

FeAl(B2) 合金 La, Ac, Sc 和 Y 元素微合金化的第一性原理研究

赵荣达 朱景川[†] 刘勇 来忠红

(哈尔滨工业大学金属精密热加工国防重点实验室, 哈尔滨 150001)

(2011 年 10 月 12 日收到; 2011 年 12 月 4 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了稀土元素 (La, Ac, Sc 和 Y) 微合金化对 FeAl (B2) 有序金属间化合物合金晶体结构、弹性和电子性能的影响. 计算结果表明: 稀土元素 Y 易于取代 Fe 位, 而 Sc, La 和 Ac 易于取代 Al 位, 其中 Ac 元素的加入使晶格点阵发生最大的变形. 弹性性能的计算表明 La, Ac, Sc 和 Y 元素的加入可以改善 FeAl (B2) 的塑性, 其中 Fe₇Al₈Sc 具有最好的塑性和硬度. 稀土元素对合金性能的影响, 主要是由于稀土原子的加入改变了 Fe 和 Al 电子之间的杂化作用. 计算结果与已有的试验结果和理论结果相一致.

关键词: 态密度, 电子结构, 弹性常数, 第一性原理

PACS: 71.20.-b, 71.22+I, 43.35.Cg, 31.15.E-

1 引言

FeAl (B2) 有序金属间化合物合金, 由于其优异的性能包括低密度、低成本、高抗氧化和耐蚀性能, 已经成为一种具有开发潜力的结构材料. 在某些场合, 它可以作为不锈钢的替代品, 节约大量战略元素如镍和铬^[1-3]. 但是, FeAl (B2) 有序金属间化合物合金室温塑性较差, 在温度达到 600 °C 以上时拉伸和蠕变强度降低, 限制了其工业化进展^[4-8].

在关于 FeAl (B2) 有序金属间化合物合金的研究中, Morris, Skoglund 等人发现室温脆性主要是由于氢脆引起的, 可以利用晶粒尺寸细化和合金化 (碳和硼) 抑制氢原子在合金表面形成, 同时抑制其向内扩散. 合金元素硼的加入不仅可以强化晶界, 还可以使合金的断裂方式发生从沿晶断裂到穿晶断裂的转变^[8,9]. 与此同时, 合金化作为一种有效的手段, 可以改善 FeAl (B2) 有序金属间化合物合金的塑性和强度、蠕变性能, 包括固溶强化、碳化物强化、硼化物强化、金属间析出相强化^[10-14]. 稀土元素具有表面活跃并可以显著改善材料的塑性,

加入 5% 的 Ce 元素可以使合金的压缩塑性从 9% 提高到 14.8%^[15]. 然而, 近些年对于 FeAl(B2) 金属间化合物合金稀土元素微合金化的研究还十分有限, 尤其对稀土元素改善合金塑性微观机理的研究还较少. 因此, 本研究的目的在于利用第一性原理计算的方法计算 FeAl (B2) 有序金属间化合物合金 La, Ac, Sc 和 Y 元素微合金化的晶体结构稳定性、弹性性能和电子结构, 从而确定稀土元素在合金中的复杂效应.

2 计算方法

第一性原理计算采用基于密度泛函的 Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP) 软件, 考虑 generalized gradient approximation (GGA) 近似, 选择 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞^[16,17]. 平面波截断能为 350 eV, 可以足够得到收敛. 波函数利用 Monkhorst-Pack 方法建立在 $8 \times 8 \times 8k$ 值上. 在计算弹性常数和电子结构时, 晶胞优化采用的收敛判据为能量 5.0×10^{-6} eV/atom, 最大取代 5.0×10^{-4} /Å 和最大应力 0.01 eV/Å. 理想 FeAl(B2) 为体心立方结构, 所属空间群为 $pm\bar{3}m$. 对 FeAl(B2) 进行掺杂稀

[†] E-mail: zhujc1@gmail.com

土元素后, FeAl-Re 16 个原子的超晶胞如图 1 所示. 当中心位置 Fe 原子被稀土原子替换时, 超晶胞为 Fe_7Al_8X ; 当 Al 原子被稀土原子替换时, 超晶胞为 Fe_8Al_7X .

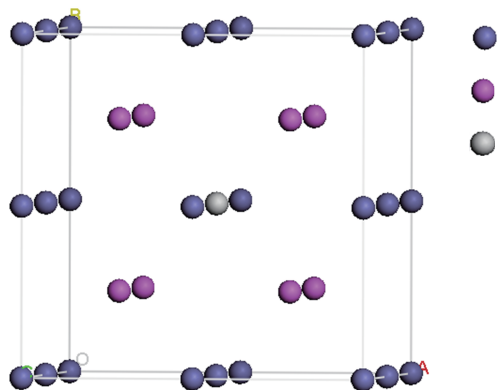


图 1 稀土掺杂 Fe_8Al_8 16 个原子超晶胞结构

3 结果与讨论

3.1 La, Ac, Sc 和 Y 对结构稳定的影响

在研究稀土元素合金化效应之前, 首先确定稀土原子在 Fe_8Al_8 中的结构稳定性. 首先对未掺杂和掺杂稀土元素后的 Fe_8Al_8 进行结构优化, 用形成焓和取代形成焓来判定合金以及合金原子取代位置的稳定性. Fe-Al-X 形成焓如下式:

$$\Delta H(FeAlX) = E_{total}(FeAlX) - E_{total}(Fe) - E_{total}(Al) - E_{total}(X), \quad (1)$$

其中 $E_{total}(FeAlX)$, $E_{total}(Fe)$, $E_{total}(Al)$ 和 $E_{total}(X)$ 分别为 Fe-Al-X, Fe, Al, 和合金原子 X 的总体能量.

取代形成焓为:

$$E_{site} = E_{Fe} - E_{Al}, \quad (2)$$

其中 E_{Fe} 和 E_{Al} 分别为 Fe_7Al_8X 和 Fe_8Al_7X 两种取代方式的形成焓. 当 $E_{site} < 0$ 时, 合金原子易于取代 Fe 原子; 而当 $E_{site} > 0$ 时, Al 位被合金原子占据.

表 1 为不同元素取代下 FeAl 相的总能量、形成焓和取代位置形成焓. 从结果中可以看出, 形成焓最低的为 Fe_8Al_7Ac . 但是, 我们也发现形成焓的变化不存在明显的规律性. 从取代位置形成焓结果中可以看出, Y 易于取代 Fe 位, 而 Sc, La 和 Ac 易于取代 Al 位. 取代形成焓随着合金原子的原子序数增加而逐渐增加, 表明 Ac 取代 Al 位的结构更加稳定. 因此, 在下面的计算中使用 Fe_7Al_8Y , Fe_8Al_7La , Fe_8Al_7Ac , Fe_7Al_8Sc 模型.

3.2 点阵常数

对 Fe_7Al_8Y , Fe_8Al_7La , Fe_8Al_7Ac , Fe_7Al_8Sc 模型的晶胞结构进行几何优化计算, 得到当能量达到最低值的点阵常数. 表 2 为含有稀土元素的晶胞的点阵常数. 从结果中可以看出, Fe_8Al_8 平衡点阵常数的计算值为 5.76 Å, 略小于试验结果 [18]. 当加入稀土合金元素后, 发现点阵常数有不同程度的增加, 变化最显著的为 Fe_8Al_7Ac . 比较点阵常数的变化趋势, 可以发现随着元素周期表中原子序数增加, 点阵常数逐渐增加. 这主要是由于稀土原子的半径大于 Fe 和 Al 原子, La, Ac, Sc 和 Y 原子掺杂到 Fe_8Al_8 中后晶格常数增大. Ac 原子的半径大于其他原子, 点阵常数变化最大.

表 1 总体能量、形成焓和取代形成焓

合金元素 (X)	Fe_7Al_8X	Fe_8Al_7X	E_{Fe}	E_{Al}	E_{site}	Site preference
Y	-7578.19	-8386.58	-0.47	-0.466	-0.004	Fe
Sc	-7806.51	-8615.33	-0.55	-0.57	0.02	Al
La	-7389.52	-8198.47	-0.29	-0.32	0.03	Al
Ac	-6563.54	-7377.79	-0.38	-0.74	0.36	Al

表 2 点阵常数和弹性性能

化合物	晶格常数/Å	B/GPa	E/GPa	B/G	G/GPa	C_{11} /GPa	C_{12} /GPa	C_{44} /GPa
Fe_8Al_8	5.76	183	218	2.18	84	282	136	163
Fe_8Al_8	5.72 ^[18]	195 ^[18]	—	—	—	290 ^[19]	130 ^[19]	166 ^[19]
Fe_7Al_8Y	5.80	103	117	2.29	45	163	73	120
Fe_7Al_8Sc	5.82	153	120	3.48	44	211	124	119
Fe_8Al_7La	5.85	109	88	3.41	32	152	88	103
Fe_8Al_7Ac	5.87	117	94	3.34	35	157	98	115

3.3 弹性和高温性能

众所周知,合金的力学性能如强度、硬度和塑性都与其弹性常数有关.微观的弹性常数可以反映合金的宏观性能.但是,由于材料中存在缺陷和测试设备等因素的影响,很难准确地测定材料的弹性常数.因此,基于第一性原理的理论计算可以优先作为计算弹性性能的方法.

在 FeAl(B2) 立方结构的相中,独立存在的弹性常数为 C_{11}, C_{12}, C_{44} , 可以确定体弹模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 E .

$$G_H^3 + \frac{9B + 2(C_{11} - C_{12})}{8} G_H^2 - \frac{3C_{44}(B + 2(C_{11} - C_{12}))}{8} G_H - \frac{3C_{44}(C_{11} - C_{12})B}{8} = 0, \quad (3)$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad (4)$$

立方晶体的机械平衡条件为:

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{11} > 0, \quad C_{44} > 0,$$

$$C_{11} + 2C_{12} > 0, \quad B > 0. \quad (5)$$

从计算的弹性常数和体弹模量的结果中可以看出, $Fe_7Al_8Y, Fe_7Al_8Sc, Fe_8Al_7La, Fe_8Al_7Ac$ 满足机械平衡条件, 都是稳定的. 从表 2 中可以看出, Fe_8Al_8 的体弹模量和弹性常数的计算值与试验值相一致 [19,20]. 如图 2 所示, 随着稀土元素的加入, 体弹模量、杨氏模量 (E) 和剪切模量 (G) 都有所降低, 意味着材料的硬度随着合金化而有所降低. 比较几种合金元素的影响, Fe_7Al_8Sc 的体弹模量、杨氏模量 (E) 和剪切模量 (G) 的值最高, 具有最大的键合强度.

为了研究合金的塑性, Pugh 提出了一个弹性模量 (B/G) 值与合金塑性之间简单的经验关系. 他认为, 当 $B/G > 2$ 时, 合金的断裂方式为塑性; 反之, 当 $B/G < 2$ 时, 材料的合金方式为脆性 [21]. 在表 2 中, 所有 B/G 值包括 Fe_8Al_8 在内都高于 2, 材料 B/G 的值越高, 其塑性越好. 其中 Fe_8Al_7Sc 的 B/G 值最高, 表明稀土 Sc 的加入改善合金塑性的效果最明显.

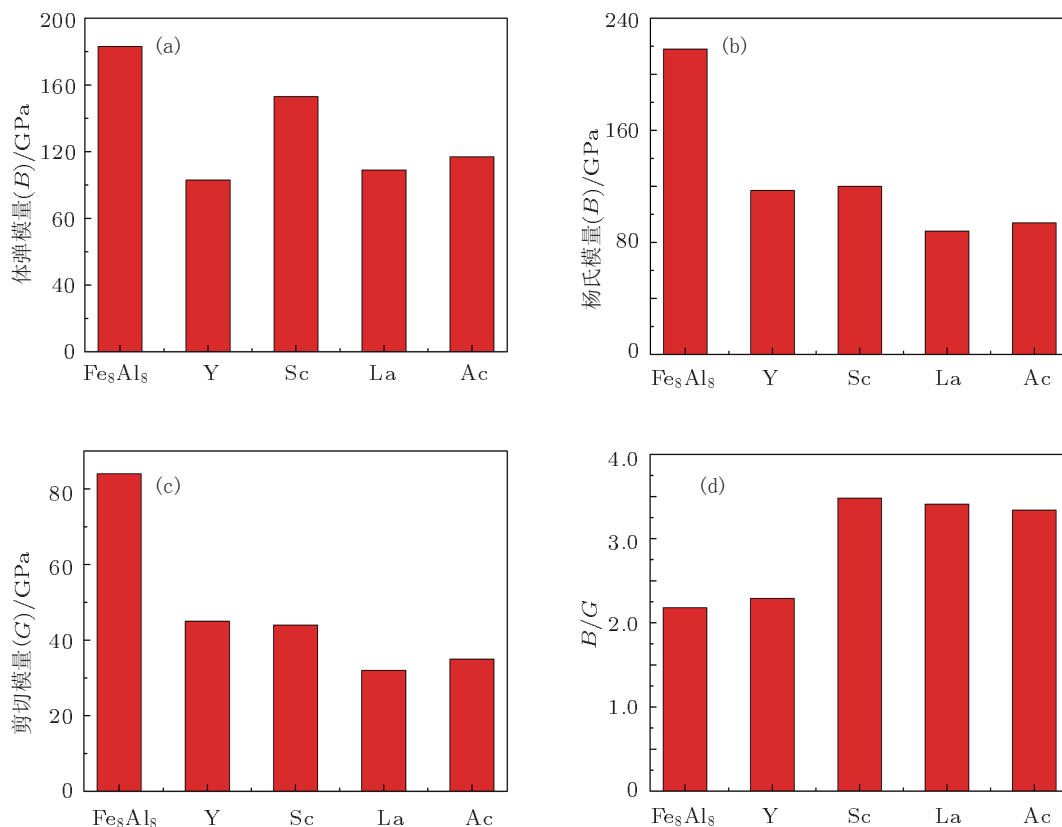


图 2 Fe_8Al_8 和稀土掺杂后的弹性性能 (a) 体弹模量; (b) 杨氏模量; (c) 剪切模量; (d) B/G 值

对于 Fe-Al 合金来说, 与材料的塑性一样, 材料的高温性能也十分重要. 根据文献报道, 可以用材料的熔化温度越高表示材料的高温稳定性. 对于立方结构来说, 材料的熔化温度与弹性常数存在如下的经验关系式, $T_m = 553 + 5.91C_{11} - 300$ (K)^[22]. 为了研究合金元素对 FeAl 合金的高温性能的影响, 我们计算了不同合金元素加入后的熔化温度. 如图 3 所示, 稀土元素加入后, FeAl 合金的熔化温度略有降低, 其中 Fe₇Al₈Sc 的熔化温度变化最小.

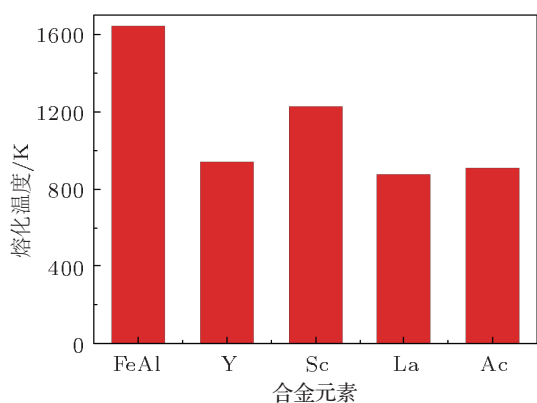


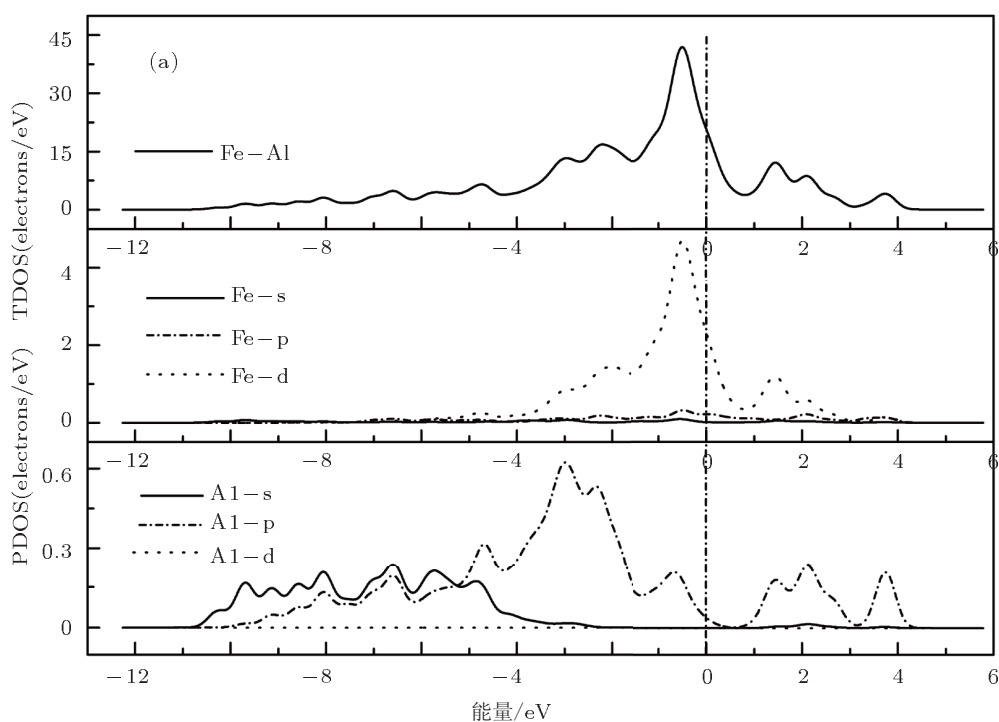
图 3 不同稀土元素对 FeAl 合金熔化温度的影响

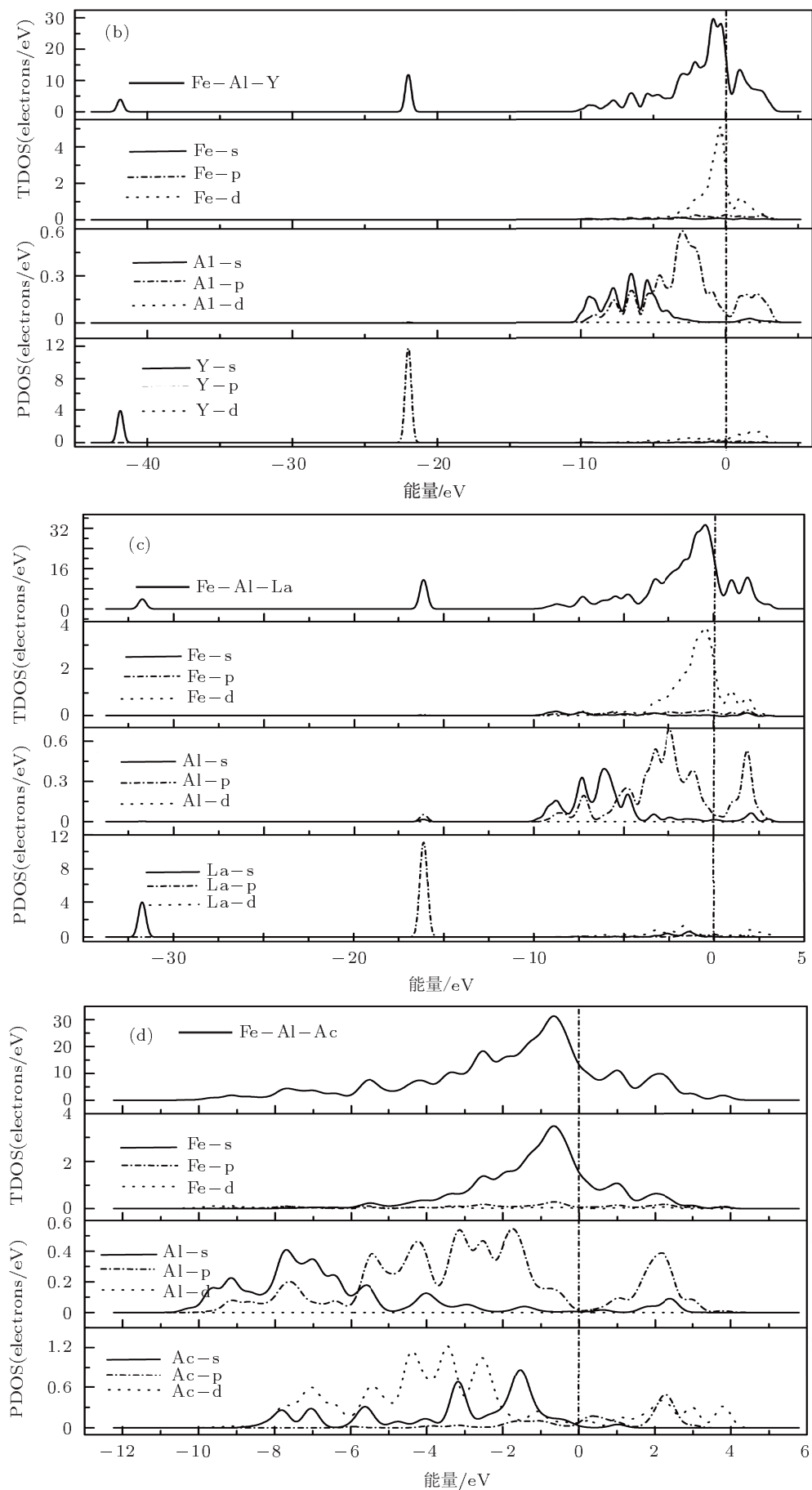
比较材料的弹性性能和高温性能, 可以发现合金元素 La, Ac, Sc 和 Y 的加入, 可以改善 FeAl 合

金的塑性和室温脆性, 但会在一定程度上降低材料的硬度和高温性能. 但是, 这是基体的理论计算, 在实际中材料在热处理下可以形成合金化合物, 而使材料发生析出强化, 可以改善材料的强度, 也可以改善材料的高温性能. 材料的宏观性能是微观键合作用的表现, 为了确定键合作用与宏观性能之间的联系, 我们计算了 Fe₇Al₈Y, Fe₈Al₇La, Fe₈Al₇Ac, Fe₇Al₈Sc 的电子结构.

3.4 态密度

图 4 为 Fe₈Al₈, Fe₇Al₈Y, Fe₈Al₇La, Fe₈Al₇Ac, Fe₇Al₈Sc 态密度 (DOS) 图. 从结果中可以看出, Fe₈Al₈ 的 DOS 的整体特点为在费米面附近存在一个尖锐的态密度峰, 费米能级位于键化和反键化之间的虚能隙, 主要为 Fe-d 轨道电子的作用, 以及和 Al-p 其他轨道电子的杂化作用. 费米能级在态密度图中的位置, 是位于态密度峰或者谷, 还是处于键化和反键化之间的虚能隙, 主要取决于 Fe-d 和 Al-p 轨道电子的杂化强度, 还取决于从 Al 到 Fe 的电荷迁移. 随着合金元素 Sc 的加入, 在低能级处出现了两个较小的尖锐的态密度峰, 分别为 Sc-s, Sc-p 和其他电子杂化的结果. 同时, 合金元素的加入, 都降低了 Fe-d 轨道电子在费米能级处的态密度值.





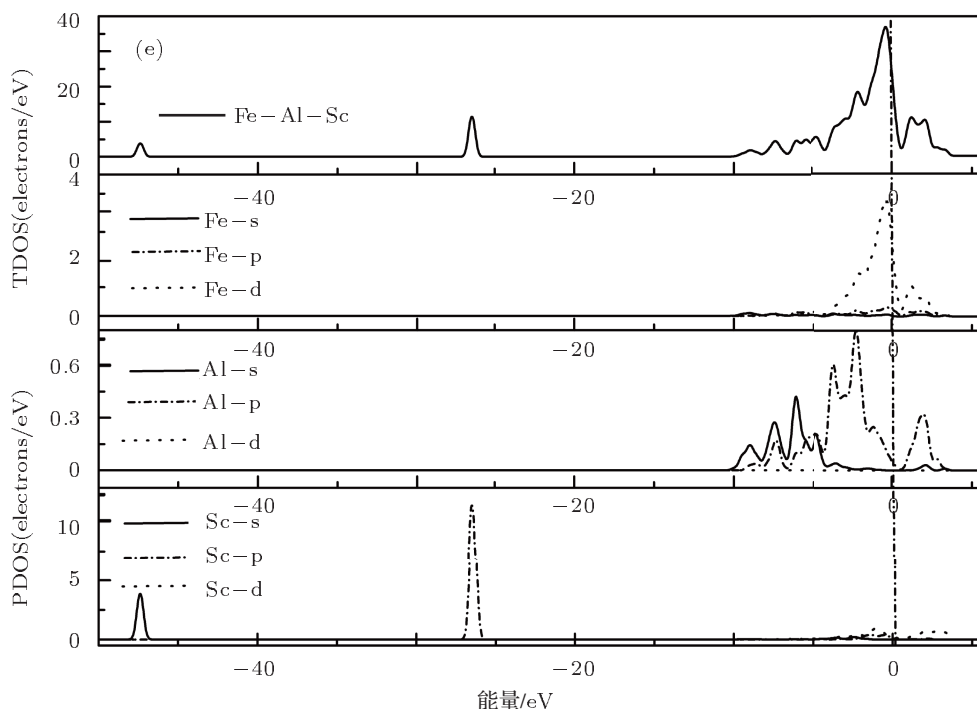


图4 不同合金元素掺杂的态密度 (a) Fe_8Al_8 ; (b) $\text{Fe}_7\text{Al}_8\text{Y}$; (c) $\text{Fe}_8\text{Al}_7\text{La}$; (d) $\text{Fe}_8\text{Al}_7\text{Ac}$; (e) $\text{Fe}_7\text{Al}_8\text{Sc}$

根据充填能带理论^[23,24], 填充态可以增加稳定性, 而反填充态降低稳定性. 为了评估合金价态填充程度, 我们在态密度图中定义了 W_{occ} (填充态宽度) 和 W_{b} (键化态宽度), 分别为键化和反键化底部到费米能级之间的距离. 因此, $W_{\text{occ}}/W_{\text{b}}$ 可以用来描述键化态中的填充部分, 其比值越接近 1, 合金结构越稳定. 从表 3 中可以看出, $\text{Fe}_7\text{Al}_8\text{Sc}$ 的 $W_{\text{occ}}/W_{\text{b}}$ 的值接近于 1, 同时具有较低的费米能级. 因此, 比较几种合金体系的弹性性能、高温性能和电子结构, $\text{Fe}_7\text{Al}_8\text{Sc}$ 的稳定性最好, 同时具有较好的力学性能和高温性能.

4 结论

本文应用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了稀土元素微合金化效应对 FeAl (B2) 有序金属间化合物合金晶体结构、弹性和电子性能

的影响. 获得如下结论:

(1) 稀土元素在 Fe_8Al_8 中稳定存在, 其中 Y 易于取代 Fe 位, 而 Sc, La 和 Ac 易于取代 Al 位.

(2) 稀土元素 (La, Ac, Sc 和 Y) 的加入, 使 Fe_8Al_8 的点阵常数有所增加, 其中 $\text{Fe}_8\text{Al}_7\text{Ac}$ 变化最大.

(3) 所有稀土元素的加入都可以改善 Fe_8Al_8 的塑性, 但硬度略有下降, 其中 $\text{Fe}_7\text{Al}_8\text{Sc}$ 具有较高的塑性和硬度.

(4) 稀土元素的加入使 Fe_8Al_8 的熔化温度有所下降, 但并不明显.

(5) Fe_8Al_8 电子结构主要为 Fe-d 轨道电子的作用, 以及和 Al-p 其他轨道电子的杂化作用. 而随着合金元素 Sc 的加入, 在低能级处出现了两个较小的锋锐的态密度峰, 分别为 Sc-s, Sc-p 和其他电子杂化的结果. 同时, 合金元素的加入, 都降低了 Fe-d 轨道电子在费米能级处的态密度值.

[1] Deevi S C, Sikka V K 1996 *Intermetallics* **4** 357
 [2] Schneibel J H, Carmichael C A, Specht E D, Subramanian R 1996 *Intermetallics* **5** 61
 [3] Morris D G, Chao J 2004 *Intermetallics* **12** 821
 [4] George E P, Yamaguchi M, Kumar K S, Liu C T 1994 *Ann. Rev. Mater. Sci.* **25** 409

[5] Zhong X P, Deng W, Tang Y S, Xiong L Y, Wang S H, Guo J T, Long Q W 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1734 (in Chinese) 钟夏平, 邓文, 唐郁生, 熊良钺, 王淑荷, 郭建亭, 龙期威 1998 物理学报 **47** 1734
 [6] Deevi S C, Sikka V K 1996 *Intermetallics* **4** 361
 [7] Deevi S C 2000 *Intermetallics* **8** 679

- [8] Morris D G, Morris-Munoz M A 1999 *Intermetallics* **7** 1121
 [9] Skoglund H, Knutson M, Karlsson B 2004 *Intermetallics* **12** 977
 [10] Palm M, Sauthoff G 2004 *Intermetallics* **12** 1345
 [11] Krein R, Schneider A, Sauthoff G, Frommeyer G 2007 *Intermetallics* **15** 1172
 [12] Schneider A, Falat L, Sauthoff G, Frommeyer G 2003 *Intermetallics* **11** 443
 [13] Morris M A, Morris D G 1990 *Acta Metall Mater* **38** 551
 [14] Arzt E, Behr R, Grahle P, Mason R P 1997 *Mater Sci. Eng. A* **234** 22
 [15] Guo J T, Huai K W, Gao Q 2007 *Intermetallics* **15** 727
 [16] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
 [17] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
 [18] Fuks D, Strutz A, Kiv A 2006 *Intermetallics* **14** 1245
 [19] Zhang B, So.a WA 1994 *Scr Metall Mater* **30** 683
 [20] Nguyen-Manh D, Pettifor D G 1999 *Intermetallics* **7** 1095
 [21] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
 [22] Fine M E, Brown L D, Marcus H L 1984 *Scr. Metall.* **18** 951
 [23] Xu J, Freeman A J 1990 *Phys. Rev. B* **41** 12553
 [24] Colinet C, Pasturel A, Bushow K H J 1988 *Physica B* **150** 397

First-principles study of FeAl(B2) microalloyed with La, Ac, Sc and Y

Zhao Rong-Da Zhu Jing-Chuan[†] Liu Yong Lai Zhong-Hong

(The National Key Laboratory for Precision Hot Forming of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 12 October 2011; revised manuscript received 4 December 2011)

Abstract

The effects of FeAl(B2) microalloyed with rare earth element (REEs) La, Ac, Sc and Y on structural, elastic and electronic properties are investigated by first-principles calculation based on the density function theory (DFT). The calculation results show that the REEs Y tend to be substituted for Fe site, while La, Ac and Sc tend to be substituted for Al site, and Ac causes the largest lattice distortion. The calculation results of elastic properties show that the ductility of FeAl(B2) is improved by the addition of La, Ac, Sc and Y. The Fe₇Al₈Sc has better ductility and hardness. The effect of REEs on the performance of alloy is attributed to the variation of hybridization between Fe and Al electrons. The calculation results are in accordance with experimental and theoretical results.

Keywords: density of states, electronic structure, elastic constants, first-principle

PACS: 71.20.-b, 71.22+I, 43.35.Cg, 31.15.E-

[†] E-mail: zhujc1@gmail.com