

Co₃Ti 化合物中合金元素有序行为的第一原理预测*

徐东生 李东 胡壮麒
(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要 基于离散变分 X α 原子簇 (DV-X α cluster) 方法的电子结构计算, 研究了合金元素在 L1₂ 结构 Co₃Ti 中的有序行为. 在电子结构计算中考虑了合金原子周围的晶格弛豫. 以原子簇的结合能为参数绘图, 用两条平行直线将合金元素在亚点阵中的占位行为分为三类. 在两线外侧的元素分别只占 Co 位 (如 Ni) 或 Ti 位 (如 Sc, Y, Zr, Hf 等), 不受成分影响. 两线之间元素 (如 V, Cr, Mn, Cu, Pd 等) 的占位行为与基体的 Ti/Co 比和合金元素的含量有关. 预测了多元合金化时合金原子之间的占位竞争以及合金元素和基体的分步有序现象存在的可能性.

关键词 Co₃Ti, 有序行为, 原子占位, 占位竞争, 分步有序

中图分类号 TG111.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)09-0920-03

FIRST PRINCIPLES PREDICTION OF THE ORDERING BEHAVIOR OF ALLOYING ELEMENTS IN Co₃Ti COMPOUNDS

XU Dongsheng, LI Dong, HU Zhuangqi

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: XU Dongsheng, associate professor, Tel: (024)23843531-55377, Fax: (024)23891320,

E-mail: dsxu@imr.ac.cn

Manuscript received 1999-04-30

ABSTRACT The ordering behavior of alloying elements in Co₃Ti is investigated on the basis of electronic structure calculation using the discrete variational X α cluster method. The method proposed by the present authors to predict the substitution behavior is extended to considering lattice relaxation around an alloying atom. A diagram is drawn using the binding energy of clusters when each alloying element occupies either Co or Ti sites as parameters. Two straight lines on the diagram with slope of unity and passing the point of Co or Ti separate the alloying elements into three groups. The elements above the upper line, such as Ni, will take Co sites and those below the lower line, such as Sc, Y, Zr, Hf, will take Ti sites regardless of the composition. The substitution behavior of elements in between the two lines, such as V, Cr, Mn, Cu, Pd, will be affected by the alloy composition. The concepts of site competition and stepped ordering are put forward. The effects of temperature, composition and multi-element alloying are discussed.

KEY WORDS Co₃Ti, ordering behavior, site occupancy, site competition, stepped ordering

许多 L1₂ 结构的金属间化合物具有强度随温度反常升高的现象, 其中 Co₃Ti 具有最高的强度峰值温度^[1,2], 并且具有良好的抗氧化和耐蚀性以及在很宽温度范围内具有良好的塑性, 显示出作为高温结构材料的可能性. 近年来引起材料研究学者的兴趣^[1-3]. 对于许多金属间化合物, 其点缺陷结构和合金原子在化合物中的有序行为对其高低温力学行为 (如强度、延伸率) 以及再结晶和晶粒长大都有很大影响.

Takasugi 等人^[1] 采用晶格常数和密度随成分的变化研究了偏离化学计量比时的缺陷结构. 得出富 Co 时多余的 Co 原子占据 Ti 亚点阵, 产生反位缺陷, 从而使化合物有序度降低. 并研究了其高温强度与塑性以及再结晶情况与偏离化学计量比的关系^[2,3]. 但对于合金元素在该化合物中的占位行为及其对化合物性质的影响并未见报道.

本文采用离散变分 X α 原子簇方法^[4,5] 计算了大量合金元素分别占据 Co, Ti 亚点阵位置时的电子结构. 在作者所提出的有序化合物中合金原子占位判别方法^[6-8] 的基础上, 进一步考虑了合金原子周围的晶格弛豫, 使结合能参数的计算更精确. 利用原子簇的结合能等信息对合金元素的占位行为进行预测.

* 国家科技部攀登计划资助项目 95Y41

收稿日期: 1999-04-30

作者简介: 徐东生, 男, 1964 年生, 副教授, 博士

1 电子结构与能量的计算

采用离散变分原子簇方法, 分别用图 1 所示的两个原子簇来计算合金原子 M 占据 Co 和 Ti 位时的电子结构. 原子簇中包含中心原子和其近邻、次近邻共 19 个原子. 原子坐标与理想晶体相同, 晶格常数为 0.3609 nm. 采用 Slater 的 $X\alpha$ 交换势, 其 α 固定为 0.70. 分子轨道表示为原子轨道的线性组合. 选原子的定位轨道为基函数. 对所计算的原子, 基函数包括所有占据轨道. 采用自洽电荷近似且冻结原子的内层电子轨道以节省机时. 积分的计算是在一套取样点上的加权求和, 取样点总数为 30000.

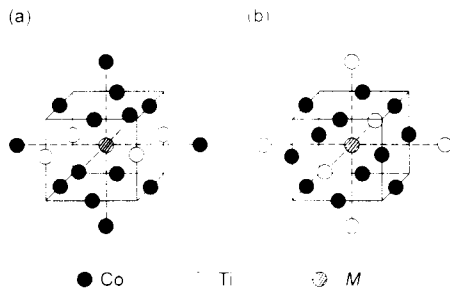


图 1 合金原子占 Co 或 Ti 位时的原子簇
Fig.1 Clusters employed in the calculation
(a) M on Co site (b) M on Ti site

原子簇的结合能定义为组成原子自由态时能量之和与原子簇总能量之差, 即:

$$E = \sum_i E_{\text{atom}}^i - E_{\text{tot}}$$

计算中考虑了合金原子周围的晶格弛豫. 对于替代型点缺陷, 其原子弛豫主要局限在近邻附近, 次近邻及以上的弛豫对能量的贡献很小, 本文只考虑近邻原子的径向弛豫. 具体做法是将原子簇的外围原子 (合金原子的次近邻) 固定, 而让近邻原子进行径向弛豫, 求得能量最低点. 计算了各种合金原子占据各位置时原子簇的结合能, 如合金原子替代某原子时结合能较大, 则其占该位更有利于体系总能量的降低, 因而合金原子倾向于占该位.

2 计算结果与讨论

2.1 合金原子在 Co_3Ti 中的占位预测

一定温度下化合物的平衡原子构型应由其自由能 $G = E_{\text{tot}} - TS$ 最小来决定. 其中 E_{tot} 为系统的内能, T 为温度, S 为熵, 低温时, 由于内能起决定作用, 原子占位可由内能来判定, 即合金原子将采取使总能量最低 (即结合能最大) 的占位. 对于目前计算中所选用的以不同原子为中心的原子簇, 由于原子构型的差异, 不同原子簇的结合能无法直接比较以给出原子占位. 为此, 以合金原子不同占位时的结

合能为坐标作图, 可排除由于原子簇构型不同造成的能量差异, 给出原子占位.

图 2 所示为以各元素占 Ti 和 Co 位弛豫后的结合能为坐标作图. 其中二条斜线分别为过 Co 和 Ti 的代表点, 斜率为 1 的直线. 由于斜率为 1, 如某元素 M 在过 Co 的直线上, 其占 Co 位时引起的能量改变与它和 Co 占 Ti 位时的能量差相等, 即:

$$E_{\text{Co}}(M) - E_{\text{Co}}(\text{Co}) = E_{\text{Ti}}(M) - E_{\text{Ti}}(\text{Co})$$

其中 $E_{\text{Co}}(M)$ 表示 M 占 Co 位时的原子簇结合能. 移项得:

$$E_{\text{Co}}(M) - E_{\text{Ti}}(M) = E_{\text{Co}}(\text{Co}) - E_{\text{Ti}}(\text{Co})$$

此式表明合金元素 M 占两种位置的能量差与 Co 占两种位置的能量差相同, 即 M 与 Co 具有相同的占位趋势. 位于该线以上的元素, 如 Ni, 其占 Co 位的趋势比 Co 还强, 即使在富 Co 的情况下, 它也将占据 Co 位, 而将多余的 Co 原子推向 Ti 位. 同理, 位于过 Ti 直线下侧的元素将占据 Ti 位, 而不论基体成分如何, 如 Sc, Y, Zr, Hf 等. 位于两线之间元素的占位行为受成分影响. 靠过 Co 直线较近者倾向于占 Co 位; 靠过 Ti 直线较近者趋向于占 Ti 位. Co_3Ti 在标准计量比时, 它们能够占据其倾向的位置, 但偏离计量比时, 则将有一部分被推到含量较低组元的亚点阵上去. 直到缺少的原子位置被填满, 剩余的合金原子才按其在图上的具体位置来占据.

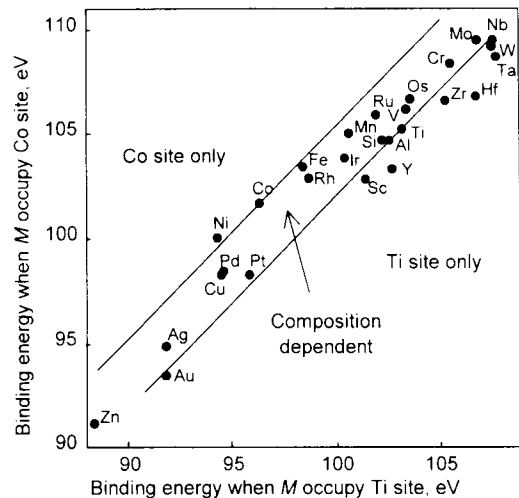


图 2 Co_3Ti 中合金原子占位分类

Fig.2 Classification of site occupation behavior in Co_3Ti

2.2 多元合金化时的占位竞争

有序化合物中加入多种合金元素时, 由于不同元素具有不同的占位趋势, 各元素之间将会出现占位竞争现象. 图 2 中两斜线外侧较远的元素, 由于其有序的驱动力较大, 将优先占据所趋向的位置, 而两线之间元素的占位行为将受到外

侧元素的影响. 如在富 Co 的化合物中加入 Mn, 其将占据 Ti 位. 如果再加入一定量的 Sc, 使 Ti 和 Sc 的原子占总原子数的比例超过 1/4, 则由于 Ti 和 Sc 占据了所有 Ti 位. 添加的 Mn 原子将被挤到 Co 位上去. 这种占位竞争现象可能在化合物合金中广泛存在并将对化合物的性质有很大影响. 利用这种占位竞争, 有可能控制某些合金元素的原子占位, 从而达到控制化合物性质的目的. 这方面的实验正在进行中.

2.3 温度对占位和有序过程的影响

温度升高时, 熵较大的组态热力学上更有利. 因而随着温度的升高, 合金原子占位会逐渐变得无序. 而无序的程度取决于熵的增大和内能增加的对比. 因而不同占位时结合能差别较大的元素, 如图 2 中两线外侧者, 其无序度增加导致内能升高较快, 因而这些元素在温度升高时其有序度降低较慢, 基本保持原来的占位, 直到基体逐渐无序时, 才采取随机占位. 而对于两线之间的元素, 由于不同占位时的能量差别较小, 在相同温度下将具有比外侧元素更大的无序度. 达到某一温度 T_C (低于基体的无序温度) 时, 将随机占位, 使化合物整体有序度产生一定的降低. 由于合金元素的存在使化合物的有序过程分为两步, 其一对应合金元素的有序, 其二对应于基体的有序过程. 作者将该现象称作“分步有序”. 利用这种分步有序现象, 可根据需要利用合金元素在化合物中产生一定的无序度, 从而改善其性能.

2.4 不同占位元素的有序速度

对于不同合金元素, 其有序状态受热处理的影响程度不同. 对于图 2 中两线外侧的元素, 其有序驱动力较大, 有序

速度很快. 往往淬火都不能抑制其趋向于特定的原子位置. 其可能达到的有序度也较大. 而两线之间的元素, 由于有序驱动力较小, 其有序过程需要更长的时间, 甚至无法达到完全有序, 这在 TiNi 化合物中已经看到^[9].

3 结论

(1) 基于电子结构计算, 预测了低温时合金元素在 Co_3Ti 中的有序行为. 将合金元素分成三类: 两线之外的元素, 不论成分如何, Ni 只占 Co 位. Sc, Y, Zr, Hf 等只占 Ti 位, 而两线之间元素如 V, Cr, Mn, Cu, Pd 等的占位与成分有关.

(2) 多元合金化时合金原子之间将存在占位竞争. 温度升高时, 将出现合金原子与基体分步有序的现象.

参考文献

- [1] Takasugi T, Izumi O. *Acta Metall*, 1985; 33: 33
- [2] Takasugi T, Izumi O. *Acta Metall*, 1985; 33: 39
- [3] Takasugi T, Izumi O. *Acta Metall*, 1985; 33: 49
- [4] Ellis D E, Painter G S. *Phys Rev*, 1970; 2B: 2887
- [5] Delley B, Ellis D E, Freeman A J, Baerends E J, Post D. *Phys Rev*, 1983; 27B: 2132
- [6] Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. *Philos Mag*, 1997; 75A: 1185
- [7] Xu D S, Song Y, Li D, Hu Z Q. *Mater Sci Eng*, 1997; 234A: 230
- [8] Xu D S, Li D, Hu Z Q. In: Bulatov V, de La Rubia T D, Ghoniem N, Kaxiras T, Phillips R eds., *Proc MRS-98 Fall Meeting*, Boston, USA, 1998; 538: 377
- [9] Tadaki T, Nakata Y, Shimizu K. *J Phys IV*, 1995; 5: C8-81