

Sc 在 Al-Zn-Mg-Cu 超高强铝合金中 作用机理的电子理论研究^{*}

刘贵立^{1)†} 方戈亮²⁾

1) 沈阳工业大学建筑工程学院 沈阳 110023)

2) 沈阳师范大学物理科学与技术学院 沈阳 110034)

(2008 年 5 月 4 日收到 2008 年 11 月 14 日收到修改稿)

通过晶胞平移获得 Al-Zn-Mg-Cu 合金中 α -Al/ Al_3Sc 及 η 相原子集团模型,采用自编软件建立 α -Al/液态 Al 界面、 α -Al/ Al_3Sc 界面原子团模型.用递归法计算合金中各组织的态密度、结合能、费米能级,合金元素 Sc 与空位相互作用能等电子参数.依据电子参数解释合金晶粒细化、腐蚀的物理本质.研究表明: Al_3Sc 从液态金属析出时释放的能量比 α -Al 从液态金属析出时所释放的能量少,可先于 α -Al 从液态金属中析出;且 α -Al 与 Al_3Sc 的界面能远低于 α -Al/液态 Al 的界面能, Al_3Sc 可为 α -Al 的形核生长提供条件,增加 α -Al 的形核率,细化晶粒.Sc 吸引空位,降低空位及溶质原子的扩散能力,使晶界无沉淀带宽度变窄,进而减小晶界与晶内的电极电位差,提高合金的耐蚀性能.

关键词:电子结构,腐蚀,超高强 Al 合金

PACC:7100,8160,8140C

1. 引 言

Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金属于超高强变形铝合金,具有高的比强度和比刚度,较好的耐腐蚀性和较高的韧性等优点,是航空、航天、兵器、交通运输等行业最重要的结构材料之一^[1-3].研究发现,Sc 是铝合金最有效的晶粒细化剂,是发展新一代超高强铝合金最有希望的一种微合金化元素.铝合金中添加微量 Sc 以后,强度明显提高,焊接性能以及抗应力腐蚀性能也有显著加强^[4].

Sc 的原子序数为 21,是 3d 过渡族金属,又是稀土金属.Sc 的化学性质与稀土族金属相同,物理性质和力学性质与过渡族元素相近,在铝合金中兼有稀土金属的净化合金、改善铸锭组织的作用和过渡金属的抑制再结晶作用,因此,近几十年来备受国际材料界的重视^[5].国外对含 Sc 铝合金的研究始于 20 世纪 60 年代中期,我国的含 Sc 铝合金研究始于 20 世纪 90 年代.我国的 Sc 资源非常丰富,Sc 的研究和工业生产均有一定的基础.随着 Sc 及 Sc 产品价格

和成本的降低,含 Sc 铝合金的应用前景十分广阔.开展含 Sc 超高强铝合金的研究,对充分利用我国的资源优势,推动国民经济和高新科技的发展具有重大的现实意义.

本文采用自编软件建立 Al-Zn-Mg-Cu 合金中 α -Al/液态 Al 界面、 α -Al/ Al_3Sc 界面原子团模型,由晶胞平移建立 α -Al/ Al_3Sc 和 η 相原子团.在所建立的模型基础上采用递归法计算合金中各种组织的电子参数,并依据电子参数分析合金的晶粒细化、腐蚀机理,以期从电子结构方面了解 Sc 在 Al-Zn-Mg-Cu 合金中的作用机理,为深入开展 Al-Zn-Mg-Cu 合金应用研究提供科学依据.

2. 计算模型与理论方法

2.1. 计算模型

α -Al 为面心立方结构,晶格常数 $a = 4.05 \times 10^{-10}$ m, Al_3Sc 为 Ll_2 型 Cu_3Au 结构,晶格常数 $a = 4.103 \times 10^{-10}$ m.图 1(a)(b)分别是 α -Al, Al_3Sc 晶

^{*} 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 2008511,2007T165,20060807),沈阳市科技计划基金(批准号 1072026100)资助的课题.

[†] E-mail: liuguili@sina.com

胞,其中小黑圆代表 Al 原子,浅灰色大圆代表 Sc 原子。 η 相 ($MgZn_2$) 为六方结构,空间群 $P63/mmc$,其晶格常数为 $a = 5.22 \times 10^{-10} \text{ m}$, $c = 8.56 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。图 2 是 η 相晶胞,其中的浅灰圆代表 Zn 原子,黑色圆代表 Mg 原子。

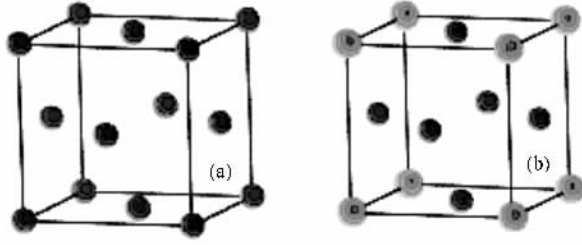


图 1 α -Al 及 Al_3Sc 晶胞 (a) α -Al (b) Al_3Sc

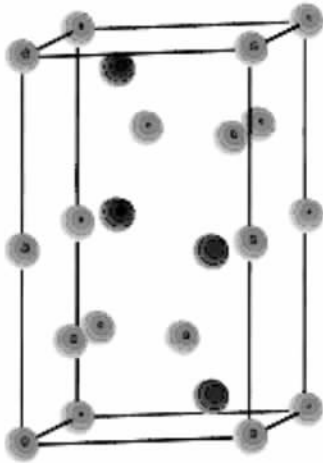


图 2 $MgZn_2$ (η 相) 晶胞

图 3 和图 4 分别为含 α -Al/液态 Al 界面、 α -Al/ Al_3Sc 界面的原子团在 X - Y 面的投影(图 3 中只画出 $|Z| \leq 2a$ 薄片内原子)。图中小圆代表 Al 原子,大圆表示 Sc 原子。 α -Al、 Al_3Sc 和 η 相原子团可由各自晶胞平移获得。 α -Al/液态 Al 界面、 α -Al/ Al_3Sc 界面原子团模型采用自编计算机软件建立。含 α -Al/ Al_3Sc 界面原子团建立过程为:1)在 α -Al 原子团中掏空 $2 \times 2 \times 2$ 晶胞内原子,2)添入同体积 Al_3Sc ,形成 α -Al/ Al_3Sc 界面。含 α -Al/液态 Al 界面原子团建立过程为:1)在 α -Al 晶体表面挖出部分原子,形成凹凸不平的 α -Al 表面,2)用分子动力学方法模拟液态 Al 原子团。模拟中选取温度为 900 K,采用 S-C 势^[6],进行 4000 步弛豫,3)将 α -Al 和液态 Al 原子团中各原子坐标写在一起,当液态 Al 与 α -Al 界面原子相距小于

晶态原子间距时,将液态原子剔除。

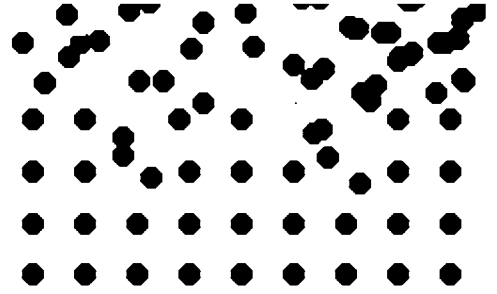


图 3 α -Al/液态 Al 界面

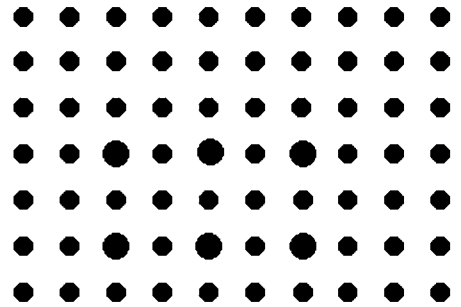


图 4 α -Al/ Al_3Sc 界面

2.2. 理论方法

由于原子集团模型的复杂性,通常的方法(如 CASTEP)很难胜任其电子参数的计算工作。本文采用递归法^[7],半经验的 TB 方法非常适合周期性被部分或全部破坏的系统,能够对这样的系统的能带、态密度给出简单的描述。该方法不要求系统的周期对称性,适合计算大型原子集团^[8,9]。计算过程中哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积分^[10],其中跃迁参数(hopping parameter)为

$$V_{ll'm} = \eta_{ll'm} \frac{(h/2\pi)^2}{m_e d^2}, \quad (1)$$

$$V_{ldm} = \eta_{ldm} \frac{(h/2\pi)^2 r_d^{3/2}}{m_e d^{7/2}}, \quad (2)$$

$$V_{dlm} = \eta_{dlm} \frac{(h/2\pi)^2 r_d^3}{m_e d^5}. \quad (3)$$

表 1 跃迁参数中普通常数 η ^[11]

$\eta_{ss\sigma} = 1.40$	$\eta_{sds} = -3.16$	$\eta_{dds} = -16.2$
$\eta_{sp\sigma} = 1.84$	$\eta_{pds} = -2.95$	$\eta_{dds} = -8.75$
$\eta_{pp\sigma} = 3.24$	$\eta_{pds} = 1.36$	$\eta_{dds} = 0.00$
$\eta_{pp\pi} = -0.81$		

Harrison 提出的普适参数 η 对描述共价键材料效果很好^[12], Masudo-Jindo^[13] 将其应用到 sp 价电子金属化合物 Ni_3Al 和 Si 中, 研究发现 LCAO 框架下跃迁参数可以适用于较宽的材料, 不仅限于共价半导体, 还可用于带 d 电子的金属材料以及 sp 价电子金属化合物. Zhai 等^[14] 用 Harrison 参数化的跃迁积分研究 Al 原子团簇的性质也得到了满意的效果. 哈密顿对角阵元为原子轨道自能取自固态表^[11]. 原子价电子组态取为 Al $3s^2 3p^1$, Zn $4s^2 4p^0$, Mg $3s^2$, Sc: $4s^2 3d^1$, Cu $4s^2 3d^9$. 递归法计算时, 链长取为 30.

体系的结构能为

$$E = \sum_l E_l, \quad (4)$$

式中, E 为结构能, E_l 为 l 格点的格位能.

原子的结合能定义为

$$E_{\text{bind}} = E - E_{\text{self}}, \quad (5)$$

式中, E_{bind} 为原子结合能, E_{self} 为计算中考虑的区域所有原子孤立时的能量.

原子与空位间相互作用能定义为

$$\Delta E = [E(N, X, V) + E(N)] - E(N, X) - E(N, V). \quad (6)$$

式中, N 为原子数, X 表示合金原子, V 表示空位. 当相互作用能为负, 表示合金原子与空位相互吸引, 反之表示相互排斥.

费米能级由下式确定^[7]:

$$Z = \sum_{al} \int_{-\infty}^{E_f} n_{al}(E) dE, \quad (7)$$

其中 Z 为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数, E_f 为费米能级, n_{al} 为态密度.

电子从费米能级高的区域向费米能级低的区域扩散. 由于电子的重新分布, 使不同区域的电位产生变化. 高费米能级区电位变低, 低费米能级区电位变高, 进而在合金内不同区域之间建立起电位差.

3. 结果分析与讨论

3.1. 状态密度

α -Al 及 Al_3Sc 总态密度见图 5. 总态密度采用晶胞计算, 其中虚线代表 Al_3Sc , 实线代表 α -Al. 在 -3 eV— -16 eV 区间, Al_3Sc 的态密度值比 α -Al 的态密度值高, 这主要是由 Sc 的 d 轨道电子贡献形成的.

图 6 为 α -Al/ Al_3Sc 界面、 α -Al/液态 Al 界面、 α -Al

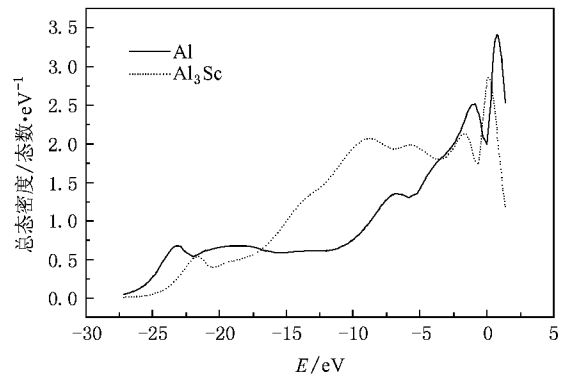


图 5 α -Al, Al_3Sc 总态密度

中包含 Sc 或空位(缺陷)的总态密度. 由于结构不再具备三维周期对称性, 计算总态密度不能采用晶胞进行. 本文采用一长方体内原子替代晶胞, 在界面长方体取为 $x = 0.45$ nm, $y = 0.15$ nm, $z = 0.45$ nm, 在计算 α -Al 中包含 Sc 或空位的原子团态密度时长方体取为 $x = 0.25$ nm, $y = 0.25$ nm, $z = 0.25$ nm. 在计算 α -Al/ Al_3Sc 界面、 α -Al/液态 Al 界面、 α -Al 中包含 Sc 或空位的原子团态密度时所取长方体内原子数分别为 25, 14, 17, 16 个.

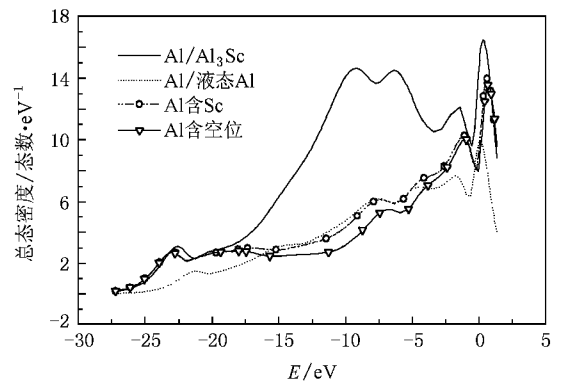


图 6 界面及缺陷结构的总态密度

由图 6 可见, 液态 Al, Sc 及空位对总态密度虽有一定的影响, 但总体说来影响不大, 态密度形状仍保持 α -Al 的扩展态趋势. 而 α -Al/ Al_3Sc 界面态密度形状趋于与 Al_3Sc 相同, 表明 Al_3Sc 对界面有显著影响.

3.2. Sc 的晶粒细化作用

超高强 Al-Zn-Mg-Cu 合金以 α -Al 相为主, 合金力学性能与 α -Al 相的晶粒度有关. 合金凝固过程是固相在液态金属中形核长大的过程, 为了细化 α -Al

相提高 α -Al 相的形核率是非常重要的. 实验发现 Sc 能显著细化铝合金晶粒, 是铝合金最有效的晶粒细化剂^[5]. 人们将 Sc 的晶粒细化作用归结为 Al_3Sc 可以为 α -Al 相提供异质核心, 催化 α -Al 相的形核, 增加形核率. 为了从电子层面理解 Sc 的晶粒细化机理, 本文用递归法分别计算了 α -Al 及 Al_3Sc 的结构能、原子结合能, 阐明 Al_3Sc 可先于 α -Al 从液态金属析出, 为 α -Al 非均匀形核提供基体. 论文同时计算了 α -Al/液体 Al 界面、 α -Al/ Al_3Sc 界面的界面能, 比较 α -Al 均匀形核与以 Al_3Sc 为基体非均匀形核的形核能力, 解释 Sc 的晶粒细化作用机理.

α -Al 从液体金属中形核时, 由于能量涨落的原因, 首先形成由少数原子连接而成的小胚芽, 小胚芽形成后, 它们的自由能比之在液体状态时为低, 但另一方面, 由于胚芽与周围环境间形成界面, 因此要求界面能. 当胚芽长大增加的界面能大于其自由能的减小, 胚芽生长需要获得外界能量, 显然界面能越大其长大的难度越大(需获得更多的能量). 当 α -Al 均匀形核时, 胚芽只与周围液体金属接触, 界面完全为 α -Al 胚芽与液态金属形成的界面, 而当 α -Al 在基体上非均匀形核时, 由于一部分界面是 α -Al 与基体间形成的界面, 其与液体界面面积相对减小. 可见, 当 α -Al 与基体间的界面能小于 α -Al 与液体金属间的界面能, 胚芽长大增加的界面能较小, 胚芽容易长大形成晶核.

表 2 列出了 α -Al 及 Al_3Sc 的结构能、原子结合能(晶胞). α -Al 的结构能、原子结合能均低于 Al_3Sc 的相应参数, 显然 Al_3Sc 从液态金属析出释放的能量比 α -Al 从液态金属析出释放的能量少, 即 Al_3Sc 可以在较高能量(温度)状态下结晶, 先于 α -Al 从液态金属析出.

表 2 为本文用递归法计算得出的 α -Al/液体 Al 及 α -Al/ Al_3Sc 的界面能. 计算 α -Al/液体 Al 界面能时在 α -Al/液体 Al 界面选取多个替代晶胞的长方体, 取其界面能平均值以消除液态原子结构带来的影响. 由所选取的不同长方体计算得出的界面能在 -25.5562 eV/nm^2 至 -26.3142 eV/nm^2 之间, 其平均值为 -25.9626 eV/nm^2 . 可以看出 α -Al 与 Al_3Sc 的界面能远低于 α -Al/液体 Al 的界面能.

由表 2 可见, 在 α -Al 形核前液态金属中已经存在大量的先于 α -Al 析出的化合物 Al_3Sc , 由于 α -Al 与 Al_3Sc 的界面能远低于 α -Al/液体 Al 的界面能(表

3), 说明 α -Al 以 Al_3Sc 为基体非均匀形核要比 α -Al 均匀形核容易, 先于 α -Al 从液态金属中析出的化合物 Al_3Sc 为 α -Al 的形核生长提供了便利条件, 增加了 α -Al 的形核率, 进而细化晶粒.

表 2 α -Al, Al_3Sc 结构能与结合能

	结构能/eV	结合能/eV
Al_3Sc	-161.9749	-65.5749
α -Al	-179.2618	-70.8218

表 3 α -Al/ Al_3Sc α -Al/液态 Al 界面能

	α -Al/ Al_3Sc	α -Al/液态 Al
界面能(eV/nm^2)	-50.8491	-25.9626

3.3. Sc 提高合金耐蚀性机理

合金腐蚀是一个复杂的电化学反应. 由于合金显微组织的差异, 以及合金元素的偏析, 合金各处的费米能级存在差异, 使不同区域的电位产生变化. 高费米能级区电位变低, 低费米能级区电位变高, 进而在合金内不同区域之间建立起电位差. 在腐蚀介质作用下, 高费米能级区做为阳极, 低费米能级区为阴极, 组成腐蚀的原电池, 使腐蚀过程加快.

本文用(4)式确定 Al-Zn-Mg-Cu 合金 α -Al 的费米能级为 -7.6046 eV , η 相的费米能级为 -6.6345 eV . η 相的电位最低, 合金腐蚀过程中 η 相作为阳极优先溶解. 不加 Sc 的合金在固溶处理时发生部分再结晶或完全再结晶, 新晶粒组织粗大, 内部缺陷密度低, 在随后的时效过程中, 沉淀相 η 相主要沿晶界析出构成沉淀网络, 使晶界与 α -Al 固溶体的电极电位差加大, 形成了大阴极小阳极的自腐蚀回路, 晶间腐蚀倾向加剧.

Sc 可以显著提高铝合金抗腐蚀性. 加 Sc 的合金由于弥散分布在合金中的 Al_3Sc 阻碍晶界的迁移, 使再结晶温度急剧上升. 热处理后仍保持变形组织, 即使发生再结晶, 晶粒也十分细小. Sc 的加入能细化合金组织, 并为沉淀相提供形核核心, 使沉淀相的析出由晶界逐渐扩展到 α -Al 基体, 更加弥散均匀, 减小了晶界与晶内的电极电位差, 提高了合金的耐蚀性能.

此外, Sc 合金化也会影响晶界无沉淀带(PFZ)的宽度. 增加 Sc 含量有利于防止严重的晶界无沉淀现象, 使 PFZ 宽度变窄^[4]. 计算表明 Sc 与空位的作用能为 -0.0092 eV , 显然 Sc 吸引空位, 使空位稳定

在 Sc 的周围.因此,Sc 能降低空位及溶质原子的扩散能力,减小由晶界到晶内的空位、溶质浓度梯度.这使晶界无沉淀区宽度变窄,缩小晶界与晶内的电极电位差,提高合金抗腐蚀性.

4. 结 论

1. α -Al 的结构能与原子结合能低于 Al_3Sc 的相应物理量, Al_3Sc 从液态金属析出释放的能量比 α -Al 从液态金属析出释放的能量少,所以 Al_3Sc 可以在较高能量状态下结晶,先于 α -Al 从液态金属析出.

且 α -Al 与 Al_3Sc 的界面能远低于 α -Al/液态 Al 的界面能, α -Al 以 Al_3Sc 为基体非均匀形核要比 α -Al 均匀形核容易, Al_3Sc 为 α -Al 的形核生长提供了便利条件,增加了 α -Al 的形核率,进而细化铝合金晶粒.

2. Sc 能细化合金组织,并为沉淀相提供形核核心,使沉淀相的析出由晶界逐渐扩展到 α -Al 基体,更加弥散均匀.且 Sc 吸引空位,降低空位及溶质原子的扩散能力,减小由晶界到晶内的空位、溶质浓度梯度,使 PFZ 宽度变窄.这减小了晶界与晶内的电极电位差,提高合金的耐蚀性能.

-
- [1] Wang H B , Huang J F , Yang B 2003 *Mater. Sci. Guider* **17** 1 (in Chinese) [王洪斌、黄进峰、杨 滨 2003 材料科学导报 **17** 1]
- [2] Meissner K L , Sander W 1923 *Metallkunde* **15** 180
- [3] Dix E H 1950 *Trans. ASM* **42** 1057
- [4] Dai X Y , Xia C Q , Wu A R , Wang J W , Li Y Y 2006 *Mater. Guider* **20** 104 (in Chinese) [戴晓元、夏长清、吴安如、王杰文、李杨勇 2006 材料导报 **20** 104]
- [5] Dvydov V G , Rostova T D , Zakharov V 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **280** 30
- [6] Sutton A P , Chen J 1990 *Philosophical Magazine Letter* **61** 139
- [7] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York : Academic Press) p216
- [8] Liu G L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1983 (in Chinese) [刘贵立 2006 物理学报 **55** 1983]
- [9] 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]
- [10] Slater J C , Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986
- [11] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco : Freeman) p551
- [12] Laref A , Bouhafs B , Zaoui A , Certier M , Aourag H 2000 *Phys. Stat. Sol. (b)* **217** 911
- [13] Masuda-Jindo K 1988 *Transaction ISIJ.* **28** 842
- [14] Zhai H J , Zhao J J , Ni G G , Zhou R F , Wang G H , Wang Y Z 1997 *Chin. Phys. Lett.* **14** 897

The electronic theory of the mechanism of the role of Sc in Al-Zn-Mg-Cu ultra high strength aluminium alloys^{*}

Liu Gui-Li^{1)†} Fang Ge-Liang²⁾

1) *College of Constructional Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China*

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

(Received 4 May 2008 ; revised manuscript received 14 November 2008)

Abstract

The atomic cluster models of α -Al, Al_3Sc , η phase in Al-Zn-Mg-Cu ultra high strength aluminum alloys have been constructed by cell translation and the atomic cluster models of the interfaces α -Al /liquid Al and α -Al / Al_3Sc have been set up by self-programmed software. The electronic structure parameters such as the density of states, the bonding energy of atom, the Fermi energy of the microscopic structure in alloys, the interaction energy between Sc and vacancy, have been calculated by recursion method. The physical nature of grain refinement and corrosion behavior of Al-Zn-Mg-Cu alloys has been explained according to the calculated electronic structure parameter. The results show that the energy given off by Al_3Sc precipitating from liquid Al is less than that by α -Al and Al_3Sc can precipitate from liquid Al prior to α -Al. Because of the lower interface energy of α -Al / Al_3Sc compared with α -Al /liquid Al, the Al_3Sc phase may offer the condition for the nucleation and growth of α -Al, which increases the nucleation rate of α -Al and refines the grain. The calculated results also indicate that Sc can attract the vacancy, decreasing the diffusion ability of vacancy and solute atoms, which makes the precipitate free zone along grain boundaries become narrower, and decreases the potential difference between grain and grain boundary, leading to the improvement of the corrosion resistance.

Keywords : electronic structure, corrosion, ultra high strength aluminum alloys

PACC : 7100, 8160, 8140C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671069), the Science Research Program of Education Bureau of Liaoning Province, China (Grant Nos. 2008511, 2007T165, 20060807), Science and Technology Development Program of Shenyang, China (Grant No. 1072026100).

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