

文章编号: 1004-0609(2005)07-1145-04

添加 Al 对 Cu 基合金非晶形成能力影响的团簇模型^①

朱 健, 齐 民

(大连理工大学 材料工程系, 大连 116024)

摘 要: 在二元 Cu-Zr 合金中添加 Al 元素可明显提高合金的非晶形成能力。根据非晶与其晶化相存在结构遗传关系, 以 Cu-Zr 基非晶晶化相 Cu₁₀Zr₇ 中的 Cu₆Zr₅ 阿基米德反棱柱为团簇模型, 利用离散变分方法从电子层次研究了 Al 元素对 Cu 基非晶合金团簇稳定性的影响。结果表明: 当团簇中加入一个 Al 原子时, Fermi 能级处的态密度明显降低, 团簇稳定性提高; 但继续加入 Al 原子, Fermi 能级处的态密度又开始上升, 态密度处于较高位置, 团簇稳定性下降; 计算结果与实验结果相吻合。

关键词: Cu 基非晶合金; 团簇模型; 离散变分; 原子亲和力; 态密度

中图分类号: TG 139.8

文献标识码: A

Cluster models for effect of Al addition on glass forming ability of Cu-based amorphous alloys

ZHU Jian, QI Min

(Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology,
Dalian 116024, China)

Abstract: The glass forming ability of binary Cu-Zr amorphous alloys can be increased evidently with Al addition. Cu₆Zr₅, the basic cluster of the primary devitrification phase of Cu-based amorphous alloys, is selected as cluster model based the on structure heredity existing between amorphous alloys and primary devitrification phases. By using the discrete variational method, the effect of Al addition on stability of clusters in Cu-base amorphous alloys was investigated. It is found that the stability of cluster is promoted by introducing one Al atom. But the stability of cluster is reduced by more addition of Al atoms. The calculated results are agreed well with the experimental ones.

Key words: Cu-based amorphous alloys; cluster model; discrete variational method; atomic affinity; states density

自 20 世纪 90 年代初 Inoue 等^[1] 和 Johnson 等^[2] 分别开发出 Zr-Al-Ni-Cu, Zr-Ti-Ni-Cu-Be 缓冷非晶合金以来, 大块非晶合金的研究已取得很大成就, 发展了多个合金系^[3]。但是在非晶合金设计理论方面, 却研究甚少。Inoue 等^[4] 提出了大块非晶需要满足的三条经验规则: 1) 合金系由 3 个以上组元构成; 2) 组元间的原子尺寸相差 12% 以上; 3)

具有大的负混合焓。这对于寻找新的合金系有一定的指导意义, 但是难以进行定量的合金化设计, 仍需要大量实验尝试。随着计算材料科学的发展, 材料的定量设计越来越为人们所关注。王等^[5, 6] 利用基于密度泛函理论的离散变分方法(DVM), 通过研究 Al 替换二十面体团簇中的 Ni 原子, 对团簇的稳定性的影响, 来考察 Al 对 Zr-Ni 基非晶稳定性

① 基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(20022131); 国家自然科学基金资助项目(50471067)

收稿日期: 2004-07-20; 修订日期: 2005-04-18

作者简介: 朱 健(1979-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 齐 民, 教授; 电话: 0411-84708441; E-mail: minqi@dlut.edu.cn

的影响。结果表明: 适量 Al 的加入提高了 Zr-Ni 非晶的稳定性, 但是加入过多的 Al 又使 Zr-Ni 非晶稳定性降低。计算结果与实验结果吻合得很好。文献[6]主要研究了 Al 对 Zr-Ni 系的影响, 同时也对 Zr-Cu 系合金进行了初步研究。但是对 Zr-Cu 系合金进行计算时, 由于选用了体心立方结构的 $\text{Zr}_{10}\text{Cu}_5$ 团簇, 密堆程度较低, 与非晶的密堆结构有一定的差距, 因此态密度的计算结果没有显示出有明显的变化, 无法给出团簇稳定性随着 Al 加入量的变化关系。本文作者希望建立一种新的模型, 通过计算能显示出团簇中 Al 含量与非晶形成能力的一种关系。并且使离散变分法应用于 Cu 基非晶合金设计。

1 离散变分方法

本文采用的计算方法是基于局域密度泛函的离散变分法^[7, 8], 该方法是分子轨道计算方法, 是由 Ellis 等在 20 世纪 70 年代中期, 将数论分支之一的丢番图(Diophantus)逼近理论用于高维数值积分发展而来。其具体设想是: 在位形空间中选择一组分离的取样点, 以相应的单粒子方程(X_α 方程)的近似解确定误差函数, 通过对误差函数表达式中尝试函数 ϕ 的参数求变分, 使得误差函数对所有取样点有极小值, 得到久期方程及有效单粒算子的矩阵元表达式。当采用自洽迭代方法计算时, 首先选好原子基函数, 然后按分子对称性要求计算对称轨道基, 即可计算电荷密度(ρ), 给出 ρ 的初值, 再解久期方程可得新的 ρ 值。于是进行给定电荷密度(ρ) $\rightarrow$ 势函数(V) $\rightarrow$ 分子轨道(ϕ_i) $\rightarrow$ 新的电荷密度(ρ) 的自洽循环, 直至达到所要求的精度。

2 Cu 基非晶合金的团簇模型

Cu 基非晶合金由于具有价格便宜、机械性能好等优点, 近年来已被广泛研究。Inoue 等^[9-11]研究了添加合金元素对 Cu 基非晶形成能力的影响。发现 Al 等元素的加入大大提高了非晶的形成能力。

非晶合金的结构与其晶化领先相存在着结构遗传, 尤其是团簇结构。根据这种思想, 本文作者拟通过 Cu 基非晶晶化领先相中的团簇结构建立团簇模型, 以便了解非晶的结构和稳定性。实验结果表明: 二元 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ ^[12] 和 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ ^[13] 非晶合金晶化相为 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 。添加 Al 的三元非晶合金的先析出相也

是 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ ^[14]。 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 的晶体结构为底心正交结构, 由 68 个原子构成^[15]。综合对称性以及成分的因素, 模型中选取以 Cu 原子为中心, 两个半八面体覆盖的阿基米德反棱柱为团簇模型(如图 1)。该模型由 6 个 Cu 原子和 5 个 Zr 原子组成。团簇的成分介于 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 和 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 之间, 以保证团簇与非晶合金的成分一致。所选的团簇是一种 Bernal 多面体, 具有较高的致密度。Bernal 多面体是 Bernal 在研究液态金属时, 由无规密堆实验观察得到的多面体, 共有 5 种。Yamamoto 等^[16]利用扩展 X 射线吸收精细谱(EXAFS)分析 Al-LaNi 非晶合金的近程结构时, 发现存在 Al_3Ni 型结构, 其结构单元就是阿基米德反棱柱。

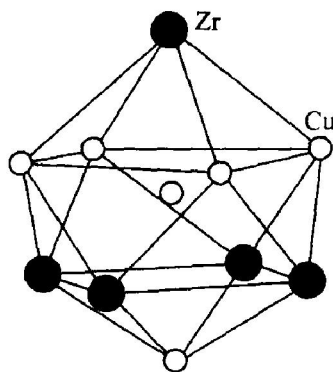


图 1 Cu_6Zr_5 的团簇模型

Fig. 1 Cluster model for Cu_6Zr_5

3 计算结果与讨论

材料的性质与其电子结构存在密切的联系。Fermi 能级处态密度就是一个重要参数, 它反映电子在波矢空间的分布几率。Fujiwara 等^[17]通过计算 Fermi 能级处态密度来了解准晶的性质。根据 Nagel 和 Tauc^[18]的观点, 相对稳定的非晶成分, 其 Fermi 能级处的态密度处于相对极小值。因为对于无序体系, 当 Fermi 球与伪 Brillouin 区相截, 即 $K_{\text{pe}} \approx 2K_{\text{F}}$, 体系的能量降低。由非晶中晶化相的能谱(EDS)^[19]分析结果推断, Al 原子通常置换 Cu 的位置, 因此这里用 Al 原子置换团簇中的 Cu 原子。本文计算中, 添加一个 Al 原子时, 替换中心 Cu 原子; 添加第二个 Al 原子时, 替换半八面体顶端 Cu 原子; 添加第三个 Al 原子时, 替换反棱柱上的 Cu 原子。

为了了解 Al 加入量与团簇稳定性的关系, 本文进行了态密度计算。从图 2 中可以看出, 各态密度图都显示出一个明显的伪能隙, 它是由于最近邻

原子间的价电子轨道交叠后形成成键态和反键态造成的, 在伪能隙左边的是成键态区, 主要是 Cu 的 3d 轨道电子的贡献, 右边是反键态区, 主要是 Zr 的 4d 轨道电子的贡献。在各个团簇的态密度图中, Fermi 能级都处于反键态区域。从 Cu_6Zr_5 团簇的总态密度可以看出, Fermi 能级处的态密度接近峰值位置, 非极小值处。而当加入一个 Al 原子(图 2 (b)), Fermi 能级处的态密度明显减小, 处于谷底(即极小值处)。但随着 Al 含量的继续增加(图 2(c)和(d)), Fermi 能级处的态密度又开始上升, 处于较高位置。同时 Fermi 能级以下的价带的态密度有所下降, Fermi 能级以上的所占有的电子比例增加, 更多的电子处于激发态。

如果要定量的讨论团簇的稳定性, 应该通过自由能计算获得。但是第三组元的添加对自由能的改变很难精确计算。为此本文讨论了团簇的稳定性, 以 Fermi 能级处的态密度高低来作为评判标准。态密度的计算结果显示: 加入一个 Al 原子, Fermi 能级处的态密度降低, 团簇稳定性提高; 继续加入 Al 原子, Fermi 能级处的态密度又升高, 团簇稳定性

降低。Inoue 等^[9]研究了 Al 加入量对 $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ 非晶合金的稳定性影响。实验结果表明要获得稳定非晶, Al 的最大加入量为 15%。当 Al 的含量在 5% ~ 7% 时, 合金具有最佳的非晶形成能力。本文计算的团簇中, $\text{Cu}_5\text{Zr}_5\text{Al}$ 的 Al 含量(9.1%) 处于 0~15% 范围内; 而 $\text{Cu}_4\text{Zr}_5\text{Al}_2$ 中的 Al 含量(18.2%) 已超过能形成非晶的 Al 含量极限。从计算结果可以看出, $\text{Cu}_5\text{Zr}_5\text{Al}$ 团簇 Fermi 能级处于极小值, 具有较高的稳定性; 而 $\text{Cu}_4\text{Zr}_5\text{Al}_2$ 团簇 Fermi 能级处的态密度处于较高位置, 稳定性较低。计算结果与实验结果^[14] 较好吻合。

为了研究 Al 的加入对团簇稳定性的作用机制, 计算了分态密度(如图 2(a), (b) 所示)。从分态密度可以看出, 未加入 Al 时(图 2(a)), Cu 的 3d 轨道和 Zr 的 4d 轨道分居伪能隙的两侧, 未产生轨道杂化, 原子间的作用力较弱, 团簇稳定性较低。而当加入一个 Al 原子后(图 2(b)), Al 的 3p 轨道与 Cu 的 3d 轨道、Zr 的 4d 轨道发生轨道杂化, 形成能量相近的杂化轨道, 原子间的作用力增强, 团簇稳定性增强。而当 Al 加入的量过大, 由于 Al 的

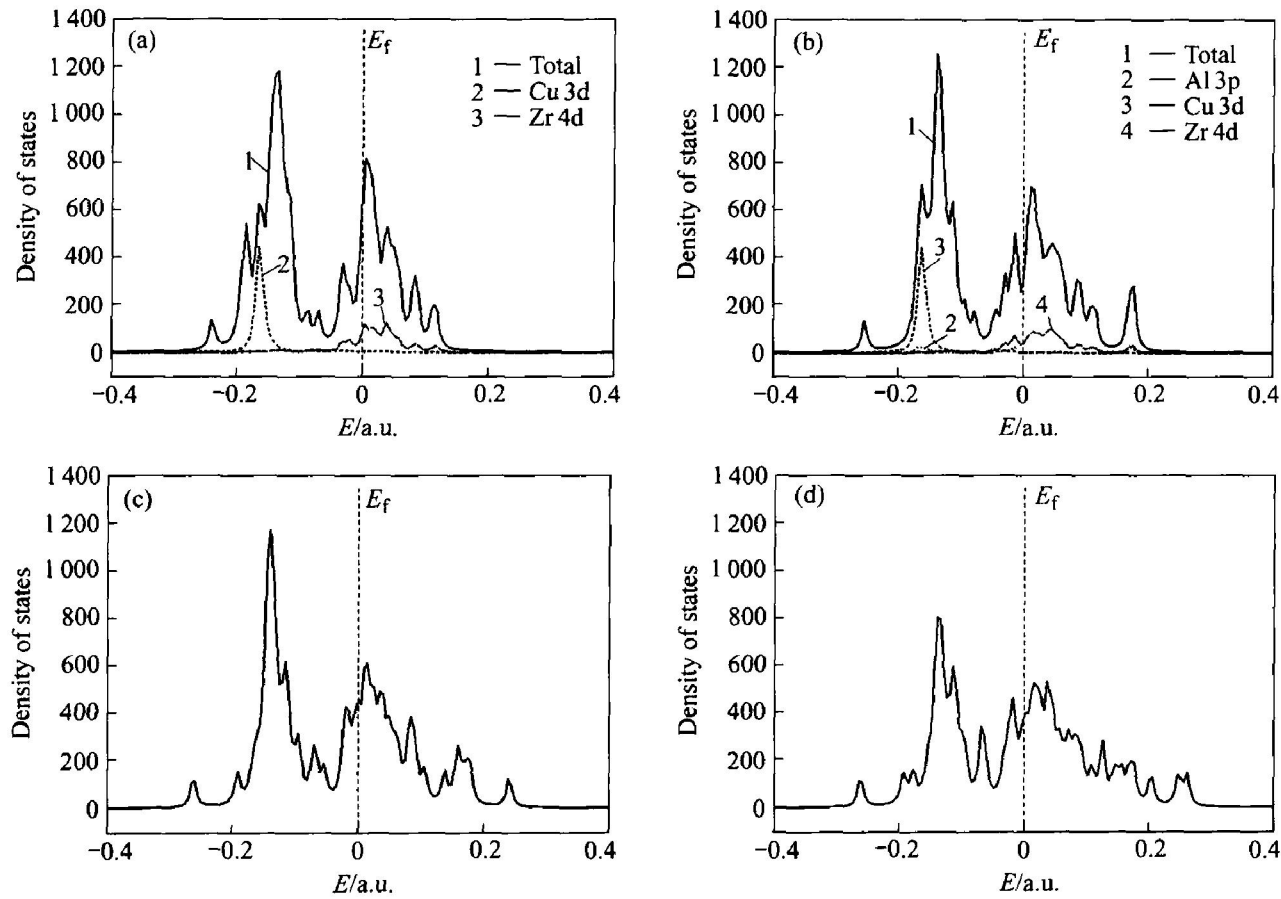


图 2 团簇的态密度

Fig. 2 Density of states of clusters

(a) — Cu_6Zr_5 ; (b) — $\text{Cu}_5\text{Zr}_5\text{Al}$; (c) — $\text{Cu}_4\text{Zr}_5\text{Al}_2$; (d) — $\text{Cu}_3\text{Zr}_5\text{Al}_3$

价电子数较少,使原子间的总价电子数较少,原子间的相互作用减弱,团簇稳定性又降低。

4 结论

根据非晶与其晶化相存在结构遗传关系,以 Cu 基非晶晶化相 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 为基础,构建了两个半八面体覆盖的阿基米德反棱柱 Cu_6Zr_5 团簇模型。利用离散变分方法从电子层次研究了 Al 元素的加入对 Cu-Zr 非晶合金团簇稳定性的影响。一个 Al 原子的加入,降低了 Fermi 能级处的态密度,提高了团簇稳定性。但继续加入 Al 原子, Fermi 能级处的态密度又开始上升,处于较高位置,团簇稳定性下降。计算结果与实验结果相吻合。

REFERENCES

- [1] Zhang T, Inoue A, Masumoro T. Amorphous Zr-Al-TM (TM= Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K [J]. Mater Trans JIM, 1991, 32(11): 1005 - 1010.
- [2] Paker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10.0}\text{Be}_{22.5}$ [J]. Appl Phys Lett, 1993, 63(17): 2342 - 2344.
- [3] Inoue A, Takeuchi A. Recent progress in bulk glass alloys [J]. Mater Trans, 2002, 43(8): 1892 - 1906.
- [4] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. Ferrous and nonferrous bulk amorphous alloys [J]. Mater Sci Forum, 1998, 269 - 272: 855 - 864.
- [5] 王晓东, 齐 民, 董 闯. 铝元素的添加对锆基合金非晶形成能力影响的电子结构模型 [J]. 金属学报, 2002, 38(12): 1241 - 1245.
WANG Xiao-dong, QI Ming, DONG Chuang. Electronic structure models for the effect of Al addition on the glass forming ability of Zr-base amorphous alloys [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(12): 307 - 314.
- [6] Wang X D, Qi M, Dong C. Stability of the Zr-based amorphous alloys evaluated from the electronic structure of their basic clusters [J]. J Non-Cryst Solids, 2003, 318(1 - 2): 142 - 148.
- [7] 肖慎修, 王崇愚, 陈天朗. 密度泛函理论的离散变分法在化学和材料物理学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1998. 15 - 17.
- [8] XIAO Shen-xiu, WANG Chen-yu, CHEN Tian-lang. The Application of Discrete Variational Method Based on Local Density-Functional Theory in Chemistry and Materials Physics [M]. Beijing: Science Press, 1998. 15 - 17.
- [9] Ellis D E, Painter G S. Discrete variational method for the energy-band problem with general crystal potentials [J]. Phys Rev B, 1970, 2(4): 2887 - 2898.
- [10] Inoue A, ZHANG Wei. Formation, thermal stability and mechanical properties of Cu-Zr-Al bulk glass alloys [J]. Mater Trans, 2002, 43(11): 2921 - 2925.
- [11] ZHANG Wei, Inoue A. Cu-based bulk glass formation in the Cu-Zr-Ga alloy system and their mechanical properties [J]. Mater Trans, 2004, 45(2): 532 - 535.
- [12] ZHANG Wei, Inoue A. Thermal stability and mechanical properties of Cu-based bulk glass alloys in Cu ($\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x$)₄₅ Al system [J]. Mater Trans, 2003, 44(10): 2220 - 2223.
- [13] Lu H, Bao L, Xue Q K, et al. Clustering effect in the crystallization process of a CuZr amorphous alloy [J]. Appl Phys A, 1991, 52(5): 302 - 306.
- [14] Rawers J C, Wilson R D. Crystallization and grain growth of melt-spun amorphous $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40}$ [J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1392 - 1396.
- [15] Villars P. Pearson's Handbook, Crystallographic Data [M]. Ohio: ASM Intern Materials Park, 1997. 1514.
- [16] Yamamoto I, Zytveld J V, Endo H. Local structure of Al-Li-Ni amorphous alloys [J]. J Non-cryst Solids, 1996, 205 - 207: 728 - 732.
- [17] de Trambly L G, Fujiwara T. Electronic structure and conductivity in a model approximant of the icosahedral quasicrystal Al-Cu-Fe [J]. Phys Rev B, 1994, B50(9): 5999 - 6005.
- [18] Nagel R, Tauc J. Nearly-free-electron approach to the theory of metallic glass alloys [J]. Phys Rev Lett, 1975, 35(6): 380 - 383.
- [19] Shek C H, Wang Y M, Dong C. The ϵ/α constant Hume-Rothery phases in an as-cast $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ alloy [J]. Mater Sci Eng A, 2000, A291: 78 - 85.

(编辑 龙怀中)