

$M(\text{Mn}, \text{Ti}, \text{Mo})$ 掺杂 $\alpha\text{-Fe}$ 稳定性、电子结构和力学性能的第一性原理计算*

华孙铭樯¹⁾ 孔得通¹⁾ 胡晓¹⁾ 库旭¹⁾ 王焱²⁾ 王远^{1)3)†}

1) (西南林业大学机械与交通学院, 昆明 650224)

2) (昆明理工大学城市学院, 昆明 650051)

3) (云南省森林灾害预警与控制重点实验室, 昆明 650224)

(2025年8月4日收到; 2025年9月24日收到修改稿)

针对目前钢铁材料掺杂合金元素改性主要从细晶、弥散强化两方面入手, 涉及铁素体基体相本身性能改善的研究不足, 本文结合第一性原理计算和正交试验法, 构建 $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ (x, y 或 $z = 0, 1$ 或 2) 三元掺杂超胞模型, 系统研究 M ($\text{Mn}, \text{Ti}, \text{Mo}$) 掺杂对其稳定性、电子结构和力学性能的影响. 形成热 (H_{form}) 计算表明, 所有固溶体均能自发形成, 且 Ti 掺杂最利于固溶体形成, Mn 次之, Mo 最不利; 结合能 (E_{coh}) 计算表明, 所有固溶体均具有结构稳定性, 且 Mo 掺杂对其结构稳定性的影响最大, Ti 掺杂次之, Mn 掺杂最小; 电子结构分析表明, 掺杂原子 Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 与 Fe 3d 态重叠增加, 并出现明显的杂化现象, 导致费米能级降低, 且 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 费米能级最低, 稳定性最好, 与结合能判定结果一致; 力学性能计算表明, M 掺杂降低了固溶体的抗拉压变形能力和硬度, 但却提升了其塑性, 这为韧性铁素体基钢铁材料的设计提供了理论借鉴与技术参考.

关键词: 铁素体 ($\alpha\text{-Fe}$), Mn , Ti , Mo 掺杂, 第一性原理, 力学性能**PACS:** 62.20.-x, 71.15.Mb**DOI:** 10.7498/aps.74.20251044**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251044

1 引言

铁素体 ($\alpha\text{-Fe}$) 作为钢铁材料的一种基础相, 其微观性能直接决定了钢铁材料的宏观力学行为, 尤其在抗塑性变形与断裂、抗疲劳、抗磨损及低温韧性等工程应用中具有决定性的影响^[1]. 因此, 人们常在钢铁材料中掺杂合金元素产生细晶强化、析出强化来提升其性能, 如 Ti-Mo 掺杂能析出纳米尺度的 Ti-Mo 球状弥散分布复合碳氮化物, 使全铁素体基微合金高强度钢的拉伸力学性能得到提升^[2,3]; Ti-Nb 掺杂减弱了 30%Cr 超级铁素体不锈钢中铁

素体晶粒的长大倾向, 起到细晶强化作用提升了钢的室温强度和硬度, 但其产生的脆性夹杂物却恶化了钢的低温韧性^[4]. 细晶、析出强化虽能提升钢的强度, 但面临钢韧性降低或韧-脆转变温度升高的风险, 且这些合金元素掺杂研究多聚焦于晶粒尺度、析出相种类等, 未解析铁素体本身性能的改变.

目前, 采用第一性原理计算调制材料电子结构来实现性能优化, 已成为突破金属材料强-韧性平衡极限的一种新途径. 如 Cr 掺杂 CuZr_2 ^[5]、稀土元素 X 掺杂 GaSe ^[6] 和 Mg-Ti 共掺杂 LiFePO_4 ^[7] 的电子结构和性能等的第一性原理计算. Mn , Ti 和 Mo 常作为强化钢铁材料性能的掺杂元素, Mn 掺

* 云南省农业基础研究联合专项重点项目 (批准号: 202301BD070001-012, 202501BD070001-032) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wyuan88@126.com

杂通过固溶强化提升钢强度, 但过量 Mn (>2%, 原子百分比) 将引发晶界偏聚反而导致其韧性下降^[8]; Ti 掺杂析出纳米级强化相产生 Orowan 效应使峰值强度增大 300 MPa; Mo 掺杂能通过晶界偏聚细化析出相, 拖曳晶界迁移细化晶粒^[9,10]. 但是, Mn 掺杂扩大 α -Fe 晶格和 Ti/Mo 掺杂缩小 α -Fe 晶格的矛盾引起的晶格畸变与相对稳定性尚未量化^[11], 掺杂态密度 (DOS) 在费米能级附近的演变规律未探明. 此外, 现有研究多聚焦于单一或双元素作用, 对 Mn, Ti 和 Mo 三元协同掺杂 α -Fe 的稳定性、力学性能的电子层面作用机制仍存在研究空白.

综上, 本文基于第一性原理和正交实验法, 构建 $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ (x, y 或 $z = 0, 1$ 或 2) 三元掺杂超胞模型, 并系统研究 M (Mn, Ti, Mo) 掺杂对其稳定性、电子结构和力学性能的影响, 旨在阐明三元协同掺杂 α -Fe 强韧化的电子机制, 并为开发所需性能铁素体基钢铁材料提供理论基础.

2 计算方法与模型

α -Fe 为体心立方 (BCC) 晶体结构, 空间群呈现出 $Im\bar{3}m$ 特征, 晶格常数 $a = b = c = 2.866 \text{ \AA}$, 每个晶胞内含有两个 Fe 原子, 一个占据晶胞中心位置, 另一个原子由分布在顶点的 8 个原子各贡献 1/8. 为了深入探究 M 掺杂对 α -Fe 稳定性、电子特性和力学性能的影响, 本文采用一种特殊的准随机结构 (SQS) 方法^[12], 以模拟固溶体中原子的无序排列状态, 并遵循能量最小化原则. 为了减少

周期性边界条件的影响, 将 α -Fe 扩展为 $2 \times 2 \times 2$ 超胞构建 $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ 模型, 如图 1 所示.

所有超胞均基于表 1 中列出的 3 种非化学计量浓度设计生成, 呈现出典型的 BCC 结构, 并采用正交试验方法设计了 L_9 (3^3) 的 3 因素、3 水平试验模型, 超胞中 x, y 或 z 取 0, 1 或 2 分别对应掺杂元素 M 的原子浓度为 0, 6.25% 或 12.5%. 依据密度泛函理论 (DFT)^[13], 利用 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块, 计算 $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ 的稳定性、电子结构和力学性能. 计算中, 选用了模态赝势来表征离子与电子间的相互作用, 采用 BFGS 算法对晶体结构进行优化^[14]. 交换-关联能部分采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 (GGA)^[15]. 由于 α -Fe 本身具有铁磁性, M 都是磁性元素, 为了消除磁矩、磁有序或强相互作用对晶体结构和能量的影响, 采用自旋极化计算与 LDA+ U 来校正电子结构和能量计算. 自旋极化计算中, 设置 Fe, Mn, Ti 和 Mo 的初始自旋分别为 +4, +5, 0 和 +2 μ_B , 同时细化第一布里渊区内的 K 点网格密度为 $8 \times 8 \times 8$, 网格间距为 0.02/atom 以提升计算精度. 使用 Pulay 混合密度方法进行自洽计算, 设定收敛精度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 能量自洽循环计算以 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 的收敛精度进行. 模型中原子间的相互作用力保持在 0.03 eV/\AA 以下, 公差位移小于 $1.0 \times 10^{-3} \text{ nm}$, 应力偏压低于 0.05 GPa. 采用一个超软赝势描述价电子与离子核的相互作用, 自洽能量收敛计算得到的

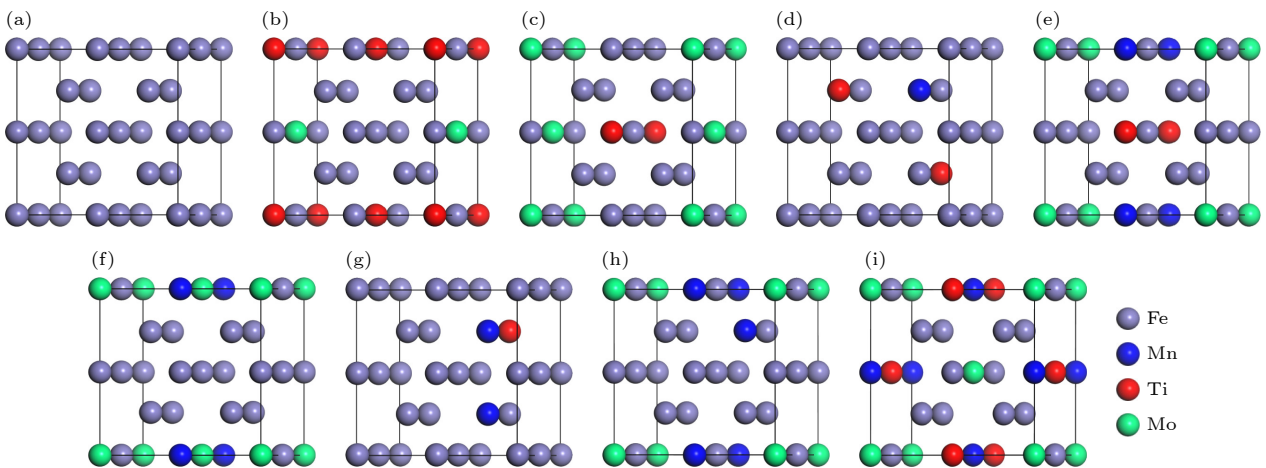


图 1 $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ 超胞模型 (a) Fe_{16} ; (b) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$; (c) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$; (d) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$; (e) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$; (f) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Mo}_2$; (g) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_2\text{Ti}_1$; (h) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_2\text{Mo}_1$; (i) $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$

Fig. 1. Supercell model of $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$: (a) Fe_{16} ; (b) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$; (c) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$; (d) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$; (e) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$; (f) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Mo}_2$; (g) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_2\text{Ti}_1$; (h) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_2\text{Mo}_1$; (i) $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$.

平面波截断能为 500 eV. 力学性能常数通过应力应变方法使用几何优化单元计算所得, 对每个应变模式施加 6 个不同的应力振幅, 最大振幅为 0.2%. M 在所有结构中随机取代 Fe 原子, 根据计算结果的最小能量原理, 选择能量最低的结构进行后续计算分析. 所有计算均在 0 GPa 和 0 K 下进行.

表 1 M 掺杂 α -Fe 的正交试验设计及原子百分比
Table 1. Orthogonal experimental design and atomic percentage content of M -doped α -Fe.

超胞	元素 M 原子百分比/%		
	Mn	Ti	Mo
Fe ₁₆	0	0	0
Fe ₁₃ Ti ₂ Mo ₁	0	12.5	6.25
Fe ₁₃ Ti ₁ Mo ₂	0	6.25	12.5
Fe ₁₃ Mn ₁ Ti ₂	6.25	12.5	0
Fe ₁₃ Mn ₁ Ti ₁ Mo ₁	6.25	6.25	6.25
Fe ₁₃ Mn ₁ Mo ₂	6.25	0	12.5
Fe ₁₃ Mn ₂ Ti ₁	12.5	6.25	0
Fe ₁₃ Mn ₂ Mo ₁	12.5	0	6.25
Fe ₁₀ Mn ₂ Ti ₂ Mo ₂	12.5	12.5	12.5

3 结果与讨论

3.1 结构稳定性

形成热 (H_{form}) 代表反应吸收和释放的能量^[16], 值越低代表替换掺杂的化合物越容易形成. 结合能 (E_{coh}) 代表化合物的稳定性^[17], 所产生的结合能绝对值越大, 表示所形成化合物结构越稳定, 越不易改变. 通过计算分析体积变化率 (ε), H_{form} 和 E_{coh} , 可以确定化合物的结构稳定性, 计算公式分别为 (1) 式—(3) 式:

$$\varepsilon = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (1)$$

$$H_{\text{form}} = \frac{1}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}} + N_{\text{Ti}} + N_{\text{Mo}}} (E_{\text{t}} - N_{\text{Fe}}E_{\text{s}}^{\text{Fe}} - N_{\text{Mn}}E_{\text{s}}^{\text{Mn}} - N_{\text{Ti}}E_{\text{s}}^{\text{Ti}} - N_{\text{Mo}}E_{\text{s}}^{\text{Mo}}), \quad (2)$$

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{Mn}} + N_{\text{Ti}} + N_{\text{Mo}}} (E_{\text{t}} - N_{\text{Fe}}E_{\text{a}}^{\text{Fe}} - N_{\text{Mn}}E_{\text{a}}^{\text{Mn}} - N_{\text{Ti}}E_{\text{a}}^{\text{Ti}} - N_{\text{Mo}}E_{\text{a}}^{\text{Mo}}), \quad (3)$$

式中 V_0 为 Fe₁₆ 的晶胞体积, V 为 Fe_{16-x-y-z}Mn_xTi_yMo_z 晶胞体积, N 为原子在晶胞中的数量, E_{t} 为化合物的总能量, E_{s} 为化学势, E_{a} 为一个原子孤立状态时的能量, 通过 DFT 计算得到的形成能可在—

定条件下近似为形成焓. Fe 和 Mo 采用 BCC 结构, Mn 采用 FCC 结构, Ti 采用 HCP 结构^[18-20]. 孤立原子的总能量基于自旋极化通过构建一个包含单个孤立原子的晶胞计算所得.

表 2 所列各固溶体的 H_{form} 均为负值, 表明它们均能自发形成. 形成的难易程度从易到难依次为 Fe₁₃Ti₂Mo₁, Fe₁₃Mn₁Ti₂, Fe₁₀Mn₂Ti₂Mo₂, Fe₁₃Ti₁Mo₂, Fe₁₃Mn₁Ti₁Mo₁, Fe₁₃Mn₂Ti₁, Fe₁₆, Fe₁₃Mn₁Mo₂, Fe₁₃Mn₂Mo₁. 这表明除了 Fe₁₃Mn₁Mo₂ 与 Fe₁₃Mn₂Mo₁ 外, 其余固溶体均优先于 Fe₁₆ 形成.

表 2 Fe_{16-x-y-z}Mn_xTi_yMo_z 的 ε , H_{form} 和 E_{coh} 的计算值

Table 2. Calculated values of ε , H_{form} and E_{coh} for Fe_{16-x-y-z}Mn_xTi_yMo_z.

超胞	晶胞 体积/Å ³	ε /%	H_{form} /(kJ·mol ⁻¹)	E_{coh} /(kJ·mol ⁻¹)
Fe ₁₆	178.79	—	-7.51	-449.39
Fe ₁₃ Ti ₂ Mo ₁	190.51	6.56	-16.52	-477.95
Fe ₁₃ Ti ₁ Mo ₂	190.70	6.66	-10.73	-477.96
Fe ₁₃ Mn ₁ Ti ₂	185.61	3.81	-15.48	-460.85
Fe ₁₃ Mn ₁ Ti ₁ Mo ₁	187.73	5.00	-10.40	-461.58
Fe ₁₃ Mn ₁ Mo ₂	188.92	5.67	-5.37	-462.35
Fe ₁₃ Mn ₂ Ti ₁	182.89	2.29	-9.53	-444.06
Fe ₁₃ Mn ₂ Mo ₁	184.48	3.18	-4.58	-445.51
Fe ₁₀ Mn ₂ Ti ₂ Mo ₂	194.98	9.06	-12.97	-473.45

从表 2 的固溶体 E_{coh} 绝对值可知, 各固溶体的稳定性从强至弱排序为 Fe₁₃Ti₁Mo₂, Fe₁₃Ti₂Mo₁, Fe₁₀Mn₂Ti₂Mo₂, Fe₁₃Mn₁Mo₂, Fe₁₃Mn₁Ti₁Mo₁, Fe₁₃Mn₁Ti₂, Fe₁₆, Fe₁₃Mn₂Mo₁, Fe₁₃Mn₂Ti₁. 这表明除了 Fe₁₃Mn₂Mo₁ 和 Fe₁₃Mn₂Ti₁ 外, 其余固溶体均比 Fe₁₆ 稳定.

后续分析中, 将剔除形成难于 Fe₁₆ 和稳定性低于 Fe₁₆ 的 3 种固溶体. 仅对 Fe₁₆, Fe₁₃Ti₂Mo₁, Fe₁₀Mn₂Ti₂Mo₂, Fe₁₃Ti₁Mo₂, Fe₁₃Mn₁Ti₁Mo₁ 和 Fe₁₃Mn₁Ti₂ 这 6 种固溶体进行力学性能和电子结构的分析.

正交试验极差分析, 旨在分析 M 掺杂对 Fe_{16-x-y-z}Mn_xTi_yMo_z 的 ε , H_{form} 和 E_{coh} 的影响程度, 根据表 2 的数据, 采用 (4) 式计算指标 W 和极差 R . W 表示在 M 原子百分比为 0, 6.25% 和 12.5% 时对应指标值的总和; R 表示在不同 M 原子百分比下指标值的最大值与最小值之差. R 的大小反映了 M 掺杂对相应因素的影响程度: 若差异较大, 表明

该因素在不同水平下影响显著, 可视为主要因素; 若差异较小, 则表明影响有限, 可视为次要因素.

$$W = \sum Y_i, R = W_{\max} - W_{\min}, \quad (4)$$

式中, i 为 M 的原子百分比; Y_i 为 M 在相应原子百分比下的 ε , H_{form} 和 E_{coh} 的数值; W_{\max} 为指标数之和的最大值, W_{\min} 为指标数之和的最小值.

从表 3 所列的正交分析计算结果可知, ε 主要受 Mo 影响最大, Ti 次之, Mn 最小. 这是因为 Fe-Mo 间的原子直径差大, 导致晶格畸变程度高, 故其在掺杂时对 ε 占主导影响; 反之, Fe-Ti, Fe-Mn 间的原子直径差较小, 故掺杂时对 ε 影响最小. 对于 H_{form} , 受 Ti 掺杂影响最大, 其次为 Mn, 最小为 Mo. 这表明 Ti 掺杂最利于固溶体的形成, Mo 掺杂对固溶体的形成最不利. 对于 E_{coh} , 受 Mo 掺杂影响最大, 其次为 Ti, 最后为 Mn. 这表明 Mo 掺杂对固溶体稳定性的影响最大, Mn 掺杂对固溶体稳定性的影响最小.

3.2 态密度

态密度揭示了电子结构的显著特征^[21]. 计算得到的总态密度 (TDOS) 和部分态密度 (PDOS) 如图 2 所示. 固溶体主要的键合峰出现在 -8.9—12.9 eV 之间, 来自 Fe 4s, Fe 3p, Fe 3d, Ti 4s, Ti 3p, Ti 3d, Mn 4s, Mn 3p, Mn 3d, Mo 4p, Mo 4d 和 Mo 5s 态贡献. 合金固溶体在费米能级处均无空隙, 均表现出金属特性.

从图 2(a) 所示的 Fe_{16} 态密度可见, 在 -8.5 至 -5.1 eV 范围内, 主要来自 Fe 4s 轨道贡献; 在 -5.2—4.4 eV 范围内, 主要来自 Fe 4d 轨道贡献. 费米能级处主要由 Fe 4d 轨道贡献, 态密度高达 10.773 states/eV, 相较于 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$ 和 $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$ 而言, 其 3d 态在费米能级附近分布更加密集, 即电子局域化程度更

强, 稳定性相对更差.

从图 2(b) 所示的 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$ 态密度可见, 在 -5.6 至 -1.9 eV 范围内, 主要来自 Fe 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献, 自旋上 Ti 3d 轨道贡献较少, 自旋上 Fe 3d 和 Mo 4d 出现相似波峰, 存在杂化现象. 在费米能量附近范围内, 主要来自 Fe 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献. 在 1.2—5.8 eV 范围内, 主要来自 Fe 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献, 其中自旋上 Fe 3d 轨道贡献较少, 自旋下 Fe 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 以及自旋上 Ti 3d 和 Mo 4d 出现相似波峰, 存在明显杂化现象, 表明存在强金属或共价键. 费米能级处的态密度降低为 4.536 states/eV, 表明 Ti 3d 和 Mo 4d 的引入与 Fe 3d 出现相似波峰, 发生明显杂化现象, 使电子分布更加分散, 稳定性得到提升.

从图 2(c) 所示的 $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$ 态密度可见, 在 -5.5 至 -1.7 eV 范围内, 主要来自 Fe 3d, Mn 3d, 和 Mo 4d 轨道的贡献, 其中自旋下 Fe 3p 和 Mn 3p 轨道贡献较少. 自旋上 Fe 3d, Mn 3d, Mo 4d 出现相似波峰, 存在杂化现象. 在费米能量附近范围内, 主要来自 Fe 3d, Mn 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献, 其中 Mo 4d 和自旋上 Mo 4p 轨道贡献较少. 在 0—4.6 eV 范围内, 主要来自 Fe 3d, Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献. 自旋下 Fe 3d, Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 以及自旋上 Ti 3d, Mo 4d 出现相似波峰, 存在明显杂化现象, 表明存在强金属或共价键. 相较于 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$ 和 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 的共同掺杂虽有杂化现象, 但 Mn 掺杂使得 3d 态中电子增多, 使得局域化增强, 进而导致费米能级有所升高为 6.677 states/eV.

从图 2(d) 所示的 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 态密度可见, 在 -5.5 至 -1.6 eV 范围内, 主要来自 Fe 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献, 自旋上 Ti 3d 轨道贡献较少, Fe 3d 和 Mo 4d 出现相似波峰, 存在杂化现象.

表 3 $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ 的 ε , H_{form} 和 E_{coh} 的正交试验分析
Table 3. Orthogonal test analysis of ε , H_{form} and E_{coh} of $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$.

指标	$\varepsilon/\%$			$H_{\text{form}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$E_{\text{coh}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	Mn	Ti	Mo	Mn	Ti	Mo	Mn	Ti	Mo
K_0	13.22	8.85	6.1	-34.76	-17.46	-32.53	-1405.30	-1357.24	-1354.30
K_1	14.48	13.95	14.47	-31.25	-30.66	-31.50	-1384.78	-1383.60	-1385.04
K_2	14.53	19.43	21.39	-27.08	-44.97	-29.07	-1363.02	-1412.25	-1413.76
R	1.31	10.58	15.29	7.68	27.51	3.46	42.28	55.01	59.46
Ranking	Mo > Ti > Mn			Ti > Mn > Mo			Mo > Ti > Mn		

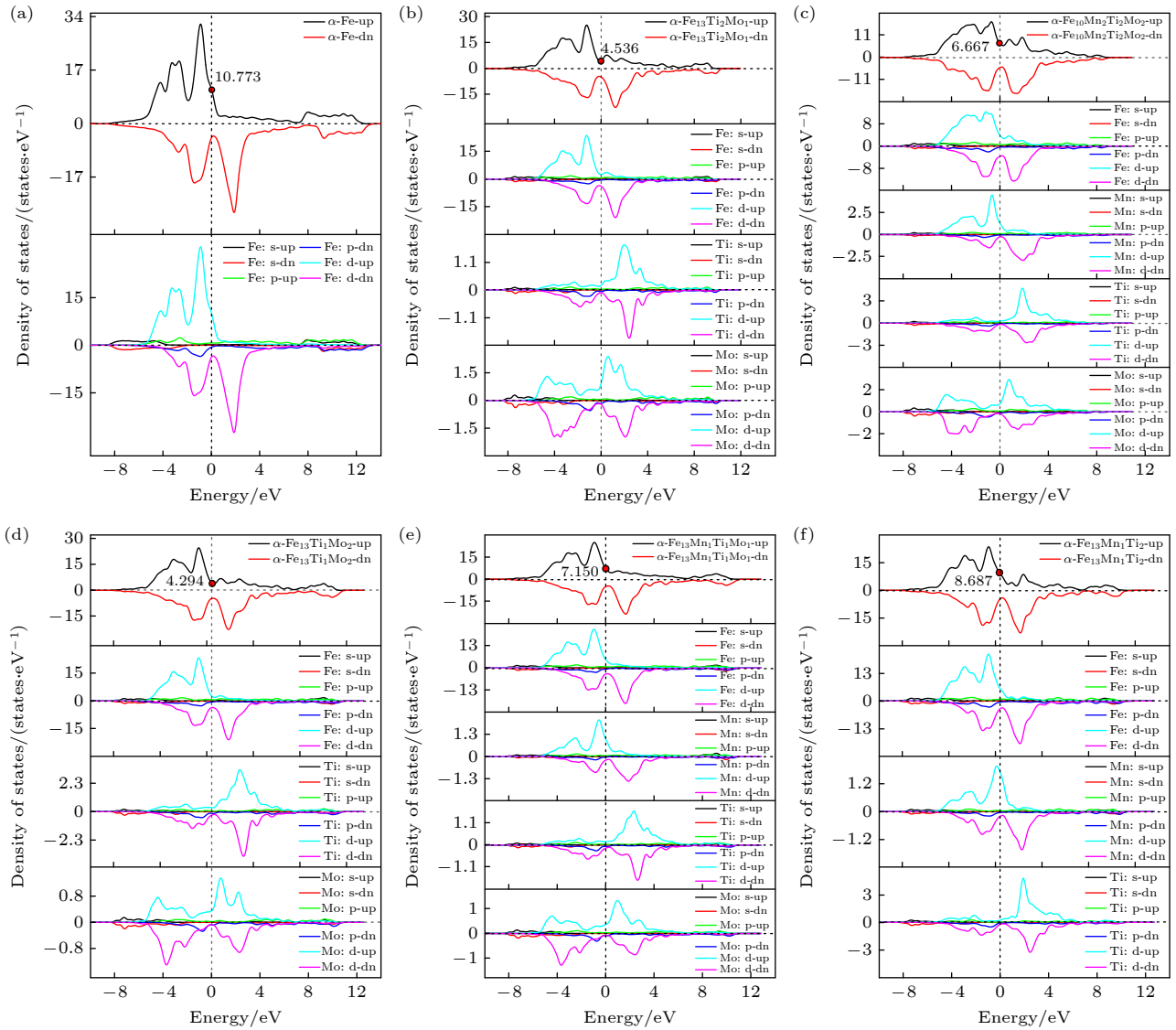


图2 态密度图和分波态密度图 (a) Fe_{16} ; (b) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$; (c) $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$; (d) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$; (e) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$; (f) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$

Fig. 2. Density of states and partial density of states plots: (a) Fe_{16} ; (b) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$; (c) $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$; (d) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$; (e) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$; (f) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$.

在费米能量附近范围内,主要来自 Fe 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献. 在 0.3—5.6 eV 范围内,主要来自 Fe 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献,其中自旋上 Fe 3d 轨道贡献较少,其中自旋下 Fe 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 以及自旋上 Ti 3d 和 Mo 4d 出现相似波峰,存在明显杂化现象,表明存在强金属或共价键. $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 费米能级处的态密度仅为 4.294 states/eV,相较于 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, Ti 浓度减小, Mo 浓度增大, Fe 3d 和 Mo 4d 相似波峰重叠多于 Fe 3d 和 Ti 3d,即 Fe 3d 和 Mo 4d 杂化现象强于 Fe 3d 和 Ti 3d,进而导致费米能级 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 小于 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$,所以 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 稳定性优于 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$.

从图 2(e) 所示的 $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$ 态密度可

见,在 -5.3 至 -1.8 eV 范围内,主要来自 Fe 3d, Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献,自旋上 Ti 3d 轨道贡献最少, Fe 3d 和 Mn 3d 出现相似波峰,产生杂化现象. 在费米能量附近范围内,主要来自 Fe 3d, Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献,其中 Ti 3d 轨道贡献较少. 在 0.2—5.0 eV 范围内,主要来自 Fe 3d, Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献,其中自旋上 Fe 3d 和 Mn 3d 轨道贡献较少,其中自旋下 Fe 3d, Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 以及自旋上 Ti 3d 和 Mo 4d 发生重叠,存在杂化现象. 相较于 $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$ 费米能级处态密度上升为 7.150 states/eV,是因为掺杂浓度降低, Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 贡献减弱,与 Fe 3d 轨道重叠减小,杂化

现象降低, 导致费米能级处态密度升高.

从图 2(f) 所示的 $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$ 态密度可见, 在 -5.8 至 -1.6 eV 范围内, 主要来自 Fe 3d, Mn 3d 和 Ti 3d 轨道的贡献, 自旋上 Ti 3d 轨道贡献较少, 自旋上 Fe 3d 和 Mo 4d 发生重叠, 产生杂化现象. 在费米能量附近范围内, 主要来自 Fe 3d 和 Mn 3d 轨道的贡献, 其中 Mn 3d 贡献较多. 在 1.1 — 4.9 eV 范围内, 主要来自 Fe 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 轨道的贡献, 其中自旋上 Ti 3d 轨道贡献较多, 其中自旋下主要由 Fe 3d, Mn 3d 和 Ti 3d 贡献, 出现相似波峰, 存在明显杂化现象. 费米能级处附近 Mn 3d 掺杂提供大量电子, Mn 3d 自旋向上的最高波峰几乎要与费米能级处相交, 大大增强了局域化, 导致费米能级处态密度升高为 8.687 states/eV.

刚性能带理论认为费米能级处电子态密度的大小可作为评估相稳定性的判据, 即费米能级处电子态密度越小, 相越稳定 [22]. 综合分析, 各固溶体费米能级处的总态密度由低到高排序为 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$, Fe_{16} , 则稳定性从强至弱排序为 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$, Fe_{16} , 即从态密度和结合能判定各固溶体的稳定性结果相一致.

3.3 电荷差分密度

图 3 所示分别为 Fe_{16} , $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$ 和 $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$

的平面差分电荷密度图, 差分电荷密度可以很好地反映相邻原子之间的成键行为, 相对强度可通过颜色映射来说明 [23]. 对于 Fe_{16} , 没有其他掺杂原子参与未出现明显的键合行为. 对于 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$ 和 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, 存在 Fe—Mn, Fe—Mo, Ti—Mo, Mn—Ti 金属键和 Fe—Ti 离子键, 相较于 Fe_{16} 可以观察到键之间的强键合行为. 其中, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$ 和 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 平面差分电荷密度图相似, 但 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 键合行为更加明显, 表现为图 3(d) 中的红色、蓝色更深, 即原子间聚集与失去的电荷更多. $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$ 键合行为逊于 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$ 和 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, 表现为图 3(c) 中的红色、蓝色更浅, 即原子间聚集与失去的电荷更少, 相较于 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$ 和 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, 可说明 Mn 掺杂不利于增大结合强度, Ti 和 Mo 掺杂利于增加结合强度. $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 相较于 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, 随 Mo 浓度增加, Ti 浓度减小, 更有利于增大结合强度. $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$ 键合行为相较于 $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$ 更弱, 表明 Mn, Ti 和 Mo 掺杂浓度较低的情况下, 结合强度较弱. 对于 $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$, 表明 Mn 掺杂以及 Ti 掺杂浓度的增大, 都不利于增大结合强度.

3.4 力学性能

力学性能通过弹性常数体现. 弹性常数是描述材料弹性力学行为的物理量, 用于量化材料在弹性变形范围内应力与应变的线性关系, 反映材料抵抗弹性变形的能力. 对于立方晶系而言, 力学性能

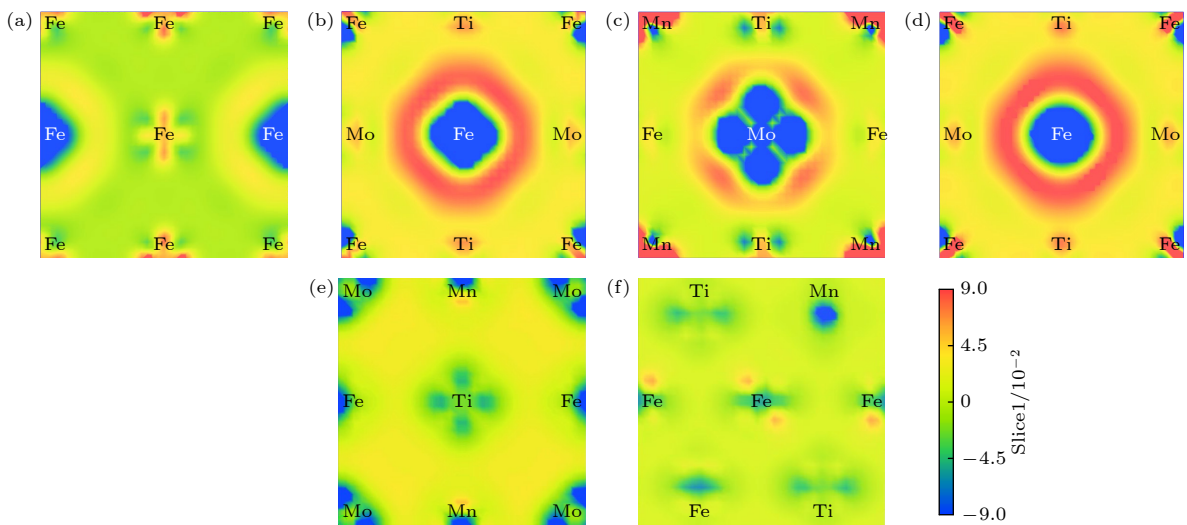


图 3 差分电荷密度图 (a) Fe_{16} ; (b) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$; (c) $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$; (d) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$; (e) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$; (f) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$

Fig. 3. Differential charge density diagram: (a) Fe_{16} ; (b) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$; (c) $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$; (d) $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$; (e) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$; (f) $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$.

稳定的条件为: $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$ 和 $C_{11} + 2C_{12} > 0$. 计算所得各固溶体的弹性常数和力学稳定条件列于表 4. 可以看出 Fe_{16} , $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$ 和 $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$ 都满足力学性能稳定条件.

固溶体的体积模量 (B) 和剪切模量 (G) 常采用 Voigt-Reuss-Hill 近似法用 (5) 式和 (6) 式来计算.

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3},$$

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

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

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2}, \quad G_H = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (6)$$

式中, B , G 的下标 V, R 和 H 分别表示 Voigt, Reuss 和 Voigt-Reuss-Hill 近似平均值, 且 Voigt-Reuss-Hill 近似为 Voigt 和 Reuss 近似两者算术平均值^[24].

根据 B , G 可采用 (7) 式推算固溶体的泊松比 (ν)、杨氏模量 (E)、剪切模量 (G_H) 和体积模量 (B_H) 之比 (K), 以及维氏硬度 (H_V), 计算结果列于表 5 内.

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)}, \quad E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H},$$

$$K = \frac{B_H}{G_H}, \quad H_V = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)}. \quad (7)$$

这里 E 体现材料抵抗拉压形变的能力, 该值越大表示其抵抗拉压形变的能力越强, E 由大到小的排序为 Fe_{16} , $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$, 表明 M 掺杂降低了固溶体的抗拉压变形能力.

材料的脆性和塑性可根据 K 和 ν 来判断. 当 $K \geq 1.75$ 时, 材料表现为塑性, 该值越大表示塑性越好; 反之, 材料表现为脆性, 数值越小脆性最大^[25]; $\nu \geq 0.26$ 表示塑性, 反之则为脆性, 较高的 ν 值意味着较好的塑性和较大的抗脆性断裂能力^[26]. 由表 5 可知, K 和 ν 由大到小的顺序均为 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$, Fe_{16} , $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$, 且它们的值分别大于 1.75 和 0.26, 即表明 6 种固溶体均为塑性材料, 且 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 的塑性最好, $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$ 的塑性最差, 即 M 掺杂提升了固溶体的塑性. H_V 表征材料的抵抗局部塑性变形的能力^[27]. 从表 5 可看出, 6 种固溶体的 H_V 从大到小依次为 Fe_{16} , $\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$, 即 M 掺杂降低了固溶体硬度. 掺杂引起 6 种固溶体性能变

表 4 $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ 的独立弹性常数和力学稳定性
Table 4. Independent elastic constants and mechanical stability of $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$.

试样	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{11} - C_{12}$	$C_{11} + 2C_{12}$
Fe_{16}	296.273	159.033	126.763	137.240	614.339
$\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$	292.506	158.281	117.403	134.225	609.068
$\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$	293.869	148.470	116.251	145.399	590.809
$\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$	210.409	103.675	92.415	106.734	417.759
$\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$	291.402	158.680	123.704	132.722	608.762
$\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$	275.790	150.536	112.712	125.254	576.862

表 5 $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ 的力学性能参数
Table 5. Mechanical property parameters of $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$.

超胞	B/GPa			G/GPa			E/GPa	K	ν	H_V
	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H				
Fe_{16}	204.779	204.779	204.779	103.506	94.675	99.091	255.983	2.067	0.292	13.737
$\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$	210.383	210.383	210.383	103.675	92.403	98.039	254.573	2.146	0.298	13.206
$\text{Fe}_{10}\text{Mn}_2\text{Ti}_2\text{Mo}_2$	196.401	196.401	196.401	98.830	91.632	95.231	245.942	2.062	0.291	13.272
$\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$	202.961	202.961	202.961	97.287	90.163	93.725	243.667	2.165	0.300	12.496
$\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_1\text{Mo}_1$	202.921	202.921	202.921	100.767	91.929	96.348	249.548	2.106	0.295	13.168
$\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$	192.287	192.287	192.287	92.678	85.395	89.036	231.393	2.159	0.299	11.933

化, 主要是由于 M (Ti, Mn, Mo) 与 Fe 的原子半径存在一定差异, 掺杂使基体晶格发生畸变, 削弱 Fe—Fe 之间的直接键合作用, 从而导致 $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ 固溶体的抗拉压变形能力和硬度降低^[28]. 但晶格畸变增加了位错形成及其运动活跃度, 使得材料在外力作用下更易发生变形, 从而促进了塑性的提升, 这为韧性铁素体基钢铁材料的设计提供了参考^[29].

4 结 论

1) H_{form} 计算结果表明, 所有固溶体均能自发形成, 且 Ti 掺杂最利于固溶体形成, Mn 次之, Mo 最不利, 其中 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_2\text{Mo}_1$ 形成热最低, 最容易自发形成.

2) E_{coh} 计算结果表明, 所有固溶体均具有结构稳定性, 且 Mo 掺杂对其结构稳定性的影响最大, Ti 掺杂次之, Mn 掺杂最小, 其中 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 结合能绝对值最大, 结构稳定性最好.

3) 电子结构分析表明, 掺杂原子 Mn 3d, Ti 3d 和 Mo 4d 与 Fe 3d 态重叠增加并出现明显的杂化现象, 导致费米能级降低, 其中 $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 费米能级最低, 稳定性最好.

4) 力学性能计算结果表明, M 掺杂降低了固溶体的抗拉压变形能力和硬度, 但却提升了其塑性, $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ 塑性最好、 $\text{Fe}_{13}\text{Mn}_1\text{Ti}_2$ 硬度最低, 这为韧性铁素体基钢铁材料的设计提供了参考.

数据可用性声明

本篇论文的关联数据可在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00227> 中访问获取.

参考文献

- [1] Liu Q Y, Luo X, Zhu H Y, Han Y W, Liu J X 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 107501 (in Chinese) [刘清友, 罗旭, 朱海燕, 韩一维, 刘建勋 2017 物理学报 **66** 107501]
- [2] Yang Y X, Wang Z H, Wang Q, Tang C Y, Wan P, Cao D H, Dong C 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 058101 (in Chinese) [杨宇贤, 王镇华, 王清, 唐才宇, 万鹏, 曹达华, 董闯 2025 物理学报 **74** 058101]
- [3] Duan X G, Cai Q W, Wu H B 2011 *Acta Metall Sin.* **47** 251 (in Chinese) [段修刚, 蔡庆伍, 武会宾 2011 金属学报 **47** 251]

- [4] Zhu Y Y, Ning L K, Duan C H, Liu E Z, Tong J, Tan Z, Li H Y, Zhao L, Wang Z R, Zheng Z 2022 *Rare Metal Materials and Engineering.* **51** 1845 [祝洋洋, 宁礼奎, 段超辉, 刘恩泽, 佟健, 谭政, 李海英, 赵磊, 王增睿, 郑志 2022 稀有金属与材料 **51** 1845]
- [5] Wang K, Xu H Y, Zheng X, Zhang H F 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 137101 (in Chinese) [王坤, 徐鹤嫣, 郑雄, 张海丰 2025 物理学报 **74** 137101]
- [6] Qiu S H, Xiao Q Q, Tang H Z, Xie Q 2024 *Chin. J. Inorg. Chem.* **40** 2250
- [7] Ding C, Wang C H, Zhang L L, Sun H B, Tian H B, Liu Q N 2025 *Chin. J. Rare Metals* **49** 389 (in Chinese) [丁璨, 王成豪, 张露露, 孙华斌, 田浩博, 刘骥诺 2025 稀有金属 **49** 389]
- [8] Ito K, Sawada H, Ogata S 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 013609
- [9] Zhang H, Sun M, Liu Y, Ma D, Xu B, Huang M X, Li D Z, Li Y 2021 *Acta Mater.* **211** 116878
- [10] Uemori R, Chijiwa R, Tamemiro H 1994 *Appl. Surf. Sci.* **76** 255
- [11] Guo X, Zhou J T, Zhang X X, Yang P, Ren J Q, Lu X F 2022 *Comp. Mater. Sci.* **214** 111673
- [12] Li K M, Schuler T, Fu C C, Nastar M 2024 *Acta Mater.* **281** 120355
- [13] Neugebauer J, Hickel T 2013 *Wires Comput. Mol. Sci.* **3** 438
- [14] Singh A, Wang J, Henkelman G, Li L 2024 *J. Chem. Theory Comput.* **20** 10022
- [15] Forslund A, Jung J H, Srinivasan P, Grabowski B 2023 *Phys. Rev. B* **107** 174309
- [16] Fedorov M, Wróbel J S, Fernández-Caballero A, Kurzydowski K J, Nguyen-Manh D 2020 *Phys. Rev. B* **101** 174416
- [17] Wang H Y, Hu Q K, Yang W P, Li X S 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 077101 [王海燕, 胡前库, 杨文朋, 李旭升 2025 物理学报 **74** 077101]
- [18] Błachowski A, Ruebenbauer K, Żukrowski J 2009 *J. Alloys Compd.* **482** 23
- [19] Medvedeva N I, Park M S, Van Aken D C, Medvedeva J E 2014 *J. Alloys Compd.* **582** 475
- [20] Hao P D, Chen P, Deng L, Li F X, Yi J H, Şopu D, Eckert J, Tao J M, Liu Y C, Bao R 2020 *J. Mater. Res. Technol.* **9** 3488
- [21] Toriyama M Y, Ganose A M, Dylla M, Anand S, Park J, Brod M K, Munro J M, Persson K A, Jain A, Snyder G J 2022 *Mater. Today Electron.* **1** 100002
- [22] Zhao W B, Guo E J, Zhang K, Tian X H, Tan C L 2021 *Scripta Mater.* **199** 113863
- [23] Hu Y J, Shang S L, Wang Y, Darling K A, Butler B G, Kecskes L J, Liu Z K 2016 *J. Alloys Compd.* **671** 267
- [24] Luo Y H 2022 *Materials* **15** 5656
- [25] Nasir M T, Hadi M A, Rayhan M A, Ali M A, Hossain M M, Roknuzzaman M, Naqib S H, Islam A K M A, Uddin M M, Ostrikov K 2017 *Phys. Status Solidi (b)* **254** 1700336
- [26] Li H, Wang Z J, Sun G D, Yu P F, Zhang W X 2016 *Solid State Commun.* **237** 24
- [27] Ye D 2005 *Mater. Chem. Phys.* **93** 495
- [28] Wang G, Schönecker S, Hertzman S, Hu Q M, Johansson B, Kwon S K, Vitos L 2015 *Phys. Rev. B* **91** 224203
- [29] Lee C, Song G, Gao M C, Feng R, Chen P, Brechtel J, Chen Y, An K, Guo W, Poplawsky J D, Li S, Samaei A T, Chen W, Hu A, Choo H, Liaw P K 2018 *Acta Mater.* **160** 158

First-principles study of stabilities, electronic structures, and mechanical properties of $M(\text{Mn}, \text{Ti}, \text{Mo})$ -doped $\alpha\text{-Fe}$ *

HUA Sunmingqiang¹⁾ KONG Detong¹⁾ HU Xiao¹⁾
SHE Xu¹⁾ WANG Xiao²⁾ WANG Yuan^{1)3)†}

1) (*School of Mechanical and Transportation Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China*)

2) (*City College, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China*)

3) (*Key Laboratory of Forest Disaster Warning and Control of Yunnan Province, Kunming 650224, China*)

(Received 4 August 2025; revised manuscript received 24 September 2025)

Abstract

Ferrite ($\alpha\text{-Fe}$), as a fundamental phase of steel materials, plays a decisive role in determining their macroscopic mechanical behaviors through its microscopic properties, particularly in engineering applications involving resistance to plastic deformation and fracture, fatigue resistance, wear resistance, and low-temperature toughness. Therefore, alloying elements are commonly introduced to improve the performance of steel via mechanisms such as grain refinement strengthening and precipitation strengthening. However, in these strengthening mechanisms, the effects of doped alloying elements on the stability, electronic structure, and mechanical properties of ferrite itself have not been thoroughly investigated. In this study, orthogonal experimental design and first-principles calculations are employed to investigate the effects of ternary alloy doping with M (Mn, Ti, Mo) on the stabilities, electronic structures, and mechanical properties of a ferrite-based supercell model $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$ ($x, y, \text{ or } z = 0, 1, \text{ or } 2$), aiming to provide both theoretical insight and experimental reference for improving the comprehensive performance of ferrite-based steels by modifying the properties of the matrix phase. The results of the formation enthalpy (H_{form}) calculations indicate that all solid solutions have negative formation enthalpies, suggesting that they can form spontaneously. Among them, Ti doping is the most favorable for solid solution formation, followed by Mn, with Mo being the least favorable. The $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ configuration is the easiest to form spontaneously. The cohesive energy (E_{coh}) results demonstrate that all solid solutions exhibit structural stabilities. $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ has the largest (most negative) cohesive energy of -477.96 eV, indicating that it possesses the highest structural stability. The contribution of Mo doping to stability enhancement is the greatest, followed by Ti, while the influence of Mn is the smallest. Electronic structure calculations reveal that M doping consistently reduces the density of states (DOS) at the Fermi level for $\text{Fe}_{16-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Ti}_y\text{Mo}_z$. The lowest DOS at the Fermi level is found to be 4.294 in $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$, indicating enhanced hybridization and overlap between Mn 3d, Ti 3d, Mo 4d, and Fe 3d states. This strong hybridization leads to a decrease in the Fermi level and contributes to the high stability of the $\text{Fe}_{13}\text{Ti}_1\text{Mo}_2$ phase. Mechanical property calculations indicate that M doping reduces the Young's modulus (E) and Vickers hardness (H_V) of the solid solutions. However, the K values ($K = G_{\text{H}}/B_{\text{H}}$) are all greater than 1.75, and Poisson's ratios (ν) exceed 0.26, implying that while stiffness and hardness decrease, the ductility of the materials is improved. This study provides valuable guidance for designing ductile and tough ferrite-based steel materials.

Keywords: ferrite ($\alpha\text{-Fe}$), Mn, Ti, Mo doping, first-principles calculations, mechanical properties

PACS: 62.20.-x, 71.15.Mb

DOI: [10.7498/aps.74.20251044](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251044)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251044](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251044)

* Project supported by the Key Program of Yunnan Provincial Joint Special Fund for Agricultural Basic Research, China (Grant Nos. 202301BD070001-012, 202501BD070001-032).

† Corresponding author. E-mail: w yuan88@126.com

M (Mn, Ti, Mo) 掺杂 α -Fe 稳定性、电子结构和力学性能的第一性原理计算

华孙铭樯 孔得通 胡晓 库旭 王泉 王远

First-principles study of stabilities, electronic structures, and mechanical properties of *M*(Mn, Ti, Mo)-doped α -Fe

HUA Sunmingqiang KONG Detong HU Xiao SHE Xu WANG Xiao WANG Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 246202 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251044

CSTR: 32037.14.aps.74.20251044

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251044>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

元素掺杂对储氢容器用高强度钢性能影响的第一性原理和分子动力学模拟

First principles and molecular dynamics simulations of effect of dopants on properties of high strength steel for hydrogen storage vessels

物理学报. 2024, 73(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231735>

第一性原理研究钒、钨固溶对碳化钼力学性能的影响

First-principles studies of influence of V or W doping on mechanical properties of Mo₂C

物理学报. 2025, 74(10): 106301 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250039>

第一性原理计算研究 γ' -Co₃(V, M) (M = Ti, Ta) 相的结构稳定性、力学和热力学性质

First principles study on structural stability, mechanical, and thermodynamic properties of γ' -Co₃(V, M) (M = Ti, Ta) phase

物理学报. 2024, 73(8): 086104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231755>

单层Janus MoSSe在不同手性角单轴拉伸应变下力学性质的第一性原理研究

First-principles study of mechanical properties of Janus monolayer MoSSe under uniaxial tensile strains at different chiral angles

物理学报. 2025, 74(16): 166201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250437>

Ta_{1-x}Hf_xC和Ta_{1-x}Zr_xC固溶体的结构稳定性和力学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural stability and mechanical properties of Ta_{1-x}Hf_xC and Ta_{1-x}Zr_xC solid solutions

物理学报. 2021, 70(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210191>

Er³⁺掺杂TiO₂的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er³⁺-doped TiO₂

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>