

Cr 原子对 MC 碳化物稳定性及力学性能的第一性原理研究

曾亚南*, 冯乾, 李俊国, 王亚军, 刘宝, 蔡爽

华北理工大学冶金与能源学院, 唐山 063210

First Principles Study on the Stability and Mechanical Properties of MC Carbides Affected by Cr Atom

Zeng Yanan*, Feng Qian, Li Junguo, Wang Yajun, Liu Bao, Cai Shuang

School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, 063210, China

1. 前言

轴承钢具有高强度、抗疲劳性能及良好的耐磨性被广泛应用于精密设备、风力发电、高速铁路及航空航天等战略新兴产业^[1-5]。轴承关键部件一般要求具有 10^7 次以上的超长接触疲劳寿命, 有研究表明, 当轴承钢疲劳寿命高于 10^7 以上时, 轴承钢中碳化物的微观物理性质将决定轴承的疲劳寿命^[6-7]。在轴承钢凝固过程中, 研究学者们对碳化物析出行为进行深入研究。其中, Du 等人^[8]基于热力学计算和试验表征对 M50 轴承钢凝固过程中初生碳化物特征及析出机理进行系统研究, 研究表明, 由于凝固过程溶质富集的现象, 富 V 的 FCC 结构的 MC 初生碳化物和富 Mo 的 HCP 结构的 M_2C 初生碳化物成核于奥氏体边界, 其中 MC 呈块状; M_2C 碳化物呈细长交织的条状。Jiang 等人^[9]对 GCr15 轴承钢初生碳化物析出行为进行原位试验观察, 由试验得出: 初生碳化物析出于凝固末期, 并最终分布于溶质富集区, 随着冷却速率的加快, 初生碳化物尺寸减小, 稳定性减弱。同时, Yu 等人^[10]利用合金化处理技术对碳化物稳定性进行改进, 当 $M_{23}C_6$ 碳化物中掺杂 Nb 元素可有效提高其物相稳定性, 使 $M_{23}C_6$ 碳化物尺寸减小。虽然通过热力学计算和试验手段可知轴承钢初生碳化物的析出时机、形貌变化以及碳化物稳定性的宏观特征, 但无法得知碳化物形成过程中由于溶质元素的掺杂对碳化物演变机理的影响规律, 更无法明晰溶质元素掺杂对碳化物稳定性及力学性能的影响规律, 由此可见, 通过试验手段仍无法全面解析碳化物演变过程中力学性能的变化规律。因此, 本文基于密度泛函理论利用 Materials Studio 软件对 MC 碳化物的稳定性和力学性能进行第一性原理研究, 从形成能、弹性常数以及电子特性等微观性质方面解析 Cr 原子对 MC 碳化物稳定性和力学性能的影响关系。

2. 实验材料和计算方法

2.1. 实验材料

试样选取的是国内某钢铁厂生产的 GCr15 轴承钢铸坯, 其生产工艺是高炉-转炉-LF-RH-连铸。其化学成分质量分数主要为: C 0.97%, Si 0.21%, Mn 0.32%, P 0.017%, S 0.001%, Cr 1.49%。

2.2. 计算方法

基于密度泛函理论^[11]的第一性原理计算方法, 利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块计算轴承钢中 MC 碳化物热稳定性及力学性能。交互关联势采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 泛函^[12], 离子核和价电子之间的相互作用采用平面波赝势 (PAW)^[13]的计算方法进行计算。所有计算均考虑自旋极化。在 MC 碳化物的相关计算中, 截断能分别设置为: 400 eV; K 点设置为: $6 \times 6 \times 6$; 驰豫优化和能量计算的收敛精度设置为高精度, 当总能量变化达到 5×10^{-6} eV 时, 完成收敛。MC 碳化物为立

方结构 ($Fm\bar{3}m$)，如图 1 所示，每个晶胞包含 4 个 C 原子，4 个金属原子。为了探究碳化物中 Cr 相对浓度对碳化物稳定性和力学性能的影响规律，设定 Cr 原子占位比 x ，Fe 为 $1-x$ 。

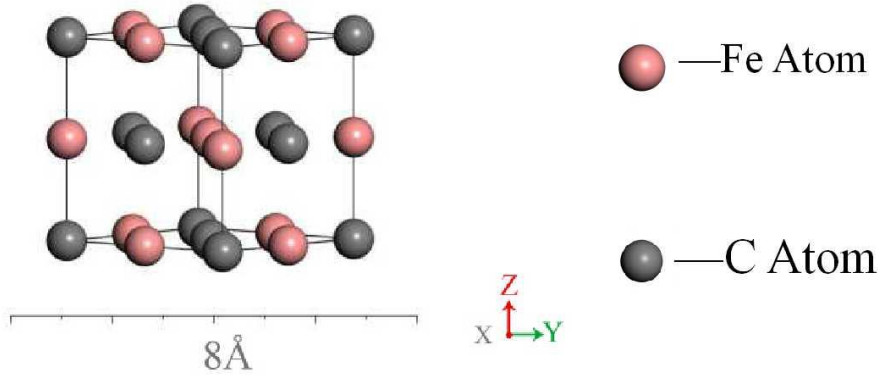


图 1. MC 碳化物晶体结构

Fig 1. MC carbide crystal structure.

2.2.1. 稳定性计算

为了分析 Cr 原子掺杂浓度对 MC 碳化物稳定性的影响规律，本项工作从热力学稳定性和力学稳定性两方面判断物质的稳定性。其中热力学稳定性基于物质形成能和杂质混合能两个指标来评判固溶体的能量稳定性，当形成能为负值时，证明物质在 0K、常压和没有应力条件下能稳定存在，形成能越低证明固溶体越稳定；杂质形成能则决定了固溶体由于溶质原子相对浓度变化所带来的能量变化趋势，当杂质形成能增大时，则证明固溶体发生变化前后能量增加，使得固溶体不稳定，另一方面，则说明该元素更难掺杂到该固溶体内。

其中，形成能公式^[14]为：

$$E_{form} = \frac{E_{total} - mE_{solid}^M - nE_{solid}^C - kE_{solid}^{M'}}{m+n+k} \quad (1)$$

杂质形成能的公式^[14]为：

$$E_{imp} = E_{total}(MM'C) - E_{total}(MC) + kE_{total}(M) - kE_{total}(M') \quad (2)$$

另一方面，原子间存在相互作用势，当晶胞能承受极小的外力作用而使晶胞结构能够保持时，认为该晶胞在力学行为上是能稳定存在的。而判断依据则是利用固溶体的弹性常数，当固溶体弹性常数满足限制性条件，则认为该晶胞结构在力学行为上是稳定存在的。

2.2.2. 力学性能计算

体积模量 (B)、剪切模量 (G)、杨氏模量 (E)、泊松比 (ν) 和硬度 (H) 是体现物质力学性能的重要参数。结合弹性参数的计算结果，基于 Voigt-Reuss-Hill 的近似计算方法对 MC 碳化物的体弹模量进行预测。计算公式如下^[15]：

$$B_V = B_R = B_{VRH} = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (3)$$

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4)$$

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

$$G_{VRH} = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (6)$$

$$E = \frac{9B_{VRH}G_{VRH}}{3B_{VRH} + G_{VRH}} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B_{VRH} - 2G_{VRH}}{2(3B_{VRH} + G_{VRH})} \quad (8)$$

$$H = 0.92 \left(\frac{G_{VRH}}{B_{VRH}} \right)^{1.137} G_{VRH}^{0.708} \quad (9)$$

其中 B_V 、 B_R 和 B_{VRH} 分别是由 Voigt、Reuss 和 Voigt-Reuss-Hill 计算得到的体积模量； G_V 、 G_R 和 G_{VRH} 是由 Voigt、Reuss 和 Voigt-Reuss-Hill 计算得到的剪切模量； E 是杨氏模量； ν 是泊松比； H 是硬度。

3. 结果与分析

3.1. 碳化物稳定性

图 2 显示了不同 Cr 原子掺杂浓度下 MC 碳化物的形成能和杂质形成能。 $Fe_{1-x}Cr_xC$ 碳化物的形成能随着 x 的增加始终为负值，这表明 MC 碳化物在 0K、常压环境下均能稳定存在，但是，随着碳化物中 Cr 掺杂浓度的增大，碳化物形成能增大，说明 Cr 的掺杂不利于 MC 碳化物的稳定性。此外，MC 碳化物杂质形成能随着 Cr/Fe 浓度增加而增大，这表明随着碳化物中 Cr 掺杂浓度增大，Cr 掺杂碳化物能力减弱。

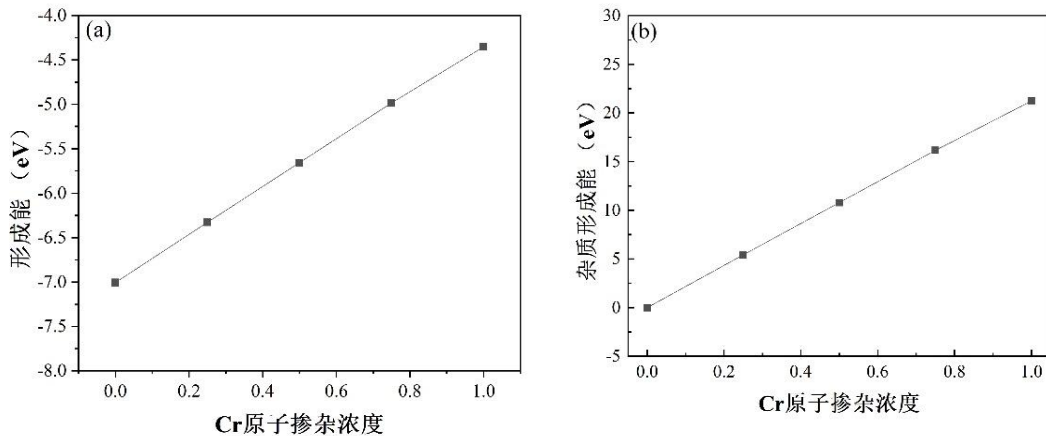


图 2 MC 碳化物能量计算结果 (a) 形成能；(b) 杂质形成能

Fig. 2 Calculation results of MC carbide energy (a) Formation energy; (b) Impurity formation energy.

为了进一步判断不同 Cr 掺杂浓度对碳化物力学稳定性的影响规律，基于广义胡克定律的应力-应变计算方法可以预测不同晶系下的弹性常数 (C_{ij})^[16]，根据 Born-Huang 的晶格动力学理论^[17]，不同晶系判断力学稳定性依据如下：

立方晶系 (MC)^[18]：

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0; C_{11} + C_{12} > 0; C_{11} - C_{12} > 0$$

MC 碳化物弹性常数计算结果如表 2 所示。经过计算可知，MC 在不同 Cr 掺杂浓度下其弹性参数均满足晶格动力学理论^[17]中所限制的条件，所以，不同 Cr 掺杂浓度下的 MC 碳化物在力学行为上是稳定的。

表 2 MC 碳化物弹性参数

Tab 2. Elastic parameters of MC carbide

MC	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	C ₁₁ -C ₁₂ (GPa)	C ₁₁ +2C ₁₂ (GPa)
FeC	556.2	72.6	196.2	360.0	1276.2
Fe _{0.75} Cr _{0.25} C	580.1	33.2	186.1	394.0	952.3
Fe _{0.5} Cr _{0.5} C	630.3	97.8	188.7	441.6	1007.6
Fe _{0.25} Cr _{0.75} C	595.2	60.2	194.1	401.1	983.5
CrC	670.2	144.2	171.5	498.7	958.7

3.2. 碳化物力学性能

为了探究 Cr 掺杂浓度对 MC 碳化物的力学性能和脆塑性性能的影响规律，基于 Voigt-Reuss-Hill 近似计算的体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比和硬度的计算结果如图 3 所示。体模量是反映物质抵抗键长的能力，而剪切模量则反映了物质抵抗键角的能力，所以常用 B/G 指数比较材料的脆塑性，通常认为 B/G 的值小于 1.75 为脆性材料^[19]。此外，根据掺杂浓度的变化，泊松比也能够反应材料的脆塑性，当泊松比 (ν) 小于 0.26 时常被认为是脆性材料^[19]。由图 3 可知，MC 碳化物的 B/G 指数随 Cr 掺杂浓度产生较大波动，此外，Cr 原子对 MC 碳化物泊松比数值也产生明显波动，这说明 Cr 原子的掺杂将直接决定 MC 碳化物的脆塑型；通过对三种碳化物硬度的计算结果可知，碳化物中 Cr 掺杂浓度同样决定碳化物的硬度，而对于钢中第二相来说，我们通常利用第二相的硬度来提高材料的耐磨性，同时仍需碳化物有较好的韧性在循环应力作用下不易产生裂纹。在设定的 Cr 掺杂浓度范围中，MC 碳化物硬度最高是 CrC 固溶体，硬度为 17.7 Gpa，塑性最好的是 Fe_{0.75}Cr_{0.25}C。由此可见，在保证碳化物拥有良好塑性的同时，向碳化物中掺杂 Cr 合金元素可以很好地提高碳化物的硬度，然而，碳化物硬度大小直接反映了材料中共价键结合的强弱，为了解析 Cr 掺杂浓度对三种碳化物硬度的影响机理，下一节通过电子态密度从成键角度分析 Cr 相对浓度对碳化物硬度的影响机制。

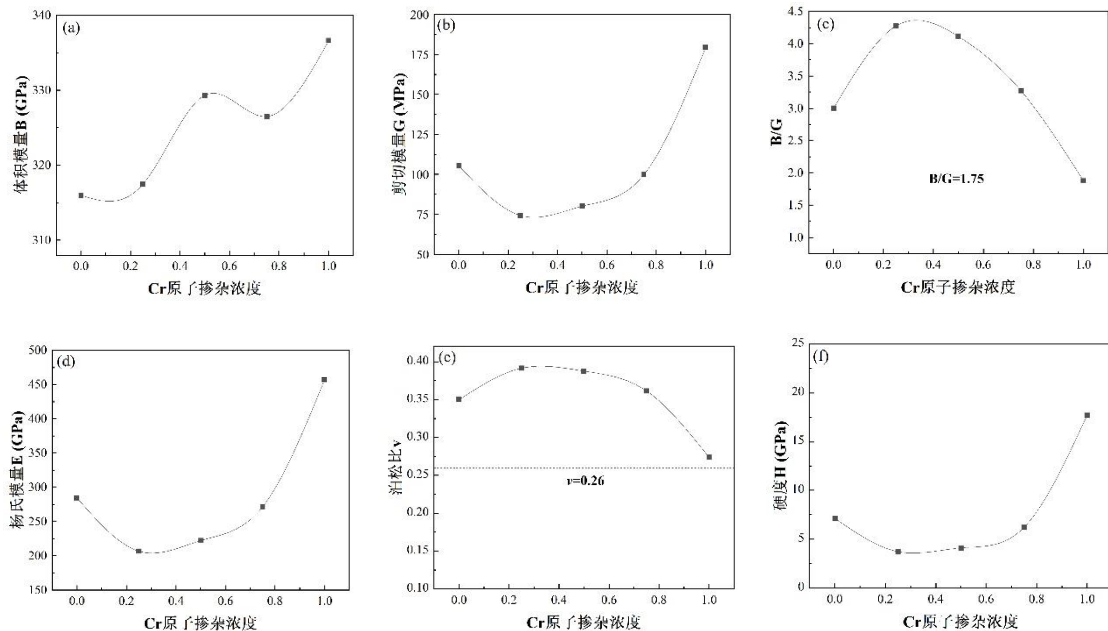


图 3 MC 碳化物弹性模量 (a) 体积模量; (b) 剪切模量; (c) B/G; (d) 杨氏模量; (e) 泊松比; (f) 硬度。

Fig. 3 Elastic modulus of MC carbide. (a) Bulk modulus; (b) Shear modulus; (c) B/G; (d) Young's modulus; (e) Poisson's ratio; (f) Hardness.

3.3. 碳化物电子特性

晶体中原子的成键和电子状态将直接决定相结构的稳定性和力学行为，为了更好地解析 Cr 掺杂浓度对碳化物相稳定性和力学性能的影响，分别计算了不同 Cr 掺杂浓度下 MC 碳化物的总电子态密度(TDOS)和分态密度(PDOS)，计算结果如图 4 所示。计算结果表明，MC 碳化物均显示出较强的金属性，并且在费米能级出显示出“赝能隙”特征，这表示碳化物中原子间存在方向性很强的共价键。对于 MC 碳化物来说，当碳化物中 Cr 掺杂浓度为 0 时，低能级区域的总态密度主要由 C-s 轨道和 Fe-d 轨道中电子贡献的；价带顶区域的总态密度是由 C-p 轨道和 Fe-d 轨道中电子贡献的，这表明 MC 碳化物中 C 原子和金属原子间形成强共价键。随着 Cr 相对浓度的增大，赝能隙先变窄后变宽，低能级区域的总态密度也由 C-s 轨道和 Fe-d 轨道贡献电子逐渐演变为 C-s 轨道和 Cr-d 轨道；价带顶区域的总态密度也由 C-p 轨道和 Fe-d 轨道贡献电子转变为 C-p 轨道和 Cr-d 轨道。因此，当 Cr 掺杂浓度增大时，C 原子与 Cr 原子形成新方向的强共价键，由于共价键具有强方向性，这种方向共价键会导致原子之间的键合作用分配不均匀，那么在外作用力下材料将会沿着原子结合能力较弱的位置发生脆性断裂，从而降低材料韧性。当 Cr 掺杂浓度为 0.25 时，明显观察到赝能隙展宽变窄，这说明此时 Cr 原子减轻 Fe-C 键的方向性，从而降低 MC 碳化物的硬度，提高碳化物塑性。

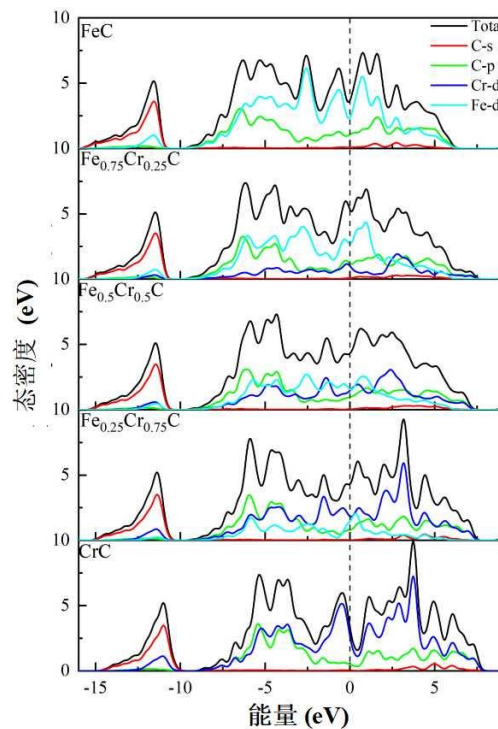


图 4 MC 碳化物态密度图

Fig. 4 Density of states diagram of MC carbide.

4. 结论

(1) MC 碳化物形成能均为负值，表明它们在热力学上是稳定的，随着 Cr 掺杂浓度的增大，稳定性变差，当碳化物中 Cr 掺杂浓度增大时，Cr 掺杂碳化物能力减弱。

(2) MC 碳化物中当 Cr 掺杂浓度为 0.25 时， $\text{Fe}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{C}$ 塑性最佳，当 Cr 相掺杂浓度为 1 时，CrC 硬度最大为 17.7 Gpa。

(3) 碳化物中 Cr 掺杂浓度不同, 会改变原子键成键方式以及键合能力, 从而影响碳化物的力学性能。当 Cr 掺杂浓度为 0.25 时, 明显观察到孪能隙由宽变窄, 这说明此时 Cr 原子减轻 Fe-C 键的方向性, 从而降低 MC 碳化物的硬度, 提高碳化物塑性。

致谢

感谢国家自然科学基金项目（项目号：52274333 和 U21A20112）、河北省教育厅科技项目（ZD2019001）、河北省自然科学基金优秀青年科学基金项目（E2022209019）、河北省自然科学基金创新研究群体项目（E2021209093）河北省研究生创新资助项目（项目号：CXZZBS2021097）的支持。

参考文献

- [1] 顾超. 高品质轴承钢疲劳寿命预测模型及夹杂物影响规律研究[D]. 博士学位, 北京科技大学, 北京, 2019.
- [2] 关键. 航空滚动轴承用 M50 钢的接触疲劳损伤行为研究[D]. 博士学位, 哈尔滨工业大学, 哈尔滨, 2019.
- [3] 吕如兵. 高速列车轴箱轴承材料微观结构及力学性能演化规律研究[D]. 博士学位, 北京交通大学, 北京, 2019.
- [4] 俞峰, 陈兴品, 徐海峰, 等. 滚动轴承钢冶金质量与疲劳性能现状及高端轴承发展方向[J]. 金属学报, 2020, 56(4): 513-522.
- [5] 安立愿, 李朋, 刘德义, 等. 352226X2-2RZ 轴承渗碳内圈剥离失效分析[J]. 大连交通大学学报, 2020, 40(1): 80-84.
- [6] Khan F. A. The effect of soaking on segregation and primary-carbide dissolution in ingot-cast bearing steel[J]. Metal, 2018, 8: 1-18.
- [7] 顾超, 王仲亮, 肖微, 等. 高疲劳寿命轴承钢洁净度现状及研究进展[J]. 工程科学学报, 2021, 43(3): 299-310.
- [8] Du N, Liu H, Cao Y, et al. Formation mechanism of MC and M₂C primary carbides in as-cast M50 bearing steel[J]. Materials Characterization, 2021, 174: 111011.
- [9] Jiang D, Zhang L. Influence of Cooling Parameters on the Microstructure and Primary Carbide Precipitation in GCr15 Steel[J]. Steel Research International, 2021, 92(11): 2100208.
- [10] Yu X, Wu H, Zhang Y, et al. Influence of niobium microalloying on the thermal stability of medium-carbon carbide-free bainitic steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 487-499.
- [11] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Physical review, 1964, 136(3B): B864-B871.
- [12] Cao L Z, Shen J, Chen N X. Theoretical study of the phase stability and site preference for R₃ (Fe, T) 29 (R= Nd, Sm; T= V, Ti, Cr, Cu, Nb, Mo, Ag)[J]. Journal of alloys and compounds, 2002, 336(1-2): 18-28.
- [13] Sun S, Li C, Zhang D, et al. Density functional theory study of the adsorption and dissociation of O₂ on CuO (1 1 1) surface[J]. Applied Surface Science, 2015, 333: 229-234.
- [14] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, et al. First-principles calculations for point defects in solids[J]. Reviews of modern physics, 2014, 86(1): 253.
- [15] Tian Y, Xu B, Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 93-106
- [16] Liu Y Z, Jiang Y H, Zhou R, et al. First principles study the stability and mechanical properties of MC (M= Ti, V, Zr, Nb, Hf and Ta) compounds[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 582: 500-504.
- [17] Chong X Y, Jiang Y H, Zhou R, et al. First principles study the stability, mechanical and electronic properties of manganese carbides[J]. Computational materials science, 2014, 87: 19-25.
- [18] Kellou A, Feraoun H I, Grosdidier T, et al. Energetics and electronic properties of vacancies, anti-sites, and atomic defects (B, C, and N) in B₂-FeAl alloys[J]. Acta Materialia, 2004, 52(11): 3263-3271.
- [19] Pugh S F. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954, 45(367): 823-843.