

Sb、Bi 合金化提高 Mg-Al 系合金抗蠕变性能的机理

周惦武¹, 刘金水², 卢远志¹, 张楚惠¹

(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的 Dmol 4.1 程序, 从合金形成热、结合能、热力学性能和态密度等方面, 研究 Sb、Bi 合金化提高 Mg-Al 系合金抗蠕变性能的影响机理。结果表明: Sb、Bi 分别置换 Mg-Al 系合金 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I), Mg(II), Mg(III)和 Al 原子时, 仅 Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I), Mg(II) 原子, Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子能形成稳定的 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体结构, 这表明 Sb、Bi 在 $Mg_{17}Al_{12}$ 中固溶量有限。进一步比较合金化形成稳定的固溶体结构, 发现 Sb、Bi 合金化后, 固溶体结构的稳定性比未合金化时增强, 其中, Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(II)原子时, 其结构稳定性最高, 其次 Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子, 再次 Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子; 而析出金属间化合物 Mg_3Bi_2 和 Mg_3Sb_2 , 比相应合金化 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体的结构更稳定。不同温度下热力学性能的计算发现, 合金体系中形成了结构稳定性高的 Sb、Bi 合金化 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体以及金属间化合物 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 , 这些相高的结构稳定性并不因温度的升高而消失, 其结构稳定性仍比 $Mg_{17}Al_{12}$ 相高, 因此 Sb、Bi 合金化提高了 Mg-Al 系合金的抗蠕变性能。电子态密度的分析结果进一步表明, Mg-Al 系合金中相结构稳定性提高的主要原因在于: Sb、Bi 合金化后, 体系费米能级以下低能级区成键电子数的增多, 其来源主要是 Mg(s)、Mg(p)、Al(p)、Bi(d)和 Sb(d)的价电子。

关键词: $Mg_{17}Al_{12}$ 相; 结构稳定性; 热力学性能

中图分类号: TG 146.2

文献标识码: A

Mechanism of Sb, Bi alloying on improving heat resistance properties of Mg-Al alloy

ZHOU Dian-Wu¹, LIU Jin-shui², LU Yuan-zhi¹, ZHANG Chu-hui¹

(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 using Dmol 4.1 program based on the density functional theory, heat of formation, cohesive energy, thermodynamic properties and density of states (DOS) of the alloying system were investigated to explain the mechanism of the influence of Sb, Bi alloying on improving heat resistance properties of Mg-Al alloy. The results show that the structure of these phases can exist and be stable when the Mg atoms at the positions I, II of the $Mg_{17}Al_{12}$ phase are substituted with Sb, the Mg atoms at the positions I are substituted with Bi, which shows that Sb and Bi are little soluted in $Mg_{17}Al_{12}$ phase. By comparing the stable $Mg_{17}Al_{12}$ phase with Sb or Bi addition, it is found that $Mg_{17}Al_{12}$ phase stability is improved, and $Mg_{17}Al_{12}$ solid solutions substituting Mg atoms at positions II with Sb has the highest structural stability, next substituting Mg atoms at positions I with Sb, finally substituting Mg atoms at positions I with Bi, whereas the structures of Mg_3Sb_2 and Mg_3Bi_2 are more stable than that of $Mg_{17}Al_{12}$ solid solutions with Sb, Bi

基金项目: 教育部博士点基金资助项目(20020530012); 湖南大学引进人才基金资助项目(20068339828)

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2007-09-13

通讯作者: 周惦武, 副教授, 博士; 电话: 13017297124; E-mail: ZDWe_mail@yahoo.com.cn

additions. By calculating the thermodynamic properties of Mg-Al alloy, it is found that the improved heat resistance properties of the alloying system are caused by forming the $Mg_{17}Al_{12}$ phase and intermetallic Mg_3Sb_2 and Mg_3Bi_2 with higher structural stability, which is not changed with the elevated temperature. Compared with the density of states (DOS) of the alloying system, the increase of the structural stability of Mg-Al alloy with Sb or Bi additions attributes to an increase in the bonding electron numbers at lower energy level below Fermi level, which mainly originates from the contribution of the valence electron numbers of Mg(s), Mg(p), Al(p), Bi(d) and Sb(d) orbitals.

Key words: $Mg_{17}Al_{12}$ phases; structural stability; thermodynamic properties

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长足的发展。然而目前汽车用镁合金只限于常温下服役的壳体和支架类零件, 难以在汽车发动机和传动机构中得到应用, 因此开发工作温度大于 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。

应用在汽车上的镁合金零部件大多是压铸件, 而 Mg-Al 系合金占压铸镁合金用量 90% 以上。该合金系主要由 α -Mg 固溶体与 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 沉淀相组成^[1]。由于 β - $Mg_{17}Al_{12}$ 相在高温下易软化, 不能有效钉扎晶界和抑制高温晶界转动, 导致高温强度、抗蠕变性能下降, 因此限制了 Mg-Al 系合金的应用。目前已开发在高温下具有良好性能的镁合金大多是采用 RE、Ag、Y 和 Th 等贵金属合金化得到的, 只限于在赛车、飞机、导弹的高性能发动机上应用, 并没有在民用汽车上得到推广应用。袁广银等^[2-3]在 Mg-Al 系合金中加入少量廉价金属元素 Sb 或 Bi, 发现 Bi 除形成金属间化合物 Mg_3Bi_2 外, 还偏聚于晶界, 促进了连续沉淀相 $Mg_{17}(Al, Bi)_{12}$ 的析出, 提高了合金体系的热稳定性; 而 Sb 固溶于 $Mg_{17}Al_{12}$ 相或以 Mg_3Sb_2 形式析出, 均对 Mg-Al 合金高温抗蠕变性能的提高有利, 其研究在提高 Mg-Al 系合金的综合性能尤其是高温抗蠕变性能方面取得了比较理想的结果。

由于揭示合金化提高 Mg-Al 合金高温抗蠕变性能的影响机理十分复杂, 目前见到的文献报道也不多^[4-6], 而开展这方面的理论研究对指导汽车轻量化有着十分重要的现实意义。为此, 本文作者采用基于密度泛函理论的 Dmol 4.1 程序包, 选取有可能商业化的 Sb、Bi 合金化 Mg-Al 合金系, 从 Sb 和 Bi 合金化前后体系的合金形成热、结合能、热力学性能和态密度等方面, 首先确定 Sb 和 Bi 固溶于 $Mg_{17}Al_{12}$ 相形成稳定的固溶体结构, 然后进一步探讨固溶体结构以及 Mg-Al 合金系析出金属间化合物 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 在不同温度下相结构的稳定性, 并从电子层次的角度, 试图揭示 Sb、Bi 合金化提高 Mg-Al 系合金抗蠕

变性能的影响机理。

1 计算模型与方法

1.1 计算模型

由于 Mg-Al 系合金抗蠕变性能差的主要原因在于体系中 $Mg_{17}Al_{12}$ 相在高温下易软化, 结构稳定性差, 为此本文计算选用 A12 型 $Mg_{17}Al_{12}$ 相作为研究对象, 其晶体结构如图 1(a)所示, 晶格常数 $a=b=c=1.057\ 97$ nm。空间群为 $I\bar{4}3m$, 最高对称型为 T_d^3 。晶胞中原子总数为 58, 各原子坐标为

$$+2Mg(I): (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2)$$

$$+8Mg(II): (x, x, x), (-x, -x, x) \quad x=0.32$$

$$+24Mg(III): (x, x, z), (-x, -x, z), (-x, x, -z), (x, -x, -z) \quad x=0.36 \quad z=0.04$$

$$+24Al: (x, x, z), (-x, -x, z), (-x, x, -z), (x, -x, -z) \quad x=0.09 \quad z=0.28$$

计算采用原胞模型, 原胞结构如图 1(b)所示, 原子总数为 29, 包含 12 个 Al 原子和 17 个 Mg 原子(分别为 1 个 Mg(I), 4 个 Mg(II)和 12 个 Mg(III)原子)。Sb、Bi 合金化时, 考虑到袁广银等^[2-3]实验发现 Sb、Bi 固溶于 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中形成固溶体结构, 至此分别用 1 个 Sb 或 Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 原胞中的 1 个 Mg(I), 4 个 Sb 或 Bi 置换 4 个 Mg(II), 12 个 Sb 或 Bi 置换 12 个 Mg(III), 12 个 Sb 或 Bi 置换 12 个 Al, 相应得到 $(Mg_{16}Sb)Al_{12}$ 或 $(Mg_{16}Bi)Al_{12}$ 、 $(Mg_{13}Sb_4)Al_{12}$ 或 $(Mg_{13}Bi_4)Al_{12}$ 、 $(Mg_5Sb_{12})Al_{12}$ 或 $(Mg_5Bi_{12})Al_{12}$ 、 $Mg_{17}Sb_{12}$ 或 $Mg_{17}Bi_{12}$ 原胞模型。

1.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论的 Dmol 4.1 程序包, 几何优化与总能计算时, 电子交换关联能函数采用 LDA 近似的 PWC 形式^[7], 势函数取全电子位势, 电子波函数采用 DND 基函数^[8], 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 K 点方法^[9]。能量计算前先进行几何优化, 以取得模型的局域稳定结构, 优化

时其精度设置为：能量 $\leq 1.0 \times 10^{-5}$ Ha，应力 ≤ 0.004 Ha，位移 ≤ 0.0005 nm。计算合金体系不同温度下的热力学性能，采用程序中的 Dynamics 模块。选取 NVT，电子交换关联能函数采用 GGA 近似的 BLYP 形式^[5]，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。

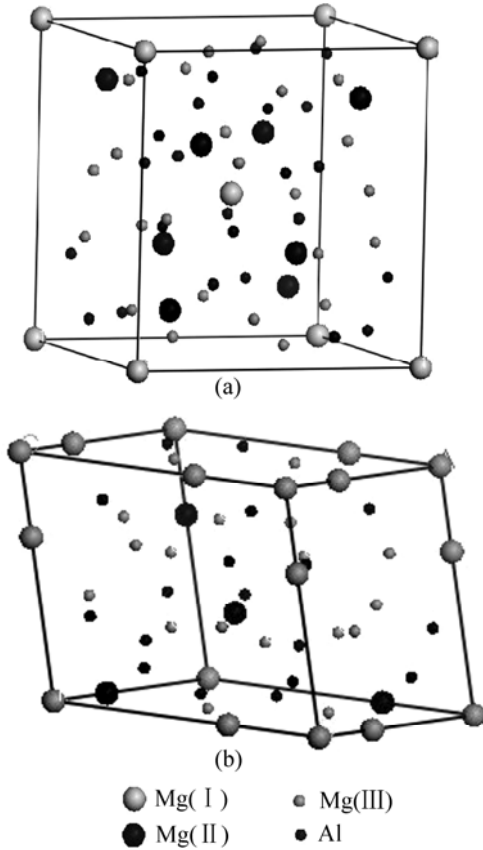


图 1 Mg₁₇Al₁₂ 相的晶胞与原胞结构
Fig.1 Mode of cell(a) and primitive cell(b) of Mg₁₇Al₁₂ phase

2 结果与讨论

2.1 合金形成热

本文采用下式计算 Sb、Bi 合金化前后 Mg₁₇Al₁₂ 原胞模型平均每个原子的合金形成热(ΔH)^[10-11]:

$$\Delta H = 1/29(E_{\text{tot}} - AE_{\text{solid}}^{\text{Mg}} - BE_{\text{solid}}^{\text{Al}} - CE_{\text{solid}}^{\text{X}}) \quad (1)$$

式中 E_{tot} 为原胞的总能量； $E_{\text{solid}}^{\text{Mg}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{Al}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{X}}$ 分别为固态 Mg、Al、X(X=Sb, Bi)平均每个原子的能量；A、B、C 分别为合金体系中 Mg、Al、X(X=Sb, Bi) 原子的个数。

晶态单原子能量计算时，采用与计算原胞总能量相同的势函数，Mg、Al、Sb 和 Bi 晶体单原子能量的计算值分别为：-199.125 5，-241.465 4，-6 310.531 5 和 -20 090.531 5 Ha。计算得到 Sb、Bi 合金化前后 Mg₁₇Al₁₂ 原胞模型的合金形成热如图 2(a)所示。从图 2(a)可见，Mg₁₇Al₁₂ 相的合金形成热为 -0.052 eV/atom，与文献[12]报道的结果 -0.034 eV/atom 接近；此外 Sb 置换 Mg₁₇Al₁₂ 相中 Mg(I) 和 Mg(II) 原子，Bi 置换 Mg₁₇Al₁₂ 相中 Mg(I) 原子，合金体系的合金形成热为负，表明 Sb、Bi 合金化，Sb 置换 Mg₁₇Al₁₂ 相中 Mg(I)、Mg(II) 原子，Bi 置换 Mg₁₇Al₁₂ 相中 Mg(I) 原子能形成稳定的 Mg₁₇Al₁₂ 固溶体结构^[13]；而 Sb 置换 Mg₁₇Al₁₂ 相中 Mg(III) 和 Al 原子，Bi 置换 Mg₁₇Al₁₂ 相中 Mg(II)，Mg(III) 和 Al 原子时，合金体系的合金形成热却为正，

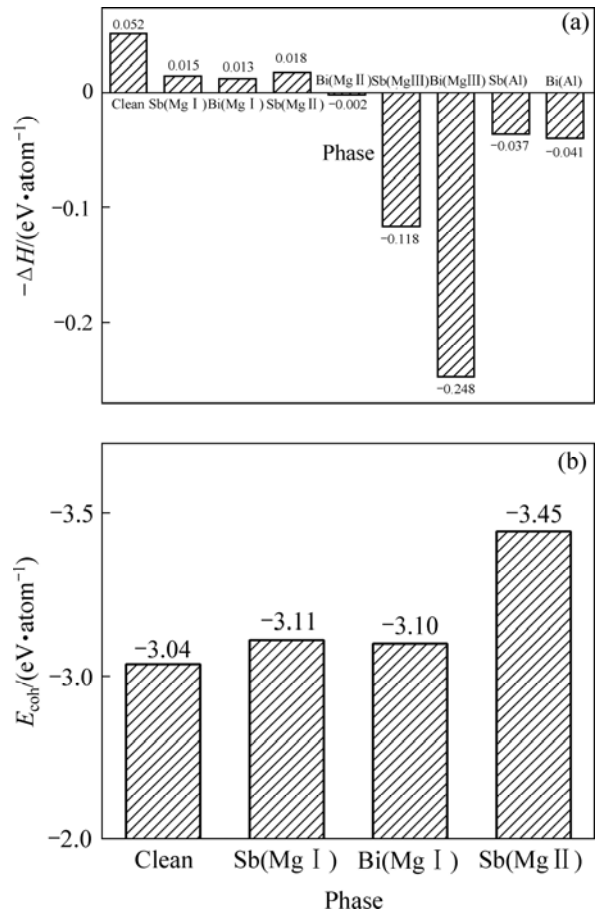


图 2 Sb、Bi 合金化前后 Mg₁₇Al₁₂ 相的负合金形成热(-ΔH) 和结合能(E_{coh})

Fig.2 Negative formation heat (-ΔH)(a) and cohesive energy (E_{coh})(b) of Mg₁₇Al₁₂ phase with and without Sb or Bi addition (Clean, Sb(Mg I), Bi(Mg I), Sb(Mg II), Bi(Mg II), Sb(Mg III), Bi(Mg III), Sb(Al), Bi(Al) denote Mg₁₇Al₁₂, (Mg₁₆Sb)Al₁₂, (Mg₁₆Bi)Al₁₂, (Mg₁₃Sb₄)Al₁₂, (Mg₁₃Bi₄)Al₁₂, (Mg₅Sb₁₂)Al₁₂, (Mg₅Bi₁₂)Al₁₂, Mg₁₇Sb₁₂ and Mg₁₇Bi₁₂ phases, respectively)

表明其形成的 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体结构不稳定, Sb、Bi 在 $Mg_{17}Al_{12}$ 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。

袁广银等^[2-3]对 Mg-Al 系合金进行 Sb 或 Bi 合金化, 发现除有连续沉淀相 $Mg_{17}(Al, Bi)_{12}$ 析出外, Bi 还形成了金属间化合物 Mg_3Bi_2 ; 而 Sb 除固溶于 $Mg_{17}Al_{12}$ 外, 还形成了金属间化合物 Mg_3Sb_2 , 袁广银等实验结果^[2-3]证实了上面计算分析得出的结果。为此, 采用式(2)计算了金属间化合物 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 的合金形成热($\Delta'H$):

$$\Delta'H = 1/29[E'_{tot}^X - 3E_{solid}^{Mg} - 2E_{solid}^X] \quad (2)$$

其中 E'_{tot}^X 为 X(X=Sb, Bi)晶胞 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 的总能量。发现 Mg_3Sb_2 的合金形成热为 -0.4185 eV/atom(约 -40.38 kJ/mol), 与实验值^[14] -16.0 kcal/mol(约 -66.944 kJ/mol)比较接近, 而 Mg_3Bi_2 的合金形成热为 -0.326 eV/atom(约 -31.4537 kJ/mol)。计算结果说明: 袁广银等^[2-3]发现 Sb, Bi 固溶于 $Mg_{17}Al_{12}$ 相, 能形成稳定的固溶体结构, 但 Bi 形成 $Mg_{17}(Al, Bi)_{12}$ 固溶体结构却不稳定, 而合金化体系析出的金属间化合物 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 , 其结构稳定存在。

2.2 结合能

为进一步比较 Sb, Bi 合金化 Mg-Al 系合金形成上述结构稳定存在相的结构稳定性大小, 本文分别采用式(3)和(4), 计算了 Sb 分别置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I) 和 Mg(II) 原子, Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I) 原子所形成结构稳定存在的 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体的结合能(E_{coh})以及金属间化合物 Mg_3Bi_2 和 Mg_3Sb_2 的结合能(E'_{coh})^[11]:

$$E_{coh} = 1/29[E_{tot} - AE_{atom}^{Mg} - BE_{atom}^{Al} - CE_{atom}^X] \quad (3)$$

$$E'_{coh} = 1/5[E'_{tot}^X - 3E_{atom}^{Mg} - 2E_{atom}^X] \quad (4)$$

式中 E_{atom}^{Mg} 、 E_{atom}^{Al} 、 E_{atom}^X 分别为原胞点阵中 Mg、Al、X(X=Sb, Bi)自由原子的能量。Mg、Al、Sb 和 Bi 自由原子能量的计算值分别为: -199.1255 , -241.298 , -6310.3499 和 -20090.3692 Ha, 计算得到 $Mg_{17}Al_{12}$ 相 Sb、Bi 合金化前后的结合能如图 2(b)所示。从图 2(b)可见, Sb、Bi 合金化前、分别置换体系中的 Mg(I)和 Mg(II)原子后, Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子, Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)和 Mg(II)原子, 原胞体系的结合能依次增大。由于晶体的结合强度通常用结合能表示^[15], 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^[15], 对于 $Mg_{17}Al_{12}$ 这种网络结构相, 合金化后形成 $(Mg_{16}Bi)Al_{12}$ 、 $(Mg_{16}Sb)Al_{12}$ 和 $(Mg_{13}Sb_4)Al_{12}$, 其分解成自由原子所需要的能量越多, 表明 Sb、Bi 合金化后, $Mg_{17}Al_{12}$ 体系的结构稳定性增强^[16-17], 其中, Sb 置换 Mg(II)原子时晶体结构最稳定, 其次 Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子, 再次是 Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子; 而由(4)式计算得到金属间化合物 Mg_3Bi_2 和 Mg_3Sb_2 的结合能分别为: -3.5794 eV/atom 和 -3.3753 eV/atom, 表明其结构比相应合金化 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体的结构更稳定。

2.3 热力学性能

2.2 节的计算结果只表明基态(即 0 K)时, Sb、Bi 合金化提高了 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的结构稳定性, 而 Mg_3Bi_2 和 Mg_3Sb_2 的结构均比相应合金化 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体的结构更稳定。但袁广银等在 Mg-Al 系合金中加入元素 Sb 或 Bi, 实验温度并不为 0 K, 上述这些相的结构稳定性在高温时会不会比 $Mg_{17}Al_{12}$ 相强呢? 其结构稳定性会不会因温度的升高而消失呢? 为进一步揭示 Sb, Bi 合金化提高 Mg-Al 系合金高温抗蠕变性能的影响机理, 本文计算了合金体系不同温度下(从 298~573 K)的热力学性能, Sb, Bi 合金化 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体体系的熵(S)与焓(H)的计算结果分别如图 3(a)和图 3(b)所示。

从图 3(a)和图 3(b)可见, 当从室温(298 K)升高到 300 °C(573 K)时, Sb、Bi 合金化后, $Mg_{17}Al_{12}$ 体系的熵(S)增大, 而焓(H)减少。由于 Gibbs 自由能越低, 体系相结构热稳定性愈好, 为此, 进一步采用式(5)计算了 Sb、Bi 合金化 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体体系的 Gibbs 自由能(G):

$$G = H - TS \quad (5)$$

计算结果如图 4(a)所示。由图可见, 随着温度的升高, Sb、Bi 合金化后, $Mg_{17}Al_{12}$ 体系的 Gibbs 自由能均比未合金化时减少, 其中 Sb 置换 Mg(II)原子时, $Mg_{17}Al_{12}$ 体系结构的 Gibbs 自由能最小, 其次 Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子, 再次是 Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子。这表明: Sb、Bi 合金化后, $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体体系的结构稳定性并不因温度的升高而发生变化, 即合金化后, 体系的结构稳定性均比未合金化时强, 其中: Sb 置换 Mg(II)原子时结构热稳定性最高, 其次 Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子, 再次是 Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)原子。由于 Sb、Bi 合金化提高了 $Mg_{17}Al_{12}$ 相在高温下的结构热稳定性, 这些相

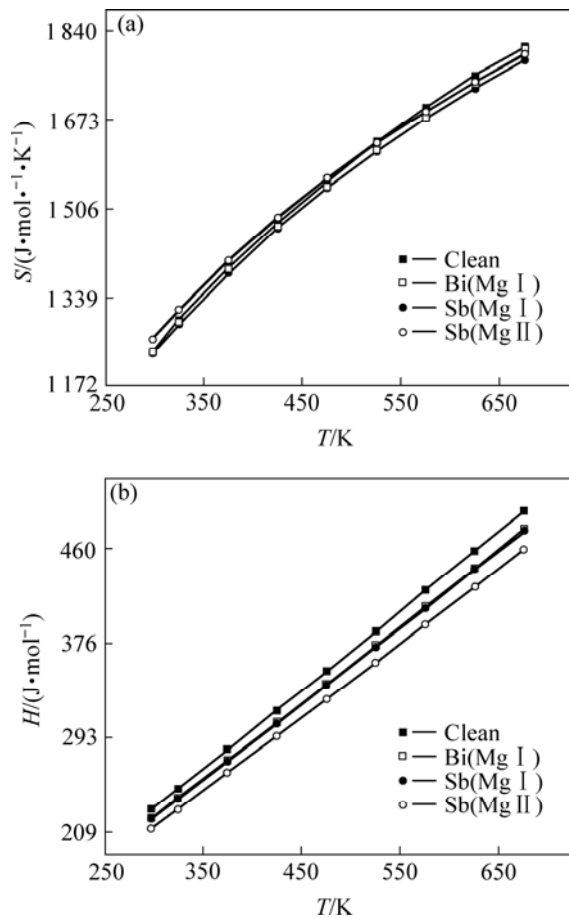


图3 Sb、Bi合金化前后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相不同温度下的熵与焓
Fig.3 Entropy(S)(a) and Enthalpy(H)(b) of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase under different temperatures with and without Sb or Bi addition (Clean, Sb(Mg I), Bi(Mg I), Sb(Mg II) denote $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, $(\text{Mg}_{16}\text{Sb})\text{Al}_{12}$, $(\text{Mg}_{16}\text{Bi})\text{Al}_{12}$, $(\text{Mg}_{13}\text{Sb}_4)\text{Al}_{12}$ phases, respectively)

的结构热稳定性并不因温度的升高而消失，而 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相由于在高温下结构热稳定性的提高，不容易软化，因此高温下能有效钉扎晶界和抑制高温晶界转动，提高了 Mg-Al 系合金的抗蠕变性能。

Mg-Al 合金中，袁广银等^[2-3]发现加入元素 Sb 或 Bi 时，析出了金属间化合物 Mg_3Bi_2 和 Mg_3Sb_2 。2.1 节计算结果表明这两种金属间化合物结构稳定存在，2.2 节计算结果表明其结构比相应合金化 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 固溶体的结构更稳定。由于 Mg-Al 系合金工作温度一般为 $150\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ ，为此本文进一步计算和比较了 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、金属间化合物 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 不同温度下的 Gibbs 自由能。如图 4(b)所示， Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 的 Gibbs 自由能均比 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的低，表明 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 的结构热稳定性在高温下均比 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相高，且这些相的结构稳定性也不因温度的升高而变化。

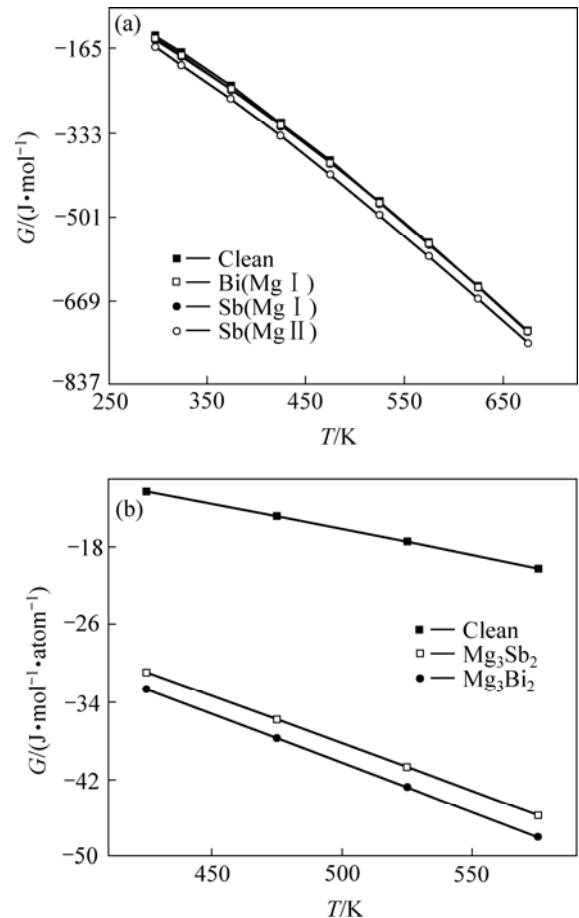


图4 Sb、Bi合金化前后 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相不同温度下的 Gibbs 自由能和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Mg_3Bi_2 和 Mg_3Sb_2 不同温度下平均每个原子的 Gibbs 自由能

Fig.4 Gibbs free energy of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase under different temperatures with and without Sb or Bi addition and Per atom Gibbs free energy of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase, Mg_3Bi_2 and Mg_3Sb_2 under different temperatures (Clean, Sb(Mg I), Bi(Mg I), Sb(Mg II) denote $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, $(\text{Mg}_{16}\text{Sb})\text{Al}_{12}$, $(\text{Mg}_{16}\text{Bi})\text{Al}_{12}$, $(\text{Mg}_{13}\text{Sb}_4)\text{Al}_{12}$ phases, respectively)

由于结构热稳定性更高的 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 的存在，因此 Mg-Al 合金体系高温强度、蠕变性能提高。综上所述，虽然 Sb、Bi 合金化提高 Mg-Al 合金高温抗蠕变性能的影响机理十分复杂，但本文的计算结果一定程度上，较好解释了袁广银等^[2-3]在 Mg-Al 系合金中加入元素 Sb 或 Bi，合金体系抗蠕变性能提高的实验结果。

2.4 态密度

由 2.3 节热力学性能的计算结果可知，Sb、Bi 合金化提高 Mg-Al 系合金抗蠕变性能的主要原因在于：体系中形成了不因温度升高而消失、结构热稳定性高

的 Sb、Bi 合金化 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体以及金属间化合物 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 。为进一步分析 Sb、Bi 合金化提高 Mg-Al 系合金相结构稳定的电子机制, 由于篇幅限制, 本文仅选取 Bi、Sb 合金化形成结构稳定的 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体作为研究对象, 计算了 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $(Mg_{16}Bi)Al_{12}$ 、 $(Mg_{16}Sb)Al_{12}$ 和 $(Mg_{13}Sb_4)Al_{12}$ 各相的总态密度与分波态密度, 如图 5 所示。由图可见, 合金化前(图 5(a)),

在 0.1~0.35 Ha 范围内, $Mg_{17}Al_{12}$ 相的成键电子主要是 Mg(s)、Mg(p)、Al(s)和 Al(p)的价电子贡献; Bi 合金化后(图 5(b)), 在 0.1~0.35 Ha 范围内, $(Mg_{16}Bi)Al_{12}$ 的成键电子除来自 Mg(s)、Mg(p)和 Al(s)的价电子贡献外, Bi(p)的价电子有一定的贡献, 但在-0.35~-0.40 Ha 的范围内, 出现了一个来自 Bi(d)价电子贡献的新成键峰; Sb 合金化置换 MgI 原子(图 5(c)), 在 0.1~

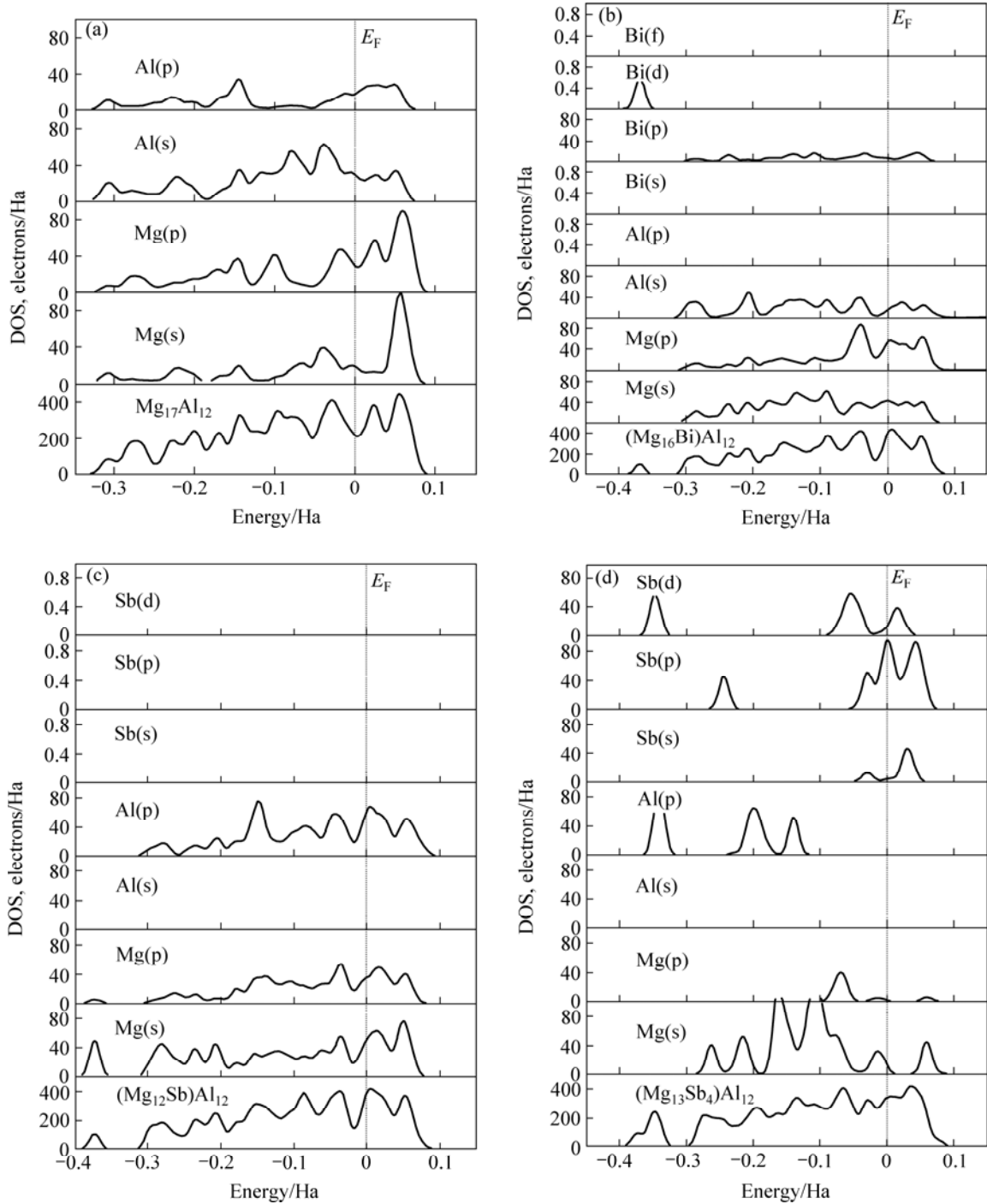


图 5 Sb、Bi 合金化前后 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的态密度

Fig.5 DOS of $Mg_{17}Al_{12}$ phase with and without Sb or Bi addition: (a) $Mg_{17}Al_{12}$; (b) $(Mg_{16}Bi)Al_{12}$; (c) $(Mg_{16}Sb)Al_{12}$; (d) $(Mg_{13}Sb_4)Al_{12}$

-0.35 Ha 范围内, $(Mg_{16}Sb)Al_{12}$ 的成键电子主要来自 Mg(s)、Mg(p) 和 Al(p) 的价电子贡献, 而在 -0.35~-0.40 Ha 范围内形成的新成键峰, 却来自 Mg(s) 和 Mg(p) 的价电子贡献; Sb 合金化置换 MgII 原子(图 5(d)), 在 0.1~-0.35 Ha 范围内, $(Mg_{13}Sb_4)Al_{12}$ 的成键电子除来自 Mg(s)、Mg(p) 和 Al(p) 的价电子贡献外, Sb(s)、Sb(p) 和 Sb(d) 的价电子有相当大的贡献, 并且在 -0.35~-0.40 Ha 范围内, 新成键峰的高度明显增大, 来自 Al(p) 和 Sb(d) 的贡献。

进一步比较图 6 可见, $Mg_{17}Al_{12}$ 相的主要成键峰分布在 0.1~-0.35 Ha 范围内, Bi 合金化置换 Mg I 原子后, $(Mg_{16}Bi)Al_{12}$ 主要成键峰仍然分布在 0.1~-0.35 Ha 范围内, 且成键峰的高度变化不大, 但在 -0.35~-0.40 Ha 范围内, 出现了一个新成键峰, 峰值高度为: 107.142 9 个电子状态/Ha, 即 $Mg_{17}Al_{12}$ 相 Bi 合金化后在低能级区成键电子数增多, 因此 Bi 合金化后体系结构变得更加稳定^[18-19]。而 Sb 合金化置换 Mg I 原子后, $(Mg_{16}Sb)Al_{12}$ 相主要成键峰的分布范围与成键峰高度与 Bi 合金化情形类似, 因此合金体系结构同样变得更加稳定; 但 Sb 合金化置换 Mg II 原子, $(Mg_{13}Sb_4)Al_{12}$ 相主要成键峰虽然仍然在 0.1~-0.35 Ha 范围内, 但成键峰的高度增大, 特别是在 -0.35~-0.40 Ha 的范围内, 出现了一个更高的新成键峰, 峰值高度达 243.622 4 个电子状态/Ha。与未合金化、Bi、Sb 合

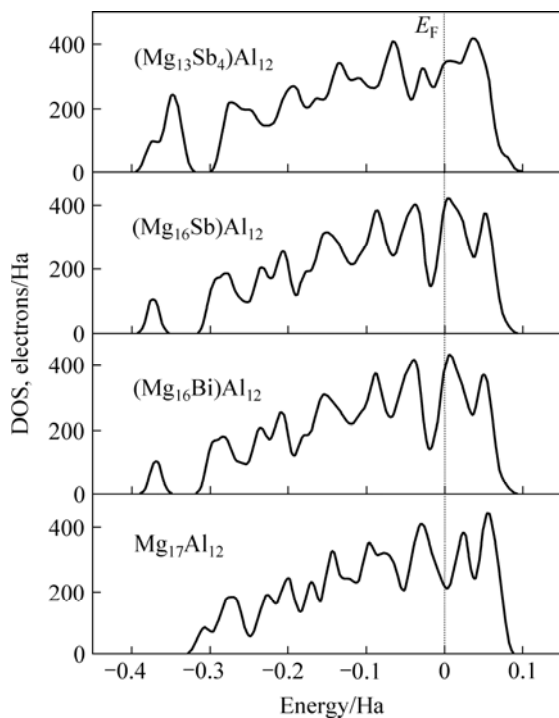


图 6 Sb、Bi 合金化前后 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的态密度

Fig.6 DOS of $Mg_{17}Al_{12}$ phase with and without Sb or Bi addition

合金化置换 MgI 原子后的总态密度相比, 在 0.1~-0.35 Ha 和 -0.35~-0.40 Ha 的范围内, $(Mg_{13}Sb_4)Al_{12}$ 相成键电子数明显增多。这样一方面成键电子数增多表明其价电子相互作用增强, 另一方面更多的成键电子位于低能级区则使体系结构变得更加稳定, 因此 Sb 合金化置换 Mg II 原子后体系结构就成了最稳定的结构^[18-19]。

3 结论

1) 基于上述密度泛函理论 Dmol 4.1 程序包计算 Mg-Al 合金系 Sb、Bi 合金化前后体系的合金形成热, 结合能、热力学性能与态密度。

2) Sb 和 Bi 分别置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)、Mg(II)、Mg(III) 和 Al 原子时, 仅 Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I)、Mg(II) 原子, Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I) 原子能形成稳定的 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体结构, Sb、Bi 在 $Mg_{17}Al_{12}$ 中的固溶量有限。

3) Sb、Bi 合金化形成 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体, 其结构均比未合金化时稳定, 其中 Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(II) 原子时, 其结构稳定性最高; 其次 Sb 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I) 原子, 再次是 Bi 置换 $Mg_{17}Al_{12}$ 相中 Mg(I) 原子; 析出金属间化合物 Mg_3Bi_2 和 Mg_3Sb_2 的结构, 比相应 Sb、Bi 合金化 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体的结构更稳定。

4) Sb 和 Bi 合金化提高 Mg-Al 系合金高温抗蠕变性能的主要原因在于: 合金体系中形成了不因温度升高而消失、结构稳定性高于 $Mg_{17}Al_{12}$ 相的合金化 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶体以及金属间化合物 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 。

5) Mg-Al 系合金中相的结构稳定性提高的主要原因是 Sb、Bi 合金化后, 体系费米能级以下低能级区成键电子数的增多, 其来源是主要是 Mg(s)、Mg(p)、Al(p)、Bi(d) 和 Sb(d) 价电子。

REFERENCES

- [1] LUO A, PEKGULERYUZ M O. Cast magnesium alloys for elevated temperature application[J]. J Mater Sci, 1994(20), 29: 5259-5271.
- [2] 袁广银, 曾小勤, 吕宜振, 丁文江, 孙扬善. Sb 合金化对镁合金力学性能的改善作用[J]. 材料工程, 2001(4): 10-15.
YUAN Guang-yin, ZENG Xiao-qing, LÜ Yi-zhen, DING Wen-jiang, SUN Yang-shan. Mechanical properties improvement of Mg-Al based alloy with Sb addition[J]. Mater Eng, 2001(4): 10-15.
- [3] 袁广银, 张为民, 孙扬善. Mg-Al 基合金加 Bi 合金化对其力学

- 性能的改善作用[J]. 东南大学学报, 1999, 29(3): 115-119.
- YUAN Guang-yin, ZHANG Wei-min, SUN Yang-shan. Effect of Bismuth addition on the mechanical properties of Mg-Al based alloys[J]. Journal of Southeast University, 1999, 29(3): 115-119.
- [4] 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, ZHNAG Hui, FANG Ge-liang, LI Yu-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
- [5] DU Wen-wen, SUN Yang-shan, MIN Xue-gang, et al. Influence of Ca addition on valence electron structure of $Mg_{17}Al_{12}$ [J]. Chinese Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1247-1280.
- [6] 闵学刚, 杜温文, 薛 锋, 等. Ca提高 $Mg_{17}Al_{12}$ 相熔点的现象及EET理论分析[J]. 科学通报, 2002, 47(2): 109-112.
- MIN Xue-gang, DU Wen-wen, XUE Feng, et al. The melting point of $Mg_{17}Al_{12}$ phase improved by alloyed with Ca and analysis based on the empirical electron theory (EET)[J]. Chinese Sci Bull, 2002, 47 (2): 109-112.
- [7] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18/28): 3865-3868.
- [8] PACK J D, MONKHORST H J. Special points for Brillouin-zone integrations—A reply[J]. Phys Rev B, 1977, 16(4/15): 1748-1749.
- [9] DELLEY B. Analytic energy derivatives in the numerical local-density-functional approach[J]. J Chem Phys, 1991, 94(11): 7245-7250.
- [10] MEDVEDEVA M I, GORNOSTYREV Y N, NOVIKOV D L, et al. Ternary site preference energies, size misfits and solid solution hardening in NiAl and FeAl[J]. Acta Mater, 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] ZHOU D W, PENG P, LIU J S. Energetics, electronic structure and structure stability of the calcium alloying $Mg_{17}Al_{12}$ phase from first principles calculations[J]. Mater Sci, 2007, 25(1): 145-153.
- [13] SONG Y, GUO Z X, YANG R, et al. First principles study of site substitution of ternary elements in NiAl[J]. Acta Mater, 2001, 49(9): 1647-1654.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] ISHII Y, FUJIWARA T. Electronic structures and cohesion mechanism of Cd-based quasicrystals[J]. Non-cryst Solids, 2002, 312-314(12): 494-497.
- [17] FAGAN S B, MOTA R, BAIERLE R J, et al. Stability investigation and thermal behavior of a hypothetical silicon nanotube[J]. J Molecular Struct, 2001, 539(1): 101-106.
- [18] FU C L, WANG X D, YE Y Y. Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of Mo_5Si_3 by first-principles calculation[J]. Intermetallics, 1999,7(2): 179-184.
- [19] NYLEN J, GARCIA F J, MOSEL B D. 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 陈爱华)