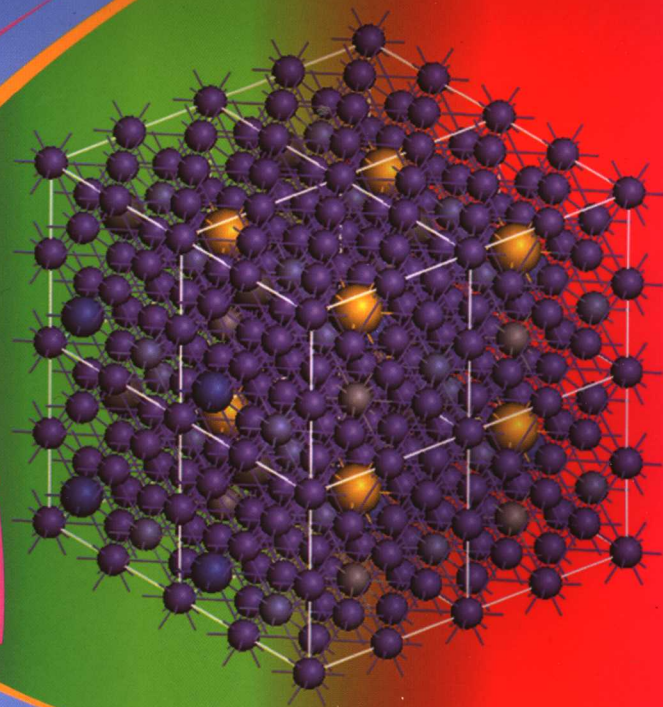


多元合金的

电子、原子层次的 理论计算及应用

马永庆等 编著



大连海事大学出版社

多元合金的电子、原子层次的 理论计算及应用

马永庆等 编著

大连海事大学出版社

©马永庆等 2006

内容提要

本书共分五篇, 主要介绍电子、原子层次理论计算及其在多元系合金的合金设计上的应用。第一篇简要介绍电子、原子层次理论计算的基础理论, 包括量子化学从头计算、赝势方法、密度泛函理论、原子间相互作用势和分子动力学模拟; 第二篇介绍理论计算在合金设计中采用的计算技术及模型; 第三至五篇分别介绍理论计算在三种实用多元系合金设计上的应用以及三种实用合金的实验研究成果。本书可供从事材料科学、物理学及其交叉学科的科研人员 and 高等院校有关专业师生参考, 亦可作为相关专业研究生的教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

多元合金的电子、原子层次的理论计算及应用/马永庆等编著. —大连: 大连海事大学出版社, 2006.12

ISBN 7-5632-2009-7

I. 多… II. 马… III. ①多元合金—电子 ②多元合金—原子 IV. TG13

中国版本图书馆CIP数据核字 (2006) 第155994号

大连海事大学出版社出版

地址: 大连市凌海路1号 邮编: 116026 电话: 0411-84728394 传真: 0411-84727996

<http://www.dmupress.com>

E-mail: cbs@dmupress.com

大连理工印刷有限公司印装

大连海事大学出版社发行

2006年12月第1版

2006年12月第1次印刷

幅面尺寸: 185 mm×260 mm 印张: 15.5

字数: 356千

印数: 1~1000册

责任编辑: 史洪源

版式设计: 海 韵

封面设计: 王 艳

责任校对: 枫 叶

定价: 29.00元

前 言

材料设计的电子、原子层次的理论计算是材料科学与工程学科的热点问题，正处于理论研究和应用计算的发展阶段。电子、原子层次理论计算的基础理论，主要包括量子化学从头计算、赝势方法、密度泛函理论、原子间相互作用势和分子动力学模拟方法。由于实际应用的多元合金是一个复杂的体系，目前，应用于实际多元合金的合金设计的电子、原子层次理论计算还存在很多困难。实际上，合金设计的电子、原子层次理论计算主要应是用于解决合金设计中的关键理论问题的，这些关键理论问题有时可以只通过精确计算体系中的小团簇来解决。

本书在处理实际的多元合金体系所提出的第一性原理（量子化学从头算、赝势方法及密度泛函理论）与原子间相互作用势拟合、小团簇精确计算与大团簇近似计算的能量叠加、晶胞偏聚结构的组合处理以及结构优化方法综合等的多元系合金的计算方法，虽然其理论依据和计算精度有待于进一步探讨，但是却使目前实现实际多元合金的电子、原子层次合金设计成为可能。

本书介绍的根据合金设计所研究的三种合金材料，即 Fe-Cr-Mn-C-B 系亚稳奥氏体基耐磨合金、Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系马氏体基耐磨合金和多类型超细碳化物高碳合金钢均为作者近年来研究的高性能材料，已经在国内生产实际中得到很好的应用。针对这三种合金材料的不同问题，所采用的理论计算方法及其拟合叠加的处理方法也有差别，因此，这三种合金材料不仅仅是应用实例。

Fe-Cr-Mn-C-B 系铸造合金一般为基体（奥氏体或马氏体）和碳化物组成的双相系统，其中 C 元素和 B 元素在基体和碳化物中的作用及其对合金材料的性能有重要影响。本书采用量子化学从头计算方法对 C、B 在奥氏体间隙的电子结构进行了计算，通过对比 C 在奥氏体间隙的情况，分析讨论了 B 在奥氏体中的占位、固溶度及其对马氏体相变影响的情况。研究了含 B 多元合金奥氏体的原子平均结合能及能量变化，并研究了实验合金的变温马氏体相变和摩擦诱发马氏体相变特性。

高钒高铬铸铁合金具有极高的耐磨性，但是高温氧化十分严重，成为实际应用的障碍。为了开发含 Ni 高钒高铬铸铁合金以避免高温氧化问题，构建了 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系多元合金的原子间相互作用势，并利用构建的多元合金的原子间相互作用势计算了该合金的晶格常数、结合能，依据计算结果给出了合适的合金元素含量。使高钒高铬铸铁浇注后即形成马氏体加奥氏体组织，通过回火获得二次硬化，避免了高温淬火时的严重氧化现象，成为具有实际应用价值的耐磨合金。

多元合金高碳钢成分设计合适时，钢中存在多类型碳化物（ M_3C 、 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 、 M_6C 和 MC ），在常规的锻轧加工和退火工艺条件下，碳化物具有超细化特征。与同类型钢比较，其抗弯强度、屈服强度、挠度和冲击韧性均明显提高。因此，合理的成分设计是常规热处理工艺下获得超细碳化物高碳合金钢的关键。为了开发适应不同生产条件的多类型超细碳化物

高碳合金钢，其固溶强化的 Si 元素部分以 Ni 元素替代。用计算基体原子间的结合能信息研究合金元素 Si、Ni、C 对 Fe-Cr-W-Mo-V-Si-Mn-Ni-C 多元合金基体能量的影响，从而提出合理的成分设计方案。研究表明，理论设计计算与生产实验结合可以达到预期目的，减少或免除了通常以大量实验的开发研制新钢种的方法。

材料设计的电子、原子层次的理论计算是材料科学、物理学及其交叉学科的科研人员和高等院校有关专业师生急需了解的理论知识，但是，由于其理论基础是量子力学、量子化学、固体物理、统计物理及泛函分析等，往往使读者望洋兴叹、不知所措。本书把相关的理论知识集中叙述，有利于读者理解和掌握，当然，所需要的基础理论须依照内容查阅相关的理论教材。

本书内容是马永庆教授与所指导的博士研究生在多元合金的电子、原子层次的合金设计上的理论计算研究以及在解决实际合金的合金设计中的关键理论问题的科研总结。本书的完成是师生共同合作的结果，第一、二篇内容综合引自王逊、刘艳侠、戴玉梅的博士论文，第三篇内容引自王逊的博士论文，第四篇内容引自刘艳侠的博士论文，第五篇内容引自戴玉梅的博士论文，部分内容引自张洋的博士论文，全书由马永庆整理编写。许晓磊教授、张占平教授、齐育红教授等在材料的实验研究上做了很多工作，其研究成果和提出的学术观点也在书中采用，作者真诚地表示感谢。

由于作者水平有限，书中错误及不当之处在所难免，诚恳欢迎读者批评指正。

马永庆

2006 年 4 月

目 录

绪言.....	1
1. 合金设计的理论方法概述.....	1
2. 多元合金的电子、原子层次理论计算.....	5
第 1 篇 电子、原子层次理论计算方法	
第 1 章 量子化学从头计算方法.....	8
1.1 量子化学从头计算方法简介.....	8
1.2 量子化学从头计算方法的应用.....	11
1.3 量子化学从头计算方法的局限性.....	14
第 2 章 密度泛函理论.....	18
2.1 第一性原理密度泛函理论.....	18
2.1.1 Thomas-Fermi模型.....	18
2.1.2 密度泛函理论.....	19
2.1.3 基函数和 K 点.....	23
2.2 密度泛函理论 X_{α} 方法.....	24
2.3 密度泛函理论离散变分方法(DV-DFT).....	26
第 3 章 赝势方法(量子化学模型势从头计算).....	31
3.1 赝势方法简介.....	31
3.2 第一性原理赝势方法.....	33
3.3 模守恒赝势.....	34
第 4 章 半经验量子化学方法.....	36
4.1 半经验量子化学方法简介.....	36
4.2 忽略微分重叠.....	37
4.2.1 完全忽略微分重叠.....	37
4.2.2 忽略双原子微分重叠.....	38
4.3 间忽略微分重叠.....	38
4.3.1 INDO 法.....	38
4.3.2 MINDO 法.....	39
第 5 章 原子间相互作用势.....	40
5.1 原子间相互作用势简介.....	40
5.2 半经验原子间相互作用对势.....	41

5.3 原子间相互作用多体势.....	42
第 6 章 分子动力学模拟方法.....	46
6.1 分子动力学模拟方法简介.....	46
6.2 有限差分方法.....	47
6.3 预测—校正方法.....	50
6.4 等温、等压分子动力学模拟.....	51
6.5 分子力学方法.....	52

第 2 篇 计算技术及模型

第 7 章 最优化算法及曲线拟合.....	54
7.1 最优化算法.....	54
7.1.1 最速下降法.....	54
7.1.2 牛顿法.....	55
7.1.3 共轭梯度法.....	56
7.1.4 模拟退火法.....	56
7.2 最小二乘法及曲线拟合.....	56
7.3 随机数的产生.....	58
第 8 章 电子结构理论计算.....	60
8.1 量子化学从头计算通用程序.....	60
8.2 量子化学模型势从头计算通用程序.....	62
8.3 几种量子化学计算方法的比较.....	66
第 9 章 原子层次的计算.....	69
9.1 量子化学从头计算与原子间相互作用对势结合.....	69
9.1.1 双原子团簇的平衡距离及结合能.....	69
9.1.2 双原子团簇 L-J 对势函数中的参数.....	70
9.2 密度泛函理论方法计算的结果及拟合对势.....	75
9.3 原子间相互作用多体势.....	77
9.3.1 二元合金 F-S 多体势函数的构建.....	77
9.3.2 应用 F-S 势函数计算二元合金的晶体性能.....	84
第 10 章 二元合金晶体性能的计算.....	86
10.1 使用 <i>CASTEP</i> 建立晶体结构并计算二元合金晶体性能.....	86
10.1.1 使用 <i>CASTEP</i> 建立二元合金的晶体结构模型.....	86
10.1.2 选择 <i>CASTEP</i> 模式, 设置计算参数.....	88
10.2 二元合金晶体性能的计算.....	89
10.3 二元合金体弹性模量的第一性原理计算.....	90

10.3.1	二元合金体弹性模量的计算.....	90
10.3.2	二元合金体弹性模量计算结果验证.....	94
10.4	第一性原理赝势方法关于纯金属的晶体性能计算.....	94
第 11 章	电子、原子层次计算的结合.....	96
11.1	从头计算方法与分子动力学的简单结合——MQAB-2003.....	96
11.2	从头计算方法与半经验原子间相互作用对势相结合研究含 B 奥氏体.....	96
11.3	C 对合金基体结构的影响.....	97
11.4	第一性原理赝势方法关于纯金属的晶体性能的计算.....	99

第 3 篇 Fe-Cr-Mn-C-B 系亚稳奥氏体基耐磨合金的理论计算及其应用

第 12 章	含 B 多元合金奥氏体的电子、原子层次理论计算.....	101
12.1	量子化学从头计算方法计算含 C、B 奥氏体小团簇的电子结构.....	101
12.2	密度泛函理论方法计算奥氏体合金小团簇.....	103
12.3	分子动力学方法对铁团簇构型的研究.....	103
12.4	铁团簇的半经验原子间相互作用对势研究.....	104
12.5	从头计算方法与半经验原子间相互作用对势相结合研究含 B 奥氏体.....	108
第 13 章	Fe-Cr-Mn-C-B 系亚稳奥氏体基耐磨铸造合金的合金设计.....	109
13.1	亚稳奥氏体基耐磨铸造合金设计方案.....	109
13.2	硼碳化物体积分数的计算.....	109
13.2.1	碳化物体积分数的解析计算.....	109
13.2.2	硼碳化物体积分数和奥氏体基体成分的经验计算.....	114
第 14 章	Fe-Cr-Mn-C-B 系亚稳奥氏体基耐磨铸造合金的实验研究.....	116
14.1	Fe-Cr-Mn-C-B 系铸造合金的组织结构.....	116
14.2	Fe-Cr-Mn-C-B 系铸造合金摩擦诱发马氏体相变研究.....	118
14.2.1	摩擦诱发马氏体相变及其应用.....	118
14.2.2	X-射线衍射分析结果.....	118
14.2.3	透射电镜研究结果.....	120

第 4 篇 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系耐磨铸造合金理论计算与应用

第 15 章	Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系多元合金的原子间相互作用势及其应用.....	125
15.1	Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系多元合金的原子间相互作用势.....	125
15.2	合金元素 Ni 及 C 对基体稳定性的影响.....	127
15.2.1	奥氏体基体.....	127
15.2.2	马氏体基体.....	129

15.2.3	基体的稳定性的考察.....	130
15.3	Fe-Cr-V-Ni-Si-C系多元合金的晶体性能的计算.....	136
15.4	多元合金团簇构型优化的实现.....	139
15.4.1	Fe基多元合金的平衡构型.....	139
15.4.2	平衡构型的程序设计.....	139
15.5	原子间相互作用势研究Fe-Cr-V-Ni-Si-C系合金的结果.....	141
第16章	Fe-Cr-V-Ni-Si-C系耐磨铸造合金的合金设计.....	143
16.1	马氏体/奥氏体基耐磨铸造合金设计方案的提出.....	143
16.2	合金成分的选择.....	144
16.3	碳化物体积分数和基体成分的经验计算.....	145
16.4	合金设计方案.....	146
第17章	Fe-Cr-V-Ni-Si-C系耐磨铸造合金的实验研究.....	147
17.1	实验材料及实验方法.....	147
17.2	铸态组织及结构.....	148
17.2.1	铸态显微组织.....	148
17.2.2	铸态相结构分析.....	151
17.3	回火对残余奥氏体、硬度及耐磨性的影响.....	154
17.3.1	回火工艺对硬度的影响.....	154
17.3.2	回火对残余奥氏体的影响.....	156
17.3.3	回火对耐磨性的影响.....	158
17.3.4	二次硬化效应的讨论.....	159
17.4	实验结果与理论计算的比较.....	160

第5篇 超细碳化物高碳合金钢理论计算与应用

第18章	超细碳化物高碳合金钢晶胞的结合能信息及应用.....	161
18.1	奥氏体晶胞的结合能信息及应用.....	161
18.1.1	奥氏体计算模型的选择.....	161
18.1.2	奥氏体的计算结果及讨论.....	163
18.1.3	电子结构计算Si、Ni对奥氏体的影响.....	166
18.2	马氏体晶胞的结合能信息及应用.....	168
18.2.1	马氏体计算模型的选择.....	168
18.2.2	马氏体的计算结果及讨论.....	171
18.3	密度泛函理论方法与半经验对势相结合进行合金设计理论计算与应用.....	173
18.3.1	密度泛函理论方法计算的结果及拟合对势.....	173
18.3.2	W在奥氏体和马氏体的计算结果及讨论.....	176

18.4	三种方法探求C、Si和Ni对基体的影响.....	177
18.4.1	CASTEP 软件计算结果与从头计算程序计算结果联合使用.....	177
18.4.2	CASTEP 软件计算结果修正后与从头计算程序计算结果联合使用.....	183
18.4.3	合金中不含W情况下电子和原子层次探求钢中Si和Ni对基体的影响.....	190
18.4.4	结合能信息总结出合金中合金元素的作用.....	194
第 19 章	超细碳化物高碳合金钢的合金设计.....	197
19.1	合金设计方案.....	197
19.2	相平衡热力学计算的应用.....	198
19.2.1	碳化物转变规律.....	198
19.2.2	根据计算预测组织、结构、工艺与性能.....	199
19.3	碳化物体积分数及基体成分的经验计算.....	201
19.4	结合能信息与屈服强度的联系.....	204
第 20 章	多类型超细碳化物高碳合金钢的实验研究.....	206
20.1	多类型超细碳化物低合金高碳钢 DM8.....	206
20.2	多类型超细碳化物中合金高碳钢 DM8A.....	209
20.3	多类型超细碳化物中合金高碳钢 DM8B.....	211
20.4	多类型超细碳化物高合金高碳钢 DM7S.....	214
20.5	碳化物细化的讨论.....	216
附录 A	由 Finnis-Sinclair 势函数计算第 i 个原子受到的作用力.....	220
附录 B	求解 FS 势参数.....	224
附录 C	多元合金奥氏体晶胞结合能计算公式中各项的具体展开式.....	227
附录 D	多元合金马氏体晶胞结合能计算公式中各项的具体展开式.....	230
参考文献	234

绪 言

1. 合金设计的理论方法概述

材料设计是指通过理论与计算预报新材料的组分、结构与性能,或者说,通过理论设计来“订做”具有特定性能的新材料。材料设计的研究范畴按研究对象的空间尺度不同可划分为4个层次,即电子层次、原子与分子层次、微观结构组织和宏观层次。电子、原子与分子层次对应的空间尺度大致10 nm以下,所对应的学科层次是量子化学、固体物理等,分子动力学法与蒙特卡罗法是在该层次上常用的研究工具;微观结构对应的空间尺度大致为微米级到毫米级,所对应的学科为材料科学,此时材料被认为是连续介质,不用考虑材料中个别原子和分子的行为,有限元等方法是在这一领域研究的主要工具;对于材料的性能来说,涉及到块体材料在成形与使用中的行为表现,属于材料工程甚至系统工程的领域,采用的方法如工程模拟等技术。此外,上述各个层次对不同的研究任务,其表现作用也不同。再者,现在材料研究中各层次的联系还不够紧密,各层次之间还缺乏系统的研究,还找不到一个由微观参数到宏观性能指标的定量的科学准则来指导材料设计,因此基于科学发展对材料设计的高效、经济并富有预测性的要求,通过计算方法进行材料设计成为必然的趋势^[1]。如何发展一种新型的模拟方法,使四种不同模拟层次相耦合,建立计算机模拟的统一模型,成为材料设计发展的关键。

在金属材料中,广泛采用合金设计方法。合金设计是指在研制具有特定目标性能的合金时,在理论的指导下,确定母合金中加入何种合金元素及其加入量,并能对性能加以预测。目前国内外已有很多学者在这一领域做了大量的、不同层次的研究和探索。

所有材料都是由原子、分子组成的。不论是对材料物性的了解,还是对材料性能表征都要求深入到分子、原子以及电子层次。材料的性质在很大程度上取决于材料的微观结构,原子结构的发现及量子力学的建立使人们对材料结构的认识由相结构层次向电子结构层次深入,材料设计随之向电子结构层次设计发展,材料的电子结构层次设计是材料设计走向定量化的前提。在电子结构计算方法中,第一性原理方法以其可靠的理论基础和精确的计算结果,一直处于基础地位。第一性原理计算包括量子化学从头计算方法、模型势从头计算方法和密度泛函方法等。其基本思想是求解量子力学的 Schrödinger 方程,是一种完全从理论的角度出发、不依靠任何经验参数、对材料进行计算的方法。

第一性原理量子化学从头计算方法是原子和分子全部电子的库仑能和交换能做全面计算,所以也称为全电子从头计算或完全从头计算^[2]。虽然这种方法在理论上已经能够解决所有问题,并且其实际计算结果也有很高的准确性,如在处理小团簇时,它是一种理想的工具,但是求解多电子体系的波函数是极其困难的,计算工作量(主要是双电子积分的数目)随着轨道数的四次方急剧增加,使得计算工作量太大,在计算机资源有限、原子数目较多时,实

实际上难以完成计算，这就在相当程度上限制了人们去计算含重元素的分子和大分子的各种物理量。

在第一性原理量子化学从头计算法不断发展的同时，考虑体系中全部电子的第一性原理的计算量比较大，而且计算表明主要是价电子与成键性能关系密切，内层电子贡献较小，由此也发展了许多近似方法。其中很好地逼近全电子从头计算的方法之一就是量子化学模型势从头计算方法，或称为量子化学从头计算（或 Hartree-Fock 方法）赝势方法^[3]。模型势的主要物理思想是将原子内层的全部电子连同原子核构成一个核实（core），该核实的电荷为 Z 减去内层电子数 n_c 。核实对外层价电子的作用显然就不应当是简单的库仑形式 $(Z - n_c) / r_i$ ，而应采取某种合适的模型势函数。选定模型势之后，对价电子仍用变分和自洽迭代方法处理，计算出价电子轨道波函数及能量值等。再考虑到核实的能量，就可算出原子的总能量。模型势函数中有若干参数，可通过逼近全电子从头计算的结果来确定，并被直接带入分子计算中去。由于仅对全部价电子进行从头计算，故模型势方法也称为半从头计算方法。这种计算方法的应用还很少，其基组开发也很少，公布的基组更少。

20 世纪 60 年代，Hohenberg、Kohn 和 Sham 在 Thomas-Fermi 自由电子气模型基础上提出了密度泛函理论，简称 DFT。这个理论建立了将多电子问题化为单电子方程的理论基础，同时也给出了如何计算单电子有效势的理论依据^[4]。密度泛函理论的优点是精度接近量子化学从头计算方法，计算量显著降低，但尚未找到精确的能量密度泛函形式，密度泛函理论的计算精度仍然受到限制，而且不能很好地处理与激发态有关的过程和性质。在密度泛函理论不断发展的同时，也发展了许多近似方法。其中应用比较广泛的是密度泛函理论赝势方法即第一性原理赝势方法。

材料原子层次的设计包括原子间相互作用势函数和分子动力学方法以及蒙特卡罗方法等在物理学、化学及材料科学中得到了广泛应用^[5-11]。

原子间相互作用势种类很多，而且新模型在近年来不断发展、层出不穷。按照相互作用的类型分类，可分为两体势、三体势、四体势、多体势、嵌入原子势等，下面概要介绍几种应用比较广泛的原子间相互作用势。

对势模型仅用两体相互作用之和来近似描述系统的总势能，其优点是数学结构简单，参数数量少。在考虑单个原子和几个原子相互作用时很有优势。这种势模型可以很好地描述稀有气体，对一些简单金属也可以给出较好的描述，如碱金属。随着系统中原子间结合键的共价键成分的增加，三体相互作用的重要性也增大。对于稀有气体，三体相互作用小到可以忽略，而对于金属，特别是对于半导体，其贡献变得极其重要。由于对势忽略了多体相互作用，对于包含非闭壳层原子的体系，这种近似是不合适的，而且所得结果与很多实验结果不一致。但是，尽管对势型函数主要是用来描述多体势作用最小的稀有气体，可在不易得到其他方法的情况下，这种方法对理解许多性能和过程可以提供系统的参考。

近年来从密度泛函理论发展而来的嵌入原子法（EAM）^[12]以及由二分量紧束缚模型发展而来的 F-S 多体势方法，比较成功地描述了金属与合金中原子间的相互作用。EAM 是以 Hohenberg-Kohn 定理为根据发展的一种可以有效地产生势函数的方法。EAM 可以很方便地

用于金属的无序合金、表面、裂纹、位错芯、晶界、液-固相界面中。然而，EAM 给出的势能函数只与键的距离有关而与键的方向没有关系，所以，EAM 对于键取向性小的简单贵金属是最有效的，而不适合过渡族中间部位的元素（如 V、Ni、Mo、W），因为过渡族元素的 d-d 键有很大的方向性。由于 EAM 只是对一些特定参数优化过的单一成分的体系能够给出可靠的描述，而对多种成分的体系，其结果缺乏可靠性。

1984 年 M.W.Finnis 和 J.E.Sinclair 在 Philosophical Magazine A 上提出了称之为 F-S 势的多体势模型^[13]，这种模型可以被认为是 EAM 的另一种形式，但是 F-S 的形式比较简单，而且，因为 F-S 势的多体部分没有包括更多的计算量，所以这种算法并不比运用对势时的计算量大。F-S 势与 EAM 势模型的主要不同之处在于多体部分的来源和解释不同。F-S 势的多体势部分写成由内聚力的束缚理论预测得出的形式，是简单的二次函数和的形式，它和对势部分的参数通过拟合材料的原子体积、内聚能和弹性模量得到；EAM 的多体部分指定为原子的电荷密度，是由自由原子的 Hartree-Fock 计算方法得出的，然后通过经验拟合得到嵌入函数。F-S 势从能带理论中的紧束缚近似发展而来，适合于处理过渡金属；另外，该势函数允许原子间相互作用势的简单合并，这有助于在构建多元合金的多体势时保证势函数的稳定性。

分子动力学模拟方法 (Molecular Dynamics-MD)^[14]属于统计物理学中的一种计算方法，该方法是按照该体系内部的内禀动力学规律来计算并确定位形的转变。分子动力学方法以其能够跟踪粒子轨迹，模拟结果准确等特性而备受研究者的关注。它首先需要建立一组分子的运动方程，并通过直接对系统中的一个个分子运动方程进行数值求解，得到每个时刻各个分子的坐标与动量，即在相空间的运动轨迹，再利用统计计算方法得到多体系统的静态和动态特性，从而得到系统的宏观性质。在这样的处理过程中可以看出，分子动力学方法中不存在任何随即因素。在分子动力学模拟方法处理过程中方程组的建立是通过对物理体系的微观数学描述给出的。在这个微观的物理体系中，每个分子都各自服从经典的牛顿力学。每个分子运动的内禀动力学是运用经典力学方程（如哈密顿方程、拉格朗日方程、牛顿力学方程等）来描述，并在此基础上，研究该体系的结构及其他相关性质。分子动力学模拟给出系统中任一时刻的所有粒子坐标和速度的微观信息。由此可按统计力学得到系统的热力学参量，如温度、压力、比热容、自由能等。但是使用该方法的程序较复杂，计算量大，占内存也多。

电子层次与原子层次的理论在各自独立发展的同时，也在进行各种相互间的交叉、结合。取得了很多成功的例子^[15-17]。

还有许多学者提出了较独立的自成系统的电子、原子层次合金设计理论方法。

汤川夏夫和森水正彦以 DV- X_a 方法为基础提出的 d-电子合金设计理论（或新相分算法 (New PHACOMP)^[18]。此法采用平均 d 轨道能级 \bar{M}_d 和平均结合次数 \bar{B}_d 两个参数来预测新相的出现， \bar{M}_d 是过渡族元素加入后所产生的新能级的平均能量取值，它与添加元素的电负性及原子半径有密切关系； \bar{B}_d 与原子间电子云重叠程度有关，它反映了原子间共价键的强度，其值越高，原子间的键合就越强。d-电子合金设计理论已成功地用于设计新型抗热腐蚀单晶高温合金^[19]。

程开甲在研究固态状态方程时以 Thomas、Fermi 和 Dirac 等建立的经典 TFD 模型为基础，

提出了改进的 Thomas-Fermi-Dirac (TFD) 电子理论^[20], 从而使得 TFD 模型可以应用于材料科学。

余瑞璜在 Pauling 金属电子理论的基础上, 发展了一个“固体与分子经验电子理论”(EET)^[21]。这个理论以确定晶体内各类原子的杂化状态为基础描述晶体的价电子结构。经过对 78 个元素和由它们形成的上千种化合物和合金的研究, 对于分子和固体的价电子结构问题总结出了一套经验性的理论, 在许多合金设计中, 已经成功地运用了该理论, 但由于在这一理论的应用中可选参数个数太多, 又缺乏利用第一原理所进行的严格证明, 而使其不易被广泛承认和方便使用。其后, 刘志林等人将改进的 TFD 理论中的电子边界条件用到了 EET 中晶样的边界上, 采用马氏体的 (110) 面和奥氏体的 (110) 面上的电子密度相等的条件来限制余氏 EET 中所选择的参数是符合第一原理的要求的^[22], 并且将余氏 EET 理论在许多材料科学研究工作上进行了大量应用^[23-25]。从原子杂化状态, 键力结构的价电子深度对合金钢的形态进行讨论^[26-28], 使得合金元素在钢中的作用更为明了。但 EET 电子理论也还是不够完善, 例如它对元素晶体结合能的计算, 就不太理想^[29]。

另外, 还有谢佑卿在分析能带理论和 EET 理论的主要思想基础上, 建立了纯金属单原子理论 (简称 OA 理论), 代表性的应用是对纯金属铁的研究, 随后将 OA 理论与统计热力学相联系, 建立了一个多结构层次和多种性质相关联的综合理论——金属与合金的特征晶体理论 (即 CC 理论), 用以进行合金的设计^[30-34]。

上述这些较独立的自成系统的电子、原子层次合金设计理论方法都在为材料设计的向前发展开辟新的途径。

热力学辅助材料设计是相当活跃的研究领域, 也是合金设计的常用方法。瑞典皇家技术学院开发的 Thermo-Calc 热力学软件系统对合金成分设计是一个非常有用的工具^[35]。例如, 乔芝郁等人在二元系统相图计算方面取得许多成果, 计算所得的合金相图与热力学实验数据相符^[36-39]。Seung wook Yoon 等人将其用于四元合金的相平衡计算中, 进行无 Pb 钎料 Sn-Bi-In-Zn 系统的热力学辅助合金设计及性能评价。用扫描差分测热 (DSC) 的结果与热力学计算的相转变及熔化温度值相比较, 二者结论很一致。最终确定了 Sn-Bi-5In-6Zn 合金作为 Sn/Pb 替代钎料。马永庆等人应用相平衡热力学方法计算了 Fe-C-Cr-W-Mo-V 合金随平衡温度改变时碳化物的变化, 设计并实验研究了一种新型高强韧性冷作模具钢 DM9^[40]。在很多情况下, 热力学辅助材料设计已经能够解决成分和组织结构, 乃至工艺及性能预测的许多问题。

材料设计中各个不同层次和不同计算精度的合金设计理论均有其适用范围和一定的应用价值, 随着理论的发展、完善, 应该选取一系列的理论方法来相互补充、相互参考, 进行系统的合金设计研究, 而且基于理论计算的材料设计计算方法具有省时、高效、经济的特点, 尤其是对材料结构、性能的定量预测功能使其必将成为材料设计方法的主要发展趋势, 而计算方法的难度在于物理模型的准确建立、量子化学方程求解的复杂性和精确度及符合实际情况的较大簇模型的计算量。基于合理的近似用高速计算机解薛定谔方程已经成为可能, 单电子势能极大地简化了多体相互作用。随着计算科学的发展、交叉学科的渗透, 尽管有些问题十分复杂, 最终都有可能逐步得到解决, 实现理论计算对实验结果的准确预测和分析。

2. 多元合金的电子、原子层次理论计算

长期以来,新材料的开发研制采用的方法主要是依靠大量的实验进行筛选,而根据预定性能科学地确定成分和组织结构、制定合理的工艺的材料设计,一直是人们追求的目标。量子化学从头算方法、模型势从头算方法和密度泛函理论等第一原理方法以及其他半经验方法,正在受到越来越广泛的重视。材料科学正在进行材料设计的理论研究和应用研究,这为解决合金设计提供了科学途径。然而,通过第一原理方法和半经验计算方法目前还无法完全解决实际合金大体系的计算问题。事实上,当能够用相变热力学等其他理论解决的问题,则没有必要必须以难于实现的复杂计算去进行,应当综合运用不同层次的理论甚至包括必要的纯粹统计规律,以达到完成复杂大体系的合金设计问题。本书介绍的电子、原子层次的理论计算是为综合运用不同层次的理论实现实际合金设计工程化探索途径。在处理实际的多元合金体系所提出的第一性原理(量子化学从头算、赝势方法及密度泛函理论)与原子间相互作用势拟合,小团簇精确计算与大团簇近似计算的能量叠加,晶胞偏聚结构的组合处理以及结构优化方法综合等的多元系合金的计算方法,虽然其理论依据和计算精度有待于进一步探讨,但却使目前实现实际多元合金的电子、原子层次合金设计成为可能。

(1) Fe-Cr-Mn-C 系亚稳奥氏体基铸造合金有优异的耐磨性, Fe-Cr-C-B 系合金的抗冲刷腐蚀能力很高,在此基础上研究开发性能更优越的 Fe-Cr-Mn-C-B 系亚稳奥氏体基铸造合金有重要的意义。其合金设计的关键理论问题是 B 对该多元合金奥氏体体系的影响以及对含 B 多元合金奥氏体电子、原子层次的计算研究。通过对奥氏体合金大体系的能量计算,既可以解释 B 元素在奥氏体中占位、分布、固溶度、与 C 的替代作用、与其他合金元素的配合对奥氏体的影响,又可进而解释 B 对摩擦诱发马氏体相变的作用。

采用量子化学从头计算精确处理含 B 小团簇,以半经验原子间相互作用势处理大团簇,研究含微量 B 元素的合金奥氏体大体系。对含微量元素小团簇进行局部精确计算,对大团簇采用低精度的计算方法,既能反映微量元素的作用,也使电子、原子层次的计算处理多元合金大体系成为现实。同时也为精确的从头计算或模型势从头计算方法直接向分子动力学方法提供势函数做准备。当然,在涉及碳化物体积分数及奥氏体或马氏体基体成分的计算上利用 Fe-Cr-C 系合金相图和经验计算。由此,建立了 Fe-Cr-Mn-C-B 系亚稳奥氏体基耐磨铸造合金成分与结构设计的完整方法。在合金设计基础上,对实验合金进行了成分测定、组织结构分析与性能实验,磨损实验结果表明,随合金含硼量增多其更易在表面层产生摩擦诱发马氏体,其耐磨性比 Fe-Cr-Mn-C 系合金还高,是 Mn13 铸钢的 4~5 倍。

(2) 常用的耐磨材料中高铬铸铁的性能相对来说是最好的。以高钒作为合金强化元素加入到高铬铸铁中,有利于大幅度提高高铬铸铁耐磨性,并提高冲击韧性。高铬铸铁一般经高温淬火得到马氏体,但高钒高铬铸铁不适合热处理,在高温条件下,钒对高铬铸铁抗氧化性能具有不利的影响。为此,研究铸铁在铸态下得到稳定的马氏体加残余奥氏体的基体,从而省略淬火过程具有重要的实际意义。

近年来发展起来的嵌入原子法(EAM)以及 Finnis-Sinclair 多体势方法,比较适合于描述金属与合金中原子间的相互作用。其中 EAM 对于键取向性小的简单贵金属是很有效的,然而

它不太适合过渡族中间部位的元素(如 V, Ni, Mo, W)。Finnis-Sinclair 势广泛应用于对纯金属、二元合金和金属间化合物的计算机模拟研究,特别是对面心立方结构的金属的研究。对于纯金属,因为成分单一、相结构简单,所以,只要确定了合适的原子间相互作用势模型、选择相应的计算方法,拟合实验数据就能建立纯金属的原子间相互作用势。但是,对于多元合金来说,由于合金的相结构及成分均比纯金属复杂,而且,多元合金的实验数据相对于纯金属要少得多,这就给多元合金的研究造成很大困难。

原子间相互作用势函数所需参数可以通过拟合材料性质,例如弹性常数、晶体结构、结合能、层错能、空位形成能及晶格参数等获得。由于原子间相互作用势依赖于所研究材料的性能,而相应的实验数据又比较缺乏,因此,近几年采用独立于实验数据的第一性原理等理论拟合原子间相互作用势的方法引起了研究人员的关注。采用第一性原理计算得到的数据拟合原子间相互作用势,不但可以省去大量实验环节,而且能得到较准确的原子间相互作用势。

我们将 Finnis-Sinclair 多体势扩展到多元合金,建立适合于 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系的多元合金的原子间相互作用势函数;利用第一性原理从头算所得的平衡距离及结合能,拟合 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系多元合金中与 Si 和 C 有关的对势函数;利用第一性原理赝势平面波方法计算 Fe-Cr、Fe-V、Fe-Ni、Cr-V、Cr-Ni、Ni-V 二元合金的晶格常数、结合能及体弹性模量,并根据计算得到的这些数据,构造 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系多元合金中与 Fe、Cr、V、Ni 有关的二元合金的 F-S 多体势函数;这样便得到了应用于 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系多元合金的原子间相互作用势函数。利用所得 Fe-Cr-V-Ni-Si-C 系多元合金的原子间相互作用势函数,研究该多元合金奥氏体基体的稳定性及其一些物理性能;并且通过金相显微镜、X-Ray 衍射仪、扫描电镜及电子探针等分析测试设备对多元合金样品进行测试,对测试结果进行分析,与计算结果进行比较。理论计算及实验研究均表明,当合金中 Ni 含量从 0.8wt% 逐渐增加至 1.6wt% 时,合金 N5-N7 的奥氏体基体越来越稳定;当合金中 Ni 含量达到 2.4wt% 时,奥氏体基体稳定性反而下降。该合金铸造后加回火处理可省略高温淬火过程,避免了高温氧化问题,使高钒高铬铸铁成为具有实际应用价值的耐磨合金。

(3) 碳化物的细化对提高钢强韧性、抗疲劳断裂等诸多性能的提高均有重要作用。现有的大多数高碳合金钢中由于碳化物数量多、分布密度大很容易聚集长大,通过常规的锻轧加工和热处理工艺很难达到细化的目的,而通过复杂的锻轧加工或热处理工艺又会增加工艺上困难,并消耗较多的能源,往往也很难达到理想的细化程度。为此,研究如何根据性能目标的要求确定合金成分,使合金在常规的锻轧加工和热处理工艺条件下就可以获得极为细化的碳化物具有重要的实际意义。

根据合金成分得出的相平衡热力学性质图可以分析各类碳化物热处理过程中的变化规律。根据碳化物相变规律,应用 Fe-Cr-W-Mo-V-C 系多元合金相平衡热力学计算结果和 Fe-Cr-W-Mo-V-Si-Mn-Ni-C 多元合金电子、原子层次结合能信息,给出多类型超细碳化物高碳低、中合金钢的成分设计。

利用扩充的量子化学从头计算程序计算 Fe、Cr、Mn、Mo、V、Si、Ni、C 组成的双原子团簇的电子结构数据,由于该程序只能计算包括 Mo 在内的元素周期表中前 54 号元素,而

不能计算与 W 相关的双原子团簇电子结构数据，利用第一性原理赝势平面波方法计算 W 与其他原子组成的二元合金的电子结构数据，拟合半经验原子间相互作用对势。利用半经验原子间相互作用对势，选择八面体为中心的奥氏体晶胞模型、马氏体晶胞模型，计算奥氏体、马氏体中各类晶胞室温、常压下的结合能信息。结合经验公式确定 DM8 钢、DM8A 钢、DM8B 钢基体中 C 和合金元素的含量，在计算偏聚结构晶胞结合能的基础上，选择偏聚晶胞组合处理方法，计算三种钢马氏体基体原子间的结合能，通过与实验测得三种钢的力学性能结果相比较，得出原子间的结合能与合金力学性能存在对应关系。

实验研究表明，三种钢退火后剩余碳化物均达到了超细化的程度。与同类型钢比较，其抗弯强度、屈服强度、挠度和冲击韧性均明显提高。应用证明，碳化物超细化对提高模具和刀具的抗疲劳断裂性能和刃口锋利度等使用性能均有重要的作用。

当代科学技术的迅速发展对新材料提出了更高的要求，使材料开发面临着严峻的挑战，而且传统的经验或半经验式的材料研究方法，造成了资源、人力和时间上的极大浪费，已不能保证材料科学与科学技术的同步发展，因此，必须从理论上解决新材料的设计问题。