



# 金属合金案例合集 Metal alloy cases

86-21-32504385

## 目录

Heulser alloys	1
镍基高温合金	18
磁性材料	32
腐蚀	47
高熵合金	57
涂层材料	70
机器学习力场	82
元素偏析扩散	91
第二相颗粒复合材料	101
其它: 过度金属、碱金属、稀土材料等等	119





## MedeA 在金属合金领域之Heusler alloys中的应用

## Equiatomic quaternary-Heusler alloys FeCrRuZ(Z=AI, Ga, In, Si)理论研究

关键词:Heusler alloys、半金属、态密度、铁磁性、DFT

#### 1. 案例背景

半金属磁性材料(Half-metallic magnetic materials)通常一个自旋通道表 现金属性,另一个表现为半导体特性。半金属材料因其独特电子性质引起人们 极大兴趣。半金属材料中最具特色的是 half-Heusler alloys。因 Heusler alloys 具有较高的居里温度、易于设计电子结构及不同磁性等,在自旋注入器件、自 旋阀、巨磁电阻(GMR)器件等领域具有广泛应用。本案例中,作者利用密度泛 函理论研究等原子四元 Heusler 合金(QHAs)3d-4d TM based LiMgPdSn/Ytype FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)结构、电子和磁性。FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si) 合金均稳定在 Y1 构型,且具有有序的铁磁性;FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)合金 总磁矩主要由 Cr 原子贡献。

#### 2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA InfoMaticA 搜索空间群为 F-43m LiMgPdSn/Y-type FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)结构,通过 MedeA Environment 创建不同类型原子 顺序(Y1、Y2和Y3)的 FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)结构。随后作者采用 MedeA-VASP 模块中 GGA-PBE 方法对 FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)各结构进行优



化,采用截断能 360 eV; K 点: 8x8x8; 同时分析各结构能带结构、态密度及磁性等电子性质。

#### 3. 结果与讨论

3.1 FeCrRuZ(Z = AI, Ga, In, Si)结构分析

作者创建了三种不同原子顺序(Y1、Y2 和Y3)的 FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)结构,如图 1 FeCrRuAl 三种结构。为了预测 FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)基态结 构和磁性排布,作者采用 MedeA-VASP 模块优化各结构,各结构晶格参数见 表 1。结构方面,主族元素大小对平衡晶格常数有较大影响,QHA 合金晶格常 数随着离子半径从 Al → Ga → In 增加而增大。同时计算了磁性及非磁性下 Y1, Y2 和 Y3 型结构形成能,见表 1。由计算结果可知,FeCrRuZ(Z = Al, Ga, Si)合金 中,Y1-type FiM 有序结构与其他构型相比,具有最小的负生成能,说明可以通 过实验合成具有 Y1(FiM)构型的 FeCrRuZ(Z = Al, Ga, Si)合金。



图 1 FeCrRuAl QHA: (a) Y1-Type ; (b) Y2-Type; (a) Y3-Type

表 1 FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)各结构晶格参数及能量



源资科技 Biotech(Shanghai)Ltd.	
-------------------------------	--

FeCrRuZ (Z = Al, Ga, In, Si)	a <sub>theory</sub> (Å)	$E_f(eV/f.u)$	TE (eV/cell)	Fe $\mu_{\rm B}/{\rm f.u}$	$\operatorname{Cr} \mu_{\mathrm{B}}/\mathrm{f.u}$	Ru µ <sub>B</sub> ∕f.u	M(Z) $\mu_{\rm B}/{\rm f.u}$	M(T) /cell $\mu_{\rm B}$
FeCrRuAl ( $Z_t = 25$ )								
Y1-NM	5.8043	-0.5835	-126.1333					
Y1-FiM	5.8211	-0.6866	-126.5458	-0.166	1.233	-0.097	-0.006	4
Y2-FiM	5.9427	-0.3712	-125.2844	2.795	-2.118	0.339	0.024	4.0472
Y3-FiM	5.8914	0.2188	-122.9239	2.335	-0.004	0.663	-0.021	11.8757
FeCrRuGa ( $Z_t = 25$ )								
Y1-NM	5.8287	-0.0079	-120.3379					
Y1-FiM	5.8473	-0.1680	-120.9785	-0.324	1.431	-0.108	-0.011	4.1526
Y2-FiM	5.9548	-0.0919	-120.6740	-2.823	2.173	-0.385	-0.036	4.2642
Y3-FiM	5.9119	0.6164	-117.8404	2.389	-0.134	0.756	-0.049	12.0013
FeCrRuIn ( $Z_t = 25$ )								
Y1-NM	6.0688	1.8063	-112.3426					
Y1-FiM	6.1476	1.4979	-113.5761	-1.561	2.5	-0.063	0.035	4.0379
Y2-FiM	6.2690	1.7220	-112.6798	2.908	3.222	0.584	-0.039	27.5717
Y3-FiM	6.1472	1.9962	-111.5830	2.626	-0.564	0.930	-0.050	11.9008
FeCrRuSi ( $Z_t = 26$ )								
Y1-NM	5.7349	-0.6364	-132.5560					
Y1-FiM	5.7672	-1.1163	-134.4753	0.138	1.970	-0.161	-0.006	8.00
Y2-FiM	5.8118	-0.8976	-133.6005	2.546	-1.148	0.29	0.046	7.0418
Y3-FiM	5.7954	-0.0307	-130.1331	1.817	-0.356	0.907	0.001	9.4671

3.2 FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In)合金电子性质及磁性

为更深入了解 FeCrRuZ(Z = AI, Ga, In)结构,作者通过 MedeA-VASP 模块 分析各结构态密度电子性质。图 2 为 FeCrRuZ(Z = AI, Ga, In)各结构态密度,从 图 2 (a)可知,FeCrRuAI 合金,自旋向上态(↑)显示金属性质,自旋向下态 (↓)显示无自旋间隙特性,说明 FeCrRuAI 是完美的自旋无间隙半金属(SG-HM)材料,并在费米能级 E<sub>F</sub>处具有 100%自旋极化。FeCrRuGa 合金有少数自旋 态跨越费米能级,表现出半金属性质;FeCrRuIn 合金晶格常数比 FeCrRu(AI, Ga) 合金大,导致其具有独特的电子结构,即更多自旋向下态占据费米能级,因而 表现的更像一种普通金属材料。

随后作者进行采用 MedeA-VASP 模块分析各结构磁性,见表 1.。从表 1 中可知, FeCrRuAI 合金总磁矩仅 1 μB / f.u,说明 FeCrRuAI 合金符合 full Heusler alloys 的 Slater-Pauling rule Mt = Zt - 24。而 FeCrRuGa 和 FeCrRuIn 合金总磁矩分别为 1.0382 和 1.0095 μB / f.u,与 Slater-Pauling rule 有偏差,说 明近半金属性及半金属丰都的丢失。





图 2 FeCrRuZ(Z=AI, Ga, In) QHAs TDOS 及 PDOS

3.3 FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)中 sp-atoms 分析

Sp-atom 通过与 TM 元素形成 sp 杂化,对材料结构、磁性和电子性能起至 关重要的作用。作者采用 MedeA-VASP 模块进一步分析 FeCrRuZ(Z = AI, Ga, In, Si)中由 sp-atom 引起的变化。Y1-FeCrRuAI 中除去 AI 原子,优化其结构并 进行自旋电子结构分析。FeCrRu 合金自旋总磁矩为 5.9361 μB,具有金属 FiM 有序性。Fe、Ru 和 Cr 原子的自旋磁矩分别为-2.563、-0.629 和 1.734 μB。与 FeCrRuAI 相比,FeCrRu 中 TM 原子的 d-d 杂化造成自旋磁矩的显著变化。 FeCrRu 合金 Fe,Ru 和 Cr 原子 PDOS 见图 3,FeCrRu 合金进入亚稳态。当 AI 原子加入 FeCrRu 晶格中,AI-3p 态与 FeCrRu-d 态发生 p-d 杂化,导致电子结 构和磁性发生重大变化,自旋向下态形成无自旋间隙特征,因而 FeCrRuAI 可作 为 SGHM 材料。

4





图 3 FeCrRu 及 ReCrRuAI 中 Fe, Ru 和 Cr PDOS

#### 4. 总结与展望

本案例中,作者通过密度泛函理论方法,分析 TM based LiMgPdSn/Y-type FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si) QHAs 结构、电子及磁性性质。FeCrRuZ(Z = Al, Ga, In, Si)合金均稳定在 Y1 构型,且具有有序的铁磁性。FeCrRuAl 表现出无自旋间 隙半金属(SG-HM)特性,FeCrRuSi 合金表现出半金属特性;FeCrRuAl 和 FeCrRuSi 合金的总自旋磁矩分别约为1和2 μB,符合 Slater-Pauling rule。所 有合金中,总磁矩注意由 Cr 原子贡献。本案例的研究具有非常重要的科学意 义,有助于进一步分析 equiatomic quaternary Heusler-alloys,指导实验研究。

#### 参考文献: (对应标准案例-98)

Kanagaraj Chinnadurai , Baskaran Natesan. First principles calculations of 3d-4d transition metal based LiMgPdSn-type FeCrRuZ (Z = Al, Ga, In, Si) equiatomic quaternary Heusler alloys. Computational Materials Science 188 (2021) 110116

#### 使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA-VASP





## MedeA 在金属合金领域之 Inverse-Heusler alloys中的应用 Inverse-Heusler-Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)结构、电 子性质、磁性、力学及声子性质研究

关键词: Inverse-Heusler、能带结构、弹性常数、声子、磁矩、DFT

#### 1. 案例背景

Heusler alloys 大多数具有自旋极化,是具有自旋取向金属和其他自旋取向 的半导体或绝缘体材料性质,Heusler alloys 表现出半金属磁性。Heusler alloys 家族分为三种:full-Heusler、half-Heusler及 inverse-Heusler;对于 Ti<sub>2</sub>-based half-metallic Heusler 合金研究很少,Half-metallic Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn) inverse-Heusler 是新一代超高密度硬盘记录传感器的候选材料之一,然而对于它的研究 更少。本案例中,作者利用密度泛函理论研究 inverse-Heusler Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)结构、电子性质、力学和声子性质。计算体系的晶格参数及体模量与已有的 实验值一致;合金体系的总磁矩与 SP(Slater-Pauling behavior)值相同;这些合 金在费米能级附近价带和导带有重叠,具有自旋向上态,体系金属性能,且具 有带隙,体现半导体性质;计算体系力学及声子性质可知,inverse-Heusler Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)是稳定的,且所有声子模式是正的。

#### 2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA InfoMaticA 搜索了空间群为 F-43m XA (X=Si, G, Sn)结构, 通过 MedeA Environment 的 Builder Supercell 功能创建 2x2x2 XA 超胞, 随 后用 Substitution Search 功能创建 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)结构。





作者采用 MedeA-VASP 模块中 GGA-PBE 方法对 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)结构 进行优化,采用截断能 500 eV;K点:8x8x8;同时分析各结构电子性质;使用 MedeA-MT 模块计算各结构弹性常数、体模量、杨氏模量及泊松比等力学性 质;采用 MedeA-Phonon 模块使用有限位移法分析各体系的声子频率及热力 学性质。

#### 3. 结果与讨论

3.1 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)结构分析

作者创建了 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)结构,见图 1,采用 MedeA-VASP 模块优 化各结构,各结构晶格参数及体模量见表 1。同时计算 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)结构 形成能,分别为:-0.500、-0.398 及-0.268 eV/atom,说明这些合金能在实验 中合成稳定体系。体模量(B)计算可知,根据 X 原子,压缩系数排序:B<sub>Si</sub> > B<sub>Ge</sub> > B<sub>Sn</sub>;可压缩性最低的合金是 Ti<sub>2</sub>FeSi;最高的是 Ti<sub>2</sub>FeSn。随着 X 原子共价 半径增大,晶格常数(a<sub>Sn</sub> > a<sub>Ge</sub> > a<sub>Si</sub>)增大,而体模量减少。因此,X 原子半径 与晶格常数成正比,与体模量成反比。



图 1 Inverse-Heusler Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)结构



Materials	Ref.	$a_0$	В
	This work	5.993	161.91
T: D.C:	Ref. 7	6.057	168.75
11 <sub>2</sub> FeS1	Ref. 5	5.997	161.82
	Ref. 8	5.999	-
Ti <sub>2</sub> FeGe	This work	6.076	152.40
	Ref. 9	6.090	144.88
	Ref. 10	6.075	-
	Ref. 11	6.074	165.48
	This work	6.334	130.88
Ti <sub>2</sub> FeSn	Ref. 12	6.350	125.84
	Ref. 13	6.342	-

#### 表 1 Inverse-Heusler Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)晶格参数及体模量

3.2 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)电子性质及磁性

为更深入了解 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)结构,作者通过 MedeA-VASP 模块计算 各个结构的磁性及能带结构、态密度等电子性质。表 2 为计算所得各结构磁 矩,从表中可知, inverse-Heusler Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)总磁矩表现出 Slater-Pauling 行为(SP),总磁矩由 M<sub>i</sub>=(Z<sub>i</sub>-18)/μ<sub>8</sub>确定。Inverse-Heusler Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)总磁矩主要由 Ti 原子贡献。从图 2 能带结果图中可知,Ti<sub>2</sub>FeSi, Ti<sub>2</sub>FeGe 及 Ti<sub>2</sub>FeSn 在费米能级附近有一个带隙,这些合金是半金属性(HM)。进一步分 析各结构态密度(DOS)可知,Ti<sub>2</sub>FeSi,Ti<sub>2</sub>FeGe 及 Ti<sub>2</sub>FeSn 合金在-1 eV 附近的自 旋带是由 Fe 原子 d 电子贡献;而费米能级附近的 DOS,大多数自旋由 Fe 和 Ti(b) 原子 d 电子贡献,少数自旋由 Ti(a)原子 d 电子贡献。费米能级附近具有 非零 DOS,说明 Ti<sub>2</sub>FeSi, Ti<sub>2</sub>FeGe 及 Ti<sub>2</sub>FeSn 合金具有导电性质。

8



#### 表 2 Ti₂FeX(X=Si, Ge, Sn)结构 magnetic moment (μ₅), spin-minority gap (Eց) and halfmetallic gap (Eнм)

Materials	Ref.	$M_{Ti(A)}(\mu_B)$	$M_{Ti(B)}(\mu_B)$	$M_{Fe}(\mu_B)$	$M_X(\mu_B)$	$M_{tot}(\mu_B)$	$E_g(eV)$	E <sub>HM</sub> (eV)
	This work	1.262	0.62	-0.100	0.005	2.020	0.820	0.03
Ti <sub>2</sub> FeSi Ro Ro	Ref. 7	1.275	0.796	-	-	2.000	0.612	-
	Ref. 5	1.050	0.489	-0.090	-0.005	2.000	0.450	-
	Ref. 8	1.105	0.524	-0.096	-0.005	2.000	0.454	-
	This work	1.289	0.687	-0.198	-0.006	2.019	0.850	0.02
T. D. C.	Ref. 9	1.080	0.550	-0.190	-0.004	2.000	0.840	-
T1 <sub>2</sub> FeGe	Ref. 10	1.619	1.063	-0.651	0.002	-	-	-
	Ref. 11	1.367	0.772	-0.313	0.004	1.965	0.628	-
	This work	1.348	0.786	-0.471	-0.001	2.015	0.780	0.00
Ti <sub>2</sub> FeSn	Ref. 12	1.140	0.650	-0.500	-0.001	2.000	0.790	-
-	Ref. 13	1.258	0.718	-0.486	-0.0014	0.509	0.489	_







3.3 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)力学、声子性质分析

接着作者采用 MedeA-MT 模块分析 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)各结构力学性质。 从表 3 弹性常数可知,所有合金都满足稳定性条件,满足 Born stability condition 的 F-43m 空间群 XA phase 力学稳定。当泊松比低于 0.57,则为韧性 材料;泊松比大于 0.57,则为脆性材料。从表 4 计算的泊松比可知, Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)各结构泊松比均低于 0.57,所有合金具有延展性。同时, Ti<sub>2</sub>FeX 材料具有正的 Cauchy pressure (C12–C44),也表面该材料是韧性材料, 具有延展性。

	表 3 Ti₂FeX(X=Si, Ge, Sr	ι)各结构弹性常数
--	-------------------------	-----------

Materials	<i>C</i> <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	<i>C</i> <sub>44</sub>
Ti <sub>2</sub> FeSi	213.12	136.31	69.35
Ti <sub>2</sub> FeGe	194.23	131.49	74.37
Ti <sub>2</sub> FeSn	173.89	109.38	68.47

表 4 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)各结构体模量、剪切模块、泊松比及杨氏模量

Materials	В	G	G/B	Ε	σ
Ti <sub>2</sub> FeSi	161.91	54.71	0.34	147.51	0.35
Ti <sub>2</sub> FeSn	130.88	50.62	0.35	134.51	0.35

3.4 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)声子性质分析

接着作者采用 MedeA-Phonon 模块分析 Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)各结构声子频率。Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)各结构, 共有 12 种声子模式, 其中 3 种是声学支, 9 种是光学支, 然而沿 L-Γ-X 高对称性方向, Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)呈双衰退, 声子 模式减少至 8 个。Ti<sub>2</sub>FeX(X=Si, Ge, Sn)各结构声子频率都是正的, 说明 inverse-Heusler Ti2FeX(X=Si, Ge, Sn)动态稳定。







图 3 Ti<sub>2</sub>FeSi, Ti<sub>2</sub>FeGe 及 Ti<sub>2</sub>FeSn 声子色散曲线及声子态密度





#### 4. 总结与展望

本案例中,作者通过密度泛函理论方法,分析 inverse-Heusler Ti2FeX(X=Si, Ge, Sn)合金结构、电子性质、力学及声子性质。计算得到各合金的晶格常数和 体模量结果与已有的实验数据一致。所有合金都表现出磁性性能,同时展现出 金属特性及半导体性质。这些合金具有半金属性质且力学稳定,具有延展性。 本案例的研究具有非常重要的科学意义,有助于进一步分析 inverse-Heusleralloys,指导实验研究。。

#### 参考文献: (对应标准案例-105)

M. Ozduran, M. O. Altay. et. al. Structural, electronic, elastic, magnetic, phonon and thermodynamic properties of inverse-Heusler-Ti2FeX(X=Si, Ge, and Sn): Insights from DFT-based computer simulation. Materials Today Communications 26 (2021) 102036

#### 使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA-VASP
- MedeA-MT
- MedeA-Phonon





## MedeA 在金属合金领域之 half-Heusler alloys中的应用 Heusler alloys Mn(1+x)Pt(1-x)Sb 结构、电子 及磁性理论研究

关键词:Heusler alloys、半金属、自旋电子器件、磁性、DFT

#### 1. 案例背景

Half-metallic (HM) Heusler alloys 由于具有较高的居里温度,且在室温下具 有完全自旋极化特性,被广泛应用在自旋输运器件中。例如 IrMnSb、MnPtSb 属于 half-Heusler alloys 家族,MnPtSb 具有接近半金属的电子结构,费米能级 在带隙边缘超过少数自旋价带峰。对于像 IrMnSb 和 MnPtSb 此类材料,可通过 外部刺激如机械应变、化学取代等诱发半金属跃迁。在费米能级附近能带交叉 较小的情况下,通过改变晶格参数或化学取代方法实现半金属跃迁并不难。然 而,作者采用略微不同的情况,分析化学计量数对 Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 合金的影响。 本案例中,作者利用密度泛函理论结合实验方法,研究化学计量数对 Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 结构、电子和磁性性能影响。

#### 2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA InfoMaticA 搜索了立方(F43m)MnPtSb 结构, MnPtSb 结构有两种: α-phase 及γ-phase; 以α-phase MnPtSb 为主要研究对象, 接着 通过 Substitution Search 功能创建α-phase 不同化学计量比 Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 结 构。随后作者采用 MedeA-VASP 模块中 GGA-PBE 方法对 MnPtSb 及 Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 结构进行优化, 采用截断能 500 eV; K 点: 12x12x12; 同时分析各结构态 密度及磁性等电子性质。

#### 3. 结果与讨论



3.1 MnPtSb 结构分析

作者通过 MedeA InfoMaticA 搜索了 MnPtSb 结构, MnPtSb 有两个相: α -phase 及γ-phase, 见图 1。通过 MedeA VASP 优化 MnPtSb 结构, 计算两个 相能量可知: α-phase 能量-81.295 eV, γ-phase 能量-78.074 eV。计算表明, 在外压范围内, 不存在从α相到γ相转变。实验上合成的 MnPtSb 与计算结果一 致。作者以α-phase MnPtSb 为主要研究对象。



图 1 MnPtSb 晶胞结构

随着作者通过 MedeA VASP 计算α-phase MnPtSb 态密度,见图 2。从 图 2 中可知, MnPtSb 中费米能级穿越少量自旋价态,说明 MnPtSb 并不是完 全的半金属;费米能级附近,对于少数自旋态贡献主要来自 Mn 原子,而 Pt 和 Sb 贡献较小。







图 2 α-phase MnPtSb 态密度

#### 3.2 Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 结构分析

为更深入了解 MnPtSb 结构,作者通过 MedeA-VASP 模块分析非化学计算 比下 MnPtSb 各结构及态密度电子性质。图 3 为 Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb(0≤x≤0.5) 晶格 参数、态密度及自旋极化及磁化。从图 3 (a)可知,当 25%的 Pt 被 Mn 原子取 代后,有较强的半金属跃迁;而当 50%的 Pt 被 Mn 原子取代,Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 则 完全显示半金属性。由于 Mn 原子半径小于 Pt 原子半径,Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 晶格参 数随 x 值增大而减小(见图 3 (b))。自旋极化及磁化强度显示,Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 磁化强度随着 x 值增加而呈现下降趋势。MnPtSb 具有铁磁性,磁矩为 3.9 μ B/Mn,Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 对应 x 的所有非零值都具有铁磁性。







图 3 Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb (a) DOS; (b) 晶胞常数; (c) 磁化强度

3.3 实验分析

作者通过实验手段制备了 x 浓度较高的 Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb 样品,接下来通过各种表征手段分析样品。例如图 4 如室温下 MnPtSb 及 Mn<sub>125</sub>Pt<sub>0.75</sub>Sb 的 XRD 图 谱。如图 4(a)所示,XRD 谱图中含有纯立方(F43m)衍射峰,与理论预测结果一 致。Mn<sub>125</sub>Pt<sub>0.75</sub>Sb 的 XRD 谱图中主峰也显示此结构为立方 Heusler structure。同 时 XRD 分析得到的 MnPtSb 及 Mn<sub>125</sub>Pt<sub>0.75</sub>Sb 晶格参数分别为 6.221 À 和 6.218 À,实验值与 MedeA-VASP 理论计算吻合较好。







#### 图 4 室温下 XRD 图: (a) MnPtSb; (b) Mn125Pt0.75Sb

#### 4. 总结与展望

本案例中,作者通过理论结合实验研究 Mn<sub>(1+x)</sub>Pt<sub>(1-x)</sub>Sb (0≤x≤0.5) Heusler 合金的结构、电子性质和磁性。密度泛函计算表明该化合物为立方构型,在 x=0.25~0.5 之间为 fully half-metallic。通过实验手段合成 MnPtSb、 Mn<sub>125</sub>Pt<sub>0.75</sub>Sb,并对其晶体结构和磁性性能研究,两种合金表现出中等的饱和磁 化强度,MnPtSb 为 4.08 μB/f.u; Mn<sub>125</sub>Pt<sub>0.75</sub>Sb 为 3.54 μB/f.u; 理论计算值分 别为:4.02 μB/f.u 及 3.25 μB/f.u,理论值与实验值比较吻合。本案例的研究具 有非常重要的科学意义,在需要高自旋极化、高居里温度及中等磁化强度的自 旋电子器件中,Mn<sub>125</sub>Pt<sub>0.75</sub>Sb 有广阔的应用空间。

#### 参考文献: (对应标准案例-111)

Abdullah Al Maruf, Adam Ramker et al. Electronic, structural and magnetic properties of Mn(1+x)Pt(1-x)Sb. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 537 (2021) 168234

#### 使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP





## MedeA 在金属合金领域之镍基高温合金中的应用

## 低密度 Al20+xCr20-xMo20-yTi20V20+y 合金力学、

## 热力学性质研究

#### 关键词:高熵合金、力学性质、热力学性质、MedeA VASP、

#### 1. 研究背景

目前,使用最广泛的合金是镍基合金,工作温度为1200~1600K。传统镍基合金由于熔 点低,密度高,其性能受高温(>1900K)限制。近年来,铬镍铁合金625、SSR99及Co-Ti-Cr等高温镍基合金被大家广泛研究。它们具有优良的力学性质,也具有较高密度。理想状 态下,飞机发动机结构需要高韧性、高熔点、低密度材料。钛混合耐火高熵合金(RHEAs) 具有优异的力学性能、高熔点、高硬度、延展性、耐磨性和高温强度等特点,引起了研究者 广泛关注。本案例中,作者通过第一性原理密度泛函理论研究了 HEA AlCrMoTiV 及新型 RHEA Al30Cr10Mo5Ti20V35 等结构,并分析其力学和热力学性质。

#### 2. 建模与计算方法

作者先创建了 RHEA BCC 结构,随后采用 MedeA-VASP 分析 RHEAs 各结构,并采用 MedeA-MT 模块分析 RHEAs: Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>20</sub>、Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>30</sub>、Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub> 各结构力学性质及热力学性质,绘制热膨胀系数、比热容对温度函数。

#### 3. 结果与讨论

3.1 结构分析

作者采用 MedeA-VASP 分析 RHEAs 结构, RHEAs 超胞含 100 个原子结构, 见图 1a, 并分析了 RHEAs 超胞 total 及 partial pair distribution function (PDF) 见图 1b。从图中可知, 在 RHEA BCC 结构中,每个原子有 8 个最近的相邻元素,6 个次近的元素。在 RHEAs 超胞 中,第一邻近元素形成 400 pairs combined;第二邻近元素形成 700 pairs;400 pairs 中有 12 种元素与第一邻近元素结合而成,700 pairs 中有 22 种元素与第二邻近元素结合形成,这说 明 RHEAs 中元素分布均匀,是较好的熵结构模型。







图 1 AlSi10Mg 三元合金的晶体模型(382x207x15nm)

#### 3.2 力学性质

作者使用 MedeA MT 模块,用含有 100 个原子的超胞,分别计算了 Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>20</sub>、 Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>30</sub>、Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub> 各结构力学性质,见表 1。Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>20</sub>、 Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>30</sub>、Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub>体积分别为: 1447.42Å<sup>3</sup>、1425.26Å<sup>3</sup>、1461.51Å<sup>3</sup>; Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub>具有低密度(5.16*g/cm<sup>3</sup>*)特点。通过计算发现三种 RHEAs 都表现出金 属性质,因为它们都有一个正向的 Cauchy pressure。根据 Cauchy pressure、Poisson ratio 及 Pugh criterion 的计算结果,可知 PHEAs 具有延展性。通过 MedeA MT 模块计算的 Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>20</sub> 的维氏硬度 Hv=5.48GPa,与实验值 5.55GPa 比较接近。 Al<sub>30</sub>Cr<sub>100</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>35</sub>V<sub>20</sub>具有低密度、高韧性和高熔点等特点,可进一步探究。

表1RHEAs 力学性质

Alloys	<i>C</i> <sub>11</sub>	<i>C</i> <sub>12</sub>	<i>C</i> <sub>44</sub>	$C_{11-}C_4$	4 <b>B</b>	G	E	ν	B/G	ρ	а	$H_v$
Al <sub>20</sub> Cr <sub>20</sub> Mo <sub>20</sub> Ti <sub>20</sub> V <sub>20</sub>	255	119	69	186	165	61	163	0.33	2.72	6.28	3.07	5.48
Al <sub>20</sub> Cr <sub>20</sub> Mo <sub>10</sub> Ti <sub>20</sub> V <sub>30</sub>	247	111	64	183	157	60	161	0.32	2.62	5.85	3.05	5.66
Al <sub>30</sub> Cr <sub>10</sub> Mo <sub>5</sub> Ti <sub>20</sub> V <sub>35</sub>	246	90	63	183	143	56	149	0.32	2.71	5.16	3.08	5.56

#### 3.3 热力学性质

Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>20</sub>、Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>30</sub>、Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub>RHEAs 各结构热膨胀系数 α 对温度的函数图,见图 2。Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>20</sub>、Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>30</sub>、Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub>各 结构德拜温度(θD)分别为: 428K、443K、451K,Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub>具有较高的德拜温 度,因此其内部共价键强与其他两种 RHEAs 结构。作者发现在给定的 RHEAa 下,随温度 从 0K 增加到 200K,热膨胀系数 α 随之增加;到温度达到 600K 以上,α 逐渐变成线性。从 图 2b 中可知,当温度高于 50K 时,比热容 Cv 值: Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub>>Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>30</sub>> Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>20</sub>,这说明高密度元素 Mo 和 Cr 降低了 Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub> Cv 值; Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub>比热容较高,所以它吸收的热量比其他两种结构要多。







图 4 (a)热膨胀系数对温度函数; (b)比热容对温度函数

#### 4. 总结与展望

本案例中,作者通过第一性原理及 Debye 理论,研究了三种 RHEAs 的结构、力学和热力学性质。通过计算分析发现、Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub> 具有较好的延展性;热力学性质表明随着 Al 和 V 加入,使 Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub> 热膨胀系数和比热容高于 RHEA Al<sub>20</sub>Cr<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>20</sub>,Al<sub>30</sub>Cr<sub>10</sub>Mo<sub>5</sub>Ti<sub>20</sub>V<sub>35</sub>是高温应用中潜在材料。该工作对耐高温材料设计 以及性质研究具有重要的科学意义。

#### 参考文献: (对应标准案例-50)

Uttam Bhandari, et al, *Mechanical and Thermal Properties of Low-Density Al20+xCr20xMo20-yTi20V20+y Alloys*. Crystals 2020,10,278

#### 使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-MT



## MedeA 在金属合金领域之镍基高温合金中的应用

## Ni 基合金中 L12 相的变形机制与屈服强度异常

关键词: Ni 基合金, 层错能, 变形机制, L12相

#### 1 案例背景

高温结构材料对航空航天领域至关重要。在 Ni 基结构合金中,材料的强度极大程度上取 决于有序的γ'相(L1<sub>2</sub>,A<sub>3</sub>B 型结构,如图 1(a)所示)的体积分数、尺寸与强度。在变形过程 上,γ'相中会产生层错,而这些层错则影响着 L1<sub>2</sub>相的强度与屈服强度异常(Yield strength anomaly,YSA)。在 L1<sub>2</sub>结构中,[Ī01]位错有两种分解形式,如图 1(b)所示,第一种是分解 成两个1/2[Ī01]相同的超位错,由 APB 分开;第二种是分解成1/3[Ī11]与1/3[Ī12],由 SISF 分开。以第一种形式分解时,位错能在{010}面上交滑移;以第二种形式分解则不行。而YSA 则与交滑移相关,此时材料倾向第一种分解。本案例采用第一性原理计算得到γ'相的层错能 与弹性常数,对二元 L1<sub>2</sub>相与伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-4</sub>C<sub>\*</sub>(C=Ta, Ti 与 Ni)合金的 YSA 进行预测。结果 发现这些元素对层错能及弹性常数的影响是非单调的,其中 Ta 与 Ni 能促进 Ni<sub>3</sub>Al 的交滑移过 程,而 Ni 相反。L1<sub>2</sub>相的屈服异常来自合金元素对层错能影响。



图 1 (a) L1<sub>2</sub>结构, (b) [101]位错的两种分解形式

2 建模与计算方法





作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 数据库搜索到二元 L1<sub>2</sub>结构。在 Ni<sub>3</sub>AI 基础上,采用 MedeA Environment 中的 Random substitutions 生成伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> (C=Ta, Ti 与 Ni) 结构,其中 x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1; Supercell Builder 将晶胞扩胞形成 2×2×2 的超胞。

MedeA VASP 计算中使用 GGA-PBE 泛函,开自旋极化,优化二元与伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>结 构并计算能量。采用 MedeA deformation 计算二元与伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>结构的层错能,包括 复杂层错(Complex stacking fault, CSF),反相畴界(Anti-phase boundary, APB)以及稳 定层错(Stable intrinsic stacking fault)。采用 MedeA MT 计算二元与伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>结构 的弹性常数。

#### 3 结果与讨论

3.1 二元 A<sub>3</sub>B 相

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 数据库搜索到 Ni 基合金中的 A<sub>3</sub>B 相。采 用 MedeA deformation 与 MedeA MT 计算 A<sub>3</sub>B 相的弹性常数与层错能,以及交滑移判断标 准 (Δω, ΔE)。当Δω, ΔE都大于 0 时,材料具有 YSA 特点。根据表 1 中数据, Ni<sub>3</sub>Al 与 Cu<sub>3</sub>Al 表现出 YSA,与实验结果相符。实验结果显示,Ni<sub>3</sub>Ga 也具有 YSA,而其稳定层错能γ<sub>s</sub> 接近 0,因此,其[101]位错属于第一种分解形式。Ni<sub>3</sub>Ge 与 Ni<sub>3</sub>S 的数据表明两种材料都没有 YSA 特点,这与实验结果相反。计算预测与实验之间的差异来自计算时的温度为 0K,而实验 中的温度为室温,温度可能影响了层错能,进而影响位错的分解形式与交滑移。

表1 二元 A3B 相的层错能(γ<sub>a1</sub>, γ<sub>a0</sub>分别为{111}与{010}面上的 APB 能量, γ<sub>s</sub>为{111}面的 SISF 能量), 弹性常数, 弹性各向异性指标, 以及交滑移判断标准(Δω, ΔE)

Compound	$\gamma_{a1}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_{a0} (mJ/m^2)$	γ <sub>s</sub> (mJ/m <sup>2</sup> )	C <sub>11</sub> (GPa)	<i>C</i> <sub>12</sub> (GPa)	C44 (GPa)	Α	$\Delta \omega \; (\mathrm{eV/\AA})$	$\Delta E (eV/Å)$
Ni <sub>3</sub> Al	189	107	59	252	165	128	2.921	0.238	0.007
Cu₃Au	87	22	59	171	120	57	2.250	0.264	0.005
Ni <sub>3</sub> Ga	122	3	-2	243	157	111	2.580	0.000	0.009
Ni₃Ge	499	542	355	272	148	106	1.709	0.179	-0.011
Ni₃Si	481	564	359	309	163	130	1.784	0.278	-0.013
Co <sub>3</sub> Ti	308	308	149	255	153	143	2.792	0.249	0.000
Pt <sub>3</sub> Al	239	405	361	317	179	109	1.588	0.784	-0.019
Al₃Sc	558	347	208	190	35	77	0.991	-0.092	-0.002
Fe <sub>3</sub> Ge	250	1	14	232	160	108	3.017	-0.177	0.021





3.2 合金元素对伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>的影响

3.2.1 弹性常数

作者采用 MedeA MT 计算 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>结构的弹性常数。图 2 为不同合金元素及浓度 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>的弹性常数。结果显示,纯 Ni<sub>3</sub>Al 的数据与实验符合地很好;根据 Born 稳定判 据,所有伪二元结构在力学上都是稳定的。掺杂后,材料的各向异性指数降低,导致弹性 各向异性对交滑移贡献减少。



图 2 不同合金元素含量时 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>的弹性常数

3.2.2 层错能

作者采用 MedeA Deformation 计算 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>结构的层错能。图 3 为不同合金元素及浓 度时 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>的层错能。在纯 Ni<sub>3</sub>Al 中,  $\gamma_c > \gamma_{a1} > \gamma_{a0} > \gamma_s$ , 与实验数据吻合。中等含量的 Ta 与 Ti 的加入导致层错能增加,并且, Ta 对层错能影响极大; Ni 对层错影响较小。





图 3 不同合金元素含量时 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>的层错能,其中 $\gamma_{a1}$ , $\gamma_{a0}$ 分别为{111}与{010}面上的 APB 能量, $\gamma_c$ ,  $\gamma_s$ 分别为{111}面的 CSF 与 SISF 能量

3.2.3 变形模型与 YSA

作者基于 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>的弹性常数与层错能预测其位错分解的方式。图 4 为合金成分在实验 范围内时, Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>交滑移的判断标准(Δω, ΔE), 以及交滑移能垒ΔH。对于 Ta 掺杂来 说, Δω > 0说明[101]位错倾向第一种分解形式,即,分解成两个相同的1/2[101]超位错; ΔE > 0说明{111}到{010}面的交滑移在能量上是有利的,表现出 YSA 的特点;ΔH随浓度增加 线形减小,也说明 YSA 容易发生。



Web: www.tri-ibiotech.com Tel: 86-21-32504385 Email: support@tri-ibiotech.com



图 4 不同合金元素含量时 Ni3Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>的交滑移判断标准( $\Delta\omega$ ,  $\Delta E$ ), 以及交滑移能垒 $\Delta H$ 3.2.4 基于 $\gamma$ '强化相的合金设计

图 5(a)为各向异性参数 A 与 APB 的比值 $\gamma_{a0}/\gamma_{a1}$ 之间关系,分界线为 $\Delta E = 0$ 。当 $\gamma_{a0}/\gamma_{a1}$ 比 值较低或 A 值较高时,材料表现出 YSA 现象。因此,从合金设计的角度来看,凡是能提高 A或降低 $\gamma_{a0}/\gamma_{a1}$ 的元素都是合适的。除了层错能之外,C<sub>44</sub> 与各向异性参数 A 也能影响 YSA。从 图 5(b)可以看出,如果材料要表现出第一种分解方式,那么 $\gamma_s$ ,C<sub>44</sub>, A 需要处于图 5(b)的左 上方处,此区域处( $\gamma_s$ )<sup> $k</sup>/\gamma_{a1}$ 与 C<sub>44</sub> 值高,A 值低,反应出位错将以第一方式分解。同样地,从 合金设计的角度来说,凡是能增加 C44 与( $\gamma_s$ )<sup> $k</sup>/\gamma_{a1}$ ,降低 A 的合金能促进第一种分解。</sup></sup>

但是增加 C<sub>44</sub>会导致交滑移的激活能 $\Delta$ H增加,不利于 YSA。因此最合适的合金化元素应 当主要影响层错能,即,增加( $\gamma_s$ )<sup>*k*</sup>/ $\gamma_{a1}$ 与 $\gamma_c$ 。然而当沉淀物具有不同成分,且子晶格 (sublattice)上占有不同元素,模拟计算方面具有挑战性。因而高通量计算或 AIM (axial interaction models)模型快速计算复杂合金的层错能是有必要的且能加速合金设计。



图 5 (a)各向异性参数 A 与 APB 的比值 $\gamma_{a0}/\gamma_{a1}$ 之间关系,分界线为 $\Delta E = 0$ , (b) 当 $\Delta \omega = 0$ 时,不同 k 值 与 C<sub>44</sub>下,各向异性参数 A 与( $\gamma_s$ )<sup> $k</sup>/\gamma_{a1}$ 的关系。</sup>

#### 4 总结与展望





本案例中作者计算分析了不同合金元素及含量的 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>结构,计算其弹性常数与层错 能数据,分析了合金元素对合金交滑移的影响与屈服强度异常的现象,同时从层错能与各向 异性参数的角度提出了合金设计的依据。由于各向异性参数的复杂性以及屈服强度异常对层 错能的依赖性,作者推荐从层错能的角度设计合金。因此,快速计算出合金的层错能可以加 速合金设计,如高通量方法或 AIM 模型。本研究为新型合金设计与材料计算指明方向,具有 重要指导意义。

#### 参考文献: (对应标准案例-132)

DOI: 10.1038/s41598-021-91594-5

#### 使用 MedeA 模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA MT
- MedeA Deformation





### MedeA 在金属合金领域之镍基高温合金中的应用

## 镍基合金 APB 能量分析

关键词: 镍基合金、APB 能量、屈服强度异常 YSA、DFT

#### 1. 案例背景

Ni 基高温合金强度取决于γ(fcc)基体(Ni 固溶体)中有序的γ<sup>·</sup>相(L1<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>B 构型)。高温 下,γ<sup>·</sup>析出物表现出屈服强度异常(Yield strength anomaly, YSA),使得 Ni 基合金能够保 持其强度,因此 Ni 基合金为高温合金候选材料。八面体{111}和立方面{010}上反相畴界

(antiphase boundary, APB) 能量的各向异性决定了 YSA。对于 Ni 基合金 APB 能量研究方法较多,例如利用 Ni<sub>3</sub>(AI,X)模型的合金话效应分析 Ni 基合金多组分中 APB(111)能量;根据 CALPHAD 热力学数据库预测 APB 能量;环境依赖边界 (environment dependent nearest neighbor bond, EDNNB) 模型预测伪二元 Ni<sub>3</sub>AI<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>(X=Ta and Ti 等)体系的 APB 能量等。本 案例中,作者建立了 EDNNB 模型,利用第一性原理计算分析 Ni 基多组分γ<sup>·</sup>相体系的 APB(111)能量。

#### 2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中 InfoMaticA 数据库搜索到二元 L1<sub>2</sub>结构,采用 Surface Builder 切面得到 L1<sub>2</sub>体系(111)面,随后采用 Supercell Builder 功能创建特定的超胞体 系,之后用 Substitution search 功能生成特定的伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>X 体系(Ni<sub>3</sub>Y、Ni<sub>3</sub>X<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>、 Ni<sub>3</sub>Y)。作者采用 MedeA-VASP 模块中 GGA-PBE 方法,开自旋极化,优化伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-</sub>

<sub>\*</sub>X<sub>\*</sub>(X=Ta and Ti 等)体系并计算能量: Γ(x)<sub>XXNINI</sub>、Γ(x)<sub>XYNINI</sub>和Γ(x)<sub>YYNINI</sub>。

#### 3. 结果与讨论

3.1 结构分析





作者通过 MedeA 中 Supercell Builder 创建了二元 L1<sub>2</sub> 超胞结构,随后用定位取代掺杂 方法创建伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>体系,见图 1。从图中可知,超胞体系由 9 个相同且排列紧密的层 组成,每层有 3 个 Ni 位点、1 个 Al 或者 X 或 Y 位点。这些层按|ABC| |ABC|顺序堆叠,相对底 层,其余层比为<sup>*a*</sup><sub>3</sub> < 121 >;取代掺杂在第一层和第九层交替进行,对应体系:Ni<sub>3</sub>Y、 Ni<sub>3</sub>X<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>、Ni<sub>3</sub>Y,见图 1 a-c。为了研究 far-field 成分影响,在第二至第八层,用合金元素 X 或 Y 取代 Al 亚晶格。



3.2 APB 能量分析

3.2.1 合金化对*Γ<sub>XYNiNi</sub>*的影响

为更深入分析 APB(111)能量,作者通过 MedeA VASP 模块优化伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>体系并 计算能量:  $\Gamma(x)_{XXNINI}$ 、  $\Gamma(x)_{XYNINI}$ 和 $\Gamma(x)_{YYNINI}$ 。 APB(111)中合金(X=Ta, Ti, Nb, W, Mo, Ni, Cr) 与距 离关系对 $\Gamma$ (能量)影响见图 2。从图中可知,除了 Ni 在 Al-sublattice 掺杂外,其余合金元 素掺杂均增加 $\Gamma_{AlAlNINi}$ ;随着合金元素远离层错面,合金效应影响减弱,直到 $\gamma_{APB(111),Ni_3Al}$ 或  $\Gamma_{AlAlNINi}^o$ 







Far-field 成分对 APB 能量影响见图 3,当合金元素位于层错邻近层时,「显著下降,特别 是对于 W 和 Mo 掺杂, APB(111)能量显著降低约 300 *mJ/m*<sup>2</sup>。从图 3 c-e 中可知, Ni 取代 掺杂对于 APB(111)中三种 AIX 类型具有负系数 $\eta_x$ ;  $\Gamma_{icrNiNi}^o > \Gamma_{AlTiNiNi}^o$ 表面少量 Ti 和 Cr 掺杂会影响 APB 总能量;除 Ti ( $\eta_{Ti}$  =17.04)掺杂外,其余合金元素强度系数 $\eta_x$ 均为负 值,并呈现如下趋势: $\eta_{Ni} > \eta_{Nb} > \eta_W > \eta_{Mo}$ ,因此,若提高析出相强度,则不能在 APB(111)面上产生 Ti-Cr。





#### 3.2.2 多组分体系的 APB(111)能量

作者进一步分析伪二元 Ni<sub>3</sub>Al<sub>1-x</sub>X<sub>x</sub>体系 APB(111)能量,采用间接论证方法评估多组分工业 合金体系γ<sub>APB(111)</sub>值,见图 4。从图中可知,disk alloys(图 4 前 6 种合金)的γ<sub>APB(111)</sub>值高 于 blade alloys,在 disk alloys 中,Al-Ti 和 Ti-Ti 是破坏γ<sub>APB(111)</sub>值主要原因,Al-Al 作用小于 前两者;实验数据表明,Ti/Al 比值越高,室温屈服强度越高,随着γ<sub>APB(111)</sub>值增大,峰值强 度增大,Ti/Al 比值越高。在 blade alloys 中,Al-Al 与 Al-Ta violations 贡献了约 70%

 $\gamma_{APB(111)}$ ; Ta-Ta 相互作用对总 $\gamma_{APB(111)}$ 贡献较小, Al-Al 与 Al-Ta 贡献几乎相等。



图 4 Ni 基合金多组分 APB(111)能量预测值

#### 4. 总结与展望

本案例中,作者建立了包含远场成分影响的 EDNNB 模型,通过 DFT 方法预测 Ni 基高温 合金中多组分γ<sup>·</sup>相体系的 APB(111)能量。研究发现除 Ni 外,其余元素均增加*Γ<sub>ALALNINI</sub>*;W 和 Mo 元素加入使*Γ<sub>TaTaNINI</sub>*减小,其它元素加入则使其略微增大;*Γ<sub>TiCrNINI</sub>*的强度系数都为负





值,表面 Ti-Cr violation 不可取,会降低 APB 能量从而降低析出物强度。同时利用 EDNNB 模

型预测了工业合金 APB(111)能量, disk alloys 的 APB 能量高于 blade alloys。本案例提出的新

方法为研究多组分 L1<sub>2</sub>构型层错能量开辟新途径,有助于进一步研究更多高温合金材料。

#### 参考文献: (对应标准案例-140)

K. V. Vansi, S. Karthikeyan Modeling APB energies in multicomponent Ni-base superalloys. Intermetallics 132 (2021) 107124

#### 使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP







### MedeA 在金属合金领域之磁性材料中的应用

### 赤铁矿 Fe2O3(0001)表面热力学研究

#### 1. 研究背景

铁和钢是最常用的金属结构材料。 其中,氧化铁是非常重要的功能材料,比如金属氧化物催化剂、染料、涂料、陶瓷材料以及铁磁性材料等。磁卡就是最普遍的一类应用。 随着对功能材料的使用和认识越来越广泛,人们发现,氧化铁材料的结构与活性之间的关系同温度和压力密切相关。在本案例中,作者通过第一性原理,采用 MedeA-VASP 模块详细研究了赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面的热力学性质。

#### 2. 计算结果与讨论

#### 2.1 几何结构

作者通过 Welcome to MedeA Bundle–InformaticA 数据库搜索到了赤铁矿 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结构,并采用 Builder Surfaces 工具构建了赤铁矿 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面模型,通过 MedeA-VASP 进行了结构优化,见图 1。

赤铁矿 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的空间群为 R-3C,可以看成六方密堆积的原子排列方式。每1个O原 子与 2/3 个八面体格位的 Fe 原子共用顶点。沿着[0001]方向,可以看到在每个单元结构中, 两个 Fe 原子与 3 个 O 原子成键,经过优化后,表面结构出现了部分位错、弛豫的效果。因 此,可以看成 -Fe-Fe-O<sub>3</sub>-Fe-Fe-O<sub>3</sub>- 的空间排布方式。



图 1 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面模型。(a)为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)俯视图,表面暴露 O 原子; (b)为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)直角视 图。(c)图中的箭头表示了的磁矩方向,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为反铁磁态

其中,浅灰色球—O原子,每层3个,深色球—Fe原子,每层2个



同时,在表1中,作者通过 MedeA-VASP 计算了非磁矩,铁磁和反铁磁结构的晶格常数和总能。可知,α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是反铁磁态的,并且以每两层磁矩方向相反为最稳定的结构(AFM),如图1(c)。

	Expt. <sup>a</sup>	Wang <i>et al.</i> <sup>a</sup>	NM	FM	AFM′ ↑↓↑↓↑↓↑↓	$\begin{array}{c} \mathbf{AFM} \\ \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow \end{array}$
a = b (Å)	5.035	5.025	4.711	4.779	5.029	4.995
c (Å)	13.747	13.671	13.625	13.298	13.852	13.858
$E_{el}$ (eV)			-223.041	-224.574	-224.854	-227.358
$\Delta E$ (eV)			4.317	2.784	2.504	0.000

表 1  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶格常数和总能。NM 表示非磁矩计算,FM 和 AFM 分别表示铁磁和两种反铁磁的自旋 磁矩排布方式,如图 1 表示。

#### 2.2 热力学研究

本案例中,作者通过 MedeA-VASP 计算了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面的平衡结构,见图 2。氧气的分压为 0.2 bar,温度范围为 0 K~1200 K。其中,蓝色线,绿色线和红色线分别代表了赤铁矿 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三种表面构象。



#### 图 2 平衡状态下 Fe2O3(0001)表面随着不同温度的表面能变化

#### O<sub>2</sub>分压为 0.2 bar

从图 2 上可知,当 O<sub>2</sub> 分压为 0.2 bar,外界环境温度从 0 K 到 530 K 的范围内,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的热力学是十分稳定的,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面全部由 O 原子覆盖(图 2 中蓝色区域结构),结构

O<sub>2</sub> on O1-Fe-Fe surface



呈现了 Fe-O3-Fe 的排列方式。而温度在 530 K 到 850 K 的范围内,表面结构也是比较稳定的,在表层暴露了 4 配位的 Fe 原子与单配位垂直于表面的 O 原子(图 2 中绿色区域结构),结构呈现了 O-Fe-O3-Fe 的排列方式。当温度高于 850 K 的时,暴露于表面的 O 原子从表面分离出来,可形成 O<sub>2</sub> 分子脱附出表面。因此表层的 Fe-O 结构呈现出了单层 Fe 原子和单层 O 原子处于同一水平位置(图 2 中红色区域结构),呈现了 O3-Fe-Fe 的排列方式。

通过对三种结构表面能的计算,可知外界环境条件在 850 K, O<sub>2</sub>分压在 0.2 bar 的时候, O-Fe-O3-Fe 表面的一个与 4 配位的 Fe 原子成键的活性氧将从表面脱附出来。这就与实际工 业生产中乙苯脱氢制备苯乙烯的工艺操作条件十分接近。而且,乙苯脱氢制备苯乙烯工艺中 使用的催化材料就是铁系催化剂。O-Fe-O3-Fe 结构中, 4 配位的 Fe 原子正是氧化铁表面的 活性官能团。因此,通过计算,我们也可以对氧化物催化剂表面进行不同的官能团修饰,比 如用其他的金属原子代替 Fe 原子,从而可以调节出不同的催化活性。

#### 2.3 O2 吸附

对于铁系氧化物催化剂而言,氧化铁表面与分子 O<sub>2</sub>的相互作用也是研究催化剂活性非常重要的一方面。在本案例中,作者于高度还原的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面吸附了不同构型的 O<sub>2</sub> 分子,见图 3。

从图 3(c)可知,O<sub>2</sub>分子在高度还原的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面的解离过程是热力学可行的, 解离反应没有能垒,在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面是自发进行的,这也正是脱氧反应的逆向反应。因 此,构造出 Fe-Fe-O3 类似的表面结构需要的温度将高于 850 K (图 2),并且需要在超高真 空中才能实现,因此在实际过程中,制备出高度还原的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面的条件比较苛刻, 同时也与温度,O<sub>2</sub>分压,O<sub>2</sub>的化学势密切相关。

O<sub>2</sub> on Fe-Fe-O<sub>3</sub> surface





每个结构中标出了 O2分子的吸附能, O-O 键长, 每个 O 原子上的磁矩




## 3. 总结

在本案例中,作者通过 MedeA-VASP 第一性原理方法研究了铁系催化材料 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 表面结构与氧气分压、温度的关系,预测了 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)表面的热力学性质和 O<sub>2</sub> 分子吸附的 化学性质。结果表明,O-Fe-Fe-O3 结构中表面的 4 配位 Fe 原子正是催化材料的活性中心,将有助于在 850 K 的条件下,释放出表面 O<sub>2</sub> 分子。正是由于表面高度活化的氧化铁物种,使得赤铁矿在选择性氧化反应中起到很好的催化效果,在实际生产过程中,能够作为制备苯 乙烯的优良催化剂。

## 参考文献: (对应标准案例-14)

Wolfgang Bergermayer, Hannes Schweiger and Erich Wimmer. *Ab initio* thermodynamics of oxide surfaces: O<sub>2</sub> on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Physical Review B.2004, 69, 195409.

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP





# MedeA 在金属合金领域之磁性材料中的应用

# FeNi 纳米体系磁性对形状的依赖研究

### 1. 研究背景

研究纳米团簇形状与磁性的特性,可提供对纳米尺度磁性基础知识。FeNi 合金是一种 重要的标准双金属磁性体系,也是理论和实验研究的热点。FeNi 相图中呈现出三块明显的 区域(bcc、fcc、bcc+fcc),其中,bcc和fcc两相结合的结构和性质至今没有报道过。本案 例中,作者使用密度泛函理论(DFT)对FeNi 合金不同相成分的结构进行了计算,同时结 合实验数据进行了详细分析。

### 2. 建模与计算方法

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 中 InfomaticA 搜索到 FeNi 合金,随后用 Supercell Builder 构建 bcc 和 fcc 相超晶胞有序结构(fcc 和 bcc 有序结构为(Fe11Ni7)×6、(Fe5Ni3)×16; fcc 和 bcc 无序结构为 Fe67Ni47 及 Fe79Ni49),随后再采用 Random subsitutions 构 建无序结构。然后,作者采用 MedeA-VASP 模块中 DFT 方法,对不同体系进行结构优化;体系 K 点设置均采用 k-point spacing of 0.5Å<sup>-1</sup>进行计算;泛函选择为 GGA-PBE;计算过程 中考虑了自旋轨道耦合来计算总磁距。

### 3. 结果与讨论

3.1 实验结果

作者采用电沉积方法制备了 CC NPs 和 COh NPs (CC 为 Concave cube; COh 为 cuboctahedron; NPs 为 Nanoparticles),见图 1。随后用 EDX 分析 CC NPs 和 COh NPs 合金 组成,发现是 Fe63Ni37, XRD 分析晶格参数发现 CC NPs 和 COh NPs 合金是 fcc 和 bcc 相 混合而成 (见图 1(c))。



图 1 SEM 下 CC 和 COh NPs 图像, (c)是 CC 和 COh NPs 的 XRD 图像。

随后作者使用 MFM 研究 CC NPs 和 COh NPs 磁距,见图 2。从图 2 中可以看到,CC NPs 中邻近 NPs 呈现出明显的明暗交替,而 COh NPs 中绝大多数的邻近团簇均显示为暗色。 结果说明,对于 CC NPs,其力矩比起 COh NPs 更容易翻转,因此具有更低的矫顽性。







图 2 室温下制备 CC NPs 和 COh NPs, 左侧为形貌, 右侧为磁距。(a)、(b) 是凹面立方纳米团簇 (CC), (c)、(d) 是立方八面体纳米团簇(COh)

3.2 理论研究结果

作者通过 MedeA-VASP 模块对 bcc 和 fcc 晶胞的有序和无序结构进行优化,得到 fcc 和 bcc 有序结构稳定构型为(Fel1Ni7)×6、(Fe5Ni3)×16; fcc 和 bcc 无序结构的稳定构型 为 Fe67Ni47 及 Fe79Ni49。

图 3a 呈现了 bcc 和 fcc 有序及无序稳定结构构型与其结合能和磁矩,由此可得到不同 结构形成的难易程度。对于 bcc,有序结构较易形成;对于 fcc,无序结构较易形成。图 3b 是文献中实验获得 fcc 和 bcc 合金(30-38Ni%)磁矩值(Ms)及 VASP 计算 bcc 和 fcc 有序 及无序结构的磁距对比值。其中,上水平线(黑色)和下水平线(红色)分别对应有序 bcc 结构(较稳定的 bcc)和无序 fcc 结构(较稳定的 fcc)的磁矩值,实验值基本都在上下水平 线之间。图 3(c)为实验过程中,fcc 和 bcc 结合的相结构中,其磁矩与 fcc 相的含量函数 曲线图,我们发现磁矩与其结构相组成的线性规律十分明显,这也说明了 FeNi 这种体系的 磁性对结构形貌的依赖性十分明显。







图 3 (a) 经过优化的有序和无序结构及对应的内聚能、总磁距。(b) 实验得到 bee 和 fee 晶胞的磁 饱和值 M。跟 VASP 对比值。(c) fee 在 bee 中含量不同时总磁距变化。

### 4. 结论

综上,经过对 FeNi 合金材料结构和磁性的研究,作者发现具有不同相组成的 CC NPs 和 COh NPs 均非常容易制备,而不同纳米团簇的饱和磁化强度和矫顽力均有所不同,经过理论计算,发现这些差异可能与团簇表面的各相异性及 bcc 和 fcc 两相的组成比例相关。此研究结果说明采用实验结合理论的研究手段对双金属磁性材料的研究将会有更广阔的应用前景。

## 参考文献: (对应标准案例-28)

Nafiseh Moghimi, Fatemeh Rahnemaye Rahsepar, Saurabh Srivastava, Nina Heinig, Kam Tong Leung. Shape-dependent magnetism of bimetallic FeNi nanosystems. J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 6370-6375

- Welcom to MedeA Bundle
- MedeA-VASP





# MedeA 在金属合金领域之磁性体材料中的应用

## ε-Ga0.5Fe1.5O3 声子谱、远红外、红外光谱及拉曼光谱研究

### 1. 研究背景

ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的多形体,由于其具有较大矫顽力在 25 kOe,高频毫米吸收等备受大 家关注。Ga 掺杂之后的 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub>,其毫米波吸收频率与汽车毫米波雷达频率 76Ghz 一 致,吸引了大量科学研究。本案例中,作者通过第一性原理研究了 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 声子谱, 其中四面体 Fe<sup>3+</sup>(S=5/2)被非磁性 Ca<sup>3+</sup>(S=0)取代;随后作者又研究了 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 声子态密 度、光跃迁距及原子运动状态;另外,作者也研究了了 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子的远红外、 红外光谱和拉曼光谱。

### 2. 建模与计算方法

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 中的 InfoMaticA 搜索了 ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的正交晶系结构, 选取空间群为 Pna2<sub>1</sub>,随后采用 Supercell Builder 创建了 ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超晶胞。接着,采用 Substitutional Search 创建了 Ga 掺杂 ε-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构,然后,作者采用 MedeA-VASP 模块中 对 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 进行结构优化;随后用 MedeA-Phonon 模块计算了 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 声子态密 度、红外光谱、拉曼光谱等性质。

### 3. 结果与讨论

3.1 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub>结构及声子谱

作者通过实验制备了 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub>,然后采用 MedeA-VASP 模块对 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 掺 杂结构进行优化, ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 的具体掺杂结构见图 1。 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 结构中 Fe<sup>3+</sup>位于八 面体的 A、B、C 位,Ga<sup>3+</sup>位于四面体 D 位。随后作者采用 MedeA-Phonon 模块计算了红外 光谱,见表 1。表 1 展示了共振能量、对称性、红外和拉曼光谱。其中 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、B<sub>1</sub>和 B<sub>2</sub> 对 称性是拉曼活性,A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub>及 B<sub>2</sub> 对称性是红外活性。







**图 1** ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 晶型结构。

**表1** ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 声子振动模式。

cm <sup>-1</sup>	sym.	R	IR	cm <sup>-1</sup>	sym.	R	IR	cm <sup>-1</sup>	sym.	R	IR
87.79	A <sub>1</sub>	0	0	265.3	A	0	0	432.4	B <sub>2</sub>	0	0
97.77	A <sub>2</sub>	0		269.3	B <sub>2</sub>	0	0	450.2	A <sub>1</sub>	0	0
110.5	B <sub>2</sub>	0	0	270.8	B <sub>1</sub>	0	0	452.6	B <sub>2</sub>	0	0
118.8	A <sub>2</sub>	0		280.6	B <sub>1</sub>	0	0	464.3	A <sub>2</sub>	0	
121.6	A <sub>1</sub>	0	0	283.1	A <sub>2</sub>	0		471.5	A <sub>1</sub>	0	0
121.9	B <sub>1</sub>	0	0	286.5	A	0	0	488.7	B <sub>2</sub>	0	0
123.5	B <sub>1</sub>	0	0	292.3	B <sub>2</sub>	0	0	488.8	B <sub>1</sub>	0	0
126.7	A <sub>1</sub>	0	0	293.7	B <sub>1</sub>	0	0	494.4	A <sub>2</sub>	0	
132.8	A <sub>2</sub>	0		300.2	B <sub>2</sub>	0	0	504.2	B <sub>2</sub>	0	0
142.2	B <sub>2</sub>	0	0	301.7	A2	0		509.9	A <sub>2</sub>	0	
143.9	A <sub>1</sub>	0	0	305.1	A <sub>1</sub>	0	0	512.9	B <sub>1</sub>	0	0
145.4	B <sub>1</sub>	0	0	309.3	A2	0		514.5	A <sub>1</sub>	0	0
154.0	A <sub>1</sub>	0	0	316.0	B <sub>1</sub>	0	0	534.4	B <sub>1</sub>	0	0
154.5	B <sub>2</sub>	0	0	318.9	A2	0		545.9	A <sub>2</sub>	0	
159.3	A <sub>2</sub>	0		320.1	A <sub>1</sub>	0	0	564.6	B <sub>2</sub>	0	0
165.2	A <sub>2</sub>	0		328.6	B <sub>2</sub>	0	0	580.7	B <sub>2</sub>	0	0
170.9	B <sub>2</sub>	0	0	336.4	B <sub>2</sub>	0	0	585.7	A <sub>1</sub>	0	0
172.3	A <sub>1</sub>	0	0	339.9	A <sub>1</sub>	0	0	590.8	A <sub>2</sub>	0	
173.9	A <sub>2</sub>	0		342.8	B <sub>1</sub>	0	0	592.5	A <sub>2</sub>	0	
174.6	B <sub>1</sub>	0	0	349.4	B <sub>2</sub>	0	0	604.2	A <sub>1</sub>	0	0
187.5	B <sub>2</sub>	0	0	352.6	B <sub>1</sub>	0	0	612.8	B <sub>1</sub>	0	0
197.5	A <sub>1</sub>	0	0	353.5	A <sub>1</sub>	0	0	616.7	B <sub>1</sub>	0	0
202.6	B <sub>1</sub>	0	0	362.3	A <sub>1</sub>	0	0	624.2	B <sub>2</sub>	0	0
203.1	B <sub>1</sub>	0	0	363.4	A <sub>2</sub>	0		625.3	A <sub>1</sub>	0	0
203.4	A <sub>2</sub>	0		377.4	B <sub>2</sub>	0	0	637.2	B <sub>2</sub>	0	0
207.7	B <sub>2</sub>	0	0	378.7	A <sub>1</sub>	0	0	641.1	A <sub>1</sub>	0	0
217.3	A <sub>2</sub>	0		380.4	B <sub>1</sub>	0	0	642.4	B <sub>1</sub>	0	0
223.2	B <sub>1</sub>	0	0	386.8	A <sub>2</sub>	0		647.7	B <sub>2</sub>	0	0
224.2	A <sub>1</sub>	0	0	387.1	B <sub>1</sub>	0	0	649.4	A <sub>2</sub>	0	
226.4	B <sub>2</sub>	0	0	387.1	B <sub>2</sub>	0	0	654.4	B <sub>1</sub>	0	0
233.0	A <sub>2</sub>	0		391.9	A <sub>1</sub>	0	0	663.3	A <sub>2</sub>	0	
235.3	B <sub>2</sub>	0	0	403.1	B <sub>2</sub>	0	0	670.2	B <sub>2</sub>	0	0
235.5	B <sub>1</sub>	0	0	408.0	A <sub>2</sub>	0		672.3	A <sub>2</sub>	0	
239.3	A <sub>1</sub>	0	0	409.8	B <sub>1</sub>	0	0	675.6	A <sub>1</sub>	0	0
243.6	A <sub>2</sub>	0		419.4	A <sub>2</sub>	0		680.8	B <sub>1</sub>	0	0
252.9	B <sub>2</sub>	0	0	423.4	A	0	0	695.8	A <sub>1</sub>	0	0
253.9	B <sub>1</sub>	0	0	428.3	B <sub>1</sub>	0	0	705.6	A <sub>2</sub>	0	
260.5	B <sub>1</sub>	0	0	430.7	A <sub>2</sub>	0		705.9	B <sub>2</sub>	0	0
263.0	A <sub>2</sub>	0		432.4	A <sub>1</sub>	0	0	725.9	B <sub>1</sub>	0	0
"Wavenumber,	symmetry,	and activiti	es of Rama	n/IR are liste	d.						

3.2 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub>结构声子色散谱及红外光谱

源 资 科 技

Biotech(Shanghai) Ltd.

ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub>结构声子色散谱见图 2a,图 2b 是 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub>结构的声子态密度 及 Fe(A)-Fe(C),Ga(D),和 O(1)-O(6)分波声子态密度。Fe 和 Ga 是重金属元素在声子 态密度中集中在低能量范围 20-370cm-<sup>1</sup>;O 是轻元素在能量范围 370-720cm-<sup>1</sup>;而 570-720cm-<sup>1</sup>高能量范围中,主要是 Ga(D)、O(3)。



**分别表示 Fe、Ga、O 及总声子态密度。** 

红外振动模式在最低和最高能量跃迁处 87.79(A<sub>1</sub>)及 725.9cm<sup>-1</sup>(B<sub>1</sub>),在此能量范围内 有 117 种声子振动模式。图 3 为红外光谱,87.79cm<sup>-1</sup>(A<sub>1</sub>)是最低振动模式,振动模式为 Fe 和 Ga 在 ab-plane 层中沿着 a-axis 方向移动,详见图 3 (左侧)和图 4a。226.4cm<sup>-1</sup>(B<sub>2</sub>) 处,在 Ga(D)O<sub>4</sub>四面体上 2 个 Ga(D)-O(3)键出现扭曲,并伴随着 O(3)-Fe(B)-O(6)弯曲(见 图 4b)。在 387.1cm<sup>-1</sup>、428.3cm<sup>-1</sup>、695.9cm<sup>-1</sup>及 725.9cm<sup>-1</sup>等处振动模式见图 4。



图 3 红外光谱及声子振动模式。







图 4 ε -Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub>不同声子振动模式。(a) 87.79 (b) 226.4 (c) 387.1 (d) 428.3 (e) 695.8 (f) 725.9 (g) 97.77 及(h) 705.6 cm<sup>-1</sup>-。

## 4. 总结与展望

本案例中,作者通过实验结合第一性原理的方法,研究了 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 结构声子色散 谱及红外、拉曼光谱, ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 结构有 117 种光学振动模式(基础振动)和 A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、 B<sub>1</sub>及 B<sub>2</sub>对称性。Fe 和 Ga 主要贡献在低能量范围,而 O 贡献在高能量范围。实验测得的远 红外和红外光谱跟计算所测结果一致。本案例的研究具有非常重要的科学意义,为日后进一 步研究 ε-Ga<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>O<sub>3</sub> 材料打下了坚实的基础。





## 参考文献: (对应标准案例-34)

Shin-ichi Ohkoshi, Marie Yoshikiyo, Yoshikazu Umeta, Masaya Komine, Rei Fujiwara, Hiroko Tokoro, Kouji Chiba, Takeo Soejima, Asuka Namai, Yasuto Miyamoto, and Tomomichi Nasu .Phonon-Mode Calculation, Far-and Mid-Infrared, and Raman Spectra of an ε - Ga0.5Fe1.5O3 Magnet.. J.Phys.Chem.C. 2017, 121, 5812-5819.

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-Phonon





# MedeA 在金属合金领域之硬磁材料中的应用

## SmNi<sub>2</sub>Fe 结构、电学和磁性性质 DFT 研究

关键词: SmNi<sub>2</sub>Fe、电子性质、磁矩、MedeA VASP、DFT

### 1. 研究背景

具有高磁性的永磁体被广泛应用于电机、发电机、磁选机、磁共振成像系统、电子、汽 车等领域。最常见的永磁体是铁氧体磁体,需要新的、可替代的永磁体仍在进行中。含钐铁 的永磁体具有很高的抗退磁性、耐高温、耐腐蚀性好,是一种很有应用前景的永磁体,而钐 铁基磁体的研究非常有限,目前对于钐铁基磁性材料的研究还处于起步阶段。本案例中,作 者通过第一性原理系统研究了 SmNi<sub>2</sub>Fe 的结构参数,对 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构磁矩分析,发现 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构表现出较强的永久磁性,随后作者还进一步分析了 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构能带、态密度 等电子性质。

### 2. 建模与计算方法

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 中的 InfoMaticA 搜索 R-3m 空间群 PuNi<sub>3</sub>结构, 然后采用 Substitution search 模块将 PuNi<sub>3</sub>转换为 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构。随后采用 MedeA-VASP 模块中采用密度泛函对 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构进行优化,优化中对 Sm、Ni 和 Fe 加 U 计算,其中 U-J 值分别为 6.0、2.5、2.5 eV。DFT+U (U=5.5eV; J=1eV)的方法,采用 PAW 赝势,截断能 500eV;随后作者还进一步分析了 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构能带、态密度等电子性质。

### 3. 结果与讨论

3.1 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构

作者采用 MedeA-VASP 模块对不同 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构(见图 1)进行优化,并计算出 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构的晶格参数(a, c)、平衡晶体体系(V)、密度( $\rho$ )、生成焓( $\Delta$ Hf)及 Wyckoff position, 见表 1, 计算得到的晶格参数与文献一致, SmNi<sub>2</sub>Fe 化合物生成焓( $\Delta$ Hf)是负值,为 1.526 eV (147.237 KJ/mol),说明该化合物热力学稳定,可通过实验合成。





图 1 SmNi<sub>2</sub>Fe 结构

```
表1SmNi<sub>2</sub>Fe结构的晶格参数(a、c)、平衡晶格体积(V)、密度(ρ)、生成焓(ΔHf)及Wyckoff
```

position (z)

Compound	Ref.	a (Å)	c (Å)	c/a	$V(\text{\AA}^3)$	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\Delta H_{\rm f}$ (eV/f.u.)	Z <sub>Sm</sub>	ZFe/Ni	ZFe/Ni
SmNi <sub>2</sub> Fe	Present-GGA	5.108	24.381	4.77	550.99	8.777	-1.526	0.1389	0.3329	0.0851
	Present-GGA+U	5.175	24.052	4.65	557.80	8.670	0.905	0.1376	0.3314	0.0845
	[22]	5.110	24.829	4.86	546.88	-	-	0.1411	0.3326	0.0794

3.2 电子性质及磁学性质

接着作者采用 MedeA-VASP 模块计算了 SmNi<sub>2</sub>Fe 化合物的自旋极化态密度,见图 2。 从图 2 中可知,SmNi<sub>2</sub>Fe 在-8 到-5 eV 之间的原子自旋电子态密度小的可以忽略。在-5 到-3 eV 之间,自旋向上态密度(PDOS)贡献主要来自 Fe 原子的 d 轨道,自旋向下态密度, 主要来自于 Ni 原子 d 轨道;而-3 到 0 eV 之间,Ni 原子 d 轨道对态密度贡献比较大;0-1 eV 之间,Ni 原子和 Sm 原子的 d 轨道贡献几乎一致;1-2 eV 之间,自旋向上态密度主要来 自 Sm 原子的 d 轨道,自旋向下态密度,Ni、Fe 和 Sm 原子的 d 轨道贡献接近。



图 2 SmNi<sub>2</sub>Fe 态密度



随后作者分析了 SmNi<sub>2</sub>Fe 的总磁矩和各原子磁矩,见表 2。从表 2 中可知, SmNi<sub>2</sub>Fe 总磁矩大部分来自于 Fe 原子,因为 Fe 有永磁性的特点,Ni 原子对总磁矩也 有贡献;而 Sm 原子对磁矩贡献较小。通过密度泛函计算表明,SmNi<sub>2</sub>Fe 是一种硬磁材 料,同时也是首次对 SmNi<sub>2</sub>Fe 磁性和电子性质研究。

表 2 SmNi <sub>2</sub> Fe	总磁矩和各原子磁矩
--------------------------	-----------

Compound	Ref.	$M_{\rm t}$ ( $\mu_{\rm B}$ )	$M_{\rm Sm}^{-1}(\mu_{\rm B})$	$M_{\mathrm{Sm-2}}\left(\mu_{\mathrm{B}}\right)$	$M_{ m Ni}\left(\mu_{ m B} ight)$	$M_{\rm Fe}^{-1}$ (µ <sub>B</sub> )	$M_{\rm Fe-2}$ ( $\mu_{\rm B}$ )
SmNi <sub>2</sub> Fe	Present-GGA	8.628	- 0.183	-0.134	0.370	2.560	2.351
	Present-GGA + U	9.886	-0.196	-0.197	0.369	3.031	2.985

## 4. 总结与展望

本案例中,作者通过第一性原理分析了 SmNi<sub>2</sub>Fe 的结构、电子性质和磁学性质。SmNi<sub>2</sub>Fe 晶格参数、平衡晶格体积和 Wyckoff position 与实验结果一致,计算形成焓可知, SmNi2Fe 热力学稳定;通过电子和磁学性质分析,可知 SmNi<sub>2</sub>Fe 是硬磁性材料。,由于钐基磁体研 究有限、价格昂贵,本案例的研究具有非常重要的科学意义,通过对 SmNi2Fe 第一性原 理分析,发该材料可作为钕、钐钴基稀土磁体替代品。

### 参考文献: (对应标准案例-48)

S. Akbudak, A. Candan, M. Ozduran. Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Hard Magnetic SmNi2Fe Compound: a DFT Study. J Supercond Nov Magn.

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP





# MedeA 在金属合金领域之腐蚀中的应用

## 氧化锆薄膜中纳米孔的氢吸附研究

## 1 研究背景

金属在水环境中的腐蚀是生活中常见的化学现象。水氧化金属产生氢气,氢 气进入固体,使得机械性能严重退化,并影响腐蚀速率,因此金属的耐腐蚀性能 与合金材料的使用寿命密切相关,腐蚀机理的研究对于合金材料的应用至关重要。 本文作者采用了量子力学结合分子动力学的多尺度计算方法研究了水锆合金腐 蚀过程中的氢吸附问题。

## 2 模拟方法

作者基于密度泛函理论,利用 MedeA-VASP 对氧化锆模型进行了结构优化, 氢原子进入金属氧化物内部的扩散能垒通过 MedeA-Transition State Search 过 渡态搜索模块计算得到。对于氢原子在金属氧化物中扩散的动态过程通过 MedeA-LAMMPS 模拟。如表 1 所示,作者在 Forcefields 设置中用 pcff+力场描 述体系中的原子相互作用。

Forcefield term	Parameters (energies in units based on kcal/ mol)				
	b <sub>0</sub> (Å)	<i>k</i> <sub>2</sub>	k <sub>3</sub>	<i>k</i> <sub>4</sub>	
Bond stretching					
$E^{b}(Zr-O)$ , O inside oxide	2.135	1000	0	0	
<i>E<sup>b</sup></i> (Zr–O), O of -Zr-OH group	2.2	1000	0	0	
<i>E<sup>b</sup></i> (H–O), H of -Zr-OH group	0.97	700	-1500	1800	
$E^{b}(H-O)$ , H of H <sub>2</sub> O	0.97	563.28	-1428.905	2004.7658	
$E^{b}(H-H)$ , H of H <sub>2</sub>	0.7412	414.2185	-805.6549	914.1296	
Bond angles	$\theta_0(\text{deg})$				
$E^{a}(O-Zr-O)$	112.3	-300	0	0	
$E^{a}(Zr-O-H)$	112.3	-300	0	0	
$E^{a}(Zr-O-Zr)$	120.3	300	0	0	
$E^{a}(H-O-H)$ in water	103.7	49.84	-11.6	-8.0	
Zr 0 in Zr 0 in-Z	rOH H in-	-ZrOH O in	water H in w	ater H in H <sub>2</sub>	
Charges 1.6 – 0.8 – 0.8	0.4	-0.8	06 0.403	0	
Non-bond r <sup>0</sup> 3.5 3.38 3.5	1.05	3.608	3 1.098	1.421	
Non-bond ε 0.1 0.1 0.07	0.08	0.274	4 0.013	0.0216	

表1 氧化锆的 pcff+力场

## 3 水分子在氧化锆中的扩散过程

在氧化锆薄膜中存在纳米管道和纳米孔时,水分子会更容易透过薄膜扩散。 MedeA-LAMMPS 模块模拟结果表明,水分子(直径在 0.3 nm 左右)可以在直径



约为1nm的纳米管中扩散,而氢分子可以在直径大于0.5nm左右的纳米管中扩散。如图2所示,为水分子和H2分子在氧化锆纳米孔中的扩散过程。



图 2 水分子和 H<sub>2</sub>分子在氧化锆纳米孔中的扩散过程(a) 温度 550K,压力 150bar 的水相分子 与氧化锆的界面模型;(b) 50ps 分子动力学模拟后水分子扩散进入纳米孔;(c) 水分子与纳米孔 壁反应生成 H<sub>2</sub>;(d) H<sub>2</sub>分子进一步扩散

## 4 水分子与纳米孔壁的氧空位反应

源 资 科 技

liotech(Shanghai) Ltd.

当水分子达到氧空位时,它们很可能出现在金属-氧化物界面附近的区域。 作者通过 MedeA-VASP 结合 MedeA-TSS 模块计算了水分子与氧化物表面的化 学反应过程,结果表明水分子分解过程伴随着放热。如图3所示,当一个水分子 与纳米孔壁上的一个氧空位反应时,空位位置被水分子的氧原子占据,另外两个 氢原子在相邻位置结合形成 H<sub>2</sub>分子。



图 3 水分子与纳米孔壁上的氧空位发生反应

## 5 H2 分子在氧化锆表面的解离

原 资 科 技

对于在 Zr<sub>3</sub>O(0001)表面上产生的化学吸附 H 原子, 同样采用 MedeA-VASP 结合 MedeA-TSS 模块进行计算,结果表明 H 原子具有三重空位的吸附位点。并 且 H<sub>2</sub>分子的解离伴随着大量放热, H<sub>2</sub>分子在 Zr<sub>3</sub>O(0001)表面上的解离过程平均 每个 H 原子释放 94 kJ/mol 的热量。



图 5 H2 分子在 Zr3O(0001)表面上的解离

## 6 总结与展望

本文作者基于第一性原理计算方法研究了水腐蚀锆合金过程中的氢吸附问题。利用 MedeA-LAMMPS 模拟了水分子在氧化锆薄膜纳米孔道中的扩散行为, 发现了水分子在纳米孔壁上的分解反应,通过 MedeA-VASP 进一步探究了反应 机理,得到了水分子与氧空位的反应机制。作者结合实验和理论计算探究了氧化 锆在水环境中的腐蚀机理,为金属材料的耐腐蚀性能研究提供理论依据。

## 参考文献: (对应标准案例-55)

Hu J, Liu J, Lozano-Perez S, et al. Hydrogen pickup during oxidation in aqueous environments: The role of nano-pores and nano-pipes in zirconium oxide films [J]. Acta Materialia, 2019, 180(105-115).

- MedeA-Environment
- MedeA-LAMMPS
- MedeA-VASP
- MedeA-Forcefields
- MedeA-Transition State Search



# MedeA 在金属合金领域之不锈钢腐蚀中的应用

# 氢对 2205 不锈钢表面钝化膜与微观结构的影响

关键词:不锈钢,钝化膜,氢脆,过渡态

### 1 案例背景

双相不锈钢(duplex stainless steels, DSSs)中含有体积分数各一半的铁素体(bcc Fe) 与奥氏体(fcc Fe),具有出色的抗腐蚀能力与相当的力学性能,广泛运用于石油、核材料与 海事行业。钢中氢的存在会引起材料表面钝化膜失效,失去抗腐蚀能力,进而导致材料失 效。另一方面,钢材中的氢脆也是目前研究的热点。氢进入钢材后,降低材料的塑性导致材 料脆性;引发奥氏体不锈钢向马氏体转变。为了深入地了解氢对 DSSs 的抗腐蚀能力及马氏 体转变的影响,本研究采用实验与模拟计算的方法分析氢在 DSSs 中的行为,发现在 DSSs 中 存在临界氢浓度 7.27×10<sup>-4</sup> mol/L,当氢浓度低于临界浓度时,表面钝化膜受影响;高于临界 浓度,则引发奥氏体向马氏体转变。

### 2 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 数据库搜索到 bcc 与 fcc 铁结构。采用 MedeA Environment 的 Find empty space 寻找结构中的空位,并放置氢原子,作为扩散路 径的起点与终点。采用 MedeA TSS 计算扩散路径的能垒,弹簧力为 5 eV/A<sup>-2</sup>,当原子上受力 小于 0.05 eV/ A<sup>-2</sup>时,计算收敛。MedeA VASP 计算截断能为 520 eV,K 点为 4×4×1。

### 3 结果与讨论

3.1 氢对钝化膜的影响

图 1 为充氢后 2205-DSSs 的腐蚀电极电位曲线。充氢 1h 后,相比充氢前,腐蚀电位变形 不大;充氢 5 小时及 10 小时后,腐蚀电位出现明显的下降,同时在电极电位曲线还出现尖 峰,说明材料表面出了点蚀。除此外,并未发现材料表面砂眼或裂纹。







图 1 充氢后 2205 DDS 的腐蚀电位曲线

3.2 氢对表面微观组织的影响

当充氢时间小于 24h 时,材料表面保持光滑;充氢超过 72 小时,表面形貌改变并出现 缺陷。图 2(b)-(d)元素分布显示,相比奥氏体,铁素体中 Cr 与 Mo 分布更多,Ni 更少。并且 铁素体与奥氏体表面的缺陷程度也不同,这是由于氢在这两相中的占位与扩散速率不同。图 2(a)表面形貌表明,铁素体表面存在特定取向的水滴状缺陷以及针状砂眼;图 2(f)中,在奥氏 体表面存在平等的裂纹与剪切裂纹,这些裂纹产生来自奥氏体向马氏体转变过程。大量的马 氏体转变导致材料出现局部应变,进一步破坏了表面的钝化膜完整性。



图 2 充氢 72 小时,样品表面的 BSE 与 EDS。(a)BSE,(b)Cr 元素,(c)Ni 元素,(d)Mo 元素,(e)元素混合,(f)放大倍数更高的其它区域表面形貌图

图 3(b)为充氢 72 小时后样品表面的二次离子质谱图(Tof-SIMS),用于分析表面氢原子分布。氢原子主要分布在奥氏体中与晶界中,以及裂纹附近。







图 3 充氢 72 时后,材料表面的氢分布: (a)SEM, (b)Tof-SIMS, (c)Tof-SIMS 与 SEM 叠加图 3.3 氢对表面钝化膜与微观结构影响的机制

氢首先通过扩散进入材料基体进而才能影响材料形貌与结构。作者采用 MedeA Environment 中的 Find empty space 确定了 bcc 与 fcc 中间隙位点,选取了 bcc 中的四面体 间隙(tetrahedral interstitial site, TIS),fcc 中的八面体间隙(octahedral interstitial site, OIS)作为扩散路径的起点与终点,用于研究氢在铁中扩散行为。



作者采用 MedeA TSS 计算各扩散路径的扩散能垒。在铁素体中, TISs 位置更稳定, 两 个 TISs 之间的扩散或 TISs 经过某个 OIS 的扩散路径是合适的。在奥氏体中, OISs 之间的扩散 或 OISs 经过某个 TIS 的扩散路径是合适的。图 5 为氢在铁中最有可能的扩散能垒。在奥氏体 中, O-T-O 路径的扩散能垒低于 O-O 路径的;在铁素体中, T-O-T 与 T-T 之间无明显差 别。因此在铁素体中扩散路径可能是 T-O-T, T-T, 而奥氏体中则是 O-T-O; 铁素体中扩散 能垒 (0.227-0.387 eV/atom) 低于奥氏体中的能垒 (0.450-0.662)。因此氢在铁素体中扩散





更容易。根据 Arrhenius 公式,计算得到氢在铁素体与奥氏体中扩散系数的比值为 1.9×10<sup>7</sup>, 实验中两者的比值范围为 10×10<sup>6</sup>~10×10<sup>8</sup>,数据吻合的很好。氢在两相之间的扩散速率差别 导致氢在相界处聚集。根据氢分压理论,氢分压增加直到临界值时,引起铁素体表面膨胀或 形成砂眼。根据氢致解离理论,氢能降低相界面处原子的结合能,导致裂纹扩展;氢降低层 错能,促进马氏体相变



图 5 为氢在铁中最有可能的扩散能垒。

### 4 总结与展望

本案例中作者采用实验研究了氢对双相不锈钢表面钝化膜及微观结构的影响,并采用第 一原理计算了氢在铁素体与奥氏体中的扩散行为,以此提出氢对表面影响的机制。实验数据 表明,存在临界氢浓度 7.27×10<sup>-4</sup> mol/L,氢将对材料表面产生不同影响。计算结果表明,氢 对表面的影响来源于氢在铁素体与奥氏体中扩散能力的不同,氢大量聚集在相界处,导致氢 压增加,通过氢压理论或氢致解离理论导致表面缺陷或裂纹扩展。本研究以实验为出发点, 结合模拟计算结果,深入分析了氢在材料中的行为,对理解材料中的氢脆具有重要意义。

### 参考文献: (对应标准案例-133)

DOI: 10.1038/s41598-021-91594-5

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA TSS





## MedeA 在金属合金领域之碳钢腐蚀中的应用

# 碳钢中表面点蚀的机理研究

关键词:碳钢、点蚀、化学吸附、钝化膜

### 1 案例背景

碳钢可作为高放射性核废料(high-level nuclear waste)的包覆材料。当材料表面钝化膜 脱落时,材料会发生严重的腐蚀而失效。目前有大量研究致力于解释钝化膜脱落的原因,只 有点缺陷模型(point defect model)可以完美的解释所有实验现象,同时可以根据已有数据 进行预测。点缺陷模型认为阴离子由表面氧空位进入金属/钝化膜界面是钝化膜脱落的原因。 本案例基于点缺陷模型,计算了卤族阴离子在 Fe₃O₄表面氧空位的扩展(expansion energies)与插入能(insertion energies),结合卤族阴离子的水合能(hydration energies),阐明了阴离子进入钝化膜对钝化膜脱落的关键作用。

### 2 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 数据库搜索到  $Fe_3O_4$ 结构。采用 MedeA VASP 对结构进行优化,截断能为 530 eV,K 点网格为  $16 \times 16 \times 16$ 。在  $Fe_3O_4$ 基础上,采用 MedeA Environment 中的 Surface Builder 生成  $Fe_3O_4$  (100),  $Fe_3O_4$  (110)与  $Fe_3O_4$  (111)结构,并在模型中构建 1.5 nm 的真空消除周期性的影响。表面模型计算中 K 点网格分别为  $4 \times 4 \times 1$ ,  $4 \times 2 \times 1$ ,  $3 \times 3 \times 1$ 。在 Gaussian09 中采用 B3LYP 方法计算卤族阴离子在 300 K 下的原子振 动模式,基组为 6-31G(d)。

### 3 结果与讨论

3.1 氧空位的扩展与插入能

作用采用 MedeA VASP 计算 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中两类氧空位( $\Delta V_{o-1}^{"}$ ,  $\Delta V_{o-2}^{"}$ )的形成能,发现 $\Delta V_{o-1}^{"}$ 类型空位的形成能低,且氧空位的形成能低于 Fe 空位的形成能,说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>是 n-型导体,与





实际一致。在 PDM 理论中, 阴离子会进入氧空位, 此时, 氧空位需要扩展以容纳阴离子。作 用采用 MedeA VASP 计算 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>中两类氧空位( $\Delta V_{o-1}^{"}$ ,  $\Delta V_{o-2}^{"}$ )的扩展与插入能, 如表 1 所 示。对 F<sup>-</sup>来说, 其半径为 0.119 nm, 低于两个氧空位的半径(0.141, 0.156 nm), 因此氧 空位无需扩展,  $\Delta E_{exp}^{0}$ 为 0。对于 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, l<sup>-</sup>来说,  $\Delta E_{exp}^{0}$ 逐渐增加。在四种阴离子中, Cl<sup>-</sup> 的插入能最低, F<sup>-</sup>插入能最高。

Anion	F <sup>-</sup>	Cl-	Br <sup>-</sup>	I-
V1				
<i>r<sub>X</sub></i> - (Å)	1.19	1.67	1.82	2.06
Top view				
$\Delta E_{\exp}^0$ (kJ/mol) $\Delta E_{\exp}^0$ (kJ/mol)	0 4 728 53	27.57	44.63 3 654 70	73.51
	1,720.00	5,510.70	5,051170	1,205.55
V <sub>0-2</sub>				
$r_{X}$ - (A)	1.19	1.67	1.82	2.06
Top view				
$\Delta E_{\rm exp}^0$ (kJ/mol)	0	42.01	68.26	94.52
$\Delta E_{\text{insertion}}^{0}$ (kJ/mol)	3,933.0	2,779.88	3,052.14	3,571.54

表	1	氧空位	☆的扩	居与插	入能
$\mathcal{N}$	_	モレート	<b>THJN</b>		

Note: Iron atoms are red and oxygen atoms are green.

### 3.2 钝化膜脱落初期

从动力学角度出发,总能 $\Delta G_{total}^0$ 决定了阴离子进入钝化膜表面氧空位的程度:

$$\Delta G_{total}^{0} = \Delta G_{exp}^{0} - \Delta G_{hydration}^{0} + \Delta G_{insertion}^{0}$$

其中 $\Delta G_{exp}^{0}$ 是氧空位的扩展标准 Gibbs 自由能变化,  $-\Delta G_{hydration}^{0}$ 是阴离子水化的标准 GibbA 自由能变化,  $\Delta G_{insertion}^{0}$ 是阴离子进入氧空位的标准 Gibbs 自由能变化。而标准 Gibbs 自由能 变化可以通过如下公式计算:

$$\Delta G^{0} = \Delta E^{0} + P \Delta V^{0} - T \Delta S^{0}$$







图 1 DFT 计算阴离子进入钝化膜表面时总能变化

### 4 总结与展望

本案例中作者基于点缺陷模型,结合 DFT 计算方法,分析了碳钢钝化膜脱落过程中的关键过程——阴离子的插入。研究发现,相比于其它卤族阴离子,氯离子在钝化膜表面氧空位的插入能最低,与实验观察一致,且氯离子的插入能主导总能的变化,因此氯离子插入过程被认为是钝化膜脱落的关键一环。本案例成功地结合点缺陷模型与 DFT 计算阐述了钝化膜脱落机制,为后续碳钢在液体环境中的点蚀研究打下基础。

### 参考文献: (对应标准案例-138)

DOI: 10.1002/maco.202011875

- MedeA Environment
- MedeA VASP





# MedeA 在金属合金领域之高熵合金中的应用

# MoNbTaVW 高熵合金压缩变形研究

关键词:高熵合金、压缩变形、力学性质、DFT

### 1. 案例背景

High-entropy alloys (HEAs) 高熵合金具有优异的性能,如室温和高温下均具有较高的强度,优异的延展性和韧性。高熵合金被认为是一种新型先进结构材料。Refractory HEAs 具有 广泛的基础性质,MoNbTaVW 是耐火型高熵合金典型例子,体心立方(BCC)MoNbTaVW 在温度高达 1900 K 下仍表现出高硬度和优异的强度;粗晶 MoNbTaVW 的 Vickers microhardness 为 5250 MPa;平均粒径为~30 nm 的纳米晶 MoNbTaVW 在 1150℃时硬度为 11.4 GPa。很多科研者采用传统的机械测试方法研究 HEAs 力学性能。本案例中,作者采用 in situ synchrotron X-ray diffraction (XRD) experiments 结合密度泛函理论研究 MoNbTaVW 力学性 能。

### 2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 创建了体心立方(BCC) MoNbTaVW 晶胞(晶格参数 a(1/2, 1/2, -1/2); a(1/2, -1/2, 1/2)及 a(-1/2, 1/2, 1/2)), 接着通过 Supercell builder 功能创建 5×5×5 超晶胞。随后作者采用 MedeA-VASP 模块中 GGA-PBE 方法对体系结构进行优化, 采 用截断能 500 eV; K点: 3×3×3; 能量和力收敛精度分别为: 10<sup>-4</sup>eV、10<sup>-3</sup> eV/nm。

## 3. 结果与讨论

### 3.1 实验部分



作者采用电弧熔炼法制备了 MoNbTaVW 样品,随后采用原位 XRD 表征 MoNbTaVW 样品,见图 1。从图中可知,在不同压力下得到的所有主峰均被表征为 FCC (标准 Au 衍射峰)和 BCC (MoNbTaVW)。此外在周围环境下,MoNbTaVW 晶格常数 (图 1a)为 0.3195 nm;当压力达到 20 GPa 时,XRD 图谱中即不出现新峰,原始峰也不小时,因此压缩过程中 没有相变;实验还表明,随着压力增大,所有衍射峰向较大 20角移动,随压力减小,而向较小的 20角移动。



图 1 (a)、(b)压缩过程 XRD 图谱; (c) 2 Thera 作为 110/200/211 及 220 峰压力函数图

随后作者分析 MoNbTaVW 样品的微应变随压力变化,见图 2。图 2 b 可知,随着压力 增加,MoNbTaVW 微应变越高,微应变与位错密度的平方根成正比,因此,MoNbTaVW 位 错密度也越高。







图 2 MoNbTaVW (a)不同压力下衍射图谱; (b)微应变随压力变化图

3.2 理论分析

为更深入了解 MoNbTaVW 结构,作者通过 MedeA-VASP 模块分析含 125 个原子的 MoNbTaVW 结构,计算体积及晶格参数随压力变化情况,见图 3。从图中可知,高压下 MoNbTaVW 没有出现明显的体积坍塌,说明在~20 GPa 时体系结构稳定;计算得到的晶格参 数与实验值非常接近。同时计算体系弹性常数,根据 Voigt-Reuss-Hill 理论推算得到 0 K 下 MoNbTaVW 力学性质,其中剪切模块(G)杨氏模量(E)、泊松比(v)分别为:57.62 GPa、158.69 GPa 及 0.3750。DFT 计算的力学性能与实验预测值非常接近。







## 4. 总结与展望

本案例中,作者采用电弧熔炼法制备了 MoNbTaVW 样品,随后采用原位同步 X 射线衍射(XRD)及 DFT 方法研究 MoNbTaVW 压缩变形行为。结果表明,大于 5 GPa,

MoNbTaVW 表现出塑性变形,有更强的织构。同时发现活跃的位错行为是 MoNbTaVW 压缩 强度高的主要原因。本案例独特的研究方式为其他类型 HEAs 力学性能及机理分析开辟了新 途径。

### 参考文献: (对应标准案例-116)

Congyan Zhang, Binbin Yue et al. In situ study on the compression deformation of MoNbTaVW highentropy alloy. Journal of Alloys and Compounds 871 (2021) 159557

- MedeA Environment
- MedeA VASP





# MedeA 在金属合金领域之共晶高熵合金中的应用

# 新型共晶高熵合金高温形变控制机制

关键词:共晶、高熵合金、SQS、高温形变、蠕变响应、DFT

### 1. 案例背景

高熵合金(HEAs)被认为是镍基高温合金的潜在替代品。该类合金之所以具有相稳定 性,是因为它们具有高构型熵,从而减少了自由能。HEA 成分的复杂性导致了一种称为混合 效应的现象,其中元素间的相互作用会引起独特的行为和平均组合特性(混合规则)。通常 铸造 HEAs 很困难,因为合金化元素包括多种成分,且在凝固过程中会导致元素偏析。为了 避免偏析形成相关缺陷,并合成高强度和延展性的复合材料,人们提出具有单一熔点的共晶 HEAs (EHEA)。由于 AICoCrFeNi21具有出色的高温强度和延展性,因此具有在高温应用中使 用的潜力。高温强度和延展性使得这种 EHEA 备受关注。本案例中,作者采用各元素偏好分 配的方法来模拟 L12 化合物,估算了高熵合金的平面失配能。利用 DFT 方法计算了扩散多层 失配 (DMLF)模型,并发现来自最远层失配能量损失对失配平面的贡献很小或影响可以忽略 不计,解释了变形中位错滑移的机理。

### 2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA InfoMaticA 中的 SQS 模块创建了 AICoCrFeNi21 晶胞(L12) 和四种平 面失配模型:反相界面 APB(010)、反相界面 APB(111)、超胞本征堆垛缺陷 SISF

(111)、复合堆垛缺陷 SCF(111)。四种平面失配模型分别命名为:D0<sub>23</sub>、γ<sub>a</sub>'、D0<sub>24</sub>、x。
最后创建了 bcc 相的随机固溶体模型;利用 Supercell Builder 将晶胞扩胞形成 2×2×2 的超胞;每种结构取 2 个准随机结构用于后续计算。随后作者采用 MedeA VASP 模块中 GGAPBE 方法对所有体系进行优化,而后使用 MedeA MT 模块计算了材料的力学性能。截断能
450 eV;K点间隔 0.167 Å<sup>-1</sup>。



## 3. 结果与讨论

3.1 实验部分



图 1 (a) AM HEA 沿着(XY)方向的 SEM 图; (b) AM HEA 沿着(YZ)方向的 SEM 图; (e) 原子探针 层析成像图



图 2 (a) 室温下平行于构建平面的压缩和垂直平面的压缩; (b) 400℃、700℃、800℃下平行于构建平 面的压缩

作者采用激光网状成型技术制备了 AlCoCrFeNi<sub>21</sub> 共晶高熵合金。通过扫描电镜(SEM) 和原子探针层析成像(APT)对材料进行检测,检测结果如图 1 所示,在结构中具有树枝状 和共晶形态,其中共晶结构是材料主体。分析发现材料板层是由 fcc 相、bcc 相和 fcc 相中的 超晶格点组成的,并且界面上没有偏析现象,由此证明了材料的成功合成。

随后作者对 AM HEA 材料分别在室温、400°C、600°C 和 800°C 下进行了应变速率压缩试验,以了解 AM EHEA 在室温和高温(HT)下的变形行为(图 2)。室温下,垂直构造面

(YZ)的屈服强度高于平行构建面(XY)的压缩行为的屈服强度,表明出现了屈服各向异





性。随着温度升高,AM HEA 屈服强度逐渐增加,到达 800°C 后降低;600°C 时的屈服强度 高于室温时的屈服强度。这种现象说明材料中存在有序金属间化合物 L1<sub>2</sub>相。由于在当前合 金中,L1<sub>2</sub>相比 bcc 相更硬,因此主要变形过程仅取决于 L1<sub>2</sub>相。

3.2 理论计算



图 3 (a) L1<sub>2</sub>; (b) ya'; (c) D0<sub>23</sub>; (d) D0<sub>24</sub>; (e) x; (f) bcc 的结构模型

为了进一步了解 AM EHEA 材料的性能与特点,作者构建了 AM EHEA 材料的多种模型, 其结构如图 3 所示,并利用 MedeA VASP 对全部结构进行了结构优化并计算了各失配平面 的失配能; MedeA MT 计算了材料的力学性质。如表 1 所示,L12相的晶格参数为 3.51 A°, 与实验研究结果一致。L12相的弹性常数为 C11= 367 ± 38 GPa, C12= 232 ± 61 GPa 和 C44= 165 ± 2 GPa。C11 - C12> 0,即 135 GPa,在力学上具有稳定性,而 Zener 各向异性 (A)计算结果是 2.45。bcc 相的计算弹性常数如下:C11= 182 ± 6 GPa, C12= 153 ± 4 GPa 和 C44= 118 ± 6 GPa, A= 8.1。bcc 相在力学上也是稳定的,并且具有比 L12更低的弹 性模量。





Phase	Lattice Parameter (Å)	Energy Per Atom (eV)	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C44 (GPa)
L1 <sub>2</sub> SQS-1	3.5131	- 7.07917	$328 \pm 5$	$171 \pm 4$	$168 \pm 5$
$L1_2$ SQS-2	3.5156	- 7.07889	$411 \pm 52$	$300 \pm 37$	$163 \pm 52$
BCC SQS-1	2.8743	- 6.05692	$183 \pm 6$	$156 \pm 4$	$120 \pm 6$
BCC SOS-2	2.8708	-6.07006	$180 \pm 5$	$149 \pm 4$	$116 \pm 5$

表1 计算所得 L1<sub>2</sub>相和 bcc 相的晶格参数、能量和单晶弹性常数

随后作者对 L1<sub>2</sub>结构不同失配平面模型进行了模拟,并计算了结构能量(如表 2 所示),进而计算了平面失配能量如表 3 所示。结果表明失配区域可能导致相邻的键断裂,导 致原子位置互换,原子堆垛顺序被打乱。DMLF 模型展示出失配区域的失配平面不会相互作 用。APB(111)和 APB(001)的失配能差异很大,并且 APB(111)的能量较低,说明该机 制将主导从(111)滑移面到(001)滑移面的 1/2<110>螺旋位错的交叉滑移的形变过程。 由于(001)滑移面的位错滑移 Peierls-Nabarro 应力较高,因此位错被停止,并能够在高温 下增强材料强度。

Proximate Structure	Lattice Parameter of the L12 Phase (Å)	Energy Per Atom (eV)
$\gamma_a'$ SQS-1	3.5131	- 7.05733
$\gamma_a'$ SQS-2	3.5131	- 7.04530
DO <sub>23</sub> SQS-1	3.5131	- 7.08284
DO <sub>23</sub> SQS-2	3.5131	- 7.10469
DO <sub>24</sub> SQS-1	3.5131	- 7.03734
DO <sub>24</sub> SQS-2	3.5131	- 7.07848
$\chi$ SQS-1	3.5131	- 7.05577
$\chi$ SQS-2	3.5131	-7.07806
$\gamma_a'$ SQS-1	3.5156	- 7.05846
$\gamma_a'$ SQS-2	3.5156	- 7.04609
DO <sub>23</sub> SQS-1	3.5156	- 7.08324
DO <sub>23</sub> SQS-2	3.5156	- 7.10561
DO <sub>24</sub> SQS-1	3.5156	- 7.03821
DO <sub>24</sub> SQS-2	3.5156	- 7.07810
$\chi$ SQS-1	3.5156	- 7.05683
$\chi$ SQS-2	3.5156	- 7.07902

表 2 被约束在 L12相晶格参数下的各失配平面结构的能量

### 表 3 被约束在 L12 相晶格参数下各失配平面结构的失配能

Planar Defect	Burgers Vector	Local Structure	PFE Formula from DMLF Model	PFE (mJ m <sup>-2</sup> )
APB(111)	$\frac{1}{2}\langle 1\overline{1}0\rangle$	γa	$\gamma_{a1} = 2\rho_{111}\Delta E_{\gamma a',L12}$	$163 \pm 42$
APB(001)	$\frac{1}{2}\langle 1\overline{1}0\rangle$	D0 <sub>23</sub>	$\gamma_{a0} = 4\rho_{100}\Delta E_{DO23,L12}$	$-156 \pm 132$
SISF(111)	$\frac{1}{2}(11\overline{2})$	$D0_{24}$	$\gamma_s = 4\rho_{111}\Delta E_{DO24,L12}$	$251 \pm 280$
CSF(111)	$\frac{1}{6}\langle 11\overline{2}\rangle$	χ	$\gamma_c = 2\rho_{111} \left( \Delta E_{DO24,L12} + \Delta E_{\chi,L12} \right)$	$195 \pm 148$





## 4. 总结与展望

本案例中,作者采用激光网状成型技术制备了 AlCoCrFeNi<sub>21</sub>共晶高熵合金。通过扫描电 镜和原子探针层析成像对材料进行了检测,确定了材料的成功合成。随后作者分别在室温、 400°C、600°C 和 800°C 下对 AM HEA 材料进行了应变速率压缩试验,了解了 AM EHEA 在室 温和高温(HT)下的变形行为。最后利用 DFT 方法计算了扩散多层失配(DMLF)模型,并 解释了变形中位错滑移的机理,这些信息对于探索新型 Ni 基共晶高熵合金材料的设计和优化 具有重要的指导意义。

参考文献: (对应标准案例-125) DOI: https://doi.org/10.1007/s11661-022-06777-0

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA MT





# Refractory high-entropy alloys HfNbTaTiZr 及 Hf<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>Zr 理论研究

关键词: Refractory high entropy alloys、HfNbTaTiZr、热力学性质、DFT

### 1. 案例背景

生物材料由于具有高强度、生物相容性、耐腐蚀及耐磨性等特性,引起人们广泛关注。 常用的生物学合金包括 316L、不锈钢、CoCrMo、Ti6Al4V 和钛基合金等,这些材料对体液较 敏感、易腐蚀,长期使用会释放出有毒金属离子(Ni、Cr、Co和Al)。因此有必要设计出具 有平衡机械性能、高强度、高耐腐蚀性和生物相容性的金属合金。Refractory high entropy alloys(RHEAs)是一种新型金属合金,与传统金属合金相比,RHEAs由合金化难熔元素组 成。RHEAs具有非过敏性、无毒和耐磨性等特点,在生物医药领域具有巨大应用潜力。本案 例中,作者通过第一性原理密度泛函理论(DFT)计算两种 RHEAs:HfNbTaTiZr及 HfosNbosTaosTitsZr的电子性质、机械性质和热力学性质,并进行比较,两种 RHEAs的晶格常 数、密度、杨氏模量和维氏硬度等于实验值一致。

### 2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA 中 SQS 创建了 bcc 相两种 RHEAs 结构: HfNbTaTiZr 及 HfosNbosTaosTi1sZr; 并采用 Supercell Builder 功能创建 RHEAs 超胞体系, 超胞体系包含 100 个原子。随后作者采用 MedeA-VASP 模块中 GGA-PBE 方法对两种 RHEAs 进行结构优化并 计算电子性质, 其中采用截断能 500 eV; K 点: 4x3x3; 采用 MedeA-MT 模块分析力学性质 及热力学性质。

### 3. 结果与讨论

### 3.1 结构分析



作者通过 MedeA SQS 创建了 bcc 相两种 RHEAS 结构: HfNbTaTiZr 及 Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr, 结构见图 1。随后采用 MedeA-VASP 模块中 GGA-PBE 方法对 HfNbTaTiZr 及 Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr 进行结构优化, 晶格参数值见图 2。从图中可知, HfNbTaTiZr 理论计算得到的晶格参数为 3.403 À, 等于实验值 3.4 À; Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr 晶格 参数, 计算值为 3.391 À, 实验值为 3.405 À。合金原子浓度从等摩尔到非等摩尔, 降低了合 金的原子尺寸; 合金尺寸降低是晶格收缩的原因, 从而导致 Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr 晶格参数计算 值降低。



图 1 HfNbTaTiZr 及 Hf0.5Nb0.5Ta0.5Ti1.5Zr 晶胞结构



3.2 力学及热力学性质分析





为更深入了解两种 RHEAS 结构,作者通过 MedeA-MT 模块分析两种 RHEAS 结构力学及 热力学性质。力学性质中计算得到体模量 B、剪切模量 G、杨氏模块 E 及泊松比v,见图 3。 两种 RHEAs 结构的弹性常数 C11、C12 和 C44 满足 Born 稳定性标准,说明 HfNbTaTiZr 及 Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr 晶体结构机械稳定。HfNbTaTiZr 硬度为 2.92 GPa,高于

Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr;可能是混合物效应导致金属合金性能发生变化。根据 Pugh's 规则,韧性 材料 B/G > 1.75; 脆性材料 B/G < 1.75,两种 RHEAs 合金 B/G 值均大于 1.75,说明这些 RHEAS 合金具有延展性。此外,Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr 具有较低的弹性模量,泊松比略高,表面 其具有更好的塑性性能,是一种潜在的骨植入合金。

Name of alloy	ρ	В	G	Е	$H_{\nu}$	ν	B/G
HfNbTaTiZr (this work)	9.96	119	35	97	2.92	0.36	3.35
Exp. [33]	9.94 [29]	134 [32]	42 [29]	$112.74 \pm 4.66$	$3.14\pm0.12$	0.40[32]	
	9.92 [32]		38.5 [71]	97.9 ± 6.9 [71]			
Hf <sub>0.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> Ta <sub>0.5</sub> Ti <sub>1.5</sub> Zr (this work)	8.26	111	31	86	2.49	0.37	3.56
Exp. [33]				$98.57\pm4.18$	$3.02\pm0.11$		

#### 图 3 两种 RHEAs 力学性质

为了将合金用作高温材料,研究合金在不同温度下热力学稳定性非常必要。作者通过 **MedeA-MT** 进一步分析两种 RHEAs 热力学性质,图 4 为线性热膨胀系数( $\alpha_L$ )。从图中可 知,Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr 的 $\alpha_L$ 值在 70 K 之前与 HfNbTaTiZr 相同,随着温度超过 100 K 后, $\alpha_L$ 值 变得更高。 $\alpha_L$ 与材料熔融温度成反比,Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr 的熔融温度高于 HfNbTaTiZr,导致  $\alpha_L$ 随温度的升高而增加。Hf<sub>05</sub>Nb<sub>05</sub>Ta<sub>05</sub>Ti<sub>15</sub>Zr 的德拜温度( $\theta_D$ )和热膨胀系数( $\alpha_L$ )都高于 HfNbTaTiZr,说明它具有更好的热力学性能。







## 4. 总结与展望

本案例中,作者通过 DFT 方法研究了两种 RHEAS 合金:HfNbTaTiZr 及 Hf<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>Zr 晶体结构、力学性质及热力学性质。力学性质计算表面两种 RHEAs 合金具有机械稳定性,且 两种 RHEAs 的晶格常数、密度、杨氏模量和硬度计算值与实验值一致。同时发现 Hf<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>Ti<sub>1.5</sub>Zr 具有较低的杨氏模块、高塑性和更好的热力学性能,是生物医学应用材料 中潜在候选者。本案例的研究具有非常重要的科学意义,DFT 理论计算提供了对生物医药材 料高效研究方法,有助于进一步发现更多生物医药材料。

参考文献: (对应标准案例-137) Uttam Bhandari, Hamed Ghadimi et al. Computational exploration of biomedical HfNbTaTiZr and Hf0.5Nb0.5Ta0.5Ti1.5Zr refractory high-entropy alloys. Mater. Res. Express 8 (2021) 096534

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA MT





# MedeA 在金属合金领域之涂层材料中的应用

低碳钢 B4C/Fe 纳米复合涂层:实验与理论计算研究 关键词:复合涂料、B4C/Fe、热力学性质、MedeA VASP、

### 1. 研究背景

激光表面工程(LSE)能在多种金属材料上制备涂层,是一种成熟制备涂层技术。LSE 技术已被用于不同基底上制备纳米复合材料和金属基复合材料(MMC)涂层。这些涂层具 有冶金结构、基底与涂层界面 Eu 裂缝等特点,可应用于耐磨、耐腐蚀、高温环境中等场合。 陶瓷由于具有高硬度、高强度、低密度和高温稳定性等特点,是腐蚀环境中的理想材料。碳 化硼(B4C)是一种结构陶瓷,硬度仅次于金刚石和立方氮化硼(cBN),具有很高的热稳定、 低密度(2.52 g/cm3)。高温下碳化硼比硼化铁稳定性低,较难在涂层中加入 B4C,因此作者 采用 LSE 技术合成低碳钢 B4C/Fe 纳米复合涂层。本案例中,作者先采用 LSE 技术合成低碳 钢 B4C/Fe 纳米复合涂层,然后通过第一性原理分析了其结构的稳定性,并分析了热力学稳 定性。

### 2. 建模与计算方法

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 中的 InfoMaticA 分别搜索了 rhombohedral 型 B<sub>4</sub>C、 tetragonal 型 Fe<sub>2</sub>B、orthorhombic 型 Fe<sub>3</sub>C 结构,随后采用 Supercell Builder 创建了各结构超 晶胞。作者采用 MedeA-VASP 模块中对不同体系进行结构优化,接着采用 MedeA-Phonon 模块分析各结构热力学稳定性。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1 B<sub>4</sub>C/Fe 涂层结构分析

作者通过 LSE 技术合成低碳钢 B4C/Fe 纳米复合涂层,采用 SEM、TEM、X-ray diffraction spectra 实验技术对涂层的相演变和微观结构进行了表征,微观结构表征发现,细枝状结构是 由纳米尺寸 B4C 析出 α-Fe 组成,而枝晶间主要为 Fe2B 和 Fe3C 两相,TEM 图像分析见图 1。只有在高功率、高扫描速度下才能观测到涂层中 B4C,分析 B4C、Fe2B 及 Fe3C 各相稳定 性,需借助密度泛函理论。作者采用 MedeA-VASP 模块对 B4C、Fe2B 及 Fe3C 各结构进行 优化,采用的结构见图 2。






图 1 B4C/Fe 纳米复合涂层 TEM 图像



图 2 B4C、Fe2B、Fe3C 结构

3.2 热力学性质分析

接着作者采用 MedeA-Phonon 模块研究了 Fe2B、B4C 及 Fe3C 热力学性质,各相亥姆



霍兹能对温度函数见图 2。从图中可知, Fe<sub>3</sub>C 和 Fe<sub>2</sub>B 在高温下具有较低的自由能,而 B<sub>4</sub>C 自由能较高; B<sub>4</sub>C 相比 Fe<sub>3</sub>C 和 Fe<sub>2</sub>B 相稳定性低。LSE 技术能限制 Fe 含量,同时限制 B<sub>4</sub>C 分解,反应形成更稳定的 Fe<sub>3</sub>C 和 Fe<sub>2</sub>B 相。



图 2 Fe<sub>2</sub>B、B<sub>4</sub>C、Fe<sub>3</sub>C 亥姆霍茲能对温度函数

### 4. 总结与展望

本案例中,作者通过 LSE 技术合成低碳钢 B4C/Fe 纳米复合涂层,采用 SEM、TEM、Xray diffraction spectra 实验技术对涂层的相演变和微观结构进行了表征,然后采用第一性原 理分析 B4C、Fe2B 及 Fe3C 各结构,并进一步分析热力学稳定性,发现 B4C 相比 Fe3C 和 Fe2B 相稳定性低,跟实验结果一致。本案例的研究具有非常重要的科学意义,为日后进一步研究 复合涂层材料打下了坚实的基础。

#### 参考文献: (对应标准案例-51)

R. Salloom, et. al. *Laser surface engineering of B<sub>4</sub>C/Fe nano composite coating on low carbon steel: Experimental coupled with computational approach.* Materials and Design 190 (2020) 108576

#### 使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-Phonon





# MedeA 在金属合金领域之涂层材料中的应用

# 核反应堆堆芯结构材料与涂层界面的稳定性研究

关键词:核反应堆堆芯,涂层,界面, 锆合金

#### 1 案例背景

错(Zr)合金因其优异的力学性质,良好的抗氧化性与抗辐照性能,广泛运用于核反应 堆的堆芯材料中。然而,在高温条件下堆芯材料表现出高温氧化行为并产生大量氢气。为了 提高堆芯材料的高温稳定性,采取在锆合金表面镀上保护性的涂层措施。ZrC 因其出色的综 合性能,被认为是锆合金表面涂层的首先材料。本案例比较了 ZrC 与 Zr 两种不同取向界面的 热力学与力学稳定性。Zr(0001)-ZrC(100)界面相比 Zr(0001)-ZrC(110)界面能低,更加稳定; 形成 Zr(0001)-ZrC(110)界面时,Zr 与 C 之间的电荷转移更加明显,导致 Zr(0001)-ZrC(110)界 面的分离功高于 Zr(0001)-ZrC(100)的分离功。单轴拉伸测试显示,两界面都在 Zr 侧发生断 裂,Zr(0001)-ZrC(100)界面抗拉强度高于 Zr(0001)-ZrC(110),而 Zr(0001)-ZrC(110)在拉伸过 程表面出两步变形行为,显示出较好的塑性。

#### 2 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 数据库搜索到 Zr 和 ZrC 晶胞结构;采用 Surface Builder 创建 Zr(0001), ZrC(001)与 ZrC(110)表面;采用 Supercell Builder 对三个 表面模型进行 5 x 5 扩胞;为了进一步分析界面性质,作者采用 Interface Builder 模块构建 Zr(0001)-ZrC(100)界面及 Zr(0001)-ZrC(110)界面。

以上结构均采用 MedeA VASP 模块进行优化,同时计算总能、Bader 电荷、态密度 (DOS)等电子性质。MedeA VASP 计算中使用 GGA-PBE 泛函,截断能为 520 eV,能量收 敛标准为 1.0 x 10<sup>-5</sup> eV;力收敛标准为 0.02 eV/Å;针对锆合金,展宽方法为一阶 Methfessel-



Paxton 方法, 展宽为 0.2 eV。对于 Zr(0001)-ZrC(100)与 Zr(0001)-ZrC(110)界面, K 点基矢分

别5x1x1,4x2x1。界面粘着性能采用 MedeA Deformation 模块沿界面的 c 轴方向进行 单轴拉伸分析。

## 3 结果与讨论

3.1 界面结构与界面稳定性

	Zr(0001)-ZrC (100)	Zr(0001)-ZrC (110)
Interface mismatch denoted by the lattice changes on metallic Zr slab	Δ <i>a</i> =+3.5%	
$\Delta b{=}{-}0.4\%$ $\Delta b{=}{-}4.9\%$	Δ <i>a</i> =+3.4%	
Maximum interface atomic strain after fully relaxation	±0.06	±0.17
Periodic distortion distance along <i>b</i> -axis, Å Interface energy, $J/m^2$	16.6 2.34	11.2 2.99

表1 两种不同 Zr-ZrC 界面的界面能与界面错配度对比

为了分析 Zr(0001)-ZrC(100)与 Zr(0001)-ZrC(110)界面稳定性,作者通过 MedeA VASP 模 块计算各界面的原子受力、界面能等,详见表 1。表 1 为两种界面的界面能与界面错配度。 结果表明,Zr(0001)-ZrC(100)界面中原子的应力小于 Zr(0001)-ZrC(110)中原子的应力, Zr(0001)-ZrC(100)界面的界面能低于 Zr(0001)-ZrC(110)界面,说明 Zr(0001)-ZrC(100)界面更 加稳定。图 1 为界面模型中原子的应力,形成界面后主要是 Zr 基体侧的原子发生畸变。



图 1 两种界面结构驰豫后原子的应力。正负值表示原子受拉或压应力。





3.2 界面电子结构

作者通过 MedeA VASP 模块分析各界面电子性质,如分波态密度(PDOS)及电荷转移 (Bader Charge)。图 2 为 Zr(0001)与 ZrC(100)界面模型中 Zr 或 C 原子的 PDOS。图 2(a) 中,对于 Zr 块体相来说,Zr 原子之间呈现明显的金属键;而 ZrC 中 Zr-d 与 C-p 轨道存在强 烈的杂化效果。经过驰豫形成稳定界面后,相比图 2(c)非畸变区,图 2(b)中畸变区的 Zr-C 之 间能级位于-5~-1 eV 的 PDOS 明显减少,而-10~-9 eV 能级之间的 PDOS 明显增加,表明在 界面处形成 Zr-Zr 金属键。图 3 为 Zr(0001)与 ZrC(110)界面模型中 Zr 或 C 原子的 PDOS 结果 与图 2 中相似,不同点在于,Zr(0001)-ZrC(110)界面中 Zr-d 与 C-p 轨道的杂化更加强烈。



图 2 Zr(0001)-ZrC(100)界面中原子的 PDOS: (a) 块体相,(b) 界面畸变区,(c) 非畸变区



图 3 Zr(0001)-ZrC(110)界面中原子的 PDOS: (a) 块体相, (b) 界面畸变区, (c) 非畸变区



#### 表 2 界面处原子电荷转移

	Zr <sub>Zr</sub>	$Zr_{ZrC}$	$C_{ZrC}$
Zr(0001)-ZrC(100)	-0.45	0.21	0.10
Zr(0001)-ZrC(110)	-0.94	0.39	0.15

表 2 是两界面中界面处原子的 Bader 电荷转移数据。从表 2 中可以看到,电子从金属 Zr 传递到 ZrC 侧,在 Zr(0001)-ZrC(110)界面中更加明显。尽管 Zr(0001)-ZrC(110)界面处具有更 强的轨道杂化与电荷转移效果,但是其错配度更大,错配能对界面能的贡献更多,导致了其 具有更高的界面能。

3.3 界面粘着性能

3.3.1 分离功

界面的分离功可以用来描述界面的粘着性能与断裂。Zr(0001)-ZrC(100)界面在界面处的分 离功低于 Zr(0001)-ZrC(110)在界面处的分离功,这与电子结构分析内容相符。Zr(0001)-ZrC(110)在界面处的原子有更多的电子转移说明,在界面处形成更强的化学键,因而分离功 更大。经过测试,两种界面最终断裂失效时均位于第一层 Zr 位置(Zr1,见图 4),此时分离功 最低。



图 4 Zr-ZrC 界面模型不同位置的分离功

3.3.2 单轴拉伸

分离功是理想情况下的断裂。实际的断裂失效采用拉伸变形模拟更加合理,因此作者采用 MedeA Deformation 模块对界面进行拉伸变形模拟。图 5 是两种界面沿 c 方向单轴拉伸



的应力应变曲线。从图 5 可以看到, Zr(0001)-ZrC(100)拉伸强度高于 Zr(0001)-ZrC(110), 最 终断裂时,可以发现两种界面均在 Zr 侧的第一层原子断裂,与分离功的分析一致;不同的 是,Zr(0001)-ZrC(110)界面出现两步断裂的机制,第一步断裂与 Zr(0001)-ZrC(100)相同,第 二步断裂发生在 Zr 金属一侧。



图 5 Zr-ZrC 界面模型单轴拉伸模拟的应力应变曲线(a)Zr(0001)-ZrC(100), (b)Zr(0001)-ZrC(110) 4 总结与展望

本案例中作者计算了 Zr 与 ZrC 两种可能界面的界面能、分离功,以此判断两种界面的稳 定性,并从轨道杂化与电荷转移的角度来解释两者稳定性之间的差异,最后采用单轴拉伸测 试进一步阐明两界面在受力时变形机制,并观察到 Zr(0001)-ZrC(110)两步变形机制。此研究 深入分析了堆芯材料与表面涂层之间的界面强度及其原因,对堆芯表面改性、提高堆芯高温 性能具有重大意义。

#### 参考文献: (对应标准案例-118)

DOI: 10.1016/j.susc.2021.121895

### 使用 MedeA 模块:

- MedeA Environment
- MedeA Interface Builder
- MedeA VASP
- MedeA Deformation





# MedeA 在金属合金领域之涂层材料中的应用

# 高通量筛选新型涂层材料 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>

关键词:涂层,TiC,TiN,高通量

#### 1 案例背景

TiC 与 TiN 因其具有高硬度、高熔点、抗腐蚀与磨损性能,在涂层领域备受关注。然而 TiC 的脆性与 TiN 相对低的硬度限制了其应用。TiC<sub>\*</sub>N<sub>1-\*</sub>则具备 TiC 与 TiN 两者的优点,表现出 优异的涂层性能,被认为是富有潜力的涂层或切削材料。本案例筛选了不同碳氮比的 TiC<sub>\*</sub>N<sub>1-\*</sub> 材料,得到了二元相图,并预测了这些基态结构的热力学稳定性、高温稳定性、硬度等。结 果表明三元 TiC<sub>\*</sub>N<sub>1-\*</sub>材料的热力学性能相近,力学性能及硬度优于纯 TiC 或 TiN 的性能。

#### 2 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 数据库搜索到 TiC 晶胞结构;基于 MedeA VASP 模块采用 MedeA UNCLE 自动生成批量的不同碳与氮含量的 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>结构,进 行高通量结构优化,计算总能并绘制基态相图;采用 MedeA MT 计算材料的热力学性质;采 用 MedeA Phonon 计算材料的声子谱;采用 MedeA VASP 计算材料的总能量及电子性质, 如分波态密度 (PDOS) 等。MedeA VASP 计算中使用 GGA-PBE 泛函,截断能为 500 eV,能 量收敛标准为 1.0 x 10-5 eV,展宽方法为线形四面体方法;K 点间隔为 0.25 1/Å,且包含 Gamma 点。

#### 3 结果与讨论

#### 3.1 基态相图与声子散射

作者采用 MedeA UNCLE 模块预测不同碳含量的 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>结构。图 1 为不同碳含量时 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>的基态相图,负的形成能说明这些三元结构在热力学上是稳定的。尽管形成能计算是 0 K 下的,但是碳与氮原子的无序性导致的混合熵以及常温下的晶格振动可能提高材料的热力





学稳定性。为了进一步证明预测结构的高温稳定性,作者采用 MedeA Phonon 计算了九个最 稳定结构的声子散射图谱,见图 2。声子散射图谱中没有负频率的声子,说明预测的九个结 构在高温下也是稳定的。



图 1 碳含量变化时 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>的基态相图相图



图 2 基态相图中预测的九个稳定结构的声子散射图谱

3.2 弹性性质、硬度与热力学性质

作者采用 MedeA MT 模块计算九个稳定结构的弹性常数与热力学性质。弹性常数结果 表明所有结构都是力学稳定的。通过经验公式 *A<sup>U</sup>*=5*G<sub>U</sub>/G<sub>R</sub>-B<sub>U</sub>/B<sub>R</sub>-6*(*G*,与 *B*分别为剪切模 量与体积模量,下角标 *V*与 *R*分别表示 Voigt 与 Reuss 近似下的模量)计算材料的弹性各





向异性,表明三元 TiC<sub>\*</sub>N<sub>1-\*</sub>结构的弹性各向异性极低。同时采用 Pugh 与 Poisson 比值衡量 最稳定结构的塑性/脆性。所有稳定结构的 Pugh 值小于 1.75,说明材料为脆性材料;且 Poisson 值低于 0.3 也说明材料为脆性材料。断裂韧性 KIC 用于衡量材料对裂纹扩展的抵抗 力。作者采用经验公式  $K_c = V_0^{1/6} G/(B/G)^{1/2}$ (其中  $V_0$ 为每个原子的体积)衡量材料的断裂韧 性,发现相比 TiC 与 TiN,三元 TiC<sub>\*</sub>N<sub>1-\*</sub>结构的断裂韧性有显著提升。硬度是材料抵抗弹性 与局部塑性变形的关键性能。根据经验模型,作者计算了三元 TiC<sub>\*</sub>N<sub>1-\*</sub>结构维氏硬度。三元 TiC<sub>\*</sub>N<sub>1-\*</sub>结构的维氏硬度随 N/C 比值的降低而增加;当 N/C 比值处于 1/1~1/5 的范围时,硬 度达到较高值。



图 3 不同 N/C 比下,三元 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>结构的维氏硬度

作者采用 MedeA MT 计算了三元 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>结构 Debye 温度、热容与热膨胀系数。三元 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>结构 Debye 温度高于纯 TiC 或 TiN 的 Debye 温度; 三元 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>结构的热容介于 TiC 与 TiN 之间; 三元 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>结构的膨胀系数则低于 TiN 或者 TiC, 且对 N/C 比值不敏感。。 3.3 电子结构

作者采用 MedeA VASP 计算了三元 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>结构的 PDOS 来分析不同 N/C 比对性质的影响。在图 4 中, 纯 TiN 或 TiC 在 Fermi 能级处主要由 Ti 与非金属原子之间的 *p-d* 轨道杂化贡献, 同时存在部分 Ti-Ti 金属键, 而 Ti-Ti 金属键被认为对弹性性质与硬度不利。对于三元





TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>结构的,随着 N/C 比降低,整个 PDOS 逐渐向高能级方向迁移;而 Fermi 能级处的 DOS 则降低。当 N 逐渐替换 C 时,氮引入了更多电子可以提升材料的弹性性质。当氮含量过 高时,氮具有更强的电负性可以弱化 C-*p* 与 Ti-*d* 轨道之间的杂化,降低结构的稳定。因此, 需要有一个合适的氮含量以便三元结构材料在稳定性与力学性能之间得到平衡。作者认为 0.5 的 N/C 比是合适的。



图 4 纯 TiC、TiN 与三元 TiC<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>的 PDOS

### 4 总结与展望

本案例中作者通过高通量计算筛选了不同 N/C 比的三元 TiC<sub>\*</sub>N<sub>1\*</sub>结构,获得了三元 TiC<sub>\*</sub>N<sub>1</sub>. \*结构的基态相图,并通过声子散射图谱,证明了基态相图中结构的高温稳定性。同时还计算 了最稳定结构的弹性性质、硬度与热力学性质,并结合电子结构解释了 N/C 比与力学性质之 间的关系,并提供了合适的 N/C 值。此研究从材料合成的角度,采用高通量计算筛选了具有 更高力学性能的涂层材料,为实验合成指明方向,提供依据,缩短材料开发流程,对新材料 开发具有重大意义。

### 参考文献: (对应标准案例-121)

J. Phys.: Condens. Matter 33 155701

#### 使用 MedeA 模块:

- MedeA Environment
- MedeA UNCLE
- MedeA VASP
- MedeA MT
- MedeA Phonon





# MedeA 在金属合金领域之机器学习中的应用

# 金属 Zr 的机器学习势函数

关键词:核工业、金属、机器学习、MLP

#### 1. 案例背景

金属锆(Zr)及其合金在和工业中具有广泛的应用,其变形、断裂和辐照损伤等力学性能需要在原子尺度上进行计算。其中,影响力学性能的缺陷需要借助原子间势进行分子动力学模拟,但 Zr 现有经验势不够完整,无法扩展到合金、氧化物和氢化物,尤其对广义层错能

(GFSE) 描述不够准确。为了解决这一问题,作者在 Behler-Parrinello 框架内开发了 Zr 的神经网路机器学习势函数(NNP),对体相、表面、点缺陷、位错等结构均有涉及,使得复杂体系的长时间模拟成为可能。

#### 2. 建模与计算方法

(1) 训练集



由于力学性质是研究重点,因此初始训练集主要包含 Zr 的各类应变结构(应变小于平衡 晶格参数的 6%)、不同晶相(hcp、fcc、bcc 和六方ω相)、堆垛层错结构和空位结构,其中 图 1 显示了 hcp 结构可以产生层错的几种滑移面。作者在 MedeA Environment 中创建了这 些结构,然后用 MedeA VASP 对上述结构进行 1000 K 下的分子动力学模拟,轨迹中的结构 也加入训练集。最终的数据集由 1875 个结构组成,共包含 96981 个原子,涵盖了各类局部 原子环境。为了避免尺寸效应,结构原子数从 20 到 216 不等。





#### (2) DFT 参数

训练集内结构使用 MedeA VASP 进行 DFT 计算,得到精确能量,计算时选用基于广义 梯度近似(GGA)的 PBE 泛函,设置的平面波截断能为 520 eV, K 点为间距 0.2 Å<sup>-1</sup>的 Monkhorst-Pack 网格、选用 Gaussian 积分、展宽为 0.05 eV。

#### 3. 结果与讨论



#### 3.1 机器学习势训练



使用 MedeA MLPG 结合 MedeA HT-Launchpad 进行 Zr 机器学习势训练, 共产生 10 个 NNP,对它们进行编号。多次试验后,选取了能够精确描述体相、表面和点缺陷 Zr 特性的描 述符,由 80 个对称性函数组成,局部半径截断值为 7 Å。在训练生成的 10 个 NNP 中, NNP4 的各项误差最小。图 2 显示了 NNP4 相对 DFT 的能量和力的误差分布直方图。90%的能 量误差低于1 meV/atom,与 DFT 精度相当。力的均方根误差为 60.58 meV/Å,除去实际上 极少遇到的过高应变结构外,大部分结构的误差都在可接受范围内。

#### 3.2 力学性质计算

作者基于 EAM、NNP4 势和其他 NNP 势, 分别采用 MedeA LAMMPS 结合 MedeA MT 模块计算了 hcp-Zr 结构的弹性常数、表面能、层错能等性质,将得到的结果与 DFT 结果对 比,得到的误差如图 3 所示。总体而言,NNP4 的结果相比 EAM 势更接近 DFT 的计算结果。







图 3. NNP4、其他 NNP、EAM 计算得到的材料晶格参数和力学性质与 DFT 相比的百分比误差。 不同滑移面的 GSFE 在预测塑性行为方面非常重要,因为它们能够显著影响位错结构、 能量和滑移模式。图 4显示了 DFT、NNP 和 EAM 计算得到的沿着 Basal、Prismatic I-w、 Pyramidal I-w 和 Pyramidal II 滑移面的 GSFE 曲线。NNP 对大部分滑移面的细节描述较好, 而且准确预测了局部极小值,在所有 NNP 中 NNP4 总体表现最好。



图 4. NNP4、其他 NNP、EAM 计算得到的不同滑移面的 GSFE 曲线。





金属的可塑性主要取决于位错,边缘位错对于所有滑移平面都是稳定的,但相同的螺旋 位错可以存在于几个不同的平面上。因此,对所有位错结构的准确描述是非常重要的。螺旋 位错在给定平面上的稳定性主要由层错能决定。Zr 的 NNP4 机器学习势在这方面效果显著, 预测了 hcp-Zr 中大多数边缘位错的合理结构,而 EAM 势没有考虑 Pyramidal 滑移面的稳定 堆垛层错能。

#### 3.3 缺陷结构预测

NNP4 还预测了训练集中没有包含的 Zr 孪晶界面的结构,并且精确计算了它们的能量, 其中最稳定的 4 个结构如图 5 所示, C-II 晶界能量最低。







图 6. 用 NNP4 获得的尖锐裂纹尖端区域示意图,其中红色、绿色和黄色圆圈分别代表 hcp、fcc 和二十面 体结构的原子,白色圆圈代表不能归类为任何结构的原子。





裂纹结构是获得相关临界应力强度因子的关键参考结构,但因其结构复杂,在DFT 尺度 下并不足以研究裂纹性质,因此需要在分子动力学尺度下进行结构预测和计算。借助 MedeA LAMMPS 进行基于 NNP4 机器学习势的分子动力学模拟,得到裂纹几何形状如图 6 所示,其 中 Basal II 体系出现了无序的结构,类似于 Pyramidal II 位错。

#### 4. 总结与展望

作者开发了一种基于 Behler-Parrinello 框架的 NNP4 机器学习势函数,能够描述金属 Zr 的复杂局部化学环境,能够准确预测位错、孪晶边界和裂纹结构,用于分子动力学模拟,并 在 DFT 精度下计算能量和力学性质。未来的工作会将现有的 NNP 框架扩展到 Zr-H 和 Zr 合 金,有希望解决 Zr 合金在核反应堆中的关键应用问题。

参考文献: (对应标准案例-119) https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.063804

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA LAMMPS
- MedeA MT
- MedeA HT-Launchpad
- MedeA MLP
- MedeA MLPG





# MedeA 在金属合金领域之机器学习中的应用

# 利用神经网络训练金属铝的势函数

关键词:金属、机器学习、MLP、分子动力学

#### 1. 案例背景

铝合金因为重量轻、易加工、耐磨等特性常被用做航空、汽车等行业的结构材料,因此 有必要研究其力学性质和缺陷形成机制。对这些性质的研究如果使用密度泛函理论

(DFT), 会消耗大量计算资源。该案例基于神经网络方法, 在 Behler-Parrinello 框架内开发 了金属铝的神经网络势函数(NNP), 能够在保持 DFT 精度的同时, 更高效地计算层错能量 曲线、熔点、密度等参数和径向分布函数、声子色散曲线, 与 DFT、其他力场结果以及实验 值对比, 表现良好。

#### 2. 建模与计算方法

(1) 训练集

作者首先在 MedeA Environment 中借助 InfoMaticA 工具检索了铝的 fcc、hcp 和 bcc 相,并借助流程图产生了铝的 48 种单轴应变结构、16 种各向同性变形结构、24 种角度扭曲 结构,应变均小于平衡晶格参数的 6%;此外,还加入了由 MedeA VASP 模块在 300-400K 下 进行的分子动力学模拟轨迹。最终的数据集由 8010 个结构组成,其中 7269 个结构为训练 集,741 个结构为测试集。

(2) DFT 参数

训练集内结构使用 MedeA VASP 结合 MedeA HT-Launchpad 进行高通量 DFT 计算,得 到精确能量,计算时选用基于广义梯度近似(GGA)的 PBE 泛函,设置的平面波截断能为 350 eV,K 点为间距 0.2 Å<sup>-1</sup>的 Monkhorst-Pack 网格,选用 Gaussian 积分,展宽为 0.05 eV。

### 3. 结果与讨论





#### 3.1 机器学习势训练



#### 图 2. NNP 预测的能量和力相比 DFT 的误差。

使用 MedeA MLPG 模块进行金属铝的机器学习势训练,得到的 NNP 的能量平均绝对误差(MAE)为 0.84 meV/atom,均方根误差(RMSE)为 0.023 eV/Ang,均在合理范围内(图 1)。

#### 3.2 力学性质计算

作者基于 EAM、NNP,分别采用 MedeA LAMMPS、MedeA VASP 结合 MedeA MT 模 块计算铝材料的晶格常数、密度、弹性系数、体模量、剪切模量、杨氏模量等性质,将得到 的结果与 DFT 结果以及实验值对比,得到的误差如表1 所示。总体而言,NNP 表现良好。

Property	Experimental	DFT (present work)	NNP-Al (present work)	EAM (present work)	DFT [17]	ANI-Al	NN [18]	PINN [18]
	1 0 10 5013	(1.000	(1.0.00	1.050	1001	2-74	1 0 1 0 0	10005
Lattice constant	4.049 [31]	4.038	4.049	4.050			4.0409	4.0396
Density	2.7 [31]	2.7230	2.7008	2.6973				
C11	114.38 [32]	119.9	118.7	106.1	106	117	108	117
C 12	61.99 [32]	59.6	62.6	60.3	62.3	57.2	66	60
C44	31.61 [32]	40.5	42.7	28.2	31.6	30.4	25	32
Bulk modulus		79.7	81.3	75.5				
Shear modulus	24.8 [33]	36.0	36.1	25.9		29.9		
Young's modulus	70 [34]	93.9	94.3	69.8				

滑移面的广义层错能(GSFE)作为一个量化了剪切形变过程中两个相邻平面之间原子键 合时产生的能量变化的关键指标,在预测塑性形变的复杂动力学时非常重要。图2显示了本 案例的 NNP 计算得到的 GFSE 和其他工作以及实验值的对比, NNP 表现非常好。







图 2. NNP、DFT 以及其他工作得到的 GFSE 曲线对比。

#### 3.3 声子色散计算

借助 MedeA LAMMPS、MedeA VASP 结合 MedeA Phonon 模块,分别计算 DFT 和 NNP 所对应的声子色散曲线。两者之间一致性较强,但与实验值略有差异(可忽略,优先复 现 DFT 结果)。



图 3. NNP 计算得到的声子色散曲线与 DFT 以及实验值相比。

### 3.4 熔点和液相性质计算

在 MedeA LAMMPS 模块中,使用本工作训练的 NNP 对 AI 进行分子动力学模拟,得到

熔点(表 2)和熔融状态下的径向分布函数(图 4)与 DFT 结果、实验值几乎完全吻合。

-		
Pressure, GPa	Melting point, K (NNP-Al)	Melting point, K (Exp.) [61]
19.2	2072	$2050 \pm 80$
28.5	2376	$2280\pm90$
77	3700	$3700 \pm 150$

表 2. NNP 计算得到的熔点与实验值的对比。







图 4. NNP、EAM 计算得到的熔融铝的径向分布函数与 DFT 结果以及实验值的对比

### 4. 总结与展望

作者开发了一种基于 Behler-Parrinello 框架的 NNP 机器学习势函数,能够用于分子动力 学模拟,描述固态和液态金属铝的复杂局部化学环境,并在 DFT 精度下计算能量、密度、力 学参数和声子色散性质。该 NNP 因其良好的表现脱颖而出,为进一步研究变形、断裂和缺陷 形成机制奠定了基础。

### 参考文献: (对应标准案例-154)

https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2024.113159

#### 使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA LAMMPS
- MedeA MT
- MedeA HT-Launchpad
- MedeA MLP
- MedeA MLPG
- MedeA Phonon



# MedeA 在金属合金领域之元素偏析扩散中的应用

# 锆合金中不同掺杂元素对其氢化的影响

错及锆合金是轻水反应堆中的关键结构材料。锆合金的研究始于 20 世纪 50 年代初,但 对于这种材料在反应堆恶劣环境下的一些难题仍然没有明确答案。特别是锆合金材料的稳定 性,与反应堆中锆合金的氢化过程和氢化物的形成关系密切,但锆合金中掺杂成分与混入杂 质如何对其影响则尚未明确。此案例为 MedeA 原厂联合 MedeA 四家全球客户于 2014 年共 同发表。

本案例中,作者考察了在含 H 的 α-Zr 中掺杂不同元素 (Sn、Fe、Cr、Ni、Nb、O) 后, 各种掺杂元素在锆合金中产生的效应。同时基于从头量子力学和分子动力学中的原子间相互 作用势(力场)两种计算模拟方法,首次对锆合金中掺杂原子、H 原子、空穴、自间隙原子 的迁移机理给予了完整清晰的解释。首先,作者创建了上述元素以取代和间隙两种方式掺杂 到 α-Zr (纯相和含 H 原子) 的全部构型 (MedeA 中的 Crystal Builder、Surface Builder 和 Molecular Builder 可以实现); 然后,基于量子力学对各种掺杂模型的几何结构进行优化; 考察 α-Zr 掺杂前后尺寸变化; 对比不同掺杂原子在各种掺杂位的稳定性、对 α-Zr 及氢化锆 中 H 的溶解性影响、对自空穴及自间隙 Zr 原子的影响 (MedeA 中的 VASP 模块可以实现)。 最后,基于分子动力学计算方法研究了不同温度下锆合金中 H 原子、空穴、自间隙原子的 均方位移 MSD (MedeA 中的 LAMMPS、LAMMPS-EAM、LAMMPS-Diffusion 模块可以 实现)。

作者通过 MedeA 平台创建了各种掺杂模型 (原子数从 100 到 10000),并且实现了量子 力学、分子动力学及扩散性质的多尺度无缝计算。具体结果如下:

#### 表一 α-Zr掺杂Cr、Fe、Ni、Nb、Sn、O六种原子的关键性质

Behavior of atomically dispersed alloying elements and their effect on  $\alpha$ -Zr as computed from *ab initio*.  $\Delta E_{surf}$  is the energy difference between a location in the bulk and the (0001) surface. A negative energy means the surface is preferred.  $\Delta E_{GB}$  is the segregation energy from the bulk to a  $\Sigma7(0001)$  twist grain boundary. A negative value means the grain boundary is preferred. The values for both these segregation energies are taken from Ref. [29]. The effect on hydride stability is computed as the energy difference between inserting an alloying element into delta hydride  $Zr_2H_3$  vs. insertion in pure  $\alpha$ -Zr.

	Cr	Fe	Ni	Nb	Sn	0
Site preference	Subst.	Subst./interst.	Subst	Subst.	Subst.	Interst
Volume effect (%) for 1 wt%	-0.81	-0.72 (subst)	-0.85	-0.27	-0.06	1.26
$\Delta E_{surf}(kj/mol)$	-41	-32*	-64	5	-82	-36
$\Delta E_{GB}$ (kJ/mol)	-59	-67*	-60	-7	-13	31
Binds H (kJ/mol) (+is repulsion)	-26 <sup>b</sup>	-56 <sup>b</sup>	-18 <sup>b</sup>	2	3	1
Effect on hydride stability (k]/mol)	57 <sup>b</sup>	43 <sup>b</sup>	95 <sup>b</sup>	33	316	
Binds vacancy (k]/mol)	-12°	-74 <sup>c</sup>	-18 <sup>c</sup>	-5	-6	1
Interstitial to vacancy (k[/mol)d	-182	-142	-202	-305	-408	8
Binds interstitial Zr (k[/mol)	-270 <sup>e</sup>	-350°	-273°	-61	11	-5
Effect on a-loop formation	Reduce concer	stration of Zr interstitials reach	ing a-loops	Impede	Impedef	No evidence
Effect on c-loop formation	Enrich c-loops	with alloying elements		Impede	Impede <sup>†</sup>	No evidence

\* Fe at interstitial site in bulk Zr.

<sup>b</sup> Low spin state of element in substitutional site.

<sup>c</sup> Low spin state of element in substitutional site and adjacent to vacancy.

<sup>d</sup> Alloying element is moved from an interstitial site into a vacancy, thus filling the vacancy; low spin states.

<sup>e</sup> Low spin state of element in substitutional site swaps position with interstitial Zr.

f If present as atomically dispersed substitutional element.



### 1. 几何结构及尺寸变化(表一中第一行和第二行):

源 资 科 技

iotech(Shanghai) Ltd.

图一和图二为多种元素 (Cr、Fe、Ni、Sn、Nb、O) 以取代掺杂和间隙掺杂两种形式掺 杂到 α-Zr 后,经过优化后最稳定的平衡结构。表一中的前两行分别为每种掺杂元素倾向的 掺杂形式及掺杂后 α-Zr 的尺寸变化。其中 Cr、Ni、Nb、Sn 四种元素倾向于取代掺杂,O 倾向于间隙掺杂,而 Fe 以两种掺杂形式掺杂后结构稳定度几乎一致。掺杂后 α-Zr 的晶胞体 积变化: Cr、Fe、Ni、Nb 掺杂后体积均变小, Sn 掺杂后体积几乎不变,O 掺杂后体积变大。



图二 六种元素间隙掺杂a-Zr的平衡结构

2. 不同合金成分在a-Zr中最稳定的掺杂位置 (表一中第三行和第四行)

表一中第三行和第四行数据分别代表了将α-Zr中的掺杂原子由体相掺杂位移至表面或 晶界的体系总能变化 (正值为损失,负值为获得)。由此结果看出,除了Nb元素,其他五种 元素掺杂到α-Zr中后,均有从体相迁移至表面或晶界的趋势。比如Fe,Fe原子由体相间隙位 移至表面和晶界处,分别获得能量为32和67kJ/mol。

#### 3. 不同合金成分与a-Zr合金中溶解的H之间的相互作用 (表一中第五行)

表一中第五行数据显示了溶解在α-Zr合金中的H移至掺杂或杂质原子附近时的能量变化。



4. 不同合金成分对氢化物中H的溶解性的影响(表一中第六行)



图三 X轴为氢化物中H/Zr比例; Y轴为金属原子掺杂到氢化物和纯α-Zr合金中后体系总能量。Y 轴能量参考"0"值为在纯α-Zr合金中掺杂金属原子的体系总能。

如果一种合金成分在纯相中比在氢化物相中更稳定,则这种成分将会抑制 H 的析出, 有效提高 H 的溶解极限。图三表明 Ni、Cr、Fe、Nb 和 Sn 五种成分掺杂在纯α-Zr 中比在氢 化物相中更稳定。其中,在 ZrH<sub>2</sub>(H:Zr=2.0)中,五种合金体系稳定性最差。对于 Ni、Fe 和 Nb,在 Zr<sub>4</sub>H (H:Zr=0.25)中比在纯α-Zr 中稳定;对于 Cr,在 Zr<sub>4</sub>H、Zr<sub>2</sub>H (H:Zr=0.5)和 Zr<sub>4</sub>H<sub>3</sub> (H:Zr=0.75)中均比在纯α-Zr 中稳定。Sn 反而在纯α-Zr 相中比在所有氢化物相中都稳定。 因此,对于 Sn,在任何氢化物中,H 的溶解极限都比在纯α-Zr 相中高。对于 Ni、Fe、Nb, 除了 Zr<sub>4</sub>H (H:Zr=0.25),在其他氢化物中 H 的溶解极限都比在纯α-Zr 相中高。对于 Cr 只有 当对于 H:Zr>=1.0时,H 的溶解极限才比在纯α-Zr 相中高。

表一中第六行数据显示了在 Zr<sub>2</sub>H<sub>3</sub> 与纯 α-Zr 中引入一个掺杂原子后的能量变化。由此结 果看出, Sn 原子在两种体系中掺杂后的总能具有十分明显的区别,这就说明在 Sn 原子周围 区域,氢化物的聚集沉淀将被抑制,H 的溶解极限提高。其他几种掺杂原子也产生类似的效 应,但是没有 Sn 的效应明显。

#### 5. 不同合金成分与合金中空穴间的相互作用 (表一中第七行)

表一中第七行数据显示了不同合金成分由掺杂位移至空穴附近的体系总能变化。由此结 果看出,Fe、Cr、Ni、Nb、Sn五种原子对空穴均有吸引作用,而O原子对空穴既无吸引作用, 又无排斥作用。

#### 6. 不同合金成分与自间隙Zr原子间的相互作用 (表一中第八行)

表一中第八行数据显示了不同掺杂原子由取代位与自间隙Zr原子(SIA)位置互换后的体



系能量变化。由此结果看出,六种元素由取代掺杂位交换至SIA后,体系总能均降低,掺杂 原子与SIA之间存在较强的吸引作用。对于Cr、Fe、Ni,对SIA的吸引作用较强,在迁至SIA 位后,它们将会迅速迁移。对于Nb,对SIA的吸引作用较弱,而Sn最弱。

### 7. 分子动力学扩散性质 (均方位移, MSD)

对于Cr、Fe、Ni,三种原子为间隙掺杂时,具有极高的扩散速度。如图四,三种Zr合金 中掺杂原子在各个方向的MSD对时间的函数图像显示如下。此三种合金模型接近10,000个原 子,采用EAM势处理Zr与其他原子之间的相互作用势,扩散温度为600K。图四表明:Cr、 Fe、Ni三种原子在z轴方向均具有最高的扩散速度。在x轴和y轴方向,Ni的扩散速度比Cr和 Fe略快,在z轴方向,Ni在聚集成团簇之前速度较快,聚集成团簇之后速度基本不变。



图四 Cr、Fe、Ni三种元素掺杂到α-Zr中掺杂原子的均方位移

图五为500K,700K,1000K三种温度下,纯α-Zr、含0.5%Nb的α-Zr、含2.5%Sn的α-Zr 中三种体系中SIA的MSD,模型大小均在6400原子左右。对于0.5%Nb,SIA在各个方向的均 方位移最小。2.5%Sn合金体系中SIA的均方位移比掺杂Nb的体系大,但比纯α-Zr中SIA的均 方位移略小。三种体系中SIA的均方位移都随温度升高而增大。



**图五 纯α-Zr、含0.5%Nb的α-Zr、含2.5%Sn的α-Zr中SIA的均方位移(500K、700K、1000K)** 图六为纯α-Zr和含2.5%Sn的α-Zr中SIA的扩散系数对温度的曲线 (a代表基面方向,c代 表z轴方向),温度变化为400K~2000K,所有体系大小均为6400个原子左右。另外,作者通



过MedeA-LAMMPS-Diffusion模块基于分子动力学计算出了扩散能垒。对于α-Zr中的SIA, 其扩散能垒为3kJ/mol (a) 和5kJ/mol (b)。对于2.5%Sn的α-Zr中SIA,在700K以下能垒较低, 700K以上分别升至25kJ/mol (a) 和31kJ/mol (b),此结果与图六一致。

同时,作者还计算了合金中H和空穴的迁移。H在纯α-Zr中四面体位间的扩散能垒为 12.4kJ/mol; 八面体位间的扩散能垒41.2kJ/mol; 从四面体位移至八面体位的扩散能垒为 39.8kJ/mol。当α-Zr中掺杂其他金属原子时,当H迁移至掺杂原子附近时,容易被其捕获,迁 移速度减慢。对于空穴迁移,扩散能垒高达69kJ/mol和73kJ/mol。





在本案例中,作者对纯α-Zr和氢化锆两种材料中掺杂不同金属原子(Cr、Fe、Ni、Nb、Sn)和O原子之后,整个合金体系的各种关键性质进行了系统的研究。本案例中,结合了从头量子力学(MedeA-VASP)和分子动力学(MedeA-LAMMPS)两种计算模拟方法,计算模型原子数由100左右(MedeA-VASP)到10,000左右(MedeA-LAMMPS),计算性质包含几何结构、体积、各物种(掺杂原子、H、自间隙原子、空穴)的迁移性质。得到以下结论:

- a) 不同合金成分的掺入会破坏锆化氢相的稳定度,顺序为 Sn > Fe > Cr > Ni > Nb。
- b) 当位于取代位的 Sn、Fe、Cr 掺入氢化物时,都会延迟氢化物的沉淀,有效增加 H 的溶 解性。
- c) Nb和Sn能够影响自间隙Zr原子 (SIA)的移动性,掺杂Nb能够有效降低间隙位 a-loops (在基面内的扩散循环),掺杂Sn对SIA也有类似效应,但相对来说影响较小。
- d) 如果 SIA 位于取代位 Fe、Cr、Ni 原子附近,结果表明取代位的掺杂原子将会与 SIA 位置互换,然后在间隙位间沿 z 轴方向迅速扩散,向能量较低位置,如空穴、晶界、表面、金属间化合物沉淀相迁移。

参考文献: (对应标准案例-2)

M. Christensen, W. Wolf, C. M. Freeman, E. Wimmer, R. B. Adamson, L. Hallstadius, P. E. Cantonwine, E. V. Mader, Effect of alloying elements on the properties of Zr and the Zr-H system, Journal of Nuclear Materials, 2014, 445(1): 241-250





# 使用MedeA模块:

- Welcome MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-LAMMPS
- MedeA-LAMMPS-EAM
- MedeA-LAMMPS-Diffusion





# SLM 制备 AlSi10Mg 合金过程中硅诱导偏析的分子动力学

# 模拟和第一性原理计算

关键词: AlSi10Mg、SLM(selective laser melting)、腐蚀、合金、MedeA VASP、LAMMPS

#### 1. 研究背景

Zn 是合金中相对昂贵的金属元素,所以随着合金材料的发展, Zn 已逐渐被广泛使用 的 Si 元素所取代。这不仅降低了成本,而且还能满足工业生产要求。因此,铝硅镁合金被 广泛应用于船舶、高速列车、汽车等领域。近年来,为了提高铝硅镁合金的力学性能, SLM(selective laser melting)技术被广泛用于制备铝硅镁合金复合材料。但目前关于激光熔化材 料中微观结构形成的动力学和热力学原理的研究报道还比较少,其形成原因仍然存在争议, 因此第一性原理和分子动力学等计算方法在合金材料微观尺度的研究中发挥了重要作用。本 案例中,作者利用分子动力学模拟研究了 AlSi10Mg 合金高温淬火过程中 Si、Mg 原子在 Al 基体中的偏析和团聚行为,并解释了高温下 AlSi10Mg 合金中 Si 富集相形成的原因。利用第 一性原理计算了 AlSi10Mg 合金中各种可能的晶胞结构的表面能与功函,分析了 AlSi10Mg 合金材料的耐蚀性能。

#### 2. 建模与计算方法

作者在 MedeA 中构建了边长为 382x207x15nm 的 AlSi10Mg 三元合金的晶体模型,并 使用 MEAM 力场描述原子间相互作用,通过 MedeA LAMMPS 中的 Minimization 功能对 结构做能量最小化,随后在 1500K 下作 100ps 的 NPT 系综模拟,最后以 1.2x10<sup>7</sup>K/s 的降温 速率退火至常温。研究温度对 Mg、Si 元素在 Al 基体中溶解度的影响。通过 MedeA VASP 模块计算了面心立方的 Al 超胞 、金刚石结构的 Si 超胞和掺杂 Si 原子的 Al 间隙固溶体三 种晶胞结构表面能与功函。

#### 3. 结果与讨论

#### 3.1 Si 原子的偏析现象与 Si 富集相的产生

作者在 MedeA 中构建了 AlSi10Mg 三元合金的晶体模型,通过 MedeA LAMMPS 中的 Minimization 功能对结构做能量最小化,随后在 1500K 下作 100ps 的 NPT 系综模拟,最后 以 1.2x10<sup>7</sup>K/s 的降温速率退火至常温。研究温度对 Mg、Si 元素在 Al 基体中溶解度的影响。







图 1 AlSi10Mg 三元合金的晶体模型(382x207x15nm)



# 图 2 熔化温度的差异导致 Si 原子的偏析或团聚,在边缘区域形成 Si 原子富集相: (a)298.17K 下的固溶体模型; (b)1499.43K 下的固溶体模型

如图 2 所示,作者发现在相对较低的温度下,Si原子和 Mg 原子都大量地溶解在 Al 基体中。然而,当温度升高到 1226.43°C 时,Al 基体中的 Si 原子和 Mg 原子析出到基体边缘 区域,形成狭长的硅富集相。依此推测出在激光熔化的过程中,由于激光温度的在表面的正态分布(激光作用中心区域温度高,边缘区域温度低),在激光作用中心区域由于高温对流和 表面张力,高温熔融液体中会发生大量的原子聚集,而在激光作用的边缘区域 Si、Mg 原子 的固溶性较好,在整个加热过程中没有出现明显的离析和团聚现象。

3.2 淬火过程中不同原子的扩散性质

作者使用 MedeA LAMMPS 中的 Diffusion 模块计算了不同温度下固溶体中 Mg、Si、 Al 的均方位移,研究温度对固溶体中原子扩散性质的影响,如图 3,反映了不同原子在不同 温度下的扩散能力。在整个淬火过程中,随着温度的降低,原子的扩散能力显著降低,其中 Al 原子的扩散能力明显强于许多其他元素,Mg 原子的扩散能力最弱。原子扩散能力反映了 该原子形成团簇的难易程度。因此作者推测出,在淬火过程中,Al 原子更容易优先凝固或 偏析形成团簇。





图 3 原子在快速冷却过程中的均方位移和原子分布: (a) 1500.72K; (b) 305.63K

3.3 不同晶胞结构的表面能与功函

如图 4,作者使用 XRD 分析 Al-Si-Mg 固溶体中可能出现的表面晶体结构,结果表明, 硅原子处于固溶状态,并位于八面体隙中,根据 XRD 结果,作者首先比较了面心立方的 Al 超胞、金刚石结构的 Si 超胞和掺杂 Si 原子的 Al 间隙固溶体这三种可能的晶胞结构,并使 用 MedeA VASP 模块对三种模型进行结构优化,计算了表面能与功函,如表 1 所示。



图 4 对 AISi10Mg 合金进行 XRD 谱分析,确定其表面晶体结构和可能晶胞结构

表1 不同结构的表面能与功函

Property	face	MgSiAl	Mg(SiAl) <sub>2</sub>	Mg <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> Al <sub>3</sub>	AI	Si	Al <sub>9</sub> Si
	001	0.4835	0.6981	1.9047	0.9606	2.1537	1.7631
	010	0.5708	1.0502	2.0720	1	1	1
Surrace	100	0.4981	1.0555	1.8384	1	1	1
energy	110	0.5811	0.6868	1.4242	1	1	1
(J/m <sup>2</sup> )	101	0.6818	1.2923	1.5164	0.8960	1.7954	2.6611
	111	0.6291	0.6219	2.1118	0.6490	2.3880	3.0944
	001	4.176	3.028	4.139	4.229	5.391	4.591
147. 4.	010	3.910	4.938	3.762	1	1	1
WORK	100	3.949	4.892	3.930	1	1	1
function	110	4.398	4.270	4.001	1	1	1
(ev)	101	4.224	4.022	4.013	4.165	1	4.727
	111	4.022	3.988	4.152	4.102	5.431	4.275

表 1 显示,当三种结构的表面混合在一起时,粗硅颗粒的功函数比铝基体的功函数高 lev,所以 Al 基体更容易失去电子,因而率先发生电化学腐蚀。Mg 原子的加入在一定程度 上能降低表面功函,特别是 Mg(SiAl)2 结构,其功函数仅为 3.028 eV,并且由于(001)和(100) 表面具有较低的表面能, Mg(SiAl)2 结构相对容易形成(001)和(100)表面,从而使得合金材料 中更容易形成腐蚀点。





## 4. 总结与展望

本案例中,作者通过分子动力学模拟研究了 AlSi10Mg 合金高温淬火过程中 Si、Mg 原 子在 Al 基体中的偏析和团聚行为,通过计算均方位移比较了淬火过程中不同原子的扩散能 力,解释了高温下 AlSi10Mg 合金中 Si 富集相形成的原因。从 XRD 图谱中推测出 AlSi10Mg 合金中可能出现的表面晶体结构和晶胞结构,并利用第一性原理方法计算了不同结构的表面 能与功函,通过比较表面能与功函的大小分析合金材料的耐蚀性能。该工作对耐腐蚀材料设 计以及材料耐腐蚀性能研究具有重要的科学意义。

## 参考文献: (对应标准案例-49)

Ji, Y., et al., Design materials based on simulation results of silicon induced segregation at AlSi10Mg interface fabricated by selective laser melting. 2020. 46.

## 使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-LAMMPS
- MedeA-Diffusion





# MedeA 在金属合金领域之第二相颗粒复合材料中的应用

岩石盐过渡金属碳化物和氮化物的弹性、热力学

# 物化性质第一性原理研究

过渡金属碳化物和氮化物具有极高的硬度、抗磨损摩擦性能、高熔点和良好的热导性, 因此被广泛应用于耐火材料和研磨剂,同时,它们也是高强度低合金钢中非常重要的结构成 分。因此,了解这类材料的弹性和热力学物化性质尤为重要。由于这类材料的硬度极高,实 验中很难获得其弹性常数及杨氏模量等性质数据。然而,通过密度泛函理论研究能够及其容 易地计算出此类材料的各种机械性能,为更高维空间尺度和更长时间尺度模拟计算提供有效 地输入参数。作者对比了以往的计算文献,通常采用两种方法:CASTEP中的超软贋势(USPP) 和 VASP中的缀加投影波(PAW)赝势。作者提出 VASP中的 PAW 贋势考虑的原子核更小, 波函数基组更大,因此计算结果更准确。同时,在 VASP 最新版本中,引入了更适合处理离 子固体材料的 GGA-PBEsol 泛函。

本案例中,作者采用 MedeA 平台系统地考察了金属碳化物和氮化物的晶格参数、形成 能、结合能、弹性性质、体模量、剪切能、声子性质等多种力学和热力学物化性质。其中, 作者参考了 MedeA 中的 ICSD 和 Pearson 数据库,对晶格参数进行优化(MedeA 中的 VASP 模块可以实现)。然后,构建超晶胞模型(MedeA 中的 Supercell Builder 可以实现),计算 超晶胞体系的形成能、结合能和剪切能(MedeA 中的 VASP 模块可以实现);计算体系的 弹性常数和体模量(MedeA 中的 Mechanical Thermal (MT)模块可以实现);计算体系 的热容 Cp、Cv 对温度的函数(MedeA 中的 Phonon 模块可以实现)。具体结果如下: 1. 几何性质:

作者以ICSD 数据库中的结构为初始结构,采用 MedeA-VASP 模块进行优化,与 Pearson 数据库(PCD)做对比(表1)。Pearson 数据库中:第一列为最低值,第二列为最高值。

Material	Lattice constant (Å)	)
	PCD	Calculated
TiC	4.290, 4.642	4.297
TiN	4.221, 4.260	4.210
ZrC	4.470, 4.894	4.685
ZrN	4.561, 4.585	4.576
VC	4.128, 4.180	4.125
VN	4.030, 4.169	4.083
NbC	4.400, 4.670	4.472
NbN	4.368, 4.391	4.412
MoC	4.252, 4.282	4.348
HfC	4.460, 4.674	4.608
TaC	4.433, 4.530	4.446

表1 碳化物与氮化物晶格常数的实验值与计算值

2. 形成能

源 资 科 技

Biotech(Shanghai) Ltd.

表 2 为 MedeA-VASP 模块计算各类金属碳化物和氮化物的形成能数据。结果表明除了 TiN 和 TiC,其他体系的计算值与实验值均相差 30 kJ mol<sup>-1</sup>左右,这可能来自温度和实验仪 器的误差。MoC 的形成能为正,说明在 0 K 下,MoC 的热力学性质极不稳定。

Material	Energy of formation (kJ mol <sup>-1</sup> )				
	Calculated		Experimental/reported		
	PBEsol	PBE			
ZrC	-167	-168	-197 [29]		
ZrN		-326	-365 [29]		
NbC	-100	-104	-144 [29]		
NbN		-169	-227 [38]		
VC	-96	-90	-100 [38]		
VN		-189	-217 [29]		
TaC	-127	-123	-144 [29]		
HfC	-196	-193	-209 [41]		
MoC	27	31	+23 [30]		
TiC	-172	-168	-184 [29]		
TiN		-334	-336.7 [31]		

表 2 碳化物与氮化物形成能的计算值与实验值

3. 结合能

表 3 与表 4 为 MedeA-VASP 模块计算不同纯物质及各种碳化物和氮化物的结合能数据。 结合能即为物质固相转变为气相所需热量。表 3 中,除了 Ti 和 Mo 元素,其他的计算值都 与实验值十分接近。表 4 中显示了不同碳化物和氮化物的结合能和熔点。结果显示,两者呈 正比关系,即高结合能对应了高熔点。

表 3 纯物质结合能的计算值与实验值

#### 表 4 碳化物与氮化物结合能的计算值(PBE)

-1)

Melting point (K)

Element	nent Energy (kJ mol <sup>-1</sup> )		Material	Cohesive energy (kJ mo
	Cohesive (PBE)	$\Delta_f E$ of gas phase	TiC	535
Ti Zr Nb V Ta Hf Mo C (diamond) N (dimer)	519 606 708 514 797 620 702 752 503	470 [32] 609 [32] 726 [33] 514 [33] 782 [33] 619 [33] 658 [33] 751 [20] 477 [34]	TIN ZrC ZrN NbC NbN VC VN TaC HfC MoC	407 590 458 586 409 434 272 599 549 476

4. 剪切能

图 1 为剪切能计算的板层说明图示。此文献中,剪切能的计算相对于(111)或(100) 晶面,采用 MedeA-VASP 模块。



图 1 剪切能计算的板层模型说明



表 5 给出了各个体系剪切能的大小,并且把所有板层结构都构造成(111)表面。图 2 表示了各个体系剪切能与熔点的对应关系。

Material	Energy (J m <sup>-2</sup> )		
	Calculated	Reported	
TiN	7.88	6.77 [20]	
TiC	11.72		
ZrC	10.15		
ZrN	6.39		
VC	9.55		
VN	5.77		
NbC	8.41		
NbN	5.31		
MoC	6.22		
TaC	11.28		
HfC	9.05		

#### 表 5 金属碳化物和氮化物相对于(111)表面的剪切能(PBEsol)

5. 弹性性质

表 6 为采用 PBEsol 泛函,结合 MedeA-VASP 和 MedeA-MT 模块计算所有体系的弹性 性质数据;表 7 为各材料在 0K 下的德拜温度 (Debye temperature)。表 6 中计算和实验值的 误差均小于 10%,主要来自于杂质、空穴等其他缺陷结构和温度。

Material		C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C44 (GPa)	E (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	v
TiC	Exp.	500 [23]	113 [23]	175 [23]	451 [23]	242 [24]	187 [24]	0.189 [25]
	Calc.	557	124	163	448	268	183	0.22
TiN	Exp.	625 [23]	165 [23]	163 [23]	463 [24]	277 [24]	189 [24]	0.222 [23]
	Calc.	644	129	169	492	300	200	0.227
ZrC	Exp.				403 [23]		165 [26]	0.19 [23]
	Calc.	482	113	146	392	236	160	0.223
ZrN	Exp.				389 [23]		154 [23]	0.259 [23]
	Calc.	572	113	115	384	266	153	0.259
NbC	Exp.				580 [23]		197-245 [26]	0.22 [26]
	Calc.	699	130	170	515	320	209	0.231
NbN	Exp.	556 [23]	152 [23]	125 [23]	480 [23]			
	Calc.	766	116	82	385	148	333	0.299
VC	Exp.				430 [23]		157 [26]	0.22 [26]
	Calc.	705	141	190	546	329	223	0.224
VN	Exp.	533 [23]	135 [23]	133 [23]	460 [23]			
	Calc.	664	186	118	409	345	157	0.302
TaC	Exp.				560 [23]		215-227 [26]	0.24 [26]
	Calc.	778	128	181	563	344	229	0.227
HfC	Exp.				352 [26]			0.18 [26]
	Calc.	551	105	175	461	254	192	0.197
MoC	Exp.							
	Calc.	708	186	119	426	360	164	0.302

表 6 碳化物与氮化物弹性性质的实验值与计算值(PBEsol)

表7	0 K	下碳化物与氮化物的	Debye	温度
----	-----	-----------	-------	----

Material	Debye temperature (K)
TiC	927.1
TiN	945.3
ZrC	689.6
ZrN	661.3
VC	977.5
VN	810.9
NbC	763.9
NbN	595.1
MoC	663.1
HfC	550.3
TaC	588.3



源 资 科 技

Biotech(Shanghai) Ltd.

图 2 为不同压力下各晶胞体积和体模量的变化趋势,由 MedeA-VASP 和 MedeA-MT 模块计算。对于各种材料,随着压强增大,晶胞体积均相应减小,体模量增大。其中,通过 MedeA-MT 模块的计算, TiC 和 VC 两个体系的实验值与计算值完全吻合。



图 2 压强与晶胞体积和体模量的对应关系

7. 定容热容计算

图 3(a)和(b)分别给出了碳化物和氮化物体系的热容(C<sub>v</sub>)随温度变化的曲线,由 MedeA-VASP和 MedeA-Phonon 模块计算。可以看出,高温下各种体系的热容值都接近 49 J/mol·K。表 8 则对比了 298 K 和 1000 K 下的热容数据与之前报道过的数据。



图 3 定容热容 C<sub>v</sub>与温度的对应关系

表8	热容的计算值与实验值的对比
----	---------------

Material	Heat capacity (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )				
	298 К		1000 K		
	Present work	Calphad TCFE7 [38]/SGTE [39]/HSC [32]	Present work	Calphad TCFE7 [38]/SGTE [39]/HSC [32]	
TiC	40.18	33.61/33.80/39.38	48.77	51.02/51.20/49.93	
TiN	39.61	37.06/37.06/38.40	48.68	52.60/52.17/55.07	
ZrC	42.33	38.63 [40]/37.88/40.86	49.08	50.47 [40]/53.39/46.93	
ZrN	40.81	40.55/40.45/39.88	48.87	49.21/52.75/52.08	
VC	38.66	31.78//42.05	48.53	51.71//55.72	
VN	43.60	40.70/37.97/41.07	49.24	46.98/53.72/60.87	
NbC	39.75	36.96/36.85/40.79	48.71	51.09/51.16/46.00	
NbN	44.05	42.99/38.98/39.81	49.29	48.34/53.09/51.14	
MoC	43.50	49.30/37.59/42.75	49.22	51.55/56.06/49.98	
TaC	38.93	33.21/36.78/42.98	48.58	51.07/51.05/49.70	
HfC	41.88	37.56 [41]/34.41/45.58	49.02	50.62 [41]/51.59/52.94	





在本案例中,作者通过 MedeA 平台成功地计算了岩石盐型过渡金属碳化物和氮化物的 弹性性质(如弹性常数,杨氏模量,体模量,剪切模量,(111)表面的剪切能)、热化学性 质(如形成能,结合能)、热物理学性质(比如 p-v 关系、体模量一阶导数,德拜温度)以 及恒体积热熔这些众多性质。其计算结果与实验值相比有很好匹配度,可见材料性质预测软 件 MedeA 在力学及理化性质预测中是一款十分实用且功能强大的科研工具,能够理性的设 计实验,从而大大降低实验的投入。

#### 参考文献: (对应标准案例-3)

G. Sai Gautam, K.C. Hari Kumar. Elastic, thermochemical and thermophysical properties of rock salt-type transition metal carbides and nitrides: A first principles study. Journal of Alloys and Compounds. 2014. 587: 380-386

### 使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-ICSD
- MedeA-Pearson
- MedeA-VASP
- MedeA-MT
- MedeA-Phonon





# MedeA 在金属合金领域之第二相颗粒复合材料中的应用 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒增强 6063 铝基复合材料的腐 蚀机理

关键词:铝基复合材料、腐蚀、增强颗粒、密度泛函理论

### 1. 案例背景

原位 TiC 颗粒增强铝基复合材料因其显著的机械和热性能,如高刚度、高强 度、良好的耐磨性和热稳定性而更具工程前景,并广泛应用于航空航天和汽车等 领域。在之前的工作中,我们使成功制备了原位 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒增强 6063 铝基 复合材料,并具有良好的力学性能。除了优异的机械性能外,腐蚀也是制约铝基 复合材料使用的一个关键问题。目前,铝基复合材料腐蚀行为领域的大多数研究 仅关注单颗粒增强复合材料的腐蚀特性。

本研究的目的是研究 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>增强颗粒对原位 TiC·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒增强 6063 铝基复合材料在含氯离子环境中腐蚀特性的影响。通过传统的电化学测试、表面 形貌分析、扫描开尔文探针力显微镜测量(SKPFM)和第一原理(DFT)计算, 研究了增强颗粒对复合材料腐蚀行为的影响。

#### 2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中 InfoMaticA 搜索了 TiC、AlFeSi 和 AlMgSiCu 晶体结构, 随后采用 Surface Builder 功能创建了它们的(100)、(110) 和(111)表面;接着使用 MedeA-VASP 模块中的 GGA-PBE 方法对各个结构进 行优化,计算采用 520 eV 截断能,电子迭代收敛标准为 1.00×10<sup>-5</sup> eV。表面加 15Å的真空层,减少表面间的相互作用。力收敛标准为 0.02 eV/Å。为了消除不




同终端引起的人工电场,进行偶极子校正。同时,作者使用 MedeA-VASP 模块 进一步计算表面的功函数和 Cl<sup>-</sup>离子的吸附能。

3. 结果与讨论

### 3.1 表面 Volta 电位

图1显示了复合材料中 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒的 SEM 和 EDS 结果以及 TiC 的表面 Volta 电位图(标记区域如图1(a))。EDS 结果表明,弥散分布的颗粒为 TiC 颗粒,平均粒径为1μm。氧化铝颗粒凝聚在一起。熔融状态下的铝合金与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的润湿角高达 118°,这导致 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒在凝固过程中在晶界处聚集。TiC 颗 粒的 Volta 电位比 AI 基体的 Volta 电位高 790 mV。TiC 作为一种金属陶瓷,具有 高导电性等金属特性。根据已发表的著作,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是一种带隙介于 8 和 9 eV 之间 的绝缘体,这意味着 Al2O3 颗粒本身不会参与腐蚀过程。



图 1. (a) 复合材料中 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒的 SEM 和 EDS 结果; (b) TiC 粒子的 Volta 电位 图和 Volta 电位曲线



图 2 显示了复合材料中晶界的 SEM 和 EDS 结果及其表面 Volta 电位图。晶界 主要由 AIMgSiCu 相和 AISiFe 相组成,这两种相对腐蚀非常敏感,可能成为点蚀 的初始位置。AIMgSiCu 相的 Volta 电位几乎比 AI 基体高 288 mV,而 AISiFe 相 的 Volta 电位比 AI 基体高约 653 mV。表面 Volta 电位测试结果表明,TiC 颗粒、 AIMgSiCu 相和 AISiFe 相在腐蚀过程中可以作为阴极诱导铝基体的溶解。



图 2. (a) 晶界的 SEM 和 EDS 结果; (b) 复合材料晶界的 Volta 电位图和 Volta 电位曲线

### 3.2 表面能计算

为了验证和比较复合材料中不同相的腐蚀性能,作者通过 MedeA-VASP 模 块计算每个相位的低指数平面的表面能,并在表1中列出。 表面能(y)由以下方程式得出:

$$\gamma = \frac{E_{sub} - nE_{atom}}{2A}$$

Web: www.tri-ibiotech.com Tel: 86-21-32504385 Email: support@tri-ibiotech.com



结果表明,表面能值最小的 TiC 颗粒、AIMgSiCu 相和 AISiFe 相的表面分别为(100)、(110)和(111),这三个平面是最稳定的表面。因此,选择(100)、(110)和(111)分别计算 TiC 颗粒、AIMgSiCu 相和 AISiFe 相的表面吸附能。

phase	Miller plane	γ (eV/Å2)
	(100)	0.103
TiC	(110)	0.225
	(111)	0.340
	(100)	0.103
AIFeSi	(110)	0.075
	(111)	0.092
	(100)	0.056
AIMgSiCu	(110)	0.054
	(111)	0.051

表 1 低指数晶面的表面能

### 3.3 吸附能计算

接着,作者通过 MedeA-VASP 模块计算了 Cl<sup>-</sup>在各相表面的吸附能。 吸附能(E<sub>a</sub>)计算公式:

$$E_{ad} = E_{ads/sub} - E_{ads} - E_{sub}$$

为了简化计算过程,我们只计算了单氯离子的吸附情况。图3至图5显示了 TiC(100)、AlFeSi(110)和AlMgSiCu(111)表面上Cl<sup>-</sup>的吸附结构。通过公 式计算每个结构的吸附能。吸附能越负,表面吸附氯离子的能力越强,吸附过程 越容易。TiC(100)的吸附能值为-0.67 eV。计算了AlFeSi(110)表面的三个吸 附位置,每个位置的吸附能量值如表2所示。可以看出,AlFeSi(110)表面的 Si 原子吸附位是Cl<sup>-</sup>相对最容易的吸附位。AlMgSiCu(111)表面考虑了四个吸





附位置,每个位置的吸附能量值如表3所示。对于AIMgSiCu(111)表面,Mg 原子吸附位是CI-相对最容易的吸附位。因此,与TiC(100)和AIMgSiCu(111) 表面相比,AIFeSi(110)表面是更容易吸附CI的表面。



图 3. TiC (100) 表面上 CI 的吸附结构



图 4. AlFeSi (110) 表面上 Cl<sup>-</sup>的吸附结构。(a) Al 原子吸附位; (b) Fe 原子吸附位; (c) Si 原子吸附位。



图 5. AIMgSiCu(111)表面上 CI 的吸附结构。(a) AI 原子吸附位;(b) Cu 原子吸附位;(c) Mg 原子吸附位;(d) Si 原子吸附位。

表 2 AlFeSi (110)表面不同位点的 CI-吸附能					
sites	Al atom site	Fe atom site	Si atom site		





Ead (eV)	-2.05	-1.83	-2.19
----------	-------	-------	-------

表 3 AIMgSiCu (111)表面不同位点的 CI-吸附能

sites	Al atom site	Cu atom site	Mg atom site	Si atom site
Ead (eV)	-2.03	-2.11	-3.19	-2.79

### 4. 总结与展望

本文作者通过实验结合理论方法讨论了 TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒增强 6063 铝基复合 材料在含氯环境中的降解机理。可以得出以下结论: TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒的加入细 化了复合材料的晶粒结构,增加了晶界 AlFeSi 相的含量。AlFeSi 的表面伏安电位 高于基体合金(653 mV),相较于 TiC 颗粒和 AlMgSiCu 相的表面,Cl<sup>-</sup>更容易吸 附在 AlFeSi 相的表面。Cl<sup>-</sup>和 AlFeSi 相之间的强吸附能将破坏周围基体上的氧化 膜,并导致 AlSiFe 相周围的点蚀萌生。因此,TiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒的加入降低了复 合材料的耐腐蚀性。

### 参考文献: (对应标准案例-86)

Ao M, Liu H, Dong C, et al. Degradation mechanism of 6063 aluminium matrix composite reinforced with TiC and  $AI_2O_3$  particles[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 859: 157838.

### 使用MedeA模块:

- MedeA-Environment
- MedeA-VASP



# AI-Si-C 轻合金中 AI 掺杂β-SiC 粒子的原位合成与化学 键合

关键词: SiC 晶体结构、AI 掺杂、化学键合、力学性质、DFT

### 1. 案例背景

立方碳化硅(β-SiC)因其高熔点(2300℃)、低密度(3.21 g/cm<sup>3</sup>)、高硬度(9.7 Mohs)、高模量(430 GPa)、低热膨胀系数(4.7×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)以及热稳定性和耐磨性等优异特性而备受关注,广泛应用于金属基复合材料(MMC)、陶瓷基复合材料(CMC)和晶体管材料中。由于原位制备的 SiC 晶体来自于 AI 熔体,不可避免地会形成 AI 掺杂的 SiC 晶体。因此在本案例中,作者重点研究了铝掺杂 SiC 的化学键与力学性能之间的构效关系。详细研究了 AI-20Si 熔体中不同掺铝量 SiC 微晶的形貌演变和力学性能。基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法计算了 AI 掺杂 SiC 的晶体结构、电子局域函数、电荷密度、结合能、杨氏模量和硬度。

### 2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA InfoMaticA 搜索了 SiC 晶胞。使用 Supercell Builder 将晶胞扩胞形成 2×2×2 的超胞;随后利用 Substitutional search 分别将 1、2、3 个 AI 原子以取代 Si 的形 式,掺杂至超胞当中。随后作者采用 MedeA VASP 对三种掺杂结构进行优化,并计算了材料 的电子局域函数、电荷密度、结合能; MedeA Phonon 计算了声子色散曲线; MedeA MT 计 算了材料的力学性质。截断能设定为 550 eV; K 点: 7×7×7。





### 3. 结果与讨论

3.1 实验部分



图 1 16SiC<sub>p</sub>/AI-8Si 复合材料的力学性能: (a) 布氏硬度; (b)120N 的磨损量; (c)150N 的磨损量; (d) 120 N 和 150 N 的磨损率; (e-h) 150 N 时对应的磨损表面图像

作者采用新颖的液固多相反应方法,在 AI-20Si-5C 合金中原位合成了 AI 掺杂β-SiC 颗粒,并检测了不同掺铝量 SiC 颗粒增强 AI-8Si 基复合材料的力学性能(图 1)。可以发现, 16SiC<sub>p</sub>/AI-8Si 复合材料在 IV 阶段的平均布氏硬度值约为 107.2 HBW,如图 1a 所示,与不添加 SiC 增强颗粒的样品(空白样品)相比提高了约 100%。结果表明,原位合成的 SiC 颗粒能明显提高 AI-Si 基合金的布氏硬度。此外,与 II 和 IV 阶段相比,掺杂 SiC<sub>p</sub>增强铝基复合材料的 布氏硬度从 88.8HBW 增加到 107.2HBW。可以确定,较低 AI 掺杂水平 SiC<sub>p</sub> 的复合材料布氏硬度值较高。





Al-16Si 合金和 16SiC<sub>p</sub>/Al-8Si 试样在固定滑动速度为 0.42 m/s 的不同法向载荷下, 磨损 重量随滑动时间变化的代表图, 如图 1b 和 c 所示。可以观察到, 在两种法向载荷下, 磨损重 量的增加与滑动时间近似成线性关系, 表明磨损数据符合 Archard 磨损方程。在所有载荷状 态下, 16SiC<sub>p</sub>/Al-8Si 明显低于 Al-8Si 空白样品。Al-8Si 合金和 16SiC<sub>p</sub>/Al-8Si 复合材料在不同 温度时期的磨损率变化如图 1d 所示。当负荷从 120 N 增加到 150 N 时, 16SiC<sub>p</sub>/Al- 8Si 复合 材料的磨损率均有所增加。在 150 N 负荷下, 随着 Al 含量的降低, 16SiC<sub>p</sub>/Al- 8Si 复合 材料的磨损率均有所增加。在 150 N 负荷下, 随着 Al 含量的降低, 16SiC<sub>p</sub>/Al- 8Si 复合材料的 磨损率从 0.371 mg/min 降低到 0.272 mg/min, 表明较低 Al 掺杂增强的复合材料表现出优异 的耐磨性。图 1e-h 为滑动时间为 60 min、载荷为 150 N 时 Al-8Si 合金和 16SiC<sub>p</sub>/Al-8Si 试样 磨损表面的 SEM 显微形貌。可以看出,载荷作用于试样时 Al-8Si 合金会发生较大的塑性变 形,磨损过程中塑性变形层上会出现微小裂纹。这些裂缝逐渐扩大并相互结合,然后随着时 间的推移形成裂缝。最后,整体 Al-8Si 合金磨损表面发生分层,如图 1e 所示。

3.2 AI 掺杂后结构性质分析



图 2 经过优化的未掺杂及掺杂 1-3 个 AI 原子的 SiC 晶体结构(a-d)和(011)面的原子排布(e-h)。其中, 深蓝色代表 Si 原子、浅蓝色代表 AI 原子、灰色代表 C 原子,黑框内为计算单元的表面原子





为了进一步研究 AI 掺杂对 SiC 材料的影响,作者构建了掺杂前后的 SiC 模型,并利用 MedeA VASP 进行了计算。未掺杂及掺杂 1-3 个 AI 原子的β-SiC 经优化后的结构,及其在 (011)面上原子排布。从图中可以看出,随着 SiC 中 AI 掺杂量的增加,在(011)面上的原子排布 发生了明显的变化。当掺杂 1 个 AI 原子时,发现掺 AI 与未掺杂的 Si 原子层交替出现;当掺 杂 2 个 AI 原子时,每一个 Si 原子层内均出现掺杂的 AI 原子,但是每层中掺杂的 AI 原子位置 交错,相邻掺杂原子层的 AI 原子形成类等腰三角形排布,其形成的 AI-C 键之间可能发生相 互作用;当掺杂 3 个 AI 原子时,同一原子层中出现 2 个 AI 原子间隔 1 个 Si 原子的排布方 式,相邻两个原子层中的 AI 原子间的位置关系也发生了改变,各原子层间形成的 AI-C 键相 互作用几率明显提高。

3.3 声子性质分析



为判断结构的稳定性,作者利用 MedeA Phonon 计算了声子色散曲线,如图 3 所示。 SiC 沿第一布里渊区中的几条高对称线计算得出的声子色散曲线。如果所有声子频率都是正 的,晶体就是稳定的。未掺杂和掺杂了 3 个 AI 原子的 SiC 晶体,布里渊区内都不存在虚频, 表示 SiC 在热力学上是稳定性。因此,在本案例这种铝含量的掺杂水平下,SiC 能够保持结构 稳定。



3.4 电子性质分析

在量子化学领域中,电子局域函数(ELF)是分析电子结构特征的重要的分析工具之一。它 能清晰地显示出三维实空间中不同原子位置周围电子的局域化或离域化程度,对于原子之间 的成键分析尤为重要,如图4所示。四种状态下的价电子局域函数分布进行对比分析发现, 随着 AI 掺杂量的增加,其变化之处主要有以下两个:其一,状态 D 中,的部分绿色区域已经 被蓝色完全取代,这表明, AI 原子掺杂之后,其周围电子发生离域的程度增加。这是由于 AI-C 之间形成离子键所致;其二,随着掺杂量的增加,红色程度减少,黄色程度增加,这也 表明,体系中离域化电子的增多。



图 4 不同 AI 掺杂量的 SiC 晶体的价电子局域函数: (a) A 状态(未掺杂); (b) B 状态(掺杂 1 个 AI); (c) C 状态(掺杂 2 个 AI); (d) D 状态(掺杂 3 个 AI)

为进一步分析不同掺杂状态时 SiC 的化学键结合情况,作者对材料(011)面进行了电荷密 度分析,结果如图 5 所示,当未进行 AI 掺杂时,Si-C 之间的共价键使电荷密度呈高对称分 布;当掺杂 AI 为 B 状态时,AI 原子分布在间隔的原子层,被取代层中每隔三个 Si 原子则会 出现一个 AI 原子。由于 AI-C 之间的离子键,使得此处的电子云密度明显减少,并且 AI 取代 Si 处,附近碳原子电子云的形状亦发生改变,如图 5(b)所示。当 AI 掺杂量为 D 状态时,充分 改变了 Si-C 之间电荷密度的分布,AI 的掺杂使其周围的电荷密度降低,碳原子的电子云分布 亦明显变化,部分原子层中出现了一个 Si 原子和两个 C 原子组成的电子云团。







图 5 不同 AI 掺杂量 SiC 的(011)面的电荷密度:

(a) A 状态(未掺杂); (b) B 状态(掺杂1个 Al); (c) C 状态(掺杂2个 Al); (d) D 状态(掺杂3个 Al)

3.5 力学性质分析

-

Elastic constant(GPa)	C <sub>11</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>12</sub>
A State	383.57	241.86	126.85
B State	366.49	219.79	137.69
C State	355.81	207.70	145.61
D State	343.4	190.75	154.90

表1DFT 计算的 AI 掺杂型 SiC 的弹性常数

表 2 DFT	计复的 A	I 掺杂型 SiC	2的维氏硬度和杨氏模量
A 2 DI I	VI 97 H J / \	ᆙᆘᆇᄭᆂᇄᅋ	11/11/12/12/14 10/12 法重

Al-Doped States	Vickers hardness(GPa)	Young modulus (GPa)
A State	33.95	434.58
B State	27.55	401.39
C State	23.87	380.82
D State	20.17	357.57

最后作者使用 MedeA MT 模块计算了 AI 掺杂 SiC 结构的力学性质。SiC 立方晶系的三个 独立弹性常数分别是 C11、C44 和 C12,这些弹性常数可以通过对优化的原胞施加作用力引 起变形而获得(表 1),其数值均大于 0,满足于稳定性判据: C11 > 0,C44 > 0,C11 > |C12| 和 (C11 +2C12) > 0。这表明,掺杂型的 SiC 晶体满足于机械稳定性的要求。对于弹性模量的 计算采用 Hill 平均方案,得到不同 AI 掺杂状态 SiC 晶体的力学性能,如表 2 所示。由此可 见,较高的 AI 掺杂量降低了 SiC 的杨氏模量和维氏硬度。



3.6 综合分析

前面的研究表明,在 AI-Si 熔体中原位合成的 SiC 晶体中会有一定程度的 AI 掺杂,而掺 杂的 AI 原子会取代部分的 Si 原子,形成 AI-C 离子键,离子键来源于静电引力,这对于材料 硬度的提高作用较小。AI 掺杂的 SiC 中,部分化学键的离子性会损失整个体系成键的共价电 荷,使得单位体积内有效共价键密度降低。材料的硬度取决于价电荷密度和化学键的键长。 随着 AI 掺杂量的增加,AI-C 键长和化学键离子性数值逐渐增加,与 AI 结合的碳原子周围的 电子云密度逐渐降低,这将降低掺杂型 SiC 的硬度。由此,通过 AI 掺杂量,建立了化学键合 与力学性能的构效关系。

### 4. 总结与展望

本案例中,作者采用原位液固反应法在 AI-20Si-5C 合金中原位合成了 AI 掺杂β-SiC 晶体。首先,随着加热时间的增加,β-SiC 的形貌由六角片状转变为截断金字塔状,最后转变为不规则多面体;其次,随着掺铝量的降低,铝基复合材料的布氏硬度从 88.8 HBW 增加到 107.2 HBW,磨损失重从 0.371 mg/min 降低到 0.272 mg/min。此外,随着 AI 掺杂量的增加,(011)面中原子排列的改变导致 AI-C 键长和离子键强度的增加,SiC 中共价键比例降低,碳原子周围的电荷密度和结合能降低。DFT 计算结果表明,随着 AI 掺杂量的增加,SiC 的杨 氏模量和维氏硬度降低。因此,分析建立了掺杂 SiC 的化学键与力学性能之间的构效关系。这项工作为铝基复合材料力学性能的调控开辟了新的视角和策略。

### 参考文献: (对应标准案例-123) DOI: https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.106094

### 使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA Phonon
- MedeA MT





### MedeA 在金属合金领域之稀土材料中的应用

### 高压下稀土氟化物 GdLiF4 的第一性原理研究

### 1. 研究背景

自然界中, 白钨矿存在纯金属和合金两种状态, 80%用于优质钢的冶炼, 15%用于生产 硬质钢, 5%做其他用途。白钨矿可以制造枪械、火箭推进器的喷嘴、切削金属, 是一种用途 较广的现代工业合金材料。然而, 白钨矿的氧化物、氟化物以及其他 ABX4 类型的化合物在 外界压力下容易发生结构形变, 对材料的性能会产生明显的影响。通过 XRD 表征发现在外 加压力下, GdLiF4 白钨矿会发生分解, 并且不同压力下的晶体结构与外界压力还存在着对 应的函数关系。

在本案例中,作者采用第一性原理方法计算了 GdLiF<sub>4</sub> 白钨矿的化学结构演变过程和力学性质,并与相关的实验数据作分析对比。

### 2. 几何结构

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 界面建模,构建了 GdLiF<sub>4</sub> 白钨矿的晶体结构。图 1 中,GdLiF<sub>4</sub>呈现出了八面体的 I4<sub>1</sub>/a 对称结构。其原始单胞内含有两个 ABX<sub>4</sub>的结构单元,包含了高离子价态的 Gd<sup>3+</sup>以及四面体结构的(LiF<sub>4</sub>)<sup>-</sup>。通过 MedeA-VASP 对晶体结构作优化,得到晶格参数为 A= 5.235 Å、C= 11.01 Å。晶胞体积为 302.0 Å<sup>3</sup>。



图 1. GdLiF<sub>4</sub> 白钨矿的四面体结构



### 3. 结构参数

源 资 科 技

为了考察外界压力对结构的影响,作者分别计算了从0至20Gpa的GdLiF4材料晶格参数的变化过程,并同时考察了4种不同的f电子处理方法,见图2。



图 2. 不同外压下的结构参数((a): 晶格参数 A; (b): 晶格参数 C; (c) 晶格参数 C/A 以及(d) 晶胞体积)的变化(f电子固定在核内的处理方法: 非磁性-空心正方形、自旋 极化-空心三角形、自旋轨道-空心圆形; f电子作为价电子处理的方法: 自旋极化-方形连线、自旋轨道-空心菱形; 实验数据-实心菱形)

从图 2 中可以看到, MedeA-VASP 计算的晶格参数与实验值有着很高的匹配度。但是从 计算出的结果也可以看到, 将电子自旋的自由度考虑进去并没有对晶格参数产生很大的影 响。对晶格参数 A 而言,将f 电子固定在核内的处理显然与实验值的结果更加吻合(见图 2 (a))。然而,对晶格参数 C 和 C/A 的比值而言,将f 电子作为核内屏蔽电子处理还是作为 价电子处理却有明显不同的变化(见图 2 (b) (c))。可以看到,随着压力的增大, C/A 的比 值也变大,这就说明在高压下,GdLiF4 会发生更严重的晶格畸变。从图 2 (d)中也可知, 将 f 电子作为核内电子处理的方法,其算得的晶胞体积与实验值更加接近。因此,综合以上 几种对 f 电子的处理方法,作者认为,在接下来的力学性质预测中,f 电子采用非磁性核内 固定的近似方法是最合适的。

### 4. 力学性质

源 资 科 技

为了得到 GdLiF<sub>4</sub> 在外压下的弹性常数,体模量等力学参数,作者又采用了 MedeA-Mechanical Thermal (MT) 模块对材料做了进一步力学性质计算。由于 GdLiF<sub>4</sub> 晶体属于 TII Laue 空间群,因此其弹性刚度矩阵遵循以下晶轴变化方式:

	$(c_{11})$	<i>c</i> <sub>12</sub>	<i>c</i> <sub>13</sub>	0	0	$c_{16}$
	<i>c</i> <sub>12</sub>	<i>c</i> <sub>22</sub>	<i>c</i> <sub>13</sub>	0	0	-c <sub>16</sub>
C -	<i>c</i> <sub>13</sub>	<i>c</i> <sub>13</sub>	c <sub>33</sub>	0	0	0
С <sub>іј</sub> —	0	0	0	C <sub>44</sub>	0	0
	0	0	0	0	C <sub>44</sub>	0
	C <sub>16</sub>	$-c_{16}$	0	0	0	c <sub>66</sub>

GdLiF<sub>4</sub>结构具有 7 个独立的弹性常数 C<sub>ij</sub>,根据应力-应变方法的计算公式,GdLiF<sub>4</sub>在不同压力下的弹性常数如图 3 所示。可以看到,C<sub>11</sub>,C<sub>12</sub>,C<sub>13</sub>,C<sub>33</sub>随着压力的增大有着明显的增加,而 C<sub>16</sub>和 C<sub>44</sub>随压力的变化并不发生明显的改变。C<sub>66</sub>的值随着压力的增大而减小。



# 图 3. GdLiF4 晶体弹性常数随压力的变化关系(C11-实心圆形; C12-实心三角形; C13-实心方形; C13-实心方形; C33-空心圆形; C44-空心三角形; C66-空心菱形)

根据 GdLiF4 弹性常数矩阵, MedeA-MT 又进一步计算出材料的剪切模量为 34 GPa, 杨 氏模量为 89 GPa, 其体模量以及相关的力学性质见表 1。可以看到, MT 的计算值与 B-M 近似计算的实验值几乎完全一致。 MT

B-M



Methods	V <sub>0</sub> , volu	me,	B <sub>0</sub> , Bulk modulus, GPaB' <sub>0</sub> , the firs	st pressure
$\overset{\circ}{}_{A}^{3}$	。3		derivat	ive of the bulk
	A		modulu	15
B-M	302.4	79	3.9	

Table	1.The	comparison	of the	mechanical	parameters.
I GOIC	<b>T</b> • T 110	companson	or the	meenamea	purumeters.

80

76±4

302.4

302.9±0.3

### [2] Grzechnik A, Crichton WA, Bouvier P, Dmitriev V, Weber H P and Gesland J Y 2004 J Phys, Condens. Matter 16 7779

5.01±1.03

### 5. 结论与展望

experiment[2]

本案例中,作者通过 MedeA-VASP 计算了 GdLiF<sub>4</sub>材料在不同外压下的晶格参数,并且 与实验值做了对比。并通过 MedeA-Mechanical Thermal 模块计算了材料非常重要的力学性 质。通过力学性质的分析可知,GdLiF<sub>4</sub>材料在高于 10 Gpa 的压力下会变的非常不稳定,这 也为实验上重稀土材料的设计与制备给予了一定的理论指导。

### 参考文献: (对应标准案例-10)

A Petrova, B Minisini, O Nedopekin and D Tayurskii. Ab-initio investigation of GdLiF4 structure under pressure. Journal of Physics: Conference Series 2012: 394. 012020

### 使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA- Mechanical Thermal





### MedeA 在金属合金领域之金属硼氢化物中的应用

## 路易斯酸 KY(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 与(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Y(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 的几何性 质研究

近年来,由于金属硼氢化物在固态储氢领域中的广泛应用,这些化合物通常以无溶剂的 形式被合成及表征。虽然它们相对于各自的金属氢化物具有较大的氢密度,但仍有一些缺点, 如释放 H₂较差的可逆性及较慢的动力学;热分解温度超过 300℃;会产生污染物 B<sub>x</sub>H<sub>y</sub>。本 案例中,作者通过实验合成了 KY(BH4)4 和(CH3)4Y(BH4)4,并获得了两种结构的晶格参数, 为了确认两种结构中的原子位置,作者又采用密度泛函理论(DFT)方法优化结构并获得其 几何性质。

### 1. 建模与计算方法

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 中 InfomaticA 搜索 NaSc(BH4)4,选择空间群为 Cmcm,搜索(CH3)4NY(BH4)4,选用空间群为 Pnma。随后,作者采用 MedeA-VASP 模块,基于广义梯度近似(GGA)密度泛函的方法,对不同体系进行结构优化。晶格参数采用实验值,用 VASP 结构优化过程中只弛豫原子位置。计算中采用截断能为 520 eV;体系 K 点设置均采用 k-point spacing of 0.11Å<sup>-1</sup>进行计算;电子弛豫标准10<sup>-6</sup> eV,力收敛标准是 0.01 eV/Å<sup>-1</sup>。

### 2. 结果与讨论

### 3.1 KY(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

作者采用 MedeA-VASP 模块对 KY(BH4)4 结构进行优化,见图 1。在 KY(BH4)4 中,K 与 18 个 H 原子成键,有 6 个短键(2.60(4)-2.84(2) Å),12 个长键(3.299(12)-3.73(3) Å), K-H 平均键长为 3.147Å;而在立方 KBH4 中,K 与 12 个等距 H 成键,键长为 2.877(11) Å



图 1 KY(BH4)4 晶胞(左侧), Y 配位数(中心)及 K (右侧); Y-H 鍵长



#### 3.2 (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NY(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>

作者选取 Pnma 空间群结构, 4 个*BH*<sub>4</sub><sup>-</sup>与 Y<sup>3+</sup>形成[*Y*(*BH*<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>扭曲的 YB<sub>4</sub> 四面体。在 KY(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 或 MSc(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 中, *BH*<sub>4</sub><sup>-</sup>阴离子与 Y 成键, 12 个 Y-H 键长范围在 2.29(3)-2.318(9) Å。作者通过 MedeA-VASP 模块计算得到的[*Y*(*BH*<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>几何结构与 Rietveld 提纯出的结构 一致。

(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>阳离子与[Y(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>阴离子形成变形的三棱柱, 6个 N-Y 键长范围在 5.804(7)-6.037(8) Å, 类似的在 KSc(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>中, K<sup>+</sup>与 7个[Sc(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>阴离子形成变形的侧向三棱柱。



#### 图 3 (CH3)4NY(BH4)4 晶胞(左侧)及 Y-H 键长

### 3. 结论

综上,作者通过实验合成了 KY(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>和(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Y(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>,并获得了两种结构的晶格参数, 为了确认两种结构中的原子位置,作者采用密度泛函理论(DFT)方法优化结构并获得其几 何性质。。通过实验结合理论计算的手段,对金属硼氢化物的研究将会有更广阔的应用前景, 并且 MedeA 的友好界面能够为实验科学家提供更加直观简便的解决方案。

### 参考文献: (对应标准案例-29)

Tomasz Jaron, Wojciech Grochala. Probing Lewis acidity of Y(BH4)3 via its reactions with MBH4(M=Li, Na, K, NMe4). Dalton Trans, 2011, 40, 12808-12817

#### 使用 MedeA 模块:

- Welcom to MedeA Bundle
- MedeA-VASP





### MedeA 在金属合金领域之过渡金属中的应用

### 过渡金属(Fe、Co、Ni、Cu)表面还原 CO2

### 1. 研究背景

利用过渡金属(TM)催化剂来吸附、活化、转化 CO<sub>2</sub>一直受到极大关注。本案例中, 作者运用第一性原理研究了面心立方(fcc)结构的 Fe、Co、Ni 及 Cu(100)表面上 CO<sub>2</sub>的 吸附和解离反应,并将其结果与之前研究的均相催化剂上的 CO<sub>2</sub>沉积现象进行对比分析。

### 2. 建模与计算方法

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 中的 InfoMaticA 分别搜索了 Fe (fcc)、(bcc), Co (fcc)、(hcp), Ni(fcc), Cu(fcc)结构, 采用 Molecules Builder 创建了 CO<sub>2</sub>、CO 及 O; 采用 Surface Builder 分别创建了 Fe(100)、Co(100)、Ni(100)、Cu(100)表面;随后采用 Supercell Builder 创建 3×3 超晶胞。Fe(100)、Co(100)、Ni(100)及 Cu(100)超晶胞中,固定最后两层 原子,驰豫其余原子。

作者采用 MedeA-VASP 模块中 DFT 的方法,对不同体系进行结构优化,计算各个结构 能量,分析各个结构 Bader 电荷;最后,采用 MedeA-TSS 模块对 Fe(100)、Co(100)、Ni(100) 及 Cu(100)表面上 CO<sub>2</sub>反应机理进行研究。

### 3. 结果与讨论

3.1 结构优化

3.1.1 CO2 吸附

CO<sub>2</sub>分子在 fcc 结构 Fe、Co、Ni 及 Cu 的(100)表面上的吸附结构见图 1,相关的键长及 吸附能见表 1。其中,CO<sub>2</sub>分子在 Fe(100)表面上吸附最强,在 Cu(100)表面很难吸附。

parameter	Fe	Co	Ni	Cu
$d_{\rm C-O1}$ (Å)	1.34	1.35	1.38	1.33
$d_{\rm C-O2}$ (Å)	1.29	1.27	1.23	1.22
$d_{\mathrm{C-M1}}$ (Å)	2.19	2.08	2.03	2.15
$d_{\rm C-M2}$ (Å)	1.95	1.95	2.03	2.15
$d_{\rm O1-M3}$ (Å)	2.08	2.07	1.97	2.09
$d_{\rm O1-M4}$ (Å)	2.04	2.02	1.97	2.09
$d_{\rm O2-M1}$ (Å)	1.99	2.13		
O1-C-O2 (deg)	120.5	122.9	124.2	127.7
E <sub>ads</sub> (kcal/mol)	-33.4	-9.6	-1.1	17.3

#### 表1 CO2在不同金属 fcc(100)表面吸附能







图 1 CO<sub>2</sub> 在 fcc(100)表面最稳定结构

接着作者采用 MedeA-VASP 模块进一步分析 CO<sub>2</sub> 在各个表面的电荷转移情况,Bader 电荷分析见表 2。吸附体系中,CO<sub>2</sub> 在 Fe、Co、Ni、Cu 上减少量分别是-1.2、-0.99、-0.80、-0.63 | e|,大部分电荷转移朝向 C 原子。

#### 表 2 Bader 电荷分析

	01	С	O2	CO <sub>2</sub> moiety
CO <sub>2</sub>	-1.061	2.122	-1.061	0
$CO_2/Fe$	-1.119	1.018	-1.054	-1.155
$CO_2/Co$	-1.037	1.086	-1.035	-0.986
CO <sub>2</sub> /Ni	-1.020	1.188	-0.971	-0.802
CO <sub>2</sub> /Cu	-1.095	1.470	-1.004	-0.629

3.1.2 CO2 解离能: CO2/M=(CO+O)/M

 $CO_2$ 在金属表面最后解离为与金属表面结合的 O 原子和一个 CO。过渡金属表面最稳 定(CO+O)/M 结构见图 2。四种 fcc M(100)表面上解离能见表 3。其中,Fe(100)体系解离能 较高(-24.1 kcal/mol), Co(-22.3 kcal/mol), Ni(-20.4 kcal/mol); CO<sub>2</sub>/Cu → (CO+O)/Cu 解离 能较低(-0.6 kcal/mol)。

Fe	Со	Ni	Cu
1.17	1.18	1.23	1.17
	1.91	1.88	2.00
1.77	1.92	1.88	1.99
1.98	1.98	1.97	2.01
-24.1	-22.3	-20.4	-0.6
	Fe 1.17 1.77 1.98 -24.1	Fe     Co       1.17     1.18       1.91       1.77     1.92       1.98     1.98       -24.1     -22.3	Fe     Co     Ni       1.17     1.18     1.23       1.91     1.88       1.77     1.92     1.88       1.98     1.98     1.97       -24.1     -22.3     -20.4

#### 表 3 CO+O 在 fcc(100)表面反应能







图 2 (CO+O)/M(100)(M=Fe,Co,Ni,Cu)最稳定结构

### 3.2 反应机理

接着作者采用 MedeA-TSS 模块对不同金属体系采用 CI-NEB 方法,搜索 CO<sub>2</sub> 解离反应机理,反应路径见图 3。Fe(100)表面,有 2 个过渡态分别是 TS1 和 TS2; Fe 表面上总反应能垒是-6.3 kcal/mol; Co、Ni 和 Cu(100)表面只有一个过渡态,总反应能垒分别是 3.0、11.1、39.5 kcal/mol,反应能垒与之前预测的反应能变化趋势一致: Fe < Co < Ni < Cu。Fe 更易吸附 CO<sub>2</sub>,但 CO<sub>2</sub>/Fe 的第一步反应能垒较高,这是由开始 CO<sub>2</sub>"过渡沉积"到表面造成的。然而,CO<sub>2</sub>/Cu 之间的相互作用又非常弱。因此,Co,Ni fcc(100)表面上具有更适合 CO<sub>2</sub> 解离还原反应催化剂。



图 3 CO2在 Fe、Co、Ni 和 Cu fcc(100)表面上反应路径





### 4. 总结与展望

本案例中,作者运用第一性原理的方法,研究了 CO<sub>2</sub>在 Fe、Co、Ni 及 Cu (100)表面 上吸附和解离,并与其之前相同反应在均相催化剂上的研究结果相比较。均相催化剂需要避 免 CO<sub>2</sub>"过渡沉积"生成二聚体之类的副反应,多相催化剂完全不需要考虑这个问题;在研 究的 4 个 fcc(100)表面上,Co 和 Ni 具有良好的热力学性能和较低的 CO<sub>2</sub>解离能垒。本案例 的研究具有非常重要的科学意义,为日后进一步研究打下了坚实的基础。

### 参考文献: (对应标准案例-31)

Cong Liu, Thomas R, Cundari, Angela K. Wilson. CO2 Reduction on Transition Metal(Fe,Co,Ni and Cu)Surfaces: In Comparison with Homogeneous Catalysis. J.Phys.Chem.C. 2012, 116, 5681-5688.

### 使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-TSS (Transition State Search)





### MedeA 在金属合金领域之碱土金属中的应用

# BaLiTe<sub>2</sub>O₅(X=Cl, Br):具有[Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>∞</sub>链的碱土金 属卤化硫酸盐

关键词: BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(X=Cl, Br),碱土金属,MedeA VASP,DFT

### 1. 案例背景

金属碲由于其具有广泛的应用,一直备受无机材料化学家关注,例如应用到 双折射、催化、离子导电和非线性光学(NLO)材料中。碲酸盐材料的物化性质 取决于其晶体结构,但由于结构单元的多样性及其可能的组合等问题,合理设计 金属锑酸盐仍是一个科学挑战。本案例中,作者通过温和水热法合成了两种新的 碱土金属碲酸盐卤化物 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>X(X=Cl, Br),P21/n单斜空间群;随后作者基于 第一性原理分析卤化碲酸盐结构及其稳定性、光学性质,计算表明决定 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>X(X=Cl, Br)光学性质的主要是 TeO<sub>n</sub>基团及 X<sup>\*</sup>。

#### 2. 建模与性质计算

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 中的 InfoMaticA 搜索了空间群为 P21/n 的 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl、BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br 晶体结构。随后作者使用 MedeA-VASP 模 块基于 DFT 理论对各结构进行优化,截断能选取 500 eV, K 点 4x5x4;最后采用 杂化泛函(HSE06)计算体系态密度(DOS)和光学性质。

#### 3. 结果分析

3.1 几何结构

作者利用 MedeA 软件中 InfoMaticA 搜索了空间群为 P21/n 的 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CI、 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br 晶体结构, BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>CI 结构见图 1(a), 其不对称结构单元由独立的





一个 Ba 原子、一个 Li 原子、两个 Te 原子、五个 O 原子和一个 Cl 原子组成。一个三角锥形 TeO<sub>3</sub>与 TeO<sub>4</sub>通过角共享链接程 Te2O6 二聚体,二聚体进一步链接,形成[Te2O<sub>5</sub>]。链(图 1b); [Te2O<sub>5</sub>]。链被 LiO3 多面体链接,形成[LiTe2O<sub>5</sub>]。层(图 1c); [LiTe2O<sub>5</sub>]。层有两种环,[LiTe3O<sub>10</sub>]四元环(4-MRs)和[Li2Te4O<sub>14</sub>]6-MRs。这些层通过 BaO9 多面体连接形成[BaLiTe2O<sub>5</sub>]。双层(图 1d)。











图 1 (a) Ba、Li、Te 原子配位环境; (b) [Te₂O₅] ∞链; (c) [LiTe₂O₅] ∞层; (d) 2D 双层[BaLiTe₂O₅] ∞; (e) BaLiTe₂O₅CI 结构





3.2 性质分析

为了进一步了解 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl、BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br 结构与光学性质之间的关系, 作 者采用 MedeA-VASP 计算了能带结构和态密度, 见图 2。从图中可知 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl、 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br 为直接带隙, 带隙分别为 4.29、4.12eV, 与实验结果 (4.25、4.13 eV) 一致。DOS 图中显示 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl、BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br 在费米能级附近具有相似的电子 结构。BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl 价带顶由 Te-5s5p、O-2p、Cl-3p 轨道组成, 导带底由 Te-5s5p、O-2p 组成; 同样 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br 价带顶由 Te-5s5p、O-2p、Br-4p 轨道组成, 导带底由 Te-5s5p、O-2p 组成。



图 2 (a)、(b) BaLiTe<sub>2</sub>O₅Cl、BaLiTe<sub>2</sub>O₅Br 能带结构; (c)、(d) BaLiTe<sub>2</sub>O₅Cl、 BaLiTe<sub>2</sub>O₅Br 态密度 DOS

随后作者进一步分析光学性质,计算了 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl、BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br 折射率, 见图 3。结果表明 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl 是正向双轴晶体  $(n_z - n_x > n_y - n_x)$ ,在 1064 nm 处的双折射率 $\Delta n(n_y - n_x)$ 为 0.139; BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br 为负双轴晶体  $(n_z - n_x < n_y - n_y)$ 







图 3 晶体折射率: (a) BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl; (b) BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Br

### 4.总结

源 资 科 技

iotech(Shanghai) Ltd.

作者通过温和水热法成功合成两种新的碱土金属锑酸盐卤化物 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>X(X=Cl, Br), 两者都含有[Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]。链。对化合物分析发现 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>X(X=Cl, Br)具有良好的热稳定性,带隙宽,双折射率大。作者利用 **MedeA-VASP**基于 DFT 理论计算表明 TeO<sub>n</sub>基团及 X<sup>-</sup>决定了 BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>X 光学性 能。本案例的研究具有非常重要的科学意义,此方法可用于研究其他金属卤化碲 材料,为日后进一步研究金属碲酸盐材料打下了坚实的基础。

### 参考文献: (对应标准案例-58)

Ting Wang, Yi-Gang Chen, Yao Guo et al. BaLiTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>X(X=Cl, Br): Mixd alkali/ alkaline-earth metal tellurite halides with  $[Te_2O_5] \propto$  chains. Dalton Trans. 2020, 49, 4914

### 使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP





### MedeA 在金属合金领域之钛合金材料中的应用

### 钛合金材料改性的理论研究

关键词: 钛合金, 合金化, ω相, 高通量

### 1 案例背景

采用合金化以及不同热处理方式,体心立方的β-Ti 合金适用不同服役条件的力学性能, 其多功能性备受人们关注。热处理过程析出的硬质ω相(密排六方结构)会导致β-Ti 合金性 能恶化,限制合金的使用。一般而言,人们会选择采取合金化或热处理方式消除ω相。而本 案例另辟蹊径,采用高通量计算筛选了β相稳定化元素从而抑制ω相的生成。同时,在ω相稳 定区域,合金化元素(Mo,W)经过配分进入ω相后,会极大地降低ω相的杨氏模量、剪切 模量。作者从电子结构(DOS)的角度解释了合金化对相稳定性与力学性能的影响。经实验 验证,作者选取的 Mo 元素能抑制硬质ω相形核与长大,并提高材料的塑性。

### 2 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 数据库搜索到β-Ti 晶胞结构;基于 MedeA VASP 模块结合 MedeA UNCLE 采用通用集团展开分析二元金属合金 Ti-X (W, Mo, V, Ta, Nb) 结构,计算总能并绘制基态相图,得到 Ti-X (W, Mo, V, Ta, Nb) 合 金稳定结构;随后采用 MedeA TSS 计算β→ω相变的能垒;采用 MedeA MT 计算了基态相图 中,不同合金成分下最稳定的ω相-Ti-X 结构热力学性质;最后采用 MedeA VASP 进一步分 析 Ti-X 结构的总能量及电子性质,如态密度 (DOS)等。MedeA VASP 计算中使用 GGA-PBE 泛函,截断能为 500 eV,能量收敛标准为 1.0 x 10<sup>-5</sup> eV,展宽方法为 Methfessel-Paxton 方法,展宽大小为 0.2 eV;K点为 MK (Monkhorst-Pack k-point)类型,大小为 15×15× 15。

### 3 结果与讨论



3.1 基态相图与β→ω相变

作者采用 MedeA UNCLE 模块预测不同合金元素与含量的 Ti-X 结构。图 1 为纯β与ω相的 结构,图 2 为不同合金及含量时 Ti-X 的基态相图,Ti-W,Ti-Mo 与 Ti-Nb 形成能为负说明这 些结构在热力学上是稳定的。作者采用 MedeA TSS 计算不同合金元素及含量对β→ω相变的 影响。图 3 为不同合金元素及不同含量时β→ω相变的能垒。结果显示,随着合金元素浓度增 加,β→ω转变能垒升高,说明该转变会被强烈抑制;W 与 Mo 的抑制效率高于 V,Ta 与 Nb。例如,12.5at.% Mo 会抑制β→ω相变,而 25at.% Nb 才能达到相同效果。



图 2 不同合金元素含量时的基态相图(a)Ti-W,(b)Ti-Mo,(c)Ti-V,(d)Ti-Ta,(e)Ti-Nb。





图 3 不同合金元素含量时的β→ω相变能垒。

3.2 ω相的弹性常数

作者采用 MedeA MT 模块计算 Ti-X 结构的弹性常数。图 4 为不同合金元素及浓度的 Ti-X 的杨氏模量。结果显示,所有元素都能降低ω相的杨氏模量;12.5at.%的 W 与 Mo 分别 降低 17%,5%的杨氏模量;25at.%的 V,Ta 与 Nb 降低~28%的杨氏模量。另外的数据显示, W 与 Mo 降低~15%的剪切模量;V,Ta 与 Nb 降低 32%的剪切模量。







3.3 电子结构与实验验证

Mo, W 元素稳定β相的效率极高; 而 V, Ta, Nb 效率较低。以 Mo 与 Nb 为例,作者采 用 MedeA VASP 计算了 Ti-X 的 DOS 来分析β与ω相的稳定性。图 5 显示,当β相中 Mo 与 Nb 浓度低时,费米能级处的态密度较高表明β相不太稳定。当ω相中 Mo 与 Nb 浓度低时,费米 能级与赝能隙相近,说明体系呈共价键并具有较高的稳定性。当β相中的 Mo 或 Nb 浓度增加 时,体系中 d 轨道电子增加且费米能级向赝能隙移动,说明体系中存在强烈的金属键且稳定 性增加。作者采用 Ti-6.5at.% Mo 合金进行实验验证。该材料在直接退火时强度高、塑性差; 而经过均匀化后强度降低而塑性增加, Mo 均匀地分布在β与ω相中,实验结果与计算预测相 符。



4 总结与展望

本案例中作者通过高通量计算筛选了不同合金元素及含量的 Ti-X 结构,获得了二元基态 相图,并计算其弹性常数,分析合金元素对硬质ω相弹性常数的影响。在此基础上,作者计 算了不同合金元素及浓度下β→ω相变能垒,发现所有合金元素均能抑制相变,而 W 与 Mo 的抑制效果较好。最后作者采用 DOS 解释了合金元素浓度与相稳定的关系。此研究从材料改 性的角度,采用高通量计算筛选了硬质ω相的改性元素 Mo,并通过性质计算确认改性效率最





高的 Mo 元素,再加以实验证,与计算预测相符。此研究完成了从材料改性的计算预测,到

实验验证,为材料改性提供了新的思路,对高性能材料研发具有路径指导意义。

### 参考文献: (对应标准案例-124)

DOI: 10.1038/s41598-021-91594-5

### 使用 MedeA 模块:

- MedeA Environment
- MedeA UNCLE
- MedeA VASP
- MedeA MT
- MedeA TSS





▶ 更多 MedeA 技术资料,请关注微信公众号:源资科技 VASP



更多 MedeA & VASP 教学视频和培训班讲座视频,请前往源资科技 B 站空间观看 电脑端: <u>https://space.bilibili.com/511987491</u>



▶ 如需 MedeA 试用/询价:



更多 MedeA 模块功能及资讯,请前往:
源资科技官网: <u>https://www.tri-ibiotech.com/ai/1190</u>
MedeA 官网: <u>www.materialsdesign.com</u>



### 源资信息科技(上海)有限公司

- +86-21-32504385
- www.tri-ibiotech.com
- \land support@tri-ibiotech.com
- **오 上海总公司** 上海市长宁区天山路18号701
- **9** 北京分公司 北京市顺义区安泰大街融慧园15-3
- **9** 重庆分公司 重庆市九龙坡区杨家坪西郊路19号2楼C252