

Bi, Sb 合金化对 AZ91 镁合金组织、 性能影响机理研究*

张国英† 张 辉 方戈亮 李昱材

(沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

(2005 年 4 月 6 日收到, 2005 年 5 月 8 日收到修改稿)

利用大角重位点阵模型建立了 AZ91 镁合金 α 相 0001 对称倾斜晶界原子结构模型, 应用实空间的连分数方法计算了 Mg 合金的总结构能, 合金元素引起的环境敏感镶嵌能及原子间相互作用能, 讨论了主要合金元素 Al 及 Bi, Sb 在 AZ91 中的合金化行为. 计算结果表明, Al, Bi, Sb 固溶于 α 相内或晶界区使总结构能都降低, 起到固溶强化作用, 合金元素在 AZ91 α 相内趋于均匀分布, 在晶界区易占位于三角锥上部. AZ91 镁合金中加入 Bi 或 Sb 时, Bi 或 Sb 比 Al 容易偏聚于晶界, 从而抑制了 Al 在晶界的偏聚, 促进基体中连续的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的析出, 提高 AZ91 合金室温性能; AZ91 合金中 (α 相内和晶界区) 主要合金元素 Al 和微加元素 Bi, Sb 都能够形成有序相 $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_3Bi_2 或 Mg_3Sb_2 , 且在晶界区形成的量大. Bi, Sb 加入 AZ91 合金中, 由于 Bi, Sb 抑制 Al 在晶界的偏聚, 晶界区主要析出相为 Mg_3Bi_2 或 Mg_3Sb_2 , 提高镁合金高温性能.

关键词: 电子理论, 合金化, 晶界偏聚, 镁合组织与性能

PACC: 7100, 6170N, 8140C

1. 引 言

镁合金是最轻的金属结构材料之一, 由于其比强度、比刚度高, 阻尼性、电屏蔽性及铸造性能好等优点, 近年来在汽车、电子通讯工业及航空航天等领域的应用得到了迅猛的发展^[1]. Mg-9Al-0.8Zn (AZ91) 合金为时效硬化型镁合金, 由于其具有良好的铸造工艺性能、综合力学性能、耐蚀性能及成本低等优点, 成为目前应用最广的铸造镁合金, 大约占镁合金总量的 90% 左右. 但它的高温力学性能差, 长期使用温度不超过 120℃, 限制了其进一步广泛应用. 通常 AZ91 合金时效后形成 $Mg_{17}Al_{12}$ 沉淀相, 通过它的沉淀强化作用达到提高力学性能的目的. 实验发现 AZ91 合金时效过程中同时存在两种时效机理: 连续析出与非连续析出^[2]. 连续析出相多呈细小片状弥散分布于基体中, 使材料具有良好的机械性能; 非连续析出相多呈粗大的层状, 弥散度较低, 对

材料的强化作用较小. 可见要想得到室温下性能优异的镁合金, 需通过合金化抑制 AZ91 合金时效组织中非连续相的析出, 促进连续相的析出. 另外 AZ91 合金时效后形成的 $Mg_{17}Al_{12}$ 沉淀相, 其高温热稳定性较低, 熔点只有 437℃, 加热 200℃ 时, 扩散加剧, $Mg_{17}Al_{12}$ 相的硬度便减小 50%—60%, 从而失去强化作用, 致使 AZ91 合金高温力学性能较差. 袁广银等^[3,4]在 AZ91 合金中加入元素 Bi 或 Sb, 发现 Bi 除固溶于合金, 形成金属化合物 Mg_3Bi_2 外, 还偏聚于晶界, 抑制 Al 在晶界的偏聚, 从而有效地抑制了时效组织中非连续析出相的形成, 促进了连续沉淀相 $Mg_{17}(Al, Bi)_2$ 的析出, 提高了析出相的热稳定性, 从而有助于改善合金的高温力学性能; Sb 在 AZ91 合金中主要是固溶于 $Mg_{17}Al_{12}$ 相或以 Mg_3Sb_2 形式析出. Mg_3Sb_2 相具有六方结构, 有很高的热稳定性, 主要分布于晶界区, 可以作为 α -Mg 非自发形核的衬底, 细化基体晶粒产生晶界强化, 另外 Mg_3Sb_2 的弥散强化可以改善 AZ91 的高温性能.

* 辽宁省教育厅科学研究计划(2004C008), 中国博士后科学基金(2004036113)和沈阳师范大学实验中心资助的课题.

† E-mail: Gy Zhang1965@sina.com

以上都是近期镁合金合金化方面的实验研究, 研究还不够深入, 如 Bi 抑制 Al 在晶界的偏聚, 抑制非连续相析出, Sb 晶界析出等行为的物理本质尚不清楚, 有关此方面的理论研究还未见报道. 本文利用大角重位点阵模型构造 AZ91 合金中 α -Mg 相的晶界原子结构, 用电子理论研究 Al, Bi, Sb 的晶界偏聚行为, 解释 Bi 抑制非连续相析出, Mg_3Sb_2 沿晶界析出的微观机理.

2. 计算方法

环境敏感镶嵌能 (E_{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^[5]. 对于替位式合金元素, 环境敏感镶嵌能可表示为

$$E_{ESE} = \frac{1}{n}(E^a - E^{cl} - nE_f^a + nE_f). \quad (1)$$

式中, n 是处于某个典型环境中(本文为完整镁合金 α 相内, 或晶界区)的合金原子数, E^a , E^{cl} 分别是在此环境中包含和不包含合金元素时计算出的总结构能, E_f , E_f^a 分别是基体和合金元素孤立时的原子能. 环境敏感镶嵌能越高, 合金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的趋势. 利用环境敏感镶嵌能, 可以讨论合金元素在晶界区的偏聚性质, 揭示镁合金合金化机理.

合金原子间的相互作用可以用来判断合金是否存在有序化或团簇化的趋势. 若合金原子间相互排斥, 则合金具有有序化倾向; 合金原子间相互吸引,

则有团簇化倾向^[6]. 合金原子间相互作用能 (E_l) 可以表达为下面三个系统间的能量组合, 即

$$E_l = [E(N, AX) + 3E(N)] - 4E(N, X), \quad (2)$$

其中, N 为某一特定环境所选范围内的总格点数, $E(N, AX)$ 为所选范围内含有 4 个近邻合金原子的总结构能 (E_s), $E(N)$ 为所选范围内不含合金原子的总结构能, $E(N, X)$ 为仅含一个合金原子时所选范围的总结构能. 上式的物理内涵可理解为: 方括号内相当于 $4N$ 个总原子中有 4 个形成团簇的合金原子具有的总结构能, 第二项相当于合金原子处于无序状态, $4N$ 个原子具有的总结构能. 利用原子间相互作用能, 可以讨论合金元素在镁合金中形成有序相, 提高其高温性能的物理根据.

上述定义中的总结构能 (E_s) 可用实空间的连分数方法^[7]来计算,

$$E_s = \sum_l \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_f} E n_{\alpha}(E) dE, \quad (3)$$

式中 E_f 为体系的费米能级, α 是轨道 (s, p), l 为所选区域内的格点, $n_{\alpha}(E)$ 为状态密度. 连分数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方面较其他方法^[8-9]具有优越性^[10-12]. 计算过程中, 哈密顿对角矩阵元-原子轨道自能取自 Fischer 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^[13], 链长取为 30. Mg, Al, Bi, Sb 的价电子组态取为 $3s^2 3p^0$, $3s^2 3p^1$, $6s^2 6p^3$, $5s^2 5p^3$. 本文所选的特定环境为 $Mg\alpha$ 相内和 Mg 晶界区, Mg 晶界是利用大角重位点阵模

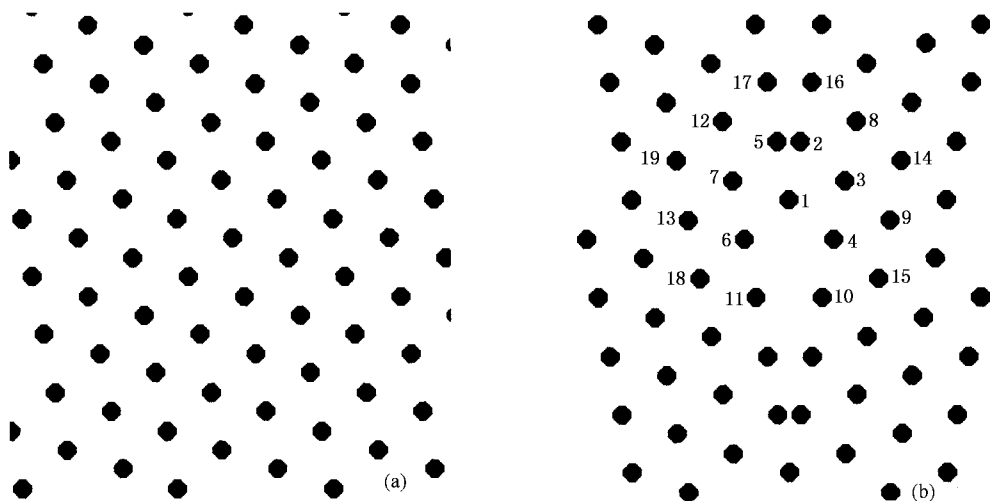


图 1 镁 α 相 (a) 和镁 0001 对称倾斜晶界 (b) 原子结构模型

型构造的[0001]对称倾斜晶界^[14],取向差为 38.21° .

构造的方法:首先根据六角密积结构的周期性通过计算机编程构造出 α Mg 原子团(见图 1(a)),然后将坐标系旋转使 X' 轴垂直于 $\{14\bar{5}0\}$ 面, Z' 轴沿 $[001]$ 方向,此时原坐标系的 $\{14\bar{5}0\}$ 面就是新系的 $O'Y'Z'$ 面,将 $O'Y'Z'$ 面两边的原子绕 Z' 轴相对转 38.21° 即得到大角重位点阵模型下的[0001]对称倾斜晶界原子团(见图 1(b)).总能计算是在以晶界面($\{14\bar{5}0\}$)为中心,轴沿晶界面方向的一圆柱(包括 19 个原子)中进行,晶界模型见图 1(b).

3. 结果讨论与分析

3.1. 总结构能

根据(3)式分别计算了纯镁及 Al, Bi, Sb 固溶于镁 α 相内和晶界区的总结构能,结果见表 1.表中 1, 4, 10, 16 是合金元素在晶界区代替 Mg 的位置,见图 1(b).纯镁晶界区的总结构能比 α 相内的高(相同体积且所含原子数相同共 19 个 Mg 原子)说明晶界的结合能低,造成晶界区结合较弱,是裂纹形成和扩展的源泉. Al, Bi, Sb 的加入,无论在完整晶体还是晶界区,总结构能都降低,即提高了 Mg 合金的结合能. Mg 合金结合能的提高,其稳定性也提高,强度和硬度也会相应的提高,说明合金元素 Al, Bi, Sb 起到固溶强化的作用.不过,合金元素加入后,晶界区的总结构能仍较完整晶体(有合金元素固溶)的低,说明晶界区仍是晶体的薄弱环节.

表 1 纯镁及 Al, Bi, Sb 固溶于镁 α 相内和晶界区的总结构能 E_S

E_S/eV	镁 α 相内	镁 α 晶界区			
		1	4	10	16
纯 Mg	-490.95				-474.63
α Mg + Al	-506.35	-490.08	-489.93	-489.45	-491.08
α Mg + Bi	-532.54	-518.64	-519.04	-518.77	-521.34
α Mg + Sb	-534.56	-520.78	-521.27	-521.06	-523.68

3.2. 环境敏感镶嵌能 (E_{ESE})

利用(3)和(1)式计算了合金元素(Al, Bi, Sb)在完整 Mg 晶体、晶界区引起的 E_{ESE} ,结果见表 2.从表 2 中可以看出,合金元素在镁 α 相内分立时引起的 E_{ESE} 比形成原子团时低,说明合金元素趋于均匀分布.在晶界区,合金元素处于晶界三角锥的上部(压缩区:16 号 Mg 原子,见图 1)时引起的 E_{ESE} 比处于晶

界三角锥的中下部(4 号, 10 号位置)低,说明在晶界区合金容易站位于三角锥的上部;另外合金元素在晶界区形成原子团时引起的 E_{ESE} 比其分立存在于晶界时高,说明合金元素存在于晶界时,它们还是趋于均匀分布.我们再比较合金元素存在于镁合金 α 相内和晶界区引起的 E_{ESE} ,发现 Al 占位于三角锥的上部比存在于 α 相内引起的 E_{ESE} 低,说明 Al 在此位置较稳定,即 Al 固溶于 Mg 形成合金时,Al 偏聚于晶界;Bi, Sb 处于晶界区各处引起的 E_{ESE} 都低,所以在 Mg 中 Bi, Sb 也偏聚于晶界.再比较 Bi, Sb 和 Al 在晶界区引起的 E_{ESE} ,发现 Bi, Sb 比 Al 引起的 E_{ESE} 低,这样当 Bi 或 Sb 与 Al 同时存在于 Mg 中时,Bi 或 Sb 首先偏聚于晶界,即 Bi(或 Sb)抑制 Al 向晶界的偏聚,这就从电子层次解释了 Bi 在 AZ91 中偏聚于晶界,抑制 Al 在晶界的偏聚,从而抑制时效组织中非连续析出相形成,促进了连续沉淀相 $Mg_{17}(Al, Bi)_2$ 析出的实验结果^[3].比较合金元素在镁 α 相内和晶界区形成原子团引起的 E_{ESE} ,合金元素在晶界区引起的较低,说明在晶界区它们的均匀程度较 α 相内低,即在晶界区合金浓度高.

表 2 合金元素(Al, Bi, Sb)在完整 Mg 晶体、晶界区引起的环境敏感镶嵌能 E_{ESE}

E_{ESE}/eV	完整晶体区		晶界区				
	分立	形成原子团	分立(1, 4, 10, 16)				
			形成原子团(4, 6, 10, 11)				
Al	-2.01	-1.64	-2.06	-1.91	-1.43	-3.05	-1.61
Bi	-1.56	0.24	-3.98	-4.37	-4.11	-6.67	-3.78
Sb	-0.87	-0.06	-3.41	-3.89	-3.68	-6.31	-3.41

3.3. 原子间相互作用能 E_I

利用(3)和(2)式计算了合金元素 Al, Bi, Sb 在 Mg 中的原子间相互作用能,结果见表 3.计算时,对于完整晶体,合金元素取代近邻的 4 个 Mg 原子;对于 Mg 晶界,合金元素占据 4, 6, 10, 11 号 Mg 原子位置.从表 3 可以看出,无论是在晶粒内还是晶界区,合金元素间都相互排斥(原子间相互作用能为正),合金元素趋于均匀分布,因此都能在合金中形成弥散的有序相,如 $Mg_{12}Al_{17}$, Mg_3Bi_2 , 或 Mg_3Sb_2 相.但在晶界区有序能相对较小,因此,析出的 $Mg_{12}Al_{17}$ 就会沿晶界形成网状,而 Mg_3Bi_2 , 或 Mg_3Sb_2 也主要分布于晶界,这些结果与实验结果相符^[3, 4],从理论上解释了镁合金中 Bi, Sb 元素的加入,在晶界区析出 Mg_3Bi_2 或 Mg_3Sb_2 , 提高镁合金高温性能的实验事

实.

表 3 合金元素在完整晶体和晶界区的原子间相互作用能 E_i

E_i/eV	完整晶体中	晶界区(4,6,10,11)
Al	1.261	0.242
Bi	6.013	1.886
Sb	4.419	1.556

4. 结 论

利用大角重位点阵模型建立了 AZ91Mg 合金 [0001] 对称倾斜晶界, 应用实空间的连分数方法计算了 Mg 合金的总结构能, 合金元素引起的环境敏感镶嵌能及原子间相互作用能, 讨论了主要合金元素 Al 和微加元素 Bi, Sb 在 Mg 合金中的合金化行

为, 得出以下几点结论:

1. Al, Bi, Sb 固溶于镁 α 相内和晶界区使总结构能都降低, 起到固溶强化作用.

2. 环境敏感镶嵌能计算表明, 合金元素在 Mg 合金 α 相内趋于均匀分布, 在晶界区易占位于三角锥上部. AZ91Mg 合金中加入 Bi 或 Sb 时, Bi 或 Sb 比 Al 易于偏聚于晶界, 解释了 Bi 或 Sb 抑制 Al 在晶界偏聚, 促进基体中连续的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的析出, 提高 AZ91 合金室温性能的实验事实.

3. 原子间相互作用能计算表明, 合金元素在 Mg 合金中 (α 相内和晶界区) 能够形成有序相 $Mg_{17}Al_{12}$, Mg_3Bi_2 或 Mg_3Sb_2 , 且在晶界区形成的量大. 由于 Bi 或 Sb 抑制 Al 在晶界偏聚, Mg_3Bi_2 或 Mg_3Sb_2 沿晶界析出提高了镁合金的高温性能.

- [1] Zhai C Q, Zeng X Q, Ding W J, Wang Q D, Lu Y Z and Xu X P 2001 *Mater. Mech. Eng.* **25** 6 (in Chinese) [翟春泉、曾小勤、丁文江、王渠东、吕宜振、徐小平 2001 机械工程材料 **25** 6]
- [2] Duly D, Simon J P and Brechet Y 1995 *Acta Metall. Mater.* **43** 101
- [3] Yuan G Y, Sun Y S, Zeng X Q, Lu Y Z, Wang Q D and Ding W J 2001 *Journal of Shanghai Jiaotong University* **35** 451 (in Chinese) [袁广银、孙扬善、曾小勤、吕宜振、王渠东、丁文江 2001 上海交通大学学报 **35** 451]
- [4] Yuan G Y, Zeng X Q, Lu Y Z and Ding W J 2001 *Mater. Eng.* **4** 10 (in Chinese) [袁广银、曾小勤、吕宜振、丁文江 2001 材料工程 **4** 10]
- [5] Wang L G and Wang C Y 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **234-236** 521
- [6] Hu Q M, Xu D S and Li D 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 562 (in Chinese) [胡青苗、徐东升、李 东 2002 金属学报 **38** 562]
- [7] Zhang G Y, Liu C M and Zhang H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 875 (in Chinese) [张国英、刘春明、张 辉 2005 物理学报 **54** 875]

- [8] Xu P S, Xie C K, Pan H B and Xu F Q 2004 *Chin. Phys.* **13** 2126
- [9] Chen Q and Cao H H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2121
- [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 H, Zhang G Y, Li X and Liu S Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3152 (in Chinese) [张 辉、张国英、李 星、刘士阳 2004 物理学报 **53** 3152]
- [12] Liu G L and Li R D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3482 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2004 物理学报 **53** 3482]
- [13] Harrison W A 1980 *Electronic structure and the properties of solids* (San Francisco: Freeman) p216
- [14] Hsun H 1971 *The nature and behavior of grain boundaries* (London: Plenum Press) p110

A study on the mechanism of the influence of Bi ,Sb alloying on microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy^{*}

Zhang Guo-Ying[†] Zhang Hui Fang Ge-Liang Li Yu-Cai

(College of Physics Science and Technology , Shenyang Normal University , Shenyang 110034 , China)

(Received 6 April 2005 ; revised manuscript received 8 May 2005)

Abstract

The atomic structure model of symmetric [0001] tilt boundary of α phase in AZ91 magnesium alloy was set up by using the concept of coincidence-site lattice (CSL). The total structure energies of α matrix and grain boundary (GB), the environment sensitive embedding energies (E_{ESE}) and the interaction energies of Al , Bi and Sb were calculated by using recursion method. The alloying behaviour of Al , Bi , Sb in AZ91 magnesium alloy was discussed. Calculation results show that the total structure energies of α matrix and grain boundary (GB) are decreased due to the presence of Al , Bi or Sb , which suggests AZ91 alloy is strengthened due to solid solution strengthening. Alloying elements tend to be distributed uniformly in α matrix , and are apt to occupy the top sites of the trigonal prism formed by Mg in the GB core. The aggregation of Bi or Sb to GBs , being easier than Al , suppresses the aggregation of Al , which accelerates the formation of continuous precipitates , improves the high temperature properties. The major alloying element Al and the additional elements Bi or Sb in small amounts can form the ordered phases in AZ91 alloys : $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Mg_3Bi_2 and Mg_3Sb_2 , respectively , and the quantity of the ordered phase is greater in GBs than in α (Mg) matrix. Bi or Sb additions to AZ91 retards the aggregation of Al , and Mg_3Bi_2 or Mg_3Sb_2 precipitates along boundaries greatly improve the high temperature properties.

Keywords : electronic structure , alloying , grain boundary aggregation , microstructure and properties of magnesium alloy

PACC : 7100 , 6170N , 8140C

^{*} Project supported by Science Research Plan of Liaoning Province Education Bureau (Grant No. 2004C008) , Postdoctor Science Foundation of China (Grant No. 2004036113) , and the Experiment Center of Shenyang Normal University.

[†] E-mail : Gyzhang1965@sina.com