

金属固溶体热膨胀系数的 CALPHAD 计算模型

丁琪, 施展, 李晓菲, 韩佳甲, 许伟伟, 王翠萍, 刘兴军

(厦门大学, 福建 厦门 361005)

摘要: 基于计算相图方法 (CALPHAD 方法), 借鉴经典热容模型, 通过增加额外的磁性项参数, 构建了包含铁磁-顺磁转变的金属固溶体热膨胀系数的 CALPHAD 计算模型。结合 Ni-Fe 二元合金的实验结果, 采用 Levenberg-Marquardt 法对模型参数进行了评估, 优化得到了 300~1200 K 范围内 Ni-Fe 二元金属固溶体热膨胀系数的相互作用参数。采用得到的模型参数, 对 Ni-Fe 二元金属固溶体的热膨胀系数进行了计算, 计算结果准确地描述了 Ni-Fe 二元金属固溶体在居里温度附近的尖锐峰。随着 Fe 含量的增加, 居里温度处的峰值减小, 热膨胀曲线由峰状变成谷状, 与实验值吻合。该计算模型可以准确计算任意 Fe 含量 < 50% (质量分数) 的 Ni-Fe 二元金属固溶体的热膨胀系数。

关键词: 热膨胀系数; CALPHAD 方法; 金属固溶体; Ni-Fe 合金

中图分类号: TG113.222; TG113.14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)09-2873-06

继美国之后, 中国提出以高通量计算、跨尺度计算平台、交互共享的数据库为主要内容的材料基因组计划, 旨在改变传统“试错法”的开发模式, 开展“理论预测、实验验证”的新研发模式, 以加快材料研发速度, 降低材料研发的成本, 提高材料设计的成功率。镍基高温合金广泛应用于高温热端部件^[1], 由于其使用环境温度很高, 其热膨胀系数需要控制在一定水平以下。近年来, Ni-Fe 基高温合金在新一代蒸汽轮机中得到应用^[2-4], 降低热膨胀系数从而降低与铬钢的热失配也逐渐成为一个突出的问题。逐步积累数据, 形成物理性质数据库, 在新材料设计中逐渐加强计算预测, 减小实验的盲目性, 缩短新材料研发周期, 是近年来材料基因组计划的主体指导思想。因此, 建立 Ni-Fe 二元合金的基础热膨胀系数数据库, 具有重要的研究意义。然而, Ni-Fe 二元合金的热膨胀系数随温度变化的关系相当复杂, 在 Curie 温度 T_C 附近, 合金的热膨胀系数表现出与自发体积磁致伸缩现象相对应的异常变化, 目前尚无相关模型能够很好地解决这一问题。

目前报道的热膨胀系数的计算模型主要有 Debye-Grüneisen 模型、第一性原理方法、CALPHAD 方法等。对于纯组元, Moruzzi 等人^[5]用 Debye-Grüneisen 模型评估了 14 个非磁性立方金属在 300 K 以下的热膨胀系数, 结果与实验值吻合较好。然而 Zhang^[6]用 Debye-Grüneisen 模型评估了 42 个纯组元在

1000 K 以下的热膨胀系数, 结果发现对于磁性立方金属热膨胀系数的计算均存在较大误差。而后研究者^[7-10]利用基于密度泛函理论的第一性原理方法重新评估了元素周期表中部分元素的热膨胀系数, 结果同样表明对于具有磁性转变的纯组元 (如 Ni^[10,11]), 计算模型也不能重现居里温度附近热膨胀系数突变的情况。而对于具有磁性转变的二元合金的热膨胀系数评估, 现有模型无法准确预测居里温度附近的热膨胀系数的问题同样存在。比如, Ruban^[12]用第一性方法计算了 Fe₆₅Ni₃₅ 的热膨胀系数, 但只取得了半定量的吻合结果。Schollosser^[13]尝试用短程有序解释 Fe-Ni 因瓦合金热膨胀系数的畸变, 却不能重复实验测定结果。而最近 Wang 等人^[14]用第一性方法尽管重复出了 Fe₃Pt 热膨胀系数的畸变, 但仍存在较大误差。虽然现有计算方法和模型可以对热膨胀系数展开研究, 但仅针对无磁性转变的合金热膨胀系数的计算, 能取得较好的评估数据; 对于具有居里相变点处热膨胀系数复杂畸变的合金, 现有模型均难以重复出“尖峰”突变, 且计算模型复杂、费时, 计算结果准确度低。因此, 建立一个有效的理论计算模型以准确评估磁性转变组元的热膨胀系数是尚待解决的关键问题。

CALPHAD 理论^[15]是计算多元合金热力学数据的一种常用方法。它的核心思想是通过引入热力学性质随成分、温度变化的相互作用参数, 选择合适的热力学模型并结合可靠的实验数据, 即可高效地评估多元

收稿日期: 2018-09-15

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0701603, 2016YFB0701401); 福建省自然科学基金项目 (2016J01256); 国家自然科学基金青年基金项目 (51601161)

作者简介: 丁琪, 女, 1994 年生, 硕士生, 厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005, E-mail: dingqiqi1021@163.com

合金的相关热力学、物理性质，如焓、内能、体积、杨氏模量等^[16]。基于同样的思路和方法，本工作借助 CALPHAD 方法中模型建立的思路，构建可以处理复杂铁磁-顺磁转变的固溶体热膨胀系数的计算模型，并结合实验数据，对具有磁性转变 Ni-Fe 合金热膨胀系数的相互作用参数进行评估，得到 Ni-Fe 二元金属固溶体的热膨胀系数 CALPHAD 基础数据库。

本研究将建立通用的多元金属固溶体热膨胀系数的计算模型，评估得到 Ni-Fe 二元合金热膨胀系数的 CALPHAD 数据库，以期作为低膨胀高温合金的材料设计提供理论指导，也为今后多元金属固溶体的物理性质数据库的建立奠定基础。

1 模型的建立

基于 CALPHAD 方法的研究思路，以温度 T 和成分 x 为变量，构建了通用的无磁性（顺磁）金属固溶体的热膨胀系数 α^{para} 的计算模型：

$$\alpha^{para} = x_A \alpha_A^{para} + x_B \alpha_B^{para} + x_A x_B I_{AB} \quad (1)$$

式中， α_A^{para} 、 α_B^{para} 分别为纯组元 A、B 的热膨胀系数，均是与温度有关的量； x_A 、 x_B 分别为组元 A、B 的质量分数； I_{AB} 为二元合金的相互作用参数，是成分和温度的函数，可以用 Redlich-Kister 多项式^[17]表示：

$$I_{AB} = {}^0 I_{AB} + {}^1 I_{AB}(x_A - x_B) + {}^2 I_{AB}(x_A - x_B)^2 + \dots \quad (2)$$

式中， ${}^0 I_{A,B}$ 、 ${}^1 I_{A,B}$ 、 ${}^2 I_{A,B}$ 为 Redlich-Kister 多项式^[17]中 1 阶、2 阶、3 阶相互作用参数，表达式为：

$${}^0 I_{A,B} = a_0 + b_0 T + c_0 T \ln T \quad (3)$$

$${}^1 I_{A,B} = a_1 + b_1 T + c_1 T \ln T \quad (4)$$

式中， a_0 、 b_0 、 c_0 、 a_1 、 b_1 、 c_1 ……即为待优化的参数。

考虑体系铁磁-顺磁转变，磁性的贡献可以用附加项添加，合金的热膨胀系数 α 表达式可以写成：

$$\alpha = x_A \alpha_A^{para} + x_B \alpha_B^{para} + x_A x_B I_{AB} + \alpha^{mag} \quad (5)$$

式中， α^{mag} 是磁性对热膨胀系数的贡献。

根据 Grüneisen 定律^[18]：热膨胀系数与热容有相似的温度依赖关系。Inden^[19]最早提出了磁性对热容的影响表达式：

$$\begin{cases} C_p^{LRO} = k^{LRO} R \ln \frac{1 + \tau^3}{1 - \tau^3}, \tau < 1 \\ C_p^{SRO} = k^{SRO} R \ln \frac{1 + \tau^{-5}}{1 - \tau^{-5}}, \tau > 1 \end{cases} \quad (6)$$

式中， $\tau = T/T_C$ ， T_C 是 Curie 温度， C_p^{LRO} 和 C_p^{SRO} 分别是磁性对铁磁和顺磁态热容的影响， k^{LRO} 和 k^{SRO} 分别为

铁磁、顺磁态时的常数， R 是气体常数。后来，Hillert 等人^[19]发现用公式 (6) 的 Taylor 展开缩短式来描述磁性对热容的影响会更加有效：

$$\begin{cases} C_p^{LRO} = 2k^{LRO} R (\tau^3 + \frac{1}{3}\tau^9 + \frac{1}{5}\tau^{15}), \tau < 1 \\ C_p^{SRO} = 2k^{SRO} R (\tau^{-5} + \frac{1}{3}\tau^{-15} + \frac{1}{5}\tau^{-25}), \tau > 1 \end{cases} \quad (7)$$

因此，本工作借鉴以上热容的模型，选用公式 (7) 的形式描述磁性转变对热膨胀系数的影响，建立磁性项热膨胀系数 α^{mag} 模型如下：

$$\begin{cases} \alpha^{mag} = k (\tau^m + \frac{1}{3}\tau^{3m} + \frac{1}{5}\tau^{5m}), \tau < 1 \\ \alpha^{mag} = k (\tau^{-n} + \frac{1}{3}\tau^{-3n} + \frac{1}{5}\tau^{-5n}), \tau \geq 1 \end{cases} \quad (8)$$

式中， τ 为归一化温度 ($\tau = T/T_C$)， k 、 m 和 n 为描述居里温度处热膨胀系数峰值的待拟合优化的参数， k 代表峰的高度， m 、 n 代表居里温度两侧峰的梯度。

采用 CALPHAD 方法，对 T_C 进行描述，其表达式如下：

$$T_C = T_C^A x_A + T_C^B x_B + x_A x_B I_{AB}^{T_C} \quad (9)$$

式中， T_C^A 和 T_C^B 分别是纯 Fe 和纯 Ni 的居里温度。

同样， k 、 m 和 n 表达式也采用 Redlich-Kister 多项式^[17]的形式：

$$k = x_A k_A + x_B k_B + x_A x_B I_{AB}^k \quad (10)$$

$$m = x_A m_A + x_B m_B + x_A x_B I_{AB}^m \quad (11)$$

$$n = x_A n_A + x_B n_B + x_A x_B I_{AB}^n \quad (12)$$

式中， k_A 、 k_B 、 m_A 、 m_B 、 n_A 和 n_B 分别为纯 Fe 和纯 Ni 的相应模型参数。

2 计算结果与分析

为了对公式 (1) 拟合，首先需要拟合 2 个纯组元的热膨胀系数。根据实验数据^[20]，采用 Levenberg-Marquardt 法^[21]拟合，可以得到 fcc 结构纯 Ni 的顺磁项热膨胀系数 α_{Ni}^{para} 表达式：

$$\alpha_{Ni}^{para} = 9.74 + 8.88 \times 10^{-3} T - 2.00 \times 10^{-7} T^2 \quad (13)$$

对于 fcc 结构的纯 Fe，实验表明其为高温稳定结构，仅在 1185~1667 K 温度范围内具有少量的实验测定数据。为了获得全温度范围的热膨胀系数，本工作借助了基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法和准简谐 Debye-Grüneisen 模型以预测 fcc 结构纯 Fe 在 1185 K 以下的热膨胀系数。第一性原理可以不依赖实验数据、经验或者半经验参数，利用基本的物理常量求解薛定谔方程而准确预测得到材料的基本物理性能，被广泛应用于材料性能评估与预测中。本工作使用 VASP^[22, 23]程序，采用从头计算电子投影缀加平面波赝势 PAW^[24]描述电子-离子相互作用，选用基于广

义梯度近似方法(GGA)中的 PBE 函数^[25]作为电子交换关联能。计算过程中，VASP 对结构中所有的晶格参数和原子位置都进行了充分的弛豫，每个晶胞上的能量收敛阈值设为 10^{-5} eV/cell，受力收敛阈值设为 10^{-1} eV/nm。在此基础上，选取了 fcc Fe 在平衡体积附近的 10 个体积点，并优化计算得到其对应能量值，从而得到了 fcc 纯 Fe 对应的能量-体积 ($E-V$) 曲线。计算过程中的平面波截断能采用 350 eV，布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法^[26]， k 取 $13 \times 13 \times 13$ 。计算过程中均考虑了 Fe 元素的自旋极化。然后再通过准简谐近似的 Debye-Gruneisen 模型，把第一性原理计算得到的能量-体积 ($E-V$) 曲线作为输入参数，而引入温度作用项对晶格振动的影响，并计算得到了 fcc 纯 Fe 的热膨胀系数 α 与温度的关系曲线。

图 1 为 fcc 纯 Fe 的热膨胀系数的 Debye-Gruneisen 计算结果与实验值^[20]的比较。结果表明，Debye-Gruneisen 的计算结果跟实验数据吻合一致，平均误差为 3%。基于以上第一性和 Debye-Gruneisen 模型的计算结果，拟合得到的 fcc 纯 Fe 的顺磁项热膨胀系数 α_{Fe}^{para} 表达式为：

$$\alpha_{Fe}^{para} = 14.06 + 9.67 \times 10^{-3} T - 2.58 \times 10^{-6} T^2 \quad (14)$$

在得到公式 (13) 和 (14) 纯组元数据的基础上，结合文献中 Ni-Fe 合金的热膨胀系数温度曲线的准确实验结果^[27]，根据式 (1) 和式 (2)，对相互作用参数进行拟合。首先要对文献^[27]中每个 Ni-Fe 合金的热

膨胀系数的实验结果进行划分，得到每个合金的顺磁、铁磁部分的实验数据。而文献^[27]根据热振动理论，对低温下的热膨胀系数进行了外推，已经给出了每个合金的顺磁、铁磁热膨胀系数。本工作选用该文献中的顺磁热膨胀系数作为实验数据，拟合了式 (2)，即 Redlich-Kister 多项式中的相互作用参数。为了保证精度，采用了 4 阶 Redlich-Kister 多项式，拟合结果与实验结果的对比如图 2 所示。从图 2 中可以看出，拟合结果与实验结果吻合，误差在允许范围内。式 (1) 和

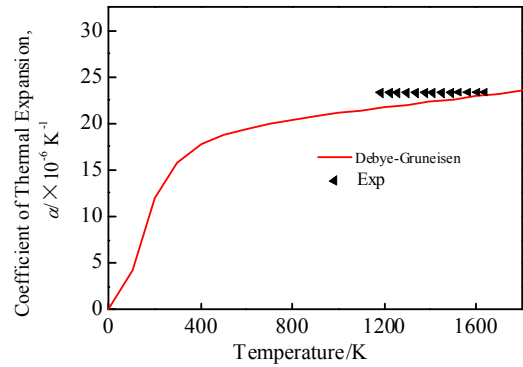


图 1 纯 Fe(fcc)热膨胀系数的 Debye-Gruneisen 计算结果与实验值对比

Fig.1 Comparison of thermal expansion coefficient calculated by Debye-Gruneisen with the experimental data^[20] of pure fcc Fe

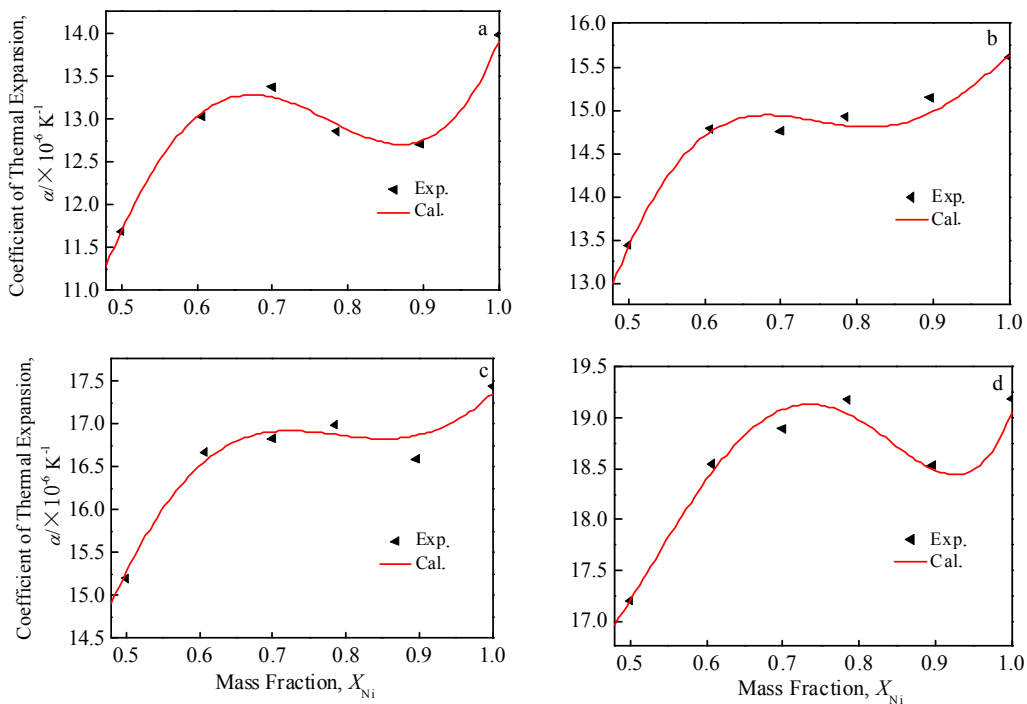


图 2 不同温度下 Ni-Fe(fcc)二元合金顺磁项热膨胀系数的计算结果与实验值对比

Fig.2 Comparisons of paramagnetic part of thermal expansion coefficient of Ni-Fe(fcc) between calculated and experimental results^[27] at 473 K (a), 673 K (b), 873 K (c), and 1073 K (d)

式 (2) 中顺磁部分的模型参数汇总在表 1 中, 即为评估后的 Ni-Fe 二元体系的 CALPHAD 模型参数, 也称为 Ni-Fe 二元体系的 CALPHAD 数据库。CALPHAD 模型可以由多个二元体系、三元体系数据库组合得到多元体系的数据库, 因此本工作得到的 Ni-Fe 二元体系数据库, 是今后建立三元体系数据库如 Ni-Fe-W、Ni-Fe-Co, 乃至多元体系 Ni-Fe-W-Co-Cr-Mo 数据库的必要基础。

进一步对磁性项进行拟合, 式 (8) 中磁性模型参数有 T_C , k , m , n 。首先对 T_C 进行拟合, 选用文献[28]中 fcc 纯 Fe 和纯 Ni 的 T_C 数据作为式 (9) 中 2 个纯组元的 T_C , 选用文献[27]中 Ni-Fe 合金的 T_C 数据, 对式 (9) 中的相互作用参数进行拟合。 T_C 优化结果如图 3 所示, 拟合得到的参数见表 2。其次, 对 k, m, n 进行拟合。选用文献[27]中各个成分的 Ni-Fe 合金分解后铁磁部分的热膨胀系数实验结果, 采用 Levenberg-Marquardt 法[21], 拟合得到各个成分的 Ni-Fe 合金的 k, m, n 。随后, 根据式 (10) ~ 式 (12), 拟合了每个参数的 Redlich-Kister 多项式, 拟合得到的参数见表 2。为了保证精度, 除了 k 采用 3 阶, 其余参数都采用了 4 阶 Redlich-Kister 多项式进行拟合。从图 3 可以看出, T_C 的拟合结果与实验结果十分吻合。其余参数的拟合结果和实验结果也十分吻合, 限于篇幅原因, 未在文中列出。

最后, 将表 1 和表 2 的模型参数综合在一起, 运用式 (5) 计算了不同成分 Ni-Fe 合金的热膨胀系数温度曲线, 并将计算结果与文献[27]的实验值进行了对比, 如图 4 所示。顺磁部分式 (1) 的计算结果也放入图 4 中进行对比。从图中可以看出, 不管是顺磁还是综合磁性贡献的热膨胀系数, 计算结果都与实验值[27]十分吻合。在居里温度附近, 计算结果准确地描述出了由于磁性转变引起的热膨胀系数在居里温度附近出现的尖峰。在远离居里温度的区域, 式 (5) 和式 (1) 的结果是一致的, 并且与实验值也都十分吻合。因为根据式 (8), 当温度远离居里温度时, 式 (8) 将迅速衰减为几乎为 0 的值。

表 1 Ni-Fe 二元合金顺磁项热膨胀系数模型参数优化结果

Table 1 Interaction parameters of paramagnetic thermal expansion coefficient of Ni-Fe alloys

Phase	Parameter
fcc	${}^0 I_{Ni}^{para} = \alpha_{Ni}^{para} = 9.74 + 8.88 \times 10^{-3} T - 2.00 \times 10^{-7} T^2$
	${}^0 I_{Fe}^{para} = \alpha_{Fe}^{para} = 14.06 + 9.67 \times 10^{-3} T - 2.58 \times 10^{-6} T^2$
	${}^0 I_{Ni,Fe}^{para} = -9.588 - 0.117 T + 0.016 T \ln(T)$
	${}^1 I_{Ni,Fe}^{para} = 12.031 - 0.771 T + 0.105 T \ln(T)$
	${}^2 I_{Ni,Fe}^{para} = 328.113 - 4.921 T + 0.661 T \ln(T)$
	${}^3 I_{Ni,Fe}^{fcc} = 496.719 - 6.051 T + 0.805 T \ln(T)$

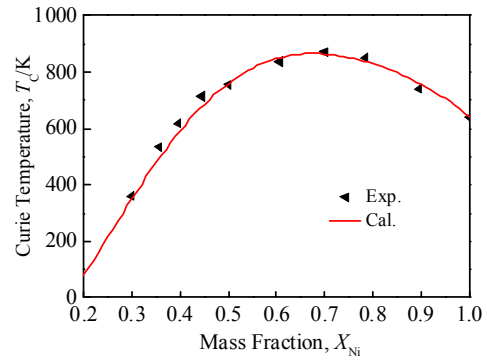


图 3 Ni-Fe 合金 Curie 温度 T_C 计算值和实验值的对比
Fig.3 Comparisons of Curie temperature T_C between calculated and experimental results[27] of Ni-Fe (fcc) alloys

表 2 Ni-Fe 二元合金磁性项热膨胀系数相互作用参数优化结果

Table 2 Optimized parameters of magnetic thermal expansion coefficient of Ni-Fe alloys

Parameter	${}^n I_{A,B}^x$	Parameter	${}^n I_{A,B}^x$
T_C	${}^0 I_{Fe}^{T_C} = -201.000$	k	${}^0 I_{Fe}^k = -11.000$
	${}^0 I_{Ni}^{T_C} = +639.668$		${}^0 I_{Ni}^k = +1.935$
	${}^0 I_{Ni,Fe}^{T_C} = +2223.530$		${}^0 I_{Ni,Fe}^k = +4.245$
	${}^1 I_{Ni,Fe}^{T_C} = -659.447$		${}^1 I_{Ni,Fe}^k = -5.346$
	${}^2 I_{Ni,Fe}^{T_C} = -1936.340$		${}^2 I_{Ni,Fe}^k = +2.187$
	${}^3 I_{Ni,Fe}^{T_C} = -1330.500$		
m	${}^0 I_{Fe}^m = -46.000$	n	${}^0 I_{Fe}^n = -260.000$
	${}^0 I_{Ni}^m = +12.814$		${}^0 I_{Ni}^n = +17.993$
	${}^0 I_{Ni,Fe}^m = +74.297$		${}^0 I_{Ni,Fe}^n = +564.507$
	${}^1 I_{Ni,Fe}^m = -293.692$		${}^1 I_{Ni,Fe}^n = -1459.840$
	${}^2 I_{Ni,Fe}^m = -1538.990$		${}^2 I_{Ni,Fe}^n = -3988.920$
	${}^3 I_{Ni,Fe}^m = -1490.610$		${}^3 I_{Ni,Fe}^n = -3278.700$

基于本工作所建立的模型以及拟合得到的模型参数, 形成了准确的 Ni-Fe 合金热膨胀系数数据库。采用该数据库, 可以对拟合成分范围内任意 Ni-Fe 二元合金的热膨胀系数随温度和成分的变化趋势进行计算。图 5 为采用该数据库计算得到的成分范围为 Fe 含量小于 50%, 温度范围为 300~1200 K 的连续二维曲面。从图 5 中可以看出, 曲面是连续光滑的曲面, 涵盖了图 4 的每个合金成分的热膨胀系数曲线的信息。图 5 同样地准确表达了居里温度附近的铁磁-顺磁转变峰, 清晰地展示了随着 Ni 成分的减少 (即 Fe 成分的增加), 转变峰由尖峰逐渐转为低谷的现象。CALPHAD 方法是一种通过构建模型, 运用实验信息, 拟合出模型参数的计算方法。该方法可以得到准确度很高的模型参数 (即数据库), 计算模型十分简单, 计

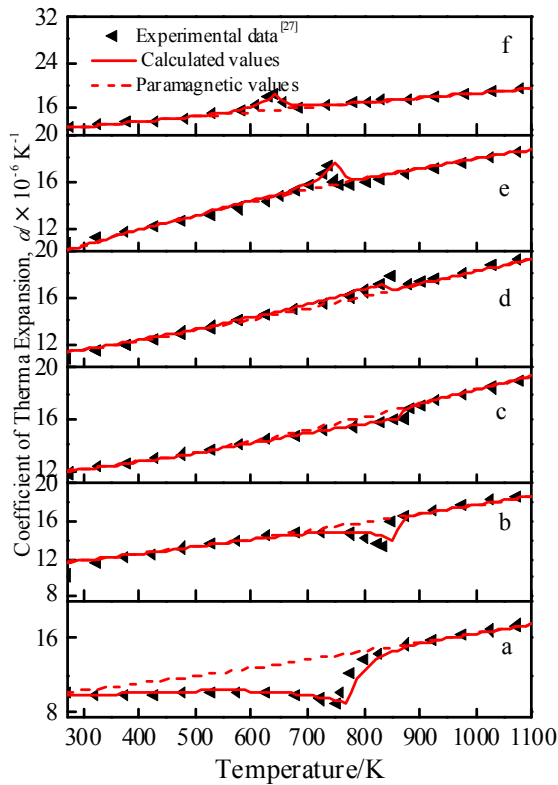


图4 不同 Ni 含量 Ni-Fe (fcc) 二元合金热膨胀系数的计算结果与实验值的比较

Fig.4 Comparison of calculated results and experimental data^[27] of thermal expansion coefficient for Ni-Fe (fcc) alloys with different contents of Ni: (a) 49.96wt% Ni; (b) 60.7wt% Ni; (c) 70.02wt% Ni; (d) 78.5wt% Ni; (e) 89.6wt% Ni; (f) 100wt% Ni

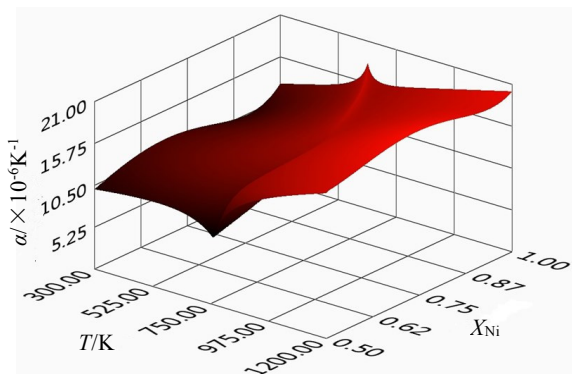


图5 基于模型计算出的 Ni-Fe 二元合金的热膨胀系数 (TEC) 随温度和成分变化的二维曲面

Fig.5 2D surface of Ni-Fe binary alloy's thermal expansion coefficient (TEC) calculated by established model

算速度快, 并且可以通过逐步建立二元、三元数据库, 组合得到多元数据库, 进而解决多元合金的性能预测的问题, 是一种高效准确的材料计算方法。经过不断

的积累, 可以在较短时间内得到多元合金热膨胀系数数据库, 为高温合金的材料设计, 提供准确高效的性能预测。

3 结论

1) 基于 CALPHAD 方法, 构建了考虑磁性转变的合金固溶体热膨胀系数计算模型, 结合 Ni-Fe 二元系的实验数据进行拟合, 得到了一套具有实用价值的模型参数。

2) 该模型准确处理了铁磁-顺磁转变关系, 在 300~1200 K 温度范围内 Ni-Fe 二元合金的热膨胀系数的计算结果与实验结果十分吻合。

3) 建立了通用的多元合金固溶体热膨胀系数 CALPHAD 模型, 得到了 Ni-Fe 子二元合金固溶体的热膨胀系数数据库, 为多元合金固溶体的材料物理性质数据库的建立奠定了基础。

参考文献 References

- [1] Shi Changxu, Zhong Zengyong. *Acta Metallurgica Sinica*[J], 2010, 46(11): 1281
- [2] Zhong Zhihong, Gu Yuefeng, Yuan Yong *et al. Metallurgical & Materials Transactions A* [J], 2014, 45(1): 343
- [3] Zhong Zhihong, Gu Yuefeng, Yuan Yong *et al. Materials Science & Engineering A* [J], 2014, 622: 101
- [4] Seiji Kurata, Shigeki Ueta, Toshiharu Noda *et al. DENKI-SEIKO* [J], 2008, 79 (3): 239
- [5] Moruzzi V L, Janak J F. *Physical Review B* [J], 1988, 37(2): 790
- [6] Zhang Bo, Li Xiaobo, Li Dan. *Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry* [J], 2013, 43(43): 7
- [7] Shang S L, Saengdeejing A, Mei Z G *et al. Computational Materials Science*[J], 2010, 48(4): 813
- [8] Quong A. *Physical Review B* [J], 1997, 56(13): 7767
- [9] Nie Yaozhuang(聂耀庄). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2007
- [10] Shang Shun-Li, Wang Yi, Kim Dong-Eung *et al. Computational Materials Science* [J], 2010, 47(4): 1040
- [11] Wang Y, Liu Z K, Chen L Q. *Acta Materialia* [J], 2004, 52(9): 2665
- [12] Ruban A V. *Physical Review B* [J], 2017, 95(17): 174 432
- [13] Schlosser W F. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [J], 1971, 32(5): 939
- [14] Wang Y, Shang S L, Zhang H *et al. Philosophical Magazine Letters*[J], 2010, 90(12): 851
- [15] Hao Shiming(郝士明), Jiang Min(蒋敏), Li Hongxiao(李洪

- 晓). *Material Thermodynamics, Version 2*(材料热力学)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010
- [16] Wang Cuiping(王翠萍), Lin Mingna(林明娜), Han Jiajia(韩佳甲) et al. *Journal of Xiamen University, Natural Science Edition*(厦门大学学报, 自然科学版)[J], 2015, 54(2): 163
- [17] Redlich O, Kister A T. *Journal of Chemical Physics*[J], 1962, 36(8): 2002
- [18] Li Yanrong(李言荣). *Introduction to Material Physics*(材料物理学概论)[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001
- [19] Hillert Jarl. *Calphad* [J], 1978, 2(3): 227
- [20] Touloukian Y S, Kirby R K, Taylor R E et al. *Thermophysical Properties of Matter, Volume 12: Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys*[M]. New York: IFI-Plenum, 1975
- [21] Hezhi(何志), Zhang Ruijie(张瑞杰), Jie Wanqi(介万奇). *Non-ferrous Metals*(有色金属)[J], 2006, 58(3): 51
- [22] Kresse G, Joubert D. *Physical Review B*[J], 1999, 59(3): 1758
- [23] Kresse G, Furthmüller J. *Computational Materials Science* [J], 1996, 6(1): 15
- [24] Blochl P E. *Physical Review B* [J], 1994, 50(24): 17 953
- [25] Perdew John P, Burke Kieron, Ernzerhof Matthias. *Physical Review Letters*[J], 1996, 77(18): 3865
- [26] Pack James D, Monkhorst Hendrik J. *Physical Review B*[J], 1976, 16(4): 1748-9
- [27] Yasunori Tanji. *Journal of the Physical Society of Japan*[J], 1971, 31(5): 1366
- [28] Xiong W, Zhang H, Vitos L et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(2): 521

CALPHAD Model Calculation of Thermal Expansion Coefficient in Metal Solid Solution

Ding Qi, Shi Zhan, Li Xiaofei, Han Jiajia, Xu Weiwei, Wang Cuiping, Liu Xingjun
(Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: An important goal of materials genome initiative program is to build the calculation model and to establish the database of physical properties of the materials, aiming to shorten the development period of the materials, reduce the cost of research and development in material and accelerate the production of new material. Although the existing model has been available for the calculation of pure component's thermal expansion coefficient, a proper model to deal with metal solid solution's thermal expansion coefficient is still lacking. Here, based on the calculation of phase diagram method (CALPHAD method), a model of the thermal expansion coefficient of solid solution containing ferromagnetic-paramagnetic transition was constructed by modifying the traditional heat capacity model and adding extra magnetic item. The experimental data of Ni-Fe binary system were used to assess the model parameters by Levenberg-Marquardt method. The interaction parameters in the temperature range of 300~1200 K were obtained after the assessment. Using assessed parameters, the thermal expansion coefficient of Ni-Fe binary alloy were calculated. Results indicate the sharp peak around Curie's temperature precisely. The height of the peak gradually decreased as increasing Fe content and the shape of the thermal expansion curve changed from a peak into a valley, which were in agreement with the experimental data. This model can precisely predict the thermal expansion coefficient of any Ni-Fe binary alloy when the Fe content is less than 50wt%. This work provided a general calculation model for the thermal expansion coefficient in metal solid solution, and obtained the basic CALPHAD database of thermal expansion coefficient for Ni-Fe binary system, which can provide theoretical guidance for the design of low-expansion superalloy and also pave the way to establish the physical properties database of multi-element metal solid solution in the future.

Key words: thermal expansion coefficient; CALPHAD method; metal solid solution; Ni-Fe alloys

Corresponding author: Shi Zhan, Ph. D., Professor, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China, E-mail: shizhan@xmu.edu.cn