

# First-principles study of thermodynamic properties of lightweight dual-phase high-entropy alloy $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$

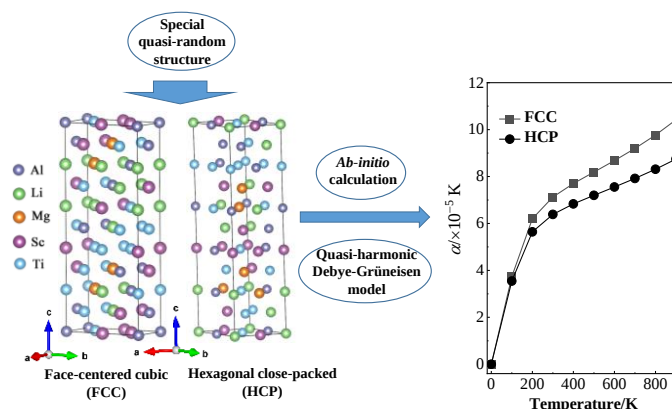
Wei WANG, Jin YANG, Ning DING, Xiaotao CHEN, Biyu TANG\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China

**Abstract:** High-entropy alloys (HEAs) have attracted plenty of attention over the past decade due to their excellent properties. Compared with face-centered cubic (FCC) or body-centered cubic (BCC) structure, hexagonal close-packed (HCP) structure is rarely found in the single-phase random solid solution of HEAs, and most existing HCP HEAs are composed of rare earth (RE) elements. As a novel HEA,  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  possess two phases including FCC and HCP phase. And the RE elements in  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  are only one (Sc),

showing that it may open up a new way for the design of less-RE HCP HEAs. Moreover, the advantage of low density about  $2.67 \text{ g/cm}^3$  indicates the tremendous potential of it in aeronautics and prosthetic devices, etc. In this work, the structure stability and thermal properties of face-centered cubic (FCC) and hexagonal close-packed (HCP)  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  HEAs are studied from density functional theory in which the chemical disorder of completely random solid solution are treated using the special quasi-random structure (SQS). The theoretical lattice constants for both structures are in good agreement with experimental measurements, and HCP phase has better compressibility resistance due to slightly higher bulk modulus. Both HCP and FCC structures are thermodynamic metastable due to slightly positive formation enthalpies and the chemical bond in HCP is more covalent due to its broader pseudogap. Applying Debye-Grüneisen model, thermal properties of HCP and FCC  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  are studied under different temperatures. Results show that the bulk modulus of both phases decline gently as temperature increases, and bulk modulus of HCP phase is usually larger. By comparison, FCC phase possesses larger volumetric thermal expansion coefficient. Specifically, temperature dependence of thermal entropy for both phases, including vibrational and electronic contribution, is investigated in details, finding that the HCP has a larger entropy than FCC at investigated temperature range, and the entropies of both phases originate predominantly from the vibrational contribution.

**Key words:** high-entropy alloys; structural stability; thermal properties; *ab-initio* calculations; Debye-Grüneisen model



收稿: 2021-03-17, 修回: 2021-05-24, 网络发表: 2021-05-28; Received: 2021-03-17, Revised: 2021-05-24, Published online: 2021-05-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51461002); 广西自然科学基金重点资助项目(编号: 2018GXNSFDA281010)

作者简介: 王玮(1994-), 男, 河北省邯郸市人, 硕士研究生, 化学工程与技术专业, E-mail: 15830780238@163.com; 唐璧玉, 通讯联系人, E-mail: tangbiyu@gxu.edu.cn.

**引用格式:** 王玮, 杨锦, 丁凝, 等. 轻质双相高熵合金  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  热力学性质的第一性原理研究. 过程工程学报, 2022, 22(3): 403-412.

Wang W, Yang J, Ding N, et al. First-principles study of thermodynamic properties of lightweight dual-phase high-entropy alloy  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2022, 22(3): 403-412, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.221086.

# 轻质双相高熵合金 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 热力学性质的第一性原理研究

王 玮, 杨 锦, 丁 凝, 陈晓桃, 唐壁玉\*

广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004

**摘 要:** 采用特殊准随机结构(Special Quasi-random Structure, SQS)处理高熵合金固溶体的化学无序性, 并基于密度泛函理论研究了具有面心立方(Face-centered Cubic, FCC)和密排六方(Hexagonal Close-packed, HCP)结构的  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  高熵合金的结构稳定性和热力学性质。理论得到的两个相的晶格常数与实验测量值符合较好。两相中, 由于 HCP 相具有较 FCC 相略大的体模量, 因而其具有较好的抗压缩性能。由于计算得到的两个相在 0 K 时的形成焓都为小的正值, 因而两个相都为热力学亚稳结构。采用 Debye-Grüneisen 模型研究了不同温度下两个相的热力学性质, 结果表明两个相的体模量随温度的上升表现出缓慢的下降趋势, 且 HCP 相的体模量大于 FCC 相, 而 FCC 相具有更大的体积热膨胀系数。研究了两个相的熵(包括振动部分的贡献和电子部分的贡献)随温度的变化, 结果表明在研究的温度范围内, HCP 相比 FCC 相具有更大的熵, 且两个相的熵的主要来源都为振动部分的贡献。

**关键词:** 高熵合金; 结构稳定性; 热力学性质; 从头计算; Debye-Grüneisen 模型

**中图分类号:** TG139

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2022)03-0403-10

## 1 前 言

作为一种新型的金属材料,高熵合金(High-entropy Alloys, HEAs)在最近十几年吸引了广泛关注<sup>[1-5]</sup>。与包含一到两种主体元素的传统合金不同,高熵合金中的主体元素有多种(五种或五种以上)。这些主体元素以近似等摩尔的比例随机混合,使合金具有高的构型熵,更倾向于形成比有序的金属间化合物更稳定的无序固溶体。高熵固溶体具有一系列优异的性质,如高硬度<sup>[6]</sup>、高强度<sup>[7]</sup>、杰出的抗腐蚀性<sup>[8]</sup>、抗辐射性<sup>[9]</sup>及设计灵活性<sup>[10]</sup>等,成为航空航天、能源等领域的理想候选材料。

从2004年Yeh等<sup>[11]</sup>和Cantor等<sup>[12]</sup>独立发现高熵合金之后,过去的十几年里高熵合金研究迅速发展,大量的高熵合金被制备出来<sup>[4,7,13-16]</sup>。从晶体结构的角度,高熵合金可以分为三种类型,即体心立方结构(Body-centered Cubic, BCC)、面心立方结构(FCC)及密排六方结构(HCP)。高熵合金固溶体相大部分为BCC或FCC结构<sup>[17]</sup>,因而具有FCC和BCC结构的高熵合金已经被广泛地报道和研究过<sup>[18]</sup>。相比较而言,具有HCP结构的高熵合金比较少见,且主要由稀土元素构成<sup>[19-23]</sup>,这可能主要得益于稀土元素在原子尺寸、电负性及化学性质上的高度相似性<sup>[18]</sup>。稀土元素的使用也使此类高熵合金的制备成本更加昂贵,因此制备和研究少含或不含稀土元素且具有HCP结构的高熵合金是本领域研究的前沿并具有重要的实际价值。

$\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  低密度高熵合金在原料经球磨

处理后形成的初始结构为FCC结构,在500℃退火1 h后晶体结构转变为不常见的HCP结构<sup>[2]</sup>。相较于传统基于稀土元素的HCP结构高熵合金,  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  中只有一种稀土元素Sc,因此有助于HCP结构高熵合金的应用,且有可能为少含稀土元素的HCP结构高熵合金的设计开辟新道路。除了具有罕见的HCP结构之外,此合金的密度仅为2.67 g/cm<sup>3</sup><sup>[24]</sup>,低密度的优势也表明其应用在航空航天和医疗义肢装置等领域的巨大潜力。考虑到其在退火过程中发生的由FCC结构到HCP结构的相变,其FCC结构可能具有较低的层错能,通过调整FCC相和HCP相的比例,可以优化整体材料的性质。

本工作在密度泛函理论<sup>[25]</sup>的框架下研究了  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  高熵合金的结构和热力学稳定性,采用特殊准随机结构(Special Quasi-random Structure, SQS)<sup>[26,27]</sup>处理完全随机固溶体结构的化学无序性;采用准谐Debye-Grüneisen模型<sup>[28]</sup>研究几种关键的热力学性质随温度的变化;研究了熵随温度的变化关系,讨论了其中的振动部分和电子部分贡献的细节。

## 2 理论与计算方法

### 2.1 计算方法

采用特殊准随机结构(Special Quasi-random Structure, SQS)处理高熵合金中的化学无序性,其通过合金理论自动化工具包(Alloy Theoretic Automated Toolkit, ATAT)中的mcsqs命令<sup>[26]</sup>来执行。针对单相的

FCC与HCP结构,分别按照 $1\times 2\times 5$ 及 $2\times 2\times 5$ 扩胞生成了包含40个原子的超胞。采用基于密度泛函理论的VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package)软件包<sup>[29,30]</sup>进行从头计算。结构优化及弹性计算过程中,采用投影缀加波(Projector Augmented-wave, PAW)<sup>[31]</sup>描述电子和离子之间的相互作用,采用Perdew, Burke和Ernzerhof提出的广义梯度近似(GGA-PBE)<sup>[32]</sup>处理体系的交换关联能。两个结构计算时的平面波截断能都为500 eV。FCC结构和HCP结构的K点网格设置分别为 $8\times 4\times 2$ 和 $6\times 6\times 2$ 。结构优化过程中,超胞的电子自洽的总能收敛标准为 $10^{-4}$  eV,离子弛豫的总能收敛标准为 $10^{-3}$  eV。

采用以下的三阶Birch-Murnaghan状态方程(BM3-EOS)<sup>[33]</sup>对计算得到的能量-体积数据点进行拟合。

$$E = E_0 + \frac{9}{16} V_0 B_0 \left[ (\chi^{2/3} - 1)^3 B'_0 + (\chi^{2/3} - 1)^2 (6 - 4\chi^{2/3}) \right] \quad (1)$$

其中, $E_0$ ,  $B_0$ ,  $V_0$ 分别代表平衡体积,平衡能量和零压下的体模量, $B'_0$ 代表 $V_0$ 时体模量对压力的导数, $\chi = (V/V_0)$ 。采用准谐Debye-Grüneisen模型计算两种单相结构高熵合金的各种热性质,包括体积热膨胀系数、体模量、等压热容、等容热容及熵,关于电子熵的影响也进行了讨论。热力学性质的计算采用GIBBS2软件<sup>[28,34]</sup>完成。泊松比是GIBBS2软件重要的输入参数。本工作通过能量-应变法计算两个相的弹性性质从而获得泊松比,具体计算方法可以参考文献[35,36]。弹性计算过程中,超胞的电子自洽的总能收敛标准为 $10^{-6}$  eV,离子弛豫的受力收敛标准为 $10^{-2}$  eV/nm,得到FCC结构的泊松比为0.276,HCP结构的泊松比为0.303。

## 2.2 理论

研究热力学性质如体积热膨胀系数和热容可为高熵合金材料的热处理过程提供有用的指导,亥姆霍兹自由能 $F$ 是一个应当考虑的重要物理量。 $F$ 一旦确定,热力学性质可以根据相应的热力学方程进行推导。 $F$ 可从以下方程计算:

$$F(T, V) = E_{\text{sta}}(V) + F_{\text{vib}}(T, V) + F_{\text{el}}(T, V) + F_{\text{mag}}(T, V) - TS_{\text{conf}}(T) \quad (2)$$

其中, $F(T, V)$ 是亥姆霍兹自由能, $E_{\text{sta}}(V)$ 是材料在0 K下的基态能量,可在从头算的计算结果中直接得到; $F_{\text{vib}}(T, V)$ 是亥姆霍兹自由能的振动自由能部分,也是目前热力学计算的主要部分; $F_{\text{el}}(T, V)$ 和 $F_{\text{mag}}(T, V)$ 分别是亥姆霍兹自由能的电子自由能和磁自由能部分; $S_{\text{conf}}(T)$ 是材料的构型熵。

对较难获得的振动亥姆霍兹自由能 $F_{\text{vib}}(T, V)$ 的预测相当重要。为了获得 $F_{\text{vib}}(T, V)$ ,基本的方法使用简谐

近似处理体系中原子在平衡位置附近的振动,其中的回复力线性依赖于体系中原子的位移,而原子的振动频率 $\omega$ 不随体系体积的变化而变化。简谐近似的处理导致计算结果出现没有热膨胀等反常性质<sup>[37]</sup>。因此,为处理体系在有限温度下的原子振动问题,必须考虑简谐效应之外的非谐效应。所采用的准谐Debye-Grüneisen模型<sup>[28]</sup>中,通过引入随体系体积变化而变化的德拜温度来考虑原子振动过程的非谐效应。振动亥姆霍兹自由能<sup>[38]</sup>可表示为

$$F_{\text{vib}}(T, \theta_D) = nkT \left\{ \frac{9}{8} \frac{\theta_D}{T} + 3 \ln \left[ 1 - \exp(-\theta_D/T) \right] - D(\theta_D/T) \right\} \quad (3)$$

其中, $T$ 为温度, $n$ 为晶胞中原子的个数, $k$ 为波尔兹曼常数, $\theta_D$ 为德拜温度,是代表平均声子频率的一个重要参数<sup>[39]</sup>, $D(y)$ 为Debye积分方程:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{\exp(x) - 1} dx \quad (4)$$

在准谐Debye-Grüneisen模型<sup>[28]</sup>中,德拜温度与体积的关系由Grüneisen常数 $\gamma_D$ 表示:

$$\gamma_D = - \frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (5)$$

在目前的研究中, $\gamma_D$ 由以下表达式来近似:

$$\gamma_D = a - b \frac{d \ln B_{\text{sta}}}{d \ln V} \quad (6)$$

其中, $B_{\text{sta}}$ 为静态体模量, $a$ 和 $b$ 的取值采用Dugdale-McDonald的形式<sup>[40]</sup>,此时, $a = -1/2$ ,  $b = 1/2$ 。

联立以上两个方程,即可得到 $\theta_D$ - $V$ 关系式<sup>[39]</sup>,最终获得亥姆霍兹自由能 $F(T, V)$ ,并通过相应的热力学方程计算热力学性质。

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构与稳定性

虽然 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 高熵合金具有一系列的优良性质,如低密度、高屈服强度及可调节的双相空间,但其FCC和HCP两个相的能量稳定性仍然未知<sup>[18]</sup>。为了计算其基态能量从而研究其稳定性,采用特殊准随机结构(SQS)模拟并生成FCC和HCP相的无序固溶结构,如图1所示。

结构优化过程中,对于FCC结构,在平衡体积附近等间隔取7个体积进行形状和体积都固定的弛豫计算,得到能量-体积数据点;对于HCP结构,先进行全弛豫计算,得到稳定状态下的 $c/a$ ,之后在平衡体积附近等间隔取7个体积进行形状和体积都固定的弛豫计算,得到其

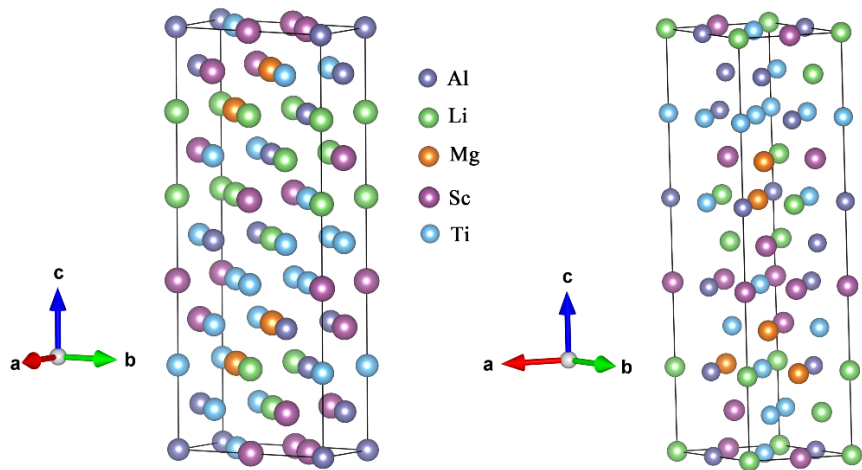


图1 FCC相(左)和HCP相(右)的特殊准随机结构

Fig.1 Special quasi-random structures for the FCC (left) and HCP (right) phases of  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  HEA

能量-体积数据点。采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程对能量-体积数据点进行拟合,得到能量-体积曲线,结果如图2所示。拟合也得到静态体模量、静态体模量对压力的导数(表1)以及平衡能量和体积这些基态性质。拟合得到的FCC相和HCP相的单原子平衡体积分别为 $1.8792\times 10^{-2}$ 和 $1.8666\times 10^{-2}\text{ nm}^3$ 。计算得到的两个相的平衡晶格常数以及可获得的实验值见表1。从表1可以看到,计算得到的FCC相的晶格常数与实验值符合较好,仅比实验值小2.38%,这可能是由于实验值在常温下测得,而计算值在0 K下计算。对于HCP结构,计算得到的 $c=0.4868\text{ nm}$ , $a\approx b\approx 0.2957\text{ nm}$ , $c/a$ 比实验值大3.84%。两个相的体模量的值比较接近,且HCP相的值高于FCC相,说明其具有更好的抗压缩性能。

为了确定FCC相和HCP相的热力学稳定性,采用式(7)计算了两个相的形成焓(Enthalpy of Formation,

$\Delta H_f$ )。

$$\Delta H_f = \left( E_{\text{tot}} - \sum_i N_i E_{\text{solid}}^i \right) / \left( \sum_i N_i \right) \quad (7)$$

其中, $E_{\text{tot}}$ 为体系在平衡状态下的总能量,这可以从电子结构计算的结果中直接得到, $N_i$ 是高熵合金的第*i*种元素的原子个数, $E_{\text{solid}}^i$ 为第*i*种元素在其基态稳定固体中的单个原子的能量<sup>[41]</sup>。从表1可以看到,两个相的形成焓均为正值,表明在零温零压下,两个相都是热力学亚稳态<sup>[42]</sup>。在一定温度下,两个相都是通过高熵效应得以稳定。因此,可以初步推测由两个相所组成的双相混合物也为亚稳材料。相较于FCC相,HCP相具有更低的形成焓,表明HCP相在温度较低时是能量上更容易形成的相。因此,随着双相混合物中的HCP相增加,双相混合物的稳定性逐渐变好。由于层间原子排列的相似性及形成焓的较小差异,从FCC相到HCP相的相变在能量上可行。

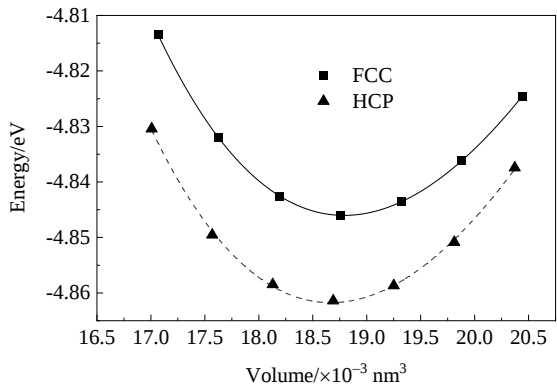


图2 采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合 FCC 相和 HCP 相的能量-体积数据得到的能量-体积曲线

Fig.2 The energy versus volume curves after fitting the obtained energy-volume grids for FCC and HCP phases by Birch-Murnaghan equation of state

表1 采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合能量-体积数据得到的晶格常数、 $B_0$ 和 $B'_0$ 以及FCC相和HCP相的形成焓

| Table 1 Structural parameters, $B_0$ and $B'_0$ , and the enthalpy of formation $\Delta H_f$ for FCC and HCP phases |                     |               |               |               |       |                  |        |                               |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|-------|------------------|--------|-------------------------------|
| Phase                                                                                                               | Type                | $a/\text{nm}$ | $b/\text{nm}$ | $c/\text{nm}$ | $c/a$ | $B_0/\text{GPa}$ | $B'_0$ | $\Delta H_f/(\text{eV/atom})$ |
| FCC                                                                                                                 | Exp. <sup>[2]</sup> | 0.4323        | 0.4323        | 0.4323        | —     | —                | —      | —                             |
|                                                                                                                     | Cal.                | 0.4220        | 0.4220        | 0.4220        | —     | 55.36            | 4.432  | 0.0239                        |
| HCP                                                                                                                 | Exp. <sup>[2]</sup> | —             | —             | —             | 1.588 | —                | —      | —                             |
|                                                                                                                     | Cal.                | 0.2953        | 0.2962        | 0.4868        | 1.649 | 57.58            | 4.214  | 0.00733                       |

为了揭示结构稳定性的潜在机制,计算了0 K温度下两个相每种元素的总电子态密度(Total Electronic Density of States, TDOS)及分电子态密度(Partial Electronic Density of States, PDOS),如图3(a)和3(b)所

示。由图可知,在费米能级处两个相的TDOS均不为零,表明两个相都为金属性,也表明了电子熵 $S_{\text{el}}$ 的存在。在两个相中,过渡金属元素 $d$ 轨道电子在费米能级附近对于TDOS的值都具有主要的贡献,且在费米能级附近与简单金属的 $p$ 轨道电子杂化。为了清楚地表示出费米能级附近的DOS特征,费米能级附近的DOS被放大并列于图4中。带隙可以反映出体系共价键的强弱,带隙越宽,体系的共价性越强<sup>[43]</sup>。从图4可看出,与FCC相比,HCP相具有更宽的带隙,表明HCP相原子之间的键具有更强的共价性。为了表示高温下的电子结构,计算了600 K温度下两个相的DOS,如图3(c)和3(d)所示,其费米能级附近的放大图也列于图4。有限温度

下态密度的计算方法如下:首先通过VASP软件计算得到能量-体积曲线及泊松比。之后将必需的能量-体积曲线及泊松比作为Debye-Grüneisen模型的输入数据,计算得到材料的温度-体积的关系。根据温度-体积关系确定有限温度下材料的体积,通过结构优化得到的基态结构从而获得此体积下的构型。采用VASP软件对此构型进行体积和形状都固定的原子弛豫。最后用弛豫后的构型进行态密度的计算。从图3和4可以看到,两个相在600 K温度下的 $N(\epsilon_{\text{F}})$ (费米能级处的DOS)值相对于0 K下均存在显著升高,表明随温度升高,两个相的结构稳定性下降,表明高温下电子熵 $S_{\text{el}}$ 增强。

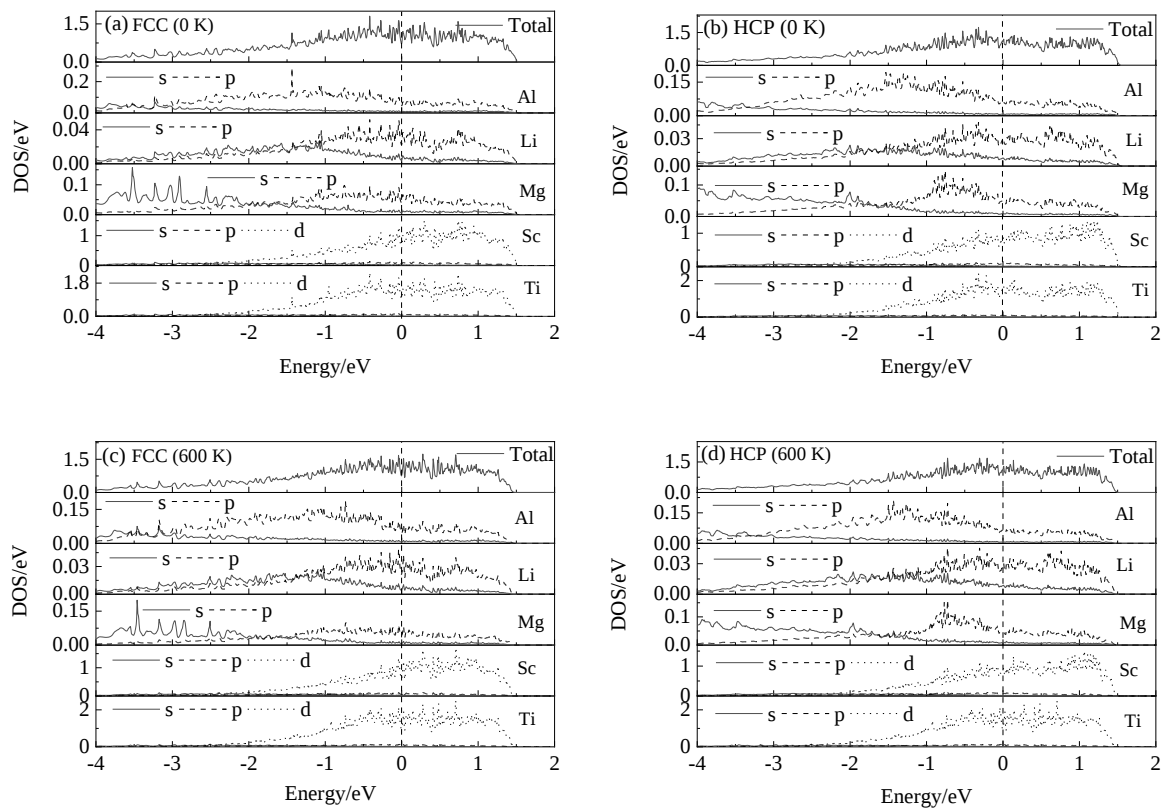


图3 FCC相和HCP相在0和600 K下部分电子态密度和总电子态密度(0 eV处的垂直虚线代表费米能级)

Fig.3 The partial electronic density of states (PDOS) and total electronic density of states (TDOS) of FCC and HCP at 0 and 600 K (the vertical dashed lines at 0 eV represent Fermi level)

### 3.2 热力学性质

在材料的热处理过程中,热力学性质(如体积热膨胀系数、热容)随温度的变化起重要作用。因此,对热力学性质的研究是有价值的,尤其是当涉及双相混合物的热力学性质的优化时。体模量 $B$ 表示了材料抵抗外界压力的能力,其在一定程度上也反映了材料的强度。因此采用式(8)计算了体模量 $B$ 随温度的变化。

$$B(T) = V_0(T) \left( \frac{\partial^2 F[V(P, T), T]}{\partial V^2} \right)_T \quad (8)$$

其中, $B(T)$ 是等温体模量, $V_0(T)$ 是零压下的平衡体积, $F[V(P, T), T]$ 是亥姆霍兹自由能。体模量计算结果如图5(a)所示。由图可知,随温度升高,FCC和HCP两个相的体模量呈现出相似的下陷趋势,这是由热软化引起

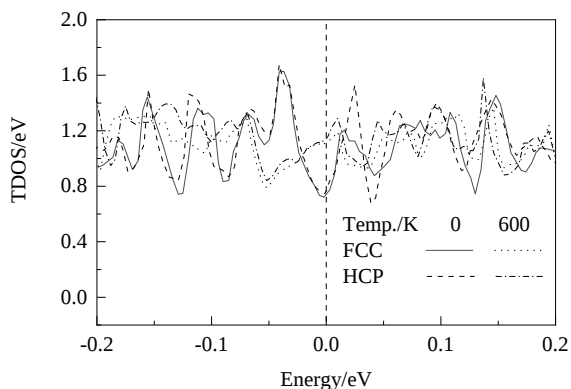


图4 FCC相和HCP相在0和600 K温度下费米能级附近的TDOS (0 eV处的垂直虚线代表费米能级)

Fig.4 TDOS around Fermi level of FCC and HCP HEAs at 0 and 600 K (the vertical dashed lines at 0 eV represent Fermi level)

的。因此,双相混合物的 $B$ 值将呈现出相似的变化趋势,即当温度上升时, $B$ 近似呈线性下降。在整个温度范围内,HCP相的体模量都大于FCC相,表明HCP相具有更好的抗压缩性,因此其更适合应用在对抗压缩性要求较高的环境中。对于双相混合物,在所研究的温度范围内,随着HCP相比比例增加,双向混合物的 $B$ 值将会逐渐增大,因而将具有更好的抗压缩性。

材料的体积膨胀是考虑晶体中晶格振动非谐效应的结果<sup>[44]</sup>。体积膨胀可由体积热膨胀系数 $\alpha$ 描述,可通过式(9)计算。 $\alpha$ 是一个重要的工程参数,其与温度变化时邻接材料的适配性密切相关,若工程中邻接两种材料的 $\alpha$ 相差过大,在温度变化较大时,相邻两种材料的体积变化不一致会破坏材料的适配,产生内应力从而不利于材料的应用。因此,研究 $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$ 高熵合金中两个相的体积热膨胀系数随温度变化对于调节高熵

混合物中两相的比例从而达到优异的性能非常有必要。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V(P, T)}{\partial T} \right)_P \quad (9)$$

$\alpha$ 随温度的变化如图5(b)所示。由图可知,在所研究的温度范围内,FCC相与HCP相呈现出相似的变化趋势,即随温度升高而增加,且增速在300 K之前迅速减弱而在300 K之后基本保持不变。因此,双相混合物的 $\alpha$ 也将呈现出类似单相结构变化的趋势。此外,FCC相的 $\alpha$ 都大于HCP相,表明当外界温度变化时,FCC相会表现出比HCP相更明显的体积变化,因此,在FCC和HCP的双相混合物中会存在一个热失配应力。在所研究的温度范围内,随着FCC相比比例增加,双相混合物的 $\alpha$ 将变得更大,因此双相混合物的体积随温度的变化将会变得更明显。从图中还可以看到,随着温度增加,两个相 $\alpha$ 的差值变得更大。这表明相对于低温下,两相混合物在高温下外界温度变化产生的两相体积失配会导致更大的内应力。

为研究两个相的储热能力,采用式(10)和(11)计算了等容热容 $C_V$ 和等压热容 $C_P$ 随温度的变化。

$$C_V = \left( \frac{\partial U[V(P, T), T]}{\partial T} \right)_V \quad (10)$$

其中, $U[V(P, T), T]$ 为内能。

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_V[V(P, T), T](1 + \alpha\gamma T) \quad (11)$$

其中, $H$ 为焓, $\alpha$ 为体积热膨胀系数, $\gamma$ 为Grüneisen常数。如图6(a)所示,随温度升高,两个相的 $C_V$ 都非线性地增加,且增加的速度逐渐降低,双相混合物的 $C_V$ 也将呈现出类似的变化趋势。在温度小于500 K时,HCP相的 $C_V$ 值略大于FCC相,表明在此温度范围内,HCP相在等容情况下具有更大的储热能力,因此,随着HCP相比比例的

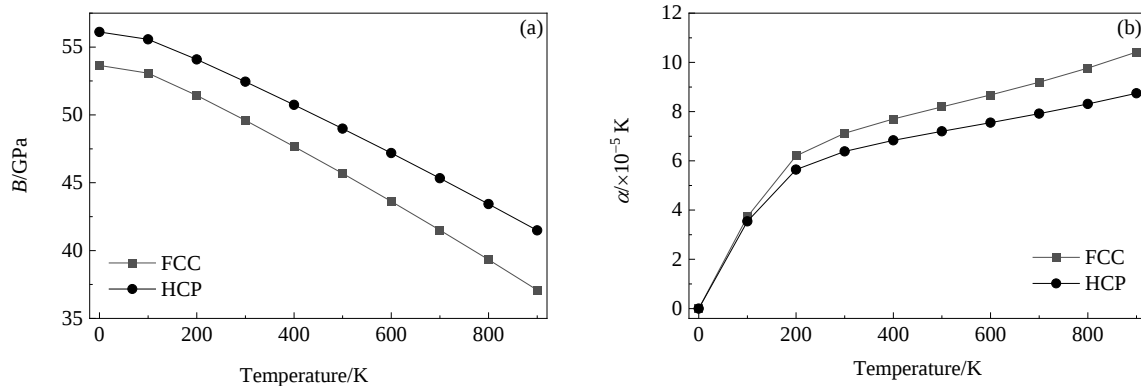


图5 FCC相和HCP相的体模量和体积热膨胀系数随温度的变化

Fig.5 The isothermal bulk modulus and volumetric thermal expansion coefficient of FCC and HCP phases as functions of temperature

增加,双相混合物的  $C_V$  将略微增大。温度大于 500 K 时,两个相的  $C_V$  值近似相等,表明在此温度范围内,两相的比例对双相混合物的  $C_V$  的影响不明显。如图 6(b) 所示,随温度升高,两个相的  $C_p$  呈现出相似的上升趋势。因此,双相混合物的  $C_p$  也将呈现出相似的变化趋势,即  $C_p$  随温度的升高而增加,且增速在 400 K 之前迅速减弱而在 400 K 之后基本保持不变。在研究的温度范围内,两个相  $C_p$  的值都大于  $C_V$  的值,增加的部分来自方程(11)中的  $C_V\alpha\gamma T$  项。从图 6(b) 还可以看到,随着温度增加, FCC 相  $C_p$  值的增速大于 HCP 相,表明 FCC 相  $C_p$  值更容易受到外界温度变化的影响。因此,在双相混合物中,随着 FCC 相比例的增加,双相混合物的  $C_p$  值将更容易受到外界温度变化的影响。

高温下两个相的  $C_V$  值并没有趋向于 Dulong-Petit 极限,表明高温下电子对  $C_V$  的贡献不可忽略。因此,进一步研究了电子对  $C_V$  的贡献  $C_{V_{el}}$ ,通过公式  $C_{V_{el}} =$

$\frac{\pi^2}{3} N(\epsilon_F) k_B^2 T^{[28]}$  来估算其数值,其中  $N(\epsilon_F)$  为费米能级处的电子态密度值,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,在所采用的 Sommerfeld 模型<sup>[28]</sup>中,  $N(\epsilon_F)$  为  $3n_{\text{elec}}/2\epsilon_F$ ,其中  $n_{\text{elec}}$  为原子的价电子个数,  $\epsilon_F$  为费米能。两个相的计算结果列于图 6(c)。作为对比,通过 Debye-Grüneisen model 计算得到的振动对  $C_V$  的贡献  $C_{V_{vib}}$  列于图 6(d)。由图可知,低温时,两个相的  $C_{V_{vib}}$  的值服从  $T^3$  定律,且在高温时  $C_{V_{vib}}$  明显趋近于 Dulong-Petit 极限, ( $C_{V_{vib}} = 3nR$ , 其中  $n$  为晶胞中原子的个数,  $R$  为理想气体常数),这是由于在高温时非谐效应被抑制<sup>[45]</sup>。与  $C_{V_{vib}}$  不同的是,图 6(c) 表明  $C_{V_{el}}$  随着温度升高呈线性增加。虽然在高温时  $C_{V_{el}}$  的值远小于  $C_{V_{vib}}$ ,即等容热容的振动部分  $C_{V_{vib}}$  在高温时对  $C_V$  有主要的贡献,但是  $C_{V_{el}}$  的贡献仍不可忽略,因为正是其导致了在高温下两个相的  $C_p$  不再趋近于 Dulong-Petit 极限。

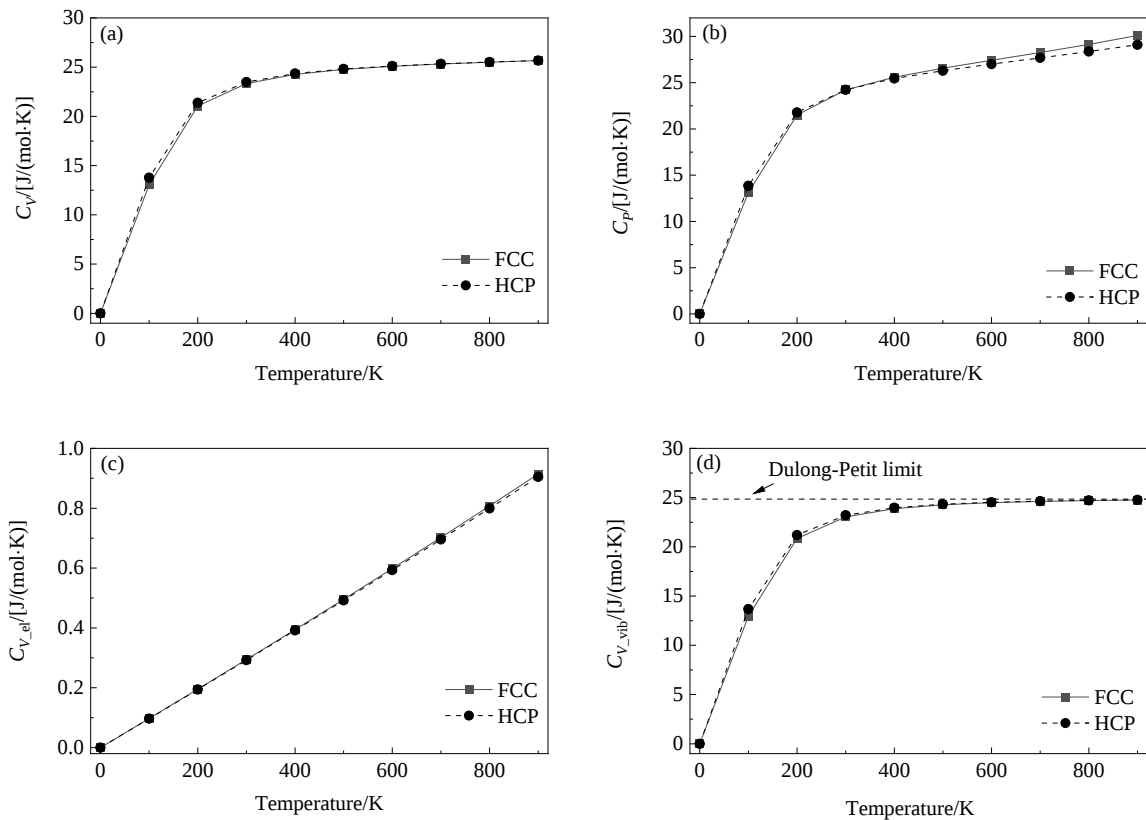


图6 FCC和HCP两个相的等容热容  $C_V$ 、等压热容  $C_p$ 、电子对等容热容的贡献  $C_{V_{el}}$  和振动对等容热容的贡献  $C_{V_{vib}}$  随温度的变化

Fig.6 The specific heat at constant volume  $C_V$ , constant pressure  $C_p$ , the electronic contribution to specific heat at constant volume  $C_{V_{el}}$  and the vibrational contribution to specific heat at constant volume  $C_{V_{vib}}$  of FCC and HCP phases as a function of temperature

图 6(a) 与图 5(b) 对比可知,等容热容  $C_V$  与体积热膨胀系数  $\alpha$  具有相似的变化趋势,其值都随温度升高而增

加,且增速在 300 K 之前迅速减弱而在 300 K 之后基本保持不变。这种相似的变化是由于在 Debye-Grüneisen

模型下,  $C_V$  与  $\alpha$  具有关系式  $\alpha = \left[ \gamma / (B_T V) \right] C_V$  (其中,  $\gamma$  为 Grüneisen 常数,  $C_V$  为等容热容,  $B_T$  为等温体模量,  $V$  为体积), 且系数  $\gamma / (B_T V)$  为随温度升高而近似匀速增加(增幅较小)的正数。

高熵合金的高熵效应表明, 熵是高熵合金在一定温度下得以稳定的关键因素。研究了两个相的熵随温度的变化。从图7(a)中可以看到, 随温度升高, 两个相的熵值都有明显的增加, 表明高熵合金中混乱度的增加。两个相的熵随温度的变化趋势相似。因此, 双向混合物的熵也将呈现出相似的变化趋势, 即熵随温度的升高呈非线性的增加, 增速在 100 K 时增大, 而在 200 K 之后逐渐减小。在研究的温度范围内, HCP 相的熵总是大于 FCC 相, 表明 HCP 相具有更大的混乱程度。在双相混合物中, 随着 HCP 相比比例增加, 双相混合物的熵值将增大。

大多数高熵合金中的熵主要由四部分组成, 即:

$$S_{\text{total}} = S_{\text{conf}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{el}} + S_{\text{mag}} \quad (12)$$

其中,  $S_{\text{conf}}$ ,  $S_{\text{vib}}$ ,  $S_{\text{el}}$  和  $S_{\text{mag}}$  分别为构型熵、振动熵、电子熵和磁性熵。其中, 高熵合金的成分确定, 构型熵确定。对于所研究的  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  高熵合金,  $S_{\text{conf}}$  的值大约为  $1.56R$  (通过  $S_{\text{conf}} = -R \sum_i c_i \ln c_i$  得到, 其中  $R$  是理想气体常数,  $c_i$  为高熵合金中第  $i$  种元素的摩尔分数)。由于  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  高熵合金中的五种元素都为非磁性元素, 所以  $S_{\text{mag}}$  为零。因此, 为了预测总熵随温度的变化, 应该主要考虑剩下的两项  $S_{\text{vib}}$  和  $S_{\text{el}}$ , 即  $\Delta S/dT = (\Delta S_{\text{vib}} + \Delta S_{\text{el}})/dT$ 。图7(b)为振动熵  $S_{\text{vib}}$  随温度的变化。由图可知,  $S_{\text{vib}}$  的变化趋势和总熵  $S$  几乎一致。图7(c)为电子熵  $S_{\text{el}}$  随温度的变化。由图可知, 两个相的  $S_{\text{el}}$  值随着温度升高呈线性增加, 表明在高温下电子无序性增强。与  $S_{\text{vib}}$  相比较,  $S_{\text{el}}$  的值可以忽略。因此, 熵的振动部分  $S_{\text{vib}}$  对总熵的贡献最大。

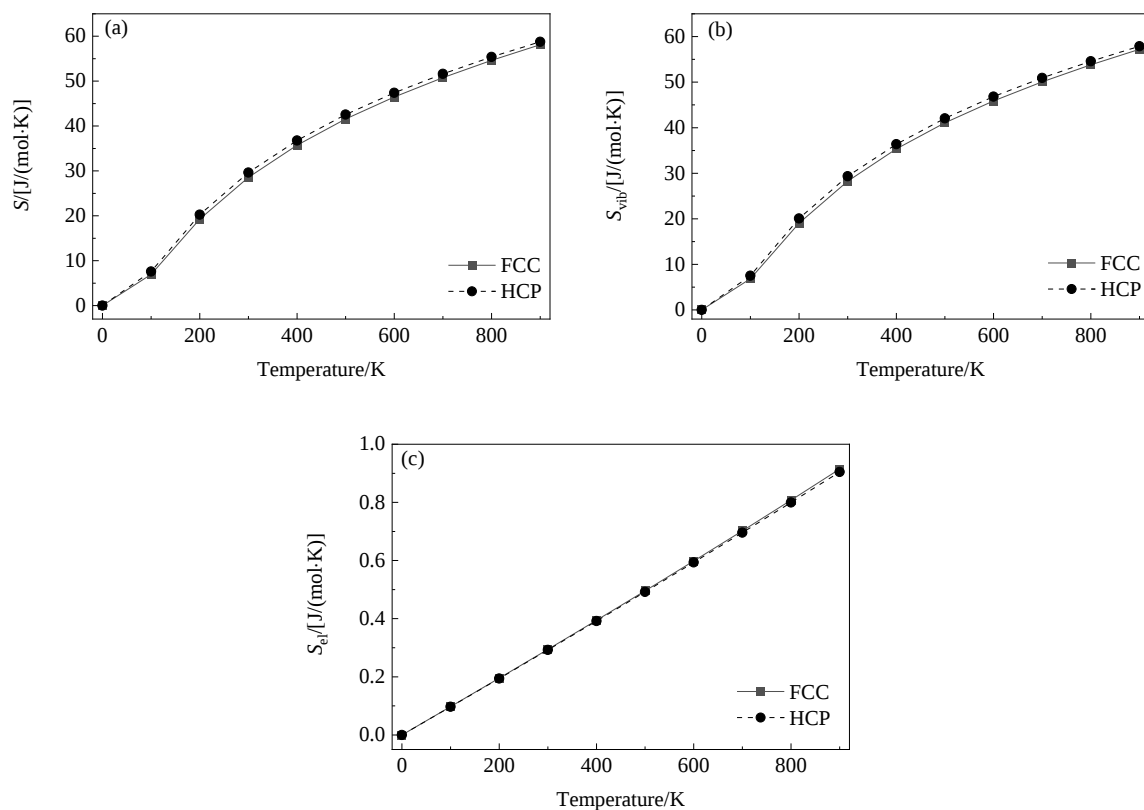


图7 总熵、振动熵和电子熵随温度的变化

Fig.7 The total entropy, vibrational contribution and electronic contribution to entropy as a function of temperature

## 4 结论

采用第一性原理计算结合准谐 Debye-Grüneisen 模型研究了  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  高熵合金的结构稳定性和

热力学性质, 得到以下结论:

(1) 两个相在 0 K 下都为亚稳结构, 且 HCP 相在低温时较稳定。相对于 FCC 结构, HCP 结构在 0 K 下具有更强的共价性。

(2) HCP相相对于FCC相, 具有更高的体模量及更小的热膨胀系数, 因此HCP相更适合在需要材料具有更好的抗压缩性且体积随温度变化不敏感的环境下使用。

(3) 在温度小于500 K时, HCP相在等容情况下具有更大的储热能力, 而FCC相的等压热容更容易受到外界温度变化的影响。

(4) HCP相具有比FCC相更大的熵, 且两个相的熵的振动部分  $S_{\text{vib}}$  对总熵具有最大的贡献。

## 参考文献

- [1] Tsai M H. Three strategies for the design of advanced high-entropy alloys [J]. *Entropy*, 2016, 18(7): 252.
- [2] Youssef K M, Zaddach A J, Niu C, et al. A novel low-density, high-hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures [J]. *Materials Research Letters*, 2015, 3(2): 95–99.
- [3] Takeuchi A, Amiya K, Wada T, et al. High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams [J]. *Jom*, 2014, 66(10): 1984–1992.
- [4] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications [J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1153–1158.
- [5] Laplanche G, Berglund S, Reinhart C, et al. Phase stability and kinetics of  $\sigma$ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2018, 161: 338–351.
- [6] Fu Z Q, Chen W P, Wen H M, et al. Microstructure and strengthening mechanisms in an FCC structured single-phase nanocrystalline  $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}$  high-entropy alloy [J]. *Acta Materialia*, 2016, 107: 59–71.
- [7] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L, et al. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> with excellent room-temperature mechanical properties [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18): 181904.
- [8] Shon Y. Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: corrosion behavior [J]. *Materials Letters*, 2015, 142: 122–125.
- [9] Nagase T, Rack P D, Noh J H, et al. *In-situ* TEM observation of structural changes in nano-crystalline CoCrCuFeNi multicomponent high-entropy alloy (HEA) under fast electron irradiation by high voltage electron microscopy (HVEM) [J]. *Intermetallics*, 2015, 59: 32–42.
- [10] Li Z, Raabe D. Strong and ductile non-equiatomc high-entropy alloys: design, processing, microstructure, and mechanical properties [J]. *JOM: the Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2017, 69(11): 2099–2106.
- [11] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6(5): 299–303.
- [12] Cantor B, Chang I, Knight P, et al. Microstructural development in equiatomc multicomponent alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, 375: 213–218.
- [13] Yuan Y. Rare-earth high-entropy alloys with giant magnetocaloric effect [J]. *Acta Materialia*, 2017, 125: 481–489.
- [14] King D J M, Cheung S T Y, Humphry-Baker S A, et al. High temperature, low neutron cross-section high-entropy alloys in the Nb-Ti-V-Zr system [J]. *Acta Materialia*, 2019, 166: 435–446.
- [15] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R, et al. Microstructure and wear behavior of  $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$  high-entropy alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(16): 6308–6317.
- [16] Tracy C L, Park S, Rittman D R, et al. High pressure synthesis of a hexagonal close-packed phase of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15634.
- [17] Nagase T, Todai M, Nakano T. Development of Ti-Zr-Hf-Y-La high-entropy alloys with dual hexagonal-close-packed structure [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 186: 242–246.
- [18] Gao M C, Zhang B, Guo S, et al. High-entropy alloys in hexagonal close-packed structure [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47(7): 3322–3332.
- [19] Zhao Y, Qiao J, Ma S, et al. A hexagonal close-packed high-entropy alloy: the effect of entropy [J]. *Materials & Design*, 2016, 96: 10–15.
- [20] Qiao J W, Bao M, Zhao Y, et al. Rare-earth high entropy alloys with hexagonal close-packed structure [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 124(19): 195101.
- [21] Vrtnik S, Lužnik J, Koželj P, et al. Disordered ferromagnetic state in the Ce-Gd-Tb-Dy-Ho hexagonal high-entropy alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 877–886.
- [22] Soler R, Evirgen A, Yao M, et al. Microstructural and mechanical characterization of an equiatomc YGdTbDyHo high entropy alloy with hexagonal close-packed structure [J]. *Acta Materialia*, 2018, 156: 86–96.
- [23] Vrtnik S, Lužnik J, Koželj P, et al. Magnetic phase diagram and magnetoresistance of Gd-Tb-Dy-Ho-Lu hexagonal high-entropy alloy [J]. *Intermetallics*, 2019, 105: 163–172.
- [24] Ye Y F, Wang Q, Lu J, et al. High-entropy alloy: challenges and prospects [J]. *Materials Today*, 2016, 19(6): 349–362.
- [25] Sham L J, Kohn W. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas [J]. *Physical Review*, 1966, 145(2): 561–567.
- [26] Van de Walle A, Tiwary P, De Jong M, et al. Efficient stochastic generation of special quasirandom structures [J]. *Calphad*, 2013, 42: 13–18.
- [27] Zunger A, Wei S-H, Ferreira L G, et al. Special quasirandom structures [J]. *Physical Review Letters*, 1990, 65(3): 353–356.
- [28] Otero-de-la-Roza A, Abbasi-Pérez D, Luaña V. GIBBS2: a new version of the quasi-harmonic model code. II. models for solid-state thermodynamics, features and implementation [J]. *Computer Physics Communications*, 2011, 182(10): 2232–2248.
- [29] Kresse G G, Furthmüller J J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1996, 54: 11169.
- [30] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6(1): 15–50.
- [31] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Physical Review B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [33] Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1978, 83(B3): 1257.
- [34] Otero-de-la-Roza A, Luaña V. Gibbs2: a new version of the

- quasi-harmonic model code. I. robust treatment of the static data [J]. *Computer Physics Communications*, 2011, 182(8): 1708–1720.
- [35] Zhang X, Gui W, Zeng Q. First-principles study of structural, mechanical, and thermodynamic properties of cubic  $\text{Y}_2\text{O}_3$  under high pressure [J]. *Ceramics International*, 2016, 43(3): 3346–3355.
- [36] Wu M M, Wen L, Tang B Y, et al. First-principles study of elastic and electronic properties of  $\text{MgZn}_2$  and  $\text{ScZn}_2$  phases in Mg–Sc–Zn alloy [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 506(1): 412–417.
- [37] Zhang J, Cui J, Yang Z, et al. Heat capacity and thermal expansion of metal crystalline materials based on dynamic thermal vibration [J]. *Computational Mechanics*, 2019, 63(5): 971–984.
- [38] Blanco M A, Francisco E, Luaña V. GIBBS: isothermal–isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model [J]. *Computer Physics Communications*, 2004, 158(1): 57–72.
- [39] Lu X G, Selleby M, Sundman B. Theoretical modeling of molar volume and thermal expansion [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(8): 2259–2272.
- [40] Dugdale J S, MacDonald D K C. The thermal expansion of solids [J]. *Physical Review*, 1953, 89(4): 832–834.
- [41] Niu C, Zaddach A J, Koch C C, et al. First principles exploration of near-equiatomic NiFeCrCo high entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 672: 510–520.
- [42] Devanathan R, Jiang W, Kruska K, et al. Hexagonal close-packed high-entropy alloy formation under extreme processing conditions [J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(5): 709–719.
- [43] Yu R, He L L, Cheng Z Y, et al. B2 precipitates and distribution of W in a Ti–47Al–2W–0.5Si alloy [J]. *Intermetallics*, 2002, 10(7): 661–665.
- [44] Stacey F D, Hodgkinson J H. Thermodynamics with the Grüneisen parameter: fundamentals and applications to high pressure physics and geophysics [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2019, 286: 42–68.
- [45] Liu Z J, Song T, Sun X W, et al. Thermal expansion, heat capacity and Grüneisen parameter of iridium phosphide  $\text{Ir}_2\text{P}$  from quasi-harmonic Debye model [J]. *Solid State Communications*, 2017, 253: 19–23.