

# 钢中第二相 $\text{Mo}_2(\text{C,N})$ 的细化组织机制研究

孙凤杰\*, 陈伟, 屈海珍

华北理工大学冶金与能源学院, 唐山 063000

## Study on Refinement Mechanism of the Second Phase $\text{Mo}_2(\text{C,N})$ in Steel

Sun Fengjie\*, Chen Wei, Qu Haizhen

College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan,  
063000, China

### 1. 前言

夹杂物的组织和形态对铁基体性能有着重要的影响作用, 通过控制有益夹杂物的析出有利于细化晶粒, 进而促进铁素体的异质形核, 最终提升钢种的品质。量子力学可以分析晶体结构的性能, 在原子尺度分析钢中第二相  $\text{Mo}_2(\text{C,N})$  碳氮化物的氧化物冶金机制。计算分析手段能够减少实验成本、预测和分析第二相在冶金中的作用方式。因此, 本文从量子力学计算角度分析了  $\text{Mo}_2(\text{C,N})$  在炼钢中的原子尺度影响机理。

### 2. 计算软件

#### 2.1. 计算软件和原理

Material Studio 软件的 CASTEP 模块是一个基于密度泛函方法的头算量子力学程序, 广泛应用于陶瓷、半导体以及金属等多种材料。可研究的内容包括: 晶体材料的性质 (半导体、陶瓷、金属、分子筛等)、表面和表面重构的性质、表面化学、电子结构 (能带及态密度、声子谱)、晶体的光学性质、点缺陷性质 (如空位、间隙或取代掺杂)、扩展缺陷 (晶粒间界、位错)、成分无序等<sup>[1]</sup>。

第一原理计算允许科学家研究系统的电子、光学和结构性质的本质和根源, 除了系统组成物质的原子序数以外, 并不需要任何实验数据, 因此 CASTEP 非常适于解决固体物理, 材料科学、化学以及化工等领域中的问题。在这些领域的研究中, 科学家可以应用计算机模拟进行虚拟实验, 从而大大节省实验的经费并缩短研发周期<sup>[2]</sup>。

#### 2.2. 计算步骤

计算步骤主要分三个步骤: 一、模型建立; 二、性能计算; 三、结果分析。其中第一步是最重要的一步, 直接决定后续处理的正确性, 模型包括体相、表面、界面; 第二步主要为结构进行电子性能计算, 例如: 能带、态密度、电荷分析等等; 第三步是对前处理结果进行可视化分析。

##### 2.2.1. 体相结构

本计算对  $\text{Mo}_2(\text{C,N})$  第二相进行计算, 初始结构来源于 Material Project 数据库。如图 1 所示的  $\text{Mo}_2(\text{C,N})$  体相结构。因初始体相结构不稳定, 首先需要进行结构优化处理, 在优化结构的基础上再进行性能的计算。初始结构晶格常数  $\alpha=2.810 \text{ \AA}$ ;  $\beta=2.900 \text{ \AA}$ ;  $\gamma=5.006 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。灰色小球代表碳原子, 蓝色小球代表钼原子, 深蓝色小球代表氮原子, 晶胞结构由一个碳原子、一个氮原子和两个钼原子, 共四个原子组成

图 2 为结构优化前后图。结构优化的精度 Fine; 截断能为 517eV; K 值为  $9 \times 9 \times 5$ ; 选取 OTFG 超软赝势; 采用 GGA-PBE 泛函; 默认选取金属性; 收敛容差选取 Fine, 作用在每个原子上的能量为  $1 \times 10^{-5} \text{ eV/\AA}$ ; SCF 容差为  $1 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ ; 最大 SCF 循环为 100, 当在设定条件下结构不收敛, 则适当增大次数。最大压

力为 0.05Gpa, 最大迭代为 100 步, 采用 BFGS 算法<sup>[3]</sup>, 其它条件设定采取默认设定。体相结构采用 $[1\times 1\times 1]$ 超晶胞以减少计算量。优化后晶格常数  $\alpha=2.820 \text{ \AA}$ ;  $\beta=2.900 \text{ \AA}$ ;  $\gamma=5.014 \text{ \AA}$ ;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

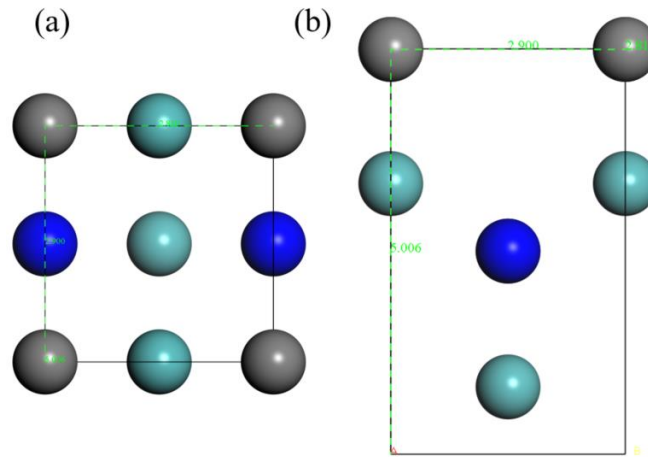


图 1 Mo<sub>2</sub>(C,N)体相结构

Fig. 1 Mo<sub>2</sub>(C,N) bulk structure

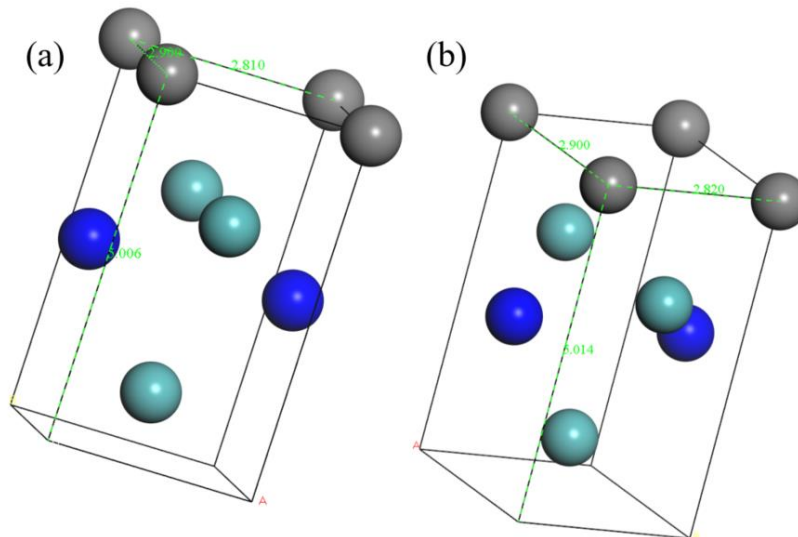


图 2 优化前后图

Fig. 2 Before and after optimization

从电子性能分析体相结构的性能, 判断结构的稳定性。倒易格子的垂直平分面区域中最靠近原点的一组面组成的封闭区域为布里渊区。对周期结构进行第一布里渊区的分析能够简化计算量。图 a 所示为高对称性布里渊区路径 G-Z-T-Y-S-X-U-R。图 b 为态密度图, 费米能级附近态密度主要由少量的 s 轨道和主要的 p 轨道和 d 轨道作用, 在 3 eV 附近有波峰的出现, 局域性增强。能带结构的疏密程度和态密度的波峰波谷存在对应关系。图 c 为能带结构图, 导带底和价带顶发生重合, 费米能级附近能带表明该结构具有金属性。

体相结构的差分电荷密度<sup>[4]</sup>反映了原子周围电荷的转移情况和成键情况, 若原子附近电子聚集程度高, 表明在原子吸附构型是较为稳定的结构, 从电子的得失看出原子的吸附倾向位点。图 3 所示中红色区域表示得到电子, 蓝色区域表示失去电子。图 a-b 为钼原子的差分电荷密度图, 所截取三个钼原子的片状差

分电荷密度能够看出钼原子的周围失去电子，这一特性也符合金属原子易失电子性能；图 c-d 为碳原子的差分电荷密度图；图 d 的上方为碳原子的位点，碳原子周围颜色较深，表明最易得到电子；图 e-f 为氮原子的差分电荷密度图，图 f 为氮原子的片状差分电荷密度，氮原子和其它原子的吸附能力小于碳原子和其它原子的吸附能力。综合三种结构的差分电荷密度，碳原子的吸附稳定性最高。

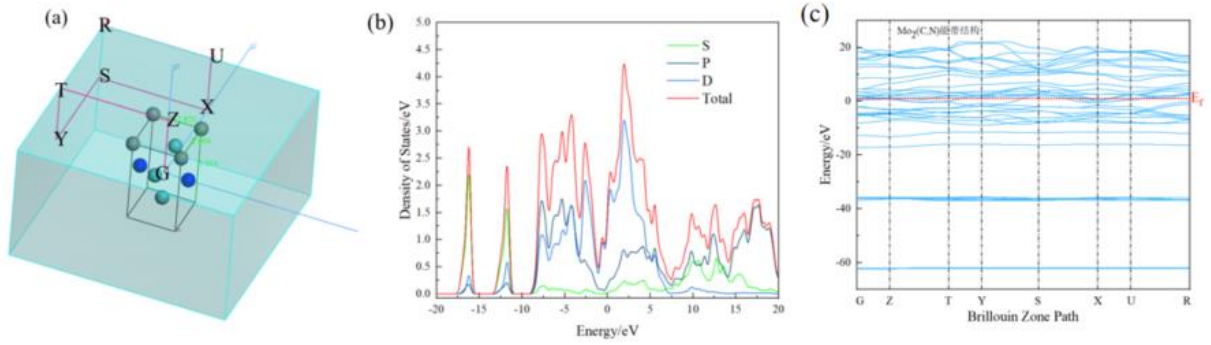


图 3 性能计算图

Figure 3 Performance Calculation Diagram

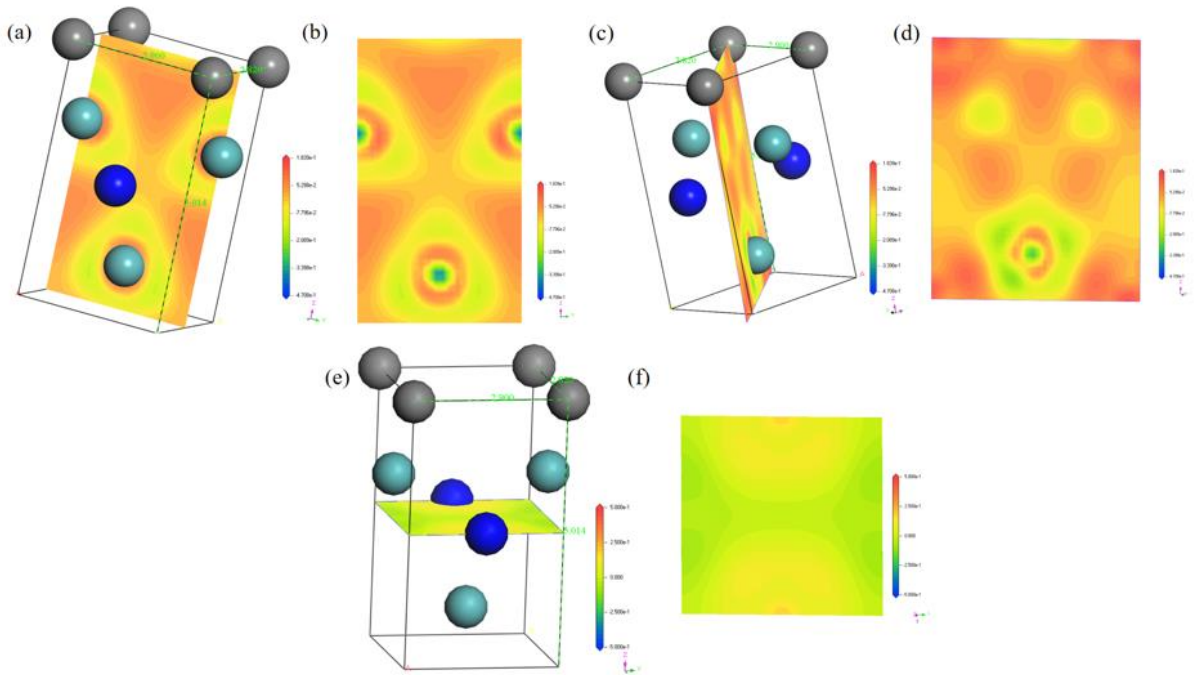


图 4 体相电荷差分密度

Fig.4 charge density difference of bulk

对体相结构的优化和态密度、能带结构、差分电荷密度等电子性能分析，结果表明，体相  $\text{Mo}_2(\text{C,N})$  的稳定吸附位点在碳原子的上方。

### 2.2.2. 表面结构

表面结构的选取： $\text{Mo}_2(\text{C},\text{N})$ 的表面结构有两种形式，灰色小球代表碳原子，蓝色小球代表钼原子，深蓝色小球代表氮原子。如图 a 所示靠近真空层的第一层原子为一个碳原子和一个氮原子；如图 b 所示的为第一层原子的两个钼原子。根据结构的特性，避免原子间的相互作用，在结构中添加 10 Å 的真空层，整个盒子内的两端为镜像结构，表示同一种原子。

从体相到表面的分析过程中，量子力学理论计算具有高精度的优点，同时也因模拟体系原子个数增加，导致计算量呈指数性增加，故在表面性能分析时，首先确定在现行收敛标准下的最合适的原子层，并且在性能计算时，还需要对表面结构的底层结构固定处理，来模拟体相的性能，只放开表面前两层原子。这样实际参与计算的原子数目进一步减少，最终，在满足准确性前提下，最大化优化处理。根据前人的对表面的研究，对奇数层结构进行表面弛豫和态密度等电子性能的分析，多采用 7 层以内的表面结构来模拟分析，故根据本晶体结构的所属晶系和结构性能，表面结构采用 7 原子层模型进行计算。

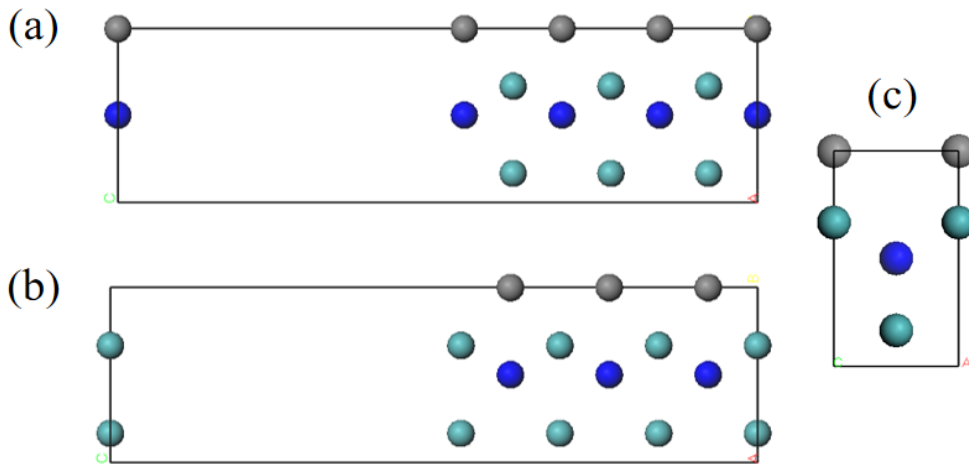


图 5 表面结构图

Fig. 5 Surface structure diagram

三种吸附构型如图 6 所示，图 a 为 Fe 吸附在 N 原子正上方（I 型），图 b 为 Fe 吸附在 C 原子正上方（II 型），图 c 为 Fe 吸附在 C-N 键正上方（III 型）。初始吸附距离均为 2 Å，根据吸附前后能量的变化，计算出 Fe 原子在三种构型上最为稳定的吸附位点。进行吸附能<sup>[5]</sup>计算时作简化处理，只进行单点能计算。截断能和 K 值的设定精度选取 Fine。

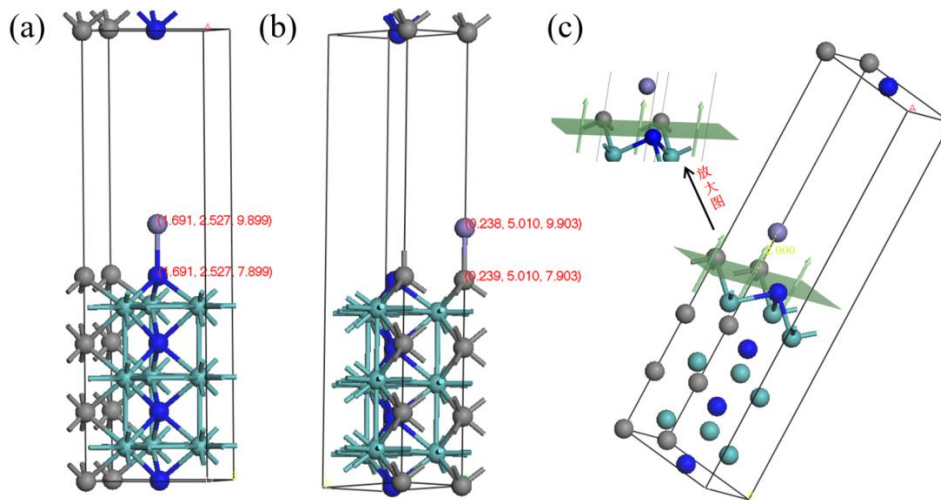


图 6 铁原子吸附构型

Fig. 6 Iron atom adsorption configuration

表 1 吸附能计算

Table 1 Calculation of Adsorption Energy

能量表面构型	I型	II型	III型
吸附后表面能量	-14209.86/eV	-14210.27/eV	-14209.59/eV
Fe 原子能量		-858.37/eV	
吸附前表面能量		-13348.56/eV	
吸附能	-2.93/eV	-3.34/eV	-2.66/eV

### 2.2.3. 界面结构

根据铁原子和表面的吸附稳定性构建了界面模型，采用 $[1\times 1\times 1]$ 的超晶胞结构。图 a 为俯视图，图 b 为正视图，界面中铁原子和碳原子之间组成了  $2\text{\AA}$  的界面，固定界面之外的原子层，计算模型的界面能。经计算，界面能量为  $-17635\text{ eV}$ ，Fe(100)面和  $\text{MO}_2(\text{C,N})(100)$ 面能量分别为  $-13348\text{ eV}$ 、 $-4309\text{ eV}$ ，最终界面的能量为  $22\text{ eV}$ 。

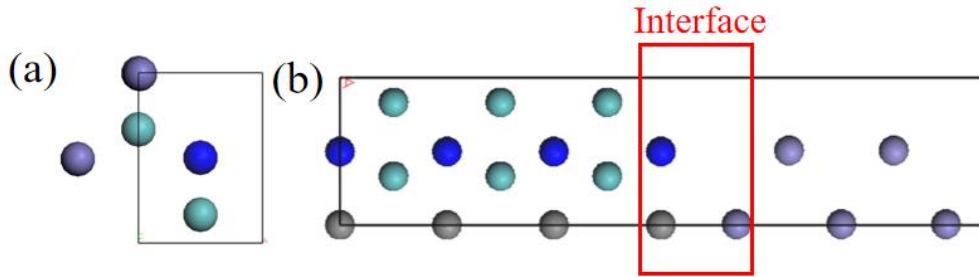


图 7 界面结构图

Figure 7 Interface Structure Diagram

## 3. 结论

- (1) 体相  $\text{Mo}_2(\text{C,N})$ 结构的电子性能分析表明碳原子位置的吸附方式较为稳定。
- (2) 低指数面（100）面的II型结构稳定即 Fe-C 吸附构型。
- (3) 该模型从能量的稳定性角度表明钢中钼的碳氮化物能够细化铁素体的晶粒，促进异质形核界面的形成。

## 致谢

感谢国家自然科学基金会-区域创新发展联合基金重点项目（U21A20114），河北省自然科学基金项目（E2020209036）的支持。

## 参考文献

- [1] 陈令,王景芹,刘周等.La 掺杂  $\text{AgSnO}_2$  触头材料热性能的第一性原理研究[J].稀有金属,2020,44(09):934-940
- [2] M.J. Rutter. C2x: A tool for visualisation and input preparation for Castep and other electronic structure codes[J]. Computer Physics Communications,2018,225.
- [3] Liu J G,Guo Q.Journal of Applied Mathematics and Computing,2004,16(1-2),195.
- [4] 朱一民, 张洋洋, 南楠, 谢瑞琦, 刘杰.磷灰石晶体及表面基因的第一性原理计算[J]金属矿山, 2020,(6):87-93.
- [5] 董海宽,史力斌.4d 过渡金属掺杂石墨烯对 HCN 吸附行为的第一性原理研究[J].材料导报,2019,33(04):595-601.