

Al-Cr-Mn 体系的热力学模拟

姜 敏, 陈乐谊, 庞 威, 邱爱涛, 鲁雄刚, 李重河

(上海大学 上海市现代冶金及材料制备重点实验室, 上海 200072)

摘 要: 为了建立 Ti-Al-Cr-Mn 系的热力学数据库, 对该四元系中三元系 Al-Cr-Mn 体系的富 Al 角作了热力学评估。对于该三元系中的化学计量化合物, 如 Al_6Mn 和 Al_{12}Mn 等采用模型 $\text{Al}_m(\text{Cr,Mn})_n$, $\theta\text{-Al}_7\text{Cr}$, $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 及 $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr,Mn})$ 相选用点阵模型 $\text{Al}_m(\text{Al,Cr,Mn})_n$, $T\text{-HTAl}_{11}\text{Mn}_4$ 及 $\gamma_2\text{-Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ 相的点阵模型分别处理为 $(\text{Al,Mn})_{29}(\text{Cr,Mn})_{10}$ 和 $(\text{Al,Cr})_{12}(\text{Al,Cr,Mn})_5(\text{Al,Cr,Mn})_9$ 。并对该系进行一系列热力学优化及相图计算并与相应的实验结果作了比较, 发现计算结果与大部分实验结果基本吻合, 但在 1 283 K 等温面中, $\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ 化合物只存在一个 $\gamma_2\text{-Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ 结构, 而实验相图中还存在 $\gamma_1\text{-Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ 结构。分析 Al-Mn 体系认为, $\gamma_1\text{-Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ 在 1 283 K 时不会稳定存在, 且 1 173 K 等温面中出现 $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 相, 而实验相图中不存在该相。通过对 Al-Cr 系调研可以发现, $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 相在温度下降到 1 204 K 时通过 $L+\text{Al}_4\text{Cr}\rightarrow\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ 生成, 因此, 在外推 Al-Cr-Mn 三元系时, $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 相在 1 173 K 时会稳定存在。

关键词: Al-Cr-Mn; 热力学优化; 相图计算

中图分类号: TG113.14

文献标志码: A

Thermodynamic modeling of Al-Cr-Mn system

JIANG Min, CHEN Le-yi, PANG Wei, QIU Ai-tao, LU Xiong-gang, LI Chong-he

(Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Materials Processing,
Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: In order to build up Ti-Al-Cr-Mn thermodynamical database, the Al-rich corner of the Al-Cr-Mn system in Ti-Al-Cr-Mn system was assessed by CALPHAD method. The model of stoichiometric compounds, such as Al_6Mn and Al_{12}Mn were considered as $\text{Al}_m(\text{Cr,Mn})_n$, $\theta\text{-Al}_7\text{Cr}$, $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ and $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr,Mn})$ were modeled as $\text{Al}_m(\text{Al,Cr,Mn})_n$. The model of $T\text{-HTAl}_{11}\text{Mn}_4$ and $\gamma_2\text{-Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ were taken as $(\text{Al,Mn})_{29}(\text{Cr,Mn})_{10}$ and $(\text{Al,Cr})_{12}(\text{Al,Cr,Mn})_5(\text{Al,Cr,Mn})_9$, respectively. After that, a series of thermodynamic optimization and phase diagram calculation were carried. By comparing the calculated the experimental ones, it is shown that the present calculated results are in good agreement with most of the experimental ones, however, $\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ compound only exists as $\gamma_2\text{-Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ formal at 1 283 K, the phase diagram of $\gamma_1\text{-Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ is also presented. By analyzing Al-Mn system, it is found that $\gamma_1\text{-Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ is not stable at 1 283 K, $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ is presented at 1 173 K where it can not be found in the experimental ones. By investigating the Al-Cr system, it is found that $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ is formed by liquid+ $\text{Al}_4\text{Cr}\rightarrow\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ at temperature below 1 204 K, so when extrapolating into Al-Cr-Mn ternary system, $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ will exist stably.

Key words: Al-Cr-Mn; thermodynamic optimization; calculation of phase diagram

钛合金具有比强度高、耐腐蚀和无磁性等特点, 是一种重要的金属结构材料, 对国防高新技术和武器装

备有着极为重要的作用, 在国防工业采用的工程材料中占有极为重要的地位。钛作为地球上并不稀缺的资

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613606); 自然科学基金资助项目(NSFC50774052); 上海市科委资助项目(08DZ2201200, 10520706400)

收稿日期: 2010-03-26; 修订日期: 2010-05-14

通信作者: 李重河, 教授, 博士; 电话: 021-56332934; E-mail: chli@staff.shu.edu.cn

源, 其应用的广度和资源的丰度极不相匹配^[1], 可归因于其高昂的成本, 如何优化技术、降低成本成为钛产业发展的战略性关键问题^[2-3]。

在钛合金生产成本中, 真空熔炼及加工占总成本的 60%, 原材料占 40%。降低钛合金成本的主要方法有: 1) 使用廉价原材料(合金元素)设计合金; 2) 改善加工工艺; 3) 提高材料加工过程中能源和材料利用率。目前, 对上述 3 种方法都已经进行了大量的研究, 并取得了一些成果。在合金设计方面, 赵永庆等^[4-5]已经成功研制出 Ti12LC 和 Ti8LC 两种低成本钛合金。在工艺加工方面, 赵志国等^[6]、刘建民等^[7]、高永辉等^[8]和国子明等^[9]在近期也取得了些成果, 但由于研制出与高活性的液钛相容的耐火材料和坩埚设备存在一定的技术难度, 短期内取得突破的可能性不大。有鉴于此, 大部分研究者将研究兴趣转移到低成本高性能钛合金设计和制备上即使用廉价 β -Ti 稳定化合金元素 Cr、Mn、Fe 来取代高价的 V 和 Mo 等, 期望能通过这条技术路线降低钛合金的成本, 从而扩大其使用范围^[2]。

Ti-Al-Cr-Mn 四元系相图是开发含 Cr、Mn 系廉价元素的钛合金的理论基础, CHEN 等^[10]和陈乐谊等^[11]在先前的工作中已完成了 Ti-Cr-Mn 三元系及其相关子二元系 Ti-Mn 的热力学优化评估, 对于 Ti-Al-Mn 及 Ti-Al-Cr 体系, 近期也有学者对其进行过报道^[12-14], 本文作者目前也正在已有报道的基础上进行热力学优化评估。Al-Cr-Mn 三元系也是 Ti-Al-Cr-Mn 四元系的子体系之一, 但相关的热力学评估报道却很少, 该三元系的最早报道可以追溯到 1945 年^[15], 近年来 SCHENK 等^[16]在 1998 年进行了该体系富 Al 角 1 073、1 023 和 973 K 等温面的实验研究。GRUSHKO 等^[17]在 2009 年对该体系富 Al 角作了进一步的研究, 所研究的温度范围在 833~1 283 K。在本研究中, 本文作者采用最新报道的 Al-Mn、Cr-Mn 及 Al-Cr 的热力学优化参数, 并在此基础上对 Al-Cr-Mn 体系进行热力学评估。

1 Al-Cr-Mn 三元系及其子二元系相图的研究现状

1.1 Al-Cr-Mn 三元系中相关子二元系的研究现状

Al-Cr 体系的报道最早可追溯到 1963 年^[18], 近年来分别由 MURRAY^[19]、MAHDOUK 和 GACHON^[20]和 GRUSHKO 等^[21]及 LIANG 等^[22]对该体系进行过热力学评估。虽然 LIANG 等所评估的热力学参数与最新报道的实验结果吻合得很好, 但处理 γ_1 - β Al₈Cr₅ 及

γ_2 - α Al₈Cr₅ 这两个相时采用 (Al,Cr)₈(Al,Cr)₅ 模型^[22], 而采用此模型外推至 Al-Cr-Mn 三元系时, γ_1 及 γ_2 相的模型自恰性出了问题。主要原因是在 Al-Mn 体系中同样存在 γ -Al₈Mn₅ 相, 最新研究表明该相已处理成 Al₁₂Mn₅(Al,Mn)₉ 模型, 而且, 这样的处理结果与该相的结构比较吻合^[23], 现已被很多学者公认。而在 Al-Cr 体系中关于该相的研究还存在比较大的争议, 如 MURRAY^[19]把它简单处理成化学计量比化合物。MAHDOUK 和 GACHON^[20]研究发现, 在该相存在的区域(含 30%~40%Cr, 摩尔分数)除了存在 Al₈Cr₅ 外还存在 Al₉Cr₄ 化合物, GRUSHKO 等^[21]在 2005 年经过详细研究分析后认为, 在 30%~40%Cr(摩尔分数)范围内只有一种 Al₈Cr₅ 结构相, 他的研究结果也被人们所认可。最近, 在 LIANG 等^[22]的基础上, 陈乐谊等^[23]对 Al-Cr 二元系又进行了热力学优化评估, 并获得一套自恰的热力学参数, 所评估 Al-Cr 二元系如图 1 所示^[23]。

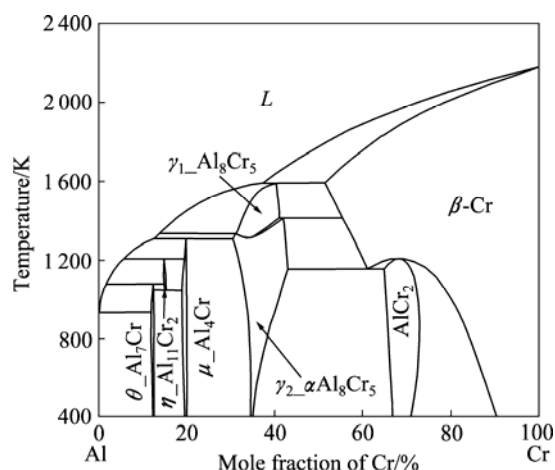
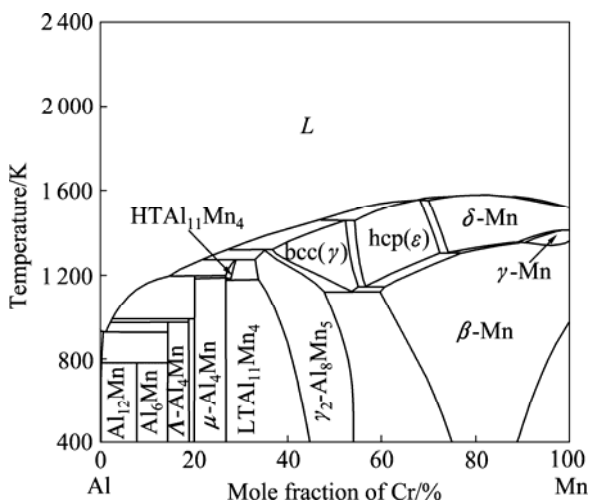
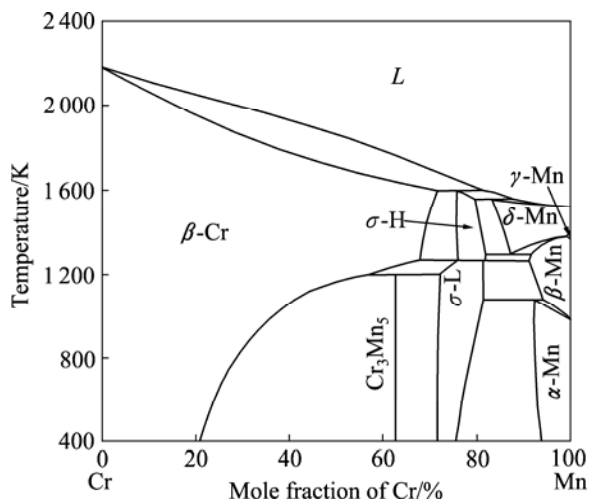


图 1 陈等^[23]所评估的 Al-Cr 相图

Fig.1 Al-Cr system assessed by CHEN et al^[23]

Al-Mn 体系近年来由 DU 等^[24]、LIU 等^[25]及 SHUKAI 和 PELTON^[26]进行过报道, 其评估结果与最新的实验结果更吻合, 但由于 SHUKAI 和 PELTON^[26]在对 Al-Mn 体系进行热力学优化时对液相处理采用准离子模型, 而其它子二元系中液相处理都采用单点阵缔合物模型, 为了使液相在外推至多元系时保持模型自恰性, 本次工作采用 DU 等^[24]所评估的 Al-Mn 二元系, 如图 2 所示。

Cr-Mn 体系最近由 VENKATRAMAN 和 NEUMANN^[27]及 LEE^[28]进行过评估, 但仅由 LEE 对该体系的热力学参数进行过公开完整的报道, 用他的热力学参数计算出的 Cr-Mn 体系如图 3 所示^[28](图中的 σ -H、 σ -L 分别表示 σ 相的高温 and 低温相)。本次工作 Cr-Mn 二元系的热力学参数就选自 LEE 的成果。

图2 DU等^[24]所评估的 Al-Mn 相图Fig.2 Al-Mn system assessed by DU et al^[24]图3 LEE^[23]所评估的 Cr-Mn 相图Fig.3 Cr-Mn system assessed by LEE^[28]

1.2 Al-Cr-Mn 三元体系的研究现状

关于该三元系的报道最早可追溯到 1945 年^[15], 由于早期研究的实验条件有限, 况且所研究出的结果外推至二元后发现相关的相平衡关系与近期的报道有很大差异, 因此不选用该体系早期的研究结果。

近期, SCHENK 等^[16], GRUSHIKO 等^[17]对该体系的作了进一步研究。SCHENK 在 1998 年研究了该体系富 Al 角 1 073 K, 1 023 K, 973 K 等温面, 根据其实验结果, 报道了该体系中有三元新相 $\tau(\psi)\text{-Al}_{82}\text{Cr}_{2.3}\text{Mn}_{15.7}$ 及 $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr}, \text{Mn})$ 相的存在范围^[16]。GRUSHIKO 在 2009 年对该三元体系富 Al 角作了进一步的研究, 他所研究的温度范围在 833~1 283 K, 他的研究结果进一步证实了 $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr}, \text{Mn})$ 相的存在范围,

$\theta\text{-Al}_7(\text{Cr}, \text{Mn})$ 相中固溶 Mn 的含量可达 7.3%(质量分数), $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 相中固溶 Mn 的含量可达 15%。而在 Al-Mn 端, 高温 Al_3Mn ($v\text{-HTAl}_{11}\text{Mn}_4$) 中固溶 Cr 的含量最高可达 12.5%, $\lambda\text{-Al}_4\text{Mn}$ 中固溶 Cr 的含量可达 3%, Al_6Mn 中固溶 Cr 的含量不到 1%, $G\text{-Al}_{12}\text{Mn}$ 相中固溶 Cr 的含量达 4.7%。他的研究结果否认了之前 SCHENK 所提到的三元新相 $\tau(\psi)\text{-Al}_{82}\text{Cr}_{2.3}\text{Mn}_{15.7}$, 认为该相就是基于 Al-Cr 二元体系的 $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 相的外推^[17]。从 GRUSHIKO 的实验相图中还可以发现, 在 1 073 K 以下存在 $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 相, 而从最新报道的子二元体系 Al-Cr 中可以发现, 在 1 046 K 时存在平衡反应 $\text{Al}_{11}\text{Cr}_2 \rightarrow \text{Al}_7\text{Cr} + \text{Al}_4\text{Cr}$, 即在此温度下, $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 相发生共析分解^[23]。虽然 KOSTER^[18]及 GRUSHIKO^[21]认为, 该平衡反应的温度为 873 K, 但他们都没有更多的实验结果支持这一结论, 即该平衡反应的温度还存在很大争议, 综上所述, 本次优化只采用 GRUSHIKO 等^[17]所报道的 1 283~1 073 K 等温面的实验结果。

2 热力学模型

2.1 无序溶液相

在 Al-Cr-Mn 体系中, L 相等无序溶液相自由能可采用单点阵缔合物模型描述, 其自由能表达式如式(1)与(2)所示:

$${}^0G^\phi = \sum_i x_i {}^0G_i^\phi + RT \sum_i x_i \ln x_i + G^E \quad (1)$$

$$G^E = \sum_{i,j=1(i \neq j)}^n x_i x_j \sum_{k=0}^n L^k(i, j)(x_i - x_j)^k \quad (2)$$

式中: x_i 表示元素 i ($i = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn}$) 在 ϕ ($\phi = \text{L}$ 相, bcc, hcp...) 相中的摩尔分数; ${}^0G_i^\phi$ 为 ϕ 相中元素 i 的标准吉布斯自由能; R 为摩尔气体常数; G^E 为过剩自由能; L^k 为交互作用参数。

2.2 金属间化合物相

在 Al-Cr-Mn 三元系中, 存在一系列金属间化合物如 $\gamma_2\text{-Al}_8(\text{Cr}, \text{Mn})_5$, $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$, $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr}, \text{Mn})$ 等, 其自由能表达通式如式(3)所示:

$$G^\phi = {}^{\text{ref}}G_i^\phi + {}^{\text{id}}G_i^\phi + {}^{\text{E}}G_i^\phi \quad (3)$$

该体系中某些 Al-Mn 子二元系中的化学计量比化合物如 Al_6Mn 、 Al_{12}Mn 、 $\lambda\text{-Al}_4\text{Mn}$ 和 $v\text{-LTA}_{11}\text{Mn}_4$ 在外推至 Al-Cr-Mn 三元系时, 由于第三组元的加入使

得这类化合物在三元系中有一定固溶度, 因此, 对于上述三元相在外推三元系时模型处理成 $\text{Al}_m(\text{Cr}, \text{Mn})_n$ 形式, 其 $^{\text{ref}}G^\phi$, $^{\text{id}}G^\phi$ 分别如式(4)和(5)所示:

$$^{\text{ref}}G_i^\phi = y'_{\text{Ti}}y''_{\text{Cr}}G_{\text{Ti:Cr}}^\phi + y'_{\text{Ti}}y''_{\text{Mn}}G_{\text{Ti:Mn}}^\phi \quad (4)$$

$$^{\text{id}}G_i^\phi = nRT(y''_{\text{Cr}} \ln y''_{\text{Cr}} + y''_{\text{Mn}} \ln y''_{\text{Mn}}) \quad (5)$$

根据调研的结果可知, $\theta\text{-Al}_7\text{Cr}$ 、 $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 及 $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr}, \text{Mn})$ 相在外推至 Al-Cr-Mn 三元系时, Al 含量基本不变, 即 Mn 主要取代 Cr^[17], 因此, 可将它们的点阵模型处理成 $\text{Al}_m(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn})_n$, 其 $^{\text{ref}}G^\phi$ 、 $^{\text{id}}G^\phi$ 、 $^{\text{E}}G^\phi$ 分别如式(6)~(9)所示:

$$^{\text{ref}}G_i^\phi = y'_{\text{Al}}y''_{\text{Al}}G_{\text{Al:Al}}^\phi + y'_{\text{Al}}y''_{\text{Cr}}G_{\text{Al:Cr}}^\phi + y'_{\text{Al}}y''_{\text{Mn}}G_{\text{Al:Mn}}^\phi \quad (6)$$

$$^{\text{id}}G_i^\phi = nRT(y'_{\text{Al}} \ln y'_{\text{Al}} + y''_{\text{Cr}} \ln y''_{\text{Cr}} + y''_{\text{Mn}} \ln y''_{\text{Mn}}) \quad (7)$$

$$^{\text{E}}G_{\text{Al}_4\text{Cr}_2\text{Al}_{11}\text{Cr}_2}^\phi = y'_{\text{Al}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Cr}}L_{\text{Al:Al, Cr}}^0 + y'_{\text{Al}}y''_{\text{Cr}}y'''_{\text{Mn}}L_{\text{Al:Cr, Mn}}^0 \quad (8)$$

$$^{\text{E}}G_{\text{Al}_7\text{Cr}}^\phi = y'_{\text{Al}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Cr}}L_{\text{Al:Al, Cr}}^0 \quad (9)$$

根据文献[17]可知, $T\text{-HTAl}_{11}\text{Mn}_4$ 在外推 Al-Cr-Mn 三元系时, Al 及 Cr 含量均有变化, 因此, 其点阵模型处理主要基于 Du 最新报道的 Al-Mn 二元体系中该相的处理方式, 并在 Al 及 Mn 两点阵中都加入第三组元 Cr, 即 $(\text{Al}, \text{Mn})_{29}(\text{Cr}, \text{Mn})_{10}$, 其 $^{\text{ref}}G^\phi$ 、 $^{\text{id}}G^\phi$ 和 $^{\text{E}}G^\phi$ 分别如式(10)~(12)所示:

$$^{\text{ref}}G^\phi = y'_{\text{Al}}y''_{\text{Mn}}G_{\text{Al:Mn}}^\phi + y'_{\text{Al}}y''_{\text{Cr}}G_{\text{Al:Cr}}^\phi + y'_{\text{Mn}}y''_{\text{Cr}}G_{\text{Mn:Cr}}^\phi + y'_{\text{Mn}}y''_{\text{Mn}}G_{\text{Mn:Mn}}^\phi \quad (10)$$

$$^{\text{id}}G^\phi = 29RT(y'_{\text{Al}} \ln y'_{\text{Al}} + y'_{\text{Mn}} \ln y'_{\text{Mn}}) + 10RT(y''_{\text{Cr}} \ln y''_{\text{Cr}} + y''_{\text{Mn}} \ln y''_{\text{Mn}}) \quad (11)$$

$$^{\text{E}}G^\phi = y'_{\text{Al}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Cr}}L_{\text{Al:Mn, Mn}}^0 + y'_{\text{Al}}y''_{\text{Cr}}y'''_{\text{Mn}}L_{\text{Al:Cr, Mn}}^0 \quad (12)$$

对于 $\gamma_2\text{-Al}_8(\text{Cr}, \text{Mn})_5$ 相, 采用 $(\text{Al}, \text{Cr})_{12}(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn})_5(\text{Al}, \text{Cr}, \text{Mn})_9$ 作为处理该相的点阵模型, 其 $^{\text{ref}}G^\phi$ 、 $^{\text{id}}G^\phi$ 和 $^{\text{E}}G^\phi$ 分别如式(13)~(15)所示:

$$\begin{aligned} ^{\text{ref}}G^\phi = & y'_{\text{Al}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Al}}G_{\text{Al:Al:Al}}^\phi + y'_{\text{Al}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Cr}}G_{\text{Al:Al:Cr}}^\phi + \\ & y'_{\text{Al}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Mn}}G_{\text{Al:Al:Mn}}^\phi + y'_{\text{Al}}y''_{\text{Cr}}y'''_{\text{Al}}G_{\text{Al:Cr:Al}}^\phi + \\ & y'_{\text{Al}}y''_{\text{Cr}}y'''_{\text{Cr}}G_{\text{Al:Cr:Cr}}^\phi + y'_{\text{Al}}y''_{\text{Cr}}y'''_{\text{Mn}}G_{\text{Al:Cr:Mn}}^\phi + \\ & y'_{\text{Al}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Al}}G_{\text{Al:Mn:Al}}^\phi + y'_{\text{Al}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Cr}}G_{\text{Al:Mn:Cr}}^\phi + \\ & y'_{\text{Al}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Mn}}G_{\text{Al:Mn:Mn}}^\phi + y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Al}}G_{\text{Cr:Al:Al}}^\phi + \\ & y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Cr}}G_{\text{Cr:Al:Cr}}^\phi + y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Mn}}G_{\text{Cr:Al:Mn}}^\phi + \\ & y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Cr}}y'''_{\text{Al}}G_{\text{Cr:Cr:Al}}^\phi + y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Cr}}y'''_{\text{Cr}}G_{\text{Cr:Cr:Cr}}^\phi + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Cr}}y'''_{\text{Mn}}G_{\text{Cr:Cr:Mn}}^\phi + y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Al}}G_{\text{Cr:Mn:Al}}^\phi + \\ & y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Cr}}G_{\text{Cr:Mn:Cr}}^\phi + y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Mn}}G_{\text{Cr:Mn:Mn}}^\phi \quad (13) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} ^{\text{id}}G^\phi = & 12RT(y'_{\text{Al}} \ln y'_{\text{Al}} + y'_{\text{Cr}} \ln y'_{\text{Cr}}) + \\ & 5RT(y''_{\text{Al}} \ln y''_{\text{Al}} + y''_{\text{Cr}} \ln y''_{\text{Cr}} + y''_{\text{Mn}} \ln y''_{\text{Mn}}) + \\ & 9RT(y'''_{\text{Al}} \ln y'''_{\text{Al}} + y'''_{\text{Cr}} \ln y'''_{\text{Cr}} + y'''_{\text{Mn}} \ln y'''_{\text{Mn}}) \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} ^{\text{E}}G^\phi = & y'_{\text{Al}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Al}}y'''_{\text{Mn}}(L_{\text{Al:Mn:Al, Mn}}^0 + L_{\text{Al:Mn:Al, Mn}}^1 \cdot \\ & (y'''_{\text{Al}} - y'''_{\text{Mn}})) + y'_{\text{Al}}y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Cr}}L_{\text{Al:Cr:Al:Cr}}^0 + \\ & y'_{\text{Al}}y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Al}}L_{\text{Al:Cr:Al:Al}}^0 + y'_{\text{Al}}y'_{\text{Al}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Mn}} \cdot \\ & (L_{\text{Al:Al, Mn:Mn}}^0 + L_{\text{Al:Al, Mn:Mn}}^1(y'''_{\text{Al}} - y'''_{\text{Mn}})) + \\ & y'_{\text{Al}}y'_{\text{Cr}}y''_{\text{Al}}y'''_{\text{Mn}}L_{\text{Al:Cr:Al:Mn}}^0 + y'_{\text{Al}}y'_{\text{Al}}y''_{\text{Mn}}y'''_{\text{Al}} \cdot \\ & (L_{\text{Al:Al, Mn:Al}}^0 + L_{\text{Al:Al, Mn:Al}}^1(y'''_{\text{Al}} - y'''_{\text{Mn}})) \quad (15) \end{aligned}$$

式(3)~(15)中: ϕ 代表 $\theta\text{-Al}_7\text{Cr}$ 、 $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 、 $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr}, \text{Mn})$ 、 $T\text{-HTAl}_{11}\text{Mn}_4$ 及 $\gamma_2\text{-Al}_8(\text{Cr}, \text{Mn})_5$ 等相。 y'_i , y''_i 及 y'''_i 分别表示元素 $i(i = \text{Al}, \text{Cr} \text{ or } \text{Mn})$ 在第一、二或第三个亚点阵中所占的摩尔分数, $G_{*:*}^\phi$ 及 $G_{*:*:*}^\phi$ (*表示 Al, Cr 或 Mn)表示第一个、第二个、第三个点阵只占 1 个原子时的化合物 ϕ 相的自由能(参考态选 $\text{fcc_al}(\text{Al})$, $\text{bcc_a2}(\text{Cr})$ 及 $\text{cbcc_a12}(\text{Mn})$)。 $L_{*:*}^i$, $L_{*:*:*}^i$, $L_{*:*:*}^i$, $L_{*:*:*}^i$ 或 $L_{*:*:*}^i$ (*表示 Al, Cr 或 Mn)($i=0, 1, 2$) 各个原子之间 i 阶交互作用参数。

3 热力学参数的优化

本次优化工作都是在 PANDAT 相图计算软件下完成的, 它是运用 C++ 语言的新一代多元相图计算软件, 其核心是 Pan-Engine-PANDAT 的计算引擎, 具有系统信息管理和热力学与相平衡计算的功能。PANDAT 软件包的最大优点是即使自由能函数在一定成分范围内具有多个最低点的情况下, 未必具有相图计算专业知识和计算技巧的使用者也能在无需设定计算初值时使用 PANDAT 软件自动搜索多元多相体系的稳定平衡。本次优化主要步骤如下: 1) 进行 liquid 等无序相的三元交互参数的优化; 2) 对 $\gamma_2\text{-Al}_8(\text{Cr}, \text{Mn})_5$, $\eta\text{-Al}_{11}\text{Cr}_2$ 、 $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr}, \text{Mn})$ 等金属间化合物进行热力学优化主要考虑第三组元加入后相应的三元交互作用; 3) 对 Al_6Mn , Al_{12}Mn , $\lambda\text{-Al}_4\text{Mn}$, $v\text{-LTAl}_{11}\text{Mn}_4$ 等化学计量比化合物进行热力学优化。本次优化的所有参数如表 1 所列。

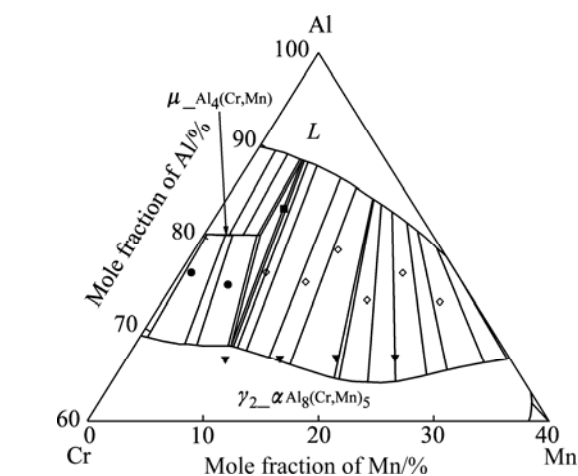
表 1 本次优化的 Al-Cr-Mn 体系的热力学参数

Table 1 Optimized thermodynamic parameters of Al-Cr-Mn system in this work

Phase	Dynamic parameter
L	${}^0L_{\text{Al,Cr,Mn}}^L = 30\,000$
$\text{LTAI}_{11}\text{Mn}_4$	${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\text{LTAI}_{11}\text{Mn}_4} = -16\,622 + 0.62T + 0.733\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 0.267\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}}$ ${}^0L_{\text{Al:Cr,Mn}}^{\text{LTAI}_{11}\text{Mn}_4} = -7\,738 + 6T$
Al_{12}Mn	${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\text{Al}_{12}\text{Mn}} = 0.923\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 0.077\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}}$
$\mu_{\text{Al}_4}(\text{Cr,Mn})$	${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\mu_{\text{Al}_4}(\text{Cr,Mn})} = -15\,960 + 1.9T + 0.8\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 0.2\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}}$ ${}^0G_{\text{Al:Al}}^{\mu_{\text{Al}_4}(\text{Cr,Mn})} = 12\,000 + {}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}}$ ${}^0L_{\text{Al:Al,Cr}}^{\mu_{\text{Al}_4}(\text{Cr,Mn})} = -20\,000 + 9.000\,6T$ ${}^0L_{\text{Al:Cr,Mn}}^{\mu_{\text{Al}_4}(\text{Cr,Mn})} = -1\,100$
$\lambda_{\text{Al}_4}\text{Mn}$	${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\lambda_{\text{Al}_4}\text{Mn}} = -14\,288 + T + 0.811\,6\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 0.188\,4\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}}$
Al_6Mn	${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\text{Al}_6\text{Mn}} = 0.857\,143\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 0.142\,857\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}}$
$\text{HTAI}_{11}\text{Mn}_4$	${}^0G_{\text{Mn:Cr}}^{\text{HTAI}_{11}\text{Mn}_4} = 29\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}} + 10\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}}$ ${}^0G_{\text{Al:Cr}}^{\text{HTAI}_{11}\text{Mn}_4} = -603\,000 + 29\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 10\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}}$ ${}^0L_{\text{Al:Cr,Mn}}^{\text{HTAI}_{11}\text{Mn}_4} = -18\,000$
Al_7Cr	${}^0G_{\text{Al:Mn}}^{\text{Al}_7\text{Cr}} = 7\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + {}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}}$
$\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$	${}^0G_{\text{Al:Mn}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2} = -193\,650 + 50T + 11\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 2\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}}$ ${}^0L_{\text{Al:Cr,Mn}}^{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2} = -15\,000$
$\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$	${}^0G_{\text{Al:Al:Mn}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = 400\,000 + 17\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 9\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}}$ ${}^0G_{\text{Al:Mn:Cr}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = -680\,000 + 12\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 5\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}} + 9\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}}$ ${}^0G_{\text{Cr:Mn:Al}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = 12\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}} + 5\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}} + 9\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}}$ ${}^0G_{\text{Cr:Mn:Mn}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = 12\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}} + 14\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}}$ ${}^0G_{\text{Cr:Mn:Cr}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = 300\,000 + 21\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}} + 5\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}}$ ${}^0G_{\text{Cr:Cr:Mn}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = 17\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}} + 9\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}}$ ${}^0G_{\text{Al:Cr:Mn}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = 12\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 5\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}} + 9\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}}$ ${}^0G_{\text{Cr:Al:Mn}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = 12\,{}^0G_{\text{Cr}}^{\text{bcc_a2}} + 5\,{}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc_a1}} + 9\,{}^0G_{\text{Mn}}^{\text{bcc_a12}}$ ${}^0L_{\text{Al:Cr:Al:Mn}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = -59\,507.1 - 6.628\,35T$ ${}^0L_{\text{Al:Al,Mn:Mn}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = -60\,000$ ${}^1L_{\text{Al:Al,Mn:Mn}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = -50\,000$ ${}^0L_{\text{Al:Al,Mn:Al}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = -60\,000$ ${}^1L_{\text{Al:Al,Mn:Al}}^{\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5} = -50\,000$

4 热力学优化结果与分析

通过外推计算出的 Al-Cr-Mn 三元系 1 283 K 等温面与实验结果的比较如图 4 所示, 相关的实验相图如图 5 所示。比较图 4 和 5 可以发现, 本次计算的 1 283 K 等温面相平衡关系基本与 GRUSHKO 报道的实验结果相吻合^[17], 但本次计算的结果中只存在一个 $\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ 相, 而 GRUSHKO 所报道的在该温度下的实验相图中还存在 $\gamma_1\text{-}\beta\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ 相。通过分析



— This work

■—Liquid+ $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr,Mn})+\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$

▼— $\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$

◇—Liquid+ $\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$

●— $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr,Mn})+\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$

图 4 1 283 K 时的等温面计算相图与实验结果的比较

Fig.4 Comparison of calculated isothermal section at 1 283 K with experimental data

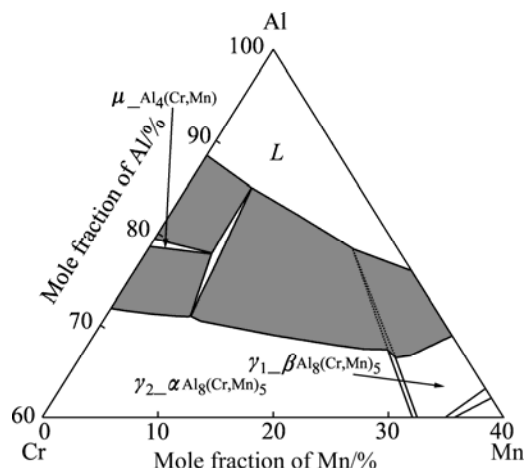
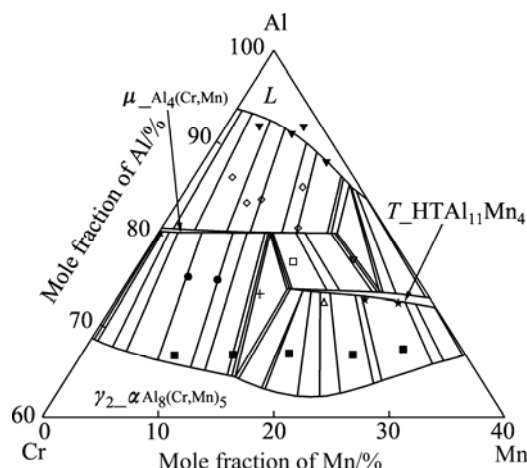


图 5 1 283 K 时的等温面实验相图^[17]

Fig.5 Experimental isothermal section at 1 283 K^[17]

最新报道的 Al-Mn 子二元体系发现, 1 283 K 时 $\gamma_1\text{-}\beta\text{Al}_8\text{Mn}_5$ 不会稳定存在^[23], 因此分析后认为, 该三元系在 1 283 K 等温面中只有 $\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$ 相稳定存在。

通过外推计算得到 Al-Cr-Mn 三元系 1 223 K 及 1 173 K 等温面, 并与实验结果进行比较, 相应的实验相图分别如图 6~9 所示。比较图 6 和 7 以及图 8 和 9



— This work

●— $\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$

▼—Liquid

◇—Liquid+ $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr,Mn})$

□— $\mu\text{-Al}_4(\text{Cr,Mn})+\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$

+— $T\text{-HTAl}_{11}\text{Mn}_4$

★— $T\text{-HTAl}_{11}\text{Mn}_4+\mu\text{-Al}_4(\text{Cr,Mn})+\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$

△—Liquid+ $T\text{-HTAl}_{11}\text{Mn}_4+\gamma_2\text{-}\alpha\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5$

▽— $T\text{-HTAl}_{11}\text{Mn}_4+\mu\text{-Al}_4(\text{Cr,Mn})$

图 6 1 223 K 时的等温面计算相图与实验结果的比较

Fig.6 Comparison of calculated isothermal section at 1 223 K with experimental data

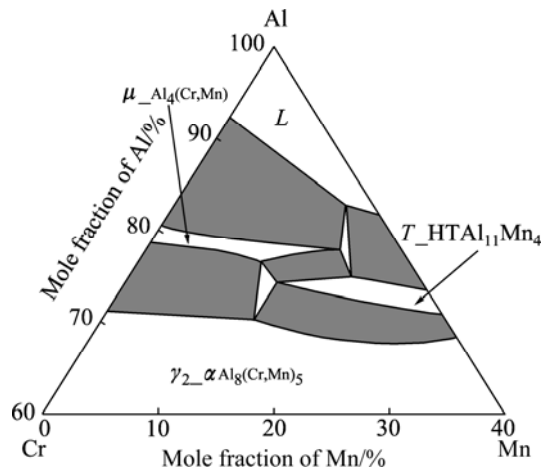
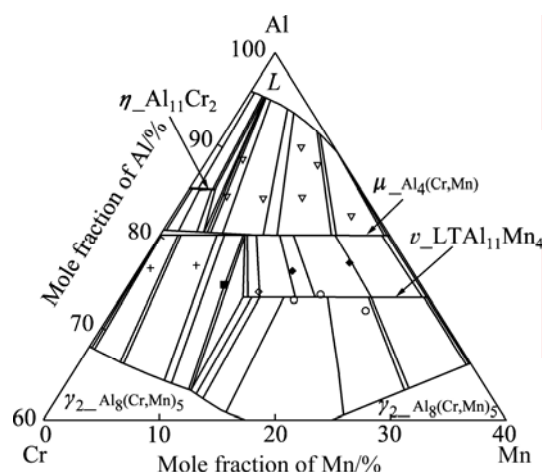


图 7 1 223 K 时的等温面实验相图^[17]

Fig.7 Experimental isothermal section at 1 223 K^[17]



— This work

■ $-\mu_{\text{Al}_4(\text{Cr,Mn})} + v_{\text{LTAl}_{11}\text{Mn}_4} + \gamma_2_{\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5}$

▼ $-\text{Liquid} + \mu_{\text{Al}_4(\text{Cr,Mn})}$

◆ $-\mu_{\text{Al}_4(\text{Cr,Mn})} + v_{\text{LTAl}_{11}\text{Mn}_4}$

▽ $-v_{\text{LTAl}_{11}\text{Mn}_4}$

+ $-\mu_{\text{Al}_4(\text{Cr,Mn})} + \gamma_2_{\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5}$

图 8 1173 K 时的等温面计算相图与实验结果的比较

Fig.8 Comparison of calculated isothermal section at 1173 K with experimental data

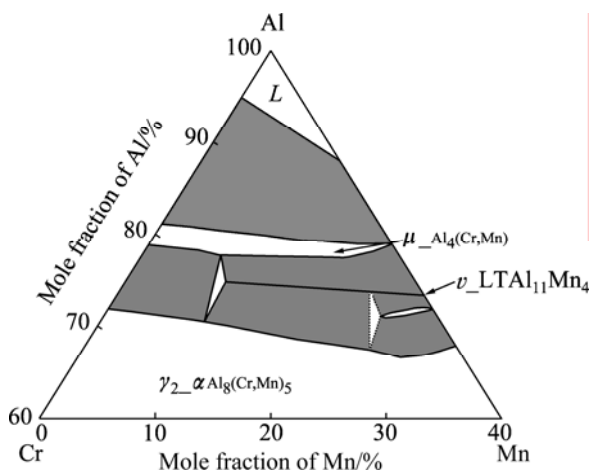


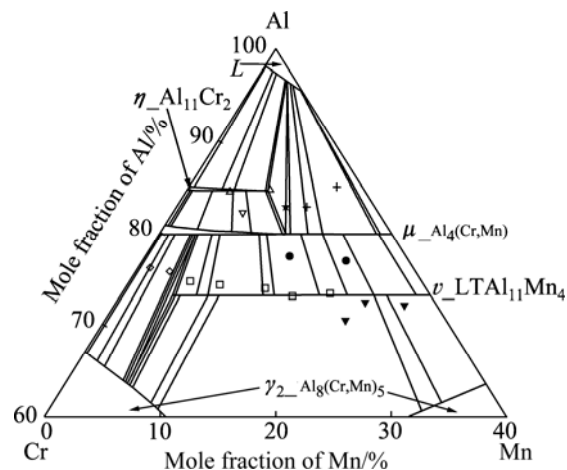
图 9 1173 K 时的等温面实验相图^[17]

Fig.9 Experimental isothermal section at 1173 K^[17]

可以发现,本次计算的 1223 K 及 1173 K 等温面相平衡关系与 GRUSHKO 报道的实验结果基本吻合^[17],但在本次计算的 1173 K 等温面中出现了 $\eta_{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2}$ 相,而 GRUSHKO 报道的 1173 K 等温面实验相图中不存在该相。经过调研发现,该相是基于 Al-Cr 二元系中 $\eta_{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2}$ 相的外推,从最新评估的 Al-Cr 二元系中可以发现, $\eta_{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2}$ 相在温度下降到 1204 K 时通过 $L + \text{Al}_4\text{Cr} \rightarrow \text{Al}_{11}\text{Cr}_2$ 包晶反应生成^[24]。根据上述结果分

析后认为,在外推计算 Al-Cr-Mn 三元系时 $\eta_{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2}$ 相会在 1173 K 时稳定存在。

图 10 所示为本次计算的 1073 K 等温面与实验结果的比较,图 11 所示为相关的实验相图。比较后可以发现,本次计算的 1073 K 等温面相平衡关系与 GRUSHKO 报道的实验结果基本符合^[17]。



— This work

□ $-v_{\text{LTAl}_{11}\text{Mn}_4}$

▼ $-v_{\text{LTAl}_{11}\text{Mn}_4} + \gamma_2_{\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5}$

◇ $-\mu_{\text{Al}_4(\text{Cr,Mn})} + \gamma_2_{\text{Al}_8(\text{Cr,Mn})_5}$

● $-\mu_{\text{Al}_4(\text{Cr,Mn})} + v_{\text{LTAl}_{11}\text{Mn}_4}$

+ $-\mu_{\text{Al}_4(\text{Cr,Mn})} + \text{Liquid}$

★ $-\mu_{\text{Al}_4(\text{Cr,Mn})} + \text{Liquid} + \eta_{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2}$

△ $-\text{Liquid} + \eta_{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2}$

▽ $-\mu_{\text{Al}_4(\text{Cr,Mn})} + \eta_{\text{Al}_{11}\text{Cr}_2}$

图 10 1073 K 时的等温面计算相图与实验结果的比较

Fig.10 Comparison of calculated isothermal section at 1073 K with experimental data

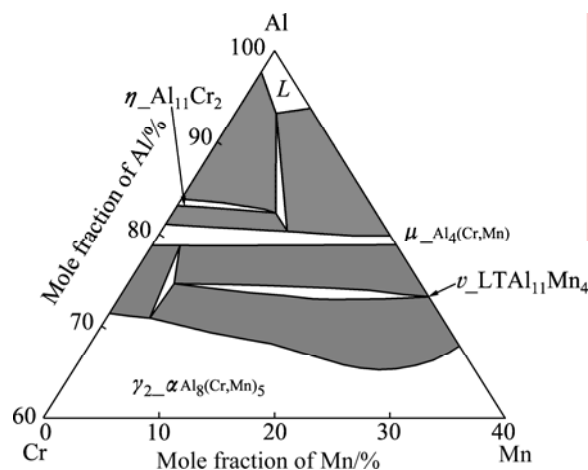


图 11 1073 K 时的等温面实验相图^[17]

Fig.11 Experimental isothermal section at 1073 K^[17]

5 结论

1) 对 Al-Cr-Mn 体系及其子体系进行了研究回顾, 并经过对实验结果分析后决定在本次力学评估时采用 GRUSHKO 报道的 1 073~1 283 K 范围内的实验结果。

2) 在最新报道的 Al-Mn、Al-Cr 及 Cr-Mn 热力学评估基础上, 结合 Al-Cr-Mn 三元实验结果对其进行热力学优化评估。

3) 通过本次计算结果与实验结果的比较发现, 本次评估的结果与实验结果基本吻合。

致谢:

对美国 CompuTherm 公司 PANDAT 相图计算软件开发者陈双林博士提供的有益讨论, 表示衷心的感谢。

REFERENCES

- [1] 邹建新, 王 刚, 王荣凯, 高邦禄. 全球钛原料现状及市场展望[J]. 钛工业进展, 2003, 20(1): 5-11.
ZOU Jian-xin, WANG Gang, WANG Rong-kai, GAO Bang-lu. The current situation and the prospect of the titanium material in the world market[J]. Titanium Industry Progress, 2003, 20(1): 5-11.
- [2] 邓 炬, 赵永庆, 于振涛. 钛及钛合金新材料的研究与开发战略[J]. 钛工业进展, 2002, 19(4): 30-32.
DENG Ju, ZHAO Yong-qing, YU Zhen-tao. The research and development strategy of the new materials with titanium and its alloys[J]. Titanium Industry Progress, 2002, 19(4): 30-32.
- [3] 颜学柏. 我国钛加工业的发展战略[J]. 钛工业进展, 2002, 19(4): 21-25.
YAN Xue-bai. The development strategy of the titanium processing industry in our country[J]. Titanium Industry Progress, 2002, 19(4): 21-25.
- [4] 赵永庆, 杨冠华. 西北有色金属研究所研制的部分钛合金及产业化[J]. 钛工业进展, 2006, 23(5): 14-18.
ZHAO Yong-qing, YANG Guan-jun. Some titanium alloys developed by NIN and their industrial manufacture[J]. Titanium Industry Progress, 2006, 23(5): 14-18.
- [5] 赵永庆. 我国钛合金的研制与发展[J]. 新材料产业, 2007, 10: 28-32.
ZHAO Yong-qing. The research and development of titanium alloys in our country[J]. Advanced Materials Industry, 2007, 10: 28-32.
- [6] 赵志国, 鲁雄刚, 丁伟中, 周国治. 利用固体透氧膜提取海绵钛的新技术[J]. 上海金属, 2005, 27(2): 40-43.
ZHAO Zhi-guo, LU Xiong-gang, DING Wei-zhong, ZHOU Guo-zhi. A new technology using SOM to produce titanium sponge[J]. Shanghai Metals, 2005, 27(2): 40-43.
- [7] 刘建民, 鲁雄刚, 李 谦, 陈朝轶, 程红伟, 周国治. TiO₂ 直接制取金属钛的新方法[EB/OL]. 中国科技论文在线, 2005, <http://www.paper.edu.cn>.
LIU Jian-min, LU Xiong-gang, LI Qian, CHEN Zhao-yi, CHENG Hong-wei, ZHOU Guo-zhi. The new method to extract titanium directly from TiO₂[EB/OL]. Sciencepaper Online, 2005, <http://www.paper.edu.cn>.
- [8] 高永辉, 庞 威, 李重河, 鲁雄刚, 丁伟中, 钟庆东. CaZrO₃ 耐火材料的制备及其与钛合金熔体的界面反应[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(12): 2007-2011.
GAO Yong-hui, PANG Wei, LI Chong-he, LU Xiong-gang, DING Wei-zhong, ZHONG Qing-dong. Preparation of calcium zirconate and its interfacial reaction with molten titanium alloys[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(12): 2007-2011.
- [9] 国子明, 朱 明, 高永辉, 毛协民, 鲁雄刚, 李重河. TiNi 合金制备技术及连续铸造的可行性探讨[J]. 钛工业进展, 2009, 26(2): 19-23.
GUO Zi-ming, ZHU Min, GAO Yong-hui, MAO Xie-min, LU Xiong-gang, LI Chong-he. Preparation process and feasibility study on continuous casting of TiNi alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2009, 26(2): 30-32.
- [10] CHEN Le-yi, LI Chong-he, WANG KUN, DONG He-quan, LU Xiong-gang, DING Wei-zhong. Thermodynamic modeling of Ti-Cr-Mn ternary system[J]. Calphad, 2009, 33(4): 658-663.
- [11] 陈乐谊, 王 坤, 董和泉, 鲁雄刚, 李重河. Ti-Mn 二元系的热力学参数优化与相图计算[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(专 辑): 17-22.
CHEN Le-yi, WANG Kun, DONG He-quan, LU Xiong-gang, LI Chong-he. Optimization of thermodynamic parameters and calculation of phase diagram of Ti-Mn binary system[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(Special Issue): 17-22.
- [12] KOSTOV A I, ZIVKOVIC D T. Thermodynamic calculations in ternary titanium-aluminium-manganese system[J]. J Serb Chem Soc, 2008, 73(4): 499-506.
- [13] BOCHVAR B, DOBATKINA T, FABRICHNAYA O, IVANCHENKO V, CUPID D M. Aluminium-chromium-titanium[M]. Landolt-Britain: MSIT, 2009: 1-46.
- [14] CHEN Hai-lin, WEITZER F, Krendelsbserger, DU Yong. Reaction scheme and liquidus surface of the ternary system aluminum-chromium-titanium[J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 2009, 40: 2080-2986.
- [15] RAYNOR G V, LITTLE K. The constitution of the aluminium-rich alloys of aluminium, chromium, and manganese[J]. J Inst Met, 1945, 71: 493-524.
- [16] SCHENK T, DURAND-CHARRE M, AUDIER M. Liquid-solid

- equilibria in the Al-rich corner of the Al-Mn-Cr system[J]. *J Alloy Compd*, 1998, 281(2): 249–263.
- [17] GRUSHKO B, KOWALAKI W, PAVLYUCHKOV D, BALANETSKYY S, SUROWIEC M. On the constitution of the Al-rich part of the Al-Cr-Mn system[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 468(1/2): 87–95.
- [18] KOSTER W, WACHTEL E, GRUBE K. Aufbau und magnetische eigenschaften der aluminium-chrom-legierungen[J]. *Z Metallkd*, 1963, 54(7): 393–401.
- [19] MURRAY J L. The Al-Cr system[J]. *J Phase Equilib*, 1998, 19(4): 368–375.
- [20] MAHDOUK K, GACHON J C. Thermodynamic investigation of the aluminum-chromium system[J]. *J Phase Equilib*, 2000, 21(2): 157–166.
- [21] GRUSHKO B, KOWALSKA-STRZECIWILK E, PRZEPORZYNSKI B, SUROWIEC M. Investigation of the Al-Cr γ -range[J]. *J Alloy Compd*, 2005, 402(1/2): 98–104.
- [22] LIANG Yu, GUO Cui-ping, LI Chang-rong, DU Zhen-min. Thermodynamic modeling of the Al-Cr system[J]. *J Alloys Compd*, 2008, 460(1/2): 314–319.
- [23] 陈乐谊, 高永辉, 邱爱涛, 李重河, 鲁雄刚, 钟庆东, 丁伟中. Al-Cr 系金属间化合物的点阵模型的新选择及热力学再评估[J]. *钢铁研究学报*, 2009, 21(S1): 10–16.
- CHEN Le-yi, GAO Yong-hui, QIU Ai-tao, LI Chong-he, LU Xiong-gang, ZHONG Qing-dong, DING Wei-zhong. Reselection of sublattice model and thermodynamic reassessment on intermetallic compounds of Al-Cr system[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2009, 21(S1): 10–16.
- [24] DU Yong, WANG Jiong, ZHAO Jing-rui, SCHUSTER J C, WEITZER F, SCHMID-FETZER R, OHNO M, XU Hong-hui, LIU Zi-kui, SHANG Shun-li, ZHANG Wen-qing. Reassessment of the Al-Mn system and a thermodynamic description of the Al-Mg-Mn system[J]. *Z Metallkd*, 2007, 98(9): 855–871.
- [25] LIU X J, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Thermodynamic assessment of the aluminum-manganese binary phase diagram[J]. *J Phase Equilib*, 1999, 20(1): 45–56.
- [26] SHUKI A A, PELTON A D. Thermodynamic assessment of the Al-Mn and Mg-Al-Mn systems[J]. *J Phase Equilib*, 2009, 30(1): 28–39.
- [27] VENKATRAMAN M, NEUMANN J P. The Cr-Mn system[J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1986, 7(5): 457–462.
- [28] LEE B J. Thermodynamic evaluation of the Cr-Mn and Fe-Cr-Mn systems[J]. *Metall Trans A*, 1993, 24(9): 1919–1933.
- (编辑 李艳红)