

# bcc 结构下二元合金 Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W) 低温低浓度下固溶软化行为的机制

王娜, 李翔飞

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

**摘要** 采用第一性原理计算研究了体心立方(bcc)Fe的4种二元合金 Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W)低温低浓度下固溶软化行为的机制, 发现低温低浓度下的固溶软化行为由双扭结形核控制, 由溶质原子直接引起双扭结形核势垒降低为固溶软化的本征机制, 而由溶质原子对间隙原子清除减少双扭结形核为固溶软化的外部机制. 分别计算了 bcc Fe 的 4 种二元合金 Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W)中反映双扭结形核势垒的原子行位移(ARD)能和堆垛层错(GSF)能. 计算结果表明, 仅 Cr 可微弱降低 ARD 和 GSF 能, 而 Co, Mo, W 均引起 ARD 和 GSF 能升高, 因此, 依据固溶软化的本征机制, 仅 Cr 引起固溶软化, 而 Co, Mo, W 均引起固溶强化. Cr, Mo, W 与周围 Fe 原子均为反铁磁相互作用, Co 与 Fe 为铁磁相互作用. 尽管铁磁/反铁磁相互作用与价电子数(电子构型)具有一定相关性, 双扭结形核势垒并不与价电子数(电子构型)明显相关. 进一步的计算表明, 双扭结形核势垒与其结合能呈现正相关关系, Cr 与 Fe 结合能减弱, 因此双扭结形核势垒降低, 而 Co, Mo, W 与 Fe 结合能增强, 因此双扭结形核势垒升高. 而结合能并未表现出与原子半径、电子数(电子构型)的明显相关性, 因此, 双扭结形核势垒并不与原子半径、电子数(电子构型)明显相关. 依据本征机制, Co, Mo, W 与 Fe 的结合能增强引起双扭结形核势垒升高, 因此为固溶强化, 其二元合金低温低浓度下的固溶软化行为无法用本征机制解释, 需要考虑外部机制(如间隙 C 原子的作用), 而 Cr 二元合金的固溶软化行为可能为本征机制.

**关键词** 体心立方铁; 二元合金; 原子行位移能; 堆垛层错能; 固溶软化

中图分类号 O614.81<sup>+</sup>1 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240119

## Mechanism of Solid Solution Softening Behavior in Four Binary Alloys Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W) at Low Temperatures and Concentrations

WANG Na\*, LI Xiangfei

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and  
Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract** In this study, the mechanism of the solid solution softening (SSS) behavior in four binary alloys of body-centered cubic (bcc) iron Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W) at low temperatures and concentrations was investigated using first-principles calculations. The SSS behavior of bcc Fe at low temperatures and concentrations is controlled by the nucleation of double kinks. The intrinsic mechanism for SSS occurs when solute atoms directly reduce the nucleation energy barrier for the formation of double kinks. The extrinsic mechanism for SSS occurs when solute atoms reduce the number of interstice atoms, thereby reducing the nucleation energy barrier for double kinks. We calculated the atomic row displacement (ARD) energy and the generalized stacking fault (GSF) energy to clarify the SSS mechanism

收稿日期: 2024-03-12. 网络首发日期: 2024-04-24.

联系人简介: 王娜, 女, 博士, 讲师, 主要从事晶体结构、热力学/动力学第一性原理计算方面的研究. E-mail: nawang@ustb.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 11804021)和中央高校基本科研业务费(批准号: RF-TP-16-080A1)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.11804021) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China(No.FRF-TP-16-080A1).

of the Fe-X (X=Cr, Co, Mo, W) binary alloys. The calculations showed that only Cr can slightly reduce the ARD and GSF energies, while Co, Mo, and W all cause an increase in the ARD and GSF energies. Therefore, according to the intrinsic mechanism of SSS, only Cr causes solid solution softening, while Co, Mo, and W all cause solid solution strengthening. Cr, Mo, and W interact with the surrounding Fe atoms in an antiferromagnetic manner, while Co interacts with Fe in a ferromagnetic manner. Although the ferromagnetic/antiferromagnetic interaction is somewhat correlated with the valence electron number and electron configuration, the nucleation energy barrier is not significantly correlated with them. Further calculations showed that there is a positive correlation between the nucleation energy barrier and the binding energy. The binding energy between Cr and Fe weakens, thus lowering the double kink nucleation energy barrier, while the binding energy between Co, Mo, W, and Fe strengthens, thus increasing the double kink nucleation energy barrier. However, the binding energy did not show a significant correlation with atomic radius or electron configuration, thus the nucleation energy barrier is not significantly correlated with these factors either. Considering the intrinsic mechanism, the increase in the binding energy between Co, Mo, W, and Fe causes the nucleation energy barrier for double kinks to increase, resulting in solid solution strengthening. Therefore, the SSS behavior of the Fe-based binary alloys with Co, Mo, and W at low temperature and low concentration cannot be explained by the intrinsic mechanism, and external mechanisms, such as the effects of interstitial C atoms, need to be considered. On the other hand, the solid solution softening behavior of Cr may be explained by the intrinsic mechanism.

**Keywords** Body-centered cubic (bcc) Fe; Binary alloy; Atomic row displacement energy (ARD); Generalized stacking fault energy (GSF); Solid solution softening

对于钢铁材料,其强化方式主要有细晶强化、固溶强化、形变强化及相变强化等,通常,合金化将使材料的强度提高,即固溶强化<sup>[1-3]</sup>,然而,早在20世纪70年代,人们便发现体心立方(bcc) Fe的多种二元合金在低温低浓度下均存在固溶软化现象<sup>[4,5]</sup>,且发现固溶软化现象在低温低浓度下普遍存在于Mo, W, Ta等其它bcc金属的二元合金中<sup>[6,7]</sup>.固溶软化的微观解释主要有两种<sup>[4-11]</sup>:(1)“清除理论”,即溶质原子会降低间隙原子溶解度或捕获间隙原子,间接抑制间隙原子强化效应而导致固溶软化(外部机制);(2)固溶软化是直接的溶质-位错相互作用的改变,引起形变势垒(Peierls势)的降低而引起固溶软化(本征机制).Stephens等<sup>[4]</sup>对bcc Fe中多种元素(Ti, V, Cr, Mo, W, Re, Ru, Os, Co等)的二元合金进行了系统研究,发现原子半径差在15%范围内的二元bcc Fe合金的强度与溶质/Fe原子半径比显著相关,考虑到此半径差范围内溶质原子可以完全固溶于二元bcc Fe合金中,因此推断二元bcc Fe合金固溶软化是一种本征机制;另一方面,Meneses等<sup>[12]</sup>研究发现,对于bcc Fe的Cr, Co, Mo二元合金,只有体系中存在一定量的间隙原子(C, N, O)时,固溶软化现象才存在,这预示一种外部机制.Stephens等<sup>[4]</sup>研究发现,二元合金Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W)体系内均存在一定量的间隙原子浓度,此时4种二元合金体系均表现为固溶软化,而他们没有考虑间隙原子的影响;Meneses等<sup>[12]</sup>对Fe-Mo体系研究发现,只有间隙原子浓度高时才表现为固溶软化,而间隙原子浓度低时则表现为固溶强化.可见,二元bcc Fe合金中的固溶软化行为为本征机制还是外部机制目前仍不清楚.

由于实际材料中位错组成、溶质分布、间隙原子分布较为复杂,溶质-位错相互作用、溶质-间隙原子相互作用很难实际获取,bcc Fe中的固溶软化机制一直没有实际确定.近年来,基于位错对强度影响的基本理论<sup>[1,2,6-11,13]</sup>,其它bcc金属(如Mo, W)<sup>[6-8]</sup>中的固溶软化机理已取得进一步进展,而在bcc Fe中的相关研究仍较缺乏.bcc金属中的主导位错类型为 $1/2\langle 111 \rangle$ 螺位错,在纯bcc金属或其合金中,变形主要通过螺位错上的双扭结形核和传播来实现<sup>[1,2,6-11,13]</sup>.在低温低浓度情况下,变形由位错上的双扭结(Double kink)形核控制,而在高温高浓度情况下,变形由位错上的扭结(Kink)迁移控制.一方面,通过沿着位错线移动原子列(原子行位移能,ARD)来近似估算Peierls势垒的大小,以估计双扭结形核势垒<sup>[6,7]</sup>;另一方面,近年来,结合广义Peierls-Nabarro(PN)模型,通过原子面的相对移动(堆垛层错能,GSF)来估计晶面滑移难度,以更为简单地反映双扭结形核势垒<sup>[8]</sup>.另外,依据介观尺度的固溶模型<sup>[6-8]</sup>,通过研究溶质原子对ARD与GSF能的影响可以分析其引起固溶软化还是硬化,溶质原子引起

ARD与GSF能降低,引起双扭结形核势垒降低从而引起固溶软化,反之,引起固溶硬化. Medvedeva等<sup>[8]</sup>用该方法研究bcc Mo二元合金的固溶软化,指出bcc Mo二元合金的固溶软化是一种本征机制,起源于电子数改变引起的扭结形核势垒的降低. 另一方面, Hu等<sup>[7]</sup>也采用该方法指出了bcc W合金固溶软化的本征机制,并指出Al和Mn可能替代Re在bcc W中引起软化. 而在bcc Fe中, Terentyev等<sup>[14]</sup>对Cr掺杂对位错形核势垒的影响进行了研究,指出单个Cr原子可微弱降低形核势垒,因此推断低浓度Cr掺杂可引起微弱固溶软化,这与实验现象基本一致,而对其它元素掺杂以及不同元素的对比研究仍很缺乏.

本文采用第一性原理计算对bcc Fe的4种二元合金Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W)在低温低浓度下固溶软化行为的机制进行了对比研究. 其中, Co与Cr为等原子半径, Mo, W与Cr为等价电子数. 考虑到低温低浓度下的固溶软化行为由双扭结形核控制,而双扭结的形核主要涉及原子列或晶面的滑移,因此可由ARD和GSF能反映,分别计算了4种二元合金体系反映双扭结形核势垒的ARD和GSF能,并通过分析溶质原子对ARD和GSF能的影响,从理论计算的角度对Fe-X4种二元合金的固溶软化机制进行了讨论,并通过进一步的电子结构与结合能计算,明确了溶质原子对ARD和GSF能影响的原因.

## 1 实验部分

所有计算均基于第一性原理模拟程序(VASP)<sup>[15]</sup>完成. 离子核与价电子的相互作用由缀加平面波(PAW)<sup>[16]</sup>方法描述,采用基于广义梯度近似(GGA)<sup>[17]</sup>的Perdew-Burke-Ernzerh(PBE)<sup>[18]</sup>交换-关联泛函,平面波截断能为350 eV. bcc Fe的晶格常数为0.2866 nm,与实验值(0.2863 nm)基本接近<sup>[19]</sup>. 为了研究bcc Fe中 $1/2\langle 111 \rangle$ 螺位错,采用与bcc Mo中相关研究<sup>[8]</sup>一致的超胞结构:ARD能量沿 $\langle 111 \rangle$ 方向移动单个原子列获得,采用超胞 $\mathbf{a}_1=a(2, -2\sqrt{2}, 0)$ ,  $\mathbf{a}_2=a(1, \sqrt{2}, 0)$ ,  $\mathbf{a}_3=a(0, 0, 4\sqrt{2})$ ;GSF能量在 $\{110\}$ 平面上沿 $\langle 111 \rangle$ 方向滑移晶面获得,采用超胞沿 $\langle 110 \rangle$ 方向包含6个原子层的超胞. 计算所用超胞分别如图1(A)和(B)所示,计算采用超胞中周期性重复的移动原子列,滑移面分别相距4个和3个原子层,且溶质原子与其周期性镜像由Fe原子分离,用以模拟低浓度孤立溶质原子效应. 针对ARD和GSF能的计算采用超胞,分别采用 $5\times 7\times 4$ 和 $5\times 7\times 3$ 的Monkhorst-Pack K网格点<sup>[20]</sup>. 考虑到所研究体系包含半满d轨道电子,计算考虑了自旋极化效应. 采用密度泛函理论(DFT)方法可以对过渡元素金属进行更准确的描述<sup>[21,22]</sup>,因此,计算没有进行Hubbard U修正. 由于移动单个原子行(ARD)或多个原子面(GSF)的超胞结构并非稳定构型,故针对滑移后的结构进行了单点能计算,即设置离子实位置不动,旨在获得滑移势垒. 参照bcc Mo中相关研究<sup>[8]</sup>,势垒计算未采用NEB方法<sup>[23]</sup>. 考虑到GSF能量极高点通常位于滑移 $0.5\mathbf{b}$ ( $\mathbf{b}$ 为伯矢量 $a/2\langle 111 \rangle$ ,  $a$ 为bcc Fe晶格常数)处,而ARD能量极高点并不一定,间隔 $0.1\mathbf{b}$ 移动原子列以获得ARD能量,间隔 $0.5\mathbf{b}$ 滑移晶面以获得GSF能量.

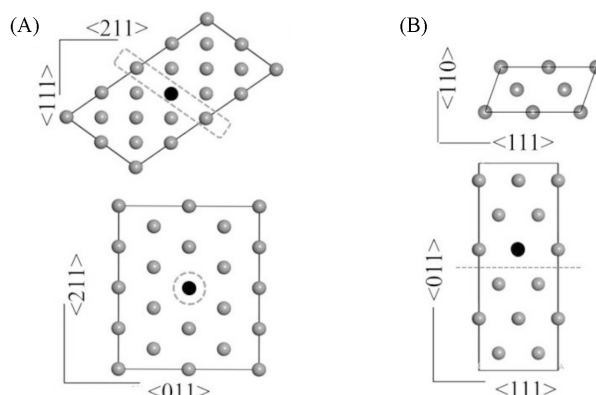


Fig. 1 Supercell structures adopted in atomic row displacement energy(ARD)(A) and generalized stacking fault energy(GSF)(B) calculations

The light gray atoms represent Fe, and the dark gray atoms represent solute atoms. (A) The atomic column enclosed by the dashed box denotes the moving column for ARD calculation, and the dashed line represents the slip plane.

## 2 结果与讨论

### 2.1 原子行位移能与堆垛层错能

ARD能与GSF能的能量-位移曲线分别如图2(A)和(B)所示. 通过计算滑移后与未位移时能量之差, 所得能量极高点即为ARD或GSF能, 图中能量0点为原子行或层错面未移动时的能量. 由ARD与GSF能的能量-位移曲线可以看出, 对于Cr, Co元素的掺杂, 其ARD与GSF能与纯Fe相比, 分别微弱降低和升高, 而对于Mo, W的掺杂, 无论是ARD还是GSF能, 与纯Fe相比, 均有显著的提高. 依据介观尺度固溶模型<sup>[6-8]</sup>, ARD与GSF能降低时, 双扭结形核势垒降低为固溶软化, 反之, 固溶硬化. 因此, 以上计算表明, 低温低浓度下, 在固溶软化的本征机制框架内, Cr掺杂倾向于引起bcc Fe微弱软化, Co掺杂倾向于引起bcc Fe微弱硬化, 而Mo, W掺杂倾向于引起bcc Fe的显著强化. Cr掺杂倾向于引起bcc Fe微弱软化与以往研究结果吻合, 而Co, Mo和W掺杂倾向于引起bcc Fe的强化与实验上低温低浓度下Co, Mo, W倾向于引起bcc Fe固溶软化并不吻合. 为了进一步理解Cr, Co, Mo, W掺杂对ARD和GSF能的影响, 并理解其影响趋势, 对Cr, Co, Mo, W掺杂后电子结构与结合能进行了研究, 以探究其成键特点.

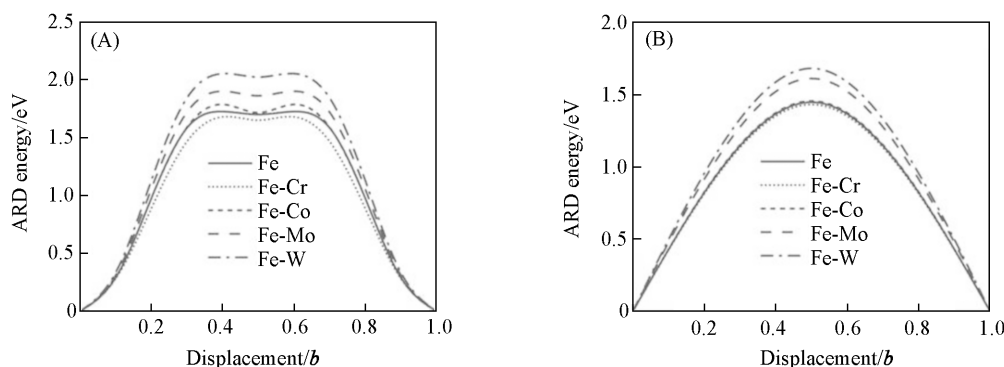
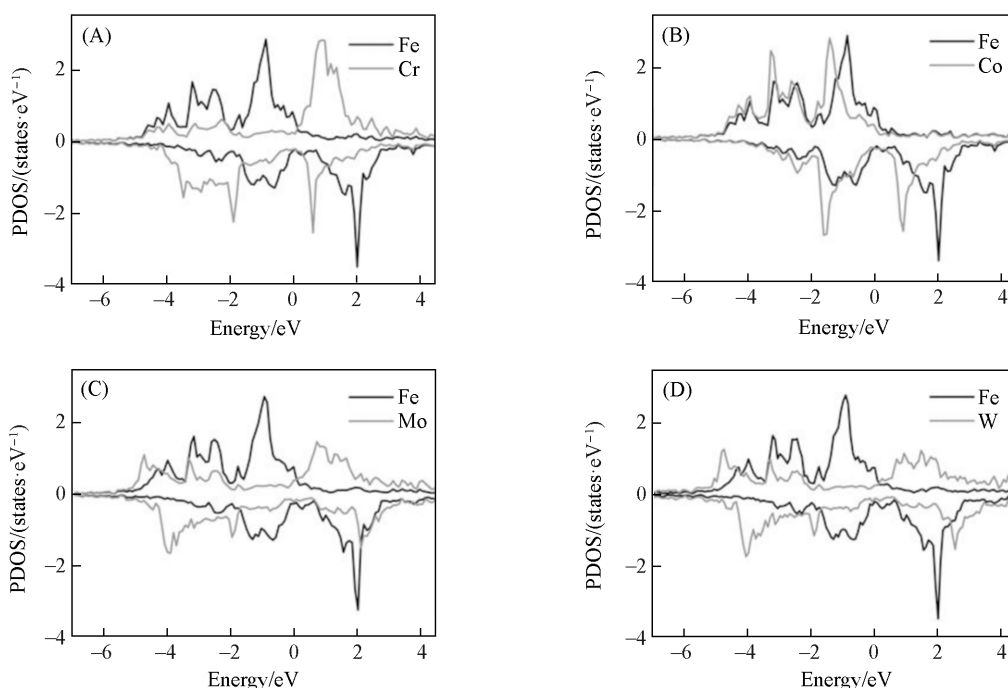


Fig. 2 ARD(A) and GSF(B) energy as a function of the displacement of atomic rows and slip planes

The energy is referenced to the energy with no displacement. The unit  $b$  of the displacement is the Burgers vector,  $a/2\langle 111 \rangle$ .

### 2.2 二元合金体系内自旋极化分态密度

图3为二元合金体系内溶质原子Cr, Co, Mo, W及其近邻Fe原子的自旋极化分态密度(PDOS)图. 可见, 对于Fe-Co体系, Co原子分态密度与Fe原子相差不多, 多数自旋态均为上自旋态, 因此, Co与Fe之间为铁磁相互作用, 而对于Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-W体系, 溶质原子Cr, Mo和W的多数自旋态与Fe相反, 为下自旋态, 因此, 溶质原子Cr, Mo和W与Fe原子之间为反铁磁相互作用. Cr, Mo和W为等价电子数体系, Co原子比Fe原子多一个电子, 可见铁磁/反铁磁相互作用与价电子数相关. 根据文献[24]的研究, 对于bcc Fe, 铁磁/反铁磁相互作用取决于溶质原子上自旋态是否形成束缚态. Cr, Mo, W原子由于其半满/近半满 $d$ 轨道(Cr, Mo:  $d^5$ ; W:  $d^4$ )填充, 其上自旋态倾向于形成束缚态而成为未填充态, 从而与Fe原子之间为反铁磁相互作用, 而Co原子倾向于不形成束缚态, 因此与Fe原子之间为铁磁相互作用. 另一方面, 从自旋极化分态密度中溶质原子与Fe原子间的成键/反键特点也可以对其铁磁/反铁磁相互作用进行理解. 纯Fe体系Fe态密度可参照图3(A)~(D)中Fe分态密度, 当Fe合金中添加溶质原子后, 最近邻Fe原子的PDOS形状与纯Fe相比仅微弱改变. 具体而言, 对纯Fe体系, 上自旋态费米能级以下 $-1$  eV附近为反键态,  $-3$  eV附近为成键态, 下自旋态费米能级以下主要为成键态. 对于Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-W体系, 通过与Fe原子形成反铁磁相互作用, 溶质原子的上自旋态与Fe原子的上自旋态也主要全部为成键态, 这可以从Cr, Mo, W的上自旋态密度仅在Fe原子成键态区域 $-3$  eV附近有较多分布印证, 而下自旋态由于不再全满占据(费米能级以上 $0\sim 3$  eV之间存在明显未占据下自旋态)也主要为成键态. 对Fe-Co体系, 由于Co原子价电子数较多, 其上自旋态无法完全不填充, 与Fe原子全部形成成键态, 因此Co原子与Fe原子之间为铁磁相互作用.



**Fig. 3 Spin polarized PDOS of the solute atoms Cr(A), Co(B), Mo(C), W(D) and the neighboring Fe atoms in the binary alloys**

Positive and negative values represent up and down spins, respectively.

另外, Mo和W原子 $d$ 轨道分别为 $4d$ 和 $5d$ , 相对较为延展, 与Fe $d$ 轨道杂化较强, 其上自旋态在Fe原子成键态区域 $-3$  eV附近有较多分布[图3(C)和(D)], 因此Mo和W原子局域磁矩逐步减小. Cr, Mo和W局域磁矩分别为 $-2.10$ ,  $-0.91$ 和 $-0.85 \mu_B$ (表1), 逐次减小. Fe与Mo, W的较强杂化可能引起其较强成键. 而Co与Fe原子同为 $3d$ 轨道, 且同为铁磁相互作用, 其成键与Fe原子间成键相差不多, 其局域磁矩为 $1.72 \mu_B$ , 作为对照, 纯Fe中Fe原子局域磁矩为 $2.28 \mu_B$ (与以往研究一致<sup>[19]</sup>), Co原子仅由于多一个 $d$ 电子, 下自旋态有较多占据, 其局域磁矩与Fe原子相比有所降低. 可见, 铁磁/反铁磁相互作用与原子间成键具有一定相关性, 且与价电子数(电子构型)明显相关. 然而, 反映扭结形核势垒的ARD与GSF能并不与铁磁/反铁磁相互作用明显相关, 为了进一步明确溶质原子Cr, Co, Mo, W与Fe原子成键特点, 计算了合金体系的结合能.

**Table 1 Atomic radii,  $d$  electron count, electronic configuration, atomic magnetic moment, and local magnetic moment of the solute atom and the nearest neighbour(NN) Fe atom in the Fe-based binary alloys**

Atom	Fe	Cr	Co	Mo	W
Atomic radius/pm	1.26	1.29	1.25	1.40	1.41
$d$ Electron count	6	5	7	5	4
Electronic configuration	$3d^6 4s^2$	$3d^5 4s^1$	$3d^7 4s^2$	$4d^5 5s^1$	$4d^4 5s^2$
Atomic magnetic moment/ $\mu_B$	4	6	3	6	4
Local magnetic moment of the solute atom/ $\mu_B$	2.28	-2.10	1.72	-0.91	-0.85
Local magnetic moment of the NN Fe/ $\mu_B$	—	2.28	2.39	2.16	2.13

### 2.3 结合能

图4为二元合金Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W)体系与纯Fe体系内ARD/GSF能与结合能的关系图. 其中, 结合能以纯Fe体系结合能为参照零点. 采用含32个原子的超胞进行结合能计算, 对二元合金体系, 其化学式可以写为 $Fe_{31}X$ (X=Cr, Co, Mo, W). 因此, 结合能 $E_c$ (eV)的计算如下:

$$E_c = [E_0(Fe_{31}X) - 31E_0(Fe) - E_0(X)] - [E_0(Fe_{32}) - 32E_0(Fe)]$$

式中:  $E_0(Fe_{31}X)$ 和 $E_0(Fe_{32})$ (eV)分别为 $Fe_{31}X$ 和 $Fe_{32}$ 超胞的能量;  $E_0(X)$ 和 $E_0(Fe)$ (eV)分别为X原子和

Fe原子的能量. 计算结果表明, Cr与Fe之间结合能减弱, 而Co, Mo, W与Fe之间结合能逐次增强, 同时, Cr引起ARD与GSF能微弱降低, 而Co, Mo, W引起ARD与GSF能逐次升高. 可见, ARD/GSF能与其结合能呈正相关. 这可以理解为, Cr与Fe结合微弱减弱, 原子行或晶面较容易滑移, Co与Fe结合微弱增强, 原子行或晶面较难滑移, 因此, 其ARD和GSF能分别微弱降低或升高, 而Mo, W与Fe结合显著增强, 原子行或晶面滑移难度显著增大, 因此, 其ARD和GSF能显著增大.

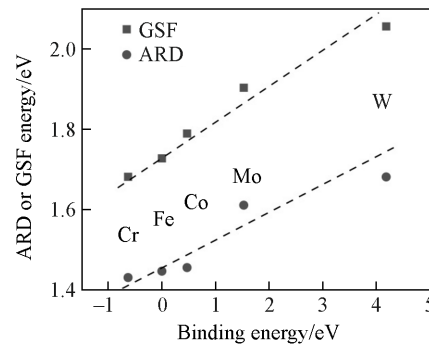


Fig. 4 ARD/GSF energy as a function of the binding energy

尽管如前所述Cr与Fe的反铁磁相互作用利于形成成键态, 但Cr与Fe的结合能并不比纯Fe强, 这可能源于依据洪特法则Cr原子本身具有半满3d轨道, 而与Fe成键后其3d轨道不再半满填充, 因此成键并不能使体系能量降低更多. Cr原子成键后3d轨道不再半满填充可由图3(A)费米能级以上0~3 eV之间下自旋态明显存在空轨道可见. 而对于Fe-Co体系, 尽管其成键特点与Fe基本一致, 但其结合能强于纯Fe, 这可能源于Co的d轨道填充更接近于全满, 因此成键使其能量降低更多. 其实, 合金体系中存在一定量的溶质原子与近邻Fe原子之间的电荷转移, Cr, Mo和W原子电荷微弱转移至近邻Fe原子, 而近邻Fe原子电荷微弱转移至Co原子, 因此, Fe-Cr, Fe-Mo和Fe-W体系中近邻Fe原子上局域磁矩微弱减小, 而Fe-Co体系中近邻Fe原子上局域磁矩微弱增大(表1). 可见, 由于Fe原子向Co原子的电荷转移, Co的d轨道填充更接近于全满, 因此其结合能强于纯Fe. 另一方面, Mo, W的结合能比Fe显著增大, 这体现了反铁磁相互作用对成键有促进作用, 同时, 尤其W原子本身5d轨道不再是满填充, 因此最终表现为成键使能量降低更多, 即Mo, W原子与Fe原子之间的结合能增大.

可见, 结合能与溶质原子的原子半径和电子数(电子构型)共同相关, 且与合金体系中溶质原子与Fe原子之间的铁磁/反铁磁相互作用相关, 因此, 尽管铁磁/反铁磁相互作用与电子数(电子构型)具有相关性, 结合能并未呈现出与原子半径和电子数(电子构型)的明显相关性, 因此, 反映扭结形核势垒的ARD, GSF能也未呈现出与原子半径和电子数(电子构型)的明显相关性. 另外, 对于Mo, W体系, 通常认为原子半径大是其原子行或晶面难以滑移的一个原因, 但目前手段无法区分滑移过程中结合能减弱和原子半径大对其ARD, GSF能增大的贡献占比. 综上所述, Cr与周围Fe原子结合较弱, ARD和GSF能较低, 因此可引起微弱固溶软化, 与实验现象基本一致, 也与文献结果一致; 而Co, Mo, W由于其与周围Fe原子结合较强, ARD和GSF能较高, 且Mo, W由于其原子半径大, 对ARD和GSF能升高有进一步贡献, 考虑到扭结形核势垒可由ARD和GSF能反映, 其扭结形核势垒增大, 低温低浓度下固溶软化无法从本征机制即掺杂引起扭结形核势垒降低的角度进行解释, 因此, 依据本文工作, Co, Mo, W低温低浓度下的固溶软化需要考虑外部机制. 需要注意的是, 由于计算量限制, 判断溶质原子引起固溶软化还是硬化未考虑溶质原子的统计分布, 近年来, Ghafarollahi等<sup>[10]</sup>与Rao等<sup>[11]</sup>分别指出了溶质原子的统计分布可能影响溶质原子与位错的相互作用, 溶质原子的统计分布在二元合金Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W)体系内是否有贡献仍需进一步研究.

3 结 论

对bcc Fe的4种二元合金Fe-X(X=Cr, Co, Mo, W)的固溶软化机制进行了对比研究. 电子结构计算结果表明, Cr, Mo, W与周围Fe原子均为反铁磁相互作用, Co与Fe之间为铁磁相互作用. 尽管铁磁/反铁磁相互作用与价电子数具有一定相关性, 扭结形核势垒并不与电子数(电子构型)明显相关. 进一步的计算表明, 扭结形核势垒与其结合能呈现正相关关系, 仅Cr与Fe结合能减弱, 因此扭结形核势垒降低, 而Co, Mo, W与Fe结合能增强, 因此扭结形核势垒升高. 而结合能并没表现出与原子半径、

电子数(电子构型)的明显相关性,因此,双扭结形核势垒并不与原子半径、电子数(电子构型)明显相关.考虑到依据本征机制,在不考虑溶质原子的统计分布对其与位错的相互作用影响的前提下,Co, Mo, W引起ARD和GSF能升高,从而引起固溶强化,其二元合金低温低浓度下的固溶软化行为无法用本征机制解释,需要考虑外部机制(如间隙C原子的作用);而Cr引起ARD和GSF能降低,其固溶软化行为可能为本征机制.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Maresca F., Curtin W. A., *Acta Mater.*, **2020**, *182*, 144—162
- [ 2 ] Rao S. I., Woodward C., Akdim B., Senkov O. N., Miracle D., *Acta Mater.*, **2021**, *209*, 116758
- [ 3 ] Curtin W. A., Rao S. I., Woodward C., *MRS Bull.*, **2022**, *47*(2), 151—157
- [ 4 ] Stephens J. R., Witzke W. R., *J. Less-Common Met.*, **1976**, *48*(2), 285—308
- [ 5 ] Pink E., Arsenault R. J., *Prog. Mater. Sci.*, **1980**, *24*, 1—50
- [ 6 ] Trinkle D. R., Woodward C., *Science*, **2005**, *310*(5754), 1665—1667
- [ 7 ] Hu Y. J., Fellingner M. R., Butler B. G., Wang Y., Darling K. A., Kecskes L. J., Trinkle D. R., Liu Z. K., *Acta Mater.*, **2017**, *141*, 304—316
- [ 8 ] Medvedeva N. I., Gornostyrev Y. N., Freeman A. J., *Phys. Rev. B*, **2005**, *72*(13), 134107
- [ 9 ] Wakeda M., Tsuru T., Kohyama M., Ozaki T., Sawada H., Itakura M., Ogata S., *Acta Mater.*, **2017**, *131*, 445—456
- [ 10 ] Ghafarollahi A., Curtin W. A., *Acta Mater.*, **2020**, *196*, 635—650
- [ 11 ] Rao S. I., Woodward C., Akdim B., *Acta Mater.*, **2023**, *243*, 118440
- [ 12 ] Meneses P., Champier G., *Scr. Metall.*, **1973**, *7*(6), 569—571
- [ 13 ] Ghafarollahi A., Curtin W. A., *Acta Mater.*, **2021**, *215*, 117078
- [ 14 ] Terentyev D. A., Malerba L., *Comput. Mater. Sci.*, **2008**, *43*(4), 855—866
- [ 15 ] Kresse G., Furthmüller J., *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, *6*(1), 15—50
- [ 16 ] Blöchl P. E., *Phys. Rev. B*, **1994**, *50*(24), 17953—17979
- [ 17 ] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M., *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*(18), 3865—3868
- [ 18 ] Kresse G., Joubert D., *Phys. Rev. B*, **1999**, *59*(3), 1758—1775
- [ 19 ] Moruzzi V. L., Marcus P. M., Schwarz K., Mohn P., *Phys. Rev. B*, **1986**, *34*(3), 1784—1791
- [ 20 ] Monkhorst H. J., Pack J. D., *Phys. Rev. B*, **1976**, *13*(12), 5188—5192
- [ 21 ] Philipsen P. H. T., Baerends E. J., *Phys. Rev. B*, **1996**, *54*(8), 5326—5333
- [ 22 ] Tesch R., Kowalski P. M., *Phys. Rev. B*, **2022**, *105*(19), 195153
- [ 23 ] Sheppard D., Terrell R., Henkelman G., *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*(13), 134106
- [ 24 ] Mirebeau I., Pierron-Bohnes V., Decorse C., Rivière E., Fu C. C., Li K., Parette G., Martin N., *Phys. Rev. B*, **2019**, *100*(22), 224406

(Ed.: Y, K, S)