

文章编号: 1004 - 0609(2004)05 - 0730 - 05

Al-Zn 固溶体价电子结构与 Spinodal 分解反应^①

高英俊^{1, 2}, 韩永剑¹, 赵 妙¹, 吴伟明¹

(1. 广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004; 2. 中国科学院 国际材料物理中心, 沈阳 110016)

摘 要: 运用固体经验电子理论, 采用平均原子模型对 AlZn 固溶体价电子结构进行计算。计算结果表明: Spinodal 分解引起合金固溶体的共价键强度发生较大变化, 且可以根据各固溶体相的共价键强度的变化对 AlZn 固溶体在室温下发生的 Spinodal 分解反应所引起的合金硬化以及合金硬度的提高做出合理解释。

关键词: AlZn 合金; 固溶体; 价电子结构; Spinodal 分解

中图分类号: TG 145

文献标识码: A

Electron structure and spinodal decomposition reaction of Al-Zn solid solutions

GAO Ying-jun^{1, 2}, HAN Yong-jian¹, ZHAO Miao¹, WU Wei-ming¹

(1. College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Centre of International Material and Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 150016, China)

Abstract: The valence electron structures of AlZn solid solutions were calculated according to the empirical electronic theory in solid and molecule (EET) with the average atom model. The results show that spinodal decomposition produces great change of the valence electron structure in AlZn solid solutions, and the increase of hardness and intensity of AlZn alloys caused by spinodal decomposition under room temperature were rationally explained according to the change of the covalent bond intensity in the solid solutions.

Key words: AlZn alloys; solid solution; valence electron structure; spinodal decomposition

AlZn 合金是第一批发展起来的合金^[1], 也是具有典型 Spinodal 分解反应的二元合金。近年来, Spinodal 分解作为制取纳米组织的一种固态相变方法而广泛受到人们的关注^[2-4]。最近国外已有学者^[5]在理论上预言了 AlZn 合金 Spinodal 分解析出相的大小、形状及温度之间的关系, 并对该合金的抗腐蚀性能进行研究^[6-7], 但对在价电子结构层次上解释合金组织 Spinodal 分解所引起的性能改变现象未见报道。

在价键理论和能带理论基础上建立的固体电子理论(EET)^[8], 提供了一个处理复杂体系价电子结

构的计算方法—键距差(BLD)法, 并成功地用于合金的原子成键与合金相变研究, 使得对合金的宏观性能的研究可以追溯到合金原子的价电子结构层次, 并为合金改性设计提供了深层次的理论指导^[9-10]。本文运用 EET 方法并结合平均原子模型, 计算了 AlZn 固溶体价电子结构, 尝试从价电子结构层次探讨该合金的 Spinodal 分解现象及其对合金性能的影响, 希望进一步认识和掌握这种合金微观组织和性能之间的内在本质关系, 为今后设计和开发组织性能更好的实用型 AlZn 基合金探索一条新思路。

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50061001); 广西科学基金资助项目(桂科配 0135006, 桂科自 0007020, 桂科基 0342004-1); 广西“十百千人才工程”资助项目(2001207) 收稿日期: 2003-08-14; 修订日期: 2003-12-10

作者简介: 高英俊(1962-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 高英俊, 教授; 电话: 0771-3236667; E-mail: Gaoyj@gxu.edu.cn

1 计算方法与平均原子模型

1.1 EET 理论和 BLD 方法

依据固体经验电子理论^[8](EET), 原子的状态决定着原子的总价电子数 n_T 、共价电子数 n_c 、磁电子数 n_m 、哑对电子数 n_d 、单键半距 $R(1)$ 等价电子结构参数, 并利用余瑞璜先生研究给出的共价键距 $D_{n_a}^{u,v}$ 和单键半距 $R_u(1)$ 、 $R_v(1)$ 与键中的共价电子对数之间的关系式^[8], 建立 BLD 方程来求得晶格中各原子杂阶和它们之间共价电子的分布, 确定晶体的价电子结构。

1.2 平均原子模型

对于二元合金或固溶体, 由于其原子排布的无序性, 在一级近似下, 我们假设固溶体中所有位置都被同一种原子占据(不是由两种不同的原子占据), 这种原子既不是基体原子也不是溶质原子, 而是一种设想的原子, 这种原子的特征参数为相应的基体原子的特征参数和溶质原子的特征参数的计权平均值^[8]。用这种计权平均值作为特征参数的“原子”, 我们称之为“平均原子”。描述原子的特征参数, 如共价电子数 n_c 、晶格电子数 n_l 、磁电子数 m^{3d} 、原子单键半径 $R(1)$ 等为

$$n_c^s = x n_c^A + (1-x) n_c^B$$

$$n_l^s = x n_l^A + (1-x) n_l^B$$

$$m^{3ds} = x m^{3dA} + (1-x) m^{3dB}$$

$$R^s(1) = x R^A(1) + (1-x) R^B(1)$$

式中 x 为溶质浓度的原子分数; A 为溶质元素; B 为溶剂元素; S 为平均原子。把由元素 A 和 B 形成的代位固溶体看作是由原子 S 形成的“元素”晶体, 这种模型就是“平均原子模型”^[8]。

2 结构模型与计算结果

2.1 结构模型

Zn 在 Al 中有很高的固溶度, 且其固溶度随温度的变化而变化。在 624.5 K 时, 达到转变点, 从此点开始, Zn 在 Al 中的固溶度随温度下降而增大, 在 613 K 时, 增加到 69.5% Zn, 在共晶温度 655 K 时, 上升到 70% Zn。从 AlZn 相图^[1]上可以看出, Zn 端的固相线及液相线笔直地达到共晶线, Al 在 Zn 中的固溶度很小, 在共晶温度(655 K)时约为 1.1% Al, 在共析温度(548 K)时下降到

0.65% Al, 而在 400 K 时为下降到 0.42% Al^[1]。

位于溶解度间隙共轭线中点成分的合金(称为对称成分合金), 可以通过 Spinodal 分解形成交替排列的等体积分数的两相组织。文献[11]的作者发现, 在 573 K 温度下保温 1 h 后, 合金组织在结构上已经成为 FCC 相和 HCP 相的混合体, 由于在 573 K 时 Spinodal 分解成的富 Al 和富 Zn 固溶体, 到室温后将迅速转变成 Al 相和 Zn 相。因此, 本文对 AlZn 固溶体中纯 Al 晶胞、富 Al 端 Al x % Zn 固溶体晶胞(x 为摩尔分数, 分别为 5.5、24、40、49.3)、富 Zn 端 Al96.5% Zn 固溶体和纯 Zn 晶胞的价电子结构进行计算。

图 1 所示为纯 Al 晶胞 FCC 结构模型, 晶格常数 $a = 0.40495 \text{ nm}$ 。图 2 所示为具有 FCC 结构的 Al x % Zn 的假想原子形成的晶胞。因为 Al 的晶格常数基本上随 Zn 含量的增加成直线下降, 含 57% Zn 的合金为 $a = 0.4018 \text{ nm}$ ^[1], 由此可求得各种成分的 AlZn 固溶体晶胞的晶格常数。

图 3 所示为富 Zn 端固溶体的 HCP 结构晶胞, 每个“原子”都具有分别为 96.5% 和 3.5% 的 Zn 原

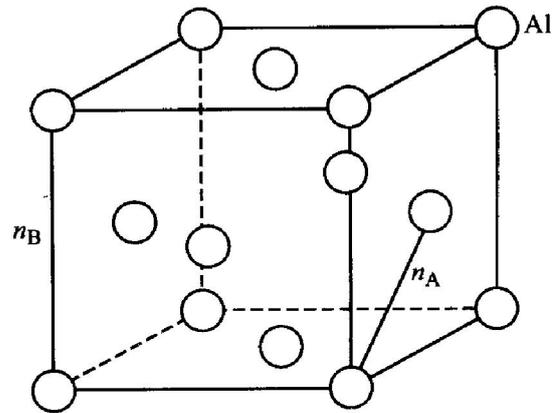


图 1 纯 Al 晶胞结构模型

Fig. 1 Structural model of Al cell

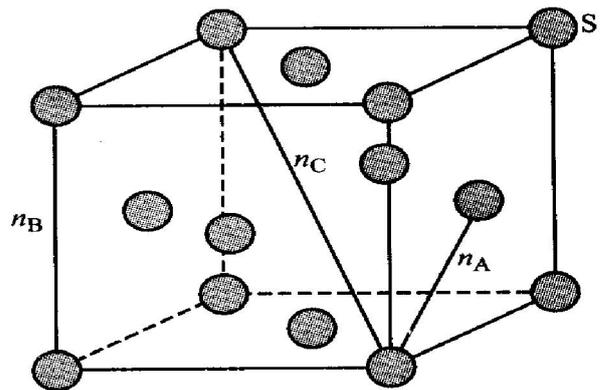


图 2 富 Al 端 Al x % Zn 固溶体 FCC 结构模型

Fig. 2 FCC structure model of Al-rich Al x % Zn solid solution

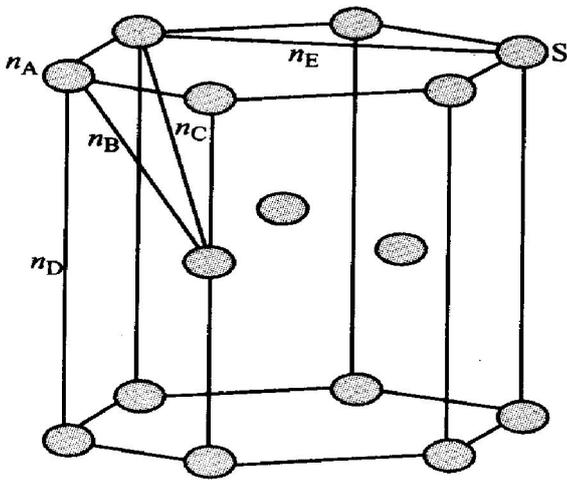


图3 富Zn端固溶体的HCP结构晶胞

Fig. 3 HCP structure model of Zn-rich Al-x% Zn solid solution

子和Al原子。由于Al在Zn中的溶解度较低，所以其晶格常数可近似取纯Zn的晶格常数。图4所示为纯Zn晶胞HCP结构，晶格常数^[1] $a = 0.26649 \text{ nm}$ ， $c = 0.49468 \text{ nm}$ 。

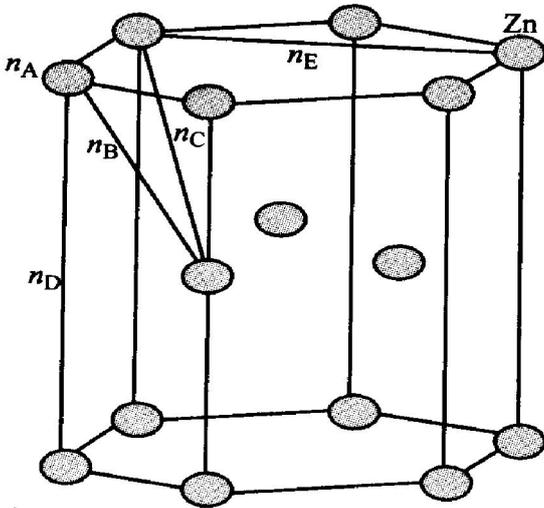


图4 纯Zn晶胞HCP结构模型

Fig. 4 HCP structural model of Zn cell

2.2 计算结果

用EET的BLD方法^[8]，按文献[8, 12]中的计算步骤逐个计算各晶胞的价电子结构，结果如表1，

2, 3, 4和5所列。

3 分析与讨论

由表1至表3可以看出，随着Zn含量的增加，富Al端固溶体最强键的共价电子对数 n_A 逐渐增加，从纯Al的0.20860逐渐增加到含49.3%Zn时的0.23391。由于Zn固溶于Al中，使得固溶体的共价电子对数 n_A 增加，提高了Al-Zn合金基体的共价键强度，从而产生了较强的固溶强化效应，使得合金的强度及硬度随Zn含量成线性增加。

从Al-Zn相图^[1]上可以看出，尽管Zn在Al中具有很高的固溶度，但在室温时，Al-Zn合金固溶体中并没有化合物相析出。从表3的计算结果可以看出，Zn含量从较小值到达其极限固溶度49.3%Zn时，对应的 n_A 值变化很小，增加值不到0.03，表明Al-Zn合金固溶体中，Zn的含量增加，并没有使Al与Zn原子之间的共价键结合倾向增加，故合金固溶体中不易形成Al-Zn化合物相。

从表4和表5中可以看出，富Zn的Al-Zn固溶体中，Zn原子杂化态取14阶(其共价电子数为3.1314)比纯Zn单质原子的13阶(其共价电子数为3.1689)高，即在富Zn的Al-Zn固溶体中，Zn原子比以单质Zn形式存在时的Zn原子共价电子数更多，其共价键的结合能力更强。因此，单质Zn相从Al-Zn合金固溶体中析出，将使得固溶体的共价电子数减少，共价键减弱，导致合金的结合性能降低^[13]。

文献[11]的作者发现，在300℃时，Spinodal分解成富Al和富Zn固溶体，到达室温后将迅速转变成Al相和Zn相，并使合金的硬度增加。从表3, 4和5中可以看出，HCP结构的富Zn端固溶体和纯Zn单质的 n_A 值均比富Al端FCC结构固溶体的 n_A 值大1倍，因此Zn以HCP结构存在于富Al端Al-Zn固溶体(FCC结构)中时，合金具有更强的共价键，这就是固溶体发生Spinodal分解时，生成的富Zn端固溶体HCP相与富Al端的固溶体FCC相混合，从而使合金的硬度显著增加。

表1 纯Al晶胞的价电子结构

Table 1 Electron structure of Al cell

Bond	I_a	$D_n \text{ \AA}/\text{nm}$	$\bar{D}_n \text{ \AA}/\text{nm}$	n_A	$\Delta D/\text{nm}$
$D_{nA}^{\text{Al-Al}}$	12	0.28635	0.28633	0.2086	0.00002
$D_{nB}^{\text{Al-Al}}$	6	0.40496	0.40494	0.0045	0.00002

$a_0 = 0.40495 \text{ nm}$; $\sigma = 4$; $n_c = 2.5296$; $R(1) = 0.119 \text{ nm}$

表 2 Al40% Zn 固溶体的 FCC 结构的晶胞价电子结构

Table 2 Electron structure of Al40% Zn solid solution

Bond	I_a	$D_n a/ \text{nm}$	$\overline{D}_n a/ \text{nm}$	n_A/ nm	$\Delta D/ \text{nm}$
D_{nA}^{S-S}	12	0.284 51	0.283 92	0.229 0	0.000 58
D_{nB}^{S-S}	6	0.402 12	0.401 53	0.005 1	0.000 58
D_{nC}^{S-S}	24	0.492 38	0.491 77	0.000 2	0.000 58

$a_s = 0.401 53 \text{ nm}$; Al: $\sigma_{Al} = 4$, $n_c = 2.529 6$, $R(1) = 0.119 00 \text{ nm}$; Zn: $\sigma_{Zn} = 13$, $n_c = 3.168 9$, $R(1) = 0.120 34 \text{ nm}$

表 3 富 Al 端固溶体最强共价键

Table 3 Strongest covalence bonds of Al-rich Alx% Zn solid solution

Alloy	a/ nm	Atomic hybridization state		Strongest covalent bond	n_A	$\Delta D/ \text{nm}$
		σ_{Al}	σ_{Zn}			
Al5.5% Zn	0.404 27	4	13	S-S	0.210 98	0.000 26
Al24% Zn	0.402 55	4	13	S-S	0.220 66	0.000 58
Al49.3% Zn	0.401 06	4	13	S-S	0.233 91	0.000 51

表 4 Al96.5% Zn 固溶体的 HCP 结构的晶胞价电子结构

Table 4 Electron structures of Al96.5% Zn solid solution

Bond	I_a	$D_n a/ \text{nm}$	$\overline{D}_n a/ \text{nm}$	n_A	$\Delta D/ \text{nm}$
D_{nA}^{S-S}	6	0.266 02	0.266 00	0.380 43	0.000 02
D_{nB}^{S-S}	6	0.292 99	0.292 97	0.135 10	0.000 02
D_{nC}^{S-S}	6	0.395 73	0.395 71	0.002 62	0.000 02
D_{nD}^{S-S}	2	0.499 02	0.499 00	0.000 05	0.000 02
D_{nE}^{S-S}	6	0.460 74	0.460 72	0.000 21	0.000 02

$a_s = 0.266 \text{ nm}$; $c_s = 0.499 \text{ nm}$; Al: $\sigma_{Al} = 4$, $n_c = 2.529 6$, $R(1) = 0.119 \text{ nm}$; Zn: $\sigma_{Zn} = 14$, $n_c = 3.131 4$, $R(1) = 0.120 47 \text{ nm}$

表 5 纯 Zn 晶胞的价电子结构

Table 5 Electron structures of Zn cell

Bond	I_a	$D_n a/ \text{nm}$	$\overline{D}_n a/ \text{nm}$	n_A	$\Delta D/ \text{nm}$
D_{nA}^{ZrZn}	6	0.265 83	0.266 00	0.380 80	0.000 16
D_{nB}^{ZrZn}	6	0.291 11	0.291 27	0.144 35	0.000 16
D_{nC}^{ZrZn}	6	0.394 29	0.394 45	0.002 75	0.000 16
D_{nD}^{ZrZn}	2	0.494 83	0.495 00	0.000 06	0.000 16
D_{nE}^{ZrZn}	6	0.460 56	0.460 72	0.000 21	0.000 16

$a = 0.266 49 \text{ nm}$; $c = 0.494 68 \text{ nm}$; $\sigma_{Zn} = 13$; $n_c = 3.168 9$; $R(1) = 0.120 34 \text{ nm}$

4 结论

1) AlZn 合金固溶体的价电子结构中 Al 原子稳定在第 4 杂化态, 且未发生 Spinodal 分解时, 合金的共价电子对 n_A 变化不明显。

2) 由于合金固溶体 n_A 值以及合金的抗拉强度和硬度都随着 Zn 含量的增大而增大, 所以 n_A 是表征 AlZn 合金固溶体强度和硬度的重要参数。

3) 利用反映 AlZn 合金固溶体共价电子对强

弱的 n_A , 可以很好地解释 AlZn 合金 Spinodal 分解引起的合金硬度显著提高的实验结果。

REFERENCES

- [1] 蒙多尔福 L F. 铝合金的组织 and 性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 340 - 351.
Mondolfo L F. Aluminium Alloys: Structure and Properties[M]. Beijing: Butterworths Press, 1988. 340 - 351.
- [2] Ramanarayan H, Abinandanan T A. Spinodal decomposi-

- tion in polycrystalline alloys[J]. *Physica A*, 2003, 318(2), 213 - 219.
- [3] Ujihara T, Osamura K. Kinetic Analysis of Spinodal Decomposition Process in Fe-Cr Alloys by Small Angle Neutron Scattering[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(8): 1629 - 1637.
- [4] Hilliard J E, Averbach B L, Cohen M. Self and interdiffusion in Al-Zn alloys[J]. *Acta Metall*, 1959, 7(1): 86 - 91.
- [5] Muller S, Wolverton C, Wang L W, et al. Predicting the Size and Temperature Dependent Shapes of Precipitates in Al-Zn Alloys[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(23): 4007 - 4020.
- [6] Matsuzaki A, Yamaji T, Yamashita M. Development of a new organic composite coating for enhancing corrosion resistance of 55% Al-Zn alloy coated steel sheet[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 169 - 170(2): 655 - 657.
- [7] Watkins K G, McMahon M A, Steen W M. Microstructure and corrosion properties of laser processed aluminium alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1997, A231(1), 55 - 61.
- [8] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 1 - 350.
ZHANG Rui-lin. *The Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993. 1 - 350.
- [9] 刘志林, 孙振国, 李志林. 余氏理论和程氏理论在合金研究中的应用[J]. *自然科学进展*, 1998, 8(2): 150 - 160.
- LIU Zhi-lin, SUN Zhen-guo, LI Zhi-lin. Application of EET and TED in research of alloys[J]. *Progress in Natural Science*, 1998, 8(2): 150 - 160.
- [10] LI Z L, MA C X, LIU Z L. Valence electron structure of high property high-speed-resistance steel and its composition design[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 12(4): 408.
- [11] 王大鹏, 郝士明, 赵刚, 等. 对称成分 Spinodal 分解合金的组织、结构与相成分[J]. *中国有色金属学报*, 2001, 11(S2): 95 - 98.
WANG Da-peng, HAO Shi-ming, ZHAO Gang, et al. Microstructure, structure and phase composition of spinodal Al-Zn alloy with symmetrical composition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, 11(S2): 95 - 98.
- [12] 高英俊, 钟夏平, 刘慧, 等. 微量 Sc 对 Al-Mg 合金晶粒细化影响的电子结构分析[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(S2): 132.
GAO Ying-jun, ZHONG Xia-ping, LIU Hui, et al. Valence electron structures of Al-Mg alloy with minor Sc and its effect on grain refinement[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(S2): 132 - 134.
- [13] 李洪晓, 王大鹏, 赵刚, 等. 具有失稳分解的 Al-Zn(Cu) 系合金的固溶强化与析出强化[J]. *东北大学学报*, 2002, 23(5): 447 - 449.
LI Hong-xiao, WANG Da-peng, ZHAO Gang, et al. Solution strengthening and precipitation strengthening spinodally decomposed Al-Zn(Cu) alloys[J]. *Journal of Northeastern University*, 2002, 23(5): 447 - 449.

(编辑 李艳红)