

基于相图热力学数据库的Al-Si-Mg-Ce系列材料设计及可靠性研究

冯恩浪^{1,2*}, 祝 喆³, 张宇博², 王乐洋³, 满瑞平³, 喻 亮⁴, 周 斌⁵, 何建贤⁶, 邓桂英⁶, 毛一帆⁷, 黄 飞⁶, 卢 照⁸

¹辽宁知恩新材料科技有限公司, 辽宁 沈阳

²大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连

³辽宁象屿铝业有限公司, 辽宁 辽阳

⁴桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林

⁵中车戚墅堰机车车辆工艺研究所股份有限公司, 江苏 常州

⁶广西南南铝加工有限公司, 广西 南宁

⁷广西平果百矿高新铝业有限公司, 广西 百色

⁸桂林电子科技大学材料科学与工程学院, 广西 桂林

收稿日期: 2025年10月16日; 录用日期: 2025年11月8日; 发布日期: 2025年11月19日

摘 要

本工作通过CALPHAD方法获得Al-Si-Mg-Ce相图热力学数据库。通过比较Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce关键四元合金的Scheil凝固模拟和实验测定的相变温度与凝固微观组织, 验证了所建立的热力学数据库的可靠性。结果表明, 热力学计算和实验结果的高度吻合, 证明了建立的Al-Si-Mg-Ce热力学数据库的可靠性, 为Al-Si-Mg材料设计提供一种策略。

关键词

CALPHAD, 计算相图, Al-Si-Mg, 数据库, 可靠性

Design and Reliability Assessment of Al-Si-Mg-Ce Alloys Based on a CALPHAD Thermodynamic Database

Enlang Feng^{1,2*}, Xiao Zhu³, Yubo Zhang², Leyang Wang³, Ruiping Man³, Liang Yu⁴, Bin Zhou⁵, Jianxian He⁶, Guiying Deng⁶, Yifan Mao⁷, Fei Huang⁶, Zhao Lu⁸

¹Liaoning Zhi'en New Material Technology Co., Ltd., Shenyang Liaoning

*通讯作者。

文章引用: 冯恩浪, 祝喆, 张宇博, 王乐洋, 满瑞平, 喻亮, 周斌, 何建贤, 邓桂英, 毛一帆, 黄飞, 卢照. 基于相图热力学数据库的 Al-Si-Mg-Ce 系列材料设计及可靠性研究[J]. 材料科学, 2025, 15(11): 2051-2060.

DOI: 10.12677/ms.2025.1511218

²School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

³Liaoning Xiangyu Aluminum Industry Co., Ltd., Liaoyang Liaoning

⁴School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

⁵CRRC Qishuyan Locomotive & Rolling Stock Technology Research Institute Co., Ltd., Changzhou Jiangsu

⁶Guangxi Nannan Aluminum Processing Co., Ltd., Nanning Guangxi

⁷Guangxi Pingguo Baikuang High-tech Aluminum Industry Co., Ltd., Baise Guangxi

⁸School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin Guangxi

Received: October 16, 2025; accepted: November 8, 2025; published: November 19, 2025

Abstract

In this work, a thermodynamic database for the Al-Si-Mg-Ce system was established via the CALPHAD approach. The reliability of the developed database was validated by comparing the Scheil solidification simulation of the key quaternary alloy Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce with experimentally determined phase transformation temperatures and solidification microstructure. Results demonstrate a high consistency between thermodynamic calculations and experimental data, confirming the reliability of the constructed Al-Si-Mg-Ce thermodynamic database and providing a strategic pathway for the design of Al-Si-Mg-based materials.

Keywords

CALPHAD, Computational Phase Diagram, Al-Si-Mg, Database, Reliability

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

伴随现代制造业的迅猛发展，特别是航空航天、汽车、轨道交通等领域对高性能、轻量化、绿色化材料存在迫切需求，传统依赖经验和反复实验的材料研发模式，已难以契合新材料快速开发及性能可控的要求。为缩短研发周期、降低研发成本并提高设计效率，材料科学正逐步由“材料试验科学”向“材料设计科学”转型。传统“试错-经验”导向的材料研发模式，已渐次向“理论指导-计算预测-实验验证”的现代材料设计范式转变。这一转变不仅体现于研究理念层面，更在方法体系与技术路径方面发生了根本性变革。

材料设计作为衔接基础理论与工程应用的纽带，其主要目标在于通过调控合金成分与工艺参数，实现材料组织与性能的最优化。“材料基因工程”计划的提出，标志着材料研发步入以高通量计算、数据驱动与实验验证相结合的崭新时代。现代材料设计方法不仅依靠实验手段，更依托于热力学、动力学数据库以及计算工具的发展。计算材料学与热力学数据库的持续完善，使得 CALPHAD 方法、第一性原理计算、相场模拟等工具在材料设计中的应用成为现实，推动材料设计从“经验主导”迈向“理论预测”与“计算驱动”。尤其在铝合金体系中，设计需综合考量成分配比、析出行为、组织控制以及性能稳定性等多方面因素。借助 CALPHAD、相场模拟、第一性原理计算等工具，可在合金体系尚未制备之前，对成分、组织和性能进行预测与优化。这种“计算预测-实验验证”的设计思路，显著提高了材料研发

的效率与可靠性。例如, Sanchez [1]等人通过高通量 CALPHAD 计算, 获取了含 Si、Cu、Fe、Zn、Mn 和 Mg 的铸态铝合金的相平衡与凝固过程, 并逆向设计了合金成分, 优化了合金的凝固过程。Akopyan [2]等人利用基于 CALPHAD 的软件设计了新型铝合金, 涵盖用于先进发动机部件的 Al-Si-Cu 合金和高强度锻造 Al-Ca-Mg 合金。

尽管 Al-Si-Mg-Ce 四元系的亚体系(Al-Si、Al-Mg、Al-Ce 等二元系及 Al-Si-Mg、Al-Si-Ce 等三元系)已开展部分热力学研究, 但仍存在显著知识空白: 1) Al-Mg-Ce 三元系中 θ -Al₂CeMg₂ 相的热力学参数存在文献争议[3]-[6]; 2) Si-Ce 二元系的中间相稳定性数据不足, 导致现有数据库无法准确预测 Si-Ce 化合物的析出行为; 3) 四元系相平衡实验数据匮乏, 且缺乏自洽的热力学描述框架。这些问题严重制约了 Ce 改性 Al-Si-Mg 合金的成分设计与性能调控精度。

2. 实验过程

2.1. 热力学模型构建

本研究考虑了 Al-Mg-Ce 三元系中的 Ce(Mg, Al)、Ce(Mg, Al)₂、Ce(Mg, Al)₁₂ 和 Al₁₃CeMg₆ 相, 以及 Al-Si-Mg-Ce 四元系中的液相(liquid)、fcc_A1 (Al, α Ce)、bcc_A2 (β Ce)、hcp_A3 (Mg)和 diamond_A4 (Si)溶液相的热力学描述。鉴于缺乏第四元素在三元化合物中溶解度的实验数据, Al-Si-Mg-Ce 四元系中的所有三元化合物均被视为无固溶度化合物, 因此未引入四元交互参数, 以简化模型并确保热力学自洽性。相关相的热力学模型概述(见表 1)如下:

Table 1. Crystal structures and thermodynamic models of phases involved in the system
表 1. 体系中涉及相的晶体结构及热力学模型

相	晶体结构	热力学模型
液相(liquid)	无定形	置换式溶液模型
fcc_A1 (Al, α Ce)	面心立方	置换式溶液模型
bcc_A2 (β Ce)	体心立方	置换式溶液模型
hcp_A3 (Mg)	六方密堆积	置换式溶液模型
diamond_A4 (Si)	金刚石结构	置换式溶液模型
Ce(Mg, Al)	-	Ce ₁ (Al, Mg) ₁ 亚点阵模型
Ce(Mg, Al) ₂	Cu ₂ Mg 型	Ce ₁ (Al, Mg) ₂ 亚点阵模型
Ce(Mg, Al) ₁₂	-	Ce ₁ (Al, Mg) ₁₂ 亚点阵模型
Al ₁₃ CeMg ₆	-	理想化学式模型

纯组元 Al、Si、Mg 和 Ce 的热力学热力学参数是基于欧洲热力学小组(SGTE: Scientific Group Thermodata Europe)在 1991 年发布的纯组元的热力学描述获得[3]。采用替换溶液模型描述液相、fcc_A1 (Al, α Ce)、bcc_A2 (β Ce)、hcp_A3 (Mg)和金刚石(Si)相。对于金属间化合物, 考虑到二元 CeAl₂ 和 CeMg₂ 相之间存在连续的 CeM₂ 固溶相, 并且 CeAl₂ 和 CeMg₂ 的晶体结构均属于 Cu₂Mg 结构[4], 所以采用 Ce₁(Al, Mg)₂ 亚点阵模型描述 CeM₂ 相。另外两种类似的三元固溶体相 CeM 和 CeM₁₂ 分别采用 Ce₁(Al, Mg)₁ 和 Ce₁(Al, Mg)₁₂ 亚点阵模型描述。根据亚点阵模型[5]公式, 化合物 CeM₂ 的摩尔吉布斯自由能可以表示为:

$$\begin{aligned}
 G^{\text{CeM}_2} = & y_{\text{Al}} G_{\text{Ce:Al}}^{0, \text{CeM}_2} + y_{\text{Mg}} G_{\text{Ce:Mg}}^{0, \text{CeM}_2} + 0.66667RT \cdot (y_{\text{Al}} \ln y_{\text{Al}} + y_{\text{Mg}} \ln y_{\text{Mg}}) \\
 & + y_{\text{Al}} y_{\text{Mg}} L_{\text{Ce:Al,Mg}}^{0, \text{CeM}_2} + y_{\text{Al}} y_{\text{Mg}} (y_{\text{Al}} - y_{\text{Mg}}) L_{\text{Ce:Al,Mg}}^{1, \text{CeM}_2}
 \end{aligned}
 \tag{1-1}$$

其中 y_{Al} 和 y_{Mg} 是第二亚点阵上 Al 和 Mg 的点阵分数。 $G_{\text{Ce:Al}}^{0,\text{CeM}_2}$ 和 $G_{\text{Ce:Mg}}^{0,\text{CeM}_2}$ 称为端际合成能, 它们是纯组元 fcc_Al Al, hcp_A3 Mg 和 fcc_Al Ce 在相同温度下的相对吉布斯自由能。 $L_{\text{Ce:Al,Mg}}^{0,\text{CeM}_2}$ 和 $L_{\text{Ce:Al,Mg}}^{1,\text{CeM}_2}$ 是待用实验数据优化的三元相互作用参数。其它两相 CeM 和 CeM₁₂ 摩尔吉布斯自由能也可以通过类似的表达式获得。

根据文献[6]研究发现, Al₁₃CeMg₆ 三元化合物的固溶度极小, 因而把它当做线性化合物处理, Al₁₃CeMg₆ (τ) 相的摩尔吉布斯自由能可以采用纯元素的机械混合来表示:

$${}^0G^{\tau} - 0.65 G_{\text{Al}}^{\text{fcc,Al}} - 0.05 G_{\text{Ce}}^{\text{fcc,Al}} - 0.3 G_{\text{Mg}}^{\text{hcp,A3}} = e + f \cdot T \quad (1-2)$$

其中 e 和 f 是将要评估的热力学参数。

2.2. 验证样品制备

使用从 Alfa Aesar 公司(中国)购买的高纯元素 Al(纯度: 99.999 wt.%), Si(纯度: 99.99 wt.%), Mg(纯度: 99.99 wt.%)和 Ce(纯度: 99.99 wt.%)作为原材料。除非有特别说明, 后面的成分都以质量百分比表示。首先, 把配比为 Al-7Si-0.6Mg 的合金放置于石墨坩锅中, 在氩气保护下, 采用电磁感应炉熔炼。由于熔炼过程中 Mg 易于挥发, 熔炼时多加了 5% 的 Mg。当合金均匀地熔化后, 使合金在 720℃ 温度下保持 5 分钟。将 Al-2Ce 母合金加入到熔融合金中并保持在 750℃ 以获得所需的合金成分。然后切断电源使熔体缓慢冷却, 使得相关合金相充分长大以方便清晰地检测。铸态合金的化学成分采用 ICP 技术测定并进一步采用化学分析法验证。结果表明合金成分与设计合金成分最大偏差仅为 0.02%。合金的相转变温度采用 DSC (DSC404C, Netzsch, Germany)来测定。各个相的体积分数测定在金相分析软件 Image-Pr plus 6.0 中进行。测定时每个样品至少采用 4 个不同的视场, 最后取其平均值。为了验证所建的 Al-Si-Mg-Ce 热力学数据库的可靠性, 所以制备了位于富 Al 端的一个关键合金: Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce(质量百分比), 然后对其铸态下的微观结构以及相转变温度进行了系统地观察和表征。

3. 结果与讨论

3.1. 热力学描述

本研究的热力学优化在 Thermo-Calc 软件[7]的 PARROT 模块中进行, 通过最小化计算值与实验值残差平方和以获取相关物相的热力学参数。Al-Mg-Ce 三元系优化采用的实验数据点包括: Gröbner 等[6]报道的 400℃ 等温截面平衡相组成(共 23 个数据点)、Lu 等[12]测定的 Al₁₃CeMg₆ 相转变温度(3 个数据点)及 Akopyan 等[4]提供的 CeM₂ 固溶体成分范围(8 个数据点)。数据筛选原则为: 优先采用原位表征(如高温 XRD)数据, 对文献中偏差大于 5% 的重复数据赋予较低权重(0.3), 对经 DSC 验证的相变温度数据赋予最高权重(1.0)。最终优化所得各相热力学参数列于表 2。

Table 2. Thermodynamic parameters of the Al-Mg-Ce system obtained in this study

表 2. 本研究获得的 Al-Mg-Ce 体系热力学参数

MCe: model (Al,Mg) _{0.5} Ce _{0.5}	
${}^0G_{\text{Al,Ce}}^{\text{MCe}} - 0.5 \cdot {}^0G_{\text{Al}}^{\text{fcc,Al}} - 0.5 \cdot {}^0G_{\text{Ce}}^{\text{fcc,Al}} = 2500$	
${}^0L_{\text{Al,Mg,Ce}}^{\text{MCe}} = -80000 + 50 \cdot T$	
M ₂ Ce: model (Al,Mg) _{0.6667} Ce _{0.3333}	
${}^0L_{\text{Al,Mg,Ce}}^{\text{MCe}} = -16667 + 3.333 \cdot T$	
${}^1L_{\text{Al,Mg,Ce}}^{\text{MCe}} = 16667$	

续表

$$\begin{aligned}
 & \text{M}_{12}\text{Ce: model } (\text{Al}, \text{Mg})_{0.9231}\text{Ce}_{0.0769} \\
 & {}^0G_{\text{Al};\text{Ce}}^{\text{M}_{12}\text{Ce}} - 0.9231 \cdot G_{\text{Al}}^{\text{fcc}, \text{Al}} - 0.0769 G_{\text{Ce}}^{\text{fcc}, \text{Al}} = -76923 \\
 & {}^0L_{\text{Al};\text{Mg};\text{Ce}}^{\text{M}_{12}\text{Ce}} = 6154 \\
 & \text{Al}_{13}\text{CeMg}_6: \text{model } \text{Al}_{0.65}\text{Ce}_{0.05}\text{Mg}_{0.3} \\
 & {}^0G_{\text{Al};\text{Ce};\text{Mg}}^{\text{Al}_{13}\text{CeMg}_6} - 0.65 \cdot G_{\text{Al}}^{\text{fcc}, \text{Al}} - 0.05 \cdot G_{\text{Ce}}^{\text{fcc}, \text{Al}} - 0.3 \cdot G_{\text{Mg}}^{\text{hcp}, \text{Al}3} = -11625 + 0.5 \cdot T
 \end{aligned}$$

基于文献[8]报道的二元系热力学参数，图 1 展示了 Al-Ce、Si-Ce 和 Mg-Ce 子二元系的计算相图。为验证计算相图的可靠性，将文献[9]报道的 Mg-Ce 实验相图数据叠加于相应计算相图上。如图 1(c)和图 1(d)所示，除低温区域外，Mg-Ce 计算相图与 Saccone 等人[9]报道的实验数据基本吻合。

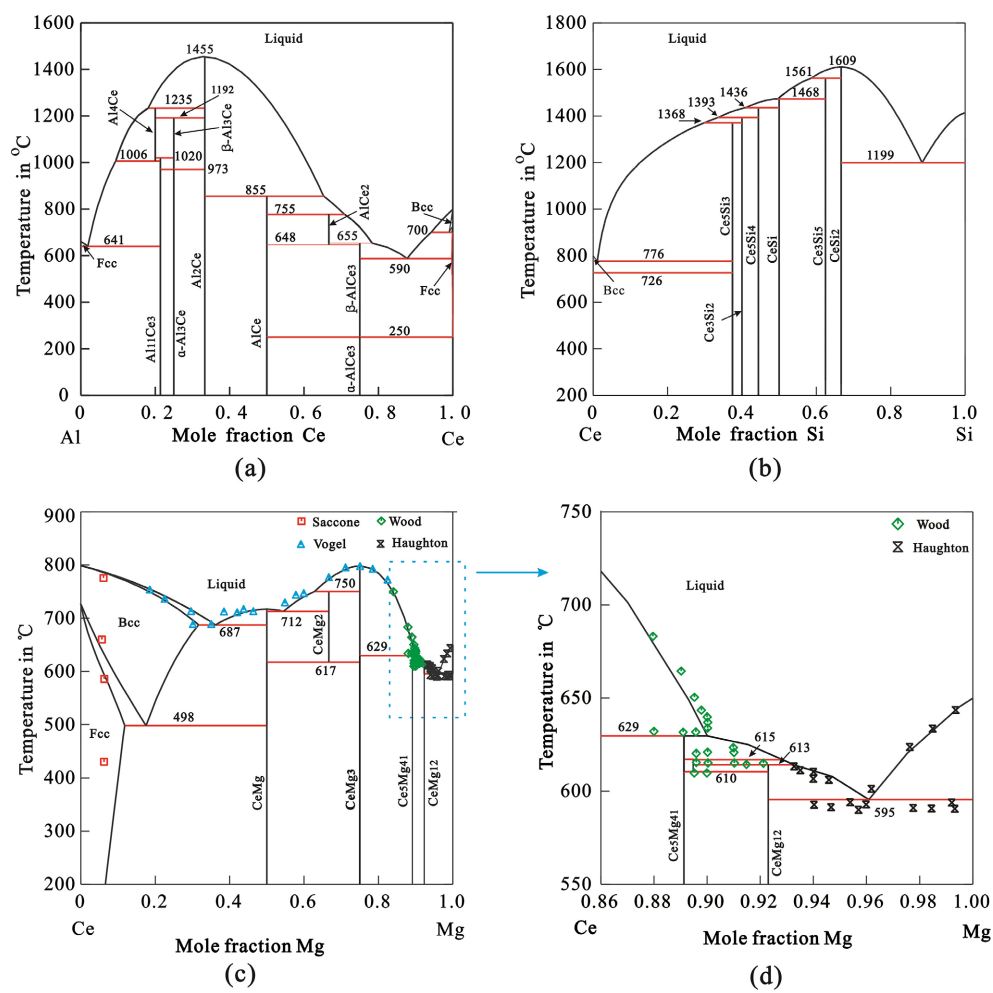


Figure 1. Phase diagrams of binary subsystems calculated using thermodynamic parameters from literature [8]: (a) Al-Ce; (b) Si-Ce. Using thermodynamic parameters from literature [9], (c) Mg-Ce system phase diagram, (d) enlarged view of the Mg-rich region of Mg-Ce system. Experimental data from literature [10] are overlaid to validate the reliability of the calculated phase diagrams

图 1. 基于文献[8]报道的热力学参数获得的子二元系计算相图: (a) Al-Ce; (b) Si-Ce; 基于文献[9]报道的热力学参数, (c) Mg-Ce 体系计算相图, (d) Mg-Ce 体系富 Mg 端放大图, 图中叠加了文献[10]报道的实验数据以验证计算相图可靠性

Saccone 等[9]采用 Smith 热分析法, 在 $\text{Ce}_{94}\text{Mg}_4$ (at.%) 样品中观测到分别位于 789.4°C (液相线)、 775.4°C 、 606.3°C 、 584.7°C 和 431.9°C 的五个放热峰, 其中 431.9°C 处的固态转变热效应微弱, 其准确反应温度难以确定。对 Mg-Ce 二元系进行热力学评估时, 对 431.9°C 放热峰数据赋予较低权重。因此, 计算相图中 $\text{fcc}-(\text{Ce})$ 相低温下的固溶线与 Saccone 等[9]的实验数据存在一定偏差。

基于上述热力学参数, 图 2(a) 展示了 Al-Si-Ce 三元系在 500°C 下的计算等温截面, 而图 2(b) 和图 2(c) 分别给出了 $\text{Al}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}-\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 和 $\text{Ce}_{0.2}\text{Si}_{0.8}-\text{Al}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$ 垂直截面的计算相图。通过与实验平衡相图数据的直接比较可以看到, 由上所述的热力学参数计算获得的平衡相图与 Grönbner 等[8]和 Flandorfer 等[11]报道的实验数据十分吻合。这表明从文献获得的子二元系 Al-Si , Al-Ce 和 Si-Ce 热力学参数与 Grönbner 等[8]报道的三元相互作用参数高度自洽。

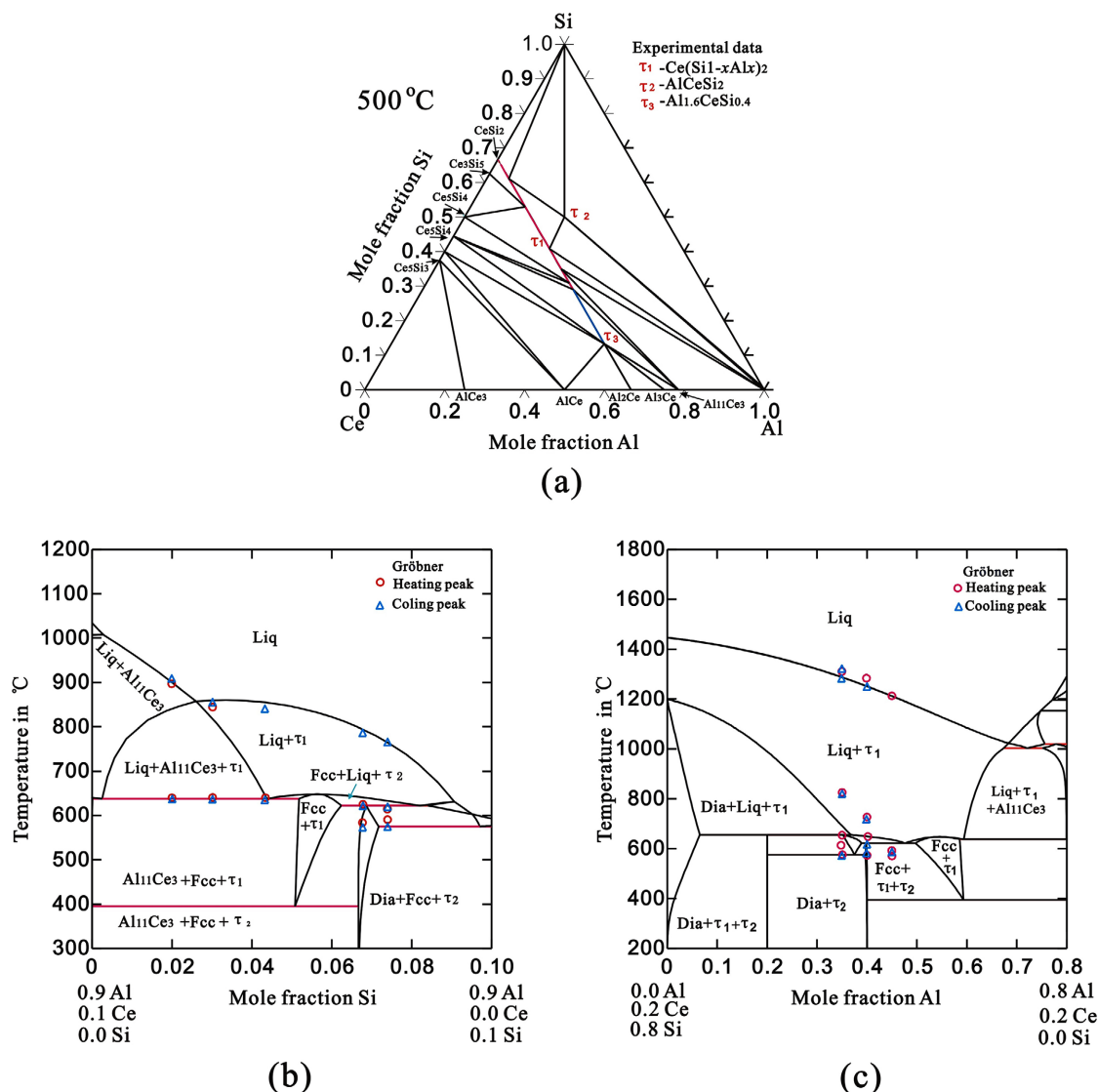


Figure 2. (a) The isothermal section of the Al-Ce-Si ternary system at 500°C was calculated using thermodynamic parameters from reference [8]; (b) the calculated phase diagram for the vertical section $\text{Al}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}-\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ and (c) $\text{Ce}_{0.2}\text{Si}_{0.8}-\text{Al}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$ are compared with reliable experimental data

图 2. (a) 根据文献[8]报道的热力学参数计算获得 Al-Ce-Si 三元系在 500°C 时的等温截面; (b) $\text{Al}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}-\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{0.1}$ 和 (c) $\text{Ce}_{0.2}\text{Si}_{0.8}-\text{Al}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}$ 垂直截面的计算相图与可靠实验数据的比较

根据本论文评估获得的数据, 图 3(a)给出了计算的 Al-Mg-Ce 三元系 400℃ 的等温截面, 图中叠加了文献[4] [6]报道的实验数据作为比较。由图中可见, 大部分实验数据都能通过计算很好地重现。从图中还可发现, 由于 CeAl 和 CeMg 具有不同的晶体结构, 它们只能部分互溶。虽然 CeMg₂ 在 Ce-Mg 二元系 400℃ 下是亚稳的, 但在 Al-Mg-Ce 三元系中可与 Al 形成稳定化合物。由于 CeMg₂ 和 CeAl₂ 具有相同的结构, 在 400℃ 下会形成互溶间隙固溶体。这与 Gröbner 等[6]的评估结果一致。图 3(b)展示了与实验数据对比的 Al-Al_{0.3}Mg_{0.6}Ce_{0.1} 计算垂直截面。由图可知, 三元化合物 Al₁₃CeMg₆ 在 492.7℃ 下出现一致共熔点并在 327.9℃ 下分解; 当前的计算结果与实验数据一致, 但与 Gröbner 等[6]的评估结果存在差异。Gröbner 等[6]计算结果显示, Al₁₃CeMg₆ 在 400℃ 时出现不一致共熔点, 而在 320℃ 下仍能稳定存在, 其结果与 Lu 和 Zhang 最近的实验结果存在差异[12]。

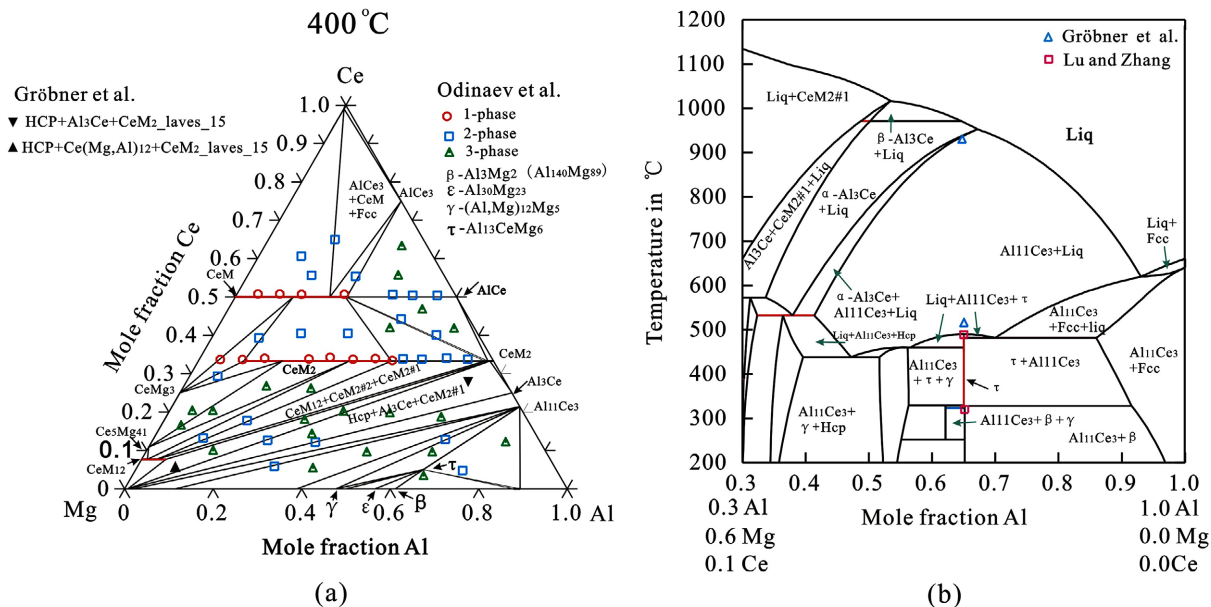


Figure 3. The thermodynamic parameters obtained in this study are used to generate (a) the calculated isothermal section of the Al-Mg-Ce ternary system at 400℃; and (b) the phase diagram along the vertical section of Al-Al_{0.3}Mg_{0.6}Ce_{0.1} (mole fraction), with experimental data from references [4] [6] [12] included for comparison

图 3. 根据本文评估的热力学参数获得 (a) Al-Mg-Ce 三元系在 400℃ 时的计算等温截面; (b) 沿 Al-Al_{0.3}Mg_{0.6}Ce_{0.1} (摩尔分数) 垂直截面的计算相图, 并添加了文献[4] [6] [12] 报道的实验数据以做比较

3.2. 富 Al 角热力学描述及实验验证

考虑到文献中没有任何关于 Al-Si-Mg-Ce 四元系富 Al 角中四元化合物和相平衡研究的报道, Al-Si-Mg-Ce 四元系富 Al 角热力学数据库可以直接通过本工作获得的 4 个边界三元系 Al-Si-Mg、Al-Si-Ce、Al-Mg-Ce 以及 Si-Mg-Ce 的热力学描述外推构建。为了验证所建立四元系热力学数据库的可靠性, 基于本工作构建的 Al-Si-Mg-Ce 四元系热力学数据库, 模拟/预测一个关键合金的相变温度、凝固微观结构, 并将模拟结构与实验观察做了系统的比较。为此, 对 Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 合金进行 Gulliver-Scheil 凝固模拟, 并将模拟结果与其实验结果做比较。在 Gulliver-Scheil 凝固模拟中, 假设固相没有扩散而液相扩散快到足以建立时刻平衡。由于 Al 合金铸造过程冷却速度较大, 并且没有快速扩散元素, 因此, 这种假设对于 Al 合金的凝固过程模拟十分适用。

图 4(a)所示的是 Scheil 凝固条件下模型合金 Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 的凝固模拟曲线。由图可知, 合金凝固过程出现了四个转变反应: 即 L → 初晶(Al) (发生在 613.8℃)、二元共晶反应 L → (Al) + (Si) (发生

在 571.8℃)、三元共晶反应 $L \rightarrow (Al) + (Si) + AlCeSi_2$ (发生在 568.7℃)、以及四元共晶反应 $L \rightarrow (Al) + (Si) + AlCeSi_2 + Mg_2Si$ (出现在 558.2℃)。图 3 和图 4(b)给出了 Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 样品在 10℃/min 加热/冷却速率下加热和冷却的 DSC 曲线。在加热曲线中可以观察到三个吸热峰, 即: 峰 1a、2a 和 3a, 分别与 $L \rightarrow$ 初晶(Al)、二元共晶反应 $L \rightarrow (Al) + (Si)$ 和三元共晶反应 $L \rightarrow (Al) + (Si) + AlCeSi_2$ 相对应。但是加热曲线上没有观察到与四元反应 $L \rightarrow (Al) + (Si) + AlCeSi_2 + Mg_2Si$ 明显对应的峰。这可能是因为 10℃/min 的较大加热速率下, 狭窄温度区间内四元共晶反应与三元共晶反应的吸热峰发生严重的重叠; 而在冷却曲线上, 只能清楚地观察到两个放热峰(峰 1b 和 2b), 三元共晶反应对应的峰(峰 3b)的峰强非常弱, 并紧接于二元共晶反应峰(峰 2b)之后, 这是因为凝固过程在狭窄温度区间内二元、三元甚至四元共晶反应的放热峰发生了重叠。通过进一步比较, 计算相变温度和 DSC 信号表明: Scheil 模拟结果的二元(571.8℃)和三元共晶反应(568.7℃)与加热峰 2a (573℃)和 3a (562℃)对应一致; 初晶(Al)的模型预测转变温度为 613.8℃, 正位于冷却曲线上的 1b (607℃)峰和加热曲线的 1a (632℃)峰之间, 与 1b 峰的细小偏差是因为 Scheil 凝固模拟中未考虑初晶(Al)形核过冷度, 而与峰 1a 的偏差是因为 1a 峰与加热曲线上相邻峰严重重叠, 因此难以获得初晶(Al)相的准确反应温度。

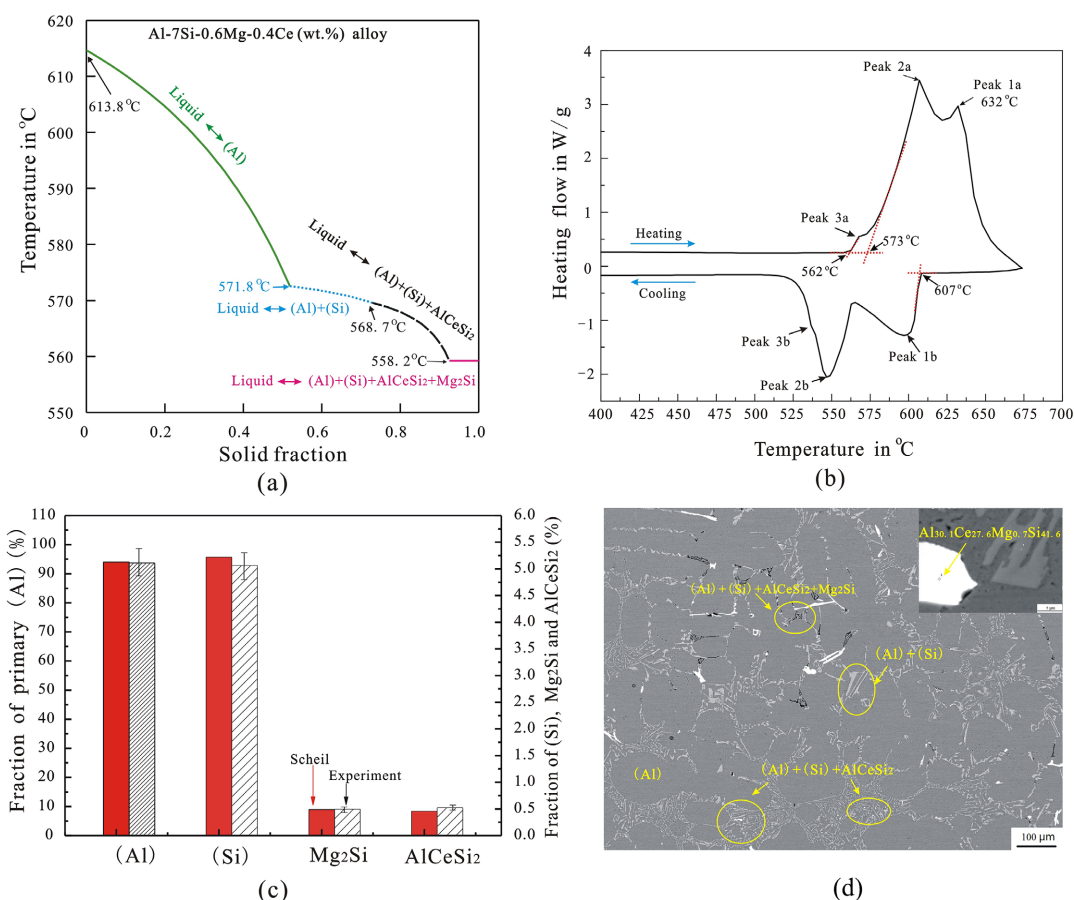


Figure 4. (a) Simulation results of the solidification path of Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce alloy based on the established thermodynamic database and Scheil conditions; (b) DSC heating and cooling curves obtained at 10℃/min heating and cooling rates; (c) Comparison of phase volume fractions calculated by Scheil solidification with experimental values; (d) Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce BSE images of the alloy in its cast state

图 4. (a) 基于当前建立的热力学数据库和 Scheil 条件, 对 Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 合金凝固路径的模拟结果; (b) 10℃/min 的加热和冷却速率下获得的 DSC 加热和冷却曲线; (c) Scheil 凝固计算获得的各相体积分数与实验值的比较; (d) Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 合金铸态下的 BSE 图形

为了进一步验证建立的 Al-Si-Mg-Ce 四元系热力学数据库的可靠性, 基于 Scheil 凝固模拟结果, 对 Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 合金的凝固顺序进行了分析, 并与实验微观结构进行详细的对比。由图 4(a)发现, 合金的凝固顺序为: $L \rightarrow (Al)$ 、 $L \rightarrow (Al) + (Si)$ 、 $L \rightarrow (Al) + (Si) + AlCeSi_2$ 和 $L \rightarrow (Al) + (Si) + AlCeSi_2 + Mg_2Si$ 。因此, 可以预测模型合金凝固物相由 (Al)、(Si)、 $AlCeSi_2$ 和 Mg_2Si 相组成, 最终铸态凝固组织为初晶 (Al)、二元共晶 (Al) + (Si)、三元共晶 (Al) + (Si) + $AlCeSi_2$ 以及四元共晶 (Al) + (Si) + $AlCeSi_2$ + Mg_2Si 。此外, 图 4(a)中的 Scheil 模拟还可以对铸态微观结构中各固相或组织结构的体积分数进行定量预测。如图 4(c)所示, 预测 Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 合金凝固后含有 (Al)、(Si)、 $AlCeSi_2$ 和 Mg_2Si 相的体积分数分别为 93.844, 5.22, 0.45 和 0.49 vol.%。

图 4(d)显示了铸态 Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 合金的 BSE 图像。通过 EPMA 测定和上述 Scheil 模拟可知, 所有预测的合金相都出现在了铸态合金的微观结构中。EPMA 测定显示明亮相的成分为 $Al_{30.1}Ce_{27.6}Mg_{0.7}Si_{41.6}$ (原子百分比)。虽然该相对 Mg 具有极小溶解度, 但其成分很好地对应于 $AlCeSi_2$ 相。在图 4(d)中, 沿着初晶 (Al) 相的边界, 可以观察到由二元共晶反应 $L \rightarrow (Al) + (Si)$ 形成的 (Al) + (Si) 片状共晶结构; 此外, 在初晶 (Al) 附近还可观察到由 (Al) + (Si) + $AlCeSi_2$ 组成的一些细小结构, 表明存在三元共晶转变 $L \rightarrow ((Al) + (Si) + AlCeSi_2)$; 另外, 同样可以发现少量骨骼状的 Mg_2Si 相出现在了四元共晶结构中。因此, 通过 BSE 图像观察到的合金凝固顺序、相和结构与基于当前建立的热力学数据库进行的 Scheil 凝固预测结果一致。而且, 如图 4(c)所示, 实验获得的 Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 合金铸态组织中各相体积分数与 Scheil 模拟结果在误差范围内基本吻合, 说明本工作所建立的 Al-Si-Mg-Ce 四元系富 Al 角热力学数据库是可靠的。此外, 基于当前构建的 Al-Si-Mg-Ce 四元系热力学数据耦合其液相和 fcc 相中的原子迁移性动力学数据库, 已经成功地预测了 Al-Si-Mg-Ce 多元铸造铝合金在不同条件下的凝固过程, 这进一步证实了本工作中建立的 Al-Si-Mg-Ce 四元系热力学数据的可靠性。

4. 结论

本工作通过 CALPHAD 方法重新评估了 Al-Mg-Ce 三元系的热力学描述。统一了 Al-Si-Mg-Ce 所有二元系的热力学描述, 并基于所统一的二元体系热力学参数和文献报道/重新评估的边界三元系热力学描述, 直接外推获得 Al-Si-Mg-Ce 四元系富 Al 角自洽的热力学数据库。通过比较 Al-7Si-0.6Mg-0.4Ce 一个关键四元合金的 Scheil 凝固模拟和实验测定的相变温度与凝固微观组织, 进一步验证了所建立的热力学数据库的可靠性。热力学计算和实验结果的高度吻合表明, 本工作所建立的 Al-Si-Mg-Ce 四元系富 Al 角热力学数据库是可靠的。

基金项目

- 1) 广西区域创新能力提升计划项目“电解铝液高效提纯 6N 高纯铝国产化关键技术研究产业化应用”, 项目编号: 桂科 XT2503960026;
- 2) 广西区域创新能力提升计划项目“高导电铝基材料制备技术研发及产业化应用”, 项目编号: 桂科 XT2503960028。

参考文献

- [1] Sanchez, J.M., Galarraga, H., Marquez, I. and de Cortazar, M.G. (2025) High-Throughput CALPHAD-Guided Design and Experimental Study on the Development of a Novel Multicomponent As-Cast Al-Si-Cu-Zn-Fe-Mn-Mg Based Alloy through the Direct Melting of Post-Consumer Scrap. *Journal of Alloys and Compounds*, **1015**, Article ID: 178888. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.178888>
- [2] Akopyan, T.K., Belov, N.A., Lukyanchuk, A.A., Letyagin, N.V., Milovich, F.O. and Fortuna, A.S. (2022) Characterization of Structure and Hardness at Aging of the A319 Type Aluminum Alloy with Sn Trace Addition. *Journal of Alloys*

- and Compounds, **921**, Article ID: 166109. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166109>
- [3] Dinsdale, A.T. (1991) SGTE Data for Pure Elements. *Calphad*, **15**, 317-425. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90030-n](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90030-n)
- [4] Odinaev, K.O., Ganiev, I.N., Kinzybalo, V.V., et al. (1989) Phase Equilibria in the Al-Mg-Y and Al-Mg-Ce Systems at 673 K. *Izvyssich ucebnykh zavedenij, Cvetnaja metallurgija*, **2**, 75-77.
- [5] Sundman, B. and Ågren, J. (1981) A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **42**, 297-301. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(81\)90144-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(81)90144-x)
- [6] Gröbner, J., Kevorkov, D. and Schmid-Fetzer, R. (2002) Thermodynamic Modeling of Al-Ce-Mg Phase Equilibria Coupled with Key Experiments. *Intermetallics*, **10**, 415-422. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00018-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00018-3)
- [7] Sundman, B., Jansson, B. and Andersson, J. (1985) The Thermo-Calc Databank System. *Calphad*, **9**, 153-190. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(85\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0364-5916(85)90021-5)
- [8] Gröbner, J., Mirković, D. and Schmid-Fetzer, R. (2004) Thermodynamic Aspects of the Constitution, Grain Refining, and Solidification Enthalpies of Al-Ce-Si Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35**, 3349-3362. <https://doi.org/10.1007/s11661-004-0172-y>
- [9] Saccone, A., Macciò, D., Delfino, S., Hayes, F.H. and Ferro, R. (2001) Mg-Ce Alloys. Experimental Investigation by Smith Thermal Analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **66**, 47-57. <https://doi.org/10.1023/a:1012427429404>
- [10] Voge, R. and Heumann, T. (1947) Determination of Ce-Mg and La-Mg Systems. *Zeitschrift für Metallkunde*, **38**, 1-8.
- [11] Flandorfer, H. and Rogl, P. (1996) The Crystal Structure of Two Novel Compounds: CeAlSi₂ and Ce₃Al₄Si₆. *Journal of Solid State Chemistry*, **127**, 308-314. <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0388>
- [12] Lu, Z. and Zhang, L. (2017) Thermal Stability and Crystal Structure of High-Temperature Compound Al₁₃CeMg₆. *Intermetallics*, **88**, 73-76. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.05.003>