

Al-Er 和 Si-Er 二元合金的热力学性质

孙顺平, 易丹青, 陈莹, 吴春萍

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 以 Miedema 混合焓模型为基础, 计算 Al-Er 和 Si-Er 二元合金的部分热力学函数, 如混合焓 ΔH , 过剩熵 S^E 以及过剩吉布斯自由能 G^E 以及各组元的活度。结合 Al-Er 和 Si-Er 二元相图计算了 Al_3Er 和 Er_5Si_3 相析出反应的吉布斯自由能。结果表明: Al-Er 和 Si-Er 二元合金的混合焓、过剩自由能与过剩熵在整个浓度范围内均为负值, 各组元活度计算结果相对于理想熔体有较大的负偏差, 说明 Er 原子与 Al 原子和 Si 原子都有很强的相互作用; Al_3Er 和 Er_5Si_3 相反应的吉布斯自由能均为负值, 且 Er_5Si_3 相的反应吉布斯自由能比 Al_3Er 相的小, 因此 Er 加入到 Al-Si 合金中会优先与 Si 生成 Er_5Si_3 相, 过剩的 Er 才与 Al 生成 Al_3Er 相。

关键词: Al-Er; Si-Er; Miedema 混合焓模型; 活度

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Thermodynamic properties of binary alloys of Al-Er and Si-Er

SUN Shun-ping, YI Dan-qing, CHEN Ying, WU Chun-ping

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on the Miedema formation enthalpy model, the enthalpies of formation, excess entropies, excess free-energy and the activity among all components of Al-Er and Si-Er binary alloy were calculated. The results show that their values are all negative. Compared to an ideal solution, the activity has a larger negative bias, which indicates that Er has stronger interaction with Al and Si. According to the binary phase diagram of Al-Er and Si-Er, the Gibbs free-energy of the precipitation of Al_3Er and Er_5Si_3 are deduced. The Gibbs free-energy of reaction of Al_3Er is lower than that of Er_5Si_3 , so Er_5Si_3 forms priority to Al_3Er , and then the excess Er reacts with Al and form Al_3Er .

Key words: Al-Er; Si-Er; Miedema formation enthalpy model; activity

稀土元素加入到铝合金中可有效提高合金的机械性能和耐蚀性能等^[1], 因而稀土铝合金已经受到国内外材料工作者的普遍关注。其中稀土元素 Er 在铝合金中的微合金化作用与 Sc 的相似, 且价格相对低廉, 已成为一种重要的微合金元素。目前, Er 在铝合金中的作用已经进行了一系列研究, 其中聂祚仁等^[2-5]研究了 Er 在 Al-Zn-Mg 和 Al-Mg 合金中的存在形式与作用机理, 结果表明 Er 与 Al 形成的 Al_3Er 相, 同 Al_3Zr 和 Al_3Sc 都属于 Pm3m 空间群(Li_2 型), 其晶体结构与 Al 相同, 晶格常数($a=0.4215\text{ nm}$)与 Al($a=0.405\text{ nm}$)接近,

且凝固时与基体共格或半共格析出, 可以有效细化晶粒、提高合金的时效强化效果以及改善合金的热稳定性。

ZHANG 等^[6]运用相图计算技术(CALPHAD)研究了 Er 在 Al-Cu 合金中的热力学行为, 并计算 Al-Cu-Er 系在 873 K 的等温截面, 其结果与实验所得结果较为接近。PUKAS 等^[7]利用 X 射线粉末衍射分析绘制了 Al-Si-Er 合金在 873 K 的等温截面, 并测定了 Al-Si-Er 系中的部分三元金属间化合物的晶体结构。

但关于 Er 在 Al 合金中相关热力学数据的报道仍

然较少, 在 Al-Si 合金中的研究也较为少见, 因此, 从理论计算上开展 Er 在 Al-Si 合金中热力学性质的研究具有重要的意义。目前, Miedema 混合焓模型已经被广泛应用于计算二元合金的热力学性质, 方法简单, 准确性好。路贵民等^[8]计算了 Zn-Mn 和 Zn-Ti 二元合金热力学性质。还有一些作者^[9-11]将 Miedema 混合焓模型和几何模型相结合用于计算三元和四元合金的热力学性质。ZHANG 等^[12]和 WANG 等^[13]在该模型基础上分别预测了二元和三元金属间化合物的生成焓。

本文作者利用 Miedema 混合焓模型^[14], 结合 Al-Er 和 Si-Er 二元合金相图, 对 Al-Er 和 Si-Er 二元合金热力学性质(包括混合焓、过剩熵、过剩吉布斯自由能和活度)进行计算和分析, 并计算了 Al_3Er 和 Er_5Si_3 相的析出反应的吉布斯自由能, 对二元金属间化合物 Al_3Er 相和 Er_5Si_3 相析出的优先顺序进行了相应的判断。

1 模型的建立

1.1 Miedema 混合焓模型

Miedema 混合焓模型是将 wigner-seitz 元胞理论推广到二元合金中, 成功地描述二元合金混合热的半经验模型。按照 Miedema 模型^[15], 二元合金的混合焓可以表示为

$$(\Delta H_{AB})_{\text{cal}} = x_A f_B^A \Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B} \quad (1)$$

式中: f_B^A 表示组元 A 与 B 相接触的比例, 即组元 B 作为组元 A 近邻的分数, 其表达式如下

$$\begin{cases} f_B^A = x_B^S & \text{无序合金} \\ f_B^A = x_B^S [1 + 8(x_A^S x_B^S)^2] & \text{有序合金} \end{cases} \quad (2)$$

式中: x_A^S 和 x_B^S 定义为组元 A 和 B 的表面浓度, 即合金中某种原子的表面积与合金原子的总表面积之比, 其定义式如下

$$\begin{cases} x_A^S = \frac{x_A V_A^{2/3} [1 + \mu_A x_B (\phi_A - \phi_B)]}{x_A V_A^{2/3} [1 + \mu_A x_B (\phi_A - \phi_B)] + x_B V_B^{2/3} [1 + \mu_B x_A (\phi_B - \phi_A)]} \\ x_B^S = \frac{x_B V_B^{2/3} [1 + \mu_B x_A (\phi_B - \phi_A)]}{x_A V_A^{2/3} [1 + \mu_A x_B (\phi_A - \phi_B)] + x_B V_B^{2/3} [1 + \mu_B x_A (\phi_B - \phi_A)]} \end{cases} \quad (3)$$

$\Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B}$ 为组元 A 在组元 B 中的溶解热, 主要取决于两种元素间的界面能, 可以表示为

$$\Delta H_{\text{sol}}^{A \text{ in } B} = 2p V_A^{2/3} [1 + \mu_B x_A (\phi_B - \phi_A)] \times \frac{[q(\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2] / p - (\Delta \phi)^2 - (ar) / p}{(n_{\text{ws}}^{1/3})_A^{-1} + (n_{\text{ws}}^{1/3})_B^{-1}} \quad (4)$$

综合以上各式, 可以得到二元合金的二元合金的混合焓的表达式, 对于无序合金

$$\Delta H_{AB} = f_{AB} \frac{x_A x_B [1 + \mu_A x_B (\phi_A - \phi_B)] [1 + \mu_B x_A (\phi_B - \phi_A)]}{x_A V_A^{2/3} [1 + \mu_A x_B (\phi_A - \phi_B)] + x_B V_B^{2/3} [1 + \mu_B x_A (\phi_B - \phi_A)]} \quad (5)$$

其中

$$f_{AB} = 2p V_A^{2/3} V_B^{2/3} \frac{[q(\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2] / p - (\Delta \phi)^2 - (ar) / p}{(n_{\text{ws}}^{1/3})_A^{-1} + (n_{\text{ws}}^{1/3})_B^{-1}} \quad (6)$$

对于有序合金, 其计算二元合金混合焓的公式如下

$$(\Delta H_{AB})_{\text{order}} = \Delta H_{AB} \left[1 + 8 \times \left(\frac{\Delta H_{AB}}{f_{AB} \{x_A V_A^{2/3} [1 + \mu_A x_B (\phi_A - \phi_B)] + x_B V_B^{2/3} [1 + \mu_B x_A (\phi_B - \phi_A)]\}} \right)^2 \right] \quad (7)$$

式中: x_A 和 x_B 分别是组元 A 和 B 的摩尔分数; V_A 和 V_B 分别是组元 A 和 B 的摩尔体积; $(n_{\text{ws}})_A$ 和 $(n_{\text{ws}})_B$ 分别是组元 A 和 B 的 Wigner-seitz 原胞边界的电子密度平均值; ϕ_A 和 ϕ_B 分别是组元 A 和 B 的电负性参数; p, q, r, μ, a 均为经验参数, 其中 $q/p=9.4$, 对于液态合金 $a=0.73$, 对于固态合金 $a=1$ 。上述各物性参数和经验参数可在文献[15-16]中获得。

1.2 二元合金组元活度的计算

二元合金的过剩吉布斯自由能 G_{AB}^E , 过剩熵 S_{AB}^E 以及混合焓 ΔH_{AB} 之间存在着如下关系:

$$G_{AB}^E = \Delta H_{AB} - TS_{AB}^E \quad (8)$$

当二元溶液的混合焓绝对值不大, 组元元素的原子量和原子尺寸相差也不大时, 过剩混合熵与混合焓之间有如下近似关系式^[17]:

$$S_{AB}^E = 0.1 \Delta H_{AB} (1/T_{mA} + 1/T_{mB}) \quad (9)$$

A 的偏摩尔过剩自由能 G_{AB}^E 和二元系的摩尔过剩自由能的关系如下:

$$G_A^E = G_{AB}^E + (1 - x_A) \frac{\partial G_{AB}^E}{\partial x_A} \quad (10)$$

组元 A 的偏摩尔过剩自由能与其活度因子之间有以下关系:

$$G_A^E = RT \ln \gamma_A \quad (11)$$

则组元 A 的活度因子 γ_A 可以由下式得到^[18]:

$$\ln \gamma_A = \frac{1}{RT} \left[G_{AB}^E + (1 - x_A) \frac{\partial G_{AB}^E}{\partial x_A} \right] \quad (12)$$

组元 B 的活度因子 γ_B 由下式得到:

$$\ln \gamma_B = \frac{1}{x_B} \left(\frac{G_{AB}^E}{RT} - x_A \ln \gamma_A \right) \quad (13)$$

各组元的活度则可以根据下式求出:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (i=A, B) \quad (14)$$

1.3 二元熔体反应的吉布斯自由能

当成分 c_i 的 A-B 二元熔体在 T_i 温度时开始从液相析出 $A_m B_n$, 即发生 $m[A] + n[B] = A_m B_n(s)$ 反应, 该 T_i 温度时的反应吉布斯自由能($\Delta G_{T_i}^\ominus$)的变化可通过如下关系计算^[19]:

$$\Delta G_{T_i}^\ominus = RT_i \ln(a_A^m a_B^n) \quad (15)$$

式中: a_A 和 a_B 为 A 和 B 组元的活度, 可由式(14)计算得到。通过式(15)计算不同 $c_i(T_i)$ 下的 $\Delta G_{T_i}^\ominus$, 并对 $\Delta G_{T_i}^\ominus$ 与 T 的关系进行线性拟合, 可以将 $m[A] + n[B] = A_m B_n(s)$

反应的吉布斯自由能表示如下:

$$\Delta G_T^\ominus = a + bT \quad (16)$$

式中: a 和 b 为拟合常数。

2 结果与讨论

Al、Si 和 Er 各元素的相关物性参数如表 1 所列。

表 1 Al、Si 和 Er 的物性参数

Table 1 Parameters of Al, Si and Er

Element	$n_{ws}^{1/3}$	ϕ/V	$V^{2/3}/\text{cm}^2$	μ	T_m/K
Al	1.39	4.2	4.6	0.07	933
Si	1.50	4.7	4.2	0.04	1 685
Er	1.23	3.22	6.98	0.07	1 804

2.1 Al-Er 合金部分热力学函数的计算及组元活度

Al-Er 合金的混合焓, 过剩熵及过剩自由能的计算结果如图 1 所示。

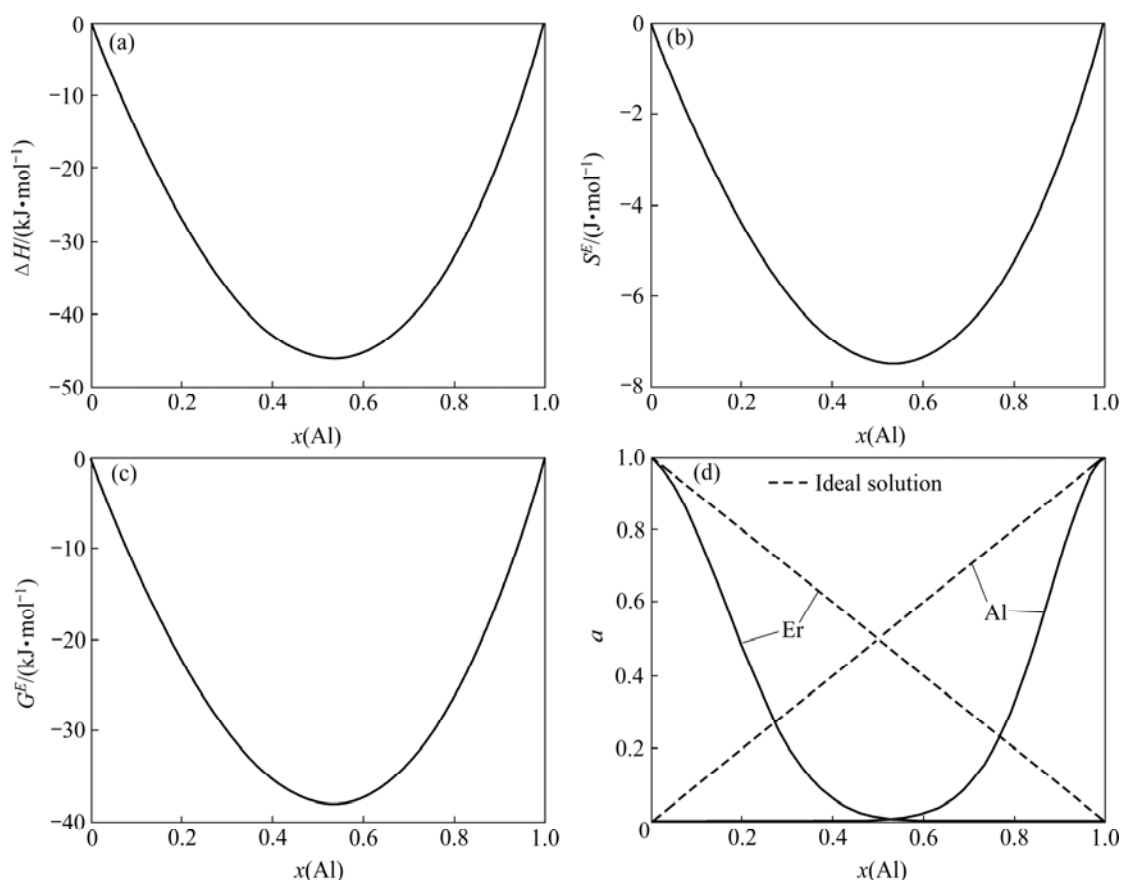


图 1 Al-Er 合金在 1 073 K 的混合焓 ΔH (a)、过剩熵 S^E (b)、过剩吉布斯自由能 G^E (c) 及各组元的活度 a (d) 曲线

Fig.1 Curves of enthalpy of formation ΔH (a), excess entropy S^E (b), excess Gibbs free-energy G^E (c) of Al-Er binary alloy and activity of all components(d) at 1 073 K

由图 1 可以看出, 在整个浓度范围内, 混合焓和过剩自由能均小于零。而过剩熵的绝对值较小, 接近于 0。因此, 在实际应用中, 可以近似认为 $S^E=0$ 。活度曲线的计算结果相对于理想溶液存在着较大的负偏差, 这是由于 Al 和 Er 原子的原子半径、电负性相差很大且价电子浓度值较大, 存在很强的相互作用, 易形成中间相而非固溶体。由 Al-Er 相图^[20]可以看出, 不同成分条件下, Al-Er 合金中存在 Al_3Er 、 Al_2Er 、 AlEr 、 Al_2Er_3 和 AlEr_2 等多种金属间化合物。由于这些金属间化合物的存在, 使得两组元的活度与成分的关系相对于拉乌尔定律有很大的偏离。

2.2 Si-Er 合金部分热力学函数计算及组元活度

Si-Er 合金的混合焓, 过剩熵及过剩自由能的计算结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, Si-Er 合金的热力学计算结果与 Al-Er 合金极为相似, 活度曲线结果表明 Er 原子与 Si 原子也有很强的相互作用。在整个浓度范围内 Si-Er 合金的混合焓 ΔH 和过剩吉布斯自由能 G^E 都小于 Al-Er 合金的; 而 Si-Er 合金和 Al-Er 合

金的过剩熵 S^E 和组元的活度 a 曲线相当接近, 这主要是由于 Si 和 Al 的原子序数接近(Al 原子序数 13, Si 原子序数 14), 且在 Miedema 模型中各相关物性参数较为接近所致。

2.3 Al_3Er 和 Er_5Si_3 相的形成焓

运用 Miedema 模型可计算有序合金的混合焓^[15-16], 据此本文作者用于计算金属间化合物 Al_3Er 相和 Er_5Si_3 相的形成焓。通过式(7), 本研究得到 Al_3Er 相的形成焓 ΔH 为 -37.02 kJ/mol , 在 1073 K 下的过剩熵 S^E 为 -6.0 J/mol , 以及其过剩吉布斯自由能 G^E 为 -30.56 kJ/mol 。

CACCIAMANI 等^[21]计算了 Al_3Sc 相的形成焓 ΔH 为 -42.0 kJ/mol , 过剩熵 S^E 为 -7.193 J/mol , Al_3Er 相的形成焓和过剩熵略小于 Al_3Sc 相。这表明 Al-Er 之间的亲和力稍小于 Al-Sc 的, 这也在 Al_3Er 和 Al_3Sc 的熔点得到证明(Al_3Er 的熔点为 1067°C ^[20], Al_3Sc 的熔点在 1320°C ^[21])。

本文作者也可以得到 Er_5Si_3 相的形成焓 ΔH 为

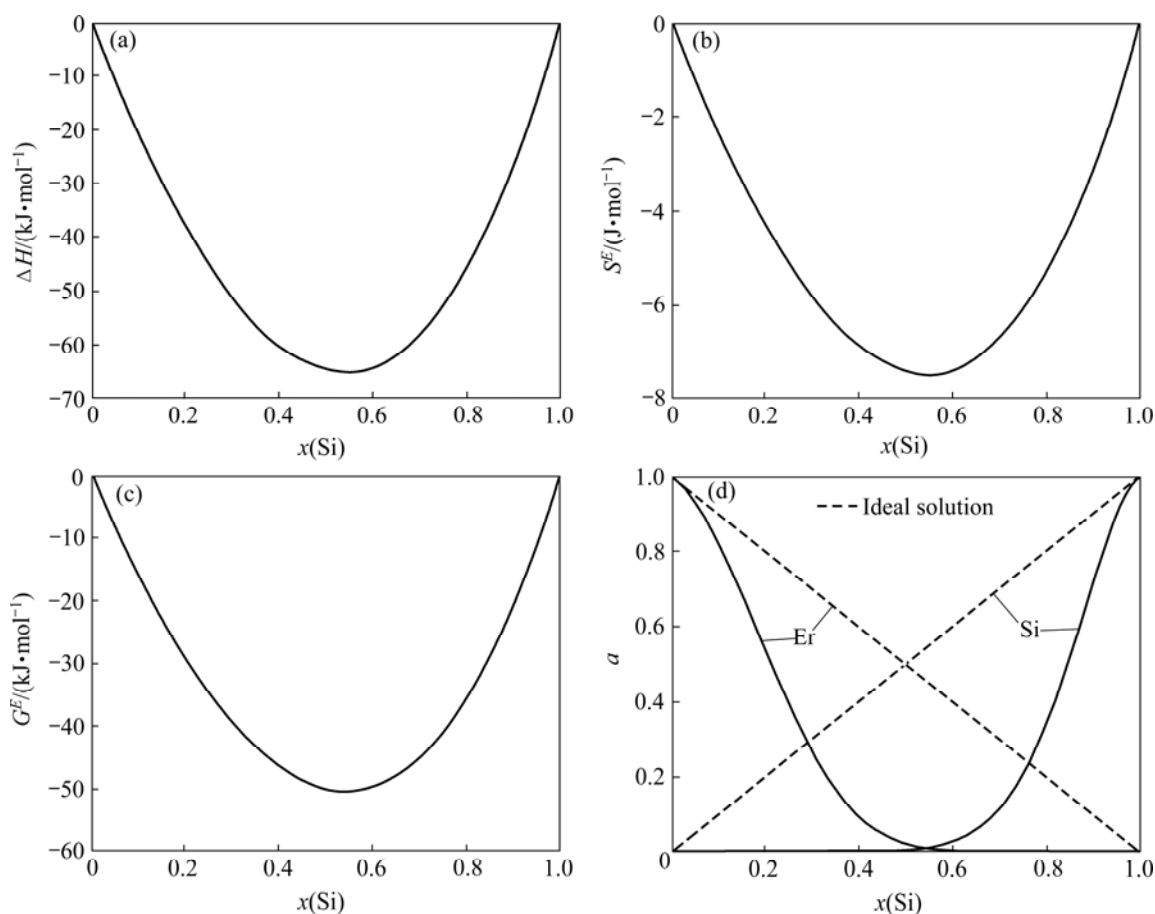


图 2 Si-Er 合金在 1623 K 的混合焓 ΔH (a)、过剩熵 S^E (b)、过剩吉布斯自由能 G^E (c) 及各组元的活度 a (d) 曲线

Fig.1 Curves of enthalpy of formation ΔH (a), excess entropy S^E (b), excess Gibbs free-energy G^E (c) of Si-Er binary alloy and activity of all components(d) at 1623 K

-58.16 kJ/mol, 在 1 623 K 的过剩熵 S^E 为 -6.7 J/mol, 以及其过剩吉布斯自由能 G^E 为 -47.33 kJ/mol。

2.4 Al_3Er 和 Er_5Si_3 相析出反应的吉布斯自由能

从 Al-Er 二元相图^[20]上选择 1 023~1 323 K 中的 7 个温度 T_i 及其相应的合金成分 c_i , 计算 Al_3Er 相析出反应的吉布斯自由能, 其结果如图 3 所示。

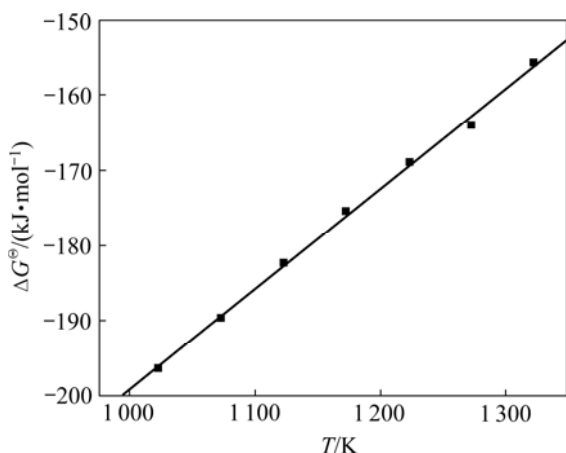


图 3 Al_3Er 相析出反应吉布斯自由能 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Al}_3\text{Er}}$ 与 T 的关系
Fig.3 Relationship between $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Al}_3\text{Er}}$ and T for precipitation reaction of Al_3Er

对 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Al}_3\text{Er}}$ 与 T_i 进行线性拟合, 可得到 Al_3Er 相析出反应的吉布斯自由能 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Al}_3\text{Er}}$ 与 T 的关系如下:

$$(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Al}_3\text{Er}} = -332.205\,27 + 0.133\,08T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (17)$$

由于 Si-Er 二元相图中 Er_5Si_3 相的相界和相区还没有最后确定^[22], 而实验测定的 Si-Er 二元相图^[23]与文

献[22]存在多处差异, 所以本文作者只能对 Er_5Si_3 相的析出反应的吉布斯自由能进行对比计算, 其 Si-Er 二元相图如图 4 所示。

将 Si-Er 二元相图(见图 4(a))中 Er+ Er_5Si_3 共晶点附近的实线外延, 从 Si-Er 二元相图上选择较靠近共晶点的 1 573~1 973 K 中的 5 个温度 T_i 及其相应的合金成分 c_i , 计算 Er_5Si_3 相析出反应的吉布斯自由能, 其结果如图 5(a)所示。再从实验测定的 Si-Er 二元相图图 4(b)上选出其实验测定的 6 个温度 T_i 及其相应的合金成分 c_i , 计算 Er_5Si_3 相析出反应的吉布斯自由能, 其结果如图 5(b)所示。

对 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$ 与 T_i 进行线性拟合, 可以得到图 4(a)中 Si-Er 相图中 Er_5Si_3 相析出反应的吉布斯自由能 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$ 与 T 的关系

$$(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3} = -770.162\,47 + 0.171\,22T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (18)$$

采用相同办法可以得到图 4(b)中 Si-Er 相图中 Er_5Si_3 相析出反应的吉布斯自由能 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$ 与 T 的关系

$$(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3} = -761.281\,86 + 0.151\,21T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (19)$$

两种相图虽然存在很大差异, 但其计算的 Er_5Si_3 相析出反应的吉布斯自由能 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$ 与 T 的关系却较为接近, $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$ 都远小于 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Al}_3\text{Er}}$, 且 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$ 和 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Al}_3\text{Er}}$ 均为负值。根据热力学知识, 对于一个恒温恒压反应, ΔG 负值越大, 其反应越容易进行。而 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3} \ll (\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Al}_3\text{Er}}$, 因而 Er 加入 Al-Si 合金中, 生成 Er_5Si_3 相的反应将更易进行, 即

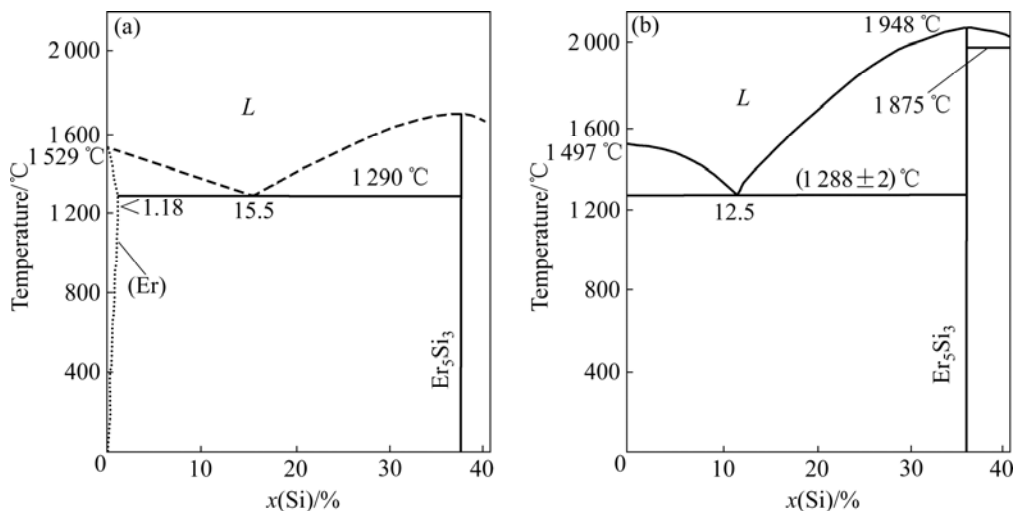


图 4 Si-Er 二元合金相图

Fig.4 Phase diagram of Si-Er binary alloy in Refs.[22](a) and [23](b)

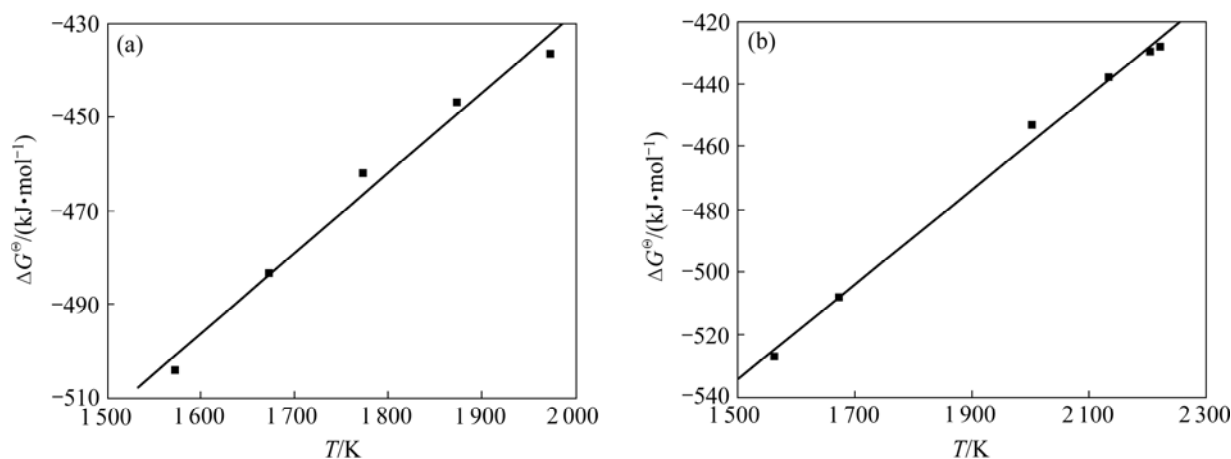


图 5 结合图 4 中 Si-Er 二元相图分别计算的 Er_5Si_3 相析出反应的吉布斯自由能 $(\Delta G_T^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$ 与 T 的关系

Fig.5 Relationship between $(\Delta G_T^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$ and T for precipitation reaction of Er_5Si_3 based on binary phase diagram of Si-Er in Fig.4: (a) Fig.4(a); (b) Fig.4(b)

Er 优先与 Si 生成 Er_5Si_3 相, 过剩的 Er 才与 Al 生成 Al_3Er 相。这一现象与稀土元素加入到工业纯铝中的一般规律相符合^[24]。

由于 Al_3Er 的熔点为 $1\,067\text{ }^\circ\text{C}$, Er_5Si_3 的熔点在 $1\,948\text{ }^\circ\text{C}$ ^[23], 这也说明 Er 与 Si 的亲合力大于 Er 与 Al 的亲合力, 也间接表明 Al-Si-Er 合金的二元析出相中 Er_5Si_3 相比 Al_3Er 相优先析出。此结论与上面的自由能计算的结果相同, 进一步证明了自由能计算结果的正确性。

通过 Er_5Si_3 相生成的吉布斯自由能曲线, 可以得到某一温度 T_i 下该相的吉布斯自由能 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$, 从而得到 Si-Er 二元熔体在 T_i 温度时开始从液相析出 Er_5Si_3 相液相成分 c_i , 选取多个温度 T_i 求出其对应的液相成分 c_i , 就可以分析 Si-Er 二元相图中 Er_5Si_3 相液相线的趋势; 另一方面, 由于图 4(a)Si-Er 相图中关于 Er_5Si_3 相的熔点还没有被确定, Er_5Si_3 相的成分 c_i , 通过 Er_5Si_3 相吉布斯自由能 $(\Delta G_{T_i}^\ominus)_{\text{Er}_5\text{Si}_3}$ 与 T 的关系, 可得到 Si-Er 二元熔体开始从液相析出 Er_5Si_3 相的温度 T_i , 即为 Er_5Si_3 相的熔点。经计算, 得到该相图 Er_5Si_3 相的熔点为 $1\,621\text{ }^\circ\text{C}$, 同该二元相图上 Er_5Si_3 相虚线所示的结果相当接近, 但却远低于图 4(b)Si-Er 相图实验测量的 Er_5Si_3 的熔点($1\,948\text{ }^\circ\text{C}$), 主要由于是 $\text{Er}+\text{Er}_5\text{Si}_3$ 共晶点位置以及共晶点与 Er_5Si_3 相之间液相线斜率不同所致。

3 结论

1) 通过 Miedema 混合焓模型计算了 Al-Er 和

Si-Er 二元合金中各元素的活度及合金部分的热力学函数。结果表明 Al-Er 和 Si-Er 二元合金的混合焓、过剩焓与过剩自由能在整个浓度范围内均为负值, 各组元活度计算结果相对于理想熔体有较大的负偏差, 说明 Er 与 Al 原子及 Si 原子都有很强的相互作用。

2) 计算了 Al_3Er 和 Er_5Si_3 相的形成焓和过剩焓等热力学性质, 其中 Al_3Er 相的形成焓 ΔH 为 -37.02 kJ/mol , Er_5Si_3 相的形成焓 ΔH 为 -58.16 kJ/mol , 计算结果均合理。

3) 结合 Al-Er 和 Si-Er 二元相图, 计算了 Al_3Er 和 Er_5Si_3 相析出反应的吉布斯自由能, Al_3Er 和 Er_5Si_3 相的反应吉布斯自由能均为负值, 且 Er_5Si_3 相的反应吉布斯自由能比 Al_3Er 相更小, 因而 Er 加入 Al-Si 合金中优先与 Si 生成 Er_5Si_3 相, 过剩的 Er 才与 Al 生成 Al_3Er 相。

REFERENCES

- [1] ROSALBINO F, ANGELINI E, De NEGRI S, SACCONI A, DELFINO S. Influence of the rare earth content on the electrochemical behaviour of Al-Mg-Er alloys[J]. Intermetallics, 2003, 11(5): 435-441.
- [2] 杨军军, 聂作仁, 金头男. 稀土铒在 Al-Zn-Mg 合金中的存在形式与细化机理[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 620-626. YANG Jun-jun, NIE Zuo-ren, JIN Tou-nan. Form and refinement mechanism of element Er in Al-Zn-Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(1): 620-626.
- [3] YANG Jun-jun, NIE Zuo-ren, JIN Tou-nan. Effect of trace rare earth element Er on high pure Al[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(5): 1035-1039.
- [4] 徐国富, 杨军军, 金头男. 微量稀土 Er 对 Al-5Mg 合金组织与

- 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(5): 768-774.
- XU Guo-fu, YANG Jun-jun, JIN Tou-nan. Effects of trace rare-earth element Er on microstructure and properties of Al-5Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(5): 768-774.
- [5] XU Guo-fu, MOU Shen-zhou, YANG Jun-jun. Effect of trace rare earth element Er on Al-Zn-Mg alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(3): 598-603.
- [6] ZHANG L G, LIU L B, HUANG G X, QI H Y, JIA B R, JIN Z P. Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Er system[J]. Calphad, 2008, 32(3): 527-534.
- [7] PUKAS S, LASOCHA W, GLADYSHEVSKII R. Phase equilibria in the Er-Al-Si system at 873 K[J]. Calphad, 2009, 33(1): 23-26.
- [8] 路贵民, 乐启炽, 崔建忠. Zn-Mn 和 Zn-Ti 二元合金热力学性质[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 95-98.
- LU Gui-min, YUE Qi-zhi, CUI Jian-zhong. Thermodynamic properties of binary alloys of Zn-Mn and Zn-Ti[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 95-98.
- [9] 申 坤, 汪明朴, 曹玲飞. 新型 FeMB 系纳米晶软磁材料的成分设计[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10): 1661-1666.
- SHEN Kun, WANG Ming-pu, CAO Ling-fei. Component design theory for new type of FeMB nanocrystalline soft magnetic materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(10): 1661-1666.
- [10] OUYANG Yi-fang, ZHONG Xia-ping, DU Yong. Formation enthalpies of Fe-Al-RE ternary alloys calculated with a geometric model and Miedema's theory[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 416(1): 148-154.
- [11] OUYANG Yi-fang, ZHONG Xia-ping, DU Yong. Enthalpies of formation for the Al-Cu-Ni-Zr quaternary alloys calculated via a combined approach of geometric model and Miedema theory[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420(1): 175-181.
- [12] ZHANG R F, SHENG S H, LIU B X. Predicting the formation enthalpies of binary intermetallic compounds[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 442(4/6): 511-514.
- [13] WANG W C, LI J H, YAN H F. A thermodynamic model proposed for calculating the standard formation enthalpies of ternary alloy systems[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(11): 975-978.
- [14] MIEDEMA A R, De CHATEL P R, De BOER F R. Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model[J]. Physica B+C, 1980, 100(1): 1-28.
- [15] De BOER F R, BOOM R, MATTENS W C M, MIEDEMA A R. Cohesion in metals[M]. Amsterdam: North-Holland, 1988.
- [16] MIEDEMA A R. The electro negativity parameter for transition metals: Heat of formation and charge transfer in alloys[J]. Journal of the Less-Common Metals, 1973, 32(1): 117-136.
- [17] TANAKA T, GOKCEN N A, MORITA Z. Relationship between enthalpy of mixing and excess entropy in liquid binary alloys[J]. Z Metallkunde, 1990, 81(1): 49-54.
- [18] 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, 1994, 30(10): B444-B447.
- DING Xue-yong, WANG Wen-zhong. A new thermodynamic calculation formula for activity of component in binary system[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1994, 30(10): B444-B447.
- [19] 吴玉锋, 杜文博, 聂祚仁. Mg-Al-M 合金中 Al-M 相(M=Sr, Nd)析出行为的热力学分析[J]. 金属学报, 2005, 42(5): 487-491.
- WU Yu-feng, DU Wen-bo, NIE Zuo-ren. Thermodynamic analysis of the precipitation behaviors of Al-M(M=Sr, Nd) phases in Mg-Al-M alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 42(5): 487-491.
- [20] MEYER A. About the cubic and rhombohedral form of Al_3Er [J]. Journal of the Less Common Metals, 1970, 20(4): 353-358.
- [21] CACCIAMANI G, RIANI P, BORZONE G. Thermodynamic measurements and assessment of the Al-Sc system[J]. Intermetallics, 1999, 7(1): 101-108.
- [22] IANDELLI A, PALENZONA A, OLCESE G L. Valence fluctuations of ytterbium in silicon-rich compounds[J]. Journal of the Less Common Metals, 1979, 64(2): 213-220.
- [23] LUZAN S P, LISTOVNICHII V E, BUYANOV Y I, MARTSENYUK P S. Phase diagram of the binary erbium-silicon system and physical properties of erbium silicides up to 1 050 °C[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 239(1): 77-82.
- [24] 刘顺华, 王桂芹, 吴爱民. 稀土元素对工业纯铝导电性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 334-339.
- LIU Shun-hua, WANG Gui-qin, WU Ai-min. The influence of RE on the electric properties of aluminum conductors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 334-339.

(编辑 李艳红)