

Mg-Al 系工业合金牌号的成分式解析

钱圣男 董闯

Composition formulas for Mg-Al industrial alloy specifications

Qian Sheng-Nan Dong Chuang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 136103 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.136103

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.136103>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

带电胶体粒子弹性有效电荷测量的理论改进

Theoretical improvement on the determination of effective elasticity charges for charged colloidal particles

物理学报.2017, 66(6): 066102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.066102>

基于密度泛函理论的 La 掺杂 γ -TiAl 体系结构延性与电子性质

Ductile and electronic properties of La-doped gamma-TiAl systems based on density functional theory

物理学报.2017, 66(6): 066103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.066103>

Mg-Y-Cu 合金长周期有序相热力学稳定性及其电子结构的第一性原理研究

First-principles study of the thermodynamic stabilities and electronic structures of long-period stacking ordered phases in Mg-Y-Cu alloys

物理学报.2016, 65(23): 236101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236101>

摩擦点火 Ti-V-Cr 阻燃钛合金燃烧产物的组织特征

Microstructure characteristics of burning products of Ti-V-Cr fireproof titanium alloy by frictional ignition

物理学报.2016, 65(5): 056103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.056103>

硫修饰对纳米金刚石光电性能调控的理论研究

Theoretical investigations on the electronic modulation of diamond nanocrystals by sulfur modification

物理学报.2015, 64(5): 056102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.056102>

Mg-Al系工业合金牌号的成分式解析*

钱圣男 董闯†

(大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2017年4月9日收到; 2017年5月2日收到修改稿)

Mg-Al系牌号是应用最广的镁基工业合金, 但其牌号背后的成分根源一直未知, 构成研发新合金的主要障碍. 本文应用描述固溶体短程序结构特征的团簇共振模型, 得到了 Mg-Al 二元固溶体的最理想化学结构单元 $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Mg}_1$, 然后对《the American Society for Testing Materials》手册中所有 Mg-Al 系工业合金牌号进行成分解析, 得到相应团簇成分式, 如 AZ63A 合金解析后的团簇成分式为 $[\text{Al}_{0.78}\text{Zn}_{0.16}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.04}\text{Mn}_{0.02}$, AZ81A 合金解析后的团簇成分式为 $[\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$. 再根据成分式与化学结构单元之间的误差, 对比该牌号合金的力学性能, 验证了该化学结构单元在 Mg-Al 体系中的准确性, 揭示出看似复杂的工业合金牌号后面隐藏的简单成分规律, 为发展 Mg-Al 体系合金指出了一个全新的途径.

关键词: Mg-Al 合金, 团簇共振模型, 化学结构单元, 成分解析

PACS: 61.46.Bc, 61.66.Dk, 81.05.Zx

DOI: 10.7498/aps.66.136103

1 引言

工业合金以牌号的形式加以分类, 其核心内容是化学成分. 然而, 合金的服役性能往往与其制备过程和最终的组织状态紧密相关, 并不完全取决于成分, 所以, 一直以来都很难将工业合金的性能和成分建立起直接关联. 成熟的工业牌号合金的成分往往位于一个很窄的区间, 只有在特定的合金成分配比下才能使合金表现出最佳的性能, 尤其是那些高溶质含量的合金, 如黄铜 (Cu-Zn) 体系、高温合金 (Ni-Cr-Al) 体系和不锈钢 (Fe-Cr-Ni) 体系等. 这说明工业合金中必然存在着某种与成分相关的特定结构单元, 能够反映出其成分的特殊性. 然而, 一直以来都没有合适的结构模型来研究固溶体合金的内在结构特征, 也就导致人们忽视了合金的成分根源这一根本问题.

长期以来, 人们广泛使用晶体学周期结构单元的方法来描述合金行为, 但是, 如何理解溶质原子在溶剂原子点阵中的分布模式以及相关的结构稳

定性, 这是材料研究者们面临的一个重大挑战. 在基于电子结构的早期固溶体结构模型^[1,2]中, 人们忽略了单个电子的行为, 把合金看成了原子和价电子的混合, 其稳定机制由费米面或布里渊区的相互作用决定^[3]. Friedel给出了这种情况下的严格处理方法, 提出了最早针对固溶体结构描述的 Friedel 振荡^[4], 即杂质电荷 (在固溶体中为溶质原子) 周围的屏蔽电子会产生极化, 从而导致电子密度的振荡分布, 这种强烈的电荷屏蔽作用发生在溶质原子周围, 这表明对短程有序形成的基本机制的探索应该从 Friedel 振荡的角度出发. 为了完全理解高溶质含量工业合金的成分选取规则, 我们在固溶体的“团簇加连接原子”模型的基础上, 引入 Friedel 振荡机制, 建立了描述固溶体化学结构单元的团簇共振模型, 阐明了固溶体中短程有序的结构特征, 并给出了能够精确计算出固溶体化学结构单元的公式^[5].

镁合金作为目前最轻的工程金属材料, 具有比强度和比刚度高、阻尼减振性好、电磁屏蔽和导热性能强、易切削加工和易于回收等一系列独特的优

* 国家重点研发计划项目 (批准号: 2016YFB0701201) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dong@dlut.edu.cn

点,在航空航天、汽车和3C(计算机、通信、消费类电子)等结构件产业中具有极大的发展前景.工业用镁合金系列中,主要有Mg-Al系和Mg-RE系两类,其中牌号最多、应用最广的是Mg-Al系合金.该合金成本低,容易获得高的强度、延展性,且具有良好的抗大气腐蚀能力.

本文就镁合金系列中最典型的Mg-Al系工业合金,应用基于Friedel振荡机制的固溶体团簇共振模型的基础,建立其固溶体的化学结构单元,得到基础成分式,然后利用该成分式解析Mg-Al系工业合金牌号,阐述Mg-Al系合金牌号背后的成分选取根源.

2 固溶体合金的化学结构单元

固溶体合金在长程上保持着晶体的拓扑结构,因此固溶体中的近程序主要是化学近程序,这取决于溶质原子和溶剂原子的相互作用模式,描述化学近程序的结构单元称之为化学结构单元,而化学结构单元的确定是理解工业合金成分选择的基础问题.

本课题组在长期研究多组元复杂准晶、非晶以及固溶体合金的成分规律和结构特征的过程中,从合金的近程有序结构出发,提出了“团簇加连接原子”结构模型^[6-8].利用该模型,可以将固溶体中的近程序表示为团簇式形式, $[\text{团簇}](\text{连接原子})_x$,由一个团簇和 x 个连接原子构成,也就是描述固溶体近程序结构的化学结构单元.团簇式不仅表示了固溶体中的化学成分信息,还给出了重要的内在结构信息,在此基础上,可以对各种合金材料的成分进行设计,对现有成分进行分析,这是团簇加连接原子模型优于其他结构描述方法的优越性.“团簇加连接原子”模型已经在部分准晶^[9-11]、非晶^[12-19]、和固溶体合金^[20-25]中得到了验证和成分设计应用.

Zhang等^[26-28]首次将团簇加连接原子结构模型运用到面心立方晶格(FCC)结构固溶体合金铁白铜的成分设计中.通过引入均能和Fe、Cu都可以很好地互溶的Ni,连接了两种非互溶元素Fe和Cu,有效实现了Fe在Ni中的固溶,避免了 FeNi_3 相的析出.合金中的Ni含量可以根据团簇加连接原子模型获得,用Ni原子将Fe原子围住形成 $[\text{Fe-Ni}_{12}]$ 团簇分散在Cu基体中,得到

$[\text{Fe-Ni}_{12}]\text{Cu}_x$ 团簇式,由该团簇式设计出来的白铜合金 $[\text{Fe}_{1/13}\text{Ni}_{12/13}]_{10}\text{Cu}_{90}$, $[\text{Fe}_{1/13}\text{Ni}_{12/13}]_{20}\text{Cu}_{80}$ 和 $[\text{Fe}_{1/13}\text{Ni}_{12/13}]_{30}\text{Cu}_{70}$ (at.%)在模拟海水的溶液中具有很好的耐腐蚀性能.

Hong等^[29]利用团簇加连接原子模型建立了面心立方固溶体稳定团簇式的几何模型,对Cu-Zn二元工业合金的牌号进行了解析.通过Cowley短程序参数 α ^[30]描述原子的分布,在Cu-Zn固溶体中,以溶质原子Zn为中心,最近邻壳层的有序参量 $\alpha_{110} = -0.1373$,为负值,表明第一近邻倾向于异类原子Zn-Cu近邻,这个结果满足Zn-Cu之间负混合焓所预期的情况,形成了以Zn原子为中心的第一近邻配位八面体团簇 $[\text{Zn-Cu}_{12}]$;下一壳层的有序参量 $\alpha_{200} = 0.1490$,表明该壳层倾向于Zn-Zn近邻,可以用团簇式 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_{1-6}$ 表示;当合金中Zn含量较少,以溶质原子Zn为中心的第二近邻原子被Zn原子核Cu原子的混合态占据,可以用团簇式 $[\text{Zn-Cu}_{12}](\text{Cu, Zn})_6$ 表示.从而得到了Cu-Zn体系的基础团簇式为 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_{1-6}$ 和 $[\text{Zn-Cu}_{12}](\text{Cu, Zn})_6$.然后根据该基础团簇式成功解析了《the American Society for Testing Materials》(ASTM)手册中典型的Cu-Zn黄铜合金牌号,如 $[\text{Zn-Cu}_{12}]\text{Zn}_4$ 对应质量百分比形式的合金正是使用最广泛的弹壳黄铜C26000(70Cu-30Zn).该工作将工业合金的成分、结构和性能相关联,首次定量地描述了面心立方固溶体合金的常用牌号成分,为理解工业合金的成分奠定了基础.

然而,无论是铁白铜还是Cu-Zn黄铜体系,“团簇加连接原子”模型在连接原子的个数的确定上一直没有给出可靠的理论依据,只是通过大量解析现有工业合金的团簇式,给出连接原子个数的大致范围.对于FCC结构固溶体,连接原子的个数范围为1—6个^[25,29],对于体心立方晶格(BCC)结构固溶体,范围是1—8个^[31].化学结构单元可以描述固溶体中的近程序,而若想确定化学结构单元就必须要建立近程序之间的关系,这是之前无法给出连接原子具体个数的根本原因.这个重大难题最近得以解决^[32]:在团簇加连接原子模型的基础上,引入了Friedel振荡机制,从近程序之间的关系出发,给出了化学结构单元的具体确定方法,有效地解决了连接原子不确定的问题,从而为设计出最佳合金的整体成分配方提供了更为完善的理论指导,详述如下.

我们知道, 无论工业合金在服役情况下的微观结构有多么复杂, 这些合金在工业加工过程中通常都需要进行包括高温固溶、退火等一系列热处理的过程. 因此, 固溶体合金高温母相态的近程序结构稳定性对合金结构演变的趋势有着重要影响, 高温母相态与对应液相态存在近程序的遗传性. 最好的例子就是不锈钢, 奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢和珠光体不锈钢等, 都是不同的奥氏体稳定性影响的结果. 而这些结构的起源状态都是单相固溶体, 也就是化学短程序, 所以, 可以通过研究液相态中的近程序进而表征固溶体的结构稳定性, “团簇加连接原子”模型正是一种用来描述单相固溶体中的均匀局域结构的特征结构模型.

团簇共振模型指出^[8], 团簇之间的堆垛满足周期序, 即相邻团簇位于Friedel振荡势函数的第三个最小值处, 有 $r_3 = 2.6r_1$, 其中, r_1 为团簇半径, r_3 即为相邻团簇之间的距离. 假设团簇是由硬球堆垛而成, 连接原子位于团簇的间隙位置, 那么原子密度 ρ_a 可通过计算以 r_3 为半径的体积内所包含的原子个数来确定: $\rho_a = Z/(11.476r_3^3)$, 一个团簇式内所包含的总原子个数 Z 则为

$$Z = 11.476 \cdot \rho_a \cdot r_1^3. \quad (1)$$

对于遗传了熔体近程序结构的固溶体而言, 假设元素混合时原子体积不发生变化, 原子密度 $\rho_a = 1/\sum f_i V_i$, 式中, f_i 和 V_i 分别为固溶体中合金元素 i 的原子份数和原子体积, 对于FCC和密排六方结构(HCP)的固溶体来说, $V_i = (4\pi/3) \cdot R_i^3/0.74$, 式中0.74为FCC和HCP结构的密堆率, R_i 为元素 i 的原子半径.

对于Mg-Al二元固溶体而言, 由于 $\Delta H_{\text{Mg-Al}} = -2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[33], 混合焓为负, 溶质原子Al与溶剂原子Mg趋于近邻, 形成 $[\text{Al-Mg}_{12}]$ 第一近邻配位多面体团簇, 所以, 化学结构单元可以表示为团簇式 $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Al}_x\text{Mg}_y$ 的形式, r_1 则为Al和Mg的原子半径之和. 将 ρ_a 和 r_1 代入(1)式, 即可确定出化学结构单元的具体成分式.

下面以Mg-Al二元固溶体为例, 具体讲述使用“团簇加连接原子”模型以及上述计算方法确定化学结构单元及成分式的步骤, 并为接下来对Mg-Al系工业合金牌号解析做准备.

3 Mg-Al二元固溶体中的化学结构单元及基础成分式

对于具有HCP结构的Mg-Al二元固溶体, 其第一近邻配位多面体团簇为CN12团簇, 使用上述方式确定其化学结构单元的具体步骤如下.

1) 确定固溶体的化学结构单元形式

溶质原子和溶剂原子之间混合焓的正负决定了两种原子之间的相互作用是趋于形成近邻还是分离, 从而决定了该固溶体化学结构单元的团簇部分是以溶质原子为心还是以溶剂原子为心.

对于负混合焓的Mg-Al二元固溶体, 化学结构单元可以表示为团簇式 $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Al}_x\text{Mg}_y$ 的形式.

2) 计算团簇半径 r_1 和平均原子密度 ρ_a

Mg-Al二元固溶体中的团簇是以溶质原子Al为心的 $[\text{Al-Mg}_{12}]$ 团簇, Mg和Al均取十二配位Goldschmidt半径 $R_{\text{Mg}} = 0.16 \text{ nm}$ 和 $R_{\text{Al}} = 0.143 \text{ nm}$ ^[34]. 则团簇半径为 $r_1 = R_{\text{Mg}} + R_{\text{Al}} = 0.303 \text{ nm}$.

平均原子密度 ρ_a 等于平均原子体积的倒数, 则:

$$\rho_a = \frac{1}{f_{\text{Mg}}V_{\text{Mg}} + f_{\text{Al}}V_{\text{Al}}},$$

式中, Mg和Al的原子体积分别为

$$V_{\text{Mg}} = \frac{(4\pi/3) \cdot R_{\text{Mg}}^3}{0.74}, \quad V_{\text{Al}} = \frac{(4\pi/3) \cdot R_{\text{Al}}^3}{0.74}.$$

根据 $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Al}_x\text{Mg}_y$ 团簇式, 可得固溶体中Mg和Al元素的原子份数分别为

$$f_{\text{Mg}} = \frac{12+y}{Z} \quad \text{和} \quad f_{\text{Al}} = \frac{1+x}{Z},$$

整理得

$$\rho_a = \frac{0.74}{4\pi/3} \cdot \frac{Z}{(12+y)R_{\text{Mg}}^3 + (1+x)R_{\text{Al}}^3}.$$

3) 计算连接原子个数 x, y

将计算得的 r_1 和 ρ_a 代入(1)式, 有

$$Z = 11.476 \cdot \frac{0.74}{4\pi/3} \cdot \frac{Z \cdot (R_{\text{Mg}} + R_{\text{Al}})^3}{(12+y)R_{\text{Mg}}^3 + (1+x)R_{\text{Al}}^3}. \quad (2)$$

整理得连接原子个数 x, y 满足

$$x + 1.4007y = 1.4778. \quad (3)$$

绘制(3)式于图1中, 得其最接近正整数解为 $x = 0, y = 1$. 也就是说, 当以溶质原子Al为

心的 $[\text{Al-Mg}_{12}]$ 团簇的连接原子位置被一个 Mg 原子占据时, 固溶体合金的原子堆垛方式达到最接近球周期振荡的稳定状态, 由此确定 Mg-Al 二元固溶体的化学结构单元的为 $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Mg}_1$.

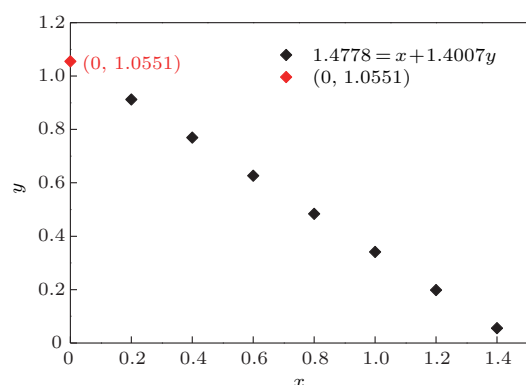


图1 (网刊彩色) $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Al}_x\text{Mg}_y$ 团簇式中 x - y 的关系

Fig. 1. (color online) x - y plotter of $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Al}_x\text{Mg}_y$ cluster formula.

4) 固溶体中的化学结构单元描述

将 Mg-Al 二元固溶体的化学结构单元 $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Mg}_1$ 绘于 Mg 基体的 HCP 点阵结构中, 如图 2. 其中, $[\text{Al-Mg}_{12}]$ 团簇结构是以溶质原子 Al 占据中心位置, 12 个溶剂原子 Mg 占据第一近邻壳层位置, 形成的一个孪晶立方八面体 (twinned octahedron), 连接原子部分为 1 个位于第二近邻壳层位置的溶剂原子 Mg.

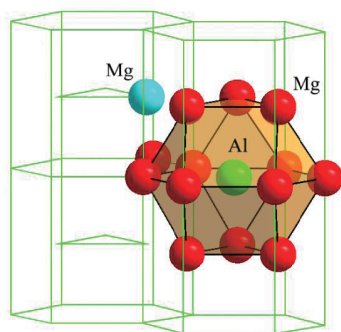


图2 (网刊彩色) HCP 点阵结构中以溶质原子 Al 为中心的 $[\text{Al-Mg}_{12}]$ 团簇及其连接原子 Mg_1 的构型

Fig. 2. (color online) Structure of $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Mg}_1$ chemical unit, which is centered by solute atom Al, shelled by twelve 1st neighbors Mg, and glued by one Mg in the 2nd neighbor shell.

4 Mg-Al 系合金牌号的成分解析

根据上述方法确定了 Mg-Al 二元固溶体的化学结构单元的基础成分式为 $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Mg}_1$. 但是

对于 Mg-Al 系工业合金而言, 合金中除了含有主合金元素 Al 之外, 还含有其他合金化元素, 包括 Zn, Mn, Si 等, 根据原子层次上具有很高稳定性的短程序局域结构的形成方式, 当溶质原子和溶剂原子混合焓为负时, 溶质原子倾向于和溶剂原子近邻, 反之, 溶质原子和溶剂原子混合焓为正时, 溶质原子倾向于自我聚集, 并与基体原子隔离. 可以将这些合金元素分为两类, 一类是与 Mg 元素成负混合焓, 亲溶剂原子的合金元素 A, 位于中心位置与 Mg 原子形成第一近邻配位八面体团簇, 有 Zn ($\Delta H_{\text{Mg-Zn}} = -4 \text{ kJ/mol}$), Si ($\Delta H_{\text{Mg-Si}} = -26 \text{ kJ/mol}$) 等元素; 另一类是与 Mg 成正混合焓, 疏溶剂原子的合金元素 B, 位于团簇与团簇之间的连接原子位置, 有 Mn ($\Delta H_{\text{Mg-Mn}} = 10 \text{ kJ/mol}$)^[33] 等元素. 所以, Mg-Al 系工业合金的化学结构单元的基础成分式可以表示成 $[(\text{Al}, \text{A})_1\text{-Mg}_{12}](\text{Mg}, \text{B})_1$.

使用该化学结构单元的基础成分式对 ASTM (the American Society for Testing Materials) 手册^[35]中所有具有牌号的 Mg-Al 系工业合金进行了成分解析, 将解析结果及其与基础成分式之间的误差列于表 1. 成分解析的目的是为了能直观地比较工业牌号合金与 Mg-Al 系固溶体合金理想化学结构单元的成分差值, 通过将牌号对应的成分转换成为与化学结构单元 $[(\text{Al}, \text{A})_1\text{-Mg}_{12}](\text{Mg}, \text{B})_1$ 相同的 14 原子团簇成分式来达到. 具体解析方法为:

1) 确定每种牌号中各元素的质量百分比, 以该元素的最高含量和最低含量的平均值记, 如 AZ63A 合金元素含量为 5.5—6.5Al, 2.7—3.3Zn, 0.15—0.35Mn (wt.%), 记其平均值 6Al, 3Zn, 2.5Mn (wt.%) 作为各元素质量百分比;

2) 将牌号以质量百分比的形式转换成原子百分比的形式, 如 AZ63A 的质量百分比成分式为 Mg-6 Al-3Zn-0.25Mn (wt.%), 转换成原子百分比成分式为 $\text{Mg}_{93.19}\text{Al}_{5.55}\text{Zn}_{1.15}\text{Mn}_{0.11}$ (at.%);

3) 将原子百分比成分式换算成 14 原子团簇成分式, 即计算出总原子数为 14 时, 该原子百分比成分所对应的各元素的个数, 如 AZ63A 中 Al 元素原子百分含量为 5.55 at.% 对应 14 原子团簇成分式时原子个数为 $14 \times 5.55\% = 0.78$, 从而可以得到其团簇成分式为 $[\text{Al}_{0.78}\text{Zn}_{0.16}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.04}\text{Mn}_{0.02}$.

表1 ASTM手册中典型Mg-Al系合金牌号成分的团簇式解析及性能对比

Table 1. Typical Mg-Al series industrial alloys in ASTM specifications and their composition interpretations in terms of the cluster formulas, meanwhile, the mechanical properties were given for comparison, and the deviation in center atomic numbers between industrial alloy and the basic composition formula were calculated.

Specification	Composition/wt. %	Cluster formula	Deviation in center atoms	Mechanical properties		
				Condition	σ_b / MPa	δ / %
Casting alloys			$\bar{x} = -0.09$			
AZ63A	Mg-6Al-3Zn-0.25Mn	$[\text{Al}_{0.78}\text{Zn}_{0.16}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.04}\text{Mn}_{0.02}$	-0.06	T6	275	5
AZ81A	Mg-7.6Al-0.7Zn-0.24Mn	$[\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$	0	T4	275	15
AZ91A, B, D, F	Mg-9Al-0.7Zn-0.32Mn	$[\text{Al}_{1.15}\text{Zn}_{0.04}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.79}\text{Mn}_{0.02}$	0.19	F	230	3
AZ91C, E	Mg-8.7Al-0.7Zn-0.24Mn	$[\text{Al}_{1.11}\text{Zn}_{0.04}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.83}\text{Mn}_{0.02}$	0.15	T6	275	6
AZ92A	Mg-9Al-2Zn-0.23Mn	$[\text{Al}_{1.16}\text{Zn}_{0.10}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.72}\text{Mn}_{0.02}$	0.26	T6	275	3
AM50A	Mg-5Al-0.43Mn	$[\text{Al}_{0.64}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.33}\text{Mn}_{0.03}$	-0.36	F	210	10
AM60A	Mg-6Al-0.37Mn	$[\text{Al}_{0.76}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.22}\text{Mn}_{0.02}$	-0.24	F	205	6
AM60B	Mg-6Al-0.43Mn	$[\text{Al}_{0.76}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.21}\text{Mn}_{0.03}$	-0.24	F	205	6
AM100A	Mg-10Al-0.23Mn	$[\text{Al}_{1.28}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.71}\text{Mn}_{0.01}$	0.28	T6	275	1
AS21X1	Mg-1.7Al-1.1Si-0.4Mn	$[\text{Al}_{0.22}\text{Si}_{0.13}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.63}\text{Mn}_{0.02}$	-0.65	F	240	9
AS41A	Mg-4.3Al-1Si-0.35Mn	$[\text{Al}_{0.55}\text{Si}_{0.12}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.31}\text{Mn}_{0.02}$	-0.33	F	220	3
Wrought alloys			$\bar{x} = -0.36$			
AZ10A	Mg-1.2 Al-0.4Zn-0.2Mn	$[\text{Al}_{0.15}\text{Zn}_{0.02}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.82}\text{Mn}_{0.01}$	-0.83	F	240	10
AZ31B, C	Mg-3Al-1.0Zn-0.2Mn	$[\text{Al}_{0.38}\text{Zn}_{0.06}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.55}\text{Mn}_{0.01}$	-0.56	F	260	15
AZ61A	Mg-6.5Al-1.0Zn-0.2Mn	$[\text{Al}_{0.83}\text{Zn}_{0.06}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.1}\text{Mn}_{0.01}$	-0.11	F	310	16
AZ80A	Mg-8Al-0.5Zn-0.2Mn	$[\text{Al}_{1.02}\text{Zn}_{0.03}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.94}\text{Mn}_{0.01}$	0.05	T5	380	7

Note: F, as fabricated; T4, solution heat treated; T5, artificially aged only; T6, solution heat treated and artificially aged; σ_b , tensile strength; δ , elongation in 50 mm (2 in.).

将工业合金牌号和化学结构单元之间的成分差值与其相对应的力学性能关系绘制于图3和图4中。从图3中可以看到,红色区域的合金牌号所对应团簇成分式中的中心原子个数均小于1,合金普遍具有塑性较好、强度不佳的特点;蓝色区域除AZ63A合金外,所有合金的中心原子个数均大于1,合金普遍强度高,塑性有所欠缺;相比较之下,绿色区域合金的综合性能较为优异,其中AZ81A铸造镁合金达到了AZ91C, E-T6铸造合金的强度和AZ31B, C-F变形合金的塑性性能,其团簇成分式为 $[\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$,中心原子个数为1,与最佳化学结构单元 $[(\text{Al}, \text{A})\text{-Mg}_{12}](\text{Mg}, \text{B})_1$ 完全符合;AZ61A作为变形镁合金,其强度和塑性性能均优于前者,其团簇式 $[\text{Al}_{0.83}\text{Zn}_{0.06}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.1}\text{Mn}_{0.01}$ 的中心原子与最佳化学结构单

元误差为-0.79%,较为符合;AZ80作为目前工业应用最为广泛的变形镁合金^[36-38]兼具低成本、中等强度和延展性以及良好的耐腐蚀性能,其团簇成分式 $[\text{Al}_{1.02}\text{Zn}_{0.03}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.94}\text{Mn}_{0.01}$ 与最佳化学结构单元的中心原子误差仅为0.36%,符合得较好。

从图4中可以看到,牌号所对应团簇式的中心原子与最佳结构单元中心原子负误差越小,合金的强度性能越好,塑性性能变化不大;而正误差越小,合金的塑性性能明显提高,强度性能变化不明显。由此不难发现,当合金牌号对应的团簇式与最佳结构单元误差越小时,合金的综合强度和塑性性能会趋于达到最佳状态,包括阴影区域的铸造镁合金AZ81A以及变形镁合金AZ80A和AZ61A。而AZ63A(Mg-6Al-3Zn, wt.%)铸造镁合金中,由于Zn含量偏高,导致基体中除了 $\text{Mg}_{12}\text{Al}_{17}$ 相的存在,

还会析出 Mg_2Zn_3 等第二相, 使得合金具有高强度的同时大大降低了镁合金的塑性性能。

根据对 ASTM 手册中 Mg-Al 系合金的牌号解析结果, 可以发现, 工业合金牌号的成分一般分布在团簇成分式 $[(Al, A)_1-Mg_{12}](Mg, B)_1$ 两侧, 由于工业合金的成分牌号是通过大量的实验探索得到的较佳成分, 所以说明根据固溶体合金短程序确定的最稳定熔体的最佳结构单元, 是可以用来解析工业合金牌号的, 且能给出理想情况下的最佳成分式。

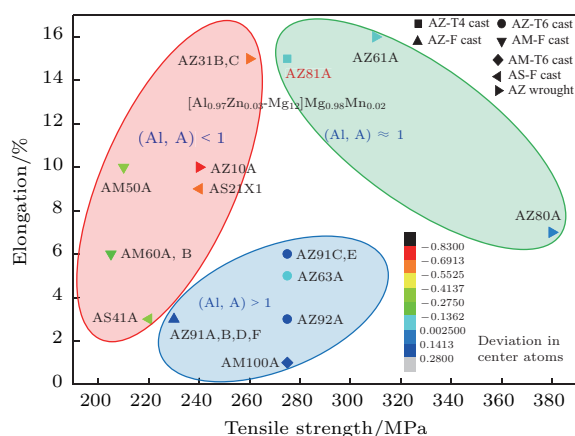


图3 (网刊彩色) ASTM 手册中 Mg-Al 系合金的力学性能
Fig. 3. (color online) Mechanical properties of Mg-Al series alloys from ASTM handbook as a function of the deviation in center atoms (mainly Al) from the ideal chemical unit.

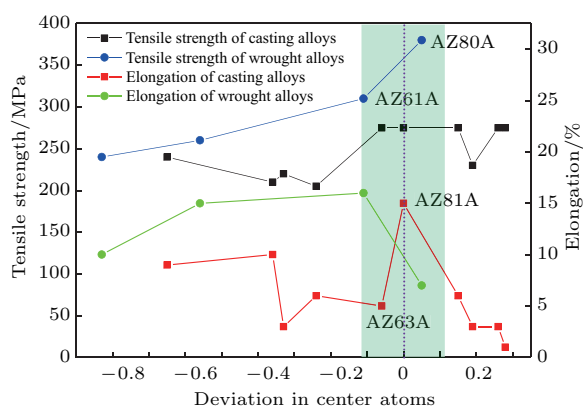


图4 (网刊彩色) ASTM 手册中 Mg-Al 系合金力学性能与团簇中心原子误差之间的关系
Fig. 4. (color online) Mechanical properties vs. deviation in center atoms of Mg-Al alloys in ASTM handbook.

5 结 论

基于液相和对应固相之间的近程序结构遗传性, 使用固溶体合金的团簇共振模型, 将 Mg-Al

系固溶体中的近程序结构用第一近邻团簇加若干个连接原子的团簇式描述, 得到其最佳化学结构单元, 并将具有工业牌号的 Mg-Al 系合金按照 $[(Al, A)_1-Mg_{12}](Mg, B)$ 团簇式的形式解析, 其中, $\Delta H_{Mg-A} < 0$, $\Delta H_{Mg-B} > 0$. 当合金团簇式中心原子个数小于 1 时, 合金塑性性能较好, 强度不佳; 中心原子个数大于 1 时, 合金强度性能较高, 塑性不好; 中心原子个数接近于 1, 强度和塑性性能达到一个两者兼佳的状态; 在铸造镁合金中, AZ81A 为所有牌号中强度最高塑性最好的合金, 其团簇成分式 $[Al_{0.97}Zn_{0.03}-Mg_{12}]Mg_{0.98}Mn_{0.02}$, 与最佳化学结构单元完全符合; 变形镁合金中, 性能突出的 AZ61A 和 AZ80A 合金, 团簇成分式分别为 $[Al_{0.83}Zn_{0.06}-Mg_{12}]Mg_{1.1}Mn_{0.01}$ 和 $[Al_{1.02}Zn_{0.03}-Mg_{12}]Mg_{0.94}Mn_{0.01}$, 与最佳化学结构单元中心原子误差为 -0.11 和 0.05 . 本文为 Mg-Al 系合金的成分设计和性能优化奠定了很好的理论基础。

参考文献

- [1] Hume-Rothery W, Smallman R E, Haworth C W 1969 *The Structure of Metals and Alloys* (London: The Institute of Metals)
- [2] Cahn R W 1978 *Nature* **271** 407
- [3] Jones H 1980 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **371** 52
- [4] Friedel J 1954 *Adv. Phys.* **3** 446
- [5] Dong D D, Zhang S, Wang Z R, Dong C 2015 *J. Appl. Crystallogr.* **48** 2002
- [6] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G, Li Y H, Wu J, Xia J H 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 273
- [7] Han G, Qiang J B, Li F W, Yuan L, Quan S G, Wang Q, Wang Y M, Dong C, Hässler P 2011 *Acta Mater.* **59** 5917
- [8] Luo L J, Chen H, Wang Y M, Qiang J B, Wang Q, Dong C, Hässler P 2014 *Philos. Mag.* **94** 2520
- [9] Dong C 1995 *Scripta Metal. Mater.* **33** 239
- [10] Chen H, Wang Q, Wang Y, Qiang J, Dong C 2010 *Philos. Mag.* **90** 3935
- [11] Chen H, Qiang J, Wang Q, Wang Y, Dong C 2011 *Isr. J. Chem.* **51** 1226
- [12] Wang Q, Dong C, Qiang J, Wang Y 2007 *Mater. Sci. Eng. A* **449** 18
- [13] Zhu C L, Wang Q, Li F W, Li Y H, Wang Y M, Dong C, Zhang W, Inoue A 2009 *J. Phys.: Conference Series* (London: IOP Publishing) **144** p012048
- [14] Luo L, Wu J, Wang Q, Wang Y, Han G, Dong C 2010 *Philos. Mag.* **90** 3961

- [15] Wang Y, Wang Q, Zhao J, Dong C 2010 *Scripta Mater.* **63** 178
- [16] Yuan L, Pang C, Wang Y, Wang Q, Qiang J, Dong C 2010 *Intermetallics* **18** 1800
- [17] Li F W, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Dong X L, Dong C, Zhu S J 2012 *Intermetallics* **30** 86
- [18] Wang Z R, Dong D D, Qiang J B, Wang Q, Wang Y M, Dong C 2013 *Sci. China: Phys. Mech.* **56** 1419
- [19] Geng Y X, Han K M, Wang Y M, Qiang J B, Wang Q, Dong C, Zhang G F, Tegus O, H Hässlerc P 2015 *Acta Metall. Sin.* **51** 1017 (in Chinese) [耿遥祥, 韩凯明, 王英敏, 羌建兵, 王清, 董闯, 张贵峰, 特古斯, Hässlerc P 2015 金属学报 **51** 1017]
- [20] Zhang J, Wang Q, Wang Y M, Dong C 2009 *Acta Metall. Sin.* **45** 1390 (in Chinese) [张杰, 王清, 王英敏, 董闯 2009 金属学报 **45** 1390]
- [21] Ma R T, Hao C P, Wang Q, Ren M F, Wang Y M, Dong C 2010 *Acta Metall. Sin.* **46** 1034 (in Chinese) [马仁涛, 郝传璞, 王清, 任明法, 王英敏, 董闯 2010 金属学报 **46** 1034]
- [22] Chen J X, Qiang J B, Wang Q, Dong C 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 046102 (in Chinese) [陈季香, 羌建兵, 王清, 董闯 2012 物理学报 **61** 046102]
- [23] Wang Q, Zha Q F, Liu E X, Dong C, Wang X J, Tan Z X, Ji C J 2012 *Acta Metall. Sin.* **48** 1201 (in Chinese) [王清, 查钱锋, 刘恩雪, 董闯, 王学军, 谭朝鑫, 冀春俊 2012 金属学报 **48** 1201]
- [24] Wang Q, Li Q, Li X, Zhang R, Gao X, Dong C, Liaw P K 2015 *Metall. Mater. Trans. A* **46** 3924
- [25] Hong H, Wang Q, Dong C 2015 *Sci. China: Mater.* **58** 355
- [26] Zhang J, Wang Q, Wang Y, Li C, Wen L, Dong C 2010 *J. Mater. Res.* **25** 328
- [27] Zhang J, Wang Q, Wang Y M, Wen L S, Dong C 2010 *J. Alloys Compd.* **505** 505
- [28] Zhang J, Wang Q, Wang Y M, Wen L S, Dong C 2010 *J. Alloys Compd.* **505** 179
- [29] Hong H L, Wang Q, Dong C, Liaw P K 2014 *Sci. Rep.* **4** 7065
- [30] Reinhard L, Schönfeld B, Kosterz G, Bührer W 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1727
- [31] Pang C 2015 *Cluster Structure Model for BCC Substitutional Solid Solutions and the Application for Alloy Composition Design* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [庞贇 2015 体心立方置换固溶体的团簇结构模型及其在合金成分设计中的应用 (大连: 大连理工大学)]
- [32] Dong D D 2017 *Composition Origin of Metallic Glasses and Solid Solution Alloys: Short-range-order Structural Unit* (Dalian: Dalian University of Technology) (in Chinese) [董丹丹 2017 金属玻璃和固溶体合金的成分根源: 近程序结构单元 (大连: 大连理工大学)]
- [33] Takeuchi A, Inoue A 2005 *Mater. Trans.* **46** 2817
- [34] Pearson W B, Villars P, Calvert L D 1985 *American Society for Metals* **1985** 3258
- [35] Fiepk J W 1992 *ASM Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.*
- [36] Quan G Z, Ku T W, Song W J, Kang B S 2011 *Mater. Des.* **32** 2462
- [37] Lü C, Liu T, Liu D, Jiang S, Zeng W 2012 *Mater. Des.* **33** 529
- [38] Zhao D, Wang Z, Zuo M, Geng H 2014 *Mater. Des.* **56** 589

Composition formulas for Mg-Al industrial alloy specifications*

Qian Sheng-Nan Dong Chuang[†]

(Key Laboratory of Materials Modification, Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 9 April 2017; revised manuscript received 2 May 2017)

Abstract

Mg-Al alloys are the most widely used Mg-based industrial alloys, but their composition rules behind the apparent industrial specifications are largely unknown, which hinders the development of new alloys. As is well known, industrial alloys often undergo the process of a high-temperature solution treatment, and the final structures originate from the single-phase solid solution parent state. Since solid solutions are characterized by short-range chemical orders, necessarily the optimum alloy composition should be related to the presence of a certain short-range chemical structure unit. In the present paper, by introducing our cluster-resonance model for short-range-order structure description of solid solutions, a chemical structure unit of Mg-Al binary solid solution is established, $[\text{Al-Mg}_{12}]\text{Mg}_1$, which represents the characteristic short-range-order structure, with the bracketed part being the nearest-neighbor cluster centered by Al and shelled by 12Mg and with one glue atom Mg located between the clusters. Because of the existence of other alloying elements besides Al, a general formula $[(\text{Al}, \text{A})_1\text{-Mg}_{12}]\text{-(Mg, B)}$ is then proposed, where A represents the elements showing a negative mixing enthalpy with Mg, while B showing a positive one. This formula is used to explain the multi-component Mg-Al industrial alloys. Based on this chemical formula, typical Mg-Al industrial alloy specifications in ASTM handbook are well explained. For instance, cast AZ63A alloy is formulated as $[\text{Al}_{0.78}\text{Zn}_{0.16}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{1.04}\text{Mn}_{0.02}$, cast AZ81A as $[\text{Al}_{0.97}\text{Zn}_{0.03}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$, and wrought AZ80A as $[\text{Al}_{1.02}\text{Zn}_{0.03}\text{-Mg}_{12}]\text{Mg}_{0.94}\text{Mn}_{0.01}$. The deviations from the ideal chemical structure unit in different Mg-Al alloys are well correlated to their corresponding alloy performances. Those alloys, where the numbers of center atoms are close to ones in their cluster formulas, exhibit excellent comprehensive mechanical performances in both strength and plasticity. While the alloy with less than one center atom only shows good plastic performance with a relatively poor strength, and the one with more than one center atom shows just the reverse tendency. Among cast Mg-Al alloys, AZ81A, whose cluster formula completely matches the stable chemical structure unit, exhibits the optimized combination of strength (275 MPa) and plasticity (elongation 15%). Among wrought Mg-Al alloys, AZ61A and AZ80A, whose cluster formulas show minor deviations of -0.11 and 0.05 in the center site from the ideal chemical structure unit, also have good comprehensive mechanical properties, respectively with the strengths of 310 MPa and 380 MPa, and the elongations of 16% and 7%. Based on the results in the present paper, the simple composition rule behind the complex industrial alloy specifications as unveiled here, can be a powerful approach to the development of Mg-Al alloys.

Keywords: Mg-Al alloy, cluster-resonance model, chemical structure unit, composition interpretations

PACS: 61.46.Bc, 61.66.Dk, 81.05.Zx

DOI: 10.7498/aps.66.136103

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2016YFB0701201).

† Corresponding author. E-mail: dong@dlut.edu.cn