

## 二元合金 Laves 相结构的 PLS 分析 \*

蒋卫卿 黄存可 黄丹 菅晓玲 郭进

(广西大学物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

**摘要** 运用模式识别的偏最小二乘法 (PLS) 对  $AB_2$  合金  $MgCu_2$  型 (C15) 和  $MgZn_2$  型 (C14) Laves 相进行研究, 得出了影响二元合金 Laves 相结构的判据. 对于由非过渡-过渡元素、过渡-过渡元素组成的合金, 价电子密度是影响其 Laves 相结构的主要原因; 对过渡-镧系(锕系)元素组成的合金,  $B$  原子的价电子数对其 Laves 相结构影响最为明显, 且价电子和原子半径对 Laves 相结构的影响作用互为反向.

**关键词** Laves 相,  $MgCu_2$  型,  $MgZn_2$  型, PLS 方法

中图法分类号 TG111.5

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)01-0019-04

## PLS METHOD APPLIED TO ANALYSIS OF BINARY LAVES PHASE STRUCTURES

JIANG Weiqing, HUANG Cunke, HUANG Dan, JIAN Xiaoling, GUO Jin

College of Physics Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004

Correspondent: GUO Jin, professor, Tel: (0771)3232666, E-mail: guojin@gxu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50171023)

Manuscript received 2004-02-09, in revised form 2004-08-09

**ABSTRACT** The  $AB_2$  type Laves phases with cubic  $MgCu_2$  and hexagonal  $MgZn_2$  structures are investigated by partial least square (PLS) method and some criteria for classification of the two structures of Laves phases are obtained. It is found that for nontransition-transition alloys the valence electron densities of component elements are significant in influencing their Laves phase structures, and for transition-lanthanide (actinides) alloys the valence electron density of the atom at  $B$  position is the most important factor influencing their Laves phase structures. Besides, the effects of both valence charge and atomic radius on Laves phase structures are in opposition to each other in transition-lanthanide (actinides) alloys.

**KEY WORDS** Laves phase,  $MgCu_2$  type,  $MgZn_2$  type, partial least square method (PLS)

Laves 相是金属间化合物形成最多的合金相, 目前已有报道有 1400 多种二元和三元合金 Laves 相<sup>[1]</sup>, 其中二元合金 Laves 相达 360 多种<sup>[2]</sup>. Laves 相具有  $MgCu_2$  型 (C15 立方结构)、 $MgZn_2$  型 (C14 六方结构) 和  $MgNi_2$  型 (C16 六方结构) 三种结构. 结构类型不同对应性能不同, 其中, 基于 C15 型的  $Zr(V, Mn, Ni)_2$  合金是重要的贮氢材料<sup>[3-9]</sup>. 近年来对 Laves 相化合物的研究不仅有实验方面的, 也有理论计算的. Stein 等人<sup>[10]</sup>以 Laves 相化合物的原子半径比、价电子数和电负性作为主要因

素评价控制 Laves 相化合物的结构和稳定性, 并进行简单分类; Zhu 等<sup>[11]</sup>利用 Miedema 理论对二元合金 Laves 相的生成热进行预报; Chen 等<sup>[12]</sup>与姚树文等<sup>[13]</sup>分别利用神经网络的方法预报 Laves 相化合物的熔点以及  $MgCu_2$  型 Laves 相晶格常数的规律性. 本文运用模式识别中偏最小二乘法 (PLS 方法) 对 Laves 相二元过渡金属合金 ( $AB_2$  型) 中为数众多的  $MgCu_2$  型与  $MgZn_2$  型合金结构进行分析, 以探索影响 Laves 相结构的因素.

### 1 数据的预处理

在模式识别中, 数据的预处理很重要, 因为用于同一分类的各个特征可能差别很大. 例如, 对某些金属间化合物的分类, 有的特征量为元素的电负性, 有的为原子的电荷密度, 有的则为原子半径. 数据间不仅量纲不一样, 其绝对值大小有时会有几个数量级之差. 因此, 应用标度化

\* 国家自然科学基金项目 50171023、教育部科研重点项目 03104、广西科学基金项目(桂科基 0144033, 桂科自 0249004) 和广西“十百千人才工程”项目 2000220 资助  
收到初稿日期: 2004-02-09, 收到修改稿日期: 2004-08-09  
作者简介: 蒋卫卿, 女, 1978 年生, 硕士

方法较为合理,该方法使每个特征量的变化幅度处于同一水平上.

最常用的预处理方法是标准化处理,设  $X_{k,i}^{\text{old}}$  为原始数据,标准化数据  $X_{k,i}$  表为

$$X_{k,i} = \frac{X_{k,i}^{\text{old}} - \bar{X}_i}{S_i}$$

其中

$$\bar{X}_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N X_{k,i}^{\text{old}}$$

$$S_i^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (X_{k,i}^{\text{old}} - \bar{X}_i)^2$$

## 2 原理方法

偏最小二乘法 (PLS) 是近十几年来发展起来的一种模式识别方法,并在分析化学、物理化学等领域得到了广泛的应用<sup>[14]</sup>.

设  $X$  为  $n$  个样本和  $m$  个特征的  $n \times m$  矩阵,  $Y$  为相应的目标矩阵,将  $X$  和  $Y$  作双线性分解

$$X = TP + E$$

$$Y = UQ + F$$

式中  $T, U$  分别为  $X, Y$  的得分矩阵;  $P, Q$  分别为  $X, Y$  的负载矩阵;  $E, F$  分别为运用偏最小二乘法去拟合  $X$  和  $Y$  所引进的误差. 其中内部关系  $U = DT, D$  为  $U, T$  内在关系的表征,混合关系是  $Y = TSQ + E$ . 与主成分分析一样,为了获得正交的  $X$  的得分矩阵,还需要引入权重.

## 3 处理结果与讨论

本文选取 200 个  $AB_2$  型 Laves 相二元合金 ( $MgCu_2$  型、 $MgZn_2$  型) 进行 PLS 分析,结果发现将所有的化合物整体进行研究时,相当部分的化合物混合在一起分不开,分析其原因可能是在所有化合物中,既有由过渡元素与非过渡元素组成的合金,也有由过渡元素组成的合金.

由于非过渡元素的价电子只含有 s, p 电子,而过渡元素中含有 s, d 电子,而镧系、铜系元素含有 f, d 和 s 电子,这些不同类型的价电子使合金形成时发生的轨道杂化不一样,比如由过渡元素与非过渡元素组成的合金在形成时容易发生 spd 轨道杂化. 由于存在各种不同类型的轨道杂化,这给应用 PLS 方法对合金进行整体分析时选择参数拟合带来困难,鉴于这一原因将所研究的合金按非过渡元素与过渡元素、过渡元素与镧系(铜系)元素以及过渡元素之间所构成三类  $AB_2$  型合金进行分析.

### 3.1 由过渡元素与非过渡元素组成的合金

在 200 个 Laves 相二元合金中,对  $NbAl_2, NbBe_2, CaIr_2$  等 52 个由过渡元素与非过渡元素组成的合金运用

PLS 方法进行分析,采用的化学键参数为 Miedema 的函数参数:  $\Delta\varphi$ (元素电负性差);  $\Delta n_{ws}$  (Wigner-Seitz 元胞边界的电荷密度差);  $A, B$  两元素的共价半径比 ( $R_A/R_B$ ). 分析结果如图 1 所示,图中  $MgCu_2$  型与  $MgZn_2$  型 Laves 相化合物间有较明显的分界线,坐标方程为

$$X = 3.175 + 0.69\Delta\varphi + 1.608\Delta n_{ws}^{1/3} - 1.359(R_A/R_B) \quad (1)$$

$$Y = 0.22 + 0.705\Delta\varphi - 1.946\Delta n_{ws}^{1/3} + 0.1(R_A/R_B) \quad (2)$$

图 1 中区域 (1) 对应的  $MgCu_2$  型合金形成的判别方程为

$$-0.992 - 0.384\Delta\varphi - 0.417\Delta n_{ws}^{1/3} + 0.558(R_A/R_B) > 0 \quad (3)$$

$$-1.93 - 2.598\Delta\varphi + 5.244\Delta n_{ws}^{1/3} + 0.427(R_A/R_B) > 0 \quad (4)$$

区域 (3) 对应的  $MgCu_2$  型合金形成的判别方程为

$$-0.967 + 0.534\Delta\varphi - 4.748\Delta n_{ws}^{1/3} + 1.435(R_A/R_B) < 0 \quad (5)$$

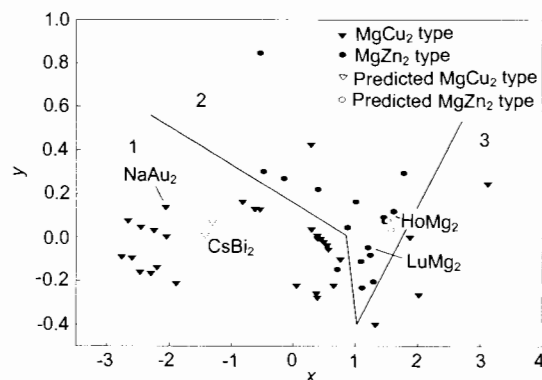


图 1 由过渡元素与非过渡元素组成的合金的 PLS 分类图  
Fig.1 PLS classification diagram of alloys composed by transition and non-transition elements

利用图形所对应的坐标表达式,对图中没有给出的合金  $CsBi_2, NaAu_2, HoMg_2, LuMg_2$  结构进行“预报”(图 1),结果与实验相符合.这说明对该类型的合金,可以在一定程度上利用其坐标方程进行合金结构的预报,图中对由过渡元素与非过渡元素组成的合金的分类识别率为 96%.

运用判别方程,仍选取合金  $CsBi_2, NaAu_2, HoMg_2, LuMg_2$  进行分析,结果得出  $CsBi_2, NaAu_2$  同时满足方程 (3, 4),由此可判断其应该落在区域 (1),即预测为  $MgCu_2$  型合金;而  $HoMg_2, LuMg_2$  却都同时满足方程

(3—5) 的相反形式, 即

$$\begin{aligned} & -0.992 - 0.384\Delta\varphi - 0.417\Delta n_{ws}^{1/3} + \\ & 0.558(R_A/R_B) < 0 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & -1.93 - 2.598\Delta\varphi + 5.244\Delta n_{ws}^{1/3} + \\ & 0.427(R_A/R_B) < 0 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & -0.967 + 0.534\Delta\varphi - 4.748\Delta n_{ws}^{1/3} + \\ & 1.435(R_A/R_B) > 0 \end{aligned} \quad (8)$$

由此判定其应该落在区域 2, 即预测为  $MgZn_2$  型合金. 结果与实验相符合.

以上分析说明, 对该类型的合金, 利用相应的 PLS 分类图所对应的坐标方程或判别方程可以在一定程度上对合金结构类型进行预报. 从判别方程 (3—5) 看出, 电子密度是影响过渡—非过渡二元合金 Laves 相结构的主要因素.

### 3.2 由过渡元素组成的合金

对  $HfCo_2$ ,  $NbCo_2$ ,  $ScMn_2$  等 39 个由过渡元素之间组成的合金进行 PLS 方法分析, 采用的化学键参数为两元素的共价半径 ( $R_A, R_B$ ); 两元素的最外层电子数与其共价半径比 ( $X_A/R_A, X_B/R_B$ ), 分析结果如图 2 所示, 图中  $MgCu_2$  型与  $MgZn_2$  型 Laves 相化合物间有较为明显的分界线, 坐标方程为

$$\begin{aligned} X &= 12.588 - 0.077R_A - 0.015R_B - \\ & 80.802(X_A/R_B) - 27.036(X_B/R_B) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} Y &= 4.432 - 0.042R_A + 0.06R_B - \\ & 81.548(X_A/R_A) - 52.931(X_B/R_B) \end{aligned} \quad (10)$$

图中占总数 95% 的  $MgZn_2$  型合金夹在  $MgCu_2$  型合金之间呈一带状区域, 由此可以确定合金形成的判据, 即区域 (1) 对应的  $MgCu_2$  型合金形成的判据为

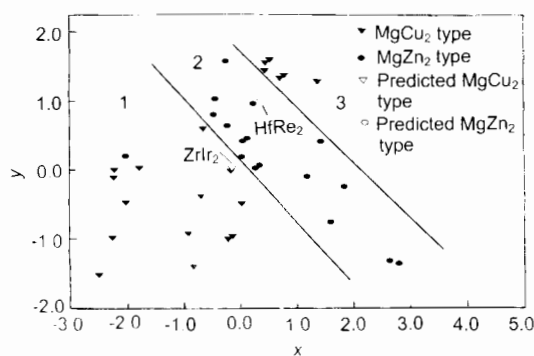


图 2 由过渡元素组成的合金的 PLS 分类图

Fig.2 PLS classification diagram of alloys composed by transition elements

$$54.375 - 0.388R_A + 0.165R_B -$$

$$31.828(X_A/R_A) - 269.035(X_B/R_B) < 0 \quad (11)$$

区域 (3) 对应的  $MgCu_2$  型合金形成的判据为

$$47.364 - 0.384R_A + 0.18R_B -$$

$$61.334(X_A/R_A) - 275.115(X_B/R_B) > 0 \quad (12)$$

采用与前面同样的方法, 利用 PLS 分类图所对应的坐标方程对图中未出现的合金  $ZrIr_2$  和  $HfRe_2$  结构进行“预报” (图 2), 结果也与实验相符合. 这说明对该类型的合金, 利用其坐标方程同样可以在一定程度上进行合金结构的预报. 图中对由过渡元素组成的合金分类识别率为 97%, 其分类效果明显好于 Stein 的分类<sup>[10]</sup>.

利用判别方程, 仍然选取合金  $ZrIr_2$  和  $HfRe_2$  进行分析, 结果得到  $ZrIr_2$  合金则满足判别方程 (11), 由此判定  $ZrIr_2$  合金应该落在区域 1, 即预测其为  $MgCu_2$  型. 而  $HfRe_2$  同时满足判别方程 (11, 12) 的相反形式, 即满足方程 (13, 14)

$$54.375 - 0.388R_A + 0.165R_B -$$

$$31.828(X_A/R_A) - 269.035(X_B/R_B) > 0 \quad (13)$$

$$47.364 - 0.384R_A + 0.18R_B -$$

$$61.334(X_A/R_A) - 275.115(X_B/R_B) < 0 \quad (14)$$

由此判定  $HfRe_2$  合金应该落在区域 (2), 即预测其为  $MgZn_2$  型. 结果也与实验相符合. 对判别方程 (11, 12) 进行分析可知, 影响该类型合金形成的主要因素为  $X_A/R_A$  和  $X_B/R_B$ . 由于  $X/R$  与原子的价电子密度相关联, 可见对由过渡元素组成的二元合金, 价电子密度也是影响合金的 Laves 相结构的主要因素.

### 3.3 由过渡元素与镧系 (钢系) 元素组成的合金

对  $DyCo_2$ ,  $ErCo_2$ ,  $ErMn_2$  等 109 个由过渡元素与镧系 (钢系) 元素组成的合金运用 PLS 方法进行分析, 采用的化学键参数为  $A, B$  两元素的最外层电子数 ( $X_A, X_B$ );  $A, B$  两元素的共价半径 ( $R_A, R_B$ ), 分析结果如图 3 所示, 图中  $MgCu_2$  型与  $MgZn_2$  型 Laves 相化合物间有较明显的分界线, 坐标方程为

$$X = 2.775 + 0.085X_A - 0.806X_B -$$

$$0.031R_A + 0.069R_B \quad (15)$$

$$Y = -14.197 - 0.121X_A - 0.512X_B +$$

$$0.074R_A + 0.063R_B \quad (16)$$

图中  $MgCu_2$  型合金与  $MgZn_2$  型合金之间的分界线

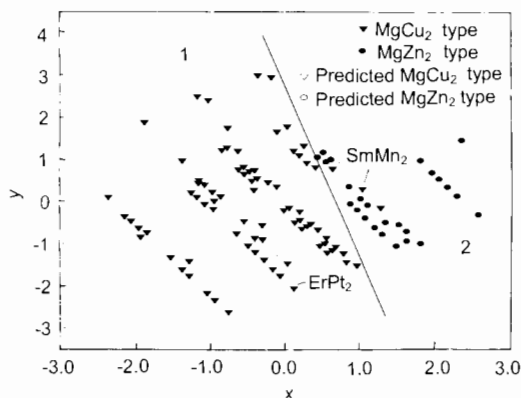


图3 由过渡元素与镧系(锕系)元素组成的合金的 PLS 分类图

Fig.3 PLS classification diagram of alloys composed by transition and lanthanide (actinides) elements

确定了合金形成的判据, 即区域 (1) 对应的  $\text{MgCu}_2$  型合金形成的判别方程为

$$-10.118 + 0.357X_A - 6.177X_B - 0.082R_A + 0.564R_B < 0 \quad (17)$$

同样利用所得坐标方程对图中未出现的合金  $\text{ErPt}_2$  和  $\text{SmMn}_2$  结构进行“预报”, 如图 3 所示. 结果与实验相符合, 图中对由过渡元素与镧系(锕系)元素组成的合金的分类识别率为 97%.

若利用判别方程, 仍然选取合金  $\text{ErPt}_2$  和  $\text{SmMn}_2$  进行分析, 结果得到  $\text{ErPt}_2$  满足判别方程 (17), 由此判定  $\text{ErPt}_2$  合金应该落在区域 (1), 即预测其为  $\text{MgCu}_2$  型; 而  $\text{YbCd}_2$  满足判别方程 (17) 的相反形式, 即满足方程 (18)

$$-10.118 + 0.357X_A - 6.177X_B - 0.082R_A + 0.564R_B > 0 \quad (18)$$

由此判定  $\text{SmMn}_2$  合金应该落在区域 (2), 即预测其为  $\text{MgZn}_2$  型. 结果也与实验相符合.

对判别方程 (17) 进行分析可以看出,  $B$  原子的价电子数 ( $X_B$ ) 对过渡-镧系(锕系)二元合金的 Laves 相结

构影响最为明显, 且价电子和原子半径对 Laves 相结构的影响作用互为反向.

#### 4 结论

对于 Laves 相的  $\text{MgCu}_2$  型与  $\text{MgZn}_2$  型二元合金, 按其组成元素类别不同分成三类后, 选择适当的化学键参数, 可以通过模式识别的 PLS 方法对其结构进行分析. 对非过渡-过渡元素、过渡-过渡元素组成的合金, 价电子密度是影响其 Laves 相结构的主要原因; 对过渡-镧系(锕系)元素组成的合金,  $B$  原子的价电子数对其 Laves 相结构影响最为明显, 且价电子和原子半径对 Laves 相结构的影响作用互为反向.

#### 参考文献

- [1] Ansara I, Chart T G, Guillermet A F, Hayes F H, Kattner U R. *CALPHAD*, 1997; 21: 171
- [2] Liu C T, Zhu J H, Brady M P, McKamey C G, Pike L M. *Intermetallics*, 2000; 8: 1119
- [3] Yoshida M, Ishibashi H, Susa K, Ogura T, Akiba E. *J Alloys Compd*, 1995; 226: 161
- [4] Xu Y H, Chen C P, Wang X L, Lei Y Q, Wang Q D. *J Alloys Compd*, 2002; 337: 214
- [5] Liu B H, Li Z P, Kitani R, Suda S. *J Alloys Compd*, 2002; 330-332: 825
- [6] Shu K Y, Zhang S K, Lei Y Q, Lü G L, Wang Q D. *J Alloys Compd*, 2003; 349: 237
- [7] Iwakura C, Kasuga H, Kim I, Inoue H, Matsuoka M. *Electrochim Acta*, 1996; 41:2691
- [8] Du Y L, Yang X G, Zhang Q A, Lei Y Q, Zhang M S. *Int J Hydrogen Energy*, 2001; 26: 333
- [9] Okada M, Kuriwa T, Kamegawa A, Takamura H. *Mater Sci Eng*, 2002; 329-331A: 305
- [10] Stein F, Palm M, Sauthoff G. *Intermetallics*, 2004; 12: 713
- [11] Zhu J H, Liu C T, Pike L M, Liaw P K. *Intermetallics*, 2002; 10: 579
- [12] Chen N Y, Li C H, Yao S W, Wang X Y. *J Alloys Compd*, 1996; 234: 130
- [13] Yao S W, Li C H, Qin P, Chen N Y. *Comp Appl Chem*, 1997; 14(1): 75  
(姚树文, 李重河, 钦佩, 陈念怡. 计算机与应用化学, 1997; 14(1):75)
- [14] Hoskuldsson A. *J Chemometrics*, 1988; 2: 211