验,观察 各个比例的高熵合金在结晶过程中不同相的形成以及生长过程。分子动力学(MD)是一种原子级的计算机 模拟手段,通过相关体系势函数,根据初始的原子构型与初始速度,获得在各种势场作用下每一原子受 到的能量状态,现今也被广泛应用于揭示原子尺度上的成核的性质。

文中的计算都采用了高度并行化的 LAMMPS (大规模原子/分子大分子并行模拟器)模拟包,分子轨迹

的可视化分析则是使用 OVITO 进行的。首先选取 CoCrFeNiAl 合金的嵌入原子势函数(.eam)建立一个大 小为 50a × 50a × 50a (a 为晶格常数),包含有一百万原子的立方体模型,其中根据需要建立了几个 Al 占 比为 0、5%、10%、15%、20%、25%、30%的模型,如图 1 所示。根据实验[10] [11] [13] [15]我们了解到 Al_xCoCrFeNi 高熵合金随着 Al 含量的增加,其凝固完成后的固溶体会出现三种不同的结构: (I) FCC 单相 结构(x ≤ 11), (II) FCC + BCC 双相结构(11 < x < 18), (III) BCC 单相结构(x > 18)。我们在进行模拟时选取 的模型正好分别处于这几个区间内,模拟出的结果也方便进行对比。

我们所研究的高熵合金样品中不同元素的相对组分见表 1,主要通过模拟不同的铝含量的模型来诱导相变。接下来将模拟体系放在 NPT 系综下进行弛豫和能量最小化,使得体系趋于平衡稳定,然后将体系进行加热到 2800 K 再以 0.5 K/ps 的冷却速度进行降温结晶。从而观察不同 Al 含量的 Al_xCoCrFeNi 高 熵合金体系(x 为 Al 所占百分比)在凝固过程中结晶时发生的相变过程以及组织演变规律。



Figure 1. The elements Al, Co, Cr, Fe, and Ni constituting the HEA, arerandomly distributed in Al_xCoCrFeNi HEA. Different elements are represented by various colors

图 1. 构成高熵合金的元素 Al、Co、Cr、Fe 和 Ni 在 Al_xCoCrFeNi 高熵合金中随机分布。不同的元素用不 同的颜色表示

Table 1. Elemental (atomic %) compositions of Al, Cr, Co, Fe and Ni that constitute the HEA samples in our simulation. Al varies between 0 and 30%, while the other elements are in near equiatomic concentrations

<mark>表 1.</mark> 模拟的高熵合金样品中 Al、Co、Cr、Fe 和 Ni 的元素组成(原子所占百分比)。铝的含量在 0%到 30%之间,其 他元素的含量接近等原子浓度

Alloy —	Chemical compositions (%)				
	Al	Со	Cr	Fe	Ni
CoCrFeNi	0	25.0	25.0	25.0	25.0
Al ₅ CoCrFeNi	5	23.8	23.7	23.8	23.8
Al ₁₀ CoCrFeNi	10	22.6	22.5	22.5	22.4
Al ₁₅ CoCrFeNi	15	21.3	21.2	21.2	21.3
Al ₂₀ CoCrFeNi	20	20.1	19.9	20.0	20.0
Al ₂₅ CoCrFeNi	30	18.8	18.7	18.7	18.8
Al ₃₀ CoCrFeNi	30	17.6	17.5	17.4	17.5

3. 结果与讨论

3.1. 能量分析

Al_xCoCrFeNi 高熵合金在从 2800 K 到 300 K 进行凝固的过程中,不同模型的平均原子能量随温度的 变化如图 2 所示。从图中可以看出,在整个凝固的过程中,模拟体系内原子的平均能量随着 Al 含量的减 少在降低,尤其是当 Al 含量为 0 时甚至体系中的平均能量最低。温度 - 能量曲线在 Al 含量较低时,在 液-固态相变时会出现一次明显的能量突变的过程,Al 含量越低,突变时能量降低的趋势越快,发生突变 的温度越高。这是因为此时发生了结晶现象,无序的原子有序排列形成了各种晶体结构,而 Al 元素的熔 点明显低于其他元素,所以当 Al 元素的含量增加时,体系发生液 - 固态相变的温度在降低。而当 Al 含量较高时,能量随温度的变化曲线更趋近于一条直线,这说明此时的凝固过程偏向于是一种非晶化的凝 固, 当冷却到 300 K 时,结晶后的体系近似非晶。另外我们可以看出,随着温度的降低,各个模型中原 子的平均能量都随着温度的降低而增加,当凝固过程完成时(300 K)体系内的总能量是收到了 Al 含量的影响的。即 Al 含量越多,Al_xCoCrFeNi 高熵合金的凝固点越低,体系的平均能量越低。



Figure 2. The relationship between average atomic energy and temperature in models with different Al contents

图 2. 不同 Al 含量模型中的平均原子能量随温度变化的关系

3.2. RDF 分析



Figure 3. RDFs of Al_xCoCrFeNi HEA (at 300 K) solidified with different Al contents 图 3. 不同 Al 含量的 Al_xCoCrFeNi 高熵合金在 300 K 时凝固后的径向分布曲线

径向分布函数(RDF)是表征液体、非晶态和结晶固体结构特征的最常用和最有效的方法之一。图 3 显示了在凝固完成后(300 K) Al_xCoCrFeNi 高熵合金在 x = 0%~30%的不同 Al 含量的模型的径向分布曲线。 当 Al 含量较低时(x < 20)可以观察到 RDF 曲线中出现了多个峰的存在,并且随着 Al 含量的减少,曲线中 的峰越明显。当 Al 含量较高时(x ≥ 20), RDF 曲线出现的峰越少并且峰值也在降低,甚至趋于平缓,说 明模型中的结构无明显的定形特性。这表明随着高熵合金中 Al 含量的增加,模拟体系在凝固完成时的结 晶度越低。

我们运用 OVITO 可视化软件对凝固过程进行原子层面的观察。OVITO 里的公共近邻分析(CNA)可 以用于确定冷却和变形过程中的原子结构类型。在下文基于公共近邻分析方法,面心立方原子(FCC)、体 心立方原子(BCC)、六方最密堆积原子(HCP)、二十面体原子(ICO)和非结构原子(如非晶结构或晶界或位 错核)分别为绿色、蓝色、粉色、黄色和白色。图 4 展示了各个 Al 含量的不同模型在 300 K 时的截面原 子结构示意图。我们可以发现当 Al 含量为 0%到 10%时,模型凝固后形成晶体的是带有 HCP 位错和马氏 体的 FCC 相结构。随着 Al 含量的增加,晶粒逐渐细化并且在晶界处开始出现 BCC 结构的原子,但是并 未成相。而在 Al 含量为 15%时,可以观察到进行冷却后的晶体内部在 FCC 相晶粒的晶界处出现了 BCC 结构的聚集,形成了 BCC 相和 FCC 相共存的双相结构。而当 Al 含量 ≥ 20%时,体系在冷却至 300 K 后 则形成了非晶态的结构,此时可能是因为在模拟中采取的冷速过快导致的生成非晶而不是 BCC 相晶粒。 这说明 Al 的存在会使 Al_xCoCrFeNi 高熵合金在凝固过程中产生不同的相变,从而生成不同的结构。



Figure 4. Atomic configurations of solidified solids of $Al_xCoCrFeNi$ HEA (at 300 K) with different Al contents: (a) 0 %; 5 %; 10 %; 15 %; 20 %; 25 %; 30 %. Green, red, blue, and white colors represent FCC, HCP, BCC, and disordered atoms, respectively

图 4. 不同 Al 含量的 Al_xCoCrFeNi 高熵合金(300 K 时)凝固固体的原子构型: (a) 0%; 5%; 10%; 15%; 20%; 25%; 30%。绿色、红色、蓝色和白色分别代表 FCC、HCP、BCC 和无序原子

3.3. 结晶机理分析

图 5 进一步显示了 Al_xCoCrFeNi 高熵合金在 Al 含量为 5%, 15%, 25%时,凝固过程中 FCC 单相模型、FCC + BCC 双相模型和非晶模型的形成过程。为了更好地呈现原子核的成核和生长过程,除了完成凝固后的构型图以外的图片中都删除了无序原子。

我们可以观察到当 AI 含量为 5%时,如图 5(a)所示在 1415 K 开始 FCC 和 HCP 结构的原子开始有序

排列形成晶核,然后随着温度的降低逐渐长大,并且过程中也有其他 FCC 相的晶粒形成并且一同生长。 最后在 300 K 时形成了带有 HCP 层错和孪生面的 FCC 单相多晶结构。在图 5(b)中即 Al 含量为 15%时, 在 1200 K 时模拟体系才开始在多个位置几乎同时形成晶粒开始生长,并且 FCC、HCP 和 BCC 结构的原 子都在有序排列形成晶粒。在凝固的过程中 FCC 和 BCC 两种结构同时存在,并且在 300 K 时形成了 FCC 和 BCC 的双相结构。HCP 结构仍作为层错存在于晶粒中,而 ICO 结构则并未形成。在 Al 含量为 25%时, 如图 5(c)所示。在整个非晶化的凝固过程中体系内仅仅存在着少许 FCC、HCP、ICO 和 BCC 晶体原子, 但是它们在体系中随机分布,并且在整个凝固过程中未形成任何晶核。



Figure 5. Formation processes of FCC phase, FCC + BCC phase and amorphous structures during the solidification of (a) Al₃CoCrFeNi (b) Al₁₅CoCrFeNi (c) Al₂₅CoCrFeNi HEAs. Green, red, blue, yellow and white spheres represent FCC, HCP, BCC, ICO and disordered atoms, respectively. Disordered atoms are deleted except the configuration at 300 K 图 5. (a) Al₅CoCrFeNi (b) Al₁₅CoCrFeNi (c) Al₂₅CoCrFeNi 高熵合金在凝固过程中 FCC 相、FCC + BCC 相和无序结构 的形成过程。绿色、红色、蓝色、黄色和白色球体分别代表 FCC、HCP、BCC、ICO 和无序原子。除了 300 K 以外 的构型图中无序原子被删除

为了观察在晶粒的生长过程在各种结构的原子究竟如何存在,并且在生长过程中成何种相,我们对 各个体系的凝固过程进行了可视化分析,此文中我们仅对 Al₅CoCrFeNi 和 Al₁₅CoCrFeNi 两个模拟体系中 晶粒的生长过程进行展示,如图 6(a)、图 6(b)所示。图 6(a)是 Al₅CoCrFeNi 高熵合金在 1415 K 时刚出现 的晶粒生长的可视化过程,我们可以看到此时晶粒是以 FCC 结构的原子为主的。在整个过程中,随着温 度的降低晶粒逐渐生长,我们可以看到该晶粒一直是以 FCC 相为主体,并且在晶粒中存在着部分 HCP 的层错,而仅有个别 BCC 原子出现在晶粒的表面位置,并不成相。图 6(b)是 Al₁₅CoCrFeNi 高熵合金在 1200 K 时发生凝固结晶出现的晶粒,我们可以看到该晶粒是由 FCC、HCP 和 BCC 结构的原子组成的, 其中 BCC 结构的原子相比图 6(a)中的晶核则增加了许多。其中 FCC 和 BCC 构型的原子都有序排列在晶 粒位置构成了 FCC 相和 BCC 相的双相结构,晶粒中还存在着由 HCP 结构组成的孪生面。

当 Al 含量较低时(x < 5), Al_xCoCrFeNi 高熵合金在发生结晶时形成的是 FCC 单相晶粒,并且在整个 凝固过程中 FCC 和 HCP 原子有序排列使得晶粒长大最终形成 FCC 单相结构的模型体系。而当 Al 含量

适中时(x = 15),在凝固过程中则有 FCC 相和 BCC 相同时存在。但是在生长过程中 FCC 相的生长速度较快,所以最终凝固体中有 FCC + BCC 双相结构存在,但是 FCC 居多。Al 含量较高时(x ≥ 20),模拟体系 凝固后形成了非晶结构。这些凝固过程中晶核位置的不同相的演化与之前调研到的 CoCrFeNi 和 CoCrFeNi 基高熵合金的凝固实验中所观察到的现象相一致[16] [17] [18] [19]。



Figure 6. The nucleation of (a) Al₅CoCrFeNi (b) Al₁₅CoCrFeNi HEA during crystallization and the growth process. Green, red and blue spheres represent FCC, HCP and BCC structures, respectively 图 6. (a) Al₅CoCrFeNi (b) Al₁₅CoCrFeNi 高熵合金在结晶时出现的晶核以及生长过程。绿色、红色和蓝色的球分 别代表 FCC、HCP 和 BCC 结构的原子

4. 结论

本文采用分子动力学方法模拟了不同 Al 含量的 Al_xCoCrFeNi 高熵合金的凝固过程。在原子尺度上系统分析了 Al 元素对该体系的凝固过程和结晶时形成相结构的影响。得出以下结论:

(1) Al 含量的增加会使 Al_xCoCrFeNi 高熵合金体系的总能量减少,且随着 Al 含量的增加,体系的结 晶度在不断降低,Al 含量的增加会显著降低 Al_xCoCrFeNi 高熵合金的凝固温度。

(2) Al_xCoCrFeNi 高熵合金在 Al 含量较低时,在发生结晶时形成了 FCC 单相晶粒,并且最终凝固为 FCC 单相凝固体;在 Al 含量中等时,发生结晶时形成了 FCC + BCC 双相结构,生长后仍为 FCC + BCC 双相的凝固体;在 Al 含量 \geq 20%时,由于模拟的凝固速率较高导致生成的凝固结构为非晶结构。

参考文献

- Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., *et al.* (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6, 299-303. https://doi.org/10.1002/adem.200300567
- [2] Cantor, B., Chang, I.T.H., Knight, P., et al. (2004) Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Al-

loys. Materials Science and Engineering: A, 375-377, 213-218. https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257

- [3] Miracle, D.B. and Senkov, O.N. (2017) A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts. *Acta Materialia*, **122**, 448-511. <u>https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081</u>
- [4] Zhang, Y., Zuo, T.T., Tang, Z., et al. (2014) Microstructures and Properties of High-Entropy Alloys. Progress in Materials Science, 61, 1-93. <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001</u>
- [5] Chen, J., Zhou, X.Y., Wang, W., et al. (2018) A Review on Fundamental of High Entropy Alloys with Promising High-Temperature Properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 760, 15-30. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.067
- [6] George, E.P., Raabe, D. and Ritchie, R.O. (2019) High-Entropy Alloys. Nature Reviews Materials, 4, 515-534. https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4
- [7] Sathiyamoorthi, P. and Kim, H.S. (2022) High-Entropy Alloys with Heterogeneous Microstructure: Processing and Mechanical Properties. *Progress in Materials Science*, **123**, 100709. <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100709</u>
- [8] Li, W.D., Xie, D., Li, D.Y., et al. (2021) Mechanical Behavior of High-Entropy Alloys. Progress in Materials Science, 118, 100777. <u>https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100777</u>
- [9] 郑辉庭. CoCrFeNi 系高熵合金定向凝固组织演变及力学性能[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [10] Sharma, A., Deshmukh, S.A., Liaw, P.K., et al. (2017) Crystallization Kinetics in Al_xCrCoFeNi (0 ≤ x ≤ 40) High-Entropy Alloys. Scripta Materialia, 141, 54-57. <u>https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.07.024</u>
- [11] Yang, T.F., Xia, S.Q., Liu, S., *et al.* (2015) Effects of AL Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Al_xCrCoFeNi High-Entropy Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 648, 15-22. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.034
- [12] He, J.Y., Liu, W.H., Wang, H., et al. (2014) Effects of Al Addition on Structural Evolution and Tensile Properties of the FeCoNiCrMn High-Entropy Alloy System. Acta Materialia, 62, 105-113. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.09.037
- [13] Wang, W-R., Wang, W-L., Wang, S-C., *et al.* (2012) Effects of Al Addition on the Microstructure and Mechanical Property of Al_xCoCrFeNi High-Entropy Alloys. *Intermetallics*, 26, 44-51. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.005
- [14] Zhang, K. and Fu, Z. (2012) Effects of Annealing Treatment on Phase Composition and Microstructure of CoCrFeNi-TiAl_x High-Entropy Alloys. *Intermetallics*, 22, 24-32. <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.10.010</u>
- [15] Li, C., Li, J.C., Zhao, M., et al. (2010) Effect of Aluminum Contents on Microstructure and Properties of Al_xCoCrFeNi Alloys. Journal of Alloys and Compounds, 504, S515-S518. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.111</u>
- [16] Ma, L.L., Li, C., Jiang, Y.L., *et al.* (2017) Cooling Rate-Dependent Microstructure and Mechanical Properties of Al_xSi_{0.2}CrFeCoNiCu_{1-x} High Entropy Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **694**, 61-67. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.213</u>
- [17] Li, J.S., Jia, W.J., Wang, J., et al. (2016) Enhanced Mechanical Properties of a CoCrFeNi High Entropy Alloy by Supercooling Method. *Materials & Design*, 95, 183-187. <u>https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.01.112</u>
- [18] Vida, A., Maksa, Z., Molnar, D., et al. (2018) Evolution of the Phase Structure after Different Heat Treatments in Ni-CoFeCrGa High Entropy Alloy. Journal of Alloys and Compounds, 743, 234-239. <u>https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.407</u>
- [19] Liu, G., Liu, L., Liu, X.W., *et al.* (2018) Microstructure and Mechanical Properties of Al_{0.7}CoCrFeNi High-Entropy-Alloy Prepared by Directional Solidification. *Intermetallics*, **93**, 93-100. <u>https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.11.019</u>