

ZA62 镁合金中 AB_2 型金属间化合物的结构稳定性与弹性性能的第一原理计算 *

周惦武

(湖南大学汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 长沙 410082)

徐少华 张福全 彭平 刘金水

(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, 计算了 ZA62 镁合金中 AB_2 型金属间化合物 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 的结构稳定性、弹性性能与电子结构. 合金形成热和结合能的计算结果显示: Mg_2Sn 具有最强的合金化形成能力, 而 $MgCu_2$ 结构最稳定; 体模量 (B)、弹性各向异性系数 (A)、Young's 模量 (E)、剪切模量 (G) 和 Poisson 比 (ν) 的计算结果表明: $MgZn_2$ 和 $MgCu_2$ 为延性相, 而 Mg_2Sn 为脆性相, $MgZn_2$ 的塑性最好; 采用弹性常数、体模量和结合能的经验公式计算金属间化合物的熔点, 实验值均在采用弹性常数 (± 300 K) 和体模量 (± 500 K) 计算熔点预测的范围内, 采用弹性常数比采用体模量和结合能预测熔点的平均相对误差小, 其中采用弹性常数计算 Mg_2Sn 的熔点与对应的实验值十分接近, 相对误差仅为 0.31%. 不同温度下热力学性质的计算结果表明, 在 298—573 K 温度范围内, $MgCu_2$ 的 Gibbs 自由能始终最小, 其结构热稳定性最好, 结构稳定性的强弱顺序并不随温度的升高而消失; 而对 $MgZn_2$ 和 Mg_2Sn , 以 475 K 为临界, 结构稳定性的强弱顺序随温度的升高发生了变化; 态密度和 Mulliken 电子占据数的计算结果表明: $MgCu_2$ 结构最稳定的原因主要在于体系在 Fermi 能级以下区域成键电子存在强烈的离子键作用.

关键词 镁合金, 金属间化合物, 电子结构, 结构稳定性, 弹性性能

中图法分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2010)01-0097-07

FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS OF STRUCTURAL STABILITIES AND ELASTIC PROPERTIES OF AB_2 TYPE INTERMETALLICS IN ZA62 MAGNESIUM ALLOY

ZHOU Dianwu

State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha 410082

XU Shaohua, ZHANG Fuquan, PENG Ping, LIU Jinshui

School of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082

Correspondent: ZHOU Dianwu, associate professor, Tel: (0731)88822826,

E-mail: zdwe-mail@yahoo.com.cn

Supported by the PhD Programs Foundation of Ministry of Education of China (No.200805321032),

National Natural Science Foundation of China (No.50771044), Natural Science

Foundation of Hunan Province (No.09JJ6079) and the Program for Changjiang

Scholars and the Innovative Research Team in University (No.531105050037)

Manuscript received 2009-07-01, in revised form 2009-10-12

ABSTRACT Structural stabilities, elastic properties and electronic structures of Mg_2Sn , $MgZn_2$ and $MgCu_2$ in ZA62 magnesium alloy have been determined from first-principles calculations by using Castep and Dmol program based on the density functional theory. The calculated heats of

* 教育部博士点专项科研 (新教师) 基金项目 200805321032, 国家自然科学基金项目 50771044, 湖南省自然科学基金项目 09JJ6079, 教育部长江学者与创新团队发展计划项目 531105050037, 以及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项目 60870005 资助

收到初稿日期: 2009-07-01, 收到修改稿日期: 2009-10-12

作者简介: 周惦武, 男, 1971 年生, 副教授, 博士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2009.00436

formation and cohesive energies showed that Mg_2Sn has the strongest alloying ability and $MgCu_2$ the highest structural stability. The calculated bulk moduli (B), anisotropy values (A), Young's moduli (E), shear moduli (G) and Poisson ratio (ν) showed that $MgZn_2$ and $MgCu_2$ both are ductile, on the contrary, Mg_2Sn is brittle, and among the three phases $MgZn_2$ is a phase with the best plasticity. Their tested melting temperatures are within the ranges calculated from elastic constants (± 300 K) and bulk moduli (± 500 K), the estimated values from elastic constant have the smallest average relative error, the calculated melting temperature of Mg_2Sn phase is in well agreement with the experimental one and the error relative to the experiment result is about 0.31%. $MgCu_2$ has higher melting temperature, *i.e.* better structural stability among the three compounds. The calculations of thermodynamic properties show that the Gibbs free energy of $MgCu_2$ is also the smallest within 298—573 K range, indicating the structural stability of $MgCu_2$ does not change with the elevated temperature. The calculations of the density of states (DOS) and Mulliken electronic populations showed that the reason of $MgCu_2$ having highest structural stability in ZA62 magnesium alloy attributes to $MgCu_2$ phase having more ionic bonds below Fermi level compared with those of Mg_2Sn and $MgZn_2$ phases.

KEY WORDS magnesium alloy, intermetallics, electronic structure, structural stability, elastic property

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长足的发展. 汽车工业应用最为广泛的 AZ91 和 AM60 镁合金,由于存在热力学不稳定的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相,在 150 °C 以上的环境下工作时,强度和抗蠕变性能急剧下降. 因此提高镁合金机械性能是一项十分值得期待的研究课题. 稀土元素 (RE) 通过形成强化相,可显著提高镁合金的机械性能,但 RE 成本太高; Ca 虽然成本低,并有较好的抗氧化性和阻燃性能,但容易形成脆性相 Mg_2Ca ^[1]; 由于 ZA62 镁合金体系存在金属间化合物 $MgZn_2$,其熔点 (863 K) 高于 AZ91 和 AM60 镁合金中 $Mg_{17}Al_{12}$ 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. 研究^[2]表明:在 ZA62 镁合金中加入第 IV 和 V 族的金属元素,如 Sn,合金化体系中除存在 $MgZn_2$ 和 $MgCu_2$ 外,还形成了金属间化合物 Mg_2Sn . 由于 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 具有比 $Mg_{17}Al_{12}$ 相高的结构稳定性,因此提高了 ZA62 镁合金体系的高温抗蠕变性能. 含有 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 等金属间化合物的镁合金体系以及 $MgZn_2$ 和 Mg_2Sn 等金属间化合物的物理和化学性能已有文献报道^[3-6],但 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 等金属间化合物的结构稳定性、弹性性能与电子结构的系统理论研究却很少见到. 由于镁合金中存在高结构稳定性的金属间化合物通常为脆性相,并且实验测量其弹性常数存在一定困难,因此镁合金机械性能的研究遇到阻碍. 最近基于密度泛函理论的量子力学方法在计算金属的体模量 (B)、剪切模量 (G) 和弹性常数 (C_{ij}) 等方面,给出了令人满意的结果^[7,8],为此镁合金机械性能的理论研究可望得到进一步深入.

本文采用基于密度泛函理论的 Castep 和 Dmol 程序软件包,以 ZA62 镁合金中 AB_2 型金属间化合物 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 为研究对象,研究了体系的结构稳定性、弹性性能与电子结构. 计算了 3 种金属间化合物的

平衡晶格常数、合金形成热、结合能、弹性常数和热力学性质,比较了它们在基态和不同温度下结构稳定性的变化,采用态密度和 Mulliken 电子占据数的计算结果,分析了相结构稳定的电子机制;通过理论计算镁合金的体模量 (B)、弹性各向异性系数 (A)、杨氏模量 (E)、剪切模量 (G) 和 Poisson 比 (ν),发现 ZA62 镁合金中, C14 结构 $MgZn_2$ 和 C15 型结构 $MgCu_2$ 不是通常所认为的脆性相,却是延性相, $MgZn_2$ 塑性最好. 本文得到的研究结果有助于镁合金的开发与应用.

1 计算方法

计算 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 的能量与电子结构时,采用基于密度泛函理论 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 程序软件包^[9],其总能量包括动能、静电能和交换关联能 3 部分,交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 形式^[10],交换关联能的计算在最小化的快速 Fourier 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^[11]作为平面波基集,采用自洽迭代 (SCF) 方法进行计算,SCF 计算时,采用结合 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) 共轭梯度方法的 Pulay 密度混合方案^[12-14]处理电子驰豫. 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 0.1 eV/nm,公差偏移小于 5.0×10^{-5} nm,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 $12 \times 12 \times 12$. 计算在倒易空间进行,采用 0.04 nm^{-1} 的 K 空间. 计算弹性常数时,交换关联函数采用 GGA 中的 PW91 形式;计算不同温度下的热力学性质,采用 Dmol 程序包中的 Dynamics 模块. 选取 NVT,电子交换关联能函数采用 GGA 近似的 BLYP 形式^[11],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,采用 Fine 网格散点和 smearing energy 进行能量快速收敛.

2 计算结果与分析

2.1 合金形成热和结合能

MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的晶体结构如图 1 所示, 对应结构参数见表 1. MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的平衡晶格常数的计算值如表 2 所示. 从表 2 可见, 3 种晶胞的平衡晶格常数数值与现有实验值^[15-17] 以及其它方法的理论计算值^[6,16-18] 十分吻合, 表明本文所采用的晶胞模型与计算条件是可信的.

合金化形成能力与结构稳定性分别采用 $\Delta H = E_{\text{tot}} - [(1/3)E_{\text{solid}}^A + (2/3)E_{\text{solid}}^B]$ 和 $E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}} - [(1/3)E_{\text{atom}}^A + (2/3)E_{\text{atom}}^B]$ 计算体系的 ΔH 和

$E_{\text{coh}}^{\text{[19,20]}}$ (式中, ΔH 为合金形成热; E_{tot} 代表 AB₂ 型金属间化合物的总能量; E_{solid}^A 和 E_{solid}^B 分别表示固态元素 A 和 B 平均每个原子的能量; E_{atom}^A 和 E_{atom}^B 分别表示 A 和 B 自由原子的能量). ΔH 和 E_{coh} 的计算结果亦列于表 2.

从表 2 看出, 除了 MgCu₂ 的合金形成热与其它方法的理论计算值、实验值存在一定偏差外, MgZn₂ 的合金形成热与实验值 (-10.90 kJ/mol)^[21] 和计算值 (-8.00 kJ/mol)^[21] 接近; Mg₂Sn 相的合金形成热与实验值 (-24.30 kJ/mol)^[16] 符合得相当好, 与计算值 (-20.82^[16] 和 -26.30 kJ/mol^[22]) 也比较接近. 由于

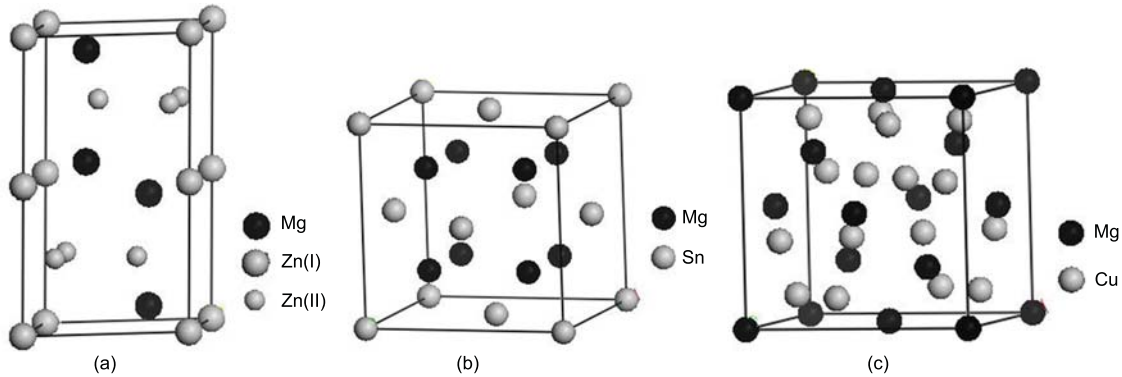


图 1 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的晶体结构

Fig.1 Crystal structures of MgZn₂ (a), Mg₂Sn (b) and MgCu₂ (c)

表 1 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的结构参数

Table 1 Structure parameters of MgZn₂, Mg₂Sn and MgCu₂

Phase	Structure type	Atom number in cell	Group (No.)	Atom site
MgZn ₂	C14	12	<i>P6₃/mmc</i> (194)	+4Mg: (1/3, 2/3, z), (1/3, 2/3, 1/2-z); z=1/16=0.062; +2Zn(I): (0, 0, 0), (0, 0, 1/2); +6Zn(II): (x, 2x, 1/4), (-2x, -x, 1/4), (x, -x, 1/4); x=-1/6=-0.170
Mg ₂ Sn	C1	12	<i>Fm3m</i> (225)	+4Sn: (0, 0, 0); +8Mg: (1/4, 1/4, 1/4)
MgCu ₂	C15	24	<i>Fd3m</i> (227)	+16Cu: (5/8, 5/8, 5/8); +8Mg: (0, 0, 0)

表 2 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的平衡晶格常数、合金形成热和结合能

Table 2 Experimental and calculated lattice constants, heats of formation and cohesive energies of MgZn₂, Mg₂Sn and MgCu₂

Phase	Lattice constant, nm				Heat of formation, kJ/mol			Cohesive energy, kJ/mol			
	Present		Exp.		Cal.	Present	Exp.	Cal.	Present	Exp.	Cal.
	a	c	a	c							
MgZn ₂	0.516	0.856	0.521 ^[15]	0.854 ^[15]		-12.95	-10.90 ^[21]	-8.00 ^[21]	89.056	142.50 ^[21]	139.60 ^[21]
Mg ₂ Sn	0.669		0.676 ^[16]		0.683 ^[16]	-24.46	-24.30 ^[16]	-20.82 ^[16]	251.827		
					0.673 ^[6]			-26.30 ^[22]			
					0.652 ^[18]						
MgCu ₂	0.701		0.704 ^[17]		0.707 ^[17]	-20.15	-11.7 ^[21]	-6.91 ^[21]	311.646	284.7 ^[21]	279.9 ^[21]
							-4.28 ^[16]	-4.75 ^[16]			
								-10.91 ^[22]			

Mg₂Sn 的合金形成热最负, MgCu₂ 次之, MgZn₂ 再次, 因此 Mg₂Sn 最容易形成, 其合金化形成能力最强, MgCu₂ 次之, 而 MgZn₂ 最差.

从表 2 中的数据还可看出, MgZn₂ 的结合能与实验值 (142.5 kJ/mol)^[21] 和计算值 (139.6 kJ/mol)^[21] 接近; MgCu₂ 的结合能与实验值 (284.7 kJ/mol)^[21] 和计算值 (279.9 kJ/mol)^[21] 接近. 由于晶体的结合强度通常用结合能表示^[23], 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, 形成晶体越稳定^[24], 因此, MgCu₂ 晶体结构最稳定, Mg₂Sn 次之, 而最不稳定的是 MgZn₂.

2.2 弹性常数与力学性质

表 3 列出了 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 弹性常数的计算和实验结果. 从表 3 可见, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 弹性常数的计算值与文献 [4, 18, 25, 26] 报道的数值基本符合; 虽然目前未见到 MgZn₂ 文献值和实验值的报道, 但由于满足通常立方晶体弹性稳定性的标准^[27], 即: $(C_{11} + 2C_{12})/3 > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, 表明本文 Mg₂Sn, MgCu₂ 和 MgZn₂ 弹性常数的计算值可信.

利用弹性常数分别通过式 (1)—(4)^[28,29] 计算 3 种金属间化合物的体模量 (B)、弹性各向异性系数 (A)、Young's 模量 (E) 和剪切模量 (G):

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (1)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (2)$$

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})(C_{11} + 2C_{12})}{2C_{11} + 3C_{12} + C_{44}} \quad (3)$$

$$G = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4)$$

Poisson 比 (ν) 通过式 (5)^[27] 计算:

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (5)$$

MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 体模量、弹性各向异性系数、Young's 模量、剪切模量、Poisson 比计算结果列于表 4.

通常 G/B 可预测材料的延性和脆性等力学性质, 当 $G/B < 0.5$, 材料呈延性, 否则呈脆性. 从表 4 可看出, MgZn₂ 和 MgCu₂ 的 G/B 值分别为 0.228 和 0.3597, 均 < 0.5 , 而 Mg₂Sn 的 G/B 值为 0.5146, > 0.5 , 表明 MgZn₂ 和 MgCu₂ 为延性相, 而 Mg₂Sn 为脆性相; 另外, Poisson 比 (ν) 是用来评估材料抗剪切的稳定性参量, ν 值越大, 对应材料的塑性越好^[27]. 从表 4 可看出, MgZn₂ 的塑性最好, 其次为 MgCu₂, 而 Mg₂Sn 塑性最差. 除了 G/B 外, $C_{11} - C_{12}$ 和 E 也是评估材料力学性能的一个

表 3 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 金属间化合物弹性常数的计算和实验结果

Table 3 The calculated and experimental elastic constants of MgZn₂, Mg₂Sn and MgCu₂

Phase	Source	Elastic constant, GPa				
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
MgZn ₂	Present	91.25	85.27	23.38	198.31	24.88
Mg ₂ Sn	Present	83.71	39.79	—	—	21.69
	Exp. ^[25]	82.40	20.80	—	—	36.60
	Cal. ^[4]	79.40	22.20	—	—	33.40
MgCu ₂	Cal. ^[18]	69.80	25.90	—	—	31.10
	Present	129.06	83.16	—	—	43.73
	Cal. ^[26]	125.00	71.70	—	—	42.30
	Cal. ^[18]	107.90	79.00	—	—	34.60

表 4 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的模量

Table 4 Moduli of the three phases derived by this work and Ref.[18] from elastic constants

Phase	Modulus, GPa			G/B	Poisson ratio	Anisotropic coefficient
	B	G	E			
				ν	A	
MgZn ₂	70.71	16.124	45.5656	0.228	0.3926	8.3211
Mg ₂ Sn	42.36	21.798	74.78	0.5146	0.2058	0.9877
	40.5 ^[18]	27.4 ^[18]	67.10 ^[18]	0.6765 ^[18]		
	41.3 ^[25]	34.2 ^[25]	80.5 ^[25]	0.8281 ^[25]		
MgCu ₂	98.46	35.418	63.89	0.3597	0.3919	1.9054
	88.6 ^[18]	26.5 ^[18]	72.30 ^[18]	0.2991 ^[18]		
	89.4 ^[26]	36.0 ^[26]	95.30 ^[26]	0.4027 ^[26]		

重要的参量, 即 $C_{11} - C_{12}$ 和 E 值越小, 材料的塑性越好^[30], 图 2 进一步比较了 Mg₂Sn, MgCu₂ 和 MgZn₂ 的 $C_{11} - C_{12}$ 和 E 值. 从 $C_{11} - C_{12}$ 值来看, MgZn₂ 的塑性最好, 其次为 Mg₂Sn, 而 MgCu₂ 塑性最差; 从 E 值来看, MgZn₂ 的塑性最好, 其次为 MgCu₂, 而 Mg₂Sn 塑性最差. 进一步将 $C_{11} - C_{12}$ 和 E 值预测材料的塑性相比较, Mg₂Sn 塑性最差的结论与 ν 值预测结果一致.

2.3 熔点

通常合金熔点采用弹性常数、体模量与结合能等参量根据经验公式来进行预测. Fine 和 Brown^[31] 发现对金属材料而言, 其弹性常数 (C_{ii}) 与合金熔点 (T_m) 存在如下线性关系:

$$T_m = 553 \text{ K} + (5.91 \text{ K/GPa})C_{11} \pm 300 \text{ K} \quad (6)$$

$$T_m = 354 \text{ K} + (4.50 \text{ K/GPa})[1/3(2C_{11} + C_{33})] \pm 300 \text{ K} \quad (7)$$

对立方金属而言, 其体模量 (B) 与合金熔点 (T_m) 存在如下线性关系^[29]:

$$T_m = 607 \text{ K} + (9.30 \text{ K/GPa})B \pm 500 \text{ K} \quad (8)$$

对二元金属间化合物而言，其结合能 (E_{coh}) 与熔点 (T_m) 存在如下线性关系 [21]:

$$T_m = (3.84867 \text{ K/GPa}) E_{\text{coh}} \quad (9)$$

采用式 (6)–(9) 计算 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 熔点的结果如图 3 所示。可看出，实验值均在采用弹性常数 ($\pm 300 \text{ K}$) 和体模量 ($\pm 500 \text{ K}$) 计算熔点预测的范围内，而采用结合能计算熔点存在一定偏差。进一步分析发现，采用弹性常数计算 MgCu₂, Mg₂Sn 和 MgZn₂ 熔点的平均的相对误差分别为 20.67%, 0.31% 和 7.21% (由式 (7) 计算); 采用体模量的平均误差分别为 39.31%, 4.76% 和 46.54%; 而采用结合能的误差分别为 9.74%, 7.78% 和 60.28%，这表明对 MgCu₂, Mg₂Sn 和 MgZn₂ 而言，采用弹性常数比采用体模量和结合能预测熔点更接近实验值。另外，采用弹性常数计算 Mg₂Sn 熔点的结果为 1047.73 K，与对应的实验值 1051 K 十分接近。虽然 MgCu₂ 和 MgZn₂ 预测熔点与实验值存在一定偏差，但可以相信，MgCu₂ 的熔点在 3 个金属间化合物中是最高的。由于合金熔点越高，其结构高温下稳定性越好 [32]，为此 3 种金

属间化合物中，MgCu₂ 的热稳定性最好。

2.4 热力学性质

为进一步考察温度对结构稳定性的影响，计算了不同温度下 (从 298—573 K) MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的热力学性质。

体系焓 (H) 与 Gibbs 自由能 (G') 分别采用式 (10) 和 (11) 进行计算:

$$H = U + \int C_p dT \quad (10)$$

$$G' = H - TS \quad (11)$$

式中, T 为温度, C_p 是该温度下的热容, U 为 0 K 和 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下体系的形成热, S 为对应温度下的熵。3 种金属间化合物的熵 (S)、焓 (H) 与 Gibbs 自由能 (G') 的计算结果分别如图 4 和图 5 所示。

从图 4 可见, 当从室温 (298 K) 升高到 573 K 时, 合金体系的熵 (S) 和焓 (H) 都在增大。从图 5 可看出, 随着温度的升高, MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的 Gibbs 自由能均减少。由于 Gibbs 自由能越低, 体系相结构热稳定性愈好, 表明 3 种金属间化合物的结构稳定性随温度的升高均有所降低。进一步分析, 发现 MgCu₂ 的 Gibbs 自

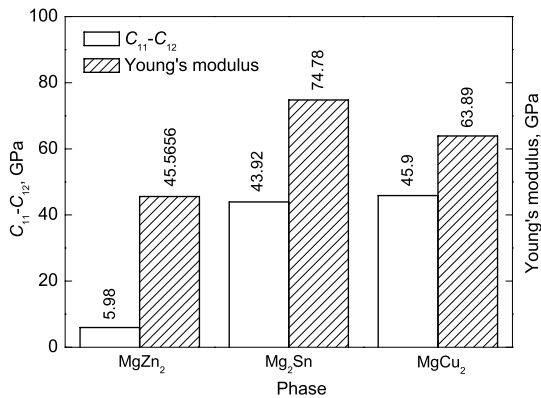


图 2 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的 $C_{11} - C_{12}$ 和 Young's 模量 (E) 值

Fig.2 Values of $C_{11} - C_{12}$ and Young's modulus (E) for MgZn₂, Mg₂Sn and MgCu₂ phases

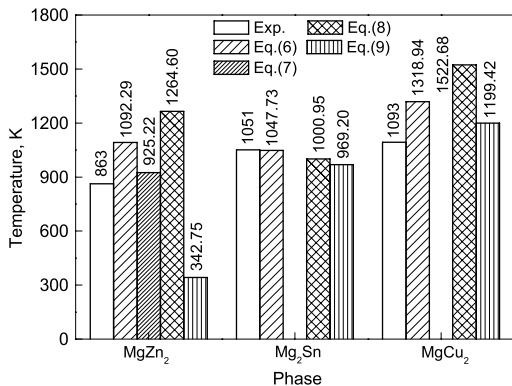


图 3 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 熔点的计算值

Fig.3 Calculated melting temperatures of MgZn₂, Mg₂Sn and MgCu₂ phases

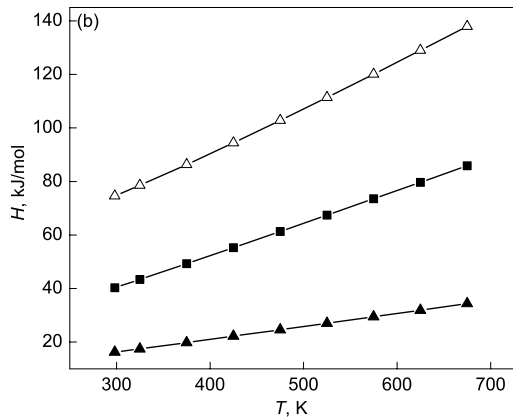
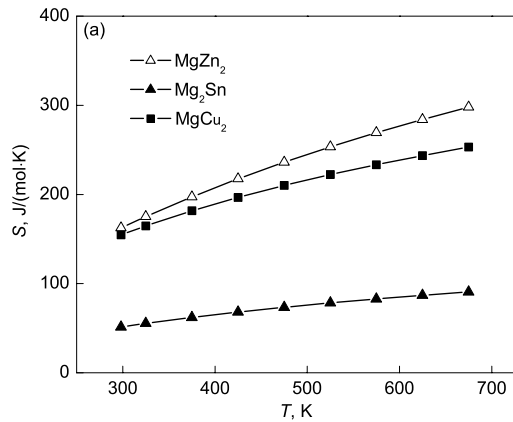


图 4 Mg₂Sn, MgCu₂ 和 MgZn₂ 不同温度下的熵与焓

Fig.4 Changes of entropies (a) and enthalpies (b) of Mg₂Sn, MgCu₂ and MgZn₂ phases with temperature

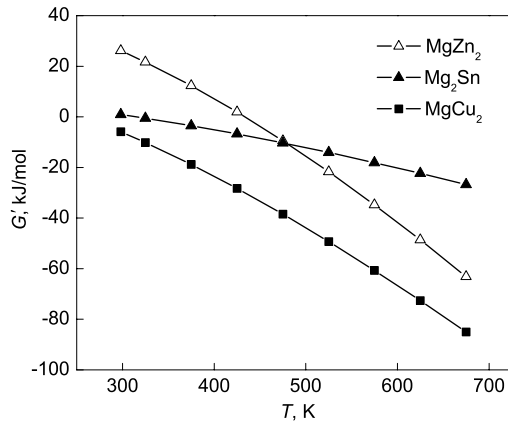


图 5 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 和不同温度下的的 Gibbs 自由能

Fig.5 Changes of Gibbs free energies of $MgZn_2$, Mg_2Sn and $MgCu_2$ phases with temperature

由能始终最小, 表明 $MgCu_2$ 的热稳定性最好, 并且结构稳定性的强弱顺序并不随温度的升高而发生变化. 而对 $MgZn_2$ 和 Mg_2Sn 而言, 以温度 475 K 为临界, 结构稳定性的强弱顺序随温度的升高发生了变化. 在 475 K 以下, Mg_2Sn 的 Gibbs 自由能小于 $MgZn_2$, 表明 Mg_2Sn 的热稳定性好于 $MgZn_2$; 而在 475 K 以上时, $MgZn_2$ 的 Gibbs 自由能小于 Mg_2Sn , 表明 $MgZn_2$ 的热稳定性好于 Mg_2Sn .

2.5 电子结构

通常金属间化合物的结构稳定性取决于其体系成键电子轨道的特征. 其中共价键的强弱取决于体系 Fermi 能级附近隙带隙的深度及宽度, 而离子键以不同原子间的电荷转移为特征. 为分析 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 相结构稳定的电子机制, 本文计算了 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 的电子结构. 对 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 而言, 对成键有贡献电子的能量都主要集中在 0—10 eV 范围内, 分别来源于 $Mg(s)$, $Mg(p)$, $Zn(s)$ 和 $Zn(d)$ 的价电子贡献 (图 6a), $Mg(s)$, $Mg(p)$, $Sn(s)$ 和 $Sn(p)$ 的价电子贡献 (图 6b) 与 $Mg(s)$, $Mg(p)$, $Cu(s)$ 和 $Cu(d)$ 的价电子贡献 (图 6c). 进一步分析图 6a, 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 Fermi 能级附近形成了较宽的带隙, 与 $MgZn_2$ 比较, 参与杂化的电子态明显增多, 杂化强度也相应增强. Mg_2Sn 中这种较强的共价键特征正是其表现为脆性相的电子结构根源. 对于 $MgCu_2$, Cu 的 d 轨道与 Mg 的 sp 轨道存在一定的杂化共振, 在 -2.5 eV 附近形成一个隙带隙 (见图 6c 所示的 Mg - sp DOS). 但由于 Cu 的 d 电子局域性较强, 其 d - sp 轨道杂化也相对较弱. 且从 Mg - sp 的 DOS 上看到, 能量在 -2.5 eV 到 0 eV 的反键态被电子占据, 也使 Cu - Mg 共价键减弱. 因此, 从共价键角度来看, Mg_2Sn 应比 $MgZn_2$ 及 $MgCu_2$ 稳定, 与计算得到

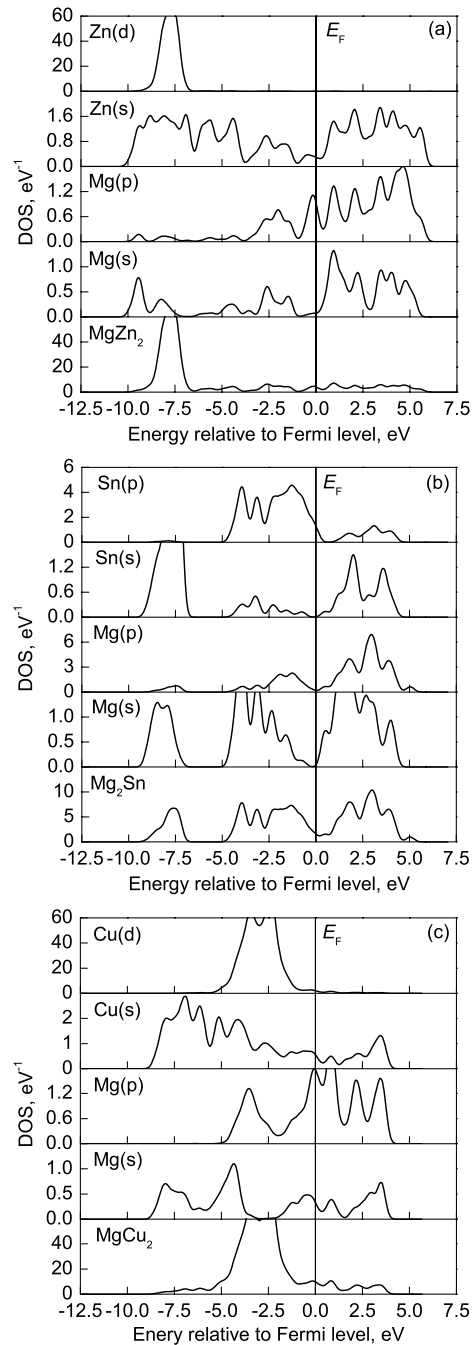


图 6 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 的态密度

Fig.6 DOSs of $MgZn_2$ (a), Mg_2Sn (b) and $MgCu_2$ (c)

的结合能顺序并不完全一致. 因此, 需要考虑 3 种化合物中的离子键特征.

表 5 是 $MgZn_2$, Mg_2Sn 和 $MgCu_2$ 的 Mulliken 电子占据数的计算结果. 对 $MgZn_2$, 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 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); 而对 $MgCu_2$ 而言, 由 Mg 原子向 Cu 原子产生了电荷转移, 转移电荷总数为 5.32 (1.33×4). 表明 3 种金属间化合物中离子键作用从强到弱的顺序为: $MgCu_2$, Mg_2Sn 和 $MgZn_2$, 与结

表 5 MgZn₂, Mg₂Sn 和 MgCu₂ 的 Mulliken 电子占据数
Table 5 Mulliken electronic populations in MgZn₂, Mg₂Sn and MgCu₂

Phase	Atom	Electron orbit			Transfer charge
		s	p	d	
MgZn ₂	Mg	0.52	6.46	0.00	1.02
	Zn(I)	0.71	1.80	9.95	-0.46
	Zn(II)	0.76	1.82	9.95	-0.53
Mg ₂ Sn	Mg	0.71	6.70	0.00	0.59
	Sn	1.50	3.68	0.00	-1.18
MgCu ₂	Mg	0.39	6.29	0.00	1.33
	Cu	0.74	1.19	9.73	-0.66

合能的计算结果相符。

由 3 种金属间化合物态密度与 Mulliken 电子占据数的计算结果分析, MgCu₂ 结构最稳定的原因, 主要源于体系存在强烈的离子键作用, 而 Mg₂Sn 结构稳定性优于 MgZn₂, 是体系中离子键与共价键共同作用的结果。

3 结论

(1) Mg₂Sn 具有最强的合金化形成能力, MgCu₂ 结构最稳定。

(2) MgZn₂ 和 MgCu₂ 为延性相, 而 Mg₂Sn 为脆性相, 并且 3 种金属间化合物中, MgZn₂ 的塑性最好。

(3) 在 298—573 K 温度范围内, MgCu₂ 的 Gibbs 自由能始终最小, 其结构热稳定性最好, 并且结构稳定性的强弱顺序并不随温度的升高发生变化; 而对 MgZn₂ 和 Mg₂Sn 而言, 以温度 475 K 为临界, 结构稳定性的强弱顺序随温度的升高发生了变化。

(4) 与 Mg₂Sn 和 MgZn₂ 相比较, MgCu₂ 结构最稳定的原因主要是体系在 Fermi 能级以下区域成键电子存在强烈的离子键作用。

参考文献

- [1] Li Z J, Gu X N, Lou S Q, Zheng Y F. *Biomaterials*, 2008; 29: 1329
- [2] Sun Y S, Wen K Z, Yuan G Y. *Chin Nonferrous Met*, 1999; 9: 55
(孙扬善, 翁坤忠, 袁广银. 中国有色金属学报, 1999; 9: 55)
- [3] Au-Yang M Y, Cohen M L. *Phys Rev*, 1969; 178: 1358
- [4] Arunsingh, Dayal B. *J Phys*, 1970; 3C: 2037
- [5] Imai Y, Watanabe A. *Intermetallics*, 2002; 10: 333
- [6] Grosch G H, Range K J. *J Alloys Compd*, 1996; 235: 250
- [7] Ghosh G, Vaynman S, Asta M, Fine M E. *Intermetallics*, 2007; 15: 44
- [8] Fast L, Wills J M, Johansson B, Eriksson O. *Phys Rev*, 1995; 51B: 17431
- [9] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C. *J Phys: Condens Matter*, 2002; 14: 2717
- [10] Marlo M, Milman V. *Phys Rev*, 2000; 62B: 2899
- [11] Vanderbilt D. *Phys Rev*, 1990; 41B: 7892
- [12] Hammer B, Hansen L B, Norkov J K. *Phys Rev*, 1999; 59B: 7413
- [13] Francisc G P, Payne M C. *J Phys: Condens Matter*, 1990; 2: 4395
- [14] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev*, 1976; 13B: 5188
- [15] Huang K. *Solid State Physics*. Beijing: High Education Press, 1985: 68
(黄 昆. 固体物理学. 北京: 高等教育出版社, 1985: 68)
- [16] Zhang H, Shang S L, Saal J E, Saengdeejing A, Wang Y, Chen L Q, Liu Z K. *Intermetallics*, 2009; 17: 878
- [17] Ganeshan S, Shang S L, Wang Y, Mantina M, Liu Z K. *Intermetallics*, 2009; 17: 313
- [18] Corkill J L, Cohen M L. *Phys Rev*, 1993; 48B: 17138
- [19] Medvedeva M I, Gornostyrev Y N, Novikov D L, Mryasov V, Freeman A J. *Acta Mater*, 1998; 46: 3433
- [20] Sahu B R. *Mater Sci Eng*, 1997; B49: 74
- [21] Li C H, Hoe J L, Wu P. *Phys Chem Solids*, 2003; 64: 201
- [22] Ansara I, Dinsdale A T, Rand M H. *Thermodynamic Database for Light Metal Alloys*. Brussels: European Commission, 1998: 368
- [23] Zubov V I, Tretiakov N P, Teixeira R J N, Sanchez O J F. *Phys Lett*, 1995; 198A: 470
- [24] Ishii Y, Fujiwara T. *Non-Cryst Solids*, 2002; 312-314: 494
- [25] Davis L C, Whitten W B, Danielson G C. *J Phys Chem Solids*, 1967; 28: 439
- [26] Cheng C H. *J Phys Chem Solids*, 1967; 28: 413
- [27] Yu W Y, Wang N, Xiao X B, Tang B Y, Peng L M, Ding W J. *Solid State Sci*, 2009; 11: 1400
- [28] Hong S Y, Fu C L. *Intermetallics*, 1999; 7: 5
- [29] Mehl M J, Osburn J E, Papaconstantopoulos D A, Klein B M. *Phys Rev*, 1990; 41B: 10311
- [30] Mattesini M, Ahuja R, Johansson B. *Phys Rev*, 2003; 68B: 184108
- [31] Fine M E, Brown H L M. *Scr Metall Mater*, 1984; 18: 951
- [32] Zhang X D. *Intermetallics*, 1995; 3: 137