

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

马振宁 周全 汪青杰 王逊 王磊

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

Ma Zhen-Ning Zhou Quan Wang Qing-Jie Wang Xun Wang Lei

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 236101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.236101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.236101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2016/V65/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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>

杂质浓度对 Zr 替位掺杂 γ -TiAl 合金的结构延性和电子性质的影响

Impurity concentration effects on the structures, ductile and electronic properties of Zr-doped gamma-TiAl alloys

物理学报.2016, 65(4): 046102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.046102>

铜铁稀磁合金中铁磁杂质之间相互作用对低温热电势的影响

Influence of iron impurity interaction in copper-iron dilute magnetic alloy at low temperatures

物理学报.2015, 64(15): 156101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.156101>

喷射成形粉末高温合金 FGH4095M 的制备及组织特征

Fabrication and microstructure of spray formed powder metallurgy superalloy FGH4095M

物理学报.2015, 64(10): 106103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.106103>

NiZr, AlZr 和 BCr 相局域原子短程序特征

Local atomic short-range-order features of NiZr, AlZr and BCr crystalline phases

物理学报.2014, 63(6): 066101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.066101>

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*

马振宁^{1)†} 周全²⁾ 汪青杰¹⁾ 王逊¹⁾ 王磊³⁾

1) (沈阳建筑大学理学院, 沈阳 110168)

2) (南昌航空大学航空制造工程学院, 南昌 330063)

3) (东北大学, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

(2016年7月10日收到; 2016年9月6日收到修改稿)

采用基于密度泛函的第一性原理平面波赝势方法计算了Mg-Y-Cu合金中长周期有序相14H和18R(18R(m), 18R(t))的形成焓、反应能、电子态密度和电荷密度. 计算结果表明, 14H和18R相都具有负的形成焓, 说明两相都能够由单质转变形成, 并且18R相比14H相更容易形成, 但14H相具有更好的热力学稳定性; 14H和18R相的态密度分布形态和变化趋势相似, 它们的成键峰均主要来自于Mg的3s轨道、Mg的2p轨道, Cu的3d轨道和Y的4d轨道的贡献, 且在费米能级低能级区域产生了轨道杂化效应. 14H相和18R相的成键都具有明显的共价性. 通过对各相(0001)面的电荷密度分析表明, 14H和18R相中的Cu原子和Y原子之间都形成了共价键, 并且14H相的共价性比18R相的共价性更强.

关键词: Mg-Y-Cu合金, 长周期有序相, 第一性原理, 电子结构

PACS: 61.66.Dk, 64.75.-g, 63.20.dk, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.65.236101

1 引言

镁合金中的长周期有序(long-period stacking ordered, LPSO)相由于其优良的力学性能而受到广泛的关注^[1-8]. 2001年, Yoshimoto等^[8]通过快速凝固粉末冶金方法制备出室温下屈服强度高达610 MPa、延伸率达到5%的长周期有序相增强Mg₉₇Y₂Zn₁(at.%)合金^[1], 进一步的研究发现, 其优良的力学性能主要是由于LPSO相的形成^[2]. 最初的报道描述LPSO相具有6H的结构, 其堆垛顺序为ABCBCB'^[4,5], 后期的研究结果逐步修正了LPSO相的结构, 认为LPSO相的堆垛顺序是14H和18R结构^[6,7]. 最近, Egusa和Abe^[9]报道了Mg-Er-Zn合金及Mg-Y-Zn合金中形成的14H相和18R相结构模型, 它们的结构可看作是由L₁₂

型有序的Zn₆RE₈(RE = rare earth)团簇嵌入到面心立方的堆垛层中构成, 同时还对该模型的空间群和原子对称性进行了详细的描述.

在其他的Mg-RE-TM(RE = Y, Gd, Dy, Ho, Er; TM = Zn, Cu, Ni)合金中^[10,11]已经发现了LPSO相的存在, 其中在Mg-Y-Cu合金中形成的LPSO相在文献^[12, 13]中已经被详细报道. Kawamura等^[12]在Mg₉₇Y₂Cu₁合金的铸态组织中发现18R结构的LPSO相, 该合金在325 °C热挤压后, 其室温屈服强度达到297 MPa, 伸长率达到8.1%. 此外, Matsuura等^[13]在Mg₉₈Cu₁Y₁合金的铸态组织中发现了14H型的LPSO相, 它的成分为Mg₈₀Cu₁₅Y₅, 具有ABACBCBCBCABAB的堆垛顺序. 尽管在Mg-Y-Cu系中LPSO相是有效的强化相, 能够显著地提高合金的力学性能, 但是关于14H和18R相热力学稳定性的关系, 两相各自的成

* 国家自然科学基金(批准号: 51261026)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhenningma@126.com

键特点及电荷密度的分布特征等问题还待于进一步分析讨论.

基于密度泛函理论的第一性原理已经广泛地应用到镁合金的理论研究中^[14-17], 有关LPSO相的第一性原理计算主要集中在Mg-Y-Zn合金中^[18-22]. Datta等^[18]利用第一性原理计算了Mg原子构成不同类型(2*l*, 3*l*, 4*l*和6*l*)的LPSO结构的能量, 结果显示稳定性强弱顺序依次为: 2*l*, 6*l*, 4*l*, 3*l*. 其中2*l*和6*l*结构的电荷密度分布非常相似, 这也是6*l*比4*l*及3*l*结构更稳定的原因, 并且Y原子的添加能使6*l*结构更加稳定. Tang等^[19]研究了Mg₉₇Y₂Zn₁合金中LPSO相的稳定性和电子结构, 结果显示Mg-Mg, Mg-Y和Mg-Zn原子之间均形成了共价键, 且Y元素的添加能使18R相的热力学稳定性更好, 而Zn元素的添加对其热力学稳定性的影响则很小. Ma等^[20]计算了14H相的热力学稳定性, 通过对不同成分的团簇Zn_{*m*}Y_{*n*}(Mg)嵌入到14H相中形成焓的分析比较, 得到了最稳定的结构为Mg₁₄₂Y₁₆Zn₁₂的结果. Kimizuka等^[21]利用第一性原理计算了具有LPSO结构的Mg₁₁₆Zn₁₂Y₁₆相中L1₂型团簇中的电荷分布情况, 结果表明电荷主要聚集在团簇内部, 而在团簇之间没有形成共价键. Tanaka和Yuge^[22]运用第一性原理计算Mg-Y-Zn合金中LPSO相的热力学稳定性, 结果表明在hcp堆垛顺序中堆垛层错的引入会使其能量更低, 说明LPSO相的形成与堆垛层错之间有密切的关系.

虽然有关LPSO相的第一性原理研究已经有了很多报道, 但是针对Mg-Y-Cu合金中的LPSO相的相关研究还很少见. 为了更加深刻地理解Mg-Y-Cu合金中的LPSO相的微观本质, 评估其热力学稳定性, 本文基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法, 系统分析了Mg-Y-Cu合金中形成的LPSO相的形成焓、电子态密度和电荷密度, 并对热力学稳定性的物理本质进行探讨, 期望对Mg-Y-Cu合金设计提供理论指导.

2 计算方法与模型

本文的所有计算均利用Vasp (Vienna *ab-initio* simulation program)^[23,24]软件进行, 在计算中采用赝势投影缀加平面波(projected augmented wave, PAW)^[25,26]方法, 离子和电子间的交换关联作用采用Perdew-Burke-Ernzerhof关系来描述.

计算中包含的价电子组态为: Mg(3s, 2p), Cu(3d, 4s), Y(4s, 4p, 5s, 4d). 平面波截断能为360 eV, 总能量计算收敛标准为 1.0×10^{-4} eV/atom, 布里渊区*K*点取样选取采用Monkhorst-Pack方案. 对于14H, 18R(m)和18R(t)结构优化时的*K*点网格分别选取 $4 \times 4 \times 1$, $6 \times 6 \times 4$ 和 $6 \times 6 \times 2$, 电子态密度计算的*K*点网格分别取为 $6 \times 6 \times 2$, $10 \times 10 \times 6$ 和 $8 \times 8 \times 4$. 晶胞结构优化采用共轭梯度算法(conjugate-gradient), 当作用在原子上的力小于0.01 eV/Å时体系优化完成. 为了得到稳定精确的计算结果, 首先优化了晶胞的几何结构, 从而得到优化后理论的晶胞参数, 再对优化后的理论模型进行能量和电子结构计算.

Mg-Y-Cu合金中形成的LPSO相结构至今存在争议, 本文中的计算模型采用Egusa和Abe^[9]报道的Mg-Er-Zn合金中14H相以及Mg-Y-Zn合金中的18R相结构模型进行计算, 因为在Egusa和Abe^[9]报道的模型中详细描述了LPSO相的成分、空间群、原子位置 and 对称性等结构基本信息. 建立模型过程中, 考虑到Cu原子半径与Zn原子半径相近($R_{Cu} = 1.28 \text{ \AA}$, $R_{Zn} = 1.33 \text{ \AA}$), Y原子半径与Er原子半径相近($R_Y = 1.80 \text{ \AA}$, $R_{Er} = 1.76 \text{ \AA}$), 所以将Zn原子替换为Cu原子, 将Er原子替换为Y原子. 对于LPSO相的14H结构, 空间群为 $P6_3/mcm$, 晶格常数 $a = b = 11.1 \text{ \AA}$, $c = 36.5 \text{ \AA}$, 成分为Mg₃₅Cu₃Y₄. 18R结构所属空间群为 $C2/m$ (monoclinic)和 $P3_212$ (trigonal), 分别记为18R(m)

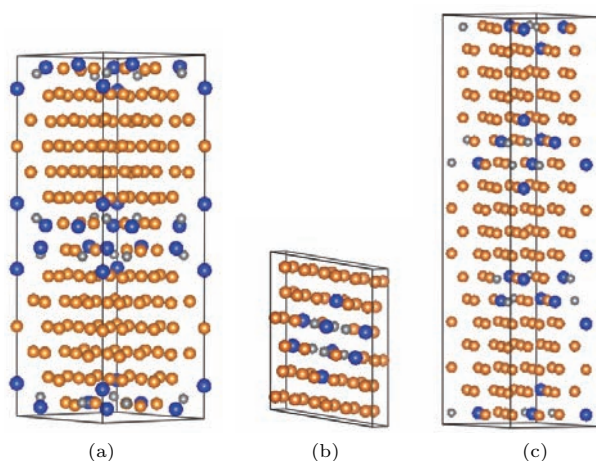


图1 (网刊彩色) LPSO相结构模型 (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t). 桔色球、灰色球和蓝色球分别表示Mg, Cu和Y原子

Fig. 1. (color online) Crystal structures of LPSO phases: (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t). Yellow, grey and blue balls stand for Mg, Cu and Y atoms, respectively.

表1 Mg-Y-Cu长周期有序相的原子坐标
Table 1. Atom coordinates of LPSO phases in Mg-Y-Cu alloys.

14H				18R(m)				18R(t)						
原子	乌科夫位置	x	y	z	原子	乌科夫位置	x	y	z	原子	乌科夫位置	x	y	z
Mg1	24l	1/6	4/6	1/28	Mg1	8j	2/36	1/12	1/12	Mg1	6c	1/18	8/18	13/36
Mg2	24l	5/6	1/6	3/28	Mg2	8j	2/36	3/12	1/12	Mg2	6c	4/18	5/18	13/36
Mg3	24l	1/6	4/6	5/28	Mg3	8j	2/36	5/12	1/12	Mg3	6c	7/18	2/18	13/36
Mg4	12k	3/6	0	3/28	Mg4	8j	11/36	2/12	1/12	Mg4	6c	7/18	11/18	13/36
Mg5	12k	5/6	0	5/28	Mg5	8j	11/36	4/12	1/12	Mg5	6c	10/18	17/18	13/36
Mg6	12k	2/6	0	5/28	Mg6	8j	3/36	2/12	3/12	Mg6	6c	13/18	5/18	13/36
Mg7	12j	1/6	2/6	7/28	Mg7	8j	3/36	4/12	3/12	Mg7	6c	1/18	2/18	15/36
Mg8	8h	2/6	4/6	3/28	Mg8	8j	12/36	1/12	3/12	Mg8	6c	1/18	11/18	15/36
Mg9	6g	3/6	0	7/28	Mg9	8j	12/36	3/12	3/12	Mg9	6c	4/18	8/18	15/36
Mg10	4c	2/6	4/6	7/28	Mg10	8j	30/36	1/12	3/12	Mg10	6c	4/18	17/18	15/36
Mg11	2a	0	0	7/28	Mg11	8j	7/36	2/12	5/12	Mg11	6c	7/18	5/18	15/36
Cu	12k	5/6	0	1/28	Mg12	8j	34/36	1/12	5/12	Mg12	6c	7/18	14/18	15/36
Y1	12k	2/6	0	1/28	Mg13	8j	34/36	3/12	5/12	Mg13	6c	10/18	2/18	15/36
Y2	4e	0	0	3/28	Mg14	4i	11/36	0	1/12	Mg14	6c	10/18	11/18	15/36
					Mg15	4i	29/36	0	1/12	Mg15	6c	13/18	8/18	15/36
					Mg16	4i	3/36	0	3/12	Mg16	6c	13/18	17/18	15/36
					Cu1	8j	16/36	1/12	5/12	Mg17	6c	16/18	5/18	15/36
					Cu2	4i	25/36	0	5/12	Mg18	6c	1/18	8/18	17/36
					Y1	8j	7/36	4/12	5/12	Mg19	6c	1/18	17/18	17/36
					Y2	4i	21/36	0	3/12	Mg20	6c	4/18	5/18	17/36
					Y3	4i	7/36	0	5/12	Mg21	6c	4/18	14/18	17/36
										Mg22	6c	7/18	2/18	17/36
										Mg23	6c	7/18	11/18	17/36
										Mg24	6c	10/18	8/18	17/36
										Mg25	6c	10/18	17/18	17/36
										Mg26	6c	13/18	5/18	17/36
										Mg27	6c	13/18	14/18	17/36
										Mg28	6c	16/18	2/18	17/36
										Mg29	6c	16/18	11/18	17/36
										Cu1	6c	1/18	17/18	13/36
										Cu2	6c	13/18	14/18	13/36
										Cu3	6c	16/18	11/18	13/36
										Y1	6c	4/18	14/18	13/36
										Y2	6c	10/18	8/18	13/36
										Y3	6c	16/18	2/18	13/36
										Y4	6c	16/18	14/18	15/36

和18R(t), 成分是Mg₂₉Cu₃Y₄. 18R(m)的晶格常数 $a = 11.1 \text{ \AA}$, $b = 19.4 \text{ \AA}$, $c = 16.0 \text{ \AA}$, $\beta = 76.6^\circ$, 18R(t)的晶格常数 $a = b = 11.1 \text{ \AA}$, $c = 46.9 \text{ \AA}$. 表1分别给出了14H, 18R(m)和18R(t)相的原子坐标. 计算中对14H, 18R(m)和18R(t)结构模型选取的晶胞分别包含168个原子、72个原子和216个原子, 模型如图1所示^[27].

3 计算结果与讨论

3.1 形成焓和反应能

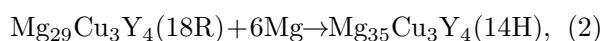
形成焓是指原子由单质状态形成化合物时释放的能量, 可用于表征金属间化合物形成的难易程度, 当形成焓为负值时, 其绝对值越大, 表示此金属间化合物越易形成、合金化能力越强.

本文计算了合金化合物平均每个原子的形成焓^[28], 形成焓的计算公式为

$$\Delta H = \frac{E_{\text{tot}} - N_{\text{Mg}}E_{\text{solid}}^{\text{Mg}} - N_{\text{Cu}}E_{\text{solid}}^{\text{Cu}} - N_{\text{Y}}E_{\text{solid}}^{\text{Y}}}{N_{\text{Mg}} + N_{\text{Cu}} + N_{\text{Y}}}, \quad (1)$$

其中, ΔH 为形成焓, E_{tot} 为LPSO相晶胞平衡时的总能量, $E_{\text{solid}}^{\text{Mg}}$, $E_{\text{solid}}^{\text{Y}}$ 和 $E_{\text{solid}}^{\text{Cu}}$ 分别表示Mg, Y和Cu在固态单质下的总能量, N_{Mg} , N_{Y} 和 N_{Cu} 分别表示14H, 18R(m)和18R(t)的结构中每个晶胞中所包含Mg, Y和Cu原子的数目. 计算得到的14H, 18R(m)和18R(t)相形成焓分别为 -0.612 , -0.679 和 -0.679 eV/atom. 形成焓均为负值表明14H, 18R(m)和18R(t)相都可以形成, 并且18R(18R(m)和18R(t))相的形成焓比14H相的绝对值更大, 表明18R相的合金化能力更强, 该相也更容易形成, 这与实验结果是相符的^[29].

为了比较LPSO相的热力学稳定性, 计算了以下转换反应的反应能:



式中的18R包括18R(m)和18R(t)两种结构, 计算得到了该反应的反应能是 -0.0030 eV/atom. 反应能为负值表示该反应是放热反应, 表明14H相比18R相更加稳定, 这些结论和实验结果是一致的^[29].

3.2 态密度

为了分析LPSO相的热力学稳定性和成键本质, 我们计算了14H, 18R(m)和18R(t)总的态密度和相应原子的分波态密度, 计算结果如

图2所示, 其中能量值在0 eV位置处的垂直虚线表示费米能的位置. 从图2可以看出, 这些结构的态密度分布形态和变化趋势非常相似. 14H, 18R(m)和18R(t)相的成键电子主要能量范围分别分布在 -6.82 — 2.9 eV, -6.82 — 2.02 eV, 和 -6.82 — 1.98 eV. Cu的3d轨道、Y的4d轨道、Mg的3s轨道和Mg的2p轨道广泛地分布在整个能量区间, 而Cu的4s轨道、Y的4s和Y的4p轨道在整个能量区间电子成键的贡献都非常小.

进一步分析图2(a)会发现, 14H相在价带低能区 -6.82 — -3.69 eV之间的成键峰主要来自于Mg的3s轨道和Mg的2p轨道的贡献. 而在 -3.69 — -2.45 eV之间, Mg的3s轨道、Mg的2p轨道、Cu的3d轨道和Y的4d轨道发生重叠, 说明在该区间产生了轨道杂化. 在 -2.45 — 0 eV之间的成键峰主要来自于Mg的3s轨道、Mg的2p轨道和Y的4d轨道的贡献. 费米能级以上的导带区 0 — 2.09 eV主要是Mg的2p轨道和Y的4d轨道杂化的结果, 同时也受到Mg的3s轨道轻微影响. 图2(b)为18R(m)的态密度分布图, 可以看到在价带低能区 -6.82 — -3.64 eV之间主要成键峰来自于Mg的3s轨道和Mg的2p轨道的贡献. 在价带 -3.64 — -2.75 eV之间的成键峰来自于Mg的3s轨道、Mg的2p轨道、Cu的3d轨道和Y的4d轨道的杂化效应. 而在 -2.75 — 0 eV的成键源于Mg的3s轨道、Mg的2p轨道和Y的4d轨道的贡献. 在费米能级以上的导带区 0 — 2.02 eV之间的成键来自于Mg的2p和Y的4d轨道杂化的贡献. 图2(c)显示了18R(t)的态密度分布情况, 在费米能级附近的价带区的成键峰同样来自于Mg的3s轨道、Mg的2p轨道和Y的4d轨道的贡献, 其中在 -3.84 — -2.45 eV之间也出现了Mg的3s, 2p轨道、Cu的3d轨道和Y的4d轨道的杂化效应. 而在费米能级以上的导带区 0 — 1.98 eV之间的成键来自于Mg的2p和Y的4d轨道杂化贡献. 本工作的计算结果表明, 具有LPSO结构的14H, 18R(m)和18R(t)相的态密度图分布特点和变化趋势非常相似, 成键的能量区间范围差别较小, 主要的成键轨道来自于Mg的3s和2p轨道、Cu的3d轨道和Y的4d轨道. 通过对图2的分析可知, 14H, 18R(m)和18R(t)相的费米能级两侧均存在有尖峰, 即出现赝能隙, 这说明产生了具有方向性的共价键^[30]. 赝能隙的大小能够反映共价性的强弱, 14H相的赝能隙比18R(m)和18R(t)的赝能隙更宽, 说明14H相的共价性比18R(m)和18R(t)相的共价性更强.

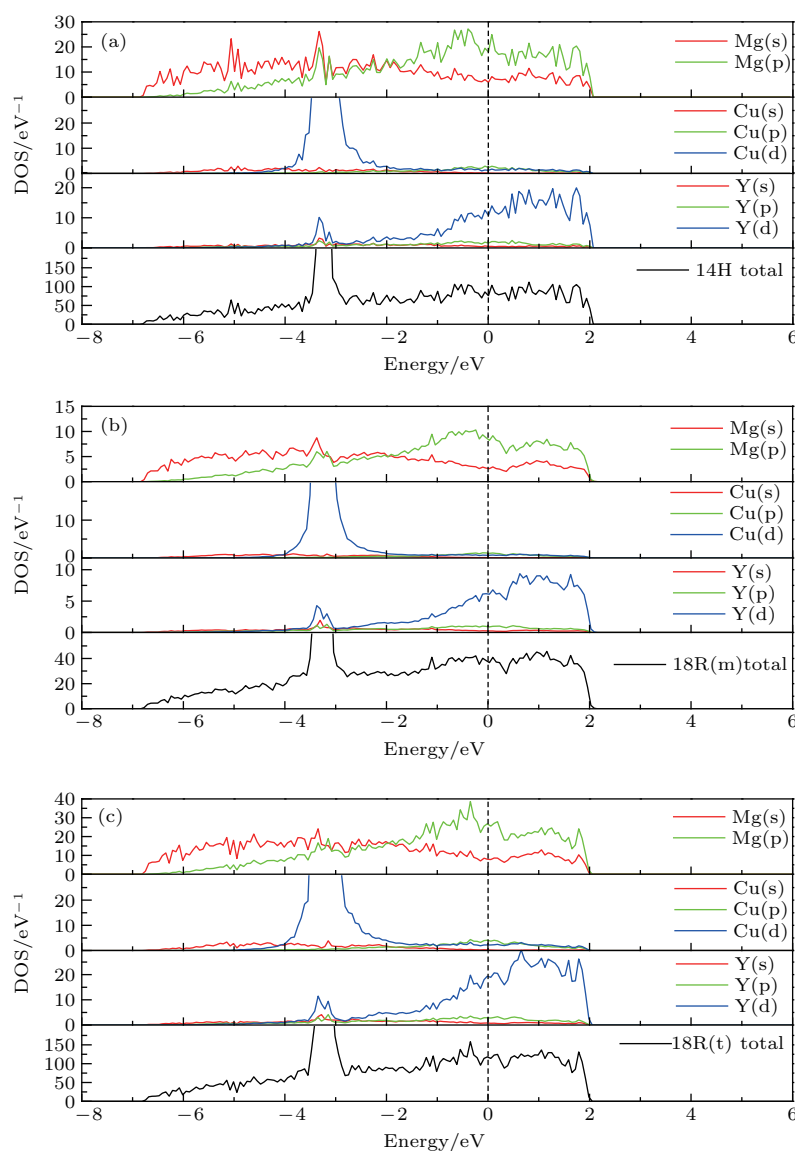


图2 (网刊彩色) Mg-Y-Cu合金LPSO相的总态密度和分波态密度 (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t)
 Fig. 2. (color online) Total and partial state densities of LPSO phases in Mg-Y-Cu alloys: (a) 14H;
 (b) 18R(m); (c) 18R(t).

3.3 电荷密度

电荷密度分布可以更直观地揭示电荷成键的微观机理, 本文计算分析了LPSO相含有Y原子和Cu原子的(0001)面的电荷密度分布情况, 如图3所示. 可以看到14H, 18R(m)和18R(t)相的电荷密度分布特点有相似之处, 即Cu原子和Y原子电子云之间有明显的重叠, 且原子周围的电子云具有方向性, 所以Cu原子和Y原子之间形成了较强的共价键. Mg原子和Mg原子之间电子云的分布均匀, 且没有明显的方向性, 所以它们之间形成的是金属键.

通过对电荷密度的进一步分析发现, 14H与

18R(m), 18R(t)三种结构的电荷密度分布也存在差异, Cu原子和Y原子在14H相中的重叠部分电荷密度值明显大于18R(m)和18R(t)相中的电荷密度值, 因此Cu和Y原子之间的共价键在14H相中更强, 而在18R(m)和18R(t)相中较弱. 这是由于在14H相中, 最近邻的Cu和Y原子之间的距离为 2.92 \AA , 而在18R(m)和18R(t)相中最近邻的Cu和Y原子之间的距离为 2.96 \AA . 原子之间的距离越小, 作用力越强, 共价键的键合作用也越强, 这也是14H相比18R相更加稳定的主要原因. 此外, 在14H相中Mg和Y原子之间形成的电子云界限分明, 无明显的方向性特征, 所以它们之间形成的是离子键, 而在18R(m)和18R(t)相中Mg和Y原子

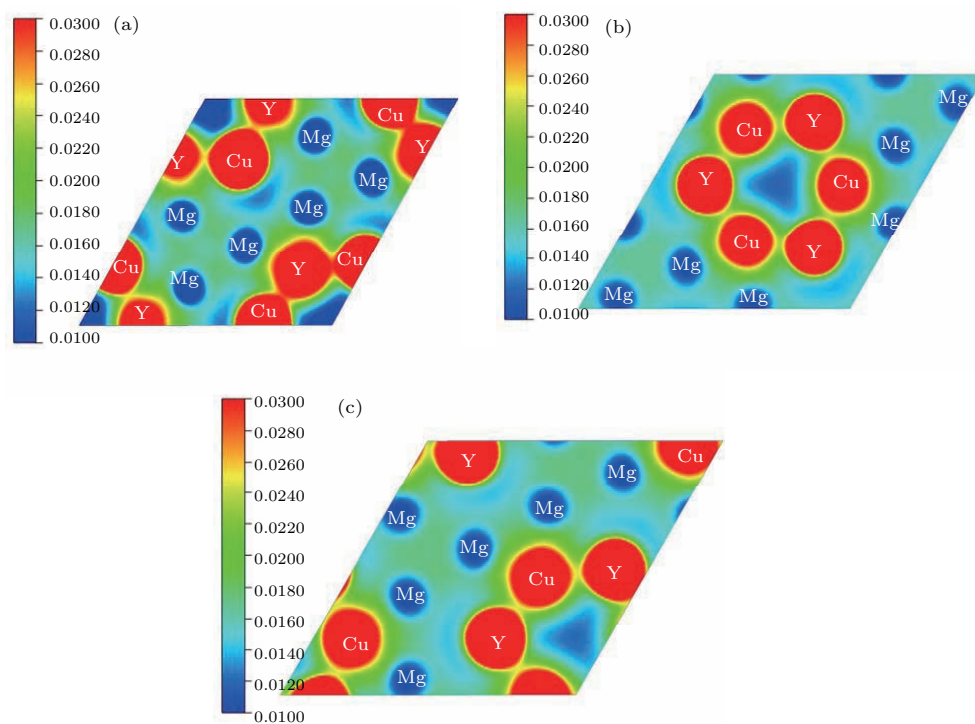


图3 (网刊彩色) Mg-Y-Cu合金LPSO相(0001)面电荷密度分布 (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t); (10^3 e/nm^3)
 Fig. 3. (color online) Charge density distributions on (0001) plane of LPSO phases in Mg-Y-Cu alloys: (a) 14H; (b) 18R(m); (c) 18R(t); (10^3 e/nm^3).

之间并没有形成离子键. 在18R(m)和18R(t)相中, Mg和Cu原子之间的电子云界限清晰, 没有明显的方向性特征, 所以Mg和Cu原子之间形成了离子键.

4 结 论

本文对Mg-Y-Cu合金中14H, 18R(m)和18R(t)的LPSO相的形成焓、态密度和电荷密度进行了分析研究, 所有结果都是基于第一性原理计算得出的. 形成焓的计算结果表明: 14H, 18R(m)和18R(t)相都具有负的形成焓, 表明三种结构都能够稳定形成, 而18R(18R(m)和18R(t))相的形成焓绝对值更大, 表明18R相的合金化能力更强, 更容易形成. 反应能的计算结果说明了14H相比18R相更加稳定. 通过对态密度的分析揭示了14H, 18R(m)和18R(t)相的成键轨道主要来自于Mg的3s轨道、Mg的2p轨道、Cu的3d轨道和Y的4d轨道, 其中Mg的3s和2p轨道、Cu的3d轨道和Y的4d轨道在14H相的 -3.69 — -2.45 eV 之间、18R(m)相的 -3.64 — -2.75 eV 之间和18R(t)相的 -3.84 — -2.45 eV 之间均产生轨道杂化效应, 并且费米能级附近都有隙能隙出现. 电荷密度分析表

明14H, 18R(m)和18R(t)相中的Cu原子和Y原子之间形成了强烈的共价键, 并且14H相键合作用比18R(m)和18R(t)更强, 14H相的结构也更加稳定, 与态密度和转换反应能的分析结果相一致.

参考文献

- [1] Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A, Masumoto T 2001 *Mater. Trans.* **42** 1172
- [2] Abe E, Kawamura Y, Hayashi K, Inoue A 2002 *Acta Mater.* **50** 3845
- [3] Ono A, Abe E, Itoi T, Hirohashi M, Yamasaki M, Kawamura Y 2008 *Trans. Mater.* **49** 990
- [4] Ping D H, Hono K, Kawamura Y, Inoue A 2002 *Philos. Mag. Lett.* **82** 543
- [5] Inoue A, Kawamura Y, Matsushita M, Hayashi K, Koike J 2001 *J. Mater. Res.* **16** 1894
- [6] Itoi T, Seimiya T, Kawamura Y, Hirohashi M 2004 *Scripta Mater.* **51** 107
- [7] Matsuda M, Ii S, Kawamura Y, Ikuhara Y, Nishida M 2005 *Mater. Sci. Eng. A* **393** 269
- [8] Yoshimoto S, Yamasaki M, Kawamura Y 2006 *Mater. Trans.* **47** 959
- [9] Egusa D, Abe E 2012 *Acta Mater.* **60** 166
- [10] Yamasaki M, Anan T, Yoshimoto S, Kawamura Y 2005 *Scr. Mater.* **53** 799
- [11] Itoi T, Takahashi K, Moriyama H, Hirohashi M 2008 *Scr. Mater.* **59** 1155

- [12] Kawamura Y, Kasahara T, Izumi S, Yamasaki M 2006 *Scr. Mater.* **55** 453
- [13] Matsuura M, Konno K, Yoshida M, Nishijima M, Hiraga K 2006 *Mater. Trans.* **47** 1264
- [14] Jia M Z, Wang H Y, Chen Y Z, Ma C L, Wang H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 087101 (in Chinese) [嘉明珍, 王红艳, 陈元正, 马存良, 王辉 2015 物理学报 **64** 087101]
- [15] Zhu Y, Li Y C, Wang F H 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 056801 (in Chinese) [朱玥, 李永成, 王福合 2016 物理学报 **65** 056801]
- [16] Zhang H, Shang S, Saal J, Saengdeejing A, Wang Y, Chen L, Liu Z K 2009 *Intermetallics* **17** 878
- [17] Shin D, Wolverton C 2010 *Acta Mater.* **58** 531
- [18] Datta A, Waghmare U V, Ramamurty U 2008 *Acta Mater.* **56** 2531
- [19] Tang P Y, Wu M M, Tang B Y, Wang J W, Peng L M, Ding W J 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** 801
- [20] Ma S Y, Liu L M, Wang S Q 2014 *J. Mater. Sci.* **49** 737
- [21] Kimizuka H, Fronzia M, Ogata S 2013 *Scr. Mater.* **69** 594
- [22] Tanaka R, Yuge K 2016 *Intermetallics* **72** 25
- [23] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [24] Kresse G, Furthüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [25] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [26] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [27] Momma K, Izumi F 2011 *J. Appl. Crystallogr.* **44** 1272
- [28] Sahu B R 1997 *Mater. Sci. Eng. B* **49** 74
- [29] Jiang M, Su X, Li H X, Ren Y P, Qin G W 2014 *J. Alloys Compd.* **593** 141
- [30] Yi J X, Tang B Y, Chen P, Li D L, Peng L M, Ding W J 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 669

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

Ma Zhen-Ning^{1)†} Zhou Quan²⁾ Wang Qing-Jie¹⁾ Wang Xun¹⁾ Wang Lei³⁾

1) (College of Sciences, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

2) (School of Aeronautical Manufacturing Engineering, NanchangHangkong University, Nanchang 330063, China)

3) (Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(Received 10 July 2016; revised manuscript received 6 September 2016)

Abstract

The long-period stacking ordered (LPSO) phases in magnesium alloys possess excellent mechanical performances, and have received considerable attention. The strengthening LPSO phases, such as 14H and 18R structures, are found experimentally in some Mg-Y-Cu alloys, which can significantly enhance the mechanical performances of the alloys. However, it is unknown which phase is more stable thermodynamically, and easier to form during the solidification. In this paper, thermodynamic stabilities and electronic characteristics of LPSO phases 14H and 18R (18R(m), 18R(t)) in Mg-Y-Cu alloys are investigated by the first-principles pseudopotential method based on the density functional theory. The present calculations are performed by using Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) with projector-augmented plane wave pseudopotential, and the generalized gradient approximation is used to deal with and describe the exchange-correlation interaction. The plane wave cutoff energy is set to be 360 eV, the forces on all the atoms are less than 0.02 eV/Å. The *k*-point meshes of Brillouin zone sampling in a primitive cell are based on the Monkhorst-Pack scheme. The calculated enthalpies of formation indicate that the 14H and 18R phases coexist in Mg-Y-Cu alloys. The 18R phase has a larger absolute value of formation enthalpy, which means that it is easier to form than the 14H phase. The reaction energy is also computed for the transformation from the 18R phase to 14H phase, which shows that the 14H phase is more stable than the 18R phase. The results for density of states (DOS) reveal that the bondings of the 14H and 18R phases occur mainly among the valence electrons of Cu 3d, Y 4d, Mg 3s and Mg 2p orbits while those of Cu 4s, Y 4s and Y 4p orbits are very weak in the whole region. The bonding peaks of the 14H, 18R(m), and 18R(t) phases are localized, and the corresponding hybridization orbits, which are all or part of Mg 3s, Mg 2p, Cu 3d and Y 4d orbits, are determined. At the same time, there are sharp peaks on both sides of the Fermi level of the 14H, 18R(m) and 18R(t) phases, which shows that there exist pseudogaps in those phases. The presence of pseudogap indicates that the bonds in the 14H and 18R phases are noticeable covalent. In addition, the charge densities both on (0 0 0 1) plane of the 14H and 18R phases are analyzed in detail. The results show that the Cu-Y bond exhibits the covalent feature in the 14H and 18R phases, the covalent bonding of the 14H phase is stronger than that of the 18R phase, and it is the key reason that the 14H is more stable than the 18R. The calculated results for thermodynamic stabilities and electronic structures of LPSO phases will provide useful data for analyzing and designing Mg-Y-Cu alloys.

Keywords: Mg-Y-Cu alloy, long-period stacking ordered phases, first-principles, electronic structure

PACS: 61.66.Dk, 64.75.-g, 63.20.dk, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.65.236101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51261026).

† Corresponding author. E-mail: zhenningma@126.com