

# ZA27 合金中稀土及铁的晶界偏聚与交互作用<sup>\*</sup>

刘贵立<sup>†</sup> 李荣德

(沈阳工业大学材料学院, 沈阳 110023)

(2003 年 10 月 17 日收到, 2004 年 2 月 16 日收到修改稿)

根据分子动力学理论建立了液态 ZA27 合金的原子集团, 结合计算机编程构造出 ZA27 合金  $\alpha$  相与液相共存时的原子构形及  $\alpha$  相大角度重位点阵晶界模型. 利用递归法计算了铁、稀土元素固溶于晶粒内, 游离于固液相界面及其在  $\alpha$  相晶界处的环境敏感镶嵌能, 计算了铁、稀土元素与 Al 的键级积分. 由此得出: 铁、稀土处于固液相界面区比在晶内更稳定, 解释了铁、稀土在  $\alpha$  相内溶解度很小, 结晶时富集于固液相界前沿液体中, 从而导致凝固结束后铁、稀土元素偏聚于晶界, 并形成成分复杂的稀土化合物的事实.

关键词: 稀土, 晶界, 递归方法, 电子结构

PACC: 7000, 6845, 8140

## 1. 引 言

锌铝合金具有机械性能优良、成本低、能耗少、无污染和铸造性能好等优点, 是一种有前途的工程材料, 吸引了众多研究者的注意<sup>[1-3]</sup>. 然而, 在锌铝合金中混入铁会使合金的力学性能大大降低, 甚至脆化, 影响合金的推广应用. 研究表明铁与铝易形成脆硬相 ( $\text{FeAl}_3$ ), 分布在  $\alpha$  相晶界, 如果在合金中加入适量稀土元素, 则会减小  $\text{FeAl}_3$  出现的概率, 改善合金的塑韧性<sup>[4]</sup>.

为了从本质上了解稀土元素在锌铝合金中去除有害杂质铁的作用, 本文建立了锌铝合金凝固过程中固液共存时的原子构形, 以及凝固完成后  $\alpha$  相晶界模型. 用递归法<sup>[5]</sup>计算铁、稀土元素 (La, Y) 在  $\alpha$  相内、固液相界面及  $\alpha$  相晶界等各种环境下的原子结合能 (环境敏感镶嵌能), 及其与铝的键级积分. 从电子层次解释铁、稀土元素在  $\alpha$  相中溶解度很小, 凝固过程中聚集在固液相前沿, 最终集聚在  $\alpha$  相晶界的现象. 证明铁、稀土元素不能单独存在于  $\alpha$  相晶界, 而是与锌、铝、铜等元素共同处于晶界, 形成成分复杂的稀土化合物. 从而有效抑制铁对锌铝合金性能的影响.

## 2. 模型与计算方法

### 2.1. 模型建立

#### 2.1.1. 固液相模型

分子动力学模拟可以提供深入直观的原子图像<sup>[6,7]</sup>. 本文用该方法模拟出了 ZA27 合金液固共存时的原子结构模型, 具体构造步骤是: 1) 首先利用平移方法构造一面心立方纯铝晶体, 共 500 个原子, 选取温度为 900K, 采用 S-C 势<sup>[8]</sup>, 进行 4000 步弛豫, 得到液体 Al 的原子结构. 然后按 ZA27 中 Al, Zn 的原子比例, 将相应的 Al 换为 Zn, 再按比例随机用 Cu, Mg 替换部分 Al, 便得到了液态锌铝合金的原子结构模型. 2) 通过计算机编程将液态锌铝合金原子团中心  $|X| \leq \frac{3}{2}a$ ,  $|Y| \leq \frac{3}{2}a$ ,  $|Z| \leq \frac{3}{2}a$  ( $a$  为 Al 的晶格常数) 区域内的原子去掉. 3) 利用周期性构造一晶态的  $\alpha$  相, Al, Zn 原子比例与 ZA27 合金  $\alpha$  相中的一致 (大约为 3 比 1). 4) 将以上构造出的液态 ZA27 和固态  $\alpha$  相的原子坐标写到一起. 5) 将整个原子集团绕  $z$  轴旋转  $\theta$  角度, 得到了 ZA27 合金凝固过程中液固共存时的原子结构模型 I. 6) 重复 1) 至 4) 并将整个原子集团绕  $z$  轴旋转  $-\theta$  角度, 得到原子结构模型 II. 7) 将原子集团 I, II 合并, 剔除重合区

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号 50275098), 辽宁省自然科学基金 (批准号 20022031) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: liuguili@sina.com 电话: 024-81040600.

域内的原子获得最终固液原子集团模型. 图 1 为整个原子团中  $|Z| \leq \frac{a}{2}$  薄片沿 Z 方向的投影. 计算总能时, 对于晶态, 取  $\alpha$  相中心晶胞(4 个原子)进行计算, 对于相界区域, 取  $\alpha$  相表面一原子, 以其为中心选一球内的原子进行计算, 在考虑铁、稀土元素的作用时, 将晶粒内部一原子和晶界区一液体原子由铁或稀土原子代替, 参见图 1.

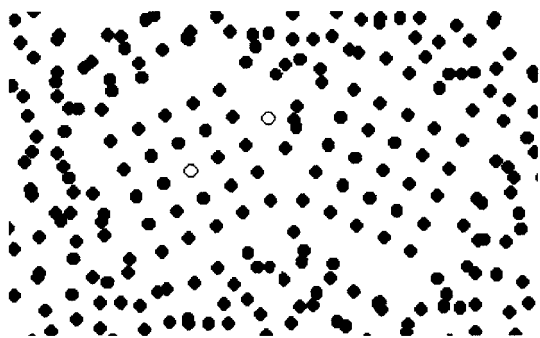


图 1 固液相模型 (●Al, Zn, Cu, Mg; ○La, Y, Fe)

2.1.2.  $\alpha$  相晶界模型

晶界模型有很多种, 重位点阵是应用较广的模型之一. 按大角度晶界的重位点阵模型, 可以把两个相邻晶粒看作是具有一定相位的点阵, 它们在晶界处叠加在一起, 必然有一些阵点重合起来, 形成一种周期较大的点阵.  $\alpha$  相属面心立方晶系, 晶体两部分沿 (210) 面绕 001 轴旋转  $36.9^\circ$ , 可以形成重合点阵密度为  $\frac{1}{\Sigma} = \frac{1}{5}$  的大角晶界模型.

本文编制了计算机软件生成  $\alpha$  相大角度晶界模型, 生成方法为: 1) 建立  $\alpha$  相原子团, 由  $7 \times 7 \times 7$  的原胞构成. 2) 作坐标旋转变换  $XYZ \rightarrow X'Y'Z'$ ,

$$\{X'Y'Z'\} = [T] \{XYZ\}$$

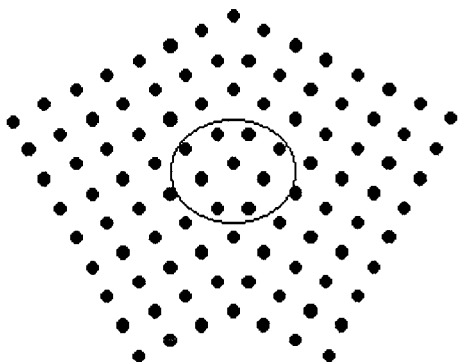


图 2  $\alpha$  相晶界模型

其中  $[T]$  为  $3 \times 3$  旋转变换矩阵, 矩阵中的元素由三点新旧坐标系中的坐标值确定.

原坐标系 ①  $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) a$ ; ②  $(1, 0, 0) a$ ;  
③  $(0, \frac{1}{2}, 0) a$ .

新坐标系 ①  $(\frac{\sqrt{5}}{5}, \frac{\sqrt{5}}{10}, \frac{1}{2}) a$ ; ②  $(\frac{\sqrt{5}}{5}, \frac{2\sqrt{5}}{5}, 0) a$ ;  
③  $(\frac{\sqrt{5}}{5}, \frac{\sqrt{5}}{10}, 0) a$ .

3) 原子团  $X' > 0$  部分绕 Z 轴旋转  $36.9^\circ$ , 形成重位为  $\frac{1}{\Sigma} = \frac{1}{5}$  的大角晶界. 图 2 是该原子团在 X-Y 面的投影, 椭圆内原子为计算总能时考虑的晶界区域.

2.2. 理论方法

本文应用的是实空间的递归方法, 它不同于其他的电子结构计算方法<sup>[9]</sup>, 其基本思想是根据紧束缚近似建立哈密顿矩阵, 然后把系统的哈密顿做一次么正变换, 变换后的哈密顿矩阵是三对角化的. 由此定义的实空间局部格林函数为

$$G(E) = (E - H)^{-1} \tag{1}$$

格点态密度可由初态格林函数的虚部求出, 即

$$\rho = -\frac{1}{\pi} \text{Im} u_0 | \frac{1}{E - H} | u_0 \tag{2}$$

对于任意一个格点都可以得到相应的(2)式, 同时总态密度为各格点的态密度之和, 而局部态密度即是合金元素处的格点态密度.

由上面的推导可知, 递归方法在计算过程中不要求系统具有周期性, 故此方法在处理非周期性或准周期性材料具有优越性<sup>[10-12]</sup>. 计算过程中, 哈密顿对角矩阵元——原子轨道自能取自 Fischer(1972) 用 Hartree-Fock 近似计算的结果. 哈密顿非对角矩阵元——原子间的跃迁积分取为 Slater-Koster 积分, 普适参数取自固态表<sup>[13]</sup>, 链长取为 30. La, Y, Fe 的价电子组态取为  $6s^2 5d^1, 5s^2 4d^1, 4s^2 3d^6$ , Al, Zn, Cu 的价电子组态取为  $3s^2 3p^1, 4s^2, 4s^1$ .

在递归法和紧束缚框架下, 体系的结构能  $U_s$  和键级积分  $I^{[14]}$  为

$$U_s = \sum_l U_{ll} \tag{3}$$

$$U_{ll} = \sum_\alpha \int_{-\infty}^{E_f} E n_{\alpha l}(E) dE \tag{4}$$

$$I_{\alpha l \alpha' l'} = \int_{-\infty}^{E_f} -(\pi)^{-1} \text{Im} G_{\alpha l \alpha' l'}(E) dE \tag{5}$$

格林函数的非对角矩阵元可以表示为格林函数对角矩阵元的线性组合

$$G_{\alpha\alpha'}(E) = \frac{1}{4}(G_{\alpha\alpha+\alpha'} - G_{\alpha\alpha-\alpha'}), \quad (6)$$

这里  $G_{\alpha\alpha\pm\alpha'}$  可以用递归方法计算出来,初态选为  $|U_0\rangle = |\alpha\alpha \pm \alpha'\rangle$ . 其中费米能级由下式给出:

$$Z_i = \sum_{\alpha\alpha'} \int_{-\infty}^{E_f} n_{\alpha\alpha}(E) dE, \quad (7)$$

$Z_i$  为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数.

环境敏感镶嵌能 ( $E_{\text{ESE}}$ ) 是合金元素在不同典型原子环境中的能量,利用它可以比较元素在不同环境中的相对稳定性.对于替位式元素,环境敏感镶嵌能<sup>[15]</sup>可表示为

$$\begin{aligned} E_{\text{ESE}} &= E^i - E^{cd} - E_f^i + E_f \\ &= [E^i - (n-1)E_f - E_f^i] - (E^{cd} - nE_f) \\ &= E_b^i - E_b^{cd}, \end{aligned} \quad (8)$$

式中  $n$  是用于总结构能计算的原子数,  $E^i$ ,  $E^{cd}$  分别是包含和不包含掺杂原子(本文为铁、稀土 La 或 Y 元素)时计算出的  $\alpha$  相内(或晶界及晶液相界区域)的总结构能,  $E_f$ ,  $E_f^i$  分别是基体和掺杂原子孤立时的原子能.  $E_b^i$ ,  $E_b^{cd}$  是包含和不包含掺杂原子时  $\alpha$  相内(或相界区)的总结构能.环境敏感镶嵌能越高,掺杂原子对周围环境影响越大,该原子越不稳定,它有向环境敏感镶嵌能低的位置扩散趋势.

### 3. 结果与分析

#### 3.1. 铁及稀土在 $\alpha$ 相内、 $\alpha$ 相-液相界面处的环境敏感镶嵌能

依据 2 节的模型及理论方法计算出 Fe, La, Y 在  $\alpha$  相内、 $\alpha$  相-液相界面处的环境敏感镶嵌能,结果见表 1. 可见 Fe, La, Y 在  $\alpha$  相内的环境敏感镶嵌能均大于其各自在  $\alpha$  相-液相界面处的数值,说明三种元素在  $\alpha$  相内的稳定性比其在  $\alpha$  相-液相界面处(即结晶前沿)的稳定性小. ZA27 合金凝固过程中,在原子扩散条件许可的情况下,固溶于  $\alpha$  相内的 Fe, La, Y 会扩散到结晶前沿,富集于  $\alpha$  相-液相界面处,而在  $\alpha$  相内固溶度较小.

随着凝固过程的发展,固相体积分数增大,液相体积分数减小,而液相中的 Fe, La, Y 浓度增高,当结晶进行到最后 Fe, La, Y 聚集在  $\alpha$  相晶界处.

表 1 铁及稀土在  $\alpha$  相内、 $\alpha$  相-液相界面处的环境敏感镶嵌能

	Fe	La	Y
$\alpha$ 相 内	-22.92	4.82	3.44
$\alpha$ 相-液相界面处	-27.37	0.25	0.18

#### 3.2. 铁及稀土在 $\alpha$ 相晶界处的稳定性

ZA27 合金凝固后聚集在晶界处的 Fe, La, Y 是否能稳定地停留下来,它们以什么方式聚集在此处?为了说明这个问题,本文计算了  $\alpha$  相晶界处 Fe, La, Y 单独处于此处时及与 Zn, Cu, Al 等同处于该处时的环境敏感镶嵌能(表 2).

表 2 铁及稀土在  $\alpha$  相晶界处的环境敏感镶嵌能

	Fe	La	Y
单独存在于晶界	-13.68	9.96	9.62
与其他元素同处晶界	-44.19	-16.99	-18.65

显然, Fe, La, Y 单独处于晶界,引起的环境敏感镶嵌能太高,极其不稳定,而与 Zn, Cu, Al 等同处于该处时的环境敏感镶嵌能很低,结构稳定.这说明 Fe, La, Y 均不能独立位于晶界,必须与 Zn, Cu, Al 等其他元素在晶界处形成成分复杂的化合物.文献[3]认为该化合物的分子式为  $(\text{RE}, \text{Cu})\text{Al}_4\text{Zn}_7$ , 呈块状分布与晶界.

#### 3.3. 稀土与铁的交互作用及其对合金性能的影响

由 3.1 节的分析可见,结晶后稀土与铁皆偏聚在晶界处.显然合金在不加稀土或加入稀土元素较少时,晶界处的 Fe 原子数目与稀土相比占优势,计算表明 Fe 与 Al 的作用比 Al-Al, Zn-Al 及 Cu-Al 都大(见表 3 的键级积分),说明在晶界区容易形成 Fe-Al 化合物.实验表明<sup>[4]</sup>, Fe 与 Al 在晶界区形成针状  $\text{FeAl}_3$  硬脆相,对基体割裂严重,恶化 ZA27 的力学性能.这与上面由计算得出的结论相吻合.当合金中加入适量稀土元素(实验值为  $> 0.1\text{wt}\%$ )时,随稀土元素数目增多,稀土的影响将逐渐加大,因稀土与 Al 的作用比 Fe 与 Al 作用大(见表 3),稀土将优先与 Al 结合形成化合物.文献[3]认为该化合物为  $\text{REAl}_4$ , 当 Zn, Cu 等扩散到  $\text{REAl}_4$  后,在晶界处形成成分及结构更复杂的稀土化合物.表 2 的计算结果表明, Fe, Zn, Cu 及稀土等同处于晶界时的环境敏感镶嵌能(-44.19eV)远小于晶界处仅有 Fe, Al 时的环境敏感镶嵌能(-13.68eV),说明稀土化合物具有明显

的俘获铁的作用(实验证明稀土化合物中含铁量一般为 1.0%—1.7%,远高于合金中平均含铁量),有效减小针状  $\text{FeAl}_3$  硬脆相的形成概率.因稀土相为块状,对基体割裂小,从而对合金性能影响也小.

表 3 Zn, Cu, Fe 稀土与 Al 的作用(键级积分 BOI)

	Al-Al	Zn-Al	Cu-Al	Fe-Al	La-Al	Y-Al
BOI	0.1232	0.0560	0.1260	0.1347	0.1964	0.2000

## 4. 结 论

### 1. Fe, La, Y 在 $\alpha$ 相内的环境敏感镶嵌能高于固

液相交界处,它们在  $\alpha$  相内的溶解度很低,合金凝固时富集于结晶前沿,导致结晶后在晶界处偏聚.

2. Fe, La, Y 均难单独存在于  $\alpha$  相晶界,而是以成分复杂的稀土化合物形式分布在晶界.

3. 无稀土或稀土元素较少时,Fe 与 Al 易形成针状  $\text{FeAl}_3$  硬脆相,恶化 ZAl27 的力学性能.当合金中加入适量的稀土元素时,在晶界处形成有明显的俘获铁作用的块状稀土化合物,减小针状  $\text{FeAl}_3$  硬脆相的形成概率,改善合金力学性能.

- [ 1 ] Liu Y H *et al* 2001 *Casting Technology* **1** 42 ( in Chinese ) [ 刘永红等 2001 铸造技术 **1** 42 ]
- [ 2 ] Liu J S , Shu Z and Li C P 1993 *Acta Metall. Sin.* **29** ( 11 ) A487 ( in Chinese ) [ 刘金水、舒震、李传平 1993 金属学报 **29** ( 11 ) A487 ]
- [ 3 ] Peng R S , Liu J , Liu Z Y and Dong B J 1993 *J. the Chinese Rare Earth Society* **11** ( 2 ) 148 ( in Chinese ) [ 彭日升、刘杰、刘智勇、董博钧 1993 中国稀土学报 **11** ( 2 ) 148 ]
- [ 4 ] Chen Y G and Guo D S 1994 *Rare Earths* **15** ( 5 ) 42 ( in Chinese ) [ 陈云贵、郭东华 1994 稀土 **15** ( 5 ) 42 ]
- [ 5 ] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** ( New York : Academic Press ) p216
- [ 6 ] Liang H Y , Wang X X , Wu H A and Wang Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2308 ( in Chinese ) [ 梁海弋、王秀喜、吴恒安、王宇 2002 物理学报 **51** 2308 ]
- [ 7 ] Fang Y T and Luo C L 2000 *Chin. Phys.* **9** 581
- [ 8 ] Sutton A P and Chen J 1990 *Philosophical Magazine Letter* **61** ( 3 ) 139
- [ 9 ] Quan H J and Gong X G 2000 *Chin. Phys.* **9** 656
- [ 10 ] Zhang G Y , Liu G L , Zeng M G and Qian C F 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1344 ( in Chinese ) [ 张国英、刘贵立、曾梅光、钱存富 2000 物理学报 **49** 1344 ]
- [ 11 ] Zhang G Y , Liu G L and Zeng M G 2001 *J. Iron and Steel Res.* **8** ( 2 ) 51
- [ 12 ] Liu G L , Li R D 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** ( 9 ) 2264 ( in Chinese ) [ 刘贵立、李荣德 2003 物理学报 **52** 2264 ]
- [ 13 ] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* ( San Francisco : Freeman ) p551
- [ 14 ] Xiao S X , Wang C Y , Chen T L 1998 *The Application of the Discrete Variational Method in the Density Functional Theory to Chemistry and Materials Physics* ( Beijing : Science Press ) p92 ( in Chinese ) [ 肖慎修、王崇愚、陈天朗 1998 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用 ( 北京 科学出版社 ) 第 92 页 ]
- [ 15 ] Wang L G and Wang C Y 1997 *Mater. Sci. Eng.* **A234 - 236** 521

# Segregation and interaction of rare earth and iron elements on grain boundaries in ZA27 alloys<sup>\*</sup>

Liu Gui-Li Li Rong-De

(*Materials Science and Engineering College, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China*)

(Received 17 October 2003; revised manuscript received 16 February 2004)

## Abstract

The model of liquid-phase of ZA27 cast alloy was set up in terms of the molecular dynamics simulation. The atomic structural models of the  $\alpha$  phase-liquid interface and the grain boundary of  $\alpha$  phase with the coincidence-site lattice were constructed by computer programming. The environment-sensitive embedding energy (ESE) of rare earth (or iron) atom in grain, on grain boundary and on  $\alpha$  phase-liquid interface was calculated by Recursion method. The bond order integrals (BOI) between Fe, RE atom and Al were also computed. The results show that RE and iron elements are more stable on the  $\alpha$  phase-liquid interface than in grain, which explains the fact of very small solid solubility of RE and iron elements in  $\alpha$  phase, and the enrichment of RE and iron elements in the solid-liquid growth front when solidifying. This leads to the segregation of RE and iron atoms on the grain boundaries and the formation of the complicated RE-compounds.

**Keywords** : rare earth, grain boundaries, recursion method, electronic structure

**PACC** : 7000, 6845, 8140

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50275098) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20022031).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : liuguili@sina.com, Tel : 024-81040600.