

# 第一性原理计算研究 $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的结构稳定性、力学和热力学性质\*

袁文翎<sup>1)</sup> 姚碧霞<sup>2)</sup> 李喜<sup>3)</sup> 胡顺波<sup>4)</sup> 任伟<sup>5)†</sup>

1) (上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444)

2) (上海大学, 高品质特殊钢冶金与制备国家实验室, 上海 200444)

3) (上海交通大学, 上海市先进高温材料及精密成形重点实验室, 上海 200240)

4) (上海大学文化遗产保护基础科学研究院, 上海 200444)

5) (上海大学物理系, 量子与分子结构国际中心, 上海 200444)

(2023 年 11 月 5 日收到; 2024 年 1 月 23 日收到修改稿)

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法并结合准谐德拜模型, 对 Co 基高温合金中  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的结构稳定性、热力学性质以及有限温度下的力学性质进行了系统的研究和讨论. 结果表明,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) 相能以  $L1_2$  结构稳定存在, 其具有良好的抵抗变形的能力.  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相的热力学性能对温度的敏感性要大于  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相, 且  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) 相具有高温稳定性. 在有限温度下, 随着温度的升高,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) 相由塑性材料向脆性材料过渡转变, 而且, 除了硬度性能有所提升外,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的力学性能均呈下降趋势.

**关键词:** 高温合金, 第一性原理, 结构稳定性, 热力学性质

**PACS:** 61.82.Bg, 71.15.Pd, 63.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231755

## 1 引言

高温合金是一类在高温环境下具有良好耐热性能的材料, 一般以 Fe, Co 或 Ni 为基体, 能够在温度超过 600 °C 的条件下承受应力和长时间稳定运行, 这种材料主要用于高温、高压和腐蚀性气体环境下的应用, 如航空航天发动机、船舶和工业燃气轮机中的涡轮叶片、涡轮盘、燃烧室和导向叶片等部件<sup>[1,2]</sup>. 然而, 现有的 Ni 基高温合金由于熔点的限制, 其工作温度无法满足工业应用的进一步需求<sup>[3,4]</sup>. 因此, 寻求新一代高温合金已成为学术界和

工业应用领域的共同目标<sup>[5-9]</sup>. 近年来, 研究人员在新型 Co 基合金中发现了与 Ni<sub>3</sub>Al 类似的能够在高温下稳定存在的  $\gamma'$  析出强化相, 表现出超越 Ni 基高温合金的优异高温性能. 2006 年, Sato 等<sup>[10]</sup> 在 Co-Al-W 体系中发现  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 强化相, 该相与基体保持共格, 并且使得 Co-Al-W 基合金的高温性能与商用 Ni 基高温合金 Waspaloy 相当, 同时 Co-Al-W 基合金的熔化温度高出近 50—150 °C. 这些研究表明, Co-Al-W 基合金有可能成为未来新一代的高温合金材料.

相较于 Ni 基高温合金, 新型 Co 基高温合金的发展面临着多种挑战. 实验表明, 将 Co-Al-W 三

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12074241, 11929401, 52120204, 12311530675)、上海市科学技术委员会项目 (批准号: 22XD1400900, 20501130600, 21JC1402700, 21JC1402600)、之江实验室重点研究项目 (批准号: 2021PE0AC02) 和上海大学上海市科学与工程计算专业技术服务平台资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renwei@shu.edu.cn

元合金体系的热处理时间延长后,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相会逐渐分解成为  $\gamma$ -Co (FCC),  $\beta$ -CoAl (B2),  $\chi$ -Co<sub>3</sub>W (D0<sub>19</sub>), 这意味着  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相在高温下具有亚稳定性<sup>[11]</sup>. 亚稳相的存在对于 Co-Al-W 高温合金的应用发展不利, 为了改善这一情况, 通常可通过添加合金元素来进行相稳定化处理, 或者开发新的合金体系. Sato 等<sup>[10]</sup> 研究发现在 Co-Al-W 高温合金中添加 Ti 和 Nb 元素可以提高  $\gamma'$  相的稳定存在温度. Ooshima 等<sup>[12]</sup> 提出, 加入 Ti, Nb 和 Ta 元素可以显著提高  $\gamma'$  相的溶解温度. 此外, Kobayashi 等<sup>[13]</sup> 发现, 加入 Ti 可以将  $\gamma'$  相的稳定存在温度提高约 200 °C. 而 Xue 等<sup>[14]</sup> 的实验研究更是表明了 Ti 和 Ta 元素可以使  $\gamma'$  相的溶解温度分别达到 1137 °C 和 1157 °C. Yan 等<sup>[15]</sup> 研究了合金元素 Ti, V, Cr, Ni, Fe, Mo 和 Ta 对 Co-7Al-7W 基合金中  $\gamma'$  相溶解温度和体积分数的影响, 结果发现, 加入 V, Cr, Fe 和 Mo 元素会降低  $\gamma'$  相的溶解温度, 而 Ti 和 Ta 能够提高  $\gamma'$  相的溶解温度, Ni 虽然提高了  $\gamma'$  相的溶解温度但是降低了  $\gamma'$  相的体积分数. Liu 等<sup>[16]</sup> 通过实验研究发现, Mo 的加入可以促进 Co-Al-W 高温合金中  $\gamma'$  相的形成和稳定, 还可以提高合金的高温氧化抗性, 以及改善合金的高温力学性能. Volz 等<sup>[17]</sup> 研究了 Co-Al-W-Ta 的蠕变行为, 结果表明, Ta 元素的加入使得该合金具有出色的高温力学性能和应用潜力. 并且随着  $\gamma'$  相体积分数的增大, 合金的硬度和抗氧化性能得到了提高<sup>[18]</sup>. Guo 等<sup>[19]</sup> 通过第一性原理计算发现, 掺杂 Hf, Ta 和 Ti 的 Co<sub>3</sub>(Al, X) ( $X = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg}$ ) 呈现最稳定的热力学性质. 另一方面, 由于 W 元素含量较高且密度较大, 研究人员尝试使用更轻的金属元素替代部分 W 元素以降低合金密度. Makineni 等<sup>[20,21]</sup> 在组分为 Co-10.6Al-8.7Mo-4.8Nb 的 Co-Al-Mo-Nb 无钨四元合金中发现了  $L1_2$  有序相  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, Mo, Nb) 的析出, 其密度与 Ni 基高温合金相当. Ruan 等<sup>[22]</sup> 的发现表明, 添加 Ti 和 Ta 元素可以在 Co-V 二元合金体系中形成稳定的  $L1_2$  有序相  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta), 制备出比 Co-Al-W 高温合金性能更优异的 Co-V-Ti 和 Co-V-Ta 合金. 此外, Bocchini 等<sup>[23]</sup> 发现 Ti 元素替代 Co-Ni-Al-W 基高温合金中的 Al 和 W 元素可以明显改善 Co 基高温合金中  $\gamma'$  相的热稳

定性、高温力学性能以及屈服强度. 这些研究结果表明, 通过添加合金元素或开发新的合金体系, 如 Co-V-Ti 和 Co-V-Ta 合金, 可以实现  $\gamma'$  相在更高温度下的稳定存在, 从而优化 Co 基高温合金的性能和相稳定性, 这对于新型 Co 基高温合金的发展具有重要的意义.

近年来, 使用第一性原理方法计算材料结构稳定性和力学性能与实验结果具有很好的一致性, 已成为材料性质研究的重要手段. 2006 年, Yao 等<sup>[24]</sup> 通过第一性原理计算证实了  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 析出相具有稳定的  $L1_2$  结构, 然而计算结果表明  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 为本征脆性材料, 这与实验的单晶测定结果不符, 出现这种偏差很有可能是其晶体结构模型导致的. Jiang 等<sup>[25]</sup> 采用特殊准随机结构 (special quasi-random structure, SQS) 方法重新构建了一个  $L1_2$  结构来表征实验中 Al 和 W 原子的无序占位. 研究结果表明,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相在基态下具有结构亚稳定性. 同时, 他们还计算了  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 的弹性常数, 并与实验数据进行了比较, 结果表明这种 SQS 结构是合理的, 后续的实验和理论研究工作也采用了这种 SQS 结构. 此外, 陆续有研究学者们采用第一性原理方法计算分析了合金元素对  $\gamma'$  相稳定性、电子结构、力学性质、热力学性质等的影响<sup>[26-30]</sup>. 这些理论计算结果对于发展  $\gamma'$  析出强化相的新型 Co 基高温合金具有一定的价值, 可为实验上研究 Co 基高温合金材料提供理论指导.

本文利用 SQS 方法构建了具有有序面心立方 ( $L1_2$ ) 结构的  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的  $2 \times 2 \times 2$  超胞模型, 并采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究其相稳定性、力学性质、热力学性质以及电子结构. 首先通过计算其形成焓以及声子谱来分析  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相在 0 K 下的相稳定性; 其次通过计算弹性常数、弹性模量、泊松比、体积模量与剪切模量的比  $B/G$  值等探讨其力学性质; 然后从电子结构态密度图进一步分析其微观作用机理; 最后结合准谐德拜模型分析  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的热力学性质.

## 2 理论模型与计算方法

### 2.1 理论模型与晶体结构

$\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相为有序面心立

方 ( $L1_2$ ) 结构, 该结构空间群为  $Pm-3m$ ,  $A_3B$  的 A 原子位于每个面的中心位置, B 原子位于立方体的顶角位置, 如图 1(a) 所示. 本文通过 ATAT (alloy theoretic automated toolkit) 软件<sup>[31]</sup> 中的 SQS 方法构建其  $2 \times 2 \times 2$  的超胞结构, 如图 1(b) 所示.

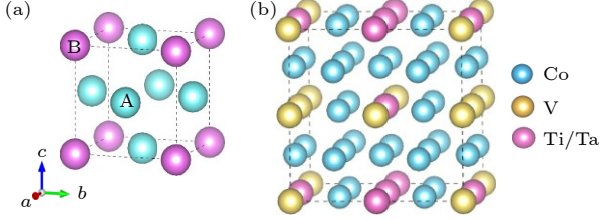


图 1 (a)  $L1_2$  结构原胞示意图; (b)  $\gamma'$ - $Co_3(V, M)$  ( $M = Ti, Ta$ ) 的  $2 \times 2 \times 2$  特殊准随机结构超胞

Fig. 1. (a) Schematic diagram of  $L1_2$  structure protocell; (b)  $\gamma'$ - $Co_3(V, M)$  ( $M = Ti, Ta$ ) with a special  $2 \times 2 \times 2$  quasi-random structure.

## 2.2 弹性性质计算方法

弹性模量是材料重要的力学性能参数, 其反映了材料抵抗变形的难易程度. 晶体的弹性常数由广义的 Hooke 定律可知, 微小形变下的应力分量  $\sigma_{ij}$  与对应的应变分量  $\varepsilon_{kl}$  是成正比的, 这种关系可以表示为张量形式<sup>[32,33]</sup>:

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl}, \quad (1)$$

其中,  $C_{ijkl}$  为弹性刚度张量. 由于本文中的晶胞为  $L1_2$  结构, 属于立方晶系, 所以只存在 3 个独立的弹性常数  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  和  $C_{44}$ , 其弹性张量矩阵具有如下形式:

$$C = \varepsilon^{-1} \sigma = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

本文采用应力-应变方法<sup>[34]</sup> 计算了 3 种结构的弹性常数, 并采用 Voigt-Reuss-Hill 方法<sup>[35,36]</sup> 计算  $\gamma'$ - $Co_3(V, M)$  ( $M = Ti, Ta$ ) 材料的体积模量  $B$ , 剪切模量  $G$ , 杨氏模量  $E$  和泊松比  $\nu$ :

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}, \quad (3)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}, \quad (4)$$

$$G_R = \left[ \frac{4}{5(C_{11} - C_{12})} + \frac{3}{5C_{44}} \right]^{-1}, \quad (5)$$

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad (6)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (7)$$

$$E = \frac{9BG}{G + 3B}, \quad (8)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(G + 3B)}, \quad (9)$$

其中,  $B_V$  和  $B_R$  分别为 Voigt 弹性模量和 Reuss 弹性模量,  $G_V$  和  $G_R$  分别为 Voigt 剪切模量和 Reuss 剪切模量.

理论维氏硬度采用半经验模型<sup>[37]</sup>:

$$H_V = 2(k^2 G)^{0.585} - 3, \quad k = G/B. \quad (10)$$

作为材料热力学的基本参数, 其中  $k$  指的是 Pugh 模数比 ( $k = G/B$ ). 德拜温度与材料的许多物理性质相关, 比如热膨胀系数、弹性常数和熔点等. 德拜温度可以通过平均声速得到<sup>[35]</sup>:

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} \nu_m, \quad (11)$$

式中,  $h$ ,  $k_B$  和  $N_A$  分别代表了普朗克常数 ( $6.626 \times 10^{-34}$  J·s)、玻尔兹曼常数 ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K) 以及阿伏伽德罗常数 ( $6.02 \times 10^{23}$  mol $^{-1}$ ),  $n$  为晶胞中原子数目;  $\rho$  为化合物的质量密度;  $M$  为化合物的摩尔质量,  $\nu_m$  是平均声速. 其中平均声速  $\nu_m$  可由下式计算得到<sup>[38]</sup>:

$$\nu_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{\nu_t^3} + \frac{1}{\nu_l^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (12)$$

$$\nu_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2}, \quad \nu_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2}, \quad (13)$$

式中,  $\nu_t$  和  $\nu_l$  分别为材料的横向和纵向声速.

## 2.3 基于准简谐德拜模型的热力学性质计算

在准简谐近似下, 固体在温度  $T$  和体积  $V$  下的 Helmholtz 自由能可以表示为<sup>[39]</sup>

$$F(V, T) = E_0(V) + F_{el}(V, T) + F_{vib}(V, T), \quad (14)$$

其中,  $E_0(V)$  为固体在温度  $T$  和体积  $V$  下的静态能,  $F_{el}(V, T)$  代表热电子对自由能的贡献,  $F_{vib}(V, T)$  代表晶格振动对自由能的贡献. 考虑准简谐近似并

使用声子态密度的 Debye-Grüneisen 模型, 晶格振动能  $F_{\text{vib}}(V, T)$  可表示如下<sup>[40]</sup>:

$$F_{\text{vib}}(V, T) = \frac{9}{8} k_B \Theta_D + k_B T \left\{ 3 \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Theta_D}{T} \right) \right] - D \left( \frac{\Theta_D}{T} \right) \right\}, \quad (15)$$

其中,  $D(x)$  表示德拜积分, 是统计物理中用于描述系统中所有粒子的热运动所产生的电荷密度涨落的一种积分:

$$D(x) = \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt, \quad (16)$$

其中,  $x$  是一个无量纲参数, 等于  $k_B T / \varepsilon$ , 其中  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是温度,  $\varepsilon$  是晶体的介电常数. 体积相关的德拜温度可以表示为

$$\Theta_D = \Theta_D(V_0) (V_0/V)^\gamma, \quad (17)$$

其中, 格林艾森参数  $\gamma$  (Grüneisen parameter) 可定义为<sup>[41]</sup>

$$\gamma = \frac{d \ln \Theta(V)}{d \ln V}. \quad (18)$$

## 2.4 计算细节与参数

本文采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)<sup>[42]</sup> 并利用投影平面波赝势方法 (projector augmented wave, PAW)<sup>[43]</sup> 的 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件包<sup>[44]</sup> 计算电子结构、力学性质和热力学性质. 电子交换关联泛函选取属于广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函<sup>[45]</sup>. 计算中 Co 原子、V 原子、Ti 原子和 Ta 原子采用的价电子轨道分别为:  $3d^7 4s^2$ ,  $3d^3 4s^2$ ,  $3d^2 4s^2$  和  $5d^3 6s^2$ . 计算平面波基组动能截断能设为 500 eV; 布里渊区采样使用 Monkhorst-Pack 方法<sup>[46]</sup>,  $k$  空间采样点网格大小为

$9 \times 9 \times 9$ . 在整个计算过程中, 总能量和应力迭代的收敛条件分别为  $1.0 \times 10^{-7}$  eV 和  $1.0 \times 10^{-3}$  eV/Å. 由于 Co 具有铁磁性, 本文考虑了自旋极化效应. 并进一步通过有限位移方法获取实空间力常数, 然后使用 PHONOPY 软件包<sup>[47]</sup> 通过力常数计算声子频率和热力学性质.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构稳定性分析

结构性质方面的研究对于从微观上认识 Co 基合金的物理特性具有重要作用, 计算时采用  $2 \times 2 \times 2$  的超晶胞模型, 共 32 个原子, 其晶胞结构如图 1(b) 所示,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 晶体的结构信息总结在表 1 中.

此外, 本文还对材料的密度进行了计算. 由于新型 Co 基高温合金一般用于航空发动机上, 要求其质量较小, 然而 W 元素的含量较高且密度较大 ( $19.35 \text{ g/cm}^3$ ), 因此降低合金材料的密度也是十分重要的. 如表 1 所示, 本文计算的  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相的密度为  $8.489 \text{ g/cm}^3$ , 较  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相的密度降低了 18%, 而  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相在密度方面这一性能改善的效果并不显著.

形成焓 ( $\Delta H_f$ ) 是指不同原子从其单质状态下生成化合物所释放或吸收的能量差. 形成焓可用来判断整个物质反应进行的难易程度, 当体系的形成焓为负值时, 说明该反应易于进行, 且形成焓的绝对值越大, 表明此类反应越容易进行. 形成焓的计算公式如下式所示:

$$\Delta H_f(A_3B) = \frac{E_{\text{total}}(A_3B) - 3E_{\text{solid}}(A) - E_{\text{solid}}(B)}{4}, \quad (19)$$

式中,  $E_{\text{tot}}(A_3B)$  表示  $L1_2$  结构的  $\gamma'$  相在平衡晶格下的晶胞总能量;  $E_{\text{solid}}(A)$  和  $E_{\text{solid}}(B)$  分别表示其

表 1  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的平衡晶格常数  $a$ 、体积  $V$ 、密度  $\rho$  和形成焓  $\Delta H_f$

Table 1. Equilibrium lattice constant  $a$ , volume  $V$ , density  $\rho$  and formation enthalpy  $\Delta H_f$  of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) phase alloy.

Materials	Ni <sub>3</sub> Al			Co <sub>3</sub> (Al, W)			Co <sub>3</sub> (V, Ti)	Co <sub>3</sub> (V, Ta)
	Cal. <sup>a)</sup>	Cal. <sup>b)</sup>	Exp. <sup>c) d)</sup>	Cal. <sup>a)</sup>	Cal. <sup>b)</sup>	Exp. <sup>e)</sup>	Cal. <sup>a)</sup>	Cal. <sup>a)</sup>
$a / \text{\AA}$	3.566	3.568	3.572	3.563	3.566	3.599	3.537	3.577
$V / \text{\AA}^3$	45.361	45.423	45.576	45.216	45.347	46.617	44.249	45.761
$\rho / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	7.433	7.427	7.405	10.364	10.334	10.056	8.489	10.623
$\Delta H_f / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-41.399	-42.613	-41.3 <sup>d)</sup>	-13.194	-14.958	—	-21.678	-20.568

注: <sup>a)</sup> This work; <sup>b)</sup> Ref. [48], GGA-PAW; <sup>c)</sup> Ref. [49], experiment; <sup>d)</sup> Ref. [50], experiment; <sup>e)</sup> Ref. [10], experiment.



相应的单个 A 原子和单个 B 原子在基态中的原子能量。

经过对  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 超胞结构模型 ( $2 \times 2 \times 2$ ) 的结构优化和静态自洽计算后, 所得形成焓的值列于表 1 中. 从表 1 中可以看出, 本文所计算的形成焓均为负值, 从而可以说明这 4 种结构都能稳定存在, 且  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相比  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相的相稳定性更好. 本文进一步计算材料的声子谱来验证其动力学稳定性. 其结果如图 2 所示, 所有的声子谱都没有虚频, 表明了它们是动力学稳定的, 这与形成焓的计算结果一致.

### 3.2 力学性质分析

力学稳定性也是判断晶体结构是否能够稳定存在的一个重要依据. 本文通过第一性原理计算了  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的弹性常数, 如表 2 所示. 若要判断结构是否力学稳定, 需要满足相应的 Born 力学稳定性判据 [51], 不同晶体结构有不同的稳定性判据. 对于立方晶系, 其力学稳定性判据为:  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} > |C_{12}| > 0$ ,  $C_{11} +$

$2C_{12} > 0$ . 从表 2 可以看出,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的弹性常数计算结果满足上述稳定性判据, 即在基态下都是力学稳定的. 一般来说, 温度效应会降低材料的弹性常数, 因此在室温测得的数值一般比这些数值小, 但是这并不影响最终的分析结果.

用后处理程序 Vaspkit [56] 计算获得  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相在 0 K 零压下的弹性模量  $B$ , 剪切模量  $G$ , 杨氏模量  $E$ ,  $B/G$  值, 泊松比  $\nu$ , 柯西压力  $C_{12}-C_{44}$ , 维氏硬度  $H_V$  以及德拜温度  $\Theta_D$ , 并对其进行了分析. 其结果总结在表 2 中.  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti),  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相均具有较高的体弹性模量, 分别是 233 GPa 和 240 GPa. 计算结果表明  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 与  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相的剪切模量  $G$  分别是 130 GPa 和 137 GPa 都明显大于  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相, 呈现出良好的抗剪切应变能力.  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 与  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相的杨氏模量  $E$  分别是 327 GPa 和 345 GPa, 都明显大于  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相, 且  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相的杨氏模量在所计算研究的体系中最大, 说明材料的刚度性能最强. 以上这些结果表明,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 与

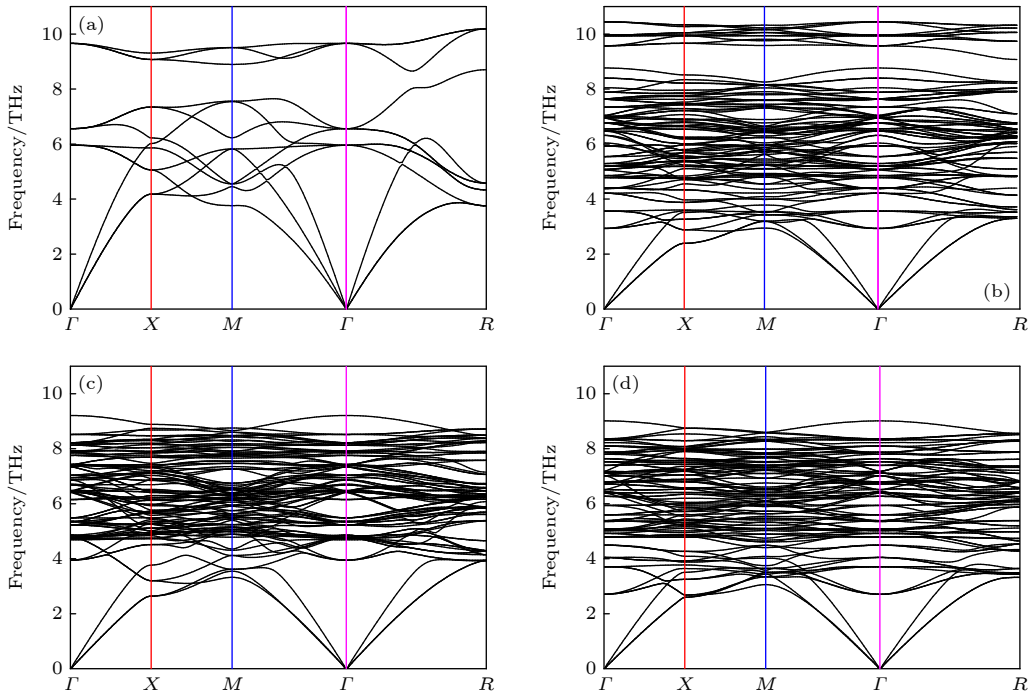


图 2 沿布里渊区高对称点连接方向计算得到的声子色散曲线 (a)  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al; (b)  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W); (c)  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti); (d)  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta), 横轴上单位为  $2\pi/a$  的高对称点分别为  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $X = (0, 0.5, 0)$ ,  $M = (0.5, 0.5, 0)$ ,  $R = (0.5, 0.5, 0.5)$

Fig. 2. Phonon dispersion curve calculated along the connection direction of high symmetry points in the Brillouin zone: (a)  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al; (b)  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W); (c)  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti); (d)  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta). On the horizontal axis (unit of  $2\pi/a$ ) the high symmetry points are:  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $X = (0, 0.5, 0)$ ,  $M = (0.5, 0.5, 0)$ ,  $R = (0.5, 0.5, 0.5)$ .

表 2  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的弹性常数  $C_{ij}$ 、体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$ 、 $B/G$  值、泊松比  $\nu$ 、柯西压力  $C_{12} - C_{44}$ 、维氏硬度  $H_V$  以及德拜温度  $\Theta_D$

Table 2. Elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young's modulus  $E$ ,  $B/G$  value, Poisson's ratio  $\nu$ , Cauchy pressure  $C_{12} - C_{44}$ , Vickers hardness  $H_V$  and Debye temperature  $\Theta_D$  of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) phases.

Materials	Ni <sub>3</sub> Al			Co <sub>3</sub> (Al, W)			Co <sub>3</sub> (V, Ti)	Co <sub>3</sub> (V, Ta)
	Cal. <sup>a)</sup>	Cal. <sup>b)</sup>	Exp. <sup>c)d)</sup>	Cal. <sup>a)</sup>	Cal. <sup>e)</sup>	Exp. <sup>f)</sup>	Cal. <sup>a)</sup>	Cal. <sup>a)</sup>
$C_{11}$ /GPa	232	238.85	223	334	304	271	344	369
$C_{12}$ /GPa	153	146.07	148	189	181	172	178	176
$C_{44}$ /GPa	125	126.61	125	182	177	162	174	173
$B$ /GPa	179	176.98	173	237	222	205	233	240
$G$ /GPa	79	84.68	77	126	116	101	130	137
$E$ /GPa	206	219.10	201	320	296	260	327	345
$B/G$	2.267	2.090	2.250	1.886	1.92	2.03	1.802	1.754
$\nu$	0.308	0.290	0.310	0.275	0.278	0.290	0.266	0.260
$C_{12} - C_{44}$ /GPa	28	19.46	23	8	4	10	4	3
$H_V$ /GPa	6.83	11.65	—	12.99	—	—	14.153	15.3
$\Theta_D$ /K	482.7	—	470 <sup>d)</sup>	514.6	—	—	580.4	527.4

注: <sup>a)</sup> This work; <sup>b)</sup> Ref. [52], GGA-PBE; <sup>c)</sup> Ref. [53], experiment; <sup>d)</sup> Ref. [54], experiment; <sup>e)</sup> Ref. [26], GGA-PBE; <sup>f)</sup> Ref. [55], experiment.

$\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相都具有较好的抗压缩变形能力、抗剪切应变能力以及良好的刚度性能。

材料的韧性决定了材料的断裂方式, 在工程应用中, 一般要求材料是韧性的 [57].  $B/G$  通常用来预测材料韧性和脆性等力学性质, 通常当  $B/G < 1.75$  时, 材料呈现脆性, 否则呈现韧性或者延展性 [58]. 从表 2 中可以看出,  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W),  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti),  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相的  $B/G$  值均大于 1.75, 呈现了良好的延展性, 其中,  $B/G$  的值越大, 延展性越好. 此外, 泊松比是反映材料横向变形的弹性常数, 通常用于描述材料的单向拉伸或压缩性质. 泊松比的取值范围一般为 0—0.5 之间, 且材料越硬, 泊松比就越小; 材料越软, 泊松比就越高. 如表 2 所示,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 与  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相的泊松比 0.266 和 0.260 均小于  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相. 另外, 柯西压力  $C_{12} - C_{44}$  的值可以用来描述材料的韧性以及原子间的成键情况 [59]. 当  $C_{12} - C_{44} > 0$  时, 意味存在金属键, 并且数值越大表示金属键越强, 材料的延展性越好; 当  $C_{12} - C_{44} < 0$  时, 表明成键是定向键, 且负值越大, 成键方向性越强. 可以发现,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相均呈现延展性, 这与  $B/G$  值以及泊松比的分析结果一致. 硬度  $H_V$  是衡量材料软硬程度的一种力学性能指标. 表 2 给出了所计算的理论维氏硬度, 计算结果表明,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的硬度值均

高于  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相.

德拜温度是其热力学性质的一个重要指标, 德拜温度越高, 共价键越强, 可以反映材料的稳定性和热稳定性 [60]. 当材料温度高于德拜温度时, 晶格振动的频率高于热激发的频率, 晶格的热扩散变得困难, 热膨胀系数会升高. 如果德拜的温度较高, 说明原子之间的键结构比较紧密, 能量较高, 原子间的相互作用力比较强, 材料趋于稳定. 而原子间的共价键结合越强, 材料的硬度越高. 德拜温度的计算结果同样表明  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的硬度要高于  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al 和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W) 相.

### 3.3 电子结构分析

为了进一步理解影响合金性能的微观机制, 我们计算了  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的总态密度 (TDOS) 和分态密度. 计算结果如图 3 所示, 其中虚线代表费米能级,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的态密度曲线没有明显区别, 说明能级结构没有发现明显变化, 在费米能级附近, 电子态密度均不为零, 说明  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相均表现出金属特性.

$\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相的 Co 原子和 V 原子以及 Ti 原子在 1—3 eV 附近发生轨道杂化作用, 造成总态密度出现明显的峰. 费米能级两侧各有一个尖峰, 称为“赝能隙”, 说明化合物中存在共价键, 许多

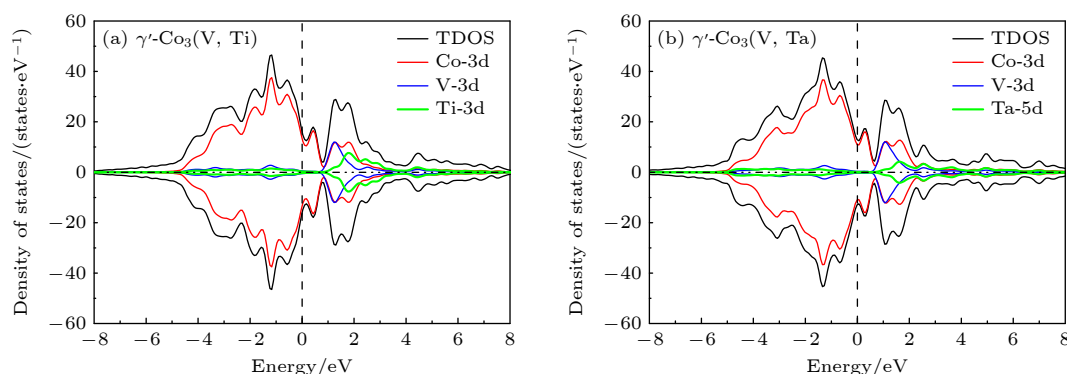


图 3  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) 相的总态密度 (TDOS) 和投影到各金属元素的分态密度图

Fig. 3. Total state density (TDOS) of  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) phases and fractal density maps projected onto each metal element.

金属间化合物都有这样的特点, 此类化合物的强度一般都比较低<sup>[61]</sup>. 费米能级处的电荷密度较高, 说明化合物中自由电子也较多, 因此弹性性质强度较高, 同时具有一定的延展性<sup>[61]</sup>. 此外,  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) 的总态密度中在  $-6 \sim 0$  eV 的杂化峰主要来源于 Co 原子的 d-d 杂化, 说明了 Co 原子之间的成键对其力学性质起决定性作用.

一般认为费米能级的位置和费米能级处的态密度与材料的稳定性相关, 费米能级处的态密度越低, 材料的结构越稳定. 由图 3 可知,  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ta})$  相的费米能级更靠近“赭能隙”的峰谷, 而  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ti})$  相的费米能级更远离“赭能隙”的峰谷, 且  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ta})$  相在费米能级处的态密度要低于  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ti})$  相, 这说明了  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ta})$  的结构更稳定, 这与形成焓的分析结果一致.

### 3.4 热力学性质分析

基于准谐德拜模型, 利用 PHONOPY 软件包的有限位移法获得  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) 相在零压下以及不同温度下的热力学性质, 如图 4 所示.

热膨胀系数  $\alpha$  作为材料中重要的物理性质参数, 可以反映固体的尺寸随温度的变化问题. 图 4(a) 表示计算得到的  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) 相的体积热膨胀系数随温度的变化关系曲线. 从图 4(a) 可以看出, 在低温下, 热膨胀系数随温度的升高急剧增大, 当温度超过 400 K 时, 增长速率逐渐变缓, 且  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ti})$  相在高温时的热膨胀系数对温度的敏感性要大于  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ta})$  相, 这说明在高温下  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ta})$  相比  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ti})$  相更具有结构稳定性.

图 4(b) 表示计算得到的等容热容  $C_V$  和等压热容  $C_P$  随温度的变化关系. 从图中可以看出, 在低温范围内,  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) 相的等容热容和等压热容随着温度的升高而急剧增大. 随着温度的继续升高, 等容热容的变化逐渐趋于平缓. 当温度上升到 1000 K 以上时, 等容热容趋近于一个常数值 ( $100 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ ), 也被称为 Dulong-Petit 极限 ( $C_V = 3nR$ , 其中,  $n$  为晶胞中原子数,  $R$  为气体常数)<sup>[62]</sup>. 同时, 计算结果表明, 当温度超过 500 K, 化合物的等压热容均超过 Dulong-Petit 极限, 并且随温度上升呈继续增大的趋势. 随着温度的变化,  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ti})$  和  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ta})$  相的等容热容及等容热容对温度的敏感性差别不大.

在热力学中, 材料的焓  $H$  和熵  $S$  是两个非常重要的热力学状态函数, 焓和熵共同反映材料系统的能量状态, 共同决定热力学过程进行的方向. 在热力学上, 焓的绝对值是无法测量的, 一般取室温常压下的焓值作为参考态. 本文取温度为 300 K, 压力为 0 GPa 状态下的焓值作为研究参考态, 计算了  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) 相的焓值随温度的变化关系曲线, 如图 4(c) 所示. 从图中可以看出,  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) 相的焓值与温度的关系曲线几乎重叠且呈线性增长的趋势, 说明两者的焓值对温度的依赖性具有很大的相似性. 图 4(d) 为计算得到的  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, M)$  ( $M = \text{Ti}, \text{Ta}$ ) 相的振动熵与温度的关系曲线. 在低温范围内, 振动熵随温度的升高而急剧增大; 在高温时, 振动熵的上升趋势逐渐变得缓慢. 同时计算结果表明,  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ta})$  的熵值要大于  $\gamma'$ - $\text{Co}_3(\text{V}, \text{Ti})$ .

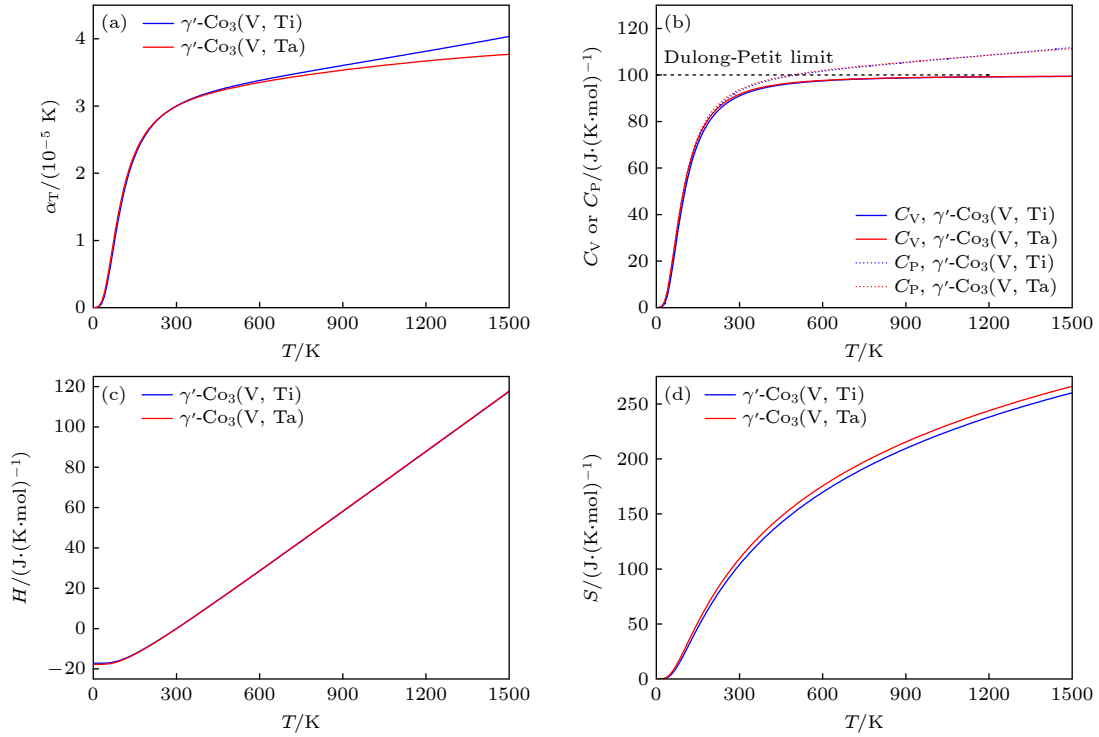


图 4  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相 (a) 热膨胀系数, (b) 等压热容  $C_P$  和等容热容  $C_V$ , (c) 焓  $H$ , (d) 熵  $S$  与温度的关系曲线  
Fig. 4. Relation curves of (a) coefficient of thermal expansion, (b) constant pressure heat capacity and constant volume heat capacity, (c) enthalpy, (d) entropy with temperature of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) phases.

表 3 0—1500 K 不同温度下  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的独立等温弹性常数  $C_{ij}^T$  和多晶模量, 例如弹性模量  $B$  (GPa)、剪切模量  $G$  (GPa)、杨氏模量  $E$  (GPa)、 $B/G$  值和泊松比  $\nu$ , 以及维氏硬度  $H_V$  (GPa)、德拜温度  $\Theta$  (K)

Table 3. Independent isothermal elastic constant  $C_{ij}^T$  and polycrystalline modulus such as elastic modulus  $B$  (GPa), shear modulus  $G$  (GPa), Young's modulus  $E$  (GPa),  $B/G$  value and Poisson's ratio  $\nu$  of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) phases at different temperatures from 0—1500 K, And Vickers hardness  $H_V$  (GPa), Debye temperature  $\Theta$  (K).

Materials	$T$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$E$	$B/G$	$\nu$	$H_V$	$\Theta$
Co <sub>3</sub> (V, Ti)	0	332	171	169	225	125	317	1.80	0.265	13.88	571.5
	300	325	167	166	220	123	311	1.78	0.264	13.87	567.2
	600	312	159	161	210	120	302	1.75	0.260	13.91	559.8
	900	299	149	155	199	116	291	1.72	0.256	13.98	551.6
	1200	284	139	150	188	112	280	1.68	0.251	14.13	542.9
	1500	270	129	144	176	108	269	1.64	0.246	14.26	533.5
Co <sub>3</sub> (V, Ta)	0	364	176	174	239	136	342	1.76	0.261	15.10	525.0
	300	355	171	171	232	133	336	1.74	0.259	15.17	521.0
	600	342	162	166	222	130	326	1.71	0.256	15.20	514.2
	900	328	153	160	212	126	315	1.68	0.252	15.24	506.8
	1200	315	145	155	202	122	304	1.66	0.249	15.24	499.5
	1500	301	136	149	191	118	293	1.63	0.245	15.27	491.6

### 3.5 有限温度下的力学性质分析

本文中计算了  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相在 0, 300, 600, 900, 1200, 1500 K 温度下的弹性常数<sup>[63]</sup>, 并且基于此弹性常数, 计算随温度变化的体弹性模量、剪切模量、杨氏模量、 $B/G$  值, 说明  $\gamma'$ -

Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相在 1200 K 的高温下都是力学稳定存在的.  $B/G$  值、泊松比  $\nu$ 、维氏硬度以及德拜温度, 如表 3 所示. 从表中可以看出,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相随温度变化的弹性常数结果满足 Born 力学稳定性判据, 结合表 3 和图 5 可发现,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的



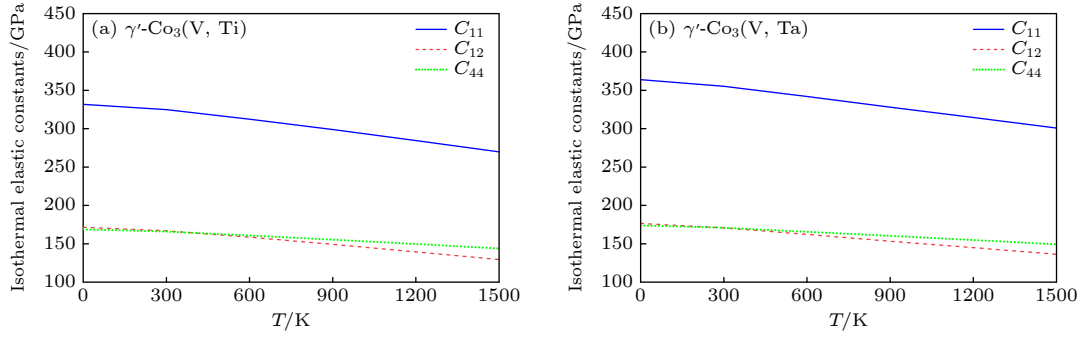

 图 5  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的弹性常数随温度的变化趋势

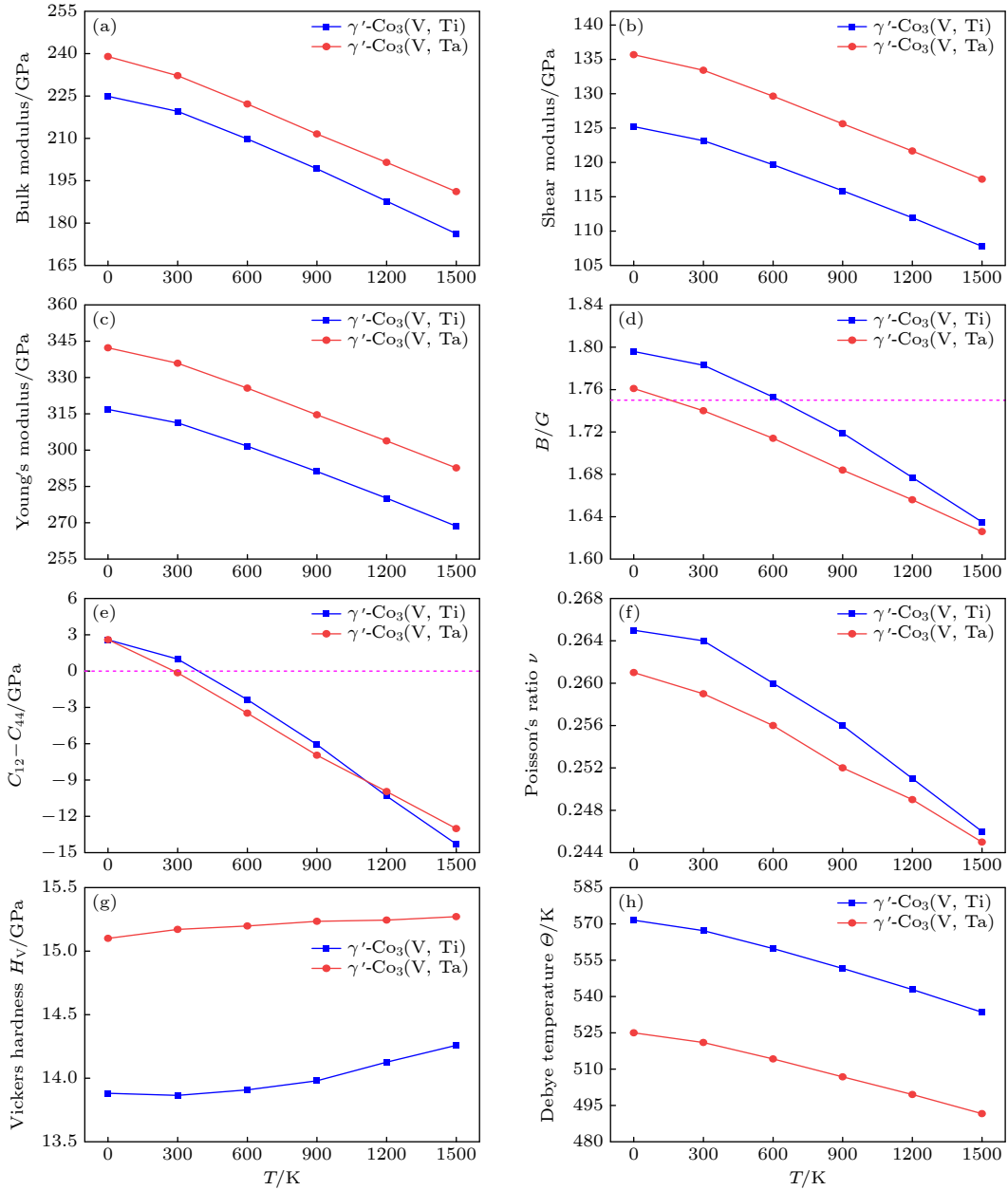
 Fig. 5. The elastic constants of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) phases change with temperature.

 图 6  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、杨氏模量  $E$ 、 $B/G$  值、柯西压力  $C_{12} - C_{44}$ 、泊松比  $\nu$ 、维氏硬度  $H_V$  以及德拜温度  $\Theta_D$  在有限温度下的变化趋势

 Fig. 6. Change trend of volume modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , Young's modulus  $E$ ,  $B/G$  value, Poisson's ratio  $\nu$ , Vickers hardness  $H_V$  and Debye temperature  $\Theta_D$  of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) phases at finite temperature.

弹性常数均随温度的升高呈现不同程度的降低, 且  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 的下降趋势基本相同, 显示  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 的弹性常数对于温度的依赖敏感性相差不大. 由此可以得出,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相的耐热性相当.

由图 6 可知, 随着温度的升高,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的体积模量、剪切模量以及杨氏模量都逐渐降低, 说明该类材料在高温下抵抗形变的能力随温度升高逐渐减弱. 除此之外, 温度还对材料的韧性 ( $B/G$ ) 有很大的影响,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相随着温度的升高由韧性转变为脆性. 本文还计算了温度对硬度和德拜温度的影响, 结果表明, 随着温度的升高, 硬度性能有所提升, 而德拜温度具有下降的趋势. 同时, 表 3 的计算结果表明  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相的弹性性质对温度的敏感性要稍大于  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相.

## 4 结 论

本文运用第一性原理方法, 系统研究了  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的相稳定性、力学性质、电子结构以及热力学性质, 发现  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相在基态下都能以  $L1_2$  结构稳定存在, 且  $L1_2$  结构的  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相都具有高温稳定性.  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相在基态及常温下表现为塑性, 但随着温度的升高, 其塑性会下降.  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相具有良好的抵抗变形的能力, 但随着温度的升高, 材料的力学性质有所下降. 在有限温度下,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相的力学性质和热力学性质对温度的敏感性均大于  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相, 说明在高温下  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相的结构稳定性要大于  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相, 然而  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相的力学与热力学性能相较于  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相优异. 本文为研究  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, M) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) 相的高温合金性质提供了理论基础,  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) 相和  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) 相由于优异的力学与热力学性质, 有望成为具有潜在应用价值的未来新一代 Co 基高温合金.

## 参考文献

- [1] Reed R C 2006 *The Superalloys: Fundamentals and Applications* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [2] Liu S, Liu C, Ge L, Zhang X, Yu T, Yan P, Wang C Y 2017 *Scr. Mater.* **138** 100
- [3] Schafrik R E, Sprague R 2004 *Adv. Mater. Process.* **162** 41
- [4] Pollock T M, Tin S 2006 *J. Propul. Power* **22** 361
- [5] Pan Y, Zhang X 2023 *J. Mater. Res. Technol.* **24** 1792
- [6] Pan Y, Wen M 2018 *Vacuum* **156** 419
- [7] Pan Y, Pu D L, Li Y Q, Zheng Q H 2020 *Mater. Sci. Eng. B* **259** 114580
- [8] Pan Y, Jin C 2017 *Vacuum* **143** 165
- [9] Pan Y 2023 *J. Mater. Res. Technol.* **26** 8813
- [10] Sato J, Omori T, Oikawa K, Ohnuma I, Kainuma R, Ishida K 2006 *Science* **312** 90
- [11] Kobayashi S, Tsukamoto Y, Takasugi T, Chinen H, Omori T, Ishida K, Zaefferer S 2009 *Intermetallics* **17** 1085
- [12] Ooshima M, Tanaka K, Okamoto N L, Kishida K, Inui H 2010 *J. Alloys Compd.* **508** 71
- [13] Kobayashi S, Tsukamoto Y, Takasugi T 2011 *Intermetallics* **19** 1908
- [14] Xue F, Zhou H J, Ding X F, Wang M L, Feng Q 2013 *Mater. Lett.* **112** 215
- [15] Yan H Y, Vorontsov V A, Dye D 2014 *Intermetallics* **48** 44
- [16] Liu J, Yu J J, Yang Y H, Zhou Y Z, Sun X F 2019 *Mater. Sci. Eng. A* **745** 404
- [17] Volz N, Xue F, Zenk C H, Bezold A, Gabel S, Subramanyam A P A, Drautz R, Hammerschmidt T, Makineni S K, Gault B, Göken M, Neumeier S 2021 *Acta Mater.* **214** 117019
- [18] Volz N, Xue F, Bezold A, Zenk C H, Fries S G, Schreuer J, Neumeier S, Göken M 2021 *Metall. Mater. Trans. A* **52** 3931
- [19] Guo J, Xiao B, Li Y, Zhai D, Tang Y, Du W, Liu Y 2021 *Comput. Mater. Sci.* **200** 110787
- [20] Makineni S K, Nithin B, Chattopadhyay K 2015 *Acta Mater.* **85** 85
- [21] Makineni S K, Nithin B, Chattopadhyay K 2015 *Scr. Mater.* **98** 36
- [22] Ruan J J, Wang C P, Yang S Y, Omori T, Yang T, Kimura Y, Liu X J, Kainuma R, Ishida K 2016 *J. Alloys Compd.* **664** 141
- [23] Bocchini P J, Sudbrack C K, Noebe R D, Dunand D C, Seidman D N 2017 *Mater. Sci. Eng. A* **705** 122
- [24] Yao Q, Zhu Y, Wang Y 2011 *Physica B* **406** 1542
- [25] Jiang C 2008 *Scr. Mater.* **59** 1075
- [26] Liu X, Wang Y, Xu W-W, Han J, Wang C 2020 *J. Alloys Compd.* **820** 153179
- [27] Wang Z, Zhang J, Zhang Y, Jin H, Zhang W 2020 *J. Phys. Soc. Jpn.* **89** 124714
- [28] Tang Y, Xiao B, Chen J, Liu F, Du W, Guo J, Liu Y, Liu Y 2022 *Metall. Mater. Trans. A* **54** 450
- [29] Xi S, Chen L, Bao L, Han J, Yu J, Li Z, Xu W, Bin D, Wang C, Liu X 2022 *Mater. Today Commun.* **30** 102931
- [30] Guo J, Xiao B, Tang Y, Li Y, Zhai D, Fan X, Liu Y 2024 *Comput. Mater. Sci.* **233** 112767
- [31] van de Walle A, Asta M, Ceder G 2002 *Calphad* **26** 539
- [32] Wang J, Yip S, Phillpot S R, Wolf D 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 4182
- [33] Shang S, Wang Y, Liu Z-k 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 101909
- [34] Wang S Q, Ye H Q 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 5307
- [35] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909
- [36] Simmons G, Wang H F 1971 *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook* (Cambridge: M.I.T. Press)
- [37] Chen X-Q, Niu H, Li D, Li Y 2011 *Intermetallics* **19** 1275
- [38] Yan S, Wang Y, Tao F, Ren J 2022 *J. Phys. Chem. A* **126** 8771

- [39] Kim D, Shang S, Liu Z K 2012 *Acta Mater.* **60** 1846
- [40] Moruzzi V L, Janak J F, Schwarz K 1988 *Phys. Rev. B* **37** 790
- [41] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349
- [42] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [43] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [44] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [45] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [46] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [47] Togo A 2023 *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 012001
- [48] Xu W W, Han J J, Wang Y, Wang C P, Liu X J, Liu Z K 2013 *Acta Mater.* **61** 5437
- [49] Rao P V M, Murthy K S, Suryanarayana S V, Naidu S V N 1992 *Phys. Status Solidi A* **133** 231
- [50] Rzyman K, Moser Z, Watson R E, Weinert M 1996 *J. Phase Equilib.* **17** 173
- [51] Born M 1939 *J. Chem. Phys.* **7** 591
- [52] Ali H, Chen R, Wu B, Xie T L, Weng L J, Wen J S, Yao Q P, Su L J, Zhao Y, Zhao P H, Sa B S, Liu Y, Wang C X, Su H, Hayat A 2022 *Arab. J. Chem.* **15** 104278
- [53] Stassis C, Loong C K, Theisen C, Nicklow R M 1982 *Phys. Rev. B* **26** 4106
- [54] Kayser F X, Stassis C 1981 *Phys. Status Solidi A* **64** 335
- [55] Tanaka K, Ohashi T, Kishida K, Inui H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 181907
- [56] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W 2019 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [57] Raheem Z 2019 *Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials*
- [58] Pugh S F 1954 *Philos. Mag. Ser.* **45** 823
- [59] Pettifor D G 1992 *Mater. Sci. Technol.* **8** 345
- [60] Hu W C, Liu Y, Li D J, Zeng X Q, Xu C S 2014 *Comput. Mater. Sci.* **83** 27
- [61] Eberhart M E 1996 *Acta Materialia* **44** 2495
- [62] Jones H 1957 *Acta Crystallogr.* **10** 390
- [63] Wang Y, Wang J J, Zhang H, Manga V R, Shang S, Chen L Q, Liu Z K 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 225404

# First principles study on structural stability, mechanical, and thermodynamic properties of $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, $M$ ) ( $M = \text{Ti, Ta}$ ) phase<sup>\*</sup>

Yuan Wen-Ling<sup>1)</sup> Yao Bi-Xia<sup>2)</sup> Li Xi<sup>3)</sup> Hu Shun-Bo<sup>4)</sup> Ren Wei<sup>5)†</sup>

<sup>1)</sup> (Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

<sup>2)</sup> (State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

<sup>3)</sup> (Shanghai Key Lab of Advanced High-temperature Materials and Precision Forming, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

<sup>4)</sup> (Institute for the Conservation of Cultural Heritage, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

<sup>5)</sup> (International Centre for Quantum and Molecular Structures, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

( Received 5 November 2023; revised manuscript received 23 January 2024 )

## Abstract

This research focuses on enhancing Co-based high-temperature alloys by using  $\gamma'$  precipitate phases to address the structural metastability of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al, W). By adding Ti and Ta, the  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) and  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) of Co-V alloys are stabilized, surpassing the performance of traditional Co-Al-W alloys. Utilizing a 2×2×2 supercell model and density functional theory (DFT), we investigate these alloys' phase stabilities and mechanical, thermodynamic, and electronic properties. Our findings show that  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) phase and  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) phases are stable at 0 K, evidenced by negative formation enthalpies and stable phonon spectra. Mechanical analysis confirms their stabilities through elastic constants and detailed evaluations of properties such as bulk modulus, shear modulus, and Young's modulus, revealing excellent resistance to deformation and ductility. The electronic structure analysis further distinguishes  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) for superior electronic stability, which is attributed to its lower state density and deviation from "pseudogap" peaks. Thermodynamically, the quasi-harmonic Debye model highlights the  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ti) phase's temperature-sensitive thermal expansion coefficient, while  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V, Ta) maintains higher stability at elevated temperatures. As temperature rises, both phases show decreased resistance to deformation, though they maintain comparable heat resistance due to low-temperature dependency. These results suggest that Co-V-Ti alloy and Co-V-Ta alloy can maintain their  $\gamma'$  phase stability at higher temperatures, enhancing Co-based high-temperature alloys' performances and phase stabilities. This progress is crucial for developing new Co-based superalloys, and is of great significance for their applications and performance optimization.

**Keywords:** superalloys, first-principles calculation, structural stability, thermodynamic properties.

**PACS:** 61.82.Bg, 71.15.Pd, 63.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231755

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074241, 11929401, 52120204, 12311530675), the Committee of Science and Technology of Shanghai, China (Grant Nos. 22XD1400900, 20501130600, 21JC1402700, 21JC1402600), the Key Research Projects of Zhijiang Laboratory, China (Grant No. 2021PE0AC02), and the Shanghai Technical Service Center of Science and Engineering Computing, Shanghai University, China.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [renwei@shu.edu.cn](mailto:renwei@shu.edu.cn)



第一性原理计算研究  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M$  = Ti, Ta) 相的结构稳定性、力学和热力学性质

袁文翎 姚碧霞 李喜 胡顺波 任伟

First principles study on structural stability, mechanical, and thermodynamic properties of  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(V,  $M$ ) ( $M$  = Ti, Ta) phase

Yuan Wen-Ling Yao Bi-Xia Li Xi Hu Shun-Bo Ren Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 086104 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231755

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231755>

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

Si<sub>n</sub> 团簇/石墨烯( $n \leq 6$ )结构稳定性和储锂性能的第一性原理计算

First-principles study of structural stability and lithium storage property of Si<sub>n</sub> clusters ( $n \leq 6$ ) adsorbed on graphene

物理学报. 2021, 70(19): 198101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210521>

第一性原理研究Li<sub>2</sub>NH的晶格动力学和热力学性质

First-principles study of lattice dynamical and thermodynamic properties of Li<sub>2</sub>NH

物理学报. 2019, 68(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190139>

Ta<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>C和Ta<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>C固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural stability and mechanical properties of Ta<sub>1-x</sub>Hf<sub>x</sub>C and Ta<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>C solid solutions

物理学报. 2021, 70(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191>

氧化石墨烯的结构稳定性及硝酸催化作用的第一性原理研究

First-principles study on structural stability of graphene oxide and catalytic activity of nitric acid

物理学报. 2019, 68(24): 247302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191304>

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure

物理学报. 2019, 68(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182030>

二维Nb<sub>2</sub>SiTe<sub>4</sub>基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional Nb<sub>2</sub>SiTe<sub>4</sub>-based materials

物理学报. 2020, 69(19): 197102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200848>