

学校编码: 10384

分类号 ____ 密级 ____

学号: 20720121150043

UDC ____

厦门大学

硕士 学位 论文

部分立方结构合金溶体相的杨氏模量和
线膨胀系数的计算

Calculation of Young's Modulus and Coefficient of
Linear Expansion on Several Solid Solution with

Cubic Structure

林明娜

指导教师姓名: 王翠萍 教授

专业名称: 材料学

论文提交日期: 2015 年 月

论文答辩日期: 2015 年 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席:
评 阅 人:

2015 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下, 独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果, 均在文中以适当方式明确标明, 并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外, 该学位论文为()课题(组)的研究成果, 获得()课题(组)经费或实验室的资助, 在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称, 未有此项声明内容的, 可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- () 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
() 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

杨氏模量和线膨胀系数是表征金属材料重要的物理量。但是，目前已有的二元及多元合金固溶体的杨氏模量和线膨胀系数的实验数据十分有限。因此，利用合理的理论模型来实现对杨氏模量和线膨胀系数的计算并建立性能数据库十分重要，能够为材料设计提供必要的基础信息。本课题组在应用相图计算技术建立热力学数据库和指导合金的成分设计方面取得了不错的成效。本研究基于相图计算的研究方法，考虑温度和成分两个变量的影响，开展合金溶体相的杨氏模量和线膨胀系数的计算。其具体研究成果如下：

- (1) 借鉴计算相图(CALPHAD)方法的研究思路，构建了二元及三元合金溶体相的杨氏模量和线膨胀系数的计算模型。
- (2) 运用杨氏模量的半经验模型，对 Fe、Nb、Mo、Ta、W、V、Li、Ni、Ir、Ag、Al、Au、Pd、Cu、Zn、Mg 和 Cd 等纯金属进行了优化计算。
- (3) 采用构建的二元合金溶体相杨氏模量的理论模型对 Cu-X(X: Al, Au, Zn, Ga)、Ag-X(X: Pd, Zn, Cd, In, Mg)、Fe-Ni、Mg-Li 和 Ta-Mo 各二元合金溶体相的杨氏模量进行了优化计算。
- (4) 结合实验数据，采用构建的二元合金溶体相线膨胀系数的理论模型对 BCC-BCC 二元合金 Mo-X(X: W, V, Nb)、Ta-W、Cr-V，以及 FCC-FCC 二元合金 Pd-X(X: Ag, Ni)、Ni-Cu 的线膨胀系数进行优化计算。计算结果和实验数据符合良好的一致性。
- (5) 利用基础二元系的优化参数，外推计算了 Ta-Nb-W、Ta-Nb-Mo 和 Cu-Ag-Au 各三元系中溶体相在不同成分、温度时的杨氏模量。同时计算预测了 Mo-V-X(X: W, Nb, Ta) 和 W-Ta-X(X: V, Mo) 各三元系中溶体相在不同成分、温度时的线膨胀系数。由于三元合金实验信息的缺乏，三元相互作用参数有待于进一步优化确定。本研究还计算预测了 $Nb_{22.7}Mo_{25.6}Ta_{24.4}W_{27.3}$ 和 $V_{21}Nb_{20.6}Mo_{21.7}Ta_{15.6}W_{21.1}$ 多元合金溶体相的杨氏模量以及线膨胀系数，为高温合金力学性能数据库的建立提供基础理论信息。

关键词：相图计算；合金溶体相；杨氏模量；线膨胀系数

Abstract

Young's modulus and coefficient of linear expansion are the important physical properties of metal materials. But experimental data of the binary and multicomponent alloy solid solution is limited. Therefore, establishing reasonable theoretical model to calculate young's modulus and linear expansion coefficient is very important for establishing the property database. In our group, we have achieved good results in the application of phase diagram calculation technology to establish the thermodynamic database and to guide the design of the alloy. Hence, in this thesis, considering temperature and composition, Young's modulus and linear expansion coefficient are studied based on the phase diagram calculation technology. The main achievements are summarized as follow:

- (1) Calculation models of Young's modulus and linear expansion coefficient for binary and ternary alloy solid solution were builded.
- (2) Parameters of Young's modulus of Fe、Nb、Mo、Ta、W、V、Li、Ni、Ir、Ag、Al、Au、Pd、Cu、Zn、Mg and Cd were optimized in the semi-empirical model.
- (3) Using our theoretical model of Young's modulus for binary solid solution alloy, parameters of Cu-X(X: Al, Au, Zn, Ga)、Ag-X(X: Pd, Zn, Cd, In, Mg)、Fe-Ni、Mg-Li and Ta-Mo binary systems were optimized. The calculated results were in good agreements with the experimental data.
- (4) Combined with the experimental data, calculation by theoretical model of linear expansion coefficient for binary solid solution alloy was carried out. Parameters of Mo-X(X: W, V, Nb)、Ta-W、Cr-V、Pd-X(X: Ag, Ni) and Ni-Cu binary systems were optimized. The calculated results were in good agreements with the experimental data.

- (5) Based on the parameters in fundamental binary systems, Young's modulus and linear expansion coefficient were predicted by extrapolation. Young's modulus of Ta-Nb-W、Ta-Nb-Mo and Cu-Ag-Au were predicted as a function of temperature and composition. Linear expansion coefficient of Mo-V-X(X: W, Nb, Ta) and W-Ta-X(X: V, Mo) was predicted as a function of temperature and composition. Both Young's modulus and linear expansion coefficient of $Nb_{22.7}Mo_{25.6}Ta_{24.4}W_{27.3}$ and

$V_{21}Nb_{20.6}Mo_{21.7}Ta_{15.6}W_{21.1}$ were also predicted by extrapolation. For these elements are wildly used in superalloys, this work is expected to provide basic information for establishing mechanical properties database of the superalloy.

Keywords: CALPHAD; solid-solution phase; Young's modulus; coefficient of linear expansion

目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 合金溶体相概述	1
1.2 金属材料的弹性模量	2
1.2.1 弹性模量的定义	2
1.2.2 弹性模量的实验测定方法	3
1.2.3 弹性模量的理论计算方法	4
1.3 金属材料的热膨胀系数	6
1.3.1 热膨胀系数的定义	7
1.3.2 热膨胀系数的实验测定方法	7
1.3.3 热膨胀系数的理论计算方法	9
1.3.4 热膨胀系数和弹性模量的关系	10
1.4 本论文的研究目的和研究内容	13
参考文献	15
第二章 计算方法.....	17
2.1 相图计算 (CALPHAD) 方法	17
2.2 杨氏模量的计算方法	18
2.2.1 Voigt-Reuss-Hill 近似计算方法	18
2.2.2 纯金属的杨氏模量计算模型	19
2.2.3 二元合金的杨氏模量计算模型	20
2.2.4 三元合金的杨氏模量计算模型	20
2.3 线膨胀系数的计算方法	21
2.3.1 二元合金的线膨胀系数计算模型	21
2.3.2 三元合金的线膨胀系数计算模型	21

参考文献	22
第三章 部分纯金属和二元合金杨氏模量的计算	24
3.1 引言	24
3.2 纯金属杨氏模量的计算	26
3.2.1 纯金属杨氏模量的研究现状	26
3.2.2 计算结果与讨论	28
3.3 FCC 结构 Cu-X 二元合金杨氏模量的计算	37
3.3.1 Cu-Al 二元系	37
3.3.2 Cu-Au 二元系	38
3.3.3 Cu-Zn 二元系	39
3.3.4 Cu-Ga 二元系	40
3.4 FCC 结构 Ag-X 二元合金杨氏模量的计算	43
3.4.1 Ag-Pd 二元系	43
3.4.2 Ag-Zn 二元系	44
3.4.3 Ag-Cd 二元系	45
3.4.4 Ag-In 二元系	46
3.4.5 Ag-Mg 二元系	47
3.5 其他二元合金杨氏模量的计算	50
3.5.1 Fe-Ni 二元系	50
3.5.2 Ta-Mo 二元系	53
3.5.3 Mg-Li 二元系	54
3.6 本章小结	55
参考文献	57
第四章 部分二元立方结构合金线膨胀系数的计算	59
4.1 引言	59
4.2 BCC 结构二元合金线膨胀系数的计算	59
4.2.1 Mo-X(X: W, V, Nb)二元系	60
4.2.2 Ta-W 二元系	67
4.2.3 Cr-V 二元系	68

4.3 FCC 结构二元合金线膨胀系数的计算.....	68
4.3.1 Pd-X(X: Ag, Ni)二元系	69
4.3.2 Ni-Cu 二元系	71
4.4 本章小结	72
参考文献	73
第五章 多元立方结构溶体相的杨氏模量及线膨胀系数的计算.....	74
5.1 引言	74
5.2 部分三元合金杨氏模量的计算	75
5.2.1 Ta-Nb-X(X:W, Mo)三元系	75
5.2.2 Cu-Ag-Au 三元系	80
5.3 部分三元合金线膨胀系数的计算	82
5.3.1 Mo-V-X(X:W, Nb, Ta)三元系.....	82
5.3.2 W-Ta-X(X:V, Mo)三元系	89
5.4 部分难熔高熵合金杨氏模量和线膨胀系数的计算	94
5.4.1 W-Nb-Mo-Ta 杨氏模量和线膨胀系数的计算	94
5.4.2 W-Nb-Mo-Ta-V 杨氏模量和线膨胀系数的计算	96
5.5 本章小结	98
参考文献	100
第六章 结论.....	102
致谢.....	104
攻读硕士期间科研成果	105

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Solid-solution alloy phase.....	1
1.2 Young's modulus of metal.....	2
1.2.1 Definition of Young's modulus	2
1.2.2 Method of measuring Young's modulus	3
1.2.3 Theory calculation method of Young's modulus.....	4
1.3 Coefficient of linear expansion of metal	6
1.3.1 Definition of coefficient of linear expansion.....	7
1.3.2 Method of measuring coefficient of linear expansion	7
1.3.3 Theory calculation method of coefficient of linear expansion	9
1.3.4 Relationship between Young's modulus and coefficient of linear expansion	10
1.4 Objective and major contents of this work	13
References.....	15
Chapter 2 Calculation methods	17
2.1 Summarization of CALPHAD method.....	17
2.2 Method of calculating Young's modulus	18
2.2.1 Voigt-Reuss-Hill approximation.....	18
2.2.2 Calculation model of Young's modulus for pure metal	19
2.2.3 Calculation model of Young's modulus for binary alloy	20
2.2.4 Calculation model of Young's modulus for ternary alloy.....	20
2.3 Method of calculating coefficient of linear expansion	21
2.3.1 Coefficient of linear expansion of binary alloy.....	21
2.3.2 Coefficient of linear expansion of ternary alloy.....	21

Reference	22
Chapter 3 Calculation of Young's modulus	24
3.1 Introduction.....	24
3.2 Calculating Young's modulus for pure metal	26
3.2.1 Current research of young's modulus of pure metal	26
3.2.2 Results and discussion.....	28
3.3 Calculating Young's modulus for Cu-X binary system.....	37
3.3.1 Cu-Al binary system.....	37
3.3.2 Cu-Au binary system.....	38
3.3.3 Cu-Zn binary system	39
3.3.4 Cu-Ga binary system.....	40
3.4 Calculating Young's modulus for Ag-X binary system.....	43
3.4.1 Ag-Pd binary system	43
3.4.2 Ag-Zn binary system	44
3.4.3 Ag-Cd binary system	45
3.4.4 Ag-In binary system	46
3.4.5 Ag-Mg binary system	47
3.5 Calculating Young's modulus for other binary systems	50
3.5.1 Fe-Ni binary system	50
3.5.2 Ta-Mo binary system.....	53
3.5.3 Mg-Li binary system	54
3.6 Conclutions.....	55
Reference	57
Chapter 4 Calculation of CTE for cubic binary metal.....	59
4.1 Introduction.....	59
4.2 Calculation of CTE for BCC binary system.....	59
4.2.1 Mo-X(X:W, V, Nb) binary system.....	60
4.2.2 Ta-W binary system.....	67
4.2.3 Cr-V binary system.....	68

4.3 Calculation of CTE for FCC binary system.....	68
4.3.1 Pd-X(X:Ag, Ni) binary system.....	69
4.3.2 Ni-Cu binary system.....	71
4.4 Conclutions	72
Reference	73
Chapter 5 Calculation of CTE and Young's modulus for multi-element solid alloy	74
5.1 Introduction.....	74
5.2 Calculation of Young's modulus for some ternary system	75
5.2.1 Ta-Nb-X(X:W, Mo) ternary system.....	75
5.2.2 Cu-Ag-Au ternary system	80
5.3 Calculation of CTE for some ternary system.....	82
5.3.1 Mo-V-X(X:W, Nb, Ta) ternary system	82
5.3.2 W-Ta-X(X:V, Mo) ternary system	89
5.4 Calculation of refractory high entropy alloys	94
5.4.1 Calculation of Young's modulus and CTE for W-Nb-Mo-Ta	94
5.4.2 Calculation of Young's modulus and CTE for W-Nb-Mo-Ta-V	96
5.5 Conclutions	98
Reference	100
Chapter 6 Conclutions	102
Acknowledgements	104
Publications.....	105

第一章 绪论

1.1 合金溶体相概述

青铜器时代以来，金属成为人类生活不可或缺的材料。铜、银、金和铁等金属一直是人类制造器具、饰品、结构件等的主要材料。金属材料具有高强度、高弹性模量及优良的可加工性，因此，金属材料是重要的工业材料。

合金依据结构特点可以分为固溶体^[1]、金属间化合物^[2]、共熔混合物^[3]等基本类型。固溶体是比较重要的合金相，其典型的晶体结构有 FCC、BCC、HCP 三种，并且与形成固溶体的某一组元保持相同的晶体结构。固溶体可分为置换固溶体（溶质原子置换溶剂晶格的结点）和间隙固溶体（溶质原子填入晶格结点的空隙中）两类。例如，Cu-Ni 固溶体为置换固溶体，C 溶入 Fe 中成为间隙固溶体。根据溶质原子在溶剂中固溶度的不同，固溶体又分为连续固溶体（溶质原子能够与溶剂完全互溶）和有限固溶体（溶质原子与溶剂只能部分互溶）。例如，W-Mo 是连续固溶体，Cu-Al 是有限固溶体^[4]。

固溶体的固溶度主要由下面几个因素决定^[5]：(1) 尺寸效应：其他条件相近时，元素原子半径差小于 15% 时，有利于形成溶解度较大的固溶体。(2) 晶体结构：晶体结构相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。(3) 电负性因素：溶质与溶剂元素之间的电负性差越大，倾向于生成化合物而不利于形成固溶体。(4) 相对价效应：低价金属在高价金属中的溶解度小于高价金属在低价金属中的溶解度。在上述几个因素的影响下，有些金属元素可以无限互溶，如 Ag 和 Pd，W 和 Mo，Ta 和 W 等。

固溶强化是金属材料主要的强化方法之一。固溶体由于溶质的加入，强度（屈服强度、拉伸强度）得到提高，硬度也会增加。强化后合金的综合力学性质比纯金属更优良，如铁中加入 Ni、Cr、Si、Mo 等可以提高机械强度。

近年，材料研究者们发现了有些高混合熵的多组元合金可以形成单相固溶体^[6-8]。目前，对高熵合金的研究还比较不成熟，一般认为由等原子比或接近等原子比的五个及五个以上组元形成固溶体相的一类合金就是高熵合金。高熵合金的特点^[9]是具有很高的混合熵，一般高于合金熔化熵。高熵合金还具有单一的晶体

结构，各组元相互固溶成为简单的结构，在近似等原子比的条件下，不会像传统合金那样形成增加材料脆性的金属间化合物。另外，在结构上的强烈畸变效应，使高熵合金产生极其优异的力学性能。

弹性模量是描述材料弹性性能的重要力学参数，只有对具有高弹性模量的金属材料的开发创新，才能满足汽车、生物医学、航空、航天等重要行业的需求。线膨胀系数是描述物体体积变化的物理参数，如精密仪器要求材料具有极低的膨胀才可以保障尺寸恒定，热敏性元件对温度反应要灵敏所以采用的金属材料热膨胀系数要较高。因此，开展固溶体合金的弹性模量和线膨胀系数的研究可以为建立材料性能数据库提供基础的物理信息。

1.2 金属材料的弹性模量

1.2.1 弹性模量的定义

弹性模量描述材料抵抗弹性变形的能力，是材料力学性能中重要的参数。弹性是物质的固有属性，对组织不敏感，在外力作用下，所有微小体积的变形共同决定了物体实际变形。相同条件下，材料弹性模量越大，制成的构件在受外力时更能保持其尺寸和形状。如飞机的金属构架件，在运行中保证发生较小的变形才能正常工作。另外，弹簧、游丝等材料在使用过程中主要利用了弹性变形的可逆性，减振元件、结构使用的材料要求应变能要高。因此金属弹性模量是工程设计与应用、科学研究中心必须参照的性能指标，更是材料的选用和评定的主要依据^[10]。

根据 Hooke 定律：在弹性变形极限以内，应力随应变而线性增加或减少。单向拉伸各向同性材料时，正应力与相应的正应变为比例关系：

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1.1)$$

其中 σ 是正应力， ε 是正应变， E 为材料的弹性模量，即杨氏模量。拉伸和压缩时，受力材料的杨氏模量并不一定相同，在绝大多数材料的计算中一般不考虑这种差别。与杨氏模量类似，切变模量 G 定义为切应力与相应切应变之比，体积模量 B 定义为体应力与相应体应变之比，这两个弹性参数分别反映了材料抵抗切应变和体应变的能力。

胡克定律的普遍形式是：

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_{xx} = C_{11}\varepsilon_{xx} + C_{12}\varepsilon_{yy} + C_{13}\varepsilon_{zz} + C_{14}\varepsilon_{yz} + C_{15}\varepsilon_{zx} + C_{16}\varepsilon_{xy} \\ \sigma_{yy} = C_{21}\varepsilon_{xx} + C_{22}\varepsilon_{yy} + C_{23}\varepsilon_{zz} + C_{24}\varepsilon_{yz} + C_{25}\varepsilon_{zx} + C_{26}\varepsilon_{xy} \\ \dots \\ \sigma_{xy} = C_{61}\varepsilon_{xx} + C_{62}\varepsilon_{yy} + C_{63}\varepsilon_{zz} + C_{64}\varepsilon_{yz} + C_{65}\varepsilon_{zx} + C_{66}\varepsilon_{xy} \end{array} \right\} \quad (1.2)$$

公式(1.2)中，形成矩阵的 36 个 C_{ij} 称为弹性系数或弹性劲度常数。晶体的对称性越低，弹性系数的独立数目就越多。正交晶系、四方晶系、六方晶系和立方晶系独立的弹性系数分别有九个、六个、五个和三个。

1.2.2 弹性模量的实验测定方法

弹性模量的测量方法是依据胡克定律的应力-应变关系 ($\sigma=E\varepsilon$) 来确定的，分为静力学法和动力学法两种。静力学法又称静态测量法，测量时试样的变形速度近似于零，测得的模量趋近于等温模量。动力学法也叫动态测量法，测量时对试样施加极小的交变应力，试样以趋于无穷大的速度变形，该方法所测得的模量趋近绝热模量。

依据试样不同的加载支持方式，静态测量法可分为拉伸法、简支法、悬臂法和扭转法。测量切变模量用静态扭转法，拉伸法、简支法和悬臂法用于测定杨氏模量。下面着重介绍拉伸法，静态拉伸法通常使用万能材料试验机进行，并配备引伸计。试样根据国家标准 GBT 22315-2008 进行制作处理，引伸计作用于试样产生移动，记录不同作用力的试样位置，获得对应的形状变化量。同时，拉力的实验数据从万能材料试验机上读取，通过测量材料横截面积，算出应力。最后，利用 Hooke 定律，由试样移动过程中的应力与应变曲线，算出此试样的杨氏模量。

静态测量法一般适合于室温下可以进行较大变形的构件，所用测量器械占的位置大，不易移动，对构件有一定程度的损坏。静态法测量弹性模量虽然具有模拟使用状态的作用，但不适合比例极限很低或者脆性大的构件。因此动态测量法作为测量试样弹性参数的准确方法被使用。依据共振原理，可以测定试样的共振频率或者弹性波在试样中的传播速度，动态法按照这种依据分为共振法和脉冲法两种。

共振法操作简易，适用范围广，成为测量弹性模量广泛采用的方法。共振法中最普遍使用的是悬丝耦合共振法，此方法主要靠激振传感器和拾振传感器并用

两根细丝将一根试样悬挂在两个传感器下面来检测信号。试样的截面是圆形或矩形的，两端自由移动。激振传感器接受激振信号后激励试样弯曲振动，试样接着发生共振，共振频率被拾振传感器检测到^[10]。在测量出试样的外形尺寸和质量数值后，可以通过计算求得试样的弹性模量。悬丝耦合共振法适合不同的材质，可以在各种温度下测量，因为试样振幅大，试验结果可靠，是我国测量金属材料杨氏模量的标准方法。

弹性波法通过测量样品的波速来精确确定样品的弹性性能，通常使用超声波，因此称为超声波法。超声波波长大大地小于样品的宏观尺寸，使用超声波法可相应缩小样品尺寸，从而节约材料，还可进行单晶弹性性能的研究。计算试样的杨氏模量 E 可以通过以下公式计算得到^[4]：

$$E = \left[3 - \frac{1}{(c_l / c_t)^2 - 1} \right] \rho c_l^2 \quad (1.3)$$

式(1.3)中 c_l 是试样的超声波纵波波速， c_t 是横波波速， ρ 为试样的密度。

1.2.3 弹性模量的理论计算方法

弹性模量是金属材料重要的物理量，在基础研究和金属材料的工程运用中有很重要的意义。但是实验测定方法易受到实验条件的局限，测试结果虽然准确，但是测试过程比较繁琐、成本高，随着计算机技术的发展，计算模拟方法趋于成熟，能够对弹性模量进行计算，并考虑外在因素温度、压强对金属弹性模量的影响。

计算材料的弹性模量的方法，大致有三类：

第一类为从头计算方法，又称作第一性原理方法。第一性原理将原子体系看作由电子和原子核构成，其“势场”直接来源于电子结构计算，而不是经验势。对于具体的多粒子系统做进一步近似，运用量子力学基本原理，不依赖任何实验参数推导计算出系统性质。

第二类为经典分子动力学方法。经典分子动力学一般分为这么几个步骤：1，找到一个合适的经验势；2，对势求导可以得到每个原子核的受力；3，解运动方程求取各种物理和化学性质。因此，整个过程都没有电子的量子性质的考虑，电子对体系的影响体现在经验势中。整个手段都是基于分析力学或者牛顿力学。

第三类为解析方法。解析方法的基本思路是推导出弹性模量和温度、压强的

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.