

## Sn 合金化 MgZn<sub>2</sub> 相及 Mg<sub>2</sub>Sn 相 结构稳定性的第一原理研究

周惦武<sup>1</sup>, 徐少华<sup>2</sup>, 张福全<sup>2</sup>, 彭平<sup>2</sup>, 刘金水<sup>2</sup>

(1. 湖南大学 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082;  
2. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082)

**摘要:**采用基于密度泛函理论 CASTEP 和 DMol 程序软件包, 从合金形成热、结合能、热力学性能和电子结构等方面, 研究 Sn 合金化 MgZn<sub>2</sub> 相及 Mg<sub>2</sub>Sn 相的结构稳定性, 探讨 Sn 合金化改善 ZA62 镁合金抗蠕变性能的机理。结果表明:当 Sn 和 Al 分别置换 ZA62 镁合金中 MgZn<sub>2</sub> 相的 Zn(I) 和 Zn(II) 原子时, 仅 Sn 与 Al 置换的 MgZn<sub>2</sub> 相中 Zn(I) 原子能形成稳定的 MgZn<sub>2</sub> 固溶体结构, 而 Sn 在 MgZn<sub>2</sub> 相中的固溶量有限; 与合金化形成的固溶体结构相比, 其稳定性比未合金化时的弱, 而析出的第二相金属间化合物 Mg<sub>2</sub>Sn 的结构比 MgZn<sub>2</sub> 的更稳定。而不同温度下热力学性能的计算结果表明: 合金体系中形成了结构稳定性强的 Mg<sub>2</sub>Sn, 其结构稳定性在温度 373~473 K 的范围内并不因温度的升高而消失, 仍比 MgZn<sub>2</sub> 的高; 由于 ZA62 镁合金体系中形成了高热稳定性的 Mg<sub>2</sub>Sn 相, Sn 合金化有利于 ZA62 镁合金抗蠕变性能的提高。电子态密度和 Mulliken 电子占据数的分析结果表明: 与 MgZn<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub> 及 Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> 固溶体相比, 热稳定性强的 Mg<sub>2</sub>Sn 相形成的主要原因在于 Mg<sub>2</sub>Sn 体系中存在强烈的离子键与共价键的共同作用。

**关键词:** ZA62 合金; MgZn<sub>2</sub> 相; Mg<sub>2</sub>Sn 相; 结构稳定性; 热力学性能; 第一性原理; Sn 合金化

**中图分类号:** TG 146.2      **文献标志码:** A

## First-principle study on structural stability of Sn alloying MgZn<sub>2</sub> phase and Mg<sub>2</sub>Sn phase

ZHOU Dian-wu<sup>1</sup>, XU Shao-hua<sup>2</sup>, ZHANG Fu-quan<sup>2</sup>, PENG Ping<sup>2</sup>, LIU Jin-shui<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body,  
Hunan University, Changsha 410082, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** By CASTEP and DMol program based on the density functional theory, the heat of formation, the cohesive energy, the thermodynamic properties and the electronic structure of the alloying system were investigated to study the structural stability of Sn alloying MgZn<sub>2</sub> phase and Mg<sub>2</sub>Sn phase and explain the mechanism of the influence of Sn alloying on improving the creep resistance properties of ZA62 magnesium alloy. The results show that the structure of these phases can exist and be stable when the Zn atoms at the I positions of the MgZn<sub>2</sub> phase are substituted with Sn and Al, whereas, it is also found that Sn is little solved in MgZn<sub>2</sub> phase. By comparing with the stable MgZn<sub>2</sub> phase, it is found that the stability of MgZn<sub>2</sub> phase is reduced with Sn addition, and the structure of intermetallic compound Mg<sub>2</sub>Sn is more stable than that of MgZn<sub>2</sub> phase. By calculating the thermodynamic properties of different phases, it is found that the improved creep resistance properties of ZA62 magnesium alloy are caused by forming intermetallic compound Mg<sub>2</sub>Sn with higher structural stability which is not changed with the elevated temperature in the range of 373~473 K. The

**基金项目:** 教育部博士点专项科研(新教师)基金资助项目(200805321032); 湖南大学汽车车身先进设计制造国家重点实验室自主研究课题资助项目  
(60870005)

**收稿日期:** 2009-09-27; 修訂日期: 2009-12-30

**通信作者:** 周惦武, 副教授, 博士; 电话: 13017297124; E-mail: ZDWe\_mail@yahoo.com.cn

calculations of the density of states (DOS) and Mulliken electronic populations of the alloying system show that the form of Mg<sub>2</sub>Sn with the highest structural stability in ZA62 magnesium alloy with Sn addition attributes to the ionic bond and covalent bond in the bonding electron numbers compared with those of MgZn<sub>2</sub> phase, Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub> and Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> solid solutions.

**Key words:** ZA62 alloy; MgZn<sub>2</sub> phase; Mg<sub>2</sub>Sn phase; structural stability; thermodynamic property; first-principle; Sn alloying

轻量化已成为汽车产业发展的必然趋势, 作为目前最轻的工程金属材料之一, 被誉为“21世纪绿色工程材料”的镁合金在汽车工业上的应用得到了发展。然而, 镁合金高温力学性能恶化和蠕变强度低限制了其广泛应用, 开发工作温度高于 150℃ 的抗蠕变耐热镁合金成为新型镁合金研究领域的热点。在汽车工业应用最广泛的 AZ91 和 AM60 镁合金中, 由于存在热力学不稳定的 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相, 当工作环境温度在 150℃ 以上时, 镁合金的强度和抗蠕变性能急剧下降, 因此不能应用于高温环境。合金化及降低铝含量以减少甚至消除 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相是提高镁合金高温性能的重要途径。由于 ZA62 镁合金体系中除含基体  $\alpha$ -Mg 外, 还存在强化相 MgZn<sub>2</sub>, 其熔点(863 K)高于 AZ91 和 AM60 镁合金中 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的熔点(722 K), 因此 ZA62 镁合金在汽车工业具有广阔的应用前景。

最近研究表明: 在镁合金中加入第 IV、V 族的金属元素(如 Sn、Bi、Pb、Sb)可提高合金体系的室温和高温抗蠕变性能<sup>[1]</sup>。但有关合金化提高镁合金高温抗蠕变性能的影响机理目前不甚清楚。廖锟等<sup>[2]</sup>研究了 Sn 合金化对 ZA62 镁合金组织和性能的影响, 发现体系中除了  $\alpha$ -Mg 和 Mg-Zn 金属间化合物外, 还存在 Mg<sub>2</sub>Sn 相, 并且少量 Al 和 Sn 固溶于 Mg-Zn 金属间化合物中。由于合金化提高 ZA62 镁合金高温抗蠕变性能的影响机理十分复杂, 目前的文献报道也不多<sup>[3-4]</sup>, 而开展这方面的理论研究对指导汽车轻量化有着重要意义, 为此, 本文作者采用基于密度泛函理论的 CASTEP 和 DMol 程序软件包, 从合金形成热、结合能、热力学性能与电子结构等方面, 研究 Sn 合金化 MgZn<sub>2</sub> 相及 Mg<sub>2</sub>Sn 相的结构稳定性; 并从电子层次的角度, 分析 Sn 合金化提高 ZA62 镁合金抗蠕变性能的影响机理。

## 1 计算模型与方法

C14 型 MgZn<sub>2</sub> 相的晶体结构如图 1(a)所示, 晶格常数  $a=b=5.16 \text{ \AA}$ ,  $c=8.56 \text{ \AA}$ 。空间群为  $P6_3/mmc$ ; 最高对称型为  $D_{6h}^4$ ; 晶胞中原子总数为 12, 原子坐标为:

+4 Mg : (1/3, 2/3,  $z$ ), (1/3, 2/3, 1/2- $z$ ),  $z=1/16=0.062$ ;  
+2 Zn( ) : (0, 0, 0), (0, 0, 1/2); +6 Zn( ) : ( $x$ ,  
 $2x$ , 1/4), (- $2x$ , - $x$ , 1/4), ( $x$ , - $x$ , 1/4),  $x=-1/6=-0.170$ 。  
在 Sn 合金化 ZA62 镁合金体系时, Al 和 Sn 固溶于 MgZn<sub>2</sub> 中形成固溶体, 作如下假设: 1) Al 与 Sn 原子替换 MgZn<sub>2</sub> 相中的 Zn 原子为同类原子替换; 2) 替换 Zn 原子后, Al 与 Sn 原子的原子位置处于相应的晶体学位置; 3) 替换后晶胞的空间群不变。基于上述考虑, 分别用 2 个 Al 或 2 个 Sn 替换 MgZn<sub>2</sub> 晶胞中的 2 个 Zn( ), 随 Sn 固溶量的增加, 用 6 个 Sn 原子置换 6 个 Zn( ) 原子, 置换后相应得到 Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub>、Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> 和 MgSn<sub>2</sub> 晶胞模型, 分别如图 1(b)、1(c) 和 1(d) 所示。计算用 C1 型 Mg<sub>2</sub>Sn 相的晶体结构如图 1(e) 所示, 晶格常数  $a=b=c=6.69 \text{ \AA}$ ; 空间群为 Fm3m; 最高对称型为  $O_h^5$ ; 晶胞中原子总数为 12, 原子坐标为: +4 Sn : (0, 0, 0); +8 Mg : (1/4, 1/4, 1/4)。在计算上述晶胞模型的能量与电子结构时, 采用基于密度泛函理论(Cambridge serial total energy package, CASTEP)的程序软件包<sup>[5]</sup>, 其总能量包括动能、静电能和交换关联能三部分。交换关联能采用广义梯度近似(GGA)中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式<sup>[6]</sup>, 交换关联能的计算在最小化的快速傅立叶变换(FFT)网格上进行, 采用对正则条件进行驰豫的超软(Ultrasoft)赝势<sup>[7]</sup>作为平面波基集, 采用自洽迭代(SCF)方法进行计算。当采用 SCF 计算时, 采用结合 BFGS(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)共轭梯度方法的 Pulay 密度混合方案<sup>[8-9]</sup>处理电子驰豫。优化时, 体系总能量的收敛值为  $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ , 每个原子上的力低于  $0.01 \text{ eV/\AA}$ , 公差偏移小于  $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ , 应力偏差小于  $0.02 \text{ GPa}$ 。进行单点能计算时, 动能截断点为 330.0 eV, FFT 网格为  $12 \times 12 \times 12$ 。采用  $0.04 \text{ nm}^{-1}$  的  $K$  空间; 采用 DMol 程序包中的 Dynamics 模块计算合金体系在不同温度下的热力学性能。选取宏观正则系综(NVT), 时间步长取 1.0 fs, 总模拟时间取 0.01 ps, 电子交换关联能函数采用 GGA 近似的 BLYP 形式<sup>[6]</sup>, 势函数取全电子位势, 电子波函数采用带 d 轨道的双数值基(DNP)函数, FFT 网格为  $3 \times 3 \times 3$ , 采用 Smearing energy 进行能量快速收敛。

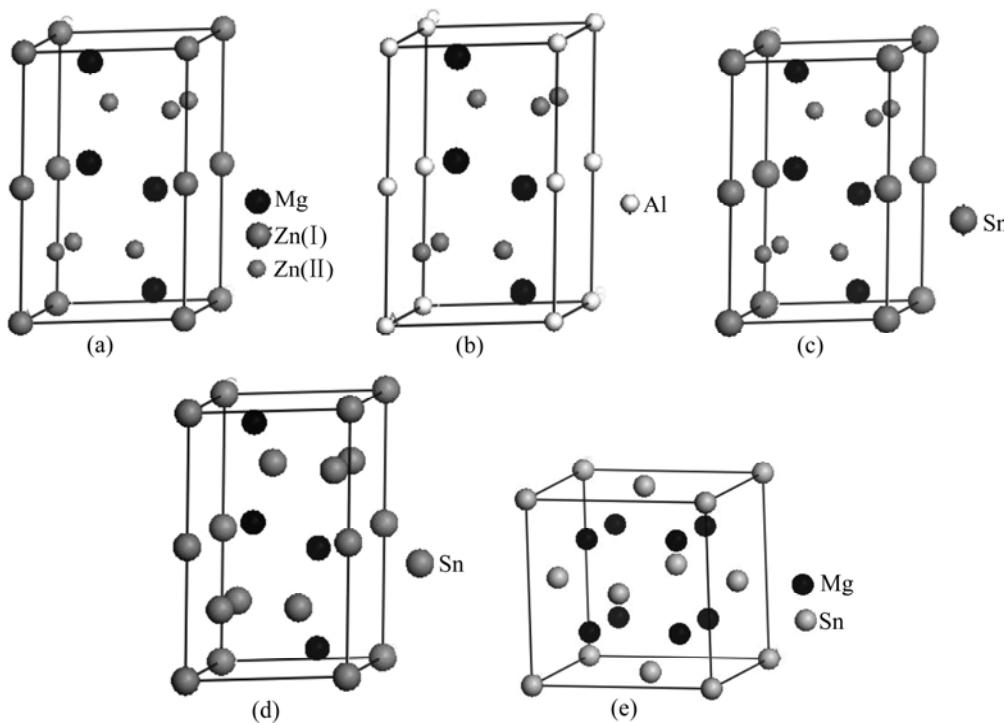


图1 晶胞结构

Fig.1 Modes of  $\text{MgZn}_2$  (a),  $\text{Mg}_2\text{AlZn}_3$  (b),  $\text{Mg}_2\text{SnZn}_3$  (c),  $\text{MgSn}_2$  (d) and  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  (e)

## 2 计算结果与分析

### 2.1 合金形成热

采用式(1)计算在 Sn 合金化前、后  $\text{MgZn}_2$  晶胞模型平均每个原子的合金形成热( $\Delta H$ )<sup>[10-11]</sup>：

$$\Delta H = \frac{1}{12} [E_t - AE_s^{\text{Mg}} - BE_s^{\text{Zn}} - cE_s^X] \quad (1)$$

式中： $E_t$  表示晶胞的总能量； $E_s^{\text{Mg}}$ 、 $E_s^{\text{Zn}}$  和  $E_s^X$  分别表示固态 Mg, Zn 和 X(X=Al, Sn) 平均每个原子的能量； $A$ ,  $B$  和  $C$  分别表示合金体系中 Mg, Zn 和 X(X=Al, Sn) 原子的个数。计算晶态单原子能量时，采用与计算晶胞总能量相同的势函数，Mg、Zn、Al 和 Sn 晶体单原子能量的计算值分别为 -977.87、-1716.79、-57.24 和 -97.98 eV。计算得到的 Sn 合金化前、后  $\text{MgZn}_2$  晶胞模型的合金形成热如图 2 所示。从图 2 可见， $\text{MgZn}_2$  相的合金形成热为 -12.95 kJ/mol，与实验值(-10.90 kJ/mol)<sup>[12]</sup>和文献值(-8.00 kJ/mol)<sup>[13]</sup>接近；Al 和 Sn 置换  $\text{MgZn}_2$  相中 Zn( ) 原子，合金体系的合金形成热为负体，表明 Sn 与 Al 置换  $\text{MgZn}_2$  相中 Zn( ) 原子能形成稳定的  $\text{MgZn}_2$  固溶体结构<sup>[15]</sup>；而 Sn 全部

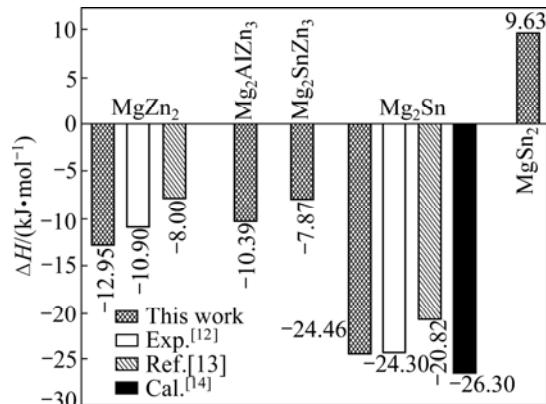


图2 合金  $\text{MgZn}_2$ 、 $\text{Mg}_2\text{AlZn}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{SnZn}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{MgSn}_2$  相的形成热( $\Delta H$ )

Fig.2 Formation heats ( $\Delta H$ ) of  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{AlZn}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{SnZn}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  and  $\text{MgSn}_2$  phases

置换  $\text{MgZn}_2$  相中 Zn( ) 和 Zn( ) 原子时，合金体系的合金形成热却为正，表明其形成的  $\text{MgZn}_2$  固溶体结构不稳定，Sn 在  $\text{MgZn}_2$  中的固溶量有限，当含量增加时，会形成第二相金属间化合物。

廖锐等<sup>[2]</sup>对 ZA62 镁合金进行 Sn 合金化，发现体系中存在  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  相。EDS 的分析表明(见图 3)，白色骨骼状相以 Mg 和 Zn 元素为主，含有少量 Al 和 Sn。Al 与 Sn 固溶于 Mg-Zn 金属间化合物中；晶界处颗粒

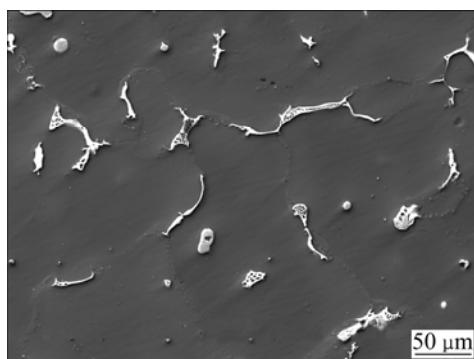


图3 Sn合金化ZA62合金的SEM像

Fig.3 SEM image of as-cast ZA62 alloy after alloying with Sn

状相以Mg和Sn元素为主,含有少量Al和Zn,这种颗粒相为Mg<sub>2</sub>Sn。实验证实了上面计算分析得出的结果<sup>[2]</sup>。基于理论计算与实验结果,本文作者采用式(2)计算金属间化合物Mg<sub>2</sub>Sn的合金形成热( $\Delta' H$ ):

$$\Delta' H = \frac{1}{12} [E'_t - 2E_a^{\text{Mg}} - E_a^{\text{Sn}}] \quad (2)$$

式中: $E'_t$ 表示晶胞Mg<sub>2</sub>Sn的总能量。

Mg<sub>2</sub>Sn相的合金形成热为-24.46 kJ/mol,与实验值(-24.30 kJ/mol)<sup>[16]</sup>吻合,与文献值(-20.82 kJ/mol<sup>[13]</sup>、-26.30 kJ/mol<sup>[14]</sup>)也比较接近。上述计算结果说明:Al与Sn固溶于MgZn<sub>2</sub>相,能形成稳定的固溶体结构,但随着Sn合金化含量的增大,MgZn<sub>2</sub>相的结构稳定性下降,而Sn合金化体系析出的金属间化合物Mg<sub>2</sub>Sn和合金化前的MgZn<sub>2</sub>相结构都稳定存在。

## 2.2 结合能

分别采用式(3)和式(4)计算Al与Sn分别置换MgZn<sub>2</sub>相中Zn( )与Zn( )原子,金属间化合物Mg<sub>2</sub>Sn的结合能( $E'_{\text{coh}}$ )<sup>[11]</sup>:

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{12} [E_t - AE_a^{\text{Mg}} - BE_a^{\text{Zn}} - CE_a^X] \quad (3)$$

$$E'_{\text{coh}} = \frac{1}{12} [E'_t - 2E_a^{\text{Mg}} - E_a^{\text{Sn}}] \quad (4)$$

式中: $E_a^{\text{Mg}}$ 、 $E_a^{\text{Zn}}$ 和 $E_a^X$ 分别表示原胞点阵中Mg、Zn和X(X=Al, Sn)自由原子的能量。Mg、Zn、Al和Sn自由原子能量的计算值分别为-976.39、-1 715.56、-53.46和-93.87 eV。计算得到的MgZn<sub>2</sub>相Sn合金化前、后的结合能如图4所示。从图4可见,MgZn<sub>2</sub>相的结合能为89.056 kJ/mol,与实验值(142.5 kJ/mol)和文献值(139.6 kJ/mol)<sup>[12]</sup>接近,Sn与Al分别置换MgZn<sub>2</sub>相中Zn( )原子形成稳定的MgZn<sub>2</sub>固溶体结构

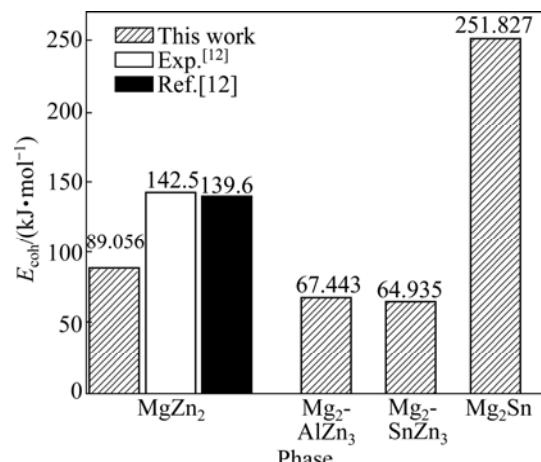
图4 MgZn<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub>、Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub>、Mg<sub>2</sub>Sn的结合能( $E_{\text{coh}}$ )

Fig.4 Cohesive energies ( $E_{\text{coh}}$ ) of MgZn<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub>, Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> and Mg<sub>2</sub>Sn phases

Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub>与Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub>以及金属间化合物MgZn<sub>2</sub>和Mg<sub>2</sub>Sn。上述对应体系的结合能依次为:64.935、67.443、89.056、251.827 kJ/mol。由于晶体的结合强度通常用结合能表示<sup>[17]</sup>,而结合能就是将自由原子结合为晶体所释放的能量,也就是把晶体分解成单个原子所需要做的功;结合能越大,形成的晶体越稳定<sup>[18]</sup>。因此,Sn置换Zn( )原子时晶体结构最不稳定,其次是Al置换MgZn<sub>2</sub>相中Zn( )原子时的晶体,再次是MgZn<sub>2</sub>相,而最稳定的是Mg<sub>2</sub>Sn相。

## 2.3 热力学性能

2.2节的计算结果表明:基态(即0 K)时,Sn置换Zn( )原子时晶体结构最不稳定,其次是Al置换MgZn<sub>2</sub>相中Zn( )原子,再次是MgZn<sub>2</sub>相,而最稳定的是Mg<sub>2</sub>Sn。但在ZA62镁合金中加入元素Sn的实验温度并不为0 K,为考察温度对结构稳定性的影响,本文作者进一步计算体系在不同温度下(298~573 K)的热力学性能。

计算体系热力学性能遵循标准的热力学统计公式,体系焓( $H$ )与各个温度下的Gibbs自由能( $G$ )分别采用式(5)和(6)进行计算:

$$H = U + \int c_p dT \quad (5)$$

$$G = H - TS \quad (6)$$

式中: $T$ 为温度; $c_p$ 是该温度下的定压比热容; $U$ 为0 K、 $1.01 \times 10^5$  Pa时的形成热; $S$ 为对应温度下的熵。

Sn合金化MgZn<sub>2</sub>固溶体与Mg<sub>2</sub>Sn体系的熵( $S$ )、焓( $H$ )与Gibbs自由能( $G$ )的计算结果分别如图5(a)、

图 5(b)和图 6 所示。从图 5 可见，当从 298 K (室温) 升高到 573 K(300 ) 时，合金体系的熵和焓都在增大。从图 6(a)可看出：随着温度的升高，金属间化合物  $Mg_2Sn$  和  $MgZn_2$  以及固溶体  $Mg_2AlZn_3$  和  $Mg_2SnZn_3$  的 Gibbs 自由能均减少，即体系结构稳定性随温度的升高均有所降低。进一步分析，表明  $Mg_2AlZn_3$  固溶体的 Gibbs 自由能最小，其次是  $Mg_2Sn$  的，再次是  $MgZn_2$  的，Gibbs 自由能最大的是  $Mg_2SnZn_3$  固溶体。这表明：Sn 合金化后， $MgZn_2$  固溶体体系的结构稳定性，随着温度的升高，发生了微小变化，即  $Mg_2AlZn_3$  固溶体体系的结构稳定性在温度升高后，由不及  $Mg_2Sn$  和  $MgZn_2$  稳定变为比它们都稳定，而  $Mg_2Sn$ 、 $MgZn_2$ 、固溶体  $Mg_2SnZn_3$  的结构热稳定性的强弱顺序却并不因温度的升高而发生变化。

廖锐等<sup>[2]</sup>研究发现，向 ZA62 镁合金中加入元素 Sn，析出了金属间化合物  $Mg_2Sn$ ，2.1 节的计算结果表明， $Mg_2Sn$  这种金属间化合物的结构稳定；2.2 节

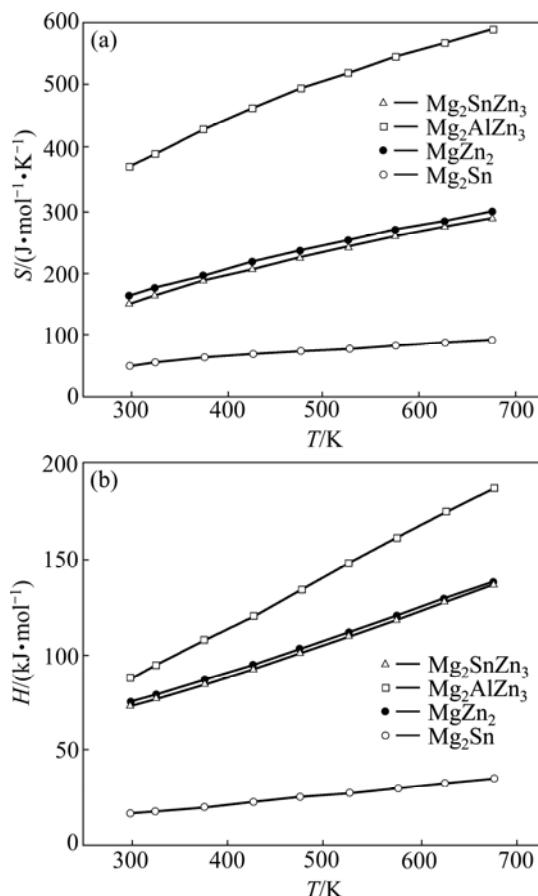


图 5 Sn 合金化  $MgZn_2$  固溶体体系及  $Mg_2Sn$  在不同温度下的熵与焓

Fig.5 Entropies (S) (a) and enthalpies (H) (b) of  $Mg_2Sn$  and  $MgZn_2$  phases at different temperatures with and without Sn addition

的计算结果表明，其结构比相应合金化  $Mg_2AlZn_3$  和  $Mg_2SnZn_3$  固溶体以及  $MgZn_2$  的结构更稳定。在此进一步分析在 373 ~ 473 K(即 100 ~ 200 ) 范围内  $Mg_2Sn$  和  $MgZn_2$  的结构稳定性情况。图 6(b)所示为  $MgZn_2$  和  $Mg_2Sn$  在 373 ~ 473 K 时的 Gibbs 自由能， $Mg_2Sn$  的 Gibbs 自由能比  $MgZn_2$  的低。由于 ZA62 镁合金体系形成了高热稳定性的  $Mg_2Sn$  相，其结构稳定性并不随温度的升高而消失，且比  $MgZn_2$  的高，Sn 合金化有利于 ZA62 镁合金的抗蠕变性能的提高。

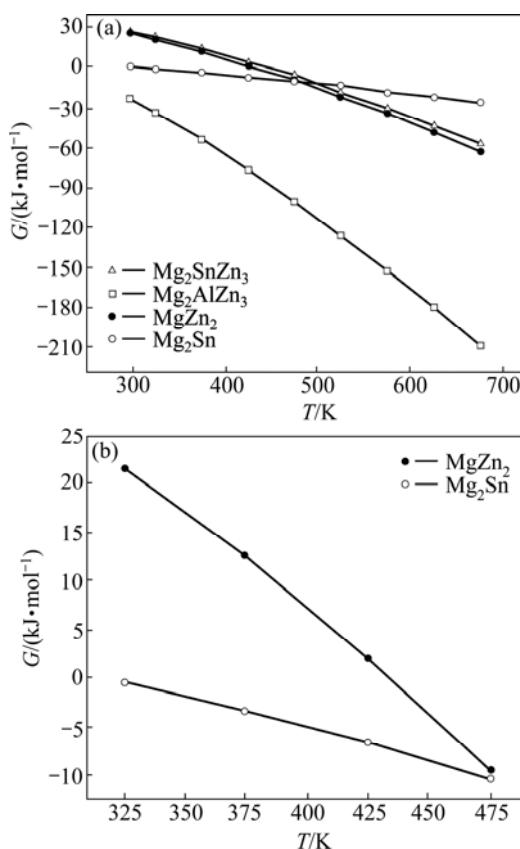


图 6 Sn 合金化  $MgZn_2$  固溶体体系及  $Mg_2Sn$  在不同温度下的 Gibbs 自由能

Fig.6 Gibbs free energies of  $Mg_2Sn$  and  $MgZn_2$  phases at different temperatures with and without Sn addition

#### 2.4 电子结构

由 2.3 节的热力学性能的计算结果可知，Sn 合金化增强 ZA62 镁合金的抗蠕变性能的主要原因在于体系中形成了不随温度升高而消失、强的结构热稳定性的是  $Mg_2Sn$ 、 $MgZn_2$ 、固溶体  $Mg_2SnZn_3$  和  $Mg_2AlZn_3$ 。为进一步分析相结构稳定的电子机制，本文作者计算了  $MgZn_2$ 、 $Mg_2AlZn_3$ 、 $Mg_2SnZn_3$  和  $Mg_2Sn$  的总态密度与分波态密度(见图 7)。分析发现： $MgZn_2$  在 0 ~ -10 eV 的范围内，成键电子主要是  $Mg s$ 、 $Mg p$ 、 $Zn s$  和

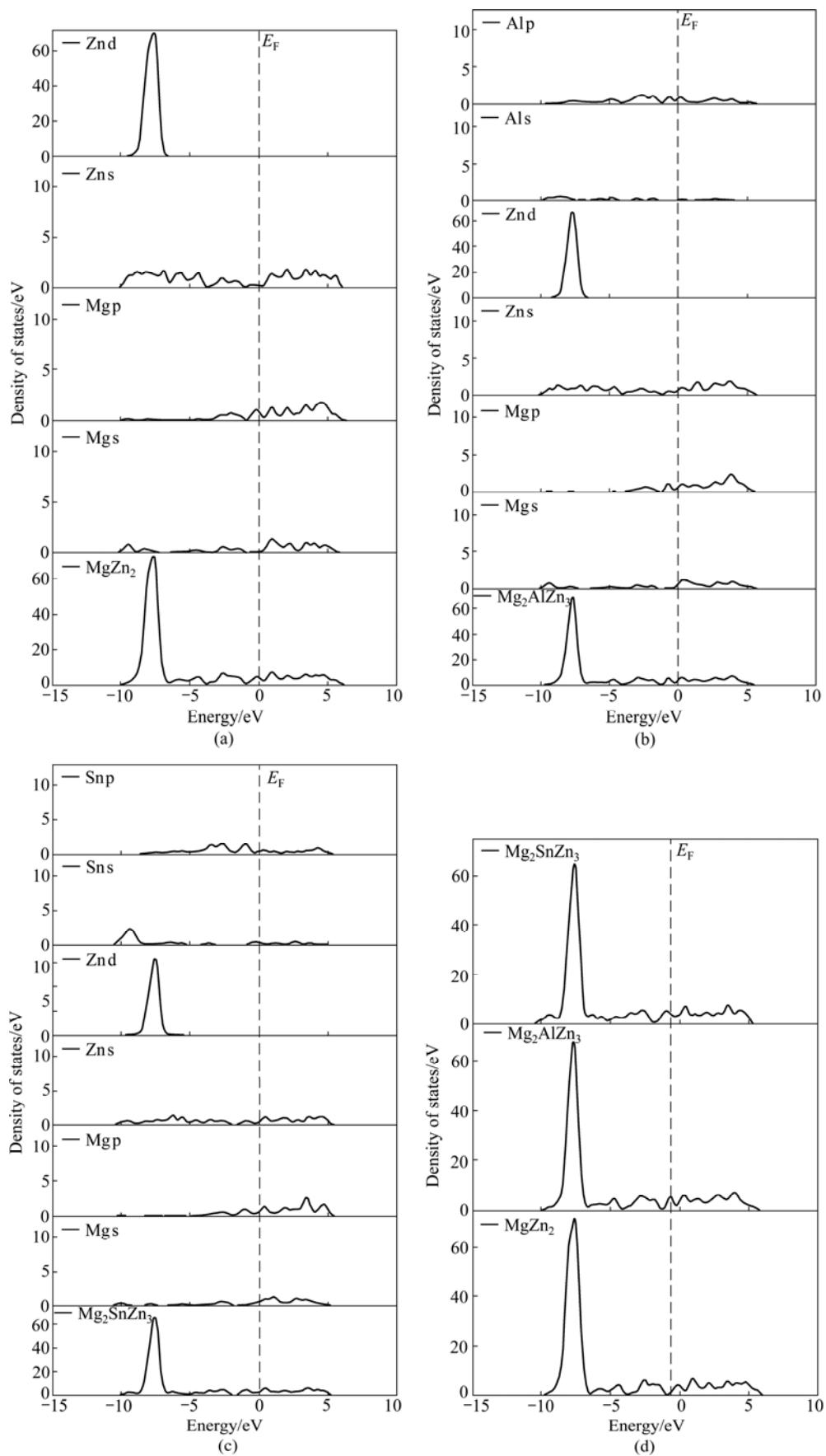
图 7  $MgZn_2$  与  $Mg_2AlZn_3$  以及  $Mg_2SnZn_3$  的态密度和总态密度

Fig.7 Densities of states for  $MgZn_2$  (a),  $Mg_2AlZn_3$  (b) and  $Mg_2SnZn_3$  (c) and total density (d)

Zn d 的价电子贡献(见图 7(a))；Al 固溶于 MgZn<sub>2</sub> 中形成 Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub> 固溶相(见图 7(b))，在 0 ~ -10 eV 的范围内，Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub> 固溶相的主要成键电子除 Mg s、Mg p、Zn s 和 Zn d 的价电子贡献外，还有一部分来自 Al s、Al p 价电子的贡献；而 Sn 固溶于 MgZn<sub>2</sub> 中形成 Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> 固溶相(见图 7(c))后，在 0 ~ -10 eV 范围内，Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> 固溶相的主要成键电子除 Mg s、Mg p、Zn s 和 Zn d 的价电子贡献外，还有一部分来自 Sn s 和 Sn p 的价电子贡献。进一步比较图 7(d)，发现 MgZn<sub>2</sub> 的主要成键峰分布在 0 ~ -10 eV 的范围内，成键峰的高度为 71.596 6 electron/eV；Al 固溶于 MgZn<sub>2</sub> 中，分布在 0 ~ -10 eV 的范围内 Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub> 主要成键峰的高度减小，为 66.654 4 electron/eV；而 Sn 固溶于 MgZn<sub>2</sub> 中，分布在 0 ~ -10 eV 的范围内，Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> 主要成键峰的高度进一步减小，为 62.536 8 electron/eV。与 MgZn<sub>2</sub> 的总态密度相比，Al 与 Sn 固溶于 MgZn<sub>2</sub> 中，分别形成的 Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub> 和 Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> 相在 0 ~ -10 eV 的范围内，成键电子数减少。一方面，成键电子数减少表明其价电子间相互作用减弱；另一方面，较少的成键电子位于低能级区使其体系相结构变得更加不稳定，因此，MgZn<sub>2</sub> 相结构稳定，而 Al 与 Sn 固溶于 MgZn<sub>2</sub> 相中，固溶体的结构不及 MgZn<sub>2</sub> 相的稳定<sup>[18-19]</sup>。

为了比较 Mg<sub>2</sub>Sn 与 MgZn<sub>2</sub> 的结构稳定性，进一步分析了 Mg<sub>2</sub>Sn 与 MgZn<sub>2</sub> 晶胞模型的态密度(见图 8)，发现对于 MgZn<sub>2</sub> 与 Mg<sub>2</sub>Sn，对成键有贡献电子的能量都主要集中在 0 ~ -10 eV 的范围内，分别来源于 Mg s、Mg p、Zn s 和 Zn d 的价电子贡献(见图 8(a))以及 Mg s、Mg p、Sn s 和 Sn p 的价电子贡献(见图 8(b))。进一步分析图 8(a)可以看到，对于 MgZn<sub>2</sub> 合金，电子轨道的共价杂化主要是较弱的 Zn s-Mg s 杂化。对于 Mg<sub>2</sub>Sn，Sn 的 sp 态与 Mg 的 sp 态都有杂化，在费米能级附近形成了较宽的带隙(见图 8(b))，相比 MgZn<sub>2</sub>，Mg<sub>2</sub>Sn 中参与杂化的电子态明显增多，杂化强度也相应增强。

表 1 所列为 MgZn<sub>2</sub> 与 Mg<sub>2</sub>Sn 的 Mulliken 电子占据数的计算结果。分析发现，对于 MgZn<sub>2</sub>，由 Mg 原子向 Zn 原子产生了电荷转移，体系中转移电荷总数大约为 4.08(1.02×4)；对于 Mg<sub>2</sub>Sn，由 Mg 原子向 Sn 原子产生了电荷转移，转移电荷总数为 4.72(0.59×8)。这表明对于这 2 种金属间化合物，体系中存在的离子键作用从强到弱的顺序为：Mg<sub>2</sub>Sn，MgZn<sub>2</sub>。

由 2 种金属间化合物的态密度与 Mulliken 电子占据数的计算结果可知，Mg<sub>2</sub>Sn 的结构稳定性优于 MgZn<sub>2</sub> 的，这是体系中强烈的离子键与共价键共同作用的结果。

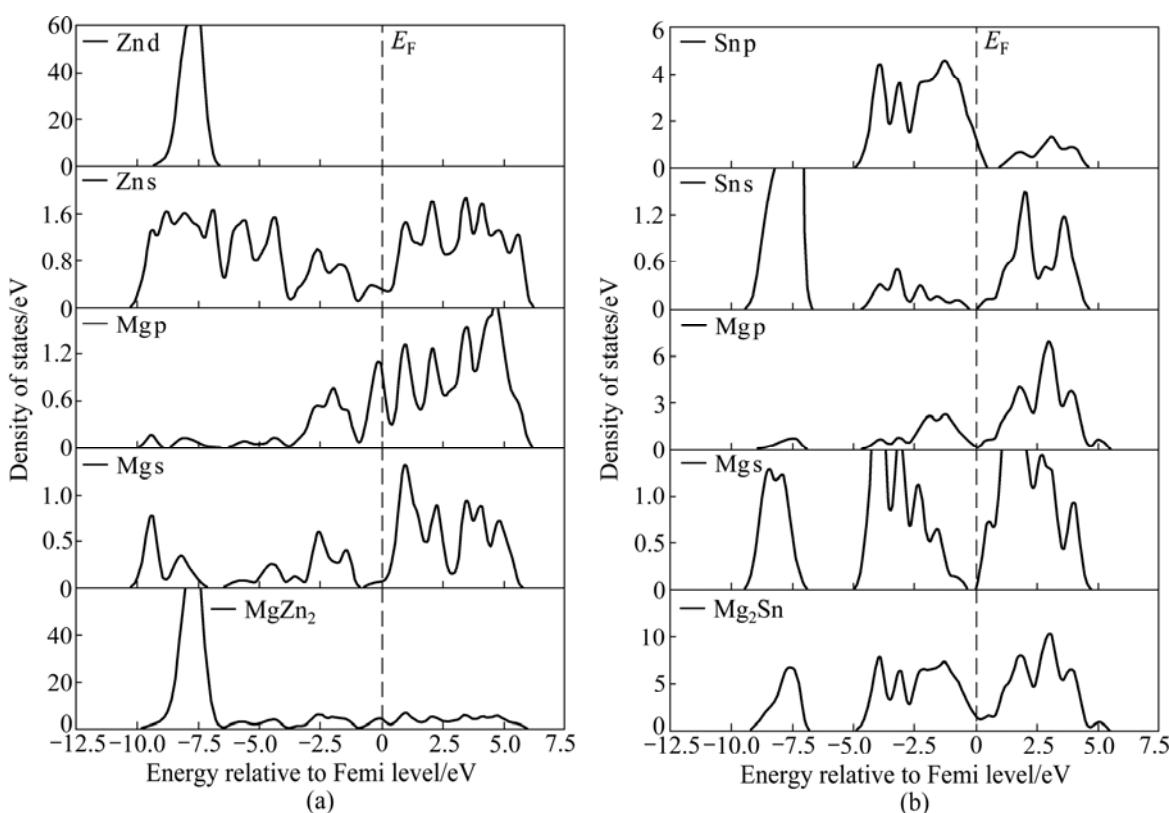


图 8 MgZn<sub>2</sub> 与 Mg<sub>2</sub>Sn 的态密度

Fig.8 Densities of states of MgZn<sub>2</sub>(a) and Mg<sub>2</sub>Sn (b)

表 1 MgZn<sub>2</sub> 和 Mg<sub>2</sub>Sn 的 Mulliken 电子占据数Table 1 Mulliken electronic populations of MgZn<sub>2</sub> and Mg<sub>2</sub>Sn

Phase	Species	Population				Total	Charge/electron
		s	p	d	f		
MgZn <sub>2</sub>	Mg	0.52	6.46	0	0	6.98	1.02
	Zn( )	0.71	1.80	9.95	0	12.46	-0.46
	Zn( )	0.76	1.82	9.95	0	12.53	-0.53
Mg <sub>2</sub> Sn	Mg	0.71	6.70	0	0	7.41	0.59
	Sn	1.50	3.68	0	0	5.18	-1.18

## 4 结论

1) 基于密度泛函理论 CASTEP 和 DMol 程序软件包计算 Sn 合金化 MgZn<sub>2</sub> 相及 Mg<sub>2</sub>Sn 相的合金形成热、结合能、热力学性能与电子结构。

2) 当 Sn 与 Al 分别置换 ZA62 镁合金 MgZn<sub>2</sub> 相中 Zn( ) 与 Zn( ) 原子时, 仅 Sn 与 Al 置换的 MgZn<sub>2</sub> 相中 Zn( ) 原子能形成稳定的 MgZn<sub>2</sub> 固溶体结构, Sn 在 MgZn<sub>2</sub> 相中固溶量有限。

3) Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub> 与 Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> 固溶体结构的稳定性比 MgZn<sub>2</sub> 的弱; 而析出第二相金属间化合物 Mg<sub>2</sub>Sn 的结构比 MgZn<sub>2</sub> 的结构更稳定。

4) Sn 合金化有利于 ZA62 镁合金的高温抗蠕变性能提高的主要原因: 合金体系中形成了结构稳定性强的 Mg<sub>2</sub>Sn 相, 其结构稳定性并不因温度的升高而减弱, 在 373~473 K(100~200 ) 的范围内, 其结构稳定性仍比 MgZn<sub>2</sub> 相的高。

5) 与 MgZn<sub>2</sub>、Mg<sub>2</sub>AlZn<sub>3</sub> 及 Mg<sub>2</sub>SnZn<sub>3</sub> 固溶体相比, 热稳定性强的 Mg<sub>2</sub>Sn 相的形成, 主要原因在于 Mg<sub>2</sub>Sn 体系中强烈的离子键与共价键共同作用的结果。

## REFERENCES

- [1] 孙扬善, 翁坤忠, 袁广银. Sn 对镁合金显微组织和力学性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(1): 55~60.  
SUN Yang-shan, WEN Kun-zhong, YUAN Guang-yin. Effects of Sn addition on microstructure and mechanical properties of magnesium alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(1): 55~60.
- [2] 廖 锰, 张福全, 陈吉华, 邹敏强, 刘天喜. 锡对 ZA62 合金显微组织及力学性能的影响 [J]. 铸造技术, 2006, 27(4): 378~381.  
LIAO Kun, ZHANG Fu-quan, CHEN Ji-hua, ZOU Min-qiang, LIU Tian-xi. Effects of tin on microstructure and mechanical properties of ZA62 alloy [J]. Casting Technology, 2006, 27(4): 378~381.
- [3] 张国英, 张 辉, 方戈亮, 李昱材. Bi, Sb 合金化对 AZ91 镁合金组织、性能影响机理研究 [J]. 物理学报, 2005, 54(11): 5288~5292.  
ZHANG Guo-ying, ZHANG Hui, FANG Ge-liang, LI Yi-cai. A study on the mechanism of the influence of Bi, Sb alloying on microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy [J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(11): 5288~5292.
- [4] DU Wen-wen, SUN Yang-shan, MIN Xue-gang, XU F, WU D Y. Influence of Ca addition on valence electron structure of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> [J]. Chinese Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1247~1280.
- [5] SEGALL M D, LINDAN P L D, PROBERT M J, PICKARD C J, HASNIP P J, CLARK S J, PAYNE M C. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 2717~2743.
- [6] MARLO M, MILMAN V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals [J]. Phys Rev B, 2000, 62: 2899~2907.
- [7] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892~7895.
- [8] HAMMER B, HANSEN L B, NORKOV J K. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerh of functionals [J]. Phys Rev B, 1999, 59: 7413~7421.
- [9] FRANCIS G P, PAYNE M C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations [J]. J Phys: Condens Matter, 1990, 2: 4395~4404.
- [10] MEDVEDEVA M I, GORNOSTYREV Y N, NOVIKOV D L, MRYASOV V, FREEMAN A J. Ternary site preference energies, size misfits and solid solution hardening in NiAl and FeAl [J]. Acta Materialia, 1998, 46(10): 3433~3442.
- [11] SAHU B R. Electronic structure and bonding of ultralight LiMg [J]. Mater Sci Eng B, 1997, 49(1): 74~78.
- [12] LI C, HOE J L, WU P. Empirical correlation between melting temperature and cohesive energy of binary laves phases [J]. J

- Phys Chem Solids, 2003, 64(2): 201–212.
- [13] ZHANG H, SHANG S L, SAAL J E, SAENGDEEJING A, WANG Y, CHEN L Q, LIU Z K. Enthalpies of formation of magnesium compounds from first-principles calculations [J]. *Intermetallics*, 2009, 17(11): 878–885.
- [14] ANSARA I, DINSDALE A T, RAND M H. Thermodynamic database for light metal alloys [M]. Brussels: European Commission, 1998: 368.
- [15] SONG Y, GUO Z X, YANG R, LI D. First principles study of site substitution of ternary elements in NiAl [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(9): 1647–1654.
- [16] ZUBOV V I, TRETIAKOV N P, TEIXEIRA RABELO J N, SANCHEZ ORTIZ J F. Calculations of the thermal expansion, cohesive energy and thermodynamic stability of a van der Waals crystal-fullerene C<sub>60</sub> [J]. *Phys Lett A*, 1995, 198(5/6): 470–471.
- [17] ISHII Y, FUJIWARA T. Electronic structures and cohesion mechanism of Cd-based quasicrystals [J]. *Non-cryst Solids*, 2002, 312/314(12): 494–497.
- [18] FU C L, WANG X D, YE Y Y, HO K M. Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> by first-principles calculation[J]. *Intermetallics*, 1999, 7(2): 179–184.
- [19] NYLÉN J, GARCÍA F J, MOSEL B D, PÖTTGEN R, HÄUSSERMANN U. Structure relationships, phase stability and bonding of compounds PdSn<sub>n</sub> ( $n=2, 3, 4$ ) [J]. *Solid State Sci*, 2004, 6(1): 147–155.

(编辑 杨 华)