

基于第一性原理研究稀土 Ce 对镁合金的强化机制

陈燕飞, 朱政强, 汪光鑫

(南昌大学 先进制造学院, 江西 南昌 330031)

摘要: 随着稀土镁合金商业化应用的增加, 利用高丰度稀土元素制备更低成本、更高性能的镁合金具有显著优势, 但稀土元素的添加完全改变了基体镁合金的合金化顺序, 因此, 深入研究 Ce 元素对镁合金的强化机理很有必要。本工作通过第一性原理计算可能存在的 Mg-Ce、Al-Ce、Mg-Al 强化相的热力学稳定性, 采用 SEM、XRD、EDS 等实验手段分析所制备镁合金样品的物相组成, 进而验证第一性原理计算结果, 并推导关键稀土中间相的组成及析出顺序。接着, 基于错配度理论探讨优先析出的第二相能否成为初生 α -Mg 的形核核心, 揭示 Ce 元素对镁合金的变质机理; 然后以温度为维度, 借助 Al-Ce、Mg-Al 二元相图和 Al-Ce-Mn 三元相图将不同温度阶段的合金化反应与电负性理论相关联, 从而简化多元合金体系中的复杂合金化问题, 最终阐明 Ce 元素对镁合金强化作用机理。研究结果表明, Ce 元素添加后将形成大量沿晶界或贯穿晶粒分布的针状或棒状 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 和 $\text{Al}_{10}\text{Ce}_2\text{Mn}_7$ 相, 但优先析出的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 、 $\text{Al}_{10}\text{Ce}_2\text{Mn}_7$ 相并不能作为初生 α -Mg 的形核核心, 晶粒细化机制为晶界位置的第二相阻碍晶粒长大; 拉伸实验结果表明, 通过调节 Ce 元素的添加量形成适量 Al-Ce 相与 Mg-Al 相混合的结构有利于提高镁合金室温、高温力学性能。

关键词: 稀土; 镁合金; 铈; 强化机理; 第一性原理

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3762-15

轻量化已经成为交通工具、航空工业的重要发展方向^[1], 镁合金作为最轻的金属结构材料, 由于其比强度/比刚度高等优点, 越来越多的被用于替代部分传统材料^[2]。但镁合金耐热性能差, 强度、蠕变性能随温度升高而急剧下降的缺陷限制了其在某些领域的应用^[3]。文献[4,5]认为这是由合金中强化相在高温时的软化造成的; Pekguleryuz^[6]则认为这与高温时镁合金滑移系的开动有关。显然, 高温时镁基体滑移系的开动不可避免, 因此, 如何在熔炼过程中合成高稳定性的中间相, 以及镁合金的强韧化机制成为镁合金的主要研究方向^[7,8]。

稀土元素具有独特的 4f 亚层电子结构, 易与 Mg、Al、Mn 等元素形成高热稳定性的析出相, 是理想的合金化元素^[7]。大量研究人员通过添加 Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、Sm 等稀土元素改善镁合金的温度敏感性^[9], 其中研究最多的属 Mg-Gd 和 Mg-Y 系列镁合金^[7], 因为它们时效强化性能极佳^[10-25]。当然, 并不仅仅是稀土元素, 部分常规合金元素也具有提高镁合金耐热性能的作用, 如添加 Ca、Si 或 Sr 元素获得的 Al_2Ca ^[26,27]、 Mg_2Si ^[28,29]和 Al_4Sr ^[30,31]相均具有较好的热稳定性^[26-31]。实际上, 常规合金元素和稀土元素对镁合金耐热性能的强化作用机理是一致的, 即形成更多的热稳定性更高的

析出相。但对比发现, 稀土强化相的原子间结合力一般高于常规强化相^[3], 这意味着稀土相的热稳定性一般更高。因此, 普通镁合金为了获得更好的耐热性能往往需要添加更多的常规合金元素进行改性, 这易引起镁合金流动性变差、热裂等问题^[32]。显然, 高丰度、低成本稀土元素(如 La、Ce、Y 等)成为制备面向应用的稀土镁合金的一条有效的途径^[7,23,33]。

Ce 是含量最高的稀土元素^[34], 成本低廉; 且 Ce 元素在 Mg 中的固溶度仅为 0.52%^[35], 因此, 所形成的析出相易在晶界析出, 从而有效阻碍晶界滑移, 提高镁合金的力学性能和抗蠕变能力。另外, 由于稀土元素独特的物理、化学性质及电负性^[36], 添加 Ce 元素将完全改变基体镁合金的合金化顺序, 并形成大量不同类型的中间相^[24]。仅以 Mg-Ce、Al-Ce 二元合金为例, 实验发现的稀土析出相就有 MgCe ^[37]、 Mg_2Ce ^[38]、 Mg_3Ce ^[39]、 Mg_{12}Ce ^[40]、 $\text{Mg}_{17}\text{Ce}_2$ ^[40]、 AlCe ^[41]、 Al_2Ce ^[42]、 Al_3Ce ^[43]、 Al_4Ce ^[25]、 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ ^[44]等等。虽然通过透射电镜(TEM)、电子探针(EPMA)等实验手段能获得这些稀土相的结构及部分属性, 但这些相的形成顺序及热力学稳定性信息非常有限, 而 Mg-Ce 基三元或多元合金的第二相析出顺序及强化机理更为复杂。显然, 需借助效率更高的研

收稿日期: 2021-10-27

基金项目: 江西省重点研发计划(20203BBG73070); 江西省自然科学基金-面上项目(20202BABA204009)

作者简介: 陈燕飞, 男, 1990年生, 博士, 南昌大学先进制造学院, 江西 南昌 341000, E-mail: chenyf@sdas.org

究方法逐一验证这些析出相对镁合金的强化作用, 而与实验结果相结合的材料计算为提高研究效率并获得相对准确的研究结果提供了可能^[45-49]。

本工作综合运用第一性原理, 基于生成焓、结合能和电子结构深入探讨可能存在的 Al-Ce、Mg-Ce、Mg-Al 系稀土强化相的热力学稳定性, 确定关键高稳定性稀土中间相的组成及析出顺序。结合错配度理论、组织和成分分析结果, 探讨优先析出的第二相能否成为初生 α -Mg 的形核核心, 揭示 Ce 元素对镁合金的变质机理; 然后以温度为维度, 借助 Al-Ce、Mg-Al 二元相图和 Al-Ce-Mn 三元相图将不同温度阶段的合金化反应与电负性理论相串联, 从而简化多元合金体系中的复杂组织演变问题, 明确多种稀土强化相的调控途径; 并通过不同 Ce 含量镁合金样品的室温、高温力学性能验证上述稀土中间相的强化效果, 最终阐明 Ce 元素对镁合金强化作用机理, 提供镁合金强化路径。

1 试样制备与研究方法

本实验采用纯镁、Mg-Mn 合金、纯 Al 块、纯 Zn 块等制备基体镁合金, 其成分如表 1 所示。在基体镁合金的基础上通过添加 Mg-30%Ce (质量分数, 下同) 中间合金, 制备 Ce 含量分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、3.0% 的稀土镁合金。熔炼温度设定为 750 °C, 保护气氛为 CO₂ 和 SF₆ 的混合气体, 向熔融的镁液中加入 Mg-Ce 中间合金 10 min 后, 连续搅拌 2 min, 然后扒渣、静置, 在预热至 200 °C 的金属模中浇铸得到直径 100 mm 的铸锭。

采用线切割设备从不同样品的同一位置取样, 金相样品经镶嵌、打磨、抛光、腐蚀后, 采用尼康 LV150NA 光学显微镜和 ZEISS EVO MA 10 扫描电镜 (SEM) 观察微观组织; 成分分析通过牛津 X-Max 型能谱仪 (EDS) 和 Panalytical XPert Powder 型 X 射线衍射仪 (XRD) 完

成, XRD 扫描速度为 2 °/min; 室温和高温拉伸采用三思 CMT-5305GL 型万能试验机, 拉伸速率为 2 mm/min。

第一性原理计算采用 Cambridge Sequential Total Energy Package (CASTEP) 软件包^[50], 采用周期性边界条件, 各项计算前先用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 方法进行结构优化, 交换关联能采用广义梯度近似 (GGA PBE), 赝势为倒易空间表述的超软 (ultrasoft) 赝势, 截断能设为 380 eV, K 点网格数取 12×12×8, 总能计算采用自洽迭代 (SCF) 方法, 并应用 Pulay 密度混合法加速收敛^[49]。自洽计算收敛条件设置为: 总能量小于 1×10^{-6} eV/atom, 每个原子上的力低于 0.5 eV/nm, 公差偏移小于 0.0001 nm, 应力偏差低于 0.01 GPa^[51]。本计算中, Mg、Al、Ce 的价电子构型分别为 Mg 3s², Al 3s²3p¹, Ce 4f¹5d¹6s²^[52]和 Mn 3d⁵4s²^[53], 由电子构型可知 Ce 和 Mn 原子的电子排布出现能级交错现象, Ce 元素的 4f、5d 轨道, Mn 元素的 3d 轨道电子未填满将产生自旋磁矩, 因此对 Ce 元素进行电子组态的修改, 添加自旋极化并采用 LDA+U 修正计算结果, Hubbard U 的值取 6.0 eV^[52,54]; 而 Mn 元素则打开自旋极化进行修正^[55]。

2 稀土强化相的第一性原理计算

在 Mg-Al-Ce 三元合金体系中, 中间相的类型可能为 Mg-Al 系、Mg-Ce 系或 Al-Ce 系中的一种或多种, 主要的中间相晶体结构信息如表 2 所示, 按照结构信息构建的晶体模型如图 1 所示。显然, AlCe、Al₂Ce、MgCe、Mg₂Ce、Mg₃Ce 和 Mg₁₇Al₁₂ 属于 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的立方结构; Al₃Ce 属于 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ 的六方结构; Al₄Ce 属于 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的正方结构; Al₁₁Ce₃ 属于 $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的正交结构; Mg₁₂Ce 属于 $a=b \neq c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 的四方结构。其中, AlCe 与 MgCe, Al₂Ce 与 Mg₂Ce 的空间结构完全一致, 仅 Mg 与 Al 原子互换。而典型的 Al₁₀Ce₂Mn₇ 相则属于 $a \neq b \neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$ 的单斜结构。

形成焓 (ΔH) 是指物质由单质状态结合生成具有晶体结构的化合物过程中所吸收的能量, 用于反映合金相形成的难易程度^[8], 形成焓为负值表示形成的化合物是稳定存在的, 值越负表示合金化能力越强。结合能 (E_{Coh})

表 1 基体镁合金成分

Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Mg
3.156	1.098	0.385	0.167	0.029	0.014	Bal.

表 2 合金中可能存在的中间相晶体结构

Species	AlCe	Al ₂ Ce	Al ₃ Ce	Al ₄ Ce	Al ₁₁ Ce ₃	MgCe	Mg ₂ Ce	Mg ₃ Ce	Mg ₁₂ Ce	Mg ₁₇ Al ₁₂	Al ₁₀ Ce ₂ Mn ₇
Structure	Pm3m	Fd3m	P63/mmc	I4/mmm	Immm	Pm3m	Fd3m	Fm3m	I4/mmm	I43m	Cm
Space No.	221	227	194	139	71	221	227	225	139	217	8

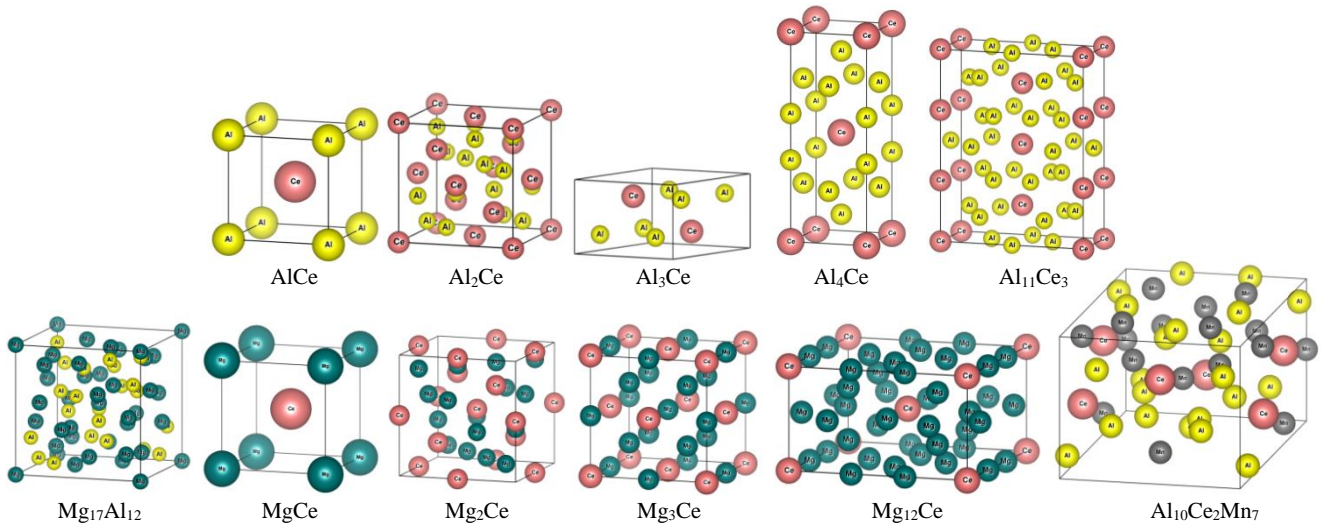


图 1 合金中可能存在的中间相晶体结构

Fig.1 Crystal structures of the might existing second phases in the alloy

表示基态原子结合为一个晶胞时所释放的能量，用于表征元之间结合力的强度，反应晶体结构的稳定性^[34]，其值越负说明结构越稳定。通过第一性原理计算结合能与形成焓能够初步判断多元合金体系中中间相的稳定性与析出顺序^[51,52,56,57]，其计算方法如式（1），式（2）所示。

$$\Delta H = \frac{1}{x+y}(E_{\text{Total}} - xE_{\text{Solid}}^{\text{A}} - yE_{\text{Solid}}^{\text{B}}) \quad (1)$$

$$E_{\text{Coh}} = \frac{1}{x+y}(E_{\text{Total}} - xE_{\text{Atom}}^{\text{A}} - yE_{\text{Atom}}^{\text{B}}) \quad (2)$$

式中， x 、 y 为单胞中 A、B 原子的数量， E_{Total} 为单胞总能量， $E_{\text{Atom}}^{\text{A}}$ 、 $E_{\text{Atom}}^{\text{B}}$ 为单个 A、B 原子的基态能量， $E_{\text{Solid}}^{\text{A}}$ 、 $E_{\text{Solid}}^{\text{B}}$ 为 A、B 元素形成单质后单个原子的能量。因此，在计算结合能和形成焓之前，需首先计算 Mg、Al、Ce

自由原子的基态能量和金属单质中单个原子的能量，方法为将 Mg、Al、Ce 原子放置于 $10 \times 10 \times 10$ 的 P1 格子中心构建自由原子模型；Mg、Al、Ce 金属单质根据其晶体结构建模，送入 CASTEP 进行结构优化并计算优化后晶胞的总能量，得到自由原子基态能量、单质原子能量如表 3 所示，各中间相结合能和形成焓如表 4 所示。

显然，Al-Ce 系中间相的形成焓和结合能均为负值，说明上述 Al-Ce 中间相均能稳定存在，其中 Al_2Ce 的形成焓绝对值最大，为 -0.488 eV ； Al_3Ce 次之为 -0.407 eV ， $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ (-0.365 eV)、 AlCe (-0.333 eV)、 Al_4Ce (-0.316 eV) 依次降低。这与 Ding^[51]、Gao^[52] 的结果一致，在 Ding 的研究中，形成焓按 $\text{Al}_2\text{Ce} > \text{Al}_{11}\text{Ce}_3 > \text{Al}_4\text{Ce}$ 顺序排列；而在 Gao 的研究中将这个顺序扩充为

表 3 自由原子基态能量及单质原子能量

Table 3 Energy of atoms in ground state and pure element solid

Species	Mg atom	Al atom	Ce atom	Mn atom	Mg Solid	Al Solid	Ce Solid	Mn solid
E_{Atom} or $E_{\text{Solid}}/\text{eV}$	-52.670	-972.494	-1058.339	-645.169	-56.404	-973.949	-1061.349	-650.516
$E_{\text{Ref.}}/\text{eV}$	-52.738 ^a	-972.226 ^a	-1058.349 ^b	-	-56.420 ^a	-973.996 ^a	-1064.147 ^b	-

Note: ^a -Ref. [49]; ^b -Ref. [58]; ^c -Ref. [52]

表 4 稀土中间相结合能与形成焓

Table 4 E_{Coh} and ΔH of the might existing second phases

Species	AlCe	Al ₂ Ce	Al ₃ Ce	Al ₄ Ce	Al ₁₁ Ce ₃	MgCe	Mg ₂ Ce	Mg ₅ Ce	Mg ₁₂ Ce	Mg ₁₇ Al ₁₂	Al ₁₀ Ce ₂ Mn ₇
$\Delta H/\text{eV}$	-0.333	-0.488	-0.407	-0.316	-0.365	-0.007	0.686	-0.085	-0.069	-0.064	-0.762
$E_{\text{Ref.}}/\text{eV}$	-0.337 ^c	-0.462 ^c	-0.424 ^c	-0.302 ^c	-0.359 ^c	-0.010 ^b	1.311 ^b	-0.080 ^b	-0.061 ^f	-0.053 ^d	-
$E_{\text{Coh.}}/\text{eV}$	-3.704	-3.981	-3.960	-3.906	-3.944	-2.239	-1.287	-1.928	-1.643	-2.462	-4.641
$E_{\text{Ref.}}/\text{eV}$	-	-	-	-	-	-3.059 ^b	-1.288 ^b	-2.453 ^b	-	-2.385 ^d	-

Note: ^a -Ref. [49]; ^b -Ref. [58]; ^c -Ref. [52]; ^d -Ref. [47]; ^e -Ref. [57]

$Al_2Ce > Al_3Ce > Al_{11}Ce_3 > AlCe > Al_4Ce$ 。实际上，上述计算结果可以结合 Al-Ce 二元相图进行验证， Al_4Ce 与 A_2Ce 在 $1135\text{ }^\circ\text{C}$ 时通过共晶反应形成 Al_3Ce ，即 $Al_4Ce + Al_2Ce \leftrightarrow Al_3Ce$ ；在 $1020\text{ }^\circ\text{C}$ 发生 $Al_3Ce + Al_4Ce \leftrightarrow Al_{11}Ce_3$ 共晶反应，而 Al_4Ce 为高温相稳定性最差，在 $641\text{ }^\circ\text{C}$ 时发生 $Al_4Ce \rightarrow Al + Al_{11}Ce_3$ 共析反应^[52]。因此，通过相图也可以推断它们的稳定性顺序为 $Al_2Ce > Al_3Ce > Al_{11}Ce_3 > Al_4Ce$ ^[52,59,60]。

作为对比的，Mg-Ce 系中间相的形成焓和结合能的绝对值显著低于 Al-Ce 系，表明 Mg 与 Ce 元素之间的合金化能力、原子间结合力远低于 Al 与 Ce，这与电负性理论是吻合的。Mg-Ce 系中间相的形成焓按 Mg_3Ce 、 $Mg_{12}Ce$ 、 $MgCe$ 依次降低，分别为 -0.085 、 -0.069 和 -0.07 eV ；而 Mg_2Ce 的形成焓大于 0，说明其难以形成。另外，计算发现镁合金中典型的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相和 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 的结合能与形成焓均为负值，其中， $Mg_{17}Al_{12}$ 结合能与形成焓的值介于 Al-Ce 相与 Mg-Ce 相之间，表明 Mg 与 Al 元素之间的合金化能力低于 Al 与 Ce，高于 Mg 与 Ce；而 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 的结合能与形成焓均大于 Al-Ce 相，表明其结构更为稳定；上述中间相的形成焓与结合能对比如图 2 所示。

通过对比部分 Mg-Ce 系、Al-Ce 系、Mg-Al 系和 Al-Mn-Ce 系中间相的结合能和形成焓计算结果可以推导本实验所涉及合金体系的合金化反应顺序，由于 Ce 的合金化能力最强（通过形成焓计算得到），Ce 元素优先与 Mn、Al 或其它电负性差异更大的元素（如存在）合金化形成稀土中间相直至某一元素消耗殆尽，残余的合金元素再按照合金化能力强弱顺序重新发生反应，如此循环直至凝固。结合本实验添加少量 Al（约 3%）、

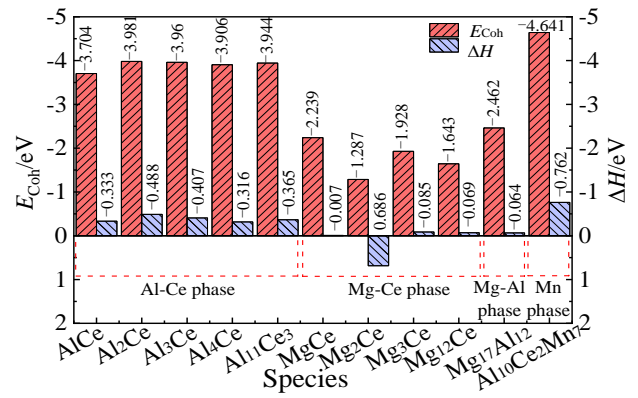


图 2 Al-Ce 系、Mg-Ce 系、Mg-Al 系和 Al-Mn-Ce 系中间相的结合能与形成焓对比

Fig.2 Contrast of E_{Coh} and ΔH among Al-Ce, Mg-Ce, Mg-Al and Al-Mn-Ce phases

Ce (<1%) 和 Mn (<0.4%) 的实际情况，可以推断合金中的主要析出相应为 Al-Ce 相和 Mg-Al 相，并辅以少量的 Mn-Ce 相。另外，由于 Ce 元素通过 Mg-Ce 中间合金的形式添加，而熔炼温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ ，显然不满足 Al_2Ce 、 Al_3Ce 的形成温度条件（详细分析在 3.3 节），且该平衡体系中富 Al，因此，可以推断合金主要的 Al-Ce 中间相应当为 $Al_{11}Ce_3$ ，形成途径为 $641\text{ }^\circ\text{C}$ 的共晶反应^[61]。

3 实验结果与讨论

3.1 稀土 Ce 元素对镁合金微观组织及成分的影响

添加 Al、Zn、Mn 等元素的基体镁合金组织如图 3 所示，由图可知，基体镁合金晶粒为尺寸 $500\text{ }\mu\text{m}$ 左右的等轴晶；中间相呈颗粒状（尺寸约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）和部分

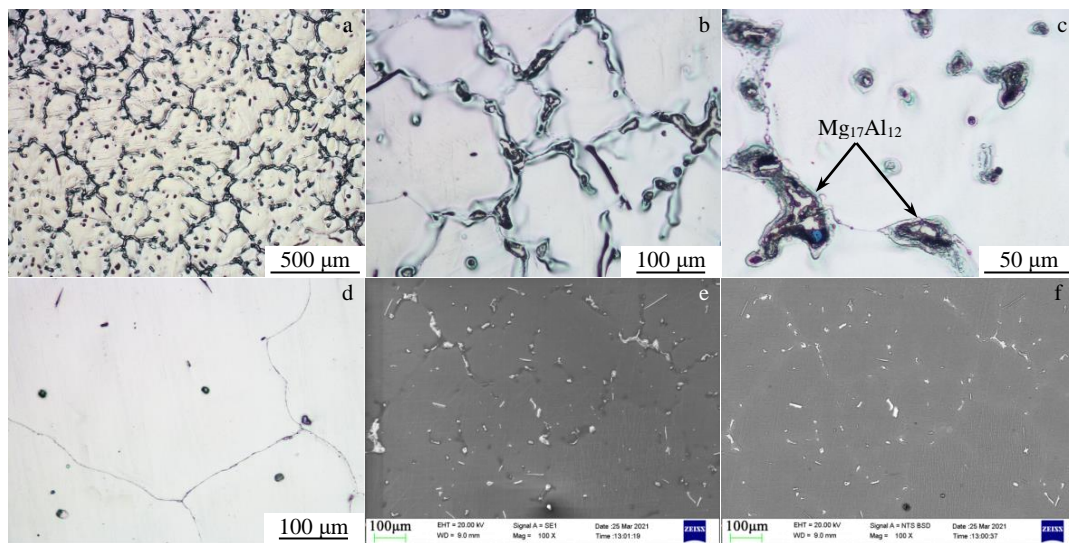


图 3 Mg-Al-Zn-Mn-Si 基体合金组织

Fig.3 Microstructures of Mg-Al-Zn-Mn-Si matrix alloy: (a) OM microstructure of matrix Mg alloy; (b, c) precipitated phase; (d) OM microstructure of alloy after solution treatment; SE (e) and BSE (f) images of matrix Mg alloy

连续状在晶内或者晶界位置析出,如图 3b,3c 所示;SEM 的 SE 和 BSE 像 3e, 3f 进一步凸显了基体镁合金中的析出相的形貌及分布规律。固溶处理后, 晶内和晶界位置的析出相固溶进入镁基体中, 金相表面变得光滑, 但晶粒尺寸基本不变,如图 3d 所示。本工作以该成分为基体, 制备了 Ce 含量分别为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1%、

3% (质量分数) 的稀土镁合金, 进而研究 Ce 元素对稀土镁合金的影响机制。

添加 0.2%~3% Ce 元素的镁合金金相组织、析出相形貌如图 4 所示。显然, 添加 0.2%~0.4% 的 Ce 元素后, 镁合金平均晶粒尺寸略微变小, 且小尺寸晶粒的数量增加, 铸态晶粒尺寸 400~500 μm ; 但当 Ce 添加量超过

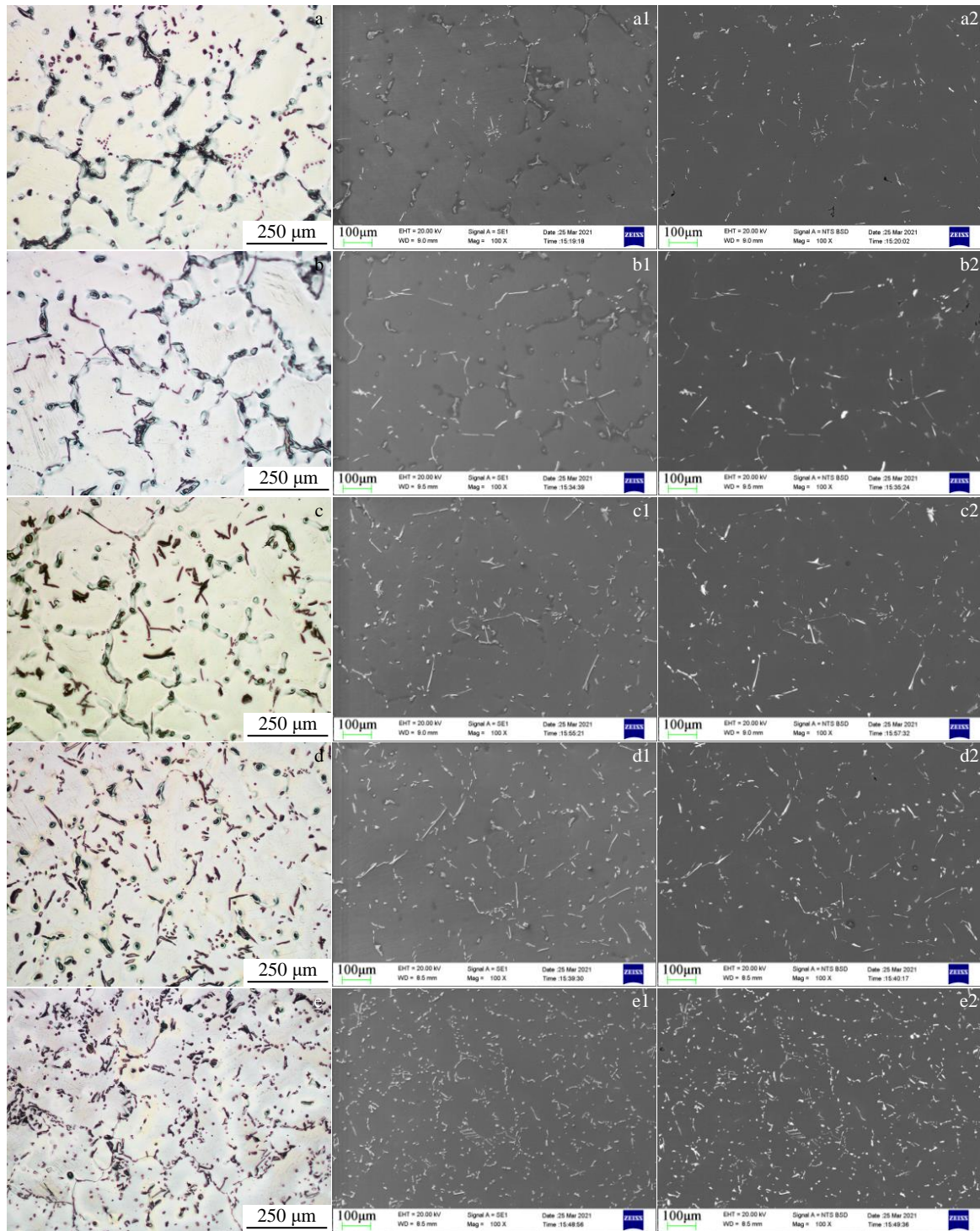


图 4 不同 Ce 含量镁合金金相及析出相形貌

Fig.4 OM microstructures (a~e), SE (a1~e1) and BSE (a2~e2) morphologies of precipitated phases of Mg alloy with different Ce contents: (a~a2) 0.2%Ce, (b~b2) 0.4%Ce, (c~c2) 0.6%Ce, (d~d2) 1.0%Ce, and (e~e2) 3.0%Ce

0.6%后，晶粒尺寸逐渐增大。值得关注的是，添加 Ce 元素后镁合金析出相的结构发生显著变化，少量针状的析出相出现在镁合金晶粒内和晶界位置，并与颗粒状和无定形状析出相呈现出混合分布的现象；且随着 Ce 含量的提高，针状析出相的数量逐渐增加，如图 4a1, 4b1, 4c1 所示。通过背散射电子像 4a2, 4b2 及 EDS 能谱观察，可以发现金相中出现衬度差异明显的多种析出相，如被打断成岛状的 Mg-Al 相（图 5a），颗粒状的 Mg-Al-Zn 相（图 5b），棒状 Al-Mn 相（图 5c）和长针状的 Al-Ce 相（图 5d）。由于 Ce 原子序数更高，在背

散射像中呈亮白色，而 Mg、Al、Mn、Zn 等的原子序数较低呈灰色。

通过 EDS 能谱面扫描 Ce 含量为 0.2% 的样品，可以进一步验证稀土中间相与常规中间相混合共存的现象，并分析析出相的元素组成情况，EDS 面扫结果如图 6 所示。显然，Mn 元素与 Al、Ce 元素同时出现，呈长短不一的长条状，应为 Al-Mn-Ce 相；Zn 元素与 Al 元素以无定形状或颗粒状同时出现，尺寸约为 30 μm×10 μm，应为 Al-Zn 相；而 Ce 元素与 Al 元素则形成针状 Al-Ce 相，长 50 μm 左右。

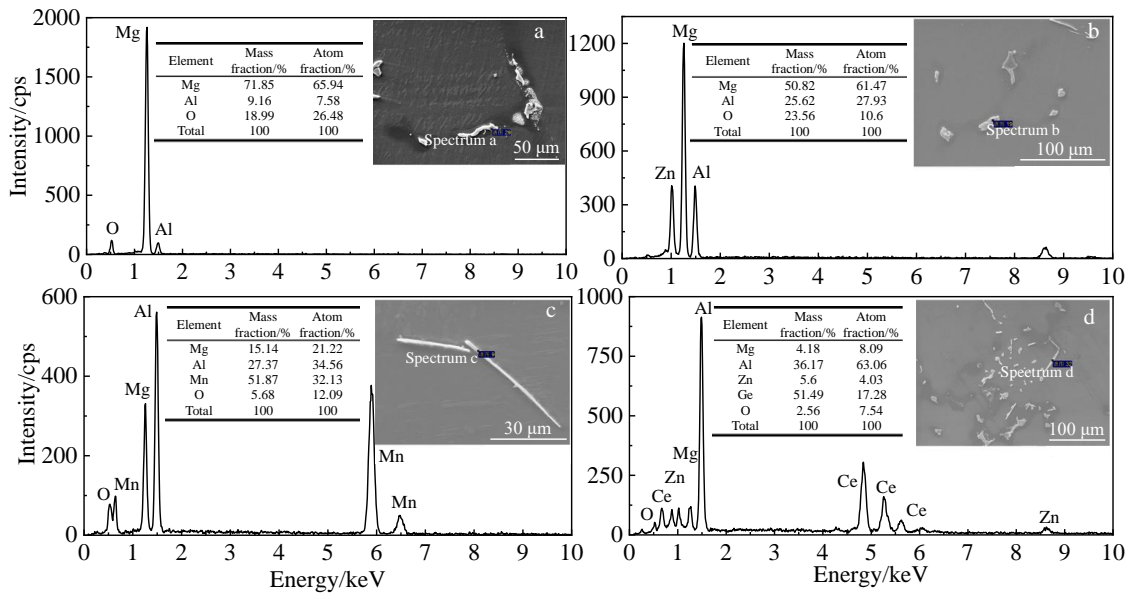


图 5 合金元素形成的中间相形貌及 EDS 能谱分析结果

Fig.5 Morphologies and EDS results of intermediate phases formed by alloying elements: (a) Mg-Al, (b) Mg-Al-Zn, (c) Al-Mn, and (d) Al-Ce

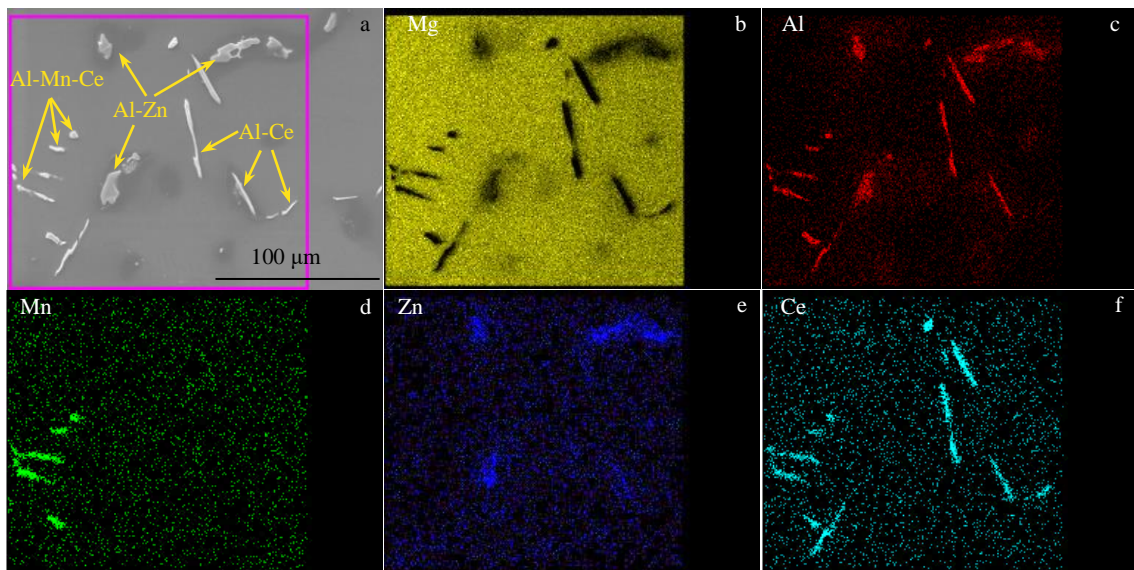


图 6 添加 0.2%Ce 的镁合金 EDS 元素面扫描

Fig.6 SEM image (a) and EDS element mappings (b~f) of the magnesium alloy with 0.2%Ce

将基体镁合金及不同 Ce 含量的稀土镁合金进行 XRD 分析, 能够进一步验证 EDS 分析结果, 并得到其物相组成, 检测结果如图 7, 图 8 所示。显然, 基体镁合金的第二相主要为 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $MgZn_2$ 和微量的 Al_8Mn_5 相 (图 7)。由此可知, 未添加稀土元素时, 基体镁合金合金化反应以 Al 与 Mg 之间合金化为主; 辅以与 Zn、Mn、Si 等微量元素的合金化反应。

Ce 的添加显著改变了基体镁合金的合金化顺序, 图 8 展示的是添加 0.8%Ce 元素镁合金的物相组成。结合图 5, 图 6 EDS 分析, EDS 结果中的 Mg-Al 相实际为 $Mg_{17}Al_{12}$ 相, Al-Mn-Ce 相为 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 相, 而 Al-Ce 相为 $Al_{11}Ce_3$ 或 Al_4Ce 相, 部分相含量较低 (如 Al-Zn 相) 难以在 XRD 中标定, 但可以通过 EDS 找到。Gao 的研究^[52]认为, $Al_{11}Ce_3$ 和 Al_4Ce 相结构极其相似, $Al_{11}Ce_3$ 是 $Al_{12}Ce_3$ (即 Al_4Ce) 形成 Al 空位后得到的; 其设计的

差热实验 (DTA) 研究表明, $Al_{11}Ce_3$ 在 1006~641 °C 区间由 Al_4Ce 共晶转化形成, 反应总方程式为 $Liq \leftrightarrow Al_{11}Ce_3 + Al$, 其中包括 $Al_4Ce \leftrightarrow Al + Al_{11}Ce_3$ 。因此, Al_4Ce 是 $Al_{11}Ce_3$ 的高温 β 相, 应视为同一组织, Al_4Ce 的残留与熔炼工艺有关。XRD 物相检测结果验证了 Al-Ce 系中间相的第一性原理计算结果, 即在 Mg-Al-Ce 三元合金中, $Al_{11}Ce_3$ 和 Al_4Ce 均能析出, 但 Al_4Ce 的热稳定性不如 $Al_{11}Ce_3$ 。

根据 Pauling 提出的电负性理论^[62], Mg 的电负性为 1.293, Al 为 1.613, Zn 为 1.59, Mn 为 1.75, Ce 为 1.12。显然, Ce 与 Mn 的电负性差异最大, 其次是与 Al、Zn, 与 Mg 最小。因此, 在向 Mg-Al-Zn-Mn 多元合金中添加稀土 Ce 后, 由于电负性 Ce 首先与 Mn, 然后与 Al、Zn 等元素发生合金化反应形成稀土中间相。但基体镁合金中 Mn 含量较低, 在形成少量 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 相后, 过量的 Ce 则与 Al 元素发生合金化形成 $Al_{11}Ce_3$ 相直至 Ce 消耗殆尽, 多余的 Al 则与 Mg 形成 $Mg_{17}Al_{12}$ 相, 这与成分分析结果是吻合的。但由于 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 相熔点约 1150 °C^[43,63], 且其形成温度为合金尚处于液态的 700 °C^[43] (见第 3.3 节), 因此所形成的 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 相易凝固漂浮或沉淀成渣, 可通过扒渣去除。图 9 展示了添加 3.0%Ce 元素样品的金相, SEM 及 EDS 结果, 可以看出添加大量稀土元素并扒渣后, 合金中的析出相变得单一, 绝大部分为 $Al_{11}Ce_3$ 相, 未检出 Mg-Ce 等其它相, 这与电负性理论和前节第一性原理计算的结果相吻合。

值得思考的是, Ce 与基体合金元素的合金化反应一方面造成晶粒形核核心数量的减少; 另一方面大幅降低了其它合金元素中间相的数量 (如 Mg-Al、Al-Zn、Al-Mn、Mg-Zn 相等), 这造成在晶界位置析出的其它强化相数量急剧降低, 而晶界位置析出的中间相能够有效阻碍晶粒的长大, 并且在合金发生变形时阻碍晶界滑移。因此, 在添加过量的 Ce 元素后, 镁合金将发生晶粒长大现象, 如图 4b~4e 所示, 并且可能降低合金的力学性能。

3.2 稀土 Ce 对镁合金力学性能的影响

从不同 Ce 含量镁合金样品的同一位置取样, 进行室温、120 °C 高温拉伸, 得到图 10 和图 11 所示拉伸曲线。由拉伸结果可知, 室温状态下 (图 10), 铸态纯镁的抗拉强度为 60~70 MPa, 延伸率约为 12% (通过夹头位移获得), 强度、塑性均较低, 并不能直接作为结构材料使用。在向纯镁中添加 Al、Zn、Mn 等元素改性后, 镁合金抗拉强度提高至约 170 MPa, 但其延伸率变化并不明显, 依旧为 12% 左右。在进一步添加 Ce 元素后, 镁合金的室温抗拉强度、延伸率出现先升高, 后降低的趋势, 其中, 添加 0.2%~0.4% 的 Ce 元素时, 镁合金抗拉强度略微上升至约 180 MPa, 延伸率大幅提升至

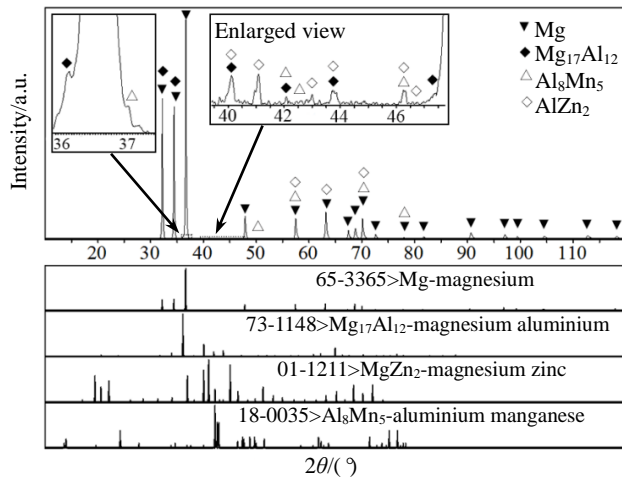


图 7 基体镁合金的 XRD 图谱

Fig.7 XRD pattern of matrix Mg alloy

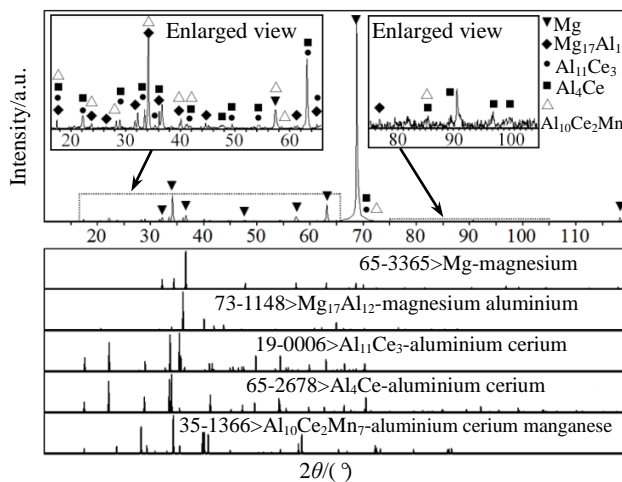


图 8 添加 0.8%Ce 镁合金的 XRD 图谱

Fig.8 XRD pattern of Mg alloy with 0.8%Ce

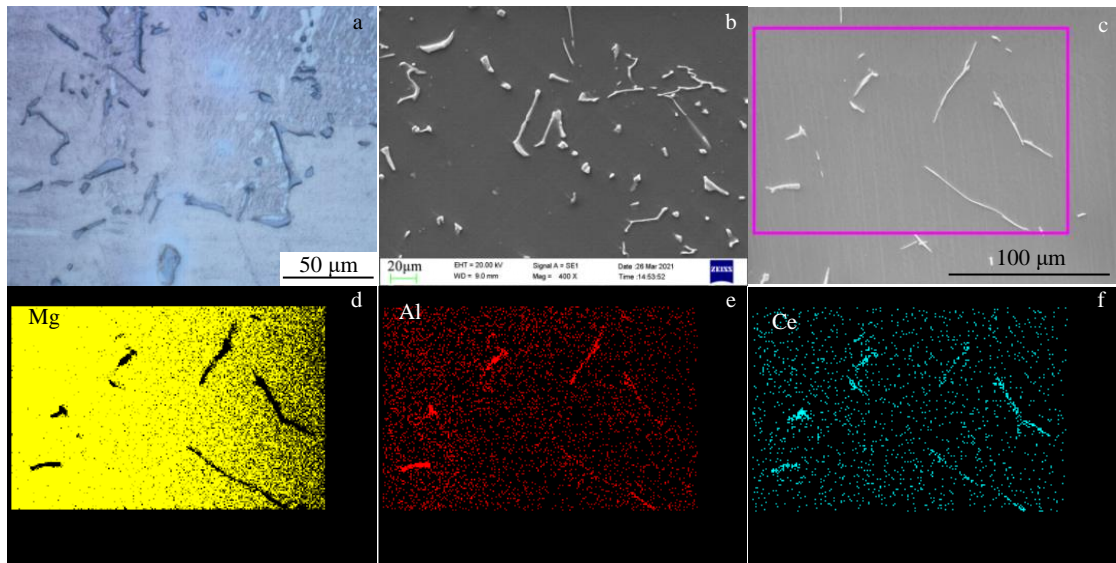


图 9 添加 3.0%Ce 的镁合金组织及 EDS 元素面扫描

Fig.9 OM (a) and SEM (b, c) microstructures of Mg alloy with 3.0%Ce; (d~f) EDS element mappings corresponding to Fig.9c

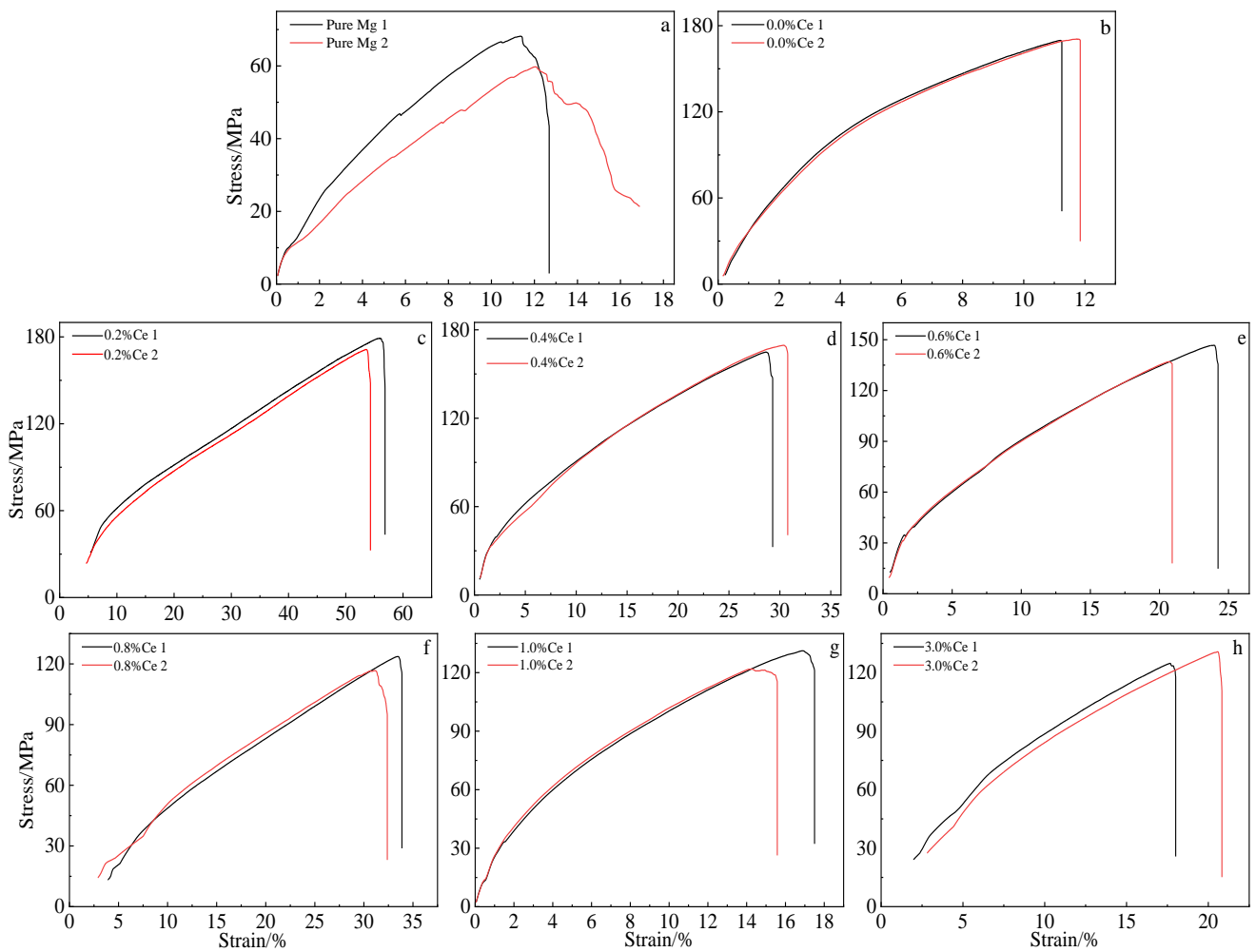


图 10 不同 Ce 含量的镁合金室温拉伸曲线

Fig.10 Tensile curves of Mg alloys with different Ce contents at ambient temperature: (a) pure Mg, (b) 0.0%Ce, (c) 0.2%Ce, (d) 0.4%Ce, (e) 0.6%Ce, (f) 0.8%Ce, (g) 1.0%Ce, and (h) 3.0%Ce

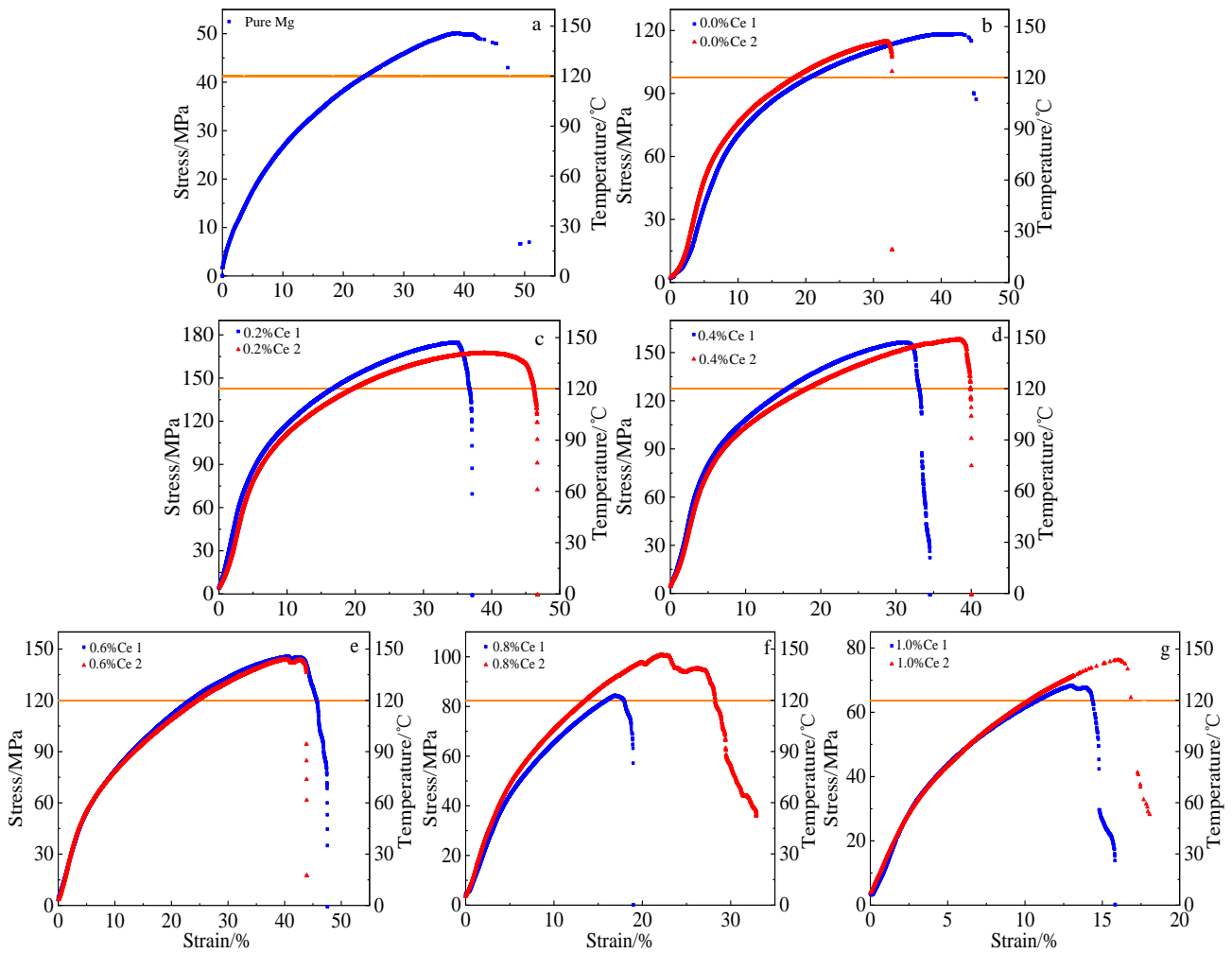


图 11 不同 Ce 含量的镁合金高温拉伸曲线

Fig.11 Tensile curves of Mg alloys with different Ce contents at high temperature: (a) pure Mg, (b) 0.0%Ce, (c) 0.2%Ce, (d) 0.4%Ce, (e) 0.6%Ce, (f) 0.8%Ce, and (g) 1.0%Ce

约 50%，说明适量的 Ce 元素能够显著改善镁合金的强塑性；但 Ce 元素添加量超过 0.4%后，镁合金的强度和延伸率均出现降低的趋势。

高温将激活镁合金的棱柱面和锥面滑移系，使其滑移系由室温状态下的 2 个增加至 5 个，因此，镁合金耐热性能较差。图 11 展示了不同 Ce 含量镁合金的高温拉伸曲线，显然，Ce 元素的添加显著改善镁合金的高温力学性能。其中，纯镁的抗拉强度由室温的 70 MPa 降至高温状态的 50 MPa 左右（图 11a），降幅达 40%；只添加 Al、Zn、Mn、Si 等元素的基体镁合金也由室温的 170 MPa 降至 120 MPa（图 11b），降幅约 40%；而两者的延伸率均大幅升高，由 12%增加至约 35%，说明滑移系开动。上述结果表明，常规的 Al、Zn、Mn 等元素，并不能改善镁合金的高温性能。

作为对比的，添加适量 Ce 元素的样品对温度较更不敏感，其中，添加 0.2%Ce 元素的镁合金 120 °C 抗拉

强度比室温降低约 10 MPa，保持在 170 MPa 左右（图 11c），降幅约为 5%；延伸率由 50%降至 40%；添加 0.4%Ce 元素的样品抗拉强度保持在约 160 MPa，延伸率 35%左右（图 11d）；但随着 Ce 元素的添加量进一步升高，稀土镁合金的高温抗拉强度呈现出与室温样品一样的降低趋势。上述现象说明适量的 Ce 强化相对于提高合金高温性能具有一定的作用，合金的力学性能与稀土中间相和常规中间相的混合状态密切相关。

Ce 元素对镁合金高温性能的提升作用可以通过固溶实验进行验证，图 12 展示了固溶处理后（420 °C 保温 8 h）基体镁合金、0.2%Ce 和 0.6%Ce 样品的金相照片。显然，Al、Zn、Mn 等元素所形成的第二相在固溶处理后几乎全部固溶进入镁合金基体，第二相的减少直接导致晶界滑移阻力变小，造成合金抗拉强度降低、延伸率提高的现象，这与拉伸结果相符。而图 12b, 12c 显示 Ce 元素所形成的第二相并不能固溶，且少量添加

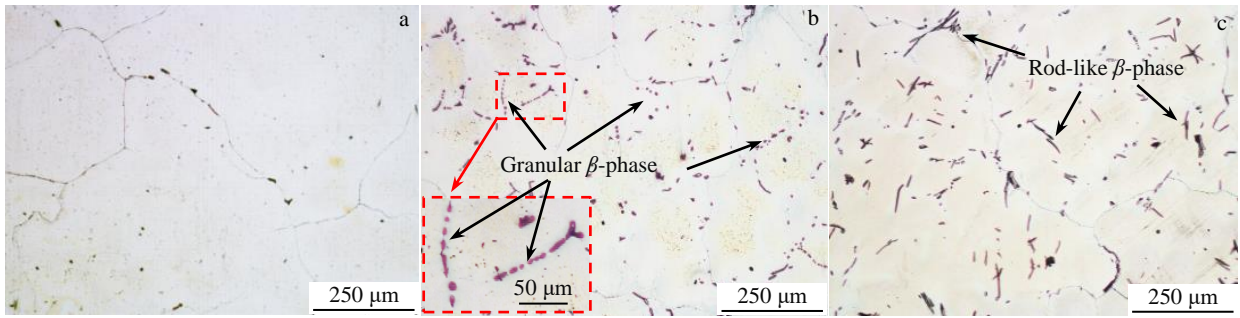


图 12 不同 Ce 含量的镁合金固溶处理后的第二相形貌

Fig.12 Morphologies of the second phase of Mg alloys with different Ce contents after solution treatment: (a) 0.0%Ce, (b) 0.2%Ce, and (c) 0.6%Ce

Ce 元素主要形成颗粒状的第二相在晶内或晶界位置析出；当 Ce 元素添加量逐渐增加时，颗粒状的第二相开始连接成连续的棒状。结合室温、高温力学性能测试结果表明，颗粒状的第二相更利于提高合金力学性能，过多的棒状析出相易产生应力集中，从而降低合金的抗拉强度。

未添加 Ce 元素的基体镁合金室温断口如图 13a 所示，可以看到断口存在大量的断裂台阶和撕裂脊，属于典型的脆性穿晶解理断裂；作为对比的，图 13b 展示了基体镁合金的高温拉伸断口，断裂位置出现了明显的小韧窝以及断裂台阶，证明高温激活了镁合金的滑移系使其表现出一定的塑性，断裂模式为典型的准解理断裂，这与高温拉伸结果一致。

Ce 元素的添加并不能改变镁合金的断裂模式，图 14a~14c 展示了添加 0.2%Ce 样品的断口形貌，显然添加 Ce 样品的室温断口与未添加 Ce 的样品一样出现明显的撕裂脊和断裂平台，断裂模式属于脆性的解理断裂；高温断口出现撕裂脊与少量韧窝，但韧窝的尺寸比未添加 Ce 的样品更大，表明其塑性更好，属于典型的准解理断裂。放大 0.2%Ce 样品的断口观察发现长针状的第二相出现在撕裂脊底部位置，并未与基体金属熔合，呈破碎状贯穿断口；EDS 结果显示该相由 Al、Ce

等元素组成且原子比接近 3:1（图 14d），为 $Al_{11}Ce_3$ 相。上述结果说明在高温拉伸变形过程中高温稳定的 $Al_{11}Ce_3$ 相将阻碍 Mg 晶粒滑移系开动，变形抗力导致 $Al_{11}Ce_3$ 的破裂；但针状的、未与基体熔合的 $Al_{11}Ce_3$ 相易出现应力集中成为裂纹源，因此拉伸断口出现在 $Al_{11}Ce_3$ 与金属基体的界面，这说明 $Al_{11}Ce_3$ 的数量并不是越多越好。

3.3 稀土 Ce 对 Mg-Al 系合金的强化机制探讨

按照电负性理论^[62]，在本工作所涉及到的 Mg-Al-Zn-Mn-Ce 多元合金体系中，Ce 与 Mn、Al、Zn、Mg 的电负性差异逐渐减小，因此，Ce 优先与 Mn 发生合金化反应形成 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 相；但由于基体镁合金中 Mn 含量较低，过量的 Ce 则依次与 Al、Zn、Mg 等元素发生合金化反应形成相应的 Al-Ce 系、Zn-Ce 系和 Mg-Ce 稀土中间相，直至 Ce 完全消耗；但是，镁合金中添加的 Al 一般足以完全消耗所有的 Ce 元素形成 $Al_{11}Ce_3$ ，因此，难以在合金中找到 Zn-Ce、Mg-Ce 相；而残余的 Al 则与 Mg 合金化形成 $Mg_{17}Al_{12}$ ，这个推导与本研究所得到的成分分析结果是相符的。

利用错配度理论^[64]，通过计算 α -Mg 与 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 和 $Al_{11}Ce_3$ 等优先析出第二相的密排面之间的晶面间距

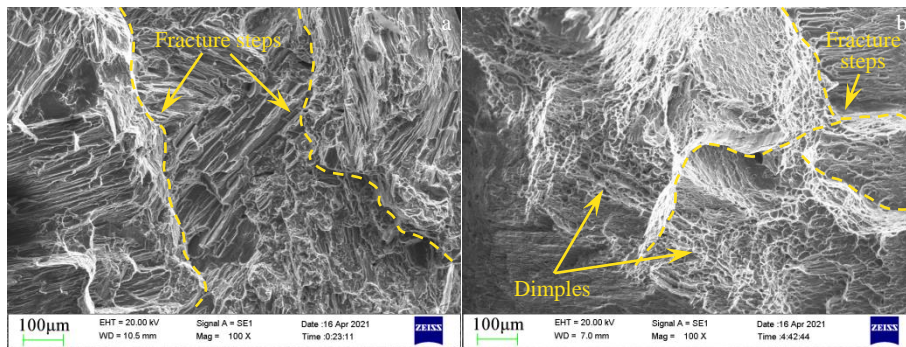


图 13 未添加 Ce 元素镁合金室温与高温断口

Fig.13 Fracture morphologies of matrix magnesium alloy at ambient (a) and high (b) temperature

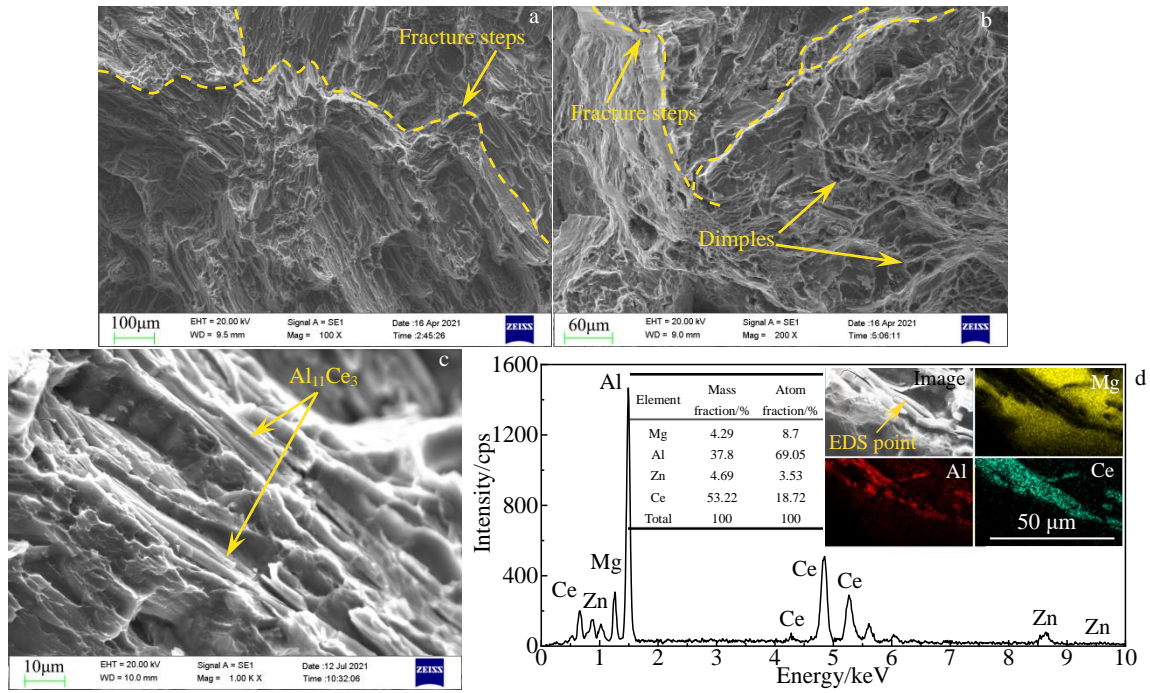


图 14 0.2%Ce 样品断口形貌和 EDS 能谱分析结果

Fig.14 Fracture morphologies of the sample with 0.2%Ce at ambient temperature (a) and 120 °C (b, c); EDS results of Al₁₁Ce₃ phase and element mappings (d)

错配度，能够得到一组晶体学位向关系数据，从而判断优先析出的 Al₁₀Ce₂Mn₇、Al₁₁Ce₃ 能否作为 α-Mg 的异质形核核心。以 Al₁₁Ce₃ 为例，Al₁₁Ce₃ 的 3 个密排面分别为(001)、(010)和(013)，其与 α-Mg(0001)晶面的位向关系如图 15 所示，根据错配度公式 (3)，计算得到 α-Mg 与 Al₁₁Ce₃ 的晶面错配度 δ 如表 5 所示。

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \sum_{i=1}^3 \frac{|(d_{[uvw]_s}^i \cdot \cos\theta) - d_{[uvw]_n}^i|}{d_{[uvw]_n}^i} \times \frac{1}{3} \times 100\% \quad (3)$$

式中，δ_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} 为基体材料 (hkl) 晶面与析出相 (hkl) 晶面间的面错配度，d_{[uvw]_s}ⁱ 为基体材料 [uvw] 晶向的晶格常数，d_{[uvw]_n}ⁱ 为析出相 [uvw] 晶向的晶格常数，i 代表 3 组低

指数晶面中的第 i 组。

同理计算 Al₁₀Ce₂Mn₇，其与 α-Mg 的晶体学位向如图 16 所示。显然 α-Mg 与 Al₁₁Ce₃ 和 Al₁₀Ce₂Mn₇ 的各个晶面的错配度 δ 均大于 6%，因此，它们并不能作为 α-Mg 的有效异质形核核心。添加稀土 Ce 元素后的晶粒细化机制主要为析出相沿晶界分布阻碍晶粒长大，所以 Ce 对镁的细晶效果并不明显。相反，在添加过量的 Ce 元素后，由于 Ce 与 Mn、Al、Zn 等的优先合金化，导致原本应在基体镁合金中析出的其它中间相和质点数量大幅降低，从而减少了形核核心和在晶界位置阻碍晶粒长大的其它中间相数量，致使晶粒尺寸反而增大，这在图 4 金相及 3.1 节的论述中已验证。

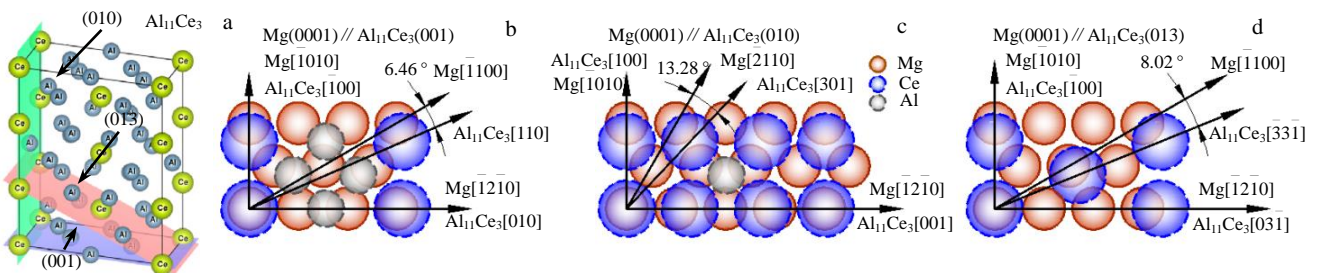


图 15 α-Mg 与 Al₁₁Ce₃ 的晶体学位向关系

Fig.15 Crystallographic matching relationship of α-Mg with Al₁₁Ce₃: (a) schematic diagram of three sets of low-index planes; orientation relationships between (0001) plane of α-Mg and (001) plane (b), (010) plane (c), and (013) plane (d) of Al₁₁Ce₃

表 5 α -Mg 与 $Al_{11}Ce_3$ 的晶面错配度 (δ)

Table 5 Crystal surfaces mismatch (δ) between α -Mg and $Al_{11}Ce_3$

Crystal plane	Mg(0001) // $Al_{11}Ce_3(001)$			Mg(0001) // $Al_{11}Ce_3(010)$			Mg(0001) // $Al_{11}Ce_3(013)$		
	[1210]	[1100]	[1010]	[1210]	[2110]	[1010]	[1210]	[1100]	[1010]
Mg (<i>hkl</i>)	[1210]	[1100]	[1010]	[1210]	[2110]	[1010]	[1210]	[1100]	[1010]
$Al_{11}Ce_3$ (<i>hkl</i>)	[010]	[110]	[100]	[001]	[301]	[100]	[031]	[331]	[100]
$d_{Mg} / \times 10^{-1}$ nm	9.609	11.120	5.560	12.840	6.420	5.560	9.630	11.207	5.560
$d_{Al_11Ce_3} / \times 10^{-1}$ nm	9.995	10.903	4.355	12.948	5.982	4.355	10.803	11.648	4.355
$\theta / (^\circ)$	0.000	6.460	0.000	0.000	13.820	0.000	0.000	8.020	0.000
$\delta / \%$		9.421			10.678			12.257	

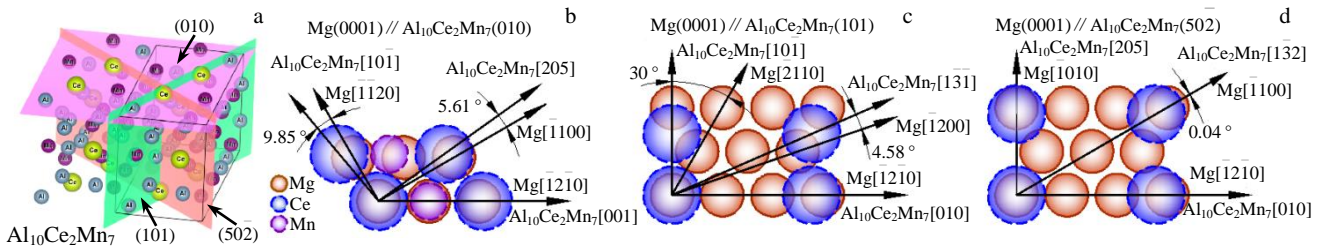


图 16 α -Mg 与 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 的晶体学位向关系

Fig.16 Crystallographic matching relationship of α -Mg with $Al_{10}Ce_2Mn_7$: (a) schematic diagram of three sets of low-index planes; orientation relationships between (0001) plane of α -Mg and (010) plane (b), (101) plane (c), and (502) plane (d) of $Al_{10}Ce_2Mn_7$

综合上述理论分析结果，结合 Al-Ce、Mg-Al 二元相图及 Al-Mn-Ce 三元相图能够推导 Ce 元素添加对 Mg-Al 系合金凝固过程的影响机制，并阐明稀土镁合金的强化机理。按温度区间可以将凝固过程分为 3 段，凝固机理如图 17 所示，即：

(1) 750~641 $^\circ C$ ：按照 Yang^[63]的研究结果， $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 相由 Al_8CeMn_4 转化形成；Coury^[65]通过 TEM 发现 $Al_{10}CeMn_2$ 中的 2 个 Al 原子可由 Mn 替代转化为 Al_8CeMn_4 ，两者属性十分相似， Al_8CeMn_4 的熔点为 1191 $^\circ C$ ；Coury^[66]发现 Al-Mn-Ce 三元合金中富 Al 区（贫 Mn、Ce 区）更易形成 Al_8CeMn_4 ，这与本实验情况一致；Yang^[67]的相图计算结果指出 $Al_{10}CeMn_2$ 在 738、

700 $^\circ C$ 均发生转化；因此可以推断 Al_8CeMn_4 （可转化为 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ ）的形成温度也在 700 $^\circ C$ 附近。结合电负性理论研究结果，说明合金液中 Al、Mn、Ce 3 种元素在基体镁合金处于液态时即率先发生合金化反应形成 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 相，并在金属液中凝固成颗粒弥散分布，但更为具体的形成温度、成形理论报道较少^[38,41]，尚需进一步研究。

(2) 641~436 $^\circ C$ ：镁合金的液相线约为 650 $^\circ C$ ，而 $Al_{11}Ce_3$ 在 641 $^\circ C$ 时通过共晶反应 $Liq \leftrightarrow Al_{11}Ce_3 + \alpha-Al$ 大量析出^[42]，根据错配度计算结果表明 $Al_{11}Ce_3$ 和 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 相并不能作为 Mg 的形核质点，因此析出的 $Al_{11}Ce_3$ 和 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 相附着于 α -Mg 表面并沿晶界分

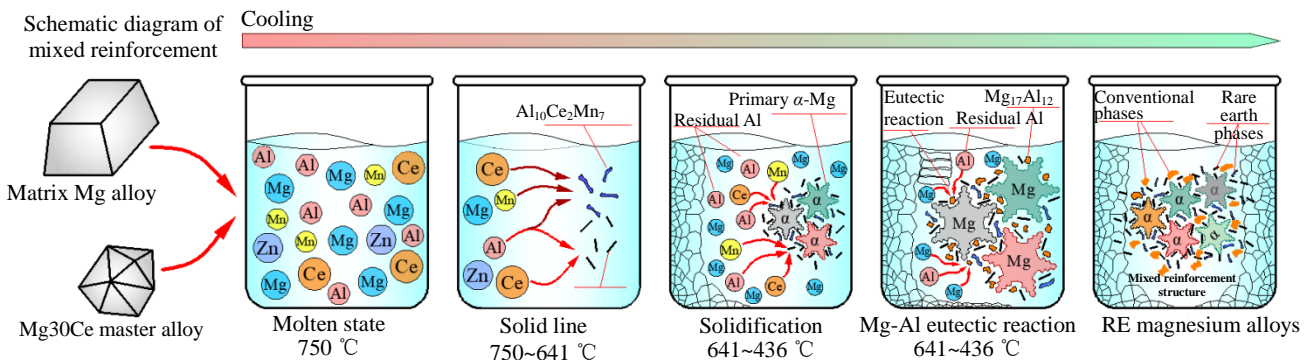


图 17 Ce 元素混合强化机制示意图

Fig.17 Schematic diagram of mixed reinforcement mechanism of Ce element

布, 阻碍初生的 α -Mg 晶粒长大, 从而达到细化晶粒的效果; 但因为 Ce 添加量低于 1%, 基体合金中的 Al 元素足以与 Ce 完全合金化, 残余的 Al 则进一步与 Mg 合金化。

(3) 436 °C~环境温度: $Mg_{17}Al_{12}$ 在 436 °C 通过共晶反应 $Liq \leftrightarrow Mg_{17}Al_{12} + \alpha$ -Mg 形成^[47], 由于 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 和 $Al_{11}Ce_3$ 等已沿晶界分布阻断了 $Mg_{17}Al_{12}$ 连成网状, 因此, 添加 Ce 元素后的 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出相主要以岛状或块状分布在晶界位置, 从而形成常规相与稀土相混合的强化结构。 $Mg_{17}Al_{12}$ 的熔点仅为 437 °C, 而 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 和 $Al_{11}Ce_3$ 的熔点在 1000 °C 以上^[43,52,63], 并且稀土中间相不固溶于镁, 因此, 适量的 Ce 中间相能够显著提高镁合金耐热性能及高温强度。但随着 Ce 元素添加量的增加, 大量的其它合金元素 (Mn、Al、Zn 等) 被消耗, 镁合金中的强化相由稀土、常规析出相混合的强化结构向单一的稀土中间相结构转变, 而针状的 $Al_{11}Ce_3$ 稀土相并不能与镁基体熔合, 且针状相易产生应力形成裂纹源, 因此, 添加过量的 Ce 元素会降低合金的力学性能。综上所述, 提高 Ce 稀土镁合金力学性能的主要方式是调整 Ce 元素的添加比例, 从而形成稀土中间相与普通强化相混合的强化结构, 这对于镁合金设计具有重要意义。

4 结 论

1) Mg-Al-Ce 三元合金体系中, Al-Ce 系第二相的形成焓与结合能均远高于 Mg-Al 系和 Mg-Ce 系, 这意味着在该体系中 Ce 将优先与 Al 元素发生合金化形成 Al-Ce 相, 直至 Ce 完全消耗后再依次形成 Mg-Al 相和 Mg-Ce 相, 计算结果与电负性理论相吻合。

2) 添加 Ce 元素后的镁合金强化相主要为在晶界位置和贯穿晶粒的长针状 $Al_{11}Ce_3$ 、棒状 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 和颗粒状 $Mg_{17}Al_{12}$ 相, 结合错配度理论发现优先析出的 $Al_{11}Ce_3$ 、 $Al_{10}Ce_2Mn_7$ 并不能作为 α -Mg 的形核核心, 而是沉淀在晶界位置, 从而阻断了 $Mg_{17}Al_{12}$ 的连续分布, 形成了稀土相与普通强化相混合的结构。

3) 添加少量的 Ce 元素形成稀土相与普通强化相混合的强化结构有利于提高镁合金综合力学性能, 较为合适的 Ce 添加范围为 0.2%~0.4%; 加入过量的 Ce 元素 (大于 1%) 后合金中的强化相以 $Al_{11}Ce_3$ 为主, 而针状的、不与基体熔合的 $Al_{11}Ce_3$ 由于应力集中易成为裂纹源降低合金室温、高温力学性能。

4) 结合电负性理论, 以温度为维度简化了 Mg-Al-Zn-Ce-Mn 多元合金凝固过程中的组织演变机制, 并推导了 Ce 元素对镁合金强化机理。

参考文献 References

- [1] Lloyd J T, Jannotti P A, Jones T L. *Mechanics of Materials*[J], 2021, 162: 104 038
- [2] Nie K B, Wang X J, Deng K K *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2021, 9(1): 57
- [3] Zhang C L, Han P D, Yan X *et al. Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 2009, 42(12): 125 403
- [4] Pekguleryuz M, Celikin M. *International Materials Reviews*[J], 2010, 55(4): 197
- [5] Mordike B L, Ebert T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 302(1): 37
- [6] Pekguleryuz M O, Kaya A A. *Advanced Engineering Materials*[J], 2003, 5(12): 866
- [7] Wu Guohua, Wang Cunlong, Sun Ming *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2020, 9(1): 1
- [8] Zhang Jinghuai, Liu Shujuan, Wu Ruizhi *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2018, 6(3): 277
- [9] Luo Qun, Guo Yanlin, Liu Bin *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 44: 171
- [10] Wang Bizheng, Liu Chuming, Gao Yonghao *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 702: 22
- [11] Ding Zhibing, Zhao Yuhong, Lu Ruopeng *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(4): 722
- [12] Wang Yafei, Zhang Fan, Wang Yutian *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 745: 149
- [13] Lyu Shaoyuan, Xiao Wenlong, Li Guodong *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 746: 179
- [14] Liu Ningyuan, Zhang Zhenyan, Peng Liming *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 627: 223
- [15] Zheng K Y, Dong J, Zeng X Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 489(1-2): 44
- [16] Liu X B, Chen R S, Han E H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 465(1-2): 232
- [17] Li Dejiang, Zeng Xiaoqin, Dong Jie *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2008, 18: 117
- [18] Li Juncai, He Zongling, Fu Penghui *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 651: 745
- [19] Yamada K, Hoshikawa H, Maki S *et al. Scripta Materialia*[J], 2009, 61(6): 636
- [20] Zhang Yu, Rong Wei, Wu Yujuan *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 731: 609
- [21] Gao X, Nie J F. *Scripta Materialia*[J], 2008, 58(8): 619
- [22] Nie Jianfeng. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(11): 3891
- [23] Liu Wencai, Zhou Beiping, Wu Guohua *et al. Journal of*

- Magnesium and Alloys*[J], 2019, 7(4): 597
- [24] Imandoust A, Barrett C D, Oppedal A L *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 138: 27
- [25] Yan Zhaoming, Fang Min, Lian Zhendong *et al. Metals*[J], 2019, 9(5): 563
- [26] Kondori B, Mahmudi R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(7-8): 2014
- [27] Hirai Kinji, Somekawa Hidetoshi, Takigawa Yorinobu *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 403(1-2): 276
- [28] Wang M, Xiao D H, Liu W S. *Vacuum*[J], 2017, 141: 144
- [29] Marjani Omid, Emamy Massoud, Mirzadeh Hamed. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2020, 29(11): 7728
- [30] Bai Jing, Sun Yangshan, Xun Shan *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 419(1-2): 181
- [31] Afsharnaderi Aria, Lotfipour Mehrab, Mirzadeh Hamed *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 792: 139 817
- [32] Zhang Xinming(张新明), Peng Zhuokai(彭卓凯), Chen Jianmei(陈健美) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(9): 1443
- [33] Mordike B L. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 324(1-2): 103
- [34] Paulick Holger, Machacek Erika. *Resources Policy*[J], 2017, 52: 134
- [35] Zhang X, Kevorkov D, Pegguleryuz M O. *Intermetallics*[J], 2009, 17(7): 496
- [36] Imandoust A, Barrett C D, Al-Samman T *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2018, 49(5): 1809
- [37] Zhang X, Kevorkov D, Pegguleryuz M O. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 501(2): 366
- [38] Kang Y B, Pelton A D, Chartrand P *et al. Journal of Phase Equilibria & Diffusion*[J], 2007, 28(4): 342
- [39] Shi Hui, Li Qian, Zhang Jieyu *et al. Calphad*[J], 2020, 68: 101 742
- [40] Cheng Renju(程仁菊), Dong Hanwu(董含武), Liu Wenjun(刘文君) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2017, 31(10): 737
- [41] Zhu Man, Jian Zengyun, Yao Lijuan *et al. Journal of Materials Science*[J], 2011, 46(8): 2685
- [42] Wu R Z, Qu Z K, Zhang M L. *Reviews on Advanced Materials Science*[J], 2010, 24(3): 35
- [43] Zhang Meijuan, Yang Xiaohong, Liu Yongbing *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(2): 207
- [44] Mert Faruk, Özdemir Ahmet, Kainer Karl Ulrich *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23(1): 66
- [45] Wang William Yi, Li Jinshan, Liu Weimin *et al. Computational Materials Science*[J], 2019, 158: 42
- [46] Zhang Hui. *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. State College: The Pennsylvania State University, 2010
- [47] Zhou Y, Dang M H, Sun L *et al. Materials Research Express*[J], 2019, 6(8): 0865e1
- [48] Huang Z W, Zhao Y H, Hou H *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 2012, 407(7): 1075
- [49] Zheng B, Zhao L, Hu X B *et al. Physica B: Condensed Matter*[J], 2019, 560: 255
- [50] Clark S J, Segall M D, Pickard C J *et al. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*[J], 2005, 220(5-6): 567
- [51] Ding Wenjiang, Yi Jianxiong, Chen Ping *et al. Solid State Sciences*[J], 2012, 14(5): 555
- [52] Gao M C, Ünlü N, Shiflet G J *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2005, 36(12): 3269
- [53] Fan Li(范莉). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Chongqing: Southwest University, 2020
- [54] Zhou Dianwu(周惦武), Peng Ping(彭平), Hu Yanjun(胡艳军) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 871
- [55] Hu Xiuping(户秀萍). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013
- [56] Kang Y B, Jin L L, Chartrand P *et al. Calphad*[J], 2012, 38: 100
- [57] Zeng M X, Wang R N, Tang B Y *et al. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*[J], 2012, 20(3): 35 018
- [58] Zhou D W, Peng P, Liu J S. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 428(1-2): 316
- [59] Kang Y B, Pelton A D, Chartrand P *et al. Calphad*[J], 2008, 32(2): 413
- [60] Gao M C, Ünlü N, Mihalkovic M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2007, 38(10): 2540
- [61] Czerwinski Frank, Amirkhiz Babak Shalchi. *Materials*[J], 2020, 13(20): 4549
- [62] Pauling Linus Carl. *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*[J], 1949, 196(1046): 343
- [63] Yang Qiang, Lv Shuhui, Meng Fanzhi *et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2019, 32(2): 178
- [64] Bramfitt B L. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1(7): 1987
- [65] Coury F G, Pires E L, Wolf W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 727: 460
- [66] Coury F G, Botta W J, Bolfarini C *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 98: 221
- [67] Yang Y, Bahl S, Sisco K *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 844: 156 048

Strengthening Mechanism of Rare Earth Ce on Magnesium Alloy Based on First-Principle Calculations

Chen Yanfei, Zhu Zhengqiang, Wang Guangxin

(School of Advanced Manufacturing, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Since the commercial application of rare earth magnesium alloys is increasing gradually, there are considerable advantages to prepare lower cost and higher performance magnesium alloys with a high abundance rare earth (RE) elements. However, the addition of RE elements completely changes the alloying order of the matrix magnesium alloy. Therefore, further study the strengthening mechanism of Ce element on magnesium alloy is required. In this work, thermodynamic stability of the may existing Mg-Ce, Al-Ce and Mg-Al phases were analyzed based on first-principles calculations, and the results were examined through SEM, XRD, EDS and other experimental methods. Moreover, the compositions and precipitation sequence of the key RE phases were deduced as consequence. Then, whether the preferentially precipitated second phase can be the nucleating core of primary α -Mg was discussed based on the mismatch theory, and the modification mechanism of Ce on magnesium alloy was revealed as result. On the other hand, the complex alloying problem in multi-component magnesium alloy system was simplified with the aid of electronegativity theory, which was associated with the alloying reactions at different temperature stages based on Al-Ce, Mg-Al binary phase diagrams and Al-Ce-Mn ternary phase diagrams. Accordingly, the strengthening mechanism of the Ce addition on magnesium alloys was clarified with the temperature as a dimension. The results of this work show that large numbers of needle-like $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ phase or rod-like $\text{Al}_{10}\text{Ce}_2\text{Mn}_7$ phases would form preferentially and distribute along the grain boundaries or through grains after the adding of Ce element. However, the preferentially precipitated $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ and $\text{Al}_{10}\text{Ce}_2\text{Mn}_7$ phases cannot be the nucleating core of primary α -Mg, which means the grain refinement mechanism is that the second phase at grain boundary prevents the growth of magnesium grain. Besides, the tensile test results show that the formation of an appropriate amount of Al-Ce phase and Mg-Al phase reinforced hybrid structure is beneficial to improve the ambient temperature and high-temperature mechanical properties of magnesium alloys, which could achieve by adjusting the amount of Ce element added.

Key words: rare earth; magnesium alloy; cerium; strength mechanism; first principles

Corresponding author: Zhu Zhengqiang, Ph. D., Professor, School of Advanced Manufacturing, Nanchang University, Nanchang 330031, P. R. China, E-mail: 350906320003@email.ncu.edu.cn