第 29 卷第 1 期 中国有色金属学报 2019 年 1 月
Volume 29 Number 1 The Chinese Journal of Nonferrous Metals January 2019
DOI：10.19476/j.ysxb.1004.0609.2019.01.13

合金元素在 Mo 中的活度和溶解度

孙顺平[1]，顾　顺[1]，江　勇[2]，易丹青[2]

(1. 江苏理工学院 江苏省先进材料设计与增材制造重点实验室，常州 213001；
2. 中南大学 材料科学与工程学院，长沙 410083)

摘　要：基于 Miedema 模型及其相关物性参数研究合金元素在 Mo 中的活度和溶解度，并将预测结果与第一性原理计算及其他经验方法的结果进行比较。结果表明：合金元素在 Mo 中的活度随着温度及合金元素浓度的增加而增大；在相同浓度条件下，主族元素 Ge、Al 和 Si 在 Mo 中的活度较小，过渡族元素 Ti、Hf、Nb、Zr 和 Re 等活度较大，后者往往成为钼基合金的主要合金化元素。溶解度研究表明，合金元素在 Mo 中的溶解度受到原子尺寸因素、电子密度因素和电负性因素的影响，而合金元素在 Mo 中的溶解热则是后两个因素的综合反映。以溶解热和原子尺寸参数为横纵坐标建立 Miedema-Alonso 图发现，其与 Mo 原子尺寸差异小于 15%，且在 Mo 中溶解热在 −20~20 kJ/mol 之间的合金元素有望在 Mo 中获得较大的溶解度。

关键词：钼；活度；溶解度；Miedema 模型；第一性原理
文章编号：1004-0609(2019)-01-0115-07　　**中图分类号**：TG146.4　　**文献标志码**：A

Mo 是第五周期 VIB 族的过渡族元素，为体心立方结构，有着银白色的金属光泽。作为一种重要的难熔金属，Mo 具有高熔点、高热导、低热膨胀系数、良好的耐腐蚀和抗氧化性能，在高温结构材料领域具有重要的应用范围和发展前景[1−4]。但是，Mo 低温脆性较大，且高温易氧化，这在一定程度上制约着其更广泛的工程应用。合金化是一种重要的方法，在纯 Mo 中添加 Ti、Nb、Zr、Hf 和 Re 等元素得到钼合金，可有效改善 Mo 的低温脆性，有利于进一步增大其在航空、航天等高温结构材料领域的应用[3−6]。

合金的热力学性质，如活度和溶解度，对于理解其高温扩散和相关的固态行为是至关重要的。其中活度对于固溶体的热力学性质及高温性能具有重要的影响[7−9]，但测定高温活度样品制备不易，测定过程费时，实验成本也相对较高，因而理论预测具有重要的现实意义。Miedema 模型作为一种半经验方法，在估算合金系统的形成焓，以及预测非晶形成能力和形成范围等领域取得了较大的成功，在预测合金系统各组元活度方面也积累了很多成功的经验[10−15]。另一方面，合金元素在固溶体中的溶解度问题一直是合金理论研究的热点科学问题[16−17]，但由于合金系统问题的复杂性以及组元之间的相互作用，精确预测合金元素在固溶体中的溶解度时是相当困难的。HUME-ROTHERY 等[18]在研究合金相的形成时提出了影响固溶体和化合物形成的三条准则，即原子尺寸因素、电负性因素和电子密度因素，并指出若溶质溶剂的原子尺寸差异小于 15%则更易形成固溶体，且易存在较大溶解度。Hume-Rothery 的三条准则也已成为合金与化合物研究中的重要判据与指标[19−21]。DARKEN 和 GURRY[22]在此基础上增加了一个预测因素，即与溶剂元素的电负性差异小于 0.4 的溶质在溶剂(固溶体)中才会有较大的溶解度。MAE[23]提出通过绘制 Darken-Gurry 图来预测溶质在固溶体中的溶解度。尽管 Darken-Gurry 图综合了 Hume-Rothery 的前两条准则，但在用其预测合金元素溶解度时可靠性并不理想，在很多合金系统中都不太适用。为此，CHELIKOWSKY[24]和 ALONSO 等[25]在 Miedema 模型相关物性参数的基础上又提出了 Miedema-Chelikowsky 图和 Miedema-Alonso 图，它们在预测部分合金系统的溶解度时也都取得了一定的成功。近年来，基于正规溶液模型采用第一性原理计算可以准确的预测固溶体的溶解度曲线[4]。但使用该方法仍受到较多限制，如仅适用于稀固溶体(溶质的摩尔分数一般应小于 10%)，且要求近固溶体的金属间化合物相应为符合化学计量比的化合物。

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51401093)；江苏省高等学校自然科学研究重大项目(17KJA430006)
收稿日期：2017-12-18；**修订日期**：2018-04-02
通信作者：孙顺平，副教授，博士；电话：0519-86953280；E-mail：sunshunping@jsut.edu.cn

目前针对 Mo 基合金活度和溶解度等相关热力学性质的研究还相对较少，再加上实验测定方面的诸多困难，因而从理论上对其展开深入研究是非常必要的。本文基于Miedema模型及其相关物性参数研究了合金元素在 Mo 中的活度和溶解度，并将预测结果与第一性原理计算及其他经验方法的结果进行比较，从而揭示合金元素在 Mo 中的热力学行为及合金化效应，为 Mo 基合金的成分设计与优化提出指导性意见。

1 计算方法

1.1 Miedema 模型

根据 Miedema 模型，二元合金的形成焓可通过下式得到：

$$\begin{cases}\Delta H_{\mathrm{AB}}=f_{\mathrm{AB}}\cdot \dfrac{x_{\mathrm{A}}[1+\mu_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}(\phi_{\mathrm{A}}-\phi_{\mathrm{B}})]\times x_{\mathrm{B}}[1+\mu_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{A}}(\phi_{\mathrm{B}}-\phi_{\mathrm{A}})]}{x_{\mathrm{A}}V_{\mathrm{A}}^{2/3}[1+\mu_{\mathrm{A}}x_{\mathrm{B}}(\phi_{\mathrm{A}}-\phi_{\mathrm{B}})]+x_{\mathrm{B}}V_{\mathrm{B}}^{2/3}[1+\mu_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{A}}(\phi_{\mathrm{B}}-\phi_{\mathrm{A}})]} \\ f_{\mathrm{AB}}=2pV_{\mathrm{A}}^{2/3}V_{\mathrm{B}}^{2/3}\times\dfrac{\frac{q}{p}(\Delta n_{\mathrm{ws}}^{1/3})^2-(\Delta\phi)^2-a\frac{r}{p}}{(n_{\mathrm{ws}}^{1/3})_{\mathrm{A}}^{-1}+(n_{\mathrm{ws}}^{1/3})_{\mathrm{B}}^{-1}}\end{cases} \tag{1}$$

式中：x_i、V_i、ϕ_i、$(n_{\mathrm{ws}})_i$(i=A，B)分别是两组元的摩尔分数、摩尔体积、电负性参数及 Wigner-Seitz 原胞的电子密度，p、q、r、a、γ 和 μ_i 为经验参数。Miedema 模型相关细节可参考文献[10−11，26]。

1.2 活度计算

当二元合金形成焓的数值不大，且两组元的原子量差异和原子尺寸差异也不大时，其过剩吉布斯自由能 $G_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{E}}$ 可由形成焓 ΔH_{AB} 和温度 T 计算得到[12]：

$$G_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{E}}=\Delta H_{\mathrm{AB}}-TS_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{E}}\approx[1-\frac{T}{10}(\frac{1}{T_{\mathrm{A}}^{\mathrm{m}}}+\frac{1}{T_{\mathrm{B}}^{\mathrm{m}}})]\Delta H_{\mathrm{AB}} \tag{2}$$

式中：$T_{\mathrm{A}}^{\mathrm{m}}$ 和 $T_{\mathrm{B}}^{\mathrm{m}}$ 为两组元的熔点。

组元 A 的偏摩尔过剩自由能 $G_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}}$ 可由体系过剩自由能 $G_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{E}}$ 得到：

$$G_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}}=G_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{E}}+(1-x_{\mathrm{A}})\frac{\partial G_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{E}}}{\partial x_{\mathrm{A}}} \tag{3}$$

组元 A 的活度系数 γ_{A} 计算公式如下：

$$\ln\gamma_{\mathrm{A}}=\frac{G_{\mathrm{A}}^{\mathrm{E}}}{RT}=\frac{1}{RT}[G_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{E}}+(1-x_{\mathrm{A}})\frac{\partial G_{\mathrm{AB}}^{\mathrm{E}}}{\partial x_{\mathrm{A}}}] \tag{4}$$

活度 $\alpha(T,x)$ 则通过活度系数 $\gamma(T,x)$ 得到：

$$a(T,x)=\gamma(T,x)\cdot x \tag{5}$$

公式(5)中的活度系数 $\gamma(T,x)$ 也可通过第一性原理计算获得[7−9]。在合金化程度较低的情况下(x＜10%)，可认为 $\gamma(T,x)$ 与浓度 x 无关，$\gamma(T,x)$ 计算公式如下：

$$\gamma(T,x)\approx\gamma(T)=\exp[(\Delta H(T)-T\Delta S_{\mathrm{nc}}(T))/(k_{\mathrm{B}}T)] \tag{6}$$

式中：$\Delta H(T)$ 和 $\Delta S_{\mathrm{nc}}(T)$ 分别为纯净态的单个溶质原子固溶到 Mo 中引起的焓变和非形熵变；k_{B} 为玻尔兹曼常数。

2 结果与讨论

2.1 合金元素在 Mo 中的活度

表 1 列出了 Mo 及各合金元素的相关物性参数，这些物性参数主要来自于文献[26]。

图 1 所示为依据式(1)~(5)预测得到的合金元素 X

表 1 Mo 及各合金元素的物性参数

Table 1 Parameters of Mo and other alloying elements

Element	ϕ/V	n_{ws}/d.u.	V/cm^3	μ	T_{m}/K
Mo	4.65	5.55	9.40	0.04	2896
Nb	4.05	4.41	10.80	0.04	2750
Ti	3.80	3.51	10.58	0.04	1941
Al	4.20	2.70	10.00	0.07	933.47
Si	4.70	3.38	8.60	0.04	1687
Ge	4.55	2.57	9.87	0.04	1211.4
Zr	3.45	2.80	14.00	0.04	2128
Hf	3.60	3.05	13.45	0.04	2506
Re	5.20	6.33	8.85	0.04	3459

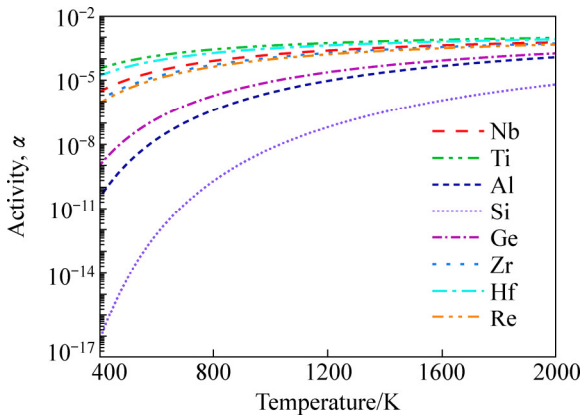

图 1 基于Miedema模型预测的合金元素X在$Mo_{0.9815}X_{0.0185}$中的活度

Fig. 1 Predicted activity of alloying element X in $Mo_{0.9815}X_{0.0185}$ using Miedema's model

在 $Mo_{0.9815}X_{0.0185}$ 中的活度。从图 1 中可以看出，合金元素在 Mo 中的活度随着温度的增加呈指数方式增加，不同合金元素在低温下活度数值相差较大，在高温下这种差异性显著减小。在计算的 8 种合金元素中，Ge、Al 和 Si 元素的活度较小，而 Ti、Hf、Nb、Zr 和 Re 活度相对较大。这主要是由合金元素与 Mo 元素的性质差异有关，Ge、Al 和 Si 皆为主族元素，物理化学性质及原子尺寸均与 Mo 相差较远，与 Mo 的亲和力也较强，因而在 Mo 中的活度相对较小。而 Ti、Hf、Nb、Zr 和 Re 等均为过渡族金属，物理化学性质与 Mo 相对较为接近，因而在 Mo 中具有较大的活度，也正因如此，这类过渡族元素往往成为 Mo 基合金的主要合金化元素。

图 2 所示为不同浓度的 Al 元素在 Mo 合金中的活度。从图 2 中可以看出，不同浓度的 Al 元素在 Mo 中的活度变化趋势基本一致，均表现出随着温度的增加呈指数方式增加的基本特征。除此之外，Al 元素的浓度越高，在 Mo 中的活度也相对较大，这表明合金元素的活度实际上是其在合金系统中有效浓度的一种反映。

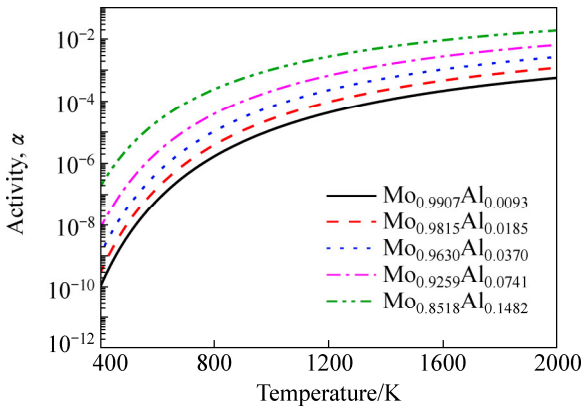

图 2　基于 Miedema 模型预测不同浓度的 Al 元素在 Mo 合金中的活度

Fig. 2　Predicted activities of Al with different concentrations in Mo-based alloys using Miedema's model

为了评价 Miedema 模型的活度计算结果，采用文献[7−9]提出的第一性原理方法计算了 Al 在 Mo(Al)固溶体中的活度。活度的第一性原理计算采用 VASP 软件包[27]进行。采用 PBE 格式[28]的投影缀加平面波赝势(PAW)[29]描述 Mo 和 Al 的交换关联势，并将 Mo-$4p^6 4d^5 5s^1$ 和 Al-$2s^2 2p^1$ 处理为价电子。平面波数目由动能截断点来决定，能量截断点选取为 400 eV，单胞模型简约布里渊区的 K 点网格采用 Monkhorst-Pack[30]方法(16×16×6)来划分。体系总能量的收敛值为 5.0×10^{-6} eV/atom，单个原子上力的收敛值为 0.1 eV/nm。在振动性质计算时，建立含单个 Al 原子的 2×2×2 的 Mo 超胞，并采用冷冻声子法计算力常数矩阵，对应此体系的 Al 原子摩尔分数为 6.25%。采用 Phonopy 软件处理力常数矩阵，并在计算纯 Mo 和纯 Al 的振动热力学性质时也构建 2×2×2 超胞。

图 3 比较了 Miedema 模型和第一性原理预测的 Al 在 $Mo_{0.9375}Al_{0.0625}$ 中的活度。从图 3 中可以看出，基于 Miedema 模型 Al 在 $Mo_{0.9375}Al_{0.0625}$ 中的活度预测值小于第一性原理的计算结果，显示出 Miedema 模型作为经验方法的局限性。但 Miedema 模型的优势是方法简单，预测简便且计算量小，可避免大量的实验成本和时间消耗，这有利于不同浓度、不同元素之间活度性质的定性预测。

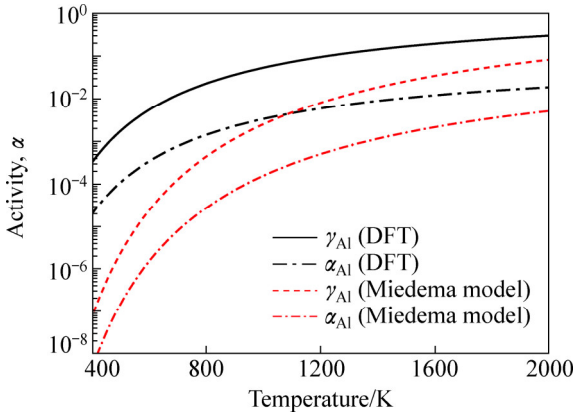

图 3　基于 Miedema 模型和第一性原理预测的 Al 在 $Mo_{0.9375}Al_{0.0625}$ 中的活度

Fig. 3　Predicted activities of Al in $Mo_{0.9375}Al_{0.0625}$ using Miedema's model and first principles

2.2　合金元素在 Mo 中的溶解度

合金元素在固溶体中的溶解度可通过合金元素(溶质)和固溶体元素(溶剂)之间的相关物性参数加以预测。图 4 所示为 Mo 的 Darken-Gurry 图。图 4 中各合金元素在 Mo 中的溶解度数值来自于文献[31]，并以不同的符号标记溶解度的大小。显然，很多在 Mo 中有较大溶解度的合金元素并没有出现在 Darken-Gurry 提出的椭圆之内，这表明 Darken-Gurry 图在预测合金元素在 Mo 中的溶解度时可靠性不高。不过从图中可以看出，当合金元素的 Goldschmid 原子半径大于 1.65 Å 时，其在 Mo 中的溶解度几乎都小于 1%，这表明原子尺寸因素对溶解度具有重要影响。

ZHOU 等[32]基于 Hume-Rothery 的三条准则提出合金元素的最大溶解度 C_{max} 可由溶质溶剂之间的电负

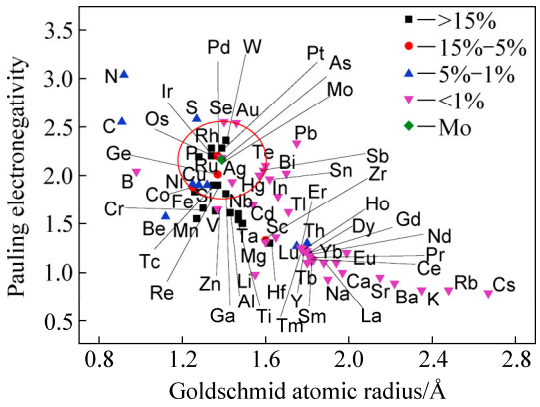

图 4 Mo 的 Darken-Gurry 图

Fig. 4 Darken-Gurry map for Mo

性差异 ΔX、原子尺寸差异 δ 及外层电子数平均值 $\bar{n}$ 多元拟合得到，其公式如下：

$$\ln C_{\max} = a_0 + a_1(\Delta X)^2 + a_2\delta^2 + a_3 n^{-2/3} \tag{7}$$

式中：a_0、a_1、a_2 和 a_3 为拟合系数，而 $\Delta X = X_0 - X$，$\delta = (D_0 - D)/D_0$，$\bar{n} = (n_0 + n)/2$。这里，X、D、n 和 X_0、D_0、n_0 为溶质和溶剂的电负性，原子尺寸及外层电子数。

由于完全不溶于溶剂的合金元素其溶解度 $C_{\max}$=0，因而 $\ln C_{\max}$ 没有意义，故 Zhou 方法在使用过程中存在一定的局限性，需去除在溶剂中完全不溶的元素。去除在 Mo 中完全不溶的元素后，通过数据拟合可得到

$$\ln C_{\max} = -8.07161 + 3.47409(\Delta X)^2 - 57.24336\delta^2 + 3.54228 n^{-2/3} \tag{8}$$

图 5 比较了基于 Zhou 方法[32]合金元素在 Mo 中溶解度的 $\ln C_{\max}$ 的预测值与实验值。从图 5 中可以看出，Zhou 方法在 Mo 这一体系中使用时方差 R^2 仅为 0.7234，预测效果也并不令人满意。

CHELIKOWSKY[24]提出以 Miedema 模型的两个基本物性参数做横纵坐标来判断固溶体中的溶解度问题。CHELIKOWSKY 认为若以 Miedema 模型的电子密度参数 $n_{ws}^{1/3}$ 做横坐标，电负性参数 φ 为纵坐标时，溶解度高的合金元素将聚集在以溶剂元素为中心的椭圆之内。图 6 所示为预测合金元素在 Mo 中溶解度的 Miedema-Chelikowsky 图。由图 6 中可以看出，在 Mo 中溶解度较大的合金元素聚集在以溶剂元素为中心的椭圆之内，显示出溶解度与溶质溶剂电子密度和电负性之间具有重要的联系。从图 6 中也可看到，电子密度 $n_{ws}^{1/3}$ 数值小于 1.3，或电负性参数 φ 小于 3.2 的合金

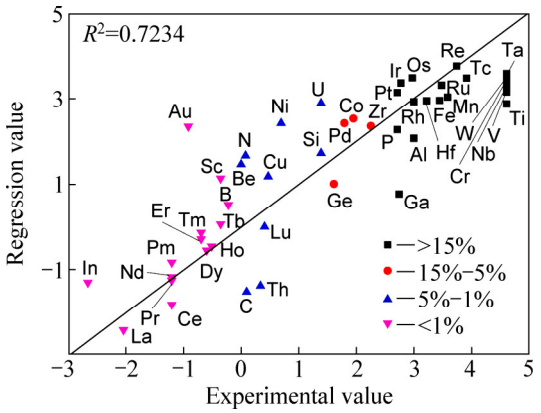

图 5 基于 Zhou 方法[32]合金元素在 Mo 中溶解度的 $\ln C_{\max}$ 的预测值与实验值比较

Fig. 5 Comparison between calculated and experimental values of $\ln C_{\max}$ in Mo using Zhou's method[32]

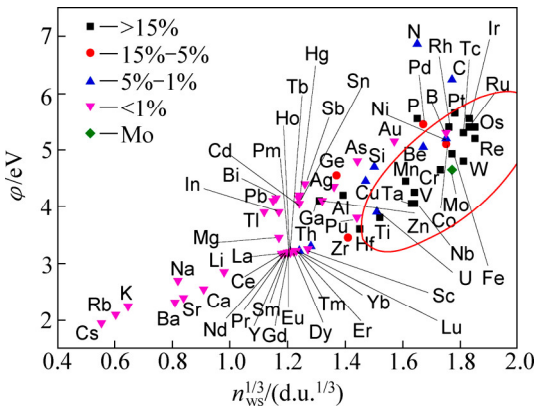

图 6 预测合金元素在 Mo 中溶解度的 Miedema-Chelikowsky 图

Fig. 6 Miedema-Chelikowsky plot for solid solubility of alloying element in Mo

元素在 Mo 中的溶解度几乎都小于 1%。但是，由于 Miedema-Chelikowsky 图中椭圆的长短轴性质并没有明确定义，导致椭圆的画法具有较大的随机性，因而该方法的不确定性相对较大。

ALONSO 等[25]在 Chelikowsky 方法的基础上提出以 Miedema 模型计算的合金元素在溶剂中的溶解热 ΔH 为横坐标，Wigner-Seitz 原子半径 r_{ws} 为纵坐标时，溶解度高的合金元素和溶解度低的合金元素将分开聚集，并可以用一条直线将它们分隔开来。其中，溶解热 ΔH 可理解为两组元等摩尔分数化合物 $A_{0.5}B_{0.5}$ 的形成焓，并可通过公式(1)计算得到。图 7 所示为预测合金元素在 Mo 中溶解度的 Miedema-Alonso 图。从图 7 中可以看出，通过一条直线把在 Mo 中不溶或互溶的元素分隔开来是较为困难的。但通过 Miedema-Alonso

图发现，与 Mo 原子尺寸差异小于 15%，且在 Mo 中溶解热在−20~20 kJ/mol 之间的合金元素有望获得较大的溶解度。除此之外，在 Mo 中溶解热大于 25 kJ/mol 的合金元素其溶解度几乎都小于 1%。Miedema-Alonso 图的建立表明，合金元素在 Mo 中的溶解度与合金元素与 Mo 的原子尺寸差异以及其在 Mo 中的溶解热之间存在重要联系。

比较 Miedema-Alonso 图及 Darken-Gurry 图可以发现，Miedema-Alonso 图和 Darken-Gurry 图都是基于 Hume-Rothery 准则合理的考虑了原子尺寸因素(原子尺寸差异应小于 15%)。但 Darken-Gurry 图以电负性因素为另一考量因素(电负性差异小于 0.4)，而 Miedema-Alonso 图则以溶质在溶剂中的溶解热为另一因素(溶解热绝对值小于 20 kJ/mol)。由于溶质在溶剂中的溶解热不仅考虑了电负性因素，还综合了电子密度因素，因而 Miedema-Alonso 图在预测固溶体的溶解度时表现出更好的准确性。

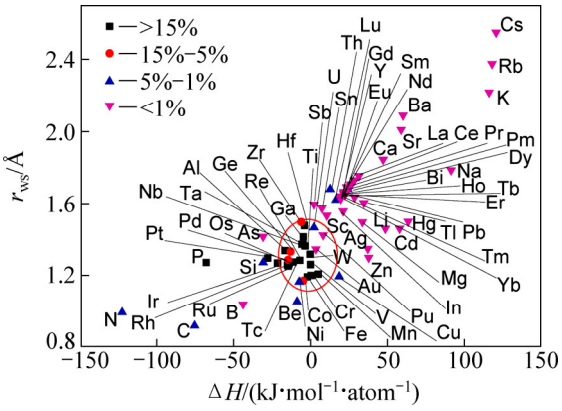

图 7　预测合金元素在 Mo 中溶解度的 Miedema-Alonso 图

Fig. 7　Miedema-Alonso plot for solid solubility of alloying element in Mo

3　结论

1) 合金元素在 Mo 中的活度随着温度的增加呈指数方式增加，不同的合金元素在低温下活度数值相差较大，在高温下这种差异性显著减小。

2) 合金元素在 Mo 中的活度随着其浓度的增加而增大。同浓度条件下，主族元素 Ge、Al 和 Si 在 Mo 中的活度较小，过渡族元素 Ti、Hf、Nb、Zr 和 Re 等活度较大，后者往往成为 Mo 基合金的主要合金化元素。

3) 合金元素在 Mo 中的溶解度受到原子尺寸因素、电子密度因素和电负性因素的影响，而合金元素在 Mo 中的溶解热则是后两个因素的综合反映。Goldschmid 原子半径大于 1.65Å，或电子密度小于 1.3，或电负性参数小于 3.2，或在 Mo 中溶解热大于 25 kJ/mol 的合金元素在 Mo 中的溶解度几乎都小于 1%。

4) 以溶解热 ΔH 为做横坐标，原子尺寸参数 r_{ws} 为纵坐标可建立 Miedema-Alonso 图。通过 Miedema-Alonso 图发现，与 Mo 原子尺寸差异小于 15%，且在 Mo 中溶解热在−20~20 kJ/mol 之间的合金元素有望在 Mo 中获得较大的溶解度。

REFERENCES

[1] CONDUIT B D, JONES N G, STONE H J, CONDUIT G J. Probabilistic design of a molybdenum-base alloy using a neural network[J]. Scripta Materialia, 2018, 146: 82−86.

[2] YANG L, ZHANG Q, HE Z, LI X. Influences of HfC particles on microstructure, mechanical properties and ablation resistance at elevated temperature of Mo-15W-HfC alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 67: 56−67.

[3] DANISMAN C B, YAVAS B, YUCEL O, SAHIN F, GOLLER G. Processing and characterization of spark plasma sintered TZM alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 860−868.

[4] LENCHUK O, ROHRER J, ALBE K. Solubility of zirconium and silicon in molybdenum studied by first-principles calculations[J]. Scripta Materialia, 2015, 97: 1−4.

[5] LI W, ZHANG G, WANG S, LI B, SUN J. Ductility of Mo-12Si-8.5B alloys doped with lanthanum oxide by the liquid–liquid doping method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 642: 34−39.

[6] 成会朝, 范景莲, 卢明园, 李鹏飞, 田家敏. 高强韧 Mo-0.1Zr 合金的制备、性能及组织[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 114−120.
CHENG Hui-chao, FAN Jing-lian, LU Ming-yuan, LI Peng-fei, TIAN Jia-min. Preparation, performance and structure of high tenacious Mo-0.1Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 114−120.

[7] 蓝国强, 江　勇, 江　亮. 微合金化元素 Zr 对热障涂层关键界面的强化效应及机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(9): 1967−1975.
LAN Guo-qiang, JIANG Yong, JIANG Liang. Strengthening effects and mechanisms of micro-alloying Zr on key interface in thermal barrier coating systems[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(9): 1967−1975.

[8] LUO Kang, ZANG Bing, FU Shang, JIANG Yong, YI Dan-qing. Stress/strain aging mechanisms in Al alloys from first principles[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 2130−2137.

[9] JIANG Y, SMITH J R, EVANS A G. Temperature dependence of the activity of Al in dilute Ni(Al) solid solutions[J]. Physical Review B 2006, 74(22): 224110.

[10] MIEDEMA A R, DE CHÂTEL P F, DE BOER F R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model[J]. Physica B, 1980, 100(1): 1−28.

[11] SUN S P, YI D Q, LIU H Q, ZANG B, JIANG Y. Calculation of glass forming ranges in Al-Ni-RE (Ce, La, Y) ternary alloys and their sub-binaries based on Miedema's model[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 506(1): 377−387.

[12] 孙顺平, 易丹青, 臧 冰. 基于 Miedema 模型和 Toop 模型的 Al-Si-Er 合金热力学参数计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(11): 1974−1978.
SUN Shun-ping, YI Dan-qing, ZANG Bing. Calculation of thermodynamic parameters of Al-Si-Er alloy based on Miedema's model and Toop model[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(11): 1974−1978.

[13] 孙顺平, 李小平, 卢雅琳, 李 勇, 黄道远, 易丹青. 基于 Miedema 模型 Al_3X 金属间化合物点缺陷形成焓的计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(7): 1478−1482.
SUN Shun-ping, LI Xiao-ping, LU Ya-lin, LI Yong, HUANG Dao-yuan, YI Dan-qing. Calculation of formation enthalpies of point defects for Al_3X(Sc, Er, Zr, Li) intermetallics based on Miedema's model[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(7): 1478−1482.

[14] 卜晓兵, 李落星, 张立强, 朱必武, 徐 戎, 王水平. Al-2%Cu 二元合金微观组织模拟中液相扩散系数的计算[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(5): 1189−1194.
BU Xiao-bing, LI Luo-xing, ZHANG Li-qiang, ZHU Bi-wu, XU Rong, WANG Shui-ping. Calculation of liquid phase diffusion coefficient in microstructure simulation of Al-2%Cu binary alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(5): 1189−1194.

[15] CHEN Song, GUO Shu-qiang, JIANG Lan, XU Yu-ling, DING Wei-zhong. Thermodynamic of selective reduction oflaterite ore by reducing gases[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 3133−3138.

[16] COTTURA M, CLOUET E. Solubility in Zr-Nb alloys from first-principles[J]. Acta Materialia, 2018, 144: 21−30.

[17] WANG Y, GAO H, HAN Y, DAI Y, WANG J, SUN B. First-principles study on the solubility of iron in dilute Cu-Fe-X alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 992−996.

[18] HUME-ROTHERY W, MABBOT G W, CHANNEL-EVANS K M. The freezing points, melting points, and solid solubility limits of the alloys of silver and copper with the elements of the B Sub-Groups[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London A, 1934, 233: 1−97.

[19] CALVO-DAHLBORG M, BROWN S G R. Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 724: 353−364.

[20] MIZUTANI U, SATO H, INUKAI M, ZIJLSTRA E S. Theoretical foundation for the Hume-Rothery electron concentration rule for structurally complex alloys[J]. Acta Physica Polonica A, 2014, 126(2): 531−534.

[21] MIZUTANI U, SATO H, INUKAI M, NISHINO Y, ZIJLSTRA E S. Electrons per atom ratio determination and Hume-Rothery electron concentration rule for p-based polar compounds studied by FLAPW-fourier calculations[J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(3): 930−946.

[22] DARKEN L S, GURRY R W. Physical chemistry of metals[M]. New York: McGraw-Hill, 1953.

[23] MAE Y. What the Darken-Gurry plot means about the solubility of elements in metals[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2016, 47(12): 6498−6506.

[24] CHELIKOWSKY J R. Solid solubilities in divalent alloys[J]. Physical Review B, 1979, 19(2): 686−701.

[25] ALONSO J A, SIMOZAR S. Prediction of solid solubility in alloys[J]. Physical Review B, 1980, 22(12): 5583−5589.

[26] DE BOER F R, BOOM R, MATTENS W C M, MIEDEMA A R, NIESSEN A K. Cohesion in metals[M]. Amsterdam: North-Holland, 1988.

[27] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169−11186.

[28] PERDEW J P, BURKE K M, EMZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865−3868.

[29] KRESSE G, JOUBERT J. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758−1775.

[30] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188−5192.

[31] OKAMOTO H. Desk handbook: Phase diagram for binary alloys[M]. 2nd ed. Russell, OH: ASM International, 2010.

[32] FANG S S, LIN G W, ZHANG J L, ZHOU Z Q. The maximum solid solubility of the transition metals in palladium[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(3): 329−332.

Activity and solubility of alloying elements in Mo

SUN Shun-ping[1], GU Shun[1], JIANG Yong[2], YI Dan-qing[2]

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Materials Design and Additive Manufacturing,
Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The activity and solubility of alloying elements in Mo were investigated by using Miedema's model and its related physical parameters, and these results were compared with the results predicted by the first-principle calculations and other's empirical approach. These results show that the activity of alloying elements in Mo increases with the increasing temperature and alloying concentration. Under the same concentrations, the activities of main group elements Ge, Al and Si in Mo are small, and the activities of transition elements Ti, Hf, Nb, Zr, and Re are relatively large, which the latter should be chosen as the main alloying elements of Mo-based alloys. The solubility results also point out that the solubility of alloying element in Mo is influenced by atomic size factor, electron density factor, and electronegativity factor. And the solution heat of alloying elements in Mo is a comprehensive reflection of the last two factors. Furthermore, Miedema-Alonso plot was established by using the solution heat of alloying elements in Mo and atomic size parameters as the horizontal and vertical coordinates, respectively. It is found that the alloying element, which its atomic difference from Mo is smaller than 15% and its solution heat in Mo lies in the rang from −20 to 20 kJ/mol always has large respectively solubility limit in Mo.

Key words: Mo; activity; solubility; Miedema's model; first-principle

Foundation item: Project(51401093) supported by the Natural Science Foundation of China; Project(17KJA430006) supported by the Key Natural Science Foundation of Jiangsu University, China

Received date: 2017-12-18; **Accepted date:** 2018-04-02

Corresponding author: SUN Shun-ping; Tel: +86-519-86953280; E-mail: sunshunping@jsut.edu.cn

(编辑　何学锋)