

以团簇加连接原子模型解析 Cr-C 共晶成分

王同 胡小刚 吴爱民 林国强 于学文 董闯

Explanation of Cr-C eutectic points using the cluster-plus-glue-atom model

Wang Tong Hu Xiao-Gang Wu Ai-Min Lin Guo-Qiang Yu Xue-Wen Dong Chuang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 092101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.092101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.092101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

考虑底充胶固化过程的 InSb 面阵探测器结构分析模型

Structural model of InSb IRFPAs including underfill curing process

物理学报.2017, 66(1): 016102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.016102>

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

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

物理学报.2016, 65(3): 036101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.036101>

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>

常温下氙气以及氢氙混合气体形成的团簇的特性研究

Characterizations of clusters generated by pure xenon and hydrogen xenon gas mixture at room temperature

物理学报.2015, 64(4): 042101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.042101>

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>

以团簇加连接原子模型解析Cr-C共晶成分*

王同¹⁾ 胡小刚¹⁾²⁾ 吴爱民¹⁾ 林国强¹⁾ 于学文²⁾ 董闯^{1)†}

1)(大连理工大学, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

2)(大连纳晶科技有限公司, 大连 116600)

(2016年11月9日收到; 2017年2月3日收到修改稿)

Cr-C体系材料是重要硬质防护涂层的代表, 具有共晶特征. 我们的前期工作指出, 共晶合金满足双团簇近程序结构模型, 由两种稳定液体亚单元构成, 各自满足理想非晶团簇成分式, 这里的第一近邻团簇来自相关共晶相. 显然共晶成分解析的关键在于获得团簇, 而相结构中往往存在多种团簇, 进入到非晶/共晶团簇成分式的主团簇定义是关键环节. 本文通过应用Friedel振荡理论及原子密堆, 以团簇分布的球周期性及孤立度为判据, 以Cr-C共晶相为例, 进一步细化了共晶相中的主团簇选择流程, 再搭配以2, 4或6个连接原子, 获得了描述共晶成分 $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14}$ 和 $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6}$ 的双团簇成分式: $[\text{Cr}-\text{Cr}_{14}+\text{C}-\text{Cr}_9]\text{CrC}_3$ 和 $[\text{C}-\text{Cr}_9+\text{C}-\text{Cr}_8]\text{C}_6$, 其中四种团簇分别来自共晶相Cr, Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 . 该工作进一步证实了团簇加连接原子模型在共晶点解析中的普适性, 并从理论上支持了相关的材料设计.

关键词: Cr-C, 团簇加连接原子模型, 共晶点, 主团簇

PACS: 21.60.Gx, 61.43.Bn, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.66.092101

1 引言

广泛使用的硬质防护涂层主要为金属与类金属体系, 而其中过渡金属与C的体系几乎都呈现共晶特征, 例如Cr-C体系含有两个共晶点 $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14}$ 和 $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6}$, 所有Cr-C化合物均为共晶相, 常用的硬质防护涂层为化合物晶体相和富C端的Cr掺杂非晶C. CrC就是一种广泛使用的有金属色泽的防护涂层, 具有很好的力学性能及化学稳定性^[1]. 掺Cr的非晶态C(常称为掺杂类金刚石, Cr-DLC)涂层材料摩擦性能较好^[2], 同时具有高抗腐蚀性和高导电性, 有望用于质子交换燃料电池双极板涂层中^[3,4].

共晶合金的特征在于由两相构成, 且具有明确的成分点. 长期以来, 人们曾提出各种液态结构模型, 试图理解其结构和成分根源^[5-13], 其核心在于认为原子间呈现化学及拓扑短程序结构特征, 尤

其强调第一近邻配位多面体团簇的作用. 例如, 共晶液体 $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ 与 $\text{Au}_{81}\text{Si}_{19}$ 中均存在着二十面体团簇^[9,13]. 另外, 根据第一性原理模拟, $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ 共晶熔体结构以类面心或二十面体团簇为结构特征^[6]. 尽管人们普遍认为共晶成分的根源在于近程序结构特征, 但上述结构描述均无法给出共晶成分的定量解释.

我们发展的团簇加连接原子结构模型适用于描述合金近程序的结构特征, 成功地应用于高非晶形成能力的块体非晶合金成分的定量解析^[14], 在此基础上, 建立了双团簇共晶熔体模型, 即共晶体由两个稳定熔体构成, 分别对应于两种共晶相, 并各自均满足理想非晶的团簇成分式, 共晶成分因此可以由双团簇成分式 $[\text{cluster}_\alpha+\text{cluster}_\beta](\text{glue atoms})_{2 \text{ or } 4 \text{ or } 6}$ 表示, 这里的两种团簇分别源自两个共晶相, 连接原子的个数按照每个单独团簇成分式分别为1或3来计算. 该理论已经在B-过渡金属共晶成分解析中得到了验证, 如Cr-B体系中富Cr

* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFB0101206)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dong@dlut.edu.cn

共晶成分解析结果为 $\text{Cr}_{86.5}\text{B}_{13.5} \approx [\text{Cr-Cr}_{14} + \text{B-B}_2\text{Cr}_8]\text{Cr}_3\text{B}$, 其中团簇 $[\text{Cr-Cr}_{14}]$ (以 Cr 为心的配位数为 14 的体心立方团簇) 和 $[\text{B-B}_2\text{Cr}_8]$ (以硼为心的配位数为 10 的阿基米德反棱柱) 分别来自共晶相 BCC-Cr 和 BCr_2 (Al_2Cu 结构) [15].

由于共晶成分已经广泛测定, 我们的解析方法能精确得到两种稳定熔体的团簇成分式, 在某些特定情形下, 稳定熔体等效于高非晶形成能力, 这使定量理解和设计非晶合金成为可能, 而共晶点的解析则是非晶材料设计的关键步骤.

下面首先简要介绍团簇加连接原子结构模型, 然后把该模型应用于 Cr-C 体系共晶点的解析.

2 团簇加连接原子模型

传统晶体学以晶胞作为基本单元, 用原子位置及空间群来描述固态物质的微观原子排布, 仅适用于描述具有简单晶体结构的合金相, 而不能精准地理解结构复杂的合金相、玻璃态合金及准晶体的结构特征. Dong 等 [14] 基于对非晶、准晶的研究成果, 提出了团簇加连接原子模型, 即以团簇成分式“[团簇](连接原子)”描述非晶合金中原子排布的近程序结构. 该模型利用团簇式描述复杂合金相, 突破了传统晶体学中原子周期性重复排列的制约.

团簇加连接原子模型是由中心原子、壳层原子以及连接原子构成, 其中, 壳层原子紧绕中心原子排布, 连接原子依次分布于第二及以上近邻的壳层上. 图 1 为该模型的平面示意图, 其中深灰色圆代表中心原子, 白色圆代表壳层原子, 浅灰色圆代表连接原子. 该模型中, 团簇是描述合金体系中原子局域堆垛的第一近邻配位多面体, 团簇式是由团簇加若干个连接原子组成, 连接原子的个数取决于团簇的排列方式. 具有高非晶形成能力的非晶合金, 其团簇式的连接原子个数为 1 或 3 [16]. 基于共晶液体由两种高非晶形成能力的稳定熔体等比例构成的假设上, 每种稳定熔体均可由非晶团簇式描述. 由两种团簇搭配 2, 4 或 6 个连接原子构成的双团簇式, 作为共晶点成分式, 即可对共晶成分进行解析. 其中, 两种团簇分别来自于两种共晶相, 是以团簇分布的球周期性及其孤立度为准则选取的最能反映合金相短程有序结构特征的团簇基元 [17]. 图 1 中, r_1 为团簇的中心原子到第一近邻壳层原子

的平均半径, r_3 为相邻团簇中心原子之间的距离, 即团簇间距, 且 $r_3 = 2.6r_1$.

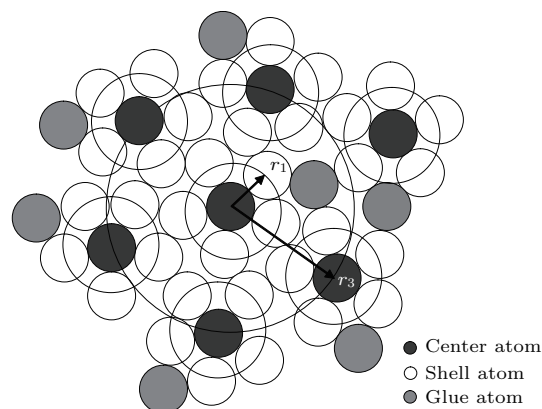


图 1 团簇加连接原子模型的平面示意图 (r_1 为团簇的中心原子到第一近邻壳层原子的平均半径, r_3 代表相邻团簇中心原子之间的距离, 且 $r_3 = 2.6r_1$)

Fig. 1. Schematic presentation of the cluster-plus-glue-atom model. The numerical relationship between basic cluster radius (r_1) and cluster distance (r_3) is $r_3 = 2.6r_1$.

3 共晶成分解析方法

按照我们前期的工作, 共晶合金由两种稳定熔体构成, 分别对应于两种共晶相, 且每种稳定熔体的结构单元可由形如“[团簇](连接原子)_{1或3}”的团簇式描述. 这里的核心成分解析步骤在于确定两种团簇. 由于共晶相一般含有多个局域团簇结构, 而最终只有一种称为主团簇的进入相应的理想非晶团簇成分式, 需要引入相应的判据, 定义该主团簇. Ma 等 [15] 侧重团簇基元的密堆性及孤立度, 用真实团簇中心原子半径 R^0 与壳层原子半径 R^1 的比率表示团簇的密堆率, 即 $R^{\text{cluster}} = R^0/R^1$, 团簇共享后的有效原子个数与团簇总的原子个数比值表示团簇的孤立度, 把 R^{cluster} 最接近于 R^* [18] (R^* 为中心溶质原子与壳层溶剂原子理想密堆时的配位数对应的原子半径比) 且孤立度最高的团簇单元定义为合金相的主团簇. 以共晶成分两侧合金相的主团簇搭配 2, 4 或 6 个连接原子成功解析了硼与过渡金属的共晶成分. 但该方法在确定第一近邻上存在模糊之处, 另外, 由于原子并非具有确定半径的刚性球体, 会导致孤立度的几何计算方法失准. Dong 等 [19] 在 Friedel 振荡理论的基础上, 证实了团簇中心原子到最外层原子的距离 r_L 与其到最内层原子的距离 r_S 存在着上限比率关系, 即 $r_L/r_S = 1.5$; 通过分析相结构中大小原子的半径比 R_L/R_S 与外层

原子覆盖在内层表面的形状,在保证团簇密堆的情况下,即可确定团簇半径的截断距离,给出了准确的团簇定义方法.此外,Dong等^[19]还揭示了Friedel振荡所引起的团簇分布的球周期性,通过对比总原子密度径向分布与理想有效对势函数分布情况,选出能进入描述相关稳定熔体成分式的团簇,进一步完善了主团簇的定义规则^[17].但该方法在主团簇的定义上弱化了团簇密堆率的影响,使得在团簇球周期性及其孤立度差别较小的情况下,无法精准地定义出合适的主团簇.

本文兼顾前期工作中的优缺点,首先精确定义了共晶相中的第一近邻团簇,然后从中选取了主团簇,其主要依据为Friedel振荡理论及团簇密堆,通过确定相结构中大小原子的半径比 $R_{\text{Cr}}/R_{\text{C}}$,分析外层原子覆盖在内层表面的形状,即可定义 Cr , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 的团簇基元;以团簇分布的球周期性及其孤立度为准则,并兼顾团簇密堆率,选取总原子密度径向分布与理想有效对势函数分布最接近共振状态,团簇中心原子到与其具有相同占位的最近邻原子的距离最接近团簇间距 r_3 ,且密堆率较大的团簇作为最能反映短程有序结构特征的主团簇;将共晶成分两侧合金相的主团簇搭配2,4或6个连接原子即可得到描述共晶成分的双团簇成分式.通过实施上述规则,解决了主团簇定义难题,从而将双团簇模型引入Cr-C体系,完成了共晶成分 $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14}$ 和 $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6}$ 的解析.

下面从第一近邻团簇定义、主团簇确定两个方面详细阐述双团簇成分式的建立过程.

3.1 定义第一近邻团簇

团簇是合金相中原子局域堆垛的第一近邻配位多面体结构,根据Friedel振荡理论及团簇密堆原则即可确定团簇半径的截断距离^[19],定义出团簇基元的结构类型. Friedel振荡理论指出,在电子对外加杂质电荷的不完全屏蔽作用

下,费米气体或费米液体中的杂质缺陷会引起金属或半导体系统中局部电荷的扰动,使得杂质电荷周围的电子重新分布,从而产生其密度的振荡^[20].对于液体和金属玻璃,Friedel振荡势函数 $\Phi(r) \propto \cos(2k_{\text{F}}r + \theta)/r^3$ 会发生 $\pi/2$ 的相偏移,变形可知 $\Phi(r) \propto -\sin(2k_{\text{F}}r)/r^3$ ^[21].这里, k_{F} 为费米波矢, θ 为相位移, r 则是任意位置到中心原子的距离.该函数的系列零点呈现球周期分布,分别对应于团簇壳层原子的分布区域,且其第一个波谷限定了团簇第一近邻的分布范围.前期工作中,Dong等^[19]已证实了团簇中心原子到最外层原子的距离 r_{L} 与其到最内层原子的距离 r_{S} 存在着确定的上限比率关系,即 $r_{\text{L}}/r_{\text{S}} = 1.5$.此外,团簇密堆原则^[18]指出,可通过对比相结构中大小原子的半径比 $R_{\text{L}}/R_{\text{S}}$,分析外层原子覆盖在内层表面的形状,定义出密堆度最大的团簇基元.团簇密堆原则不仅能减少系统的热力学自由体积和总能量,使系统的结构趋于稳定状态;而且能够提高合金熔体的黏性,不利于原子的重新排列,抑制了与之相竞争的晶体相的形核和长大.

如图2所示,Cr-C体系中有两个共晶点,分别为 $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14}$ 和 $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6}$,共晶成分两侧的合金相分别为Cr, Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 .按照如下步骤,定义出以合金相中不同原子占位为心的第一近邻团簇.

1) 确定体系中两种原子的半径比值:这里 $R_{\text{Cr}} = 0.128 \text{ nm}$, $R_{\text{C}} = 0.092 \text{ nm}$,两种原子半径比值 $R_{\text{Cr}}/R_{\text{C}}$ 约为1.39.

2) 从Pearson手册中查询各合金相的信息^[22],表1为 Cr_{23}C_6 相的结构信息,该相具有五个非等效的原子占位,分别为 Cr^1 , Cr^2 , C, Cr^3 和 Cr^4 ,上标数字表示相同原子占位次序,其结构类型、Pearson符号、空间群以及序号分别为 Cr_{23}C_6 , cF116, $Fm\bar{3}m$ 和225.

表1 Pearson手册中 Cr_{23}C_6 相的结构数据

Table 1. Structural data for Cr_{23}C_6 phase taken from Pearson's Handbook.

Cr_{23}C_6 $a = 1.06595(4) \text{ nm}$			Structure type Cr_{23}C_6	Pearson symbol cF116	Space group $Fm\bar{3}m$	No.225
Cr^1	4a	$m\bar{3}m$	$x = 0$	$y = 0$	$z = 0$	occ.=1
Cr^2	8c	$\bar{4}3m$	$x = 1/4$	$y = 1/4$	$z = 1/4$	occ.=1
C	24e	$4m.m$	$x = 0.2751$	$y = 0$	$z = 0$	occ.=1
Cr^3	32f	$.3m$	$x = 0.38199$	$y = 0.38199$	$z = 0.38199$	occ.=1
Cr^4	48h	$m.m2$	$x = 0$	$y = 0.16991$	$z = 0.16991$	occ.=1

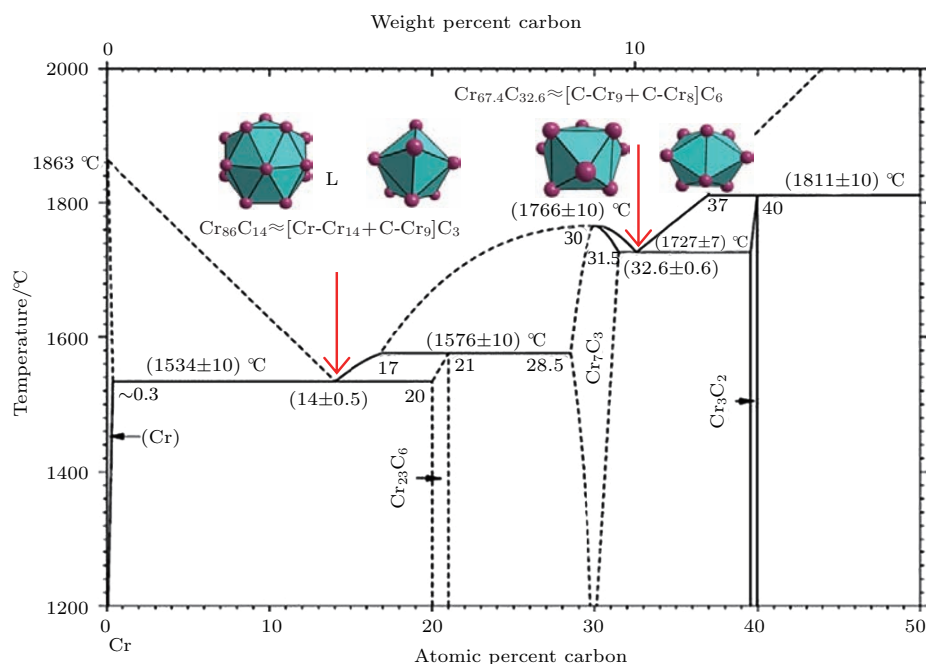


图2 (网刊彩色) Cr-C体系共晶成分 $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14}$ 和 $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6}$ 的双团簇成分式 $[\text{Cr}-\text{Cr}_{14}+\text{C}-\text{Cr}_9]\text{C}_3$ 和 $[\text{C}-\text{Cr}_9+\text{C}-\text{Cr}_8]\text{C}_6$, 其中四种团簇分别来自 Cr, Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 和 Cr_3C_2

Fig. 2. (color online) Interpretation of $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14}$ and $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6}$ eutectic points using a dual-cluster formula. For $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14}$ and $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6}$ eutectic points, two clusters being derived from eutectic phases Cr and Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 and Cr_3C_2 respectively.

3) 利用晶体学软件 (例如Diamond) 输出合金相的原子结构, 获得以不同原子占位为心的近邻原子排布情况. 例如, 在 Cr_{23}C_6 相中, 将C原子作为中心原子, 有4个等距原子 Cr^3 分布于C原子最近邻壳层处, 键长为0.21121 nm; 次近邻为4个等距 Cr^4 原子, 与C原子之间的键长为0.21301 nm; 第三近邻处排布着1个 Cr^1 原子, 与C原子之间的键长为0.29324 nm.

4) 定义以合金相中不同原子占位为心的团簇. 将定义团簇的方法应用于 Cr_{23}C_6 合金相, $R_{\text{Cr}}/R_{\text{C}} \approx 1.39$, 以C原子作为中心原子, 得到 $r_{\text{S}} = 0.21121$ nm, 则团簇截断距离的上限值 $r_{\text{L}} = 1.5 \times r_{\text{S}} = 0.316815$ nm. 中心C原子与距其0.21301 nm内的壳层原子 (4个等距原子 Cr^3 和4个等距原子 Cr^4) 构成由8个三角形和2个正方

形包裹的多面体 ; 加上距其0.29324 nm的1个 Cr^1 原子, 即可构成由4个三角形覆盖在内层正方形的 CN_9 立方多面体 ; 再加上下一壳层的4个C原子构成 CN_{13} 立方多面体 . 考虑到该壳层原子与中心原子的距离0.33903 nm大于团簇截断距离的上限值, 因此定义 $[\text{C}-\text{Cr}_9]$ 为 Cr_{23}C_6 相中以C原子为心的团簇. 同样地, 可获得该相中以不同原子占位为心的五个团簇, 分别为 $[\text{Cr}-\text{Cr}_{12}\text{C}_6]$, $[\text{Cr}-\text{Cr}_{16}]$, $[\text{C}-\text{Cr}_9]$, $[\text{Cr}-\text{C}_3\text{Cr}_{10}]$ 和 $[\text{Cr}-\text{C}_2\text{Cr}_{12}]$, 结果如表2所列. 另外, 表3和表4列出了 Cr_7C_3 相和 Cr_3C_2 相中以不同原子占位为心的第一近邻结构及其图示.

表2 (网刊彩色) Cr_{23}C_6 相不同原子占位对应的团簇

Table 2. (color online) Clusters centered by different non-equivalent sites in Cr_{23}C_6 .

Center atom	Cr^1	Cr^2	C	Cr^3	Cr^4
Cluster	$[\text{Cr}-\text{Cr}_{12}\text{C}_6]$	$[\text{Cr}-\text{Cr}_{16}]$	$[\text{C}-\text{Cr}_9]$	$[\text{Cr}-\text{C}_3\text{Cr}_{10}]$	$[\text{Cr}-\text{C}_2\text{Cr}_{12}]$
Structure					

表3 (网刊彩色) Cr_7C_3 相不同原子占位对应的团簇Table 3. (color online) Clusters centered by different non-equivalent sites in Cr_7C_3 .

Center atom	C ¹	Cr ¹	Cr ²	Cr ³	C ²	Cr ⁴	Cr ⁵
Cluster	[C-Cr ₉]	[Cr-C ₄ Cr ₁₁]	[Cr-C ₄ Cr ₁₁]	[Cr-C ₃ Cr ₁₂]	[C-Cr ₉]	[Cr-C ₄ Cr ₁₁]	[Cr-C ₄ Cr ₁₁]
Structure							

表4 (网刊彩色) Cr_3C_2 相不同原子占位对应的团簇Table 4. (color online) Clusters centered by different non-equivalent sites in Cr_3C_2 .

Center atom	C ¹	C ²	Cr ¹	Cr ²	Cr ³
Cluster	[C-Cr ₈]	[C-C ₅ Cr ₇]	[Cr-C ₅ Cr ₁₁]	[Cr-C ₅ Cr ₁₀]	[Cr-C ₅ Cr ₉]
Structure					

3.2 定义主团簇

在晶体结构中, 往往存在多个团簇, 例如在表2中可以看到五种团簇. 但是进入描述相关稳定熔体成分式的团簇只有一个, 即为主团簇, 是指某一合金相中最能反映其短程有序结构特征的第一近邻配位多面体, 具有较高的原子堆密度, 且团簇与团簇之间具有较高的孤立度^[23]. 理想密堆情况下, 团簇中心原子与近邻壳层原子之间以及近邻壳层原子与近邻壳层原子之间均为相切关系^[24]. 而孤立度则反映了团簇之间的堆垛特征, 团簇之间距离越远, 其孤立度越大, 团簇共享越少.

随着团簇加连接原子模型的发展, 选取主团簇的方法趋于完善, 目前倾向于以孤立度和球周期性为准则, 从已定义出的团簇中选出最能反映短程有序结构特征的主团簇^[15,17,19,25]. 非晶材料的电子结构及其稳定性取决于费米球和费布里渊区的相互作用. 若费米球与费布里渊区相切, 则此时费米能级处的电子态密度最低, 系统稳定性最高^[26,27]. 在满足上述电子结构稳定性的约束下, 液体或者非晶态结构中, 任意原子周围的原子密度径向分布呈振荡形式, 符合Friedel振荡; 在金属体系中, 可用理想有效对势函数 $\Phi(r) \propto -\sin(2k_F r)/r^3$ 描述, 该函数具有振荡形式, 满足球周期性, 即其极小值落在以某种特定波长 λ_{F_r} 为周期的径向距离 $r_n = (1/4 + n)\lambda_{F_r}$ 上, 而其极小值对应于原子密度的极大值, 这样导致了原子壳层状的球周期分布. 这里的 λ_{F_r} 为Friedel振荡的波长, 数值上等于 $2\pi/2k_F$ (k_F 为费米球半径). 我们的前期工作^[16,17,28]指出, 主团簇满足 $r_n = (1/4 + n)\lambda_{F_r}$, 保

证了团簇中原子分布的球周期性, 理想主团簇的总原子密度径向分布函数与理想有效对势函数分别以波长 $2\pi/k_F$ 和 $2\pi/2k_F$ 的形式分布, 且满足共振条件 $2k_F = k_P$. 其中, k_P 为费布里渊区宽度.

此外, 团簇的孤立度数值上用团簇共享后的有效原子个数与团簇的总原子个数的比值来表示, 但由于原子并非具有确定半径的刚性球体, 会导致该几何计算方法失准. 团簇共振模型指出, 在理想金属玻璃中, 主团簇之间没有搭接, 团簇间距满足 $r_3 = 2.6r_1$. 因此, 可用团簇间距有效地表示团簇的孤立程度. 在团簇的总原子密度径向分布函数中, 团簇中心原子到与其具有相同占位的最近邻原子的距离越接近团簇间距 r_3 , 则该团簇的孤立度就越大^[17]. 按照如下步骤, 即可定义以合金相中不同原子占位为心的主团簇.

1) 确定以合金相中不同原子占位为心的所有团簇. 例如, Cr_{23}C_6 相中有5个非等效的原子占位, 分别为Cr¹, Cr², C, Cr³和Cr⁴; 对应的5个团簇, 依次为[Cr-Cr₁₂C₆], [Cr-Cr₁₆], [C-Cr₉], [Cr-C₃Cr₁₀]和[Cr-C₂Cr₁₂].

2) 做出以不同原子占位为心的总原子密度径向分布图. 团簇的总原子密度径向分布函数 $n(r) = N(r)/(4\pi r^3/3)$, 其中 $N(r)$ 代表以任意给定原子为心所做半径为 r 的球所包围的原子个数, 可通过累加 r 所包围的壳层原子数目获得, 壳层原子排布情况如表5所列. 图3给出了以 Cr_{23}C_6 相中不同原子占位为心的总原子密度径向分布. 这里, 纵坐标表示总原子密度, 而横坐标 r/λ_{F_r} 为任意位置到中心原子的距离与Friedel振荡波长的比值^[17].

表5 Cr_{23}C_6 相中不同原子占位对应的最近邻壳层距离、团簇、有效团簇、壳层原子排布、配位数及团簇的平均半径
Table 5. For phase Cr_{23}C_6 , the innermost shell distances, complete clusters, reduced clusters, atomic shells, coordination numbers and cluster radius r_1 centered by non-equivalent sites.

Non-equivalent sites	Innermost shell distances r_s/nm	Complete clusters	Reduced clusters	Atomic shells	CN	r_1/nm
Cr^1	0.25614	$[\text{Cr}-\text{Cr}_{12}\text{C}_6]$	$[\text{Cr}-\text{Cr}_{12}\text{C}_6]$	$\text{Cr}_{12}^4\text{C}_6^1$	18	0.2685
Cr^2	0.24369	$[\text{Cr}-\text{Cr}_{16}]$	$[\text{Cr}-\text{Cr}_1]$	$\text{Cr}_4^3\text{Cr}_{12}^4$	16	0.2803
C	0.21126	$[\text{C}-\text{Cr}_9]$	$[\text{C}-\text{Cr}_{3.5}]$	$\text{Cr}_4^3\text{Cr}_4^4\text{Cr}_1^1$	9	0.2211
Cr^3	0.21126	$[\text{Cr}-\text{C}_3\text{Cr}_{10}]$	$[\text{Cr}-\text{C}_{0.75}\text{Cr}_{1.75}]$	$\text{C}_3^1\text{Cr}_1^2\text{C}_3^3\text{Cr}_6^4$	14	0.2476
Cr^4	0.21301	$[\text{Cr}-\text{C}_2\text{Cr}_{12}]$	$[\text{Cr}-\text{C}_{0.5}\text{Cr}_{0.92}]$	$\text{C}_2^1\text{Cr}_1^4\text{Cr}_1^1\text{Cr}_4^4\text{Cr}_4^3\text{Cr}_2^2$	15	0.2565

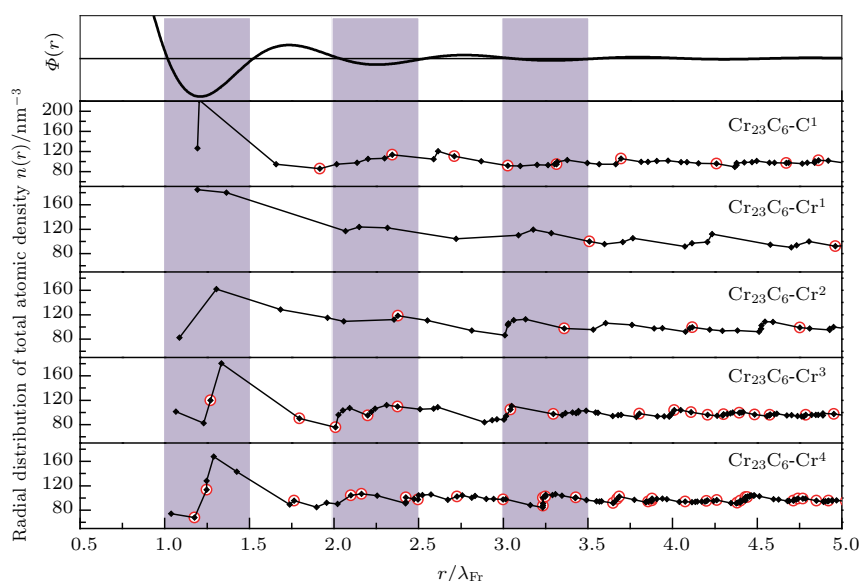


图3 (网刊彩色) 理想有效对势函数分布和以 Cr_{23}C_6 相中 5 个不同原子占位为心的总原子密度径向分布, 图中, 势函数 $\Phi(r)$ 中波谷的分布区域由阴影覆盖, 而与团簇中心原子具有相同的原子占位则由红色圆环圈出

Fig. 3. (color online) Idealized effective pair potential distribution function and radial distribution of total atomic density centered by different non-equivalent sites in the phase Cr_{23}C_6 . The distribution areas of the troughs in the potential function $\Phi(r)$ are covered by shadows and atomic sites in the red circles are the same as the center atom of the cluster.

3) 对比以不同原子占位为心的总原子密度径向分布与理想有效对势函数分布, 越接近共振状态, 则以该原子占位为心定义的团簇, 其球周期性越明显. 图 3 中, 自上而下依次为理想有效对势函数分布和以 Cr_{23}C_6 相中 5 个不同原子占位为心的总原子密度径向分布. 经比较发现, Cr_{23}C_6 相中以 Cr^1 及 Cr^2 原子作为中心原子的总原子密度径向分布与理想有效对势函数分布均较接近于共振状态, 则团簇 $[\text{C}-\text{Cr}_9]$ 与 $[\text{Cr}-\text{Cr}_{16}]$ 有较为明显的球周期性分布特征.

4) 比较团簇中心原子到和其具有相同占位的最近邻原子的距离与 r_3 之间的关系, 该距离越接

近于团簇间距 r_3 , 则该团簇的孤立度就越大. 如图 3 所示, Cr_{23}C_6 相中, 与团簇中心原子具有相同占位的最近邻原子 Cr^1 和 Cr^2 分别位于 r/λ_{Fr} 为 1.9163 及 2.3764 处, 后者与团簇间距 r_3 相差略小; 但考虑到团簇密堆性, 得到 $R^{[\text{C}-\text{Cr}_9]}$ 与 $R^{[\text{Cr}-\text{Cr}_{16}]}$ 分别为 0.71875 和 1. 可见, $R^{[\text{C}-\text{Cr}_9]}$ 更接近于对应配位数下理想的 R^* [18], 则团簇 $[\text{C}-\text{Cr}_9]$ 的密堆度更高 (中心溶质原子与壳层溶剂原子理想密堆时 CN9 与 CN16 对应的原子半径比 R^* 分别为 0.710 和 1.183). 比较发现, $[\text{C}-\text{Cr}_9]$ 的团簇密堆率相较于 $[\text{Cr}-\text{Cr}_{16}]$ 大得多, 因此选取 $[\text{C}-\text{Cr}_9]$ 为 Cr_{23}C_6 相的主团簇. 同样地, 将主团簇的定义方法引入到 Cr-C 二元体

系中的其他合金相 Cr_7C_3 与 Cr_3C_2 , 可以获得最能体现合金相 Cr_7C_3 与 Cr_3C_2 短程有序结构特征的主团簇, 分别为 $[\text{C}-\text{Cr}_9]$ 和 $[\text{C}-\text{Cr}_8]$. 图 4 和图 5 分别给出了以 Cr_7C_3 与 Cr_3C_2 相中不同原子占位为心的总原子密度径向分布.

综上可得, $\text{Cr}-\text{C}$ 体系共晶点 $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14}$ 与 $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6}$ 两侧的合金相 Cr , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 所对应的主团簇分别为 $[\text{Cr}-\text{Cr}_{14}]$, $[\text{C}-\text{Cr}_9]$,

$[\text{C}-\text{Cr}_9]$ 及 $[\text{C}-\text{Cr}_8]$. 以共晶成分两侧合金相的主团簇搭配 2, 4 或 6 个连接原子, 构成双团簇成分式, 即可解析其共晶成分. 描述共晶成分 $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14}$ 和 $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6}$ 的双团簇成分式因此为 $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14} \approx [\text{C}-\text{Cr}_9 + \text{Cr}-\text{Cr}_{14}]\text{Cr}_3\text{C}_3$ 和 $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6} \approx [\text{C}-\text{Cr}_9 + \text{C}-\text{Cr}_8]\text{C}_6$, 其误差值分别为 0.28 at.% 与 0.85 at.%, 成分误差小于 1 at.%.

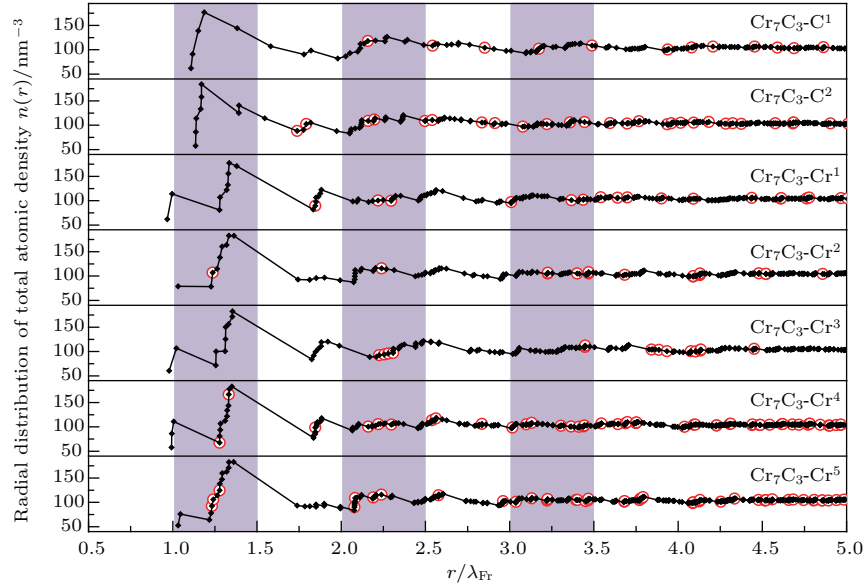


图 4 (网刊彩色) Cr_7C_3 相中以不同原子占位为心的总原子密度径向分布

Fig. 4. (color online) Radial distribution of total atomic density centered by different non-equivalent sites in the phase Cr_7C_3 .

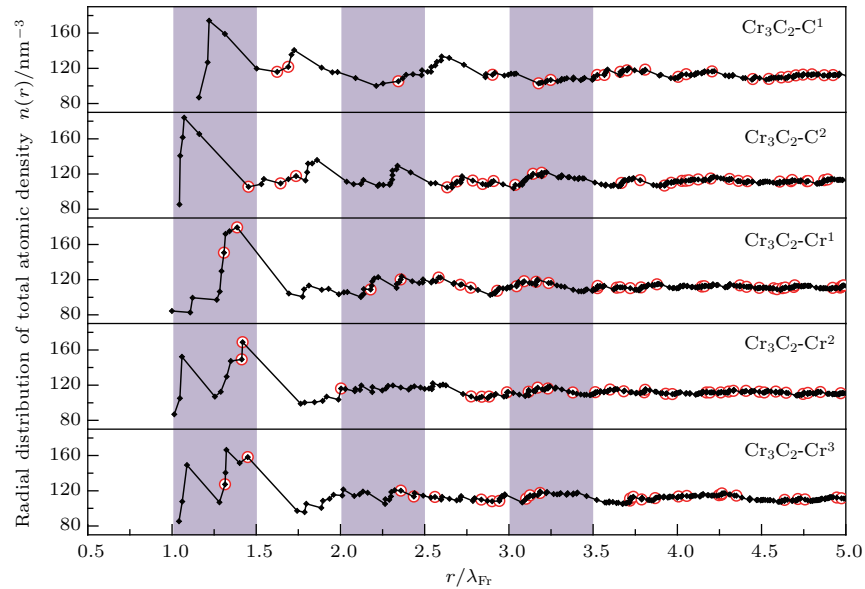


图 5 (网刊彩色) Cr_3C_2 相中以不同原子占位为心的总原子密度径向分布

Fig. 5. (color online) Radial distribution of total atomic density centered by different non-equivalent sites in the phase Cr_3C_2 .

4 结 论

本文将团簇加连接原子结构模型引入Cr-C体系中,得到了共晶相Cr, Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 对应的团簇.以团簇的孤立度及原子排布的球周期性为准则,并兼顾团簇密堆率,确定出合适的主团簇,搭配2,4或6个连接原子构成双团簇共晶式,成功解析了Cr-C体系的共晶成分,得到了由双团簇式表示的共晶点成分式 $\text{Cr}_{86}\text{C}_{14} \approx [\text{C-Cr}_9+\text{Cr-Cr}_{14}]\text{CrC}_3$ 和 $\text{Cr}_{67.4}\text{C}_{32.6} \approx [\text{C-Cr}_9+\text{C-Cr}_8]\text{C}_6$.本文详细给出了共晶成分解析的标准步骤,CrC体系的共晶成分解析结果进一步证实了团簇加连接原子模型在共晶点解析中的普适性,并可从理论上支持相关体系的材料设计.

参考文献

- [1] Jellad A, Labdi S, Benameur T 2009 *J. Alloy. Compd.* **483** 464
- [2] Jelinek M, Kocourek T, Zemek J, Mikšovský J, Kubínová Š, Remsa J, Kopeček J, Jurek K 2015 *Mater. Sci. Eng. C* **46** 381
- [3] Taherian R 2014 *J. Power Sources* **265** 370
- [4] Wang H, Turner J A 2010 *Fuel. Cells* **10** 510
- [5] Miracle D B 2006 *Acta Mater.* **54** 4317
- [6] Tian H, Zhang C, Zhao J, Dong C, Wen B, Wang Q 2012 *Physica B* **407** 250
- [7] Shi L L, Xu J, Ma E 2008 *Acta Mater.* **56** 3613
- [8] Mudry S, Shtablayvi I, Shcherba I 2008 *Arch. Mater. Sci. Eng.* **34** 14
- [9] Pasturel A, Jakse N 2011 *Phys. Rev. B* **84** 134201
- [10] Sterkhova I V, Kamaeva L V 2014 *J. Non-Cryst. Solids* **401** 241
- [11] Guo J, Liu L, Liu S, Zhou Y, Qi X, Ren X, Yang Q 2016 *Mater. Design* **106** 355
- [12] Miracle D B 2004 *Nat. Mater.* **3** 697
- [13] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M, Bai J M, Ma E 2006 *Nature* **439** 419
- [14] 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
- [15] Ma Y P, Dong D D, Dong C, Luo L J, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M 2015 *Sci. Rep.* **5** 17880
- [16] Luo L J, Chen H, Wang Y M, Qiang J B, Wang Q, Dong C, Häussler P 2014 *Philos. Mag.* **94** 2520
- [17] Dong D D, Zhang S, Wang Z J, Dong C, Häussler P 2016 *Mater. Design* **96** 115
- [18] Miracle D B, Sanders W S, Senkov O N 2003 *Philos. Mag.* **83** 2409
- [19] Dong D D, Zhang S, Wang Z R, Dong C 2015 *J. Appl. Crystallogr.* **48** 2002
- [20] Friedel J 1958 *Nuovo. Cimento.* **7** 287
- [21] Häussler P 1992 *Phys. Rep.* **222** 65
- [22] Pearson W B, Villars P P, Calvert L D 1985 *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (Materials Park, Ohio: ASM International)
- [23] Du J, Wen B, Melnik R, Kawazoe Y 2014 *Acta Mater.* **75** 113
- [24] Wu Z W, Li M Z, Wang W H, Liu K X 2015 *Nat. Commun.* **6** 6035
- [25] Wang Z R, Qiang J B, Wang Y M, Wang Q, Dong D D, Dong C 2016 *Acta Mater.* **111** 366
- [26] Oberle R, Beck H 1979 *Solid State Commun.* **32** 959
- [27] Nagel S R, Tauc J 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 380
- [28] Häussler P 1985 *J. Phys. Colloques* **46** C8-361

Explanation of Cr-C eutectic points using the cluster-plus-glue-atom model*

Wang Tong¹⁾ Hu Xiao-Gang¹⁾²⁾ Wu Ai-Min¹⁾ Lin Guo-Qiang¹⁾
Yu Xue-Wen²⁾ Dong Chuang^{1)†}

1) (Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (Dalian Nano-Crystal Tech Co. Ltd, Dalian 116600, China)

(Received 9 November 2016; revised manuscript received 3 February 2017)

Abstract

Cr-C system is an important protective coating material for its high hardness, good corrosion resistance and electrical conductivity. It is also a typical eutectic system, where all stable phases are involved in the eutectic reactions. According to our previous work, binary eutectic liquids satisfy the dual-cluster short-range-order structural model, i.e., a eutectic liquid is composed of two stable liquid subunits respectively issued from the two eutectic phases and each one formulates the same ideal metallic glass [cluster] (glue atom)_{1 or 3}, where the nearest-neighbor cluster is derived from a devitrification phase. Therefore a eutectic liquid can always be formulated as two nearest-neighbor clusters plus two, four, or six glue atoms. The key step towards understanding a eutectic composition is then to obtain the right clusters from the two eutectic phases for use in the formulation of the glassy/eutectic composition, which we call the principal clusters. In this paper, Friedel oscillation and atomic dense packing theories are adopted to identify the principal clusters of Cr-C eutectic phases for the objective of establishing the dual cluster formulas for the eutectic compositions. First, clusters in eutectic phases Cr, Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ and Cr₃C₂ are defined by assuming that all the nearest neighbors are located within the first negative potential minimum zone in Friedel oscillation, which causes a cutoff distance to be less than 1.5 times the innermost shell distance. Second, by comparing all the radial distribution profiles of total atomic density centered by each cluster in a given phase structure, the one exhibiting the most distinct spherical periodicity feature is selected as the principal cluster. Moreover, the principal clusters are the most separated from each other among all the clusters in the same phase, showing the highest degree of cluster isolation. Under the criteria of the cluster distribution following spherical periodicity order and of the cluster isolation, the following principal clusters are derived: rhombidodecahedron CN14 [Cr-Cr₁₄] from Cr, capped trigonal prism CN9 [C-Cr₉] from Cr₂₃C₆ and Cr₇C₃, and [C-Cr₈] from Cr₃C₂. Via these examples, the principal cluster identification procedures are detailed. Third, the thus selected principal clusters are matched with appropriate glue atoms to construct the dual cluster formulas for the Cr-C eutectics Cr₈₆C₁₄ and Cr_{67.4}C_{32.6}, i.e., [Cr-Cr₁₄+C-Cr₉]Cr₃ $\approx$ Cr_{86.2}C_{13.8} and [C-Cr₉+C-Cr₈]C₆ $\approx$ Cr_{68.0}C_{32.0}, respectively. This work proves the universality of the cluster-plus-glue-atom model in explaining the composition of binary eutectics and lays a theoretical foundation for the composition design of Cr-C based materials.

Keywords: Cr-C, cluster-plus-glue-atom model, eutectics, principal cluster

PACS: 21.60.Gx, 61.43.Bn, 61.46.Bc

DOI: 10.7498/aps.66.092101

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0101206).

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