

平衡相对 Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr 铝合金性能影响:第一性原理研究

黄元春^{1,2,3}, 肖政兵^{1,2,3}, 张欢欢⁴, 刘宇²

(1. 中南大学 高性能复杂制造国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中南大学 机电工程学院, 长沙 410083; 3. 中南大学 轻合金研究院, 长沙 410083; 4. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用基于热力学相图计算软件 Thermo-Calc、JMatPro 对典型成分 7085 合金的平衡相种类及含量进行了计算分析,并结合基于第一性原理的赝势平面波方法和广义梯度近似方法采用 CASTEP 软件包系统计算了各平衡相的形成热、结合能、费米能以及弹性常数,并根据计算结果探讨了平衡相对合金耐蚀性能以及强韧性能的影响。计算结果表明:合金中除 α -Al 基体外,主要为 $MgZn_2$, Al_2Cu , Al_3Zr 。所有平衡相的形成均为自发反应的放热过程。其中, $MgZn_2$ 与 α -Al 费米能值相差最大,最易与 α -Al 形成微腐蚀电池而导致合金耐蚀性能下降,而 Al_2Cu 相与 α -Al 基体的费米能差值最小,相对不易形成微腐蚀电池。弹性模量计算结果同时表明: Al_3Zr 在所有相中具有最大的体模量、剪切模量、弹性模量以及杨氏模量,对合金强韧性能提升最大。

关键词: 第一性原理; 7085; 平衡相; Thermo-Calc; 弹性性质

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2014.3.005

中图分类号: TG113.14

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2014)03-0028-07

Al-Zn-Mg-Cu 系合金因具有比强度高,耐蚀性能好,断裂韧性大以及焊接性能优异等特点而被广泛研究并应用于航空航天领域^[1,2]。2003 年,美国铝业公司推出了新一代高强高韧 7085 铝合金 (Al-7.5Zn-1.5Mg-1.6Cu-0.12Zr,质量分数/% ,下同),由于其良好的熔铸特性以及优异的淬透性能,在新一代飞机构件中具有巨大的应用潜力。有报道^[3,4]称,7085 合金的综合性能已全面超过 7050 铝合金,在相同工艺处理下,7085 合金构件的抗应力腐蚀和断裂韧性与 7050 铝合金相当,而其强度可提高 15%。研究人员针对合金平衡相调控做的大量研究均表明,析出相的种类及性质对合金整体服役性能影响非常大,采用适当加工工艺对合金调控得到合理析出相一直是材料工作者的追求^[3-10]。

目前,关于平衡相对 7085 合金性能的影响主要集中于实验研究,采用基于密度函数理论 (Density functional theory, DFT)^[11] 的第一性原理对该合金具体平衡相性能的系统研究鲜见报道,而探明合金

平衡相的物理化学性能在合金设计以及材料处理工艺中已愈发重要。近年来,由于基于密度函数理论的第一性原理计算与实验结果具有很好的一致性而在材料设计和性能研究方面得到了广泛的应用^[12,13]。本文采用基于密度函数理论的第一性原理方法,结合相图热力学计算 (CALculation of PHase Diagrams, CALPHAD) 的方法,研究了典型成分 7085 合金 (Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr,以下简称 7085 合金) 中平衡相的种类、形成热、结合能、费米能值以及弹性常数,为合理设计 7085 合金提供理论指导。

1 计算方法

本研究采用基于密度函数理论的全势线性缀加平面波 (FPLAPW) 方法,并在计算过程中使用广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)^[14] 处理交换关联能,交换关联势采取 Perdew-Burke-Emzerhof (PBE) 形式进行。自洽循环计算的收敛精度设置为 5×10^{-7} eV/atom,各个原子之间的相互作用力低于 0.01 eV/nm,公差偏移低于 5.0×10^{-4} nm,应力偏差为低于 0.01 GPa,各个体系均进行收敛性测试通过后进行计算。第一性原理的计算

收稿日期: 2014-01-03; 修订日期: 2014-04-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2012CB619504)

作者简介: 黄元春 (1966—), 男, 教授, 主要从事铝合金板带材加工工艺研究, (E-mail) huangyc6818@163.com。

采用 Materials Studio 6.0 软件 Castep 模块进行,而合金的等温相图计算则在 Thermo-Calc TCW5 与 JMatPro 7.0 软件的 Al 数据库完成。

2 计算结果与分析

2.1 相平衡计算与晶体结构

采用热力学相图计算软件 Thermo-Calc (铝基数据库 TCAL 1), JMatPro 计算了 7085 合金等温等压 (20℃, 101325Pa) 平衡相图以及相含量。其中,等温相图计算结果如图 1 所示,由图可知,该合金平衡相主要有 α -Al, Al_2Cu , Al_3Zr 以及 $MgZn_2$ 相,与实验结果相吻合^[15]。

JMatPro 计算结果也表明该合金中只有 α -Al, Al_2Cu , Al_3Zr 以及 $MgZn_2$ 相,且 α -Al 在合金凝固组织中含量最多,为 87.81%, $MgZn_2$ 次之 (10.14%), Al_3Zr 最少,仅为 0.23%。 α -Al 相^[16] 为立方结构 (Cubic, Fm-3m), 每个晶胞中含有 4 个 Al 原子; $MgZn_2$ 相^[17] 属于六方晶系, P63/mmc 空间点群, 空间群号为 194, 每个晶胞含有 8 个 Mg 原子, 4 个 Zn 原

子; Al_2Cu 相^[18] 属于 14MCM 空间点群, 空间群号为 140, 每个原胞包含 4 个原子, Al_3Zr 相^[19] 属于四方晶系, 14/mmm 空间群, 群号 139。各平衡相的晶胞模型如图 2 所示。

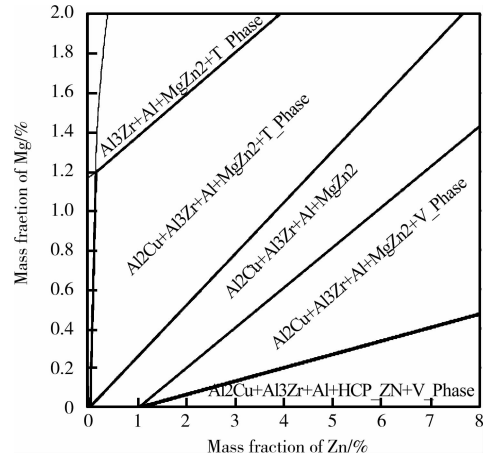


图 1 Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr 合金等温 (20℃) 平衡相图

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of alloy Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr at 20℃

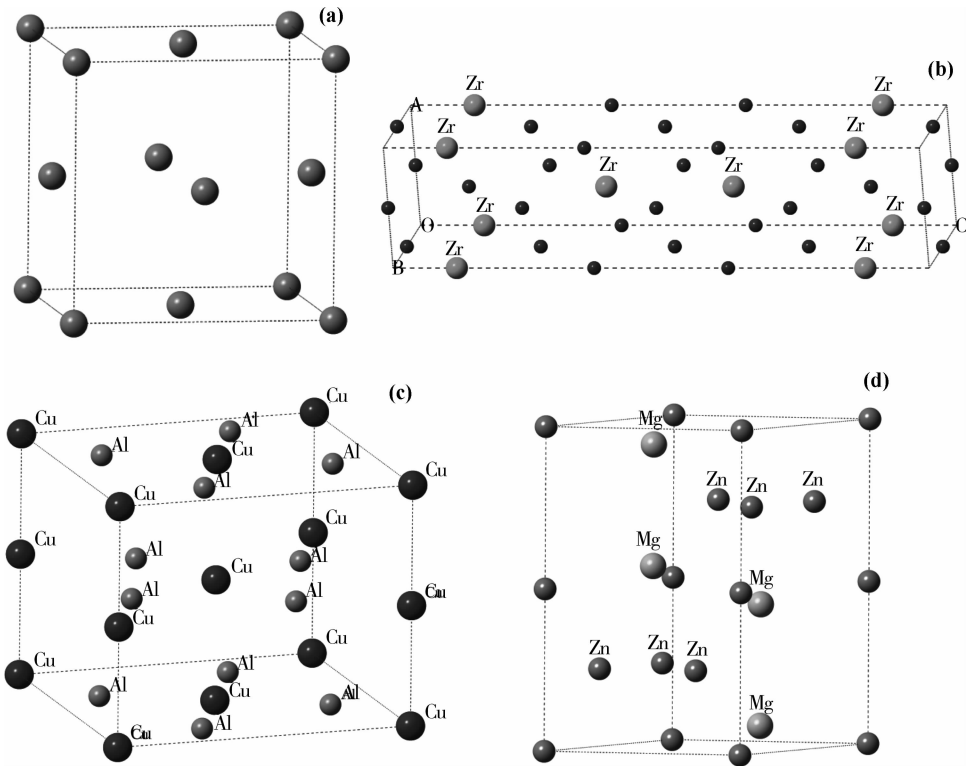


图 2 Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr 合金中物相的晶体结构模型

Fig. 2 Models of the phases exist in the alloy of Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr

(a) α -Al, (b) Al_3Zr , (c) Al_2Cu , (d) $MgZn_2$

对各平衡相的晶格常数以及原子位置进行充分弛豫, 得到的晶胞参数如表 1 所示。由表可知, 计算

结果与实验测量值较为吻合, 表明本文所采用的计算参数设置合理。

表1 α -Al, Al₃Zr, Al₂Cu, MgZn₂ 相计算所得晶体结构参数以及实验值Table 1 Calculated and experimental lattice constants for α -Al, Al₃Zr, Al₂Cu, MgZn₂

Materials	Lattice Constants/nm	
	Cal.	Ref.
α -Al	$a = b = c = 0.4048$	$a = b = c = 0.4056^{[16]}$
Al ₃ Zr	$a = b = 0.401996, c = 1.73367$	$a = b = 0.39993, c = 1.72832^{[19]}$
Al ₂ Cu	$a = b = 0.606934, c = 0.488133$	$a = b = 0.60637, c = 0.48736^{[18]}$
MgZn ₂	$a = b = 0.521283, c = 0.849647$	$a = b = 0.5223, c = 0.8556^{[17]}$

2.2 形成热与结合能

晶体的形成热 (Heat of Formation, ΔH) 用来考察化合物的形成难易程度, 表征固溶体与金属间化合物的合金化能力。形成热 ΔH 为负值, 表示化合物 A_xB_y 在形成过程中放热, 反应可以自发进行; 形成热 ΔH 为正值, 表示化合物的形成需要外界提供热量才能进行, 反应难于发生, 且生成之后不稳定, 容易分解。而结合能 E (Cohesive Energy) 反映化合物各组成原子形成化合物时所释放的能量大小, 用以表征化合物形成之后在结构上的稳定性, 结合能 E 的绝对值越大表示该化合物越稳定, 晶体越不易

变形。对于 A_xB_y 型化合物, 其形成热 ΔH 、结合能 E 的计算表达式分别为^[20-22]:

$$\Delta H = \frac{1}{x+y}(E_{\text{tot}} - xE_{\text{solid}}^{\text{A}} - yE_{\text{solid}}^{\text{B}}) \quad (1)$$

$$E = \frac{1}{x+y}(E_{\text{tot}} - xE_{\text{atom}}^{\text{A}} - yE_{\text{atom}}^{\text{B}}) \quad (2)$$

式中, E_{tot} 为化合物经结构优化之后的总能量; $E_{\text{solid}}^{\text{A}}, E_{\text{solid}}^{\text{B}}$ 为原子 A, B 在固态也即单质时的能量; $E_{\text{atom}}^{\text{A}}, E_{\text{atom}}^{\text{B}}$ 则为原子的孤立态能量。合金中第二相的形成热 ΔH 与结合能 E 的计算结果如表 2 所示。

表2 Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr 合金中第二相结合能与形成热

Table 2 Heat of Formation and cohesive energy for the second phases present in the alloy of Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr

Phase	Heat of formation/(eV/atom)		Cohesive energy/(eV/atom)	
	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.
Al ₂ Cu	-0.1683	-0.2033 ^[23]	-3.7383	-3.9934 ^[23]
MgZn ₂	-0.2013	-0.1428 ^[24]	-1.3947	-1.3767 ^[24]
Al ₃ Zr	-0.5	-0.459 ^[25]	-4.88655	-4.657 ^[25]

从计算结果可以看出, Al₂Cu, MgZn₂ 以及 Al₃Zr 相的形成热均为负值, 说明合金中个平衡相的形成均为自发反应的放热过程, 无需外界提供热量, 且 Al₃Zr 相的结合能绝对值最大(4.8655eV), 而 Al₂Cu 与 MgZn₂ 相分别为 3.7383eV, 1.3947eV。说明 Al 原子与 Zr 原子结合能力最强, Al₃Zr 抵抗变形的能力最大, 在受到同等外力作用下, 与 Al₂Cu, MgZn₂ 相比, Al₃Zr 更不容易变形。三种平衡相稳定性大小依次为 Al₃Zr > Al₂Cu > MgZn₂。

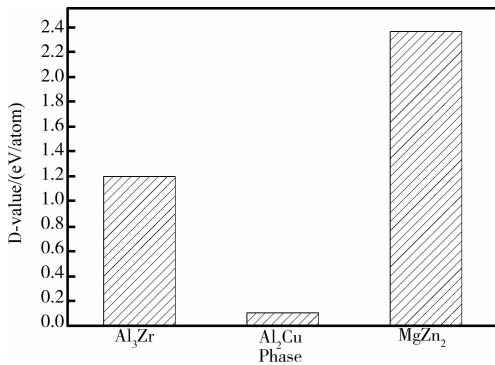
2.3 费米能级

由电子理论可知, 电子的分布遵循能量最低原理, 即电子优先占据能量低的能级, 然后再占据能量高的能级。费米能级反映了电子填充的最高水平, 处于费米能级位置的电子在腐蚀过程中优先失去。有研究^[26]表明, 化合物的电极电位随着

费米能级的升高而降低。两个平衡相接触时, 相互间的费米能级差值就会造成电位差, 且费米能级差值越大, 电位差也越高。合金是一个由多种平衡相组成的系统, 其内部必然存在费米能级差异。

图 3 所示为各个平衡相与 α -Al 基体之间的费米能级差值。由图可以看出, MgZn₂ 相与 α -Al 相之间的费米能级差值最大(1.76022eV/atom), 而 Al₃Zr 和 Al₂Cu 相与基体相之间的费米能级差值较小, 分别为 0.59901eV/atom, 0.12966eV/atom, 说明各平衡相与 α -Al 基体间的电位差大小为 MgZn₂ > Al₃Zr > Al₂Cu。

根据吉布斯 (Gibbs) 自由能变化值 $\Delta G = -nF_E$, 当各平衡相在 α -Al 基体中析出时, MgZn₂ 相与 α -Al 基体电位差 (E) 最高, 则其 ΔG 最小, 说明

图 3 合金平衡相与 α -Al 相费米能差值Fig. 3 D-value of fermi energy for the second phases to α -Al

MgZn₂ 最容易与 α -Al 基体构成微腐蚀原电池,且 α -Al 基体为阳极, MgZn₂ 相为阴极,电子从 α -Al 基体流向 MgZn₂,加速 α -Al 基体的腐蚀,降低合金的耐腐蚀能力。随着 MgZn₂ 相析出量的增加,基体中微腐蚀原电池的数量随之增加,这会进一步导致合金的耐蚀性能下降,该结论与文献^[27, 28]观察的实验现象(合金耐蚀性能随 MgZn₂ 析出的增多呈现下降趋势)相符合。而 Al₂Cu 和 Al₃Zr 相与 α -Al 基体间的电极电位差较小,对合金耐蚀性能的影响较弱。

表 3 MgZn₂、Al₃Zr 与 Al₂Cu 晶体的单晶弹性常数(GPa)Table 3 Calculated elastic constants for MgZn₂, Al₃Zr and Al₂Cu(GPa)

Compound	C ₁₁		C ₁₂		C ₁₃		C ₃₃		C ₄₄		C ₆₆	
	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.
MgZn ₂	89.16	85.84 ^[32]	83.49	84.17 ^[32]	21.41	19.86 ^[32]	139.22	133.35 ^[32]	20.76	19.81 ^[32]		
Al ₃ Zr	211.159	208.8 ^[33]	66.767	70.5 ^[33]	48.612	49.1 ^[33]	204.354	208.3 ^[33]	83.719	87.2 ^[33]		
Al ₂ Cu	179.36	186.18 ^[34]	74.42	71.54 ^[34]	64.39	79.2 ^[34]	179.36	179.42 ^[34]	25.98	29.23 ^[34]	56.53	47.24 ^[34]

从表 3 可以看出,三个相的单晶弹性常数均与实验值较为吻合,且经过计算均满足力学结构稳定性判据(3),(4),表明合金中所存在的三个相均具

2.4 弹性性质

平衡相的弹性性质会影响合金的整体力学性能,为计算各平衡相的弹性常数,首先对 MgZn₂, Al₃Zr 与 Al₂Cu 相晶胞进行优化,使其晶格常数和原子位置处于充分弛豫状态,采用优化后的晶胞计算单晶弹性常数,然后通过单晶弹性常数计算平衡相的多晶弹性模量(剪切模量 G 、体模量 B 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 、各向异性因子 A)。

MgZn₂ 与 Al₃Zr 相均为六方晶系,具有 $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ 这 5 个独立的单晶弹性常数,且弹性常数必须满足条件^[29, 30],晶体结构才具有力学稳定性:

$$C_{44} > |C_{12}|,$$

$$(C_{11} + 2C_{12})C_{33} > (C_{13})^2 \quad (3)$$

而 Al₂Cu 为正方(四方)晶系,具有 6 个独立的单晶弹性常数 $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66}, C_{12}, C_{13}$,其力学结构稳定性判据为^[31]:

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \quad (4)$$

各平衡相的单晶弹性常数计算结果与实验值对比如表 3 所示。

表 4 MgZn₂, Al₃Zr 与 Al₂Cu 的弹性模量及其各向异性因子与泊松比Table 4 Bulk modulus B , shear modulus G , and young's modulus E , Posson's ration ν and anisotropy A for Al₃Zr, Al₂Cu and MgZn₂

Phases	G/GPa		B/GPa		E/GPa		B/G		ν		A	
	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.	Cal.	Ref.
α -Al		28.84 ^[35]		81.97 ^[35]		77.44 ^[35]		2.84 ^[35]		0.34 ^[35]		—
Al ₃ Zr	84.26	85.1 ^[33]	106.08	106.9 ^[33]	199.86	201.8 ^[33]	1.26	1.256 ^[33]	0.19	0.185 ^[33]	1.1	—
Al ₂ Cu	44.02	41.1 ^[34]	104.93	113.4 ^[34]	115.87	109.9 ^[34]	2.38	2.76 ^[34]	0.32	0.34 ^[34]	0.70	—
MgZn ₂	21.83	20.17 ^[32]	63.35	61.42 ^[32]	58.75	54.54 ^[32]	2.90	3.05 ^[32]	0.35	0.35 ^[32]	1.40	—

由表 4 可知,计算值与实验值差值较小,进一步佐证了本文计算参数设计合理。剪切模量 G 反应材料抵抗剪切变形能力的大小;体模量 B 则用以表

征材料内部原子结合能力的强弱;杨氏模量 E 为材料在纵向上所受应力与应变的比值,依据 Hershey 平均值方法,杨氏模量 $E = 9GB/(3B + G)$,杨氏模量

征材料内部原子结合能力的强弱;杨氏模量 E 为材料在纵向上所受应力与应变的比值,依据 Hershey 平均值方法,杨氏模量 $E = 9GB/(3B + G)$,杨氏模量

越大,表明材料的刚度以及抵抗变形的能力越强。

从计算结果(表4)可知,各平衡相的杨氏模量大小依次为 $\text{Al}_3\text{Zr} > \text{Al}_2\text{Cu} > \alpha\text{-Al} > \text{MgZn}_2$,这与本文2.2节中各平衡相的结合能大小极为吻合。有研究^[36-38]表明,细小弥散的 Al_3Zr 粒子与 $\alpha\text{-Al}$ 基体共格,能够有效抑制再结晶,阻碍位错运动,极大地提升基体的强度。且从本计算结果可以看出, Al_3Zr 本身具有远高于 $\alpha\text{-Al}$ 基体的刚度和抗变形能力,其在 $\alpha\text{-Al}$ 基体中均匀弥散分布,可直接作为增强增韧硬质颗粒,提升基体强硬度; Al_2Cu 相亦能借助本身较大的刚度来提高合金的综合力学性能;虽然 MgZn_2 相的刚度低于 $\alpha\text{-Al}$ 基体,但其与 $\alpha\text{-Al}$ 基体半共格,大量的 MgZn_2 相在基体中细小弥散析出,对合金具有“弥散强化”作用,提高合金的强硬度^[39]。

泊松比 ν 为材料受到均匀分布的纵向应力时,横向应变与纵向应变之比,低泊松比的材料属于脆性材料,从计算结果(表4)可以发现 Al_3Zr 具有远低于 $\alpha\text{-Al}$ 基体的泊松比,说明 Al_3Zr 比其他平衡相更脆。 B/G 常用以反映合金相的韧性与脆性,当 $B/G > 1.75$ 时,晶体表现为韧性,且数值越大,韧性越好;而若 $B/G < 1.75$,则化合物体现为脆性,偏离1.75越大,材料的脆性也就越严重。由表4可知, MgZn_2 与 Al_2Cu 的 B/G 值分别为2.90、2.38,两者均表现为韧性; Al_3Zr 的 B/G 值为1.26,其表现为脆性,这与上述泊松比的计算结果相一致。而 Al_3Zr 相的各向异性因子 $A(1.11)$ 趋近1,表明其各向同性明显优于 MgZn_2 与 Al_2Cu 相。

3 结论

(1) 合金中的第二相包括 MgZn_2 , Al_3Zr 与 Al_2Cu 相,三个平衡相均可在基体中自发形成,且均为放热反应,平衡相析出后,稳定性大小依次为 $\text{Al}_3\text{Zr} > \text{Al}_2\text{Cu} > \text{MgZn}_2$ 。

(2) 三个平衡相中, Al_2Cu 与 $\alpha\text{-Al}$ 基体的费米能差值最小,对合金的耐蚀性能影响较小;而 MgZn_2 相与 $\alpha\text{-Al}$ 基体费米能值相差最大,其最容易与基体形成微腐蚀原电池,加速 $\alpha\text{-Al}$ 基体的腐蚀,降低合金的耐蚀能力。

(3) 各平衡相的杨氏模量大小依次为 $\text{Al}_3\text{Zr} > \text{Al}_2\text{Cu} > \alpha\text{-Al} > \text{MgZn}_2$ 。 Al_3Zr 相与 Al_2Cu 的杨氏模量均远大于 $\alpha\text{-Al}$ 基体的杨氏模量,两者可直接作为增强增韧硬质颗粒,提升基体强硬度。泊松比 ν 与 B/G 的计算表明: MgZn_2 与 Al_2Cu 表现为韧性, Al_3Zr 表现为脆性。此外,各向异性因子 A 反映了

Al_3Zr 的各向同性明显优于 MgZn_2 与 Al_2Cu 相。

感谢美国佛吉尼亚大学 Alf Zhu 教授在第一性原理以及计算相图学(CALPHAD)理论上的指导与帮助!

参考文献:

- [1] DIXIT M, MISHRA R S, SANKARAN K K. Structure-property correlations in Al 7050 and Al 7055 high-strength aluminum alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 478(1/2): 163 - 172.
- [2] JOHN L. Advanced aluminum and hybrid aerostructures for future aircraft[J]. *Materials Science Forum*, 2006, 519 - 21(2): 1233 - 1238.
- [3] CHEN S, CHEN K, PENG G, *et al.* Effect of quenching rate on microstructure and stress corrosion cracking of 7085 aluminum alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(1): 47 - 52.
- [4] ZHANG X, W LIU, S LIU, *et al.* Effect of processing parameters on quench sensitivity of an AA7050 sheet[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(3): 795 - 802.
- [5] ROBSON J D. Microstructural evolution in aluminium alloy 7050 during processing[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 382(1/2): 112 - 121.
- [6] WANG D, NI D R, MA Z Y. Effect of pre-strain and two-step aging on microstructure and stress corrosion cracking of 7050 alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 494(1/2): 360 - 366.
- [7] CHEN S, CHEN K, PENG G, *et al.* Effect of heat treatment on strength, exfoliation corrosion and electrochemical behavior of 7085 aluminum alloy[J]. *Materials & Design*, 2012, 35(0): 93 - 98.
- [8] DENG Y L, WAN L, ZHANG Y, *et al.* Evolution of microstructures and textures of 7050 Al alloy hot-rolled plate during staged solution heat-treatments[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 498(1): 88 - 94.
- [9] 张云崖, 邓运来, 万里, 等. 形变热处理对 Al-Zn-Mg-Cu 合金板材组织与硬度的影响[J]. *金属学报*, 2011, 47(10): 1270 - 1276.
(ZHANG Y Y, DENG Y L, WAN L, *et al.* Effects of Thermal Mechanical Treatment On The Microstructures And Hardness Of An Al-Zn-Mg-Cu Alloy Plate[J]. *ACTA METALLURGICA SINICA*, 2011, 47(10): 1270 - 1276.)
- [10] 宁爱林, 刘志义, 冯春, 等. 铝合金回归再时效状态的超峰时效强度行为分析[J]. *金属学报*, 2006, 42(12): 1253 - 1258.
(NING A L, LIU Z Y, FENG C, *et al.*, Analysis On The Behavior Of Exceeding Peak Aging Strength Of Aluminum

- Alloy At Condition Of Retrogression And Reaging[J]. ACTA Metallurgica Sinica, 2006,42(12):1253-1258.)
- [11] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Physical Review, 1964,136(3B):864-847.
- [12] 彭平, 韩绍昌, 郑采星, 等. Ni 基合金 γ/γ' 相界 Ir 合金化时结构特性的第一原理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2005,34(6):854-858.
(PENG P, HAN S C, ZHENG C X, *et al.* First-Principles Study on the Structures and Properties of the γ/γ' Interface with Ir Addition in Ni-Base Single Crystal Superalloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005,34(6):854-858.)
- [13] 庄厚龙, 彭平, 周帖武, 等. B2 型 Y 基金属间化合物 YX(X = g, Cu, In, Rh) 延性预测[J]. 稀有金属材料与工程, 2006,35(2):247-253.
(ZHUANG H L, PENG P, ZHOU D W, *et al.* Prediction of the Ductility of B2 Type Yttrium-Based Intermetallic Compounds[J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2006, 35(2):247-253.)
- [14] PERDEW J P, K BURKE, M ERNZERHOF. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. Physical Review Letters, 1996,77(18):3865-3868.
- [15] 鲍子成, 万里, 张云崖, 等. Al₃Zr 析出对 Al-7.81Zn-1.62Mg-1.81Cu 合金组织和织构的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011,21(8):1821-1827.
(BAO Z C, WAN L, ZHANG Y Y, *et al.* Effect of Al₃Zr precipitation on microstructures and textures of Al-7.81Zn-1.62Mg-1.81Cu alloy plates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011,21(8):1821-1827.)
- [16] TOUGAIT O, H NO L. Stoichiometry of UAl₄[J]. Intermetallics, 2004,12(2):219-223.
- [17] WANDAHL G, A N CHRISTENSEN. Occurrence of extinction correlated with crystal growth mode for crystals of Pd₃Ce and MgZn₂[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1989, 43(296-297).
- [18] AJ B, J P. An X-ray investigation of the copper-aluminium alloys[J]. Journal of the Institute of Metals, 1933,51: 131-162.
- [19] HAAS M A, J A CHUCKOWREE, R S CHUNG, *et al.* Structure refinement of Al₃Zr using single-crystal X-ray diffraction, powder neutron diffraction and CBED [J]. Acta Crystallographica Section (B), 1992,48(1):11-16.
- [20] 陈律, 彭平, 李贵发, 等. B2-RuAl 点缺陷结构的第一原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2006,35(7):1065-1070.
(CHEN L, PENG P, LI G F, *et al.* First-Principle Calculation of Point Defective Structures of B2-RuAl Intermetallic Compound[J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2006,35(7):1065-1070.)
- [21] FU C L, WANG X, YE Y Y, *et al.* Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of Mo₅Si₃ by first-principles calculation[J]. Intermetallics, 1999,7(2):179-184.
- [22] SAHU B R. Electronic structure and bonding of ultralight LiMg[J]. Materials Science and Engineering (B), 1997, 49(1):74-78.
- [23] ZHANG J, HUANG Y N, MAO C, *et al.* Structural, elastic and electronic properties of θ (Al₂Cu) and S (Al₂CuMg) strengthening precipitates in Al-Cu-Mg series alloys: First-principles calculations [J]. Solid State Communications, 2012,152(23):2100-2104.
- [24] WU M, L WEN, B TANG, *et al.* First-principles study of elastic and electronic properties of MgZn₂ and ScZn₂ phases in Mg-Sc-Zn alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010,506(1):412-417.
- [25] 唐璧玉, 王娜. L12 型铝合金的结构、弹性和电子性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2009,58(13):S230-S234.
(TANG B Y, WANG N. Structural, elastic and electronic properties of L12 aluminum phases from first principles calculation[J]. ACTA Physica Sinica, 2009,58(13):S230-S234.)
- [26] 李昱材, 张国英, 魏丹, 等. 金属电极电位与费米能级的对应关系[J]. 沈阳师范大学学报, 2007,25(1):25-28.
(LI Y C, ZHANG G Y, WEI D, *et al.* Corresponding relationship between electrode potential and fermi level [J]. Journal Of Shenyang Normal University(Natural Science), 2007,25(1):25-28.)
- [27] SCHMUCK C, P AUGER, F DANOIX, *et al.* Quantitative analysis of GP zones formed at room temperature in a 7150 Al-based alloy[J]. Applied Surface Science, 1995,87-88(0):228-233.
- [28] MARLAUD T, DESCHAMPS A, BLEY F, *et al.* Influence of alloy composition and heat treatment on precipitate composition in Al-Zn-Mg-Cu alloys [J]. Acta Materialia, 2010,58(1):248-260.
- [29] WU Z J, ZHAO E J, XIANG H P, *et al.* Crystal structures and elastic properties of superhard IrN₂ and IrN₃ from first principles[J]. Physical Review (B), 2007,76(5):1-15.
- [30] BECKSTEIN O, KLEPEIS J E, W HART G L, *et al.* First-principles elastic constants and electronic structure of α -Pt₂Si and PtSi [J]. Physical Review (B), 2001, 63(13):1-12.
- [31] CHANGZENG F, SONGYAN Z, LIXIN L, *et al.* Potential superhard osmium dinitride with fluorite and pyrite structure: First-principles calculations [J]. Physical Review

- (B), 2006, 74(12): 1-6.
- [32] CHEN Q, HUANG Z, ZHAO Z, *et al.* First principles study on elastic properties, thermodynamics and electronic structural of AB₂ type phases in magnesium alloy[J]. Solid State Communications, 2013, 162(0): 1-7.
- [33] NAKAMURA M, KIMURA K. Elastic constants of TiAl₃ and ZrAl₃ single crystals[J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(8): 2208-2214.
- [34] ESHELMAN F R, SMITH J F. Single-crystal elastic constants of Al₂Cu[J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(6): 3284-3288.
- [35] VALLIN J, M MONGY, SALAMA J F, *et al.* Elastic constants of aluminum[J]. Journal of Applied Physics, 1964, 35(6): 1825-1826.
- [36] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Modelling Al₃Zr dispersoid precipitation in multicomponent aluminium alloys[J]. Materials Science and Engineering (A), 2003, 352(1/2): 240-250.
- [37] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminium alloys[J]. Acta Materialia, 2001, 49(4): 599-613.
- [38] D L S, Z X M, Y J H, *et al.* Influence of trace Zr on quench sensitivity of 7055 Type Aluminum Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(4): 607-611.
- [39] FAN X, JIANG D, MENG Q, *et al.* The microstructural evolution of an Al-Zn-Mg-Cu alloy during homogenization[J]. Materials Letters, 2006, 60(12): 1475-1479.

Influence of Equilibrium Phases on Property of Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr Alloy: First-principle Calculations

HUANG Yuan-chun^{1, 2, 3}, XIAO Zheng-bing^{1, 2, 3}, ZHANG Huan-huan⁴, LIU Yu²

(1. State Key Laboratory of High Performance and Complex Manufacturing, Central South University, Changsha 410083, China; 2. College of Mechanical and electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Light Alloy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: To determine the influence of equilibrium phases on the 7085 alloy, the software of Thermo-Calc and JMatPro based on thermodynamic calculation was used to calculate the phases may present in the typical 7085 alloy (Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr, mass fraction/%). Combined with the plane wave pseudo-potential method(PWP) and generalized gradient approximation(GGA). The heat of formation, cohesive energy, fermi energy and elastic constant for the phases exist in the alloy were calculated by the first principle using density functional theory(DFT) as implemented in the cambridge sequential total energy package(CASTEP), the change of corrosion resistance, strength and toughness maybe caused by the phases were studied. Results shown that three equilibrium phases, MgZn₂, Al₂Cu and Al₃Zr may present in the Al-7.8Zn-1.6Mg-1.8Cu-0.12Zr alloy. The formation of Al₂Cu, MgZn₂ and Al₃Zr is found to an exothermic process. And among them, MgZn₂ has the largest electrode potential difference with α -Al, they are prone to form micro batterys, thus decrease the corrosion resistance of the alloy, while the electrode potential difference between Al₂Cu and α -Al is not much. Al₃Zr has the biggest bulk moduli, shear moduli, elastic moduli, and young's moduli, it increases the alloy's strength and toughness mostly

Key words: first-principle; 7085; equilibrium phases; thermo-Calc; elastic properties