

多尺度模拟计算方法在超高温高熵陶瓷材料中的应用进展

鲁楠¹ 何鹏飞¹ 种晓宇² 胡振峰¹ 梁秀兵¹

(1 国防科技创新研究院, 北京 100071)

(2 昆明理工大学材料基因工程校重点实验室, 昆明 650093)

文 摘 超高温高熵陶瓷材料以难熔金属碳化物、硼化物、氮化物等为组元, 具有较高的硬度、高温强度以及良好的热稳定性, 已成为超高温陶瓷领域研究的热点方向之一。与传统材料相比, 超高温高熵陶瓷涉及复杂成分空间、多个尺度维度、极端多场耦合服役环境, 采用传统经验试错法开发超高温高熵陶瓷效率过低, 故而需要改变材料研究范式, 依靠多尺度模拟计算方法提高超高温高熵陶瓷研发与应用效率。本文首先简要介绍了具有代表性的多尺度材料计算方法, 进而综述了多尺度材料计算方法在超高温高熵陶瓷研究中的典型应用成果, 最后对多尺度材料计算方法在超高温高熵陶瓷研究中的前景进行了展望。

关键词 多尺度模拟计算方法, 超高温高熵陶瓷材料, 单相形成能力, 弹性性能, 热学性能

中图分类号: TQ174.1

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2023.01.001

Application Progress of Multi-scale Simulation Method in Ultrahigh-temperature High Entropy Ceramic Materials

LU Nan¹ HE Pengfei¹ CHONG Xiaoyu² HU Zhenfeng¹ LIANG Xiubing¹

(1 National Innovation Institute of Defense Technology, Beijing 100071)

(2 Key Laboratory of Material Genetic Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract Ultrahigh-temperature high entropy ceramics are composed of refractory metal carbides, borides and nitrides, which exhibit high hardness, high temperature strength and good thermal stability. Ultrahigh-temperature high entropy ceramics become one of the hot research directions in the field of ultrahigh temperature ceramics. Compared with traditional materials, ultrahigh-temperature high entropy ceramics involve complex component space, multiple scale dimensions and extreme multi-field coupling service environment. The efficiency of developing ultrahigh-temperature high entropy ceramics by traditional trial and error method is poor. Therefore, it is necessary to change the material research paradigm and improve the developing and application efficiency of ultrahigh-temperature high entropy ceramics by relying on multi-scale simulation calculation method. The representative multi-scale material calculation methods is briefly introduced, and the typical application achievement of multi-scale materials calculation methods in the research of ultrahigh-temperature high entropy ceramics are summarized. Finally, the prospect of multi-scale material calculation methods in the research of ultrahigh temperature high entropy ceramics is prospected.

Key words Multi-scale simulation calculation methods, Ultrahigh-temperature high entropy ceramics, Single-phase formation ability, Elastic properties, Thermal properties

0 引言

受高熵合金材料设计理念的启发, 美国北卡罗

来纳州立大学 STEFANO 团队^[1]于 2015 年首次成功制备出 $(\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.2})\text{O}$ 氧化物高熵陶瓷,

收稿日期: 2022-08-16

第一作者简介: 鲁楠, 1993 年出生, 博士, 助理研究员, 主要从事超高温高熵陶瓷材料研究工作。E-mail: lunan@mail.ipc.ac.cn

自此掀起了高熵陶瓷材料的研究热潮^[2]。高熵陶瓷材料体系也由最初的氧化物扩展到碳化物、硼化物、氮化物、碳氮化物等多种材料体系^[3-8]。而以难熔金属碳化物、硼化物超高温陶瓷为组元的超高温高熵陶瓷材料,由于其具有较高的熔点、优异的高温强度、良好的热稳定性以及较低的热膨胀系数等特性,在极端苛刻服役环境下展现着巨大的应用潜力,已成为高熵陶瓷领域研究的热点方向之一^[9-13]。

与传统材料相比,超高温高熵陶瓷材料研究往往涉及阳离子、阴离子、缺陷多组元复杂成分空间,涉及宏观、介观、微观、纳观多个尺寸维度,涉及极端热、力等多场耦合服役环境,研究工作更为复杂^[4-6, 14]。此外,捕捉超高温高熵陶瓷材料的微观结构细节、特征和服役性能特点需要大量的实验和数据作为支撑,表征测试手段也需要不断的创新^[15]。因此,面对复杂成分空间的超高温高熵陶瓷材料,依赖科学直觉与经验试错的传统研究方法开发高性能超高温高熵陶瓷材料盲目性过大、研发与应用周期过长、效率过低^[15-16]。

近年来,随着计算机、大数据和人工智能技术的发展,以计算模拟、数据分析、机器预测等辅助手段为代表的材料计算研究方法初步形成,材料科学已逐步从经验科学走向理性科学^[15]。材料集成计算通过建立物理模型引导材料成分及结构设计,依靠多尺度模拟计算预测材料设计对其性能和可靠性的影响,优化工艺模型以获得微观结构等制造工艺参数,最后通过数据分析处理实现材料的并行设计和快速开发^[16-25]。因此,材料集成计算技术不仅能够大幅度减少超高温高熵陶瓷材料研发过程中重复性、试错性工作,也能够加速材料研究过程中的理论创新,从而加快超高温高熵陶瓷材料的研发与应用进程。

本文首先简要介绍具有代表性的多尺度材料计算方法,进而综述多尺度材料计算方法在超高温高熵陶瓷研究中的典型应用成果,最后对多尺度材料计算方法在超高温高熵陶瓷研究中的前景进行展望。

1 多尺度材料计算方法

多尺度材料计算方法是进行高通量建模、集成计算及数据处理分析的基础^[16, 26]。目前,比较有代表性的多尺度材料计算方法主要有第一性原理计算、分子动力学模拟、相图计算法、机器学习等。

1.1 第一性原理计算 (First-principles Calculations)

第一性原理计算是从构成物质的原子角度,不依赖任何经验和半经验参数,通过求解薛定谔方程(Schrödinger equation),预测材料体系的电子结构、稳定性、总能量和各种物理、化学性质^[6, 27]。密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)是通过量子力学寻

找电子、原子核与其运动之间关系的模拟计算方法,广泛应用于研究材料的物理化学性能^[28]。目前,基于密度泛函理论的第一性原理计算是微观原子尺度材料计算学中最主要且最关键的方法之一,其理论基础就是多电子系统的定态薛定谔方程^[6, 16, 29-31]:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E^0\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

式中, \hat{H} 为哈密顿量算符, Ψ 为波函数, \vec{r} 表示所有电子的坐标集合, \vec{R} 表示所有原子核的坐标的集合。

由于很难求解多电子系统的薛定谔方程的精确解,密度泛函理论通过绝热近似和单电子近似,把多电子系统的薛定谔方程转化为单电子有效势方程^[6, 16, 29-31]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2)$$

式中,

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}') - \bar{\rho}^{\text{HF}}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

即将每个电子的运动行为描述成单个电子在一个有效势场 $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ 中的独立运动。有效势包含了原子核对电子的静电吸引作用、电子间的库伦相互作用和交换关联作用。其中,不确定项为电子间的库伦相互作用和交换关联作用。进一步基于 Hohenberg-Kohn 定理通过变分原理可得到 Kohn-Sham 方程^[6, 29-31]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\vec{r}) + V_{\text{H}}(\vec{r}) + V_{\text{XC}}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = E_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3)$$

式中,第一个势能项 $V(\vec{r})$ 指一个电子与所有原子核之间的相互作用,第二个势能项 $V_{\text{H}}(\vec{r})$ 称为 Hartree 势能,为一个电子与所有电子所产生的库伦排斥作用,第三个势能项 $V_{\text{XC}}(\vec{r})$ 为交换关联势。

在实际计算中 Kohn-Sham 方程是通过自洽迭代过程求解的,所以无法准确计算交换关联势。在基于密度泛函理论的第一性原理计算中,所有的近似都被归结到交换关联势这一项上,所以计算的精度直接由交换关联势泛函的近似形式决定。交换关联势通常采用局域密度近似(Local Density Approximation, LDA)和广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)进行处理^[28]。局域密度近似认为交换关联势只与局域的电子密度有关,形式简单。广义梯度近似则考虑了空间电子密度的不均匀性,在描述非均质系统的交换关联势更为准确。目前基于密度泛函理论进行第一性原理计算的软件非常多,比较常见的有基于赝势-平面波方法的 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)、CASTEP、Quantum ESPRESSO、Abinit,基于数值原子轨道基组的 SIESTA、ABACUS 等^[27]。

针对超高温高熵陶瓷材料,基于密度泛函理论
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2023年 第1期

的第一性原理计算可根据材料体系组成原子结构特征,近似处理体系中电子间的交换关联作用,不仅能够获得材料的电子态密度、晶格畸变等内部结构信息,而且能够预测材料的机械、热物理等性能^[15-16],筛选出具有目标性能的成分体系,提高超高温高熵陶瓷材料的研发效率。一般基于密度泛函理论的第一性原理计算程序的计算时间与材料系统的尺寸的三次方成正比。受限于计算机的处理能力,目前能够处理的材料体系相对较小^[15-16]。

1.2 分子动力学模拟 (Molecular Dynamics Simulation)

分子动力学模拟是在原子、分子水平上基于经典牛顿力学获得体系的热力学及其他宏观性能的计算模拟方法,已广泛应用于医药、化学、生物和材料等多个领域^[32-34]。分子动力学模拟认为体系内的所有粒子均在其他粒子提供的势场中遵循牛顿运动方程随时间演化^[15-16]。这种由粒子间相互作用构成的势场通常采用函数形式进行描述,即势函数。势函数的选取直接决定了分子动力学模拟计算结果的准确性和可信度。目前已经发展了多种形式的势函数,比较常见的有对势、无方向多体对泛函数、考虑角度效应多体势等。对于平衡态分子动力学模拟,体系的宏观物理量是一切可能的微观状态的系综平均,依据统计力学中的各态历经假设,体系将经历一切可能的微观态,则系综平均就可以相应地用时间平均来代替。目前使用范围最广的分子动力学模拟软件是由美国 Sandia 国家实验室支持开发的 LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)。LAMMPS 不仅支持气、液或固态、各种系综下的原子分子体系模拟,支持多种势函数,而且具有良好的并行扩展性^[15-16]。

分子动力学模拟能够直接模拟粒子在空间中随时间演化的运动轨迹,因此可以直观地处理材料体系的动力学问题,并能够预测各种动力学相关的物理化学性质,如模拟相变、变形、扩散等过程。对于以极端苛刻环境服役需求为导向的超高温高熵陶瓷材料,其超高温力学、氧化、烧蚀等服役性能对其应用至关重要,但极端环境下的性能测试周期长、成本昂贵。基于分子动力学模拟,不仅可以预测超高温高熵陶瓷材料的超高温力学及热物理性能,而且能够揭示其在极端环境下的氧化烧蚀机制,对具有优异耐极端环境能力的超高温高熵陶瓷材料设计及优化具有重要意义^[13-14]。受限于计算机的运行速度和存储能力,分子动力学模拟计算的材料体系规模较小,原子数较少,缺乏普遍性,且目前构建强关联电子体系精确的势函数难度较大,限制了分子动力学

模拟方法更为广泛的应用^[15-16]。

1.3 相图算法 (Calculation of Phase Diagram, CALPHAD)

CALPHAD 基于热力学基础理论及热力学数据库,以实验、第一性原理计算等方法获得的数据,构建各相的热力学模型,通过吉布斯自由能建模及相平衡计算获得多元多相材料的相图^[35-36]。CALPHAD 法以温度 T 、压力 P 、组元 n 为基本变量构筑体系的吉布斯自由能模型,总的吉布斯自由能由常压下的自由能和压力贡献的自由能两部分组成,即^[16, 37-38]:

$$G(T, P, n_i) = G(T, P_0, n_i) + G(T, P > P_0, n_i) \quad (4)$$

式中, P_0 为常压, n_i 为第 i 个组元,忽略第二项则可直接计算常压下材料的热力学性质。当只考虑二元交互作用时,多组元固溶体相 α 的吉布斯自由能可以表示为^[16, 37-38]:

$$G_m^\alpha = \sum_i x_i^0 G_i^\alpha + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \left[\sum_{r=0}^m {}^r L_{ij}^\alpha (x_i - x_j)^r \right] \quad (5)$$

式中, x_i 和 x_j 分别为组元 i 和 j 的摩尔分数, G_i^α 为组元 i 的摩尔吉布斯自由能,第二项为理想混合熵对吉布斯自由能的贡献。前两项描述了理想溶液的吉布斯自由能,当实际体系偏离理想溶液,必须采用式第三项——过剩摩尔自由能进行修正。过剩摩尔自由能常采用 Redlich-Kister 多项式^[39]表示,其中 L 为二元交互作用参数,可以取 $0 \sim m$ 级参数。当压力影响不可忽略时,需确定状态方程 (Equation of state, EOS),并构建吉布斯自由能函数,再根据高压范围的实验数据拟合优化压力模型中的所有参数。近些年来,通过拟合优化原子移动性参数或各类扩散系数, CALPHAD 法已向全温域、极高压范围扩展,数据库也开始涉及密度、热膨胀系数、热导率等物理性质。

将第一性原理计算与 CALPHAD 法结合,一定程度上能够摆脱实验条件、经验公式的限制,且第一性原理计算得到的晶格常数、结合能、混合焓等信息可为 CALPHAD 建模提供理论数据支持。目前,通用的相图计算软件有 Thermo-Calc、FactSage、Matcalc、Pandat 等,其中 Thermo-Calc 软件可以处理多组元系统,广泛应用于各种热力学计算中^[40]。对于超高温高熵陶瓷材料而言, CALPHAD 法有利于更准确地理解材料在升降温过程中的相变,并可为超高温高熵陶瓷材料的工艺设计提供理论依据。

1.4 机器学习 (Machine Learning)

机器学习,作为人工智能的一个分支,是通过数据挖掘方法寻找数据之间的潜在联系。机器学习特别适合处理高度复杂的且具有非线性输入/输出关系特征的数据^[6]。在材料科学领域,由于通过实验和计算模拟得

到的数据通常都具有多因子、多噪声、非线性和非高斯分布等特点,并且各种属性之间通常都具有一定的相关性,这使得经典的统计方法和模型用于材料领域数据分析时具有一定的局限性。机器学习技术由于在解决回归、分类和排序等基础问题时具有良好的效果,已经成为很多领域智能数据分析的重要工具,这使得它可以成为解决材料领域各类数据分析问题的新途径。

超高温高熵陶瓷材料不仅涉及多相、多组元的复杂成分空间,纳观、微观、介观、宏观多个尺度维度,而且涉及热、力、化学等多场耦合服役环境,通过计算模拟和实验获得的数据高度复杂,难以采用经典统计方法进行处理分析。将第一性原理等材料模拟计算方法与机器学习方法相结合,构建超高温高熵陶瓷材料成分-结构-性能之间的映射关联,可有效缩小超高温高熵陶瓷成分候选空间,形成超高温高熵陶瓷成分设计准则,快速高效地指导超高温高熵陶瓷材料设计及研发。

2 多尺度材料计算方法在超高温高熵陶瓷材料中的典型应用成果

面对复杂成分空间的超高温高熵陶瓷材料,采用多尺度材料计算方法能够实现材料成分/结构/性能的高效筛选,显著提高超高温高熵陶瓷材料的研发效率^[16, 26]。本文从以下几个方面介绍了多尺度材料计算方法在超高温高熵陶瓷材料中的典型应用成果。

2.1 成分预测

2.1.1 高熵陶瓷形成能力

建立超高温高熵陶瓷单相形成能力判据,可为超高温高熵陶瓷材料的设计及相稳定性的预测提供初步的理论指导^[11]。美国杜克大学 STEFANO 教授等^[41]人提出了熵形成能力 (Entropy Forming Ability, EFA) 的概念, EFA 是通过测量给定晶胞大小的结构随机化计算的能量分布谱来预测形成高熵单相固溶体的能力,单位为 $(\text{eV}/\text{atom})^{-1}$ 。能量分布谱越宽,将结构无序引入到系统中所需的能量越大, EFA 值越低。因此, EFA 提供了一种无序化合物相对可合成性的量度, EFA 值越大,形成单相固溶体的可能性越高,体系相对越稳定^[11, 41]。

STEFANO 教授等^[41]人首先计算了由 8 种难熔元素 (Hf、Nb、Mo、Ta、Ti、V、W 和 Zr) 构成的 56 种五金属组元的 EFA 值,并选取了 9 种五金属组元碳化物进行实验验证,实验结果与 EFA 预测结果吻合,如图 1 所示。进而,该团队与加利福尼亚大学圣迭戈分校 Vecchio 教授合作,采用机器学习方法预测了含 Cr 元素的 70 种新组分的 EFA 值,证实了该方法可在巨大成分候选空间进行有效筛选^[42]。但目前 EFA 计算只针对五组元难熔金属碳化物,无法对其他体系的超高温高熵陶瓷材料进行预测,局限性较大;而且存在 EFA 值低于 $50(\text{eV}/\text{atom})^{-1}$ 仍能形成均质单相固溶体的材料体系,预测准确性有限^[11]。

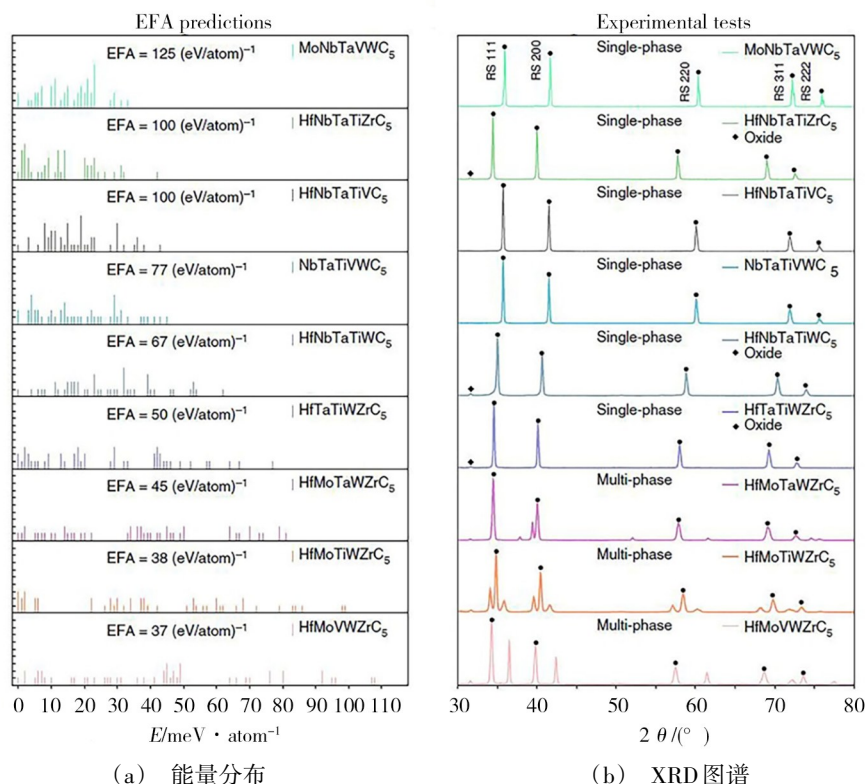


图 1 9 种五元金属碳化物不同结构的能量分布及 XRD 图谱^[41]
 Fig. 1 The energy distribution and X-ray diffraction pattern of different configurations of 9 kinds of five-metal carbides^[41]

2.1.2 相组成

材料相图包含熔点、相转变点、相共存区等材料热物理信息。相图计算能够预测超高温高熵陶瓷材料的相组成、单相固溶体形成温度,进而有效地指导超高温高熵陶瓷材料的工艺设计。中国科学院兰州物化研究所孟军虎团队^[43]基于高熵合金热力学数据库(TCHEA3),采用Thermo-Calc2019a软件计算了(VNbTaMoW)_{0.5}C_x体系的相图,如图2所示。该相图

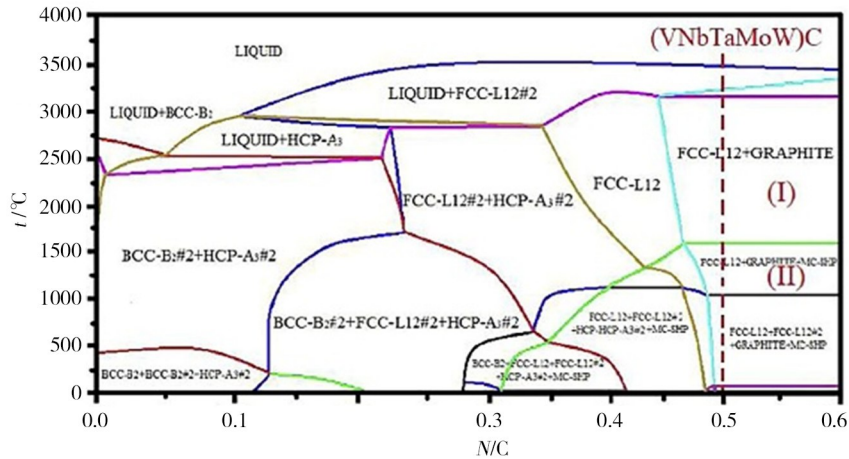


图2 (VNBtaMoW)_{0.5}C_x体系的温度-碳摩尔分数双自变量相图^[43]

Fig. 2 The dual independent phase diagram of temperature-carbon mole fraction of (VNBtaMoW)_{0.5}C_x system^[43]

2.2 结构预测

2.2.1 电子结构

材料的电子结构可以反映其成键特征、晶格畸变等信息,进而可以揭示其结构稳定性及机械性能的微观作用机制^[6]。广西大学唐碧玉团队^[44]基于密度泛函理论计算了(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂硼化物高熵陶瓷的电子态密度,如图3所示。(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂高熵陶瓷在费米能级处的电子态密度(DOS)大于0,表明其本质上是金属的,同时费米能级位于伪间隙谷,说明其具有较高的结构稳定性。(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂在费米能级附近的电子态密度主要由金属的d轨道电子和B原子的p轨道电子贡献。费米能级附近的Hf-d、Nb-d、Ta-d、Ti-d和Zr-d电子杂化,说明其在金属原子平面形成了更稳定的键合;从-10 eV到费米能级(0 eV),B-p与Hf-d、Nb-d、Ta-d、Ti-d和Zr-d电子杂化,说明B-Hf、B-Nb、B-Ta、B-Ti和B-Zr原子间具有共价键特征;由于难熔金属与B原子的电负性不同,难熔金属与B原子之间的化学键也具有离子键特性。硼化物超高温高熵陶瓷通常具有多种成键特征,其电子结构预测对于其结构稳定性、机械及热物理性能预测具有重要意义。

计算结果表明,(VNBtaMoW)C体系的高熵碳化物固溶体在较宽的温度范围(1 600~3 000 °C)内热力学稳定,而且预测的相组成和单相固溶体形成温度与实验结果非常吻合,有效地指导了(VNBtaMoW)C超高温高熵陶瓷的制备。受限于现有相图数据库,目前关于超高温高熵陶瓷的相图计算研究较少,尤其是对于复杂的硼化物超高温高熵陶瓷体系的相图计算更是少之又少。

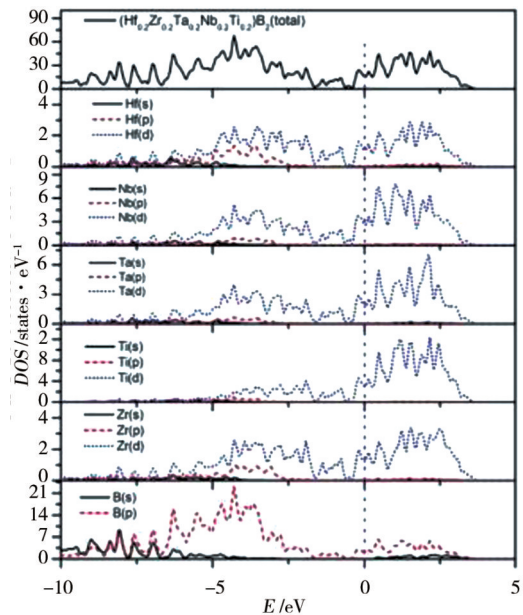


图3 (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂的电子态密度^[44]

Fig. 3 The electronic density of states of (Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂^[44]

2.2.2 晶体结构

由于超高温高熵陶瓷材料不同组元之间的差异,导致其晶体结构中存在着严重的晶格畸变,而超高温高熵陶瓷材料的这种晶体结构特征能够显著地影响其结构稳定性、力学及热物理性能^[45],因此准确预测超高温

温高熵陶瓷的晶格结构特征对其性能预测具有重要意义。云南大学毛勇团队^[46]采用第一性原理计算了(TiZrNbTa)C碳化物高熵陶瓷材料的晶体结构,计算的平衡晶格常数($a=0.4505\text{ nm}$)和密度($\rho=8.37\text{ g/cm}^3$)与文献报道的实验结果吻合,证明了计算结果的合理性。该研究同时预测了压力对(TiZrNbTa)C体系晶格常数、密度、晶格畸变的影响,如图4所示,结果表明增加压力,使(TiZrNbTa)C体系的晶格常数减小,密度增加,但对材料的局域晶格畸变和晶体稳定性几乎没有影响。因此,原子尺度的模拟计算方法能够获得超高温高熵陶瓷材料的局域结构特征信息,可作为原子尺度实验表征技术的补充^[47]。

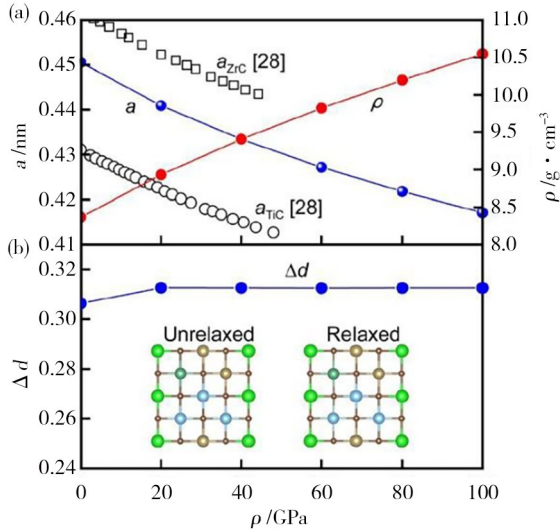


图4 (TiZrNbTa)C体系的晶格参数、密度和局部晶格畸变随压力的变化规律[(b)中的插图分别为未扭曲和扭曲的(100)原子层]^[45]

Fig. 4 Lattice parameter, density and the variation law of local lattice distortion with pressure [the illustrations in (b) are undistorted and distorted (100) atomic layer, respectively]^[45]

2.3 性能预测

2.3.1 弹性性能

弹性常数能够提供材料的力学性能信息,通常是通过能量-应变方法获得的。对于立方结构来说,有三个独立的弹性常数(C_{11} , C_{12} 和 C_{44})^[48]。一般来说,立方晶体的机械稳定性可以采用由弹性常数表示的通用稳定性标准来评估,即^[49-52]:

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} &> 0 \\ C_{11} &> 0 \\ C_{11} + 2C_{12} &> 0 \end{aligned} \quad (6)$$

表1为部分超高温高熵陶瓷材料的弹性常数计算值。华南理工大学褚衍辉团队^[49]采用VASP软件基于密度泛函理论的第一性原理计算了($Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25}$)C高熵陶瓷的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 分别为547.9、114.9和170.1 GPa,满足稳定性标准,预测其具有机械稳定性,可有效地指导超高温高熵陶瓷材料的体系设计。

表1 部分超高温高熵陶瓷材料的弹性常数 C_{ij} 计算值
Tab. 1 Elastic constants C_{ij} of some ultrahigh-temperature high entropy ceramics.

材料体系	C_{ij}/GPa					Ref
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	603.73	86.93	143.34	449.41	242.79	[44]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	581.82	85.55	177.86	375.34	222.74	[44]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	591.78	80.69	154.33	404.18	217.83	[44]
(Zr _{0.25} Nb _{0.25} Ti _{0.25} V _{0.25})C	547.9	114.9	-	-	170.1	[49]
(HfTaZrTi)C	490.8	137.3	-	-	157.0	[53]
(HfTaZrNb)C	602.2	104.4	-	-	176.0	[53]
(NbTaTiZr)C 晶格畸变	588	111	-	-	173	[45]
(NbTaTiZr)C 无晶格畸变	611	105	-	-	176	[45]
(NbTiVZr)C 晶格畸变	518	115	-	-	162	[45]
(NbTiVZr)C 无晶格畸变	563	114	-	-	169	[45]
(Zr _{0.2} Hf _{0.2} Ti _{0.2} Nb _{0.2} Ta _{0.2})C	508	141	-	-	184	[48]
(TiZrNbTa)C	568	97	-	-	172	[46]

一旦计算出材料的弹性常数,通过Voigt-Reuss-Hill近似可预测材料的体积模量 B 、剪切模量 G 、Voigt剪切模量 G_V 及Reuss剪切模量 G_R 值,即^[14, 48, 51-52, 54]:

$$\begin{aligned} B &= \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \\ G &= \frac{G_V + G_R}{2} \\ G_V &= \frac{3C_{44} + C_{11} - C_{12}}{5} \\ G_R &= \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \end{aligned} \quad (7)$$

杨氏模量 E 和泊松比 ν 则可通过以下公式获得^[48, 51-52, 54]:

$$\begin{aligned} E &= \frac{9BG}{3B + G} \\ \nu &= \frac{3B - 2G}{6B + 2G} \end{aligned} \quad (8)$$

ν 不仅可以预测材料的延展性,也可作为评价材料结合性能的指标。通常,弹性变形的 ν 在0.2~0.3。如果 ν 的值在0.1左右,说明材料是强共价晶体;如果 $\nu \geq 0.25$,说明材料是离子晶体。当 $\nu > 0.26$,一般认为材料具有延展性;反之则认为材料是脆性的^[53]。

为便于比较,材料的硬度通常采用维氏硬度表示,理论维氏硬度(HV)可通过得到的体积模量 B 和剪切模量 G 进行估算,如下式所示^[14, 48, 51, 52, 54]:

$$H_v = 2(G^3/B^2)^{0.585} - 3 \quad (9)$$

表2为部分碳化物超高温高熵陶瓷的弹性模量、宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2023年 第1期

理论维氏硬度和泊松比计算值。广西大学唐璧玉团队^[53]计算了(HfTaZrTi)C和(HfTaZrNb)C两种碳化物高熵陶瓷的弹性性能,结果表明,(HfTaZrNb)C的理论体积模量、剪切模量、杨氏模量和硬度均大于(HfTaZrTi)C,说明(HfTaZrNb)C具有更高的抗体积变形、抗剪切应变的能力,且硬度更高。(HfTaZrNb)C和(HfTaZrTi)C计算的 ν 分别为0.20和0.23,说明这两种碳化物高熵陶瓷的化学键既具有离子键又具有共价键特征,与(HfTaZrTi)C相比,(HfTaZrNb)C高熵陶瓷的泊松比更小,说明Nb-C键比Ti-C键共价性更强,材料更脆。第一性原理等多尺度模拟计算方法能够预测超高温高熵陶瓷材料的机械性能,可实现具备目标性能的超高温高熵陶瓷体系的快速筛选。

超高温高熵陶瓷材料的脆性通常较大,故其脆韧行为对于其工程应用至关重要,可通过几个经验参数进行评估预测。PUGH^[55]引入了一个经验比 B/G (Pugh比)来预测材料的脆韧行为, $B/G < 1.75$ 说明材料为脆性材料,反之为韧性材料。表3汇总了部分超高温高熵陶瓷的 B/G 计算值,其中(HfTaZrTi)C的 B/G 值接近临界阈值,说明其在一定条件下可能发生脆韧转变^[53]。此外,材料的脆性也可以通过柯西压力标准^[56]进一步确认。柯西压力为负,表明材料为共价键结合,展现脆性;柯西压力为正,则表明材料以金属键为主,具有延展性。表3汇总了部分超高温高熵陶瓷的柯西压力计算值,均为负值,说明了绝大多数超高温高熵陶瓷材料都是脆性的。香港城市大学的赵仕俊博士^[45]采用VASP软件分别计算了考虑和不考虑晶格畸变时,(NbTiVZr)C和(MoNbTaVW)C碳化物高熵陶瓷的弹性性能,如表2所示。该研究结果表明,对于(NbTiVZr)C和(MoNbTaVW)C两种碳化物高熵陶瓷均在未考虑晶格畸变的情况下,体积模量、剪切模量和杨氏模量更高,

表2 部分碳化物超高温高熵陶瓷的弹性模量、理论维氏硬度和泊松比计算值

Tab. 2 Elastic modulus, theoretical Vickers hardness, Poisson's ratio of some carbide ultrahigh-temperature high entropy ceramics

材料体系	B / GPa	G / GPa	E / GPa	H_v / GPa	ν	Ref
(MoNbTaVW)C ₅	312	183	460	28	-	[41]
(HfNbTaTiZr)C ₅	262	192	464	29	-	[41]
(HfNbTaTiV)C ₅	276	196	475	30	-	[41]
(HfNbTaTiW)C ₅	291	203	493	31	-	[41]
(NbTaTiVW)C ₅	305	199	490	30	-	[41]
(HfTaTiWZr)C ₅	274	191	466	29	-	[41]
(Zr _{0.25} Nb _{0.25} Ti _{0.25} V _{0.25})C	-	-	452.6	26.2	-	[49]
(HfTaZrTi)C	255.1	164.7	405.9	20.7	0.23	[53]
(HfTaZrNb)C	270.4	205.2	485.6	28.8	0.20	[53]
(NbTaTiZr)C 晶格畸变	250	177	429	-	0.213	[45]
(NbTaTiZr)C 无晶格畸变	264	189	458	-	0.211	[45]
(NbTiVZr)C 晶格畸变	270	197	476	-	0.206	[45]
(NbTiVZr)C 无晶格畸变	274	203	489	-	0.203	[45]
(TiZrNbTa)C	254	466	195	29.1	0.194	[46]

刚度更大;较高的泊松比值则说明晶格畸变使(NbTiVZr)C和(MoNbTaVW)C变得更软更韧。与局域畸变增强高熵合金不同,晶格畸变可能会导致超高温高熵陶瓷软化。因此,可通过选择合适的组成元素来调控超高温高熵陶瓷材料的晶格畸变程度,进而实现超高温高熵陶瓷性能的调控,该研究工作对超高温高熵陶瓷材料的强韧一体化设计具有重要的指导意义。

表3 部分超高温高熵陶瓷的 B/G 、柯西压力(Cauchy pressure)、 A^U 计算值

Tab. 3 The B/G , Cauchy pressure, A^U of some ultrahigh-temperature high entropy ceramics

材料体系	B/G	柯西压力/GPa			A^U	Ref
		$C_{12}-C_{66}$	$C_{13}-C_{44}$	$C_{12}-C_{44}$		
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	1.15	-171.47	-99.45	-	0.15	[44]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	1.32	-162.58	-44.88	-	0.45	[44]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	1.22	-174.86	-63.50	-	0.26	[44]
(HfTaZrTi)C	1.6	-	-	-19.3	-	[53]
(HfTaZrNb)C	1.3	-	-	-71.5	-	[53]
(TiZrNbTa)C	1.303	-	-	-75	0.120	[46]

材料的弹性各向异性对于工程应用也是至关重要的,可通过通用各向异性指数 A^U 等经验常数进行评估预测。 $A^U=0$ 表明材料是各向同性的,与0的偏差则代表了各向异性的程度^[44]。表3中的三种硼化物超高温高

熵陶瓷材料的 A^U 计算值结果表明,三种硼化物超高温高熵陶瓷材料的弹性各向异性较小,且(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B₂、(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Cr_{0.2}Ti_{0.2})B₂、(Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Ti_{0.2})B₂弹性各向异性程度逐渐增加^[44]。该研究结

果有利于进一步优化和设计具有优异机械性能的高温高熵陶瓷材料,加快其工程化应用进程。

目前碳化物超高温陶瓷在与实际应用相关的温度下的弹性性能的可用信息非常稀少,Linköping大学的SANGIOVANNI等^[57]人采用第一性原理分子动力学(AIMD)模拟了温度对TiC、ZrC、HfC、VC、TaC,以及碳化物高熵陶瓷(TiZrHfTaW)C、(VNbTaMoW)C弹性性能的影响,计算结果如图5所示。该研究结果表明,TaC对高达1 200 K的拉伸和剪切变形均表现出最高的弹性阻力,并优选出(VNbTaMoW)C体系作为在室温及高温下具有优异韧性的候选材料。航天材料及工艺研究所周延春团队^[48, 58]则运用深度学习势函数预测了($Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C和($Ti_{0.2}Zr_{0.2}$

$Hf_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)B₂超高温高熵陶瓷弹性性能随温度的变化规律,研究结果表明两种超高温高熵陶瓷的弹性常数及模量随着温度的升高呈线性降低趋势,且预测结果与文献报道的实验结果吻合良好。但由于硼化物具有多种成键特征(包括B-B共价键、M-B离子-共价键、M-M金属键),所以与碳化物相比,深度学习势函数对硼化物性能的预测精度相对较低。综上所述,超高温高熵陶瓷材料的机械性能,甚至许多传统方法难以获得的或需耗费大量时间和经济成本的超高温力学等材料性能,均可借助第一性原理、分子动力学、机器学习等多尺度模拟计算方法进行预测分析,有效提高超高温高熵陶瓷材料的研发效率。

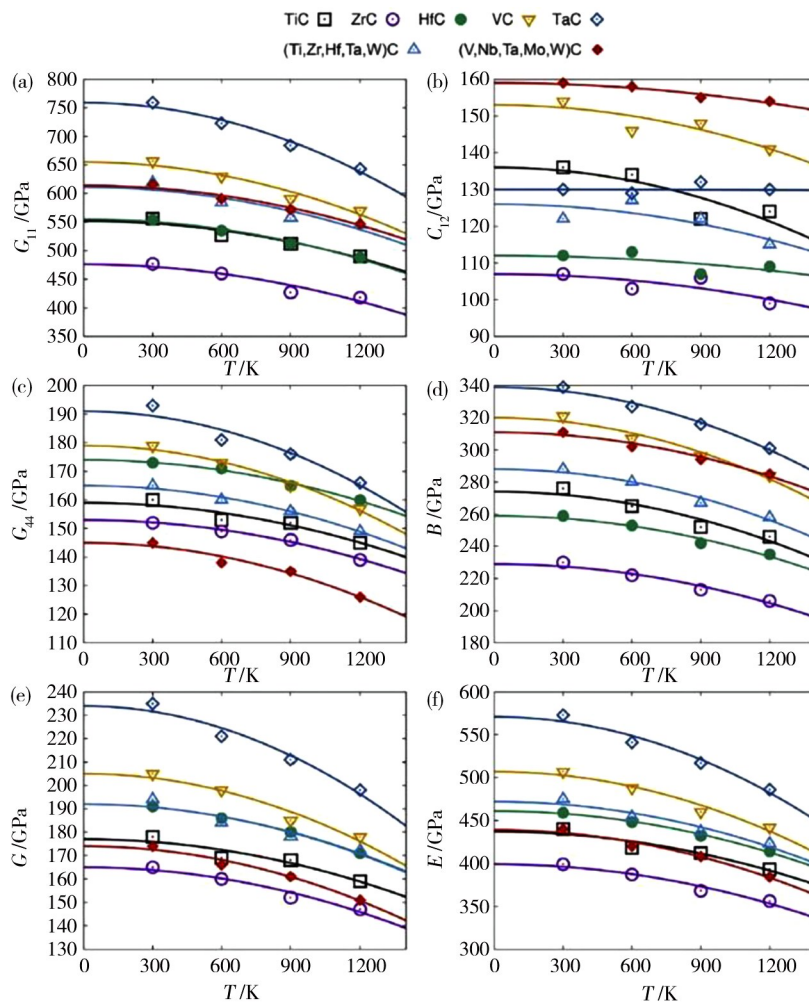


图5 通过AIMD计算的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 、体积模量 B 、剪切模量 G 、和杨氏模量 E 随温度的变化^[57]

Fig. 5 Elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{44} , bulk B , shear G , Young E modulus of carbides calculated via AIMD with the temperature change^[57]

2.3.2 热学性质

德拜温度 θ_D 作为固体材料的一个基本参数,与材料的熔点、比热容、热导率等多个物理量密切相关,还可以表征原子间的成键特征,反映固体的热力学性质^[48, 59]。德拜温度可通过下式计算得出^[60]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (10)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, v_m 为平均声速, ρ 为密度, N_A 为阿伏伽德罗常数, M 为摩尔质量, h 为普朗克常数, n 为原胞中的原子数。由密度、体积模量和剪切模量,可以获得横向声速 v_t 、纵向声速 v_l 和平均声速 v_m ^[48, 59]:

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$v_1 = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_1^3} + \frac{1}{v_1^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

进而,根据 Slack 方程可以计算与温度相关的热导率^[61]:

$$\kappa = A \frac{\bar{M}\theta_D^3 \delta}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad (12)$$

式中, \bar{M} 为平均原子质量, δ^3 为原胞中一个原子的平均体积, T 为绝对温度。 γ 和 A 分别为 Grüneisen 常数和系数^[14], 可由以下方程导出^[14, 61]:

$$\gamma = \frac{3(1 + \nu)}{2(2 - 3\nu)}$$

$$A = \frac{5.720 \times 10^7 \times 0.849}{2 \times \left(1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.514}{\gamma^2} \right)} \quad (13)$$

表 4 汇总了部分超高温高熵陶瓷的密度 ρ 、 v_s 、 v_l 、 v_m 和 θ_D 的计算值。云南大学毛勇^[46]等计算了不同压力条件下 (TiZrNbTa)C 碳化物高熵陶瓷的 v_s 、 v_l 、 v_m 和

θ_D , 研究结果表明 (TiZrNbTa)C 的平均声速和德拜温度随着压力的增加而增加, 德拜温度越高, 原子间相互作用力越强, 热导率也越高。因此, 增加压力可能有利于增加超高温高熵陶瓷的热导率和化学键合。该研究作为深入了解高压下超高温高熵陶瓷材料的性能提供了一种新思路, 有助于超高温高熵陶瓷材料的进一步研究和应用。

航天材料及工艺研究所周延春团队^[48]采用深度学习势函数方法计算了 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C 高熵陶瓷在 0~2 400 °C 内的晶格常数、热膨胀系数及声子热导率, 如图 6 所示。当温度从 0 增加到 2 400 °C, 晶格常数从 4.570 7×10⁻¹⁰ m 增加到 4.672 7×10⁻¹⁰ m, 热膨胀系数从 7.85×10⁻⁶ K⁻¹ 增加到 10.58×10⁻⁶ K⁻¹, 声子热导率从 2.02 W/(m·K) 减少到 0.95 W/(m·K)。该研究预测 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C 高熵陶瓷的室温特性与实验测量结果吻合, 表明深度学习势函数方法具有较高的准确性, 而且为传统方法难以测量的超高温热学性能提供了一种新的预测分析方法。

表 4 部分超高温高熵陶瓷的密度 ρ 、 v_s 、 v_l 、 v_m 和 θ_D 的计算值

Tab. 4 The density, v_s , v_l , v_m and θ_D of some ultrahigh-temperature high entropy ceramics

材料体系	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$v_l/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$v_t/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$v_m/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	θ_D/K	Ref
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Nb _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	8.34	5 265	8 298	5 790	820	[44]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Mo _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	8.52	4 886	7 948	5 392	767	[44]
(Hf _{0.2} Zr _{0.2} Ta _{0.2} Cr _{0.2} Ti _{0.2})B ₂	7.98	5 167	8 267	5 692	811	[44]
(HfTaZrTi)C	9.62	7 024.61	4 137.70	4 585.34	599.76	[53]
(HfTaZrNb)C	10.21	7 298.50	4 481.98	4 946.59	642.74	[53]
(TiZrNbTa)C p=0 GPa	-	7 839	4 828	5 326	704	[46]
(TiZrNbTa)C p=20 GPa	-	8 348	5 040	5 572	753	[46]
(TiZrNbTa)C p=40 GPa	-	8 723	5 179	5 735	788	[46]
(TiZrNbTa)C p=60 GPa	-	8 994	5 270	5 843	814	[46]
(TiZrNbTa)C p=80 GPa	-	9 237	5 346	5 934	838	[46]
(TiZrNbTa)C p=100 GPa	-	9 465	5 408	6 010	858	[46]

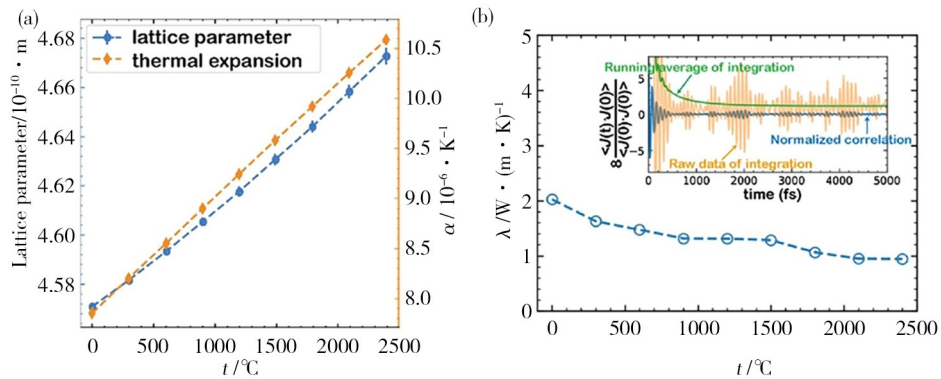


图 6 (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C 高熵陶瓷晶格常数和热膨胀系数与热导率随温度的变化^[48]

Fig. 6 The variation of lattice parameters and thermal expansion coefficients and phonon thermal conductivity of (Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})C with temperature^[48]

3 结语

面对复杂成分空间及服役环境的超高温高熵陶瓷材料,采用多尺度模拟计算方法能够大幅度提高材料的研发与应用效率,缩短材料研发周期。但目前面向超高温高熵陶瓷材料的计算平台计算能力不足;关于超高温高熵陶瓷材料无序结构建模、服役性能预测等计算软件和核心算法匮乏;实验数据封闭、离散且缺乏规范性,导致材料计算效果差。未来关于超高温高熵陶瓷的材料计算研究应主要集中在以下几个方面:

(1)开展超高温高熵陶瓷材料服役性能预测研究,建立以需求为导向的超高温高熵陶瓷材料设计方法;

(2)开发具有协同设计效应、适用于超高温高熵陶瓷的高置信多尺度模拟算法,并将核心算法组件化,实现标准化的超高温高熵陶瓷计算平台构架设计;

(3)建立超高温高熵陶瓷信息数据库,结合人工智能技术和超高温高熵陶瓷领域知识,建立更高效的机器学习网络,实现智能数据分析和扩展。

参考文献

[1] ROST C M, SACHET E, BORMAN T, et al. Entropy-stabilized oxides [J]. *Nature Communications*, 2015, 6 (1) : 8485.

[2] GAO M C, MIRACLE D B, MAURICE D, et al. High-entropy functional materials [J]. *Journal of Materials Research*, 2018,33(19): 3138-3155.

[3] 顾俊峰, 邹冀, 张帆, 等. 高熵陶瓷材料研究进展[J]. *中国材料进展*, 2019,38(9): 855-865.

GU J F, ZOU J, ZHANG F, et al. Recent progress in high-entropy ceramic materials [J]. *Materials China*, 2019, 38 (9) : 855-865.

[4] ZHANG R, REECE M J. High-entropy ceramics [J]. *Nature Reviews Materials*, 2022(5): 308-317.

[5] XIANG H, XING Y, DAI F, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, 10(3) : 385-441.

[6] LI J, FANG Q, LIAW P K. Microstructures and properties of high-entropy materials: modeling, simulation, and experiments [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23 (1): 2001044.

[7] 陈克丕, 李泽民, 马金旭, 等. 高熵陶瓷材料研究进展与展望[J]. *陶瓷学报*, 2020,41(2): 157-163.

CHEN K P, LI Z M, MA J X, et al. Research progress and prospect of high-entropy ceramic materials [J]. *Journal of ceramics*, 2020,41(2): 157-163.

[8] 王晓鹏, 孔凡涛. 高熵合金及其他高熵材料研究新进展[J]. *航空材料学报*, 2019,39(6): 1-19.

WANG X P, KONG F T. Recent development in high-entropy alloys and other high-entropy materials [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019,39(6):1-19.

[9] 王皓轩, 刘巧沐, 王一光. 高熵过渡金属碳化物陶瓷的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2021,36(4): 355-364.

WANG H X, LIU Q M, WANG Y G. Research progress of high entropy transition metal carbide ceramics [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021,36(4):355-364.

[10] 徐亮, 王红洁, 苏磊. 高熵陶瓷研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2021,51(1): 1-9.

XU L, WANG H J, SU L. Progress in research on high-entropy ceramics [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2021, 51(1):1-9.

[11] 陈磊, 王恺, 苏文韬, 等. 过渡金属非氧化物高熵陶瓷的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2020,35(7): 748-758.

CHEN L, WANG K, SU W T, et al. Research progress of transition metal non-oxide high-entropy ceramics [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2020,35(7):748-758.

[12] 于多, 殷杰, 张步豪, 等. 碳化物超高温陶瓷材料研究进展[J]. *航空制造技术*, 2019,62(19): 53-64.

YU D, YIN J, ZHANG B H, et al. Recent research progresses on ultrahigh temperature carbide ceramic materials [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2019, 62 (19) : 53-64.

[13] NISAR A, ZHANG C, BOESL B, et al. A perspective on challenges and opportunities in developing high entropy-ultra high temperature ceramics [J]. *Ceramics International*, 2020,46(16): 25845-25853.

[14] LIU B, ZHAO J, LIU Y, et al. Application of high-throughput first-principles calculations in ceramic innovation [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 88: 143-157.

[15] 陈济彬. 人工智能技术和计算材料学在材料科研中的应用[C]//江门:第八届中国航空学会青年科技论坛, 2018.

CHEN J H. The application of AI technology and computational material science in material research and development [C]//Jiangmen: The 8th Youth Science and Technology Forum of the Chinese Academy of Aeronautics, Guangdong, 2018

[16] 施思齐, 徐积维, 崔艳华, 等. 多尺度材料计算方法[J]. *科技导报*, 2015,33(10): 20-30.

SHI S Q, XU J W, CUI Y H, et al. Multiscale materials computational methods [J]. *Science & Technology Review*, 2015,33(10):20-30.

[17] 汪洪, 向勇, 项晓东, 等. 材料基因组——材料研发新模式[J]. *科技导报*, 2015,33(10): 13-19.

WANG H, XIANG Y, XIANG X, et al. Materials genome enables research and development revolution [J]. *Science & Technology Review*, 2015,33(10):13-19.

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2023年 第1期

- [18] 冯志强, 刘建涛, 彭磊, 等. 自主CAE平台及计算力学软件研发新进展[J]. 西南交通大学学报, 2016, 51(3): 519-524.
- FENG Z Q, LIU J T, PENG L, et al. New development of CAE platform and computational mechanics software[J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2016, 51(3): 519-524.
- [19] 关永军, 陈柳, 王金三. 材料基因组技术内涵与发展趋势[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 71-78.
- GUAN Y J, CHEN L, WANG J S. Materials genome technology and its development trend [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(3): 71-78.
- [20] 杨小渝, 王娟, 任杰, 等. 支撑材料基因工程的高通量材料集成计算平台[J]. 计算物理, 2017, 34(6): 697-704.
- YANG X Y, WANG J, REN J, et al. An integrated high-throughput computational material platform[J]. Chinese Journal of Computational Physics, 2017, 34(6): 697-704.
- [21] 李波, 杜勇, 邱联昌, 等. 浅谈集成计算材料工程和材料基因工程: 思想及实践[J]. 中国材料进展, 2018, 37(7): 264-283.
- LI B, DU Y, QIU L L, et al. Shallow talk about integrated computational materials engineering and materials genome initiative: ideas and practice[J]. Materials China, 2018, 37(7): 264-283.
- [22] 高鸿, 何端鹏, 董礼. “NASA材料基因工程2040规划”研究与思考[J]. 航天器环境工程, 2019, 36(3): 205-210.
- GAO H, HE D P, DONG L. Review of NASA materials gene engineering 2040 planning [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2019, 36(3): 205-210.
- [23] 宿彦京, 付华栋, 白洋, 等. 中国材料基因工程研究进展[J]. 金属学报, 2020, 56(10): 1313-1323.
- SU Y J, FU H D, BAI Y, et al. Progress in materials genome engineering in China[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(10): 1313-1323.
- [24] 王同涛. 美国材料基因组战略的进展及我国的对策建议[J]. 全球科技经济瞭望, 2020, 35(2): 16-20.
- WANG T T. Advances of material genome strategy in US and suggestions [J]. Global Science, Technology and Economy Outlook, 2020, 35(2): 16-20.
- [25] 李冬俊, 党朋, 蔡西川, 等. 国内材料基因工程与新材料研究概况[C]// 厦门: 中国材料大会 2021, 2021.
- LI D J, DANG P, CAI X C, et al. General situation of materials genome engineering and new materials research in China[C]// Xiamen: Chinese Materials Conference 2021, 2021.
- [26] 张瀛, 曲绍兴. 多尺度材料模拟及其在含缺陷材料中的应用[J]. 轻工机械, 2011, 29(1): 85-88.
- ZHANG Y, QU S X. Multiscale materials modeling method and its application in materials with defects [J]. Light Industry Machinery, 2011, 29(1): 85-88.
- [27] GONZE X, AMADON B, ANGLADE P M, et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties [J]. Computer Physics Communications, 2009, 180(12): 2582-2615.
- [28] ANISIMOV V I, ARYASETIAWAN F, LICHTENSTEIN A I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1997, 9(4): 767-808.
- [29] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964, 136(3B): B864.
- [30] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical review B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [31] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953.
- [32] 李杨, 井敏, 武吉伟, 等. 分子动力学模拟及其在微晶玻璃中的应用综述[J]. 山东建筑大学学报, 2021, 36(2): 82-87.
- LI Y, JING M, WU J W, et al. Overview of molecular dynamics simulation and its application in glass-ceramics [J]. Journal of Shandong University, 2021, 36(2): 82-87.
- [33] 夏璐, 陈松, 陆建生, 等. 分子动力学模拟用贵金属势函数的应用与发展[J]. 贵金属, 2013, 34(4): 82-90.
- XIA L, CHEN S, LU J S, et al. The development and application of interatomic potentials of precious metals for molecular dynamics simulation [J]. Precious metals, 2013, 34(4): 82-90.
- [34] MILLER W H. The Semiclassical initial value representation: a potentially practical way for adding quantum effects to classical molecular dynamics simulations [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(13): 2942-2955.
- [35] 刘红英, 凌刚, 邬秋林. 基于热力学性质的CALPHAD技术[J]. 金属材料研究, 2004, 30(2): 24-27.
- LIU H Y, LING G, WU Q L. CALPHAD technology based on thermodynamic properties [J]. Research on Metallic Materials, 2004, 30(2): 24-27.
- [36] 鲁晓刚, 王卓, CUI Yuwen, 等. 计算热力学、计算动力学与材料设计[J]. 科学通报, 2013, 58(35): 3656-3664.
- LU X G, WANG Z, CUI Y W, et al. Computational thermodynamics, computational kinetics and materials design [J]. Chinese science bulletin, 2013, 58(35): 3656-3664.
- [37] SAUNDERS N, MIODOWNIK A P. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide [M]. Oxford: Pergamon Press, 1998.
- [38] SUNDMAN B, LUKAS H L, FRIES S G. Computational thermodynamics: the Calphad method [M]. London: Cambridge University Press, 2007.
- [39] REDLICH O, KISTER A T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions [J].

Industrial & Engineering Chemistry, 1948, 40(2): 345–348.

[40] 刘树红, 金波, 傅太白, 等. 相图热力学数据库及其计算软件: 过去、现在和将来[J]. 中国科学: 化学, 2019, 49(7): 966–977.

LIU S H, JIN B, FU T T, et al. Thermodynamic databases and software: past, present and future [J]. Scientia Sinica Chimica, 2019, 49(7): 966–977.

[41] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, et al. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 4980.

[42] KAUFMANN K, MARYANOVSKY D, MELLOR W M, et al. Discovery of high-entropy ceramics via machine learning [J]. NPJ Computational Materials, 2020, 6(1): 42.

[43] LIU D, HOU Y, ZHANG A, et al. Experimental studies on critical compositions for fabricating single-phase high entropy carbides based on the calculated phase diagram of $(\text{VNbTaMoW})_{0.5}\text{C}_x$ ($0 < x < 0.6$) [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(15): 7488–7497.

[44] WANG Y, GAN G, WANG W, et al. Ab initio prediction of mechanical and electronic properties of ultrahigh temperature high-entropy ceramics $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{M}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{B}_2$ ($\text{M} = \text{Nb, Mo, Cr}$) [J]. Physica Status Solidi (B), 2018, 255(8): 1800011.

[45] ZHAO S. Lattice distortion in high-entropy carbide ceramics from first-principles calculations [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2021, 104(4): 1874–1886.

[46] XIONG K, WANG B, SUN Z, et al. First-principles prediction of elastic, electronic, and thermodynamic properties of high entropy carbide ceramic $(\text{TiZrNbTa})\text{C}$ [J]. Rare Metals, 2021, 41: 1002–1014.

[47] ZHANG R Z, REECE M J. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(39): 22148–22162.

[48] DAI F, WEN B, SUN Y, et al. Theoretical prediction on thermal and mechanical properties of high entropy $(\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{C}$ by deep learning potential [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 43: 168–174.

[49] YE B, WEN T, NGUYEN M C, et al. First-principles study, fabrication and characterization of $(\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.25}\text{Ti}_{0.25}\text{V}_{0.25})\text{C}$ high-entropy ceramics [J]. Acta Materialia, 2019, 170: 15–23.

[50] NYE J F. Physical properties of crystals: Their

representation by tensors and matrices [M]. London: Oxford University Press, 1985.

[51] REUSS A. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle [J]. Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 1929, 9(1): 49–58.

[52] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proc. Phys. Soc. A, 1952, 65(5): 349.

[53] JIANG S, SHAO L, FAN T, et al. Elastic and thermodynamic properties of high entropy carbide $(\text{HfTaZrTi})\text{C}$ and $(\text{HfTaZrNb})\text{C}$ from ab initio investigation [J]. Ceramics International, 2020, 46(10): 15104–15112.

[54] CHUNG D H, BUESSEM W R. The voigt-reuss-hill approximation and elastic moduli of polycrystalline MgO , CaF_2 , β - ZnS , ZnSe , and CdTe [J]. Journal of Applied Physics, 1967, 38(6): 2535–2540.

[55] PUGH S F. XCII. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954, 45(367): 823–843.

[56] PARVIN F, NAQIB S H. Elastic, thermodynamic, electronic, and optical properties of recently discovered superconducting transition metal boride NbRuB : An ab-initio investigation [J]. Chinese Physics B, 2017, 26(10): 106201.

[57] SANGIOVANNI D G, TASNÁDI F, HARRINGTON T, et al. Temperature-dependent elastic properties of binary and multicomponent high-entropy refractory carbides [J]. Materials & Design, 2021, 204: 109634.

[58] DAI F, SUN Y, WEN B, et al. Temperature dependent thermal and elastic properties of high entropy $(\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2})\text{B}_2$: Molecular dynamics simulation by deep learning potential [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 72: 8–15.

[59] LIU B, WANG J Y, LI F Z, et al. Theoretical elastic stiffness, structural stability and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{T}_2\text{O}_7$ ($\text{T} = \text{Ge, Ti, Sn, Zr, Hf}$) pyrochlore [J]. Acta Materialia, 2010, 58(13): 4369–4377.

[60] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24(7): 909–917.

[61] MORELLI D T, SLACK G A. High lattice thermal conductivity solids [M]. NY: Springer New York: 37–68.