

面心立方固溶体合金的团簇加连接原子几何模型及典型工业合金成分解析

洪海莲 董闯 王清 张宇 耿遥祥

Cluster-plus-glue-atom model of FCC solid solutions and composition explanation of typical industrial alloys

Hong Hai-Lian Dong Chuang Wang Qing Zhang Yu Geng Yao-Xiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 036101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.036101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于 GaSb/CdS 薄膜热光伏电池的器件设计

Device design of GaSb/CdS thin film thermal photovoltaic solar cells

物理学报.2015, 64(9): 096102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.096102>

液氮冲击中铟化铋焦平面探测器形变研究

Deformation modeling of InSb IRFPAs under liquid nitrogen shock

物理学报.2014, 63(15): 156101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.156101>

纯铜 [0 1 1] 倾侧型非共格 γ_3 晶界结构稳定性分子动力学模拟研究

Molecular dynamics simulation on the structural stability of [0 1 1] tilt incoherent γ_3 grain boundaries in pure copper

物理学报.2013, 62(15): 156102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.156102>

InSb 面阵探测器法线方向力学参数选取研究

Mechanical parameters selection in InSb focal plane array detector normal direction

物理学报.2012, 61(22): 226103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.226103>

羟基碳纳米管吸附 SF_6 放电分解组分的 DFT 计算

DFT calculations on the adsorption of component SF_6 decomposed under partial discharge onto carbon nanotubes modified by -OH

物理学报.2012, 61(15): 156101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.156101>

面心立方固溶体合金的团簇加连接原子几何模型 及典型工业合金成分解析*

洪海莲¹⁾²⁾ 董闯^{1)†} 王清¹⁾ 张宇¹⁾ 耿遥祥¹⁾

1) (大连理工大学材料与工程学院, 大连 116024)

2) (三明学院机电工程学院, 三明 365004)

(2015年6月26日收到; 2015年10月19日收到修改稿)

工业合金牌号的成分选择体现了固溶体合金的化学短程有序结构, 满足由最近邻两层原子组成的“团簇加连接原子”模型, 例如对于置换型面心立方固溶体 Cu-Zn, 其合金牌号成分可以表述为 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_{1-6}$ 和 $[\text{Zn-Cu}_{12}](\text{Cu}, \text{Zn})_6$, 其中方括号内为第一近邻配位多面体团簇. 基于此, 本文赋予团簇式以具体原子结构的含义, 对置换型面心立方固溶体结构中团簇的可能存在形式进行了穷尽, 得出团簇式所对应的所有“团簇加连接原子”结构单元模型, 给出团簇和连接原子之间的比例和空间排列的所有可能, 并对 Cu-Zn 和 Cu-Ni 合金常用牌号对应的团簇式给出了三维结构模型, 进一步验证了前期关于合金团簇式解析的正确性. 用这些模型中原子化学序描述合金的成分, 赋予团簇式以具体的原子结构意义, 为进一步开发新的合金提供了理论依据.

关键词: 面心立方固溶体, 团簇加连接原子模型, 几何结构模型, 合金成分设计

PACS: 61.43.Bn, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.65.036101

1 引言

固溶体是工程合金的基本结构, 在某种组元作为溶剂的基体上, 通过溶入适量的合金化溶质来改善合金的综合性能^[1]. 显然, 合金化元素的种类和加入量取决于使役要求和合金的稳定性, 这是因为高结构稳定性的合金易于制备, 使役寿命长, 并且合金性能优异, 如高耐蚀性、高硬度、高强度. 虽然工程合金的牌号落在固溶度区间很窄的成分上, 但是至今仍然不知道工业牌号选取的原则. 合金成分的选择仍然需要通过大量的实验和不断的测试方法来选取. 通常情况下, 合金的成分和合金的性质之间没有必然的联系. 又由于工业合金的制备过程较复杂, 如固溶处理和热处理等, 这可能给合金带来新的结构变化, 因此, 很难从固溶体结构来制定合金成分的选取规则. 但是, 有研究发现固溶

体合金的性能和固溶体的结构之间存在必然的联系^[2,3].

值得注意的是, 有很多工业合金的制造过程都要经过高温热处理过程, 而最后的结构来源于高温单相状态. 这些高温状态下相结构的稳定性决定了合金的室温结构和最终的性能. 最好的例子就是不锈钢^[4,5], 如奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢, 珠光体不锈钢等, 都来自于不同的稳定的奥氏体稳定性. 因此, 无论最终组织呈何种状态, 都可视为源自单相固溶体的化学短程有序结构(长程有序拓扑位置上的原子排列方式). 从这个意义上讲, 选取不同的制造过程就是为了使母体固溶体结构在原有的化学短程序的基础上发生适当的改变, 例如不同程度的结构缺陷和相变等. 如果引入单相合金的近程有序结构, 合金的成分设计将变得简单化, 成分与母相的近程有序结构的稳定性有着很直接的关系.

合金成分设计要解决的关键问题是要确保合

* 国家自然科学基金(批准号: 11174044)和福建省教育厅 A 类项目(批准号: JA12306)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dong@dlut.edu.cn

金的高稳定性结构. 原子间化学相互作用决定合金结构的稳定性. Gorsky^[6]提出 Bragg-Williams-Gorsky (BWG) 近似理论, 指出利用近邻和次近邻相互作用近似模型的计算结果在多个合金体系的各种机械性能测试的实验值都比较相符. 近年来也有一些人把次近邻相互作用考虑进去, Wunsch 和 Watchtel^[7]运用 BWG 近似模型得到的结果与磁化率测量结果一致. Au-Cu-Al- 的有序化转变温度与实验也符合得非常好^[8], Au-Cu 与 Cu-Al 的有效作用能的计算结果与文献符合得很好. 龚伦训^[9]发现在仅考虑近邻相互作用的晶格波不能得到满意的结果, 而计入次近邻相互作用后, 晶格波频率的数值解更符合群论和实验值. 陈志远和戴国田^[10]发现在长程无序的结构中, 原子间库仑作用较弱, 对合金性能贡献最大的是最近邻和次近邻原子的相互作用.

但是, 定量描述近程有序结构始终是一个学术界的难题. 目前通用的是 Cowley^[11]短程有序参数 $\alpha = 1 - P_n^{BA}/x_A$, 其中, P_n^{BA} 为固溶体合金中 B 原子周围出现 A 原子的概率, x_A 为固溶体中 A 原子的摩尔分数, x_B 为固溶体中 B 原子的摩尔分数, 其中 $x_A + x_B = 1$. 当 $n = 0$ 时, A 和 B 原子为无序分布状态; 当 $\alpha < 0$ 时, A 和 B 异类近邻, 对应于 A 和 B 负混合焓; 当 $\alpha > 0$ 时, A 和 B 同类原子偏聚状态, 对应于 A 和 B 正混合焓. 尽管溶剂原子的排列有其相应的近程有序特性, 但是, 由于成分公式只体现合金的平均成分, 以至到目前为止, 仍然没有一个清晰的结构单元模型来描述固溶体使其合金成分的选取有矩可循.

在我们课题组前期的工作中, 从合金的近程有序结构出发, 深入分析了多组元复杂准晶、非晶、固溶体合金的成分规律和结构特征, 提出了基于原子近邻和次近邻原子占位的“团簇加连接原子”结构模型^[12,13], 该模型将合金的结构分为两部分: 第一部分为团簇, 其结构为与溶剂原子成负混合焓的溶质原子占据心部, 溶剂原子占据最近邻的壳层位置, 组成以溶剂原子为第一近邻配位多面体, 即团簇; 第二部分为连接原子, 团簇之间靠连接原子搭接. 团簇与团簇之间为相对弱的交互作用. 再通过团簇单元和连接原子这种结构通过高度无序密排堆垛, 形成各种各样的合金材料. 团簇模型给出一个简化的成分式, 为 [团簇](连接原子)_x, 即由一个团簇和 x 个连接原子构成. 该模型不仅表示了合金

相的成分而且包含了重要的结构信息, 适用于所有存在短程有序的各种合金材料, 包括固溶体合金. 例如, 对于铁白铜, 通过引入与 Fe 和 Cu 兼容的 Ni 可以把与 Cu 几乎不互溶的 Fe 引入到 Cu 基体中, 理想情况下, 形成被 Ni 包围的彼此孤立的 FeNi₁₂ 近邻团簇, 分散在作为连接原子的 Cu 基体中, 避免了非互溶元素 Cu 和 Fe 的近邻, 构成“团簇加连接原子”结构模型, 团簇成分式为 [FeNi₁₂]Cu_x. 实验证实, 当 Fe/Ni 的比例为 1/12 时, Fe 在白铜基体中的稳定性最高, 并且耐蚀性最高^[14]. Robertson 等^[15]也证实了在 FeNi 二元合金体系中, Fe-Ni 原子对比 Fe-Fe 和 Ni-Ni 原子对更近邻.

我们近期的研究指出^[16], 常用工业合金牌号成分是理想的短程有序结构单元的体现, 可用“团簇加连接原子”模型来描述, 在置换型面心立方固溶体中, 该模型给出第一近邻团簇和第二近邻的连接原子的配比关系, 例如对于置换型面心立方固溶体 Cu-Zn, 其合金牌号成分可以表述为 [Zn-Cu₁₂]Zn₁₋₆ 和 [Zn-Cu₁₂](Cu, Zn)₆, 其中方括号内为第一近邻配位多面体团簇, 这些成分式可以解释几乎常用的合金牌号, 说明合金成分的选择的确存在化学近程序的理论依据. 但前面的研究并没有对具体的团簇堆垛方式予以说明, 对团簇式的认知仅停留在团簇式本身满足团簇和连接原子的配比关系为整数, 并没有赋予其物理结构上的意义. 本文在前期基于两种合金的研究基础上, 对置换型面心立方固溶体结构中团簇的可能存在形式进行了穷尽, 给出团簇和连接原子之间的比例和空间排列的所有可能.

2 固溶体结构特征及其团簇模型

在 FCC 固溶体结构中, 原子最近邻的配位多面体构成了配位数为 12 的立方八面体 (cuboctahedron) 团簇, 由于固溶体存在短程有序和长程无序, 导致团簇以非周期的形式进行堆垛. 这样就无法精确描述固溶体的结构状态. 为了更好地描述固溶体结构中这些立方八面体团簇的近邻占位情况, 提出了近程范围内团簇的周期堆垛模型^[16]. 该模型的建立遵循以下条件.

1) 壳层原子的近邻约束条件: 当 Cowley 参数为正时, 同类原子近邻, Cowley 参数为负时, 异类原子近邻.

例如, 对于二元 A-B 高溶质固溶体而言, 当溶质原子和溶剂原子的混合焓为负, 异类键的结合导致合金系统的自由能降低, 异类原子键的结合力更强, 这与 Cowley 参数的表达结果 $\alpha_{110} < 0$ 一致, 团簇由异类原子构成. 如中心溶质原子为 A, 第一近邻倾向于异类溶剂 B 原子近邻, 形成立方八面体团簇 A-B₁₂, 而 $\alpha_{200} > 0$, 表示第二近邻倾向于同类 A 原子近邻, 团簇式可表达为 [A-B₁₂]A_x; 当两种原子的混合焓为正值时, 异类原子键相互排斥, 这导致同类原子键的结合力更强, 团簇由同类原子形成. 同理, 从 Cowley 参数 $\alpha_{110} > 0$ 也可以得到第一近邻为同类原子近邻的结果, 因此, 若中心溶质原子为 A, 第一近邻倾向于同类 A 原子近邻, 形成立方八面体团簇 A-A₁₂, 而 $\alpha_{200} < 0$, 该结果表明第二近邻倾向于异类 B 原子近邻, 团簇式可表达为 [A-A₁₂]B_x.

对于真实合金, 正如中子衍射实验测得的近程有序参量所显示的, 近邻原子不可能是单一原子, 次近邻也不可能是另外一种单一的原子, 而“团簇加连接原子”模型的近邻和次近邻原子都为单一的一种原子, 这是将这两个壳层的原子按照理想相互作用机理进行互换后的一种理想化模型, 是完全近程有序化的结果, 这种互换不对合金整体成分产生影响. 在这个成分下, 合金具有高结构稳定性.

2) 近程有序约束条件: 团簇彼此孤立存在.

图 1 表示 FCC 结构中三种团簇的近邻状态, 图 1(a) 为两个团簇在不共享壳层原子基础上的最近邻排列情况, 近邻团簇中心的相对位置向量为 $(3, 1, 0) \times a/2$, 其中 a 为点阵常数; 图 1(c) 为相邻团簇共享壳层原子的排列情况, 此时, 团簇中心的相对位置向量为 $(2, 2, 0) \times a/2$, 为了避免以团簇为代表的最近邻近程有序扩展为类似于 A-B-A-B-A-B 的长程有序, 要求团簇不能共享壳层原子, 彼此孤立存在, 团簇中心的相对位置向量最小值则为 $(3, 1, 0) \times a/2$.

3) 团簇间相互作用条件: 团簇之间的最远距离为容纳一个连接原子.

图 1(b) 为两个团簇中间有一个连接原子的排列情况, 团簇相对位置向量为 $(4, 0, 0) \times a/2$. 为确保团簇间存在较强的相互作用, 团簇距离被限定为不能超过该距离, 如果团簇间的距离太大, 团簇与团簇的相互作用减弱, 导致连接原子的位置有多种可能性, 降低团簇的稳定分布. 本文因此选择了从

最近的 $(3, 1, 0) \times a/2$ 到比一个连接原子间隔更长的 $(4, 1, 1) \times a/2 = (3, 3, 0) \times a/2$ 的六个团簇相对位置向量, 包括 $(3, 1, 0) \times a/2$, $(2, 2, 2) \times a/2$, $(3, 2, 1) \times a/2$, $(4, 0, 0) \times a/2$, $(4, 1, 1) \times a/2$, $(3, 3, 0) \times a/2$.

4) 长程有序约束条件: 团簇分布均匀.

不允许局部区域过密而另一区域过疏的情况, 未填满的 FCC 点阵位置, 由连接原子填充, 团簇均匀地被连接原子隔开.

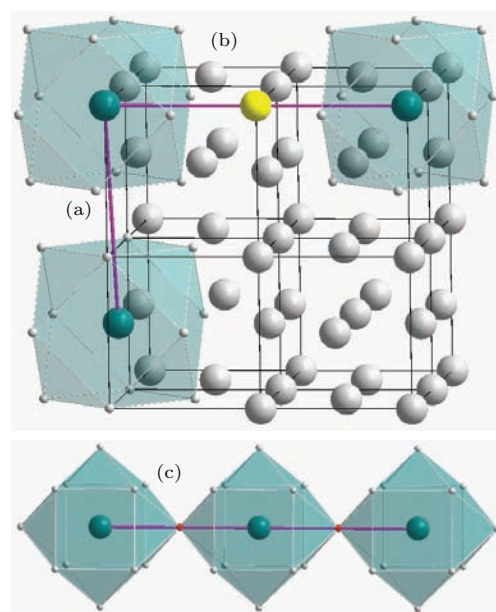


图 1 (网刊彩色) 团簇的近邻排列方式, 或为彼此孤立 ((a), (b)), 或为相互搭接 (c)

Fig. 1. (color online) Nearest neighbor arrangements of cuboctahedral clusters, either isolated (a), (b) or overlapped (c).

由以上条件可以看出, 团簇是固溶体短程有序结构的主要特征. 团簇分布的均匀性必然导致构成团簇中心的溶质原子的分布也是均匀的, 这是该模型的量子化特征, 是固溶体结构的核心特征, 该特性会导致只有在特定的成分才存在特殊用途的工程合金, 偏离该成分, 合金的性能严重下降.

最后需要再次明确的是, 在上述团簇排列构型中, 即使假设了团簇周期堆垛, 实质上该模型反映的是团簇近邻排列特征, 可视为真实合金中长程无序团簇排列结构的平均结构.

3 FCC 固溶体团簇的点阵占位

为了从近程和长程两个层次解析固溶体的材料结构, 本文试图从三维结构来构建团簇的排列情况. 团簇在空间的堆垛存在最小重复单元, 我们称

其为团簇单胞, 与晶胞相同, 团簇单胞也呈平行六面体形状, 团簇位于八个顶点, 单胞内包含一个团簇, 其中连接原子位于团簇单胞内, 填充了团簇之间的空隙位置. 单胞是表达团簇加连接原子模型的直观几何表象模型, 给出了团簇与连接原子的个数比例, 由于团簇单胞内只包含一个团簇, 若在连接原子个数已知的情况下, 针对给定点阵常数的面心立方固溶体合金, 可以得到构成单胞的平行六面体的体积, 而单胞的体积又可以通过组成单胞的三个

基矢求得, 因此, 只需对上述六个矢量的组合进行穷举, 即可找出特定团簇与连接原子个数比例前提下的所有单胞基矢的组合.

用 matlab 编程软件, 对上述六种矢量穷尽连接原子个数 $x = 0-7$ 的所有单胞基矢, 可以得到矢量 $\mathbf{OA}$, $\mathbf{OB}$, $\mathbf{OC}$ 和矢量间夹角 α , β , γ 等点阵参数 (其中 α 为 $\mathbf{OA}$ 和 $\mathbf{OB}$ 之间的夹角, β 为 $\mathbf{OB}$ 和 $\mathbf{OC}$ 之间的夹角, γ 为 $\mathbf{OC}$ 和 $\mathbf{OA}$ 之间的夹角, a 为点阵参数).

表 1 按照连接原子个数 x 排序的团簇单胞构型, 一个 x 可能对应于多种构型, 其次序号置于其后括号内
Table 1. Configurations of cluster unit cells arranged in the sequence of the number of glue atoms x . In cases of multiple configurations corresponding to an x , whose sequence is shown in the brackets.

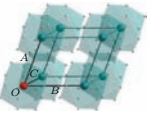
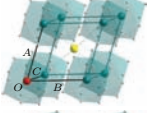
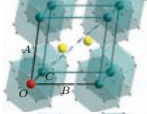
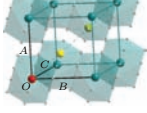
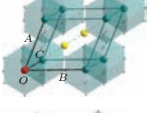
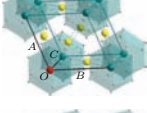
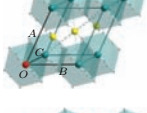
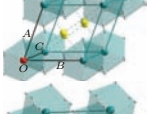
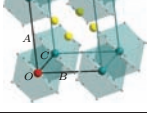
x	单胞	基矢 $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ (单位 $a/2$)	基矢长度 $ \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} $ (单位 $a/2$)	基矢夹角 α, β, γ
0		$(0, -3, 1)$ $(-3, -1, 0)$ $(-1, 0, -3)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{10}$	72.542° 72.542° 107.458°
1		$(0, -3, 1)$ $(-3, -1, 0)$ $(-1, 0, -3)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{10}$	72.542° 72.542° 72.542°
2(1)		$(-1, 3, 0)$ $(-1, 0, -3)$ $(-3, -1, 0)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{10}$	90.000° 72.542° 84.261°
2(2)		$(-3, -1, 0)$ $(-1, 3, 0)$ $(-2, 1, -3)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{14}$	90.000° 65.003° 65.003°
2(3)		$(-3, -1, 0)$ $(-2, 2, -2)$ $(0, -1, -3)$	$\sqrt{10}, \sqrt{12}, \sqrt{10}$	68.583° 68.583° 84.261°
3(1)		$(-2, -2, -2)$ $(-2, -2, -2)$ $(-2, 2, -2)$	$\sqrt{12}, \sqrt{12}, \sqrt{12}$	70.529° 109.471° 70.529°
3(2)		$(-3, -1, 0)$ $(-1, 0, -3)$ $(-2, 3, -1)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{14}$	72.542° 65.003° 75.313°
3(3)		$(-3, -1, 0)$ $(-2, 2, -2)$ $(-2, 2, 2)$	$\sqrt{10}, \sqrt{12}, \sqrt{12}$	68.583° 70.529° 68.583°
4(1)		$(-3, -1, 0)$ $(-1, 0, -3)$ $(-2, 3, 1)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{14}$	72.542° 94.848° 75.313°

表 1 续

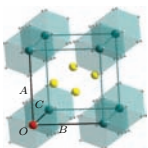
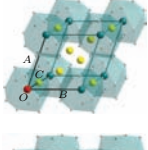
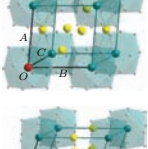
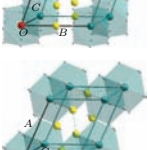
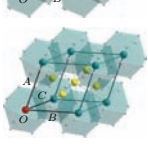
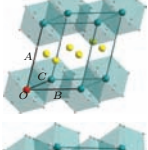
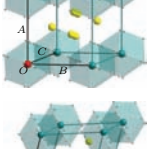
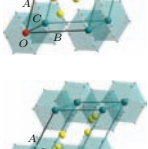
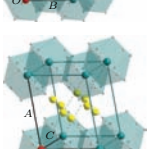
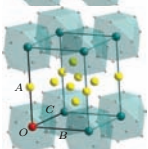
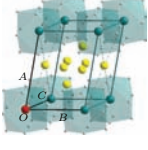
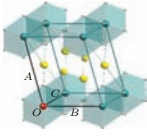
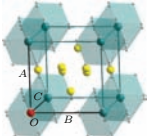
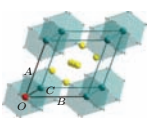
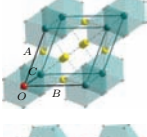
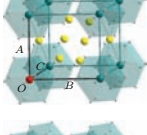
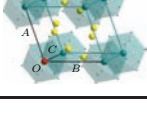
4(2)		$(-3, -1, 0)$ $(-2, 2, -2)$ $(-2, 1, 3)$	$\sqrt{10}, \sqrt{12}, \sqrt{14}$	68.583° 90.000° 65.003°
5(1)		$(-3, -1, 0)$ $(-1, 0, -3)$ $(0, -4, 0)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{16}$	72.542° 90.000° 71.565°
5(2)		$(-3, -1, 0)$ $(0, -1, -3)$ $(-2, 3, -1)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{14}$	84.261° 90.000° 75.313°
5(3)		$(-3, -1, 0)$ $(0, -1, -3)$ $(0, -4, 0)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{16}$	84.261° 71.565° 71.565°
5(4)		$(-3, -1, 0)$ $(-2, 2, -2)$ $(-1, 3, 2)$	$\sqrt{10}, \sqrt{12}, \sqrt{14}$	68.583° 72.025° 90.000°
5(5)		$(-3, -1, 0)$ $(-2, 1, -3)$ $(-1, 2, 3)$	$\sqrt{10}, \sqrt{14}, \sqrt{14}$	65.003° 110.925° 85.152°
6(1)		$(-3, -1, 0)$ $(-1, 0, -3)$ $(-1, 4, -1)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{18}$	72.542° 72.654° 94.275°
6(2)		$(-3, -1, 0)$ $(-2, 2, -2)$ $(-1, 2, 3)$	$\sqrt{10}, \sqrt{12}, \sqrt{14}$	68.583° 90.000° 85.152°
6(3)		$(-3, -1, 0)$ $(-2, 1, -3)$ $(-2, 3, 1)$	$\sqrt{10}, \sqrt{14}, \sqrt{14}$	65.003° 73.398° 75.313°
6(4)		$(-2, -2, -2)$ $(-3, -1, 2)$ $(-2, 3, 1)$	$\sqrt{12}, \sqrt{14}, \sqrt{14}$	72.025° 69.075° 107.975°
7(1)		$(-3, -1, 0)$ $(-1, 0, -3)$ $(-1, 4, 1)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{18}$	72.542° 98.573° 94.275°
7(2)		$(-3, -1, 0)$ $(-1, 3, 0)$ $(0, 0, -4)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{16}$	90° 90° 90°
7(3)		$(-3, -1, 0)$ $(-1, 3, 0)$ $(-1, -1, -4)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{18}$	90.000° 98.573° 72.654°

表 1 续

7(4)		$(-1, 1, 4)$ $(-2, 2, -2)$ $(-3, -1, 0)$	$\sqrt{18}, \sqrt{12}, \sqrt{10}$	105.793° 68.583° 81.427°
7(5)		$(-3, -1, 0)$ $(-2, 1, -3)$ $(-1, 3, 2)$	$\sqrt{10}, \sqrt{14}, \sqrt{14}$	65.003° 94.096° 90.000°
7(6)		$(-3, -1, 0)$ $(-2, 3, -1)$ $(-1, 2, 3)$	$\sqrt{10}, \sqrt{14}, \sqrt{14}$	75.313° 69.075° 85.152°
7(7)		$(-3, -1, 0)$ $(-1, 3, -2)$ $(-1, 3, 2)$	$\sqrt{10}, \sqrt{14}, \sqrt{14}$	90.000° 64.623° 90.000°
7(8)		$(-2, -2, 2)$ $(-3, 2, -1)$ $(-2, -2, -2)$	$\sqrt{12}, \sqrt{14}, \sqrt{12}$	90.000° 72.025° 70.529°
7(9)		$(-3, -2, -1)$ $(-3, 2, -1)$ $(-1, -2, 3)$	$\sqrt{14}, \sqrt{14}, \sqrt{14}$	64.623° 106.602° 73.398°

从表 1 中可以看出, 随着单胞基矢组合和夹角的不同, 团簇的单胞构型有所不同, 单胞内包含的连接原子的个数也随之发生改变, 随着单胞体积的增大, 单胞基矢延长, 团簇变得越来越疏松, 团簇间隙位置变得越来越大, 单胞中可容纳的连接原子的个数越来越多, 团簇单胞的矢量可以在几个有限的范围内进行调整. 又由于角度的灵活变动, 两个因素相互调制, 最终导致相同比例的团簇单胞存在多种构型, 通常情况下, 连接原子的个数越多, 单胞矢量可调整度越高, 相应的模型单胞的构型越多. 例如, 当 $x = 0, 1$ 时, 单胞具有惟一性, 但当 $x = 7$ 时, 单胞的构型种类竟然达到 9 种, 构型种类过多必然导致团簇结构的不稳定性增强, 团簇的不均匀性也提高, 甚至团簇单胞的矢量可以在同种矢量、两种相邻矢量、三种相邻矢量、甚至是两种相隔矢量之间不断发生调整, 同时, 由连接原子组成的近邻原子团个数也不断增加, 如: $x = 1, 2, 3(1)$ 时, 连接原子被团簇隔开; $x = 3(2), 3(3)$ 时, 近邻的连接原子开始组成一维链状结构; $x = 5(1), 5(4)$ 时, 近邻的连接原子开始组成二维面状结构; $x = 6(4)$ 时, 近邻的连接原子开始组成三维网格状结构. 当 $x = 7$

时, 近邻的连接原子组成原子团个数大于团簇所包含的原子个数, 使得连接原子在合金中占主导作用, 团簇之间的作用会越来越弱, 连接原子之间的作用会越来越强, 固溶体合金的各种性能体现了连接原子的构型特征, 而我们认为团簇是构成合金结构的主要部分, 为了确保合金的性能主要取决于团簇的微观结构, 连接原子的个数只能取 0—6.

团簇的对称性也是考虑团簇单胞模型好坏与否的一个标准. $1:0, 1:1, 1:3(1)$ 和 $1:6(4)$ 四个模型既存在三次轴也存在四次轴, 而 $1:2$ 和 $1:5(1)$ 模型只具备四次轴. 我们将具有高对称性团簇单胞周期性地长大到中程序范围, 得到一些超团簇, 对超团簇中的近邻的连接原子进行分析, 结果列于表 2.

分析上述单胞组成的超团簇结构, 可以看出超团簇的配位数不同, 其最高值为 14, 如: $x = 0, 3(1), 4(2), 6(4)$, 此时团簇的堆积最密. 次最多的配位数是 12, 如: $x = 1, 2(2), 5(1)$. 此外, 还存在配位数小于 12 的超团簇模型, 此时团簇分布的均匀度较低, 主要是因为连接原子个数大于 7.

表2 超团簇构型
Table 2. Configurations of superclusters.

x	超团簇胞	连接原子构型	基矢 $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$ (单位 $a/2$)	基矢长度 $ \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{C} $ (单位 $a/2$)	基矢夹角 α, β, γ
0		无	$(-2, 3, -1)$ $(-1, -2, -3)$ $(-3, -1, 2)$	$\sqrt{14}, \sqrt{14}, \sqrt{14}$	94.096° 94.096° 85.904°
1			$(-3, -1, 1)$ $(-1, 3, 0)$ $(-2, -2, -4)$	$\sqrt{11}, \sqrt{10}, \sqrt{24}$	90° 104.963° 90°
2(2)			$(0, 3, -1)$ $(0, 1, 3)$ $(6, 0, 0)$	$\sqrt{10}, \sqrt{10}, \sqrt{36}$	90° 90° 90°
3(1)			$(4, 0, 0)$ $(0, 0, 4)$ $(0, -4, 0)$	4, 4, 4	90° 90° 90°
4(2)			$(2, -1, -3)$ $(2, -2, 2)$ $(-2, -5, -1)$	$\sqrt{14}, \sqrt{12}, \sqrt{30}$	90° 77.830° 78.745°
5(1)			$(3, 3, 0)$ $(0, 0, -4)$ $(-3, 3, -2)$	$\sqrt{18}, 4, \sqrt{22}$	90° 64.761° 90°
6(4)			$(-1, 1, 4)$ $(1, 4, -1)$ $(-4, 1, -1)$	$\sqrt{18}, \sqrt{18}, \sqrt{18}$	93.185° 86.815° 86.815°
7(9)			$(4, 0, -2)$ $(0, 4, 0)$ $(-2, 0, -4)$	$\sqrt{20}, 4, \sqrt{20}$	90° 90° 90°

观察连接原子的分布情况, 我们发现, 在 $x = 1, 2(2), 3(1)$ 模型中, 连接原子不存在近邻关系, 被团簇完全隔开, $x = 3(1), 4(2), 6(4)$ 模型连接原子均位于第二壳层 $(2, 0, 0) \cdot a/2$. 在 $x = 5(1)$ 模型中, 近邻的连接原子开始形成二维面状结构, 在 $6(4)$ 模型中, 虽然连接原子两两近邻, 但却是最大化的彼此隔开, 近邻的连接原子不是形成原子团, 而是构成了三维网络结构, 团簇均匀地分布在网络

中, 连接原子位于以团簇为心的八面体的六个顶点上, 即如果以第一和第二近邻构建 CN18 团簇, 刚好团簇彼此孤立, 不存在共享和连接原子. 综合以上分析, 我们发现 $x = 3(1), 6(4)$ 两个模型都是满足团簇密堆情况下并且具有六次高级对称轴的完美模型. 两者的区别只在于前者的连接原子彼此隔开, 而后者近邻的连接原子在三维空间构成网状结构.

4 FCC铜合金相解析

长期以来,成分选择完全依赖于大量工程试验与实践.2014年,Hong等^[16]发现这些牌号的成分都体现着近程有序的本质结构,都可以用“团簇加连接原子”模型来对合金的成分进行解析.例如,可以用团簇式 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_{1-6}$ 来解析ASM手册中的Cu-Zn牌号合金^[16],用团簇式 $[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu},\text{Ni})_6$ 来解析ASM手册中的Cu-Ni合金牌号^[17].下面将这些合金牌号的团簇式解析再次予以介绍,并将合金牌号对应的团簇式与本文建模后的团簇堆垛结构建立联系.

4.1 Cu-Zn体系

在平衡相图中可以看出^[18],铜锌合金中Zn的固溶为38.27 at.% (重量百分比为38.95 wt.%).尽管Zn在FCC铜中有很大的固溶区间,单相黄铜工业合金的牌号成分仍然只限于C21000, C22000, C23000, C24000, C26000, C27000等. ASM手册中显示各个合金的性能因为铜锌含量不同而有所不同.特别值得说明的是,抗拉强度随着Zn含量的增加上升得很快,表现出有效的溶质强化的作用,直到Zn的含量达到19.55 at.% (20 wt.%)之后,增长速度变缓.与强度的增长相得益彰的是,合金的伸长率最初呈下降趋势,当Zn含量达到9.75 at.% (10 wt.%)后,开始呈增长趋势.

文献^[19]证明,在含有31.1 at.% (30.5 wt.%)的单相黄铜中存在近程有序结构,同时指出,在(1, 1, 0)位置处的Cowley近程有序结构参数为 $\alpha_1 = -0.1373$,是负值,表明铜锌异类原子趋于近邻.在(2, 0, 0)位置处的第二近邻Cowley近程有序参数为 $\alpha_2 = 0.1490$,是正值,表明在第二近邻位置处同类原子趋于近邻.文献^[20]指出,铜锌合金的混合焓始终为负值, $\Delta H_{\text{Cu-Zn}} < -6 \text{ kJ/mol}$,因此,在第一近邻原子位置,更趋于异类原子近邻,这与上面近邻有序参数值所得的异类原子近邻的结果一致.我们在近程有序结构的基础上提出适用于理想的溶质分配的FCC稳定的黄铜固溶体的结构模型:

1) 大的负混合焓和第一壳层Cowley短程有序参数都可以得到Zn溶质原子的最近邻原子为溶剂Cu原子,组成团簇 $[\text{Zn-Cu}_{12}]$;

2) 第二壳层Cowley短程有序参数得出以溶质Zn原子为中心的第二近邻原子为Zn原子,用团簇式 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_{1-6}$ 表达.

在真实的合金中,一定会出现壳层原子在不同程度的无序性和混合的原子占位.例如,单相合金 $\text{Cu}_{68.9}\text{Zn}_{31.1}$ 中测得的短程有序Cowley参数所计算出来的合金的成分转化为以Zn为心的第一和第二壳层对应的成分分别为 $\text{Zn-Cu}_{9.4}\text{Zn}_{2.6}\text{-Cu}_{3.5}\text{Zn}_{2.5}$,再将该结构整理成团簇加连接原子模型,由于理想情况下,第一壳层原子被异类铜原子占据,所以用第二壳层的铜原子替换第一壳层的锌原子,可得到 $[\text{Zn-Cu}_{12}](\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{5.1})$,又由于理想情况下第二壳层被同类原子锌原子占据,删除第二壳层原子中的Cu原子,这样可得满足理想情况下的近邻连接关系团簇式就变成了 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_5$,此团簇式所描述的成分位于牌号合金C27000位置(65Cu-35Zn, 黄铜位置).

对ASTM^[21]所提供的全部工业黄铜牌号的成分逐一解析其适用的团簇式和几何堆垛模型,如表3.

牌 号 合 金 C21000 (95Cu-5Zn) 和 C22000 (90Cu-10Zn) 锌的含量较少,团簇式分别为 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Cu}_6$ (94.6Cu-5.4Zn) 和 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Cu}_5\text{Zn}_1$ (89.2Cu-10.8Zn).

而牌 号 合 金 C23000, C24000, C26000, C27000, 甚至废弃的牌号 C26800, 和 C27400 中锌的含量较多,可以解析成团簇式 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_{1,2,4,5,6}$.

团簇式 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_3$ 不对应任何合金牌号,这是因为有序向 Cu_3Zn 接近这个合金的成分,也就是说,该合金很容易形成 Cu_3Zn 的长程有序而导致析出相.

团簇式的理论不能解释牌号合金C22600 (87.5 Cu-12.5 Zn) 和 C28000 (60 Cu-40 Zn). 前一个合金没有特殊的机械性能,但由于它具备金黄色所以经常被使用.而后一个牌号是著名的蒙次合金,是双相合金(准备析出 $\beta\text{-CuZn}$ 相),而这里所采用的团簇式只适用于解析单相合金,所以对于此牌号合金不适用.

4.2 Cu-Ni体系

Cu和Ni在高温下可以任何比例互溶,在冷却的过程中形成具有面心立方点阵的连续固溶体.值

得注意的是, Cu-Ni 虽然可以无限互溶, 但常用牌号的合金成分只是在特定的组元含量的基础上有稍许波动, 而不是出现在任何成分上. 在所有白铜合金中, C70600 (约 10.74 at.% 或 10 wt.% Ni, 国标牌号 B10) 和 C71500 (约 31.69 at.% 或 30 wt.% Ni, 国标牌号 B30) 具有最佳的耐蚀性、导热性等综合性能, 经常用于船舰和电站的冷凝管等. 对于 Ni 基 Ni-Cu 合金, Monel (约 71.64 at.% 或 70 wt.% Ni, 蒙乃尔) 合金以其优异的耐蚀性能成为航空领域的不可替代的材料.

究其原因, Cu-Ni 看似连续的固溶体结构实际上隐含着近程序的影响, 即不同成分下合金的近程序结构有所不同, 直接影响着各种性能的变化.

缺口冲击韧性^[22]在 Ni 含量为 10.74 at.% 时取得极大值 160 J/cm²; 热导率^[23]在 Ni 含量为 10.74 at.% 时, 也取得极小值 25 W/(m·K). 这两个性能在 31.69 at.% Ni 成分处都趋于稳定, 即对成分不敏感, 由此可以理解两种常用合金的采用原则, 即 10.74 at.% Ni 附近为合金化效率最高的成分区, 31.69 at.% Ni 附近为综合性能最好的成分区, 且性能稳定, 对成分不敏感. 合金的密度^[23]随着 Ni 含量迅速上升, 并且在约 71.64 at.% Ni 成分处取得极大值. Ni 能使 Cu 合金钝化, 以致 Cu-Ni 合金海水中的耐腐蚀性明显依赖 Ni 的含量, 在 71.64 at.% Ni 时, 腐蚀速度达到一个极小值. 由此可以看出, Cu-Ni 合金固溶体主要在 10.74 at.%, 31.69 at.%, 71.64 at.% (10 wt.%, 30 wt.%, 70 wt.%) Ni 三个成分处表现出特殊的性能, 分别对应于常用工业牌号的 C70600 (白铜 B10), C71500 (B30) 和 Monel400 合金.

文献^[24]提出, 在 Cu-Ni 二元合金溶体中, 存在着由 13 个原子组成的团簇, 并且该团簇是与合金成分无关的近程有序结构, 第一近邻有序参数 α_{110} 均是正值, 意味着同类原子近邻, 但是近程有序参数很弱, 如 Vrijen^[25]通过对含量为 20 at.% Ni 的 Cu-Ni 合金进行中子衍射实验, 得到最近邻的 Cowley 短程有序参数为 $\alpha_{110} = +0.058$, 而次近邻 $\alpha_{200} = -0.058$. Cu-Ni 的混合焓为弱正 $\Delta H_{\text{Cu-Ni}} = +2 \text{ kJ/mol}$ ^[26], 因此, 在第一近邻原子位置趋于同类原子近邻, 这个结果与上面相关文献近邻有序参数所得结果一致.

我们在近程有序结构的基础上提出下面适用于理想的溶质分配的 FCC 稳定的铜镍固溶体的结

构模型:

1) 小的正混合焓和第一壳层 Cowley 短程有序参数都可以得到 Cu 原子的最近邻原子为 Cu 原子, 组成团簇 $[\text{Cu-Cu}_{12}]$. 满足这种理想近程有序关系的富铜面心立方合金一共只有 6 个成分式 $[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu}, \text{Ni})_6$: $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_5\text{Ni}$, $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_4\text{Ni}_2$, $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_3\text{Ni}_3$, $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_2\text{Ni}_4$, $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_1\text{Ni}_5$, $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Ni}_6$;

2) 在富 Ni 端, 第一壳层 Cowley 短程有序参数都可以得到 Ni 原子的最近邻原子为 Ni 原子, 组成团簇 $[\text{Ni-Ni}_{12}]$, 满足这种理想近程有序关系的富铜面心立方合金可用 $[\text{Ni-Ni}_{12}](\text{Cu}, \text{Ni})_6$ 团簇式来表达.

下面, 对 ASTM 所提供的全部工业铜镍牌号的成分逐一解析其适用的团簇式和几何堆垛模型, 如表 3.

1) C70400 (95Cu-5Ni) 合金, 处于合金化效率上升很快的阶段. 其无序的近程结构为 $[\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}-\text{Cu}_{11.35}\text{Ni}_{0.65}]\text{Cu}_{5.68}\text{Ni}_{0.32}$, 中心原子和第一第二壳层原子的成分比例采用平均成分计算得出, 即忽略近程有序的影响, 完全按照无序固溶体处理. 再将中心和第一近邻中的 Ni 调出到第二近邻, 将第二近邻的 Cu 调入到中心和第一近邻, 则获得 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_{4.95}\text{Ni}_{1.05}$, 十分接近于整数形式 $[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu}_5\text{Ni}_1) = \text{Cu}_{18}\text{Ni}_1 = \text{Cu}_{94.7}\text{Ni}_{5.3}(\text{at.}\%) = 95.1\text{Cu}-4.9\text{Ni}(\text{wt.}\%)$.

2) C70600 (90Cu-10Ni) 处, 热电势、缺口冲击韧性、热导率的性能变化趋势都很快, 这说明合金化的效率高 (加入单位溶质导致较大的性能变化). 该成分可以用如下的第一和第二近邻的平均成分的团簇式描述: $[\text{Cu}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}-\text{Cu}_{10.71}\text{Ni}_{1.29}]\text{Cu}_{5.36}\text{Ni}_{0.64}$, 此时忽略近程有序的影响, 完全按照无序固溶体处理. 将中心、第一和第二近邻的两种原子进行调配, 使之满足理想的原子近邻关系, 即尽量实现 Cu-Cu 和 Ni-Ni 近邻, 避免 Cu-Ni 近邻, 则得到 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_{3.96}\text{Ni}_{2.04}$, 十分接近于整数形式 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_4\text{Ni}_2 = \text{Cu}_{17}\text{Ni}_2 = \text{Cu}_{89.5}\text{Ni}_{10.5}(\text{at.}\%) = 90.2\text{Cu}-9.8\text{Ni}(\text{wt.}\%)$.

3) C70900 (85Cu-15Ni) 合金, 仍然处于合金化效率上升很快的阶段. 其无序的近程结构为 $[\text{Cu}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}-\text{Cu}_{10.08}\text{Ni}_{1.92}]\text{Cu}_{5.04}\text{Ni}_{0.96}$, 经过理想化的调整为 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_{2.96}\text{Ni}_{3.04}$, 接近于整数形式 $[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu}_3\text{Ni}_3) = \text{Cu}_{16}\text{Ni}_3 = \text{Cu}_{84.2}\text{Ni}_{15.8}$

(at.%) = 85.2Cu-14.8Ni(wt.%).

4) C71000 (80Cu-20Ni) 处, 热电势、热导率的随着成分的变化率均显著下降, 缺口冲击韧性随着Ni含量的增加基本不变. 其无序的近程结构为 $[\text{Cu}_{0.79}\text{Ni}_{0.21}\text{-Cu}_{9.44}\text{Ni}_{2.56}]\text{Cu}_{4.72}\text{Ni}_{1.28}$, 经过理想化的调整为 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_{1.95}\text{Ni}_{4.05}$, 接近于整数形式 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_2\text{Ni}_4 = \text{Cu}_{15}\text{Ni}_4 = \text{Cu}_{78.9}\text{Ni}_{21.1}$ (at.%) = 80.2Cu-19.8Ni(wt.%).

5) C71300 (75Cu-25Ni) 合金, 处于合金化效率上升相对缓慢的阶段, 但提高Ni含量, 仍然可以提高合金性能. 其无序的近程结构为 $[\text{Cu}_{0.73}\text{Ni}_{0.27}\text{-Cu}_{8.82}\text{Ni}_{3.18}]\text{Cu}_{4.41}\text{Ni}_{1.59}$, 调整为

$[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_{0.96}\text{Ni}_{5.04}$, 接近于整数形式的 $[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu}_1\text{Ni}_5) = \text{Cu}_{14}\text{Ni}_5 = \text{Cu}_{73.7}\text{Ni}_{26.3}$ (at.%) = 75.20Cu-24.80Ni(wt.%).

6) C71500 (70Cu-30Ni) 处, 热电势, 缺口冲击韧性, 热导率都保持最佳状态, 对成分不敏感, 再继续增加Ni的含量, 合金化效率增加不明显, 这也是白铜合金牌号一般不会超过31.69 at.% Ni的原因. 类似地, 按照无序固溶体, 把该合金的第一和第二近邻描述为 $[\text{Cu}_{0.68}\text{Ni}_{0.32}\text{-Cu}_{8.20}\text{Ni}_{3.80}]\text{Cu}_{4.10}\text{Ni}_{1.90}$, 理想近邻的结构调整为 $[\text{Cu-Cu}_{11.98}]\text{Ni}_{6.02}$, 即 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Ni}_6 = \text{Cu}_{68.4}\text{Ni}_{31.6}$ (at.%) = 70.1Cu-29.9Ni(wt.%).

表3 铜合金 ASTM 标准牌号与其对应的团簇式

Table 3. ASTM specifications of Cu-Ni and Cu-Zn alloys and their cluster formulas.

ASTM 牌号, wt.%	成分范围/wt.%	团簇式/wt.% Cu	几何堆垛模型
C21000 95Cu-5Zn	94 to 96Cu 0.05Pb, 0.05 Fe, bal Zn	$[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Cu}_6$ 94.6Cu-5.4Zn	6(4)
C22000 90Cu-10Zn	89 to 91Cu 0.05Pb, 0.05Fe, bal Zn	$[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Cu}_5\text{Zn}_1$ 89.2Cu-10.8Zn	6(4)
C23000 85Cu-15Zn	84 to 86Cu 0.05Pb, 0.05Fe, bal Zn	$[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_1$ 85.4Cu-14.6Zn	1
C24000 80Cu-20Zn	78.5 to 81.5Cu 0.05Pb, 0.05Fe, bal Zn	$[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_2$ 79.6Cu-20.4Zn	2(2)
Cu ₃ Zn 75Cu-25Zn	—	$[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_3$ 74.5Cu-25.5Zn	3(1)
C26000 70Cu-30Zn	68.5 to 71.5Cu 0.07Pb, 0.05Fe, bal Zn	$[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_4$ 70.0Cu-30.0Zn	4(1)
C26800 65Cu-35Zn, previously 66Cu-34Zn	64 to 68.5Cu 0.15Pb, 0.05Fe, bal Zn	$[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_5$ 66.0Cu-34.0Zn	5(1)
C27000 65Cu-35Zn	63 to 68.5Cu 0.10Pb, 0.07Fe, bal Zn	$[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_5$ 66.0Cu-34.0Zn	5(1)
C27400 63Cu-37Zn	61 to 64Cu 0.10Pb, 0.05Fe, bal Zn	$[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_6$ 62.5Cu-37.5Zn	6(4)
C70400 95Cu-5Ni	4.8 to 6.2Ni+Co, 0.05Pb max, 1.3 to 1.7Fe, 1.0Zn max, 0.3 to 0.8Mn, 0.02S, 0.02P, bal Cu	$[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu}_5\text{Ni}_1)$ 95.1Cu-4.9Ni	6(4)
C70600 90Cu-10Ni	9.0 to 11Ni+Co, 0.05Pb max, 1.0 to 1.8Fe, 1.0Zn max, 1.0Mn, bal Cu	$[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu}_4\text{Ni}_2)$ 90.2Cu-9.8Ni	6(4)
C70900 85Cu-15Ni (Inactive)	13.5 to 16.5Ni, 0.05Pb max, 0.6Fe, 1.0Zn max, 0.6Mn, bal Cu	$[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu}_3\text{Ni}_3)$ 85.2Cu-14.8Ni	6(4)
C71000 80Cu-20Ni	19.0 to 23.0Ni+Co, 0.05Pb max, 0.5 to 1.0Fe, 1.0Zn max, 1.0Mn 0.02S, 0.02P, bal Cu	$[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu}_2\text{Ni}_4)$ 80.2Cu-19.8Ni	6(4)
C71300 75Cu-25Ni	23.5 to 26.5Cu, 0.05Pb max, 0.2Fe max, 1.0Zn, 1.0Mn, bal Cu	$[\text{Cu-Cu}_{12}](\text{Cu}_1\text{Ni}_5)$ 75.2Cu-24.8Ni	6(4)
C71500 70Cu-30Ni	39.0 to 33.0Ni+Co, 0.05Pb max, 0.4 to 1.0Fe, 1.0Zn max, 1.0Mn, bal Cu	$[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Ni}_6$ 70.1Cu-29.9Ni	6(4)
Monel400 30Cu-70Ni	63 to 70Ni, 0.3C, 0.5Si, 2.0Mn, 2.5Fe, 0.024S, bal Cu	$[\text{Ni-Ni}_{12}](\text{Cu}_5\text{Ni})\text{-}[\text{Ni-Ni}_{12}](\text{Cu}_6)$ 27.9-33.3Cu70.1-66.7Ni	5(1)—6(4)

7) 以抗腐蚀知名的 Monel400 合金的代表性成分为 $\text{Ni}(\text{Co}) \geq 63.0$, $\text{C} \leq 0.3$, $\text{S} \leq 0.024$, $\text{Cu} 28.0\text{—}34.0$, $\text{Mn} \leq 2.0$, $\text{Fe} \leq 2.50$, $\text{Si} \leq 0.5$, 平均的 Cu 含量为 31.0, 还原为二元的成分则为 $69(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}+\text{Fe})\text{--}31\text{Cu}(\text{wt.}\%)$, 相当于 $\text{Ni}_{70.7}\text{Cu}_{29.3}$ (at.%), 接近于如图 1 所示的文献报道^[17]的最佳耐蚀能力的二元实验成分 $\text{Ni}_{70}\text{Cu}_{30}$ (at.%) 处, 此处合金的密度取得极大值, 均原子电子数取得极小值, Ni 含量再继续增加或者减少, 密度和电子数均不对成分敏感, 相应地耐蚀性也对成分不敏感. 可见以耐蚀性著称的 Monel 合金的选择就是基于这个二元成分点, 该成分位于团簇式 $[\text{Ni-Ni}_{12}](\text{Cu}_5\text{Ni})\text{—}[\text{Ni-Ni}_{12}]\text{Ni}_6$ 之间.

每种团簇式对应着相应的团簇的几何堆垛模型, 所有的合金都可以用稳定的团簇密堆模型进行解析, 同时团簇式又给出了一种简单的成分设计的方法. 为新的合金成分设计提供了一条简单的途径. 从以上分析可以看出, 团簇式几乎可以解释全部性能波动的点, 可见, 在稳定结构成分下, 合金的耐蚀性和线胀系数都会出现优良现象.

表 3 说明具有优异性能且常用的牌号合金的团簇式对应着稳定的团簇式结构, 如黄铜合金 C23000(85Cu-15Zn), 在诸多黄铜中因其具有软态下的最高断面收缩率用于制备各种冷凝器和压缩管, 其团簇式为 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_1$, 黄铜合金牌号 C27400(63Cu-37Zn) 对应着室温下单相合金的最大固溶度值, 与团簇式中的连接原子的最大值相对应, 其团簇式为 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_6$, 这个规律同样适用于白铜合金中, 如: C70600(90Cu-10Ni) 和 C71500(70Cu-30Ni) 具有最佳的耐蚀性、导热性等综合性能, 其团簇式解析为 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Cu}_4\text{Ni}_2$ 和 $[\text{Cu-Cu}_{12}]\text{Ni}_6$, 对于 Ni 基 Ni-Cu 合金, Monel(30Cu-70Ni) 合金具有优异的耐蚀性能. 其团簇式可近似解析为 $[\text{Ni-Ni}_{12}](\text{Cu}_5\text{Ni})\text{—}[\text{Ni-Ni}_{12}]\text{Cu}_6$, 当连接原子个数为 1 或者 6 时, Matlab 的建模结果显示这两种模型的对称性最高, 团簇的堆垛具有 6 次对称轴, 结构最稳定. 该结论进一步验证了合金优异的性能取决于由近程序结构所决定的团簇堆垛结构的高稳定性.

5 结 论

本文从置换型面心立方固溶体结构出发, 模仿

晶体学的原子周期排列结构, 对团簇和连接原子在三维空间中的堆垛方式进行建模, 建立基于团簇的结构描述方法——团簇单胞, 得到团簇在长程拓扑结构上的短程化学序堆垛规律, 给出连接原子可能的取值以及每种连接原子个数所对应的单胞种类. 从短程有序关系的角度, 具体地描绘出团簇加连接原子模型中具有高对称性和稳定性的微观结构, 结合前期对合金团簇式的分析结果, 得到二元 CuZn 合金和 CuNi 合金中具有优性能的常用牌号合金的团簇堆垛方式, 进一步验证前期关于合金团簇式解析的正确性. 用这些模型中原子化学序描述合金的成分, 赋予团簇式以具体的几何结构意义, 为进一步开发新的合金提供了理论依据. 但本文只局限研究该模型在两种铜合金中的应用, 有一定的局限性, 仍需在多个合金体系中得到验证, 本文为后期工作的进行奠定了基础.

参考文献

- [1] Ma Z Z, Li J Q, Tian Z M, Qiu Y, Yuan S L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 107503
- [2] Gao Q Q, Li J B, Song S J, Luo J, Rao G H, Liang J K 2012 *Chin. Phys. B* **21** 066102
- [3] Song W B, Wang J Q, Li Z Y, Liu X S, Yuan B H, Liang E J 2014 *Chin. Phys. B* **23** 066501
- [4] Liu L, Hou Q Y, Zhang Y, Jing Q M, Wang Z G, Bi Y, Xu J A, Li X D, Li Y C, Liu J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 066103
- [5] Sun S C, Sun G X, Jiang Z H, Ji C T, Liu J A, Lian J S 2014 *Chin. Phys. B* **23** 026104
- [6] Gorsky W 1928 *Zeitschrift für Physik* **50** 64
- [7] Wunsch K M, Wachtel E 1981 *J. Less Common Met.* **80** 23
- [8] Gu Y J, Jin M J, Jin X J 2009 *Intermetallics* **17** 704
- [9] Gong L X 2000 *J. Guizhou Normal Univ.* 2000 **18** 48 (in Chinese) [龚伦训 2000 贵州师范大学学报 **18** 48]
- [10] Chen Z Y, Dai G T 2010 *J. Chin. Three Gorges Univ.* **32** 100 (in Chinese) [陈志远, 戴国田 2010 **32** 100]
- [11] Cowley J M 1960 *Phys. Rev.* **120** 1648
- [12] 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** R273
- [13] Han G, Qiang J B, Li F W, Yuan L, Quan S G, Wang Q, Wang Y M, Dong C, Häussler P 2011 *Acta Mater.* **59** 5917
- [14] Zhang J, Wang Q, Wang Y M, Wen L S, Dong C 2010 *J. Alloys Compd.* **505** 179
- [15] Robertson J L, Ice G E, Sparks C J, Jiang X, Zschack P, Bley F 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2911
- [16] Hong H L, Wang Q, Dong C, Liaw P K 2014 *Sci. Rep.* **4** 7065

- [17] Hong H L, Wang Q, Dong C 2015 *Sci. Chin. Mater.* **58** 355
- [18] Baker H, Okamoto H 1992 *ASM Handbook Alloy Phase Diagrams* (Version 10) (Ohio: ASM International) p22
- [19] Reinhard L, Schönfeld B, Kostorz G, Bühner W 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1727
- [20] Abrikosov I A, Niklasson A M N, Simak S I, Johansson B, Ruban A V, Skriver H L 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4203
- [21] Fiepe J W 1992 *ASM Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials* (Version 10) (Ohio: ASM International) p1008
- [22] Deutsches K L 1965 *Chemical Colourings of Copper and Copper Alloys* (Version 1) (Sydney: Copper and Brass Information Centre) p102
- [23] Lohofer G, Brillo J, Egry I 2004 *Int. J. Thermophys.* **25** 1535
- [24] Liu H B, Chen K Y, Hu Z Q 1997 *J. Mater. Sci. Technol.* **13** 117
- [25] Vrijen J 1977 *Netherlands Energy Research Foundation ECN Petten Report ECN-31*
- [26] Stolz U K, Arpshofen I, Sommer F, Predel B 1993 *J. Phase. Equilib.* **14** 473

Cluster-plus-glue-atom model of FCC solid solutions and composition explanation of typical industrial alloys*

Hong Hai-Lian¹⁾²⁾ Dong Chuang^{1)†} Wang Qing¹⁾ Zhang Yu¹⁾ Geng Yao-Xiang¹⁾

1) (Key Laboratory of Materials Modification (Ministry of Education), Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (School of Mechanical and Electrical Engineering, Sanming University, Sanming 365004, China)

(Received 26 June 2015; revised manuscript received 19 October 2015)

Abstract

It was found previously by us that the compositions of industrial alloy specializations are related to the chemical short-range ordering in solid solution alloys, which is in accordance with the cluster-plus-glue-atom model. This model identifies short-range-ordered chemical building units in solid solutions, which the specific alloy compositions rely on. For instance, substitutional-type FCC solid solution alloys are described by cluster-based units formulated as [cluster](glue atom)_{1–6}, where the bracketed cluster is the nearest-neighbor coordination polyhedral cluster, cuboctahedron in this case, and one-to-six glue atoms occupy the inter-cluster sites at the outer-shell of the cluster. In the present paper, we investigate the atomic configurations of these local units in substitutional-type FCC solid solutions by exhausting all possible cluster packing geometries and relevant cluster formulas. The structural model of stable FCC solid solutions is first reviewed. Then, solute distribution configurations in FCC lattice are analyzed by idealizing the measured chemical short-range orders within the first and second neighborhoods. Two key assumptions are made with regards to the cluster distribution in FCC lattice. First, the clusters are isolated to avoid the short-range orders from extending to longer range ones. Second, the clusters are at most separated by one glue atom to confine the inter-cluster distances. Accordingly, only a few structural unit packing modes are identified. Among them, the configurations with glue atoms 0, 1, 3, and 6 show good homogeneities which indicate special structural stabilities. Finally, compositions of FCC Cu-Zn (representative of negative enthalpy systems) and Cu-Ni (positive enthalpy ones) industrial alloys are explained by using the structure units of cluster packing and the cluster formulas, expressed as [Zn-Cu₁₂]Zn_{1–6} and [Zn-Cu₁₂](Cu, Zn)₆, where the cluster is Zn-centered, shelled with Cu atoms, and glued with one to six Zn or with a mixture of six Cu and Zn. In particular, the formula [Zn-Cu₁₂]Zn₆, with the highest Zn content, corresponds to the solubility limit in Cu-Zn alpha phase zone, which is also the composition of the specification C27400. The Cu-rich Cu-Ni alloys are explained by cluster formulas [Cu-Cu₁₂](Cu, Ni)₆, where the cluster is Cu centered and glued with a mixture of six Cu and Ni. The Ni-rich Monel alloy is explained by cluster formulas [Ni-Ni₁₂](Cu₅Ni)–[Ni-Ni₁₂]Ni₆. The present work provides a new approach to alloy composition explanation and eventually to alloy composition design from the perspective of short-range ordering in solid solutions.

Keywords: FCC solid solution, cluster and glue atom model, structure model of geometry, composition design of alloys

PACS: 61.43.Bn, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.65.036101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174044) and the Grade A Natural Science Research Project of Fujian Province Education Department, China (Grant No. JA12306).

† Corresponding author. E-mail: dong@dlut.edu.cn