

# The Effect of Ni on Phase Stability of CoFe Alloy

Menglin Qi, Xiaodong Ni\*

School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing  
Email: \*nixd@ustb.edu.cn

Received: May 15<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 28<sup>th</sup>, 2017; published: May 31<sup>st</sup>, 2017

---

## Abstract

In this work, the order-disorder transition of CoFe and CoFeNi alloys with equimolar proportions are studied by using the first-principle thermodynamic calculation method. The calculated results of Landau's theoretical analysis show that: 1) the ground states of CoFe and CoFeNi alloys are B2 phase structure; 2) the high temperature equilibrium phase of CoFe alloy is BCC, when it rises to transition temperature, the phase transition from B2 to BCC will occur in CoFe alloy, the order-disorder transition temperature is about 1400 K, and the molar configuration entropy is  $k_B \ln 2$ ; 3) And with the addition of Ni, the transition temperature of the alloy system will decrease, a non-equilibrium transformation occurs in CoFeNi alloy, the high temperature equilibrium phase of CoFeNi alloy is FCC, the order-disorder transition temperature is lower than 750 K, and the molar configuration entropy is  $\frac{2}{3} k_B \ln 2$ . The calculated results are in good agreement with the experimental results of the order-disorder transition of the two alloys.

## Keywords

The First Principle, Order-Disorder Transition, Mesophase, Atomic Site Preference

---

# Ni对CoFe合金相稳定性的影响

戚梦琳, 倪晓东\*

北京科技大学数理学院, 北京  
Email: \*nixd@ustb.edu.cn

收稿日期: 2017年5月15日; 录用日期: 2017年5月28日; 发布日期: 2017年5月31日

---

\*通讯作者。

## 摘要

本工作利用第一性原理的热力学计算方法,研究了等摩尔配比的CoFe和CoFeNi合金的有序无序转变。计算结果的朗道理论分析表明:1) CoFe和CoFeNi合金的基态均为B2相结构;2) CoFe合金的高温平衡相为BCC结构,当达到转变温度时,CoFe合金会发生B2到BCC结构的相转变,有序无序转变温度大致在1400 K,摩尔组态熵变为 $k_B \ln 2$ ;3) 随着Ni的添加,合金体系的转变温度会降低,CoFeNi合金发生了非平衡转变,其高温平衡相为FCC结构,有序无序转变温度低于750 K,摩尔组态熵变为 $\frac{2}{3}k_B \ln 2$ 。计算结果与两种合金的有序无序转变实验结果相吻合。

## 关键词

第一性原理, 有序无序转变, 中间相, 原子择优占位

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在接近等摩尔配比的较大成分区间里,二元CoFe合金在室温下呈现B2相结构,伴随温度升高会发生B2到BCC结构的有序无序转变[1]-[6]。根据二元相图,在低温下,简单点阵固溶体都形成在纯组元附近,即端际固溶体,而在远离端际的中间成分区,如果形成中间相,这些中间相都会具有较为复杂的复合点阵结构。但是对于等摩尔配比的CoFeNi合金,室温下却形成了FCC结构的简单点阵固溶体相[7][8]。这种低温简单点阵中间相在多元(三元及以上)合金体系中广泛存在[9][10],并命名为高熵合金。高熵合金一般是由多种元素以等摩尔比或近等摩尔比组成,每种元素的含量不低于5%不高于35%,它的出现说明在多元晶体材料中,材料的相平衡、相转变及结构稳定性要远比二元合金复杂。从理论上来说,晶体材料相稳定性问题的自由度随组元数线性增加[11],在保持测量精度不变的前提下,实验研究工作量则随问题自由度呈幂指数增长。而三元以上高熵合金所具有的优异性能,使得对其研究成为当前材料研究最为活跃的领域之一。因此,进行高熵合金形成机制的理论探讨,对高熵合金的实用化开发和材料设计理论的完善都具有积极的意义。本工作以最简单的CoFeNi高熵合金作为研究对象,利用第一原理热力学计算的方法研究其形成机理,旨在建立和发展晶态固溶体相稳定性研究的一般性理论方法。

## 2. 计算方法

目前,二元合金体系的相图还比较完善,但是三元及以上合金体系的相图数据就比较缺乏。而且,随着组元数的增加,合金体系的自由度也会增加,其相关关系会更加复杂。因此,第一性原理的热力学计算方法成为研究多元合金相结构的主要方法。第一性原理方法的不同在于构造势场的不同,对于能量的计算,通常采用2种方法分别是:统计的方法和热力学的方法。统计的方法是通过基于原子的方法来构造势场的,在一些第一性原理计算软件如:VASP和CASTEP等软件中经常使用。在这种方法中需要构建一个超胞,在计算的过程中超胞的大小会受到限制,因此不能连续地改变合金的成分和占位状态,而

且计算量也很大。所以, 本文采用结合相干势近似的精确饼模轨道理论方法(the exact muffin-tin orbital method combined with the coherent potential approximation (EMTO-CPA)) [12] [13] [14] [15] [16], 它是一种基于基元的热力学方法, 这种方法把微观粒子在空间的统计分布包含在势的描述中, 并且不需要建立超胞, 所有的能量计算只需要在一个原胞中计算即可, 合金的成分不仅可以连续变化而且同一成分下的各个组分的占位状态也可以连续变化。这也是选择该方法的原因。

## 2.1. EMTO-CPA 方法

EMTO-CPA 方法是基于密度泛函理论的第一性原理方法[17]。所有的能量计算都是在第一性原理精确饼模轨道结合相干势近似的方法下进行的。EMTO [12] [13] [14]方法运用重叠势球来精确描述单电子势, 该势球可以更加准确地描述单电子的真实势函数; 它结合全电荷密度方法[18]和相干势近似(CPA) [15] [16]确保了计算体系能量的精确度, 而且这种方法可以在不影响计算效率的情况下, 确保计算精度可以与全电子势计算处于同一量级上。在 EMTO-CPA 方法的基础上, 利用广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)方法 [19]处理交换关联势, 从而得到体系的能量。单电子的 Kohn-Sham 方程是通过使用标量相对论近似和软核方法来处理的[20]。合金体系的势球半径等于相应合金元素的平均原子球半径。由于 CoFeNi 是强磁性元素, 所以计算是在铁磁条件下进行的。所有的能量计算都当作是在一个静态的晶格中, 即忽略所有的热贡献。

## 2.2. 普适原子择优占位模型

有序金属间化合物的原子择优占位模型对合金的设计很重要[11] [21]。对于一个含有  $m$  种原子,  $n$  种亚点阵的合金( $m \geq 2, n \geq 2$ ), 假如没有空穴, 则有

$$\sum_{i=1}^n C_i = 1 \quad (1)$$

$$\sum_{\alpha=t_j}^{t_m} C_\alpha = 1 \quad (2)$$

其中,  $C_i$  表示第  $i$  类亚点阵占总阵点数的比重( $i=1,2,\dots,n$ ),  $C_\alpha$  表示  $\alpha$  类原子数占原子总数的比例( $\alpha=t_j, j=1,2,\dots,m$ )。

定义  $P_{i\alpha}$  ( $i=1,2,\dots,n, \alpha=t_j, j=1,2,\dots,m$ ) 为  $\alpha$  类原子在亚点阵  $i$  上的占位几率, 意义为亚点阵  $i$  上被  $\alpha$  类原子占据的阵点数占总的  $i$  类阵点数的比例, 且满足归一化条件:

$$\sum_{\alpha=t_j}^{t_m} P_{i\alpha} = 1 \quad (3)$$

$$\sum_{i=1}^n P_{i\alpha} C_i = C_\alpha \quad (4)$$

在给定合金成分的情况下,  $P_{i\alpha}$  的自由度为  $(m-1)(n-1)$ 。在实际问题中  $P_{i\alpha}$  的取值范围受到合金结构和成分的影响, 对于 B2 结构下的 CoFe 和 CoFeNi 合金体系来说, 得到  $P_{i\alpha}$  的取值范围为  $[0, 2C_\alpha]$ 。

再定义  $\delta_{i\alpha}$  ( $i=1,2,\dots,n, \alpha=t_j, j=1,2,\dots,m$ ) 表示  $\alpha$  类原子在亚点阵  $i$  上偏离平均分布的占位偏离度。原子的占位几率  $P_{i\alpha}$  与占位偏离度  $\delta_{i\alpha}$  成线性关系, 因此,  $P_{i\alpha}$  可以表示为  $\delta_{i\alpha}$  的函数。

$$P_{i\alpha} = C_\alpha + \delta_{i\alpha} \quad (5)$$

由上式可知, 对于 B2 结构下的 CoFe 和 CoFeNi 合金体系来说,  $\delta_{i\alpha}$  的取值范围为  $[-C_\alpha, C_\alpha]$ 。该合金体系拥有  $mn$  个  $\delta_{i\alpha}$ , 但由于  $P_{i\alpha}$  的自由度数目按公式  $(m-1)(n-1)$  给出, 因而该体系只有  $(m-1)(n-1)$  个自由未知量。

根据普适原子择优占位模型的基本原理, 对于具有两个亚点阵的 AB 无空穴二元合金系, 指定 A 原

子所在的点阵集合构成亚点阵 1 以及  $B$  原子所在的点阵集合构成亚点阵 2。该合金体系存在关系:  $C_1 = C_A$  或  $C_2 = C_B$ 。自由度数目按公式  $(m-1)(n-1)$  给出, 因而只含有 1 个自由未知量。为了讨论方便, 我们选  $\delta_{1A}$  作为自由未知量, 简写为  $\delta$ , 表示  $A$  原子在亚点阵 1 上的偏离。当加入第三组元  $X$  时, 具有两个亚点阵的三元合金体系拥有 6 个  $\delta_{i\alpha}$ , 但因体系自由度数为 2, 所以只含有 2 个自由未知量, 在这里通常选择  $\delta_{1A}$  和  $\delta_{1B}$  作为自由未知量, 简写为  $\delta_1$  和  $\delta_2$ , 分别表示  $A$  原子和  $B$  原子在亚点阵 1 上的偏离。

### 2.3. 朗道理论

当温度、压强、组成合金的成分一定时, 合金的相就确定了。朗道理论用序参量的幂级数展开式来表示相变温度附近的自由能[22] [23] [24], 强调了序参量 and 对称性的作用, 得到了关于序参量的方程从而推出了合金的结构。沿着这条思路, 选择了占位偏离度  $\delta_{i\alpha}$  作为序参量, 得到了自由能  $F$  与占位偏离度  $\delta$  (即序参量) 的函数。占位偏离度在高温时为零, 而在低温时取有限值, 在转变温度  $T_c$  处发生两者之间的转变, 即发生有序无序转变, 在相变点附近占位偏离  $\delta$  可以取任意小的数值。

在这里, 将能量、熵、自由能的函数用  $\delta$  的幂级数展开, 并且所有的展开都是围绕相变点  $\delta = 0$  进行的, 对所有函数的展开只进行到 4 阶项, 忽略高阶项。而且, 不考虑电子熵、振动熵、磁性熵和晶格振动自由能等的影响。

对于 B2 结构的合金体系来说, 由于原子正偏离占位度  $\delta$  与原子负偏离度  $-\delta$  具有相同的物态, 表示相同的空间分布状态。所以该合金体系中所有的态函数都是偶函数, 它们的 Taylor 展开式都不含奇次项。平均原子组态熵,  $S$ , 由下式给出,

$$S = -k_B \sum_i C_i \sum_{\alpha} P_{i\alpha} \ln P_{i\alpha} \quad (6)$$

这里  $k_B$  是 Boltzmann 常数。

对于两类亚点阵的合金来说,  $P_{i\alpha}$  的自由度为  $m-1$ 。且,

$$\frac{\delta_{1\alpha}}{\delta_{2\alpha}} = -\frac{C_2}{C_1} \quad (7)$$

$$\delta_{i\alpha} = (\delta_{i1} \delta_{i2} \cdots \delta_{im-1}) \quad (8)$$

根据公式(6) 和公式(7)、(8), 熵  $S$  又可以表示为  $\delta_{i\alpha}$  的函数, 如下:

$$S = -k_B \sum_{\alpha=1}^{m-1} \left[ C_1 (C_{\alpha} + \delta_{i\alpha}) \ln (C_{\alpha} + \delta_{i\alpha}) + C_2 \left( C_{\alpha} - \frac{C_1 \delta_{i\alpha}}{C_2} \right) \ln \left( C_{\alpha} - \frac{C_1 \delta_{i\alpha}}{C_2} \right) \right] - k_B \left[ C_1 \left( C_m - \sum_{\alpha=1}^{m-1} \delta_{i\alpha} \right) \ln \left( C_m - \sum_{\alpha=1}^{m-1} \delta_{i\alpha} \right) + C_2 \left( C_m + \sum_{\alpha=1}^{m-1} \frac{C_1 \delta_{i\alpha}}{C_2} \right) \ln \left( C_m + \sum_{\alpha=1}^{m-1} \frac{C_1 \delta_{i\alpha}}{C_2} \right) \right] \quad (9)$$

在压力为 0 的情况下, 一定热力学温度  $T$  下的平均每原子自由能为

$$F = E - ST \quad (10)$$

把自由能可以表示为  $\delta$  和  $T$  的函数, 写作:

$$F(\delta, T) = E(\delta) - S(\delta)T \quad (11)$$

平衡态是自由能最低的状态。因此, 需要通过找到自由能最低的点来确定合金体系的平衡态。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 等摩尔配比的 CoFe 合金体系

对于 B2 结构下的 CoFe 合金, 占位偏离度  $\delta$  表示 Co 原子对 Co 位的偏离。平均原子能量作泰勒展开

到 4 阶项, 忽略高阶项, 可以表示为

$$E(\delta) = E_0 + a_1\delta^2 + a_2\delta^4 \quad (12)$$

其中,  $E_0$  是  $\delta = 0$  的平均原子能量, 对应了组元原子完全无序分布的唯一状态,  $a_t (t=1,2)$  是能量的泰勒展开系数,  $a_t$  与合金的成分和点阵结构有关。通过第一性原理计算可以得到同一成分下不同占位状态的平均原子能量。系数  $a_t$  就是由  $\delta = 0.05$  和  $\delta = 0.1$  占位偏离度下得到的平均原子能量联立起来的方程组求得的。

$$\begin{cases} E(\delta = 0.05) = E_0 + a_1\delta^2 + a_2\delta^4 \\ E(\delta = 0.1) = E_0 + a_1\delta^2 + a_2\delta^4 \end{cases} \quad (13)$$

把熵展开为  $\delta$  的幂级数, 可以写作

$$S(\delta) = S_0 + b_1\delta^2 + b_2\delta^4 \quad (14)$$

其中  $S_0$  是  $\delta = 0$  的熵, 对应于完全无序时的熵。

熵的系数  $b_t (t=1,2)$  由一元函数的 Taylor 展开决定:

$$b_t = \frac{1}{n!} S_{(\delta=0)}^{(n)} \quad (15)$$

其中,  $n$  指的是 CoFe 合金组态熵的泰勒展开式中占位偏离度  $\delta$  的指标

平均原子自由能用 Taylor 展开可以表示为

$$F(\delta, T) = F_0 + c_1\delta^2 + c_2\delta^4 \quad (16)$$

其中,  $F_0$  是  $\delta = 0$  的自由能, 即完全无序时的自由能。

$$F_0 = E_0 - S_0T \quad (17)$$

自由能的系数  $c_t (t=1,2)$  的表达式如下:

$$c_t = a_t - b_tT \quad (18)$$

一定温度  $T$  下, 二元合金体系达到平衡态的条件是该温度下自由能取到最小值,  $F$  的最小值求法为:

$$\frac{dF}{d\delta} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{d^2F}{d\delta^2} > 0 \quad (20)$$

从上式得到关于  $\delta$  的两个解为

$$\delta = 0 \quad (21)$$

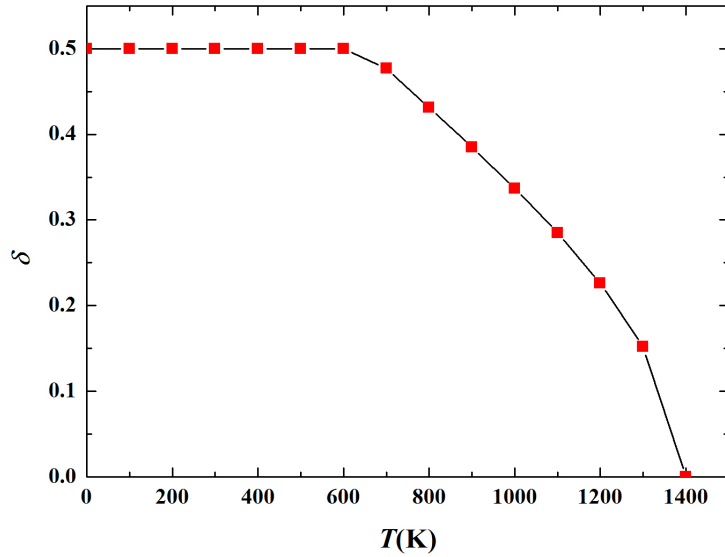
和

$$\delta = \pm \left( -\frac{c_1}{2c_2} \right)^{1/2} = \pm \left( -\frac{a_1 - b_1T}{2(a_2 - b_2T)} \right)^{1/2} \quad (22)$$

通过朗道理论分析得到在相变点需满足  $a_1 - b_1T = 0$ , 所以转变温度的求法为

$$T_c = \frac{a_1}{b_1} \quad (23)$$

图 1 表示 CoFe 合金的平衡态所对应的序参量  $\delta$  随温度  $T$  的变化曲线。不同温度下平衡态所对应的原子占位偏离度从 0 K 时的某一状态变到另一状态。当  $0 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}$  时, 平衡态所对应的  $\delta$  取在了定义



**Figure 1.** The relationship between the order parameter  $\delta$  and the temperature  $T$  in CoFe alloy  
**图 1.** CoFe 合金中序参量  $\delta$  随温度  $T$  变化的关系图

域的边界上, 这说明此时该合金最稳定的状态是完全有序态; 当  $600 \text{ K} < T < 1400 \text{ K}$  左右时, 平衡态所对应的  $\delta$  随着  $T$  的增大而减小, 说明合金体系的有序化随着温度的升高越来越低; 当  $T$  大致在  $1400 \text{ K}$  时, 平衡态所对应的  $\delta$  等于  $0$ , 说明合金体系达到完全无序态。所以 CoFe 合金从 B2 到 BCC 相结构的转变温度  $T_c$  (即有序无序转变温度) 大致在  $1400 \text{ K}$ 。但是, 实验结果证明 CoFe 的转变温度大致在  $1006 \text{ K}$  左右[5] [6]。这说明该计算方法得到的转变温度与合金体系的实际转变温度相比偏高。

从图 2 同样可以看出  $T = 0 \text{ K}$  下  $\delta \neq 0$  所对应的平均每原子自由能差较  $\delta = 0$  所对应的自由能差低, 说明此时平衡态是有序相, 所以基态下 CoFe 合金呈现 B2 相结构, 这与实验和相图得到的结果吻合[1] [2] [3] [4]。当  $T \geq T_c$ ,  $\delta = 0$  对应该状态下的极小值点, 说明此时无序相是平衡态, 但是当  $T < T_c$ ,  $\delta = 0$  对应于自由能取极大值, 只有非零解才是稳定的, 相应于有序相的出现。这表明在该温度下合金体系将发生有序无序转变, 即 B2 到 BCC 的转变, 这一温度就是转变温度  $T_c$ 。这与朗道理论的分析结果相同[22] [23] [24]。

### 3.2. 等摩尔配比的 CoFeNi 合金体系

对于 B2 结构下的 CoFeNi 合金,  $\delta_1$  和  $\delta_2$  分别表示 Co 原子和 Fe 原子在 Co 位上的偏离。

由 2 个自由未知量  $\delta_1$  和  $\delta_2$  (即  $\delta_{\text{Co}}$  和  $\delta_{\text{Fe}}$ ) 表示的平均原子能量用泰勒展开可以表示为

$$E(\delta_1, \delta_2) = E_0 + a_1\delta_1^2 + a_2\delta_2^2 + a_3\delta_1\delta_2 + a_4\delta_1^4 + a_5\delta_2^4 + a_6\delta_1^3\delta_2 + a_7\delta_1\delta_2^3 + a_8\delta_1^2\delta_2^2 \quad (24)$$

其中  $E_0$  表示  $\delta_1, \delta_2$  同时为  $0$  时的平均原子能量, 对应了组元原子完全无序时的唯一状态。

系数  $a_t$  ( $t=1, 2, \dots, 8$ ) 通过  $E(\delta_1, \delta_2)$  组成的方程组求解得到, 它们分别为  $E(0.05, 0)$ ,  $E(0, 0.05)$ ,  $E(0.1, 0)$ ,  $E(0, 0.1)$ ,  $E(0.05, 0.05)$ ,  $E(0.05, -0.05)$ ,  $E(0.05, 0.1)$ ,  $E(0.1, 0.05)$ 。

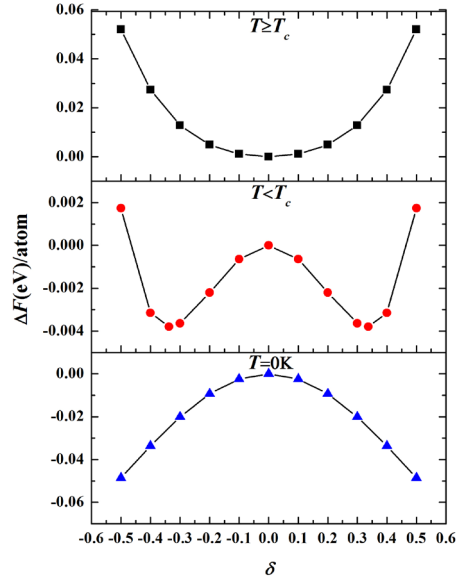
平均原子组态熵用  $S$  的幂级数展开, 可以表示为

$$S(\delta_1, \delta_2) = S_0 + b_1\delta_1^2 + b_2\delta_2^2 + b_3\delta_1\delta_2 + b_4\delta_1^4 + b_5\delta_2^4 + b_6\delta_1^3\delta_2 + b_7\delta_1\delta_2^3 + b_8\delta_1^2\delta_2^2 \quad (25)$$

其中  $S_0$  是  $\delta_1, \delta_2$  同时为  $0$  时的平均原子组态熵。

系数  $b_t$  ( $t=1, 2, \dots, 8$ ) 由多元函数的 Taylor 展开式决定, 其表达式为

$$b_t = \frac{1}{m!n!} \left. \frac{\partial^{m+n} S}{\partial \delta_1^m \partial \delta_2^n} \right|_{\delta_1=0, \delta_2=0} \quad (26)$$



**Figure 2.** At different temperature, the relationship between the free energy difference per atom  $\Delta F$  and order parameter  $\delta$  for CoFe  
**图 2.** 在不同的温度下, CoFe 合金平均每原子自由能差  $\Delta F$  与序参量  $\delta$  的变化关系

其中,  $m$  指的是 CoFeNi 合金组态熵的泰勒展开式中  $\delta_1$  的指标,  $n$  指的是  $\delta_2$  的指标

平均原子自由能可以用 Taylor 展开表示为

$$F(\delta_1, \delta_2, T) = F_0 + c_1\delta_1^2 + c_2\delta_2^2 + c_3\delta_1\delta_2 + c_4\delta_1^4 + c_5\delta_2^4 + c_6\delta_1^3\delta_2 + c_7\delta_1\delta_2^3 + c_8\delta_1^2\delta_2^2 \quad (27)$$

其中,  $F_0$  和  $c_t$  ( $t=1,2,\dots,8$ ) 的表达式分别同式(17), 式(18)。

对于多元函数  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  的极值问题, 其由高阶偏导表示的黑塞矩阵  $H_f(x_0)$  确定[25]。当  $H_f(x_0)$  正定时,  $f(x)$  在  $x_0$  处取极小值; 当  $H_f(x_0)$  负定时,  $f(x)$  在  $x_0$  处取极大值; 当  $H_f(x_0)$  不定时,  $f(x)$  在  $x_0$  处不取极值。

对于三元 CoFeNi 合金体系, 自由能  $F$  是  $\delta_1$  和  $\delta_2$  的二元函数。在这里黑塞矩阵可以写作

$$H_F(\delta_1, \delta_2) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial \delta_1^2} & \frac{\partial^2 F}{\partial \delta_1 \partial \delta_2} \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \delta_1 \partial \delta_2} & \frac{\partial^2 F}{\partial \delta_2^2} \end{pmatrix}_{(\delta_1=0, \delta_2=0)} \triangleq \begin{pmatrix} A & B \\ B & C \end{pmatrix} \quad (28)$$

当  $A > 0$ ,  $AC - B^2 > 0$  时, 自由能  $F(0,0)$  在  $(0,0)$  处取得极小值;

当  $A < 0$ ,  $AC - B^2 > 0$  时, 自由能  $F(0,0)$  在  $(0,0)$  处取得极大值;

当  $AC - B^2 < 0$  时, 自由能  $F(0,0)$  在  $(0,0)$  处不取极值。

根据多元函数的极值判断条件, 三元 CoFeNi 合金体系在不同的温度下的平衡态应满足以下条件:

$$\frac{\partial F}{\partial \delta_i} = 0 \quad (i=1,2) \quad (29)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \delta_i^2} > 0 \quad (i=1,2) \quad (30)$$



$$\frac{\partial^2 F}{\partial \delta_1^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \delta_2^2} > \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \delta_1 \partial \delta_2} \right)^2 \quad (31)$$

通过计算发现在 0 K 处  $AC - B^2 \Big|_{\delta_1=0, \delta_2=0} < 0$ , 说明此时该合金在  $(\delta_1, \delta_2) = (0, 0)$  的位置不取极值, 由多元函数极值条件判断可知,  $AC - B^2 \Big|_{\delta_1=0, \delta_2=0} = 0$  的点恰好是取得极值的点, 通过计算发现该温度下满足  $A > 0$ , 而且此时  $(\delta_1, \delta_2) = (0, 0)$  又是唯一解, 说明该点为极小值点, 此时得到的温度即为等摩尔 CoFeNi 合金从 B2 相结构到 BCC 结构的转变温度  $T_c$ 。

### 3.3. 计算结果与分析

通过表 1 可以看出随着 Ni 的添加, 合金体系从 B2 到 BCC 的转变温度降低。0 K 下, 对于 CoFe 合金来说, 不同相结构下的平均原子能量的大小关系为:  $E_{B2} < E_{BCC} < E_{FCC}$ 。对于同一合金体系来说, 具有较低自由能的相易于形成并且更稳定。由式(10)可知, 0 K 下存在:  $F = E$ , 所以该合金的基态是 B2 相结构, 在室温下观察到 CoFe 合金形成了 B2 相。无序相 BCC 和 FCC 的熵值相同, 由于 CoFe 合金中 BCC 相的能量较 FCC 的低, 所以由式(10)可知 BCC 相的自由能较 FCC 的更低, 从而在高温下 CoFe 体系的平衡相是 BCC, 当达到转变温度  $T_c$  时, 将发生有序无序转变即 B2 到 BCC 的转变。

同理, 0 K 下, CoFeNi 合金体系在不同相结构下的平均原子能量的大小关系为:  $E_{B2} < E_{FCC} < E_{BCC}$ 。因此, 该合金的 B2 相结构最为稳定即基态是 B2 相, 然而高温下的平衡相不再是 BCC 相而是 FCC 结构, 所以, CoFeNi 合金的平衡转变应该是 B2 到 FCC 的转变。按理说在室温下应该观察到 CoFeNi 形成了 B2 相结构。但是, 为什么研究表明 CoFeNi 合金最终形成了 FCC 结构呢? 从表 1 可以看出 CoFeNi 合金从 B2 到 BCC 的转变温度为 750 K, 由计算二元合金 CoFe 得到的转变温度比实际转变温度偏高, 可以推断: 三元合金体系 CoFeNi 从 B2 到 BCC 的实际转变温度应该接近室温。由于  $\Delta E_2 < \Delta E_1$ , 那么可以推出 CoFeNi 体系从 B2 到 FCC 的转变温度转变温度会更低, 此时体系的分子扩散能力会很弱, 平衡转变将会被抑制, 所以 CoFeNi 体系不会形成 B2 相结构。这时该体系的相形成过程是一个非平衡转变过程, 高温的平衡相 FCC 保留到了低温, 从而实验中观察到 CoFeNi 合金最终形成了 FCC 结构。这与实验结果相吻合[7] [8]。

### 3.4. 等摩尔合金的熵变

根据式(10)可知体系在  $T = 0$  K 时有  $F = E$ , 此时熵对体系平衡状态的影响不予考虑。当  $T \neq 0$  K 时, 随着温度  $T$  的升高, 平均原子组态熵对自由能的贡献会增大。因此, 还需要考虑随着元素 Ni 的添加, 该合金体系熵变的变化。

对于一个含有  $N$  种原子, 2 类亚点阵的 B2 结构等摩尔合金体系, 我们有

$$C_1 = C_2 \quad (32)$$

$$N = \begin{cases} 2k \\ 2k+1 \end{cases} \quad (33)$$

**Table 1.** The theoretical transition temperature ( $T_c$ , in units of K) from B2 to BCC for the CoFe and CoFeNi alloys in equimolar ratio. The energy difference per atom between BCC and B2 phases ( $\Delta E_1$ , units of  $10^{-2}$  eV), as well as FCC and B2 phases ( $\Delta E_2$ , units of  $10^{-2}$  eV) are also shown

**表 1.** 列举了本文计算的等摩尔配比的 CoFe 和 CoFeNi 合金从 B2 到 BCC 的理论转变温度( $T_c$ , 单位是 K)和 0 K 下, BCC 相与 B2 相的平均原子的能量差( $\Delta E_1$ , 单位是  $10^{-2}$  eV)以及 FCC 相和 B2 相的平均每原子的能量差( $\Delta E_2$ , 单位是  $10^{-2}$  eV)

合金	$T_c$ (B2-BCC)	$\Delta E_1$ (BCC-B2)	$\Delta E_2$ (FCC-B2)
CoFe	1400	5.284	14.302
CoFeNi	750	2.581	0.804



在这里,  $N$  指的是组成合金的原子种类的个数, 其中  $k$  的取值范围为  $(k=1,2,\dots,n)$ 。

$N$  种原子按照等摩尔比进行混合形成无序固溶体时的平均原子组态熵  $S_{\max}$  可由如下公式表示

$$S_{\max} = -k_B \sum_{j=1}^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = k_B \ln N \quad (34)$$

形成有序固溶体时, 平均每原子组态熵,  $S_{\min}$ , 按照组成合金体系原子种类的奇偶数来分为两种情况:

$$\begin{aligned} S_{\min} &= -k_B \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} \frac{2}{N} \ln \frac{2}{N} = -k_B \frac{N}{2} \left( \frac{2}{N} \ln \frac{2}{N} \right) \\ &= k_B (\ln N - \ln 2) \quad (N = 2k) \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} S_{\min} &= -k_B \left( \sum_{j=1}^{\frac{N-1}{2}} \frac{2}{N} \ln \frac{2}{N} + \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} \right) \\ &= -k_B \left( \frac{N-1}{N} \ln \frac{2}{N} - \frac{\ln N}{N} \right) \\ &= k_B \left( \ln N - \frac{N-1}{N} \ln 2 \right) \quad (N = 2k+1) \end{aligned} \quad (36)$$

熵变  $\Delta S$  定义为完全无序熵与有序熵的差值, 表示为

$$\Delta S = S_{\max} - S_{\min} \quad (37)$$

所以, 等摩尔合金的熵变为

$$\Delta S = k_B \left[ 1 - \frac{\text{mod}(N, 2)}{N} \right] \ln 2 \quad (38)$$

通过上式我们发现对于等摩尔合金体系来说, 它的熵值随着组成合金的原子种类数  $N$  的增加而增加, 但是熵变不是一直增大的。当组成合金体系的原子种类数为偶数时, 熵变为  $k_B \ln 2$ , 当组成合金体系的原子种类数为奇数时, 熵变为  $k_B \left( 1 - \frac{1}{N} \right)$ 。随着 Ni 元素的添加, 三元合金体系 CoFeNi 的熵变反而比二元合金 CoFe 的熵变低。CoFe 合金的摩尔组态熵变为  $k_B \ln 2$ , CoFeNi 合金的摩尔组态熵变为  $\frac{2}{3} k_B \ln 2$ 。

#### 4. 结论

1) CoFe 和 CoFeNi 合金的基态均为 B2 相结构;

2) CoFe 合金的高温平衡相为 BCC 结构, 当达到转变温度时, CoFe 合金会发生 B2 到 BCC 结构的相转变, 有序无序转变温度大致在 1400 K, 摩尔组态熵变为  $k_B \ln 2$ ;

3) 随着 Ni 的添加, 合金体系的转变温度会降低, CoFeNi 合金发生了非平衡转变, 其高温平衡相为 FCC, 有序无序转变温度低于 750 K, 摩尔组态熵变为  $\frac{2}{3} k_B \ln 2$ ;

4) CoFeNi 低温 FCC 相是热力学非平衡转变所形成的亚稳相。

#### 参考文献 (References)

- [1] Kogachi, M., Tadachi, N., Kohata, H. and Ishibashi, H. (2005) Magnetism and Point Defect in B2-Type Cofe Alloys. *Intermetallics*, **13**, 535-542. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2004.09.012>

- [2] Gloskovskii, A., Stryganyuk, G., Ouardi, S., Fecher, G.H., Felser, C., Hamrle, J., *et al.* (2012) Structure Determination of Thin CoFe Films by Anomalous X-Ray Diffraction. *Journal of Applied Physics*, **112**, Article ID: 074903. <https://doi.org/10.1063/1.4755801>
- [3] Ishibashi, H., Harada, K., Kogachi, M. and Noguchi, S. (2004) Magnetic Properties and Long Range Order Parameter in B2-Type CoFe Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **272**, 774-775. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.1278>
- [4] Chen, Y.T., Jen, S.U., Yao, Y.D., Wu, J.M., Hwang, G.H., Tsai, T.L., *et al.* (2006) Magnetic, Structural and Electrical Properties of Ordered and Disordered CO<sub>50</sub>FE<sub>50</sub> Films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **304**, 71-74. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.01.224>
- [5] Rahaman, M., Ruban, A.V., Mookerjee, A. and Johansson, B. (2011) Magnetic State Effect upon the Order-Disorder Phase Transition in Fe-Co Alloys: A First-Principles Study. *Physical Review B*, **83**, Article ID: 054202. <https://doi.org/10.1103/physrevb.83.054202>
- [6] Montano, P.A. and Seehra, M.S. (1977) Mössbauer Study of the Order-Disorder And  $\alpha$ - $\Gamma$  Transitions in Fe-Co. *Physical Review B*, **15**, 2437-2441. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2437>
- [7] Syed, G.S. and Ravi, K.R. (2016) Phase-Evolution in High Entropy Alloys: Role of Synthesis Route. *Intermetallics*, **73**, 40-42. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.03.002>
- [8] Singh, A.K. and Subramaniam, A. (2014) On the Formation of Disordered Solid Solutions in Multi-Component Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **587**, 113-119. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.133>
- [9] Yeh, J.W. (2013) Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. *Journal of the Minerals, Metals, and Materials Society*, **65**, 1759-1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
- [10] Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., Gan, J.Y., Chin, T.S., Shun, T.T., *et al.* (2004) Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- [11] Ni, X., Chen, N., Shen, J. and Yuan, Y. (2009) Generalized Model for Atomic Site Preference in Crystal and Its Application in Rare-Earth Alloys. *Intermetallics*, **17**, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.07.011>
- [12] Vitos, L. (2001) Total-Energy Method Based on the Exact Muffin-Tin Orbitals Theory. *Physical Review B*, **64**, Article ID: 014107. <https://doi.org/10.1103/physrevb.64.014107>
- [13] Vitos, L. (2007) Computational Quantum Mechanics for Materials Engineers: The Method and Applications. Springer, Berlin.
- [14] Vitos, L., Abrikosov, I.A. and Johansson, B. (2001) Anisotropic Lattice Distortions in Random Alloys from First-Principles Theory. *Physical Review Letter*, **87**, Article ID: 156401. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.87.156401>
- [15] Khan, S.N., Staunton, J.B. and Stocks, G.M. (2016) Statistical Physics of Multicomponent Alloys Using Kkr-Cpa. *Physical Review B*, **93**, Article ID: 054206. <https://doi.org/10.1103/physrevb.93.054206>
- [16] Gyroffly, B.L. (1972) Coherent-Potential Approximation for a Nonoverlapping-Muffin-Tin-Potential Model of Random Substitutional Alloys. *Physical Review B*, **5**, 2382-2384. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.2382>
- [17] Jain, A., Shin, Y. and Persson, K.A. (2016) Computational Predictions of Energy Materials Using Density Functional Theory. *Nature Reviews Materials*, **1**, Article ID: 15004. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2015.4>
- [18] Vitos, L., Kollár, J. and Skriver, H.L. (1994) Full Charge-Density Calculation of the Surface Energy of Metals. *Physical Review B*, **49**, 16694-16701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16694>
- [19] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. (1996) Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letter*, **77**, 3865-3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [20] Kohn, W. and Sham, L.J. (1965) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review B*, **140**, 1133-1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [21] Sun, X., Ni, X., Shen, J. and Chen, N. (2011) Effect of Co Additions on B2 Phase Stability of Ni-Poor Niti-Based Alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 8323-8326. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.05.080>
- [22] 冯端, 等. 金属物理学: 相变[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 44-47.
- [23] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学(上卷)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 474-476.
- [24] 徐祖耀. 材料热力学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 224-228.
- [25] 伍胜健. 数学分析: 第3册[M]. 北京: 北京大学出版社, 2010: 95-100.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[cmp@hanspub.org](mailto:cmp@hanspub.org)