

铜基大块非晶合金添加微量元素对腐蚀行为的影响机理研究^{*}

张 辉[†] 吴 迪 张国英 肖明珠

(沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

(2009 年 4 月 23 日收到, 2009 年 6 月 1 日收到修改稿)

通过分子动力学方法模拟了 Cu-Al 合金液相, 然后模拟降温过程得到 Cu-Al 非晶合金. 通过计算机编程建立了 Cu-Al-M 非晶基体、Cu-Al-M 非晶表面及吸附 O 原子 Cu-Al-M 非晶表面原子结构模型. 利用实空间连分数方法, 研究了添加微量合金元素 Zr, Nb, Ta, V, Y, Sc 对 Cu 基大块非晶合金的腐蚀行为的影响机理. 研究发现合金元素 Zr, Nb, Ta, V, Sc 不向清洁 Cu 基非晶表面偏聚, 但除 Y 外向有氧吸附的表面偏聚, 说明有氧吸附后 Cu 基非晶表面偏聚发生逆转. 键级积分计算表明 Zr, Nb, Ta, V, Y, Sc 元素均增大与氧之间的结合力, 易形成氧化膜, 提高 Cu 基大块非晶的耐蚀性. 稀土 Y 提高 Cu 基大块非晶的耐蚀性可能是由于它向合金与氧化膜界面偏聚并提高了合金与氧化膜的结合力.

关键词: 电子结构, Cu 基大块非晶合金, 腐蚀行为

PACC: 7100, 6140, 8160

1. 引言

随着大块非晶这种新型材料被广泛应用, 科研人员一直都在关注其不同环境下的腐蚀行为. 对非晶的腐蚀行为通过实验方法, 例如电化学实验方法的研究较多, 然后根据实验现象归纳腐蚀规律. 本文则是通过电子理论研究大块非晶在添加微量元素时的腐蚀机理, 对拓展其应用具有较大意义.

影响非晶腐蚀行为的因素很多, 添加微量元素是提高大块非晶耐蚀性的有效方法^[1,2]. 有望作为结构材料的铜基大块非晶, 近年来备受材料领域的关注^[3,4]. 因此研究铜基大块非晶在不同环境下的腐蚀行为, 找到提高其耐蚀性的方法就显得尤为重要. 刘兵等人^[5]采用动电位极化和交流阻抗谱技术研究了添加微量 Mo 的 Cu 基块体非晶合金在 1 mol/L 的 H₂SO₄ 溶液中的电化学行为. 由于 Mo 的添加增加了氧离子浓度和合金的表面活性, 抑制了阴离子空位在金属/膜界面形成, 从而促使快速形成相应的氧化物. Inoue 等人^[6]将添加 Nb 等元素的 Cu 基非晶浸泡在含有氯离子的酸性溶液中, 发现表面富集 Zr, Ti

和 Nb, 以此来提高其耐腐蚀性能. 另外, 添加 Mo, Ta 元素可提高 Cu-Hf-Ti 非晶的抗腐蚀性^[7]. 添加 Sn 可使非晶合金 Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 的耐蚀性能有所改善^[8]. 添加微量 Cr 的 Cu₄₇Zr₁₁Ti₃₄Ni₈ 在酸和盐溶液中的耐腐蚀性能均远远优于不锈钢^[9]. 本文将应用电子理论研究添加微量 Zr, Nb, Ta, V, Y, Sc 等合金元素在非晶表面的偏聚行为, 从而揭示微量元素促进表面氧化物形成, 提高 Cu 基大块非晶耐蚀性机理.

2. 模型建立

Cu 基非晶合金如 Cu₅₀Zr₄₅Al₅ 或 Cu₅₀Zr₄₀Al₅M₅ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{V}, \text{Y}, \text{Sc}$) 是三元或四元非晶合金. 非晶合金构成元素属具有不同结构 (Cu, Al 为 fcc 结构, Zr, Nb 等为 bcc 或 hcp 结构), 因此构造非晶原子结构模型有些困难. 我们首先建立 Cu-Al 非晶二元非晶合金, 然后根据 Cu 基非晶合金中存在 Cu-Zr 二十面体团簇, 将 Cu-Zr(M) 二十面体团簇加到 Cu-Al 非晶中来建立 CuZrMAI 非晶原子结构模型.

^{*} 国家高科技研究发展计划(批准号: 2009AA052105), 辽宁省教育厅科学研究计划(批准号: 2008S345, 2008S11, 2007T165)资助的课题.

[†] E-mail: Huizhangking@sina.com

2.1.Cu-Al 非晶模型建立

本文通过分子动力学方法建立 Cu-Al 液态模型.分子动力学(MD)方法^[10]应用于原子核和电子所构成的多体系统,计算时忽略了量子效应和多体作用,假设所有粒子的运动都遵循经典牛顿力学规

律,并且粒子之间的相互作用满足叠加原理.首先构建晶态 $\text{Cu}_{93}\text{Al}_7$ 合金结构,总原子个数为 500 个,用 MD 方法得到 1500 K 下液态结构,然后以 100 K/次冷却速度降温.温度降至 300 K 时,双体分布函数曲线的第二个波峰处出现明显双峰,即 Cu-Al 非晶态形成,模拟结果见图 1.

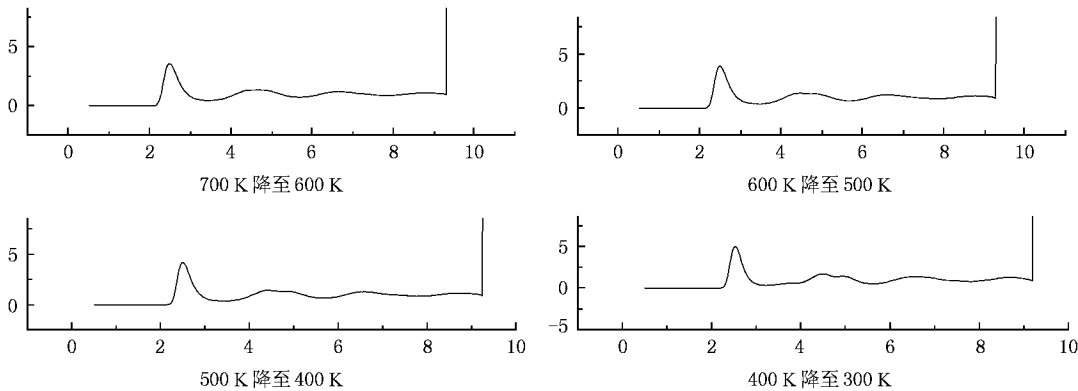


图 1 MD 方法模拟的 Cu-Al 非晶形成过程

2.2. 建立含二十面体团簇的 Cu-Zr-Al 非晶结构模型

文献[11]中提到,金属-金属型非晶合金,TEM 图像显示有二十面体团簇原子组态存在.在 Cu-Zr-Al 非晶中二十面体外接圆半径为 2.43088 Å.在分子动力学模拟的 Cu-Al 非晶模型中去除一半径为 R ($=2.43088 \text{ Å} + 1.278 \text{ Å}$ (Cu 原子半径)) $\approx 3.71 \text{ Å}$ 的球体,然后装入二十面体结构.以此方法,在非晶中

装入多个二十面体,从而得到含有以 Zr 为中心的二十面体结构的 Cu-Zr-Al 非晶模型即建立完毕.

本文在构建的非晶结构模型中,选取内部中心一个二十面体团簇作为研究对象,见图 2(a)中方框圈出区域,用此部分模拟非晶内部存在的二十面体团簇.用 Zr,Nb,Ta,V,Y,Sc 不同元素取代二十面体 2[#] 位原子,见图 2(b),以备计算替换不同的合金元素对非晶形成总能的影响.

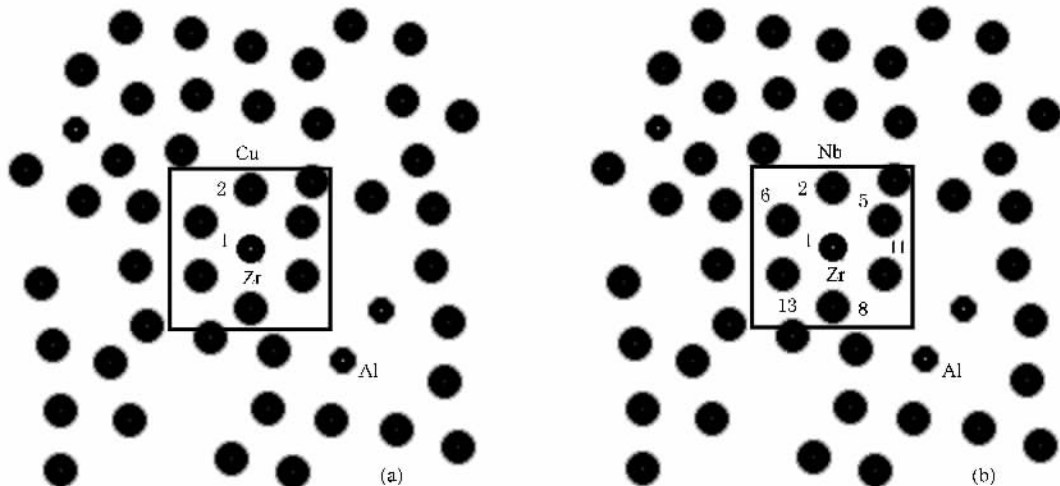


图 2 Zr,Nb,Ta,V,Y,Sc 元素取代非晶二十面体 2[#] 位原子结构模型沿 X 方向的投影 (a)Cu 基非晶初始晶化相原子结构模型 (b)Zr,Nb,Ta,V,Y,Sc 替换 2[#] Cu 后原子结构模型

2.3. 建立二十面体团簇存在于非晶表面的 Cu-Zr-M-Al-O 模型

在上述的 Cu-Zr-M-Al 模型建立的基础上,在表面再装入与中心二十面体团簇相同的二十面体见图 3(a),2# 位 Cu 原子位置正处于 Cu-Zr-M-Al 非晶模型表面.当非晶处于有氧环境时,建立有氧吸附的

Cu-Zr-Al-M-O 模型:用 Zr,Nb,Ta,V,Y,Sc 不同元素替代表面 2# Cu 原子位置,由于 2# 位的替代元素原子半径均不同,每次建立 Cu-Al-M-O 模型时,氧原子坐标都在不同位置,以 1# Zr 原子为坐标原点,氧原子半径为 0.66 Å,则氧原子坐标见表 1.建立的 Cu-Al-M-O 模型见图 3(b).

表 1 2# 为 Cu,Zr,Nb,Ta,V,Y,Sc 不同元素时,氧原子坐标位置

	Cu	Zr	Nb	Ta	V	Y	Sc
各元素原子半径/Å	1.278	1.600	1.429	1.430	1.321	1.810	1.606
氧原子 Z 轴坐标/Å	4.36888	4.69088	4.51988	4.52088	4.41188	4.90088	4.69688

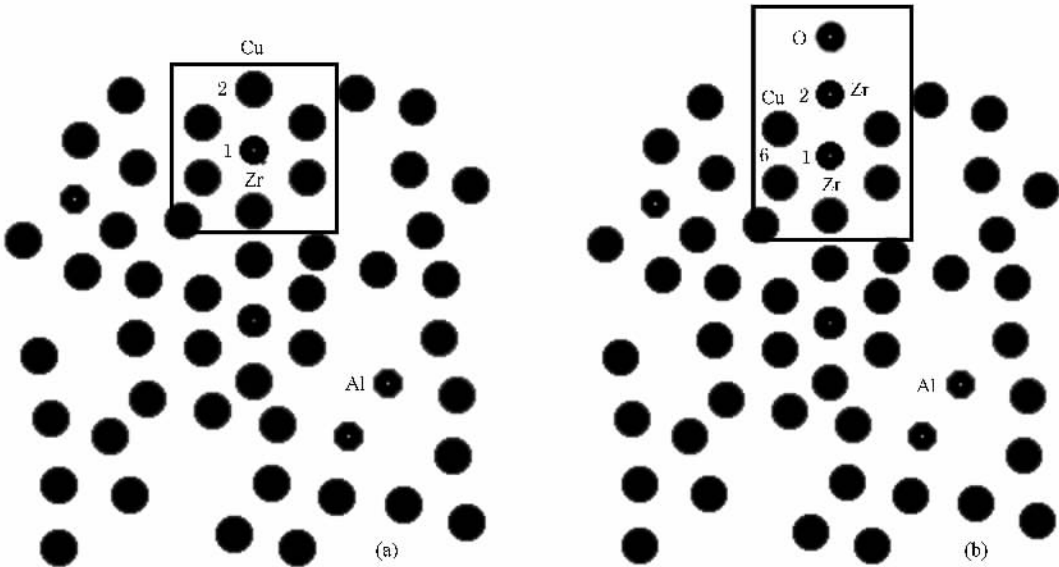


图 3 与外界氧原子接触时 Zr,Nb,Ta,V,Y,Sc 元素取代非晶表面二十面体 2# 位原子结构模型沿 X 方向的投影 (a)二十面体团簇存在于 Cu 基非晶表面模型 (b)Cu 基非晶表面有氧存在模型

3. 计算方法

实空间的连分数(Recursion)方法^[12]基本思想是:根据紧束缚近似建立哈密顿矩阵,然后把系统的哈密顿矩阵做一次么正变换,变换后的哈密顿矩阵是三对角化的.通过应用递归方法,计算添加不同微量元素非晶的总能量,以讨论合金元素对非晶腐蚀行为的影响.原子的价电子组态分别取为 Cu-4s¹3d¹⁰;Zr-5s²4d²;Al-3p¹3s²;Nb-5s¹4d⁴;Ta-6s²5d³;V-4s²3d³;Y-5s²4d¹;Sc-4s²3d¹;O-2s²2p⁴.由此定义的实空间局部格林函数为

$$G(E) = (E - H)^{-1} \tag{1}$$

则格点态密度由初态格林函数虚部求出,即

$$\rho_0 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \Phi_0 \left| \frac{1}{E - H} \right| \Phi_0 \tag{2}$$

对于任意一个格点都可以得到相应的(2)式,同时总态密度(TDOS)为各格点态密度之和,而局域态密度(LDOS)就是合金元素处的格点态密度.

在 Recursion 方法和紧束缚框架下,体系的结构能为 U_s ,可由(3)(4)式算出,

$$U_s = \sum_l U_l \tag{3}$$

$$U_l = \sum_{al} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{al}(E) dE \tag{4}$$

式中 U_l , E , $n_{al}(E)$, E_F 分别为格点的结构能、能量、能量为 E 时的局域态密度及费米能级.

我们引入近邻原子间的键级积分^[13](BOI) I ,主要是研究近邻原子间的相互作用,其中键级积分可

以通过下式计算：

$$I_{al, a'l'} = \int_{-\infty}^{E_F} -(\pi)^{-1} I_m G_{al, a'l'}(E) dE, \quad (5)$$

其中格林函数的非对角矩阵元 $G_{al, a'l'}$ 可表示为

$$G_{al, a'l'} = \frac{1}{4}(G_{al, a'a'l'} - G_{al, a'a'l'}). \quad (6)$$

体系的费米能级由下式确定：

$$Z = \sum_{al} \int_{-\infty}^{E_F} n_{al}(E) dE, \quad (7)$$

Z 为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数。

4. 计算结果与讨论

为了研究添加少量合金元素对 Cu 基大块非晶腐蚀行为的影响,引入环境敏感镶嵌能^[14]概念,其思想是合金元素在不同典型原子环境中的能量,利用它可以比较元素在不同环境中的相对稳定性,进

而讨论元素在表面的偏析情况.对于替位式合金元素,环境敏感镶嵌能 E_{SES} 可表示为

$$\begin{aligned} E_{SES} &= E^i - E^{cl} - nE_F^i + nE_F \\ &= E^i - E^{cl} - E_F^i + E_F, \end{aligned} \quad (8)$$

其中, n 为替换元素的个数,本实验只将二十面体中的 $2^\#$ 位作为替换位,故取 $n = 1$; E^i 表示将 $2^\#$ 位用 Zr, Nb, Ta, V, Y, Sc 等元素替换时计算得到的总能量; E^{cl} 表示没有替换元素时的总能量,即 $2^\#$ 位为 Cu 原子时; E_F^i 为 Zr, Nb, Ta, V, Y, Sc 元素的自能; E_F 表示 Cu 元素的自能。

4.1. 环境敏感镶嵌能与 Cu 基大块非晶的腐蚀行为

在非晶内部(图 3(b))、非晶表面(图 3(a))和吸附氧非晶表面(图 3(b))选取二十面体团簇,用添加的 Zr, Nb, Ta, V, Y, Sc 等合金元素取代二十面体 $2^\#$ 位 Cu 原子,由(8)式分别计算出合金元素引起的环境敏感镶嵌能,见表 2、表 3 和表 4。

表 2 添加元素取代非晶内部二十面体原子团簇 $2^\#$ Cu 位置的环境敏感镶嵌能

	Zr	Nb	Ta	V	Y	Sc
E^i /eV	- 5048.5156	- 5061.7144	- 5062.9268	- 5083.6128	- 5036.7021	- 5041.4219
E^{cl} /eV	- 5211.6479	- 5211.6479	- 5211.6479	- 5211.6479	- 5211.6479	- 5211.6479
E_{SES} /eV	- 17.7077	- 14.9565	- 19.7289	- 37.0249	- 16.6942	- 18.1040

表 3 添加元素取代非晶表面二十面体原子团簇 $2^\#$ Cu 位置的环境敏感镶嵌能

	Zr	Nb	Ta	V	Y	Sc
E^i /eV	- 5008.4868	- 5022.1465	- 5023.1802	- 5044.2734	- 4996.1606	- 5001.5991
E^{cl} /eV	- 5173.1445	- 5173.1445	- 5173.1445	- 5173.1445	- 5173.1445	- 5173.1445
E_{SES} /eV	- 16.1823	- 13.8920	- 18.4857	- 36.1889	- 14.6561	- 16.7846

表 4 添加元素取代吸附氧非晶表面二十面体原子团簇 $2^\#$ Cu 位置的环境敏感镶嵌能

	Zr	Nb	Ta	V	Y	Sc
E^i /eV	- 8178.7256	- 7552.8892	- 7553.8735	- 7576.8984	- 8834.7295	- 8173.2993
E^{cl} /eV	- 8342.3369	- 7702.8853	- 7702.8818	- 7703.2256	- 9012.0977	- 8342.3271
E_{SES} /eV	- 17.2287	- 14.8939	- 19.4417	- 38.7328	- 14.2718	- 19.3022

表 2 和表 3 分别给出了添加合金元素后在非晶内部和表面引起的环境敏感镶嵌能,计算结果表明,Zr, Nb, Ta, V, Y, Sc 元素替代非晶表面二十面体团簇 $2^\#$ Cu 原子,得到的环境敏感镶嵌能均增大,这说明添加元素不容易在非晶表面发生偏聚,只有 Cu 容易在表面发生偏聚.表 4 给出了吸附氧原子的非晶表面模型 $2^\#$ Cu 原子(见图 3(b))被合金元素取代引起环境敏感镶嵌能,比较表 3 和表 4,发现吸附氧

后,除 Y 元素外,添加元素 Zr, Nb, Ta, V, Sc 得到的环境敏感镶嵌能均比未吸附氧时要小,这说明有氧情况下在非晶表面添加元素是容易发生表面偏聚的,它们与外界的氧结合,容易在表面形成致密的氧化膜,从而提高非晶的腐蚀性.而 Y 取代 $2^\#$ Cu 后,其能量值略有升高,但有研究表明^[15], Fe 基高温合金中,稀土元素向合金与氧化膜界面偏聚并提高合金与氧化膜的结合力,从而提高 Fe 合金的抗氧化性。

在 Cu 基大块非晶稀土元素 Y 的添加也可能通过同样的机理提高钝化膜与非晶合金的结合 ,从而提高其耐蚀性 .

4.2. 键级积分与 Cu 基大块非晶的腐蚀行为

在图 3(b) 中 Cu 基大块非晶表面吸附氧原子时 ,添加 Zr ,Nb ,Ta ,V ,Y ,Sc 等元素取代非晶表面二十面

体团簇 2[#] 位与外界氧原子的键级积分 (见表 5) .
由表 5 给出的数据可以看出 ,添加的 Zr ,Nb ,Ta ,V ,Y ,Sc 等元素取代非晶表面二十面体团簇 2[#] 位时 ,与吸附氧原子之间的键级积分均比 Cu-O 之间的大 ,这说明添加元素与 O 形成的化学键强度大 ,在非晶表面很容易与氧结合 ,形成添加元素相应的氧化膜 ,提高 Cu 基大块非晶的耐蚀性 .

表 5 添加元素 Zr ,Nb ,Ta ,V ,Y ,Sc 原子取代在非晶表面二十面体原子团簇 2[#] 位与氧原子的键级积分

	Cu	Zr	Nb	Ta	V	Y	Sc
$\sum BOI$	0.055371	0.084417	0.093474	0.096381	0.084010	0.079109	0.074882

5. 结 论

本文结合分子动力学(MD)模拟和计算机编程构造出了含二十面体原子团簇的 Cu 基非晶及其表面(包括清洁表面和吸附氧表面)原子结构模型 .利用实空间的连分数(Recursion)方法研究了添加微量合金元素 Zr ,Nb ,Ta ,V ,Y ,Sc 对 Cu 基大块非晶合金的腐蚀行为的影响机理 ,得出以下结论 :

1. 用 Zr ,Nb ,Ta ,V ,Y ,Sc 元素替代非晶内部和表面二十面体团簇的 2[#] Cu 原子 ,它们引起的环境敏感镶嵌能均增大 ,说明添加元素不易向纯净非晶

表面发生偏聚 ,表面主要是 Cu 元素 .
2. 比较清洁非晶表面和吸附氧的表面模型 ,添加元素 Zr ,Nb ,Ta ,V ,Y ,Sc 在吸附氧的表面引起的环境敏感镶嵌能小 ,说明吸附氧时添加元素在非晶表面容易发生偏聚 ,与氧相互作用形成氧化膜 ,提高非晶的耐蚀性 .添加稀土 Y 的环境敏感镶嵌能略有增加 ,稀土 Y 提高 Cu 基大块非晶的耐蚀性可能是由于它向合金与氧化膜界面偏聚并提高了合金与氧化膜的结合力 .
3. 添加 Zr ,Nb ,Ta ,V ,Y ,Sc 等元素在非晶表面位置 ,与氧的键级积分均增大 ,易形成氧化膜 ,可使大块非晶的耐蚀性大大提高 .

[1] Asami K , Qin C L , Zhang T , Inoue A 2004 *Mater . Sci and Engin . A* **375** 235

[2] Zhang H , Zhang G Y , Yang S , Wu D , Qi K Z 2008 *Acta Phys . Sin .* **57** 7822[in Chinese][张 辉、张国英、杨 爽、吴 迪、戚克振 2008 物理学报 **57** 7822]

[3] Bao C L , Lu H , Xue Q K , Zhang X J , Cui Y D 1995 *Acta Phys . Sin .(Overseas)* **4** 268

[4] Fang Q , Wang Q , Zhao Z L , Dong Y D 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** 1292[in Chinese][方 祺、王 庆、赵哲龙、董远达 2007 物理学报 **56** 1292]

[5] Liu B , Liu L , Chen Z Y 2007 *Acta Metall . Sin .* **43** 82(in Chinese)[刘 兵、柳 林、陈振宇 2007 金属学报 **43** 82]

[6] Qin C L , Zhang W , Kimura H , Asami K , Inoue A 2004 *Mater . Trans .* **45** 1958

[7] Qin C L , Asami K , Zhang T , Zhang W , Inoue A 2003 *Mater . Trans .* **44** 1042

[8] Chen P , Qin F X , Zhang H F , Liu C S , Hu Z Q 2004 *Acta Metall . Sin .* **40** 207[in Chinese][陈 鹏、秦凤香、张海峰、刘常升、胡壮麒 2004 金属学报 **40** 207]

[9] Liu B , Liu L , Sun M , Qiu C L , Chen Q 2005 *Acta Metall . Sin .* **41** 738[in Chinese][刘 兵、柳 林、孙 民、邱春雷、谌 祺 2005 金属学报 **41** 738]

[10] Zhao J Z , Liu J , Zhao Y , Hu Z Q 2007 *Acta Phys . Sin .* **56** 443 [赵九洲、刘 俊、赵 毅、胡壮麒 2007 物理学报 **56** 443]

[11] Inoue A , Takeuchi A 2002 *Mater . Trans .* **43** 1892

[12] Haydock R 1980 *Solid State Physics* (New York : Academic Press) 216

[13] Liu S Y , Hu R Z , Wang C Y 1996 *Appl . Phys .* **79** 214

[14] Wang L G , Wang C Y 1997 *Materials Science and Engineering* **521A** 234

[15] Xin L , Li M S , Zhou L J , Li T F , Wang F H 2000 *Journal of The Chinese Rare Earth Society* **18** 229[in Chinese][辛 丽、李美栓、周龙江、李铁藩、王福会 2000 中国稀土学报 **18** 229]

Study of the influence mechanism of additional elements on the corrosion behavior of bulk Cu-based amorphous alloys^{*}

Zhang Hui[†] Wu Di Zhang Guo-Ying Xiao Ming-Zhu

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

(Received 23 April 2009 ; revised manuscript received 1 June 2009)

Abstract

The liquid state Cu-Al alloy system was simulated by using the molecular dynamics method , then Cu-Al amorphous alloy is obtained by cooling process simulation. This article firstly sets up crystalline Cu-Al alloy liquid by using the molecular dynamics. The models of Cu-Al-M bulk amorphous alloys , their clean surfaces and their surfaces with O adsorption are set up by computer programming. The influence mechanism of additional elements Zr , Nb , Ta , V , Y and Sc on the corrosion behavior of bulk Cu-based amorphous alloys are investigated by using real-place recursive method. Results show that the alloying elements do not aggregate on the clean surface of bulk Cu-based amorphous alloys , but tend to aggregate on the surface with O adsorption with the exception of Y , which indicates that the segregation of the bulk Cu-based amorphous alloy surface with O adsorption is reversed. Calculations of the total bond order integral show that additional element can interact with oxygen easily to form oxide film on the surface of Cu-based amorphous alloys , which can improve the corrosion resistance of bulk Cu-based amorphous alloys. The improvement in corrosion resistance of Cu-based metallic glass with Y addition may be due to the aggregation of Y to the interface between alloy and oxide film , which improves the adhesion.

Keywords : electronic structure , Cu-based bulk amorphous alloys , corrosion behavior

PACC : 7100 , 6140 , 8160

^{*} Project supported by the National High-Technology Research Development Plan of China (Grant No. 2009AA052105) , the Science Research Plan of Liaoning Province Education Bureau (Grant Nos. 2008S345 , 2008S11 , 2007T165).

[†] E-mail : Huizhangking@sina.com