

文章编号: 1004-0609(2004)03-0405-05

锌铝合金中稀土及铁的晶界偏聚电子理论^①

刘贵立, 李荣德

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

摘 要: 根据分子动力学理论建立液态 ZA27 合金的原子集团, 结合计算机编程构造出 ZA27 合金 α 相与液相共存时的原子构形及 α 相大角度重位点阵晶界模型。利用递归法计算铁、稀土元素固溶于晶粒内、游离于固液相界面及其在 α 相晶界处的环境敏感镶嵌能。结果表明: 铁、稀土处于固液相界面区比在晶内更稳定, 这解释了铁、稀土在 α 相内溶解度很小, 结晶时富集于固液相界面前沿液体中, 从而导致凝固结束后铁、稀土元素偏聚于晶界, 并形成成分复杂的稀土化合物的事实。

关键词: 稀土; 晶界; 递归方法; 电子结构

中图分类号: TG 111.1

文献标识码: A

Electronic theory of congregation on crystal boundary of rare earth and iron elements in ZA alloys

LIU Guili, LI Rongde

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

Abstract: A model of liquid ZA27 casted alloy was established according to molecular dynamics. An atomic structural model of α phase and liquid co-existence and α phase large-angle superposition lattice crystal boundary was also presented by means of computer programming. The recursion method was adopted to calculate the circumstance sensitivity embed energy of rare earth (RE) and iron in grains, crystal boundaries and phase boundaries, respectively. The calculation shows that RE and iron are more stable in phase boundaries than in grains, which explains the fact that the solution of RE and iron in α phase is small and they are affluent ahead of phase boundary, leading to RE and iron atoms congregating on the crystal boundaries and forming complicated RE-compound.

Key words: rare earth; crystal boundary; recursion method; electronic structure

锌铝合金具有力学性能优良、成本低、能耗少、无污染和铸造性能好等优点, 是一种有前途的工程材料, 吸引了众多研究者的注意^[1~5]。然而, 在锌铝合金中混入铁会使合金的力学性能大大降低, 甚至脆化。研究表明, 铁与铝易形成脆硬相 (FeAl_3), 分布在 α 相晶界, 如果在合金中加入适量稀土元素, 则会减小 FeAl_3 出现几率, 改善合金的塑性^[6]。

为从本质上了解稀土与铁元素在锌铝合金中的作用, 本文作者建立了锌铝合金凝固过程中固液共存时的原子构形, 以及凝固完成后 α 相晶界模型。用递归法^[7] 计算铁、稀土元素 (La, Y) 在 α 相内、固液相界面及 α 相晶界等各种环境下的原子结合能 (环境敏感镶嵌能)。从电子层次解释了铁、稀土元素在 α 相中溶解度很小, 凝固过程中聚集在固液相前沿, 最终集聚在 α 相晶界的现象。证明铁、稀

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50275098); 辽宁省自然科学基金资助项目 (20022031)

收稿日期: 2003-06-19; 修订日期: 2003-12-02

作者简介: 刘贵立 (1963-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 刘贵立, 电话: 024-81040600; 传真: 024-25409535; E-mail: liuguili@sina.com

土元素不能单独存在于 α 相晶界, 而是与锌、铝、铜等元素共同处于晶界, 形成成分复杂的稀土化合物, 从而有效抑制铁对锌铝合金性能的影响。

1 模型与计算方法

1.1 模型建立

1.1.1 固液相模型

ZA27 合金液固共存时的原子结构模型具体构造步骤如下:

1) 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 900 K, 采用 S-C 势^[8], 进行 4 000 步迟豫, 得到液体 Al 的原子结构。然后按 ZA27 中 Al 与 Zn 的摩尔比, 将相应的 Al 替换为 Zn, 再按比例随机用 Cu, Mg 替换部分 Al, 便得到了液态锌铝合金的原子结构模型。

2) 通过计算机编程将液态锌铝合金原子团中心 $|x| \leq 3a/2$, $|y| \leq 3a/2$, $|z| \leq 3a/2$ (a 为 Al 的晶格常数) 区域内的原子去掉。

3) 利用周期性构造一晶态的 α 相, Al 和 Zn 的摩尔比与 ZA27 合金 α 相中的一致(大约为 3:1)。

4) 将以上构造出的液态合金原子团和 α 相的原子坐标写到一起。

5) 将整个原子集团绕 z 轴旋转 θ 角度, 得到了 ZA27 合金凝固过程中液固共存时的原子结构模型 I。

6) 重复 1)~4) 并将整个原子集团绕 z 轴旋转 θ 角度, 得到原子结构模型 II。

7) 将原子集团 I, II 合并, 剔除重合区域内的原子获得最终固液原子集团模型。

图 1 所示为整个原子团中 $|z| \leq a/2$ 薄片沿 z 方向的投影。计算总能时, 对于晶态, 取 α 相中心晶胞 (4 个原子) 进行计算; 对于相界区域, 取 α 相表面一原子, 以其为中心选一球内的原子进行计算; 在考虑铁、稀土元素的作用时, 将晶粒芯部一原子和晶界区一液体原子由铁或稀土原子代替(见图 1)。

1.1.2 α 相晶界模型

重位点阵是应用较广的晶界模型之一。按大角度晶界的重位点阵模型, 可以把 2 个相邻晶粒看作是 2 个具有一定位相差的点阵, 它们在晶界处迭加在一起, 必然有一些阵点重合起来, 形成一种周期更大的点阵。 α 相属面心立方晶系, 晶体两部分沿 (210) 面绕 [001] 轴旋转 36.9° , 可以形成重合点阵密度为 $1/\Sigma = 1/5$ 的大角晶界模型。这里 Σ 代表阵点数, $1/\Sigma$ 表示每 Σ 个阵点有 1 个阵点重位。

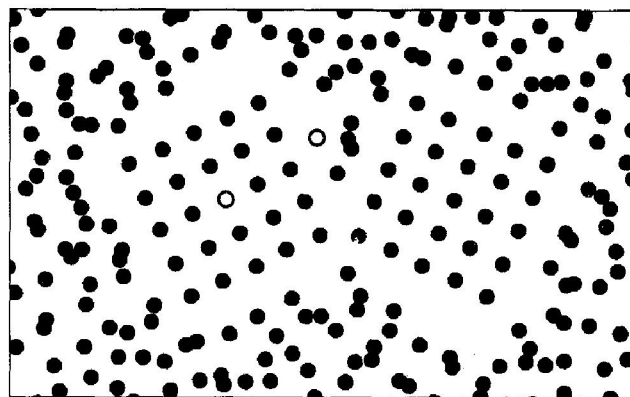


图 1 固液相原子结构模型

Fig. 1 Atomic structural model for interface of α phase and liquid phase
●—Al, Zn, Cu, Mg; ○—La, Y, Fe

α 相大角度晶界模型的生成方法为:

1) 建立 α 相原子团, 由 $7 \times 7 \times 7$ 的原胞构成。

2) 作坐标旋转变换 $xyz \rightarrow x'y'z'$:

$$\{xyz\}^T = [T] \times \{x'y'z'\}^T$$

其中 $[T]$ 为 3×3 旋转变换矩阵, 矩阵中的元素由 3 点新旧坐标系中的坐标值确定。

原坐标系: $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})a$; $(1, 0, 0)a$;

$(0, \frac{1}{2}, 0)a$

新坐标系: $(\frac{\sqrt{5}}{5}, \frac{\sqrt{5}}{10}, \frac{1}{2})a$; $(\frac{\sqrt{5}}{5}, \frac{2\sqrt{5}}{5}, 0)a$;

$(\frac{\sqrt{5}}{5}, \frac{\sqrt{5}}{10}, 0)a$

3) 原子团 $x' > 0$ 部分绕 z 轴旋转 36.9° , 形成重位为 $1/\Sigma = 1/5$ 的大角晶界。图 2 所示为该原子团在 $x-y$ 面的投影, 椭圆内原子为计算总能时考虑的晶界区域。

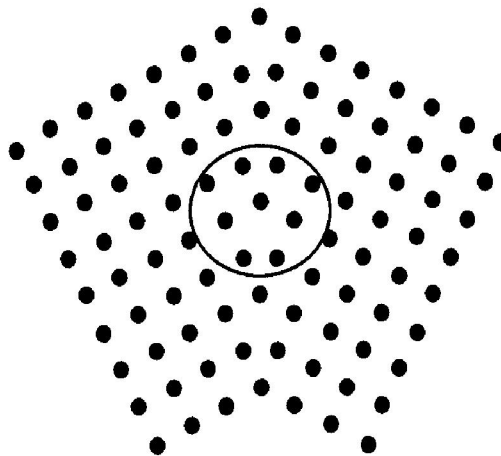


图 2 α 相晶界原子结构模型

Fig. 2 Atomic structural model for boundary of α phase

1.2 理论方法

应用实空间的递归方法, 根据紧束缚近似建立哈密顿矩阵, 然后把系统的哈密顿做一次么正变换, 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

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

式中 G 为格林函数; E 为能量; H 为哈密顿算子。

格点态密度可由初态格林函数的虚部求出, 即

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

式中 ρ_0 为格点态密度; I_m 为虚部; u_0 为初态。

对于任意一个格点都可以得到相应的式(2), 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^[9~11]。计算过程中, 哈密顿对角矩阵元-原子轨道自能取自 Fischer 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^[12], 链长取为 30。La, Y, Fe 的价电子组态取为 $6s^2 5d^1$, $5s^2 4d^1$, $4s^2 3d^6$, Al, Zn, Cu 的价电子组态取为 $3s^2 3p^1$, $4s^2$, $4s^1$ 。

在递归法和紧束缚框架下, 体系的结构能 U_s ^[13] 为

$$U_s = \sum_l U_{1l} \quad (3)$$

$$U_{1l} = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} E \cdot n_{\alpha}(E) dE \quad (4)$$

式中 U_s 为结构能; U_{1l} 为格位能; n_{α} 为态密度。

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

$$G_{\alpha, \alpha'}(E) = \frac{1}{4} (G_{\alpha+\alpha'} - G_{\alpha-\alpha'}) \quad (5)$$

式中 l 为格点; α 为轨道; α' , l' 为另一轨道及格点。

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

$$Z_l = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\epsilon_f} n_{\alpha}(E) dE \quad (6)$$

式中 E_f 为费米能级; Z_l 为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数。

环境敏感镶嵌能(E_{ESE})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, 环境敏感嵌

嵌能^[14]可表示为

$$\begin{aligned} E_{ESE} &= E^i - E^{cl} - E_f^i + E_f \\ &= [E^i - (n-1)E_f - E_f^i] - (E^{cl} - nE_f) \\ &= E_b^i - E_b^{cl} \end{aligned} \quad (7)$$

式中 n 为用于总结构能计算的原子数; E^i , E^{cl} 分别为包含和不包含掺杂原子(本文为铁、稀土 La 或 Y 元素)时计算出的 α 相内(或晶界及晶液相界区域)的总结构能; E_f , E_f^i 分别是基体和掺杂原子孤立时的原子能; E_b^i , E_b^{cl} 是包含和不包含掺杂原子时 α 相内(或相界区)的总结合能。环境敏感镶嵌能越高, 掺杂原子对周围环境影响越大, 该原子越不稳定, 它有向环境敏感镶嵌能低的位置扩散趋势。

2 结果与分析

2.1 铁及稀土在 α 相-液相界面处的富集

据本文模型及理论方法计算出 Fe, La, Y 在 α 相内、 α 相-液相界面处的环境敏感镶嵌能, 结果见表 1。可见 Fe, La, Y 在 α 相内的环境敏感镶嵌能均大于其各自在 α 相-液相界面处的数值, 说明这 3 种元素在 α 相内的稳定性比其在 α 相-液相界面处液体中(即结晶前沿)的稳定性小, ZA27 合金凝固过程中, 在原子扩散条件许可的情况下, 固溶于 α 相内的 Fe, La, Y 会扩散到结晶前沿, 富集于 α 相-液相界面处, 而在 α 相内固溶度较小。

表 1 铁和稀土在 α 相内、 α 相-液相界面处的环境敏感镶嵌能

Table 1 Environment-sensitive embedding energy of Fe and RE in grain or at interface of α phase and liquid phase (eV)

Element	α phase	Interface of α phase and liquid phase
Fe	- 22.92	- 27.37
La	4.82	0.25
Y	3.44	0.18

随着凝固过程的发展, 固相体积分数增大, 液相体积分数减小, 而液相中的 Fe, La, Y 浓度增加, 当结晶进行到最后, Fe, La, Y 聚集在 α 相晶界处。

2.2 铁及稀土在 α 相晶界处的稳定性

为说明 ZA27 合金凝固后集聚在晶界处的 Fe, La, Y 是否能稳定地停留下来, 以及以什么方式聚集在此处, 本文计算了 α 相晶界处 Fe, La, Y 单独

处于此处时及与 Zn, Cu, Al 等同处于该处时的环境敏感镶嵌能(表 2)。

表 2 铁和稀土在 α 相晶界处的环境敏感镶嵌能

Table 2 Environment-sensitive embedding energy of Fe and RE at boundary (eV)

Element	Single	Coexistence
Fe	-13.68	-44.19
La	9.96	-16.99
Y	9.62	-18.65

显然, Fe, La, Y 单独处于晶界时, 引起的环境敏感镶嵌能太高, 极其不稳定, 而与 Zn, Cu, Al 等同处于该处时的环境敏感镶嵌能很低, 结构稳定。这说明 Fe, La, Y 均不能独立位于晶界, 而必须与 Zn, Cu, Al 等其他元素在晶界处形成成分复杂的化合物。文献[3]认为该化合物的分子式为 (RE, Cu)Al₄Zn₇, 呈块状分布于晶界。

2.3 与其他研究结果的比较

人们通过实验发现, 稀土加入量较小时, 稀土元素主要以固溶形式存在于初生晶和共晶中, 此时并不出现稀土相, 但由于其平衡分配系数远小于 1, 凝固时稀土在结晶前沿造成极大的溶质富集, 而在晶粒内的含量极小^[6]。如 637 °C 时, La 在 α 相中的固溶度只有 0.05% (质量分数), 过量的稀土元素形成 REAl₄ 化合物。当稀土加入量增加到 0.1% (质量分数) 时, 合金液中的稀土元素含量增大, 使 REAl₄ 有较好的长大条件, Zn, Cu, Fe 等扩散到其中, 形成白色块状稀土相, 分布在晶粒周围^[15]。

Fe 主要以针状富铁相 (FeAl₃) 存在, 其在晶粒内的固溶度很小, 在无稀土或加入稀土元素较少时, Fe 与 Al 形成的针状 FeAl₃ 硬脆相, 对基体割裂严重, 降低 ZA27 的力学性能。当合金中加入适量的稀土元素时, 在晶界处形成稀土化合物, 由于稀土化合物具有明显的俘获铁的作用 (实验发现稀土化合物中铁的质量分数一般为 1.0% ~ 1.7%, 远高于合金中平均含铁量), 有效减小针状 FeAl₃ 硬脆相的形成几率。因稀土相为块状, 对基体割裂小, 从而对合金性能影响也小^[6]。

从上述分析可见, 本文的计算结果与以往的研究成果一致, 说明计算是合理的, 理论分析是正确的, 对材料设计与性能优化具有一定的参考意义。

3 结论

1) Fe, La, Y 在 α 相内的环境敏感镶嵌能高于固液相界处, 它们在 α 相内的溶解度很低, 合金凝固时富集于结晶前沿, 导致结晶后在晶界处偏聚。

2) Fe, La, Y 均难单独存在于 α 相晶界, 而是以成分复杂的稀土化合物形式分布在晶界。

3) 无稀土或稀土元素较少时, Fe 与 Al 易形成针状 FeAl₃ 硬脆相, 降低 ZA27 的力学性能。当合金中加入适量的稀土元素时, 在晶界处形成有明显的俘获铁作用的块状稀土化合物, 减小针状 FeAl₃ 硬脆相的形成几率, 改善合金力学性能。

REFERENCES

- [1] 刘永红, 张忠明, 刘宏昭, 等. 锌铝合金的研究现状及应用概况[J]. 铸造技术, 2001(1): 42-44.
LIU Yong-hong, ZHANG Zhong-ming, LIU Hong-zhao, et al. Investigation actuality and general application in situation of zinc-aluminium alloys [J]. Foundry Technology, 2001(1): 42-44.
- [2] 刘金水, 舒震, 李传平. Ti 对高 Al-Zn 合金组织性能的影响[J]. 金属学报, 1993, 29(11): A487-A490.
LIU Jin-shui, SHU Zhen, LI Chuang-ping. The effect of Ti on structure and property of Al-Zn alloy [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1993, 29(11): A487-A490.
- [3] 彭日升, 刘杰, 刘智勇, 等. ZA27 合金稀土变质机理研究[J]. 中国稀土学报, 1993, 11(2): 148-152.
PENG Ri-sheng, LIU Jie, LIU Zhi-yong, et al. The study on modification mechanism of rare earth in ZA27 cast alloy [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1993, 11(2): 148-152.
- [4] 谢辉, 许丽君, 袁中岳, 等. 预变形及液固两相区等温处理对 ZA27 合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 47-50.
XIE Hui, XU Li-jun, YUAN Zhong-yue, et al. Effects of pre-deforming and isothermal treatment on structural granular transformation of as-cast ZA27 alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 47-50.
- [5] 陈体军, 郝远, 孙军, 等. ZA27 合金的微观组织[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 295-299.
CHEN Ti-jun, HAO Yuan, SUN Jun, et al. Microstructure of casting ZA27 alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 295-299.
- [6] 陈云贵, 郭东华. 稀土在锌铝铸造合金中的作用[J]. 稀土, 1994, 15(5): 42-46.
CHEN Yun-gui, GUO Dong-hua. The application of rare earth on Zn-Al foundry alloy [J]. Rare Earth, 1994, 15

- (5): 42 - 46.
- [7] Haydock R. Solid State Physics 35[M]. New York: Academic Press, 1980. 216 - 220.
- [8] Sutton A P, Chen J. Long-range finnis-sinclair potentials [J]. Philosophical Magazine Letter, 1990, 61(3): 139 - 146.
- [9] 张国英, 刘贵立, 曾梅光, 等. 钢中小角晶界区的电子结构及掺杂效应[J]. 物理学报, 2000, 49(7): 1344 - 1347.
- ZHANG Guoying, LIU Guili, ZENG Meiguang, et al. Energies of impurities and doping effect at 5.3low angle grain boundary in steel[J]. Acta Phys Sin, 2000, 49(7): 1344 - 1347.
- [10] ZHANG Guoying, LIU Guili, ZENG Meiguang. Recursive determination of the embrittling effect of alloying element on the impurity induced low angle grain boundary embrittlement[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2001, 8(2): 51 - 55.
- [11] 刘贵立, 李荣德. 铸造锌铝合金稀土变质机理的电子理论研究[M]. 物理学报, 2003, 52(9): 2264 - 2267.
- LIU Guili, LI Rongde. Electronic theoretical study on the modification mechanism of rare earth element in zinc-aluminum cast alloys[J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(9): 2264 - 2267.
- [12] Harrison W A. Electronic Structure and the Properties of Solids[M]. San Francisco: Freeman, 1980. 551 - 552.
- [13] 肖慎修. 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[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 92 - 95.
- XIAO Shexiu. The Application of The Discrete Variational Method in The Density Functional Theory to Chemistry and Materials Physics[M]. Beijing: Science Press, 1998. 92 - 95.
- [14] WANG L G, WANG C Y. First-principles calculations of energies of impurities and doping effects at grain boundaries in nickel[J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 23(4): 521 - 526.
- [15] 赵沛廉, 赵兴国, 赵浩峰. 稀土对 ZA27 合金高温性能的影响[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(1): 41 - 44.
- ZHAO Peilian, ZHAO Xingguo, ZHAO Haofeng. Effect of rare earth on the high temperature properties of ZA27 alloys[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1998, 16(1): 41 - 44.

(编辑 陈爱华)