

第一性原理计算Ti元素含量对高熵合金AlFeTi_xCrZnCu的力学性能的影响

王兰馨¹, 姚山², 温斌³

¹运城学院机电工程系, 山西 运城

²大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连

³燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛

收稿日期: 2022年4月22日; 录用日期: 2022年5月23日; 发布日期: 2022年5月30日

摘要

已有研究表明AlFeTiCrZnCu高熵合金是简单的立方晶体结构, 为了进一步研究元素含量对其的影响, 本文采用基于平面波赝势, 并结合广义梯度近似(GGA)的第一性原理密度泛函理论从头计算方法, 在立方结构晶胞的单个原子上用虚拟晶体近似(VCA)的方法建立高熵合金长程结构的固溶体模型, 计算了高熵合金AlFeTi_xCrZnCu在Ti元素含量不同时的密度、晶格常数、弹性常数、弹性模量及生成热。计算结果表明, 高熵合金AlFeTi_xCrZnCu的晶格常数随着Ti元素含量的增大而增大, 密度随之减小; Ti元素含量的增加可以适当提高高熵合金AlFeTi_xCrZnCu的力学稳定性; 高熵合金AlFeTi_xCrZnCu的脆/韧性也因为Ti元素含量不同或是脆/韧性判据不同而有所差异; 高熵合金AlFeTi_xCrZnCu的体系稳定性及热力学稳定性并没有随着Ti元素含量的增加而改变, 只是有所下降。

关键词

高熵合金, 第一性原理, 生成热

First-Principle Calculation of the Effect of Ti Content on the Mechanical Properties of High Entropy Alloy AlFeTi_xCrZnCu

Lanxin Wang¹, Shan Yao², Bin Wen³

¹Mechanical and Electrical Engineering Department, Yuncheng University, Yuncheng Shanxi

²School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

³State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao Hebei

Abstract

Previous studies have shown that AlFeTiCrZnCu high entropy alloys (HEAs) are simple cubic crystal structure. In order to future study the effect of Ti content on high entropy alloys, the lattice parameter, mass density, elastic constant, elastic modulus, and the heats of formation for the high entropy alloys AlFeTi_xCrZnCu with the different Ti content were studied by density functional theory of first principle and plane-wave pseudopotential technique with generalized gradient approximation (GGA). The crystal structure was built with the Virtual Crystal Approximation (VCA). The calculated results indicate that the lattice parameter of HEA AlFeTi_xCrZnCu increases with the increasing mole fraction of Ti, and the mass density decreases. The mechanical stability of HEA AlFeTi_xCrZnCu can be improved with the increase of Ti. The brittleness/toughness of HEA AlFeTi_xCrZnCu also varies with the content of Ti or the brittleness/toughness criterion. The system stability and thermodynamic stability of HEA AlFeTi_xCrZnCu did not change with the increase of Ti, but only decrease.

Keywords

High Entropy Alloy, First Principle, Heat of Formation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

传统合金的研发一直局限于以一种或二种金属元素为主的思路内, 多元高熵合金就是 20 世纪 90 年代左右由叶均蔚提出的一种新的合金设计理念[1] [2] [3] [4] [5]。就目前已有的研究成果来说, 高熵合金可以定义为由 5 到 13 种金属元素以等原子比或近似等原子比(各组元金属原子百分比一般不超过 35%)合金化后, 混合熵高于熔化熵而形成的固溶体结构的合金[4] [5] [6] [7] [8]。研究发现, 由于高熵合金跟传统合金相比是由多种金属元素组成, 因此体现出了多种元素因集体效应而表现的高熵效应, 多种金属原子之间虽然排列混乱, 但是呈现出的却是非常简单的结晶相[3] [4]。这种高熵效应不但可以使合金微结构简化, 还会使结构更加倾向于纳米化或者是非晶化[2] [3] [4] [5] [6]。除此之外, 研究还表明高熵合金具有动力学上的迟滞扩散效应、结构上的晶格畸变效应以及“鸡尾酒”效应[6] [7] [8]。正是因为这几种效应的共同作用, 高熵合金表现出了许多优良特性, 如高耐腐蚀性、高耐热性、高强度、高硬度[5] [6] [7] [8]等, 因此跟传统合金相比具有较好的优越性和比较大的发展应用空间。但是目前针对高熵合金的研究大都集中在制备方法、微观结构或是宏观力学性能上, 2004 年叶均蔚团队采用真空熔炼法首次合成了 AlCoCrCuFeNi 合金[8], 然后对其各种性能进行了研究[9] [10] [11] [12]。2008 年印度科学家通过跟真空熔炼法不同的机械合金化方法制得了 AlFeTiCrZnCu 高熵合金[13], 并通过实验研究了其力学性能及热固结性能[14]。两项研究结果发现 AlFeTiCrZnCu 高熵合金系是简单结构的体心立方晶体, 所含六种金属元素之间没有形成结构复杂的金属间化合物, 致密性很好, 并且具有较高的硬度。

2014 年科学家偶然之间发现了一种由 FeMnCoCr 组成的高熵合金[15], 这种合金在冷轧退火之后同时

具有了较高的强度及较好的延展性。这一发现完全颠覆了材料科学领域中的一个经典常识，强度越高延展性就越差。科学家们认为高熵合金这种独特的行为机制可能源于这种材料具有多种原子重排方式，因而具有多种防止裂纹扩散的机制，从而让合金能够吸收所受的冲击。在相变之前，合金内部实际包含了两种具有不同晶体结构的高熵合金。而在变形之后，高熵合金的晶体结构发生了变化，并表现出不同寻常的高延展性与高强度的组合。已有研究大都是通过实验来研究高熵合金中的金属元素含量对其的影响规律，实验的工作量比较大，而且实验过程中会存在很大的不确定性。为了更好地了解高熵合金的影响机制，希望通过理论计算的结果来解释高熵合金的某些性能。基于密度泛函理论的第一性原理从头计算的方法是量子力学中一种研究多电子体系的方法，该方法不需要任何参数，只要一些基本的物理量就可以计算出体系基态的性质。通过理论计算可以从微观层面来讨论金属的宏观特性，广泛应用于分子或是凝聚态的性能研究中。已有研究如第一性原理计算 Al-Ni 系[16]、Ca-X 系[17]及 Al-Ru 系金属间化合物[18]、CaTiO₃ 缺陷及掺杂[19] [20]、Mn 掺杂 GaN(11-00)薄膜的磁性能[21]及原子电子结构[22]等等。Ti 元素本身是密排六方的晶体结构，密度为 4.506 g/cm³，相较于高熵合金 AlFeTiCrZnCu 中的其它元素来说只比 Al 元素的密度大。本文建立高熵合金 AlFeTiCrZnCu 的第一性原理晶体结构模型，计算高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 在 Ti 元素含量不同时的晶体结构及性能，希望能进一步了解 Ti 元素含量对高熵合金 AlFeTiCrZnCu 的影响。

2. 计算方法

本文的第一性原理密度泛函理论计算是采用 Accelrys 公司出品的 Materials Studio 软件中的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package)模块[23]，它是基于平面波赝势的方法，高熵合金的长程固溶体结构模型采用虚拟晶体近似 VCA(Virtual Crystal Approximation) [24] [25] [26]的方法建立。印度科学家的研究表明高熵合金 AlFeTiCrZnCu 是简单的体心立方(Body-centered Cubic, BCC)晶体结构[13] [14]，是不完全有序的，在建模的过程中可能会产生所谓“虚拟原子” [25] [27]，而长程的超胞结构模型在计算过程中也会累积误差[28]，为了避免这些情况，本文在单个 BCC 晶胞的每个原子上都采用 VCA 的方法，如图 1 所示，这种方法避免了建立超胞的长程结构所带来的计算过程复杂、计算时间过长及误差累积的缺点。

Table 1. Mole fraction and percentage of Ti, and percentage of other elements

表 1. Ti 元素的摩尔含量、相应的百分含量及其它元素的百分含量

Ti 元素摩尔含量	Ti 元素百分含量	其它元素百分含量
0	0	20
0.5	9	18.2
1	16.67	16.67
1.5	23	15.4
2	28.5	14.3
3	37.5	12.5

表 1 中列出了高熵合金 AlFeTiCrZnCu 中 Ti 元素的摩尔含量不同时相对应的百分含量及其它金属元素相应的百分含量。图 1 是以 BCC 晶体结构的高熵合金 AlFeTi_{0.5}CrZnCu 为例，其中 Ti 元素摩尔含量为 0.5，百分含量是 9%，其余金属元素的百分含量均为 18.2%。即 BCC 晶体中每个原子都含有 9%的 Ti 元素，其它 5 种元素含量为 18.2%。

计算过程中选择广义梯度近似(General Gradient Approximation, GGA) [28]下的质子平衡方程 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)泛函[29]来设置电子 - 电子之间的交换 - 相关函数，电子 - 离子间相互作用选择

第一性原理中的模守恒赝势(Norm-conserving Pseudopotential, NCP) [30]来处理, 展开的平面波函数截断能取为 770 eV, 倒空间中 k 点网格间距为默认设置的 0.4 \AA^{-1} , 电子极小化为默认的 Pulay 混合, 选择 $10 \times 10 \times 10$ 的剖分网格。

选择以上计算参数验证晶体结构的计算准确性。采用以上参数计算 BCC 晶体结构的 Fe 元素的晶格常数为 2.84 \AA , 与实验值 2.87 \AA [31]接近, 误差为 0.79%, 说明上述计算参数选择比较合理。

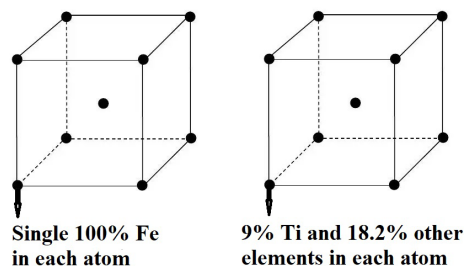


Figure 1. The model of HEA AlFeTi_{0.5}CrZnCu was built by VCA

图 1. VCA 方法建立高熵合金 AlFeTi_{0.5}CrZnCu 的结构模型

3. 结果与讨论

3.1. 结构性质

采用以上参数设置, 优化了高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 在 Ti 元素含量不同时的晶体结构, 优化后高熵合金的密度及晶格常数在表 2 中。图 2 表示高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 晶格常数及密度与 Ti 元素之间的关系。由表 2 及图 2 可以看出, AlFeTi_xCrZnCu 高熵合金的晶格常数随着 Ti 元素的增大而增大, 密度随着 Ti 元素的增大而减小。这可能是由于高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 的六种组成元素中 Ti 元素为六方密排结构, 且 Ti 元素密度也比较小。

Table 2. Lattice parameters and mass densities for the HEA AlFeTi_xCrZnCu ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

表 2. 高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 的晶格常数和密度($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Ti 元素摩尔含量	晶格常数 \AA	密度 g/cm^3
0	2.794	8.027
0.5	2.801	7.911
1	2.809	7.777
1.5	2.818	7.662
2	2.826	7.553
3	2.847	7.331

3.2. 弹性性质

通过对优化后高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 的晶体结构进行计算, 得到了高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 在 Ti 元素含量不同时的弹性常数 C_{ij} 、体积弹性模量 K 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 。不同 Ti 元素含量的高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 的弹性常数 C_{ij} 列于表 3 中, 因为已有研究表明该合金的晶体结构是简单的立方晶系, 因此弹性常数只有 C_{11} 、 C_{12} 及 C_{44} 三个。弹性常数不但是表征材料弹性的量, 还决定了其力学稳定性, 力学

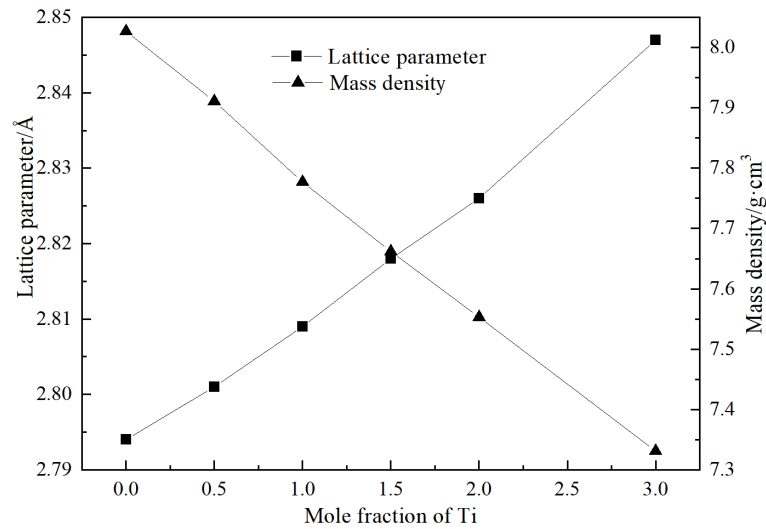


Figure 2. Relationship to the lattice parameters and mass densities among the HEA AlFeTi_xCrZnCu with different mole fraction of Ti

图 2. 高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 的晶格常数和密度与 Ti 含量的关系

稳定性是指在外力作用下，材料仍然保持原有状态的能力，根据金属材料立方晶系的力学稳定性判据[32]：

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + C_{12} > 0, C_{11} - C_{12} > 0 \quad (1)$$

在高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 中不含有 Ti 元素或是 Ti 元素含量比较小时，并不符合力学稳定性判据，只有 Ti 元素摩尔含量为 2 和 3 时，高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 才符合力学稳定性判据，说明增加 Ti 元素含量可以适当提高该合金的力学稳定性。

Table 3. Elastic constants (C_{ij}) of the HEA AlFeTi_xCrZnCu ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$) (GPa)

表 3. 高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 的弹性常数(C_{ij}) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$) (GPa)

Ti 元素摩尔含量	C_{11}	C_{12}	C_{44}
0	-205.5	790.1	268.1
0.5	-12.9	678.1	257.3
1	158.5	557.1	174.8
1.5	398.1	415.3	201.3
2	457.6	364.1	226.9
3	620.1	237.5	276.3

Table 4. Young's modulus (E , GPa), bulk modulus (K , GPa), and Poisson's ratios of HEA AlFeTi_xCrZnCu ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

表 4. 高熵合金 AlFeTi_xCrZnCu 的杨氏模量 E (GPa)、体积弹性模量 K (GPa)、泊松比 ν ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Ti 元素摩尔含量	E	K	ν
0	-2341.1	458.2	1.35
0.5	-1395.2	447.7	1.02
1	-708.8	424.2	0.79
1.5	-25.9	409.6	0.51
2	134.9	395.3	0.44
3	488.6	365.1	0.27

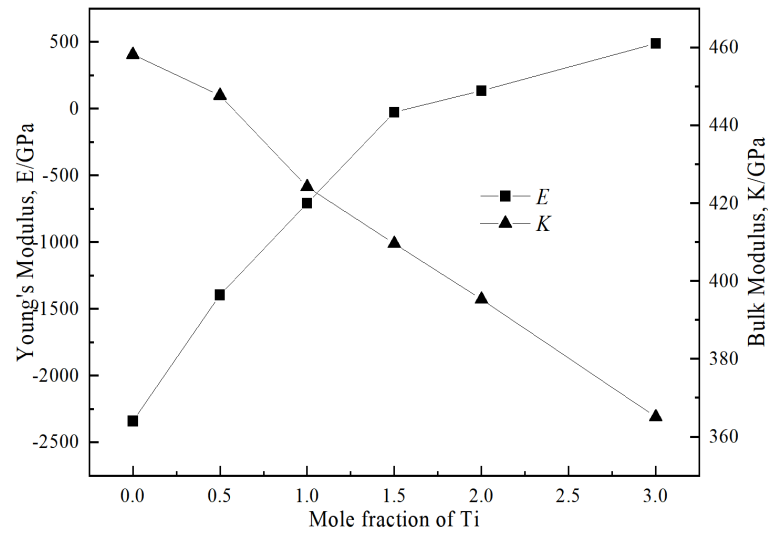


Figure 3. Relationships to Young's modulus E and bulk modulus K to the mole fraction of Ti for the HEA $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$

图 3. 高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的杨氏模量 E 、体积弹性模量 K 随 Ti 含量的变化

Table 5. Bulk modulus K of the HEA $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ by VRH approximation (GPa) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

表 5. 采用 VRH 近似计算高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的体积弹性模量 K (GPa) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Ti 元素摩尔含量	K_V	K_R	K_H
0	458.2	458.2	458.2
0.5	447.7	447.7	447.7
1	424.2	424.2	424.2
1.5	409.6	409.6	409.6
2	395.3	395.3	395.3
3	365.1	365.1	365.1

Table 6. Shear modulus G of the HEA $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ by VRH approximation (GPa) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

表 6. 采用 VRH 近似计算高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的剪切模量 G (GPa) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Ti 元素摩尔含量	G_V	G_R	G_H
0	-50.2	619.6	284.7
0.5	-34.1	435.1	200.5
1	25.2	701.7	363.4
1.5	149.9	-22.6	63.6
2	173.8	91.9	132.9
3	242.5	237.7	238.6

Table 7. Poisson's ratios ν , ratios of shear modulus G to bulk modulus K for the HEA $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

表 7. 高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的泊松比 ν 、剪切模量 G 与体积弹性模量 K 的比值 ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Ti 元素摩尔含量	ν	G/K
0	1.35	0.62

Continued

0.5	1.02	0.45
1	0.79	0.85
1.5	0.51	0.15
2	0.44	0.33
3	0.27	0.65

表 4 中列出了高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 在 Ti 元素含量不同时的杨氏模量 E 、体积弹性模量 K 、泊松比 ν 。杨氏模量 E (Young's modulus) 是纵向的弹性模量, 即金属材料在弹性限度内抵御抗压或抗拉的物理量, 是外力作用下单向拉压的正应力与线应变的比值。它是衡量金属材料产生弹性变形的难易程度, 当杨氏模量 E 越大, 金属材料在纵向产生弹性变形所需的应力就越大, 金属材料的刚度就越大, 即在一定应力作用下, 产生的弹性变形就越小。

从表 4 中可以看出, $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 高熵合金只有在 Ti 元素摩尔含量为 2, 3 时杨氏模量为正值, 说明 Ti 元素含量的增加可以减小高熵合金的弹性变形。体积弹性模量 K 是弹性体受到静水压时与体积应变的比值, 是反映金属材料抵抗断裂能力的弹性模量。从表 4 及图 3 可以看出, Ti 元素含量的增加减小了高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的体积弹性模量, 因此 Ti 元素含量的增加会降低高熵合金抵抗断裂的能力。

为了进一步了解高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 在 Ti 元素含量不同的力学性能, 采用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似[33]计算的体积弹性模量 K_V 、 K_R 、 K_H , 剪切模量 G_V 、 G_R 、 G_H 结果列于表 5 及表 6 中。由表 5 计算结果可以看出采用 VRH 近似计算高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 不同 Ti 元素含量时的体积弹性模量 K 并无明显差别, 但是表 6 中的剪切模量 G 的计算结果相差很大, 在 Ti 元素含量较少或是不含 Ti 元素时剪切模量出现了负值。

此外泊松比 ν 、剪切模量 G 与体积弹性模量 K 的比值是决定金属材料的脆/韧性的物理量。研究表明泊松比 ν 为 0.33 左右时金属为韧性材料, 其余为脆性材料[34]; 以剪切模量 G 与体积弹性模量 K 的比值为判断依据时, 以 0.57 作为分界点, 小于 0.57 时为韧性材料, 大于 0.57 时为脆性材料[35]。

高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 在 Ti 元素含量不同时的泊松比 ν 及剪切模量与体积弹性模量的比值计算结果在表 7 中。由表 7 中的计算可以看出, 判断金属材料脆/韧性如果以泊松比 ν 作为依据时, 高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 都是脆性材料, 与 Ti 元素含量无关; 而以剪切模量与体积弹性模量的比值作为判定依据时, $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 高熵合金只有在 Ti 的摩尔含量为 0.5、1.5 或 2 时为韧性材料。很显然金属材料的脆/韧性判定依据不同时, 合金的脆/韧性就不同。这是因为泊松比 ν 是金属材料单向受拉压时横向正应变与纵向正应变的比值, 是金属材料弹性常数中反映横向变形的, 但是剪切模量是材料弹性限度内切应力与切应变的比值, 是纵向变形的弹性常数, 是衡量金属材料抵抗切应变的能力。

3.3. 生成热

优化高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 及该合金所含金属元素单质晶体结构之后, 得到了 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的平衡晶格结构及基态总能量。本文中生成热可以下式算出:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{total}} - \left(\sum x_{\text{ele}} E_{\text{ele}} \right) / \left(\sum x_{\text{ele}} \right) \quad (2)$$

公式(2)中, E_{form} 为生成热, E_{total} 为基态总能量, x_{ele} 为金属元素单质的摩尔含量, E_{ele} 是平衡晶体结构下单个晶胞的能量。高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 在 Ti 元素含量不同时的基态总能量及生成热计算结果列于表 8 中, 图 4 表示基态总能量和生成热随着 Ti 元素含量的变化。

金属材料的热力学稳定性是生成的物质能不能转化成其它物质或是其本身有没有自发反应的趋势，这跟吉布斯自由能有关，而生成热和温度共同决定了吉布斯自由能。本文的第一性原理密度泛函理论是一种从头计算的方法，该方法的特点就是没有经验参数，默认温度无变化。既然没有温度影响，本文中高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的影响热力学稳定性的吉布斯自由能就只与生成热有关。表 8 中计算结果表明高熵合金不同 Ti 元素含量时的基态总能量均为负值。基态是指正常状态下，原子在最低能级，这时电子在离核最近的轨道上运动，这种定态称为基态。基态是电子的稳定状态，因此体系的稳定性就与基态总能量有关。高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的基态总能量计算结果均为负值说明高熵合金的体系是比较稳定的，与 Ti 元素含量没有关系，而高熵合金体系的稳定说明结构内并没有形成复杂相的金属间化合物，是简单的立方结构。高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的生成热计算结果也均为负值，说明高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的热力学稳定性也较好，Ti 元素含量并没有影响。由图 4 发现，随着 Ti 元素含量增大，高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的基态总能量及生成热都提高， $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 高熵合金的体系稳定性及热力学稳定性会降低。

Table 8. The total energies (eV) and the heat of formation (kJ/mol) for the HEA $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)
表 8. 高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的基态总能量(eV)及生成热(kJ/mol) ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3$)

Ti 元素摩尔含量	基态总能量 eV	生成热 kJ/mol
0	-448	-5752
0.5	-405.2	-4191
1	-370.6	-2991
1.5	-343.2	-2109
2	-320.4	-1412
3	-284.8	-601

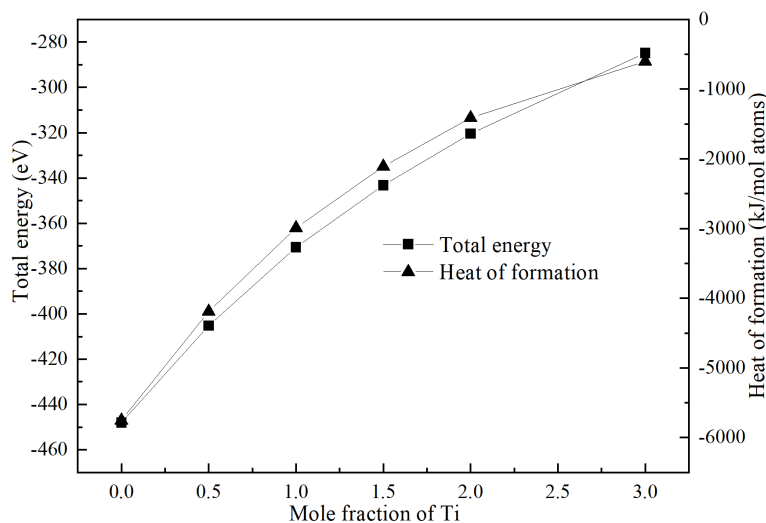


Figure 4. Relationships to the total energy and the heat of formation for the HEA $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$

图 4. 高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的基态总能量及生成热随 Ti 含量的变化

4. 结论

- 1) 高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的晶格常数随着 Ti 元素含量的增加而增大，密度随之减小；

2) 通过计算不同 Ti 元素含量的高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的弹性常数, 发现 Ti 元素含量增加会提高其力学稳定性; 但是脆/韧性会因为 Ti 元素含量或是脆/韧性判据不同而不同;

3) 本文设置的计算参数下, Ti 元素含量的增加并没有改变高熵合金 $\text{AlFeTi}_x\text{CrZnCu}$ 的体系稳定性及热力学稳定性, 只是使其有所降低。

基金项目

山西省科技重大专项项目资助(项目号 20201102003), 运城学院博士科研启动项目(项目号 YQ-2017020)。

参考文献

- [1] Malik, A.S., Boyko, O., Atkar, N. and Young, W.F. (2001) A Comparative Study of MR Imaging Profile of Titanium Pedicle Screws. *Acta Radiologica*, **42**, 291-293. <https://doi.org/10.1080/028418501127346846>
- [2] Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., et al. (2004) Formation of Simple Crystal Structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V Alloys with Multiprincipal Metallic Elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35**, 2533-2536. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
- [3] Huang, P.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., et al. (2004) Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 74-78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
- [4] Yeh, J.W., Lin, S.J., Chin, T.S., et al. (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- [5] Hsu, C.Y., Yeh, J.W., Chen, S.K., et al. (2004) Wear Resistance and High-Temperature Compression Strength of Fcc CuCoNiCrAl0.5Fe Alloy with Boron Addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35**, 1465-1469. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0254-x>
- [6] Mariela, F.G., Guillermo, B. and Hugo, O.M. (2012) Determination of the Transition to the High Entropy Regime for Alloys Ofrefractory Elements. *Journal of Alloys and Compounds*, **534**, 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.053>
- [7] Wang, W.R., Wang, W.L., Wang, S.C., et al. (2012) Effects of Al Addition on the Microstructure and Mechanical Property of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ High-Entropy Alloys. *Intermetallics*, **26**, 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.005>
- [8] Senkov, O.N., Scott, J.M., Sendova, S.V., et al. (2011) Microstructure and Room Temperature Properties of a High-Entropy TaNbHfZrTi Alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 6043-6048. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171>
- [9] Tong, C.J., Chen, Y.L., Yeh, J.W., et al. (2005) Microstructure Characterization of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **36**, 881-893. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0283-0>
- [10] Tong, C.J., Chen, M.R., Yeh, J.W., et al. (2005) Mechanical Performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **36**, 1263-1271. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0218-9>
- [11] Wu, J.M., Lin, S.J., Yeh, J.W., et al. (2006) Adhesive Wear Behavior of $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High-Entropy Alloys as a Function of Aluminum Content. *Wear*, **261**, 513-519. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.12.008>
- [12] Tung, C.C., Yeh, J.W., Shun, T.T., et al. (2007) on the Elemental Effect of AlCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System. *Materials Letters*, **61**, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.140>
- [13] Varalakshmi, S., Kamaraj, M. and Murty, B.S. (2008) Synthesis and Characterization of Nanocrystalline AlFeTiCrZnCu High Entropy Solid Solution by Mechanical Alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, **460**, 253-257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.104>
- [14] Varalashmi, S., Rao, G.A., Kamaraj, M., et al. (2010) Hot Consolidation and Mechanical Properties of Nanocrystalline Equiatomic AlFeTiCrZnCu High Entropy Alloy After Mechanical Alloying. *Journal of Materials Science*, **45**, 5158-5163. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4246-5>
- [15] Li, Z., Pradeep, K.G., Deng, Y., et al. (2016) Metastable High-Entropy Dual-Phase Alloys Overcome the Strength-Ductility Trade-Off. *Nature*, **534**, 227-230. <https://doi.org/10.1038/nature17981>

- [16] Shi, D.M., Wen, B., Roderick, M., *et al.* (2009) First-Principles Studies of Al-Ni Intermetallic Compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 2664-2669. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.026>
- [17] Yang, Z., Shi, D., Wen, B., *et al.* (2010) First-Principle Studies of Ca-X (X=Si, Ge, Sn, Pb) Intermetallic Compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, **183**, 136-143. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.11.007>
- [18] Wen, B., Zhao, J., Bai, F., *et al.* (2008) First-Principle Studies of Al-Ru Intermetallic Compounds. *Intermetallics*, **16**, 333-339. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.11.003>
- [19] Zhou, Y., Wen, B., Ma, Y.Q., *et al.* (2012) First-Principles Studies of Ni-Ta Intermetallic Compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, **187**, 211-218. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.01.001>
- [20] Zhu, A., Wang, J., Zhao, D., *et al.* (2011) Native Defects and Pr Impurities in Orthorhombic CaTiO₃ by First-Principles Calculations. *Physica B: Condensed Matter*, **406**, 2697-2702. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.04.010>
- [21] Zhu, A., Wang, J., Du, Y., *et al.* (2012) Effects of Zn Impurities on the Electronic Properties of Pr Doped CaTiO₃. *Physica B: Condensed Matter*, **407**, 849-854. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.12.096>
- [22] Huang, G.Q. and Wang, J.X. (2012) Magnetic Behavior of Mn-Doped GaN (11-00) Film from First-Principles Calculation. *Journal of Applied Physics*, **111**, Article ID: 43907. <https://doi.org/10.1063/1.3685901>
- [23] Wang, J.X. and Huang, G.Q. (2012) Atomic and Electronic Structure of Mn-Doped GaN (1̄00) Film from First-Principles Calculations. *Physica Status Solidi C*, **9**, 101-104. <https://doi.org/10.1002/pssc.201084191>
- [24] Segall, M.D., Lindan, J.D., Probert, J.J., *et al.* (2002) First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2717-2744. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>
- [25] Ramer, N.J. and Rappe, A.M. (2000) Application of a New Virtual Crystal Approach for the Study of Disordered Perovskites. *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, **61**, 315-320. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00300-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00300-5)
- [26] Bellaiche, L. and Vanderbilt, D. (2000) Virtual Crystal Approximation Revisited: Application to Dielectric and Piezoelectric Properties of Perovskites. *Physical Review B*, **61**, 7877-7882. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.7877>
- [27] Winkler, B., Pickard, C. and Milman, V. (2002) Applicability of a Quantum Mechanical virtual Crystal Approximation' to Study Al/Si-Disorder. *Chemical Physics Letters*, **362**, 266-270. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01029-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01029-1)
- [28] Payne, M.C., Teter, M.P., Allan, D.C., *et al.* (1992) Iterative Minimization Techniques For *ab Initio* Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. *Reviews of Modern Physics*, **64**, 1045-1097. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>
- [29] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [30] Hamann, D.R., Schluter, M. and Chiang, C. (1979) Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, **43**, 1494-1497. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>
- [31] Leung, T.C., Chan, C.T. and Harmon, B.N. (1991) Ground-State Properties of Fe, Co, Ni, and Their Monoxides: Results of the Generalized Gradient Approximation. *Physical Reviews B*, **44**, 2923-2927. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.2923>
- [32] Nye, J.F. (1985) *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Physical Properties of Crystals, Oxford University Press, Oxford.
- [33] Anderson, O.L. (1963) A Simplified Method for Calculating the Debye Temperature from Elastic Constants. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, **24**, 909-917. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2)
- [34] Lyapin, A.G. and Brazhkin, V.V. (2002) Correlations Between the Physical Properties of the Carbon Phases Obtained at a High Pressure from C₆₀ Fullerite. *Physics of the Solid State*, **44**, 405-409. <https://doi.org/10.1134/1.1462656>
- [35] Pugh, S.F. (2009) XCII. Relations Between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **45**, 823-843. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>