

(5) 243-246

# Monte Carlo 法分析 Co, Cr 和 V 在 Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物亚点阵中的占位\*

马 钢

齐藤良行

(中国科学技术大学力学和机械工程系, 合肥 230027) (日本早稻田大学材料科学和工程系, 东京 169-8555)

**摘 要** 利用 Monte Carlo 方法分析了 Co, Cr 和 V 三种代位合金元素在 Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物中亚点阵上的占位性质. 分析表明: Co 占据 Al 的最近邻位置, Cr 和 V 主要占据 Al 的次近邻位置, 并有少量的 Cr 和 V 占据 Al 的位置. 三种代位合金元素中, V 原子明显地降低了合金的 D0<sub>3</sub> 有序度.

**关键词** Monte Carlo 方法, Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物, 亚点阵, 原子构型

中图分类号 O562.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)03-0243-04

TG132.3

## MONTE CARLO ANALYSIS ON SITE OCCUPATION OF Co, Cr AND V AT SUB-LATTICES IN Fe<sub>3</sub>Al INTERMETALLICS

MA Gang

Department of Mechanics and Mechanical Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230037

SAITO Yoshayuki

Department of Materials Science and Engineering, Waseda University, Tokyo, 169-8555, Japan

Correspondent: MA Gang, Tel: (0551)3601236, E-mail: magang@mail.ustc.edu.cn

Manuscript received 1999-09-20, in revised form 1999-11-29

**ABSTRACT** The Monte Carlo method is used for the analysis on site occupation of three substitution elements Co, Cr and V at sub-lattices in Fe<sub>3</sub>Al intermetallics. The results indicate that Co occupies the nearest neighbor of Al and hardly occupies the next nearest neighbor of Al. Cr and V mainly occupy the next nearest neighbor of Al and small part of them occupy Al site. Few Cr and V atoms occupy the nearest neighbors of Al.

**KEY WORDS** Monte Carlo method, Fe<sub>3</sub>Al intermetallics, sub-lattice, atomic arrangement

代位合金元素在 Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物中的不同分布将导致化合物不同的物理性质. 二元合金的相变以及原子构型的理论计算已经取得了一些成果<sup>[1-3]</sup>, 但是对于代位合金元素在金属间化合物中的分布这样的多元合金问题, 还没有合适的解析方法进行分析. Monte Carlo 方法已逐渐用于多元合金的原子构型计算<sup>[4,5]</sup>. 利用 Monte Carlo 方法对代位合金元素在金属间化合物中的分布进行预测, 将有助于金属材料性质的研究. 本文利用 Monte Carlo 方法分析 Co, Cr 和 V 在 Fe<sub>3</sub>Al 金属间化合物亚点阵中的占位.

### 1 模拟方法

用 Monte Carlo 法计算合金原子构型的步骤如下<sup>[6]</sup>:

(1) 随机地给出初始的原子构型; (2) 随机选取一个原子,

此时的原子构型记为  $s'$ ; (3) 在这个原子的  $w_1$  ( $w_1$  为第 1 阶配位数) 个近邻中再随机地选取一个原子; (4) 调换两个原子的位置, 此时的原子构型记为  $s$ , 计算两种构型之间的能量差  $\Delta H$ , 进而计算原子构型的变换概率  $W$  为

$$W(s', s) = \frac{\exp(-\Delta H/kT)}{1 + \exp(-\Delta H/kT)} \quad (1)$$

式中  $k$  为 Boltzmann 常数; (5) 任取一个随机数  $R$ ; (6) 当  $R \leq W$  时, 确认两个原子位置的调换, 将  $s$  构型记为新构型; 如果  $R > W$ , 放弃  $s$  构型, 仍将  $s'$  构型带入下一步计算; (7) 返回第 (2) 步, 继续进行计算.

计算是在大小为  $32^3$  (65536 个原子) 的 bcc 结构中进行的. 为消除边界对结果的影响, 计算中使用了周期性边界条件. 通过聚类分析, 得出有序和无序相的组成以及各种原子在不同亚点阵中所占的百分比. 文中将每 65536 次交换原子的过程 (即从步骤 (2) 到 (7) 的经过, 无论成功与否) 称

\* 收到初稿日期: 1999-09-20, 收到修改稿日期: 1999-11-29

作者简介: 马 钢, 男, 1970 年生, 博士生

为一个 Monte Carlo 步长 (Monte Carlo step, MCS), 对每一个系统都进行 10000 MCS 的模拟。

2 计算和讨论

2.1 体心立方 (bcc) 合金中的两种有序结构

bcc 结构的 Fe-Al 合金除了无序的 A2 结构外, 还显示出 B2(FeAl) 和 D0<sub>3</sub>(Fe<sub>3</sub>Al) 两种有序结构。这两种结构可以用图 1 上半部分所示的三种亚点阵上的原子占位情况来表示。在完全的 B2 结构中, α 亚点阵被 Fe 原子占据, 而 β 和 γ 位置被 Al 原子占据。在完全的 D0<sub>3</sub> 结构中, Al 原子占据 γ 格子, Fe 原子占据其他两种位置。如果将相邻两层 (100) 面的原子沿 [100] 方向投影在一张图上 (如图 1 下半部分的投影方法), 就得到如图 2 所示完整的 Fe<sub>3</sub>Al 和 FeAl 结构的原子构型。

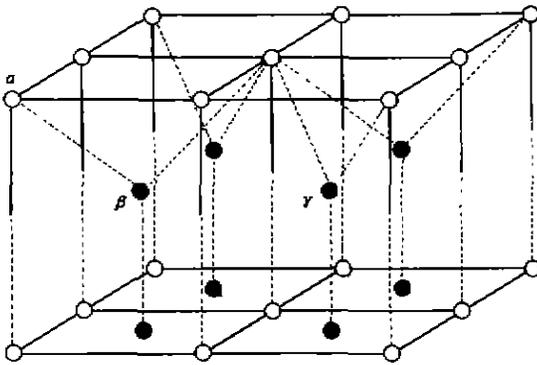


图 1 体心立方 (bcc) 结构中的亚点阵以及两层原子的投影  
Fig.1 Sub-lattices in bcc structure and projection of two layers of atoms on one figure

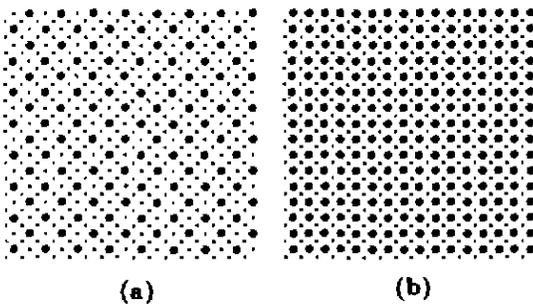


图 2 完整的 Fe<sub>3</sub>Al 和 FeAl 结构的原子构型在 (100) 面上的投影  
Fig.2 (100) projections of atomic arrangement of perfect Fe<sub>3</sub>Al (a) and FeAl (b) structures

• Fe ● Al

2.2 Lennard-Jones 参数的计算

为了计算原子构型的能量, 应该知道原子间的相互作用能。原子间相互作用能可用 Lennard-Jones 公式 [7] 计算

$$e_{ij} = e_{ij}^0 \left[ \left( \frac{r_{ij}}{r} \right)^8 - 2 \left( \frac{r_{ij}}{r} \right)^4 \right] \quad (2)$$

其中  $e_{ij}^0$  和  $r_{ij}$  分别为  $i-j$  原子对相互作用能的能量参数和几何参数,  $i$  和  $j$  表示原子种类。对于合金, 总的能量为

$$E = \frac{N}{2} \sum_{k=1}^n w_k \sum_{i \geq j} p_{ij}^k e_{ij}^k \quad (3)$$

其中  $N$  为 Avogadro 常数,  $n$  为计算中所考虑的原子对阶数,  $w_k$  是第  $k$  阶的配位数,  $p_{ij}^k$  是  $k$  阶  $i-j$  原子对数目占有  $k$  阶原子对总数的比例,  $e_{ij}^k$  是  $k$  阶  $i-j$  原子对的相互作用能。在 bcc 结构的几种相中, A2 和 B2 结构主要由第一阶原子相互作用决定, 而 D0<sub>3</sub> 结构由前两阶原子相互作用决定, 所以在本文的计算中取  $n=2$ 。在 bcc 结构中  $w_1=8, w_2=6$ 。对只含一种原子的系统, (3) 式简化为

$$E = \frac{N}{2} \sum_{k=1}^2 w_k e_{ij}^k \quad (4)$$

当晶格常数  $a$  等于真实值  $a_i$  [8,9] 时, 作用能  $E$  取极小值且等于真实的能量值  $H_i$  [10-12]。由此可以得出各种元素以及不同元素间作用能的参数值 (见表 1)。

表 1 Lennard-Jones 相互作用参数  
Table 1 Parameters of Lennard-Jones pair potentials

	$e_{ij}^0/e_{FeFe}^0$	$\gamma_{ij}^0/\gamma_{FeFe}^0$
Al-Al	0.749	1.121
Al-Fe	0.974	1.002
Fe-X	X=Co 1.003	0.997
	X=Cr 0.988	1.004
	X=V 1.128	1.012
Al-X	X=Co 1.107	0.980
	X=Cr 1.018	1.023
	X=V 1.237	1.061
X-X	X=Co 1.016	0.981
	X=Cr 0.957	1.006
	X=V 1.238	1.056

Note:  $N e_{FeFe}^0 = 63.6 \text{ kJ/g-mol}, \gamma_{FeFe}^0 = 0.257 \text{ nm}$

2.3 模拟结果和讨论

图 3 是代位合金元素和 Al 原子在不同亚点阵中的占位情况, 合金成分在 Fe-21Al-4X 到 Fe-27Al-4X (X=Co, Cr 或 V) 之间。由图中可以看出, Co 主要占据 α 亚点阵, 即 Al 的最近邻位置, 比例随 Al 原子分数的增加变化很小, Co 几乎不占据 β 和 γ 亚点阵。Cr 和 V 原子主要占据 β 亚点阵, 即 Al 的次近邻位置, 比例随着 Al 原子分数的增加而有所减少; 在 γ 亚点阵中, Cr 和 V 原子的含量随 Al 原子分数的增加而增加, 但总体含量不高; Cr 和 V 原子在 α 亚点阵中的原子分数均小于 0.5%, 其变化没有在图 3a 中表示出来。从图中还可以看出合金元素的加入对 Al 原子占位性质的影响。三种代位合金元素对 Al 原子在 α 亚点阵中的比例影响不大; V 原子使 Al 原子在 β 亚点阵中的比例比其他两种情况大。使 Al 原子在 γ 亚点阵中的

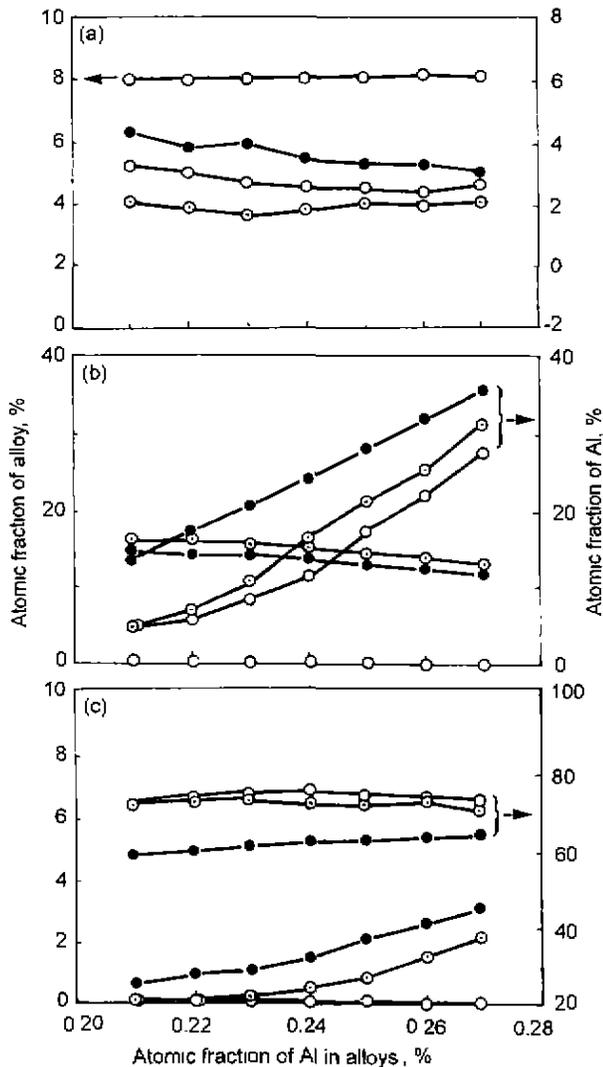


图 3 合金代位元素和 Al 原子在  $\alpha, \beta$  和  $\gamma$  亚点阵中的占位  
 Fig.3 Occupancy of alloying atoms and Al atoms on  $\alpha$  (a),  $\beta$  (b) and  $\gamma$  (c) sub-lattices

○ Fe-Al-Co    ⊙ Fe-Al-Cr    ● Fe-Al-V

比例比其他两种低,而在  $\beta$  和  $\gamma$  亚点阵中, Cr 和 V 所占比例的差明显小于二者引起的 Al 原子所占比例之差,说明 V 原子明显降低了合金的  $D0_3$  有序度,计算所得的 Cr 原子在  $\alpha$  亚点阵中的占位虽然与文献 [13] 中的结果有出入,但 Cr 原子主要占据  $\beta$  亚点阵的结论与文献 [13] 中的结果是一致的。

图 4 是合金 Fe-24Al-4Co, Fe-24Al-4Cr 和 Fe-24Al-4V 的原子构型。为了便于观察,每张图只在左下角画出 Fe 原子的位置,从图中我们可以清楚地看到,Co 原子主要占据 Al 的最近邻位点,而 Cr 和 V 原子主要占据 Al 的次近邻位置。从图中还可以看到,Fe-24Al-4Co 的  $D0_3$  有序度最高,Fe-24Al-4Cr 次之,Fe-24Al-4V 的  $D0_3$  有序度最低。

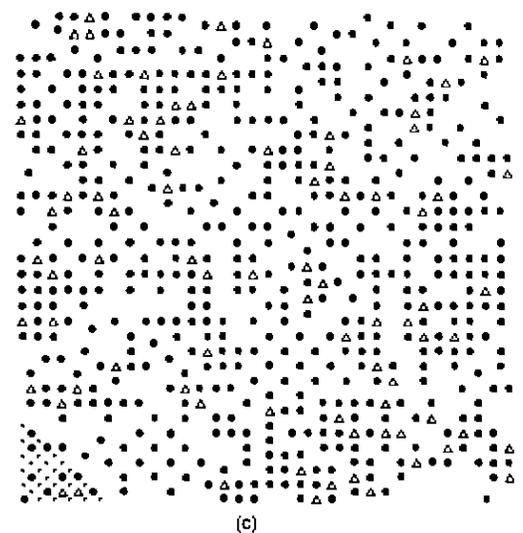
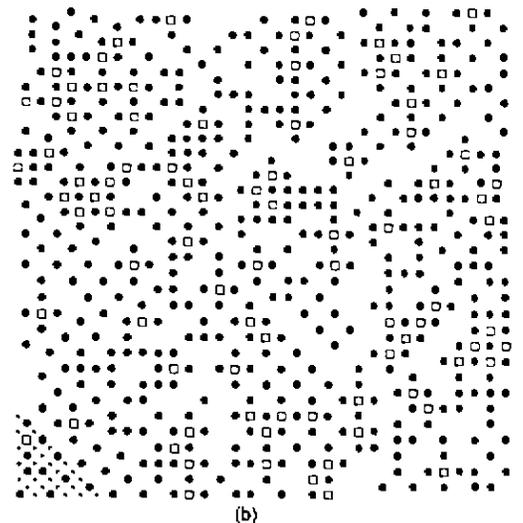
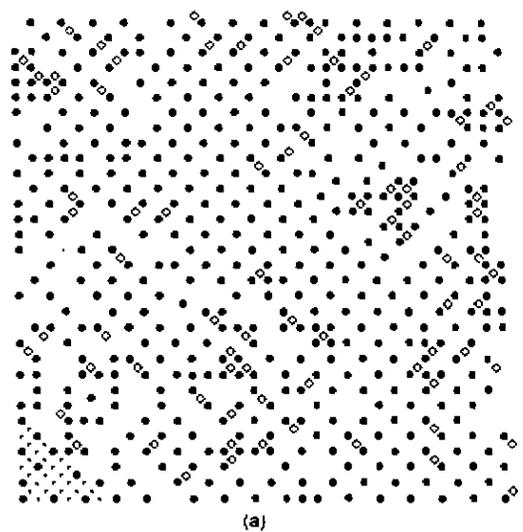


图 4 三种合金的原子构型  
 Fig.4 Atomic arrangement of Fe-24Al-4Co (a) Fe-24Al-4Cr (b) and Fe-24Al-4V (c)  
 ● Fe    ● Al    ◇ Co    □ Cr    △ V

### 3 结论

(1) 利用 Monte Carlo 方法分析了 Co, Cr 和 V 在  $\text{Fe}_3\text{Al}$  金属间化合物中亚点阵的占位. 结果表明: Co 主要占据 Al 的最近邻位置, 几乎不占据 Al 的次近邻位置; Cr 和 V 主要占据 Al 的次近邻位置, 并少量占据 Al 的位置, 几乎都不占据 Al 的最近邻位置.

(2) 三种代位合金元素中, Co 引起的  $\text{DO}_3$  有序度的降低最小, Cr 次之, 而 V 明显地降低了合金的  $\text{DO}_3$  有序度.

### 参考文献

- [1] Rudman P S. *Acta Metall*, 1960; 8: 321
- [2] Houska C R. *J Phys Chem Solids*, 1963; 24: 95
- [3] Dünweg B, Binder K. *Phys Rev*, 1987; 36B: 6935
- [4] Saito Y, Harada H. *Mater Sci Eng*, 1997; 223A: 1
- [5] Saito Y. *Mater Sci Eng*, 1997; 223A: 10
- [6] Kawasaki K. *Phys Rev*, 1966; 145: 224
- [7] Sanchez J M, Barefoot J R, Jarrett R N, Tien J K. *Acta Metall*, 1984; 32: 1519
- [8] Villars P, Calvert L D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Inter-Metallic Phases*, Vol.2, 3. Metals Park, OH: ASM, 1985: 2,3
- [9] King H W. *J Mater Sci*, 1966; 1: 79
- [10] Hultgren R, Desai P D, Hankins D T, Gleiser M, Kelly K K, Wagman D D. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements and Binary Alloys*. Metals Park, OH: ASM, 1973
- [11] Miedema A R. *J Less-Common Met*, 1973; 32: 117
- [12] Miedema A R, Boom R, De Boer F R. *J Less-Common Met*, 1975; 41: 283
- [13] Yang W Y, Sheng L Z, Sun Z Q, Huang Y D, Mao W M, Zhang B S, Ye C T. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 799  
(杨王玥, 盛丽珍, 孙祖庆, 黄原定, 毛卫民, 张百生, 叶春堂. 金属学报. 1996; 32: 799)