

文章编号:1000-582X(2005)06-0044-04

Mg - Cu - La 三元非晶合金形成范围的热力学预测*

周书才,李华基,薛寒松

(重庆大学机械工程学院,重庆 400030)

摘要:基于分析有利于合金非晶化的热力学因素,从非晶形成的热力学观点出发,综合应用 Miedema 理论和 Toop 模型,并考虑纯金属在不同温度下的自由能,在此基础上提出了一种定量预测三元非晶合金形成范围的方法:通过比较晶态的自由能和相应非晶态的自由能来确定成分范围.用该方法计算 Mg - Cu - La 三元合金系的非晶形成范围,并与已有的实验数据进行比较,发现二者符合得较好.该方法对于定量预测二元及三元甚至是多元合金系非晶形成范围将有一定的指导意义.

关键词:Mg - Cu - La 非晶合金;热力学;Miedema 理论

中图分类号:TG146.4

文献标识码:A

自上个世纪以来,广大学者对非晶合金材料进行了大量的研究,在合金非晶化的理论研究中,取得了大量的成果.但到目前为止,开发新的合金系统或者在已有的合金系统中添加新的组元元素一般还是依据三个原则^[1],即:一是合金由三种以上元素组成;二是组成元素原子尺寸差大于 12%;三是主要组成元素间的混合焓为负值.利用这些经验原则设计和开发新的合金系需要大量的“炒菜”工作和繁重的实验工作.最近几年,国内外的学者从不同角度对非晶形成的影响进行了探索并提出了一些理论^[2-3],但大多数只是对二元合金的非晶形成能力和形成范围进行了定性及定量研究^[4-8],对三元及多元合金系在定性方面研究得较多^[1,9-10],在定量研究方面报道得较少^[11-13],且因基本试验数据的缺乏,实用性不强.从大块非晶合金系的制备研究方面,多元系优于二元系,但从实验上研究三元系或多元系的工作量相当大.而过饱和固溶体和非晶相都是亚稳相,其形成规律可以用亚稳的热力学函数来进行预测.因此利用数学模型结合计算机技术对合金的热力学进行计算,从理论上对三元合金系非晶形成范围进行研究已成为一种重要的研究手段,它具有重要的理论意义和实用价值.

上世纪 70 年代末,Miedema 等人根据大量的实验数据提出了通过组元的基本性质计算过渡金属体系的

热力学函数的半经验模型.而文献[13]虽采用了 Miedema 及 Toop 模型,但由于未考虑纯金属在不同温度下的自由能,故预测范围偏宽.本文尝试以 Miedema 二元合金生成热模型和 Toop 模型为基础,利用热力学原理及元素的基本性质并考虑纯金属在不同温度下的自由能来得到三元系合金的热力学数据,从理论上预测 Mg - Cu - La 三元合金的非晶形成成分范围,为制备非晶态合金提供理论依据.

1 模型的建立

合金是否形成非晶取决于合金的晶态 Gibbs 自由能和非晶态过剩 Gibbs 自由能,若非晶态的过剩 Gibbs 自由能低于晶态 Gibbs 自由能,则该成分合金将形成非晶态^[9].这里把 Mg - Cu - La 之间形成的过饱和固溶体按规则溶液处理,非晶态的 Mg - Cu - La 合金也按过饱和液体处理成规则溶液.则每一相 i 的自由能 G^i 可以表达为^[14]:

$$G^i = x_A G_A^i + x_B G_B^i + x_C G_C^i + \Delta H_m + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C), \quad (1)$$

其中 x_A 、 x_B 、 x_C 分别为 A、B 和 C 组元的摩尔百分数, G_A 、 G_B 和 G_C 分别为纯金属 A、B 和 C 在 i 状态时的自由能, ΔH_m 为合金的形成焓, T 为体系的绝对温度, R 为气体常数.

* 收稿日期:2004-12-10

基金项目:重庆市科技攻关项目资助(7586)

作者简介:周书才(1971-),四川资中人,重庆大学硕士研究生,主要从事纳米材料科学研究.

纯金属在不同温度下的自由能可由下式计算:

$$G_{A(B,C)}^i = (H_T - H_{298}) - T(S_T - S_{298}), \quad (2)$$

式中 S_T, S_{298} 分别为在温度为 T 和 298 K 下的熵. 对不同的元素, 式(2)可由文献[15]的数据求出. 式(1)中的形成焓可以表示为:

$$\Delta H_m = \Delta H_{chem} + \Delta H_{elast} + \Delta H_{struc},$$

其中 ΔH_{chem} —— 化学焓变;

ΔH_{elast} —— 弹性焓变;

ΔH_{struc} —— 结构焓变.

由于结构焓变的数据较小, 所以不记此项. 但由于三元系热力学数据不足, 故首先根据 Miedema 理论计算二元合金的热力学数据, 再用 Toop 模型计算三元系合金的热力学数据.

1.1 二元合金系热力学数据

1) 化学焓变的计算

根据 Miedema 理论^[16]可知

$$\Delta H_{ij} = 2x_i f_{ij} V_i^{2/3} \times \frac{P[Q(\Delta n_{ws}^{1/2})/P - (\Delta\varphi)^2 - \alpha\beta_{ij}]}{(n_{ws}^i)^{1/3} + (n_{ws}^j)^{1/3}}, \quad (4)$$

$$f_{ij} = (1 - C_i^s) \{1 + r[C_i^s(1 - C_i^s)]^2\}, \quad (5)$$

$$C_i^s = \frac{x_i V_i^{2/3}}{x_i V_i^{2/3} + (1 - x_i) V_j^{2/3}}, \quad (6)$$

$$V_{\text{合金}}^{2/3} = V_{\text{纯元素}}^{2/3} [1 + \mu_i(\varphi_i - \varphi_j)], \quad (7)$$

其中 x_i 和 x_j , V_i 和 V_j , φ_i 和 φ_j , $n_{(ws)_i}$ 和 $n_{(ws)_j}$ 分别为组元 i 和 j 的摩尔分数、摩尔体积、电负性及电子密度. p_{ij} 和 β_{ij} 是取决于二元系实际组元的经验参数; α 是随二元系为液体或固体而定的一个经验参数, 液体 $\alpha = 0.73$, 和固体时 $\alpha = 1$; f_{ij} 为原子种类 i 的近邻被 j 类原子占有的程度; C_i^s 为合金组元的表面浓度; r 为常数, 对于固溶体, r 取为 0, 非晶态 r 取为 5; μ_i 和 μ_j 是取决于组元元素原子价态的经验参数.

2) 弹性焓变的计算

$$\Delta H_{elast} = \frac{x_A x_B \Delta h_{elast}(AinB) \Delta h_{elast}(BinA)}{x_A \Delta h_{elast}(AinB) + x_B \Delta h_{elast}(BinA)}, \quad (8)$$

式中 $\Delta h_{elast}(AinB)$, $\Delta h_{elast}(BinA)$ 分别表示 A 固溶到 B 中和 B 固溶到 A 中引起的弹性焓变, 由下式求出:

$$\Delta h_{elast}(AinB) = \frac{2K_A G_B (V_B - V_A)^2}{3K_A V_B + 4G_B V_A}, \quad (9)$$

式中 K_A, G_B 为相应组元的体积模量和剪切模量, 其值由弹性模量算出^[17].

3) 二元合金的过剩 Gibbs 自由能的计算

二元系的过剩 Gibbs 自由能, 过剩熵 $T\Delta S_{ij}^E$ 及形成焓之间存在如下关系式:

$$G_{ij(T)}^E - G_{298} = \Delta H_{ij(T)} - T\Delta S_{ij}^E,$$

即

$$G_{ij}^E = \Delta H_{ij} - T\Delta S_{ij}^E, \quad (10)$$

通常, $T\Delta S_{ij}^E$ 的绝对值远小于 H_{ij} 的绝对值, 所以假定 $T\Delta S_{ij}^E = 0$, 则 Gibbs 自由能与混合焓 H_{ij} 相等, 即

$$G_{ij(T)}^E = \Delta H_{ij(T)}. \quad (11)$$

1.2 三元合金系热力学数据

根据 Toop 模型^[18], 若三元合金成分 x_A, x_B 和 x_C , 则三元合金过剩 Gibbs 自由能可以由三个二元合金系的过剩 Gibbs 自由能得到. 其中由三个二元合金系的化学焓变引起的过剩 Gibbs 自由能为:

$$G^E = \frac{x_B}{1-x_A} G_{AB}^E(x_A, 1-x_A) + \frac{1-x_A-x_B}{1-x_A} G_{AC}^E(x_A, 1-x_A) + (1-x_A)^2 G_{BC}^E\left(\frac{x_B}{1-x_A}, \frac{1-x_A-x_B}{1-x_A}\right), \quad (12)$$

$$G_{AC}^E(x_A, 1-x_A) = \Delta H_{AC} =$$

$$f_{AC} \frac{x_A [1 + \mu_A(1-x_A)(\varphi_A - \varphi_C)] (1-x_A) [1 + \mu_C x_A (\varphi_C - \varphi_A)]}{x_A V_A^{2/3} [1 + \mu_A(1-x_A)(\varphi_A - \varphi_C)] + (1-x_A) V_C^{2/3} [1 + \mu_C x_A (\varphi_C - \varphi_A)]}, \quad (13)$$

$$G_{BC}^E\left(\frac{x_B}{1-x_A}, \frac{1-x_A-x_B}{1-x_A}\right) = \Delta H_{BC} =$$

$$\frac{\frac{x_B}{1-x_A} [1 + \mu_B \left(\frac{1-x_A-x_B}{1-x_A}\right) (\varphi_B - \varphi_C)] \left[\frac{1-x_A-x_B}{1-x_A}\right] [1 + \mu_C \frac{x_B}{1-x_A} (\varphi_C - \varphi_B)]}{f_{BC} \frac{x_B}{1-x_A} V_B^{2/3} [1 + \mu_B \left(\frac{1-x_A-x_B}{1-x_A}\right) (\varphi_B - \varphi_C)] + \left[\frac{1-x_A-x_B}{1-x_A}\right] V_C^{2/3} [1 + \mu_C \frac{x_B}{1-x_A} (\varphi_C - \varphi_B)]}, \quad (14)$$

$$G_{AB}^E(x_A, 1-x_A) = \Delta H_{AB} =$$

$$f_{AB} \frac{x_A [1 + \mu_A(1-x_A)(\varphi_A - \varphi_B)] (1-x_A) [1 + \mu_B x_A (\varphi_B - \varphi_A)]}{x_A V_A^{2/3} [1 + \mu_A(1-x_A)(\varphi_A - \varphi_B)] + (1-x_A) V_B^{2/3} [1 + \mu_B x_A (\varphi_B - \varphi_A)]}, \quad (15)$$

其中 $f_{ij} = \frac{2pV_i^{2/3} V_j^{2/3} [Q(\Delta n_{ws}^{2/3})^2/p - (\Delta\varphi)^2 - \alpha\beta_{ij}]}{(n_{ws}^i)^{-1} + (n_{ws}^j)^{-1}}$.

将式(13)、(14)、(15)代入式(12)就可得到三元合金的化学焓引起的过剩 Gibbs 自由能. 式中 ΔH_{ij} 为二元系的形成焓中的化学焓, 同理由三个二元合金系原子不匹配引起的弹性焓变产生的过剩 Gibbs 自由能为:

$$G_{AB}^E = (x_A, 1-x_A) = \Delta H_{AB(ela)} = \frac{x_A(1-x_A)\Delta h_{elast}(AinB)\Delta h_{elast}(BinA)}{x_A\Delta h_{elast}(AinB) + (1-x_A)\Delta h_{elast}(BinA)}, \quad (16)$$

$$G_{AC}^E = (x_A, 1-x_A) = \Delta H_{AC(ela)} = \frac{x_A(1-x_A)\Delta h_{elast}(AinC)\Delta h_{elast}(CinA)}{x_A\Delta h_{elast}(AinC) + (1-x_A)\Delta h_{elast}(CinA)}, \quad (17)$$

$$G_{BC}^E = \left(\frac{x_B}{1-x_A}, \frac{1-x_A-x_B}{1-x_A}\right) = \Delta H_{BC(ela)} =$$

$$\frac{\frac{x_B}{1-x_A} \left(\frac{1-x_A-x_B}{1-x_A}\right) \Delta h_{elast}(BinC) \Delta h_{elast}(CinB)}{\frac{x_B}{1-x_A} \Delta h_{elast}(BinC) + \left(\frac{1-x_A-x_B}{1-x_A}\right) \Delta h_{elast}(CinB)}, \quad (18)$$

将式(16)、(17)、(18)代入式(12)就可得到三元合金的弹性焓引起的过剩 Gibbs 自由能。

将有关数据代入上述各式中,即由式(1)求出 Mg-Cu-La 系在不同温度的过饱和固熔体的过剩 Gibbs 自由能—成分关系曲线。

非晶相,考虑玻璃转化温度和结晶潜热,式(1)变为:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\text{amorp}} &= \Delta G_1 + x_A \Delta G_A^{\text{amorp-cryst}}(T) + \\ & x_B \Delta G_B^{\text{amorp-cryst}}(T) + x_C \Delta G_C^{\text{amorp-cryst}}(T) = \\ \Delta H^{\text{amorp}} &+ x_A \Delta G_A^{\text{amorp-cryst}}(T) + x_B \Delta G_B^{\text{amorp-cryst}}(T) + \\ & x_C \Delta G_C^{\text{amorp-cryst}}(T), \end{aligned} \quad (19)$$

式中: $\Delta G_1 = \Delta H^{\text{amorp}} = \Delta H_{\text{chem}}$, $\Delta G_i^{\text{amorp-cryst}} = \frac{\Delta H_m^i (T_m^i - T)}{T_m^i} \times \frac{2T}{T_m^i + T}$,

式中 ΔH_m^i , T_m^i 分别为组元的熔化焓和熔点^[14], ΔG_1 与固溶体类似,也由相应的二元系用 Toop 模型由式(4-7、11)求得。 $T\Delta S^{\text{amorp}}$ 较小,计算时忽略。

2 计算结果及讨论

对 Mg-Cu-La 三元系进行了计算,并同已有的实验数据(用液态淬火方法制备)^[19]进行了对比,如图 1 所示,从图 1 看出:计算结果全部包括了已有的实验结果。从对比结果来看,理论计算的非晶的形成范围比实验结果宽,比文献[13]的模型的预测结果窄,文献[13]预测的 Mg-Ni-Y 的成分范围如图 2。这可以从如下三方面来解释这种差别:一是文献[13]未考虑纯金属在不同温度下的自由能,故比实验结果宽得多;二是模型在计算过程中简化了一些内容,且三元合金系的自由能是由 Toop 模型外推得到,忽略了合金化组元的相互影响;三是由于非晶化过程的复杂性,不同的实验条件,不同的实验方法对合金非晶系的成分范围的影响。特别是实验方法和实验条件的影响,如同样是采用液态快冷,方法不同,其冷却速度在 $10^2 \text{ k} \cdot \text{s}^{-1}$ 至 $10^5 \text{ k} \cdot \text{s}^{-1}$ 甚至在 10^2 ks^{-1} 至 $10^6 \text{ k} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间,即冷却速度差别极大;再就是方法不同其非晶化的机理有差别,如液态淬火法一般只能在共晶点成分附近形成非晶,而机械合金化法却可以在包括等原子成分的广大成分范围内形成非晶。因此采用的模型在定量预测三元合金系的非晶形成范围是合理的。对于 Mg-Cu-La 合金系,从图 1 看出,其二元合金 Mg-Cu, Mg-La 及 Cu-La 的非晶形成范围不同,其中 Cu-La 最宽, Mg-La 最窄,这和文献[1]的理论相一致。因为 Cu 与 La 原子半径差别为 46.7%,电负性差 0.8, Mg 与 La 原子半径差别为 16.9%,电负性差 0.1,故 Cu-La 最

满足形成非晶的要求,这也充分说明本模型预测的合理性。

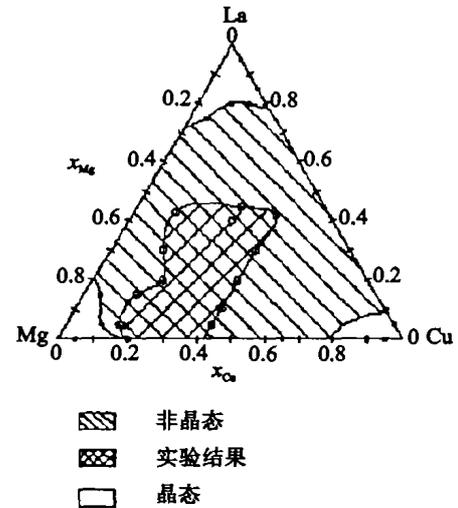


图 1 Mg-Cu-La 三元合金的非晶形成范围

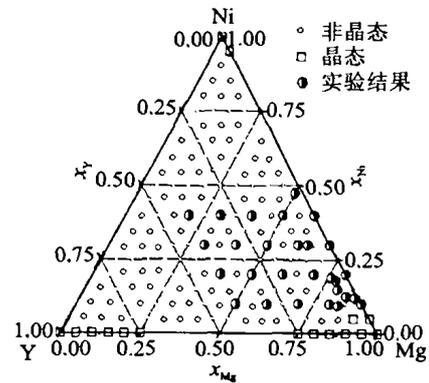


图 2 Mg-Ni-Y 三元合金的非晶形成范围

从非晶合金的微观结构上看,非晶合金由于在结构上不具有长程原子序,因此制备非晶合金特别是大块非晶合金时,主要采用两种手段:一是工艺上采用快冷,使冷速大于玻璃形成的临界冷却速度,从而将原子的液体组态冻结下来^[20];二是合金化,即通过成分调整来抑制晶态相的形核和长大。即从热力学上讲,就是降低合金系自液态向固态转变时的自由能差,减小其形核驱动力;从结构和动力学上讲,就是提高黏度,从而使组成元素进行长程原子重排变得困难,原子无序状态得以维持,进而抑制晶体形核和长大,这可从液固界面能和合金组元之间的原子差别来考虑。本模型主要是从热力学观点来考虑的,计算时,应用 Miedema 半经验理论,同时考虑了原子不匹配引起的弹性焓变,而且合金的焓变也和形核及生长的动力学相联系,故基本上包括了以上几个方面。这也在一定程度上说明了本计算模型的合理性。由于此方法在建模过程简化了一些内容,故预测结果有其局限性,还有待进一步研究,但此方法对于定量预测二元及三元合金甚至是多元合金系非晶形成范围将有一定的指导意义。

3 结论

1) 从热力学观点出发,应用 Miedema 理论和 Toop 模型并考虑纯金属在不同温度下的自由能,对 Mg-Cu-La 三元合金进行了系统研究,定量预测了合金的非晶形成范围,已有的实验结果全部落在理论预测的成分范围内,这表明此模型在定量预测三元合金系的非晶形成范围是合理的。

2) 由于在建模过程简化了一些内容,故预测结果有其局限性,还有待进一步研究,但此方法对于定量预测二元及三元合金甚至是多元合金系非晶形成范围有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] INOUE A, AKIHISA. Stabilization of Metallic Supercooled Liquid and Bulk Amorphous Alloys [J]. Acta mater, 2000, 48(1): 279 - 306.
- [2] EGAMI T. The Atomic Structure of Aluminum Based Metallic Glasses and Universal Criterion for Glass Formation [J]. J Non-Cryst Solids, 1996, (205 - 207): 575 - 582.
- [3] 刘海军, 陈伟荣. 新型 Zr-Al-Ni-Cu 块体非晶合金 [J]. 金属学报, 2003, 39(9): 938 - 942.
- [4] 杨秋红, 姜中宏. 用相图热力学预测金属玻璃形成区 [J]. 无机材料学报, 1994, 9(1): 89 - 93.
- [5] 欧阳义芳, 钟夏平. 二元过渡簇金属合金形成规律 [J]. 金属学报, 1999, 35(10): 1 095 - 1 098.
- [6] LIOU S H, CHEN C L. Composition Range of Binary Amorphous Alloys [J]. Phys Rev B, 1987, 35: 2 443 - 2 446.
- [7] ZHANG HEN, ZHANG BANGWEI. Prediction of Binary Transition-metal Amorphous Alloys by Mechanical Alloying [J]. Physica B, 1995, 205: 263 - 268.
- [8] ALONSO J A, GALLEGO L J, LOPEZ J M. Glass Formation in Binary Alloy System: a Prediction of Composition Range [J]. Phil Mag A, 1988, A58: 79 - 81.
- [9] TAKEUCHI, INOUE A. A Calculation of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary Amorphous Alloys [J]. Mater Trans JIM, 2000, 41: 1 372 - 1 378.
- [10] ZHANG BANGWEI, JESSER W A. Formation Energy of Ternary Alloys Systems Calculated by an Extended Miedema Model [J]. Physica B, 2002, 315: 123 - 132.
- [11] PARK E S, KIM W T, KIM D H. A Simple Model for Determining Alloy Composition with Large Glass Forming Ability in Ternary Alloys [J]. Metal. Mater. Trans, 2001, 32A: 200 - 202.
- [12] YONG KWAN KIM, JEONG RYONG SOH. Glass of Formation in Metallic Al-Ni-Y [J]. J of Non-Crystalline Solids, 1998, 242: 122 - 130.
- [13] 陈红梅. Mg-Ni-Y 三元合金非晶形成的成分范围 [J]. 中国稀土学报, 2003, 21(5): 568 - 571.
- [14] 潘金生. 材料科学基础 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1998. 328 - 332.
- [15] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [16] DE BOER F R, BOOM R. Cohesion in Metals [M]. Amsterdam: North-Holland, 1988.
- [17] 梁敬魁. 相图和结构 [M]. 北京: 科学出版社, 1993. 106 - 108.
- [18] 沈宁福. 新编金属材料手册 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [19] INOUE A, MASUMOTO T. Light-metal Base Amorphous Alloys Containing Lanthanide Metal [J]. J Alloys Comp, 1994, (207 - 208): 340 - 348.
- [20] 王一禾, 杨鹰善. 非晶态合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 1 - 3.

Thermodynamic Prediction for Forming Range of Amorphous Mg - Cu - La Alloy

ZHOU Shu-cai, LI Hua-ji, XUE Han-song

(College of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: On the basis of the thermodynamic analysis, thermodynamic factors which favor the amorphization of alloys are analyzed. By comparison of Gibbs free energy between the amorphous and crystalline state, the glass forming range of ternary alloys is proposed by using Miedema theory, Toop model and considering the influence of temperature on the free energy of pure metals. This approach is applied to predict the composition range of amorphous Mg-Cu-La alloys. It is found that the theoretical results are in good accordance with the experimental results. This approach can be used as a guide to predict the glass forming range of binary, ternary and even multi-component systems.

Key words: amorphous Mg-Cu-La alloys; Miedema theory; thermodynamics