

合金玻璃结构中的化学短程有序

黄 胜 涛

(武汉大学物理系)

合金玻璃结构的物理模型是一个基本问题。这方面的研究工作在近十多年来取得了很大进展,弄清楚了许多合金玻璃中原子间的短程化学有序状态,为理解合金玻璃的本性和解释合金玻璃的物性打下了坚实的基础。本文拟对合金玻璃结构中的化学短程有序问题作一系统介绍。

一、化学有序的定义和它的表现

结构中的化学短程有序目前似没有公认的定义,我们根据化学短程有序在结构上的各种表现综合成如下的定义:合金玻璃中在短程有序畴内组分原子的周围环境偏离金属结合的统计分布现象称为化学有序。这里所说的周围环境和通常含义一样,是指配位数、双体距离及其均方位移。以完全金属结合下原子的统计分布(即无规分布)为标准,凡偏离了这个标准的结构变化都称为化学短程有序化。

根据这个定义,化学有序化在干涉函数 $I(s)$ 和约化径向分布函数 $G(r)$ ^[1] 上的表现有如下五种形式:

1. 实验测定的异类原子配位数偏离按原子作统计分布时算出的值。

为了表述实测配位数对统计分布值的偏离程度,我们引用一个化学有序参数 α , 它的定义是

$$\alpha = 1 - \frac{n_c^{BA}}{n_s^{BA}} = 1 - \frac{n_c^{BA}}{nc_A}, \quad (1)$$

式中 n_c^{BA} 和 n_s^{BA} 分别为实测的和统计分布条件下的 B 原子周围最近邻 A 原子数目, n 为 B 原子周围最近邻 A 和 B 原子总数, c_A 为合金玻璃中 A 原子的浓度。由(1)式可见:

(1) 当合金玻璃中原子作统计分布时, $n_c^{BA} = nc_A$, 故 $\alpha = 0$;

(2) 当合金玻璃存在化合物形成倾向时, 异类原子互为近邻的情况增加, 出现了化学短程序, 这时, $n_c^{BA} > c_A n$, 故 $\alpha < 0$;

(3) 当合金玻璃中存在元素析出倾向时, 同类原子互为近邻的情况增加, 出现原子偏聚, 这时 $n_c^{BA} < nc_A$, 故 $\alpha > 0$ 。

因此求出 α 值就可以定量地判断玻璃中化学有序化情况。由此也可以断定, 如果实验测出的金属原子间配位数偏离金属预计的值(一般为 12 左右)较远而接近于典型共价结合的值(等于 4), 则是合金玻璃可能存在部分共价键的标志之一。

2. 在金属-金属合金玻璃中, 实测的偏双体分布函数 $g_{AB}(r)$ 第一峰峰位值 r_{A-B} 小于原子半径预计的值, 可能是 A 与 B 原子间有电子转移引起的。例如, $Zr_{35}Cu_{65}$ 合金玻璃中的 Zr-Cu 对就是如此: 其原子半径之和为 0.288nm, 而实测值只有 0.272nm, 这是 d 壳层近空的 Zr 原子的 4d 电子部分转移到 3d 壳层近满的 Cu 原子中去了, 引起 Zr 的拒斥势减弱造成的。在金属-类金属合金玻璃中, 实测的 r_{A-B} 值如果接近于共价键的键长值, 则可考虑存在共价结合的可能性。

3. 用衍射方法测定的合金玻璃偏约化分布函数 $G_{A-B}(r)$ 第一峰较 $G_{A-A}(r)$ 第一峰尖锐得多, 即峰的半高全宽度窄得多, 或扩展 X 射线吸收谱法^[2]测定的原子间距离的均方位移 $\sigma_{A-B}^2 < \sigma_{A-A}^2$, 都是异类原子较同类原子相互作用强些的标志, 也是异配位倾向的一种表现。反过来, 若 $G_{A-A}(r)$ 较 $G_{A-B}(r)$ 第一峰窄得多, 或 $\sigma_{A-A}^2 < \sigma_{A-B}^2$, 则显然是自配位倾向的表现。

4. 在干涉函数 $I(s)$ 第一峰下或峰前出现隆起或小峰, 在约化径向分布函数 $G(r)$ 上, 除峰位比 1:1.67:1.92 的各峰以外, 也有额外小峰, 这都是化学短程有序的一种标志。

$I(s)$ 第一峰下与 $G(r)$ 曲线上的额外小峰是相互联系的, 后者是前者的傅里叶变换。 $I(s)$ 可近似地写成

$$I(s) \approx \frac{\sin sr}{sr} \quad (2)$$

将 (2) 式两边取导数, 并令它等于零, 以求极值, 可得第一极值 $s_1 r_1 \approx 7.7$, 这就是 $I(s)$ 的小峰峰位 s_1 与对应的 $G(r)$ 小峰峰位 r_1 之间的关系。

5. 合金玻璃中非晶态新相从非晶态基体中析出是化学有序化最明显的表现。不少合金玻璃经过远低于玻璃温度 T_g 下较长时间退火后会在非晶基体上析出非晶态新相^[2]。这非晶态新相不但在结构上不同于基体, 在成分上也不一样。非晶态新相包含着拓扑有序化和化学有序化的全面结构信息。

二、存在化学短程有序的典型合金玻璃

在这一部分里, 我们以合金玻璃的衍射数据和扩展 X 射线吸收谱数据为基础, 按照上一部分所述化学短程有序的几个表现, 分析它们存在化学有序的情形。

许多合金玻璃都存在不同程度的化学有序化。下面列举四个典型例子加以说明。

1. 异类原子共价结合, 金属原子金属结合的典型: $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 玻璃

$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 合金玻璃是非晶软磁材料的基础, 弄清它的化学短程有序问题既有实际意义又有理论意义。

$\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 玻璃的衍射数据是采用 X 射线和同位素置换中子衍射法相结合来测定的^[4]。实测的偏约化分布函数 $G_{ij}(r)$ 示于图 1, 结构参数见表 1。由图 1 和表 1 的数据可以看出:

(1) $G_{\text{Fe-B}}(r)$ 的第一峰很尖锐, 它的半峰全宽度仅 0.02nm, 比 $G_{\text{Fe-Fe}}(r)$ 或 $G_{\text{B-B}}(r)$ 第一峰宽度小得多。这表明 Fe-B 原子对的距离是很明确的。这是异类原子间相互作用较同类原子强得多的结果。B-B 原子对的最近距离是 0.357nm 而不是直接接触时的 0.196nm, 这也和这个推论相一致。

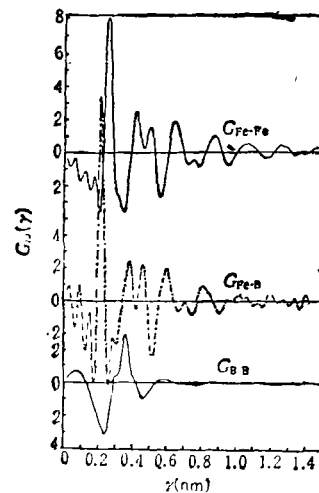


图 1 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 玻璃的偏约化径向分布函数 $G_{ij}(r)$

(2) 若假定铁原子直径与邻原子种类无关, 则 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 玻璃中硼原子的半径应为 $r_B = r_{\text{FeB}} - 0.5r_{\text{FeFe}} = 0.086\text{nm}$, 这个值与四配位共

表 1 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 玻璃的原子间距和配位数 n

原子对	衍射法		扩展 X 射线吸收谱法		磁化强度法	备注	
	$r_1(\text{nm})$	n	$r(\text{nm})$	n	n	共价键长	原子半径和
Fe-Fe	0.257	12.4	0.255	8.2	9.6	0.166	0.248nm
B-B	0.357	/	/	/	/		0.196nm
Fe-B	0.214	2.2	0.206	2.2	/		0.222nm
B-Fe	0.214	8.64	/	/	/		0.272nm

价键硼原子半径的值 0.083nm 极相近。这表明 Fe 与 B 原子间的结合带有共价键性质,但 Fe-Fe 原子间距基本保持原子直径的值而且还有些膨胀,配位数也在 12 左右。这表明尽管 Fe-B 对带有共价性质,Fe-Fe 对仍保持金属结合。扩展 X 射线吸收谱数据则表明 Fe₈B₂₀ 玻璃存在更强烈的共价结合倾向,因为配位数偏离 12 比较远。

(3) 根据 (1) 式可算出有序参数 $\alpha^{Fe-B} = -0.17$ 。负的有序参数表明存在化合物形成倾向,也是 Fe-B 原子间相互作用强的另一证明。

根据上述事实, Nold 等人认为 T₉₀M₁₀ 型 (T 表过渡金属, M 表类金属) 合金玻璃的化学短程序是强烈地受异类原子间化学键的支配。这意味着小的硼原子迫使大的铁原子在强化学互作用的影响下作特殊排列,而不是如 Polk 等最初提出的那样,它们刚好填充铁原子无规密堆里面的自由空间。换句话说, T₉₀M₁₀ 玻璃结构的策动力是异类原子间的共价键和同类金属原子间的金属键,而不是堆砌几何。

2. 部分离子结合的典型: Zr-Cu 合金玻璃

衍射法和扩展 X 射线吸收谱法测定的 Zr-Cu 玻璃结构参数见表 2 和表 3。由表中数据可见:

(1) Zr-Zr 对和 Zr-Cu 对原子间距小于原子半径预计的值,而且玻璃中 Cu 含量愈高,差距愈大,但 Cu-Cu 对的距离则无这种现象,

且与原子半径和一致。

Zr-Zr 对和 Zr-Cu 对原子间距随合金的铜含量增加而减小,但 Cu-Cu 对距离和 n 不变的现象可以解释为合金玻璃中有些 Zr 原子的 4d 电子转移到 Cu 原子中去了,结果 Zr 原子的排斥力减小了,因而原子间距减小。距离变小而 n 不变是存在离子键的判据。液态 Ce-Co 合金中 Ce-Co 原子对和 Ce-Ce 原子对的距离也因合金化而减小,这现象也可用 Ce 原子的 4f 电子转移到 Co 的 3d 壳层中去了来圆满解释。

(2) 由按统计分布计算的配位数和用衍射法实验测定的配位数的差值可以看出, Cu 含量增大到 50% 后, Zr-Cu 合金玻璃中出现化学短程序倾向: 由 (1) 式算出的有序参数为负值。

由上所述可知,在前过渡金属如 Zr 与后过渡金属如 Cu 组成的合金玻璃中,已有足够的实验数据可用以阐明它们的结构。在这类合金玻璃中,我们也可以排除把堆砌作为产生结构的策动力,因为在这类合金玻璃中,增加后过渡金属的含量会使异类原子近邻有序倾向增大。按理说, Cu 比 Zr 原子小得多,从堆砌几何角度来考虑, Cu 含量的增加应有利于 Cu 与 Cu 为近邻。所以堆砌几何不是结构形成的策动力。符合全部实验数据的最可能解释是部分离子键的形成。这样的结合有利于异类原子

表 2 衍射法测定的 Zr-Cu 玻璃参数

合金玻璃	$G_{11}(r)$ 第一峰位 r_1 (nm)			配位数			有序参数 α	备注 原子半径和
	r_{Zr-Zr}	r_{Zr-Cu}	r_{Cu-Cu}	n_{Cu-Zr}^{Cu}	n_{Cu-Zr}^{Zr}	n		
Zr ₆₅ Cu ₃₅	0.318	0.277	0.253	7.4	7.8	12	+0.06	$r_{Zr-Zr} = 0.320\text{nm}$
Zr ₅₀ Cu ₅₀	0.315	0.275	0.253	5.6	5.7	11.4	0	$r_{Zr-Cu} = 0.288\text{nm}$
Zr ₃₅ Cu ₆₅	0.304	0.272	0.255	4.6	4.0	11.5	-0.2	$r_{Cu-Cu} = 0.256\text{nm}$

表 3 扩展 X 射线吸收谱法测定的 Zr-Cu 玻璃参数

合金玻璃	中心原子	原子间距 (nm)			配位数		
		Cu	Zr ₁	Zr ₂	Cu	Zr ₁	Zr ₂
Zr ₅₀ Cu ₅₀	Cu	0.247	0.274	/	/	/	/
	Zr	0.274	0.314	/	4.6	5.1	/
Zr ₄₀ Cu ₆₀	Zr	/	0.315	0.377	/	5	5

成为近邻,而且可以预期,增加铜浓度时,电子转移将增加,即接受转移电子的原子增多,Zr-Zr 原子对和 Zr-Cu 原子对的距离将进一步减小,化学短程有序度加大。

3. 部分共价结合的典型: DyFe₂ 和 TbFe₂ 玻璃

非晶态和晶态 DyFe₂ 和 TbFe₂ 合金的短程结构参数是用 FeK 限和 DyL 限及 TbL 限扩展 X 射线吸收谱法测定的,测定的参数值列于表 4。由表 4 可见:

(1) 非晶态合金中 R-Fe 原子间距非常接近于共价半径之和,

(2) 从晶态到非晶态时,稀土原子周围 Fe 原子配位数由密堆的 12 变为较接近于共价结合的 7。

由此看来,非晶态合金中, R-Fe 原子间距远小于原子半径,这个现象不能由电荷转移来加以圆满解释。考虑到异类原子间距与共价半径之和相当,而且共价结合倾向性随原子量增加而变大,因此可以认为,无对称约束的非晶稀土-铁合金中至少存在部分共价键。共价键的方向性排除了堆砌作为结构策动力的可能性。

4. 非晶状态下相分离的典型: 低温退火态 Co₅₅Fe₄V₂Si₈B₂₀ 合金玻璃

黄胜涛、曹建应用文献 [2] 提出的研究合金玻璃非晶状态下相转变的新结构分析方法观

测了 300°C 退火 30 小时的 Co₅₅Fe₄V₂Si₈B₂₀ 玻璃的相变现象,发现在基体上析出了成分和结构都不同于基体的非晶态新相。实验测定的非晶态新相结构参数见表 5。

分析表 5 中的数据,可得到如下结论:

(1) $g(r)$ 第一峰峰位值 $r_{CoB} = 0.207nm$ 只能用共价结合的 Co-B 对原子间距来解释: $r_{CoB} = r_{Co} + r'_B = 0.125 + 0.083 = 0.208nm$ 。从峰位的相对值来分析,除第四峰外,其余各峰都是 Co-Co 对产生的,它们符合非晶态纯金属的 1:1.67:1.92 的比例。

(2) 实测的峰位比 $r_1/r_2 = 1:1.20:1.60:1.93$,与用二十面体作为结构单元的结构模型算出的峰位比值^[3]完全一致。其它模型都解释不了 $r_3/r_2 = 1.20$ 这个峰的存在。以二十面体作为结构单元,这个析出相的有序度就比以四面体作为结构单元的淬态样品高得多了,它是介乎准晶模型和球无规密堆模型之间的一种结构模型。

显然,由淬态的单一非晶态到在非晶基体上析出非晶相是一个过程,在它的中间阶段,化学短程有序度逐渐增加,化学有序度达到一定程度,非晶相分离终止。

在合金玻璃结构中存在化学短程有序是常见现象,无论前过渡金属与后过渡金属合金玻

表 4 非晶态和晶态 RFe₂ 合金的结构 (R 表稀土)

状 态		DyFe ₂	TbFe ₂	备 注
晶 态	$r_{RFe}(nm)$	0.3036	0.3046	原子半径和 $r_R + r_{Fe} = 0.304nm$
	n_{RFe}	12	12	
非晶态	$r_{RFe}(nm)$	0.264	0.270	共价半径和 $r'_R + r'_{Fe} = 0.276nm$
	n_{RFe}	7±1	8±2	

表 5 非晶态新相的结构参数

$g(r)$ 各峰的序号	1	2	3	4	5	6	备 注
峰位 $r_i(nm)$	0.207	0.258	0.311	0.358	0.414	0.498	原子半径 $r_{Co} = 0.125nm$ $r_B = 0.098nm$
峰位比 r_i/r_1		1	1.20	1.39	1.60	1.93	
原子相关性	Co-B	Co-Co	Co-Co	Co-B	Co-Co	Co-Co	共价半径 $r'_{Co} = 0.117nm$ $r'_B = 0.052nm$

(下转第 19 页)