

李晶界对 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金力学行为影响的分子动力学模拟

申天展 宋海洋 安敏荣

Effect of twin boundary on mechanical behavior of $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy by molecular dynamics simulation

Shen Tian-Zhan Song Hai-Yang An Min-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 186201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210324

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210324>

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

分子动力学模拟研究李晶界对单层二硫化钼拉伸行为的影响

Molecular dynamics simulations for tensile behaviors of mono-layer MoS_2 with twin boundary

物理学报. 2019, 68(21): 216201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182125>

Fe合金FCC-BCC原子尺度台阶型马氏体相界面迁移行为的分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation of migration behavior of FCC-BCC atomic terrace-step phase boundary in iron-based alloy

物理学报. 2020, 69(13): 136102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191903>

分子动力学模拟冷却速率对非晶合金结构与变形行为的影响

Molecular dynamics simulation of effect of cooling rate on the microstructures and deformation behaviors in metallic glasses

物理学报. 2020, 69(11): 116101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191781>

含钨难熔高熵合金的制备、结构与性能

Preparation, structures and properties of tungsten-containing refractory high entropy alloys

物理学报. 2021, 70(10): 106201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201986>

高熵合金短程有序现象的预测及其对结构的电子、磁性、力学性质的影响

Prediction of short range order in high-entropy alloys and its effect on the electronic, magnetic and mechanical properties

物理学报. 2020, 69(4): 046102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191671>

退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的分子动力学模拟

Manipulations on mechanical properties of multilayer folded graphene by annealing temperature: a molecular dynamics simulation study

物理学报. 2020, 69(19): 196102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200836>

孪晶界对 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金力学行为影响的分子动力学模拟*

申天展 宋海洋[†] 安敏荣

(西安石油大学材料科学与工程学院, 西安 710065)

(2021年2月15日收到; 2021年5月12日收到修改稿)

高熵合金突破了传统合金的组成框架, 呈现出独特而优越的力学性能. 然而, 作为合金家族近年来出现的新成员, 高熵合金的潜在变形机制亟需进一步揭示. 本文采用分子动力学模拟方法研究了纳米孪晶 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金在拉伸载荷下的力学性能, 从原子水平揭示了孪晶界对纳米孪晶 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金变形行为的影响. 研究表明, 纳米孪晶 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金的屈服强度随着孪晶界间距的减小而增大, 呈现 Hall-Petch 关系. 然而, 孪晶界间距存在一个临界值, 使得高熵合金的屈服强度在该值前后对孪晶界间距的敏感度发生了明显改变. 研究指出, 随着孪晶界间距的减小, 纳米孪晶 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金的变形机制发生了从以位错滑移主导到以非晶化相变为主的转变. 本文的研究结果对于设计和制备高性能的高熵合金具有一定的参考价值和指导意义.

关键词: 高熵合金, 分子动力学模拟, 力学行为, 孪晶界

PACS: 62.25.-g, 68.35.Gy, 71.15.Pd, 61.66.Dk

DOI: 10.7498/aps.70.20210324

1 引言

高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 作为一种新型金属材料, 因其优异的性能受到了广泛关注, 如高强度、高硬度、优异的耐磨性、抗氧化性及耐腐蚀性^[1,2], 被认为是许多具有挑战性工业应用的潜在候选材料. 2004年, Cantor等^[3]首次发现了一种新型的单相面心立方 (face centered cubic, FCC) CrMnFeCoNi HEA, 引发了激烈的学术探讨浪潮. 随后, 寻求影响 HEAs 优异性能的内在“基因”成为国内外学者关注的焦点. 界面是材料内部力学特性传递的桥梁, 界面结构对纳米多晶金属材料的塑性、强度及变形机制扮演着重要的角色. 孪晶界是一种低能的、稳定的晶界结构, 它可以有

效阻碍位错的运动和滑移, 从而提升材料的力学性能^[4,5], 这使得纳米孪晶结构材料具有巨大的发展潜力和广阔的应用前景. 目前, 人们已经做了大量的工作来研究孪晶界对金属材料变形机制和强化机理的影响, 但主要还是聚焦在对传统合金的研究^[6-9], 孪晶界对 HEAs 力学性能和变形机制的影响仍有待进一步研究. 近年来, Hsieh等^[10]研究了 CrMnFeCoNi HEA 在室温下高应变速率压缩下的塑性变形和相变行为, 发现塑性变形通过扩展层错和变形孪晶实现, 并诱导了密排六方 (hexagonal close packed, HCP) 结构相变. Tian等^[11]从原子水平揭示了纳米孪晶 FeNiCrCoCu HEA 的纳米压痕行为, 其塑性变形主要受第一孪晶层约束的位错滑移、孪晶界的迁移、孪晶界处位错形核和层错四面体的形成控制. Yan等^[12]研究了纳米孪晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 11572259)、陕西省自然科学基金重点项目 (批准号: 2021JZ-53)、西安石油大学《材料科学与工程》省级优势学科项目 (批准号: YS37020203) 和西安石油大学研究生创新与实践能力的培养计划 (批准号: YCS19211011) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: hysong@xsyu.edu.cn

CrCoFeNi HEA 的力学性能, 研究指出 HEA 的强度首先随着孪晶界间距的减小而增加, 当到达一临界值时, HEA 的强度随着孪晶界间距的减小而减小, 呈现反 Hall-Petch 关系. 就当前对孪晶结构的 HEAs 力学性能的研究现状而言, 虽然取得了初步成果, 证明了孪晶界可以有效提升 HEAs 的力学性能, 但是孪晶界在变形过程中扮演的角色仍不清晰, 为了设计高塑性高强度 HEAs, 孪晶界对 HEAs 变形机制的影响规律仍需进一步揭示.

2014 年, Gludovatz 等 [13] 惊奇地发现 CrMnFeCoNi HEA 在零下 200 °C 展现了比常温更优越的塑性, 其优异的性能归因于变形过程中形成的机械纳米孪晶, 这一奇特现象震惊了学术界, 而 CrMnFeCoNi HEA 也引起了国内外学者的关注. 在实验中, 研究人员发现具有 FCC 结构的 CrMnFeCoNi HEA 中存在大量孪晶 [14,15], 孪晶界对该 HEA 体系力学性能的提升过程中扮演着重要的角色. 基于以上考虑, 本文以纳米孪晶 FCC Cr₂₆Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₁₄ HEA (nt-Cr₂₆Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₁₄ HEA, nt-HEA) 作为研究对象, 采用分子动力学模拟方法系统地研究了孪晶界间距 λ 对 nt-HEA 力学性能和变形行为的影响, 揭示了孪晶界间距对 nt-HEA 塑性变形模式的影响规律. 本文的研究结果可为设计高性能的 HEAs 提供一定的理论依据和先期指导.

2 模拟方法和模拟过程

本文采用分子动力学模拟方法对 nt-HEA 在拉伸过程中的微观机制演化规律进行了模拟. 采用 AtomsK 建模软件 [16] 构建了 nt-HEA 模型, 此软件作为一种成熟的建模软件已广泛应用于各种晶体结构的建模研究中 [12,17]. nt-HEA 模型如图 1(a) 所示, nt-HEA 中的 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 原子分数分别为 26%, 20%, 20%, 20%, 14%, 并且随机分布在 FCC 晶格中. 为了研究孪晶界间距对 nt-HEA 力学性能的影响, 在所有 nt-HEA 模型中嵌入了等间距的孪晶界, 并设计了不同孪晶界间距 ($\lambda = 0.62, 1.24, 2.48, 3.72, 4.96, 6.20$ nm) 的 nt-HEA 模型, 如图 1(b) 所示. 值得注意的是, $\lambda = 0.62$ nm 是由 3 个原子层组成的理论上最小的孪晶界间距 [12]. 每个模型在 X, Y, Z 方向的几何尺寸大约为 13.0 nm \times 2.7 nm \times 25.0 nm, 包含约

10 万个原子, 模型的 X, Y, Z 轴分别对应晶体的 [112], [$\bar{1}10$] 和 [111] 晶向. 在对 nt-HEA 进行拉伸变形前, 采用等温-等压 (NPT) 系综在 300 K 下松弛 40 ps, 时间步长为 1 fs, 使用 Nose-Hoover 恒温器 [18] 控制温度. 在模拟拉伸加载过程中, Y 和 Z 方向施加周期边界条件, X 方向施加自由边界条件, 沿 Z 方向以 5×10^8 s⁻¹ 的恒定应变率在 300 K 温度下进行单轴拉伸加载.

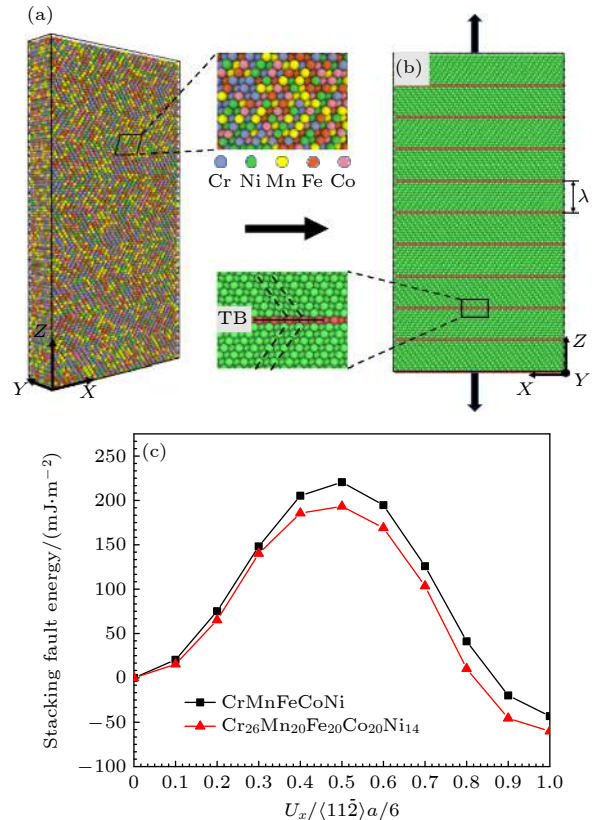


图 1 (a) nt-HEA 的原子分布图; (b) nt-HEA 的模型结构图, 其中绿色区域代表 FCC 结构, 红色区域代表孪晶界 (TB); (c) CrMnFeCoNi HEA 与 Cr₂₆Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₁₄ HEA 的 SFE 曲线图

Fig. 1. (a) Atomic distribution of the nt-HEA; (b) model structure of the nt-HEA, in which the green regions represent the FCC structure and the red regions represent the twin boundary (TB); (c) SFE curves of CrMnFeCoNi HEA and Cr₂₆Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₁₄ HEA.

势函数的正确选择是保证分子动力学模拟结果准确性和可靠性的关键. 本文采用 Choi 等 [19] 提出的第二近邻修正嵌入式原子方法势模拟原子间的相互作用, 该势函数已成功地应用于 CrMnFeCoNi HEA 力学性能的模拟研究, 并获得了可靠的研究结果 [20,21]. 本文通过 LAMMPS [22] 软件进行模拟, 采用可视化工具 OVITO [23] 分析变形过程

中微观结构的演化规律, 利用公共近邻分析法 (common neighbor analysis, CNA)^[24] 分析晶体的变形行为, 采用位错提取法 (dislocation extraction algorithm, DXA)^[25] 识别位错的类型. 在使用 CNA 分析晶体结构时, 用绿色代表 FCC 结构原子, 红色代表 HCP 结构原子, 白色代表无序结构原子.

为了计算层错、马氏体和退孪晶形成的能量路径, 构建了一个方向为 $X = [11\bar{2}]$, $Y = [\bar{1}10]$, $Z = [111]$ 的矩形单元, 并在 X 和 Y 方向施加周期边界条件, 在 Z 方向施加自由表面边界条件. 然后将单元的下半部分固定, 上半部分沿着 X 方向在 $\{111\}$ 滑移面上刚性剪切. 每次剪切后通过共轭梯度算法进行能量最小化, 计算出当前结构对应的能量, 然后利用剪切前后的能量差来计算滑移面上单位面积的能量.

Gao 等^[14] 研究了元素浓度对 CrMnFeCoNi 体系 HEA 变形机制的影响, 研究结果表明堆垛层错能 (stacking fault energy, SFE) 决定了 CrMnFeCoNi 体系 HEA 中形变孪晶或位错滑移的发生. 因此, 本文首先计算了等原子分数 CrMnFeCoNi HEA 与非等原子分数 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ HEA 的 SFE, 如图 1(c) 所示. 由于层错区附近元素的随机排列, HEA 的 SFE 值会发生波动, 而不是一个单一的值. 因此在模拟中, 通过随机填充元素进行了 6 次计算获得了 CoNiCrFeMn HEA 和 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ HEA 的 SFE 平均值及误差分别为 $-(41 \pm 5) \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 和 $-(60 \pm 3) \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. 相比等原子分数的 CrMnFeCoNi HEA, 非等原子分数 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ HEA 具有更低的 SFE, 说明在其在变形过程中位错更容易形核与滑移. 并且计算获得的 CrMnFeCoNi HEA 层错能与 Xiao 等^[26] (相同势函数) 的计算结果 $(-46 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2})$ 和第一性原理计算^[27] 得到的结果 $(-50 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2})$ 相符, 这也证明了本文所选用的势函数是准确且可靠的.

3 结果与讨论

3.1 孪晶界间距对 nt-HEA 力学性能的影响

为了研究孪晶界间距对 nt-HEA 力学行为的影响, 图 2(a) 给出了不同孪晶界间距 nt-HEA 的应力-应变曲线. 从图 2(a) 可看出, nt-HEA 的变形过程分为两个阶段: 弹性阶段和塑性阶段. 在弹性阶段, 随着应变量的不断增大, 所有模型的应力以

相同的斜率增加, 说明 nt-HEA 的杨氏模量几乎不受孪晶界间距的影响. 除此之外, 曲线发生了明显的波动, 这是由于自由表面处一部分原子键的悬空, 温度作用破坏了这些原子的平衡, 导致原子发生剧烈热运动引起的^[28]. 当 nt-HEA 的应力达到峰值后, 随着应变的继续增加, 所有模型的应力都发生了陡然下跌, 这意味着它们进入了塑性变形. 图 2(b) 给出了 nt-HEA 的屈服强度、屈服应变随孪晶界间距的变化关系, 结果表明屈服强度与孪晶界间距呈 Hall-Petch 关系, 并且孪晶界间距对 nt-HEA 的强化存在一个临界值 (2.48 nm). 研究指出, nt-HEA 的屈服强度在该临界值前后对孪晶界间距的敏感度发生了变化, 如图 2(b) 所示. 当孪晶界间距从 6.20 nm 减小到 2.48 nm (即 $\lambda > 2.48 \text{ nm}$), 屈服强度从 9.85 GPa 增加到 10.18 GPa, 增加了约 3.3%. 而当孪晶界间距从 2.48 nm 减小到 0.62 nm (即 $\lambda \leq 2.48 \text{ nm}$), 屈服强度从 10.18 GPa 增加到 11.56 GPa, 增加了约 13.5%. 这说明, 当孪晶界

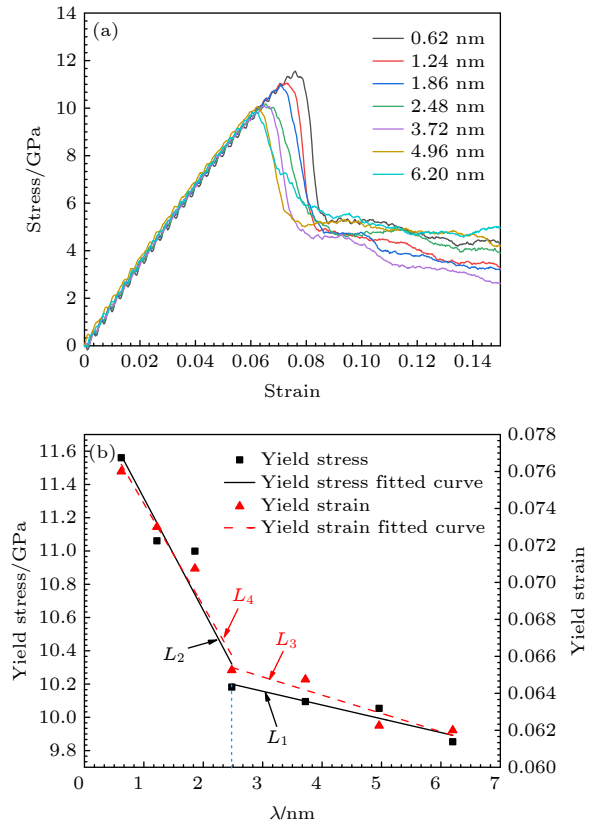


图 2 (a) 不同孪晶界间距 nt-HEA 的应力-应变曲线; (b) nt-HEA 的屈服强度、屈服应变随孪晶界间距的变化曲线

Fig. 2. (a) Stress-Strain curves of the nt-HEA with different twin boundary spacing; (b) curves of the yield stress and yield strain of the nt-HEA with the twin boundary spacing.

间距减小到这一临界值之后, 孪晶界对 nt-HEA 屈服强度的影响会显著增强.

众所周知, 纳米孪晶金属的屈服行为取决于位错源数与孪晶界对位错产生的排斥力之间的竞争关系. 在孪晶界间距较大时 (即 $\lambda > 2.48$ nm), 位错源对屈服强度的影响起主导作用, 此时孪晶界间距对材料的屈服强度强化趋势如曲线 L_1 . 随着孪晶界间距的减小, 位错源对屈服强度的影响越来越弱, 而排斥力的影响会增加^[29], 当孪晶界间距低于一临界值时 (即 $\lambda \leq 2.48$ nm), 孪晶界引起的排斥力占据了主导因素, 屈服强度强化趋势如曲线 L_2 . 需要注意的是, 本文的研究结果未发现反 Hall-Petch 关系, 这与 nt-HEA 具有负的 SFE 是密切相关的^[17]. 与屈服强度相似, 屈服应变也随着孪晶界间距的减小而持续增加, 如曲线 L_3 和 L_4 所示, 这与 Sun 等的研究结果^[30] 一致. 研究结果指出, 孪晶界间距的减小不但提高了 nt-HEA 的屈服强度, 也增强了 nt-HEA 的屈服应变.

从图 2(a) 可以发现, 在塑性变形过程中, nt-HEA 流动应力随着应变的增加而减小, 但是不同孪晶界间距的 nt-HEA 减小的速度有明显的差异. 为了定量描述孪晶界间距对 nt-HEA 塑性变形行为的影响, 本文计算了不同孪晶界间距的 nt-HEA 在 10%—15% 应变间的平均流动应力, 其变化分布如图 3 所示. 从图 3 可以观察到, $\lambda = 0.62$ nm 和 $\lambda \geq 4.96$ nm 的 nt-HEA 拥有更高的平均流动应力, 而 $0.62 \text{ nm} < \lambda < 4.96$ nm 的 nt-HEA 的平均流动应力相对较低, 这说明具有不同孪晶间距的 nt-HEA 存在不同的塑性变形行为, 对于造成这种差异的原因随后将进行讨论.

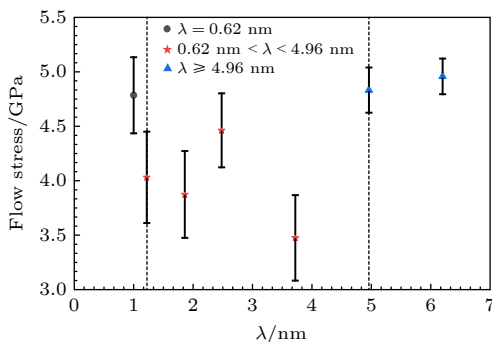


图 3 不同孪晶界间距的 nt-HEA 在 10%—15% 应变间的平均流动应力分布

Fig. 3. Average flow stress distribution of the nt-HEA with different twin boundary spacing at 10%–15% strain range.

3.2 孪晶界间距对 nt-HEA 塑性变形行为的影响

为了研究孪晶界间距对 nt-HEA 塑性变形行为的影响, 根据平均流动应力的分布差异, 本文选取了孪晶界间距为 4.96, 3.72, 0.62 nm 的代表性模型进行分析. 图 4 给出了孪晶界间距为 4.96 nm 的 nt-HEA 在不同应变下的结构快照图. 从图 4(a) 可以发现, 在拉伸载荷作用下, 在孪晶界和自由表面的三叉区形成 1 号位错, 当其滑移至孪晶界表面时被孪晶界所阻挡, 如图 4(b) 所示. 在 1 号位错与孪晶界的交叉点处诱发 2 号位错形核并发射, 此时, 在新的三叉区又激发新的位错成核并发射 (如图 4(b) 中黑色线圈所示), 导致 nt-HEA 的应力陡然下降. 继续加载的过程中, 当应变为 10% 甚至 15% 时, 更多的滑移系统在孪晶界附近被激活, 由于孪晶界对位错运动的阻碍, 这种大量位错的增值在孪晶界处形成塞积导致复杂的位错反应, 形成更多的不可动位错, 导致了较高的流动应力, 如图 3 所示. 与此同时, 在位错与孪晶交叉点及不同位错交叉区域产生了白色无序原子, 即非晶化现象. 分子动力学模拟^[31] 和实验^[32] 已经证明, 在这些交叉区位错的积累通常会引起局部应力集中, 导致交叉区的晶格的严重扰动, 并导致晶体结构的最终崩塌, 非晶相形核. 在持续加载过程中, 位错的连续积累所引起的内应力的增加也可以通过在非晶区附近的更多晶体无序化来释放, 从而促进非晶相的进一步扩展, 即形变诱发非晶化^[33]. 当然, 大量的位错塞积也会导致孪晶界逐渐失去共格性, 演化为无序晶界, 从而在孪晶界附近出现非晶化现象.

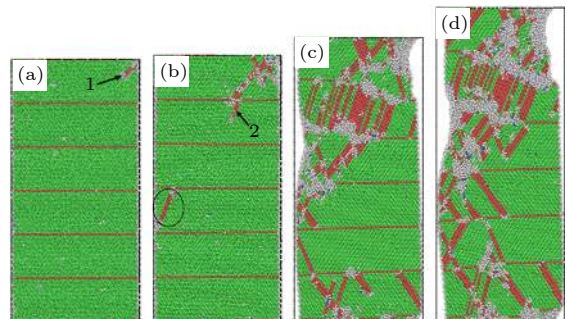


图 4 孪晶界间距为 4.96 nm 的 nt-HEA 在应变 (a) 6.1%, (b) 6.3%, (c) 10%, (d) 15% 下的结构快照图

Fig. 4. Structural snapshots of the nt-HEA with the twin boundary spacing of 4.96 nm at the strains of (a) 6.1%, (b) 6.3%, (c) 10%, and (d) 15%.

图 5 给出了孪晶界间距为 3.72 nm 的 nt-HEA 在不同拉伸应变下的结构快照图. 在应变达到 6.2% 时, 初始位错 A 从 nt-HEA 的自由表面和孪晶界的交叉点形核并发射, 如图 5(a) 所示. 位错滑移并受阻于孪晶界, 新的位错 B 成核并发射 (见图 5(b)). 随着应变的增加, 只有少量的滑移系被激活, 为了适应连续的塑性变形, 在模型的两端产生了更严重的非晶化. 应当注意, 随着孪晶界间距的减小, 孪晶界阻碍位错滑移的能力增强, 可以有效地阻碍位错的滑移, 因此在模型两端出现了颈缩现象, 如图 5(c) 所示. 应变增加到 15% 时颈缩区域进一步扩张, 非晶相的连续形核和相互作用也导致了非晶区的膨胀, 从而在孪晶区形成了大规模的非晶相 (见图 5(d)). 该 nt-HEA 严重的非晶化变形行为导致了其在塑性变形阶段具有较低的平均流动应力, 如图 3 所示. 这表明当孪晶界间距逐渐减小时, 孪晶界对位错形核和传播的阻碍能力会显著提高, 孪晶界对向它靠近的位错施加的排斥力在促使

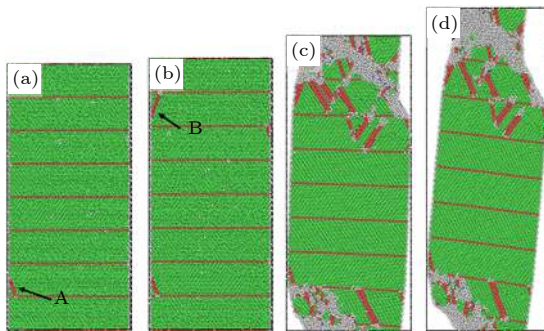


图 5 孪晶界间距为 3.72 nm 的 nt-HEA 在应变 (a) 6.2%, (b) 6.4%, (c) 10%, (d) 15% 下的结构快照图
Fig. 5. Structural snapshots of the nt-HEA with the twin boundary spacing of 3.72 nm at the strains of (a) 6.2%, (b) 6.4%, (c) 10%, and (d) 15%.

了 nt-HEA 屈服强度的提高的同时^[34], 也阻碍了塑性变形过程中位错的成核和传播, 从而导致以非晶化区域的扩张来实现 nt-HEA 的塑性变形.

对于理论最小孪晶界间距 (3 个原子层组成) 的 nt-HEA, 它拥有最高屈服强度的同时也表现出高的流动应力, 如图 2 和图 3 所示, 这与其独特的变形机制相关. 为了阐明该模型的塑性变形行为, 图 6 给出了孪晶界间距为 0.62 nm 的 nt-HEA 在不同应变下的结构快照图. 从图 6(a) 可以发现, nt-HEA 在塑性变形过程中, 并没有像前面两组模型中出现的由于不全位错引导的层错产生, 而是直接出现非晶化现象. 随着拉伸形变的增加, 非晶化区域逐渐扩张. 这表明由最小孪晶界间距构成的 nt-HEA 的塑性变形的启动是通过晶格畸变来实现的, 造成了非晶化现象的产生. 且晶格畸变优先从自由表面处成核, 导致孪晶界失去共格性. 这主要是因为当孪晶界间距减小到 0.62 nm (3 个原子层厚度) 后, 孪晶界对位错形核以及运动的排斥力已经达到甚至超过晶格畸变形核所需要的力, 因此在塑性变形时 nt-HEA 只能通过具有高临界应力的晶格畸变产生, 因此该模型呈现了最高的屈服强度, 这与 Hao 等^[35] 研究的具有 3 个原子层孪晶界间距纳米线的变形机制是相似的. 随着应变的继续增加, 这些晶格畸变区域不断地向周围扩展, 从而导致孪晶界被破坏, 如图 6(b) 所示. 研究表明, 该 nt-HEA 除了晶格畸变导致的非晶化外, 发现在非晶区域和孪晶界交叉处位错形核并平行于孪晶界传播, 导致 FCC→HCP 转变的马氏体 (MT) 相变的产生, 如图 6(c) 黑色线圈所示. 当应变从 10% 增加到 15% 时, 除了产生更多的 MT 相变外, 并出现了退孪晶 (DT) 变形, 如图 6(d) 和图 6(e) 黑色

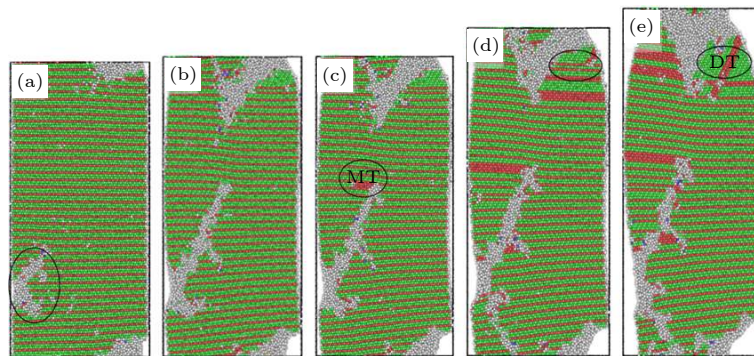


图 6 孪晶界间距为 0.62 nm 的 nt-HEA 在应变 (a) 8.0%, (b) 8.4%, (c) 8.5%, (d) 10%, (e) 15% 下的结构快照图
Fig. 6. Structural snapshots of the nt-HEA with the twin boundary spacing of 0.62 nm at the strains of (a) 8.0%, (b) 8.4%, (c) 8.5%, (d) 10%, and (e) 15%.

线圈区域所示. 根据以往的研究, MT 相变和 DT 变形对材料强度的强化和软化会产生很大影响^[12,26], 因此, 有关 MT 相变及 DT 变形在 nt-HEA 中的演化过程需要进一步分析.

3.3 马氏体相变诱导 nt-HEA 强度强化

为了阐明 $\lambda = 0.62 \text{ nm}$ 的 nt-HEA 在塑性变形过程中的 MT 相变和 DT 变形的演化规律, 图 7 给出了 nt-HEA 在不同应变下的原子结构图. 为了更清楚地反映位错的运动行为, 在采用 DXA 对 nt-HEA 的变形行为进行分析时, 去除了 HCP 结构以外的原子, 绿色线代表肖克利不全位错, 箭头表示位错传播方向. 从图 7(a) 和图 7(b) 可以看出, 在孪晶内部的位错形核后, 逐步扩展为肖克利不全位错, 然后平行于孪晶界滑移 (图 7(b) 黑色线圈所示), 从而导致了 FCC→HCP 转变的 MT 相变发生 (见图 7(a)). 图 7(c)—(h) 给出了 DT 变形经历的 3 个演变过程, 当肖克利不全位错在孪晶界处产生并沿孪晶界滑移 (图 7(d) 黑色线圈所示) 时, 会导致孪晶界的迁移, 形成外禀堆垛层错 (epitaxy stacking fault, ESF), 如图 7(c) 所示. 随后, 新的肖克利不全位错产生并沿孪晶界继续滑移 (图 7(f) 黑色线圈所示), 形成内禀堆垛层错 (intrinsic stacking fault, ISF)(见图 7(e)). 与此同时在孪晶界上部形成了位错并滑移至 ISF 界面处, 被 ISF 阻碍 (见图 7(f)), 这可能造成应力的微小上升. 随着应变的进一步增加, 为了释放存储的应力, 在 ISF 与非晶界面交界处产生新的位错并沿 ISF 方向传播 (图 7(h) 黑色线圈所示), ISF 消失最终形成了 DT 现象 (见图 7(g)).

由于位错形核、层错形成、形变孪晶和 FCC→HCP 转变的 MT 相变及 DT 变形都是与材料中 SFE 有关^[36], 为了阐明最小孪晶界间距 (0.62 nm) 的 nt-HEA 的不同变形行为, 本文计算了位于孪晶界和孪晶内部不全位错滑移的能量路径, 如图 8 所示. 图 8 中 γ_{um} 表示发生 MT 相变需克服的能垒; γ_{mt} 表示产生 MT 相变后体系具有的能量; γ_{ut} 表示发生 DT 变形需先越过的能垒; γ_{esf} 表示形成稳态 ESF 的能量; γ_{us} 表示孪晶界发生再次迁移时的能垒; γ_{isf} 表示形成稳态 ISF 的能量; γ_{uf} 表示 ISF 消失时的能垒; γ_{dt} 表示发生 DT 变形后体系具有的能量. 相关结构及过程如图 7 所示. 从图 8 可以观察到, nt-HEA 中的孪晶内部肖克利不全位

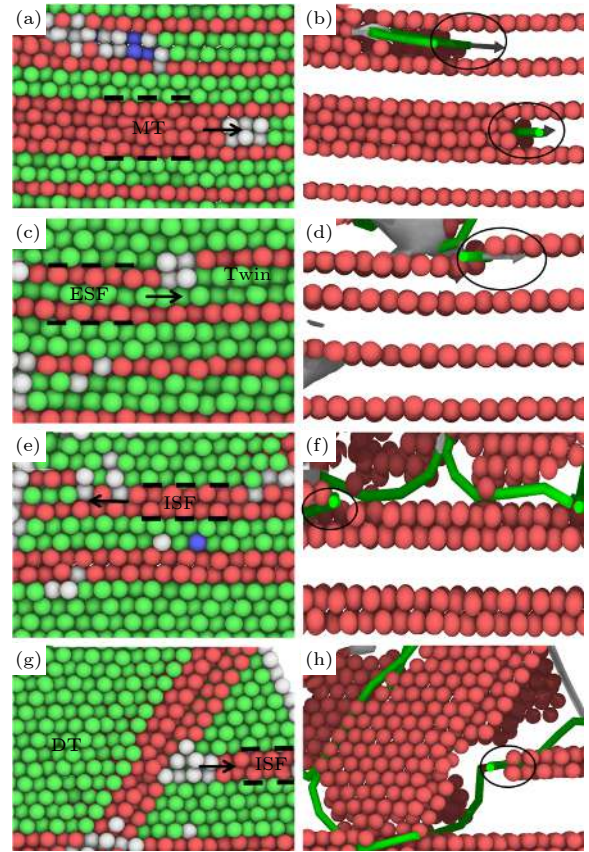


图 7 孪晶界间距为 0.62 nm 的 nt-HEA 的 MT 相变和 DT 变形的分析快照图 (左侧为 CNA 分析图, 右侧为 DXA 分析图), 其中, (a) 和 (b) 的应变为 8.6%; (c) 和 (d) 的应变为 8.4%; (e) 和 (f) 的应变为 12.2%; (g) 和 (h) 的应变为 13.5%

Fig. 7. Analysis snapshot of MT phase transition and DT deformation of the nt-HEA with the twin boundary spacing of 0.62 nm (CNA analysis diagram on the left and DXA analysis diagram on the right), in which the strains of (a) and (b) are 8.6%; (c) and (d) are 8.4%; (e) and (f) are 12.2%; (g) and (h) are 13.5%.

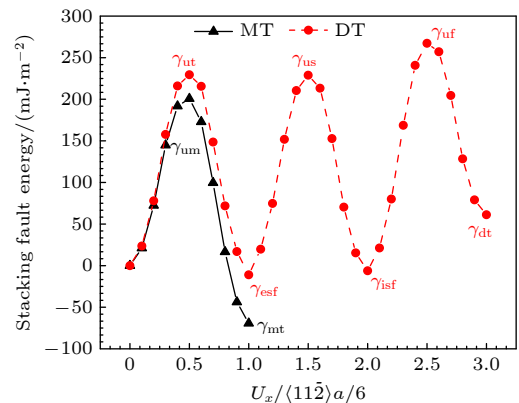


图 8 孪晶界间距为 0.62 nm 的 nt-HEA 的 MT 相变和 DT 变形的能量路径图

Fig. 8. Energy pathways of MT phase transformation and DT deformation in the nt-HEA with the twin boundary spacing of 0.62 nm.

错滑移形成 MT 相变的能垒 γ_{um} 约为 $200 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 低于 Xiao 和 Deng^[17] 关于 nt-CoNiCrFeMn HEA 的研究结果 (γ_{um} 约为 $242 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), 这是由于 Ni 浓度减小会导致 SFE 降低^[14,17]. 然而, 对于孪晶界上不全位错滑移形成 DT 变形需先越过的能垒 γ_{ut} 约为 $229 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 明显高于 MT 相变的能垒 γ_{um} , 即 $\gamma_{\text{ut}}/\gamma_{\text{um}} > 1$. 因此, 最小孪晶界间距的 nt-HEA 更容易发生 FCC→HCP 转变的 MT 相变. 并且稳态时的 $\gamma_{\text{mt}} = -69 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, $\gamma_{\text{esf}} = -11 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, $\gamma_{\text{isf}} = -6 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 它们都负值, 而 $\gamma_{\text{dt}} = 61 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ 为正, 表明具有负层错能的 HCP 相比 FCC 相更稳定^[26]. 因此, MT 相变强化导致最小孪晶界间距的 nt-HEA 具有更高的流动应力, 如图 3 所示.

为了进一步定量描述孪晶界间距对 nt-HEA 力学性能的影响, 图 9 给出了 nt-HEA 在变形过程中的位错密度随应变的变化曲线. 位错密度 ρ 定义为位错线的总长度 D_L 与模拟单元的体积 V 之比, 即 $\rho = D_L/V$. 从图 9 可以看出, 在初始载荷阶段, 随着应变的增加, 所有模型的位错密度均保持为零, 这对应于弹性阶段. 当应变增加到 0.06 时, $\lambda = 6.20 \text{ nm}$ 的 nt-HEA 的位错密度开始增加, 随后其余模型的位错密度随着应变的增加也依次增加, 表明变形过程进入了塑性阶段. 此外, 可以发现, 孪晶界间距对塑性变形阶段位错密度有很大的影响. 对于 $\lambda \geq 4.96 \text{ nm}$ 的 nt-HEA 在塑性变形过程中具有较高的位错密度, 特别是 $\lambda = 6.20 \text{ nm}$ 的 nt-HEA 更为突出, 这主要是由于孪晶界可以有效存储高密度位错, 位错与孪晶界在孪晶界上反应形成可动不全位错, 或不可动位错或位错锁, 造成位错塞积. 这种塑性变形阶段形成的高密度的位错可以增强 nt-HEA 力学性能, 产生较高的平均流动应力, 如图 3 所示. 通过对比图 9 和图 3 可以发现, 除了 $\lambda = 0.62 \text{ nm}$ 的 nt-HEA 外, 其余 nt-HEA 的平均流动应力与塑性阶段的位错密度成正比关系. 然而, 从图 9 可以看出, $\lambda = 0.62 \text{ nm}$ 的 nt-HEA 在其塑性变形过程中位错密度最低, 这从位错塞积强化的角度来说与其拥有最高的平均流动应力不相符. 这种不寻常现象主要是因为 $\lambda = 0.62 \text{ nm}$ 的 nt-HEA 的塑性变形是以晶格畸变导致的非晶化现象为主, 同时伴随着 MT 相变和 DT 变形, 而不是以位错形核和滑移主导的变形模式.

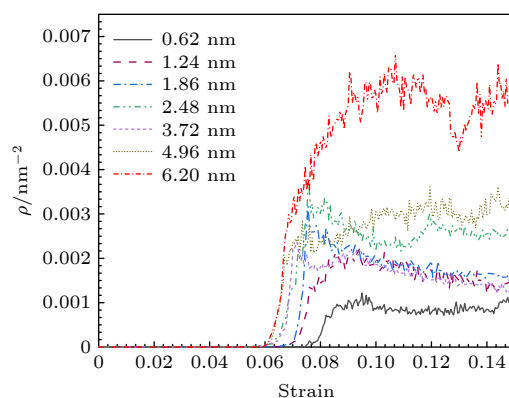


图 9 不同孪晶界间距的 nt-HEA 在变形过程中的位错密度 ρ 演化曲线

Fig. 9. Evolution curves of dislocation density ρ during deformation of the nt-HEA with different twin boundary spacing.

4 结 论

本文采用分子动力学模拟方法研究了 nt-HEA 在拉伸载荷下的力学行为, 系统分析了孪晶界间距 λ 对 nt-HEA 力学性能和变形机制的影响. 研究发现, nt-HEA 的屈服强度与孪晶界间距呈 Hall-Petch 关系, 并且孪晶界间距对 nt-HEA 的强化效果存在一个临界值 (2.48 nm), 位错源数与孪晶界对位错的排斥力之间的竞争关系使得屈服强度在该临界值前后对孪晶界间距的敏感度发生了变化. 在塑性变形过程中, $\lambda \geq 4.96 \text{ nm}$ 的 nt-HEA 产生大量位错并在孪晶界处形成塞积, 位错塞积强化导致高的流动应力. 随着孪晶界间距的减小, nt-HEA 变形过程中产生的位错数量越来越少, 非晶化现象在其塑性变形过程中的作用逐步显现. 当 $\lambda = 0.62 \text{ nm}$ 时, nt-HEA 的塑性变形以晶格畸变导致的非晶化现象为主, 同时伴随着 MT 相变和 DT 变形, 而 MT 相变强化使得 nt-HEA 具有更高的流动应力. 也就是说, 随着孪晶界间距的减小, nt-HEA 的变形机制发生了从以位错滑移主导到以非晶化相变为主的转变. 本文所得结果可为设计高性能的高熵合金提供先期的科学预测和有益借鉴.

参考文献

- [1] Fang Q H, Chen Y, Li J, Jiang C, Liu B, Liu Y, Liaw P K 2019 *Int. J. Plast* **114** 161
- [2] Ren X L, Zhang W W, Wu X Y, Wu L, Wang Y X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 046102 (in Chinese) [任县利, 张伟伟, 伍晓勇, 吴璐, 王月霞 2020 *物理学报* **69** 046102]
- [3] Cantor B, Chang I T H, Knight P, Vincent A J B 2004

- Mater. Sci. Eng. A* **375** 213
- [4] Lu N, Du K, Lu L, Ye H Q 2015 *Nat. Commun* **6** 7648
- [5] Lu K, Lu L, Suresh S 2009 *Science* **324** 349
- [6] Li R, Liu T, Chen X, Chen S C, Fu Y H, Liu L 2018 *Acta Phys. Sin* **67** 190202 (in Chinese) [李锐, 刘腾, 陈翔, 陈思聪, 符义红, 刘琳 2018 物理学报 **67** 190202]
- [7] Li X Y, Wei Y J, Lu L, Lu K, Gao H J 2010 *Nature* **464** 877
- [8] Huang C, Peng X H, Fu T, Chen X, Xiang H G, Li Q B, Hu N 2017 *Mater. Sci. Eng. A* **700** 609
- [9] Shao Y F, Meng F S, Li J H, Zhao X 2019 *Acta Phys. Sin* **68** 216201 (in Chinese) [邵宇飞, 孟凡顺, 李久会, 赵星 2019 物理学报 **68** 216201]
- [10] Hsieh K T, Lin Y Y, Lu C H, Yang J R, Liaw P K, Kuo C L 2020 *Comput. Mater. Sci* **184** 109864
- [11] Tian Y Y, Fang Q H, Li J 2020 *Nanotechnology* **31** 465701
- [12] Yan S H, Qin Q H, Zhong Z 2020 *Nanotechnology* **31** 385705
- [13] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang E H, George E P, Ritchie R O 2014 *Science* **345** 1153
- [14] Gao X Z, Lu Y P, Liu J Z, Wang J, Wang T M, Zhao Y H 2019 *Materialia* **8** 100485
- [15] Wang Z, Wang C, Zhao Y L, Hsu Y C, Li C L, Kai J J, Liu C T, Hsueh C H 2020 *Int. J. Plast* **131** 102726
- [16] Hirel P 2015 *Comput. Phys. Comm* **197** 212
- [17] Xiao J W, Deng C 2020 *Phys. Rev. Materials* **4** 043602
- [18] Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [19] Choi W M, Jo Y H, Sohn S S, Lee S, Lee B J 2018 *NPJ Comput. Mater* **4** 1
- [20] Korchuganov A V 2019 *J. Phys. Conf. Ser* **1147** 012013
- [21] Hou J L, Li Q, Wu C B, Zheng L M 2019 *Materials* **12** 1010
- [22] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [23] Stukowski A 2010 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng* **18** 015012
- [24] Faken D, Jónsson H 1994 *Comput. Mater. Sci.* **2** 279
- [25] Stukowski A, Bulatov V V, Arsenlis A 2012 *Model. Simul. Mater. Sci. Eng* **20** 085007
- [26] Xiao J W, Deng C 2020 *Mater. Sci. Eng. A* **793** 139853
- [27] Zhao S J, Stocks G M, Zhang Y W 2017 *Acta. Mater* **134** 334
- [28] Wu H A 2004 *Comput. Mater. Sci* **31** 287
- [29] Guo X, Xia Y Z 2011 *Acta. Mater* **59** 2350
- [30] Sun Q, Yang X B, Gao Y J, Zhao J W 2014 *Acta Phys. Chim. Sin* **30** 2015 (in Chinese) [孙倩, 杨熊博, 高亚军, 赵健伟 2014 物理化学学报 **30** 2015]
- [31] Zhao S, Hahn E N, Kad B, Remington B A, Wehrenberg C E, Bringa E M, Meyers M A 2016 *Acta. Mater* **103** 519
- [32] Wu W Q, Ni S, Liu Y, Liu B, Song M 2017 *Mater. Charact* **127** 111
- [33] Zhao S T, Li Z Z, Zhu C Y, Yang W, Zhang Z R, Armstrong D E, Grant P S, Ritchie R O, Meyers M A 2021 *Sci. Adv* **7** 3108
- [34] Chen Z, Jin Z, Gao H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 212104
- [35] Hao L H, Liu Q, Fang Y Y, Huang M, Li W, Lu Y, Luo J F, Guan P F, Zhang Z, Wang L H, Han X D 2019 *Comput. Mater. Sci* **169** 109087
- [36] Park H S, Gall K, Zimmerman J A 2005 *Phys. Rev. Lett* **95** 255504

Effect of twin boundary on mechanical behavior of $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy by molecular dynamics simulation^{*}

Shen Tian-Zhan Song Hai-Yang[†] An Min-Rong

(*College of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China*)

(Received 15 February 2021; revised manuscript received 12 May 2021)

Abstract

The high-entropy alloys break through the traditional alloy structure and present unique and superior mechanical properties. However, the potential deformation mechanism of high-entropy alloy, which is regarded as a new member of alloy families in recent years, needs to be further investigated. In this paper, the mechanical properties of the nano-twin $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy under tensile loading are studied by molecular dynamics simulation, and the effect of twin boundary on the deformation behavior of nano-twin $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy is studied on an atomic level. The results show that the yield strength of the nano-twin $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy increases with twin boundary spacing decreasing, presenting a Hall-Petch relationship. However, there is a critical value of the twin boundary spacing, which makes the sensitivity of the yield strength of the high-entropy alloy to the twin boundary spacing change significantly before and after this value. The results also indicate that the deformation mechanism of nano-twin $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy changes from dislocation slip to amorphous phase transition with the decrease of twin boundary spacing. The research results of this paper have a certain reference value and guidance significance for designing and preparing high-performance high-entropy alloys.

Keywords: high-entropy alloy, molecular dynamics simulation, mechanical behavior, twin boundary

PACS: 62.25.-g, 68.35.Gy, 71.15.Pd, 61.66.Dk

DOI: [10.7498/aps.70.20210324](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210324)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11572259), the Natural Science Foundation of Shaanxi Province, China (Grant No. 2021JZ-53), the Provincial Superiority Discipline of Materials Science and Engineering of Xi'an Shiyou University, China (Grant No. YS37020203), and the Program for Graduate Innovation and Practical Ability Cultivation of Xi'an Shiyou University, China (Grant No. YCS19211011).

[†] Corresponding author. E-mail: hysong@xsyu.edu.cn