

机械合金化致二元过渡金属非晶态合金形成规律的探讨

张 恒¹⁾ 张邦维¹⁾²⁾ 吴力军 万志齐

(湖南大学应用物理系,长沙 410082)

(1993年9月6日收到)

运用 Miedema 参数 ϕ^* , $N_{\text{WS}}^{1/3}$ 和尺寸因子 R 分别构成 Miedema 参数坐标 $\Delta\phi^*-\Delta n_{\text{WS}}^{1/3}$ 和三维化学坐标 $\Delta R/R-\Delta\phi^*-\Delta n_{\text{WS}}^{1/3}$, 成功地研究机械合金化二元过渡金属非晶合金的形成规律. 基于实验事实所确定的机械合金化二元非晶的形成条件分别是

$$\Delta\phi^* > 3.90\Delta n_{\text{WS}}^{1/3}$$

和

$$\Delta R/R > 0.222(1 + \Delta n_{\text{WS}}^{1/3}/0.22 - \Delta\phi^*/0.68).$$

以上两判据区分机械合金化非晶态合金形成与否的准确度分别为 80% 和 88%.

从微观原子的相互作用以及固态反应非晶化热力学和动力学的角度分析了以上参数在描述机械合金化二元过渡族合金体系非晶形成规律的内在物理涵义以及与固态反应非晶化实现所需条件的联系.

PACC: 6140; 6460; 8120; 6155H

1 引 言

开发大块非晶材料是人们的目标. 近年来机械合金化(MA)以室温下高能球磨的方式,开辟了制备非晶粉末的新途径^[1],从而有可能为制备大块非晶材料提供商品性原料.

与液态淬火(LQ)等方法相比,MA可制备其它方法无法形成的非晶合金,拓宽非晶形成的成分范围,开发储氢、催化、高敏磁性、超耐热等特殊性能的介稳态合金以及纳米晶.此外MA致非晶粉末表面清洁,活性好,易于固结,简化对成型工艺和设备的要求.因而是一种很有潜力的制备非晶合金的方法.

近年来MA在物理及材料科学界受到广泛的重视,尤其是MA非晶化机理的探讨以及新的非晶体系的寻找方面.初步的研究^[2,3]表明,MA过程中元素粉末非晶相的形成借助于类似层状组织固态反应非晶化(SSAR)的原子互扩散来实现^[4,5].在球磨过程中元素粉末的混合物反复承受着筒壁与球所施予的高能挤压冲击力.这些冲击力导致粉

1) 中国高等科学技术中心(世界实验室),北京 100080.

2) 中国科学院国际材料物理中心,沈阳 110015.

末的反复挤压、冷焊和破碎,结果形成层状组织,而且这种层状组织的厚度随进一步的研磨而下降。实际上, Petzoldt^[6] 对 Ni-Nb 系, Weeber 等^[7]对 Ni-Zr 系发现,当球磨时间达到 60—70h 后,层厚分别减少到 10 Å 与 8 Å,与原子扩散长度相当。于是在相邻层的内表面通过小原子的快速扩散出现了非晶相的核心。形成的非晶核心因溶质元素与基体元素之间原子扩散率差别较大而导致的溶质原子的超常快速扩散而使整个层状组织转变为非晶相。

基于 SSAR 机制, MA 致非晶化发生的条件可归纳为

(1) 体系呈负的形成热,以提供互扩散所需的热力学驱动力;

(2) 体系中组元的原子互扩散率差别较大以使其中一个元素呈超常快速扩散特征,来确保非晶相成核和长大所需要的时间均短于晶相。

二元过渡合金体系是 MA 研究最为集中的体系之一。将以上准则引入到 $TM-TM_2$ ($TM_1 = \text{Ti, Zr, Hf}; TM_2 = \text{Cu, Ni, Fe, Co}$ 等)体系所得 MA 非晶化经验性判据为

1) 体系呈大而负的混合焓。

2) 溶质对基体元素的原子体积比必须小于一定值,这个值视不同的基体元素而定^[8]。

以上第一项判据可根据 Miedema 模型^[9]估算。第二项判据的依据是元素的扩散率与其体积比成反比^[10]。以上准则将 MA 非晶化的预言条理化。但遗憾的是上述工作仅限于 TM_1-TM_2 有限个体系,而且尚未定量化,因而不能直接用于普遍预言非晶的形成与否。此外尚未见到采用具体参数和模型在大范围内描述 MA 非晶形成规律的报道。显然弄清影响非晶形成的内在因素,掌握其形成规律对于丰富非晶态物理理论以及指导寻找所期望的非晶体系具有重要的意义。本文的目的旨在通过对现有大量实验事实的归类和分析,以全范围的 $TM-TM$ 二元系为研究对象来探讨 MA 非晶合金形成规律,进而为在更大范围的研究打下基础。

2 参数选择

从冶金学观点出发,组成元素的结构、电负性和原子尺寸是决定合金相特点的主要因素。Chen^[11,12] 将影响二元非晶合金形成的因素归纳为组分原子间的化学键、原子大小及晶体对称性。Mader^[13] 认为原子大小差别大于 10% 是非晶形成的基本条件。Liu^[14] 则对离子束混合 (IBM) 非晶化提出组元晶体结构差异原则。张邦维^[15]根据 Miedema 二元合金形成模型分别提出纯 Miedema 参数坐标和加入尺寸因素之后的化学坐标参数分别用于研究液态淬火 (LQ), 离子注入 (II) 和 IBM 二元系,取得了较满意的结果。

虽然 MA 固态反应非晶化与 LQ, II 及 IBM 非晶化机理有一定差异,但实现非晶化过程的热力学和动力学条件极为相似。一方面 MA 非晶化所需的热力学条件: 体系呈负的混合焓。而混合焓可由合金理论依据 Miedema 参数计算而来。另一方面由于 Miedema 参数反应了原子在合金化过程中合金化效应的主体部分——电子因素,也即原子的相互作用程度,因而取其研究 LQ 等方式的非晶化规律获得较好结果。因此本文仍采用 Miedema 参数作为研究 MA 二元过渡系非晶形成的主要参数。另一方面考虑到

尺寸因素在表征动力学条件方面的作用,故尺寸因子亦作为选择参数之一。

3 模 型

3.1 二维纯 Miedema 参数坐标描述

首先选用:

$$\begin{aligned} x &= |(n_{ws}^{\frac{1}{3}})_A - (n_{ws}^{\frac{1}{3}})_B| = |\Delta n_{ws}^{\frac{1}{3}}|; \\ y &= |\phi_A^* - \phi_B^*| = |\Delta \phi^*|. \end{aligned} \quad (1)$$

用作图法来研究 MATM-TM 二元非晶态合金的形成规律。其中 ϕ^* , $n_{ws}^{\frac{1}{3}}$ 为 Miedema 参数: ϕ^* 代表化学势,是电负性的量度; n_{ws} 为 Winger-Sietz 原胞边界的电子密度,其值取自文献[16],结果如图 1 所示。

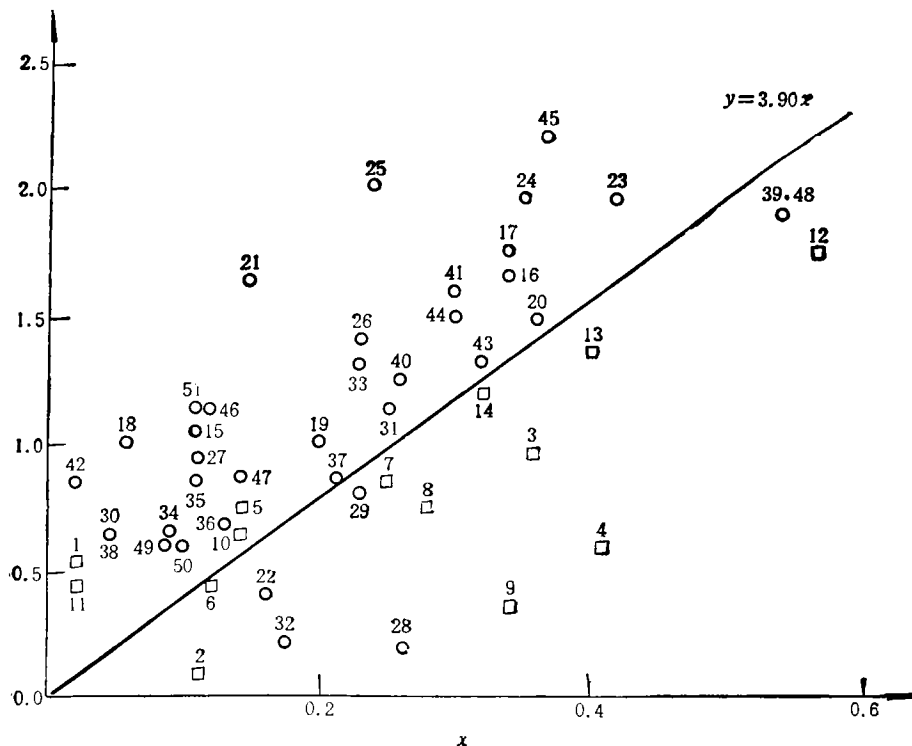


图 1 机械合金化二元过渡体系非晶态合金形成的 Miedema 参数坐标描述 ($|\Delta \phi^*| - |\Delta n_{ws}^{\frac{1}{3}}|$)

□ 不形成非晶体系 1: Ni-Cr^[21]; 2: Cu-Ag^[42]; 3: Cu-Ru^[122]; 4: Fe-Ag^[133]; 5: Ni-Mn^[113]; 6: V-Ti^[123]; 7: Ti-Mo^[124]; 8: Cu-Ni^[147]; 9: Cu-W^[128]; 10: Co-Mn^[129]; 11: Co-Cr^[129]; 12: Fe-Nb^[130]; 13: W-Zr^[131]; 14: Cr-Zr^[132]

○ 形成非晶体系 15: Co-Nb^[132]; 16: Co-Zr^[132]; 17: Ni-Zr^[132]; 18: Cu-Zr^[132]; 19: Mn-Zr^[132]; 20: Fe-Zr^[132]; 21: Pd-Ti^[132]; 22: Cu-Ta^[134]; 23: Ru-Zr^[134]; 24: Rh-Zr^[134]; 25: Pd-Zr^[136]; 26: Ni-Ti^[123]; 27: Ni-V^[137]; 28: Cu-Cr^[137]; 29: V-Zr^[139]; 30: Cu-Ti^[140]; 31: Fe-Ti^[140]; 32: Cu-V^[141]; 33: Co-Ti^[140]; 34: Mn-Ti^[140]; 35: Co-V^[129]; 36: Fe-V^[142]; 37: Cr-Ti^[140]; 38: Ni-Mo^[143]; 39: Co-Y^[144]; 40: Cu-Eu^[139]; 41: Ni-Hf^[145]; 42: Cu-Hf^[145]; 43: Fe-Hf^[132]; 44: Co-Hf^[132]; 45: Pt-Zr^[146]; 46: Ni-Ta^[147]; 47: Fe-Ta^[148]; 48: Co-Gd^[149]; 49: Nb-Cr^[150]; 50: Ta-Cr^[150]; 51: Ni-Nb^[11]

图 1 表明：在有文献可查的 51 个被研究过的体系中(其中形成非晶的体系 37 个,不形成的体系 14 个), 非晶形成区和非形成区在 Miedema 坐标中能够较好地为一直线所分割,该直线方程为

$$y - 3.90x = 0. \tag{2}$$

37 个形成体系中有 31 个位于直线上方的形成区内,其正确率为 84%, 14 个不形成体系位于非形成区为 10 个,其分类正确率为 71%。 分类总准确率为 80%。 该坐标系对非晶形成体系的预言及对总体预言的精确度较高,但对非形成体系的预言准确率较低。总的来说还是成功的,与用纯 Miedema 坐标描述 LQ, II 和 IBM 非晶形成规律的准确率相当^[15]。

3.2 三维化学坐标描述

两个 Miedema 参数 $\Delta\phi$ 和 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 均与电子因素有关,它们反映了 SSAR 非晶化所需的热力学条件。但所需的动力学条件,二维纯 Miedema 参数坐标未考虑。不同条件下原子的扩散特性是一个非常复杂的问题,在缺乏进一步可靠的数据条件下,我们根据Bakker^[10] 的思想,取尺寸因素作为动力学条件的一个近似描述,将尺寸因素与两个 Miedema 参数综合起来考虑,将更贴近 MA, SSAR 非晶化所需条件。本文取室温下元素晶体结构原子间距的一半 R 作为尺寸因素,于是有了三个参数: R, ϕ^* , 和 $n_{ws}^{1/3}$ 。其中 $\phi^*, n_{ws}^{1/3}$ 代表电子因素, R 代表动力学因素。用这些参数构成以下三维空间的化学坐标:

$$x = |(n_{ws}^{1/3})_A - (n_{ws}^{1/3})_B| = |\Delta n_{ws}^{1/3}|;$$

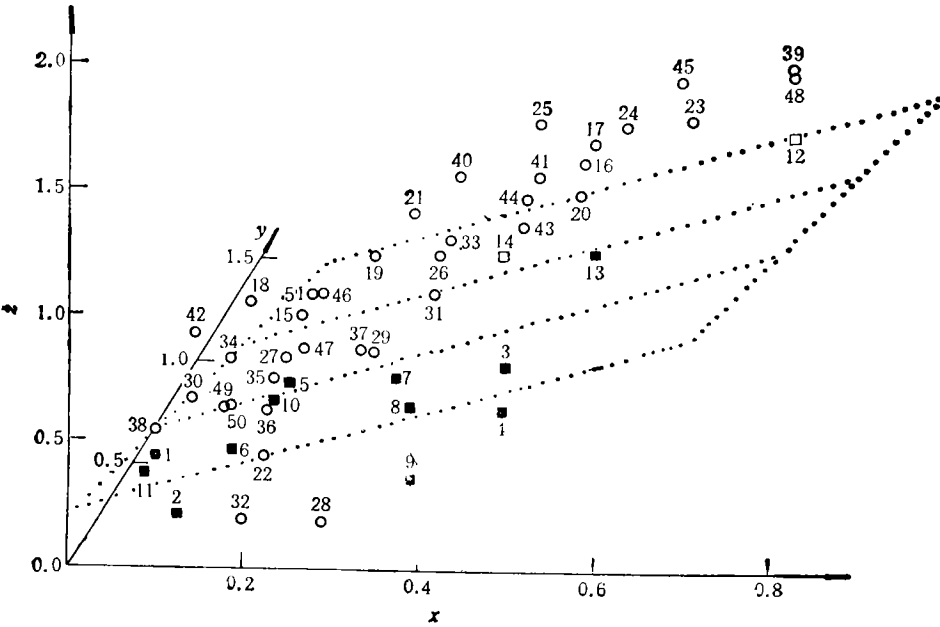


图 2 机械合金化二元过渡体系非晶态合金形成的三维化学坐标参数描述 ($|\Delta R/R| - |\Delta\phi^*| - |\Delta n_{ws}^{1/3}|$)
 □ 不形成非晶体系但落入分截面上部; ■ 不形成非晶体系且落入分截面下部; ○ 形成非晶体系且落入分截面的上部; ● 形成非晶体系但落入分截面的下部, 标号与合金系统与图 1 相同

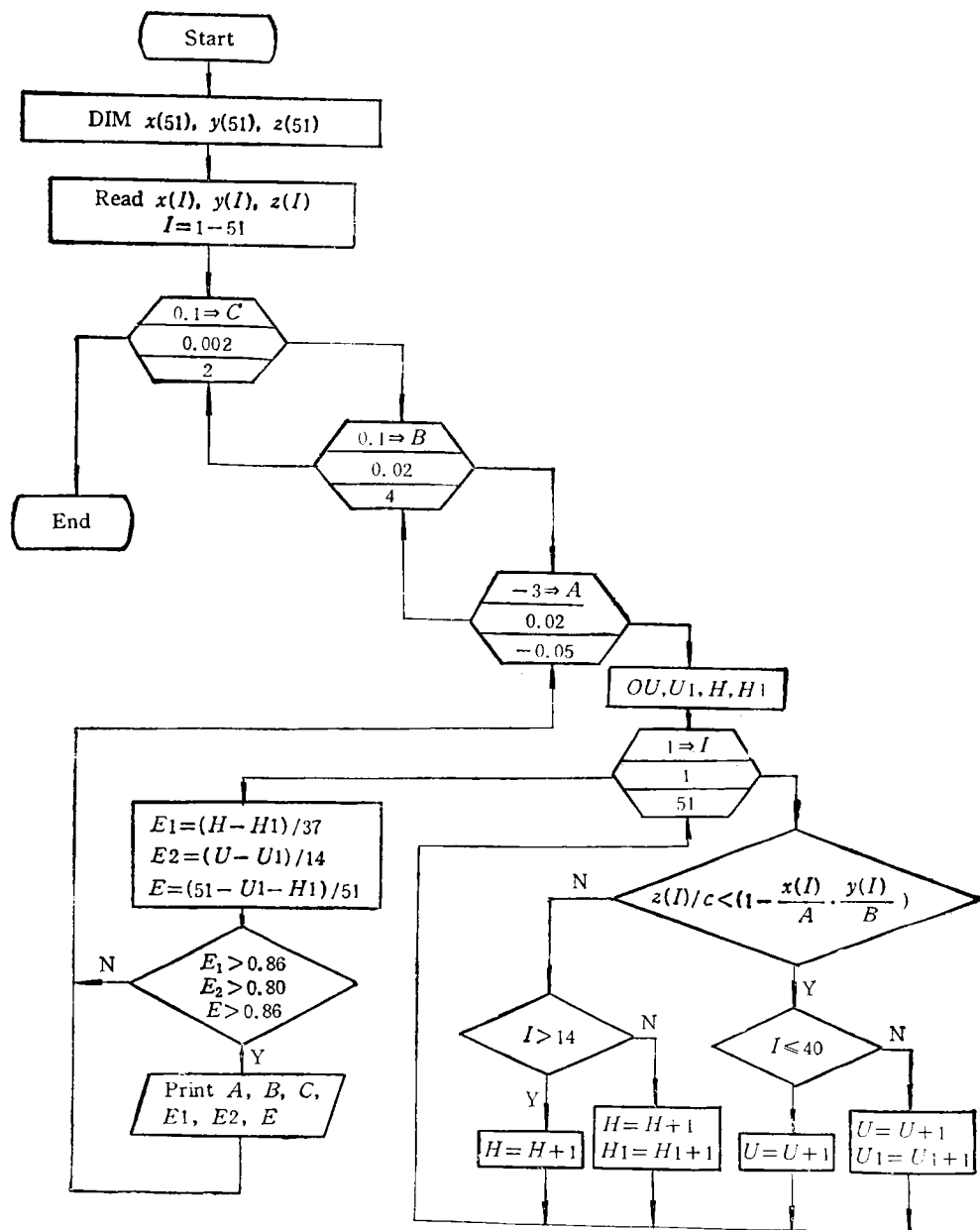


图3 优选划分三维化学坐标体系非晶形成区域和不形成区域截面的计算程序框图
前14组数组输入不形成非晶体系数据

$$y = |\phi_A^* - \phi_B^*| = |\Delta\phi^*|;$$

$$z = |(R_A - R_B)/R_B| = |\Delta R/R_B|. \quad (3)$$

式中 A, B 分别指二元体系中的 A 元素和 B 元素, R 为原子半径, 其值取自文献[17].

结果示于图2, 合金系的数目代号与图1相同, 利用图3所示计算机框图所给程序, 可以优选出一个能将非晶形成区域和不形成区域划分开来的一个三维平面(见图2)。该

平面方程为

$$x/0.222 + y/0.680 + z/(-0.220) = 1. \quad (4)$$

图 2 表明, 37 个形成体系有 33 个位于形成区内; 14 个非形成体系, 有 12 个位于非形成区内. 这样位于形成区的准确率达到 89%, 而位于非形成区内的准确率提高达 86%, 总准确率提高到 88%, 各项指标均比纯 Miedema 坐标有较大改善, 显然这种改善当归之于尺寸因素的导入. 这种情况与张邦维^[5]用引入尺寸因素后的化学坐标法描述 LQ, II 和 IBM 时使准确率大为提高的结果相同.

4 讨 论

Miedema 参数 ϕ^*, n_{ws} 是 Miedema 在研究二元合金形成热时提出的两个半经验性参数. 根据两种元素形成合金所导致合金化能量效应的宏观原子胞状模型(图 4)^[18], 由 A, B 两类元素组成的合金是由元素 A, B 的原胞在保证合金内电荷密度分布不变的条件下构造而成. 尽管这会略微改变 B 原胞的形状(否则不能填满整个空间), 但总的能量效应非常小, 以致原子体积几乎维持不变. 这种现象要归之于合金化效应的贡献. 而合金化效应可考虑为合金与纯元素的边界条件改变所致. 首先不同元素 A, B 原子的电子的化学势 ϕ^* 不同促使电子转移到化学势较低的地方, 改变了合金边界原来的化学势状况, 对合金形成热作负贡献. 另一方面将原子 A, B 组合在一起的时候由于不同种类的原子电子云密度不同, 会在 Wigner-Sietz 原胞界面上呈现电子密度分布的不连续性. 这种电子密度差异: $\Delta n_{ws} = (n_{ws})_A - (n_{ws})_B$ 会使体系能量升高, 对合金形成热作正贡献. 具体量值可据 Δn_{ws} 算出. 综合以上两个方面, 合金化过程的热焓可由下式表述:

$$\Delta H \sim -P(\Delta\phi^*)^2 + Q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2. \quad (5)$$

其中 P, Q 为常数.

显然 ΔH 的大小及符号主要由 $\Delta\phi^*$ 及 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 决定. $\Delta\phi^*$ 为主, 则为负, 反之为正. $\Delta\phi^*$ 与 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 的组合代表合金化效应的总和, 也就是两类元素原子间相互作用的程度.

基于 LQ 非晶化观点, 电子因素越大, 不同原子族结合更紧密, 导致 LQ 合金中不同种类原子群缺乏足够驱动力和时间作协调移动以形成适合结晶的规则原子构成, 因而使非晶相易于形成^[15]. 类似地, 原子尺寸差别越大, 液态中不同类型的原子结合更紧密, 使得原子组合更稳定, 这样原子的移动和重构变得困难, 结晶被抑制, 非晶易于形成^[15].

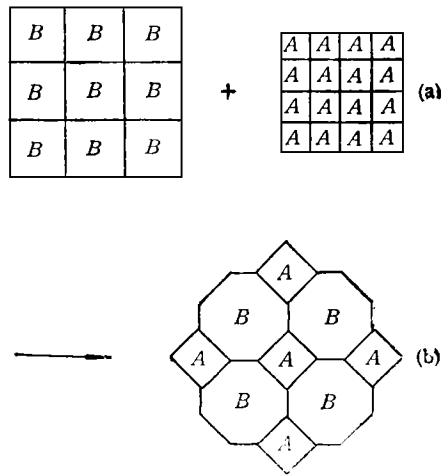


图 4 合金化效应的原子胞状模型, 分别处于元素 (a) 和合金 (b) 状态下的原子, 合金 AB 假定由类似纯金属 A, B 原胞构成, 在电子的化学势平衡过程中由于电子转移使得 B 原子体积增加, A 原子体积下降, 这里的转移由 B 向 A

虽然 MA 非晶化机理与 LQ 有差异,我们仍可从过程的热力学和动力学条件来分析 MA 非晶相构成的条件。基于互扩散反应的观点,SSAR 非晶化过程中非晶相与纯元素的 Gibbs 自由能差可表述为

$$\Delta G = G_0 - G_a = G_0 - [\sum x_i G_i^a + \Delta H_f^a - T\Delta S_f^a] \cdots \quad (6)$$

式中 $G_0^{[19]}$ 为球磨初期形成的晶态层状组织的起始自由能, $\sum x_i G_i^a$ 为纯元素非晶自由能的线性组合, ΔS_f^a 代表非晶相形成熵,通常 MA 温度较低,故 $T\Delta S_f^a$ 项较小, ΔH_f^a 为非晶相形成焓,可用 Miedema 模型计算^[20]。

由(6)和(5)式不难理解为什么负的形成焓有利于 MA 非晶化的实现。图 1 中,非晶形成和不形成区域可由一直线分割。横坐标越大,即对形成热的正的贡献大,要保持满足形成热为负值的非晶形成条件,则需对形成热作负的贡献的 $\Delta\phi^*$ 增加。由此推测,广义而言这条分割线可近似看作 $\Delta H = 0$ 的临界线。位于斜线上方的区域因 $\Delta\phi^*$ 占主导地位而使 ΔH 呈负值,反之 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 占优势,使 ΔH 呈正值,非晶难以形成。然而如果直接由 $\Delta H < 0$ 来判别非晶形成与否,结果总的准确率只有 76%,尤其是对不形成体系正确率相当低。由此事实表明,直接采用 Miedema 参数比间接经过计算而来的 ΔH 判定 MA 非晶化形成与否更为准确有效。

以往,张邦维^[15]在进行化学坐标描述时,将两个 Miedema 坐标组合成一个坐标,与另一个坐标尺寸因素一起,仍然作二维图形探讨非晶形成规律。现在则直接作三维化学坐标图,如图 2 所示,显然获得了成功。它除了考虑到上述合金化效应外,还考虑到了尺寸因素的作用。这种作用除了类似于 LQ 等方法的意义之外,还适当地结合了非晶化的动力学要求。虽然原子体积比与原子的互扩散率成反比只是一种粗糙和间接的关系,但在缺乏这方面数据的情况下,仍可依据 Bakker^[10] 的观点将其作为一种近似描述。也就是溶质在基体中的互扩散率与其体积成反比,等效于 $\Delta R/R$ 成正比。这种差别越大,使得溶质元素在基体中超常扩散速率越大,以确保 MA 过程中非晶相的成核和长大所需要的时间短于晶相的,有利于非晶化的实现。

然而两个 Miedema 参数与尺寸因素是相互影响和制约的。这一点从图 5 所给垂直于 x - y 平面的一系列截面图看得更直观。图 5 的 a 和 e 所示的单一 $\Delta R/R$ - $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 和 $\Delta R/R$ - $\Delta\phi^*$ 关系表明,电子密度差异 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 越大,非晶化实现所要求的尺寸因子越大;而化学势差异 $\Delta\phi$ 越大,非晶形成所要求的尺寸因子则越小。显然由于单一的 $\Delta\phi$ 和 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 分别代表对合金化效应所作负的和正的贡献。 $\Delta\phi$ 越大,合金化效应较大,所要求的动力学条件降低。而 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 的影响则正好与上述情况相反。图 5 的 b - d 显示的是 $\Delta\phi$, $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 和 $\Delta R/R$ 均起作用的情况。图 5 的 b 显示的是过 $y = 2x$ 的截面,此时仍是 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 占主导因素。随着 T 因子 ($T = \sqrt{x^2 + y^2}$) 的增加,非晶化实现所要求的尺寸因子增加,但其程度已较图 5 的 a 放缓。图 5 的 c 为过 $y = 3.09x$ 的截面。此时由于 $\Delta\phi^*$ 与 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 的相互作用达到一种平衡。因而 U 因子 ($U = \sqrt{x^2 + y^2}$) 的变化并不改变对尺寸因子要求,尺寸因子始终为一常数。图 5 的 d 表明过 $y = 5x$ 的截面,在此范围内,因 $\Delta\phi$ 起支配作用,合金化作用较强,完成 SSRA 的热力学条件较为充分满足,从而对尺寸因子要求下降。但 $\Delta R/R$ - V ($V = \sqrt{x^2 + y^2}$) 因子变化的倾势较图 5 的 e 缓和。

尺寸因子的加入使二维 Miedema 坐标中的形成区域和不形成区域成为三维体。在

满足

$$z > 0.222(1 - x/(-0.22) - y/0.68) \quad (7)$$

的条件下, MA 非晶化可以实现,而在此截面以下则不能形成非晶或者非常困难。此判据不仅应用方便,而且进一步改善了 Miedema 坐标描述、预言非晶形成的准确度,特别是判别不形成体系的准确度由 71% 提高到 86%,而且判别形成和不形成的正确率具有良好的协调性。

借助本研究的结果,我们可以定量地来预测二元过渡系元素的任意组合通过机械合金化形成非晶相的可能性。例如 Ir-Ti 和 Pd-Ru 是尚未被 MA 实验过的体系,它们的 $\Delta R/R$, $\Delta\phi$ 和 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 值分别为 0.0738, 1.75, 0.31, 和 0.0417, 0.05, 0.16, 将其分别代入图 2 或(7)式,结果表明 Ir-Ti 位于截面的上方的非晶形成区内,而 Pd-Ru 则位于方程(4)所示截面的下方的不形成区内。通过实验来验证以上预言将是十分有趣而且有助于加深对此模型的认识。

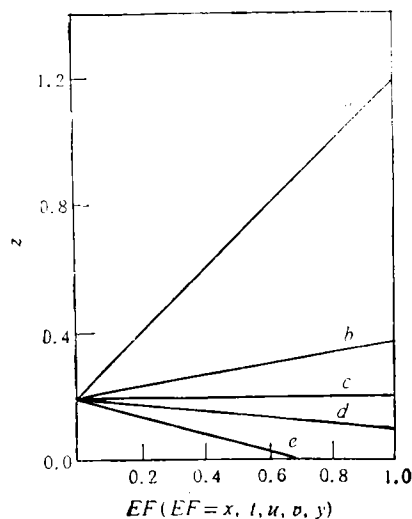


图 5 垂直于 x - y 面的截面图 a: 过 x 轴; b: 过 $y = 2x$; c: 过 $y = 3.09x$; d: 过 $y = 5x$; e: 过 y 轴

5 结 论

机械合金化致非晶合金的形成规律可由纯 Miedema 参数坐标和三维化学坐标来有效地描述。在描述机械合金化致非晶化的过程中,由电负性差 $\Delta\phi$ 和电子密度差 $\Delta n_{ws}^{1/3}$ 所表征的电子因素直接涉及到非晶化的热力学条件和原子间相互作用的程度,是确定 MA 非晶化是否可实现的主要因素。而尺寸因子除了传统 LQ 的物理意义之外,它间接地反映了 MA 非晶化的动力学因素,因而在加入尺寸因子后所构成的三维化学坐标,更全面地反映和体现了 MA 非晶化实现的主要条件。从而使预言 MA 非晶合金形成与否的准确率和可靠性进一步改善。

借助于本研究的结果,特别是三维化学坐标,可以方便地判定任意二元过渡系通过 MA 能否制备非晶态合金。

但本文所采纳的尺寸因子在如实反映原子扩散特征方面仍嫌粗糙,若能直接得到有关原子扩散的参数并取代尺寸因子,本三维化学坐标模型将进一步改善并更加贴近 MA 非晶化实际情况。

- [1] C. C. Koch, D. B. Calvin, G. G. Mckamey, J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 1017.
- [2] E. Hellstern, L. Scholz, *J. Appl. Phys.*, **62**(1988), 1408.
- [3] F. Petzold, B. Scholz, H. D. Kunze, *Mater. Lett.*, **5**(1987), 280.
- [4] R. B. Schwarz, W. L. Johnson, *Phys. Rev. Lett.*, **5**(1983), 415.
- [5] R. B. Schwarz, *Mat. Res. Soc. Bull.*, May/June (1986), 55.

- [6] F. Petzoldt, *J. Less-Common Met.*, **140**(1988), 85.
- [7] A. W. Weeber, H. Bakker, H. J. M. Heijligers, G. F. Bastin, *Europhys. Lett.*, **3**(1987), 1261.
- [8] A. W. Weeber, H. Bakker, *Physica*, **B153**(1988), 93.
- [9] A. R. Miedema, P. F. de Chatel, F. E. de Boer, *Physica*, **B1**(1980), 100.
- [10] H. Bakker, *J. Less-Common Met.*, **105**(1986), 129.
- [11] H. S. Chen, *Acta Metall.*, **22**(1974), 1505; *Mat. Sci. Eng.*, **25**(1976), 59.
- [12] H. S. Chen, B. K. Park, *Acta Metall.*, **21**(1973), 395.
- [13] S. Mader, A. S. Nowick, H. Widmer, *Acta Metall.*, **15**(1967), 203.
- [14] B. X. Liu, W. L. Johnson, M. A. Nicolet, *Appl. Phys. Lett.*, **42**(1983), 45.
- [15] B. W. Zhang, *Physica*, **B121**(1983), 405; **B132**(1985), 319; *J. Mat. Sci.*, **7**(1988), 681; *Phys. Stat. Sol.*, (a), **102**(1987), 199.
- [16] A. K. Niessen, F. R. Boer, R. Boom *et al.*, *CALPHAD*, **7**(1983), 51.
- [17] C. J. Smithells, E. A. Brandes, *Metals Reference Book*, (Butterworths, London, 1976), p. 100.
- [18] A. R. Miedema, *Philips Tech. Rev.*, **36**(1976), 217.
- [19] J. Eckert, L. Schultz, *J. Non-Cryst. Sol.*, **130**(1991), 273.
- [20] A. W. Weeber, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **7**(1987), 809.
- [21] D. Girardin, M. Manurev, in *New Mater. by Mech. Alloying Tech.*, Proc. Conf. of Deutsch Gesellschaft für Metall. eV Advenauerall (Claw-Hirasu, F. R. G., 3—5 Oct., 1988), p. 91.
- [22] G. Cocco, L. Schiffini, L. Battezzati, *idem*, p. 343.
- [23] J. Eckert, L. Schultz, *idem*, p. 85.
- [24] K. Venishi, K. F., Kcbagashi, K. N. Jshingel; *Mat. Sci. Eng.*, **A134**(1991), 1342.
- [25] L. Schultz, *Mat. Sci. Eng.*, **97**(1988), 55.
- [26] W. Y. Lin, M. Hide, A. Sakakibara, *J. Jpn. Soc. Pow. Pow. Metall.*, **37**(1990), 636.
- [27] B. P. Lunthardt, B. P. Tolucko, N. E. Ljachou, *Neue Mutte*, **35**(1990), 60.
- [28] E. Gaffect, C. Louison, M. Harmelin *et al.*, *Mat. Sci. Eng.*, **A134**(1991), 1380.
- [29] J. Eckert, L. Schultz, *J. Less-Common Met.*, **166**(1990), 293.
- [30] L. Schultz, J. Weeber, E. Hellstern, *J. Appl. Phys.*, **61**(1987), 3583.
- [31] A. W. Weeber, H. Bakker, in *Proc. of 6th Int. Liquid and Amorphous Met. Conf. Garmonisch-Partekirchen*, (1986), Vol. 2 (Oldenburg, Muchen, 1987) p. 221.
- [32] H. Kimudra, F. Takada, W. N. Myung, *Mat. Sci. Eng.*, **97**(1988), 125.
- [33] E. Hellstern, L. Schultz, *Phil. Magn.*, **B56**(1987), 443.
- [34] G. Veltl, B. Scholz, H. D. Kunze, *Mat. Sci. Eng.*, **A134**(1991), 1410.
- [35] C. Politis, *Z. Phys. Chem.*, **157**(1988), 209.
- [36] P. I. Loeff, F. H. M. Spit, H. Bakker, *J. Less-Common Met.*, **145**(1988), 271.
- [37] T. Fukynaya, Y. Homma, M. Tsu, *J. Non-Cryst. Sol.*, **117/118**(1990), 721.
- [38] Y. Ogino, S. Murciyama, T. Yamasaki, *J. Less-Common Met.*, **168**(1991), 221.
- [39] A. W. Webber, H. Bakker, *Mat. Sci. Eng.*, **97**(1988), 133.
- [40] E. Hellstern, L. Schultz, *Mat. Sci. Eng.*, **93**(1987), 213.
- [41] T. Fakunaga, M. Mori, K. Inoue *et al.*, *Mat. Sci. Eng.*, **A134**(1991), 863.
- [42] G. L. Gear, P. Mutteazzi, *J. Mat. Res.*, **4**(1989), 1450.
- [43] G. Cocco, S. Enzo, *J. Less-Common Met.*, **154**(1989), 177.
- [44] R. Suzuki, *J. Jpn. Soc. Pow. Pow. Metall.*, **36**(1989), 633.
- [45] J. R. Thompson, C. Politis, Y. C. Kim, *Mat. Sci. Eng.*, **97**(1988), 31.
- [46] F. H. M. Spit, P. Loeff, H. Bakker, *J. Non-Cryst. Sol.*, **108**(1989), 233.
- [47] N. Merk, L. E. Tanner, L. Berkely, *Script. Metall.*, **25**(1991), 309.
- [48] G. Vettl, B. Schalz, in *Morder Development in Pow. Metall.* Vol. 20 (Proc. Conf., Orlado Florida, U. S. A., 5—10, June, 1988) p. 707.
- [49] J. Kayama, H. Linui, S. Lovzhoki, *J. Jpn. Appl. Phys. Lett.*, **30**(1991), L854.
- [50] K. S. Kumar, in *Solid State Powder Progress*, Indinapolis, Indiana, U. S. A., 1—5, Oct., 1987, (The Min. Met. and Mat. Soc. 420 Commonweath, Warrendale, Pennsylvania 5086 U. S. A., 1990) p. 315.

STUDY ON THE REGULARITY OF FORMATION OF THE BINARY AMORPHOUS ALLOYS OF TRANSITION METALS BY ME- CHANICAL ALLOYING

ZHANG HENG¹⁾ ZHANG BANG-WEI²⁾ WU LI-JUN WAN ZHI-QI
(Department of Applied physics, Hunan University, Changsha 410012)
(Received 6 September 1993)

ABSTRACT

The regularities of formation of binary amorphous alloys of transition metals by mechanical alloying were studied successfully by the Miedema coordinates $\Delta\phi^*$ $\sim \Delta n_{ws}^{1/3}$ and the three chemical coordinates $\Delta R/R \sim \Delta\phi^* \sim \Delta n_{ws}^{1/3}$ with the Miedema parameters $\Phi^*, \Delta n_{ws}^{1/3}$. Based on experimental data the criteria of formation the binary amorphous alloys were defined as

$$\Delta\phi^* > 3.90\Delta n_{ws}^{1/3}$$

and

$$\Delta R/R > 0.222(1 + \Delta n_{ws}^{1/3}/0.22 - \Delta\phi^*/0.68).$$

The total accuracies for separating the amorphous alloys formed or not by mechanical alloying are 80% and 88%, respectively. The physics for describing the regularities for the binary amorphous alloys of transition metals by mechanical alloying, and the relationship between the regularities and necessary conditions for amorphization by solid state reaction are discussed from the view points of interaction between atoms and thermodynamics and dynamics for amorphization by solid state reaction.

PACC: 6140;6460;8120;6155H

1) Chinese Center of Advanced Science and Technology (CCAST) (World Laboratory), Beijing 100080

2) International Centre for Materials Physics Academia Sinica, 110015.