

# Ti, C, N 在 $\alpha$ -Fe 基中的合金化效应及对键合性质的影响\*

薛金祥<sup>1)</sup> 章日光<sup>2)</sup> 刘燕萍<sup>1)†</sup> 王宝俊<sup>2)</sup>

1) (太原理工大学机械工程学院, 太原 030024)

2) (太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

(2011年9月15日收到; 2011年11月7日收到修改稿)

基于第一性原理赝势平面波方法研究了合金元素 Ti, C, N 对  $\alpha$ -Fe 基电子结构及键合性质的影响, 计算了含 Ti, C, N 的 Fe 基固溶体的总能量、结合能, 分析了态密度、电荷布居数、交叠布居数和电荷密度, 从理论上解释了在 Fe 基中固溶 Ti, C, N 后其性能改善的原因. 结果表明, 随着 Fe 基固溶体中 Ti(0—12.5 at%), C(0—11.11 at%), N(0—11.11 at%) 含量增加, 结合能略有增加; Ti, C, N 的固溶使各 Fe 基固溶体在费米能级处强烈成键, 结合能力增强, 并且在费米能级附近出现赝能隙, 表明固溶体中金属键与共价键共存; 随着 Ti, C, N 含量的增加, C, N 分别与 Ti, Fe 之间的共价键结合强度加强, 部分 C, N 原子会与 Ti 原子结合形成 TiC, TiN 颗粒, 起到沉积相颗粒强韧化作用.

**关键词:**  $\alpha$ -Fe, 合金化效应, 第一性原理, 键合性质

**PACS:** 71.15.Mb

## 1 引言

Ti, C, N 是铁中重要的合金元素, 添加微量的合金元素就会对铁的机械性能和物理化学性能产生很大的影响. Ti 因能改善金属结构并且增加合金的强度和耐腐蚀性而被广泛的应用, 其中数百种钢铁都将 Ti 作为合金添加剂. Umemoto 等<sup>[1]</sup> 观察到在 1173 K 温度下, 向渗碳体中掺杂 5 at% 的 Ti, Ti 与渗碳体中的 C 形成 TiC, 可有效阻止合金中渗碳体的形成. Wang 等<sup>[2]</sup> 采用粉末冶金技术, 用混合均匀的 Fe, Ti 和黑炭粉末制备出具有 TiC 颗粒强化作用的 Fe 基复合材料. 刘燕萍等<sup>[3-5]</sup> 采用等离子渗镀技术在低碳钢表面进行 Ti, N 元素共渗形成复合渗镀层 (TiN 沉积层 + TiN 析出相 + Ti, N 扩散层), 合金表面硬度和耐磨性得到了很大的提升. Peng 等<sup>[6]</sup> 通过反应溅射法向 Fe-N 合金涂层中掺杂 Ti 来阻止铁的氮化物的形成, 提高了 Fe-N 涂层的稳定性. Ti 对 C, N 等众多元素具有高的亲和性, Ti 在

钢铁中会形成难溶的碳化物、氮化物及其碳氮化合物, 当钢铁中含有 Ti 时, 通常是假设 Ti 与 C, N 之间具有最大的结合能, 但这只是一种粗略的近似估计<sup>[7,8]</sup>, 实验只能判断各合金元素在 Fe 基中的过渡相, 无法进一步确定反应机理, 因此从原子分子水平上分析合金元素 Ti, C, N 固溶对 Fe 基电子结构和键合性质的影响显得尤为重要.

本文采用第一性原理赝势平面波方法对含 Ti, C, N 的 Fe 基合金进行总能量、结合能的计算, 从原子分子水平上分析 Ti, C, N 对 Fe 基合金稳定性的影响, 并通过态密度、电荷布居数、交叠布居数和电荷密度的分布进而探讨 Ti, C, N 对 Fe 基合金的微观作用机理.

## 2 计算方法与计算模型

### 2.1 计算模型

本文以过渡族金属  $\alpha$ -Fe 为对象, 其群空间为立方晶系  $I-m\bar{3}m$ , 晶格参数取实验值 2.8664 Å. 对

\* 国家自然科学基金 (批准号: 20976115) 和自然科学基金青年基金 (批准号: 20906066) 和 2011 年年度山西省高等学校优秀创新团队资助的课题.

† E-mail: lyplr@163.com

于 Ti, C, N 在 Fe 基中的占位情况, 文献 [9] 认为 Ti 原子半径略大于 Fe 原子半径, 在 Fe 基中为置换固溶, C, N 原子半径较小, 在 Fe 基中为间隙固溶; 又由于 C, N 原子固溶于八面体间隙时最邻近的 Fe 原子有两个, 在四面体中最邻近的 Fe 原子有四个, 移动四个原子所需要的应变能要大于移动两个原子的应变能, 所以 C, N 原子优先存在于  $\alpha$ -Fe 晶体的八面体间隙. 八面体间隙由两个最邻近 Fe 原子和四个次邻近 Fe 原子组成, 为进一步确定 Ti, C, N 掺杂原子的相对位置, 本文以  $\text{Fe}_{24}$  为基分别计算了 (a)Ti 置换与 C, N 最邻近 Fe 原子; (b)Ti 置换与 C, N 次邻近 Fe 原子; (c) Ti 置换与 C, N 原子不相邻 Fe 原子三种不同占位合金的总能量. 在此三种占位下  $\text{Fe}_{23}\text{TiC}$  的总能依次为  $-21659.5541$  eV,  $-21660.1513$  eV,  $-21660.2387$  eV;  $\text{Fe}_{23}\text{TiN}$  的总能量依次为  $-21776.6176$  eV,  $-21777.9694$  eV,  $-21776.7940$  eV. 由于总能量越低模型结构越稳定, 合金元素相邻时可更直接的对各元素之间的键合作用进行比较分析, 因此采用 *b* 占位方式. 据此本文将研究 Ti, C, N 固溶于 Fe 基后形成固溶体的性质, 并且为了了解 Ti, C, N 合金元素浓度对 Fe 基固溶体产生影响, 构建了  $\text{Fe}(2 \times 2 \times 1)$ ,  $(2 \times 2 \times 2)$  和  $(2 \times 2 \times 3)$  三个超胞模型, 如图 1 所示. 图中 Ti 原子百分含量分别为 12.5 at%, 6.25 at% 和 4.17 at%, C 或 N 原子百分含量分别为 11.11 at %, 5.88 at %, 4 at%. 基于 Ti, C, N 在  $\alpha$ -Fe 基中固溶度较小 [7,8] 和计算条件限制, 在计算能力范围之内构架了以上三种模型, 虽然模型固溶度有所偏大, 但仍能很好的反应 Ti, C, N 固溶对 Fe 基电子结构和键合性质的影响.

## 2.2 计算方法

本文采用 Materials Studio 4.4 软件中的 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 模块 [10,11] 进行计算. 该模块基于密度泛函理论框架下的平面赝势方法, 将离子势用赝势代替, 电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由广义梯度近似 (GGA) 进行

校正. 其中所有原子赝势采用超软 (ultrasoft) 赝势, 电子波函数取截断能 300 eV. 第一布渊区中各模型 *k* 点分割点设置为 Fine 精度. 交换相关函数采用 GGA-PBE 来校正, 在计算性能之前均采用 BFGS 方法对超胞进行几何优化, 考虑自旋极化, 以求得到局域稳定结构. SCF 的误差设置为  $1 \times 10^{-6}$  eV. 自恰运算过程结束时总能量收敛到  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom. 每个原子上的力低于 0.03 eV/nm, 公差偏移小于  $1 \times 10^{-4}$  nm, 应力偏差小于 0.05 GPa.

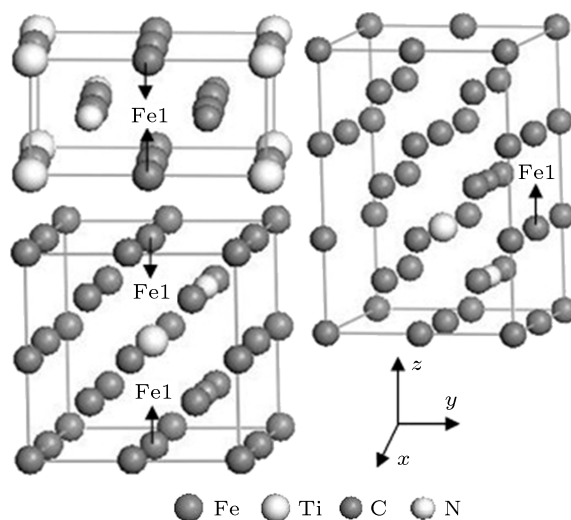


图 1 计算的晶胞模型

## 3 计算结果与讨论

首先采用选定的参数对  $\alpha$ -Fe 单胞进行结构优化并计算其性能,  $\alpha$ -Fe 的晶胞参数如表 1 所示.

表 1  $\alpha$ -Fe 的晶胞参数

单胞	方法	$a = b = c/\text{\AA}$
$\alpha$ -Fe	本文计算	2.8355
	实验 [12]	2.8665
	CASTEP-GGA[13]	2.8506
	VASP-GGA[14]	2.8220

表 2 未掺杂超胞模型的总能量、超胞中所含的单胞个数 *n*、单胞能量和 *k* 点

未掺杂 Fe 基模型	总能量 <i>E</i> /eV	<i>n</i>	单胞能量 $\Delta E$ /eV	<i>k</i> 点
$\text{Fe}_2(1 \times 1 \times 1)$	-1730.5147	1	-1730.5147	$10 \times 10 \times 10$
$\text{Fe}_{24}(2 \times 2 \times 3)$	-20766.2200	12	-1730.5183	$4 \times 4 \times 3$
$\text{Fe}_{16}(2 \times 2 \times 2)$	-13844.1439	8	-1730.5180	$4 \times 4 \times 4$
$\text{Fe}_8(2 \times 2 \times 1)$	-6922.0735	4	-1730.5184	$5 \times 5 \times 7$

从表 1 可以看出, 计算的单胞参数和实验值较一致, 且与他人的计算结果较好的符合, 说明本文选取的计算方法是可信的. 同时, 各超胞模型  $k$  点分割点的大小根据各自的晶格尺寸进行调整 (见表 2), 计算结果表明各模型中组成超胞的单胞能量  $\Delta E$  基本相等, 即各模型  $k$  点的大小是可信的. 因此, 在本文的研究工作中采用上述参数计算含 Ti, C, N 的 Fe 基合金的总能量、结合能、态密度、电荷布居数、交叠布居数和电荷密度.

### 3.1 结合能

晶体的结构稳定性与其结合能密切相关. 晶体的结合能是自由原子结合为晶体所释放的能量, 即晶体分解成单个原子时外界所做的功. 结合能的绝对值越大, 形成的晶体越稳定 [15-17].

结合能计算公式为

$$\Delta E = \frac{1}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Ti}} + N_{\text{C}} + N_{\text{N}}} \times (E_{\text{tot}} - N_{\text{Fe}}E^{\text{Fe}} - N_{\text{Ti}}E^{\text{Ti}} - N_{\text{C}}E^{\text{C}} - N_{\text{N}}E^{\text{N}}),$$

式中,  $\Delta E$  为结合能,  $E_{\text{tot}}$  为合金的总能量,  $E^{\text{Fe}}$ ,  $E^{\text{Ti}}$ ,  $E^{\text{C}}$  和  $E^{\text{N}}$  分别为孤立原子 Fe, Ti, C 和 N 的能量, 在本计算中, 孤立原子 Fe, Ti, C 和 N 的能量分别为  $-855.5088$ ,  $-1596.4518$ ,  $-145.6694$  和  $-262.7374$  eV.  $N_{\text{Fe}}$ ,  $N_{\text{Ti}}$ ,  $N_{\text{C}}$  和  $N_{\text{N}}$  分别表示 Fe, Ti, C, N 原子在合金中的原子个数.

由表 3 可知, 各合金结合能均为负值, 说明它们形成的结构均稳定, 以下固溶体结合能绝对值依次递增, 稳定性增大:  $\text{Fe}_8\text{C} < \text{Fe}_{16}\text{C} < \text{Fe}_{24}\text{C}$ ,  $\text{Fe}_8\text{N} < \text{Fe}_{16}\text{N} < \text{Fe}_{24}\text{N}$ ,  $\text{Fe}_7\text{Ti} < \text{Fe}_{15}\text{Ti} < \text{Fe}_{23}\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}_7\text{TiC} < \text{Fe}_{15}\text{TiC} < \text{Fe}_{23}\text{TiC}$ ,  $\text{Fe}_7\text{TiN} < \text{Fe}_{15}\text{TiN} < \text{Fe}_{23}\text{TiN}$ ,  $\text{Fe}_7\text{TiCN} < \text{Fe}_{15}\text{TiCN} < \text{Fe}_{23}\text{TiCN}$ , 通过比较发现, 随着 Ti(0—12.5 at%), C(0—11.11 at%), N(0—11.11 at%) 浓度的不断增大, 合金的结合能稍微增大, 结构稳定性有所降低, 但各固溶体仍能保持稳定. 这是由于 Ti, C, N 在  $\alpha$ -Fe 基中固溶度比较小, 当含量较高时, 可能会产生其他合金相, 并且 Ti, C, N 的含量越高, 晶格发生畸变越大, 晶格越不稳定.

### 3.2 态密度

为了进一步了解 Ti, C, N 在 Fe 基中相互作用, 本文分别计算了未掺杂的 Fe 和  $\text{Fe}_{15}\text{TiCN}$  的态密度并对其进行比较, 如图 2 所示.

表 3 不同合金的总能量和结合能

合金组成	总能量/eV	结合能/eV·atom <sup>-1</sup>
Fe	-1730.5147	-9.7486
Fe <sub>24</sub> C	-20920.8738	-9.7197
Fe <sub>16</sub> C	-13998.6886	-9.6987
Fe <sub>8</sub> C	-7076.6246	-9.6539
Fe <sub>24</sub> N	-21037.4868	-9.7015
Fe <sub>16</sub> N	-14115.3277	-9.6735
Fe <sub>8</sub> N	-7193.0701	-9.5847
Fe <sub>23</sub> Ti	-21505.5919	-9.6849
Fe <sub>15</sub> Ti	-14583.2269	-9.6339
Fe <sub>7</sub> Ti	-7660.8087	-9.4744
Fe <sub>23</sub> TiC	-21660.1513	-9.6531
Fe <sub>15</sub> TiC	-14737.8828	-9.5821
Fe <sub>7</sub> TiC	-7815.6275	-9.4383
Fe <sub>23</sub> TiN	-21777.9694	-9.6831
Fe <sub>15</sub> TiN	-14854.7166	-9.5959
Fe <sub>7</sub> TiN	-7932.6525	-9.4335
Fe <sub>23</sub> TiCN	-21931.7421	-9.6224
Fe <sub>15</sub> TiCN	-15009.2622	-9.5429
Fe <sub>7</sub> TiCN	-8087.7704	-9.4350

由图 2 可知  $\text{Fe}_{15}\text{TiCN}$  中 Ti, C, N 和 Fe 原子的相互作用主要表现为费米能级附近的 Ti3d, C2p, N2p, Fe3d 轨道之间的相互杂化, 并且在费米能级下较低能级处比未掺杂 Fe 多两个成键峰. C2p 轨道比 N2p 轨道略微靠近 Ti3d 和 Fe3d 轨道, 这表明 C 原子与 Ti, Fe 原子的结合能力略微大于 N 原子. 从图中可以明显看出  $\text{Fe}_{15}\text{TiCN}$  能隙的波谷处于费米能级, Fe 态密度中费米能级更靠近波峰, 这表明  $\text{Fe}_{15}\text{TiCN}$  中同时存在大量的共价键和金属键, 而未掺杂的 Fe 中以金属键为主只存在少量的共价键 [18,19].

总体看来, Ti, C, N 元素的加入使 Fe 基固溶体

在费米能级处电子成键峰增多, 结合能力增强; 未掺杂的 Fe 以金属键为主, 含有少量的共价键, 当 Ti, C 和 N 固溶后, 费米能级波谷处于费米能级处, 固溶体中共价键增加, 金属键减少。

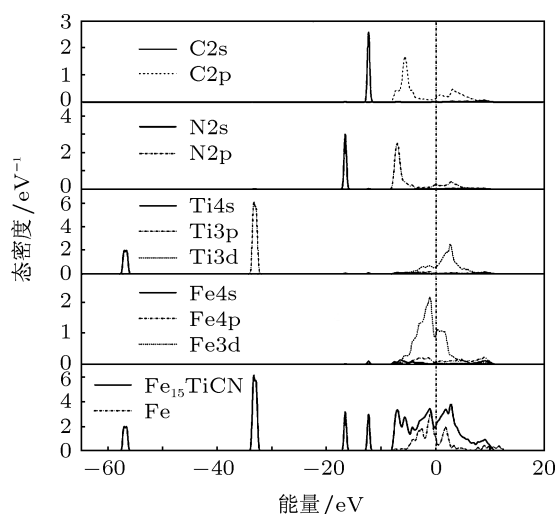


图2 各合金态密度

### 3.3 电荷布居数

为了进一步讨论 Ti, C, N 元素在 Fe 基体中的作用, 计算了 Ti, C, N 原子在 Fe 基中最稳定占位情况下各原子的 Mulliken 电荷的得失情况 [20-22], 结果列于表 4。从表 4 可知, 在 Ti 原子替换 Fe 基的 Fe0 原子后, Ti 原子最少失去 0.64 e, 失电子能力强于 Fe0, 周围 Fe 原子得到更多电子, Ti 与周围邻近的 Fe 原子结合能力增强; 在 Ti 原子与 C 或 N 原子同时固溶后, C, N 原子得到大量电子, Ti 原子失电子数减少, Fe1 原子得电子数减少, 说明 C, N 原子所得到的电子由 Fe 与 Ti 共同贡献, 各合金元素轨道之间发生杂化, 结合能力增强, 并且 Ti, C(N) 周围 Fe 原子 s 轨道电子从 0.66 减小到 0.39 (0.42), p 轨道电子从 0.72 增加到 0.75 (0.76), d 轨道电子从 6.62 增加到 6.68 (无显著变化), 通过比较发现各固溶体中 Fe1 原子轨道的变化主要为 s 轨道的减小。由于 s 轨道具有球对称性, p 轨道方向性很强, s 轨道电子的减小, p 轨道电子增加对提高材料硬度有利, 所以 Ti, C, N 浓度越大 Fe 基体固溶体的硬度和耐磨性越大, 相应的韧性越低。

### 3.4 交叠布居数

交叠布居数 (overlap population) 是表征原子之

间相互作用的物理量, 交叠布居数为正, 表明原子之间为共价键作用, 数值越大共价键越强; 交叠布居数为负, 表示原子之间形成反键, 交叠布居数为零, 表示原子之间形成离子键 [18,22]。图 3 列出了各合金元素与邻近 Fe 原子的交叠布居数。

为更好分析 Ti 在 Fe 基中的键合性质, 本文计算发现 Ti 含量为 2.8 at%(Fe 基模型  $2 \times 3 \times 3$ ) 时 Ti-Fe 交叠布居数为 0.01, 结合图 3 可知, 随着 Ti 在 Fe 基中固溶量的增加, Ti 原子与邻近的 Fe 原子的交叠布居数减小, 即共价键和金属键减少, 反键增加, 使合金稳定性降低, 与结合能计算结果相一致。C, N 原子与 Fe, Ti 原子之间交叠布居数都为正, 即以共价键为主, 与房丽红等 [23] 的研究结果相一致。随着 Ti(0—6.25 at%), C(0—5.88 at%), N(0—5.88 at%) 含量的增加, C, N 原子与 Ti, Fe 原子的交叠布居数并无明显的变化, 当 Ti(6.25—12.5 at%), C(5.88—11.11 at%), N(5.88—11.11 at%) 浓度继续增大时, C, N 原子与 Ti 和 Fe1 原子的交叠布居数迅速增大, 在 Fe<sub>7</sub>TiC 固溶体中虽然 C 与 Ti 的交叠布居数仍小于 C 与 Fe1 的交叠布居数, 但却大于 C 与其周围其他 Fe 原子的交叠布居数, 说明除 Fe1 外 C 会优先与 Ti 结合。在 Fe<sub>7</sub>TiN 合金中, N 原子与 Ti 原子的交叠布居数大于 N 原子与 Fe 原子的交叠布居数, 即 N 与 Ti 的共价键强度大于 N 与 Fe 的共价键强度, N 与 Ti 的结合能力更强。因此, 当 Fe 基中 Ti, C, N 的浓度比较大时, 部分 C, N 原子会优先与 Ti 原子结合形成 TiC 和 TiN 颗粒, 从而有效的阻止 Fe 基中渗碳体或渗氮体的形成, 与前人 [1-8] 的研究结果相一致。

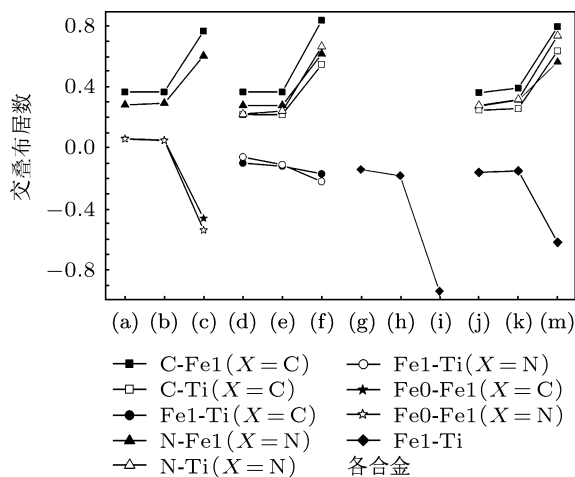


图3 各合金交叠布居数的比较 (a) Fe<sub>24</sub>X; (b) Fe<sub>16</sub>X; (c) Fe<sub>8</sub>X; (d) Fe<sub>23</sub>TiX; (e) Fe<sub>15</sub>TiX; (f) Fe<sub>7</sub>TiX; (g) Fe<sub>23</sub>Ti; (h) Fe<sub>15</sub>Ti; (i) Fe<sub>7</sub>Ti; (j) Fe<sub>23</sub>TiCN; (k) Fe<sub>15</sub>TiCN; (m) Fe<sub>7</sub>TiCN

表 4 各合金模型的固溶原子与邻近原子的原子价轨道 Mulliken 电荷 \*

模型	原子	s	p	d	总布居数	电荷数
$\alpha$ -Fe	Fe0	0.66	0.72	6.62	8.00	0
Fe <sub>23</sub> Ti	Ti	2.56	6.10	2.66	11.31	0.69
	Fe1	0.63	0.71	6.62	7.96	0.04
Fe <sub>15</sub> Ti	Ti	2.56	6.11	2.66	11.33	0.67
	Fe1	0.63	0.71	6.62	7.96	0.04
Fe <sub>7</sub> Ti	Ti	2.51	6.20	2.65	11.36	0.64
	Fe1	0.60	0.73	6.61	7.95	0.05
Fe <sub>23</sub> TiC(N)	C	1.50	3.20	0	4.70	-0.70
	(N)	(1.69)	(3.99)	(0)	(5.68)	(-0.68)
	Ti	2.50	6.31	2.64	11.45	0.55
	(Ti)	(2.50)	(6.31)	(2.64)	(11.45)	(0.55)
	Fe1	0.52	0.75	6.64	7.92	0.08
	(Fe1)	(0.53)	(0.75)	(6.63)	(7.92)	(0.08)
Fe <sub>15</sub> TC(N)	C	1.50	3.21	0	4.70	-0.70
	(N)	(1.69)	(4.00)	(0)	(5.69)	(-0.69)
	Ti	2.48	6.34	2.64	11.46	0.54
	(Ti)	(2.48)	(6.33)	(2.64)	(11.46)	(0.54)
	Fe1	0.51	0.75	6.64	7.90	0.10
	(Fe1)	(0.52)	(0.75)	(6.63)	(7.90)	(0.10)
Fe <sub>7</sub> TiC(N)	C	1.50	3.22	0	4.71	-0.71
	(N)	(1.68)	(4.04)	(0)	(5.72)	(-0.72)
	Ti	2.39	6.47	2.63	11.49	0.51
	(Ti)	(2.38)	(6.47)	(2.62)	(11.47)	(0.53)
	Fe1	0.39	0.75	6.68	7.82	0.18
	(Fe1)	(0.42)	(0.76)	(6.60)	(7.79)	(0.21)

\*Fe0 为被 Ti 原子替换的 Fe 原子, Fe1 为与固溶的 Ti 原子具有相同占位的 Fe 原子 (见图 1); 括号内数值为 N 原子固溶时的电荷布居数.

### 3.5 电荷密度

为了更直观的理解 Ti, C, N 固溶于 Fe 基后, 对电荷密度的影响, 图 4 给出了 Fe<sub>15</sub>Ti, Fe<sub>15</sub>TiC, Fe<sub>15</sub>TiN, Fe<sub>23</sub>TiCN, Fe<sub>15</sub>TiCN, Fe<sub>7</sub>TiCN 的 (100) 面的电荷密度图. 图中颜色较浅的区域电子密度小, 深色区域电子密度大.

从图 4(a) 可以看出合金元素 Ti 固溶后, Ti 原子与周围邻近的 Fe 原子之间的电荷密度比 Fe 原

子与 Fe 原子之间的密, 说明 Ti-Fe 具有更强的结合能力; 由图 4(b), (c) 可以看出 C, N 原子周围电荷密度很大, C, N 原子存在于 Fe, Ti 原子组成的八面体间隙中, 晶格发生畸变, Fe, Ti 原子之间的电荷密度减弱, 结合能力减弱, 间隙中的 C, N 原子与邻近的 Fe, Ti 原子的结合能力起主要作用; 由图 4(d), (e), (f) 可以看出, Ti, C, N 含量越大, Fe-Fe 之间电荷密度减小, Fe 基的结合能力逐渐减低, 即稳定性逐渐降低, 与结合能计算的结论相一致.

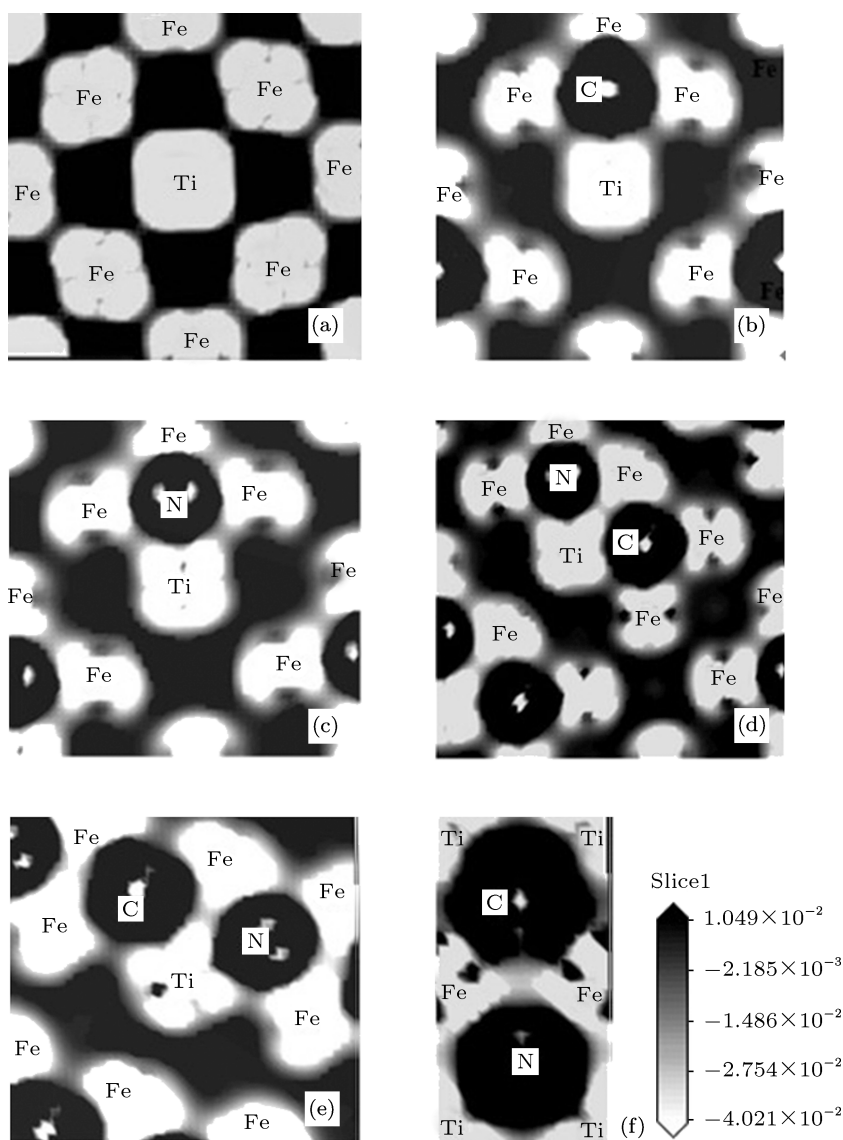


图4 各合金(100)面的电荷密度 (a)  $\text{Fe}_{15}\text{Ti}$ ; (b)  $\text{Fe}_{15}\text{TiC}$ ; (c)  $\text{Fe}_{15}\text{TiN}$ ; (d)  $\text{Fe}_{23}\text{TiCN}$ ; (e)  $\text{Fe}_{15}\text{TiCN}$ ; (f)  $\text{Fe}_7\text{TiCN}$

## 4 结论

1. 随着 Ti(0—12.5 at%), C(0—11.11 at%), N(0—11.11 at%) 的浓度不断增大, 合金的结合能略有增加, 结构稳定性有所降低, 但各固溶体仍保持稳定.

2. Ti, C 和 N 在固溶 Fe 基后, Fe(3d), Ti(3d), C(2p), N(2p) 轨道上的电子在费米能级处相互杂化, 结合能力增强; 未掺杂的 Fe 以金属键为主, 含有少量的共价键, 当 Ti, C 和 N 固溶后, 费米能隙波

谷处于费米能级处, 固溶体中共价键增加, 金属键减少.

3. 替换 Fe 原子的 Ti 原子与邻近的 Fe 原子的结合能力强于 Fe 原子与 Fe 原子的结合能力. Ti, C, N 的固溶可以提高 Fe 基固溶体的硬度和耐磨性.

4. C, N 与 Ti, Fe 之间的作用以共价键为主. Ti, C 和 N 在 Fe 基中的浓度比较大时, C, N 原子与 Ti 原子有很高的共价键强度, 并且部分 C, N 原子会与 Ti 原子结合形成 TiC 和 TiN 颗粒, 从而起到沉积相颗粒强化作用.

- [1] Umemoto M, Liu Z G, Masuyama K, Tsuchiya K 2001 *Scripta Mater* **45** 391
- [2] Wang J, Wang Y 2007 *Mater. Lett.* **61** 4393
- [3] Liu Y P, Xue J X, Han P D 2010 *Mater. Sci. Forum* **654-656** 1968
- [4] Liu Y P, Xu J Y, Kui X Y, Wang J Z, Gao Y, Xu Z 2005 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **15** 415
- [5] Gao Y, Wang C L, Liu Y P, Xu J Y 2011 *Trans. Metal Heat Treatm.* **32** 143 (in Chinese) [高原, 王成磊, 刘燕萍, 徐晋勇 2011 材料热处理学报 **32** 143]
- [6] Peng D L, Sumiyama k, Suzuki K 1997 *J. Alloys Compd.* **259** 1
- [7] Gorbachev I I, Popov V V 2009 *Phys. Met. Metallogr.* **108** 484
- [8] Jonsson S 1996 *Metall. Mater. Trans. B* **29** 371
- [9] Wang X T 1987 *Metal Material Science* (Beijing: Machine industry Press) p8 (in Chinese) [王笑天 1987 金属材料学 (北京: 机械工业出版社) 第 8 页]
- [10] Segall M D, Lindan P J D, Prober M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
- [11] Clark S J, Segall M D, Pockard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. krist.* **220** 567
- [12] Chamati H, Papanicolaou N I, Mishin Y, Papaconstantopoulos D A 2006 *Surf. Sci.* **600** 1793
- [13] Zheng L, Jiang C B, Shang J X, Zhu X X, Xu H B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1532 (in Chinese) [郑蕾, 蒋成保, 尚家香, 朱小溪, 许慧彬 2007 物理学报 **56** 1532]
- [14] Wang Y, Curtarolo S, Jiang C, Arroyave R, Wang T, Ceder G, Chen L Q, Liu Z K 2004 *Calphad* **28** 79
- [15] Zhang C L, Lin J M, Han P D, Yan L Y, Liu X G, Xu B S 2008 *Rare. Met. Mater. and Eng.* **37** 1705 (in Chinese) [张彩丽, 李晋敏, 韩培德, 迟美, 闫凌云, 刘旭光, 许并社 2008 稀有金属材料与工程 **37** 1705]
- [16] Zhou D W, Hu Y J, Liu J S 2006 *Rare. Met. Mater. and Eng.* **35** 871 (in Chinese) [周帖武, 彭平, 胡艳军, 刘金水 2006 稀有金属材料与工程 **35** 871]
- [17] Zhao Y H, Huang Z W, Li A H, Mu Y Q, Yang W M, Hou H, Han P D, Zhang S Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 047103 (in Chinese) [赵宇宏, 黄志伟, 李爱红, 穆彦青, 杨伟明, 侯华, 韩培德, 张素英 2011 物理学报 **60** 047103]
- [18] Chen Y, Shang J X, Zhang Y 2007 *J. Phys.: Condens Matter* **19** 016215
- [19] Hu M Q, Yang R, Xu D S, Hao Y L, Li D 2003 *Phys. Rev. B* **68** 054102
- [20] Shan J X, Zhao D L, Wang C Y 2001 *Acta Metall. Sin.* **37** 893 (in Chinese) [尚家香, 赵栋梁, 王崇愚 2001 金属学报 **37** 893]
- [21] Shang J X, Yu T B 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1179 (in Chinese) [尚家香, 于谭波 2009 物理学报 **58** 1179]
- [22] Shang J X, Yu X Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2380 (in Chinese) [尚家香, 喻显杨 2008 物理学报 **57** 2380]
- [23] Fang L H, Wang L, Gong J H, Dai H S, Miao D Z 2010 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* **20** 857

# The alloying of Ti, C, N in bulk $\alpha$ -Fe and their effects on bond characters\*

Xue Jin-Xiang<sup>1)</sup> Zhang Ri-Guang<sup>2)</sup> Liu Yan-Ping<sup>1)†</sup> Wang Bao-Jun<sup>2)</sup>

1) (College of Mechanical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 15 September 2011; revised manuscript received 7 November 2011)

## Abstract

The electronic structures and the bond characters of bulk  $\alpha$ -Fe with Ti, C, N additions are studied using the first-principles pseudopotential plane-wave method. The total energy and the cohesive energy are calculated, and the Mulliken population, the overlap population, the density of states and the charge density are also analyzed, which can give a microscopic reason why the mechanical property is improved after the infiltration of Ti, C, N into bulk Fe. The calculated results show that with the alloying element Ti(0—12.5 at%), C(0—11.11 at%), N(0—11.11 at%) contents increasing, the cohesive energy of alloy increases slowly and the structure keeps stable. The additions of Ti, C, N into the alloy enhance the reciprocal hybridization in Fermi energy level, and the binding abilities of Ti, C, N, Fe become stronger. The pseudo-gap near the Fermi energy level means the coexistence of covalent and metallic bonds in alloy. With the contents of alloying elements increasing, the covalent bondings between C, N and Ti, Fe become stronger, and part of C and N atoms will be bound to Ti atoms and form TiC and TiN particles, thereby strengthening the dispersion.

**Keywords:**  $\alpha$ -Fe, alloying effects, first-principles, bond characters

**PACS:** 71.15.Mb

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20976115 and 20906066), and the Outstanding Innovation Team Support of Shanxi Province Universities in 2011.

† E-mail: lyplr@163.com