

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2023.2363

Pt-Al-Cr 体系的相图集成建模与计算

黄永兴¹, 王镛子愚¹, 种晓宇^{1,2}, 高兴誉³, 宋海峰³

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南昆明 650093; 2. 昆明理工大学金属先进凝固成形及装备国家地方联合工程实验室, 云南昆明 650093; 3. 计算物理国防重点实验室 北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

摘要: Pt 基高温合金是一类力学性能和抗氧化性优异的高温合金, 开发相关的热力学数据库是进行该类合金设计的必要前提。本文系统整理和评估了 Pt-Al-Cr 体系热力学数据、相图的实验数据和第一性原理计算数据, 计算了 Pt-Al、Pt-Cr 和 Al-Cr 的混合焓和形成焓等热力学性质, 计算得到的相图和热力学性质与实验数据和第一性原理计算数据吻合较好。在此基础上, 结合相图计算方法(CALPHAD)通过热力学外推优化建立 Pt-Al-Cr 三元体系的成分-温度相图模型。使用该模型计算 Pt-Al-Cr 体系液相面投影图和 873.15、1 073.15、1 273.15 K 的等温截面图, 热力学计算结果与实验数据吻合较好。

关键词: 高温合金; Pt-Al-Cr 体系; CALPHAD; 热力学模型

中图分类号: TG115.22+2.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2023)02-0195-08

Integrated Modelling and Calculation of Phase Diagram of the Pt-Al-Cr System

HUANG Yongxing¹, WANG Puziyu¹, CHONG Xiaoyu^{1,2}, GAO Xingyu³, SONG Haifeng³

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. National and Local Joint Engineering Laboratory for Advanced Solidification Forming and Equipment for Metals, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 3. Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China)

Abstract: The construction of a pertinent thermodynamic database is a prerequisite to move forwards with the development of Pt-based superalloys with outstanding mechanical characteristics and oxidation resistance. In this paper, thermodynamic data of the Pt-Al-Cr system, experimental phase diagram data and data from first-principles calculations are systematically compiled and evaluated. Thermodynamic properties, such as the enthalpies of mixing and formation of Pt-Al, Pt-Cr, and Al-Cr, are calculated, and the calculated phase diagram and thermodynamic properties are in good agreement with experimental data and data from first-principles calculations. Based on this, the composition-temperature phase diagram model of the Pt-Al-Cr ternary system is built by the thermodynamic extrapolation optimization combined with the CALPHAD (calculation of phase diagrams). This model is used to calculate the liquidus surface projection diagrams and isothermal sections of the Pt-Al-Cr system at 873.15, 1 073.15 and 1 273.15 K. The thermodynamic calculation results are in good agreement with the experimental data.

Key words: superalloy; Pt-Al-Cr system; calculation of phase diagrams; thermodynamic model

Pt 基高温合金具有优越的高熔点、抗氧化、耐腐蚀等优异的综合性能^[1]。Pt 基涂层已广泛应用于喷气发动机, 可作为抗氧化和抗热腐蚀涂层, 或作为热障涂层系统的粘结涂层, 以延长寿命和提高机

翼的耐温能力。面对高温、高应力、强腐蚀的苛刻服役条件, 铂基高温合金材料的快速发展是必然趋势。但是传统的实验试错方法成本高、周期长, 阻碍了铂基合金的发展。材料基因工程为铂基合金的研发提

收稿日期: 2022-12-27

基金项目: 16X 工程项目(HX02022-H-09); 云南省稀贵金属材料基因工程(202102AB080019-1); 云南省应用基础研究项目(202101AW070011, 202101BE070001-015)

作者简介: 黄永兴, 1998 年生, 硕士生。研究方向: 热力学相图建模和计算材料学等。电话: 19988520130, Email: 20212230113@stu.kust.edu.cn

通讯作者: 种晓宇, 博士, 教授。研究方向: 材料多尺度集成计算、材料基因工程的研究。Email: xiaoyuchong@kust.edu.cn

高兴誉, 博士, 研究员。研究方向: 多尺度集成算法和软件开发、电子结构计算方法。Email: gao_xingyu@iapcm.ac.cn

引用格式: 黄永兴, 王镛子愚, 种晓宇, 等. Pt-Al-Cr 体系的相图集成建模与计算[J]. 铸造技术, 2023, 44(2): 195-202.

HUANG Y X, WANG P Z Y, CHONG X Y, et al. Integrated modelling and calculation of phase diagram of the Pt-Al-Cr system[J]. Foundry Technology, 2023, 44(2): 195-202.

供了新的研发思路和方法,可以大幅缩短铂基合金研发周期^[2]。相图热力学信息在新材料成分设计和加工工艺中起到了重要作用,结合相图计算(calculation of phase diagram, CALPHAD)方法在构建多元合金相图方面具有很好的外推性和准确性,计算预测得到的热力学数据和实验测量值吻合度很高。目前 Pt 基多元合金热力学数据比较稀少,通过 CALPHAD 构建 Pt-Al-Cr 多元合金体系相图的热力学研究,可以指导 Pt 基合金材料设计与开发。

1 文献评估

铂铝合金和铂铬合金具有相近的 γ/γ' 显微组织,具有熔点较高的特点,对先进 Pt 基合金的开发具有重要意义。Pt-Al-Cr 三元体系包含 3 个二元系: Pt-Al、Pt-Cr 和 Al-Cr。

1.1 Pt-Al 二元系

Mcalister 和 Kahan^[3]绘制实验相图并给出了 Pt-Al 二元相图中相的晶体结构信息和存在范围。Wu 等^[4]于 1998 年根据 Mcalister 和 Kahan 的实验数据采用 CALPHAD 方法构筑了 Pt-Al 二元相图^[4]。当时关于高温 β 相实验数据不足,只考虑了体系中 7 种金属化合物: $Al_{21}Pt_5$ 、 $Al_{21}Pt_8$ 、 Al_2Pt 、 Al_3Pt_2 、AlPt、 Al_3Pt_5 和 $AlPt_3$ 。液固相边界数据来自 Huch 和 Klemm^[5]。采用 2 个亚点阵热力学模型不能准确描述无序 FCC 相与 L_{12} ($AlPt_3$) 之间的能量转变。2011 年 Kim 等^[6]将第一性原理数据与 CALPHAD 方法结合,计算了 β 相的热力学信息弥补了热力学实验数据不足,同时引入有序无序亚点阵模型描述 FCC、 L_{12} 和 L_{10} 之间的能量转变。Liu 等^[7]认为 Kim 提出的热力学模型不满足体系总能量最低原则,结合新的数据重新修正优化 β 相的热力学模型。本文采用 Liu 的热力学模型参数,计算得到相图,如图 1 所示。

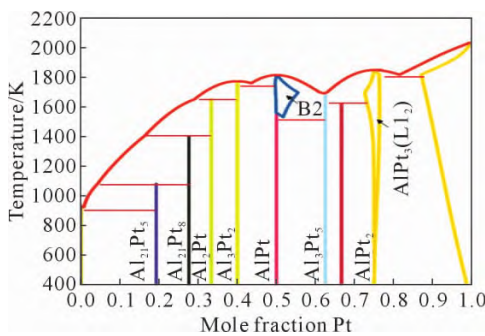


图 1 Pt-Al 体系相图
Fig.1 Phase diagram of the Pt-Al system

Pt-Al 二元系的平衡相包含 FCC 结构的 Pt 基固溶体和 Al 基固溶体,化学计量比相: $Al_{21}Pt_8$ 、 $Al_{21}Pt_5$ 、AlPt、 Al_3Pt_2 、 Al_2Pt 、 Al_3Pt_5 、 $AlPt_2$ 和固溶度范围

为 10%Pt(原子分数)的 $AlPt_3$ 。图 2 为 Pt-Al 二元体系中 Al_3Pt_x 相的晶体结构。Pt-Al 体系中稳定相的晶体学数据汇总见表 1。 $Al_{21}Pt_5$ 是复杂的立方结构,在 930 K 发生共晶反应 $L \leftrightarrow FCC(Al) + Al_{21}Pt_5$, $Al_{21}Pt_8$ 是 27.5%Pt(原子分数)左右的金属间化合物。 Al_2Pt 是溶解度范围为 1%Pt(原子分数)的线性化合物。Pt 不能固溶于 Al 的基体之中。Mcalister 和 Kahan^[3]发现 β 相为立方结构,存在于高温下,在 1 773 K 发生包晶反应 $L + AlPt \leftrightarrow \beta$,固溶度范围为 51%~56%Pt(原子分数)。在 1 533 K 时,共析分解为 AlPt 和 Al_3Pt_5 。 Al_3Pt_5 是 61.5%~63%Pt(原子分数)金属间化合物。 $AlPt_3$ 相是 Pt 基合金开发特别重要的一项,可以显著提高合金的强度。在 1 829 K 直接从液相形成,在 1 553 K 共晶反应发生 $L \leftrightarrow Pt(FCC) + AlPt_3(L_{12})$ 。 L_{12} 相区随着温度的降低固溶区间减小。Pt-Al 体系中的零变量反应见表 2。

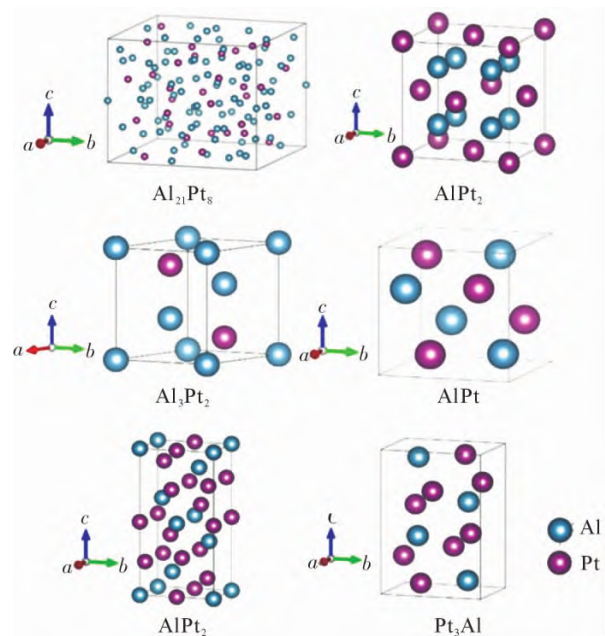


图 2 Pt-Al 二元系金属间化合物的晶体结构

Fig.2 The crystal structures of the intermetallic compounds in the Pt-Al binary system

表 1 Pt-Al 体系中平衡相结构信息

Tab.1 Crystal structure of the phases in the Pt-Al system

| 相 | 皮尔逊符号 | 空间群 |
|------------------|-------------|--------------|
| $Al_{21}Pt_5$ | <i>cF8</i> | $F\bar{4}3m$ |
| $Al_{21}Pt_8$ | <i>tI16</i> | $I4/a$ |
| Al_2Pt | <i>cF8</i> | $Fm\bar{3}m$ |
| Al_3Pt_2 | <i>hP5</i> | $P\bar{3}m1$ |
| AlPt | <i>cP8</i> | $P2_13$ |
| Al_3Pt_5 | <i>oP16</i> | $Pbam$ |
| $AlPt_3(L_{12})$ | <i>cP4</i> | $Fm\bar{3}m$ |
| β | <i>cP4</i> | $Pm\bar{3}m$ |
| $AlPt_2$ | <i>oP12</i> | $Pnma$ |

为了验证 Pt-Al 体系 CALPHAD 模型计算结果

表 2 Al-Pt 体系中零变量反应
Tab.2 Calculated invariant reactions in the Al-Pt system

| 零变量反应 | 温度 /K | 反应类型 | 成分, Pt/% (原子分数) | | |
|--|--------|-------------------|--------------------|------|------|
| L+Al \leftrightarrow Al ₂₁ Pt ₅ | 930±10 | Peritectic | — | — | 19.2 |
| L+Al ₂₁ Pt ₅ \leftrightarrow Al ₂₁ Pt ₅ | 1 082 | Peritectic | 5 | 27.6 | 19.2 |
| L+Al ₂ Pt \leftrightarrow Al ₂ Pt ₅ | 1 404 | Peritectic | 17.5 | 33.3 | 27.6 |
| L+Al ₃ Pt ₂ \leftrightarrow Al ₂ Pt | 1 676 | Peritectic | 31.8 | 40.0 | 33.3 |
| L+AlPt \leftrightarrow β | 1 785 | Peritectic | 44.1 | 54.9 | 51.2 |
| L \leftrightarrow Al ₃ Pt ₂ +AlPt | 1 769 | Eutectic | 44.1 | 40.0 | 50.0 |
| L \leftrightarrow β +Al ₃ Pt ₅ | 1 725 | Eutectic | 60.3 | 55.8 | 62.5 |
| L \leftrightarrow Pt+AlPt ₃ | 1 753 | Eutectic | 80.0 | 76.6 | 82.1 |
| Al ₃ Pt ₅ +AlPt ₃ \leftrightarrow AlPt ₂ | 1 696 | Peritectoid | 62.5 | 67.7 | 66.7 |
| L+AlPt \leftrightarrow Pt ₅ Al ₃ | 1 732 | Eutectic | 50.0 | 54.9 | 51.2 |
| β \leftrightarrow AlPt+Al ₃ Pt ₅ | 1 530 | Eutectoid | 53.9 | 50.0 | 62.5 |
| L \leftrightarrow AlPt ₃ | 1 831 | Congruent melting | 74.2 | 74.2 | — |
| L \leftrightarrow AlPt | 1 812 | Congruent melting | 50.0 | 50.0 | — |
| L \leftrightarrow Al ₃ Pt ₂ | 1 785 | Congruent melting | 40.0 | 40.0 | — |

的可靠性,图3给出了计算 Pt-Al 体系在 298.15 K 的形成焓(Pt 和 Al 的参考态为 FCC),其结果与第一性原理计算数据^[6,8]和实验数据吻合较好。图4为 298.15 K 第一性原理计算的 L₁₂、L₁₀ 和 B2 混合焓。B2 相的 V 型混合焓最小值为 50%Pt(原子分数)。

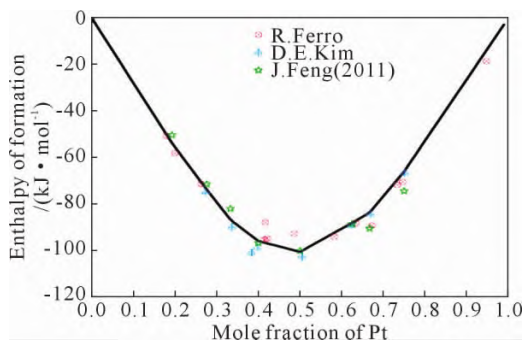


图 3 Al-Pt 体系 298.15 K 生成焓与 Pt 浓度的关系
Fig.3 Calculated enthalpy of formation at 298.15 K as a function of Pt concentration in the Al-Pt system

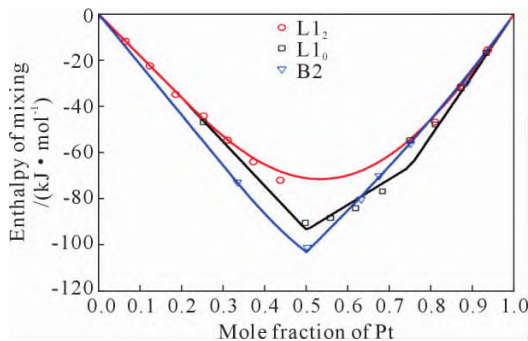


图 4 Pt-Al 体系中 L₁₂、L₁₀ 和 B2 相在 298.15 K 下的混合焓
Fig.4 Enthalpies of mixing of L₁₂, L₁₀, and B2 phases at 298.15 K in the Pt-Al system

1.2 Pt-Cr 二元系

1990 年, Venkatraman 等^[9]根据实验数据绘制了 Pt-Cr 实验相图。Preußner 等^[10]根据实验数据和第一

性原理计算数据,用 CALPHAD 方法对 Pt-Cr 体系进行了重新评价。对 FCC 无序相进行了 SQS 计算,弥补稀少的实验数据,选择亚点阵模型描述了高温 FCC 相和低温 L₁₂ 相之间的无序有序转变,计算相图如图 5 所示。Zhang 等^[11]采用团簇/中心近似(CSA)模型^[12]对 FCC 族中的有序 L₁₂、L₁₀ 和无序 FCC 相进行了模拟,描述了 3 个 FCC 相的稳定性以及 L₁₂ 和 L₁₀ 的有序-无序跃迁。Pt-Cr 相图的特点是:Pt 端固溶体具有宽的存在范围 30%~100%Pt(原子分数),1 127 K 时 Pt 在 Cr 端固溶体的固溶度为 2.5%Pt(原子分数),并存在 3 个有序的中间相 Cr₃Pt、CrPt 和 CrPt₃。晶体学信息在表 3 中列出,晶体结构如图 6 所示。Cr₃Pt 为有序的 A15 立方结构,在 1 273 K 存在范围 17%~23%Pt(原子分数),在 1 727 K 时共晶反应 L \leftrightarrow Cr (BCC)+Cr₃Pt 形成和在 1 827 K 高温下直接从液相生成。在 1 473 K 下高温无序的 FCC 相转变为有序的面心结构 CrPt₃(L₁₂)。有序化范围很宽。CrPt₃ 随着 Cr 含量的增加会转变为亚有序的 CrPt(L₁₀)。用热力学模型计算了无序 FCC 相的室温生成焓,并与第一性原理计算结果进行了比较。如图 7 所示,两者吻合较好。

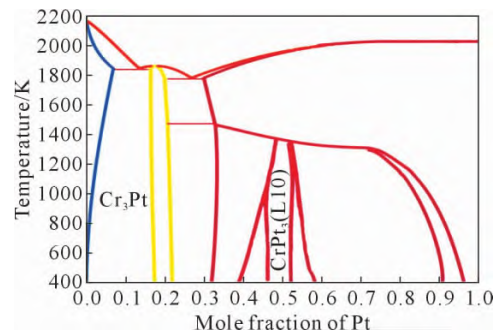


图 5 Pt-Cr 体系相图
Fig.5 Phase diagram of the Pt-Cr system

表 3 Pt-Cr 体系中平衡相结构信息
Tab.3 Crystal structure of the phases in the Pt-Cr system

| 相 | 皮尔逊符号 | 空间群 |
|--------------------------------------|-------|---------------|
| Cr ₃ Pt | cP8 | Pm $\bar{3}n$ |
| CrPt(L ₁₀) | tP2 | P4/mmm |
| CrPt ₃ (L ₁₂) | cP4 | Pm $\bar{3}m$ |

表 4 Pt-Cr 体系中零变量反应
Tab.4 Calculated invariant reactions in the Pt-Cr system

| 零变量反应 | 温度 /K | 反应类型 | 成分, Pt/(原子分数) | | |
|---|-------|-------------------|---------------|------|----|
| L \leftrightarrow Cr ₃ Pt | 1 903 | Congruent melting | 18 | — | — |
| L \leftrightarrow Cr ₃ Pt+Cr | 1 889 | Eutectic | 37.6 | 21.4 | 44 |
| L \leftrightarrow Pt+Cr ₃ Pt | 1 830 | Eutectic | 23 | 30 | 20 |
| Pt \leftrightarrow CrPt ₃ | 1 425 | Ordering reaction | 67 | 67 | — |
| Pt \leftrightarrow CrPt | 1 440 | Ordering reaction | 51 | 51 | — |

1.3 Al-Cr 二元系

1998 年 Murray^[13]基于实验数据对 Al-Cr 相图

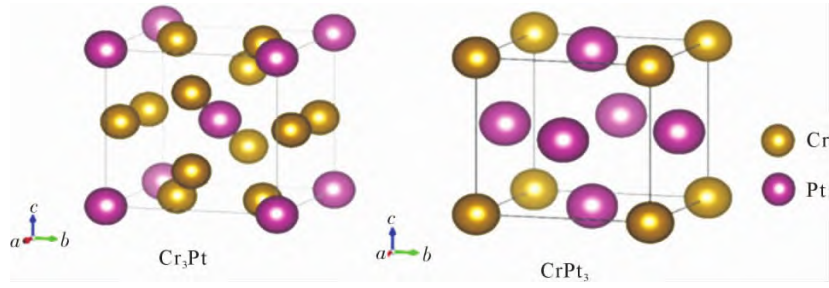


图 6 Pt-Cr 二元系金属间化合物的晶体结构

Fig.6 The crystal structures of the intermetallic compounds in the Pt-Cr binary system

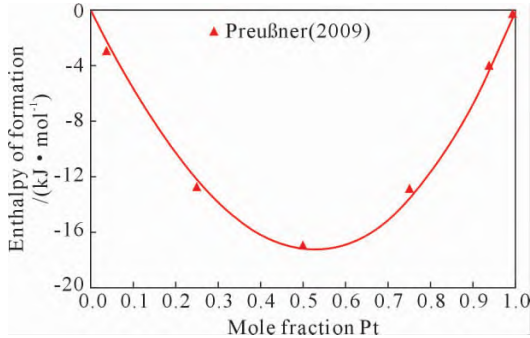


图 7 Pt-Cr 体系中 FCC 相形成焓

Fig.7 Enthalpy of formation of the FCC phase in the Pt-Cr system

进行了评估。Al-Cr 二元体系中包含 Al_7Cr 、 $Al_{11}Cr_2$ 、 Al_4Cr 、 Al_9Cr_4 、 Al_8Cr_5 、 $AlCr_2$ 和 X ($AlCr_3$) 相。Al-Cr 体系相的晶体学信息汇总于表 5，晶体结构如图 8 所示。2008 年 Yu 等^[14] 使用 CALPHAD 方法构建 Al-Cr 体系热力学模型。2013 年 Hu 等^[15] 使用 XRD 发现新相 $Al_{11}Cr_4$ 的存在。Mahdouk 和 Gachon^[16] 发现 $Al_{11}Cr_2$ 只在高温下存在。在 1 058 K 时发生共析反应 $Al_{11}Cr_2 \leftrightarrow Al_7Cr + Al_4Cr$ 。在 1 398 K 观察到高温 β - Al_8Cr_5 转变为低温 α - Al_8Cr_5 ，存在范围 30%~42% Cr(原子分数)^[17]。Du 等^[18] 使用 XRD 和 EPMA 分析得到液相发生共晶转变形成 Al_7Cr 和 FCC (Al)，反应温度在 927~934 K。 Al_7Cr 在 1 063 K 时熔化为液态和 $Al_{11}Cr_2$ 。Kamal 和 Mahdouk^[19] 研究发现液相和 Al_4Cr 通过包晶反应形成 $Al_{11}Cr_2$ ， $Al_{11}Cr_2$ 在 1 058 K 分解为 Al_7Cr 和 Al_4Cr 。 $Al_{11}Cr_4$ 在 1 102 K 由 Al_4Cr 和 α - Al_8Cr_5 反应生成，存在范围 24%~25%Cr(原子分数)。Grushko

表5 Al-Cr体系中平衡相结构信息

Tab.5 Crystal structure of the phases in the Al-Cr system

| 相 | 皮尔逊符号 | 空间群 |
|-----------------------|--------------|-----------------|
| $Al_{11}Cr_2$ | <i>oC584</i> | <i>Cmcm</i> |
| $Al_{11}Cr_4$ | <i>aP15</i> | $\bar{P}1$ |
| Al_4Cr | <i>hP574</i> | <i>P6_3/mmc</i> |
| Al_7Cr | <i>mC104</i> | <i>C2/m</i> |
| α - Al_8Cr_5 | <i>hR26</i> | $R\bar{3}m$ |
| β - Al_8Cr_5 | <i>cI52</i> | $I\bar{4}3m$ |
| γ - Al_8Cr_5 | — | — |
| $AlCr_2$ | <i>tI6</i> | <i>I4/mmm</i> |

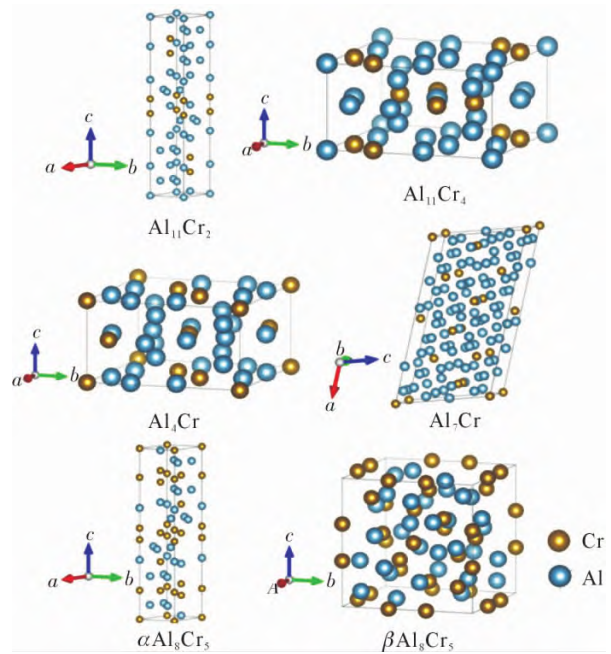


图 8 Al-Cr 二元系金属间化合物的晶体结构

Fig.8 The crystal structures of the intermetallic compounds in the Al-Cr binary system

等^[20] 确定 Al_2Cr 是由 BCC 相在 1 183 K 转变生成。X 相在过饱和 Cr 固溶体中以亚稳相形式析出。本工作在 Witusiewicz 和 Bondar 等^[21] 报道的热力学参数基础计算得到 Al-Cr 二元相图，计算相图如图 9，总结零变量反应于表 6。

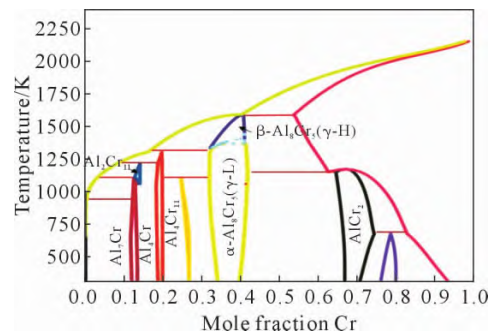


图 9 Al-Cr 体系相图

Fig.9 Phase diagram of the Al-Cr system

图 10 为 298.15 K 时 Al-Cr 体系中金属间化合物的形成焓与 Niessen^[22] 和 Barin^[23] 的实验结果其中 Al 元素参考态为 FCC, Cr 元素参考态为 BCC。图

表 6 Al-Cr 体系中零变量反应
Tab.6 Calculated invariant reactions in the Al-Cr system

| 零变量反应 | 温度 /K | 反应类型 | 成分, Cr/(原子分数) | | |
|---|-------|-------------|---------------|-------|-------|
| L↔Al+Al ₇ Cr | 932 | Eutectic | 0.16 | 0.03 | 11.07 |
| L+Al ₁₁ Cr ₂ ↔Al ₇ Cr | 1 072 | Peritectic | 1.93 | 14.59 | 12.12 |
| L+Al ₇ Cr↔Al ₁₁ Cr ₂ | 1 168 | Peritectic | 4.65 | 19.3 | 14.52 |
| Al ₇ Cr+α(Al ₈ Cr ₃)↔Cr ₄ Al ₁₁ | 1 101 | Peritectoid | 19.7 | 31.9 | 24.5 |
| Al ₁₁ Cr ₂ ↔Al ₇ Cr+Al ₇ Cr | 1 058 | Eutectoid | 14.84 | 12.21 | 18.51 |
| L+α(Al ₈ Cr ₃)↔Al ₇ Cr | 1 313 | Peritectic | 14.54 | 29.37 | 19.91 |
| β(Al ₈ Cr ₃)↔L+α(Al ₈ Cr ₃) | 1 333 | Metatectic | 27.87 | 15.76 | 37.16 |
| L+Cr↔β(Al ₈ Cr ₃) | 1 593 | Peritectic | 38 | 52 | 40.6 |
| Cr+β(Al ₈ Cr ₃)↔α(Al ₈ Cr ₃) | 1 413 | Peritectoid | 41.86 | 55.78 | 42.03 |
| Cr↔α(Al ₈ Cr ₃)+AlCr ₂ | 1 155 | Eutectoid | 63 | 43.2 | 65.7 |
| Cr+AlCr ₂ ↔X | 673 | Peritectoid | 74 | 82.8 | 78.5 |
| BCC(Cr)↔AlCr ₂ | 1 183 | Congruent | 0.95 | — | 18.2 |

11 为热力学模型计算 Al-Cr 液相在 1 723 K 的混合焓与 Sudavtsova^[24]和 Saltykov^[25]使用量热方法测定 1 723 K 时 0~40%Cr(原子分数)的 Al-Cr 合金液相混合焓比较,在计算过程中 Al 和 Cr 组元的参考态为液态,热力学计算结果与实验数据吻合。

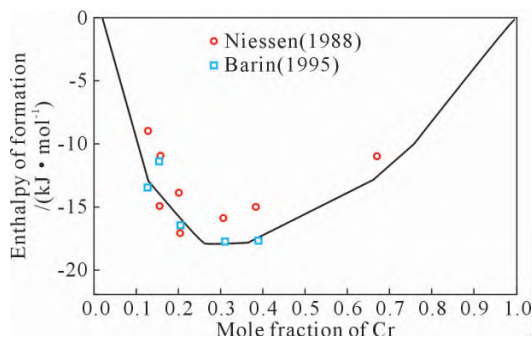


图 10 Al-Cr 体系 298.15 K 生成焓与 Cr 浓度的关系
Fig.10 Calculated enthalpy of formation at 298.15 K as a function of Pt concentration in the Al-Cr system

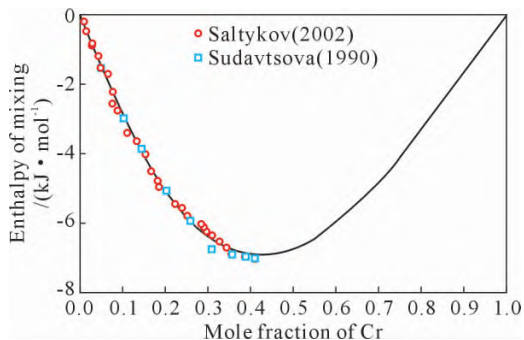


图 11 Al-Cr 体系中液相在 1 723 K 混合焓
Fig.11 Enthalpy of mixing of the liquid phase at 1 723 K in the Al-Cr system

1.4 Pt-Al-Cr 三元系

2010 年 Süß^[26]使用纯度 ≥99.9% 的样品电弧熔炼了 42 种成分 Pt-Cr-A 合金。使用 SEM、EDX 和 XRD 分析来获得相平衡数据和相的晶体结构鉴定。给出了所有 42 种合金的显微组织特征和共存相的成

分测定以及显微照片,建了一个初步的液相线投影。首次发现了有一个组成近似于 Al₂CrPt₃ 的 τ₁ 相区,合金组成范围 27%~42%Al,5%~30%Cr,41%~59%Pt(原子分数)。提供了 XRD 衍射图但未解释 τ₁ 相的晶体结构。由于样品在不同温度下凝固,所示分布不对应于等温截面。但是 Süß 的 Al-Cr-Pt 系相平衡数据不完整且有些矛盾,在 Al-Cr 体系中许多金属间化合物名称不能和 Al-Cr 相图中的成分名称对应。2013 年 Kornienko^[27]用高温扩散、XRD、电子探针分析和差热分析的结果,首次在成分三角形上构造了固相线表面。Kornienko^[27]认为 Pt-Al-Cr 体系中在 0~50%Pt(原子分数)的实验数据存在争议,只考虑 1 623 K 下测定了 50%~100%Pt(原子分数)范围内合金组成。确定了 Al-Cr-Pt 三元系的固相线表面由 6 个单相区组成,分别对应于三元相 τ₁(结构未知)、Pt 基固溶体和存在于 Al-Pt 体系中的 4 个二元相 Al₃Pt₅、AlPt、AlPt₂ 和 AlPt₃(L1₂)。

2 热力学模型

2.1 纯组元

纯组元 *i* (*i*=Al,Cr,Pt) 在 φ 相(φ=liquid、FCC、BCC)的摩尔吉布斯自由能与温度的关系描述为:

$$G_i^\phi(T) = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^4 + gT^7 + hT^9 \quad (1)$$

式中, T 为温度。

2.2 溶体相模型

在 Al-Cr、Al-Pt 和 Cr-Pt 体系中,将液相、FCC (Pt,Al)和 BCC(Cr)固溶体相用一个亚点阵描述其摩尔吉布斯自由能表达式:

$$G_m = \sum_{i=Pt,Al,Cr} x_i^0 G_i + RT \sum_{i=Pt,Al,Cr} x_i \ln x_i + {}^E G_m \quad (2)$$

式中, *x_i* 为元素 *i* 的摩尔分数,表示所考虑相中元素 *i* 的吉布斯自由能; *RT* ∑ *x_ilnx_i* 理想混合熵; ^E*G_m* 表示过剩吉布斯自由能用 Redlich-Kister 多项式表示:

$${}^E G_m = x_{Pt} x_{Al} \sum_{k=0}^k L_{Pt,Al} (x_{Pt} - x_{Al})^k + x_{Pt} x_{Cr} \sum_{k=0}^k L_{Pt,Cr} (x_{Pt} - x_{Cr})^k + x_{Al} x_{Cr} \sum_{k=0}^k L_{Al,Cr} (x_{Al} - x_{Cr})^k \quad (3)$$

^k*L* 为 2 种元素之间相互作用参数,通常描述为:

$${}^k L_{A,B} = a + bT \quad (4)$$

2.3 亚点阵模型

使用亚点阵模型来描述间隙固溶体相和化学计量比相,Al-Pt 体系中 Al₂₁Pt₅、Al₂₁Pt₈、Al₂Pt、Al₃Pt₂、AlPt、Al₃Pt₅ 和 AlPt₂ 相,Al-Cr 体系中 Al₇Cr、Al₁₁Cr₄、

Al₁₁Cr₂、Al₈Cr₅ 和 AlCr₄、Pt-Cr 中 Cr₃Pt(A15)相可以描述为(A,B)_m、(A,B)_n,表示亚点阵中含有组元 A 和 B, 2 个亚点阵比例为 m:n。φ 相摩尔吉布斯自由能描述为:

$$G_m^\phi = {}^{ref}G_m^\phi + {}^{id}G_m^\phi + {}^{ex}G_m^\phi \quad (5)$$

φ 相的吉布斯自由能由基于端际化合物所构成的能量参考面、理想混合熵对吉布斯自由能的贡献和过剩吉布斯自由能构成,分别见式(6)~(8):

$${}^{ref}G_m^\phi = y'_A y''_A G_{A:A}^\phi + y'_A y''_B G_{A:B}^\phi + y'_B y''_A G_{B:A}^\phi + y'_B y''_B G_{B:B}^\phi \quad (6)$$

$${}^{id}G_m^\phi = mRT(y'_A \ln y''_A + y'_B \ln y''_B) + nRT(y''_A \ln y'_A + y''_B \ln y'_B) \quad (7)$$

$${}^{ex}G_m^\phi = y'_A y''_B \left(y'_A \sum_i i L_{A,B:A}^\phi (y'_A - y'_B)^i + y''_B \sum_i i L_{A,B:B}^\phi (y'_A - y'_B)^i \right) + y''_A y'_B \left(y'_A \sum_i i L_{A:A,B}^\phi (y''_A - y''_B)^i + y''_B \sum_i i L_{B:A,B}^\phi (y''_A - y''_B)^i \right) \quad (8)$$

式中,y'_i和y''_i分别为第1个和第2个亚点阵中组元i的点阵分数;G_{*,*}}^φ表示φ相端际化合物的摩尔吉布斯自由能,*表示不同组元A和B;L_{*,*}}^φ表示第一个亚点阵和第二个亚点阵上组元之间的相互作用。

2.4 有序-无序转变模型

4 个亚点阵复合能量形式(4SL-CEF)^[28]可以准确地描述 Pt-Al 体系中 β 相、AlPt₃(L1₂)相和 Pt-Cr 体系中 CrPt₃ 中有序相与无序相之间的能量变化:

$$G_m = G_m^{dis}(x_i) + \Delta G_m^{ord}(y_i^s) \quad (9)$$

式中,G_m^{dis}(x_i)表示无序 FCC 相的吉布斯自由能;y_i^s为点阵 s 中组元 i 的摩尔分数;ΔG_m^{ord}(y_i^s)为 FCC 相为有序状态的能量,当 FCC 相为有序相时,无序相的能量为零,公式(10)有序相的能量表示为:

$$\Delta G_m^{ord} = G_m^{4sl}(y_i^s) - G_m^{4sl}(y_i^s = x_i) \quad (10)$$

$$G_m^{4sl}(y_i^s = x_i) = \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l \sum_{i_1}^{(1)} \sum_{j_1}^{(2)} \sum_{k_1}^{(3)} \sum_{l_1}^{(4)} y_{i_1} y_{j_1} y_{k_1} y_{l_1} G_{ij_1 k_1 l_1}^0 + 0.25RT \sum_{s=1}^4 \sum_i y_i^{(s)} \ln(y_i^{(s)}) + E G_m^{ord} \quad (11)$$

式(11)中第1项描述的是所有端际化合物的机械混合,⁰G_{ij₁k₁l₁}表示端际化合物的吉布斯自由能;第2项表示每个亚点阵随机组合;最后一项表示过剩吉布斯自由能,形式如下:

$$E G_m^{ord} = \sum_i \sum_{i_2 > i_1} \sum_j \sum_k \sum_l \sum_{i_1}^{(1)} \sum_{j_1}^{(1)} \sum_{k_1}^{(2)} \sum_{l_1}^{(3)} y_{i_1} y_{i_2} y_{j_1} y_{j_2} y_{k_1} y_{k_2} y_{l_1} y_{l_2} L_{i_1 i_2 : j_1 j_2 : k_1 k_2 : l_1 l_2} + \dots + \sum_i \sum_{i_2 > i_1} \sum_{j_1} \sum_{j_2 > j_1} \sum_k \sum_l \sum_{i_1}^{(1)} \sum_{j_1}^{(1)} y_{i_1} y_{i_2} y_{j_1} y_{j_2} L_{i_1 i_2 : j_1 j_2 : k_1 k_2 : l_1 l_2} + \dots$$

$$\times y_{j_2}^{(2)} y_{k_1}^{(3)} y_{l_1}^{(4)} L_{i_1 i_2 : j_1 j_2 : k_1 k_2 : l_1 l_2} + \dots \quad (12)$$

式中,L_{i₁i₂:j₁j₂:k₁k₂:l₁l₂}表示当其他3个点阵分别被成分j、k和l占据时第1个点阵上i₁和i₂之间的相互作用。

3 结果与讨论

图12为计算得到的Pt-Al-Cr三元体系液相面投影图,从图中分析可知包含L→Cr(BCC)+Al₂Pt、L+Al₄Cr→Al₂₁Pt₈、L+Cr→β-Al₈Cr₅(γ-L)、L+AlPt₂→Al₂₁Pt₈、共晶反应L→AlPt+Cr+Al₃Pt、L+Cr₃Pt→FCC、L→B2、FCC→Pt₃Cr+CrPt、L+Al₃Pt₂→Al₂Pt+AlPt、L+AlPt₂、FCC→CrPt(L1₀)、Cr₃Pt→FCC、L→Pt+AlPt₂、L+Al₂₁Pt₅→Al₂₁Pt₈+Al反应。

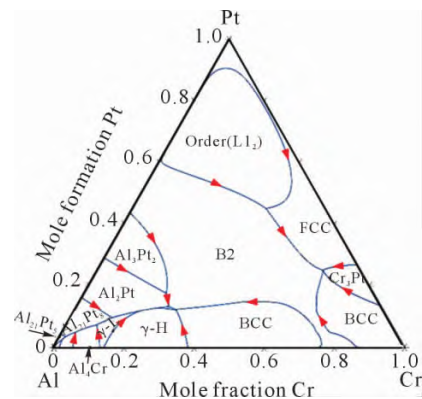


图12 Pt-Al-Cr系的液相面投影图
Fig.12 Liquidus surface projection of the Pt-Al-Cr system

根据理论外推计算全成分范围的Pt-Al-Cr三元体系873.15、1073.15、1273.15K的等温截面,如图13所示。单相区包含Pt、Al、Cr₃个固溶体、有序相B2、Pt₃Al(L1₂)、CrPt₃(Order)、Cr₃Pt、Al₂₁Pt₅、Al₂₁Pt₈、Al₂Pt、Al₃Pt₂、AlPt、Al₃Pt₅、AlPt₂、Al₄₅Cr₇、Al₅Cr、AlCr₄、α-Al₈Cr₅(γ-H)、β-Al₈Cr₅(γ-L)。三相区的相组成包含B2+CrPt₃(Order)+AlPt、B2+AlPt+Al₃Pt₂、B2+Cr(BCC)+Cr₃Pt、B2+Cr₃Pt+Cr(BCC)、B2+Al₃Pt₂+Al₂Pt、B2+Al₂Pt+α-Al₈Cr₅、Pt₃Al(L1₂)+AlPt₂+B2、AlPt₂+Al₃Pt₅+CrPt₃(Order)、Al₂₁Pt₈+Al₂₁Pt₅+Liquid。在873.15、1073.15、1273.15K范围内B2相的面积扩大与Pt-Al体系中B2相区随温度的变化一致。

4 结论

(1)本文通过对Pt-Al、Pt-Cr和Al-Cr二元系的相图相平衡信息、热力学计算结果及第一性原理计算数据进行严格评估,计算了混合焓、形成焓等热力学性质并与文献数据进行了比较,计算得到的热力学性质与文献报道的数据吻合较好。

(2)在二元的基础上,用CALPHAD方法外推Pt-Al-Cr三元系进行评估,得到了一组自洽的热力

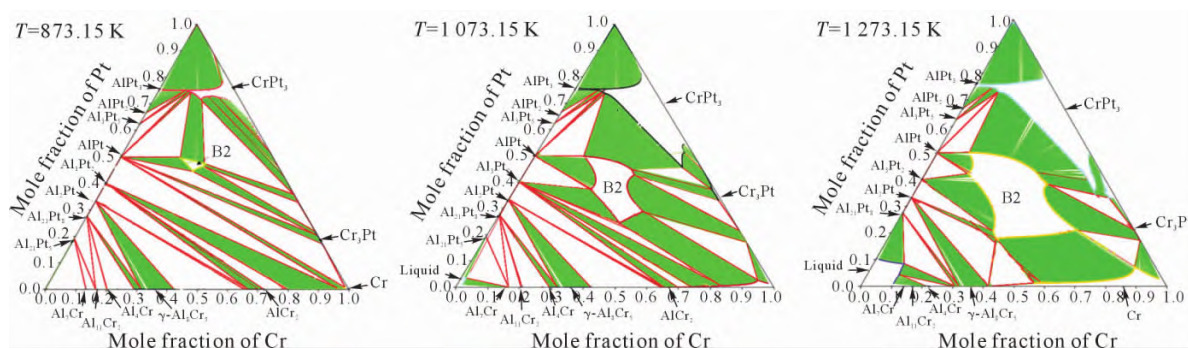


图 13 计算 Pt-Al-Cr 三元系不同温度下等温截面
Fig.13 Calculated isothermal sections in the Pt-Al-Cr system

学参数。计算了 873、1073 和 1273 K 下的等温截面和液相线投影图,得到了 Pt-Al-Cr 三元相的相组成和零变量反应。

(3)Pt-Al-Cr 三元体系热力学数据库的优化建立,为后续 Pt 高温合金的研发提供更加系统的理论指导。

参考文献:

- [1] YU W, CHONG X Y, GAN M D, et al. Effect of alloying elements on thermoelastic properties of Pt-based dilute alloys [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2023. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1239.TG.20220610.1449.016.html>
- [2] 王献,魏燕,蔡宏中,等.基于材料基因工程的铂基高温合金数据库建设进展[J].贵金属,2022,43(S1):29-36
WANG X, WEI Y, CAI H Z, et al. Construction progress of Pt-based superalloy database based on genetic engineering[J]. Precious Metals, 2022, 43(S1): 29-36.
- [3] MCALISTER A J, KAHAN D J. The Al-Pt (aluminum-platinum) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(1): 47-51.
- [4] WU K, JIN Z. Thermodynamic assessment of the Al-Pt binary system[J]. Journal of Phase Equilibria, 2000, 21(3): 221-226.
- [5] HUCH R, KLEMM W. Das system platin-aluminium[J]. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1964, 329(1): 123-135.
- [6] KIM D E, MANGA V R, PRINS S N, et al. First-principles calculations and thermodynamic modeling of the Al-Pt binary system [J]. CALPHAD, 2011, 35(1): 20-29.
- [7] LIU X L, LINDWALL G, OTIS R, et al. Thermodynamic remodeling of the Al-Pt system towards an assessment of the Al-Ni-Pt system[J]. CALPHAD, 2016, 55: 88-102.
- [8] FENG J, XIAO B, CHEN J, et al. Stability, thermal and mechanical properties of Pt_xAl₃ compounds[J]. Materials & Design, 2011, 32(6): 3231-3239.
- [9] VENKATRAMAN M, NEUMANN J P. The Cr-Pt (chromium-platinum) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990, 11(1): 16-21.
- [10] PREÜßNER J, PRINS S, VÖLKL R, et al. Determination of phases in the system chromium-platinum (Cr-Pt) and thermodynamic calculations[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 510-511: 322-327.
- [11] ZHANG C, ZHU J, MORGAN D, et al. Thermodynamic modeling of the Cr-Ir binary system using the cluster/site approximation (CSA) coupling with first-principles energetic calculation [J]. CALPHAD, 2009, 33(2): 420-424.
- [12] CAO W, ZHU J, YANG Y, et al. Application of the cluster/site approximation to fcc phases in Ni-Al-Cr system[J]. Acta Materialia, 2005, 53(15): 4189-4197.
- [13] MURRAY J L. The Al-Cr (aluminum-chromium) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1998, 19(4): 367-375.
- [14] LIANG Y, GUO C, LI C, et al. Thermodynamic modeling of the Al-Cr system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460(1-2): 314-319.
- [15] HU B, ZHANG W W, PENG Y B, et al. Thermodynamic reassessment of the Al-Cr-Si system with the refined description of the Al-Cr system[J]. Thermochemica Acta, 2013, 561: 77-90.
- [16] MAHDOUK K, GACHON J C. Thermodynamic investigation of the aluminum-chromium system [J]. Journal of Phase Equilibria, 2012, 21(2): 157-166.
- [17] GRUSHKO B, PRZEPIÓRZYŃSKI B, PAVLYUCHKOV D, et al. Complex intermetallics in Al-Cu-Cr system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 442(1-2): 114-116.
- [18] DU Y, SCHUSTER J C, CHANG Y A. Experimental identification of the degenerated equilibrium in extreme Al end of the Al-Cr system[J]. Journal of Materials Science, 2005, 40(4): 1023-1025.
- [19] MAHDOUK K, GACHON J C. Thermodynamic investigation of the aluminum-chromium system[J]. Journal of Phase Equilibria, 2000, 21(2): 157-166.
- [20] GRUSHKO B, KOWALSKA-STRZĘCIWILK E, PRZEPIÓRZYŃSKI B, et al. Investigation of the Al-Cr γ -range[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 402(1-2): 98-104.
- [21] WITUSIEWICZ V T, BONDARB A A, HECHTA U, et al. Thermodynamic re-modelling of the ternary Al-Cr-Ti system with refined Al-Cr description[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 644: 939-958.
- [22] NIESSEN A K, MIEDEMA A R, DE BOER F R, et al. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals: IV. Alloys of cobalt[J]. Physica B+C, 1988, 151(3): 401-432.
- [23] SHAO J F, BURLION N. Thermochemical data of pure substances [M]. HOBOKEN: John Wiley & Sons, Inc. 1995.
- [24] SUDAVTISOVA V, SHARKINA N, SHUVALOV A. Thermodynamic properties of liquid binary Al-Cr (Ni) alloys[J]. Rasplavy, 1990, 1: 97-99.

- [25] SALTYKOV P, WITUSIEWICZ V, ARPSHOFEN I, et al. Enthalpy of mixing of liquid Al-Cr and Cr-Ni alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2002, 18(2): 167-170.
- [26] SÜSS R, CORNISH L A, WITCOMB M J. Investigation of as-cast alloys in the Pt-Al-Cr system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490(1-2): 124-144.
- [27] KORNIENKO K E, KHORUZHA V G, MELESHEVICH K A, et al. The constitution of alloys and phase diagram of the ternary Al-Cr-Pt system at 50~100 at.% Pt. I. Solidus surface and isothermal section in the Al-Cr-Pt system at 1 350 °C in the range 50~100 at.% Pt[J]. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2013, 52(5-6): 314-328.
- [28] SUNDMAN B, FRIES S G, OATES W A. A CALPHAD assessment of the Au-Cu system using the cluster variation method[J]. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1999, 90(4): 267-273.