

## $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$ 系高熵合金成分和弹性性质关系

王浩玉 农智升 王继杰 朱景川

### Relationship between compositions and elastic properties of $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$ high entropy alloys

Wang Hao-Yu Nong Zhi-Sheng Wang Ji-Jie Zhu Jing-Chuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 036101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181893

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181893>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

高压下 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ 结构、电子及弹性性质的第一性原理研究

First principles investigations of structural, electronic and elastic properties of ammonium perchlorate under high pressures  
物理学报. 2016, 65(12): 126102 <https://doi.org/10.7498/aps.65.126102>

$\text{Ca}_0.5\text{Sr}_0.5\text{TiO}_3$ 弹性和热学性质的第一性原理研究

First-principles study on the elastic and thermal properties of  $\text{Ca}_0.5\text{Sr}_0.5\text{TiO}_3$   
物理学报. 2015, 64(20): 207102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.207102>

$\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 合金热力学性质的第一性原理研究

First-principles study on thermodynamic properties of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  alloys  
物理学报. 2016, 65(15): 157303 <https://doi.org/10.7498/aps.65.157303>

二氧化铀电子结构和弹性性质的第一性原理研究

Study on the electronic structure and elastic constants of uranium dioxide by first principles  
物理学报. 2015, 64(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.097101>

基于第一性原理计算Rh含量对Ir-Rh合金力学性能的影响

Effect of Rh content on the mechanical properties of Ir-Rh alloy based on the first principle  
物理学报. 2016, 65(15): 156201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.156201>

# Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系高熵合金成分和弹性性质关系\*

王浩玉<sup>1)</sup> 农智升<sup>1)†</sup> 王继杰<sup>1)</sup> 朱景川<sup>2)</sup>

1) (沈阳航空航天大学材料科学与工程学院, 沈阳 110136)

2) (哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

(2018 年 10 月 23 日收到; 2018 年 12 月 4 日收到修改稿)

为了探索 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系高熵合金组成成分和弹性性质的关系, 结合固溶体特征参数和第一性原理计算, 研究 Al 元素含量对 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 合金结构和弹性性质的影响, 并分析合金固溶体特征参数与弹性性质之间的关系. 结果表明: Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金的价电子浓度随着 Al 含量的增加逐渐减小, 合金在体心立方结构下的形成焓均低于面心立方结构, 说明研究的 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金会形成单一的体心立方结构固溶体; 合金的晶格常数和形成能力强弱随着 Al 含量的增加而增大, 但合金的结构稳定性略有下降; 当合金元素按照等原子比进行成分分配时, 合金的原子尺寸差异最大; Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金中不同原子之间除了金属键结合外, 还表现出一定的共价和离子键结合特征; 对于 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金而言, 随着热力学熵焓比的增大, 合金体弹模量和韧性随之增大; 随着合金混合焓的增加, 合金在压缩方向的各向异性程度明显降低. 热力学熵焓比和混合焓可作为 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系高熵合金成分设计的重要参数.

**关键词:** Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系高熵合金, 第一性原理计算, 固溶体特征参数, 弹性性质

**PACS:** 61.66.Dk, 63.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181893

## 1 引言

一般地, 将五种及五种以上金属元素以等摩尔比或近摩尔比混合得到的合金称为高熵合金<sup>[1-3]</sup>. 高熵合金通常为体心立方 (body centered cubic, BCC) 或面心立方 (face centered cubic, FCC) 结构的固溶体, 一般认为高熵效应是形成这种独特固溶体结构的主要原因<sup>[2]</sup>. 基于这样的固溶体结构, 高熵合金具有传统合金不能比拟的高硬度、高强度、耐腐蚀性、耐磨性和电磁性等综合性质<sup>[4,5]</sup>. 目前对于高熵合金的研究多数集中在含 AlCrFeNi 元素的体系, 并通过添加不同的合金元素对合金的性能进行调控, 以获得具有不同特性的高熵合金体系, 如高耐磨的 AlCo<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti 合金<sup>[6]</sup>、高强的 AlCoCrFeNiV 合金<sup>[7]</sup>以及抗高温氧化的 AlCrFeMn<sub>0.5</sub>NiTi 合金<sup>[8]</sup>体系等. 研究表明, 高熵

合金的结构和性能与合金成分有着密切的联系. 刘瑞文<sup>[9]</sup>研究了 Al 元素对 Al<sub>x</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> 高熵合金结构和性能的影响, 发现随着 Al 元素的增加, 合金的相结构由 FCC 固溶体逐渐向 BCC 固溶体转变, 并且合金的硬度逐渐增加.

对高熵合金成分的特征一般通过合金的固溶体特征参数进行描述, 并结合统计方法进行结构预测. 原子尺寸差  $\delta$  和热力学熵焓比  $\Omega$  通常被用于预测多组元合金分别形成无序固溶体、有序固溶体、金属间化合物和块状非晶时所处的参数区域<sup>[10]</sup>. 研究发现当合金的固溶体特征参数在  $\delta \leq 6.6\%$  和  $\Omega \geq 1.1$  时最易形成稳定的固溶体. 同时, 多主元合金的价电子浓度 (valance electron concentration, VEC) 在预测高熵合金形成单一 BCC、单一 FCC 或 BCC+FCC 的混合结构上起到很好的效果. 高熵合金的结构稳定性和弹性性质通常采用基于密

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51701128) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: nzsfr@163.com

度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算进行研究. 对单相 TiZrNbMoV<sub>x</sub> ( $x = 0-1.5$ ) 高熵合金的弹性性质的第一性原理计算表明<sup>[11]</sup>, 当合金的 VEC 在 4.72 左右时, 该合金具有最优弹性各向异性性质. 尽管在理论上已经有这些对高熵合金结构和弹性性质的研究, 但成分和性能之间的直接关系对于高熵合金体系设计而言仍是需关注的重点.

为了探索高熵合金的组成成分和弹性性质之间的关系, 本文选择 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 系列单相的合金体系进行研究. 该新型无 Co 的合金体系既包含了高熵合金最常采用的合金元素, 又满足了降低高熵合金成本的设计原则. 合金的组成成分采用固溶体特征参数进行表征, 理论的弹性性质通过第一性原理计算获得. 本文首先研究 Al 含量变化对合金结构和弹性性质的影响, 最后深入探讨固溶体特征参数与弹性性质之间的关系, 为更好地进行高熵合金体系设计提供理论参考.

## 2 计算方法

### 2.1 固溶体特征参数计算

为了表征不同 Al 元素含量下 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的组成成分, 引入原子尺寸差异  $\delta$ 、混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$ 、VEC 和热力学熵焓比  $\Omega$  这四个固溶体特征参数. 其中, 原子尺寸差异  $\delta$  与置换固溶体的形成有关, 计算式为<sup>[12]</sup>

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

式中,  $c_i$  是第  $i$  个元素的原子百分比,  $r_i$  是该原子的半径. 通常来说, 稳定的置换固溶体的原子尺寸差异  $\delta$  在 1—6 之间. 混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  是另一个影响固溶体形成的重要参数, 当混合焓的值在  $-0.17 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 0.1$  eV 区间时<sup>[10]</sup>, 高熵合金将形成稳定的固溶体结构. 混合焓的计算式为<sup>[13]</sup>

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

其中  $\Delta_{\text{mix}}^{AB}$  表示二元合金 AB 的混合焓, 通过第一性原理计算得出. VEC 理论适用于大多数高熵合金, 主要原理是通过描述原子的堆叠特征来判断高熵合金形成的结构, 其计算公式为<sup>[14]</sup>

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i, \quad (3)$$

其中  $(VEC)_i$  表示第  $i$  个元素的 VEC. 热力学熵焓比  $\Omega$  是一个结合热力学熵和焓的复合固溶体特征参数, 其表达式为<sup>[10]</sup>

$$\Delta S_{\text{conf}} = k_B \ln \omega = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i),$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad \Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{conf}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|}, \quad (4)$$

式中,  $\Delta S_{\text{conf}}$  为固溶体形成时的混合熵,  $T_m$  为合金的熔点,  $\Delta H_{\text{mix}}$  是由 (2) 式所计算的合金的混合焓. 本文对 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金固溶体参数的计算所用到的相关元素的物理参数如表 1 所列.

表 1 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金中元素的物理参数<sup>[15]</sup>

Table 1. Physical parameters of alloying elements in Al<sub>x</sub>CrFeNiTi alloys<sup>[15]</sup>.

元素	原子半径/Å	VEC	熔点 $T_m$ /°C
Al	1.432	3	660.2
Cr	1.249	6	1857
Fe	1.241	8	1535
Ni	1.246	10	1453
Ti	1.462	4	1660

### 2.2 第一性原理计算

为了研究 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 高熵合金的结构稳定性和弹性性质, 本文采用基于 DFT 的第一性原理对 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系高熵合金进行研究. Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金的晶体结构在基于 BCC 和 FCC 结构的超晶胞上建立, 其中所有原子进行随机占位, 并且满足最邻近原子不能为同类型原子的原则<sup>[8]</sup>. 合金元素的电子和离子之间的相互作用采用超软赝势进行描述, 电子交换关联函数采用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式<sup>[16]</sup>. 对建立的 BCC 结构的 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 合金, DFT 计算中所使用的  $k$  点分别设置为  $9 \times 9 \times 4, 8 \times 8 \times 1, 9 \times 9 \times 2, 9 \times 9 \times 3, 9 \times 9 \times 1$  和  $8 \times 8 \times 2$ ; 对建立的 FCC 结构的 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 合金,  $k$  点分别设置为  $7 \times 6 \times 7, 6 \times 8 \times 1, 7 \times 7 \times 1, 6 \times 6 \times 3, 7 \times 6 \times 1$  和  $6 \times 8 \times 3$ . 为了兼顾精度和计算速度, 将平面波截断能设置为 400 eV. 第一性原理自洽计算的收敛条件为: 每个原子上的力低于 0.01 eV/Å, 公差偏

移小于  $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ , 最大压力小于 0.02 GPa 和总能量小于  $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ .

材料的多晶体弹性性质, 包括体弹模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$ , 可以根据 Voigt-Reuss-Hill (V-R-H) 近似结合第一性原理计算获得的弹性常数进行预测, 计算公式分别为<sup>[17]</sup>

$$\begin{aligned}
 B_V &= \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}), \\
 B_R &= \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})}, \\
 G_V &= \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \\
 G_R &= \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})},
 \end{aligned} \tag{6}$$

其中  $C_{ij}$  代表材料的单晶弹性常数;  $S_{ij}$  为弹性柔度, 是弹性矩阵  $C_{ij}$  的逆矩阵.

材料的弹性各向异性是一个重要的弹性性质. 基于 Voigt 和 Reuss 模型获得的弹性模量, 在压缩方向上的各向异性  $A_B$  和剪切方向上各向异性的  $A_G$  通常被应用于研究材料的弹性各向异性, 计算式分别为<sup>[18]</sup>

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R}, \quad A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}. \tag{7}$$

$A_B$  和  $A_G$  的值能够描述合金的弹性各向异性性质, 值越大表明合金在该方向上的各向异性程度越大. 当  $A_B$  和  $A_G$  的值为 0% 时, 结构表现为各向同性特征; 而当  $A_B$  和  $A_G$  的值达到 100% 时就意味着合金的各向异性特征最大.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Al 含量对 $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$ 合金结构的影响

根据经典的多组元合金的 VEC 理论<sup>[15]</sup>, 不同的晶体结构有不同的 VEC 特征, 当  $VEC < 6.87$  时形成单一的 BCC 结构固溶体; 当  $VEC \geq 8.00$  时形成单一的 FCC 结构固溶体; 在  $6.87 \leq VEC < 8.00$  时形成 BCC 和 FCC 结构的混合固溶体. 不同 Al 元素含量下  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 高熵合金的 VEC 如图 1 所示. 除了  $x = 0$  时的 CrFeNiTi 四元合金的 VEC 略高于 6.78 外, 其余  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  ( $x = 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 五种合金的 VEC 均小于 6.87, 说明当 Al 含量的原子百分

$$\begin{aligned}
 B &= \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G = \frac{G_V + G_R}{2}, \\
 E &= \frac{9BG}{3B + G}, \quad \nu = \frac{3B - E}{6B},
 \end{aligned} \tag{5}$$

其中多晶体体弹模量  $B$  和剪切模量  $G$  分别是根据 Voigt 和 Reuss 模型获得的模量的算数平均值. 体弹模量  $B$  和剪切模量  $G$  的计算公式分别为<sup>[17]</sup>

比为 11.11 at.%, 20 at.%, 33.33 at.%, 42.86 at.% 和 50 at.% 时,  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金有可能形成单一 BCC 结构的固溶体. 此外, 从能量角度描述合金形成不同结构的能力强弱可以通过形成焓  $H_f$  进行表征,  $A_nB_m$  合金形成焓的计算式为<sup>[19]</sup>

$$H_f = \frac{E_{\text{tot}} - nE_{\text{solid}}^A - mE_{\text{solid}}^B}{n + m}, \tag{8}$$

式中  $E_{\text{tot}}$  是单相  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金经晶格优化后得到的平衡结构的总能量,  $n$  和  $m$  分别是不同合金元素在结构中对应的原子数目,  $E_{\text{solid}}^X$  是  $X$  元素在其初始平衡结构下的能量.

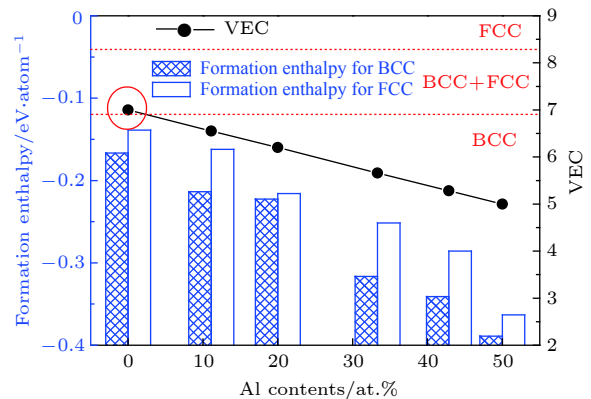


图 1 Al 含量对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的 VEC、形成焓和结构的影响, 其中当  $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$  时, 分别对应 Al 含量的原子百分比为 0, 11.11 at.%, 20 at.%, 33.33 at.%, 42.86 at.%, 50 at.%

Fig. 1. Effect of Al contents on valence electron concentration, formation enthalpy and structure of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloys. When  $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ , the atomic percentages corresponding to Al content are 0, 11.11 at.%, 20 at.%, 33.33 at.%, 42.86 at.%, 50 at.% respectively.

形成焓的数值代表化合物形成前后的能量差异, 拥有更低负值的形成焓的合金晶体结构更容易形成. 采用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno 方法<sup>[20]</sup>对建立的 BCC 和 FCC 结构的  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 合金进行晶格结构优化, 获得 BCC 和 FCC 结构下  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的平衡结构, 并根据 (8) 式计算得到不同 Al 含量下  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金形成不同结构的形成焓, 结果如图 1 所示. 可以看出, 在相同的 Al 含量下, BCC 结构  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  合金的形成焓均低于 FCC 结构下的合金, 这说明从能量角度上分析, 相对于 FCC 结构, 合金形成 BCC 结构固溶体所需能量更少, 由此可以推断, BCC 结构为  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金优先形成的结构. 另外, 随着 Al 含量的增加,  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的形成焓明显下降, 说明合金的形成能力随着 Al 含量的增加而增强. 与此同时, 由图 1 可以发现,  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的 VEC 随着 Al 含量的增大也逐渐下降. 固溶体的 VEC 值越低, 说明合金越易于形成低原子堆垛特征的结构, 即 BCC 结构, 这是因为这种原子堆垛方式的能量更稳定<sup>[14]</sup>. 这与形成焓的计算结果相符合.

VEC 理论和形成焓计算结果对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  ( $x = 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 这五种合金形成结构倾向性的结论完全符合, 但对于四元  $\text{CrFeNiTi}$  合金, 由于其区别于传统意义上的五元及以上的高熵合金, 虽然其 VEC 略高于判据中的 6.87, 但根据有关四元等摩尔比合金的文献报道<sup>[21]</sup>以及形成焓计算可知, 四元  $\text{CrFeNiTi}$  合金同样形成单一的 BCC 结构固溶体. 因此, 结合 VEC 理论和形成焓计算结果, 可以预测  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的晶体结构均为单相的 BCC 结构. 本文其余有关第一性原理的计算, 包括晶格常数、电子结构和弹性性质等, 对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的研究均基于 BCC 结构.

图 2 为 Al 含量对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金平衡结构下晶格常数和原子尺寸差异的影响. 由于所研究的  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的晶体结构是基于 BCC 结构上建立的超晶胞, 在计算充分弛豫后, 组成超晶胞的各个独立的单胞具有相似的晶格常数  $a$ ,  $b$  和  $c$ . 为了便于与实验数据进行对比, 采用晶格常数的算术平均数  $a_{\text{avg}}$  对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的晶格参数进行描述, 计算公式为<sup>[8]</sup>

$$a_{\text{avg}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{3} (a_i + b_i + c_i), \quad (9)$$

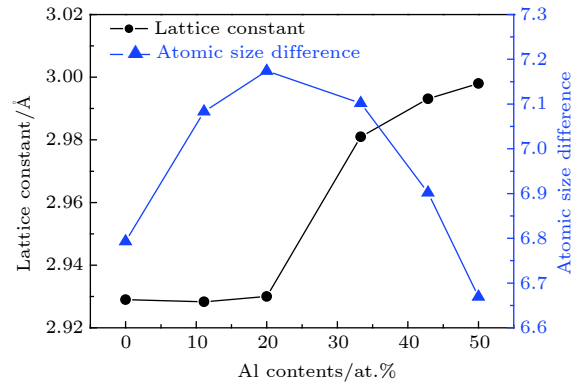


图 2 Al 含量对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的晶格常数和原子尺寸差异的影响

Fig. 2. Effect of Al contents on lattice constant and atomic size difference of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloys.

式中  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  分别表示结构优化后超晶胞中第  $i$  个单胞的晶格常数;  $n$  是超晶胞中单胞的数目. 根据含  $\text{AlCrFeNi}$  元素高熵合金的相关文献<sup>[1-5]</sup>, 形成稳定 BCC 结构时合金的晶格常数约为 2.92 Å. 由图 2 的晶格常数曲线可知, 当 Al 元素的原子百分比为 0, 11.11% 和 20% 时,  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  ( $x = 0, 0.5, 1$ ) 合金的晶格常数在 2.92 Å 附近, 形成的 BCC 结构固溶体更为稳定; 当 Al 元素的原子百分比为 33.33%, 42.86% 和 50% 时,  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  ( $x = 2, 3, 4$ ) 合金的晶格常数在 2.98—3.00 Å 之间. 这是由于 Al 元素的原子半径较大, Al 元素在合金体系中的比重增大使得  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的晶格参数明显增大.

从图 2 中原子尺寸差异  $\delta$  的曲线可以看出, 虽然合金的晶格常数随着 Al 含量增大逐渐增加, 但表征晶格畸变程度的原子尺寸差异并非持续增大. 当 Al 元素原子百分比含量低于 20 at.% 时, 随着大原子半径的 Al 元素的增加, 合金的原子尺寸差异逐渐增大; 当 Al 元素的含量超过 20 at.% 时, 此时随着 Al 含量的增加, 合金的原子尺寸差异却逐渐减小; 当  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金中各元素的配比为等摩尔比时, 即合金为  $\text{AlCrFeNiTi}$  时, 合金的原子尺寸差异到达最大. 这是由于初始较大原子半径的 Al 原子的加入提高了  $\text{CrFeNiTi}$  四元合金的晶格畸变程度, 但随着 Al 元素含量在合金中的比重增加, 使得合金趋向于形成以 Al 为基体的固溶体, 因此转而使合金的原子尺寸差异即晶格畸变降低.

为了研究  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的结构稳定性来源, 计算了  $\text{CrFeNiTi}$  合金、 $\text{Al}_2\text{CrFeNiTi}$  合金和  $\text{Al}_4\text{CrFeNiTi}$  合金在平衡结构下的总态密度, 结果如图 3 所示. 费米能级处 (0 eV) 较高的态密

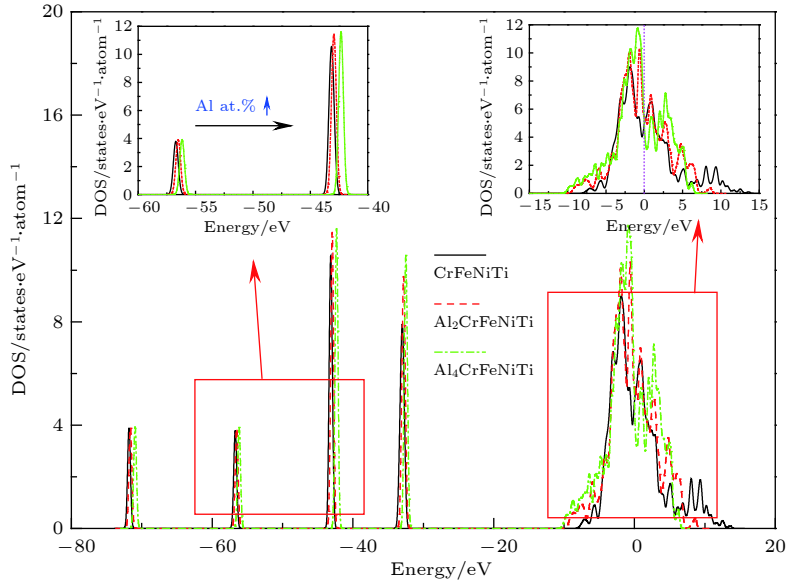


图3 CrFeNiTi, Al<sub>2</sub>CrFeNiTi 和 Al<sub>4</sub>CrFeNiTi 合金的总态密度

Fig. 3. Density of states (DOS) of CrFeNiTi, Al<sub>2</sub>CrFeNiTi and Al<sub>4</sub>CrFeNiTi alloys.

度值说明了这三种合金均表现出明显的金属特征. 随着合金体系中 Al 元素含量的不断增加, 合金的总态密度在低能级处的峰位 (-72, -57, -44 和 -24 eV 附近) 向高能级方向移动, 同时, 总态密度在高能级处 (费米能级附近) 呈现同样的规律, 说明随着 Al 含量增加, Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金晶体结构的稳定性有所下降.

除了分析总态密度的变化趋势之外, 合金的结构稳定性还可以通过计算合金在平衡结构下的结合能  $E_c$  进行定性描述. 结合能  $E_c$  反映了晶体被分解为单个原子所需要的能量,  $A_nB_m$  合金结合能的计算公式为<sup>[19]</sup>

$$E_c = \frac{E_{tot} - nE_{atom}^A - mE_{atom}^B}{n + m}, \quad (10)$$

其中  $E_{tot}$  是合金在平衡结构下的总能量,  $n$  和  $m$  分别是不同合金元素在结构中对应的原子数目,  $E_{atom}^X$  是孤立  $X$  原子的能量. 更低的结合能  $E_c$  说明分解该晶体结构需要更大的能量, 此时该晶体结构的稳定性更高. 计算获得的 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 合金在平衡结构下  $E_c$  分别为 -5.64, -5.48, -5.31, -5.18, -5.04 和 -4.96 eV/atom, 说明随着 Al 含量增加, Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 合金的结合能不断升高, 分解合金结构所需能量减小, 合金的结构稳定性逐渐下降. 这与态密度的分析结果完全一致.

差分电荷密度和原子布居数能够描述合金键合之后原子电荷分布的变化情况, 可以用来研究不

同元素对合金中成键的贡献. 以 Al<sub>2</sub>CrFeNiTi 合金作为例子, 图 4(a) 为选取的包含所有组成原子的部分 (110) 截面上的差分电荷密度分布图. 原子之间电荷密度的明显增加说明成键后合金内形成离域的价电子云, 这是原子间形成金属键结合的显

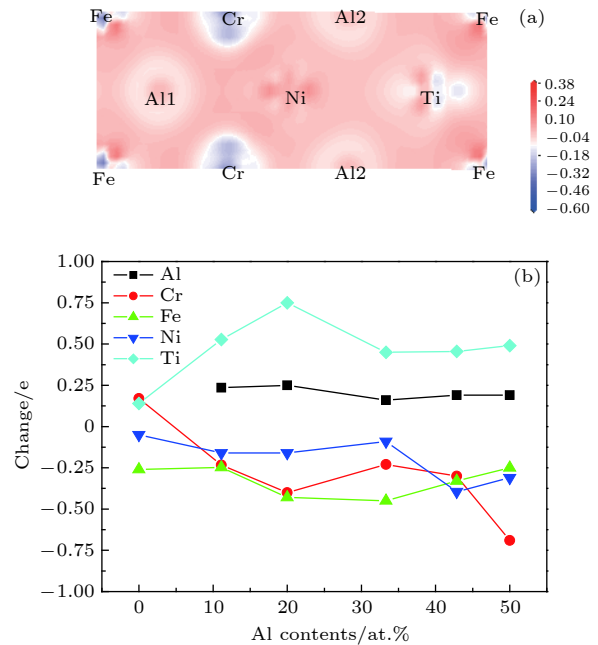


图4 Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金的电荷分布 (a) Al<sub>2</sub>CrFeNiTi 在 (110) 面的差分电荷密度; (b) Al<sub>x</sub>CrFeNiTi 系合金的原子布居数

Fig. 4. Charge distribution of Al<sub>x</sub>CrFeNiTi alloys: (a) Electron density difference map on (110) plane for Al<sub>2</sub>CrFeNiTi; (b) the atomic Mulliken population of Al<sub>x</sub>CrFeNiTi alloys.

著特点. 此外, Fe 和 Ni 原子在得电子区域以及 Al 和 Ti 原子在失电子区域均表现出一定的方向性, 说明这些原子的键合可能具有离子结合的特征; 而 Cr-Cr 原子之间存在一定共价键特征的差分电荷密度分布. 图 4(b) 为 BCC 结构的  $Al_xCrFeNiTi$  系合金在平衡结构下不同元素的原子布居数分析结果. 由于在计算过程中同种元素的每一个原子都具有极其相似的得失电子的能力, 因此在图 4(b) 中不同元素的原子布居数是该种元素所有原子的原子布居数的平均值. 当原子布居数的平均值为正时, 意味着该元素在键合之后失去电子, 而布居数为负值则意味着得到电子; 更小的负值 (或更大的正值) 说明该元素具有更强的得 (失) 电子的能力<sup>[22]</sup>. 由图 4(b) 可知, Al 原子和 Ti 原子在成键后均是失去电子, 而 Ni 原子和 Fe 原子均得到电子. Cr 原子除了在四元 CrFeNiTi 合金时失去电子, 在其余  $Al_xCrFeNiTi$  ( $x = 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 合金中均得到电子. 价电子主要从 Al 原子和 Ti 原子的 s 轨道上转移到了 Cr 原子、Ni 原子和 Fe 原子上, 并且 Ti 原子展现出比 Al 原子更强的失电子的能力. 随 Al 元素含量的增加, Cr 和 Ni 原子得电子能力呈现出增强的趋势, 而 Fe 原子基本保持不变. 另外, 除四元 CrFeNiTi 合金以外, 其余合金中 Fe 元素与 Ti 元素的布居数随 Al 元素含量变化的曲线上呈一定的对称分布特征, 可以推测 Ti 原子失去的电子有可能主要迁移到 Fe 原子上. 在合金中存在元素电荷迁移现象意味着有不同元素原子之间存在一定的离子键作用力, 这有利于合金形成稳定的结构. 结合差分电荷密度和原子布居数分析, 在  $Al_xCrFeNiTi$  系合金中原子之间的键和作用既有金属键结合作用又存在一定的共价和离子键结合作用, 这样的多种键合相互作用, 使得合金具有较好的结构稳定性.

### 3.2 Al 含量对 $Al_xCrFeNiTi$ 合金弹性性质的影响

材料的弹性常数是直观表述材料弹性性质的重要参数, 反映了晶体结构的力学稳定性, 对研究合金的弹性性质如弹性模量和弹性各向异性等具有重要意义. 表 2 为通过第一性原理计算获得的不同 Al 含量下  $Al_xCrFeNiTi$  系合金的弹性常数  $C_{ij}$ .

合金的机械稳定性可通过弹性常数进行判断. 对于本文研究的基于 BCC 结构下的  $Al_xCrFeNiTi$  系合金, 基态下 (0 K, 0 GPa) 机械稳定性判据为<sup>[23]</sup>

$$\begin{aligned} C_{ij} > 0; C_{11} + C_{22} > 2C_{12}; C_{11} + C_{33} > 2C_{13}; \\ C_{22} + C_{33} > 2C_{23}; \\ C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0. \end{aligned} \quad (11)$$

结合表 2 中获得的  $Al_xCrFeNiTi$  系合金的弹性常数, 可知所有数据均满足弹性稳定性判据, 说明  $Al_xCrFeNiTi$  系合金在基态下均具有良好的机械稳定性, 同样说明了  $Al_xCrFeNiTi$  系合金具有稳定的晶体结构.

为了预测  $Al_xCrFeNiTi$  系合金的弹性性质, 采用 (5) 和 (6) 式中的 V-R-H 近似方法, 计算得到了多晶体  $Al_xCrFeNiTi$  系合金的弹性常数, 结果如图 5 所示. 体弹模量  $B$  反映晶体在外部压力下抵抗体积变形的能力, 剪切模量  $G$  是晶体在剪切应力下抵抗可逆变形的度量, 杨氏模量  $E$  是表征晶体在弹性极限内抗压或抗拉的物理量<sup>[23]</sup>. 从图 5 可以看出, 合金的体弹模量  $B$  分布在 130—200 GPa 之间, 剪切模量  $G$  大小从 50 到 80 GPa, 杨氏模量  $E$  在 130—240 GPa 之间. 随着  $Al_xCrFeNiTi$  系合金中 Al 含量的增多, 合金的体弹模量  $B$  整体呈下降趋势, CrFeNiTi 的体弹模量  $B$  最大; 剪切模量  $G$  整体变化不大,  $Al_4CrFeNiTi$  的剪切模量  $G$  最大; 杨氏模量  $E$  呈先升高后下降最后上升的趋势,  $Al_4CrFeNiTi$  的杨氏模量  $E$  最大. 因此,

表 2 不同 Al 含量下  $Al_xCrFeNiTi$  系合金的弹性常数  $C_{ij}$   
Table 2. Elastic constant  $C_{ij}$  (in GPa) of  $Al_xCrFeNiTi$  alloys with different Al contents.

合金	弹性常数 $C_{ij}$ /GPa								
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
CrFeNiTi	276.1	158.8	158.8	276.1	158.8	274.4	46.1	46.1	95.0
$Al_{0.5}CrFeNiTi$	233.3	173.6	136.1	233.3	136.1	246.5	87.1	87.1	102.9
AlCrFeNiTi	198.1	139.3	139.3	198.1	139.3	218.1	90.3	90.3	91.5
$Al_2CrFeNiTi$	158.3	118.4	118.4	158.3	118.4	245.8	75.7	75.7	80.7
$Al_3CrFeNiTi$	191.6	124.9	130.4	191.6	130.4	148.2	104.6	104.6	77.3
$Al_4CrFeNiTi$	213.4	91.6	91.6	213.4	91.6	207.1	99.8	99.8	106.9

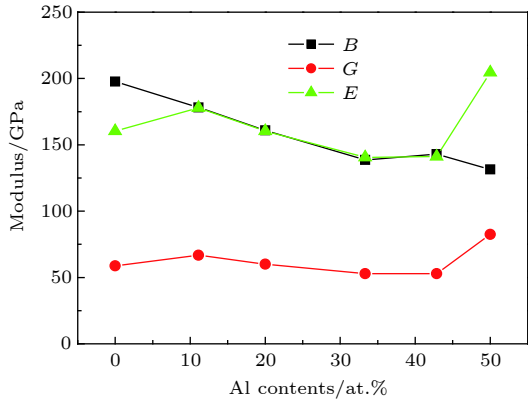


图 5 Al 含量对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金弹性模量的影响  
Fig. 5. The effect of Al contents on elastic constants  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloys.

Al 含量的增加使得  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  合金抵抗体积变形的能力逐渐减弱, 而抵抗可逆变形以及在弹性范围内抗压的能力有所提高。

脆韧性是材料一个非常重要的性质, 用来描述材料在断裂前吸收能量和进行塑性变形的能力, 通常综合使用体弹模量和剪切模量的比值  $B/G$ 、泊松比  $\nu$  和  $(C_{12} - C_{44})$  这三个参数对合金的脆韧性进行预测. 当合金同时满足  $B/G > 1.75$ ,  $\nu > 0.26$  和  $(C_{12} - C_{44}) > 0$  时, 合金表现出韧性特征, 否则呈脆性<sup>[24]</sup>. 图 6 为 Al 含量对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的  $B/G$ 、泊松比  $\nu$  和  $(C_{12} - C_{44})$  的影响. 除了  $\text{Al}_4\text{CrFeNiTi}$  呈现脆性 (其中,  $B/G$  大约为 1.5, 泊松比  $\nu$  约为 2.3,  $(C_{12} - C_{44})$  为  $-18$  GPa) 外, 其余的  $\text{CrFeNiTi}$ ,  $\text{Al}_{0.5}\text{CrFeNiTi}$ ,  $\text{Al}_1\text{CrFeNiTi}$ ,  $\text{Al}_2\text{CrFeNiTi}$  和  $\text{Al}_3\text{CrFeNiTi}$  合金均表现明显的韧性特

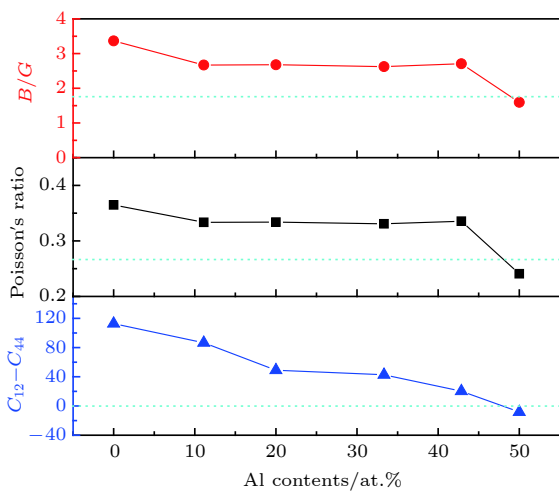


图 6 Al 含量对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的  $B/G$ 、泊松比  $\nu$  和  $(C_{12} - C_{44})$  的影响  
Fig. 6. Effect of Al contents on  $B/G$ , Poisson's ratio  $\nu$  and  $(C_{12} - C_{44})$  of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloys.

征. 并且随着 Al 含量的增加, 这三个参数均呈缓慢下降趋势, 其中  $B/G$  曲线和泊松比  $\nu$  曲线变化一致. 在  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金中  $\text{CrFeNiTi}$  合金的  $B/G$ 、泊松比  $\nu$  和  $(C_{12} - C_{44})$  均为最大, 说明  $\text{CrFeNiTi}$  合金的韧性最好,  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的韧性随着 Al 含量的增加而降低, 而当 Al 的原子百分比含量增大至 50% 时, 合金由韧性转变为脆性。

### 3.3 $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$ 系合金固溶体特征参数与弹性性质的关系

高熵合金组成成分和弹性性质之间的关系是高熵合金体系成分设计所关注的重点, 结合研究获得的 Al 含量对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金弹性性质的影响, 通过固溶体特征参数对合金的组成成分进行表征, 并作为横坐标, 以计算获得的合金弹性性质作为纵坐标, 探索  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金成分和弹性性质的关系. 图 7 为  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金固溶体特征参数和弹性性质之间的关系. 从图 7(a) 可以看出, 剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$  与热力学熵焓比  $\Omega$  虽然没有明显的关系, 但体弹模量  $B$  和  $B/G$  都随着热力学熵焓比  $\Omega$  的升高呈上升趋势. 这说明通过调整元素成分改变  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的热力学熵焓比  $\Omega$ , 可以控制合金抵抗压缩时体积变形和韧脆性的能力. 当提高合金的热力学熵焓比  $\Omega$  时, 合金将获得更好的抵抗压缩时体积变形和韧性的能力. 对于合金的弹性各向异性而言, 仅存在与混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  有明显的关系, 如图 7(b) 所示. 在压缩方向上的各向异性程度  $A_B$  随着混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  的增加而下降, 这说明若想在压缩方向上获得各向同性特性较好的  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金, 可以通过改变成分提高合金的混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  来实现。

为了进一步验证  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金弹性各向异性的性质, 根据图 7(b) 选取了弹性各向异性较小的  $\text{CrFeNiTi}$  和各向异性较大的  $\text{Al}_2\text{CrFeNiTi}$  的两个合金, 对其杨氏模量  $E$  在三维空间里各向异性的曲面表示进行研究, 结果如图 8 所示. 由于建立的  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的晶体结构属于四方晶系晶体结构, 相应的杨氏模量  $E$  在三维空间里各向异性的曲面可以根据 (12) 式进行计算<sup>[25]</sup>:

$$\frac{1}{E} = [(l_1^4 + l_2^4) s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_1^2 l_2^2 (2s_{12} + s_{66}) + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44})], \quad (12)$$

其中  $l_1$ ,  $l_2$  和  $l_3$  分别是  $X$ ,  $Y$  和  $Z$  轴方向上的余弦;



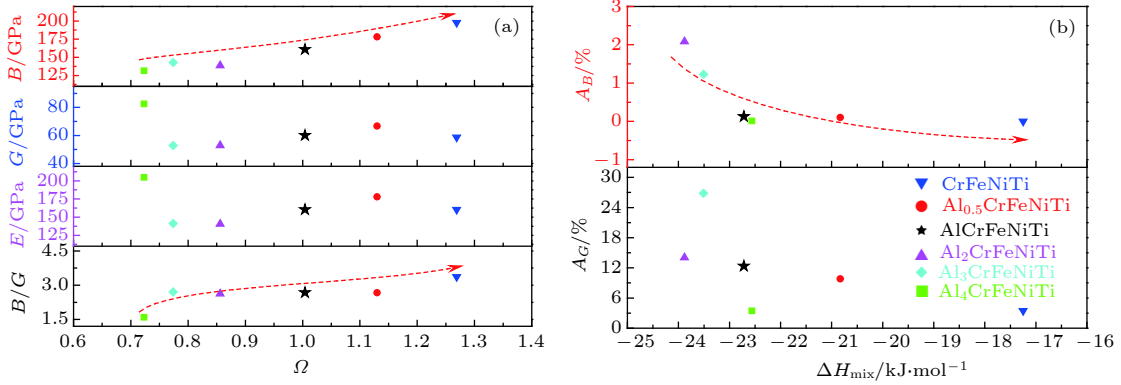


图 7  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金固溶体特征参数和弹性性质之间的关系 (a) 热力学熵焓比  $\Omega$  与  $B, G, E, B/G$  的关系; (b) 混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  与  $A_G, A_B$  的关系

Fig. 7. Correlativity between solid solution characteristics and elastic properties of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloys: (a) Ratio of thermodynamic entropy to enthalpy and  $B, G, E, B/G$ ; (b) formation enthalpy  $\Delta H_{\text{mix}}$  and  $A_G, A_B$ .

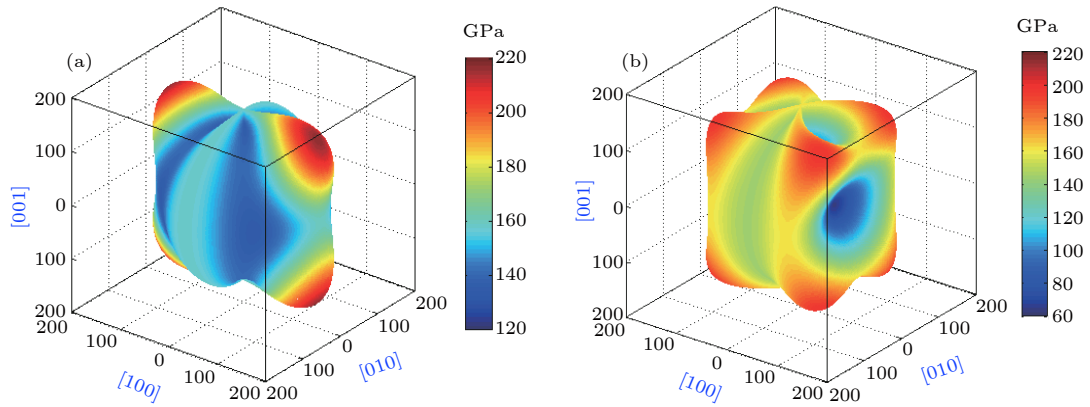


图 8 合金杨氏模量  $E$  的各向异性 (a)  $\text{CrFeNiTi}$ ; (b)  $\text{Al}_2\text{CrFeNiTi}$

Fig. 8. Anisotropy of Young modulus  $E$  of  $\text{CrFeNiTi}, \text{Al}_2\text{CrFeNiTi}$  alloys: (a)  $\text{CrFeNiTi}$ ; (b)  $\text{Al}_2\text{CrFeNiTi}$ .

$S_{ij}$  是弹性柔度. 在三维空间上的图形越接近球形说明所研究的结构越趋近于各向同性特征, 反之表现为各向异性特征. 从图 8 可以看出,  $\text{CrFeNiTi}, \text{Al}_2\text{CrFeNiTi}$  合金的弹性模量三维曲面图均不是球形, 说明这两个合金都表现出一定的各向异性特征, 但  $\text{CrFeNiTi}$  合金的三维曲面图相对于  $\text{Al}_2\text{CrFeNiTi}$  合金的三维曲面图更接近球形特征, 表明  $\text{Al}_2\text{CrFeNiTi}$  合金显示了更为明显的弹性各向异性特征. 该结论与图 7(b) 中合金的弹性各向异性大小结论相符合. 尽管可以通过热力学熵焓比  $\Omega$  和混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  对  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的弹性性质进行设计, 但仍需要在理论和实验方面进行进一步的探索, 为高熵合金的成分设计提供参考.

## 4 结 论

1) 研究的  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  ( $x = 0.5, 1, 2, 3, 4$ ) 系合金的 VEC 均低于 6.87, 且 BCC 结构下的形

成焓均要低于 FCC 结构下的形成焓, 合金将形成单一的 BCC 结构固溶体. 随着 Al 元素含量的增加,  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的 VEC 逐渐降低, 但合金的形成能力不断增强; 晶格参数随着 Al 含量增加不断上升, 合金的原子尺寸差异 (反映合金晶格畸变的程度) 先上升后下降.

2)  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的总态密度随着 Al 含量的增加往高能级方向移动, Al 和 Ti 在成键后均是失去电子, 而 Ni 和 Fe 均得到电子.  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的原子之间形成复合的键和作用.

3) 随着 Al 含量的增加,  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金的体弹模量  $B$  呈下降趋势而剪切模量  $G$  整体变化不大, 韧性则逐渐降低. 其中  $\text{Al}_4\text{CrFeNiTi}$  合金呈明显的脆性特征.

4) 热力学熵焓比  $\Omega$  和混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  可作为  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  系合金弹性性质预测的参数. 随着热力学熵焓比  $\Omega$  的升高, 合金的体弹模量  $B$  和  $B/G$

明显升高; 随着混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  的增加, 合金在压缩方向的各向异性程度  $A_B$  逐渐下降.

### 参考文献

- [1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan J Y, Chin T S, Shun T T, Tsau C H, Chang S Y 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299
- [2] Miracle D B, Senkov O N 2017 *Acta Mater.* **122** 448
- [3] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang E H, George E P, Ritchie R O 2014 *Science* **345** 1153
- [4] Tsai M H, Yeh J W 2014 *Mater. Res. Lett.* **2** 107
- [5] Senkov O N, Miller J D, Miracle D B, Woodward C 2015 *Nat. Commun.* **6** 6529
- [6] Chuang M H, Tsai M H, Wang W R, Lin S J, Yeh J W 2011 *Acta Mater.* **59** 6308
- [7] Dong Y, Zhou K, Lu Y P, Gao X X, Wang T M, Li T J 2014 *Mater. Des.* **57** 67
- [8] Nong Z S, Zhu J C, Zhao R D 2017 *Intermetallics* **86** 134
- [9] Liu R W 2018 *M. S. Thesis* (Shandong: Shandong Agricultural University) (in Chinese) [刘瑞文 2018 硕士学位论文 (山东: 山东农业大学)]
- [10] Zhang Y, Yang X 2012 *Mater. Chem. Phys.* **132** 233
- [11] Tian F Y, Varga L K, Chen N X, Shen J, Vitos L 2014 *J. Alloys Compd.* **599** 19
- [12] Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P, Chen G L, Liaw P K 2008 *Adv. Eng. Mater.* **10** 534
- [13] Zhang Z, Xiong X Z, Yi J J, Li J F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 136401 (in Chinese) [张章, 熊贤仲, 乙姣姣, 李金富 2013 物理学报 **62** 136401]
- [14] Massalaski T B 2010 *Mater. Trans.* **51** 583
- [15] Guo S, Ng C, Lu J, Liu C T 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 103505
- [16] Marlo M, Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [17] Yao H Z, Ouyang L Z, Ching W Y 2007 *J. Am. Ceram. Soc.* **90** 3194
- [18] Hao X F, Xu Y H, Wu Z J, Zhou D F, Liu X J, Meng J 2008 *J. Alloys Compd.* **453** 413
- [19] Sahu B R 1997 *Mater. Sci. Eng. B* **49** 74
- [20] Broyden C G, Dennis J E, Moré J J 1973 *J. Appl. Math.* **12** 223
- [21] Sui Y W, Gao S, Chen X, Qi J Q, Yang F, Wei F X, He Y Z 2017 *Vacuum* **144** 80
- [22] Segall M D, Shah R, Pickard C J, Payne M C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16317
- [23] Fan K M, Yang L, Sun Q Q, Dai Y Y, Peng S M, Long X G, Zhou X S, Zu X T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 116201 (in Chinese) [范开敏, 杨莉, 孙庆强, 代云雅, 彭述明, 龙兴贵, 周晓松, 祖小涛 2013 物理学报 **62** 116201]
- [24] Born M, Huang K 1954 *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Oxford University Press) p10
- [25] Nye J F 1985 *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Oxford University Press) p113

# Relationship between compositions and elastic properties of $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$ high entropy alloys\*

Wang Hao-Yu<sup>1)</sup> Nong Zhi-Sheng<sup>1)†</sup> Wang Ji-Jie<sup>1)</sup> Zhu Jing-Chuan<sup>2)</sup>

1) (*School of Materials Science and Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China*)

2) (*School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

( Received 23 October 2018; revised manuscript received 4 December 2018 )

## Abstract

The effects of Al content on structure and elastic properties of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4$ ), and elastic properties varying with solid solution characteristic parameters of alloys are investigated in this work to explore the relationships between compositions and elastic properties of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  high entropy alloys. The results show that the valence electron concentrations of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloys decrease gradually with the increase of Al content, and the enthalpy formed by alloy with body center cubic structure is lower than that with face center cubic structure when Al content of the alloy is the same. It implies that  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloy will form a single solid solution with body centered cubic structure by referring to valence electron concentration theory and formation enthalpy calculation. The lattice constants and formation capacities of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloys increase with Al content rising, while the structure stability of alloys presents a gradual downward trend. The atomic size difference shows the largest value when all elements in the alloy have equal molar ratio, indicating that the lattice distortion of the alloy exhibits the highest level at this time. The total state of density of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloy moves to a higher energy level as the content of Al increases, which is an obvious characteristic of the declining structural stability of alloys. It is consistent with the result of cohesive energy. Al and Ti both lose electrons after bonding, while Ni and Fe both gain electrons. The bonding behavior between atoms shows not only metal bonding but also somewhat covalent and ionic bonding characteristics by analyzing the electron density difference and atomic Mulliken populations of  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloys. The elastic modulus and toughness of alloy will be improved with the increase of the ratio of thermodynamic entropy to enthalpy ( $\Omega$ ), and the anisotropy in compression direction of alloy decreases obviously with the rise of mixing enthalpy ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ). The solid solution characteristics including  $\Omega$  and  $\Delta H_{\text{mix}}$  will be used as important parameters for the compositions' design for  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  alloy.

**Keywords:**  $\text{Al}_x\text{CrFeNiTi}$  high entropy alloys, first principle calculations, solid solution characteristics, elastic properties

**PACS:** 61.66.Dk, 63.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.68.20181893

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51701128).

† Corresponding author. E-mail: [nzsfir@163.com](mailto:nzsfir@163.com)