

# Mg-Ni-Nd 非晶合金晶化温度与晶化驱动力的预测<sup>\*</sup>

吴东昌<sup>†</sup> 黄林军 梁工英

(西安交通大学理学院材料物理系, 西安 710049)  
(2007 年 7 月 4 日收到, 2007 年 7 月 22 日收到修改稿)

通过对 Buschow 提出的预测二元非晶态合金晶化温度的“最小空位”模型进行扩展, 并进一步结合 Miedema 理论得到了一种预测三元非晶态合金晶化温度和晶化驱动力的理论方法. 利用该方法计算了  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{1-x}\text{Nd}_x$  ( $x = 5, 10, 15$ ) 非晶态合金的晶化温度、晶化驱动力以及晶化焓. 其中晶化温度和晶化焓的理论预测值与实验值的相对误差分别小于 8% 和 7%. 同时发现较高的晶化驱动力会降低合金作为镍氢电池负极材料使用时的放电容量保持率. 对于 Nd 含量在 1%—20% 的非晶态合金, 计算结果表明当 Nd 含量为 6.3% 时, 其晶化驱动力最低, 作为镍氢电池负极片用储氢合金使用时, 易于获得较高的充放电循环性能.

关键词: 非晶态合金, 晶化温度, 晶化驱动力

PACC: 6140, 8260C, 6470K

## 1. 引言

目前, 对于二元非晶态合金的热力学研究有较多的报道<sup>[1]</sup>. 而对于三元以及多元合金系的热力学研究则较少. 主要存在两个原因: 首先, 三元系统在二元的基础上增加了一个组元, 使得组元之间的相互作用更加复杂; 其次, 在多元合金系实验研究方面, 由于其结构的复杂性, 所研究的系统还没有二元系那样完备. 缺乏理论研究所需要的实验数据. 然而从应用角度来说, 三元以及多元非晶态合金的性能在一定程度上优于二元合金<sup>[2,3]</sup>. 因此对它进行研究具有重要的科学意义和使用价值. 但是直接进行实验研究不但工作量大, 而且效率较低. 对于非晶态合金, 晶化温度和晶化驱动力是表征其性能的重要参数. 本文尝试建立一个模型从热力学角度上对三元非晶态合金的这两个参数进行研究, 进而为制备非晶态合金提供理论依据. 由于镁镍基合金是具有较高性能和应用前景的储氢合金<sup>[4]</sup>, 且前期的研究已发现 Mg-Ni-Nd 非晶态合金具有优异的电化学储氢性能<sup>[5]</sup>. 因而, 文中利用该模型与方法从理论上预测了  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{1-x}\text{Nd}_x$  ( $x = 5, 10, 15$ ) 三元非晶态合金的晶化温度、晶化焓和晶化驱动力, 并与实验值进

行了比较和验证.

## 2. 理论模型

### 2.1. 晶化温度的理论预测

Buschow 基于热力学观点和大量的实验数据提出了一种预测二元非晶态合金晶化温度的理论模型<sup>[6]</sup>. 该模型认为非晶态合金的晶化温度与原子半径最小的组元的空位形成能成正比. 在此基础上, Weeber<sup>[7]</sup>统计了 214 种二元非晶态合金的晶化温度, 得出了晶化温度与原子半径最小的组元的空位形成焓的关系为

$$T_x = 5\Delta H_{\text{v}}^{\text{s}} + 275. \quad (1)$$

在此, 我们将该模型推广到三元的情形下, 认为晶化温度与三个组元元素中原子半径最小的组元的空位形成焓成正比, 并且其比例关系依然为 (1) 式.

假设在  $B$  元素的单质中存在一个  $A$  元素的原子, 则此  $A$  元素原子的空位形成焓可表示为

$$\Delta H_{1B}^A = (V_A/V_B)^{5/6} \Delta H_{\text{v}}^{\text{pure}B}, \quad (2)$$

其中,  $V_A, V_B$  分别是  $A, B$  两种原子的摩尔体积,  $\Delta H_{\text{v}}^{\text{pure}B}$  表示的是  $B$  元素单质中  $B$  原子的空位形成焓.

由此, 在三元非晶态合金体系  $ABC$  中, 假设  $A$

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50371066), 西安交通大学博士创新基金(批准号 JDFXJTU-200516)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: herewego@vip.sina.com

元素原子的体积最小,则原子半径最小组元的空位形成焓可表示为

$$\Delta H_{\text{iv}}^A = C_A^S \Delta H_{\text{iv}}^{\text{pure}A} + C_B^S (V_A/V_B)^{5/6} \Delta H_{\text{iv}}^{\text{pure}B} + C_C^S (V_A/V_C)^{5/6} \Delta H_{\text{iv}}^{\text{pure}C}, \quad (3)$$

其中,  $C_i^S$  ( $i = A, B, C$ ) 表示  $i$  组元的摩尔表面浓度, 描述的是某一原子周围与  $i$  类原子相接触的概率. 可用下式计算:

$$C_i^S = \frac{x_i v_i^{2/3}}{\sum_{j=1}^3 x_j v_j^{2/3}}, \quad (4)$$

$x_i$  是  $i$  组元的摩尔浓度,  $v_i^{2/3}$  是  $i$  组元的摩尔表面积.

## 2.2. 晶化焓的理论预测

晶化焓是合金处于非晶态与晶态时焓的差值.

$$\Delta H_{\text{cryst}} = H_a - H_c = \Delta H_a - \Delta H_c, \quad (5)$$

其中,  $H_a, H_c$  分别是合金处于非晶态和晶态的热焓,  $\Delta H_a, \Delta H_c$  表示合金各组元混合后分别形成非晶态和晶态时的混合焓.

对于二元合金的混合焓, 无论是非晶态还是晶态均可以由 Miedema 理论计算<sup>[8]</sup>, 以  $AB$  二元系合金为例,

$$\Delta H = x_A f_B^A \Delta H_{\text{AinB}}^0, \quad (6)$$

$f_B^A$  表示  $A$  原子溶解到  $B$  金属中后与  $B$  原子相接触的比例, 即  $B$  原子作为  $A$  原子近邻的分数.

对于晶态合金

$$f_B^A = C_B^S [1 + \alpha (C_A^S) (1 - C_A^S)^2]. \quad (7)$$

对于非晶合金

$$f_B^A = C_B^S [1 + \beta (C_A^S) (1 - C_A^S)^2]. \quad (8)$$

(6) 式中,  $\Delta H_{\text{AinB}}^0$  表示单位摩尔  $A$  金属溶于  $B$  金属中的混合焓, 可由下式得出:

$$\Delta H_{\text{AinB}}^0 = \frac{2pV_A^{2/3}}{(n_{\text{WS}})_A^{2/3} + (n_{\text{WE}})_B^{2/3}} \times \left[ -(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q}{p} (\Delta n_{\text{WS}}^{1/3})^2 - \frac{R}{p} \right] \quad (9)$$

其中,  $\Phi^*, n^{1/3}, V^{2/3}$  分别为组元的功函数、电子密度和摩尔表面积.  $P, Q, R$  为常数.

对于三元合金, 可以通过 Miedema 理论扩展模型进行计算<sup>[9]</sup>:

$$\Delta H_{\text{ABC}} = \Delta H_{\text{AB}} + \Delta H_{\text{BC}} + \Delta H_{\text{AC}}, \quad (10)$$

$$\Delta H_{ij} = x_i x_j (f_j^i \Delta H_{\text{imj}}^0 + f_i^j \Delta H_{\text{jmi}}^0),$$

其中  $\Delta H_{\text{imj}}^0$  可由(9)式计算得到,  $f_j^i$  可由(7)或(8)计算得到. 在此扩展模型中, 仅考虑了三元合金中二元之间的相互作用, 而忽略了三元之间的相互作用.

对于非晶态合金, 还需要附加各组元从晶态转变到非晶态的焓差<sup>[1]</sup>

$$\Delta H_i^a = \alpha T_{\text{m},i}, \quad (11)$$

其中  $\alpha = 3.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $T_{\text{m},i}$  是纯组元的熔点.

## 2.3. 晶化驱动力的预测

非晶态合金的晶化驱动力可认为是在晶化温度点, 非晶态和晶态之间自由能的差值

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (12)$$

$T$  取为晶化温度, 可根据 2.1 节所讨论的计算.  $\Delta S$  为混合熵, 对于非晶态合金, 由于存在无序结构, 可近似取为理想混合熵

$$\Delta S_A = -R \sum_{i=1}^3 x_i \ln(x_i). \quad (13)$$

对于晶态合金, 其结构是有序的, 原子之间堆积得较紧密, 因此需要考虑到原子体积对混合熵的影响<sup>[10,11]</sup>, 则混合熵表示为以下形式:

$$\Delta S_C = -R \sum_{i=1}^3 x_i \ln(\Phi_i), \quad (14)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum_{j=1}^3 x_j v_j}. \quad (15)$$

$\Delta H$  为混合焓, 可由 2.2 所讨论的计算. 但是在计算过程中不考虑晶态转变为非晶态的焓差. 这一部分将包含在非晶态相对于晶态的过剩自由能的计算中.

考虑到过剩自由能的影响, 非晶态合金的混合自由能改写为以下形式<sup>[12]</sup>:

$$\Delta G_a = (\Delta H_a - T\Delta S_a) + x_A G_A^{a-c}(T) + x_B G_B^{a-c}(T) + x_C G_C^{a-c}(T), \quad (16)$$

其中,  $G_i^{a-c}(T)$  表示  $i$  组元在晶化温度  $T$  时晶态与非晶态间的自由能差. 可用下式计算:

$$\Delta G_i^{a-c} = \frac{\Delta H_m^i (T_m^i - T)}{T_m^i} \frac{7T}{6T + T_m^i}, \quad (17)$$

其中  $\Delta H_m^i, T_m^i$  分别为组元的熔化焓和熔点.

## 3. 结果与讨论

表 1 列出了计算所需的参数, 图 1<sup>[13]</sup> 为 ( $\text{Mg}_{70.6} \text{Ni}_{29.4}$ )<sub>1-x}</sub>Nd<sub>x</sub> ( $x = 5, 10, 15$ ) 三元非晶态合金样品的 DSC 热分析曲线, 加热速率为 20 K/min. 可以看到三种合金均有且仅有一个明显的晶化反应放热峰, 说明其晶化过程是一次晶化. 对放热峰积分就可以得到三种合金的晶化焓. 由此得到的晶化焓以及晶化温度的实验值分别列于表 3 和表 2.

表 1 计算各种化合物自由能时所用的参数<sup>[1]</sup>

元素	$\Phi^*/V$	$n^{1/3}(\text{d. u.})^{1/3}$	$V(\text{cm}^3/\text{mol})$	$R/P(\text{V}^2)$
Mg	3.45	1.17	13.97	0.4
Ni	5.2	1.75	6.593	1
Nd	3.19	1.2	20.59	0.7

元素	$T_m/\text{K}$	$V^{2/3}(\text{cm}^2/\text{mol})$	$\Delta H_V^{\text{mei}}(\text{kJ/mol})$
Mg	922	5.81	50
Ni	1726	3.52	130
Nd	1289	7.51	120

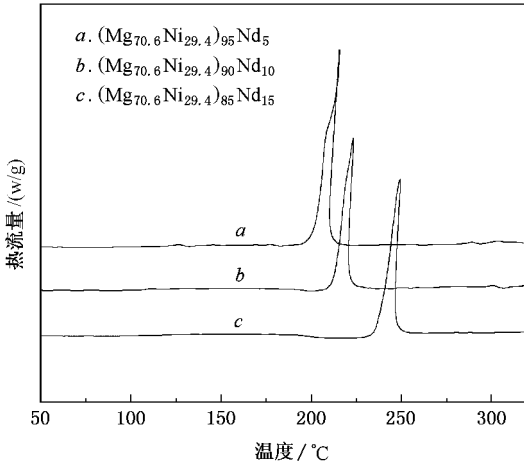


图 1 Mg-Ni-Nd 非晶储氢合金的 DSC 分析图 (加热速率: 20 K/min)<sup>[13]</sup>

表 3 晶化热的计算值和实验值

非晶态合金	$\Delta H_c(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_a(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_{\text{cryst}}(\text{kJ/mol})$ (计算值)	$\Delta H_{\text{cryst}}(\text{kJ/mol})$ (实验值)
$(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{95}\text{Nd}_5$	-5.84	-1.45	4.39	4.58
$(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{90}\text{Nd}_{10}$	-6.89	-2.40	4.48	4.65
$(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{85}\text{Nd}_{15}$	-8.18	-3.51	4.67	4.96

目前限制 Mg 基合金作为镍氢电池负极用材料应用的主要原因之一是其经过多次充放电循环后的电化学放电容量保持率较低, 衰减过快<sup>[14,15]</sup>. 图 2 是采用上述模型计算出来的  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{1-x}\text{Nd}_x$  ( $x = 1-20$ ) 非晶态合金晶化驱动力  $\Delta G$  与 Nd 含量的关系. 图中星号为实验所研究的三种合金的晶化驱动力. 表 4 为所研究的三种非晶态合金的晶化驱动力以及作为电极材料使用时 20 次充放电循环后的放电比容量保持率. 比容量保持率由文献 5 提供的数据计算得到. 从表中可以发现晶化驱动力越大, 其比容量保持率越低. 非晶态 Mg-Ni-Nd 合金具有高的放电比容量的主要原因是源于其非晶态的结构<sup>[13]</sup>, 一旦合金发生了晶化就会影响到其放电比容量. 因此

表 2 晶化温度的计算值和实验值

非晶态合金	$(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{95}\text{Nd}_5$	$(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{90}\text{Nd}_{10}$	$(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{85}\text{Nd}_{15}$
$T_x/\text{K}$ (计算值)	512.4	512.0	511.6
$T_x/\text{K}$ (实验值)	472	485	509

在 Mg-Ni-Nd 三元合金系中 Ni 原子的体积最小, 因此定义 Ni 元素为 A 元素, 利用 (3) 式及 (1) 式计算此三种非晶态合金的晶化温度, 计算结果列于表 2 中.  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{95}\text{Nd}_5$ ,  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{90}\text{Nd}_{10}$ ,  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{85}\text{Nd}_{15}$  非晶态合金的晶化温度分别为 512.4 K, 512.0 K, 511.6 K; 与实验值的相对误差小于 8%. 理论计算值和实验值符合得较好. 需要说明的是, 实验结果表明随着合金中 Nd 含量的增加其晶化温度是升高的, 但是理论计算值的变化趋势与其相反. 这里主要有两个原因: 首先, 在理论计算中并没有考虑原子体积在合金化前后的变化; 其次, 根据 (4) 计算所得到的组元的摩尔表面浓度对应的是完全无序的合金, 但是非晶态合金的结构是长程无序短程有序的, 并非是完全无序的. 因此由此计算得到的晶化温度只是一级近似.

晶化热的计算值和实验值列于表 3 中. 可见计算结果与实验值符合得较好, 误差小于 7%, 同时变化趋势也与实验值相同. 这说明 Miedema 理论对 Mg-Ni-Nd 合金混合焓的计算是成功的, 结果是可靠的.

较高的晶化驱动力不利于提高非晶态储氢合金作为镍氢电池负极材料使用时的电化学循环性能. 从图 2 中可以看到  $\Delta G$  呈现一个先降低后升高的变化过程, 在 Nd 含量为 6.3% 处出现一个最小值. 因此从理论计算结果来看, 非晶态  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{93.7}\text{Nd}_{6.3}$  合金有望成为具有更高的放电比容量保持率的镍氢电池用负极材料.

表 4 晶化驱动力  $\Delta G$  和电化学放电容量保持率

非晶态合金	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	放电容量保持率/%
$(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{95}\text{Nd}_5$	5.71	84.6
$(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{90}\text{Nd}_{10}$	5.74	81.0
$(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{85}\text{Nd}_{15}$	5.84	77.7

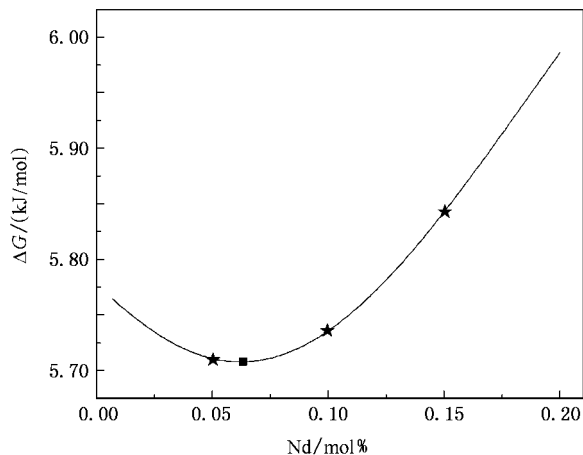


图 2 晶化驱动力  $\Delta G$  与 Nd 含量的关系

## 4. 结 论

利用本文所提出的一种预测三元非晶态合金晶化温度和晶化驱动力的方法,计算了  $(Mg_{60}Ni_{25})_{1-x}Nd_x$  ( $x = 5, 10, 15$ ) 非晶态合金的晶化温度、晶化驱动力以及晶化热.晶化温度和晶化热的理论预测值与实验值的相对误差分别小于 8% 和 7%.说明利用该方法预测三元非晶态合金的晶化温度和晶化热是可行的.计算结果表明,对于所研究的 Mg-Ni-Nd 非晶态合金,随着 Nd 含量的增加,晶化热升高;对于 Nd 含量在 1%—20% 的非晶态合金,晶化驱动力先下降后升高,较大的晶化驱动力会降低合金电极的电化学放电容量保持率;当合金 Nd 含量为 6.3% 时,其晶化驱动力最低,作为镍氢电池负极材料使用时,有望具有更高的放电容量保持率.

- [ 1 ] Boer F R , Boom R , Mattens W C M , Miedema A R 1988 *Cohesion in Metals* ( North-Holland , Amsterdam )
- [ 2 ] Liu L , Sun M , Chen Q , Liu B , Qiu C L 2006 *Acta Physica Sinica* **55** 1930 ( in Chinese ) [ 柳 林、孙 民、谌 祺、刘 兵、丘春雷 2006 *物理学报* **55** 1930 ]
- [ 3 ] Xiao S H , Chao Y S , Zhou B L 2000 *Acta Physica Sinica* **49** 288 ( in Chinese ) [ 肖素红、晁月盛、周本濂 2000 *物理学报* **49** 288 ]
- [ 4 ] Yamaura S , Kim H Y , Kimura H , Inoue A , Arata Y 2002 *J. Alloy. Compd.* **339** 230
- [ 5 ] Huang L J , Liang G Y , Sun Z B , Wu D C 2006 *J. Power Sources* **160** 684
- [ 6 ] Buschow K H J , Beekmans N M 1980 *Solid State Commun.* **35** 233

- [ 7 ] Weeber A W 1987 *J. Phys. F : Met. Phys.* **17** 809
- [ 8 ] Miedema A R 1980 *Physica B* **100** 1
- [ 9 ] Zhang B W , Jesser W A 2002 *Physica B* **315** 123
- [ 10 ] Xia M X , Meng Q G , Zhang S G , Ma C L , Li J G 2006 *Acta Physica Sinica* **55** 6543 ( in Chinese ) [ 夏明许、孟庆格、张曙光、马朝利、李建国 2006 *物理学报* **55** 6543 ]
- [ 11 ] Jiang Q , Chi B Q , Li J C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2984
- [ 12 ] Alonso J A , Gallego L J , Lopez J M 1988 *Phil. Mag. A* **58** 79
- [ 13 ] Huang L J , Liang G Y , Sun Z B 2006 *J. Alloy. Compd.* **421** 279
- [ 14 ] Luo J L , Cui N 1999 *J. Alloy. Compd.* **288** 261
- [ 15 ] Willems J J G , Buschow K U G 1987 *J. Less-Common. Met.* **129** 13

# Prediction of the crystallization temperature and crystallization driving force for Mg-Ni-Nd amorphous alloys<sup>\*</sup>

Wu Dong-Chang<sup>†</sup> Huang Lin-Jun Liang Gong-Ying

( Department of Materials Science , School of Science , Xi 'an Jiaotong University , Xi 'an 710049 , China )

( Received 4 July 2007 ; revised manuscript received 22 July 2007 )

## Abstract

A method for predicting the crystallization temperature and crystallization driving force of ternary amorphous alloys was provided. This method is an extension of the smallest-vacancy model suggested by Buschow for evaluating crystallization temperatures. The crystallization enthalpy and crystallization driving force are evaluated by using Miedema 's semi-empirical model and the crystallization temperature is predicted. Calculation of the crystallization temperatures and enthalpy for  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{1-x}\text{Nd}_x$  ( $x = 5, 10, 15$ ) amorphous alloys are performed by using this method. The calculated results accord well with experimental data and the relative error is less than 8% and 7% for crystallization temperature and crystallization enthalpy, respectively. It is found that with the increasing of crystallization driving force the retention rates of discharge capacity of Mg-Ni-Nd amorphous alloys decreases. For the  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{1-x}\text{Nd}_x$  ( $x = 1-20$ ) amorphous alloys, the lowest crystallization driving force appears when the Nd content reaches 6.3%. That means  $(\text{Mg}_{70.6}\text{Ni}_{29.4})_{93.7}\text{Nd}_{6.3}$  amorphous alloy could have better retention rate of discharge capacity.

**Keywords** : amorphous alloys , crystallization temperatures , crystallization driving force

**PACC** : 6140 , 8260C , 6470K

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50371066 ) and the Doctoral Foundation of Xi 'an Jiaotong University ( Grant No. DFXJTU-200516 ).

<sup>†</sup> E-mail : herewego@vip.sina.com