DOI: 10.13656/j.cnki.gxkx.2004.01.007
广西科学 Guangxi Sciences 2004, 11 (1): 27~29, 36

Mg-Ni-Ce合金非晶形成成分范围的理论研究*

Theoretical Investigation of the Formation Range of Mg-Ni-Ce Ternary Amorphous

陈红梅　　马树元　　钟夏平
Chen Hongmei　Ma Shuyuan　Zhong Xiaping

(广西大学物理学院　南宁市大学路 100号　530004)
(College of Physics, Guangxi University, 100 Daxuelu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要　基于非晶形成的热力学观点,提出一种定量预测三元合金非晶形成成分范围的方法.该方法所需的三元合金的自由能是由组成三元合金的 3个二元合金系统的自由能通过 Toop模型外推计算得到,二元合金的形成焓则由 Miedema理论计算.将该模型应用到三元合金 Mg-Ni-Ce,其理论预言的非晶形成成分范围与已有的实验结果符合得较好.

关键词　三元合金　非晶态　成分范围　Miedema理论
中图法分类号　TG111.1

Abstract　A method for predication of the formation range of ternary amorphous alloys has been proposed from the thermodynamic point of view. Gibbs free energies of ternary alloys are calculated from the thermodynamic data of binary alloys by the Toop's method. The formation enthalpies of binary alloys are obtained by Miedema's theory. The method has been applied to predict the formation range of amorphous Mg-Ce-Ni alloys. The theoretical results are in agreement with the available experimental results.

Key words　ternary alloys, amorphous, formation range, miedema's theory

有关二元合金的非晶态形成能力和成分范围均有较多的研究[1~16],而对于三元及多元合金的非晶形成的定量研究则比较少[17,18].其原因主要有 2个:首先,三元合金比二元合金多 1个组元,则得组元间的相互作用达到 3个,则研究的复杂性增加很多;其次,在多元合金的实验研究方面,由于其结构的复杂性,所研究的系统远远没有二元系统那样彻底.但从应用角度来说,多元合金的性能在一定程度上优于二元合金,因此,对它进行研究具有重大的使用价值.但从实验上研究 1个三元合金的工作量相当大,本文基于非晶形成的热力学观点,尝试建立 1个能从理论上对三元合金的非晶形成范围进行预测的模型.

1　理论模型

Alonso等[14]基于热力学观点提出了 1个定量预测二元合金非晶形成成分范围的理论方法.根据该理论,二元合金的非晶形成成分范围取决于合金的晶态 Gibbs自由能和非晶态过剩 Gibbs自由能.若非晶态的过剩自由能低于晶态自由能,则该成分的合金将形成非晶态.将 Alonso对二元合金的模型推广到三元合金,在三元合金中,非晶形成与否是由同成分合金晶态自由能和非晶或过冷液态过剩自由能所决定的.

对于三元固溶体合金,其 Gibbs自由能可表示为:

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s, \tag{1}$$

式中,ΔH_s 和 ΔS_s 分别为三元合金的形成焓和混合熵,三元固溶体合金的形成焓可以表示为:

$$\Delta H_s = \Delta H_s^c + \Delta H_s^{size} + \Delta H_s^{str}, \tag{2}$$

式中,ΔH_s^c、ΔH_s^{size} 和 ΔH_s^{str} 分别表示三元固溶体合金的化学相互作用焓变、原子尺寸不匹配引起的弹性焓变和结构焓变.由于结构焓变项 ΔH_s^{str} 的数值较小,所以忽略该项的影响.由于三元合金的热力学实验数据不完善,而且目前还没有一种理论能系统地计算三元合金的热力学数据,所以本文采用 Toop模型[19]由二元合金的热力学数据来计算三元合金的热力学数据.

根据 Toop模型,若三元合金成分为 x_A、x_B 和 x_C,

2003-08-22收稿,2003-09-23修回。
* 国家自然科学基金(批准号: 10164001, 50261001),教育部重点项目[(2000)156号]和广西科学基金(0229007)资助项目。

那么三元合金的焓变可以由 3个二元合金系的焓变内插得到:

$$\Delta H = \frac{x_B}{1-x_A}\Delta H_{AB}(x_A, 1-x_A) + \frac{x_C}{1-x_A}\Delta H_{AC}(x_A, 1-x_A) + (x_B + x_C)^2 \Delta H_{BC}\left(\frac{x_B}{x_B+x_C}, \frac{x_C}{x_B+x_C}\right), \quad (3)$$

由 (3) 式可知 (2) 式中的第一项和第二项可以分别表示为:

$$\Delta H_s^c = \frac{x_B}{1-x_A}\Delta H_{AB(s)}^c(x_A, 1-x_A) + \frac{x_C}{1-x_A}\Delta H_{AC(s)}^c(x_A, 1-x_A) + (x_B + x_C)^2 \Delta H_{BC(s)}^c\left(\frac{x_B}{x_B+x_C}, \frac{x_C}{x_B+x_c}\right), \quad (4)$$

$$\Delta H_s^{size} = \frac{x_B}{1-x_A}\Delta H_{AB(s)}^{size}(x_A, 1-x_A) + \frac{x_C}{1-x_A}\Delta H_{AC(s)}^{size}(x_A, 1-x_A) + (x_B + x_C)^2 \Delta H_{BC(s)}^{size}\left(\frac{x_B}{x_B+x_C}, \frac{x_C}{x_B+x_C}\right), \quad (5)$$

式中,$\Delta H_{AB(s)}^c$、$\Delta H_{AB(s)}^{size}$ 分别表示二元系 AB 形成焓化学作用焓变和原子不匹配引起的弹性焓变,其它各项则表示所对应的二元系统相应的能量项.

$\Delta H_{MN(s)}^c(MN = AB, AC, BC)$ 可以由 Miedema 理论[20]计算得到,$\Delta H_{MN(s)}^{size}(MN = AB, AC, BC)$ 为晶格尺寸不匹配所产生的弹性焓变, 可表示为:

$$\Delta H_{AB(s)}^{size} = \frac{x_A x_B \Delta H_s^{size}(A\text{in}B)\Delta H_s^{size}(B\text{in}A)}{x_A \Delta H_s^{size}(A\text{in}B) + x_B \Delta H_s^{size}(B\text{in}A)}, \quad (6)$$

式中,$\Delta H_s^{size}(A\text{in}B)$ 表示 A 固溶到 B 中时引起的弹性焓变, 由连续弹性力学理论可导出:

$$\Delta H_s^{size}(A\text{in}B) = \frac{2k_A G_B (V_B^* - V_A^*)^2}{4G_B V_A + 3k_A V_B}, \quad (7)$$

式中,k_A、G_B 为相应组元的体积模量和剪切模量,V_A^*、V_B^* 为考虑电荷迁移所引起的原子体积修正值.

对于三元合金过冷液态或非晶态,其过剩自由能可表示为

$$\overline{\Delta G_l} = \Delta H_l - T\Delta S_l + x_A \Delta G_A^{l-s} + x_B \Delta G_B^{l-s} + x_c \Delta G_c^{l-s}. \quad (8)$$

与固溶体相类似,液态混合焓也由相应的 3个二元系统的液态混合焓按 Toop模型内插得到.纯组元液态和固态自由能之差 ΔG_i^{l-s} 表示为:

$$\Delta G_i^{l-s} = \frac{\Delta H_m^i (T_m^i - T)}{T_m^i} \times \frac{2T}{T_m^i + T}, \quad (9)$$

式中,ΔH_m^i、T_m^i 分别为组元 i 的熔化焓和熔点. T 取为 300K.

对于三元合金来说,其固溶体和液态的混合熵均为理想无序的混合熵,而且固溶体的温度和所考虑的非晶态的温度也相同, 故在计算过程中可略去 $T\Delta S$ 项.

2 结果和分析

用 Alonso等人[14]的模型对由 Mg-Ce-Ni所包含的 3个二元系统计算所得的非晶形成范围如表 1所示. 从表 1可以看出,对于 Ni-Ce二元系统,理论预言的非晶形成范围 Ce_xNi_{1-x} (x_{min}= 0.07, x_{max}= 0.96),现有的实验结果[21~23]是 x_{min}= 0.50, x_{max}= 0.91, 对于富 Ni端,是否容易形成非晶,尚有待从实验上进一步证实. 对于 Mg-Ce二元系统,理论上预言的非晶形成的范围是 Mg_xCe_{1-x} (x_{min}= 0.20, x_{max}= 0.80),与 Liou 等[15]的模型结果相近 (x_{min}= 0.26, x_{max}= 0.87), 但快速淬火的实验结果[24]表明无非晶形成. 而对 Mg-Ni二元系统, 从表 1中可以看到, Mg_xNi_{1-x}其计算的非晶形成范围是 x_{min}= 0.13, x_{max}= 0.89, 实验上[25~28]已观察到的非晶形成成分范围是 x_{min}= 0.30, x_{max}= 0.84, 与计算结果符合得比较好.

表 1 二元合金系统非晶形成范围

Table 1 The amorphous formation range for binary

A_xB_{1-x}	Present		Liou model[15]		Exp.	
	x_{min}	x_{max}	x_{min}	x_{max}	x_{min}	x_{max}
Ce-Ni[21~23]	0.07	0.96	0.13	0.74	0.50	0.91
Mg-Ce[24]	0.20	0.80	0.26	0.87	–	–
Mg-Ni[25~28]	0.13	0.89	0.08	0.87	0.30	0.84

对 Mg-Ce-Ni三元系统,计算的结果如图 1. 从图中可以看到, Mg-Ce-Ni三元系统的非晶形成区比较广. 图 1给出了已有用液态淬火方法制备 Mg-Ce-Ni非晶态合金的实验结果[24,28~31], 从已有的实验结果来看, 理论计算的非晶的形成范围要比实验宽很多,但实验结果所示的非晶形成的成分范围全部落在理论形成范围内,而且在实验结果所示的区域以外,并非全是晶相,而是晶相和非晶态的混合物,也就是说,如果进一步提高液态淬火的冷却速率,有可能扩大通过液态淬火方法形成 Mg-Ce-Ni非晶合金的成分范围, 在对 Mg-Ni-Y三元系统的研究中[32]也有类似的情况, 因此, 可以说现在理论预言的结果与实验结果是比较相符的.

当然, 理论与实验值差别可以从几个方面来解释: 一是目前的模型过于简化,特别是三元系统的自由能是用简单的 Toop模型从二元合金的自由能得到,忽略了合金化组元的复杂相互作用,特别是在用 Miedema理论计算固溶体的形成焓和非晶态的形成焓时, 对反映合金有序度情况的因子的选取 (对固溶

体取为 8, 对非晶态取为 5) 过于简化. 要进一步提高精度,则必须发展新的能精确计算多元合金热力学性质的方法, 如利用嵌入原子理论或第一原理方法等; 二是对于非晶态采用过冷液态作为近似也是引起误差的一个因素; 最后从实验结果来看, 目前只找到由液态淬火方法制备非晶的合金成分范围,由于合金非晶化过程的复杂性, 不同的实验条件 (如液态淬火的冷却速率) 和不同的实验方法 (如采用气相淬火或机械合金化方法) 得到的合金系统非晶成分范围也不相同. 正如 Inoue等人[24]所指出的, 当急冷速率在或 10^6 K/s以下时, Mg-Ni系统不能形成非晶, 而当急冷速率提高到 10^8 K/s时, $Mg_{0.18}Ni_{0.82}$却能形成非晶. 这也说明随着技术的改进和冷却速率的提高,实验上的非晶形成范围还会进一步扩展.

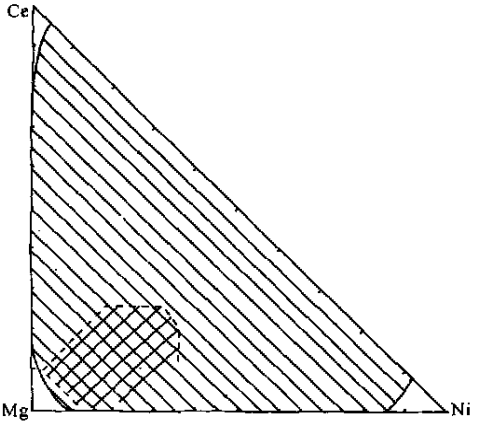

图 1 Mg-Ni-Ce三元合金系统的非晶形成范围

Fig. 1 The amorphous formation composition range for system Mg-Ni-Ce.

▨: 理论计算; □: 晶体; ⊠: 实验.

▨: Prediction; □: Crystalline; ⊠: Experiments.

由于液态淬火方法一般只能在共晶点成分附近形成非晶,而机械合金化方法却可以在包括等原子成分的广大区域内形成非晶,也就是说用机械合金化方法可以得到更宽广的非晶成分范围[23]. 机械合金化形成非晶的机制为固态反应机制,机械合金化致非晶化的条件为: (1) 体系呈负的形成焓, 以提供互扩散所需的热力学条件; (2) 体系中各组元的原子互扩散率差别较大,这样使一个组元在另一组元中呈快速扩散的方式,来确保非晶的成核和长大所需的动力学条件. 在机械合金化过程中, 由于机械研磨, 使得脆性组元粉末迅速细化, 形成大量的干净的表面和晶界; 同时由于复合,使得这些细化的粉末被包裹在延性组元中, 加上球磨过程中引入的大量的缺陷, 这些都有利于组元的互扩散. 因此机械合金化方法能形成更宽的非晶成分范围. 在现在的方法中, Miedema理论计算的二元合金的形成焓通过 Toop模型外推得到三元合金的形成焓, Mg-Ce-Ni系统具有较大的形成焓, 满足了机械合金化方法形成非晶的第一个条件, 同时,由于组元的互扩散与组元的原子体积存在着一定的联系, Miedema理论在形成焓的计算中也包含了组元的原子体积这一因素, 因此, 可以预见用现在的方法能正确预测用机械合金化方法制备的非晶态合金的形成成分范围.

3 结论

利用 Alonso等人关于二元合金非晶形成范围的思想, 采用 Toop模型方法和二元系统的热力学数据, 提出了一个预测三元系统非晶形成范围的方法. 用该方法对 Mg-Ce-Ni三元系统进行了系统的研究, 理论结果与已有的实验结果符合得比较好,但还有一定的误差, 说明该理论在处理过程中, 有些假设过于简单,要处理特定的系统和特定的实验方法时必须对某些参数作进一步修正. 可以预见, 由于机械合金化方法能得到的非晶形成成分范围更宽,所以该方法对用机械合金化方法制备的合金非晶形成的成分范围将更为合理. 总的说来, 这是一个从理论上定量预测三元合金系统非晶形成成分范围的新方法.

参考文献

1 Ulmann D R. J. Non-Cryst. Solids, 1977, 21: 42.

2 Donald W I, Davis H A. Prediction of glass-forming ability for metallic systems. J Non-cryst Solids, 1978, 30: 77~ 85.

3 张邦维. 尺寸因素在非晶态合金形成中的作用. 金属学报, 1981, 17(2): 285~ 292.

4 Zhang Banwei. A semi-empirical approach to the prediction of the amorphous formed by ion beam mixing. Phys Stat Sol, 1987, a102: 199~ 206.

5 Zhang Banwei. Application of Miedema's coordinates to the formation of binary amorphous alloys. Physica, 1983, 121B: 405~ 408.

6 张 桓, 张邦维, 吴力军, 等. 离子注入类金属 - 金属二元非晶态合金的形成. 物理学报, 1994, 43(10): 1638~ 1647.

7 欧阳义芳, 钟夏平, 陈红梅. 二元过渡族金属合金非晶形成规律. 金属学报, 1999, 35(10): 1095~ 1098.

8 Chen H S. Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses. Acta Metall, 1974, 22(15): 1505~ 1511.

9 Chen H S, Park B K. Role of chemical bonding in metallic glasses. Acta Metall, 1973, 21: 395~ 400.

10 Mader S, Nowick A S, Widmer H. Acta Metall, 1967, 15: 203.

11 Liu B X, Johnson W L, Nicolet M A, et al. Structural difference rule for amorphous alloy formation by ion mixing. Appl Phys Lett, 1983, 42: 45~ 47.

12 Egami T, Waseda Y. Atomic size effect of the formability of metallic glasses. J Non-Cryst Solids, 1984, 64: 113~ 134.

(下转第 36页 Continue on page 36)

12 Meyer R B. Ferroelectric liquid crystals a review. Mol Cryst Liq Cryst, 1977, 40: 747~ 762.
13 Schonfeld A, Kremer F, Zentel R. Collective and molecular dynamics in low molar mass and polymeric ferroelectric liquid crystals. Liq Cryst, 1993, 13: 403~ 412.
14 Clark N A, Lagerwall S T. Submicrosecond bistable electrooptic switching in liquid crystals. Appl Phys Lett, 1980, 36: 899~ 901.
15 Pagano-Stauffer L A, Johnston K M, Clark N, et al. Optical logic gates using ferroelectric liquid crystals. SPIE Proc, 1986, 684: 88~ 95.
16 Xue J, Handshchy M A, Clark N A. Electrooptic response during switching of a ferroelectric liquid crystal cell with uniform director orientation. Feroelec, 1987, 73: 305~ 314.
17 Chisso Cop. Http: //www.chisso.co.jp.
18 E Merch. Http: //pb.merck.de.
19 Displayteeh. Http: //www.displayteeh.com.
20 Burns D C. Design and characterization of a ferroelectric liquid crystal over silicon spatial light modulator, PhD Thesis, Edinburgh: Edinburgh Univeristy, 1994.
21 Burns D C, Gourlay J, O'hara A, et al. A 256* 256 SRAM-XOR pixel ferroelectric liquid crystal over silicon spatial light modulator. Opt Comms, 1995, 119: 623~ 632.

(责任编辑: 黎贞崇)

(上接第 29页 Continue from page 29)

13 Zhang H, Zhang B W. Prediction of binary transition-transition metal amorphous alloys by mechanical alloying. Physica B, 1995, 205: 263~ 268.
14 Alonso A J, Gallego L J, Lopez J M. Glass formation in binary alloy systems: a prediction of the composition range. Phil Mag A, 1988, A58: 79~ 92.
15 Liou S H, Chien C L. Composition range of binary amorphous alloys. Phys Rev B, 1987, 35: 2443~ 2446.
16 Egami T, Aur S. Local atomic structure of amorphous and crystalline alloys: computer simulation. J Non-crystalline Solids, 1987, 89: 60~ 74.
17 Zhang B W, Xie H W, Liao S Z. Amorphous forming ability in the ternary Cu-Sn-P system by mechanical alloying. J Mater Proc Tech, 1999, 89~ 90: 378~ 384.
18 Takeuchi A, Inoue A. Mater Trans JIM, 2000, 41: 1372.
19 Toop G W. Trans Met Soc. AIME, 1965, 233: 850.
20 De Boer F R, Boom R, Mattens W C M, et al. Cohesion in metals. Amsterdam: North-Holland. 1988.
21 Fremy M A, Gignoux D, Lienard A. Onset of 3d magnetism in the Ce-Ni amorphous alloys. J MMM, 1984, 44: 263~ 268.
22 Yavari A R, Rouault A. New amorphous $Ce_{45}Ni_{55}$ and the use of metallic glass-forming criteria. J Phys F Met Phys, 1986, 16: 687~ 691.
23 Wastin F, Sumiyama K, Hihara T, et al. Influence of the synthesis mode on electronic properties of Ce-Ni amorphous alloys. Physica B, 1992, 186~ 188: 563~ 565.
24 Inoue A, Ohtera K, Kita K, et al. New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility. Jpn J Appl Phys Lett, 1988, 27: 2248~ 2251.
25 Zhang S G, Hara Y, Suda S, et al. Physicochemical and electrochemical hydriding-dehydriding characteristics of amorphous $MgNi_x$ (x = 1.0, 1.5, 2.0) alloys prepared by mechanical alloying. J Solid State Electrochem, 2001, 5: 23 ~ 28.
26 Ong M S, Li Y, Blackwood, D J, et al. The influence of heat treatment on the corrosion behaviour of amorphous melt-spun binary Mg-18 at.% Ni and Mg-21 at.% Cu alloy. Mater Sci Eng A, 2001, A304~ 306: 510~ 514.
27 Liu W H, Wu H Q, Lei Y Q, et al. Amorphization and electrochemical hydrogen storage properties of mechanical alloyed Mg-Ni. J Alloys Compd, 1997, 252: 234~ 237.
28 Saxena N S, Pratap A, Bhandari D, et al. In Physics of Non-crystalline Solids, L D Pye, W C La Course, H J Stevens. eds. London: Taylor & Francis, 1992: 106~ 111.
29 Spassov T, Koster U J. Hydrogenation of amorphous and nanocrystalline Mg-based alloys. Alloys Compd, 1999, 287: 243.
30 Brodova I G, Manukhin A B, Bykov A S. Phys Met Metall, 1998, 85: 355.
31 Sommer F, Fripan M, Predel B. Proc 4th Int con Rapidly Quenched Metals, T Masumoto, K Suzuki. eds. Jpn Inst Metals Sendai, 1981, 209.
32 Chen H M, Zhong X P, Ouyang Y F. Composition range of amorphous Mg-Ni-Y alloys. J Rare Earths, 2003, 21: 568.

(责任编辑: 黎贞崇)