

稀土 La 对 bcc-Fe 中 Cu 扩散行为影响的第一性原理研究

高雪云 王海燕 李春龙 任慧平 李德超 刘宗昌

First-principles study of the effect of lanthanum on the Cu diffusion mechanism in bcc-Fe

Gao Xue-Yun Wang Hai-Yan Li Chun-Long Ren Hui-Ping Li De-Chao Liu Zong-Chang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **63**, 248101 (2014) DOI: 10.7498/aps.63.248101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2014/V63/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

拉伸试验测试金属韧性的不确定性: 中温脆性和应变速率脆性

Measurement uncertainty of metallic ductility in tensile tests: intermediate temperature embrittlement and strain rate embrittlement

物理学报.2014, 63(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228101>

不同加载条件下位错和溶质原子交互作用的数值模拟

Simulations of the interactions between dislocations and solute atoms in different loading conditions

物理学报.2014, 63(22): 228102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228102>

忆阻元件与 RLC 以及二极管串并联电路的特性研究

Properties of memristor in RLC circuit and diode circuit

物理学报.2014, 63(17): 178101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.178101>

稀土 La 在 α -Fe 中占位倾向及对晶界影响的第一性原理研究

First-principles characterization of lanthanum occupying tendency in α -Fe and effect on grain boundaries

物理学报.2014, 63(14): 148101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.148101>

Al-Cu-Ge 合金的热物理性质与快速凝固规律研究

Thermophysical properties and rapid solidification of Al-Cu-Ge alloys

物理学报.2014, 63(9): 098101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.098101>

稀土La对bcc-Fe中Cu扩散行为影响的第一性原理研究*

高雪云¹⁾²⁾ 王海燕^{2)†} 李春龙³⁾ 任慧平²⁾ 李德超²⁾ 刘宗昌²⁾

1)(中冶东方工程技术有限公司, 包头 014010)

2)(内蒙古白云鄂博矿多金属资源综合利用重点实验室, 包头 014010)

3)(包头钢铁(集团)公司, 包头 014010)

(2014年7月3日收到; 2014年8月11日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理, 研究了稀土La对bcc-Fe中Cu析出行为的影响. 计算了 α -Fe中La原子和Cu原子与空位之间, 以及La原子和Cu原子之间的点缺陷结合能; 在此基础上, 讨论了 α -Fe中La对Cu扩散激活能的关系. 结果表明: La原子与空位之间有较强的相互吸引作用, 且对近邻Cu原子也有一定的束缚. 此外, La的加入使Cu原子近邻的空位形成能显著升高, 这表明La, Cu偏聚区形成空位较为困难. 与此同时, 由于La原子对近邻空位和Cu原子的吸引作用, 使Cu原子向近邻空位跳跃的迁移能有所升高. 迁移能与空位形成能变化的计算结果显示, La原子的加入能够使 α -Fe中Cu的扩散激活能显著升高, 从而延缓了铁素体区富铜相的偏聚和析出.

关键词: La, bcc-Fe, Cu, 扩散

PACS: 81.05.Bx, 66.30.-h

DOI: 10.7498/aps.63.248101

1 引言

随着超低碳、超纯净钢冶炼和微合金化等冶金技术的发展, 铜在高纯净钢中的析出强化作用愈来愈受到材料科学工作者的重视. 依靠Cu的时效析出强化作用, 可在对铁素体基体塑性没有明显损害的情况下获得高强度. 含铜纳米相强化钢兼具高强度、高塑性、优异的耐蚀性与良好的焊接性能, 因此具有广阔的应用前景. 目前, 国内外对含铜钢中Cu的时效析出过程进行了大量研究^[1-3]. 然而, 由于Cu的沉淀贯序比较复杂, 且铜在钢中的析出物极为细小, 沉淀粒子对钢强度的贡献较难模拟.

稀土元素因其独特的外层电子结构而具有极强的化学活性, 价态可变和大原子尺寸等特性, 成为高附加值金属材料中的重要微合金元素. 国内外

众多学者对稀土在钢铁及有色金属中的作用机理做了大量研究工作. 研究表明^[4-8], 稀土可以有效提高钢的热强性、耐磨/蚀性、抗疲劳性, 改善热加工性能、低温性能、抗氧化性等; 在铝合金中添加微量稀土则能有效改善合金的微观组织结构, 提升铝合金的强韧性、抗腐蚀和抗疲劳等综合性能.

目前, 稀土在金属材料中的研究已由单一合金化发展到复合微合金化. 然而, 由于合金体系的复杂与稀土分析表征的局限性, 导致各种稀土在不同系列金属、合金中的作用规律还存在较多争议^[9-11]. 很多深层次的问题, 如微量稀土存在形式与演变规律, 稀土与合金组元的交互作用、Guinie-Preston区的形成与沉淀析出强化作用等还有待于深入探索与研究. 稀土La与钢中常用合金元素之间的交互作用已有相关理论计算^[12], 但稀土对Cu析出相的析出贯序及影响机理尚缺乏系统

* 国家自然科学基金(批准号: 51101083)和内蒙古自然科学基金(批准号: 2013MS0813)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: windflower126@163.com

报道.

稀土对金属材料析出与相变动力学影响的根本原因,是由于稀土的加入影响了合金原子的扩散^[13]. 本文通过基于密度泛函理论的第一性原理,从电子结构层次探究稀土La对bcc-Fe中Cu原子扩散行为的影响,通过计算超晶胞内空位、稀土La和Cu原子之间的结合能,研究铁素体中空位、稀土与Cu元素的相互作用规律,在此基础上,阐明La对Cu原子析出强化行为的影响,为新型含铜HSLA钢的成分合金化设计提供理论依据.

2 计算方法与结构模型

本文采用基于密度泛函理论框架下的Vienna *ab-initio* simulation package (VASP)软件包完成^[14]. 计算中选择投影缀加波方法,交换关联泛函采用广义梯度近似,截断能量为350 eV. 布里渊区积分采用Monkhorst-Pack特殊 k 网格点方法,计算选取 $6 \times 6 \times 6$ 的 k 网格. 计算中采用自旋极化模拟体系的电子结构,能量收敛标准为能量小于 10^{-4} eV,每个原子的剩余力小于0.01 eV/Å. 建立了包含128个原子($4 \times 4 \times 4$)的 α -Fe超晶胞,对该超晶胞结构优化后的点阵常数 $a = 2.873$ Å,与已报道的2.866 Å较为接近^[15].

在对杂质原子扩散的计算中,采用VASP中的CI-NEB (climbing-image nudged elastic method)方法^[16],根据给定的扩散初始态和终止态,计算每个扩散的最小能量路径,确定其扩散过程中的鞍点能量,鞍点能量与初始态能量之差为迁移能.

3 计算结果与讨论

3.1 点缺陷结合能

研究溶质原子与空位之间以及溶质原子之间的相互作用,有助于理解合金中溶质原子的扩散和第二相析出动力学机制. α -Fe超晶胞中的两个点缺陷(溶质或空位) X 和 Y 之间的结合能通过下式计算得到^[17,18]:

$$E_b^{X-Y} = E(\text{Fe}_{N-1}, X) + E(\text{Fe}_{N-1}, Y) - E(\text{Fe}_{N-2}, X, Y) - E(\text{Fe}_N), \quad (1)$$

式中, N 为超晶胞中原子数, $E(\text{Fe}_{N-1}, X)$ 和 $E(\text{Fe}_{N-1}, Y)$ 为包含 $N - 1$ 个Fe原子和1个点缺

陷 $X(Y)$ 的超晶胞能量, $E(\text{Fe}_{N-2}, X, Y)$ 为包含 $N - 2$ 个Fe原子以及 X 和 Y 点缺陷的超晶胞能量, $E(\text{Fe}_N)$ 为含 N 个Fe原子的纯 α -Fe超晶胞能量. 结合能为正值表示点缺陷之间相互吸引,负值表示相互排斥.

本文分别计算了 α -Fe中La和Cu与空位之间以及La和Cu之间的结合能,结果如表1所示. 从表1可以看出,Cu与1NN(近邻)和2NN的空位之间的结合能分别为0.24和0.22 eV,表现为吸引作用. 与Cu相比,La与空位之间的吸引作用则更为强烈,分别为1.32和0.45 eV. 由此可以认为,在相同位置构型的La-vac对和Cu-vac对发生分离时,前者需要克服更大的能量. 从表1可知,La和Cu处于1NN和2NN位置时的结合能分别为0.17和0.08 eV,均为吸引作用,表明La对于近邻的Cu具有一定的束缚作用. 表1中Cu-vac结合能与Gorbatov^[18]报道的0.27 eV (1NN)、0.21 eV (2NN)较为接近,La-Cu结合能计算结果也与You等^[12]计算所得的0.18 eV (1NN)和0.11 eV (2NN)较为接近,表明本文的计算较为合理.

表1 α -Fe中点缺陷结合能

| $X-Y$ | E_b^{X-Y}/eV | |
|--------|-----------------------|--------|
| | 1NN 位置 | 2NN 位置 |
| Cu-vac | 0.24 | 0.22 |
| La-vac | 1.32 | 0.45 |
| La-Cu | 0.17 | 0.08 |

图1给出了 α -Fe中分别掺杂Cu原子和La原子时,(011)面上的杂质原子与空位处于1NN位置时体系的电荷密度分布,图中黑色方框表示空位.

由图1可以看出,在经过结构弛豫后,与Cu原子相比,La原子向空位有明显的位移. 这是由于尺寸较大的溶质原子置换溶剂原子后,会对周围的Fe原子产生一定的应力,当溶质原子近邻存在空位时,会使溶质原子向空位移动来缓解晶格畸变,这一过程使溶质原子与空位的结合能得到增强^[19].

为了进一步研究La对Cu的作用机理,计算了 α -Fe中Cu在最近邻掺杂La原子前后的态密度,如图2所示.

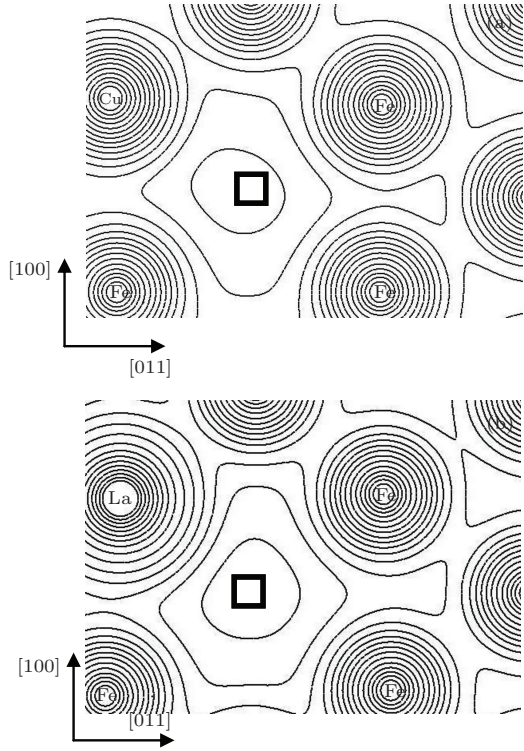


图1 α -Fe (011)面的电荷密度分布 (a) 含Cu-vac (1NN); (b) 含La-vac (1NN)

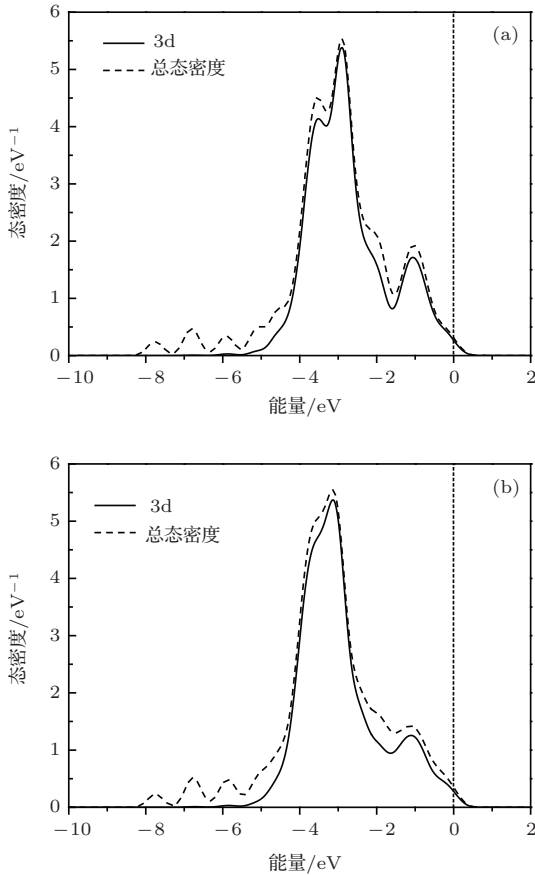


图2 α -Fe中Cu在最近邻掺杂La原子前后的态密度 (a) 掺杂前; (b) 掺杂后

从图2可以看出,在最近邻引入La原子后,Cu原子的3d轨道电子在0—1.5 eV范围内的峰值有所降低,在-1.8—2.2 eV范围的侧峰消失;与此同时,3d轨道在-3—4 eV的峰值明显升高. Cu原子3d轨道态密度的以上变化使得Cu原子的总态密度在0—2 eV的峰值降低,在-3—4 eV的峰值升高. 整体看来,La使Cu原子的态密度向成键态偏移,表明Cu处于La的近邻位置时状态趋向稳定.

3.2 La对Cu在 α -Fe中扩散激活能的影响

钢中的扩散主要为单空位机制,该机制的扩散行为包括两个过程:空位的形成与溶质-空位之间的位置互换^[20,21].空位机制下溶质原子在合金中的扩散激活能可通过下式计算:

$$Q = E_f^V + E_m^{Cu}, \quad (2)$$

其中, E_f^V 为超晶胞中1个空位的形成能, E_m^{Cu} 为溶质原子Cu向空位扩散的迁移能. 空位形成能通过下式计算得到:

$$E_f^V = E(\text{Fe}_{N-2}, \text{Cu}, \text{V}) - E(\text{Fe}_{N-1}, \text{Cu}) + \frac{1}{N}E(\text{Fe}_N), \quad (3)$$

其中, N 为超晶胞中的原子数; $E(\text{Fe}_{N-2}, \text{Cu}, \text{V})$ 为包含 $N - 2$ 个Fe原子、1个Cu原子和1个空位的超晶胞能量; $E(\text{Fe}_{N-1}, \text{Cu})$ 表示含有 $N - 1$ 个Fe原子和1个Cu原子的超晶胞能量, $E(\text{Fe}_N)$ 表示含有 N 个Fe原子的纯 α -Fe超晶胞能量.

按照(3)式计算得到在La掺杂前后Cu原子最近邻空位形成能分别为2.49和12.81 eV. 这表明La的加入使Cu附近的空位难以形成,对以空位机制为主的扩散是不利的.

在计算La掺杂情况下Cu原子向最近邻空位扩散的迁移能时,我们分别考虑了La处于Cu的最近邻(1NN)和次近邻(2NN)位置的两种构型. 由于体心立方结构中,溶质Cu原子具有8个最近邻阵点位置,本文从中选择距离La最近和次近邻的点阵位置,研究Cu向这两个位置的空位扩散的迁移能,如图3所示.

按照图3所示的扩散方向,利用CI-NEB方法计算的La掺杂前后 α -Fe中Cu原子向各最近邻空位跳跃的最小能量路径,如图4所示.

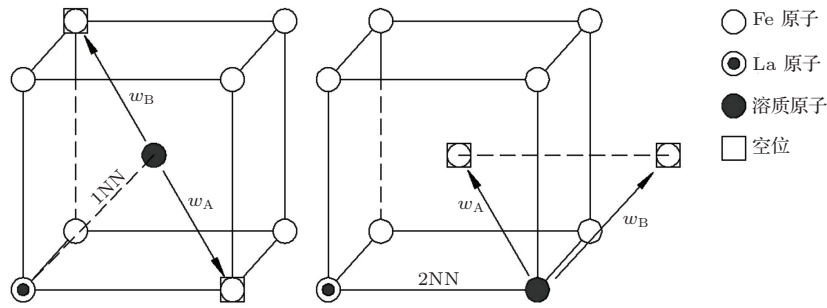


图3 溶质原子处于La原子1NN和2NN位置时跳跃示意图

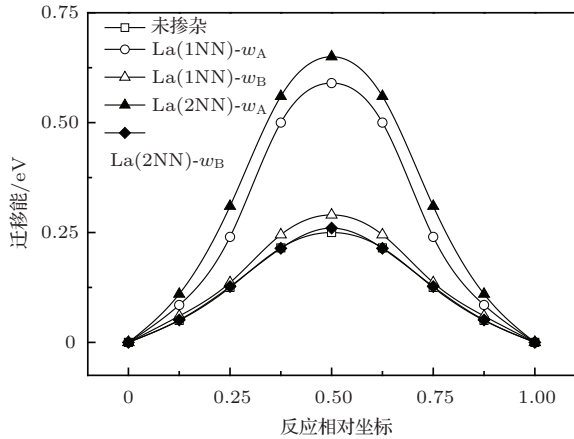


图4 Cu在掺杂La前后向近邻空位跳跃的最小能量路径

表2 α -Fe中掺杂La前后Cu的扩散迁移能和激活能

| | 迁移能/eV | 激活能/eV |
|-------------------|--------|--------|
| Cu | 0.25 | 2.74 |
| Cu-La(1NN)- w_A | 0.59 | 13.40 |
| Cu-La(1NN)- w_B | 0.29 | 13.10 |
| Cu-La(2NN)- w_A | 0.65 | 13.46 |
| Cu-La(2NN)- w_B | 0.26 | 13.07 |

计算图4中各能量路径鞍点和初始结构能量的差值,得到每个跳跃的迁移能,结果见表2.可以看出,掺杂La之后,Cu不同扩散路径的迁移能均有所上升,尤其是La原子处于Cu的2NN位置时,向La原子的最近邻空位扩散迁移能上升为0.65 eV.这是由于杂质向空位扩散过程中,不仅需要克服其本身与La的相互作用,还要破坏La原子与目标空位已形成的结合.相较而言,处于La 2NN位置Cu原子向远离La原子方向的空位跳跃时,迁移能为0.26 eV,与无La掺杂时的扩散迁移能没有明显的升高,这是由于处于2NN位置的La对Cu原子的束缚作用较弱且目标空位与La原子的距离较远,导致La-vac对的结合能也非常小.

溶质的扩散激活能综合了空位形成能与迁移能的作用.La的加入不仅使Cu近邻的空位形成能升高,而且也使其向不同方向跳跃的迁移能均有显著升高,导致其扩散激活能由2.74 eV上升到13 eV以上,如表2所示.这表明,在 α -Fe中加入La后,可以延缓富Cu相的偏聚与析出行为.

4 结论

本文利用基于密度泛函理论的VASP软件研究了稀土La对bcc-Fe中Cu原子扩散行为的影响.点缺陷结合能的计算结果表明,与Cu原子相比,La原子与近邻空位之间具有较强的吸引作用,这会使Cu原子通过空位机制进行扩散变得困难;与此同时,处于近邻位置的Cu和La原子之间存在吸引作用,表明La原子对近邻Cu原子具有一定的束缚作用.La的加入使Cu原子近邻的空位形成能有所升高,也使Cu原子向不同方向空位跳跃的迁移能升高,从而导致 α -Fe中Cu的扩散激活能显著升高,延缓富Cu相的偏聚和析出行为.

感谢中国科学院物理研究所李永峰博士与香港城市大学物理及材料科学系贾桂霄博士在研究过程中给予的讨论及建议.

参考文献

- [1] Mulholland M D, Seidman D N 2011 *Acta Mater.* **59** 1881
- [2] Deschamps A, Militzer M, Poole W J 2001 *ISIJ Int.* **41** 196
- [3] Kolli R P, Seidman D N 2008 *Acta Mater.* **56** 2073
- [4] Farzadfar S A, Sanjari M, Jung I H, Essadiqi E, Yue S 2011 *Mater. Sci. Eng. A* **528** 6742
- [5] Koen B, Peter T J, Bart B 2013 *J. Clean. Prod.* **51** 1
- [6] Meng Z H, Li J B, Guo Y Q, Wang Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 107101 (in Chinese) [孟振华, 李俊斌, 郭永权, 王义 2012 物理学报 **61** 107101]

- [7] Arenas M A, Damborenea J J 2003 *Electrochim. Acta* **48** 3693
- [8] Wang H Y, Li W X, Ren H P, Huang L Y, Wang X Y 2010 *J. Rare Earth* **28** 134
- [9] Frangini S, Loreti S 2007 *Corros. Sci.* **49** 3969
- [10] Wu W X, Jin L, Dong J, Zhang Z Y, Ding W J 2012 *Mater. Sci. Eng. A* **556** 519
- [11] Ji J W 2005 *Chin. Rare Earth* **22** 7 (in Chinese) [战景文 2005 稀土 **22** 7]
- [12] You Y, Yan M F 2013 *Comput. Mater. Sci.* **73** 120
- [13] Liu Z C, Ren H P 2007 *Diffusion Phase Transformation of Supercooled Austenite* (Beijing: Science Press) p75(in Chinese) [刘宗昌, 任慧平 2007 过冷奥氏体扩散型相变 (北京: 科学出版社) 第 75 页]
- [14] Yao P X, Shi J Z 2012 *Comput. Mater. Sci.* **63** 329
- [15] Jiang D E, Emily A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 214103
- [16] Graeme H, Blas P U 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [17] Par O, Christophe D, Janne W 2007 *Phys. Rev. B* **75** 014110
- [18] Gorbatov O I, Korzhavii P A, Ruban A V, Johansson B, Gornostyrev Y N 2011 *J. Nucl. Mater.* **419** 248
- [19] Dongwon S, Christopher W 2010 *Acta Mater.* **58** 531
- [20] Mantina M, Shang S L, Wang Y, Chen L Q, Liu Z K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184111
- [21] Wu Q, Li S S, Ma Y, Gong S K 2012 *Chin. Phys. B* **21** 109102

First-principles study of the effect of lanthanum on the Cu diffusion mechanism in bcc-Fe*

Gao Xue-Yun¹⁾²⁾ Wang Hai-Yan^{2)†} Li Chun-Long³⁾ Ren Hui-Ping²⁾
Li De-Chao²⁾ Liu Zong-Chang²⁾

1) (Beris Engineering and Research Corporation, Baotou 014010, China)

2) (Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Baotou 014010, China)

3) (Baotou Iron and Steel (Group) Corporation, Baotou 014010, China)

(Received 3 July 2014; revised manuscript received 11 August 2014)

Abstract

The influence of La on the Cu precipitation in bcc-Fe is determined by first-principles density functional calculations. The binding energies of La-vacancy, Cu-vacancy pairs, and La-Cu pair are calculated, and the effects of La atoms on the diffusion activation energy of Cu atoms in bcc-Fe are considered. It is found that there exist strong attractive interactions between La atom and vacancy and between La atom and adjacent Cu atom. In addition, the formation energy of the vacancy adjacent to Cu atom increases significantly with the La addition, suggesting that vacancy is difficult to form in the La and Cu segregation zone. Meantime, we find that the migration energy of Cu atom is enhanced due to the attractions of La atom to adjacent vacancy and Cu atom. The calculated results of the vacancy formation energy and migration energy indicate that Cu atom possesses a higher diffusion activation energy after the La addition, and in turn, delays the segregation and precipitation process of the Cu rich phase in bcc-Fe.

Keywords: La, bcc-Fe, Cu, diffusion

PACS: 81.05.Bx, 66.30.-h

DOI: 10.7498/aps.63.248101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51101083) and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China (Grant No. 2013MS0813).

† Corresponding author. E-mail: windflower126@163.com