

文章编号: 1004-0609(2006)03-0505-06

Al-Mg-Sc 合金中热力学平衡相的计算^①

余胜文, 王 为, 徐 赫, 刘 丽, 聂祚仁
(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 综合利用 Miedema 模型计算和 MTDATA 热力学计算软件与相应的 Al 基合金数据库, 计算出含微量稀土元素 Sc 的 Al-Mg 合金可能析出的热力学平衡相, 讨论组成对热力学平衡相的影响, 分析各相的析出规律, 重点分析 Al₃Sc 相作为平衡相的变化规律。结果表明: 微量稀土元素 Sc 在 Al-Mg 合金中仅以 Al₃Sc 相的形式存在, 采用 Miedema 模型计算出的 Al₃Sc 的生成热为 -35.11 kJ/mol, MTDATA 分析证明 Al₃Sc 相具有很好的热力学稳定性, 理论上在温度高达 900 K 左右时才开始出现熔化且非常缓慢, 可通过调节加入的稀土 Sc 的含量来控制主要强化相 Al₃Sc 在铝镁合金中的含量。

关键词: Al-Mg-Sc 合金; Sc; Al₃Sc; MTDATA

中图分类号: TG 111.5

文献标识码: A

Equilibrium phases and phase transformation of Al-Mg-Sc alloy through thermodynamic calculation

YU Sheng-wen, WANG Wei, XU He, LIU Li, NIE Zuoren
(College of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: Thermodynamic equilibrium phases of Al-Mg alloy with minor Sc contents and effects of chemical compositions on the equilibrium phases were researched by means of Miedema model and MTDATA software as well as the related databases of the general Al alloy. The possible thermodynamic equilibrium phases were analyzed through the MTDATA and compared with the results of the calculation through the Miedema model. The related phase transformation was discussed, the formation enthalpy (-35.11 kJ/mol) of Al₃Sc phase was calculated and the Al₃Sc phase's precipitation and stability until 900 K was studied and verified, which can be used to explain experiments phenomena of relevant alloys and is beneficial to the real Al-Mg alloy series strengthened and application.

Key words: Al-Mg-Sc alloy; scandium; Al₃Sc; MTDATA

含稀土 Sc 的铝合金由于具有高的强度和韧性, 良好的可焊性和耐蚀性等, 被作为新型铝合金结构材料而应用于航空航天、汽车及舰船等领域, 国内外对此进行了大量的研究^[1-4]。稀土 Sc 元素能全面提高和改善 Al-Mg 合金的组织 and 性能, 这主要是因为合金中与铝基体($a=0.405$ nm)存在共格关系的 Al₃Sc($a=0.410$ nm)相弥散析出^[2, 3]。另外, 实验研究发现, Al₃Sc 的析出孕育期很短, 但生长速

度却极慢^[5], 推测其热力学上应当是非常稳定的, 从而可以抑制再结晶, 通过析出强化效应而使合金强度大幅度提高^[6, 7]。然而, 现有的报道主要都集中在其成分、组织、力学性能等及相互关系等方面, 如 Singh 等^[1]、Lathabai 等^[2]和 Filatov 等^[3]的工作都主要是研究成分的改变对铝合金组织、力学性能和腐蚀性能的影响, 很少从热力学的角度研究其机理。本文作者利用 Miedema 模型并且结合当

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064907)

收稿日期: 2005-07-11; 修订日期: 2005-11-14

作者简介: 余胜文(1981-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 聂祚仁, 教授; 电话: 010-67391536; E-mail: zrnjie@bjut.edu.cn

今具有代表性的英国国家物理实验所研发的 MT-DATA 热力学计算软件和相关热力学数据库^[8] 进行计算分析, 进一步讨论热力学平衡相的相变规律, 深化实验规律的理解以及合金化学成分对热力学平衡相的影响。

1 计算方法

1.1 Miedema 生成热模型计算

近年来, Miedema 的生成热计算模型^[9] 的研究是合金化理论的重要方向之一。该模型利用组元的基本性质(如元素的摩尔体积 V 、电负性 Φ 、电子密度 n_{ws} 等)可以计算除氧族元素以外的绝大多数二元合金的生成热, 其计算值与实验值偏差一般不超过 8 kJ/mol ^[10]。本研究采用基于 Miedema 模型提出的数学式^[11] 表述如下:

$$\Delta H_{ij} = F(x_i, V)g(x_i, n_{ws})p[q(\Delta n_{ws}^{1/3})^2 - p(\Delta\Phi)^2 - \alpha(r-p)] \quad (1)$$

$$F(x_i, V) = x_i^s x_j^s \quad (2)$$

$$x_i^s = x_i V_{ia}^{2/3} / (x_i V_{ia}^{2/3} + x_j V_{ja}^{2/3}) \quad (3)$$

$$x_j^s = x_j V_{ja}^{2/3} / (x_i V_{ia}^{2/3} + x_j V_{ja}^{2/3}) \quad (4)$$

$$V_{ia}^{2/3} = V_i^{2/3} [1 + \mu x_j (\Phi_i - \Phi_j)] \quad (5)$$

$$V_{ja}^{2/3} = V_j^{2/3} [1 + \mu x_i (\Phi_j - \Phi_i)] \quad (6)$$

$$g(x_i, n_{ws}) = \frac{2x_i V_{ia}^{2/3} + 2x_j V_{ja}^{2/3}}{(n_{ws}^{1/3})_i^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_j^{-1}} \quad (7)$$

将式(2)~(7)代入式(1)可得:

$$\Delta H_{ij} = f_{ij} \cdot \frac{x_i [1 + \mu x_j (\Phi_i - \Phi_j)] x_j [1 + \mu x_i (\Phi_j - \Phi_i)]}{x_i V_{ia}^{2/3} [1 + \mu x_j (\Phi_i - \Phi_j)] + x_j V_{ja}^{2/3} [1 + \mu x_i (\Phi_j - \Phi_i)]} \quad (8)$$

其中

$$f_{ij} = 2P V_i^{2/3} V_j^{2/3} \cdot \frac{\{q/p[(n_{ws}^{1/3})_j - (n_{ws}^{1/3})_i]^2 - (\Phi_i - \Phi_j)^2 - \alpha(r/p)\}}{(n_{ws}^{1/3})_i^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_j^{-1}} \quad (8a)$$

式中 Φ_i, Φ_j 分别为 i 和 j 原子的电负性; n_{ws}^i, n_{ws}^j 分别为 i 和 j 原子的电子密度参数; V_i, V_j 分别为 i 和 j 原子的摩尔体积; p, q, r, α, μ 分别为经验参数, 经验参数的取值是 Miedema 模型根据所计算材料的组成、组元的电子结构、电负性等不同而取不同的值。Miedema^[12] 已总结出经验参数取值规律, 其中 $q/p = 9.4$, 对于液态合金 $\alpha = 0.73$, 对于

固态合金 $\alpha = 1$ 。 μ 的取值为, 对碱金属元素 $\mu = 0.14$; 对二价金属元素 $\mu = 0.10$; 对三价金属元素和 Cu, Ag, Au, $\mu = 0.07$; 对于其他金属元素 $\mu = 0.04$ 。对于 p 的取值, 如果 i 和 j 分别属于过渡元素和非过渡元素时, $p = 12.3$; 如果 i 和 j 都为过渡元素, $p = 14.1$; 如果 i 和 j 都为非过渡元素, 则 $p = 10.6$ 。至于 r/p 的取值, 当 i 和 j 都为非过渡元素或过渡元素时, $r/p = 0$; 当 i 和 j 分别属于过渡元素和非过渡元素时, r/p 的值则与元素 i 和 j 在元素周期表中的具体位置有关。利用式(8), 并借助于计算机编程即可方便地计算二元固态或液态合金的生成热。

1.2 MTDATA 计算

MTDATA 热力学计算软件是由英国国家物理实验所(NPL)研发的, 一种利用 CALPHAD 原理建立的计算程序及数据库软件包, 便于在以往研究资料积累总结的基础上再加上设计实验获得必需的数据, 数字化地计算分析系统材料的化学热力学相变过程, 可用于分析材料的相组成及其演变过程, 控制材料的制备过程, 从而达到提高材料性能、设计新材料的目的^[8]。本研究利用 MTDATA (version 4.74 2004) 与相应的 Al 基合金数据库 (version 5.01 April 2003) 进行热力学计算, 通过系统中各相的热力学特征函数热力学关系, 将相图和各種热力学数据联系起来, 从而计算出系统中所有的热力学信息, 及得到可能析出的热力学平衡相, 并讨论对比预测铝合金化学组成对热力学平衡相的影响。

2 结果与讨论

2.1 Miedema 模型计算结果与讨论

首先探讨微量稀土元素 Sc 加入以后对 Al-Mg 系合金析出相的影响。一般认为微量稀土元素 Sc 加入以后可能的相有 Al 基体相、Al 元素与 Mg 元素间的化合物、Al 元素与 Sc 元素间的化合物以及 Mg 元素与 Sc 元素间的化合物, 后两相即微量稀土元素 Sc 在 Al-Mg 合金中的可能存在形式。通过 Miedema 模型方法计算其化合物的生成热, 比较它们之间生成热的大小以说明稀土元素 Sc 与 Al、Mg 元素之间亲和力的大小即稀土元素 Sc 优先和 Al 元素还是 Mg 元素结合得到金属间化合物的问题^[13, 14]。Al、Mg 和 Sc 三元素的基本参数列于表 1^[15]。

表 1 铝、镁和钪的参数值

Table 1 Parameters of Al, Mg and Sc elements				
Element	n_{ws}	φ	$V^{2/3}$	μ
Al	1.39	4.20	4.6	0.07
Mg	1.17	3.45	5.8	0.10
Sc	1.27	3.25	6.1	0.07

计算时相关的经验参数的选取采用 Miedema 经验参数^[12], 利用式 (8) 计算得到 Al₃Sc 相的生成热为- 35.11 kJ/mol。在相同的条件下, 计算 Mg-Sc 合金的生成热, 其生成热与组成之间的关系如图 1 所示。

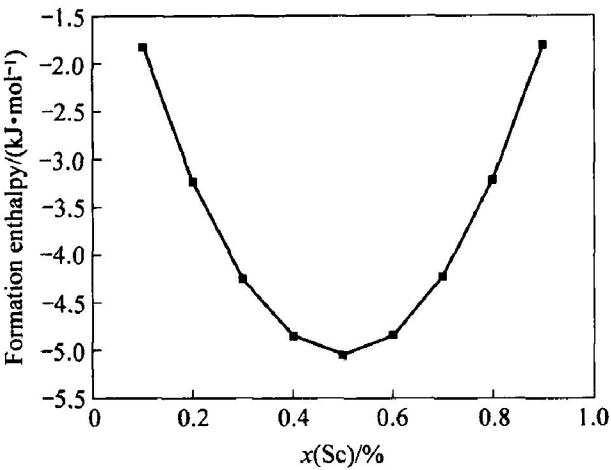


图 1 由 Miedema 模型计算出的 Mg-Sc 合金的生成热

Fig. 1 Calculated formation value of Mg-Sc alloy through Miedema model

由计算结果可知, Mg 元素与 Sc 元素之间所有可能形成的化合物中, 其生成热最小值仅为- 5.0 kJ/mol, 显然在相同的条件下, Al₃Sc 的生成热比任何一种可能形成的 Mg-Sc 两元素的化合物的生成热都小很多, 即稀土 Sc 元素与 Al 元素之间的亲和力远大于元素 Sc 与元素 Mg 之间的亲和力。因此从热力学角度来讲, Mg、Sc 两元素并不是不能形成化合物, 只是在 Al-Mg 二元合金中, 由于稀土元素 Sc 优先和金属元素 Al 结合得到金属间化合物 Al₃Sc, 而且由于一般加入铝合金中的稀土元素 Sc 很少, 在形成 Al₃Sc 的 Al-Mg 合金中没有剩余的稀土元素 Sc 和 Mg 元素结合形成金属间化合物, 所以这就可以解释 Mg 元素就只能和 Al 元素结合或者固溶在 Al 基体中的实验结果^[2, 16]。

2.2 MTDATA 计算结果与讨论

利用 MTDATA 热力学方法计算, 可以分别得出当 Sc、Mg 含量变化时存在的各热力学平衡相

(见表 2) 及平衡相量与温度的关系(见图 2, 3)。图 2 所示为 3 种不同 Sc 含量的 Al-5Mg 合金中各平衡相含量与温度的关系。数据表明随着稀土 Sc 含量的减少, 除 Al₃Sc 相的含量相应减少之外其余各项基本不变而且并没有因为稀土 Sc 含量的减少而出现其它的相, 也没有出现元素 Mg 和 Sc 的金属间化合物。当 Sc 含量为 0.4%、0.3% 和 0.2% (质量分数) 时, 由图 2 所得的数据经转化计算得到, 铝基体的质量分数分别约为 90.4%、91.1%、92.3%; Al₃Sc 相的质量分数分别约为 4.41%、3.68%、2.94%; Al₃Mg₂ 相的质量分数不变, 约为 5.15%。图 3 所示为 2 种不同 Mg 含量(3.5%、7.0%) 的 Al-0.4Sc 合金中各平衡相含量与温度的关系。当 Mg 含量为 3.5% 和 7.0% (质量分数) 时, 由图 3 所得的数据经转化计算得到, 铝基体的质量分数分别约为 92.0%、88.2%; Al₃Mg₂ 相的质量分数分别约为 3.68%、7.35%; Al₃Sc 相的质量分数不变, 约为 4.41%。计算分析表明含微量稀土 Sc 的 Al-Mg 合金中主要存在的热力学平衡相为 Al 基体相、强化析出相 Al₃Sc 和 Al、Mg 之间的金属间化合物(即 AlMg₂BETA 其 Al/Mg 约为 1.5) 以及在 710 K 左右时出现的液相(见表 2 和图 2, 3)。加入 Al-Mg 合金中的微量稀土元素 Sc 在合金中仅仅以与 Al 基体($a=0.405$ nm) 共格的 Al₃Sc ($a=0.410$ nm) 的形式存在, 除此之外, 稀土元素 Sc 并没有与 Mg 元素之间形成金属间化合物, 更没有出现 Al、Mg、Sc 元素间的三元金属间化合物。由此说明利用 Miedema 模型计算所得微量稀土 Sc 元素在 Al-Mg 合金中以 Al₃Sc 相形式存在的合理性, 也与目前的实验结果相吻合^[2, 16]。根据实验结果^[17]、本研究的合金热力学计算及相应的铝镁二元相图可以确定, Al、Mg 间的金属间化合物应该是 Al₃Mg₂ 相, Sc 在 Al-Mg 合金中的存在形式应与在纯铝中的存在形式基本类似, 形成 Al₃Sc 相。加入 Al-Mg 合金中的微量稀土元素 Sc 通过形成与基体共格的 Al₃Sc 相, 而且此相容易析出并具有耐高温的特点, 可以

表 2 MTDATA 热力学平衡相计算结果

Table 2 Calculated equilibrium phases of Al-Mg-Sc alloy by MTDATA

Phase No.	Phase
5	Liquid phase
11	AlMg ₂ BETA
28	Al
35	Al ₃ Sc

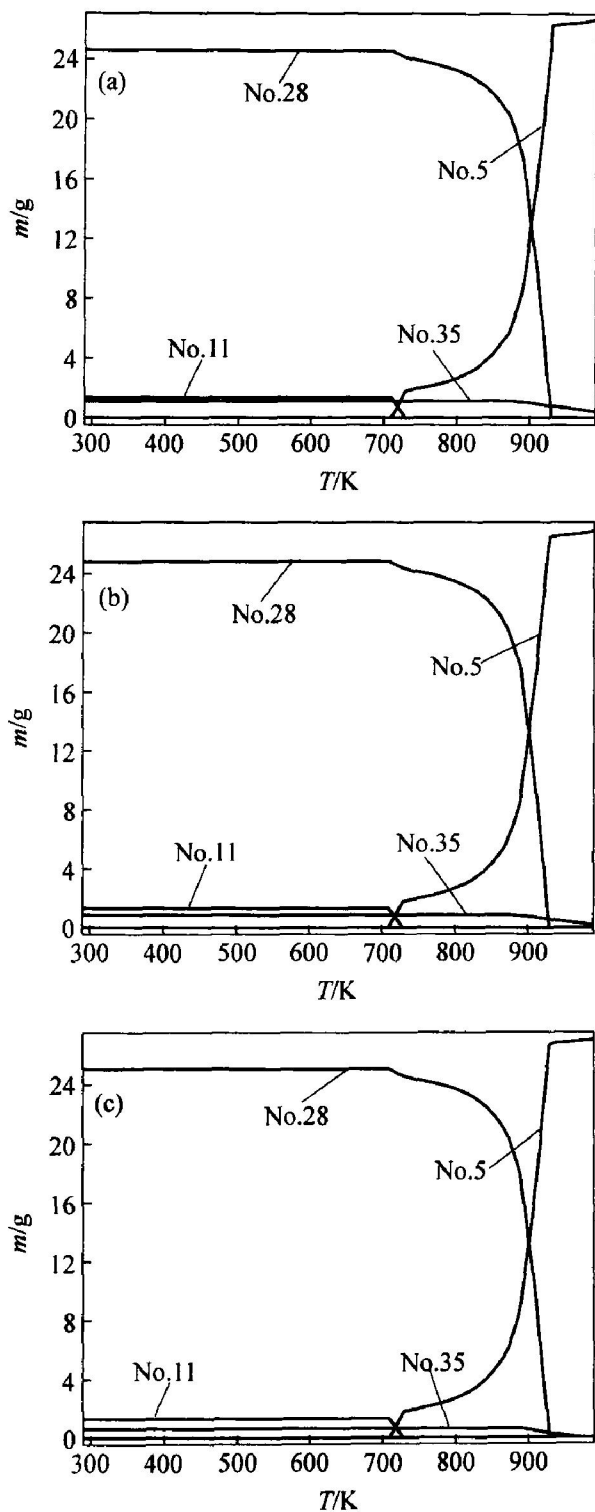


图 2 不同 Sc 含量的 Al-5Mg 合金中
各相析出量与温度的关系

Fig. 2 Relationships between temperature and precipitating phases of Al-5Mg alloy with different Sc contents calculated by MTDATA
(a) -0.4% Sc; (b) -0.3% Sc; (c) -0.2% Sc

用来促进合金组织的细化而充分发挥其改性作用, 最大效率地提高 Al-Mg 合金的力学性能。

热力学计算结果所示一般为稳定的平衡相, 相含量计算结果表明强化相 Al_3Sc 、 Al_3Mg_2 的含量开

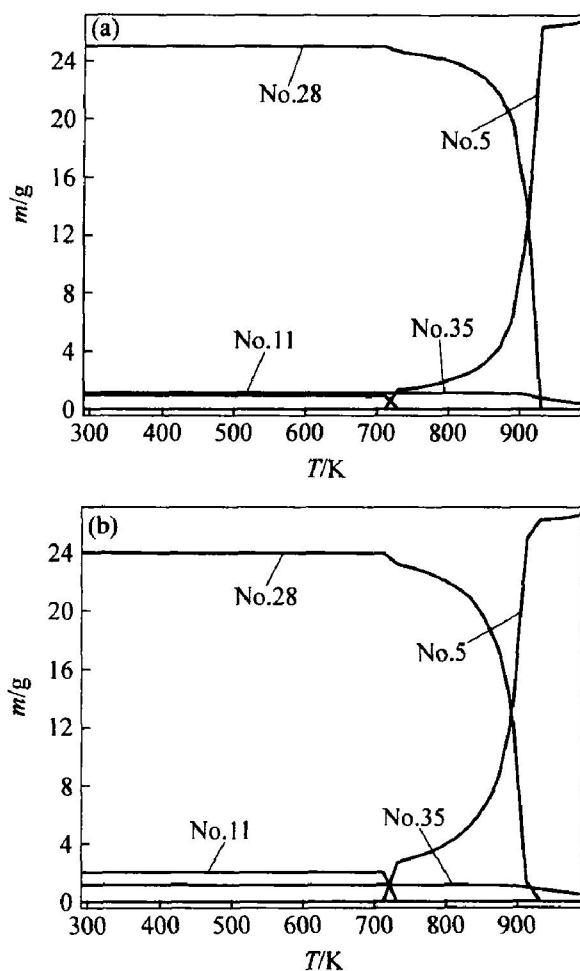


图 3 不同 Mg 含量的 Al-0.4Sc 合金中
各相析出量与析出温度的关系

Fig. 3 Relationships between temperature and precipitating phases of Al-0.4Sc alloy with different Mg contents calculated by MTDATA
(a) -3.5% Mg; (b) -7.0% Mg

始随温度升高而基本不变, 强化相 Al_3Sc 比 Al_3Mg_2 相更稳定(见图 2、3 所示), 在温度高达 900 K 左右时才开始出现熔化且相消失得非常缓慢, 说明形成的强化相 Al_3Sc 在热力学意义上非常稳定, 适于用来提高铝镁系合金的高温力学性能。本研究采用的热力学计算分析方法所得的相变规律验证了关于 Al_3Sc 相能够提高 Al-Mg 合金的综合性能的实验结论^[6, 18~20]。

对比图 3 计算曲线发现, 随着合金元素 Mg 含量的增加, 除 Al_3Mg_2 相的含量相应增加之外, 其余各相含量基本不变, 而且并没有因为合金元素 Mg 含量的增加而出现其它的相, 也没有出现元素 Mg 和 Sc 的金属间化合物, 这也从另一个方向证明了微量稀土 Sc 在 Al-Mg 合金中优先完全与 Al 元素结合, 形成其金属间化合物 Al_3Sc 。计算表明 Al-Mg-0.4Sc 合金体系中 Al_3Mg_2 相和 Al 基体都大约

在 710 K 出现熔化现象, 并且 Al_3Mg_2 相熔化消失得非常快, Al_3Mg_2 相的存在对再结晶温度影响不大。通过比较可以发现, 析出的 Al_3Sc 相由于其耐高温性能, 处于晶界的位置仍可以明显有效地提高合金的综合力学性能。

3 结论

1) 用热力学计算的方法分析了含微量(0.2% ~ 0.4%) 稀土元素 Sc 的 Al-Mg 合金。计算分析表明存在的热力学平衡相有 Al 基体相、强化相 Al_3Sc (计算出的生成热为 -35.11 kJ/mol) 以及 Al、Mg 元素间的金属间化合物 Al_3Mg_2 。

2) Miedema 模型和 MTDATA 热力学计算软件的热力学计算结果都表明微量稀土元素 Sc 在 Al-Mg 合金中只以 Al_3Sc 的形式存在, 除此之外, 稀土元素 Sc 并没有与 Mg 元素之间形成金属间化合物也没有出现 Al、Mg、Sc 元素间的三元金属化合物。

3) 热力学计算说明合金中形成的 Al_3Sc 强化相易析出并具有非常好的高温热力学稳定性, 在温度高达 900 K 左右时才开始出现熔化现象, 而且此相消失得非常缓慢, 因此在实际合金制备中利用加入的微量稀土 Sc 所形成的与基体共格的 Al_3Sc 相能够大大地提高铝镁合金的综合性能。相含量计算结果显示, 可通过调节加入的稀土 Sc 的含量来控制主要强化相 Al_3Sc 在铝镁合金中的含量, 从而影响合金的显微结构, 调节性能。本研究所采用的热力学计算分析所得的相形成规律将有助于稀土 Al-Mg 系合金的设计和开发。

REFERENCES

- [1] Singh V, Prasad K S, Gokhale A A. Effect of minor Sc additions on structure, age hardening and tensile properties of aluminium alloy AA8090 plate[J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 903-908.
- [2] Lathabai S, Lloyd P G. The effect of scandium on the microstructure, mechanical properties and weldability of a cast Al-Mg alloy[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 4275-4292.
- [3] Filatov Y A, Yelagin V I, Zakharov V V. New Al-Mg-Sc alloys[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A280: 97-101.
- [4] 尹登峰, 郑子樵, 余志明. 微量 Sc 对 2195 铝锂合金应变时效态的显微组织和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 611-615.
- [5] 柏振海, 尹振兴, 罗兵辉. Al-Mg-Sc 合金铸态组织观察[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(1): 7-10.
- [6] 潘青林, 高拥政, 尹志民, 等. Sc 对 Al-Mg 合金组织与性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(4): 9-13.
- [7] Jones M J, Humphreys F J. Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al_3Sc on the recrystallization behaviour of deformed[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 2149-2159.
- [8] Davies R H, Dinsdale A T, Gisby J A, et al. MTDATA-thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory[J]. Calphad, 2002, 26(2): 229-271.
- [9] Miedema A R, de Chatel P F, de Boer F R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model[J]. Physica B, 1980, 100B: 1-28.
- [10] 丁学勇, 王文忠. 二元系熔体中组元活度的计算式[J]. 金属学报 B, 1994, 30B: 444-447.
- [11] 丁学勇, 范鹏, 韩其勇. 三元系金属熔体中的活度和活度相互作用系数模型[J]. 金属学报, 1994, 30(2): 50-60.
- [12] de Boer F R, Boom R, Mattens W C M, et al. Cohesion in Transition Metal Alloys[M]. North-Holland: Elsevier Science Publishers BV, 1998. 26.
- [13] 罗永春, 康 龙, 张昌青, 等. 稀土系贮氢合金的生成焓计算[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 480-483.

- LUO Yong-chun, KANG Long, ZHANG Chang-qing, et al. Calculation of formation enthalpies for rare earth based ternary hydrogen storage alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 480-483.
- [14] 沈 军, 马学著, 贾 均. TiAlRE 合金中稀土相的形成机理[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(5): 433-435.
- SHEN Jun, MA Xue-zhu, JIA Jun. Formation of rare earth rich phases in TiAlRE alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(5): 433-435.
- [15] 郭景杰, 苏彦庆. 钛合金 ISM 熔炼过程热力学与动力学分析[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998. 48-50.
- GUO Jing-jie, SU Yan-qin. Titanium Alloy ISM Smelting Processes Through Thermodynamic and Dynamic Analysis [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1998. 48-50.
- [16] ZENG Fan-hao, XIA Chang-qing, GU Yi. The 430 °C isothermal section of the Al-Mg-Sc-Zr quaternary system in the Al-rich range[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 363: 175-181.
- [17] 柏振海, 罗兵辉. 钪在铝及铝合金中的作用[J]. 材料导报, 2003, 17(7): 6-9.
- BAI Zhen-hai, LUO Bing-hui. Effects of Sc on Al and Al alloys[J]. Materials Review, 2003, 17(7): 6-9.
- [18] 潘青林, 尹志民, 高拥政, 等. Al-Mg-Sc 合金的再结晶[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(3): 427-430.
- PAN Qing-lin, YIN Zhi-min, GAO Yong-zheng, et al. Recrystallization of Al-Mg-Sc alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(3): 427-430.
- [19] 潘青林, 尹志民, 邹景霞, 等. 微量 Sc 在 Al-Mg 合金中的作用[J]. 金属学报, 2001, 37(7): 749-753.
- PAN Qing-lin, YIN Zhi-min, ZOU Jing-xia, et al. Effects of minor Sc addition on microstructure and tensile property of Al-Mg alloy[J]. Acta Metall Sinica, 2001, 37(7): 749-753.
- [20] 柏振海, 罗兵辉, 谭敦强. Al-Mg-(Sc) 合金退火组织和性能[J]. 中南工业大学学报, 2002, 33(6): 600-603.
- BAI Zhen-hai, LUO Bing-hui, TAN Dun-qiang. Tempering on the micro structure and properties of Al-Mg-(Sc) alloy[J]. J Cent South Univ Technol, 2002, 33(6): 600-603.

(编辑 陈爱华)