

# Zr 基大块非晶中添加元素对非晶形成能力及耐蚀性的影响\*

张 辉<sup>1)†</sup> 张国英<sup>1)</sup> 杨 爽<sup>2)</sup> 吴 迪<sup>1)</sup> 戚克振<sup>1)</sup>

1) 沈阳师范大学物理科学与技术学院 沈阳 110034)

2) 沈阳建筑大学城市建设学院 沈阳 110167)

(2008 年 1 月 10 日收到 2008 年 7 月 30 日收到修改稿)

运用实空间递归方法研究了添加元素 Nb, Ta, Y, La 对 Zr 基非晶合金的非晶形成能力和耐腐蚀性能的影响. 用计算机编程构造了 Zr 基非晶中初始晶化相  $Zr_{25}Ni$  的原子结构模型, 用  $Zr_{25}Ni$  中的二十面体原子团簇模拟非晶中的二十面体团簇. 计算了替代二十面体中心或顶角位置原子前后 Ni, Zr 及合金元素的局域态密度、团簇中心 Ni 与近邻 Zr 原子及 Ni 与替代元素 Nb, Ta, Y, La 间的键级积分, 还计算了合金元素替代前后团簇的费米能级. 局域态密度计算结果表明: 合金元素 Cu 占据二十面体团簇中心位置, Nb, Ta, Y, La 占据二十面体团簇顶角位置. 键级积分计算结果表明: 合金元素取代 Zr 原子后, Y 使非晶形成能力上升, Nb, Ta 使非晶形成能力下降, La 对非晶形成能力影响不大. 费米能级计算结果表明: Nb, Y, La 取代 Zr 使 Zr 基非晶容易钝化, 提高了耐蚀性; Ta 对 Zr 基非晶耐蚀性影响不大. 综合合金元素对非晶形成能力和耐腐蚀性的影响, 发现 Y, La 是最有益的合金元素, 因此在 Zr 基非晶中加入少量的 Y, La 元素, 可以制备出具有较高耐腐蚀性的大块非晶.

关键词: 电子结构, Zr 基大块非晶, 非晶形成能力, 耐蚀性

PACC: 7115T, 6140, 8160

## 1. 引 言

自从非晶发现以来, 为使其优良性能得到更好的应用, 人们一直尝试制备大块的非晶材料. Zr 基非晶具有较高的非晶形成能力, 如  $ZrAlNiCu^{[1]}$ ,  $ZrTiCuNiBe$  等, 可用传统的铸造工艺在较低的冷却速率下制备. Zr 基非晶制备工艺要求严格, 如需高真空(至少  $10^{-3}$  Pa), 组分元素高纯度(Zr 的纯度大于 99.99at%, 氧含量必须小于 0.025wt%), 还要有高纯氩气作保护气体. 严格的制备工艺使得 Zr 基非晶制备成本昂贵, 限制了它的应用. 微量添加和合金化技术广泛应用于金属材料冶金领域, 以往的研究表明, 这一技术对块体金属玻璃的形成、晶化、热稳定及其他性质的改善也起到了重要的作用<sup>[2]</sup>. 如在 PdNiP 合金中添加 Cu, 可以得到迄今最高非晶形成能力的 PdNiCuP 非晶合金, 临界尺寸达 7—8 cm, 冷却速率为  $0.02 K/s^{[3]}$ . 少量的稀土添加(如 Y 等)可

提高 Zr 基、Fe 基、Mg 基和 Cu 基合金非晶形成能力, 降低工艺限制. Zhang 等<sup>[4]</sup>通过添加少量的 Y, 在低真空度下利用低纯度原材料制备出了块体  $Zr_{55}Al_{15}Ni_{10}Cu_{20}$  金属玻璃. Zr 基非晶(如  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ) 具有优异的力学性能, 屈服强度达 1.8 GPa, 且具有较高的耐蚀性<sup>[1]</sup>. 近年来对 Zr 基非晶的研究取得了很大的进展, 部分产品的应用已商品化. 研究 Zr 基非晶材料在各种环境下的腐蚀行为, 积累腐蚀数据, 对其在实际工作环境中的应用和拓宽其应用领域具有重要意义. Pang 等<sup>[5]</sup>系统地研究了 Nb 对 Zr-Al-Ni-Cu 块体非晶的非晶形成能力及腐蚀行为的影响, 发现 Nb 含量达 20at% 时还具有较高的非晶形成能力(过冷液相区  $\Delta T_x > 42 K$ ), 但随 Nb 含量的增加, 非晶的形成能力降低. Zr 基非晶在  $H_2SO_4$ , NaCl 溶液中具有优异的耐蚀性, 在浓度为 1 mol/L 的 HCl 和质量分数为 3% 的 NaCl 溶液中, Nb 含量增加可有效改善非晶的抗点蚀性能. 祖方遒等<sup>[6]</sup>研究了 Zr-Al-Ni-Cu 块体

\* 国家自然科学基金(批准号 50571071, 50671069)和辽宁省教育厅科学研究计划(批准号 2008S345, 2008511, 2007T165)资助的课题.

† E-mail: Huizhangking@sina.com

非晶在  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$  和  $\text{HCl}$  溶液中的腐蚀行为,发现块体非晶  $\text{Zr-Al-Ni-Cu}$  在酸、碱、盐溶液环境中具有优异的耐蚀性,但在浓度为  $5 \text{ mol/L}$  的  $\text{HCl}$  溶液中被严重腐蚀.说明  $\text{Zr}$  基非晶材料并不是在任何环境下都耐蚀,不同腐蚀介质对其耐蚀性有很大影响.加入适量的  $\text{Nb}$  元素,  $\text{Zr}$  基非晶抗点蚀的能力大大改善.添加少量的稀土元素能够提高非晶合金的非晶形成能力,且由于稀土元素具有大的原子尺寸能够使合金有抗氧化性和稳定性<sup>[7]</sup>.

随着对  $\text{Zr}$  基非晶合金研究的深入,急需从理论上研究组元对非晶形成能力的影响、组元对其腐蚀性能的影响以及它们之间的相互关系,以便指导实验制备出具有优异耐蚀性的大块  $\text{Zr}$  基非晶.张国英等<sup>[8]</sup>成功地应用电子理论研究了合金元素对  $\text{Zr}$  基非晶形成能力的影响,还应用电子理论研究了镁合金的腐蚀机理<sup>[9]</sup>.本文将利用电子理论研究  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$  等合金元素对  $\text{Zr}$  基非晶的非晶形成能力及耐蚀性的影响.

## 2. 模型及理论方法

$\text{Zr}$  基非晶合金( $\text{Zr}_{66.7}\text{Ni}_{33.3}$ ,  $\text{Zr-Al-Ni-Cu}$ )晶化初始相为具有面心立方( $\text{fcc}$ )结构的  $\text{Zr}_2\text{Ni}$ , 晶格常数为  $1.12 \text{ nm}$ , 含有 96 个原子<sup>[10]</sup>.  $\text{fcc-Zr}_2\text{Ni}$  结构中存在以  $\text{Zr}$  原子及  $\text{Ni}$  原子为中心的两种二十面体结构.在  $\text{Zr}$  基非晶合金中,添加少量的  $\text{Ag}$  及  $\text{Pd}$  等贵金属后,其晶化的初始析出相为准晶相,随着退火时间的延长或加热温度的升高,准晶相发生分解析出  $\text{fcc-Zr}_2\text{Ni}$  相,最终转变为稳定的晶体相<sup>[11]</sup>.理论研究表明:当二十个 Bernal 四面体发生聚集和轻微变形时导致体系的能量降低,即可产生二十面体结构,这说明在过冷液态中存在较多的这种二十面体结构.高分辨透射电子显微镜图像也显示,在金属-金属型非晶合金中,存在二十面体团簇原子组态<sup>[10]</sup>.由于二十面体是一种密堆积结构,表面能低,最初的准晶相可能就是以这种短程序为基础形核长大的.  $\text{fcc-Zr}_2\text{Ni}$  是由非晶或准晶分解而来,因此仍然保留着非晶或准晶中的二十面体团簇结构特征. Xi 等<sup>[12]</sup>研究表明,非晶中局域结构对非晶的形成和性质起着重要的作用.非晶团簇结构存在结构遗传性,基于这一结构特点,本文构建了  $\text{Zr}$  基非晶初始晶化相  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  的原子结构模型,如图 1(a)所示.选取图 1(a)中方框内部分(此长方体中包含一二十面体)用于模拟非晶中存

在的二十面体团簇.考虑合金元素对非晶形成能力和耐蚀性的影响,用  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$  取代 3 号位置的  $\text{Zr}$  原子(图 1(b)).图 1(b)中 1 号位置是  $\text{Ni}$  原子, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 号位置是  $\text{Zr}$  原子.由于是投影图, 6, 7, 12 号位置的原子在图 1(b)中被遮挡而无法显示.

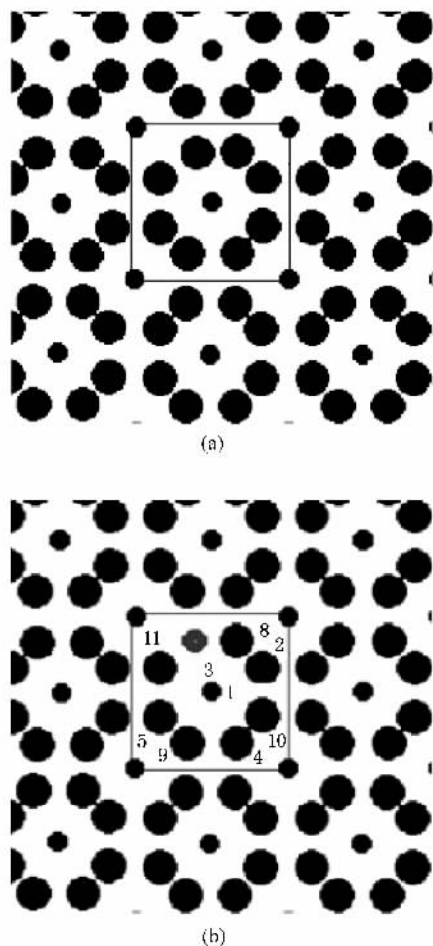


图 1 合金元素  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$  取代前后的晶化相  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  原子结构模型沿  $z$  方向的投影 (a) 取代前 (b) 取代后

本文应用实空间的递归方法<sup>[13]</sup>讨论  $\text{Zr}$  基非晶的非晶形成能力及耐腐蚀行为.此方法在化学吸附方面已经得到成功应用<sup>[14]</sup>,其基本思想是在紧束缚近似下创建物理系统的哈密顿矩阵.在计算过程中,哈密顿对角矩阵元(原子轨道自能)和普适参数取自固态表<sup>[15]</sup>,哈密顿非对角矩阵元(原子间的跃迁积分)取为 Slater-Koster 积分<sup>[16]</sup>.原子的价电子组态分别为  $\text{Zr } 5s^2 4d^2$ ,  $\text{Ni } 4s^2 3d^8$ ,  $\text{Cu } 4s^2 3d^9$ ,  $\text{Nb } 4s^2 3d^3$ ,  $\text{Ta } 6s^2 5d^3$ ,  $\text{Y } 5s^2 4d^1$ ,  $\text{La } 6s^2 6d^1$ .

在递归方法中,格点  $i$  原子的结构能  $U_i$  可表示为

$$U_i = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{\alpha i}(E) \lambda E. \quad (1)$$

体系的总结构能  $U_s$  是格点结构能  $U_i$  之和,即

$$U_s = \sum_i U_i. \quad (2)$$

(1)式中  $E$  为能量,  $n_{\alpha i}(E)$  是能量为  $E$  时  $\alpha$  轨道的局域态密度,  $E_F$  是费米能级. 体系的费米能级由下式确定:

$$Z = \sum_{\alpha i} \int_{-\infty}^{E_F} n_{\alpha i}(E) \lambda E, \quad (3)$$

式中  $Z$  为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数.

为了讨论原子间相互作用的强弱,定义原子间的键级积分<sup>[17]</sup>  $I$  为

$$I_{\alpha i \alpha' i'} = \int_{-\infty}^{E_F} -(\pi)^{-1} \text{Im} G_{\alpha i \alpha' i'}(E) \lambda E, \quad (4)$$

式中  $G$  为格林函数,  $\text{Im}G$  表示格林函数虚部. 格林函数  $G$  的非对角矩阵元可表示为其对角矩阵元的线性组合,且格林函数的对角矩阵元可由递归方法求出,

$$G_{\alpha i \alpha' i'}(E) = \frac{1}{4} (G_{\alpha i + \alpha' i'} - G_{\alpha i - \alpha' i'}). \quad (5)$$

根据体系的总结构量、状态密度、键级积分和费米能级,可以讨论添加合金元素 Nb, Ta, Y, La 对 Zr 基非晶合金非晶形成能力及耐蚀性能的影响.

### 3. 计算结果及讨论

#### 3.1. 合金元素占位

为了比较方便,本研究计算了替换前后每个原子的局域态密度(LDOS). 图 2(a)给出了添加元素 Cu, Nb, Ta, Y, La 取代非晶二十面体中心 Ni 原子时, Ni 及合金元素的 LDOS. 从图 2(a)可以看出,元素替换前后只有 Cu 原子的 LDOS 形状与 Ni 的 LDOS 类似,在低能区存在由 d 电子贡献的双峰结构,0 eV 附近的小峰是 s 轨道电子的贡献. 而 Nb, Ta, Y, La 的 LDOS 形状与 Ni 的 LDOS 相差较大,则相互取代时对周围环境影响较大,因此取代不容易实现. 这说明只有 Cu 原子在  $Zr_2Ni$  相和非晶二十面体团簇中可取代 Ni 原子形成与 Ni-Zr 类似的 Cu-Zr 的二十面体团簇结构. 图 2(b)给出了 Nb, Ta, Y, La 元素取代非晶二十面体中 Zr 原子时, Zr 及合金原子的 LDOS. 从图

2(b)可以看出,合金元素 Nb, Ta, Y, La 的 LDOS 形状与 Zr 的 LDOS 比较接近,因此 Nb, Ta, Y, La 元素在  $Zr_2Ni$  相和非晶 Ni-Zr 二十面体团簇中易占据 Zr 的位置. 下面的计算均使合金元素替位占据 Zr 的位置.

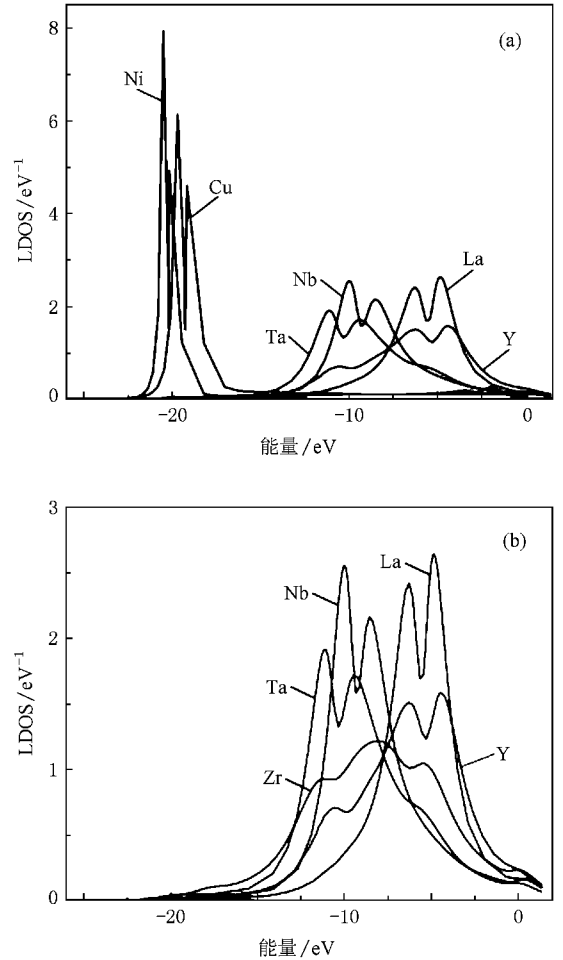


图 2 非晶二十面体中 Ni, Zr 原子被合金元素取代前后 Ni, Zr 及合金元素的 LDOS (a) 取代 Ni 前后 Ni 及合金元素 Cu, Nb, Ta, Y, La 的 LDOS (b) 取代 Zr 前后 Zr 及合金元素 Nb, Ta, Y, La 的 LDOS

#### 3.2. 合金元素对非晶形成能力的影响

利用(1)(2)和(4)式计算了元素 Nb, Ta, Y, La 取代 3 号位置的 Zr 原子后,以 Ni 为中心二十面体团簇中 Ni 与邻近 Zr (或 Nb, Ta, Y, La) 的键级积分,结果列于表 1.

从表 1 可以看出, Y 取代 Zr 原子使其与 Ni 的键级积分有所升高,说明 Y 与 Ni 的相互作用比 Ni-Zr 强. 我们用  $Zr_2Ni$  晶体相中以 Ni 原子为中心的原子团簇模拟 Zr 基非晶中二十面体原子团簇. Zr 基非晶

中析出准晶相或发生晶化时,都需要二十面体原子团簇中原子进行长程扩散.如团簇中原子间相互作用强,则原子扩散就困难,原子间相互作用弱,扩散就容易.Y 取代 Zr 原子后与 Ni 的相互作用变强,这样使 Ni 原子扩散困难,从而使非晶不容易晶化形成  $Zr_2Ni$  晶体相.非晶不易于晶化说明其非晶形成能力升高,即 Y 取代 Zr 原子后使非晶形成能力上升.我们的计算结果与文献 [4] 的实验研究相符合.另外从键级积分可以看出,Nb,Ta,La 的键级积分比 Zr-Ni 的键级积分小,说明 Nb,Ta,La 使非晶形成能力降低,其中 La 的影响不大.因此在 Zr 基非晶合金中掺入少量的 Y 元素可提高其非晶形成能力.

表 1 以 Ni 为中心二十面体原子团簇中 Ni 与近邻 3 号位置的 Zr 原子或 Nb,Ta,Y,La 的键级积分

Zr	Nb	Ta	Y	La
0.2379	0.1943	0.2047	0.3189	0.2357

### 3.3. 合金元素对非晶耐蚀性的影响

为了研究添加合金元素 Nb,Ta,Y,La 对 Zr 基非晶合金的耐蚀性能的影响,计算了以 Ni 为中心二十面体原子团簇的费米能级,所得结果列于表 2.费米能级表示电子的填充水平.费米能级越高,电子就越容易失去,表明材料化学活性大,容易被氧化,在存在含氧离子的溶液中就易于钝化,形成氧化膜.Zr 是容易钝化的元素,其表面能形成致密的氧化膜,从而具有较强的耐腐蚀性.由表 2 可知,Nb,Y,La 的费米能级比 Zr 的费米能级高,说明用 Nb,Y,La 取代 Zr 原子可使 Zr 基非晶容易钝化,提高耐蚀性.Ta 的费

米能级比 Zr 的费米能级低,它使 Zr 基非晶的钝化能力下降.结合以上键级积分的计算结果可知,Y 能够提高 Zr 基非晶的耐蚀性和非晶形成能力,La 对 Zr 基非晶材料的非晶形成能力影响不大,但对 Zr 基非晶的耐腐蚀性有较好的作用.因此,为了拓宽非晶合金的应用领域,在 Zr 基非晶合金中通过加入少量的 Y 元素,可以制备出具有较高耐腐蚀性的大块非晶材料.

表 2 合金元素取代 3 号位置的 Zr 前后,以 Ni 原子为中心的二十面体原子团簇的费米能级

	Zr	Nb	Ta	Y	La
$E_F/eV$	-9.6612	-9.6248	-9.6911	-9.6409	-9.530

## 4. 结 论

通过计算 Zr 基非晶中二十面体原子团簇的电子结构,研究了添加少量 Nb,Ta,Y,La 元素对 Zr 基非晶合金的非晶形成能力及耐腐蚀性的影响.研究表明:(1)Nb,Ta,Y,La 元素在 Zr 基非晶二十面体团簇中占据 Zr 的位置.(2)Y 取代 Zr 原子后使其与 Ni 的键级积分有所升高,说明 Y 使非晶形成能力上升,Nb,Ta,La 使非晶形成能力降低,其中 La 的影响不大.(3)Nb,Y,La 取代 Zr 原子可使 Zr 基非晶容易钝化,提高耐蚀性,而 Ta 会降低非晶的耐蚀性.

通过电子理论分析,综合合金元素对非晶形成能力和耐蚀性的影响,发现 Y,La 是最有益的合金元素,即在 Zr 基非晶中,通过加入少量的 Y,La 元素,可以制备出具有较高耐腐蚀性的大块非晶.

- [1] Inoue A,Zhang T 1996 *Mater. Trans. JIM* **37** 185
- [2] Wang W H 2007 *Prog. Mater. Sci.* **52** 540
- [3] Inoue A,Nishiyama N,Kimura H 1997 *Mater. Trans. JIM* **38** 179
- [4] Zhang Y,Pan M X,Zhao D Q,Wang R J,Wang W H 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1410
- [5] Pang S J,Zhang T,Kimura H,Asami K,Inoue A 2000 *Mater. Trans. JIM* **41** 1490
- [6] Zu F Q,Chen Z H,Tao J Y,Liu L J,Yu J,Xi Y 2004 *Trans. Nonfer. Met. Soc. China* **14** 961
- [7] Liu C T,Lu Z P 2005 *Intermetallics* **13** 415
- [8] Zhang G Y,Hu Z Q,Zhang H F 2003 *Chin. J. Mater. Res.* **17** 62 (in Chinese)[张国英,胡壮麒,张海峰 2003 材料研究学报 **17** 62]
- [9] Zhang G Y,Zhang H,Zhao Z F,Li Y C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2439 (in Chinese)[张国英,张 辉,赵子夫,李昱材 2006 物理学报 **55** 2439]
- [10] Inoue A,Takeuchi A 2002 *Mater. Trans. JIM* **43** 1892
- [11] Zhang Q S,Zhang H F,Qiu K Q 2002 *Chin. J. Mater. Res.* **16** 9
- [12] Xi X K,Li L L,Zhang B,Wang W H,Wu Y 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 095501
- [13] Haydock R 1980 *Solid State Physics* (New York: Academic) p216
- [14] Zhang H,Zhang G Y,Wang R D,Zhou Y J,Li X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5356 (in Chinese)[张 辉,张国英,王瑞丹,周永军,李 星 2005 物理学报 **54** 5356]
- [15] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p384
- [16] Slater J C,Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 1498
- [17] Liu S Y,Hu R Z,Wang C Y 1996 *Appl. Phys.* **79** 214

# Effects of additional element on the glass forming ability and corrosion resistance of bulk Zr-based amorphous alloys<sup>\*</sup>

Zhang Hui<sup>1)†</sup> Zhang Guo-Ying<sup>1)</sup> Yang Shuang<sup>2)</sup> Wu Di<sup>1)</sup> Qi Ke-Zhen<sup>1)</sup>

1 *College of Physical Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China*

2 *College of Urban Construction, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110167, China*

( Received 10 January 2008 ; revised manuscript received 30 July 2008 )

## Abstract

By using the real-space recursion method, bulk Zr-based amorphous alloys with effects of additional element Nb, Ta, Y, La on the glass forming ability and corrosion resistance were studied. The atomic structure model of primary precipitation phase  $Zr_2Ni$  in Zr-based amorphous alloys were constructed by computer programming. The icosahedron cluster in Zr-based amorphous alloys was simulated by using the icosahedral cluster in  $Zr_2Ni$  primary precipitation phase. The local density of states (LDOS) curves of Zr, Ni (before substitution) and alloying elements (after substitution) at the center or the corner of icosahedron cluster, the total bond order integral between the centered Ni atom and its nearest neighbor (Zr, Nb, Ta, Y, La) in the icosahedron cluster, and the Fermi energy levels of the icosahedron cluster (before and after alloying elements' substitution) were calculated. The LDOS calculation results showed that the Cu atom occupies the center site of the icosahedral cluster, Nb, Ta, Y, La atoms occupy the site of Zr atom at the corner in Ni-Zr icosahedral clusters. The bond order integer calculation results suggest that Y increases the glass forming ability (GFA) of Zr-base amorphous alloys, Nb and Ta decreased the GFA, and La has little influence on the GFA. The calculated Fermi energy levels suggest that Nb, Y, La make Zr-based amorphous alloys easy to be passivated and improve the Zr-based amorphous alloys corrosion resistance. Ta has little influence on the corrosion resistance of the alloys. Therefore, Y and La are most effective on improving the GFA and corrosion resistance of Zr-based amorphous alloys. By addition of small amounts of Y and La, new bulk amorphous alloys with good corrosion resistance can be prepared.

**Keywords** : electronic structure, Zr-based bulk amorphous alloys, glass forming ability, corrosion resistance

**PACC** : 7115T, 6140, 8160

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50571071, 50671069) and the Scientific Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province, China (Grant Nos. 2008S345, 2008511, 2007T165).

<sup>†</sup> E-mail: Huizhangking@sina.com