

基于 CSATEP 的高熵合金建模与力学性能研究进展

梁 釜¹ 杜 劲¹ 李银玲² 石海川²

[1.齐鲁工业大学(山东省科学院)机械工程学部; 2.山水集团山东山水重工有限公司]

摘 要 以基于第一性原理的高熵合金力学性能研究为切入点,综述了使用 MS 软件中的 CASTEP 模块实现高熵合金的直观建模和性能计算。主要包括计算前的建模方法、晶体稳定性和相结构的预测,计算时所需设置的参数条件,即基于第一性原理的密度泛函理论的收敛计算方法,计算后的材料力学性能分析。通过对比模拟结果与试验数据判断计算的准确性,进一步验证了使用基于第一性原理的 CASTEP 模块计算高熵合金力学性能的可行性。

关键词 高熵合金;第一性原理;模拟计算;力学性能

中图分类号 TG135 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.06.011

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Research Progress in Modeling and Mechanical Properties of High-entropy Alloys Based on CSATEP

Liang Fu¹, Du Jin¹, Li Yinling², Shi Haichuan²

[1.School of Mechanical Engineering, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences);
2.Shandong Sunnsy Heavy Industry Co., Ltd., Sunnsy Group]

Abstract: Aiming at mechanical properties of high-entropy alloys based on the first-principles, intuitive modeling and performance computation of high-entropy alloys was achieved by means of CASTEP module in MS software, including pre-computational modeling methods, crystal stability, as well as prediction of phase structure, parameter setting conditions during computation, which was equal to convergence computation method of density functional theory based on first-principles, and analysis of computed mechanical properties. The computation accuracy was judged by comparing the simulation results with the experimental data, which further verified the feasibility of calculating mechanical properties of high-entropy alloys by first-principle-based CASTEP module.

Key Words: High-entropy Alloy, First-principles, Simulated Computation, Mechanical Properties

高熵合金(High-entropy Alloys, HEA)具有高强度、高温稳定性、耐磨性、耐腐蚀性和抗氧化性等特点,不仅在民用工业领域有巨大的应用潜力,还适用于航天航空工业领域。最新的研究表明,某些高熵合金还具有很强的抗辐射性,很适合应用于核反应堆装置中。研究高熵合金的最佳配比、显微组织及力学性能得到重视^[1-3]。

从量子力学的角度出发,采用第一性原理的方法,在原子和电子的尺度上近似求解薛定谔方程,从而预测材料的性能是计算机模拟的理论依据^[4-5]。密度泛函理论的提出和计算机技术的发展,促使了众多材料计算软件的出现,不仅降低了密度泛函的求解难度,还缩短了计算时间^[6-9]。计算机模拟有效减少使用的资源并快速获得试验结果,因此基于第一性原理的密度泛函理论也

已成为高熵合金研究领域的热门方法。

目前关于高熵合金的研究缺少关于其相稳定性、力学性能和缺陷等系统性研究,而借助第一性原理可以缩短试验周期,借助材料软件可以更直观地观察原子晶胞的空间变化,对推动高熵合金的发展具有积极意义。

本研究以基于第一性原理的高熵合金力学性能研究为切入点,综述了使用 MS 软件中的 CASTEP 模块实现高熵合金的直观建模和性能计算,旨在为高熵合金的应用提供参考。

1 模型的建立及参数设置

目前普遍认为高熵合金是简单的固溶体结构,以 FCC、BCC 和 HCP 结构为主。为了能准确计算出高熵

收稿日期:2022-08-10;修改稿收到日期:2022-08-23
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52075275);山东省自然科学基金资助项目(ZR2020ME160)
第一作者简介:梁釜,男,1998 年出生,硕士研究生,济南(250353),E-mail:10431200032@stu.qilu.edu.cn
通信作者:杜劲,男,1985 年出生,副教授,济南(250353),E-mail:dj84105@126.com
引用格式:梁釜,杜劲,李银玲,等. 基于 CSATEP 的高熵合金建模与力学性能研究进展[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(6):786-793.
LIANG F, DU J, LI Y L, et al. Research progress in modeling and mechanical properties of high-entropy alloys based on CSATEP[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(6):786-793.

合金的力学性能,首先要构建高熵合金的空间结构模型。目前常用的建模方法包括:特殊准随机超胞法、虚拟晶格近似法和相干势近似法等。

1.1 模型的建立

1.1.1 特殊准随机超胞

特殊准随机超胞 (Special Quasi-random Structures, SQS) 是基于超胞的一种有序掺杂的优化方法,适合构建关联函数要求不高且晶胞较小的高熵合金模型,如王伟等^[9]利用 SQS 构建 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 的 FCC 和 HCP 的模型,见图 1。SQS 综合考虑了晶格畸变的影响,很适用于构建元素原子半径和电子结构相差较大的模型,也可用于缺陷分析和短程有序建模,但由于 SQS 改变了原有晶胞中的晶格矢量关系,所以当掺杂元素种类增加时会导致计算量过大,计算效率下降。

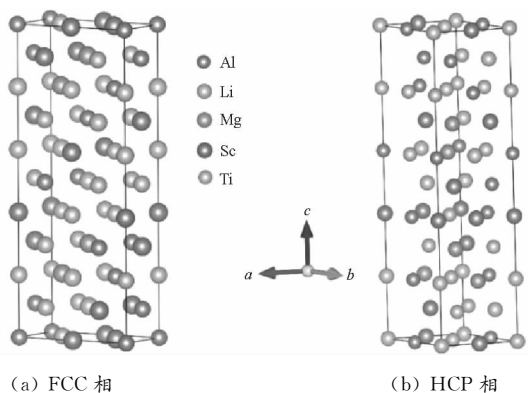


图 1 FCC 相和 HCP 相的特殊准随机结构^[9]

Fig.1 Special quasi-random structure of FCC phase and HCP phase^[9]

1.1.2 虚拟晶体近似

虚拟晶体近似 (Virtual Crystal Approximation, VCA) 就是在赝势的层次中引入混合的概念,让晶胞中的每个原子同时具有多种原子的占比。将高熵合金看作由 $N+1$ 种元素组成,假设其为 BCC 结构,以 BCC 结构的 A 原子为构建基础,其中 A 元素的摩尔分数为 $i\%$,其余元素的摩尔分数均为 $(1-i\%)/N$,见图 2。

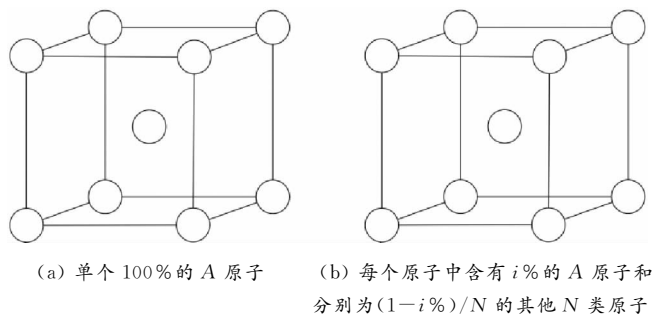


图 2 采用 VCA 方法建立的高熵合金模型

Fig.2 High-entropy alloy model established by VCA method

对晶体结构模拟计算时,建立完全随机、混乱的晶体模型几乎是不可能的,也无法体现出混乱结构的固溶现象,而在 MS 软件中可采用 VCA 来简构原子置换时产生的复杂结构,在许多研究中,常采用 VCA 来建立高熵合金模型。NONG Z S 等^[10]通过 VCA 建模,计算了单相 AlCrFeNiTi 和 AlCrFeNiTi_x ($x = \text{V, Mn, Co, Zn, Zr, Nb, Mo}$ 和 La) 高熵合金的固溶特性,研究了合金成分对其组织和弹性性能的影响。LIU X 等^[11]构建了 $\text{Al}_{0.5}\text{Cr}_{0.9}\text{FeNi}_{2.5}\text{V}_{0.2}$ 高熵合金的 VCA 模型,计算了多主元合金的结构、弹性和热力学性能(弹性常数、德拜温度和熔点),研究了 Cr 对 HEA 性能的影响。VCA 建模相对较为简单,适合于构建元素原子半径和电子结构相似的模型,但 VCA 往往会被视为过于简化晶胞结构,其计算结果的准确性需进一步探讨。

1.1.3 相干势近似

相干势近似 (Coherent Potential Approximation, CPA) 利用平均场的相关理论来简化电子势,将多电子问题简化为单电子问题,可预测多晶材料的弹性性能和层错能等参数,TROPAREVSKY M C 等^[12]利用基于密度泛函的 KKR-CPA 方法计算得到 CoCrFeNiMn 和 NbMoTaWV 的电子谱函数以及电子态密度,并分析了磁效应。丁欣恺等^[13]采用 EMTO-CPA 方法,即:EMTO 采用交叠势球构型和电荷密度分别描述单电子势函数和总能量,CPA 解决第一性原理计算过程中的多主元置换型固溶体的无序性模型问题。EMTO-CPA 分析了 NbMoTaWV_x 在平衡态下的相结构和弹性力学性能,但由于 CPA 假设原子是处于理想的晶格点上,从而忽略晶格畸变效应的影响^[14-15]。

综上,CPA 和 VCA 所构建的合金模型都是基于理想位点,CPA 方法适用于研究封闭结构的有限变形,而 VCA 虽然被认为是一种过于简化的替代固体的方法,但诸多研究均表明 VCA 是目前最简便、计算效率最高的建模方法,非常适合于计算组成元素间原子半径和电子结构相差不大的体系。SQS 通过构建准无序的超晶胞结构,多用于缺陷分析和短程有序建模,虽然适合于计算组元之间原子半径和电子结构相差较大的体系,但对计算能力要求较高。这 3 种方法是目前普遍使用的建模方法,可根据实际需求来做合适的选择。

1.2 参数设置

目前有许多基于第一性原理的材料计算软件被广泛使用,如:VASP、CASTEP、WIEN、Gaussian、ABINIT、PWSCF 和 SIESTA 等。本研究主要介绍的 CASTEP 是一套量子理论计算软件,采用密度泛函的方法研究材料的电子、光学和结构性质。在计算前需要

设置相应的计算参数,包括交换-关联函数、赝势、 K 点和 SFC 参数等。CASTEP 常采用 LDA^[16] 和 GGA^[17] 两种交换-关联函数,而 GGA 中又包括 GGA-PBE、GGA-RPBE 和 GGA-PW91 等^[18-19] 交换-关联函数,目前多数文献均证明 GGA-PBE^[20] 的计算精度完全可以计算高熵合金的性能。CASTEP 常采用 NCPP^[21] 和 USPP^[22] 两种赝势方法,虽然 NCPP 更能保证计算的精

准度,但如果要提高运算速度和效率,可以选用 USPP。CASTEP 通过控制截断能与 K 点来调控平面波基数目^[23] 和布里渊区的取样精度^[24]。当系统能量稳定在 5×10^{-6} eV,优化作用在每个原子上的力小于 0.1 eV/nm,晶胞剩余应力低于 0.02 GPa,公差偏移小于 5×10^{-5} nm 时,认为计算收敛。表 1 为不同高熵合金通过 CASTEP 计算时的设置参数,包括交换-关联泛

表 1 使用 CASTEP 计算高熵合金所需的参数设置

Tab.1 Parameter settings required to compute high-entropy alloys by CASTEP module

合金	相	模型	交换-关联泛函	赝势	E_{cut}/eV	K 点
AlCrFeNiV ^[11]	FCC	VCA	GGA-PBE	模守恒	1 000	$6 \times 6 \times 6$
FeCoCrNiMn ^[16]	FCC	VCA	GGA-PRBE	超软	600	$11 \times 11 \times 11$
NbMoTaW ^[18]	BCC	VCA	GGA-PBE	模守恒	450	$8 \times 8 \times 8$
		SQS				$8 \times 8 \times 4$
NbMoTaWV ^[18]	BCC	VCA				$8 \times 8 \times 8$
		SQS				$8 \times 8 \times 2$
TiVNbMo ^[21]	BCC	VCA	GGA-PBE	OTFG 模守恒	950	$20 \times 20 \times 20$
NbTiVZr ^[22]	BCC	VCA	GGA-PBE	超软	360	$20 \times 20 \times 20$
(NbTaW) _{x} Mo _(1-x) ^[25]	BCC	VCA	GGA-PBE	模守恒	450	$8 \times 8 \times 8$
NbW ^[26]	BCC					$8 \times 8 \times 8$
CNb _{0.8} W _{0.2} ^[26]	BCC					$6 \times 6 \times 6$
Mo _{0.333} Nb _{0.333} W _{0.333} ^[26]	BCC	VCA	GGA-PW91	模守恒	800	$8 \times 8 \times 8$
Nb _{0.33} Ta _{0.33} W _{0.34} ^[26]	BCC					$8 \times 8 \times 8$
Nb _{0.75} Se ₂ W _{0.25} ^[26]	BCC					$8 \times 8 \times 2$
Nb _{2.25} S ₆ W _{0.75} ^[26]	BCC					$9 \times 9 \times 2$
CoCrFeNi\Mn\Ge ^[27]	FCC	VCA	GGA-PBE	超软	1 000	0.41/nm
AlCo _{x} CrFeNi(0.25< x <2) ^[28]	FCC	VCA	GGA-PBE	超软	560	$8 \times 8 \times 8$
AlCrFeNi ^[29]	BCC	VCA	GGA-PBE	超软	400	$5 \times 5 \times 5$
Al _{x} CoCrCuFeNi ^[30]	BCC	VCA	GGA-PBE	模守恒	550	0.41/nm
						$10 \times 10 \times 10$
AlCoCrCu _{x} FeNi ^[31]	BCC	VCA	GGA-PBE	模守恒	700	0.41/nm

函、赝势、截断能和 K 点等。

2 结果与讨论

2.1 相稳定性与结构

生成焓 H_{form} 和结合能 E_{coh} 从能量角度来描述合金化合物的形成能力和晶体结构稳定性,计算如下^[32]:

$$H_{\text{form}} = \frac{1}{a + b + c + d} \cdot (E_{\text{tot}} - aE_{\text{solid}}^x - bE_{\text{solid}}^y - cE_{\text{solid}}^z - dE_{\text{solid}}^o) \quad (1)$$

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{a + b + c + d} \cdot (E_{\text{tot}} - aE_{\text{atom}}^x - bE_{\text{atom}}^y - cE_{\text{atom}}^z - dE_{\text{atom}}^o) \quad (2)$$

式中, E_{tot} 为优化后体系的总能量; a 、 b 、 c 、 d 分别为合金中不同元素的原子数; E_{solid}^x 和 E_{solid}^y 分别为初始稳定态和孤立态下 x 元素的能量, E_{solid}^y 、 E_{solid}^z 、 E_{solid}^o 和 E_{atom}^y 、 E_{atom}^z 、 E_{atom}^o 分别对应 y 、 z 和 o 元素在初始稳定态和孤立态下的能量。生成焓 H_{form} 用于表征合金生成金属化合物的能力,当生成焓为负值且越小时越容易形成金属化合物;结合能 E_{coh} 来确定合金体系中晶体的稳定性,

当结合能越低时晶体结构越稳定。

混合熵 ΔS_{mix} 依据规则熔体模型来简化合金热力学计算,将混合熵作为合金体系中唯一的熵值,作为描述物质体系混乱程度的物理量。 ΔS_{mix} 随着合金元素的增多而逐渐增大,合金的混合熵计算如下^[33]:

$$\Delta S_{\text{mix}} = k \ln \omega = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (3)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数; ω 为混合后的微观组态数。高熵合金的 ΔS_{mix} 为正值,当混合熵增加时会降低合金的自由能,抑制有序相和相分离的产生,更有利于形成固溶相,而且温度越高时混合熵越大。

混合焓 ΔH_{mix} 用来描述合金元素间的亲和度,其绝对值用来表征高熵合金固溶体形成的阻力。与混合熵相同,混合焓也是依据规则熔体模型,在只考虑相邻原子间键能的情况下,合金的混合焓计算如下^[34]:

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j \quad (4)$$

式中, $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 为 i 、 j 主元的混合焓; c_i 、 c_j 为 i 、 j 主元的摩尔分数。当 $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ 时,会降低合金的固溶度,易

出现成分或者相的偏析;当 $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ 时,合金元素间的结合力变强,易形成金属间化合物;当 ΔH_{mix} 趋于 0 时,更容易形成固溶体合金。

原子尺寸差 δ 也会影响高熵合金的固溶体相的稳定性, N 元高熵合金的原子半径差计算如下^[35]:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}, \bar{r} = \sum_{i=1}^N c_i r_i \quad (5)$$

式中, c_i 为摩尔分数; r_i 为原子半径。当 δ 过大时,会造成合金的晶格畸变和缓慢扩散现象,不仅会抑制合金中固溶相的形成,还会降低相转变速率和主元偏析。只有当合金主元间的原子半径相差很小时,才有利于合金元素的相互替换,形成无序的高熵合金固溶体材料。

电负性差 $\Delta\chi$ 代表合金元素的电子在其他原子或分子中吸引电子的能力^[36]:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (6)$$

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i \quad (7)$$

式中, $\bar{\chi}$ 为元素的平均电负性; χ_i 为第 i 个元素的电负性。电负性越大时,高正电性元素越容易失去电子,高负电性元素越容易得到电子,从而促进金属间化合物的形成,而电负性越小越易形成多主元固溶体合金。

平均电子(价电子)浓度 V_{EC} 主要影响表现为原子价效应和相对价效应,即当合金主元间的价电子浓度越接近就越容易形成稳定的固溶相,但当价电子浓度超过一定的数值时,固溶体的形成规律就会被打破,从而促进金属间化合物的形成。高熵合金的价电子浓度为^[37]:

$$V_{\text{EC}} = \sum_{i=1}^N c_i (V_{\text{EC}})_i \quad (8)$$

式中, $(V_{\text{EC}})_i$ 为 i 主元的价电子浓度。当 $V_{\text{EC}} < 6.87$ 时,易形成 BCC 结构;当 $6.87 < V_{\text{EC}} < 8.00$ 时,易形成 BCC+FCC 结构;当 $V_{\text{EC}} > 8.00$ 时,易形成 FCC 结构。

上述研究虽然提出了判断合金稳定性和相稳定性的系统方法,但都较为简单。随着高熵合金体系的不断增加,很多合金的稳定都已经没法通过这些简单的方法来获得。受原子尺寸失配和晶格畸变的影响,需要结合第一性原理的方法继续加以验证,从更小的空间尺度上通过理论模型计算的对比来判断合金稳定性和相稳定性等。通过基于第一性原理的 CASTEP 软件可以很直观地构建高熵合金可能存在的理论模型,再通过对不同模型的晶格常数和体系能量来判断最稳定的晶体结构。NONG Z S 等^[10]采用第一性原理的方法研究了合金成分对单相 AlCrFeNiTi 和 AlCrFeNiTi_x ($x = \text{V}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}$ 和 La)高熵合金结构和弹性性能的

影响。发现 BCC 结构的晶体总能量明显低于 FCC 结构,因此认为 BCC 结构的高熵合金较 FCC 结构更稳定,这与 V_{EC} 经典判据有很好的一致性。而结合生成焓和结合能的计算也可进一步验证,BCC 相较于 FCC 相在此类高熵合金中更易形成且稳定存在。

2.2 弹性性能

在弹性极限的条件下,应力 σ 和应变 ε 之间的关系满足胡克定律,用弹性常数 C_{ij} 描述为:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (9)$$

机械稳定性结构的弹性常数 C_{ij} 应满足 Born 稳定准则:

$$C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0; C_{11} - C_{12} > 0 \quad (10)$$

根据 $C_{12} - C_{44}$ (柯西压力) > 0 时,合金易形成金属键。当 $C_{12} - C_{44} > 0$ 且越大时,材料的韧性越好,反之材料越脆。根据 VRH 近似,可求得材料的多晶弹性特性如体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 和泊松比 ν 等,计算如下^[38-40]:

$$B_V = \frac{1}{9} (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9} (C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (11)$$

$$B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \quad (12)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5} (C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (13)$$

$$G_R = \left[\frac{4}{15} \left(S_{11} + S_{22} + S_{33} - 2S_{12} - 2S_{13} - 2S_{23} + \frac{1}{5} (S_{44} + S_{55} + S_{66}) \right) \right]^{-1} \quad (14)$$

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (15)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (16)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (17)$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (18)$$

式中, C_{ij} 为弹性常数; S_{ij} 为弹性柔量。当 $B/G > 1.75$ 时,材料呈现韧性。当 $-1 < \nu < 0.5$ 时,材料多呈塑性。通过体积模量和剪切模量占弹性模量各向异性的百分

比来判断材料的弹性各向异性,占比越大各向异性越大,计算如下^[41-42]:

$$A^B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \tag{19}$$

$$A^G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \tag{20}$$

当 A^B 、 A^G 为 0 时,材料的弹性呈各向同性;当 A^B 、 A^G 数值越大时,材料的弹性各向异性越大。

维氏硬度 H_v 的计算公式如下:

$$H_v = 2(G^3/B^2)^{0.585} - 3 \tag{21}$$

利用 CASTEP 模块计算高熵合金时,首先对交换-关联泛函、截断能和 K 点等参数设置,再进行几何优化找到能量最低最稳定的结构,计算该结构的弹性常数和模量,最后通过 VRH 近似求得高熵合金的力学性能。表 2 为高熵合金弹性性能的计算结果。利用第一性原理来计算高熵合金的弹性性能已经被普遍应用。

表 2 使用 CASTEP 计算高熵合金所得晶格常数、弹性常数、弹性模量和泊松比

Tab.2 Lattice constants, elastic constants, elastic moduli and Poisson's ratios for high-entropy alloys computed by CASTEP								
合金	晶格参数/nm	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{44} /GPa	B /GPa	G /GPa	E /GPa	ν
NbMoTaW(VCA) ^[20]	0.320	425	158	86	247	102	270	0.32
NbMoTaW(SQS) ^[20]	0.319	392	158	79	236	92	245	0.33
NbMoTaWV(VCA) ^[20]	0.317	421	144	72	236	94	249	0.33
NbMoTaWV(SQS) ^[20]	0.317	379	143	65	222	82	200	0.35
NbTiVZr ^[22]	0.334	143.9	122.8	52	130	28	78	0.40
NbTaW ^[25]	—	405	157	58	240	79	213	0.35
(NbTaW) _{0.95} Mo _{0.05} ^[25]	—	410	158	70	242	89	237	0.34
(NbTaW) _{0.85} Mo _{0.15} ^[25]	—	429	155	83	246	102	268	0.32
(NbTaW) _{0.75} Mo _{0.25} ^[25]	—	425	158	86	247	102	270	0.32
NbW ^[26]	0.322	416.7	150.5	32.1	239.2	59.3	164.3	0.39
CNb _{0.8} W _{0.2} ^[26]	0.450	638.2	153.8	169.8	315.3	195.8	486.7	0.24
Mo _{0.333} Nb _{0.33} W _{0.333} ^[26]	0.320	394.8	172.5	76.4	246.6	88.9	238.1	0.34
Nb _{0.33} Ta _{0.33} W _{0.34} ^[26]	0.321	306.7	196.4	24.4	233.2	34.1	97.5	0.43
Nb _{0.75} Se ₂ W _{0.25} ^[26]	0.343	158.3	39.8	11	33.9	28	69.1	0.23
Nb _{2.25} S ₆ W _{0.75} ^[26]	0.332	193.4	53.3	9.1	41	29.6	74.9	0.27
CoCrCuFeNi ^[30]	0.279	45.989	290.9	132.03	209.3	406.37	739.88	0.86
AlCoCrCuFeNi ^[30]	0.279	—67.18	708.3	213.55	449.8	267.73	670.21	1.11
Al ₂ CoCrCuFeNi ^[30]	0.288	495.85	374.23	93.04	414.8	78.45	221.39	0.43
AlCoCrFeNi ^[31]	0.281	214.32	600.42	129.74	471.8	196.18	397.49	0.74
AlCoCrCu ₁ FeNi ^[31]	0.279	—95.37	717.44	243	447.1	329.03	792.79	1.15
AlCoCrCu ₂ FeNi ^[31]	0.279	—58.24	651.23	297.09	414.8	578.73	1 185.06	1.10
FeCoCrNiMn ^[43]	0.358	252.1	175.2	169.9	200.8	94.5	245.1	—
AlTiCrZnCu ^[44]	0.286	259.7	552.4	245.1	454.8	—1 711	—	0.68
AlFeTiCrZnCu ^[44]	0.281	158.5	557.1	174.8	424.2	363.4	848.04	0.77
AlFe ₂ TiCrZnCu ^[44]	0.281	202.3	502.9	215.5	402.8	4 073.6	2 795.84	0.71
AlFe ₃ TiCrZnCu ^[44]	0.281	163.6	494.1	223.1	384.0	1 893.4	2 184.55	0.75

2.3 试验验证

目前基于第一性原理计算高熵合金力学性能的研究较多,为验证使用 CASTEP 计算过程和结果的准确性,多采用对比试验值与计算值的晶格常数、硬度以及弹性模量进行判断。

2.3.1 晶格常数和硬度

在晶格常数与硬度方面,BHANDARI U 等^[45]采用了 SQS 建模方法对 Mo₂₀Nb₂₀Re₂₀Ta₂₀W₂₀、Mo₁₅Nb₂₀Re₁₅Ta₃₀W₂₀和 Mo₁₅Nb₂₀Re₁₀Ta₃₅W₂₀等难熔高熵合金进行了研究。利用布拉格定律确定了 Mo₁₅Nb₂₀Re₁₅Ta₃₀W₂₀ 的晶格参数为 (0.321±0.000 2) nm,该晶格参数与预测值0.322 4 nm 接近。NONG Z S 等^[46]通过 (TaNb)_{0.67} (HfZrTi)_{0.33}

HEA 的 SQS 晶体模型的计算,比较计算所得的晶格常数($a_0=0.339\ 8\ \text{nm}$)与相应的试验结果($a_{\text{exp}}=0.333\sim 0.343\ \text{nm}$),发现计算具有较高的精度和可靠性。HU Y L 等^[20]利用 CASTEP 计算了 NbMoTaW 和 NbMoTaWV 的基态总能量、晶格参数、弹性常数和多晶模量,研究了 V 的添加对 NbMoTaW 性能的影响。分别对比晶格常数和硬度,见图 3 和表 3,证明了使用 CASTEP 软件包通过 VCA 和 SQS 两种建模方法在预测 RHEAs 性能方面的有效性。

XIAO H 等^[43]通过使用 EMTO-CPA 方法,研究了 Mn 含量对 FeCoCrNiMn_x ($0\leq x\leq 0.3$) 高熵合金力学性能的影响。对比 FeCoCrNi 和 FeCoCrNiMn 的计算值、试验值和其他理论值,见表 4。可以看出,三者数值上接近理论值。CHEN Y 等^[16]使用 CASTEP 软件

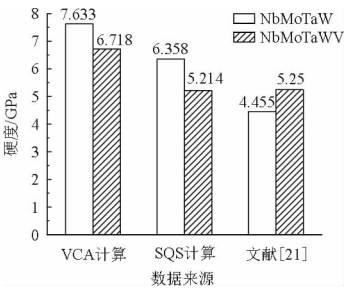


图 3 NbMoTaW 和 NbMoTaWV 难熔高熵合金的
计算和试验显微硬度^[20-21]

Fig.3 Computation and experimental microhardness of
NbMoTaW and NbMoTaWV RHEA^[20-21]

研究了 N 原子对 VCA 建模的 FeCoCrNiMn 高熵合金的晶格常数、弹性模量、态密度和变形电荷密度的影响,选用不同的交换-关联泛函与试验值的数值对比见表 5。发现 GGA-RPBE 的计算结果最接近试验值,GGA-PBE 和 GGA-PW91 的计算精度接近,而 LDA 的计算结果不理想。

表 3 优化后的 NbMoTaW 和 NbMoTaWV 难熔高熵合金的
晶格参数^[20]

Tab.3 Optimized lattice parameters of NbMoTaW and NbMoTaWV RHEA ^[20]					
合金	晶格参数	VCA/nm	SQS/nm	试验值/nm	理论值/nm
NbMoTaW	<i>a</i>	0.319 5	0.319 3	0.321 3	0.327 1
	<i>b</i>	0.319 5	0.319 3	0.321 3	0.327 1
	<i>c</i>	0.319 5	0.643 2	0.321 3	0.327 1
NbMoTaWV	<i>a</i>	0.316 7	0.316 5	0.318 5	—
	<i>b</i>	0.316 7	0.316 5	0.318 5	—
	<i>c</i>	0.316 7	1.583 0	0.318 5	—

表 4 FCC 结构的 FeCoCrNi 和 FeCoCrNiMn 高熵合金的
晶格常数与其他理论值和试验值的比较^[43]

Tab.4 Comparison of lattice constants of FCC-structured FeCoCrNi and FeCoCrNiMn alloys with other theoretical and experimental values ^[43]			
合金	计算值/nm	其他理论值/nm	试验值/nm
FeCoCrNi	0.356 8	0.352 9,0.354 0	0.357 5,0.357 4,0.356 7
FeCoCrNiMn	0.357 8	0.352 8,0.352 4 0.352 9,0.354 0	0.359 7,0.359 7,0.359 8

表 5 在 VCA 模型中,不同计算方法所得 FeCoCrNiMn 高熵
合金的晶格参数与试验值的对比^[16]

Tab.5 Comparison of lattice parameters of FeCoCrNiMn HEAs obtained by different computation methods with the experimental values in VCA model ^[16]					
合金	GGA/nm			LDA/ nm	试验 值/nm
	PW91	RPBE	PBE		
FeCoCrNiMn	0.351 8	0.354 6	0.351 7	0.345 5	0.360 3
Fe _{22.5} Co _{22.5} Cr ₁₀ Ni _{22.5} Mn _{22.5}	0.351 3	0.359 5	0.351 3	0.341 9	0.361 4

TONG Y 等^[25]分别从试验和理论预测的角度,通过调整成分,提高高熵合金(NbTaW)_{1-x}Mo_x(*x*=0、0.05、0.15 及 0.25)合金室温下的塑性。QIAO L 等^[29]

通过第一性原理的方法预测 AlCrFeNi 多组元合金(MACs)中的硬度和元素配比之间的关系。对比硬度的试验值和预测值见图 4 和表 6。对比发现,两者之间的数值和变化趋势近似,误差在合理范围内。

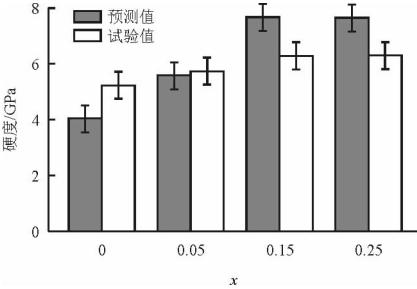


图 4 (NbTaW)_{1-x}Mo_x(*x*=0、0.05、0.15、0.25)合金的
预测硬度和试验硬度^[25]

Fig.4 Predicted and experimental hardness of
(NbTaW)_{1-x}Mo_x(*x*=0、0.05、0.15、0.25) alloy^[25]

表 6 AlCrFeNi 多组元合金(MACs)硬度的试验值和预测值
之间的对比^[29]

Tab.6 Comparison between experimental and predicted hardness values of AlCrFeNi multi-component alloys(MACs) ^[29]			
MACs	试验值/MPa	预测值/MPa	相对误差/%
Al _{28.56} Cr _{23.8} Fe _{23.8} Ni _{23.8}	4 860	5 174.0	-6.46
Al _{9.1} Cr _{30.3} Fe _{45.45} Ni _{15.15}	3 713	3 942.2	-6.17
Al _{11.76} Cr _{29.41} Fe _{44.12} Ni _{14.71}	4 500	4 350.0	3.35
Al ₇ Cr ₂₀ Fe ₂₀ Ni ₅₃	1 600	1 563.5	2.28
Al ₁₅ Cr ₂₀ Fe ₂₀ Ni ₄₅	3 157	3 412.5	-8.09
Al ₂₄ Cr ₂₀ Fe ₂₀ Ni ₃₆	5 439	5 297.2	2.61
Al ₃₆ Cr ₂₀ Fe ₂₀ Ni ₂₅	6 386	6 603.3	-3.40
Al ₄₄ Cr ₂₀ Fe ₂₀ Ni ₁₆	7 384	7 060.3	4.38
Al ₅₃ Cr ₂₀ Fe ₂₀ Ni ₇	8 427	8 426.1	0.01

2.3.2 弹性模量

在弹性模量方面,梁红玉等^[47]利用 CASTEP 计算了 Si 或 Ti 掺杂对 AlCrCoFeNiMoTi_xSi_y 高熵合金力学性能的影响。采用 VCA 建模方法证明了在不同的 AlCrCoFeNiMoTi_xSi_y 高熵合金都具有不同的延展性,计算结果与试验结果符合很好。周磊^[48]通过计算软件 MS 和 VASP,分别研究了 AlCoCrFeNi 和 Al₂CoCrFe-Ni 的晶格常数、弹性常数和力学性能等,证明杨氏模量的计算值与试验值之间的误差在合理范围以内,见表 7,表明 CASTEP 的模拟计算的准确性。

高熵合金的晶格常数和硬度可通过 XRD 和压入性试验获得数据,这也是被用于验证 CASTEP 计算准确的重要标准。以上研究表明,CASTEP 的计算结果与试验数据之间均保持一个合理的误差范围。其中晶格常数主要反映出高熵合金的微观晶体结构,而硬度则反映出了高熵合金的宏观力学性能,从微观和宏观的角度上全面验证了模拟计算的可靠性。除此之外,还可通过弹性模量等结果进一步验证,综合分析可有效预测高

表 7 Al_xCoCrFeNi(*x* = 1, 2)合金的弹性常数和弹性模量^[48]

Tab.7 Elastic constant and elastic modulus of Al_xCoCrFeNi (*x* = 1, 2) alloy^[48]

弹性参数	AlCoCrFeNi (试验值)/GPa	AlCoCrFeNi (计算值)/GPa	Al ₂ CoCrFeNi (计算值)/GPa
C ₁₁	—	158.82	1 760.78
C ₁₂	—	123.75	138.16
C ₄₄	—	72.85	89.72
B ₀	—	135.44	151.03
G	—	50.724	61.556
E	127.0	135.28	262.58
G/B ₀	—	0.374 5	0.407 575
C ₁₂ - C ₄₄	—	50.5	48.44

合金的力学性能。CASTEP 完全具备预测高熵合金力学性能的能力。因此,通过 CASTEP 预测高熵合金的相和力学性能不仅可大大降低试验成本,计算结果也可在具体试验提供参考。

3 结论与展望

高熵合金脱离了传统合金设计理念的束缚,是目前材料界的研究热点之一。相关研究主要以试验验证合金元素及含量变化对其晶体结构和性能影响为主,缺少深入的理论研究,而基于第一性原理的 CASTEP 模拟计算就很好地补充了这一点。CSATEP 不仅仅可用于计算高熵合金的力学性能,目前许多研究均已表明其在声、光、电和磁性等方面也有重要指导意义。通过计算模拟为辅助的研究方法,可有效控制成本并有望实现性能突破,继续推动高熵合金领域的快速发展。

(1)高熵合金的制备一方面要考虑成本、资源等方面的限制;另一方面,不同主元及其占比也会影响高熵合金的整体性能。为解决以上问题,基于第一性原理的模拟计算方法在很大程度上简化了这个过程,其计算结果具备有一定的指导意义。

(2)高熵合金前常见的建模方法有 SQS、VCA 和 CPA 等。在经验公式中的混合熵越大、混合焓越接近于 0、原子尺寸差和电负性越小,则合金体系越稳定,而 V_{EC}、生成焓和结合能也可判断高熵合金的相稳定性,除此之外,还可根据 CASTEP 计算出模型不同相结构的能量大小判断其稳定性,从而进一步验证经验公式。

(3)高熵合金交换关联泛函、截断能、K 点和赝势能是 CASTEP 计算过程中的重要设置参数,不同的选取在计算精度和计算效率上是不同的。其中 GGA-PBE 是 CASTEP 中最常用的交换-关联泛函之一,既可保证计算的精度也能节省计算时间;截断能和 K 点可由收敛性测试获得;超软赝势相较于模守恒赝势在计算效率上更具优势。最后可通过分析 CASTEP 的计算结果来判断材料的力学性能。

参 考 文 献

[1] YE H J W. Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys[J]. Journal of Metals, 2013, 65(12): 1 759-1 771.

[2] LI W D, XIE D, LI D Y, et al. Mechanical behavior of high-entropy alloys[J]. Progress in Materials Science, 2021, 118(5): 100 777-100 919.

[3] KAUSHIK N, MEENA A, MALI H S. High entropy alloy synthesis, characterisation, manufacturing & potential applications; A review[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2022, 37(10): 1 085-1 109.

[4] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation; ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2 717-2 744.

[5] PALUMMO M, REINING L, BALLONE P. First principles simulations[J]. Le Journal de Physique IV, 1993, 3(C7): 1 955-1 964.

[6] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Physical Review, 1965, A140(4): 1 133-1 137.

[7] NITYANANDA R. Inhomogeneous electron gas[J]. Journal of Science Education, 2017, 22(8): 809-811.

[8] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Physical Review, 1992, B45(23): 13 244-13 249.

[9] 王玮,杨锦,丁凝,等.轻质双相高熵合金 Al₂₀Li₂₀Mg₁₀Sc₂₀Ti₃₀热力学性质的第一性原理研究[J].过程工程学报, 2022, 22(3): 403-412.

[10] NONG Z S, ZHU J C, ZHAO R D. Prediction of structure and elastic properties of AlCrFeNiTi system high entropy alloys[J]. Intermetallics, 2017, 86(7): 134-146.

[11] LIU X, SHA G, WU Q, et al. Phase stability of an high-entropy Al-Cr-Fe-Ni-V alloy with exceptional mechanical properties: First-principles and APT investigations[J]. Computational Materials Science, 2019, C170: 109 161-109 170.

[12] TROPAREVSKY M C, MORRIS J R, DAENE M, et al. Beyond atomic sizes and Hume-Rothery rules: Understanding and predicting high-entropy alloys[J]. Journal of Metals, 2015, 67(10): 2 350-2 363.

[13] 丁欣悦,孙琨,张猛,等.利用第一性原理计算方法对 NbMoTaWV_x高熵合金的研究[J].西安交通大学学报, 2018, 52(11): 86-92.

[14] KÖRMANN F, MA D, BELYEA D D, et al. "Treasure maps" for magnetic high-entropy-alloys from theory and experiment[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(14): 142 404-142 409.

[15] ZADDACH A J, NIU C, KOCH C C, et al. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy[J]. JOM, 2013, 65(12): 1 780-1 789.

[16] CHEN Y, ZHAO Q, WU H, et al. Effect of interstitial N atom on physical and mechanical properties of FeCoCrNiMn high-entropy alloys: A first-principles study[J]. Physica, 2021, B615(8): 413 078-413 083.

[17] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3 865-3 868.

[18] JAFAROVA V N, ORUDZHEV G S. Structural and electronic properties of ZnO: A first-principles density-functional theory

- study within LDA (GGA) and LDA (GGA)+ U methods[J]. Solid State Communications, 2021, 325(2): 114-166.
- [19] LIAO M, LIU Y, MIN L, et al. Alloying effect on phase stability, elastic and thermodynamic properties of Nb-Ti-V-Zr high entropy alloy[J]. Intermetallics, 2018, 101(10): 152-164.
- [20] HU Y L, BAI L H, TONG Y G, et al. First-principle calculation investigation of NbMoTaW based refractory high entropy alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827(6): 153-963.
- [21] CHEN L, HAO X, WANG Y, et al. First-principles calculation of the effect of Ti content on the structure and properties of TiVNb-Mo refractory high-entropy alloy[J]. Materials Research Express, 2020, 7(10): 106-516.
- [22] LIAO M, LIU Y, CUI P, et al. Modeling of alloying effect on elastic properties in BCC Nb-Ti-V-Zr solid solution: From unary to quaternary[J]. Computational Materials Science, 2020, C172: 109-289.
- [23] GENG H Y, SLUITER M H F, CHEN N X. Cluster expansion of electronic excitations: Application to fcc Ni-Al alloys[J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 122(21): 214-706.
- [24] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review, 1976, B13(12): 5-188-5-193.
- [25] TONG Y, BAI L, LIANG X, et al. Mechanical performance of (NbTaW)_{1-x}Mo_x ($x = 0, 0.05, 0.15, 0.25$) refractory high entropy alloys: Perspective from experiments and first principles calculations[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 873(8): 159-740.
- [26] ZHU S H, QIN H, LIU F S, et al. Structural, elastic, mechanical and electronic properties of NbW-based intermetallic compounds: First-principles calculations[J]. Physica Status Solidi., 2019, 256(8): 1-800-570.
- [27] WANG S, XIONG J, LI D, et al. Comparison of two calculation models for high entropy alloys: Virtual crystal approximation and special quasi-random structure[J]. Materials Letters, 2021, 282(1): 128-754.
- [28] MAYAHI R. An investigation concerning generalized stacking fault behavior of AlCo_xCrFeNi(0.25 ≤ x ≤ 2) high entropy alloys: Insights from first-principles study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 818(3): 152-928.
- [29] QIAO L, LAI Z, LIU Y, et al. Modelling and prediction of hardness in multi-component alloys: A combined machine learning, first principles and experimental study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 853(2): 156-959.
- [30] 王兰馨,姚山,温斌.第一性原理计算 Al 元素含量对高熵合金 Al_x-CoCrCuFeNi 的影响[J].原子与分子物理学报, 2014, 31(2): 305-310.
- [31] 王兰馨,姚山,温斌.第一性原理计算 Cu 元素含量对高熵合金 Al-CoCrCu_xFeNi 的影响[J].稀有金属材料与工程, 2016, 45(3): 635-639.
- [32] 张雷.CoCrFeNiMnZr_x 系高熵合金的组织及性能研究[D].成都:西南交通大学, 2018.
- [33] KANYANE L R, MALATJI N, POPOOLA A P I, et al. Synthesis of equi-atomic Ti-Al-Mo-Si-Ni high entropy alloy via spark plasma sintering technique: Evolution of microstructure, wear, corrosion and oxidation behaviour[J]. Results in Physics, 2019, 14(9): 102-465.
- [34] ZHANG Y, ZHOU Y J, LIN J P, et al. Solid-Solution phase formation rules for multi-component alloys[J]. Advanced Engineering Materials, 2008, 10(6): 534-538.
- [35] NONG Z S, ZHU J C, CAO Y, et al. Stability and structure prediction of cubic phase in as cast high entropy alloys[J]. Materials Science and Technology, 2014, 30(3): 363-369.
- [36] FANG S, XIAO X, XIA L, et al. Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 321(1-2): 120-125.
- [37] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review 1990, B41(11): 7-892-7-896.
- [38] GAO Y, QIAO L, WU D, et al. First principle calculation of the effect of Cr, Ti content on the properties of VMoNbTaWM_x ($M = \text{Cr, Ti}$) refractory high entropy alloy[J]. Vacuum, 2020, 179(9): 109-459.
- [39] DUAN X, ZHANG Z, HE H, et al. A systematic investigation on quaternary NbTiZr-based refractory high entropy alloys using empirical parameters and first principles calculations[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2021, 29(7): 075-002.
- [40] YAO H Z, OUYANG L Z, CHING W Y. Ab initio calculation of elastic constants of ceramic crystals[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(10): 3-194-3-204.
- [41] BAI L, HU Y, LIANG X, et al. Titanium alloying enhancement of mechanical properties of NbTaMoW refractory high-Entropy alloy: First-principles and experiments perspective[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 857(3): 157-542.
- [42] MA L S, DUAN Y H, LI R Y. Structural, elastic and electronic properties of C14-type Al₂M ($M = \text{Mg, Ca, Sr and Ba}$) Laves phases[J]. Physica, 2017, B507(2): 147-155.
- [43] XIAO H, LIU Y, WANG K, et al. Effects of Mn content on mechanical properties of FeCoCrNiMn_x ($0 \leq x \leq 0.3$) high-entropy alloys: A first-principles study[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 34(4): 455-464.
- [44] 王兰馨,姚山,温斌.第一性原理计算 Fe 元素含量对高熵合金 Al-CoCrCuFe_xNi 的影响[J].材料导报, 2014, 28(S2): 159-162, 171.
- [45] BHANDARI U, ZHANG C, ZENG C, et al. Computational and experimental investigation of refractory high entropy alloy Mo₁₅Nb₂₀Re₁₅Ta₃₀W₂₀ [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 8-929-8-936.
- [46] NONG Z S, WANG H, ZHU J C. First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of (TaNb)_{0.67}(HfZr-Ti)_{0.33} high-entropy alloy under high pressure[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2020, 27(10): 1-405-1-414.
- [47] 梁红玉,白瑞,贺秀丽,等.Si/Ti 掺杂对 AlCrCoFeNiMoTi_xSi_y 高熵合金力学性能影响的第一性原理计算[J].材料导报, 2018, 32(2): 333-336.
- [48] 周磊.高熵合金 Al_xCoCrFeNi($x = 1, 2$)力学性质的第一性原理研究[D].郑州:郑州大学, 2011.