

Zr, Nb, V在 α -Fe(C)中的占位、电子结构及键合作用的第一性原理研究

刘飞 文志鹏

First principle study of occupancy, bonding characteristics and alloying effect of Zr, Nb, V in bulk α -Fe(C)

Liu Fei Wen Zhi-Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 137101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182282

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182282>

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

含Nb或Ge的锆合金表面氧吸附行为的第一性原理研究

First-principle study of the oxygen adsorption on Zr surface with Nb or Ge

物理学报. 2016, 65(9): 096802 <https://doi.org/10.7498/aps.65.096802>

C, N, O原子在金属V中扩散行为的第一性原理计算

First-principles calculations of the diffusion behaviors of C, N and O atoms in V metal

物理学报. 2015, 64(2): 026602 <https://doi.org/10.7498/aps.64.026602>

Hf-C体系的高压结构预测及电子性质第一性原理模拟

High-pressure structure prediction of Hf-C system and first-principle simulation of their electronic properties

物理学报. 2015, 64(23): 236102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.236102>

Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃电子结构第一性原理计算及光学性能研究

First-principle study of electronic structure and optical properties of Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃

物理学报. 2015, 64(21): 217801 <https://doi.org/10.7498/aps.64.217801>

Cu, Fe掺杂LiNbO₃晶体电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study on the electronic structures and optical properties of Cu, Fe doped LiNbO₃ crystals

物理学报. 2016, 65(1): 014212 <https://doi.org/10.7498/aps.65.014212>

稀土元素在 α -Fe和Fe₃C中分配行为的第一性原理研究

First-principles investigation on partitioning behavior of rare earth elements between α -Fe and Fe₃C

物理学报. 2016, 65(24): 248101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.248101>

Zr, Nb, V 在 α -Fe(C) 中的占位、电子结构及键合作用的第一性原理研究*

刘飞^{1)†} 文志鹏²⁾

1) (天津理工大学中环信息学院机械工程系 天津 300380)

2) (四川省宜宾市普什智能科技有限公司, 宜宾 644000)

(2018 年 12 月 27 日收到; 2019 年 5 月 6 日收到修改稿)

采用第一性原理的方法计算了 Zr, Nb, V 固溶于 α -Fe(C) 后形成晶胞的体积变化率、晶胞总能、结合能、态密度、电荷布居数及力学性能, 并由此研究了 Zr, Nb, V 与 α -Fe(C) 的微观作用机理. 结果表明, V 优先置换 α -Fe(C) 晶胞中顶角位置的 Fe 原子, 而 Zr, Nb 优先置换 α -Fe(C) 晶胞中体心位置的 Fe 原子. Zr, Nb 降低了铁素体的稳定性, Zr 比 Nb 更难固溶于 α -Fe(C). V 固溶后增加了晶胞结合能, 对晶胞主要起到提高韧性的作用. Zr, Nb, V 固溶于铁素体后, Zr, Nb 仅与 Fe 原子形成金属键, 而 V 与铁素体晶胞中的 Fe 原子形成了金属键和 Fe-V 离子键, 其离子键的作用均强于 Zr, Nb 原子与铁素体晶胞中的键合作用, 是晶胞结合能增加的主要因素. Zr, Nb 主要是通过弥散强化的方式改善钢铁材料的力学性能, V 固溶能在一定程度上提高铁素体的韧性, 是提高力学性能的主要原因.

关键词: 第一性原理, α -Fe(C), Zr, Nb, V, 电子结构

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

DOI: 10.7498/aps.68.20182282

1 引言

钢的微合金化技术是改善钢铁材料力学性能的重要方法^[1-4]. 一方面, 通过添加微量合金元素, 形成 α -Fe(C) 合金固溶体提高强度; 另一方面, 合金元素会与钢中的 C, N 等元素形成沉淀第二相, 抑制奥氏体长大, 细化晶粒达到提高塑性、韧性的目的. 目前, 国内外学者对 Ti, Cr, Nb, Mo 等元素对钢合金化作用的机理进行了理论及试验研究^[5-9], 并通过研究微合金碳氮化物的析出动力学来探讨析出相对奥氏体晶粒细化的作用. Zr, Nb, V 均是强碳化物形成元素, 这三种元素的微合金化能够对钢的力学性能产生一定影响. 习天辉等^[10]研究了 Zr 含量对微合金钢组织和性能的影响. 唐兴昌等^[2]

对 Nb, Ti 微合金化低碳贝氏体高强钢组织性能及再结晶行为进行了研究. 高绪涛等^[11]对 Nb, V, N 微合金化热轧 TRIP 钢的动态连续冷却相变进行了研究. 惠亚军等^[12]对 650 MPa 级 V-N 微合金化汽车大梁钢强化机理进行了研究. 近年来, 相关学者对 Zr, Nb, V 元素细化晶粒及 Zr-Ti, Nb-V 复合微合金化的影响做了较多的研究工作^[10,13]. Zr 易与 C, N 形成 ZrC, ZrN, 对微合金钢的力学性能产生了重大的影响, Zr 也可以与过渡族金属 Nb, Ti, V 等相结合, 通过控制晶粒尺寸提高屈服强度^[14,15]. He 和 Baker^[14]研究发现, Zr 可以起到细化奥氏体晶粒的作用. 相关研究表明^[16,17], 向钢中添加部分 Nb 取代 V, 可以在高温下利用 NbC 抑制奥氏体晶粒的长大. 然而, 上述对 Zr, Nb, V 微合金化钢力学性能的影响仅基于实验及组织

* 四川省经信委计划项目 (批准号: 2018ZB013) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liu2ying925113@126.com

分析, 三种元素对钢合金化的作用机理尚缺乏从微观电子结构的进一步讨论. 虽然 Zr, Nb, V 均是强碳化物形成元素, 但由于其与 C 原子的亲和力不同, 因此, Zr, Nb, V 三种元素对钢微合金化的作用机理可能存在一定差异. 目前对相关研究尚无报导.

铁素体 (α -Fe(C)) 是大部分钢材料的基体组织, 在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的设计及应用具有重要的理论及实际指导意义. 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、计算材料科学等诸多领域取得了广泛应用. 文献 [18,19] 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 α -Fe 合金中的键合性质及合金化效应, 但采用第一性原理方法从电子结构角度探讨合金钢中 Zr, Nb, V 等原子与 α -Fe(C) 相互作用的文章尚不多见.

本文基于密度泛函理论, 采用第一性原理的计算方法研究了 Zr, Nb, V 元素对 α -Fe(C) 的合金化效应, 从电子结构等方面解释了 Zr, Nb, V 合金原子与 α -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 晶体结构与计算方法

α -Fe 的晶体结构中, 空间点群为 $Im\bar{3}m$, 晶格常数采用 $a = b = c = 2.866 \text{ \AA}$. 论文建立了 $1 \times 1 \times 2$ 的 α -Fe 超晶胞模型, 并在八面体间隙掺杂 C 原子, 作为 α -Fe(C) 的初始结构模型. 在此基础上, 采用合金原子 M ($M = \text{Zr, Nb, V}$) 分别替代 α -Fe(C) 结构模型中体心以及顶角的 Fe 原子, 获得了 Zr, Nb, V 原子在 α -Fe(C)-M 中不同占位的置换固溶体模型 [20], 如图 1 所示. 其中紫色球表示 Fe 原子, 灰色球表示 C 原子, 蓝色球表示合金原子 M .

材料结构和电子性质的计算基于 DFT 理论, 采用 CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) 软件 [21,22]. 计算中, 选取广义梯度近似 (GGA) [23–25] 框架下的 PBE 泛函形式作为交换关联函数, 自洽求解了 Kohn-Sham 方程. 采用超软赝势 [26] 描述价电子与离子实之间的相互作用, 倒

易空间中平面波计算的最大截止能量 [27] 为 400.0 eV , 自洽循环收敛精度为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 自洽运算总能量收敛为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 力收敛为 0.3 eV/nm , 公差偏移 $< 2.0 \times 10^{-4} \text{ nm}$, 应力偏差 $< 0.05 \text{ GPa}$. 布里渊区 K 矢量选取为 $6 \times 6 \times 3$, 自洽迭代的最大次数为 200 次. 电子总能自洽用 Pulay 密度混合算法. 计算力学性能时, 在结构优化的基础上, 第一布里渊区 K 矢量选取为 $9 \times 9 \times 4$.

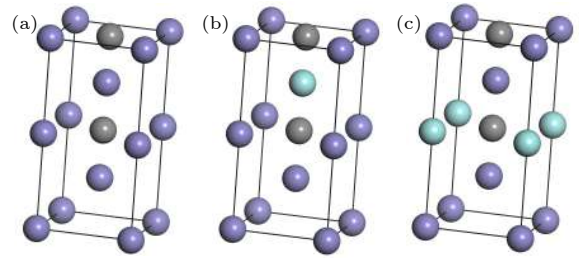


图 1 Zr, Nb, V 原子在 α -Fe(C)-M 中不同占位的置换固溶体模型

Fig. 1. Solid solution models of Zr, Nb and V atoms with different occupancy in α -Fe(C)-M.

3 结果与分析

3.1 合金原子固溶占位分析

Zr, Nb, V 原子在 α -Fe(C) 中的固溶占位情况将会使合金铁素体发生不同程度的晶格畸变, 从而影响其力学性能, 力学性能将在本文 3.4 节进行讨论. 合金原子在 α -Fe(C) 中有两种可能的固溶位置, 即置换体心的 Fe 原子 (如图 1(b)) 和置换顶角的 Fe 原子 (如图 1(c)). 合金原子的优先占位情况可以通过超晶胞固溶前后体积变化率 ε 和超晶胞总能 E_{tot} 来反映, 其中 $\varepsilon = (V - V_0)/V_0$, V 为 α -Fe(C)-M 超晶胞体积, V_0 为 α -Fe(C) 超晶胞体积. 计算结果如表 1 所列.

从表 1 可以看出, Zr, Nb 原子取代体心位置的 Fe 原子时, 晶胞体积变化率较小, 晶胞总能量相对较低; V 原子取代顶角位置的 Fe 原子时, 晶胞体积变化率较小, 晶胞总能量相对较低. 说明形成合金固溶体时, Zr, Nb 原子优先取代 α -Fe(C) 晶胞中体心位置的 Fe 原子, 而 V 原子优先取代 α -Fe(C) 晶胞中顶角位置的 Fe 原子形成 α -Fe(C)-M 合金铁素体. 值得注意的是, Zr, Nb 原子取代体心位置的 Fe 原子时, 晶胞的体积变化率要大于 V 原子取代顶角位置的 Fe 原子. 晶胞体积变化率

表 1 α -Fe(C)-M 晶胞体积变化率和晶胞总能
Table 1. Cell volume change rate and total cell energy of α -Fe(C)-M.

	$V/\text{\AA}^3$	体积变化率 $\varepsilon/\%$	晶胞总能 E_{tot}/eV
α -Fe(C)	54.88		-3769.31
α -Fe(C)-Zr (体心)	63.49	15.68%	-4185.81
α -Fe(C)-Zr (顶角)	69.16	26.01%	-4185.27
α -Fe(C)-Nb (体心)	61.11	11.34%	-4456.27
α -Fe(C)-Nb (顶角)	64.53	17.59%	-4456.25
α -Fe(C)-V (体心)	57.93	5.56%	-4881.30
α -Fe(C)-V (顶角)	57.19	4.21%	-4881.78

及晶胞总能越小, 说明晶胞越稳定, 合金原子越容易固溶. 因此得出, 虽然 Zr, Nb 原子优先取代体心位置的 Fe 原子, 但相比较而言, Zr, Nb 原子比 V 原子的固溶要困难.

3.2 结合能分析

合金铁素体的力学性能、结构稳定性与 α -Fe(C)-M 晶胞的结合能密切相关. 晶胞结合能越大, 原子的结合力越大, 则需要更高的能量才能使键断裂, 晶胞结构也就更稳定, 同时破坏该原子的化学键也需要更大的能量. 结合能按 (1) 式进行计算.

$$E_0 = 1/n (E_n - E_{\text{tot}}), \quad (1)$$

其中 E_0 为晶胞的结合能, n 为晶胞内的原子数, E_n 为该晶胞内原子处于自由状态时的总能量, E_{tot} 为该晶胞的总能 (计算结果列于表 1). 本文计算了 Fe, C, Zr, Nb, V 自由原子的能量, 分别为 -861.33, -148.32, -1278.94, -1548.98 和 -1973.43 eV, 其中 Fe, C 的原子能量与文献 [20] 计算的结果基本一致 (-859.82, -145.88 eV), 说明了该计算方法的准确性. 结合表 1, 本文计算了 α -Fe(C)-M 的结合能, 结果如表 2 所列.

表 2 α -Fe(C)-M 晶胞结合能
Table 2. Bonding energy of α -Fe(C)-M.

晶胞	结合能 $E_0/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
α -Fe(C)	4.51
α -Fe(C)-Zr (体心)	4.37
α -Fe(C)-Nb (体心)	4.44
α -Fe(C)-V (顶角)	4.64

可以看出, Zr 固溶后, 晶胞的结合能降低了 0.14 eV, Nb 固溶后, 晶胞的结合能降低了 0.07 eV, 说明 Zr, Nb 原子在一定程度上破坏了 α -Fe(C) 晶

胞的稳定性, Zr 相比于 Nb 原子更难固溶, 这也与前节分析的结果一致. V 固溶后, 晶胞的结合能增加了 0.13 eV, 说明 V 原子的固溶增加了晶胞的稳定性, 对于稳定铁素体具有一定意义. 因此可以推测, Zr, Nb 极有可能优先形成碳化物而非固溶于 α -Fe(C) 晶胞. 同时, Zr 比 Nb 更难固溶, 也能在一定程度上说明 Zr 形成碳化物的倾向要强于 Nb. 这与合金钢理论中, Zr, Nb 属于强碳化物形成元素, 且 Zr 与 C 的亲合力要大于 Nb 这个结果完全一致. 相比之下, V 能够在一定程度上固溶 α -Fe(C) 晶胞, 改善铁素体的力学性能. Zr, Nb, V 对结合能的影响一方面与原子在 α -Fe(C) 中的占位有关, 另一方面则需要从电子结构进行分析, 从成键的角度来进行合理解释.

3.3 电子成键分析

态密度是分析电子是否成键的主要方法. 本文计算了 α -Fe(C)-M 超晶胞的态密度 (DOS) 和分波态密度 (PDOS), 结果如图 2 所示, 图 2 能较好地反映出 Zr, Nb, V 合金原子与 α -Fe(C) 晶胞中的 Fe, C 原子的成键情况. 各原子轨道出现轨道分布能量的重叠, 是原子参与成键的主要标志.

从图 2(a) 中可以看出, α -Fe(C)-Zr 晶胞中, 在不同能量范围内 Fe, C, Zr 原子不同轨道发生峰的重叠, 表明 Fe, C, Zr 原子参与成键, 提供成键电子. 在 -5.3 — -3.3 eV 处, PDOS 图中 Fe3d 和 C2p 轨道出现轨道分布能量的重叠, Fe 与 C 成键; 在 1.1 — 3.5 eV 处, C2p 和 Zr4d 轨道出现轨道分布能量的重叠, C 与 Zr 成键. 同理, 从图 2(b) 中可以看出, α -Fe(C)-Nb 晶胞中, 在 -5.3 — 3.4 eV 处, PDOS 图中 Fe3d 和 C2p 轨道出现轨道分布能量的重叠, Fe 与 C 成键; 在 2.5 — 5.4 eV 处, C2p 和 Nb4d 轨道出现轨道分布能量的重叠, C 与 Nb 成

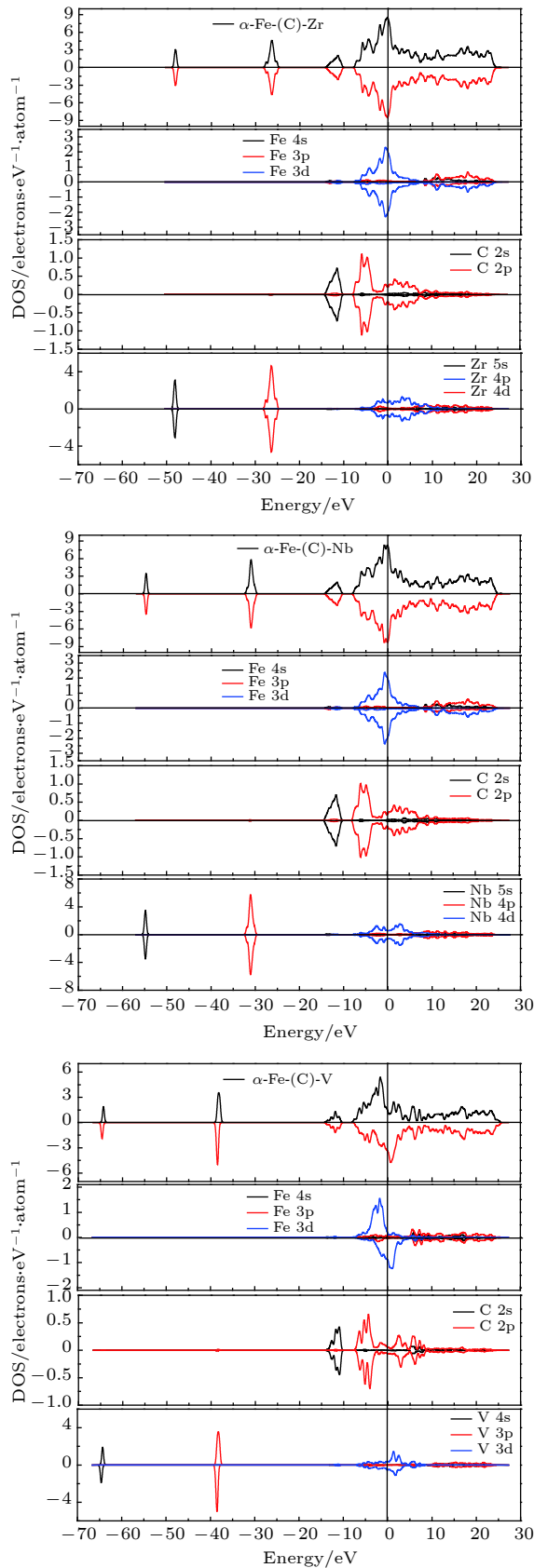


图2 α -Fe(C)-M合金的态密度和分波态密度图
Fig. 2. DOS and PDOS of α -Fe(C)-M.

键. 从图 2(c) 中可以看出, α -Fe(C)-V 晶胞中, 总态密度上下自旋出现明显不对称情况, 说明 V 原子的固溶使晶胞体系出现了磁性. 在 0.3—1.9 eV 处, PDOS 图中 Fe3d 和 V3d 轨道出现轨道分布能量的重叠, Fe 与 V 成键; 在 1.9—3.3 eV 处, V3d 和 C2p 轨道出现轨道分布能量的重叠, V 与 C 成键; 在 4.8—8.6 eV 处, Fe3p 和 C2p 轨道出现轨道分布能量的重叠, Fe 与 C 成键; V 原子虽然在 -65.2—-63.7 eV 及 -39.4—37.5 eV 区间内提供成键电子, 但 Fe 和 C 在这两个区间的态密度几乎为零; C 原子虽然在 -14.5—10.2 eV 区间内提供成键电子, 但 Fe 和 V 在这两个区间的态密度几乎为零. 因此, 在 α -Fe(C)-V 晶胞中, 三种原子都提供成键电子, 主要形成 Fe—C 键、Fe—V 键及 V—C 键, 参与成键的主要是 Fe3p, C2p, Fe3d 及 V3d 轨道.

态密度图中, 仅能反映 α -Fe(C)-M 超晶胞中的原子参与成键情况, 至于成键的类型以及成键的强弱还需要通过 Mulliken 电荷布居和重叠布居进行分析.

表 3 为 α -Fe(C)-M 的 Mulliken 电荷布居. 可以看出, Zr, Nb, V 固溶于铁素体后, Fe, Zr, Nb, V 原子均表现为失电子, 而 C 表现为得电子, 说明合金原子中有一部分电子向 C 原子发生了转移与 C 原子形成了离子键. 表 4 为 α -Fe(C)-M 的重叠电荷布居数^[28], 聚居数为正值表示存在共价键, 聚居数为负值表示原子间存在反键, 原子间相互排斥, 聚居数为 0 则表示存在离子键, 聚居数值越大, 则键的作用越强. 从表 4 中 α -Fe(C)-Zr 的数据可以看出, C—Fe 键聚居数为 3.54, C—Zr 键聚居数为 0.11, 均为正值, 因此 C—Fe 键、C—Zr 键均表现为共价键, 但 C—Zr 共价键作用较弱. 结合图 2(a) 中的分析可以得出, Zr 固溶于铁素体后, 形成了 Fe—C 键和 Zr—C 键, 其中 Fe—C 键为共价键, Zr—C 键以离子键为主, 同时也形成了较弱的共价键. 同样的分析得出, Nb 固溶于铁素体后, 形成了 Fe—C 键和 Nb—C 键, 其中 Fe—C 键为共价键, Nb—C 键以离子键为主, 同时也形成了较弱的共价键; V 固溶于铁素体后, 形成了 Fe—C 键、Fe—V 键和 C—V 键, 其中 Fe—C 键、C—V 键均为共价键, Fe—V 键为离子键.

从表 3 中可以看出, Zr, Nb, V 固溶于铁素体形成离子键, 从电子转移数量上看, V 转移的电子数是 0.59, 是三种合金原子中最多的, Zr 与

表 3 α -Fe(C)-*M* 的 Milliken 电荷布居
Table 3. Milliken charge of α -Fe(C)-*M*.

	原子	s	p	d	总电荷	得/失电荷
α -Fe(C)-Zr	Fe1	0.38	0.68	6.75	7.8	0.20
	Fe2	0.27	0.56	6.77	7.61	0.39
	Fe3	0.28	0.56	6.77	7.61	0.39
	C1	1.49	3.16	0	4.66	-0.66
	C2	1.49	3.16	0	4.66	-0.66
	Zr	2.19	6.53	2.95	11.67	0.33
α -Fe(C)-Nb	Fe1	0.39	0.72	6.74	7.85	0.15
	Fe2	0.27	0.53	6.77	7.58	0.42
	Fe3	0.27	0.53	6.77	7.58	0.42
	C1	1.48	3.17	0	4.65	-0.65
	C2	1.48	3.17	0	4.65	-0.66
	Nb	2.30	6.38	3.99	12.68	0.32
α -Fe(C)-V	Fe1	0.33	0.72	6.75	7.81	0.19
	Fe2	0.33	0.72	6.75	7.81	0.19
	Fe3	0.28	0.59	6.76	7.63	0.37
	C1	1.47	3.21	0	4.68	-0.68
	C2	1.50	3.17	0	4.67	-0.67
	V	2.26	6.38	3.77	12.41	0.59

注: 电荷为正表示失电子, 为负表示得电子.

表 4 α -Fe(C)-*M* 的重叠电荷布居
Table 4. Overlap charge distribution of α -Fe(C)-*M*.

α -Fe(C)-Zr			α -Fe(C)-Nb			α -Fe(C)-V		
键	聚居数	个数	键	聚居数	个数	键	聚居数	个数
C-Fe	0.16	2	C-Fe	0.20	1	C-Fe	0.26	1
	1.61	2		0.21	1		0.25	1
C-Zr	0.06	1	C-Nb	1.53	2	C-V	0.13	1
	0.05	1		0.11	1		0.12	1
				0.10	1		1.42	1
						Fe-Fe	0.11	2
						V-Fe	0.0	2
成键	3.65			3.68			3.81	
反键	0			0			0	

Nb 电子转移数量相差不大. 电子转移的数量越多, 离子键的相互作用就越强, 因此 V 与铁素体晶胞中原子的离子键作用最强, Zr, Nb 与铁素体晶胞中原子的离子键作用相差不大且相对较弱. 表 4 中, 重叠聚居数为正值, 值越大则共价键作用越强. 因此 V 与铁素体晶胞中原子的共价键作用最强 (聚居数为 3.81), Nb 次之而 Zr 的共价键作用最弱.

综合以上分析得出, Zr, Nb, V 固溶于铁素体

后, Zr, Nb 仅与 Fe 原子形成金属键, 而 V 与铁素体晶胞中的 Fe 原子形成了金属键及 Fe-V 离子键, 其中离子键的作用强于 Zr, Nb 原子与铁素体晶胞中的键合作用, 使 V 固溶于铁素体后, 晶胞的结合能增加, 稳定了铁素体.

3.4 力学性能分析

α -Fe(C)-*M* 晶胞的力学性能 (体模量 *B*、剪切

模量 G 、杨氏模量 E 以及泊松比 σ) 可以根据所得的弹性常数进行计算. α -Fe(C)- M 晶胞经结构优化后, 空间点群为四方晶系 $P4/mmm$, 晶系的弹性常数有六个独立变量, 即 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} 和 C_{66} . 由这些弹性常数, 采用 (2) 式—(4) 式 [29] 即可获得 α -Fe(C)- M 晶胞的力学性能.

$$B = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}), \quad (2)$$

$$G = \frac{1}{15}(2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}), \quad (3)$$

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

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{6B + 2G}. \quad (5)$$

计算结果如表 5 所列. 一般来说, 材料硬度的半经验公式与杨氏模量 E 和剪切模量 G 存在一定关系 [30], 这是因为试验硬度测量值与压痕深度有关, 其中剪切模量 G 对压痕阻力的恢复起主要作

用. 杨氏模量 E 又与剪切模量 G 密切相关, 即增加剪切模量 G 和杨氏模量 E 可以提高材料的硬度. 对于大多数材料而言, 提高硬度的同时还要保持一定的延展性. 根据 Pugh 材料脆性/延展性判据 [31], 材料的体模量与剪切模量之比 $B/G > 1.75$ 为韧性材料, 否则为脆性材料. 另外, 泊松比也可以反映材料的塑性性能, 泊松比 σ 越大材料的塑性就越好.

从表 5 中可以看出, Zr, Nb 固溶后, B , G , E , σ 均无明显变化, 表明 Zr, Nb 的固溶对合金铁素体的力学性能影响不大. V 固溶后, 体模量 B 增加, 剪切模量 G 和杨氏模量 E 大幅降低, 这表明 V 原子的固溶使 α -Fe(C) 的硬度降低但抗压强度有所提高, 可以认为 V 的固溶对 α -Fe(C) 起到强化作用. 这是因为体模量 B 与晶体原子的结合能和键能有关 [32]. 体模量 B 越大, 意味着原子间的结合能越大, 键的强度越强, 能够起到固溶强化作用. 正是由于 Zr, Nb, V 原子半径不同, 导致 V 原子与晶胞 Fe, C 原子的原子间距相对较小, 这是晶胞结合能增加的主要原因. 因此, V 固溶后对晶胞主要起到提高韧性的作用.

表 5 α -Fe(C)- M 晶胞的弹性常数及力学性能
Table 5. Elastic constants and mechanical properties of α -Fe(C)- M .

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E	σ	B/G
α -Fe(C)	407.59	232.72	125.38	758.58	86.89	207.24	282.30	148.90	379.89	0.28	1.89
α -Fe(C)-Zr	348.44	331.21	101.14	680.12	89.50	231.44	271.55	138.32	354.73	0.28	1.96
α -Fe(C)-Nb	436.45	242.81	139.25	661.79	74.68	148.99	286.37	127.23	332.45	0.30	2.25
α -Fe(C)-V	391.84	342.96	167.67	645.00	55.02	74.18	309.48	86.87	238.32	0.37	3.56

4 讨 论

钢的微合金化技术是改善钢铁材料力学性能的重要方法之一. 虽然 Zr, Nb, V 均是强碳化物形成元素, 但由于其与 C 的亲合力不同, 因此添加微量 Zr, Nb, V 对改善钢铁材料力学性能的机理有所不同. 第一性原理计算表明, 由于 Zr, Nb, V 原子半径及电子结构的差异, 其固溶于 α -Fe(C) 的占位不同并使晶胞获得了不同的结合能. Zr, Nb 元素固溶于 α -Fe(C) 后降低了晶胞的结合能, 因此 Zr, Nb 更倾向于与 C 形成 ZrC, NbC 强化相, 一方面增加了基体本身的硬度, 另一方面, 强化相也能够阻碍奥氏体晶粒的长大, 细化晶粒而提高材料

的强度及硬度. 因此 Zr, Nb 主要是通过弥散强化的方式改善钢铁材料的力学性能. 少量的 V 能够固溶于 α -Fe(C), 提高晶胞的结合能, 提高铁素体的稳定性. V 固溶后, 能在一定程度上提高铁素体的韧性, 是提高力学性能的主要原因.

5 结 论

论文采用第一性原理的计算方法, 计算了 Zr, Nb, V 在 α -Fe(C) 中的晶胞总能、结合能, 并计算了 α -Fe(C)- M 晶胞的态密度、电荷布居数以及力学性能, 主要得到了以下结论:

1) 晶格体积变化率和晶胞总能的计算结果表明, V 优先置换 α -Fe(C) 晶胞中顶角位置的 Fe 原

子, 而 Zr, Nb 优先置换 α -Fe(C) 晶胞中体心位置的 Fe 原子;

2) 结合能及力学性能的计算结果表明, Zr, Nb 降低了铁素体的稳定性, Zr 比 Nb 更难固溶于 α -Fe(C). V 固溶后增加了晶胞结合能, 对晶胞主要起到提高韧性的作用;

3) 态密度、电荷布居及重叠电荷布居数的计算结果表明, Zr 固溶于铁素体后, 形成了 Fe—C 键和 Zr—C 键, 其中 Fe—C 键为共价键, Zr—C 键以离子键为主, 同时也形成了较弱的共价键. Nb 固溶后的成键类型与 Zr 固溶后的原子成键类型相同. V 固溶于铁素体后, 形成了 Fe—V 键和 C—V 键, 其中 C—V 键为共价键, Fe—V 键为离子键. 其中离子键的作用强于 Zr, Nb 原子与铁素体晶胞中的键合作用是晶胞结合能增加的主要因素;

4) Zr, Nb 主要是通过弥散强化的方式改善钢铁材料的力学性能, V 固溶后, 能在一定程度上提高铁素体的韧性, 是提高力学性能的主要原因.

参考文献

- [1] Gao X T, Zhang M M, Zhao A M 2011 *Mater. Mechan. Engin.* **35** 24 (in Chinese) [高绪涛, 张明明, 赵爱民 2011 机械工程材料 **35** 24]
- [2] Tang X C, Wang X F, Zhang J J 2018 *Hot Working Process* **47** 8 (in Chinese) [唐兴昌, 王向飞, 张志坚 2018 热加工工艺 **47** 8]
- [3] Pan H, Wang Z D 2017 *Steel Rolling* **34** 2 (in Chinese) [潘辉, 王昭东 2017 轧钢 **34** 2]
- [4] Zhi X H, Han Y J, Peng J Y 2008 *Rare Metal Materials and Engineering* **37** 1 (in Chinese) [智小慧, 韩彦军, 彭纪云 2008 稀有金属材料科学与工程 **37** 1]
- [5] Kang K, Kwon O, Lee W 1997 *Scr. Mater.* **36** 36
- [6] Park J, Lee Y 2007 *Scr. Mater.* **57** 2
- [7] Park J, Lee Y 2007 *Scr. Mater.* **57** 3
- [8] Liu W J, Jonas J 1998 *Metall. Mater. Trans. A* **19** 6
- [9] Uemori R, Chijiwa R, Tamemiro H 1994 *Appl. Surf. Sci.* **76** 6
- [10] Xi T H, Chen X, Li P H 2003 *Journal of Wuhan University of Science and Technology*(Natural Science) **26** 4 (in Chinese) [习天辉, 陈晓, 李平和 2003 武汉科技大学学报: 自然科学版 **26** 4]
- [11] Gao X T, Zhang Y, Li Q, Li X, Zhang M M 2018 *Heat Treatment of Metals* **43** 1 (in Chinese) [高绪涛, 张元, 李强, 李熙, 张明明 2018 金属热处理 **43** 1]
- [12] Hui Y J, Pan H, Zhou N, Li R H, Li W Y, Liu K 2015 *Acta Metallurgica Sinica* **51** 12 (in Chinese) [惠亚军, 潘辉, 周娜, 李瑞恒, 李文远, 刘锟 2015 金属学报 **51** 12]
- [13] Shi M H, Duan Z Q, Zhang P Y 2012 *Journal of Northeastern University*(Natural Science) **33** 10 (in Chinese) [石明浩, 段争清, 张朋彦 2012 东北大学学报: 自然科学版 **33** 10]
- [14] He K, Baker T 1996 *Mater. Sci. Eng., A* **215** 1
- [15] Wang H R, Wang W, Gao J Q 2010 *Mater. Lett.* **64** 2
- [16] Kheir Andish S, Noor I A 2008 *J. Iron. Steel Res. Int.* **15** 4
- [17] Wang M, Ma D C, Liu Z T 2014 *Acta Metallurgica Sinica* **50** 3 (in Chinese) [王明, 马党参, 刘振天 2014 金属学报 **50** 3]
- [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] Lu X P, Zhang C L, Wang X H 2013 *Journal of Taiyuan University of Technology* **44** 6 (in Chinese) [卢秀萍, 张彩丽, 王小宏 2013 太原理工大学学报 **44** 6]
- [20] Wen P, Li C F 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197101 (in Chinese) [文平, 李春福 2014 物理学报 **63** 197101]
- [21] 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]
- [22] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [23] 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** 515]
- [24] 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]
- [25] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [26] Feng J, Xiao B, Chen J C, Zhou T C 2009 *Solid State Sci.* **11** 259
- [27] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [28] Ramon C D 2004 *J. Math. Chem.* **36** 174
- [29] Lowther J E 2006 *Phys. Rev. B* **73** 13
- [30] Clerc D G, Ledbetter H M 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 1071
- [31] Pugh S F 1954 *Philos. Mag. Series* **45** 823
- [32] Cohen M L 1985 *Phys. Rev. B* **32** 7988

First principle study of occupancy, bonding characteristics and alloying effect of Zr, Nb, V in bulk α -Fe(C)^{*}

Liu Fei^{1)†} Wen Zhi-Peng²⁾1) (*Department of Mechanical Engineering, Zhonghuan Information College, Tianjin University of Technology, Tianjin 300380, China*)2) (*Pushi Intelligent Technology Co., Ltd, Yibin 644000, China*)

(Received 27 December 2018; revised manuscript received 6 May 2019)

Abstract

The volume change rate, total energy, binding characteristics, state density, charge distribution number and mechanical properties of cells formed by solid solution of Zr, Nb and V in α -Fe(C) are calculated by using the first-principles method. Thus, the effect of Zr, Nb, V on α -Fe(C) are studied in this paper. The results show that V displaces Fe atoms which is at the apex angle of α -Fe(C) cells preferentially, while Zr and Nb displace Fe atoms at the body center of α -Fe(C) cells. Zr and Nb reduce the stability of ferrite, but Zr is more difficult to solidly solubilize in α -Fe(C) than Nb. Solid solution of V increases the binding energy of crystal cells, meanwhile the toughness of crystal cell is mainly improved. After solid is solubilized in ferrite, Zr and Nb atoms only form metal bonds with Fe atoms while V and Fe atoms form the metal bonds and Fe–V ionic bonds. The ionic bonds of Fe–V are stronger than metal bonds of Zr and Nb atoms with Fe atoms, which is the main factor of the cell increasing. Zr and Nb mainly improve the mechanical properties of steel material by means of dispersion strengthening. To some extent, V solid solution can improve the toughness of ferrite, which is the main reason for improving the mechanical properties.

Keywords: first principle study, α -Fe(C), Zr, Nb, V, bonding characteristics

PACS: 71.15.–m, 71.15.Mb, 71.55.Ak

DOI: 10.7498/aps.68.20182282

^{*} Project supported by Theeconomic and Information Technology Commission Planning Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2018ZB013).

[†] Corresponding author. E-mail: liu2ying925113@126.com