

# 铸造锌铝合金稀土变质机理的电子理论研究\*

刘贵立 李荣德

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

(2002 年 11 月 19 日收到, 2002 年 12 月 22 日收到修改稿)

根据分子动力学理论建立了液态锌铝合金 ZA27 的模型, 结合计算机编程构造出了 ZA27 合金  $\alpha$  相与液相共存时的原子结构模型, 利用递归方法计算了稀土固溶于晶粒内和富集于结晶前沿时的电子结构. 由此得出, 稀土处于相界区比在晶内更稳定, 从而解释了稀土在  $\alpha$  相内溶解度很小, 结晶时富集于结晶前沿液体中的事实. 稀土处于液态和晶态的结构能差相对于铝较大, 解释了稀土在相界前的富集使  $\alpha$  晶枝产生熔断、游离、增殖的观点. 原子间的键级积分计算也表明, 稀土处于结晶前沿液体中与铝相比不容易结晶到晶体表面, 起到阻碍晶粒长大, 细化晶粒的作用, 这就从电子层次解释了稀土的变质机理.

关键词: 电子结构, 液固相界原子结构模型, 稀土变质机理

PACC: 7000, 6845, 8140

## 1. 引 言

近年来, 新型铸造锌铝合金由于其优越的机械性能、良好的铸造工艺性能及机加工性能在国内外获得迅速发展<sup>[1]</sup>. 研究表明, 添加晶粒细化剂(变质剂)可进一步改善其塑性、韧性, 扩大其应用范围. 常用的变质剂有 Ti, B 复合盐, Ti 的中间合金或稀土. Ti, B 的变质机理主要是在凝固时它们能形成高熔点的硬相(TiAl<sub>3</sub>, AlB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub> 等), 作为  $\alpha$  相的非自发核心细化了  $\alpha$  相<sup>[2]</sup>. 有关稀土的变质机理有两种观点, 一种认为与盐类变质剂一样起异质晶核的作用<sup>[3]</sup>; 另一种认为稀土在初生相  $\alpha$  的溶解度很低, 凝固时稀土在结晶前沿造成极大的溶质富集, 促使枝晶形成缩颈, 这样就有利于枝晶熔断、游离, 并使晶粒增殖<sup>[4]</sup>. 以上均是从实验上对稀土元素变质机理进行的探讨, 不能反映其本质. 本文构造出锌铝合金凝固时液固相共存时的原子结构模型, 利用递归方法<sup>[5]</sup>讨论稀土在凝固过程中的行为, 以期从电子层次研究稀土在锌铝合金中的变质机理.

## 2. 模型与理论方法

### 2.1. 模型建立

分子动力学模拟可以提供深入直观的原子图像<sup>[6,7]</sup>. 为了研究稀土元素在锌铝合金凝固时的行为, 本文用分子动力学方法模拟出了 ZA27 合金液固共存时的原子结构模型. 具体作法是: 首先利用平移方法构造一面心立方纯铝晶体, 共 500 个原子, 选取温度为 900K, 采用 S-C 势<sup>[8]</sup>进行 4000 步弛豫, 由双体分布函数可知已得到了液体 Al 的原子结构. 然后按 ZA27 中 Al, Zn 的原子比例, 将相应的 Al 换为 Zn, 便得到了液态锌铝合金的原子结构模型. 第二步, 通过计算机编程将液态锌铝合金原子团中心  $|X| \leq \frac{3}{2}a$ ,  $|Y| \leq \frac{3}{2}a$ ,  $|Z| \leq \frac{3}{2}a$  ( $a$  为 Al 的晶格常数)区域内的原子去掉. 第三步, 利用周期性构造一晶态的  $\alpha$  相, Al, Zn 原子比例与 ZA27 合金  $\alpha$  相中的一致(大约为 3 比 1). 第四步, 将以上构造出的液态和固态  $\alpha$  相的原子坐标写到一起, 便得到了 ZA27 合金凝固过程中液固共存时的原子结构模型. 图 1 为整个原子团中,  $|X| \leq \frac{a}{2}$  薄片沿 X 方向的投影. 计算总能时, 对于晶态, 取  $\alpha$  相中心晶胞(4 个原子)进行计算, 对于相界区域, 取  $\alpha$  相表面一原子, 以其为中心选一球内的原子进行计算, 在考虑稀土元素的

\*教育部高等学校优秀教师资助计划(批准号 0027119)资助的课题.

作用时,将晶粒芯部一原子和相界区一液体原子由稀土原子代替,见图 1.

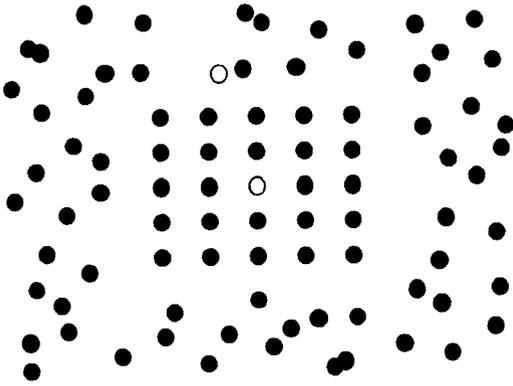


图 1 ZA27 合金结晶过程中  $\alpha$  晶粒与液相界面区的原子结构模型 ●Al 或 Zn, ○La 或 Y

## 2.2. 理论方法

本文应用的是递归方法<sup>[5]</sup>,它不同于其他的电子结构计算方法<sup>[9]</sup>,其基本思想是根据紧束缚近似建立哈密顿矩阵,然后把系统的哈密顿矩阵做一次么正变换,变换后的哈密顿矩阵是三对角化的.由此定义的实空间局部格林函数为

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

格点态密度可由初态格林函数的虚部求出,即

$$\rho_0 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle u_0 | \frac{1}{E - H} | u_0 \rangle. \quad (2)$$

对于任意一个格点都可以得到相应的(2)式,同时总态密度为各格点的态密度之和,而局部态密度即是合金元素处的格点态密度.

由上面的推导可知,递归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时具有优越性<sup>[10,11]</sup>.计算过程中,哈密顿对角矩阵元——原子轨道结构能取自 Fischer (1972)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<sup>[12]</sup>,链长取为 30. La, Y 的价电子组态取为  $6s^2 5d^1, 5s^2 4d^1$ ; Al, Zn 的价电子组态取为  $3s^2 3p^1 4s^2$ .

在递归方法和紧束缚框架下,体系的结构能  $U_s$  和键级积分  $f^{[13]}$  为

$$U_s = \sum_l U_{ll}, \quad (3)$$

$$U_{ll} = \sum_a \int_{-\infty}^{E_f} E n_{al}(E) dE, \quad (4)$$

$$I_{al, a'l'} = \int_{-\infty}^{E_f} -(\pi)^{-1} \text{Im} G_{al, a'l'}(E) dE, \quad (5)$$

格林函数的非对角矩阵元可以表示为格林函数对角矩阵元的线性组合

$$G_{al, a'l'}(E) = \frac{1}{4} (G_{al+a'l'} - G_{al-a'l'}). \quad (6)$$

这里  $G_{al \pm a'l'}$  可以用递归方法计算出来,初态选为  $|U_0\rangle = |al \pm a'l'\rangle$ . 其中费米能级由下式给出:

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

$Z_l$  为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数. 结构能和键级积分在讨论原子的键合性质及相稳定性时是非常有用的.

## 3. 结果与分析

### 3.1. 环境敏感镶嵌能

为了讨论 ZA27 合金中稀土的变质机理,我们计算了稀土元素在晶粒内和  $\alpha$  相与液体的相界区的环境敏感镶嵌能 ( $E_{\text{ESE}}$ ),环境敏感镶嵌能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.对于替位式元素,环境敏感镶嵌能<sup>[14]</sup>可表示为

$$\begin{aligned} E_{\text{ESE}} &= E^i - E^{\text{cl}} - E_b^i + E_b^{\text{cl}} \\ &= [E^i - (n-1)E_f - E_b^i] - [E^{\text{cl}} - nE_f] \\ &= E_b^i - E_b^{\text{cl}}, \end{aligned} \quad (8)$$

式中  $n$  是用于总结构能计算的原子数,  $E^i, E^{\text{cl}}$  分别是包含和不包含掺杂原子(本文为稀土 La 或 Y 元素)时计算出的  $\alpha$  相内(或晶液相界区域)的总结构能,  $E_b^i, E_b^{\text{cl}}$  分别是基体铝和稀土原子孤立时的原子能,  $E_b^i, E_b^{\text{cl}}$  是包含和不包含稀土原子时  $\alpha$  相内(或相界区)的总结构能. 结果见表 1. 从表 1 可以看出,当稀土 La 和 Y 存在于晶液相界区时的环境敏感镶嵌能比其处于晶内明显要低,说明稀土处于相界区相对于晶内稳定.这就从能量的角度解释了稀土在  $\alpha$  相中溶解度非常低,结晶时富集于相界前沿的事实.

### 3.2. 晶核内、相界区液体中 Al 和稀土原子的结构能

金属或合金结晶过程就是原子从无规则排列状态过渡到规则排列状态的过程,结晶时会放出结晶

潜热,使得金属(合金)结晶的冷却曲线出现平台(拐点).合金中合金元素的不同,结晶时所放出的结晶潜热不同,放出潜热多的元素结晶需要较大的过冷度,如过冷度不变,合金元素将不容易结晶到晶核上,导致其在结晶前沿的液体中富集,阻碍晶粒的长大.利用 2 节的理论,可以计算 Al、稀土原子在 ZA27 合金  $\alpha$  晶粒内和相界前沿液体中的结构能,并由此计算出了结晶时各原子所放出的热量,即结晶潜热,由此赋予结晶潜热以量子力学背景,见表 2.

表 1  $\alpha$  相内、晶液相界面 Al、稀土原子的环境敏感镶嵌能

$E_{\text{ESE}}/\text{eV}$	La	Y
$\alpha$ 相内	3.835	4.849
晶液相界面	1.993	2.993

表 2 晶粒中、结晶前沿液体中 Al、稀土原子的结构能(单位 eV)

$l$	Al	La	Y
$E_l$ (晶粒中)	-45.01	-34.27	-35.35
$E'_l$ (液体中)	-38.98	-27.65	-29.32
$\Delta E = E'_l - E_l$	6.01	6.62	6.03

由表 2 可以看出,稀土 La、Y 原子结晶到  $\alpha$  晶粒上时比 Al 所要放出的热量要高,这样在相同条件下,Al 要优先结晶,而稀土就富集在相界前沿,晶粒继续长大需有足够的 Al 扩散到相界面,可见稀土的富集降低了晶粒长大的速度,这在成核率不变的情况下细化了晶粒;另外稀土的富集密度足够高时使  $\alpha$  晶枝难以向前生长,稀土生长在晶枝前沿要放出较多的能量,如此能量不能马上扩散掉,势必将已结晶的 Al 溶解,从而导致  $\alpha$  晶枝熔断、游离,起到细化晶粒的作用.从表 2 还可以看出,La 在细化晶粒方面比 Y 的作用强,因 La 所放出的结晶潜热比 Y 明显得多,它更不容易结晶到  $\alpha$  晶粒上,或者说它更容易使  $\alpha$  晶枝熔断,这样 La 比 Y 会起到更好的变质作用.

### 3.3. 晶粒内、相界面液体中 Al 和稀土原子与近邻原子的键级积分

为了研究稀土元素在 ZA27 合金结晶过程中的作用,利用(5)(6)式计算了晶粒内稀土与近邻原子

及相界面稀土与近邻晶粒表面原子的总键级积分,见表 3.

表 3 晶粒内稀土与近邻原子及相界面稀土与近邻晶粒表面原子的总键级积分(符号见图 1)

晶粒内				晶粒与液体相界面			
BOI	Al	La	Y	BOI	Al	La	Y
Al	0.1428	0.1730	0.1049	Al(表面)	0.1213	0.0391	0.0386

原子间的键级积分表征原子间的共价相互作用的大小,从表 3 可以看出,稀土 La 固溶于  $\alpha$  相后,其与 Al 的相互作用变大,可起到固溶强化的作用;至于 Y,虽然它与 Al 的共价相互作用稍弱,但由于 Al 与 Y 的原子半径相差较大,Y 代替 Al 后使晶格产生畸变,增大弹性能,故也能起到固溶强化的作用.另外,从表 3 还可以看出,当稀土集中在  $\alpha$  相界前沿的液体中时,稀土与  $\alpha$  晶粒表面原子的相互作用明显比相同位置的 Al 的要小,其结果是稀土不容易生长到晶粒表面,可见由键级积分讨论得出的结论与上节结构能讨论的结论一致,两者都可以解释稀土在 ZA27 合金中的变质机理.

## 4 结 论

利用分子动力学和计算机编程的方法建立了 ZA27 合金结晶过程中  $\alpha$  相与液体共存时相界面的原子结构模型,利用递归方法计算了稀土在  $\alpha$  相内和相界面的电子结构,得出以下几点结论:

1. 环境敏感镶嵌能的计算结果表明,稀土处于相界面比在晶内更稳定,从而解释了稀土在  $\alpha$  相内溶解度很小,结晶时富集于相界前沿液体中的事实.
2. 稀土处于液态和晶态的结构能差比铝的大,解释了稀土在相界前的富集使  $\alpha$  晶枝产生熔断、游离、增殖的观点.
3. 原子间的键级积分计算也表明,稀土处于相界前沿液体中与 Al 相比不容易结晶到晶体表面,起到阻碍晶粒长大,细化晶粒的作用,这从电子层次解释了稀土的变质机理.

[1] Liu Y H, Zhang Z M, Liu H Z et al 2001 *Casting Technology* 1 42 (in Chinese) 刘永红、张忠明、刘宏昭等 2001 铸造技术 1 42 ]

[2] Liu J S, Shu Z and Li C P 1993 *Acta Metall. Sin.* 29(11) A487 in Chinese 刘金水、舒震、李传平 1993 金属学报 29(11) A487 ]

- [ 3 ] Peng R S ,Liu J ,Liu Z Y and Dong B J 1993 *J. Chin. Rare Earth Society* **11**(2) 148( in Chinese ) [ 彭日升、刘 杰、刘智勇、董博钧 1993 中国稀土学报 **11**(2) 148 ]
- [ 4 ] Chen Y G and Guo D S 1994 *Rare Earths* **15**(5) 42( in Chinese ) [ 陈云贵、郭东华 1994 稀土 **15**(5) 24 ]
- [ 5 ] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** ( New York :Academic Press )p216
- [ 6 ] Liang H Y ,Wang X X ,Wu H A and Wang Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2308( in Chinese ) [ 梁海弋、王秀喜、吴恒安、王 宇 2002 物理学报 **51** 2308 ]
- [ 7 ] Fang Y T and Luo C L 2000 *Chin. Phys.* **9** 581
- [ 8 ] Sutton A P and Chen J 1990 *Philosophical Magazine Letter* **61**( 3 ) 139
- [ 9 ] Quan H J and Gong X G 2000 *Chin. Phys.* **9** 656
- [ 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 G Y ,Liu G L ,Zeng M G 2001 *J. Iron and Steel Res.* **8**(2) 51
- [ 12 ] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* ( San Francisco :Freeman )p551
- [ 13 ] Xiao S X ,Wang C Y ,Chen T L 1998 *The Application of the Discretet 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 )
- [ 14 ] Wang L G and Wang C Y 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **234** – **236** 521

## Electronic theoretical study on the modification mechanism of rare earth elements in zinc-aluminum cast alloys<sup>\*</sup>

Liu Gui-Li Li Rong-De

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

( Received 19 November 2002 ; revised manuscript received 22 December 2002 )

### Abstract

The atomic structural model of the  $\alpha$  phase-liquid interface region in ZA27 alloys was set up by combining molecular dynamics theory with computer programming. The electronic structure of  $\alpha$  phase solid solution with rare earth elements and that of crystal-liquid growth front enriched with rare earth elements in the ZA27 casting alloy were investigated by the recursion method. The calculated results show that rare earth elements are more stable in the phase interface region than in  $\alpha$  phase. This explains the fact that the solid solubility of rare earth elements in  $\alpha$  phase is very small ,but large in the crystal-liquid growth front. The structural energy difference between the rare earth elements in the crystal-liquid growth front and in the  $\alpha$  phase is greater than that in Al ,which support the view point that rare earth elements enriched in the crystal-liquid growth front can make  $\alpha$  crystal-branch melt and break down ,dissociate and propagate. Calculations of bond order integrals ( BOIs ) also show that rare earth elements in the  $\alpha$  phase-liquid growth front are not easier than Al to solidify on the surface of  $\alpha$  phase ,so that the growth of  $\alpha$  grains is blocked ,and the alloy is refined ,thus illucidating the modification mechanism of rare earth elements from an electronic level for the zinc-aluminum cast alloys.

**Keywords** : electronic structure , the atomic structure model of liquid-solid interface , the modification mechanism of rare earth

**PACC** : 7000 , 6845 , 8140

<sup>\*</sup> Project supported by the Foundation of the Ministry of Education of China for Outstanding young Teachers in University ( Grant No.0027119 ).