

相图及其应用专题系列(I)

合金设计与相图

郝士明 刘兴军

(东北工学院材料科学系)

本文以具体实例证明,在现代合金设计中,相图特别是多元合金计算相图起着极其重要的作用。目前多元合金设计的主要内容是进行经验的相平衡计算,如果积累足够丰富的热力学数据,并进行合理的自由能近似计算,从而可以进行多元相平衡和相图的理论计算时,则合金设计将有极大的进步。合金相图的定量化和数字化本身就是合金设计的组成部分。

一、合金设计概观

人们对合金设计有各种各样的理解,现在还没有一个关于合金设计的统一的定义。尽管有时人们的理解相差甚远,但如果说合金设计这一概念中包括着确定合金成分以使之适应某种性能要求,是不会有太大问题的。这样在确定成分与满足性能之间,有一个组织设计的复杂问题。这一点正是金属材料设计远远难于高分子材料的分子设计的原因。

合金组织设计的主要内容就是合金相图的应用。但是,或者由于应用过程比较简单,或者由于应用过程比较隐晦,人们常常没有意识到相图的关键作用。本文试图以一些具体的实例阐明相图在合金设计中的作用,并探讨在合金设计的现代概念中,合金相图特别是多元合金计算相图的重要地位。

合金设计倡导者之一的 Mishima 教授指出,“为满足给定的材料特性而用来决定应采用的合金类型、合金成分及加工热处理制度的电子计算机程序系统是合金设计”^[1]。这里特别强调合金设计是一种人工智能,而合金相图也作为一种定量信息存储在计算机中,在决定合金成分的过程中起重要的作用。

当然只有合金相图是不能完成合金设计的,要满足对合金性能的要求,还需要大量的其它定量关系。合金设计程序如图1所示。

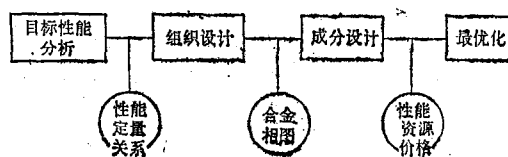


图1 合金设计程序示意图

二、相计算 (PHACOMP) 与合金相图

PHACOMP (phase computation) 是为了预测合金中是否发生拓扑密排相 (TCP) 析出的一种平均电子空位计算法。它于 1964 年出现,并被认为是合金设计的开始,现已广泛用于耐热合金的成分设计中,用以筛分掉平均电子空位密度过高的成分。平均电子空位密度 (\bar{N}_v) 用下式计算:

$$\bar{N}_v = \sum_{i=1}^N N_v(i) \cdot X_i, \quad (1)$$

X_i 和 $N_v(i)$ 分别为 N 元合金的某相中各组元的原子分数和电子空位数。因此, PHACOMP 的要点是由合金成分计算相的成分。

如对于 γ' 相强化的镍基合金, PHACOMP 便是由合金成分 0X_i 计算 γ' 相及基体相 γ 的成分 $X_i^{\gamma'}$, X_i^{γ} , 再由 $X_i^{\gamma'}$ 和 X_i^{γ} 计算 γ' 及 γ 相的平均电子空位密度。

在这一计算中需要知道各元素在 γ' 及 γ 相中分配比的经验值和各元素在碳化物及硼化物中含量的经验值, 因此它是一种经验性计算。对于二、三元合金来说, 求某合金在任一温度下的平衡两相成分, 在相图已知时, 是轻而易举的事情。人们只要画出该温度下通过合金成分的共轭线即可。对于镍基和铁基高温合金, 相成分计算之所以成为一个专门的技术问题, 正是由于这些多元合金没有可以利用的相应的多元合金相图的缘故。当然这些多元合金相图不可能再以几何图形的形式表示, 而只能以各温度下一系列平衡相成分的形式表示。这时某一成分合金的平衡两相成分可用迭代法或其它方法按下式求得。

$$\begin{bmatrix} {}^0X_{Ni} \\ {}^0X_{Al} \\ \vdots \\ {}^0X_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{Ni}^{\gamma} \\ X_{Al}^{\gamma} \\ \vdots \\ X_i^{\gamma} \end{bmatrix} (1 - P_{\gamma'}) + \begin{bmatrix} X_{Ni}^{\gamma'} \\ X_{Al}^{\gamma'} \\ \vdots \\ X_i^{\gamma'} \end{bmatrix} P_{\gamma'}, \quad (2)$$

式中 0X_i 为合金成分, X_i^{γ} 和 $X_i^{\gamma'}$ 为平衡两相成分, $P_{\gamma'}$ 为 γ' 相的体积分数。

为弥补电子空位 PHACOMP 方法的缺陷, 最近又出现了过渡族元素 d 电子合金设计的理论^[2]。这种理论是用计算合金相中过渡族元素 M 的 d 电子能级 M_d 的平均值的方法, 来判断 TCP 相析出的可能性。

$$\bar{M}_d = \sum_{i=1}^N (M_d)_i \cdot X_i.$$

但这时仍要依靠上述的经验计算来求得该相的成分 X_i 。

为了从根本上解决多元合金中 TCP 相析出的判断问题, 求得多元合金中 γ/TCP , γ'/TCP 相平衡数据是最直接的方法, 因而将多元合金相平衡热力学计算引入合金设计中是最有前途的。

TCP 相作为一种中间相, 有较大的溶解度

范围, 平衡的两相均可按扩展正规溶体模型来计算摩尔自由能, 此时求过剩自由能 G_m^E , 只计算各二元系的相互作用系数 I_{ij} 。

$$G_m^E = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N I_{ij} X_i X_j, \quad (3)$$

$$I_{ij} = I_0^i + I_0^j \cdot T + (I_1^i + I_1^j T)(X_i - X_j) + (I_2^i + I_2^j \cdot T) + (X_i - X_j)^2 + \dots \quad (4)$$

最近已有人用这种方法对于镍基和铁-镍基耐热合金中的 σ 相和 μ 相等析出了预测, 取得了比一般 N_v -PHACOMP 更好的效果。图 2 是他们计算的 Ni-Cr-Mo 三元相图的 1250°C 等温截面与实测结果的比较¹⁾。

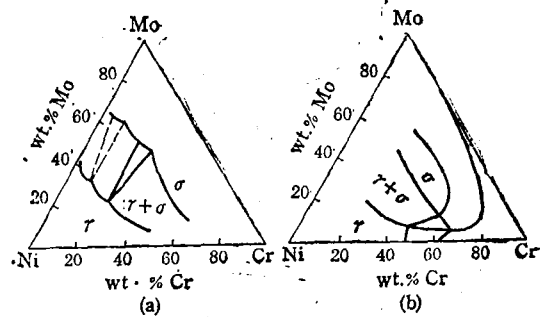


图 2 Ni-Cr-Mo 三元相图的 1250°C 等温截面 (a) 实测; (b) 计算

三、钛合金的设计

合金设计多半是应用在复相合金上, 钛合金设计目前主要是为了解决超塑性加工问题。钛合金以其高比强度, 高比热强性, 高抗氧化性, 高耐腐蚀性而受到人们的高度重视, 被认为是下世纪最有前途的结构材料。但是, 钛合金的切削加工性差, 室温下压力加工困难, 最有希望的加工方式之一是超塑成形。而适于超塑成形的组织条件是: (1) 等轴细晶; (2) 两相组织 ($\alpha + \beta$)。为了满足这种组织条件, 特别是为了获得 $\alpha + \beta$ 两相组织, 同时又具有足够的机械性能, 就必须对合金成分进行严格设计。

1) 朱平、倪克铨、陈国良, 高温合金相图测定及合金设计研究, 鉴定会议资料, (1987)。

已经知道,在 α, β 相成分一定时,在各种应变速率下,均以 α 及 β 相的体积分数为 50% 左右时合金的伸长率为最高。为使多元钛合金(如 Ti-Al-V-Sn-Zr-Mo-Cr-Fe 八元合金)获得机械性能与超塑性的良好配合,采用了如下的合金设计方案^[3]。

(1) 设定 β 相的各种合金元素含量: 这主要是根据 Ti-X 二元合金相图,设定若干种含量,但都以不产生第二相析出为限。

(2) 建立 β 相与 α 相平衡时的温度 T_β 与成分间关系的方程式

$$T_\beta = 882 + a_{Al}(X_{Al}^\beta)^2 + b_{Al} \cdot X_{Al}^\beta + \sum_{i \neq Al} [a_i(X_i^\beta)^2 + b_i \cdot X_i^\beta]$$

利用此方程,由(1)所设定的 X_i^β 值和(2)所设定的 T_β 值求出 X_{Al}^β , 参见图 3。

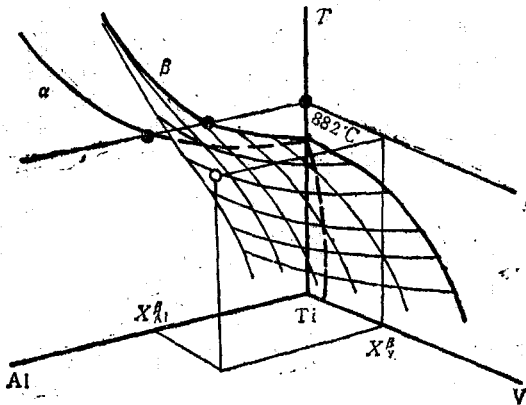


图3 Ti-Al-V 的 T_β 曲面示意图

(3) 利用 $X_i^\beta, X_{Al}^\beta, T_\beta$ 求出 X_i^α ; 这时要

利用各元素在 α 及 β 相中的分配比 $C_i, X_i^\alpha = C_i \cdot X_i^\beta, C_i$ 的数值要靠实验和经验确定。

(4) 根据铝当量,判断有无 α_2 相析出,下式为无 α_2 相析出的条件。

$$X_{Al}^\alpha + X_{Sn}^\alpha/3 + X_{Zn}^\alpha/6 + 10X_{O_2}^\alpha \leq 9 \text{ wt. \%}$$

(5) 根据 α 相的体积分数 V^α , 求合金成分 0X_i 。

$${}^0X_i = V^\alpha \cdot X_i^\alpha + (1 - V^\alpha) \cdot X_i^\beta$$

(6) 按固溶化参数(dDE)排定顺序。

上述超塑性钛合金的设计实际上也就是多元系相平衡的经验计算,这一点与 PHACOMP 十分相似,不同的只是一个以限制析出为目的,而另一个以设计两相合金为目的。

利用三元系的实测结果,可检验上述组织设计的可靠性。如图 4 所示,三个三元系的设计都有足够的精确性。而 T_β 为 900, 850°C 时的设计结果,已为实验所证实,钛合金具有好的超塑性和强度。

四、永磁合金的设计

Alnico 合金曾是永磁合金中的佼佼者,现在也仍不失为综合性能好的合金。它的成分设计也与合金相图有密切的关系。尽管人们知道 Alnico 合金至少是 Fe-Ni-Al-Co 四元合金,但是在合金设计中仍要认真参照 Fe-Ni-Al 三元相图。如图 5 所示,所有重要的 Alnico 合金都落在 $\alpha_1 + \alpha_2$ 的两相 (Spinodal 分解) 区

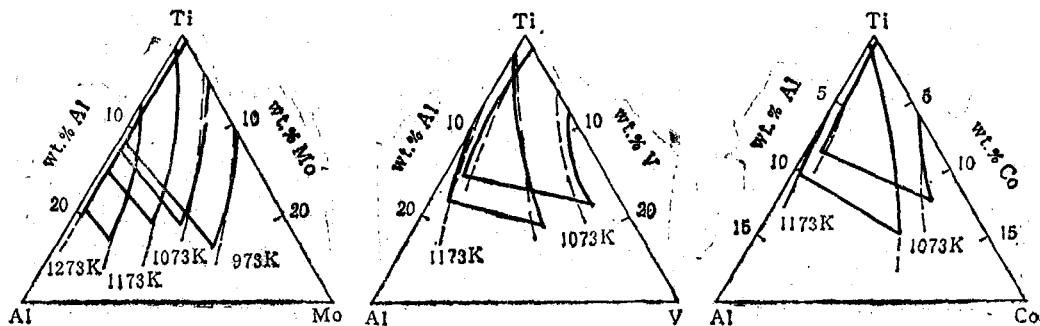


图 4 三个三元系相图的计算结果(.....)与实测结果(——)的比较

内。当然这时合金成分的确定，还完全处于实验摸索阶段，只是在后来，也就是稀土化合物永磁体已高居榜首之后，才逐渐通过相图研究揭示了 Alnico 合金设计的关键。Fe-Cr-Co 永磁合金的组织也是这个时期弄清楚的。这里最重要的是 T. Nishizawa 等关于二级相变对两相平衡重大影响发现。

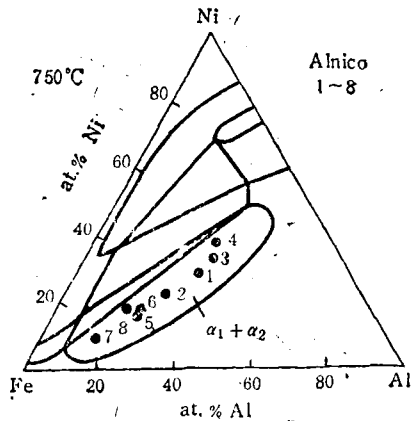


图5 Alnico 合金在 Fe-Ni-Al 系相图中的位置

Fe-Cr-Co 永磁合金发明之初，人们曾对这种合金组织的形成困惑不解。一是这种合金中 (Fe + Co) 的含量高达 70%，为何合金中的基体相是顺磁性的 α_1 相，而析出物为铁磁性的 α_2 相；二是 Fe-Cr 二元系的 Spinodal 分解最高温度只有 500°C 左右，为何 Fe-Cr-Co 合金可以在 800°C 时效而发生 Spinodal 分解。T.

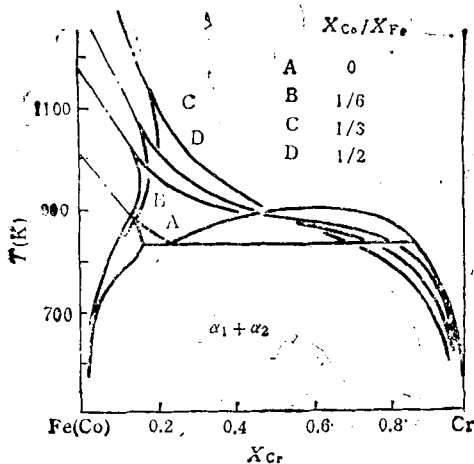


图6 Fe-Cr-Co 系中的 Spinodal 分解

Nishizawa 等证明，Fe-X 二元系固溶体的自由能曲线，会因顺磁-铁磁转变而有很大变化，这一转变扩大了发生上述分解的成分和温度范围。因此，如图 6 所示，随着钴含量的提高，Fe(Co)-Cr 伪二元系中居里温度曲线的位置越高，Spinodal 分解的温度和成分范围也越大。另外，这一分解区沿居里温度线出现一角状延伸，因此即使是含 (Fe, Co) 很高的合金，也可以处于角状延伸的右侧，因而析出相是铁磁性的 α_2 相^[4]。

五、其它合金的设计

合金设计对相图的依赖关系，十分明显的例子还有不少，下面列举其中的几个。

1. 定向凝固共晶合金

这种合金被看成是一种复合材料 (In-Situ Composite)，即共晶组织的两相中，一相构成基体，而另一相则成为纤维状的强化相。例如，Al-Ni 合金在成分及凝固条件合适时，会形成以 NiAl₃ 相纤维强化的材料。如图 7 所示，含 7.5 wt.% 的 Al-Ni 合金在凝固时，如果自液相至固相有较大的温度梯度，则共晶组织中体积分数较少的 NiAl₃ 相将成长为细丝状的晶须，虽然体积分数只有 10% 左右，而强化效果明显，可以达到普通共晶合金的四倍左右。这种现象引起人们的高度重视，人们力图利用这种机制设计出一种直到共晶温度都能保持组织稳定不变因而性能也基本不变的耐热合金^[5]。这时所需要的常常不是二元合金，而是三元或多元合金，例如 (Co, Cr, Al)-(Co, Cr)₇C₃；(Ni, Co, Al)-TaC；Ni₃Al-Mo，Ni₃Al-Ni₃Nb；(Co, Cr)-(Cr, Co)₇C₃ 等。显然，这时需要各自的多元合金相图来确定合金成分和强化相的体积分数^[6]。

2. 双相钢

双相钢是 80 年代的新型低碳低合金钢，具有抗拉强度高、冷加工性能优越等特点。这种合金需要设计多边形铁素体和马氏体两种相的体积分数和成分，以使其符合性能要求。Fe-C 二元相图可以作为这种合金设计的参考，但它

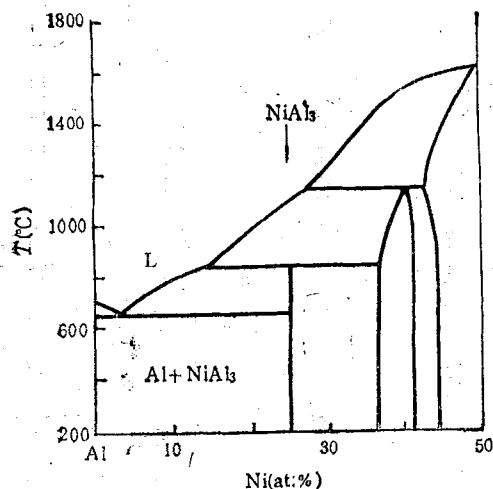


图7 Al-Ni 二元系相图

不能成为精确的依据,因为这时合金中都含有多种其它元素.应该说几何图形形式的相图是难于帮助这种合金设计的,但是人们求得了下面的数量关系,即为保证获得一定量的马氏体所应采用的加热温度,合金元素含量和冷却速度之间的数量关系.下式就是其中的一例^[7].

$$\lg CR = 5.36 - 2.36\{(\%Mn) + 0.45(\%Si) + 1.15(\%Cr) + 2.0(\%P)\}$$

式中的 CR 为冷却速度,各元素的含量均为重量百分数,加热温度为 800°C ,时间为 60 s ,马氏体量为 30% ,含碳量为 $0.05-0.10\%$.这也是合金相图的经验公式,即亚稳相图的一种定量表达式.

3. 钒钛铌微合金化钢

似乎微合金化钢的研究不利用合金相图,其实不然.在分析 V, Ti, Nb 的行为时,经常

要使用这三种元素的碳化物或氮化物的溶解度积公式.这种公式就是解析形式的相图,即碳化物或氮化物与铁基固溶体平衡时固溶体的相边界.它可以利用热力学参数和相平衡条件求出来.例如在研究钛处理钢中钛的作用并设计钛的加入量时,要利用下式^[8]:

$$\lg [\%Ti][\%N] = -\frac{14400}{T} + 5.0,$$

这里 T 为绝对温度, $[\%Ti], [\%N]$ 为重量百分数.由此式可以根据钢水中的含氮量来确定向钢中加入钛的适宜数量.

合金设计是人类对金属材料研究的新阶段,人们将从偶然获得和试探摸索这两个原始的机制中走出来,而对合金相图的研究一开始就是出于这个动机的.相图研究的实验阶段和计算阶段都是出于摆脱合金研究的纯经验方式.在合金设计中,人们自觉地或不自觉地,明显地或隐蔽地利用合金相图的研究成果,应该说合金相图的数值化和相平衡计算,实际上就是合金设计的一部分,我们的任务是为合金设计提供更准确、形式更好的合金相图.

- [1] Y. Mishima, *Mat. Sci.*, 16(1979), 171.
- [2] M. Morinaga et al., *Phil. Mag.*, 51(1985), 223.
- [3] H. Onodera et al., Proc. of 5th Int. Conf. on Titanium, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde E. V., Munich, (1984), 1883.
- [4] T. Nishizawa et al., *Acta Met.*, 27(1979), 817.
- [5] E. R. Thompson and F. D. Lemkey, *Composite Materials*, Ed. K. C. Kreider, Academic Press, New York, (1974).
- [6] F. D. Lemkey, Final Report, Contract, No. N62269-75-C-0129, (1975).
- [7] H. Takechi, *J. Japan Soc. Tech. Plasticity*, 21(1980), 872.
- [8] 李见, *新型材料导论*, 冶金工业出版社, (1987), 17.

(上接第96页)

组合物].这个组合物既不会构成对 SiO_2 的强熔剂作用,又能强烈地促使鳞石英析晶.基于此,我们研究设计的非铁质矿化剂,应用于生产实践,取得令人满意的效果.

在 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二元富 SiO_2 相图启发下,研究设计了焦炉硅砖生产用的非铁质矿化剂,这个矿化剂是一个含有 $\text{R}^+, \text{R}^{2+}$ (非 Fe^{2+}) 和 Al^{3+}

离子的组合物.采用这种非铁质矿化剂制造出了现代化大型焦炉用的优质硅砖.

- [1] S. B. Holmquist, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44(1961), 82.
- [2] H. 舒尔兹编,黄照柏译, *陶瓷物理及化学原理*, 中国建筑工业出版社, (1975), 40-41.
- [3] 橋本謙一等著,陈世兴译, *陶瓷基础*, 轻工业出版社, (1986), 34.
- [4] 吉木文平著, *耐火物工学*, 技報堂, (昭和 37 年), 235.