引用格式：石闯，夏新，张伟彬，等.Al-C-*X*(*X*=Mo，Nb，Ta，V)的相图热力学计算[J].材料工程，2025，53(12)：200-207.
SHI Chuang，XIA Xin，ZHANG Weibin，et al.Thermodynamic calculation of phase diagrams for Al-C-*X*(*X*=Mo，Nb，Ta，V)[J].Journal of Materials Engineering，2025，53(12)：200-207.

Al-C-*X*(*X*=Mo，Nb，Ta，V)的相图热力学计算

Thermodynamic calculation of phase diagrams for Al-C-*X*(*X*=Mo，Nb，Ta，V)

石 闯，夏 新，张伟彬*，王伟礼，韩桂芳，龚红宇，张景德
（山东大学 材料液固结构演化与加工重点实验室(教育部)，济南 250061）
SHI Chuang，XIA Xin，ZHANG Weibin*，WANG Weili，HAN Guifang，GONG Hongyu，ZHANG Jingde
（Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials (Ministry of Education)，Shandong University，Jinan 250061，China）

摘要：采用相图计算(calculation of phase diagrams，CALPHAD)耦合第一性原理计算对Al-C-*X*(*X*=Mo，Nb，Ta，V)体系进行了热力学研究。Al-C-Mo、Al-C-Nb和Al-C-V体系都只存在一个三元热力学稳定相，分别是Mo_3Al_2C、Nb_2AlC和V_2AlC。Al-C-Ta体系中的三元化合物为Ta_5Al_3C和Ta_2AlC。通过第一性原理计算得到了这些化合物的生成焓，采用线性化合物模型描述其吉布斯自由能，最终由CALPHAD方法得到了一系列自洽的热力学参数。研究表明：优化得到的等温截面图和热力学数据与实验和计算结果均十分吻合。Al-C-*X*(*X*=Mo，Nb，Ta，V)体系的热力学参数能够帮助建立起析出强化黏结相的硬质合金数据库，指导设计具有优异性能的新型材料。

关键词：相图；热力学；相图计算；第一性原理计算
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000668 **CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2023.000668
中图分类号：TG113.14 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-4381(2025)12-0200-08

Abstract：The Al-C-*X*(*X*=Mo，Nb，Ta，V) systems are studied by CALPHAD (calculation of phase diagrams) coupled with first-principles calculations. Two ternary phases，Ta_5Al_3C and Ta_2AlC are identified in the Al-C-Ta system. All of the other three systems exist only one stable ternary phase，Mo_3Al_2C for Al-C-Mo，Nb_2AlC for Al-C-Nb，and V_2AlC for Al-C-V，respectively. The enthalpies of formation of these compounds are obtained by First-principles calculations，and their Gibbs free energies are presented by stoichiometric models. Finally，a series of self-consistent thermodynamic parameters are derived by CALPHAD method. The optimized isothermal sections and thermodynamic properties are in good agreement with experimental and computational results. The Al-C-*X* (*X*=Mo，Nb，Ta，V) systems assessed in this work can help to establish a thermodynamic database of hard alloys with precipitation strengthening bonding phases，which will be used to guide the design of new materials with excellent properties.

Key words：phase diagram；thermodynamics；CALPHAD；first-principles calculations

传统WC-Co硬质合金是采用粉末冶金方法制备的复合材料，WC硬质颗粒赋予了合金较高的耐磨性和承受载荷的能力，而Co基黏结剂则赋予了合金良好的耐冲击性。由于硬质合金在强度、耐磨性、抗冲击韧性和热稳定性等方面的优良特性，被誉为“工业的牙齿”，广泛地用于切削加工、矿山开采、地质勘探、模具制造等工业领域[1]。伴随着国家先进制造业和重大装备制造的发展，硬质合金作为关键工业材料，市场需求巨大。与硬质相WC相比，Co基黏结剂在恶劣服役工况中自身性能不足，如优先磨损、高温氧化、耐腐

蚀性差等,这已成为限制合金使用寿命的重要因素[2]。因此,想要制备高强韧、耐高温、抗腐蚀等性能优异的硬质合金材料,强化Co基黏结剂的研究是非常必要和迫切的。

在过去几十年里,强化黏结剂的有效途径是引入微量元素(如Cr、Ni、Mo等)通过固溶强化一定程度上强化黏结剂的耐磨性、耐蚀性和高温性能[3]。近年来,借鉴新型γ/γ′两相组织Co基高温合金[4-5],在硬质合金Co-Ni_3Al复合黏结剂中沉淀析出有序结构的纳米增强相,可以使得合金兼具良好的硬度和韧性,并大幅提升抗氧化性和耐腐蚀性[6-9]。在此基础上,有研究者关注于合金黏结剂中析出相的结构调控。例如,Biurrun等[10]研究了WC-Ni-Co-Cr-Ti-Al硬质合金中不同元素含量添加及时效处理对γ′析出相和材料性能的影响。黄公治[11]研究了AlN添加量及时效时间对WC-13.2Co-15.3Ni-1.5Cr_3C_2合金γ′析出相尺寸及力学性能的影响。

目前,有序析出相强化硬质合金黏结剂的研究体系较少且缺乏系统基础性研究,合金各方面的性能仍有大幅提升空间。在Co基高温合金中,Mo、Nb、Ta、V均为γ′相强稳定元素,能够提高γ′相的固溶温度与体积分数,进而影响合金的高温性能[12]。另外,在传统WC-Co硬质合金中添加Mo_2C、NbC、TaC、VC等碳化物晶粒抑制剂也对材料性能有有益作用[13]。综上所述,在有序析出相强化硬质合金黏结剂体系中,引入这些元素进一步开发和设计有望获得高强韧、耐高温、抗腐蚀等性能优异的硬质合金材料。

多元合金烧结过程存在复杂的热力学现象,不同含量元素的复合添加会对形成的显微组织产生明显的影响。建立1套准确的热力学数据库,有助于科学设计合金成分和工艺参数,加速有序析出相强化硬质合金材料的研发[14]。中南大学杜勇教授团队[15]对WC-Co-Ni-Al体系相图开展了系统的研究工作,并构建了完整的热力学数据库。引入Mo、Nb、Ta、V等元素后,在此数据库里增加的相关多元体系的报道还不够全面,本工作对涉及的Al-C-Mo、Al-C-Nb、Al-C-Ta和Al-C-V体系进行了相图热力学研究。Al-C-X(X=Mo,Nb,Ta,V)体系组成较为简单,且相图研究结果的争议较小,通过有限的理论计算即能够得到可靠的三元热力学数据库。在工作中体系的三元相均简化为线性化合物模型,并用第一性原理计算得到了它们的生成焓。然后利用CALPHAD方法优化得到了能够准确描述理论计算和实验数据的热力学模型参数。计算的Al-C-X(X=Mo,Nb,Ta,V)体系参数能够帮助建立起完备的硬质合金热力学数据库,指导新型Co基黏结剂硬质合金的设计。

1　研究方法

1.1　相图计算

CALPHAD是材料设计中十分高效的工具,可以通过对体系组分吉布斯自由能的建模预测所感兴趣的成分和温度下的相图信息[16]。模型和模型参数取决于晶体结构,评估的相平衡数据、热力学性质数据等。

文中沿用了Dinsdale编纂的欧洲标准热力学数据库[17]中的参数对纯组元Al、C、Mo、Nb、Ta和V的吉布斯自由能进行描述。二元体系数据库Al-C、Al-Mo、Al-Nb、Al-Ta、Al-V、C-Mo、C-Nb、C-Ta、C-V采用文献[18-26]中的模型和参数。

在Al-C-Mo体系中,唯一被报道的三元相是Mo_3Al_2C[27]。Al-C-Nb、Al-C-Ta和Al-C-V体系中都存在典型的MAX结构相(H-phase),分别是Nb_2AlC[28]、Ta_2AlC[28]和V_2AlC[29]。另外在Al-C-Ta体系中,β-Mn_5Si_3结构的化合物Ta_5Al_3C在相对较小的温度范围内也是稳定的[28]。没有实验数据表明这些三元化合物存在明显的固溶度,因此体系的三元化合物的吉布斯自由能均由线性化合物模型描述。在化合物Ta_2AlC和V_2AlC的热力学建模时,考虑了文献[30-31]中给出的由室温至高温的热容数据。以V_2AlC为例,其吉布斯自由能G_m可以用1个与温度相关的多项式表示:

$$ {}^{0}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{V_2AlC}} = a + bT + cT\ln(T) + dT^2 + eT^{-1} + fT^3 \tag{1} $$

式中:G_m为吉布斯自由能;T为绝对温度;a、b、c、d、e、f是本工作中待优化的参数。

对化合物Ta_5Al_3C、Mo_3Al_2C和Nb_2AlC使用了更为简单的线性模型,三者的热容值由Neumann-Kopp规则[32]确定。以Mo_3Al_2C为例,其吉布斯自由能表达形式如下:

$$ {}^{0}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{Mo_3Al_2C}} = A + BT + x_{\mathrm{Mo}} \cdot G_{\mathrm{Mo}}^{\mathrm{SER}} + x_{\mathrm{Al}} \cdot G_{\mathrm{Al}}^{\mathrm{SER}} + x_{\mathrm{C}} \cdot G_{\mathrm{C}}^{\mathrm{SER}} \tag{2} $$

式中:x_{Mo}、x_{Al}、x_C分别代表Mo、Al、C在化合物Mo_3Al_2C中占据的原子分数;G_{Mo}^{SER}、G_{Al}^{SER}、G_C^{SER}为Mo、Al、C在各自SER状态下的吉布斯自由能函数;A和B是在本工作中待优化的参数。

上述两式中参数的确定都是在Thermo-calc程序包中的PARROT模块[33]完成的。

1.2　第一性原理计算

第一性原理是迭代求解微观粒子方程,获取体系

基态性质的计算方法[14]。在材料设计中常用来计算结构稳定性和力、热、电、光、磁学等性质。

第一性原理计算是在基于密度泛函理论的vienna *ab initio* simulation package(VASP)软件包[34]中完成的。计算的交换关联能采用广义梯度近似泛函的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)[35]形式,电子间的相互作用用投影缀加平面波[36]描述。平面波截断能设置为520 eV。在布里渊区以Monkhorst-Pack方法[37]对K点取值。Mo_3Al_2C、Nb_2AlC、Ta_2AlC、Ta_5Al_3C、V_2AlC的K点分别为3×3×3、5×5×3、7×7×3、4×4×6、5×5×3。结构优化采取完全弛豫确定晶胞和原子坐标,电子自洽计算精度为1×10^{-4} eV,原子弛豫收敛标准为-0.005 eV·nm^{-1}。结构稳定后静态计算以提高能量的计算精度。

第一性原理计算得到的化合物生成焓是CALPHAD所拟合吉布斯自由能函数初始值的可靠输入。有研究人员通过第一性原理得到的生成焓数据结合CALPHAD,计算了合成温度下未知化合物的稳定性,指导后续的实验设计[38]。在CALPHAD的许多案例中,也可以直接将第一性原理计算得到的生成焓固定为能量函数的常数部分,即式(2)中的A值[39-40]。在0 K下,第一性原理计算的V_2AlC生成焓$\Delta H_f^{V_2AlC}$可用如下方程表示:

$$\Delta H_f^{V_2AlC}=\frac{E^{V_2AlC}-N_V\cdot E^V-N_{Al}\cdot E^{Al}-N_C\cdot E^C}{N_V+N_{Al}+N_C} \quad (3)$$

式中:E^{V_2AlC}为计算的V_2AlC化合物总能;N_V、N_{Al}、N_C分别为V_2AlC晶胞中V、Al、C的原子数;E^V、E^{Al}、E^C分别为基态原子V、Al、C的总能。

2 结果与分析

首先采用第一性原理对化合物Nb_2AlC、V_2AlC、Ta_2AlC、Ta_5Al_3C和Mo_3Al_2C进行了晶体结构的优化,并计算其标准生成焓。这些化合物的晶体信息和生成焓数据整理在表1[27-29,31]中。对比可知,计算的化合物的晶格参数与实验测定的结果差别很小,表明第一性原理的结果是可靠的。其中,Agne等[31]用求解化学平衡的方法给出了化合物V_2AlC在25 ℃的生成焓,其值的不确定性源于选取的参考态能量。第一性原理计算的生成焓结果负值稍大。

表1 Al-C-X(X=Mo,Nb,Ta,V)体系中三元化合物的晶体信息和生成焓[27-29,31]

Table 1 Crystal information and formation enthalpy of ternary phases in the Al-C-X(X=Mo,Nb,Ta,V) systems[27-29,31]

System	Phase	Pearson symbol	Space group	Prototype	Lattice parameter			ΔH_f/(kJ·mol^{-1}·atom^{-1})	Ref.
					a/nm	b/nm	c/nm		
Al-C-Mo	Mo_3Al_2C	cP24	$P4_132$	β-Mn	0.6860	0.6860	0.6860		[27]
					0.6876	0.6876	0.6876	−24.132	This work
Al-C-Nb	Nb_2AlC	hP8	$P6_3/mmc$	Cr_2AlC	0.3105	0.3105	1.3890		[28]
					0.3109	0.3109	1.3920	−61.168	This work
Al-C-Ta	Ta_2AlC	hP8	$P6_3/mmc$	Cr_2AlC	0.3075	0.3075	1.3830		[28]
					0.3090	0.3090	1.3962	−56.071	This work
	Ta_5Al_3C	hP16	$P6_3/mcm$	β-Mn_5Si_3	0.5245	0.5245	0.7734		[28]
					0.5331	0.5331	0.7792	−38.484	This work
Al-C-V	V_2AlC	hP8	$P6_3/mmc$	Cr_2AlC	0.2911	0.2911	1.3140		[29]
								−47.08±3.53	[31]
					0.2892	0.2892	1.3176	−51.750	This work

由第一性原理计算的生成焓和文献中的等温截面图、部分化合物的热力学数据,优化得到了三元线性化合物的热力学参数。优化的模型参数列在表2中。图1给出了由热力学参数计算得到的化合物生成焓。Mo_3Al_2C、Nb_2AlC、Ta_5Al_3C、Ta_2AlC、V_2AlC的生成焓分别为−24.132、−62.414、−38.484、−56.282、−50.580 kJ·mol·atom^{-1},均能与第一性原理的计算结果匹配。结合文献评估结果,分别对Al-C-Mo、Al-C-Nb、Al-C-Ta和Al-C-V 4个体系的相图计算进行讨论。

2.1 Al-C-Mo体系

Jeitschko等[27]熔炼了不同成分的Al-C-Mo合金,通过X射线衍射(XRD)和金相观测研究了该体系1450 ℃和1000 ℃的相关。体系中仅能检测到一个三元化合物Mo_3Al_2C,Mo的含量为47~51%(原子分数,下同),在1450 ℃和1000 ℃都稳定存在。Reith等[41]理论计算证明碳空位浓度约为2%的Mo_3Al_2C相仍能保持热力学稳定性。该化合物的固溶范围很小,故可简化为线性化合物模型对其进行描述。在参数优化过

表 2　优化的 Al-C-X (X=Mo,Nb,Ta,V)体系的热力学参数

Table 2　Thermodynamic parameters for the optimized Al-C-X(X=Mo,Nb,Ta,V) systems

System	Phase	Thermodynamic parameters[a]
Al-C-Mo	Mo_3Al_2C $(Mo)_3(Al)_2(C)$	${}^0G^{Mo_3Al_2C}_{Mo:Al:C}=-144792.62+3G^{SER}_{Mo}+2G^{SER}_{Al}+G^{SER}_{C}$
Al-C-Nb	Nb_2AlC $(Nb)_2(Al)(C)$	${}^0G^{Nb_2AlC}_{Nb:Al:C}=-249672.37+15T+2G^{SER}_{Nb}+G^{SER}_{Al}+G^{SER}_{C}$
Al-C-Ta	Ta_2AlC $(Ta)_2(Al)(C)$	${}^0G^{Ta_2AlC}_{Ta:Al:C}=-256000+515T-90.69T\ln(T)$ $-0.009502T^2+\frac{112791.75}{T}-0.0000006148T^2$
	Ta_5Al_3C $(Ta)_5(Al)_3(C)$	${}^0G^{Ta_5Al_3C}_{Ta:Al:C}=-346356.93+20T+5G^{SER}_{Ta}+3G^{SER}_{Al}+G^{SER}_{C}$
Al-C-V	V_2AlC $(V)_2(Al)(C)$	${}^0G^{V_2AlC}_{V:Al:C}=-237000+515T-90.54T\ln(T)$ $-0.01079T^2+\frac{792349.45}{T}-0.0000008552T^3$

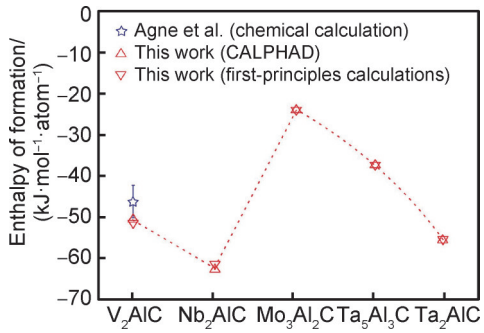


图 1　计算的 Al-C-X (X=Mo, Nb, Ta, V)体系中三元化合物的标准生成焓和文献对比[31]

Fig.1　Calculated standard enthalpies of formation for the Al-C-X(X=Mo,Nb,Ta,V) ternary compounds along with the literature data[31]

程中,用第一性原理的生成焓确定 A 值,计算已经与实验符合的很好,因此,没有引入更多的参数。

文中计算的 Al-C-Mo 体系 1000 ℃和 1450 ℃的等温截面分别如图 2(a)和图 2(b)所示。2 个等温截面下三元化合物 Mo_3Al_2C 都参与形成了 4 个三相区:$Mo_3Al_2C+Mo_2C+Mo_3Al$, $Mo_3Al_2C+Mo_2C+Al_4C_3$, $Mo_3Al_2C+Mo_2C+Al_4C_3+C$, $Mo_3Al_2C+Mo_3Al+Mo_3Al_8$。在 Mo 含量较高时,$Mo_3Al_2C$ 的竞争相为 Mo_2C 和 Mo_3Al,其不能实现与 BCC 相(Mo 固溶体)的平衡。Karki 等[42]曾用电弧熔炼的方法制备了 Mo_3Al_2C,XRD 结果显示其杂相除 Mo_3Al_8 外,还有 Mo。根据计算的相图,该结果可能是熔炼不均匀所致。在 1000 ℃时,相比于 1450 ℃,Mo-C 体系[23]增加了 MoC 相,Al-Mo 体系[19]中 Mo_3Al_8 部分分解为 Mo_3Al 和 Mo_4Al。Mo_3Al_2C 参与形成的平衡相区基本没有变化。本文计算的 2 个等温截面均与实验结果符合。

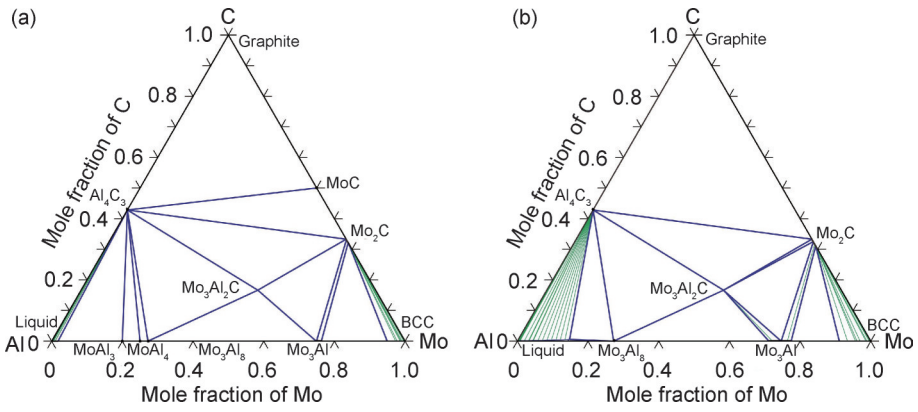


图 2　Al-C-Mo 体系在 1450 ℃(a)及 1000 ℃(b)的等温截面图

Fig.2　Calculated isothermal section of Al-C-Mo system at 1450 ℃(a) and 1000 ℃(b)

2.2　Al-C-Nb 体系

Schuster 等[28]通过 XRD 测定了 Al-C-Nb 体系在 1000 ℃和 700 ℃的等温截面图。三元化合物 Nb_2AlC 存在极小的均质范围,在 700~1000 ℃之间都稳定存在。该体系二元相中不存在明显的第三组元的溶解度。在优化过程中,Nb_2AlC 的线性化合物模型参数是根据第一性原理计算的生成焓以及两个等温截面图确定的。

计算的 Al-C-Nb 体系 700 ℃和 1000 ℃的等温截面分别如图 3(a)和图 3(b)所示，2 个温度下的体系相关系基本一致。在此温度区间二元体系的稳定相有 $NbAl_3$、σ(Nb_2Al)、$NbAl_3$、Nb_2C、NbC、Al_4C_3。Nb_2AlC 能够和其中除 Al_4C_3 之外的化合物形成平衡。在 1000 ℃，Schuster 等根据粉末合成过程发生的化学反应推测存在 NbC 和 Al(Liquid)的两相平衡。根据相图计算结果，零变量反应 NbC＋Al(Liquid)＝$NbAl_3$＋Al_4C_3 的温度约为 1288.2 ℃。因此低于该温度 NbC 和 Al(Liquid)不能实现平衡，富 Al 角为 Al_4C_3-NbC-$NbAl_3$ 和 Al_4C_3-Al-$NbAl_3$ 2 个三相区。计算的相图与实验相图基本一致。

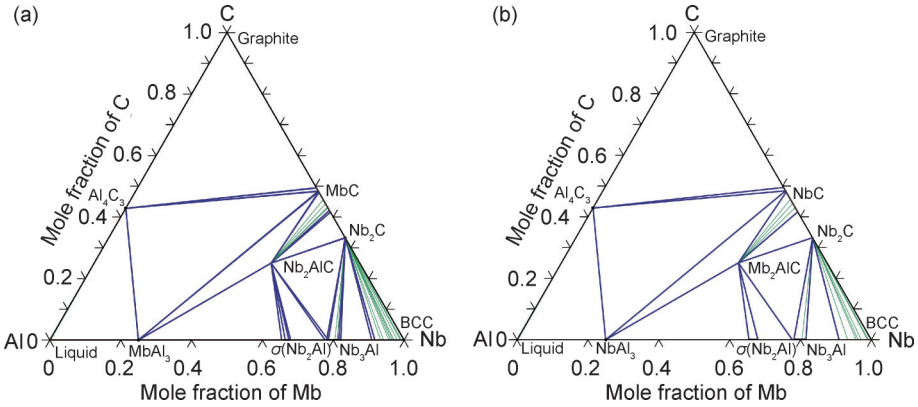


图 3 Al-C-Nb 体系在 700 ℃(a)及 1000 ℃(b)的等温截面图

Fig.3 Calculated isothermal section of the Al-C-Nb system at 700 ℃(a) and 1000 ℃(b)

2.3 Al-C-Ta 体系

Schuster 等[28]通过 XRD 测定了 Al-C-Ta 体系在 700 ℃和 1000 ℃的等温截面图。体系存在 2 个三元碳化物，Ta_2AlC 和 Ta_5Al_3C。Ta_5Al_3C 只在 1000 ℃的截面图中出现，中低温下发生分解。根据文献[21]，低于 1000 ℃时 Al-Ta 体系中的稳定相为 $TaAl_3$、TaAl(φ)和 Ta_2Al(σ)，因此本工作计算中没有考虑 Schuster 等检测到的计量成分为 Ta_2Al_3 的化合物。Hu 等[30]用热性能分析仪测定了 Ta_2AlC 从室温至高温的热容。Drulis 等[43]用绝热量热器测定了低温下(3～260 K)Ta_2AlC 的热容值。两者实验数据的一致性较差，本次计算时只考虑了 Hu 等测得的热容数据。在优化过程中，由热容和第一性原理计算的生成焓初步确定了 Ta_2AlC 和 Ta_5Al_3C 的模型参数，后根据 700 ℃和 1000 ℃ 2 个等温截面对参数做了进一步调整。

计算的 Ta_2AlC 的热容结合文献测定的数据如图 4 所示。对比可知计算结果与实验一致性很好。Al-C-Ta 体系的 700 ℃和 1000 ℃等温截面分别如图 5(a)和图 5(b)所示。在 2 个等温截面图中三元碳化物 Ta_2AlC 都稳定存在，其和 TaC、Ta_2C、$TaAl_3$ 形成了一些三相区。Schuster 等没有考虑 φ 相的存在，计算结果显示 φ、σ 和 Ta_2C 也形成了 1 个三相区。在 1000 ℃，Schuster 等检测到 Ta_5Al_3C 和 Ta_2Al_3 参与形成了 2 个三相区，分别是 Ta_5Al_3C＋Ta_2Al_3＋$TaAl_3$ 和 Ta_5Al_3C＋Ta_2Al_3＋σ。将对应 Ta_2Al_3 成分下的化合物视为亚稳相，计算的等温截面只存在 Ta_5Al_3C、φ 和

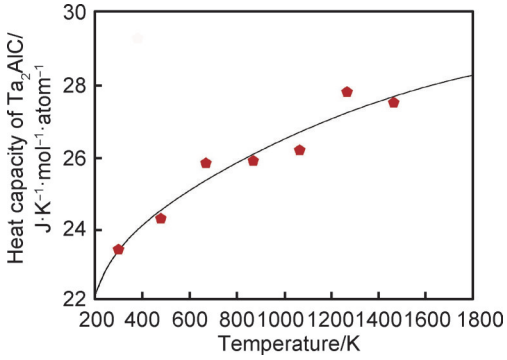


图 4 计算的化合物 Ta_2AlC 的热容和文献数据[30]

Fig.4 Calculated heat capacity of Ta_2AlC compound along with the literature data[30]

$TaAl_3$ 的三相平衡。需要说明的是，若要得到 Ta_5Al_3C 和 σ 之间的平衡，前者将与 Ta_2AlC 等化合物形成额外的相区。与 Al-C-Cr 三元系[44]类似，在体系缺乏科学自洽实验结论的情况下，在计算过程中对热力学参数进行了不同范围的调整。最终采用了能够协调第一性原理计算与实验结果的热力学参数。除 Ta_5Al_3C 外，两个等温截面的另一个明显区别是在 1000 ℃，TaC 和 Al(Liquid)形成了两相平衡。计算的相图与实验相图基本一致。

2.4 Al-C-V 体系

Schuster 等[29]测定了 Al-C-V 体系在 1000 ℃的等温截面图。体系中只存在 1 个稳定的三元化合物 V_2AlC。XRD 测试结果表明体系中化合物均不存

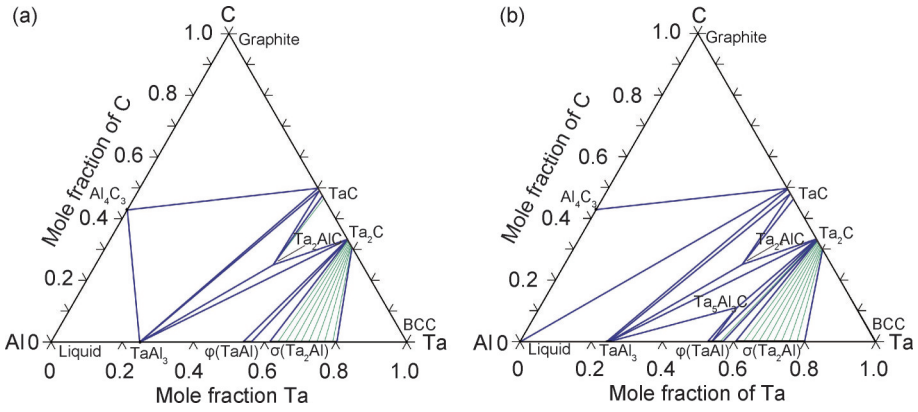


图 5　Al-C-Ta 体系在 700 ℃(a)和 1000 ℃(b)的等温截面图

Fig.5　Calculated isothermal section of the Al-C-Ta system at 700 ℃(a) and 1000 ℃(b)

在明显的溶解度。Agne 等[45]通过原位合成的方法制得了 Al-V_2AlC 复合材料,利用 XRD、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热法(DSC)等研究了其在 800～1000 ℃的稳定性。Agne 等[31]通过第一性原理计算得到了 V_2AlC 的热容,进而通过化学平衡计算了生成焓、自由能等。依赖于 CALPHAD 方法得到自洽的热力学参数,与 Agne 等[31]化学平衡计算过程选择的参考态不同。因此在优化时,主要以 Agne 等第一性原理方法计算的热容、计算的生成焓以及 Al-C-V 体系在 1000 ℃和 800 ℃的相关系来确定参数取值。

计算的 V_2AlC 的热容结合文献给出的数据如图 6 所示,对比可知计算结果与文献符合。Al-C-V 体系的 800 ℃和 1000 ℃等温截面分别如图 7(a)和图 7(b)所示。2 个温度下 V_2AlC 都显示了非常高的热力学稳定性,与体系中所有的二元化合物都存在平衡。在 800 ℃,V_2AlC、Al(Liquid)分别和 Al_3V、Al_4C_3 形成了 2 个三相区。而在 1000 ℃,V_2AlC 与 Al(Liquid)形成了两相平衡。根据 DSC 的测定结果,零变量反应 V_2AlC+Al(Liquid)=Al_4C_3+Al_3V 的温度约为 938 ℃[41]。该工作计算的反应温度为 938.3 ℃,与实验一致性很好。

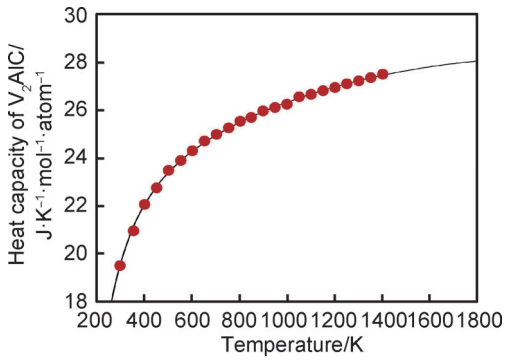


图 6　计算的化合物 V_2AlC 的热容和文献数据[31]

Fig.6　Calculated heat capacity of V_2AlC compound along with the literature data[31]

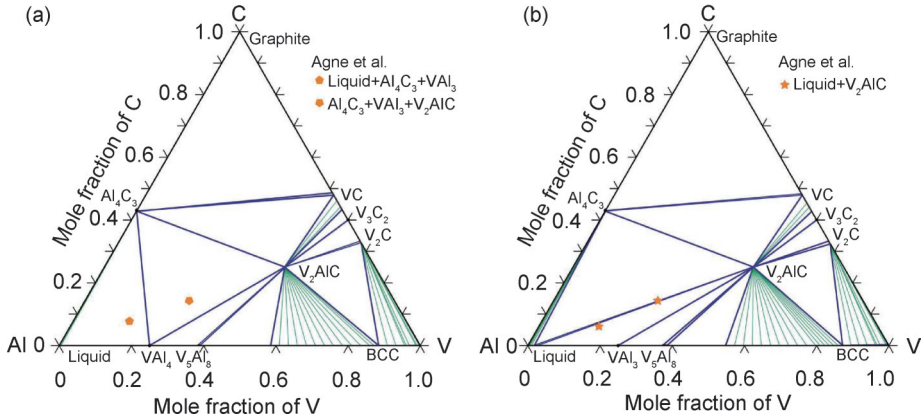


图 7　Al-C-V 体系在 800 ℃(a)和 1000 ℃(b)的等温截面图[45]

Fig.7　Calculated isothermal section of the Al-C-V system at 800 ℃(a) and 1000 ℃(b)[45]

3　结论

(1)在 Co 基高温合金中的研究中,Mo、Nb、Ta、V 等元素显示了其在析出强化材料中的良好应用前景。本文所研究的 Al-C-X(X=Mo,Nb,Ta,V)是有序相析出强化硬质合金引入这些元素后涉及到的重要子

体系。

(2)采用第一性原理计算了Mo_3Al_2C、Nb_2AlC、Ta_2AlC、Ta_5Al_3C和V_2AlC的晶格参数与生成焓,这些化合物的吉布斯自由能均由线性化合物模型描述。

(3)结合理论计算结果和实验数据,优化得到了一系列自洽的CALPHAD热力学参数。计算得到的Al-C-Mo、Al-C-Nb、Al-C-Ta和Al-C-V体系等温截面图与实验结论基本一致。

(4)本工作最终能够帮助建立起完善的硬质合金数据库,掌握多元体系的热力学信息,科学指导硬质合金的成分工艺设计和性能预测,加速硬质合金新型黏结剂体系的开发。

参考文献

[1] GARCÍA J, CIPRÉS V C, BLOMQVIST A, et al. Cemented carbide microstructures: a review[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 80: 40-68.

[2] KONYASHIN I, LACHMANN F, RIES B, et al. Strengthening zones in the Co matrix of WC-Co cemented carbides[J]. Scripta Materialia, 2014, 83: 17-20.

[3] NORGREN S, KUSOFFSKY A. On the solubility of chromium in the cubic carbide and M_7C_3 carbide in the WC-Co-Cr-*Me* systems (*Me*=Ti, Nb, Ta and Zr)[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 40: 24-26.

[4] SATO J, OMORI T, OIKAWA K, et al. Cobalt-base high-temperature alloys[J]. Science, 2006, 312(5770): 90-91.

[5] SUZUKI A, INUI H, POLLOCK T M. $L1_2$-strengthened cobalt-base superalloys[J]. Annual Review of Materials Research, 2015, 45: 345-368.

[6] LONG J, LI K, CHEN F, et al. Microstructure evolution of WC grains in WC-Co-Ni-Al alloys: effect of binder phase composition [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 710: 338-348.

[7] LONG J, ZHANG W, WANG Y, et al. A new type of WC-Co-Ni-Al cemented carbide: grain size and morphology of γ′- strengthened composite binder phase[J]. Scripta Materialia, 2017, 126: 33-36.

[8] 龙坚战,杜勇,陆必志,等.Co-Ni-Al复合黏结相硬质合金研究进展[J].航空材料学报,2018,38(5):47-58.
LONG J Z, DU Y, LU B Z, et al. Research progress in cemented carbide with Co-Ni-Al composite binder phase[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2018, 38(5): 47-58.

[9] 龙坚战,徐涛,金鹏,等.Co-Ni-Al黏结相硬质合金的高温氧化行为研究[J].硬质合金,2022,39(5):398-408.
LONG J Z, XU T, JIN P, et al. High temperature oxidation behavior of cemented carbide with Co-Ni-Al binder phase[J]. Cemented Carbides, 2022, 39(5): 398-408.

[10] BIURRUN T S, CUADRADO J N, NAPAL U G, et al. Reactive sintering of WC-Ni-Co-Cr-Ti-Al cemented carbides and precipitation of gamma prime in their metallic binder phases[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 95: 105427.

[11] 黄公治.纳米析出相强化硬质合金的微结构及性能研究[D].株洲:湖南工业大学,2022.
HUANG G Z. Microstructure and properties of nano-precipitate strengthened cemented carbide[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2022.

[12] 马启慧,王清,董闯.Co-Al-W基高温合金发展概述[J].材料导报,2020,34(3):3157-3164.
MA Q H, WANG Q, DONG C. Co-Al-W-based superalloys: a summary of current knowledge[J]. Materials Reports, 2020, 34(3): 3157-3164.

[13] 黄公治,尹超,蒋甘澍.碳化物抑制剂在硬质合金中的应用与研发现状[J].硬质合金,2023,40(2):147-157.
HUANG G Z, YIN C, JIANG G S. Application and research status of carbide inhibitors in cemented carbides[J]. Cemented Cabides, 2023, 40(2): 147-157.

[14] 张伟彬,杜勇,彭英彪,等.研发硬质合金的集成计算材料工程[J].材料科学与工艺,2016,24(2):1-28.
ZHANG W B, DU Y, PENG Y B, et al. Integrated computational materials engineering (ICME) for developing the cemented carbides[J]. Materials Science & Technology, 2016, 24(2): 1-28.

[15] WANG Y, ZHOU P, PENG Y, et al. A thermodynamic description of the Al-Co-Ni system and site occupancy in Co+AlNi3 composite binder phase[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 687: 855-866.

[16] 李一为,常可可,王培生,等.相图计算及其应用[J].粉末冶金材料科学与工程,2012,17(1):1-9.
LI Y W, CHANG K K, WANG P S, et al. Calculation of phase diagram and its application[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 17(1): 1-9.

[17] DINSDALE A T. SGTE data for pure elements[J]. Calphad, 1991, 15(4): 317-425.

[18] GRÖBNER J, LUKAS H L, ALDINGER F. Thermodynamic calculations in the Y-Al-C system[J]. Journal of alloys and compounds, 1995, 220(1/2): 8-14.

[19] PENG J, FRANKE P, MANARA D, et al. Experimental investigation and thermodynamic re-assessment of the Al-Mo-Ni system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 674: 305-314.

[20] HE C, STEIN F, PALM M. Thermodynamic description of the systems Co-Nb, Al-Nb and Co-Al-Nb[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 637: 361-375.

[21] WITUSIEWICZ V T, BONDAR A A, HECHT U, et al. Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary Al-Ta-Ti system[J]. Intermetallics, 2011, 19(3): 234-259.

[22] LINDAHL B, LIU X L, LIU Z K, et al. A thermodynamic reassessment of Al-V toward an assessment of the ternary Al-Ti-V system[J]. Calphad, 2015, 51: 75-88.

[23] ANDERSSON J O. Thermodynamic properties of Mo-C[J]. Calphad, 1988, 12(1): 1-8.

[24] PENG Y, ZHOU P, BU M, et al. A thermodynamic evaluation of the C-Cr-Nb system[J]. Calphad, 2016, 53: 10-19.

[25] FRISK K, GUILLERMET A F. Gibbs energy coupling of the phase diagram and thermochemistry in the tantalum-carbon system[J]. Journal of alloys and compounds, 1996, 238(1/2):

167-179.

[26] HUANG W. An assessment of the V-C system[J]. International Journal of Materials Research, 1991, 82(3):174-181.

[27] JEITSCHKO W, NOWOTNY H, BENESOVSKY F. Die dreistoffe: molybdän-und wolfram-aluminium-kohlenstoff [J]. Monatshefte Für Chemie und Verwandte Teile Anderer Wissenschaften, 1964, 95(1):30-38.

[28] SCHUSTER J C, NOWOTNY H. Investigations of the ternary systems (Zr, Hf, Nb, Ta)-Al-C and studies on complex carbides [J]. International Journal of Materials Research, 1980, 71(6): 341-346.

[29] SCHUSTER J C, NOWOTNY H, VACCARO C. The ternary systems: Cr-Al-C, V-Al-C, and Ti-Al-C and the behavior of H-phases (M_2AlC)[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1980, 32(2):213-219.

[30] HU C, HE L, ZHANG J, et al. Microstructure and properties of bulk Ta_2AlC ceramic synthesized by an in situ reaction/hot pressing method[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(8):1679-1685.

[31] AGNE M T, BARSOUM M W. Enthalpy of formation and thermodynamic parameters of the MAX phase V_2AlC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 665:218-224.

[32] SWALIN R A, Thermodynamics of solids[M]. London:Wiley, 1962.

[33] SUNDMAN B, JANSSON B, ANDERSSON J O. The thermo-calc databank system[J]. Calphad, 1985, 9(2):153-190.

[34] KRESSE G G, FURTHMÜLLER J J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review. B, 1996, 54:11169.

[35] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical review letters, 1996, 77(18):3865.

[36] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3):1758.

[37] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Rreview B, 1976, 13(12):5188.

[38] 陈雷雷,邓子旋,李勉,等.新型MAX相的相图热力学研究[J]. 无机材料学报,2020,35(1):35-40.
CHEN L L, DENG Z X, LI M, et al. Phase diagrams of novel MAX phases [J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(1): 35-40.

[39] OHTANI H, YAMANO M, HASEBE M. Thermodynamic analysis of the Co-Al-C and Ni-Al-C systems by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach [J]. Calphad, 2004, 28(2): 177-190.

[40] XU K, ZOU H, CHANG K, et al. Thermodynamic description of the sintering aid system in silicon carbide ceramics with the addition of yttrium [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(15): 4510-4519.

[41] REITH D, BLAAS-SCHENNER C, PODLOUCKY R. Density functional theory study of phase stability, vibrational, and electronic properties of Mo_3Al_2C[J]. Physical Review B, 2012, 86(10):104105.

[42] KARKI A B, XIONG Y M, VEKHTER I, et al. Structure and physical properties of the noncentrosymmetric superconductor Mo_3Al_2C[J]. Physical Review B, 2010, 82(6):064512.

[43] DRULIS M K, DRULIS H, HACKEMER A E, et al. On the heat capacities of Ta_2AlC, Ti_2SC, and Cr_2GeC[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(2):023526.

[44] HALLSTEDT B, MUSIC D, SUN Z. Thermodynamic evaluation of the Al-Cr-C system[J]. International Journal of Materials Research, 2006, 97(5): 539-542.

[45] AGNE M T, RADOVIC M, BENTZEL G W, et al. Stability of V_2AlC with Al in 800-1000 ℃ temperature range and *in situ* synthesis of V_2AlC/Al composites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 666:279-286.

基金项目:国家重点研发计划(2023YFB3712600);国家自然科学基金(52171009)

收稿日期:2023-10-08;**录用日期**:2024-09-19

通讯作者:张伟彬(1985—),男,教授,博士,研究方向为硬质合金材料设计与产品研发,联系地址:山东省济南市历下区山东大学千佛山校区材料科学与工程学院(250061),E-mail: zhangweibin@sdu.edu.cn

(本文责编:张宝玲)