

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.05.022

高压下 BCC 金属钨和钼力学性质的第一性原理研究

郝璐瑶, 刘瑞萍, 赵婉彤, 白慧芳, 邸茂云, 杨致, 徐利春, 李秀燕

(太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

摘要: 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了体心立方金属钨和钼的体积、弹性常数、弹性模量、声子色散曲线以及广义层错能在 0~100 GPa 压强下随压强的变化关系, 并讨论了高压下两种材料的力学结构稳定性以及高压对材料韧性脆性和剪切形变难易程度的影响. 首先, 通过 0~100 GPa 压强下的弹性常数发现, 两种材料在不同压强下的弹性常数皆满足材料力学稳定性的判定条件, 而且两种材料在 100 GPa 下的声子色散曲线中并没有出现虚频, 因此两种材料的结构在 0~100 GPa 压强下都是力学稳定的. 此外, 通过研究不同压强下体模量与剪切模量的比值 B/G 发现, 两种材料的韧性随压强的增加而增强, 并且 Mo 的韧性强于 W. 最后, 通过研究两种材料的广义层错能、沿 $\langle 111 \rangle$ 密排方向的剪切模量 G_{111} 以及材料的各向异性比 A 发现, 随着压强增加, 广义层错能和 G_{111} 逐渐增大, A 整体趋于 1, 这说明高压会使得 $\langle 111 \rangle$ 密排方向的剪切形变变得困难, 而且同时也削弱了材料的各向异性.

关键词: 高压; 韧性脆性; 剪切形变; 第一性原理

中图分类号: O521+.2

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2018)05-1041-08

First-principles study of mechanical properties of BCC metals tungsten and molybdenum under high pressure

HAO Lu-Yao, LIU Rui-Ping, ZHAO Wan-Tong, BAI Hui-Fang,
DI Mao-Yun, YANG Zhi, XU Li-Chun, LI Xiu-Yan

(College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: By using the first-principles method based on the density functional theory, the volumes, elastic constants, elastic moduli and the phonon dispersion curves as well as the generalized stacking fault energies of bcc metals W and Mo have been investigated at the pressures from 0 to 100 GPa, and the mechanical stability, the brittle-ductile properties and the shear deformation of the two materials have also been studied at the same pressure. Firstly, by calculating the elastic constants of the two materials at the pressures from 0~100 GPa, it is found that the elastic constants of each material satisfy the conditions of mechanical stability, moreover, the frequency of the phonon dispersion curves at 100 GPa is positive and there is no imaginary frequency, therefore, both the structures of the W and Mo are mechanical stable at the pressures from 0~100 GPa. Besides, through analyzing the ratio of the bulk modulus and the shear modulus, it is found that the high pressure can make the ductility of the W and Mo stronger, and the ductility of Mo is better than that of W. Finally, the generalized stacking fault energies, shear moduli G_{111} along the $\langle 111 \rangle$ direction and the anisotropy ratios A of the two materials are

收稿日期: 2017-11-07

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51401142)

作者简介: 郝璐瑶(1992-), 女, 山西大同人, 硕士, 主要从事高温高压 bcc 金属力学性质研究. E-mail: luyahao0321@qq.com

通讯作者: 刘瑞萍. E-mail: liuruiping@tyut.edu.cn

all investigated and it is found that, both the generalized stacking fault energies and G_{111} as well as A all increase when the pressure becomes higher, and the value of A is very close to 1 at 100 GPa, all these indicate that the high pressure makes the shear deformation become more difficult and the weakens the anisotropy of W and Mo.

Keywords: High pressure; Brittle-ductile; Shear information; First-principles

1 引言

钨(W)和钼(Mo)作为两种典型的体心立方(bcc)过渡金属材料,由于具有高硬度、高熔点、耐磨、耐腐蚀以及良好的延展性等被广泛地应用于航空航天以及机械制造等行业^[1-3]. W和Mo常常被用于高温高压等极端的工作环境中,例如在金刚石压钻实验中,常常选用W作为支撑材料Mo作为压标材料^[4],所以对W和Mo在高压下的稳定性和力学性质的研究是非常必要的. 近十几年来,国内外科学家对W和Mo在高压下的物理性质和力学性质做了大量的研究. 首先,对于金属W, Hixson等人^[5]采用冲击波压缩技术得到了W在压强为200 GPa左右时会发生固固相变的结论. 同年, Moriarty等人^[6]在对W各个可能相的自由能进行第一性原理计算后却并不认同Hixson的实验结论. 国内,梁辰实验组^[7]采用高压扭转法(HPT)对纯钨进行大塑性变形,发现高压扭转可以使纯钨在低温下实现固结并且高压扭转后材料具有高强度、一定的韧性和热稳定性等性质. 同时,在理论方面张修路等人^[8]采用第一性原理的方法计算了W在0~600 GPa范围内的弹性常数和0~400 GPa范围的热力学性质,通过对弹性常数的计算证明了bcc金属W在该范围内的力学稳定性. 对于金属Mo, Cazorla等人^[9]采用第一性原理计算,得到在0~600 GPa压强范围内,Mo的fcc(面心立方)和hcp(六方密排)结构不可能具有稳定的高温相. 随后,Wang等人^[10]采用粒子群算法预测了Mo在零温高压下的结构,计算得到Mo发生bcc到dhcp(双层六方密排结构)相变和bcc到fcc相变的相变压强分别为660和706 GPa. Krasilnikov等人^[11]运用DFT(密度泛函理论)和DFPT(密度泛函微扰理论)计算了Mo在高压下的有效弹性常数和声子色散曲线,认为Mo在高压下的相变发生在有效弹性常数 \tilde{C}' 软化的过程中. 所以,对W和Mo在高压下的稳定性和力学性质的研究不仅有助于对材料结构相变进行预测,而且有助于寻找提高材料力学性能的方法. 目前在理论计算方面,对bcc金

属W和Mo在高压下力学性质的研究最常用的一种方法是通过计算材料的弹性常数和弹性模量来进行分析,而通过广义层错能的计算来研究材料在高压下的力学性质相对较少. Rice等人^[12]提出,材料的广义层错能曲线不仅与位错成核的能量势垒有关,而且对材料广义层错能的研究有助于揭示位错的滑移、相变和蠕变等物理化学过程,而位错的滑移等过程对材料的塑性形变有重要作用. 因此本文结合了W和Mo在高压下的弹性特性和广义层错能来研究其高压力学性质.

本文主要通过采用基于密度泛函(DFT)理论的第一性原理计算了在不同静水压下金属W和Mo的弹性常数、弹性模量、声子色散曲线和广义层错能曲线,并通过计算在不同压强下的弹性常数、体模量、剪切模量和声子色散曲线证明了在100 GPa高压下bcc金属W和Mo是力学稳定的. 此外,通过研究不同压强下体模量与剪切模量的比值 B/G 发现,两种材料的韧性随压强的增加而增强,并且Mo的韧性强于W. 最后,通过研究两种材料的广义层错能、沿 $\langle 111 \rangle$ 密排方向的剪切模量 G_{111} 以及材料的各向异性比 A 发现,随着压强增加,广义层错能和 G_{111} 逐渐增大, A 整体趋于1,这说明高压会使得 $\langle 111 \rangle$ 密排方向的剪切形变变得困难,而且同时也削弱了材料的各向异性.

2 计算方法

本文采用的理论是基于密度泛函(DFT)理论的第一性原理,使用的计算软件为VASP(Vienna ab initio simulation package)^[13]. 其中对于离子实与价电子之间的相互作用采用缀加投影波(Projector augmented wave method, PAW)来描述,采用广义梯度近似(GGA)的Perdew-Burke-Emzerhof(PBE)泛函处理电子之间的相互交换关联作用.

首先,本文计算了在不同压强下的bcc金属W和Mo的体积变化、弹性常数、体模量和剪切模量. 在计算过程中,选取W和Mo的截断能分别为500和450 eV,布里渊区k点网格为 $15 \times 15 \times 15$. 通

通过对结构施加不同大小的应力计算出 bcc 金属 W 和 Mo 在不同压强下的体积和晶格常数, 根据得到的在一定压强下的新晶格常数来计算在该压强下的弹性常数和弹性模量、以及广义层错能。

其次, 本文通过 VASP^[13] 计算软件调用 PHONOPY^[14] 程序, 采用有限位移法计算了原子间的力常数, 再通过力常数计算了 0 和 100 GPa 下的声子色散曲线。选取的超胞为包含 64 个原子的 $4 \times 4 \times 4$ 超胞, 布里渊区 k 点网格为 $5 \times 5 \times 5$ 。

最后, 本文研究了高压对广义层错能的影响。之前的研究^[15-18]表明, 由于 $\{110\}$ 面为 bcc 金属的密排面, $\langle 111 \rangle$ 方向为密排方向, 所以 $\langle 111 \rangle$ $\{110\}$ 滑移系统为 bcc 金属最容易发生滑移的系统, 因此本文计算选取的滑移系统为 $[\bar{1}\bar{1}1]$ (110) 滑移系。由于广义层错能的局域性, 位于滑移面最近邻的两个原子层对广义层错能起主要贡献^[19]。如图 1 所示, 本文选择的结构为由 12 层 (110) 原子面组成的 2×2 超胞 (为了清晰地展示广义层错能的计算原理, 图 1 为 1×1 的超胞结构)。同时, 在沿着 $[110]$ 方向增加真空层, 目的是防止周期性边界条件对计算结果的影响。通过计算发现, 当真空层的厚度为 15 \AA 时的层错能计算结果相比真空层为 18 \AA 的计算结果相差约 0.1% , 差别非常小, 所以我们选取 15 \AA 的真空层是足够的。在广义层错能的计算过程中, 保持结构中的上六层原子不动, 沿 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向移动下半部分原子, 滑移步长为 $0.1b$, 其中 b 为伯格矢量。我们使用 Monkhorst-Park^[20] 方案进行 k 点收敛性研究, 发现当布里渊区的 k 点网格为 $11 \times 11 \times 11$ 有良好的收敛。在结构优化过程中, 设置能量和力的收敛精度分别为 10^{-5} eV 和 10^{-3} eV/\AA 。

3 结果与讨论

3.1 高压下 bcc 金属 W 和 Mo 的结构稳定性

首先, 本文计算了在零压下 bcc 金属 W 和 Mo 的晶格常数和弹性常数, 并与相应的实验值^[21] 和理论值^[8, 22-25] 进行了比较, 计算结果列于表 1。从表 1 中可以看到, 采用 GGA-PBE 交换关联泛函优化后 W 和 Mo 的晶格常数分别为 3.172 和 3.147 \AA , 且与实验值^[21] 和其他理论计算值^[8, 22-25] 吻合较好。对于弹性常数的计算, 金属 W 的 C_{11} 和 C_{12} 计算结果与实验值^[21] 和理论计算结果^[8, 22-24] 符合得均比较好, 而 C_{44} 的计算结果与其他理论计算结果^[8, 22-24] 符合较好, 与实验值符合较差。金属 Mo 的

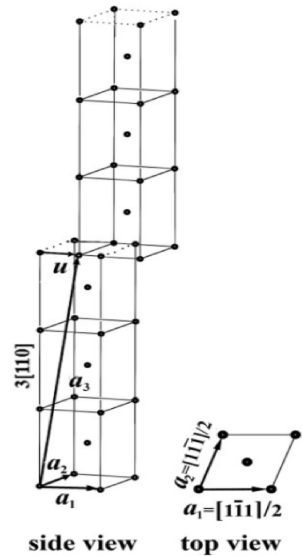


图 1 $[\bar{1}\bar{1}1]$ (110) 滑移系统的几何结构示意图。在 (110) 面上重复的矢量 a_1 和 a_2 等同于原始的晶格矢量, a_3 为没有滑移时晶胞沿 $[110]$ 方向的矢量, u 为滑移矢量

Fig. 1 The schematic diagram of the geometry structure of the $[\bar{1}\bar{1}1]$ (110) slip system. The vectors a_1 and a_2 are repeated on the (100) plane and are equivalent to the original lattice vector, a_3 is the vector of the distorted cell along the $[110]$ direction and u is the slip vector

表 1 零压下 bcc 金属 W 和 Mo 的晶格常数、弹性常数以及相应的实验值^[21] 和理论值^[8, 22-25]

Tab. 1 The lattice constants, elastic constants and the corresponding experimental values^[21] and theoretical values^[8, 22-25] of the bcc metals W and Mo under zero pressure

		$a/\text{\AA}$	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
W	data in this study	3.172	528.2	201.6	135.6
	Expt. ^[21]	3.165	532.6	205.0	163.1
	Bercegeay ^[22]	3.171	502.6	213.6	145.9
	Koci ^[23]	3.183	513	199	140
	Zhang ^[8]	3.18	511.1	201.2	134.7
Mo	Ehemann ^[24]	3.189	513	199	142
	data in this study	3.147	490.9	160.0	100.5
	Expt. ^[21]	3.150	463	158	107
	Koci ^[23]	3.175	463	163	103
	Meng ^[25]	3.153	449.8	169.7	96.2

C_{12} 和 C_{44} 计算结果与实验值^[21] 和理论计算结果^[23, 25] 符合得均比较好, 而 C_{11} 的计算结果与实验^[21] 和理论值^[23] 相比偏大。此外, 为了研究 bcc 金属 W 和 Mo 在高压下的特性, 首先需要研究 W 和 Mo 的体积随压强的变化关系。图 2 为体积随

压强的变化关系图,从图中可以看到,随着压强的增大,体积逐渐减小,这个计算结果也是符合常理的.同时可以发现,本文的计算结果与实验^[5,27]和理论计算值^[24,26,28,29]都符合得很好,从而可以得出,本文的计算结果和计算方法都是合理的.基于

零压下的晶格常数和弹性常数以及高压下的体积均与实验值^[5,21,27]和理论值^[8,22-26,28,29]符合较好的基础上,本文进一步研究了高压下 W 和 Mo 的弹性性质、声子色散曲线以及广义层错能.

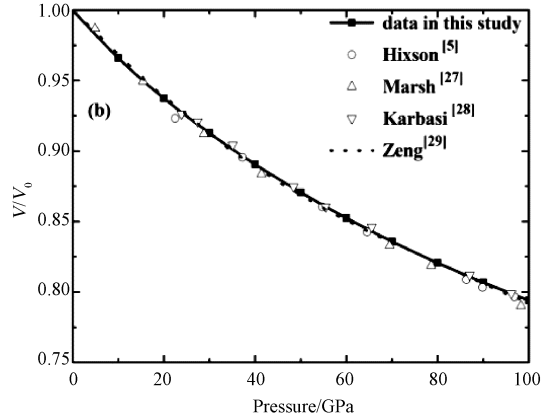
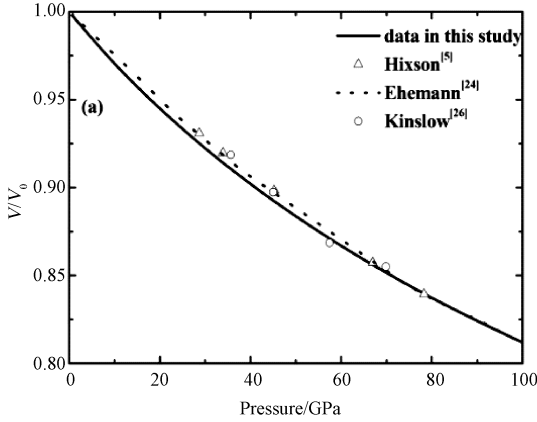


图 2 bcc 金属 W(a)和 Mo(b)的体积变化与压强的关系以及相应的实验^[5,27]和理论计算值^[24,26,28,29]
Fig. 2 The relationships between the volume and the pressure of bcc metals W(a), Mo (b) and the corresponding experimental^[5,27] and theoretical calculating values^[24,26,28,29]

如图 3 所示,随着压强的增加,bcc 金属 W 和 Mo 弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 呈现单调递增趋势. bcc 金属 W 和 Mo 的力学稳定性可以由弹性常数表示为:

其中,

$$\tilde{C}_{\alpha\alpha} = C_{\alpha\alpha} - p (\alpha = 1, 4) \quad (4)$$

$$\tilde{C}_{12} = C_{12} + p \quad (5)$$

根据本文的弹性常数计算结果可以得出,在 0 ~ 100 GPa 压强范围内,弹性常数均满足上述的力学稳定条件.这说明在该压强范围内, bcc 金属 W 和 Mo 的结构是力学稳定的.

$$\tilde{C}_{44} > 0 \quad (1)$$

$$\tilde{C}_{11} > |\tilde{C}_{12}| \quad (2)$$

$$\tilde{C}_{11} + \tilde{C}_{12} > 0 \quad (3)$$

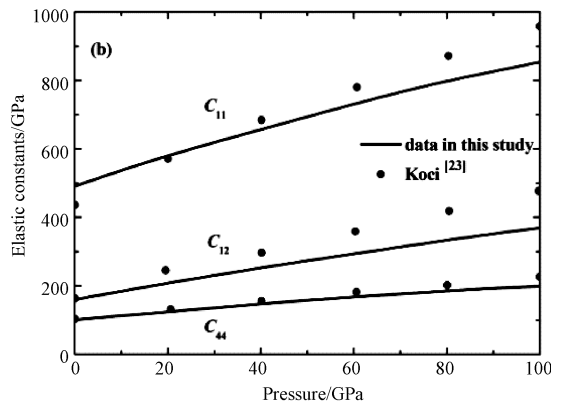
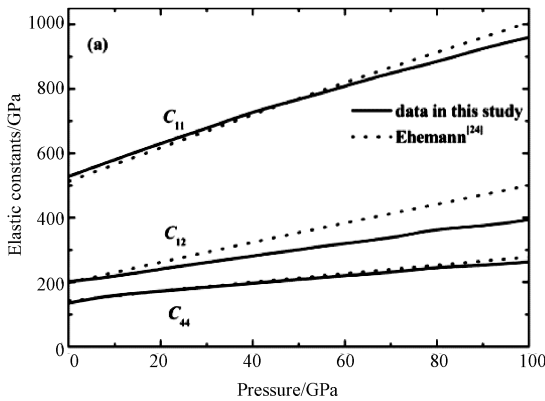


图 3 bcc 金属 W(a)和 Mo(b)的弹性常数随压强的变化关系,图(a)中虚线和图(b)中的黑色圆点分别为 Ehemann^[24]和 Koci 等人^[23]的理论计算结果
Fig. 3 The elastic constants of bcc metals W (a) and Mo (b) as a function of pressure, the dotted line and black dot are the theoretical results of Ehemann^[24] and Koci *et al*^[23], respectively

为了进一步验证在高压下 bcc 金属 W 和 Mo 的结构稳定性,本文计算了 bcc 金属 W 和 Mo 在 0 和 100 GPa 下的声子色散曲线,如图 4 所示.沿着

布里渊区的高对称方向 Γ -H-P- Γ -N,存在一支声学模(Transverse acoustical)和一支光学模(Longitudinal acoustical),且在零压下的声子色散曲线

与实验值^[30,31]吻合的比较,尤其是沿着 H-Γ-N 高对称方向.当压力为 100 GPa 时,声子频率表现出明显的提升,但是并没有出现虚频的状态,这说

明在 100 GPa 时晶体结构是稳定的.这与之前通过力学稳定性条件判断的结论相一致.

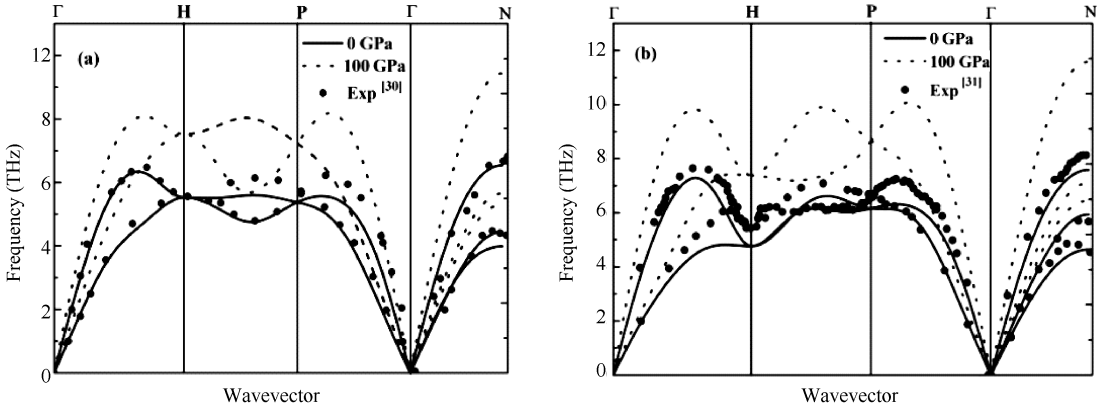


图 4 0 和 100 GPa 下 bcc 金属 W(a)和 Mo(b)的声子色散曲线图,图中的黑色圆点为实验上通过非弹性中子散射测得的图谱^[30,31]
 Fig. 4 The phonon dispersion curves of bcc metals W (a), Mo (b) at 0 and 100 GPa. The black dot represents the experimental result measured by the inelastic neutron scattering method^[30,31]

3.2 高压下 bcc 金属 W 和 Mo 的力学性质

在高压下弹性常数与理论计算值^[23,24]符合较好的基础上,本文进一步研究了材料 W 和 Mo 在高压下的韧性-脆性.根据 Voigt-Reuss-Hill 近似^[32],表征材料力学强度的两个重要参数-体模量 B 和剪切模量 G 可以表示为:

$$B = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 \quad (6)$$

$$G = (G_V + G_R) / 2 \quad (7)$$

其中

$$G_V = (2C_S + 3C_{44}) / 5 \quad (8)$$

$$G_R = 15 \times (6/C_S + 9/C_{44})^{-1} \quad (9)$$

$$C_S = (C_{11} + C_{12}) / 2 \quad (10)$$

G_V 和 G_R 分别为 Voigt 近似和 Reuss 近似下的剪

切模量.从图 5 中可以看到,本文计算得到的剪切模量 G 的结果与通过拟合状态方程得到的剪切模量值符合得很好,体模量 B 的结果有一定偏差,但是体模量和剪切模量都呈现出随压强升高单调增加的趋势.体模量表示体系对外界均一压强的抵抗能力,体模量越大,表示体系越不容易被压缩,反之则容易被压缩.而剪切模量表示体系发生剪切变形时的阻力,同样剪切模量越大,体系越不容易发生剪切变形,反之则容易发生剪切变形.而 Pugh^[33]指出,体模量与剪切模量的比值 B/G 可以作为体系韧脆性的一种量度.当 $B/G > 1.75$ 时,材料表现为韧性且不容易断裂,反之则表现为脆性容易发生断裂.

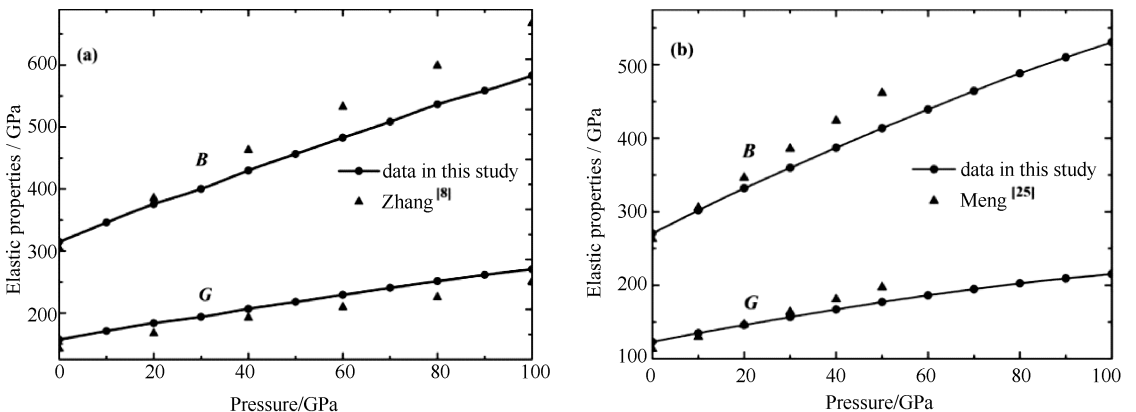


图 5 bcc 金属 W(a)和 Mo(b)的弹性模量随压强的变化以及相应的理论计算值^[8, 25]
 Fig. 5 The elastic moduli of bcc metals W (a) and Mo (b) with the increase of pressure and the corresponding theoretical calculating values^[8, 25]

根据表 2 中 W 和 Mo 在不同压强下的 B/G 值可以看出,在 0 GPa 时,W 和 Mo 的 B/G 分别为 2.004 和 2.199. 这说明,W 和 Mo 两种材料在 0 GPa 时表现出良好的韧性且 Mo 的韧性强于 W. 随着压强的增大,两种材料 B/G 的值逐渐增加. 这表明,在 0~100 GPa 的压强范围内,随着压强的增加,两种材料的韧性逐渐增强. 此外,本文还研究了沿着 $\langle 111 \rangle$ 密排方向的剪切模量 G_{111} 以及材料的各向异性比 A ,均列与表 2 中. 其中

$$G_{111} = (C_{11} - C_{12} + C_{44})/3 \quad (11)$$

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) \quad (12)$$

表 2 在不同压强下 bcc 金属 W 和 Mo 的体模量与剪切模量的比值 B/G ,沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的剪切模量 G_{111} 以及各向异性比 A

Tab. 2 The ratios of the bulk modulus to the shear modulus (B/G), the shear moduli in the $\langle 111 \rangle$ direction and the anisotropy ratios A of the bcc metals W and Mo at different pressures

Pressure/GPa	W			Mo		
	B/G	G_{111}/GPa	A	B/G	G_{111}/GPa	A
0	2.004	166.400	0.817	2.199	143.567	0.606
10	2.024	180.100	0.834	2.243	154.933	0.636
20	2.044	192.300	0.851	2.276	165.133	0.666
30	2.065	200.433	0.886	2.297	174.733	0.697
40	2.079	214.067	0.883	2.319	183.667	0.726
50	2.095	224.800	0.894	2.336	192.700	0.750
60	2.105	235.900	0.903	2.359	201.433	0.765
70	2.115	247.000	0.908	2.385	209.533	0.779
80	2.135	255.700	0.939	2.410	216.400	0.796
90	2.136	267.400	0.922	2.438	222.133	0.812
100	2.153	276.200	0.929	2.463	227.833	0.824

最后,本文通过计算 bcc 金属 W 和 Mo 在高压下的广义层错能进一步研究了高压对材料力学性质的影响. 广义层错能这个概念最初是由 Vitek^[16]在对 fcc 结构材料研究时提出来的,而且广义层错能对研究位错具有非常重要的作用. 近几十年,国内外学者^[15,34-41]对体心立方金属的微观变形和广义层错能进行了大量的研究. 清华大学的 Yan 等人^[39]采用第一性原理的方法计算了不同贖势下体心立方金属 Fe 的广义层错能和位错特性. 之后, Frederikse 等^[41]人采用密度泛函理论计算了多种 bcc 金属的广义层错能以及它们的螺位错芯结构.

广义层错能(γ_{GSF} 面)是指构成超晶胞的两个结构沿着滑移矢量 \mathbf{u} 从 $\mathbf{u} = 0$ 到 $\mathbf{u} \neq 0$ 的层错过程中单位面积上的能量差值,其中滑移矢量 \mathbf{u} 在从

当 $A = 1.0$ 时,表示材料为各向同性材料. 从表 2 中可以看到,W 和 Mo 两种材料的 G_{111} 和 A 值都随压强的增加而增加. 这表明,随压强的增加,材料沿着 $\langle 111 \rangle$ 密排方向的剪切形变将变得困难,并且两种材料的各向同性特征逐渐增强. 此外,0 GPa 时 bcc 金属 W 和 Mo 的 A 值分别为 0.817 和 0.606,这说明金属 W 的各向异性明显弱于 Mo,并且 W 在 0 GPa 时的 A 值 0.817 和 100 GPa 时的 A 值 0.929 都非常接近于各向同性值 $A = 1.0$,因此,通常会将 W 视为各向同性材料.

$0\mathbf{b}$ 变化到 $1\mathbf{b}$ 的过程中,每步的步长为 $0.1\mathbf{b}$,其中 \mathbf{b} 为伯格矢量,且 $\mathbf{b} = a \langle 111 \rangle / 2$, a 为晶格常数. 不稳定层错能 γ_{us} 为 γ_{GSF} 面上的最大值,它不仅对位错芯的结构起到关键的作用,而且 γ_{us} 的大小也决定着滑移过程的难易程度. γ_{us} 的值越大,则滑移越困难,材料发生剪切形变就越困难,越不容易发生塑性变形,位错也越难以形成. 如图 6 所示,本文分别计算了 0、20、40、60、80 和 100 GPa 下 bcc 金属 W 和 Mo 的广义层错能. 从图中可以得到,广义层错能曲线呈现出关于 $\mathbf{u} = \mathbf{b}/2$ 对称的图像且在 $\mathbf{u} = \mathbf{b}/2$ 处达到最大值即 γ_{us} ,这与我们选取的滑移面上原子排列的对称性相一致. 此外,随着压强的增大,广义层错能逐渐增大,说明压强越大,会使得材料发生剪切形变变得困难,这与之前通过计算材料的 G_{111} 得到的结果相一致.

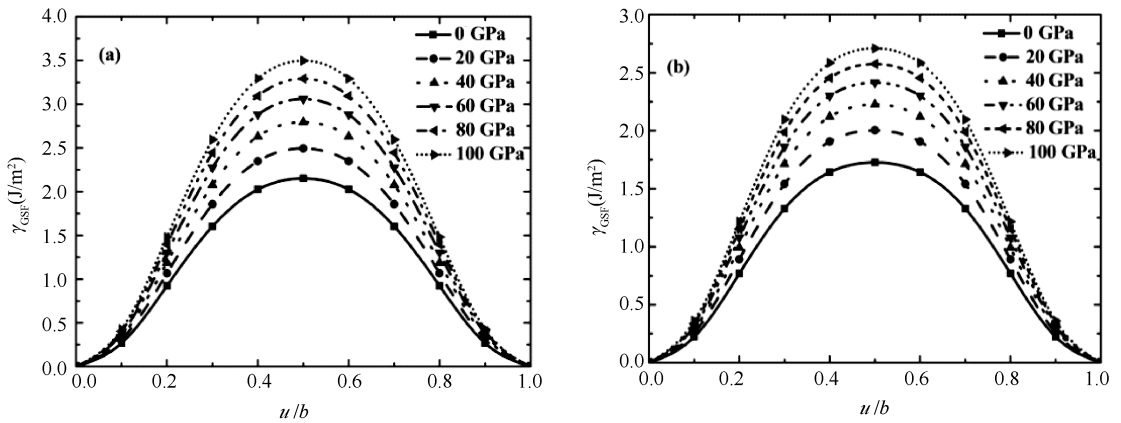


图 6 高压下 bcc 金属 W (a) 和 Mo (b) 在 $[1\bar{1}1]$ (110) 滑移系统下的广义层错能曲线

Fig. 6 The generalized stacking fault energies of bcc metals W (a) and Mo (b) of the $[1\bar{1}1]$ (110) slip system at high pressure

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论下的第一性原理方法分别计算了 bcc 金属 W 和 Mo 在高压下的体积变化、弹性常数、弹性模量、声子色散曲线和广义层错能。其中,本文计算得到的 W 和 Mo 在不同压强下的体积变化与相应的实验值吻合的很好,而且在 0~100 GPa 压强下,两种材料的弹性常数均满足材料的力学稳定条件,这说明在高压下 bcc 金属 W 和 Mo 是结构稳定的。同时,本文采用有限位移法计算得到的 0 和 100 GPa 下两种材料的声子色散曲线显示,在 100 GPa 下两种材料的声子谱皆没有出现虚频,这进一步证明了在该压强范围内 bcc 金属 W 和 Mo 是结构稳定的。此外,通过不同压强下两种材料的体模量和剪切模量的比值 B/G 发现,随着压强的增大,金属 W 和 Mo 的韧性都在逐渐增强,并且两种材料的各向异性比值 A 也随压强的增加而增加。这说明,随着压强的增加,两种材料的各向同性特征逐渐增强。通过分析 W 和 Mo 的各向异性比值 A 发现,0 GPa 时 bcc 金属 W 的各向异性明显弱于 Mo,并且 W 在 0 GPa 时的 A 值 0.817 和 100 GPa 时的 A 值 0.929 都非常接近于各向同性值 $A = 1.0$,因此,通常会将 W 视为各向同性材料。最后,通过对高压下两种材料沿着 $\langle 111 \rangle$ 密排方向的剪切模量 G_{111} 和广义层错能的计算发现,压强的增大会使材料的剪切变形和塑性变形变得困难。

参考文献:

[1] Ma E. Nanocrystalline materials: controlling plastic instability [J]. *Nat Mater*, 2003, 2: 7.
 [2] Lu L, Shen Y, Chen X, *et al.* Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper [J]. *Sci-*

ence, 2004, 304: 422.
 [3] Schiotz J, Jacobsen K W. A maximum in the strength of nanocrystalline copper [J]. *Science*, 2003, 301: 1357.
 [4] Hemley R J, Mao H K, Shen G Y, *et al.* X-ray imaging of stress and strain of diamond, iron, and tungsten at megabar pressure [J]. *Science*, 1997, 276: 1242.
 [5] Hixson R S, Fritz J N. Shock compression of tungsten and molybdenum [J]. *J Appl Phys*, 1992, 71: 1721.
 [6] Moriarty J A. Ultrahigh-pressure structural phase transitions in Cr, Mo, and W [J]. *Phys RevB*, 1992, 45: 2004.
 [7] Liang C, Li P, Tian Y, *et al.* Observations on the ductility and thermostability of tungsten processed from micropowder by improved high-pressure torsion [J]. *Rare Metal Mat Eng*, 2016, 45: 3089.
 [8] 张修路, 罗雯, 郭志成, 等. 高压下钨弹性和热力学性质的第一性原理研究[J]. *原子与分子物理学报*, 2015, 32: 512.
 [9] Cazorla C, Alfe D, Gillan M J. Constraints on the phase diagram of molybdenum from first-principles free-energy calculations [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85: 064113.
 [10] Wang B, Zhang G B, Wang Y X. Predicted crystal structures of molybdenum under high pressure [J]. *J Alloy Compd*, 2013, 556: 116.
 [11] Krasilnikov O M, Belov M P, Lugovskoy A V, *et al.* Elastic properties, lattice dynamics and structural transitions in molybdenum at high pressures [J]. *Comp Mater Sci*, 2014, 81: 313.
 [12] Rice J R. Dislocation nucleation from a crack tip: an analysis based on the Peierls concept [J]. *J Mech Phys Solid*, 1992, 40: 239.

- [13] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Comp Mater Sci*, 1996, 6: 15.
- [14] Togo A, Oba F, Tanaka I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78: 134106.
- [15] Watanabe R. Generalized stacking fault energy in body centered cubic iron [J]. *Strength Fract Complex*, 2007, 5: 13.
- [16] Vitek V. Intrinsic stacking faults in body-centred cubic crystals [J]. *Philos Mag*, 1968, 18: 773.
- [17] Watanabe R. Possible slip systems in body centered cubic iron [J]. *Mater Trans*, 2006, 47: 1886.
- [18] Weinberger C R, Boyce B L, Battaile C C. Slip planes in bcc transition metals [J]. *Int Mater Rev*, 2013, 58: 296.
- [19] 张福州, 王少峰, 吴小志, 等. 广义层错能的定性分析[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2009, 46: 175.
- [20] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin zone integrations [J]. *Phys Rev B*, 1976, 13: 5188.
- [21] Featherston F H, Neighbours J R. Elastic constants of tantalum, tungsten, and molybdenum [J]. *Phys Rev*, 1963, 130: 1324.
- [22] Bercegeay C, Bernard S. First-principles equations of state and elastic properties of seven metals [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72: 214101.
- [23] Koci L, Ma Y, Oganov A R, *et al.* Elasticity of the superconducting metals V, Nb, Ta, Mo, and W at high pressure [J]. *Phys Rev B*, 2008, 77: 214101.
- [24] Ehemann R C, Nicklas J W, Park H, *et al.* Ab initio based empirical potential applied to tungsten at high pressure [J]. *Phys Rev B*, 2017, 95: 184101.
- [25] 孟睿英, 徐平胜, 吕明邦, 等. 高压下金属钨弹性性质的第一性原理计算[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2013, 50: 575.
- [26] Kinslow R. High-velocity impact phenomena [M]. New York: Academic Press Inc, 1970.
- [27] Marsh S P. LASL shock Hugoniot data [M]. Berkeley: University of California Press, 1980.
- [28] Karbasi A, Saxena S K, Hrubiak R. The thermodynamics of several elements at high pressure [J]. *Calphad*, 2011, 35: 72.
- [29] Zeng Z Y, Hu C E, Chen X R, *et al.* Density functional theory investigation of the phonon instability, thermal equation of state and melting curve of Mo [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 1669.
- [30] Chen S H, Brockhouse B N. Lattice vibrations of tungsten [J]. *Solid State Commun*, 1964, 2: 73.
- [31] Farber D L, Krisch M, Antonangeli D, *et al.* Lattice dynamics of molybdenum at high pressure [J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 115502.
- [32] Chung D H, Buessem W R. The voigt-reuss-hill approximation and elastic moduli of polycrystalline MgO, CaF₂, β-ZnS, ZnSe, and CdTe [J]. *J Appl Phys*, 1967, 38: 2535.
- [33] Pugh S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. *Philos Mag*, 1954, 45: 823.
- [34] 卢敏, 余冬海, 刘长菊. [110]、[112]、[111]晶向钨纳米线拉伸微结构演变[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2017, 54: 147.
- [35] Chen S H, Brockhouse B N. Lattice vibrations of tungsten [J]. *Solid State Commun*, 1964, 2: 73.
- [36] Sun Y, Kaxiras E. Slip energy barriers in aluminium and implications for ductile-brittle behavior [J]. *Philos Mag*, 1997, 75: 1117.
- [37] Chen L Q, Yu T, Wang C Y, *et al.* 7115M Effect of impurity P on electronic structure of kink in the edge dislocation of alpha-iron [J]. *Acta Phys Sin: Ch Ed*, 2008, 57: 443.
- [38] Chen L, Wang C, Yu T. Electronic effect of kink in the edge dislocation in bcc iron: first-principles study [J]. *J Appl Phys*, 2006, 100: 023715.
- [39] Yan J A, Wang C Y, Wang S Y. Generalized-stacking-fault energy and dislocation properties in bcc Fe: a first-principles study [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70: 174105.
- [40] Wang S F. Dislocation energy and Peierls stress: a rigorous calculation from the lattice theory [J]. *Chin Phys*, 2006, 15: 1301.
- [41] Frederiksen S L, Jacobsen K W. Density functional theory studies of screw dislocation core structures in bcc metals [J]. *Philos Mag*, 2003, 83: 365.

引用本文格式:

中文: 郝璐瑶, 刘瑞萍, 赵婉彤, 等. 高压下 BCC 金属钨和钨力学性质的第一性原理研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1041.

英文: Hao L Y, Liu R P, Zhao W T, *et al.* First-principles study of mechanical properties of BCC metals tungsten and molybdenum under high pressure [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1041.