

Ni-Zr 二元相图计算^①

余 浩 金展鹏

(中南工业大学材料系, 长沙 410083)

摘 要 优化和计算了 Ni-Zr 二元相图。液相用缔合物模型、端际固溶体用替换溶液模型描述, Ni₅Zr 和 Ni₁₀Zr₇ 则分别选用了 (Ni)₁(Ni, Va)₄(Ni, Zr)₁ 和 (Ni, Zr)₁₀Zr₇ 的亚点阵模型。计算结果与大部分相图和热力学数据相吻合。

关键词 缔合物模型 替换溶液模型 亚点阵模型

Ni-Zr 二元相图对于发展 Ni 基超合金等新材料有重要的意义。同时随着 Zr 基非晶态合金优良导电性和机械性能的发现, 许多学者试图用 CALPHAD 技术研究其相图和亚稳相图, 预测非晶形成的热力学和动力学条件。Saunders^[1]和 Ghosh^[2]先后对 Ni-Zr 二元相图进行了热力学优化和计算, 但都使用了较简单的热力学模型。因此, 有必要对 Ni-Zr 二元相图重新优化和计算。

1 热力学模型选择、优化和计算

Arpshofen 等人^[3]和 Sidorov 等人^[4]的研究表明, Ni-Zr 液相合金的混合焓随温度有显著的变化。Saunders^[1]和 Ghosh^[2]都曾用简单的替换溶液模型描述液相, 但不能反映混合焓随温度变化的特征, 且使用了显然不合理的相互作用参数。事实上, 由于 Ni 和 Zr 之间较强相互作用所引起的短程有序, 用以原子随机混合为假设的替换溶液模型来描述液相是不恰当的。

本文采用缔合物模型描述液相。假设其中除游离态的 Ni 原子和 Zr 原子外, 还存在某种成分固定的缔合物, 可将其视为短程有序的极端形式。Arpshofen 等人^[3]在拟合混合焓值时曾建议采用双缔合物的模型, 即低温下主要受

NiZr 型缔合物的影响, 而高温下则受 Ni₇Zr₂ 型缔合物的影响。但这会使模型变得极为复杂, 所需参数过多而难以控制。故本文使用了仅含 NiZr 型缔合物的模型。

液相的 Gibbs 自由能表达式为:

$$G_m = Y_{Ni}^0 G_{Ni}^L + Y_a^0 G_a^L + Y_{Zr}^0 G_{Zr}^L + RT(Y_{Ni} \ln Y_{Ni} + Y_a \ln Y_a + Y_{Zr} \ln Y_{Zr}) + L_{aNi} Y_a Y_{Ni} + L_{aZr} Y_a Y_{Zr} \quad (1)$$

其中 Y_{Ni} , Y_{Zr} 和 Y_a 分别为自由 Ni 原子, Zr 原子和缔合物在液相中的摩尔分数; L_{aNi} 和 L_{aZr} 分别为缔合物与 Ni 原子和与 Zr 原子之间的相互作用参数; $^0G_{Ni}^L$ 和 $^0G_{Zr}^L$ 分别为 Ni 和 Zr 的液相晶格稳定性参数(取自 Dinsdale 数据^[5]), $^0G_a^L$ 相当于液相中仅含缔合物时的 Gibbs 自由能, 可表示为:

$$^0G_a^L = 0.5 ^0G_{Ni}^L + 0.5 ^0G_{Zr}^L + A + BT \quad (2)$$

A , B 为待优化的参数。

Ni₅Zr 和 Ni₇Zr₂ 相都有一成分范围。Ni₅Zr 具有 AuBe₅ 型的晶体结构, 位于 (1/4, 1/4, 1/4) 等位置上的 Ni 原子具有与其他 Ni 原子不同的点阵环境, 故采用 (Ni)₁(Ni, Va)₄(Ni, Zr)₁ 的亚点阵模型描述。Ghosh^[2]的研究表明, Ni₁₀Zr₇ 中 Zr 可随机取代 Ni 点阵中的一部分 Ni 原子, 采用 (Ni, Zr)₁₀Zr₇ 的亚点阵模型描述。Becle^[6]曾报道 Ni₃Zr 有狭窄的成分范围, 但并未