

# FCC, BCC 和 HCP 结构两相合金中置换型元素 理想分配比和分配系数及晶胞比的确定\*

彭志方 任遥遥

(武汉大学动力与机械学院, 武汉 430072)

**摘 要** 从原子分数及晶胞原子数的角度导出 FCC, BCC 及 HCP 结构两相合金中元素分配比和分配系数. 通过对上述 3 种典型合金相结构的 9 种组合计算发现, 任意两相之间存在一致的元素分配比和元素分配系数; 两相各自的晶胞数及其比值与合金及其组成相成分之间存在特征关系; 采用合金元素分配系数法算得的合金相成分与其观测值或采用统计回归法算得的相应值吻合程度较好.

**关键词** 元素理想分配比, 元素理想分配系数, 晶胞比, 典型晶体结构, 两相合金

中图法分类号 TG115.313

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)05-0472-05

## DETERMINATION OF IDEAL PARTITIONING-RATIOS AND-PARAMETERS OF SUBSTITUTIONAL ELEMENTS AND LATTICE CELL NUMBER OF TWO-PHASE ALLOYS WITH FCC, BCC AND HCP STRUCTURES

PENG Zhifang, REN Yaoyao

College of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072

Correspondent: PENG Zhifang, professor, Tel: (027)87885470, Fax: (027)87884496,

E-mail: zfpeng@public.wh.hb.cn

Manuscript received 2000-09-27, in revised form 2001-01-08

**ABSTRACT** Ideal partitioning-ratios and-parameters of substitutional elements in two-phase alloys with FCC, BCC and HCP structures are derived in terms of atomic fraction and lattice cell number. Through the calculation on the basis of nine possible combinations of the three typical crystal structures it is found that the partitioning ratios and the partitioning parameters between any two phases are identical, and a characteristic correlation exists between the lattice cell numbers of two phases and the atomic fraction of the alloy and the two phases. The observed (or analyzed) values given in literature are well consistent with the calculated values by using the present element partitioning ratio or partitioning parameter method.

**KEY WORDS** ideal partitioning ratio, ideal partitioning parameter, lattice cell number ratio, typical crystal structure, two-phase alloy

两相固溶体合金以及含有序结构析出相的超合金均属多元系合金. 由于多组元之间物理化学关系以及相图的复杂性, 为了获得合金成分与相成分的关系, 通常对大量合金进行相成分测定, 然后对实测数据进行统计回归或采用相计算 (PHACOMP) 方法<sup>[1-7]</sup> 以获得合金中各元素

对相成分的分配关系. 这些方法实际上是理论与经验的结合. 为了获得两相合金中元素的理论分配关系, 本文以合金元素的原子分数以及结构晶胞数为基础, 导出元素在两相中的理想分配比和分配系数的表达式, 观察晶体结构变化时这种分配关系的特征, 以及两相晶胞数及其比值与原子分数的关系.

### 1 合金元素理想分配比及分配系数

为了从理论上弄清合金与组成相之间元素的分配关系, 先以均具有面心立方结构的基体相  $\alpha$  和析出相  $\beta$  为

\* 教育部高等院校骨干教师资助项目

收到初稿日期: 2000-09-27, 收到修改稿日期: 2001-01-08

作者简介: 彭志方, 男, 1954 年生, 教授, 硕士

例, 用相结构中单位晶胞 (unit cell) 内各元素原子所占比例来描述相成分. 由此得到的相成分概念是, 在纯  $\alpha$  相或纯  $\beta$  相的一个晶胞中, 每一种元素在组成晶胞的 4 个原子中所占比例.

以原子分数 (%) 为计算单位, 如果在每 100 个原子中, 共有  $N$  个  $i$  元素的原子, 其中, 分配给  $\beta$  相的该元素的原子个数为  $N_\beta$ , 则分配给  $\alpha$  相的该元素的原子个数  $N_\alpha = N - N_\beta$ , 其比值 ( $N_\alpha/N_\beta$ ) 即为  $i$  元素在两相间的分配比, 用  $R_i$  表示. 设  $n_\beta$  为每 100 个原子组成的 25 个晶胞中  $\beta$  相所占有的晶胞数, 则其中基体相  $\alpha$  的晶胞数  $n_\alpha = 25 - n_\beta$ ; 又设  $X_\beta$  为每一个  $\beta$  晶胞中  $i$  元素所占有的原子数,  $C, C_\alpha$  和  $C_\beta$  分别为合金和  $\alpha$  及  $\beta$  相中组元  $i$  的原子分数 (%), 则有

$$R_i = \frac{N_\beta}{N_\alpha} = \frac{n_\beta X_\beta}{N - n_\beta X_\beta} = \frac{n_\beta(4C_\beta)}{100C - n_\beta(4C_\beta)} = \frac{n_\beta C_\beta}{25C - n_\beta C_\beta} \quad (1)$$

由

$$C_\alpha = \frac{X_\alpha}{4} = \frac{N_\alpha}{4(25 - n_\beta)} = \frac{100C - N_\beta}{4(25 - n_\beta)} = \frac{100C - n_\beta X_\beta}{4(25 - n_\beta)} = \frac{25C - n_\beta C_\beta}{25 - n_\beta} \quad (2)$$

得

$$n_\beta = \frac{25(C - C_\alpha)}{C_\beta - C_\alpha} \quad (3)$$

将式 (3) 代入式 (1) 后, 得

$$R_i = \frac{C - C_\alpha}{C_\beta - C} \cdot \frac{C_\beta}{C_\alpha} \quad (4)$$

可以看到, 元素分配比为成分比乘上一个系数, 该系数即为相图中的反向杠杆比. 对于多元合金系,  $\alpha$  相和  $\beta$  相中  $i$  元素的原子分数 ( $(C_\alpha)_i, (C_\beta)_i$ ) 可分别用下式求得

$$(C_\alpha)_i = \frac{C_i}{(1 + R_i) \cdot \sum_i (C_i / (1 + R_i))} \quad (5)$$

$$(C_\beta)_i = \frac{R_i \cdot C_i}{(1 + R_i) \cdot \sum_i (R_i \cdot C_i / (1 + R_i))} \quad (6)$$

如果分别令

$$(P_\alpha)_i = \frac{1}{1 + R_i} \quad (7)$$

$$(P_\beta)_i = \frac{R_i}{1 + R_i} \quad (8)$$

则有

$$(C_\alpha)_i = \frac{(P_\alpha)_i C_i}{\sum_i (P_\alpha)_i C_i} \quad (9)$$

和

$$(C_\beta)_i = \frac{(P_\beta)_i C_i}{\sum_i (P_\beta)_i C_i} \quad (10)$$

$(P_\alpha)_i$  和  $(P_\beta)_i$  可称为合金元素分配系数, 可以证明  $(P_\alpha)_i + (P_\beta)_i = 1$ .

表 1 列出了一些 Ni 基合金的成分 [8-13]. 表 2 列出了与之相对应的  $\gamma$  和  $\gamma'$  相成分的观测值和使用式 (4) — (6) 或 (7) — (10) 所得  $\gamma$  和  $\gamma'$  相成分的计算值. 可见观测值与计算值接近. 这里未将根据各文献提供的合金成分及两相成分算得的分配比和分配系数列出, 但应指出, 不同合金的元素分配比和分配系数是不同的.

用相同方法分别对 FCC, BCC 和 HCP 结构的其余 8 种组合进行计算, 所得两相间元素分配比和分配系数与上述结果完全相同, 见表 3. 计算表明两相多元合金置换型元素分配比和分配系数不随两相的晶体结构而变.

从上述计算过程可以看出, 各相晶体结构的晶胞数与合金及其组成相的原子分数直接有关. 以下分析在上述 3 种典型晶体结构的 9 种组合条件下, 两相晶胞数及其比值与合金及其组成相原子分数的关系.

表 1 引自不同文献的一些高温合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of some superalloys cited from published literatures

Alloy	(atomic fraction, %)									
	Ni	Co	Cr	Mo	W	Ti	Al	Ta	Hf	Re
CMSX-2 <sup>[8]</sup>	67.44	5.03	10.30	-	2.57	1.37	12.48	0.77	-	-
CMSX-3 <sup>[9]</sup>	67.90	4.70	9.10	0.30	2.60	1.10	12.40	1.90	0.03	-
CMSX-4 <sup>[10]</sup>	62.90	10.30	7.60	0.40	2.00	1.30	12.50	2.00	-	1.00
SRR99 <sup>[11]</sup>	66.70	5.00	9.60	-	3.00	2.80	12.00	0.90	-	-
SC83 <sup>[12]</sup>	72.98	-	7.36	3.00	2.60	-	11.48	2.58	-	-
UDIMET700-Co16 <sup>[13]</sup>	52.63	16.06	15.85	2.96	-	4.16	8.34	-	-	-
UDIMET700-Co12	56.70	12.00	15.85	2.96	-	4.15	8.34	-	-	-
UDIMET700-Co8	60.73	8.02	15.83	2.90	-	4.11	8.41	-	-	-
UDIMET700-Co4	64.76	4.06	15.94	2.81	-	4.10	8.33	-	-	-
UDIMET700-Co0	68.72	-	16.05	2.90	-	4.08	8.25	-	-	-

表 2 表 1 所列不同 Ni 基合金  $\gamma$  和  $\gamma'$  相成分的观测值 (Obs.) 和使用元素分配比的计算值 (Cal.)  
 Table 2 Observed and calculated values of  $\gamma$  and  $\gamma'$  phase compositions of the superalloys listed in Table 1

Alloy	Phase	(atomic fraction,%)																	
		Ni		Co		Cr		Mo		W		Ti		Al		Ta		Re	
		Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.	Obs.	Cal.
CMSX-2 <sup>[8]</sup>	$\gamma$	59.6	59.6	8.60	8.60	25.5	25.4	-	-	2.50	2.50	0.60	0.60	3.10	3.10	0.08	0.09	-	-
	$\gamma'$	70.8	70.8	3.50	3.50	3.80	3.80	-	-	2.60	2.60	1.70	1.70	16.5	16.5	1.10	1.06	-	-
CMSX-3 <sup>[9]</sup>	$\gamma$	62.5	60.9	7.40	7.66	21.6	22.0	0.50	0.48	3.00	3.73	0.50	0.66	4.40	4.46	0.04	0.05	-	-
	$\gamma'$	70.6	71.5	3.20	3.14	2.30	2.27	0.20	0.20	2.30	2.01	1.60	1.33	16.7	16.5	3.10	2.88	-	-
CMSX-4 <sup>[10]</sup>	$\gamma$	51.6	52.1	18.4	19.9	19.8	17.4	0.70	0.82	2.70	3.31	0.30	0.25	3.50	3.28	0.30	0.31	2.70	2.55
	$\gamma'$	68.8	68.4	5.60	5.36	2.40	2.55	0.20	0.18	1.50	1.32	1.70	1.84	16.7	17.2	2.90	2.87	0.20	0.21
SRR99 <sup>[11]</sup>	$\gamma$	62.3	62.9	7.39	7.29	17.2	16.9	-	-	3.68	3.63	1.65	1.46	7.27	7.17	0.49	0.49	-	-
	$\gamma'$	70.9	70.2	2.80	2.83	2.60	2.63	-	-	2.37	2.40	3.67	4.07	16.3	16.5	1.27	1.29	-	-
SC83 <sup>[12]</sup>	$\gamma$	69.5	70.0	-	-	13.9	13.7	5.40	5.32	3.56	3.50	-	-	6.60	6.54	0.95	0.89	-	-
	$\gamma'$	75.7	75.3	-	-	2.26	2.28	1.14	1.15	1.86	1.89	-	-	15.3	15.4	3.73	3.93	-	-
UDIMET700-Co16 <sup>[13]</sup>	$\gamma$	38.8	38.9	23.6	23.6	27.1	27.1	4.43	4.41	-	-	1.39	1.39	4.50	4.50	-	-	-	-
	$\gamma'$	68.3	68.2	7.45	7.45	2.92	2.92	1.30	1.30	-	-	7.30	7.32	12.7	12.7	-	-	-	-
UDIMET700-Co12	$\gamma$	44.3	44.4	17.7	17.8	27.4	27.4	4.41	4.40	-	-	1.27	1.26	4.70	4.67	-	-	-	-
	$\gamma'$	70.5	70.3	5.53	5.52	2.93	2.93	1.35	1.35	-	-	7.31	7.38	12.3	12.4	-	-	-	-
UDIMET700-Co8	$\gamma$	50.0	49.9	12.0	11.9	27.8	27.9	4.44	4.48	-	-	1.17	1.17	4.48	4.51	-	-	-	-
	$\gamma'$	72.1	72.2	3.77	3.81	2.92	2.90	1.23	1.22	-	-	7.29	7.24	12.6	12.5	-	-	-	-
UDIMET700-Co4	$\gamma$	55.6	55.7	6.06	6.06	27.7	27.7	4.26	4.26	-	-	1.22	1.22	5.07	5.06	-	-	-	-
	$\gamma'$	74.7	74.5	1.85	1.85	2.93	2.93	1.21	1.21	-	-	7.29	7.29	11.9	11.9	-	-	-	-
UDIMET700-Co0	$\gamma$	62.2	62.5	-	-	27.7	27.5	4.38	4.30	-	-	1.37	1.34	4.29	4.22	-	-	-	-
	$\gamma'$	76.0	75.6	-	-	3.03	3.04	1.30	1.33	-	-	7.02	7.16	12.5	12.7	-	-	-	-

表 3 两相合金置换元素分配比 ( $R_i$ )、元素分配系数 ( $P_\alpha, P_\beta$ )、晶胞数 ( $n_\alpha, n_\beta$ ) 和晶胞数比值 ( $n_\beta/n_\alpha$ )

Table 3 Partitioning ratio ( $R_i$ ) and partitioning coefficients ( $P_\alpha, P_\beta$ ) of substitutional elements, lattice cell number ( $n_\alpha, n_\beta$ ) and lattice cell numbers' ratio ( $n_\beta/n_\alpha$ ) for two-phase alloys

Lattice type of $\alpha$ and $\beta$ phases	$R_i$	$P_\alpha$	$P_\beta$	$n_\alpha$	$n_\beta$	$\frac{n_\beta}{n_\alpha}$
FCC-FCC	$\frac{C-C_\alpha}{C_\beta-C} \cdot \frac{C_\beta}{C_\alpha}$	$\frac{1}{1+R_i}$	$\frac{R_i}{1+R_i}$	$\frac{25(C_\beta-C)}{C_\beta-C_\alpha}$	$\frac{25(C-C_\alpha)}{C_\beta-C_\alpha}$	$\frac{C-C_\alpha}{C_\beta-C}$
BCC-FCC				$\frac{50(C_\beta-C)}{C_\beta-C_\alpha}$		$\frac{C-C_\alpha}{2(C_\beta-C)}$
HCP-FCC				$\frac{50(C_\beta-C)}{3(C_\beta-C_\alpha)}$		$\frac{3(C-C_\alpha)}{2(C_\beta-C)}$
FCC-BCC				$\frac{25(C_\beta-C)}{C_\beta-C_\alpha}$	$\frac{50(C-C_\alpha)}{C_\beta-C_\alpha}$	$\frac{2(C-C_\alpha)}{C_\beta-C}$
BCC-BCC				$\frac{50(C_\beta-C)}{C_\beta-C_\alpha}$		$\frac{C-C_\alpha}{C_\beta-C}$
HCP-BCC				$\frac{50(C_\beta-C)}{3(C_\beta-C_\alpha)}$		$\frac{3(C-C_\alpha)}{C_\beta-C}$
FCC-HCP				$\frac{25(C_\beta-C)}{C_\beta-C_\alpha}$	$\frac{50(C-C_\alpha)}{3(C_\beta-C_\alpha)}$	$\frac{2(C-C_\alpha)}{3(C_\beta-C)}$
BCC-HCP				$\frac{50(C_\beta-C)}{C_\beta-C_\alpha}$		$\frac{C-C_\alpha}{3(C_\beta-C)}$
HCP-HCP				$\frac{50(C_\beta-C)}{3(C_\beta-C_\alpha)}$		$\frac{C-C_\alpha}{C_\beta-C}$

## 2 两相晶胞比与成分及共格错配度的关系

所谓 9 种组合指的是, 当具有某一种晶体结构的相为基体相时, 其析出相或与之平衡的另一相的晶体结构可能有 3 种, 于是 3 种典型晶体结构的两相之间的组合方式共有 9 种. 按原子分数进行计算, 在每 100 个原子中, 如果属于某一相的原子数增加, 则属于另一相的原子数相应减少, 两相的晶胞数也彼此随各相原子数的增减而变化. 设: 在每 100 个原子的体系中,  $n_\alpha$  和  $n_\beta$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$  相的晶胞数,  $Y_\alpha$  和  $Y_\beta$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$  相的晶胞原子数,  $n_a^\alpha$  和  $n_a^\beta$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$  相单位晶胞的标准原子数 (对于 BCC, FCC 和 HCP 结构分别为 2, 4 和 6), 则有  $Y_\alpha = n_\alpha n_a^\alpha$ ,  $Y_\beta = n_\beta n_a^\beta$ , 并且分别有

$$n_\alpha = \frac{100 - Y_\beta}{n_a^\alpha} \quad (11)$$

$$n_\beta = \frac{100 - Y_\alpha}{n_a^\beta} \quad (12)$$

如果所讨论的体系中共有  $n$  个晶胞, 则有

$$n = n_\alpha + n_\beta = \frac{100(n_a^\alpha + n_a^\beta) - (n_a^\alpha)^2 n_\alpha - (n_a^\beta)^2 n_\beta}{n_a^\alpha n_a^\beta} \quad (13)$$

由此, 可以导出  $n_\alpha$  与  $n_\beta$  的关系

$$n_\alpha = \frac{100(n_a^\alpha + n_a^\beta) - [n_a^\alpha n_a^\beta + (n_a^\beta)^2] n_\beta}{n_a^\alpha n_a^\beta + (n_a^\alpha)^2} \quad (14)$$

对上述 3 种典型晶体结构的任意两种相组合代入具体数值验算, 可以证明均符合上述关系.

使用式 (2) 和 (3) 所表示的方法, 对于任意结构的两相  $\alpha$  和  $\beta$ , 均可求出各相晶胞数与合金及组成相原子分数的关系, 如表 3 所示. 假如  $\alpha$  是基体相,  $\beta$  是析出相或与基体相平衡的第二相, 由表 3 可以看出, 同种结构的基体相和同种结构的第二相的原子分数晶胞数与原子分数的关系分别为定值; 各相晶胞数与合金及组成相原子分数呈分式关系 (与相图上杠杆定律相似), 对于不同晶体结构的两相, 它们的晶胞数与成分的关系仅为系数的差别; 两相晶胞比与两相相对量比值相似, 其差异反映在其系数为两相标准晶胞原子数的比值.

此外, 如果知道两相的点阵常数, 根据两相晶胞比也可以算出两相的体积比和体积分数; 对于二元系, 如果通过其它方法能够获得两相的体积比, 则可通过上述关系反推出两相的点阵常数比, 如果该两相共格, 则可以估算两相界面上的共格错配度, 判断错配度的符号, 对错配度的一般公式演变, 有

$$\delta = \frac{2(a_\beta - a_\alpha)}{a_\alpha + a_\beta} = \frac{2(a_\beta/a_\alpha - 1)}{a_\beta/a_\alpha + 1} =$$

$$2 \left[ \left( \frac{n_\alpha}{n_\beta} \cdot \frac{V_\beta}{V_\alpha} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] / \left[ \left( \frac{n_\alpha}{n_\beta} \cdot \frac{V_\beta}{V_\alpha} \right)^{\frac{1}{3}} + 1 \right] \quad (15)$$

显然, 如果知道两相大致的体积比, 再根据合金及组成相的成分 (表 3) 算出两相晶胞数的比值, 就可以判断合金共格错配度的符号 ( $\delta > 0$  为正错配,  $\delta < 0$  为负错配) 了. 对于二元以上的多元合金系, 由于多组元影响比较复杂, 所以须首先对每两种组元间的组合进行上述计算, 然后评估各种组合对错配度的影响, 通过编制计算机程序可以方便地实现这一点.

## 3 结论

(1) 在多元合金中, 具有 FCC, BCC 和 HCP 结构的任一两相 ( $\alpha, \beta$ ) 组合, 其置换型元素的理想分配比为

$$R_i = \frac{C - C_\alpha}{C_\beta - C} \cdot \frac{C_\beta}{C_\alpha}$$

式中,  $C, C_\alpha$  和  $C_\beta$  分别为合金和  $\alpha$  及  $\beta$  相中组元  $i$  的原子分数 (%); 两相中合金元素分配系数分别为

$$(P_\alpha)_i = \frac{1}{1 + R_i}, \quad (P_\beta)_i = \frac{R_i}{1 + R_i}$$

(2) 在每 100 个原子的体系中, 晶胞数 ( $n$ ) 与  $\alpha$  相和  $\beta$  相的晶胞数 ( $n_\alpha, n_\beta$ ) 有如下关系

$$n = n_\alpha + n_\beta = \frac{100(n_a^\alpha + n_a^\beta) - (n_a^\alpha)^2 n_\alpha - (n_a^\beta)^2 n_\beta}{n_a^\alpha n_a^\beta}$$

式中,  $n_a^\alpha$  和  $n_a^\beta$  分别为  $\alpha$  相和  $\beta$  相单位晶胞的标准原子数. 由此, 可得  $n_\alpha$  与  $n_\beta$  的关系

$$n_\alpha = \frac{100(n_a^\alpha + n_a^\beta) - [n_a^\alpha n_a^\beta + (n_a^\beta)^2] n_\beta}{n_a^\alpha n_a^\beta + (n_a^\alpha)^2}$$

(3) 同种结构的基体相 ( $\alpha$ ) 和同种结构的第二相 ( $\beta$ ) 的晶胞数 ( $n_\alpha, n_\beta$ ) 与元素原子分数 ( $C, C_\alpha$  和  $C_\beta$ ) 的关系分别为定值.

(4) 不同结构两相的晶胞比值系数即为两相标准晶胞原子数的比值.

(5) 根据已知合金及其相成分算得两相晶胞比, 并根据两相体积比可以估算两共格相的错配度.

## 参考文献

- [1] Dreshfield R L. *Metall Trans*, 1971; 2: 1341
- [2] Dreshfield R L. *Metall Trans*, 1974; 5: 71
- [3] Watanabe R, Kuno T. *J Iron Steel Inst Jpn*, 1975; 61: 2274  
(渡边力藏, 九重常男, 铁と钢, 1975; 61: 2274)
- [4] Harada H, Yamazaki M. *J Iron Steel Inst Jpn*, 1979; 65: 1059  
(原田広史, 山崎道夫, 铁と钢, 1979; 65: 1059)

- [5] Harada H, Yamazaki M, Koizumi Y, Sakuma N, Furuya N, Kamiya H. *High Temperature Alloys for Gas Turbines 1982*. Liege, Belgium, D Reidel Publishing Co, 1982: 721
- [6] Harada H, Ohno K, Yamagata T, Yokokawa T, Yamazaki M. In: Reichman S, Duhl D N, Maurer G, Antolovich S, Lund C eds, *Superalloys 1988*, Warrendale, PA: AIME, 1988; 733
- [7] Woo C S, Kim H T, Chun S S, Choi J. *Scr Metall Mater*, 1993; 29: 1085
- [8] Blavette D, Bostel A. *Acta Metall*, 1984; 32: 811
- [9] Pollock T M, Argon A S. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 1859
- [10] Glatzel U. Glatzel U, *Microstructure and Internal Strains of Undeformed and Creep Deformed Samples of a Nickel-Base Superalloy*. Berlin: Verlag Dr Koster, 1994: 10
- [11] Schmidt R, Feller-Kniepmeier M. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1919
- [12] Svetlov I L, Golovko B A, Epishin A I, Abalakin N P. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1353
- [13] Harf F H. *Metall Trans*, 1985; 16A: 993