

金属间化合物非配比现象的模式识别分析^①

陈瑞亮 李重河 苏 航 郭 进 陈念贻

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘 要 非配比现象就是许多金属间化合物的组成在一定范围内可变。为更好地预报合金相图, 该文根据扩充的 Miedema 合金元胞模型, 用 $\Delta\Phi^*$ 、 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 以及 ΔZ 和 R_A/R_B 四个原子参数及计算机模式识别方法, 求得非配比和配比的近似判据, 并探讨其物理意义。

关键词 金属间化合物 非配比 原子参数判据

许多金属间化合物的组成能在一定范围内可变, 即显示非配比 (nonstoichiometry) 现象。非配比现象为使金属间化合物合金化和提高韧性创造了条件。可变组成的金属间化合物有时称为贝托莱体 (Bertholide), 而成分固定 (或变化极小) 的金属间化合物则称为道尔顿体 (Daltonide), 查明二者的形成判据是合金相图预报的重要组成部分。在以前的工作中, 我们曾应用扩充的 Miedema 合金元胞模型研究合金相的稳定性^[1, 2], 本文报道我们用类似方法研究金属间化合物非配比现象的结果。

1 计算原理和方法

Miedema 提出了合金元胞模型并用以研究合金相的热力学性质, 他认为金属元素 A、B 间形成合金的倾向与电负性差 $\Delta\Phi^*$ 和元胞价电子密度差 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 有关^[3, 5, 6]。我们在以前的工作中, 在 Miedema 的“双参数模型”基础上另加两个原子参数 (价电子数 Z 和原子半径 R) 或其函数作为参数, 用模式识别方法总结经验规律, 可使 Miedema 模型的应用范围显著扩充。这称为扩充的 Miedema 模型或“四参数模型”^[1, 2]。已知金属间化合物的大幅度非配比现象主要是由化学序 (Chemical order) 的紊乱

即“B 占 A 位”或“A 占 B 位”所引起, 应与 A、B 元胞间的相互作用有关。用扩充的 Miedema 模型, 即用 $\Delta\Phi^*$ 、 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 以及 Z 和 R 的函数张成多维空间应有助于总结其规律。我们取 Massalski 的合金相图手册中所载 327 个二元合金相图的数据作为训练集^[4], 试图探索形成贝托莱体和道尔顿体 2 类相图的分类规律, 结果表明: 用 R_A/R_B (原子半径比)、 $\Delta\Phi^*$ (Miedema 电负性)、 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ (Miedema 元胞电子密度差) 和 ΔZ (价电子数差) 张成的四维空间作模式识别分类最为有效, 因此采用此原子参数集研究非配比现象。

模式识别计算采用自编程序^[7, 8], 在 586 型微机上运算。

2 计算结果

2.1 过渡-过渡金属系非配比合金相的形成判据

取 Co-La、Ir-La、Fe-Lu、V-Au、Mo-Co、W-Hf 等 160 个二元合金相图为训练集, 用线性映照方法按形成与不形成非配比中间相为标准作分类。图 1 为分类投影图。由此可得非配比近似判据:

$$Z_1 = 1.65 Y_1 + Y_2 - 1.80 \quad (1)$$

① 国家“八六三”基金资助项目 (编号: 863-715-10-01)
陈瑞亮, 男, 23 岁, 博士研究生

收稿日期: 1996-07-19; 修回日期: 1996-12-02

$$Z_2 = 1.30 Y_1 - Y_2 - 1.20 \quad (2)$$

式中

$$Y_1 = 0.21 | \Delta \Phi^* | + 0.93 | \Delta n_{ws}^{1/3} | + 0.60 (R_A/R_B) + 0.06 | \Delta Z | - 0.6$$

$$Y_2 = -0.076 | \Delta \Phi^* | - 0.95 | \Delta n_{ws}^{1/3} | + (R_A/R_B) + 0.1 | \Delta Z | - 1.0$$

Y_1, Y_2 中的 R_A/R_B 恒取 $R_A/R_B > 1.0$ 。

$Z_1 > 0$, 且 $Z_2 > 0$ 时形成非配比相, 其他情况下不形成非配比相。

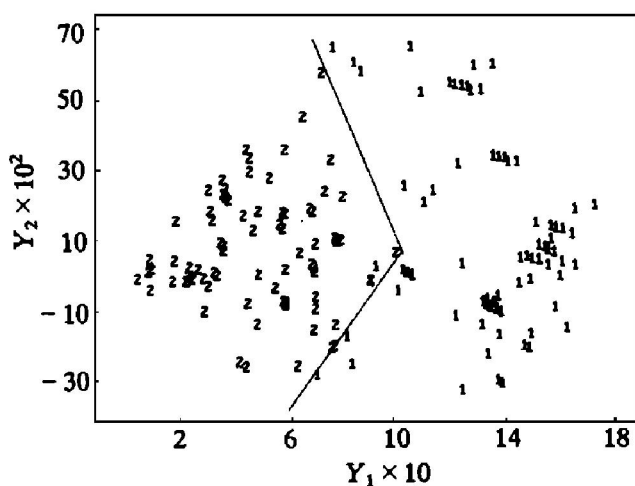


图1 过渡-过渡金属系非配比中间相形成条件

- 1—不形成非配比中间相;
2—形成非配比中间相

2.2 过渡-非过渡金属系非配比合金相的形成判据

取 Cd-Ag、Ga-Ag、Nb-Al、Mn-Bi、Gd-Cd、V-Be 等 167 个二元合金相图作为训练集, 用线性映照方法按形成与不形成非配比中间相为标准分类。图 2 为分类投影图。由此可得非配比近似判据:

$$Z_1 = 0.78 - 0.045 Y_1 + Y_2 \quad (3)$$

$$Z_2 = 0.73 Y_1 - Y_2 - 3.2 \quad (4)$$

式中

$$Y_1 = 0.068 | \Delta \Phi^* | + 0.042 | \Delta n_{ws}^{1/3} | + 0.0086 (R_A/R_B) + | \Delta Z | - 0.008$$

$$Y_2 = 0.97 | \Delta \Phi^* | + 0.19 | \Delta n_{ws}^{1/3} | + 0.13 (R_A/R_B) - 0.761 | \Delta Z | - 0.13$$

$Z_1 > 0$, 且 $Z_2 > 0$ 时形成非配比中间相。

2.3 关于非配比相形成的不对称性

少数二元合金系, 如 Ag-Ca, Au-Sr, Pd-Ca, Ga-Ce, Co-Al 等, 其相图一侧形成非配比化合物, 另一侧形成固定组成的合金相, 我们称之为非配比的不对称性。计算表明: 电负性小、半径大的元素一侧倾向于形成定配比的中间相; 电负性大、半径小的一侧倾向于形成非配比的中间相。

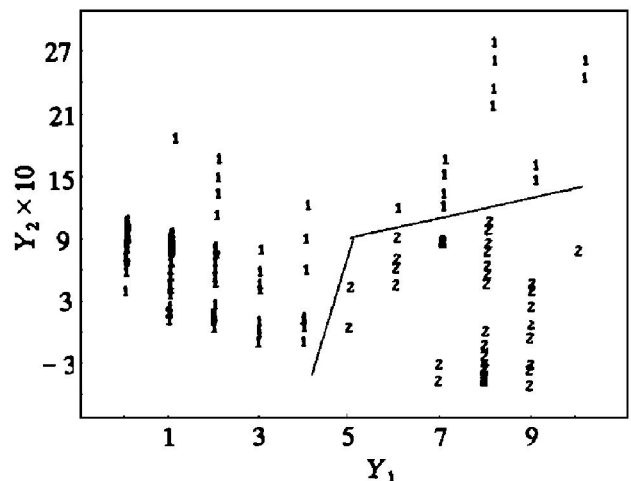


图2 过渡-非过渡金属系非配比中间相形成条件

- 1—不形成非配比中间相;
2—形成非配比中间相

3 讨论

在金属间化合物晶格中, A 占 B 位或 B 占 A 位的现象应与原子参数有如下关系:

(1) $\Delta \Phi^*$ 大时, A、B 原子应带异号电荷, A 占 B 位或 B 占 A 位将使静电势能上升, 故 $\Delta \Phi^*$ 小有利于形成非配比相。

(2) $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 小时, A、B 原子互换时能量变化小, 故 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 小时有利于形成非配比相。

(3) R_A/R_B 接近于 1.0 时, A、B 原子互换产生的晶格内应力最小, 故 R_A/R_B 接近 1.0 有利于形成非配比相。

上述推论与模式识别计算结果相一致。

参考文献

- 1 Chen Nianyi, Li Chonghe, Yao Shuwen *et al.* J Alloy and Compds, 1996, 234: 125– 130.
- 2 Li Chonghe, Chen Nianyi, Guo Jin *et al.* J Phy and Chem Solids, 1996, 57(1, 2) .
- 3 de Boer F R, Boom R, Mattens W C M *et al.* In: de Boer F R, Pettifor D G eds. Cohesion and Structure, Vol 1. North Holland, Amsterdam, 1988: 1– 101.
- 4 Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams. America Society for Metal, Metal Park, 1986.
- 5 Hulliger F, Villars P. J Alloys and Compd, 1993, 197: 197.
- 6 Miedema A R. Physica B, 1992, 1: 182.
- 7 苏 航, 陈念贻. 计算机与应用化学, 1997, 1: 34.
- 8 陈 . 博士论文. 上海: 中国科学院上海冶金研究所, 1992.

NON-STOICHIOMETRY OF INTERMETALLIC COMPOUNDS STUDIED BY PATTERN RECOGNITION METHOD

Chen Ruiliang, Li Chonghe, Shu Hang, Guo Jin, Chen Nianyi

Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050

ABSTRACT Many intermetallic compounds have a composition range of nonstoichiometry. This phenomenon has been studied by an extended Miedema model, using atomic parameters($\Delta\Phi^*$, electronegativity difference; $\Delta n_{ws}^{1/3}$, valence electron density difference; ΔZ and R_A/R_B) to find regularities by the computered pattern recognition method. The approximate criterion of nonstoichiometry and stoichiometry had been gotten, moreover the physics meaning was discussed.

Key words intermetallic compound non-stoichiometry atomic parameter

(编辑 袁赛前)