



稀土元素对镁合金结构及力学性能的影响

吕钟^①, 周健^{①*}, 孙志梅^①, 陈荣石^②

① 厦门大学材料学院, 厦门 361005;

② 中国科学院金属研究所, 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

* 联系人, E-mail: jzhou@xmu.edu.cn

2012-07-16 收稿, 2012-09-17 接受

国家重点基础研究发展计划(2007CB613704)和国家自然科学基金(50874100)资助

摘要 通过第一性原理方法, 计算了稀土镁合金的晶格常数、弹性模量、体模量、剪切模量、杨氏模量和各向异性参数等性能, 研究了稀土元素对镁合金的结构及力学性能的影响. 结果表明: 固溶体中固溶原子和溶剂原子之间的最近邻原子间距增大, 固溶体的体模量减小; 固溶原子的 4f 电子对固溶体的性能有较大的影响, Eu 及 Yb 处出现的晶格常数和力学性能的反常来源于固溶原子的特殊的 4f 电子层结构; 方向性共价键是固溶体脆性增加的原因.

关键词

镁合金
固溶强化
第一性原理
化学键

作为目前交通工具中广泛代替钢铁和铝合金的结构材料, 镁合金在最近几十年的时间越来越受到人们的重视^[1~4]. 但是, 力学性能较差限制了镁合金在交通运输领域的进一步发展, 纯镁的力学强度低于大多数的铝合金^[5]. 因此提高镁合金的力学性能成为人们研究的重点.

固溶强化是提高合金力学性能的一种有效方法, 其原理主要有弹性理论和电子理论^[1,6]. 弹性理论的本质是固溶原子和位错的弹性交互作用^[7], 固溶原子的尺寸因子对固溶强化的效果起着重要作用^[8]. 值得注意的是, 虽然 Y 和 Gd 在镁中的尺寸因子小于 Al 和 Zn, 但是它们对镁合金的强化效果要好于 Al 和 Zn^[9,10]. 类似的现象在 Mg-Dy 合金中也有发现^[11]. 高磊等人^[10]从化学键强度增加角度对这一反常的固溶强化行为作出了合理的解释. 但是, 稀土元素对镁合金的强化规律还没有完全清楚. 因此, 本文运用第一性原理计算方法, 系统研究稀土元素对镁合金晶格常数、弹性模量和力学性能的影响, 并探讨电子成键特征对力学性能的影响规律.

1 方法

计算采用基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的 VASP (Vienna *Ab initio* Simulation

Package)赝势平面波软件包^[12,13]. 对离子实和价电子之间的相互作用采用缀加投影波(projector augmented wave, PAW)的赝势(pseudo-potentials)来描述^[14]. 交互关联函数采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)的广义梯度近似(generalized gradient approximations, GGA)的方法来描述^[14]. 平面波动能截止能量取 400 eV. 计算模型采用一个 3×3×3 的金属镁的超胞, 稀土元素原子取代其中任意一个镁原子得到固溶体模型 Mg₅₃RE. 弛豫计算采用高斯方法^[15,16]. 弛豫计算和弹性模量的计算均在 5×5×5 的 K 空间中进行, 前期计算表明, 此空间下进行的计算已经能够提供足够准确的结果. 弹性模量的计算采用应力应变的方法^[17]. 根据 Burr 等人^[18]对稀土元素原子 4f 电子层的描述和稳定型的判据, 我们将 VASP 中稀土元素的外层电子中的 4f 电子层作为低温下的芯态来处理^[19,20]. 这样, 具体价电子的选取为 Mg: 3s², La: 5s²5p⁶5d¹6s², Eu: 5p⁶6s², Yb: 5p⁶6s², 其他稀土元素原子则为 5p⁶4f¹6s².

2 结果和讨论

2.1 热力学稳定性和晶格常数

为了研究镁稀土合金的热力学稳定性, 我们用

引用格式: 吕钟, 周健, 孙志梅, 等. 稀土元素对镁合金结构及力学性能的影响. 科学通报, 2013, 58: 98–102

英文版见: Lü Z, Zhou J, Sun Z M, et al. Effect of rare earth elements on the structures and mechanical properties of magnesium alloys. Chin Sci Bull, 2012, 57, doi: 10.1007/s11434-012-5617-x

式(1)计算了它们的形成能:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}} - 53E_{\text{Mg}} - E_{\text{REE}}, \quad (1)$$

其中 E_{tot} 是镁稀土合金的总能量, E_{Mg} 和 E_{REE} 则分别是金属镁和稀土单质在各自稳定基态下的总能量. 从表 1 中的计算数据可以看出, 除了 La, Eu 和 Yb 外, 所有的稀土元素和金属镁组成固溶体时, 其形成能都为负值, 说明大部分稀土元素能和金属镁自发形成固溶体. 而不能自发形成固溶体的 3 种元素, 它们的 4f 电子层结构分别为 0、半满和全满结构, 也就是说, 特殊的 4f 电子层结构对固溶体的形成有较大影响. 从能量的角度来看, 4f 电子的加入易使镁形成固溶体.

我们计算了纯镁的晶格常数, 分别是 $a=3.20 \text{ \AA}$ 和 $c=5.15 \text{ \AA}$, 与实验值以及理论值 $a=3.21 \text{ \AA}$ 和 $c=5.21 \text{ \AA}$ ^[21]符合很好, 误差在 1%左右, 证明了我们计算的可靠性. 计算得到的固溶体的晶格常数 a , c 以及它们的比值示于图 1 中. 由图可见, 固溶体的晶格常数依赖于溶质原子的原子半径. 由于所有稀土元素原子半径都大于镁原子半径, 因此稀土元素的加入使镁合金的晶格常数增大. 随着稀土元素原子序数的增加, 镁合金的晶格常数呈现下降的趋势. 值得注意的是, 稀土元素原子加入后, 固溶体 c 轴方向上增加的幅度比 a 轴更大, 因此, 固溶体的 c/a 比也相

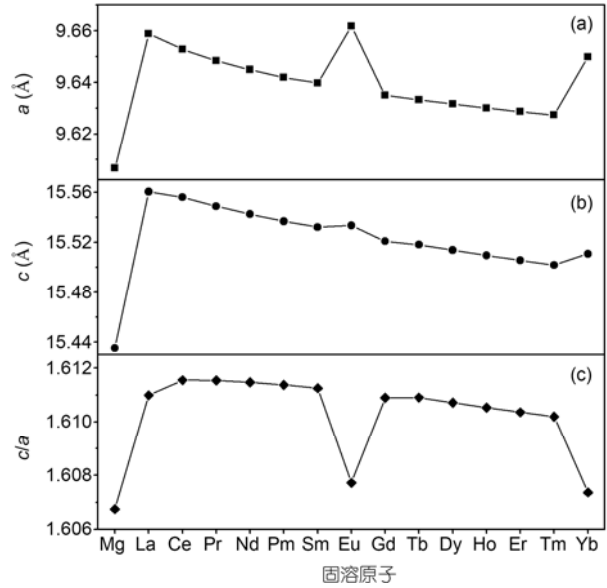


图 1 镁稀土合金的晶格常数

应增大.

2.2 力学性能

弹性常数表征了材料对外加应力的抵抗能力. 六方晶系结构有 5 个独立的弹性常数, c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} 和 c_{44} . 我们首先计算了纯镁的弹性模量, 并与实验值(c_{11} , c_{12} , c_{13} , c_{33} 和 c_{44} 分别对应 60, 26, 22, 62 和 16 GPa)^[21]相比较, 误差在 5%以内, 证实了计算的可靠性. 其余计算结果示于图 2 中, 所有数据均满足下列六方晶系的玻恩力学稳定性判据公式^[17,22]:

$$c_{11} > 0, \quad (2)$$

$$(c_{11} - c_{22}) > 0, \quad (3)$$

$$c_{44} > 0, \quad (4)$$

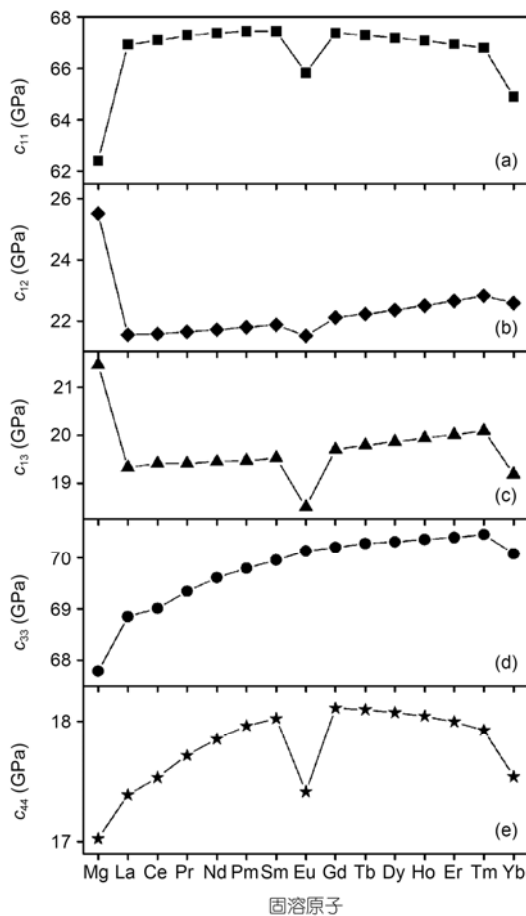
$$(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{12}^2 > 0. \quad (5)$$

因此, 这些固溶体在力学上均能稳定存在. 从图 2 可以看到, 随着稀土元素的加入, 镁合金的 c_{12} 与 c_{13} 有不同程度的下降, 但是其余 3 个弹性常数都上升, 尤其是 c_{11} 上升的幅度比较大. 另外 Eu 和 Yb 的数值与其他稀土元素相比, 都出现了不同程度的异常, 这与两个元素原子特殊的次外层电子结构有关, 半满和全满的 4f 电子层相对比较稳定, 使得 f 电子对材料的影响比其他稀土元素原子弱.

为了研究固溶体中溶质原子的含量对弹性常数的影响, 我们构建了 $\text{Mg}_{52}\text{RE}_2$ 固溶体模型, 计算结果

表 1 镁稀土合金的形成能、最近邻原子间距和各向异性参数

固溶原子	E_{form} (eV)	d_N (Å)	A
Mg	0	3.17	0.195
La	0.107	3.30	0.179
Ce	-0.002	3.29	0.180
Pr	-0.032	3.28	0.181
Nd	-0.054	3.27	0.182
Pm	-0.072	3.26	0.182
Sm	-0.072	3.26	0.183
Eu	2.1	3.30	0.175
Gd	-0.089	3.24	0.184
Tb	-0.079	3.24	0.184
Dy	-0.066	3.23	0.184
Ho	-0.049	3.23	0.184
Er	-0.032	3.23	0.184
Tm	-0.009	3.22	0.184
Yb	0.163	3.27	0.181

图 2 $Mg_{53}X$ 的弹性常数

示于图 3 中. 由图 3 和图 2 可以看到, 稀土元素含量对镁合金的弹性常数变化规律影响不大.

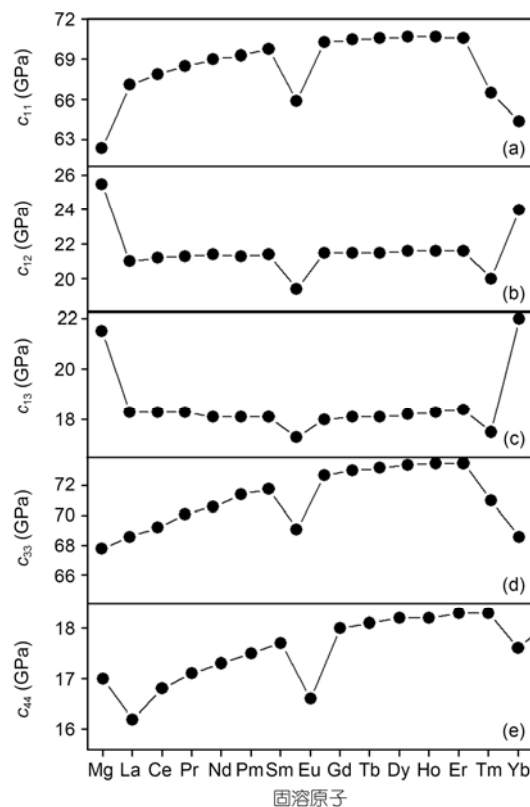
由弹性模量可以用 Voigt 方法导出材料的体模量、剪切模量和杨氏模量:

$$B = \frac{(c_{11} + c_{12} + c_{13}) + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})}{9}, \quad (6)$$

$$G = \frac{(c_{11} + c_{12} + c_{33}) - (c_{12} + c_{13} + c_{23}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})}{15}, \quad (7)$$

$$E = \frac{9GB}{3G + B}. \quad (8)$$

由上述公式计算出的纯镁的力学常数 $B=37$ GPa, $G=18$ GPa 以及 $E=48$ GPa 与实验值($B=35$ GPa, $G=17$ GPa, $E=44$ GPa)和理论值($G=17$ GPa, $E=45$ GPa)^[23]吻合很好. 图 4 给出了固溶体的体模量 B 、剪切模量 G 、 B/G 和杨氏模量 E . 体模量反映了材料对外加压应力的抵抗能力. 从图 4(a)中可以看到, 随着加入的稀土

图 3 $Mg_{52}X_2$ 的弹性模量

元素的原子序数的增大, 固溶体的体模量升高, 这一趋势和 c_{13} 的变化趋势接近. 曲线中的 Eu 和 Yb 处也有异常的数值出现. 此外, 稀土元素的加入使镁合金的体模量较纯镁略有降低. 为了研究这一现象, 我们计算了影响体模量的直接因素——最近邻原子间距, 并将计算结果列在表 1 中. 从图 4 和表 1 可以看出, 随着最近邻原子间距的增大, 固溶体的体积变大, 体模量变小, 与 Cohen 等人^[24]的结论一致. 这也是 Eu 和 Yb 使镁合金体模量减小的原因.

对于反映材料刚度的剪切模量, 情况则有所不同. 如图 4(b)所示, 所有稀土元素的加入都能使镁合金的剪切模量得到增强. 同时, 在中间的 Eu 处有一个极小值, 这与 c_{44} 的变化趋势基本相同.

由 Pugh^[25]引进的体模量和剪切模量的比值 B/G 为我们提供一个判断材料韧脆性的标准, 其值越大, 则韧性越好, 临界值为 1.75. 大于 1.75 时材料为韧性, 小于 1.75 时则为脆性. 图 4(c)是固溶体的 B/G 比值, 可以看出, 稀土元素的加入使镁合金的韧性降低.

杨氏模量表现了材料对外加线性载荷的抵抗程度. 固溶体的杨氏模量示于图 4(d), 可以看到, 杨氏

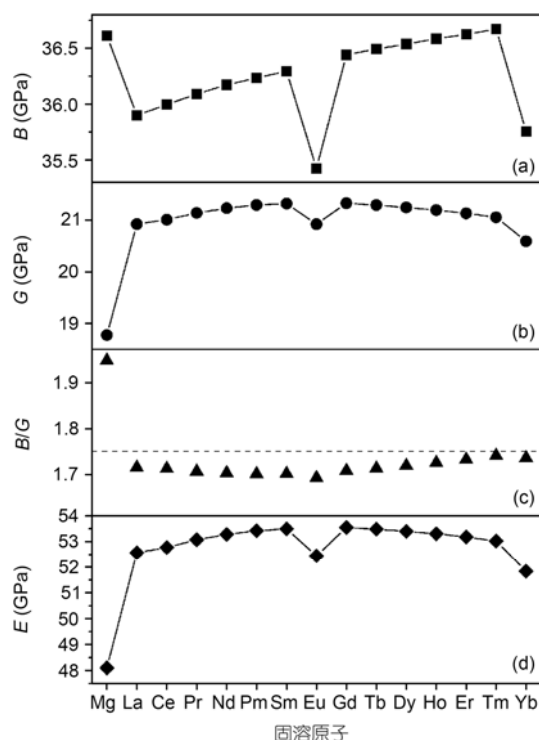


图4 $Mg_{53}X$ 的体模量 $B(a)$ 、剪切模量 $G(b)$ 、 $B/G(c)$ 和杨氏模量 $E(d)$

模量的变化规律和剪切模量接近, 总体都较纯镁得到提高, 但是 Eu 和 Yb 处都有一个小的极值。

为了研究固溶体 cla 的变化给材料带来的宏观影响, 我们计算了材料的各向异性参数 $A^{[15]}$ 。对于六方晶系结构晶体:

$$A = \frac{4c_{44}}{c_{11} + c_{33} - 2c_{13}} \quad (9)$$

A 的值为 1 时, 材料表现出各向同性, 其余数值则都表现出各向异性, 与 1 相距越远, 各向异性越显著。计算结果列在表 1 中, 我们可以看到, cla 的增大使材料各向异性增加。

参考文献

- 1 Maruyama K, Suzuki M, Sato H. Creep strength of magnesium-based alloys. *Metall Mater Trans A*, 2002, 33: 875–882
- 2 Suzuki M, Kimura T, Koike J, et al. Effects of zinc on creep strength and deformation substructures in Mg-Y alloy. *Mater Sci Eng A*, 2004, 387: 706–709
- 3 Gao X, He S M, Zeng X Q, et al. Microstructure evolution in a Mg-15Gd-0.5Zr (wt.%) alloy during isothermal aging at 250°C. *Mater Sci Eng A*, 2006, 431: 322–327
- 4 Mordike B L, Ebert T. Magnesium: Properties-applications-potential. *Mater Sci Eng A*, 2001, 302: 37–45
- 5 Sutton P M. The variation of the elastic constants of crystalline aluminum with temperature between 63 K and 773 K. *Phys Rev*, 1953, 91: 816–821

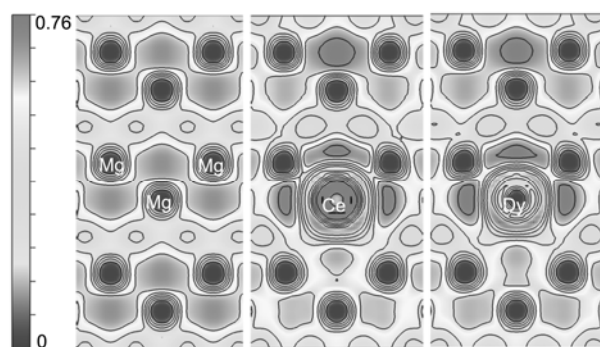


图5 纯镁、Mg-Ce 合金和 Mg-Dy 合金的(110)面的 ELF 图

2.3 化学键

为了更深入地研究固溶体的性质变化规律, 我们计算了材料的局域电子密度图(ELF)^[26]。图 5 中是 $Mg_{53}Ce$ 和 $Mg_{53}Dy$ 在(110)面上的局域电子密度图, 纯镁的 ELF 图也标示在左边以便于比较。从图中可以清楚地看到, 随着稀土元素原子的加入, 镁原子之间的化学键受到了严重的影响。在溶质原子上方的镁原子之间, 化学键得到增强, 但是在固溶原子下方, 它们之间的化学键反而减弱。这样, 在晶体中就形成了一个方向性的共价键。根据 Miao 等人^[27]的结论, 方向性共价键的形成, 使材料各向异性增加。同时, 也较好地解释了稀土元素使材料脆性增大的原因。

3 结论

采用第一性原理计算研究了稀土元素对镁合金的固溶强化规律。固溶体的晶格常数、体积、弹性模量和力学性能的变化, 都与溶质原子的 $4f$ 电子层变化规律以及溶质原子半径有着紧密的联系。稀土元素原子在镁合金的固溶强化中有着重要的作用。固溶体中方向性共价键的形成, 使材料的脆性增加。

- 6 Labusch R. On the electronic states at dislocations in germanium. *Phys Stat Sol A*, 1972, 9: 455–468
- 7 Fleischer R L. Solution hardening. *Acta Metall*, 1961, 9: 996–1000
- 8 Akhtar A, Teghtsoonian E. Substitutional solution hardening of magnesium single crystal. *Philos Mag*, 1972, 25: 897–916
- 9 Akhtar A, Teghtsoonian E. Solid solution strengthening of magnesium single crystals-(ii): The effect of solute on the ease of prismatic slip. *Acta Metall*, 1969, 17: 1351–1356
- 10 Gao L, Chen R S, Han E H. Microstructure and strengthening mechanisms of a cast Mg-1.48Gd-1.13Y-0.16Zr (at%) alloy. *J Mater Sci*, 2009, 44: 4443–4454
- 11 Miura S, Imagawa S, Toyoda T, et al. Effect of rare-earth elements Y and Dy on the deformation behavior of Mg alloy single crystals. *Mater Trans*, 2008, 49: 952–956
- 12 Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. *Phys Rev B*, 1993, 48: 13115–13118
- 13 Kresse G, Hafner J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys Rev B*, 1994, 49: 14251–14269
- 14 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- 15 Sun Z, Ahuja R, Li S, et al. Structure and bulk modulus of M_2AlC ($M=Ti, V$, and Cr). *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 899–901
- 16 Barma M. Gaussian smearing of spin weight functions in models of phase transitions. *J Phys A*, 1983, 16: L745–L750
- 17 Fast L, Wills J M, Johansson B, et al. Elastic constants of hexagonal transition metals: Theory. *Phys Rev B*, 1995, 51: 17431–17438
- 18 Burr C R, Pirich R G. Crystalline fields in dilute rare earth-magnesium alloys. *J Low Temp Phys*, 1975, 21: 179–189
- 19 Sa B, Zhou J, Sun Z. Electronic mechanism of shear modulus enhancement in rare earth intermetallics $Yb_{1-x}Tm_xAl_3$. *Intermetallics*, 2011, 19: 1020–1023
- 20 Sa B, Zhou J, Sun Z. First-principles investigations on phase stability and electronic structures of $Yb_{1-x}M_xAl_3$ ($M=Ho, Er$ and Tm) alloys. *Intermetallics*, 2010, 12: 2394–2398
- 21 Wazzan A R, Robinson L B. Elastic constants of magnesium-lithium alloys. *Phys Rev*, 1967, 155: 586–594
- 22 Born M, Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. New York: Oxford University Press, 1962
- 23 Counts W A, Friák M, Raabe D, et al. Using ab initio calculations in designing bcc Mg–Li alloys for ultra-lightweight applications. *Acta Mater*, 2009, 32(1): 69–76
- 24 Cohen M L. Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids. *Phys Rev B*, 1985, 32: 7988–7991
- 25 Pugh S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos Mag*, 1954, 45: 823–843
- 26 Becke A D, Edgecombe K E. A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *J Chem Phys*, 1990, 92: 5397–5403
- 27 Miao N, Sa B, Zhou J, et al. Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta_3B_4 -type structure: A class of hard and refractory materials. *Comput Mater Sci*, 2011, 50: 1559–1566