

Mg-Y 体系金属间化合物扩散生长行为的计算模拟

孙佳星¹, 程开明¹, 王美芳¹, 李冠宇¹, 李培亮¹,
刘 聪¹, 楚 伟², 宋文婷³, 周吉学¹

(1. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 山东省科学院新材料研究所 山东省轻质高强金属材料重点实验室, 山东 济南 250014)

(2. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 山东省科学院新材料研究所 山东省特种含硅新材料重点实验室, 山东 济南 250014)

(3. 山东建筑大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250000)

摘 要: Mg-Y 基稀土合金体系中, 金属间化合物在基体中的析出和生长动力学与合金性能密切相关, 研究金属间化合物的扩散生长行为具有重要意义。针对已有 ϵ -Mg₂₄Y₅ 和 δ -Mg₂Y 金属间化合物形成和生长的扩散偶实验数据, 采用数值反演方法计算得到了 Mg-Y 基稀土合金体系中, 固溶体相和金属间化合物相的互扩散系数随成分和温度的变化关系。结果表明, ϵ -Mg₂₄Y₅ 的扩散系数约为 δ -Mg₂Y 的扩散系数的 4 倍。同时, 采用计算的扩散系数可以定量模拟出实验所测量的元素扩散分布、扩散通量以及金属间化合物层的生长厚度随时间和温度的变化关系。

关键词: Mg-Y 合金; 金属间化合物; 扩散生长; 数值反演算法

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4172-05

镁是一种储量丰富的轻有色金属, 在交通工具、电子通信、航空航天、国防等领域有着广泛的应用前景^[1-5]。然而, 纯镁的力学性能、铸造性能和耐腐蚀性能较差^[6]。因此, 通常采用添加合金元素的手段, 通过形成固溶体和金属间化合物, 使合金具有一定的可热处理性, 以便提高其性能。稀土 Y 元素在 Mg 中有一定的固溶度并随温度变化明显, 且形成的 Mg-Y 金属间化合物在高温具有较好热力学和动力学稳定性。因此, Y 是一种常见的提高镁合金抗高温蠕变性能和力学性能的合金添加元素。在 Mg-Y 合金体系的平衡相图中, Y 元素在 Mg 固溶体中有很大的固溶度, 能够形成二元化合物 ϵ -Mg₂₄Y₅ 和 δ -Mg₂Y^[7-16], 研究合金在热处理及高温服役过程中, 金属间化合物的大小、形状和分布随合金成分和温度的变化规律, 是进一步调控 Mg-Y 合金微观组织结构演化行为并提升材料性能的重要基础。

目前, 已有大量关于 Mg-Y 合金微观组织结构与其性能关系的研究^[17-19], 但从合金高温扩散动力学的角度揭示合金抗蠕变机理的研究较少, 这主要是由于 Mg-Y 金属间化合物扩散生长的动力学实验数据非常匮乏。Zhao 等人^[20]采用扩散偶法, 对 Mg-Y 二元合金中的金属间化合物 ϵ -Mg₂₄Y₅ 和 δ -Mg₂Y 在不同温度下的成分范围进行了研究, 发现 ϵ -Mg₂₄Y₅ 和 δ -Mg₂Y 均有一定的溶

解度。然而, 该工作并未计算出化合物扩散生长的材料动力参数, 即扩散系数。Bermudez 等人^[21]采用压扩散法, 研究了 Mg-Y 合金体系中的金属间化合物, 即 δ -Mg₂Y 和 ϵ -Mg₂₄Y₅, 在不同温度和时间的条件下的形成和生长情况, 并测定了不同实验条件下, 扩散偶中富 Y 端、 δ -Mg₂Y、 ϵ -Mg₂₄Y₅ 和富 Mg 端的成分距离分布曲线, 获得了相应的 ϵ -Mg₂₄Y₅ 和 δ -Mg₂Y 生长厚度, 但仍未定量给出其中各个相中元素的互扩散系数。本研究主要基于 Bermudez 等人^[21]对 Mg-Y 合金体系中二元化合物生长的实验数据, 即化合物在不同温度、不同时间下的成分距离曲线和生长厚度, 采用新型的扩散系数数值反演算法, 获得了 Mg-Y 合金中固溶体相和金属间化合物相的“成分-温度-扩散系数”定量关系。采用所得到的扩散系数, 可以成功模拟实验测定的元素扩散分布及金属间化合物的扩散生长行为。

1 扩散系数的数值反演算法

数值反演算法能同时处理多组扩散偶实验数据, 可高效且准确地获得多元合金扩散系数, 已成功应用于 Al-Mg 二元体系中金属间化合物 (IMC) 互扩散系数的计算^[22-24], 该方法也同样适用于 Mg-Y 合金体系中 IMC 的互扩散系数计算。该方法需要已知实验测量的成分距

收稿日期: 2019-12-20

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0103904); 山东省重点研发计划 (2017CXGC0404); 国家自然科学基金 (51801116)

作者简介: 孙佳星, 男, 1994 年生, 硕士生, 齐鲁工业大学(山东省科学院)山东省科学院新材料研究所, 山东 济南 250014, 电话: 0531-88728100, E-mail: jiaxingsung@foxmail.com

离曲线和生长常数 (PGC), 并构造菲克定律中互扩散系数与实验测量成分距离之间的积分公式:

$$\frac{1}{2t} \int_{C_i^{-\infty} \text{ or } C_i^{+\infty}}^{C_i} (x-x_0) dC_i = -\sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij}^n \nabla C_j (i=1 \cdots n-1) \quad (1)$$

其中, x 为沿扩散方向的距离, $C_i^{-\infty}$ 和 $C_i^{+\infty}$ 为初始端点成分, x_0 为 Matano 平面。多相体系的 Matano 平面可以根据其定义式进行计算, 即:

$$\int_{C_i^{-\infty}}^{C_i^{+\infty}} (x-x_0) dC_i = 0 \quad (2)$$

式 (1) 左侧给出了扩散通量的定义式, 即

$$\tilde{J}_i = \frac{1}{2t} \int_{C_i^{-\infty} \text{ or } C_i^{+\infty}}^{C_i} (x-x_0) dC_i \quad (3)$$

式 (1) 右边是扩散系数 \tilde{D}_{ij}^n 和成分梯度 ∇C_j 之积的线性叠加, 可以表示为 J_i 。

$$J_i = -\sum_{j=1}^{n-1} \tilde{D}_{ij}^n \nabla C_j \quad (4)$$

交互扩散系数可以定义为成分的多项式展开函数:

$$\tilde{D}_{ij}^n = p_{ij0} - \sum_{k=1}^{n-1} p_{ijk} C_k + \sum_{l=n}^{2n-2} p_{ijl} (C_{l-n+1})^2 \quad (5)$$

其中, p_{ij} 为数值反演过程中需要确定的参数。考虑 β 相是在 α 相和 γ 相的界面上形成的金属间化合物, 数值反演过程中需要将 PGC 作为界面约束条件同时考虑:

$$k_p = \frac{(DK)_{\gamma\beta} - (DK)_{\beta\gamma}}{C_{\beta\gamma} - C_{\gamma\beta}} - \frac{(DK)_{\beta\alpha} - (DK)_{\alpha\beta}}{C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha}} \quad (6)$$

其中, 在 m 相和 n 相的界面上, $(DK)_{mn}$ 是 m 相 D_{mn} 与 K_{mn} 的乘积, D_{mn} 是相互扩散系数, K_{mn} 可以表示为 $\sqrt{t} (\partial C / \partial x)_{mn}$ [25]。在数值回归计算相互扩散系数的过程中, 通过不断优化计算值 (J_i^K, k_p^j) 与实验值 ($\tilde{J}_i^K, \tilde{k}_p^j$) 之间的偏差, 可以达到最优的参数优化结果。因此, 该方法可以同时不同条件下扩散偶的实验结果作为输入进行参数计算, 并得到全局的最优扩散系数

参数。例如, 同时考虑 k 组扩散偶的实验信息, 损失函数可以构造为:

$$\varepsilon = \frac{1}{k} \sum_{k=1}^k \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\sqrt{(\tilde{J}_i^K - J_i^K)^2} - \sqrt{(\tilde{k}_p^j - k_p^j)^2}) \quad (7)$$

当数值反演过程的损失函数值达到 $\varepsilon \leq 10^{-22}$ 时, 认为参数达到最优并停止迭代 [26], 将参数代入式 (6) 即可得到各相的成分相关的扩散系数。将计算结果用于化合物扩散生长模拟并对比实验数据, 可进一步验证扩散系数的准确性, 考虑生长厚度与 PGC 的关系式:

$$k_p = \frac{w^2}{2t} \quad (8)$$

其中, w 为生长厚度, k_p 为生长常数。

2 结果与讨论

2.1 成分距离曲线

图 1 给出了 Bermudez 等人 [21] 报道的 Mg-Y 合金体系扩散偶实验所得到的 450 °C 保温 360 h、500 °C 保温 240 h 和 550 °C 保温 120 h 的成分距离曲线。从左至右依次可以看到富 Y 端、 δ -Mg₂Y、 ε -Mg₂₄Y₅ 和富 Mg 端 4 个单相区域的存在, 其中空心圆和空心方块分别代表实验测定的 Mg 元素和 Y 元素在扩散方向上不同相区内的原子分数。可以看出, Y 元素在富 Mg 端的固溶度比 Mg 元素在富 Y 端的固溶度范围大, 而在金属间化合物 δ -Mg₂Y 和 ε -Mg₂₄Y₅ 相区域内, 存在明显的成分梯度变化, 说明这 2 种金属间化合物都存在一定的固溶度。图 1 中实线为采用本工作计算的扩散系数模拟得到的相应实验条件下的成分距离曲线, 两者非常吻合, 说明了所计算的扩散系数的准确性。

2.2 生长常数模拟

在使用数值反演方法计算互扩散系数的过程中, 除需要结合图 1 中测得的成分距离实验数据外, 同时

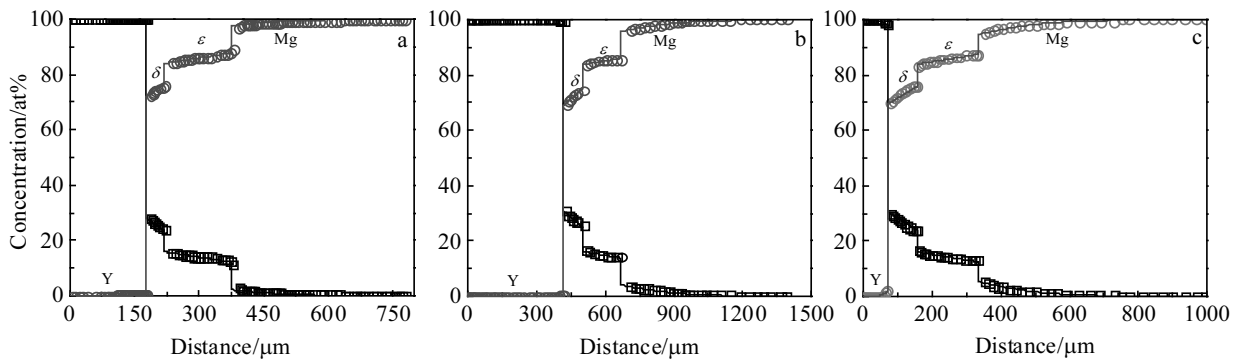


图 1 不同温度和保温时间下扩散偶成分距离曲线实验与模拟结果

Fig.1 Experimental and simulated composition-distance results at different temperatures and holding time: (a) 450 °C/360 h, (b) 500 °C/240 h, and (c) 550 °C/120 h

需要考虑 Mg-Y 扩散偶中 IMC 层生长厚度的数值限制。图 2 展示了不同温度和时间下，金属间化合物 ϵ -Mg₂₄Y₅ 和 δ -Mg₂Y 的生长层厚度情况，并分别给出了扩散层厚度随着扩散时间变化的实验和模拟数据。从图 2 中看出， ϵ -Mg₂₄Y₅ 的生长常数大于 δ -Mg₂Y，且随着温度的升高扩散生长速率增加。同时，本工作扩散系数预测的 δ -Mg₂Y 和 ϵ -Mg₂₄Y₅ 生长层厚度与实验数据吻合，进一步表明了数值反演算法计算 Mg-Y 合金互扩散系数的准确性。

2.3 扩散通量及扩散系数

图 3 是不同温度、不同保温时间下扩散通量的实验和计算数据对比。基于 Mg-Y 扩散偶在 450、500 和 550 °C 温度下分别保温 360、240 和 120 h 得到的成分距离曲线，采用式 (3) 可以直接计算获得互扩散通量的实验值，见图 3。而在数值反演过程中，通过最小化损失函数来确定式 (5) 中的待定系数，同时将扩散通量和化合物生长系数作为约束条件，从而保证了富 Y 端、 δ -Mg₂Y、 ϵ -Mg₂₄Y₅ 和富 Mg 端 4 个单相区界面

处交互扩散系数的准确性。

图 4 给出了 Mg-Y 系合金中 IMC 区和单相区随着成分变化的交互扩散系数，并与单独采用传统 Boltzman-

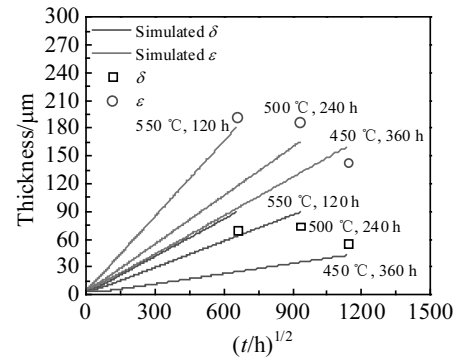


图 2 不同温度和保温时间下的化合物生长厚度的实验和模拟结果

Fig.2 Experimental and simulated results of IMCs thickness at different temperatures for different holding time

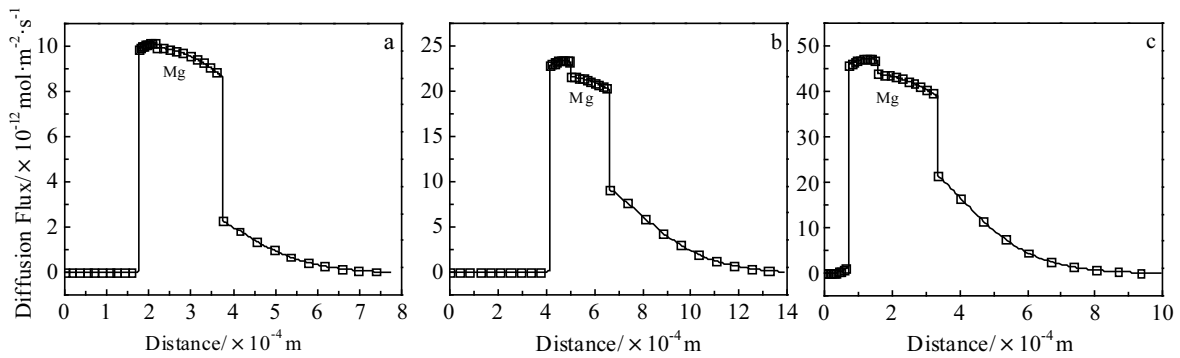


图 3 不同温度及保温时间下 Mg 元素扩散通量的实验和计算值

Fig.3 Experimental and calculated values of diffusion flux of Mg at different temperatures for different holding time: (a) 450 °C/360 h, (b) 500 °C/240 h, and (c) 550 °C/120 h

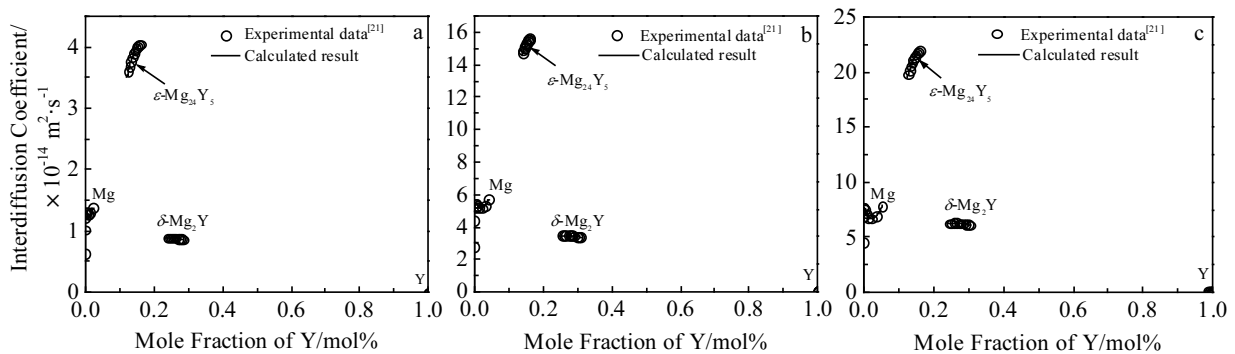


图 4 不同温度和保温时间下化合物的互扩散系数

Fig.4 Interdiffusion coefficients at different temperatures for different holding time: (a) 450 °C/360 h, (b) 500 °C/240 h, and (c) 550 °C/120 h

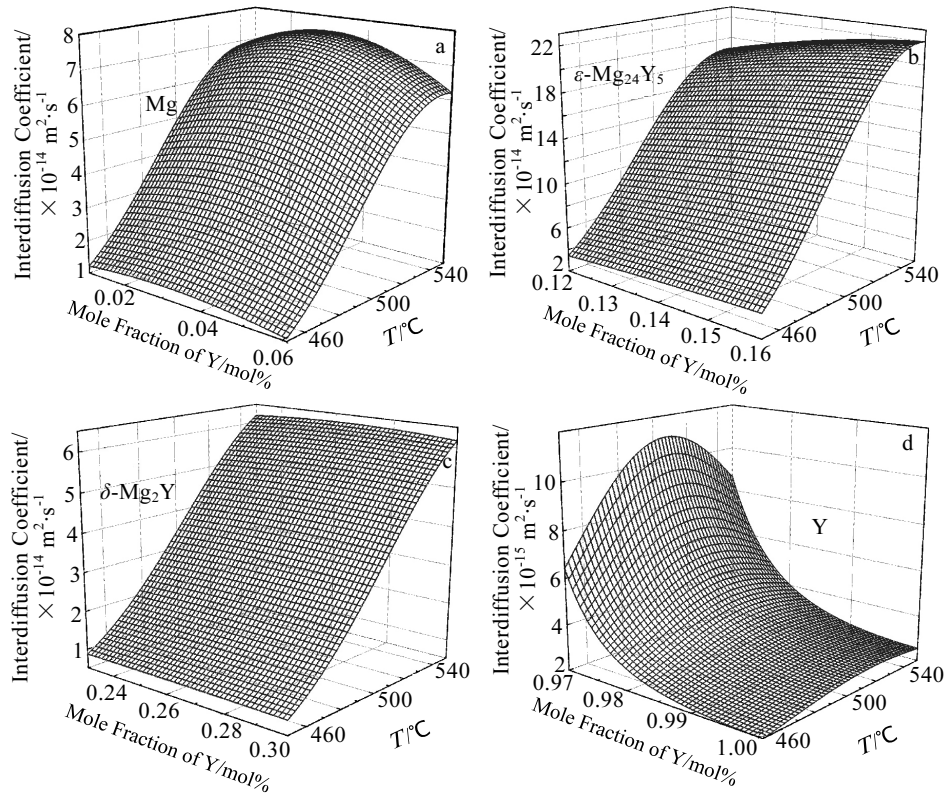


图 5 不同温度和保温时间下的互扩散系数随时间和成分的变化

Fig.5 Variation of interdiffusion coefficient with time and composition at different temperatures for different holding time: (a) rich Mg, (b) ϵ -Mg₂₄Y₅ phase, (c) δ -Mg₂Y phase, and (d) rich Y

Matano 方法得到的交互扩散系数进行对比。可以看到, 通过数值反演方法计算出的扩散系数与传统 Boltzman-Matano 方法计算的扩散系数保持一致, 其中 ϵ -Mg₂₄Y₅ 的扩散系数约为 δ -Mg₂Y 的扩散系数的 4 倍, 约为富 Mg 端固溶体的 3 倍。且随着温度的提高, ϵ -Mg₂₄Y₅ 的扩散系数比 δ -Mg₂Y、富 Mg 和富 Y 中的扩散系数增长更快。与传统 Boltzman-Matano 方法相比, 数值反演算法的优点在于能同时考虑多组实验数据, 可以极大地降低整体偶然实验误差。图 5 是 Mg-Y 系合金中 IMC 相区 (ϵ -Mg₂₄Y₅、 δ -Mg₂Y) 和单相固溶体区 (富 Mg、富 Y) 内, 交互扩散系数随着成分和温度变化的三维图。从图 5 中可以很清晰地看到扩散系数随温度和成分的变化趋势, 这些数据不仅可以计算已有的化合物扩散生长行为, 更可以作为重要的动力学输入参数用于合金微观组织演化的定量模拟。

3 结 论

基于已有 Mg-Y 合金体系中, 金属间化合物 ϵ -Mg₂₄Y₅ 和 δ -Mg₂Y 的形成和生长实验数据, 即 450、500、550 °C 下的成分距离曲线和化合物生长厚度, 采

用数值反演方法计算得到了 Mg-Y 二元合金体系中各相的互扩散系数随成分和温度的变化关系, 并绘制了三维立体图。其中, ϵ -Mg₂₄Y₅ 的扩散系数约为 δ -Mg₂Y 的扩散系数的 4 倍, 采用数值反演过程计算扩散系数, 可以定量模拟出实验所测量的元素扩散分布、扩散通量以及 IMC 层的生长厚度随时间和温度的变化, 证明了本工作计算的 Mg-Y 金属间化合物扩散系数的准确性。

参考文献 References

- [1] Mao Pingli(毛萍莉), Wang Feng(王 峰), Liu Zheng(刘 正). *Thermodynamics and Phase Diagram of Magnesium Alloy*(镁合金热力学及相图)[M]. Beijing: China Machine Press, 2015
- [2] Zhang Jin(张 津), Pan Fusheng(潘复生). *China New Materials Industry Development Report(2006)-Aerospace Materials Album*(中国新材料产业发展报告(2006)—航空航天材料专辑)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007
- [3] Braszczyńska-malik K. *Magnesium Alloys-Design, Processing and Properties*[M]. London: IntechOpen, 2011
- [4] Mordike B L, Ebert T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 302(1): 37

- [5] Kainer K U. *Magnesium Alloys and Their Applications*[M]. Hoboken: Wiley, 2000
- [6] Quan Gaofeng(权高峰), Yan Feng(严峰), Liu Zhaoming(刘赵铭). *Scientific Chinese(科学中国人)*[J], 2007(2): 81
- [7] Gao L, Chen R S, Han E H. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 481(1-2): 379
- [8] Zhang Jinghui(张景怀), Tang Dingxiang(唐定骧), Zhang Hongjie(张洪杰) et al. *Chinese Journal of Rare Metals(稀有金属)*[J], 2008, 32(5): 659
- [9] Tian Shuang(田爽). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2018
- [10] Yang Xiaohong(杨晓红). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Changchun: Jilin University, 2010
- [11] Yang Shuai(杨帅). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2015
- [12] Feng Nana(冯娜娜). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Shenyang: Northeastern University, 2014
- [13] Fan Liuqun(范刘群). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013
- [14] He Guoqiang(赫国强), Dong Shengquan(董晟全), Liang Yanfeng(梁艳峰) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2019, 40(3): 42
- [15] Zhang Jianyue(章建跃). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Chongqing: Chongqing University, 2016
- [16] Deng Xia(邓霞). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2012
- [17] Suzuki M, Sato H, Maruyama K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 252(2): 248
- [18] Suzuki M, Sato H, Maruyama K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 319-321: 751
- [19] Bhatia M A, Mathaudhu S N, Solanki K N. *Acta Materialia*[J], 2015, 99: 382
- [20] Zhao H D, Qin G W, Ren Y P et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(3): 627
- [21] Bermudez K, Brennan S, Sohn Y H. *Intermetallic Phase Formation and Growth in the Mg-Y System*[M]. Cham: Springer, 2012
- [22] Cheng K, Chen W, Liu D et al. *Scripta Mater*[J], 2014, 76: 5
- [23] Cheng K M, Zhou J X, Xu H X et al. *Comput Mater Sci*[J], 2018, 143: 182
- [24] Cheng K M, Xu H X, Ma B C et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 810: 151 878
- [25] Sun W, Lincoln F J, Sugiyama K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 294-296: 327
- [26] Barbucci A, Cabot P L, Bruzzone G et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 268(1-2): 295

Computational Simulation of Diffusion Growth Behavior of Intermetallic Compounds in the Mg-Y System

Sun Jiaxing¹, Cheng Kaiming¹, Wang Meifang¹, Li Guanyu¹, Li Peiliang¹,
Liu Cong¹, Chu Wei², Song Wenting³, Zhou Jixue¹

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of High Strength Lightweight Metallic Materials, Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China)

(2. Shandong Provincial Key Laboratory for Special Silicone-Containing Materials, Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China)

(3. College of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250000, China)

Abstract: In the Mg-Y based rare earth alloy system, the study on the diffusion growth of intermetallic compounds is important due to its close interrelation with property. Based on the experimental data of the formation and growth of intermetallic compounds ϵ -Mg₂₄Y₅ and δ -Mg₂Y in the Mg-Y diffusion couples, the composition- and temperature-dependent interdiffusion coefficients of each phase in the Mg-Y alloy system were calculated by numerical inverse method. The results show that the diffusion coefficient of ϵ -Mg₂₄Y₅ is 4 times higher than that of δ -Mg₂Y. Moreover, the annealing induced element diffusion distribution, diffusion flux and growth thickness of IMC layer with time and temperature can be quantitatively simulated.

Key words: Mg-Y alloy; intermetallic compounds; diffusion growth; numerical inverse methods

Corresponding author: Cheng Kaiming, Ph. D., Associate Researcher, Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, P. R. China, Tel: 0086-531-88728100, E-mail: chengkaimingtry@gmail.com