

First-Principles Study on Structure and Elastic Properties of Fe-X (X = Si, Cr, Mn, Ni) Binary Alloy

Wenting Liu, Xuan Yang, Man Li, Chen Chen, Kai Zhao

School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an Shaanxi
Email: wen-tingliu@163.com

Received: Aug. 21st, 2017; accepted: Sep. 14th, 2017; published: Sep. 21st, 2017

Abstract

The effects of alloying element such as Si, Cr, Mn and Ni on the structure and elastic properties of face centered cubic Fe were investigated by the method of the first-principles based on density functional theory. The results showed that the alloying elements (Si, Cr, Mn, Ni) were all increased the lattice constant of face centered cubic Fe, and thus increased the cell volume. After adding the alloying elements, the all binary alloy systems meet the mechanical stability conditions. The elastic constants of C_{11} , C_{12} , and C_{44} were increased almost all, the elastic moduli were increased also and the Poisson's ratio was changed little as a whole.

Keywords

Fe-X (X = Si, Cr, Mn, Ni) Binary Alloy, Elastic Properties, Structure, First-Principles

Fe-X (X = Si, Cr, Mn, Ni)二元合金结构和弹性性质的第一性原理计算

刘文婷, 杨 轩, 李 满, 陈 晨, 赵 凯

西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安
Email: wen-tingliu@163.com

收稿日期: 2017年8月21日; 录用日期: 2017年9月8日; 发布日期: 2017年9月21日

摘 要

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统研究了Si, Cr, Mn, Ni等合金元素对面心立方结构Fe

文章引用: 刘文婷, 杨轩, 李满, 陈晨, 赵凯. Fe-X (X = Si, Cr, Mn, Ni)二元合金结构和弹性性质的第一性原理计算[J]. 材料科学, 2017, 7(6): 609-614. DOI: 10.12677/ms.2017.76080

的晶体结构和弹性性质的影响规律。结果表明,不同合金化元素(Si, Cr, Mn, Ni)的加入都使面心立方Fe晶胞的晶格常数增大,晶胞体积增加。加入合金元素后,二元合金体系都满足力学稳定性条件;弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 几乎都增加,弹性模量都出现增大,泊松比整体变化不大。

关键词

Fe-X (X = Si, Cr, Mn, Ni)二元合金, 弹性性质, 晶体结构, 第一性原理

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

钢铁材料是我们非常熟悉的基础材料,在日常生活和生产中具有举足轻重的作用,其具有优良的塑性、冲击韧性和电磁性能,在国防、能源、交通、电子以及航空航天等领域有着广泛的运用。工业中很少用到纯铁,通常以合金化的形式被应用在生活的方方面面,通过加入元素,使金属成为(在一定的工艺条件下)具有预期性能的合金。

钢的合金化是改善其组织和力学性能的主要方式之一,添加适量的合金化元素可提高钢铁材料的力学性能和工艺性能。常见的合金化元素有 C, Cr, Si, Mn, Co, Ni, Ti, V, W, Nb 等等,这些合金化元素主要以固溶强化、第二相强化以及细晶强化等方式发挥作用[1] [2]。其中, Si 能提高钢铁的抗拉强度和屈服强度,特别能提高弹性极限[2]。Cr 的主要作用是提高钢的淬透性和耐回火性,使钢具有高的接触疲劳强度和耐磨性,还可以增加钢的硬度和强度, Cr 还是提高钢的抗腐蚀性的主要元素之一,几乎所有不锈钢中都含有 Cr [3]。Mn 能细化钢的晶粒,提高钢的淬火深度,改善许多钢种的抗拉强度、可加工性、韧性、硬度和耐磨性,含锰高强度低合金钢已成主要钢种之一[2] [4]。Ni 会促使奥氏体相的形成从而提高合金钢的力学性能,并在提高钢强度的同时,改善塑性、淬透性、可焊接性等,同时提高其耐蚀性[5]。

第一性原理计算只用电子质量、光速、质子中子质量等少数实验数据进行量子计算而不依赖任何经验参数即可合理预测微观体系的状态和性质。它只需要知道构成微观体系各元素的原子序数,就可以应用量子力学计算出该微观体系的物理性质。随着计算机能力的提高和第一性原理的不断完善,其在材料科学基础研究中的应用也越来越广泛[6]。因此,本文采用第一性原理计算的方法,对添加不同合金元素 Si, Cr, Mn, Ni 后面心立方结构 Fe 的晶体结构和弹性性质等展开系统研究,并得到相关规律,以期为高性能合金钢的获得提供一定的理论支持和指导。

2. 计算方法和模型

本文的计算结果是采用 Materials Studio 软件中的 CASTEP(Cambridge serial total energy package)模块,根据密度泛函理论利用平面波超软(Ultrasoft)赝势法进行计算得到的。计算中采用基于广义梯度近似(GGA)的 PW91 交换关联法对 Kohn-Sham 方程和能量泛函进行自洽求解。

面心立方 Fe 的空间群为 FM-3M,计算过程中采用的价电子组态为: Fe3d4s, Si3s3p, Cr3d4s, Mn3d4s, Ni3d4s。几何优化时采用的平面波的截断能为 300 eV,在自洽计算(SCF)时应用 Pulay 密度混合法,结构优化的收敛条件为每个原子的能量变化在 1.0×10^{-6} eV 以内;原子最大受力不超过 0.03 eV/Å;最大压力不超过 0.05 GPa;最大位移不超过 0.001 Å。采用 Monkhorst-Pack 方法划分 K 点网格, k 取 $7 \times 7 \times 7$,考

考虑自旋极化进行计算。

为了使计算的结果更加准确，在计算中采用 $2 \times 2 \times 2$ 的超晶胞作为完整晶体的计算单元，总原子数为 32 个，用 Fe_{32} 表示。计算发现一个合金元素原子置换 Fe 超胞顶角位置的 Fe 原子时，系统的总能量较低，因此采用合金元素原子置换 Fe_{32} 顶角的一个 Fe 原子后的晶胞作为计算单元，得到的二元合金的计算单元分别用 Fe_{31}Si , Fe_{31}Cr , Fe_{31}Mn 和 Fe_{31}Ni 表示。

不同晶系中独立的弹性常数个数不同，立方晶系中有三个独立的弹性常数，分别为： C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 。根据计算出的独立弹性常数，通过 Voigt-Reuss-Hill 近似[7]，进一步得到体模量 B 和剪切模量 G。

Voigt 模型中，体模量 B_V 和剪切模量 G_V 与弹性常数的关系为：

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (2)$$

在 Reuss 模型中，体模量 B_R 和剪切模量 G_R 与弹性模量的关系可表述为：

$$B_R = \frac{1}{3S_{11} + 6S_{12}} \quad (3)$$

$$G_R = 15[4(S_{11} - S_{12}) + 3S_{44}]^{-1} \quad (4)$$

其中， $C_{44} = S_{44}$ ， $C_{11} - C_{12} = (S_{11} - S_{12})^{-1}$ ， $C_{11} + 2C_{12} = (S_{11} + 2S_{12})^{-1}$ 。这里的 S_{ij} 是柔性常数，因此可以得到：

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (5)$$

$$G_R = \frac{15(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (6)$$

Hill 模型的体模量 B 和剪切模量 G 可以通过将 Voigt 和 Reuss 模型的计算结果进行平均值简化得到，即：

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (7)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (8)$$

杨氏模量 E 和泊松比 ν 可通过体模量 B 和剪切模量 G 得到：

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

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (10)$$

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

图 1 是计算过程中使用的 $\text{Fe}_{32}(\text{a})$ 和 $\text{Fe}_{31}\text{Si}(\text{b})$ 超晶胞的晶胞结构图。 Fe_{31}Cr , Fe_{31}Mn 和 Fe_{31}Ni 的晶胞结

构图与 Fe₃₁Si 类似，仅合金化元素不同，此处不重复给出。在计算过程中，我们先对单晶胞面心立方 Fe 进行了结构优化，优化后的晶格常数 a = 3.447Å，与已知实验值 a = 3.56 Å [8]的误差为 3.17%，在误差允许范围之内，说明了计算的准确性。

之后采用超晶胞计算了加入不同合金化元素后面心立方结构 Fe 的晶格参数，结果如表 1 所示。从表 1 中的数据可以看出，不同合金化元素(Si, Cr, Mn, Ni)的加入都会导致面心立方 Fe 晶胞晶格常数的增大，从而引起晶胞体积的增加，其中 Ni 元素导致的增加程度最大，而 Cr 元素的增加程度最小。

3.2. 弹性性质

本文计算得到的面心立方 Fe(Fe₃₂)以及加入不同合金元素(Si, Cr, Mn, Ni)后的面心立方 Fe(Fe₃₁Si, Fe₃₁Cr, Fe₃₁Mn 和 Fe₃₁Ni)的弹性常数如表 2 所示。

立方晶系的力学性能稳定性条件为(C₁₁ - C₁₂) > 0, C₁₁ > 0, C₄₄ > 0, (C₁₁ + 2C₁₂) > 0 [9]，若满足此条件，则说明各合金体系满足力学稳定性条件，可以稳定存在。由表 2 可知，到 Fe₃₂和 Fe₃₁Si, Fe₃₁Cr, Fe₃₁Mn, Fe₃₁Ni 均满足力学稳定性条件，不同合金化元素(Si, Cr, Mn, Ni)的加入没有破坏面心立方 Fe 的稳定状态。

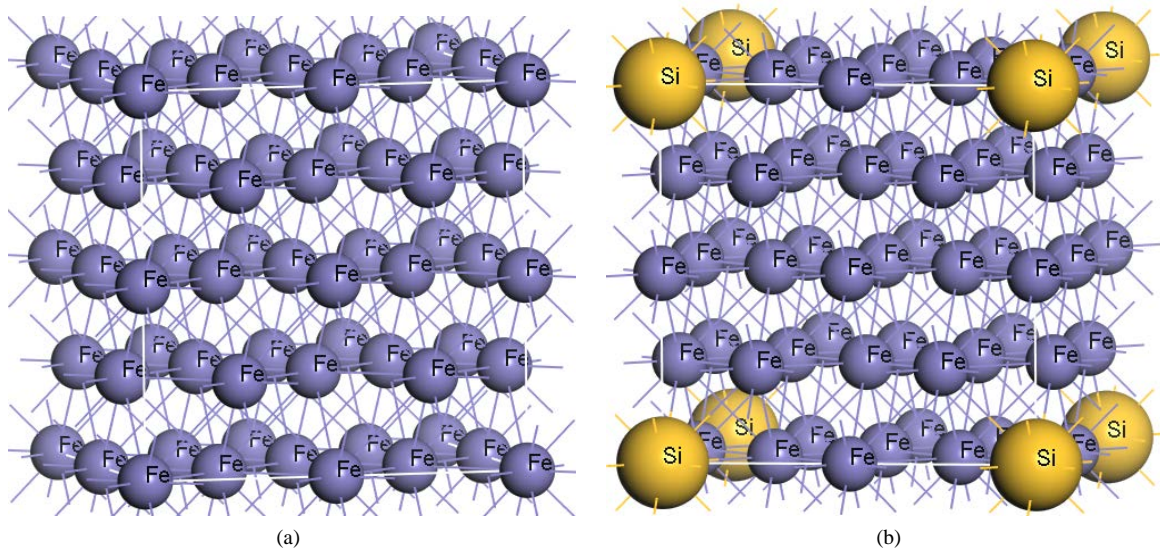


Figure 1. The unit cell structure of Fe₃₂(a) and Fe₃₁Si(b)
图 1. Fe₃₂(a)和 Fe₃₁Si(b)的晶胞结构图

Table 1. The lattice parameter of Fe and Fe-X(X = Si, Cr, Mn, Ni) binary alloy
表 1. Fe 和 Fe-X(X = Si, Cr, Mn, Ni)二元合金的晶格参数

	$\alpha = \beta = \gamma / ^\circ$	$a = b = c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
Fe 单晶胞	90	3.447	40.956
Fe ₃₂	90	6.888	326.798
Fe ₃₁ Si	90	6.900	328.511
Fe ₃₁ Cr	90	6.896	327.938
Fe ₃₁ Mn	90	6.901	328.590
Fe ₃₁ Ni	90	6.905	329.190

由表 2 也可以看出,与 Fe_{32} 相比, Fe_{31}Si , Fe_{31}Cr , Fe_{31}Mn 和 Fe_{31}Ni 的弹性常数 C_{11} 和 C_{44} 都出现增大,只有 Fe_{31}Ni 的 C_{12} 出现降低。这说明合金元素 Si, Cr, Mn 的加入使面心立方 Fe 在 [100]、[111] 和 [011] 方向的抗变形能力都得到增加。Ni 元素的加入使面心立方 Fe 在 [100] 和 [011] 方向的抗变形能力增大,而在 [111] 方向的抗变形能力有所减弱。

从表 2 中还可以看出, Fe_{31}Ni 的 C_{11} 增加最多,说明 Ni 元素的加入使面心立方 Fe 在 [100] 方向的抗变形能力增大的程度最大,而 Fe_{31}Cr 的 C_{12} 和 C_{44} 增加最多,说明 Cr 元素的加入则使面心立方 Fe 在 [111] 和 [011] 方向的抗变形能力增加程度最大。

表 3 是计算得到的 Fe_{32} 和 Fe_{31}X_1 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$) 的体模量(B)、弹性模量(G)、杨氏模量(E)以及泊松比(ν)。体模量 B 可以表征材料抵抗断裂的能力,剪切模量 G 可以表征材料抵抗塑性变形的能力,杨氏模量 E 表征材料抵抗弹性变形的能力。此外,虽然不同晶系材料的硬度与其弹性模量的关系不尽相同,但是一般来说杨氏模量和剪切模量的数值越大,材料的硬度越高[10]。由表 3 中的数据可以看出,合金元素加入后,面心立方 Fe 的体模量、剪切模量和杨氏模量都出现了增加,说明合金元素(Si, Cr, Mn, Ni)的加入都使面心立方 Fe 的抗断裂能力、抗塑性变形和弹性变形的能力得到提高,同时硬度增加。由表中也可以看出, Fe_{31}Ni 的杨氏模量和剪切模量数值相对最大,而 Fe_{31}Cr 的则相对较小,说明 Ni 元素的加入使面心立方 Fe 的硬度增加的幅度相对较大,而 Cr 元素的增加幅度相对较小。此外,由表中可以看出,加入不同合金元素后,计算得到的二元合金的体模量数值都大于剪切模量,说明影响这些合金机械性能稳定性的限制条件为剪切模量[11]。

泊松比是描述材料横向变形的弹性常数,反映材料的侧向收缩能力,泊松比越小,物质中的共价键越强,其相应的硬度就越高,反之,泊松比越大,塑性越好,硬度就越低[12]。由表 3 中可以看出,总体来说,本研究中合金元素的加入对泊松比的影响不大,其中 Si 元素的加入对面心立方 Fe 的泊松比数值无影响,Cr 元素使其略有增加,而 Mn 和 Ni 元素使其泊松比减小,其中 Fe_{31}Ni 的泊松比数值最小。结

Table 2. The calculated elastic constants of Fe and Fe-X($\text{X} = \text{Si}, \text{Cr}, \text{M}, \text{Ni}$) binary alloy

表 2. Fe 和 Fe-X($\text{X} = \text{Si}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$)二元合金的弹性常数

	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
Fe_{32}	421.41	189.98	241.05
Fe_{31}Si	423.67	189.99	247.49
Fe_{31}Cr	424.33	208.52	267.27
Fe_{31}Mn	428.03	190.60	256.03
Fe_{31}Ni	444.89	185.17	254.36

Table 3. Calculated bulk, shear and Young's modulus and Poisson coefficient for Fe and Fe-X($\text{X} = \text{Si}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$) binary alloy

表 3. Fe 和 Fe-X($\text{X} = \text{Si}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ni}$)二元合金的弹性模量和泊松比

	B/GPa	G/GPa	E/GPa	ν
Fe_{32}	267.13	182.21	445.38	0.222
Fe_{31}Si	275.22	187.68	458.76	0.222
Fe_{31}Cr	274.46	185.77	454.72	0.224
Fe_{31}Mn	269.75	188.07	457.82	0.217
Fe_{31}Ni	271.74	194.21	470.53	0.211

合之前有关弹性模量的分析, 可以发现, Ni 元素的加入使面心立方 Fe 的硬度增加较为显著, 而 Cr 元素使其增加的程度相对较小。

4. 结论

通过采用第一性原理计算的方法研究了 Fe-X(X = Si, Cr, Mn, Ni)二元合金的晶体结构和弹性性质。得到的主要结论包括: 1) 晶体结构的研究结果表明, 不同合金化元素(Si, Cr, Mn, Ni)的加入都使面心立方 Fe 晶胞的晶格常数增大, 晶胞体积增加, 其中 Ni 元素导致的增加程度最大。2) 弹性性质的研究表明, 各二元合金体系满足力学稳定性条件。Si, Cr, Mn 和 Ni 的加入基本都使弹性常数 C11, C12 和 C44 增加, 仅 Ni 元素的 C12 出现下降。Fe₃₁Ni 的 C11 增加幅度最大, 而 Fe₃₁Cr 的 C11 和 C44 增加幅度最大, 说明 Ni 元素的加入使面心立方 Fe 在[100]方向的抗变形能力增大的程度最大, 而 Cr 元素的加入则使面心立方 Fe 在[111]和[011]方向的抗变形能力增加程度最大。3) Fe-X(X = Si, Cr, Mn, Ni)二元合金的体模量、剪切模量和杨氏模量都出现了增加, 说明合金元素的加入都使面心立方 Fe 的抗断裂能力、抗塑性变形和弹性变形的能力得到提高, 同时硬度增加, 其中 Ni 元素使硬度增加的程度较大, 而 Cr 元素的增加程度相对较小。影响 Fe-X(X = Si, Cr, Mn, Ni)二元合金机械性能稳定性的限制条件为剪切模量。

参考文献 (References)

- [1] 吴承建, 陈国良, 强文江. 金属材料学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [2] 户秀萍, 张彩丽, 王小, 张齐娜, 董楠, 韩培德. Fe-X(Mn,Si)合金稳定性和弹性性能的第一性原理研究[J]. 太原理工大学学报, 2013, 44(6): 683-688.
- [3] 沈莲. 机械工程材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
- [4] 赵莉萍. 金属材料学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2012.
- [5] 李具仓, 陈银莉, 汪淑英, 赵爱民, 王丽娜. 一种新型的含镍耐蚀高硅铁基合金[J]. 北京科技大学学报, 2007, 29(2): 125-129.
- [6] 王东, 曹建春, 周晓龙, 邓蕾. 钢铁材料的第一性原理研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(2): 124-126.
- [7] Hill, R. (1952) The Elastic Behavior of a Crystalline Aggregate. *Proceedings of the Physical Society*, **65**, 349-354. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
- [8] 汪向荣. AerMet100 钢热变形行为与热处理组织性能及其第一性原理表征[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [9] Li, L.Y., Yu, W. and Jin, C.Q. (2005) First-Principles Calculations of a High-Pressure Synthesized Compound PtC. *Physics Condensed Matter*, **17**, 5965-5970. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/38/002>
- [10] 曾宪波, 彭平. α_2 -Ti-25Al-xNb 合金力学性能的第一原理计算[J]. 金属学报, 2009, 45(9): 1049-1056.
- [11] Bannikov, V.V., SHEIN, I.R. and Ivanovskii, A.L. (2012) Structural, Electronic, Magnetic and Elastic Properties of Teragonal Layered Diselenide KCo₂Se₂ from First Principles Calculations. *Physica B: Condensed Matter*, **407**, 271-275. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.10.046>
- [12] 童立甲. Fe-Mn 合金的弹性性能和电子结构的研究[D]: [硕士学位论文]. 唐山: 河北联合大学, 2014.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org