

合金元素对钢中 NbC 异质形核影响的第一性原理研究

熊辉辉 刘昭 张恒华 周阳 俞园

First-principles calculation of influence of alloying elements on NbC heterogeneous nucleation in steel

Xiong Hui-Hui Liu Zhao Zhang Heng-Hua Zhou Yang Yu Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 168101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.168101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.168101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I16>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

落管中 Ni-Fe-Ti 合金的快速凝固机理及其磁学性能

Rapid solidification mechanism and magnetic properties of Ni-Fe-Ti alloy prepared in drop tube

物理学报.2017, 66(13): 138101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.138101>

稀土元素在 α -Fe 和 Fe₃C 中分配行为的第一性原理研究

First-principles investigation on partitioning behavior of rare earth elements between α -Fe and Fe₃C

物理学报.2016, 65(24): 248101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.248101>

三元 (Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x 合金的热物理性质与液固相变机理

Thermophysical properties and liquid-solid transition mechanisms of ternary (Co_{0.5}Cu_{0.5})_{100-x}Sn_x alloys

物理学报.2016, 65(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.228101>

稀土 La 对 bcc-Fe 中 Cu 扩散行为影响的第一性原理研究

First-principles study of the effect of lanthanum on the Cu diffusion mechanism in bcc-Fe

物理学报.2014, 63(24): 248101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.248101>

拉伸试验测试金属韧性的不确定性: 中温脆性和应变速率脆性

Measurement uncertainty of metallic ductility in tensile tests: intermediate temperature embrittlement and strain rate embrittlement

物理学报.2014, 63(22): 228101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.228101>

合金元素对钢中NbC异质形核影响的第一性原理研究*

熊辉辉^{1)2)†} 刘昭¹⁾ 张恒华¹⁾ 周阳²⁾ 俞园²⁾

1) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

2) (江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

(2017年3月30日收到; 2017年5月1日收到修改稿)

为了探索不同合金元素对NbC异质形核的影响, 本文利用第一性原理研究了合金元素 X ($X = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cu}$ 和 Ni)对ferrite(100)/NbC(100)界面性质的影响, 并且分析了上述合金元素掺杂前后界面的黏附功、界面能和电子结构. 研究表明, Cr, V和Ti掺杂的界面具有负的偏聚能, 说明它们容易偏聚到ferrite/NbC界面, 但Mn, W, Mo, Zr, Cu和Ni却难以偏聚到此界面. 当Mn, Zr, Cu和Ni取代界面处的Fe原子后, 界面的黏附强度降低, 即这些合金减弱铁素体在NbC上的形核能力. 然而Cr, W, Mo, V和Ti引入界面后, 其黏附功比掺杂前的界面要大, 且界面能均降低, 即提高了界面的稳定性. 因此, W, Mo, V和Ti, 尤其是Cr, 能够有效地促进铁素体形核和细化晶粒. 电子结构分析表明, Zr和Cu引入界面后, 界面处的Zr, Cu原子和C原子的相互作用变弱; 然而Cr和W引入界面后, Cr, W和C原子之间形成了很强的非极性共价键, 提高了ferrite/NbC界面的结合强度.

关键词: 合金元素, 异质形核, NbC, 第一性原理

PACS: 81.05.Bx, 81.40.-z, 81.40.Cd

DOI: 10.7498/aps.66.168101

1 引言

微合金钢中碳(氮)化物的析出对高强度低合金(HSLA)钢的强韧性具有较大的影响. 从强化机制上来看, 析出强化和位错强化均对韧性不利, 细化晶粒是惟一能够同时提高强度和韧性的有效手段. 其中, 含Nb微合金钢在热轧的过程中会诱导NbC的析出, 然后通过钉扎晶界而细化晶粒^[1,2], 从而显著改善钢的强度^[3-5]. 近年来, 有关Nb对钢的组织 and 性能的影响受到广泛关注^[6]. 实验发现钢中先析出的第二相NbC粒子能够成为铁素体的有效形核剂^[7], 所以ferrite/NbC界面的性质对铁素体晶粒的细化有重要的影响.

第一性原理方法被广泛应用于研究金属/碳化物的电子结构、黏附强度以及界面成键特征, 如

Fe/TiC^[8,9], Fe/NbC^[10,11], Fe/WC^[12], 研究人员还利用第一性原理探讨了不同的合金元素对界面性质的影响. Xie和Zhao^[13]考察了Al和Ni在 α -Fe/Cu(100)共格界面的偏聚行为, 发现Al和Ni更容易偏聚到Cu析出物中, 且Al能加强 α -Fe/Cu的界面结合强度. Abdelkader等^[14]认为界面处的Re元素也能改善Mo/HfC和Mo/ZrC界面的稳定性. 另外, Wang和Wang^[15]利用密度泛函理论研究了Re和Ru对Ni/Ni₃Al界面的机械性质的影响, 结果表明Re和Ru原子容易取代Ni₃Al相中的Al位置, 且它们均能增强界面的黏附强度, 进而改善 γ/γ' 超合金的韧性. 但Al/TiN界面处的Zn和Mg却降低了该界面的结合强度^[16]. Sun等^[17]发现了Fe和Ti能提高Al/TiC界面的稳定性而Mg和Zn起到相反的作用, 并且从电子和原子的角度揭示了此现

* 国家自然科学基金(批准号: 51404113, 51404110)和江西理工大学创新训练项目(批准号: XZG-16-08-14)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xionghui8888@126.com

象的机理. 然而, 不同的合金元素对铁素体和NbC之间的黏附强度和NbC异质形核的影响至今未有报道, 且通过实验方法难以研究. 因此, 本文利用第一性原理方法研究合金元素X(X = Cr, Mn, Mo, W, Zr, V, Ti, Cu和Ni)对ferrite/NbC界面性质的影响, 以探索这些合金对铁素体在NbC表面上形核的影响.

2 模型与计算方法

本文采用基于密度泛函理论结合平面波赝势方法的Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP)软件进行计算^[18], 且采用超软赝势来描述电子和原子核之间的相互作用. 利用广义梯度近似-Perdew-Burke-Ernzerhof泛函^[19]来表示交互相关能函数. Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno算法^[20]被用来完成几何优化以实现原子的充分弛豫. 本文所有计算在倒易空间上进行, 对于铁素体和NbC, *k*点的网格划分均为8 × 8 × 8. 对于所有的表面和界面模型, *k*点的网格划分为8 × 8 × 1. 计算中采用自旋极化模拟体系的电子结构, 最大平面波截断能量为400 eV, 收敛条件

是自洽计算的最后两个循环能量之差小于1 × 10⁻⁵ eV/atom, 作用在每个原子上的力不大于0.03 eV/Å, 内应力不大于0.03 GPa.

以往的研究表明, NbC碳化物和铁素体基体呈Baker-Nutting取向关系^[21]: ferrite(100)//NbC(100), 且ferrite(100)/NbC(100)界面的性质(包括黏附功、界面能和板块厚度)已有全面系统的研究^[22], 并发现了当Fe原子位于NbC板块侧C原子的顶位(Fe-OT-C)时, 该界面为最稳定的结构^[10]. 因此, 本文建立了具有Fe-OT-C特征的ferrite(100)/NbC(100)的界面模型, 即将5层的ferrite(100)堆垛在7层的NbC(100)表面上, 并在上下表面添加至少15 Å的真空层以消除两者之间的相互作用. 为了研究不同合金元素对ferrite/NbC界面的影响, 我们建立了(1 × 2 × 1) Fe/NbC超胞结构(共38个原子), 并且假设界面处的一个Fe原子被合金元素X(X = Cr, Mn, Mo, W, Zr, V, Ti, Cu和Ni)取代, 如图1所示, 当合金元素被引入结构后, 除了Fe的表面两层和NbC的表面4层原子外, 界面模型中所有其他原子均被充分弛豫.

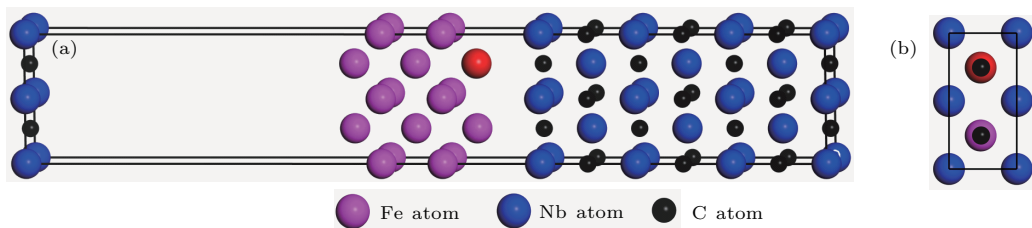


图1 (网刊彩色) (a) ferrite(100)/NbC(100)界面的结构示意图 界面的红球代表掺杂的合金元素, 粉球、蓝球和黑球则分别代表Fe, Nb和C原子; (b) Ferrite(100)/NbC(100)界面侧视图

Fig. 1. (color online) (a) Schematically structure for ferrite(100)/NbC(100) interface: The interfacial red ball is the substitutional atom X; the pink, blue and black balls are Fe, Nb and C atoms, respectively; (b) side view for ferrite(100)/NbC(100).

3 结果与讨论

3.1 合金元素偏聚行为

为了研究不同合金元素在ferrite(100)/NbC(100)界面处的稳定性和偏聚行为, 可以利用偏聚焓来进行分析. 根据以往的研究, 偏聚焓(ΔE_{seg})等于界面掺杂合金前后的能量差^[23], 即

$$\Delta E_{\text{seg}} = E_{\text{Fe-X/NbC}} - E_{\text{Fe/NbC}} + E_{\text{Fe}} - E_{\text{X}}, \quad (1)$$

式中 $E_{\text{Fe/NbC}}$ 和 $E_{\text{Fe-X/NbC}}$ 分别代表合金元素X掺杂前和掺杂后ferrite/NbC界面的总能量, E_{X} 和 E_{Fe} 分别代表单个合金原子X和单个Fe原子的能量.

必须指出的是偏聚能越负, 说明合金原子X越容易偏聚到ferrite/NbC界面. 各种合金元素偏聚倾向的计算结果如图2所示, 可以看出, Cr, V和Ti掺杂的界面具有负的偏聚能, 说明这些原子(尤其是V和Ti)更容易偏聚到ferrite/NbC界面的铁侧, 从而影响该界面性质. 然而, 对于Mn, W, Mo, Zr,

Cu和Ni掺杂的界面, 偏聚能均大于零, 表明这些原子不容易取代界面处的铁原子, 也就是说它很难分配并偏聚到界面。

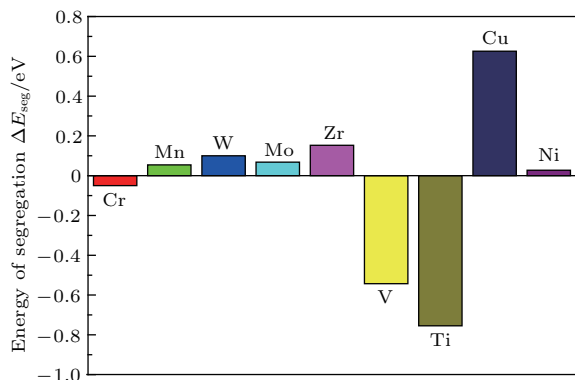


图2 (网刊彩色)合金原子掺杂的 ferrite(100)/NbC(100) 界面后的偏聚焓

Fig. 2. (color online) Energy of segregation (ΔE_{seg}) for X atom doped ferrite(100)/NbC(100) interface.

3.2 黏附功和界面能

黏附功 (W_{ad}) 通常用来表征一个界面的黏附特征和结合强度, 它表示生成两个自由表面时所需要的单位面积上的可逆功。黏附功越大说明劈开界面所需要的能量就越大, ferrite(100)/NbC(100) 界面的黏附功可以通过下式求出 [24,25]:

$$W_{ad} = (E_{Fe} + E_{NbC} - E_{Fe/NbC})/A, \quad (2)$$

式中 E_{Fe} 和 E_{NbC} 分别表示弛豫的、游离的 Fe 和 NbC 板块的总能量; $E_{Fe/NbC}$ 代表 ferrite(100)/NbC(100) 界面的总能量, A 表示界面面积。当合金元素掺杂界面时, 我们假设界面处的 Fe 原子被一个合金原子取代, 因此掺杂后的界面的黏附功也可根据 (2) 式得到, 其计算的结果如表 1 和图 3 所示。

可以看出, 不同的合金元素对 ferrite(100)/NbC(100) 界面的黏附功有一定的影响。对于 Mn, Zr, Cu 和 Ni 掺杂的界面, 其黏附功比掺杂前 (-0.96 J/m^2) 都要小, 说明了这些元素取代界面处的 Fe 原子后将会显著降低 Fe/NbC 界面的结合强度。其中 Zr 掺杂的界面 (-1.80 J/m^2) 稳定性最差, 这可能是由于 Zr 的原子半径比较大, 掺杂后使得界面距离增大, 从而导致界面两侧原子的相互作用减弱。对于 Cr, W, Mo, V 和 Ti 掺杂的界面, 其黏附功比干净的界面要大, 说明这些合金元素能提高界面的结合强度。Zhang 等 [26] 发现

了 Mo 能够偏聚到 ferrite/NbC 界面并形成细小的 (Nb, Mo) C 复合相, 这些相能够有效地抑制 NbC 长大并细化晶粒 [27], 这也间接说明了 Mo 能够提高 ferrite/NbC 界面的强度, 和我们的计算分析一致。此外, Cr 掺杂的界面最为稳定, 然而 V 和 Ti 强化界面的效果不太明显, 这是因为界面处 Cr 和 C 原子具有较强的相互作用, 而 V, Ti 和 C 原子的相互作用相对较弱。

表 1 合金掺杂后界面的黏附功 W_{ad} 和界面能 γ_{int} 及其变化

Table 1. The work of adhesion W_{ad} , interface energy γ_{int} for ferrite/NbC interface without and with X atom, the changes for W_{ad} and γ_{int} are also listed for comparison.

Solution atom	$W_{ad}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$\Delta W_{ad}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$\gamma_{int}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	$\Delta\gamma_{int}/\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$
clean	-0.96	0	5.07	0
Cr	-0.43	0.53	4.81	-0.26
Mn	-1.27	-0.31	5.26	0.19
W	-0.47	0.49	4.83	-0.24
Mo	-0.70	0.26	4.95	-0.12
Zr	-1.80	-0.84	5.60	0.53
V	-0.90	0.06	4.82	-0.25
Ti	-0.91	0.05	4.88	-0.19
Cu	-1.78	-0.82	5.78	0.71
Ni	-1.31	-0.35	5.28	0.21

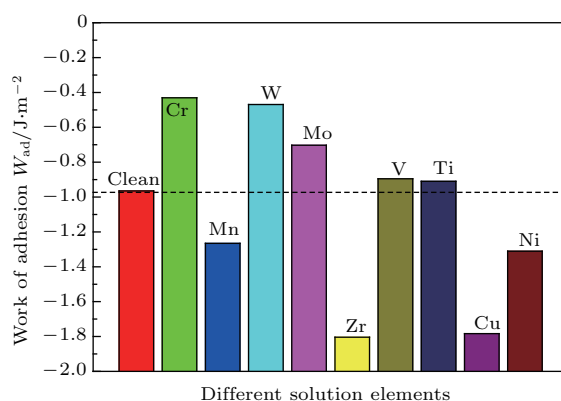


图3 (网刊彩色)合金原子掺杂 ferrite(100)/NbC(100) 界面前后的黏附功

Fig. 3. (color online) The work of adhesion (W_{ad}) for the clean ferrite(100)/NbC(100) interface and that after X atom introduced.

界面能也可以用来评价一个界面的稳定性, 其定义是体系中形成界面后每单位面积上的多余能量, 其本质上来源于界面处原子化学键的改变和

结构应变. 界面能 (γ_{int}) 可根据下面的关系式得出 [28–30]:

$$\gamma_{\text{int}} = \frac{E_{\alpha/\beta(x,y)} - xE_{\text{bulk}\alpha} - yE_{\text{bulk}\beta}}{A_i} - \gamma_{\alpha} - \gamma_{\beta}, \quad (3)$$

式中 A_i 是界面面积, $E_{\alpha/\beta(x,y)}$ 是界面体系的总能量, $E_{\text{bulk}\alpha}$ 和 $E_{\text{bulk}\beta}$ 是体相 α 和 β 中单个原子 (或分子式) 所具有的总能量, x 和 y 分别为界面模型中 α 和 β 相的原子 (或分子式) 数目, γ_{α} 和 γ_{β} 分别为 α 和 β 相的表面能. 本节计算出来的表面能也列于表 1 中, 可以看出, 与未掺杂的界面相比, Mn, Zr, Cu 和 Ni 引入界面后的界面能变得更大, 而 Cr, W, Mo, V 和 Ti 掺杂的界面能变得更低, 说明 Cr, W, Mo, V 和 Ti 可以提高 ferrite(100)/NbC(100) 界面稳定性, 和黏附功的分析结果一致. 铁素体在碳化物上的异质形核与界面能密切相关, 界面能越小其稳定性就越好. 根据上述分析结果, 和未掺杂的界面相比, Mn, Zr, Cu 和 Ni 掺杂体系的界面能升高且黏附功降低, 表明这些合金元素会减弱铁素体在 NbC 上的形核能力. 然而, Cr, W, Mo, V 和 Ti 合金元素进入界面后其界面能均降低, 因此, 界面处的 Cr, W, Mo, V 和 Ti 能够有效地促进铁素体形核和细化铁素体晶粒.

3.3 电子结构

界面成键特征对一个界面的性质具有很大的影响 [31], 为了更深入地了解界面处的电子相互作用和电荷分布, 本文模拟了合金元素掺杂前后的 ferrite (100)/NbC (100) 界面的电子结构和成键特征.

根据以上讨论, 我们选择了具有代表性的掺杂界面 (Zr, Cu, Cr, W 合金化的界面) 来研究, 并对这些界面的差分电荷密度进行系统的分析, 从电子角度探究不同合金元素对 ferrite (100)/NbC (100) 界面黏附强度的影响.

图 4 为合金掺杂前后的 ferrite (100)/NbC (100) 界面的 (010) 面的差分电荷密度分布. 可以看出, 对于未掺杂的 ferrite/NbC 界面 (如图 4(a)), 其界面处的电荷转移出现局域化特征, 表明电荷主要分布在界面附近. 另外, 在界面靠 Fe 侧存在大量的电荷贫化区. 同时, 界面处的 Fe 原子的一些电荷转移到了界面处的 C 原子, 说明界面呈现一定的离子性特征. 因此, 该界面主要由共价键和离子键组成. 由于 C 原子的电负性较强, 得电子能力强, 所以界面存在较强的非极性共价键. 从图 4(b) 和图 4(c) 中可以发现, Zr 和 Cu 掺杂后界面处的 Fe 原子同样存在电荷贫化区, 然而 Zr 和 Cu 原子失去的电荷数要比 Fe 少, 说明界面处的 Zr 和 Cu 原子与 C 原子的相互作用更弱, 这也解释了 Zr 和 Cu 掺杂界面的黏附功显著降低的原因. 当 Cr, W 原子取代界面处的一个 Fe 原子时, 如图 4(d) 和图 4(e), 电荷分布发生较大的变化. 在铁素体侧的 Cr 和 W 原子附近, 存在更大的电荷贫化区, 说明界面处的 Cr, W 与 C 原子之间形成更强的非极性共价键. 此外, 界面完全弛豫后铁素体侧的 Cr 原子和 NbC 侧的第一层 C 原子的距离变得更短, 这也揭示了 Cr 掺杂的 ferrite (100)/NbC(100) 界面具有最高结合强度的原因.

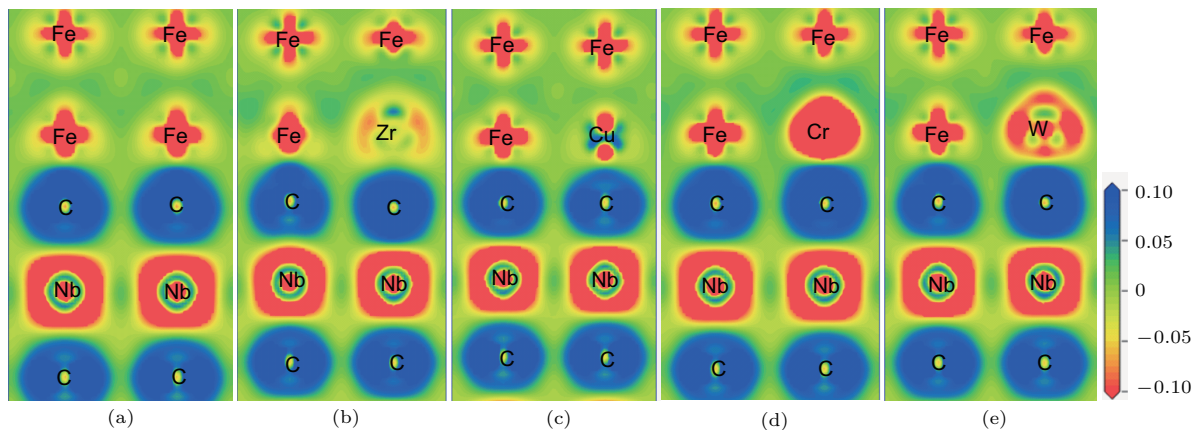


图 4 (网刊彩色) 合金元素掺杂前后的 ferrite/NbC 界面的 (010) 面的差分电荷密度

Fig. 4. (color online) Difference charge density of the interfaces taken along the (010) plane for the clean ferrite/NbC and (Cr, W, Zr, Cu)-doped interfaces.

表2 合金元素 X 掺杂前后界面的 C 原子和 X 原子的布居分析

Table 2. Mulliken population analysis on the interfacial C and X atoms for ferrite/NbC interface without and with X atoms.

Atom	Total electron/e	Transfer charge/e	Atom	Total electron/e	Transfer charge/e
Fe	7.95	0.05	C	4.74	-0.74
Cr	12.88	1.12	C	5.01	-1.01
Mn	14.89	-0.11	C	4.73	-0.73
W	13.16	0.84	C	4.93	-0.93
Mo	13.46	0.54	C	4.82	-0.82
Zr	11.98	0.02	C	4.74	-0.74
V	12.67	0.33	C	4.79	-0.79
Ti	11.72	0.28	C	4.77	-0.77
Cu	11.44	-0.44	C	4.72	-0.72
Ni	10.08	-0.08	C	4.72	-0.72

为了进一步理解界面处原子的电子转移情况, 本文对上述界面的原子进行布居分析, 因为它可以半定量地测量电荷转移 [32]. 界面掺杂前后的合金原子 X 及其最邻近的 C 原子布居分析结果列于表 2. 可以看出, ferrite/NbC 界面引入合金后, 界面处原子间的相互作用和电荷转移均发生显著的变化. 当 Cr, W, Mo, V 和 Ti 引入界面后, 这些原子失去的电荷分别为 1.12, 0.84, 0.54, 0.33 和 0.28, 均比未掺杂界面 Fe 失去的电荷 (0.05) 要多, 且相应的 C 原子得到的电荷也更多, 表明这些原子产生了可以吸引 C 离子的强大正电场. 因此 Cr, W, Mo, V, Ti 与 C 之间的相互作用比干净界面的 Fe 和 C 作用要强. 此外, 在这些合金元素掺杂的界面中, Cr 引入界面后 Cr 和最邻近 C 原子的相互作用最强, 因而具有最好的稳定性, 与上述分析的结果一致. 这也进一步解释了界面处的 Cr, W, Mo, V 和 Ti 能够有效地促进铁素体在 NbC 表面上的形核.

4 结 论

本文基于第一性原理计算了不同合金元素掺杂的 ferrite/NbC 界面的结合强度、界面能和电子性质, 研究了它们对铁素体在 NbC 表面形核能力的影响, 并得出以下结论:

1) Cr, V 和 Ti 掺杂的界面具有负的偏聚能, 它们更容易偏聚到 ferrite/NbC 界面, 而 Mn, W,

Mo, Zr, Cu 和 Ni 却难以取代界面处的 Fe 并偏聚到界面;

2) Mn, Zr, Cu 和 Ni 取代界面处的 Fe 原子后将会降低 ferrite/NbC 界面的结合强度, 对于 Cr, W, Mo, V 和 Ti 掺杂的界面, 其黏附功比掺杂前的界面要大, 即提高了界面的稳定性;

3) Zr 和 Cu 引入界面后界面附近存在电荷贫化区, 且 Zr 和 Cu 原子失去的电荷数要比 Fe 少, 即界面处的 Zr, Cu 原子和 C 原子的相互作用变弱; 然而 Cr 和 W 引入界面后, Cr, W 和 C 原子之间形成了很强的非极性共价键, 提高了 ferrite/NbC 界面的结合强度;

4) 和未掺杂的界面相比, Mn, Zr, Cu 和 Ni 掺杂体系的界面能升高且黏附功降低, 减弱铁素体在 NbC 上的形核能力. 但 Cr, W, Mo, V 和 Ti 合金元素进入界面后, 其界面能均降低, 即能够有效地促进铁素体形核和细化晶粒.

参考文献

- [1] Matsuo S, Ando T, Grant N J 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **288** 34
- [2] Adamczyk J, Kalinowska E, Ozgovicz W, Wusatowski R 1995 *J. Mater. Process. Technol.* **53** 23
- [3] Ghosh P, Ghosh C, Ray R K 2010 *Acta Mater.* **58** 3842
- [4] Ghosh P, Ray R K, Ghosh C, Bhattacharjee D 2008 *Scripta Mater.* **58** 939
- [5] Hong S G, Jun H J, Kang K B, Park C G 2003 *Scripta Mater.* **48** 1201
- [6] Ju B, Wu H B, Tang D, Dang N 2016 *J. Iron Steel Res. Int.* **23** 495
- [7] Hin C, Bréchet Y, Maugis P, Soisson F 2008 *Acta Mater.* **56** 5653
- [8] Chung S H, Ha H P, Jung W S, Byun J Y 2006 *ISIJ Int.* **46** 1523
- [9] Mizuno M, Tanaka I, Adachi H 1998 *Acta Mater.* **46** 1637
- [10] Sawada H, Taniguchi S, Kawakami K, Ozaki T 2013 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **21** 045012
- [11] Jung W S, Chung S H, Ha H P, Byun J Y 2007 *Solid State Phenom.* **124** 1625
- [12] Li Y, Gao Y, Xiao B, Min T, Ma S, Yi D 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 5671
- [13] Xie Y P, Zhao S J 2012 *Comput. Mater. Sci.* **63** 329
- [14] Abdelkader H, Faraoun H I, Esling C 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 044901
- [15] Wang C, Wang C Y 2008 *Surf. Sci.* **602** 2604
- [16] Zhang H Z, Wang S Q 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 226003
- [17] Sun T, Wu X Z, Li W G, Wang R 2015 *Phys. Scr.* **90** 035701

- [18] Segall M D, Philip J D L, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Fischer T H, Almlöf J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 9768
- [21] Jang J H, Lee C H, Heo Y U, Suh D W 2012 *Acta Mater.* **60** 208
- [22] Fors D H R, Wahnström G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 195410
- [23] Wang J W, Fan J L, Gong H R 2016 *J. Alloys Compd.* **661** 553
- [24] Li J, Yang Y, Li L, Lou J, Luo X, Huang B 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 023516
- [25] Li J, Yang Y, Feng G, Luo X, Sun Q, Jin N 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 163522
- [26] Zhang Z, Sun X, Wang Z, Li Z, Yong Q, Wang G 2015 *Mater. Lett.* **159** 249
- [27] Cao J, Yong Q, Liu Q, Sun X 2007 *J. Mater. Sci.* **42** 10080
- [28] Han Y F, Dai Y B, Wang J, Shu D, Sun B D 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 7831
- [29] Lu S, Hu Q M, Yang R, Johansson B, Vitos L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 195103
- [30] Lee S J, Lee Y K, Soon A 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 9977
- [31] Yang M, Xu J G, Song H Y, Zhang Y G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 096202
- [32] Segall M D, Shah R, Pickard C J, Payne M C 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16317

First-principles calculation of influence of alloying elements on NbC heterogeneous nucleation in steel*

Xiong Hui-Hui^{1)2)†} Liu Zhao¹⁾ Zhang Heng-Hua¹⁾ Zhou Yang²⁾ Yu Yuan²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

2) (School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

(Received 30 March 2017; revised manuscript received 1 May 2017)

Abstract

The NbC precipitated in steel is in favor of the heterogeneous nucleation of ferrite, which is affected by the alloying elements at the ferrite/NbC interface. However, it is difficult to clearly understand the effect of alloying elements on the ferrite/NbC interface behavior experimentally. Therefore, the first-principles calculation is employed to address this problem in this paper. First of all, the segregation behaviors of alloying element X ($=$ Cr, Mn, Mo, W, Zr, V, Ti, Cu and Ni) on the ferrite(100)/NbC(100) interface are systematically explored. And then, we investigate the influences of these alloying elements on the property of the ferrite/NbC interface. The work of adhesion (W_{ad}), interfacial energy (γ_{int}) and electronic structure of ferrite/NbC interface alloyed by these elements are also analyzed. The results show that the (Cr, V, Ti)-doped interfaces have negative segregation energies, which indicates that Cr, V and Ti are easily segregated at the ferrite/NbC interface. Conversely, the Mn, W, Mo, Zr, Cu and Ni are difficult to segregate at the interface. When Mn, Zr, Cu and Ni replace the Fe atoms in the ferrite/NbC interface, the adhesive strength of the interface will decrease, thus weakening the heterogeneous nucleation of ferrite on NbC surface. However, the introduction of Cr, W, Mo, V and Ti will improve the stability of the ferrite/NbC interface due to the larger W_{ad} and lower γ_{int} . Therefore, the Cr, W, Mo, V and Ti on the ferrite side of the interface can effectively promote ferrite heterogeneous nucleation on NbC surface to form fine ferrite grain. The analysis of difference charge density indicates that after the introduction of Zr and Cu in ferrite/NbC interface, the interactions among interfacial Zr, Cu and C atoms was weakened. However, when Cr and W are introduced into the clean interface, the strong Cr-C and W-C non-polar covalent bonds are formed, which enhances the adhesion strength of the ferrite/NbC interface. In addition, the minimum Cr-C bonding length at the Cr-doped interface suggests that the interface has the highest interface strength. The Mulliken population analysis shows that for the (Cr, W, Mo, V, Ti)-doped interfaces, the transfer charges of Cr, W, Mo, V and Ti are 1.12, 0.84, 0.54, 0.33 and 0.28, respectively. Nevertheless, for the clean interface, the transfer charge of Fe is only 0.05. Therefore, the interactions among interfacial Cr, W, Mo, V, Ti and C atoms are stronger than that between interfacial Fe and C atoms, which is in good accordance with the above analysis.

Keywords: alloying elements, heterogeneous nucleation, NbC, first-principles

PACS: 81.05.Bx, 81.40.-z, 81.40.Cd

DOI: 10.7498/aps.66.168101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51404113, 51404110) and Innovation Training Program of Jiangxi University of Science and Technology, China (Grant No. XZG-16-08-14).

† Corresponding author. E-mail: xionghui8888@126.com