

铬和镍的添加对 Fe_3Al 合金力学性能影响的 DFT 研究*

牛雪莲[†] 王立久 孙丹

(大连理工大学建设工程学部, 建材研究所, 大连 116024)

(2012 年 5 月 23 日收到; 2012 年 9 月 12 日收到修改稿)

利用第一原理研究了过渡金属元素 Cr 或 Ni 在 Fe_3Al 合金中的优先占位行为及其合金化效应. 计算结果表明: Cr 或 Ni 的取代有助于 Fe_3Al 合金体系更稳定, Cr 优先占据 Fe_I 位, Ni 优先占据 Fe_{II} 位. $\text{Fe}_2\text{NiAl-II}$ 具有最小的剪切模量 G , 杨氏模量 E 和 G/B 值, 因此 $\text{Fe}_2\text{NiAl-II}$ 合金的韧性、延展性最佳. 态密度和电荷密度图表明, 过渡金属元素的取代提高了它们与近邻基体原子之间的相互作用, 削弱了 Al 和 Fe 的相互作用.

关键词: 合金化效应, 第一原理, 弹性性质, 电子结构

PACS: 71.20.Be, 71.15.Mb, 62.20.-x

DOI: 10.7498/aps.62.037104

1 引言

铁铝金属间化合物由于具有极好的高强度、耐腐蚀、抗氧化、抗硫化和高温蠕变性能, 而且与不锈钢相比成本低廉和密度较小的优势, 成为很有潜力的耐高温材料. 然而 Liu 等^[1] 首先通过实验发现, 室温脆性和 600 °C 以上急剧下降的高温强度这两个致命弱点是 Fe_3Al 作为结构材料广泛应用的障碍. 为提高 Fe_3Al 合金的室温延展性和高温强度等缺点, 合金化方法已被广泛运用^[2,3]. 前人的研究表明, 通过 Cr^[4,5] 的添加可以对试样表面的氧化层的组成和性质有作用而降低环境脆性; 掺杂 B^[6,7] 提高合金抗张强度和屈服强度的同时, 还使延伸率得到提高; 微量 Ce^[8] 的加入大幅度细化了基体的晶粒尺寸, 这对提高室温强度和塑性也有一定作用; Ni^[9,10], V^[11] 和 Mo^[12] 等原子的加入都不同程度地提高了 Fe_3Al 的高温力学性能. 基于上述实验结果已经判断合金化对 Fe_3Al 的力学性能的影响, 但无法进一步确定其理论机理. 本文运用第一原理计算讨论合金化元素对 Fe_3Al 力学性能的影响, 分析过渡金属元素取代不同 Fe 占位的形成焓,

通过形成焓的大小分析在 Fe_3Al 中的择优占位行为, 同时还从微观角度研究态密度和电荷密度解释其宏观性能, 也为后续的多元合金的研究奠定基础.

2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的第一原理平面波赝势方法的 CASTEP 软件包完成^[13]. 电子交换关联能函数分别取广义梯度近似 (GGA) 的 PBE^[14] 形式和局域密度近似 (LDA) 的 CA-PZ 形式, 价电子与离子实的交互作用使用 Vanderbilt^[15] 类型的超软赝势来表示. 自洽场计算时应用 Pulay^[16] 密度混合方法, 输出密度由多次迭代的密度组合而成, 以保证体系快速收敛. 平面波基截断选取为 400 eV, 总能收敛指标为 1×10^{-5} eV, 作用在原子上的力收敛到 0.01 eV/Å, 自洽收敛标准为 1×10^{-5} eV/atom, 晶格常数变化时的最大位移限制为 0.01 nm, 最大应变振幅为 3×10^{-3} . 所有的结构参数, 包括晶胞体积和形状以及原子的坐标位置, 没有任何对称性限制.

形成焓由 (1) 式计算可得^[17]

$$E_{\text{form}}(\text{Fe}_2\text{AlX})$$

* “十一五” 国家科技支撑计划重大项目 (批准号: 2006BAJ04A04) 和辽宁省教育厅 (批准号: 2008282) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xlniu521@gmail.com

$$= \frac{1}{N_{\text{atom}}} [E_{\text{total}}(\text{Fe}_2\text{AlX}) - 2E_{\text{Fe}} - E_{\text{Al}} - E_{\text{x}}], \quad (1)$$

式中 E_{total} , E_{Fe} , E_{Al} 和 E_{x} ($x = \text{Cr}, \text{Ni}$) 分别代表的是它们的总能, 计算单原子的总能时选用一个足够大的超胞 ($13 \text{ \AA} \times 14 \text{ \AA} \times 15 \text{ \AA}$) 以避免相邻原子之间的交互作用。

3 结果与讨论

3.1 晶格常数和形成焓

金属间化合物 Fe_3Al 为面心立方 (fcc) 结构 (D03), 空间群为 $Fm\bar{3}m$ (见图 1). 其中 Fe 原子有两个不同占位, 八个 Fe_I 占位, 四个 Fe_{II} 占位, 过渡金属 Cr 和 Ni 分别取代 Fe_I 和 Fe_{II} 两个不同占位, 本文就分别记为 $\text{Fe}_2\text{AlX-I}$ 和 $\text{Fe}_2\text{AlX-II}$. 为了获得精确的晶体结构和总能量, 所有晶胞体积和形状以及原子位置同时优化, 优化后的结构没有发生变化, 得到的晶格常数 $5.636 \text{ \AA}$ 与实验值 $5.645 \text{ \AA}$ 符合较好 [18], 足以表明本工作使用的计算参数和模型是可靠的. 由于 Fe_I 和 Fe_{II} 周围有相同的原子数, 我们利用下文形成焓的计算判断过渡金属原子的喜欢占位.

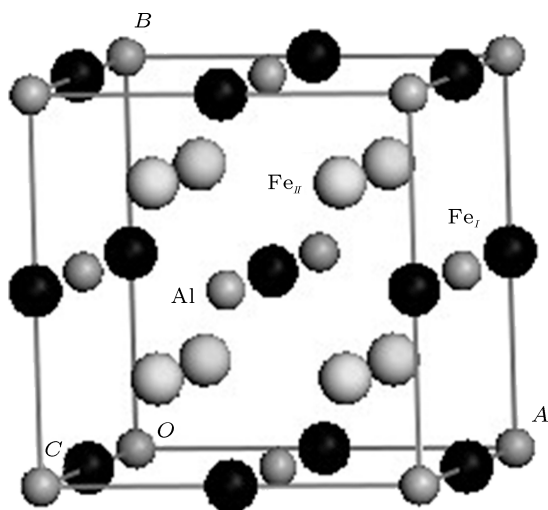


图 1 Fe_3Al 的几何结构. 灰色的是铝原子, 黑色的是 I 号铁原子, 白色的是 II 号铁原子

形成焓是用来考察化合物形成的难易程度, 也常用来表示金属间化合物以及固溶体的合金化能力. 所有得到的形成焓计算结果都是负值, 说

明化合物的形成过程是放热反应, 均能够形成稳定结构; 如果形成焓的绝对值越大, 金属间化合物越容易形成. Fe_3Al 形成焓是 -0.097 eV/atom , 与采用 LMTO 方法计算结果 -0.11 eV/atom 很接近 [17]. 而过渡金属元素取代 Fe_I 位时, $\text{Fe}_2\text{AlCr-I}$ 和 $\text{Fe}_2\text{AlNi-I}$ 形成焓分别为 -0.361 eV/atom 和 -0.103 eV/atom , 两种元素取代后的化合物形成焓具有较大差异 -0.26 eV/atom , 同时也意味着 Cr 优先占据 Fe_I 位. 通过 $\text{Fe}_2\text{CrAl-II}$ (-0.165 eV/atom) 和 $\text{Fe}_2\text{AlNi-II}$ (-0.201 eV/atom) 的形成焓值同样可以预测 Ni 优先占据 Fe_{II} 位. 这与 Reddy 等计算结果一致 [19].

3.2 力学性能

弹性常数能够反映材料在常温作用下的宏观力学性能常数和基态的键合特征, 研究弹性常数就成为了解固体性质的首要前提. 因此我们利用基于密度泛函的第一原理方法计算 Fe_3Al 取代前后金属间化合物的弹性性质, 其中包括弹性常数 C_{ij} , 体弹性模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 E 和泊松比 ν . 所得的结果一并列在表 1 中, 下面的力学性能的比较主要是针对过渡金属优先占位所形成的化合物 $\text{Fe}_2\text{CrAl-I}$ 和 $\text{Fe}_2\text{NiAl-II}$ 展开讨论.

对于立方晶体结构来说, 弹性常数要符合玻恩-黄昆稳定性准则 [20]

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{11} + 2C_{12} > 0. \quad (2)$$

表 1 中计算的弹性常数可知, 这几种金属间化合物均满足稳定性准则, 说明这几种结构是弹性稳定的. 为了进一步探讨金属间化合物的弹性性质, 利用 (3)—(7) 式进行估算

弹性常数的体弹性模量计算

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}. \quad (3)$$

剪切模量分别由沃伊特 (Voigt) 剪切模量和瑞斯 (Reuss) 剪切模量的两种近似方法求出, 其中 Voigt 近似对应理论的最大值, Reuss 近似对应理论的最小值, 因此利用 Hill 推荐的平均方法计算晶体的剪切模量 [21]

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

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

表 1 弹性常数 C_{ij} /GPa, 体弹性模量 B /GPa, 剪切模量 G /GPa, 杨氏模量 E /GPa, G/B 和泊松比 ν

Alloy	Fe ₃ Al		Fe ₂ CrAl-I		Fe ₂ NiAl-I		Fe ₂ CrAl-II		Fe ₂ NiAl-II	
	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA
C_{11}	283.4	248.42	238.04	248.14	233.05	219.49	289.75	258.24	265.36	224.78
C_{44}	149.08	135.03	88.64	74.46	189.53	174.67	153.07	139.14	52.22	49.97
C_{12}	205.63	185.01	154.02	129.68	184.84	182.10	156.75	134.78	186.86	149.84
B /GPa	231.58	206.15	182.02	169.17	200.91	194.56	201.08	177.09	213.02	174.82
G /GPa	87.47	76.16	65.49	83.67	86.98	76.28	108.38	99.40	64.56	59.96
E /GPa	233.07	203.43	175.41	215.48	228.33	202.39	275.62	251.20	175.91	161.42
G/B	0.38	0.37	0.36	0.49	0.43	0.39	0.53	0.56	0.29	0.33
ν	0.42	0.43	0.39	0.34	0.44	0.45	0.35	0.34	0.41	0.40
稳定性	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes

因此, 立方晶体的剪切模量可以近似

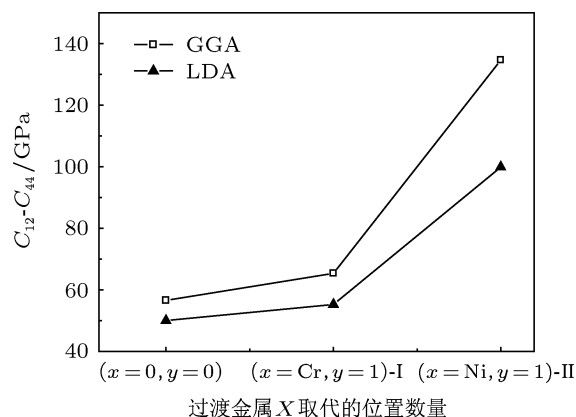
$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (6)$$

杨氏模量和泊松比可用以下公式计算:

$$E = \frac{9BG}{3B + G}, \quad \nu = \frac{3/2B - G}{3B + G}. \quad (7)$$

作为检验, 笔者给出了两种不同方法的计算结果, 结果发现, GGA 方法要比 LDA 方法计算的结果却偏大一些, 综合分析 GGA 方法得到的值较准确. 本文计算得到 Fe₃Al 的体弹模量值 ($B = 231.58$ GPa) 与 Chen 等^[22]文中提到的实验值 ($B = 229$ GPa) 很接近, 说明本文所选的计算参数合适. 按照 Jhi 等^[23]的观点, 材料的硬度与弹性常数 C_{44} 存在单调对应关系, C_{44} 越大, 材料硬度越高. 但一般来说, E 与 G 的值越大, 材料的硬度越高. 对比表 1 可知 C_{44} 在逐渐减小, 而剪切模量 G 由 87.47 减小到 65.49, 64.56 GPa; 杨氏模量 E 由 233.07 减小到 175.41, 175.91 GPa. 可见, 剪切模量和杨氏模量值都逐步下降, 合金化可使 Fe₃Al 晶体的硬度较大幅度降低. 基于 Pugh 等^[24]的经验判据, 剪切模量与体弹模量的比值 G/B 可以衡量材料韧性和脆性的标准, 其临界值为 0.57, G/B 值越大, 材料越脆; 反之材料韧性较好. 表中的 G/B 值都低于 0.57, 但是 Fe₂NiAl-II 的 G/B 值最小、泊松比较大, 因而其韧性最好. Cauchy 压力值 ($C_{12}-C_{44}$) 也可以用来判断金属材料的韧脆性^[25], 对于金属键, Cauchy 压力值为正且越大, 表示金属键越强, 材料的延展性越好. Cauchy 压力值为负, 材料表现为脆性. 由图 2 可见, 所有的 Cauchy 压力值皆为正, 并且取代后形成

化合物的 Cauchy 压力值增大, 表明基体的延展性得到不同程度的改善, Fe₃Al 室温脆性的根源需要进一步摸索. 综合上述的考虑, 得到合金化体系延展性大小的次序为: Fe₂NiAl-II > Fe₂CrAl-I > Fe₃Al.

图 2 ($\text{Fe}_{3-y}\text{X}_y$)Al 中 $C_{12}-C_{44}$ 随过渡金属取代的占位变化

3.3 态密度和电荷密度

为了进一步分析取代原子与其近邻基体原子之间的相互作用, 从电子结构的角度来分析问题, 我们计算 Fe₃Al, Fe₂CrAl-I 和 Fe₂NiAl-II 的总态密度以及包含原子的价电子的分波态密度, 费米能级设置为 0, 正的部分为自旋向上, 负的部分是自旋向下. 图 3(a) 自旋向上的态密度可以看出, Fe₃Al 的成键电子主要分布在 $-10 \sim -0.1$ eV 区间, 主要由 Fe-d 的价电子贡献; Fe₂CrAl-I 的成键电子主要分布在 $-10 \sim -1.0$ eV 区间, 主要由 Fe-d 和 Cr-d 的价电子贡献; Fe₂NiAl-II 的成键电子主要分布在 $-10 \sim -3.0$ eV

区间, 主要由 Fe-d 和 Ni-d 的价电子贡献, 对于自旋向下的价电子的贡献同样明显. 总态密度共有四个主峰, 分别位于 $-4.3 \sim -3.1$ eV, $-3 \sim -1.7$ eV, $-1.7 \sim -0.6$ eV 和 $-0.4 \sim 0.6$ eV 之间, 随着过渡金属 Cr 和 Ni 的添加使得主峰的峰高降低, 并且峰宽越来越宽, 能带向费米能级处漂移. 在费米能级处都存在占据态, 说明成键具有金属键的特性, 而且 Fe-Al-X 合金在费米能处的成键电子数增多, 稳定性增强.

性增强.

图 3(b)–(c) 中 Al-s 价电子对总峰的贡献发生了少许变化, 而 Al-p 的能带基本没有变化. 对比图 3(d)–(f), Cr 的主峰大约在 0.1 eV 附近, Ni 的主峰大约在 -1.5 eV 附近, 对比上面的 Fe-d 的态密度图, 几乎在完全重叠的出现非常强的杂化峰, 表明 Cr 和 Ni 提高了它们与近邻基体原子 Fe 之间的强杂化作用, 削弱了 Al 和 Fe 的相互作用.

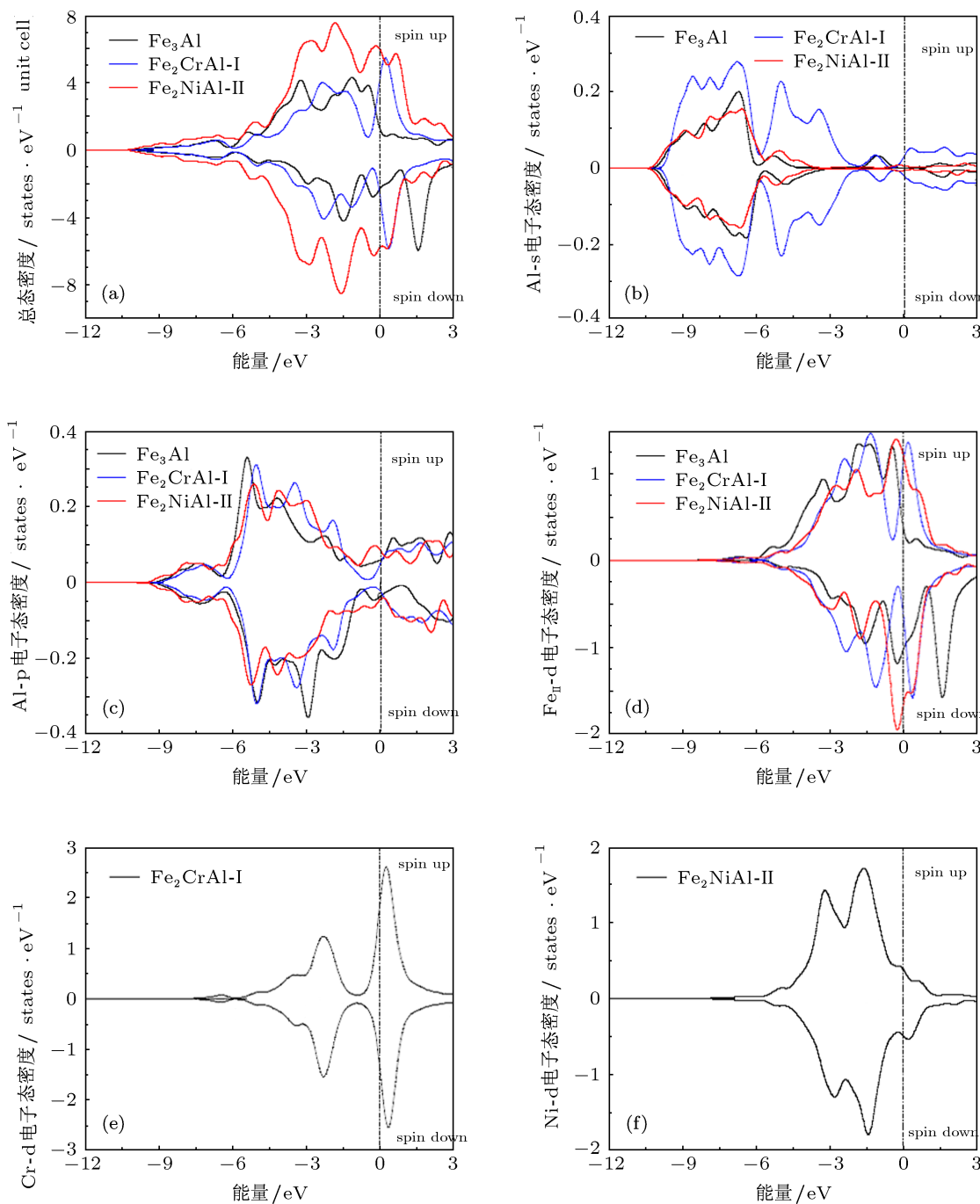


图 3 总态密度和分波态密度 (a) 总态密度; (b) Al-s; (c) Al-p; (d) Fe-d; (e) Cr-d; (f) Ni-d

电荷密度可以表征体系中电荷的空间分布,为进一步讨论过渡金属元素的添加对 Fe-Al 合金的影响,通过电荷密度图可以清晰地显示出取代所引起的电荷的重新分布,对原子之间的成键有一个更直观的认识. 图 4(a)—(c) 分别给出了 Cr 和 Ni 掺杂前后体系 (110) 面上的电荷密度图,由图

可以看出,当 Cr 或 Ni 原子替位 Fe_I 或 Fe_{II} 位置后,在 Cr 或 Ni 原子与 Fe 原子之间有电荷集聚现象,这表明掺杂后 Cr-Fe 和 Ni-Fe 原子之间的成键方向性变强,从而增加了原子之间的结合能力,提高了稳定性,这也与前面态密度的分析结果相一致.

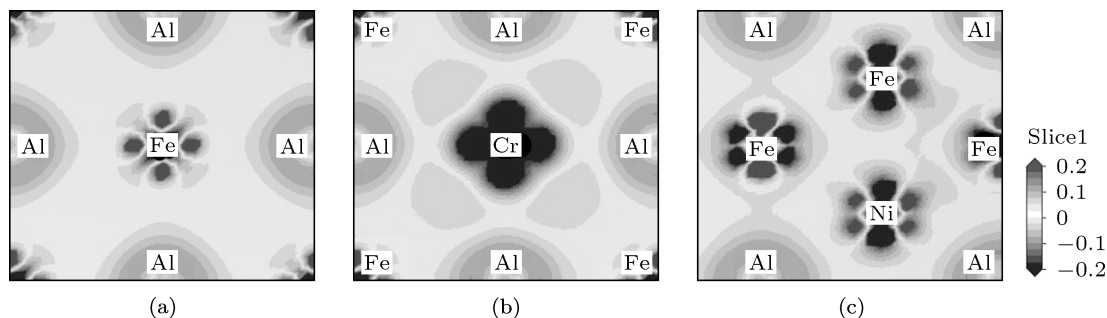


图 4 电荷密度图 (110) 面

4 结 论

1) 在 Fe_3Al 合金中, Cr 优先占据 Fe_I 位, Ni 优先占据 Fe_{II} 位, 均可形成较稳定的结构, 形成的新相仍然保持原有的晶体结构, 晶格常数变化不大.

2) $\text{Fe}_2\text{NiAl-II}$ 具有最小的体弹模量 B , 杨氏模量 E 和 G/B 值, 因而 $\text{Fe}_2\text{NiAl-II}$ 的韧性和延展性最佳. 所有的合金化合物 Cauchy 压力值皆为正, 并且取代后形成化合物的 Cauchy 压力值增大, 表明

基本的延展性得到不同程度的改善. 可见合金化可使 Fe_3Al 应用中遇到的两个致命弱点得到较好改善, 得到合金化体系综合的力学性能优良次序为: $\text{Fe}_2\text{NiAl-II} > \text{Fe}_2\text{CrAl-I} > \text{Fe}_3\text{Al}$.

3) 过渡金属元素 Cr 或 Ni 提高了它们与近邻基体原子 Fe 之间的强交互作用, 削弱了 Al-Fe 的相互作用, 掺杂后 Cr-Fe 和 Ni-Fe 原子之间的成键方向性变强, 增加了原子之间的结合能力, 提高了稳定性.

- [1] Liu C T, Lee E H, Mckamey C G 1989 *Scr. Metall.* **23** 875
- [2] Mckamey C G, Maziasz P J, Jones J W 1992 *J. Mater. Res.* **7** 2089
- [3] Mckamey C G, Liu C T 1990 *Scr. Metall.* **24** 2119
- [4] Jiang C, Sordet D J, Gleeson B 2006 *Scripta. Mater.* **54** 405
- [5] Jimenez J A, Frommeyer G 1996 *Mater. Sci. Eng. A* **220** 93
- [6] Carleton R, George E P, Zee R H 1995 *Intermetallics* **3** 433
- [7] 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]
- [8] Levin L, Berner A, Ginzburg A, Katsman A 1995 *High Temperature and Materials Science* **34** 19
- [9] Wu R Q, Zhong L P, Chen L J, Freeman A J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7084
- [10] Fuks D, Dorfman S, Liubich V, Kutsenko L 2002 *Int. J. Quantum Chem.* **90** 1478
- [11] Kiv A, Fuks D, Dorfman S 2004 *Mater. Sci. Eng. A* **387-389** 931
- [12] Zhang W J, Sundar R S, Deevi S C 2004 *Intermetallics* **12** 893
- [13] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev. B* **136** 864
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [16] Pulay P 1980 *Chem. Phys. Lett.* **73** 393
- [17] Das G P, Rao B K, Jena P, Deevi S C 2002 *Phys. Rev. B* **66** 184203
- [18] Hsu L S, Wang Y K, Guo G Y, Lue C S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 205203
- [19] Reddy B V, Sastry D H, Deevi S C, Khanna S N 2001 *Phys. Rev. B* **64** 224419
- [20] Born M 1942 *Cambridge Phil. Soc.* **36** 82
- [21] Hill R 1952 *Proceedings of the Physical Society of London Section A* **65** 349
- [22] Chen N X, Ge X J, Zhang W Q, Zhu F W 1998 *Phys. Rev. B* **57** 14203
- [23] Jhi S H, Ihm J, Louie S G, Cohen M L 1999 *Nature* **399** 132
- [24] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [25] Pettifor D G 1992 *Mater. Sci. Technol.* **8** 345
- [26] Chen J, Li Y, Shang J X, Xu H B 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 407101
- [27] Li C B, Li M K, Yin D, Liu F Q, Fan X J 2005 *Chin. Phys.* **14** 2287

The DFT analyses of effect of chromium and nickel additions on the mechanical properties of Fe₃Al based alloys*

Niu Xue-Lian[†] Wang Li-Jiu Sun Dan

(Institute of Building Materials, Faculty of Infrastructure Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 23 May 2012; revised manuscript received 12 September 2012)

Abstract

Site preference behaviors of transition metal (TM) Cr and Ni in Fe₃Al alloy and alloying effect are studied by using first-principles. Computational results show that the addition of TM is beneficial to the improvement of the stability of Fe₃Al alloy; Cr atoms prefer to stay at Fe_I sites, while Ni atoms occupy Fe_{II} sites. Our investigations reveal that Fe₂NiAl has lower bulk modulus B , shear modulus G and B/G than other (Fe_{3-y}X_y)Al ($X = Cr, Ni$; $y = 0, 1, 2$) alloys, which turns out to be a brittle alloy. The analyses of density of states and electronic charge density indicate that additional TM improves the interaction between TM and neighboring host atoms of Fe₃Al but weakens the interaction between Al and Fe.

Keywords: alloying effects, first-principles, elastic property, electronic structure

PACS: 71.20.Be, 71.15.Mb, 62.20.-x

DOI: 10.7498/aps.62.037104

* Project supported by the National Mega-project of Scientific and Technical Supporting Programs, Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2006BAJ04A04) and the Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. 2008282).

[†] Corresponding author. E-mail: xlniu521@gmail.com