

Si 合金化对 C15 NbCr₂ Laves 相稳定性和断裂韧性影响的第一性原理研究

黄海堂¹, 李贵发¹, 肖旋¹, 鲁世强¹, 彭平²

(1. 南昌航空大学, 江西 南昌 330063)

(2. 湖南大学, 湖南 长沙 410082)

摘要: 基于第一性原理计算方法, 通过对形成焓、结合能、原子自由体积和电子结构的计算, 研究了 Si 合金化对 C15 NbCr₂ Laves 相稳定性和断裂韧性的影响。位点占据能表示 Si 原子倾向于占据 Cr 位点。形成焓和结合能计算表明, 随着 Si 含量的增加, Nb₈Cr_{16-x}Si_x(x=0~5)相的形成能力和稳定性均得到提升且与 Si 含量保持线性相关性。原子自由体积计算表明, Nb₈Cr_{16-x}Si_x相的原子自由体积较 NbCr₂ 基体相均得到增加, 其中在 Si 含量为 8.33at% (Nb₈Cr₁₄Si₂) 时, 原子自由体积取得最大值, 断裂韧性达到最优。电子结构计算表明, Si 合金化使得 DOS 曲线右移, 费米能级向隙能隙峰谷靠近, 稳定了 NbCr₂ 基体相。与此同时, 所有的成键峰变得下降和展宽, 削弱了 Nb-Cr 原子的键合强度, 使得剪切变形易于进行, 从而提高韧性。

关键词: NbCr₂ Laves 相; 断裂韧性; 第一性原理; 电子结构

中图分类号: TG146.4⁺16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1318-07

C15 NbCr₂ Laves 相因具有良好的抗氧化和抗热腐蚀性等高温性能而备受关注, 但受制于低的室温脆性使得其无法实现工业应用^[1]。基于原子尺寸比策略改善 NbCr₂ 断裂韧性的理论已被提出^[2]。众所周知, AB₂ 型金属间化合物的理想原子比 R_A/R_B 为 1.225^[3], 若能加入另一种三元原子 C 使得 $R_A > R_C > R_B$, 将改变理想原子比使得拓扑密排 (TCP) 晶体结构中的自由体积得到增加, 从而利于其剪切变形的发生并最终提高韧性。因此, 合金化增韧成为改善 Laves 相室温脆性的主要方法之一。

通过合金化手段, 可以改变 Laves 相铬化物的电子浓度、弹性模量, 形成空位, 引起晶格畸变, 改变堆垛层错能, 以致改变其位错组态、变形方式和提高韧性^[4]。近几年, 已有学者研究了 Si 元素对 NbCr₂ 基体材料的力学性能、抗氧化性能和热稳定性的影响, 并都取得了不错的研究结果。其中, Deng 等人^[5]研究了合金元素 Si 对热压 Nb-22.5Cr 合金热稳定性的影响, 结果表明添加合金元素 Si 可以使合金的维氏硬度、室温压缩性能和断裂韧性在热暴露过程中更加稳定。Lu 等人^[6]研究了含有 0~7% Si (质量分数) 对 NbCr₂ 力学性能的影响, 发现含 5% Si 时, NbCr₂ 的断

裂韧性最高 (6.45 MPa·√m), 比未合金化的 NbCr₂ 提高约 13%。在此基础上, Peng 等人^[7]采用第一性原理计算方法研究了 Si、Mo 共掺杂对 NbCr₂ 相稳定性的影响, 结果表明共掺杂有效地提高了 Laves 相的稳定性。

通过文献资料可知, 元素 Nb、Cr 和 Si 的原子半径分别为 1.47、1.28 和 1.34 nm, 满足 $R_{Nb} > R_{Si} > R_{Cr}$ 的原子尺寸关系, 基于原子尺寸理论可知元素 Si 的掺杂对 NbCr₂ 的增韧是有利的。Peng 等人从理论上研究了 Si 对 NbCr₂ 稳定性的影响, 但元素 Si 对 NbCr₂ 的断裂韧性影响的微观机制还不知晓。在此, 本工作通过第一性原理计算方法, 研究了添加不同含量的合金元素 Si 对 C15 NbCr₂ Laves 相的相稳定性和断裂韧性的影响, 并从电子结构上阐述了 Si 对其性能影响的微观机理。

1 计算模型与方法

模型采用 C15 结构的 NbCr₂ 超晶胞如图 1 所示, 其空间组为 $Fd\bar{3}m$, 皮尔森符号为 cF24, 原子 Nb (8a) 和 Cr (16d) 的坐标分别为 (0, 0, 0) 和 (0.625, 0.625, 0.625)^[8]。为实现合金化掺杂, 本研究用 x ($x=0\sim 5$)

收稿日期: 2021-04-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51964034, 52071136); 江西省自然科学基金 (20202BABL204024)

作者简介: 黄海堂, 男, 1996 年生, 硕士生, 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西 南昌 330063, E-mail: ht_huang11@163.com

数量的 Si 原子对 NbCr₂ 晶胞中的 Cr 或 Nb 原子依次进行置换固溶使其成为 Nb₈Cr_{16-x}Si_x 相或 Nb_{8-x}Si_xCr₁₆ 相, 其中 Si 含量(at%)分别为 0、4.17、8.33、12.50、16.67 和 20.83。Si 原子在 NbCr₂ 中的占位, 已被实验证明是占据 Cr 位点^[5], 但在理论上还没被证明。为此, 本研究将计算 Si 原子的位点占据能以判断其合理的晶格占位。在 NbCr₂ 原胞中添加不同含量的 Si 元素后, 所有的掺杂晶胞都进行几何优化以获得相应的结构参数和能量性质。本研究的所有晶体模型均采用基于密度泛函的第一性原理赝势平面波方法的 CASTEP 程序包计算^[9]。由于 NbCr₂ 作为 Cr 基化合物, 在考虑体系的磁性问题时, 通过设置体系的总初始自旋以正视对能量和性能的影响。交换关联能函数由嵌入在广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 计算得到。平面波的截止能量被设置为 360 eV。采用 Monkhorst-Pack 方法得到的 k 点网格为 6×6×6。结构使用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法调整收敛标准, 如 5×10⁻⁵ nm 的公差偏移、0.1 eV/nm 的原子作用力和 0.02 GPa 的应力偏差。单原子能量被限定为 5×10⁻⁶ eV/atom, 自洽场 (SCF) 收敛标准为 1.0×10⁻⁶。

2 结果与分析

2.1 晶格参数

在计算相关参数之前, 需要对晶体结构进行几何优化, 以使系统保持能量最低的稳定状态。计算后的数据如表 1 所示。计算结果表明, 本研究计算数据与理论值^[10-12]和实验值^[13]十分接近, 表明了计算方法的准确性。因本研究采用的计算方法 (GGA-PBE) 与 Long 等人^[10]的相同, 所以计算结果几乎相等。相比较而言, 采用 NFP-GGA 和 FLAPW-LDA 的计算方法与实验结果相差较大。因此, 此方法和计算参数适合于研究 NbCr₂ 的结构参数和电子结构。

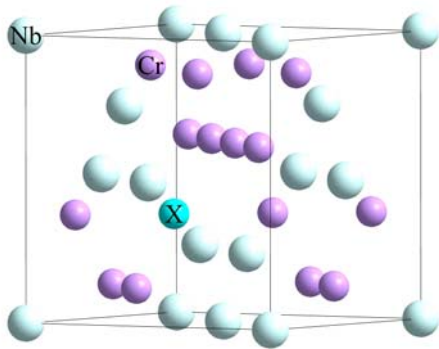


图1 C15 NbCr₂ 的计算模型(图中 X 位点为 Si 原子的置换位)
Fig.1 Computational model of C15 NbCr₂ (the X site in the figure is the replacement site of the Si atom)

表1 理论和实验计算得到的 C15 NbCr₂ 晶格常数 *a* 和晶胞体积 *V*
Table 1 Lattice constant *a* and cell volume *V* of C15 NbCr₂ calculated theoretically and experimentally

Method	<i>a</i> /nm	<i>V</i> /×10 ⁻³ nm ³	Ref.
This work	0.6946	335.158	
GGA-PBE	0.6948	335.460	[10]
NFP-GGA	0.6918	-	[11]
FLAPW-LDA	0.682	-	[12]
Expt.	0.6991	-	[13]

2.2 形成焓与结合能

Si 原子对 NbCr₂ 晶胞中 Cr 或 Nb 位点的占据将直接决定基体相的相稳定性。在此, 元素 Si 的位点占据能计算将成为必要, 位点占据能 E_{site} 被定义为^[14]:

$$E_{\text{site}} = H_{\text{Formation}}^{\text{A}} - H_{\text{Formation}}^{\text{B}} \quad (1)$$

其中, $H_{\text{Formation}}^{\text{A}}$ 和 $H_{\text{Formation}}^{\text{B}}$ 分别为超胞 Nb₈Cr₁₅Si 和 Nb₇SiCr₁₆ 的形成焓。如果 $E_{\text{site}} < 0$, 表明 Si 原子倾向于占据 Cr 位点, 否则倾向于占据 Nb 位点。此时形成焓的计算公式为^[15]:

$$H_{\text{Formation}}^{\text{A}} = E_{\text{tot}}^{\text{Nb}_8\text{Cr}_{15}\text{Si}} - 8E_{\text{solid}}^{\text{Nb}} - 15E_{\text{solid}}^{\text{Cr}} - E_{\text{solid}}^{\text{Si}} \quad (2)$$

$$H_{\text{Formation}}^{\text{B}} = E_{\text{tot}}^{\text{Nb}_7\text{SiCr}_{16}} - 7E_{\text{solid}}^{\text{Nb}} - 16E_{\text{solid}}^{\text{Cr}} - E_{\text{solid}}^{\text{Si}} \quad (3)$$

其中, $E_{\text{tot}}^{\text{Nb}_8\text{Cr}_{15}\text{Si}}$ 和 $E_{\text{tot}}^{\text{Nb}_7\text{SiCr}_{16}}$ 分别是超胞 Nb₈Cr₁₅Si 和 Nb₇SiCr₁₆ 的总能量, 数值分别为 -49 538.395 3 和 -50 452.990 4 eV。 $E_{\text{solid}}^{\text{Nb}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{Cr}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{Si}}$ 分别是晶体 Nb、Cr 和 Si 的总能量, 数值分别为 -1551.6585、-2467.5921 和 -107.1946 eV。计算结果表明, $H_{\text{Formation}}^{\text{A}}$ 和 $H_{\text{Formation}}^{\text{B}}$ 的数值分别为 -4.0438 和 -2.7127 eV, 由此可知位点占据能 $E_{\text{site}} = -1.3311$ eV。根据式 (1) 的定义可知, Si 占据 Cr 位点时系统的稳定性更高, 即 Si 倾向于占据 Cr 位点, 这与实验结果^[5]是相符的, 同时也说明本研究的预测是合理的。

位点占据能的计算表明, Si 原子将对晶胞中的 Cr 原子进行置换固溶, 而不同含量的 Si 对 NbCr₂ 基体进行掺杂必将对其形成能力和稳定性产生影响。在此, 本研究对 Nb₈Cr_{16-x}Si_x (x=0~5) 相的形成焓和结合能进行计算。形成焓的计算公式在前面已经给出, Nb₈Cr_{16-x}Si_x 相形成焓的计算与前面相似, 而结合能的计算根据其定义可以表示为^[16]:

$$E_{\text{binding}} = \frac{[E_{\text{tot}} - lE_{\text{gas}}^{\text{Nb}} - mE_{\text{gas}}^{\text{Cr}} - nE_{\text{gas}}^{\text{Si}}]}{l + m + n} \quad (4)$$

其中, E_{tot} 表示 Nb₈Cr_{16-x}Si_x 相晶体的总能量。 $E_{\text{gas}}^{\text{Nb}}$ 、 $E_{\text{gas}}^{\text{Cr}}$ 和 $E_{\text{gas}}^{\text{Si}}$ 分别是气态原子 Nb、Cr 和 Si 的总能量。 l 、 m 和 n 分别代表模拟模型中 Nb、Cr 和 Ni 原子数。

为模拟气态原子 Nb、Cr 和 Ni，本研究构建了 1 个中心只有 1 个原子的 1 nm×1 nm×1 nm 盒子，计算结果分别为-1543.8008、-2463.8812 和-101.7998 eV。

在模拟合金化添加时，由于本研究考虑的是不同含量的 Si 原子对 Cr 原子进行的置换，Si 原子间的相对位置或将对能量和结构产生影响。在此，本研究以 2 个 Si 原子置换 Cr 原子为例，研究其占据位点的不同是否对体系的能量产生影响。选取的 2 个 Si 原子分别命名为 X1 和 X2，在固定 X1 的位点后，根据两两之间距离的不同，总共可以分为 3 种情况，如图 2 所示。

根据 X1 与 X2 相对位置的不同，依次计算了这 3 种情况下的体系的总能量如表 2 所示。从计算结果可以看出，当不同数量 Si 原子置换 Cr 原子时，Si 原子间的相对位置对体系的总能量影响很小，差值在 0.2 eV 左右，处于合理范围之内，这也意味着 Si 原子的相对位置对于形成焓和结合能的影响非常小。此外，Cr 原子的 Wyckoff 位点为 16d，由晶胞中原子的对称性可知，Cr 原子有 16 个等价原子。因此，这也说明了对不同位点 Cr 原子的置换理论上是不影响其能量的计算。为简化计算，在考虑不同数量 Si 原子对 Cr 原子进行置换时，本研究采取随机均匀置换方式。

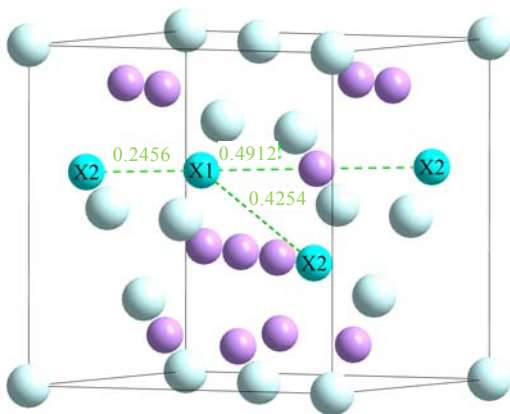


图 2 Si 原子 X1 与 X2 在置换 Cr 原子时在晶胞中的占位情况
Fig.2 Occupation of Si atoms X1 and X2 in the crystal cell when replacing Cr atoms

表 2 Si 原子 X1 与 X2 在不同占位下的总能量

Table 2 Total energies of Si atoms X1 and X2 at different sites

	Site 1	Site 2	Site 3
Distance/nm	0.2456	0.4254	0.4912
Energy/eV	-47 178.116 2	-47 178.327 1	-47 178.215 4

对 Nb₈Cr_{16-x}Si_x 相总能量依次进行计算之后，其数值分别为-51 897.977 3、-49 538.395 3、-47 178.116 2、-44 817.844 7、-42 457.974 1、-40 098.097 5 eV。结合不同状态下 Nb、Cr 和 Si 原子的能量，形成焓和结合能的计算结果如图 3 所示。

从图中可知，随着 Si 含量的增加，形成焓与结合能两者数值的绝对值都呈现上升的趋势。对于形成焓而言，其物理意义为金属形成合金放出或吸收的能量，表示材料的形成能力。从图 3 可知，随着 Si 含量的增加，材料的形成能力逐步增强，这表明 Si 的添加能够促进 NbCr₂ 的形成且形成能力随 Si 含量的增加而增强。

另一方面，NbCr₂ 的结合能也随 Si 含量的增加而增长。结合能是指自由原子结合为晶体所释放的能力，它表示材料的稳定性。可见 Si 的添加也有助于 NbCr₂ 稳定性的增长，但增长较为缓慢。观察发现，Nb、Cr 和 Si 原子的核外电子排布式分别为 5s¹4d⁴、4s¹3d⁵ 和 3s²3p²。Si 原子的核外价电子数量是低于 Cr 原子的，即在 Si 原子依次置换晶胞中的 Cr 原子的过程中，Nb₈Cr_{16-x}Si_x(x=0~5) 相的价电子浓度 e/a 是不断减少的。然而，Laves 相的相稳定性是与电子浓度密切相关的^[17]。这可能是导致 NbCr₂ 基体稳定性增长的原因。

2.3 原子自由体积

合金化策略是改善 Laves 相室温脆性和变形能力的主要方法之一。实验研究已经表明 Laves 相的变形机制为同步剪切^[18]。在前面谈到 AB₂ 型 Laves 相的理想原子比 R_A/R_B (R_A 和 R_B 为 A 和 B 原子的半径) 为 1.225。在这种理想的情况下，晶体的结构将达到最紧密堆积的状态，这使得材料在发生剪切变形时原子的运动变得极为困难^[19]。值得注意的是，Laves 相在很

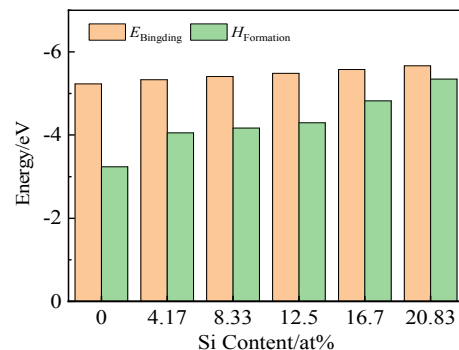


图 3 NbCr₂ 的形成焓和结合能与 Si 含量的关系
Fig.3 Formation enthalpy and binding energy of NbCr₂ as a function of Si content

大程度上是受几何空间填充原理的控制,其溶解度与 A 和 B 原子的膨胀或收缩能力有关,这意味着固溶原子的添加将直接改变其固有原子比 R_A/R_B ,从而偏离理想原子比 1.225。因此,这给出一个启示:通过掺杂三元原子 C 使得 $R_A > R_C > R_B$,将有效地拓宽三元合金相场,从而扩大原子自由体积(硬球模型中没有被原子填充的空间)。Lu 等人^[6]表示原子自由体积的增加将使得组分原子的上下运动变得平滑,最终利于剪切变形的发生和提高韧性。Long 等人^[10]基于此方法,提出将原子自由体积作为一个指标,以提高同步剪切能力,从而表征材料的断裂韧性。可以肯定的是,由于原子的尺寸差异,在不同含量的 Si 原子置换 Cr 原子时,晶体的总体积以及原子自由体积都将发生改变。因此,本研究重点关注不同 Si 含量下的原子自由体积,以了解其对材料变形能力的影响。

基于前面的 Si 原子 X1 与 X2,本研究同样计算了这 3 种情况下的晶胞总体积,计算结果分别为 0.344 393、0.344 259 和 0.344 326 nm³。由此可知,尽管 Si 原子相对位置的不同会对晶体总体积产生细微影响(差值在 10⁻⁴ nm³ 左右),但并不阻碍结论的得出。在此,本研究首先计算了 Nb₈Cr_{16-x}Si_x(x=0~5)相的晶胞总体积如图 4 所示。

从图中可知,在置换了不同数量的 Cr 原子后,晶胞的总体积较原 NbCr₂ 晶胞都得到了增加。不难理解,因 $R_{Si} > R_{Cr}$,所以在置换了不同数量的 Cr 原子后,其晶胞体积相应增大。但是从增长的趋势来看,并不是随 Si 原子含量的增加而线性增长的,这意味着在 Si 含量满足某个特定值时,晶胞中的原子自由体积会达到一个极值。根据前面 Long 等人的观点,此时材料的变形能力最佳,即韧性最好。而原子自由体积由原子体积和晶胞体积共同决定,它可以表示为^[10]:

$$(1 - \eta) \times a^3 = 4 / 3\pi (lR_{Si}^3 + mR_{Nb}^3 + nR_{Cr}^3) \quad (5)$$

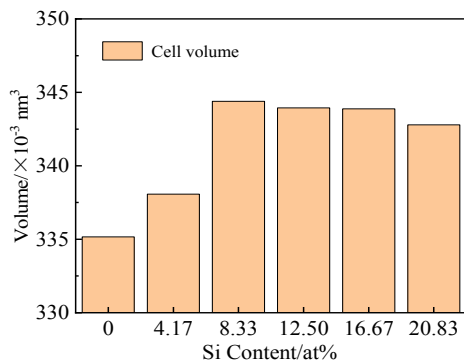


图4 NbCr₂的晶胞体积与Si含量的关系

Fig.4 Relationship between the cell volume of NbCr₂ and Si content

其中, R_{Si} 、 R_{Nb} 和 R_{Cr} 分别是原子 Si、Nb 和 Cr 的半径,数值分别为 1.34、1.47 和 1.28 nm。 l 、 m 和 n 分别是原子 Si、Nb 和 Cr 的原子个数。 η 和 a 分别是原子自由体积和晶格常数。为了便于与断裂韧性进行对照,本研究将原子自由体积计算结果和断裂韧性实验数值^[6]分别进行了表示并显示于图 5。NbCr₂ 基体相的原子自由体积为 26.30%,这与理论值^[10](26.36%)是十分接近的,说明本研究的计算方法是较为合理的。在此基础上, Nb₈Cr_{16-x}Si_x(x=0~5)相的原子自由体积也被计算,如图 5 中的黑色曲线所示。可以明显看到,在掺杂不同含量的 Si 原子后, NbCr₂ 晶胞的原子自由体积均得到增加,其曲线走势与断裂韧性(图 5 红色曲线)近似一致,均表现为先增长达到最大值后再下降。通过观察发现, Si 含量为 8.33at%(Nb₈Cr₁₄Si₂)时,材料取得最大原子自由体积,即此时的断裂韧性最优,其次是在 12.50at%(Nb₈Cr₁₃Si₃)处。从实验结果来看, Si 含量为 11.41at%(5%, 质量分数)^[6]时, NbCr₂ 取得最好的韧性。

究其原因,首先本研究采取的是单个原子的依次掺杂,所以无法获得任意含量处的原子自由体积,但 Si 含量 11.41at% 处于 8.33at% 与 12.50at% 之间,表明本研究的预测结果是十分靠近实验结果的。其次,本研究的晶体模型采取的是置换固溶,即晶胞内的总原子数量是保持一定的(24)。但是在进行实验时, Si 在取代 NbCr₂ 晶胞中的 Cr 原子的同时,多余的 Cr 原子并没有排除晶体之外,而是以点缺陷的形式存在。第 1 种情况是 Cr 原子占据自己的点阵位点,造成另一原子的点阵位点上形成结构空位。第 2 种情况是 Cr 原子直接占据另一原子的点阵位点形成反位置缺陷。这种点缺陷的存在被认为是有助于同步肖克利位错的运动^[20]。因为它会使 Laves 相中的组织变得不再紧密,从而可能促进同步剪切变形机制,提高 Laves 相的韧性。因此,在实验过程中,其增韧机制不仅有合金化增韧,还有点缺陷增韧,而模拟过程中仅考虑合金化增韧。

2.4 DOS 分析

为了解 Si 合金化对 NbCr₂ 电子结构的影响,计算了 Nb₈Cr_{16-x}Si_x(x=0~5)晶体的总态密度 DOS,如图 6 所示。由于费米能级附近的电子在化学键的形成中起主要作用^[21],本研究选取了 -12~6 eV 能级区间的 DOS 进行显示,图中的虚线 E_F 为费米能级。从图 6a 可知,多条能态均跨越费米能级,这体现了金属间化合物的金属特性。观察可知, NbCr₂ 基体相中的总态密度主要由 Nb 原子的 4d 态电子和 Cr 原子的 3d 态电子所贡献,而其他的 s 态电子和 p 态电子则贡献较少,这意

味着 d 电子对于 NbCr₂ 化合物的形成起主要作用, 但从 DOS 出现的较大尖峰可知 d 电子相对比较局域化且能带较窄。同时, d 电子之间的相互杂化使得 Nb 原子和 Cr 原子相互键合生成了 Nb-Cr 键。从中间深深凹陷的赭能隙可知, Nb 和 Cr 原子之间的杂化程度很高, 表现了其强大的共价性, 也从侧面说明了 NbCr₂ 具有室温脆性的原因。

另外, 费米能级处于赭能隙的右侧, 表明价电子占据了所有的成键态并包括部分的反键态, 这对于材料的稳定性是不利的^[15]。然而, 在 Si 原子置换 Cr 原子后, Nb₈Cr_{16-x}Si_x 相(图 6 中用不同 Si 含量进行表示)的 DOS 都向右发生了移动(图 6b~6d 所示), 这主要是源于 d 电子数量的减少, 引起价电子对反键态的占据减少, 导致费米能级逐渐靠近赭能隙的峰谷。费米能级处于赭能隙的峰谷时, 系统具有最稳定状态^[22]。因此, DOS 的右移使得费米能级向赭能隙峰谷靠近稳定了系统结构, 这揭示了 Si 合金化使 NbCr₂ 基体相逐渐稳定的本质原因。

进一步观察发现, 随着 Si 原子的添加, 在 -12~-8 eV 能级附近出现一些新的成键峰(图 6b~6d 中的箭头所示), 这表明 Si 原子已与晶胞中 Nb 和 Cr 原子形成键合作用。此时, Nb₈Cr_{16-x}Si_x 相中的成键峰都表现出下降和展宽, 且赭能隙逐渐变窄并近似呈现消失的状态。这表明 Si 的置换固溶削弱了 NbCr₂ 基体相中的 Nb-Cr 键的结合强度。这使得 NbCr₂ 在发生剪切变

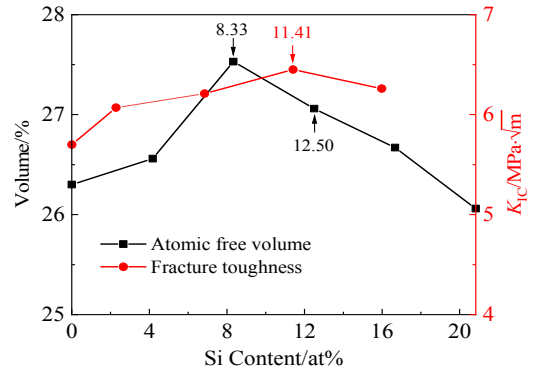


图 5 NbCr₂ 的原子自由体积和断裂韧性与 Si 含量的关系
Fig.5 Atomic free volume and fracture toughness^[6] of NbCr₂ as a function of Si content

形时, 破坏其化学键的困难程度得到降低, 材料的变形能够得到顺利进行, 从而提高了其塑性变形能力。因此, Si 合金化提高 NbCr₂ 断裂韧性的本质原因是削弱了 Nb-Cr 原子之间的键合作用。

2.5 讨论

目前, NbCr₂ Laves 相关于稳定性和断裂韧性的研究, 已在实验方面得到大量开展, 并都取得不错的成果。在理论研究方面, 不管是静水压力下的力学稳定性^[23]还是三元合金相的稳定性^[15], 也都得到相应的结论。然而, 关于材料断裂韧性的研究, 更多的是基于

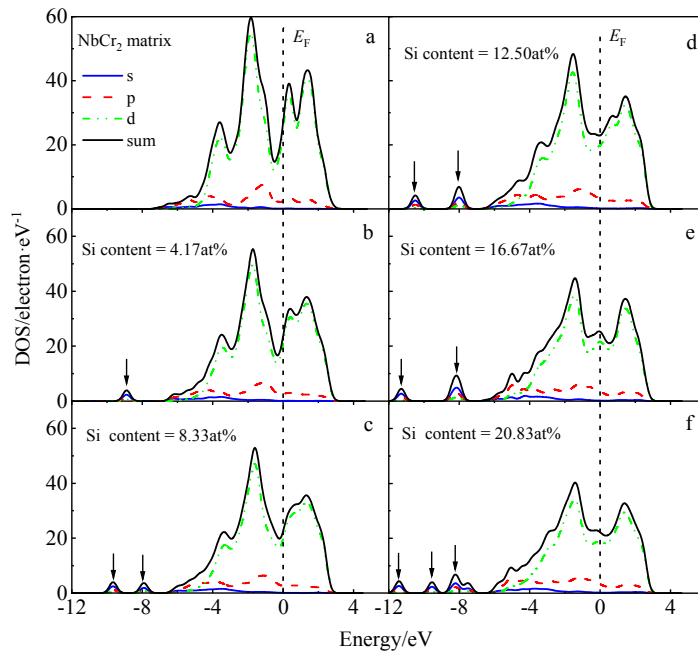


图 6 Nb₈Cr_{16-x}Si_x(x=0~5)晶体的电子态密度

Fig.6 Electronic densities of states of Nb₈Cr_{16-x}Si_x(x=0~5) crystal with different Si contents: (a) NbCr₂ matrix, (b) 4.17at%, (c) 8.33at%, (d) 12.50at%, (e) 16.67at%, and (f) 20.83at%

经验性的判断,不同的作者提出了几种韧性准则,主要有 Pugh^[24]准则 (B/G)、Cauchy^[25]压力参数 ($C_{12}-C_{44}$) 以及泊松比 (ν)^[26]准则。其中, Pugh 准则表示, B/G 比值可以用于区分韧性 ($B/G > 1.75$) 和脆性 ($B/G < 1.75$) 材料; Cauchy 压力参数表示, 压力值的正负可以体现材料的韧性 ($C_{12}-C_{44} > 0$) 和脆性 ($C_{12}-C_{44} < 0$); 泊松比表示, 若 $\nu > 0.26$, 则材料是易延展的, 否则表现为脆性。为检验这些韧性准则是否适用于 C15 NbCr₂, Long 等人^[27]就其力学性能进行了针对性的计算, 结果表示, C15 NbCr₂ Laves 相的力学性能并不适用这些准则。不仅如此, 其他类似的 XCr₂ Laves 相同样表现出超出这些准则的力学性能。因此, 一个广泛适用的韧性判据仍是值得期望的。本研究的工作希望为 Laves 相详细和全面的研究提供一个新的启示。

3 结 论

1) 位点占据能计算表示, Si 原子倾向于占据 Cr 位点。形成焓和结合能的计算表明, 随着 Si 含量的增加 NbCr₂ 基体的形成能力和稳定性均得到增长且与 Si 含量呈现出明显的线性相关性。

2) 原子自由体积计算表明, 随着 Si 含量的增加 Nb₈Cr_{16-x}Si_x ($x=0\sim 5$) 相的晶胞体积和原子自由体积较 NbCr₂ 基体相均得到增长。在 Si 含量为 8.33at% (Nb₈Cr₁₄Si₂) 处, NbCr₂ 的原子自由体积取得最大值, 这意味着最优的断裂韧性。

3) 电子结构计算表明, Si 合金化引起 DOS 右移, 导致费米能级向赝能隙峰谷靠近, 稳定了 NbCr₂ 基体相。与此同时, 所有成键峰均表现为下降和展宽, 赝能隙表现为变窄和消失, 这削弱了 Nb-Cr 原子的键合强度, 使得材料的变形能力得到提高。

参考文献 References

- [1] Gao F, Li S M, Li K W. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 826: 154-130
- [2] Takasugi T, Yoshida M, Hanada S. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(2): 669
- [3] Liu C T, Zhu J H, Brady M P *et al. Intermetallics*[J], 2000, 8(9-11): 1119
- [4] Zheng Haizhong(郑海忠), Lu Shiqiang(鲁世强), Xiao Xuan(肖旋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(1): 178
- [5] Deng L P, Lu S Q, Tang B B *et al. Vacuum*[J], 2018, 152: 312
- [6] Lu S Q, Zheng H Z, Deng L P *et al. Materials & Design*[J], 2013, 51: 432
- [7] Peng L, Takizawa S, Ikeda K-I *et al. Intermetallics*[J], 2019, 110: 106-457
- [8] Li C L, Kuo J, Wang B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(1): 65
- [9] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J *et al. Journal of Physics Condensed Matter*[J], 2002, 14(11): 2717
- [10] Long Q X, Wang J C, Du Y *et al. Computational Materials Science*[J], 2016, 123: 59
- [11] Mayer B, Anton H, Bott E *et al. Intermetallics*[J], 2003, 11(1): 23
- [12] Hong S, Fu C L. *Intermetallics*[J], 1999, 7(1): 5
- [13] Chu F, He Y, Thoma D J *et al. Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 33(8): 1295
- [14] Geng C Y, Wang C Y, Yu T. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(18): 5427
- [15] Yao Q, Sun J, Zhang Y *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54(13): 3585
- [16] Medvedeva N I, Gornostyrev Y N, Novikov D L *et al. Acta Materialia*[J], 1998, 46(10): 3433
- [17] Zhu J H, Liu C T, Liaw P K. *Intermetallics*[J], 1999, 7(9): 1011
- [18] Zhu J H, Pike L M, Liu C T *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47(7): 2003
- [19] Nakagawa Y, Ohta T, Kaneno Y *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(11): 3469
- [20] Hazzledine P M, Pirouz P. *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 28(10): 1277
- [21] Zhang Y J, Zhang J X, Li P *et al. Philosophical Magazine*[J], 2018, 98(32): 2879
- [22] Yao Q, Sun J, Lin D *et al. Intermetallics*[J], 2007, 15(5-6): 694
- [23] Sun F, Zhang J X, Mao S C *et al. Solid State Communications*[J], 2013, 174: 46
- [24] Pugh S F. *Philosophical Magazine*[J], 1954, 45(367): 823
- [25] Pettifor D G. *Materials Science and Technology*[J], 1992, 8(4): 345
- [26] Liu Y W, Li X, Yang Y L *et al. Desalination*[J], 2015, 355: 75
- [27] Long Q X, Nie X W, Shang S L *et al. Computational Materials Science*[J], 2016, 121: 167

Effect of Si Alloying on Stability and Fracture Toughness of C15 NbCr₂ Laves Phase: First-Principles Study

Huang Haitang¹, Li Guifa¹, Xiao Xuan¹, Lu Shiqiang¹, Peng Ping²

(1. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

(2. Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Based on the first-principles calculation method, the effects of Si alloying on the stability and fracture toughness of the C15 NbCr₂ Laves phase were studied by calculating the enthalpy of formation, binding energy, atomic free volume and electronic structure. The site occupation energy indicates that Si tends to occupy the Cr site. The calculation of formation enthalpy and binding energy shows that the formation ability and stability of the Nb₈Cr_{16-x}Si_x(x=0~5) phase are enhanced with the increase of Si content and maintain a linear correlation with Si content. The atomic free volume calculation shows that the atomic free volume of the Nb₈Cr_{16-x}Si_x phase is higher than that of the NbCr₂ matrix phase, and the atomic free volume reaches the maximum when the content of Si is 8.33at% (Nb₈Cr₁₄Si₂), that is, the fracture toughness is the best. The electronic structure calculation shows that Si alloying makes the DOS curve shift to the right and the Fermi level approaches to the pseudo-energy gap, which stabilizes the NbCr₂ matrix phase. Meanwhile, all the bonding peaks decrease and widen, which weakens the bonding strength of Nb-Cr atoms and makes the shear deformation easy to carry out, thus improving the toughness.

Key words: NbCr₂ Laves phase; fracture toughness; first principle; electronic structure

Corresponding author: Lu Shiqiang, Ph. D., Professor, School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, Tel: 0086-791-83863039, E-mail: niatlusq@nchu.edu.cn