

(Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 高熵合金性能 第一性原理计算分析方法

李雪洁¹, 孙琨¹, 陈诚², 杨龙龙¹, 杨经纬¹, 孙俊红²

(1. 西安交通大学材料科学与工程学院, 710049, 西安; 2. 中国兵器工业试验测试研究院, 714200, 陕西华阴)

摘要: 为解决作为高超声速火箭橇滑靴材料的难熔高熵合金 WNbMoTaV 在应用中呈现本征脆性、室温塑性韧性低等问题, 采用第一性原理计算方法, 用 Ti、Zr、Hf 和 Sn 替换其中易氧化、塑性较差的 W 元素, 来探究替换元素对高熵合金塑性韧性性能的影响机制。通过理论公式计算 (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 合金的 7 种相形成规律参数和内聚能, 确定其都为稳定单一的体心立方结构; 进而构建出相应的模型计算了这 5 种难熔高熵合金的弹性性质。弹性常数、泊松比 ν 、Pugh 比 k 、柯西压力 $C_{12} - C_{44}$ 、Zener 各向异性系数 A^Z 和 Chung-Buessem 各向异性系数 A^G 的计算结果表明: (Ti/Zr/Hf)NbMoTaV 相较替换 W 前的强度明显下降, 塑性少量提升, 各向异性略有下降, 但剪切各向异性有所增加, 而将 W 替换成 Sn 导致材料的强度和塑性都略有下降, 各向异性增加, 剪切各向异性降低明显。态密度分析得出上述现象产生的原因主要是 Ti、Zr、Hf、Sn 会造成合金材料的成键稳定性和共价性降低, 从而导致基体理论强度下降。此研究可为难熔高熵合金的成分设计、改善性能和进一步应用提供一定的参考。

关键词: 火箭橇; 塑性韧性; (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV; 高熵合金

中图分类号: TG146.4 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtub202203018 **文章编号:** 0253-987X(2022)03-0180-07



OSID 码

Investigation on Properties of (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV High-Entropy Alloys Using First-Principles Calculation and Analysis Method

LI Xuejie¹, SUN Kun¹, CHEN Cheng², YANG Longlong¹, YANG Jingwei¹, SUN Junhong²

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Test and Measuring Academy of Norinco Group, Huayin, Shaanxi 714200, China)

Abstract: In order to solve the problems of intrinsic brittleness and low room temperature plastic toughness of the refractory high-entropy alloy WNbMoTaV used as the material for the slide shoe of hypersonic rocket skids, first-principles calculations are conducted to investigate the influence mechanism of the substituting elements Ti, Zr, Hf and Sn on the plastic toughness performance of the high-entropy alloy for the oxidizable and less plastic W element. The seven phase formation law parameters and cohesion energy of the (Ti/Zr/Hf/Sn/W) NbMoTaV alloys are calculated by theoretical equation and it is determined that the NbMoTaV alloy is a stable and single BCC structure. Then corresponding models are constructed to calculate the elastic properties of these five refractory high-entropy alloys. Calculation results of elastic constants, Poisson's ratio ν , Pugh's ratio k , Corsi pressure $C_{12} - C_{44}$, Zener anisotropy coefficient A^Z and

收稿日期: 2021-11-09。 作者简介: 李雪洁(1996—), 女, 硕士生; 孙琨(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52075417); 国家重点研发计划资助项目(SQ2020YFB200303-03)。

网络出版时间: 2021-12-22

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20211221.2207.006.html>

Chung-Buessem anisotropy coefficient A^G show that (Ti/Zr/Hf) NbMoTaV decreases significantly in strength, increases slightly in plasticity and decreases slightly in anisotropy, but increases in shear anisotropy compared with that before the W replacement. When W is replaced by Sn the strength and plasticity of the material decrease slightly, the anisotropy increases, and the shear anisotropy decreases obviously. The reason for these phenomenons obtained from the density analysis of states is that Ti, Zr, Hf and Sn decrease the bonding stability and covalency of the alloy material, and thus decrease the theoretical strength. This study provides theoretical reference for composition design, performance improvement and further engineering applications of refractory high-entropy alloys.

Keywords: socket sled; plasticity and toughness optimisation; (Ti/Zr/Hf/Sn/W) NbMoTaV; high entropy alloy

图 1 所示超高速无润滑测试平台(火箭橇实验平台)是一种大型、高精度地面动态模拟实验设备。在火箭橇高速地面实验过程中,滑靴轨道接触表面间由于无任何润滑剂、摩擦热的热效应、微观粗糙接触表面相互高速冲击等因素,造成滑靴轨道之间存在着严重的机械摩擦磨损现象,最终导致整个材料的宏观性能大幅度下降^[1]。基于超高速火箭橇平台的发展需要,超高速实验中滑靴材料所面临的严酷工况要求其具有更加优异的高温性能,特别是高温耐磨性以及高温塑性韧性。目前广泛研究的镍基高温合金仍旧存在应用温度上的限制,而众所周知高熵合金(HEAs)具有很多优良的性能,是当前材料研究中的热门材料,其中能在高温下依旧展现极好的综合力学性能的难熔高熵合金(RHEAs)更加具备应用优势。



图 1 火箭橇实验平台

Fig. 1 An experimental platform for rocket sled

自 2004 年 Yeh、Cantor 等独立发表了多主元混合制备高熵合金的研究成果^[2-3]以来,由于 HEAs 具备不同成分之间的高混合熵效应、一般具有稳定且结构简单的固溶体相、多元素合金化导致的晶格畸变效应而形成固溶强化等特性^[4],因此受到学者广泛关注。关于 HEAs 的研究多集中于实验研究。Du 等观察了难熔高熵合金 $Al_5(TiZrHfNb)_{95}$ 在高

温高压真空中与 Ti_2AlNb 扩散键合,使用扫描电镜分析了微观结构和元素分布,并通过纳米压痕和剪切测试评估了机械性能^[5]。Xu 等通过在 NbMo-TiVSi_x 难熔高熵合金添加硅化物研究了相组成、微观组织演变和力学性能,发现随着硅含量的增加,合金的屈服强度、极限强度显著增加。但是实验研究易受实验设备、操作技术和无法排除的偶然因素等限制,无法深入探究高熵合金性能变化微观机理^[6]。

基于密度泛函的第一性原理计算方法仅需要基本的物理参数即可进行与实验结果有相当程度一致性的计算,已经作为一种成熟的计算方法研究了 HEAs 的各种性能,相关研究成果也已经广泛发表在各类文献上,对从微观角度理解和设计预测 HEAs 起到了不可或缺的作用。例如 Ge 等基于第一性原理计算和准谐波德拜模型研究了四元合金 Al-MoTiV、CrMoTiV、MoNbTiV 和三元合金 CrMo-Ti、MoNbV、MoNbTi、MoTiV,在有限的温度下分析了温度变化和元素含量的改变对热性能和弹性模量的影响^[7];Zheng 等基于第一性原理计算了 70 种不同元素的添加对 VMoNbTaW 弹性的影响^[8]。

本文针对 WNbMoTaV^[9] 硬度值高、高温压缩强度较高,但是断裂为解理脆性断裂、塑性较差这一问题,采用可以保证材料高强度的同时提高合金塑性变形能力,还能大幅度地降低合金密度的 HCP 稳定元素 Ti、Zr、Hf^[10] 和含量较少时随着含量增加而使得合金的强度和塑性同时提高的 Sn^[11] 来替换易氧化、塑性较差的 W 来探究合金元素对难熔高熵性能的影响机制。基于第一性原理方法对 (Ti/Zr/Hf/Sn) NbMoTaV 合金进行相关计算模拟,与 WNbMoTaV 合金进行了对比,分析了其相稳定性、结构稳定性和弹性力学性质,可为新一代高超声速火箭橇滑靴材料研发提供一定的参考。

1 第一性原理计算方法

本文所有第一性原理计算均使用基于密度泛函理论和平面波方法的维也纳大学 Hafner 小组开发的进行电子结构计算和量子力学-分子动力学模拟软件包(VASP)程序^[12]完成,采用离子和电子间的相互作用、采用投影缀加平面波(PAW)方法^[13]处理和电子间的交换关联作用、采用广义梯度近似(GGA)下的一种近似的能量泛函(PBE)^[14]描述;计算平面波函数展开的动能截断选择 400 eV, k 点在进行 HEAs 结构优化和弹性常数计算时取值为 $5 \times 5 \times 5$, 进行单原子能量计算时采用 Γ 点, 并采用金属体系常用的一阶 Methfessel-Paxton smearing 方法设置波函数的部分占有数, σ 取值为 0.2。在各项静态计算前, 均采用共轭梯度法进行结构优化, 收敛条件为: 总能量变化小于 1.0×10^{-6} eV, 每个原子上的力小于 0.01 eV/Å。以上所有参数均经过收敛性测试。

本文采用合金理论自动化工具包 ATAT^[15-16]软件的特定准随机结构^[17]方法构建无序单相 HEAs 固溶体结构。本文中所有 HEAs 固溶体第一性原理计算模型均为 $2 \times 3 \times 5$ 的 60 个原子的体心立方(BCC)超胞结构, TiNbMoTaV 高熵合金晶胞结构如图 2 所示, (Zr/Hf/Sn/W) NbMoTaV 合金与其类似。

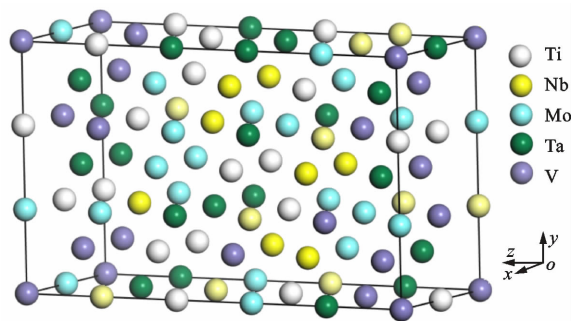


图2 TiNbMoTaV 高熵合金晶胞结构

Fig. 2 Cell structure of TiNbMoTaV high entropy alloy

2 高熵合金性能计算结果与讨论

2.1 (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 高熵合金相形成分析

根据已有文献可知, 有相当一部分的 HEAs 并不是单一的无序固溶体相, 可能还有金属间化合物相、纳米相以及非晶相等存在, 而 HEAs 中的相组成对其性能有着至关重要的影响, 进而影响其应用

范围, 因此本文首先对 (Ti/Zr/Hf/Sn/W) NbMoTaV 高熵合金相形成进行理论计算分析, 为后续第一性原理模拟分析提供建模信息。

本文从以下 7 个参数对所研究的高熵合金相结构进行分析评判。

高熵合金原子半径差的均方差为

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1)$$

式中: $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$, $\bar{r}$ 是合金元素原子的平均半径; r_i 是第 i 个元素的原子半径; c_i 是第 i 个元素的原子百分比。

高熵合金混合焓为

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n (4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j) \quad (2)$$

式中: $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ 是由第 i 个主元和第 j 个主元组成的二元液态合金在规则固溶体中的混合焓, 其数值是基于二元液态合金的 Miedema 宏观模型计算而来的。

高熵合金混合熵为

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

式中: R 表示摩尔气体常数, $R = 8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ 。

高熵合金熵焓比为

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|} \quad (4)$$

式中: $T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i$, T_m 为合金的熔点; $(T_m)_i$ 为合金中第 i 个元素的熔点。

高熵合金电负性差为

$$\Delta \chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (5)$$

式中: $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i$, $\bar{\chi}$ 为合金元素的平均鲍林电负性; χ_i 为合金中第 i 个元素的鲍林电负性。

高熵合金原子尺寸差异参数为

$$\gamma = \left(1 - \sqrt{\frac{(r_s + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_s + \bar{r})^2}}\right) / \left(1 - \sqrt{\frac{(r_l + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_l + \bar{r})^2}}\right) \quad (6)$$

式中: r_l 、 r_s 分别为合金中最大和最小的原子半径。

高熵合金价电子浓度为

$$y = \sum_{i=1}^n c_i v_i \quad (7)$$

式中: v_i 为合金中第 i 个主元的价电子浓度。

本文合金的相形成规律计算结果如表 1 所示。

当合金同时满足 $\delta < 6.5\%$, 混合焓 ΔH_{mix} 在 $-15 \sim 5$ kJ/mol 之间, 混合熵 ΔS_{mix} 在 $12 \sim 17.5$ J/(K · mol) 之间且 $\Omega \geq 1.1$, 可以形成无序固溶体相; 另外, 电负性差越小越有利于多组元固溶高熵合金形成^[11]; $\gamma < 1.175$ ^[18] 时也可判断其形成固溶体相。此外, 还可通过价电子浓度判断出固溶体的具体结构: 当 $y \leq 6.87$, 仅存 BCC 相; 当 $6.87 \leq y \leq 8$, BCC 相和面心立方 (FCC) 相同时存在; 当 $y \geq 8$, 仅存在 FCC 相^[4]。

根据表 1 的数据, 5 种 HEAs 计算出的 δ 范围为 $3.6\% \sim 4.9\%$, 均小于 6.5% ; 计算出的 ΔH_{mix} 范围为 $-4.64 \sim 0.32$ kJ/mol, 均包含在 $-15 \sim 5$ kJ/mol 之间; ΔS_{mix} 的计算结果都是 13.386 J/(K · mol), 在 $12 \sim 17.5$ J/(K · mol) 的范围内; Ω 的计算结果范围为 $8.542 \sim 97.243$, 都远大于 1.1 ; γ 的计算结果范围为 $1.105 \sim 1.150$, 都小于 1.175 。以上计算结果说明这 5 种 HEAs 都为无序固溶体相。 y 的计算结果范围是 $5 \sim 5.4$, 都小于 6.87 , 可得知 (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 合金都为单一的体心立方结构, 与文献[9]中 WNbMoTaV 合金为单一体心立方结构的实验结果一致。

表 1 合金的相形成规律计算结果

Table 1 Calculation results of the phase formation parameters of the alloys

合金	$\delta/\%$	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{mix}}/(\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1})$	Ω	$\Delta \chi$	γ	y
WNbMoTaV	3.6	-4.64	13.386	8.542	0.230	1.105	5.4
TiNbMoTaV	3.7	-2.56	13.386	13.659	0.241	1.105	5.0
ZrNbMoTaV	4.9	-2.56	13.386	13.852	0.278	1.150	5.0
HfNbMoTaV	4.9	-1.92	13.386	18.997	0.285	1.150	5.0
SnNbMoTaV	4.7	0.32	13.386	97.243	0.249	1.139	5.0

表 2 合金能量和内聚能计算结果

Table 2 Calculation results of energy and cohesion energy of the alloys

合金	E_n/eV		$E_c/(\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1})$	
	BCC 结构	FCC 结构	BCC 结构	FCC 结构
WNbMoTaV	-660.443	-658.683	-7.208	-7.179
TiNbMoTaV	-595.262	-593.988	-6.589	-6.567
ZrNbMoTaV	-599.486	-598.274	-6.724	-6.704
HfNbMoTaV	-618.562	-617.050	-6.790	-6.765
SnNbMoTaV	-544.487	-531.173	-6.050	-5.828

2.3 (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 高熵合金弹性性质分析

本节研究以第一性原理计算为主, 先对在 (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 合金进行结构弛豫, 获得能量最低的稳定超胞结构模型。在此基础上, 通过

2.2 (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 高熵合金结构稳定性分析

通过 2.1 节计算分析发现 (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 合金都为单一的体心立方结构。为进一步确定这些 HEAs 结构的稳定性, 本节分别构建 BCC 和 FCC 结构高熵合金第一性原理计算模型进行计算。

内聚能 E_c 被定义为将晶体分解成单个自由原子的能量, 计算公式如下^[19]

$$E_c = \frac{1}{n}(E_n - \sum \alpha E_{\text{atom}})$$

(8)

式中: n 表示晶胞中的原子数; E_n 表示体系总能; E_{atom} 表示五元高熵合金单个元素原子弛豫后的总能量; α 表示各元素原子数。合金能量和内聚能计算结果见表 2。

从表 2 的数据可知, 5 种 HEAs 的 BCC 结构能量均小于 FCC 结构, 计算出的 BCC 结构的 E_c 也均小于 FCC 结构的 E_c , 因为较低的内聚能意味着更好的结构稳定性, 所以可证实 (Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 合金都为单一的体心立方结构, 与相形成规律的计算结果一致。

应力-应变法对其弹性常数矩阵 c_{ij} 进行计算, 其中立方晶系有独立的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。分别计算本文 5 种 HEAs 相应的高熵合金的体积模量 B 、弹性模量 E 、剪切模量 G (取 Voigt 和 Reuss 的近似平均值)、泊松比 ν 、Pugh 比 k 、硬度 H 、柯西压力 C_{12}

$-C_{44}$ 、Zener 各向异性系数 A^Z 和 Chung-Buessem 各向异性系数 A^G ,合金弹性性质的计算数据及其他文献对比结果见表 3。

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \tag{9}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{10}$$

$$\gamma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{11}$$

剪切模量 G 取 Hill 近似,即 Voigt 近似和 Reuss 近似的平均值

$$\begin{cases} G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \\ G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \\ G = \frac{G_R + G_V}{2} \end{cases} \tag{12}$$

$$k = \frac{B}{G} \tag{13}$$

$$H = \frac{(1 - 2\gamma)E}{6(1 + \gamma)} \tag{14}$$

$$A^Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{15}$$

$$A^G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \tag{16}$$

将本文计算结果和其他文献对比,可以得出所有误差均在 35% 以下,可能是由于建立的模型大小不同, k 、 σ 和截断能的设置不同导致的计算结果的偏差。

表 3 合金弹性性质的计算数据及其他文献对比结果

Table 3 A comparison of the elastic properties of the alloys between calculation results and the results in literature							
合金	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	G_R/GPa	G_V/GPa	G/GPa
WNbMoTaV	341.226	164.397	50.623	223.340	61.063	65.740	63.402
WNbMoTaV ^[20]	392.700	160.100	57.600	234.000			81.100
TiNbMoTaV	259.043	137.548	33.033	178.046	40.407	44.119	42.263
TiNbMoTaV ^[21]							64.920
ZrNbMoTaV	231.457	125.357	25.280	160.723	31.975	36.388	34.181
HfNbMoTaV	238.986	135.273	32.905	169.844	38.539	40.486	39.512
SnNbMoTaV	224.793	141.377	54.724	169.182	48.651	49.518	49.084
合金	E/GPa	ν	k	H/GPa	$C_{12} - C_{44}/\text{GPa}$	A^Z	A^G
WNbMoTaV	173.762	0.370	3.523	5.481	113.774	0.573	0.037
WNbMoTaV ^[20]	218.000	0.345	2.890				
TiNbMoTaV	117.493	0.390	4.213	3.099	104.514	0.544	0.044
TiNbMoTaV ^[21]		0.348					
ZrNbMoTaV	95.756	0.401	4.702	2.263	100.077	0.477	0.065
HfNbMoTaV	110.006	0.392	4.299	2.844	102.368	0.635	0.025
SnNbMoTaV	134.268	0.368	3.447	4.328	86.652	1.312	0.009

首先,可以根据表 3 中弹性常数的计算结果判断立方结构的力学稳定性,判据^[22]为

$$\begin{cases} C_{44} > 0 \\ C_{11} > |C_{12}| \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases} \tag{17}$$

由表 3 可以看出,(Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 合金均满足力学稳定性判据,说明这 5 种材料在 0 GPa 下都是力学稳定的,与 2.1 和 2.2 节的结论一致。其次,文献[23]中提出当合金满足 $k > 1.75$ 且 $\nu > 0.26$,同时柯西压力 $C_{12} - C_{44} > 0$,合金则表现为塑性,且柯西压力越大塑性越好,否则就为脆性材料;表 3 数据中的 5 种材料均满足 $k > 1.75$, $\nu > 0.26$,柯西压力 $C_{12} - C_{44}$ 数值大于 0 的条件,所以这 5 种材料都有良好的内在塑性。其中 ν 和 k 最大的是 ZrNbMoTaV 合金,最小的是 SnNbMoTaV 合金;柯西压力 $C_{12} - C_{44}$ 最大的是 WNbMoTaV 合金,最小的是 SnNbMoTaV 合金。最后,Zener 各向异性系数 A^Z 为 1 表示材料为各向同性,否则为各向异性,并且值越大,各向异性越强。Chung-Buessem 各向异性系数 A^G 为 0 表示材料为剪切各向同性,否则为剪切各向异性,并且值越大,剪切各向同性越强^[24]。由表 3 可以看出,(Ti/Zr/Hf/Sn/W)NbMoTaV 合金的 A^Z 都不为 1 且 A^G 也不为 0,说明 5 种 HEAs 均表现为各向异性,其中 SnNbMoTaV 合金的各向异性最高,剪切各向异性最低。

根据以上数据可得出,将五元高熵合金中的 W 替换成 Ti、Zr、Hf 导致材料的强度明显下降,塑性虽

有提升但数值有限,材料的各向异性略有下降,但剪切各向异性有所增加;而将 W 替换成 Sn 导致材料的强度和塑性都略有下降,各向异性增加,剪切各向异性明显降低。

2.4 态密度分析

为了探究材料结构稳定性的内在机制,计算了如图 3 所示的 (Ti/Zr/Hf/Sn/W) NbMoTaV 合金与组成元素的态密度,描述了电子在不同能量状态下的数量比。图 3 是 WNbMoTaV、TiNbMoTaV、ZrNbMoTaV、HfNbMoTaV 和 SnNbMoTaV 合金的态密度图,均在费米能级 E_F 处连续,则合金均表现为金属键特征;能级主要集中在 $-10 \sim 2$ eV;各元素对总态密度的贡献几乎均等,Mo 和 V 的贡献量与其他元素相比稍大一些;有明显的带隙存在,而且各元素基本都在 $-4 \sim 1$ eV 范围内形成明显的杂化,说明合金中存在各元素之间的共价键。

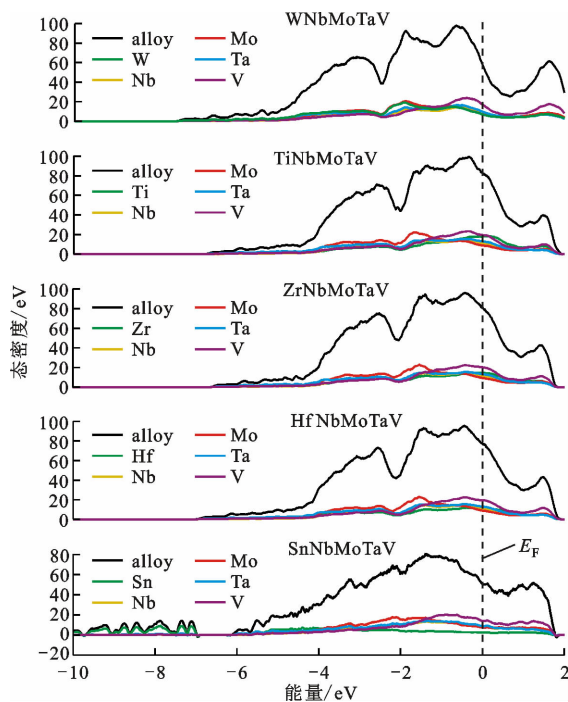


图 3 合金与其组成元素态密度

Fig. 3 Density of state of alloys and their constituent elements

由图 3 可以看出,将 W 替换成 Ti、Zr、Hf 后,成键峰的高度有轻微下降,尤其在 E_F 的右侧,即 (Ti/Zr/Hf) NbMoTaV 合金的高能能带与 WNbMoTaV 合金相比较少,主要集中在低能成键区上; E_F 附近的成键峰变窄,并向高能反键区方向有所偏移,且 E_F 处的态密度增大,使得整个体系的成键变得不稳定,说明 (Ti/Zr/Hf) NbMoTaV 合金与 WNbMoTaV 合金相比共价性变弱而结合键能是影响弹性

模量的主要因素,两者对应关系密切,结合键能越大,原子之间距离的移动所需的外力就越大,即弹性模量越大。其中在结合键中共价键的键能仅次于最强的离子键^[25],结合 2.3 节弹性性能的计算,得知 Ti、Zr 和 Hf 的替换降低了原本材料的弹性性能。由图 3 可以看出,能级分布中多出了 $-10 \sim -7$ eV 的部分,且此部分完全由 Sn 贡献;成键峰的高度下降表现在 E_F 的左侧, E_F 附近的成键峰变窄,使得整个体系的成键变得不稳定,SnNbMoTaV 合金与 WNbMoTaV 合金相比共价性变弱;同样结合 2.3 节弹性性能的计算得知,Sn 的替换也降低了原本材料的弹性性能。

3 结 论

本文使用理论公式计算了 (Ti/Zr/Hf/Sn/W) NbMoTaV 合金的相形成规律和结构稳定性,基于第一性原理计算方法研究了这 5 种材料的弹性性质,分析了其态密度计算结果,主要结论如下。

(1) (Ti/Zr/Hf/Sn/W) NbMoTaV 合金都是单一的体心立方结构。

(2) (Ti/Zr/Hf) NbMoTaV 合金与 WNbMoTaV 合金相比,弹性常数、体模量 B 、弹性模量 E 、剪切模量 G 、硬度 H 、柯西压力 ($C_{12} - C_{44}$), Zener 各向异性系数 A^Z 数值均下降,而 SnNbMoTaV 合金的 A^G 数值却有所上升;前 3 种合金的泊松比 ν , Pugh 比 k 、Chung-Buessem 各向异性系数 A^G 数值上升,而 SnNbMoTaV 合金的这 3 项数值都是下降的。说明 (Ti/Zr/Hf) NbMoTaV 与 WNbMoTaV 合金相比,材料的强度有所下降但塑形有所提升;而 SnNbMoTaV 合金与 WNbMoTaV 合金相比,材料的强度和塑性都不如后者,但抗剪切性能较好。

(3) (Ti/Zr/Hf/Sn) NbMoTaV 与 WNbMoTaV 合金相比,整个体系成键的稳定性下降,共价性变弱,说明 Ti、Zr、Hf、Sn 的替换降低了原本材料的弹性性能。

参考文献:

- [1] 王玮华, 谢发勤, 吴向清, 等. 火箭橇滑块超声速、大载荷摩擦磨损失效机理 [J]. 材料导报, 2020, 34(16): 16136-16139.
WANG Weihua, XIE Faqin, WU Xiangqing, et al. Investigation on friction and wear failure mechanism of rocket sled slide at supersonic and under high load [J]. Materials Reports, 2020, 34(16): 16136-16139.
- [2] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostruc-

- tured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299-303.
- [3] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375/376/377: 213-218.
- [4] KANG B, LEE J, RYU H J, et al. Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 712: 616-624.
- [5] DU Y J, XIONG J T, JIN F, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of diffusion bonding $\text{Al}_5(\text{TiZrHfNb})_{95}$ refractory high entropy alloy to Ti_2AlNb alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 802: 140610.
- [6] XU Qin, CHEN Dezhi, TAN Chongyang, et al. Nb-MoTiVSi_x refractory high entropy alloys strengthened by forming BCC phase and silicide eutectic structure [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 60: 1-7.
- [7] GE Huijuan, TIAN Fuyang, WANG Yang. Elastic and thermal properties of refractory high-entropy alloys from first-principles calculations [J]. *Computational Materials Science*, 2017, 128: 185-190.
- [8] ZHENG Shumin, WANG Shaoqing. First-principles design of refractory high entropy alloy VMoNbTaW [J]. *Entropy*, 2018, 20(12): 965.
- [9] 刘学峰. 难熔高熵合金的制备及其组织性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2015: 1-63.
- [10] 孙博, 夏铭, 张志彬, 等. 难熔高熵合金性能调控与增材制造 [J]. *材料工程*, 2020, 48(10): 1-16.
- SUN Bo, XIA Ming, ZHANG Zhibin, et al. Property tuning and additive manufacturing of refractory high-entropy alloys [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(10): 1-16.
- [11] 张勇, 陈明彪, 杨潇, 等. 先进高熵合金技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019: 1-226.
- [12] KRESSE G, HAFNER J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1993, 47(1): 558-561.
- [13] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. *Physical Review: B*, 1994, 50 (24): 17953-17979.
- [14] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [15] VAN DE WALLE A, ASTA M, CEDER G. The alloy theoretic automated toolkit: a user guide [J]. *Calphad*, 2002, 26(4): 539-553.
- [16] VAN DE WALLE A, CEDER G. Automating first-principles phase diagram calculations [J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2002, 23(4): 348.
- [17] VAN DE WALLE A, TIWARY P, DE JONG M, et al. Efficient stochastic generation of special quasirandom structures [J]. *Calphad*, 2013, 42: 13-18.
- [18] 熊青云, 申江, 田付阳. 理论研究 VTiTaNbAl_x 高熵合金的结构与弹性力学性质 [J]. *原子与分子物理学报*, 2016, 33(5): 901-906.
- XIONG Qingyun, SHEN Jiang, TIAN Fuyang. Theoretical study of structures and elastic mechanics of VTiTaNbAl_x high-entropy alloys [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2016, 33 (5): 901-906.
- [19] GAO M C, NIU Changning, JIANG Chao, et al. Applications of special quasi-random structures to high-entropy alloys [M] // *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. Berlin, Germany: Springer International Publishing, 2016: 333-368.
- [20] ZHENG Shumin, FENG Wenqiang, WANG Shaoqing. Elastic properties of high entropy alloys by Max-Ent approach [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 142: 332-337.
- [21] LIU Qing, WANG Guofeng, SUI Xiaochong, et al. Ultra-fine grain Ti_xVNbMoTa refractory high-entropy alloys with superior mechanical properties fabricated by powder metallurgy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 865: 158592.
- [22] GRIMVALL G. Thermophysical properties of materials [M]. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 1999: 46-48.
- [23] 张辉, 李兴国, 郭长青, 等. FeAl_xNiCrMn 系高熵合金力学性能的第一性原理计算 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2020, 40(10): 1172-1176.
- ZHANG Hui, LI Xingguo, GUO Guqing, et al. First-principle calculation on mechanical properties of Fe-Al_xNiCrMn high-entropy alloys [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2020, 40(10): 1172-1176.
- [24] 文志勤. 镍铝多熵合金的结构及物理性能的第一性原理研究 [D]. 太原: 中北大学, 2019: 55-56
- [25] 石德珂. 材料科学基础 [M]. 2 版. 北京: 机械工业出版社, 2003: 26.

(编辑 武红江)