

两个过渡金属一个非过渡金属的合金系 三元化合物形成规律*

姚莉秀 杨 杰 陈念贻

陈瑞亮 钦 佩

(上海交通大学图像处理与模式识别研究所, 上海 200030)

(中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘要 用 Miedema 建议的 Φ (电负性), $n_{ws}^{1/3}$ (Wagner-Seitz 元胞的价电子云密度) 和元素的金属半径 R , 价电子数 Z 四个原子参数和原子参数-模式识别方法, 总结由两个过渡金属(T, T')和一个非过渡金属(N)组成的三元合金系(T-T'-N)中三元化合物的形成规律. 求得的数学模型可用于新的三元金属间化合物预报.

关键词 T-T'-N 合金系 三元金属间化合物 形成判据

我们在以前的工作中, 曾用模式识别方法和扩展的 Miedema 模型总结了非过渡金属合金系中三元化合物的形成规律^[1]. 鉴于过渡金属和非过渡金属间形成的合金相(如 Al-Ni-Co, B-Fe-Nd 等)在材料研究过程中的重要性, 我们将研究范围扩大到含有过渡金属和非过渡金属的合金系. 本文报道两个过渡金属和一个非过渡金属(或半金属)间形成三元化合物的规律.

1 计算方法

键参数的选取(电负性 Φ , Wagner-Seitz 元胞的价电子云密度 $n_{ws}^{1/3}$ ^[2,3], 元素的金属半径 R ^[4], 价电子数 Z)和数据处理方法与文献[1]所述的相同, 故不重述.

用作训练的相图数据样本选自 Villars 的相图数据库^[5], 3 种金属按过渡金属(T)-过渡金属(T')-非过渡金属(N)的顺序排列. 两个过渡金属元素按照价电子数的降序来排, 即 $Z_T \geq Z_{T'}$, 价电子数相同时再按原子序数的升序排列.

因过渡金属元素可分为前过渡元素(early transition elements, 记为 ET)和后过渡元素(later transition elements, 记为 LT), 而且两个过渡金属元素按照价电子数从大到小来排, 故 T-T'-N 类型的三元合金系可分成 LT-LT-N, LT-ET-N, ET-ET-N 等 3 类, 下面分别对 LT-LT-N 类、LT-ET-N 类和 ET-ET-N 类合金系进行研究. 计算采用我们自编的软件“Materials Research Advisor”^[6], 在 586 微机实现.

2 计算结果

2.1 含一个相同金属的合金系三元化合物形成规律

下面先分别对含一个相同的过渡金属元素的合金系和含一个相同的非过渡金属元素的合

金系进行探讨,以初步了解一下三元金属间化合物的形成规律。

2.1.1 含过渡金属 Ag 的合金系三元化合物形成规律 从 Villars 的数据库中选 33 个含 Ag 的三元合金系:Ag-Cu-Ca, Ag-Ce-Cd, Ag-Ce-Mg, Ag-Er-Mg, Ag-Ti-Hg, Ag-Pr-Zn, Ag-La-Mg, Ag-Pr-Mg, Ag-Sm-Mg, Ag-Mn-Zn, Ag-Mn-Sn, Ag-Pd-Pb, Ag-Pd-Sr, Ag-Pt-Si, Ag-Tb-Zn, (以上的形成三元化合物,以下的不形成三元化合物)Ag-Cu-Al, Ag-Ni-Al, Ag-Au-Al, Ag-Au-Ge, Ag-Au-Pb, Ag-Au-Si, Ag-Au-Sn, Ag-Co-Al, Ag-Cu-Bi, Ag-Cu-Cd, Ag-Cu-Ge, Ag-Cu-In, Ag-Cu-Mg, Ag-Cu-Pb, Ag-Cu-Sb, Ag-Fe-Al, Ag-Fe-Si, Ag-Mn-Al。

以另外两个金属元素的键参数 Φ , $n_{ws}^{1/3}$, R 和 Z 为变量,经模式识别分析后可得到图 1 所示的线性投影图,其坐标轴为模式识别算法计算所得的结果方程^[6,7]。可见,能形成三元化合物的代表点和不能形成三元化合物的代表点能很好地分开。由此可以得到含过渡金属元素 Ag 的合金系三元化合物形成的如下判据(x, y 为图 1 的坐标表达式, $x = -4.188\Phi_2 + 2.212\Phi_3 + 23.017n_{ws,2}^{1/3} - 31.574n_{ws,3}^{1/3} + 15.835R_2 - 16.782R_3 + 0.959Z_2 - 0.112Z_3 + 10.469$, $y = 1.509\Phi_2 + 0.513\Phi_3 - 10.647n_{ws,2}^{1/3} + 2.894n_{ws,3}^{1/3} - 5.235R_2 + 2.572R_3 - 0.130Z_2 + 0.011Z_3 + 8.493$):

$$-0.427 < x < 0.532; -0.352 < y < 0.476.$$

2.1.2 含非过渡金属元素 Al 的合金系三元化合物形成规律 选了 17 个含 Al 的三元合金系,有 11 个能形成中间化合物。包括:Cu-Co-Al, Cu-Fe-Al, Ni-Co-Al, Co-Ru-Al, Cu-Fe-Al, Cu-Ni-Al, Cu-Pt-Al, Cu-Rh-Al, Ni-Fe-Al, Fe-Ru-Al, Ni-Pt-Al, (以上的体系形成三元化合物,以下的体系不形成三元化合物)Ag-Cu-Al, Ag-Ni-Al, Ag-Au-Al, Ag-Co-Al, Ag-Fe-Al, Ag-Mn-Al。

用另外两个金属元素的键参数作变量,经模式识别方法处理后得到如图 2 所示的线性投影图($x = 1.237\Phi_1 + 0.929\Phi_2 + 2.814n_{ws,1}^{1/3} + 3.916n_{ws,2}^{1/3} - 4.608R_1 + 1.675R_2 - 0.456Z_1 - 0.132Z_2 - 11.575$, $y = -0.042\Phi_1 + 0.700\Phi_2 - 0.195n_{ws,1}^{1/3} + 2.363n_{ws,2}^{1/3} + 7.138R_1 - 6.566R_2 - 0.587Z_1 + 0.237Z_2 - 4.065$)。分类效果明显,由此可得其三元化合物形成的如下判据:

$$1.237\Phi_1 + 0.929\Phi_2 + 2.814n_{ws,1}^{1/3} + 3.916n_{ws,2}^{1/3} - 4.608R_1 + 1.675R_2 - 0.456Z_1 - 0.132Z_2 - 11.575 > -0.390.$$

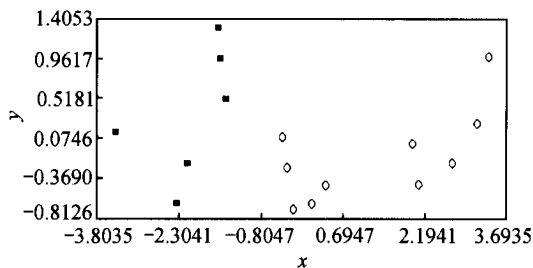
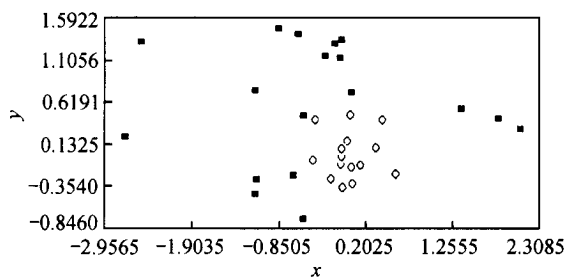


图 1 Ag 的(T-T'-N)合金系三元化合物形成规律

■示不形成中间化合物,○示形成中间化合物

图 2 Al 的(T-T'-N)合金系三元化合物形成规律

■示不形成中间化合物,○示形成中间化合物

2.2 LT-LT-N 型合金系的三元金属间化合物形成规律

通过对含有一个固定金属元素的合金系的处理可发现形成化合物和不形成化合物的样本有很好的规律性。从 Villars 的数据库中选了 79 个 LT-LT-N 型的合金系作为训练样本,包括:Ag-Pt-Si, Ag-Pd-Sn, Ag-Pd-Pb, Cu-Au-Ga, Cu-Au-In, Cu-Au-Sn, Cu-Au-Zn, Cu-Fe-Al, Cu-Ni-Al,

Cu-Co-Al, Ni-Co-Al, Co-Fe-Al, Cu-Rh-Al, Ni-Fe-Al, Ni-Pt-Al, Pd-Pt-Al, Ni-Pd-Mg, Cu-Ni-Mg, Ni-Co-Mg, Ni-Fe-Ga, Ni-Fe-Sb, Ni-Fe-Si, Ni-Fe-Zn, Ni-Co-Ga, Ni-Co-Ge, Co-Fe-Ga, Co-Fe-In, Co-Fe-Ge, Co-Fe-Sb, Co-Fe-Si, Co-Fe-Sn, Ni-Co-Sb, Ni-Co-Si, Ni-Co-Sn, Cu-Ni-Ge, Cu-Ni-Sb, Cu-Ni-Sn, Cu-Ni-Zn, Cu-Co-Ge, Pt-Co-Sn, Au-Pd-Ga, Au-Fe-Sn, Au-Pd-Pb, Au-Pd-Sb, Au-Pd-Zn, Co-Fe-B, Ni-Co-B, Ni-Fe-B, Fe-Ru-B, Rh-Fe-B, Pd-Ir-B, Ni-Ru-B, Cu-Pt-Ga, Cu-Ni-Ga, Cu-Pt-In, Ni-Pt-Ge, Ni-Pt-In, Pd-Pt-Sn, Ni-Fe-In, Ni-Pd-Ge, (以上合金系形成中间化合物, 以下的不形成中间化合物) Cu-Ag-Al, Ag-Ni-Al, Ag-Au-Al, Ag-Fe-Si, Cu-Ag-Cd, Ag-Au-Pb, Cu-Ag-Pb, Ag-Au-Sn, Cu-Ag-Ge, Cu-Ag-Bi, Cu-Ag-Mg, Ag-Au-Sb, Cu-Ni-Bi, Cu-Ni-Pb, Cu-Fe-Si, Ni-Fe-Pb, Cu-Pd-Zn, Ag-Mn-Al, Ag-Au-Si. 为查明该类型的合金系三元化合物形成规律, 我们用 3 个元素的原子参数 Φ , $n_{ws}^{1/3}$, R 和 Z 组成 12 维空间, 并按 $Z_3 \leq 3$ 和 $Z_3 \geq 4$ 分割为两个子空间, 以考查形成和不形成三元化合物的样本点在各子空间中的分布情况.

2.2.1 $Z_3 \leq 3$ 的子空间中三元化合物形成规律 在该子空间中有 42 个样本, 其中 35 个形成三元化合物. 图 3 表示这些样本在二维映射图上的分布情况. 可以看出两类点分布在不同的区域, 其间有明显的分界线. 由此可得 $Z_3 \leq 3$ 时三元化合物的形成判据 (x, y 为图 3 所示的坐标表达式, $x = 0.772\Phi_1 + 1.591\Phi_2 + 0.519\Phi_3 - 3.315n_{ws,1}^{1/3} - 3.037n_{ws,2}^{1/3} - 3.006n_{ws,3}^{1/3} - 2.951R_1 - 3.589R_2 - 1.285R_3 - 0.126Z_1 - 0.322Z_2 - 0.005Z_3 + 15.098$, $y = -0.153\Phi_1 + 1.466\Phi_2 + 0.142\Phi_3 - 1.151n_{ws,1}^{1/3} - 5.831n_{ws,2}^{1/3} + 0.438n_{ws,3}^{1/3} + 0.233R_1 - 4.137R_2 + 0.568R_3 - 0.156Z_1 - 0.255Z_2 - 0.13Z_3 + 12.615$): $-0.433 < x < 0.251$; $-0.303 < y < 0.340$).

2.2.2 $Z_3 \geq 4$ 的子空间中三元化合物形成规律 在该子空间内共有 37 个样本, 经验证很难用模式识别方法把两类点完全分开, 所以考虑先利用二元变量图(两个变量张成的平面图)考察各个变量对中间化合物形成的影响. 从有关 Φ_2 的二元变量图(如图 4)中可见, 对于 $\Phi_2 \geq 5.45$ 的合金系都有中间化合物生成. 再对 $\Phi_2 < 5.45$ 的合金系用模式识别方法作线性投影, 由图 5 可见, 两类代表点分布在不同的区域. 由此求得 $Z_3 \geq 4$ 且 $\Phi_2 < 5.45$ 时三元化合物的形成如下判据为 (x, y 为图 5 的坐标表达式 $x = +1.464\Phi_1 + 0.187\Phi_2 - 0.119\Phi_3 - 4.614n_{ws,1}^{1/3} + 0.175n_{ws,2}^{1/3} - 0.618n_{ws,3}^{1/3} - 3.124R_1 + 0.335R_2 - 0.972R_3 - 0.189Z_1 + 0.008Z_2 + 0.067Z_3 + 7.090$, $y = +0.136\Phi_1 - 0.468\Phi_2 - 0.766\Phi_3 + 1.523n_{ws,1}^{1/3} + 3.936n_{ws,2}^{1/3} - 2.492n_{ws,3}^{1/3} - 0.848R_1 + 1.838R_2 - 4.125R_3 + 0.048Z_1 + 0.251Z_2 + 0.254Z_3 + 0.244$):

$$0.093 < x < 0.181; -0.009 < y < 0.576.$$

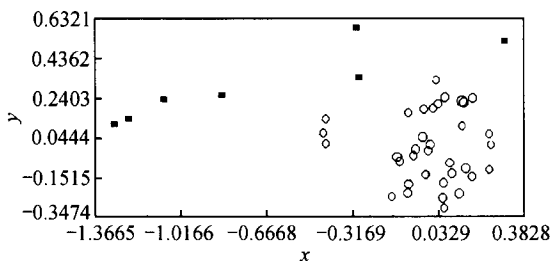


图3 $Z_3 \leq 3$ 的子空间中三元化合物形成规律

■示不形成中间化合物, ○示形成中间化合物

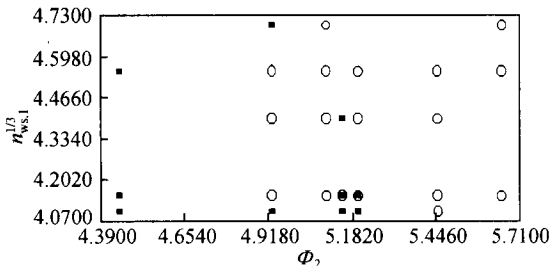


图4 $\Phi_2 - n_{ws,1}^{1/3}$ 的二元变量图

■FI 不形成中间化合物, ○示形成中间化合物

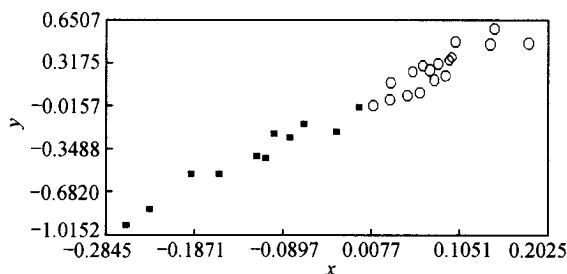


图 5 $Z_3 \geq 4$ 的子空间中 $\Phi_2 < 5.45$ 的样本三元化合物形成规律

■ 示不形成中间化合物, ○ 示形成中间化合物

据图 6 中的坐标表达式, $x = +0.368\Phi_1 - 1.205\Phi_2 - 0.449\Phi_3 + 0.418n_{ws,1}^{1/3} - 0.474n_{ws,2}^{1/3} + 0.432n_{ws,3}^{1/3} - 1.430R_1 + 1.053R_2 - 1.865R_3 + 0.026Z_1 + 0.433Z_2 + 0.359Z_3 + 3.143$, $y = +0.493\Phi_1 + 0.898\Phi_2 + 0.587\Phi_3 + 0.881n_{ws,1}^{1/3} - 3.476n_{ws,2}^{1/3} - 0.827n_{ws,3}^{1/3} - 1.908R_1 + 1.939R_2 - 1.213R_3 + 0.053Z_1 + 0.028Z_2 + 0.232Z_3 - 4.579$: $-0.992 < x < 0.836$; $-1.131 < y < 1.313$.

2.4 ET-ET-N 型合金系的三元金属间化合物形成规律

这种类型的合金系中存在两个前过渡元素, 由于前过渡元素之间半径、电负性的差别都不是很大, 所以 ET-ET-N 型的三元合金系不像 LT-ET-N 型三元合金系那样易于形成中间化合物. 在 Villars 相图数据库中收集到的 107 个样本中只有 32 个有中间化合物形成, 如下所示:

Cr-Ho-Al, Cr-U-Al, Mo-Yb-Al, Cr-Gd-B, Cr-Lu-

B, Cr-Pr-B, Cr-Sm-B, Cr-Tb-B, Cr-U-B, W-Dy-B, Mo-Er-B, W-Er-B, Mo-Tb-B, Mo-U-B, Mo-Y-B, V-Tb-B, W-Th-B, W-U-B, Cr-Dy-Ge, Cr-Hf-Ga, Cr-Gd-Ge, Cr-Zr-Ge, Cr-Ho-Si, Cr-Nd-Si, Cr-Sm-Si, Cr-Y-Si, Ti-Ho-Ga, Ti-Nb-Ga, Ti-Tb-Ga, Ti-Y-Ga, Zr-Ti-Ga, Y-Pr-Si, (以上的形成三元中间化合物, 以下的不形成三元化合物) Mo-La-Ba, La-Sc-Ba, Ti-La-Ba, V-La-Ba, Mo-Nd-Ba, Sm-Nd-Ba, Ti-Nd-Ba, Yb-Sc-Ba, V-Yb-Ba, Mo-Ta-Bi, Mo-V-Bi, Ce-La-Ca, Ce-Sc-Ca, Mo-Eu-Ca, V-Eu-Ca, Eu-Y-Ca, Yb-Eu-Ca, Lu-La-Ca, Mo-La-Ca, Nd-La-Ca, V-La-Ca, Yb-La-Ca, Mo-Lu-Ca, Lu-Nd-Ca, Ti-Lu-Ca, Lu-Tm-Ca, Mo-Yb-Ca, Nd-Sc-Ca, Ti-Nd-Ca, V-Nd-Ca, Yb-Nd-Ca, Tb-Sc-Ca, Ti-Sc-Ca, Ti-Tb-Ca, Tm-Tb-Ca, V-Tb-Ca, Tb-Yb-Ca, Ti-Tm-Ca, Tm-Y-Ca, Mo-Cr-K, Cr-V-K, Mo-Cr-Li, Mo-Nb-Cs, V-Pr-Cs, Zr-Ti-Cs, Hf-Nb-K, Hf-Ti-K, Zr-Hf-K, Zr-Hf-Mg, Hf-Ti-Rb, Hf-Zr-Rb, Mo-Nb-Hg, V-Nb-Hg, Mo-Ta-K, Mo-V-K, Ti-Nb-K, V-Nb-K, Ta-Zr-K, Ti-Nb-Li, V-Nb-Li, Zr-Nb-Li, Ta-Ti-Li, Ta-Zr-Li, U-Nb-Mg, Mo-Nb-Na, Mo-V-Rb, Mo-Sc-Sr, Mo-Ti-Sr, Mo-Y-Sr, Mo-Ta-Tl, Mo-V-Tl, V-Nb-Na, V-Ti-Na, Zr-Ti-Na, Nd-Sc-Sr.

2.3 LT-ET-N 型合金系的三元金属间化合物形成规律

由于这种三元合金系中有一个后过渡元素, 一个前过渡元素, 而两种元素的电负性和半径都相差较大, 所以 LT-ET-N 型的体系大多能形成中间化合物. 在收集到的 402 个此种类型的三元合金系中, 只有 39 个没有中间化合物生成. 对这 402 个样本进行模式识别分析, 从图 6 可见, 一次投影就能把形成和不形成中间化合物的两类样本点完全分开, 由此可得 LT-ET-N 型三元合金系中间化合物形成的如下

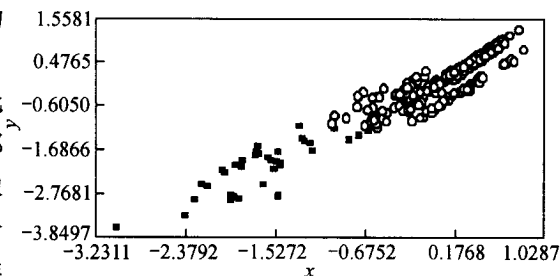


图 6 LT-ET-N 型三元合金系中间化合物形成规律

■ 示不形成中间化合物, ○ 示形成中间化合物

显见, 对于半径小的非过渡金属或半金属元素如 B, Si, Al, Ga, Ge 等易与两个前过渡金

属元素形成中间化合物。这是因为前过渡金属元素的半径一般都较大,当两者排列时中间留有空隙,而半径较小的原子如 B, Si, Al 等可以镶嵌其中,形成密堆结构,使三元化合物晶格更稳定。由图 7 所示的有关 R_3 的二元变量图可见,当 $R_3 \leq 1.432$ (Al) 时这类合金系都能形成三元化合物。

3 模型预报功能的检验及结论

根据上述用原子参数-模式识别方法所得

的判断,用“留一法”对未列入训练样本的三元合金系“Rh-Lu-Ge”和“Ru-Lu-Ge”进行预报,由图

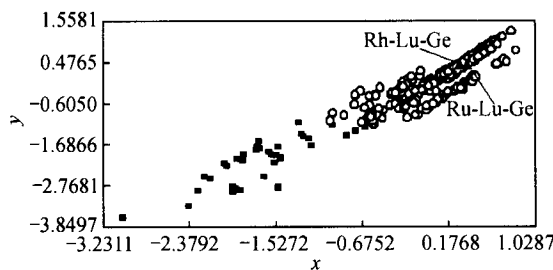


图 8 “未知”合金系预报结果图

■示不形成中间化合物,○示形成中间化合物,▲示预报的合金系

电负性 Φ , 元胞电子云密度 $n_{ws}^{1/3}$, 原子半径 R 和价电子数 Z 来描述。所描述的数学模型已编成软件,用于未知三元合金系的预报。在对新收集的未参加训练的样本进行预报时,预报正确率达到 95% 以上。

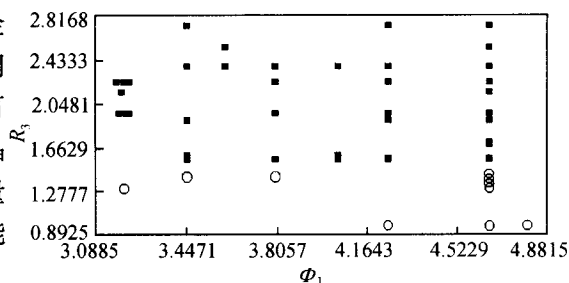


图 7 Φ_1 - R_3 的二元变量图

■示不形成中间化合物,○示形成中间化合物

8 可见有三元化合物生成,预报结果与实验结果相符^[8] ($x = +0.368\Phi_1 - 1.205\Phi_2 - 0.449\Phi_3 + 0.418n_{ws,1}^{1/3} - 0.474n_{ws,2}^{1/3} + 0.432n_{ws,3}^{1/3} - 1.430R_1 + 1.053R_2 - 1.865R_3 + 0.026Z_1 + 0.433Z_2 + 0.359Z_3 + 3.143$, $y = +0.493\Phi_1 + 0.898\Phi_2 + 0.587\Phi_3 + 0.881n_{ws,1}^{1/3} - 3.476n_{ws,2}^{1/3} - 0.827n_{ws,3}^{1/3} - 1.908R_1 + 1.939R_2 - 1.213R_3 + 0.053Z_1 + 0.028Z_2 + 0.232Z_3 - 4.579$)。

两个过渡金属一个非过渡金属的合金系三元化合物形成具有一定的规律,并可用键参数

参 考 文 献

- 1 姚莉秀,陈瑞亮,钦 佩,等. 非过渡金属间三元化合物形成规律. 中国科学, E 辑, 2000, 30(4): 289 ~ 294
- 2 Miedema A R. The electronegativity parameter for transition metals: Heat of formation and charge transfer in all alloys. J of Less-common Metals, 1973, 32: 117 ~ 136
- 3 Miedema A R, De Boer F R, De Chatel P F. Empirical description of the role electronegativity in alloy formation. Journal of Physics F: Metal physics, 1973, 3: 1 558 ~ 1 576
- 4 Pauling L. Nature of Chemical Bond. New York: Cornell University Press, 1960
- 5 Villars P. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phase, Vols 1 ~ 3. Ohio: ASM, Metals Park, 1987
- 6 Chen Nianyi, Lu Wencong, Chen Ruilong, et al. Chemometric method applied to industrial optimization and materials optimal design. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1999, 45: 329 ~ 333
- 7 陈念贻,钦 佩. 模式识别方法在化学化工中的应用. 北京: 科学出版社, 2000
- 8 Morozkin A V, Sviridov I A. New ternary compounds in the Lu-(Ru, Rh)-(Si, Ge) systems. J of Alloys and Compounds, 2000, 296: L4 ~ L5