Cr 的解析 EAM 模型*

欧阳义芳^① 张邦维^{①②}

(①湖南大学物理系,长沙 410082; ②中国科学院国际材料物理中心,沈阳 110015)

关键词 EAM 模型、金属 Cr、Cr 基过渡族合金、合金形成能

BCC 结构金属的原子嵌入方法 (EAM) 模型的报道不多。Johnson 和 Oh^[1] 提出了 BCC 金属的一个解析 EAM 模型。我们对此模型改进后,用来计算了六个过渡族金属 V, Nb, Ta, Mo, W 和 Fe 二元合金的热力学性质^[2]。但是它无法描述金属 Cr。原因是已有的 EAM 模型只考虑了原子对作用势,它要求 Cauchy 压强 $1/2(C_{12} - C_{44})$ 不能是负的。而金属 Cr 的 Cauchy 压强正好是负的。Pasianot 等人^[3]考虑了多体原子势作用,扩展了 EAM 模型的原有思想,导出了 Cr, Fe 和 Nb 的原子间作用势。但是计算复杂且没有进行其它应用。最近,我们提出了一个新的描述 Cr 的解析 EAM 模型。本文对我们所发展的金属 Cr 的解析 EAM 模型进行简单描述,并给出对过渡族二元 Cr 基合金形成能的计算结果。

1 模 型

根据 Pasianot 等人的考虑^[3],用增加一修正项的办法来表示原子间的多体作用势。这样,对于完整的单原子晶体,每个原子能量 E 的 EAM 模型基本方程式就变为

$$E = F(\rho) + \frac{1}{2} \sum_m \phi(r_m) + G(\rho), \quad (1)$$

$$\rho = \sum_m f(r_m), \quad (2)$$

式中 f , ϕ 和 F 分别是原子的电子密度,原子间两体作用势以及嵌入一个原子的能量。在我们的模型中,修正项 G 被定义为原子局部电子密度变化的函数。只有确定了这四个函数,才算完备的 EAM 模型。它们分别表示为

$$f(r) = f_e(r_{1e}/r)^\beta, \quad (3)$$

$$\phi(r) = k_1(r_{1e}/r) + k_2(r_{1e}/r)^2 + k_3(r_{1e}/r)^{12}, \quad (4)$$

$$F(\rho) = -F_0[1 - n \ln(\rho/\rho_e)](\rho/\rho_e)^n, \quad (5)$$

$$G(\rho) = \lambda[1 - \text{sech}(1 - \rho/\rho_e)], \quad (6)$$

式中 β , f_e , F_0 , n , λ , k_1 , k_2 和 k_3 是待定模型参数。将 β 作为可调参数,其它的参数可通过平衡条件,单空位形成能 E_f 的计算表达式以及弹性力学基本关系式求出下述方程式,再由元素的物理参数确定:

$$f_e = [(E_e - E_f)/\Omega]^{1/3}/(8 + 6s^\beta), \quad (7)$$

1992-10-23 收稿, 1993-06-03 收修改稿。

* 国家自然科学基金资助项目。

i) Zhang Bang-wei (张邦维), Ouyang Yi-fang (欧阳义芳), Theoretical calculation of thermodynamic data for bcc binary alloys with the embedded-atom method, *Phys. Rev. B* (in press).

$$F_0 = E_c - \alpha E_f, \quad (8)$$

$$n = \{(1 - \alpha)E_f(8 + 6s^6)^2 / [(E_c - \alpha E_f)(4 + 3s^{12})]\}^{1/2}, \quad (9)$$

$$\lambda = (1 - \alpha)E_f(8 + 6s^6)^2 / (4 + 3s^{12}) - (9\Omega B - 15\Omega G) / \beta^2, \quad (10)$$

$$k_1 = (15\Omega G - 24\alpha E_f) / (44 + 33s), \quad (11)$$

$$k_2 = (12\alpha E_f - 15\Omega G) / (40 + 30s^2), \quad (12)$$

$$k_3 = (15\Omega G - 2\alpha E_f) / (440 + 330s^{12}), \quad (13)$$

参数 α 表示原子间多体势对空位形成能贡献的大小, 模型中也作为可调参数. 物理参数 Ω , E_c , B , G 和 E_f 分别是元素的原子体积、结合能、体积和切变模量以及单空位形成能. $s = r_{10}/r_{20} = \sqrt{3}/2$. 因为原子对势函数值在第二近邻外的某点会大于零, 因而模型中采用下述三次样条函数作了截尾处理¹⁾:

$$\phi_s(r) = L_0(r/r_{20} - 1)^3 + L_2(r/r_{20} - 1)^2 + L_1(r/r_{20} - 1) + L_{-1}, \quad (14)$$

$$\text{其中} \quad L_0 = k_1 s + k_2 s^2 + k_3 s^{12}, \quad (15)$$

$$L_1 = -k_1 s - 2k_2 s^2 - 12k_3 s^{12}, \quad (16)$$

$$L_2 = -[3L_0 + 2(\gamma - 1)L_1] / (\gamma - 1)^2, \quad (17)$$

$$L_{-1} = [2L_0 + (\gamma - 1)L_1] / (\gamma - 1)^3, \quad (18)$$

$\gamma = r_c/r_{20}$, r_c 为截尾终点¹⁾. 由纯金属的单原子 EAM 模型发展合金 EAM 模型以及利用合金模型计算合金形成能的方法, 脚注 1) 中进行了详细描述, 这里沿用同样的方法, 故不重述.

2 Cr 基二元合金形成能

利用所提出的合金 EAM 模型, 计算了 Cr 基 BCC 结构二元过渡族合金系 Cr-V, Cr-Nb, Cr-Ta, Cr-Mo, Cr-W 和 Cr-Fe 的形成能. 所有合金系统都按无序结构计算. 计算结果示于图 1. 为了比较, 图 1 中列出了已有的实验数据, 第一原理计算的结果^[3]以及 Miedema 热力学理论计算结果^[4].

本文计算结果表明, Cr-Mo 系与实验结果符合得非常好, 与第一原理计算结果也符合得不错. Cr-V 系和 Cr-Fe 系与实验符合得也比较好, 只是 Cr-Fe 系的计算值比实验值小得较多. Cr-W 系没有实验测定值, 但与第一原理的计算结果符合得很好. 这四个合金系中, Cr-Mo, Cr-V 和 Cr-W 的相图都是连续固溶体, 合金结构都是 BCC, 因而模型中所作的假定就与之一致. 这样, 只要模型合适, 计算结果与实验或第一原理理论计算值符合得好, 就当是情理中之事, 容易理解. Cr-Fe 系相图低温下中间很宽的成分区内为 σ 相, 不是 BCC 结构, 而计算是根据 BCC 结构进行的. 加之计算中必需的物理参数是室温或 0K 时的值, 不是高温下实验测定合金形成焓的高温值. 这些因素当然对计算结果会产生影响, 因而出现了与实验测定值比较偏低的现象就不难理解. 至于与 Miedema 热力学理论结果的比较, 除 Cr-V 系 Miedema 值稍高于我们的计算值之外, 其它三个系将低于我们的结果, 特别是 Cr-Fe 系, Miedema 的理论值与实验值符号相反. 这表明, Miedema 热力学理论在计算这些系统形成能方面不如本文的 EAM 模型.

Cr-Nb 和 Cr-Ta 两个系统, 分别只有一个合金(都是含 Cr 为 75% 的金属化合物相)的实验测定结果, 本文计算值基本上与之相合, 而且与 Miedema 理论结果也大体符合得较好.

1) 同1816页脚注.

图1 Cr基过渡族二元合金的形成能

实线为本文 EAM 模型计算结果, + 为实验测定结果, ▲ 为第一原理计算值, 虚线为 Miedema 理论计算值

3 结 论

本文提出了一个简单有效两体势, 并考虑了因晶格畸变引起的能量变化, 发展了一个新的描述金属 Cr 及其合金的解析 EAM 模型。利用该模型对 Cr 基过渡族二元合金系形成能进行计算, 得到了与实验及第一原理理论值相符合的结果, 表明了所提模型的有效性。因而较好地解决了当今国际上许多人在尝试解决的 Cr 的 EAM 模型问题。

参 考 文 献

- [1] Johnson, R. A., Oh, D. J., *J. Mater. Res.*, 1989, 4: 1195.
- [2] Pasianot, R., Frakas, D., Savino, E. J., *Phys. Rev.*, B, 1991, 43:6952.
- [3] Colinet, C., Bessoud, A., Pasturel, A., *J. Phys. F:Met. Phys.*, 1988, 18:903.
- [4] de Boer, F. R. *et al.*, *Cohesion of Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1988.