

化学镀多元非晶态合金形成规律探讨*

王玲玲 黄维清 李小凡 邓辉球 袁晓俭

(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘 要 利用二维 Miedema 坐标 ($\Delta\phi^*$ 和 $\Delta n_{W-S}^{-1/3}$) 以及加入尺寸因素 $\Delta R/R_A$ 构成的三维化学坐标揭示了化学镀多元合金的非晶形成规律。对已有实验结果的 60 个化学镀多元合金系分析表明, 非晶化条件为: 二维坐标系中, 二元和三元体系 $|\Delta\phi^*| > 6.9|\Delta n_{W-S}^{-1/3}|$; 二元、三元和四元体系, $|\Delta\phi^*| > 6.9|\Delta n_{W-S}^{-1/3}| + 0.1$; 三维坐标系中, 二元体系 $|\Delta R/R_A| > 0.18[1 - |\Delta n_{W-S}^{-1/3}|/(-0.01) - |\Delta\phi^*|/0.08]$; 二元和三元体系, $|\Delta R/R_A| > 0.14[1 - |\Delta n_{W-S}^{-1/3}|/(-0.01) - |\Delta\phi^*|/0.08]$; 二元、三元和四元体系, $|\Delta R/R_A| > 0.26[1 - |\Delta n_{W-S}^{-1/3}|/(-0.01) - |\Delta\phi^*|/0.07]$ 。二元和三元合金系统的区分准确率高于 84%; 四元合金体系的区分准确率高于 81%。

关键词 化学镀, 多元合金, 非晶形成规律, Miedema 理论

中图分类号 TG139.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2002)01-0084-07

PREDICTION OF MULTI-COMPONENT AMORPHOUS ALLOYS FORMATION BY ELECTROLESS PLATING

WANG Lingling, HUANG Weiqing, LI Xiaofan, DENG Huiqiu, YUAN Xiaojian
College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082

Correspondent: WANG Lingling, professor, Tel: (0731)8821497, Fax: (0731)8821485,
E-mail: wangling@sina.com.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.19874018)

Manuscript received 2001-03-20, in revised form 2001-08-06

ABSTRACT The regularity of formation of the multi-component amorphous alloys with electroless plating was studied by plotting two dimensional Miedema's coordinates $\Delta\phi^*$ and $\Delta n_{W-S}^{-1/3}$ and three dimensional figure after adding the size factor $\Delta R/R_A$. The electroless plating experimental data of 60 multi-component alloys were analyzed. The criteria of amorphous formation is as follows: in 2-D figure for binary and ternary alloys, $|\Delta\phi^*| > 6.9|\Delta n_{W-S}^{-1/3}|$, for binary, ternary and quaternary alloys, $|\Delta\phi^*| > 6.9|\Delta n_{W-S}^{-1/3}| + 0.1$; in 3-D figure, for binary alloys, $|\Delta R/R_A| > 0.18[1 - |\Delta n_{W-S}^{-1/3}|/(-0.01) - |\Delta\phi^*|/0.08]$, for binary and ternary alloys, $|\Delta R/R_A| > 0.14[1 - |\Delta n_{W-S}^{-1/3}|/(-0.01) - |\Delta\phi^*|/0.08]$, for binary, ternary and quaternary alloys, $|\Delta R/R_A| > 0.26[1 - |\Delta n_{W-S}^{-1/3}|/(-0.01) - |\Delta\phi^*|/0.07]$. The accuracy is larger than 84% in binary and ternary alloys and larger than 81% in quaternary alloys.

KEY WORDS electroless plating, multi-component alloy, regularity of amorphous formation, Miedema theory

自 1960 年首次利用熔体急冷方法制得非晶态合金以来, 发现这类合金具有一系列优越的性能, 因此关于非晶合金的形成规律备受关注。对于二元合金非晶结构形成规律已进行了大量的实验和理论研究。早在 1961 年, Co-

hen 等^[1]就提出对比熔点 $\tau_m = kT_m/H_v$ 的概念 (k 为 Boltzmann 常数, T_m 为熔点, H_v 为蒸发热) 作为形成非晶态的判据, 结论为 τ_m 小则有利于非晶态的形成。由于许多非晶态合金均处于二元素的深共晶成分, 故以上判据成立; 欧阳义芳等^[2]依据机械合金化引起固态反应非晶化机制选择等原子成分合金的形成焓 ΔH_f 和自扩散激活能差 ΔH_s 为参数坐标构成的坐标系, 解释了机械合金化引起的二元过渡族金属合金非晶化规律; Mader 等^[3]认为, 合金组元原子半径 R 差别大, 是形成非晶态的必要条件, 提出 $\Delta R/R_A$ 应大于 10%, Benedictus 等^[4]通过

* 国家自然科学基金 19874018 以及湖南省自然科学基金 00JJY2008 资助项目

收到初稿日期: 2001-03-20, 收到修改稿日期: 2001-08-06

作者简介: 王玲玲, 1955 年生, 女, 教授, 博士

计算反应焓和反应动力学, 提出热力学模型定量地估算二元合金固态非晶化, 并成功地用于三种类型 Ni-Ti 多层膜的非晶化判定; Alonso 等^[5] 利用原子半径比 r_A/r_B 和利用 Miedema 模型计算等原子化合物的形成热 ΔH 作为坐标参数, 构成二维坐标系统预测离子束混合二元合金的玻璃形成能力; 文献 [6—9] 利用合金的熔点、组元加权平均熔点以及溶质的浓度作为参数, 提出了合金熔体淬火形成非晶态的判据等。以上有关非晶结构的形成规律大部分为定性判据, 与成分有关的也只限定在等原子成分合金, 此外, 合金均局限在二元系统。研究表明, 通过二元合金多元化可以有效地改善其物理及化学特性, 拓宽应用领域, 但至今尚少见多元合金非晶形成规律的报告。原因在于第三组元元素的加入将引起系统复杂化, 使研究多元系统非晶形成规律难度增大, 对多元系统的研究可将其简化为多个简单的二元体系来综合考虑^[10—13]。基于此, 本文作者运用 Miedema 模型构成的二维坐标和引入尺寸因素建立的一个三维化学坐标系, 分别对已有实验结果的化学镀 17 个二元合金系列, 33 个三元合金系列以及 10 个四元合金系列的非晶形成趋势进行了系统分析。

1 参数的选取

决定合金相特点的主要因素为组成元素的结构、电负性和原子尺寸, 因此对合金非晶化的理论研究大都围绕这三个因素进行探讨^[1,3,4,14]。文献 [15] 把 Miedema 在研究二元合金形成热时提出的两个半经验参数组成的 Miedema 坐标和加入尺寸因素之后的化学坐标分别用于研究液态淬火 (LQ)、离子注入 (II)、离子束混合 (IBM) 和机械合金化 (MA) 二元系, 得到了比较理想的结果。

化学镀在水溶液中反应非晶化虽然与 LQ、II、IBM 及 MA 的机理有一定差异, 但实现非晶化过程的热力学和动力学条件极为相似^[2]。合金体系非晶化所需的热力学条件为呈现负的混合焓, 同时两个 Miedema 参数 $\Delta\phi^*$ ($\Delta\phi^*$ 为组元的化学势差) 和 $\Delta n_{W-S}^{-1/3}$ (Δn_{W-S} 为原胞边界上的电子密度差) 均与电子因素有关。若分别取 $\Delta n_{W-S}^{-1/3}$ 和 $\Delta\phi^*$ 为 x 和 y 轴建立坐标系统, 横坐标 (x) 越大, 即对形成热起正作用的贡献越大; 欲满足形成非晶的条件——形成热为负值, 则需对形成热起负作用的 $\Delta\phi^*$ 增加。由此可推测区分形成非晶态与不形成非晶态结构的临界线可近似看作 $\Delta H=0$ (ΔH 为固溶体的混合焓), 位于该分割线上方的区域, 由于 $\Delta\phi^*$ 起主导作用而使 ΔH 呈现负值, 有利于非晶形成; 反之, $\Delta n_{W-S}^{-1/3}$ 占优势, 导致 ΔH 呈现正值, 难以形成非晶。本文采用 Miedema 参数作为研究化学镀多元系统非晶合金形成的主要参数。

文献 [16] 在分析大量实验资料的基础上, 发现原子尺寸因素在决定非晶态合金的形成中具有重要作用。因此把尺寸因子亦作为一个参数, 与二维 Miedema 参数坐标共同构成三维化学坐标。

2 多元合金的处理

Goncalves 等^[10] 扩展了 Miedema 模型, 可预测多于二元金属间化合物相的形成焓。Gallego 等^[11] 计算出液体混合焓的化学相互作用贡献 ΔH_{ABC}^c 时, 将其分解为 $\Delta H_{ABC}^c = \Delta H_{AB}^c + \Delta H_{BC}^c - \Delta H_{CA}^c$; 宁远涛等^[12] 在探讨 LQ 形成非晶态的判据时, 将多元合金按若上假二元系 $A-B_mC_n$ 处理, 徐祖耀^[13] 在讨论三元 G^{Super} (实际溶液的热力学函数与理想溶液之间的差) 时, 将其视为三个二元系统性质之和: $G^{Super} = x_A x_B \cdot A' + x_B x_C \cdot B' + x_C x_A \cdot C'$, 式中 A', B', C' 均表示组元之间交互作用参数。文献 [13, 15] 在探讨三元 Cu-Sn-P 和四元 Ni-Sn-Cu-P 合金非晶形成规律时, 分别将多元合金分解为相关的二元合金, 然后研究相应二元系的非晶形成趋势, 由此归纳出多元合金的非晶形成规律。

鉴于已有的研究, 本文作者在提出多元非晶态合金形成规律的判据时作如下假设:

(1) 系统中组元之间相互作用极小, 计算中取组元之间交互作用参数为 1;

(2) 多元合金系的化学势和原胞边界的电子密度 G 为相应二元系统的线性叠加

由此可得

三元系

$$G_{ABC} \approx G_{AB} + G_{BC} + G_{CA} \quad (1)$$

四元系

$$G_{ABCD} \approx G_{AB} + G_{AC} + G_{AD} + G_{BC} + G_{BD} + G_{CD} \quad (2)$$

3 区分晶态和非晶态的判据

3.1 二维 Miedema 参数坐标描述

选用坐标

$$\left. \begin{aligned} x &= |(n_{W-S}^{-1/3})_A - (n_{W-S}^{-1/3})_B| = |\Delta n_{W-S}^{-1/3}| \\ y &= |\phi_A^* - \phi_B^*| = |\Delta\phi^*| \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

利用作图法来研究化学镀多元非晶态合金的形成规律。式中, Miedema 参数 $\Delta\phi^*$ 和 $\Delta n_{W-S}^{-1/3}$ 分别代表化学势和 Winger-Seitz 原胞边界的电子密度, 其值源于文献 [17], 结果如图 1 所示。为便于分析, 图中对二元合金体系, 二元和三元合金体系以及二元、三元和四元合金体系进行了分别描述。

图 2 给出化学镀多元非晶合金形成的三维化学坐标描述, 以与二维 Miedema 坐标描述相对比。

图 1 表明, 用二维 Miedema 参数坐标描述时, 对于有文献可查的 60 个已研究过的体系 (其中二元合金 17 个, 三元合金 33 个, 四元合金 10 个; 形成非晶的体系 46 个, 不形成非晶的体系 14 个), 用一条直线便可以较好

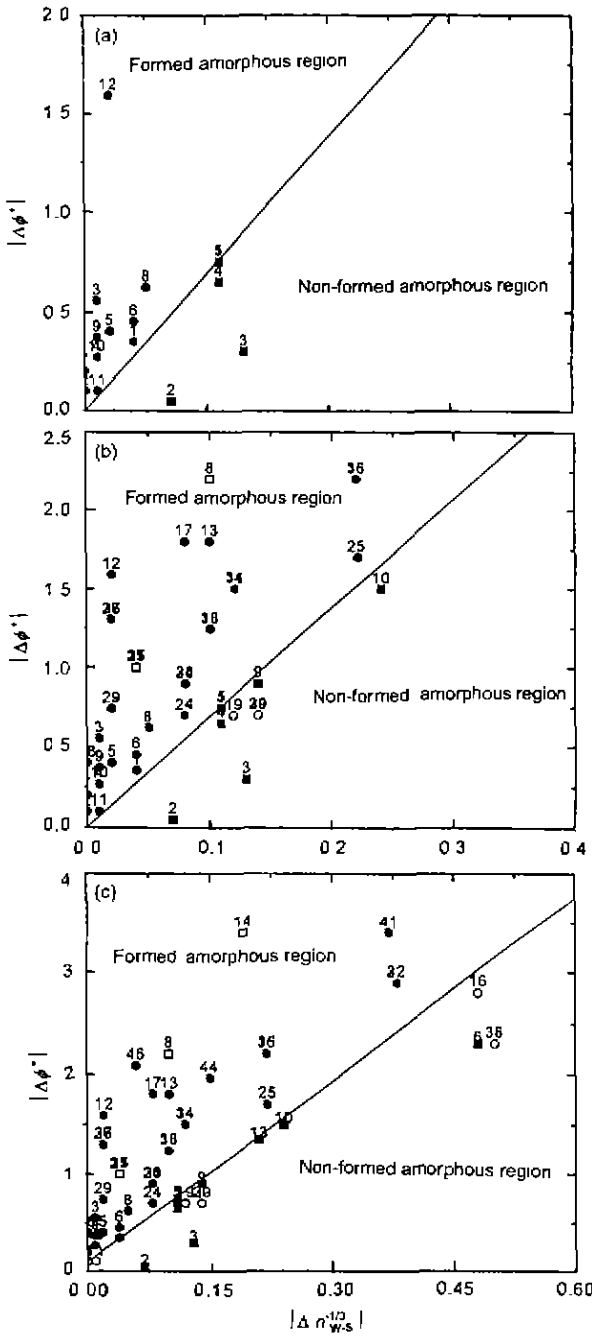


图1 化学镀多元非晶合金形成的二维 Miedema 坐标描述

Fig.1 Number distribution of formed and non-formed amorphous alloys prepared by electroless plating in two-dimensional Miedema's coordinates ($|\Delta\phi^*| - |\Delta n_{W-S}^{-1/3}|$) ($\Delta\phi^*$ —chemical potential difference of components, Δn_{W-S} —electron density difference at cell boundary)

- formed amorphous alloys in formed region
- non-formed amorphous alloys in non-formed region
- formed amorphous alloys in non-formed region
- non-formed amorphous alloys in formed region

(a) binary alloys (b) binary and ternary alloys
(c) binary, ternary and quaternary alloys

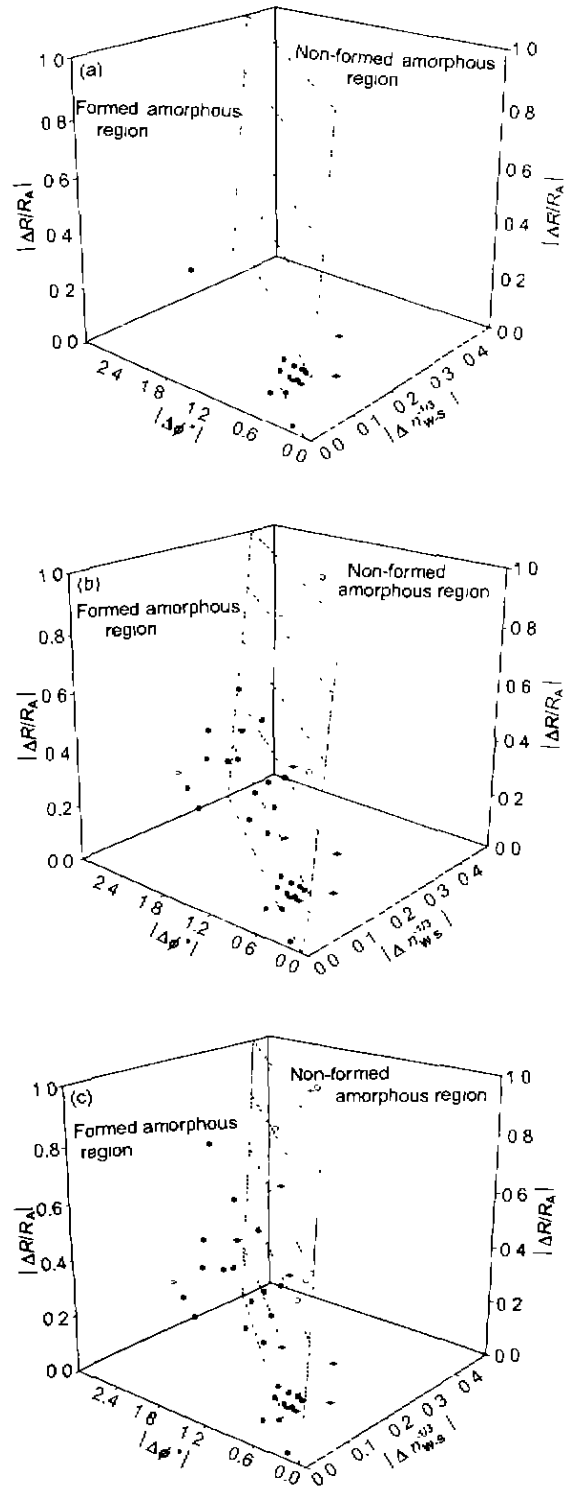


图2 化学镀多元非晶态合金形成的三维化学坐标描述

Fig.2 Number distribution of formed and non-formed amorphous alloys prepared by electroless plating in three-dimensional chemical coordinates ($|\Delta R/R_A| - |\Delta\phi^*| - |\Delta n_{W-S}^{-1/3}|$) ($\Delta R = R_A - R_B$, atomic radius difference of atoms A and B. The marks, ●, ■, ○, □ represent the same meaning as those in Fig.1)

(a) binary alloys (b) binary and ternary alloys
(c) binary, ternary and quaternary alloys

地区分非晶形成区和非形成区 相应直线方程分别为

$$\left. \begin{array}{l} \text{二元系} \quad y = 6.9x \\ \text{二元和三元系} \quad y = 6.9x \\ \text{二元、三元和四元系} \quad y = 6.9x + 0.1 \end{array} \right\} (4)$$

其分类总正确率分别为 100%、84.0% 和 81.7%。该坐标系对非晶形成体系的预言及总体预言的精确度均较高, 对不形成非晶体系的预言准确率略低, 但与用二维 Miedema 参数坐标描述 LQ、II、IBM 和 MA 二元合金非晶形成规律的准确率相当^[15,16], 因此, 该判据用于讨论化学镀多元非晶态合金的形成规律时, 总体考虑是成功的。

3.2 三维化学坐标描述

系统实现非晶化需满足所需的热力学及动力学条件。二维 Miedema 坐标描述中涉及的参数 $\Delta\phi^*$ 和 $\Delta n_{W-S}^{-1/3}$ 均与电子因素有关, 同时根据合金形成热理论用 Miedema 参数可以计算体系的混合焓, 但是动力学条

件未考虑。原子扩散是一个相当复杂的问题, 为了简化起见, 同时考虑到组分原子的大小差异在系统非晶形成中的作用, 将尺寸因素作为动力学条件的近似描述。用实测的元素原子间距之半作为原子半径的度量。将尺寸因素与二维 Miedema 坐标中的两个参数共同构成三维化学坐标

$$\left. \begin{array}{l} x = |(n_{W-S}^{-1/3})_A - (n_{W-S}^{-1/3})_B| = |\Delta n_{W-S}^{-1/3}| \\ y = |\phi_A^* - \phi_B^*| = \Delta\phi^* \\ z = (R_A - R_B)/R_A = |\Delta R/R_A| \end{array} \right\} (5)$$

式中, R_A 和 R_B 分别指二元体系中的 A 元素和 B 元素的原子半径, 其值来源于文献 [18], 结果如图 2 所示。与二维 Miedema 坐标描述类似, 图 2 仍对二元、二元和三元以及二元、三元和四元合金体系进行了分别描述。

表 1、2 给出了所研究的 60 个合金系统的参数。

从图 2 可得, 加入尺寸因素建立的三维坐标系中, 非晶形成与非形成区域的分割面为一个平面。对应的平面方程为

表 1 化学镀形成非晶态合金的参数

Table 1 The parameters of formed amorphous alloys prepared by electroless plating

Alloy	Theor.	Exp.	$ \Delta\phi^* $	$ \Delta n_{W-S}^{-1/3} $	$ \Delta R/R_A $	Ref.	Alloy	Theor.	Exp.	$\Delta\phi^*$	$ \Delta n_{W-S}^{-1/3} $	$ \Delta R/R_A $	Ref.
Ni-P	a	a	0.35	0.04	0.128	[19]	Ni-P-B	a	a	0.70	0.08	0.162	[37]
Ni-B	a	a	0.10	0.00	0.224	[20]	Ni-Cu-B	a	a	1.70	0.22	0.490	[38]
Ni-Mo	a	a	0.55	0.01	0.088	[21]	Ni-Mo-B	a	a	1.30	0.02	0.599	[39]
Ni-Fe	a	a	0.27	0.01	0.008	[22]	Ni-W-B	a	a	1.00	0.04	0.612	[39]
Ni-W	a	a	0.40	0.02	0.096	[23]	Ni-Co-B	a	a	0.40	0.00	0.448	[25]
Co-P	a	a	0.45	0.04	0.128	[24]	Ni-Fe-B	a	a	0.74	0.02	0.150	[40]
Co-B	a	a	0.20	0.00	0.224	[25]	Co-Ni-P	a	a	0.90	0.08	0.256	[41]
Fe-P	a	a	0.62	0.05	0.121	[26]	Co-W-P	a	a	1.50	0.12	0.428	[42]
Fe-B	a	a	0.37	0.01	0.218	[27]	Co-Zn-P	a	a	2.90	0.38	0.428	[43]
Fe-Ni	a	a	0.27	0.01	0.008	[28]	Co-Fe-P	a	a	1.24	0.10	0.257	[43]
Pd-P	a	a	0.10	0.01	0.204	[29]	Co-Pd-P	a	a	0.90	0.08	0.428	[44]
Cr-C	a	a	1.59	0.02	0.384	[23]	Co-W-B	a	a	1.00	0.04	0.612	[25]
Ni-Mo-P	a	a	1.80	0.10	0.415	[30]	Cu-Ni-P	a	a	2.20	0.22	0.299	[45]
Ni-W-P	a	a	1.50	0.12	0.428	[31]	Fe-Mo-B	a	a	1.30	0.02	0.602	[46]
Ni-Cu-P	a	a	2.20	0.22	0.300	[32]	Fe-Sn-B	c	a	2.30	0.50	0.842	[47]
Ni-Sn-P	c	a	2.80	0.48	0.665	[33]	Pd-P-H	c	a	0.70	0.14	1.446	[25]
Ni-Cr-P	a	a	1.80	0.08	0.256	[34]	Ni-Cu-Sn-P	c	a	4.95	0.79	1.048	[48]
Ni-Fe-P	a	a	1.24	0.10	0.257	[35]	Ni-Cu-Co-P	a	a	3.40	0.37	0.451	[49]
Ni-Ru-P	c	a	0.70	0.12	0.387	[36]	Ni-Sn-Cu-P	c	a	4.95	0.79	1.011	[21]
Ni-Re-P	c	a	0.70	0.14	0.442	[36]	Ni-Zn-Co-P	a	a	4.45	0.61	0.641	[50]
Ni-Sr-P	c	a	6.30	1.24	1.341	[36]	Ni-Fe-P-B	a	a	1.96	0.15	0.809	[51]
Ni-Zn-P	a	a	2.90	0.38	0.428	[36]	Ni-Co-Zn-P	a	a	4.15	0.61	0.652	[50]
Ni-Co-P	a	a	0.90	0.08	0.256	[25]	Fe-Mo-W-B	a	a	2.08	0.06	1.006	[52]

Note: a—amorphous, c—crystalline

表 2 化学镀不形成非晶态合金的参数

Table 2 The parameters of non-formed amorphous alloys prepared by electroless plating

Alloy	Theor	Exp.	$ \Delta\phi^* $	$ \Delta n_{W-S}^{-1/3} $	$ \Delta R/R_A $	Ref.	Alloy	Theor.	Exp.	$ \Delta\phi^* $	$ \Delta n_{W-S}^{-1/3} $	$\Delta R/R_A$	Ref.
Ni-Cu	c	c	0.75	0.11	0.024	[53]	Co-Mn-P	a	c	2.20	0.10	0.330	[57]
Ni-Au	c	c	0.05	0.07	0.152	[54]	Cu-Re-P	c	c	0.90	0.14	0.442	[43]
Cu-Sn	c	c	0.30	0.13	0.211	[55]	Cu-Ni-Fe	c	c	1.50	0.24	0.062	[53]
Cu-Co	c	c	0.65	0.11	0.023	[53]	Fe-W-B	a	c	1.00	0.04	0.615	[18]
Cu-Ni	c	c	0.75	0.11	0.023	[56]	Ni-Sn-W-B	c	c	3.85	0.78	1.342	[43]
Ni-Sn-B	c	c	2.30	0.48	0.838	[39]	Co-Ni-Re-P	c	c	1.35	0.21	0.674	[58]
Ni-Tl-B	c	c	2.80	0.64	1.025	[43]	Co-Ni-Mn-P	a	c	3.40	0.19	0.498	[59]

Note. a—amorphous, c—crystalline

二元系

$$z/0.18 + y/0.08 - x/0.01 = 1$$

二元和三元系

$$z/0.14 + y/0.08 - x/0.01 = 1$$

二元、三元和四元系

$$z/0.26 + y/0.07 - x/0.01 = 1$$

(6)

比较了理论区分利用不同制备方法所得二元合金的精确率。从表中可以看出：二维 Miedema 坐标描述中，用本模型区分化学镀二元和三元体系是否非晶化的准确率高于 LQ 和 MA，与 IBM 相当，略低于 II；扩展至二元、三元和四元体系后，区分的准确率仍高于 MA，接近 LQ 和 IBM。加入尺寸因素的三维化学坐标描述中，对二元和三元体系的区分准确率略低于 MA；扩展至二元、三元和四元体系后，准确率稍有下降，但不很明显。

从表 3、4 还可以看出，对于化学镀的相同合金体系，不同坐标描述中理论区分精确率的改善不十分明显（约为 2%）；而在 MA 中，考虑尺寸因素后的三维化学坐标比二维 Miedema 坐标描述中的区分精确率提高了 7.8%。这与二者导致非晶化的机制不同有关。该现象说明取尺寸因素作为动力学条件的一个近似描述在 MA 中是相当成功的；而在化学镀中有待于寻找更合适的表征动力学条件的参数来描述。

4 讨论

运用本模型对已有实验结果的 17 个二元合金系列、33 个三元合金系列以及 10 个四元合金系列能否通过化学镀方法非晶化进行了理论区分，结果如表 3、4 所示；同时

表 3 利用 Miedema 坐标数据归纳不同制备方法下形成与非形成非晶合金的数目

Table 3 The numbers counted by Miedema's coordinate criterion ($x = |\Delta n_{W-S}^{-1/3}|, y = |\Delta\phi^*|$) for formed and non-formed amorphous alloys prepared by ion beam mixing (IBM), liquid quenching (LQ), ion implantation (II), mechanical alloying (MA) and electroless plating (EP)

Prepared method	Criterion formula	Number formed (wrong)	Accuracy %	Number non-formed (wrong)	Accuracy %	Total accuracy %	Ref.
IBM	$y = 5x$	25(1)	86.2	7(2)	77.8	84.2	[15]
LQ	$10y - 39x - 1 = 0$	76(6)	92.7	36(18)	66.7	82.4	[15]
II	$10y - 53x - 1 = 0$	13(2)	86.7	9(1)	90.0	88.0	[15]
MA	$y = 3.9x$	31(6)	83.8	10(4)	71.4	80.4	[16]
EP Binary	$y = 6.9x$	12(0)	100	5(0)	100	100	Present work
EP Binary and ternary	$y = 6.9x$	33(6)	84.6	9(2)	81.8	84.0	Present work
EP Binary, ternary and quaternary	$y = 6.9x + 0.1$	38(8)	82.6	11(3)	78.6	81.7	Present work

表 4 利用三维坐标数据判据的形成与不形成非晶合金的数目

Table 4 The numbers counted by 3-dimensional chemical coordinate criterion ($x, y, z = |\Delta R/R_A|$) for formed and non-formed amorphous alloys ($\Delta R = R_A - R_B$, atomic radius difference of atoms A and B)

Prepared method	Criterion formula	Number formed (wrong)	Accuracy %	Number non-formed (wrong)	Accuracy %	Total accuracy %	Ref
MA	$\frac{x}{0.222} + \frac{y}{0.689} - \frac{z}{0.210} = 1$	33(4)	89.2	12(2)	85.7	88.2	[16]
EP Binary	$\frac{x}{0.18} + \frac{y}{0.68} - \frac{z}{0.01} = 1$	12(0)	100	5(0)	100	100	Present work
EP Binary and ternary	$\frac{x}{0.14} + \frac{y}{0.68} - \frac{z}{0.01} = 1$	34(5)	87.2	9(2)	81.8	86.0	Present work
EP Binary, ternary and quaternary	$\frac{x}{0.21} + \frac{y}{0.07} - \frac{z}{0.01} = 1$	39(7)	84.8	11(3)	78.6	83.3	Present work

借助本研究的结果, 可以定量预测化学镀多元合金形成非晶结构的可能性, 但是从表 3、4 可以看出: 由二元扩展至三元合金后, 判据的准确率有所降低; 进一步扩展至四元合金, 仍有所下降。原因主要在于: 首先与处理多元合金系统时提出的基本假设过于粗糙有关; 其次, 在二维 Miedema 坐标及三维化学坐标描述中, 分别取直线及平面作为非晶形成与非形成区的分割线及分割面过于简单有关。该处理方法意味着将影响非晶形成的因素主要归结为对形成热起作用的化学势, 从而降低了区分的准确率; 而多元系统影响非晶形成的因素是多方面的, 同时这些因素的作用相互之间又产生耦合。如果同时考虑系统的电子密度及与原子扩散特性有关的尺寸因素, 它们的综合作用将是分离的, 因此若采用抛物线及抛物面来划分, 则区分率有可能进一步提高。欧阳义芳等^[2]在研究二元过渡族金属非晶态形成规律时进行过尝试, 尽管如此, 如进一步修正和完善本模型判据, 其预测结果与化学镀非晶合金形成实际情况可能更符合。

5 结论

化学镀多元合金非晶形成规律可用二维 Miedema 坐标和加入尺寸因素构成的三维化学坐标来有效区分, 其准确率和可靠性可用 LQ, II, IBM 和 MA 二元合金的结果佐证。因此该判据可用来预测化学镀多元合金的非晶化。为寻找新的多元非晶态合金提供了一种有重要指导意义的方法。

参考文献

- [1] Cohen H M, Turnbull D. *Nature*, 1961, 189: 131
- [2] Ouyang Y F, Zhong X P, Chen H M. *Acta Metall Sin*, 1999, 35: 1095
(欧阳义芳, 钟复平, 陈红梅. 金属学报, 1999; 35: 1095)
- [3] Mader S, Nowick A S, Widmer H. *Acta Metall*, 1967; 15:

- 203
- [4] Benedictus R, Bottger A, Mitteneier F. *J Z Metallkd*, 1998, 89: 168
- [5] Alonso J A, Simozar S. *Solid State Commun*, 1983, 49: 765
- [6] Ning Y T, Zhou X M. *Acta Metall Sin*, 1981, 17: 278
(宁延寿, 周新铭. 金属学报, 1981; 17: 278)
- [7] Darvasi C S, Dora G, Horvath Z E, Heimannay Z, Idzikowski B. *Vacuum*, 1998; 50: 343
- [8] Brower W, Megli S. *Mater Sci Eng*, 1991; 133A: 846
- [9] Leng Y, Courtney T H. *J Mater Sci*, 1991; 26: 588
- [10] Goncalves A P, Almeida M. *Physica*, 1996, 228B: 289
- [11] Gallego L J, Somoga J A, Alonso J A. *J Phys Condens Matter*, 1990; 2: 6245
- [12] Xu Z Y. *Metal Material Thermodynamics*. Beijing: Science Press, 1981: 227
(徐祖耀. 金属材料热力学. 北京: 科学出版社, 1981: 227)
- [13] Zhang B W, Xie H W, Liao S Z. *J Mater Process Technol*, 1999; 89: 378
Zhang B W, Xie H W, Liao S Z. *Trans Inst Met Finish*, 1996; 74: 69
Zhang B W, Xie H W, Liao S Z. *Rare Met Mater Eng*, 1998; 27: 79
Zhang B W, Xie H W, Liao S Z. *Mater Sci Eng*, 2000, 281A: 286
- [14] Chen N Y, Zhang X G. *Acta Chem*, 1975; 33: 101
(陈宁宇, 章兴国. 化学学报, 1975, 33: 101)
- [15] Zhang B W. *Physica*, 1985; 132B: 319
Zhang B W. *Physica*, 1983, 121B: 405
Zhang B W. *Phys Status Solidi*, 1987, 102A: 199
Zhang B W. *J Mater Sci Lett*, 1988, 7: 681
Zhang B W. *Mater Sci Eng*, 2000; 281A: 286
Zhang B W. *Acta Metall Sin*, 1981, 17: 285
(张邦维. 金属学报, 1981, 17: 285)
- [16] Zhang H, Zhang B W, Wu L J, Wan Z Q. *Physica*, 1995; 205B: 263
Zhang H, Zhang B W, Wu L J, Wan Z Q. *Acta Phys Sin*, 1994, 43: 1638
(张 阂, 张邦维, 吴力军, 万志强. 物理学报, 1994; 43: 1638)

- [17] Niessen A K, Boer F R, Boom R. *CALPHAD* 1983; 7: 51
- [18] Smithells C J, Brandes E A. In: Smithells C J ed., *Metals Reference Book*. 5th Edition. London. Butterworths. 1976: 100
- [19] Marton J P, Schlesinger M. *J Electrochem Soc*, 1968, 15: 234
- [20] Mallory G O. *Plating*, 1971; 58: 319
- [21] Chassaing E, Quang V K. *Plat Surf Finish*. 1990, 77: 60
- [22] Schmeckenbecher A F. *Plating*. 1971, 58: 905
- [23] Zhang B W. *Mech Eng Mater*. 1988; 12(1): 30
(张邦维. 机械工程材料. 1988; 12(1): 30)
- [24] Pan D, Turnbull D. *J Appl Phys*, 1974; 45: 1406
- [25] Yan H. *Shanghai Nonferrous Met*, 1994; 15: 294
(颜红. 上海有色金属. 1994; 15: 294)
- [26] Ruscior C, Croiala E. *J Electrochem Soc*, 1971; 118: 696
- [27] Hu W Y, Zhang B W. *Physica*. 1991; 175B: 396
- [28] Chang Y S, Hsieh I J. *Plat Surf Finish*. 1990; 77: 52
- [29] Athavale S N, Totlani M K. *Met Finish*, 1989; 87: 23
- [30] Koiwa I, Usuda M, Yamada K, Osaka T. *J Electrochem Soc*. 1988: 135: 718
- [31] Zhang B W, Hu W Y, Qu X Y, Zhang Q L, Zhang H, Tan Z S. *Trans Inst Met Finish*. 1996: 74: 69
- [32] Cherkaoui M, Srlun A, Chassaing E. *Plat Surf Finish*. 1992; 79: 68
- [33] Si X L, Wu F, Zhu S Z. *Funct Mater*. 1995; 26: 189
(司秀丽, 吴丰, 褚松竹. 功能材料. 1995; 26: 189)
- [34] Iwamatsu K. *Met Finish*, 1989; 87: 25
- [35] Kim D H, Matsuda H, Aoki K, Takano O. *Surf Technol*, 1994; 45: 202
- [36] Gonzalez O M, White R E, Cucke D L. *Plat Surf Finish*. 1990; 77: 63
- [37] El-Mallah A T, Abbas M H, Shafei M F, El-Saved M, Hassan A, Nagi I, Borohydrate P. *Plat Surf Finish*, 1989; 76: 124
- [38] Hu W Y, Wang L L, Wu L J, Zhang B W, Guan H R. *Trans Inst Met Finish*. 1994; 72: 141
- [39] Mallory G O, Horhn T R. *Plat Surf Finish*, 1979; 66: 40
- [40] Matsuoka M, Hayashi T. *Plat Surf Finish*, 1982: 69: 53
- [41] Aoki K, Fukuda M, Takano O. *Surf Technol*. 1992, 43: 857
- [42] Wu Y X, Zhang J L. *Plat Finish* 1998, 17: 11
(吴永祥, 张家乐. 电镀与涂饰. 1998, 17: 11)
- [43] Shipley C R Jr. *Plat Surf Finish*. 1984; 71: 92
- [44] Kalu E E. *Plat Surf Finish*. 1998; 85: 74
- [45] Schwartz M, Mallov G O. *J Electrochem Soc*. 1976, 123: 606
- [46] Wang L L, Zhang B W, Yi G, Ouyang Y F, Hu W Y. *J Alloys Compd*. 1997, 255: 231
- [47] Wang L L, Zhao L H, Zhang B W, Shu X L, Sheng X, Gang Z Y. *J Alloys Compd*. 1999, 287: 231
- [48] Xie H W, Zhang B W, Yang Q Q. *Trans Inst Met Finish*. 1999, 77: 99
- [49] Yu G, Li Y J, Zhang N, Chen J X. *Weapons Mater Sci Eng* 1994; 17: 21
(于光黎, 李永钧, 张楠, 陈菊香. 兵器材料科学与工程. 1994; 17: 21)
- [50] Yang X J. *Mater Protect*. 1996; 29: 18
(杨贤金. 材料保护. 1996; 29: 18)
- [51] Wang L L, Zhao L H, Huang G F, Yuan X J, Zhang B W. *Surf Coat Technol* 2000, 126: 272
- [52] Wang L L, Zhao L H, Zhang B W, Liao S Z, Ouyang Y F, Hu W Y. *J Metallkd*. 1997, 88: 945
- [53] Hung A, Hung P C, Ohno I. *Plat Surf Finish*, 1989, 76: 60
- [54] Milad G, Mayrs R. *Met Finish* 1998, 96: 42
- [55] Duncan G T, Banter J C. *Plat Surf Finish*, 1989, 76: 54
- [56] Nawafune H, Uegaki T, Mizumoto S, Ishikawa M, Nakamura T. *Trans Inst Met Finish*, 1998: 76: 231
- [57] Zhang H, Zhang B W, Wu L J, Wan Z Q. *Acta Phys*. 1994; 43: 1638
- [58] Osaka T, Kasai N, Koiwa I, Goto F. *J Electrochem Soc*. 1983; 130: 790
- [59] Yi G, Wang L L, Ouyang Y F, Mao L Y, Guo Y, Zhang B W, Xie H W. *Met Finish*, 1996: 94: 31