



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105228953 B

(45)授权公告日 2018.07.17

(21)申请号 201480029395.6

(22)申请日 2014.05.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105228953 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(30)优先权数据
61/825,675 2013.05.21 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/038781 2014.05.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/189924 EN 2014.11.27

(73)专利权人 麻省理工学院
地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 希瑟·A·默多克
克里斯托弗·A·舒

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 冷永华

(51)Int.Cl.
C01C 1/18(2006.01)

(56)对比文件
WO 2005005675 A2,2005.01.20,
US 2003041801 A1,2003.03.06,
US 7292958 B2,2007.11.06,
US 2006191611 A1,2006.08.31,
审查员 刘静

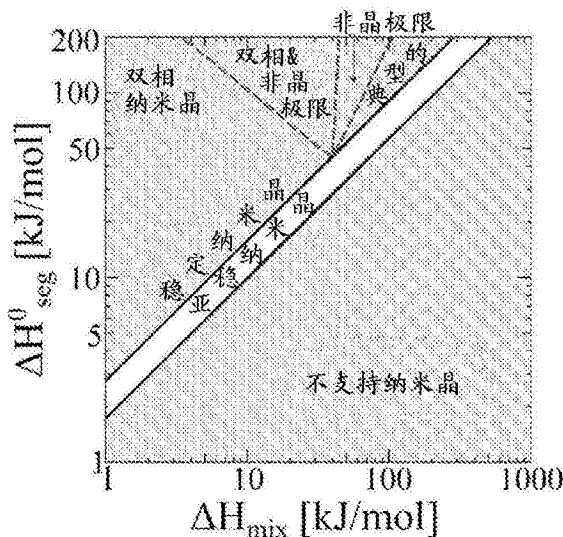
权利要求书2页 说明书22页 附图17页

(54)发明名称

稳定的纳米晶有序合金体系及其鉴定方法

(57)摘要

在一个实施方案中提供了鉴定包含溶质元素和溶剂元素的有序二元合金体系的稳定相的方法,所述方法包括:确定与所述有序二元合金体系的晶界偏析、相分离和金属间化合物形成相关的至少三个热力学参数;以及基于第一热力学参数、第二热力学参数和第三热力学参数,通过比较所述第一热力学参数、第二热力学参数和第三热力学参数与预定组的相应热力学参数,以鉴定所述有序二元合金体系的稳定相,从而鉴定出所述稳定相。



1. 一种鉴定包含溶质元素和溶剂元素的有序二元合金体系的稳定相的方法,所述方法包括:

(A) 确定与所述有序二元合金体系的晶界偏析、相分离和金属间化合物形成相关的至少三个热力学参数;以及

(B) 基于第一热力学参数、第二热力学参数和第三热力学参数,通过比较所述第一热力学参数、所述第二热力学参数和所述第三热力学参数与预定组的相应热力学参数,以鉴定所述有序二元合金体系的所述稳定相,从而鉴定出所述稳定相;其中所述预定组的相应热力学参数为稳定性区域的边界的相应热力学参数;以及

其中所述稳定相为稳定纳米晶相、亚稳纳米晶相和非纳米晶相中之一。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中(A)还包括计算所述有序二元合金体系的金属间化合物形成自由能作为所述第一热力学参数。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中(A)还包括计算所述有序二元合金体系的混合焓作为所述第二热力学参数。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中(A)还包括计算所述有序二元合金体系的偏析焓作为所述第三热力学参数。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中(A)还包括确定第四热力学参数,所述第四热力学参数是作为以下中至少之一的函数的混合自由能:(i)所述有序二元合金体系中晶界的浓度,(ii)所述有序二元合金体系的晶粒大小,(iii)所述有序二元合金体系中所述溶质元素的浓度,和(iv)所述有序二元合金体系中所述溶剂元素的浓度。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有序二元合金体系具有负的混合焓。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中(A)还包括在假设所述有序二元合金体系是非稀有有序二元合金体系的情况下,确定所述至少三个热力学参数中的至少之一。

8. 根据权利要求1所述的方法,还包括制备所述有序二元合金体系的所述稳定相。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中(B)还包括鉴别边界参数,所述边界参数限定作为所述至少三个热力学参数之函数的所述稳定相。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中对于不同的有序二元合金体系,重复(A)至(B)至少一次。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中在(A)中,在预定温度下确定所述第一热力学参数、所述第二热力学参数和所述第三热力学参数。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中在(A)中,在 $1000\text{K} \pm 5\%$ 的温度下确定所述第一热力学参数、所述第二热力学参数和所述第三热力学参数。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述稳定相是所述稳定纳米晶相的情况下,所述方法还包括将所述有序二元合金体系的所述稳定相鉴定为双相纳米晶相、双相纳米晶和非晶相、以及非晶相中之一。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有序二元合金体系基本上不含典型的经偏析稳定的纳米晶相。

15. 一种非瞬时性计算机可读记录介质,其包括存储在其中的程序,所述程序使信息处理器执行如权利要求1所述的方法。

16. 一种系统,其包括(i)存储处理器可执行指令的至少一个存储器,和(ii)与所述至

少一个存储器耦接的至少一个信息处理器,其中在执行所述处理器可执行指令后,所述处理器实施如权利要求1所述的方法。

稳定的纳米晶有序合金体系及其鉴定方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2013年5月21日提交的美国临时专利申请第61/825,675号的权益和优先权,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0003] 关于联邦资助研究的声明

[0004] 本发明是在由美国陆军研究办公室授予的资助号第6920375和6915564号的政府支持下完成的。美国政府享有本发明的一些权利。

背景技术

[0005] 纯纳米晶金属由于其高体积分数的晶界相关的能量而通常缺乏结构稳定性,即使在室温下也常常表现出晶粒生长。然而,添加溶质原子可以使纳米结构稳定以抵抗晶粒生长。已经提出这种稳定性提高的机理涉及通过溶质原子偏析至晶界以及基于溶质拖曳可能的二级动力学贡献使晶界能降低。因此,作为纳米晶材料的开发与部署的重要组成部分,出现了合金化,但是对纳米晶合金稳定性的基本了解仍不完全。

[0006] 已开发了关于纳米晶体系中晶界偏析的多个模型。从吉布斯吸附方程开始,Weissmuller注意到,在稀体系中溶质原子偏析至晶界降低了晶界能 γ :

$$[0007] \quad \gamma = \gamma_0 - [\Delta H_{\text{seg}} + kT \log[X]] \quad (1)$$

[0008] 其中对于特定的整体溶质浓度(X)和温度(T),晶界能自非合金条件(γ_0)的降低是二元体系的偏析热(ΔH_{seg})和晶界处的溶质过量(Γ)的函数,并且k是玻尔兹曼常数。

[0009] 虽然其所预测的晶粒大小-溶质含量关系就实验证据而言是具有前景的,但是仅针对晶粒大小变化评价了纳米晶体系的稳定性。事实上,迄今为止的许多分析模型都具有这个缺陷。抑制晶粒生长是使纳米结构合金稳定化的重要准则,但是可能同等重要的稳定性也在于相分离方面。即使具有晶界偏析的纳米晶合金与相同组成的粗粒合金相比相对更为稳定,但如果体系相发生分离,则也决不可能实现纳米晶态。

[0010] 相分离在可形成金属间化合物的体系中可能尤其成问题。金属间化合物的形成可为体系的相分离提供另外的途径,并且可阻止得到稳定的纳米晶合金体系。

发明内容

[0011] 鉴于以上内容,本发明人已经认识到并理解了预测稳定二元纳米晶合金体系(包括在稳定纳米晶相中具有有序二元合金体系)抵抗晶粒生长和相分离二者的能力的优点。

[0012] 因此,在一个实施方案中,提供了一种鉴定包含溶质元素和溶剂元素的有序二元合金体系的稳定相的方法,所述方法包括:确定与所述有序二元合金体系的晶界偏析、相分离和金属间化合物形成相关的至少三个热力学参数;以及基于第一热力学参数、第二热力学参数和第三热力学参数,通过比较所述第一热力学参数、第二热力学参数和第三热力学参数与预定组的相应热力学参数,以鉴定所述有序二元合金体系的所述稳定相,从而鉴定出所述稳定相。所述稳定相可为稳定纳米晶相、亚稳纳米晶相和非纳米晶相中之一。

[0013] 在另一个实施方案中,提供了一种制品,其包括:限定分别代表至少一种有序二元

合金体系的不同稳定相的多个区域的图。至少一种有序二元合金体系的不同稳定相可包括稳定纳米晶相、亚稳纳米晶相、和非纳米晶相中的至少之一。所述多个区域的各区域可通过至少一个边界来限定,所述至少一个边界确定为与至少一个有序二元合金体系的晶界偏析、相分离和金属间化合物形成相关的至少三个热力学参数之函数。

[0014] 在另一个实施方案中,提供了一种鉴定包含溶质元素和溶剂元素的有序二元合金体系的稳定相的方法,所述方法包括:确定与所述有序二元合金体系的晶界偏析、相分离和金属间化合物形成相关的至少三个热力学参数;将所述至少三个热力学参数与限定分别代表至少一种预定有序二元合金体系的不同预定稳定相的多个区域的图进行比较;以及基于所述比较鉴定所述二元合金的稳定相。至少一种预定有序二元合金体系的不同预定稳定相可包括稳定纳米晶相、亚稳纳米晶相、和非纳米晶相中之一。所述多个区域的各区域可通过至少一个边界来限定,所述至少一个边界确定为与至少一种预定有序二元合金体系的晶粒生长、相分离和金属间化合物形成相关的至少三个热力学参数之函数。

[0015] 在另一个实施方案中,提供了一种组合物,其包含具有负的混合热的纳米晶有序二元合金体系。在预定温度下所述有序二元合金体系针对晶粒生长和相分离可以是稳定的。

[0016] 应理解,上述理念和以下更详细讨论的另一些理念(前提是这些理念不相互矛盾)的所有组合预期为本文所公开的发明主题的一部分。特别地,在本公开内容开头处呈现的所要求保护的主题的所有组合预期为本文所公开的发明主题的一部分。还应理解,本文明确采用的,还可能出现在通过引用并入的任何公开内容中的术语应符合与本文所公开的特定概念最一致的意思。

附图说明

[0017] 本领域技术人员将理解,附图主要是为了说明性目的,而不旨在限制本文所述的发明主题的范围。附图不一定是按比例绘制;在一些情况下,本文所公开的发明主题的各个方面可以夸大或放大地示于附图中以帮助理解不同特征。在附图中,相同的附图标记通常指相同的特征(例如,功能相似和/或结构相似的要害)。

[0018] 图1(a)至1(b)示出了根据一个实施方案对于包含自由能分别为 -30kJ/mol 和 -50kJ/mol 的 A_3B 化合物的有序合金体系,针对稳定性条件的两个示例性自由能图。绿色区域:稳定纳米晶微观组织;黄色区域:亚稳纳米晶微观组织;红色区域:不稳定纳米晶微观组织。

[0019] 图2(a)至2(b)分别示出了在一个实施方案中对于具有负的混合焓的有序合金体系,具有局部最小值的自由能表面和限定局部最小点相对于其他相的位置的自由能图。

[0020] 图3提供了在一个实施方案中表现出晶界偏析的两种纳米晶晶粒的示意图;灰色原子代表溶剂原子,红色原子代表溶质原子。

[0021] 图4(a)至4(b)分别示出了对于单一值的整体溶质浓度和对于不存在纳米晶最小值的混合表面的吉布斯自由能。

[0022] 图5示出了在一个实施方案中两种整体溶质浓度 X^+ 和 X^- 的自由能表面的最小值。对于可替代的表示方式参见图6。

[0023] 图6(a)至6(b)说明了在一个实施方案中,分别作为整体组成 X 之函数的混合自由

能与晶界能之间的关系。

[0024] 图7示出了对于相同的材料参数,一个实施方案中的纳米晶(NC)相(蓝色)自由能可以落在由本体正规溶液(黑色曲线)确定的三个区域中。

[0025] 图8(a)至8(d)示出了在一个实施方案中:(a)对于“典型纳米晶”的情况,正规溶液(黑色曲线)、非晶相极限(绿色虚线)和纳米晶点(蓝色圆圈)的自由能比较;(b)在(a)中标记的区域中,当纳米晶点接近溶解度极限下的正规溶液时,纳米晶点的自由能比较的放大视图;(c)如(a)中由方框表示的纳米晶点端点的标尺放大的自由能比较,所述端点为针对整体组成,看到的由于(X_{ig} ,d)空间限制而支持纳米晶相的最终组成;(d)相对于整体组成的晶粒大小。

[0026] 图9说明了在一个实施方案中,非晶相(绿色虚曲线)的自由能低于本体正规溶液(黑色曲线)和纳米晶点(蓝色圆圈)的自由能。

[0027] 图10(a)至10(c)示出了在一个实施方案中:(a)示出正规溶液(黑色曲线)、具有富溶质晶界的纳米晶相(蓝色眼圈)和其中溶剂变为晶界元素的纳米晶相(红色菱形)的自由能图;(b)对于给定整体溶质组成示出两个最小值的自由能表面;(c)自富溶剂晶粒向富溶质晶粒的纳米结构重排示意图。

[0028] 图11示出了一个实施方案的自由能图,其中非晶极限(绿色虚曲线)出现在正规溶液(黑色粗曲线)与纳米晶相(溶剂纳米晶相为蓝色菱形;溶质纳米晶相为红色菱形)之间的公切线(黑色细线)之下。

[0029] 图12(a)至12(d)示出了在一个实施方案中:(a)正规溶液(黑色曲线)和纳米晶点(蓝色圆圈)的自由能比较;(b)作为亚稳纳米晶二元合金中的整体溶质浓度之函数的晶粒大小;(c)与图6类似,将两种组成的最小值绘制成点,并且如果使这些最小值的 X_{ig} 和d值保持恒定,则曲线代表作为组成的函数的自由能;(d)对于如(a)中所表示的两个相同的最小值,对于 X_{ig} 和d值,作为整体组成的函数的晶界能。

[0030] 图13示出了在1000K的温度下,有序合金体系的根据一个实施方案的纳米晶稳定性图,所述有序合金体系包含自由能为-20kJ/mol、-30kJ/mol和-50kJ/mol的 A_3B 化合物。绿色区域:稳定纳米晶微观组织;黄色区域:亚稳纳米晶微观组织;红色区域:不稳定纳米晶微观组织。

[0031] 图14示出了在1000K的温度下,有序合金体系的根据一个实施方案的纳米晶稳定性图,所述有序合金体系包含自由能为-20kJ/mol、-30kJ/mol和-50kJ/mol的 A_3B 化合物。绿色区域:稳定纳米晶微观组织;黄色区域:亚稳纳米晶微观组织;红色区域:不稳定纳米晶微观组织。

[0032] 图15示出了根据一个实施方案的纳米晶稳定性图,示出了二元合金中作为混合焓和偏析焓的函数限定的稳定性(绿色)、亚稳定性(黄色)和不稳定性(红色)的区域。

[0033] 图16示出了在 $0.35T_{cr}$ 的温度下,根据一个实施方案的面心立方(FCC)二元合金的纳米晶稳定性图。绿色区域:稳定纳米晶微观组织;黄色区域:亚稳纳米晶微观组织;红色区域:不稳定纳米晶微观组织。

[0034] 图17(a)至17(b)示出了在 $0.35T_{cr}$ 的温度下,根据一个实施方案的不同六方密堆积(HCP)二元合金的两个示例性纳米晶稳定性图。绿色区域:稳定纳米晶微观组织;黄色区域:亚稳纳米晶微观组织;红色区域:不稳定纳米晶微观组织。

[0035] 图18(a)至18(b)示出了在 $0.35T_{cr}$ 的温度下,根据一个实施方案的体心立方(BCC)二元合金的纳米晶稳定性图。绿色区域:稳定纳米晶微观组织;黄色区域:亚稳纳米晶微观组织;红色区域:不稳定纳米晶微观组织。

[0036] 发明详述

[0037] 以下内容是本发明的稳定纳米晶二元合金体系及其预测方法所涉及的各个方面和实施方案的更详细描述。应理解,以上介绍并在以下更详细讨论的各个理念可以以多种方式中的任一种来实施,原因是所公开的理念不限于任何特定的实施方式。提供具体实施和应用的实例主要是为了说明性目的。

[0038] 稳定相纳米晶有序合金体系

[0039] 在一个实施方案中,提供了这样的方法和制品,其可用于鉴定纳米晶有序二元合金体系对于晶粒生长(例如,偏析使晶界能降低至零)和相分离(例如,纳米晶体系的自由能低于第二相形成能)二者稳定的条件。有序二元合金体系可具有负的混合热。在另一个实施方案中,至少关于有序二元合金体系热力学参数计算“纳米晶稳定性图”。在一个实施方案中,这些图中可限定出至少三个主要区域:晶界偏析不产生稳定化的纳米晶结构的区域,优先发生相分离(尽管存在对于晶粒生长稳定的纳米晶态)的区域,以及纳米晶态对于晶粒生长和相分离均稳定的区域。图中还可包括关于稳定化的结构的另外的细节,所述图可被认为是用于设计稳定纳米晶有序合金体系的工具。

[0040] 本文所述的一个实施方案涉及一种鉴定有序合金体系的稳定相的方法;所述稳定相可为稳定纳米晶相、亚稳纳米晶相和非纳米晶相中之一。以下详细描述了这些相中的每一个。

[0041] 术语“纳米晶”在本文的至少一些实施方案中是指晶体(或“晶粒”)大小小于或等于约1000nm——例如,500nm、200nm、100nm、50nm、20nm、10nm、5nm、2nm、或更小。例如,晶粒大小可为1000nm至约2nm——例如,约500nm至约2nm、约200nm至约2nm、约100nm至约2nm、约50nm至约2nm、约30nm至约2nm、约20至约2nm、约10nm至约2nm。在一些实施方案中,大小可指晶粒的最大尺寸。本文所提及的晶粒大小可确定为“平均”的并且可通过任何合适技术进行测量。根据晶粒的几何形状,尺寸可指直径、长度、宽度和/或高度。在一些情况下(如以下提供的),纳米晶材料也可指包含非晶微观组织的材料。

[0042] 稳定相的确定可涉及确定多个热力学参数。在一些实施方案中,所述确定涉及确定至少三个热力学参数——例如,四个、五个或更多个。各热力学参数可与一种或更多种与合金体系有关的现象(例如,物理现象)相关。例如,所述至少三个热力学参数可与有序二元合金体系的晶界偏析、相分离和金属间化合物形成相关。如以下进一步描述的,基于所述热力学参数,本文提供的制品、系统和方法可用于鉴定合金体系的稳定相。所述有序合金体系可为二元有序合金体系(如以下进一步描述的)。

[0043] 术语“稳定相”在本文的有序合金体系的至少一些实施方案中是指合金体系中因为基于热力学而在能量上有利从而存在的相。在一些实施方案中,当与稳定相相关的热力学参数(例如,混合自由能、混合焓、偏析焓、金属间化合物形成自由能等)为最小时,产生稳定相。也可采用其他热力学参数。根据所选择的参数,其可受其他变量影响。例如,热力学参数可包括混合自由能或者可为混合自由能,其可为以下中至少之一的函数:(i)二元合金体系中晶界的浓度,(ii)二元合金体系的晶粒大小;(iii)二元合金体系中溶质元素的浓度,

以及(iv)二元合金体系中溶剂元素的浓度。

[0044] 因此,当二元合金体系作为稳定纳米晶相而(热力学)稳定时,该合金将呈纳米晶有序合金体系的形式。或者,当有序合金体系作为亚稳纳米晶相而稳定时,如以下将描述的,发生竞争驱动力:当该有序合金体系的一个热力学参数有利于纳米晶相时,另一个参数有利于相分离(并因此没有纳米晶相)。因此,该有序合金体系是亚稳的并且可引起能量波动的任何刺激物都可驱使有序合金体系朝向非纳米晶相。在另一个实施方案中,当有序合金体系作为非纳米晶相而稳定时,该有序合金体系可呈非纳米晶有序合金体系的形式,因为非纳米晶相是热力学能量有利的相。

[0045] 有序合金体系

[0046] 有序合金体系在本文的至少一些实施方案中是指其中可形成金属间化合物的合金体系。有序合金体系可具有负的混合焓(或“混合热”)。除了有序金属间化合物之外,有序合金体系还可包含稳定纳米晶相、亚稳纳米晶相、或非纳米晶相。有序合金体系不同于其中无法形成金属间化合物的合金体系(如具有正的混合焓的合金体系)。

[0047] 在一个实施方案中,为了确定有序合金体系中纳米晶相对于第二相形成的稳定性,将纳米晶相的自由能与其他可能的相的自由能进行比较。在一个实施方案中,所述其他可能的相可包括固溶体和有序金属间化合物。

[0048] 在本文至少一些实施方案中描述的有序合金体系可为二元合金体系、三元合金体系或具有更高数量成分的合金体系。在一些实施方案中,有序二元合金体系可包含溶质元素(或溶质原子)和溶剂元素(或溶剂原子)。虽然有序二元合金体系的主要成分为溶质元素和溶剂元素,但也可存在一些偶然的微小痕量杂质元素。溶质元素相对于溶剂元素的命名无需很严格。一般来说,在体系中具有更大量的构成元素可被认为是溶剂元素,而具有较低量的另一种构成元素可被认为是溶质元素。

[0049] 在一些实施方案中,获得期望纳米晶稳定结构的组成范围可不同。例如,其可在至少约0.5%、约1%、约2%、约3%、约4%、约5%、约6%、约7%、约8%、约9%、约10%、约11%、约12%、约13%、约14%、约15%、约16%、约17%、约18%、约19%、约20%、约21%、约22%、约23%、约24%、约25%、约26%、约27%、约28%、约29%或约30%的合金溶质含量下发生。在一些实施方案中,溶质含量可为约0.1%至约48%——例如,约0.5%至约45%、约1%至约40%、约2%至约38%、约3%至约36%、约5%至约34%、约6%至约32%、约8%至约30%、约10%至约28%、约12%至约26%、约14%至约24%、约16%至约22%、约18%至约20%。在另一些实施方案中,溶质含量可在以下范围中的一个范围中:约0.5%至约1%、约2%至约4%、约4%至约6%、约6%至约8%、约8%至约10%、约12%至约14%、约14%至约16%、约16%至约18%和约18%至约20%。根据材料,高于或低于本文所提供的那些溶质含量的百分比也是可能的。根据上下文,百分比在本文中可指体积百分比或质量百分比。

[0050] 可通过输入与正规纳米晶溶液(RNS)模型中所采用参数不同的参数(作为相)来描述有序合金体系中的金属间化合物,这在以下进一步描述。如下所述,图1至18可用于帮助解释该模型及其应用。例如,常见的 $L1_0$ 化合物的自由能根据 ω_c (A-A、B-B和A-B键的能量的集合)以及纯A-A和B-B键的能量二者进行定义。RNS模型不包括与不存在A-B键或晶界键的情况下的本体A-A和B-B键类似的参数。因此,向RNS模型的输入不包括用于确定有序金属间化合物的形成自由能所需的所有参数。在一些实施方案中的体系的稳定性示于图8至12

中并在以下进一步进行描述。另外,除了输入RNS模型的参数以确定纳米晶相稳定性之外,还可考虑有序金属间化合物的形成自由能。图1、2、13和14中提供了对于一种类型的具有负的混合热的(有序)合金体系来说不同体系的稳定性图,图15至18提供了对于另一种类型的具有正的混合热的(有序)合金体系来说不同体系的稳定性图。

[0051] 纳米晶相的稳定性可通过比较纳米晶相的自由能与化合物相自由能的绝对值来确定,而不考虑任何具体结构事项。在一个实施方案中,这种类型的比较使得可在给定组成下形成的多种金属间化合物能够通过同一稳定性度量来表示。

[0052] 金属间化合物的自由能可确定对于给定组的参数(z, ω_c),纳米晶相是稳定的还是亚稳的。根据具体的合金体系,具有任何类型结构的金属间化合物可通过稳定性图上的单一度量来表示。单一度量可指热力学参数。该参数可与金属间化合物的形成自由能相关。在包含自由能为 -30kJ/mol 的 A_3B 化合物的有序合金体系中,对于固溶体来说稳定的纳米晶结构可以是稳定的,如图1(a)所描绘的;而在自由能为 -50kJ/mol 的 A_3B 化合物的情况下,相同的纳米晶结构仅是亚稳的,如图1(b)所描述的。一般来说,随着金属间化合物的自由能减小,亚稳性区域可增加。

[0053] 如图2(b)所描述的,可存在纳米晶相的四种不同的可能稳定性状态。第一状态可指不存在自由能最小值的情况,表示纳米晶相将不稳定——这在该图中以红色描绘。第二状态可指存在纳米晶相局部自由能最小值;在该组成下固溶体或非纳米晶结构的自由能可低于纳米晶相的局部最小值。该相被认为是局部亚稳的并且在该图中以橙色描绘。第三状态可指纳米晶相自由能最小值存在并且其低于相同组成的固溶体的自由能。处于该状态的金属间化合物的自由能可与固溶体共用公切线(虚线),表明最低的能量相组合是金属间化合物和固溶体的相组合。这种类型的相被认为是亚稳的并且在该图中以黄色描绘。最后,第四状态可指当纳米晶相的自由能低于所有其他可能的相时,存在稳定纳米晶相的状态,如该图中以绿色描绘的。

[0054] 有序合金体系可具有负的混合焓。在至少一些实施方案中,有序合金体系以 T_{cr} 可以是对于正混合焓体系而言的方式可不具有可与RNS模型中的其他输入相关的特征性温度。因此,分析有序合金体系的稳定性可针对绝对温度进行。

[0055] 改进的正规纳米晶溶液(RNS)模型

[0056] Trelewicz的模型提出了用于具有晶体和晶间原子环境二者的二元合金的混合自由能的正规纳米晶溶液(RNS)模型。RNS模型减化到无穷大晶粒大小极限下用于结晶相的正规溶液模型,并减化到稀极限下的标准晶界偏析等温线。然而,Trelewicz的模型以及迄今为止的多个其他模型仅评价晶粒大小的变化。这种类型的评价具有不能解释相分离的缺陷。

[0057] 因此,基于Trelewicz RNS模型构建但与其不同,本文所述的方法和制品基于不仅与晶粒生长而且与相分离相关的热力学参数来评价和预测有序合金体系。本发明所述的根据一个实施方案的方法、系统和制品所采用模型的基于Trelewicz RNS的部分以类似方式适用于具有正的混合热的合金体系和具有负的混合热的有序合金体系,并在以下进行了描述。

[0058] 限定了在总溶质浓度 X 下的晶间区域(ig)和晶内区域(g),其满足以下平衡:

$$[0059] X = f_{ig}X_{ig} + (1 - f_{ig})X_g \quad (2),$$

[0060] 其中 X_{ig} 是晶间区域中溶质物类的浓度, X_g 是晶粒的浓度,并且 f_{ig} 是晶间区域的体积分数:

$$[0061] \quad f_{ig} = 1 - \left(\frac{d-t}{d} \right)^D \quad (3),$$

[0062] 其中 d 是晶粒直径, t 是晶界区域的厚度(在一些实施方案中取0.5nm,但是可为任意其他合适的值),并且 D 是晶粒结构的维数(在一些实施方案中取 $D=3$,但是可为任意其他合适的值)。本文中的模型还描述了涉及晶粒中原子与晶间区域中原子之间的键的过渡区域。

[0063] RNS模型的分析开发是统计学的并且将体系设想为如图3左侧所示的原子和键的群体;图3示出了在一个实施方案中原子对之间的相互作用和描述其相互作用的参数。虽然图3左侧的示意图提供了离散原子的视图,但是一般来说,该体系可被视为如图3右侧所示的连续体。三个区域之间的原子键空间分布、与产生晶界相关的能量以及区域加权的熵分布可涵盖在源自模型的最终自由能函数中:

$$[0064] \quad \Delta G_{mix} = (1-f_{ig}) \Delta G_{mix}^s + f_{ig} \Delta G_{mix}^{ig} + z v f_{ig} (X_{ig} - X_g) \left[(2X_{ig} - 1) \omega_{ig} - \frac{1}{z t} (\Omega^B \gamma^B - \Omega^A \gamma^A) \right] \quad (4),$$

[0065] 其中 z 是本体材料的配位数, Ω 是原子体积, v 是过渡键分数(为过渡键合区域贡献键的原子分数),并且 w 是如下限定的相互作用参数:

$$[0066] \quad \omega = E^{AB} - \frac{E^{AA} + E^{BB}}{2} \quad (5).$$

[0067] 可使用两个单独的相互作用参数来描述二元纳米晶有序合金体系:描述晶内的本体参数 ω_g 和描述晶界和过渡区域中相互作用的 ω_{ig} 。这种晶间相互作用在性质上可与本体中的相互作用不同或相同。正的相互作用参数表示相分离体系——即,AB键的能量大于AA键和BB键的平均值(A和B代表不同类型的原子)。相互作用参数可通过下式与混合热有关:

$$[0068] \quad \Delta H_{mix} = z \omega_g X (1-X) \quad (6).$$

[0069] 项 ΔG_{mix}^s 和 ΔG_{mix}^{ig} 代表根据一个实施方案的体系的外边界。作为示例说明,如果材料仅包含晶内($d \rightarrow \infty, f_{ig} \rightarrow 0$),则自由能函数简化至典型正规溶液的自由能函数:

$$[0070] \quad \Delta G_{mix}^s = z \omega_g X_g (1 - X_g) + kT [X_g \ln X_g + [(1 - X_g) \ln(1 - X_g)]] \quad (7).$$

[0071] 另一方面,在晶粒大小的下限(或下边界)($d=t$)处是晶间正规溶液的自由能项,其可包括对晶粒和晶界二者的晶界能的依赖性:

[0072]

$$\Delta G_{mix}^{ig} = z \omega_{ig} X_{ig} (1 - X_{ig}) + \frac{\Omega}{t} (1 - X_{ig}) \gamma_A + \frac{\Omega}{t} X_{ig} \gamma_B kT [X_{ig} \ln X_{ig} + [(1 - X_{ig}) \ln(1 - X_{ig})]] \quad (8).$$

[0073] 方程(4)中的其余项描述了过渡区域。在一些实施方案中,本文所述的模型可用于鉴定具有偏析状态的纳米晶合金,所述偏析状态引起针对粗化的形式稳定性。基于Trelewicz模型构建,本文所述的模型还可产生如图4(a)至4(b)中所示的自由能表面,其是在恒定的整体溶质含量和温度下作为晶粒大小(d)和晶间浓度(X_{ig})的函数所绘制的。曲线

的最小值(在图5中放大示出)代表对于给定的整体溶质浓度,晶界能为零的晶粒大小和晶间溶质浓度。图4(b)示出了不存在纳米晶最小值的自由能表面;最小值对应于本体正规溶液(晶粒大小无穷大)的情况。

[0074] 对于输入参数(例如,相互作用参数 ω 、整体浓度和温度)的某些组合,自由能表面可表现为在一对 (X_{ig}, d) 值下的整体最小值,对于这种情况,纳米晶微观组织是稳定的。参见图4(a),浓度轴 (X_{ig}) 上的最小值示出了既没有过完全也没有不完全(即,理想地为经济质饱和的)的偏析状态。就晶粒大小而言的最小值对应于合金晶界能为零,并且表明纳米结构在晶粒生长方面是稳定的。自由能表面中最小值的存在取决于体系的材料参数和溶质含量。可存在非平凡最小值不存在的情况(例如,图4(b)),对于这种情况,“优选的”晶粒大小是无穷大的,并且体系的自由能与相同整体溶质含量的本体正规溶液的自由能匹配。

[0075] 如上所述,本文的模型不仅对晶粒生长,还对相分离做出了解释。在一些实施方案中,对如图4(a)所示类型的给定最小能量存在形态(其仅考虑了单一组合物经偏析的纳米晶固溶体)与其他涉及相分离的可能存在形态进行比较。

[0076] 在一些实施方案中,用在晶界组成和晶粒大小 (X_{ig}, d) 的给定值下的最小值,评价了对于整体溶质含量的离散值所构建的自由能表面(即,如图4(a)所示的类型)。在一个实施方案中在这样的表面中最小值区域的检查示于图5中,其中 X_{ig} 和 d 的值保持恒定并改变整体组成 X 。

[0077] 为了在图5中进行说明,考虑了彼此略有不同的两种整体组成 X^+ 和 X^- ,可进行两种整体组成的比较。在整体浓度 X^+ 下,在自由能表面(图5中较低的品红色曲线)中在晶间浓度和晶粒大小的给定值 (X_{ig}^+, d^+) 下出现最小值。如果对于值 (X_{ig}^+, d^+) ,整体组成降低至 X^- ,则自由能增加。在一个实施方案中,针对整体组成甚至很小的变化,该增加也可以是快速的,如图5中的箭头A所示;这与具有能量最小化的单一优选组成的化学计量线化合物相的自由能行为相似。另一方面,如果反过来以 (X_{ig}^-, d^-) 下具有最小值的整体组成 X^- 开始,并增加组成(图5,箭头B),则晶界能量降低至小于零,表明晶粒大小优选降低。在对于较高组成 (X^+) 的这种新自由能表面上,体系可通过在更小晶粒大小下获得新的最小值(图5,箭头C)而降低其能量。

[0078] 如果对于一对固定的 X_{ig} 和 d (图6),相对于整体组成 X 来绘制自由能变化,则也可在其他轴上检验这些趋势。如图6中看到的,在向左移动时自由能急剧增加,而通过使晶粒大小减小至新自由能曲线(不同的 X_{ig} 和 d 值),导致自由能降低。图6(a)中的蓝点代表在整体组成的各个值下自由能表面的最小值。对于 X^- (黑色虚线)和 X^+ (品红色)的值,晶粒大小和晶界溶质含量的值(包括对于该整体组成的最小值)保持恒定,而整体组成改变。蓝线示出最小值点是设定的 X_{ig}/d 值曲线之间的切线。图6(b)示出了对于如图6(a)和图5中所表示的相同的两个最小值,作为在 X_{ig} 和 d 值下整体组成的函数的晶界能。

[0079] 在该实施方案中,图6中自由能曲线的形状是这样的,其通过在 X_{ig} 和 d 的设定值下的曲线之间的公切线(蓝色,图6)相连接。公切线表明该体系偏好在作为给定整体组成下自由能表面最小值(蓝色圆圈)的晶粒大小和晶界溶质含量的组合下存在。

[0080] 基于上述解释,根据一个实施方案可以以下方式描述平衡晶界偏析状态下的纳米晶合金:每种整体组成下自由能表面的最小值可处理为由点代表的“化学计量线化合物”。换言之,对于每种组成 X ,存在具有给定晶间浓度和晶粒大小 (X_{ig}^-, d^-) 的一种优选“化合

物”。如果整体组成发生改变,则存在不同的优选组合(X_{ig}^+, d^+),并且体系像不同的“化合物”。当相对X绘制自由能曲线时,如二元相图形成中常规的那样,则这些点可与其他竞争相的自由能函数相比。

[0081] 以下的一般讨论涉及具有正的混合热的合金体系的稳定性分析。在至少一些实施方案中,可与有序合金体系(如,具有负的混合热的那些体系)类似地进行分析。

[0082] 图7说明了能量最小的纳米晶体系自由能曲线与正的混合热合金体系竞争相的自由能曲线之间的比较。竞争相可例如为典型的本体(即,非纳米晶)相。在单一有限温度下,这种本体体系的示意性自由能曲线通过黑色实线示于图7中。该曲线是针对典型的相分离固溶体,其在公切线(黑色虚线)的切点之间具有两个相场。比较结果可根据合金体系的类型而变化。

[0083] 可将该曲线和由其表示的两个相与窄U形曲线进行比较,该窄U形曲线与具体纳米晶状态相关,如通过图7中的蓝色曲线示意性示出的。更具体地,如上所述,在一些实施方案中,纳米晶状态(或相)在具体点被视为“化合物”,通过图7中的蓝色实心点明确表示。根据所使用的具体输入参数,该点的位置可落在图7中描绘出的三个主要区域之一中:“稳定纳米晶”、“亚稳纳米晶”和“不支持纳米晶”。在低于本体正规溶液极限的公切线的自由能下具有最小值的那些被标记为“稳定纳米晶”;自由能表面的最小值是本体(非纳米结构)固溶体的无穷大晶粒大小和相同自由能的普通情况的那些可占据“不支持纳米晶”的区域。自由能低于本体自由能曲线但是高于其公切线的纳米晶相被标记为“亚稳纳米晶”。在该后一种情况下,纳米晶结构在能量上比在该溶质含量下的单相固溶体更有利,但与体系宏观相分离为两种固溶体相比较不利。

[0084] 在一些实施方案中,对于晶粒方面(grain-wise)的相互作用参数 ω_g (其对应于混合焓(方程(6))),仅采用正值。注意该参数的值也可为负的。参数可为任意值,例如约1kJ/mol至约2000kJ/mol,例如约1kJ/mol至约1000kJ/mol。

[0085] 在一个实施方案中,晶界能和原子体积的组合除以晶界厚度提供纯溶剂和溶质物类二者的参数 $\Omega \gamma / t$,可将它们设定为相等;在自由能方程中,包括这些参数的项一般为其他项大小的约十分之一,并且在其一起出现作为区别时更小。在一些实施方案中,对于溶剂和溶质物类两者,项 $\Omega \gamma / t$ 可限定为8.25J/mol的值,但是根据体系可选择任意其他的值;例如,一些常见金属的 $\Omega \gamma / t$ 值为,铝:6.46J/mol、金:7.7J/mol、铜:8.87J/mol、铁:10.6J/mol,和镍:11.5J/mol。8.25J/mol的值对应于例如0.5J/m²的晶界能、8.25cm³/mol原子体积和0.5nm的晶界厚度。

[0086] 变量 ω_{ig} 描述了晶间区域和过渡区域中原子相互作用的特征(图3)。一般来说,晶界相互作用参数与晶粒相互作用参数将不同。虽然不受任何理论束缚,但是这可以是晶界偏析的驱动力,因为偏析焓为:

[0087]

$$\Delta H_{seg} = z \left[\omega_s - \omega_{ig} \left(1 - \frac{v}{1-f_{ig}} \right) - \frac{1}{zI} (\Omega \gamma_s - \Omega \gamma_A) \left(1 - \frac{v}{1-f_{ig}} \right) \right] + 2zX_{ig} \omega_{ig} \left(1 - \frac{v}{1-f_{ig}} \right) - 2z \left[X_s \omega_s + v(X_{ig} - X_s) \omega_{ig} \right] \quad (9),$$

[0088] 其来源于自RNS模型得到的偏析等温线:

$$[0089] \quad \frac{X_{ig}}{1-X_{ig}} = \frac{X_g}{1-X_g} \exp\left[\frac{\Delta H_{seg}}{kT}\right] \quad (10).$$

[0090] 注意,约定其中溶质优选偏析至晶界的体系的偏析焓为正值。如果将方程(9)中的偏析焓推向稀极限:

$$[0091] \quad \Delta H_{seg}^0 = z \left(\omega_g - \frac{\omega_{ig}}{2} \frac{(\Omega\gamma_B - \Omega\gamma_A)}{2zt} \right) \quad (11a)$$

[0092] 则获得了本文所述参数与稀的偏析热(或“偏析焓”)之间的关系,该稀的偏析热为可测量(或可估算)量。在一些实施方案中,可采用 $\gamma_A = \gamma_B$ 的假设以使方程进一步简化成:

$$[0093] \quad \Delta H_{seg}^0 = z \left(\omega_g - \frac{\omega_{ig}}{2} \right) \quad (11b).$$

[0094] 可改变晶界相互作用参数以给出1kJ/mol至200kJ/mol的偏析焓 ΔH_{seg}^0 。根据体系,还可获得其他值。考虑到方程(11)中出现的其他参数值,这意味着 ω_{ig} 可以取正值和负值两种情况。根据 ω_g 的幅度,偏析较强的体系将具有负的晶界相互作用参数或幅度显著小于 ω_g 的正的晶界相互作用参数。

[0095] 本文所述体系和方法使得两种相互作用参数在上述范围中能够以高分辨率(低至0.001eV的间隔)变化,并且使得在全组成范围($X=0$ 至1)中能够计算多种组成的最小自由能曲线。如下所示,计算了超过100种组成的自由能曲线。针对 ω_g 和 z 值相同的本体正规溶液自由能曲线,绘制了这些最小值(如在图7中)。

[0096] 本文所述的热力学参数可为温度的函数,因此其值可随着测量其的温度改变而改变。温度可预定为任意适当的值。例如,温度可为约1700K、约1600K、约1500K、约1400K、约1300K、约1200K、约1100K、约1000K、约900K、约800K、约700K、约600K、约500K、约400K或约300K。在正的混合焓体系中,温度可定义为在相分离体系中混溶间隙顶部限定的临界温度(T_{cr})的函数,并且可通过关系式($T_{cr} = z \omega_g / 2R$)与其他参数有关。例如,温度可为约0.35 T_{cr} 、0.5 T_{cr} 、0.65 T_{cr} 以及0.85 T_{cr} 。温度可为任意其他适当的温度。

[0097] 在有序合金体系(例如,具有负的混合热的那些有序合金体系)中,不存在可以以 T_{cr} 可对于正混合焓合金体系的方式与其他输入有关的特征性温度。因此,在至少一些实施方案中分析有序合金体系的稳定性可在绝对温度下进行。

[0098] 纳米晶稳定性图

[0099] 一个实施方案提供了这样的制品,其可包含示出与纳米晶相相关的稳定性图的示图;在本文的一些实施方案中,该示图被称为“纳米晶稳定性图”。该示图可采取任何形式。图13至18提供了多个实施方案中这样的示图的实例,其在以下进行进一步讨论。如这些附图中示出的,示图可描绘分别代表至少一种二元合金的不同稳定相的多个区域。不同相可为上述相中的任意一种。

[0100] 在一些实施方案中,多个区域的各区域由至少一个边界来限定,所述边界确定为与至少一种二元合金的晶粒生长和相分离相关的至少两个热力学参数的函数。在有序合金体系中,多个区域的各区域可由至少一个边界来限定,所述边界确定为与有序合金体系的晶界偏析、相分离和金属间化合物形成相关的至少三个热力学参数的函数。

[0101] 虽然在稍后的部分中描述了图的构建,但是以下描述了一个实施方案中的图的不同区域。

[0102] 非纳米晶(无稳定性)

[0103] 在一些实施方案中,可存在体系没有稳定纳米晶构型的两种存在形态。当对于任意的可能组成,在有限晶粒大小下都不存在具有最小值的自由能曲线时可出现第一种情况。图4(b)描绘了这种情形。这种情形可在偏析热相对于混合热的值不是足够大并因此在整个组成范围中都不存在能量最小值的情况下出现,原因是晶界中的合金化相互作用与晶粒中的那些合金化相互作用没有足够的差异来驱动溶质偏析。

[0104] 对于在宽的组成范围中具有纳米晶能量最小值(并且能量对于相分离是稳定或亚稳定的)但是仍然具有纳米晶状态不稳定的组成范围的体系,可出现第二种情况。例如,当整体组成低于溶解度极限时,鉴定不到稳定的纳米晶化合物。换言之,在相分离合金中,需要过饱和固溶体来实现针对晶粒生长稳定的纳米晶结构。注意到,纳米晶体系中现有的偏析分析模型(例如,Weismuller和Kirchheim开发的那些)中的一些是在假设稀极限的情况下开发的。本文所述模型显示,这样的假设对于具有非稀溶解度极限的至少一些合金体系是成问题的,正如在本文提供的至少一些合金体系中那样。本文所述模型不具有这样的缺陷。

[0105] 稳定纳米晶

[0106] 热力学稳定的纳米结构的类型可以是多样的。因此,如图15和14所示,稳定纳米晶相可进一步分为子区域。在至少一些实施方案中,有序合金体系(例如,具有负的混合热的那些有序合金体系)的稳定相可包括如纳米晶稳定性图中所描绘的双相纳米晶、双相纳米晶和非晶相、以及非晶相中的至少之一。在一个实施方案中,有序合金体系的稳定相可由这些相组成。具有正的混合热的合金体系的稳定相可包括如可在纳米晶稳定性图中所描绘的双相纳米晶、双相纳米晶和非晶相、非晶相、以及典型的经偏析稳定的纳米晶相中的至少之一。

[0107] 典型的经偏析稳定的纳米晶区域

[0108] 具有负的混合热的有序合金体系可能无法产生典型的经偏析稳定的纳米晶区域。相比之下,如下所述,在具有正的混合热的合金体系的至少一些实施方案中可发现典型的经偏析稳定的纳米晶区域。

[0109] 在具有正的混合热的合金体系的一些实施方案中,对于高混合热和高偏析热的一些组合,可实现由Weissmuller设想的基于偏析的纳米结构稳定的条件。在这些情况下,焓之间的关系为使得晶界相互作用参数接近理想行为,即 $\omega_{ig}=0$ 。

[0110] 图8(a)中提供了具有正的混合热的合金体系的一个实施方案中的代表性自由能曲线比较。图中的每个蓝点代表纳米晶“化合物”。图8(a)示出了对于“典型纳米晶”情况,正规溶液(黑色曲线)、非晶相(绿色虚曲线)和纳米晶点(蓝色圆圈)的自由能比较;该实例情况的非限制性、示例性的混合焓为81kJ/mol并且偏析焓为79kJ/mol。

[0111] 在图8(b)和8(c)的放大视图中,说明了对应于几个这样的点的局部自由能曲线;对应于稳定条件的点都位于单条公切线上。所示出的点仅是实例,并且事实上在所示出的那些点中任意两点之间都存在无限数目的这种点;点的轨迹代表稳定晶粒大小的平滑连续统,所述稳定晶粒大小是组成的单调函数。在一个实施方案中,如图8(d)中所描绘的,在实

验体系中常常观察到的关系中,晶粒大小随着溶质含量增加而减小。

[0112] 在一些实施方案中,对于纳米晶相来说稳定的溶质浓度,存在具有清楚上下界(或上下限)的界限清楚的组成范围。如稳定性图中示出的极限和因此通过跨经参数范围的极限所设定的边界可通过多个热力学参数(例如,上述的那些热力学参数)来确定。例如,在低溶质浓度下,纳米晶相的存在受溶解度极限限制,低于该溶解度极限则不存在纳米晶最小值。这在以上已经进行了讨论并且可在图8(b)的放大视图中以图示方式可见。对于高溶质浓度,基于方程(2)可看到极限组成。对于给定的整体组成,在符合方程(2)的同时存在可得到支持的对于 (X_{ig}, d) 组合的极限;如果所有的溶质都存在于晶界中而晶内全无,则 $X = f_{ig}X_{ig}$ 限制了稳定纳米晶相所容许的最小晶粒大小和最大溶质值。这种限制可在自由能表面上产生边界。在该边界之外不存在表面。参见例如图4(a)(在左手侧,其中最小的晶粒大小无法在自由能曲面上取得)。自由能曲线的这种截断还可以在图8(c)的放大视图中看到,8(c)示出了接近极限组成的纳米晶状态的点,以及其各自的自由能曲线;注意到这些均在左手侧,在可通过方程(2)可实现的极限处截断。该截断随着浓度上升变得更为显著,并且最后一种纳米晶化合物(具有最大的可能溶质含量)是在晶粒大小和溶质分布的可用范围内包括的自由能表面中具有最小值的最后一种(图8(c))。在一个实施方案中,该化合物可被称为“末端”纳米晶结构。

[0113] 全部位于常见“纳米晶自由能线”上的一系列蓝点是许多体系的共同特征,并且这些线在自由能图中的排布可引起几种可能的情况。在图8(a)中所画的情况下,例如,这些线在末端纳米晶结构处终止,在其终点之间留下间隙。这些末端结构在体系中具有最低的自由能,远远低于本体正规溶液的自由能。该体系中的纳米晶相也与本体正规溶液相处于平衡。对于非稀合金来说,存在将末端富溶剂的纳米晶化合物与其对应的末端富溶质的纳米晶化合物分开的混溶间隙。在一些实施方案中,由于假设溶剂和溶质的 Ω_{γ}/t 相等,所以这些纳米晶化合物是对称的。如上所注意到的,可存在不同的假设,并因此对于纳米晶化合物的图,存在不同相。

[0114] 对于该附图中给出的示例性体系,观察到另一明显的“相”,在图8(a)中通过绿色虚线示出。随着晶粒大小 d 接近于晶界宽度 t (即,随着体系接近其中材料完全由晶间状态构成的“非晶极限”),该自由能曲线对应于晶间正规溶液(方程(8))——RNS模型的极限。该情形可在非晶极限在因 (X_{ig}, d) -空间限制而不支持纳米晶状态的中间组成区域中在能量方面较低的情况下出现。

[0115] 对于典型区域中的这些情况,这可导致末端纳米晶化合物与非晶极限相之间(类似地,非晶极限相与右侧末端纳米晶化合物之间)的平衡。以下部分中讨论了如下情形:非晶极限表现出比纳米晶点低的自由能,使得其与本体正规溶液形成最低的公切线。

[0116] 非晶相

[0117] 在一些实施方案中,以上描述的“晶间相”具有最低的自由能曲线。如图9所示,该曲线可落在纳米晶结构的自由能线下方。该实例的非限制性、示例性的混合焓为 93kJ/mol 并且偏析焓为 104kJ/mol ,但是在具有负的混合焓的有序合金体系中也可观察到类似的行为。在晶界相互作用参数为负的并且晶粒相互作用为正的时可出现这种情形;这驱使相比于结晶区域偏好晶间区域。RNS的晶间项能够在事实上具有任何其他可能状态的最低自由能,表明存在其中“非晶”状态稳定(由于其混合热相对较低)的正的混合热体系和负的混合

热体系。如图9所示,当晶间相为最低的自由能状态时,其与本体正规溶液处于平衡。虽然不受任何特定理论束缚,但是这可与用于评价二元非晶体系的常见度量:玻璃形成范围(“GFR”)有关。存在多种方法来估算GFR(即,大小/结构差异、共晶形状和焓模型),并且本文所述的模型提供了替代方案。

[0118] 双相纳米晶

[0119] 在一些实施方案中,当偏析热大于混合热使得 ω_{ig} 为负的但是不足以驱动体系至非晶极限时,在给定组成下的自由能表面(图10(b))可支持晶界能为零的两个最小值;因此,称为“双相纳米晶”。图10(a)示出了具有正的混合热的合金体系的自由能图,其示出了正规溶液(黑色曲线)、具有富溶质晶界的纳米晶相(蓝色圆圈)、以及溶剂变为晶界元素的纳米晶相(红色菱形);该实例的非限制性、示例性的混合焓为23kJ/mol并且偏析焓为35kJ/mol,但是在具有负的混合热的有序合金体系中也可存在类似的双相纳米晶区域。在该合金体系中,这些最小值之一是典型的经晶界偏析稳定化的状态(即,溶质强力地偏析至晶界,并且经稳定的晶粒大小随着组成沿纳米晶体自由能线的增加而持续减小)。第二最小值具有富溶质晶粒,而溶剂偏析至晶界。因为 ω_{ig} 还描述了结晶区域与晶间区域之间的交叉相互作用(参见图3),所以该参数轻度为负的值可导致体系在这些区域之间交叉的不同键最大化。这进而可有助于更细的晶粒大小,并且为了支持增加的晶界体积,晶间区域必须被溶剂元素占据。因此,溶质和溶剂的作用交换并且优选的体系变为“溶质纳米晶相”。这种溶质纳米晶相的组成范围受到与典型的“溶剂”纳米晶相相同的 (X_{ig}, d) -空间约束的限制。在一些实施方案中,溶质纳米晶相也可遵循组成-晶粒大小关系;然而,随着溶质浓度自等原子浓度降低,晶粒大小减小。

[0120] 虽然由于在单一组成下存在针对晶粒生长稳定的两种纳米晶相而将这种情况描述为“双相纳米晶”,但是溶质纳米晶相的自由能可较低。在图10中构建公切线可导致这样的结论:在宽的组成范围下,溶质纳米晶相与本体正规溶液处于平衡;在相图的富溶剂一侧,稳定状态是富溶剂的固溶体和具有晶界偏析的富溶质的纳米晶相。在相图中间,两种溶质纳米晶相之间存在平衡,这可以是有趣的双相纳米复合材料,其一般来说为真实稳定的双模态结构。

[0121] 双相纳米晶/非晶结构

[0122] 以上提供了纳米晶点与非晶相竞争或彼此(与溶质纳米晶相)竞争的情况。这些情况分别对应于相对较高和相对较低的混合热。在这两种情况之间,可存在纳米晶自由能线的晶间自由能曲线(非晶极限)和末端组成二者均稳定的状况。图11中示出了这种情形的实例,其中在较低的溶质水平下,晶间区域的低能量使其与本体正规溶液处于平衡。该实例的非限制性、示例性的正的混合焓为58kJ/mol并且偏析焓为75kJ/mol。在具有负的混合焓的有序合金体系中也可存在类似的双相纳米晶和非晶结构。在较高浓度下,非晶极限可与由纳米晶自由能线的末端结构所限定的溶质纳米晶相处于平衡。两种溶质纳米晶相可在等原子组成周围处于平衡。

[0123] 亚稳纳米晶

[0124] 在一些实施方案中,稳定相是亚稳纳米晶结构。在合金体系的亚稳纳米晶结构的情况下,RNS模型可在 d - X 空间中表现出最小能量,并且晶粒大小可以以类似于其他模型预测和实验数据的关系随着组成而减小。然而,这些状态在宏观相分离为本体相方面可能不

稳定。图12(a)描绘了在具有正的混合热的合金体系中这样的体系的自由能图,所述体系包含位于正规溶液自由能曲线下方、但在表示本体相分离的公切线上方的纳米晶自由能线(图7中的黄色区域)。该实例的非限制性混合焓为58kJ/mol并且偏析焓为49kJ/mol。在这种情况下,纳米晶体系针对晶粒生长是稳定的,但是通过在本体规模上的相分离将降低其能量。

[0125] 对于具有正的混合焓的合金体系的亚稳定情况,组成增加,则自由能快速增加;组成降低,则晶界能为正的,并因此该体系有利于晶粒生长(图12(c)至12(d))。这种模式持续到得到正规溶液的无穷大晶粒大小为止(图12(b))。在纳米晶化合物的 X_{ig} 和 d 值处,晶界能降低至零,减小了晶粒生长的驱动力,但是晶粒大小较大的体系的自由能可为较低的自由能状态。同时,公切线本体相的较低自由能可有利于结构中的相分离,使得平衡结构变为粗粒的经相分离体系。

[0126] 在具有负的混合焓的有序合金体系中,有序化合物的自由能可赋予有序合金体系以亚稳定性。在一些情况下,相对于本体固溶体相稳定的纳米晶结构可相对于化合物相形成和析出为亚稳的。

[0127] 在具有负的混合热的有序合金体系的一些实施方案中,稳定相可为局部亚稳定的纳米晶结构。当晶界能为零的自由能表面中的最小值相对于整体最小值作为局部最小值存在时,可存在局部亚稳相,表明该组成的最低可能自由能是具有无穷大晶粒大小的本体常规溶液。图2(a)描绘了自由能表面中的局部最小值,图2(b)描绘了相对于组成中其他相的局部最小值。在至少一些实施方案中,具有负的混合焓的有序合金体系中可存在局部亚稳相。

[0128] 应用

[0129] 上述方法和模型可用于鉴定有序合金体系的稳定相;在一些实施方案中,有序合金体系是有序二元合金体系。例如,本文所述方法和模型可能鉴定有序二元合金体系作为纳米晶合金(或呈纳米晶相)是否稳定。此外,通过使用某些热力学参数,在本文一些实施方案中描述的方法和模型能够鉴定可作为纳米晶有序合金体系稳定的(针对晶粒生长和相分离二者)任意有序二元合金体系。本文所述方法和模型是通用的并且可适用于任意类型的有序合金体系。另外,对于多种有序二元合金体系,本文所述模型的任意步骤都可重复。

[0130] 通过使用本文提供的方法、系统和制品,可鉴定出可稳定作为稳定纳米晶有序合金体系的有序二元合金体系。一旦合金被鉴定为可稳定作为纳米晶有序合金体系的合金,就可制造该有序合金体系。可采用适用于特定有序合金体系的任意制造技术。例如,所述技术可为电沉积、物理或化学气相沉积、等离子体喷涂、机械合金化和其他基于粉末的生产途径、浇铸、固化或任何其他合适的制造技术。

[0131] 如以下部分中描述的,通过确定稳定性区域的边界,然后比较有序二元合金体系与边界的热力学参数可构建纳米晶稳定性图,从而确定有序二元合金体系的稳定相——稳定纳米晶、亚稳纳米晶或非纳米晶。换言之,通过比较有序二元合金体系与预定值(即,边界)的热力学参数,可鉴定出有序二元合金体系的稳定相。

[0132] 可自动产生数据点并将其汇总到纳米晶稳定性图中。例如,所述方法可以通过可由信息处理器如计算机可执行的软件程序来自动化。信息处理器可以是系统的一部分,所述系统包括:(i) 存储处理器可执行指令的至少一个存储器和(ii) 与至少一个存储器耦接

的至少一个信息处理器,其中在执行处理器可执行指令后,处理器实施本文所述的方法。在一些实施方案中,所述系统包括计算机,其包括与总线连接的处理器。输入/输出(I/O)装置也可与总线连接,并且可包括键盘、鼠标、显示器等。存储器中存储有可执行指令,包括如上所述的用于鉴定稳定二元合金相的一组处理器可执行指令,所述存储器也与总线连接。在一个实施方案中,可以执行当前要求保护的方法的程序记录在非瞬时性计算机可读记录介质如光盘(CD)、软盘或DVD中。

[0133] 非限制性工作实施例

[0134] 实施例1:有序合金体系的纳米晶稳定性图

[0135] 通过确定至少三个热力学参数并将这至少三个热力学参数与预定组的相应热力学参数进行比较构建了纳米晶稳定性图,以鉴定稳定相。组合了多种这样的比较以形成稳定性图,如图13中所描绘的。所述至少三个热力学参数可与有序合金体系的晶界偏析、相分离和金属间化合物形成相关。纳米晶稳定性图包括稳定纳米晶相区域、亚稳纳米晶相区域和非纳米晶相区域。

[0136] 纳米晶稳定性图的非纳米晶相区域的边界由以下关系确定:

$$[0137] \quad \Delta H_{\text{seg}} = a \Delta H_{\text{mix}} + c$$

[0138] 其中 ΔH_{mix} 和 ΔH_{seg} 各自独立地分别代表混合焓和偏析焓,所述混合焓和偏析焓作为至少三个热力学参数中的两个参数, a 和 c 分别各自独立地代表边界的斜率和截距。

[0139] 纳米晶稳定性图的稳定纳米晶相区域的边界由以下关系确定:

$$[0140] \quad \Delta H_{\text{seg}} = a_i \Delta H_{\text{mix}} + c_i,$$

[0141] 其中 ΔH_{mix} 和 ΔH_{seg} 各自独立地分别代表混合焓和偏析焓,所述混合焓和偏析焓作为至少三个热力学参数中的两个参数, a_i 和 c_i 各自独立地代表对于第三热力学参数第 i 个值,边界的斜率和截距。第三热力学参数可为有序合金体系的金属间化合物形成自由能,进而第三热力学参数的每个值对应于不同的形成自由能值。图13描绘了对于三个不同的形成能值,具有稳定纳米晶相区域之边界的纳米晶稳定性图。

[0142] 纳米晶稳定性图的亚稳纳米晶区域是稳定纳米晶边界和非纳米晶区域边界之间的区域。如图13中所描绘的,亚稳纳米晶区域的大小随着金属间化合物形成自由能的减小而增加。

[0143] 稳定纳米晶相区域可包括表示双相纳米晶相、双相纳米晶相和非晶相、以及非晶相的子区域。稳定区域可包括双相纳米晶子区域和非晶相子区域二者,并且双相纳米晶区域邻近稳定纳米晶相区域的边界。图14描绘了具有稳定纳米晶区域的纳米晶稳定性图,其包括双相纳米晶子区域和非晶相子区域,并且双相纳米晶子区域位于非晶相子区域与稳定纳米晶区域的边界之间。

[0144] 有序合金体系的纳米晶稳定性图基本上或完全不含典型的经偏析稳定的纳米晶相。

[0145] 基于稳定性图,在1000K的预定温度下,发现以下有序二元合金体系具有对抗晶粒生长和相分离的稳定纳米晶相:有序二元合金体系可为以下中至少之一:Ag-La、Ag-Sc、Ag-Y、Ba-Pd、Ba-Pt、Be-Ti、Bi-Pd、Ca-Pt、Cd-Pd、Co-Al、Co-As、Co-Ga、Co-Ge、Co-Hf、Co-Nb、Co-Sc、Co-Ta、Co-Ti、Co-Y、Co-Zr、Cr-Pt、Cu-Sc、Fe-Al、Fe-As、Fe-Hf、Fe-Zr、Hf-Bi、Hf-Co、Hf-Ni、Hf-Os、Hf-Re、Hf-Tl、Ir-Ge、La-Ag、La-Ir、La-Rh、La-Zn、Mn-Ga、Mn-Pd、Mn-Sb、Nb-Co、

Nb-Ni、Nb-Re、Nb-Sb、Ni-Ga、Ni-Ge、Ni-Hf、Ni-La、Ni-Nb、Ni-Ta、Ni-Th、Ni-Y、Os-As、Os-V、Os-Y、Pt-Bi、Pt-Mn、Re-As、Re-Hf、Re-Nb、Re-Ta、Re-Ti、Rh-Sb、Rh-Sn、Rh-Zn、Ru-Ga、Ru-La、Ru-V、Ru-Y、Sc-Ag、Sc-Ni、Sc-Os、Sc-Ru、Sc-Tc、Sn-Pd、Sr-Pd、Sr-Pt、Ta-Ga、Ta-Ni、Ta-Re、Ta-Sb、Tc-La、Tc-Th、Tc-Y、Th-Ir、Th-Rh、Ti-Be、Ti-Bi、Ti-Co、Ti-Ni、Ti-Pb、Ti-Sn、Ti-Zn、V-Ru、V-Sb、V-Tc、W-As、W-Si、Y-Ag、Y-Ir、Y-Rh、Y-Zn、Zn-Hf、Zn-La、Zn-Sc、Zn-Y、Zr-Be、Zr-Co、Zr-Ni和Zr-Re。未在本文提供的示例性非限制性图中示出的其他的另外的有序合金体系也可存在。

[0146] 发现以下有序二元合金体系在1000K下具有亚稳纳米晶相：有序二元合金体系可为以下中至少之一：Fe-Sc、Hf-Ag、Ir-Cd、Ir-Cr、Ir-In、Ir-Mg、Ir-Mn、Ir-Sb、Ir-Zn、La-Au、Mo-Al、Mo-Ge、Mo-Pd、Nb-Ga、Nb-Sn、Nb-Zn、Ni-In、Ni-Mg、Ni-Zn、Os-Ga、Os-Ge、Os-P、Os-Zn、Pd-Mn、Pt-K、Pt-Na、Pt-Tl、Re-Al、Re-Ga、Re-Ge、Re-Sc、Rh-Bi、Rh-Cd、Rh-In、Rh-Mg、Rh-Mn、Rh-Tl、Ru-Ge、Ru-Mg、Ru-Zn、Sc-Cu、Ta-Al、Ta-Fe、Ta-Sn、Ta-Zn、Tc-Ge、Tc-V、Tc-Zn、Ti-Cd、Ti-In、V-Ga、W-Al、W-Ge、W-Hf、W-Ir、W-Pt、W-Zr、Zr-Ag和Zr-Cu。

[0147] 比较例1：正的混合热合金体系的纳米晶稳定图

[0148] 以上所讨论的哪一种情形与给定的合金体系相关主要取决于其混合参数(晶粒中和晶间区域中)。通过所进行的数以千计的个体计算，能够限定出在对应于上述各行为的混合-参数空间中的方案。使用混合焓(方程6)和偏析焓(方程11)作为轴绘制了稳定性的这些区域(图15)。

[0149] 发现将具有正的混合焓的纳米结构合金体系的稳定性、亚稳性或不适合性隔开的区域通过图15的双对数空间中的直线划界。虽然这些线的斜率不一致，但是其都符合幂律，并且可以通过经验由方程(12)获得：

$$[0150] \quad \frac{\Delta H_{seg}}{\Delta H_{mix}} = c \cdot a^a,$$

[0151] 其中a为幂律斜率，c反映截距。这两者一般是温度的函数；对于图15中示出的图来说， $T=0.35T_{cr}$ 。其可通过对一定数量的数据点进行拟合来获得。对于迄今为止研究的其他温度(参见表1)，该图具有相同的基本形式，但是在a和c的不同拟合值下反映出移动的边界。

[0152] 表1. 作为临界温度的函数在三个温度下纳米结构化品质因子，方程(12)的系数

温度	a (斜率)	c (截距)	
		亚稳的	稳定的
0.35 T_{cr}	0.757	1.7326	2.768
0.5 T_{cr}	0.661	2.8038	3.7236
0.65 T_{cr}	0.567	4.425	4.958

[0154] 在最高水平下，图15中的图示出了由于控制了使纳米晶相稳定的能力，晶界与本

体偏析趋势之间的权衡。事实上,在方程(12)的左手侧 $\Delta H_{seg}/\Delta H_{mix}^g$ 收集的两个量的幂律修饰比率代表了对二元体系的纳米结构化能力有用的品质因子,其中越高的值越使稳定性图向左上方移动。

[0155] 比较例2:正的混合热合金体系的纳米晶稳定性图的构建

[0156] 纳米晶合金图上的稳定相区域的边界可由以下关系确定:

$$[0157] \quad \frac{\Delta H_{seg}}{\Delta H_{mix}^g} = c, \quad (12)$$

[0158] 其中 ΔH_{mix} 和 ΔH_{seg} 各自独立地代表特定合金体系的混合焓和偏析焓(或“偏析焓(segregation enthalpy)”) ; a 和 c 是温度依赖性常数并且各自独立地代表每条边界线的斜率和截距。

[0159] RNS 计算中使用的混合焓是正规二元溶液的混合焓,

$$[0160] \quad \Delta H_{mix} = z \omega g X(1-X), \quad (13)$$

[0161] 其中 z 是配位数, ω 是基于与相同和不同原子键相关的能量描述原子发生相分离或有序化的趋势的相互作用参数:

$$[0162] \quad \omega = E^{AB} - \frac{E^{AA} + E^{BB}}{2}, \quad (14)$$

[0163] 其中混合焓中相互作用参数的下标 g 表示所述相互作用是晶内的那些相互作用(或者如果材料是单晶、本体)。方程(14)与以上的方程(5)相同。该工作的偏析焓是晶内相互作用与晶界相互作用之间,或者晶间 (ig) 区域之间的相互影响:

$$[0164] \quad \Delta H_{seg}^g = z \left(\omega_g - \frac{\omega_{ig}}{2} \right). \quad (15)$$

[0165] 在一个实施方案中,方程(15)由以下假设产生:在构建稳定性图和相关品质因子时,用于溶质和溶剂含量的晶界能/原子体积组合 ($\Omega \gamma / t$) 相等。

[0166] 混合焓

[0167] 有许多方式来计算各种各样的合金的混合焓用以构建稳定性图。例如,可使用热力学分析模型,从头开始计算机模拟,原子计算机模拟,热力学软件,相图信息,通过例如量热法、晶界化学分析等进行的直接实验测量;关于本发明,可使用这些方法中的任一种。例如,可采用分析模型如Miedema模型来确定浓缩(即,非稀)固溶体的形成焓:

$$[0168] \quad \Delta H_{S,S_0}^{形成} = \Delta H_{S,S_0}^{化学} + \Delta H_{S,S_0}^{弹性} + \Delta H_{S,S_0}^{结构}. \quad (16)$$

[0169] 该表达式包括描述与两种原子物类的固溶体相关的化学焓、弹性焓和结构焓变化的三项。Miedema 等人发现结构项是可忽略的 ($\pm 1 \text{ kJ/mol}$, 并且只有在两种物类均为过渡金属时), 因此在我们的计算中省略了该项。对化学项和弹性项的贡献汇总于表2中。

[0170]

表 2: Miedema 混合焓项			
V_A, V_B	摩尔体积	ψ_A, ψ_B	电子转移的功函数
c_A, c_B	浓度	n_{ws}^A, n_{ws}^B	Wigner-Seitz 晶胞边界处的电子密度
c_A^s, c_B^s	表面分数		
K	体模量	P, Q	常数
G	剪切模量	$W_A,$ W_B	原子或空穴的球形体积
$\Delta H_{s,s}^{混合} = c_A c_B (c_B^s \Delta H_{AinB}^{inter} + c_A^s \Delta H_{Bind}^{inter})$			
$\Delta H_{AinB}^{inter} = \frac{(V_A)^{2/5}}{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_{ws}^A} + \frac{1}{n_{ws}^B} \right)} \left\{ -P(\Delta\psi)^2 + Q \left(\Delta n_{ws}^{\frac{1}{5}} \right)^2 \right\}$		$\Delta H_{Bind}^{inter} = \frac{(V_B)^{2/5}}{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_{ws}^A} + \frac{1}{n_{ws}^B} \right)} \left\{ -P(\Delta\psi)^2 + Q \left(\Delta n_{ws}^{\frac{1}{5}} \right)^2 \right\}$	
$c_A^s = \frac{c_A \cdot V_A^{2/3}}{c_A \cdot V_A^{2/3} + c_B \cdot V_B^{2/3}}$		$c_B^s = \frac{c_B \cdot V_B^{2/3}}{c_A \cdot V_A^{2/3} + c_B \cdot V_B^{2/3}}$	
$\Delta H_{s,s}^{弹性} = c_A c_B (c_B \Delta H_{AinB}^{弹性} + c_A \Delta H_{Bind}^{弹性})$			
$\Delta H_{AinB}^{弹性} = \frac{2 \cdot K_A \cdot G_B \cdot (W_A - W_B)^2}{3 \cdot K_A \cdot W_B + 4 \cdot G_B \cdot W_A}$		$\Delta H_{Bind}^{弹性} = \frac{2 \cdot K_B \cdot G_A \cdot (W_A - W_B)^2}{3 \cdot K_B \cdot W_A + 4 \cdot G_A \cdot W_B}$	
$W_A = \left(V_A + \alpha \cdot \frac{(\psi_A - \psi_B)}{n_{ws}^A} \right)$		$W_B = \left(V_B + \alpha \cdot \frac{(\psi_A - \psi_B)}{n_{ws}^B} \right)$	

[0171]

$\alpha = 1.5 * \frac{(V_A)^{2/3}}{\frac{1}{n_A^{1/3}} + \frac{1}{n_B^{1/3}}}$	$\alpha = 1.5 * \frac{(V_B)^{2/3}}{\frac{1}{n_A^{1/3}} + \frac{1}{n_B^{1/3}}}$
--	--

[0172] 化学项包括： ΔH_{AinB}^{int} ，其描述了完全被B原子包围的A原子的化学相互作用；以及表面分数 c_A^s ，其描述了当A原子具有非B邻原子时进行的调整。弹性项利用Eshelby的弹性公式并且描述了使一个原子在其他物类基体的空穴中符合近球形。

[0173] Miedema焓不是正规溶液的形式；为了提取正规溶液相互作用参数 ($\Omega = z \omega$)，在X的全范围中计算 $\Delta H_{s,s}^{**}$ 并将其拟合为 $\Omega X(1-X)$ 形式的方程。

[0174] 虽然Miedema模型对各种各样的二元合金进行了合理估算，但是有时其可以产生非物理预测；例如，当相图给出相分离的混溶间隙时，所计算的形成焓为负的（表示为有序体系）。

[0175] 各种各样合金的下一来源是计算相图的CALPHAD方法。使用该方法拟合的大多数自由能函数利用用于过量自由能项（混合焓）的Redlich-Kister-Muggiano方程：

[0176] $G^{过量} = X_A X_B \sum (X_A - X_B)^i L_i(T)$ ，其中 $L_i(T) = A_i + B_i T$ 。

[0177] 将过量项的完整形式拟合至正规溶液以得到相互作用参数 $\Omega = z \omega$ 。对于温度依赖性的RKM系数，在计算中使用用于品质因子常数a和c的特定倍数的临界温度（描述相分离体系中混溶间隙的顶部， $T_{cr} = z \omega_g / 2R$ ）；例如，当对于 $0.35 * T_{cr}$ 来计算品质因子时，RKM系数中的T被替换为 $0.35 * \Omega / 2R$ 。

[0178] 最后，二元合金（例如，EAM）的原子模型化的原子间作用势可以用于混合焓。常常报道的是稀混合焓，即与被物类B的原子包围的物类A的一个原子相关的焓。该类型项与Miedema的 ΔH_{AinB}^{int} 类似；因此，为了计算非稀固溶体的混合焓，使用其代替方程(16)化学项中的 ΔH_{AinB}^{int} （表2）。

[0179] 偏析焓

[0180] 界面偏析通常通过以下等温线来表征，所述等温线涉及界面的组成 x_i 、本体的组成X和偏析焓 ΔH_{seg} ：

$$[0181] \quad \frac{x_i}{1-x_i} = \frac{X}{1-X} \exp \left[-\frac{\Delta H_{seg}}{RT} \right] \quad (17)$$

[0182] ΔH_{seg} 描述了与本体中的一种物类原子和界面处另一种物类原子交换相关的焓变化（偏析原子不需要是少数/溶质元素）。在现有模型中存在三种对于偏析的贡献：弹性能（与错配原子相关的应变能）、化学能（两种物类原子之间的相互作用能）和界面能（两种物类的表面/边界能之差）。

[0183] 弹性应变能变化可以使用“连续统线性弹性公式”来书写：

$$[0184] \quad \Delta E_{el} = \frac{24\pi K_A G_B r_B r_A (c_B - c_A)^2}{3K_A r_A + 4G_B r_B} \quad (18)$$

[0185] 下标B表示溶质并且下标A表示溶剂;K是体模量,G是剪切模量,r是原子半径。该项为正的,意味着弹性分量总是有利于偏析。

[0186] 界面能 γ 和每摩尔界面的面积 $\sigma = N_{avg} V_B^{2/3}$ 之差由方程(19)中的第一项来描述:

$$[0187] \quad \Delta E_{el,ex} = (c_B - c_A)\sigma + \frac{2\omega \left[z^1 (x - x^1) + z^v \left(x - \frac{1}{2} \right) \right]}{\quad} \quad (19);$$

[0188] 而第二项描述了化学相互作用,其中 ω 是原子间相互作用参数,体系的总配位数 z 被分成平面内 z^1 和平面外 z^v ,通过以下关系协调: $z = z^1 + 2z^v$ 。方程(18)和方程(19)的组合是界面偏析的Wynblatt-Ku模型。

[0189] 这些项首先用于模型表面偏析;表明不需要修饰弹性项就可用于表面偏析和晶界二者。Darling和合作人员提议对Wynblatt-Ku模型进行修饰以与晶界一起使用:

$$[0190] \quad \Delta H_{seg} = (c_B - c_A)U - \alpha \sigma - \frac{\Delta H_{mix}}{z} \left[z^1 (x^1 - 1) + z^v \left[\left(x - \frac{1}{2} \right) + \alpha \left(x^v - \frac{1}{2} \right) \right] \right] - \Delta E_{el} \quad (20).$$

[0191] 界面能项通过参数 α 进行修饰,这解释了界面强度与表面强度之比(在他们的工作中随意选择为5/6)。

[0192] 为了解析偏析状态,用偏析能的模型(即,Wynblatt-Ku或方程(20))解析方程(17)。不依赖组成分布、温度或其他变量,就无法计算偏析焓的值。为了单独估算偏析能而无需解析方程(17)或进行任何浓度假设,使用Miedema的模型进行表面偏析计算:

$$[0193] \quad \Delta H_{seg} = 0.71 \cdot \frac{1}{3} \cdot \left[-\Delta H_{AinB}^{int} - c_B \gamma_B V_B^{\frac{2}{3}} + c_A \gamma_A V_A^{\frac{2}{3}} \right] \quad (21).$$

[0194] 化学相互作用项 ΔH_{AinB}^{int} 、 γ 和 V 均与以上定义的相同;项 $c_0 \gamma V^{\frac{2}{3}}$ 是如通过Miedema限定的纯金属的表面焓, c_0 是限定为 4.5×10^8 的半经验常数。

[0195] 系数 $\frac{1}{3}$ 描述了表面处接触的分数——当A原子在表面处而不在本体中时,其从被B原子包围变为仅 $\frac{2}{3}$ 接触。在该接触分数下,界面能的 $\frac{1}{3}$ 损失 ($\frac{1}{3} \Delta H_{AinB}^{int}$), $\frac{1}{3}$ 为B的表面损失,并且 $\frac{1}{3}$ 的表面现在为A。系数0.71是由于表面弛豫(表面层的表面电子密度分布和几何形状二者)。因此,与真空接触的表面层原子的表面面积分数小于 $\frac{1}{3}$ 。

[0196] 在方程(21)中,描述偏析的化学驱动力和界面驱动力的化学相互作用能 ΔH_{AinB}^{int} 和界面能项二者均在先前讨论的偏析用模型中得到了反映。由RNS模型,有助于过渡键有效配位的界面原子的分数 v 被视为1/2。根据Miedema公式,晶界中的原子与其他原子的接触将损失第1/6。

[0197] 添加弹性项方程(18)以解释有助于偏析的弹性应变效应:

$$[0198] \quad \Delta H_{seg} = 0.71 \cdot \frac{1}{6} \cdot \left[-\Delta H_{AinB}^{int} - \frac{c_B}{f} \gamma_B V_B^{\frac{2}{3}} + \frac{c_A}{f} \gamma_A V_A^{\frac{2}{3}} \right] - \Delta E_{el} \quad (22)$$

[0199] 方程(22)没有温度和组成假设并且包括易得的材料数据。

[0200] 图15至18中提供了在一些实施方案中得到的稳定性图。如在以下进一步描述的,使用本文提供的稳定性图评价了超过100种合金组成。图16至18分别进一步将稳定性图中示出的合金类型分为FCC、HCP和BCC;构建图16至18中每一幅图以说明在 $0.35T_{cr}$ 的温度下二元合金的稳定性行为。绿色区域:稳定纳米晶微观组织;黄色区域:亚稳纳米晶微观组织;红色区域:不稳定纳米晶微观组织。基础合金金属由符号描述并且溶质合金由所附的配色标记来表示。用不同于Miedema模型的模型预估的合金用红色轮廓的符号表示。

[0201] 基于本文所进行的计算,包括图16至18中示出的结果,确定具有正的混合热的多种二元合金可存在于对抗晶粒生长和相分离的稳定纳米晶相中——例如,P.C.T.申请第PCT/US2012/028811号中描述的合金体系指定为表现出稳定纳米晶相。

[0202] 附注

[0203] 本申请中引用的所有文献和类似材料,包括但不限于专利、专利申请、文章、书籍、专著和网页,无论这些文献和类似材料是何种格式,都通过引用整体明确地并入。在所并入的文献和类似材料中的一者或更多者与本申请不同或与本申请相矛盾(包括但不限于所定义的术语、术语使用、所述的技术等)时,以本申请为准。

[0204] 虽然已结合多个实施方案和实施例描述了本教导,但是不旨在使本教导限于这样的实施方案或实施例。相反,本教导涵盖本领域技术人员将想到的各种替代方案、修改方案和等同方案。

[0205] 尽管本文已描述并举例说明了多个创新性实施方案,但是本领域那些普通技术人员将容易想到用于执行本文所述功能和/或获得本文所述结果和/或一个或多个本文所述优点的多种其他手段和/或结构,并且每个这样的变化和/或修改都被视为在本文所述创新性实施方案的范围内。更一般地,本领域技术人员将容易想到,本文所述的所有参数、尺寸、材料和配置都意在是示例性的,并且实际的参数、尺寸、材料和/或配置将取决于使用创新性教导的一个或多个具体应用。本领域技术人员将认识到与本文所述的具体创新性实施方案等同的多个方案。因此,应理解,前述的实施方案仅通过示例的方式示出,并且在所附权利要求及其等价范围内,创新性实施方案可以用具体描述和要求保护的方式之外的方式来实施。本公开内容的创新性实施方案涉及本文所述的每一个单独的特征、系统、制品、材料、套件和/或方法。此外,如果两种或更多种所述特征、系统、制品、材料、套件和/或方法并非互不一致,则所述特征、系统、制品、材料、套件和/或方法的任意组合均包括在本公开内容的创新性范围内。

[0206] 另外,本文所述的技术可以以已提供的至少一个实例的方法来体现。作为所述方法一部分执行的动作可以以任何合适的方式排序。因此,可构建其中以不同于所述顺序的顺序执行的动作的实施方案,其可包括同时执行一些动作,即使在说明性实施方案中作为顺序动作示出时亦如此。

[0207] 本文所定义和使用的定义都应理解为优先于所定义术语的词典定义、通过引用并入的文件中的定义、和/或通常含义。

[0208] 除非明确指示相反,否则在说明书和权利要求书中不使用数量词时应理解为意指“至少一个”。本文所提及的所有范围都包括端点。

[0209] 贯穿本说明书使用的术语“基本上”和“约”用于描述和解释小波动。例如,其可以

指小于或等于±5%，例如小于或等于±2%、例如小于或等于±1%、例如小于或等于±0.5%、例如小于或等于±0.2%、例如小于或等于±0.1%、例如小于或等于±0.05%。

[0210] 说明书和权利要求书中使用的短语“和/或”应理解为意指这样结合的要素(即,在一些情况下共同存在而在其他情况下分开存在的要素)的“任一或两者”。与“和/或”一起列出的多个要素应以相同方式解释,即,这样组合的要素的“一个或更多个”。除了由“和/或”表述所具体确定的要素之外,可任选地存在其他元素,无论与所具体确定的那些要素相关与否。因此,作为非限制性实例,提及“A和/或B”,当与开放式语言如“包含”联合使用时,在一个实施方案中可以指仅有A(任选地包括除B之外的要素);在另一个实施方案中可以指仅有B(任选地包括除A之外的要素);在又一个实施方案中可以指A和B两者(任选地包括其他要素);等等。

[0211] 说明书和权利要求书中使用的“或”应理解为具有与以上所定义的“和/或”相同的含义。例如,当分开列表中的项目时,“或”或“和/或”应解释为包括,即包括多个要素或要素列表中的至少一个,还包括其中的多于一个,并且任选地包括另外的未列出项目。只有明确表示相反的术语,例如“……中的仅一个”或“……中的恰好一个”,或者当在权利要求中使用时的“由……组成”,指包括多个要素或要素列表中的恰好一个要素。一般来说,在前面有排他性术语如“任一个”、“……中的一个”、“……中的仅一个”、“……中的恰好一个”时,本文使用的术语“或”应仅解释为表示排他性的选择(即,“一个或另一个,但不是两者”)。“基本上由……组成”在用于权利要求时应具有其在专利法领域中使用的普通含义。

[0212] 关于一个或更多个要素的列表,说明书和权利要求中使用的短语“至少一个”应理解为意指选自要素列表中的任意一个或多个要素中的至少一个要素,但并不一定包括所述要素列表中具体列举的每个要素中的至少一个,也不排除所述要素列表中要素的任意组合。除在短语“至少一个”所指的要素列表中具体确定的要素之外,该定义还允许可任选地存在其他要素,而无论其与具体确定的那些要素相关与否。因此,作为非限制性实例,“A和B中的至少一个”(或者等同地“A或B中的至少一个”,或者等同地“A和/或B中的至少一个”)在一个实施方案中可以指至少一个A,任选地包括多于一个A,但不存在B(并且任选地包括除B之外的要素);在另一实施方案中可以指至少一个B,任选地包括多于一个B,但不存在A(并且任选地包括除A之外的要素);在又一个实施方案中可以指至少一个A,任选地包括多于一个A,以及至少一个B,任选地包括多于一个B(并且任选地包括其他要素);等等。

[0213] 在权利要求书中以及在以上的说明书中,所有的过渡短语如“包含”、“包括”、“带有”、“具有”、“含有”、“涉及”、“保持”、“容纳”等都应理解为开放式的,即意指包括但不限于。只有过渡性短语“由……组成”和“基本上由……组成”才应分别是封闭式或半封闭式的过渡性短语,如美国专利局专利审查程序手册(United States Patent Office Manual of Patent Examining Procedures)第2111.03节所述。

[0214] 权利要求不应被理解为限于所述的顺序或要素,除非说明是那种效果。应理解,本领技术人员可对形式和细节作出各种改变而不偏离所附权利要求的精神和范围。要求保护在所附权利要求书及其等同方案的精神和范围内的所有实施方案。

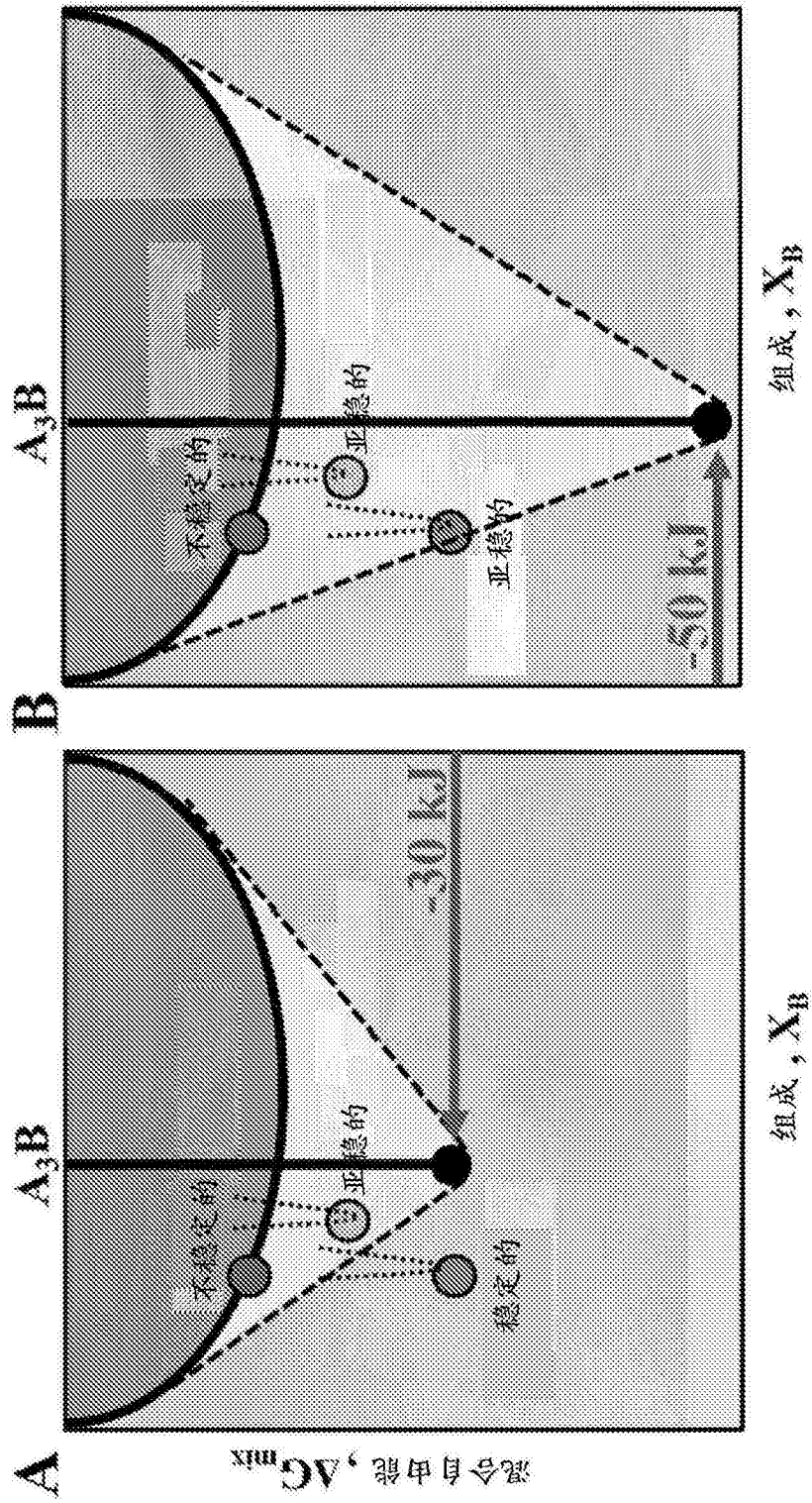


图1

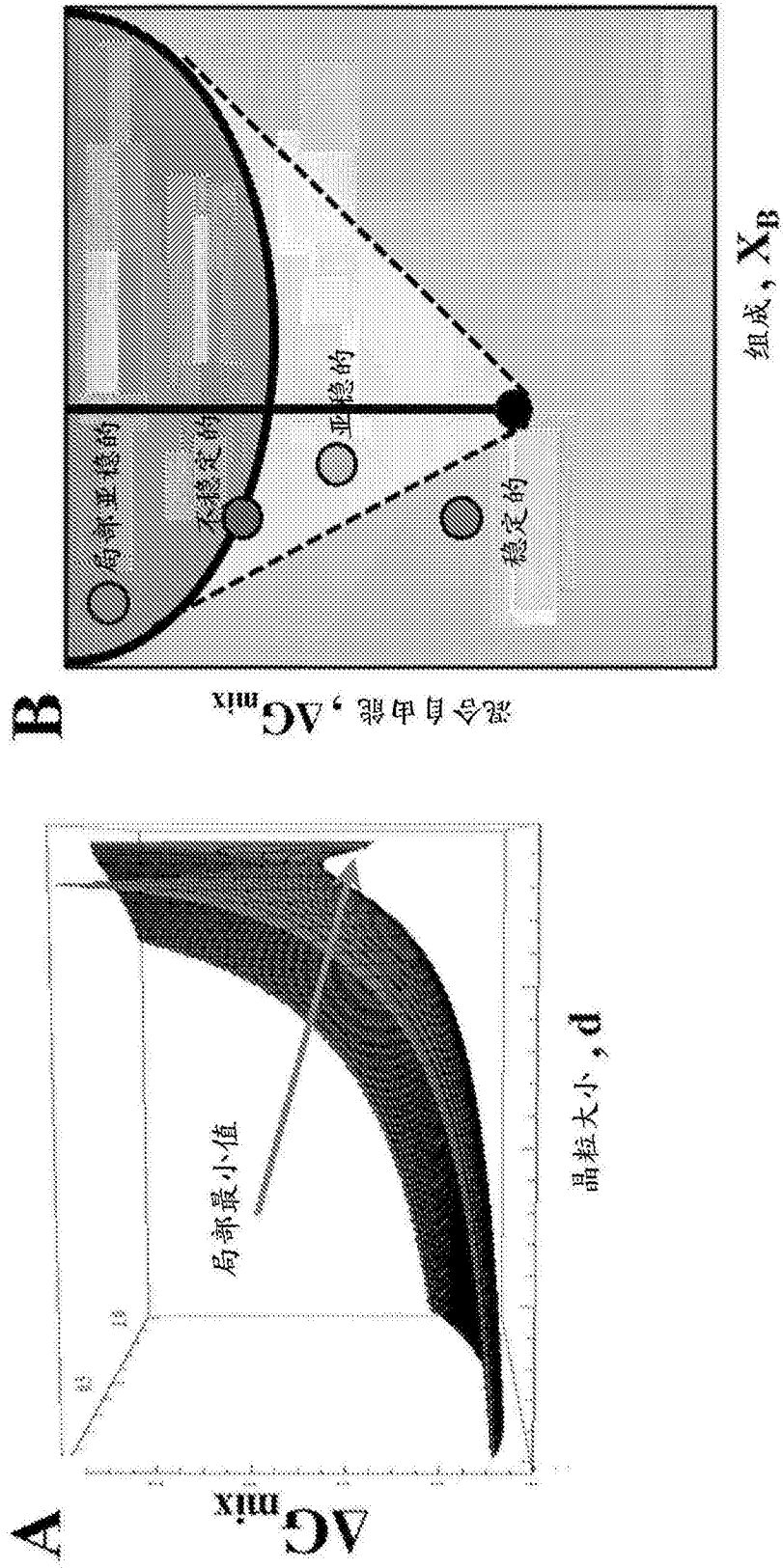


图2

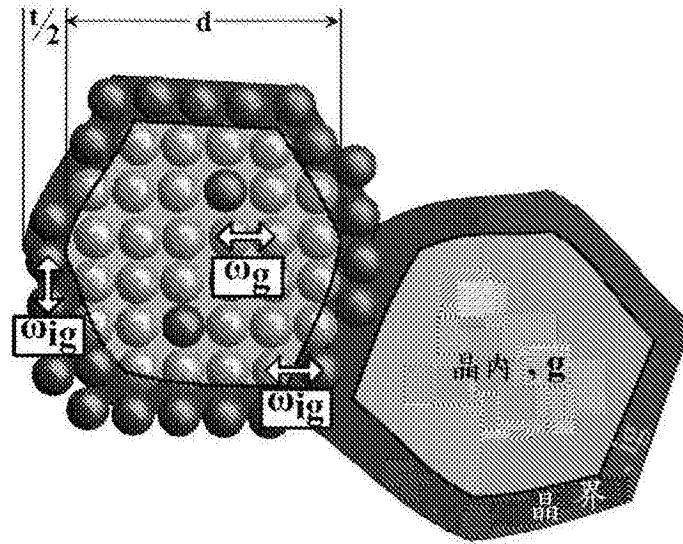


图3

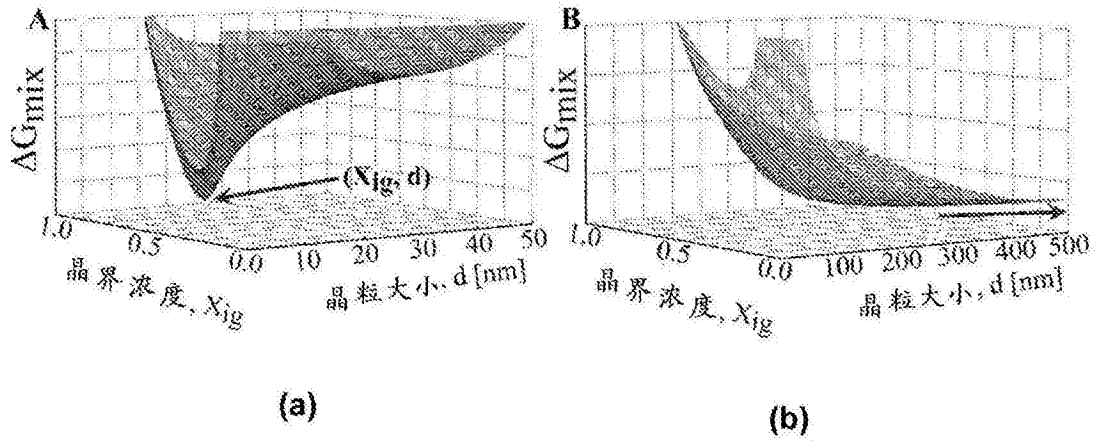


图4

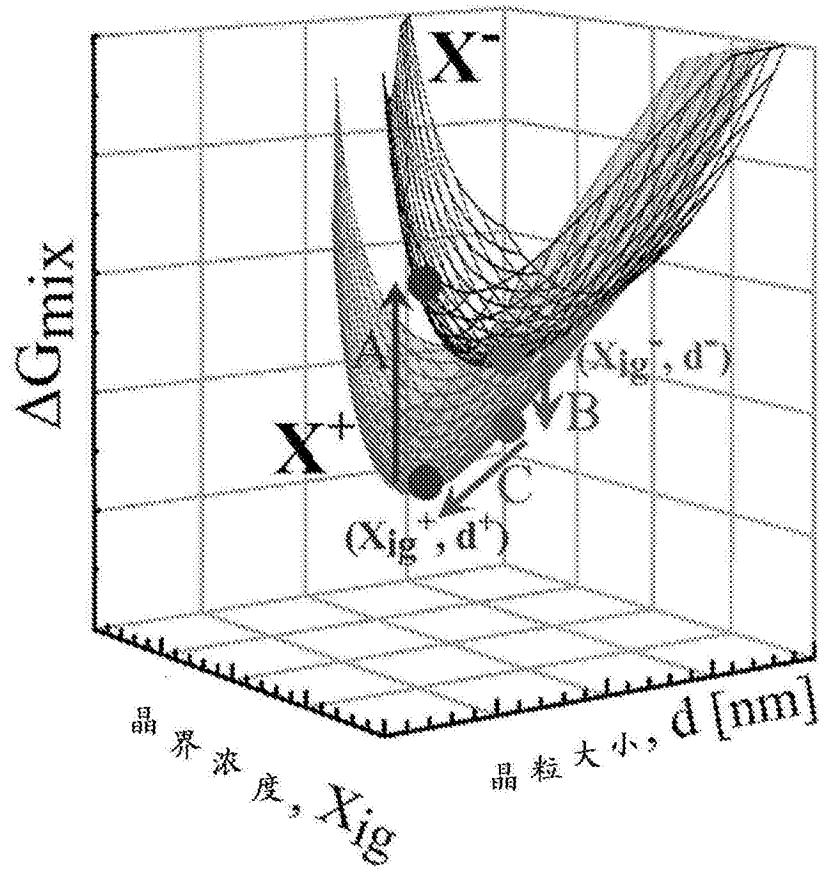


图5

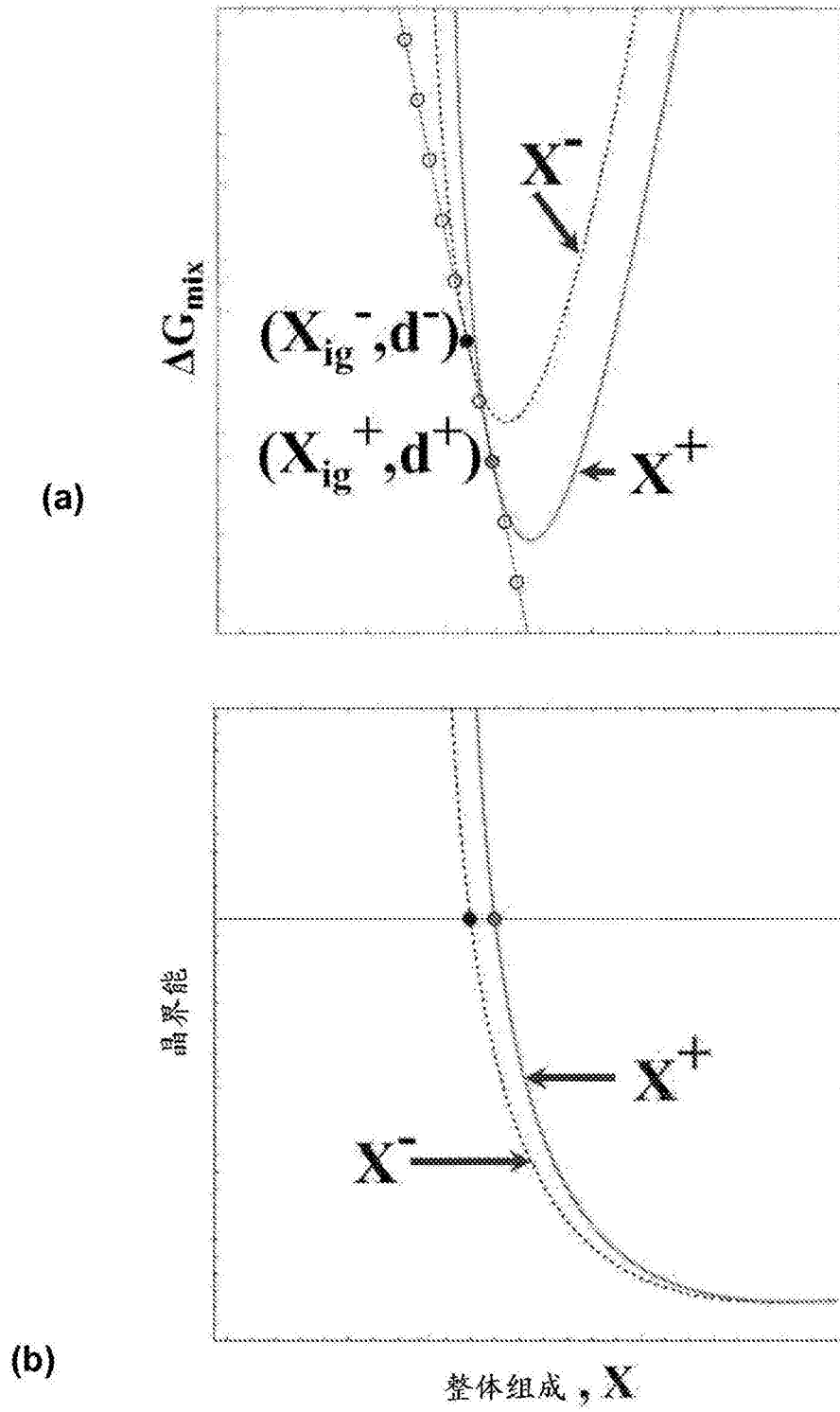


图6

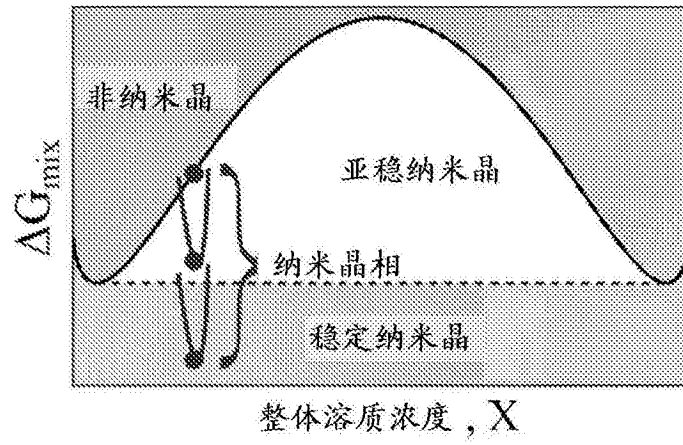


图7

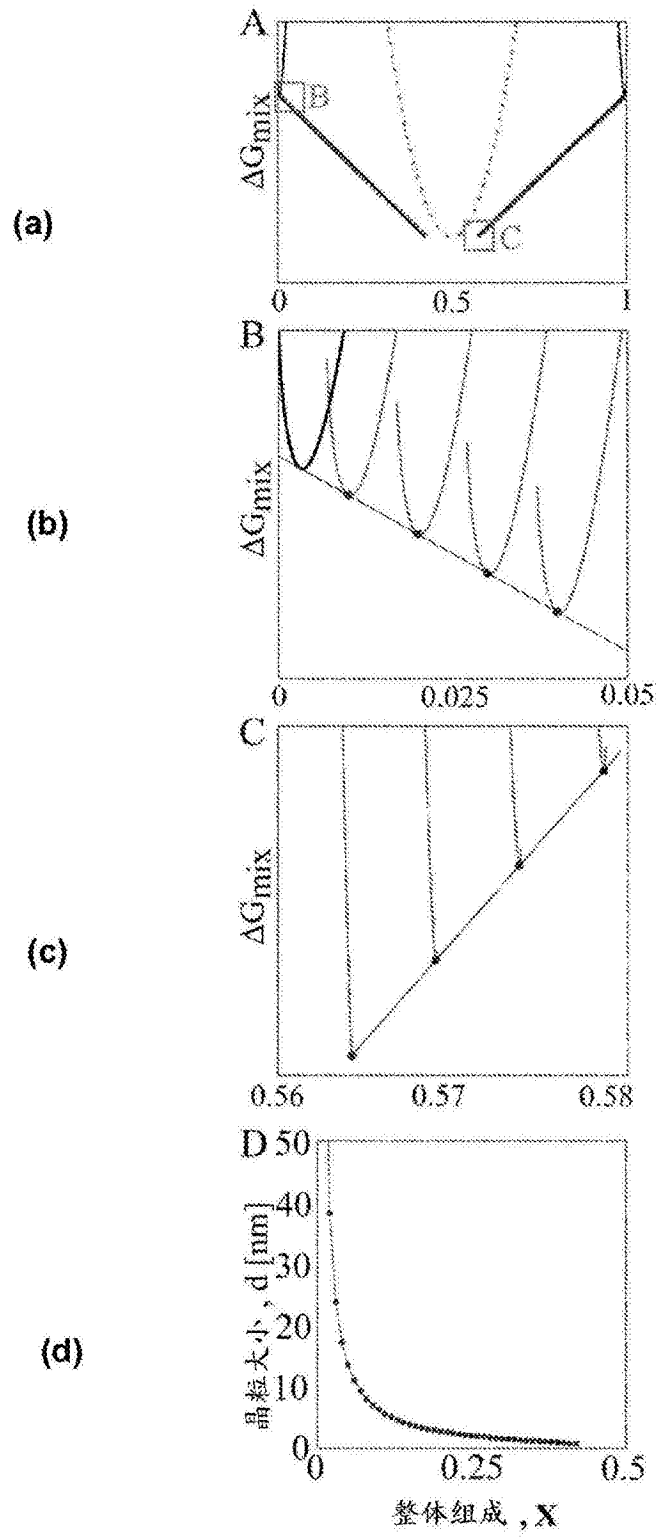


图8

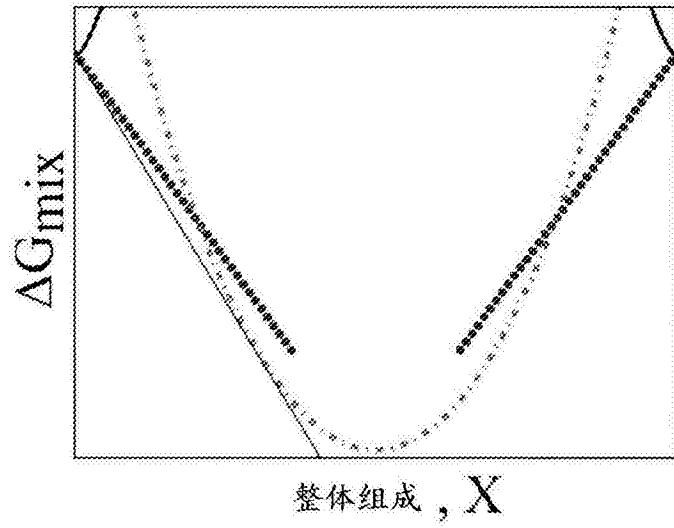


图9

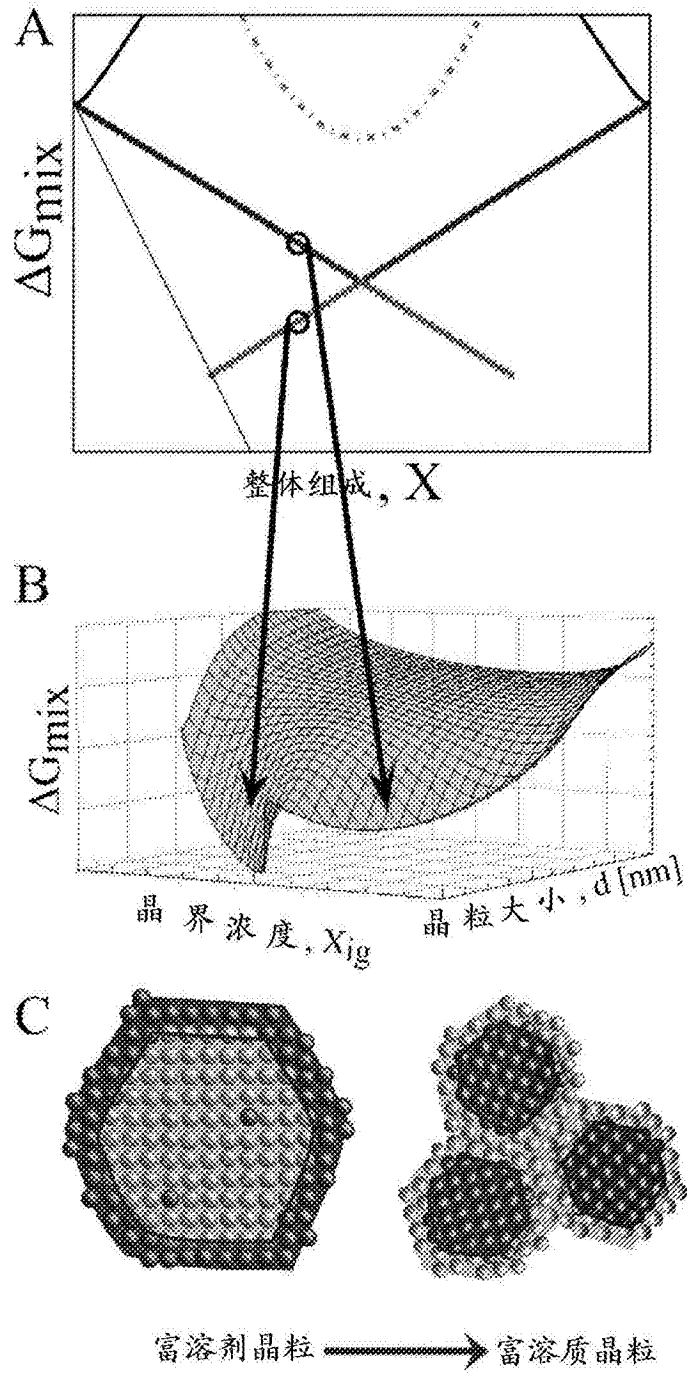


图10

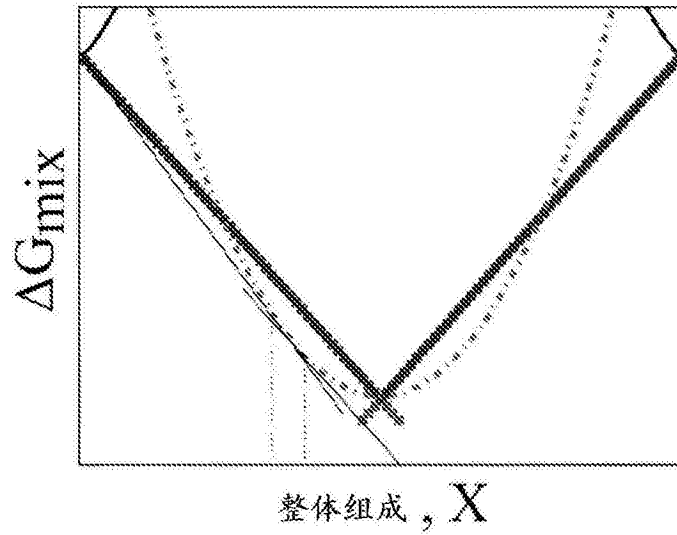


图11

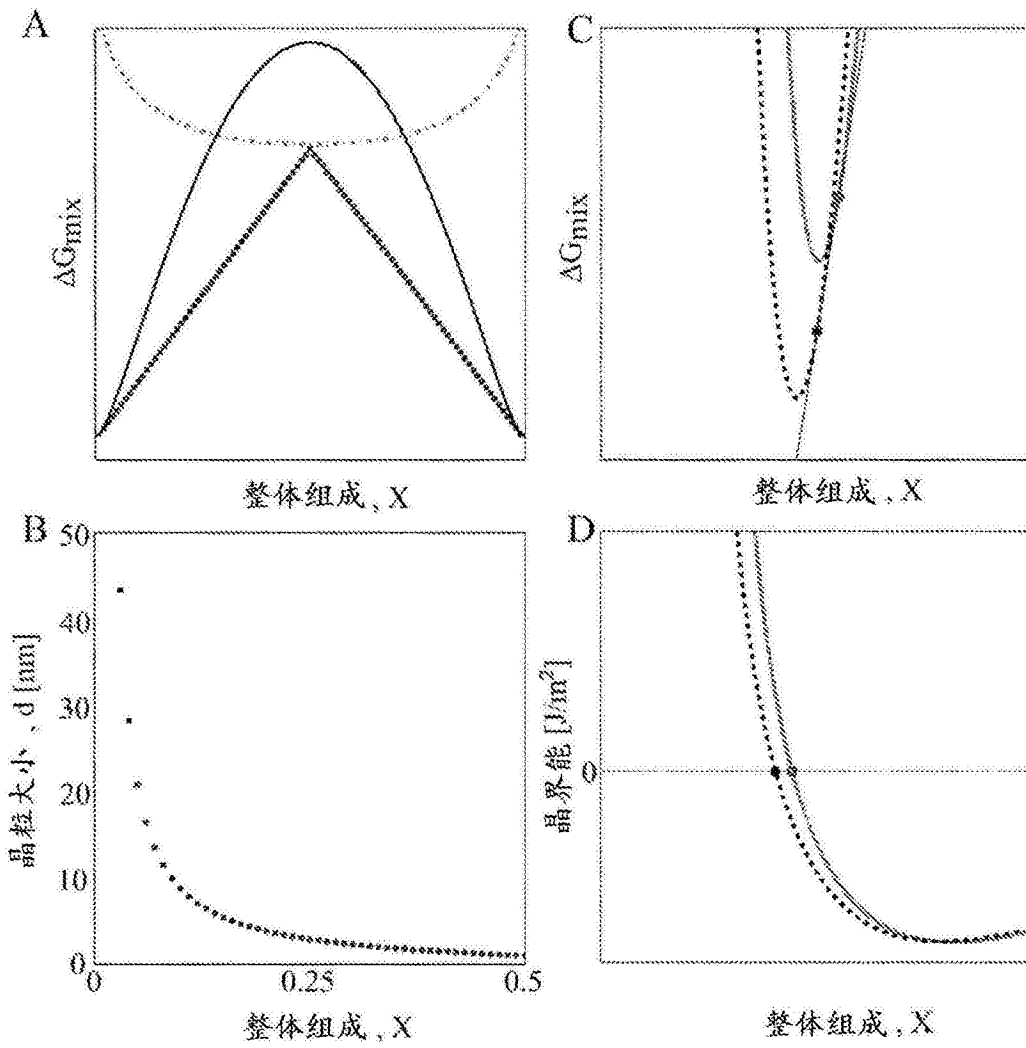


图12

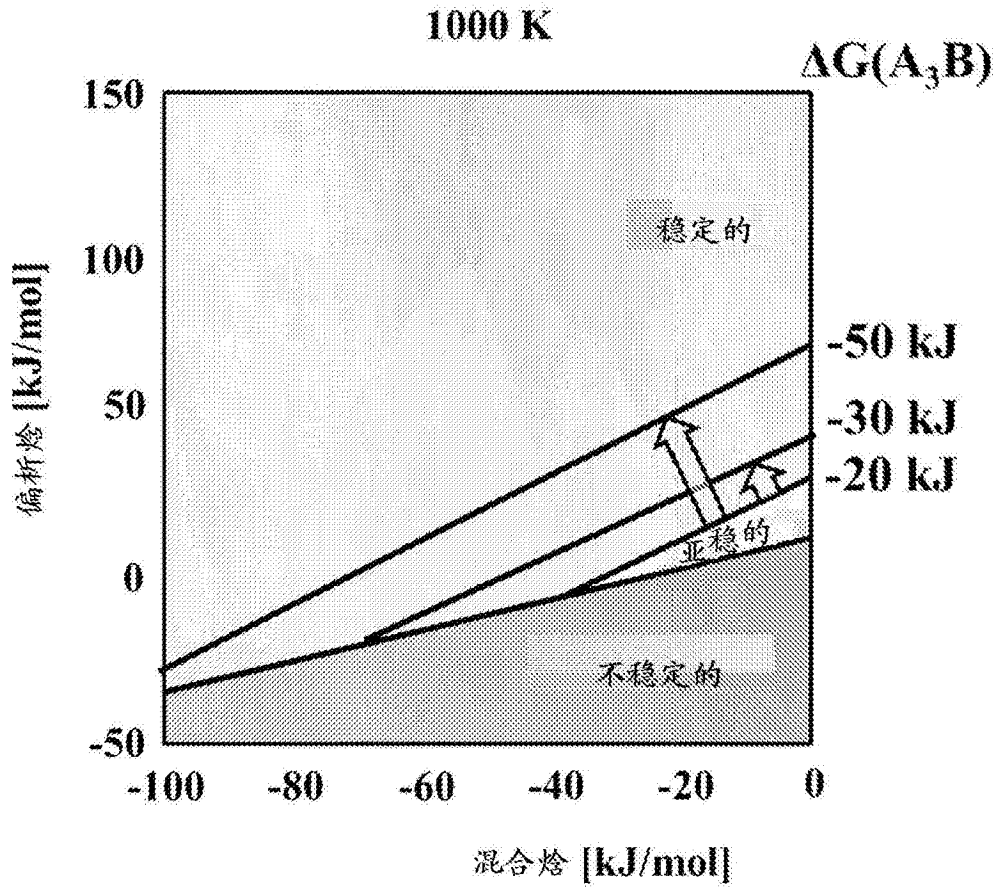


图13

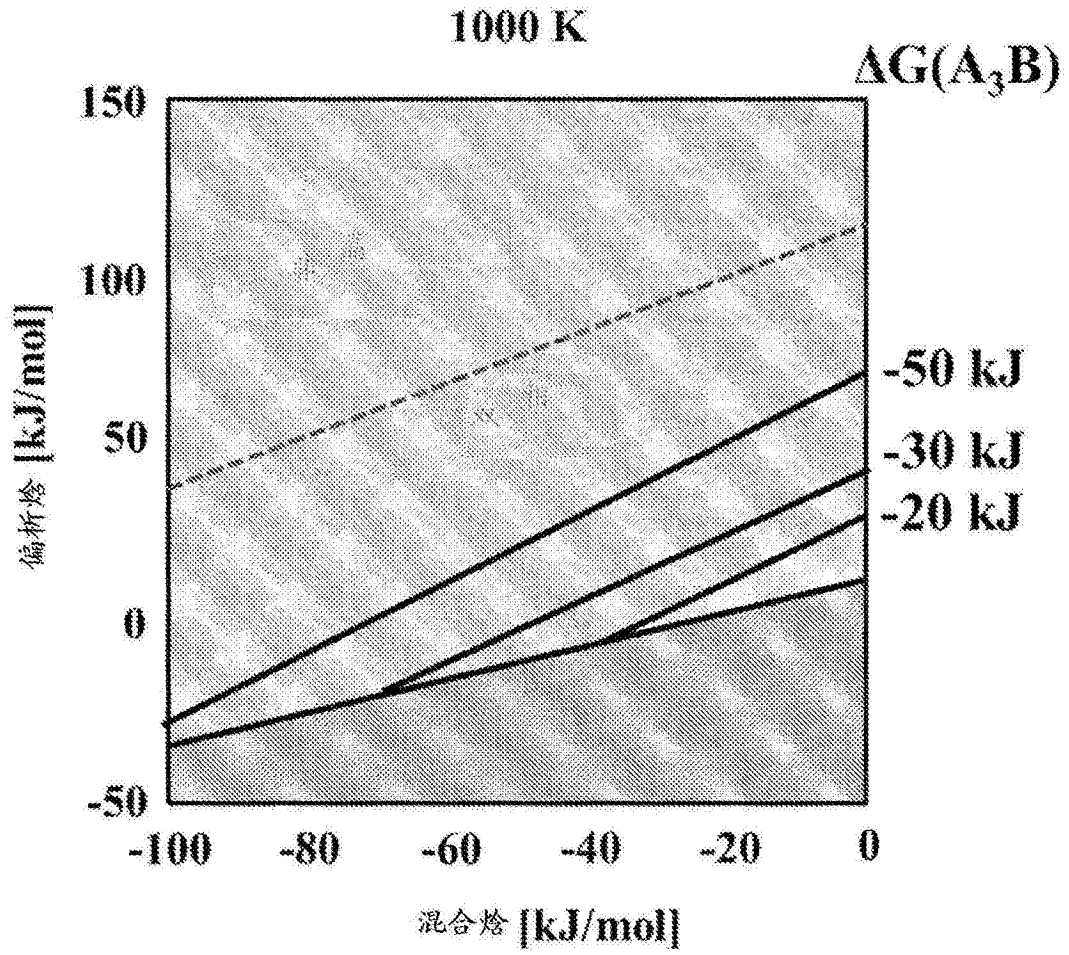


图14

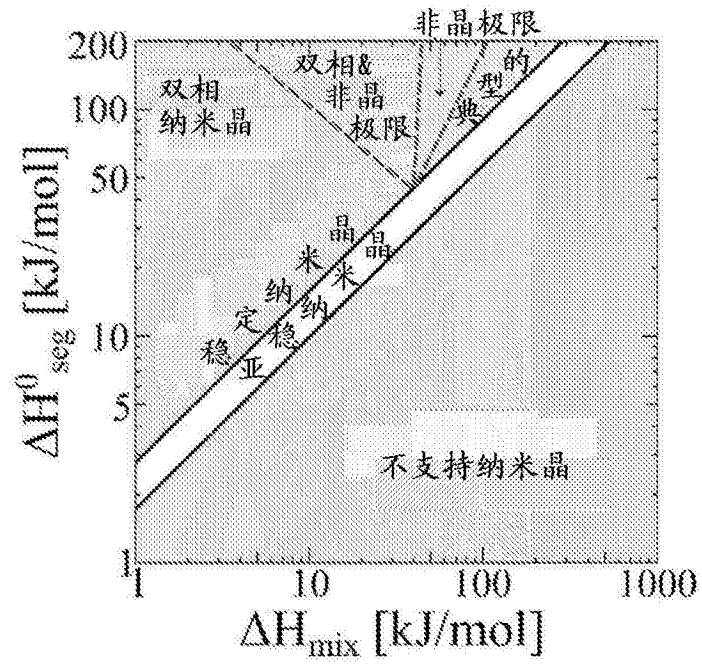


图15

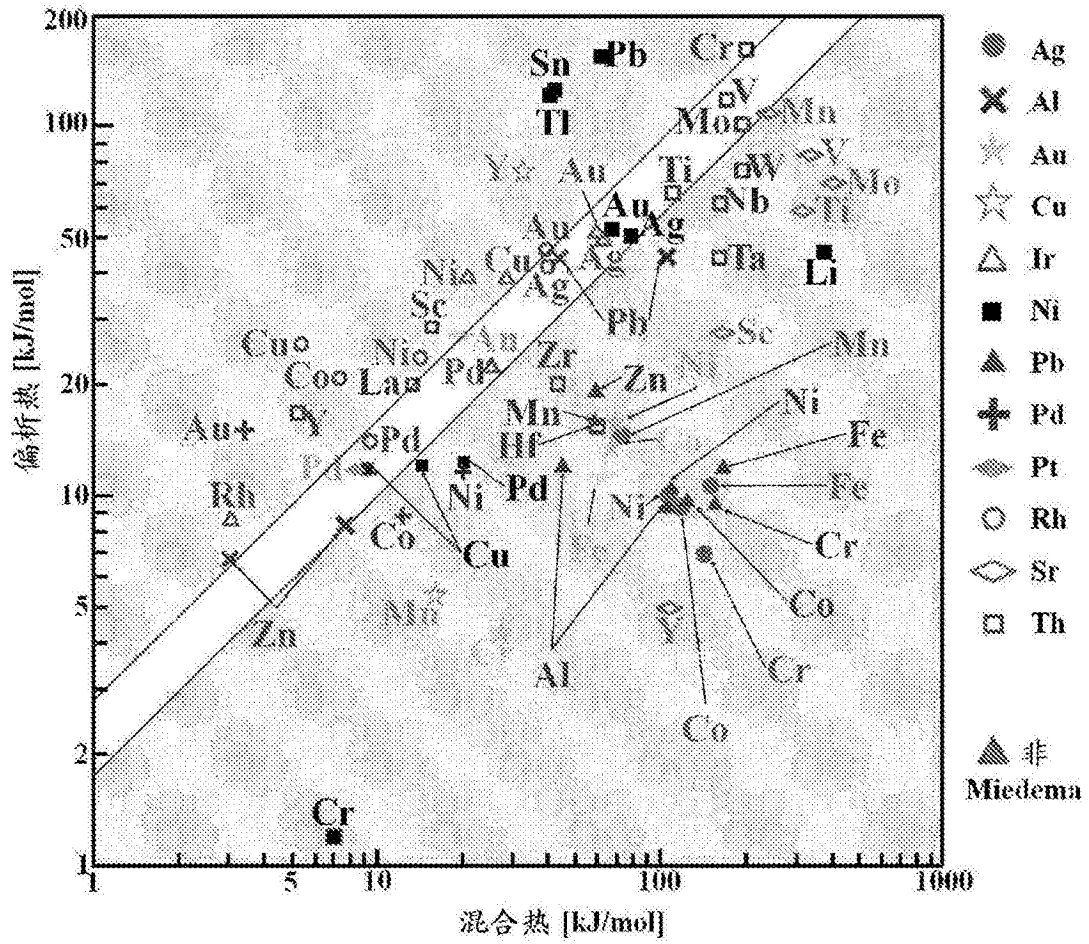


图16

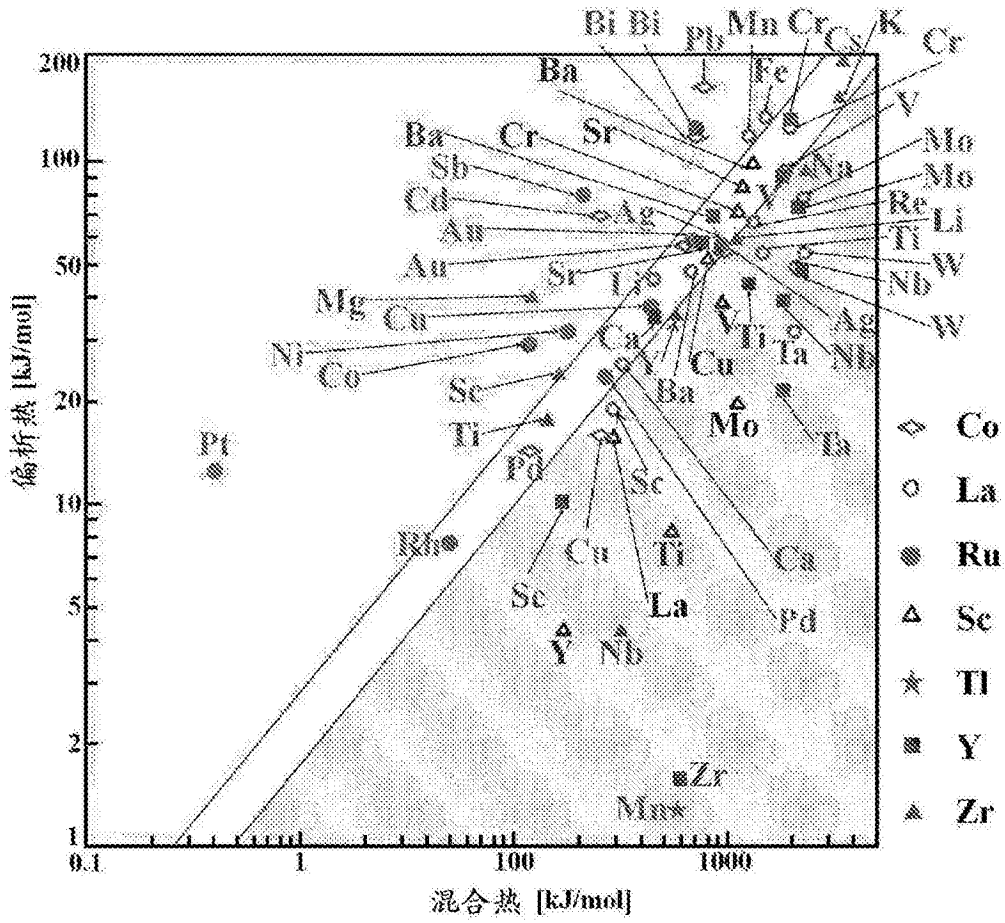


图17(a)

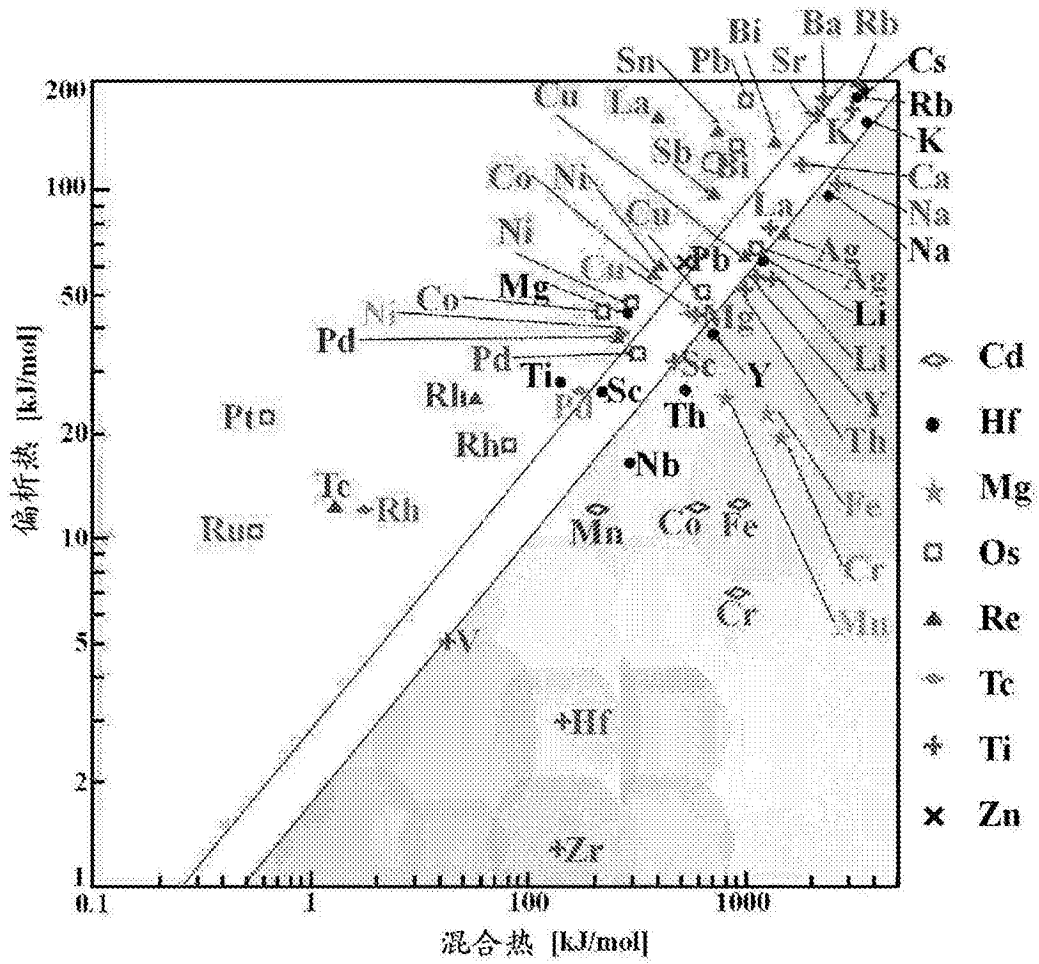
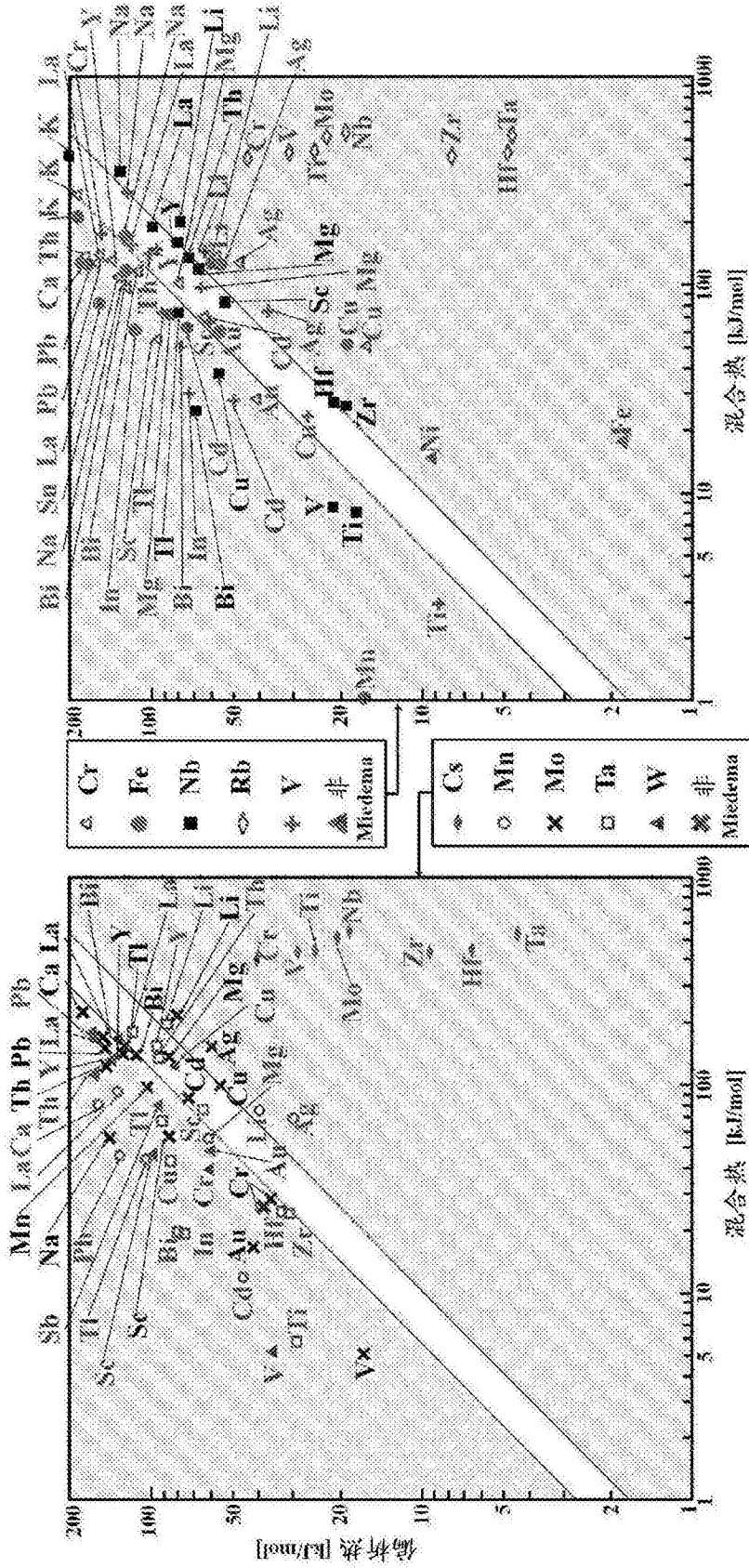


图17 (b)



(b)

(a)

图18