

文章编号:2095-7386(2019)04-0037-03

DOI:10.3969/j.issn.2095-7386.2019.04.008

基于第一性原理的 $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$ 结构构建及性能研究

贺战文,陈继兵,杨军胜

(武汉轻工大学 机械工程学院,湖北 武汉 430023)

摘 要: $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$ 是一种具有简单的面心立方堆积结构的由多种合金熔融而构成的高熵合金。Al 的添加量的不同会对其性能造成不同的影响,由于 Al 元素的含量会影响到 $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$ 的硬度值,因此可以通过控制 Al 元素含量这种办法来获得硬度合适的 $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$ 高熵合金。如果单纯控制 Al 含量还达不到高熵合金所需要的硬度,也可以尝试加入一些别的元素来进行调整和改变。主要利用的 Materials Studio 软件中的 CASTEP 的计算功能,对所构建的合金晶胞进行相形成能、态密度以及能带图的分析。找出其能量与原子分布的规律,为进一步研究提供理论依据。

关键词: 非化学计量比;CASTEP;第一性原理; $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$

中图分类号: TG 113.2

文献标识码: A

Structure construction and performance research of $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$ based on the first principle

HE Zhan-wen, CHEN Ji-bin, YANG Jun-sheng

(School of Mechanical Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China)

Abstract: $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$ is a high-entropy alloy composed of a plurality of alloys and having a simple face-centered cubic stacking structure. The addition of Al will have different effects on its performance. The value of hardness $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$ were affected by the content of Al element, and we can obtain the $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$ high entropy alloy with the desired hardness by controlling the content of Al element. And if you can not find the hardness of your satisfaction in all sectors, you can also try to add some other elements to make adjustments and changes. This paper is focused on the calculation function of CASTEP in Materials Studio software to analyze the phase formation energy, the density of states and the energy band diagram of the alloy cell, and to find out the laws of its energy and atomic distribution, and to contribute a trifling force to the research of others in the future.

Key words: nonstoichiometry; CASTEP; the first principle; $\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$

1 引言

$\text{FeNiMnCu}_{0.2}\text{Al}_x$ 高熵合金是一种由多种不

同的金属组成的高熵合金,在力学性能上能够承受较高的压力和拉力,其最高的抗压强度可以达到 5000 Mpa。而当其中 Al 元素的添加量合适时,材

收稿日期:2019-06-18.

作者简介:贺战文(1978-),男,博士,副教授,E-mail:zhanwenhe@whpu.edu.cn.

料的性能最佳,其抗压强度可以超过 4000 Mpa,材料也可以被压缩为原材料的 3/4 左右。由于 Al 元素对 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的性能至关重要,而且在构成合金的几种金属中 Al 元素随温度变化的影响和其他金属明显不同,因此找到合适的 Al 元素添加量就显得尤为重要。

FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金是一种以 Al 原子为中心,其他的 Fe、Ni、Mn、Cu 四种原子交叉分散在其周围的简单的面心立方堆积结构。因此,笔者以 Al 元素作为中心原子,利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块对 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金进行了建模,并对其进行模拟分析和计算^[1]。通过 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的态密度图和能带图,分析了 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 的物理性质和化学性质。

2 实验方案

Materials Studio(MS)软件拥有着强大的建模及 CASTEP 计算分析能力,FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金是一种类似于简单的面心立方堆积结构,所以可以选用 FCC-225 的模型来进行晶胞的建立。而由于 Al 的熔点相对而言太低,容易被氧化,所以以 Al 原子为中心原子,通过 MS 软件中周围原子的更替功能,可以将其他的几种原子更换到所建立的晶胞中去^[2]。在设定好了一系列的参数之后,就能得到晶格常数、电势能、态密度之类的基础参数。通过对能带图与态密度图的分析,便可以推导出部分 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的性能。具体建模过程如下。

(1)以 Al 原子为中心构建晶体模型。通过查找文献了解到 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的空间群、晶格参数以及晶体内坐标。以 Al 为中心原子建立面心立方堆积的模型。Al 的晶格常数为 4.039 Å,构建模型时应选用 225 号。在 Enter group 一栏输入 225 选择晶胞模型的类型,并按 tab 键可以看到 Enter group 一栏变为了 225 FM-3M。接下来点击 Lattice Parameters 按钮,在 a 的位置填下 4.039 并点击 build 完成 3D 模具框架的创建,如图 1 所示。这样就初步建立了高熵合金的晶胞模型^[3-6]。

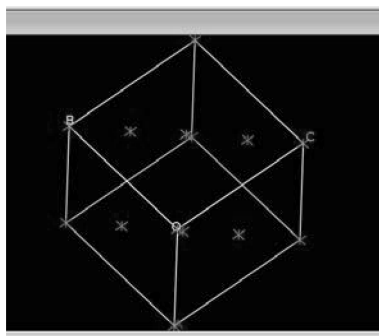


图 1 Al 原子为中心的晶体模型

(2)添加其他原子。在 Al 原子的晶胞模型中添加 Cu 原子,将 a、b、c 三项都选择 0.500,得到镶嵌了 Al、Cu 两种元素的晶胞模型。这样得到的晶胞模型是多一个晶胞的,点击 Build—Crystals—Rebuild Crystals 消去多余的晶胞结构,只留下一个晶胞。得到结果如图 2 所示。

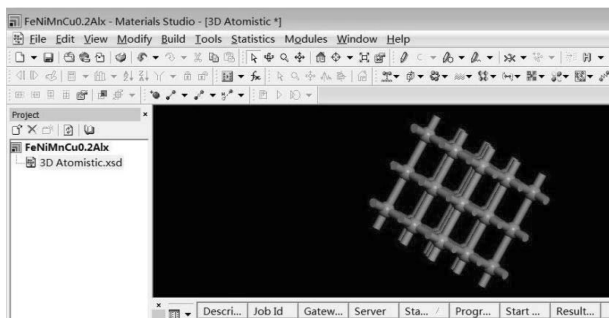


图 2 添加 Cu 原子后的优化晶胞模型

依照添加 Cu 的方法可以依次将 Mn、Ni、Fe 等元素添加到晶胞中,得到如图 3 所示的模型。至此为止,关于 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 的晶胞构建基本结束^[7-8]。接下来开始进入数据的计算过程。

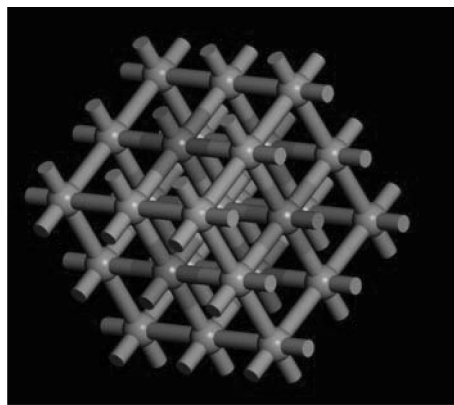
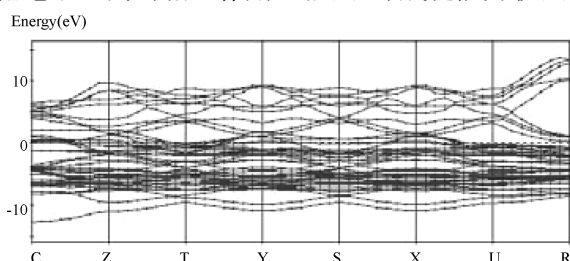


图 3 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金结构模型

3 实验结果与讨论

FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的态密度能带图如图 4 所示。从能带图上可以看出 FeNiMnCu_{0.2}Al_x

高熵合金在-15 eV~15 eV 间的能级密集,此时原子核外的电子离域性强,金属内各原子间成键强度增强。因为如果能带起伏较小即表现为一条平稳的曲线,那么态密度图中相对应的就会出现尖锐的峰;如果能带起伏越大,即表现为一条很曲折夸张的曲线,那么态密度图中相对应的就会出现非常平缓的曲线。从图形分析结合到理论上表明这个区域中的电子的离域性强,这些电子轨道扩散能力强导致与其他电子之间的相互作用也很强,即成键能力较强。



能带的宽度取决于这些原子轨道在周期方向上的成键强度。成键强度越大,能带图上显示的带宽越宽。因此可以看出 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的能带带宽分布在-15 eV~15 eV 之间,带宽宽大,证明 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的成键能力强,因而原子之间成键能力强,要想破坏这种成键,就意味着所需要的能量很大,而对外表现出来的宏观能力就是高熵合金的强度硬度大。

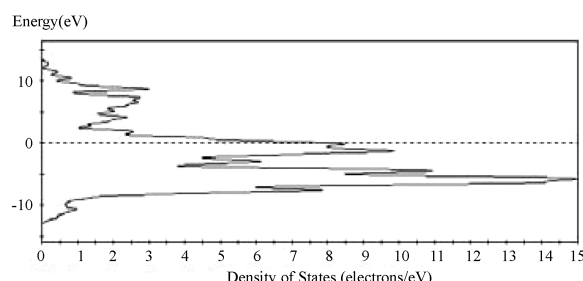


图 4 晶胞的能带图及态密度

分析 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的态密度图发现,在-6 eV 处的成键峰变小。这一点也可以从高熵合金的弹性常数(如图 5 所示)中得到进一步的验证。这说明在此费米能级附近存在空位峰,此空位峰可视为各金属元素之间形成的金属键的峰。由此可以得出结论,高熵合金各金属元素之间容易成键,从而更容易形成单一的固溶体而非金属间化合物。

Bulk modulus = 156.09504 +/- 9.362 (GPa)

Compressibility = 0.00641 (1/GPa)

Axis	Young Modulus (GPa)	Poisson Ratios
X	359.72960	E _{xy} = 0.1425 E _{xz} = 0.0550
Y	359.72960	E _{yx} = 0.1425 E _{yz} = 0.0550
Z	444.30768	E _{zx} = 0.0680 E _{zy} = 0.0680

Elastic constants for polycrystalline material (GPa)				
		Voigt	Reuss	Hill
Bulk modulus	:	156.62898	156.09504	156.36201
Shear modulus (Lame Mu)	:	43.60339	-91.59395	-23.99528
Lame lambda	:	127.56005	217.15767	172.35886

图 5 高熵合金的弹性常数

从图 5 中对弹性常数的计算可以看出:如果是计算比较简单的化合物的弹性常数,在计算弹性常数之前并不一定要进行几何优化,可直接由实验观测到的结构计算出 C_{ij} 数据。但是对于高熵合金这种元素比较多的合金而言,在计算弹性常数时一定要对晶胞进行几何优化,这样可以获得更多相容的结果,进而计算与理论基态对应的弹性常

数。对 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的晶胞进行优化后,得到高熵合金的体积模量、剪切弹性模量和 lame 常数(用以模拟各向同性介质)分别为:156 GPa、43.6、127.56。与单纯的其他合金相比,高熵合金的强度和硬度都得到了很大的提升。

以上经过软件计算的结果也被后来的实验所验证,经过机械合金化合成制备的 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金,对其力学性能进行测试发现:FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金烧结体的硬度达到了 5.67 GPa。说明 Materials Studio 软件可以很好的对材料的力学性能进行预测,并指导具体的实验。

4 结论

基于密度泛函理论以及第一原理计算方法对 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金进行研究,通过对所得的能带图和态密度图及弹性指数进行分析,可以得到如下结论:

(1)在构建 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的晶胞 3D 模型时,晶格常数的初始键入值为 4.039 Å,经过几何结构优化后的晶格常数是 4.095 Å,晶格常数变大,晶格畸变程度降低,使得 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金晶体结构稳定性提高。

(2)FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的能带图上在-15 eV~15 eV 间的能级密集,此时原子核外的电子离域性强,金属内各原子间成键强度增强。从而

(下转第 93 页)

模块化程序设计图的设想[J]. 计算机研究与发展, 1995(12):21-25.

- [5] 史永哲. 计算机编程思想分析[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2008(6):179-181.
- [6] 胡思康. 软件工程基础(第 3 版)[M]. 北京:清华大学出版社, 2019.
- [7] 叶勇健, 谭超. C 语言中动态链表的应用研究[J]. 网络安全技术与应用, 2014(12):

167, 169.

- [8] 邵顺增. 稳定快速排序算法研究[J]. 计算机应用与软件, 2014, 31(7):263-266.
- [9] 王锦坤. 浅析基于 C 语言的常用排序算法比较[J]. 信息通信, 2019, 31(3):83-85.
- [10] 苗智雯. 基于 C 语言的 Execl 文件操作研究[J]. 电脑编程技巧与维护, 2017(7):31-32.

(上接第 36 页)

- [8] Lee K H, Kim O J. Analysis on the cooling performance of the thermoelectric micro-cooler [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50(9):1982-1992.
- [9] Xuan X C, Ng K C, Yap C, et al. Optimization of two-stage thermoelectric coolers with two design configurations [J]. Energy Conversion and

Management, 2002, 43(15):2041-2052.

- [10] Yilbas B S, Ali H. Thermoelectric generator performance analysis: Influence of pin tapering on the first and second law efficiencies [J]. Energy Conversion and Management, 2015, 100:138-146.
- [11] 苏亚欣, 范晓伟. 传热学[M]. 第 1 版. 武汉:华中科技大学出版社, 2009.

(上接第 39 页)

可预测在该能量范围内形成的高熵合金具有强度高、硬度高、耐磨性好等性能。

(3)从态密度图可以看出, FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金在 -6 eV 时, 态密度图对应的峰很尖锐, 说明金属原子间容易成键。

(4)计算后 FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金的体积模量、剪切弹性模量和 lame 常数分别为 156 GPa、43.6、127.56。

参考文献:

- [1] 熊志华, 孙振辉, 雷敏生. 基于密度泛函理论的第一性原理赝势法[J]. 江西科学, 2005, 23(1):1-4.
- [2] 贺战文, 康少波. 基于 CASTEP 软件的 TiC_x 结构构建及性能研究[J]. 武汉轻工大学学报, 2016, 35(4):43-46.
- [3] 刘源, 李言祥, 陈祥, 等. 多主元高熵合金研究

进展[J]. 材料导报, 2006, 20(4):4-6.

- [4] 李忠丽. 多主元高熵合金的组织结构与性能研究[D]. 青岛:山东科技大学, 2010.
- [5] 刘源, 陈敏, 李言祥, 等. 多主元高熵合金的组织与性能特点[C]//第十二届全国铸钢及熔炼学术年会暨中国有色金属加工工业协会重有色分会技术交流会. 郑州. 特种铸造及有色合金. 2006:252-255.
- [6] 朱海云. 多主元高熵合金的探索性研究[D]. 青岛:山东科技大学, 2009.
- [7] 李亚峰, 孔利军, 甘章华, 等. FeNiMnCu_{0.2}Al_x 高熵合金结构及性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2009, (1):60-63.
- [8] 李泽函. CASTEP 软件建模与计算过程[J]. 吉林广播电视大学学报, 2017, 190(10):155-157.