

博士学位论文

部分稀土镁合金体系相关关系的研究

作者姓名：孟凡桂
学科专业：材料学
学院(系、所)：材料科学与工程学院
指导教师：金展鹏 教授

中 南 大 学
2006 年 9 月

分类号 VDC_____

密级_____

博士学位论文

部分稀土镁合金体系相关关系的研究

Investigation of the phase relations in the Mg-RE alloys

作者姓名： 孟凡桂
学科专业： 材料学
学院(系、所)： 材料科学与工程学院
指导教师： 金展鹏 教授
副指导教师：

论文答辩日期_____

答辩委员会主席_____

中 南 大 学
2006 年 9 月

摘要

镁合金因具有比重轻、比强度高、以及良好的电磁屏蔽能力、良好的铸造性能、易于再生利用和资源丰富等一系列优点,其开发应用已成为材料研究和应用界的关注热点。在镁合金中添加稀土,能够提高合金的高温力学性能、抗蠕变性能、耐蚀性能等。因此,稀土常作为镁合金的主合金元素或微合金化元素。稀土元素在镁合金中的多种有益作用,促成了稀土元素在镁合金中日益广泛的应用和稀土镁合金的不断开发。为了更有效的改进合金性能、优化合金成分与工艺选择,有必要掌握相图和热力学信息。本文通过实验测定和相图计算技术 CALPHAD 两种手段,分别对 Mg-Nd-Y 三元系、Mg-Ce-Y 三元系和 Mg-Al-Yb 三元系的相关系进行了研究。并根据本文建立的和文献报道的热力学数据库,对 Mg-Ce-Y、Mg-Al-Yb 和 Mg-Zn-Y 三元合金的平衡凝固过程和非平衡凝固过程进行了模拟,主要研究工作如下:

(1) 通过 X 射线衍射分析、扫描电镜和电子探针成分分析,测定了 Mg-Nd-Y 三元系 773 K 富镁侧的等温截面。实验验证了存在三元相 β , 检测到三个三相区: $(\text{Mg}) + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \beta$ 、 $(\text{Mg}) + \text{Mg}_{41}\text{Nd}_5 + \beta$ 、 $\beta + \text{Mg}_2\text{Y} + \text{Mg}_3\text{Nd}$; 五个两相区: $(\text{Mg}) + \beta$ 、 $(\text{Mg}) + \text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 、 $\text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \beta$ 、 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5 + \beta$ 、 $\beta + \text{Mg}_3\text{Nd}$ 。化合物 Mg_3Nd 和 β 有较大的溶解度范围,其中 Mg 含量变化较小, Nd 和 Y 有较大的成分变化范围。

运用 CALPHAD 技术优化计算了 Mg-Nd-Y 三元系,内容包括:评估了 Mg-Nd 二元系的实验数据,重新优化了 Mg-Nd 二元系,其中液相采用简单的替换溶液模型,有序相 bcc_B2 采用双亚点阵模型,并与无序相 bcc_A2 采用了同一个吉布斯自由能表达式,以处理 bcc_B2 相与 bcc_A2 相之间的有序无序转变关系;在前人优化的基础上,对 Mg-Y 二元系中 bcc_B2 相的参数重新进行了调整,减少了参数数目;根据所测的等温截面,并结合边际二元系的热力学参数,优化计算了 Mg-Nd-Y 三元系。所有计算结果都较好的吻合了实验数据。

(2) 评估了 Ce-Y 二元系的实验数据,并首次运用 CALPHAD 技术对该体系进行了优化计算,其中 Ce 的 hcp 相和 Y 的 fcc 相的晶格稳定性数据采用了文献报道的第一原理计算值,根据优化所得的参数计算的相图合理的解释了实验数据。

改用双亚点阵模型来处理 Mg-Ce 二元系中的有序相 bcc_B2, 并

运用 CALPHAD 技术优化了模型参数。计算的 Mg-Ce 相图与实验数据一致。与 COST507 数据库的计算结果比较,新的模型考虑了 bcc_B2 相与 bcc_A2 相间的有序无序转变,且 bcc_B2 相由包晶反应生成,符合实验结果。

根据文献报道的 Mg-Ce-Y 三元系的实验数据,优化了该三元系,计算的 773K 的等温截面和富镁侧三个垂直截面与实验的相关系一致,计算的富镁侧液相面的共晶反应和两个三元化合物的分解温度与实验值吻合。

(3) 评估了 Al-Yb 二元系的实验数据,并首次运用 CALPHAD 技术对 Al-Yb 二元系进行了优化,计算的 Al-Yb 二元系相图与热力学性质与实验数据基本一致。结合文献报道的 Al-Mg 和 Mg-Yb 二元系的优化结果,外推计算了 Al-Mg-Yb 三元系。计算了液相面投影图,一系列的垂直截面和等温截面。

(4) 根据本文及文献报道的热力学数据库,对 Mg-Ce-Y、Mg-Al-Yb 和 Mg-Zn-Y 三元合金的凝固过程进行了模拟,模拟结果合理的解释了文献报道的 Mg-Ce-Y 和 Mg-Zn-Y 三元合金的凝固组织。Mg-Al-Yb 三元合金的平衡凝固和 Scheil 凝固中各相的质量分数变化曲线存在明显差异,根据模拟结果,对合金的热处理温度提出了合理化建议。

关键词 镁基合金, 稀土, 相图, CALPHAD, 凝固模拟

Abstract

Magnesium alloys have been attracting many attentions in recent years due to their properties such as low density, high specific strength, good castability, etc. Rare earths (RE), as an important class of alloying elements to magnesium-based alloys, are often added in Mg matrix to enhance the high temperature properties, corrosion-resistance and casting characteristics of the alloys.

To improve our understanding about the precipitating process and design alloy compositions, knowledge of phase diagrams and thermodynamic data of the involved systems are crucially necessary. In this paper experimental investigation and thermodynamic calculation (CALPHAD) were carried out on the phase relations of some magnesium-RE systems as described in the following.

(1) The phase relations in the Mg-rich part of the Mg-Nd-Y system at 773 K were investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and electron-probe microanalysis (EPMA). The experimental results show that there are three three-phase regions, $(\text{Mg})+\text{Mg}_{24}\text{Y}_5+\beta$ 、 $(\text{Mg})+\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5+\beta$ 、 $\beta+\text{Mg}_2\text{Y}+\text{Mg}_3\text{Nd}$, and five two-phase regions, $(\text{Mg})+\beta$ 、 $(\text{Mg})+\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 、 $\text{Mg}_{24}\text{Y}_5+\beta$ 、 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5+\beta$ 、 $\beta+\text{Mg}_3\text{Nd}$. Both ternary phase β and binary phase Mg_3Nd have largely extended homogeneities along Nd to Y.

Thermodynamic assessment and optimization of the Mg-Nd system was carried out. Gibbs energies of the disordered bcc_A2 and ordered bcc_B2 phases were modeled with a single expression. Liquid and terminal solutions were modeled as substitutional solutions, and other intermediate phases were treated as stoichiometric compounds. Reasonable agreement between the calculated and experimental data was achieved.

A minor revision for the bcc_B2 phase in the Mg-Y binary system was carried out to reduce the orders of the parameters. Calculated results based on this revision are in good agreement with the experimental data.

Based on the experiment results in the present work, the Mg-Nd-Y ternary system was optimized. Reasonable agreement of the phase

equilibria in the Mg-Nd-Y ternary system between thermodynamic calculation and experiments was achieved.

(2) The Ce-Y system was critically evaluated and optimized. All phases were treated as substitutional solution phases. It results in a consistent formulation of the Gibbs energies of all phases in this system.

In order to treat the ordered and disordered transaction between bcc_B2 phase and bcc_A2 phase, the ordered phase bcc_B2 in the Mg-Ce binary system was described with a 2-sublattice model, instead of stoichiometric compound model in the literature. The model parameters were optimized in the present work. In comparison with experimental data, the present results are more reasonable.

Based on the reported data, the Mg-Ce-Y ternary was optimized. The calculated phase relations are in accord with experimental ones.

(3) A thermodynamic description of the Al-Yb binary system was firstly developed based on critically evaluated experimental data. Two different thermodynamic models were applied to two different types of phases in this system, *i.e.*, solution phases and stoichiometric compounds. Calculated results from the obtained model parameters are in good agreement with the selected experimental data.

Combined with the optimized parameters in the literature for the Al-Mg and Mg-Yb binary systems, the Al-Mg-Yb ternary system was extrapolated. The liquid project and several vertical and isothermal sections were calculated.

(4) Using the present database and the one reported in the literature, the equilibrium solidification and the solidification according to the Scheil model were calculated for the alloys Mg-19.2 wt.% Y-8.03 wt.% Ce, Mg-23 wt.% Ce, Mg-8 wt.% Al-1 wt.% Yb and Mg-6.4 at.% Zn-1.1 at.%Y. The calculated results were successfully applied to understand the experimental microstructures reported in the literature for the above mentioned Mg-Ce-Y alloys and Mg-Zn-Y alloy. The solidification simulation for the Mg-Al-Yb alloy can help to understand the resulting microstructure during solidification or annealing.

KEY WORDS Magnesium based alloy, rare earths, phase diagram, CALPHAD, solidification simulation

目 录

第一章 绪 论.....	1
1.1 镁及镁合金的特点与研究现状.....	1
1.1.1 镁的特点与应用.....	1
1.1.2 镁合金的特点与应用.....	1
1.1.3 稀土镁合金.....	4
1.2 镁合金相图.....	6
1.3 相图研究及方法.....	7
1.3.1 相图测定方法.....	8
1.3.2 相图计算技术.....	8
1.4 研究目的和内容.....	10
第二章 Mg-Nd-Y 三元系的实验测定与热力学计算.....	11
2.1 引言.....	11
2.2 实验.....	12
2.2.1 合金样品的制备.....	12
2.2.2 样品检测.....	12
2.2.3 实验结果与讨论.....	13
2.3 实验数据的评估.....	21
2.3.1 Mg-Nd 二元系.....	21
2.3.2 Mg-Y 二元系和 Nd-Y 二元系.....	23
2.3.3 Mg-Nd-Y 三元系.....	23
2.4 热力学模型.....	23
2.4.1 纯物质的自由能.....	23
2.4.2 溶体相.....	24
2.4.3 有序-无序转变的 bcc_B2 和 bcc_A2 相.....	25
2.4.4 Mg_3Nd 和 β 相.....	27
2.4.5 化学计量比相.....	27
2.4.6 化合物 $Mg_{24}Y_5$ 和 Mg_2Y	27
2.5 计算结果与讨论.....	28
2.5.1 Mg-Nd 二元系.....	30
2.5.2 Mg-Y 二元系.....	30
2.5.3 Mg-Nd-Y 三元系.....	33

2.6 小结	36
第三章 Mg-Ce-Y 三元系的热力学优化与计算	37
3.1 引言	37
3.2 实验数据的评估	37
3.2.1 Ce-Y 二元系	37
3.2.2 Mg-Ce 二元系	38
3.2.3 Mg-Ce-Y 三元系	39
3.3 热力学模型	40
3.3.1 溶体相	40
3.3.2 有序—无序转变的 bcc_B2 和 bcc_A2 相	41
3.3.3 Mg_2Y 相	42
3.3.4 $CeMg_3$ 和 $Ce_{1-x}Y_xMg_{5-y}$ 相	43
3.3.5 化学计量比相	44
3.4 计算结果与讨论	44
3.4.1 Ce-Y 二元系	47
3.4.2 Mg-Ce 二元系	49
3.4.3 Mg-Ce-Y 三元系	50
3.5 小结	55
第四章 Mg-Al-Yb 三元系的热力学优化与计算	56
4.1 引言	56
4.2 实验数据的评估	56
4.2.1 Al-Yb 二元系	56
4.2.2 Mg-Al 二元系和 Mg-Yb 二元系	58
4.3 热力学模型	59
4.3.1 溶体相	59
4.3.2 化学计量比相	60
4.4 计算结果与讨论	60
4.4.1 Al-Yb 二元系	60
4.4.2 Mg-Al-Yb 三元系	64
4.5 小结	71
第五章 部分稀土镁合金的凝固过程分析	72
5.1 引言	72
5.2 Mg-Ce-Y 合金的凝固组织分析	72
5.3 Mg-Al-Yb 合金的凝固过程分析	74

5.4 Mg-Zn-Y 合金的凝固组织分析.....	77
5.5 小结.....	81
第六章 总结与展望.....	82
6.1 总结.....	82
6.2 展望.....	83
参考文献.....	84
致 谢.....	93
攻读学位期间发表的论文.....	94

第一章 绪 论

1.1 镁及镁合金的特点与研究现状

随着金属材料消耗量的急剧上升和科学技术的飞速发展,及大规模生产工艺的出现和广泛使用,地球表壳的资源日趋贫化。尤其是进入 21 世纪后,资源和环境已成为制约人类可持续发展的首要因素。为节约能源,保护环境,世界各国纷纷制定相关节能环保政策,如美国和欧洲已经制定了严格的汽车排放和燃油标准,日本政府已立法规定自 2001 年 4 月起所有销售的家电必须强制回收[1];与此同时也加速了对新型环保节能材料的研发和应用。镁因其优良的特性,丰富的储量,其合金材料已成为世界各国普遍研究的对象。

1.1.1 镁的特点与应用

镁的原子序数为 12, 原子量为 24.305, 位于周期表中第 3 周期第 2 主族。镁在 20℃时的密度只有 1.738 g/cm³, 是铝的 2/3, 钢的 1/4, 是常用结构材料中最轻的金属。镁的体积热容比其它金属低, 在 20℃时的体积热容为 1781 J/(dm³ · K) [2]。

镁的化学性质活泼, 在室温下, 镁的表面能与空气中的氧起作用, 形成保护性的氧化镁薄膜, 但由于氧化镁薄膜比较脆, 而且也不像氧化铝薄膜那样致密, 故其耐蚀性很差。镁的室温塑性很差, 纯镁单晶体的临界切应力只有 (48~49) × 10⁵ Pa, 纯镁多晶体的强度和硬度也很低, 因此不能直接用作结构材料。

镁是地壳中含量最丰富的元素之一, 其丰度居第 8 位, 次于氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾, 约占地壳组成的 2.5%。中国有着丰富的镁资源, 菱镁矿储量 27 亿吨, 居世界首位, 白云石更是高达 70 亿吨, 原镁产量已连续多年占世界第一位, 图 1-1 为 2004 年世界各国原镁产量分布示意图。

虽然镁的含量丰富, 产量较高, 但世界纯镁目前仍主要用于铝合金的合金元素等, 如图 1-2 所示。用于镁合金压铸件的的比例仅占 27.6% [3], 镁合金的开发和应用还具有很大的发展潜力。

1.1.2 镁合金的特点与应用

纯镁的力学性能低, 在通过合金化、形变硬化、晶粒细化、热处理等多种工艺处理后, 其力学性能将会得到大幅度的改善。在诸多工艺中, 镁的合金化是实

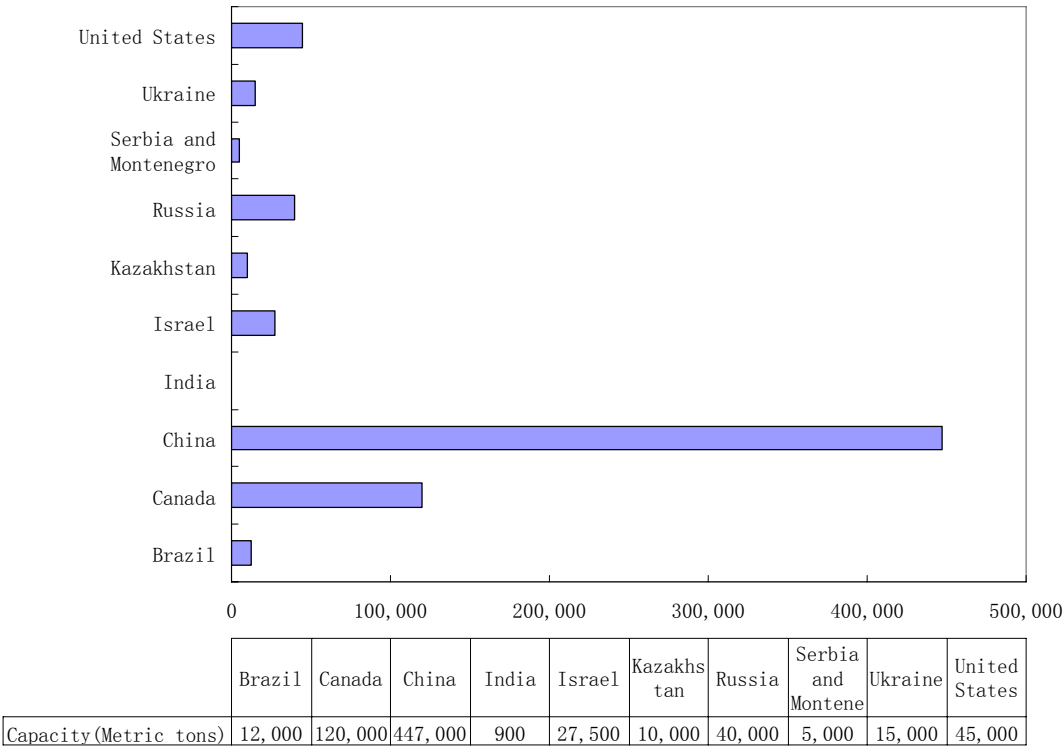


图 1-1 2004 年世界各国原镁产量

Fig. 1-1 World annual primary magnesium production capacity in 2004

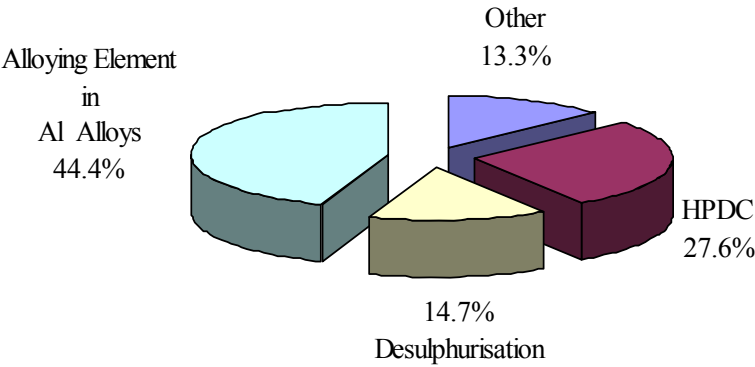


图 1-2 1997 年全球镁的消费结构

Fig. 1-2 World magnesium apportioned to metallurgical applications in 1997

际应用中最基本、最常用和最有效的一种强化途径。在纯镁中加入铝、锌、锂、锰、锆和稀土等元素形成的镁合金材料具有以下优点[3, 4]:

(1) 重量轻

镁合金的比重在所有结构用合金中属于最轻者, 它的比重仅为铝合金的 68%, 锌合金的 27%, 钢铁的 23%。

(2) 比强度、比刚度高

镁合金的比强度明显高于铝合金和钢, 比刚度与铝合金和钢相当, 远高于工程塑料, 为一般塑料的 10 倍, 可作为结构材料广泛应用。

(3) 耐振性好

镁合金的耐振性能很好, 在相同载荷下, 镁合金减振性是铝合金的 100 倍, 钛合金的 300~500 倍。

(4) 电磁屏蔽性佳

镁合金的电磁屏蔽性非常好, 用其制作的外壳能够完全吸收频率超过 100dB 的电磁干扰, 因此可以为 3C 产品(即 Communications 通信、Computer 计算机和 Consumer Electronics 消费类电子)提供优越的抗电磁保护作用。

(5) 散热性好

金属镁具有较低的体积热容, 合金化后热容变化小, 因此, 镁合金的一个重要的特征是加热升温与散热降温速度快。

(6) 可回收性好

镁金属及其合金是一种环保型材料, 对环境无污染, 其废料回收利用时耗能少, 回收利用率高(能达到 85%以上), 回收利用的费用低(仅为相应新材料价格的 4%左右)。

(7) 蕴藏丰富

镁在地壳中的储量居第 8 位, 尤其是大部分的镁原料可从海水中提炼, 因此来源稳定。

正是由于具有上述优点, 镁合金材料在交通、计算机、通讯、消费类电子、国防军工等诸多领域的应用日益广泛。在汽车制造业中, 镁合金的应用能够有效减轻汽车重量。据研究表明, 交通工具每减重 10%, 耗油及废气排放将减少 8%~10%。而汽车每降低 100 kg, 每百公里油耗可减少 0.7 L, 汽车自重每降低 10%, 燃油效率可以提高 5.5%。因此, 近年来包括方向盘、变速箱壳体、座椅、汽车轮毂、发动机盖板等汽车零部件纷纷开始采用镁合金作为原材料, 以减轻汽车自重, 从而达到省油节能的目的。在电子产品中, 镁合金的应用很好的适应电子器件高度集成化和轻薄短小的发展趋势。目前, 镁合金已被用来制作电子、电脑和通讯工具的壳体, 如手提式照相机机壳、笔记本电脑外壳、手

机机壳等。采用镁合金制造个人电脑、移动电话等电子器材外壳不需要作导电处理,就能获得很好的屏蔽效果,有效减少因电磁泄露造成干扰信号、降低通讯和运算质量、危害人体健康等问题的可能性。同时,镁制外壳还可以及时散出器件运行产生的热量,提高机器的工作效率和使用寿命。并且,在许多情况下,镁合金在汽车行业和电子行业能够代替难以回收利用的工程塑料,且其回收利用费用只占新材料成本的 4%,因而镁合金被认为是 21 世纪最具开发和应用潜力的“绿色材料”。尤其是在许多传统金属矿产资源趋于枯竭的今天,加速镁合金的研发与应用,对保持社会可持续发展具有更为重要的战略意义。

目前全球已掀起镁合金的开发应用热潮,学术界对镁合金的研究主要集中在以下三个方面[5]:(1) 以追求轻量化(高比强度)的室温用镁合金为研究目标,从 Mg-Al-Mn 合金发展到 Mg-Li 系列合金;(2) 追求高模量和高强度的颗粒或短纤维增强镁基复合材料的研究;(3) 追求高温性能的耐热镁合金,主要是 Mg-稀土(RE)系列合金的开发。

1.1.3 稀土镁合金

稀土金属(RE)由于具有独特的核外电子排布,作为合金元素时能表现出独特的性能。其在冶金过程中可以净化合金熔体、改善合金组织、提高合金室温及高温力学性能、增强合金耐蚀性能等。因此,稀土作为主合金元素或微合金化元素,被广泛应用在钢铁及有色金属合金(铜、铝、锌等合金)中。在镁合金领域,稀土优异的净化、强化作用不断被人们认识和掌握,如稀土在铸造镁合金中不但能够净化、除气、除杂,还能提高合金的高温抗拉强度,改善合金的铸造性能和抗蠕变能力。

从相图上,二元系 Mg-RE 富镁侧大多是简单的共晶反应,稀土元素在镁中有较大的极限固溶度,而且随温度的下降,固溶度变化大,因此该类合金有良好的铸造性能,并且由于稀土反应生成的化合物热稳定高,分布在晶间,使合金具有良好的蠕变性能和高的的高温强度,超过 473 K 温度应用的镁合金主要是稀土镁合金。此外,研究表明,稀土还能提高镁合金的耐蚀性能。稀土镁合金的这些优异的性能,大大拓展了镁合金的应用领域,也促使了一系列含稀土的镁合金的开发[6, 7]。

(1) Mg-Al-RE 系合金

20 多年前,就已经有将稀土加入压铸镁铝合金中来提高性能的报道,稀土比 Si 能够更加有效地增加 Mg-Al 合金的蠕变强度,目前,已经开发应用的 AE (A 代表元素 Al, E 代表稀土,为 ASTM 标准中的标记方法)系合金有 AE41 (Mg-4% Al-1% RE-0.3% Mn)、AE42 (Mg-4% Al-2% RE-0.3% Mn) 和 AE21

(Mg-2% Al-1% RE-0.3% Mn)，这些合金可用于汽车动力系统部件。

(2) Mg-RE-Zr 系合金

EK30A (Mg-3%RE-0.7%Zr) (ASTM 标准, E 代表稀土, K 代表 Zr) 是第一个以稀土为主要合金元素的高温铸造镁合金, 该合金满足了在 205℃ 下高的强度和蠕变性能的要求, 可以应用于制造航空发动机。增加稀土含量, 将进一步改善铸造性能, 推动了 EK41 (Mg-3.5%RE-0.6%Zr-0.4%Zn)合金的开发。

(3) Mg-RE-Zn 系合金

在 Mg-RE-Zn 合金中, 增加 Zn 的加入量, 将改善铸造性能, 因此, EZ33A (Mg-3%RE-2.5%Zn-0.6%Zr) (ASTM 标准, E 代表稀土, Z 代表 Zn) 合金正在逐步取代 EK30A 合金, 应用于航空发动机上。由于 RE 的加入, 使 ZE41 (Mg-4.5%Zn-1.3%RE-0.6%Zr)合金具有抗热裂和可焊接性能, 并且, 显微缩松倾向降低, 在 ZE41A 的成分范围内, Zn 含量增高、RE 含量降低, 则合金力学性能升高、铸造性能降低。人们发现, Mg-Zn-RE-Zr 系合金在氢气中固溶处理, 会导致合金共晶相中稀土沉淀为稀土氢氧化物, Zn 则从共晶中释放出并扩散至基体中, 在随后的低温时效时沉淀, 使合金的力学性能明显提高, 从而开发了 ZE63A 合金。由于 ZE63A 合金的稀土含量较高, 铸造性能很好, 在氢化处理和时效后, 具有很高的拉伸性能和疲劳强度, 该合金多年来一直用于飞机发动机的推力换向器。

(4) Mg-RE-Ag 系合金

Ag 能够提高 Mg-RE-Zr 合金的力学性能, 尤其是对富 Nd 稀土, 效果更为显著。QE22A (Mg-2.2%RE-2.5%Ag-0.6%Zr) (ASTM 标准, Q 代表 Ag, E 代表稀土) 合金在固溶处理后人工时效状态下应用, 它具有高的室温拉伸性能, 并且, 在 250℃ 以下的拉伸性能和抗蠕变性能都很好, 200℃ 的蠕变性能与 EZ33A 相当, 它广泛用作飞机、导弹的优质铸件。研究发现, 加入 0.05%~0.15%Cu 后, 可以使 QE22A 合金中的 Ag 含量降至 1%, 从而大大降低合金的生产成本, 这就是 EQ22A (Mg-2.0% RE-1.5% Ag-0.6% Zr-0.08% Cu)合金。Cu 的加入并未降低合金的室温性能, 而且还使合金具有了稳定的高温性能。在 200~250℃, EQ21A 的高温性能与 QH21A (H 代表 Th) 相当。上述含 Ag 镁合金的发展, 使镁合金的室温性能接近高强度铝合金 A356, A357, 广泛应用于航空航天用变速箱和发动机外壳等铸件。

(5) Mg-Y-RE 系合金

利用 Y 在 Mg 中的高固溶度和 Mg-Y 合金的时效硬化能力, 发展了一系列的 Mg-Y-Nd-Zr 合金, 它们在高达 300℃ 时, 仍然具有优异的蠕变性能, 同时, 这

类合金热处理后的耐蚀性优于其他高温镁合金，与铝合金相近。第一个工业应用的含 Y 镁合金是 WE54 [Mg-5.1%Y-3.2%RE(1.5%~2.0%Nd)-0.5%Zr] (ASTM 标准, W 代表 Y, E 代表稀土), 铸件的气密性和焊接性能良好, 已经在飞机和赛车汽缸上得到应用。但是, 该合金在约 150℃ 时的长期暴露将导致韧性降低。降低 Y 含量、增加 Nd 含量, 则能达到在整体强度稍稍降低的情况下, 保持适当的韧性。基于这一研究发现, 开发出了 WE43 (Mg-4%Y-2.25%Nd-1%重稀土-0.5%Zr) 和 WE33 (Mg-4%Y-2.5%Nd-1%重稀土-0.5%Zr) 稀土镁合金。WE43 具有优异的综合性能和高温稳定性, 在 300℃ 其性能能保持 1000 小时之久, 300℃ 时的抗拉强度为 150~170 MPa, 适于 250℃ 以下应用, 其成本比 WE54 低, 在高性能汽车和导弹制造中具有令人鼓舞的应用前景。

(6) 其他 RE 镁合金

Mg-Li 合金是最轻的镁合金, 稀土加入后, 通过固溶强化和形成细小弥散的金属间化合物来提高 Mg-Li 合金的力学性能, Y 能细化 Mg-Li 合金的晶粒, 提高合金性能。例如, Mg-8.5%Li-3%Y 合金, 抗拉强度达到 230 MPa, 比无 Y 时提高了 65%, 超塑性提高了 10~100 倍。最近开发的 Mg-20%Gd, Mg-20%Tb 耐热镁合金, 在 250℃ 的抗拉强度为 280~320 MPa, 与 WE 系合金和铝合金的强度相比, 又有了大幅度的提高。Mg-10%Gd (或 Dy)-3%Nd-Zr 合金, 由于高温强度高, 具有比 AZ91D 合金更好的耐蚀性, 成为有希望应用于汽车发动机零件的新合金。最近, 在研究 Mg-Y-Ca-Zr 阻燃镁合金时发现, 随 Y 含量增加, 合金的晶粒尺寸减小, 抗拉强度、屈服强度增加, 伸长率变化很小。

可以预见, 随着汽车工业、通讯电子业等领域对镁合金需求的迅速增加, 稀土镁合金的应用研究必将进一步拓展, 不仅现有稀土镁合金将得到不断改进和完善, 新的稀土镁合金也将不断开发出来, 因此, 稀土镁合金的研究与开发仍将是镁合金领域的研究热点之一。我国是一个稀土资源十分丰富的国家, 已探明的稀土储量占世界稀土储量的 80% 以上, 开发含有稀土元素的高品质的镁合金材料在我国具有独特的优势。

1.2 镁合金相图

虽然在实际需求的推动下, 已开发出若干品类的镁合金, 如高强、耐热、超轻镁合金等。但与其他成熟的结构材料相比, 其合金化尚存在许多问题, 而这些问题又与相图研究的内容与水平密切相关。

与钢铁材料、铝合金相比, 镁合金缺少二元、三元和多元相图的研究, 特别是多元变温纵截面相图的研究; 缺少二元、三元和多元系统的热力学数据库以及

扩散系数、相变动力学数据库；缺少在这些数据库基础上的合金设计的理论与实践积累。德国 Schmid-Fetzer,R[8, 9]和意大利 Ferro,R[10] 等研究组对镁合金相图研究相对较多, 近来, 东北大学的郝士明教授和北京科技大学的杜振民教授也作了部分研究。已优化计算的镁合金三元体系主要有: Mg-Al-R (R=Gd、Dy、Ho、Er、Ca、Ce、Si、Sc、Cu、Zn、Sr、Sb、Na、Y) [11-24], Mg-Cu-R (R=Zr、Ni、Zn) [25-27], Mg-Mn-R (R=Sc、Gd、Y、Zr)[28], Mg-O-R (R=Fe、Ga、Ni) [29, 30], Mg-Ca-R (R=Ni、Si、Zn)[31-33], Mg-Li-R (R=Gd, Si) [34, 35], Mg-Zn-Y [36]。这些体系中, 部分体系的数据库是根据比较完善的实验数据, 通过优化建立起来的, 也有一些体系实验数据较少, 所建的数据库可靠性相对较低, 需要进一步完善, 还有一些体系, 没有任何实验数据, 是根据边际二元系简单外推得到的, 需要实验验证。除了上述体系外, 还有很多体系的热力学数据库尚未建立。镁合金相图研究的滞后, 很大程度上是由于实验困难引起的, 由于金属镁极易挥发和氧化, 加之常用的合金元素稀土也极易被氧化, 使实验难度大大增加, 导致相当一部分体系相关关系不明确。另外, 由于受多种因素的影响, 镁合金相变规律往往与相图不符。而现有的研究基本局限于平衡相图的研究, 这种单一的平衡相图并不能满足镁基合金材料在实际生产中复杂相变过程的需要。总体来看, 镁基合金相图的研究还远远落后于实际合金化需要, 这与当前镁合金的研发和应用热潮是不相适应的。相平衡和相图资料有助于我们了解材料在制备过程中的熔化与结晶行为和在使用环境中可能发生的相转变, 对材料成分的设计、热处理工艺的选取等都具有十分重要的指导意义。通过相图资料, 我们可以根据需要设计合金成分, 选择提高合金性能的方法, 优化合金的生产工艺。因此进一步深化镁基合金相图的研究已成为当务之急。镁合金相图的实验测定, 有待于深入研究; 在实验相图的基础上, 优化和计算镁基合金相图, 针对不同的条件, 对合金的相变规律作出合理的预测, 设计合金, 也具有极其重要的意义。

稀土作为镁合金中重要的添加元素, 在镁合金中起着重要作用。结合我国丰富的稀土和镁资源优势, 研究稀土镁合金相图, 指导稀土镁合金材料的研究与开发, 具有重要意义。

1.3 相图研究及方法

相图是材料研究的重要工具, 它表示在以温度、压力、成分等参量为坐标的相空间中物质的相组成变化图。目前, 相图可通过实验和计算两种途径获得。

1.3.1 相图测定方法

相图在几何上是由点、线、面构成。实验测定的相图就是测定这些点、线、面。相图的测定主要有合金法和扩散偶法。

合金中发生的所有相转变都同时伴随着某种物理、化学性质的变化，所以可利用合金的某种物理、化学性质随温度的变化推出它们的相变点。合金法又可细分为冷淬法和热分析法。冷淬法是利用快速淬冷使体系在来不及进行相变的情况下，由高温冷却到室温，或由高温熔体冷凝成室温固体，然后利用光学显微镜，X 射线衍射等方法对试样进行物相鉴别。对一系列不同成分的试样在各个温度下反复进行上述冷淬实验即可测出大致完整的相图。冷淬法在相图测定中广泛应用，尤其是对易产生过冷的体系或相变过程非常缓慢的体系，冷淬法几乎是唯一有效的方法。热分析法是按照一定程序连续改变温度，同时测量其物理性质对温度的依赖关系。有加热（冷却）曲线法，热差分析（DTA），示差扫描量热法（DSC）等。这些方法的基本任务都是确定某一已知成分试样的各个相变温度。

扩散偶法基于相界局部平衡原理[37, 38]，只要求相界面达到局部平衡，不要求样品整体上完全平衡。目前，该方法在三元等温截面的测定中也得到广泛的应用。

1.3.2 相图计算技术

实验测定相图对确定二元和有限成分范围内的三元相平衡是可行的也是必需的，但完全靠实验确定整个成分和温度范围内的三元和更高组元的相平衡几乎不可能。由于合金绝大部分是多元的，有的组元数甚至超过十种，因此寻找可替代的方法来获得多组元相图成为相图研究领域重要的挑战，相图计算技术：第一原理计算和热力学计算就是在这种背景下发展起来的。近二十年，相图计算技术得到迅速发展，成为获得相图资料的有效方法之一。

（1）第一原理计算相图

第一原理计算相图是一种不需要任何参数，利用电子理论从头算起的理论计算相图[39, 40]。第一性原理计算方法有着半经验方法不可比拟的优势，因为它只需要知道构成微观体系各元素的原子序数及原子的占位情况，不需任何其他可调(经验和拟合)参数，就可以应用量子力学来计算出该微观体系的总能量、电子结构等，以及结构能、生成热等热力学性质。第一原理和统计热力学如：集团变分法（Cluster Variation Method，简称为：CVM）结合，能够计算二元体系，甚至一些三元体系固态相图[41-44]。目前，第一原理在计算合金 0 K 能量和相图方面已取得了重要的进步，这些信息能够帮助我们理解材料宏观行为背后的基本原理。然而该法在计算包括二元合金在内的高温热力学性质时，还达不到精度要

求, 在计算液相热力学性质, 处理液相和固相的相互作用方面, 尚待进一步研究和探索。这些都限制了该方法在工业中的应用。

(2) 热力学计算相图

相图的热力学计算, 也称 CALPHAD, 是目前世界上发展最为成熟、应用最为广泛的相图计算技术。CALPHAD 技术已有多年的发展历史, 早在 1970 年, Kaufman 和 Bernstein 出版的《相图计算机技术》[45], 就给出了相图计算图例, 为相图计算提供了基本思路。CALPHAD 方法的实质是根据二元和三元体系中各相的特性, 包括晶体结构、磁性有序和化学有序转变等信息, 建立起体系中各相的热力学模型, 并由这些模型建立起各相的吉布斯自由能表达式, 最后通过平衡条件计算相图。热力学模型中的一些待定参数根据文献报导的热力学数据和相图数据, 借助于相图计算软件优化获得(目前成熟的相图计算软件有 Thermo-Calc、Pandata 等)。然后, 通过外推可获得多元体系的相图和热力学信息。CALPHAD 方法计算相图的具体流程[46]见图 1-3。在很多情况下, 外推可获得可靠的多元相图。这样, 实验工作主要是用来验证外推结果, 大大节省了人力和物力。

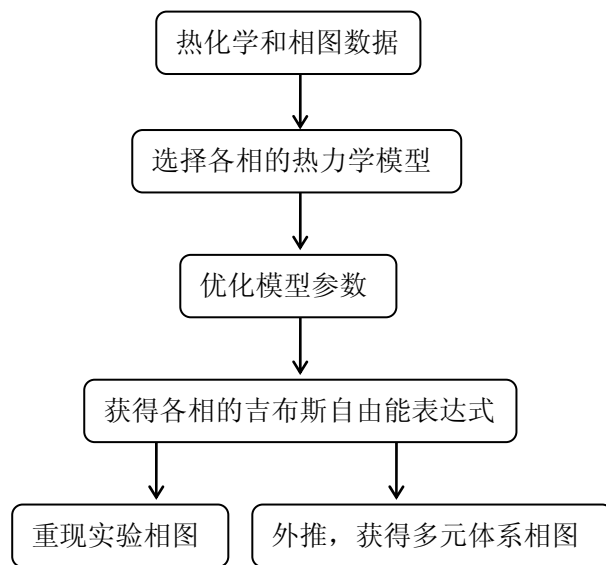


图 1-3 CALPHAD 技术计算相图流程

Fig.1-3 The CALPHAD approach used to obtain a thermodynamic description of a multicomponent system

与第一原理计算相图相比, CALPHAD 技术能够获得精确的相图, 并可外推

到多元体系,但必须依赖于足够可用的热化学实验信息。然而,实际情况是有些合金体系由于实验困难等原因,没有或者是仅有少量的热化学和相平衡信息,显然,如果要提高 CALPHAD 技术的预测能力,就有必要采用第一原理的一些计算成果。近年来,相图计算领域已出现了 CALPHAD 技术与第一原理结合的发展趋势[47-53]。最常见的结合是第一原理计算的金属间化合物 0 K 的形成焓用于 CALPHAD 评估,由于形成焓能够减少 CALPHAD 技术优化中待定参数的自由度,因而是非常有价值的。

1.4 研究目的和内容

在目前镁合金应用和开发不断升温的情况下,镁基合金相图研究正成为镁合金领域一个重要的研究方向。通过稀土镁基合金相图研究,探讨稀土元素在镁合金中的作用机理,对充分利用我国丰富的镁资源和稀土资源,开发设计新的稀土镁合金,具有重要的战略意义。

本文将通过实验测定和热力学计算两种途径研究部分含稀土的镁基合金相图。由于稀土和镁都极易被氧化,镁又容易挥发,若采用前文所述的扩散偶法,极易引起扩散失败,因此,本文将采用合金法测定镁基合金相图。同时将采用 Thermo-Calc 软件作为相图的热力学优化与计算工具。主要研究内容如下:

1. 采用 X 射线衍射和电子探针成分分析,测定 Mg-Nd-Y 三元系 753 K 富镁角的相关系。评估 Mg-Nd-Y 三元系,包括三个边际二元系的所有热力学和相图数据,重新优化计算 Mg-Nd 二元系,调整 Mg-Y 二元系的部分参数,优化计算 Mg-Nd-Y 三元系。

2. 收集并评估 Mg-Ce-Y 三元系和部分边际二元系的实验数据,优化计算 Ce-Y 二元系,改变 Mg-Ce 二元系中 bcc-B2 相的热力学模型,重新优化该相参数,优化计算 Mg-Ce-Y 三元系。

3. 收集并评估文献报道的 Al-Yb 二元系的热力学数据和相图数据,优化计算 Al-Yb 二元系,结合文献中优化的 Mg-Al 和 Mg-Yb 两个边际二元系的热力学参数,外推计算 Mg-Al-Yb 三元系相图。

4. 根据有关的热力学数据库,通过热力学模拟合金凝固过程,解释 Mg-Ce-Y、Mg-Zn-Y 三元铸态合金的实验结果,对 Mg-Al-Yb 三元合金的热处理工艺提出合理化建议。

第二章 Mg-Nd-Y 三元系的实验测定与热力学计算

2.1 引言

稀土元素是镁合金常用的合金元素之一,主要用来提高镁合金的抗蠕变性能和高温力学性能。WE54 (Mg-5.0~5.5 wt.%Y-1.5~2.0 wt.%Nd-0.4 wt.% Zr) 和 WE43 (Mg-4 wt.%Y -2.25 wt.%Nd-0.6 wt.%Zr), 以稀土钇 (Y) 和钕 (Nd) 为主要合金元素, 是目前开发最成功的典型商业镁合金[54]。有不少文献[54-57]对 WE 系镁合金的强化机制进行了研究,发现 WE 合金在热处理过程中依次析出 β'' 、 β' 、 β_1 、 β 四个沉淀相, 或依次析出其中的三个。其中, β'' 、 β' 和 β_1 为亚稳相, β 为稳定相。但是这些相的析出和转化机制还不明确, 相图的实验研究和在实验基础上的相图热力学计算, 将有助于理解材料中的相变过程, 指导材料的研究和开发。

但到目前为止, 文献中对 Mg-Nd-Y 三元系的相平衡信息研究还很少。Sviderskaya 和 Padezhnova [58]利用光学显微镜和显微硬度分析, 研究了 Mg-Nd-Y 三元系 973 K、773 K 和 573 K 三个温度下富镁侧的等温截面, 认为存在 Mg_9Nd 、 $Mg_{24}Y_5$ 和 (Mg) 三个相, 但其没有对这三个相进行结构检测。因此, 他们的实验结果可靠度不高。文献[54-57]对 WE 型合金进行研究, 在 250℃ 长时间退火后, 出现的三元相 β , 结构类型 Mg_5Gd , 该相与镁固溶体的平衡。到目前为止, 还没有其它该三元系的实验相平衡信息报道, Mg-Nd-Y 三元系相图的热力学计算也尚未完成。该体系包含 Mg-Nd、Mg-Y 和 Nd-Y 三个边际二元系, 文献中对 Mg-Nd 和 Mg-Y 两个边际二元系研究较多。最近, Gorsse 等人[59]优化了 Mg-Nd 二元系, 液相分别采用了替换溶液模型和缔合物溶液模型, 采用替换溶液模型时, 计算结果与实验数据吻合不好, 而采用缔合物溶液模型时计算结果与实验数据吻合较好, 但他们没有考虑中间相 bcc_B2 ($MgNd$) 的溶解度范围, 及 bcc_B2 相与 bcc_A2 相之间的有序无序转变。已有文献对 Mg-Y 边际二元系进行了优化计算[60], 虽计算结果与实验数据吻合较好, 但为了拟合实验数据, 其有序相 bcc_B2 用了较多的模型参数。众所周知, 参数越多, 物理意义就越不明确。因此有必要对该三元系相图进行研究, 本章首先通过实验研究 Mg-Nd-Y 三元系 753 K 富镁角的相关系, 然后对 Mg-Nd 二元系进行重新优化, 对 Mg-Y 二元系中 bcc_B2 相的模型参数进行重新修正, 最后结合实验数据, 通过 CALPHAD 技术优化计算该三元系的相关系。

2.2 实验

2.2.1 合金样品的制备

稀土和镁都是活性很高的金属元素,极易被氧化,而且镁还易于挥发,这给镁合金相图的测定工作增加了难度。如果采用扩散偶法,金属界面的氧化和挥发容易导致扩散失败,迄今为止,还没有采用扩散偶法测定镁合金三元相图的报道。本文采用合金法,将样品密封于铁坩锅中熔炼,这种方法已被实验证实在熔炼具有高的蒸汽压且易被氧化的镁基合金时是可行的[61]。实验具体操作步骤如下:

以纯度分别为 99.9%、99.5%和 99.5%的金属 Mg、Nd 和 Y 为原料,配制了重约 20g 的 10 个样品,样品成分见表 2-1。每个样品都密封于抽真空充氩气的不锈钢坩锅中,在 1053 K 进行熔解,为了确保合金能够熔解完全,且内部成分均一,在此温度下将样品保温 2 小时,并适当摇动坩锅。熔炼完毕,样品投入冷水中淬火。本工作用扫描电镜和 X 射线衍射对样品进行检测,没有发现铁及铁的化合物,以及其它熔炼过程中可能引入的杂质,这说明熔炼没有对合金造成污染。

所有熔好的样品都于 753 K 退火 2160 小时,水淬至室温。将样品从坩锅中取出,用环氧树脂和乙二胺进行镶样,用水磨砂纸和金相砂纸磨样,金相抛光。

表 2-1 样品的成分
Table 2-1 The compositions of samples

Number	Composition (at.%)		
	Mg	Nd	Y
1	96	1	3
2	92	6	2
3	94	3	3
4	91	5	4
5	91	1	8
6	90	2	8
7	83	3	14
8	79	7	14
9	86	9	5
10	75	13	12

2.2.2 样品检测

X 射线衍射 (XRD): 仪器型号为 Dmax-2500VBX, 操作条件为 Cu 靶, Ka 谱。

电子探针成分分析 (EPMA): 在利用电子显微镜 (背散射电子) 观察合金中的相分布后, 通过电子探针确定合金中各相的化学成分。电子探针型号为 JEOL JXA-8800R。操作条件为电压 20 kV, 电流 20 nA。

2.2.3 实验结果与讨论

通过 X 射线和电子探针检测的合金的相及相成分列于表 2-2 中。实验测定了三个三相区: (Mg)+Mg₂₄Y₅+β、(Mg)+Mg₄₁Nd₅+β 和 β+Mg₂Y+Mg₃Nd, 五个两相区: (Mg)+β、(Mg)+Mg₄₁Nd₅、Mg₂₄Y₅+β、Mg₄₁Nd₅+β 和 β+Mg₃Nd。三元相 β 和二元化合物 Mg₃Nd 都有较大的溶解度范围, 实验结果详述如下:

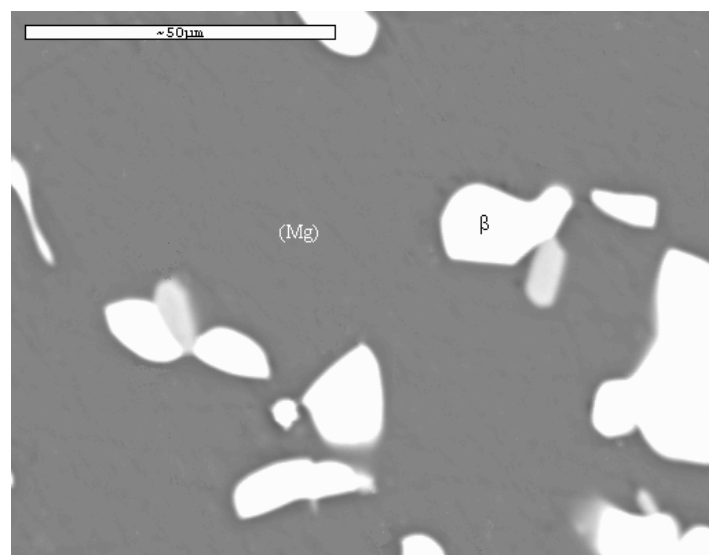
表 2-2 合金在 753 K 退火 2160 小时相组成及其成分

Table 2-2 Constituent phases and compositions of alloys annealed at 753 K for 2160 h

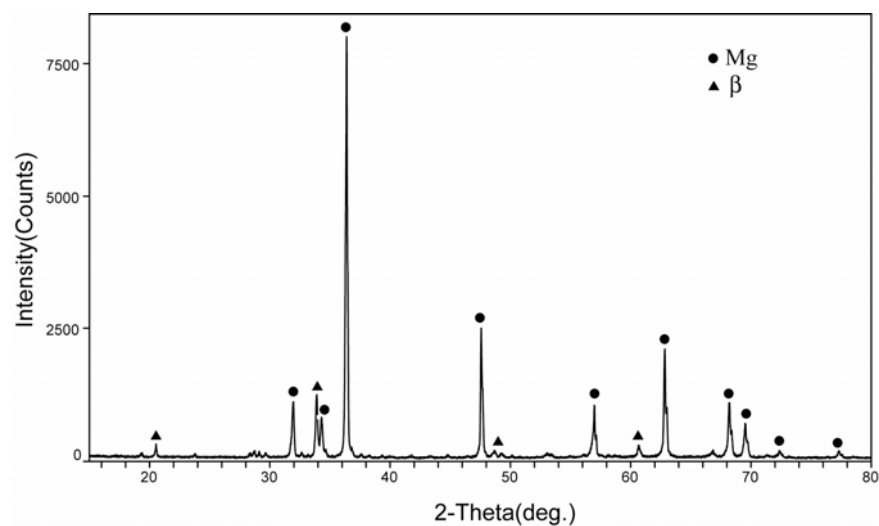
Alloys	Nominal composition (at. %)	Phases identified by XRD	Phases distinguished by BSE and EPMA	Phase composition (at. %)-EPMA data		
				Mg	Nd	Y
1	96Mg1Nd3Y	(Mg)	(Mg)	97.0	0.4	2.6
		β	β	84.3	6.8	8.8
2	92Mg6Nd2Y	(Mg)	(Mg)	97.6	0.6	1.8
		Mg ₄₁ Nd ₅	Mg ₄₁ Nd ₅	89.4	9.1	1.4
3	94Mg3Nd3Y		(Mg)	97.4	0.5	2.0
			β	84.6	8.5	6.7
			Mg ₄₁ Nd ₅	89.2	9.2	1.6
4	91Mg5Nd4Y		(Mg)	97.1	1.0	1.9
			β	85.6	7.6	6.8
			Mg ₄₁ Nd ₅	89.8	8.7	1.5
5	91Mg1Nd8Y		(Mg)	96.5	0.6	2.8
			β	86.4	3.9	9.7
			Mg ₂₄ Y ₅	88.0	1.2	11.6
6	90Mg2Nd8Y		(Mg)	96.3	0.4	3.2
			β	85.4	5.0	9.7
			Mg ₂₄ Y ₅	87.1	1.6	11.3
7	83Mg3Nd14Y	β	β	83.4	3.1	13.5
		Mg ₂₄ Y ₅	Mg ₂₄ Y ₅	83.9	1.1	14.9
8	79Mg7Nd14Y	Mg ₃ Nd	Mg ₃ Nd	81.6	6.3	12.1
		β	β	78.2	9.3	12.5
		Mg ₂ Y	Mg ₂ Y	74.2	2.7	23.1
9	86Mg9Nd5Y		β	84.6	9.5	5.9
			Mg ₄₁ Nd ₅	89.5	9.3	1.2
10	75Mg13Nd12Y	β	β	83.0	9.7	7.3
		Mg ₃ Nd	Mg ₃ Nd	79.2	14.5	6.3

(1) 合金 96Mg1Nd3Y (合金 1)

图 2-1 (a) 和 (b) 分别为合金 1 的背散射电子照片和 X 射线衍射图谱。通过这两张图可看出, 合金 1 的平衡组织中存在两个相: (Mg) 和 β 。背散射电子照片中, 深色区域为 (Mg), 浅色区域为 β 。



(a)



(b)

图 2-1 合金 1 的背散射照片 (a) 和 X 射线衍射谱图 (b)

Fig. 2-1 BSE image (a) and X-ray diffraction profile (b) of alloy 1

(2) 合金 92Mg6Nd2Y (合金 2)

合金 2 的背散射照片和 X 射线衍射图谱如图 2-2 (a) 和 (b) 所示。图 2-2 (a) 表明, 合金 2 由两相组成, 根据 X 射线衍射分析 (图 2-2 (b)) 和电子探针所测成分 (表 2-2), 可判断深色相为(Mg), 浅色相为 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 。

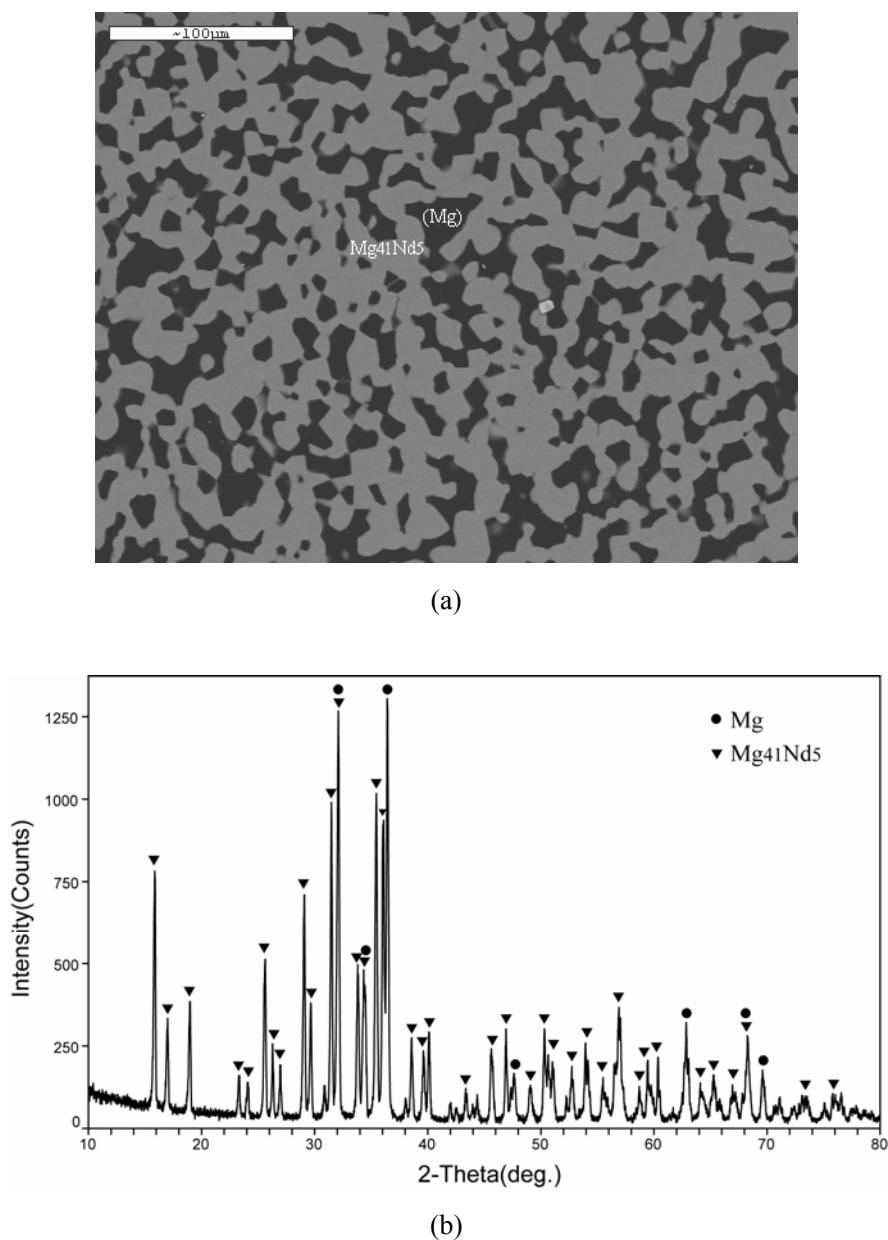


图 2-2 合金 2 的背散射照片 (a) 和 X 射线衍射谱图 (b)

Fig. 2-2 BSE image (a) and X-ray diffraction profile (b) of alloy 2

(3) 合金 $94\text{Mg}_3\text{Nd}_3\text{Y}$ (合金 3) 和 合金 $91\text{Mg}_5\text{Nd}_4\text{Y}$ (合金 4)

合金 3 和合金 4 在 753 K 长时间热处理后, 包含三个相: (Mg)、 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 和 β 。图 2-3 (a) 和 (b) 分别为合金 3 和 4 的背散射照片, 根据表 2-2 中电子探针所测成分, 可判断出照片中黑色相为 (Mg), 深灰色的相 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$, 浅灰色的相为 β 。

(4) 合金 91Mg1Nd8Y (合金 5) 和合金 90Mg2Nd8Y (合金 6)

合金 5 和 6 在 753 K 退火 2160 小时后, 由 (Mg)、 Mg_{24}Y_5 和 β 三相组成, 图 2-4 (a) 和 (b) 分别为合金 5 和 6 的背散射照片。这两个合金的检测结果表明, 在 753 K, Mg-Nd-Y 三元系中存在 (Mg)+ Mg_{24}Y_5 + β 三相区。

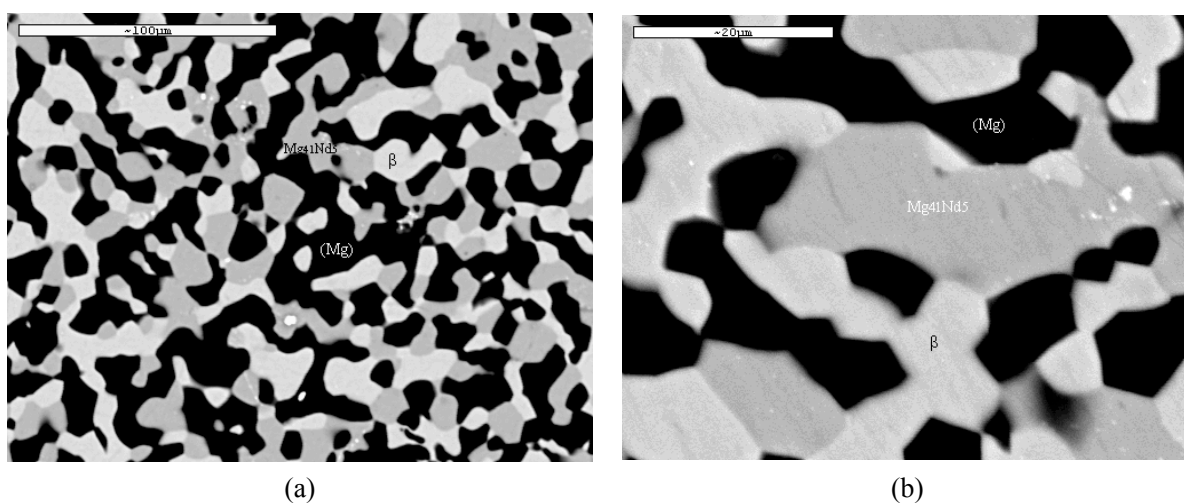


图 2-3 合金 3 (a) 和合金 4 (b) 的背散射照片
Fig. 2-3 BSE images of alloys 3 (a) and 4 (b)

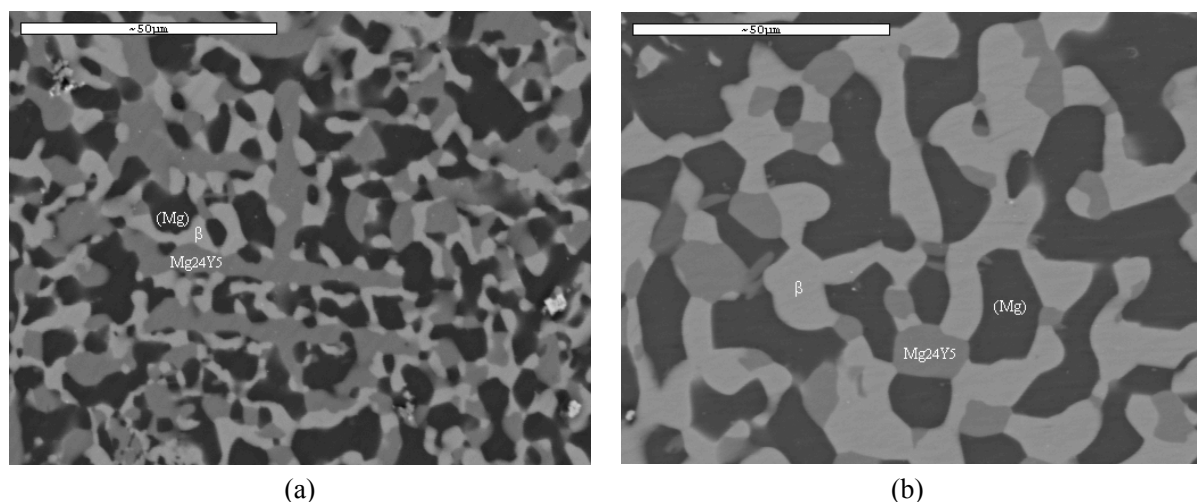
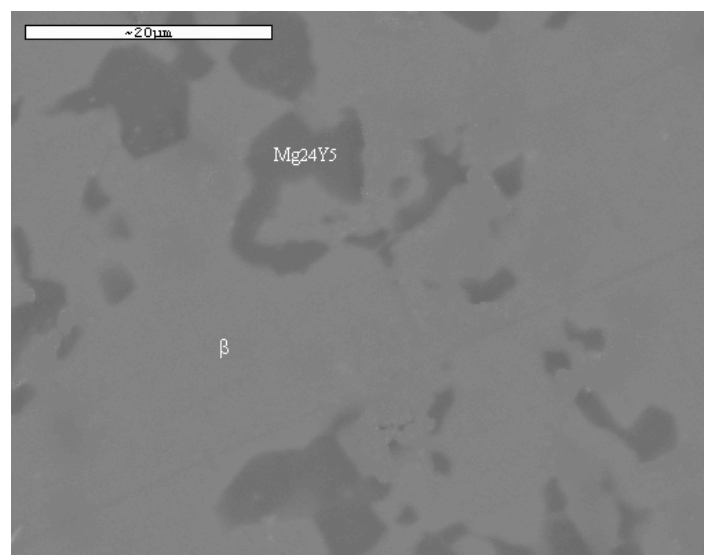


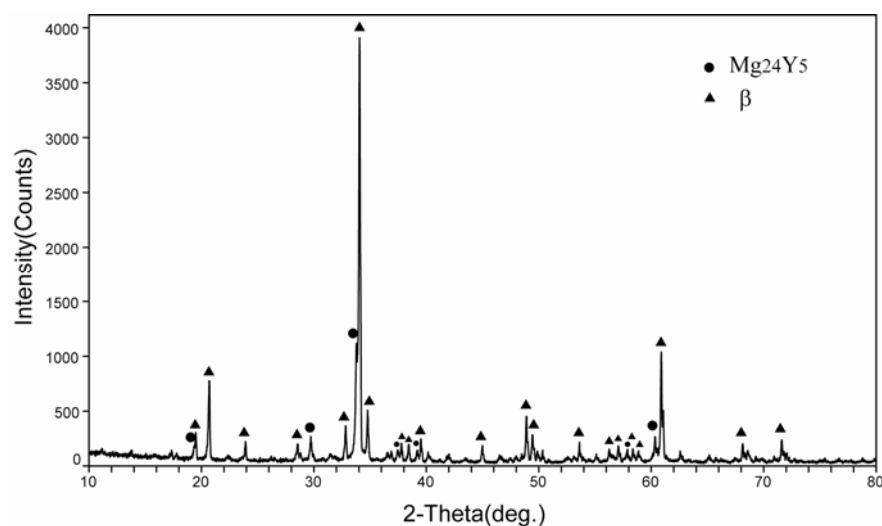
图 2-4 合金 5 (a) 和合金 6 (b) 的背散射照片
Fig. 2-4 BSE images of alloys 5 (a) and 6 (b)

(5) 合金 83Mg3Nd14Y (合金 7)

合金 7 的背散射电子照片如图 2-5 (a) 所示, 相应的 X 射线衍射图谱如图 2-5 (b) 所示。X 射线衍射分析表明合金中存在 Mg_{24}Y_5 和 β , 电子探针成分分析表明, 背散射照片中的深色相为 Mg_{24}Y_5 , 浅色相为 β 。



(a)



(b)

图 2-5 合金 7 的背散射照片 (a) 和 X 射线衍射谱图 (b)

Fig. 2-5 BSE image (a) and X-ray diffraction profile (b) of alloy 7

(6) 合金 79Mg7Nd14Y (合金 8)

图 2-6 (a) 和 (b) 为合金 8 的背散射照片和 X 射线衍射图谱。两者都表明合金 8 存在三个相, X 射线分析确定三个相为 Mg_3Nd 、 Mg_2Y 和 β 。基于电子探针成分分析, 进一步确定背散射照片中的浅灰色相为 Mg_3Nd , 深灰色相为 Mg_2Y , 黑色相为 β 。

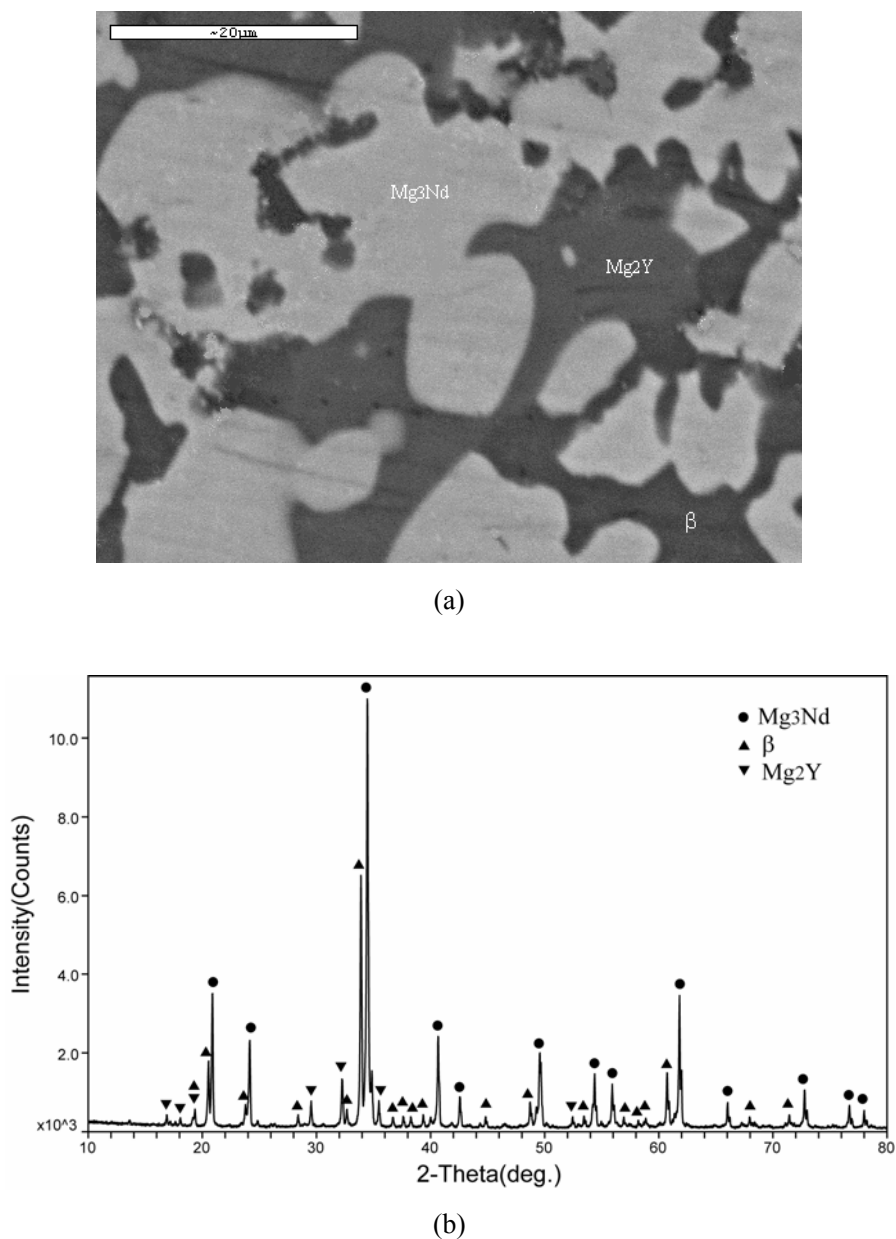


图 2-6 合金 8 的背散射照片 (a) 和 X 射线衍射谱图 (b)

Fig. 2-6 BSE image (a) and X-ray diffraction profile (b) of alloy 8

(7) 合金 86Mg9Nd5Y (合金 9)

图 2-7 为合金 9 的背散射电子照片, 合金 9 包含两个相, 图中深色相为 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$, 浅色相为 β 。

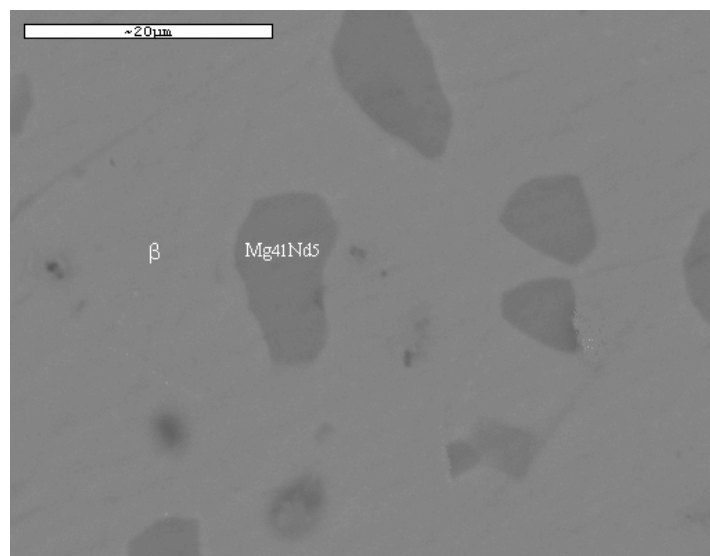


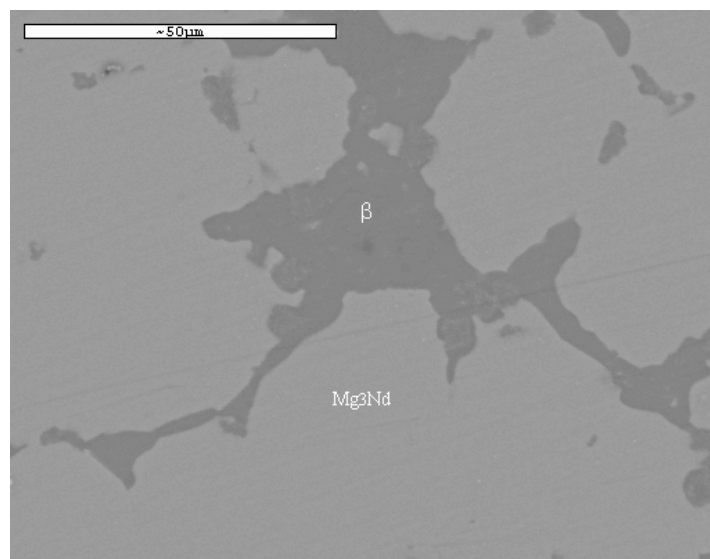
图 2-7 合金 9 的背散射照片

Fig. 2-7 BSE image of alloy 9

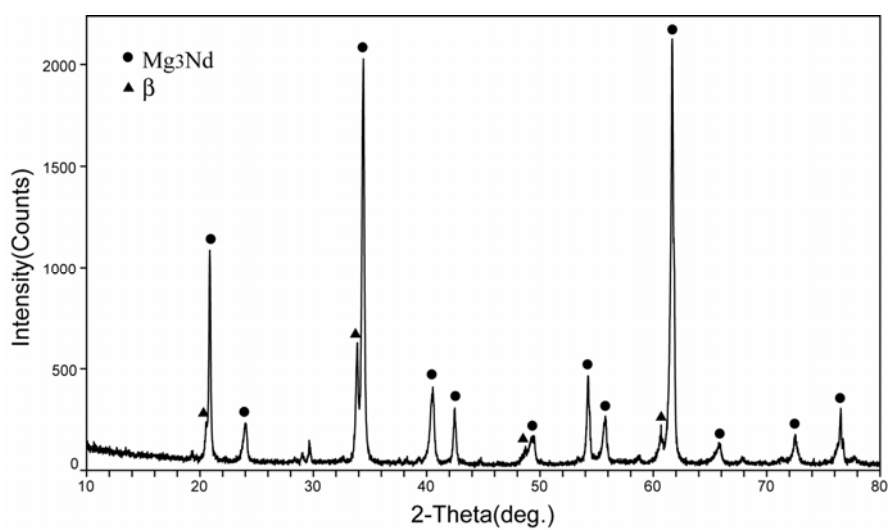
(8) 合金 75Mg13Nd12Y (合金 10)

合金 10 的背散射电子照片和 X 射线衍射图谱分别示于图 2-8 (a) 和 (b)。X 射线分析表明合金包含 β 和 Mg_3Nd 两个相, 电子探针成分分析表明, 背散射照片中的深色相为 β , 浅色相为 Mg_3Nd 。

根据以上分析, 进一步绘制了 Mg-Nd-Y 三元系 753 K 富镁侧的等温截面, 如图 2-9 所示。图中星号代表合金的名义成分, 灰色区域为单相区, 实线画出的结三角形分别为实验测定的三相区 $(\text{Mg})+\text{Mg}_{24}\text{Y}_5+\beta$ 、 $(\text{Mg})+\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5+\beta$ 和 $\beta+\text{Mg}_2\text{Y}+\text{Mg}_3\text{Nd}$, 点划线为实验测定的两相区结线, 虚线为估计的相界线。



(a)



(b)

图 2-8 合金 10 的背散射照片 (a) 和 X 射线衍射谱图 (b)

Fig. 2-8 BSE image (a) and X-ray diffraction profile (b) of alloy 10

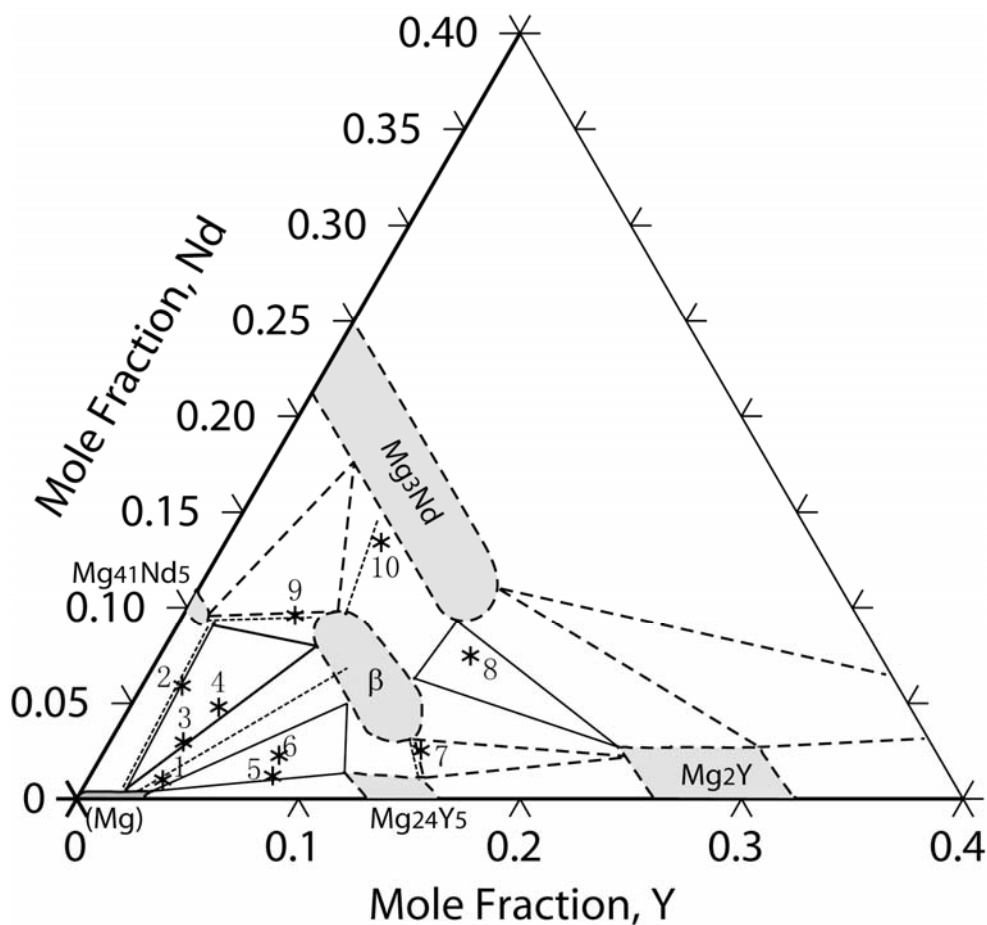


图 2-9 Mg-Nd-Y 三元系 753 K 富镁侧的等温截面，*表示合金的名义成分，实线为本工作确定的相界，虚线为估计的相界，点划线为本工作测定的结线

Fig. 2-9 The isothermal section in the magnesium-rich part of the Mg-Nd-Y system at 753 K. The * represent the investigated sample compositions. The solid triangles indicate well-defined three-phase equilibria (measured results from the present work). The dashed triangles are estimated three-phase equilibria. The measured tie-lines are shown with dotted lines

2.3 实验数据的评估

2.3.1 Mg-Nd 二元系

(1) 相图数据

根据报道的实验数据，并假设 Mg-Nd 二元系相图与 Mg-La、Mg-Ce、Mg-Pr 相图存在相似性，Nayeb-Hashemi 和 Clark[62]首次勾画出 Mg-Nd 二元系相图。

因为大多数相界没有通过实验测定,在给出的相图中这些未确定的相界用虚线绘出。该相图中,存在液相,端际溶体相 hcp (Mg)、dhcp (Nd) 和 bcc_A2 (Mg),以及五个中间化合物 $Mg_{12}Nd$ 、 $Mg_{41}Nd_5$ 、 Mg_3Nd 、 Mg_2Nd 和 $MgNd$ 。富镁侧共晶反应 $liquid \rightarrow hcp(Mg) + Mg_{12}Nd$ 的温度为 $548 \pm 2^\circ C$, bcc_A2 相在 $551^\circ C$ 发生共析分解反应: $bcc_A2 \rightarrow dhcp(Nd) + MgNd (bcc_B2)$ 。关于 Mg 在 dhcp (Nd) 中最大的固溶度, Nayeb-Hashemi 和 Clark 接受了 Joseph 等人[63]的实验结果: 8.2 at.% Mg。关于 Nd 在 hcp(Mg)中的溶解度, Park 和 Wyman [64]、Rokhlin[65]、Drits 等人[66]对此都作过研究,但是他们的实验结果存在较大差异。通过比较, Nayeb-Hashemi 和 Clark[62]认为, Park 和 Wyman[64]用的材料纯度相对较高,并且用的方法较可靠,因此采用了他们的结果: 0.10 at.% Nd。本文也采用了该值。

近来, Delfino 等人[67]借助于 DTA、XRD、金相分析和显微分析,系统地研究了 Mg-Nd 二元系相图。采用 XRD 测定了该体系各化合物相的晶体学数据,采用 DTA 测定了整个成分范围内的液相线,部分固相线,及零变量反应的温度。并且借助于光学显微镜和扫描电镜,检测了大部分零变量反应的反应类型。bcc_A2 相的共析分解温度和 Mg 在 dhcp (Nd) 中的最大固溶度都与 Nayeb-Hashemi 和 Clark[62]评估结果一致。所测定的富镁侧共晶反应为: $liquid \rightarrow hcp(Mg) + Mg_{41}Nd_5$, 共晶成分为 92.5 at.% Mg, 反应温度为 818 K ($545^\circ C$), 反应温度与 Nayeb-Hashemi 和 Clark[62]的评估结果基本一致,所不同的是该共晶反应生成的化合物为 $Mg_{41}Nd_5$, 而不是 $Mg_{12}Nd$ 。实验测定了共晶反应 $liquid \rightarrow MgNd (bcc_B2) + Mg_2Nd$ 的反应温度为 1023 K, Delfino 假定,在略高于 1023 K, 发生包晶反应 $liquid + Mg_3Nd \rightarrow Mg_2Nd$, 生成 Mg_2Nd 相。此外,由于仅在从液态淬火的合金中发现 $Mg_{12}Nd$ 相,因此, Delfino 断定, $Mg_{12}Nd$ 是亚稳的。实验没有测定化合物的溶解度范围,但是在 818 K (bcc_A2 相的共析分解温度), 44.0 和 47.5 at.% Mg 含量处,观测到 DTA 信号。如此看来 $MgNd$ 相中 Mg 的含量应该高于 47.5 at.%。但是,实际情况是, DTA 信号是在冷却过程中观测到的,在这个过程中,容易发生非平衡凝固,因此, Mg 在 $MgNd$ 中的含量也可能低于 47.5 at.%。

最近, Xu 等人[68]研究了在 773 K 退火 100 小时的 Mg-Nd 扩散偶,该扩散偶出现了 $MgNd$ 和 Mg_3Nd 扩散层,其它化合物可能因退火时间太短,没有出现。通过 X 射线衍射分析,测得的 $MgNd$ 相溶解度范围大概为 40-50 at.% Mg, Mg_3Nd 成分基本接近化学计量比。

(2) 热力学数据

采用蒸汽压法, Pahlman 和 Smith [69]测定了该体系所有中间化合物在 773 K 的形成吉布斯自由能和形成焓, Ogren 等人[70]测定了 $MgNd$ 相的形成焓,两组

研究者所测得 MgNd 相的形成焓值吻合的很好。欧阳义芳等人[71]采用 Miedema 理论计算了所有中间相的 0 K 的形成焓,但与实验值存在较大偏差,这与计算选取的温度(0 K)与实验温度(773 K)不同及 Miedema 理论方法本身的简化处理有关。本文中,这些计算值未被用于参数优化,仅用于与本文计算结果进行比较。

Mg-Nd 液态合金的热力学性质文献中没有公开报道。

2.3.2 Mg-Y 二元系和 Nd-Y 二元系

在 Mg-Y 二元系中,除了 MgY 相,其它相都采用了 Fabrichnaya 等人[60]优化的参数。因为 Fabrichnaya 等人优化的 MgY 相,用了太多的参数,本文对该相的参数重新作了调整。所采用的实验数据与 Fabrichnaya 等人优化时采用的实验数据相同,相图数据主要来自文献[72-74],热力学数据来自文献[73, 75]。

Nd-Y 二元系的实验数据文献中报道的很少,虽然 Gschneidner 和 Calderwood[76]对该体系进行了评估,画出了相图,但是很多相界线不确定。而且,在低温区,dhcp 结构的 Nd 和 hcp 结构的 Y 形成连续固溶体,因为两者结构不同,这是不合理的。没有报道发现该体系存在化合物。Nd 和 Y 同为稀土元素,性质在一定程度上相近,因此,本文将该体系中所有相都简单处理为理想溶液,没有对该体系进行优化。

2.3.3 Mg-Nd-Y 三元系

Mg-Nd-Y 三元系的实验数据直接采用了本文的实验结果。

2.4 热力学模型

Mg-Nd-Y 三元系各相采用的模型详见表 2-3,以下详细介绍各种模型对应的吉布斯自由能表达式。

2.4.1 纯物质的自由能

众所周知,熵可以确定其绝对值,而焓值和自由能都不能确定其绝对值。影响两相平衡相图形状的是两相的自由能差,因此,常将 298 K 时稳定元素 1 个大气压下的焓值设为参考态,称为稳定元素参考态(SER: Stable Element Reference),以 H_i^{SER} 表示,则纯组元 Φ 相的吉布斯自由能可表示为:

$${}^0G_i^\Phi = G_i^\Phi - H_i^{SER} \quad \text{公式 (2-1)}$$

恒压下，上式可进一步表示为：

$${}^0G_i^\Phi = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \quad \text{公式 (2-2)}$$

使用稳定元素参考态，欧洲热力学研究组（SGTE）几乎优化计算了所有纯元素在不同相态下的吉布斯自由能与温度的表达式，并发表在相图计算杂志 CALPHAD 上[77]，相图计算软件 Thermo-Calc 就使用稳定元素参考态。

表 2-3 Mg-Nd-Y 三元系所采用的热力学模型

Table 2-3 Summary of the thermodynamic models adopted in the Mg-Nd-Y ternary system

Phase Name	Structure Type	Model	Comment
liquid		(Mg, Nd, Y)	Disordered phase
hcp_A3 or (Mg)	hP2-Mg	(Mg, Nd, Y)	Disordered phase
dhcp or (α Nd)	hP4-La	(Mg, Nd)	Disordered phase
bcc_A2 or (β Nd)	cI2-W	(Mg, Nd, Y)	Disordered phase
bcc_B2	cP2-CsCl	(Mg,Nd,Y) _{0.5} :(Mg,Nd,Y) _{0.5}	Ordered phase related to bcc_A2
Mg ₂ Nd	cF24-MgCu ₂	(Mg) _{0.6667} :(Nd) _{0.3333}	Stoichiometric compound
Mg ₄₁ Nd ₅	tI92-Ce ₅ Mg ₄₁	(Mg) _{0.8913} :(Nd) _{0.1087}	Stoichiometric compound
Mg ₃ Nd	cF16-BiF ₃	Mg _{0.75} :(Nd,Y) _{0.25}	Linear compound
Mg ₂ Y	hP12-MgZn ₂	(Mg,Y) ₂ :(Y,Mg) ₁	Stoichiometric compound
Mg ₂₄ Y ₅	cI ₅₈ - α Mn	(Mg) ₂₄ :(Mg,Y) ₄ :(Y) ₁	Stoichiometric compound
β	Mg ₅ Gd	Mg _{0.83333} :(Nd,Y) _{0.16667}	Linear compound

2.4.2 溶体相

溶体相液相、hcp 相和 dhcp 相采用替换溶液模型来描述，其吉布斯自由能表示为：

$$G_m^\Phi = \sum_{i=Mg,Nd,Y} x_i {}^0G_i^\Phi + RT \sum_{i=Mg,Nd,Y} x_i \ln x_i + {}^E G^\Phi \quad \text{公式 (2-3)}$$

式中， ${}^0G_i^\Phi$ 是纯元素 Φ 相的摩尔吉布斯自由能，除了 ${}^0G_{Mg}^{dhcp}$ 和 ${}^0G_{Nd}^{hcp}$ 来自于和 Dinsdale[78]的私人通信，其它 ${}^0G_{Mg}^\Phi$ 和 ${}^0G_{Nd}^\Phi$ 都采用发表在 CALPHAD 上的 SGTE 数据[77]， ${}^0G_Y^\Phi$ 与文献[60]中的一致。公式 (2-3) 第二项为理想混合熵引

起的吉布斯自由能增量，第一项和第二项之和为理想溶液的吉布斯自由能。 $^E G^\Phi$ 是过剩吉布斯自由能，表示溶液偏离理想溶液的程度。对于替换溶液，过剩吉布斯自由能与成分的关系一般可用 Redlich-Kister 多项式来表示：

$$\begin{aligned}
 ^E G^\Phi = & x_{Mg} x_{Nd} \sum_{j=0,1,\dots} {}^j L_{Mg,Nd}^\Phi (x_{Mg} - x_{Nd})^j \\
 & + x_{Mg} x_Y \sum_{j=0,1,\dots} {}^j L_{Mg,Y}^\Phi (x_{Mg} - x_Y)^j \\
 & + x_{Nd} x_Y \sum_{j=0,1,\dots} {}^j L_{Nd,Y}^\Phi (x_{Nd} - x_Y)^j
 \end{aligned} \tag{2-4}$$

式中相互作用参数 ${}^j L^\Phi$ 采用以下形式：

$$L^\Phi = A_j + B_j T \tag{2-5}$$

式中 A_j 和 B_j 是待优化的参数。

2.4.3 有序—无序转变的 bcc_B2 和 bcc_A2 相

bcc_A2 相（结构类型为 cI2-W）的有序化结构为 bcc_B2 相（结构类型为 cP2-CsCl），图 2-10 为两相的晶体结构示意图[79]。无序的 bcc_A2 相的晶体结构中，所有的点阵位置都是相同的（图 2-10a），而有序的 bcc_B2 相的晶体结构中，有两种点阵位置（图 2-10b），理想的占据情况是，一种点阵位置完全被原子 A 占据，另一种点阵位置完全被原子 B 占据，那么，就形成了计量比为 1:1 的化合物 AB。

实际情况是，由于反位占据和空位等缺陷经常出现在该类结构中，从而形成非计量比的有序相 bcc_B2。

本文无序相 bcc_A2 采用替换溶液模型，有序相 bcc_B2 采用双亚点阵模型 $(Mg,Nd,Y)_{0.5}:(Mg,Nd,Y)_{0.5}$ [11, 60, 79, 80]。为了处理 bcc_B2 相和 bcc_A2 相的有序无序转变，两相的吉布斯自由能采用同一个表达式来描述[79]：

$$G_m = G_m^{dis}(x_i) + G_m^{ord}(y_i^I, y_i^{II}) - G_m^{ord}(x_i, x_i) \tag{2-6}$$

式中， x_i 代表组元 i 的摩尔分数， y_i^I 和 y_i^{II} 是点阵分数，也就是在第一个和第二个亚点阵中的摩尔分数。第一项 $G_m^{dis}(x_i)$ 代表无序相 bcc_A2 的吉布斯自由能，与公式（2-3）具有同样的数学表达形式。式（2-6）中第二项和第三项的差

$G_m^{ord}(y_i^I, y_i^{II}) - G_m^{ord}(x_i, x_i)$ 代表有序相 bcc_B2 的吉布斯自由能, 第二项和第三项都用下式 (公式 2-7) 表达, 当点阵分数 $y_i^I = y_i^{II} = x_i$ 时, 这两项的差值为 0, 公式 (2-6) 就对应于无序相的能量。公式 (2-6) 目前已经集成到 Sundman 等人 [81] 开发的 Thermo-Calc 软件中。

$$\begin{aligned}
 G_m^{ord}(y_i^I, y_i^{II}) = & \sum_i \sum_j y_i^I y_j^{II} G_{i,j} \\
 & + 0.5RT \sum_i (y_i^I \ln y_i^I + y_i^{II} \ln y_i^{II}) \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_i^I y_j^I y_k^{II} \sum_{v=0,1,\dots} {}^v L_{i,j,k} (y_i^I - y_j^I)^v \\
 & + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_k^I y_i^{II} y_j^{II} \sum_{v=0,1,\dots} {}^v L_{k,i,j} (y_i^{II} - y_j^{II})^v
 \end{aligned} \quad \text{公式 (2-7)}$$

参数 ${}^v L$ 与公式 (2-5) 的形式相同, 考虑到晶体学对称因素, 引入以下限制条件 [79]:

$$G_{j:i} = G_{i:j} \quad \text{公式 (2-8a)}$$

$${}^v L_{k:i,j} = {}^v L_{i,j:k} \quad \text{公式 (2-8b)}$$

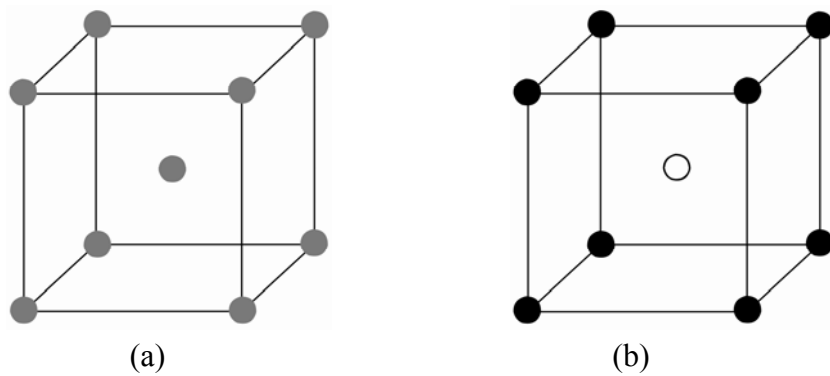


图 2-10 bcc_A2 和 bcc_B2 相的晶体结构示意图, (a) 无序的 bcc_A2, (b) 有序的 bcc_B2
 Fig.2-10 Schematic crystallographic structure of the bcc_A2 and bcc_B2 phases. (a) bcc_A2, disordered bcc structure: all the sites are equivalent. (b) bcc_B2, ordered bcc structure

2.4.4 Mg₃Nd 和 β 相

根据本章的实验结果,在 Mg-Nd-Y 三元系中,Y 在二元化合物 Mg₃Nd 中有较大的溶解度,但 Y 的溶解基本没有影响 Mg₃Nd 中的 Mg 含量。这说明,Y 原子在该化合物中的溶解主要是取代了 Nd 原子。同样,虽然三元化合物 β 有较大的溶解度范围,但 Mg 含量变化小,Nd 原子和 Y 原子在该化合物中也是相互取代的关系。本文将 Mg₃Nd 和 β 这两个化合物采用模型 Mg_p:(Nd,Y)_q 处理,其吉布斯自由能表达形式如下:

$$\begin{aligned}
 G^{\Phi} = & y_{Nd} G_{Mg:Nd} + y_Y G_{Mg:Y} \\
 & + \frac{q}{p+q} RT (y_{Nd} \ln y_{Nd} + y_Y \ln y_Y) \\
 & + y_{Nd} y_Y \left(\sum_{j=0,1,\dots}^j L_{Mg:Nd,Y}^{\Phi} (y_{Nd} - y_Y)^j \right)
 \end{aligned} \tag{2-9}$$

式中 y_{Nd} 和 y_Y 分别是 Nd 原子和 Y 原子在第二个亚点阵中的点阵分数。 $G_{Mg:Nd}$ 和 $G_{Mg:Y}$ 分别是化合物 Mg_pNd_q 和 Mg_pY_q 的摩尔吉布斯自由能。 $L_{Mg:Nd,Y}^{\Phi}$ 是待优化的参数,代表了第二个亚点阵中 Nd 原子和 Y 原子的相互作用。本文, $p+q$ 设为 1。

2.4.5 化学计量比相

根据本文实验结果,化合物 Mg₄₁Nd₅ 溶解度范围很小,化合物 Mg₂Nd 的溶解度范围没有实验报道,因此,本文将这两个化合物简单处理为化学计量比相,吉布斯自由能表达式为:

$$G^{Mg_aNd_b} = a^0 G_{Mg}^{hcp} + b^0 G_{Nd}^{dhcp} + D + ET \tag{2-10}$$

式中 a 和 b 分别为化合物中 Mg 原子和 Nd 原子的摩尔分数, D 和 E 是待优化的参数。

2.4.6 化合物 Mg₂₄Y₅ 和 Mg₂Y

根据实验结果,第三组元在二元化合物 Mg₂₄Y₅ 溶解度很小,而在 Mg₂Y 中的溶解度范围还没有完全界定。因此本文没有考虑第三组元在这两个化合物中的溶解度,有关模型参数直接采用了 Fabrichnaya 等人[60]的优化结果。

2.5 计算结果与讨论

参数的优化过程是在 Thermo-Calc 软件中的 PARROT 模块[82]中进行的, Mg-Nd-Y 三元系中优化所得的二元及三元相互作用参数见表 2-4。

表 2-4 Mg-Nd-Y 三元系的热力学参数
Table 2-4 Thermodynamic parameters in the Mg-Nd-Y ternary system

Phases	Parameters	References
liquid	${}^0L_{Mg,Nd} = -43547.1 + 19.4151 \cdot T$	this work
	${}^1L_{Mg,Nd} = -30060.5 + 10.7752 \cdot T$	this work
	${}^2L_{Mg,Nd} = -26879.5 + 22.2298 \cdot T$	this work
	${}^0L_{Mg,Y} = -41165.302 + 17.564479 \cdot T$	[60]
	${}^1L_{Mg,Y} = -15726.994 + 4.7053255 \cdot T$	[60]
hcp_A3	${}^0G_{Nd}^{hcp} = -6902.93 + 110.6866645 \cdot T - 27.0858 \cdot T \cdot \ln(T)$ $+ 0.556125 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 2.6923 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 34887 \cdot T^{-1};$ (298.15-900K)	[78]
	${}^0G_{Nd}^{hcp} = -5484.083 + 83.2468915 \cdot T - 22.7536 \cdot T \cdot \ln(T) - 4.2040210^{-3} \cdot T^2$ $- 1.80210^{-6} \cdot T^3$ (900-1128K)	[78]
	${}^0G_{Nd}^{hcp} = -224110.846 + 1672.625024 \cdot T - 238.1828733 \cdot T \cdot \ln(T)$ $+ 78.61599710^{-3} \cdot T^2 - 6.04820710^{-6} \cdot T^3 + 38810350 \cdot T^{-1};$ (1128-1799K)	[78]
	${}^0G_{Nd}^{hcp} = -24242.331 + 275.8413625 \cdot T - 48.7854 \cdot T \cdot \ln(T)$ (1799-1800K)	[78]
	${}^0L_{Mg,Nd} = -13200.0$	this work
	${}^0L_{Mg,Y} = -26612.849 + 13.946079 \cdot T$	[60]
	${}^1L_{Mg,Y} = -2836.2085$	[60]
dhcp	${}^0G_{Mg}^{dhcp} = {}^0G_{Mg}^{hcp} + 5000$	[78]
	${}^0L_{Mg,Nd} = -24643.8 + 16.1584 \cdot T$	this work
bcc_A2	${}^0L_{Mg,Nd} = -43765.4 + 20.8739 \cdot T$	this work

	${}^1L_{Mg:Nd} = -14395.1$	this work
	${}^0L_{Mg:Y} = -47104.461 + 22.301481 \cdot T$	[60]
	${}^1L_{Mg:Y} = -4967.1494$	[60]
bcc_B2	$G_{Mg:Mg} = G_{Nd:Nd} = G_{Y:Y} = 0$	this work
	$G_{Mg:Nd} = G_{Nd:Mg} = -41213.4$	this work
	$G_{Mg:Y} = G_{Y:Mg} = -10236.52 + 3.32225 \cdot T$	this work
	${}^0L_{Nd:Mg,Nd} = {}^0L_{Mg,Nd:Nd} = -54472.2$	this work
	${}^1L_{Nd:Mg,Nd} = {}^1L_{Mg,Nd:Nd} = +9847.8 + 5.56333 \cdot T$	this work
	${}^0L_{Y:Mg,Y} = {}^0L_{Mg,Y:Y} = +49935.26$	this work
	${}^0L_{Mg:Mg,Y} = {}^0L_{Mg,Y:Mg} = -34012.93$	this work
	${}^1L_{Y:Mg,Y} = {}^1L_{Mg,Y:Y} = -4051.54$	this work
	${}^1L_{Mg:Mg,Y} = {}^1L_{Mg,Y:Mg} = -19857.34$	this work
	${}^0L_{Mg:Nd,Y} = {}^0L_{Nd,Y:Mg} = -4000$	this work
Mg ₂ Nd	$G_{Mg:Nd} - 0.66667 \cdot {}^0G_{Mg}^{hcp} + 0.33333 \cdot {}^0G_{Nd}^{dhcp} = -15110.0 + 2.72588 \cdot T$	this work
Mg ₄₁ Nd ₅	$G_{Mg:Nd} - 0.89130 \cdot {}^0G_{Mg}^{hcp} + 0.10870 \cdot {}^0G_{Nd}^{dhcp} = -17103.7 + 13.1063 \cdot T$	this work
Mg ₃ Nd	$G_{Mg:Nd} - 0.75 \cdot {}^0G_{Mg}^{hcp} + 0.25 \cdot {}^0G_{Nd}^{dhcp} = -19765.1 + 7.55809 \cdot T$	this work
	$G_{Mg:Y} - 0.75 \cdot {}^0G_{Mg}^{hcp} + 0.25 \cdot {}^0G_Y^{hcp} = -12400 + 9.5 \cdot T$	[60]
	${}^0L_{Mg:Nd,Y} = -9250$	this work
	${}^1L_{Mg:Nd,Y} = 5000$	this work
Mg ₂₄ Y ₅	$G_{Mg:Mg:Y} - {}^0G_Y^{hcp} - 28 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -10710.115$	[60]
	$G_{Mg:Y:Y} - 5 {}^0G_Y^{hcp} - 24 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -227282.28 + 36.52985 \cdot T$	[60]
Mg ₂ Y	$G_{Mg:Mg} - {}^0G_{Mg}^{hcp} = +5000$	[60]
	$G_{Y:Y} - {}^0G_Y^{hcp} = +5000$	[60]
	$G_{Mg:Y} - 0.33333 {}^0G_Y^{hcp} - 0.66667 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -12600 + 2.2 \cdot T$	[60]
	$G_{Y:Mg} - 0.66667 {}^0G_Y^{hcp} - 0.33333 {}^0G_{Mg}^{hcp} = +22600 - 2.2 \cdot T$	[60]

	${}^0L_{Mg,Y:Mg} = {}^0L_{Mg,Y:Y} = {}^0L_{Mg,Y:Ce} = +7000$	[60]
	${}^0L_{Mg:Mg,Y} = {}^0L_{Y:Mg,Y} = {}^0L_{Ce:Mg,Y} = -7000 + 2.5 \cdot T$	[60]
β	$G_{Mg:Nd} - 0.83333 \cdot {}^0G_{Mg}^{hcp} + 0.16667 \cdot {}^0G_{Nd}^{dhcp} = -17257.6 + 15.0266 \cdot T$	this work
	$G_{Mg:Y} - 0.83333 \cdot {}^0G_{Mg}^{hcp} + 0.16667 \cdot {}^0G_Y^{hcp} = -8809.60 + 5.79184 \cdot T$	this work
	${}^0L_{Mg:Nd,Y} = -26644.4 + 11.7040 \cdot T$	this work

2.5.1 Mg-Nd 二元系

采用优化所得的参数，计算的 Mg-Nd 相图如图 2-11 所示，其中零变量反应温度与成分列于表 2-5 中。通过比较，可以看出计算值与大部分实验值相一致。计算的 MgNd 相在 773 K 的溶解度范围为 42-50 at.% Mg，而文献[67]报道的 X 射线的检测值为 40-50 at.% Mg，计算结果在合理的误差范围之内。从图 2-11 中可以看出，在 818 K，成分为 44 at.%Mg 和 47.5 at.% Mg 的合金位于 MgNd 单相区，这两个成分的合金在 818 K 的 DTA 信号[67]可能是在冷却过程发生非平衡凝固而产生的。

图 2-12 为计算的形成焓与实验数据的比较，计算值与 Pahlman 和 Smith [69]、Ogren 等人[70]所测的实验值吻合较好。图 2-13 对计算的 773 K 的形成吉布斯自由能和实验值进行了比较。结果显示，Mg-Nd 二元系中最稳定的化合物为 Mg_3Nd ，这与 Pahlman 和 Smith 的实验结果[69]是一致的。计算的 $Mg_{41}Nd_5$ 相的吉布斯自由能与实验值偏差稍大，其它的计算值与实验值基本一致。由于 $Mg_{41}Nd_5$ 是由包晶反应生成的，在样品制备过程中，可能会存在少量的非平衡相。因此本文计算值与实验值的偏差在一定程度上是可以接受的。

2.5.2 Mg-Y 二元系

同样采用 Fabrichnaya 等人[60]优化时所用的实验数据，对 bcc_B2 相的参数进行了修正，所得参数见表 2-3。本文用了 $G_{Mg:Y}$ ， $G_{Y:Mg}$ ， ${}^0L_{Mg:Mg,Y}$ ， ${}^0L_{Mg,Y:Mg}$ ， ${}^1L_{Mg:Mg,Y}$ ， ${}^1L_{Mg,Y:Mg}$ ， ${}^0L_{Y:Mg,Y}$ ， ${}^0L_{Mg,Y:Y}$ ， ${}^1L_{Y:Mg,Y}$ ， ${}^1L_{Mg,Y:Y}$ 十个有序参数，Fabrichnaya 等[60]用的高阶有序参数 ${}^2L_{Mg:Mg,Y}$ 、 ${}^2L_{Mg,Y:Mg}$ 、 ${}^2L_{Y:Mg,Y}$ 、 ${}^2L_{Mg,Y:Y}$ 和 ${}^0L_{Mg,Y:Mg,Y}$ ，在本文中没有采用。bcc_B2 相参数采用本文修正值，其它相参数采用 Fabrichnaya 等人的优化值，所计算的 Mg-Nd 相图如图 2-14 中实线所示，图中虚线为完全采用 Fabrichnaya 等人的参数[60]计算的结果。通过比较，可看出本文计算结果与 Fabrichnaya 的计算结果几乎完全吻合，这说明，与 Fabrichnaya 等人的结果比较，本文的优化结果更加简单合理。

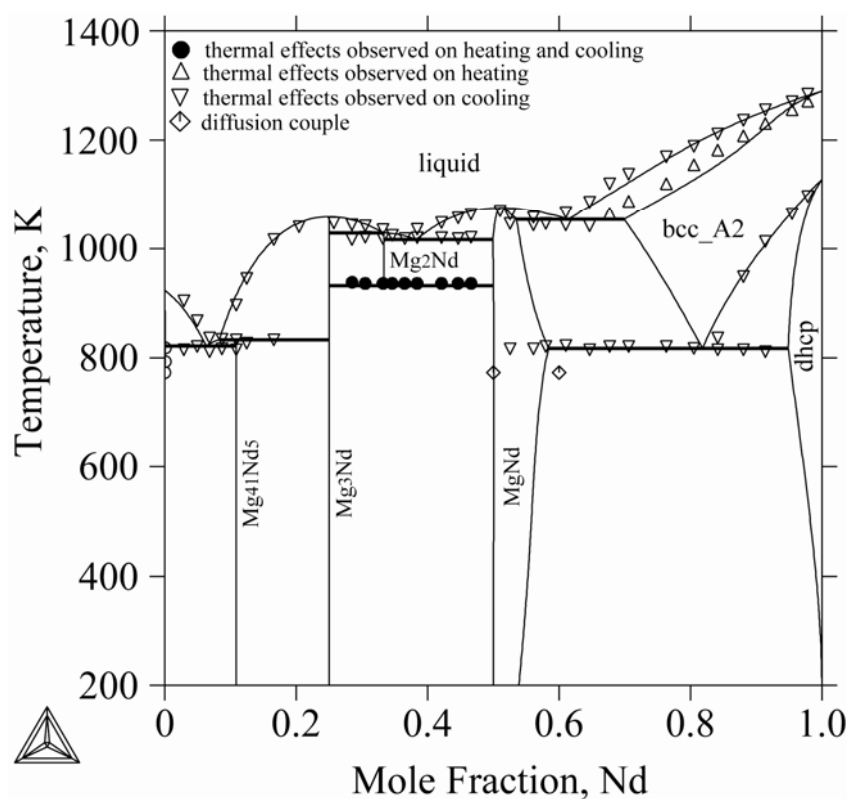


图 2-11 计算的 Mg-Nd 相图，图中符号为文献[67, 68]报道的实验数据

Fig. 2-11 Phase diagram of the Mg-Nd system calculated by present work together with experimental data from [67,68]

表 2-5 Mg-Nd 二元系中的零变量反应

Table 2-5 Special Points of the Mg-Nd Phase Diagram

Reaction	Present work				Reaction type	Reference [67]			
	T(K)	x(Mg)				T(K)	x(Mg)		
liq→bcc_A2+bcc_B2	1054	0.386	0.301	0.465	Eutectic	1048	0.425	0.340	-
bcc_A2→dhcp+bcc_B2	817	0.182	0.051	0.416	Eutectoid	818	0.170	0.080	-
liq→bcc_B2	1075	-	0.488	-	Congruent	1073	-	-	-
liq→bcc_B2+Mg ₂ Nd	1016	0.618	0.501	0.667	Eutectic	1023	0.645	-	-
liq+Mg ₃ Nd→Mg ₂ Nd	1028	0.666	0.667	0.750	Peritectic	>1023	-	-	-
Mg ₂ Nd→bcc_B2+Mg ₃ Nd	932	0.667	0.500	0.750	Eutectoid	933	-	-	-
liq→Mg ₃ Nd	1058	-	0.750	-	Congruent	1053	-	-	-
liq+Mg ₃ Nd→Mg ₄₁ Nd ₅	833	0.917	0.750	0.891	Peritectic	833	0.915	-	-
liq→hcp_A3+Mg ₄₁ Nd ₅	822	0.937	0.999	0.891	Eutectic	818	0.925	0.999	-

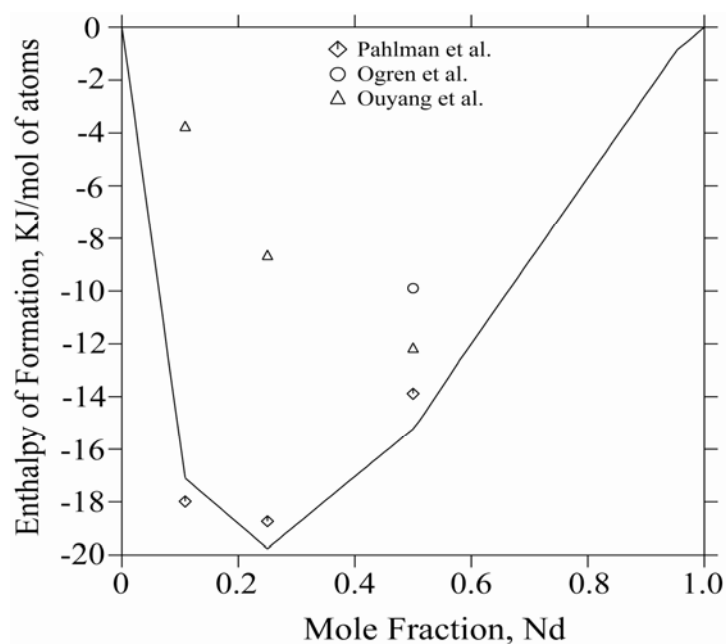


图 2-12 计算的 Mg-Nd 体系的形成焓, 符号为 Pahlman, Ogren, Ouyang 等报道的数据 [69-71]
 Fig. 2-12 Calculated enthalpy of formation in the Mg-Nd system together with the experimental data measured by Pahlman *et al.* [69] and Ogren *et al.* [70] and calculated by Ouyang *et al.* [71]

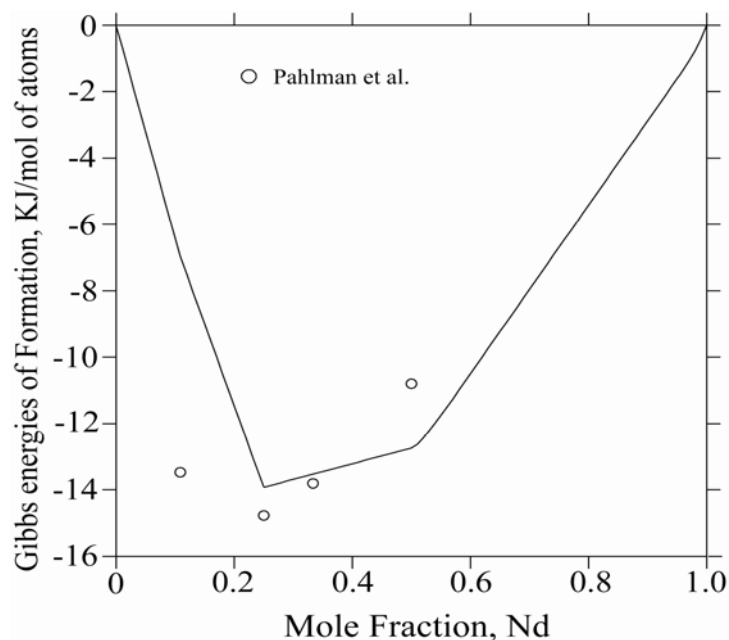


图 2-13 计算的 Mg-Nd 体系的形成吉布斯自由能, 符号为 Pahlman 等人 [69] 所测的实验数据
 Fig. 2-13 Calculated Gibbs energies of formation in the Mg-Nd system together with the experimental data measured by Pahlman *et al.* [69]

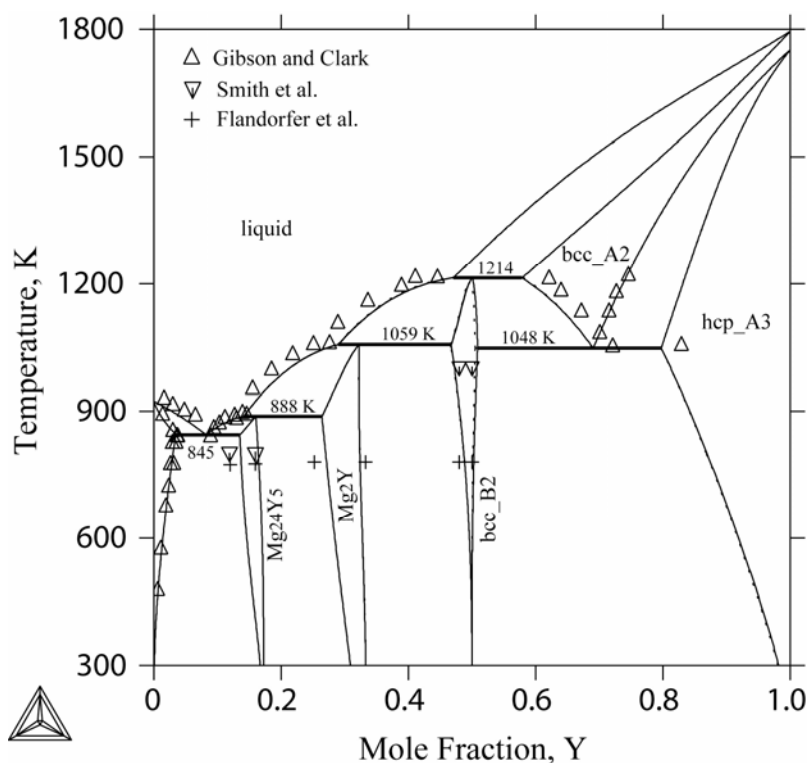


图 2-14 计算的 Mg-Y 相图与实验数据 [72-74] 的比较，实线为本工作的修正结果，点线为 Fabrichnaya 等人 [60] 的结果

Fig. 2-14 Calculated Mg-Y phase diagram compared with most of the experimental data [72-74]. Solid lines: present revision. Dotted lines: the results of Fabrichnaya *et al* [60]

2.5.3 Mg-Nd-Y 三元系

采用优化所得的参数，计算 Mg-Nd-Y 三元系 753 K 和 523 K 的等温截面，如图 2-15 和 2-16 所示。与实验的 753 K 的等温截面比较（图 2-9），计算的化合物的溶解度范围与实验值存在微小差别，这是因为本文在模型选取、参数优化时，进行了一定的简化处理。计算的 753 K 的相关系与实验结果完全一致。在 523 K，三元相 β 与 Mg 固溶体平衡，这与文献[54-57]中报道的结果也一致。这说明本文选取的模型、优化的参数是合理的。

文献中可用来验证本文计算结果的实验数据比较少，但是，在富镁侧，计算结果与实验结果一致，这说明本文的计算相对可靠。为了得到更精确的热力学参数描述该体系的相关系，有必要进一步的实验研究。

此外，还计算了 Mg-Nd-Y 三元系的液相面投影图（如图 2-17 所示）。图中虚线为等温线，计算的液相面投影图上的零变量反应温度与成分列于表 2-6 中。

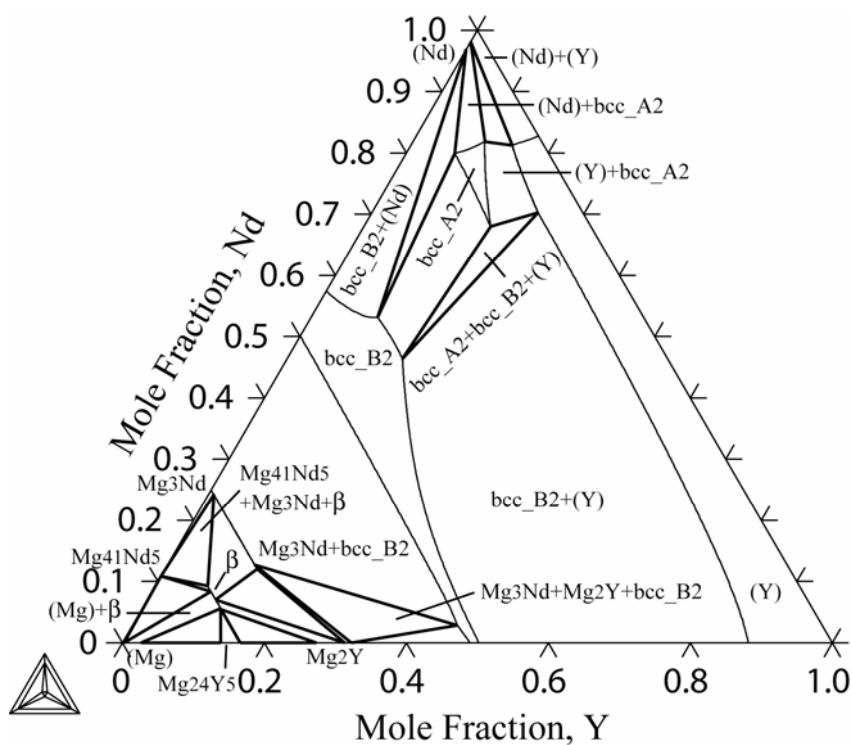


图 2-15 计算的 Mg-Nd-Y 三元系 753 K 的等温截面

Fig. 2-15 Isothermal section at 753 K of the Mg-Nd-Y system

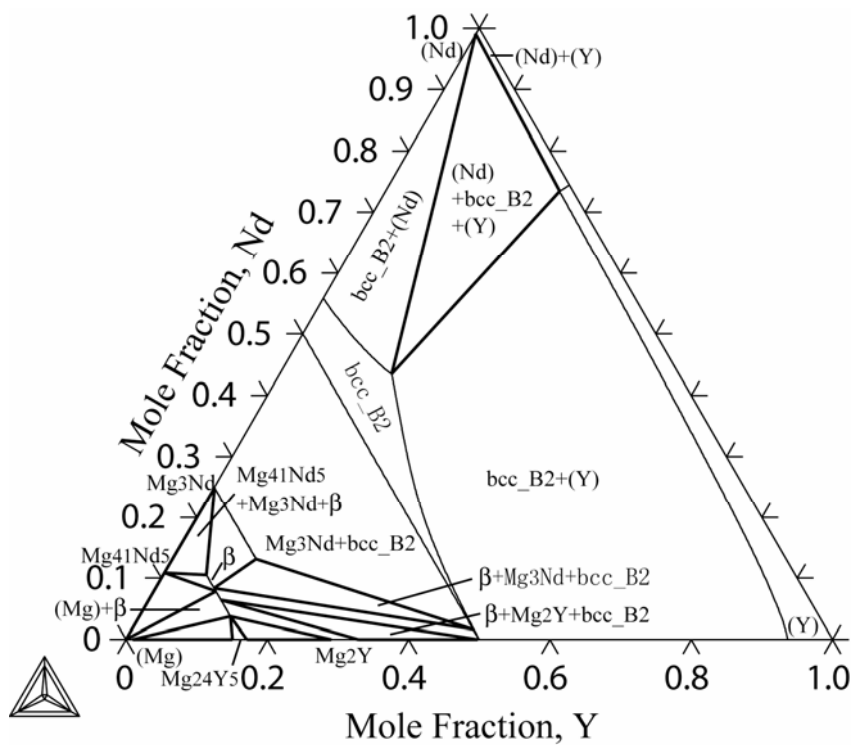


图 2-16 计算的 Mg-Nd-Y 三元系 523 K 的等温截面

Fig. 2-16 Isothermal section at 523 K of the Mg-Nd-Y system

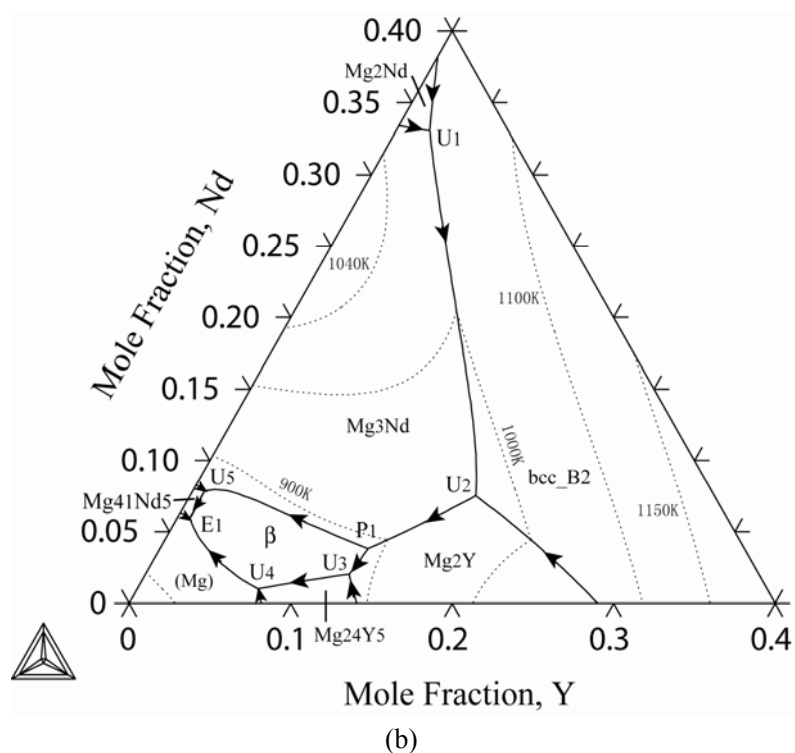
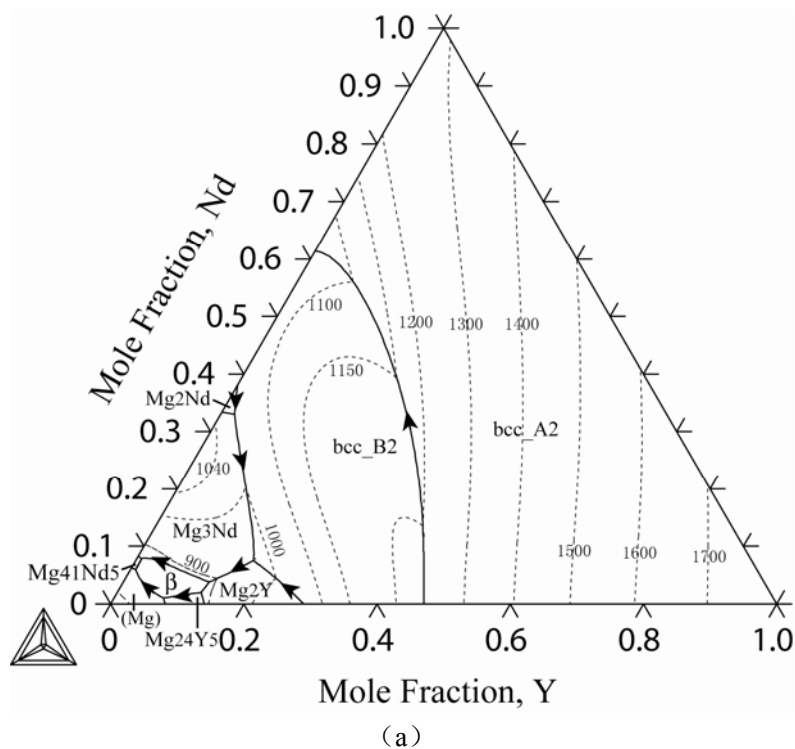


图 2-17 计算的 Mg-Nd-Y 三元系的液相面投影图, (a) 整个成分范围内的液相面投影图; (b) 富镁角的放大部分

Fig. 2-17 Calculated liquidus projection of Mg-Nd-Y system with isotherms (dotted lines), (a) the liquidus projection in a complete composition; (b) the enlarged liquidus projection in the Mg-rich side

表 2-6 Mg-Nd-Y 三元系中与液相有关的零变量反应的温度与成分

Table 2-6 Calculated temperatures and compositions of the liquid at the invariant equilibria in the Mg-Nd-Y ternary system

Reaction	Type	T(K)	liquid		
			X(Mg)	X(Nd)	X(Y)
$\text{Liq} + \text{Mg}_2\text{Nd} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Nd} + \text{bcc_B2}$	U ₁	1011	0.646	0.330	0.021
$\text{Liq} + \text{bcc_B2} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Nd} + \text{Mg}_2\text{Y}$	U ₂	942	0.748	0.075	0.177
$\text{Liq} + \text{Mg}_3\text{Nd} + \text{Mg}_2\text{Y} \rightarrow \beta$	P ₁	883	0.833	0.038	0.129
$\text{Liq} + \text{Mg}_2\text{Y} \rightarrow \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \beta$	U ₃	871	0.854	0.020	0.126
$\text{Liq} + \text{Mg}_3\text{Nd} \rightarrow \text{Mg}_{41}\text{Nd}_5 + \beta$	U ₅	830	0.914	0.078	0.007
$\text{Liq} \rightarrow \text{Mg}_{41}\text{Nd}_5 + (\text{Mg}) + \beta$	E ₁	819	0.932	0.060	0.008
$\text{Liq} + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 \rightarrow (\text{Mg}) + \beta$	U ₄	836	0.915	0.010	0.075

2.6 小结

本章测定了 Mg-Nd-Y 三元系 753 K 富镁侧的相关系, 验证了三元相 β 的存在, 检测到三个三相区: $(\text{Mg}) + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \beta$ 、 $(\text{Mg}) + \text{Mg}_{41}\text{Nd}_5 + \beta$ 、 $\beta + \text{Mg}_2\text{Y} + \text{Mg}_3\text{Nd}$, 五个两相区: $(\text{Mg}) + \beta$ 、 $(\text{Mg}) + \text{Mg}_{41}\text{Nd}_5$ 、 $\text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \beta$ 、 $\text{Mg}_{41}\text{Nd}_5 + \beta$ 、 $\beta + \text{Mg}_3\text{Nd}$ 。并通过 CALPHAD 技术重新评估并优化了 Mg-Nd 二元系、修正了 Mg-Y 二元系中 bcc_B2 相的参数。根据所测的等温截面, 优化计算了 Mg-Nd-Y 三元系。所有计算结果与实验结果都吻合较好。为了得到更精确的参数描述该三元体系的相关系, 需要进一步的实验研究。

第三章 Mg-Ce-Y 三元系的热力学优化与计算

3.1 引言

稀土元素在工业上常以混合稀土的形式加入镁合金, 铈(Ce)是混合稀土重要的组成元素之一, 像其它稀土元素一样, 铈也是提高镁合金的抗蠕变性能和高温力学性能的有益的元素之一。因此, 研究有关含 Ce 的镁合金相图对于该类合金的设计与研发具有重要意义。

从上世纪八十年代初开始, 就有关于实验测定 Mg-Ce-Y 三元体系相图的报道[83, 84], 但到目前为止, 该体系系统的热力学优化与计算工作尚未完成。边际二元系 Mg-Y 的热力学优化与计算工作已经完成(详见上章), 对 Ce-Y 二元系, 迄今为止还没有热力学优化与计算的报道。对 Mg-Ce 二元系, 虽然欧洲轻金属热化学数据库—COST507[85]包含了该体系的热力学描述, 但是, 对 bcc_B2 (CeMg) 相只是简单的处理成计量比相, 没有考虑 bcc_B2 相与 bcc_A2 相之间的有序无序转变。本章将对 Ce-Y 二元系进行优化与计算, 改用双亚点阵模型来处理 Mg-Ce 二元系中 bcc_B2。为了处理 bcc_B2 相与 bcc_A2 相的有序无序转变, 两相的吉布斯自由能采用同一个表达式描述, 然后根据文献报道的 Mg-Ce-Y 三元系的实验数据, 优化计算 Mg-Ce-Y 三元系。

3.2 实验数据的评估

3.2.1 Ce-Y 二元系

Ce-Y 相图较早的版本(图 3-1)来自 Gschneidner 和 Calderwood[86]的工作, 因为缺少实验数据, 这个相图主要是用虚线勾画的。图中包括液相、bcc_A2、hcp_A3、fcc_A1、dhcp 和 δ 五个溶体相。其中 bcc_A2 在 973K 发生共析反应生成 fcc_A1 和 dhcp。根据前人的研究结果, Gschneidner 和 Calderwood[86]认为, δ 相经二级有序转变生成。然而, 从图 3-1 看, 在高于 δ 相稳定存在的温度之上, 晶体结构不同的两相 dhcp 和 hcp 形成连续固溶体, 显然, 这是不合理的。

最近, Flandorfer 等人[74] 利用 DTA 和 X 射线点阵常数测定了 Ce-Y 二元系, 他们发现, Y 原子百分含量为 50% 的合金在 773 K 退火 3000 小时后, δ 相消失, 而且, 通过测定不同成分合金的晶格参数, 也证明了存在 dhcp 和 hcp 两相区, 这说明 δ 相是亚稳的。因此, Flandorfer 等人[74] 提出了一个新的结构相图, 图

中不再包含亚稳的 δ 相。他们还测定了该体系存在两个零变量反应，一个是 bcc_A2 相在 973 K, 10 at.% Y 含量处，发生共析反应： $\text{bcc_A2} \rightarrow \text{fcc_A1} + \text{dhcp}$ ；另一个是在 1053 K 发生包析反应： $\text{bcc_A2} + \text{hcp_A3} \rightarrow \text{dhcp}$ 。

但是，Flandorfer 等人[74]所测的实验的 DTA 数据误差较大，DTA 加热和冷却数据重现性差。考虑到冷却过程易出现过冷现象，我们认为加热数据比冷却数据更可靠。因此，优化参数时，将给加热数据较大的权重。

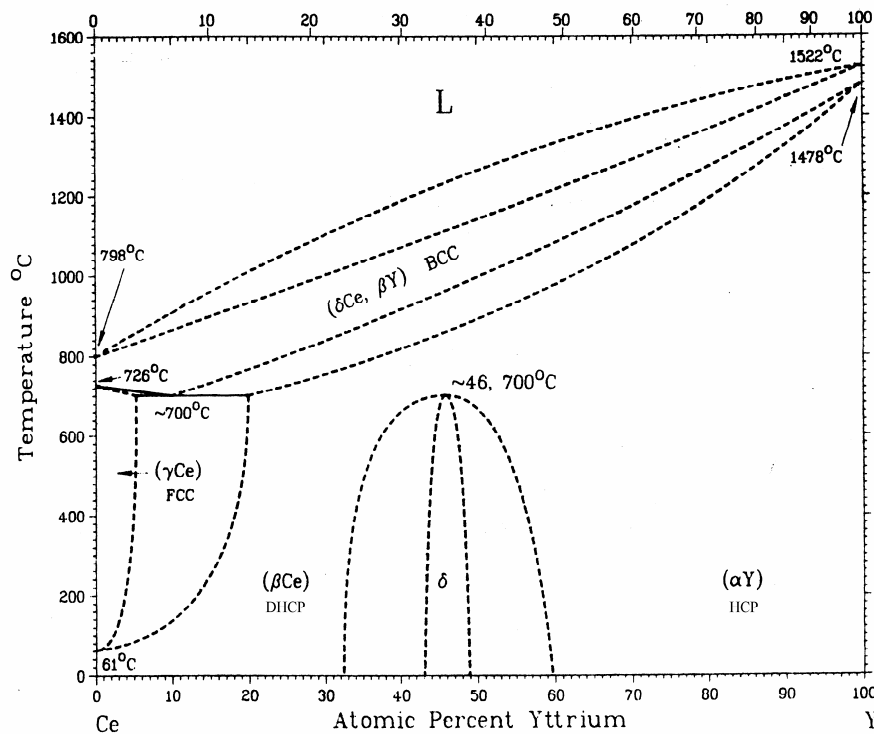


图 3-1 Gschneidner 和 Calderwood 评估的 Ce-Y 相图 [86]

Fig. 3-1 Assessed phase diagram of Ce-Y system [86]

3.2.2 Mg-Ce 二元系

Nayeb-Hashemi 和 Clack [87]根据前人的实验结果，评估了 Mg-Ce 二元系相图，认为与 bcc_B2 相有关的零变量反应有四个：（1） $\text{liquid} + \text{CeMg}_2 \rightarrow \text{bcc_B2}$ (984K)；（2） $\text{liquid} \rightarrow \text{bcc_B2} + \text{bcc_A2}$ (961 K)；（3） $\text{CeMg}_2 \rightarrow \text{CeMg}_3 + \text{bcc_B2}$ (888 K)；（4） $\text{bcc_A2} \rightarrow \text{bcc_B2} + (\gamma\text{Ce})$ (778 K)。本文在调整 bcc_B2 相的模型参数时，采用了这一评估结果。有关 bcc_B2 相固溶度范围的报道较少，文献 [74]报道在 500°C 为 49-50 at.% Mg, 49%是基于电子探针的分析结果，相对准确，50%是基于 X 射线分析结果，准确度相对较低。

3.2.3 Mg-Ce-Y 三元系

Drits、Padezhnova 等人[83, 84]借助于热分析方法 (DTA), 初次测定了 Mg-Ce-Y 三元系相图。他们的工作主要集中在富镁角, 测定了富镁角三个垂直截面: $Y_{0.06}Mg_{0.94} - Ce_{0.038}Y_{0.071}Mg_{0.891}$ 、 $Ce_{0.03}Mg_{0.97} - Ce_{0.034}Y_{0.075}Mg_{0.891}$ 和 $Y_{0.105}Mg_{0.895} - Ce_{0.049}Mg_{0.951}$, 并且检测到富镁角的液相面存在三元共晶反应: $liquid \rightarrow (Mg) + Mg_{24}Y_5 + CeMg_{12}$ (816 K)。

最近, Flandorfer 等人[74]通过 X 射线、扫描电子显微镜和电子探针成分分析, 测定了该三元系 500℃ 的等温截面 (图 3-2)。在该等温截面的富镁侧 (镁原

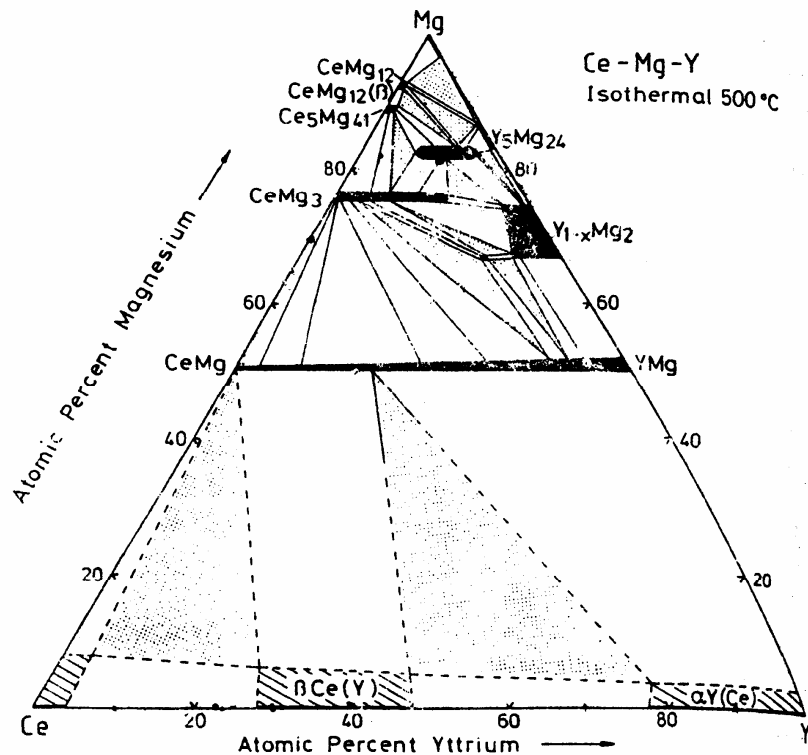


图 3-2 Flandorfer 等人[74]测定的 Mg-Ce-Y 三元系 500℃ 的等温截面

Fig. 3-2 Isothermal section of the system Mg-Ce-Y at 500°C [74]

子百分含量 $\geq 50\%$), 相成份是通过电子探针精确测定的; 但在镁含量小于 50% 的相区, 由于合金形成非常细小的粒子, 无法用电子探针检测成分, 只能通过光学显微分析和 X 射线确定相关关系, 不能获得精确的相界, 因此这一侧相界是用虚线表示的。他们的研究结果显示, 该温度下组元 Y 在二元化合物 $CeMg_3$ 中有

较大的溶解度，二元相 CeMg 和 MgY，结构类型同为 CsCl，在三元系中形成连续固溶体。此外，还发现两个三元化合物： $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{5-y}$ ($0.39 \leq x \leq 0.84$; $0 \leq y \leq 0.60$)，结构类型为 Mg_5Gd ，和 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_2$ ($x \approx 0.67$)，结构类型为 MgCu_2 。DTA 分析表明，化合物 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{5-y}$ 在 $x=0.6$, $y=0.3$ 时，表现出非同成分熔化行为，分解温度 $\text{mp} \leq 597^\circ\text{C}$ ；化合物 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_2$ 在 $x \approx 0.67$ 时，也表现为非同成分熔化，分解温度 $\text{mp} \leq 760^\circ\text{C}$ 。金相分析表明，富镁侧的液相面存在三元共晶反应，DTA 检测到该反应温度为 815 K，这与 Drits、Padezhnova 等人[83, 84]的研究结果是一致的。

3.3 热力学模型

Mg-Ce-Y 三元系中，溶体相采用替换溶液模型描述。采用同一个吉布斯自由能表达式来处理该体系中 bcc_B2 和 bcc_A2 相这一有序无序转变现象，其中，bcc_B2 相采用双亚点阵模型 $(\text{Mg,Ce,Y})_{0.5}:\text{Mg,Ce,Y}_{0.5}$ 。Ce 在二元化合物 Mg_2Y 中有较大的溶解度，采用亚点阵模型 $(\text{Mg,Y,Ce})_{0.66667}:(\text{Ce,Y,Mg})_{0.33333}$ 来描述该相。二元化合物 CeMg_3 和三元化合物 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{5-y}$ 都有较大的溶解度范围，但元素 Mg 在这两个化合物中的原子百分含量基本不变，这说明 Ce 和 Y 是相互取代的关系，本文将这两个化合物采用模型 $\text{Mg}_p:(\text{Ce,Y})_q$ 处理。三元化合物 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_2$ 在实验报道的温度下，没有溶解度，本文将处理为化学计量比相。二元化合物相 CeMg_{12} 、 $\text{Ce}_5\text{Mg}_{41}$ 、 CeMg_2 、 Mg_{24}Y_5 在实验报道的温度下，基本没有第三组元的溶解，本文直接采用文献[60, 85]报道的相互作用参数。

3.3.1 溶体相

Mg-Ce-Y 三元系的溶体相有液相、hcp_A3(Mg)相、dhcp 相、fcc_A1(γCe)相，均采用替换溶液模型，吉布斯自由能用下式表示：

$$\begin{aligned}
 G_m^\Phi = & \sum_{i=\text{Mg,Ce,Y}} x_i {}^0G_i^\Phi + RT \sum_{i=\text{Mg,Ce,Y}} x_i \ln(x_i) \\
 & + x_{\text{Mg}}x_{\text{Ce}} \sum_{v=0,1,\dots} {}^vL^\Phi (x_{\text{Mg}} - x_{\text{Ce}})^v + x_{\text{Mg}}x_{\text{Y}} \sum_{v=0,1,\dots} {}^vL^\Phi (x_{\text{Mg}} - x_{\text{Y}})^v + x_{\text{Ce}}x_{\text{Y}} \sum_{v=0,1,\dots} {}^vL^\Phi (x_{\text{Ce}} - x_{\text{Y}})^v \\
 & + x_{\text{Mg}}x_{\text{Ce}}x_{\text{Y}} (x_{\text{Mg}} {}^0L_{\text{MgCeY}}^\Phi + x_{\text{Ce}} {}^1L_{\text{MgCeY}}^\Phi + x_{\text{Y}} {}^2L_{\text{MgCeY}}^\Phi)
 \end{aligned}$$

公式 (3-1)

式中, ${}^0G_i^\Phi$ 是纯元素 Φ 相的摩尔吉布斯自由能, 纯镁各相的吉布斯自由能和纯铈的液相、fcc_A1 相的吉布斯自由能引用 Dinsdale[77]的数据, 纯钇的液相、hcp_A3 相的吉布斯自由能采用文献[60]中的数据。 ${}^0G_{Ce}^{dhcp}$, ${}^0G_{Ce}^{hcp}$ 和 ${}^0G_Y^{fcc}$ 文献[60, 77]中没有报道, 本文 ${}^0G_{Ce}^{dhcp}$ 采用 COST507 数据库[85]中的数据, ${}^0G_{Ce}^{hcp}$ 和 ${}^0G_Y^{fcc}$ 采用文献[88] 报道的第一原理计算的结果。表达形式如下:

$${}^0G_{Ce}^{dhcp} = {}^0G_{Ce}^{fcc} - 190 + 0.56886 * T \quad (J \cdot mol^{-1}) \quad \text{公式 (3-2)}$$

$${}^0G_{Ce}^{hcp} = {}^0G_{Ce}^{fcc} + 8500 \quad (J \cdot mol^{-1}) \quad \text{公式 (3-3)}$$

$${}^0G_Y^{fcc} = {}^0G_Y^{hcp} + 6000 \quad (J \cdot mol^{-1}) \quad \text{公式 (3-4)}$$

${}^0G_Y^{dhcp}$ 文献中没有报道, 本文对该值进行了优化。 ${}^vL^\Phi$ 是相互作用系数, 与温度成线性关系:

$${}^vL^\Phi = A_v^\Phi + B_v^\Phi T \quad \text{公式 (3-5)}$$

式中 A_v^Φ 和 B_v^Φ 是待优化的参数。

3.3.2 有序—无序转变的 bcc_B2 和 bcc_A2 相

无序的 bcc_A2 相和有序的 bcc_B2 相的吉布斯自由能采用同一个表达式来描述:

$$G_m = G_m^{dis}(x_i) + G_m^{ord}(y_i^I, y_i^{II}) - G_m^{ord}(x_i, x_i) \quad \text{公式 (3-6)}$$

式中 x_i 代表组元 i 的摩尔分数, y_i^I 和 y_i^{II} 是点阵分数(site fraction), 即组元 i 分别是在第一个和第二个亚点阵的摩尔分数。式中第一项 $G_m^{dis}(x_i)$, 代表无序相 bcc_A2 的吉布斯自由能, 吉布斯自由能表达形式与公式 (3-1) 相同。第二项和第三项的差 $G_m^{ord}(y_i^I, y_i^{II}) - G_m^{ord}(x_i, x_i)$ 代表有序相 bcc_B2 的吉布斯自由能, 第二项和第三项式吉布斯自由能, 都用下式描述:

$$\begin{aligned}
G_m^{ord}(y_i^I, y_i^{II}) = & \sum_i \sum_j y_i^I y_j^{II} G_{i,j} \\
& + 0.5RT \sum_i (y_i^I \ln y_i^I + y_i^{II} \ln y_i^{II}) \\
& + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_i^I y_j^I y_k^{II} \sum_{v=0,1,\dots} {}^v L_{i,j,k} (y_i^I - y_j^I)^v \\
& + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_k^I y_i^{II} y_j^{II} \sum_{v=0,1,\dots} {}^v L_{k,i,j} (y_i^{II} - y_j^{II})^v
\end{aligned} \tag{3-7}$$

考虑到晶体学对称因素，对式中参数作了以下假设：

$$G_{j:i} = G_{i:j} \tag{3-8a}$$

$${}^v L_{k:i,j} = {}^v L_{i,j:k} \tag{3-8b}$$

当 $y_i^I = y_i^{II} = x_i$ 时， $G_m^{ord}(y_i^I, y_i^{II})$ 与 $G_m^{ord}(x_i, x_i)$ 相互抵消，此时，公式(3-6)就对应于无序相的吉布斯自由能。

3.3.3 Mg₂Y 相

从实验数据看，原子 Ce 在 Mg₂Y 中有较大的溶解度。文献[60]优化 Mg-Y 二元系时，Mg₂Y 相采用亚点阵模型：(Mg,Y)_{0.66667}:(Y,Mg)_{0.33333}，本文在优化 Mg-Ce-Y 三元系时，在两个亚点阵中，都考虑了 Ce 的溶解，即：(Mg,Y,Ce)_{0.66667}:(Ce,Y,Mg)_{0.33333}，该相吉布斯自由能表示为：

$$\begin{aligned}
G_m = & \sum_i \sum_j y_i^I y_j^{II} G_{i,j} \\
& + 0.66667RT \sum_i y_i^I \ln y_i^I + 0.33333RT \sum_i y_i^{II} \ln y_i^{II} \\
& + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_i^I y_j^I y_k^{II} \sum_{v=0,1,\dots} {}^v L_{i,j,k} (y_i^I - y_j^I)^v \\
& + \sum_i \sum_{j>i} \sum_k y_k^I y_i^{II} y_j^{II} \sum_{v=0,1,\dots} {}^v L_{k,i,j} (y_i^{II} - y_j^{II})^v
\end{aligned} \tag{3-9}$$

式中 y_i^I 和 y_i^{II} 分别是组元 i 在第一个亚点阵和第二个亚点阵中点阵分数， $G_{i,j}$ 是化合物 $i_{0.66667} j_{0.33333}$ 的吉布斯自由能。字母 i, j, k 代表 Mg、Ce、Y。 $L_{i,j,k}$

是相互作用参数，其中的冒号用来分隔不同亚点阵中的元素，逗号分隔同一亚点阵中相互作用的元素。

公式 (3-9) 中，共有 9 个理想的和假想的化合物，18 个相互作用参数。参数 $G_{Mg:Y}$ 和 $G_{Y:Mg}$ 描述 Mg-Y 二元系中的 Mg_2Y 相，本文采用 Fabrichnaya 等人 [60] 的评估结果。 $G_{Mg:Ce}$ 代表结构类型为 hP12-MgZn₂ 的亚稳化合物 Mg_2Ce 的吉布斯自由能，该参数与 Mg_2Y 相在 Mg_2Y - Mg_2Ce 方向的溶解度有关，本文根据实验数据对该参数进行了优化。 $G_{Ce:Mg}$ 代表假想化合物 Ce_2Mg 的吉布斯自由能，采用下述假设：

$$G_{Ce:Mg} = G_{Mg:Mg} + G_{Ce:Ce} - G_{Mg:Ce} \quad \text{公式 (3-10)}$$

$G_{Ce:Y}$ 和 $G_{Y:Ce}$ 代表假想化合物 Ce_2Y 和 Y_2Ce 的吉布斯自由能，本文假设其值等于 5000。

对相互作用参数，作了以下假设：

$$L_{i,j:i} = L_{i,j:j} = L_{i,j:k} \quad \text{公式 (3-11a)}$$

$$L_{i:i,j} = L_{j:i,j} = L_{k:i,j} \quad \text{公式 (3-11b)}$$

相互作用参数 $L_{Mg:Mg,Y}$ 、 $L_{Y:Mg,Y}$ 、 $L_{Mg,Y:Mg}$ 和 $L_{Mg,Y:Y}$ 采用了 Fabrichnaya 等 [60] 的优化结果，参数 $L_{Mg,Ce:Ce}$ 和 $L_{Mg:Mg,Ce}$ 与 Mg_2Y 相在垂直于 Mg_2Y - Mg_2Ce 方向的溶解度有关，本文根据报道实验数据对这两个参数进行了优化。其它的相互作用参数重要性相对低，本文没有考虑它们的作用。

3.3.4 $CeMg_3$ 和 $Ce_{1-x}Y_xMg_{5-y}$ 相

二元化合物 $CeMg_3$ 和三元化合物 $Ce_{1-x}Y_xMg_{5-y}$ 存在溶解度范围，镁的原子百分含量基本不变，这说明铈原子和钇原子相互取代，因此，本文采用模型 $Mg_p:(Ce,Y)_q$ 来描述这两个相，其摩尔吉布斯自由能表示为：

$$\begin{aligned} G^\Phi = & y_{Ce} G_{Mg:Ce} + y_Y G_{Mg:Y} \\ & + \frac{q}{p+q} RT (y_{Ce} \ln y_{Ce} + y_Y \ln y_Y) \\ & + y_{Ce} y_Y \left(\sum_{j=0,1,\dots}^j L_{Mg:Ce,Y}^\Phi (y_{Ce} - y_Y)^j \right) \end{aligned} \quad \text{公式 (3-12)}$$

式中, y_{Ce} 和 y_Y 分别是 Ce 和 Y 在第二个亚点阵中的点阵分数, $G_{Mg:Ce}$ 和 $G_{Mg:Y}$ 分别是化合物 Mg_pCe_q 和 Mg_pY_q 吉布斯自由能, ${}^jL_{Mg:Ce,Y}^\Phi$ 为待优化的参数, 代表第二个亚点阵中 Ce 原子和 Y 原子的相互作用。文中, $p+q$ 设为 1。

3.3.5 化学计量比相

从 Mg-Ce-Y 三元系 500℃ 等温截面看, 三元化合物 $Ce_{1-x}Y_xMg_2$ 基本没有溶解度范围, 由于没有其它温度下的实验数据, 本文将其简单处理为化学计量比相, 模型为: $(Ce)_{0.11}:(Y)_{0.22333}:(Mg)_{0.66667}$, 相应的吉布斯自由能表达式为:

$$G = a {}^0G_{Ce}^{fcc} + b {}^0G_Y^{hcp} + c {}^0G_{Mg}^{hcp} + D + ET \quad \text{公式 (3-13)}$$

式中, a 、 b 、 c 分别为 Ce、Y、Mg 三种原子在化合物中的摩尔分数, D 和 E 为待优化的参数。

3.4 计算结果与讨论

参数的优化是在 Thermo-Calc 软件中的 PARROT 模块[82]中进行的, 该程序允许同时考虑多种热力学数据和相图数据, 根据实验误差给予实验数据不同的权重值来进行优化, 优化过程中, 通过试错法, 可对权重做适当调整, 直到计算值能够重现大部分实验数据为止。优化所得的 Mg-Ce-Y 三元系的相互作用参数见表 3-1。

表 3-1 Mg-Ce-Y 三元系的热力学参数
Table 3-1 Thermodynamic parameters for the Mg-Ce-Y system

Parameter	Reference
liquid, sublattice model: (Ce, Mg, Y)	
${}^0L_{Ce,Mg} = -39381.19 + 16.34052 \cdot T$	[85]
${}^1L_{Ce,Mg} = +25338.56 - 11.86885 \cdot T$	[85]
${}^2L_{Ce,Mg} = -15106.9$	[85]
${}^0L_{Ce,Y} = -6045.16 + 13.8000 \cdot T$	this work

${}^0L_{MgY} = -41165.302 + 17.564479 \cdot T$	[60]
${}^1L_{MgY} = -15726.994 + 4.7053255 \cdot T$	[60]
${}^0L_{Ce,MgY} = 40000.00$	this work
${}^1L_{Ce,MgY} = -45000.00$	this work
bcc_A2, sublattice model: (Ce, Mg, Y): (Va) ₃	
${}^0L_{Ce,Mg} = -27000 + 3.3 \cdot T$	[85]
${}^1L_{Ce,Mg} = +25338.56 - 11.86885 \cdot T$	[85]
${}^2L_{Ce,Mg} = -15106.9$	[85]
${}^0L_{Ce,Y} = -312.526 + 9.57364 \cdot T$	this work
${}^0L_{MgY} = -47104.461 + 22.301481 \cdot T$	[60]
${}^1L_{MgY} = -4967.1494$	[60]
${}^0L_{Ce,Mg,Y} = +25000.00$	this work
bcc_B2, sublattice model: (Mg,Ce,Y) _{0.5} :(Mg,Ce,Y) _{0.5} :(Va) ₃	
$G_{MgY} = G_{Y:Mg} = -10236.52 + 3.32225 \cdot T$	this work
$G_{Mg:Ce} = G_{Ce:Mg} = -42331.64 + 24.52511 \cdot T$	this work
${}^0L_{Ce:Mg,Ce} = {}^0L_{Mg,Ce:CE} = +1929.04$	this work
${}^0L_{Mg:Mg,Ce} = {}^0L_{Mg,Ce:Mg} = +6966.53 - 24.77710 \cdot T$	this work
${}^0L_{Y:Mg,Y} = {}^0L_{Mg,Y:Y} = +49935.26$	this work
${}^0L_{Mg:Mg,Y} = {}^0L_{Mg,Y:Mg} = -34012.93$	this work
${}^1L_{Y:Mg,Y} = {}^1L_{Mg,Y:Y} = -4051.54$	this work
${}^1L_{Mg:Mg,Y} = {}^1L_{Mg,Y:Mg} = -19857.34$	this work
${}^0L_{Ce,Y:Mg} = {}^0L_{Mg,Ce,Y} = -6000.00$	this work
${}^0L_{Mg,Ce:Y} = {}^0L_{Y:Mg,Ce} = +40000.00$	this work
${}^0L_{Mg,Y:Ce} = {}^0L_{Ce:Mg,Y} = +25000.00$	this work
fcc_A1 or (γCe), sublattice model: (Ce, Mg, Y)	
${}^0L_{Ce,Mg} = -15000.00 + 0.5 \cdot T$	[85]

${}^0L_{CeY} = -4088.82 + 12.51160 \cdot T$	this work
${}^1L_{CeY} = -3711.93 + 0.78272 \cdot T$	this work
hcp_A3 or (Mg) or (α Y), sublattice model: (Ce, Mg, Y)	
${}^0L_{CeMg} = -94337.51 + 79.95155 \cdot T$	[85]
${}^0L_{CeY} = -14708.00 + 13.18900 \cdot T$	this work
${}^0L_{MgY} = -26612.849 + 13.946079 \cdot T$	[60]
${}^1L_{MgY} = -2836.2085$	[60]
${}^2L_{CeMgY} = +45000.00$	this work
dhcp or (β Ce), sublattice model: (Ce, Y)	
${}^0G_Y^{dhcp} = {}^0G_Y^{hcp} = +11462.5$	this work
${}^0L_{CeY} = -29540.90 + 18.57840 \cdot T$	this work
${}^1L_{CeY} = +14482.90$	this work
Ce ₂ Mg ₁₇ , sublattice model: (Ce) _{0.10526} :(Mg) _{0.89474}	
$G_{Ce:Mg} - 0.10526 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.89474 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -11430 + 5.5 \cdot T$	[85]
Ce ₅ Mg ₄₁ , sublattice model: (Ce) _{0.10870} :(Mg) _{0.89130}	
$G_{Ce:Mg} - 0.10870 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.89130 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -12500 + 6.5 \cdot T$	[85]
CeMg ₁₂ , sublattice model: (Ce) _{0.07692} :(Mg) _{0.92308}	
$G_{Ce:Mg} - 0.07692 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.92308 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -10760 + 6.5 \cdot T$	[85]
CeMg ₂ , sublattice model: (Ce) _{0.33333} :(Mg) _{0.66667}	
$G_{Ce:Mg} - 0.33333 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.66667 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -17581.53 + 5.0543 \cdot T$	[85]
CeMg ₃ , sublattice model: (Ce,Y) _{0.25} :(Mg) _{0.75}	
$G_{Ce:Mg} - 0.25 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.75 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -19200 + 6.625 \cdot T$	[85]
$G_{Y:Mg} - 0.25 {}^0G_Y^{hcp} - 0.75 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -8879.31536 + 1.12773989 \cdot T$	this work
Mg ₂₄ Y ₅ , sublattice model: (Mg) ₂₄ :(Mg,Y) ₄ :(Y) ₁	

$G_{Mg:Mg:Y} - {}^0G_Y^{hcp} - 28 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -10710.115$	[60]
$G_{Mg:Y:Y} - 5 {}^0G_Y^{hcp} - 24 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -227282.28 + 36.52985 \cdot T$	[60]
Mg ₂ Y, sublattice model: (Mg,Y,Ce) _{0.66667} :(Ce,Y,Mg) _{0.33333}	
$G_{Mg:Mg} - {}^0G_{Mg}^{hcp} = +5000$	[60]
$G_{Y:Y} - {}^0G_Y^{hcp} = +5000$	[60]
$G_{Ce:Ce} - {}^0G_{Ce}^{fcc} = +5000$	this work
$G_{Mg:Y} - 0.33333 {}^0G_Y^{hcp} - 0.66667 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -12600 + 2.2 \cdot T$	[60]
$G_{Y:Mg} - 0.66667 {}^0G_Y^{hcp} - 0.33333 {}^0G_{Mg}^{hcp} = +22600 - 2.2 \cdot T$	[60]
$G_{Mg:Ce} - 0.33333 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.66667 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -18900 + 8 \cdot T$	this work
$G_{Ce:Mg} - 0.66667 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.33333 {}^0G_{Mg}^{hcp} = +28900 - 8 \cdot T$	this work
$G_{Y:Ce} - 0.66667 {}^0G_Y^{hcp} - 0.33333 {}^0G_{Ce}^{fcc} = +5000$	this work
$G_{Ce:Y} - 0.66667 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.33333 {}^0G_Y^{hcp} = +5000$	this work
${}^0L_{Mg:Y:Mg} = {}^0L_{Mg:Y:Y} = {}^0L_{Mg:Y:Ce} = +7000$	[60]
${}^0L_{Mg:Mg:Y} = {}^0L_{Y:Mg:Y} = {}^0L_{Ce:Mg:Y} = -7000 + 2.5 \cdot T$	[60]
${}^0L_{Mg,Ce:Mg} = {}^0L_{Mg,Ce:Y} = {}^0L_{Mg,Ce:Ce} = -5000$	this work
${}^0L_{CeCe:Mg} = {}^0L_{Y:Ce:Mg} = {}^0L_{MgCe:Mg} = -14348.4857$	this work
Ce _{1-x} Y _x Mg ₅ , sublattice model: (Mg) _{0.83333} :(Ce,Y) _{0.16667}	
$G_{Mg:Ce} - 0.16667 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.83333 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -14846.3799 + 11.0711111 \cdot T$	this work
$G_{Mg:Y} - 0.16667 {}^0G_Y^{hcp} - 0.83333 {}^0G_{Mg}^{hcp} = -9095.04123 + 7.55177815 \cdot T$	this work
${}^0L_{Mg:Ce:Y} = -15491.6924 + 0.501045419 \cdot T$	this work
Ce _{1-x} Y _x Mg ₂ , sublattice model: (Ce) _{0.11} :(Y) _{0.22333} :(Mg) _{0.66667}	
$G_{Ce:Y:Mg} - 0.11 {}^0G_{Ce}^{fcc} - 0.66667 {}^0G_{Mg}^{hcp} - 0.22333 {}^0G_Y^{hcp} = -13500$	this work

3.4.1 Ce-Y 二元系

计算的 Ce-Y 相图与实验数据的比较如图 3-3 所示, 零变量反应与实验数据的比较如表 3-2。通过比较, 可以看出计算值与实验数据是基本一致的。唯一明

显的不同是 bcc_A2 相共析转变点的成分。Flandorfer 等人[74]根据在 Y 原子百分含量为 10%时, DTA 加热所测的相转变温度(978K)与冷却所测的相转变温度基本相同(见图 3-3), 判断这个转变对应于 bcc_A2 相的共析分解。但是, 本文的计算结果显示, bcc_A2 和 fcc_A1 两相区很窄, DTA 加热和冷却所测的相转变点基本落在该两相区的边界上, 这也很好的解释了实验数据。本文计算的 bcc_A2 相的共析分解点为 967 K, 16.1 at.% Y。据此推测, Flandorfer 等人[74]所确定的 bcc_A2 相的共析分解温度有 11 K 的误差。此外, 计算的温度为 773 K 时的相界与实验点也存在一定的偏差。这是因为 hcp_A3 相的 Ce 和 fcc_A1 相的 Y 的晶格稳定性是第一原理的计算结果(0 K), 没有考虑与温度的关系, 而 dhcp 相的 Y 的晶格稳定性是本文的优化结果, 这些值与真实值可能会存在一定的偏差, 显然, 要得到更准确的热力学相互作用参数来拟合该温度下的实验数据, 需要更精确的晶格稳定性数据。

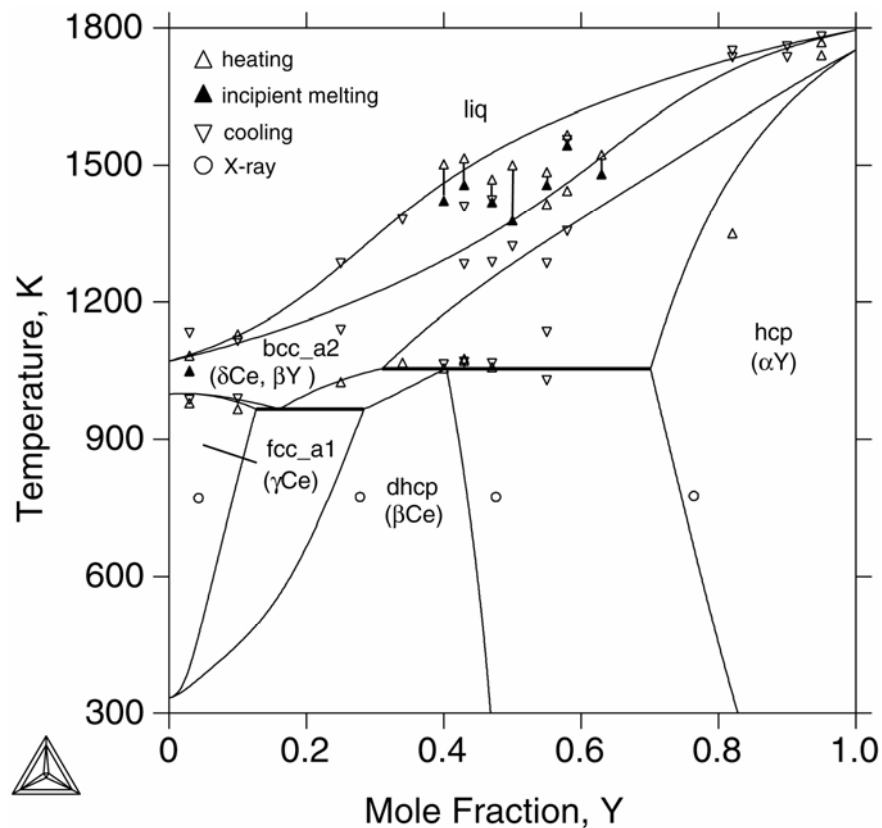


图 3-3 计算的 Ce-Y 相图和实验数据 [74] 的比较

Fig. 3-3 Calculated Ce-Y Phase diagram in comparison with experimental data [74]

表 3-2 Ce-Y 二元系的零变量反应

Table 3-2 Invariant reactions in the Ce-Y system

Reaction	Present work				Experimental data [74]		
	T(K)	X(Y)			T(K)	X(Y)	
bcc_a2 + hcp $\rightarrow$ dhcp	1055	0.310	0.404	0.701	1053	—	—
bcc_a2 $\rightarrow$ fcc_a1 + dhcp	967	0.127	0.161	0.283	978	—	0.1
					973	—	—

3.4.2 Mg-Ce 二元系

计算的 Mg-Ce 二元系相图如图 3-4 所示, 图中实线为经过本工作调整 bcc_B2 相参数后的计算结果, 虚线是根据 COST507 数据库[85]计算的结果。本文工作

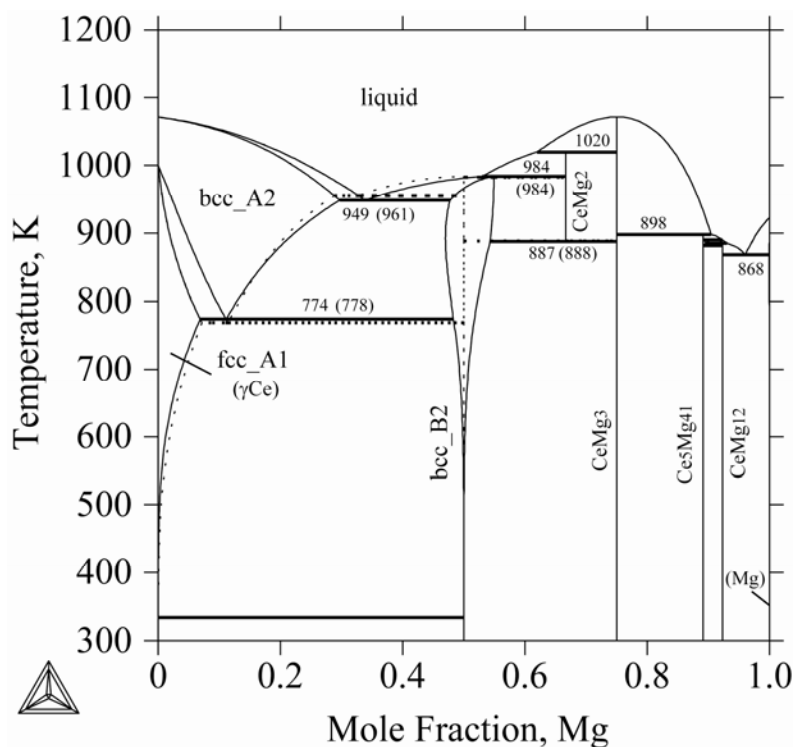


图 3-4 计算的 Mg-Ce 相图, 实线是本文的修正结果, 虚线是 COST507 数据库的结果, 括号中的数值为 Nayeb-Hashemi 和 Clack[87] 的评估结果

Fig. 3-4 Calculated Mg-Ce phase diagram. Solid lines: present revision. Dotted lines: the results of COST507. The data in the parentheses are the assessed values by Nayeb-Hashemi and Clack[87]

考虑了 bcc_B2 相的固溶度和 bcc_B2 与 bcc_A2 的有序无序转变, 计算的零变量反应温度较好的吻合了实验值 (图中括号中的数值), 计算所得的 bcc_B2 相在 773 K 的溶解度范围为 48.3%-51.7%, 与实验数据 49%-50% 比较, 在实验误差范围之内。此外, 计算结果显示, 在 984 K, 液相和 CeMg_2 相发生包晶反应生成 bcc_B2 相, 这与实验报道也是一致的。而在 COST507 数据库中, bcc_B2 相被处理为化学计量比相, 在 983K, 液相发生共晶反应生成 CeMg_2 和 bcc_B2。

3.4.3 Mg-Ce-Y 三元系

图 3-5 为计算的 Mg-Ce-Y 三元系 773 K 的等温截面, 图中符号代表实验报道的合金的名义成分, 其中实心黑圆圈表示该成分的合金处于单相区, 圆圈代表该合金处于两相区, 三角形代表合金处于三相区, 计算结果与大部分实验点吻合。通过与实验的等温截面 (图 3-2) 比较, 可以看出计算的相关系与实验结果完全吻合。为了拟合相关系, 计算的三元化合物 $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{5-y}$ 溶解度范围比实测值偏小。此外, 在富含稀土的一侧, 因实验的相界并未准确测定, 因此, 优化的时候主要考虑了拟合相关系, 计算的相界与实验作者的估计存在一定偏差。

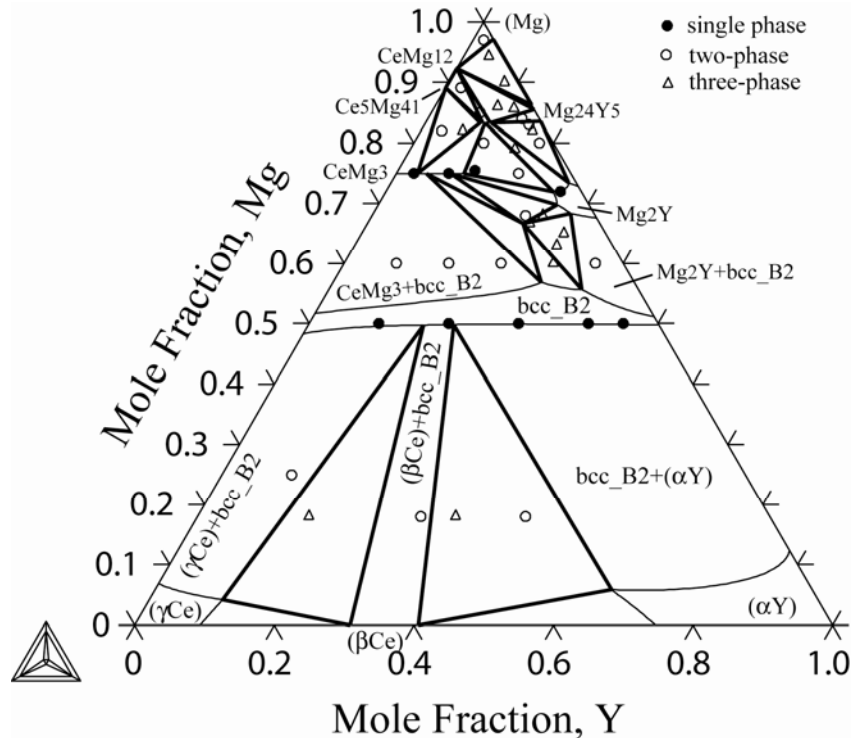


图 3-5 计算的 773 K 的 Ce-Mg-Y 三元系的等温截面与实验数据 [74] 的比较

Fig. 3-5 Calculated isothermal section of Ce-Mg-Y system compared with experimental data at 773 K [74]

图 3-6、图 3-7 和图 3-8 分别为计算的垂直截面 $Y_{0.06}Mg_{0.94}-Ce_{0.038}Y_{0.071}Mg_{0.891}$ 、 $Ce_{0.03}Mg_{0.97}-Ce_{0.034}Y_{0.075}Mg_{0.891}$ 和 $Y_{0.105}Mg_{0.895}-Ce_{0.049}Mg_{0.951}$ 与实验数据的比较。从图中可以看出, 计算结果与实验数据是基本一致的。图 3-6 的 $Y_{0.06}Mg_{0.94}$ 侧和图 3-7 的 $Ce_{0.03}Mg_{0.97}$ 侧的液相线比实验值略低, 这是由元素的晶格稳定性数据决定的, 而不是本文优化的参数引起的。

图 3-9 (a) 和 (b) 为计算的液相面投影图, 其中图 3-9 (b) 为富镁侧的放大部分, 图中虚线为等温线。计算的液相面投影图上的零变量反应点及温度列于表 3-3 中。计算结果显示, 富镁侧发生共晶反应: $L \rightarrow (Mg) + CeMg_{12} + Mg_{24}Y_5$, 反应温度为 822 K, 与实验结果一致。计算的化合物 $Ce_{1-x}Y_xMg_{5-y}$ 的分解温度为 851 K (实验值 ≤ 870 K), 为非同成分熔化, 在 851 K 的等温截面如图 3-10 所示。化合物 $Ce_{1-x}Y_xMg_2$ 分解温度为 1026 K (实验值 ≤ 1033 K), 该温度下, 在 $x \approx 0.67$ 时, 发生非同成分熔化。

图 3-11 为计算的 973 K 的等温截面。

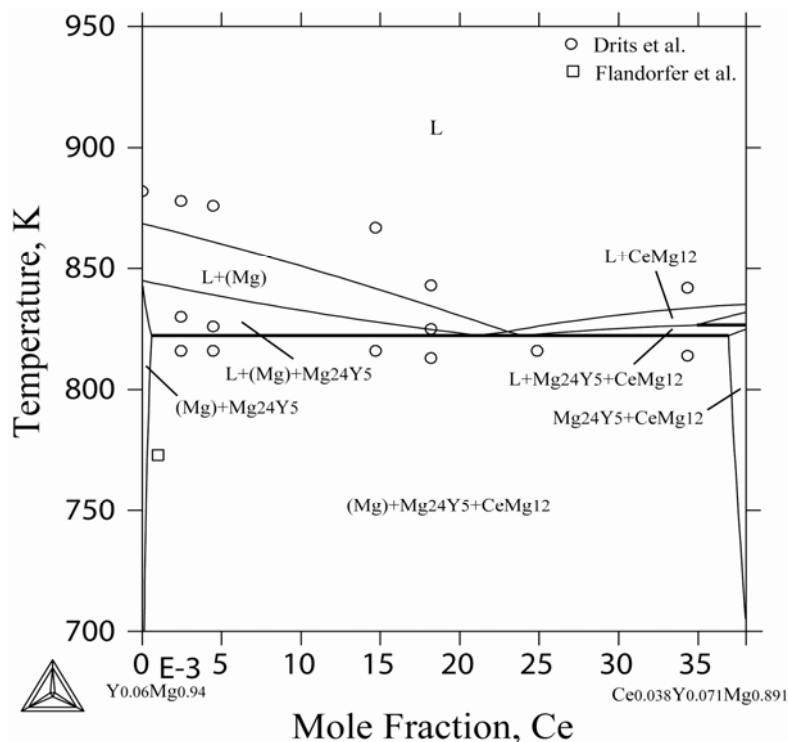


图 3-6 计算的 $Y_{0.06}Mg_{0.94}-Ce_{0.038}Y_{0.071}Mg_{0.891}$ 垂直截面与实验数据 [74, 83] 的比较

Fig. 3-6 Calculated vertical section along $Y_{0.05}Mg_{0.94}-Ce_{0.038}Y_{0.071}Mg_{0.891}$ in comparison with experimental data [74, 83]

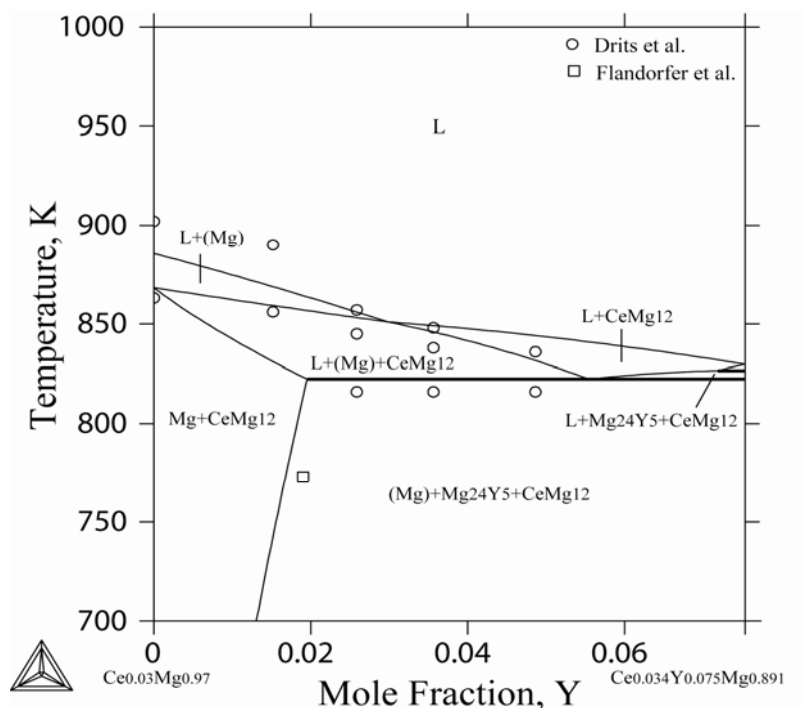


图 3-7 计算的 $\text{Ce}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}$ - $\text{Ce}_{0.034}\text{Y}_{0.075}\text{Mg}_{0.891}$ 垂直截面与实验数据[74, 83]的比较
Fig. 3-7 Calculated vertical section along $\text{Ce}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}$ - $\text{Ce}_{0.034}\text{Y}_{0.075}\text{Mg}_{0.891}$ with experimental data [74, 83]

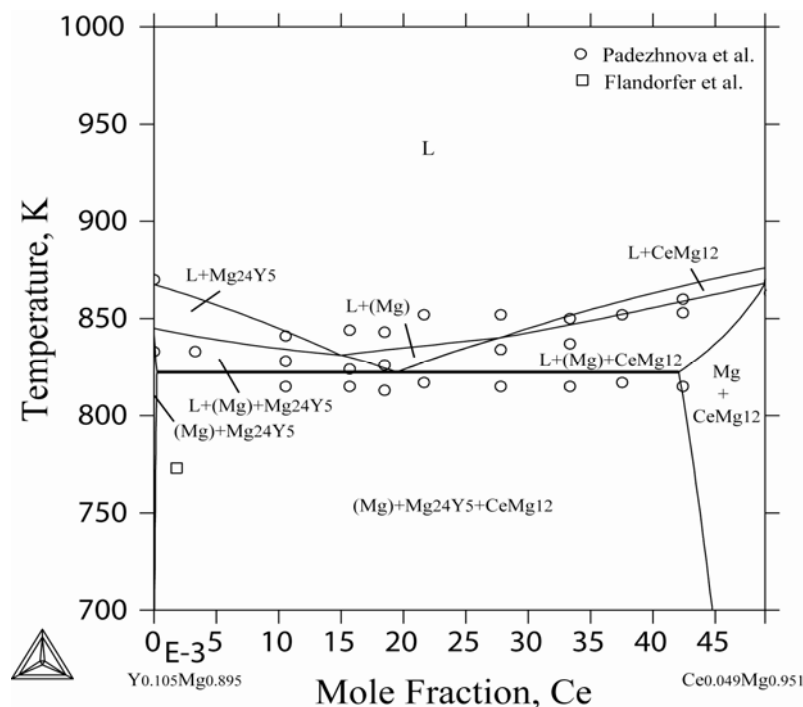
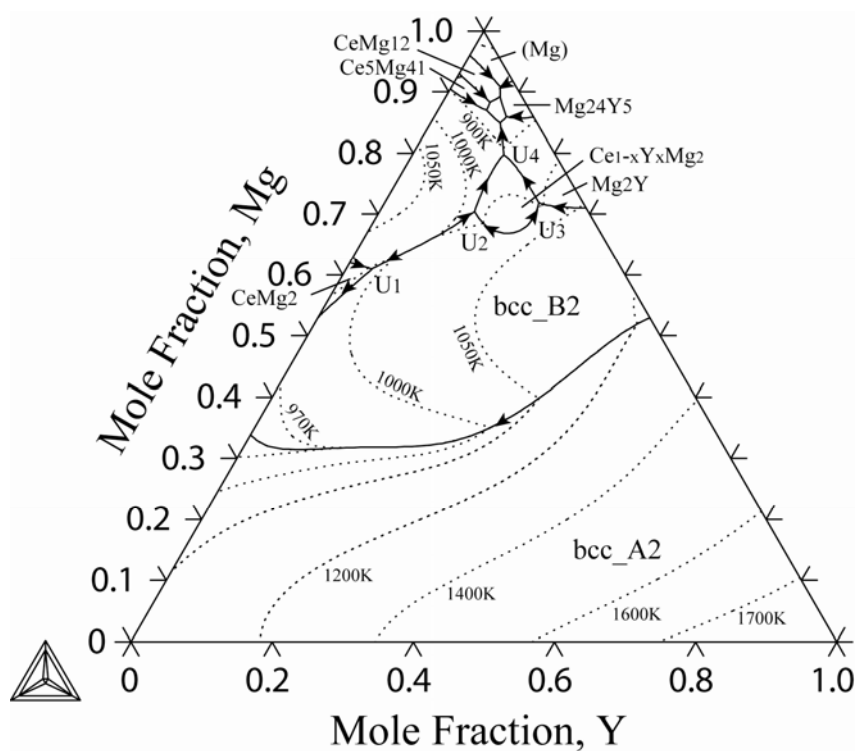
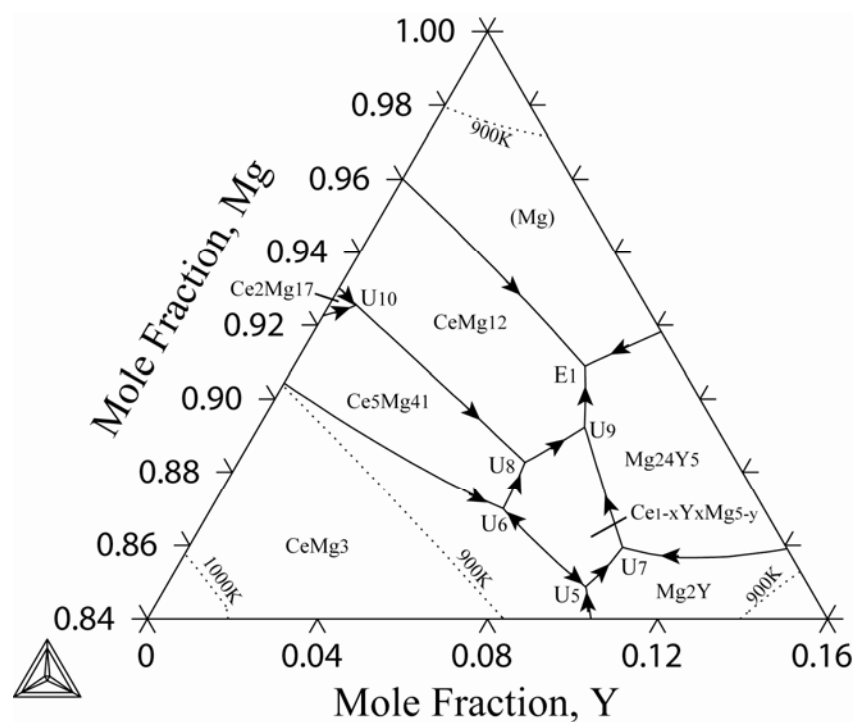


图 3-8 计算的 $\text{Y}_{0.105}\text{Mg}_{0.895}$ - $\text{Ce}_{0.049}\text{Mg}_{0.951}$ 垂直截面与实验数据[74, 84]的比较
Fig. 3-8 Calculated vertical section along $\text{Y}_{0.105}\text{Mg}_{0.895}$ - $\text{Ce}_{0.049}\text{Mg}_{0.951}$ with experimental data from [74, 84]



(a)



(b)

图 3-9 计算的 Ce-Mg-Y 三元系的液相面投影图, (a) 整个成分范围内的液相面投影图; (b) 富镁侧的放大部分

Fig. 3-9 Calculated liquidus projection of Ce-Mg-Y system, (a) the liquidus projection in a complete composition range; (b) the enlarged liquidus projection in the Mg-rich side

表 3-3 计算的 Ce-Mg-Y 三元系与液相有关的零变量反应的温度和成分

Table 3-3 Calculated temperatures and liquid compositions of the invariant reactions involving the liquid phase in Ce-Mg-Y ternary system

Reaction	Type	T(K)	liquid		
			X(Ce)	X(Mg)	X(Y)
$L + \text{CeMg}_3 \rightarrow \text{CeMg}_2 + \text{bcc_B2}$	U ₁	996	0.354	0.609	0.037
$L + \text{bcc_B2} \rightarrow \text{CeMg}_3 + \text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_2$	U ₂	983	0.161	0.704	0.135
$L + \text{bcc_B2} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Y} + \text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_2$	U ₃	993	0.063	0.718	0.219
$L + \text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_2 \rightarrow \text{CeMg}_3 + \text{Mg}_2\text{Y}$	U ₄	910	0.073	0.797	0.129
$L + \text{CeMg}_3 \rightarrow \text{Mg}_2\text{Y} + \text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{5-y}$	U ₅	850	0.053	0.849	0.099
$L + \text{CeMg}_3 \rightarrow \text{Ce}_5\text{Mg}_{41} + \text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{5-y}$	U ₆	850	0.061	0.870	0.069
$L + \text{Mg}_2\text{Y} \rightarrow \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{5-y}$	U ₇	841	0.038	0.859	0.102
$L + \text{Ce}_5\text{Mg}_{41} \rightarrow \text{CeMg}_{12} + \text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{5-y}$	U ₈	842	0.050	0.883	0.068
$L + \text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{Mg}_{5-y} \rightarrow \text{CeMg}_{12} + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5$	U ₉	827	0.031	0.892	0.077
$L \rightarrow (\text{Mg}) + \text{CeMg}_{12} + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5$	E ₁	822	0.023	0.909	0.069
		815[74], 816[83,84]			
$L + \text{Ce}_2\text{Mg}_{17} \rightarrow \text{CeMg}_{12} + \text{Ce}_5\text{Mg}_{41}$	U ₇	882	0.068	0.925	0.006

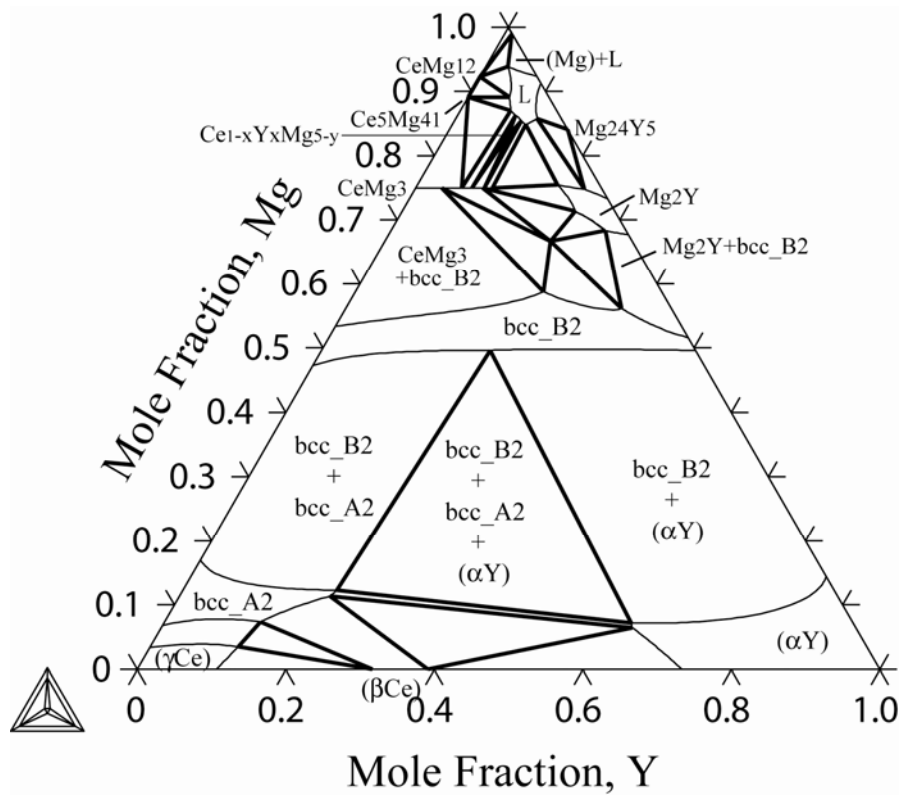


图 3-10 计算的 Ce-Mg-Y 三元系 851 K 的等温截面

Fig. 3-10 Calculated isothermal section at 851 K of the Ce-Mg-Y system

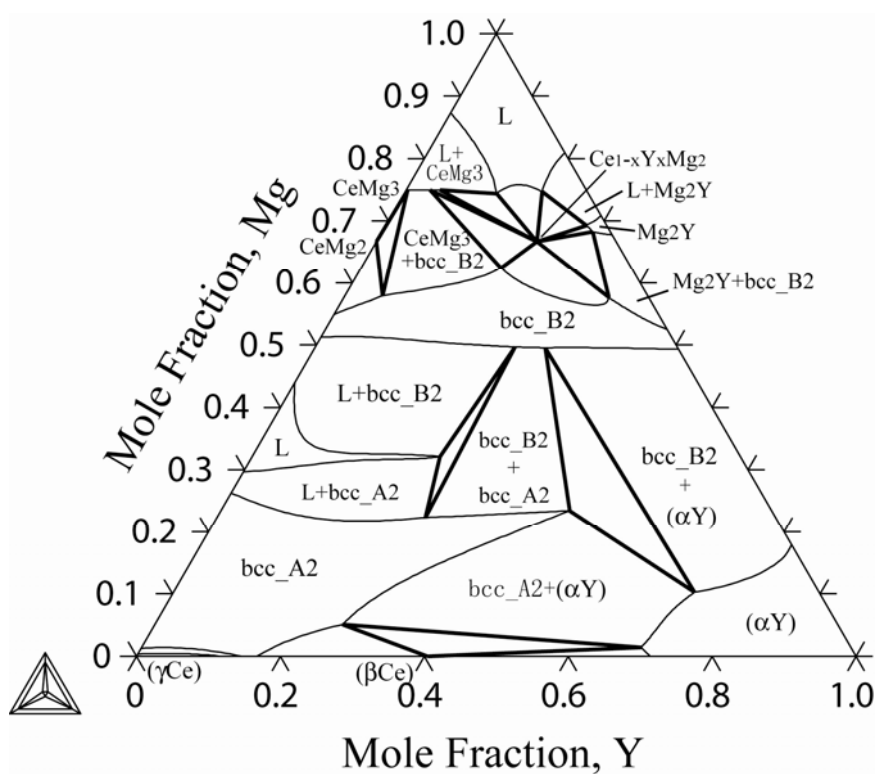


图 3-11 计算的 Ce-Mg-Y 三元系 973 K 的等温截面

Fig. 3-11 Calculated isothermal section at 973 K of the Ce-Mg-Y system

3.5 小结

本章通过 CALPHAD 技术首次评估并优化了 Ce-Y 二元系、调整了 Mg-Ce 二元系中 bcc_B2 相的模型，对模型参数进行了优化。并结合 Mg-Y 二元系的热力学参数和文献报道的 Mg-Ce-Y 三元系的实验数据，优化计算了该三元系相图。所有计算结果与实验结果都吻合较好。

第四章 Mg-Al-Yb 三元系的热力学优化与计算

4.1 引言

Mg-Al 系镁合金具有优良的铸造工艺性能和较高的室温抗拉强度,且价格便宜,因而应用最为广泛,但该合金的高温力学性能差,耐蚀性较差,长期使用温度不能超过 120℃。因此,如何提高 Mg-Al 系合金的高温强度成为该领域的研究重点。常用的方法是向合金中加入微量元素,如 Ca、Si、Sb、Sn、Bi、RE 等来提高其抗高温性能。目前,已经开发了一系列含稀土的镁铝系合金,但研究主要集中在 Ce、Nd、Y 等元素,关于稀土元素镱(Yb)在镁合金中的作用仍很少有文献报道。

稀土元素 Yb 由于电子构型的关系,能够呈现出二价或三价,与其它的镧系元素相比,在熔点、密度等方面表现出不同的特性。三价 Yb 的性质与其近邻的镧系元素接近,二价的 Yb 与碱土金属,如 Ca、Sr 和 Ba 相似。其中与 Ca 的原子半径最接近,在合金中可能表现与 Ca 类似的性能。而 Ca 在镁合金中能够细化晶粒,并能改善合金抗蠕变性能。

到目前为止,还没有 Mg-Al-Yb 三元系相图研究的报道,但三个边际二元系文献中有较多的研究,边际二元系 Mg-Al[89]和 Mg-Yb[90]已有文献做过优化与计算,文献中已有较多关于 Al-Yb 二元系的实验研究的报道,但到目前为止,该体系系统的热力学优化与计算工作尚未完成。本章旨在对 Al-Yb 体系进行优化与计算,并结合文献报道的关于 Mg-Al 和 Mg-Yb 体系的优化结果,外推计算 Mg-Al-Yb 三元系。

4.2 实验数据的评估

4.2.1 Al-Yb 二元系

(1) 相图数据

Vengrenovich 和 Psarev[91]对 Al-Yb 二元系相图进行了研究,发现存在化合物 AlYb,液相在 616℃,成分点 96.25 at.%Yb 时,发生共晶反应,生成 AlYb 与 (Al)。但是他们只研究了 800℃以下的相图,没有研究 AlYb 的熔点或分解温度。此外,他们还发现,在 500℃以下,Yb 在 Al 中几乎不溶解。该研究用的原料 Al 纯度为 99.99 wt.%,原料 Yb 包含(wt.%)0.05 Er, 0.01 Cu, <0.01 Fe, <0.02 Tm,

<0.01 Zn。所采用的研究方法为热分析、光学显微镜和 X 射线衍射分析。

此后,另外两组研究者 Kulifeev 等人[92]和 Palenzona[93]对该体系作了较系统的研究,两组研究者测定的 Al-Yb 相图形状大致相同,都只发现 Al_3Yb 和 Al_2Yb 两个中间化合物,没有发现 AlYb 。Kulifeev 等人[92]采用 99.99%Al 和 99.9%Yb,借助光学显微镜、X 射线衍射和热分析等手段,发现了两个共晶反应,一个包晶反应。共晶反应 $\text{liquid} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_3\text{Yb}$ 发生在 627°C , 95 at.% Al 成分点处,共晶反应 $\text{liquid} \rightarrow (\text{Yb}) + \text{Al}_2\text{Yb}$ 发生在 665°C , 约 35 at.%Al 处。 Al_3Yb 在 1065°C 分解生成液相和 Al_2Yb 。 Al_2Yb 在 1450°C 发生同成分熔化。所测的纯 Yb 的熔点为 824°C 。

Palenzona[93]配制了多个合金,在 600°C - 1200°C 之间退火后,只发现存在共晶形成的 Al_2Yb 和 Yb,从而排除了 AlYb 稳定存在的可能性。所测的两个共晶反应与 Kulifeev 等人[92]的结果基本一致,共晶反应 $\text{liquid} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_3\text{Yb}$ 反应温度为 625°C , 成分为 96 at.% Al, 共晶反应 $\text{liquid} \rightarrow (\text{Yb}) + \text{Al}_2\text{Yb}$ 反应温度为 675°C , 成分约为 22.5 at.%Al。包晶反应 $\text{liquid} + \text{Al}_3\text{Yb} \rightarrow \text{Al}_2\text{Yb}$ 反应温度为 980°C , Al_3Yb 的熔点为 1360°C , 这两个温度与 Kulifeev 等人[92]的结果(分别为 1065°C 和 1450°C)存在差异。此外,Palenzona[93]还测定存在共析反应: $(\gamma\text{Yb}) \rightarrow (\beta\text{Yb}) + \text{liquid}$, 反应温度为 712°C 。测定的 Yb 的熔点和转变温度分别为 825°C 和 740°C , Palenzona 认为所用的金属 Yb 纯度不够高。化合物 Al_2Yb 的溶解度范围很小,在 900°C 时溶解度区域宽度小于 1% (原子百分含量),化合物 Al_3Yb 在该温度下没有溶解度。

Gschneidner 等人[94]评估的 Al-Yb 相图,他们主要采用了 Palenzona[93]的研究结果。所不同的是, Gschneidner 等人认为 Yb 的熔点为 819°C , 转变温度为 795°C , 而 Palenzona 测的熔点为 825°C , 转变温度为 740°C , 因此, Gschneidner 等人在评估的 Al-Yb 相图中,将 Palenzona 所测的 γYb 共析反应温度 (712°C) 提高到 770°C 。但是, SGTE 数据库中[77], Yb 的熔点和转变温度分别为 824°C 和 760°C , 本文采用了该结果。本工作认为 γYb 的共析反应温度应该略高于 Palenzona 的结果 (712°C)。

近来, Kononenko 和 Golubev[95]通过热分析实验研究,进一步验证该体系富铝侧部分相图,发现共晶反应 $\text{liquid} \rightarrow (\text{Al}) + \text{Al}_3\text{Yb}$ 的反应温度为 625°C , 成分为 97.3 at.% Al, 与 Kulifeev 等人[92]和 Palenzona[93]的研究结果基本一致。

(2) 热力学数据

迄今为止,还没有文献报道 Al-Yb 二元系液相的热力学性质,但已有多篇文献报道了该体系化合物或固相的形成焓。Pasturel 等人[96]用量热法测定了化合物 Al_2Yb 和 Al_3Yb 的形成焓分别为 -36.4 KJ/mol 和 -32.5 KJ/mol , 之后, Colinet

等人[97]用同样的方法测定化合物 Al_2Yb 的形成焓为 -38.1 KJ/mol , 两组研究结果一致。近来, Borzone 等人[98]用直接量热法测定了固态 Al-Yb 合金的形成焓, 其中, 所测的 Al_2Yb 和 Al_3Yb 的形成焓分别为 $-39.5 \pm 2 \text{ KJ/mol}$ 和 $-32.5 \pm 2 \text{ KJ/mol}$ 。他们的研究结果与前两组的结果吻合的很好, 本文优化时采用了这些结果。此外, 还有文献[99]和[100]报道了 Al_2Yb 的形成焓, 分别为 -24.4 KJ/mol 和 -25.4 KJ/mol , Ouyang 等人[101]用 Miedema 理论计算了 Al_2Yb 和 Al_3Yb 的形成焓为 -33 KJ/mol 和 -26 KJ/mol 。这些值与前述的结果比较偏低, 这些值在文中仅用来与计算值作比较, 没有参与优化。

4.2.2 Mg-Al 二元系和 Mg-Yb 二元系

最近 Liang 等人重新优化了 Mg-Al 二元系[89] (图 4-1), 计算的结果能很好的重现实验数据。Guo 和 Du 优化了 Mg-Yb 二元系[90] (图 4-2), 所优化的参数也能很好的拟合实验数据。因此本文外推时直接采用了 Liang 等、Guo 和 Du 分别优化的所有关于 Mg-Al 二元系和 Mg-Yb 二元系的热力学参数。

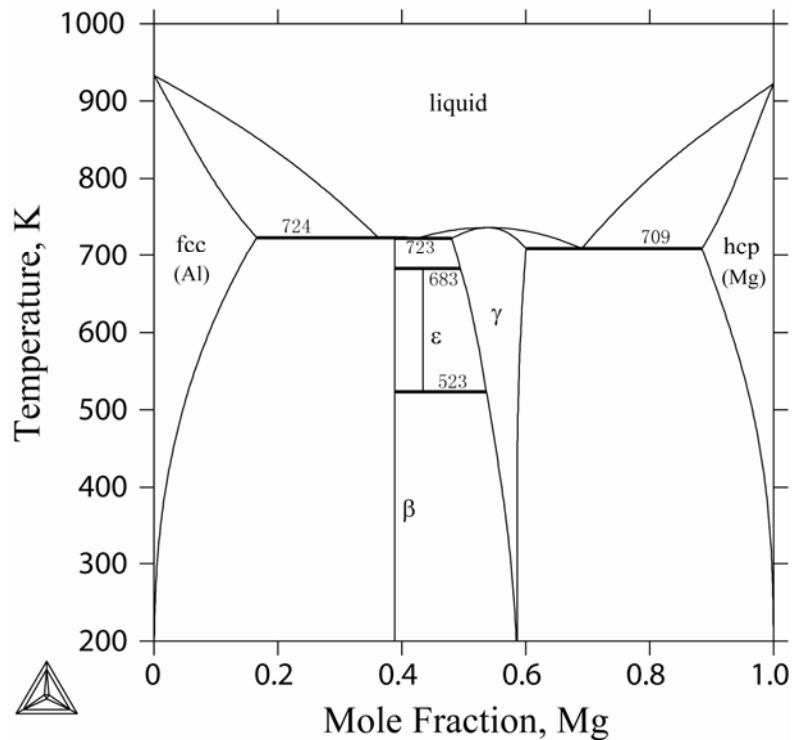


图 4-1 根据 Liang 等[89]的优化结果计算的 Al-Mg 相图

Fig. 4-1 The Al-Mg phase diagram calculated from the assessment of Liang *et al.*[89]

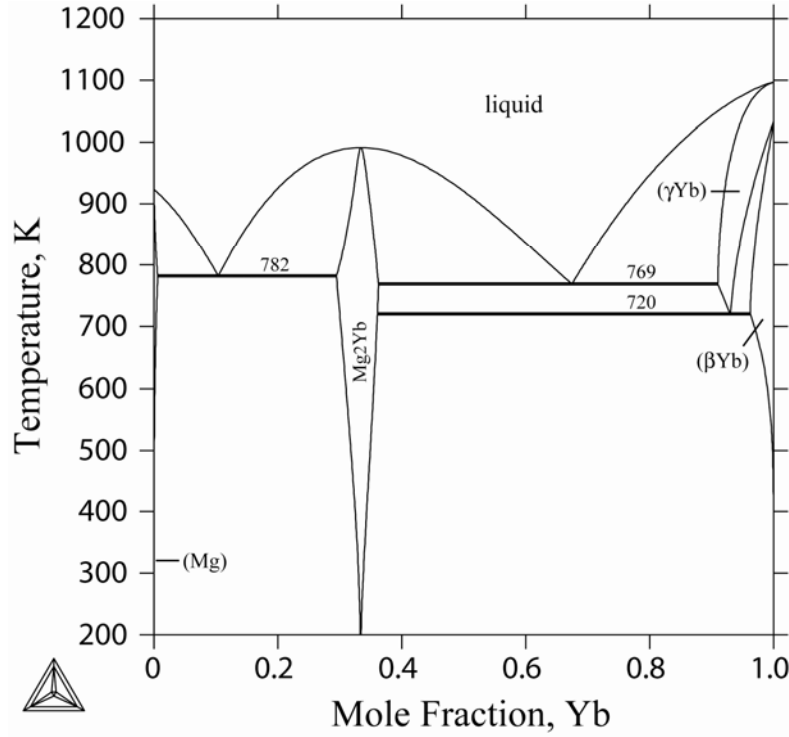


图 4-2 根据 Guo 和 Du [90] 的优化结果计算的 Mg-Yb 相图

Fig. 4-2 The Mg-Yb phase diagram calculated from the assessment of Guo and Du [90]

4.3 热力学模型

Mg-Al-Yb 三元系有四个溶体相：液相、hcp_A3 (Mg) 相、(βYb) 和 (γYb)；六个二元化合物相：β、γ、ε、Mg₂Yb、Al₂Yb 和 Al₃Yb。因为缺乏实验信息，本文没有考虑第三组元在二元化合物中的溶解度。本文将 Al₂Yb 和 Al₃Yb 处理为化学计量比相，对其中的参数进行了优化，其它的二元化合物参数均采用文献[89, 90]中的优化结果。

4.3.1 溶体相

溶体相采用替换溶液模型描述，其吉布斯自由能表达式为：

$$\begin{aligned}
 G_m^\Phi = & \sum_{i=Al,Mg,Yb} x_i^0 G_i^\Phi + RT \sum_{i=Al,Mg,Yb} x_i \ln(x_i) \\
 & + x_{Al}x_{Mg} \sum_{j=0,1,\dots}^j L^{\Phi}(x_{Al}-x_{Mg})^j + x_{Mg}x_{Yb} \sum_{j=0,1,\dots}^j L^{\Phi}(x_{Mg}-x_{Yb})^j + x_{Al}x_{Yb} \sum_{j=0,1,\dots}^j L^{\Phi}(x_{Al}-x_{Yb})^j \\
 & + x_{Al}x_{Mg}x_{Yb} (x_{Al}^0 L_{Al,Mg,Yb}^{\Phi} + x_{Mg}^1 L_{Al,Mg,Yb}^{\Phi} + x_{Yb}^2 L_{Al,Mg,Yb}^{\Phi})
 \end{aligned}$$

公式 (4-1)

式中, $^jL^\Phi$ ($j=0,1,\dots$) 是二元相互作用参数, 与温度成线性关系。 $^jL_{Al,Mg,Yb}^\Phi$ ($j=0,1$ 和 2) 是三元相互作用参数, 由于没有实验信息, 本文中所有的三元相互作用参数都设为 0。

4.3.2 化学计量比相

如前文所述, 在实验研究的温度范围内, 中间化合物 Al_3Yb 没有溶解度, 化合物 Al_2Yb 溶解度范围很小, 文献中没有其它关于这两个化合物溶解度信息的报道, 因此, 本文将这两个化合物处理为化学计量比相。根据 Neuman-Kopp 规则, 其吉布斯自由能表示为:

$$G = a^0 G_{Al}^{fcc} + b^0 G_{Yb}^{fcc} + D + ET \quad \text{公式 (4-2)}$$

式中, a 、 b 分别为 Al、Yb 两种原子在化合物中的摩尔分数, D 和 E 为待优化的参数。

4.4 计算结果与讨论

4.4.1 Al-Yb 二元系

采用 SGTE 数据库中 Al 和 Yb 的晶格稳定性参数, 运用 Thermo-Calc 软件包, 通过最小二乘法拟合上述实验数据, 优化得到该体系所有相的热力学参数, 结果如表 4-1 所示。

表 4-1 Al-Mg-Yb 三元系的热力学参数

Table 4-1 Thermodynamic parameters for the Al-Mg-Yb system

Parameter	Reference
liquid, sublattice model: (Al, Mg, Yb)	
$^0L_{Al,Yb} = -62743.77 + 0.89367 \cdot T$	this work
$^1L_{Al,Yb} = -37607.14 + 6.29122 \cdot T$	this work
$^0L_{Al,Mg} = -12000.00 + 8.56600 \cdot T$	[89]
$^1L_{Al,Mg} = +1894.00 - 3.00000 \cdot T$	[89]

${}^2L_{Al,Mg} = +2000.00$	[89]
${}^0L_{Mg,Yb} = -14917.4-13.4738 \cdot T$	[90]
${}^1L_{Mg,Yb} = -11950.9$	[90]
(γYb) or bcc_A2, sublattice model: (Al, Mg, Yb)	
${}^0L_{Al,Yb} = -25908.04$	this work
${}^0L_{Mg,Yb} = +20326.6-27.4508 \cdot T$	[90]
${}^1L_{Mg,Yb} = +8300.9$	[90]
fcc_A1: (Al) and (βYb), sublattice model: (Al, Mg, Yb)	
${}^0L_{Al,Yb} = -38173.22+15.89827 \cdot T$	this work
${}^1L_{Al,Yb} = -7063.91$	this work
${}^0L_{Al,Mg} = +4971.00-3.50000 \cdot T$	[89]
${}^1L_{Al,Mg} = +900.00+0.42300 \cdot T$	[89]
${}^2L_{Al,Mg} = +950.00$	[89]
${}^0L_{Mg,Yb} = +19227.7-28.7651 \cdot T$	[90]
hcp_A3 or (Mg), sublattice model: (Al, Mg, Yb)	
${}^0G_{Yb}^{hcp} = {}^0G_{Yb}^{fcc} + 5000$	[90]
${}^0L_{Al,Mg} = +1950.00-2.00000 \cdot T$	[89]
${}^1L_{Al,Mg} = +1480.00-2.08000 \cdot T$	[89]
${}^2L_{Al,Mg} = +3500.00$	[89]
${}^0L_{Mg,Yb} = -10229.8$	[90]
β, sublattice model: (Mg) ₈₉ :(Al) ₁₄₀	
$G_{Mg:Al} - 89 {}^0G_{Mg}^{hcp} - 140 {}^0G_{Al}^{fcc} = -246175.00-675.55000 \cdot T$	[89]
ε, sublattice model: (Mg) ₂₃ :(Al) ₃₀	
$G_{Mg:Al} - 23 {}^0G_{Mg}^{hcp} - 30 {}^0G_{Al}^{fcc} = -52565.40-173.17750 \cdot T$	[89]
γ, sublattice model: (Mg) ₁₀ :(Mg, Al) ₂₄ :(Mg, Al) ₂₄	

$${}^0G_{Mg:Al:Al}^{\gamma} - 10{}^0G_{Mg}^{hcp} - 48{}^0G_{Al}^{fcc} = +195750.00 - 203.00000 \cdot T \quad [89]$$

$${}^0G_{Mg:Mg:Al}^{\gamma} - 34{}^0G_{Mg}^{hcp} - 24{}^0G_{Al}^{fcc} = -105560.00 - 101.50000 \cdot T \quad [89]$$

$${}^0G_{Mg:Al:Mg}^{\gamma} - 34{}^0G_{Mg}^{hcp} - 24{}^0G_{Al}^{fcc} = +568249.20 - 276.13800 \cdot T \quad [89]$$

$${}^0G_{Mg:Mg:Mg}^{\gamma} - 58{}^0G_{Mg}^{hcp} = +266939.20 - 174.63800 \cdot T \quad [89]$$

$${}^0L_{Mg:Al:Al,Mg}^{\gamma} = {}^0L_{Mg:Mg:Al,Mg}^{\gamma} = +226200.00 - 29.00000 \cdot T \quad [89]$$

Mg₂Yb, sublattice model: (Mg, Yb)₁:(Mg, Yb)₂

$${}^0G_{Mg:Mg}^{Mg_2Yb} = 3{}^0G_{Mg}^{hcp} \quad [90]$$

$${}^0G_{Yb:Yb}^{Mg_2Yb} = 3{}^0G_{Yb}^{hcp} \quad [90]$$

$${}^0G_{Yb:Mg}^{Mg_2Yb} - 2{}^0G_{Mg}^{hcp} - {}^0G_{Yb}^{hcp} = -42599.1 \quad [90]$$

$${}^0G_{Mg:Yb}^{Mg_2Yb} - {}^0G_{Mg}^{hcp} - 2{}^0G_{Yb}^{hcp} = +42599.1 \quad [90]$$

$${}^0L_{Mg:Mg,Yb}^{Mg_2Yb} = {}^0L_{Yb:Mg,Yb}^{Mg_2Yb} = +61144.1 + 15.9376 \cdot T \quad [90]$$

$${}^1L_{Mg:Mg,Yb}^{Mg_2Yb} = {}^1L_{Yb:Mg,Yb}^{Mg_2Yb} = -57502.0 \quad [90]$$

$${}^0L_{Mg,Yb:Mg}^{Mg_2Yb} = {}^0L_{Mg,Yb:Yb}^{Mg_2Yb} = +18339.4 + 4.9225 \cdot T \quad [90]$$

$${}^1L_{Mg,Yb:Mg}^{Mg_2Yb} = {}^1L_{Mg,Yb:Yb}^{Mg_2Yb} = +8322.0 \quad [90]$$

Al₂Yb, sublattice model: (Al)_{0.66667}:(Yb)_{0.33333}

$$G_{Al:Yb} - 0.66667{}^0G_{Al}^{fcc} - 0.33333{}^0G_{Yb}^{fcc} = -35350.36 + 2.53935 \cdot T \quad \text{this work}$$

Al₃Yb, sublattice model: (Al)_{0.75}:(Yb)_{0.25}

$$G_{Al:Yb} - 0.75{}^0G_{Al}^{fcc} - 0.25{}^0G_{Yb}^{fcc} = -31920.02 + 4.83054 \cdot T \quad \text{this work}$$

根据优化所得的参数, 计算了 Al-Yb 二元系相图, 如图 4-3 所示, 图中实线为计算的相界线, 符号为实验点, 通过比较可以看出, 计算值与大部分实验数据吻合地很好。计算的零变量反应和实验数据的比较列于表 4-2 中, 计算值与实验值也是一致的。

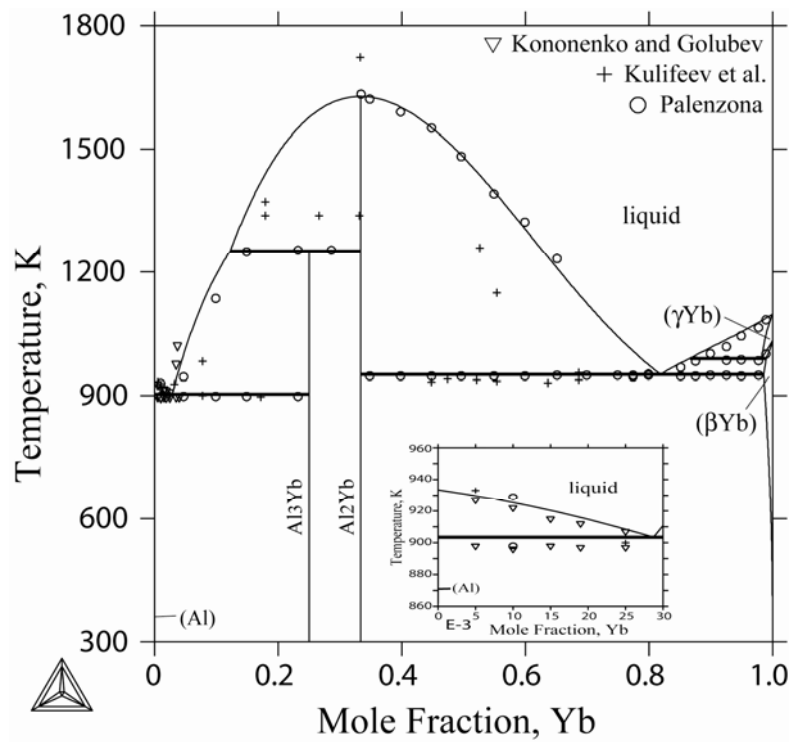


图 4-3 计算的 Al-Yb 相图与实验数据 [92-93, 95] 的比较

Fig. 4-3 Calculated Al-Yb phase diagram with the experimental data [92-93,95]

表 4-2 Al-Yb 二元系的零变量反应

Table 4-2 Invariant reactions in the Al-Yb system

Reactions	T(K)	X(Yb)			References
liquid $\rightarrow$ (Al) + Al ₃ Yb	903	0.029	0	0.25	this work
	898	0.04			[93]
	898	0.027			[95]
	900	0.05			[92]
liquid + Al ₂ Yb $\rightarrow$ Al ₃ Yb	1251	0.122	0.333	0.25	this work
	1253				[93]
	1338				[92]
liquid $\rightarrow$ Al ₂ Yb	1628				this work
	1633				[93]
	1723				[92]
liquid $\rightarrow$ Al ₂ Yb + (βYb)	951	0.818	0.333	0.985	this work
	948	0.775			[93]
	938				[92]
(γYb) $\rightarrow$ liquid + (βYb)	989	0.982	0.866	0.989	this work
	985	0.975			[93]

图 4-4 为计算的固相的形成焓与实验数据的比较, 本文的计算结果与大部分实验结果吻合的很好。

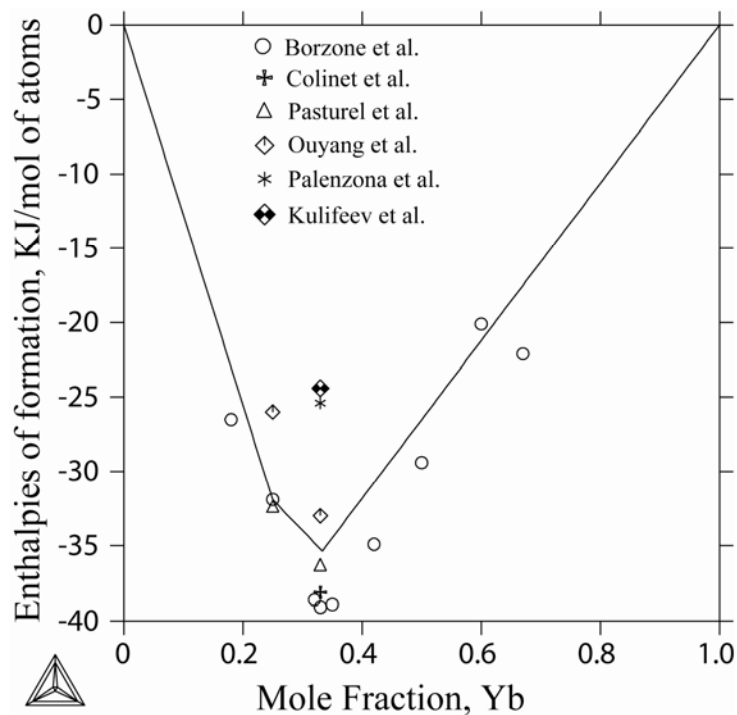


图 4-4 计算的 Al-Yb 体系的形成焓与实验数据 [96-101] 的比较

Fig. 4-4 Calculated enthalpy of formation in the Al-Yb system in comparison with the experimental data [96-101]

通过上述计算值与实验值的比较看出, 优化所得的参数很好的重现了实验数据, 这说明所得参数是合理的。

4.4.2 Mg-Al-Yb 三元系

基于前人有关 Mg-Al 二元系[89]和 Mg-Yb 二元系[90]的优化结果, 及本文关于 Al-Yb 二元系的优化结果, 利用 Thermocalc-Calc 软件理想外推了 Mg-Al-Yb 三元系。

根据外推结果, 建立了 Mg-Al-Yb 三元系的反应流程图, 如图 4-5 所示。

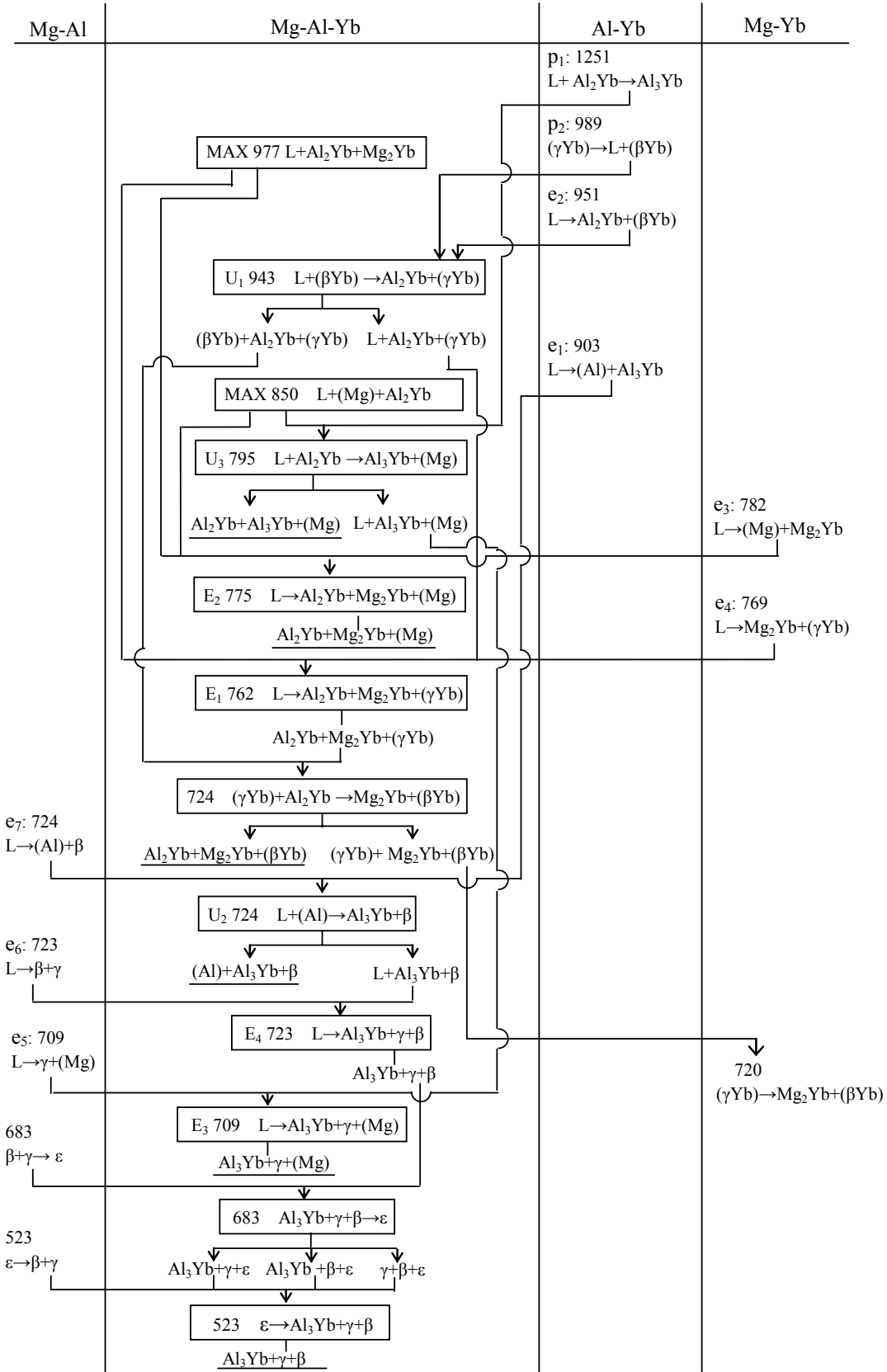


图 4-5 Mg-Al-Yb 体系反应流程图

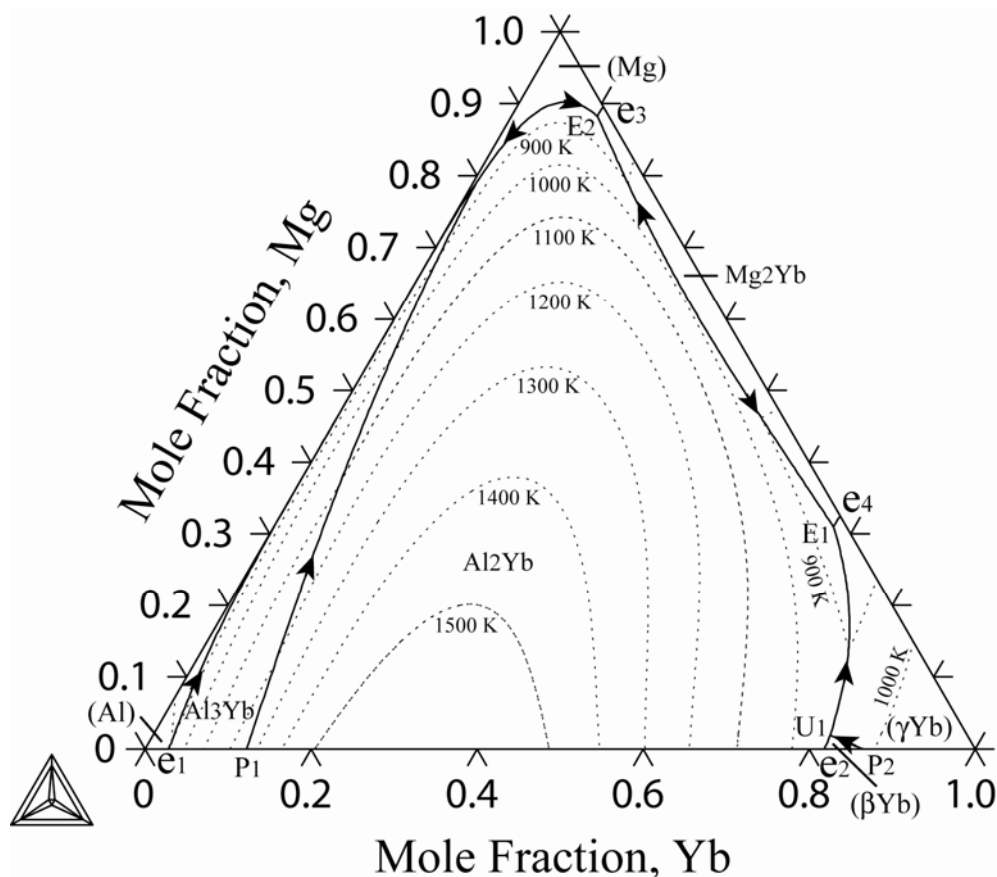
Fig. 4-5 The reaction scheme of the Mg-Al-Yb system

图 4-6 (a)、(b) 和 (c) 为计算的液相面投影图，虚线为等温线，其中 (b) 和 (c) 分别为 (a) 图中 Al-Mg 侧和富镁角的放大部分。液相面投影图中，大部分为 Al_2Yb 的初晶区，这是由 Al_2Yb 高的稳定性决定的，计算的液相面投影图上的零变量反应温度及成分点列于表 4-3 中。

该体系存在一个伪二元共晶反应： $\text{liquid} \rightarrow \text{Al}_2\text{Yb} + \text{Mg}_2\text{Yb}$ ，反应温度为 977 K，共晶成分为 63.5 at.%Yb。伪二元共晶面如图 4-7 所示。

此外，还计算了 Mg-Al₂Yb 垂直截面和 550 K、800 K 和 960 K 的等温截面，分别如图 4-8、4-9、4-10、4-11 所示。

由于没有 Mg-Al-Yb 三元系相图数据和热力学数据的报道，上述外推计算的结果还不能通过实验验证，但这些计算可为该体系相图的研究和合金的研发提供帮助。



(a)

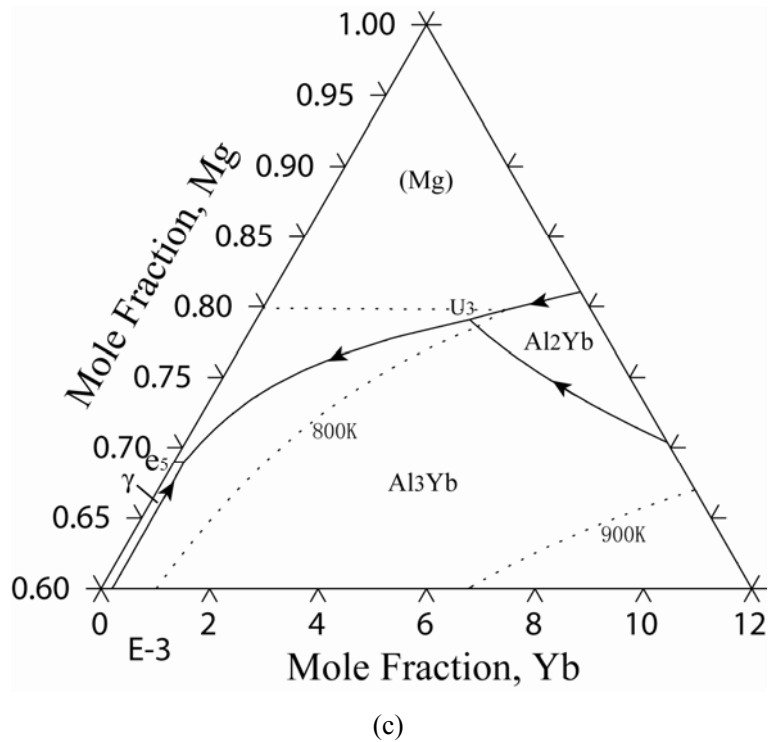
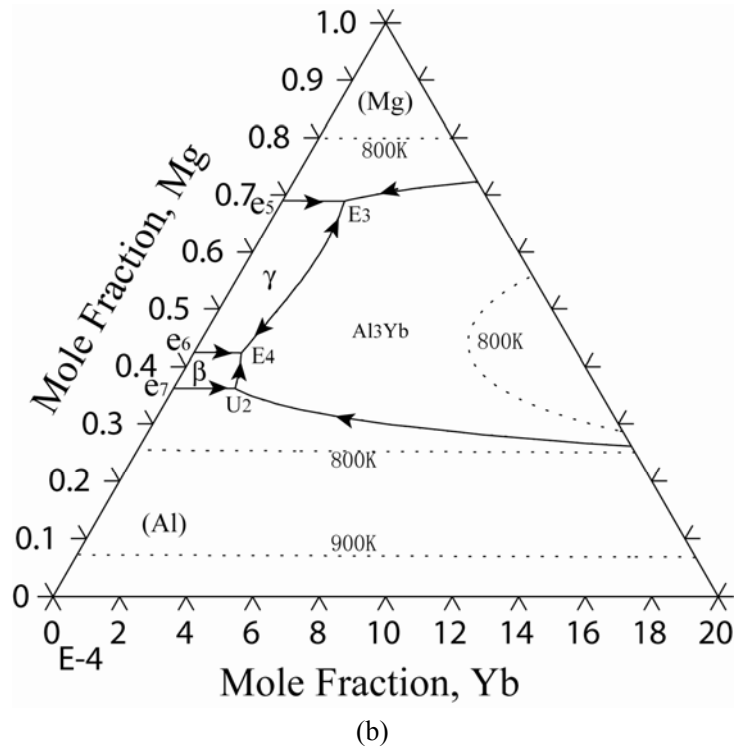


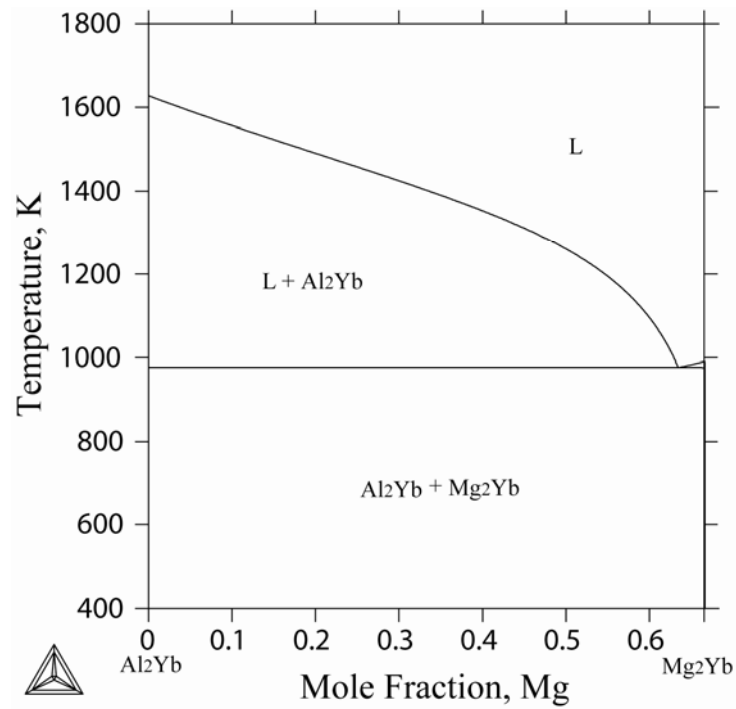
图 4-6 计算的 Al-Mg-Yb 三元系的液相面投影图, (a) 整个成分范围内的液相面投影图;
(b) Al-Mg 侧的放大部分; (c) 富镁侧的放大部分

Fig. 4-6 Calculated liquidus projection of Al-Mg-Yb system, (a) the liquidus projection in a complete composition range; (b) The enlarged liquidus projection in the vicinity of the Al-Mg binary system; (c) The enlarged liquidus projection in the Mg-rich side

表 4-3 计算的 Al-Mg-Yb 三元系中与液相有关的零变量反应的温度和液相成分

Table 4-3 Calculated temperatures and liquid compositions of the invariant reactions involving the liquid phase in Al-Mg-Yb ternary system

Reaction	Type	T(K)	liquid		
			X(Al)	X(Mg)	X(Yb)
$L + (\beta\text{Yb}) \rightarrow \text{Al}_2\text{Yb} + (\gamma\text{Yb})$	U ₁	943	0.165	0.020	0.814
$L \rightarrow \text{Al}_2\text{Yb} + (\gamma\text{Yb}) + \text{Mg}_2\text{Yb}$	E ₁	762	0.016	0.310	0.674
$L \rightarrow \text{Al}_2\text{Yb} + \text{Mg}_2\text{Yb} + (\text{Mg})$	E ₂	775	0.014	0.882	0.104
$L \rightarrow \text{Al}_3\text{Yb} + (\text{Mg}) + \gamma$	E ₃	709	0.310	0.690	0.187E-3
$L \rightarrow \text{Al}_3\text{Yb} + \gamma + \beta$	E ₄	723	0.576	0.424	0.143E-3
$L + (\text{Al}) \rightarrow \text{Al}_3\text{Yb} + \beta$	U ₂	724	0.638	0.362	0.186E-3
$L + \text{Al}_2\text{Yb} \rightarrow \text{Al}_3\text{Yb} + (\text{Mg})$	U ₃	795	0.205	0.791	0.004

图 4-7 计算的 Al_2Yb - Mg_2Yb 垂直截面Fig. 4-7 Calculated Al_2Yb - Mg_2Yb vertical section

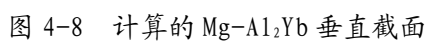


Fig. 4-8 Calculated Mg-Al₂Yb vertical section

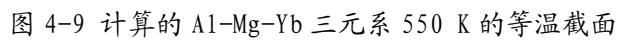


Fig. 4-9 Calculated isothermal section at 550 K of the Mg-Al-Yb system

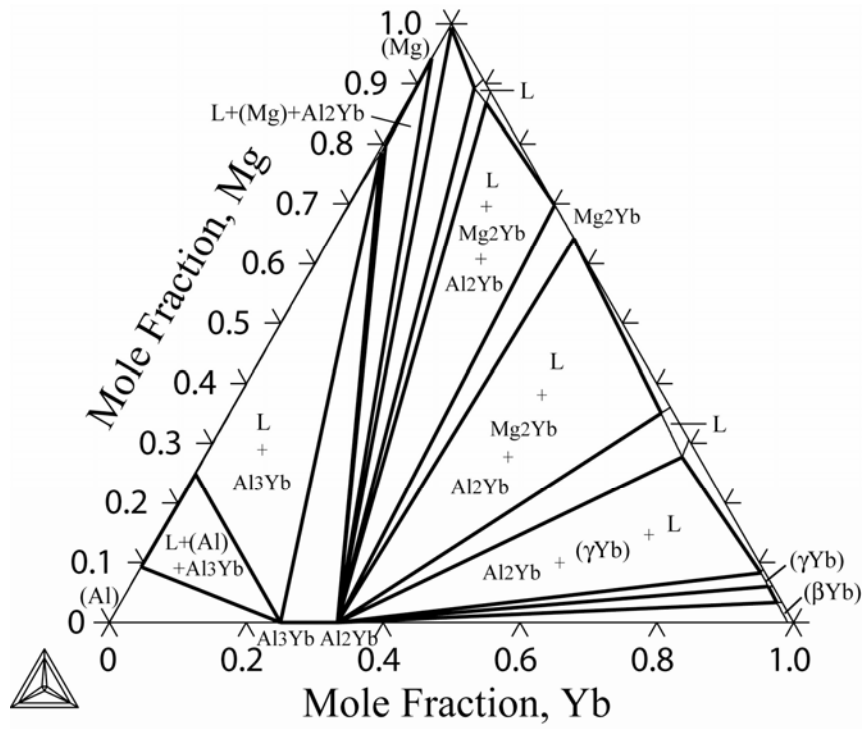


图 4-10 计算的 Al-Mg-Yb 三元系 800 K 的等温截面

Fig. 4-10 Calculated isothermal section at 800 K of the Mg-Al-Yb system

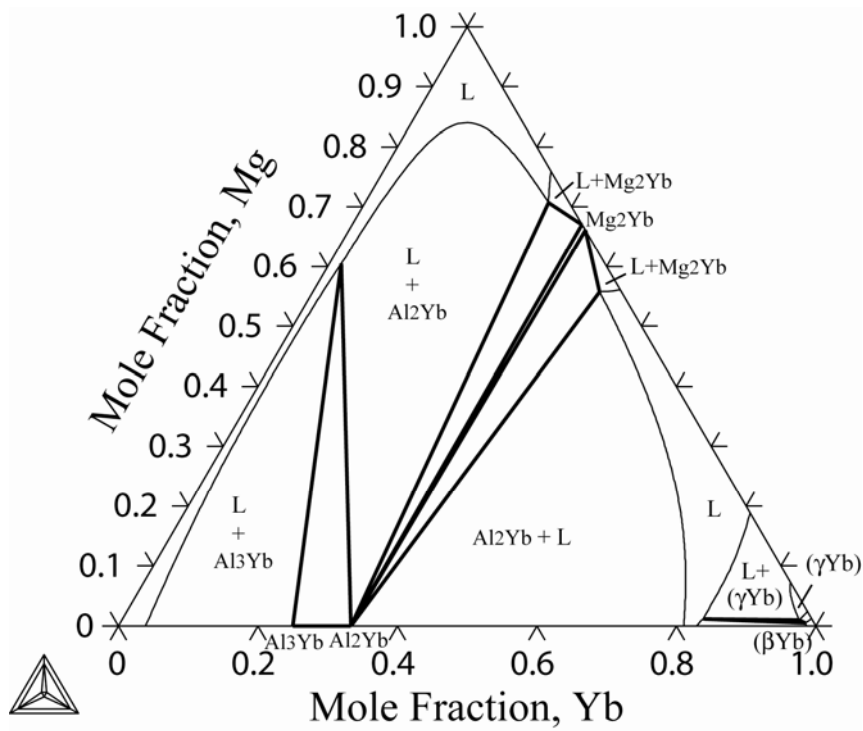


图 4-11 计算的 Al-Mg-Yb 三元系 960 K 的等温截面

Fig. 4-11 Calculated isothermal section at 960 K of the Mg-Al-Yb system

4.5 小结

本章在实验相图数据及热力学数据的基础上,运用 CALPHAD 方法对 Al-Yb 二元系进行了优化,计算的 Al-Yb 二元系相图与热力学性质与实验数据基本一致。结合已有的 Al-Mg 和 Mg-Yb 二元系热力学数据,外推计算了 Al-Mg-Yb 三元系。计算了液相面投影图,一系列的垂直截面和等温截面。Al-Mg-Yb 三元系的计算结果有待于进一步的实验验证。

第五章 部分稀土镁合金的凝固过程分析

5.1 引言

通过热力学优化,建立相关体系的热力学数据库,就可方便的计算出需要的相图和有关的热力学特性,这些计算对材料的研发非常有用。但是这些计算通常考虑的是平衡状态,而实际材料的处理,其相变过程往往非常复杂,非平衡相变时常发生。因此,单纯的平衡状态的相关系不能满足实际的需要。

根据建立的热力学数据库,对合金平衡凝固过程和非平衡凝固过程进行模拟,定量分析合金凝固组织的偏析,可为后续均匀化退火工艺的制定提供依据。Thermo-Calc 软件对合金平衡凝固和非平衡凝固过程都能进行模拟[102-104],其中,非平衡凝固过程采用的是 Scheil-Gulliver 模型[105],该模型假设在凝固时,液相扩散很快,成份均匀,而固相中不发生扩散。

本章将采用 Thermo-Calc 软件对部分稀土镁合金体系的凝固过程进行模拟,以期能够解释和预测材料相变过程,指导材料设计。

5.2 Mg-Ce-Y 合金的凝固组织分析

Padezhnova 等人[84]发现,合金 Mg-19.2 wt.% Y-8.03 wt.% Ce 慢冷得到的凝固组织为 hcp_A3(Mg)、hcp_A3(Mg)+Mg₂₄Y₅ 和 hcp_A3(Mg)+Mg₁₂Ce+Mg₂₄Y₅,合金 Mg-23 wt.% Ce 慢冷得到的凝固组织为 Mg₁₂Ce 和 hcp_A3(Mg)+Mg₁₂Ce。

本文根据第三章建立的 Mg-Ce-Y 三元系的热力学数据库,对这两个合金的平衡凝固和 Scheil 非平衡凝固过程都进行了模拟。模拟结果显示,两个过程中固相的摩尔分数随温度的变化曲线几乎完全一致,因此,本文仅给出了 Scheil 凝固过程的凝固曲线,如图 5-1 和图 5-2 所示。图 5-1 为合金 Mg-19.2 wt.% Y-8.03 wt.% Ce 的凝固曲线,从图中可以看出,随着温度的降低,液相中首先析出 hcp_A3(Mg) 初晶,接下来析出 hcp_A3 + Mg₂₄Y₅ 共晶,最后,剩余的液相发生三元共晶反应 $L \rightarrow \text{hcp_A3} + \text{Mg}_{24}\text{Y}_5 + \text{CeMg}_{12}$ 。图 5-2 为合金 Mg-23 wt.% Ce 的凝固曲线,液相中首先析出 CeMg₁₂ 初晶相,然后剩余的液相发生共晶反应 $L \rightarrow \text{hcp_A3} + \text{CeMg}_{12}$ 。通过比较可以看出,这两个合金的模拟结果与 Padezhnova 等人[84]观察的实验结果是吻合的。

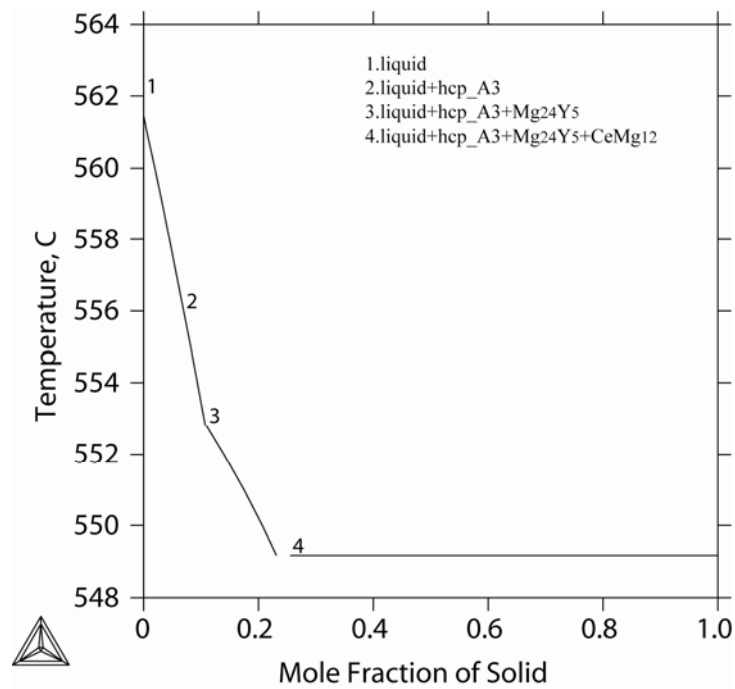


图 5-1 含 19.2 wt.% Y 和 8.03 wt.% Ce 的 Mg 合金 Scheil 凝固过程中固相相分数随温度的变化曲线

Fig. 5-1 Mole fraction of solid phases during Scheil solidification of an Mg alloy with 9.2 wt.% Y and 8.03 wt.% Ce

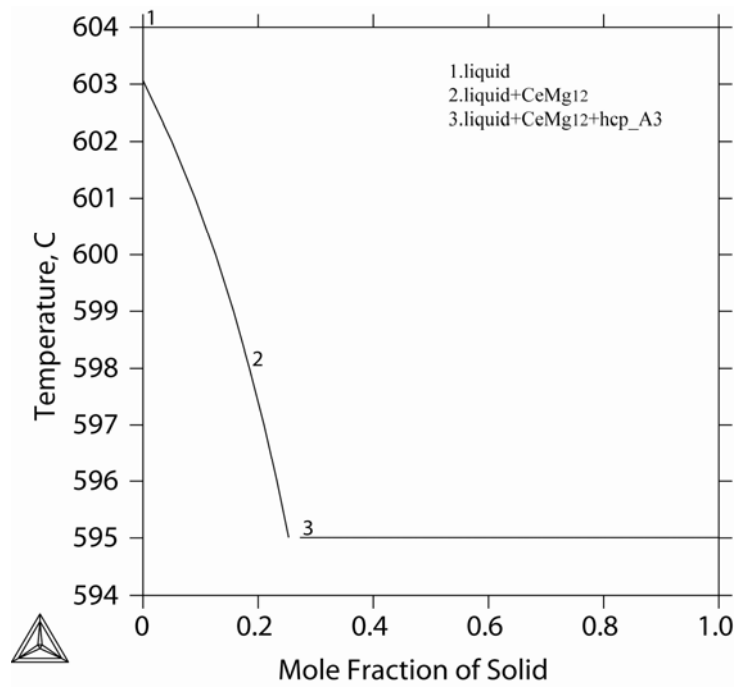


图 5-2 含 23wt.% Ce 的 Mg 合金 Scheil 凝固过程中固相相分数随温度的变化曲线

Fig. 5-2 Mole fraction of solid phases during Scheil solidification of an Mg alloy with 23 wt.% Ce

这两个合金的平衡凝固和 Scheil 凝固曲线基本重合, 是因为凝固过程中出现的反应都是共晶反应, 不存在 Scheil 非平衡凝固过程中难以进行的包(共)反应。此外, hcp_A3 相的固溶度范围非常小, CeMg_{12} 相又是化学计量比相, 加上两个合金液相凝固的温度区间都很小(如图 5-1 和图 5-2, 合金 $\text{Mg-19.2 wt.\% Y-8.03 wt.\% Ce}$ 的温度区间约为 12°C , 合金 $\text{Mg-23 wt.\% Ce}$ 的为 8°C), 这些因素致使两个过程的凝固曲线几乎完全重合在一起。这一现象也说明, 在一定程度上, 冷却速度对该合金凝固后的相组成影响不大。

5.3 Mg-Al-Yb 合金的凝固过程分析

在上一章中, 建立了 Mg-Al-Yb 三元系的热力学数据库, 本节根据该数据库, 采用文献[102]对平衡凝固和非平衡凝固过程的分析方法, 对 Mg-Al-Yb 三元合金的凝固过程进行了模拟分析。图 5-3 为计算的以质量分数为坐标的富镁角的液相面投影图。从图中可以看出, (Mg) 的初晶区有一定的宽度, 合金中可能出现的化合物相为 Al_2Yb 、 Al_3Yb 和 γ 。本文在 (Mg) 的初晶区, 选择成份为 $\text{Mg-8 wt.\% Al-1 wt.\% Yb}$ 的合金, 对该合金的平衡凝固和非平衡凝固过程进行了模拟。

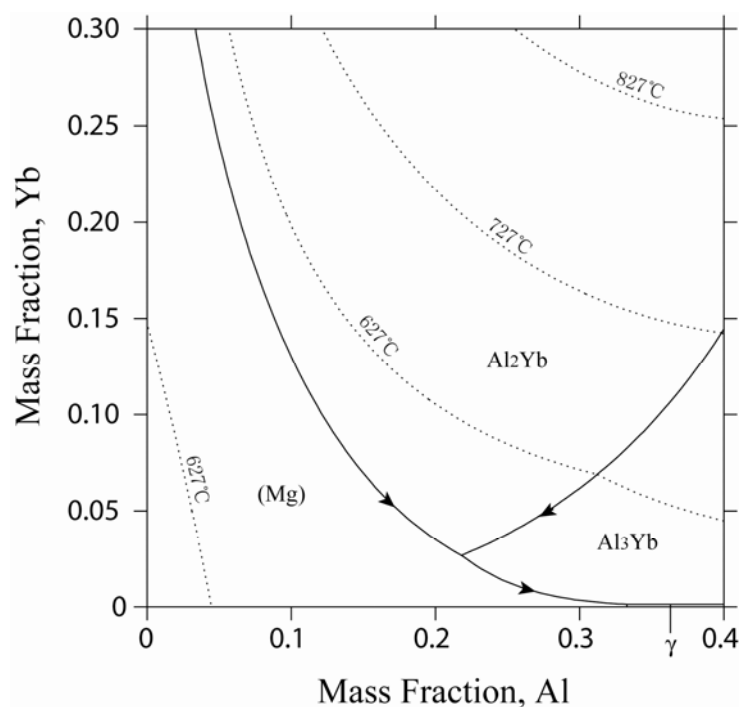


图 5-3 Mg-Al-Yb 三元系富镁角的液相面投影图

Fig. 5-3 Liquidus projection of Mg-Al-Yb system in the Mg-rich corner

平衡凝固过程中各相的质量分数随温度的变化曲线如图 5-4 所示, 非平衡凝固过程中各相的质量分数随温度的变化曲线如图 5-5 所示, 与平衡凝固和非平衡凝固相应的相变反应及其转变温度列于表 5-1 中。

通过图 5-4 和表 5-1 可看出, 平衡凝固过程首先析出的是 (Mg) 初晶, 接下来析出 (Mg) + (Al₂Yb) 共晶, 该共晶反应发生的温度范围很窄, 为 21℃。生成的 Al₂Yb 相随后与液相发生包共晶反应 U₃, 生成 (Mg) 和 Al₃Yb。固相线为 506℃, 该合金通过平衡凝固最终生成 γ 和 Al₃Yb。

将图 5-4 和图 5-5 进行比较, 可看出各相的非平衡凝固曲线与平衡凝固曲线差别较大。非平衡凝固中, Al₂Yb 相同样会通过共晶反应 liquid $\rightarrow$ (Mg) + Al₂Yb 生成, 与平衡凝固过程不同的是, Al₂Yb 相在非平衡凝固过程中, 不会消失, 这时因为在 Scheil 凝固条件下, 包共晶反应 U₃ 不能进行, 因此, Al₂Yb 将作为非平衡相出现在从 522℃到室温的合金组织中。此外, 在 522℃-436℃这一温度区间, 发生共晶反应 liquid $\rightarrow$ (Mg) + Al₃Yb, 436℃为固相线温度, 在此温度下发生三元共晶反应 liquid $\rightarrow$ (Mg) + γ + Al₃Yb, 该三元共晶组织可能会出现在晶界处。在非平衡凝固组织中, 基体 (Mg) 中, Al 组分将出现很大的偏析, 在 160℃-436℃温度区间内进行热处理, 可消除偏析, 并可使非平衡相 Al₂Yb 与 γ 反应, 转变成 (Mg) 和 Al₃Yb。

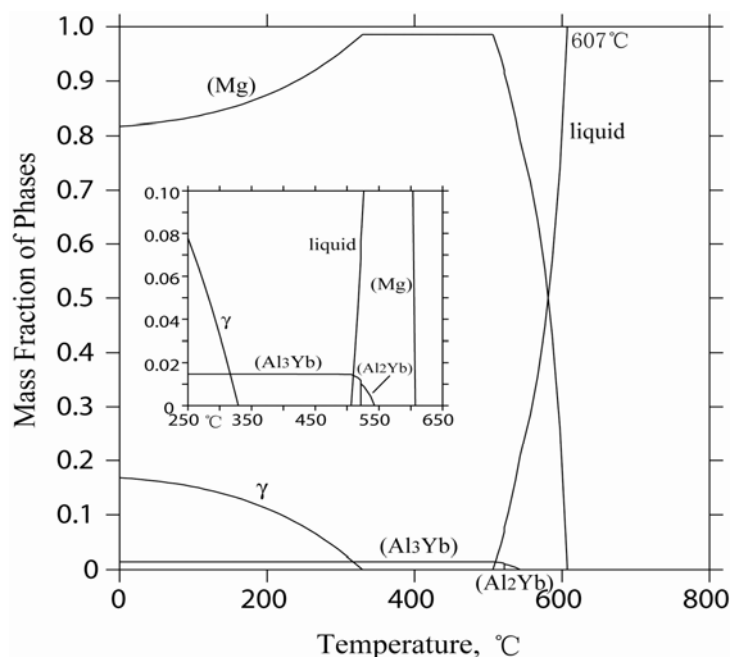


图 5-4 合金 Mg-8 wt.% Al-1 wt.% Yb 平衡凝固过程中各相的质量分数

Fig. 5-4 Mass fraction of phases in equilibrium state of a Mg alloy with 8 wt.% Al and 1 wt.% Yb

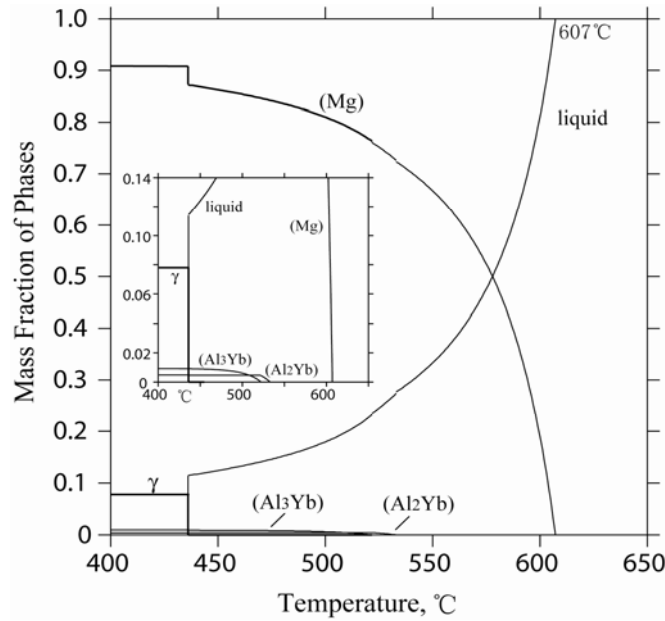


图 5-5 合金 Mg-8 wt.% Al-1 wt.% Yb Scheil 非平衡凝固过程中各相的质量分数
Fig. 5-5 Mass fraction of phases during Scheil solidification of a Mg alloy with 8 wt.% Al and 1 wt.% Yb

表 5-1 成分为 Mg-8 wt.% Al- 1 wt.% Yb 的合金凝固过程的相转变
Table 5-1 Phase transformation during solidification of a magnesium alloy with 8 wt.% Al and 1 wt.% Yb

Start (°C)	End (°C)	Reaction
Equilibrium state (see Fig. 5-4)		
607	543	liquid $\rightarrow$ (Mg)
543	522	liquid $\rightarrow$ (Mg) + Al ₂ Yb
522	522	liquid + Al ₂ Yb $\rightarrow$ (Mg) + Al ₃ Yb (U ₃)
522	506	liquid $\rightarrow$ (Mg) + Al ₃ Yb
506	329	(Mg) + Al ₃ Yb
329	RT	(Mg) $\rightarrow$ γ + Al ₃ Yb
Scheil model (see Fig. 5-5)		
607	533	liquid $\rightarrow$ (Mg)
533	522	liquid $\rightarrow$ (Mg) + Al ₂ Yb
522	522	(liquid + (Mg) + Al ₂ Yb + Al ₃ Yb) ¹
522	436	liquid $\rightarrow$ (Mg) + Al ₃ Yb (+Al ₂ Yb) ²
436	436	liquid $\rightarrow$ (Mg) + γ + Al ₃ Yb (+Al ₂ Yb) ²
436	RT	(Mg) + γ + Al ₃ Yb (+Al ₂ Yb) ²

¹ Transition-type reaction (U₃) does not proceed under Scheil condition.

² Non-equilibrium amount of Al₂Yb is present down to room temperature

上述内容仅对一种成分的 Mg-Al-Yb 合金的凝固过程及热处理过程中的组织演变进行了分析预测。在材料的开发过程中, 可根据需要对不同成分合金的凝固过程进行模拟分析, 以此帮助选取适当的均匀化热处理工艺, 消除凝固过程所带来的偏析。

5.4 Mg-Zn-Y 合金的凝固组织分析

20 面体准晶独特的原子排列结构使其具有特殊的机械、物理和化学性能, 比如较高的高温强度, 低的表面摩擦性。Mg-Zn-Y 体系因存在稳定的 20 面体准晶相 ($I_Mg_3YZn_6$), 一直是近年的研究热点之一[106-113]。

文献[111]对 760℃ 浇入石墨模具中自然冷却得到的 Mg-Zn-Y 三元合金的铸态组织进行了研究, 在成分为 Mg-6.4 at.% Zn-1.1 at.%Y 的合金中检测到 (Mg)、 $I_Mg_3YZn_6$ 、 $W_Mg_3Y_2Zn_3$ 和 $MgZn_2$ 四个相。

本章根据文献[36, 114]报道的热力学数据库对该合金的凝固过程进行了模拟, 图 5-6 为该合金平衡凝固过程中各相的摩尔分数随温度的变化曲线, 图 5-7 为在平衡凝固和 Scheil 凝固条件下固相的摩尔分数与温度和液相中 Y, Zn 含量的关系曲线。

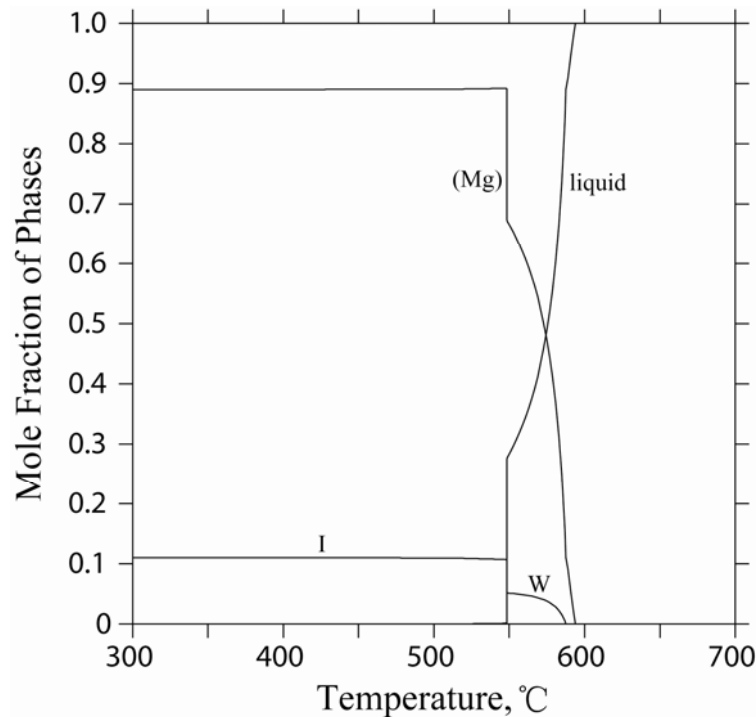
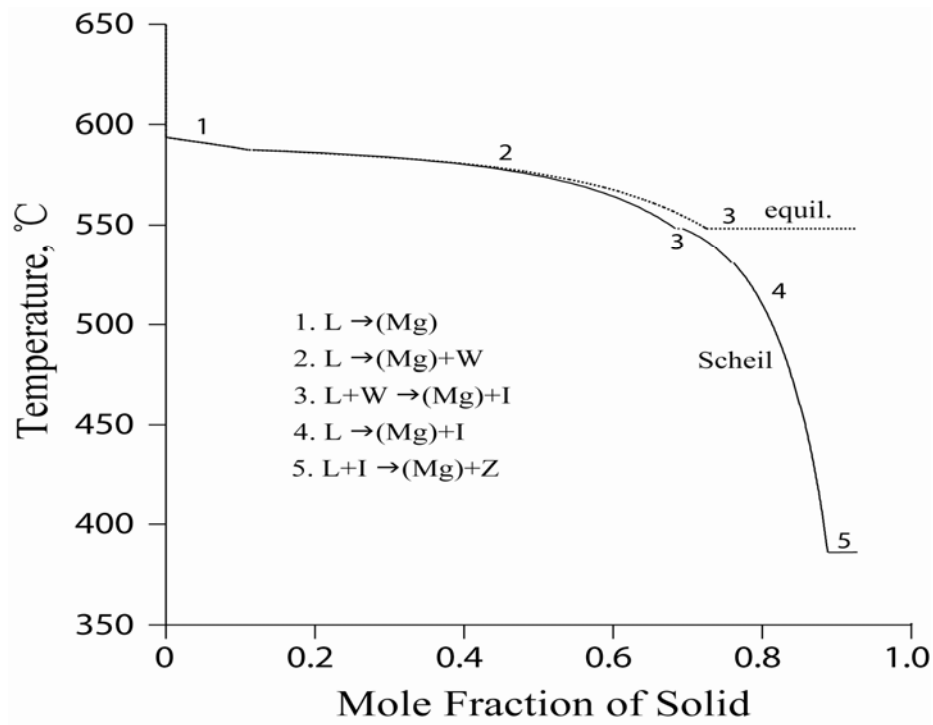
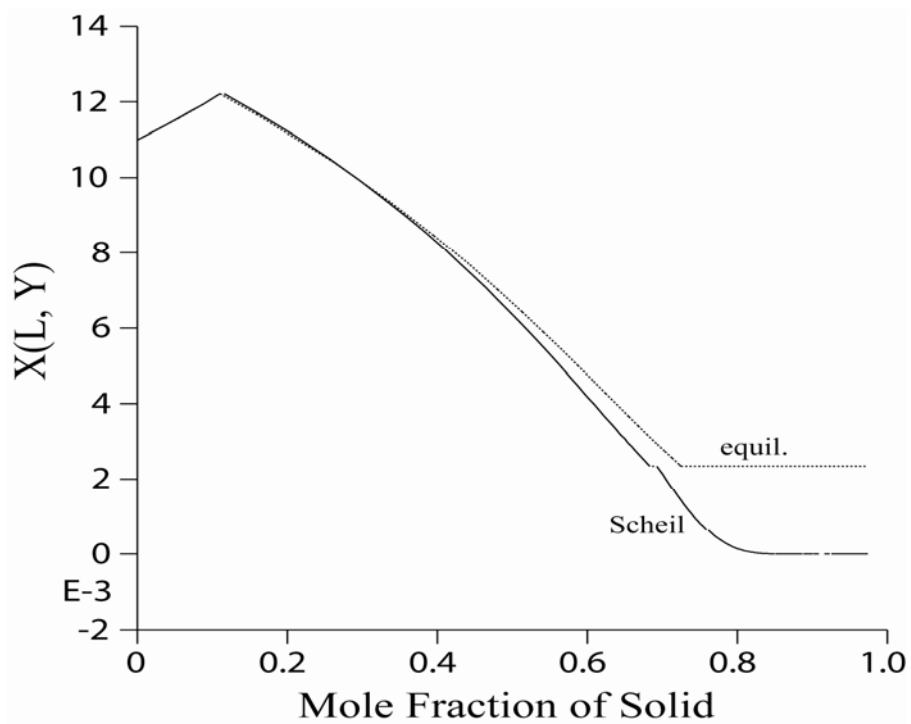


图 5-6 合金 Mg-6.4 at.% Zn-1.1 at.% Y 平衡凝固过程中各相的摩尔分数

Fig. 5-6 Mole fraction of phases in equilibrium state of a Mg alloy with 6.4 at.%Zn and 1.1 at.%Y



(a)



(b)

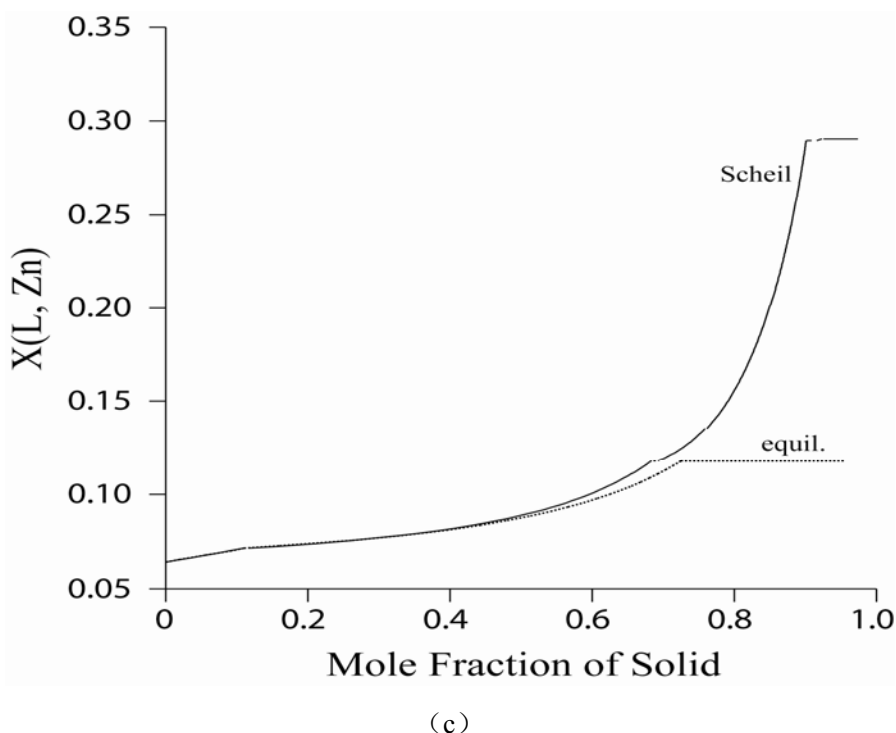


图 5-7 合金 Mg-6.4 at.% Zn-1.1 at.% Y 在平衡和 Scheil 凝固条件下的凝固通道。(a) 固相的摩尔分数随温度的变化曲线;(b) 固相的摩尔分数和液相中 Y 含量的关系曲线;(c) 固相的摩尔分数和液相中 Zn 含量的关系曲线

Fig. 5-7 Simulated solidification paths for Mg-6.4 at.% Zn-1.1 at.% Y under the equilibrium and Scheil conditions. (a) Evolution of temperature against molar fraction of solid phases. (b) Simulated Y content (molar fraction) in the liquid phase. (c) Simulated Zn content (molar fraction) in the liquid phase

在平衡凝固条件下(图 5-6 和 5-7a), 首先析出初晶相(Mg), 随着温度降低, 发生共晶反应: $L \rightarrow (Mg) + W$, 该反应生成的 W 相随后又与液相发生包共晶反应生成 I 和 (Mg)。至此, 液相已经反应完全, 剩余的 W 相继续分解生成 I 和 (Mg)。显然, 该过程没有出现 $MgZn_2$ 相, 这与文献[111]报道的实验结果不符。这是因为实际冷却过程中, 固相中的原子扩散速度通常较慢, 使得固相反应往往不能按照平衡相变过程进行。

在 Scheil 凝固条件下(图 5-7), 凝固初期相的析出顺序与平衡凝固条件下相同, 首先析出 (Mg), 然后出现共晶产物 (Mg) + W。但是, 随后的包共晶反应 $L + W \rightarrow I + (Mg)$ 在 Scheil 凝固条件下受到抑制, 液相随后将直接生成 I + (Mg) 共晶, 接下来共晶产物 I 又与液相发生包共晶反应生成 (Mg) 和

Z 相。根据 Scheil 凝固条件, 该包共晶反应并不能进行, 而是继续发生共晶反应 $L \rightarrow (Mg) + Z$ 。但是, 文献[111]所报道的结果中并没有 Z 相。Shao 等人[103]采用 Singh 等人[115]观点, 认为 I 相的 2 次轴和 Z 相的 6 次轴存在对应关系, 即旋转 I 相的 2 次轴两次, 并伴有轻度畸变, 可获得六方对称的 Z 相。他们指出这样一个有序化过程从动力学角度看, 将是很缓慢的。因此, 在部分 Mg-Zn-Y 铸态合金中, 稳定的 Z 相没有出现。从本文的模拟结果看 (图 5-7b), 在 Scheil 凝固后期, 液相中的 Y 含量已趋近于 0, 因此, 极有可能出现 Mg-Zn 二元相。而此时, 液相中 Zn 的含量为 29.1at.% (图 5-7c), 如果发生平衡凝固, 将会析出 Mg_7Zn_3 和 $MgZn$ 相。文献报道出现的相为 $MgZn_2$, 这说明在凝固后期剩余的液相发生了亚稳的共晶反应 $L \rightarrow (Mg) + MgZn_2$ (如图 5-8 所示, 虚线为计算的该亚稳共晶反应)。

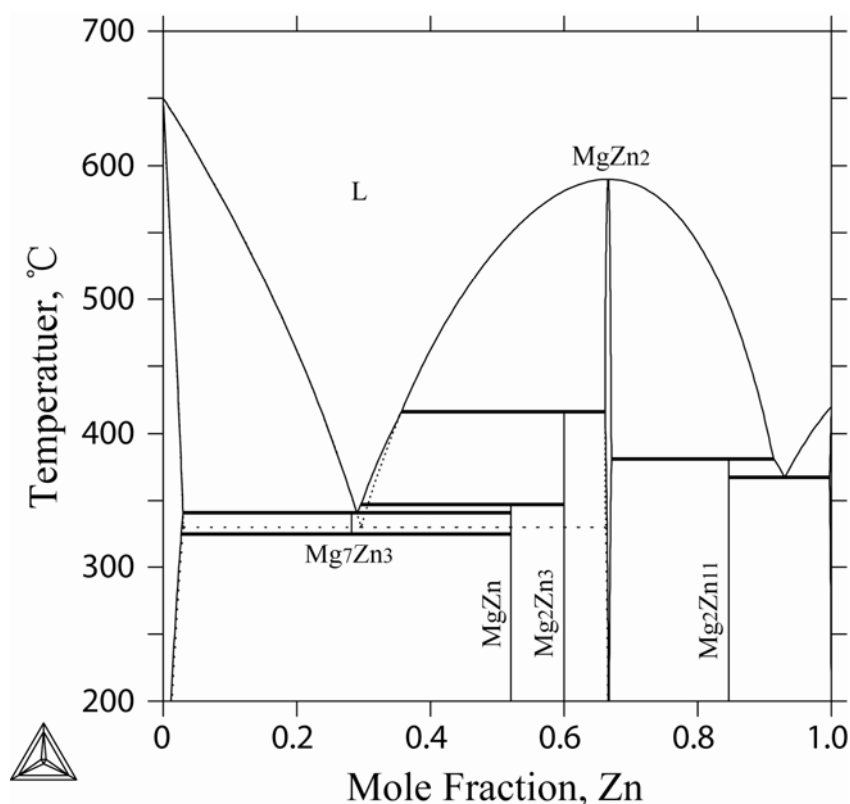


图 5-8 采用文献[36]的数据计算的 Mg-Zn 二元系相图, 虚线为计算的亚稳共晶反应 $L \rightarrow (Mg) + MgZn_2$

Fig. 5-8 Calculated phase diagram of Mg-Zn binary system, using data of Ref. [36]. The dotted lines represent the metastable eutectic reaction $L \rightarrow (Mg) + MgZn_2$

5.5 小结

本章采用本文及文献报道的热力学数据库，对部分稀土镁合金的凝固过程进行了模拟：

模拟了成份为 Mg-19.2 wt.% Y-8.03 wt.% Ce 和 Mg-23 wt.% Ce 的 Mg-Ce-Y 合金的平衡凝固和 Scheil 非平衡凝固过程。所得两过程的凝固曲线基本相同，这说明在一定程度上，冷却速度对合金相组成的影响不大，模拟结果与实验结果吻合。

模拟了成分为 Mg-8 wt.% Al-1 wt.% Yb 的 Mg-Al-Yb 合金的平衡凝固和非平衡凝固过程，预测了合金的凝固组织，并提出了合理的热处理温度。

模拟了成分为 Mg-6.4 at.% Zn-1.1 at.% Y 合金的平衡凝固和 Scheil 非平衡凝固过程，采用 Scheil 模型模拟的结果能够合理的解释文献报道的实验结果。

第六章 总结与展望

6.1 总结

本文通过实验测定和热力学计算 (CALPHAD) 对部分稀土镁基合金体系的相关系进行了研究, 主要研究结果如下:

(1) 通过 X 射线衍射、扫描电镜和电子探针, 测定了 Mg-Nd-Y 三元系 773 K 富镁侧的相关系, 实验证明存在三元相 β , 检测到三个三相区: (Mg)+Mg₂₄Y₅+ β 、(Mg)+Mg₄₁Nd₅+ β 、 β +Mg₂Y+Mg₃Nd; 五个两相区: (Mg)+ β 、(Mg)+Mg₄₁Nd₅、Mg₂₄Y₅+ β 、Mg₄₁Nd₅+ β 、 β +Mg₃Nd。

评估了 Mg-Nd-Y 三元系的实验数据, 并运用 CALPHAD 技术, 建立了 Mg-Nd-Y 三元系热力学数据库: 考虑了 bcc_B2 相与 bcc_A2 相之间的有序无序转变, 重新优化了 Mg-Nd 二元系; 在前人优化的基础上, 对 Mg-Y 二元系中 bcc_B2 相的参数重新进行了调整, 减少了该相参数数目; 在本文实验基础上, 结合边际二元系的热力学参数, 优化计算了 Mg-Nd-Y 三元系。所有计算结果与实验数据吻合较好。

(2) 评估了 Mg-Ce-Y 三元系的实验数据, 运用 CALPHAD 技术建立了该体系的热力学数据库: 首次优化了 Ce-Y 二元系; 改用双亚点阵模型来处理 Mg-Ce 二元系中的有序相 bcc_B2, 优化了该相参数; 根据报道的实验数据, 并结合三个边际二元系的热力学参数, 优化计算了 Mg-Ce-Y 三元系。所有计算结果都能较好的吻合实验数据。

(3) 评估了 Al-Yb 二元系的实验数据, 首次对 Al-Yb 二元系进行了优化, 计算的 Al-Yb 二元系相图和热力学性质与实验数据基本一致; 结合文献报道的 Al-Mg 和 Mg-Yb 二元系的热力学参数, 外推计算了 Al-Mg-Yb 三元系。

(4) 对成分为 Mg-19.2 wt.% Y-8.03 wt.% Ce 和 Mg-23 wt.% Ce 的 Mg-Ce-Y 合金、成分为 Mg-8 wt.% Al-1 wt.% Yb 的 Mg-Al-Yb 合金、成分为 Mg-6.4 at.% Zn-1.1 at.% Y 的 Mg-Zn-Y 合金平衡凝固和 Scheil 凝固过程进行了热力学模拟。模拟结果合理解释了上述 Mg-Ce-Y 合金和 Mg-Zn-Y 合金的实验结果; 预测了 Mg-Al-Yb 合金的凝固组织, 提出了合适的热处理温度。

6.2 展望

节约能源和保护环境的发展要求推动了镁合金应用的迅速增长,但目前镁合金的应用潜力还远远没有得到充分发挥,如何提高镁合金的性能,促进镁合金的开发和应用是今后材料学界研究的重要课题。相图信息对材料的机理研究和新材料的开发设计具有重要的指导作用,与钢铁、铝合金材料相比,镁合金相图的研究还相对滞后,因此,镁合金相图研究将是今后镁合金领域重要的研究方向之一。由于时间和条件的限制,本文仅对部分稀土镁合金体系相图进行了研究,还有很多工作值得深入研究。

(1) 仍有许多镁合金体系的相图尚未完全确定,镁合金相图的实验测定方法有待于深入探索,实验测定工作也须进一步加强;

(2) 需加强镁合金相图的热力学计算工作,尽量减少或避免可能的实验困难,同时需不断建立和完善镁合金热力学数据库,以促进镁合金的研发;

(3) 随着物理、化学等相关学科和计算机技术的发展,相图的热力学计算技术 CALPHAD 也要与不断发展完善的各种理论和计算方法加强结合,提高理论预测能力,以加速镁合金材料的研发和应用进程。

参考文献

- [1] 郭旭涛, 李培杰, 曾大本. 稀土在耐热镁合金中的应用. 稀土, 2002, 23: 63-67.
- [2] 刘正, 张奎, 曾小勤. 镁基轻质合金理论基础及其应用. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [3] B. L. Mordike and T. Ebert. Magnesium Properties - applications - potential. Materials Science and Engineering A, 2001, 302: 37-45.
- [4] 张洪杰, 孟键, 唐定骧. 高性能镁-稀土结构材料的研制、开发与应用. 中国稀土学报, 2004, 22 (1): 40-47.
- [5] 闫蕴琪, 张廷杰, 邓炬等. 耐热镁合金的研究现状与发展方向. 稀有金属材料与工程, 2004, 33: 561-565.
- [6] 梁维中, 吉泽升, 左锋等. 耐热镁合金的研究现状及发展趋势. 特种铸造及有色合金, 2003, (2): 39-41.
- [7] 王渠东、吕宜振、曾小勤等. 稀土在铸造镁合金中的应用. 特种铸造及有色合金, 1999, (1): 40-43.
- [8] J. Grobner, D. Kevorkov and R. Schmid-Fetzer. Magnesium alloy development guided by thermodynamic calculations. Hryn, J, eds. Magnesium technology. Warrendale, TMS, 2001. 105-112.
- [9] J. Grobner, D. Kevorkov, R. B. F. W. Schmid-Fetzer, et al. The CALPHAD approach in the focused design of magnesium alloys. Zhao, J. C., Fahrman, M., and Pollock, T, eds. Materials design approaches and experiences. Warrendale, TMS, 2001, 241-253.
- [10] R. Ferro, A. Saccone and G. Borzone. Rare earth metals in light alloys. Journal of Rare Earths, 1997, 15(1): 45-61.
- [11] G. Cacciamani, S. D. Negri, A. Saccone, et al. The Al-R-Mg (R=Gd, Dy, Ho) systems Part II: Thermodynamic modelling of the binary and ternary systems. Intermetallics, 2003, 11: 1135-1151.
- [12] G. Cacciamani, A. Saccone, S. D. Negri, et al. The Al-Er-Mg ternary system Part II: Thermodynamic modeling. Journal of Phase Equilibria, 2002, 23: 38-50.
- [13] J. Grobner, D. Kevorkov and I. Chumak. Experimental investigation and thermodynamic calculation of ternary Al-Ca-Mg phase equilibria. Zeitschrift fur

- Metallkunde, 2003, 94(9): 976-982.
- [14] J. Grobner, D. Kevorkov and R. Schmid-Fetze. Thermodynamic modeling of Al-Ce-Mg phase equilibria coupled with key experiments. *Intermetallics*, 2002, 10: 415-422.
- [15] R. Schmid-Fetzer, J. Grobner and D. Kevorkov. Thermodynamic calculation of Al-Gd and Al-Gd-Mg phase equilibria checked by key experiments. *Zeitschrift für Metallkunde*, 2001, 92(1): 22-27.
- [16] J. Grobner, R. Schmid-Fetzer and A. Pisch. Experimental investigations and thermodynamic calculation in the Al-Mg-Sc system. *Zeitschrift für Metallkunde*, 1999, 90: 872-880.
- [17] H. Liang, S. L. Chen and Y. A. Chang. Thermodynamic description of the Al-Mg-Zn system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, 28: 1725-1734.
- [18] P. Liang, T. Tarfa and J. A. Robinson. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Al-Mg-Zn system. *Thermochimica Acta*, 1998, 314: 87-110.
- [19] H. Feufel, T. Godecke, H. L. Lukas, et al. Investigation of the Al-Mg-Si system by experiments and thermodynamic calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 247(1-2): 31-42.
- [20] T. Buhler, S. G. Fries, P. J. Spencer, et al. Thermodynamic assessment of Al-Cu-Mg ternary system. *Journal of Phase Equilibria*, 1998, 19(4): 317-333.
- [21] P. Chartrand and A. D. Pelton. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the Al-Mg, Al-Sr, Mg-Sr, and Al-Mg-Sr systems. *Journal of Phase Equilibria*, 1994, 15(6): 591-605.
- [22] S. Q. Zhang, Q. Y. Han and Z. K. Liu. Thermodynamic modeling of the Al-Mg-Na system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 419(1-2): 91-97.
- [23] S. Al Shakhshir and M. Medrai. Computational thermodynamic model for the Mg-Al-Y system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2006, 27(3): 231-244 .
- [24] T. Balakumar and M. Medrai. Thermodynamic modeling of the Mg-Al-Sb system. *CALPHAD*, 2005, 29(1): 24-36.
- [25] S. Gorsse and G. J. Shiflet. A thermodynamic assessment of the Cu-Mg-Ni ternary system. *CALPHAD*, 2002, 26(1): 63-83.
- [26] M. Hamalainen, N. Bochvar, L. L. Rokhlin, et al. Thermodynamic evaluation of

- the Cu-Mg-Zr system. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999, 285(1-2): 162-166 .
- [27] H. Y. Liang and Y. A. Chang. Thermodynamic description for the ternary Cu-Mg-Zn system. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1997, 88(11): 836-841.
- [28] J. Grobner and R. Schmid-Fetzer. Selection of promising quaternary candidates from Mg-Mn- (Sc, Gd, Y,Zr) for development of creep-resistant magnesium alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 320: 296-301.
- [29] I. H. Junq, S. A. Decterov and A. D. Pelton. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the Fe-Mg-O system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004, 65(10): 1683-1695.
- [30] M. Zinkevich, S. Geupel and F. Aldinger. Thermodynamic assessment of the ternary systems Ga-Mg-O, Ga-Ni-O, Mg-Ni-O and extrapolation to the Ga-Mg-Ni-O phase diagram. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005,393(1-2): 154-166.
- [31] J. Grobner, I. Chumak and R. Schmid-Fetzer. Experimental study of ternary Ca-Mg-Si phase equilibria and thermodynamic assessment of Ca-Si and Ca-Mg-Si systems. *Intermetallics*, 2003, 11: 1065-1074.
- [32] F. Islam and M. Medrai. The phase equilibria in the Mg-Ni-Ca system. *CALPHAD*, 2005, 29(4): 289-302.
- [33] C. O. Brubaker and Z. K. Liu. A computational thermodynamic model of the Ca-Mg-Zn system. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 370(1-2): 114-122.
- [34] R. Schmid-Fetzer, D. Kevorkov, J. Grobner, et al. The ternary Gd-Li-Mg system: phase diagram study and computational evaluation. *Journal of Phase Equilibria*, 2001, 22(1): 34-42.
- [35] D. Kevorkov, R. Schmid-Fetzer and F. Zhang. Phase equilibria and Thermodynamic of the Mg-Si-Li system and remodeling of the Mg-Si system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2004, 25(2): 140-151.
- [36] G. Shao, V. Varsani and Z. Fan. Thermodynamic modelling of the Y-Zn and Mg-Zn-Y systems. *CALPHAD*, 2006, 30: 286-295.
- [37] Z. P. Jin. A study of the Range of Stability of σ phase in some ternary system. *Scand J Metallurgy*, 1981, 10: 279.
- [38] 金展鹏. 三元扩散偶及其在相图研究中的应用. *中南矿冶学院学报*, 1984, (1): 27-35.
- [39] 郝士明. 材料热力学. 北京: 化学工业出版社, 2003. 333-350.

- [40] 乔芝郁. 相图计算研究的进展. 材料与冶金学报, 2005, 4(2): 83-90.
- [41] P. G. Gonzales-Ormeno, H. M. Petrilli and C. G. Schon. Ab initio calculation of the bcc Mo-Al(Molybdenum-aluminium)phase diagram:Implications for the nature of the γ -MoAl phase. Scripta Materialia, 2005, 53: 751-756.
- [42] K. Gaal-Nagy, M. Schmitt, P. Pavone, et al. Ab initio study of the high-pressure phase transition from the cubic-diamond to the b-tin structure of Si. Computational Materials Science, 2001, 22: 49-55.
- [43] F. Lechermann, M. Fahnle and J. M. Sanchez. First-principles investigation of the Ni-Fe-Al system. Intermetallics, 2005, 13: 1096-1109.
- [44] S. Curtarolo, A. N. Kolmogorov and F. H. Cocks. High-throughput ab initio analysis of the Bi-In, Bi-Mg, Bi-Sb, In-Mg, In-Sb, and Mg-Sb systems. CALPHAD, 2005, 29: 155-161.
- [45] L. Kaufman and H. Bernstein. Computer Calculation of Phase Diagram. New York: Academic Press, 1970.
- [46] Y. A. Chang, S. L. Chen, F. Zhang, et al. Phase diagram calculation: past, present and future. Progress in Materials Science, 2004, 49: 313-345.
- [47] A. E. Kissavos, S. Shallcross, V. Meded, et al. A Critical test of ab initio and CALPHAD methods: The structural energy difference between bcc and hcp molybdenum. CALPHAD, 2005, 29: 17-23.
- [48] R. Arroyave, D. Shin and Z. K. Liu. Ab initio thermodynamic properties of stoichiometric phases in the Ni-Al system. Acta Materialia, 2005, 53: 1809-1819.
- [49] K. Chvatalova, J. Houserova, M. Sob, et al. First-principles calculations of energetics of sigma phase formation and thermodynamic modelling in Fe-Ni-Cr system. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 378: 71-74.
- [50] J. Houserova, J. Vrestal and M. Sob. Phase diagram calculations in the Co-Mo and Fe-Mo systems using first-principles results for the sigma phase. CALPHAD, 2005, 29: 133-139.
- [51] G. Ghosh, V. D. Walle and M. A. Olson. Phase stability of the Hf-Nb system:From first-principles to CALPHAD. CALPHAD, 2002, 26(4): 491-511.
- [52] H. Ohtani, M. Yamano and M. Hasebe. Thermodynamic analysis of the Co-Al-C and Ni-Al-C systems by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach. CALPHAD, 2004, 28: 177-190.
- [53] L. Kaufman, P. E. A. Turchi, W. M. Huang, et al. Thermodynamics of the

- Cr-Ta-W system by combining the ab initio and CALPHAD methods. CALPHAD, 2002, 25(3): 419-433.
- [54] J. F. Nie and B. C. Muddle. Precipitation in magnesium alloy WE54 during isothermal ageing at 250 C. Scripta Materialia, 1999, 40(10): 1089-1094.
- [55] I. B. Kim, J. Y. Hong, B. G. Hong, et al. Precipitation behavior of Mg-Y-Nd-Zr alloy. Materials Science Forum, 2004, 449-452: 649-652.
- [56] Z. C. Li, H. Zhang, L. Liu, et al. Growth and morphology of β phase in an Mg-Y-Nd alloy. Materials Letters, 2004, 58: 3021-3024.
- [57] P. J. Apps, H. Karimzadeh, J. F. King, et al. Precipitation reactions in Magnesium-rare earth alloys containing Yttrium, Gadolinium or Dysprosium. Scripta Materialia, 2003, 48: 1023-1028.
- [58] Z. A. Sviderskaya and E. M. Padezhnova. Izv Akad Nauk SSSR, Met, 1971, (6): 200.
- [59] S. Gorsse, C. R. Hutchinson, B. Chevalier, et al. A thermodynamic assessment of the Mg-Nd binary system using random solution and associate models for the liquid phase. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 392: 253-262 .
- [60] O. B. Fabrichnaya, H. L. Lukas, G. Effenberg, et al. Thermodynamic optimization in the Mg-Y system. Intermetallics, 2003, (11): 1183-1188 .
- [61] T. Yamada, J. Yin and K. Tanaka. Hydrogen storage properties and phases structures of Mg-rich Mg-Pd, Mg-Nd and Mg-Pd-Nd alloys. Materials Transactions, 2001, 42(11): 2415-2421.
- [62] A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark. The Mg-Nd system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1988, 9(5): 618-623.
- [63] R. R. Joseph and K. A. Gschneidner. Solid solubility of magnesium in some lanthanide metals. Trans AIME, 1965, 233: 2063-2069.
- [64] J. J. Park and L. L. Wyman. Phase relationships in magnesium alloys. WACD Tech Rep, 1957, 33: 57-504.
- [65] L. L. Rokhlin, Solid solubility of neodymium and cerium in solid state magnesium. Izv Akad Nauk SSSR, Otd Tekh Nauk, Met Toplivo, 1962, (2): 126-130 .
- [66] M. E. Drits, E. M. Padezhnova and N. V. Miklina. The combined solubility of neodymium and zinc in solid magnesium. Tekhnol Legk Splav Nauch Tekh Byul Vses Inst Legk Splav, 1971, (1): 32-35.
- [67] S. Delfino, A. Saccone and R. Ferro. Phase relationships in the

- neodymium-magnesium alloy system. *Metallurgical Transactions A*, 1990, 21A: 2109-2114.
- [68] Y. Xu, L. S. Chumbley, G. A. Weigelt, et al. Analysis of interdiffusion of Dy, Nd, and Pr in Mg. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(11): 3287-3292.
- [69] J. E. Pahlman and J. F. Smith. Thermodynamics of formation of compounds in the Ce-Mg, Nd-Mg, Gd-Mg, Dy-Mg, Er-Mg, and Lu-Mg binary systems in the temperature range 650 to 930 K. *Metallurgical Transactions*, 1972, 3: 2423-2432.
- [70] J. R. Ogren, N. J. Magnani and J. F. Smith. Thermodynamics of formation of binary rare earth-magnesium phases with CsCl-type structure. *Trans Soc AIME*, 1967, 239: 766-771.
- [71] 欧阳义芳、张邦维、廖树帜等. 稀土镁合金的热力学性质研究. *稀土金属材料与工程*, 1995, 24(6): 32-37.
- [72] E. D. Gibson and O. N. Carlson. *Trans ASM*, 1960, 52: 1084.
- [73] J. F. Smith, D. Bailey, D. B. Novotny, et al. *Acta Materialia*, 1965, 13: 889.
- [74] H. Flandorfer, M. Giovannini, A. Saccone, et al. The Ce-Mg-Y system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1997, 28A: 265-276.
- [75] I. N. Pyagai, E. Z. Khasanova, A. V. Vakhobov, et al. *Dokl Akad Nauk Tadzh SSR*, 1990, 33: 602.
- [76] K. A. Gschneidner and F. W. Calderwood. Nd-Y. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1982, 3(2): 1731-1733.
- [77] A.T.Dinsdale. Thermochemical data of the elements. *CALPHAD*, 1991, 15: 317-425.
- [78] A.T.Dinsdale. Personal Communication, 2005.
- [79] N. Dupin and I. Ansara. On the sublattice formalism applied to the B2 phase. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1999, 90(1): 76-84.
- [80] Z. K. Liu and Y. A. Chang. Thermodynamic assessment of the Al-Fe-Si system. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30: 1081-1095.
- [81] B. Sundman, B. Jansson and J. O. Andersson. Thermo-Calc databank system. *CALPHAD*, 1985, 9(2): 153-190.
- [82] T. Helander, L. Hoglund, P. F. Shi, et al. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *CALPHAD*, 2002, 26(2): 273-312.
- [83] M. E. Drits, E. M. Padezhnova, T. V. Dobatkina, et al. *Izv Akad Nauk SSSR Metally*, 1981, (6): 206-210.

- [84] E. M. Padezhnova, E. V. Melnik, V. V. Kinzhibalo, et al. *Izv Akad Nauk SSSR Metally*, 1981, (4): 220-223.
- [85] G. Cacciamani, G. Borzone and R. Ferro. COST507-thermochemical database for light metal alloys. European Commission EUR 18499 EN, 1998. 137-140.
- [86] K. A. Gschneidner and F. W. Calderwood. The Ce-Y(Cerium-Yttrium) System. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1982, 3(2): 192-194.
- [87] A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark. The Ce-Mg (Cerium-Magnesium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1988, 9(2): 162-172.
- [88] Y. Wang, S. Curtarolo, C. Jiang, et al. Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2004, 28: 79-90.
- [89] P. Liang, H. L. Su, P. Donnadieu, et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the central part of the Mg-Al phase diagram. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1998, 89(8): 536-540.
- [90] C. P. Guo and Z. M. Du. Thermodynamic optimization of the Mg-Tb and Mg-Yb systems. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, In Press.
- [91] R. D. Vengrenovich and V. I. Psarev. Phase diagram of the aluminum-ytterbium system. *Izv V U Z Tsvetn Metall*, 1969, (5): 117.
- [92] V. K. Kulifeev, G. P. Stanolevich and V. G. Kuzlow. Phase diagram of the aluminum-ytterbium system. *Izv V U Z Tsvetn Metall*, 1971, (4): 108.
- [93] A. Palenzona. The ytterbium-aluminum system. *Journal of the Less-Common Metals*, 1972, 29: 289-292.
- [94] K. A. Gschneidner, Jr. and F. W. Calderwood, The Al-Yb (aluminum-ytterbium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1989, 10(1): 47-49.
- [95] V. I. Kononenko and S. V. Golubev. *Izv Akad Nauk SSSR Metally*, 1990, (2): 197-199.
- [96] A. Pasturel, C. Chatillon-Colinet, A. Percheron-Guegan, et al. Thermodynamic study of the valence state of ytterbium in YbAl₂ and YbAl₃ compounds. *Journal of the Less-Common Metals*, 1983, 90: 21-27.
- [97] C. Colinet, A. Pasturel and K. H. J. Buschow. Molar enthalpies of formation of LnAl₂ compounds. *J Chem Thermodynamics*, 1985, 17: 1133-1139.
- [98] G. Borzone, A. M. Cardinale, N. Parodi, et al. Aluminium compounds of the rare earths: enthalpies of formation of Yb-Al and La-Al alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 1997, 247: 141-147.

- [99] V. K. Kulifeev, G. P. Stanolevich and V. G. Kozlov. *Izv Vyssh Ucheb Zaved Tsvet Met*, 1971, 14: 146-148.
- [100] A. Palenzona, S. Cirafica, G. Balducci, et al. *Thermochimica Acta*, 1978, 23: 393.
- [101] Y. F. Ouyang, B. W. Zhang, Z. P. Jin, et al. The formation enthalpies of rare earth-aluminum alloys and intermetallic compounds. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1996, 87(10): 802-805.
- [102] A. Pisch, J. Grobner and R. Schmid-Fetzer. Application of computational thermochemistry to Al and Mg alloy processing with Sc additions. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 289: 123-129.
- [103] G. Shao, V. Varsani, Y. Wang, et al. On the solidification microstructure of Mg-30Zn-2.5Y metal-intermetallic alloy. *Intermetallics*, 2006, 14: 596-602.
- [104] G. Levi, S. Avraham, A. Zilberov, et al. Solidification, solution treatment and age hardening of a Mg-1.6 wt.% Ca-3.2 wt.% Zn alloy. *Acta Materialia*, 2006, 54: 523-530.
- [105] E. Scheil. *Zeitschrift fur Metallkunde*, 1942, 34: 70.
- [106] D. H. Bae, S. H. Kim, D. H. Kim, et al. Deformation behavior of Mg-Zn-Y alloys reinforced by icosahedral quasicrystalline particles. *Acta Materialia*, 2002, 50: 2343-2356.
- [107] S. Yi, E. S. Park, W. T. Kim, et al. (Icosahedral phase + α -Mg) two phase microstructures in the Mg-Zn-Y ternary system. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 300: 312-315.
- [108] A. Singh, M. Nakamura, M. Watanabe, et al. Quasicrystal strengthened Mg-Zn-Y alloys by extrusion. *Scripta Materialia*, 2003, 49: 417-422.
- [109] D. H. Bae, M. H. Lee, K. T. Kim, et al. Application of quasicrystalline particles as a strengthening phase in Mg-Zn-Y alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 342: 445-450.
- [110] Z. P. Luo, S. Q. Zhang, Y. L. Tang, et al. On the stable quasicrystals in slowly cooled Mg-Zn-Y alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1995, 32(9): 1411-1416.
- [111] 冯娟妮, 郭学峰, 徐春杰等. Mg-Zn-Y 系合金的铸态组织及其相变点. *中国稀土学报*, 2006, 24 (1): 86-90.
- [112] A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, et al. Microstructure and strength of quasicrystal containing extruded Mg-Zn-Y alloys for elevated temperature

- application. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 385: 382-396.
- [113] A. Singh, M. Watanabe, A. Kato, et al. Crystallographic orientations and interfaces of icosahedral quasicrystalline phase growing on cubic W phase in Mg-Zn-Y alloys. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 397: 22-34.
- [114] H. L. Lukas. COST507. EUR 18499 EN, 1998.
- [115] A. Singh, E. Abe and A. P. Tsai. Hexagonal phase related to quasicrystalline phases in Zn-Mg-rare-earth system. *Philosophical Magazine Letters*, 1998, 77(2): 95-103.

致 谢

时光荏苒，岁月飞逝，转眼间在云麓园又度过了近四年的青春岁月。临别之际，回首凝思，有成功的喜悦，也有挫败的失落。无论是喜是悲都伴随着恩师金展鹏院士殷切的关怀和不倦的教诲。他教导我胜不骄，败不馁，学业之路，上下求索。随师四年，深感恩师学问之精深，治学之严谨，胸怀之宽广，待人之和蔼。师之教诲，如父之叮咛，常伴耳边，终身铭记！尤其是恩师战胜病魔的决心和乐观的生活态度，让我无比敬佩并将受益终生。

在论文的撰写过程中，始终得到了刘华山教授、刘立斌教授和郑峰教授的耐心指导和热心帮助，谨向他们表示诚挚的谢意。在此，也要特别感谢马正清副教授对论文的实验工作所给与的大力帮助，以及夏长清教授、王日初教授所给与的热心指导和帮助。

在攻读博士学位期间，许多朋友、同学都给予了我许多真诚的帮助，尤其是王江、陈红梅、周果君、贺显聪、汪航、章立钢和朱文俊等相图室的师弟师妹们，他们对我的支持和帮助使我能够顺利地完论文、完成学业，在此一并感谢！

我还要向我的论文评阅人、答辩委员会的各位老师表示衷心的感谢！

本论文研究得到了国家自然科学基金项目（50371104）和湖南省自然科学基金项目的资助。

特别要感谢我的父母亲、公公婆婆、爱人易洪海先生，以及哥哥嫂嫂，他们的无私奉献和大力支持让我顺利完成了学业，他们的鼓励将是我人生中永远的动力！

攻读学位期间发表的论文

1. **F.G.Meng**, L.B.Liu, H.S.Liu, Z.P.Jin, **Thermodynamic assessment of the Ce-Y system**, *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v 30, n 3, September, 2006, p 323-325 (SCI, EI)
2. **F.G.Meng**, L.G.Zhang, H.S.Liu, L.B.Liu, Z.P.Jin, **Thermodynamic optimization of the Al-Yb binary system**, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006 (在印)
3. **F.G.Meng**, H.S.Liu, L.B.Liu, Z.P.Jin, **Thermodynamic description of the Au-Si-Sn system**, *Journal of Alloys and Compounds*, Available online 23 June 2006 (在印)
4. **F.G.Meng**, L.B.Liu, H.S.Liu, Z.P.Jin, **Thermodynamic analysis of the Mg-Nd-Y System**, *TOFA 2006-International Meeting on Thermodynamic of Alloys*, Beijing, June 18-23, 2006
5. **F.G.Meng**, J.Wang, H.S.Liu, L.B.Liu, Z.P.Jin, **Experimental investigation and thermodynamic calculation of phase relations in the Mg-Nd-Y ternary system**, *Materials Science and Engineering A*, 2006 (在印)
6. **F.G.Meng**, H.S.Liu, L.B.Liu, Z.P.Jin, **Thermodynamic optimization of the Mg-Nd system**, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006 (接受)
7. L.G.Zhang, **F.G.Meng**, H.S.Liu, L.B.Liu, Z.P.Jin, **Thermodynamic assessment of Ag-Yb system**, *Journal of Alloys and Compounds*, 2006 (在印)
8. J.Wang, **F.G.Meng**, H.S.Liu, L.B.Liu, Z.P.Jin, **Thermodynamic modeling of the Au-Bi-Sb ternary system**, *Journal of Electronic Materials*, 2006 (接受)