

专题: 无序合金的序调控 • 封面文章

镍钴铬多主元合金高温高压相图与相变动力学模拟*

熊浩智¹⁾²⁾ 王云江^{1)2)†}

1) (中国科学院力学研究所, 超常环境非线性力学全国重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

(2025 年 1 月 20 日收到; 2025 年 2 月 17 日收到修改稿)

多主元合金概念的提出颠覆了传统物理冶金的理念, 极大地拓展了材料设计空间. 合金相图从热力学角度揭示成分、热力学与结构之间的关系, 对指导材料优化具有重要意义. 传统实验方法测定相图费时耗力, 且面临着测量条件、成分控制、高温高压等因素限制, 系统评估相图和热力学性质困难. 在此工作中, 我们以典型等原子比镍钴铬合金为原型材料, 采用元动力学、动态概率增强采样和扩展系综模拟相结合的方法, 克服原子尺度模拟的时间尺度限制, 系统地绘制了镍钴铬在高温、高压条件下的温度-压力相图, 并计算了不同热力学条件下该材料体心立方晶体与液体相变的自由能面. 基于自由能路径, 量化了晶化和熔化相变过程中, 激活能、激活体积、激活熵与温度、压力的关系, 从而揭示了压力和温度分别通过影响激活体积和激活熵, 进而影响熔化和晶化动力学的物理机制. 该研究为理解多主元合金的热力学与相变动力学提供了理论支持, 探索了其在极端条件下结构稳定性.

关键词: 多主元合金, 增强采样, 自由能, 相图, 相变**PACS:** 61.66.Dk, 05.70.Fh, 05.70.-a, 87.10.Tf**DOI:** 10.7498/aps.74.20250097**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250097

1 引言

金属材料作为重要的结构和功能材料, 在工程应用中常常面临多种极端环境. 例如, 在海洋工程领域, 金属材料需抵御海水腐蚀与高应力的叠加影响^[1]; 在核工业领域, 金属材料则需承受强辐射和高温的复合作用^[2]; 在航空航天领域, 金属材料必须承受高温、高应力以及强辐射的共同作用^[3]. 这些极端条件的联合作用可能对金属材料的微观结构产生更加复杂且严重的影响, 从而显著降低材料性能和服役寿命.

近年来, 多主元合金 (multi-principal elemental alloys, MPEAs) 作为一种新型合金材料, 逐渐

成为金属材料研究的热点^[4-6]. 与传统合金中仅含有一种或两种主要元素的设计理念不同, MPEAs 通常由 5—13 种合金元素以等原子比或近等原子比 (5%—35%) 混合而成, 形成单相固溶体^[7]. 这一创新设计理念打破了传统合金材料设计的局限, 聚焦于由多种元素共混而成的合金体系. MPEAs 独特的成分设计赋予其一些显著不同于传统合金的特性, 包括高熵效应、大晶格畸变、迟滞扩散效应及“鸡尾酒”效应等^[8]. 此外, MPEAs 具有广泛的成分设计空间和可调节范围, 使其能够展现出优异的综合性能, 在高温、高辐照以及强腐蚀等极端环境下具有广阔的应用前景^[9-11].

镍钴铬合金作为 MPEAs 家族中的佼佼者, 其突出特点是结合了高强度、延展性和断裂韧性, 显示

* 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类)(批准号: XDB0620103, XDB0510301)、国家重点研发计划 (批准号: 2024YFA1208003) 和国家自然科学基金 (批准号: 12472112) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yjwang@imech.ac.cn

出超过大多数多相合金和 MPEAs 的强度-韧性性能, 在一定条件下镍钴铬合金兼备了很好的极限抗拉强度 (约 1 GPa), 塑性应变 (约 0.6)^[12] 以及断裂韧性 (约 200 MPa·m^{1/2})^[13]. 为了更好地开发镍钴铬合金的潜力, 近年来, 研究人员从原子分布、组织结构等相关机制针对该合金展开了一系列研究. Ding 等^[14] 发现可以利用微观的化学有序度调节层错能, 影响相变诱导塑性的发生, 进而影响镍钴铬合金宏观力学性能. Smith 等^[15] 使用模型驱动的合金设计和基于激光的增材制造工艺, 将纳米级 Y₂O₃ 颗粒弥散强化到镍钴铬基合金, 与传统多晶锻造镍基合金相比, 新合金高温强度提高了 2 倍, 抗氧化性能提高了近 3 倍, 蠕变性能提高了 3 个数量级.

相图描述材料在不同成分与热力学条件的相稳定性, 是材料科学和工业生产的基础及重要工具. 了解 MPEAs 的温度-压力 (p - T) 相图, 尤其在高温高压下的材料稳定相结构, 对改善材料性能, 提高极端条件下的服役可靠性尤为重要. 但是, 通过实验得到极端条件下的相图往往受到测量条件等客观因素制约. 为了克服实验条件的限制, 自 20 世纪 80 年代以来, 已有多种计算模拟方法应用于相图构建. 吉布斯系综方法可用于计算液气相图, 但不适于研究固-液体系统^[16]. 热力学积分方法可用于计算每相的单个状态点的绝对吉布斯自由能. 比如, Frenkel 和 Ladd^[17] 以此为基础利用爱因斯坦晶体作为参考, 计算固体自由能. Grocholar^[18] 提出一种建立一条连接液相和固相的热力学积分路径. 这些方法及其变体已用于模拟水的相图^[19], 计算铀极端条件下的相图^[20], 三相点锡的相图^[21] 等. 以上方法都需要对控制变量空间中的每个点进行至少一次蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC) 或分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟, 如对每个具体的温度和压力条件. 并且, 研究者需事先了解待测体系的相结构, 因此无法预测相图中可能存在的新结构. 相比而言, 嵌套采样方法^[22] 则无需对体系有先验知识. 它通过克隆现有样本, 然后使用马尔可夫链蒙特卡罗 (Markov Chain Monte Carlo, MCMC) 随机行走生成新样本, 采用迭代方法直接通过样本的加权平均得到自由能. 因此, 该方法能够有效地得到每个状态点的自由能函数, 已经被用以计算锂、碳、硅的 p - T 相图^[23-25]. 虽然嵌套采样方法无需了解待测体系的相结构, 但其计算复杂,

仅适用于计算几十个原子的小模型. 并且, 小体系在低压下易受到有限尺寸效应的影响, 导致共存线偏差, 计算结果难以保障.

最近, Parrinello 等提出了元动力学 (metadynamics)^[26] 及相应变体^[27-29] 的增强采样方法, 可以克服以一阶相变为代表的稀有事件时间尺度限制, 并且结合多温、多压系综^[30] 计算相间自由能差, 获得材料的温度-压力相图和相变自由能面. 在计算精度上, 其方法与嵌套采样一致^[31]. 元动力学通过采用可探索多晶态的集体变量 (collective variables, CVs)^[32,33] 或晶体结构预测算法^[34,35], 得到感兴趣体系的多形态. 随后, 针对其不同物质结构定制驱动相变的结晶度 CV, 提高采样效率. 此类方法已在研究钠、铝、镓等材料的相图上得到应用, 兼顾了计算精度和效率^[31,36,37].

本文基于分子动力学模拟方法, 采取两步研究策略^[31] 计算等原子比镍钴铬多主元合金高温、高压相图与相变自由能面. 我们采用温和元动力学方法 (well-tempered metadynamics, WTMetaD)^[27], 选用两体熵和每原子焓^[32] 作为集体变量, 在 1550—1750 K 温度范围内探索发现了其多形态. 然后, 使用具有扩展系综的动态概率增强采样方法 (on-the-fly probability enhanced sampling with expanded ensembles, OPES_EXPAND), 并结合多温、多压、多伞模拟^[37] 得到镍钴铬在 1550—1750 K, 0—10 GPa 热力学条件下的相图. 进一步, 我们给出模拟过程中集体变量、偏置势及原子构型随模拟时间的演化特征, 获得不同热力学条件下的液固自由能差及自由能, 分析了激活函数对压力和温度的依赖性, 探讨了多主元合金高温高压相变的物理机制.

2 计算方法

本研究模拟基于 LAMMPS 软件结合增强采样插件 PLUMED 2^[38] 实现. 所采用的镍钴铬 EAM 势函数^[39] 通过大型的从头算数据库开发, 对内聚能、晶格参数、弹性常数和声子等有着相对准确的描述, 已经在局部化学短程序对镍钴铬扩散抑制^[40], 原子尺度解释初始塑性^[41] 等方面进行了广泛的使用与验证.

2.1 寻找多形态

本研究采用 Piaggi 等^[32] 建议以熵和焓作为集

体变量的采样方法. 首先, 对具有 498 个原子的等原子比镍钴铬体系进行等温、等压分子动力学模拟, 牛顿运动方程的积分步长为 2 fs. 使用随机速度缩放恒温器^[42]控制温度, 弛豫时间为 0.1 ps. 使用 Parrinello-Rahman 恒压器^[43]将压力控制到标准大气压值, 弛豫时间为 0.1 ps. 模拟中保持盒子接近立方体形状, 但仍然允许应力张量的非对角线分量变化, 以适应晶体和液体的不同原子结构涨落. 对于 WTMetaD 模拟^[27], 偏置因子设置为 30. 采样过程中的偏置势每 1 ps 沉积一次, 焓与熵的高斯偏置势宽度分别为 0.7 kJ/mol 和 $0.2k_B$, 高度为 7.5 kJ/mol.

本文采用焓 S_H 和两体熵 S_S 作为集体变量搜索多形态, 二者分别基于分子动力学状态函数与原子结构定义为^[32]

$$S_H = \frac{U(\mathbf{R}) + PV}{N}, \quad (1)$$

$$S_S = -2\pi\rho \sum_{k=1}^n [g_m(r_k) \ln g_m(r_k) - g_m(r_k) + 1] r_k^2 \omega_k \Delta r, \quad (2)$$

其中 $U(\mathbf{R})$ 表示势能; P 为压力; V 为体积; $N = 498$ 为体系采用的原子数. 此外, $g_m(r)$ 为修正径向分布函数:

$$g_m(r) = \frac{1}{4\pi N \rho r^2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(r - r_{ij})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (3)$$

其中 ρ 为数密度; σ 为展宽参数; r_{ij} 为原子 i 与 j 间的距离, 截止距离 $r_{\max} = 0.7$ nm.

自由能面 $G(S_H, S_S)$ 可由关于 S_H 和 S_S 边际分布概率 $P(S_H, S_S)$ 表示为

$$G(S_H, S_S) = -\frac{1}{\beta} \ln P(S_H, S_S) \\ = -\frac{1}{\beta} \ln \int d\mathbf{R} P(\mathbf{R}) \delta(S_H - S_H(\mathbf{R})) \delta(S_S - S_S(\mathbf{R})), \quad (4)$$

其中 $P(\mathbf{R})$ 为等温等压系综中观测到构型 $\mathbf{R}$ 的概率.

2.2 OPES_EXPAND 重新加权和块平均方法

OPES_EXPAND 方法对定义的扩展目标系综, 采用扩展集体变量 $\Delta u_\lambda(\mathbf{x})$ ^[37] (expansion collective variables, ECVs), 通过动态估计所需的概率分布, 迭代地构建一个偏置势, 第 n 步的偏置势表

示为

$$v_n(\mathbf{x}) = -\ln \left(\frac{1}{N_{\{\lambda\}}} \sum_{\lambda} e^{-\Delta u_\lambda(\mathbf{x}) + \Delta F_n(\lambda)} \right), \quad (5)$$

其中 $N_{\{\lambda\}}$ 为定义目标参数的 $\lambda \in \Delta\lambda$ 集合 $\{\lambda\}$ 点的数量; $\Delta u_\lambda(\mathbf{x}) = u_\lambda(\mathbf{x}) - u_0(\mathbf{x})$ 为势能差; $\Delta F_n(\lambda)$ 为每迭代 n 步更新加权估计的自由能.

当估计分子动力学系综平均不确定度时, 必须考虑样品之间的时间相关性, 即样本量有效性变小的问题. 本文采用块平均^[44]方法处理, 避免因简单取方差平方根除以样本数导致低估不确定性. 为了正确估计不确定性, 将数据分成 M 个子集或块, 每个子集或块包含相同数量的样本 n/M , 通过加权平均计算每个块的估计值 $\hat{O}_i$ 以及第 i 块的权重 W_i . 从偏置系综中估计可观测到的 $O = O(\mathbf{x})$ 的系综平均值, 可用基于重新加权方法表示为

$$\langle O \rangle \approx \hat{O} = \frac{\sum_{k=1}^n O_k w_k(\lambda)}{\sum_{k=1}^n w_k(\lambda)} = \frac{\sum_{i=1}^M W_i \hat{O}_i}{\sum_{i=1}^M W_i}, \quad (6)$$

其中 $O_k \equiv O(\mathbf{x}_k)$; $w_k(\lambda) \equiv e^{-\Delta u_\lambda^{(k)} + v_{k-1}^{(k)}}$ 为偏置势权重值; $W_i = \sum_{k=(i-1)(n/M)}^{i(n/M)} w_k$ 为第 i 块的权重. 根据块平均过程估计块之间的无偏方差, 在这种情况下为加权方差:

$$\sigma_O^2 = \frac{M_{\text{eff}}}{M_{\text{eff}} - 1} \frac{\sum_{i=1}^M (\hat{O}_i - \hat{O})^2}{\sum_{i=1}^M W_i}, \quad (7)$$

其中 $M_{\text{eff}} = \left(\sum_{i=1}^M W_i \right)^2 / \sum_{i=1}^M W_i^2$ 为有效块大小, 使用有效块大小 $M_{\text{eff}} < M$, 而不是块总数 M 计算方差. 因为当 M 很小, 或者当权重 W_i 不平衡时, 使用 M 代替 M_{eff} 可能会大大低估实际的不确定性.

2.3 结晶度 CV

为了驱动相变, 必须明确引入适当的 CV. 在相图的研究中, 我们采用 Piaggi 和 Parrinello^[31] 设计的结晶度 CV. 该 CV 定义的起点为给定原子周围的局部原子密度. 考虑该原子周围的环境为 χ , 并定义密度:

$$\rho_\chi(\mathbf{r}) = \sum_{i \in \chi} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|^2}{2\sigma^2}\right), \quad (8)$$

其中 i 为遍历环境 χ 中的近邻原子; σ 是展宽参数,

其最佳的情况下, 不同近邻原子之间的重叠可以忽略不计; $\mathbf{r}_i$ 是近邻原子相对于中心原子的坐标.

测量包含 n 个参考位置 $\{\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_n^0\}$ 的当前环境和参考环境 χ 和 χ_0 之间的差异, 使用核函数进行比较:

$$k_{\chi_0}(\chi) = \int d\mathbf{r} \rho_{\chi}(\mathbf{r}) \rho_{\chi_0}(\mathbf{r}). \quad (9)$$

将上述两个方程结合, 进行解析积分, 并归一化使 $\tilde{k}_{\chi_0}(\chi_0) = 1$

$$\tilde{k}_{\chi_0}(\chi) = \frac{k_{\chi_0}(\chi)}{k_{\chi_0}(\chi_0)} = \frac{1}{n} \sum_{i \in \chi} \sum_{j \in \chi_0} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j^0|^2}{4\sigma^2}\right). \quad (10)$$

对于 N 原子的体系, 每原子 i 的核函数表示为 $\tilde{k}_{\chi_0}(\chi_i)$, 其中 $i = 1, \dots, N$. 这个量是所考虑的特定相的每个原子的结晶度 (s_i), 采用连续可微分的三次开关函数区分其处于晶体或液体状态, 即

$$s_i = 1 - \left(\frac{\tilde{k}_{\chi_0}(\chi_i) - k_{\text{BCC}}(\chi_i)}{k_{\text{BCC}}(\chi_i) - k_{\text{L}}(\chi_i)} \right)^2 \times \left(1 + \frac{2\tilde{k}_{\chi_0}(\chi_i) - 2k_{\text{L}}(\chi_i)}{k_{\text{BCC}}(\chi_i) - k_{\text{L}}(\chi_i)} \right), \quad (11)$$

其中 $k_{\text{L}}(\chi_i) = 0.41$; $k_{\text{BCC}}(\chi_i) = 0.80$, 由图 2(b) 中确定的核函数分布的最大值分别得到. s_i 取值在 0 到 1 之间平滑变化, 液体中的原子 $s_i \approx 0$, 而完美结晶环境下的原子 $s_i \approx 1$. 故而, 体系的结晶度 $\text{CV}(s_{\text{env}})$ 可计算为

$$s_{\text{env}} = \sum_{i=1}^N \frac{s_i}{N}. \quad (12)$$

由于 MD 模拟中晶体取向可能会与模拟盒子不一样, 因此引入以下物理量以避免此现象出现:

$$s_{\text{c}} = \frac{Q_6 - Q_6^{\text{A}}}{Q_6^{\text{B}} - Q_6^{\text{A}}} - \frac{\bar{k} - \bar{k}^{\text{A}}}{\bar{k}^{\text{B}} - \bar{k}^{\text{A}}}, \quad (13)$$

其中 Q_6 为全局 Steinhardt 参数^[45], 设其计算截止为 0.35. $\bar{k} = \sum_{i=1}^N \tilde{k}(\chi_i, \chi') / N$ 为核函数平均值. (13) 式中符号的上标表示为 A 相 (A) 和 B 相 (B) 中的参数. s_{c} 背后的基本原理是: 只有当 Q_6 和 $\bar{k}$ 同时增加时, s_{c} 才接近于零. 通过 s_{c} 保持接近于零, 避免了与期望取向不同的晶体. 因此, 采用约束势 $V(s_{\text{c}})$:

$$V(s_{\text{c}}) = \begin{cases} \kappa(s_{\text{c}} - s_{\text{c}}^0)^2, & s_{\text{c}} > s_{\text{c}}^0, \\ 0, & \text{其他}, \end{cases} \quad (14)$$

其中 $\kappa = 10^5$ kJ/mol; $s_{\text{c}}^0 = 0.1$.

2.4 多温-多压-多伞模拟

在相图研究中, 我们采用动态概率增强采样及多温-多压-多伞系综模拟^[37]. 此框架下, 每个伞窗口的约化势为

$$u_{\lambda}(\mathbf{x}) = u_0(\mathbf{x}) + \Delta u_{\lambda}(\mathbf{x}), \quad (15)$$

其中 $u_0(\mathbf{x}) = \beta_0 U(\mathbf{x}) + \beta_0 p_0 V(\mathbf{x})$, $\Delta u_{\lambda}(\mathbf{x})$ 为多温-多压-多伞模拟中的 ECVs, 并使用倒温度 $\beta = 1/(k_{\text{B}} T)$. 压力 p 以及结晶度 s_{env} 作为 λ 的参数:

$$\Delta u_{\beta, p, s_{\text{env}}}(x) = (\beta - \beta_0)U + (\beta p - \beta_0 p_0)V + \frac{(s(x) - s)^2}{2\sigma_{\text{umb}}^2}. \quad (16)$$

自由能估计值 $\Delta F_n(\beta, p, s_{\text{env}})$ 表示为倒温度 β 、压力 p 及结晶度 s_{env} 的函数. 偏置势 $v = v(U, V, s_{\text{env}})$ 表示为势能 U 、体积 V 和结晶度 $\text{CV} s_{\text{env}}$ 的函数. 在 $T_0 = 1650$ K 和 $p_0 = 5$ GPa 条件下, 对 432 个原子进行模拟, 以对应体心立方结构的原子数. 模拟时间为 200 ns. 在温度区间 1550—1750 K, 压力区间 0—10 GPa (100 kbar, 1 bar = 10^5 Pa) 的范围内, 我们对液体和固体结构进行取样. β 和 p 区间分别用 6 和 9 个网格平均划分. 多伞高斯值 $\sigma_{\text{umb}} = 16$, 用以确定 28 个伞均匀放置在 $\langle s_{\text{env}} \rangle_{\text{min}} = 0$ (液体) 和 $\langle s_{\text{env}} \rangle_{\text{max}} = 1$ (固体) 之间. 故而, 待估算的自由能面 $\Delta F_n(\beta, p, s_{\text{env}})$ 网格点为 $6 \times 9 \times 28 = 1512$.

3 结果与讨论

3.1 等原子比镍钴铬合金的多形态

本文采用的 EAM 势函数熔点估计为 (1390 ± 20) K^[46], 低于实验测定值 1690 K^[12]. 温和元动力学 (WTMetaD) 模拟通过动态偏置“熵”和“焓”函数, 对常压条件下, 1550 和 1750 K 温度区间的等原子比镍钴铬合金相变过程采样. 由于合金在常温常压下为 FCC 相, 为保证等原子比, 采用的原子数为 $5 \times 5 \times 5 \times 4 - 2 = 498$ 的体系 (3 的倍数). 然后, 通过记录模拟中施加的偏置势, 重建自由能面 (free energy surface, FES). 此处, MD 模拟时长为 500 ns, 自由能在 300 ns 时收敛. 图 1(a) 和图 1(b) 分别显示了常压下温度分别为 1750 和 1550 K 时的二维自由能面, 以偏置的集体变量 S_H 和 S_S 表示. 我们可明显地观察到两个温度的 FES 皆存在两个明显的自由能盆地, 分别对自由能盆地构型

进行弛豫, 并采用共近邻分析 (common neighbor analysis, CNA) 算法辨识不同盆地的结构, 发现高熵高焓处为液态, 而低熵低焓处对应固态体心立方相结构. 不同于常温常压下等原子比镍钴铬合金存在的 FCC 稳定相.

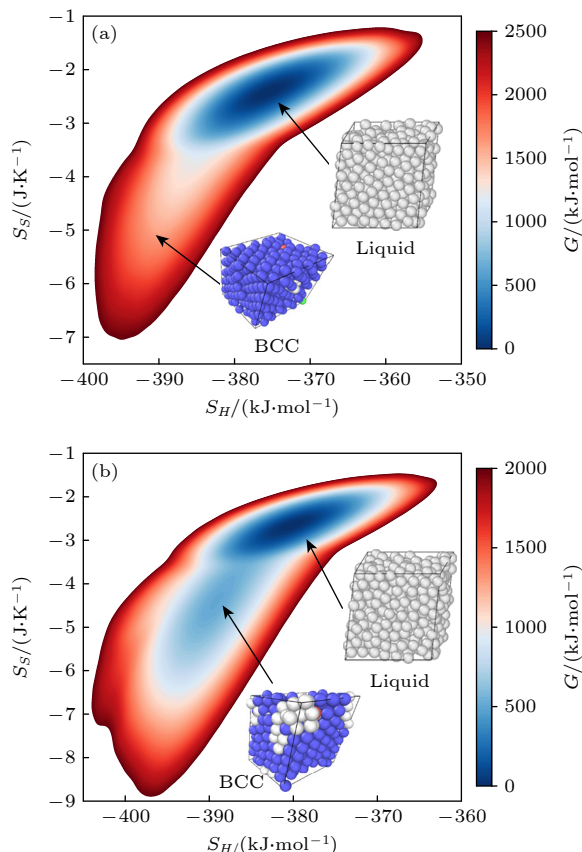


图 1 等原子比镍钴铬合金体系在高温常压下的二维吉布斯自由能面关于每原子焓 (S_H) 和每原子两体熵 (S_S) 的函数 (a) 1750 K 和 1 bar; (b) 1550 K 和 1 bar
Fig. 1. 2D Gibbs free energy surface of the equiatomic NiCoCr alloy system at high temperature and atmospheric pressure, plotted as a function of the enthalpy per atom (S_H) and two-body entropy per atom (S_S): (a) 1750 K and 1 bar; (b) 1550 K and 1 bar.

3.2 核函数最佳展宽参数

在采用能量、体积、结晶度集体变量构成的偏置势探索镍钴铬 p - T 相图之前, 为了清楚区分液相和 BCC 相, 需构造合适的结晶度核函数. 按照 (8) 式—(10) 式的要求, 展宽参数 σ 选择的宗旨是确保不同相的环境相似核函数 $\tilde{k}_{\chi_0}(\chi)$ 的重叠部分最小^[26]. 图 2(a) 绘制了液相与 BCC 相 $\tilde{k}_{\chi_0}(\chi)$ 核函数重叠区域随展宽参数 σ 的变化. 我们发现 $\sigma = 0.047$ 时重叠部分最小, 所以确定该值为最佳展宽

参数. 图 2(b) 显示了在最佳展宽参数 $\sigma = 0.047$ 时, 液相与 BCC 相核函数 $\tilde{k}_{\chi_0}(\chi)$ 的分布情况. 液相和 BCC 相的最大值分布位于 $\tilde{k}_{\chi_0}(\chi) = 0.41$ 及 $\tilde{k}_{\chi_0}(\chi) = 0.8$ 处, 两相在 $\tilde{k}_{\chi_0}(\chi) = 0.575$ 时分布概率相同.

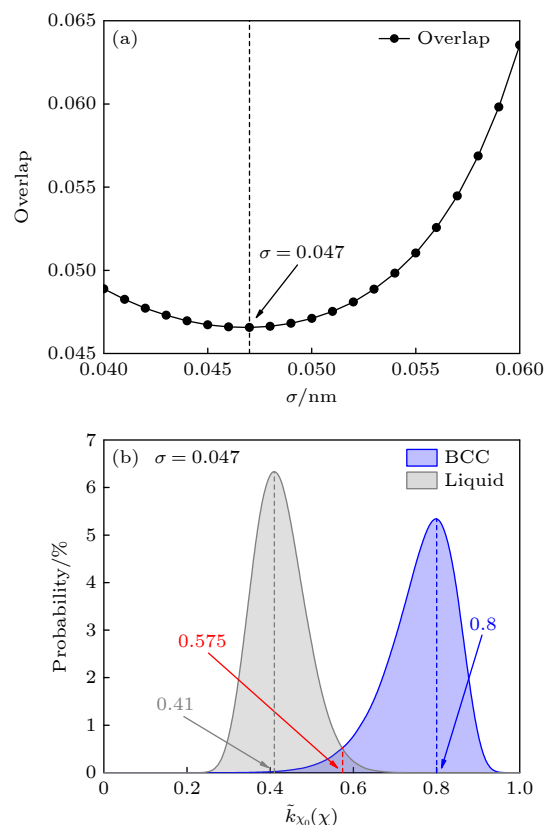


图 2 优化核函数最佳展宽参数 (a) 基于最小重叠确定最佳展宽参数; (b) 最佳展宽参数下 ($\sigma = 0.047$), 镍钴铬合金体系液相与体心立方晶体相的核函数分布情况
Fig. 2. The optimization of the kernel function's optimal broadening parameter: (a) The optimal broadening parameter is determined by minimizing the overlap; (b) under the optimal broadening parameter ($\sigma = 0.047$), the distribution of the kernel functions for the liquid phase and body-centered cubic phase of the NiCoCr alloy system.

3.3 多温-多压-多伞系综模拟

我们选取合适的参数, 基于多温-多压-多伞系综模拟不同温度和压力条件下的相图与相变过程. 图 3(a)—(e) 分别绘制了采样过程中能量、体积、类 BCC 原子数、偏置势、重加权因子 $c(t)$ 与模拟时间的关系. 由图 3(a) 和图 3(b) 可以看出, 在多温-多压-多伞模拟中, 体系的能量和体积随模拟时间波动剧烈, 侧面反映出体系在不同温度、压力及构型间不断转变. 图 3(c) 反映了类 BCC 原子数

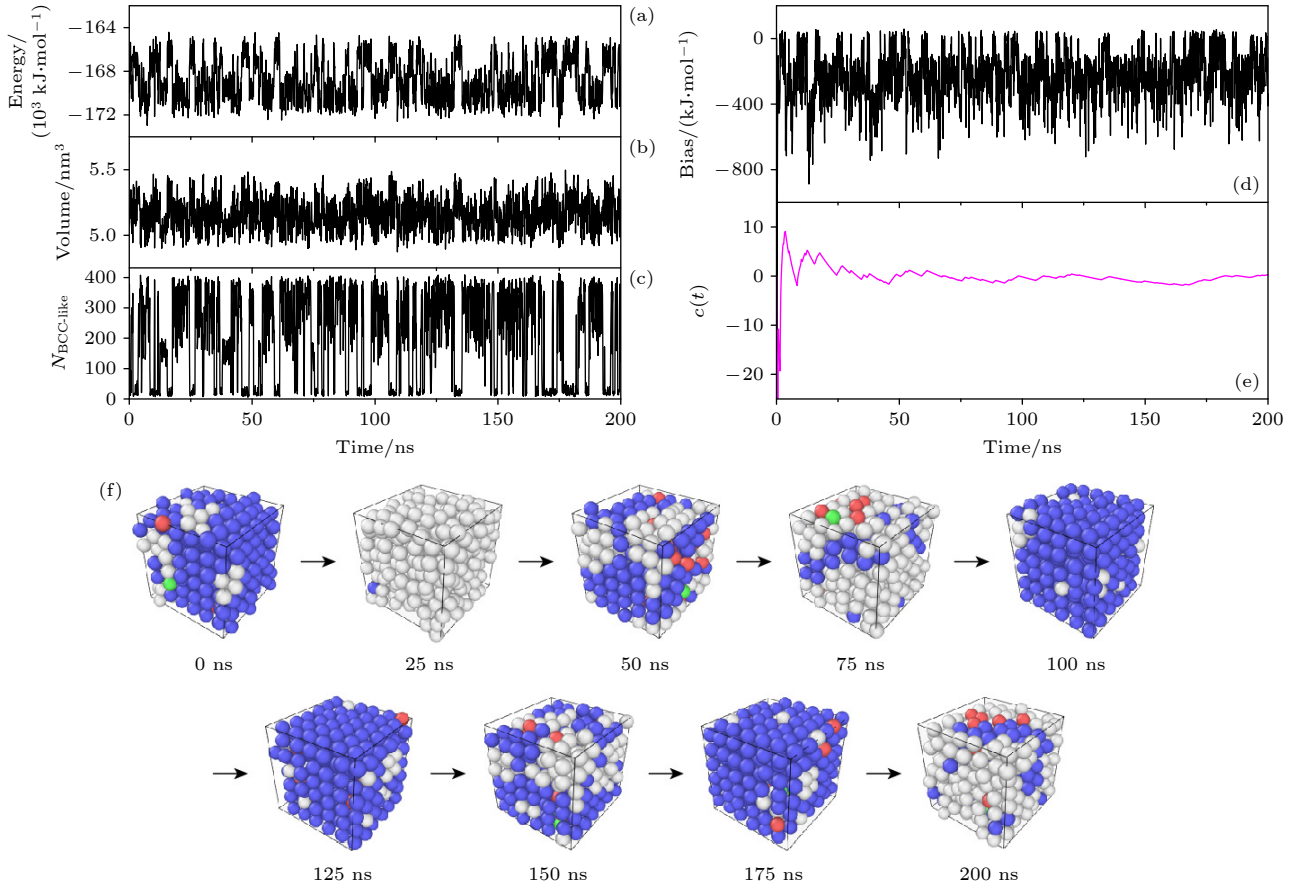


图 3 多温-多压-多伞增强采样中物理量及构型随时间的演化 (a) 势能; (b) 盒子体积; (c) 类体心立方原子数; (d) 偏置势; (e) $c(t)$; (f) 构型

Fig. 3. Collective variables, bias, $c(t)$ and configuration as a function of simulation time in the multithermal-multibarc-multium-brella simulations: (a) Energy vs. time; (b) volume vs. time; (c) $N_{\text{BCC-like}}$ vs. time; (d) bias vs. time; (e) $c(t)$ vs. time; (f) configuration vs. time.

$N_{\text{BCC-like}}$ 在 0 到原子总数 432 间进行了广泛采样, 表明液相和 BCC 相二者间在模拟过程中进行了有效可逆转变, 自由能差趋于稳定. 类 BCC 原子数 $N_{\text{BCC-like}}$ 定义为:

$$\begin{aligned}
 N_{\text{BCC-like}} &= \sum_{i=1}^N s_i \\
 &= \sum_{i=1}^N \left[1 - \left(\frac{\tilde{k}_{\chi_0}(\chi_i) - k_{\text{BCC}}(\chi_i)}{k_{\text{BCC}}(\chi_i) - k_{\text{L}}(\chi_i)} \right)^2 \right. \\
 &\quad \left. \times \left(1 + \frac{2\tilde{k}_{\chi_0}(\chi_i) - 2k_{\text{L}}(\chi_i)}{k_{\text{BCC}}(\chi_i) - k_{\text{L}}(\chi_i)} \right) \right]. \quad (17)
 \end{aligned}$$

图 3(d) 表示偏置势 $v(U, V, s_{\text{env}})$ 作为模拟时间的函数. 它从模拟一开始便急剧上升, 并在 -800—0 kJ/mol 的能量范围内附近剧烈振荡, 这是体系的温度和能量不断地变化的体现, 表明模拟在不同的温度和压力下不断采样. 重加权因子 $c(t)$ 作为偏置势的函数表示为 $c(t) = 1/\beta \ln \langle e^{\beta v} \rangle$. 随着偏置势

收敛, $c(t)$ 达到在固定值, 因此可以将其作为衡量模拟收敛的标准. 图 3(e) 中 $c(t)$ 在模拟起始很快上升, 并不断振荡接近稳定值, 在 50 ns 后随模拟时间保持恒定, 说明模拟收敛.

图 3(f) 显示了 200 ns 采样过程中构型在液体与 BCC 晶相之间的转换, 显示的构型用 CNA 算法分析原子环境, 每 25 ns 输出一个构型的变化. 注意每个输出的构型, 都经过了能量最小化, 排除了热涨落的干扰. 模拟显示构型在 BCC 和液相之间等概率存在, 直观地证明了该采样方法对固液相变采样的遍历性和有效性.

图 4(a) 与图 4(b) 分别展示了在能量-体积空间和体积-结晶度空间中的采样点分布情况, 并分别用结晶度和偏置势对采样点进行着色. 由图 4(a) 可以看到, 在采样的时间尺度内结晶度在能量-体积空间中连续变化, 表明体系固液相变转换过程中采样连续性和一致性, 空间显著被区分为两个区

域. 图 4(b) 中采样点用偏置势染色, 采样点组成了沙漏形状, 清晰地展示了一阶相变过程中. 基于结晶度对 BCC 相与液相间转换过程采样, 面临显著的动力学瓶颈, 体系需克服该动力学瓶颈才能进行相变. 在瓶颈附近, 采样点相较于两端处略显稀疏, 反映出一阶相变中动力学瓶颈对采样过程的阻碍. 若是采用传统 MD 方法, 很难克服动力学瓶颈, 从而导致采样遍历性受限, 无法有效模拟相变过程.

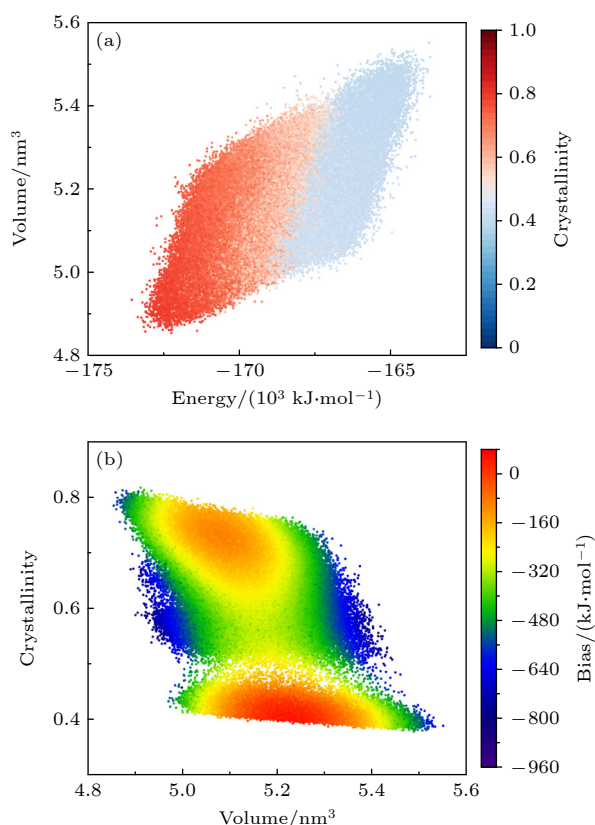


图 4 多温-多压-多伞模拟在 NiCoCr 构型空间中采样 (a) 结晶度在能量-体积空间中的分布; (b) 偏置势随体积-结晶度的变化

Fig. 4. Configuration space of NiCoCr sampled during the multithermal-multibarc-multiumbrella simulation: (a) The distribution of crystallinity in the energy-volume space; (b) the variation of the bias potential with respect to volume-crystallinity.

3.4 等原子比镍钴铬相图及一维自由能曲线

利用重新加权算法可得到不同热力学条件下的自由能景观, 例如作为集体变量结晶度 (s_{env}) 的函数. 可以将该函数在液体的自由能盆地处设为 0, 基于此我们分别绘制了 5 GPa 压力下变化温度, 以及 1650 K 温度下变化压力的一维自由能曲线, 如图 5(a) 和图 5(b) 所示. 自由能曲线的误差采用

加权块平均方法计算, 计算结果显示所有曲线的误差近似等于线宽. 在高温、高压状态下, 镍钴铬合金的 BCC 晶态是稳定相. 压力改变相较于温度改变更能促使镍钴铬液体向 BCC 转变, 因为低压下几乎不存在 BCC 镍钴铬亚稳态. 从动力学角度出发, 改变温度或改变压力对晶化 (或熔化) 的自由能垒影响作用基本等同.

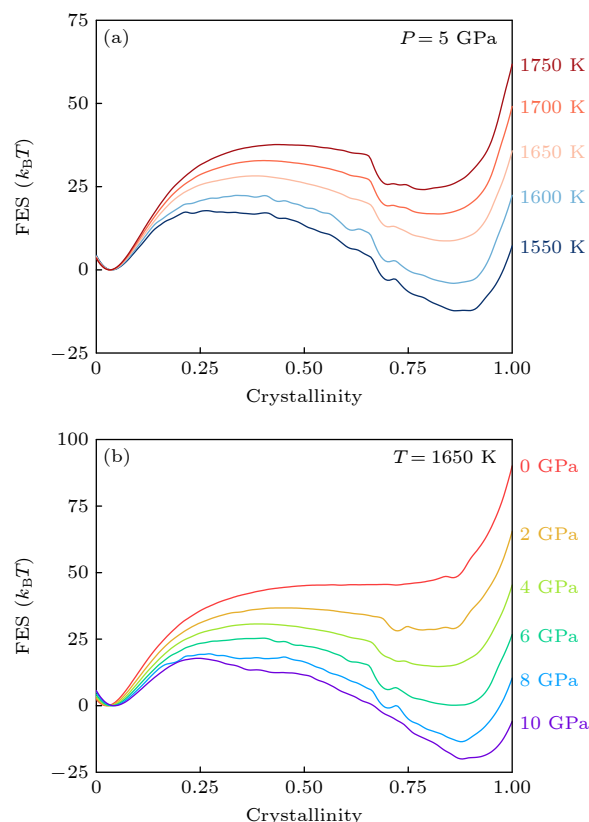


图 5 一维自由能曲线作为结晶度的函数 (a) 5 GPa 下, 不同温度的自由能曲线; (b) 1650 K 下, 不同压力的自由能曲线. 自由能误差约等于线宽

Fig. 5. 1D Free energy landscape as a function of crystallinity CV: (a) Free energy landscape curves at different temperatures under 5 GPa; (b) free energy landscape curves under different pressures at 1650 K. Error bars are approximately equal to the linewidth.

进一步, 图 6(a) 显示了在 1550—1750 K, 0—10 GPa 热力学区间, 等原子比镍钴铬合金的相图. 任意温度和压力条件下, BCC 晶体相与液相间的自由能差为

$$\Delta G_{L \rightarrow \text{BCC}}(T, p) = -\ln \left(\frac{\langle H_{s_{\text{env}} \in [0.5, 1]} \rangle_{T, p}}{\langle H_{s_{\text{env}} \in [0, 0.5]} \rangle_{T, p}} \right), \quad (18)$$

其中 H 为 Heaviside 函数. 如果体系中包含有一半以上的类 BCC 晶体原子, 则构型被判断为 BCC 晶体 (固相), 此时 $H = 1$; 否则, 构型被认为是液

相, 即 $H = 0$. 图 6(a) 所示的相图中, 固液两相共存线 $\Delta G_{L \rightarrow BCC}(T, p) = 0$ 用黑色实线表示. 图 6(b) 则显示了不同压力下, 固液自由能差 $\Delta G_{L \rightarrow BCC}(T, p)$ 随温度的变化趋势. 可见, 在低温高压条件下, BCC 晶体的自由能显著低于液体相, 所以固体是稳定相; 而在高温低压条件下, 晶体相自由能高于液体相, 镍钴铬合金系统趋向于以液体的状态存在. 图 6(b) 中自由能曲线与自由能差为 0 的交点, 定义了不同压力下系统的熔点. 晶体的熔点随压力升高而增加的现象非常普遍, 从热力学角度看, 压力抑制熔化过程中体积的增大; 从结构层面分析, 压力使原子间距缩小, 原子间的结合力增强, 导致固态结构更稳定, 需要更高的能量 (比如温度

激励) 才能破坏化学键使晶体无序化 (即熔化). 显而易见, 熔点随着压力的增加而升高. 比如, 10 GPa 压力的条件下, 镍钴铬合金的熔点已经从 1400 K 提高到近 1750 K.

3.5 激活参数对相变动力学的影响

通过计算得到不同热力学条件下的一维自由能曲线, 我们可以获得相应热力学条件下的晶化和熔化过程自由能势垒 G^* , 从而推演动力学信息并揭示相变的物理图像. 图 7(a) 和图 7(b) 分别表示晶化过程和熔化过程不同压力下的激活自由能随温度的变化趋势. 同样地, 我们也将晶化过程和熔化过程不同温度下的激活自由能随压力的变化于图 8(a) 和图 8(b) 表示. 根据热力学状态函数关系式, 在等压条件下, 对激活能求温度偏导,

$$S^* = - \left(\frac{\partial G^*}{\partial T} \right)_p, \quad (19)$$

分别可以得到图 7(c) 和图 7(d) 所示等压条件下晶化和熔化过程中不同温度下的激活熵. 等温条件下对激活能求压力偏导,

$$V^* = \left(\frac{\partial G^*}{\partial p} \right)_T, \quad (20)$$

分别可以得到图 8(c) 和图 8(d) 所示等温条件下晶化和熔化过程中不同压力下的激活体积. 故而可以定量讨论激活熵与激活体积对于相变动力学的影响.

对于晶化过程, 图 7 显示了固液相变中不同压力条件 (0, 2, 4, 6, 8, 10 GPa) 下, G^* 和 S^* 随温度的变化. 从图 7(a) 可以看出, $G_{L \rightarrow BCC}^*$ 随温度升高而加速上升, 高温下晶化变得困难, 这与常识相符. 压力的增加会抑制这种效果, 使 $G_{L \rightarrow BCC}^*$ 随温度的变化从非线性变化趋向于线性变化. 而对于熔化过程, 图 7(b) 则可以看出 $G_{BCC \rightarrow L}^*$ 随温度升高而减速下降, 高温降低激活自由能促进熔化发生, 而压力抑制了 $G_{BCC \rightarrow L}^*$ 随温度的下降速率, 使 $G_{BCC \rightarrow L}^*$ 随温度的变化同样地从非线性趋于线性. 相比于图 7(a) 的晶化过程, 图 7(b) 熔化过程中 $G_{BCC \rightarrow L}^*$ 随温度的变化更加线性化. 总结而言, 在等温条件下, 压力的增加有利于固相向 BCC 相转变; 在等压条件下, 温度的升高不利于固相向 BCC 相转变. 压力在固液相变过程中对 G^* 的影响随温度的升高而变得显著, 降低了 G^* 对温度变化的敏感性, 即熵对动力学的作用.

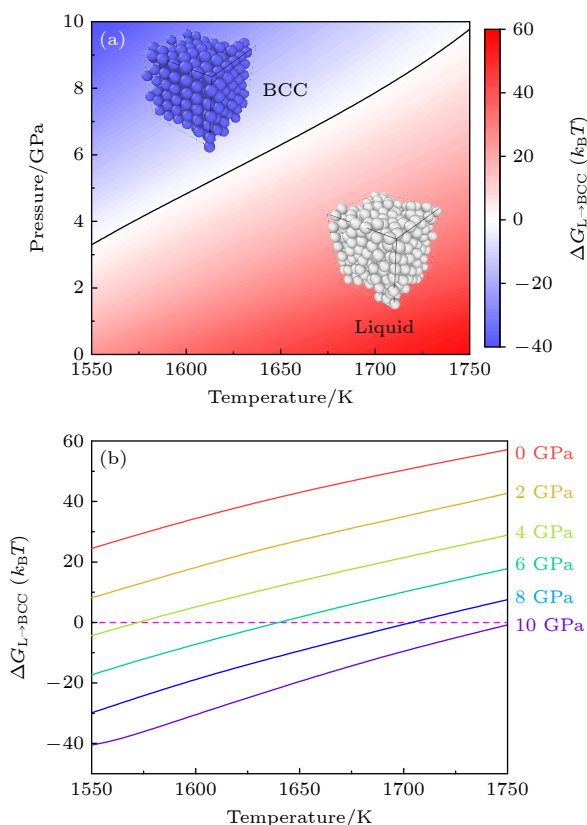


图 6 等原子比镍钴铬高温、高压相图的多温-多压-多伞模拟 (a) 不同热力学条件下液相与体心立方相的自由能差 $\Delta G_{L \rightarrow BCC}$, 黑色实线表示固液共存线; (b) 不同压力下液相与体心立方相的自由能差 $\Delta G_{L \rightarrow BCC}$ 随温度的变化

Fig. 6. Phase diagram of equiatomic NiCoCr sampled by the multithermal-multibaric-multumbrella simulations: (a) The free energy difference between the Liquid and the BCC $\Delta G_{L \rightarrow BCC}$ under different thermodynamic conditions, the black solid line represents the solid-liquid coexistence line; (b) the change of the free energy difference $\Delta G_{L \rightarrow BCC}$ between liquid phase and BCC crystal at different pressures with increasing temperature.

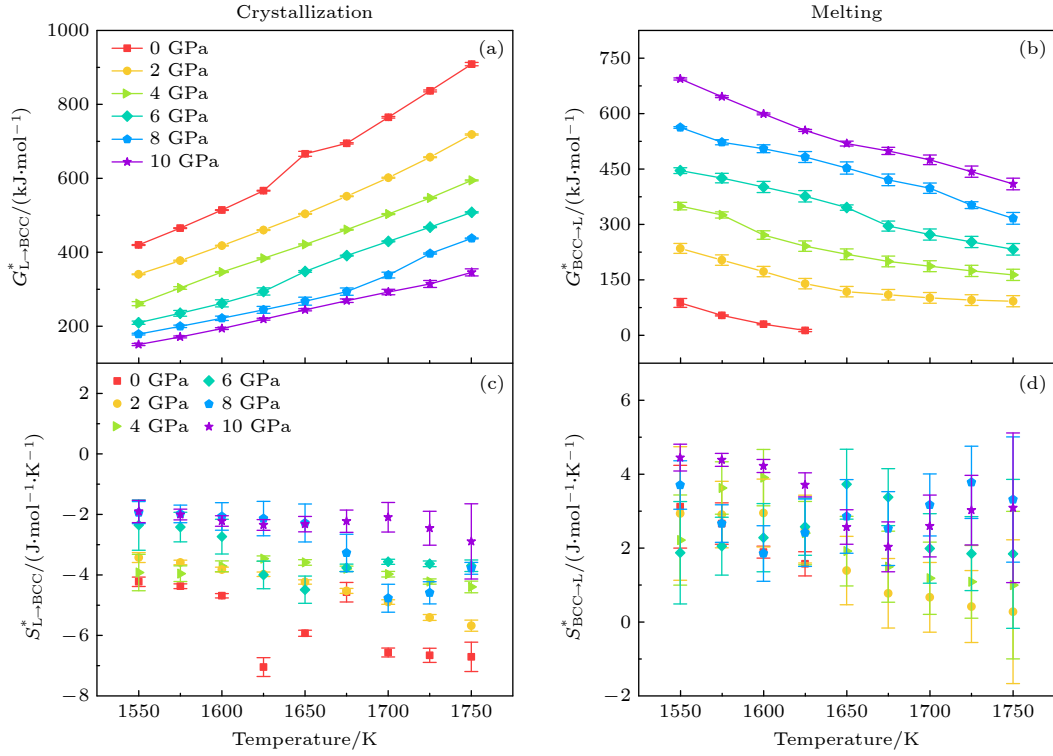


图 7 晶化和熔化过程中, 不同压力下激活自由能和激活熵随温度的变化 (a) 晶化激活自由能 $G_{L \rightarrow BCC}^*$; (b) 熔化激活自由能 $G_{BCC \rightarrow L}^*$; (c) 晶化激活熵 $S_{L \rightarrow BCC}^*$; (d) 熔化激活熵 $S_{BCC \rightarrow L}^*$

Fig. 7. Activation free energy and activation entropy of crystallization and melting, as a function of temperature under different pressures: (a) The activation free energy $G_{L \rightarrow BCC}^*$ during crystallization; (b) the activation free energy $G_{BCC \rightarrow L}^*$ during melting; (c) the activation entropy $S_{L \rightarrow BCC}^*$ of crystallization process; (d) the activation entropy $S_{BCC \rightarrow L}^*$ of melting process.

具体而言, 激活熵 S^* 作为描述相变过程中原子或分子的无序自由度的物理量, 并且直接作为 G^* 关于温度的偏导数, 可以直观地反映等压条件下 G^* 对温度变化的敏感性. 晶化和熔化过程中 S^* 随温度的变化趋势如图 7(c) 和图 7(d) 所示. 在所模拟的温度和压力范围内, $S_{L \rightarrow BCC}^* < 0$, $S_{BCC \rightarrow L}^* > 0$, 这说明液相转变为 BCC 晶态相是无序度降低的过程, 其逆过程无序度增加, 这是符合常识的. 以图 7(c) 中晶化过程为例, 0 GPa 压力条件下, 体系的晶化激活熵由 1550 K 时 $S_{L \rightarrow BCC}^* = (-4.32 \pm 0.16) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 变化至 1750 K 时 $S_{L \rightarrow BCC}^* = (-6.71 \pm 0.48) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 10 GPa 下 1550 K 体系 $S_{L \rightarrow BCC}^* = (-1.90 \pm 0.37) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 变化至 1750 K 的 $S_{L \rightarrow BCC}^* = (-2.89 \pm 1.24) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 相较于 0 GPa 的情况, 10 GPa 的 $\Delta S_{L \rightarrow BCC}^*$ 更小. 而以图 7(d) 熔化过程为例, 2 GPa 下 1550 K 体系 $S_{BCC \rightarrow L}^* = (2.94 \pm 1.81) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 变化至 1750 K $S_{BCC \rightarrow L}^* = (0.28 \pm 1.95) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 10 GPa 下的 1550 K 体系 $S_{BCC \rightarrow L}^* = (4.45 \pm 0.36) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 变化至 1750 K $S_{BCC \rightarrow L}^* = (3.09 \pm 2.03) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 相较 2 GPa

情况下, 10 GPa 时 $\Delta S_{BCC \rightarrow L}^*$ 更小. 图 7(c) 和图 7(d) 的结果表明, 等温条件下, 压力的升高使得 $S_{L \rightarrow BCC}^*$ 趋于减小, $S_{BCC \rightarrow L}^*$ 趋于升高. 在等压条件下, 温度升高使 S^* 趋于减小; 更高的压力下, S^* 随温度变化的梯度趋于降低, 即弱化了 S^* 对温度变化的敏感性.

图 8 显示了固液相变中不同温度条件 (1550, 1600, 1650, 1700, 1750 K) 下, 激活自由能 G^* 和激活体积 V^* 随压力的变化. 由图 8(a) 可以看出, 对于晶化过程, $G_{L \rightarrow BCC}^*$ 随压力的升高而减速下降, 促进晶化, 而温度升高会加速这种效果, 使 $G_{L \rightarrow BCC}^*$ 随压力的变化趋于非线性. 对于熔化过程, 图 8(b) 则可以看出 $G_{BCC \rightarrow L}^*$ 随压力的升高而近乎于线性升高, 即压力使熔化变困难. 温度升高降低了 $G_{BCC \rightarrow L}^*$ 随压力升高而升高的变化趋势, 且不会改变等温条件下 $\Delta G_{BCC \rightarrow L}^*$ 随压力的变化趋势. 总结而言, 在等温条件下, 更高的温度提升了晶化过程中 $G_{L \rightarrow BCC}^*$ 对压力变化的敏感性; 对于熔化过程, $G_{BCC \rightarrow L}^*$ 随压力升高而线性增加, $\Delta G_{BCC \rightarrow L}^*$ 随温度的升高而增加.

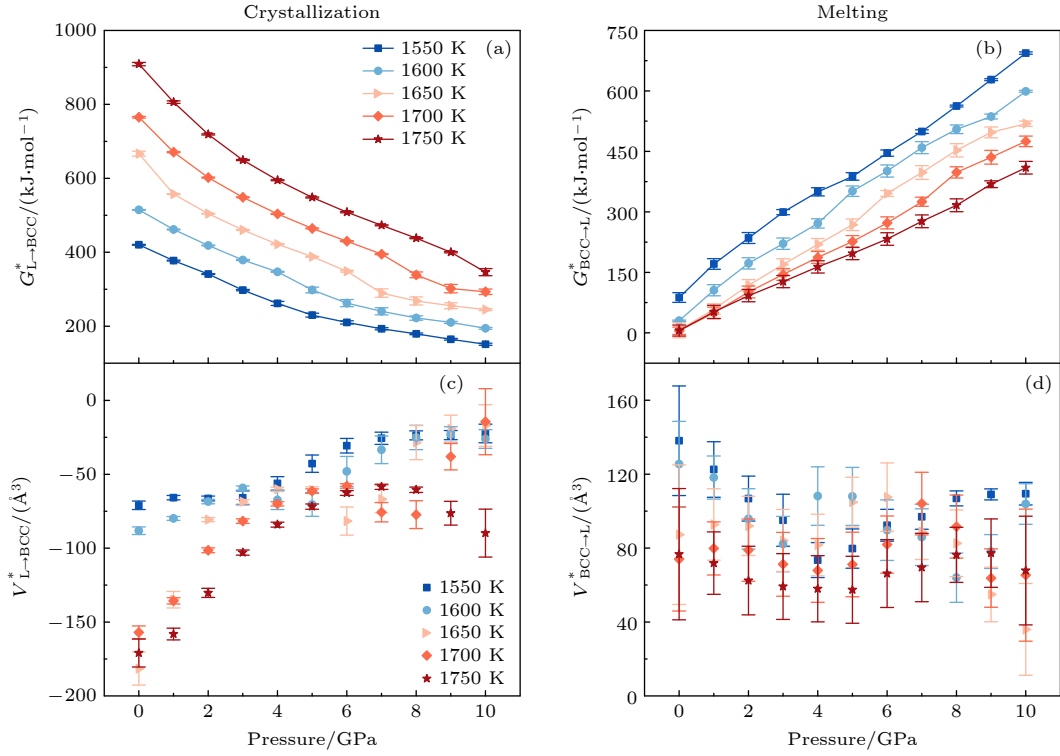


图 8 晶化和熔化过程中, 不同温度下激活自由能和激活体积随压力的变化 (a) 晶化激活自由能 $G_{L \rightarrow BCC}^*$; (b) 熔化激活自由能 $G_{BCC \rightarrow L}^*$; (c) 晶化激活体积 $V_{L \rightarrow BCC}^*$; (d) 熔化激活体积 $V_{BCC \rightarrow L}^*$.

Fig. 8. Activation free energy and activation volume of crystallization and melting, as a function of pressure under different temperatures: (a) The activation free energy $G_{L \rightarrow BCC}^*$ during crystallization; (b) the activation free energy $G_{BCC \rightarrow L}^*$ during melting; (c) the activation volume $V_{L \rightarrow BCC}^*$ of crystallization process; (d) the activation volume $V_{BCC \rightarrow L}^*$ of melting process.

激活体积 V^* 作为描述相变过程中体系所需克服的多余体积, 并且它是 G^* 关于压力的偏导数, 所以激活体可以直观地反映等温下 G^* 对压力变化的敏感性. 晶化和熔化过程 V^* 随温度的变化如图 8(c) 和图 8(d) 所示. 在所模拟的温度和压力范围内, $V_{L \rightarrow BCC}^* < 0$, $V_{BCC \rightarrow L}^* > 0$, 即液固相变是体积减小的过程, 其逆过程 (熔化) 体积增加, 这是符合常识的. 以图 8(c) 中晶化过程 1600 和 1700 K 的条件为例, 1600 K 体系 0 GPa 时 $V_{L \rightarrow BCC}^* = (-88.21 \pm 2.57) \text{ \AA}^3$ 变化至 10 GPa 时 $V_{L \rightarrow BCC}^* = (-26.09 \pm 6.35) \text{ \AA}^3$; 1700 K 体系 0 GPa 时 $V_{L \rightarrow BCC}^* = (-157.04 \pm 4.44) \text{ \AA}^3$ 变化至 10 GPa 时 $V_{L \rightarrow BCC}^* = (-14.40 \pm 22.37) \text{ \AA}^3$, 相较于 1600 K 时 0 到 10 GPa $|V_{L \rightarrow BCC}^*|$ 减少近 1/3 的情况下, 1700 K 的 $|V_{L \rightarrow BCC}^*|$ 可变化至原先的 1/10. 以图 8(d) 中熔化过程 1600 和 1700 K 的条件为例, 1600 K 体系 0 GPa 时 $V_{BCC \rightarrow L}^* = (125.47 \pm 23.07) \text{ \AA}^3$ 变化至 10 GPa 时 $V_{BCC \rightarrow L}^* = (103.87 \pm 10.98) \text{ \AA}^3$; 1700 K 体系 0 GPa 时 $V_{BCC \rightarrow L}^* = (74.03 \pm 28.09) \text{ \AA}^3$ 变化至 10 GPa 时 $V_{BCC \rightarrow L}^* = (65.36 \pm 35.73) \text{ \AA}^3$, 相同温度下, $V_{BCC \rightarrow L}^*$ 随压力

的变化不显著. 图 8(c) 和图 8(d) 的结果表明, 在等压条件下, 温度升高使得晶化过程中体系的 $|V_{L \rightarrow BCC}^*|$ 增加, 熔化过程中体系 $V_{BCC \rightarrow L}^*$ 减小; 更高的压力使得 $|V_{L \rightarrow BCC}^*|$ 减小, 但对于熔化过程 $V_{BCC \rightarrow L}^*$ 无明显影响. 等温条件下, 晶化过程中 $|V_{L \rightarrow BCC}^*|$ 随压力的升高呈现下降趋势; 对于熔化过程 $V_{BCC \rightarrow L}^*$ 随压力无显著变化.

4 讨论

高温高压相图与相变动力学依赖于选用势函数的精确性, 由于所采用的 EAM 势是基于非磁性密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算和基态或平衡态的实验数据, 没有包含对高温及非平衡态等相关数据的训练集, 在模拟高温高压相图及研究相变动力学时不足够准确. 在高温、高压下计算相关激活势垒 G^* , 激活熵 S^* 和激活体积 V^* 时可能存在一定的误差. 该势函数和从头计算方法比较了对不同化学有序度镍钴铬合金之间的内聚能, 具有较高的一致性, 因此在保证精确结果

下的使用范围应是在常压及 0—1650 K 附近的热力学条件. 在相图及 BCC 相稳定性的预测方面, 由于势函数的参数化基于平衡态数据, 可能无法准确描述非平衡态下亚稳 BCC 相形成, 导致相图预测可能与将来的实验观测的产生偏差. DFT 计算表明, 磁性差异可能导致能量差达 15 meV/atom, EAM 非磁性简化模型可能影响相图中相应热力学平衡态 BCC 相的准确性. 另外, 相图的预测高度依赖于化学短程序的模拟精度, 该 EAM 势在描述 Co-Cr 有序化时与 DFT 结果趋势一致, 但局部 Ni 偏析的动力学过程可能因势函数的截断半径假设而误差增大, 进而影响相图准确性. 对动力学参数的影响上, EAM 势的原子间相互作用基于对势截断和平均场近似, 导致对自由能面的局部起伏描述不足, 导致激活体积 V^* 低估. 所采用的 EAM 势未考虑电子熵和磁熵的贡献, 仅依赖构型熵近似. 在高温下的热激活过程的激活熵 S^* 可能被低估, 导致计算误差.

对于高温高压的 BCC 相可靠稳定性的研究, 未来在模拟方面可采用第一性原理计算, 将总能量从头计算与进化算法相结合的晶体结构预测方法^[47], 寻找能量最低的周期性晶格原子排列的搜索程序^[48]等方法进行验证, 在实验方面可采用静高压与 XRD, TEM 相结合的手段进行直接观察.

增强采样手段相比于传统分子动力学, 在相同计算步长上所需更多的硬件及计算资源, 因此兼具效率和准确性的 EAM 势函数成为首选, 开发适用于高温高压及非平衡态的势函数成为当务之急. 在今后对于 MPEAs 高温高压及非平衡态的研究中, 相应的势函数的模型建立, 应考虑 DFT 计算的结果, 以提供对亚稳态和液态结构更准确的描述.

5 结 论

本文首先采用温和元动力学方法发现了等原子比镍钴铬合金在高温高压下的 BCC 晶态稳定相, 有别于常温常压下的 FCC 晶态稳定相. 通过具有扩展系综的动态概率增强采样方法, 结合多温-多压-多伞系综模拟, 绘制了镍钴铬合金 p - T 相图并提取了相应的热力学和动力学信息, 比如一维自由能曲线, 不同温度、压力条件下的激活自由能、激活熵、激活体积等, 系统评估了温度和压力对合金高温、高压固液相变过程中热力学性质的影

响, 得出了以下结论.

1) 预测等原子比镍钴铬合金在高温情况下存在 BCC 相和液相, 不存在常温下稳定的 FCC 相.

2) 给出了等原子比镍钴铬合金在 1550—1750 K, 0—10 GPa 下的 p - T 相图, 发现高温高压下存在 BCC 稳定相的情况, 为实验相图测试提供理论参考.

3) 由重新加权法和块平均法得到不同热力学条件下误差极小的一维自由能曲线, 从中得到的晶化和熔化激活势垒 G^* , 通过热力学状态函数关系式可得到相应的激活熵 S^* 和激活体积 V^* .

4) 压力升高和温度降低, 可降低两相自由能差 $\Delta G_{L \rightarrow BCC}$, 且提高熔化过程中所需 $G_{BCC \rightarrow L}^*$, 二者变化的共同作用使得镍钴铬合金在高温高压下, BCC 相稳定性得到提升.

5) 熔化过程中压力变化对 V^* 无显著影响, 温度和压力均会通过熔化及晶化过程中 S^* 和 V^* 影响, S^* 及 V^* 下降影响相变动力学, 加快相变过程.

参考文献

- [1] Peng J, Chen B, Wang Z, Guo J, Wu B, Hao S, Zhang Q, Gu L, Zhou Q, Liu Z, Hong S, You S, Fu A, Shi Z, Xie H, Cao D, Lin C J, Fu G, Zheng L S, Jiang Y, Zheng N 2020 *Nature* **586** 390
- [2] Du J, Jiang S, Cao P, Xu C, Wu Y, Chen H, Fu E, Lu Z 2023 *Nat. Mater.* **22** 442
- [3] Bai X, Xie H, Zhang X, Zhao D, Rong X, Jin S, Liu E, Zhao N, He C 2024 *Nat. Mater.* **23** 747
- [4] George E P, Curtin W A, Tazan C C 2020 *Acta Mater.* **188** 435
- [5] Ma E, Wu X 2019 *Nat. Commun.* **10** 5623
- [6] George E P, Raabe D, Ritchie R O 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 515
- [7] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299
- [8] Hsu W L, Tsai C W, Yeh A C, Yeh J W 2024 *Nat. Rev. Chem.* **8** 471
- [9] Wang M, Ma Z L, Xu Z Q, Cheng X W 2021 *Scr. Mater.* **191** 131
- [10] Kumar N A P K, Li C, Leonard K J, Bei H, Zinkle S J 2016 *Acta Mater.* **113** 230
- [11] Zhao S, He L xin, Fan X xia, Liu C hai, Long J ping, Wang L, Chang H, Wang J, Zhang W 2019 *Surf. Coat. Technol.* **375** 215
- [12] Wu Z, Bei H, Pharr G M, George E P 2014 *Acta Mater.* **81** 428
- [13] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S, Bei H, Wu Z, George E P, Ritchie R O 2016 *Nat. Commun.* **7** 10602
- [14] Ding J, Yu Q, Asta M, Ritchie R O 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115** 8919
- [15] Smith T M, Kantzos C A, Zarkevich N A, Harder B J, Heczko M, Gradl P R, Thompson A C, Mills M J, Gabb T P,

- Lawson J W 2023 *Nature* **617** 513
- [16] Panagiotopoulos A Z, Quirke N, Stapleton M, Tildesley D J 1988 *Mol. Phys.* **63** 527
- [17] Frenkel D, Ladd A J C 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3188
- [18] Grochola G 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 2122
- [19] Zhang L, Wang H, Car R, E W 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 236001
- [20] Kruglov I A, Yanilkin A, Oganov A R, Korotaev P 2019 *Phys. Rev. B* **100** 174104
- [21] Chen T, Yuan F, Liu J, Geng H, Zhang L, Wang H, Chen M 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 053603
- [22] Pártay L B, Bartók A P, Csányi G 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 10502
- [23] Dorrell J, Pártay L B 2020 *J. Phys. Chem. B* **124** 6015
- [24] Marchant G A, Caro M A, Karasulu B, Pártay L B 2023 *npj Comput. Mater.* **9** 131
- [25] Unglert N, Carrete J, Pártay L B, Madsen G K H 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 123804
- [26] Laio A, Parrinello M 2002 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **99** 12562
- [27] Barducci A, Bussi G, Parrinello M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 020603
- [28] Valsson O, Parrinello M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 090601
- [29] Dama J F, Rotskoff G, Parrinello M, Voth G A 2014 *J. Chem. Theory Comput.* **10** 3626
- [30] Piaggi P M, Parrinello M 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 050601
- [31] Piaggi P M, Parrinello M 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 244119
- [32] Piaggi P M, Valsson O, Parrinello M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 015701
- [33] Invernizzi M, Valsson O, Parrinello M 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **114** 3370
- [34] Piaggi P M, Parrinello M 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **115** 10251
- [35] Oganov A R, Pickard C J, Zhu Q, Needs R J 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 331
- [36] Niu H, Bonati L, Piaggi P M, Parrinello M 2020 *Nat. Commun.* **11** 2654
- [37] Invernizzi M, Piaggi P M, Parrinello M 2020 *Phys. Rev. X* **10** 041034
- [38] Tribello G A, Bonomi M, Branduardi D, Camilloni C, Bussi G 2014 *Comput. Phys. Commun.* **185** 604
- [39] Li Q J, Sheng H, Ma E 2019 *Nat. Commun.* **10** 3563
- [40] Dai S C, Yang Y, Wang Y J 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** 033607
- [41] Cao F H, Wang Y J, Dai L H 2020 *Acta Mater.* **194** 283
- [42] Bussi G, Donadio D, Parrinello M 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 014101
- [43] Parrinello M, Rahman A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 7182
- [44] Flyvbjerg H, Petersen H G 1989 *J. Chem. Phys.* **91** 461
- [45] Rein Ten Wolde P, Ruiz-Montero M J, Frenkel D 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 9932
- [46] Du J P, Yu P, Shinzato S, Meng F S, Sato Y, Li Y, Fan Y, Ogata S 2022 *Acta Mater.* **240** 118314
- [47] Oganov A R, Glass C W 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 244704
- [48] Gusev V V, Adamson D, Deligkas A, Antypov D, Collins C M, Krysta P, Potapov I, Darling G R, Dyer M S, Spirakis P, Rosseinsky M J 2023 *Nature* **619** 68

SPECIAL TOPIC—Order tuning in disordered alloys • COVER ARTICLE

Kinetic simulation of phase diagram and phase transitions in NiCoCr multi-principal element alloy at high temperature and high pressure*

XIONG Haozhi¹⁾²⁾ WANG Yunjiang^{1)2)†}¹⁾ (State Key Laboratory of NonLinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)²⁾ (School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 20 January 2025; revised manuscript received 17 February 2025)

Abstract

Understanding the phase stability and transformation kinetics of multi-principal element alloys (MPEAs) under extreme conditions is critical for optimizing their performance under extreme conditions such as high-temperature and high-pressure environment. In this work the high pressure-temperature (p - T) phase diagram and solid-liquid transition mechanism of an equiatomic NiCoCr alloy are investigated based on embedded atom method (EAM) potential, through advanced molecular dynamics (MD) simulation combined with enhanced sampling techniques. In order to overcome the timescale limitations of traditional MD in capturing phase

* Project supported by the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. XDB0620103, XDB0510301), the National Key R & D Program of China (Grant No. 2024YFA1208003), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12472112).

† Corresponding author. E-mail: yjwang@imech.ac.cn

transitions as rare events, a hybrid approach integrating well-tempered metadynamics (WTMetaD) and the on-the-fly probability-enhanced sampling with expanded ensembles is used in this work. Collective variables such as enthalpy per atom S_H , and two-body entropy S_S are used to explore the polymorphic states of the NiCoCr alloy. The crystallinity s_{env} , potential energy U , and volume V are utilized to drive phase transitions, and sampling configurations are performed in the range of 1550–1750 K and 0–10 GPa by using multithermal-multibaric-multiumbrella simulation.

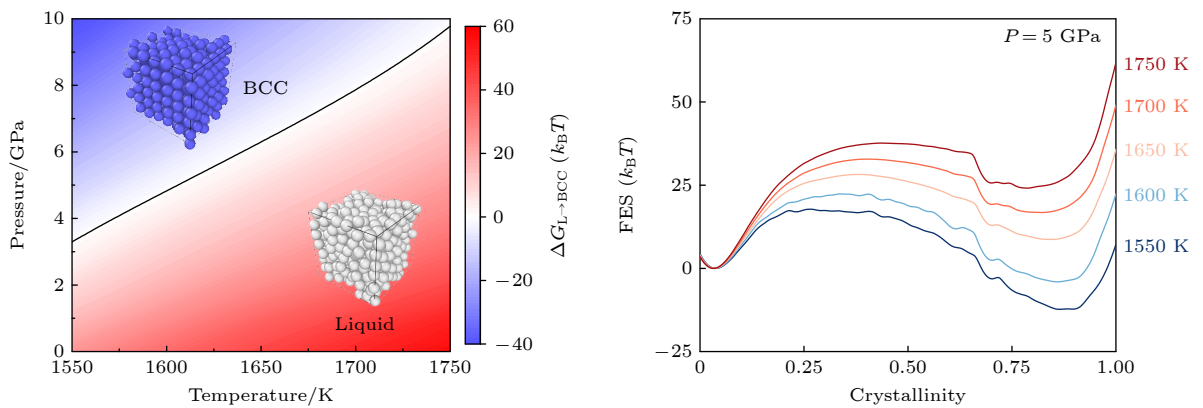
Several key results about liquid-solid phase transition in NiCoCr alloy are obtained as follows.

1) Phase diagram prediction. NiCoCr alloy exhibits a stable body-centered cubic (BCC) phase under high-pressure condition (e.g. 10 GPa) at elevated temperatures (up to 1750 K), rather than a face-centered cubic stable (FCC) phase at room temperature and ambient pressure. The solid-liquid coexistence line shifts upward with the increase of pressure, raising the melting temperature from ~ 1400 K (ambient pressure) to about 1750 K (over 10 GPa).

2) Free energy landscape. The free energy curves corresponding to different thermodynamic conditions are obtained using reweighting techniques and block averaging methods, which reveal that the increase of pressure and decrease of temperature can reduce the free-energy difference $\Delta G_{L \rightarrow \text{BCC}}$, while simultaneously increasing $G_{\text{BCC} \rightarrow L}^*$ required for melting. The combined effects of these changes enhance the stability of the BCC phase in NiCoCr under high-temperature and high-pressure condition.

3) Activation parameters and kinetic mechanism. For the activation parameters of solid-liquid dynamic mechanics, $S_{L \rightarrow \text{BCC}}^*$ of NiCoCr alloy decreases with the increase of temperature and the decrease of pressure (from (-4.32 ± 0.16) J $\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 1550 K to (-6.71 ± 0.48) J $\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 1750 K, 0 GPa), and $|V_{L \rightarrow \text{BCC}}^*|$ increases with temperature increasing and pressure decreasing (from (-88.21 ± 2.57) Å³ at 0 GPa to (-26.09 ± 6.35) Å³ at 10 GPa, 1600 K). At constant temperature, increasing pressure lowers S^* sensitivity to temperature change, whereas higher temperatures amplify pressure's role in reducing $|V_{L \rightarrow \text{BCC}}^*|$, the change of pressure has no significant effect on $V_{\text{BCC} \rightarrow L}^*$.

These results demonstrate that the synergistic effects of pressure and temperature on S^* and V^* dictate the phase stability and transformation kinetics of NiCoCr alloys under extreme conditions. The predicted p - T phase diagram and quantitative activation parameters provide critical ideas for designing MPEAs with tailored microstructures for high-pressure applications. Limitations of the EAM potential in describing magnetic interactions and non-equilibrium states are discussed, and the necessity of future validation through first-principles calculations and high-pressure experiments is emphasized.



Keywords: multi-principal elemental alloys, enhanced sampling, free energy, phase diagram, phase transition

PACS: 61.66.Dk, 05.70.Fh, 05.70.-a, 87.10.Tf

DOI: 10.7498/aps.74.20250097

CSTR: 32037.14.aps.74.20250097

镍钴铬多主元合金高温高压相图与相变动力学模拟

熊浩智 王云江

Kinetic simulation of phase diagram and phase transitions in NiCoCr multi-principal element alloy at high temperature and high pressure

XIONG Haozhi WANG Yunjiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 086101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250097

CSTR: 32037.14.aps.74.20250097

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250097>

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

氮化镓相图预测及其高压熔化特性研究

Phase diagram prediction and high pressure melting characteristics of GaN

物理学报. 2022, 71(19): 198102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220510>

Ti-V-Ta多主元合金辐照位错环形成的级联重叠模拟

Cascade overlap simulation of formation of dislocation loops in Ti-V-Ta multi-principal element alloy

物理学报. 2024, 73(22): 226102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241074>

稠密流体氮高温高压相变及物态方程

Phase transition and equation of state of dense liquid nitrogen at high temperature and high pressure

物理学报. 2022, 71(15): 158701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220124>

生物分子模拟中的机器学习方法

Machine learning in molecular simulations of biomolecules

物理学报. 2023, 72(24): 248708 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231624>

取向相关的 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 外延薄膜的相图和介电性能

Phase diagram and dielectric properties of orientation-dependent $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ epitaxial films

物理学报. 2021, 70(12): 127701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202164>

热峰作用下单斜 ZrO_2 相变过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of phase transition by thermal spikes in monoclinic ZrO_2

物理学报. 2021, 70(13): 136101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201861>