

基于第一性原理的 Cu-Fe-P 合金析出相结构与性能研究

李欣洋¹ 赵宇宏^{1*} 罗文远² 段庆阳² 王少华² 冯泽强² 柏国宁¹ 顾涛¹

1. 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051

2. 太原晋西春雷铜业有限公司, 山西 太原 030081

[摘要] Cu-Fe-P 合金因其优异的导电性、强度及耐蚀性能而被广泛应用于电子、电气和能源领域。为揭示 Cu-Fe-P 合金中 Fe、P 及微合金化元素对析出相结构稳定性与力学性能的影响关系, 文中采用第一性原理计算, 系统分析了 Cu-Fe-P 合金中 Fe₂P 和 Fe₃P 析出相的稳定性及 Ti、Zn、Ag、B、Mg、Sn、Zr 七种微合金化元素对 Fe₂P 和 Fe₃P 析出相稳定性和弹性性能等力学性能的影响关系。结果表明, Fe₂P 的形成焓为 -0.46 eV/atom, 低于 Fe₃P 的 -0.30 eV/atom, 表现出更优的热力学稳定性。微合金化元素 Ti 在 Fe 位点掺杂能显著降低形成焓 (-3.85 eV/atom), 并引起晶格膨胀。掺杂后体模量提升 (Fe₂P-Ti 体系达 193 GPa), 但削弱了 Fe-P 共价键合, 导致剪切模量与硬度降低。Ag 和 B 掺杂可有效改善材料切削性能, 研究成果为 Cu-Fe-P 合金的组织调控与性能优化提供了理论依据。

[关键词] Cu-Fe-P 合金; 第一性原理计算; 析出相稳定性; 微合金化

DOI: 10.33142/ect.v3i9.17858

中图分类号: TG146

文献标识码: A

Research on the Structure and Properties of Precipitation Phases in Cu-Fe-P Alloy Based on First Principles

LI Xinyang¹, ZHAO Yuhong^{1*}, LUO Wenyuan², DUAN Qingyang², WANG Shaohua², FENG Zeqiang², BAI Guoning¹, GU Tao¹

1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan, Shanxi, 030051, China

2. Taiyuan Jinxi Chunlei Copper Industry Co., Ltd., Taiyuan, Shanxi, 030081, China

Abstract: Cu-Fe-P alloy is widely used in the fields of electronics, electrical and energy due to its excellent conductivity, strength and corrosion resistance. To reveal the influence of Fe, P, and microalloying elements on the structural stability and mechanical properties of precipitates in Cu-Fe-P alloys, first principles calculations were used to systematically analyze the stability of Fe₂P and Fe₃P precipitates in Cu-Fe-P alloys, as well as the influence of seven microalloying elements, Ti, Zn, Ag, B, Mg, Sn and Zr, on the stability and elastic properties of Fe₂P and Fe₃P precipitates. The results indicate that the formation enthalpy of Fe₂P is -0.46 eV/atom, which is lower than the -0.30 eV/atom of Fe₃P, demonstrating better thermodynamic stability. The doping of microalloying element Ti at Fe sites significantly reduces the enthalpy of formation (-3.85 eV/atom) and causes lattice expansion. After doping, the bulk modulus increased (reaching 193 GPa in the Fe₂P-Ti system), but weakened the Fe-P covalent bonding, resulting in a decrease in shear modulus and hardness. The doping of Ag and B can effectively improve the cutting performance of materials, and the research results provide a theoretical basis for the microstructure control and performance optimization of Cu-Fe-P alloys.

Keywords: Cu-Fe-P alloy; first principles calculations; stability of precipitation phase; microalloying

1 研究背景与目的

Cu-Fe-P 合金具有良好的导电性和强度, 可制造电连接器用于新能源汽车领域, 其成分如表 1 所示。作为一类析出强化型铜合金, 其在时效过程中有 Fe₃P 或 Fe₂P 强化相析出, 对其强度和导电性有影响^[1-4]。合金化是该类合金强化的一种有效手段, 在 Cu-Fe-P 合金中添加或改变微量合金元素, 可以改善析出相的形貌、尺寸及分布, 从而调控其导电与力学性能平衡。如 Cui 等^[5]通过添加 Ni 和 Fe 原子的协同作用有利于析出更均匀、更细小的 Fe₂P 相, 有效地提高了 Cu-Ni-Fe-P 合金的整体性能; Wang 等^[6]发现在 Cu-Ni-Si 合金中添加 Cr 元素, 可以促进 Cr₃Si 析出相的形成并抑制其不连续析出, 优化析出相结构, 改善合金的力学性能与导电性。然而, 大多数研究仍依赖实验手

段, 难以并行分析多元素作用, 研究效率较低; 相比之下, 第一性原理计算可实现原子尺度并行模拟, 大幅提升研究效率。因此, 第一性原理计算方法以密度泛函理论为基础, 能够在原子尺度上准确预测材料的晶体结构、形成能、电子结构与力学性质, 为揭示合金中微量元素的作用机制提供了强有力的理论工具^[7-9]。近年来, 第一性原理已应用于铜合金体系中, 如 Liu 等^[10]通过第一性原理计算揭示了 V 改善 Fe₂Ti Laves 相稳定性, 促进其异质形核与位错钉扎作用, 从而细化并强化 Cu-Ti-Fe-V 合金; Wang 等^[11]根据第一性原理计算阐明, Zr 在 Cu 合金中形成适中尺寸的 ZrCu₅沉淀相, 该析出相兼具析出强化与高电导特性, 从而显著提升合金强度与导电性; 万向阳^[12]研究揭示了 CuCr 相在时效初期以 fcc 结构析出, 随 Cr 含量升高转变为稳定的 bcc 结构; 通过降

低形成热与结合能促进 fcc→bcc 相转变并增强 Cu-Cr 合金稳定性。这些研究结果均表明第一性原理可以进一步分析了微合金化元素对其性能的影响规律。

虽然第一性原理计算已被广泛应用于多种铜合金体系中,用于揭示微量合金元素对析出相结构、稳定性及强化机制的影响,但目前针对 Cu-Fe-P 系合金中微量合金元素对 Fe₃P 或 Fe₂P 析出相影响的第一性原理研究仍较少,相关理论分析与实验验证尚不充分。本文基于密度泛函理论,采用第一性原理计算 Fe₂P、Fe₃P 的晶体结构、热力学稳定性等性能,探究 Ti、Zn、Ag、B、Mg、Sn、Zr 等 7 种元素在不同位点取代的影响规律,为合金组织设计与性能优化提供理论参考。

2 计算方法与参数设置

2.1 计算模型

研究对象为 Cu-Fe-P 合金中典型的 Fe₂P (六方结构,空间群 P-62m) 与 Fe₃P (四方结构,空间群 I4) 两种析出相。由图 1 (a) 可看出: Fe₂P 晶胞由 Fe 原子占据两类独立的 Wyckoff 位置,分别位于 3f 和 3g 晶位,而 P 原子位于 2c 和 1b 位置;由图 1 (b) 可看出: Fe₃P 中 Fe 与 P 原子按照 Fe₃P 型结构分布,形成 Fe-P 共价键网络。为研究微合金化元素对相稳定性与力学性能的影响,在 Fe 或 P 原子位置上分别进行单原子取代,构建 Fe₂P-X 及 Fe₃P-X (X=Ag、Ti、Zn、B、Mg、Sn、Zr) 掺杂模型。所有模型均在周期性边界条件下构建,并经充分几何优化以确保能量与原子受力收敛。

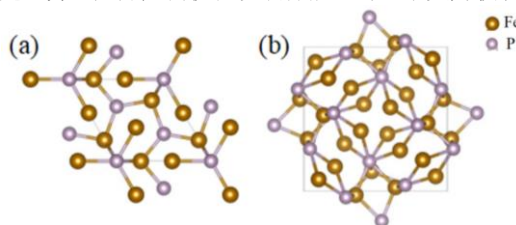


图 1 (a) Fe₂P 和 (b) Fe₃P 结构模型

2.2 计算方法

所有计算均在 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 软件平台上进行,采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算框架。电子-离子相互作用通过投影缀加平面波 (PAW) 方法描述,交换-相关能采用广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函。为获得可靠的收敛结果,平面波截断能设定为 500 eV。布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法生成 k 点网格,Fe₂P 与 Fe₃P 体系分别采用 12×12×15 和 6×6×11 的 k 点分布。能量收敛标准设定为 1.0×10⁻⁶ eV/atom,原子受力收敛阈值为 0.01 eV/Å,以保证结构完全弛豫至最稳定构型。

形成焓 (ΔH) 计算依据下式:

$$\Delta H = E_{\text{total}}(\text{Fe}_x\text{P}_y) - xE(\text{Fe}) - yE(\text{P}) \quad (1)$$

其中, $E_{\text{total}}(\text{Fe}_x\text{P}_y)$ 为化合物总能量; $E(\text{Fe})$ 与 $E(\text{P})$ 分别为体心立方 Fe 与正交晶系 P 的基态单质能量。ΔH 越低,表明体系热力学稳定性越高。

对弛豫后的平衡结构施加弹性常数由小应变法 (finite strain method) 计算。对弛豫后的平衡结构施加 ±0.5% 的有限应变,并计算应力张量变化,通过线性拟合应力-应变关系获得独立弹性常数。随后利用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 平均方法求得体积模量 (B)、剪切模量 (G) 与杨氏模量 (E)。所有能量-体积数据经 Birch-Murnaghan 三阶状态方程拟合获得平衡晶格常数与体积模量参数,从而确保能量最小化的物理合理性。以上计算参数与方法均经收敛性验证,可保证所得结果在能量、应力与电子结构层面具有足够精度与可重复性。

3 计算结果

3.1 Fe₂P 与 Fe₃P 的晶体结构与热稳定性

利用第一性原理计算了 Fe₂P 和 Fe₃P 两析出相的热稳定性和弹性常数,并研究了微合金化元素及其交互作用对两相性能的影响:表 1 列出了 Fe₂P 和 Fe₃P 的晶格常数、体积及形成焓。

表 1 Fe₂P 和 Fe₃P 晶格常数与热稳定性

System		a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Δv(%)	ΔE(eV/atom)
Fe ₂ P		5.80	3.43	100.1	-	-0.46
Fe ₂ P ^{ref}		5.78	3.39	98.3	-	-0.42
Fe ₂ P-Ag	Fe-site	5.81	3.53	108.9	8.1	-1.3
	P-site	6.13	3.55	115.5	13.3	1.32
Fe ₂ P-Ti	Fe-site	5.95	3.43	107.5	6.9	-3.85
	P-site	5.795	3.72	108.3	7.6	-1.16
Fe ₂ P-Zn	Fe-site	5.83	3.45	103.1	2.9	-2.11
	P-site	5.94	3.52	107.6	7.0	-0.55
Fe ₂ P-B	Fe-site	5.65	3.44	93.6	-6.9	-0.88
	P-site	5.43	3.51	97.5	-2.7	0.23
Fe ₂ P-Mg	Fe-site	5.90	3.44	106.1	5.7	-0.25
	P-site	5.91	3.55	112.3	10.9	0.30
Fe ₂ P-Sn	Fe-site	5.74	3.51	115.1	13.0	-0.28
	P-site	5.53	3.26	120.1	16.7	-0.11
Fe ₂ P-Zr	Fe-site	5.65	3.58	112.4	10.9	-0.44
	P-site	5.89	3.78	123.7	19.1	-0.23
Fe ₃ P		8.89	4.42	349.4	-	-0.30
Fe ₃ P ^{ref}		9.10	4.39	363.4	-	-0.35
Fe ₃ P-Ag	Fe-site	9.11	4.44	367.5	4.9	-0.22
	P-site	9.05	4.47	372.3	6.2	-0.16
Fe ₃ P-Ti	Fe-site	8.96	4.47	360.7	3.1	-0.27
	P-site	8.98	4.43	362.3	3.6	-0.16
Fe ₃ P-Zn	Fe-site	9.06	4.44	362.1	3.5	-0.26
	P-site	9.05	4.43	364.7	4.2	-0.22
Fe ₃ P-B	Fe-site	9.08	4.40	354.0	1.3	-0.43
	P-site	9.08	4.41	356.1	1.9	-0.37
Fe ₃ P-Mg	Fe-site	9.05	4.44	364.6	4.2	-0.03

System		a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Δv(%)	ΔE(eV/atom)
	P-site	9.04	4.47	367.2	4.8	0.23
Fe ₃ P-Sn	Fe-site	9.04	4.49	370.2	5.6	-0.18
	P-site	9.04	4.52	378.8	7.8	0.10
Fe ₃ P-Zr	Fe-site	8.98	4.49	368.9	5.3	-0.28
	P-site	9.01	4.47	370.3	5.6	-0.12

结果表明, Fe_2P 相形成焓为 -0.46 eV/atom , 低于 Fe_3P 的 -0.30 eV/atom , 表明 Fe_2P 具有更高的热力学稳定性。这与实验观察相符: 在 P 含量较高的 Cu-Fe-P 合金中, Fe_3P 往往转变为 Fe_2P 。两相的体积差异反映出晶体结构的紧密程度, Fe_2P 的原胞体积 (100.1 Å^3) 显著小于 Fe_3P (349.4 Å^3), 说明 Fe_2P 晶格更致密。掺杂元素的引入对晶格结构产生不同程度的膨胀效应。Ag、Ti、Zn、Mg、Sn、Zr 的添加均导致 Fe_2P 与 Fe_3P 体积膨胀, 其中 Zr、Sn 的膨胀最显著 (约 $10\% \sim 15\%$)。此外, Fe 位点掺杂通常降低形成焓、提高稳定性; 而 P 位点掺杂则可能引入电子结构不匹配, 使形成焓上升、结构稳定性下降。例如, Ti 在 Fe 位取代时 ΔE 降至 -3.85 eV/atom , 而在 P 位时仅为 -1.16 eV/atom 。由此可见, Fe 位取代更利于体系能量降低。通过稳定性的对比, 微合金化元素倾向于占据 Fe_2P 和 Fe_3P 中 Fe 原子的位点, 该位点引起的晶格畸变程度最小。

图 2 展示了 Fe_2P 与 Fe_3P 及其微合金化体系的体模量 B、剪切模量 G、杨氏模量 E、维氏硬度 HV 及切削加工指数 μ_m (定义为 B/C_{44})。结果显示, 微合金化元素整体提高了体模量但降低了剪切模量与硬度。以 $\text{Fe}_2\text{P-Ti}$ 为例, 其 B 值由原始的 180 GPa 升至 193 GPa , 而 G 值从 92 GPa 降至 84 GPa , 硬度相应降低, 表明可加工性改善。 Fe_3P 体系变化趋势类似, 但降低幅度更显著, 说明 Fe_3P 结构对元素掺杂更敏感。在所有掺杂体系中, Ag 与 B 元素的加入显著提高了切削加工性能, 其 μ_m 值均超过 2, 显示出优异的润滑与减摩特性。由此推测, $\text{Fe}_2\text{P-Ag}$ 与 $\text{Fe}_2\text{P-B}$ 可能在保持结构稳定性的同时提升加工适应性, 适合于高

导电、高延展应用场景。对于所有微合金化之后的 Fe_3P 相均表现出良好的切削性能。

3.3 差分电荷密度与键合特征分析

为探究 Ag、Ti、Zn、B、Mg、Sn 和 Zr 元素合金化对 Fe_2P 和 Fe_3P 相性能影响的原因, 实验计算了 $\text{Fe}_2\text{PFe}_3\text{P}$ 及其微合金化体系的差分电荷密度分布, 如图 3 和图 4 所示。红色区域代表电子富集, 蓝色区域代表电子耗减。对于图 3a 中的 Fe_2P 相和图 4a 中的 Fe_3P 相, Fe 和 P 元素之间存在着明显的具有方向依赖性的共价键。呈现高电子密度集中。掺杂后, 微合金化元素与周围原子的电荷密度明显减弱, 尤其在 Ti、Zn、Mg 体系中表现突出。这说明添加元素削弱了 Fe-P 间的共价键结合强度, 使晶格键能降低。而共价键恰恰就是为合金提供强度和硬度的最关键因素, 由此导致了合金强度硬度降低, 切削加工性能提高。

此外, Fe_2P 体系中的电子局域性增强效应更为显著, 说明其结构在保持键合方向性同时具有更强的电子约束能力。这一特征是 Fe_2P 相优异稳定性的重要微观来源。

4 结论

(1) Fe_2P 相的形成焓为 -0.46 eV/atom , 低于 Fe_3P 相的 -0.30 eV/atom , 表现出更高热力学稳定性; 在高 P 含量体系中, Fe_3P 趋向向 Fe_2P 转变。Fe 的位置被取代显著降低形成焓, 优于 P 位取代。

(2) 掺杂 Ag、Ti、Zn、B、Mg、Sn、Zr 均引起晶格膨胀 (体积增幅最高约 15%), 体模量由 180 GPa 提升至 193 GPa , 而剪切模量由 92 GPa 降至 84 GPa , 实验证明, $\text{Fe}_2\text{P-Ag}$ 与 $\text{Fe}_2\text{P-B}$ 体系兼具结构稳定与优良可加工性。

(3) 差分电荷密度显示 Fe-P 间存在强方向性共价键, 微合金化元素的引入削弱键合电子密度并降低键强, 是硬度下降与加工性能提升的本质原因。

基金项目: 太原市“揭榜挂帅”项目: (2024TYJB0113); 河津市科学基金 (202401); 中央引导地方科技发展资金项目: (YDZJSX2024C009) 浙江省博士后基金 (ZJ2024127)。

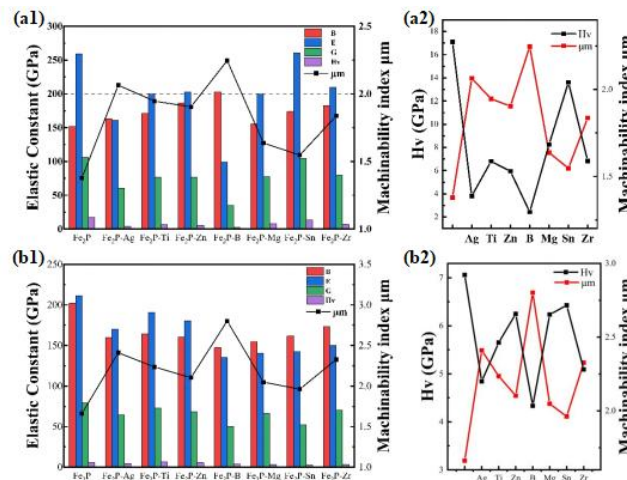
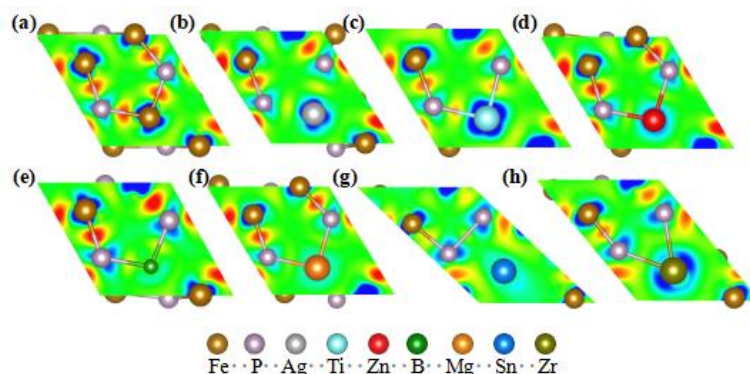
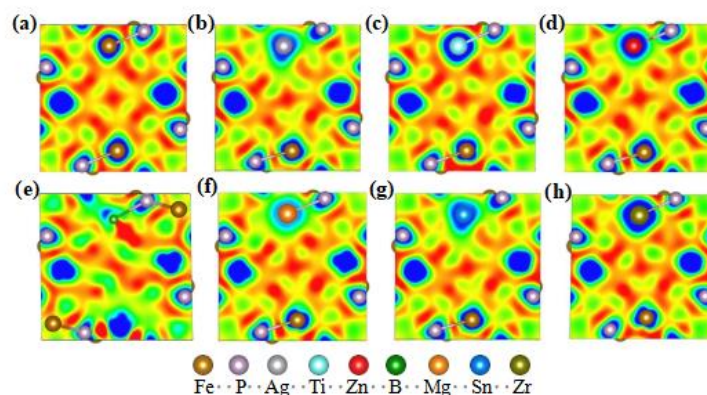


图 2 (a) Fe_2P 与 (b) Fe_3P 及其微合金化后的体积模量 B (GPa)、剪切模量 G (GPa)、杨氏模量 Y (GPa)、理想维氏硬度 HV (GPa) 以及切削加工指数 ($\mu_m = B/C_{44}$)

图3 Fe₂P 及其微合金化后的差分电荷密度图图4 Fe₃P 及其微合金化后的差分电荷密度图

[参考文献]

- [1]郑济森,张峻嘉,唐天秩,等.形变热处理工艺对 Cu-Fe-P 合金组织与性能的影响[J].材料与冶金学报,2023,22(5):489-494.
- [2]王东锋,康布熙,田保红,等.时效处理对 Cu-Fe-P 合金硬度和导电率的影响[J].洛阳工学院学报,2002(3):10-12.
- [3]赵久辉,周涛,肖桥平.不同工艺加工 C19210 合金带材的组织性能[J].铜业工程,2023(4):102-107.
- [4]吕官丽,苏娟华,周延军,等.退火温度对 Cu-Fe-P 合金性能和第二相特征的影响[J].材料热处理学报,2021,42(9):90-97.
- [5]Cui J ,Zhou R ,Yang W , et al.The microstructure and precipitation analysis of the Cu-Ni-Fe-P alloy with high property[J].Materials Science & Engineering A,2025(934):148309.
- [6]Wang W ,Chen Z ,Guo E , et al.Effects of Cr Addition on the Precipitation and Properties of Cryo-Rolled CuNiSi Alloys[J].Metals,2023,13(4):758.
- [7]徐祥,宋玲玲,赵慧,等.第一性原理计算在铜合金研究中的

的应用进展[J].材料热处理学报,2019,40(3):1-11.

- [8]梁超平.若干过渡族金属及合金系统关键性能的第一性原理研究[D].湖南:中南大学,2013.
- [9]雷超.铜晶界中合金元素偏析倾向及其对晶界性能影响的第一性原理研究[D].甘肃:兰州理工大学,2021.
- [10]Liu W J, Gao X H, Zhang X H, et al.Effect of vanadium element on the microstructure and mechanical properties of Cu_{3.2}Ti_{0.2}Fe alloys[J].Intermetallics,2023(162):108005.
- [11]Wang L, Wei H, Zhang Y, et al.Study on the modification mechanism of La Y Zr on high strength and high conductivity of C7035 copper alloy[J].Physica B: Condensed Matter,2025(715):417556.
- [12]万向阳.Cu-Cr 系合金相变过程的第一性原理研究[D].江西:江西理工大学,2021.

作者简介:李欣洋(2002.9—),中北大学硕士研究生在读,所学专业:材料科学与工程专业;*通讯作者:赵宇宏(1981.5—),毕业院校:日本埼玉工业大学,所学专业:材料加工工程,当前就职单位:中北大学,职务:中北大学国际教育学院院长,职称级别:教授。