

Sn 合金化 MgZn_2 相及 Mg_2Sn 相 结构稳定性的第一原理研究

周惦武¹, 徐少华², 张福全², 彭平², 刘金水²

(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_2 相及 Mg_2Sn 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_2 相的 Zn(I)和 Zn(II)原子时,仅 Sn 与 Al 置换的 MgZn_2 相中 Zn(I)原子能形成稳定的 MgZn_2 固溶体结构,而 Sn 在 MgZn_2 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_2Sn 的结构比 MgZn_2 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_2Sn ,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_2 的高;由于 ZA62 镁合金体系中形成了高热稳定性的 Mg_2Sn 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_2 、 Mg_2AlZn_3 及 Mg_2SnZn_3 固溶体相比,热稳定性强的 Mg_2Sn 相形成的主要原因在于 Mg_2Sn 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_2 相; Mg_2Sn 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_2 phase and Mg_2Sn phase

ZHOU Dian-wu¹, XU Shao-hua², ZHANG Fu-quan², PENG Ping², LIU Jin-shui²

(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_2 phase and Mg_2Sn 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_2 phase are substituted with Sn and Al, whereas, it is also found that Sn is little solved in MgZn_2 phase. By comparing with the stable MgZn_2 phase, it is found that the stability of MgZn_2 phase is reduced with Sn addition, and the structure of intermetallic compound Mg_2Sn is more stable than that of MgZn_2 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_2Sn 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;修订日期: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 Mg₂Sn 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 MgZn₂ phase, Mg₂AlZn₃ and Mg₂SnZn₃ solid solutions.

Key words: ZA62 alloy; MgZn₂ phase; Mg₂Sn 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 °C 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 Mg₁₇Al₁₂ 相,当工作环境温度在 150 °C 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 Mg₁₇Al₁₂ 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 α -Mg 外,还存在强化相 MgZn₂,其熔点(863 K)高于 AZ91 和 AM60 镁合金中 Mg₁₇Al₁₂ 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^[1]。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^[2]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 α -Mg 和 Mg-Zn 金属间化合物外,还存在 Mg₂Sn 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^[3-4],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 MgZn₂ 相及 Mg₂Sn 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 MgZn₂ 相的晶体结构如图 1(a)所示,晶格常数 $a=b=5.16$ Å, $c=8.56$ Å。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 MgZn₂ 中形成固溶体,作如下假设:1) Al 与 Sn 原子替换 MgZn₂ 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 置换 MgZn₂ 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 Mg₂AlZn₃、Mg₂SnZn₃ 和 MgSn₂ 晶胞模型,分别如图 1(b)、1(c)和 1(d)所示。计算用 C1 型 Mg₂Sn 相的晶体结构如图 1(e)所示,晶格常数 $a=b=c=6.69$ Å;空间群为 $Fm\bar{3}m$;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^[5],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^[6],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弛豫的超软(Ultrasoft)赝势^[7]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^[8-9]处理电子弛豫。优化时,体系总能量的收敛值为 5.0×10^{-6} eV/atom,每个原子上的力低于 0.01 eV/Å,公差偏移小于 5.0×10^{-4} Å,应力偏差小于 0.02 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 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^[6],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。

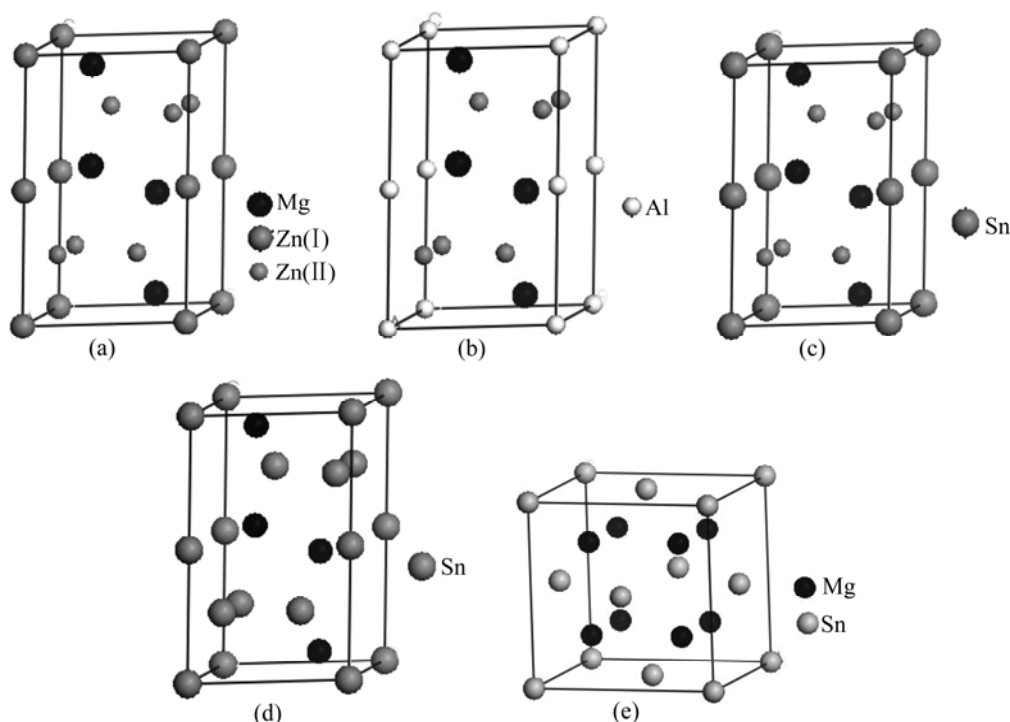


图1 晶胞结构

Fig.1 Modes of MgZn₂ (a), Mg₂AlZn₃ (b), Mg₂SnZn₃ (c), MgSn₂ (d) and Mg₂Sn (e)

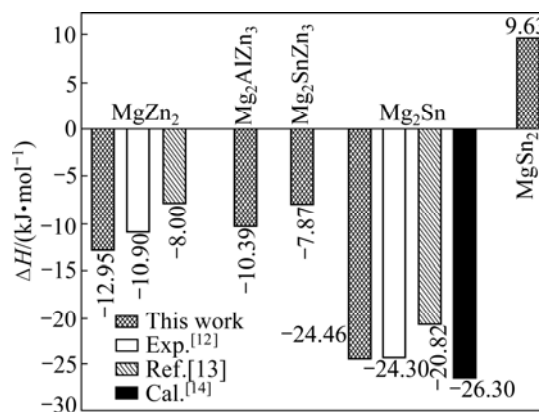
2 计算结果与分析

2.1 合金形成热

采用式(1)计算在 Sn 合金化前、后 MgZn₂ 晶胞模型平均每个原子的合金形成热(ΔH)^[10-11]:

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

式中: E_t 表示晶胞的总能量; E_s^{Mg} , E_s^{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、-1 716.79、-57.24 和 -97.98 eV。计算得到的 Sn 合金化前、后 MgZn₂ 晶胞模型的合金形成热如图 2 所示。从图 2 可见, MgZn₂ 相的合金形成热为 -12.95 kJ/mol, 与实验值 (-10.90 kJ/mol)^[12] 和文献值 (-8.00 kJ/mol)^[13] 接近; Al 和 Sn 置换 MgZn₂ 相中 Zn() 原子, 合金体系的合金形成热为负值, 表明 Sn 与 Al 置换 MgZn₂ 相中 Zn() 原子能形成稳定的 MgZn₂ 固溶体结构^[15]; 而 Sn 全部

图2 合金 MgZn₂、Mg₂AlZn₃、Mg₂SnZn₃、Mg₂Sn 和 MgSn₂ 相的形成热(ΔH)Fig.2 Formation heats (ΔH) of MgZn₂, Mg₂AlZn₃, Mg₂SnZn₃, Mg₂Sn and MgSn₂ phases

置换 MgZn₂ 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 MgZn₂ 固溶体结构不稳定, Sn 在 MgZn₂ 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。

廖锟等^[2]对 ZA62 镁合金进行 Sn 合金化, 发现体系中存在 Mg₂Sn 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

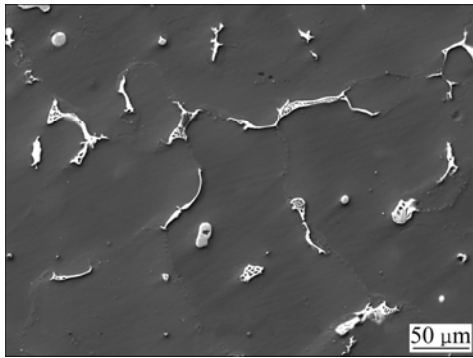


图 3 Sn 合金化 ZA62 合金的 SEM 像

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 Mg₂Sn。实验证实了上面计算分析得出的结果^[2]。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 Mg₂Sn 的合金形成热($\Delta'H$):

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

式中: E'_t 表示晶胞 Mg₂Sn 的总能量。

Mg₂Sn 相的合金形成热为 -24.46 kJ/mol, 与实验值(-24.30 kJ/mol)^[16]吻合, 与文献值(-20.82 kJ/mol^[13]、-26.30 kJ/mol^[14])也比较接近。上述计算结果说明: Al 与 Sn 固溶于 MgZn₂ 相, 能形成稳定的固溶体结构, 但随着 Sn 合金化含量的增大, MgZn₂ 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 Mg₂Sn 和合金化前的 MgZn₂ 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 MgZn₂ 相中 Zn()与 Zn()原子, 金属间化合物 Mg₂Sn 的结合能(E'_{coh})^[11]:

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

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

式中: E_a^{Mg} , E_a^{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 MgZn₂ 相 Sn 合金化前、后的结合能如图 4 所示。从图 4 可见, MgZn₂ 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)^[12]接近。Sn 与 Al 分别置换 MgZn₂ 相中 Zn()原子形成稳定的 MgZn₂ 固溶体结构

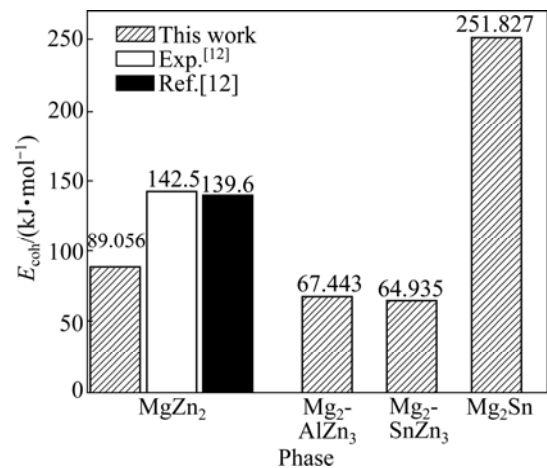
图 4 MgZn₂、Mg₂AlZn₃、Mg₂SnZn₃、Mg₂Sn 的结合能(E_{coh})

Fig.4 Cohesive energies (E_{coh}) of MgZn₂, Mg₂AlZn₃, Mg₂SnZn₃ and Mg₂Sn phases

Mg₂SnZn₃ 与 Mg₂AlZn₃ 以及金属间化合物 MgZn₂ 和 Mg₂Sn。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^[17], 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^[18]。因此, Sn 置换 Zn()原子时晶体结构最不稳定, 其次是 Al 置换 MgZn₂ 相中 Zn()原子时的晶体, 再次是 MgZn₂ 相, 而最稳定的是 Mg₂Sn 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 MgZn₂ 相中 Zn()原子, 再次是 MgZn₂ 相, 而最稳定的是 Mg₂Sn。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、 1.01×10^5 Pa 时的形成热; S 为对应温度下的熵。

Sn 合金化 MgZn₂ 固溶体与 Mg₂Sn 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。

廖锟等^[2]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

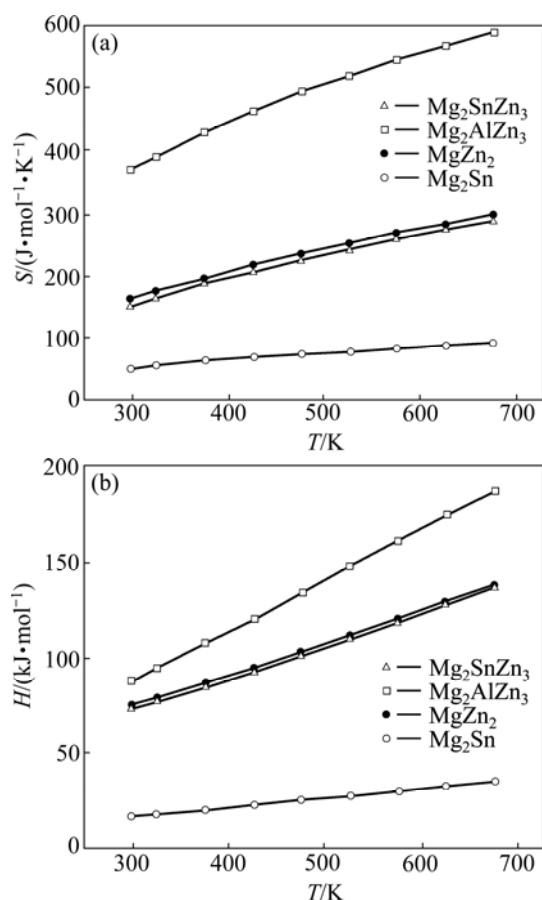


图 5 Sn 合金化 $MgZn_2$ 固溶体体系及 Mg_2Sn 在不同温度下的熵与焓

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。

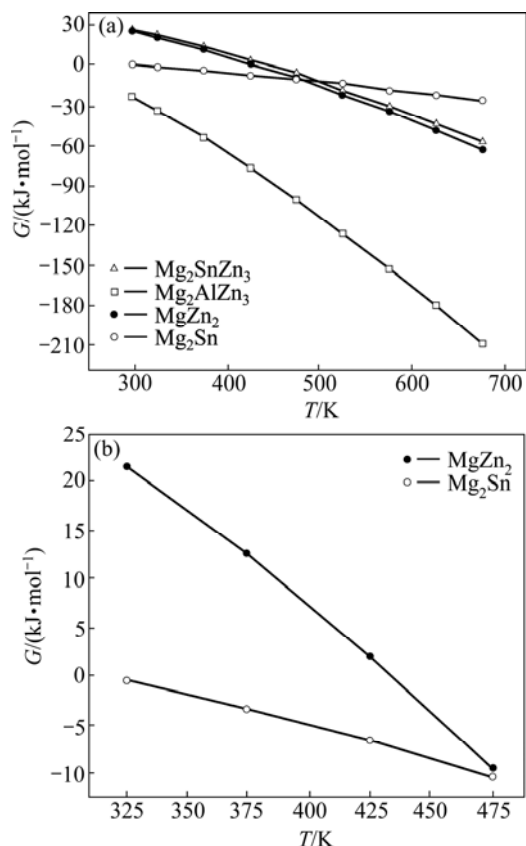
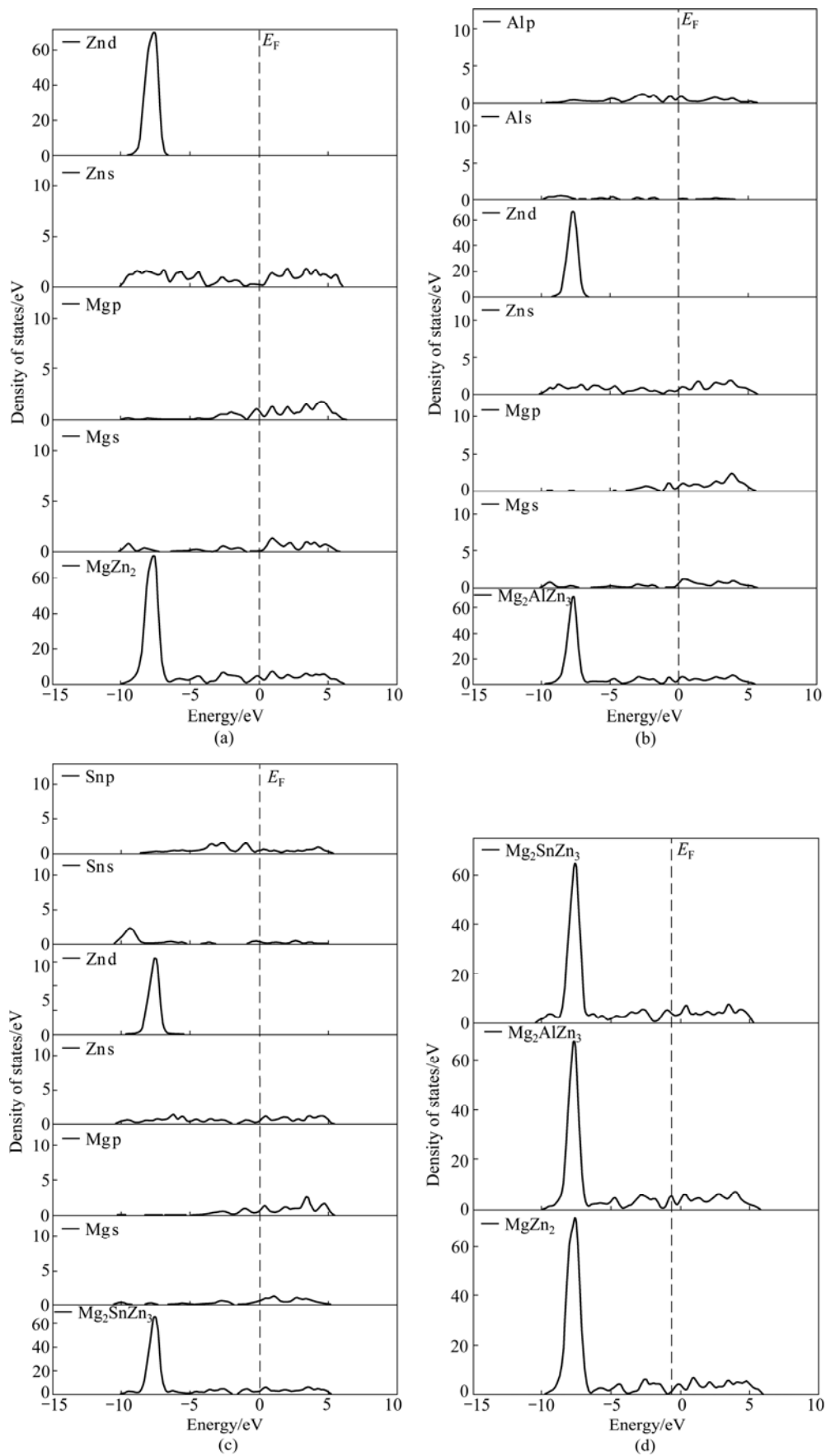


图 6 Sn 合金化 $MgZn_2$ 固溶体体系及 Mg_2Sn 在不同温度下的 Gibbs 自由能

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 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_2 中形成 Mg_2AlZn_3 固溶相(见图 7(b)), 在 $0 \sim -10$ eV 的范围内, Mg_2AlZn_3 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_2 中形成 Mg_2SnZn_3 固溶相(见图 7(c))后, 在 $0 \sim -10$ eV 范围内, Mg_2SnZn_3 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_2 的主要成键峰分布在 $0 \sim -10$ eV 的范围内, 成键峰的高度为 71.596 6 electron/eV; Al 固溶于 MgZn_2 中, 分布在 $0 \sim -10$ eV 的范围内 Mg_2AlZn_3 主要成键峰的高度减小, 为 66.654 4 electron/eV; 而 Sn 固溶于 MgZn_2 中, 分布在 $0 \sim -10$ eV 的范围内, Mg_2SnZn_3 主要成键峰的高度进一步减小, 为 62.536 8 electron/eV。与 MgZn_2 的总态密度相比, Al 与 Sn 固溶于 MgZn_2 中, 分别形成的 Mg_2AlZn_3 和 Mg_2SnZn_3 相在 $0 \sim -10$ 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_2 相结构稳定, 而 Al 与 Sn 固溶于 MgZn_2 相中, 固溶体的结构不及 MgZn_2 相的稳定^[18-19]。

为了比较 Mg_2Sn 与 MgZn_2 的结构稳定性, 进一步分析了 Mg_2Sn 与 MgZn_2 晶胞模型的态密度(见图 8), 发现对于 MgZn_2 与 Mg_2Sn , 对成键有贡献电子的能量都主要集中在 $0 \sim -10$ 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_2 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_2Sn , 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_2 , Mg_2Sn 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_2 与 Mg_2Sn 的 Mulliken 电子占据数的计算结果。分析发现, 对于 MgZn_2 , 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_2Sn , 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_2Sn , MgZn_2 。

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_2Sn 的结构稳定性优于 MgZn_2 的, 这是体系中强烈的离子键与共价键共同作用的结果。

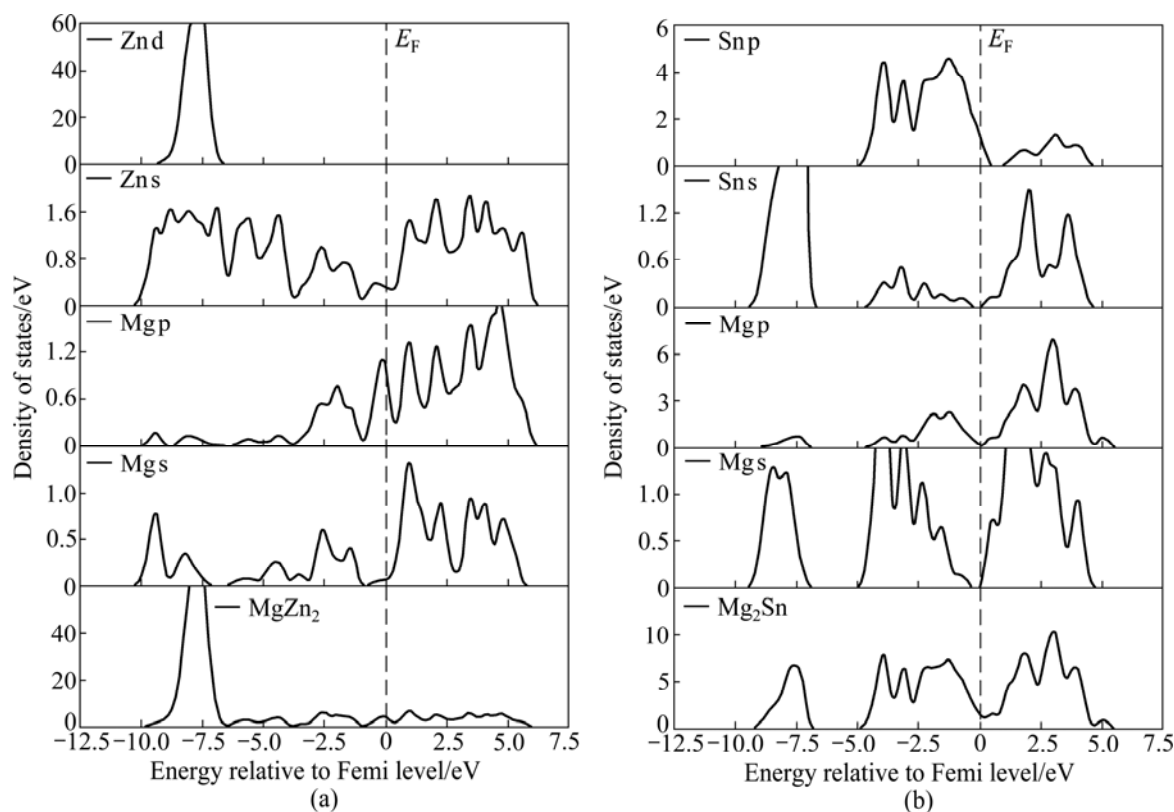


图 8 MgZn_2 与 Mg_2Sn 的态密度

Fig.8 Densities of states of MgZn_2 (a) and Mg_2Sn (b)

表 1 MgZn₂ 和 Mg₂Sn 的 Mulliken 电子占据数

Table 1 Mulliken electronic populations of MgZn₂ and Mg₂Sn

Phase	Species	Population				Total	Charge/electron
		s	p	d	f		
MgZn ₂	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 ₂ 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 MgZn₂ 相及 Mg₂Sn 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 MgZn₂ 相中 Zn()与 Zn()原子时, 仅 Sn 与 Al 置换的 MgZn₂ 相中 Zn()原子能形成稳定的 MgZn₂ 固溶体结构, Sn 在 MgZn₂ 相中固溶量有限。
- 3) Mg₂AlZn₃ 与 Mg₂SnZn₃ 固溶体结构的稳定性比 MgZn₂ 的弱; 而析出第二相金属间化合物 Mg₂Sn 的结构比 MgZn₂ 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 Mg₂Sn 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 MgZn₂ 相的高。
- 5) 与 MgZn₂、Mg₂AlZn₃ 及 Mg₂SnZn₃ 固溶体相比, 热稳定性强的 Mg₂Sn 相的形成, 主要原因在于 Mg₂Sn 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 钊, 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 alloys [J]. Foundry 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 Mg₁₇Al₁₂ [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] FRANSCIS 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, TRETIKOV 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_{60} [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_5Si_3 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 $PdSn_n$ ($n=2, 3, 4$) [J]. Solid State Sci, 2004, 6(1): 147–155.

(编辑 杨 华)