

多组元合金成分设计方法

王清^{*1,2}, 查钱锋^{1,2}, 李群^{1,2}, 王英敏^{1,2}, 羌建兵^{1,2}, 董闯^{1,2}

(1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 合金成分设计是发展新型复杂合金材料的关键步骤. 系统总结了在材料研发过程中常用的合金设计方法, 如 Hume-Rothery 规则、当量法、电子理论、计算机模拟计算等, 并详细介绍了各设计方法的理论基础和适用范围. 同时指出了基于原子团簇的合金设计方法——“团簇加连接原子”结构模型, 得出了该方法在不同合金材料领域中的应用具有普适性的结论, 为多元复杂合金成分设计提供了一个更为简单的途径.

关键词: 合金; 多组元; 成分设计; “团簇加连接原子”结构模型

中图分类号: TG131; TG146 **文献标志码:** A

0 引言

从古至今, 金属材料的发展均是人类社会进步的重要标志. 人们在各个合金体系中开发出了具有优异力学、物理和化学性能的实用金属及其合金, 并从中总结了很多有价值的宏观合金设计方法, 如当量法、电子浓度方法等^[1-6]. 随着对合金性能要求的日益提高, 通常通过添加更多种类的合金化元素来提高合金的综合性能. 为降低合金化元素添加的盲目性和复杂性, 合金设计在合金材料研发中发挥了重要作用, 尤其在不锈钢、高温合金等特殊合金材料中体现得尤为突出^[7-8]. 本课题组在对多元复杂合金研究过程中, 从微观结构角度提出了基于团簇的多元合金设计方法——“团簇加连接原子”结构模型, 在不同合金体系中成功发展了系列复杂块体非晶合金及多元固溶体型工程合金, 为多元复杂合金设计提供了一个新的思路^[9-16]. 本文总结几种常见的多组元合金设计方法及基于团簇结构模型的合金设计方法, 以期为新合金研发提供理论支撑.

1 常见合金设计方法

在对复杂工程结构材料的长期研究和反复使

用验证过程中, 研究者们发展了多种实用的合金成分设计方法, 如用于固溶体合金的 Hume-Rothery 规则、元素当量法、与电子理论相关的合金设计方法及计算机模拟计算方法等, 下面对这些合金设计方法逐一介绍.

1.1 Hume-Rothery 规则

合金固溶度理论一直是研究者们关注的重要课题, 20 世纪 30 年代, Hume-Rothery 提出了有关固溶体合金的组元添加原则^[17], 即原子尺寸因素(溶质原子与溶剂原子的半径差 $\Delta r < 15\%$)、电负性因素(组元电负性差越小越易形成固溶体)和相对价电子因素(高价金属在低价金属中的固溶度较大), 该规则主要适用于 Cu、Ag、Mg、Fe 基等二元合金固溶度的预测和成分设计. 在此基础上, Darken 等将电负性规则定量化后以溶剂原子半径 $(1 \pm 15\%)r$ 为横轴, 电负性 $(1 \pm 0.4)\chi_p$ 为纵轴做出了著名的 D-G 固溶度图形^[18], 用椭圆将可溶区(椭圆内)与不可溶区(椭圆外)分开, 从而使得在预测固溶度时更准确, 尤其对于不可溶元素的预测. 此后, 很多研究者针对不同问题在 Hume-Rothery 规则基础上加入了更加详细的约束条

件,如电子化学势、电子密度等,得到了更多的合金固溶体理论.例如,Chelikowsky 理论^[19]采用了 Miedema 坐标,即元素的电子化学势 ϕ^* 和电子密度 $n^{1/3}$ 分别作为横纵坐标,在形成的二维图形中用椭圆来区分可溶区与不可溶区,并将 0.01% 作为置换与间隙固溶体的界限;在此基础上,Alonso 等^[20]加入了重要的原子尺寸因素,并将电子化学势和电子密度合并为二元合金混合热 ΔH ,这样就用 ΔH 与 Nigier-Size 半径 R_{Ns} 组成二维坐标来提高对固溶度的预测,并用 1% 的固溶度来区分可溶与不可溶元素;键参数函数尺寸因素理论^[21]将纯键参数函数组合成电子因素 y_1 与原子尺寸因素 X_1 形成二维坐标,更精确地预测了二元合金的固溶度.这些固溶体理论作为研究者们不可或缺的合金设计理论基础,一直沿用至今.

1.2 当量方法

所谓当量,即以合金体系中对某种特殊性能贡献突出的某元素作为参考,将其他元素的含量换算成与该元素的相当含量,计算累加得出所有合金元素折算后的特定元素的含量值.故当量法是以某个重要合金化元素当量值作为标准判断所设计合金是否满足要求的常用合金设计方法.常用的合金当量有 C 当量、Ni 当量、Cr 当量和 Mo 当量等,通常运用这些当量在特定合金体系中数值的大小来控制和设计合金.

1.2.1 C 当量 由于 C 元素对低合金钢的强度和可焊性起着至关重要的作用,通常将钢中各种合金元素折算成碳的含量并叠加得到的值即为 C 当量(CE 或 C_{eq})^[1].在工程实践中,总结出了多种与 C 有关的当量,如拉伸强度 C 当量、屈服强度 C 当量、焊接 C 当量等,并得到广泛应用.例如,国际焊接学会推荐 $C_{eq} = C + Mn/6 + (Cr + Mo + V)/5 + (Ni + Cu)/15(\%)$ ^[1],主要用于中、高强度的非调质低合金高强度钢(抗拉强度 $\sigma_b = 500 \sim 900$ MPa);日本 JIS 和 WES 标准规定 $C_{eq} = C + Mn/6 + Si/24 + Ni/40 + Cr/5 + Mo/4 + V/14(\%)$ ^[22],主要适用于低碳调质的低合金高强度钢($\sigma_b = 500 \sim 1\,000$ MPa).

1.2.2 Ni 当量和 Cr 当量——Schaeffler 组织

图 Schaeffler 组织图^[2]是 Schaeffler 首次用合金成分的 Cr 当量($Cr_{eq} = Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb(\%)$)和 Ni 当量($Ni_{eq} = Ni + 30C + 0.5Mn(\%)$)来预测合金钢焊接后残余铁素体的含量,如图 1 所示,后来人们经常运用 Cr_{eq} 、 Ni_{eq} 确定所设计合金的组织位于 Schaeffler 组织图中的具体位置,从而来预测和确定合金、异种钢焊接时焊缝的组织成分及性能.Lomg 等^[23]在 Schaeffler 组织图的基础上进行了改进,并最终形成行业规范组织图.

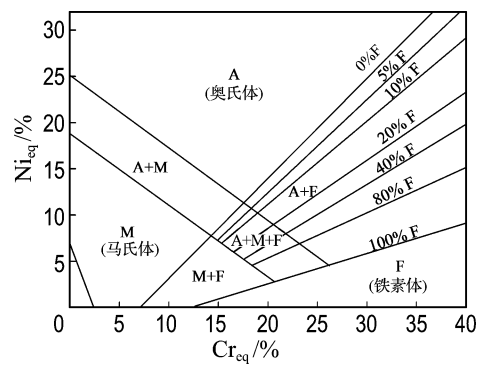


图 1 Schaeffler 组织图^[2]
Fig. 1 Schaeffler diagram^[2]

1.2.3 Cr 当量 Cr 元素可在钢表面形成高致密的钝化膜,从而能够提高基体的耐蚀和抗氧化性能.Tammann 等在研究 Cr 元素对不锈钢的耐蚀性能影响时,发现 Cr 元素在添加到某些特定值时,合金的耐蚀性能会发生明显的突变,即 Tammann $n/8$ 规则^[3]:Fe 基固溶体的电极电位随 Cr 含量达到 Cr 和 Fe 物质的量比为 $1/8, 2/8, 3/8, \dots, n/8$ 时,Fe 的电极电位会发生跳跃式升高,合金腐蚀现象显著减弱.此规则是单独运用 Cr 当量解决合金成分设计的方法,主要应用于不锈钢耐蚀性能的设计.根据此规则,11.7%是不锈钢中 Cr 的最低含量,但由于钢中有 C 的缘故,一部分 C 与 Cr 形成碳化物,为使固溶体中的 Cr 量不少于 11.7%,实际不锈钢中含 Cr 量不低于 13%.

1.2.4 Mo 当量 由于 Mo 是体心立方(BCC)结构的强稳定元素,故研究者们指出 Mo 当量法是设计多元亚稳 β -Ti 合金的一个重要方法. β -Ti 合金是具有 BCC 结构的高温亚稳相,若要保持 β -Ti

结构稳定性,必须添加足够量的能够使得 β 结构稳定的合金化元素,如 Mo、Nb 和 Ta 等;同时为满足服役性能,合金中还会添加其他元素,如 Al、Cr、V、Sn、Zr 等.然而,这些元素对合金结构稳定性的贡献不同,为表征它们对结构稳定性的贡献,文献[4]提出了 Mo 当量公式,即 $\text{Mo}_{\text{eq}} = 1.00\text{Mo} + 0.28\text{Nb} + 0.22\text{Ta} + 0.67\text{V} + 1.60\text{Cr} + 2.90\text{Fe} - 1.00\text{Al}(\%)$,根据此公式可判断设计的合金 Mo 当量是否大于 10%,后者是形成 β -Ti 的最低 Mo 当量值. Mo 当量在 β -Ti 合金的成分设计中具有指导性作用,合金的 Mo 当量决定了其在淬火处理时保持 β 相结构稳定的能力.

1.3 与电子理论相关的设计方法

除原子尺寸因素外,电子因素也是影响合金结构稳定的一个重要因素,因此,在电子理论基础建立的合金设计与合金性能相关联的设计方法主要包括 d 电子轨道理论和电子浓度方法.

1.3.1 d 电子轨道理论 d 电子合金设计方法是 20 世纪 80 年代由日本的 Morinaga 等提出的合金设计方法^[5],又称为新相分析法,是以 DV-X $_{\alpha}$ Cluster 分子轨道计算为基础发展起来的.该理论中用电子轨道的 M_d 和 B_o 值为参数,来指导合金设计和控制合金相稳定及其性能,其中 M_d 为基体组元与合金元素 M 的 d 轨道能,其大小与合金元素 M 的电负性及金属键半径有关; B_o 是基体组元与合金元素 M 的 d 电子云重叠确定的共价键能.因此合金的平均 M_d 、 B_o 值为 $\overline{M_d} = \sum_i x_i (M_d)_i$, $\overline{B_o} = \sum_i x_i (B_o)_i$,其中 x_i 、 $(M_d)_i$ 、 $(B_o)_i$ 分别为合金中元素 i 的原子百分比和 M_d 、 B_o 值.

研究者们运用此方法在 Ni 基高温合金体系中成功控制了有害 σ 相的析出,并确定了该类高 Cr 抗热腐蚀合金相稳定的临界条件^[24],即 $\overline{M_{dt}} = 0.991$ 、 $\overline{M_{dy}} = 0.93$,其中 $\overline{M_{dt}}$ 为共晶($\gamma + \gamma'$)边界条件, $\overline{M_{dy}}$ 为抑制脆性 σ 相析出的相稳定边界条件;此后该方法也广泛应用于生物医用低弹性模量的 β -Ti 合金^[25]和 Fe 基不锈钢合金^[26]中.例如,运用 d 电子理论得到的 $\overline{B_o}$ - $\overline{M_d}$ 相稳定图^[25],根据合金的 $\overline{B_o}$ 、 $\overline{M_d}$ 所在区域可预测合金相结构类

型并据此来设计新型低弹性模量 β -Ti 合金.

1.3.2 电子浓度 e/a 电子浓度 e/a 指合金中单个原子的平均价电子数,是表征合金材料结构稳定性的重要物理量,计算公式为 $e/a = \sum (N_i f_i)$,其中 N_i 、 f_i 分别为元素 i 的价电子数和原子百分比.电子浓度广泛运用于多种合金体系中,存在由电子浓度决定相结构稳定性的一类电子化合物;此外在设计多组元复杂合金时,电子浓度发挥了重要作用.例如准晶,此类合金被视为电子浓度决定其稳定性,即准晶合金与其晶体类似相具有相同的 e/a ^[27];又如在多元低弹性模量 β -Ti 合金中^[28], e/a 是影响合金化的重要因素,只有 $e/a = 4.15 \sim 4.24$ 的多元合金在保证结构稳定的前提下才具有较低的弹性模量以及优良的力学性能.由此,电子浓度因素是指导多元复杂合金成分设计的一个能被广泛使用的简单方法.

1.4 计算机模拟计算法

当经验的传统方式严重制约了新材料的开发与发展,难以满足现代复杂材料发展的需求时,随着计算机技术的快速发展,基于不同理论方法建立起来的计算材料学形成了当今材料科学的一个崭新领域,可从电子层次、原子层次、微观及宏观层次分别进行模拟计算,其中典型的计算方法有第一性原理计算、分子动力学、蒙特卡罗法、有限元法、热力学计算等,同时也发展了如模糊辨识法、GA(genetic algorithm)等合金成分设计的统计方法.这些模拟计算方法将密度函数、原子势场、合金化元素种类及含量、相变转变温度等作为参量,通过计算机程序计算筛选得到优化的合金成分及性能,再对所设计的成分进行实验验证,建立起模拟计算与合金性能之间的定性及定量关系,实现模拟计算指导实验,发展出性能优良的新型复杂合金材料^[29].

2 基于团簇结构模型的合金设计

在长期对复杂准晶及块体非晶合金的研究中,从局域原子团簇出发,提出了一个多组元复杂合金成分设计的方法——“团簇加连接原子”结构模型^[9],该模型将合金结构分为团簇部分和连接原子部分,即合金结构视为由孤立团簇堆垛而成,

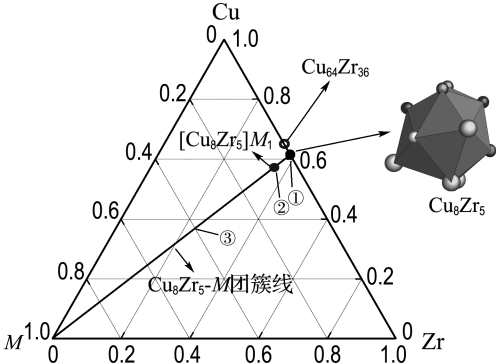
其团簇堆垛的间隙位置由连接原子进行填充. 团簇是指最近邻配位多面体, 通常形成于具有负混合焓(强交互作用)的组元之间. 团簇堆垛结构模型可给出合金成分式, 为[团簇](连接原子)_x, *x* 表示连接原子的个数, 即一个团簇与 *x* 个连接原子相匹配. 此方法成功指导了多种合金体系的成分设计, 包括块体非晶合金、工程白铜合金、马氏体时效不锈钢及生物医用 β-Ti 合金等, 下面举例介绍团簇结构模型在这些合金体系中的应用^[10-16].

2.1 块体非晶合金

非晶合金是一类特殊的合金材料, 通常由超急凝固获得, 在凝固过程中原子来不及有序排列结晶, 从而得到的固态合金是长程无序而短程有序的结构. 非晶合金的玻璃形成能力较弱, 通常工程应用的非晶合金都是以带材形式存在, 如具有软磁功能的变压器铁芯为 Fe 基非晶合金带材. 研究表明具有大玻璃形成能力的块体非晶合金通常形成于多组元合金体系中, 且对成分敏感. 以 Cu-Zr 基块体非晶合金为例^[9], 在 Cu₈Zr₃ 晶体相中选取以 Cu 为心的 Cu₈Zr₅ 二十面体团簇, 如图 2 所示, 当一个 Cu₈Zr₅ 团簇连接一个 Cu 原子时形成 [Cu₈Zr₅]Cu₁ (Cu_{64.3}Zr_{35.7}), 此成分恰对应 Cu-Zr 二元体系中具有最大玻璃形成能力的块体非晶合金 Cu₆₄Zr₃₆. 当连接原子变成第三组元 Al、Ag 或 Ti 时, 形成的三元合金 [Cu₈Zr₅](Al/Ti/Ag)₁ 具有最大的玻璃形成能力^[10], 此外这样的三元合金位于 Cu₈Zr₅ 团簇连接第三组元的成分直线上(图 2), 称为“团簇线”. 当添加更多组元时, 可采用相似组元替代法依次取代团簇心部、团簇壳层和连接位置处的原子, 以此发展具有更大玻璃形成能力的块体非晶合金^[11].

文献[9]利用团簇成分式研究了多个合金体系中的最佳块体非晶合金形成, 包括 Ti 基、Ni 基、Fe 基、Co 基、Sm 基、Zr 基等, 研究结果表明最佳块体非晶合金成分基本满足连接原子为 1 或 3 的情形, 即[团簇](连接原子)_{1或3}; 且根据团簇共振模型^[11], 合金的电子浓度 *e/a* 与团簇成分式的原子个数 *Z* 满足关系式 (*e/a*) × *Z* ≈ 23.6. 需要指出, 团簇结构模型的关键步骤在于团簇的选

取^[12], 通常团簇为密堆团簇.



实心圆①和②分别代表 Cu₈Zr₅ 团簇和最佳块体金属玻璃成分 [Cu₈Zr₅]M₁, 直线③代表 Cu₈Zr₅-M 团簇线

图 2 Cu-Zr-M (M=Al, Ag, Ti) 三元成分图

Fig. 2 Ternary composition chart of the Cu-Zr-M (M=Al, Ag, Ti) systems

2.2 白铜合金

白铜合金是以 Ni 为合金化溶质的 Cu 基固溶体合金, 通常还会添加少量(约 1%)的 Fe 或 Mn, 以提高白铜合金的加工性能; 但过量 Fe(或 Mn)的添加会析出 Ni₃Fe 相, 从而导致 Cu 合金在加工过程中产生热裂. 由此, 如何控制微量 Fe 的添加至关重要. 固溶体合金中溶质原子的近程有序分布与非晶合金相似, 因此可以溶质原子为中心形成局域团簇结构; 并根据溶质原子与基体溶剂原子的混合焓大小确定溶质原子在团簇结构模型中的占位, 即与基体原子混合焓越负的溶质占据团簇心部, 其他混合焓相对较正的溶质位于连接位置. 对于 Cu-Ni-Fe 而言^[13], 溶质原子 Fe 与基体 Cu 之间大的正混合焓 (Δ*H*_{Cu-Fe} = 13 kJ/mol^[30]) 使得 Fe 很难溶于 Cu 中, 产生 Cu-Fe 分离, 而 Ni-Fe 之间的负混合焓 (Δ*H*_{Ni-Fe} = -2 kJ/mol) 使得 Ni-Fe 原子趋于近邻, 在 FCC 结构中形成以 Fe 为心、最近邻配位数 (CN) 为 12 的 Fe-Ni₁₂ 立方八面体团簇, 如图 3 所示, 将这些孤立团簇分散到 Cu 基体中, 从而形成 [Fe₁Ni₁₂]Cu_x 稳定固溶体合金, 由此 Fe 在 Cu 中微量固溶通过第三元素 Ni 来实现, 并且 Fe、Ni 物质的量比 1/12 是 Fe 在富 Cu 的白铜合金 (BT10 和 BT30) 中的最大极限固溶度, 超过此比例就会有 Ni-Fe

第二相析出,同时最大固溶度合金也具有最高的耐蚀性能^[13].因此,用团簇结构模型可确定微量合金化组元的含量及固溶度极限.

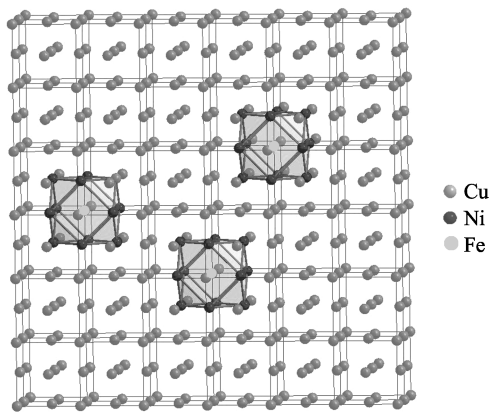


图3 Cu-Ni-Fe 固溶体合金的原子团簇结构模型

Fig. 3 Atom cluster structure model of Cu-Ni-Fe solid solution alloys

2.3 生物医用 β -Ti 合金

可生物医用的低弹性模量 β -Ti 合金为亚稳体心立方(BCC)结构,为保证 β -Ti 合金的结构稳定性和低弹性模量,通常需要添加多个无毒性合金化元素,如结构稳定性元素 Mo、Nb 和 Ta,以及低弹性模量元素 Zr 和 Sn 等.根据溶质原子与基体 Ti 的混合焓大小,Mo、Sn 占据团簇心部($\Delta H_{\text{Mo-Ti}} = -4 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Sn-Ti}} = -21 \text{ kJ/mol}$ ^[30]),在 BCC 点阵中形成以 Mo 或 Sn 为心、周围为 14 个 Ti 原子包围的 CN14 的菱形二十面体团簇(Mo/Sn)-Ti₁₄; Nb、Ta 与 Ti 具有正的混合焓($\Delta H_{\text{Nb-Ti}} = 2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Ta-Ti}} = 1 \text{ kJ/mol}$),占据连接原子位置;而 Zr 与 Ti 为同族元素,混合焓为零,可相互替代.由此,在多元合金体系中形成一个团簇成分通式 $[(\text{Mo}, \text{Sn})(\text{Ti}, \text{Zr})_{14}](\text{Nb}, \text{Ta})_x$,根据此成分式,对目前已报道的低弹性模量 β -Ti 合金成分进了解析,发现合金成分基本满足 $x=1, 3$ 和 5 的情形^[15],这是由于不同合金化元素对 β 结构的稳定能力不同造成的.对 CN14 团簇在 BCC 点阵中的堆垛模式研究表明,当 CN14 团簇按照类似面心立方结构排列时,其堆垛的八面体间隙位置由连接原子填充^[16],此时团簇和连接原子能够实现化学成分的最大分离,如图 4 所示,灰色原子代表团簇心部原子,黑色原子

代表连接原子,白色小原子代表团簇壳层原子.此时形成的团簇成分式为 $x=1$ 的情形.在 Ti-Zr-Mo-Sn-Nb 多元合金体系中的实验结果表明, β 结构稳定的下限处具有较低的弹性模量,其中形成的五元合金 $[(\text{Mo}_{0.5} \text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13} \text{Zr})]\text{Nb}_1$ 具有最低的弹性模量,为 48 GPa,同时该合金也具有最高的拉伸强度^[15].

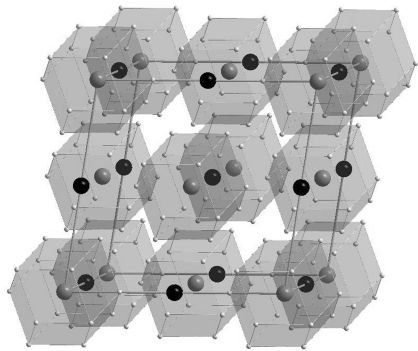


图4 [CN14 团簇](连接原子)₁ 结构模型

Fig. 4 [CN14 cluster](glue atom)₁ structure model

由此,基于原子团簇的合金设计方法能够应用于不同的多元合金材料领域中,只要确定了合金化元素在团簇结构模型中的占位,便可获得具有优良性能的最佳多元合金成分.此方法具有普适性,为多元合金材料设计提供了一个更为简单的途径.

3 结 语

在不断对多元合金化机理探索的过程中,人们通过大量试验获取了诸多行之有效的合金设计方法,如可测定合金化元素固溶度的 Hume-Rothery 规则、预测合金结构和组织稳定性的当量法等,这些都为复杂合金材料研发起到了指导性作用.然而,这些方法都无法从根本上解决多组元合金化时添加的元素种类、含量以及后续热处理机制与合金最终性能的直接关系,仍需要继续发展和完善.基于团簇模型的多组元合金成分设计方法从微观原子结构出发考虑合金结构,并给出可定量的合金成分,已成功应用于多种材料体系领域,希望借助此方法继续发展和完善新型复杂合金的材料设计.

参考文献:

- [1] James F. **The Procedure Handbook of Arc Welding** [M]. 14th ed. Cleveland; Lincoln Electric Company, 2000.
- [2] Schaeffler A L. Constitution diagram for stainless steel weld metal [J]. **Metal Progress**, 1949, **56**(11):680-680B.
- [3] Morachevskii A G. History of chemistry and chemical technology — Professor Gustav Tammann (To 140th Birthday Anniversary) [J]. **Russian Journal of Applied Chemistry**, 2001, **74**(9):1610-1615.
- [4] Eylon D, Boyer R, Koss D A. **Beta Titanium Alloys in the 1990's: Proceedings of a Symposium on Beta Titanium Alloys** [M]. Charlottesville: Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
- [5] Morinaga M, Yukawa N, Adachi H. Alloying effect on the electronic structure of BCC Fe [J]. **Journal of Physics F: Metal Physics**, 1985, **15**(5):1071-1084.
- [6] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社, 2006.
XIAO Ji-mei. **Metallography Issue of Stainless Steels** [M]. 2nd ed. Beijing:Metallurgical Industry Press, 2006. (in Chinese)
- [7] 赵先存, 宋为顺, 杨志勇, 等. 高强度超高强度不锈钢[M]. 北京:冶金工业出版社, 2008.
ZHAO Xian-cun, SONG Wei-shun, YANG Zhi-yong, *et al.* **High Strength and Super-high Strength Stainless Steels** [M]. Beijing:Metallurgical Industry Press, 2008. (in Chinese)
- [8] Reed R C. **The Superalloys: Fundamentals and Applications** [M]. London: Cambridge University Press, 2006.
- [9] DONG Chuang, WANG Qing, QIANG Jian-bing, *et al.* From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses [J]. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 2007, **40**(15):R273-R291.
- [10] XIA Jun-hai, QIANG Jian-bing, WANG Ying-min, *et al.* Ternary bulk metallic glasses formed by minor alloying of Cu_8Zr_5 icosahedron [J]. **Applied Physics Letters**, 2006, **88**(10):101907-101907-3.
- [11] HAN Guang, QIANG Jian-bing, LI Feng-wei, *et al.* The e/a values of ideal metallic glasses in relation to cluster formulae [J]. **Acta Materialia**, 2011, **59**(15):5917-5923.
- [12] LUO Ling-jie, QIANG Jian-bing, CHEN Hua, *et al.* Packing efficiency of coordination polyhedra [J]. **Philosophical Magazine**, 2010, **90**(30):3961-3973.
- [13] ZHANG Jie, WANG Qing, WANG Ying-min, *et al.* Revelation of solid solubility limit $\text{Fe/Ni} = 1/12$ in corrosion-resistant Cu-Ni alloys and relevant cluster model [J]. **Journal of Materials Research**, 2010, **25**(2):328-336.
- [14] 王 清, 查钱锋, 刘恩雪, 等. 基于团簇模型的高强度马氏体沉淀硬化不锈钢成分设计[J]. 金属学报, 2012, **48**(10):1201-1206.
WANG Qing, ZHA Qian-feng, LIU En-xue, *et al.* Composition design of high strength martensitic precipitation hardening stainless steels based on a cluster model [J]. **Acta Metallurgical Sinica**, 2012, **48**(10):1201-1206. (in Chinese)
- [15] WANG Qing, JI Chun-jun, WANG Ying-min, *et al.* β -Ti alloys with low Young's moduli interpreted by cluster-plus-glue-atom model [J]. **Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science**, 2013, **44**(4):1872-1879.
- [16] 郝传璞, 王 清, 马仁涛, 等. 体心立方固溶体合金中的“团簇+连接原子”结构模型[J]. 物理学报, 2011, **60**(11):116101.
HAO Chuan-pu, WANG Qing, MA Ren-tao, *et al.* Cluster-plus-glue-atom model in bcc solid solution alloys [J]. **Acta Physica Sinica**, 2011, **60**(11):116101. (in Chinese)
- [17] Hume-Rothery W, Raynor G V. **The Structure of Metals and Alloys** [M]. London: Institute of Metals, 1956.
- [18] Darken L S, Gurry R W. **Physical Chemistry of Metals** [M]. New York: McGraw-Hill, 1953.
- [19] Chelikowsky J R. Solid solubilities in divalent alloys [J]. **Physical Review B**, 1979, **19**(2):686-701.
- [20] Alonso J A, Simozar S. Prediction of solid solubility in alloys [J]. **Physical Review B**, 1980, **22**(12):5583-5589.
- [21] ZHANG Bang-wei. Semi-empirical theory of solid solubility in binary alloys [J]. **Zeitschrift für**

- Metallkunde**, 1985, **76**(4):264-270.
- [22] 铃木春义. 钢材的焊接裂纹[M]. 梁桂芳, 译. 北京:机械工业出版社, 1981.
- Suzuki Haruyoshi. **Welding Cracks of Steel** [M]. LIANG Gui-fang, tran. Beijing: China Machine Press, 1981. (in Chinese)
- [23] Long C J, Delong W T. The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal [J]. **Welding Journal**, 1973, **52**(7):281-297.
- [24] 张济山, 崔 华, 胡壮麟, 等. 应用 d-电子合金设计理论发展新型抗热腐蚀单晶镍基高温合金 I-相稳定性临界条件的确定[J]. 金属学报, 1993, **29**(7):289-296.
- ZHANG Ji-shan, CUI Hua, HU Zhuang-lin, *et al.* Application of d-electron alloy design theory to development of hot corrosion resistant Ni-base single crystal superalloys [J]. **Acta Metallurgical Sinica**, 1993, **29**(7):289-296. (in Chinese)
- [25] Daisuke K, Mitsuo N, Masahiko M, *et al.* Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials [J]. **Materials Science and Engineering A**, 1998, **243**:244-249.
- [26] 陈 红, 丁铁锁, 王 涛, 等. 基于 d 电子合金理论的新型节镍双相不锈钢设计及性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, **39**(z1):386-390.
- CHEN Hong, DING Tie-suo, WANG Tao, *et al.* Design and property research of new low-nickel duplex stainless steels based on the d-electron alloy theory [J]. **Rare Metal Materials and Engineering**, 2010, **39**(z1):386-390. (in Chinese)
- [27] 董 闯. 准晶材料[M]. 1 版. 北京:国防工业出版社, 1998.
- DONG Chuang. **Quasicrystal Materials** [M]. 1st ed. Beijing: China Defense Industry Press, 1998. (in Chinese)
- [28] Saito T, Furuta T, Hwang J H, *et al.* Multifunctional alloys obtained via a dislocation-free plastic deformation mechanism [J]. **Science**, 2003, **300**(5618):464-467.
- [29] XU W, Rivera-Diza-Del-Castillo P E J, YAN W, *et al.* A new ultrahigh-strength stainless steel strengthened by various coexisting nanoprecipitates [J]. **Acta Materialia**, 2010, **58**(11):4067-4075.
- [30] Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element [J]. **Materials Transactions**, 2005, **46**(12):2817-2829.

Composition design methods of multiple component alloys

WANG Qing^{*1,2}, ZHA Qian-feng^{1,2}, LI Qun^{1,2},
WANG Ying-min^{1,2}, QIANG Jian-bing^{1,2}, DONG Chuang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Composition design is the key step for developing novel complex alloy materials. The traditional composition design methods, such as Hume-Rothery rule, equivalent methods, electron theories and computer simulation, etc., are generalized comprehensively, where the theoretical basis and the applied fields of each method are introduced. A method, "cluster-plus-glue-atom" structural model based on atomic cluster, is pointed out to provide a simple way for designing multiple component complex alloys. This cluster method has been verified to be valid in different alloy systems.

Key words: alloys; multiple components; composition design; "cluster-plus-glue-atom" structural model