

Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系多元合金的原子间互作用势的构建及应用^{*}

刘艳侠¹⁾ 王 逊¹⁾ 马永庆²⁾ 张程华¹⁾

1) 辽宁大学物理系, 沈阳 110036)

2) 大连海事大学机电与材料工程学院, 大连 116026)

(2007 年 1 月 24 日收到 2007 年 5 月 6 日收到修改稿)

使用第一性原理赝势方法及量子化学从头算方法计算的物理量以及最小二乘法拟合的数据构建了多元合金 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系的原子间互作用势, 并利用该原子间互作用势计算了实验合金 N5(Fe9.07Cr7.56V0.8Ni0.49Mo0.96Mn1.52Si3.3C), N6(Fe9.65Cr7.72V1.17Ni0.50Mo0.91Mn1.42Si3.3C), N7(Fe9.81Cr7.65V1.58Ni0.46Mo0.86Mn1.35Si3.3C), N8(Fe10.05Cr7.59V2.24Ni0.40Mo0.89Mn1.39Si3.3C) 的奥氏体基体能量, 研究了合金元素 Ni 对多元合金奥氏体基体稳定性的影响。计算结果表明, 当合金基体中 Ni 含量从 1.02 wt% 逐渐增加至 2.03 wt% 时, 合金 N5—N7 的奥氏体基体越来越稳定, 当合金基体中 Ni 含量达到 2.88 wt% 时, 奥氏体基体稳定性反而下降。研究结果也表明, 合金 N5—N8 基体以奥氏体为主, 马氏体为辅。计算结果与 X 射线衍射实验结果一致。

关键词: F-S 多体势, 多元合金, 第一性原理

PACC: 6000, 6155H, 7115

1. 引言

两体相互作用势的可移植性很好, 即当合金的成分改变时, 势函数仍然可用。但当合金的成分改变时, 多体势的可移植性将变差。目前报道的原子间互作用势大多是应用于纯金属、二元合金及金属间化合物。建立三元以上的多元合金的原子间互作用势比较困难, 这方面的报道非常少。镶嵌原子(EAM)势^[1]及 Finnis-Sinclair(F-S)势^[2-4]是在金属及合金中比较有效的原子间互作用势。使用 F-S 势处理二元合金的异类原子间的多体势部分一般采用几何平均的方法。Landa^[5]等人构建了三元合金 Pb-Bi-Ni 的 F-S 多体势, 在处理该三元合金的异类原子间的多体势部分时仍然采用了几何平均的方法。并利用所建立的多体势计算了 Pb-Bi-Ni(111)表面的偏析性质, 该计算结果与他们用从头算线性 muffin-tin 轨道方法计算的结果一致。

本文构建多元合金 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系的原子间互作用势。考虑到 Mo 加入到高铬铸铁中, 可以置换部分 Cr 形成 Cr(Mo)C₃, 它比 Cr₇C₃ 脆性小、韧性

好, Mo 又是较强的碳化物形成元素, 能稳定和细化碳化物, 还可消除回火脆性。加入 Mn 一方面可去除硫化物, 另一方面它的作用与 Ni 类似, 稳定奥氏体, 但 Mn 的脆性大, 而且比 Ni 贵。所以在 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系合金中又加入了约 0.5 wt% 的 Mo 和约 0.9 wt% 的 Mn。并且与 Mo, Mn 有关的相互作用选择了简单的对势。然后利用所构建的 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系的原子间互作用势计算实验合金 N5—N8 的奥氏体基体能量, 研究合金元素 Ni 对多元合金奥氏体基体稳定性的影响。

2. Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系的原子间互作用势的构建

一般来说, 对于 N 元合金系统需要 N(N+1)/2 个不同的两中心函数。对于 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系合金来说, 将需要 Fe-Cr, Fe-V, Fe-Ni, Fe-Fe, Cr-V, Cr-Ni, Cr-Cr, Ni-V, Ni-Ni, V-V, Fe-C, Fe-Si, Cr-C, Cr-Si, V-C, V-Si, Ni-C, Ni-Si, Si-C, Si-Si, C-C 共 21 个两中心函数。考虑到该合金中 Si, C 均是非金属, 因此与它们有关的两中心函数本文采用 Lennard-Jones(L-J)两体

互作用势模型,考虑到Mo的含量较少,而且含量基本保持不变,与Mo的相互作用势仍选择L-J对势函数,考虑到Mn的结构较复杂,且含量基本保持不变,与Mn的相互作用也采用了简单的L-J对势函数,对于其余的由过渡金属Fe,Cr,V,Ni分别构成的二元合金,本文采用F-S多体互作用势模型。

2.1. 原子间互作用L-J对势的构建

采用王逊编写的wx2003量子化学从头算程序分别计算了C,Si,Mn,Mo元素分别与Fe,Cr,V,Ni几种元素构成的双原子团簇在不同距离下的结合能,与C,Si有关的双原子团簇的平衡距离及结合能列于表1。从表1可以看出,Ni与C,Si之间有较强的结合力,其次是Cr-C及Cr-Si,而Fe-C及Fe-Si之间结合力较弱。

表1 双原子团簇的平衡距离及结合能

团簇	r/nm	E/eV	团簇	r/nm	E/eV
Ni-C	0.200	-3.11079	Ni-Si	0.250	-2.10274
Cr-C	0.210	-2.06490	Cr-Si	0.255	-1.07380
C-C	0.125	-2.10847	V-Si	0.270	-0.67433
Si-C	0.185	-1.98228	Si-Si	0.260	-0.45962
V-C	0.220	-1.85397	Fe-Si	0.280	-0.37915
Fe-C	0.210	-1.24651			

根据最小二乘法原理,拟合了不同双原子团簇原子间的L-J型两体势函数

$$U_{ij}(r) = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6}, \quad (1)$$

其中 U_{ij} 为 i,j 原子间的互作用势能, r 为 i,j 原子间的距离。拟合得到参数 a,b 的值见表2。

2.2. 二元合金的F-S多体势的构建

构建原子间互作用势时,对于多型的二元合金,选择最稳定的构型。为此,我们首先根据相图找出6种二元合金Fe-Ni,Fe-Cr,Fe-V,Cr-Ni,Cr-V,Ni-V的各种构型,然后利用CASTEP软件计算不同构型下、不同原子比的结合能。根据计算结果及相图分析表明,Fe-Cr,Fe-V,Cr-Ni,Cr-V这4种二元合金的bcc结构比较稳定,Fe-Ni,Ni-V这2种二元合金的fcc结构比较稳定。采用CASTEP软件计算了这6种有序二元合金在1:1比例下的结合能及晶格常数,见表3。

表2 L-J型原子间互作用势参数

团簇	Cr-Si	Cr-C	Fe-Si	Fe-C	V-C
$a \times 10^{-8}$ eV/nm ¹²	8.12	1.52	8.63	0.917	2.38
$b \times 10^{-4}$ eV/nm ⁶	5.90	3.54	9.03	2.14	4.20
团簇	V-Si	Mn-C	Ni-Si	Ni-C	Si-C
$a \times 10^{-8}$ eV/nm ¹²	10.1	0.534	12.5	1.27	0.319
$b \times 10^{-4}$ eV/nm ⁶	5.23	1.94	10.3	3.98	1.59
团簇	Si-Si	C-C	Mn-Mn	Mn-Ni	Mn-Si
$a \times 10^{-8}$ eV/nm ¹²	5.09	9.85×10^{-4}	10.6	27.3	5.76
$b \times 10^{-4}$ eV/nm ⁶	8.06	5.17×10^{-2}	2.92	10.2	3.32
团簇	Fe-Mn	Cr-Mn	Mn-Mo	V-Mn	Mo-Mo
$a \times 10^{-8}$ eV/nm ¹²	4.89	18.6	20.52	29.2	25.5
$b \times 10^{-4}$ eV/nm ⁶	3.17	2.41	9.49	12.1	10.6
团簇	Cr-Mo	Ni-Mo	V-Mo	Mo-Si	Mo-C
$a \times 10^{-8}$ eV/nm ¹²	102	89.4	140	81.4	0.492
$b \times 10^{-4}$ eV/nm ⁶	66.1	58.1	74.7	53.0	1.54

表3 各二元合金的晶格常数、结合能

结构	fcc	fcc	bcc
合金	Fe-Ni	Ni-V	Fe-Cr
a/nm	0.360	0.360	0.287
E/eV	-8.89884	-8.63146	-9.51578
结构	bcc	bcc	bcc
合金	Fe-V	Cr-Ni	Cr-V
a/nm	0.286	0.287	0.297
E/eV	-9.63987	-8.50650	-9.61489

根据CASTEP软件计算了这6种二元合金的结合能与距离的关系,利用最小二乘法拟合这6种二元合金的体弹性模量,拟合得到的这6种二元合金的体弹性模量见表4。

表4 6种二元合金的体弹性模量

结构	fcc	fcc	bcc
合金	Fe-Ni	Ni-V	Fe-Cr
$B \times 10^3 \text{ eV/nm}^3$	1062.96	1226.78	1823.43
结构	bcc	bcc	bcc
合金	Fe-V	Cr-Ni	Cr-V
$B \times 10^3 \text{ eV/nm}^3$	1214.23	1073.38	1411.33

对于由 N 个原子组成的有序合金体系,F-S多体势可以写成

$$E = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N V_{S_i S_j}(r_{ij}) - \sqrt{\rho_{S_i}} \right), \quad (2)$$

这里

$$\rho_{S_i} = A^2 \sum_{j=1, j \neq i}^N \phi_{S_i S_j}(r_{ij}), \quad (3)$$

式中下标 i, j 表示孤立原子, 下标 S_i, S_j 表示孤立原子的种类, V 和 ϕ 都是经验拟合的对势, 求和 j 遍及 i 的所有近邻, r_{ij} 小于势的截断半径. E 是 N 个原子体系的总势能, V 和 ϕ 都依赖于 i, j 处的原子种类, A 是为保持同种原子及异种原子的势函数多体势部分形式一致而选取的参数. 对于异种原子 $A = 1$, 对于同种原子 A 的值见表 5.

对于二元合金体系, V 和 ϕ 分别需要 3 个不同的函数 $V_{S_i S_i}, V_{S_i S_j}, V_{S_j S_j}$ 及 $\phi_{S_i S_i}, \phi_{S_i S_j}, \phi_{S_j S_j}$ 来表示, 选取函数 $V_{S_i S_i}, V_{S_j S_j}$ 及 $\phi_{S_i S_i}, \phi_{S_j S_j}$ 与这些纯元素相同的函数形式. 假设这些函数均依赖于合金的浓度, 则函数 $V_{S_i S_i}, V_{S_j S_j}$ 及 $\phi_{S_i S_i}, \phi_{S_j S_j}$ 只与纯金属的参数有关, 函数 $\phi_{S_i S_j}$ 选择 $\phi_{S_i S_i}$ 和 $\phi_{S_j S_j}$ 的几何平均. 所以, 对于二元合金来说, 只有对势项 $V_{S_i S_j}$ 需要根据合金的性质拟合得到.

关于构成上述模型的异种原子间的函数形式如下:

$$V_{S_i S_j}(r_{ij}) = \sum_{k=1}^6 \alpha_k^{S_i S_j} (r_k^{S_i S_j} - r_{ij})^3 H(r_k^{S_i S_j} - r_{ij}) \quad (4)$$

$$\phi_{S_i S_j} = \sqrt{\phi_{S_i} \phi_{S_j}}, \quad (5)$$

r_k 表示对势 V 的截断半径, $H(x)$ 是阶跃函数, $x > 0$ 时, $H(x) = 1$, 否则 $H(x) = 0$.

关于纯金属 Fe, Cr, V, Ni 的 F-S 多体势函数仍选取表达式(2)和(3)的形式, 其中 V 和 ϕ 的势函数采用如下多项式形式:

$$V(r_{ij}) = (r_{ij} - c)^3 (c_0 + c_1 r_{ij} + c_2 r_{ij}^2) H(c - r_{ij}), \quad (6)$$

$$\phi(r_{ij}) = \left((r_{ij} - d)^3 - \frac{\beta(r_{ij} - d)^3}{d} \right) H(d - r_{ij}) \quad (7)$$

$H(x)$ 仍然是阶跃函数. c 和 d 是截断距离, 并假设它们都在第二近邻和第三近邻之间.

纯金属 Fe, Cr, V, Ni 的 F-S 势参数直接由文献 [1] 中得到, 汇总于表 5.

关于 bcc 结构的 4 种二元合金 Fe-Cr, Fe-V, Cr-Ni, Cr-V 及 fcc 结构的 2 种二元合金 Fe-Ni, Ni-V 的 F-S 多体势函数, 不考虑晶体受压的情况, 对于(4)式中的势函数仅取前 3 项, 并且选择截断距离 r_1 稍稍大于第 3 近邻.

表 5 纯金属 Fe, Cr, V, Ni 的多体势参数

参数	Fe	Cr	V	Ni
d/nm	0.3699579	0.3915720	0.3692767	0.3915354
A/eV	1.889846	1.453418	2.010637	3.013789
β	1.8	1.8	0	0
c/nm	0.34	0.29	0.38	0.42
c_0	1.2110601	29.1429813	0.881631	1.5640104
c_1	0.7510840	23.3975027	1.49077568	2.0055779
c_2	0.1380773	4.7578297	0.3976370	0.4663764

利用各二元合金的晶格常数 a_0 , 结合能 E , 体弹性模量 B 及下面的三个条件:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{coh}}, \\ \partial E / \partial a &= 0.0, \\ B &= V(\partial^2 E / \partial V^2), \end{aligned} \quad (8)$$

便可求出这 6 种二元合金的 F-S 多体势参数, 结果见表 6. 其中 r 为截断距离, 单位为 nm; α 为计算得到的参数, 单位为 eV/nm³.

表 6 6 种二元合金的 F-S 多体势参数

参数	Fe-Ni	Ni-V	Fe-Cr
r_1	4.41	4.41	4.33657
r_2	3.9672	3.9672	3.5875
r_3	3.06	3.06	2.7265
a_0	-0.58497	-0.21325	-0.66071
a_1	1.28267	0.51176	2.22769
a_2	-1.05102	0.68751	-1.01473

参数	Fe-V	Cr-Ni	Cr-V
r_1	4.32146	4.33657	4.48767
r_2	3.5750	3.5875	3.7125
r_3	2.7170	2.7265	2.8215
a_0	-0.47324	-0.16750	-0.47080
a_1	1.61031	0.62795	1.55201
a_2	-1.78348	1.03092	-0.58989

2.3. Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系的原子间互作用势

对于 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系多元合金, 由 N 个原子组成的系统的总势能仍然写成表达式(2)所示的形式. 其中 S_i 和 S_j 分别代表 Fe, Cr, V, Ni 这 4 种原子. 用 $V_{S_i S_i}, V_{S_j S_j}, V_{S_i S_j}$ 及 $\phi_{S_i S_i}, \phi_{S_j S_j}, \phi_{S_i S_j}$ 来表示对势的贡献, 并选取函数 $V_{S_i S_i}, V_{S_j S_j}$ 及 $\phi_{S_i S_i}, \phi_{S_j S_j}$ 与这些纯元素相同的函数形式.

对于与 Si, C 有关的原子间互作用势, 选择表达式(1)所示的形式, 即只考虑对势的贡献.

对于与 Si, C 无关的原子间互作用势, 异种原子间的对势函数选择表达式(4)所示的形式, 多体势部分选择表达式(5)所示的形式, 这与 $\phi_{S_i S_j}$ 按照 hopping 积分的平方和的解释是一致的, 这里 $V_{S_i S_j}$ 表示 Fe-Ni, Fe-V, Fe-Cr, Cr-V, Cr-Ni, Ni-V 之间的互作用; 同种原子间的对势函数选择表达式(6)所示的形式, 多体势部分选择表达式(7)所示的形式.

为了考察所建立的多元合金原子间互作用势的可靠性, 分别利用 Material Studio(MS) 程序中的 CASTEP^[6] 模块及所建立的原子间互作用势计算假想合金的结合能. MS 程序是凝聚态物理领域中较好的计算工具^[7-9]. 使用 CASTEP 模块进行单点计算时, 可选择局域密度近似(LDA) 和广义梯度近似(GGA), GGA 修正了 LDA 近似在低密度区域的交换相关能计算偏低的缺点, 但有时也会过多地修正 LDA 的结果. 本文分别使用 LDA 和 GGA 近似计算了 NiAl 合金的结合能及晶格常数. LDA 近似下, 计算结果是 $a_0 = 2.88 \text{ \AA}$, $E = -7.38 \text{ eV}$; GGA 近似下, $a_0 = 2.88 \text{ \AA}$, $E = -6.63 \text{ eV}$. 实验结果是 $a_0 = 2.88 \text{ \AA}$, $E = -4.39 \text{ eV}$. 从计算结果来看, 两种方法计算的晶格常数均与实验值符合得很好, 而结合能均偏低, GGA 近似与实验值更接近一些. 为此, 本文在 GGA 近似下计算假想合金的结合能. 考虑到合金成分较复杂以及计算机计算能力的限制, 我们选取尽量少的原子作为单位晶胞. 本文以包含 32 个原子的 $2 \times 2 \times 2$ 个惯用晶胞作为单位晶胞, 其中 C 原子处于八面体间隙位置, 其余元素分别处于顶点及面心位置, 在 GGA 近似下计算了原子成分为 82Fe9Cr3Ni3V3C 的假想合金的结合能, 计算结果为 $E = -9.14271 \text{ eV}$. 使用本文构建的原子间相互作用势计算该假想合金, 计算得到的结合能为 $E = -6.393948 \text{ eV}$. 从计算结果来看, 两者比较接近. 但仍有约 30% 的差异, 分析其原因, 一方面是由于 GGA 近似方法产生的, 如前所述 NiAl 的情况, 结合能的计算结果偏低; 另一方面是所构建的原子间互作用势产生的, 所构建的原子间互作用势采用了两种势模型, 而且与 Si 和 C 有关的互作用只考虑了对势相互作用, 而忽略了多体吸引部分的贡献. 在讨论合金基体的稳定性时, 依据的是用同一种方法计算的结合能的相对值, 因而这种差异并不影响研究结果.

3. 实验合金 N5—N8 的基体能量及 Ni 对它的影响

实验合金 N5—N8 的基体成分见表 7.

表 7 合金 N5—N8 的基体成分(wt%)

合金	C	Si	Cr	Ni	V	Mn	Mo
N5	0.98	1.94	6.58	1.02	2.23	1.04	0.3
N6	0.88	1.82	7.25	1.50	2.18	0.98	0.31
N7	0.89	1.74	7.43	2.03	2.14	0.92	0.26
N8	0.88	1.79	7.73	2.88	2.06	0.95	0.18

假设合金基体具有奥氏体结构, 利用所构建的多元合金的原子间互作用势计算结合能 E , 计算结果见表 8.

表 8 多元合金 N5—N8 奥氏体基体的结合能

合金	N5	N6	N7	N8
E/eV	-7.11833	-7.21743	-7.26533	-7.18431

由表 7 可知, 合金 N5—N8 的基体成分中, Ni 的含量逐渐增加, 其余几种元素的含量仅有微小差别. 从计算结果表 8 可以看出, 合金 N5—N7 的能量随着 Ni 含量的增加逐渐降低, 说明这三种合金奥氏体基体越来越稳定, 而合金 N8 的能量随着 Ni 含量的增加反而升高. 合金 N5—N7 基体的 Ni 含量是从 1.02 wt% 增至 2.03 wt% , Ni 含量在这一范围内可保证奥氏体基体具有一定的稳定性.

如果假设合金基体具有马氏体结构, 则结合能 E 的计算结果见表 9.

表 9 多元合金 N5—N8 马氏体基体的结合能

合金	N5	N6	N7	N8
E/eV	-6.89925	-6.94115	-7.03895	-7.07067

从表 9 中的计算结果可以看出, 从合金 N5—N8 奥氏体结构的能量普遍低于相同成分的马氏体结构的能量, 因此, 这些合金的结构倾向于奥氏体.

合金 N5—N8 的铸态 X 射线衍射图示于图 1. 可以看出, 合金 N5—N8 的铸态相结构的基体相是 γ 相较多. 除合金 N8 以外, 合金 N5, N6 和 N7 是随着 Ni 含量增加 γ 相增多.

4. 讨 论

利用多元合金的原子间互作用势对实验合金

N5—N8 的计算结果表明,当基体中 Ni 含量从 1.02 wt% 至 2.03 wt% 逐渐增加时,合金 N5—N7 的奥氏体基体越来越稳定,当基体中含 Ni 量达到 2.88 wt% 时,奥氏体基体能量升高,奥氏体基体稳定性反而下降,计算结果与 X 射线衍射结果一致. 合金 N5—N8 的奥氏体基体能量均低于其马氏体基体能量,合金

N5—N8 倾向于奥氏体结构,通过 X 射线衍射对合金 N5—N8 进行相结构分析表明,合金 N5—N8 的基体以奥氏体为主,马氏体为辅,计算结果与实验结果一致. 本文在有序合金的情况下构建了多元合金的互作用势,可以推广到无序合金的情况.

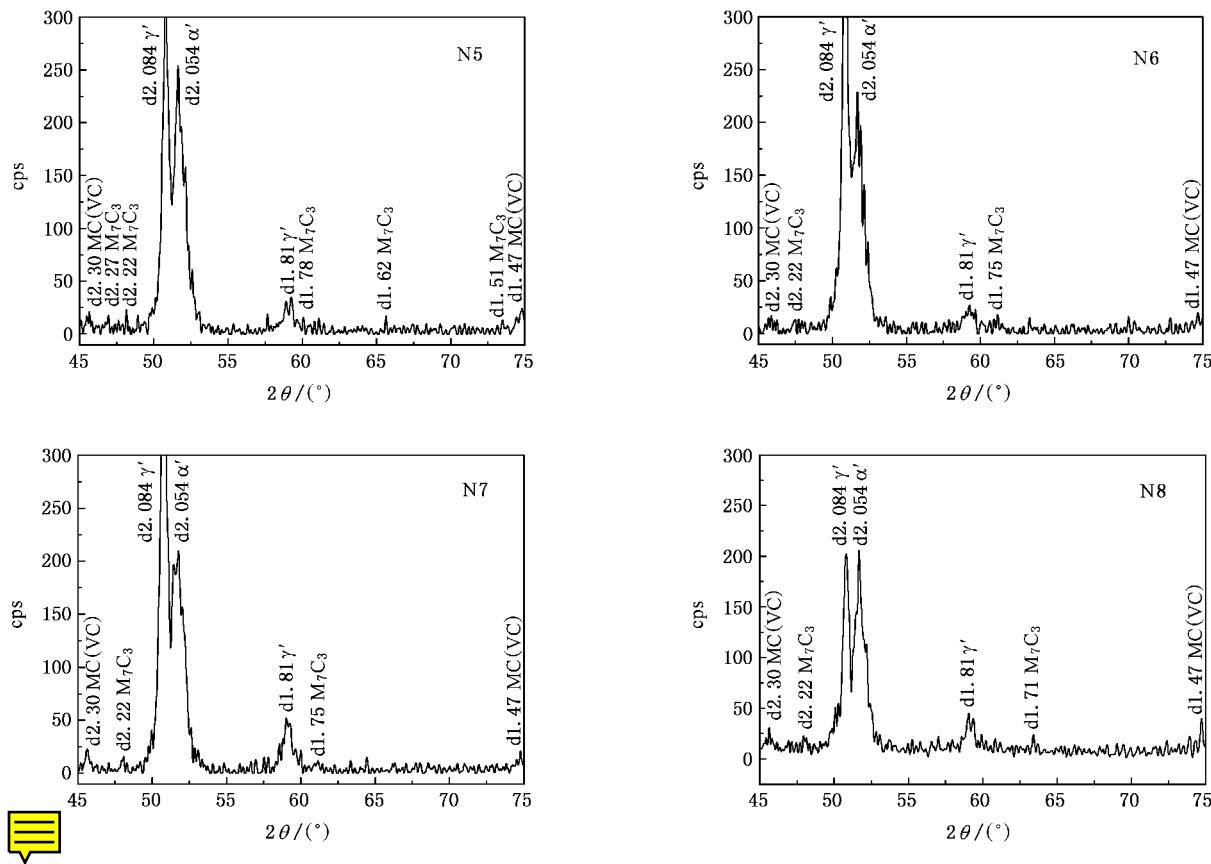


图 1 合金 N5—N8 的铸态下 X 射线衍射图

- [1] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [2] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Phil. Mag. A* **50** 45
- [3] Ackland G J, Tichy G, Vitek V, Finnis M W 1987 *Phil. Mag. A* **56** 735
- [4] Ackland G J, Thetford R 1987 *Phil. Mag. A* **56** 15
- [5] Landa A, Wynblatt P, Girshick A, Vitek V, Ruban A and Skriver H 1999 *Acta Mater.* **47** 2477
- [6] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, C J Pickard, Hasnip P J,

- Clark S J, Payne M C J 2002 *Phys. : Cond. Matt* **14** 2717
- [7] Xu L, Tang C Q, Dai L, Tang D H, Ma X G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1048 (in Chinese) [徐凌, 唐超群, 戴磊, 唐代海, 马新国 2007 物理学报 **56** 1048]
- [8] Jiang Z Y, Li S T 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6032 (in Chinese) [姜振益, 李盛涛 2006 物理学报 **55** 6032]
- [9] Wan J F, Fei Y Q, Wang J N 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2444 (in Chinese) [万见峰, 费燕琼, 王健农 2006 物理学报 **55** 2444]

The construction and application of the many-body potential for the Fe-Cr-V-Ni-Si-C system multi-component alloy^{*}

Liu Yan-Xia¹⁾ Wang Xun¹⁾ Ma Yong-Qing²⁾ Zhang Cheng-Hua¹⁾

1) Department of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China

2) Mechatronics and Materials Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China

(Received 24 January 2007; revised manuscript received 6 May 2007)

Abstract

The interatomic potential function for the Fe-Cr-V-Ni-Si-C system multi-component alloys was constructed by fitting to the data of this alloy system via quantum chemistry *ab initio* calculation, first-principles pseudopotentials calculation and least squares method. The stability of the austenite matrix of Fe-Cr-V-Ni-Si-C system alloys was examined by the acquired interatomic potential functions. The effect of Ni element on the stability of the alloy matrix was studied. The results of calculation show that the stability of austenite matrix with nickel content in the range of 1.02—2.03 wt% increases with the increase of nickel content. When the nickel content in the alloys increases to 2.88 wt%, the austenite matrix energy increases and the stability of the austenite matrix decreases accordingly. The austenite matrix energy of N5—N8 alloy is lower than the energy of its martensite phase. Therefore, the microstructure of N5—N8 alloy tends to be of austenite-type. Analysis by XRD indicates that the matrix of N5—N8 alloy is mainly the austenite phase, complemented by martensite. The calculation results agree with the results of XRD.

Keywords : F-S many-body potential, multi-component alloy, first-principles calculation

PACC : 6000, 6155H, 7115

* Project supported by the Educational Department of Liaoning province, China (Grant No. 2004F003).