

ZA27 合金晶界处铁、稀土元素的有序化与交互作用*

刘贵立 李荣德†

(沈阳工业大学材料科学与工程学院 沈阳 110023)

(2005 年 5 月 24 日收到 2005 年 6 月 27 日收到修改稿)

为从理论上揭示铁、稀土元素在锌铝合金晶界处的行为本质,建立了 ZA27 合金中 α 相大角度重位点阵晶界模型,利用递归法(Recursion)计算了晶界的电子结构(状态密度、费米能级、结构能),用晶界结构能定义合金的团簇能(有序能),并计算了偏聚铁及稀土晶界的团簇能.计算结果表明,铁、稀土元素在锌铝合金晶界处团簇能为正值,不能形成团簇,具有有序化倾向,趋于形成稳定的金属间化合物.铁与稀土元素在晶界形成负电中心,降低晶界的费米能级.

关键词:稀土,晶界,电子结构,有序化

PACC: 7000, 6845, 8140

1. 引言

锌铝合金的优异性能与低廉的制造成本使该合金显示出广阔的应用前景,受到众多研究者的关注^[1,2].然而,少量的杂质铁偏聚在晶界,会使合金的力学性能急剧下降.实验研究表明^[3],铁与铝能形成硬脆的 FeAl_3 相分布在晶界,当加入适量稀土元素后,在合金晶界形成稀土化合物,因其具有捕获铁的作用,能减小 FeAl_3 相的出现概率,改善合金性能.

锌铝合金设计的主要任务之一是通过稀土有效抑制铁的影响,因此,从理论上研究铁与稀土元素在锌铝合金晶界处的行为是非常必要的.笔者曾采用递归法研究了铁、稀土元素在合金凝固过程中的行为^[4,5].理论计算分析证明,铁与稀土元素在合金凝固过程中集聚在结晶前沿的液体中,导致最后在晶界偏聚.进一步研究偏聚在晶界的铁、稀土元素存在形式以及它们间的相互作用机理,对合金的设计有着重要的理论指导意义.为此,本文建立了锌铝合金中 α 相大角度晶界模型,用递归法^[6]计算纯晶界及晶界偏聚铁与稀土元素时的态密度、结构能、费米能级,并用计算的结构能定义、计算合金团簇能.从电子层次研究铁、稀土元素在锌铝合金晶界的有序化

与交互作用,及其对晶界的影响,以期获得锌铝合金理论设计依据.

2. 计算方法和计算模型

递归法根据紧束缚近似建立系统的哈密顿矩阵,通过么正变换使哈密顿矩阵三对角化.在此基础上定义的实空间局部格林函数为^[6]

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

式中 G 为格林函数算子; E 为能量; H 为哈密顿算子.

格点态密度(LDOS)为

$$\rho_0 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} u_0 \left| \frac{1}{E - H} \right| U_0, \quad (2)$$

其中 ρ_0 为格点态密度; Im 表示虚部; u_0 为格林函数的初选态.总态密度(DOS)为各格点的态密度之和.

体系的结构能 U_s 为

$$U_s = \sum_l U_l, \quad (3)$$

式中 U_l 为格位能, l 表示格点.其中格位能可表示为

$$U_l = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_f} E n_{\alpha l}(E) dE, \quad (4)$$

式中 $n_{\alpha l}$ 为 l 格点 α 轨道的态密度; E_f 为费米能级,

* 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.

† 通讯联系人. E-mail liuguli@sina.com

可由下式确定：

$$Z = \sum_{al} \int_{-\infty}^{E_f} n_{al}(E) dE, \quad (5)$$

其中 Z 为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数。

递归法适应性强,对系统周期性、对称性没有特殊要求,与其他方法^[7,8]相比适合研究晶界等复杂结构问题^[9].计算中相关原子轨道能量参数取自文献^[10].

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.合金原子间相互排斥,则合金具有有序化倾向,易于形成有序相,而合金原子间相互吸引,则合金有团簇化倾向,形成原子气团.

采用上面的结构能定义团簇能为^[11]

$$E_{\text{cluster}} = [E(N, 2M) + E(N)] - 2E(N, M), \quad (6)$$

式中 E_{cluster} 为团簇能; $E(N, 2M)$ 为含两个相近合金原子 M 的原子团结构能; $E(N)$ 为不含合金原子基体原子团的结构能; $E(N, M)$ 为仅含一个合金原子的原子团结构能, N 为原子团格点总数.

显然(6)式中第一项相当含两个形成团簇合金原子的 $2N$ 个格点原子团能量,第二项相当于合金原子分布在 $2N$ 个基体原子中原子团能量.当团簇能为正,则合金原子相互排斥,形成团簇趋势较弱,具有有序化倾向;当团簇能为负,合金原子相互吸引,容易形成团簇,即原子气团.有序化为团簇化的逆过程,因此有序能为 $-E_{\text{cluster}}$.

本文用来计算电子结构的原子集团模型为大角度重位点阵.图1是重位密度为5的大角晶界原子

团在 $X-Y$ 面的投影,建立系统哈密顿矩阵时考虑原子集团中所有原子,共 981 个.计算总态密度和结构能时取一柱体内所有原子求和,该柱底面半径为 0.45nm ,高 0.25nm ,共 17 个原子(见图 1,框内有 4 个格点位置重合).标号 A 为晶界仅有一个合金原子时合金原子占据位置,标号 B 为晶界处有两个合金原子时第二个合金原子占据的位置.

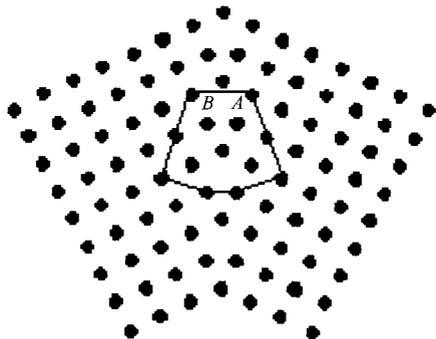


图1 晶界模型

3. 计算结果与分析

3.1. 状态密度

图2为采用上述的递归法计算出的晶界总态密度.为便于分析讨论,图2(a)中同时给出了晶粒内同体积内原子的总态密度.从图2(a)可以看出,晶界态密度与晶粒态密度有相似的形状,但低能态(小于 -15eV)晶界态密度大于晶内的态密度,而高能态(大于 -15eV)晶界的态密度低于晶内,从而使得晶界与晶粒内有不同的特性.

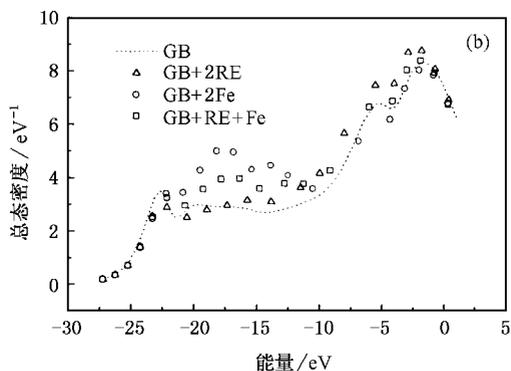
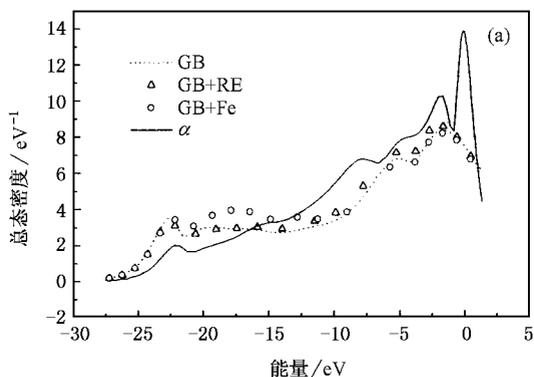


图2 总态密度

晶界含有铁后,态密度在 -10eV 至 -20eV 范围内发生很大变化,态密度明显变大,出现高峰.铁核外有 8 个电子,其中 d 轨道电子 6 个,该高峰主要为铁 d 轨道电子的贡献,是铁 d 态与基体铝 sp 态形成共价键的结果.铁含量越多其对晶界态密度的影响也越大(见图 2(a)与(b)).虽然稀土也有 d 轨道电子,但因其核外电子与铝相同(3 个核外电子),且 d 轨道仅有一个电子,因而稀土对晶界态密度的影响比较小,并没有低能态的出现.

3.2. 偏聚在晶界的铁及稀土元素的有序化

表 1 给出了本文计算的铁、稀土偏聚在晶界时的团簇能.因团簇能皆为正值,合金原子间的作用为相互排斥,合金在晶界形成团簇可能性极小,具有有序化倾向.其中铁的团簇能最大,其有序化倾向也最大.实验表明铁在晶界与铝形成硬脆的 FeAl_3 相,严重割裂基体,降低铝合金的力学性能.

稀土在晶界也具有有序化倾向,但其有序化倾向较铁弱,当稀土含量较少时,主要固溶于基体中,稀土含量较多时,过量的稀土元素与铝形成 REAl_4 化合物.锌、铜、铁原子扩散到其中后形成稀土相.由于铁原子间的排斥作用大于铁与稀土间的排斥作用,铁有固溶于稀土相中的条件,使得形成 FeAl_3 相的概率变小.

表 1 铁及稀土(La, Y)团簇能

	Fe-Fe	La-La	Y-Y	Fe-La	Fe-Y
$E_{\text{cluster}}/\text{eV}$	1.9532	0.5549	0.6074	0.9707	1.0404

3.3. 铁、稀土元素对晶界的影响

为了研究铁、稀土对晶界特性的影响,计算晶界处费米能级以及合金元素电子得失情况是十分必要

的.表 2 为铁、稀土(La, Y)及基体铝在重位密度为 5 的大角晶界引起的电子转移及晶界处的费米能级.费米能级代表了电子的填充水平,在合金中电子向费米能级低的区域扩散.铁、稀土均使晶界的费米能级降低,说明铁、稀土偏聚于晶界后,会吸引合金中的电子向晶界移动,在晶界区产生负电中心.当晶界处没有杂质原子时(Al 占该位置),从电子的得失情况来看(表 2),晶界处的铝失去电子,此时的晶界带正电荷,但电荷量很小.铁、稀土偏聚于晶界后,晶界处的铁、稀土原子得到电子,使晶界带负电荷,其中铁的获得电子能力远大于稀土.这与费米能级的计算结果相吻合.晶界带电是合金产生晶间电化学腐蚀的根本原因,它使得晶界与晶粒之间产生电位差,构成微电极,在腐蚀介质中加速腐蚀的进程.

表 2 合金元素对晶界电荷数及费米能级影响

	Al	Fe	La	Y
E_f	-8.0036	-8.6151	-8.2997	-8.3287
电子数	2.9277	10.5497	3.9102	4.4068
电荷数	0.0723	-2.5497	-0.9102	-1.4068

4. 结 论

1)铁在晶界处引起低能态,且态密度的大小与含铁量有关,铁含量越大,低能态峰值越高.低能态是铁 d 态与基体铝 sp 态形成共价键的结果.

2)偏聚在晶界的铁与稀土均具有有序化倾向,易形成化合物,其中铁的有序化倾向大于稀土的有序化倾向.

3)铁、稀土均使晶界的费米能级降低,它们偏聚于晶界后,会吸引合金中的电子向晶界移动,在晶界区产生负电中心.其中铁的获得电子能力远大于稀土元素.

[1] Liu J S, Shu Z, Li C P 1993 *Acta Metall. Sin.* **29** A 487 (in Chinese)[刘金水、舒震、李传平 1993 金属学报 **29** A 487]

[2] Peng R S, Liu J, Liu Z Y, Dong B J 1993 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **11** 148 (in Chinese)[彭日升、刘杰、刘智勇、董博钧 1993 中国稀土学报 **11** 148]

[3] Chen Y G, Guo D H 1994 *Rare Earths* **15** 42 (in Chinese)[陈云贵、郭东华 1994 稀土 **15** 42]

[4] Liu G L, Li R D 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2264 (in Chinese)[刘贵立、李荣德 2003 物理学报 **52** 2264]

[5] Liu G L, Li R D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3482 (in Chinese)[刘贵立、李荣德 2004 物理学报 **53** 3482]

[6] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York: Academic Press) p216

[7] Xu P S, Xie C K, Pan H B, Xu F Q 2004 *Chin. Phys.* **13** 2126

[8] Chen Q, Cao H H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2121

[9] Liu G L, Li R D 2004 *Chem. Phys. J.* **17** 649 (in Chinese)[刘贵立、李荣德 2004 化学物理学报 **17** 649]

[10] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids*

(San Francisco : Freeman) p551

Chinese] 胡青苗、徐东升、李 东 2002 金属学报 38 562]

[11] Hu Q M , Xu D S , Li D 2002 *Acta Metall. Sin.* 38 562 in

Ordering and interaction of Fe and RE atoms on grain boundaries in ZA27 Alloys *

Liu Gui-Li Li Rong-De[†]

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

(Received 24 May 2005 ; revised manuscript received 27 June 2005)

Abstract

In order to reveal the behaviors of Fe and RE atoms on grain boundaries in ZA27 alloy theoretically , the atomic structure model of high angle grain boundary of α phase in ZA27 alloy was set up by using the concept of coincidence-site lattice(CSL). The electronic structure (state density , Fermi energy level , structure energy) of grain boundary was calculated using the recursion method. The clustering energy of alloying atoms was defined by the structure energy of grain boundary , and the clustering energies of Fe or RE atoms on grain boundary was calculated. The calculated results show that : the clustering energy of Fe or RE atoms gathered on grain boundary in ZA27 alloys is positive , so they can not form clusters and have the ordering tendency . Fe and RE atoms prefer to form steady inter-metallic compounds , and can form the negative electricity center on grain boundary in ZA27 alloys , thus reducing the Fermi energy level of grain boundary .

Keywords : rare earth , grain boundaries , electronic structure , ordering

PACC : 7000 , 6845 , 8140

* 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).

[†] Corresponding author. E-mail : liuguili@sina.com