

# Mg 合金晶粒细化机理的电子理论研究<sup>\*</sup>

刘贵立<sup>†</sup>

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)  
(2008 年 1 月 23 日收到, 2008 年 7 月 12 日收到修改稿)

采用递归法计算了  $\alpha$ -Mg 与  $\alpha$ -Zr 的结构能、原子结合能、Mg/Zr 界面能与 Mg/液态 Mg 界面能、Mg 中 Zr 及 Zr 中 Fe、Mn、Si 等杂质原子相互作用能。计算发现  $\alpha$ -Zr 的结构能、原子结合能低于相应的  $\alpha$ -Mg, 且 Mg/Zr 界面能低于 Mg/液态 Mg 界面能, 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。

关键词: 电子结构, 晶粒细化, Mg 合金

PACC: 7100, 6170N, 8140

## 1. 引言

镁是常用金属结构材料中最轻的一种, 熔点 651℃, 比重 1.7 (是钢的 1/4, 铝的 2/3)。纯镁的力学性能很低, 但和铝、锌、锆和稀土等元素构成的合金及热处理后其强度大大提高。由于镁合金比强度高、比刚度好、消震性好, 还具有优良的切削加工性能和抛光性能, 因此镁合金在航空工业、汽车工业和电子通讯工业中得到广泛的应用<sup>[1]</sup>。

1937 年, 人们发现 Zr 对镁晶粒有明显的细化效果, 并开始了对镁及镁合金晶粒细化剂的研究<sup>[2]</sup>。Zr 在液态镁中的溶解度很小, 发生包晶反应时镁液中仅能溶解约 0.6% 的 Zr, Zr 和 Mg 不形成化合物, 凝固时 Zr 首先以  $\alpha$ -Zr 质点的形式析出,  $\alpha$ -Mg 包在  $\alpha$ -Zr 质点外部形成包晶组织。关于 Zr 细化晶粒机理普遍认为  $\alpha$ -Zr 和 Mg 均为六方晶型, 两者的晶格常数很接近,  $\alpha$ -Zr 符合作为晶粒形核核心的“尺寸结构相匹配”原则, 所以  $\alpha$ -Zr 能成为  $\alpha$ -Mg 的结晶核心。当加入的 Zr 含量大于 0.6% 时, 镁液中形成的大量  $\alpha$ -Zr 弥散质点使晶粒显著细化。

本文采用递归法<sup>[3]</sup>计算  $\alpha$ -Mg 与  $\alpha$ -Zr 的结构能、原子结合能、Mg/Zr 界面能与 Mg/液态 Mg 界面能, Mg 中 Zr 及 Zr 中 Fe、Mn、Si 等杂质原子相互作用能。

从能量角度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依据。

## 2. 分析模型与计算方法

### 2.1. 分析模型

$\alpha$ -Mg 与  $\alpha$ -Zr 均为密排六方晶格结构, 其中  $\alpha$ -Mg 的晶格常数为  $a = 0.320 \times 10^{-9}$  m,  $c = 0.520 \times 10^{-9}$  m,  $\alpha$ -Zr 的晶格常数为  $a = 0.323 \times 10^{-9}$  m,  $c = 0.514 \times 10^{-9}$  m。两者的晶体结构通过胞元平移获得。 $\alpha$ -Mg 与  $\alpha$ -Zr 的包晶结构模型是通过计算机软件将  $\alpha$ -Mg 原子团中部掏空并将同体积的  $\alpha$ -Zr 原子团放入形成的。与此类似, Mg/液态 Mg 模型通过计算机软件将液态 Mg 原子团中部掏空并将同体积的  $\alpha$ -Mg 原子团嵌入形成。图 1 为包晶原子集团在 X-Y 面的投影, 其中小圆点代表 Mg 原子, 大圆点表示 Zr 原子。图 2 为 Mg/液态 Mg 界面模型原子集团在 X-Y 面的投影。在考虑合金(杂质)原子的作用时, 用合金(杂质)原子代替相应位置的 Mg 或 Zr 原子实现。

### 2.2. 计算方法与参数

本文采用的递归法基于紧束缚近似建立系统哈

<sup>\*</sup> 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, 20060807, 2007T165), 沈阳市科技计划基金(批准号 1072026100)资助的课题。

<sup>†</sup> E-mail: liuguli@sina.com

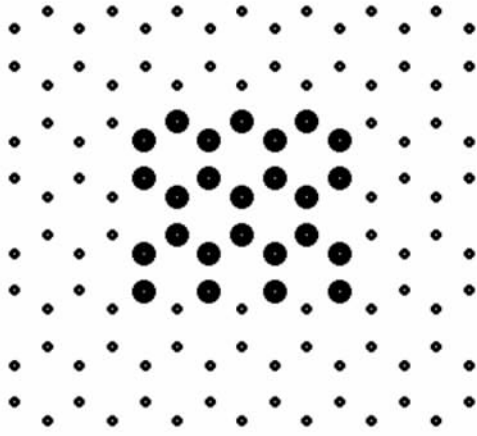


图 1 Mg/Zr 包晶模型

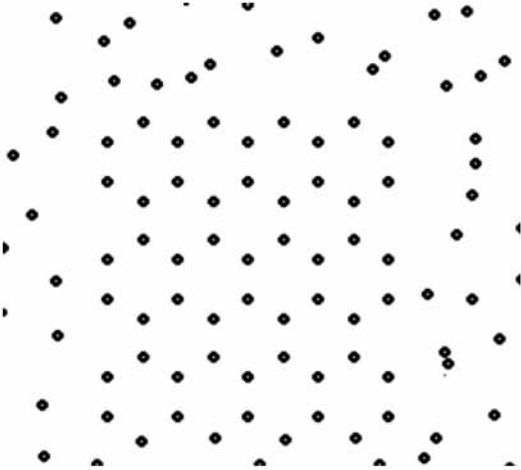


图 2 Mg/液态 Mg 界面模型

密顿矩阵,通过么正变换把哈密顿矩阵转换成三对角化形式,并由此定义实空间局部格林函数,格点态密度可由格林函数求出.总态密度为格点态密度之和.其他电子结构参量均在此基础上计算得出,其具体计算过程参见文献[4—7].

计算中哈密顿对角矩阵元和普适参数取自固态表<sup>[8]</sup>,哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积分<sup>[9]</sup>.原子价电子组态取为 Mg:  $3s^2 3p^0$ , Zr:  $5s^2 4d^4$ , Fe:  $4s^2 3d^6$ , Mn:  $4s^2 3d^5$ , Si:  $3s^2 3p^2$ .

### 3. 结果分析与讨论

#### 3.1. $\alpha$ -Mg 与 $\alpha$ -Zr 的结构能、原子结合能

体系的结构能可表达为<sup>[10]</sup>

$$E_{\text{struc}} = \sum_l E_l, \quad (1)$$

$$E_l = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{\alpha l}(E) dE, \quad (2)$$

式中  $E_{\text{struc}}$  为结构能,  $E_l$  为  $l$  格点的格位能,  $n_{\alpha l}$  为  $l$  格点  $\alpha$  轨道的态密度,  $E$  为能态变量,其零点取在无穷远处.(2)式中的  $E_F$  为费米能级,可通过(3)式确定如下:

$$Z = \sum_l \left( \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} n_{\alpha l}(E) dE \right), \quad (3)$$

其中  $Z$  为系统中所有原子在孤立状态时的总价电子数.

原子的结合能定义为

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{struc}} - E_{\text{self}}, \quad (4)$$

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

表 1 是本文采用上述方法计算出的  $\alpha$ -Mg 与  $\alpha$ -Zr 的结构能及原子结合能,其中  $\alpha$ -Zr 的结构能与原子结合能均远低于相应的  $\alpha$ -Mg 相.结构能是系统总能,其数值的大小与系统的稳定性有关,结构能越低系统的稳定性越高,反之系统稳定性低.合金的熔点与其微观组织的结构能相关,低结构能的组织结构稳定性好,使其达到熔态需要较多能量,因此熔点较高.原子的结合能是系统结构能与原子本身具有的能量之差,即孤立原子结合成为原子集团后因原子间的相互作用产生的附加能量.结合能影响着原子集团的结合强度,结合能低则破坏这种结合外界需施加的能量大,结构不容易被瓦解,而高结合能导致原子集团容易解体.由于  $\alpha$ -Zr 的结构能与原子结合能均远低于相应的  $\alpha$ -Mg 相,从能量观点来看,  $\alpha$ -Zr 的熔点高稳定性好,在 Mg 合金凝固时,部分 Zr 先以  $\alpha$ -Zr 形式析出,在 Mg 熔体中产生大量的  $\alpha$ -Zr 晶核.

表 1  $\alpha$ -Mg 与  $\alpha$ -Zr 的结构能及原子结合能(eV)

	结构能	结合能
$\alpha$ -Mg	-180.8775	-84.8375
$\alpha$ -Zr	-799.6714	-483.2714

#### 3.2. $\alpha$ -Mg 以 $\alpha$ -Zr 为基体的非均匀形核生长

在 Mg 合金的熔体冷却时,由于能量起伏,会形成由少量 Mg 原子连接而成的  $\alpha$ -Mg 晶核.晶核形成后,它们的自由能比其在熔态时为低,但另一方面,由于晶核与周围液体具有界面,会产生界面能.当晶核长大增加的界面能大于其由于结晶自由能的减小量,晶核生长需要获得外界能量,显然这时晶核生长

十分困难.

Mg 在形核生长时如果遇有附着物,则 Mg 晶核生长增加的能量由 Mg/液态 Mg 界面能与 Mg/附着物界面能两部分组成.若 Mg 与附着物所构成界面的界面能低于 Mg 与液态 Mg 界面能, Mg 晶核生长增加的能量就会大幅度降低,晶核易于长大.

为从电子层面分析 Mg 的非均匀形核生长过程,本文定义下述形式的界面能.图 3 为 A, B 两种系统组成的界面,在界面处取体积为  $V_{AB} = V_A + V_B$  的界面结构,其中  $V_A$  是所取界面结构中 A 系统体积,  $V_B$  是所取界面结构中 B 系统体积.则界面能  $E_{AB}$  定义为

$$E_{AB} = E_{V_{AB}} - E_{V_A} - E_{V_B}, \quad (5)$$

其中  $E_{V_{AB}}$  是体积为  $V_{AB}$  的界面处体系结构能,  $E_{V_A}$ ,  $E_{V_B}$  分别为体积等于  $V_A$  和  $V_B$  的 A, B 两种体系结构能.这里 A 代表 Mg, B 代表 Zr 或液态 Mg.

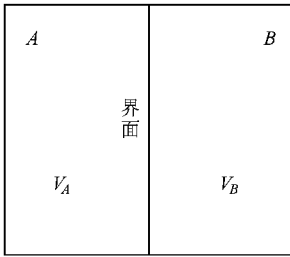


图 3 A, B 两种系统组成的界面

依据(5)式分别计算 Mg/Zr 界面能与 Mg/液态 Mg 界面能,计算结果列于表 2.为消除液态原子结构不确定给计算结果带来的影响,计算 Mg/液态 Mg 界面能时在界面不同区域选取用于界面能计算的原子集团,取其计算结果的平均值.由表 2 可见, Mg 与 Zr 的界面能为  $-55.5637 \text{ eV/nm}^2$ , Mg/液态 Mg 界面能为  $-28.1434 \text{ eV/nm}^2$ , Mg 与 Zr 的界面能远低于 Mg/液态 Mg 界面能, 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  $\alpha\text{-Zr}$  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.

实验发现, Zr 对 Mg 具有明显的晶粒细化作用. Zr 与 Mg 不形成化合物,凝固时 Zr 首先以  $\alpha\text{-Zr}$  质点析出  $\alpha\text{-Mg}$  包在  $\alpha\text{-Zr}$  质点外部形成包晶组织.由于

$\alpha\text{-Mg}$  和  $\alpha\text{-Zr}$  均为密排六方晶格结构,且两者的晶格常数接近,因此  $\alpha\text{-Zr}$  符合作为晶粒形成核心的“尺寸结构相匹配”原则,可以作为  $\alpha\text{-Mg}$  的结晶核心<sup>[2]</sup>.这一结论与理论计算相符合,说明本文电子理论观点与实验结果是一致的.

表 2 Mg/Zr 界面能与 Mg/液态 Mg 界面能( $\text{eV/nm}^2$ )

	Mg/Zr	Mg/液态 Mg
界面能	-55.5637	-28.1434

### 3.3. 杂质与 Zr 的相互作用及其对晶粒细化的影响

在基体金属中,合金(杂质)原子间互相排斥,合金(杂质)原子具有有序化倾向,合金(杂质)原子间相互吸引,则有团簇化倾向.无论有序化还是团簇化,均与原子间的相互作用能有关.因此,可以用原子间相互作用能讨论 Zr 在 Mg 合金中的存在形式及杂质元素与 Zr 的相互作用.原子间相互作用能定义为

$$\Delta E = [E(N, mX) + (m-1)E(N)] - mE(N, X), \quad (6)$$

式中,  $N$  为超原胞内的原子数,  $X$  表示合金(杂质)原子,  $E(N, mX)$  为含有  $m$  个相距一定原子间距的合金(杂质)原子的超原胞的总能,  $E(N)$  是不含合金(杂质)原子的超原胞的总能,  $E(N, X)$  为仅含一个合金(杂质)原子的超原胞的总能.(6)式等号右侧第一项(方括号内)相当于一个含有  $m$  个形成团簇的合金(杂质)原子,具有  $mN$  个原子的超原胞的总能;第二项相当于处于无序状态,具有  $mN$  个原子的超原胞的总能.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.

依据(6)式计算得出的 Mg 中 Zr 及杂质原子的原子相互作用能列在表 3 中. 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.  $m=3$  时的数值比  $m=2$  更负,预示当形成团簇的原子越多,相互吸引的作用越强.因此, Zr 原子团簇随着加入的 Zr 原子增多,具有更大的吸引游离 Zr 原子的能力,使 Zr 原子团簇增大.

从表 3 中看到,杂质原子 Fe, Mn, Si 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.



表 3 原子相互作用能( eV )

Mg 中( Zr )		Zr 中( Fe Mn Si )		
$m = 2$	$m = 3$	$n = 2$		
- 2.2388	- 4.5899	0.4899	0.8004	0.1185

## 4. 结 论

采用递归法计算  $\alpha$ -Mg 与  $\alpha$ -Zr 的结构能、原子结

合能, Mg/Zr 界面能与 Mg/液态 Mg 界面能, Mg 中 Zr 及 Zr 中 Fe, Mn, Si 等杂质原子相互作用能. 通过上述能量计算, 得出  $\alpha$ -Zr 的结构能、原子结合能低于相应的  $\alpha$ -Mg, 合金凝固过程中  $\alpha$ -Zr 先从熔体析出, 由于其与  $\alpha$ -Mg 的界面能较低, 能为  $\alpha$ -Mg 形核生长提供异质核心, 细化晶粒. Zr 与 Mg 不形成化合物, 但与杂质形成化合物, 当合金中杂质含量较高时, 杂质消耗起晶粒细化作用的 Zr, 使晶粒细化效果减弱.

- [ 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 ) ( 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 ) ]
- [ 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* **35** ( 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 and 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 ] Liu G L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6570 ( in Chinese ) [ 刘贵立 2006 物理学报 **55** 6570 ]
- [ 7 ] Liu G L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 434 ( in Chinese ) [ 刘贵立 2008 物理学报 **57** 434 ]
- [ 8 ] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* ( San Francisco : Freeman ) p551
- [ 9 ] Slater J C, Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986
- [ 10 ] 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 ]

# Electron-theoretical study of grain refining mechanism of Mg alloys<sup>\*</sup>

Liu Gui-Li<sup>†</sup>

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

( Received 23 January 2008 ; revised manuscript received 12 July 2008 )

## Abstract

The electronic parameters ,such as the structural energy and atom binding energy of both  $\alpha$ -Mg and  $\alpha$ -Zr ,the Mg/Zr interface energy and surface energy of Mg ,as well as the interaction energies between Zr atoms and between Zr and impurity atoms ,were calculated by means of recursion method . The calculated results showed that the structural energy and atom binding energy of  $\alpha$ -Zr are lower than those of  $\alpha$ -Mg ,and the Mg/Zr interface energy is lower than the surface energy of Mg ,which ,in an energetical point ,explains the experimental phenomenon . Specifically ,Zr particles first crystallize out of the Mg liquid and then act as heterogeneous nucleation sites to refine the Mg grains . The atom interaction energies indicate that the Zr atoms can attract each other to form Zr atom clusters in Mg ,and combine with impurity atoms to form compounds ,thus weakening the Mg grain refining effect .

**Keywords** : electronic structure , grain refine , Mg alloys

**PACC** : 7100 , 6170N , 8140

---

<sup>\*</sup> 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 ,20060807 ,2007T165 ) ,and the Science and Technology Development Program of Shenyang ,China( Grant No. 1072026100 ) .

<sup>†</sup> E-mail : liuguili@sina.com