

# Mg-Al-M 合金中 Al-M 相 ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) 析出行为的热力学分析\*

吴玉锋 杜文博 聂祚仁 苏学宽 左铁镛  
(北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100022)

**摘要** 以 Al-M ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) 二元相图、Miedema 生成热模型和 Toop 模型为基础, 建立了 Mg-Al-M 三元合金熔体中 Al-M 金属间化合物析出行为的热力学计算模型, 并采用该模型对 Mg-8Al-3.5Sr 熔体中 Al-Sr 金属间化合物的析出温度进行了计算, 结果与文献基本吻合. 利用该模型对一定温度下 Mg-9/6Al-M ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) 熔体中优先析出 Al-M 金属间化合物所需 M 的最低含量进行了计算. 根据计算结果, 对 Al-M 金属间化合物在 Mg-9/6Al-M 合金熔体中的析出行为以及对合金力学性能可能的影响进行了分析和比较, 提出了采用稀土 Nd 和碱土 Sr 复合添加来制备耐热镁合金的思路.

**关键词** Mg-Al 基合金, Miedema 生成热模型, Toop 模型,  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Sr}$

**中图法分类号** TG146.2

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2006)05-0487-05

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE PRECIPITATION BEHAVIORS OF Al-M ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) PHASES IN Mg-Al-M ALLOYS

WU Yufeng, DU Wenbo, NIE Zuoren, SU Xuekuan, ZUO Tiejong

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022

Correspondent: DU Wenbo, professor, Tel: (010)67392917, E-mail: duwb@bjut.edu.cn

Manuscript received 2005-08-18, in revised form 2005-12-05

**ABSTRACT** Based on the binary phase diagrams of Al-M ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ), Miedema model and Toop model, the thermodynamic calculation model for predicting the precipitation behaviors of the Al-M intermetallic compounds in Mg-Al-M system was deduced. The calculated precipitating temperature of Al-Sr compound in Mg-8Al-3.5Sr ternary system is in good agreement with the references. The lowest contents of M in the Mg-9/6Al-M ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ), making the Al-M compounds precipitate prior to  $\alpha\text{-Mg}$ , were calculated, the precipitation behaviors of the Al-M compounds and their effects to the mechanical properties of Mg alloys were discussed. Composite addition of Nd and Sr to prepare the heat resistance of Mg alloys with higher strength was proposed.

**KEY WORDS** Mg-Al base alloy, Miedema model, Toop model,  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Sr}$

镁合金作为最轻的金属结构材料, 具有高的比强度和比刚度、优良的铸造性能和机械加工性能, 被誉为 21 世纪的绿色结构材料, 有广泛的应用前景<sup>[1]</sup>. 但是一些普通牌号的镁合金, 例如 AZ91, 由于高温下强度下降使其应用受到一定的限制. 近几年出现了采用添加稀土和碱土元素制备耐热镁合金的热潮, Baril 等<sup>[2]</sup> 和 Huang 等<sup>[3]</sup> 通过向 Mg-Al 中添加一定量的 M ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ), 可生成

Al-M ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) 高熔点金属间化合物, 从而制备性能优越的抗蠕变镁合金材料. 但只有 M 的添加达到一定量时, Al-M 金属间化合物才能比基体  $\alpha\text{-Mg}$  优先析出, 使其在  $\alpha\text{-Mg}$  的晶内析出成为可能, 从而起到强化基体的作用. 若  $\alpha\text{-Mg}$  最先析出, 随后析出的 Al-M 金属间化合物处于晶界处, 仅能发挥强化晶界的作用.

Chartrand 等<sup>[4]</sup> 和 Parvezi 等<sup>[5]</sup> 曾采用差热分析 (DSC)、X 射线衍射 (XRD) 等测试手段, 并结合相关热力学数据, 对成分为 Mg-8.5Al-3.5Sr 的 AJ 合金凝固和加热过程中金属间化合物的析出行为进行了分析. 但对最常见的 Mg-9/6Al 体系, 添加多少 M ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) 才

\* 北京市特聘教授启动基金资助项目

收到初稿日期: 2005-08-18, 收到修改稿日期: 2005-12-05

作者简介: 吴玉锋, 男, 1980 年生, 博士生

能使得熔体中 Al-M 金属间化合物比  $\alpha$ -Mg 优先析出, 尚未见报道.

Miedema 生成热模型 [6] 和 Toop 模型 [7] 已分别广泛用于预测二元和三元合金偏摩尔热力学性质. 本文以 Al-M ( $M$ =Sr, Nd) 二元相图、Miedema 生成热模型和 Toop 模型为基础, 建立三元合金熔体中 Al-M 金属间化合物析出行为的热力学计算模型, 并采用该模型对 Mg-8Al-3.5Sr 熔体中 Al-Sr 金属间化合物的析出温度进行计算, 与文献对照, 对该计算模型的可行性进行验证. 利用该模型预测一定温度下 Mg-9/6Al-M ( $M$ =Sr, Nd) 熔体中优先析出 Al-M 金属间化合物所需  $M$  的最低含量, 并提出通过复合添加稀土 Nd 和碱土 Sr 制备耐热镁合金的思路.

## 1 模型的建立

### 1.1 二元合金各组分活度计算

根据 Miedema 模型 [6], 二元合金的生成热  $\Delta H_{AB}$ , 可由下式进行计算:

$$\Delta H_{AB} = f_{AB} \left( \frac{x_A X \cdot x_B Y}{x_A V_A^{2/3} X + x_B V_B^{2/3} Y} \right)$$

$$f_{AB} = 2pV_A^{2/3} V_B^{2/3} \{ (q/p)(n_B^{1/3} - n_A^{1/3})^2 - (\varphi_A - \varphi_B)^2 - a(r/p) \} / (n_B^{-1/3} + n_A^{-1/3}) \quad (1)$$

式中,  $X = [1 + u_A x_B (\varphi_A - \varphi_B)]$ ,  $Y = [1 + u_B x_A (\varphi_B - \varphi_A)]$ ;  $x_A$  和  $x_B$ ,  $V_A$  和  $V_B$ ,  $\varphi_A$  和  $\varphi_B$ ,  $n_A$  和  $n_B$  分别为组元 A 和 B 的摩尔分数、摩尔体积、电负性和电子密度;  $a, u_A, u_B, p, q, r$  均为经验参数, 其中  $q/p=9.4$ ; 上述各物性参数和经验参数均可由文献 [6, 8] 获得.

二元合金的过剩 Gibbs 自由能  $\Delta G_{AB}^E$ , 过剩熵  $\Delta S_{AB}^E$  与生成热  $\Delta H_{AB}$  之间存在如下关系:

$$\Delta G_{AB}^E = \Delta H_{AB} - T \Delta S_{AB}^E \quad (2)$$

式中,  $T$  为体系的绝对温度, K.

由于  $|\Delta S_{AB}^E| \ll |\Delta H_{AB}|$ , 这里假定  $\Delta S_{AB}^E$  为 0, 则  $\Delta G_{AB}^E$  与  $\Delta H_{AB}$  相等, 故

$$\Delta G_{AB}^E = f_{AB} \frac{x_A X \cdot x_B Y}{x_A V_A^{2/3} X + x_B V_B^{2/3} Y} \quad (3)$$

组元 A 和 B 的活度系数  $\gamma_A$  和  $\gamma_B$  可由下面两式求得:

$$RT \ln \gamma_A = \Delta G_{AB}^E + (1 - x_A) \frac{\partial \Delta G_{AB}^E}{\partial x_A} \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_B = \frac{1}{x_B} (\Delta G_{AB}^E - RT x_A \ln \gamma_A) \quad (5)$$

式中,  $R$  为摩尔气体常数. 组元 A 和 B 的活度  $a_i$  为

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (i = A, B) \quad (6)$$

### 1.2 三元合金各组分活度计算

采用 Toop 模型 [7] 计算 A-B-C 三元系的过剩 Gibbs 自由能, 首先要选取非对称组元. 非对称组元可按式 [9,10] 确定:

$$\left. \begin{aligned} \eta_A &= \int_0^1 (\Delta G_{AB}^E - \Delta G_{AC}^E)^2 dx_A \\ \eta_B &= \int_0^1 (\Delta G_{BA}^E - \Delta G_{BC}^E)^2 dx_B \\ \eta_C &= \int_0^1 (\Delta G_{CA}^E - \Delta G_{CB}^E)^2 dx_C \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中,  $\eta_A, \eta_B$  和  $\eta_C$  均为偏差函数, 若  $\eta_A$  最小, 表示组元 B 和 C 性质相似, 可取 A 为非对称组元.

Toop 模型 [7] 指出, 当组元 A 为非对称组元, 组元 B 和 C 为对称组元时, A-B-C 三元系的过剩 Gibbs 自由能按下式求得:

$$\Delta G^E = \frac{x_B}{1 - x_A} \Delta G_{AB}^E(x_A, 1 - x_A) + \frac{x_C}{1 - x_A} \Delta G_{AC}^E(x_A, 1 - x_A) + (x_B + x_C)^2 \Delta G_{BC}^E \left( \frac{x_B}{x_B + x_C}, \frac{x_C}{x_B + x_C} \right) \quad (8)$$

式 (7) 和式 (8) 中  $x_A, x_B$  和  $x_C$  分别为各组分摩尔分数,  $\Delta G_{AB}^E, \Delta G_{BC}^E$  和  $\Delta G_{CA}^E$  可由式 (3) 求得. 三元合金熔体中任一组元  $i$  ( $i = A, B, C$ ) 的活度系数  $\gamma_i$  可由下式 [10] 求得:

$$RT \ln \gamma_i = \Delta G^E + \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_i} - (x_A \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_A} + x_B \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_B} + x_C \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_C}) \quad (i = A, B, C) \quad (9)$$

根据式 (9) 求得的  $\gamma_i$ , 求出各组元的活度  $a_i$ .

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (i = A, B, C) \quad (10)$$

### 1.3 $m[A] + n[B] = A_m B_n(s)$ 反应的标准 Gibbs 自由能变化

图 1 为存在金属间化合物  $A_m B_n$  的 A-B 二元相图. 由图可见, 当成分为  $C_i$  的液相温度下降到  $T_i$  时, 开始从液相析出  $A_m B_n$ , 即反应  $m[A] + n[B] = A_m B_n(s)$  开始发生, 反应的  $\Delta G_{T_i}$  可表示为

$$\Delta G_{T_i} = \Delta G_{T_i}^0 + RT_i \ln \frac{a_{A_m B_n}}{a_A^m a_B^n} = 0 \quad (11)$$

式中,  $\Delta G_{T_i}^0$  表示  $T_i$  时, 反应  $m[A] + n[B] = A_m B_n(s)$  的标准 Gibbs 自由能变化. 若  $A_m B_n$  取其固态为标准状态, 则  $a_{A_m B_n} = 1$ , 可得  $T_i$  温度下该反应的标准 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G_{T_i}^0 = -RT_i \ln a_A^m a_B^n \quad (12)$$

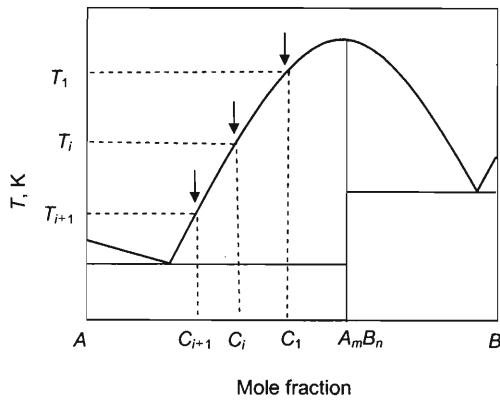


图 1 A-B 二元相图

Fig.1 The binary phase diagram of A-B

式中,  $a_A$  和  $a_B$  由式 (6) 求得.

通过式 (12), 计算不同  $C_i(T_i)$  下的  $\Delta G_{T_i}^\circ$ , 通过 Origin 软件对  $\Delta G_{T_i}^\circ$  与  $T_i$  进行线性拟合, 可得到反应  $m[A] + n[B] = A_m B_n(s)$  的  $\Delta G_T^\circ$  与  $T$  的关系如下:

$$\Delta G_T^\circ = kT + c \quad (13)$$

式中,  $k$  和  $c$  为拟合常数, 由 Origin 软件给出.

#### 1.4 三元合金中金属间化合物 $A_m B_n$ 析出反应的 Gibbs 自由能变化

在二元合金中, 一定温度下  $m[A] + n[B] = A_m B_n(s)$  反应能否发生, 可通过计算该温度下其反应的 Gibbs 自由能变化来判断. 即

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{a_{A_m B_n}}{a_A^m a_B^n} \quad (14)$$

式中,  $A_m B_n$  取其固态为标准状态, 故  $a_{A_m B_n} = 1$ , 其中  $a_A$  和  $a_B$  由式 (10) 求得. 将式 (13) 代入式 (14), 可得三元合金熔体中金属间化合物  $A_m B_n$  析出反应的 Gibbs 自由能变化

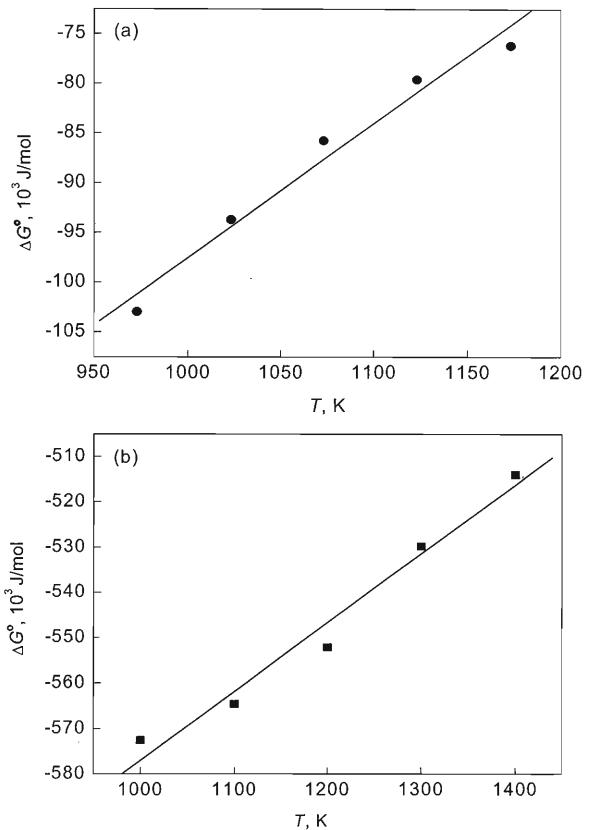
$$\Delta G_T = (k - R \ln a_A^m a_B^n) T + c \quad (15)$$

式 (15) 即为预测三元合金熔体中金属间化合物  $A_m B_n$  析出反应的热力学计算模型的表达式. 若  $T$  温度下,  $\Delta G_T < 0$ , 即表示  $m[A] + n[B] = A_m B_n(s)$  析出反应可能发生.

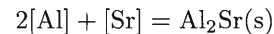
## 2 模型应用

### 2.1 Al-M (M=Sr, Nd) 金属间化合物析出反应的标准 Gibbs 自由能变化

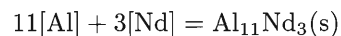
分别从 Al-Sr 二元相图<sup>[11]</sup>上选取 973—1173 K 中 5 个温度点以及对应的液相成分, 从 Al-Nd 二元相图<sup>[12]</sup>上选取 1000—1400 K 中 5 个温度点以及对应的液相成分, 计算  $Al_2Sr$  和  $Al_{11}Nd_3$  析出反应的标准 Gibbs 自由能变化, 结果如图 2 所示.

图 2 Al-Sr 系中<sup>[11]</sup> $Al_2Sr$  和 Al-Nd 系中<sup>[12]</sup> $Al_{11}Nd_3$  析出反应的  $\Delta G^\circ$  与  $T$  的关系Fig.2 Relationships of  $\Delta G^\circ$  and  $T$  for the precipitation reactions of  $Al_2Sr$  in Al-Sr system<sup>[11]</sup> (a) and  $Al_{11}Nd_3$  in Al-Nd system<sup>[12]</sup> (b)

通过 Origin 软件对  $\Delta G_{T_i}^\circ$  与  $T_i$  进行线性拟合, 得到  $Al_2Sr$  和  $Al_{11}Nd_3$  析出反应的  $\Delta G^\circ$  与  $T$  的关系分别为



$$\Delta G_T^\circ = -233116 + 135.58T \quad (\text{J/mol}) \quad (16)$$



$$\Delta G_T^\circ = -728854 + 151.86T \quad (\text{J/mol}) \quad (17)$$

### 2.2 Mg-Al-M (M=Sr, Nd) 三元系中 Al-M 金属间化合物析出反应的 Gibbs 自由能变化

2.2.1 Mg-Al-M (M=Sr, Nd) 三元系中非对称组元的确定 经计算, Mg-Al-Sr 三元体系中,  $\eta_{Mg} = 3.59, \eta_{Al} = 172.15, \eta_{Sr} = 126.90$ ; Mg-Al-Nd 三元体系中,  $\eta_{Mg} = 3.08, \eta_{Al} = 690.02, \eta_{Nd} = 627.81$ , 故 Mg-Al-M (M=Sr, Nd) 三元系中均取 Mg 为非对称组元.

2.2.2 Mg-8Al-3.5Sr 合金 计算求得 Mg-8Al-3.5Sr 三元系中  $Al_2Sr$  析出反应的 Gibbs 自由能变化如图 3 所示. 由图可见, 在该成分合金中,  $Al_2Sr$  在 895 K 左右析出. Chartrand 等<sup>[4]</sup>和 Parvezl 等<sup>[5]</sup>分别对该

成分合金凝固和加热过程进行了研究, 认为  $\text{Al}_2\text{Sr}$  于 883 K 左右析出, 比计算温度稍低. 由于  $\text{Al}_2\text{Sr}$  在低 Al 和 Sr 含量的三元熔体中的析出温度比二元合金熔体中要低, 而从 Al-Sr 二元相图上提取数据所选取的温度点较高, 实际的计算过程相对于把  $\Delta G_T^\circ = -233116 + 135.58T$  的适用范围向更低温度做了适当外推. 但相对误差很小,

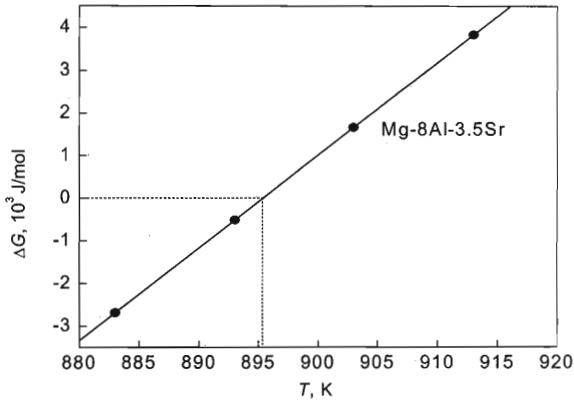


图3 Mg-8Al-3.5Sr 合金熔体中  $\text{Al}_2\text{Sr}$  析出反应的  $\Delta G$  与  $T$  的关系  
 Fig.3 Relationship of  $\Delta G$  and  $T$  for the precipitation reaction of  $\text{Al}_2\text{Sr}$  in Mg-8Al-3.5Sr

说明该方法具有相当的可行性.

2.2.3 Mg-9/6Al- $M$  ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) 合金 图4所示的是 873 K 和 893 K 时 Mg-9/6Al- $M$  ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) 合金熔体中, Al- $M$  金属间化合物析出反应的 Gibbs 自由能变化随  $M$  含量的变化关系. 由图 4a, b 可见, 在 873 K 时, Mg-9Al- $M$  合金熔体中优先析出  $\text{Al}_2\text{Sr}$  和  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  所需的 Sr 和 Nd 的最低含量 (质量分数) 分别为 1.62% 和 0.04% 左右; 由图 4c, d 可见, 在 893 K 时, Mg-6Al- $M$  合金熔体中优先析出  $\text{Al}_2\text{Sr}$  和  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  所需的 Sr 和 Nd 的最低含量 (质量分数) 分别为 5.4% 和 0.22% 左右.

综上所述, 在 Mg-Al- $M$  ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) 体系中, 为了使高熔点化合物比  $\alpha\text{-Mg}$  优先析出, 稀土 Nd 的添加量比碱土 Sr 要小得多. 但事实上, 仅添加稀土, 价格相对昂贵, 且温度超过 423 K, Al-RE 金属间化合物会部分分解而使该合金在 448 K 以上温度性能突然下降<sup>[12]</sup>. 仅添加碱土, 价格相对便宜, 但添加过多, Al-Sr 金属间化合物总量增多, 易在晶界处偏聚长大, 使得合金容易开裂; 添加过少,  $\alpha\text{-Mg}$  优先析出, Sr 不能最大程度发挥其作用. 因此, 可采用稀土和碱土复合添加的办法, 制备耐热

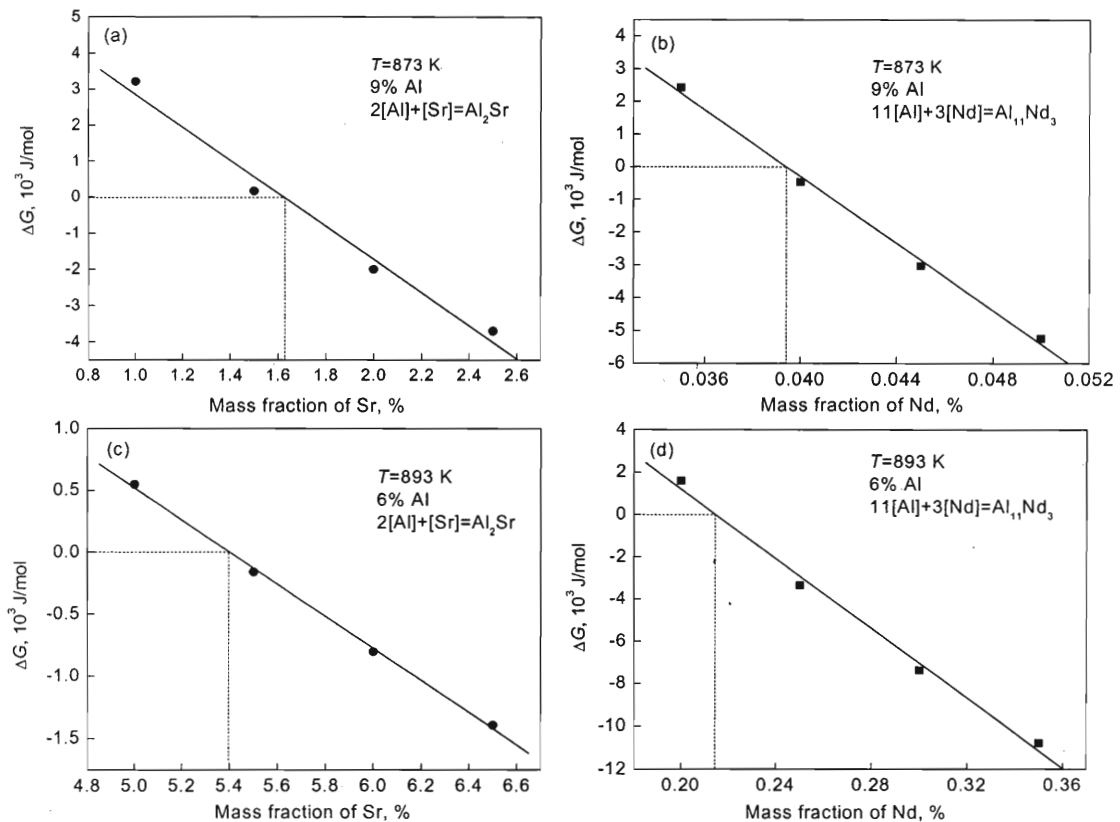


图4 Mg-9/6Al- $M$  ( $M=\text{Sr}, \text{Nd}$ ) 中  $\text{Al}_2\text{Sr}$ ,  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  析出反应的  $\Delta G$  与  $M$  含量的关系

Fig.4 Relationships of the Gibbs free energy change  $\Delta G$  and mass fraction of  $M$  for the precipitation reactions of  $\text{Al}_2\text{Sr}$  and  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  in Mg-9/6Al- $M$   
 (a) the lowest content of Sr is about 1.62% for preferential precipitation of  $\text{Al}_2\text{Sr}$  (b) about 0.04%Nd for precipitation of  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$  (c) about 5.4%Sr for precipitation of  $\text{Al}_2\text{Sr}$  (d) about 0.22%Nd for precipitation of  $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$

镁合金. 一方面 Al-RE 金属间化合物优先析出, 并被  $\alpha$ -Mg 晶体包围, 从而起到强化基体的作用, 这在 Anyanwu 等<sup>[13]</sup> 采用 RE 和 Ca 复合添加制备 Mg-Al-Zn-Ca-RE 合金中已经得到证实,  $Al_{11}RE_3$  相主要分布在  $\alpha$ -Mg 晶内, 后析出的  $Al_2Ca$  相则主要分布在  $\alpha$ -Mg 晶界, 其抗蠕变性能明显优于 AE42; 另一方面热稳定性高的 Al-Sr 金属间化合物在稍低温度下析出, 钉扎晶界, 进一步提高其耐热性能. 初步的实验研究表明, 对 Mg-8Al-2Sr-xNd 合金而言, 将 Nd 的质量分数由 0.45% 提高到 0.70%, 其室温宏观硬度由 HB=47 提高到 HB=59, 也证实了采用稀土 Nd 和碱土 Sr 复合添加效果显著.

### 3 结论

(1) 以 Al-M (M=Sr, Nd) 二元相图、Miedema 生成热模型以及 Toop 模型为基础, 建立了三元合金熔体 Mg-Al-M 中 Al-M 金属间化合物析出行为的热力学计算模型.

(2) 以该模型为基础, 对 Mg-8Al-3.5Sr 熔体中 Al-Sr 金属间化合物的析出温度进行了计算, 结果与文献的实验数据基本吻合, 证明该计算方法的可行性.

(3) 以该模型为基础, 对一定温度下 Mg-9/6Al-M (M=Sr, Nd) 熔体中优先析出 Al-M 金属间化合物所需 M 的最低含量进行了计算. 根据计算结果, 对 Al-M 金属间化合物在 Mg-9/6Al-M 熔体中的析出行为以及对合金性能可能的影响进行了分析和比较, 提出了采用稀土 Nd 和碱土 Sr 复合添加来制备耐热镁合金的思路.

### 参考文献

- [1] Lu Y Z, Wang Q D, Zeng X Q, Ding W J, Zhai C Q, Zhu Y P. *Mater Sci Eng*, 2000; A278: 66
- [2] Baril E, Labelle P, Pegguleryuz M O. *JOM*, 2003; 55(11): A34
- [3] Huang X F, Fu P H, Lu C, Ding W J. *Chin J Mater Res*, 2004; 18: 593  
(黄晓锋, 付彭怀, 卢 晨, 丁文江. 材料研究学报, 2004; 18: 593)
- [4] Chartrand P, Pelton A D. *J Phase Equilib*, 1994; 15: 590
- [5] Parvezl M A, Wang X, Essadiqi E, Medraj M. In: Nee-lameggham N R, Kaplan H I, Powell B R, eds., *Magnesium Technology 2005*. Warrendale, USA, PA: TMS, 2005: 179
- [6] Miedema A R, de Boer P F, de Chatel P F. *Physica*, 1980; 100B: 1
- [7] Dragan M, Dragana Z, Zivan Z. *J Serb Chem Soc*, 2005; 70: 9
- [8] Sheng J W, Yamana H, Moriyama H. *Royal Soc Chem*, 2001; 14: 1
- [9] Chen X Q, Ding X Y, Liu X, Zheng H Y, Rogl P. *J North-east Univ (Nat Sci)*, 2000; 21: 270  
(陈星秋, 丁学勇, 刘 新, 郑海燕, Rogl P. 东北大学学报 (自然科学版), 2000; 21: 270)
- [10] Fan P, Zhou G Z. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 421  
(范 鹏, 周国治. 金属学报, 1999; 35: 421)
- [11] Massalski T B, Murray J L, Bennett L H. *Binary Alloy Phase Diagrams*. Cleveland, Ohio: American Society for Metals Press, 1986: 140
- [12] Powell B R, Rezhets V M, Balogh M P, Waldo R A. *JOM*, 2002; 54(8): 34
- [13] Anyanwu I A, Gokan Y, Nozawa S, Suzuki A, Kamado S, Kojima Y, Takeda S, Ishida T. *Mater Trans*, 2003; 44: 562