

해석정밀형삽입원자방법에 의한 체심립방구조 Fe-X 2원합금들의 형성엔탈피와 희석열계산

허성남, 진학선

해석수정형삽입원자방법에서 미해명문제로 남아있던 Ag, Au, Cu의 구조안정성문제와 1개 원자가 차지하는 체적이 일정한 조건에서 체심립방, 면심립방, 조밀육방구조들에서의 결합에너지를 계산결과와 실험결과와의 일치성을 훨씬 높일수 있는 해석정밀형삽입원자방법[2-4]이 제기되었다. 그러나 체심립방구조의 합금재료의 형성엔탈피 및 희석열 계산에 해석정밀형삽입원자방법을 적용한 연구자료는 제기된것이 없다.

본문에서는 체심립방구조의 Fe-X 2원합금의 형성엔탈피와 희석열을 계산하기 위하여 2체포텐셜과 전자밀도분포함수[2]의 절단반경들을 고려한 계산공식들을 유도하고 그 정확성을 검증하였다.

리론 및 방법

체심립방금속에 대한 해석수정형삽입원자방법에서 2체포텐셜의 형식은 다음과 같다.[2]

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{j=1}^4 k_j \left(\frac{r}{r_1} \right)^j & (r \leq r_2) \\ \sum_{j=0}^7 l_j \left(\frac{r}{r_2} - 1 \right)^j & (r_2 < r \leq r_c) \\ 0 & (r > r_c) \end{cases} \quad (1)$$

여기서 $r_i (i=1, 2, \dots)$ 는 가장 안정한 평형상태의 체심립방결정에서의 i 번째 린접거리를 표시한다.

합금포텐셜형식은 다음과 같다.[5]

$$\phi^{ab}(r) = [\phi^a(r)f^b(r)/f^a(r) + \phi^b(r)f^a(r)/f^b(r)]/2 \quad (2)$$

여기서 첨자 a와 b는 서로 다른 종류의 합금원소들을 의미한다. 전자밀도함수 $f^a(r)$ 와 $f^b(r)$ 에 들어가는 전자밀도파라미터 f_e^a 와 f_e^b 는 $f_e = [(E_c - E_{1f})/\Omega]^{3/5}$ 으로, 체심립방-체심립방 2원합금의 살창상수는 $a = (1-x)a^a + xa^b$ 에 의하여 결정한다.[1] a^a , a^b 는 각각 가장 안정한 평형상태에서 합금원소 a로만 이루어진 체심립방결정과 b로만 이루어진 체심립방결정의 살창상수이다.

해석수정형삽입원자방법포텐셜을 리용하여 체심립방-체심립방 2원합금의 형성엔탈피를 계산하는 공식은 다음과 같다.

$$\Delta H = \left[E_c^a + \frac{1}{2} \Phi^a + F^a(\rho) + M^a(P) \right] (1-x) + \left[E_c^b + \frac{1}{2} \Phi^b + F^b(\rho) + M^b(P) \right] x \quad (3)$$

여기서 $\rho = (1-x)\rho^a + x\rho^b$, $P = (1-x)P^a + xP^b$ 이며 체심립방금속에 대한 개선된 해석수정형압입원자방법포텐셜에서 전자밀도함수의 절단반경을 $r_{cf} = r_5 + 0.75(r_6 - r_5)$ 로 설정한것을 고려하면 ρ^a , ρ^b , P^a , P^b 에 대한 식을 유도한 결과는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \rho^a &= N_1 f^a(r_1) + N_2 f^a(r_2) + N_3 f^a(r_3) + N_4 f^a(r_4) + N_5 f^a(r_5) \\ P^a &= N_1 [f^a(r_1)]^2 + N_2 [f^a(r_2)]^2 + N_3 [f^a(r_3)]^2 + N_4 [f^a(r_4)]^2 + N_5 [f^a(r_5)]^2 \\ \rho^b &= N_1 f^b(r_1) + N_2 f^b(r_2) + N_3 f^b(r_3) + N_4 f^b(r_4) + N_5 f^b(r_5) \\ P^b &= N_1 [f^b(r_1)]^2 + N_2 [f^b(r_2)]^2 + N_3 [f^b(r_3)]^2 + N_4 [f^b(r_4)]^2 + N_5 [f^b(r_5)]^2 \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 $N_i (i=1, 2, \dots, 5)$ 는 체심립방결정에서 제 i 번째 린접원자수로서 각각 8, 6, 12, 24, 8이다.

희석열계산에서는 4가지 요인에 의한 에네르기변화량을 고려한다. 체심립방금속에 대한 개선된 해석수정형압입원자방법포텐셜에서 2체포텐셜의 절단반경을 $r_c = r_2 + 0.6(r_3 - r_2)$ 로 설정하였으므로 용매금속 a에서 원자 하나를 이동시키는것으로 하여 생기는 에네르기변화량은 다음과 같다.

$$E_1 = -F^a(\rho_e^a) - N_1 \phi^a(r_1^a) - N_2 \phi^a(r_2^a) \quad (5)$$

여기서 ρ_e^a 는 가장 안정한 평형상태에서의 용매금속 a에서 살창원자위치에서의 전자밀도이며 용매금속 a에 1개의 용질원자 b를 삽입하는것으로 하여 생기는 에네르기변화량은 다음과 같다.

$$E_2 = F^b(\rho_e^a) + N_1 \phi^{ab}(r_1^a) + N_2 \phi^{ab}(r_2^a) \quad (6)$$

체심립방금속에 대한 개선된 해석수정형압입원자방법포텐셜에서 설정된 전자밀도함수의 절단반경을 고려하면 용매금속 a에서 원자 하나가 용질원자 b로 교체된 후 주위원자들에서 전자밀도분포의 변화로 생기는 에네르기변화량은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} E_3 &= -(N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5) F^a(\rho_e^a) + N_1 [F^a(\rho_1) + M^a(P_1)] + \\ &+ N_2 [F^a(\rho_2) + M^a(P_2)] + N_3 [F^a(\rho_3) + M^a(P_3)] + \\ &+ N_4 [F^a(\rho_4) + M^a(P_4)] + N_5 [F^a(\rho_5) + M^a(P_5)] \end{aligned} \quad (7)$$

여기서 $\rho_i (i=1\sim 5)$ 와 $P_i (i=1\sim 5)$ 는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \rho_1 &= (N_1 - 1) f^a(r_1^a) + N_2 f^a(r_2^a) + N_3 f^a(r_3^a) + N_4 f^a(r_4^a) + N_5 f^a(r_5^a) + f^b(r_1^a) \\ P_1 &= (N_1 - 1) [f^a(r_1^a)]^2 + N_2 [f^a(r_2^a)]^2 + N_3 [f^a(r_3^a)]^2 + N_4 [f^a(r_4^a)]^2 + N_5 [f^a(r_5^a)]^2 + [f^b(r_1^a)]^2 \\ \rho_2 &= N_1 f^a(r_1^a) + (N_2 - 1) f^a(r_2^a) + N_3 f^a(r_3^a) + N_4 f^a(r_4^a) + N_5 f^a(r_5^a) + f^b(r_2^a) \\ P_2 &= N_1 [f^a(r_1^a)]^2 + (N_2 - 1) [f^a(r_2^a)]^2 + N_3 [f^a(r_3^a)]^2 + N_4 [f^a(r_4^a)]^2 + N_5 [f^a(r_5^a)]^2 + [f^b(r_2^a)]^2 \\ \rho_3 &= N_1 f^a(r_1^a) + N_2 f^a(r_2^a) + (N_3 - 1) f^a(r_3^a) + N_4 f^a(r_4^a) + N_5 f^a(r_5^a) + f^b(r_3^a) \\ P_3 &= N_1 [f^a(r_1^a)]^2 + N_2 [f^a(r_2^a)]^2 + (N_3 - 1) [f^a(r_3^a)]^2 + N_4 [f^a(r_4^a)]^2 + N_5 [f^a(r_5^a)]^2 + [f^b(r_3^a)]^2 \\ \rho_4 &= N_1 f^a(r_1^a) + N_2 f^a(r_2^a) + N_3 f^a(r_3^a) + (N_4 - 1) f^a(r_4^a) + N_5 f^a(r_5^a) + f^b(r_4^a) \\ P_4 &= N_1 [f^a(r_1^a)]^2 + N_2 [f^a(r_2^a)]^2 + N_3 [f^a(r_3^a)]^2 + (N_4 - 1) [f^a(r_4^a)]^2 + N_5 [f^a(r_5^a)]^2 + [f^b(r_4^a)]^2 \\ \rho_5 &= N_1 f^a(r_1^a) + N_2 f^a(r_2^a) + N_3 f^a(r_3^a) + N_4 f^a(r_4^a) + (N_5 - 1) f^a(r_5^a) + f^b(r_5^a) \\ P_5 &= N_1 [f^a(r_1^a)]^2 + N_2 [f^a(r_2^a)]^2 + N_3 [f^a(r_3^a)]^2 + N_4 [f^a(r_4^a)]^2 + (N_5 - 1) [f^a(r_5^a)]^2 + [f^b(r_5^a)]^2 \end{aligned} \quad (8)$$

a원자를 b원자로 교체하는것으로 하여 생기는 결합에너키변화량은 다음과 같다.

$$E_4 = -E_c^a + E_c^b \quad (9)$$

따라서 총에너키변화량 즉 희석열은 E_1, E_2, E_3, E_4 들의 합으로 된다.

결과 및 분석

6종의 체심립방-체심립방 2원합금들에 대한 합금원소의 몰분률에 따르는 형성엔탈피계산결과는 그림과 같다.

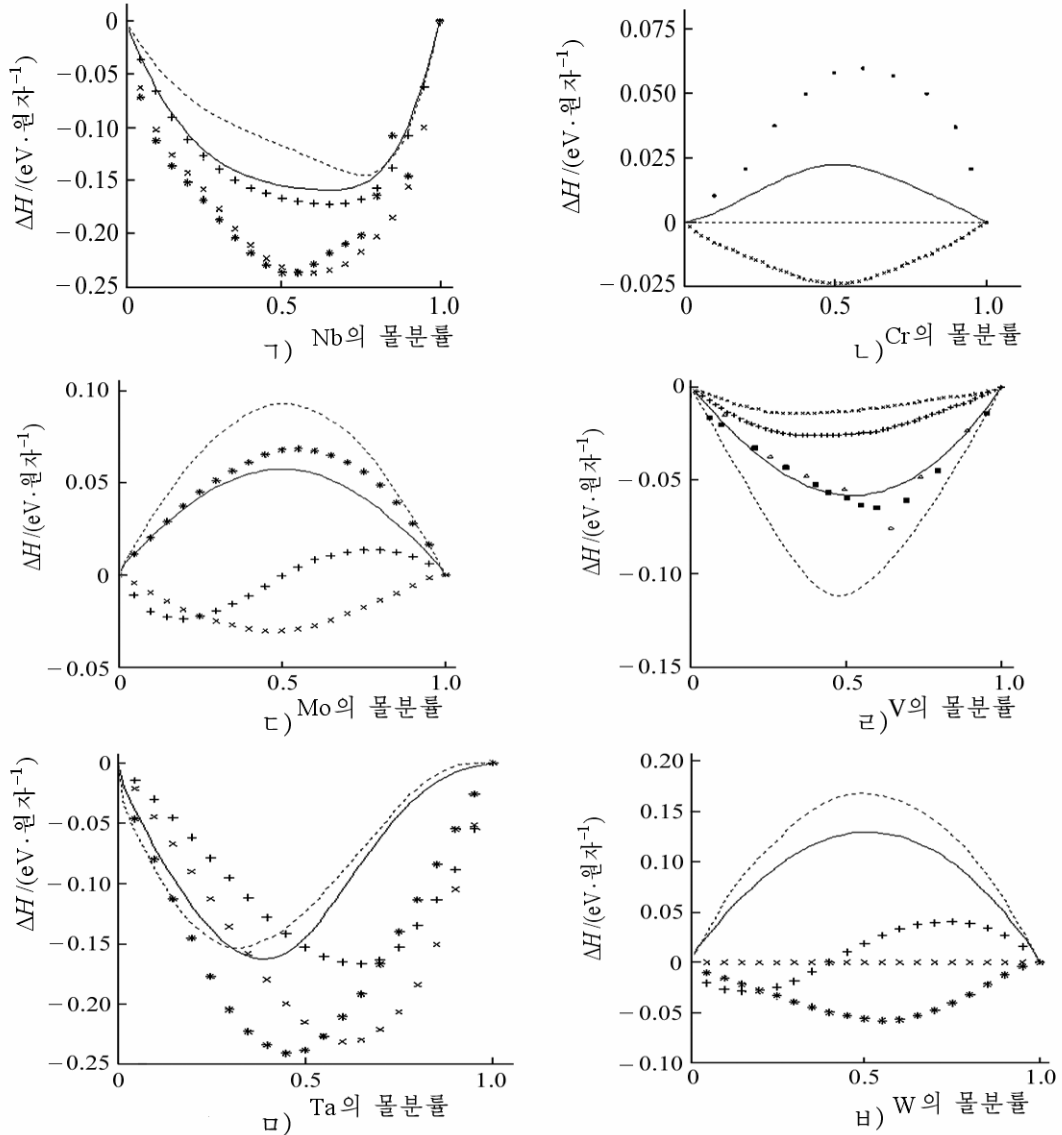


그림. 6종의 체심립방-체심립방 2원합금들에 대한 합금원소의 몰분률에 따르는 형성엔탈피계산결과

실선은 계산결과, 점선은 해석수정형삽입원자방법계산결과, +는 초기 해석수정형 삽입원자방법계산결과, ×는 미에데마리론계산결과, △는 Spencer의 1원리계산결과, □는 Sigli의 1원리계산결과, ■는 실험결과, *는 해석형삽입원자방법계산결과[1]

그림에 6종의 체심립방—체심립방 2원합금들에 대하여 합금원소의 물분률에 따르는 형성엔탈피계산결과를 실험결과 및 선행계산결과[1]들과 함께 주었다. 선행계산결과들에는 해석수정형삽입원자방법, 해석형삽입원자방법, 미에데마리론계산결과들이 포함된다. 그림으로부터 Fe-Ta, Fe-V, Fe-W합금들에 대한 계산결과는 실험결과와 아주 잘 일치하며 1원리계산결과와 미에데마리론계산결과와도 기본적으로 일치한다는것을 알수 있다. 이 3개의 합금들에서는 합금원소들의 전기음성도와 원자반경이 비슷한것으로 하여 균일한 고용체를 이루게 되며 탄성변형도 무시할수 있다. 이런 합금들에 대하여 계산결과들이 실험결과 및 1원리, 미에데마리론계산결과들과 일치하는것은 계산결과의 정확성을 검증하는것으로 된다.

Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-Nb합금들에 대한 계산결과들은 선행계산결과들에 비하여 실험결과와의 일치정도가 개선되었다. 이것은 개선된 해석수정형삽입원자방법을 여러 물분률을 가진 체심립방—체심립방 2원합금들의 연구에 효과적으로 리용할수 있다는것을 보여준다.

6종의 Fe-X 2원합금들의 희석열을 계산한 결과는 표와 같다. 표에는 선행계산결과 및 실험결과[1]와 함께 주었다. 선행계산결과들에는 해석수정형삽입원자방법, 해석형삽입원자방법, 미에데마리론계산결과들이 포함된다.

표. 6종의 Fe-X 2원합금들의 희석열을 계산한 결과

용질	Cr	Mo	Nb	Ta	V	W
용매(Fe)	0.13	0.12	-0.77	-0.66	-0.17	0.16
	0	0.31	-0.97	-0.64	-0.11	0.60
	—	0.03	-1.67	-1.69	-0.15	-0.56
	-0.06	-0.09	-0.70	-0.67	-0.29	0
	0.22	—	—	—	-0.16	—

첫 행은 계산결과, 둘째 행은 해석수정형삽입원자방법계산결과, 셋째 행은 해석형삽입원자방법계산결과, 넷째 행은 미에데마리론계산결과, 다섯째 행은 실험결과[1]이다.

표로부터 Fe-Nb, Fe-Ta, Fe-V의 계산결과들은 미에데마리론계산결과와 아주 잘 일치하며 Fe-Cr, Fe-Mo, Fe-W의 결과는 미에데마리론계산결과와 거의 일치한다는것을 알수 있다. 체심립방구조의 Fe-X 2원합금의 형성엔탈피 및 희석열계산에 리용된 모든 실험결과들과의 일치정도가 여러 방법의 계산결과들중에서 제일 높다.

맺 는 말

연구결과들은 개선되기 전의 해석형 및 해석수정형삽입원자방법들에 비하여 더 정확한 결과를 주며 이것은 체심립방금속들에 대한 해석정밀형삽입원자방법이 합금재료의 연구에 효과적으로 적용될수 있다는것을 보여준다.

참 고 문 헌

- [1] B. Zhang et al.; Theory of Embedded Atom Method and its Application to Materials Science-Atomic Scale Materials Design Theory, Hunan University, 291~332, 2003.
- [2] H. Jin et al.; Appl. Phys., A 120, 189, 2015.
- [3] H. Jin et al.; Appl. Phys., A 123, 257, 2017.
- [4] C. Jon et al.; Radiat. Eff. Defects Solids, 172, 575, 2017.
- [5] F. Fang et al.; Mater. Sci. Eng., A 355, 357, 2003.

주체108(2019)년 6월 5일 원고접수

Calculation of Formation Enthalpies and Dilution Heats of Fe-X Binary Alloys for BCC Structure by Precise Analytic Embedded Atom Method Potentials

Ho Song Nam, Jin Hak Son

We applied the precise analytic embedded atom method potentials for BCC metals to the calculation of the formation enthalpies and the dilution heats of Fe-X(X=Cr, Mo, Nb, Ta, V, W) binary alloys for BCC structure. The present results are mainly in agreement with the experimental data and the results calculated with Miedema theory. The results more approached to the experimental data than the modified analytic EAM results.

Key words: embedded atom method(EAM), formation enthalpy, dilution heat