



Mg-Al-Y 合金中 Al-Y 金属间化合物的 相稳定性、弹性和热力学性质的 第一原理计算

陈红蕾, 林 立, 毛萍莉, 刘 正

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘 要: 通过基于密度泛函理论的第一原理计算方法, 对 Mg-Al-Y 合金中的主要强化相, 即 Al_2Y 和 Al_3Y 的相稳定性、电子结构、弹性性质以及热力学性质进行计算。相生成热的计算结果表明: Al_2Y 和 Al_3Y 均可稳定存在, Al_2Y 的结构稳定性更强, 因此, 在合金的凝固过程中, Al_2Y 优先析出。 Al_2Y 和 Al_3Y 的电子态密度(DOS)和差分电荷密度计算的结果表明: Al_2Y 和 Al_3Y 两相可以稳定存在的内在本质在于 Al 原子与 Y 原子的价电子轨道发生强烈的相互作用, 形成了 spd 杂化。两相内的原子成键均为共价键、离子键和金属键。体模量 B 、剪切模量 G 、弹性模量 E 、泊松比 ν 和各向异性因子 A 等力学性质参数的计算结果表明: 这两种相为强硬的脆性相并都为各向同性, 因此, 具有相似的强化效果。两相熔点较高表明其具有很好的热稳定性, 能够提高合金的高温性能。声子谱和声子态密度计算以及德拜温度的计算结果进一步验证了两相具有结构稳定性较高。两相的热力学性质符合一般热力学规律, 其中自由能的计算结果表明: 两相的稳定性顺序没有发生变化。随着温度的升高, Al_2Y 的结构稳定性仍强于 Al_3Y 的。

关键词: Mg-Al-Y 合金; 第一原理计算; 相稳定性; 电子结构; 弹性; 热力学性质

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

First principles calculation of phase stability, elastic and thermodynamic properties of Al-Y intermetallics in Mg-Al-Y alloy

CHEN Hong-lei, LIN Li, MAO Ping-li, LIU Zheng

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Phase stability, electronic structure, elastic and thermodynamic properties of Al_2Y and Al_3Y phases were investigated by means of first-principles calculations based on density functional theory (DFT). The results of formation enthalpy show that both two phases can stay stably, and Al_2Y is more stable than Al_3Y . Therefore, Al_2Y has the priority to precipitate in the process of alloy solidification. The calculated density of state (DOS) and the electron density difference indicate that the phase stability of Al_2Y and Al_3Y is due to the strong interaction between valence electron orbits of Al and Y atoms, forming the spd hybridization. The bonding characteristics of Al_2Y and Al_3Y phases are all covalent bond, ionic bond and metallic bond. The calculated results of bulk modulus (B), shear modulus (G), elastic modulus (E), Poisson's ratio (ν) and anisotropic coefficient (A) show that Al_2Y and Al_3Y phases are strong, hard and isotropic. Their similar mechanical properties contribute to their similar performance in Mg-Al-Y alloy. The phonon spectrum, phonon density of states and Debye temperature show their good structural stability as before. High melting points of Al_2Y and Al_3Y show that their strong thermal stability can improve the mechanical properties of alloy at high temperature. The

基金项目: 2013 辽宁省科技厅各类项目(2013201018)

收稿日期: 2015-04-19; 修订日期: 2015-09-21

通信作者: 林 立, 副教授, 博士; 电话: 13609824337; E-mail: linli-1969@126.com

thermodynamic properties of the two phases conform to the general laws, and the calculated free energy shows that the stability sequence of the two phases has not changed. With the increase of temperature, the structure stability of Al_2Y is still better than that of Al_3Y .

Key words: Mg-Al-Y alloy; first principles calculation; phase stability; electronic structure; elastic property; thermodynamic property

镁合金具有密度小、比强度高、环保无毒害、易于回收利用的特点,近年来,镁合金发展尤为迅速。由于具有其他金属结构工程材料无法比拟的优点,镁合金在航空航天、汽车、电子等工业领域得到越来越广泛的应用^[1-3]。Mg-Al 系合金是应用最为广泛的镁合金系列之一,具有优良的室温性能,但其主要沉淀相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的热稳定性能较差,因此,限制了其高温下的使用。通过添加合金元素,形成热稳定性高的第二相可以显著提高合金的高温力学性能。

大量研究表明,稀土元素可通过沉淀强化来改善镁合金的综合力学性能^[4-6]。其中,Y 是常用的稀土元素之一,加入 Mg-Al 合金后可优先与 Al 化合形成多种 Al-Y 金属间化合物,一些研究发现 Al_2Y 相作为主要强化相,可产生显著的强化作用^[7-8]。此外,在合金的快速凝固过程中,Al 还能与 Y 化合形成三铝化合物 Al_3Y ,具有低密度、高抗氧化性、高熔点以及良好的高温强度等特点,因而备受关注^[9]。

目前,国内外尽管已经对 Mg-Al-Y 系合金给予足够的重视,并开展了很多富有成效的研究,但这些研究主要集中在合金的显微组织及力学性能方面,只有少量工作从电子层次对 Al_2Y 和 Al_3Y 相进行了较为深入的研究。例如,DUAN 等^[8]应用第一原理计算的方法对 Al_3Y 相进行了弹性性质的研究,研究了压力对弹性性质的影响;TAO 等^[10]计算了 Al_2RE 相的生成热以判断其结构稳定性,并对弹性常数进行了计算。不过这些研究虽然深入到了电子结构的微观层次,可是没有与 Mg-Al-Y 系合金体系联系起来,只是孤立地对 Al_2Y 和 Al_3Y 两相为研究目标,讨论两相的一些个别的物理性质,以及简单地讨论相的生成热和结构稳定性。为此,本文作者将通过第一原理的方法,对 Al_2Y 和 Al_3Y 的结构及性质进行全面、系统和深入地分析,通过计算 Al_2Y 和 Al_3Y 的相稳定性、电子结构、弹性性质以及热力学性质,并对 Al_2Y 和 Al_3Y 的上述性质进行比较,从理论上对这两种强化相的结构稳定性、成键特性,以及在 Mg-Al-Y 系合金中可能具有的强化机制等给予充分的分析和讨论,期望对 Mg-Al-Y 系合金的设计开发提供一定的理论指导。

1 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法^[11-12]的 CASTEP 程序包进行计算。交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)^[13]中的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)^[14]。用自洽迭代(SCF)方法进行计算,结合 BFGS 共轭梯度方法,离子实与价电子之间的相互作用采用超软赝势^[15]。Al 和 Y 的最外层电子排布分别为 $3s^2$ 和 $4d^15s^2$ 。截断能设置为 340 eV,单胞模型的简约布里渊区的 K 点网格采用 Monkhorst-Pack^[16]方法,K 点网格设置为 $5 \times 5 \times 5$ 。每个原子上的力低于 0.01 eV/Å,公差偏移小于 5.0×10^{-4} Å,应力偏差小于 0.2 GPa,几何优化在电子弛豫下进行,直到总收敛值达到 1.0×10^{-8} eV/atom。

2 结果及讨论

2.1 晶体结构和生成热

Al_2Y 和 Al_3Y 的晶体结构如图 1 所示,晶体结构参数和晶格常数列于表 1 和表 2。计算所得的晶格常数与实验值比较吻合,表明计算方法是可靠的。

相的生成热计算采用式(1)所示:

$$\Delta H = \frac{E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{solid}}^A - N_B E_{\text{solid}}^B}{N_A + N_B} \quad (1)$$

式中: ΔH 为相的生成热; E_{tot} 为 AB 金属间化合物的总能量; E_{solid}^A 和 E_{solid}^B 分别为 A 和 B 平均每个原子的能量; N_A 和 N_B 为晶胞中 A 和 B 原子的个数。计算的生成热结果列于表 3。从表 3 中可以看出, Al_2Y 和 Al_3Y 的生成热数值为负值,表明这两种相的形成过程放热且可以稳定存在。如果一个相的生成热越低,则该相组成元素间的合金化能力越强,即所形成的相越稳定。 Al_2Y 的生成热低于 Al_3Y 的,因此结构更加稳定,在合金的凝固过程中会优先析出。本研究的计算值与实验值符合较好,表明此计算方法准确可靠。

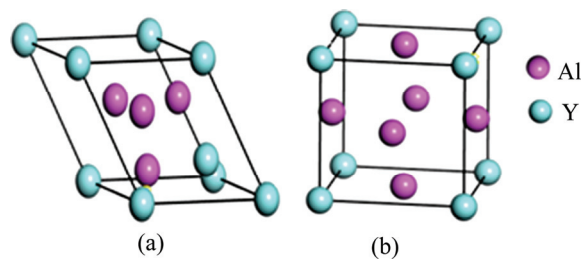


图 1 Al₂Y 和 Al₃Y 的晶体结构模型
Fig. 1 Crystal structure models of Al₂Y(a) and Al₃Y(b)

表 1 Al₂Y 和 Al₃Y 的晶体结构参数

Phase	Atom				Atom site
	number in primitive cell	Space group	Pearson sign		
Al ₂ Y	6	<i>Fd</i> 3 <i>m</i> (227)	cF24	Al: (0.625,0.625,0.625) Y: (0,0,0)	
Al ₃ Y	4	<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (221)	cP4	Al: (0.5,0.5,0) Y: (0,0,0)	

表 2 Al₂Y 和 Al₃Y 的平衡晶格常数(*a*)、晶胞初始体积(*V*₀)和密度(ρ)

Table 2 Equilibrium crystal parameters(*a*), unit cell volume(*V*₀) and density(ρ) of Al₂Y and Al₃Y

Phase	<i>a</i> /nm		<i>V</i> ₀ /nm ³	ρ /(g·cm ⁻³)
	This work	Experiment		
Al ₂ Y	0.559	0.552	0.124	3.838
Al ₃ Y	0.425	0.432	0.081	3.491

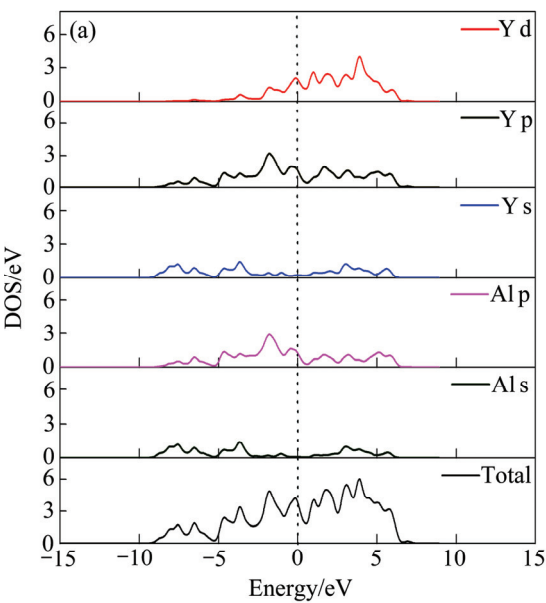


表 3 Al₂Y 和 Al₃Y 的生成热(ΔH)

Table 3 Formation enthalpy (ΔH) of Al₂Y and Al₃Y

Phase	ΔH /(eV·atom ⁻¹)	
	This work	Reference
Al ₂ Y	-0.57	-0.54 ^[17] , -0.55 ^[10]
Al ₃ Y	-0.47	-0.43 ^[17] , -0.50 ^[18]

2.2 电子结构

计算了 Al₂Y 和 Al₃Y 的电子结构以进一步了解其成键特性, 并找出其能够稳定存在的本质原因。Al₂Y 和 Al₃Y 的总态及分态电子态密度图如图 2 所示。对于 Al₂Y, Al 的 s、p 电子以及 Y 的 s、p、d 电子均对费米能级附近的成键峰有贡献, 在-10~0 eV 的导带范围内, 成键峰主要来自于 Al 的 s、p 电子和 Y 的 p 电子的轨道杂化作用, 在 0~10 eV 的价带范围内, 成键峰主要来自于 Al 的 s 电子和 Y 的 p、d 电子的轨道杂化作用。对于 Al₃Y, 在-10~10 eV 的费米能级附近, 成键峰均为 Al 的 p 电子和 Y 的 d 电子所贡献, 而其余能级的电子贡献很微弱。Y 特殊的 d 电子结构对相的成键影响很大。将 Al₂Y 和 Al₃Y 的电子总态密度进行对比可以看出, 在费米能级附近, Al₃Y 电子所占据的能级范围要大于 Al₂Y 的。因此, 从电子层面上, Al₂Y 的结构稳定性要高于 Al₃Y 的, 与之前生成热的计算结果一致。

为进一步直观的揭示相的成键特征, 绘制了 Al₂Y 和 Al₃Y 的最密排面(111)的差分电荷密度图, 如图 3 所示。Al₂Y 为 AB₂ 型的 Laves 相, 一般而言, A 原子

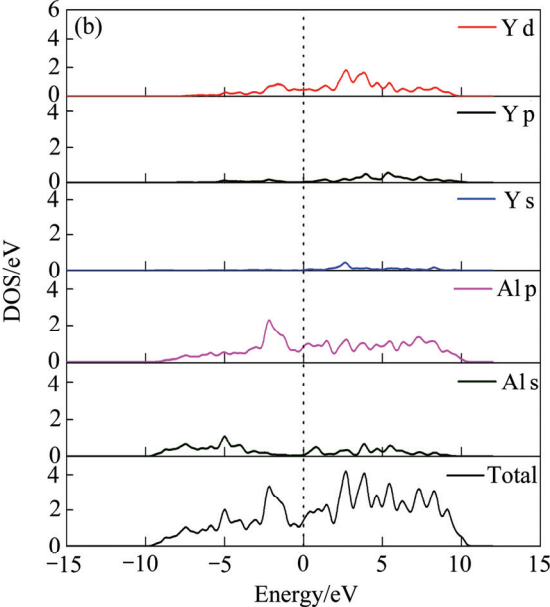


图 2 Al₂Y 和 Al₃Y 的总态及分态电子态密度

Fig. 2 Total and partial electronic density of state (DOS) of Al₂Y (a) and Al₃Y (b)

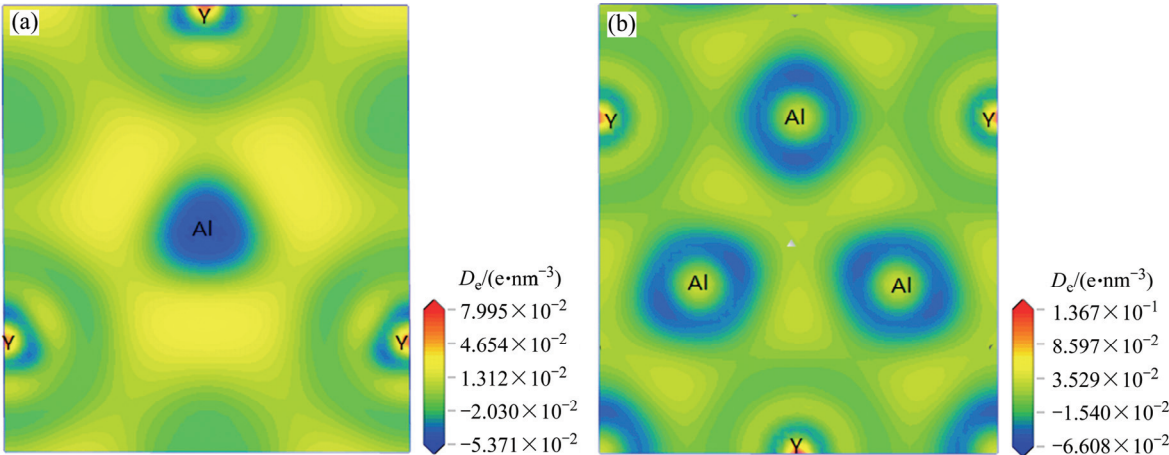


图 3 Al_2Y 和 Al_3Y 的差分电荷密度(D_e)
Fig. 3 Electronic density difference (D_e) of Al_2Y (a) and Al_3Y (b)

之间主要是金属键, B 原子之间主要是共价键, A 和 B 原子之间主要是离子键。从图 3(a)可以看出, 电子从 Al 原子向 Y 原子转移, Al 原子失电子, Y 原子得电子。Y 原子之间为金属键结合, Y 原子和其临近的 Al 原子之间为离子键结合。从图 3(b)可以看出, Y 原子和其临近的 Al 原子之间为共价键结合且具有较强的极性。Al 原子之间为金属键结合。 Al_2Y 相中异类原子之间的键合以离子键为主, Al_3Y 相中异类原子之间的键合以共价键为主。基于以上讨论, Al_2Y 和 Al_3Y 的原子间成键特征主要是共价键、离子键和金属键, 因此, Al_2Y 和 Al_3Y 具有很好的结构稳定性, 能够稳定存在。

2.3 弹性性质

弹性常数用来表征材料的弹性, 是材料最基本的物理常数之一对于立方结构晶体, 具有 3 个独立的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。稳定的立方晶系弹性常数需满足以下条件^[19]: $C_{11}-C_{12}>0$, $C_{11}>0$, $C_{44}>0$, $C_{11}+2C_{12}>0$ 。计算所得的弹性常数值如表 4 所列。本次计算与实验值吻合较好, 表明计算结果和参数设置是可靠的。 Al_2Y 和 Al_3Y 的弹性常数满足稳定性条件, 因此可以稳定存在。

通过弹性常数的数值可以计算出相的体模量 B , 剪切模量 G , 弹性模量 E , 泊松比 ν 和各向异性因子 A 。计算方法如式(2)~(6)^[20]所示:

$$B=(C_{11}+2C_{12})/3 \tag{2}$$

$$G=\frac{3C_{44}+C_{11}-C_{12}}{5} \tag{3}$$

$$E=\frac{9BG}{3B+G} \tag{4}$$

$$\nu=\frac{3B-E}{6B}=\frac{3B-2G}{2(3B+G)} \tag{5}$$

$$A=\frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \tag{6}$$

将计算结果列于表 5。其中, 体模量 B 表征材料在外加应力作用下抵抗变形的能力, 其数值越大, 抵抗变形的能力越强; 剪切模量 G 表征材料在剪切应力作用下抵抗切应变的能力, 其数值越大, 抗剪切的能力越强^[21]; 弹性模量 E 和泊松比 ν 分别表示材料的应力与应变比及材料的抗剪切能力, 弹性模量越高则材料的韧性越好, 而泊松比越高则材料的塑性越好^[19], 其值一般为-1~0.5。

PUSH^[21]认为: 剪切模量与体积模量之比(G/B)能够反映出材料变形的脆性与韧性特点, 其中的剪切模量和体积模量分别体现材料抗塑性变形及抗脆性断裂的能力, 其临界值一般指定在 0.5, 即 $G/B>0.5$ 时, 材料呈脆性断裂, 而 $G/B<0.5$ 时, 材料呈延性断裂。 $(C_{11}-C_{12})$ 值越小, 材料塑性越好; $(C_{12}-C_{44})$ 表征材料的延展性(脆性), 其值为正, 表明材料为延性相; 其值为负表明材料为脆性相^[22-23]。

表 4 Al_2Y 和 Al_3Y 的弹性常数

Phase	Source	Elastic constant		
		C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa
Al_2Y	This work	160.98	32.36	53.52
	Ref. [10]	168.62	34.81	54.36
Al_3Y	This work	159.37	34.76	60.35
	Ref. [17]	158.63	33.21	61.04

表 5 Al₂Y 和 Al₃Y 的热力学性能

Table 5 Thermodynamic properties of Al₂Y and Al₃Y

Phase	Source	<i>B</i> /GPa	<i>G</i> /GPa	<i>E</i> /GPa	<i>ν</i>	<i>G</i> / <i>B</i>	<i>A</i>	(<i>C</i> ₁₁ − <i>C</i> ₁₂)/GPa	(<i>C</i> ₁₂ − <i>C</i> ₄₄)/GPa
Al ₂ Y	This work	75.23	57.83	138.11	0.19	0.77	0.83	128.61	−21.16
	Ref. [10]	79.41	59.06	141.98	0.20	0.81	0.81	—	—
Al ₃ Y	This work	76.30	61.13	144.73	0.18	0.80	0.97	124.61	−25.58
	Ref. [17]	75.02	61.71	145.28	0.18	0.82	0.97	—	—

从表 5 中可以看出, Al₂Y 和 Al₃Y 的 *B*、*G*、*E*、*ν* 值相差不大, 表明这两种相可能产生类似的强化效果。较大的模量值表明这两种相为强硬的脆性相。其 *G*/*B* 值均大于 0.5, 表明二者均为脆性相, 从弹性常数的差值(*C*₁₁−*C*₁₂)和(*C*₁₂−*C*₄₄)也可以表明这一性质。(*C*₁₁−*C*₁₂)均为很大的正数, 表明两相脆性较大; (*C*₁₂−*C*₄₄)为负值, 也表明两相均为脆性相。二者的各项异性因子 *A* 值与 1 接近, 因此, 二者还是趋于各向同性。若 Al₂Y 和 Al₃Y 能够细小弥散地分布于 Mg-Al-Y 系合金基体中, 将对合金起到显著的强化作用, 提高了合金的力学性能。

2.4 热力学性质

用晶体结构的弹性常数、体积模量可以近似估计对应金属间化合物的熔点(*T*_m), 其计算公式^[24]依次分别如式(7)和(8)所示:

$$T_m = 553 + (5.91/G)C_{11} \pm 300 \text{ K} \tag{7}$$

$$T_m = 607 + (9.30/G)B \pm 500 \text{ K} \tag{8}$$

相应的熔点计算结果如图 4 所示, 计算值表明这两种强化相均为高熔点相, 因此这两种强化相在高温

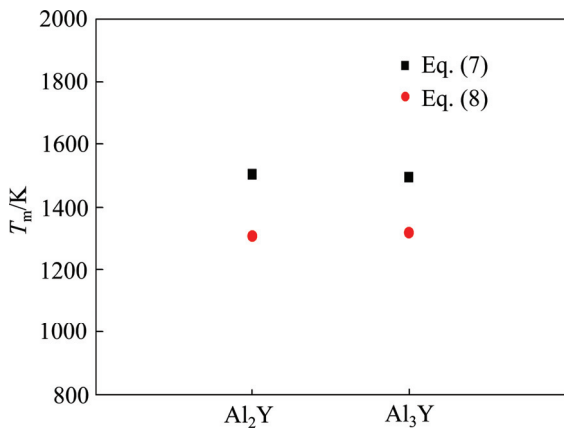


图 4 Al₂Y 和 Al₃Y 的熔点计算值

Fig. 4 Theoretically calculated *T*_m of Al₂Y and Al₃Y through Eq.(7) and Eq.(8)

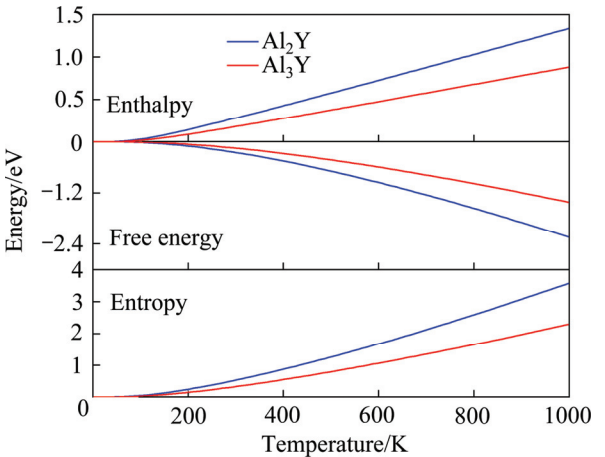


图 5 Al₂Y 和 Al₃Y 的焓、熵、自由能随温度(0~1000 K)的变化

Fig. 5 Enthalpy, free energy and entropy of Al₂Y and Al₃Y as a function of various temperatures (0–1000 K)

下能够稳定存在, 从而显著提高了合金的高温性能。

进行声子计算可以用来评价近似准谐波晶体的焓、熵、自由能、热容与温度的依赖关系以及德拜温度。图 5 所示为计算得到的 Al₂Y 和 Al₃Y 的焓、熵、自由能随温度的变化曲线。在 0~1000 K 的温度区间内, 两相的曲线没有交点, 表明 Al₂Y 的相稳定性总是高于 Al₃Y 的, 与之前的结论相一致, 使用 0 K 下的计算结果来近似代替室温的计算结果是可行的。

根据 BORN 等^[25]的弹性稳定判据, 稳定晶体的声子频率为实数, 声子频率为虚数或趋于零意味着对应振动模的恢复力不存在或太小, 因而, 晶体在该振动模式下失稳。Al₂Y 和 Al₃Y 的声子色散图谱和声子态密度如图 6 所示。从图 6 可以看出, Al₂Y 和 Al₃Y 的声子频率为实数, 表明二者均为稳定晶体, 是力学稳定结构。

在计算了晶体的弹性常数以及力学性质之后, 可以理论计算出低温下的德拜温度。德拜温度越高, 晶体的共价键强度越强^[26], 表明其结构具有明显的稳定性。Al₂Y 和 Al₃Y 的德拜温度(*T*_D)可通过多晶体的平均声子波速(*v*_m)由式(9)计算^[27–28]:

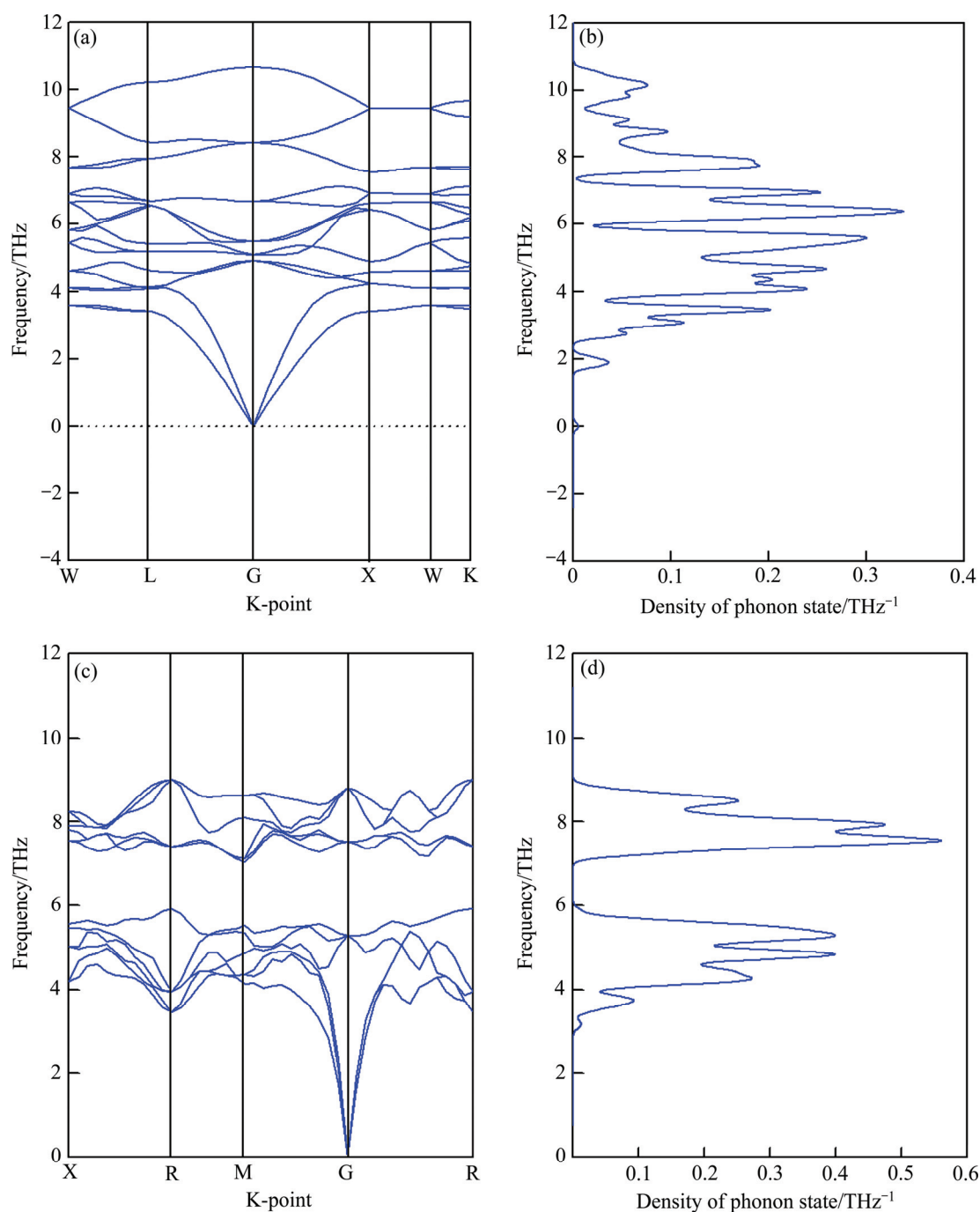


图 6 Al_2Y 和 Al_3Y 的声子色散图谱和声子态密度

Fig. 6 Phonon spectra((a), (c)) and phonon density of states((b), (d)) of Al_2Y and Al_3Y : (a), (b) Al_2Y ; (c), (d) Al_3Y

$$T_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (9)$$

式中: h 为普朗克常量; k_B 为玻尔兹曼常数; N_A 为阿伏伽德罗常数; n 为晶胞中的总原子数; ρ 为密度; M 为摩尔质量; 多晶体的平均声子波速(v_m)可以由式(10)计算:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (10)$$

式中: v_l 和 v_t 分别是纵波和横波声速, 可以通过 Navier's 方程由体模量 B 和剪切模量 G 计算得到^[29]:

$$v_l = \sqrt{\left(B + \frac{4}{3}G \right) \frac{1}{\rho}} \quad (11)$$

$$v_t = \sqrt{G/\rho} \quad (12)$$

Al_2Y 和 Al_3Y 的纵波和横波声速 v_l 和 v_t , 平均声速 v_m 和德拜温度 T_D 的理论结果列于表 6。计算出的

德拜温度数值与实验值和其他理论值 473 K^[30]和 503 K^[17]符合较好。两相的德拜温度均较高，表明两相中异类原子之间的共价性较强，这两种相结构均较稳定，与之前的生成热数据和电子态密度(DOS)的结论一致。Al₃Y 的德拜温度更高一些，说明 Al₃Y 异类原子共价性高于 Al₂Y 的，这与差分电子密度的结论相符。

表 6 Al₂Y 和 Al₃Y 热学数据的理论计算值

Table 6 Theoretically calculated thermal properties of Al₂Y and Al₃Y phases

Phase	$\rho/$ (g·cm ⁻³)	$v_l/$ (m·s ⁻¹)	$v_t/$ (m·s ⁻¹)	$v_m/$ (m·s ⁻¹)	$T_D/$ K
Al ₂ Y	3.838	6300.259	3881.801	4282.716	465.586
Al ₃ Y	3.491	6264.376	3611.253	4009.709	502.323

3 结论

- 1) 对 Mg-Al-Y 合金中的 Al₂Y 和 Al₃Y 相进行第一原理的计算模拟，所得的平衡晶格参数以及生成热的数值与实验值和其他计算值相一致，Al₂Y 的结构稳定性高于 Al₃Y 的，合金化能力更强。
- 2) 电子结构的计算表明：Al₂Y 和 Al₃Y 的成键特性为共价键、离子键和金属键。Al₂Y 异类原子之间为离子键，Al₃Y 异类原子之间为共价键。
- 3) Al₂Y 和 Al₃Y 的力学性质很相似，都为强硬的脆性相，具有相似的第二相强化效果。
- 4) Al₂Y 和 Al₃Y 的熔点均较高，在高温下可以稳定存在，可以提高合金的高温性能。声子计算也表明：两相可以稳定存在。两相的德拜温度也较高，其原子间的键合较强，相稳定性好。

REFERENCES

[1] 高磊, 周健, 孙志梅, 陈荣石, 韩恩厚. Mg-Gd 二元合金中 β' -Mg₇Gd 沉淀相的第一性原理计算研究[J]. 科学通报, 2010, 30: 2968–2973.

GAO Lei, ZHOU Jian, SUN Zhi-mei, CHEN Rong-shi, HAN En-hou. First-principles calculations of the β' -Mg₇Gd precipitate in Mg-Gd binary alloys[J]. Chin Sci Bull, 2010, 30: 2968–2973.

[2] 郑伟超, 李双寿, 汤彬, 曾大本. 混合稀土对 AZ91D 镁合金组织和力学性能的影响[J]. 金属学报, 2006, 42(8): 835–842.

ZHENG Wei-chao, LI Suang-shou, TANG Bin, ZENG Da-ben. Effects of mischmetal on microstructure and mechanical properties of AZ91D magnesium alloy[J]. Acta Metal Sinica, 2006, 42(8): 835–842.

[3] 王勇, 廖治东, 张恒飞, 周红, 宋长江. 稀土在镁合金中作用的研究现状[J]. 材料导报, 2011, 25(17): 487–491.

WANG Yong, LIAO Zhi-dong, ZHANG Heng-fei, ZHOU Hong, SONG Chang-jiang. Development on effects of rare earth element in magnesium alloys[J]. Mater Rev, 2011, 25(17): 487–491.

[4] JUNG I, SANJARI M, KIM J, YUE S. Role of RE in the deformation and recrystallization of Mg alloy and a new alloy design concept for Mg–RE alloys[J]. Scripta Mater, 2015, 102: 1–6.

[5] LUKYANOVA E A, ROKHLIN L L, TABACHKOVA Y N, DOBATKINA T V, NIKITINA N I. Reversion after ageing in an Mg-Y-Gd-Zr alloy[J]. J Alloys Compd, 2015, 635: 173–179.

[6] 辛明德, 吉泽升. 稀土元素在铸造镁合金中应用的研究现状及其发展趋势[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(6): 643–653.

XIN Ming-de, JI Ze-sheng. Research situation and application prospects of rare earth in foundry magnesium alloy[J]. J Mater Sci Technol, 2010, 28(6): 643–653.

[7] LUO A, PEKGULERYUZ M O. Cast magnesium alloys for elevated temperature applications[J]. J Mater Sci, 1994, 29: 5259–5271.

[8] DUAN Y H, SUN Y, PENG M J, ZHOU S G. Ab-initio investigations on elastic properties in L1₂ structure Al₃Sc and Al₃Y under high pressure[J]. J Alloys Compd, 2014, 585: 587–593.

[9] HARADA Y, DUNAND D C. Creep properties of Al₃Sc and Al₃(Sc, X) intermetallics[J]. Acta Mater, 2000, 48: 3477–3487.

[10] TAO X M, OUYANG Y, LIU H, FENG Y P, DU Y, JIN Z P. Ab initio calculation of the total energy and elastic Properties of Laves Phase C15 Al₂RE (RE=Sc,Y,La,Ce-Lu)[J]. Comp Mater Sci, 2008, 44: 392–399.

[11] 陶辉锦, 尹健, 尹志民, 张传福, 李劫, 黄伯云. 金属 Mg 晶格稳定性的第一原理电子结构计算[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(12): 2224–2232.

TAO Hui-jin, YIN Jian, YIN Zhi-min, ZHANG Chuan-fu, LI Jie, HUANG Bai-yun. Calculations of lattice stabilities of elemental Mg from electronic structures in first principles[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(12): 2224–2232.

[12] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review, 1990, 41: 7892–7895.

[13] WHITE J A, BIRD D M. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations[J]. Physical Review, 1994, 50: 4954–4957.

[14] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation exchange-correlation energy[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77: 3865–3868.

[15] FRANCIS G P, PAYNE M C J. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations[J]. J Phys Condens Mat, 1990, 2: 4395–4404.

- [16] 孙顺平, 李小平, 于 赟, 卢雅琳, 臧 冰, 易丹青, 江 勇. $L1_2$ - Al_3Li 金属间化合物点缺陷浓度的第一原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 370–378.
- SUN Shun-ping, LI Xiao-ping, YU Yun, LU Ya-lin, ZANG Bing, YI Dan-qing, JIANG Yong. First-principle calculation of point defects concentration in $L1_2$ - Al_3Li intermetallic[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 370–378.
- [17] 陶小马. 稀土铝、镁合金热力学性质的第一原理计算[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- TAO Xiao-ma. First-Principles calculations of the thermodynamic properties of rare earth-aluminum and rare earths-magnesium alloys[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [18] LIU S, DU Y, XU H, HE C, SEHUSTER J C. Experimental investigation of the Al-Y phase diagram[J]. J Alloys Compd, 2006, 414: 60–65.
- [19] LIU Q, ZHANG R. Effect of 6.25 at% Al addition on structural stability of magnesium under high pressure: A first-principles study[J]. J Alloys Compd, 2010, 508(2): 616–619.
- [20] HILL R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate[J]. Phys Soc Sect A, 1952, 65: 349–354.
- [21] PUSH S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. Philos Mag, 1954, 45: 823–843.
- [22] FU C L, WANG X D, YE Y Y. Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of Mo_5Si_3 by first-principles calculation[J]. Intermetallics, 1999, 7: 179–184.
- [23] BRUTTI S, NGUYEN-MANH D, PETTIFOR D G, MANFRINETTI P, NAPOLETANO M, CANEPA F. Electronic, electrical and thermodynamic properties of Ca_5Si_3 by first principles calculations and low temperature experimental techniques[J]. Calphad, 2009, 33: 260–264.
- [24] MAO P L, YU B, LIU Z, WANG F, JU Y. Mechanical properties and electronic structures of $MgCu_2$, Mg_2Ca and $MgZn_2$ Laves phases by first principles calculations[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2920–2929.
- [25] BORN M, HUANG K. Dynamical theory of crystal lattices[M]. Oxford: Clarendon, 1954.
- [26] MORUZZI V L, JANAK J F, SCHWARZ K. Calculated thermal properties of metal[J]. Phys Rev B, 1988, 37: 790–799.
- [27] ANDERSON O L. A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants[J]. J Phys Chem Solids, 1963, 24: 909–917.
- [28] GRIMVALL G. Thermo physical properties of materials[M]. North-Holland: Amsterdam, 1986.
- [29] WACHTER P, FILZMOSER M, REBIZANT J. Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides[J]. Physica B, 2001, 293: 199–223.
- [30] HUNGSBERG R E, jr GSCHNEIDNER K A. Low temperature heat capacity of some rare earth aluminum laves phase compounds: YAl_2 , $LaAl_2$ and $LuAl_2$ [J]. J Phys Chem Solids, 1972, 33: 401–407.

(编辑 王 超)