

金属-类金属非晶态合金的结构与密度

张 守 国

(东北工学院物理系, 沈阳)

一、前 言

非晶态合金的密度与合金中原子排列的结构有直接关系, 它是检验非晶态结构模型是否符合实际的主要标准之一, 同时在计算磁性参数、弹性参数和比强度等参数时也需要知道密度的数据。因为目前对非晶态的结构还不十分清楚, 所以只能从实验上测量密度, 还没有理论公式计算密度, 对实验上测出的密度数据也无法判断它的合理性和准确程度。

本工作应用菱面体单元模型^[1,2], 对 Pd、Ni、Co、Fe 基金属-类金属非晶态合金的配位分布函数 $g(r)$ 和密度进行了计算, 计算值与实验值相吻合, 并给出了相应的密度计算公式。

二、菱面体单元模型对配位分布函数的计算

菱面体单元模型给出的配位分布函数 $g(r)$ 曲线各峰位置 r_n 如下式^[3]

$$r_n = \sigma \sqrt{m}, \quad \sigma \text{ 为原子直径,}$$

$$\text{其中} \begin{cases} n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, \\ m = 1, 3, 4, 6, 7, 11, 12, 17, 24. \end{cases}$$

由合金基体的原子直径 σ 可计算出 r_n 值, 再考虑一定的畸变参数 ε , 就可以与实验测得的 r_n 值相吻合。例如, Pd 原子的 σ 为 $2.74 \text{ \AA}$, ε 为 2.5% ; Ni 和 Co 原子的 σ 为 $2.50 \text{ \AA}$, ε 为 2.0% ; Fe 原子的 σ 为 $2.48 \text{ \AA}$, ε 为 2.5% , 计算出 Pd、Ni、Co、Fe 基非晶态合金的 r_1, r_2, r_3 值列在表 1 中, 与实验测得的值相一致。畸变是非晶态合金在形成过程中产生的原子位置对坐标位置的偏离, 使得 r_1 伸长以及 r_2 和 r_3 的缩短。

由 r_n 值可计算出菱面体单元的参数: 边长 a_0 和对角线长 L_0 以及表征短程有序区大小的 r_s ,

$$a_0 = \frac{2r_n}{\sqrt{m}}, \quad L_0 = \sqrt{\sigma} a_0, \quad r_s = L_0 + \sigma.$$

在表 1 中由菱面体单元模型计算出的 r_s 值与实验测得的结果相吻合。大量实验结果表明 r_s 值在 $15 \pm 1 \text{ \AA}$ 范围, 如果由 Bernal 多面体中的四面体作为非晶态的基本结构单元, 它的尺度大小在 $3 \text{ \AA}$ 左右, 而 Bernal 多面体中最大的盖有半八面体的阿基米德反棱柱, 它的尺度也小于 $10 \text{ \AA}$, 都远小于实验值 $15 \pm 1 \text{ \AA}$ 。

本文 1982 年 3 月 30 日收到。

表1 Pd、Ni、Co、Fe 基非晶态合金的 $g(r)$ 值

合金系	$r_1(\text{\AA})$	$r_2(\text{\AA})$	$r_3(\text{\AA})$	$r_4(\text{\AA})$	资料来源
Pd 基计算值	2.81	4.63	5.35	16.1	[3]
Pd ₈₀ Si ₂₀	2.81	4.69	5.29	16.0	
Ni 基计算值	2.55	4.25	4.90	14.7	[3]
Ni ₇₄ P ₂₆	2.55	4.21	4.77	14.0	
Ni ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	2.55	4.24	4.83	14.5	[3]
Co 基计算值	2.55	4.25	4.90	14.7	[3]
Co ₈₅ P ₁₅	2.54	4.27	4.83	—	
Co ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	2.53	4.22	4.78	14.5	[3]
Fe 基计算值	2.54	4.20	4.84	14.5	物理研究所 [3] [3]
Fe ₈₀ B ₂₀	2.53	4.12	4.80	—	
Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂	2.58	4.36	4.94	15.0	
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	2.58	4.28	4.96	15.0	

三、菱面体单元模型对密度的计算

我们知道,对于晶态合金,若已知晶胞的体积和各类元素在晶胞中的原子数,就可计算出合金密度

$$\rho = \frac{\sum n_i M_i}{NV_0}$$

N ——阿伏加德罗数 (6.023×10^{23}), V_0 ——晶胞体积, M_i ——第 i 种元素的原子量, n_i ——第 i 种元素在晶胞中的原子个数。

对于非晶态合金,应用菱面体单元模型,可把菱面体单元看成一个晶胞,利用上式就可计算出非晶态合金的密度。菱面体单元中有 8 个原子,如果第 i 种元素的成分为 $x_i(\text{at.}\%)$,那么第 i 种元素在单元中的原子数 $n_i = \frac{8 \cdot x_i}{100}$ 。菱面体单元的体积 V_0 可由径向分布函数 RDF 的 r_s 值算出

$$V_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} a_0^3$$

例如,由 Pd₈₀Si₂₀ 计算出 V_0 为 $117\text{\AA}^3$,由 Ni-P 合金计算出 V_0 为 $89.5\text{\AA}^3$,由 Co₇₈P₂₂ 计算出 V_0 为 $89.8\text{\AA}^3$,由 Fe₈₀P₁₃C₇ 计算出 V_0 为 $91.1\text{\AA}^3$ 。因为 RDF 值是由合金基体金属原子决定的,类金属原子影响甚微,因此以上计算出的 V_0 值可分别代表 Pd、Ni、Co、Fe 基菱面体单元的体积。这样 NV_0 可以认为是一个常数,所以密度的计算式可具体表示为

$$\text{Pd 基非晶态合金, } \rho = \frac{\sum n_i M_i}{70.5} (\text{克/厘米}^3), \quad (1)$$

$$\text{Ni 基非晶态合金, } \rho = \frac{\sum n_i M_i}{53.9} (\text{克/厘米}^3), \quad (2)$$

$$\text{Co 基非晶态合金, } \rho = \frac{\sum n_i M_i}{54.1} (\text{克/厘米}^3), \quad (3)$$

表2 Pd、Ni、Co、Fe 基非晶态合金的密度

合金系	$\rho_{\text{实验}}$	$\rho_{\text{计算}}$	$\frac{\Delta\rho}{\rho} \times 100$	合金系	$\rho_{\text{实验}}$	$\rho_{\text{计算}}$	$\frac{\Delta\rho}{\rho} \times 100$
$(\text{Mn}_x\text{Pd}_{100-x})_{77}\text{P}_{23}$				$\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$			
$x = 15$	9.51	9.45	0.63	$x = 11.2$	8.32	8.25	0.84
17	9.36	9.36	0.00	15.2	8.16	8.09	0.86
25	9.03	9.00	0.33	18.6	8.00	7.95	0.63
30	8.80	8.77	0.34	21.1	7.93	7.84	1.13
35	8.55	8.55	0.00	22.8	7.80	7.77	0.38
37	8.46	8.46	0.00	24.0	7.79	7.72	0.90
38	8.41	8.41	0.00	26.2	7.73	7.63	1.29
$\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$				$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{Si}_x\text{C}_y$			
$x = 19.0$	7.97	7.93	0.50	$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{C}_7$	7.24	7.19	0.69
20.3	7.94	7.87	0.88	$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{Si}_7$	7.30	7.36	0.82
22.0	7.89	7.80	1.41	$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{Si}_2\text{C}_3$	7.16	7.24	1.11
23.6	7.90	7.74	2.02	$\text{Fe}_{73}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{Si}_2\text{C}_7$	7.32	7.31	0.14

$$\text{Fe 基非晶态合金}, \rho = \frac{\sum n_i M_i}{54.9} (\text{克/厘米}^3). \quad (4)$$

应用(1)式计算 $(\text{Mn}_x\text{Pd}_{100-x})_{77}\text{P}_{23}$ 非晶态合金系的密度,从表2可以看到与实验测得的密度值^[4]符合得相当好,密度值随 Mn 含量的增加而线性下降.应用(2)式计算 $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ 非晶态合金系的密度,由表2也可看到与实验测得的密度值^[5]也符合得较好,计算值比实验值约低1%左右,密度值随 P 含量的增加也线性的下降.应用(3)式计算 $\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$ 非晶态合金系的密度,计算值比实验值^[6]也约低1%左右.应用(4)式计算 $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{Si}_x\text{C}_y$ 非晶态合金系的密度,计算值比实验值(北京钢铁研究院的测试结果)也约低1%左右.

从以上对非晶态合金密度的计算值与实验值的比较来看,应用(1)~(4)式计算出的密度值,准确性是比较高的.

四、讨 论

1. 菱面体单元之间的相互联接

菱面体单元是两个正四面体中间夹着一个正八面体,它的剖面图是两个正三角形中间夹着一个正方形.图1表示菱面体单元(剖面图)相互联接的一种方式,这样联接(或者说堆积)即能填满空间又能具有更紧密和能量更低的特点.满足这样特点的联接就不可能存在所谓的“晶界”,即每个原子都属于一个或几个菱面体单元,而不存在不是菱面体单元结构的原子组态.在以上应用(1)~(4)式计算非晶态合金的密度时,只考虑菱面体单元之内的原子,而没有考虑在菱面体单元之外“晶界”上的原子,原因就在这里.如果在菱面体单元之外的“晶界”上还有大量的原子,那么密度的计算值就应该比实验值大很多,而实际上计算值与实验值基本吻合(或者计算值比实验值还稍

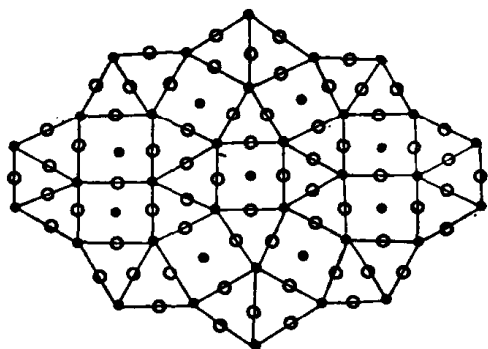


图1 菱面体单元的相互联接(A,B型结构)

○——金属原子; ●——类金属原子

低1%),这也证明图1所示菱面体单元的联接方式是比较符合实际的。

2. 对密度实验值合理性的判断 准确测定非晶态合金的密度,也是当前需要解决的问题。目前因为测试方法的种种原因,所以给密度测定带来比较大的误差(当然准确度比较高的实验值也有一些),甚至有些实验值不合理。由计算值和实验值的比较,可以判断实验值是否合理,例如 $\text{Co}_{76.4}\text{P}_{23.6}$ 的密度实验值比 $\text{Co}_{78}\text{P}_{22}$ 高是不合理的,也应该像计算值随P含量的增加而线性下降;由于Si比C的原子量大,所以实验的密度值 $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{Si}_2\text{C}_3$ 比 $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{C}_7$ 低以及 $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{Si}_7$ 比 $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{Si}_2\text{C}_2$ 低,是不合理的,也应该像计算值那样才是合理的。但Fe、Ni、Co基非晶态合金密度的计算值比实验值都低约1%,这就不是由密度实验测量造成的,而是由RDF实验值算出的 V_0 偏大造成的,因此在实际计算Fe、Ni、Co基非晶态合金的密度时应包括这一因素,即把计算值再乘以1.01。

五、结 论

(1) 经过对 $(\text{Mn}_x\text{Pd}_{100-x})_{77}\text{P}_{23}$, $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$, $\text{Co}_{100-x}\text{P}_x$ 和 $\text{Fe}_{75}\text{Cr}_3\text{P}_{13}\text{Si}_x\text{C}_y$ 非晶态合金系密度的计算值与实验值比较验证,本文中给出的Pd、Ni、Co、Fe基非晶态合金密度的计算式是可用的,误差约1%。

(2) 由于菱面体单元连贯地填满空间,满足更致密和能量更低的要求,所以不可能存在所谓低密度的“晶界”,这一点也为密度的计算值与实验值相吻合所证实。

(3) 经过对Pd、Ni、Co、Fe基非晶态合金配位分布函数 $g(r)$ 的计算值与实验值的比较验证,菱面体单元模型的尺度与非晶态合金短程有序区的大小是吻合的,在 $15 \pm 1 \text{ \AA}$ 范围。由结论(1)得到的密度计算值与实验值相吻合,证明菱面体单元的体积以及在单元中各类原子的分布位置和个数,是符合实际的。因此,以菱面体作为非晶态合金的结构单元是比较接近非晶态合金的实际结构。

参 考 文 献

- [1] 张守国,贵金属,4(1981),40.
- [2] 张守国,物理,11(1982),2: 89—92.
- [3] 早稻田嘉夫,固体物理,10(1975),459.
- [4] Marzwell, N. I., Ph. D. Thesis, California Institute of Technology. Pasadena, 1973.
- [5] Cargill III, G. S., *J. Appl. Phys.*, 41(1970), 12.
- [6] Cargill III, G. S. & Cochrane, R. W., *J. Phys.*, C₄-269 (1974), 35.