

# Cr, Mo, Ni在 $\alpha$ -Fe(C)中占位、键合性质及合金化效应的第一性原理研究\*

文平<sup>1)</sup> 李春福<sup>1)†</sup> 赵毅<sup>2)</sup> 张凤春<sup>1)</sup> 童丽华<sup>1)</sup>

1) (西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500)

2) (中国核动力研究设计院反应堆燃料及材料重点实验室, 成都 610213)

(2014年3月21日收到; 2014年6月1日收到修改稿)

基于密度泛函理论第一性原理方法, 采用广义梯度近似下的PW91泛函形式, 计算了合金元素Cr, Mo, Ni固溶于 $\alpha$ -Fe(C)的电子结构, 从晶格畸变、结合能、态密度、重叠布居及差分电荷密度等计算结果出发探讨了合金元素在 $\alpha$ -Fe(C)中占位、键合性质及其合金化效应, 结果表明: Cr优先占据铁素体晶胞顶角位置, 而Mo, Ni优先占据体心位置; Cr与晶胞的结合能最大, 晶胞最稳定, Ni次之, Mo最低; Cr, Mo, Ni在晶胞中都存在金属键、共价键和微弱离子键的共同作用, 成键轨道主要是Cr3d与Fe3d, Mo4d与Fe3d, Ni3d与Fe3d, C2p的交互作用形成的; Cr与晶胞原子间的键合作用强, 晶胞的稳定性好, 对增强钢材的机械性能帮助较大, Ni的键合作用较弱, 但还是能保持晶胞的稳定性, Mo虽然键合作用强, 但反键作用也非常强, 使晶胞的稳定性大大降低, 对钢材的机械性能危害较大.

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

**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 71.55.Ak

**DOI:** 10.7498/aps.63.197101

## 1 引言

Cr, Mo, Ni是钢铁材料中重要的合金元素<sup>[1,2]</sup>, 因其能改善钢铁材料的机械性能和化学性能而被广泛应用于高强度钢、热强钢、双相不锈钢、铁素体不锈钢等合金钢中. 铁素体( $\alpha$ -Fe(C))是上述钢材中的基本组织, 铁素体的性能很大程度上决定着钢铁材料的使用性能, 因此研究合金元素对铁素体性能的影响对合金钢设计和应用具有重要的理论和实际意义.

合金元素对铁素体的机械性能具有重大影响, 现有的固溶强化理论的本质是固溶原子和位错的弹性交互作用, 目前人们普遍基于这一理论理解各种合金的固溶强化行为, 如Fleischer<sup>[3]</sup>和Labusch<sup>[4]</sup>建立了弹性交互作用与原子尺寸错配和

剪切模量错配的数学模型, 认为固溶强化效应随固溶原子与基体之间错配度增大而增大. 该理论虽然能定性分析合金原子对铁素体机械性能的影响, 如万荣春等<sup>[5]</sup>分析了Mo元素在耐热钢中的强化机理, 认为Mo固溶于铁素体中强化了铁素体晶胞, 同时还能增加铁素体晶胞原子的结合强度, 但是缺乏从微观电子结构的进一步讨论. 对于合金钢中固溶强化理论更深一步的认识是金属与合金的电子结构理论, 如余瑞璜于1978年提出的固体与分子经验电子(EET)理论<sup>[6]</sup>以及上世纪60年代发展起来的以量子力学和统计力学为基础的第一性原理计算理论<sup>[7-9]</sup>. EET理论是余瑞璜在总结归纳元素周期表中前78种元素及其上千种化合物的晶体结构和物理参数的基础上, 结合Pauling化学键距理论, 提出的一种基于化学键距的经验电子理论, 该理论以确定晶体内各原子的状态为基础,

\* 国家863高新技术研究发展计划项目“膨胀管钻井技术”(批准号: 2006AA06A105)和西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室基金(批准号: No.PLN0609)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lichunfu10@163.com

采用理论键距和实验键距之差小于0.005 nm的间距差(BLD)法,求得晶格中各原子杂阶和它们之间共价电子分布,从而建立起晶体或分子的价电子结构.虽然EET理论在一些合金的设计中已经成功地运用,但在这一理论的应用过程中,由于其计算杂阶可选参数太多而造成使用困难,后来发展起来的采用统计平均值确定杂阶的方法<sup>[10]</sup>,又缺乏第一性原理的严格证明,到目前为止尚未得到国际上的广泛认可.与EET理论相比,第一性原理计算方法只需要知道构成微观体系各原子的原子序数而不依赖于任何经验参数,就能够计算出该体系的总能量、电子结构等物理性质,有经验方法(EET)不可比拟的优势<sup>[11]</sup>.近年来用第一性原理计算方法处理非均匀相互作用多粒子体系问题已经在计算凝聚态物理、计算材料科学以及计算量子化学等诸多领域取得了巨大成功并获得广泛应用<sup>[12-17]</sup>,对于合金钢体系,文献<sup>[18-21]</sup>采用第一性原理计算方法分析了Mn, Si, Ti, N, C等合金原子在 $\alpha$ -Fe基合金中的键合性质及合金化效应,但采用第一性原理方法探讨合金钢中Cr, Mo, Ni等原子与 $\alpha$ -Fe(C)相互作用的文章尚不多见.

本文采用第一性原理方法对含Cr, Mo, Ni的 $\alpha$ -Fe(C)晶胞的电子结构进行计算,从晶格畸变、晶胞总能量、晶体结合能等方面分析合金原子在 $\alpha$ -Fe(C)晶胞中占位及其对晶胞稳定性的影响,并通过态密度、电荷布居、重叠布居及差分电荷密度

等方面解释合金原子与 $\alpha$ -Fe(C)的微观作用机理,以期揭示铁素体固溶强化作用的本质,为合金设计的理论发展积累数据和方法.

## 2 晶胞结构设计及计算方法

本文基于密度泛函理论第一性原理方法,采用剑桥大学凝聚态物理研究组开发的量子力学程序CASTEP<sup>[22-25]</sup>计算了合金元素 $M$  ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Ni}$ )与 $\alpha$ -Fe(C)形成置换固溶体( $M$ 等原子半径与Fe接近) $\alpha$ -Fe(C)- $M$ 的电子结构.首先以空间群为 $IM-3M$ ,点阵参数为2.8664 Å的 $\alpha$ -Fe单胞模型(如图1(a)所示)为基础,构建 $1 \times 1 \times 2$ 的 $\alpha$ -Fe超晶胞模型,在八面体间隙掺杂C原子,构建 $1 \times 1 \times 2$ 的 $\alpha$ -Fe(C)超晶胞模型,并对其进行了结构优化:采用广义梯度近似GGA<sup>[26-29]</sup>下的PW91泛函形式,选取平面波截断能<sup>[30]</sup>为400 eV,自洽场(SCF)循环收敛为 $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom,自洽运算总能量收敛为 $1.0 \times 10^{-5}$  eV/atom,力收敛为0.3 eV/nm,公差偏移 $< 1.0 \times 10^{-4}$  nm,应力偏差 $< 0.05$  GPa, $k$ 点网格<sup>[31,32]</sup>尺寸为 $7 \times 7 \times 3$ ,赝势法采用超软赝势<sup>[33,34]</sup>,优化结果如图1(b)所示;再用合金原子 $M$ 取代优化后 $\alpha$ -Fe(C)超晶胞上不同位置的Fe原子,得到合金原子在 $\alpha$ -Fe(C)中不同占位模型,如图1(c), (d)所示,最后分别对 $\alpha$ -Fe(C)- $M$ 进行结构优化,参数设置不变.

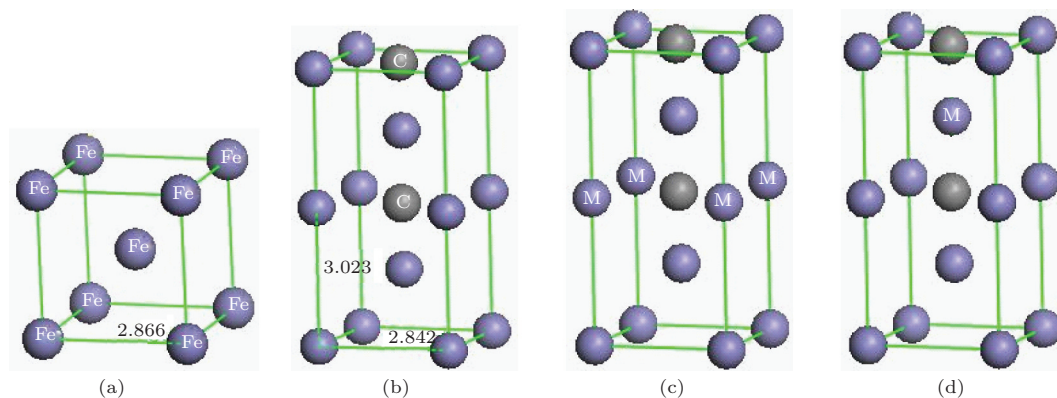


图1  $\alpha$ -Fe单胞模型、优化后的 $1 \times 1 \times 2$   $\alpha$ -Fe(C)及 $\alpha$ -Fe(C)- $M$ 超晶胞模型 (a)  $\alpha$ -Fe单胞; (b)  $1 \times 1 \times 2$   $\alpha$ -Fe(C)超胞; (c)  $\alpha$ -Fe(C)- $M$ 顶角取代; (d)  $\alpha$ -Fe(C)- $M$ 体心取代

### 2.1 合金原子占位分析

合金原子在 $\alpha$ -Fe(C)晶胞中的取代位置有两种,一种是顶角位置取代,如图1(c)所示;另一种是体心位置取代,如图1(d)所示.本文通过计算取代后晶胞的体积变化率以及晶胞总能量来判断合

金原子的取代位置,在其他条件相同的情况下,晶胞体积变化率越小,合金原子在该位置就越容易固溶,晶胞体积变化率按

$$\varepsilon = \frac{v - v_0}{v_0} \quad (1)$$

进行计算; 晶胞总能量越低, 则晶胞越稳定, 合金原子也越容易固溶. 综合分析这两种因素可以判断合金原子在晶胞中的优先占位情况, 计算结果见表 1. (1) 式中,  $\varepsilon$  为合金原子固溶前后晶胞的体积变化率;  $v$  为  $\alpha$ -Fe(C)- $M$  晶胞的体积;  $v_0$  为  $\alpha$ -Fe(C) 晶胞的体积.

表 1 合金原子取代后  $\alpha$ -Fe(C) 晶胞体积变化率和晶胞总能量

原子	取代位置	$\alpha$ -Fe(C)- $M$	
		体积变化率%	晶胞总能量/eV
Cr	体心	3.743	-5376.01655
	顶角	2.342	-5376.37272
Mo	体心	2.443	-4845.02241
	顶角	11.890	-4843.88638
Ni	体心	1.258	-4262.29742
	顶角	2.442	-4261.48051

从表 1 中体积变化率可以看出, 合金原子 Cr 占据顶角时晶格畸变较小, Mo, Ni 占据体心位置时晶格畸变较小, 故 Cr 优先占据晶胞的顶角位置, Mo, Ni 优先占据晶胞的体心位置; 从晶体总能量也可以看出, Cr 占据顶角位置时总能量较低, Mo, Ni 占据体心位置时总能量较低, 能量越低, 晶体结构越稳定, 合金原子越容易固溶, 因此从能量观点同样可以验证上述结论的正确性.

## 2.2 结合能分析

晶胞结构的稳定性与结合能<sup>[35]</sup>密切相关, 晶胞的结合能越大, 原子间的结合力就越强, 则需要更高的能量才能使键断裂, 晶胞也就越稳定. 根据计算所需, 本文计算了 Fe, C, Cr, Mo 以及 Ni 等自由原子的能量, 它们分别为 -859.82 eV, -145.88 eV, -2461.76 eV, -1927.93 eV, -1352.61 eV, 结合表 1 (选取低能量), 按照

$$E_0 = \frac{1}{N}(E_n - E_{tot}) \quad (2)$$

计算合金原子  $M$  与  $\alpha$ -Fe(C) 的结合能, 计算结果见表 2. (2) 式中,  $E_0$  为晶体的结合能;  $N$  为晶胞的原子个数;  $E_n$  为组成这块晶体的原子处于自由状态时的总能量;  $E_{tot}$  为这块晶体处于稳定状态时的总能量.

从表 2 中可以看出, Cr, Mo, Ni 三种合金原子固溶后, 晶胞的结合能发生了不同情况的改变: Cr 固溶后晶胞的结合能增加了 0.3 eV, 说明 Cr 原子的固溶增强了晶胞的稳定性, 对整个合金体系来

说都是有益的; Ni 固溶后晶胞的结合能降低了 0.65 eV, 说明 Ni 的加入使得  $\alpha$ -Fe(C) 晶胞的稳定性略有下降, 而 Mo 原子固溶后晶胞的结合能大大降低, 达到了 1.47 eV, 说明 Mo 原子在一定程度上破坏了  $\alpha$ -Fe(C) 晶胞的稳定性. 虽然从结合能的变化可以分析合金原子固溶后对体系稳定性的影响, 但出现上述变化的原因与晶胞原子间的结合力有关<sup>[36]</sup>, 而原子间的键合作用往往又决定着原子间的结合力, 因此需要对  $\alpha$ -Fe(C)- $M$  合金体系的电子结构进行分析, 从成键的角度来解释晶胞稳定性变化的原因.

表 2 各种晶胞的结合能  $E_0$

晶胞	$E_0$ /(eV/atom)
$\alpha$ -Fe(C)	6.93
$\alpha$ -Fe(C)-Cr	7.23
$\alpha$ -Fe(C)-Mo	5.46
$\alpha$ -Fe(C)-Ni	6.28

## 2.3 态密度分析

为揭示合金原子  $M$  与  $\alpha$ -Fe(C) 晶胞中 Fe, C 原子的相互作用, 本文计算了  $\alpha$ -Fe(C)- $M$  合金体系的态密度 (DOS) 和分波态密度图 (PDOS), 如图 2 所示, 虚线表示费米能级的位置. 根据 DOS 图能隙的大小可以分析体系共价性的强弱, 图中费米能级两侧分别有两个尖峰, 且尖峰之间的态密度不为零, 这两个尖峰间的距离就是能隙, 能隙越宽, 共价性越强; 态密度发生“共振”是成键的标志<sup>[37]</sup>, 因此从 PDOS 图中可以分析具体的成键轨道.

从图 2 (a) 中可以看出,  $\alpha$ -Fe(C)-Cr 合金体系成键电子主要分布在 -72.7—-71.9 eV, -44.3—-43.1 eV, -14.0—-10.8 eV, -7.5—-8.6 eV 等 4 个区间, 而从 PDOS 图中费米能级处有很明显的成键峰的是 Fe3d 轨道和 Cr3d 轨道, 这两条轨道的杂化使得 DOS 图费米能级处出现了尖锐的共振峰, 而 C 在此处的态密度几乎为零, 因此 Fe, Cr 在此处强烈成键, C 原子虽然在 -14.0—-10.4 eV 和 -7.6—-3.5 eV 区间内提供成键电子, 但 Fe 和 Cr 在这两个区间的态密度几乎为零, 因此在  $\alpha$ -Fe(C)-Cr 合金中, 三种原子都提供成键电子, 但 Fe 和 Cr 是成键的主要因素; 从图 2 (b) 中可以看出  $\alpha$ -Fe(C)-Mo 合金体系的成键电子主要分布在 -61.9—-60.8 eV, -36.6—-34.3 eV, -14.6—-10.6 eV, -8.2—-9.7 eV 等 4 个区间, 从 PDOS 图中费米能级处有很明显

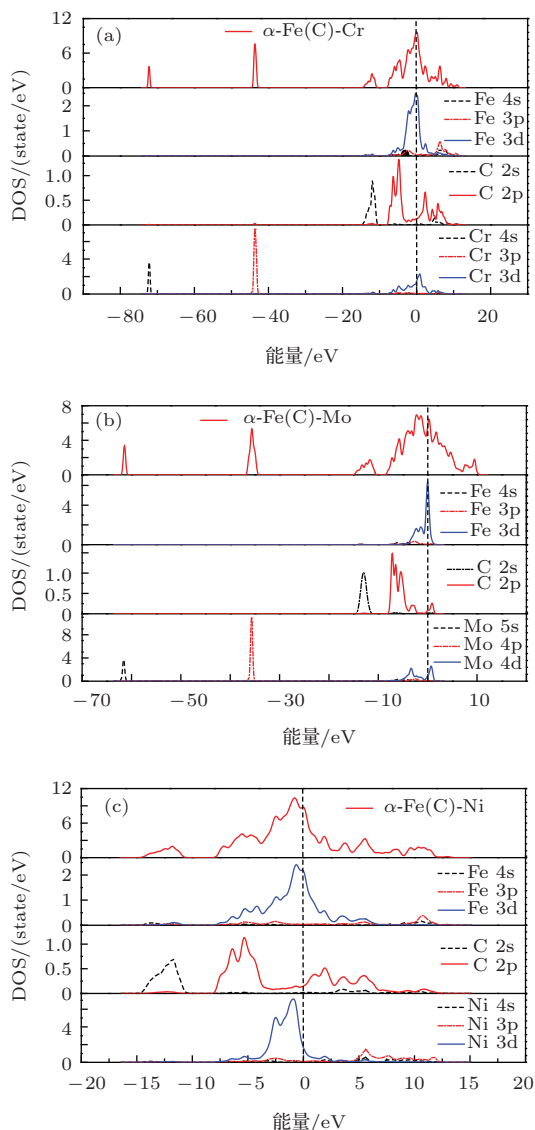


图2 (网刊彩色) 各合金的态密度和分波态密度图

的成键峰的是 Fe3d 轨道和 Mo4d 轨道, 这两条轨道的杂化使得 DOS 图费米能级处出现了尖锐的共振峰, 而 C 原子在此处的态密度为零, 因此 Fe, Mo 在此处强烈成键, C 原子虽然在 -14.0—-11.6 eV 和 -7.8—-3.9 eV 区间内提供成键电子, 但 Fe 和 Mo 在这两个区间的态密度同样几乎为零, 因此在  $\alpha$ -Fe(C)-Mo 合金中, 三种原子都提供成键电子, 但 Fe 和 Mo 是成键的主要因素; 从图 2(c) 中可以看出  $\alpha$ -Fe(C)-Ni 合金体系的成键电子主要分布在 -14.2—-10.8 eV 和 -7.8—11.8 eV 等 2 个区间, 而 PDOS 图中费米能级附近 -7.3—-4.5 eV 区域有很明显的成键峰的是 Fe3d, Ni3d 以及 C2p 轨道, 这三条轨道的杂化使得 DOS 图费米能级附近出现了尖锐的共振峰, 因此 Fe, Ni, C 在此处强烈成键, C 原

子虽然在 -14.2—-10.8 eV 区间内提供成键电子, 但 Fe 和 Ni 在这两个区间的态密度几乎为零, 因此在  $\alpha$ -Fe(C)-Ni 合金中, 三种原子都提供成键电子, 并且都参与成键.

为了分析体系共价性的强弱, 本文计算了固溶合金原子后合金体系态密度带隙的大小, 计算结果见表 3, 从表中可以看出, Mo 的带隙最宽, Cr 比 Mo 略低, Ni 的带隙最窄, 说明固溶后 Mo 与晶胞内原子的共价键作用最强, Cr 稍弱, Ni 最低.

表3 合金原子固溶后的带隙

	$\alpha$ -Fe(C)-Cr	$\alpha$ -Fe(C)-Mo	$\alpha$ -Fe(C)-Ni
右峰值/eV	0.0789	0.2165	0.0895
左峰值/eV	-1.2950	-1.3249	-0.8415
带隙	1.3739	1.5414	0.9310

## 2.4 布居分析

态密度能判断原子间是否成键, 也能够具体分析成键的轨道, 但对成键强弱的量化描述不是很强, 不能直观地看出晶胞原子间成键的强弱. 因此, 为更直观地揭示合金元素 Cr, Mo 和 Ni 与 Fe, C 原子间键合性质, 从电子结构方面进一步对成键强弱进行量化, 本文计算了  $\alpha$ -Fe(C)-M 的 Mulliken 电荷布居和重叠布居 [38], 它们可以很好地对成键强弱进行量化, 电荷布居数对电荷的得失情况进行量化, 重叠布居数可以对原子间的相互作用进行量化, 布居数为正值, 则表示存在共价键, 正值越大, 则共价键作用越强; 布居数为 0 则表示存在离子键, 为负值则表示存在反键, 原子间相互排斥, 负值越小, 则原子间的排斥越强, 原子间键合作用就越弱, 晶胞的稳定性越差. 表 3 表示  $\alpha$ -Fe(C)-M 的 Mulliken 电荷布居, 表 4 表示  $\alpha$ -Fe(C)-M 的重叠布居.

从表 4 可以看出, Fe, Cr, Mo, Ni 等原子在铁素体晶胞中均表现为失电子, C 表现为得电子, 表明合金原子固溶于铁素体晶胞后, 有一部分电子向 C 原子转移, 这就形成了合金原子与 C 原子间的离子键; 而从电子转移数量上看, Cr 转移的电子数为 0.27, 是三种合金原子中最多的, Ni 转移的电子数为 0.17, 次于 Cr, 而 Mo 转移的电子数为 0.15, 是三种合金原子中最少的, 电子转移的数量越多, 则原子间的离子键相互作用就越强, 故 Cr 与铁素体晶胞中 C 原子间的离子键作用最强, Ni 次之, Mo 最

小; 键合作用越强, 则晶胞越稳定, 故从离子键作用来看, Cr 固溶后晶胞的稳定性最好, Ni 次之, Mo 较低; 但三种合金原子固溶后总的电荷转移数都是很

少的, 说明这三种合金原子固溶于  $\alpha$ -Fe(C) 中的离子键作用都不是很强, 也就说明离子键对该晶胞键合性能的影响很弱.

表 4  $\alpha$ -Fe(C)-M 的 Mulliken 电荷布居

晶胞模型	原子	s	p	d	总电荷	得/失电荷
$\alpha$ -Fe(C)-Cr	Fe1	0.29	0.62	6.76	7.68	0.32
	Fe2	0.29	0.64	6.74	7.67	0.33
	Fe3	0.29	0.63	6.74	7.66	0.34
	C1	1.50	3.17	0	4.66	-0.66
	C2	1.44	3.15	0	4.60	-0.60
	Cr	2.32	6.39	5.02	13.73	0.27
$\alpha$ -Fe(C)-Mo	Fe1	0.33	0.56	6.78	7.67	0.33
	Fe2	0.33	0.56	6.78	7.67	0.33
	Fe3	0.32	0.54	6.77	7.64	0.36
	C1	1.49	3.09	0	4.58	-0.58
	C2	1.49	3.10	0	4.58	-0.58
	Mo	2.55	6.33	4.97	13.85	0.15
$\alpha$ -Fe(C)-Ni	Fe1	0.27	0.49	6.78	7.53	0.47
	Fe2	0.27	0.49	6.78	7.53	0.47
	Fe3	0.41	0.65	6.73	7.80	0.20
	C1	1.49	3.16	0	4.65	-0.65
	C2	1.49	3.16	0	4.65	-0.65
	Ni	0.35	0.75	8.73	9.83	0.17

注: 电荷为正表示失电子, 为负表示得电子.

表 5  $\alpha$ -Fe(C)-M 的重叠布居数

$\alpha$ -Fe(C)-Cr			$\alpha$ -Fe(C)-Mo			$\alpha$ -Fe(C)-Ni		
键	集居数	个数	键	集居数	个数	键	集居数	个数
C—Fe	0.25	1	C—Fe	0.56	2	C—Fe	0.09	2
	0.23	1		1.56	1		1.48	2
	0.10	1		1.57	1	C—Ni	0.23	2
	0.09	1	C—Mo	-0.25	2	Fe—Fe	-0.20	2
	1.55	1	Fe—Fe	-0.64	2	Ni—Fe	-0.08	1
C—Cr	1.64	1	Mo—Fe	-0.42	2		-0.09	1
Fe—Fe	0.12	2	C—C	-0.02	1			
Cr—Fe	-0.05	1						
	-0.03	1						
成键		4.10			4.25			3.60
反键		-0.08			-2.64			-0.57

从表 5 的计算结果可知, 成键作用为正值, 则说明在铁素体晶胞中, Cr, Mo, Ni 与晶胞原子间有共价键作用, Mo 的共价键布居数为 4.25, 比 Cr 的 4.10 略大, 而 Ni 的共价键布居数为 3.60, 就此而言 Mo 的共价键作用最强, 原子间的作用力大, 强化效果好, Cr 次之, Ni 最低, 与态密度带隙计算结果一致. 但是,  $\alpha$ -Fe(C)-Mo 中反键聚居数 (2.64) 很大, 共价键作用还不到反键作用的两倍, 反键聚居数越大, 原子间的排斥就越强烈, 晶胞的稳定性降低, 因此, Mo 固溶于铁素体晶胞中受到强烈的反键作用致使晶胞的稳定性大大降低, 对钢材的机械性能危害较大; 在  $\alpha$ -Fe(C)-Cr 晶胞中反键聚居数 (0.08) 很小, 几乎可以忽略不计, 因此 Cr 对晶胞的强化效果也较好, 同时还能提高晶胞的稳定性, 对增强钢材

机械性能是有益的; 在  $\alpha$ -Fe(C)-Ni 晶胞中, 与共价键聚居数 (3.60) 相比, 反键聚居数 (0.57) 很小, 说明 Ni 原子受到晶胞中其他原子的排斥作用很弱, 因此 Ni 固溶后能够维持晶胞的稳定性, 这也印证了结合能的计算结果.

## 2.5 差分电荷密度分析

为了更直观地观察晶胞原子间的成键, 本文分析了  $\alpha$ -Fe(C)-M 的差分电荷密度. 差分电荷密度图可以直观地观察电荷的分布, 从而达到分析成键性质的目的 [39]. 图 3 表示  $\alpha$ -Fe(C)-M 的差分电荷密度图, 图中红色区域表示失去电子, 蓝色区域表示得到电子.

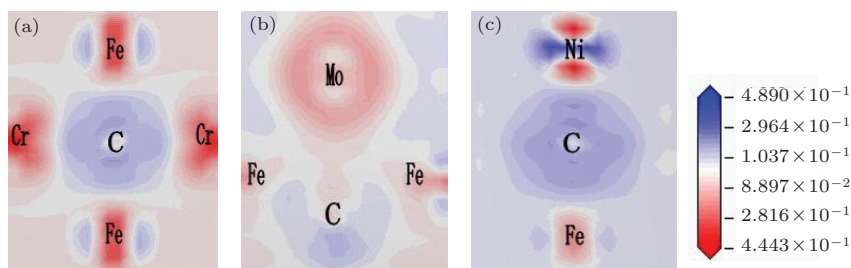


图 3 (网刊彩色)  $\alpha$ -Fe(C)-M 差分电荷密度图 (a)  $\alpha$ -Fe(C)-Cr; (b)  $\alpha$ -Fe(C)-Mo; (c)  $\alpha$ -Fe(C)-Ni

从图 3 (a) 可以看出, 图中均匀的电子气密度分布构成了原子间相互作用的金属键, Cr 与 Fe 之间有方向的电荷分布构成了二者间的共价键, 而 Cr, Fe 与 C 之间存在明显的电荷转移, 表现为 C 得电子, Cr, Fe 失电子, 构成了二者之间的离子键, 这三种键的共同作用使得铁素体晶胞得到强化, 而三种原子交叠处电子云分布不均, 出现了空白电子云, 这说明 Cr 受到晶胞原子的排斥, 形成反键; 图 3 (b) 中 Fe, Mo, C 交叠处电子云密度大大降低, 其原因是 Fe, C 原子对 Mo 产生了强烈的排斥, 这是反键轨道引起的结果, 同时 Mo, Fe 与 C 之间都存在电子的转移, 表现为 Mo 和 Fe 失电子, C 得电子, 构成了它们之间的离子键, 但更多的是 Fe 与 C 之间有方向的电荷分别而形成的共价键, 周围均匀的电子气分布构成了其作用的金属键, 键合作用使得晶体强化, 但原子间的反键作用产生的排斥效应产生使得晶胞的脆性加强, 从而使得晶胞的稳定性降低; 图 3 (c) 中均匀的电子气密度分布构成了金属键, 有方向的电荷分布构成了 Ni, Fe 和 C 间的共价键, 同时 Ni, Fe 与 C 之间还存在电荷转移, 表现为 Ni, Fe 失电子, C 得电子, 构成了二者间的离子键,

图中也有部分空白电子云分布, 存在反键轨道.

## 3 结 论

本文通过第一性原理计算, 系统地研究了 Cr, Mo, Ni 三种合金元素在铁素体晶胞  $\alpha$ -Fe(C) 中的占位、键合性质及合金化效应, 主要得出以下结论:

1) 从晶格畸变和晶胞总能量的计算结果表明, Cr 优先占据晶胞的顶角位置, 而 Mo, Ni 优先占据晶胞的体心位置.

2) 从态密度、电荷布居数以及差分电荷密度的计算结果表明, Cr, Mo, Ni 在铁素体晶胞中都存在金属键、共价键和微弱的离子键等键的共同作用, 成键轨道主要是 Cr3d 与 Fe3d, Mo4d 与 Fe3d, Ni3d 与 Fe3d, C2p 的交互作用形成的, 作用强度 Cr, Mo 大于 Ni.

3) 从重叠布居数的计算结果表明, Cr 几乎不受周围原子的排斥作用, Ni 受到的排斥作用也很弱, 而 Mo 受到周围原子强烈的排斥作用, 这种排斥作用使得晶胞原子间交互作用减弱, 从而使晶胞的稳定性降低.

4) 从键合作用和晶体结合能分析, Cr不但能强化晶胞, 同时还能增强体系的稳定性, 对增强钢材的机械性能帮助较大; Mo虽然能强化晶胞, 但强烈的反键作用使得晶胞的结合能减小, 以致晶胞的稳定性大大降低, 对钢材的机械性能危害较大, 虽然Ni的强化效果比Cr, Mo弱, 但基本上能够维持晶胞的稳定性.

## 参考文献

- [1] Marina Knyazeva, Michael Pahl. D 2013 *Metallogr Microstruct Anal.* **2** 113
- [2] Rombeaux P 1993 *Innovation Stainless Steel.* **1** 159
- [3] Fleischer R L 1961 *Acta Metall.* **9** 996
- [4] Labusch R 1970 *Phys. Stat. Sol. A* **41** 659
- [5] Wan R C, Sun F, Zhang L H, Wen D H, Hu X P, Shan A D 2013 *Journal of University of Science and Technology Beijing* **35** 325 (in Chinese) [万荣春, 孙锋, 张澜辉, 温东辉, 胡晓萍, 单爱党 2013 北京科技大学学报 **35** 325]
- [6] Yu R H 1978 *Chin. Sci. Bull.* **23** 217 (in Chinese) [余瑞璜 1978 科学通报 **23** 217]
- [7] Xie X D 1998 *Band Theory of Solid* (Shanghai: Fudan University Press) p1 (in Chinese) [谢希德 1998 固体能带理论 (上海: 复旦大学出版社) 第1页]
- [8] Zhang J T, Li J, Sheng Y 2014 *Chin. Phys. B* **23** 013103
- [9] Zhang S, Qin Y, Ma M F, Lu C, Li G Q 2014 *Chin. Phys. B* **23** 013601
- [10] Liu Z L, Sun Z G, Li Z L 1998 *Progress in Natural Science* **8** 150 (in Chinese) [刘志林, 孙振国, 李志林 1998 自然科学进展 **8** 150]
- [11] Wang D, Cao J C, Zhou X L, Deng L 2013 *Journal of Materials* **27** 124 (in Chinese) [王东, 曹建春, 周晓龙, 邓蕾 2013 材料导报 **27** 124]
- [12] Li H W, Ren F Z, Ma Z H, Jia S G, Tian B H, Zheng M S 2008 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **18** 496 (in Chinese) [李武会, 任锋章, 马战红, 贾淑国, 田保红, 郑茂盛 2008 中国有色金属学报 **18** 496]
- [13] Li Z Y, Wang X, Jia L C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 203103 (in Chinese) [李宗玉, 王霞, 贾礼超 2013 物理学报 **62** 203103]
- [14] Wang D, Zhang Z H, Deng X Q, Fan Z Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 207101 (in Chinese) [王鼎, 张振华, 邓小清, 范志强 2013 物理学报 **62** 207101]
- [15] Hou Q Y, Li J J, Ying C, Zhao C W, Zhao E J, Zhang Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077013
- [16] Lu J L, Cao J X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 148801 (in Chinese) [卢金炼, 曹觉先 2012 物理学报 **61** 148801]
- [17] Lu A H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 217101 (in Chinese) [陆爱江 2013 物理学报 **62** 217101]
- [18] Xue J X, Zhang R G, Liu Y P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 127101 (in Chinese) [薛金祥, 章日光, 刘燕萍 2012 物理学报 **61** 127101]
- [19] Gebhardt T, Music D, Kossmann D 2011 *Acta. Mater* **59** 3145
- [20] Hu X P, Zhang C L, Wang X H, Zhang Q N, Dong N, Han P D 2013 *Journal of TaiYuan University of Technology* **44** 684 (in Chinese) [户秀萍, 张彩丽, 王小宏, 张齐娜, 董楠, 韩培德 2013 太原理工大学学报 **44** 684]
- [21] Ohnuma T, Soneda N, Iwasawa M 2009 *Acta. Mater* **57** 5947
- [22] Li J H, Zeng X H, Ji Z H, Hu Y P, Chen B Fan Y P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057101 (in Chinese) [李建华, 曾祥华, 季正华, 胡益培, 陈宝, 范玉佩 2011 物理学报 **60** 057101]
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Dreizler R G, Gross E K U 1990 *Density functional theory* (Berlin Springer Verlag) p56
- [25] Deng Z H, Yan J F, Zhang F C, Wang X W, Xu J P, Zhang Z Y 2007 *Acta. Photonica Sinica* **36** 110
- [26] Wu H L, Zhao X Q, Gong S K 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 515 (in Chinese) [吴红丽, 赵新青, 宫声凯 2010 物理学报 **59** 0515]
- [27] Shang J X, Yu X Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2380 (in Chinese) [尚家香, 喻显扬 2008 物理学报 **57** 2380]
- [28] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Physical Review Letters* **77** 3865
- [29] Weizsacker C F 1993 *Z. Phys.* **96** 431
- [30] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [31] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [32] Pack J D, Monkhorst H J 1977 *Phys. Rev. B* **16** 1748
- [33] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [34] Feng J, Xiao B, Chen J C, Zhou T C 2009 *Solid State Sci.* **11** 259
- [35] Wu J H, Hao X F, Liu X J, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 054115
- [36] Hu J Q, Xie M, Zhang J M, Liu M M, Yang Y C, Chen Y T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 247102 (in Chinese) [胡洁琼, 谢明, 张吉明, 刘满门, 杨有才, 陈永泰 2013 物理学报 **62** 247102]
- [37] Nabanita Saikia, Swapan K 2012 *Appl Nanosci* **2** 389
- [38] Ramon Carbo Dorca 2004 *Journal of Mathematical Chemistry* **36** 174
- [39] Ru Q, Li Y L, Hu S J, Peng W, Zhang Z W 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 038210 (in Chinese) [汝强, 李燕玲, 胡社军, 彭薇, 张志文 2012 物理学报 **61** 038210]

# First principles calculation of occupancy, bonding characteristics and alloying effect of Cr, Mo, Ni in bulk $\alpha$ -Fe(C)<sup>\*</sup>

Wen Ping<sup>1)</sup> Li Chun-Fu<sup>1)†</sup> Zhao Yi<sup>2)</sup> Zhang Feng-Chun<sup>1)</sup> Tong Li-Hua<sup>1)</sup>

1) (State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

2) (Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

( Received 21 March 2014; revised manuscript received 1 June 2014 )

## Abstract

Variations of electronic properties of bulk  $\alpha$ -Fe(C) due to the addition of Cr, Mo, Ni are studied using the first principles method, which is based on the density functional theory (DFT). Lattice distortion, cohesive energy, density of states, Mulliken charge population, overlap population and charge density differences are calculated by the generalized gradient approximation (GGA)-PW91, and the occupancy, bonding characters and alloying effect of  $\alpha$ -Fe(C) after mixing with alloy atoms are explained. Results show that Cr occupies preferentially the corner of  $\alpha$ -Fe(C) unit cell, but Mo and Ni occupy the body-center position of the cell preferentially. The mixing with Cr produces the biggest cohesive energy, and that with Ni and Mo in turn produces lower cohesive energy. There coexist the metallic bond, covalent bond, and weaker ionic bond in the unit cell. The bonding orbitals are created by Cr3d with Fe3d, Mo4d with Fe3d, and Ni3d with Fe3d and C2p; the bonding force between Cr and other atoms in the bulk is powerful, and the stability of cell is good, so it helps improve the mechanical strength of steels. The bonding force between Ni and other atoms in the bulk is weaker, but it can also maintain the stability of the cell. Though the bonding force between Mo and other atoms in the bulk is powerful, but the antibonding is so strong, that the stability of the cell reduced greatly. This is harmful to the mechanical strength of steels.

**Keywords:** first principles,  $\alpha$ -Fe(C), bonding characters, alloying effect

**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 71.55.Ak

**DOI:** [10.7498/aps.63.197101](https://doi.org/10.7498/aps.63.197101)

\* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China for drilling technique of expansion pipe (Grant No.2006AA06A105), and the Fund of State Key Laboratory Of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation of China (Grant No.PLN0609).

† Corresponding author. E-mail: [lichunfu10@163.com](mailto:lichunfu10@163.com)