

金属元素掺杂 α -Fe(N)体系的 电子结构及力学性能的 第一性原理计算

Electronic structures and mechanical
properties of metal doped α -Fe (N):
a first principle calculation

刘香军¹, 杨吉春¹, 贾桂霄¹, 杨昌桥², 蔡长焜¹

(1 内蒙古科技大学 材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010;

2 内蒙古科技大学 工业技术研究院, 内蒙古 包头 014010)

LIU Xiang-jun¹, YANG Ji-chun¹, JIA Gui-xiao¹,

YANG Chang-qiao², CAI Chang-kun¹

(1 School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of
Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China;

2 Institute of Industrial Technology Research, Inner Mongolia University
of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

摘要: 基于第一性原理研究 $M(M=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$ 和 $\text{Ni})$ 掺杂 α -Fe(N) 的结合能、电子结构及力学性能。计算结果表明, Ti 和 V 优先占据晶胞的顶角位置, Cr 和 Mn 优先占据晶胞的体心位置, Co 和 Ni 与 N 不相邻时结构最稳定。Ti 与 V 的掺杂加强了晶胞的稳定性, Cr, Mn 与 Ni 的掺杂削弱了晶胞的稳定性, Co 的掺杂不影响晶胞的稳定性。这些过渡金属在 α -Fe 晶胞中均存在金属键和离子键的共同作用, 成键轨道主要来自 $M3d$, $\text{Fe}4s3p3d$ 与 $\text{N}2p$ 。与纯 α -Fe 体系相比, 掺杂体系刚性均变强, 经计算可得 α -Fe(N)-V 体系的弹性模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 B 均为最大值, 即掺杂 V 可显著提高材料的力学性能, V 是最有效的固氮元素, 与高氮钢冶炼的实验结果相吻合。

关键词: 第一性原理; 高氮钢; 电子结构; 弹性常数

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000391

中图分类号: TG146 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)09-0072-06

Abstract: The binding energies, electronic structures and mechanical properties of M doped in α -Fe(N) system were investigated by using first principle calculations, where M represents Ti, V, Cr, Mn, Co, and Ni. The results show that Ti and V occupy preferentially the corner of α -Fe(N) unit cell, Cr and Mn occupy preferentially the body-centered position of the cell, the structure is the most stable when Co and Ni are not adjacent to the N atom. The doped elements Ti and V strengthen the stability of α -Fe(N); Cr, Mn and Ni have an opposite effect; Co does not affect the stability. The metallic and ionic bonds coexist in the doped systems. The bonding orbitals are created by the interaction of $M3d$, $\text{Fe}4s3p3d$ and $\text{N}2p$. Compared with the pure α -Fe system, the material rigidity is stronger for doped systems. The calculation results show that the elastic modulus E , shear modulus G and bulk modulus B of α -Fe(N)-V are the maximum. It reveals that doped V can significantly improve the overall mechanical properties of steel and it is the most effective nitrogen fixing element. It is consistent with the experimental results of high nitrogen steel smelting.

Key words: first principle; high nitrogen steel; electronic structure; elastic constant

N 对钢材性能有着显著的影响, 如强度、硬度均随 N 含量的增加而提高, 韧性却不降低^[1]。同时 N

还能提升高氮钢的抗摩擦、抗腐蚀能力^[2-4]。由于常压下 N 在钢液中的溶解度很低^[5], 通常采用高压充

氮^[6]和添加固溶金属氮化物的方法^[7-9]来提高 N 在钢中的溶解度。但高压充氮对设备的要求高、成本大,因此添加固溶金属氮化物(如 Cr, Mn, Mo 和 V 等的氮化物)来提高钢中氮含量是一种经济合理的有效方法。

在实际研究中,要实现氮在钢液中固溶量的精确测定以及分布稳定性的控制较为困难。此外,由于实验条件的局限性,尚不能够精确表征 N 在高氮钢中的分布以及合金元素对 N 的影响规律。同时,固氮金属原子对氮和铁的相互作用机制及其对力学性能的影响鲜见报道。

基于密度泛函理论的第一性原理能够不受实验条件的局限性准确预测合金的电子结构与热力学信息,相比实验研究能更准确地反映材料的本征物性。研究发现^[10-14],通过第一性原理计算可以得到掺杂金属或 C, N 等小原子对不同结构 Fe 稳定性的影响,并可较为准确地探究不同原子在基体中的占位倾向,深入探索掺杂原子对基体稳定性的影响以及作用机理。

因此,本工作以高氮钢为研究对象,采用第一性原理计算掺杂金属元素对 α -Fe(N) 稳定性的影响规律;以元素周期表中位于 Fe 同一周期附近的 6 种金属 Ti, V, Cr, Mn, Co 和 Ni 为掺杂元素,探究金属氮化物在钢中固溶的稳定性、体系电子结构以及力学性能,研究具有不同半径和电子结构的掺杂元素在 α -Fe(N) 中的稳定规律。

1 计算模型与方法

本研究所有计算采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)^[15]中的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerh)^[16]泛函方法,选取 450eV 的平面波截止能和 $4 \times 4 \times 4$ 的 MP-k (Monkhorst-Pack)^[17-18]网格大小。自洽循环能量收敛设为 1.0×10^{-4} eV/atom,力收敛为 0.002eV/nm。本工作研究了 α -Fe(N)-M 体系的稳定性、电子结构和弹性常数,所有计算由 VASP 程序完成^[19]。

α -Fe 晶胞具有体心立方结构,采用 GGA-PBE 方法获得的晶格常数为 0.283nm,与实验结果 0.287nm^[20]及理论计算值 0.282nm^[21]几乎一致。选取 $2 \times 2 \times 2$ 大小的超胞,见图 1。在体心立方 α -Fe 中, N 原子溶入八面体间隙所受到的阻力比溶入四面体间隙小, N 易固溶在八面体间隙位置^[22-24],因此在本工作中,研究 M(M=Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni)原子在 N 原子固溶在八面体间隙的晶体结构模型中的占位情况。根据 M 原子与 N 原子的位置关系,本研究给出 3 种结

构模型: M 置换 Fe1, 其与 N 最邻近, 即体心位置 (BN); M 置换 Fe2, 其与 N 次邻近, 即顶角位置 (TN); M 置换 Fe3, 其与 N 不相邻 (标识为 NN), 见图 1。

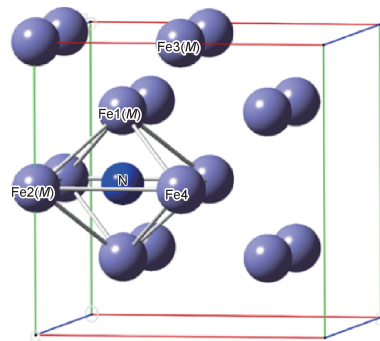


图 1 合金原子 M 取代 α -Fe(N) 中的 BN, TN 与 NN 位置结构

Fig. 1 Structure of M respectively doped in BN, TN and NN site of α -Fe(N)

为了描述金属氮化物在 α -Fe 中稳定情况,使用原子间结合能来表示,计算公式^[25]如下:

$$\Delta E_{\text{FeMN}} = \frac{1}{N_{\text{Fe}} + N_{\text{M}} + N_{\text{N}}}$$

$$(E_{\text{FeMN}} - N_{\text{Fe}}E_{\text{Fe}} - N_{\text{M}}E_{\text{M}} - N_{\text{N}}E_{\text{N}}) \quad (1)$$

式中: ΔE_{FeMN} 为晶体的结合能; E_{FeMN} 为晶体的总能量; E_{Fe} , E_{M} 和 E_{N} 分别为 Fe, M 和 N 孤立原子的能量,通过将其放置在 $1\text{nm} \times 1\text{nm} \times 1\text{nm}$ 大小的晶胞格子中获得; N_{Fe} , N_{M} 和 N_{N} 分别为单胞中 Fe, M 和 N 原子的数量。结合能越小,原子间的结合力越强,将需要更高的能量才能使键断裂,晶胞越稳定。

对晶胞结构进行优化后,晶格常数 c 略大于 a ,因此计算掺杂结构的力学性能使用满足四方晶系的相应计算公式。根据四方晶系力学稳定性判断条件:对于四方体系,独立弹性常数 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} 和 C_{66} 必须同时满足公式(2),晶体才能稳定存在。

$$(C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0;$$

$$C_{ii} > 0 \quad (i = 1, 3, 4, 6) \quad (2)$$

根据计算出的独立弹性常数,通过 Voigt-Reuss-Hill^[26]近似,可以进一步计算出各固溶体的体积模量 B 、剪切模量 G 和弹性模量 E ,计算公式见式(3)~(10)^[27]:

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (3)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (4)$$

$$G_{\text{V}} = \frac{1}{30}(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (5)$$

$$B_{\text{V}} = \frac{1}{9}(2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13}) \quad (6)$$

$$B_{\text{R}} = C^2/M \quad (7)$$

$$G_R = 15 \left[\frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{(C_{11} - C_{12})} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right]^{-1} \quad (8)$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (9)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (10)$$

式中: B_V 和 G_V 分别为 Voigt 近似下的体积模量与剪切模量; B_R 和 G_R 分别为 Reuss 近似下的体积模量与剪切模量。

2 结果与讨论

2.1 几何结构

对掺杂 $M(M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})$ 原子的 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 体系进行结构优化,结果表明,体系的晶胞参数均发生了变化,见表 1。本工作只给出各体系 3 种掺杂结构中具有能量最低体系的几何结构参数。从表 1 可以看出,掺杂体系 ΔV 均增大,且不同掺杂元素对体系晶胞参数变化的影响不同。与 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 体系相比,对比 Fe 原子半径大的掺杂原子 V, Cr 和 Mn,掺杂体系的 ΔV 几乎不变或者变小,这说明掺杂的 V, Cr 和 Mn 与相邻原子之间产生了较强的相互作用。对原子半径小于 Fe 的 Co 和 Ni 的掺杂体系, ΔV 稍微变小,这说明掺杂的 Co 和 Ni 与相邻原子之间相互作用较弱。

由表 1 可见,晶胞中的晶格参数发生了变化, $a = b \neq c$, a 与 c 均不同程度地增大,且 c 略大于 a ,晶胞发生了畸变。究其原因是 N 掺杂在八面体空隙后,N 所在八面体的 Fe 原子位置发生了相应的移动。 $\alpha\text{-Fe}$ 的八面体间隙的半径为 $(2 - \sqrt{3})a/4 = 0.019\text{nm}$,而氮原

子的半径为 0.075nm ,大于八面体间隙的半径,所以 N 临近的 Fe 原子将被挤开,离 N 最近的上下体心 Fe 原子被撑开的距离更大一些。对未掺杂合金原子的 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 体系,N 上下的两个体心 Fe 原子被明显挤开,N 相邻的顶位 Fe 原子间距离变化很小,掺杂 N 原子使体系发生了晶格畸变。其中,体心 Fe1 与 N 原子之间的距离是 0.1704nm ,顶位 Fe4 与 N 原子间的距离是 0.1962nm ,这些距离均接近二者之间的共价半径之和(0.1920nm),这表明 Fe 与 N 原子形成了强的化学键。对掺杂金属原子 $M(M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})$ 的 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 体系,计算结果表明,Ti 和 V 以顶位替代最稳定(TN);Cr 和 Mn 以体心替代最稳定(BN);Co 和 Ni 以远离 N 替代最稳定(NN)。表 1 仅给出了每一种掺杂合金原子中最稳定体系的几何结构参数。对 TN 体系,以 $\alpha\text{-Fe(N)-Ti}$ 体系为例分析,N 上下两个体心 Fe 原子之间的距离由原来的 0.3408nm 拉长到 0.3417nm ,Ti 与 N 原子之间的距离为 0.2095nm ,几乎等于二者的共价半径之和(0.2070nm),这表明 Ti 与 N 形成了共价键,且 Fe1—N 键长由原来的 0.1704nm 稍增大到 0.1713nm ,Fe4—N 键长由原来的 0.1962nm 稍增大到 0.1977nm 。对 BN 体系,以 $\alpha\text{-Fe(N)-Cr}$ 为例分析,N 上下两个体心 Fe 原子之间的距离由原来 0.3408nm 拉长到 0.3428nm ,Cr 与 N 原子之间的距离为 0.1720nm ,小于二者的共价半径之和(0.1930nm),这表明 Cr 与 N 形成了强的化学键,且体心 Fe 与 N 的键长和 Fe4—N 键长变化很小。对 NN 体系,由于掺杂的 M 远离 N,因此 N 周围的 Fe 原子位置几乎没有变化。

表 1 $\alpha\text{-Fe(N)-M}$ 稳定体系的几何结构参数
Table 1 Geometric structure parameters of the $\alpha\text{-Fe(N)-M}$ stable systems

System	$d_{\text{Fe1-N}}/\text{nm}$	$d_{\text{Fe4-N}}/\text{nm}$	$d_{\text{M-N}}/\text{nm}$	Lattice parameter		$\Delta V/\%$	r/nm
				a/nm	c/nm		
$\alpha\text{-Fe}$	—	—	—	0.5662	0.5662	0	0.1720
$\alpha\text{-Fe(N)}$	$0.1704(0.1920)^*$	$0.1962(0.1920)^*$	—	0.5647	0.6063	6.5100	—
$\alpha\text{-Fe(N)-Ti(TN)}$	0.1713	0.1977	$0.2095(0.2070)^*$	0.5681	0.6064	7.8300	0.2000
$\alpha\text{-Fe(N)-V(TN)}$	0.1714	0.1967	$0.2034(0.1970)^*$	0.5657	0.6057	6.5300	0.1920
$\alpha\text{-Fe(N)-Cr(BN)}$	0.1708	0.1968	$0.1720(0.1930)^*$	0.5634	0.6092	6.5200	0.1850
$\alpha\text{-Fe(N)-Mn(BN)}$	0.1714	0.1967	$0.2033(0.1920)^*$	0.5646	0.6040	6.0600	0.1790
$\alpha\text{-Fe(N)-Co(NN)}$	0.1708	0.1964	—	0.5646	0.6059	6.4200	0.1670
$\alpha\text{-Fe(N)-Ni(NN)}$	0.1708	0.1964	—	0.5637	0.6081	6.4400	0.1620

* The sum of covalent radius of Fe and N atoms or M and N atoms is given in the bracket.

2.2 结合能

为了研究这些金属原子在 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 中的稳定性,本工作计算了 $M(M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})$ 取代掺杂 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 的 3 种可能结构的总能量。为进一步说

明 M 取代掺杂体系的稳定性,本工作计算了 3 种取代掺杂中最稳定 $\alpha\text{-Fe(N)-M}$ 体系的结合能,并与 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 体系进行比较,见表 2。从表 2 可以看出,固溶合金原子改变了晶胞的结合能,其中,Ti 和 V 的固溶减

小了晶胞的结合能,这表明这些掺杂原子提高了体系稳定性;Cr, Mn 和 Ni 的固溶稍微增大了晶胞的结合能,这表明这些掺杂原子降低了体系的稳定性;Co 的固溶不影响晶胞结合能。从表 2 还可以看出,由于原子半径的不同,结合能有所差别,对位于与 Fe 同一周期的左侧金属 Ti, V, Cr 和 Mn 及位于与 Fe 同一周期的右侧金属 Co 和 Ni,结合能的绝对值均随原子半径的减小而减小,且顺序为 $Ti > V > Cr > Mn$ 和 $Co > Ni$ 。

表 2 α -Fe(N)-M 稳定体系结合能和赝能隙
Table 2 Binding energies and the pseudogaps of α -Fe(N)-M stable systems

System	$E/(eV \cdot atom^{-1})$	Left peak value/eV	Right peak value/eV	Pseudogap/eV
α -Fe(N)	-5.207	-1.051	1.338	2.389
α -Fe(N)-Ti	-5.290	-1.053	1.812	2.865
α -Fe(N)-V	-5.253	-1.126	1.149	2.275
α -Fe(N)-Cr	-5.137	-1.144	0.624	1.768
α -Fe(N)-Mn	-5.122	-1.042	0.574	1.616
α -Fe(N)-Co	-5.207	-1.105	0.757	1.862
α -Fe(N)-Ni	-5.176	-1.139	0.549	1.687

2.3 态密度

为了揭示 α -Fe(N)-M 体系中原子间的相互作用情况,本工作计算了最稳定体系的态密度(density of states,DOS)和分波态密度(partial density of states,PDOS)与赝能隙,并探讨了 M 对 α -Fe(N)电子结构的

影响规律,见图 2(图 2 中虚线表示费米能级)。
纯 α -Fe 在 $-54.5 \sim -50.5 eV$ 的态来自于 Fe3p 电子,在 $-8.0 \sim 9.0 eV$ 的态来自于 Fe3p3d4s 的杂化电子,见图 2(a)。掺杂 N 原子后,与 N 最邻近的 Fe1 在 $-17.0 \sim -16.5 eV$ 能量区间产生来自 N2s 电子的新态,与 Fe2 及离 N 较远的 Fe3 相比,邻近 N 的 Fe1 在费米能级附近能量发生明显的离域化,且能量分布从原来的 $-5.0 \sim 3.1 eV$ 离域到 $-8.0 \sim 3.1 eV$,这表明 N 与 Fe1 原子在此能量区间发生了较强的相互作用,如图 2(a)所示。掺杂金属原子 Ti, V, Cr, Mn, Co 和 Ni 后,与 α -Fe(N)体系相比, α -Fe(N)-M 体系除了来自由掺杂金属 M 引入的低能级杂质态,主要在 $-8.0 \sim 6.0 eV$ 能量区间有来自 M3d 和 N2p 电子的相互作用态,如图 2(b)所示。

图 2 中费米能级两侧分别有两个尖峰,且尖峰之间的态密度不为零,这两个尖峰间的距离称为赝能隙,赝能隙越宽,共价性越强,因此赝能隙的大小可用于分析体系共价性的强弱。 α -Fe(N)-M 体系赝能隙见表 2,从表 2 可以看出,掺杂原子 M 中仅 Ti 增强了体系的共价性,其他 α -Fe(N)-M 体系的共价性均被减弱。对位于与 Fe 同一周期的左侧金属 Ti, V, Cr 和 Mn 及位于与 Fe 同一周期的右侧金属 Co 和 Ni,赝能隙均随原子半径的减小而减小,顺序为 $Ti > V > Cr > Mn$ 和 $Co > Ni$,这两个顺序规律以 Fe 为临界,类似于结合能规律。

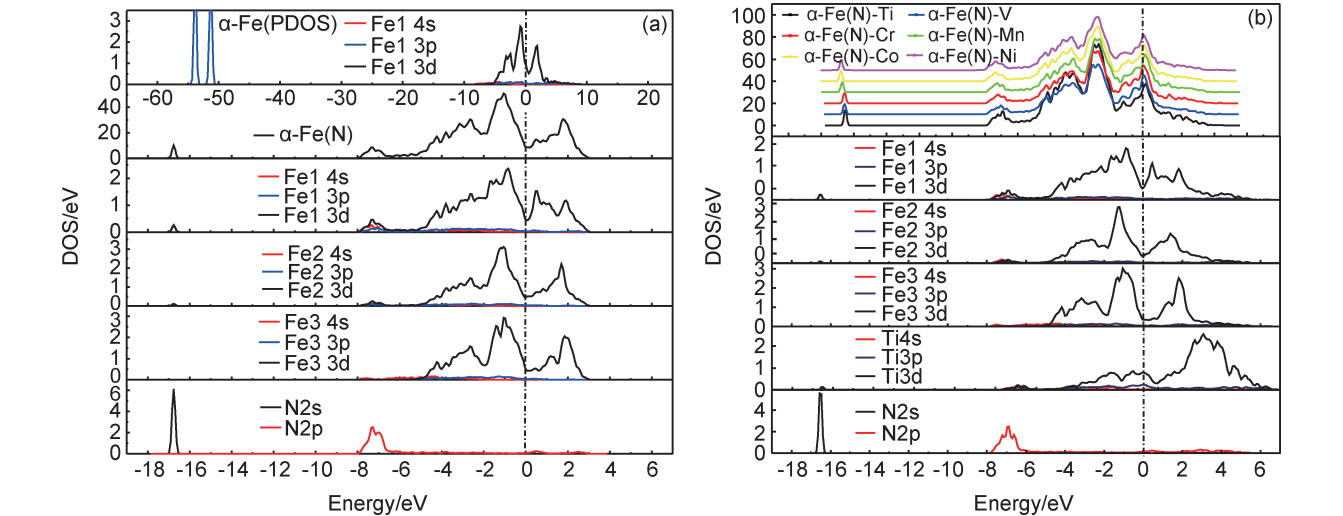


图 2 $Fe_{16}Fe_{16}N$ 体系(a)和 α -Fe(N)-M 体系(b)的态密度图
Fig. 2 DOS of $Fe_{16}Fe_{16}N$ (a) and α -Fe(N)-M(b) systems

2.4 力学性能

对于各种掺杂体系,计算得到的 α -Fe(N)-M 体系 $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ 和 C_{66} 代入公式(3)~(10)分别获得各体系体积模量 B、剪切模量 G、弹性模量 E 及体现

材料延展性能的 B/G 力学常数,见表 3。
从表 3 可以看出, α -Fe(N)-M 体系与纯 α -Fe 体系相比,剪切模量 G 和弹性模量 E 均得到提高,且分别提高了 7.4%~11.7%和 6.0%~9.8%,这说明

表 3 不同掺杂体系的弹性常数
Table 3 Elastic constants of various doped systems

System	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B/GPa	G/GPa	E/GPa	B/G
$\alpha\text{-Fe}$	—	—	—	—	—	—	183.47	77.20	203.11	2.38
$\alpha\text{-Fe(N)}$	269.86	135.22	131.33	263.09	103.48	98.72	177.59	86.37	222.96	2.06
$\alpha\text{-Fe(N)-Ti}$	263.90	136.57	133.23	266.70	97.99	95.88	177.84	82.88	215.20	2.15
$\alpha\text{-Fe(N)-V}$	268.82	134.28	135.41	271.13	103.97	97.40	179.88	86.20	222.97	2.09
$\alpha\text{-Fe(N)-Mn}$	264.17	128.83	132.73	265.80	100.07	97.49	175.85	84.57	218.67	2.08
$\alpha\text{-Fe(N)-Co}$	264.94	147.78	139.75	273.51	103.97	101.55	184.21	84.38	219.62	2.18
$\alpha\text{-Fe(N)-Ni}$	258.50	141.10	136.52	273.35	103.91	101.49	179.88	84.33	218.80	2.13

与纯 $\alpha\text{-Fe}$ 体系相比,金属氮化物的掺杂提高了体系的刚度及耐磨性,这与掺杂金属元素和 N 之间形成很强化学键有关。与 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 体系相比,剪切模量 G 和弹性模量 E 保持不变或略微减小,这说明与 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 体系相比,金属氮化物的掺杂使体系的变形能力(剪切模量 G)变差,材料的刚性下降,说明加入金属氮化物冶炼的高氮钢硬度低于充氮气冶炼的高氮钢。与纯 $\alpha\text{-Fe}$ 体系相比,除 $\alpha\text{-Fe(N)-Co}$ 体系外,体积模量 B 均不同程度地减小,但其下降幅度很小,仅为 1.9%~4.1%。这表明,掺杂金属 Co 原子后,体系的不可压缩性最好。对体现材料延展性能的 B/G 常数进行了分析,与纯 $\alpha\text{-Fe}$ 体系相比,所有掺杂体系均不同程度地减小,减小了 8.4%~14.3%,这表明金属氮化物的掺杂降低了材料的韧性。与 $\alpha\text{-Fe(N)}$ 体系相比,由于合金元素的掺杂使 B/G 不同程度地增大,这说明加入金属氮化物能够不同程度地提高高氮钢的韧性。从表 3 还可以看出,除了 $\alpha\text{-Fe(N)-Co}$ (Co 与 N 不相邻,Co 不是有效的固氮元素)以外,掺杂金属原子 V 后体系的弹性模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 B 均最大,这说明常压冶炼高氮钢时,添加 V 是提高钢材力学性能最有效的固氮元素。

3 结论

(1)位于 Fe 同一周期左侧的 Ti, V, Cr 以及 Mn 与 N 相邻的位置最稳定,其中,Ti 和 V 优先占据晶胞的顶角位置,Cr 和 Mn 优先占据晶胞的体心位置,位于 Fe 右侧的 Co 和 Ni 与 N 不相邻时结构最稳定。

(2)Ti 与 V 的掺杂加强了晶胞稳定性,Cr, Mn 与 Ni 的掺杂稍稍削弱晶胞稳定性,Co 的掺杂不影响晶胞稳定性。

(3)与其他 $\alpha\text{-Fe(N)-M}$ 掺杂体系相比,掺杂金属原子 V 后,体系的弹性模量 E 、剪切模量 G 和体积模量 B 均最大,这说明体系最不容易发生形变,刚性最强。即常压冶炼高氮钢时,添加 V 是提高钢材力学性能最有效的固氮元素。

参考文献

[1] HARZENMOSER M. Welding of high nitrogen steels [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2004, 19(1): 75-86.

[2] LU L, SHEN Y F, CHEN X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper [J]. Science, 2004, 304 (5669): 422-426.

[3] GRÄSSEL O, KRÜGER L, FROMMEYER G, et al. High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development-properties-application [J]. International Journal of Plasticity, 2000, 16(10/11): 1391-1409.

[4] DUSCHER G, CHISHOLM M F, ALBER U, et al. Bismuth-induced embrittlement of copper grain boundaries [J]. Nature Materials, 2004, 3(9): 621-626.

[5] SIMMONS J W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels [J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 207(2): 159-169.

[6] KATADA Y, SAGARA M, KOBAYASHI Y, et al. Fabrication of high strength high nitrogen stainless steel with excellent corrosion resistance and its mechanical properties [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2004, 19(1): 19-30.

[7] BALACHANDRAN G, BHATIA M L, BALLAL N B, et al. Processing nickel free high nitrogen austenitic stainless steels through conventional electros slag remelting process [J]. ISIJ International, 2000, 40(5): 478-483.

[8] 杨吉春,周莉,董梦瑶,等. 增氮降镍对 316 不锈钢热变形行为的影响 [J]. 材料热处理学报, 2015, 36(6): 126-131.

YANG J C, ZHOU L, DONG M Y, et al. Effects of increasing nitrogen and reducing nickel on hot deformation behavior of 316 stainless steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(6): 126-131.

[9] 杨吉春,张剑,周莉,等. V 含量对高氮 20MnSi 钢自然时效性能的影响 [J]. 特殊钢, 2015, 36(3): 43-45.

YANG J C, ZHANG J, ZHOU L, et al. Influence of V content on natural ageing properties of high nitrogen steel 20MnSi [J]. Special Steel, 2015, 36(3): 43-45.

[10] 陈煜,姚正军,张平则,等. Cr, Mo 对 DO3-Fe3Al 力学性能和电子结构影响的理论研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46 (10): 2863-2869.

CHEN Y, YAO Z J, ZHANG P Z, et al. Theoretical research on the effect of Cr, Mo on the mechanical properties and electronic structure of DO3-Fe3Al [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(10): 2863-2869.

- [11] 靳磊, 崔向中, 王纯, 等. 钇硅酸盐材料力学性能的第一性原理研究[J]. 材料工程, 2017, 45(7): 48-53.
JIN L, CUI X Z, WANG C, et al. First principle study of mechanical properties of yttrium silicates [J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(7): 48-53.
- [12] 文平, 李春福, 赵毅, 等. Cr, Mo, Ni 在 α -Fe(C) 中占位、键合性质及合金化效应的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2014, 63(19): 197101.
WEN P, LI C F, ZHAO Y, et al. First principles calculation of occupancy, bonding characteristics and alloying effect of Cr, Mo, Ni in bulk α -Fe(C) [J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63(19): 197101.
- [13] 王明军, 李春福, 文平, 等. Cr, Mo, Ni 在 γ -Fe(C) 中的键合性质及对相结构稳定性的影响 [J]. 物理学报, 2016, 65(3): 037101.
WANG M J, LI C F, WEN P, et al. The bond characters and phase stability effects of Cr Mo and Ni in bulk γ -Fe(C) [J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(3): 037101.
- [14] 张旭昀, 郑冰洁, 郭斌, 等. 高氮奥氏体不锈钢中 N 与 Cr、Mn、Mo 键合性质研究[J]. 材料导报, 2017, 31(18): 146-149.
ZHANG X Y, ZHENG B J, GUO B, et al. Theoretical study on bonding characteristics of Cr, Mn, Mo and N in high nitrogen austenitic stainless steel [J]. Materials Review, 2017, 31(18): 146-149.
- [15] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces; applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [16] PERDEW J P, BURKE K, WANG Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system [J]. Physical Review B, 1996, 54(23): 16533-16539.
- [17] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [18] PACK J D, MONKHORST H J. "Special points for brillouin-zone integrations"-a reply [J]. Physical Review B, 1977, 16(4): 1748-1749.
- [19] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals [J]. Physical Review B, 1993, 47(1): 558-561.
- [20] CHAMATI H, PAPANICOLAOU N I, MISHIN Y, et al. Embedded-atom potential for Fe and its application to self-diffusion on Fe(100) [J]. Surface Science, 2006, 600(9): 1793-1803.
- [21] WANG Y, CURTAROLO S, JIANG C, et al. *Ab initio* lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability [J]. Calphad, 2004, 28(1): 79-90.
- [22] 王笑天. 金属材料学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1987: 8-9.
WANG X T. Metal material science [M]. Beijing: Machine Industry Press, 1987: 8-9.
- [23] 祝菊生, 王炳洲. 金属理论基础 [M]. 北京: 中国宇航出版社, 1992: 32.
ZHU J S, WANG B Z. Theoretical foundation of metal [M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 1992: 32.
- [24] 杨正举. 体心立方金属中间隙杂质原子组态的弹性研究: I. 间隙杂质原子的位置及扩散激活能 [J]. 物理学报, 1966, 22(3): 281-293.
YANG Z J. An investigation of the configurations of interstices in B. C. C. metals by elastic method: I. the position energy and activation energy of diffusion of interstitial impurities [J]. Acta Physica Sinica, 1966, 22(3): 281-293.
- [25] SAHU B R. Electronic structure and bonding of ultralight LiMg [J]. Materials Science and Engineering: B, 1997, 49(1): 74-78.
- [26] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate [J]. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952, 65(5): 349-354.
- [27] RESHAK A H, MORTEZA J. DFT calculation for elastic constants of tetragonal structure of crystalline solids with WIEN2k code; a new package (tetra-elastic) [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(11): 12252-12263.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51364031, 51774190)

收稿日期: 2018-04-10; 修订日期: 2019-03-11

通讯作者: 杨吉春(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为稀土钢、高氮钢理论研究及工艺开发, 联系地址: 内蒙古包头市昆都仑区阿尔丁大街7号内蒙古科技大学材料与冶金学院(014010), E-mail: yangjichun1963@163.com

(本文责编: 寇凤梅)