

Mg-Zr 合金微观组织电子结构研究*

刘贵立†

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)
(2007 年 6 月 16 日收到, 2007 年 7 月 18 日收到修改稿)

用递归法计算了 α -Mg 与 α -Zr 的结构能、原子结合能、Mg/Zr 界面能与 Mg 的表面能、Mg 中 Zr 及 Zr 中 Fe、Mn、Si、H 等杂质原子相互作用能、Mg/Zr 原子态密度及其在合金中的电荷变化。计算发现, 在晶体中与 Mg 态密度差别很大的 Zr 在 Mg/Zr 界面却与 Mg 趋于相近, 从而界面电子环境与 Mg 相似, 为 Mg 形核生长提供有利条件。 α -Zr 的结构能、原子结合能低于相应的 α -Mg, 且 Mg/Zr 界面能低于 Mg 的表面能, 从能量角度合理解释了 Zr 先于 Mg 从 Mg 熔体析出, 并作为异质核心细化 Mg 晶粒的实验现象。原子相互作用能的计算结果显示, Zr 在 Mg 中相互吸引形成团簇, 并与杂质形成化合物, 削弱晶粒细化效果, 但同时净化合金, 改善合金使用性能。Mg/Zr 发生电荷转移, 在合金中产生离子键, 降低 Mg 扩散能力, 使晶粒生长困难, 进而细化晶粒。

关键词: 电子结构, 晶粒细化, Mg 合金

PACC: 7100, 6170N, 8140

1. 引 言

在镁合金中添加适当的微量合金元素, 并进行显微组织和结构设计, 引入固溶强化、沉淀强化或弥散强化等机理, 可以达到细化晶粒, 调整镁合金组织, 提高和改善合金性能的目的。如 Sn、Sb、Bi 和 Pb 等元素在镁中有较大的极限固溶度, 而且随着温度的下降, 固溶度减小并生成弥散沉淀相。而有的表面活性元素可以减小粗大相的形成, 起到细化晶粒的作用, 甚至可以生成弥散相阻碍晶界的滑移^[1]。

Zr 元素在镁合金中就是一种最有效的晶粒细化剂。Zr 在液态镁中的溶解度很小, Zr 和 Mg 不形成化合物, 凝固时 Zr 首先以 α -Zr 质点的形式析出, α -Mg 包在 α -Zr 质点外部形成包晶组织。关于 Zr 细化晶粒机理普遍认为 α -Zr 和 Mg 均为六方晶型, 两者的晶格常数很接近, 所以 α -Zr 能成为 α -Mg 的结晶核心, 细化晶粒^[2]。

虽然实验证明 Zr 能起细化晶粒的作用, 但从理论上特别是从电子理论观点给出 Zr 细化晶粒的微观本质迄今未见报道。本文采用递归法^[3]计算 α -Mg

与 α -Zr 的结构能、原子结合能、Mg/Zr 界面能与 Mg 的表面能、Mg 中 Zr 及 Zr 中 Fe、Mn、Si 等杂质原子相互作用能、Mg/Zr 原子态密度及其在合金中的电荷变化。分析理解晶粒细化机理, 以期从电子结构方面了解 Zr 细化晶粒的物理本质, 为深入开展 Mg 合金晶粒细化研究提供科学参考。

2. 计算模型与理论方法

2.1. 计算模型

Mg 与 Zr 均为密排六方晶格结构, 其晶格常数分别为 Mg: $a = 0.320 \times 10^{-9} \text{ m}$, $c = 0.520 \times 10^{-9} \text{ m}$; Zr: $a = 0.323 \times 10^{-9} \text{ m}$, $c = 0.514 \times 10^{-9} \text{ m}$ 。两者不仅晶格结构相同, 其晶格常数也十分接近。图 1 与图 2 分别是 Mg、Zr 的晶体在 x - y 面的投影, 图 3 为 Mg/Zr 包晶原子集团在 x - y 面的投影, 图中小圆点代表 Mg 原子, 大圆点表示 Zr 原子。由图 1—3 可见两者晶格匹配很好。后面的计算分析基于这三个原子集团模型, 合金或杂质原子替换模型中相应基体原子, 以考虑它们的影响。

* 国家自然科学基金(批准号 50671069)、辽宁省教育厅科学研究计划(批准号 J51297 20060807)和沈阳市科技发展计划(批准号 J041020-1-04-6)资助的课题。

† E-mail: liuguili@sina.com

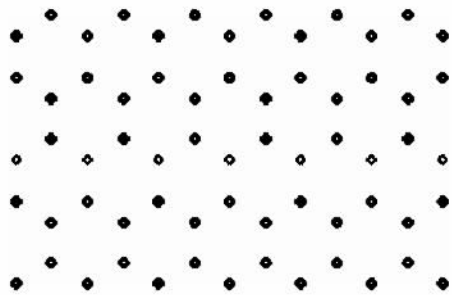


图 1 α -Mg 原子团

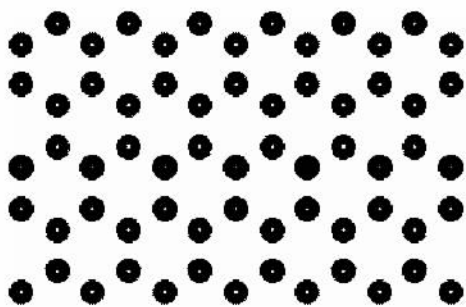


图 2 α -Zr 原子团

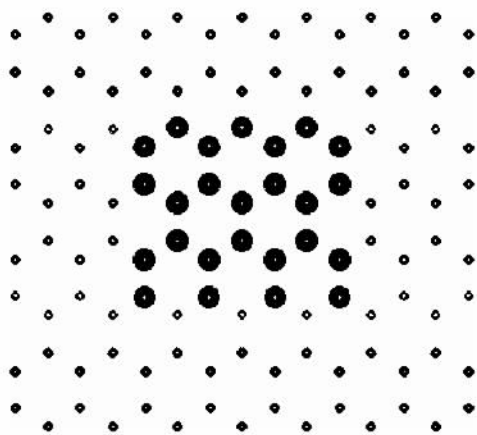


图 3 Mg/Zr 包晶模型

2.2. 理论方法

本文采用的递归法计算过程参见文献 [4, 5]. 计算中哈密顿对角矩阵元和普适参数取自固态表^[6], 哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积分^[7]. 原子价电子组态取为 Mg : $3s^2 3p^0$, Zr : $5s^2 4d^2$, Fe : $4s^2 3d^6$, Mn : $4s^2 3d^5$, Si : $3s^2 3p^2$, H : $1s^1$.

态密度由下式确定 :

$$\rho = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{u_0}{E - H} \frac{1}{u_0} \quad (1)$$

其中 ρ 为态密度, Im 表示虚部, u_0 为初态格林函

数, E 为能量, H 为哈密顿算符.

体系的结构能可表达为^[8]

$$E_{\text{struc}} = \sum_l E_l \quad (2)$$

其中 E_l 为 l 格点的格位能.

原子的结合能定义为

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{struc}} - E_{\text{self}} \quad (3)$$

其中 E_{self} 为计算中考虑的区域所有原子孤立时的能量.

原子间相互作用能定义为

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

式中, N 为超原胞内的原子数, X 表示合金(或杂质)原子. 相互作用能为负, 表示合金原子相互吸引, 反之表示相互排斥.

3. 结果分析与讨论

3.1. Mg 与 Zr 的态密度

图 4 给出 Mg, Zr 分别在 α -Mg 与 α -Zr 晶体及 Mg 与 Zr 界面的局域态密度, 图 5 是其总态密度. Zr 的态密度峰值出现在 -18 eV 至 -20 eV 很窄的能量范围内, 这一态密度的高峰主要是 d 电子的贡献. Mg 的态密度十分平缓, 由低能级到高能级逐渐变高, 呈扩展态, 由 s, p 杂化电子组成. 态密度可以反映合金原子在母合金中的溶解度, 当合金原子的态密度与基体原子态密度相近, 溶解度较大, 态密度相差较大时溶解度很小. Mg, Zr 态密度差别明显, 其周边电子环境具有非常大的不同, 因此 Zr 在 Mg 合金中的溶解度不大, 这与实验观察一致.

界面处 Mg 的态密度几乎与晶体内没多大差别, 而界面处的 Zr 局域态密度发生很大变化, 峰值

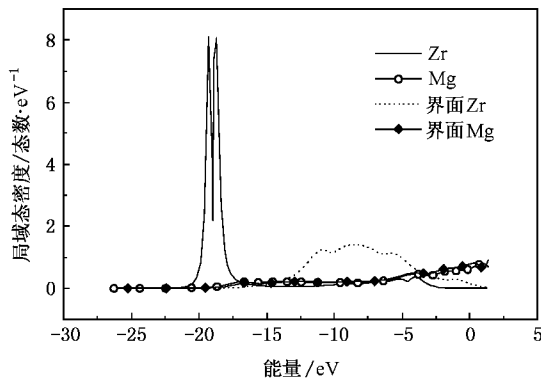


图 4 Mg, Zr 分别在 α -Mg 与 α -Zr 晶体及 Mg 与 Zr 界面的局域态密度

向高能态移动,且高度变小,宽度变大,有向 Mg 转化趋势(图4)。反映在总态密度上,由于高能区 Mg 态密度较大,填补了 Zr 在能区的峰谷,使得界面处总态密度变得十分平缓,已看不见峰的存在,并与 Mg 的总态密度趋同。这个现象显示当 Mg/Zr 形成界面后,界面的电子环境向 Mg 靠拢,可能为 Mg 的形核生长创造有利条件。

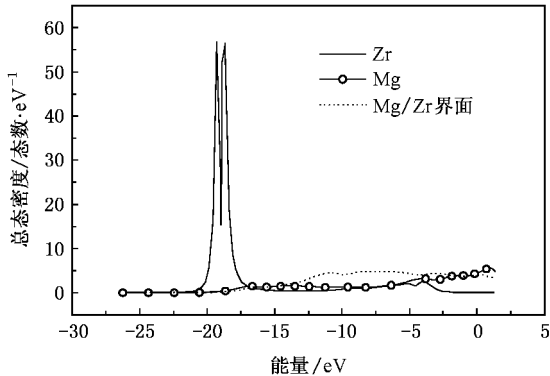


图5 Mg, Zr 分别在 α -Mg 与 α -Zr 晶体及 Mg 与 Zr 界面的总态密度

3.2. 原子结构能与结合能

表1是 α -Mg, α -Zr, Mg/Zr 界面及 Mg 表面区域的结构能与原子结合能。 α -Zr 的结构能与原子结合能均远低于相应的 α -Mg 相,因此, α -Zr 的熔点高稳定性好,在 Mg 合金凝固时,部分 Zr 先以 α -Zr 形式析出,在 Mg 熔体中产生大量的 α -Zr 晶核。

Mg 与 Zr 的界面结构能为 -246.0368 eV,远低于 Mg 的表面相应能量, Mg 以 Zr 为基体形核生长增加的能量要少于均匀形核生长,因而 Mg 以非均匀形核生长要比均匀形核生长容易得多。先期在熔体中形核的 α -Zr 为 Mg 的形核生长创造了有利条件,增加了 Mg 的形核率,进而细化 Mg 合金的晶粒。这与前面态密度的计算分析相吻合。

实验发现,合金凝固时 Zr 首先以 α -Zr 质点析出, α -Mg 包在 α -Zr 质点外部形成包晶组织^[1]。显然实验现象与理论计算分析相同,说明本文电子理论观点是正确的。

表1 不同显微组织的结构能与原子结合能

	结构能/eV	结合能/eV
α -Mg	-180.8775	-84.8375
α -Zr	-533.9186	-217.5186
Mg/Zr 界面	-246.0368	-41.8368
Mg 表面	-123.2304	-54.6340

3.3. Zr 与杂质的相互作用及其有序化

Mg 中 Zr 及 Zr 原子团中杂质原子的原子相互作用能在表2中给出。Zr 在 Mg 中的原子相互作用能为负值,说明 Zr 原子间相互吸引,具有团簇化趋势。形成团簇的 Zr 原子团与杂质间的相互作用可从表2观察到。杂质原子 Fe, Mn, Si, H 在 Zr 原子团簇中的原子相互作用能为正数,显示进入 Zr 原子团簇中的杂质有序分布,它们与 Zr 形成化合物。实验发现, Zr 与杂质的化合物在合金凝固过程中沉入底部,不能作为 Mg 形核的异质核心。因此,合金中的此类杂质削弱 Zr 的晶粒细化作用。

形成化合物的杂质一方面减少 Zr 在合金中的含量,使合金粗化,另一方面由于杂质与 Zr 的结合,使合金得到净化,改善了合金的性能。如 Zr 与 H 的结合使合金中 H 含量减少,进而减少合金中的疏松;与 Fe 形成化合物 Zr_2Fe_3 及 $ZrFe_2$ 而提高合金纯度,改善合金的耐腐蚀性。

表2 原子相互作用能(eV)

Mg 中(Zr)	Zr 中(Fe)	Zr 中(Mn)	Zr 中(Si)	Zr 中(H)
-2.2388	0.4899	0.8004	0.1185	0.5010

3.4. Mg, Zr 电子数及电荷转移量

Mg, Zr 在 α -Mg 与 α -Zr 晶体中, Mg/Zr 界面及 Zr 固溶于 Mg 合金中三种情况下的电子数、电荷转移量在表3列出。Mg, Zr 在各自晶体中不发生电荷转移,而在界面或 Zr 固溶于 Mg 合金中时, Mg, Zr 间有电子偏移,进而使得 Mg, Zr 带电荷。其中 Mg 失去电子带正电荷, Zr 得电子而带负电荷,从而产生离子键。Mg, Zr 间的离子键加强了两者的相互作用,使合金中的原子扩散变得更加困难,这对晶粒的长大具有阻碍作用。因此, Zr 在 Mg 合金中的晶粒细化作用来自两方面:其一是 Zr 可成为 Mg 生长的异质晶核,提高形核率细化晶粒;其二为 Zr 能降低扩散率,阻止晶粒生长使晶粒细化。

表3 电子数及电荷转移量

	晶体		固溶		界面	
	Mg	Zr	Mg	Zr	Mg	Zr
电子数	2.0000	4.0000	1.6404	4.3103	1.6306	4.3663
电荷	—	—	0.3596	-0.3103	0.3694	-0.3663

4. 结 论

利用递归法计算分析 Mg 合金微观组织电子结构. 发现单质晶体 Zr, Mg 态密度存在很大差异,但在 Mg/Zr 界面 Zr 的态密度发生变化,具有与 Mg 趋同之势; α -Zr 的结构能、原子结合能低于相应的 α -Mg,且 Mg/Zr 的界面能低于 Mg 表面能;Zr 在 Mg 中相互吸引,具有团簇化趋势,而杂质原子在 Zr 团

簇中互相排斥,产生有序化;Mg, Zr 发生电荷转移,进而在合金中产生离子键. 综上电子理论计算结果得出: Mg 合金凝固过程中 α -Zr 先从熔体析出,能为 α -Mg 形核生长提供异质核心,增加形核率,且 Zr 与 Mg 间的离子键降低 Mg 扩散能力,使晶粒不易长大,进而细化晶粒;杂质与 Zr 间相互作用生成化合物,降低合金中 Zr 含量,削弱晶粒细化效果,但同时 Zr 净化合金,改善合金的使用性能.

-
- [1] Chen Z H , Yan H G , Chen J H , Quan Y J , Wang H M , Chen D 2004 *Magnesium Alloy* (Beijing : Chemical Industry Press) p84 (in Chinese) [陈振华、严红革、陈吉华、全亚杰、王慧敏、陈 鼎 2004 镁合金(北京:化学工业出版社)第 84 页]
- [2] Zhang S J , Li W X , Yu K , Tan D Q 2001 *Foundry* **50** 373 (in Chinese) [张世军、黎文献、余 琨、谭敦强 2001 铸造 **50** 373]
- [3] Haydock R 1980 *Solid State Physics* (New York : Academic Press) p216
- [4] Liu G L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1983 (in Chinese) [刘贵立 2006 物理学报 **55** 1983]
- [5] Liu G L , Li R D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 776 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2006 物理学报 **55** 776]
- [6] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco : Freeman) p551
- [7] Slater J C , Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986
- [8] 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]

The electronic structure of the microstructure of Mg-Zr alloys *

Liu Gui-Li[†]

(College of Constructional Engineering , Shenyang University of Technology , Shenyang 110023 , China)

(Received 16 June 2007 ; revised manuscript received 18 July 2007)

Abstract

The electronic structure parameters (such as the structure energy , atomic binding energy of α -Mg and α -Zr phase ; the interface energy of Mg/Zr ; the surface energy of Mg ; the interacting energy between Zr atoms or impurity atoms ; the density of state and the charge variety of Mg and Zr in alloys) were calculated by recursion method. The calculated results show that : the shape of the density of states of Zr is different from Mg in the crystal grain , but is similar to the Mg at the Mg/Zr interface , which means the electronic structure environment of the interface of Mg/Zr is similar for Zr and Mg , which provides the condition for Mg to nucleate on the surface of Zr. The structure energy and the atomic binding energy of α -Zr phase are lower than that of α -Mg , and the interface energy of Mg/Zr is lower than the surface energy of Mg. This explains from energy point of view the experiment phenomenon that Zr precipitates from Mg liquid before α -Mg solidifies , and it acts as good centers for heterogeneous nucleation to refine α -Mg grains. The interacting energy between atoms indicated that Zr atoms attracts each other , so they can form Zr atom clusters in Mg easily , and may combine with impurity atoms to form compounds , which will weaken the effect of the refinement of Mg grains. But it cleans the Mg alloys and improves the performances of Mg alloys. The charge transfer between Mg and Zr produces the ionic bond , which reduces the coefficient of diffusion of Mg. This makes the growing of α -Mg grain difficult , and leads to the refinement of α -Mg grain.

Keywords : electronic structure , grain refinement , Mg alloys

PACC : 7100 , 6170N , 8140

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671069) , the Science Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province , China (Grant No. 05L297 , 20060807) and the Science and Technology Development Program of Shenyang , China (Grant No. 1041020-1-04-6).

[†] E-mail : liuguili@sina.com