

稀土铝合金 Miedema 模型计算中的参数 φ^*

占春耀, 王 为, 汤振雷, 聂祚仁

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022)

摘 要: 研究修改计算式中电负性参数 φ^* , 考虑合金化过程中不同元胞边界上电子化学势差会对合金形成能产生负的贡献, 提出 Miedema 模型中参数 φ^* 的计算表达式。结果表明: 参数 φ^* 的计算值与功函数值比较接近, 与功函数值相比, 其最大相对误差在 12.0% 以内, 平均误差低于 5.0%, 计算得到的稀土铝合金系统混合焓与实验值更接近。

关键词: 铝合金; 稀土元素; Miedema 模型; 功函数; 混合焓

中图分类号: TG 111.5

文献标识码: A

Miedema model calculation of parameter φ^* for aluminum alloys with rare earth elements

ZHAN Chun-yao, WANG Wei, TANG Zhen-lei, NIE Zuo-ren

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract: The difference of the electron chemical potential energy between the atom cells in the calculated aluminum alloys was considered to have a negative effect on the formation energy of the alloy system. The function of parameter φ^* to the thermodynamic calculation was assessed and a new formula about the parameter φ^* for rare earth elements were established. The results show that the calculated value through the proposal parameter φ^* is near to the system work function, and the maximum relative error is within 12.0% while the average relative error is less than 5.0%. The calculated mixing enthalpy values of the alloys are much closer to the published experimental results.

Key words: aluminum alloys; rare earth elements; Miedema model; work function; mixing enthalpy

合金热力学性质的研究对合金生产、应用及基础研究具有重要意义。由于高温实验条件的限制, 使得通过实验条件来研究某些合金的相变过程变得困难, 而且也不能确保研究结果的准确性。因此, 利用数学模型方法计算就成为热力学研究的重要手段之一^[1]。自 1950 年以来, 材料学者们建立了许多理论模型, 其中最成功的一种实用理论是采用简单物理参数所形成的 Miedema 模型, 该模型采用摩尔体积 V 、Wigner-Seitz 原子胞边界电子密度 n_{ws} 以及电负性参数 φ^* 3 个物理参数。多年来应用该模型的实际效果较令人满意^[2-5], 但是, CHEN 等^[6-7]在研究金属间化合物的 Laves 相时发现, Miedema 模型的计算结果不适用

于锆基合金。对此深入研究后, 发现其误差主要来自于 Miedema 模型中参数 φ^* 取值与其功函数值相差较大。元素的功函数是指在热电辐射或光电辐射中, 从金属表面移走一个电子所需的能量, 通过对锆元素 φ^* 参数的修正, 取得了满意的结果^[8]。余胜文等^[9]对稀土铝合金的热力学性能和高温性能的研究中采用热力学计算的方法时也存在较大的偏差。作为对铝合金中合金元素作用机理的进一步综合考虑, 本文作者提出关于稀土元素的 Miedema 模型参数 φ^* 的计算表达式。采用 CHEN 等^[8]修正的 Miedema 模型参数 φ^* 作为对比计算, 并结合铝合金的相变机理和结构特点, 讨论不同条件得出的参数 φ^* 值对铝稀土合金系统混合焓产生的

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005 CB 623706); 国家杰出青年科学基金资助项目(50525413)

收稿日期: 2008-01-04; **修订日期:** 2008-05-15

通信作者: 聂祚仁, 教授, 博士; 电话: 010-67391536; E-mail: znie@bjut.edu.cn

影响,给出适用于稀土元素的 Miedema 计算模型中参数 ϕ^* 的计算表达式。

1 热力学计算模型和参数

1.1 Miedema 计算模型中参数 ϕ^* 的取值分析

在 Miedema 模型中用来表征元素最基本物理本质的 3 个参数分别为摩尔体积 V 、Wigner-Seitz 原子胞边界电子密度 n_{ws} 和电子化学势参数 ϕ^* , 其中元素摩尔体积 V 的数据基本上得到了实验的验证,并有标准数据可查。电子密度 n_{ws} 与 $(B/V)^{1/2}$ 有关,也已经很好地予以定义。因此,电子密度和摩尔体积这两个参数基本可以确定。然而,第三个参数的定义与取值一直存在着争议。在原来的 Miedema 模型中参数 ϕ^* 取值一般认为由实验测定的功函数的平均值确定,早期 MIEDEMA 等^[10]认为参数 ϕ^* 与元素的功函数值之间存在着一定的联系,所以有时也称参数 ϕ^* 为功函数标。在之后对多体系合金的计算研究中逐步增加经验,到 1983 年针对模型计算的生成热与实验值的情况^[11-15],对 ϕ^* 值进行过调整。由于其考虑的物理机制各有不同,一方面 MIEDEMA 认为 ϕ^* 与电负性 X_p 具有很好的线性关系^[16],因此有时 ϕ^* 被称为电负性参数,这是大部分文献中都采用的说法;另一方面, MIEDEMA 等又根据 HODGES 和 SCOTT^[17]提出的金属元素的电子化学势 μ 与电负性 X_p 具有近似线性关系的事实,认为元素的功函数与电子化学势之间具有相当好的线性关系,因此也可以称 ϕ^* 为电子化学势参数。

由此可知, Miedema 模型参数 ϕ^* 的确定没有完全的物理机理的认识,还是带有经验性的。CHELIKOWSKY 和 PHILLIPS^[18]基于量子亏损理论所得到的与轨道角动量有关的原子实半径 r_i 值,从理论上导出了 27 种简单金属的 Miedema 模型参数 ϕ^* 的表达式:

$$\phi^* = \phi_0 + \sum_{i=0}^2 a_i / r_i \quad (1)$$

式中: $\phi_0 = 0.62$ eV, $a_0 = 1.24$, $a_1 = 1.76$, $a_2 = 0.22$,但是在实际的应用中,有些合金元素的数据难以得到,一些稀土元素的则更难计算。到目前为止,国内外的学者基本上是采用 MIEDEMA 等提供的参数 ϕ^* 值。综合来看, Miedema 模型中 ϕ^* 参数与元素的功函数值相关。CHEN 等^[8]将 Zr 元素的参数 ϕ^* 值由原来的 3.45 修正到 3.62,取值更加接近功函数值,因此,其计算结果与实验值更接近。

1.2 参数 ϕ^* 表达式的提出

稀土元素比较特殊,除尺寸因素之外,还具有特殊的原子和离子状态的电子组态,在含稀土铝合金的热力学计算中,采用 Miedema 模型时的 ϕ^* 参数选择有重大的影响,因此,对正确预测含稀土铝合金的热力学性能产生较大的偏差。对比利用本文作者提出的计算式得出的和原始的参数 ϕ^* 值计算出的稀土铝合金系统的混合焓值可知,两种不同的参数 ϕ^* 取值会使 Miedema 模型的计算结果有很大的偏差,其中 Eu、Yb 元素分别与 Al 元素形成的合金系统的混合焓值相差最大达到 58 和 28 kJ/mol。

一般认为影响稀土元素铝合金热力学计算偏差的主要因素是尺寸和元素的原子及离子组态的差别。从化学价键原理来看,稀土元素的 4f 轨道并未填满,Al 元素的 3p 轨道也未填满,3p 轨道的能量又低于稀土元素的 5s 轨道的能量,这样 Al 原子提供轨道,稀土原子提供电子,轨道会发生简并,使得形成的合金体系的结构发生变化,因而必须考虑在使用 Miedema 模型计算稀土元素和铝形成合金系统时其原子和离子组态对参数 ϕ^* 的影响。本文作者在综合考虑稀土元素特殊的原子和离子组态的基础上,借鉴文献[8]对参数 ϕ^* 的表达形式提出适用于稀土元素的参数 ϕ^* 的表达式:

$$\phi^* = a(z/r_1^3 + z/r_2^3 + z/r_3^3) + b \quad (2)$$

式中: r 为离子半径,稀土元素的有效离子半径与该离子的配位数有关, r_1 、 r_2 、 r_3 对应稀土元素配位数分别为 6、8、12 时的离子半径,相关取值如表 1 所列^[19-20]; z 为化合价态,一般镧系离子常价态为 +3 价,其中 Eu、Yb 取 +2 价;对于参数 a 和 b 的确定,首先是假定 Sc、Y 元素的参数 ϕ^* 与其功函数值一致,然后通过线性回归处理得到参数 a 和 b 分别为 0.157 5 和 2.014 4,得到式(3):

$$\phi^* = 0.1575(z/r_1^3 + z/r_2^3 + z/r_3^3) + 2.0144 \quad (3)$$

因为镧系稀土元素的性质相似,因而可以利用式(3)来计算其他稀土元素的参数 ϕ^* 值,结果如表 2 所列。

1.3 Miedema 生成热计算模型

关于热力学性能的计算,本文作者采用 NIESSEN 等^[21]提出的 Miedema 模型计算式,其表达式如下:

$$\Delta H = F(x_i, V)g(x_i, n_{ws})p \left[\frac{q}{p} (\Delta n_{sw}^{1/3})^2 - (\Delta \phi^*)^2 - \alpha \frac{r}{p} \right] \quad (4)$$

表 1 不同配位体时稀土元素的离子半径^[19-20]

Table 1 Ion radius of rare earth elements with different coordination numbers^[19-20] (pm)

Element	Coordination number		
	6	8	12
La	103.2	116.0	136.0
Ce	102.0	114.3	134.0
Pr	99.0	112.6	-
Nd	98.3	110.9	127.0
Pm	97.0	109.3	-
Sm	95.8	107.9	124.0
Eu	117.0	125.0	135.0
Gd	93.8	105.3	-
Tb	92.3	104.0	-
Dy	91.2	102.7	-
Ho	90.1	101.5	112.0
Er	89.0	100.4	-
Tm	88.0	99.4	105.0
Yb	86.8	98.5	104.0
Lu	-	86.1	97.7
Sc	-	74.5	87.0
Y	90.0	101.9	108.0

$$F(x_i, V) = x_i^s x_j^s [1 + \gamma(x_i^s x_j^s)^2] \quad (5)$$

$$g(x_i, n_{ws}) = \frac{2x_i V_i^{2/3} + 2x_j V_j^{2/3}}{(n_{ws}^i)^{-1} + (n_{ws}^j)^{-1}} \quad (6)$$

$$x_i^s = \frac{x_i V_i^{2/3}}{x_i V_i^{2/3} + x_j V_j^{2/3}} \quad (7)$$

$$x_j^s = \frac{x_j V_j^{2/3}}{x_i V_i^{2/3} + x_j V_j^{2/3}} \quad (8)$$

$$V_i^{2/3} = V_{i0}^{2/3} [1 + \mu f_j^i \cdot (\phi_j^* - \phi_i^*)] \quad (9)$$

$$V_j^{2/3} = V_{j0}^{2/3} [1 + \mu f_i^j \cdot (\phi_j^* - \phi_i^*)] \quad (10)$$

NIESSEN 等^[21]已经总结了其中经验参数的取值规律, 式中的 γ 为合金有序度, 取值为 0~8; p 、 q 、 r 、 μ 、 α 都为经验常数, 经验参数取值时, 一般要考虑所计算材料的组成、组元的电子结构和电负性等。依余胜文等^[9]采用的稀土铝合金体系相关参数的取值原则, 将计算过程编程计算出稀土铝二元合金固态或液态合金的生成热。

表 2 稀土元素的电子构型与计算参数 ϕ^* 和功函数值之间的关系

Table 2 Relationship among electron and ion configuration of rare elements, Miedema model parameter ϕ^* and work functions

Atomic number	Element	Electron-configuration	Ion-configuration	$\phi^{*[8]}$	ϕ^* (Formula (3))	$\phi^{*[21-22]}$	Work-function ^[23-24]
57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]	2.951 5	3.108 0	3.17	3.40
58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ¹	3.163 2	2.817 1	3.18	2.80
59	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	4f ²	3.064 8	2.780 6	3.19	2.70
60	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	4f ³	3.190 0	2.840 1	3.19	3.10
61	Pm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	4f ⁴	2.951 4	2.837 0	3.19	3.00
62	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	4f ⁵	2.733 0	2.942 8	3.20	2.95
63	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	4f ⁶	2.542 2	2.513 6	3.20	2.50
64	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁷	2.968 2	2.988 8	3.20	3.10
65	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	4f ⁸	3.230 0	3.035 0	3.21	3.00
66	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	4f ⁹	3.010 6	3.063 0	3.21	3.09
67	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	4f ¹⁰	3.022 5	3.010 5	3.22	3.09
68	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	4f ¹¹	3.038 7	3.163 7	3.22	3.12
69	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ¹²	4f ¹²	3.055 1	3.067 5	3.22	3.12
70	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹³	2.736 0	2.887 0	3.22	2.59
71	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴	3.073 9	3.118 0	3.22	3.14
21	Sc	[Ar]3d ¹ 4s ²	[Ar]	3.236 5	3.500 0	3.25	3.50
39	Y	[Kr]4d ¹ 5s ²	[Kr]	2.975 8	3.100 0	3.20	3.10

2 结果与讨论

2.1 参数 φ^* 值

由表 2 可以明显看出,文献[21-22]中采用的稀土元素参数 φ^* 值比较接近,几个元素的取值基本相同,如 Pr、Nd、Pm 的参数 φ^* 都为 3.19。数据的取值虽然和稀土元素的性质比较相似,但是这些元素的电子组态和离子组态存在着一定的本质性差别,因而对计算结果产生一定的影响,对于正确的预测和评价合金体系的热力学性质产生一定的偏差^[9, 14-15]。本文作者基于以上考虑提出了适用于稀土元素的参数 φ^* 的计算表达式。图 1 所示为 3 种不同的针对稀土元素的参数 φ^* 的计算值与功函数值相比得到的相对误差结果。从图 1 中可以明显看到,与利用文献[8]中提供的参数 φ^* 表达式计算出的值以及文献[21-22]提供的数据相比,通过式(3)计算出的参数 φ^* 值更接近实验功函数值,相对误差最大不超过 12.0%,平均误差低于 5.0%。

2.2 混合焓值

图 2~8 所示为铝和稀土元素形成的合金系统的混合焓随稀土元素含量变化的规律,其中包括铝与 17 种稀土元素形成的合金系统的混合焓的计算结果。与文献[21-22]提供的参数 φ^* 值计算的结果相比,由本文修正的参数 φ^* 值计算的结果与实验值符合得较好。从表 2 中可以看出,修正前后元素 Yb、Eu 的参数 φ^* 值相差分别为 0.38 和 0.66,与其功函数之值相差分别为 0.63 和 0.70。从图 7~8 可以看出,修正前后计算出来的合金系统的混合焓相差分别达到了 58 和 28 kJ/mol,这也说明 Miedema 模型的参数 φ^* 是一个对结构指数敏感性强的参数。

对比图 2~8 可以看出, Miedema 参数 φ^* 值的改变对合金系统混合焓会产生较大的影响,尤其是 Al-Yb、Al-Eu 合金系统。ZHU 等^[11]认为可能是由稀土元素本身特殊的电子结构所引起,它们的化合价为+2 价,在和铝之间的交互作用过程中降低了总的键能,因而降低了其与铝形成的合金系统中的混合焓。Miedema 模型中参数 φ^* 与元素的功函数密切相关^[10, 17],推论认为影响稀土元素功函数的因素也会间接影响参数 φ^* 的取值。

根据能量最低原理,镧系元素自由原子的基态电子组态有两种类型: $[\text{Xe}]4f^n6s^2$ 和 $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$,各稀土元素原子的基组态如表 2 所列。图 9 所示为镧系元

素原子组态相对能量大小分布图。从图 9 和表 2 可以看出,随着 f 层电子的增加,原子组态能量相对值总的趋势是增加的,当接近半充满或全充满时,原子组态能量相对值突然增加,功函数的变化规律正好相反。稀土原子最内层是[Xe]结构的饱和层,最外层是两个电子,4f 层是未饱和的电子轨道层,从镧原子到镱原子 4f 层电子个数依次增加,即从轻稀土到重稀土 4f 电子有所不同。由于内层电子在成键中也会起到作用,

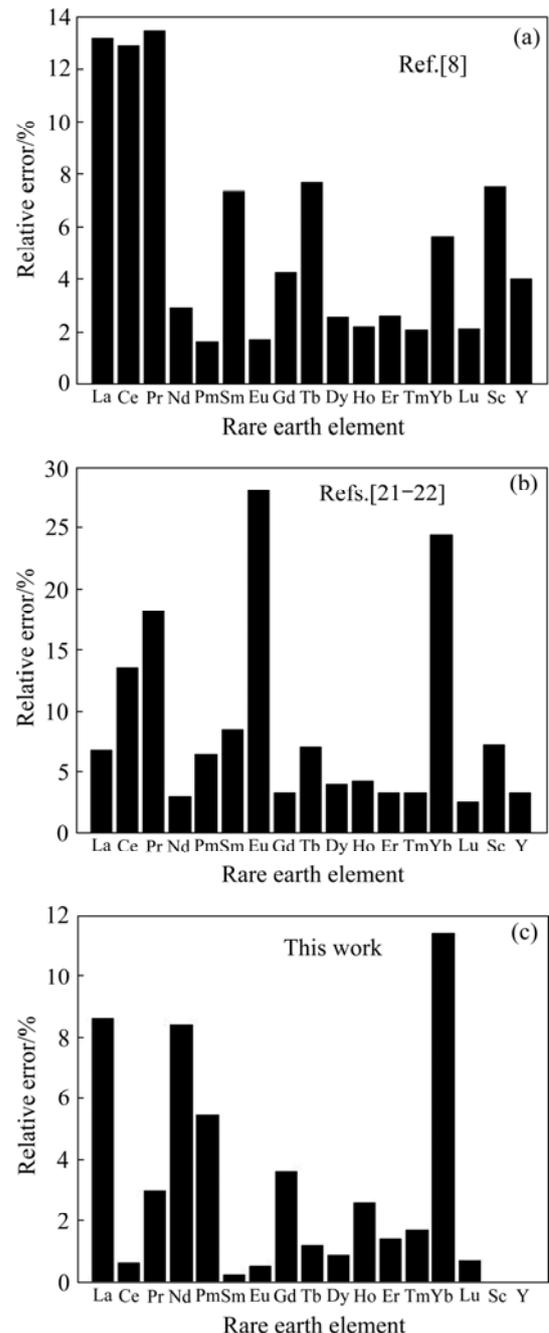


图 1 3 种不同方法得到的稀土元素的参数 φ^* 值与功函数值相比得到的相对误差结果

Fig.1 Relative errors between work function and parameter φ^* value from Ref.[8](a), Refs.[21-22](b) and this work(c)

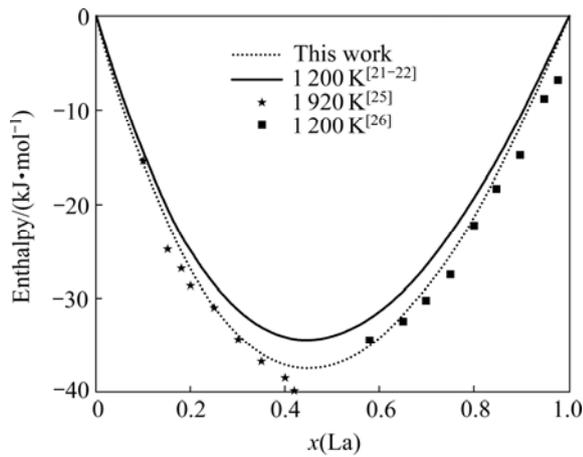


图 2 1200 K 时 Al-La 合金的混合焓随 La 含量的变化曲线
Fig.2 Variation of mixing enthalpy with La content in Al-La alloys at 1200 K

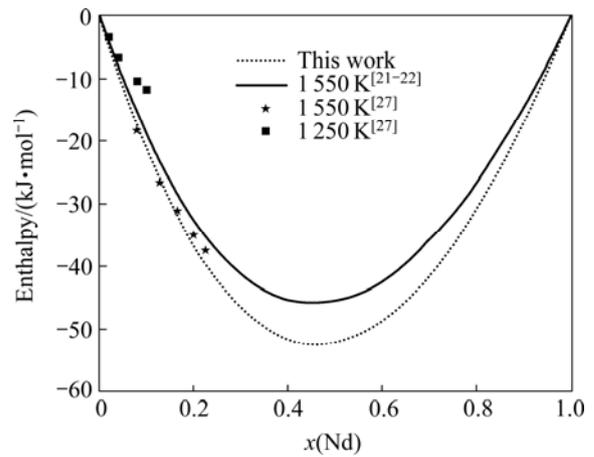


图 5 1550 K 时 Al-Nd 合金的混合焓随 Nd 含量的变化曲线
Fig.5 Variation of mixing enthalpy with Nd content in Al-Nd alloys at 1550 K

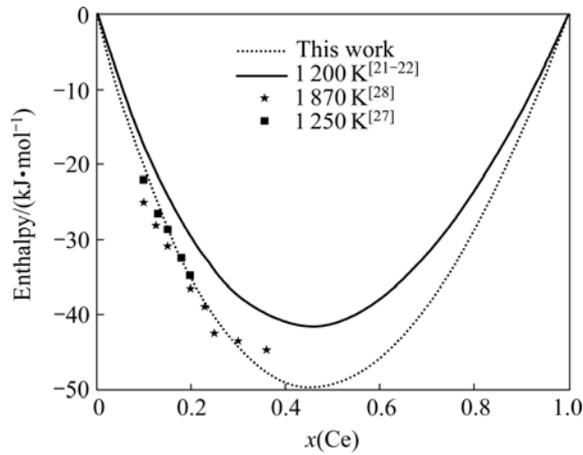


图 3 1200 K 时 Al-Ce 合金的混合焓随 Ce 含量的变化曲线
Fig.3 Variation of mixing enthalpy with Ce content in Al-Ce alloys at 1200 K

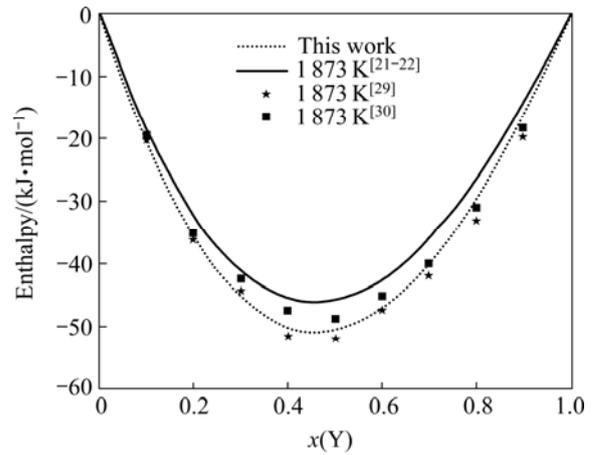


图 6 1873 K 时 Al-Y 合金的混合焓随 Y 含量的变化曲线
Fig.6 Variation of mixing enthalpy with Y content in Al-Y alloys at 1873 K

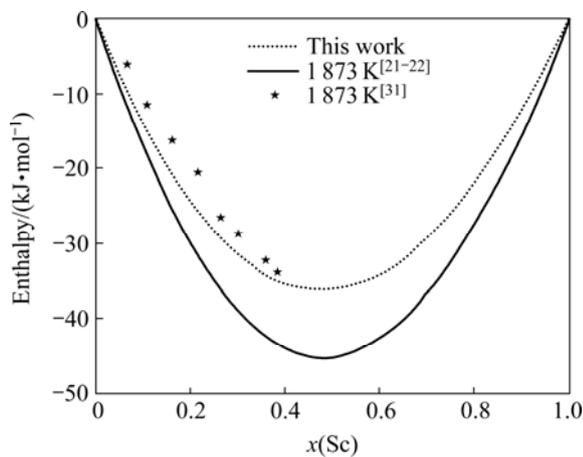


图 4 1873 K 时 Al-Sc 合金的混合焓随 Sc 含量的变化曲线
Fig.4 Variation of mixing enthalpy with Sc content in Al-Sc alloys at 1873 K

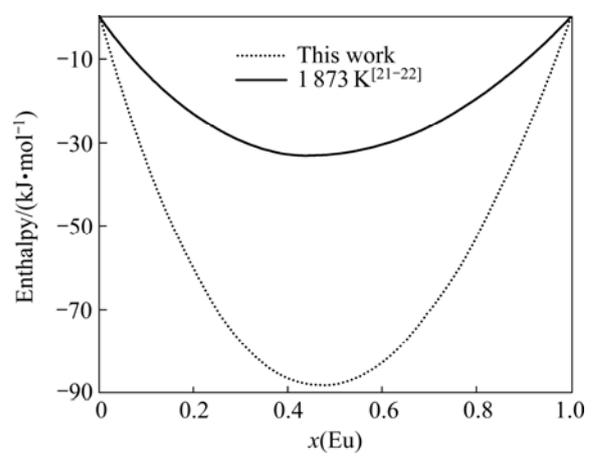


图 7 1873 K 时 Al-Eu 合金的混合焓随 Eu 含量的变化曲线
Fig.7 Variation of mixing enthalpy with Eu content in Al-Eu alloys at 1873 K

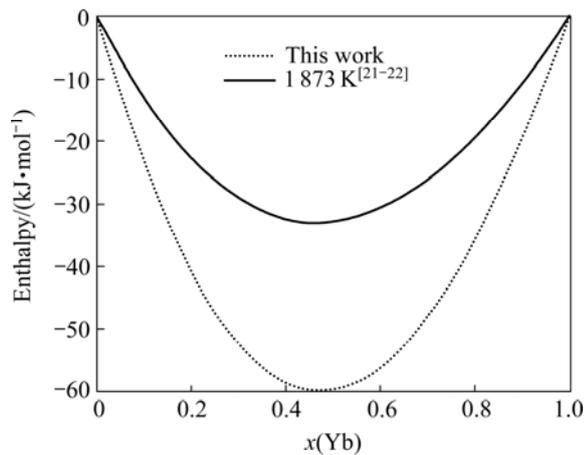


图8 1873 K时 Al-Yb 合金的混合焓随 Yb 含量的变化曲线
Fig.8 Variation of mixing enthalpy with Yb content in Al-Yb alloys at 1873 K

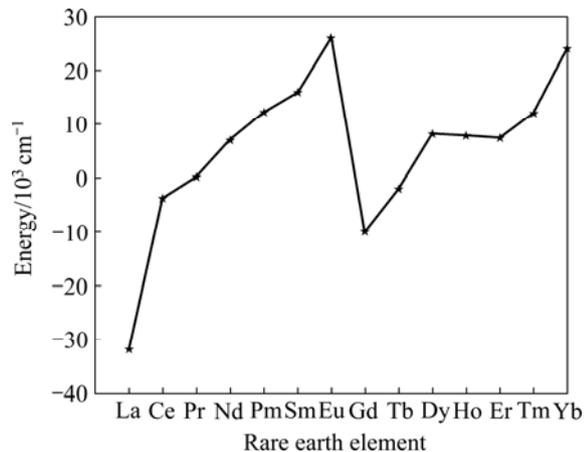


图9 镧系元素原子组态相对能量大小分布曲线^[32]
Fig.9 Relative energy distribution diagram of lanthanide atoms' configuration^[32]

产生 p-f 杂化(轨道简并), 电子结构和数量不同, 杂化效果也会不同。从化学价键原理来看, 稀土元素化学性质很活泼, 而 Al 元素的 3p 轨道并未填满, 3p 轨道的能量又低于稀土元素的 5s 轨道的能量, 这样 Al 原子提供轨道, 稀土原子提供电子, 能够相互结合, 二者相互作用时轨道会发生简并, 因而稀土元素与铝合金化的过程中各自的电子和离子组态都要发生变化, 这一点自然体现在与原子和离子组态相关的参数 φ^* 上, 其表现是越接近功函数值, 计算出的铝稀土系统混合焓值越接近实验值。相反, 从图 9 可以看出, Eu、Yb 原子组态的相对能量最高, 电子挣脱原子核作用所需要的能量与原子组态的相对能量成反比, 因而 Eu、Yb 元素的功函数相对较低, 这一点也可以从表 2 的数据得以证实。由于 Yb、Eu 原子和离子组态的特殊性,

在和铝结合成合金时的系统混合焓对参数 φ^* 的取值也越敏感, 因而参数 φ^* 的改变对系统的混合焓的影响很大(见图 7 和 8)。鉴于稀土元素复杂的电子结构, 与铝形成合金时的状态更加复杂, 因而在参数 φ^* 的取值上要全面考虑。本文在综合考虑稀土元素的电子结构的基础上提出了 Miedema 模型参数 φ^* 的新计算表达式, 系列计算的稀土铝合金系统的混合焓值表明与实验值基本接近, 这也说明本计算方法的合理性和可行性。

3 结论

1) 通过稀土元素结构特点的讨论和参数计算方法的分析比较, 提出与稀土元素电子结构相关的 Miedema 模型参数 φ^* 的新的计算式 $\varphi^*=0.1575 \times [z/r_1^3 + z/r_2^3 + z/r_3^3] + 2.0144$ 。对比文献资料表明, 计算的结果与实测的功函数值基本接近, 计算得到的稀土铝合金系统的混合焓值与实验值也较接近, 由此证明所提出参数计算式准确性高。

2) 计算稀土铝合金的 Miedema 模型中参数 φ^* 值的微小变化, 对合金系统混合焓值的影响很大, 表明参数 φ^* 是一个对合金组成和结构敏感的参数。

REFERENCES

- [1] ZHU J H, LIU T, PIKE L M, LIAW P K. Enthalpies of formation of binary Laves phases[J]. *Intermetallics*, 2002, 10(6): 579-595.
- [2] LIU B X, LAI W S, ZHANG Q. Irradiation induced amorphization in metallic multilayers and calculation of glass-forming ability from atomistic potential in the binary metal systems[J]. *Mater Sci Eng R: Reports*, 2000, 29(1/2): 1-48.
- [3] WANG J W, GUO Q T, KLEPPA O J. Standard enthalpies of formation of some Th alloys with Group VIII elements (Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir and Pt) determined by high-temperature direct synthesis calorimetry[J]. *J Alloy Compd*, 2000, 313(1/2): 77-84.
- [4] GUO Q T, KLEPPA O J. The standard enthalpies of formation of the compounds of early transition metals with late transition metals and with noble metals as determined by Kleppa and co-workers at the University of Chicago—A review[J]. *J Alloy Compd*, 2001, 321(2): 169-182.
- [5] BOER F R, BOOM R, MATTENS W C, MIEDEMA A R, NIESEN A K. Cohesion in metals[J]. *Transition Metal Alloys*, 1988, 1: 758-767.
- [6] CHEN X Q, WOLF W, PODLOUCKY R, ROGL P. Ab initio study of ground-state properties of the Laves phase compounds $TiCr_2$, $ZrCr_2$, and $HfCr_2$ [J]. *Phys Rev*, 2005, B71: 174101-174108.

- [7] CHEN X Q, WOLF W, PODLOUCKY R, ROGL P. Ab initio study of ground-state properties of the Laves-phase compound $ZrMn_2$ [J]. *Phys Rev B*, 2005, 72(5): 054440–054448.
- [8] CHEN X Q, PODLOUCKY R. Miedema's model revisited[J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermo Chemistry*, 2006, 30(3): 266–269.
- [9] 余胜文, 王 为. Al-Mg-Sc 合金中热力学平衡相的计算[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(3): 505–510.
YU Sheng-wen, WANG Wei. Equilibrium phases and phase transformation of Al-Mg-Sc alloy through thermodynamic calculation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(3): 505–510.
- [10] MICHAELSON H B. Relation between an atomic electronegativity scale and work function[J]. *IBM J Res Develop*, 1978, 22: 72–80.
- [11] MIEDEMA A R, DEBOER F E, DECHATEL P F. Empirical description of the role of electronegativity in alloy formation[J]. *J Phys F: Met Phys*, 1973, 3: 1558–1566.
- [12] MIEDEMA A R. Energy effects and charge transfer in metal physics modeling in real space[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1992, 182(1): 1–17.
- [13] BOOM R, DEBOER F R, MIEDEMA A. Heat of mixing of liquid alloys[J]. *J Less Common Met*, 1976, 45: 237–240.
- [14] MIEDEMA A R, DE CHATEL P F. Theory of alloy phase formation[J]. *The Met Soc of AIME*, 1980, 19: 344–349.
- [15] MIEDEMA A R, BOOM R, DEBOER F R. Predicting heat effects in alloys[J]. *Physica*, 1981, 103B: 67–75.
- [16] PAULING L. *The nature of the chemical bond*[M]. Ithaca: Cornell Univ Press, 1960.
- [17] HODGES C H, SCOTT M J. Theory of electrochemical effects in alloys[J]. *Phil Mag*, 1972, 26: 375–380.
- [18] CHELIKOWSKY J R, PHILLIPS J C. Quantum-defect theory of heats of formation and structural transition energies of liquid and solid simple metal-alloys and compounds[J]. *Phys Rev B*, 1978, 17: 2453–2477.
- [19] SHANNON R D, PREWITT C T. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica B*, 1969, 25: 925–946.
- [20] SHANNON R D. Revised effective ionic radii in oxides and fluorides[J]. *Acta Crystallographica A*, 1976, 32: 751–767.
- [21] NIESSEN A K, BOER F R, BOON B. Model prediction for the enthalpy of formation of transition metal alloy (II)[J]. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermo Chemistry*, 1983, 7(1): 51–70.
- [22] MIEDEMA A R, BOOM R. On the heat of formation of solid alloys[J]. *Journal of the Less Common Metals*, 1975, 41(2): 283–298.
- [23] TRASATTI S. Individual solvated properties and specificity of ion adsorption[J]. *J Chem Soc Faraday Trans I*, 1972, 68: 229–234.
- [24] LANG N D, KOHN W. Theory of Metal surfaces: Work function[J]. *Phys Rev*, 1971, B3: 1215–1223.
- [25] ESIN YU O, KOLESNIKOV S P, BAEV V M, PETRUSHEVSKII M S, GELD P V. The enthalpies of formation of liquid binary aluminium-lanthanum and tin-lanthanum alloys[J]. *J Phys Chem*, 1981, 55: 893–894.
- [26] SOMMER F, KEITA K, KRULL H G, PREDEL B. Thermodynamic investigation of Al-La alloys[J]. *J Less Common Met*, 1988, 137(1/2): 267–275.
- [27] ZVIADADZE G N, CHKHIKVADZE L, KERESLIDZE M V. Thermodynamic properties of aluminium-rare earth element binary melts[J]. *J Phys Chem*, 1976, 81(11): 149–152.
- [28] ENSIN YU O, RYSS G M, GELD P V. Enthalpies of formation of cerium-aluminium molten alloys[J]. *Termodin Met Splavov (Raspilavy)*, 1979, 2: 53–56.
- [29] RYSS G M, ESIN YU O, STROGANOV A I, GELD P V. Enthalpy of formation of yttrium-aluminium molten alloys[J]. *J Phys Chem*, 1976, 50(44): 985–986.
- [30] ESIN YU O, GELD P V, PETRUSHEVSKII M S, BOBROV N P, RYSS G H, SOKOLOV V V, PAZDNIKOV I P, DUBROVSKII A YA, SPLAVY V SB, SPLAVY REDK. Thermodynamic calculations in the Y-Al alloys system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1975: 177–182.
- [31] LITOVSKII V V, VALISHEV M G, ESIN Y U O, GELD P V, PETRUSHEVSKII M S. Zh. Enthalpy of formation of liquid binary alloys of aluminium with scandium[J]. *J Phys Chem*, 1986, 60(9): 2310–2311.
- [32] 张若桦. 稀土元素化学[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1987: 2–17.
ZHANG Ruo-hua. *Chemistry of rare earth elements*[M]. Tianjin: Tianjin Science Technology Press, 1987: 2–17.

(编辑 李向群)