

二元过渡族金属合金非晶态形成规律*

欧阳义芳 钟夏平 陈红梅
(广西大学物理系, 南宁 530004)

摘要 依据机械合金化引起固态反应非晶化 (SSAR) 机制, 选择等原子成分合金的形成焓 ΔH_f 和自扩散激活能差 ΔH_s 为参数坐标构成的坐标系, 揭示了机械合金化引起二元过渡族金属合金非晶化的规律. 基于已有的实验事实, 确定二元过渡族金属合金在机械合金化时形成非晶的条件为 $\Delta H_f < -0.005750(\Delta H_s)^2 + 1.345636(\Delta H_s) - 58.744095$. 用该判据对已有实验结果的 58 个过渡族金属二元合金系统的研究表明, 对其能否形成非晶的区分准确率高达 96%.

关键词 机械合金化, 非晶态合金, 过渡族金属合金, Miedema 理论

中图分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)10-1095-04

THE STUDY OF REGULARITY OF AMORPHOUS FORMATION FOR BINARY TRANSITION METAL ALLOYS

OUYANG Yifang, ZHONG Xiaping, CHEN Hongmei

Department of Physics, Guangxi University, Nanning 530004

Correspondent: OUYANG Yifang, associate professor, Tel: (0771)3232208

Manuscript received 1999-03-26, in revised form 1999-06-21

ABSTRACT The two parameters, namely enthalpy of formation of alloy $A_{50}B_{50}$ and the difference of self-diffusion activation energy of constituent of alloy, are used to study the regularity of amorphous formation for binary transition metal alloys, according to the SSAR mechanism of amorphization by mechanical alloying. After analyzing numbers of experiments a criterion of amorphization of binary transition metal alloy, $\Delta H_f < -0.005750(\Delta H_s)^2 + 1.345636(\Delta H_s) - 58.744095$, was obtained and used to analyze the 58 alloy systems with available experimental results. The total degrees of accuracy for separating the amorphous alloys formed or not by mechanical alloying are 97% and 94%, respectively.

KEY WORDS mechanical alloying, amorphous alloy, transition metal alloy, Miedema theory

机械合金化最早始于 70 年代, 用于氧化物弥散增强超合金^[1,2], 由于 Koch 等人^[3]的工作使得机械合金化迅速发展, 成为制备合金和非晶态合金、准晶、以及纳米材料的一种重要手段. 尽管机械合金化发展相当迅速, 但对机械合金化非晶化的机理还缺乏完全的了解, 目前比较一致的观点是固态反应非晶化 (solid-state amorphization reaction(SSAR)).

对二元合金系统是否能通过机械合金化实现非晶化, 已进行了大量的理论^[4,5]和实验^[6,7]研究. 张恒等人^[5]运用 Miedema 理论的两个参数 (即组元的化学势、原胞边界

上的电子密度) 和尺寸因数建立了一个三维化学坐标系, 并对已有实验结果的 51 个二元过渡族金属系统非晶形成趋势进行了系统的研究, 提出了一个对能否形成非晶的判据, 区分的准确度为 89%. 但该理论中原子尺寸因数的选取具有不确定性, 因此, 该方法似包含了某种随意性.

本文的目的旨在根据机械合金化非晶化的 SSAR 机制, 提出一个定量的准确度较高的判据, 以丰富非晶态物理理论和指导寻找新的非晶体系.

1 参数的选取

在以往对合金非晶化的理论研究中, 许多研究者从不同角度对非晶形成的影响因素进行了探讨^[4,5,8-11]. 在对机械合金化形成非晶的研究中, 对张恒等人^[5]用三参数化学坐标来研究过渡族金属二元系统, 结果比较好. 但该理论的原子尺寸因素包含了一个不确定性, 因此, 能否用更合理的参数来代替; 同时, 能否用更少的参数来区分.

* 广西教育厅基金 97-424 和广西“十百千人才工程”专项基金 98106 资助项目

收到初稿日期: 1999-03-26, 收到修改稿日期: 1999-06-21

作者简介: 欧阳义芳, 男, 1965 年生, 副教授, 博士

基于上述考虑, 对张恒等人^[5]的理论分析发现, 由于选用了 Miedema 参数, 得到了比较理想的结果, 但由于尺寸因素的不确定性使得在处理某些系统时会遇到难以克服的困难. 根据机械合金化非晶化的 SSAR 机制, 在机械合金化形成非晶的体系中, 体系不但要具有大而负的形成焓, 而且组元互扩散的差别要大. 根据前一因素, 并且机械合金化非晶化的成分大多出现在等原子成分附近, 选取合金等原子成分的形成焓 ΔH_f 作为一个参数. 另一参数选取组元在合金中的互扩散率差比较理想, 但合金系统互扩散率的实验数据不全, 同时考虑到在扩散过程中, 扩散机制无论是空位扩散还是间隙扩散, 影响扩散的关键在于是否能提供扩散所需的激活能 (即机械合金化过程中所提供的能量是否足以引起扩散的进行), 就可以选取互扩散激活能作为一个参数, 但互扩散激活能的实验数据也非常缺乏. 从已有的合金组元互扩散和合金组元自扩散激活能实验值的比较发现, 组元互扩散的激活能差 (ΔH_e) 与组元自扩散的激活能差 (ΔH_s) 成线性关系, 如图 1 所示.

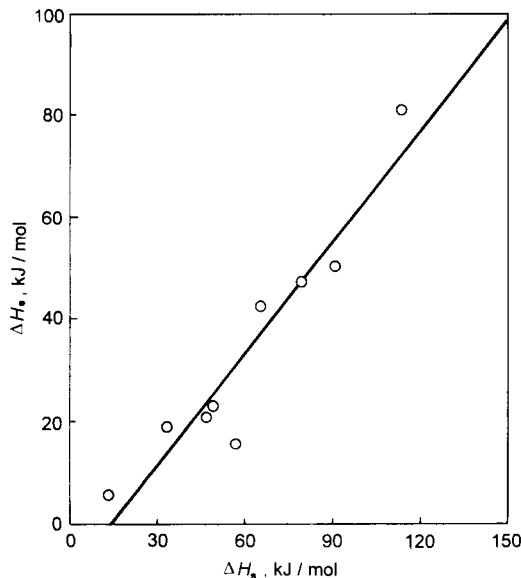


图 1 合金中组元自扩散激活能差与互扩散激活能差的关系

Fig.1 The relation between the difference of self-diffusion (ΔH_s) and inter-diffusion (ΔH_e) activation energies for elements of alloys

对于元素的自扩散激活能, Cahoon 等人^[13]在对已有实验值的元素的自扩散激活能系统分析的基础上, 归纳出不同结构元素的自扩散激活能与其熔点的关系, 则缺乏实验数据的元素其自扩散激活能可以通过这些关系来确定. 因此, 本文选取组元自扩散激活能差作为另一参数.

2 区分晶态和非晶态的判据

选用坐标

$$x = \Delta H_s = |H_s^A - H_s^B| \quad (1)$$

$$y = \Delta H_f \quad (2)$$

式中, H_s^A 和 H_s^B 分别为 A 和 B 组元自扩散激活能, 其值有实验结果的取实验值^[13], 无实验结果的以 Cahoon 等人^[13]给出的关系式确定; ΔH_s 为合金组元自扩散激活能差 (kJ/mol); ΔH_f 为等原子成分合金的形成焓 (kJ/mol), 其值由 Miedema 理论来计算^[14]. 用作图法研究机械合金化引起过渡族金属二元合金非晶化的形成规律, 结果如图 2 所示.

在图 2 中可以看到, 如果仅用一条直线来区分非晶形成区和非形成区, 准确率较低; 若用抛物线来划分非晶形成区和非形成区, 则区分率有很大提高. 该抛物线的方程为

$$\Delta H_f = -0.005750(\Delta H_s)^2 + 1.345636(\Delta H_s) - 58.744095 \quad (3)$$

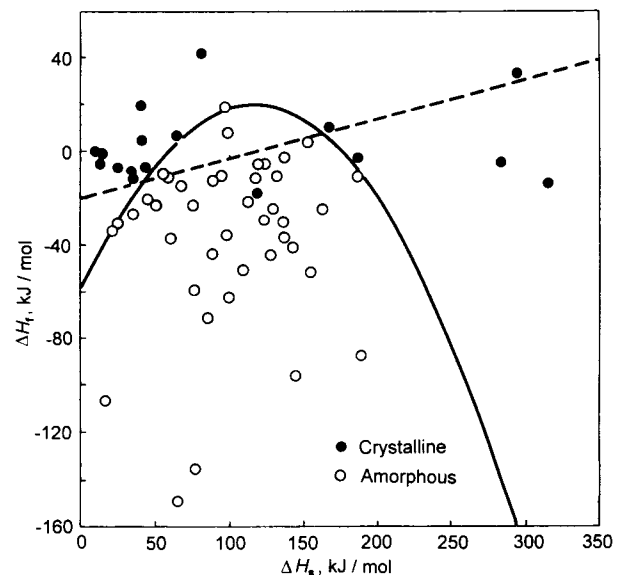


图 2 过渡族金属二元合金机械合金化非晶化的 $\Delta H_f - \Delta H_s$ 二参数描述

Fig.2 The $\Delta H_f - \Delta H_s$ description for amorphization of transition metal binary alloys by mechanical alloying

○ amorphous ● crystalline

表 1 给出了所研究的 58 个二元合金系统的参数、理论预测和实验结果.

3 讨论

运用现在的模型对已有实验结果的 58 个二元过渡族金属合金是否能通过机械合金化非晶化进行理论区分, 结果如表 2 所示, 表 2 还给出了用张恒等人^[5]的模型对上述系统区分的结果. 从表中可以看出, 运用现在的模型无论是在对形成非晶或是不形成非晶系统的区分都比张恒等人的模型的结果要好. 这主要是由于现在的模型中所用的等原子成分的形成焓 ΔH_f 根据 Miedema 理论由下式得到

表 1 二元合金系的参数及非晶化的理论预测和实验结果
 Table 1 The parameters of binary alloys and the theoretical and experimental results for amorphization

Alloy	ΔH_f kJ/mol	ΔH_s kJ/mol	Result of theory	Result of exp.	Ref.	Alloy	ΔH_f kJ/mol	ΔH_s kJ/mol	Result of theory	Result of exp.	Ref.
Ni-Cr	-10	33.77	C	C	[5]	Ni-Ti	-52	154.38	A	A	[5]
Cu-Ag	4	40.52	C	C	[5]	Ni-V	-27	34.74	A	A	[5]
Cu-Ru	10	166.92	C	C	[5]	Cu-Cr	19	97.45	C	A	[5]
Fe-Ag	42	80.08	C	C	[5]	V-Zr	-6	119.64	A	A	[5]
Ni-Mn	-12	34.74	C	C	[5]	Cu-Ti	-13	88.77	A	A	[5]
V-Ti	-3	187.19	C	C	[5]	Fe-Ti	-25	128.33	A	A	[5]
Ti-Mo	-5	283.67	C	C	[5]	Cu-V	7	98.42	A	A	[5]
Cu-Ni	5	63.68	C	C	[5]	Co-Ti	-42	142.8	A	A	[5]
Cu-W	33	293.32	C	C	[5]	Mn-Ti	-12	117.72	A	A	[5]
Co-Mn	-8	25.09	C	C	[5]	Co-V	-21	44.38	A	A	[5]
Co-Cr	-7	43.42	C	C	[5]	Fe-V	-11	58.86	A	A	[5]
W-Zr	-14	314.55	C	C	[5]	Cr-Ti	-11	186.22	A	A	[5]
Cr-Zr	-18	118.68	A	C	[5]	Ni-Mo	-11	131.22	A	A	[5]
Fe-Cu	19	39.56	C	C	[15]	Co-Y	-31	136.05	A	A	[5]
Fe-Co	-1	14.47	C	C	[16]	Cu-Eu	-15	67.54	A	A	[5]
Fe-Mn	0	10.61	C	C	[17]	Ni-Hf	-63	99.38	A	A	[5]
W-Re	-6	13.51	C	C	[18]	Cu-Hf	-25	163.06	A	A	[5]
Fe-Nb	-23	75.26	A	A	[19]	Fe-Hf	-30	123.5	A	A	[5]
Co-Nb	-37	137.01	A	A	[5]	Co-Hf	-51	109.03	A	A	[5]
Co-Zr	-60	75.26	A	A	[5]	Pt-Zr	-150	64.65	A	A	[5]
Ni-Zr	-72	84.91	A	A	[5]	Ni-Ta	-44	88.77	A	A	[5]
Cu-Zr	-34	21.23	A	A	[5]	Fe-Ta	-22	112.89	A	A	[5]
Mn-Zr	-23	50.17	A	A	[5]	Co-Gd	-31	27.98	A	A	[5]
Fe-Zr	-37	60.79	A	A	[5]	Nb-Cr	-11	93.59	A	A	[5]
Pd-Ti	-97	143.77	A	A	[5]	Ta-Cr	-10	55.00	A	A	[5]
Cu-Ta	3	152.45	A	A	[5]	Ni-Nb	-45	127.36	A	A	[5]
Ru-Zr	-88	188.15	A	A	[5]	Co-Ta	-36	98.42	A	A	[20]
Rh-Zr	-107	17.37	A	A	[5]	Mn-Ta	-6	123.50	A	A	[20]
Pd-Zr	-136	76.23	A	A	[5]	Fe-Mo	-3	137.01	A	A	[21]

Note: A — amorphous, C — crystalline

表 2 用不同的判据进行区分所得结果的比较
 Table 2 The comparison of results obtained by different criteria

Alloy state	Result description	Present (Parabola)	Present (Line)	Zhang ^[5] (Two parameters)	Zhang ^[5] (Three parameters)
Crystalline	Right	16	13	13	16
	Error	1	4	4	1
	Total	17	17	17	17
	Accuracy, %	94	76	76	94
Amorphous	Right	40	38	34	36
	Error	1	3	7	5
	Total	41	41	41	41
	Accuracy, %	97	92	83	88
Total accuracy, %		96	88	81	90

$$\Delta H_f = \frac{2Pf(c_A^s, c_B^s)(c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3})}{(n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3}} \cdot \left[-(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q}{P}(\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (4)$$

式中, c_A^s, c_B^s 和 c_A, c_B 分别为 A, B 组元的表面摩尔浓度和体摩尔浓度 (mol/m^3); $\Delta\phi^*$ 和 $\Delta n_{WS}^{1/3}$ 分别为组元的化学势差和组元原胞边界上的电子密度差; $f(c_A^s, c_B^s)$ 为组元相互接触程度的一个因子; V_A 和 V_B 分别为二组元的原子体积; P, Q 和 R 为常数. 考虑文献 [14] 引入合金化过程中组元原子体积的变化, 由式 (4) 可利用 Miedema 等人所给出的参数计算二元合金等原子成分的形成焓. 从式 (4) 可以看到, 张恒等人所用的两个 Miedema 参数都已包含在内, 同时通过 Niessen 等人将合金化时原子体积的变化也都包括进来了. 现在的模型增加了扩散激活能因素, 因此能得到比其它模型更好的区分准确率.

图 2 试图以一直线来划分非晶形成区和不形成区, 但结果不很理想, 如表 2 所示. 原因在于: 以直线划分即意味着主要考虑形成焓对非晶形成的影响, 如果说同时也考虑了扩散激活能的因素, 它们的作用也是分离的. 实际在机械合金化过程中, 二元系统影响非晶形成的因素是多方面的, 且这些因素的作用是相互耦合的, 本文用抛物线来区分时, 达到了良好的区分准确率就充分说明了这一点. 当合金中两组元互扩散相差较少时, 系统必须具有大而负的形成焓, 以提供较多互扩散所需的激活能, 又有利于异类原子间相互结合; 而当互扩散相差太大时, 其中一组元在另一组元中扩散太快, 系统亦必须具有较大的形成焓才有利于异类原子的结合 (即有助于非晶的形成).

在 $\Delta H_f - \Delta H_s$ 二维坐标系中, 用抛物线来划分非晶形成区和不形成区. 如果系统满足下式

$$\Delta H_f < -0.005750(\Delta H_s)^2 + 1.345636(\Delta H_s) - 58.744095 \quad (5)$$

则该系统可以通过机械合金化形成非晶态. 在这一范围之外, 则不形成非晶或形成非晶很困难. 这一判据使用方便, 而且对已有实验结果的判别准确率高达 96%.

4 结论

机械合金化引起非晶化的规律可用等原子成分合金的形成焓和自扩散激活能构成的二维坐标来有效区分, 区分度较以往理论有了较大提高, 使预言机械合金化非晶化形成与否的准确率和可靠性得到了进一步改善. 因此该模型可用于预测任意二元过渡族金属合金系统是否可以通过机械合金化非晶化, 为寻找新的非晶合金提供了一种有重要指导意义的方法.

参考文献

- [1] Benjamin J S. *Metal Trans*, 1970; 1: 294
- [2] Benjamin J S. *Mater Sci Forum*, 1992; 88-90: 1
- [3] Koch C C, Cavin O B, Mckamey C G, Scarbrough J O. *Appl Phys Lett*, 1983; 43: 1017
- [4] Weeber A W, Bakker H. *Physica*, 1988; B153: 93
- [5] Zhang H, Zhang B W, Wu L J, Wan Z Q. *Acta Phys Sin*, 1994; 43: 1638
(张 恒, 张邦维, 吴力军, 王志齐. 物理学报, 1994; 43: 1638)
- [6] Bakker H, Zhou G F, Yang H. *Prog Mater Sci*, 1995; 39: 159
- [7] Ma E, Atzmon M. *Mater Chem Phys*, 1995; 39: 249
- [8] Chen H S. *Mater Sci Eng*, 1976; 25: 59
- [9] Chen H S. *Acta Metall*, 1974; 22: 1505
- [10] Mader S, Nowick A S, Widmer H. *Acta Metall*, 1967; 15: 203
- [11] Liu B X, Johnson W L, Nicolet M A. *Appl Phys Lett*, 1983; 42: 45
- [12] Zhang B W. *J Mater Sci*, 1988; 7: 681
- [13] Cahoon J R, Sherby O D. *Metal Trans*, 1992; A23: 2491
- [14] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedema A R, Niessen A K. *Cohesion in Metals*. Amsterdam: North-Holland, 1988: 1
- [15] Hong L B, Fultz B. *Acta Mater*, 1998; 46: 2937
- [16] Buldokhin Y V, Kaloshkin S D, Shelekhov E V, Tomilin I A, Tcherdyntsev V V. *Fiz Met Metalloved*, 1997; 84: 154
- [17] Tcherdyntsev V V, Kaloshkin S D, Shelekhov E V, Tomilin I A, Baldokhin Y V. *Mater Sci Forum*, 1998; 269-272: 145
- [18] Froes F H, Baburaj E G, Clark C R, Bryskin B D. *Mater Manuf Processes*, 1998; 13: 657
- [19] Yang Y J, Cui K, Li X G, Zhang J, Zhang T J. *J Alloy Compd*, 1996; 242: 153
- [20] Sell T, Mehrer H. *Z Metallkd*, 1997; 88: 842
- [21] Kuyama J, Ishihara K N, Shingu P H. *J Jpn Soc Powder Powder Metall*, 1991; 38: 910
(久山纯司, 石原庆一, 新宫秀夫. 日本粉末学会粉末冶金会报, 1991; 38: 910)