

微量 Sc 和 Zr 对 Al-Mg 合金晶粒细化作用的电子结构分析*

Valence Electronic Structures of Al-Mg Alloy with Minor Sc and Zr and Its Effect on Grain Refinement

高英俊 钟夏平** 刘慧 吴伟明
Gao Yingjun Zhong Xiaping Liu Hui Wu Weiming

(广西大学物理系 南宁市大学路 100 号 530004)

(Department of Physics, Guangxi University, 100 Daxuelu, Nanning, Guangxi, 530004, China)

摘要 运用固体经验电子理论 (EET), 对掺微量 Sc 和 Zr 的 Al-Mg 合金的价电子结构进行计算。结果表明: Zr、Sc 与 Al 原子存在强烈的相互作用, 形成 Al-Zr、Al-Sc、Al-Zr-Sc 偏聚区。Al-Zr Sc 原子的强烈偏聚易形成 Al_3 (Zr_xSc_{1-x}) 复合相粒子, 对基体晶粒起到强烈的晶粒细化作用。

关键词 Al-Mg 合金 价电子结构 偏聚 晶粒细化

中图分类号 TG145

Abstract The valence electron structures of Al-Mg alloy with minor Sc and Zr were analyzed according to the Empirical Electronic Theory in solid and molecules (EET). The results showed that the strong interaction of Al with Zr and Sc, which leads to the behavior of Al-Zr segregation, Al-Sc segregation and Al-Zr-Sc segregation, promoted the precipitations of Al_3 (Zr_xSc_{1-x}) phases, and could produced the remarkable refinement in the grain size of Al-Mg alloys.

Key words Al-Mg alloys, valence electronic structure, segregation, grain refinement

铝-镁基合金具有较高的强度, 良好的塑性, 以及较好的抗蚀性与焊接性, 是新一代航空航天用结构材料。在 Al-Mg 基合金中, 添加微量的过渡金属或稀有元素, 如 Sc、Zr 等, 不仅可以极大地提高合金的性能, 而且还降低了合金的生产成本。这方面的实验研究已有较多的报道^[1~3]。

最近, 尹志民等^[4~6]在研究微量 Sc、Zr 分别添加和复合添加对 Al-5 (at. %) Mg 合金铸态组织的影响时, 观察发现单独添加微量的 Sc (0.2 at. %) 并未对 Al-5Mg 合金产生明显的晶粒细化作用, 但单独添加微量的 Zr (0.1 at. %), 对晶粒有较明显的细化, 而将 0.2% 的 Sc 和 0.1% 的 Zr 复合添加时, 则使 Al-

Mg 合金产生了极其强烈的晶粒细化作用。这些实验结果都清楚地表明了 Sc 和 Zr 原子对 Al-Mg 合金的内部原子有着强烈的作用。

近十几年来, 由余瑞璜创建的固体经验电子理论 (EET)^[7]在材料价电子结构计算得到了广泛的应用, 特别是近些年刘志林^[8]将 EET 运用于合金的相变, 提出价电子结构层次的微观合金偏聚理论, 将合金的性能追溯到原子的价电子结构层次, 创造性地用于合金成分设计^[8~10], 取得成功。本文运用余氏 EET 理论计算含微量 Sc 和 Zr 的 Al-5%Mg 合金的价电子结构, 并尝试从电子结构层次分析微量元素对铸态 Al-5%Mg 合金的晶粒细化作用。

1 模型

在 Al-Mg 合金的富 Al 端中, 基体 α -Al 为面心立方结构, 当 Mg 原子溶入 Al 基体后, Mg 原子将替代若干 Al 原子的位置, 形成代位式 Al-Mg 固溶体。

类似于文献 [8], 在 Mg 的含量不高的情况, 可认为 Al-5%Mg 固溶体仅由二种结构单元构成, 一种

2002-08-16 收稿。

* 国家自然科学基金项目(50061001), 广西科学基金项目(桂科配 0135006), 广西科学基金项目(0007020), 广西“十百千人才”项目(2001207)资助。

** 桂林工学院材料科学系 桂林市建干路 12 号 541004 (Department of Material Science, Guilin Institute of Technology, 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)。

是含 Mg 的晶胞，一种是纯 Al 的晶胞。假设 Al-Mg 合金固溶体中的晶胞就是由图 1 (a) 纯 Al 晶胞和图 1 (b) 含 Mg 的 Al 晶胞混和而成，依此导出 Mg 成分不同的 Al-Mg 固溶体的晶格常数 \bar{a} 与 Mg 含量 x (或 A_{Mg}) 的关系式。

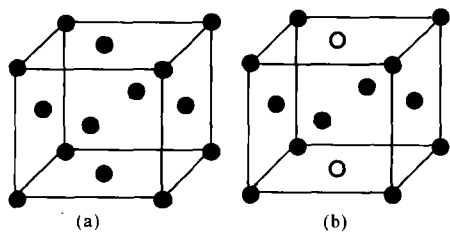


图 1 α -Al 晶胞 (a) 和含 Mg 的 α -Al 晶胞 (b) 结构模型

Fig. 1 The structural models of α -Al cell (a) and α -Al cell containing Mg (b)

● Al 原子 Al atom, ○ Mg 原子 Mg atom

确定混合晶胞的晶格常数 \bar{a} 的确定，采用类似于文献 [11] 的方法。设固溶体晶体中包含 100 个原子，其中 A_{Mg} 个为 Mg 原子，则 Al 原子有 $100 - A_{Mg}$ 个。每 4 个原子形成一个晶胞 (4 个 Al 或者 3 个 Al、1 个 Mg)，则晶胞总数为 $N = 100/4 = 25$ 。每个含 Mg 晶胞内有 1 个 Mg 原子，则含 Mg 晶胞数为 $N_{Mg} = A_{Mg}$ ，其晶格常数为 \bar{a}_{Mg} ；不含 Mg 晶胞数为 $N_{Al} = N - N_{Mg} = 25 - A_{Mg}$ ，其晶格常数为 \bar{a}_0 。 \bar{a} 是 \bar{a}_{Mg} 与 \bar{a}_0 的加权平均值，故

$$\bar{a} = \frac{1}{N}(N_{Mg}\bar{a}_{Mg} + N_{Al}\bar{a}_0) = \frac{1}{25}[A_{Mg}\bar{a}_{Mg} + (25 - A_{Mg})\bar{a}_0] = \bar{a}_0 + \frac{1}{25}A_{Mg}(\bar{a}_{Mg} - \bar{a}_0)$$

已知纯 Al 的晶格常数 $\bar{a}_0 = 4.04956 \text{ \AA}$ ，而在 Al-Mg 固溶体中，按照文献 [12] 给出的实验数据，即 Mg 含量每增加 1%，晶格常数约增加 0.005 \AA 。因此 Mg 含量为 5% 的 Al-5Mg 合金固溶体的晶格常数变为 $\bar{a} = 4.07456 \text{ \AA}$ 。则含 Mg 晶胞的晶格常数为：

$$\bar{a}_{Mg} = \bar{a}_0 + \frac{25}{A_{Mg}}(\bar{a} - \bar{a}_0) = 4.1632 \text{ \AA}$$

在 Al-5Mg 合金中分别单独加入微量的 Sc 或 Zr，以及复合添加 Sc 和 Zr，考虑到 Zr、Sc 原子半径与 Mg 原子半径较为接近，认为 Sc 原子及 Zr 原子同样代位于 Al 晶胞面心上的 Al 原子。参照文献 [8] 的处理方法，认为固溶体中除了包含纯 Al 晶胞、Al-Mg 晶胞外，还将可能形成 Al-Sc、Al-Zr、Al-Sc-Zr、Al-Mg-Sc、Al-Mg-Zr 和 Al-Mg-Sc-Zr 五类晶胞，实际的合金将是由这些可能的晶胞混合而成。这些晶胞的结构模型如图 2 和图 3 所示。

Zr、Sc 代位于 Al 原子，使得 Al-Mg-x ($x = \text{Zr, Sc}$) 晶胞的晶格常数将随 x 含量的变化而变化，这给键距差分析带来了困难。但由于 Zr、Sc 在合金中的含

量极少，因此我们在处理这样问题时，可近似地以纯 Al 晶胞的晶格常数来代替 Al-Sc、Al-Zr 晶胞的晶格常数，以 Al-Mg 晶胞的晶格常数来代替 Al-Mg-Sc、Al-Mg-Zr 晶胞的晶格常数。至于 Zr、Sc 对晶胞晶格常数的影响，即 Sc 和 Zr 替代 Al 原子后所引起的键距变化将由 Sc、Zr 原子杂化状态变化来反映 [8]。

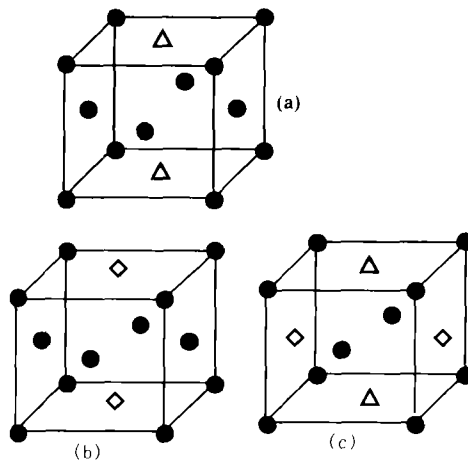


图 2 晶胞结构模型

Fig. 2 The structural models

(a) Al-Sc 晶胞; (b) Al-Zr 晶胞; (c) Al-Zr-Sc 晶胞

(a) Al-Sc cell; (b) Al-Zr cell; (c) Al-Zr-Sc cell

● Al 原子 Al atom, \triangle Sc 原子 Sc atom, \diamond Zr 原子 Zr atom

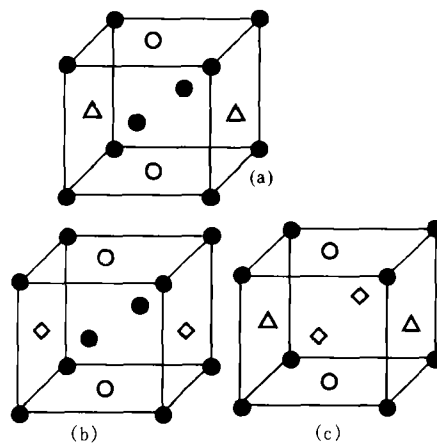


图 3 晶胞结构模型

Fig. 3 The structural models

(a) Al-Mg-Sc 晶胞; (b) Al-Mg-Zr 晶胞; (c) Al-Mg-Sc-Zr 晶胞

(a) Al-Mg-Sc cell; (b) Al-Mg-Zr cell; (c) Al-Mg-Sc-Zr cell

● Al 原子 Al atom, \triangle Sc 原子 Sc atom, \diamond Zr 原子 Zr atom

复合添加微量的 Sc、Zr 时，固溶体中除了包含有 Al-Mg 晶胞、Al-Mg-Sc、Al-Mg-Zr 和 Al-Sc-Zr 晶胞外，由于固溶体中还可能析出具有 $L1_2$ 结构的 Al_3Sc 和 Al_3Zr 相的粒子，因此还应包含有 Al_3Sc 、 Al_3Zr 粒子相晶胞，其晶体结构如图 4 所示。 $L1_2$ 结构的 Al_3Sc 和 Al_3Zr 的晶格常数分别为 4.106 \AA [2] 和 4.05 \AA [12]。

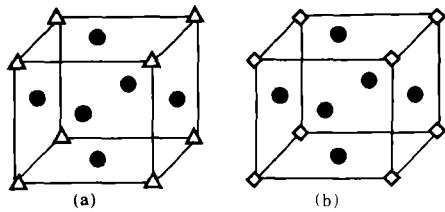


图4 Al₃Sc 晶胞 (a) 和 Al₃Zr 晶胞 (b)。

Fig. 4 The structural models of Al₃Sc and Al₃Zr

●Al 原子 Al atom, △Sc 原子 Sc atom, ◇Zr 原子 Zr atom

2 计算方法与结果

按照 EET^[7] 理论, 原子的共价电子是分布在连接最近邻、次近邻, 以及 *s* 近邻原子的键上。各键上共价电子对数(即键级 n_i) 由下列键距公式表示:

$$D(n_i) = R^A + R^B - \beta |gn_i| \quad (1)$$

这里 R 是单键半径, β 按文献[7]中的取值选取, 晶胞内的共价电子数可以写成下述等式:

$$k_1 n_i^A + k_2 n_i^B = \sum_j I_j n_j \quad (2)$$

式中 k_1, k_2 分别为胞中 A, B 原子的个数; n_i^A, n_i^B 分别为 A, B 原子的共价电子数; I_j 为 n_j 键级的等同键数, 各等同键数的选取可依照文献[7]的作法来确定。

由于各晶胞的结构已确定, 晶格常数已有实验结果, 因此, 运用键距差方法^[7], 建立共价电子对数 (n_A) 方程, 参见文献 [7, 13] 的求解步骤, 联立 (1)、(2) 等方程组, 利用键距差判据, 逐个计算各晶胞中原子的电子结构。结果如表 1、表 2 和表 3 所示, 计算中 β 按文献 [7] 中的 (3) ~ (14) 式选取。

3 分析与讨论

3.1 Mg 原子在 Al 中的无序分布

按照 EET 理论, 共价电子对数 n_A 表示共价键强度。由表 1、表 2 可见, 纯 Al 晶胞的最强共价键为 Al-Al 键, $n_A = 0.2086$, 含 Mg 的 Al 晶胞的最强共价键为 Al-Mg 键, 强度为 $n_A = 0.2036$, 两种晶胞最强键的强度几乎相等, 故没有明显的 Al-Mg 偏聚单元。

表 1 纯 Al、Al-Sc、Al-Zr 晶胞的最强共价键强度

Table 1 The valence electronic structures of Al, Al-Sc, and Al-Zr cells

结构单元 Structural unit	原子杂化状态 Atom hybridization			最强共价键 Strongest covalent bond	n_A	ΔD_e (Å)
	σ_{Al}	σ_{Sc}	σ_{Zr}			
Al	4	/	/	Al-Al	0.2086	0.007
Al-Sc	5	2	/	Al-Sc	0.2526	0.029
Al-Zr	5	/	B12	Al-Zr	0.3041	0.003
Al-Sc-Zr	5	2	B13	Sc-Zr	0.3093	0.040

表 2 Al-Mg、Al-Mg-Sc、Al-Mg-Zr 和 Al-Sc-Zr 晶胞的最强共价键强度

Table 2 The valence electronic structures of Al-Mg, Al-Mg-Sc, Al-Mg-Zr and Al-Mg-Sc-Zr cells

结构单元 Structural unit	原子杂化状态 Atom hybridization				最强共价键 Strongest covalent bond	n_A	ΔD_e (Å)
	σ_{Al}	σ_{Mg}	σ_{Sc}	σ_{Zr}			
Al-Mg	4	3	/	/	Al-Mg	0.2036	0.005
Al-Mg-Sc	5	3	2	/	Mg-Sc	0.2402	0.032
Al-Mg-Zr	5	3	/	B12	Mg-Zr	0.2964	0.001
Al-Mg-Sc-Zr	5	3	2	B13	Sc-Zr	0.2403	0.038

表 3 Al₃Sc、Al₃Zr 晶胞的最强共价键强度

Table 3 The valence electronic structures of Al₃Sc and Al₃Zr

结构单元 Structural unit	a (Å)	原子杂化状态 Atom hybridization			最强共价键 Strongest covalent bond	n_A	ΔD_e (Å)
		σ_{Al}	σ_{Sc}	σ_{Zr}			
Al ₃ Sc	4.106	5	3	/	Al-Sc	0.2631	0.003
Al ₃ Zr	4.05	5	/	B12	Al-Zr	0.3061	0.003

3.2 单独添加 (0.2 at. %) Sc 对晶粒的影响

由表 1、表 2 可见, 添加 Sc, Al-Sc 晶胞中的最强键为 Al-Sc 键, 共价电子对数为 $n_A = 0.2526$; 而 Al-Mg-Sc 晶胞中最强键为 Mg-Sc 键, 共价电子对数为 $n_A = 0.2402$, 它们均比 Al 晶胞和 Al-Mg 晶胞最强键的共价电子对数多, 这表明 Al-Sc 键和 Mg-Sc 键原子间的结合力较强。由于 Al-Sc 键比 Mg-Sc 键更强, 因此, Sc 更优先选择与 Al 原子成键, 进入纯 Al 晶胞, 而不进入含 Mg 的 Al 晶胞, 这样 Sc、Al 原子所处的晶胞便不是单个分散于固溶体中, 而是依靠这种 Al-Sc 键连接起来, 形成 Al-Sc 偏聚区。在浓度足够大的 Al-Sc 偏聚区, 还会进一步析出第二相粒子 Al₃Sc, 起非均匀形核作用。但单独添加的 Sc 的浓度少于 0.5% 时, 由 Al-Sc 相图^[2]知, Al-Sc 偏聚不足以析出大量细小的 Al₃Sc 粒子, 因此, 对基体晶粒的细化作用不明显。这就是实验中观察到的微量 Sc (0.2 at. %) 对 Al-Mg 合金未能明显产生晶粒细化作用的原因。

3.3 单独添加 (0.1 at. %) Zr 对晶粒的影响

单独添加 Zr, 固溶体内晶胞结构的变化与单独添加 Sc 相似, 同样形成了 Al-Zr 晶胞与 Al-Mg-Zr 晶

胞,但它们的最强键的共价电子对数都有大幅度增加,由表1和表2可知,Al-Zr晶胞中最强共价键Al-Zr键的共价电子对数 $n_A=0.3041$,Al-Mg-Zr晶胞中最强共价键Mg-Zr键的共价电子对数 $n_A=0.2964$ 。这表明Al-Zr键原子间的结合力更强,更容易形成Al-Zr偏聚区。由Al-Zr相图^[12]知,含Zr(0.1 at.%)较少,的情况下,Al-Zr偏聚区也能够析出大量细小的 Al_3Zr 粒子,起非均匀形核作用,晶粒细化显著。这与尹志民等^[5]实验结果是相一致的。

3.4 复合添加0.2 at.% Sc和0.1 at.% Zr对晶粒的影响

复合添加Sc和Zr时形成的Al-Sc-Zr晶胞和Al-Mg-Sc-Zr晶胞中,共价键最强的是最近邻的Sc-Zr键,但Al-Sc-Zr晶胞中Sc-Zr键的共价电子对数 n_A 达到了0.3093个,而Al-Mg-Sc-Zr晶胞中Sc-Zr键的共价电子对数 n_A 只为0.2403个,这表明在Al-Sc-Zr合金中的Sc-Zr偏聚要比Al-Mg-Sc-Zr合金中的Sc-Zr偏聚强得多,更容易形成Al-Sc-Zr晶胞偏聚区。由于此时Zr-Sc原子的强烈偏聚,在铸态高温区,Al-Sc-Zr偏聚区就很容易析出大量的 Al_3Sc 、 Al_3Zr 、 $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ 粒子,这些粒子能更有效地起非均匀形核作用,从而对基体产生极强的晶粒细化的效果。这样就对同时添加Zr、Sc能强烈细化晶粒的实验现象做出了较圆满的解释。此外,由表3可以看出,在 $L1_2$ 型 Al_3Zr 相晶粒中,最强键Al-Zr键所含的共价电子对数为0.3061; $L1_2$ 型 Al_3Sc 相晶粒中,最强键Al-Sc键的共价电子对数为0.2631,说明Al-Zr键的结合力要比Al-Sc键强,所以,在形成 $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ 的复合粒子时,粒子核心由于Al-Zr键较强而富聚Zr,粒子外壳则因Al-Sc键较弱而富聚Sc。这就很好地解释了文献^[5]中观察到的 $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ 复合晶粒内部结构形成的原因。

4 结论

(1) Al-Mg合金中,掺0.2 at.% Sc尽管形成Al-Sc晶胞偏聚单元,但偏聚倾向较弱。因此,掺微量Sc不足以形成大量的Al-Sc偏聚区,也就不能有效地析出 $L1_2$ 型偏聚相粒子 Al_3Sc ,故对Al晶粒的细化作用不明显。

(2) Al-Mg合金中,掺少量的0.1 at.% Zr,就

能形成Al-Zr晶胞单元强烈地偏聚,析出 $L1_2$ 型的 Al_3Zr 相粒子,对Al晶粒细化作用较明显。

(3) 同时掺入微量Sc、Zr元素,合金中形成Zr-Sc晶胞结构偏聚最为强烈,极易析出 Al_3Sc 、 Al_3Zr 、 $Al_3(Zr_xSc_{1-x})$ 偏聚相粒子,对基体Al晶粒细化作用最为明显。

参考文献

- 1 林肇琦. 新一代铝钪合金的发展概况. 材料导报, 1992, (3): 1~15.
- 2 NorMan A F, Prang Nell P B, McEwen R S. The solidification behavior of dilute Al-Sc alloys. Acta Mater. 1998, 46 (16): 5715.
- 3 Sawtell R R, Jensen C L. Mechanical properties and microstructure of Al-Mg-Sc alloys. Metallurgical Transactions A, 1990, 21(2): 421~430.
- 4 潘青林, 高拥政, 尹志民等. Sc对Al-Mg合金组织与性能的影响. 材料科学与工艺, 1997, 5(4): 9.
- 5 尹志民, 高拥政, 潘青林. 微量Sc和Zr对Al-Mg合金铸态组织的晶粒细化作用. 中国有色金属学报, 1997, (12): 75~78.
- 6 Yin Zhimin, Yang Yi, Pan Qinglin. Effect of minor Sc and Zr on microstructures and mechanical properties of Al-Mg-Zn based alloys. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 11 (16): 822.
- 7 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 231~267.
- 8 刘志林. 合金价电子结构与成分设计. 长春: 吉林科学技术出版社, 1990. 45~68.
- 9 刘志林, 孙振国, 李志林. 余氏理论与程氏理论在合金研究中的应用. 自然科学进展, 1998, 8(2): 150.
- 10 李志林, 刘志林. 合金相结构因子和界面结合因子的计算方法及其在合金设计中的应用. 金属学报, 1999, 35(7): 674.
- 11 余瑞璜, 张瑞林, 金冶. 铁碳、铁氢系中几种固溶体的研究(I). 吉林大学学报(自然科学版), 1984, (1): 51~59.
- 12 蒙多尔福 L F 著. 铝合金的组织与性能. 王祝堂等译. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 267~276, 353.
- 13 高英俊, 陈振华等. 有序Al-Li金属间化合物的电子结构与结合性能. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 141.

(责任编辑: 邓大玉)