

Cr、Mo 对 $\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ 力学性能和电子结构影响的第一性原理计算

陈 煜^{1,2}, 姚正军², 张平则², 罗西希², 韩培德³

(1. 南京工业职业技术学院, 江苏 南京 210046)

(2. 南京航空航天大学, 江苏 南京 211100)

(3. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了 Cr、Mo 在 $\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ 金属间化合物中的占位以及对 Fe_3Al 力学性能和电子结构的影响。研究显示: Cr、Mo 在 Fe_3Al 中优先替代 Al 原子; Cr、Mo 的添加均提升了 Fe_3Al 的体模量、剪切模量、弹性模量以及塑性, 其中 Mo 对 Fe_3Al 的模量以及塑性的提升效果更明显; Cr 和 Mo 同时添加提高了 Fe_3Al 的体模量、剪切模量、弹性模量, 然而略微降低了其塑性。电子结构和电荷密度分析表明: Cr、Mo 对 Fe_3Al 力学性能提高的主要原因是 Cr、Mo 的 s, p 和 d 轨道电子参与了 Fe_3Al 的电子杂化, Cr、Mo 增加了 Fe_3Al 的成键峰数量, 且增加了 Fe_3Al 中原子间的重叠电子数。此外, Cr、Mo 减弱了 Fe_3Al 中 Fe-Fe 间电子云的方向性。

关键词: $\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ 金属间化合物; 合金化效应; 第一性原理; 力学性能; 电子结构

中图分类号: TG111.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-2863-07

$\text{DO}_3\text{-Fe}_3\text{Al}$ 金属间化合物是一种有广泛应用前景, 面向中高温应用的结构材料^[1-5]。 Fe_3Al 具有诸如密度低, 成本低廉, 以及在氧化和硫化环境下优良的高温耐腐蚀等优点。然而, Fe_3Al 的室温韧性不足和强度低阻碍了其广泛应用, 因此提高 Fe_3Al 的韧性和综合力学性能是重要课题。合金化方法是解决这一课题的重要途径^[6,7]。已有的研究表明, Cr 的合金化可以有效地改善 Al 含量在 25at%~28at% 的 Fe_3Al 的室温脆性^[8-10], Al 含量为 28at% 的 Fe_3Al 中 Cr 的含量在 2at%~6at% 具有改善加工性能和提高韧性的作用, 室温下其极限强度为 514.4 MPa, 延伸率为 3.7%; 以原子比为 2%, 4% 和 6% 添加 Cr 后的极限强度分别为 638.5, 553.4 和 535.4 MPa, 延伸率分别为 9.4%, 8.2% 和 8.4%^[11]; Al 含量为 26at% 的 Fe_3Al 中, 在 600 °C 时, 固溶 2at%~4at% 的 Mo 使其屈服强度由不足 210 MPa 提高至约 370 MPa^[12]。小含量的 Zr(不足 1at%) 可以通过强化晶界提高其塑性^[13]。已有的实验结果显示了合金元素固溶对 Fe_3Al 力学性能的影响, 但尚有微观机理未得到阐明。

本文采用密度泛函理论的第一性原理方法, 研究了 Cr、Mo 对 Fe_3Al 金属间化合物力学性能影响的电

子结构机理。基于密度泛函理论采用广义梯度近似泛函, 计算了 Fe_3Al 的晶格常数、合金元素替代 Fe 或 Al 原子的结合能、弹性常数以及力学模量, 拟合了体模量等平衡态性质, 探索了 Cr、Mo 固溶替代 Fe_3Al 的优先占位结构、对 Fe_3Al 力学性能的影响、态密度以及电荷密度分布情况, 从固溶键合的角度揭示 Cr、Mo 对 Fe_3Al 力学性能影响的机理。

1 计算方法与模型

本文采用基于密度泛函平面波赝势方法的量子力学软件包 CASTEP^[14,15] 进行计算。交换关联能采用广域梯度近似 (GGA) 的 PW-91^[16]。原子赝势采用超软 (Ultrasoft) 赝势, 电子弛豫采用 BFGS(broyden flecher goldfarb shanno) 共轭梯度法, 采用自洽迭代 (SCF) 法进行计算。平面波截断能取 420.0 eV。为获得与布里渊 K 点网格数无关的能量结果, 进行了多次试验。K 点为 $22 \times 22 \times 22$ 及以上时, 能量的误差小于 1×10^{-5} eV。因此, 本文布里渊 K 点网格数设置为 $22 \times 22 \times 22$ 。几何结构优化的收敛条件设为: 体系总能量的收敛值为 1.0×10^{-5} eV atom⁻¹, 各原子受力均在 0.5 eV nm 以下, 应力偏差在 0.1 GPa 以下, 公差偏移小

收稿日期: 2016-10-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51371097); 江苏省“六大人才高峰”第十二批高层次人才项目 (YPC16005-PT); 江苏省“青蓝工程”项目; 江苏省“高级访问工程师”项目

作者简介: 陈 煜, 女, 1974 年生, 博士生, 副教授, 南京工业职业技术学院计算机与软件学院, 江苏 南京 210046, 电话: 025-85864048, E-mail: chen2@niit.edu.cn

于 0.0002 nm，SCF 收敛能量为 1.0×10^{-6} eV atom⁻¹。优化了晶格常数，设置了电子自旋。

DO₃-Fe₃Al 具有空间群为 fm-3m 的对称结构，计算模型如图 1a 所示。Fe 原子有两种位置，一种是位于小晶胞的顶点，用 Fe- I 表示，另一种是位于小晶胞的中心位置，用 Fe- II 表示。体系中共包含 16 个原子，其中 Fe 原子 12 个(4 个 Fe- I 和 8 个 Fe- II 原子)，Al 原子 4 个，整个体系可以记作 Fe₁₂Al₄。Cr、Mo 固溶替代 Fe₃Al 的合金化模型的建立方法为：首先，合金元素 Cr、Mo 分别替代 Fe₁₂Al₄ 中的 1 个 Al 原子、1 个 Fe- I 原子或 1 个 Fe- II 原子，然后对替代后的结构进行几何优化以及静态能量计算。通过不同结构结合能的计算结果，确定最稳定的结构为后续计算所采用的 Cr、Mo 固溶替代 DO₃-Fe₃Al 的模型。2.1 中结合能的计算结果显示，Cr、Mo 替代 Al 原子的结构最稳定，因此后续计算中 DO₃-Fe₃Al 的合金化模型采用如图 1b 所示的 Fe₁₂XAl₃(X=Cr, Mo)结构，合金元素的含量为 6.25%。为了讨论 Cr 和 Mo 同时固溶对 Fe₃Al 的影响，建立了 Fe₁₂Al₄ 的 2×1×1 的超胞 Fe₂₄Al₈，Cr 和 Mo 分别替代超胞中的 1 个 Al 原子，其体系表示为 Fe₂₄CrMoAl₆，如图 1c 所示，Cr 和 Mo 的含量均为 6.25%。

2 计算结果与分析

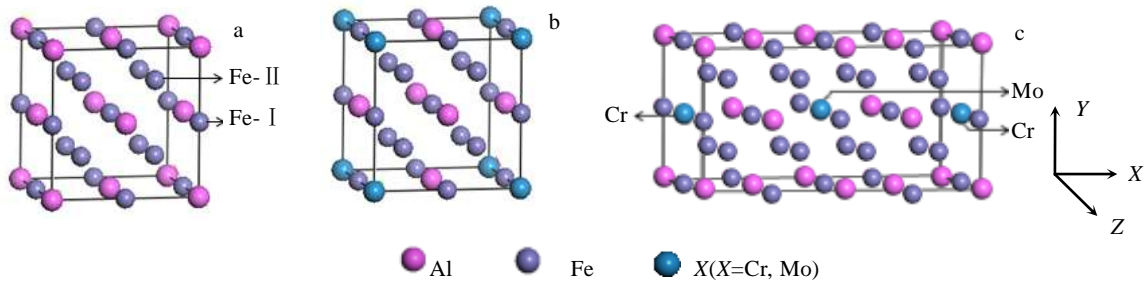


图 1 Fe₃Al, Fe₁₂XAl₃(X=Cr, Mo), Fe₂₄CrMoAl₆ 晶体结构

Fig.1 Crystal structure models of Fe₃Al (a), Fe₁₂XAl₃(X=Cr, Mo) (b), and Fe₂₄CrMoAl₆ (c)

表 1 结合能和替换原子

Table 1 Cohesive energy and substituted atom		
	Cohesive energy/eV	Substituted atom
Fe ₁₂ CrAl ₃	-10.143	Al
Fe ₁₁ CrAl ₄	-9.6996	Fe- I
Fe ₁₁ CrAl ₄	-9.6882	Fe- II
Fe ₁₂ MoAl ₃	-10.168	Al
Fe ₁₁ MoAl ₄	-9.742	Fe- I
Fe ₁₁ MoAl ₄	-9.6928	Fe- II

2.1 Cr、Mo 在 Fe₃Al 中的占位

研究 Cr、Mo 对 Fe₃Al 的固溶替代效应，需先确定 Cr、Mo 在 Fe₁₂Al₄ 晶胞中的优先占位。分别构筑 Cr、Mo 替代 Al、Fe- I 和 Fe- II 的模型。经过结构优化后，计算静态能量，计算结合能并根据结果判断 Cr、Mo 的占位情况。式(1)为 Fe-X-Al 结合能计算公式：

$$E_{\text{For}}(\text{Fe}_a\text{X}_b\text{Al}_c) = \frac{E_{\text{Tot}}(\text{Fe}_a\text{X}_b\text{Al}_c) - aE(\text{Fe}) - bE(\text{X}) - cE(\text{Al})}{a + b + c} \quad (1)$$

其中， $E_{\text{For}}(\text{Fe}_a\text{X}_b\text{Al}_c)$ 、 $E_{\text{Tot}}(\text{Fe}_a\text{X}_b\text{Al}_c)$ 、 $E(\text{Fe})$ 、 $E(\text{X})$ 和 $E(\text{Al})$ 分别为 Fe-X-Al 的结合能、总能量、Fe、合金元素和 Al 的原子能量， a 、 b 、 c 分别为 Fe、合金元素和 Al 原子的个数。

表 1 中列出了 Cr、Mo 合金元素分别替代 Fe₁₂Al₄ 中 1 个 Al 原子、1 个 Fe- I 原子和 1 个 Fe- II 原子的结合能。计算结果显示，合金元素替代 Al 的结构比替代 Fe 的 2 种结构更稳定。

2.2 物态方程拟合平衡态性质

采用能量-体积 (E - V) 状态方程(EOS)拟合材料的诸如晶格常数和体模量等平衡性质的结果较直接基于第一性原理计算所获得的更为准确。本文首先通过第一原理计算了对应不同体积的总能，然后采用如式 (2) 所示的具有 4 个参数的 Birch-Murnaghan 状态方程^[17]，得到 Fe₃Al 的能量-体积曲线。

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (2)$$

式(2)中的 V_0 、 E_0 、 B_0 和 B'_0 分别表示体积、能量、体模量以及体模量的误差值。图 2 为 Fe₃Al 的 E - V 曲线。

表 2 中列出了拟合的 Fe₃Al 晶格常数和体模量。表明拟合的晶格常数与实验值吻合较好，与实验数据的误差在 0.68%~2.3%之间，拟合的体模量与实验值较为接近，与实验数据的误差范围在 2.54%~7.2%之间，均小于 10%。

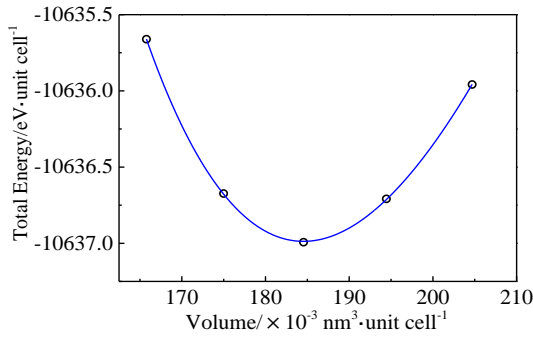


图 2 Fe₃Al 的 E-V 曲线
Fig.2 E-V curve of Fe₃Al

表 2 拟合的 Fe₃Al 晶格常数和体模量

	Lattice parameter/nm	B _{EOS} /GPa	B/GPa
This work	0.569319	182.217	
Refs.	0.5739 ^[18]		172.2 ^[18]
	0.5732 ^[19]		170 ^[20]
	0.5827 ^[21]		177.7 ^[21]

2.3 弹性常数和弹性性能

为了分析材料的性质, 准确获得表征材料性能的弹性常数非常重要。本研究采用应力-应变原理计算弹性常数, 即施加应变 ε 到 Fe₃Al 晶体结构上从而得到应力 σ 。 ε 和 σ 均为由 9 个量组成的张量, 由于应变和应力张量所具有的对称性, ε 和 σ 可分别表示为式(3)和式(4):

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6/2 & \varepsilon_5/2 \\ \varepsilon_6/2 & \varepsilon_2 & \varepsilon_4/2 \\ \varepsilon_5/2 & \varepsilon_4/2 & \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix} \quad (4)$$

变形矩阵 R' 的计算公式为式(5):

$$R' = R(I + \varepsilon) \quad (5)$$

其中, R 为未变形的向量, I 为 3×3 的单位矩阵, ε 为应变矩阵。

将式(3)的应变矩阵形式代入式(5)中, 变形矩阵 R' 可表示为式(6):

$$R' = R \begin{pmatrix} 1 + \varepsilon_1 & \varepsilon_6/2 & \varepsilon_5/2 \\ \varepsilon_6/2 & 1 + \varepsilon_2 & \varepsilon_4/2 \\ \varepsilon_5/2 & \varepsilon_4/2 & 1 + \varepsilon_3 \end{pmatrix} \quad (6)$$

式(7)为广义的胡可定理:

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad (7)$$

其中 C_{ij} 为 6×6 的弹性常数矩阵 C 的元素, 式(8)为式(7)的展开表达式。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (8)$$

由于立方晶体中存在如下对称关系: $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$, 弹性常数矩阵 C 可表示为式(9):

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (9)$$

本文取应变 $(x, 0, 0, 0, 0, 0)$ 进行计算, 分别令 $x = \pm 0.001$ 和 $x = \pm 0.003$, 从而得到充足的非零应力, 对 Fe₃Al、Fe₁₂CrAl₃ 和 Fe₁₂MoAl₃ 模型进行晶体结构的几何优化后计算弹性常数, 表 3 中列出了计算所获得的弹性常数 C_{11} , C_{12} 和 C_{44} 。

综合以上晶格常数、体模量的拟合值以及弹性常数的计算结果, 表明本研究的计算结果与已有的研究结果^[9,11]较为接近, 其误差值均在合理范围之内, 因此, 可以确定本文采用的计算方法和参数设置合理, 计算结果可靠。

本文中的体模量(B)、剪切模量(G)以及杨氏模量(E)采用 Hill 算法^[22]计算, 计算公式为式(10)~(14), 其中剪切模量(G)为 Voigt 算法和 Reuss 算法计算值 G_V 和 G_R 的平均值。

表 3 Fe₃Al, Fe₁₂XAl₃ ($X = Cr, Mo$) 和 Fe₂₄CrMoAl₆ 的弹性常数
Table 3 Elastic constants of Fe₃Al, Fe₁₂XAl₃ ($X = Cr, Mo$) and Fe₂₄CrMoAl₆ (GPa)

		C_{11}	C_{12}	C_{44}
Fe ₃ Al	This work	232.42	167.89	157.50
	Expt.	262 ^[9]	156 ^[9]	162 ^[9]
		212.5 ^[11]	160.2 ^[11]	124.8 ^[11]
Fe ₁₂ CrAl ₃	This work	247.36	164.54	151.11
Fe ₁₂ MoAl ₃	This work	266.04	169.61	147.62
Fe ₂₄ CrMoAl ₆	This work	256.21	158.37	148.83

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (10)$$

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

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

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (13)$$

$$E = \frac{9GB}{G + 3B} \quad (14)$$

图 3 为 Fe₃Al、Fe₁₂CrAl₃、Fe₁₂MoAl₃ 和 Fe₂₄CrMoAl₆ 的力学模量值。立方晶体结构的弹性常数和体模量要满足机械平衡条件: C₁₁>0, C₄₄>0, C₁₁+2C₁₂>0, C₁₁>C₁₂, C₁₁>B>C₁₂。本文计算的弹性常数和体模量均满足机械平衡条件, 表明 Fe₃Al、Fe₁₂CrAl₃、Fe₁₂MoAl₃ 以及 Fe₂₄CrMoAl₆ 结构均稳定。图 3 显示 Fe₃Al、Fe₁₂CrAl₃、Fe₁₂MoAl₃ 和 Fe₂₄CrMoAl₆ 的剪切模量值和杨氏模量值的趋势一致, 其顺序为: Fe₂₄CrMoAl₆>Fe₁₂MoAl₃>Fe₁₂CrAl₃>Fe₃Al, 而体模量的趋势略有不同, 其顺序为: Fe₁₂MoAl₃>Fe₁₂CrAl₃>Fe₂₄CrMoAl₆>Fe₃Al。

Cauchy 压力常数(C_P)可以用于预测 L₁₂ 型立方晶系材料的延性或脆性^[23], 其计算公式为式(15)所示:

$$C_P = C_{12} - C_{44} \quad (15)$$

Cauchy 压力常数值大于 0, 可认为材料呈现韧性, 且数值越大, 韧性越强; Cauchy 压力常数值小于 0, 则认为材料呈现脆性, 且绝对值越大, 脆性越大。图 4 为 Fe₃Al、Fe₁₂CrAl₃、Fe₁₂MoAl₃ 和 Fe₂₄CrMoAl₆ 的 Cauchy 压力常数折线图。图 4 中 Fe₃Al 的 Cauchy 压力常数为正, 显示 Fe₃Al 为本征延性, 与文献的研究结果一致^[24]。从图 4 中也看出: Fe₃Al、Fe₁₂CrAl₃、Fe₁₂MoAl₃ 和 Fe₂₄CrMoAl₆ 的 Cauchy 压力常数均大于 0, 表明这 4 种相均为本征韧性, 且 Cauchy 压力常数的顺序为: Fe₁₂MoAl₃>Fe₁₂CrAl₃>Fe₃Al>Fe₂₄CrMoAl₆, 表明分别添加 Cr、Mo 提高了 Fe₃Al 的塑性, 而同时添加 Cr 和 Mo 则使 Fe₃Al 的塑性有微小的降低。

2.4 Cr、Mo 对 Fe₃Al 态密度影响的分析

态密度分析是常用的分析合金电子结构的方法。为了进一步明确各个轨道电子对态密度的贡献, 本文计算了合金前后各相的电子总态密度 (TDOS) 和分态密度 (PDOS)。图 5 列出了 Fe₁₂Al₄、Fe₁₂CrAl₃ 以及 Fe₁₂MoAl₃ 的电子总态密度图和分态密度图。如图 5a 所示, Fe₁₂Al₄ 在 Fermi 能级两侧位置出现有一定差距的 2 个峰值, Fermi 能级处于反键化与键化间的虚能隙, 成键电子能量主要分布在 -9.022~10.012 eV 范围内。Fe-d 轨道电子对成键起主要作用, Fe-s, Fe-p, Al-s, Al-p 轨道电子杂

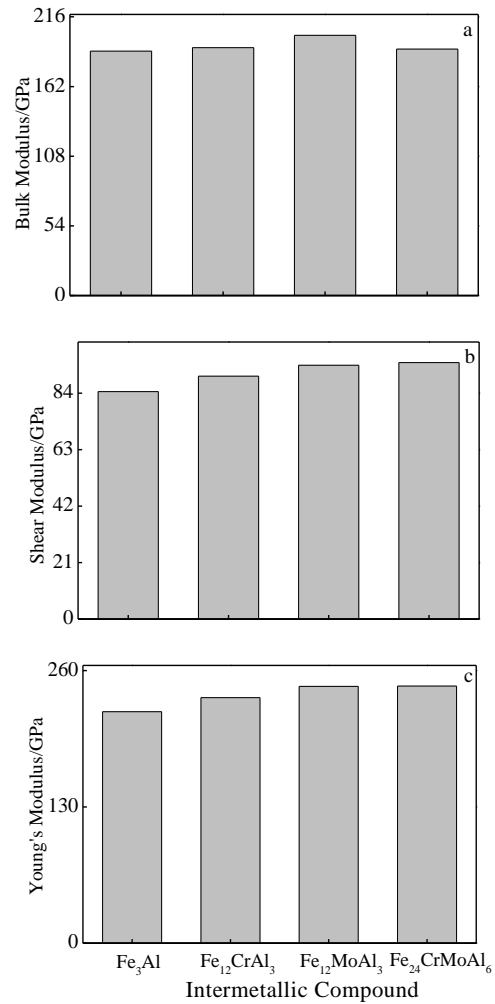


图 3 Fe₃Al、Fe₁₂CrAl₃、Fe₁₂MoAl₃ 和 Fe₂₄CrMoAl₆ 的力学模量值

Fig.3 Moduli of Fe₃Al, Fe₁₂CrAl₃, Fe₁₂MoAl₃ and Fe₂₄CrMoAl₆: (a) bulk modulus, (b) shear modulus, and (c) Young's modulus

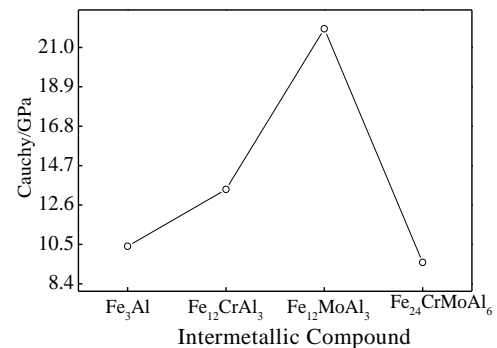


图 4 Fe₃Al、Fe₁₂CrAl₃、Fe₁₂MoAl₃ 和 Fe₂₄CrMoAl₆ 的 Cauchy 压力常数折线图

Fig.4 Line chart of Cauchy pressure of Fe₃Al, Fe₁₂CrAl₃, Fe₁₂MoAl₃ and Fe₂₄CrMoAl₆

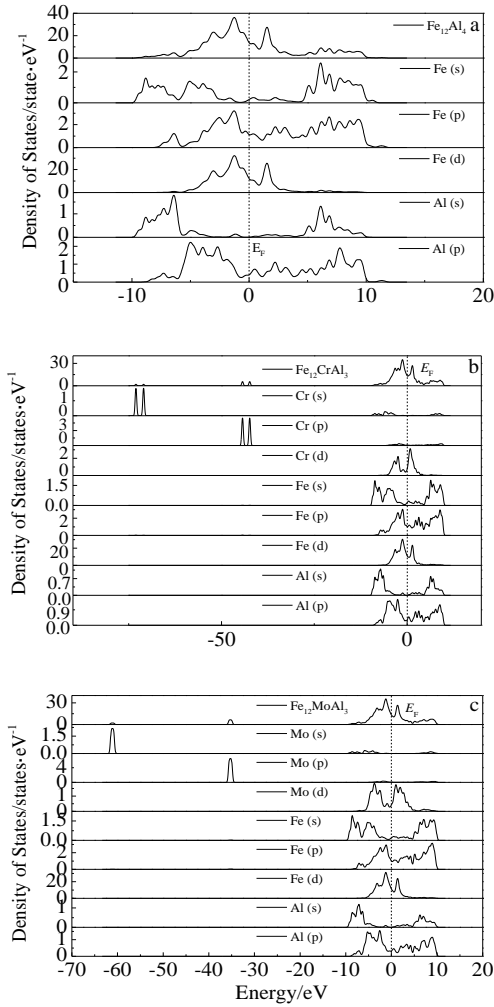


图 5 Fe₁₂Al₄, Fe₁₂CrAl₃, Fe₁₂MoAl₃ 的态密度图

Fig.5 Density of states of Fe₁₂Al₄ (a), Fe₁₂CrAl₃ (b), and Fe₁₂MoAl₃ (c)

化也对成键有所贡献。Fe 的 s, p, d 态与 Al 的 s, p 态存在电子轨道杂化, 显示 Fe₃Al 具有共价键特征。

图 5b 为 Fe₁₂CrAl₃ 的态密度图。成键电子能量主要分布在 -73.27~-70.752 eV、-44.707~-42.015 eV 和 -8.894~9.903 eV 3 个区间, Fe、Al 及 Cr 原子的强烈成键在 -8.894~9.903 eV 能级区间, 成键电子主要来自 Fe-p、Fe-d, Al-p 以及 Cr-d, 其他轨道的电子也参加了杂化。图 5c 为 Fe₁₂MoAl₃ 的态密度图。成键电子能量主要分布在 -61.584~-60.643 eV、-35.893~-34.651 eV 和 -8.81~9.998 eV 3 个区间, Fe、Al 和 Mo 原子的强烈成键在 -5.575~9.735 eV 能级区间, 成键电子主要来自 Fe-p、Fe-d, Al-p 和 Mo-d, 其他轨道的电子参加了杂化。

Cr、Mo 添加后, 除 Fe 的 s、p、d 轨道和 Al 的 s、p 轨道电子的杂化外, Cr、Mo 的 s、p 和 d 轨道电子

也参与了电子杂化。Cr-d 在 Fermi 能级附近出现 2 个有一定差距的峰值, 而 Mo-d 轨道电子在 Fermi 能级附近出现 2 个相差不大峰值。Cr-s、Cr-p 和 Mo-s、Mo-p 分别为 Fe₁₂CrAl₃ 和 Fe₁₂MoAl₃ 在 Fermi 能级下的低能级处贡献了成键峰, 说明合金元素 Cr、Mo 的添加, 增强了 Fe₁₂Al₄ 的结合能力。

为了比较 Cr、Mo 对 Fe₃Al 原子键合强度的影响, 本文计算了 Fe₁₂Al₄、Fe₁₂CrAl₃ 以及 Fe₁₂MoAl₃ 相 Fermi 能级以下的重叠电子数, 结果如图 6 所示。由此可知, Cr、Mo 合金化后 Fe₃Al 模量以及塑性的提高很可能与 Cr、Mo 提高了 Fe₃Al 原子间电子的相互作用强度有关。

2.5 Cr、Mo 对 Fe₃Al 电子布居数影响的分析

Mulliken 电子布居数可以用于分析合金的离子键作用。表 4 至表 6 分别为 Fe₁₂Al₄、Fe₁₂CrAl₃ 以及 Fe₁₂MoAl₃ 的 Mulliken 电子布居数。Fe₁₂Al₄ 原子间电荷转移总量为 0.64 (0.08×8); Cr、Mo 添加后, 电荷转移总数分别为 1.11(0.05+0.13×8+0.02) 和 1.53(0.18×8+0.09), 电荷转移数量均有增加。电荷转移量大小顺序为: Fe₁₂MoAl₃ > Fe₁₂CrAl₃ > Fe₁₂Al₄。

各原子间电荷转移情况显示, Cr 加入后 Fe-I 与 Al、Fe-II 以及 Cr 原子间的电荷转移量明显增加, 表明 Cr 的添加增强了 Fe-Cr 间离子键成分的作用, 使 Fe-Al 间离子键成分作用出现了不均衡, 解释了 Cr 提高 Fe₃Al 模量和塑性的微观原因; Mo 加入的情况与 Cr 的情况类似, Fe-I 与 Al、Fe-II 以及 Mo 原子间的电荷转移量明显增加, Mo 的电荷转移量与其他原子相比最大, 表明 Mo 对 Fe₃Al 的离子键成分有增强作用, 可以解释 Mo 提高 Fe₃Al 塑性和模量的微观原因。

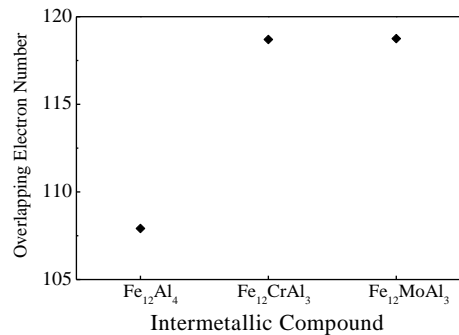


图 6 Fe₁₂Al₄、Fe₁₂CrAl₃ 和 Fe₁₂MoAl₃ 的重叠电子数

Fig.6 Overlapping electron number of Fe₁₂Al₄, Fe₁₂CrAl₃ and Fe₁₂MoAl₃

表 4 Fe₁₂Al₄ 的 Mulliken 电子布居数

Table 4 Mulliken electronic populations of Fe₁₂Al₄

Species	Number	s	p	d	Total	Charge/e
Fe- I	4	0.59	0.62	6.64	7.86	0.14
Fe- II	8	0.49	0.77	6.82	8.08	-0.08
Al	4	0.94	2.04	0	2.99	0.01

表 5 Fe₁₂CrAl₃ 的 Mulliken 电子布居数

Table 5 Mulliken electronic populations of Fe₁₂CrAl₃

Species	Number	s	p	d	Total	Charge/e
Fe- I	1	0.63	0.81	6.61	8.05	-0.05
Fe- I	3	0.6	0.53	6.64	7.77	0.23
Fe- II	8	0.56	0.79	6.78	8.13	-0.13
Al	3	0.95	2.07	0	3.02	-0.02
Cr	1	2.65	5.92	4.96	13.53	0.47

表 6 Fe₁₂MoAl₃ 的 Mulliken 电子布居数

Table 6 Mulliken electronic populations of Fe₁₂MoAl₃

Species	Number	s	p	d	Total	Charge/e
Fe- I	1	0.66	0.82	6.61	8.09	-0.09
Fe- I	3	0.59	0.63	6.62	7.84	0.16
Fe- II	8	0.56	0.82	6.8	8.18	-0.18
Al	3	0.94	2.05	0	2.99	0.01
Mo	1	2.68	5.38	4.94	13.00	1

2.6 Cr、Mo 对 Fe₃Al 电荷密度影响的分析

本文采用切割原子最密排面 (110) 面的差分电荷密度的方法, 分析合金元素 Cr、Mo 对 Fe₃Al 电荷密度的影响。

如图 7a 所示, Fe₃Al 中 Fe-Fe 间的电子云出现重叠现象, 具有一定的方向性, 而 Fe-Al 间以及 Al-Al 间的电子云出现重叠现象, 而方向性不明显。这可能是 Fe₃Al 具有一定塑性的微观原因。

Cr、Mo 的加入改变了 Fe 和 Al 原子周围电子排布的形态。如图 7b 所示, 加入 Cr 后大部分 Fe-Fe 间的电荷密度提高, 且方向性不明显。Fe-Al 间的电荷密度与 Fe₃Al 中 Fe-Al 间的电荷密度差别不大, 临近 Cr 原子的少数 Fe-Fe 间, 以及 Fe-Cr 间的电荷密度较 Fe₃Al 中 Fe-Al 间的电荷密度增大较为明显, 可以解释 Cr 加入后对 Fe₃Al 的塑性有所增强的原因。如图 7c 所示, Mo 的加入对 Fe-Fe 间的电荷密度影响不大, 然而使 Fe-Fe 间电荷的方向性变得不明显。Fe-Al 间的电荷密度与 Fe₃Al 中 Fe-Al 间的电荷密度差别不大, Fe-Mo 间电荷密度较 Fe₃Al 中 Fe-Al 间的电荷密度增大较为明显, 可以解释 Mo 加入后对 Fe₃Al 的塑性有所增强的原因。

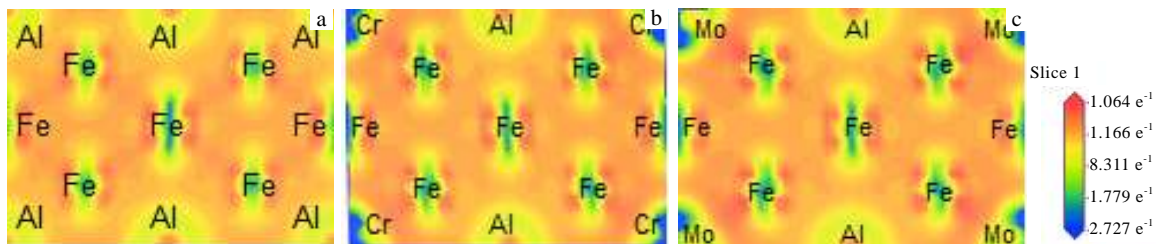


图 7 Fe₃Al、Fe₁₂CrAl₃ 和 Fe₁₂MoAl₃ 晶胞 (110) 面的差分电荷密度图

Fig.7 Electron density difference of (110) plane in Fe₃Al (a), Fe₁₂CrAl₃ (b), and Fe₁₂MoAl₃ (c)

3 结 论

1) 合金元素 Cr、Mo 均优先替代 Fe₃Al 中的 Al 原子。

2) 合金元素 Cr、Mo 分别以 6.25at% 添加后对 Fe₃Al 的体模量、剪切模量、弹性模量以及塑性有提升作用, Mo 的提升效应较 Cr 更强。Cr 和 Mo 均以 6.25at% 同时加入后提高了 Fe₃Al 的体模量、剪切模量和弹性模量, 然而略微降低了 Fe₃Al 的塑性。

3) 添加 Cr、Mo 均增加了 Fe₃Al 成键峰的数量, Cr 和 Mo 的轨道电子也参与了 Fe₃Al 的轨道电子杂化, 增强了原子间的结合能力。此外, Cr、Mo 的添加增加了 Fe₃Al 中原子间的重叠电子数。

4) Cr、Mo 的添加增加了 Fe₃Al 的电荷转移量, 增强了离子键成分的作用。

5) Cr 元素的添加对 Fe₃Al 的 Fe-Fe 电荷密度有所增强, 且减弱了其方向性, 可以解释 Cr 对 Fe₃Al 的塑性略有提升的原因。而 Mo 的加入使 Fe 原子间电子云的方向性变得不明显, Fe-Mo 间较 Fe₃Al 中 Fe-Al 间的电荷密度增大较为明显, 可以解释 Mo 加入后对 Fe₃Al 的塑性有所增强的原因。

参考文献 References

[1] McKamey C G, De Van J H, Tortorelli P F *et al. Journal of Materials Research* [J], 1991, 6(8):1779
 [2] Stoloff N S. *Material Science Engineering A*[J], 1998, 258(S

- 1-2): 1
- [3] Liu C T. *Materials Chemistry and Physics*[J], 1995, 42(2): 77
- [4] Vedala K. *Intermetallic Compounds: Principle and Practice*, vol. 2[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 1994:199
- [5] Sauthoff G. *Materials Science and Technology*, vol 8[M]. Weinheim: VCH, 1996: 446
- [6] McKamey C G, Liu C T. *Scr Metall*[J], 1990, 24(24): 2119
- [7] McKamey C G, Maziasz P J, Jones J W. *J Mater Res*[J], 1992, 7(8): 2089
- [8] McKamey C G, Horton J A, Liu C T. *Scripta Metallurgica*[J], 1998, 22(10): 1679
- [9] Morris D G, Dadras M M, Morris M A. *Intermetallics*[J], 1993, 41(1): 97
- [10] McKamey C G, Stoloff N S, Sikka V K. *Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds*[M]. New York: Chapman and Hall, 1996: 351
- [11] McKamey C G, Horton J A, Liu C T. *Scr Metall* [J], 1988, 22 (10): 1679
- [12] Palm M. *Intermetallics*[J], 2005, 13(12): 1286
- [13] Alven D A, Stoloff N S. *Materials Science and Engineering A*[J], 1997, S239-240: 362
- [14] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J *et al. Condens Matter* [J], 2002, 14(11): 2717
- [15] Marlo M, Milman V. *Phys Rev B* [J], 2000, 62(4): 2899
- [16] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H *et al. Phys Rev B*[J], 1992, 46(11): 6671
- [17] Birch F. *Physical Review* [J], 1947, 71(11): 809
- [18] Martin Friak, Johannes Deges, Ronny Krein *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(7):1310
- [19] Vailhe C, Farkas D. *Acta Materialia*[J], 1997, 45 (11): 4463
- [20] Das G P, Pao B K, Jena P *et al. Phys Rev B* [J] 2002, 66(18): 184 203
- [21] Ouyang Yifang, Tong Xiaofeng, Li Chang *et al. Physica B* [J], 2012 407(23): 4530
- [22] Hill R. *Proc Phys Soc A* [J], 1952, 65(5): 349
- [23] Ponomareva A V, Isaev Eyvas, Yu Kh Vehilov *et al. Phys Rev B* [J], 2012, 85(4): 144 117
- [24] Stoloff N S, Liu C T. *Intermetallics* [J], 1994, 2(2):75

Theoretical Research on Effect of Cr, Mo on Mechanical Properties and Electronic Structure of DO₃-Fe₃Al

Chen Yu^{1,2}, Yao Zhengjun², Zhang Pingze², Luo Xixi², Han Peide³

(1. Nanjing Institute of Industry Technology, Nanjing 210046, China)

(2. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

(3. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The preferred site of Cr or Mo alloying element in the DO₃-Fe₃Al intermetallic compounds, and the effect of Cr or Mo on the mechanical properties and electronic structure of Fe₃Al were investigated by first-principle based on density functional theory. The research demonstrates that Cr or Mo substitutes the Al atom preferably in Fe₃Al, and Cr or Mo increases the bulk moduli, rigidity moduli and Young's modulus of Fe₃Al and improves the ductility of Fe₃Al, and Cr and Mo together improves the bulk moduli, rigidity moduli and Young's modulus of Fe₃Al, but decreases slightly the ductility of Fe₃Al. According to the analysis of the electronic structure and the electronic density, the improvement of the mechanical properties of Fe₃Al can be mainly attributed to that the s, p, d-state orbital electron of the element Cr or Mo is involved in hybridization of Fe₃Al, Cr or Mo increases the number of the bonding peaks of Fe₃Al and overlapping electron number among atoms of Fe₃Al. In addition, Cr or Mo decreases the directionality of electron atmosphere between Fe-Fe of Fe₃Al.

Key words: DO₃-Fe₃Al intermetallic compounds; alloying effect; first-principles; mechanical properties; electronic structure

Corresponding author: Chen Yu, Candidate for Ph. D., Associate Professor, School of Compute and Software, Nanjing Institute of Industry Technology, Nanjing 210046, P. R. China, Tel: 0086-25-85864048, E-mail: chenyl2@niit.edu.cn