March 2002 Vol. 1 No. 1

文章编号: 1671-6620-(2002)01-0003-06

作为材料设计基础的相图研究

郝士明

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要:介绍了现代材料设计与相图研究之间的关系,强调了计算相图的出现使相图研究成为材料 设计的一部分.相图计算程序系统的另一重要功能是评估和优化热力学参数.以双相纳米材料、宽 滞后形状记忆合金、钕铁硼永磁合金、钛铝金属间化合物和低温用钢的研究开发为例,说明了相图 研究在材料设计上的重要作用.

关键词:材料设计;相图研究;热力学计算 中图分类号:TG113.14 **文献标识码**:A

Study of Phase Diagram Regard as Foundation of Material Design

HAO Shi-ming

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

ABSTRACT The relationship between modern material design and study of phase diagram is introduced and it is emphasized that the appearance of CALPHAD made the study of phase diagram be one part of material design. It is also pointed out that the other important function of CALPHAD system is to evaluate and optimize thermodynamic parameters. The importance of phase diagram study in material design is illustrated by examples of development of nanocrystalline materials with two phases, wide hysteresis shape memory alloys, Nd Fe-B magnet alloy, TiAl intermetallics and steel used at super low temperatures.

KEY WORDS Materials design; Study on phase diagram; Calculation of phase diagram

在人类历史上,材料的研究与开发,特别是新 金属材料的创造与发明一直是沿用了尝试法(Trial and error)的模式.经过反复的实验摸索,才能 探索到一种新的或更好的材料成分.在20世纪的 60年代初,一种相计算(PHACOMP)技术在Ni基 高温合金成分设计上的应用终于揭开了合金设计 的序幕.其实,那仍是一种依赖于经验的相平衡成 分的计算.但是Ni基高温合金的PHACOMP设计 至少告诉我们,多元合金相图中的信息对于合金 设计来说是非常重要的.其后在70年代出现的 相图计算(CALPHAD)已经是在追求应用普适 性热力学模型来计算多元系的相平衡了,虽然这 种计算仍依赖于由实验获得的热力学参数,但已

可以说,相平衡成分的获得过程已达到了真正意 义上的理性阶段.当前,人们对于实测相图在合 金研究特别是合金设计上的重要性是有足够的认 识的;但是,只有在能够通过热力学计算来获得 相图之后,相平衡研究才真正成为了材料设计的 一部分.

在我国,由于物理学会的倡导,上世纪 80 年代初就组成了一支金属、无机非金属、熔盐和 水盐等多领域联合的相图研究队伍,而且是一支 实测和计算密切结合的队伍.在大材料设计的背 景上开展工作,已取得了多方面的重要成果.本 文仅就作者本人的体会,说明相图研究在材料设 计上的意义.

收稿日期: 2002-02-03

作者简介:郝士明,男,63岁,教授,博士生导师.

1 材料设计智能工程中的相图计算

材料设计无论是第一原理的,还是依赖实验 结果的都是一种人工智能工程. 很显然,合金设 计的过程首先是确定多相相平衡成分的过程. 具 有这种功能的相平衡计算程序系统的开发是国际 性的,目前,许多国家已经开发了多种这样的系 统. 如美国的 NBS/ ASM、ManLabs 数据库,加拿 大的 FACT 数据库,欧洲的 SGTE 数据库和瑞典 的 THERMO - CALC 相平衡计算与数据库等程序 系统. 其中瑞典的 THERMO - CALC 系统在全世 界都有很好的应用,仅日本的用户就近 100 家. 在我国也有很好的应用,例如,在 - 族半导 体材料设计和阻燃材料设计方面取得了十分重要 的成果^[1,2]. 在美国还有独立开发的 PANDAT 相 图计算与数据库系统,也有很好的应用实绩.

所有这些系统都是依赖通过各种渠道所获得 的热力学参数的,因此评价或评估热力学参数也。 同样是这些程序系统的重要功能.由于热力学参数的重要性,除了特别的需要之外,人们不再热衷于创建新的计算方法.而更重视在 CALPHAD的普遍模式下,积累更丰富的热力学数据^[3].

2 合金设计实践中的实测相图与计 算相图

2.1 宽滞后形状记忆合金

在 TiNi 形状记忆合金的基础上发展起来的宽 滞后形状记忆合金,是一种三元合金——Ti-Ni-Nb 合金^[4,5],以此为背景的相图研究在合金设计上起 了重要的作用^[6,7].为同时获得较宽的相变温度滞 后和高的应变恢复率,需要准确设计和控制合金 中的 TiNi 相和 bcc 结构的 相的体积分数,在实 测了 Ti-Ni-Nb 三元系 700、800 和 900 的等温截 面后,这一问题得到了较好的解决,参见图 1. 这些相图是关于该系的最新的完整的相平衡信息, 已收入《Red book》一书^[8].



Fig. 1 The isothermal sections of Tr Nr Nb ternary phase diagram at 700 (a) and 900 (b)

Ti-Ni-Nb 系宽滞后形状记忆合金的设计要点 是既要有足够多的 TiNi 相基体,又要有一定量 的第二相() 粒子;既要保证 TiNi 相的成分又 要保证第二相()的数量.因此要在两相区内 设计准确的合金位置.图 2 是根据新测定的 Ti-Ni-Nb 系相图^[6,7]的 TiNi 和 两相区确定的合金 位置,这些合金处于该两相区的共扼线上.因此 既可以保证 TiNi 相的成分,又可以调整第二相 ()的数量.应当指出的是,图中的暗影区是 前苏联学者测定的部分^[9],曾在高温合金的研究 中发挥过重要作用.

2.2 Fe-Mn-Al 系低温用钢

Fe-Mn-Al 系低温用钢是我国在 20 世纪 70 年 代自行研究开发的材料 ,是少数有中国自主知 识产权的材料之一.在研制之初就同时进行了相 图的探讨,有力地支持了材料的开发研究^[10]. 后来 80 年代国家自然基金又进一步支持了相图

冶金工业部金属研究所, - 253 低温用钢 15 锰 26 铝 4 钢 资料汇编,内部资料,1974,37

的研究,这研究是以实验和计算并重为特点的, 并 澄 清 了 有 重 要 影 响 的 "Chakrabarti 问 题 "^[10~13].在这个研究中还解决了对 相稳定 性的认识.如图 3 所示,实际材料的开发是以 Fe-Mn 合金中的暗影区为基础成分的,但 Fe-Mn 合 金中这一成分的 相稳定性较差,在低温下将 发生 向 的相变.加入 4 % (质量分数)的 AI,使 相区的形状发生了重大变化,呈上窄 下宽形,低温稳定性变好.这个认识如果没有实 际测定的相图作为依据是很难建立起来的^[14]. 因为人们熟知,AI 是一个铁素体稳定化元素, 而非奥氏体稳定化元素.

2.3 Nd-Fe-B 永磁材料

Nd-Fe-B 永磁材料是 20 世纪 80 年代初研究 成功的新型材料.当时人们对这个合金系相图知 之甚少,只知道 Fe-Nd 二元系的不完善的相图.





memory allog





其中 NdFe₂ 化合物是否存在都不清楚. 与这种材料的开发同步进行的 Nd-Fe-B 系 1 000 相图的研究结果如图 4 所示^[15].研究确定 Fe-Nd 二元系中并不存在 NdFe₂ 化合物,而且首次明确了磁性能最好的合金成分应处于该等温截面中 Nd₂Fe₁₄B、富硼相 F2 和富钕液相 L 所构成的三相区中,即图 4 的靠近 Nd₂Fe₁₄B 的暗影区.这时在基体 Nd₂Fe₁₄B 上分布的富硼相和富钕相有助于矫顽力的提高.

3 新材料开发中相图的地位

3.1 双相纳米晶材料

新材料的设计中在相图的指导下完成成分设 计者也不乏其例.其中,双相纳米晶块状材料的 设计比较典型.失稳分解是可以获得超细组织 的,甚至可以获得纳米量级的组织,这种组织的 形成不受样品尺寸的限制,被认为是制取块状纳



图 4 Nd Fer B 三元相图的 1000 等温截面 Fig. 4 The isothermal section of Nd Fer-B ternary phase diagram at 1000



图 5 Cur Fer Ni 系合金相图的失稳分解 曲面及双相纳米晶材料的设计 Fig. 5 Spinodal curved surface of Cur Fer Ni ternary phase diagram and design of nanocrystalline

materals with two phases

3.2 TiAl 金属间化合物材料

在新材料的开发中,相图发挥重要作用的另一例可举出 TiAl 金属间化合物.这种材料是一种有希望的新的耐热材料,我国的自然科学基金重大项目支持了这一研究.在该材料的研究开发

米晶材料的一种途径^[16].

利用失稳分解制备纳米量级的超细晶组织的 合金应符合如下三个条件:(1)合金高温下能成 为单相组织;(2)在适当的低温能发生失稳分解 转变;(3)分解后的两相的体积分数近乎相等. 显然这样的合金成分的设计必须在精确的相图的 指导之下才能实现^[17,18].

图 5 给出了 Cur Fer Ni 系合金的失稳分解曲面 的透视图.通过失稳分解获得双相纳米晶的成分 设计结果也示于图中.如图中的垂直粗线 ac 所 示,该成分合金符合上述的三个条件.在失稳分 解曲面以上的 a 点温度合金为单相状态,可实现 固溶化处理;在失稳分解曲面以上的 c 点或更低 的温度时效时,可通过失稳分解获得超细组织; 又因为合金成分处于共扼线的中点,分解后两相 的体积分数近乎相等.

为精确地确定失稳分解曲面的位置, 给合金 设计提供可靠的依据, 用 CALPHAD 模式计算了 该系的失稳分解曲面, 结果如图 6 所示^[16].





中,除了需要上述的相图研究的直接支持 外^[19~26],还需要合金化热力学方面的支 持^[27~29].

如图 7 (a) 所示,适合作为 TiAl 化合物材 料的成分的合金(46 at %~48 at %Al)的组织取 决于处理温度在相图中的 T 与 Te 之间的相对位置,可分别获得全片层(Full Lamellar)、双态(Duplex)和近 组织和适宜的 和 $_2$ 相的体积分数.

问题的复杂性在于实际的合金并不是二元 的,除了 Ti 和 Al 之外还经常含有 X₁ (Mn,V, Cr)、X₂ (Nb, Ta, Mo, W) 和 X₃ (Si,C,B,Fe 等),是一种多元合金.上面提到的 T 与 Te 正 是靠合金化来调整的.为了使这样的多元合金能 获得符合要求的组织和相体积分数,不仅需要各 三元系中各元素对 Ta 与 Te 温度影响的实测结 果,而且各元素作用的热力学分析也是非常必要 的. 一种热力学分析认为^[22], X_1 、 X_2 、 X_3 各类 合金元素均可分成 相形成元素和 相形成元 素,可推得某元素 *i* 的 相稳定化参数 ${}^*G_i{}^{(2)}$, ${}^*G_i{}^{(2)} > 0$ 时为 相形成元素, 使T提高; ${}^*G_i{}^{(2)} < 0$ 则为 相形成元素, 使T降低.根据 ${}^*G_i{}^{(2)}$ 可以求出元素 *i* 在 和 相中的分配比 $K_i{}^{(2)'}$, 进而可定量地确定 其对T 等临界温度的影响.

$$K_i^{(2)} = \exp\left[\frac{*G_i^{(2)}}{RT}\right]$$

而在 Ti-Al- *X* 多元系纵截面相图计算方面的 研究,则是作为材料设计方面的最直接的尝 试^[28].



图 7 TiAl 金属间化合物的相图与合金化 Fig. 7 Phase diagram and alloying of TiAl intermetallics

4 结 语

材料的研究与开发离不开相图,而相图的研 究也离不开材料研究的大背景.无论实测相图还 是计算相图都是材料研究的基础,而计算相图又 是作为人工智能的材料设计的重要组成部分.传 统材料的开发与应用对相图的需要是人们早已熟 知了的,而作为材料设计的基础的相图研究,随 着人工智能进入材料领域,其重要性将越来越显 示出来.

参考文献

[1] 李静波,张维敬,李长荣,等. MOCVD 的热力学分析
[A]. 第9届全国相图学术会议论文集 [C]. 北京: 1997.
44.

- [2] 刘玉芹,白克武,沈剑韵等.Ti-C+V-Mo 四元合金阻燃性能 热力学分析 [A].第9届全国相图学术会议论文集 [C]. 北京:1997.32.
- [3] 蒋敏,李俊涛,郝士明.多元合金系平衡相变温度的计算[J].东北大学学报,1997,19:169.
- [4] Yang GJ, Xie L Y, Hu W Y, et al. Effect of Annealing Temperature on Texture of Cold-rolled Ni47Ti44Nb9 Sheet [J]. Transaction Nonferrous Metals Society of China, 1995, 5 (1): 88.
- [5] Yang GJ, Hao S M, Deng J. Effect of Composition on Transformation Characteristic and Shape Memory Effect of Ti-Ni-Nb Alloys [A]. Proc. of the Third Sino-Russian Symposium on Nonferrous Metals [C]. Russia: 1995. 155.
- [6] 杨冠军,郝士明. Ti-Ni-Nb 三元系部分相图的研究 [J]. 东
 北大学学报(自然科学版),1995,16 (4):395.
- [7] Yang GJ, Hao S M. Study on the phase equilibria of the Ti-Ni-Nb ternary system at 900 [J]. J Alloy and Compound, 2000, 297: 226.
- [8] Hao S M, Yang GJ. Study on the Isothermal Section in Phase Diagram of Ti-Ni-Nb System at 700 ~ 900 [A]. RED BOOK [C].

MSI VINITI, 1995. 1372.

- [9] Prryakhina L I, Myasnikova K P, Burnasheva V V, et al. Ternary Intermetallic Compounds in the System Ni-Ti-Nb [J]. Poroshkovaya Metall, 1966, 44 (8): 61.
- [10] 刘兴军,郝士明,孙荣耀. Fee Mar Al 三元相图 1000 和 1100 等温截面的研究 [J]. 金属学报, 1992, 28 (7): 288.
- [11] Liu XJ, Hao S M. Thermodynamic Calculation on the Phase Diagram of Fe-Mrr Al System [J]. CALPHAD, 1993, 17: 79.
- [12] Liu XJ, Hao S M. Phase Equilibria and (bcc) Phase Region Continuity at 1000 in the Fe-Mrr Al System [J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1993, 28 (5): 611.
- [13] 刘兴军,陈辉,郝士明. Fe-Mnr Al 系 1200 和 1300 相平衡
 的研究 [J]. 东北工学院学报, 1993, 14 (3): 249.
- [14] 郝士明,陈辉,刘兴军. Fe-Mar Al 系相图4wt %Al 及8wt % Al 纵截面的研究 [J]. 东北工学院学报,1993,14 (2), 150.
- [15] Hao S M, Xu W. An Isobar-isothermal Phase Diagram of the Nd-Fe-B System at Atmospheric Pressure and 1000 [J]. J. Chinese Rare Earth Society, 1990, 8 (3): 200.
- [16] Hao S M, Qin G W, Hao X J. Thermodynamic Analysis Of The Miscibility Gap In Cur Fe-Ni System [A]. Proc International Workshop of Korear-Japan-China on Materials [C]. Cheung-Ju, Korea, 2001. 55.
- [17] Hao XJ, Li H X, Zhao Getal. Effect of Prior Deformation on Aging Process in a Cur 30Ni-25Fe Spinodal Alloy [J]. J. Mater. Sci. Technol., 1999, 15 (6): 519.
- [18] Qin G W, Zhao G, Jiang M etal. The Isothermal Sections of the Cur Ni- Fe Ternary System at 600, 800, 1000 and 1050 [J]. Z. Metallkd, 2000, 91: 5.

- [19] Li J T, Hao S M. (2) / Phase Equilibria in Ti-Al-C and Ti-Al-B Ternary Systems [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1997, 7 (2): 63.
- [20] Ding J J , Zhao G, Hao S M. Phase Equilibria of 2 () / in Ti-Al-Nb Ternary System [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1997, 7 (4): 20.
- [21] 李俊涛,郝士明. Ti-Al-Si 三元系中 (2) / 相平衡的 研究 [J]. 金属学报, 1996, 32 (11): 1145.
- [22] 丁进军,赵刚,郝士明. Ti-Al-Cr 三元系 (2) / 相平衡 的研究 [J]. 金属学报, 1998, 34 (2): 171.
- [23] Liu XJ, Hao S M. Microstructure and Mechanical Properties of (
 +) -based TiAl Alloys Containing Vanadium and Niobium [J].
 Z. Metallkd, 1998, 89 (8): 562.
- [24] Li J T, Zong Y P, Hao S M. Hfects of Alloy Elements (C, B, Fe, Si) on the Ti-Al Binary Phase Diagram [J]. J. Materials Science & Technology, 1999, 15 (1): 58.
- [25] Li J T, Hao S M. (2) / Phase Equilibria in Ti-Al-C and Ti-Al-B Ternary Systems [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1997, 7: 263.
- [26] Ding J J , Zhao G, Hao S M. Phase Equilibria of 2 () / in Ti-Al-Nb Ternary System [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China , 1997, 7: 420.
- [27] 蒋敏,李俊涛,郝士明. Ti-Al-Nb 系 / 相平衡的热力学计 算 [J]. 材料研究学报,1998,12 (5):478.
- [28] 李俊涛,蒋敏,郝士明.多元系中亚稳态边二元系相互作用参数的确定 [J].东北大学学报,1998,19 (1):1.
- [29] 李俊涛,蒋敏,郝士明等. Ti-Al-Nb 三元系中 / 及 / 相平衡的热力学计算 [J]. 金属学报,2001,37 (10): 1054.