

多相合金组成相结构体积分数及相含量之间关系的测算*

刘 艳 彭志方

(武汉大学动力与机械学院, 武汉 430072)

摘 要 导出了多相合金组成相结构体积分数以及用成分的原子分数与质量分数求得的相含量之间的关系. 结果表明, 组成相结构体积分数是由质量分数算得的相含量和相密度的函数, 尽管用原子分数与用质量分数求得的合金相含量以及与该相的结构体积分数可能在数值上相差甚小, 但它们数值来源的物理量不同, 其间有定量关系, 并可在一定条件下反映出其各自的特征.

关键词 合金相结构体积分数, 相含量, 相密度, 定量关系

中图法分类号 TG111.5

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2003)01-022-05

ESTIMATION OF STRUCTURAL VOLUME FRACTION OF PHASES AND RELATIONSHIP BETWEEN PHASE AMOUNTS IN MULTI-PHASE ALLOYS

LIU Yan, PENG Zhifang

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

Correspondent: PENG Zhifang, professor, Tel: (027)87647664, Fax: (027)87885470,

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

Manuscript received 2002-02-26, in revised form 2002-05-27

ABSTRACT Formulae for the structural volume fraction of phases and the quantitative relationship between the phase amounts obtained respectively by calculations in atomic fraction and in mass fraction of elements are derived for multi-phase alloys. It is shown from the results that the structural volume fraction of phases is a function of their amount and density. Although the discrepancy between the structural volume fraction and the amount fraction of the phases investigated is minor, their data sources are different in physical sense and might show their individual characteristics in a certain condition.

KEY WORDS structural volume fraction of phase, phase amount, phase density, quantitative relationship

用定量金相法可以测得多相合金的相含量或估算其体积分数, 根据合金及相成分(原子分数或质量分数), 借助杠杆定律也可以方便地测算合金相含量. 在许多文献中, 特别在涉及高温合金析出相 γ' 含量的文献中, 有的提到用定量金相法(截线法^[1,2]和面积法^[3,4]等)测算 γ' 相的体积分数(volume fraction of γ' phase); 有的将杠杆定律和合金及相成分(原子分数或质量分数)计算出的 γ' 相含量称之为 γ' 相的体积分数^[5-9]. 采用前一种方法估算 γ' 相的体积分数需要在 SEM 或 TEM 下拍摄大量可供相尺寸测量的显微组织照片, 然后进行定量金相测定, 通常利用被测相的线尺寸或面尺寸来估算其体积; 而采用后一种方法所得结果显然不是 γ' 相的真实体积

分数, 因为合金相的真实体积分数应与相尺寸有关, 但在合金相图上并未反映出相尺寸因素. 为了避免直接用成分的质量分数或原子分数及杠杆定律算得的相含量分数与相体积分数在概念上的混淆, 本文建立一种与上述含量分数有关的结构体积分数(structural volume fraction of phases)的算法; 此外, 由于尚未见关于原子分数和质量分数算得的相含量之间关系的研究报道, 因此对上述问题的研究无疑有助于科学、合理的相分析工作.

1 合金相的结构体积分数

利用杠杆定律并根据合金及其组成相中元素的质量分数可以求出各相的相对含量 W_i , (单位: g/g, 其值等于每 1g 合金中该相所占质量数), 而各相的结构体积还应与对应相的密度有关. 以三相合金为例, 各相的结构体积分数 V_1, V_2 和 V_3 , (单位: cm^3/cm^3 , 其值等于每 1 cm^3 合金中该相所占体积数) 分别为:

* 收到初稿日期: 2002-02-26, 收到修改稿日期: 2002-05-27

作者简介: 刘 艳, 女, 1976 年生, 博士生

$$V_1 = \frac{\frac{W_1}{\rho_1}}{\frac{W_1}{\rho_1} + \frac{W_2}{\rho_2} + \frac{W_3}{\rho_3}} = \frac{W_1 \rho_2 \rho_3}{W_1 \rho_2 \rho_3 + W_2 \rho_1 \rho_3 + W_3 \rho_1 \rho_2} \quad (1)$$

$$V_2 = \frac{\frac{W_2}{\rho_2}}{\frac{W_1}{\rho_1} + \frac{W_2}{\rho_2} + \frac{W_3}{\rho_3}} = \frac{W_2 \rho_1 \rho_3}{W_1 \rho_2 \rho_3 + W_2 \rho_1 \rho_3 + W_3 \rho_1 \rho_2} \quad (2)$$

$$V_3 = 1 - (V_1 + V_2) \quad (3)$$

式中, W_1, W_2 和 W_3 分别为相 1, 2 和 3 的含量(由杠杆定律和合金及其相成分的质量分数算得或由化学分析所得相的质量含量), ρ_1, ρ_2 和 ρ_3 分别为相 1, 2 和 3 的密度 (g/cm^3). 将上式推广, 设合金中有 n 种相, 其中相 i 的含量(由质量分数算得)为 W_i , 相密度为 $\rho_i, i=1, 2, \dots, n$; 则相 i 的结构体积分数 V_i 满足下式:

$$V_i = W_i \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \rho_j / \sum_{j=1}^n W_j \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \rho_k \quad (4)$$

式中, $i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, n; k=1, 2, \dots, n$.

根据密度的基本定义, 可将相 i 的密度 (ρ_i) 表示为:

$$\rho_i = \frac{W_{i-\text{cell}}^{\text{at}}}{V_{i-\text{cell}}} = \frac{N_{i-\text{cell}}^{\text{at}} \cdot \sum_{M=1}^L (X_{i-M} \cdot M_M) / N_A}{V_{i-\text{cell}}} \quad (5)$$

对于立方晶系有:

$$\rho_i = \frac{W_{i-\text{cell}}^{\text{at}}}{V_{i-\text{cell}}} = \frac{N_{i-\text{cell}}^{\text{at}} \cdot \sum_{M=1}^L (X_{i-M} \cdot M_M) / N_A}{a_i^3} \quad (6)$$

式中, $W_{i-\text{cell}}^{\text{at}}$ 和 $V_{i-\text{cell}}$, 分别为相 i 的一个晶胞内所含各元素的原子质量之和 (g) 和一个晶胞的体积 (cm^3); 假设相 i 的一个晶胞由 L 种元素构成, X_{i-M} 为相 i 中第 M 种元素的原子分数 (%) ($M=1, 2, \dots, L$), M_M 为第 M 种元素的原子量; $N_{i-\text{cell}}^{\text{at}}$ 为相 i 一个晶胞内的实际原子数; a_i 为该相的点阵常数 (cm); N_A 为 Avogadro 常数. 至此, 可以看出所谓“结构体积分数”是因为该体积分数与被分析相的晶体结构因素直接有关, 即与组成晶胞的原子种类和数目以及晶格点阵常数直接有关.

以热处理态镍基单晶高温合金 CMSX-11B^[5] 和 CMSX-4^[6,10] 为例, 将上式算得的有序结构析出相 γ' 的结构体积分数 $V_{\gamma'}$ (视均匀化热处理后面心立方有序结构 γ' 相单位晶胞原子数处于理想状态) 与用杠杆定律算得的该相含量 $W_{\gamma'}$ 和 $F_{\gamma'}$ (合金及其相成分分别为质量分数和原子分数时算得的 γ' 相含量) 进行比较, 其结果如表 1 所示. 可以看到, 它们在数值上十分接近.

表 1 CMSX-11B^[5] 和 CMSX-4^[6,10] 合金 γ' 相的结构体积分数 $V_{\gamma'}$ 和由杠杆定律算得的该相含量 $F_{\gamma'}$ (用原子分数算得) 和 $W_{\gamma'}$ (用质量分数算得)

Table 1 Structural volume fraction ($V_{\gamma'}$) and amounts of γ' phase ($F_{\gamma'}$ and $W_{\gamma'}$ are calculated by lever rule in atomic- and mass-fraction, respectively) in superalloys CMSX-11B and CMSX-4

Alloy	$Q_{\gamma'}$, %*	$V_{\gamma'}$, %	$F_{\gamma'}$, %	$W_{\gamma'}$, %
CMSX-11B	67	65.64	65.47	65.15
CMSX-4	68±2	68.38	67.30	67.61

* $Q_{\gamma'}$ was indicated in the corresponding literature as the “volume fraction” obtained by using lever rule, among which the datum for CMSX-11B is 67%. This value shows a deviation of less than 3% from the data ($V_{\gamma'}$, $F_{\gamma'}$ and $W_{\gamma'}$) calculated by the present paper

使用相密度计算相体积分数的意义还在于, 在测算多相合金经高温蠕变或高能粒子轰击产生大量空位, 合金相晶胞中的实际原子数已不再是理想原子数或晶格点阵常数发生变化时, 可以了解相密度的改变对该相结构体积分数的影响. 文献 [11] 在对镍基单晶合金 CMSX-2 高温持久拉伸断裂试样枝晶典型区域 γ' 相含量的分布进行研究时, 获得区域 γ' 相密度的变化对 γ' 相结构体积分数变化率的影响, 并可以观察到该变化率随着试验温度的增高而增大.

2 “用原子分数求相含量”与“用质量分数求相含量”之间的关系

由于合金相的结构体积分数与用元素质量分数求得的相含量及相密度有关, 因此它也是元素原子分数求得的相含量及相密度的函数. 通常, 元素的原子分数与其质量分数可以直接换算, 但经两种途径求得的相含量在数值上有什么定量关系尚不清楚. 为了获得这一关系, 推导如下.

为简便起见, 以下以两相 (相 1 和相 2) 合金为例进行推导. 设合金含六种元素 Al, Ti, Cr, Co, Ni, Mo (这不会影响推导的一般性), 合金中各化学元素的原子分数分别为: $X_{\text{Al}}, X_{\text{Ti}}, X_{\text{Cr}}, X_{\text{Co}}, X_{\text{Ni}}, X_{\text{Mo}}$; 相 1 的各元素原子分数分别为 $X_{1-\text{Al}}, X_{1-\text{Ti}}, X_{1-\text{Cr}}, X_{1-\text{Co}}, X_{1-\text{Ni}}, X_{1-\text{Mo}}$; 相 2 的各元素原子分数分别为 $X_{2-\text{Al}}, X_{2-\text{Ti}}, X_{2-\text{Cr}}, X_{2-\text{Co}}, X_{2-\text{Ni}}, X_{2-\text{Mo}}$.

元素 Al, Ti, Cr, Co, Ni, Mo 的原子量分别用 $M_{\text{Al}}, M_{\text{Ti}}, M_{\text{Cr}}, M_{\text{Co}}, M_{\text{Ni}}$ 和 M_{Mo} 表示. 记 $K = X_{\text{Al}} \times M_{\text{Al}} + X_{\text{Ti}} \times M_{\text{Ti}} + X_{\text{Cr}} \cdot M_{\text{Cr}} + X_{\text{Co}} \cdot M_{\text{Co}} + X_{\text{Ni}} \times M_{\text{Ni}} + X_{\text{Mo}} \times M_{\text{Mo}}$; $K_1 = X_{1-\text{Al}} \times M_{\text{Al}} + X_{1-\text{Ti}} \times M_{\text{Ti}} + X_{1-\text{Cr}} \times M_{\text{Cr}} + X_{1-\text{Co}} \times M_{\text{Co}} + X_{1-\text{Ni}} \times M_{\text{Ni}} + X_{1-\text{Mo}} \times M_{\text{Mo}}$; $K_2 = X_{2-\text{Al}} \times M_{\text{Al}} + X_{2-\text{Ti}} \times M_{\text{Ti}} + X_{2-\text{Cr}} \times M_{\text{Cr}} + X_{2-\text{Co}} \times M_{\text{Co}} + X_{2-\text{Ni}} \times M_{\text{Ni}} + X_{2-\text{Mo}} \times M_{\text{Mo}}$; 则合金中各元素的质

量分数分别为: $X_{Al} \times M_{Al}/K, X_{Ti} \times M_{Ti}/K, X_{Cr} \times M_{Cr}/K, X_{Co} \times M_{Co}/K, X_{Ni} \times M_{Ni}/K$ 和 $X_{Mo} \times M_{Mo}/K$; 相 1 中各元素的质量分数分别为: $X_{1-Al} \times M_{Al}/K_1, X_{1-Ti} \times M_{Ti}/K_1, X_{1-Cr} \times M_{Cr}/K_1, X_{1-Co} \times M_{Co}/K_1, X_{1-Ni} \times M_{Ni}/K_1, X_{1-Mo} \times M_{Mo}/K_1$; 相 2 中各元素的质量分数分别为: $X_{2-Al} \times M_{Al}/K_2, X_{2-Ti} \times M_{Ti}/K_2, X_{2-Cr} \times M_{Cr}/K_2, X_{2-Co} \times M_{Co}/K_2, X_{2-Ni} \times M_{Ni}/K_2, X_{2-Mo} \times M_{Mo}/K_2$. 以下推导用原子分数求相 1, 2 的含量 F_1, F_2 与用质量分数求相 1, 2 的含量 W_1, W_2 的关系. 根据杠杆定律, 相 1, 2 的含量 F_1, F_2 与合金及两相的各元素原子分数应满足以下关系:

$$\begin{bmatrix} X_{Al} \\ X_{Ti} \\ X_{Cr} \\ X_{Co} \\ X_{Ni} \\ X_{Mo} \end{bmatrix} = F_1 \times \begin{bmatrix} X_{1-Al} \\ X_{1-Ti} \\ X_{1-Cr} \\ X_{1-Co} \\ X_{1-Ni} \\ X_{1-Mo} \end{bmatrix} + F_2 \times \begin{bmatrix} X_{2-Al} \\ X_{2-Ti} \\ X_{2-Cr} \\ X_{2-Co} \\ X_{2-Ni} \\ X_{2-Mo} \end{bmatrix} \quad (7)$$

而相 1, 2 的含量 W_1, W_2 与合金及两相的各元素质量分数应满足以下关系:

$$\begin{bmatrix} X_{Al} \times M_{Al}/K \\ X_{Ti} \times M_{Ti}/K \\ X_{Cr} \times M_{Cr}/K \\ X_{Co} \times M_{Co}/K \\ X_{Ni} \times M_{Ni}/K \\ X_{Mo} \times M_{Mo}/K \end{bmatrix} = W_1 \times$$

$$\begin{bmatrix} X_{1-Al} \times M_{Al}/K_1 \\ X_{1-Ti} \times M_{Ti}/K_1 \\ X_{1-Cr} \times M_{Cr}/K_1 \\ X_{1-Co} \times M_{Co}/K_1 \\ X_{1-Ni} \times M_{Ni}/K_1 \\ X_{1-Mo} \times M_{Mo}/K_1 \end{bmatrix} + W_2 \times$$

$$\begin{bmatrix} X_{2-Al} \times M_{Al}/K_2 \\ X_{2-Ti} \times M_{Ti}/K_2 \\ X_{2-Cr} \times M_{Cr}/K_2 \\ X_{2-Co} \times M_{Co}/K_2 \\ X_{2-Ni} \times M_{Ni}/K_2 \\ X_{2-Mo} \times M_{Mo}/K_2 \end{bmatrix}$$

对上式进行整理,

$$1/K \times \begin{bmatrix} X_{Al} \times M_{Al} \\ X_{Ti} \times M_{Ti} \\ X_{Cr} \times M_{Cr} \\ X_{Co} \times M_{Co} \\ X_{Ni} \times M_{Ni} \\ X_{Mo} \times M_{Mo} \end{bmatrix} = W_1/K_1 \times$$

$$\begin{bmatrix} X_{1-Al} \times M_{Al} \\ X_{1-Ti} \times M_{Ti} \\ X_{1-Cr} \times M_{Cr} \\ X_{1-Co} \times M_{Co} \\ X_{1-Ni} \times M_{Ni} \\ X_{1-Mo} \times M_{Mo} \end{bmatrix} + W_2/K_2 \times$$

$$\begin{bmatrix} X_{2-Al} \times M_{Al} \\ X_{2-Ti} \times M_{Ti} \\ X_{2-Cr} \times M_{Cr} \\ X_{2-Co} \times M_{Co} \\ X_{2-Ni} \times M_{Ni} \\ X_{2-Mo} \times M_{Mo} \end{bmatrix} \quad (8)$$

令矩阵

$$M = \begin{bmatrix} M_{Al} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & M_{Ti} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & M_{Cr} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & M_{Co} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & M_{Ni} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & M_{Mo} \end{bmatrix}$$

则 (8) 式可变换为

$$M \times \begin{bmatrix} X_{Al} \\ X_{Ti} \\ X_{Cr} \\ X_{Co} \\ X_{Ni} \\ X_{Mo} \end{bmatrix} = (K \times W_1/K_1) \times M \times$$

$$\begin{bmatrix} X_{1-Al} \\ X_{1-Ti} \\ X_{1-Cr} \\ X_{1-Co} \\ X_{1-Ni} \\ X_{1-Mo} \end{bmatrix} + (K \times W_2/K_2) \times M \times \begin{bmatrix} X_{2-Al} \\ X_{2-Ti} \\ X_{2-Cr} \\ X_{2-Co} \\ X_{2-Ni} \\ X_{2-Mo} \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} X_{Al} \\ X_{Ti} \\ X_{Cr} \\ X_{Co} \\ X_{Ni} \\ X_{Mo} \end{bmatrix} = (K \times W_1/K_1) \times$$

$$\begin{bmatrix} X_{1-Al} \\ X_{1-Ti} \\ X_{1-Cr} \\ X_{1-Co} \\ X_{1-Ni} \\ X_{1-Mo} \end{bmatrix} + (K \times W_2/K_2) \times \begin{bmatrix} X_{2-Al} \\ X_{2-Ti} \\ X_{2-Cr} \\ X_{2-Co} \\ X_{2-Ni} \\ X_{2-Mo} \end{bmatrix} \quad (9)$$

比较式 (7) 和 (9), 易知 F_1, F_2 与 W_1, W_2 之间的关系为:

$$F_1 = K \times W_1/K_1$$

$$F_2 = K \times W_2/K_2$$

F_2 还可表示为:

$$F_2 = K \times (1 - W_1)/K_2$$

将上述推导从两相递推到多相 (n 相), 则用原子分数求得的相含量与用质量分数求得的相含量之间关系如下:

$$F_i = \frac{K}{K_i} W_i = \frac{\sum_{M=1}^L (X_M \cdot M_M)}{\sum_{M=1}^L (X_{i-M} \cdot M_M)} \cdot W_i$$

$$= A_i \cdot W_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (10)$$

其中, F_i 为用原子分数解出的相 i 的含量; W_i 为用质量分数解出的相 i 的含量; K 为合金中各化学元素原子分数 (X_M) 与相应元素原子量 (M_M) 乘积之和; K_i 为相 i 的各化学元素原子分数 (X_{i-M}) 与相应元素原子量 (M_M) 乘积之和; L 为合金中含有的元素种类。显然,

分别由元素的原子分数和质量分数求出的相含量 (F_i 和 W_i) 之间存在一个比例系数 A_i , 它与合金和相 i 中各元素的原子分数以及各元素的原子量有关。由于

$$W_i = \frac{K_i}{K} F_i = \frac{\sum_{M=1}^L (X_{i-M} \cdot M_M)}{\sum_{M=1}^L (X_M \cdot M_M)} \cdot F_i$$

$$= B_i \cdot F_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (11)$$

所以, 如果已知元素的原子分数和其它相关参量, 同样可由式 (4) 求得相 i 的结构体积分数 (V_i)。

算例: 已知镍基单晶高温合金 CMSX-11B^[5] 和 CMSX-4^[6,10] 的合金成分及两相成分的原子分数, 使用杠杆定律可以先算出 $F_{\gamma'}$, 然后用式 (11) 可以算出 $W_{\gamma'}$, 结果如表 1 所示。

由以上推导及算例可以看出, 合金相的结构体积分数与用其它方法测算得的相含量分数 ($F_{\gamma'}, W_{\gamma'}$) 在数值上很接近, 但其数值来源的物理量不同。需要说明, 合金相的真实体积分数是相尺寸的函数, 而其结构体积分数则与组成相的基本单元 - 晶胞的点阵常数及原子数直接有关。在一定条件下 (比如在相密度变化较大时) 它们的数值可能有明显差异。关于相结构体积分数与相真实体积分数的关系, 以及不同合金的相密度变化时对相结构体积分数的影响有待于进行深入研究。

3 结论

(1) 合金相 i 的结构体积分数 (V_i) 是一个与相质量含量 (W_i) 和相密度 (ρ_i) 有关的物理量

$$V_i = W_i \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \rho_j / \sum_{j=1}^n W_j \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^n \rho_k$$

(2) V_i 与合金相的晶胞原子数及点阵常数直接有关。因此, 当合金相结构类型及有关点阵参量发生变化时, V_i 应是一个特征量。

(3) 通常, V_i 与 W_i 及 F_i (由原子分数算得的相含量) 在数值上可以很接近, 但其数值来源的物理量不同。

(4) F_i 与 W_i 有如下关系

$$F_i = \frac{K}{K_i} W_i = \frac{\sum_{M=1}^L (X_M \cdot M_M)}{\sum_{M=1}^L (X_{i-M} \cdot M_M)} \cdot W_i$$

$$= A_i \cdot W_i \quad i = 1, 2, \dots, n$$

比例系数 A_i 是一个与合金和组成相 i 的元素原子分数及原子量有关的量。

(5) 根据上述关系, 可以获得从合金相图上不能直接得到的、用不同方法或单位计算所得相含量之间的定量关系.

参考文献

- [1] Nathal M V, Ebert L J. *Metall Trans*, 1985; 16A: 1849
- [2] Glatzel U, Feller-Kniepmeier M. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 1845
- [3] Melow T, Zhu J W, Wahi R P. *Z Metallkd*, 1994; 85: 9
- [4] Lempke H, Wang Y, Mukherji D, Chen W, Wiedenmann A, Wahi R P. *Z Metallkd*, 1994; 87: 286
- [5] Schulze C, Feller-Kniepmeier M. *Scr Mater*, 2001; 44: 731
- [6] Glatzel U. *Microstructure and Internal Strains of Undeformed and Creep Deformed Samples of a Nickel-base Superalloy*. Berlin: Verlag Dr Köster, 1994: 10
- [7] Schmidt R, Feller-Kniepmeier. *Metall Trans*, 1992; 23A: 745
- [8] Schmidt R, Feller-Kniepmeier. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1919
- [9] 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
- [10] Völkl R, Glatzel U, Feller-Kniepmeier. *Scr Mater*, 1998; 38: 893
- [11] Peng Z F, Yan P, Luo Y S, Ren Y Y, Zhao J C. *Acta Metall Sin*, to be published
(彭志方, 燕平, 骆宇时, 任遥遥, 赵京晨. 金属学报, 待发表)