

Invar合金的电子化学势均衡判据*

韩光[†] 孙诚 吴迪 陈伟荣

(大连大学物理科学与技术学院, 大连 116622)

(2013年10月29日收到; 2013年11月21日收到修改稿)

用二元团簇作为描述 Invar 合金的基本结构单元, 运用“团簇共振”结构模型, 建立起以某一已知二元团簇与连接原子按 $1 : x$ 比例连接, 描述 Invar 合金的电子化学势均衡判据. 给出了 Invar 合金成分的经验分子式, 即 Invar 合金成分 = [团簇]₁(连接原子)_x. 运用此判据, 解析了部分 Invar 合金成分. 发现典型的 Invar 合金实验成分与经验分子式相符合, 说明基于“团簇共振”模型的 Invar 合金的电子化学势判据很好地解释了 Invar 合金成分的形成规律.

关键词: Invar 合金, 团簇共振, 连接原子, 电子化学势

PACS: 81.05.-t, 61.05.-a, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.63.068101

1 引言

1898年法国物理学家 Guillaume 发现了一种奇妙的合金, 这种合金在磁性温度, 即居里点附近热膨胀系数显著减少, 出现所谓反常热膨胀现象, 从而可以在室温附近很宽的温度范围内, 获得很小的甚至接近零的膨胀系数^[1,2], 称其为 Invar 合金.

Invar 合金自从 19 世纪被发现以来, 人们就被它巨大的工业应用潜力和所蕴含的丰富的物理内容所吸引^[3-10], 特别是作为可控膨胀材料研究^[11-13]的基础, 使得 Invar 合金在种类、性能和应用等方面都得到了极大的发展. 多年来, 对 Invar 合金形成机理的研究虽已经取得了很多成果, 但提出的理论模型众说纷纭, Invar 合金的形成机理仍是一个待解决的问题^[14].

分析 Invar 合金的成分, 人们不难发现, Invar 合金具有特定的成分比例, 即明显的点成分特征, 如典型的 Invar 合金 Fe₆₅Ni₃₅. 这一成分特征与金属玻璃的成分特征具有明显的相似之处. 对 Invar 合金的研究表明, 与一般合金比较, Invar 合金所具有的反常特性明显地依赖于 fcc 与 bcc 结构的竞争,

这说明 Invar 合金应存在某种明显的结构特征. 因此, 研究 Invar 合金的结构特征与成分之间的关系, 对分析 Invar 合金的形成规律有重要意义.

本文基于已建立的分析金属玻璃成分的“团簇共振”结构模型^[15-19], 将其应用于 Invar 合金的成分分析, 从 Invar 合金的合金相出发, 以其第一近邻的团簇结构为骨架, 给出一种分析 Invar 合金成分的电子化学势均衡判据, 即 Invar 合金成分 = [团簇]₁(连接原子)_x.

2 合金中的团簇结构

很早人们就提出用第一近邻配位多面体团簇作为基本结构单元来描述物质的结构^[20,21]. 尽管合金相种类各异, 但它们含有的最近邻基础团簇结构种类并不多, 例如存在于 Al₂NiZr₆ 相中的 CN9-NiZr₉ 和 CN11-Ni₃Zr₉ 团簇; 存在于 Al₂Cu 相中的阿基米德反棱柱 CN10-Al₈Cu₃ 团簇等. 这些团簇结构的稳定性与拓扑密堆性相关, 最近邻团簇满足最密堆原则, 因此第一壳层相对于中心原子的原子尺寸比例决定了配位数 CN 和团簇类型. 此外, 团簇还应该满足层状生长要求, 因此小单胞的简单

* 国家自然科学基金 (批准号: 11175031) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: hanguang@dlu.edu.cn

结构难以满足要求. 目前对这方面的认识还比较分散, 仅建立在经验的基础上. 要从根本上解决这个问题, 需要在微观原子尺度上, 结合对各种合金相的结构分析和对团簇基元的空间堆垛进行深入研究, 总结出团簇生长的方式, 并通过微观原子结构模型给予诠释.

面心立方结构和体心立方结构是单质金属的主要结构类型, 可以相应定义出两种团簇, 分别是配位数为12(CN = 12)的立方八面体及配位数为14(CN = 14)的菱形十二面体. 这些团簇都可以填满空间, 呈现周期性结构. 这两种团簇也大量存在于 Invar 合金相中, 如 Fe₇₀Ni₃₀ (*W-cI2* 型结构, 基于 BCC) 和 Fe₃Pt (*AuCu₃-cP4* 型结构, 基于 FCC) 等. 根据“团簇共振”结构模型中第一近邻团簇的选取规则^[17,22,23], 在本文讨论的部分典型 Invar 合金中, 将立方八面体(CN = 12)及菱形十二面体(CN = 14)作为第一近邻团簇结构, 从实验发现的合金相中选取, 构成 Invar 合金成分式的基本结构单元.

3 球周期结构电子化学势的计算

在满足电子因素和结构因素即 $2k_F = K_P$ 条件的基础上, Häussler 等^[24] 提出了液态金属合金的球周期共振模型, 即液态金属合金满足电子相互作用 $2k_F$ (费米球半径) 和结构因素 K_{Pe} (伪布里渊区半径) Friedel 共振耦合^[25], 所形成的液态金属合金结构满足球周期结构模型. 原子的球周期半径与 Friedel^[25] 振荡波长之间的关系为

$$r_n = \left(n + \frac{1}{4}\right)\lambda_{Fr} \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

$\lambda_{Fr} = 2\pi/K_P$, 得到以某一原子为心的第一球周期半径 $r_1 = 1.25\lambda_{Fr}$. 由于在某一液态金属合金体系中任意一原子为心所形成的球周期结构是等价的, 即任意一原子为心的第一球周期半径相同, 则液态金属合金费米球波矢为

$$k_F = \frac{K_P}{2} = \frac{\pi}{\lambda_{Fr}} = \frac{1.25\pi}{r_1}, \quad (2)$$

代入方程 (1) 得到其电子化学势为

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{1.25\pi}{r_1}\right)^2 \\ &= 0.588 \times \frac{1}{r_1^2} / \text{eV}, \end{aligned} \quad (3)$$

$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$, 式中 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ (普朗克常数), $m = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 电子质量, r_1 单位为纳米 (式中取其纳米数值的大小). 对于由 $AmBn$ 组成的二元团簇, 中心原子为 A; A, B 二原子的原子半径分别为 R_A, R_B ; 则中心原子到第一壳层的平均半径为

$$r_1 = R_A + \frac{(m-1)R_A + nR_B}{m+n-1}. \quad (4)$$

本文中所涉及各单质元素的原子半径对第 III、IV 和 V 元素, 如 Al, B, Si, Sn 和 P 等, 其原子半径取共价半径, 其他金属元素均为 Goldschmidt 金属半径^[26].

4 Invar 合金的“团簇共振”模型

将我们给出的“团簇共振”模型^[19] 应用于 Invar 合金中, 其主要特征是:

1) Invar 合金结构中包含主要的局域团簇, 团簇由中心原子与第一壳层原子构成, Invar 合金成分式的分子式表示为 [团簇]₁(连接原子)_x, 即团簇加连接原子模型, 中心原子-壳层原子构成的团簇与连接原子的匹配关系为 $1 : x$, x 为连接原子的个数;

2) 通过电子和原子系统的球周期共振所形成的球周期结构将局域团簇序扩展到长程序, 团簇中心原子到第一壳层的球周期半径为 r_{cluster} , 连接原子到第一壳层的球周期半径为 r_{glue} ; $r_{\text{cluster}}, \lambda_{Fr}$, 费米波矢 k_F , 电子化学势 μ_{cluster} 之间的关系为

$$r_{\text{cluster}} = 1.25\lambda_{Fr} = 2\pi/(2k_F), \quad (5)$$

$$\mu_{\text{cluster}} = E_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m) = 0.588 / r_{\text{cluster}}^2; \quad (6)$$

3) 电子化学势均衡是指在给定的系统中, 以不同的原子为心, 第一壳层半径所确定的电子化学势处处相等, 在 Invar 合金成分式的分子式 [团簇]₁(连接原子)_x 中, 连接原子的个数 x 是通过调制主要团簇的中心原子到壳层半径所确定的电子化学势与连接原子到相同壳层半径所确定的电子化学势来得到, 即 $\mu_{\text{cluster}} = x\mu_{\text{glue}}$, 式中

$$\mu_{\text{glue}} = 0.588 / r_{\text{glue}}^2, \quad (7)$$

$$x = \mu_{\text{cluster}} / \mu_{\text{glue}} = (r_{\text{glue}} / r_{\text{cluster}})^2, \quad (8)$$

即用化学势均衡可以解决连接原子的个数问题.

应用本模型的关键在于确定代表结构特征的团簇. 本文的一般性方法是从合金相中选择第一近邻配位多面体. 而每种合金相中可能存在多种不同

类型的局域团簇结构,但不是所有存在的团簇结构都能用来构建“团簇共振”结构模型. 团簇选择要点在于代表晶体相结构特征的团簇满足: 1) 团簇之间有最低的共享度^[17]; 2) 构成团簇的每一壳层的原子球彼此相切, 堆积密度最高^[23]; 3) 构成团簇的原子体原子密度高^[22]; 4) 有连接原子.

为此, 基于“团簇共振”结构模型分析 Invar 合金成分的一般表述是: 若由 A, B 两种单质组元组成某一 Invar 合金的团簇表示为 $A_m B_n$, 中心原子为 A, 连接原子为 G, 则构成的 Invar 合金成分分子式为 $[A - A_{m-1} B_n] G_x$, 则连接原子的个数由 (8) 式确定, 其中 μ_{cluster} 和 μ_{glue} 分别由 (6) 和 (7) 式确定. 式中 r_{cluster} 和 r_{glue} 分别由下式确定, 即:

$$r_{\text{cluster}} = R_A + \frac{(m-1)R_A + nR_B}{m+n-1}, \quad (9)$$

$$r_{\text{glue}} = R_G + \frac{(m-1)R_A + nR_B}{m+n-1}. \quad (10)$$

5 Invar 合金成分解析

5.1 二元 Invar 合金

5.1.1 Fe 基 Invar 合金体系

从 $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ 二元合金相中 (晶格常数 $a = 0.2861 \text{ nm}$, $W\text{-}cI2$ 型结构), 得到 M 占位, $M = 70\%\text{Fe} + 30\%\text{Ni}$ (原子百分比), 配位数为 14 的第一近邻结构. 按 $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ 合金相中第一近邻结构的原子比例, 中心原子与其第一近邻原子构成由 15 个原子组成的 $\text{Fe}_{10.5}\text{Ni}_{4.5}$ 二元团簇, 如图 1 所示. 将 $\text{Fe}_{10.5}\text{Ni}_{4.5}$ 二元团簇加连接原子 Ni, 得到的分子式为 $[\text{Fe}_{10.5}\text{Ni}_{4.5}]_1\text{Ni}_x$. 根据原子半径的选取规则, $R_{\text{Fe}} = 0.127 \text{ nm}$, $R_{\text{Ni}} = 0.125 \text{ nm}$. 根据 (9) 式和 (10) 式, 可得 $r_{\text{cluster}} = 0.253 \text{ nm}$, $r_{\text{glue}} = 0.251 \text{ nm}$; 代入 (6) 和 (7) 式, 可得 $\mu_{\text{cluster}} = 9.186 \text{ eV}$, $\mu_{\text{glue}} = 9.333 \text{ eV}$; 代入 (8) 式, 得到连接原子的个数 $x = 0.98$. 得到 FeNi 二元 Invar 合金成分分子式为 $[\text{Fe}_{10.5}\text{Ni}_{4.5}]_1\text{Ni}_{0.98} = \text{Fe}_{65.7}\text{Ni}_{34.3}$; 与实验发现的 Invar 合金成分 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ ^[27] 基本符合, 偏差为 0.99 atom.%.

从 Fe_3Pt 二元合金相中 (晶格常数 $a = 0.3730 \text{ nm}$, $\text{AuCu}_3\text{-}cP4$ 型结构), 得到配位数为 12 的第一近邻结构. 其中 Pt 的原子占位为 $x = 0, y = 0, z = 0$; Fe 的原子占位为 $x = 0, y = 0.5, z = 0.5$. 第一近邻结构的中心原子 Fe 与其第一近邻的 8 个 Fe 原子和 4 个 Pt 原子构

成由 13 个原子组成的 Fe_9Pt_4 二元团簇, 如图 2 所示. 将 Fe_9Pt_4 二元团簇加连接原子 Fe, 得到的分子式为 $[\text{Fe}_9\text{Pt}_4]_1\text{Fe}_x$. 根据原子半径的选取规则, $R_{\text{Fe}} = 0.127 \text{ nm}$, $R_{\text{Pt}} = 0.139 \text{ nm}$. 根据 (9) 和 (10) 式, 可得 $r_{\text{cluster}} = 0.258 \text{ nm}$, $r_{\text{glue}} = 0.258 \text{ nm}$; 代入 (6) 和 (7) 式, 可得 $\mu_{\text{cluster}} = 8.834 \text{ eV}$, $\mu_{\text{glue}} = 8.834 \text{ eV}$; 代入 (8) 式, 得到连接原子的个数 $x = 1$. 得到 FePt 二元 Invar 合金成分分子式为 $[\text{Fe}_9\text{Pt}_4]_1\text{Fe}_1 = \text{Fe}_{71.4}\text{Pt}_{28.6}$; 与实验发现的 Invar 合金成分 $\text{Fe}_{72}\text{Pt}_{28}$ ^[28] 基本符合, 偏差为 0.85 atom%. 有关部分典型 Fe 基二元 Invar 合金成分分析与实验成分的比较见表 1.

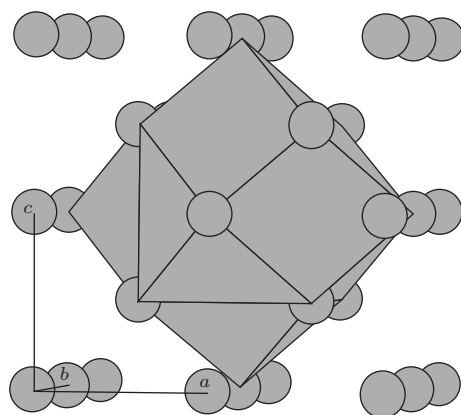


图 1 从 $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ 二元合金相中得到 M 占位的 $\text{Fe}_{10.5}\text{Ni}_{4.5}$ 二元团簇

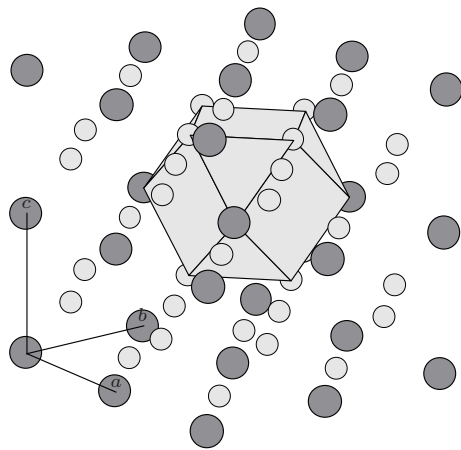


图 2 从 Fe_3Pt 二元合金相中得到的 Fe_9Pt_4 二元团簇, 小球为 Fe, 大球为 Pt

5.1.2 Mn 基 Invar 合金体系

从 MnPd 二元合金相中 (晶格常数为 $a = 0.4069 \text{ nm}$, $c = 0.3585 \text{ nm}$, $\text{AuCu-t}P4$ 型结构), 得到配位数为 12 的第一近邻结构. 其中 2 个 Mn 的原子占位分别为 $x = 0, y = 0, z = 0$ 和 $x = 0.5,$

$y = 0.5, z = 0$; 1个Pd的原子占位为 $x = 0, y = 0.5, z = 0.5$. 第一近邻结构的中心原子Mn与其第一近邻的8个Pd原子和4个Mn原子构成由13个原子组成的 Mn_5Pd_8 二元团簇, 如图3所示. 将 Mn_5Pd_8 二元团簇加连接原子Pd, 得到的分子式为 $[Mn_5Pd_8]_1Pd_x$, 根据原子半径的选取规则, $R_{Mn} = 0.126 \text{ nm}, R_{Pd} = 0.138 \text{ nm}$. 根据(9)和(10)式, 可得 $r_{cluster} = 0.260 \text{ nm}, r_{glue} = 0.272 \text{ nm}$; 代入(6)和(7)式, 可得 $\mu_{cluster} = 8.698 \text{ eV}, \mu_{glue} = 7.948 \text{ eV}$; 代入(8)式, 得到连接原子的个数 $x = 1.09$. 得到MnPd二元Invar合金成分分子式为 $[Mn_5Pd_8]_1Pd_{1.09} = Mn_{35.5}Pd_{64.5}$; 与实验发现的Invar合金成分 $Mn_{35.5}Pd_{64.5}$ ^[29]完全符合.

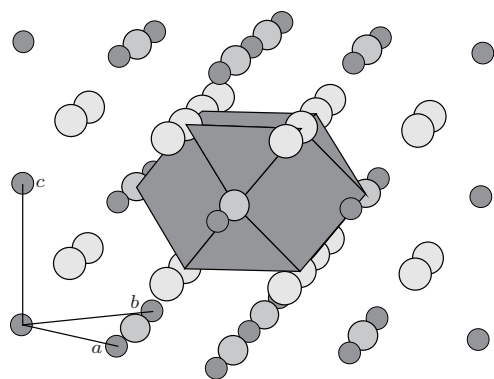


图3 MnPd二元合金相中得到的 Mn_5Pd_8 二元团簇, 小球为Mn, 大球为Pd

从 Mn_3Ge 二元合金相中(晶格常数 $a = 0.5347 \text{ nm}, c = 0.4316 \text{ nm}$, $Ni_3Sn-hP4$ 型结构), 得到Mn和Ge混合占位, 比例为 $Mn_{1-x}Ge_x, x = 0.22-0.25$ (原子百分比), 配位数为12的第一近邻结构. 按 Mn_3Ge 合金相中第一近邻结构的原子比例, 中心原子与其第一近邻原子构成由13个原子组成的变化范围为 $Mn_{9.75}Ge_{3.25}-Mn_{10.14}Ge_{2.86}$ 的二元团簇. 将变化范围为 $Mn_{9.75}Ge_{3.25}-Mn_{10.14}Ge_{2.86}$ 的二元团簇作为MnPd二元Invar合金的形成基元加连接原子Mn. 由于团簇中心原子与连接原子相同, 根据电子化学势均衡判据计算得到连接原子的个数 $x = 1$. 得到的Mn含量最低的成分式的分子式为 $[Mn_{9.75}Ge_{3.25}]_1Mn_1 = Mn_{76.8}Ge_{23.2}$; Mn含量最高的成分式的分子式为 $[Mn_{10.14}Ge_{2.86}]_1Mn_1 = Mn_{79.6}Ge_{20.4}$. 其中 $Mn_{76.8}Ge_{23.2}$ 与实验上发现的室温下热膨胀系数几乎为零的Invar合金成分 $Mn_{77}Ge_{23}$ ^[30]基本符合, 偏差为0.28 atom%.

从MnCoP三元合金相中(晶格常数为 $a = 0.59371 \text{ nm}, b = 0.34997 \text{ nm}, c = 0.67158 \text{ nm}$, $Co_2Si-oP12$ 型结构), 得到配位数为9的第一近邻结构. 其中1个Co原子的占位为 $x = 0.8575, y = 0.25, z = 0.0643$; 1个Mn原子的占位分别为 $x = 0.9721, y = 0.25, z = 0.6688$; 1个P原子的占位分别为 $x = 0.2326, y = 0.25, z = 0.1259$. 第一近邻结构的中心原子P与其第一近邻的4个Co原子和5个Mn原子构成由10个原子组成的 $P-Co_4Mn_5$ 三元团簇, 如图4所示. 若将中心原子P用Co替代, 得到由10个原子构成的 Co_5Mn_5 二元团簇. 将 Co_5Mn_5 二元团簇加连接原子Mn, 得到的分子式为 $[Co_5Mn_5]_1Mn_x$, 根据原子半径的选取规则, $R_{Mn} = 0.126 \text{ nm}, R_{Co} = 0.125 \text{ nm}$. 根据(9)和(10)式, 可得 $r_{cluster} = 0.250 \text{ nm}, r_{glue} = 0.251 \text{ nm}$; 代入(6)和(7)式, 可得 $\mu_{cluster} = 9.408 \text{ eV}, \mu_{glue} = 9.333 \text{ eV}$; 代入(8)式, 得到连接原子的个数 $x = 1.01$. 得到MnCo二元Invar合金成分分子式为 $[Co_5Mn_5]_1Mn_{1.01} = Mn_{54.6}Co_{45.4}$; 与实验发现的Invar合金成分 $Mn_{54}Co_{46}$ ^[31]基本符合, 偏差为0.85 atom%.

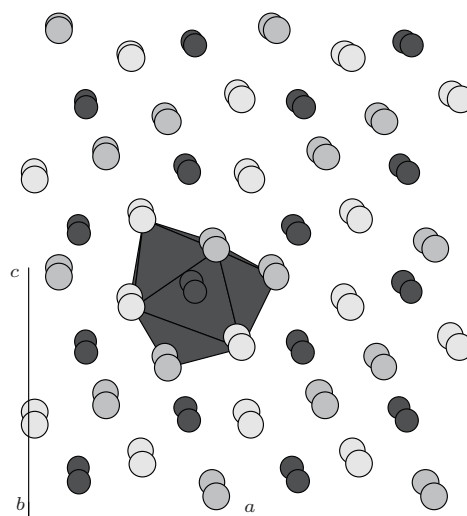


图4 MnCoP三元合金相中得到的 PCo_4Mn_5 三元团簇, 小球为P, 大球分别为Mn(浅色)和Co(深色), Co替代P后的二元团簇为 Co_5Mn_5

5.2 三元Invar合金

5.2.1 FeMnNi三元Invar合金成分解析

从 $Fe_{70}Ni_{30}$ 二元合金相中(晶格常数 $a = 0.2861 \text{ nm}, W-cI2$ 型结构), 得到M占位, $M = 70\%Fe+30\%Ni$ (原子百分比), 配位数为14第一

近邻结构. 按Fe₇₀Ni₃₀二元合金相中第一近邻结构的原子比例, 中心原子与其第一近邻原子构成由15个原子组成的Fe_{10.5}Ni_{4.5}二元团簇. 用0.5个Mn原子替代Fe_{10.5}Ni_{4.5}二元团簇中的0.5个Ni原子, 形成Fe_{10.5}Mn_{0.5}Ni₄三元团簇. 将Fe_{10.5}Mn_{0.5}Ni₄三元团簇加连接原子Ni, 得到的分子式为[Fe_{10.5}Mn_{0.5}Ni₄]₁Ni_x, 根据原子半径的选取规则, $R_{Fe} = 0.127 \text{ nm}$, $R_{Mn} =$

0.126 nm , $R_{Ni} = 0.125 \text{ nm}$. 根据(9)和(10)式, 可得 $r_{\text{cluster}} = 0.252 \text{ nm}$, $r_{\text{glue}} = 0.251 \text{ nm}$; 代入(6)和(7)式, 可得 $\mu_{\text{cluster}} = 9.259 \text{ eV}$, $\mu_{\text{glue}} = 9.333 \text{ eV}$; 代入(8)式, 得到连接原子的个数 $x = 0.99$. 得到FeMnNi三元Invar合金成分分子式为[Fe_{10.5}Mn_{0.5}Ni₄]₁Ni_{0.99}=Fe_{65.7}Mn_{3.1}Ni_{31.2}; 与实验发现的Invar合金成分Fe₆₆Mn₃Ni₃₁^[34]基本符合, 偏差为0.37 atom%.

表1 部分典型Fe基二元Invar合金成分分析及所对应的实验成分比较(用方程(8)计算连接原子个数, Δ为计算成分与实验成分的原子百分比偏差)

成分式 [cluster] ₁ G ₁	合金相	团簇	中心原子	连接原子	连接个数	原子总数	计算成分	实验成分	Δ
[Fe _{10.5} Ni _{4.5}] ₁ Ni _{0.99}	Fe ₇₀ Ni ₃₀	Fe _{10.5} Ni _{4.5}	M	Ni	0.98	16	Fe _{65.6} Ni _{34.4}	Fe ₆₅ Ni ₃₅	0.99
[Fe ₉ Pt ₄] ₁ Fe ₁	Fe ₃ Pt	Fe ₉ Pt ₄	Fe	Fe	1	14	Fe _{71.4} Pt _{28.6}	Fe ₇₂ Pt ₂₈	0.85
[Fe _{14.85} Zr _{0.15}] ₁ Zr _{1.28}	Fe ₉₉ Zr	Fe _{14.85} Zr _{0.15}	M	Zr	1.28	16	Fe _{91.2} Zr _{8.8}	Fe _{91.4} Zr _{8.6} ^[32]	0.28
[B ₂ Fe ₈] ₁ Fe ₁	BFe ₂	B ₂ Fe ₈	B	Fe	1	11	B _{18.2} Fe _{81.8}	B _x Fe _{1-x} 11 ≤ x ≤ 22 ^[33]	—
[B _{1.5} Fe _{13.5}] ₁ B ₁	B ₁₀ Fe ₉₀	B _{1.5} Fe _{13.5}	M	B	1	16	B _{15.6} Fe _{84.4}	B _x Fe _{1-x} 11 ≤ x ≤ 22 ^[33]	—

5.2.2 FeNiC三元Invar合金成分解析

从Fe₇₅Ni₂₅二元合金相中(晶格常数 $a = 0.3575 \text{ nm}$, Cu-cF4型结构), 得到M占位, $M = 75\%Fe + 25\%Ni$ (原子百分比), 配位数为12第一近邻结构. 按Fe₇₅Ni₂₅二元合金相中第一近邻结构的原子比例, 中心原子与其第一近邻原子构成由13个原子组成的Fe_{9.75}Ni_{3.25}二元团簇. 用0.42个C原子替代Fe_{9.75}Ni_{3.25}二元团簇中的0.42个Ni原子, 形成Fe_{9.75}Ni_{2.83}C_{0.42}三元团簇. 将Fe_{9.75}Ni_{2.83}C_{0.42}三元团簇加连接原子Ni, 得到的分子式为[Fe_{9.75}Ni_{2.83}C_{0.42}]₁Ni_x, 根据原子半径的选取规则, $R_{Fe} = 0.127 \text{ nm}$, $R_{Ni} = 0.125 \text{ nm}$, $R_C = 0.077 \text{ nm}$. 根据(9)和(10)式, 可得 $r_{\text{cluster}} = 0.250 \text{ nm}$, $r_{\text{glue}} = 0.250 \text{ nm}$; 代入(6)和(7)式, 可得 $\mu_{\text{cluster}} = 9.408 \text{ eV}$, $\mu_{\text{glue}} = 9.408 \text{ eV}$; 代入(8)式, 得到连接原子的个数 $x = 1$. 得到FeNiC三元Invar合金成分分子式为[Fe_{9.75}Ni_{2.83}C_{0.42}]₁Ni₁=Fe_{69.6}Ni_{27.4}C₃; 与实验发现的Invar合金成分Fe₆₉Ni₂₈C₃^[35]基本符合, 偏差为0.85 atom%.

6 结 论

通过对典型Invar合金成分的解析, 运用“团簇共振”结构模型的电子化学势均衡判据, 给出了Invar合金成分=[团簇]₁(连接原子)_x. 计算成分与

实验成分基本符合, 说明基于“团簇共振”结构模型的电子化学势均衡判据很好地解释了Invar合金成分的形成规律.

本文给出的基础团簇均来自于实验得到的合金相. 在所分析的二元和三元Invar合金体系中, 连接原子的选取均与构成团簇的某一组元相同; 由于构成团簇的某一组元被第三组元所替代, 因而形成三元Invar合金. 在本文中, 连接原子的选取和组成团簇原子中的部分原子的替代及替代比例有任意性, 说明Invar合金成分=[团簇]₁(连接原子)_x中, 对于某种基础团簇如何选择连接原子的物理机制和团簇中的部分原子的替代及替代原子的比例的物理机制还有待于进一步研究.

参考文献

- [1] Salvador J R, Guo F, Hogan T, Kanatzidis M G 2003 *Nature* **425** 702
- [2] Dai W 2004 *Physics* **33** 358 (in Chinese) [戴闻 2004 物理 **33** 358]
- [3] Vinogradov A, Hashimoto S, Kopylov V I 2003 *Mater. Sci. Engineer. A* **355** 277
- [4] Harner L L 1997 *Adv. Mater. Process.* **151** 31
- [5] Huang Z G, Wang J P 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 1842 (in Chinese)[黄志高, 王建平 1990 物理学报 **39** 1842]
- [6] Jin M Z, Yu E H, Sun S Z 1983 *Acta Phys. Sin.* **32** 947 (in Chinese)[金明芝, 于恩华, 孙绍周 1983 物理学报 **32** 947]

- [7] Liu F S, Chen X P, Xie H X, Ao W Q, Li J Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3350 (in Chinese)[刘福生, 陈贤鹏, 谢华兴, 敖伟琴, 李均钦 2010 物理学报 **59** 3350]
- [8] Yuan H L, Yuan B H, Li F, Liang E J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 226502 (in Chinese)[袁焕丽, 袁保合, 李芳, 梁二军 2012 物理学报 **61** 226502]
- [9] Zhou T T, Huang F L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 246501 (in Chinese)[周婷婷, 黄风雷 2012 物理学报 **61** 246501]
- [10] Takenaka K 2012 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13** 013001
- [11] Tong P, Wang B S, Sun Y P 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067501
- [12] Li Q J, Yuan B H, Song W B, Liang E J, Yuan B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 046501
- [13] Wu M M, Peng J, Zu Y, Liu R D, Hu Z B, Liu Y T, Chen D F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 116102
- [14] Dai W 2000 *Physics* **29** 63 (in Chinese) [戴闻 2000 物理 **29** 63]
- [15] Xia J H, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong C 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 1019071
- [16] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Lin Z, Zhang X F, Dong C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 378 (in Chinese)[王清, 羌建兵, 王英敏, 夏俊海, 林哲, 张新房, 董闯 2006 物理学报 **55** 378]
- [17] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G, Li Y H, Wu J, Xia J H 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 273
- [18] Han G, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Xia J H, Zhu C L, Quan S G, Dong C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 036402 (in Chinese)[韩光, 羌建兵, 王清, 王英敏, 夏俊海, 朱春雷, 全世光, 董闯 2012 物理学报 **61** 036402]
- [19] Han G, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Zhu C L, Quan S G, Dong C, Häussler P 2011 *Phil. Mag.* **91** 2404
- [20] Bernal J D 1959 *Nature* **183** 141
- [21] Mackay A L, Finney J L 1973 *J. Appl. Cryst.* **6** 284
- [22] Chen J X, Qiang J B, Wang Q, Dong C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 046102 (in Chinese)[陈季香, 羌建兵, 王清, 董闯 2012 物理学报 **61** 046102]
- [23] Luo L J, Wu J, Wang Q, Wang Y M, Han G, Dong C 2010 *Phil. Mag.* **90** 3961
- [24] Häussler P, Nowak H, Bhuiyan M, Barzola Q J 2002 *Physica B* **316-317** 489
- [25] Friedel J 1958 *Nuovo Cimento* **7** 287
- [26] Birch F 1996 *Hand Book of Physics Constants* **97** 107
- [27] Jellinghaus W, Andrès M P 1960 *Ann. Phys.* **5** 187
- [28] Belov K P, Svirina E P 1966 *Sov. Phys. Solid State* **8** 967
- [29] Saito H, Fukamichi K 1971 *Trans. JIM* **12** 68
- [30] Masumoto H, Kikuchi M, Nakayama T 1983 *Trans. JIM* **24** 42
- [31] McCain W S, Maringer R E 1965 *Battelle Memorials Inst. DMIC Memorandum* 207
- [32] Fukamichi K, Hiroyoshi H 1985 *Sci. Rep. RITU A* **32** 154
- [33] Hiroyoshi H, Fukamichi K, Kikuchi M, Hoshi A, Masumoto T 1999 *Phys. Lett. A* **65** 163
- [34] Shiga M 1967 *J. Phys. Soc. Japan* **22** 539
- [35] Sohmlura T, Fujita F, Okuhata M 1979 *J. Phys. Colloques* **40** C2-207

Electrochemical potential equilibrium criterion of Invar alloy*

Han Guang[†] Sun Cheng Wu Di Chen Wei-Rong

(College of Physics, Dalian University, Dalian 116622, China)

(Received 29 October 2013; revised manuscript received 21 November 2013)

Abstract

In this paper, Invar alloy composition is described by using binary cluster as basic structural unit. We use “cluster resonance” structure model and establish the connection of a known binary clusters with atoms by an atomic ratio of $1 : x$ to describe Invar alloy component empirical criterion. Invar alloy composition formula is given, that is, Invar alloy component=[clusters]₁ (glue atom)_x. Using this criterion, some of Invar alloy compositions are calculated, and it is confirmed that the experimentally determined typical Invar alloy compositions are in good agreement with the compositions calculated from the formula. This shows that the formation of the rule of the Invar alloy composition is well explained by the composition formulae criterion.

Keywords: Invar alloys, cluster resonance, glue atom, electrochemical potentials

PACS: 81.05.-t, 61.05.-a, 61.46.Bc

DOI: [10.7498/aps.63.068101](https://doi.org/10.7498/aps.63.068101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11175031).

† Corresponding author. E-mail: hanguang@dlu.edu.cn