

合金相的“团簇+连接原子”模型与成分设计

董 阖^{1,2}, 羌建兵¹, 袁 亮¹, 王 清¹, 王英敏¹

(1. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 大连 116024;
2. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 以最近邻配位多面体为基元描述复杂合金相的结构特征, 总结出合金相的常见团簇类型, 并建立了合金相的“团簇+连接原子”模型。以此为基础解析准晶和非晶合金为代表的团簇合金的结构与团簇成分式特征, 提出复杂合金相成分设计的团簇式方法, 并以块体非晶合金和稳定固溶体合金为例说明多组元合金相团簇成分式的建立与运用过程以及团簇基元及连接原子种类与数目的确定原则。前期研究工作表明, 基于“团簇+连接原子”模型的团簇成分式方法为多元复杂合金相定量设计提供了新的有效途径。

关键词: “团簇+连接原子”模型; 合金成分设计; 团簇式; 块体非晶合金; 固溶体

中图分类号: TG139.8 文献标志码: A

A cluster-plus-glue-atom model for composition design of complex alloys

DONG Chuang^{1,2}, QIANG Jian-bing¹, YUAN Liang¹, WANG Qing¹, WANG Yin-ming¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2. Key Laboratory of Materials Modification, Ministry of Education, Dalian University of Technology,
Dalian 116024, China)

Abstract: A “cluster-plus-glue-atom” model for description of the structures of complex metallic alloys was proposed. The model atomic clusters were referred to be as the basic first coordination polyhedra of the structures having the point symmetries of cuboctahedral, trigonal prismatic, Archimedean quadrangular anti-prismatic or icosahedral. The compositions of the atomic clusters were derived from a structure sharing consideration. The glue atoms were viewed to be as an interstitial-like structure component, the nature and the number of which were determined by the structural stability principles. Accordingly, the salient structure and composition features of quasicrystals, bulk metallic glasses and multicomponent solid solution alloys were illustrated with the resultant cluster formula. The present “cluster-plus-glue-atom” model was expected to be applicable for the composition design of complex metallic alloys in a quantitative manner.

Key words: “cluster-plus-glue-atom” model; alloy design; cluster formula; bulk metallic glass; solid solution alloy

通常, 人们用经典晶体学, 即原子位置加上空间群, 来描述固态物质的原子结构。对于单质金属等简单晶体而言, 这种方法简洁明了, 能以较少的结构参数描述一个宏观的固体结构。然而, 正如著名晶体学

家 MACKAY 和 FINNE^[1]所指出的: 简单晶体结构(当时人们尚未认识复杂合金相)只是特例。对于结构复杂的合金相, 传统晶体学的描述将变得复杂, 这是因为复杂合金相的单胞里含有大量原子, 晶体学对其结构

基金项目: 国家重点基础研究计划资助项目(2007CB613902); 国家自然科学基金资助项目(50901012, 51041011); 教育部科学技术研究重点项目资助(707015)

收稿日期: 2010-05-11; 修订日期: 2011-07-18

通信作者: 董 阖, 教授, 博士; 电话: 0411-84708389; E-mail: dong@dlut.edu.cn

的描述将成为“一个长长的原子坐标表”,已无法体现合金相的实用结构特征,更难以以此为基础关联各种复杂合金相的结构。与此同时,经典晶体学对玻璃态合金及准晶体结构的描述也无能为力。因此,需要另辟途径来解析和描述包括准晶和非晶合金在内的复杂晶体相的结构特征。而晶体学家 MACKAY 和 FINNEY^[1]也曾预言:可取代传统晶体学原子坐标式结构描述的是固体结构中的第一近邻配位多面体(以下称为团簇),但他们没有提供具体的实施方案。

在长期的准晶与非晶合金结构研究基础上,提出了一种基于团簇的固体结构描述方法——“团簇+连接原子”模型,可用于描述各类复杂合金相的短结构特征^[2-3]。虽然该方法没有详细列出合金相中各原子的特征占位信息,但它通过原子最近邻结构(团簇)及团簇间的连接(对应于连接原子)描述出复杂合金相的重要结构特征,以此为基础构建包括准晶、非晶在内的复杂合金相的团簇成分式,可以用来指导各类复杂合金相的定量成分设计。

将团簇作为基元来描述合金相结构的最大优势在于:可突破传统晶体学周期平移序的制约,将准晶、非晶与传统晶体等固态物质有机联系起来,并有利于建立与传统晶体学(类似于几何学中的笛卡尔坐标系统)并行的固态物质结构的球坐标描述方法。本文作者介绍了合金相的团簇类型与“团簇+连接原子”模型,提出团簇合金的概念和特征,在此基础上,以块体非晶和多组元固溶体合金为例说明“团簇+连接原子”模型在合金设计中的应用。

1 “团簇+连接原子”模型与团簇合金的提出

1.1 合金相中的团簇类型

尽管合金相的种类繁多,但按其结构对称性,其中的团簇类型主要有以下4类:

1) 具有立方对称性、配位数为12(即CN12)的立方八面体(Cuboctahedron, FCC配位多面体团簇)(见图1(a))和CN14菱形十二面体(Rhombic dodecahedron, BCC团簇)(见图1(b)),大量存在于结构基于面心立方(FCC)和体心立方(BCC)结构的有序合金相中,如AlNi₂Zr(BiF₃型, 基于BCC)和AlZr₃(AuCu₃型, 基于FCC)等。

2) 具有三(六)次轴的团簇,基本构架是配位数为6的三棱柱(Trigonal prism)或者反三棱柱结构(Trigonal antiprism, 见图1(c)和(d)),三棱柱加上6个侧心构成密堆六角的十四面体(Tetradecahedron, 见图1(e)),正三棱柱再添加3个侧面原子,构成CN9的侧心三棱柱(Side-capped trigonal prism, 见图1(f)),而在此基础上再在前后三角面顶部各放上一个原子,构成CN11面心三棱柱(见图1(g)),往往存在于六角和三角结构中,如AlNiZr(Fe₂P型)、Al₂NiZr₆(InMg₂型)等晶体相,在一些具有较低对称性的结构如NiZr(BCr)等晶体相中也存在类似的团簇,但是对称性有所破坏。CN9和CN11团簇不能单独直接填满三维空间,被视作非晶合金的常见局域结构^[4]。

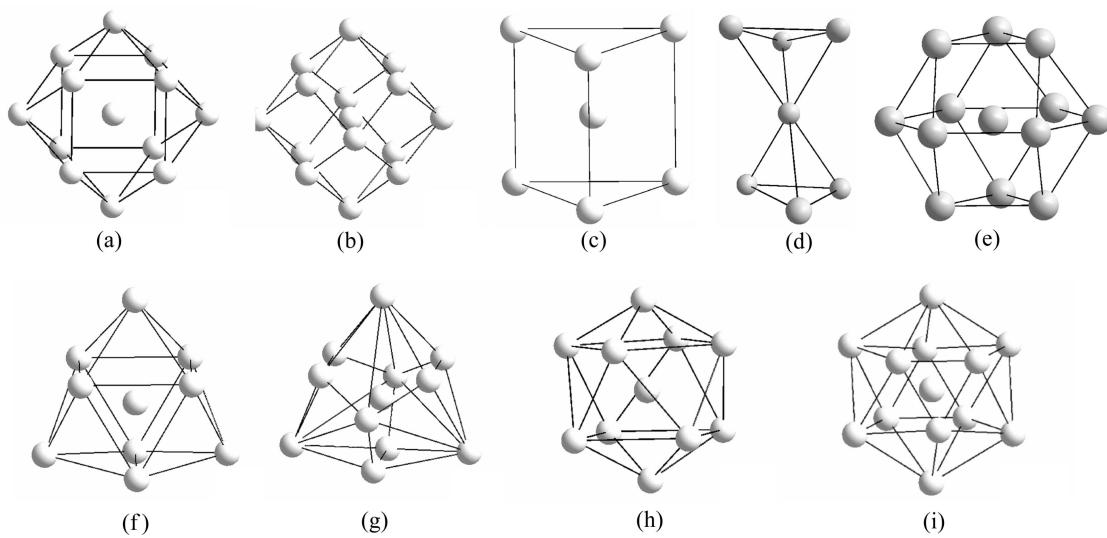


图1 合金相中的团簇类型

Fig.1 Cluster type in alloy phases: (a) CN12 cuboctahedron; (b) CN14 rhombic dodecahedron; (c) CN6 trigonal prism; (d) CN10 trigonal antiprism; (e) CN12 twinned cuboctahedron; (f) CN9 three-capped trigonal prism; (g) CN11 five-capped trigonal prism; (h) CN10 capped Archimedean antiprism; (i) CN12 icosahedron

3) 具有4次对称轴的团簇——阿基米德反四棱柱(见图1(h))。该类型团簇常存在于四方结构类型的晶体相(如Ni₂Zr₂和Al₃Zr₅)中，并不能单独填满空间，也被视作非晶合金可能的局域结构。

4) 具有5次对称轴的二十面体团簇(见图1(i))。早在20世纪50年代，FRANK^[5]就指出液体中的二十面体是合金凝固产生过冷的根源。后来的XRD、HRTEM以及中子衍射分析结果都表明，这种局域结构在液体金属和非晶合金中广泛存在^[6-7]。譬如，在Al-Cu-Ni-Zr体系中^[8]，初生晶体相为FCC-NiZr₂相($a=b=c=1.12\text{ nm}$)，FCC-NiZr₂相单胞中存在96个原子，结构分析表明该单胞内含有以Ni为心的Ni₄Zr₉二十面体团簇。在立方结构的AlNiZr(Cu₂Mg)和六角结构的Al₂Zr(MgZn₂)Laves相中都存在二十面体团簇。

从对称性上讲，二十面体与前几个团簇不同，其第一近邻常均匀地位于同一壳层。在合金相中还存在大量配位数多于12的多面体，但是其壳层结构往往可以按照一个壳层均匀分布考虑，类似于二十面体团簇，且其对称性可以归为上述几种之一，因此，这里没有单列。

1.2 “团簇+连接原子”模型与合金相的团簇式

下面以具有InMg₂结构的Al₂NiZr₆晶体相为例说明复杂合金相的“团簇+连接原子”模型^[2]和团簇式的定义方法^[3]。

Al₂NiZr₆六角相单胞内有4个非等效原子占位，分别为Ni、Al和两个Zr。它也是Zr基非晶的一种常见晶化相。图2所示为Al₂NiZr₆相六角单胞的结构投影图，从小到大的圆圈分别代表Ni、Al、Zr3种原子。在任何原子周围均可定义最近邻配位多面体。例如，以Ni为心的Ni₃Zr₉面心三棱柱，以Al为心的Al₃Zr₉面心三棱柱，两者配位数CN均为11。按照密堆原则，以非等效的4个原子占位(即一个Ni、一个Al和两个Zr，具体原子占位信息参见文献[9])为心，可定义如下团簇：Ni₃Zr₉、Al₃Zr₉、Zr₁₁Al₂Ni₂和Zr₉Al₄Ni。这些团簇构成了这个合金相的近程有序特征。这里，团簇表达式中的首个元素均为团簇中心原子。

由于同种团簇之间有大量共享，导致最后的有效团簇成分少于孤立团簇，例如，Ni为心的Ni₃Zr₉团簇中，3个Ni原子被3个相邻Ni₃Zr₉共享，6个Zr原子被两个相邻团簇共享，其余3个Zr没有共享，从而有效团簇成分为NiZr₆。类似地，Al₃Zr₉的有效成分为AlZr₃，后者被称为有效团簇。

如果把某种团簇从合金相结构中去掉，剩下的成为该团簇的连接原子。例如把NiZr₆拿掉，剩下Al；

把AlZr₃去掉，连接原子为Ni。相应地，整个合金相结构被分解为团簇部分和位于团簇间隙位置的连接原子部分。这样，我们就可以用形式为“[团簇](连接原子)_x”的团簇成分式来表征固体构造。其中：x是平均每个有效团簇占据的连接原子数，即连接原子与团簇的数目比。这种将合金相看作团簇与连接原子组合体的结构描述方法就是合金相的“团簇+连接原子”模型，以其为依据可以建立合金相的团簇成分式。

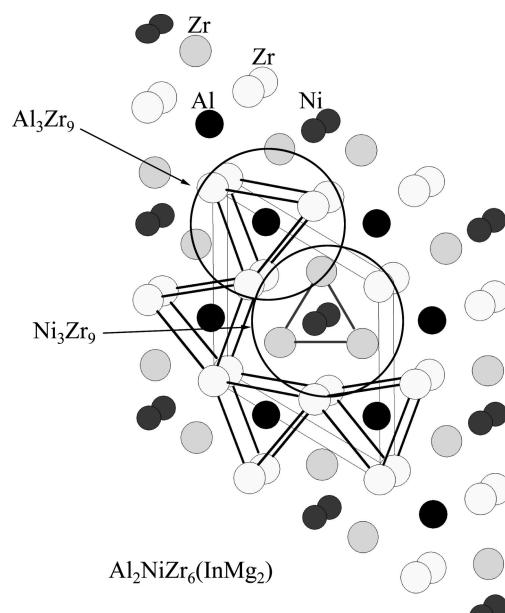


图2 Al₂NiZr₆六角相中的Al₃Zr₉和Ni₃Zr₉团簇结构

Fig.2 Al₃Zr₉ and Ni₃Zr₉ clusters in Al₂NiZr₆ hexagonal phase

据“团簇+连接原子”模型，Al₂NiZr₆六角相可用团簇成分式表示为[NiZr₆]Al₂或者[AlZr₃]Ni_{0.5}。而对于Zr心团簇，由于团簇大，共享严重，导致没有连接原子，其对应的团簇式均为[Zr₂Al_{2/3}Ni_{1/3}]。为了解决“哪个是合金相最有代表性的团簇和团簇式”的问题，我们确定以下原则：首先，选择含有连接原子的团簇式；其次，选择共享程度低的团簇作为团簇式的团簇基元。这里，以孤立团簇与其有效团簇的原子个数之比为参数来体现团簇的共享程度。例如，Ni₃Zr₉团簇的有效团簇为NiZr₆，其共享度为1.71。相应地，Al₃Zr₉团簇的共享度为3.00，而Zr为心的Zr₁₁Al₂Ni₂和Zr₉Al₄Ni团簇的共享度则分别达4.67和5.00，均大大高于1.71。因此，可以确定Al₂NiZr₆相中共享度最小的团簇(亦称之为“主团簇”)，即最具有代表性的团簇为Ni₃Zr₉，对应的团簇式为[NiZr₆]Al₂。

由上可见，与描述物质的化学式类似，基于“团簇+连接原子”模型的合金相的团簇成分式，同时带有固态物质结构与成分信息。而且，“团簇+连接原子”

模型可描述包括准晶和非晶合金在内的所有合金相。例如,二十面体准晶 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ 可近似描述为 $[\text{Fe}_2\text{Al}_{11}]\text{Cu}_4$, 其中, $\text{Fe}_2\text{Al}_{11}$ 团簇来自准晶类似相 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$; 而 $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ 自身也可描述为 $[\text{FeAl}_8](\text{Fe}_2\text{Al}_{1.75})$, 其实际基础团簇也为 $\text{Fe}_2\text{Al}_{11}$ 二十面体, 由于团簇彼此间的共享重叠, 导致其有效团簇成分为 FeAl_8 。而在 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$ 准晶中的二十面体团簇是相互孤立的, 其团簇式中有效团簇就是 $\text{Fe}_2\text{Al}_{11}$ 二十面体本身。与准晶体类似, 非晶合金中的团簇也是独立存在的, 本研究实验证实: 基于 Cu_8Zr_5 二十面体团簇的系列块体非晶, 均满足团簇成分式—— $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5](\text{Al}, \text{Ag}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{Zr})_{-1}$ ^[10]。

1.3 团簇合金的提出

在运用“团簇+连接原子”模型描述固体结构时, 我们发现两个重要信息: 首先, 在准晶和非晶合金中, 团簇是孤立的, 即无共享; 而在晶体相中, 团簇间通常有大量结构重叠, 削弱了团簇的特征。特别是在简单的晶体结构中, 这种原子近程有序的团簇特征几乎被周期性所掩盖。其次, 团簇通常由具有强负混合焓的组元构成, 但是团簇与连接原子间往往呈现较弱的负混合焓。例如, 准晶 $[\text{Fe}_2\text{Al}_{11}]\text{Cu}_4$ 中由于 $\text{Al}-\text{Fe}$ 间的强负混合焓, 使得 $\text{Al}-\text{Fe}$ 原子团簇自由能很低, 因此, 也可以认为: 团簇为一种多原子组成且稳定的短程序强结合。连接原子 Cu 作为团簇间的空间填充, 使得结构更加密堆。由于 Cu 与 Al 间有弱的负混合焓, 而与 Fe 间有较大的正混合焓, 这导致了连接原子和团簇之间弱的结合。

基于“团簇+连接原子”模型, 依据复杂合金相的团簇结构特征, 本文作者提出团簇合金的概念, 它特指呈现明显独立团簇特征的复杂合金相, 可用[团簇](连接原子)_x通用团簇式表示。准晶合金是其典型代表, 它们均具有相互独立的强结合团簇, 而中间填充弱结合的连接原子; 许多具有高非晶形成能力的非晶合金也属于这类材料, 例如, $[\text{Cu}_8\text{Zr}_5]\text{Al}_1$ 是富 Cu 局域区非晶形成能力最强的成分^[10], $\text{Cu}-\text{Zr}$ 间大的负混合焓和 $\text{Al}-\text{Cu}$ 间的弱连接使其符合团簇合金特征; 此外, 一些与准晶/非晶相关的晶体合金相也可能具有团簇合金特征。例如, 与 $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Fe}$ 准晶相关的 $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ 相, 其团簇式为 $[\text{FeAl}_7]\text{Cu}_2$, 其中, FeAl_7 为独立团簇。众多研究表明, 强键合的团簇(如二十面体团簇等)具有高的稳定性, 可在不同相结构间遗传^[11-13]。因此, 对于结构难以确定的准晶或非晶相, 可以通过解析准晶类似相、非晶晶化相或者相关共晶相(点)的结构来获取团簇信息。这也为运用“团簇+连接原子”模型对准晶/非晶合金为代表的团簇合金进行成分设计提供了可能。

2 团簇合金设计

固态物质“团簇+连接原子”模型将结构与成分信息有机统一于合金相的团簇成分式中。如果本文作者合理地确定出反映合金相结构特征、最具代表性的团簇式, 就可以直接得到合金相的成分。这就是基于“团簇+连接原子”模型的合金相成分设计。而团簇合金成分设计的关键就在于其团簇成分式的合理确立。

事实上, 团簇合金的成分设计过程主要包括基础团簇式的确立和基础团簇式的合金化两部分内容。下面以块体非晶合金为例, 说明基于“团簇+连接原子”模型的合金相成分设计的具体实施方法。

2.1 基础团簇式的确立

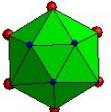
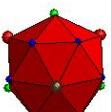
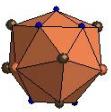
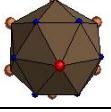
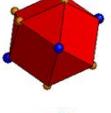
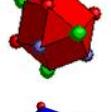
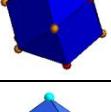
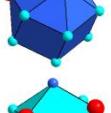
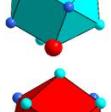
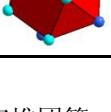
团簇基元、连接原子及两者数目比例是构建合金相基础团簇成分式的要素, 其中, 团簇基元的确定是核心。拥有优异玻璃形成能力和稳定性的块体非晶合金常具有多个组元(组元种类不小于 3), 而其成分一般可看作由二元/三元非晶发展而来。例如, 众多 Zr 基块体非晶合金^[14]多来自于 $\text{Zr}-\text{Tm}$ ($\text{Tm}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 二元非晶。因此, 块体非晶合金的基础团簇式常基于二元非晶系来建立。

1) 团簇结构的选择

二元系中, 具有高非晶形成能力的合金往往位于平衡相图共晶点成分附近。这是因为共晶点处液相线的温度较低, 加之共晶成分液体可达到大的过冷, 容易实现液态结构的“冻结”, 从而形成非晶。因此, 与非晶相关的团簇与共晶点密切相关, 常源自于其两侧的共晶相。

在设计块体非晶合金时, 首先, 根据研究需要选择易形成非晶的基础二元系, 例如 $\text{Ni}-\text{Nb}$ 。利用其二元相图^[15], 确定与非晶形成相关的共晶点 $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{40.5}$ 和 Ni_6Nb_7 (Fe_7W_6 型)与 Ni_3Nb (Al_3Ti 或 Cu_3Ti 型)共晶相。在 Pearson 手册^[9]中查取这些相的结构信息(点阵类型、原子占位和晶格常数等), 以任一特征位置的原子为心, 用 Carine 或 Diamond 等结构分析软件, 解析其最近邻壳层的原子, 获取密堆度高的团簇结构。以 Ni_6Nb_7 相中的 M 原子占位为例, M 代表 0.5Ni 加 0.5Nb, 即此位置上 Ni 和 Nb 原子出现的几率各为 50%。在表 1 中, 列出了以 M 为心的近邻原子排布信息: 距离 M 最近邻的为 6 个等距的 Ni 原子, 键长为 0.248 3 nm; 次近邻为 6 个等距的 Nb¹ 原子, 与 M 之间的键长为 0.284 5 nm; 再往外一层为 6 个 Nb³ 原子,

表1 Ni_6Nb_7 和 Ni_3Nb 共晶相中的密堆团簇Table 1 Close-packed clusters in Ni_6Nb_7 and Ni_3Nb eutectic phases

Phase (type)	Central atom	Atom site	Atom number	Total number	Bond length/nm	$r_{01}/$ nm	$\rho_a/$ nm^{-3}	Cluster	Model
Ni_6Nb_7 (Fe_7W_6)	M	Ni^1	6	7	0.248 3	0.248 3	109.1	$\text{M}\text{Ni}_6\text{Nb}_6$	
		Nb^1	6	13	0.284 5	0.266 4	164.1		
		Nb^3	6	19	0.416 1	0.316 3	143.3		
Ni_3Nb (Al_3Ti)	Ni			13		0.265 5	165.8	$\text{Ni}_5\text{Nb}_7\text{M}$	
	Nb	Nb^1		17		0.288 5	169.1	$\text{Nb}_5\text{Ni}_9\text{M}_3$	
	Nb	Nb^2		16		0.293 7	150.8	$\text{Nb}_{10}\text{Ni}_6$	
	Nb	Nb^3		15		0.287 5	150.7	Nb_9Ni_6	
	Ni	Ni^1		13		0.258 0	180.7	Ni_9Nb_4	
	Ni	Ni^2		13		0.258 0	180.7	Ni_9Nb_4	
Ni_3Nb (Cu_3Ti)	Nb			13		0.258 0	180.7	NbNi_{12}	
	Ni	Ni^1		13		0.259 0	178.7	Ni_9Nb_4	
	Ni	Ni^2		13		0.258 9	178.8	Ni_9Nb_4	
	Nb			13		0.260 4	175.8	NbNi_{12}	

与 M 之间的键长为 0.416 1 nm。如果以各原子与中心 M 平均键长 r_{01} 作为团簇半径, 计算团簇内的原子体密度 ρ_a , ρ_a 越大, 团簇越密堆。以 M 为心时, 6 个 Ni 原子和 6 个 Nb 原子为壳层原子的 M-Ni₆Nb₆ 团簇, 其 ρ_a 值最大, 为 164.1 nm⁻³。因此, 以 M 为心的团簇就是 M-Ni₆Nb₆二十面体。同理, 可确定出 Ni₆Nb₇ 和

Ni₃Nb 相中以不同特征位置原子为心的密堆团簇, 列于表 1。

如上所述, 根据团簇密堆性的原则, 即团簇的原子体密度 ρ_a 值最大化原则, 在每个特征位置原子处都可确定出一个相对密堆的团簇。在 Ni₆Nb₇ 和 Ni₃Nb 相中, 共有 11 个特征原子位置, 得到如表 1 所列的 11

种团簇。由于非晶合金是典型的团簇合金, 其团簇基元应具备独立度高的特征, 这就是非晶相关团簇的选择原则。表2所列为基于11种团簇的Ni₆Nb₇与Ni₃Nb相的团簇成分式。各团簇对应的有效团簇中的原子数目也列于表2。从表2中可见, 以M为心的M-Ni₆Nb₆团簇的独立性最高, 是Ni₆Nb₇相的主团簇, 其共享后有效团簇为MNi₆Nb₂, 共享度为13/9=1.44。据此, 确定M-Ni₆Nb₆团簇为Ni-Nb非晶相关团簇。

表2 Ni₆Nb₇(Fe₇W₆型)和Ni₃Nb(Al₃Ti型及Cu₃Ti型)共晶相的团簇成分式

Table 2 Cluster formulae of Ni₆Nb₇ (Fe₇W₆ type) and Ni₃Nb (Al₃Ti and Cu₃Ti type) eutectic phases

Phase (type)	CN cluster	Cluster formulae (Z) ¹⁾
	CN13 Ni-Ni ₄ Nb ₇ M	[NiNbM _{1/6}] (2.17)
	CN12 M-Ni ₆ Nb ₆	[MNi ₆ Nb ₂]Nb ₄ (9)
Ni ₆ Nb ₇ (Fe ₇ W ₆)	CN16 Nb-Ni ₉ Nb ₄ M ₃	[Nb ₂ Ni ₃ M _{1/2}]Nb (5.5)
	CN15 Nb-Ni ₆ Nb ₉	[Nb ₂ Ni ₃]NbM _{1/2} (5)
	CN14 Nb-Ni ₆ Nb ₈	[Nb ₃ Ni ₃]M (6)
Ni ₃ Nb (Al ₃ Ti)	CN12 Ni-Ni ₈ Nb ₄	[Ni ₃ Nb] (4)
	CN12 Ni-Ni ₈ Nb ₄	[Ni _{1.5} Nb _{0.5}] (2)
	CN12 Nb-Ni ₁₂	[NbNi ₃] (4)
Ni ₃ Nb (Cu ₃ Ti)	CN12 Ni-Ni ₈ Nb ₄	[Ni ₃ Nb] (4)
	CN12 Ni-Ni ₈ Nb ₄	[Ni _{1.5} Nb _{0.5}] (2)
	CN12 Nb-Ni ₁₂	[NbNi ₃] (4)

1) Z是有效团簇中原子数。

2) 连接原子的种类和数目

非晶合金团簇与其间的连接原子常为弱连接。在A-B二元非晶系中, 连接原子可为A、B组元中的任意一种。例如, 以M-Ni₆Nb₆团簇为基元的Ni-Nb非晶, 其间的连接原子可以为Ni或Nb原子。与此同时, 非晶中的团簇基元一般呈密堆堆垛^[4]。与FCC/HCP结构晶体中的原子排布类似, 当团簇呈密堆排布时, 其间存在的八面体与四面体间隙位置个数与团簇基元的数比分别为2:1和1:1。而这些间隙位置将由连接原子占据, 以使结构更符合非晶合金原子构造的密堆特征。据此, 在非晶合金的团簇成分式——[团簇](连接原子)_x中, x的取值常常为1(连接原子仅占据较大的八面体间隙时)或3(八面体和四面体间隙位置全被连接原子占据时), 即非晶合金的通用团簇式可表示为: [团簇](连接原子)_{1或3}。

因此, 在确定非晶团簇基元后, 选择连接原子的

种类和数目时首先要兼顾非晶团簇的密堆原则, 即满足非晶合金的通用团簇表达式[团簇](连接原子)_{1或3}。与此同时, 结合易形成非晶的共晶点成分的解析, 获取非晶合金的基础团簇式。例如, 对于Ni-Zr二元非晶, 其易形成非晶的富Ni和富Zr侧深共晶点分别为Ni₆₄Zr₃₆、Ni₃₆Zr₆₄和Ni₂₄Zr₇₆^[16], 其成分可用非晶团簇式精确解析成: [Ni₉Zr₄]Zr(Ni_{64.3}Zr_{35.7})、[Ni₃Zr₈](Ni₂Zr)-(Ni_{35.7}Zr_{64.3})和[Ni₃Zr₈]Zr(Ni₂₅Zr₇₅)。上面的团簇式中连接原子的x取值均为1或3。这样, 对于主组元为Ni和Zr的非晶, 其Ni-和Zr-基非晶的基础团簇式就可确定为: [Ni₉Zr₄]Zr、[Ni₃Zr₈](Ni₂Zr)和[Ni₃Zr₈]Zr。类似地, 我们可用上面得到的MNi₆Nb₆非晶相关团簇解析Ni_{59.5}Nb_{40.5}共晶点: [MNi₆Nb₆]Ni₃, 其对应的摩尔分数成分Ni_{59.4}Nb_{40.6}与共晶点Ni_{59.5}Nb_{40.5}几乎重合。[MNi₆Nb₆]Ni₃符合非晶合金团簇式的通用表达形式, 可作为Ni-Nb系非晶的基础团簇式。

2.2 基础团簇式的合金化

多组元化是先进合金设计的重要步骤。块体非晶也不例外。以上可见, 非晶合金的基础团簇式常由二组元构成, 而具有优异玻璃形成能力和稳定性的块体非晶合金多含有3个或以上组元^[14]。因此, 基于基础团簇式设计和发展新合金, 就必须对基础团簇式进行多组元合金化。实施这一过程的基本原则为: 1) 几何密堆原则, 常引入性质相近而原子尺寸不同元素, 进行组元替换来优化基础团簇的几何密堆性。例如, 用Zr或Ta替代[MNi₆Nb₆]Ni₃团簇式中的Nb, 开发具有较强玻璃形成能力的块体非晶[Ni_{6.5}(Nb,Zr)_{6.5}]Ni₃合金系列。2) 电子浓度因素。即在保持原子尺寸不变的前提下, 添加不同性质的组元, 使得合金成分的电子浓度有利于非晶的形成。例如, Al元素的原子尺寸处于Ni和Zr之间, 从原子尺寸上, 2Al等同于一个Ni和一个Zr, 这样, 将Ni₃Zr₈团簇合金化为[Ni₂Zr₇Al₂], 其密堆性不变, 这时, 非晶基础团簇式[Ni₂Zr₈](Ni₂Zr)变成[Ni₂Al₂Zr₇](Ni₂Zr)(其摩尔分数成分为Ni_{28.6}Zr_{57.1}Al_{14.3})。而简单、多价Al的加入, 使得团簇的电子浓度更适合非晶的形成, 实验结果证实, 该成分处可用常规铜模吸铸法得到临界尺寸超过8 mm的块体非晶。

可确定出Ni-Nb系非晶的基础团簇式为[MNi₆Nb₆]Ni₃。由于M代表50%的几率为Ni原子, 50%的几率为Nb原子。[MNi₆Nb₆]Ni₃实际代表两类团簇, 即以Ni原子为心的Ni₇Nb₆团簇和以Nb原子为心的Nb₇Ni₆团簇, 几率各为50%。根据非晶团簇自身的拓扑密堆性要求。MIRACLE研究表明: 对于CN12

团簇，原子理想密堆时，其中心原子半径与壳层原子平均半径之比(R)为0.902(即理想 $R^*=0.902$)^[17]。实际团簇的 R 值与 R^* 越接近，团簇越密堆。对于 MNi_6Nb_6 团簇而言，第一壳层为6个Ni与6个Nb原子的平均混合，混合后的平均半径介于Ni原子半径和Nb原子半径之间。显然，以小原子Ni为心时团簇的 R 更接近 $R^*=0.902$ 。所以，从拓扑堆垛的角度来说， Ni_7Nb_6 团簇更符合非晶团簇的要求。因此，本文作者在建立Ni-Nb系非晶的基础团簇式时，应选取 Ni_7Nb_6 为基础团簇，相应地，Ni-Nb系非晶的基础团簇式为 $[Ni_7Nb_6]Ni_3$ 。事实上，该团簇式对应的摩尔分数成分 $Ni_{62.5}Nb_{37.5}$ 与已报道的二元最佳非晶分子式 $Ni_{62}Nb_{38}$ 十分接近，此处可以形成2 mm的块体非晶^[18]。以 $[Ni_7Nb_6]Ni_3$ 为基础，通过引入Zr、Ta、Ag和Cu等合金化组元，本文作者得到临界尺寸达3 mm的Ni-Nb基块体非晶合金新系列： $[Ni_7Nb_{6-x}Zr_x]Ni_3$ ($x=0.7\sim1.3$)， $[Ni_7Nb_{6-y}Ta_y]Ni_3$ ($y=0.75\sim1.2$)， $[Ni_7Nb_{6-z}Ag_z]Ni_3$ ($z=0.05$)和 $[Ni_{7-m}Cu_mNb_6]Ni_3$ ($m=0.5\sim0.6$)块体非晶，如图3和表3所示，这些块体非晶都具有良好的热稳定性和高的强度。其中， $[Ni_7Nb_5Ta]Ni_3$ 块体非晶的 T_g 点高达935 K，压缩断裂强度 $\sigma_{c,f}$ 约3 400 MPa。

3 “团簇+连接原子”模型在固溶体合金设计中的应用

固溶体合金的固溶度一直是人们关注的一项重要基础课题，对于金属材料的实际应用具有重要意义。目前，现有的固溶体合金设计理论大都仅针对二元合金，难以处理多组元体系及亚稳制备条件下获得单相组织的最佳固溶度问题。而解决此问题的关键就在于如何建立具有最稳态结构的多元合金固溶体模型。实际上，“团簇+连接原子”模型也能应用到固溶体合金

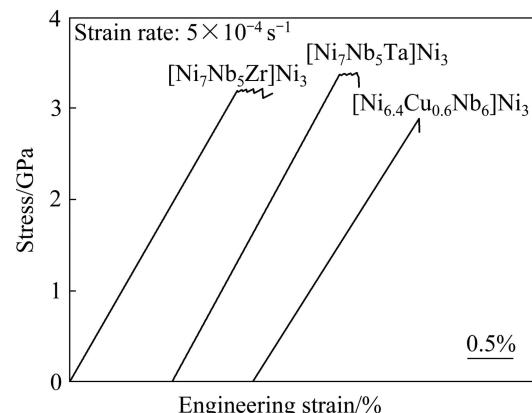


图3 直径为2 mm的Ni-Nb基块体非晶棒的室温工程应力—应变曲线

Fig.3 Room-temperature stress—strain curves of newly-developed Ni-Nb-based glassy rods with diameter of 2 mm

中，将把固溶体合金中的化学短程序理想化，以获得最佳稳定性的团簇结构和相应成分式。这里，以低弹 β -Ti固溶体合金为例^[19]，说明“团簇+连接原子”模型在多组元稳定固溶体合金设计中的应用。

与块体非晶合金成分设计过程类似，本文作者首先需确定 β -Ti固溶体合金的基础团簇式。由于Mo是强烈稳定BCC元素，因此，以Ti-Mo二元系为基础建立 β -Ti固溶体的基础团簇式。在Ti-Mo二元相图^[20]上，存在一个BCC β -(Ti,Mo)最稳定成分点，即偏析成分点 $Ti_{88}Mo_{12}$ 。由于Mo与Ti之间存在负的混合焓，容易近邻形成团簇。依据“团簇+连接原子”模型，最稳定BCC β -(Ti,Mo)成分点 $Ti_{88}Mo_{12}$ 可表示为Mo-Ti团簇与连接原子的混合体。实际上， $Ti_{88}Mo_{12}$ 成分点可用团簇式完美解析： $\sim [MoTi_{14}]Mo_1 = Ti_{87.5}Mo_{12.5}$ 。其中，Mo原子占据团簇心部和团簇间连接原子位置， Ti_{14} 是基于体心立方晶格、配位数为14的配位多面体的壳层原子^[21~22]。这样，将 $[MoTi_{14}]Mo_1$ 作为 β -Ti固

表3 Ni-Nb基块体非晶的热性能

Table 3 Thermal properties of newly-designed Ni-Nb-based bulk metallic glasses

Cluster formulae and compositions/% ¹⁾	$T_g^{(2)}$ /K	$T_x^{(2)}$ /K	$T_m^{(2)}$ /K	$T_l^{(2)}$ /K	$\Delta T_x^{(2)}$ /K	$T_{rg}^{(2)}$	γ
$[Ni_7Nb_5Zr]Ni_3 = Ni_{62.5}Nb_{31.25}Zr_{6.25}$	898	927	1 414	1 434	29	0.626	0.398
$[Ni_7Nb_5Ta]Ni_3 = Ni_{62.5}Nb_{31.25}Ta_{6.25}$	935	952	1 471	1 492	17	0.627	0.392
$[Ni_{6.4}Cu_{0.6}Nb_6]Ni_3 = Ni_{58.75}Nb_{37.5}Cu_{3.75}$	895	916	1 441	1 469	21	0.609	0.388
$[Ni_7Nb_{5.95}Ag_{0.05}]Ni_3 = Ni_{62.5}Nb_{37.1875}Ag_{0.3125}$	919	935	1 454	1 477	16	0.622	0.390

1) Mole fraction.

2) T_g is glass transition temperature; T_x is onset temperature of crystallization; $\Delta T_x (=T_x - T_g)$ is undercooled liquid region; T_m is onset temperature of melting; T_l is offset temperature of melting; T_{rg} is ($=T_g/T_l$) reduced glass transition temperature and $\gamma = T_x/(T_g + T_l)$.

溶体合金的基础团簇式。

BCC 结构的 β -Ti 固溶体合金常具有低弹性模量、优良的综合力学性能和良好的生物相容性等特征, 有望用作生物医用材料。因此, 在进行基础团簇式合金化时, 合金元素的选择必须遵循: 保持 BCC 单相结构、生物无毒性以及低弹性模量等原则。实际上, 难以找到同时具有稳定 BCC 结构和低弹模量的无毒合金元素。目前, β -Ti 固溶体合金中常添加的合金组元有如下几种: Mo、Ta 为稳定 BCC 结构组元, 但自身的弹性模量非常高; Zr、Sn、Al 尽管不能稳定 BCC β -Ti, 但弹性模量很低, 可降低合金的弹性模量; Nb 既能稳定 BCC β -Ti, 又能降低合金的弹性模量, 故合金中通常添加 Nb, 但导致合金强度下降。

根据这些溶质组元与基体 Ti 间的混合焓, 结合 $[MoTi_{14}]Mo_1$ 基础团簇式将合金组元进行定位: 1) 与 Ti 具有负混合焓的组元, 占据团簇心部; 2) 与 Ti 具有正混合焓的组元占据连接位置; 3) 与 Ti 性质相似的组元可替代 Ti。根据此原则, Mo、Sn、Al 与 Ti 具有负的混合焓, 可作为团簇心部原子; Nb、Ta 与 Ti 具有正的混合焓, 可作为连接原子; Zr 和 Ti 的混合焓为零, 则可以直接替代 Ti 原子。由此, β -Ti 固溶体合金基础团簇式合金化后的团簇式可写成 $[(Mo, Sn, Al)(Ti, Zr)_{14}](Nb, Ta)_1$ 。实验结果表明: 以 $[(Mo, Sn, Al)(Ti, Zr)_{14}](Nb, Ta)_1$ 团簇式为基准可获得一系列具有低弹性模量和良好综合力学性能的 β -Ti 固溶体合金^[21~22]。其中, $[Mo_1(Ti_{13}Zr_1)]Nb_1$ 合金(即 $Ti_{81.25}$ - $Zr_{6.25}Mo_{6.25}Nb_{6.25}$, 摩尔分数)的弹性模量 E 为 75 GPa, 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 为 737 MPa, 抗拉强度 σ_b 达 793 MPa, 伸长率 δ 和断面收缩率 ψ 分别为 13.4% 和 57.3%。

4 结语

从团簇角度对(复杂)合金相的结构与成分进行研究是一个全新的思路。基于固体结构的团簇描述方法, 建立了合金相的“团簇+连接原子”模型, 解析了合金相的团簇成分式特征, 以此为基础, 提出以准晶和非晶合金为代表的团簇合金新概念和相关合金设计新方法, 并成功应用到块体非晶合金和多组元稳定固溶体合金等复杂合金相的成分设计中, 开发具有高稳定性的 $[Ni_7Nb_5Ta]Ni_3$ 高强块体非晶合金($T_g=935$ K, $\sigma_{c,f} \approx 3400$ MPa)和可用作生物材料的低弹高性能 $[Mo_1(Ti_{13}Zr_1)]Nb_1$ 固溶体合金($E=75$ GPa, $\sigma_{0.2}=737$ MPa, $\sigma_b=793$ MPa)。前期研究表明, 基于“团簇+连接原子”模型的团簇成分式方法是实现多组元复杂合金

相定量成分设计的有效工具, 具有重要的理论研究与实用价值。

致谢:

作者特别感谢日本名古屋大学的 Mizutani 教授和德国 Chemnitz 大学 Häussler 在电子结构方面的有益讨论, 同时感谢本课题组研究生的辛勤劳动, 感谢各类科学基金对本研究方向的一贯支持。

REFERENCES

- [1] MACKAY A L, FINNEY J L. Structuration[J]. *J Appl Cryst*, 1973, 6(8): 284~289.
- [2] DONG C, WANG Q, QIANG J B, WANG Y M, JIANG N, HAN G, LI Y H, WU J, XIA J H. From clusters to phase diagrams: Composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2007, 40(15): R273~291.
- [3] CHEN J X, WANG Q, WANG Y M, QIANG J B, DONG C. Cluster formulae for alloy phases[J]. *Phil Mag Lett*, 2010, 90(9): 683~688.
- [4] MIRACLE D B. A structural model for metallic glasses[J]. *Nature Mater*, 2004, 3(10): 697~702.
- [5] FRANK F C. Supercooling of liquids[J]. *Proc R Soc Lond A*, 1952, 215: 43~46, doi:10.1098/rspa.1952.0194.
- [6] WANIAK T, SCHROERS J, JOHNSON W L. Timescales of crystallization and viscous flow of the bulk glass-forming $Zr-Ti-Ni-Cu-Be$ alloys[J]. *Phys Rev B*, 2003, 67(18): 184203.
- [7] HIRATA A, GUAN P F, FUJITA T, HIROTSU Y, INOUE A, YAVARI A R, SAKURAI T, CHEN M W. Direct observation of local atomic order in a metallic glass[J]. *Nature Mater*, 2011, 10(1): 28~33.
- [8] KOSTER U, ZANDER D, JANLEWING R. Quasicrystal formation, phase selection and crystallization kinetics in $Zr-Cu-Ni-Al$ based metallic glasses[J]. *Mater Sci Forum*, 2002, 386(3): 89~98.
- [9] VILLARS P, CALVERT L D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases[M]. Materials Park, OH: ASM International, 1997.
- [10] XIA J H, QIANG J B, WANG Y M, WANG Q, DONG C. Ternary bulk metallic glasses formed by minor alloying of Cu_8Zr_5 icosahedron[J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(10): 101907.
- [11] SHEN Y T, KIM T H, GANGOPADHYAY A K, KELTON K F. Icosahedral order, frustration, and the glass transition: Evidence from time-dependent nucleation and supercooled liquid structure studies[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(5): 057801.
- [12] LEE G W, GANGOPADHYAY A K, CROAT T K, RATHZ T J, HYERS R W, ROGERS J R, KELTON K F. Link between liquid structure and the nucleation barrier for icosahedral quasicrystal, polytetrahedral, and simple crystalline phases in $Ti-Zr-Ni$ alloys:

- Verification of Frank's hypothesis[J]. Phys Rev B, 2005, 72(17): 174107.
- [13] SHENG H W, LUO W K, ALAMGIR F M, BAI J M, MA E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses[J]. Nature, 2006, 439(7075): 419–425.
- [14] WANG W H, DONG C, SHEK C H. Bulk metallic glasses[J]. Mater Sci Eng R, 2004, 44(2/3): 45–89.
- [15] NASH P, NASH A. The Nb-Ni (niobium-nickel) system[J]. Bull Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(2): 124–130.
- [16] NASH P, JAYANTH C S. Ni-Zr (Nickel-Zirconium)[C]//NASH P. Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys. Materials Park, OH: ASM International, 1991: 390–394.
- [17] MIRACLE D B. The efficient cluster packing model—an atomic structure model for metallic glasses[J]. Acta Mater, 2006, 54(16): 4317–4336.
- [18] XIA L, LI W H, FANG S S, WEI B C, DONG Y D. Binary Ni-Nb bulk metallic glasses[J]. J Appl Phys, 2006, 99(2): 026103.
- [19] HAO Y L, LI S J, SUN S Y, ZHENG C Y, YANG R. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications[J]. Acta Biomater, 2007, 3(2): 277–286.
- [20] MURRAY J L. Mo-Ti (molybdenum-titanium)[C]// MASSALSKI T B. Binary Alloy Phase Diagrams. Metal Park, Ohio: ASM International, 1990: 2675–2679.
- [21] 马仁涛, 郝传璞, 王清, 任明法, 王英敏, 董闯. 低弹性 BCC 结构 Ti-Mo-Nb-Zr 固溶体合金的“团簇+连接原子”模型及其成分设计[J]. 金属学报, 2010, 46(9): 1034–1040.
MA Ren-tao, HAO Chuan-pu, WANG Qing, REN Ming-fa, WANG Ying-min, DONG Chuang. Cluster-plus-glue-atom model and composition design of BCC Ti-Mo-Nb-Zr solid solution alloys with low young's modulus[J]. Acta Metal Sinica, 2010, 46(9): 1034–1040.
- [22] 王清, 董闯, 马仁涛, 王英敏, 羌建兵. 一种低 Nb 含量的生物医用 β -钛合金: 中国专利 201010217090.1[P]. 2010-06-30.
WANG Qing, DONG Chuang, MA Ren-tao, WANG Ying-min, QIANG Jian-bing. Low Nb-bearing β -Ti solid solution alloys with potential for biomedical applications: CN 201010217090.1[P]. 2010-06-30.

(编辑 李艳红)

董闯教授简介

董闯, 1963年6月出生, 博士, 大连理工大学教授, 博士生导师。主要从事复杂合金材料设计和材料改性研究, 获第二届国家杰出青年自然科学基金, 国家百千万人才工程第一层次人选, 1998年中国青年科技奖, 2005年受聘为长江学者特聘教授。国家自然科学基金委第十、第十一届工程与材料科学部专家评审组成员, 国务院学科评议组成员。材料研究学会、真空学会及电子显微学会等学术团体理事, 《金属学报》、《功能材料》、《热处理学报》等刊物编委, 任国际会议组委会/学术委员会成员十余次。负责和参加“973”、“863”计划和国家自然科学基金多项, 已发表SCI论文200余篇, 著有《准晶材料》, 获国家发明专利10余项。