

Mg-Al-Ca合金中第二相价电子结构计算与强化机制分析

张 伟¹, 刘伟东², 王彦春¹, 张寿庭¹

(1. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室和地下信息探测技术与仪器教育部重点实验室, 北京 100083)

(2. 辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

摘 要: 基于 EET 理论及其与程氏改进的 TFD 理论的结合, 计算并分析了 Al_2Ca 、 Mg_2Ca 价电子结构及 $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(11\bar{2}1)}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ca}_{(001)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$ 界面电子结构。 Al_2Ca 最强键($n_A=0.397\ 06$)与 Mg_2Ca 最强键($n_A=0.302\ 45$)的键合强度均远大于基体 $\alpha\text{-Mg}$ ($n_A=0.111\ 99$)的键合强度, 极大地阻碍了位错运动和晶界滑移, 提高了合金的强度; 第二相 Al_2Ca 和 Mg_2Ca 的单位体积成键能力 F_V 值分别为 99.25 和 47.66, 与 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ($F_V^{\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}}=44.22$)相比较, Al_2Ca 的自身的稳定性更好, 促进了合金高温性能的提高, Mg_2Ca 自身的稳定性较差, 对合金高温性能的提高作用不大; 第二相与基体形成的界面的电子密度差大于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 与基体形成的界面 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12(110)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$ 电子密度差, 界面强化效果更好, 能有效地提高合金的工作温度; 第二相与基体界面电子密度差较大, 阻碍晶粒长大的效果较好, 从而使基体的组织得以细化, 并增加了 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的析出形核率, 提高了合金的力学性能。

关键词: Al_2Ca ; Mg_2Ca ; 价电子结构; 界面电子结构; 力学性能

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)01-0120-06

Mg-Al 系合金主要由 $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体与 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 沉淀相组成, 但 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的原子间键合及空间键络存在薄弱环节^[1], 致使其在温度升高后易于软化而使合金高温抗蠕变性能变差, 工作温度不能超过 120 °C。采用合金化方法, 引入热稳定性高的第二相强化基体和晶界, 是目前提高 Mg-Al 系合金高温力学性能的主要途径。研究表明, 在合金中添加碱土元素 Ca 可以生成较高稳定性的新金属间化合物弥散相, 这些相的产生对合金力学性能的提高有改善作用^[2~4]。但这些相是如何影响 Mg-Al 合金相电子结构, 进而影响合金力学性能的微观机制尚不十分清楚。

本研究基于 EET(Empirical Electron Theory of Solids and Molecules)理论^[5,6]及其与程氏改进的 TFD(Thomas-Fermi-Dirac)理论^[7,8]的结合, 对 Ca 元素加入到 Mg-Al 合金后形成的第二相 Al_2Ca 、 Mg_2Ca 价电子结构及 $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(11\bar{2}1)}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Ca}_{(001)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$ 的界面电子结构进行了计算, 从电子结构层次探讨了第二相强化机制及其对基体界面强化和晶粒细化的作用, 为进一步研究 Mg-Al 合金组织-结构-性能的关系提供理论参考。

1 Al_2Ca 价电子结构

Al_2Ca 为面心立方晶体结构, 空间群 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}(\text{D}_{6h}^{27})$, 点阵常数 $a_0=0.8038\ \text{nm}$ ^[9]。在单位晶胞内有 16 个 Al 原子, 8 个 Ca 原子, 晶胞结构模型如图 1 所示。

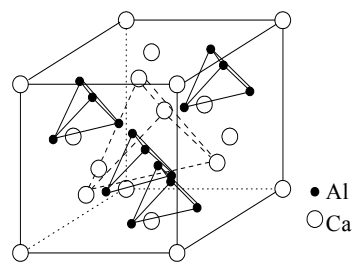


图 1 Al_2Ca 晶胞结构模型

Fig.1 Structure model of Al_2Ca cell

1.1 相结构因子 n_A 的计算

依据 EET 理论, 在 Al_2Ca 晶胞中共有 4 种不可忽略的共价键, 它们的键名 D_a^{u-v} ($a=A, B, C, D; u$ 和

收到初稿日期: 2008-01-15; 收到修改稿日期: 2008-09-05

基金项目: 地质过程与矿产资源国家重点实验室基金; 国家地质调查局项目(No.200110200009); 教育部博士点基金(No.20010491007); 教育部科学技术研究重点项目(No.104037)

作者简介: 张 伟, 男, 1977 年生, 博士, 中国地质大学, 北京 100083, 电话: 010-81828933

v 分别代表组成 α 键的任意 2 个原子)、实验键距 D_α 及等同键数 I_α 分别是: $D_A^{\text{Ca-Ca}}$, $D_A = \sqrt{3}\alpha_0/4$, $I_A=32$; $D_B^{\text{Al-Al}}$, $D_B = \sqrt{2}\alpha_0/4$, $I_B=96$; $D_C^{\text{Al-Ca}}$, $D_C = \sqrt{11}\alpha_0/8$, $I_C=192$; $D_D^{\text{Ca-Ca}}$, $D_D = \sqrt{2}\alpha_0/2$, $I_D=96$ 。

做 EET 理论键距差分析, 可得 Al_2Ca 结构单元内各共价键上的共价电子对数 n_α 。将 n_α 由大到小排列, 即可得到结构单元中相空间键络最强键上共价电子对数 n_A 值, 见表 1。

1.2 相结构因子 F_V 的计算

定义 F_V 为结构单元总成键能力 F 与结构单元的体积 V 之比, 即 $F_V = \frac{F}{V}$

根据文献[10]定义, F 为结构单元总成键能力, 认为 F 愈大, 结构单元的成键能力愈强, 适应外界条件变化的能力愈强, 相的稳定性也愈强。 F 从组成原子所成键的角度表征了结构单元的稳定性。那么对于不同体积, 所含原子数差异较大的结构单元而言, 以单位体积成键能力的大小衡量结构单元成键能力, 评价合金相稳定性比较准确些。对于 Al_2Ca 晶胞而言, 有

$$F_V = F/V = \sum n_\alpha F_\alpha / V = \sum n_\alpha [(f_u + f_v)/2] I_\alpha / V$$

式中 F_α 为构成 α 键的 2 个成键原子 u 、 v 成键能力 f_u 、 f_v 的算术平均值, f_u 、 f_v 取值见文献[6]。

表 1 给出 Al 原子处于 A 种杂化第 4 阶, Ca 原子处于 A 种杂化第 6 阶的 Al_2Ca 价电子结构计算结果。

表 1 Al_2Ca 的价电子结构

Table 1 Valence electron structure of Al_2Ca					
Bond	I_α	D_α/nm	$\bar{D}_\alpha^*/\text{nm}$	n_α	$\Delta D_\alpha/\text{nm}$
$D_A^{\text{Ca-Ca}}$	32	0.348 06	0.346 67	0.397 06	1.31×10^{-3}
$D_B^{\text{Al-Al}}$	96	0.284 19	0.282 80	0.179 21	
$D_C^{\text{Al-Ca}}$	192	0.333 24	0.331 85	0.138 31	
$D_D^{\text{Ca-Ca}}$	96	0.568 37	0.566 98	0.000 09	
$F_V: 99.251 488$					

\bar{D}_α^* : The theoretic bond distance

2 Mg_2Ca 价电子结构

Mg_2Ca 为三方晶体结构, 空间群 $P6_3/mmc (D_{6h}^4)$, 原点在对称中心 $\bar{3}m1$, 点阵常数 $a_0=0.6225 \text{ nm}$, $c_0=1.018 \text{ nm}^{[11]}$ 。在单位晶胞内有 2 个 Mg_I , 6 个 Mg_{II} , 4 个 Ca 原子, 晶胞结构模型如图 2 所示。

在 Mg_2Ca 晶胞中共有 7 种不可忽略的共价键, 它们的键名 D_α^{u-v} 、实验键距 D_α 及等同键数 I_α 分别是:

$$D_A^{\text{Ca-Ca}}, D_A = \sqrt{(\sqrt{3}a_0/3)^2 + (0.124 c_0)^2}, I_A=12;$$

$$D_B^{\text{Ca-Ca}}, D_B=0.376c_0, I_B=4; D_C^{\text{Mg}_{II}-\text{Mg}_{II}}, D_C=0.5a_0, I_C=24; D_D^{\text{Mg}_I-\text{Mg}_{II}}, D_D = \sqrt{(\sqrt{3}a_0/6)^2 + (c_0/4)^2}, I_D=24; D_E^{\text{Mg}_{II}-\text{Ca}}, D_E = \sqrt{(\sqrt{3}a_0/6)^2 + (0.312c_0)^2}, I_E=24; D_F^{\text{Mg}_{II}-\text{Ca}}, D_F = \sqrt{(0.5a_0)^2 + (0.188c_0)^2}, I_F=48; D_G^{\text{Mg}_I-\text{Ca}}, D_G = \sqrt{(\sqrt{3}a_0/3)^2 + c_0^2/4}, I_G=24。$$

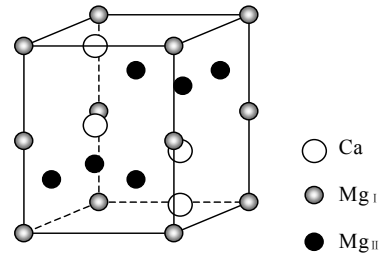


图 2 Mg_2Ca 晶胞结构模型

Fig.2 Structure model of Mg_2Ca cell

同样做 EET 理论键距差分析, 可得晶胞内各共价键上的共价电子对数 n_α 。

表 2 给出 Mg_I 原子处于 A 种杂化第 4 阶, Mg_{II} 原子处于 A 种杂化第 4 阶, Ca 原子处于 A 种杂化第 2 阶的 Mg_2Ca 价电子结构计算结果。

表 2 Mg_2Ca 的价电子结构

Table 2 Valence electron structure of Mg_2Ca					
Bond	I_α	D_α/nm	$\bar{D}_\alpha^*/\text{nm}$	n_α	$\Delta D_\alpha/\text{nm}$
$D_A^{\text{Ca-Ca}}$	12	0.38092	0.37808	0.30245	2.84×10^{-3}
$D_B^{\text{Ca-Ca}}$	4	0.38277	0.37993	0.28172	
$D_C^{\text{Mg}_{II}-\text{Mg}_{II}}$	24	0.31125	0.30841	0.10801	
$D_D^{\text{Mg}_I-\text{Mg}_{II}}$	24	0.31155	0.30871	0.10677	
$D_E^{\text{Mg}_{II}-\text{Ca}}$	24	0.36492	0.36208	0.08773	
$D_F^{\text{Mg}_{II}-\text{Ca}}$	48	0.36538	0.36254	0.08620	
$D_G^{\text{Mg}_I-\text{Ca}}$	24	0.43850	0.43566	0.00521	
$F_V: 47.6648095$					

3 $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(1\bar{1}\bar{2}1)}$ 界面电子结构

在含 Ca 的 Mg-Al 合金中, Al_2Ca 与基体 $\alpha\text{-Mg}$ 存在 $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(1\bar{1}\bar{2}1)}$ 位向关系^[12]。 $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(1\bar{1}\bar{2}1)}$ 界面电子结构以 Al_2Ca 的 (111) 和 $\alpha\text{-Mg}$ 的 $(1\bar{1}\bar{2}1)$ 面上的共价电子密度的计算为基础。

3.1 $\text{Al}_2\text{Ca}(111)$ 面上的共价电子密度

Al_2Ca 晶胞 (111) 面的参考单元如图 3a 所示, 面上有 1 种不可忽略的共价键, 对应于相空间共价键

D_D^{Ca-Ca} ，结合文献[13]的等同键数公式给出它们在晶面上的等同键数为：

$$I_D^{(111)} = 12;$$

(111)面参考单元上的共价电子总数为：

$$\sum n_C^{Al_2Ca(111)} = n_D I_D;$$

(111)面参考单元的面积为：

$$S_{(111)}^{Al_2Ca} = \sqrt{3}/2 a_0^2;$$

于是， Al_2Ca 晶胞(111)面上的电子密度为：

$$\rho_{(111)}^{Al_2Ca} = \sum n_C^{Al_2Ca(111)} / S_{(111)}^{Al_2Ca}。$$

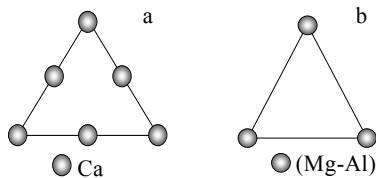


图 3 $Al_2Ca_{(111)}/\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}$ 界面

Fig.3 Interface of $Al_2Ca_{(111)}/\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}$; (a) $Al_2Ca_{(111)}$ and (b) $\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}$

3.2 $\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}$ 面上的共价电子密度

$\alpha-Mg$ 是 Al 元素溶于 Mg 中所形成的固溶体。对于 $\alpha-Mg$ 相价电子结构，文献[1]利用 EET 理论的平均原子模型计算了不同含 Al 量的 $\alpha-Mg$ 固溶体的价电子结构。参照文献[1]，本研究计算了含 Al 量 2at% 的 $\alpha-Mg$ 固溶体的价电子结构，并在此基础上，计算 $Al_2Ca_{(111)}/\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}$ 界面的价电子结构。

基体 $\alpha-Mg$ 晶胞(11 $\bar{2}$ 1)面的参考单元如图 3b 所示，面上有 1 种不可忽略的共价键，对应于相空间共价键 D_E^{S-S} ，晶面上的等同键数为：

$$I_E^{(11\bar{2}1)} = 1;$$

(11 $\bar{2}$ 1)面参考单元上的共价电子总数为：

$$\sum n_C^{\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}} = n_B I_B;$$

(11 $\bar{2}$ 1)面参考单元的面积为：

$$S_{(11\bar{2}1)}^{\alpha-Mg} = \sqrt{3}/2 a_0 \cdot \sqrt{a_0^2/4 + c_0^2};$$

于是 $\alpha-Mg$ 晶胞(11 $\bar{2}$ 1)面上的电子密度为：

$$\rho_{(11\bar{2}1)}^{\alpha-Mg} = \sum n_C^{\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}} / S_{(11\bar{2}1)}^{\alpha-Mg}。$$

3.3 $\Delta\rho$ 和 σ 及 σ' 的计算

由文献[13]可知，对于 $Al_2Ca_{(111)}/\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}$ 界面，界面电子密度差 $\Delta\rho$ 为：

$$\Delta\rho = \frac{|\rho_{(111)}^{Al_2Ca} - \rho_{(11\bar{2}1)}^{\alpha-Mg}|}{(\rho_{(111)}^{Al_2Ca} + \rho_{(11\bar{2}1)}^{\alpha-Mg})/2} \times 100\%$$

EET 理论键距差分析是在一级近似下进行的，对 $\Delta\rho$ 的连续也是取一级近似作为判据，因此可计算 σ 及 σ' 。 $Al_2Ca_{(111)}/\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}$ 界面的价电子结构计算结果见表 3。

表 3 $Al_2Ca_{(111)}/\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}$ 的界面结合因子

Table 3 Interface bond factor of $Al_2Ca_{(111)}/\alpha-Mg_{(11\bar{2}1)}$

Interface		Unit	Misorder	Interface bond factor			
A	B			ρ/nm^{-2}	σ	σ'	$\Delta\rho/\%$
Al_2Ca	$\alpha-Mg$	A	Al:A4 Ca:A6	0.000 36	0	36	133.80
		B	Mg:A3 Al:A6	0.001 81			

4 $Mg_2Ca_{(001)}/\alpha-Mg_{(0001)}$ 界面电子结构

当合金中的 Ca 与 Al 的原子重量比大于 0.8 时，将会形成沉淀相 Mg_2Ca ，并且 Mg_2Ca 与基体 $\alpha-Mg$ 存在 $Mg_2Ca_{(001)}/\alpha-Mg_{(0001)}$ 位向关系^[14]。在 Mg_2Ca 晶胞中，Ca 原子并不在(001)面上，但它与(001)面的距离仅为 0.063 nm，它与面上 Mg_I 原子成键所提供的共价电子也应对面共价电子密度有贡献。采用近似处理，认为 Ca 为(001)面上的原子，误差大小由 $D_G^{Mg_1-Ca}$ 键与(001)面夹角 θ 决定。经计算，这种近似处理产生的误差对计算结果分析没有产生负面影响，仅缩小了 Mg_2Ca 对基体的界面强化作用，而这种缩小后的结果也是十分令人满意的。

4.1 $Mg_2Ca_{(001)}$ 面上的共价电子密度

Mg_2Ca 晶胞(001)面的参考单元如图 4a 所示，面上有 1 种不可忽略的共价键，对应于相空间共价键 $D_G^{Mg_1-Ca}$ ，它在晶面上的等同键数为：

$$I_G^{(001)} = 6;$$

(001)面参考单元上的共价电子总数为：

$$\sum n_C^{Mg_2Ca(001)} = n_G I_G;$$

(001)面参考单元的面积为：

$$S_{(001)}^{Mg_2Ca} = \sqrt{3}/2 a_0^2;$$

Mg_2Ca 晶胞(001)面上的电子密度为：

$$\rho_{(001)}^{Mg_2Ca} = \sum n_C^{Mg_2Ca(001)} / S_{(001)}^{Mg_2Ca}。$$

4.2 α -Mg(0001)面上的共价电子密度

基体 α -Mg 晶胞(0001)面的参考单元如图 4b 所示, 面上有 2 种不可忽略的共价键, 对应于相空间共价键 D_B^{S-S} 、 D_E^{S-S} , 晶面上的等同键数为 $I_B=18$ 、 $I_E=18$ 。

(0001)面参考单元上的共价电子总数为:

$$\sum n_C^{\alpha-Mg(0001)} = n_B I_B + n_E I_E;$$

(0001)面参考单元的面积:

$$S_{(0001)}^{\alpha-Mg} = a_0 c_0;$$

于是 α -Mg 晶胞(0001)面上的电子密度为:

$$\rho_{(0001)}^{\alpha-Mg} = \sum n_C^{\alpha-Mg(0001)} / S_{(0001)}^{\alpha-Mg}。$$

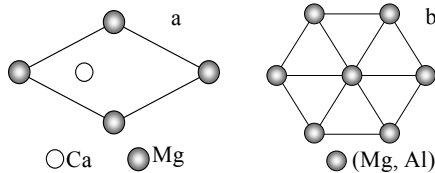


图 4 $Mg_2Ca_{(001)}/\alpha-Mg_{(0001)}$ 界面

Fig.4 Interface of $Mg_2Ca_{(001)}/\alpha-Mg_{(0001)}$:(a) $Mg_2Ca_{(001)}$ and (b) $\alpha-Mg_{(0001)}$

4.3 $\Delta\rho$ 和 σ 及 σ' 的计算

对于 $Mg_2Ca_{(001)}/\alpha-Mg_{(0001)}$ 界面, 界面电子密度差 $\Delta\rho$ 为:

$$\Delta\rho = \frac{|\rho_{(001)}^{Mg_2Ca} - \rho_{(0001)}^{\alpha-Mg}|}{(\rho_{(001)}^{Mg_2Ca} + \rho_{(0001)}^{\alpha-Mg})/2} \times 100\%$$

对 $\Delta\rho$ 的连续取一级近似作为判据, 计算 σ 及 σ' 。 $Mg_2Ca_{(001)}/\alpha-Mg_{(0001)}$ 界面的价电子结构计算结果见表 4。

表 4 $Mg_2Ca_{(001)}/\alpha-Mg_{(0001)}$ 的界面结合因子

Table 4 Interface bond factor of $Mg_2Ca_{(001)}/\alpha-Mg_{(0001)}$

Interface		Unit	Misorder	Interface bond factor			
A	B			ρ/nm^{-2}	σ	σ'	$\Delta\rho/\%$
Mg_2Ca	$\alpha-Mg$	A	Mg _I :A2 Mg _{II} :A4,Ca:A5	0.175 02	0	72	190.31
		B	Mg:A3 Al:A1	7.047 90			

5 结果与讨论

5.1 Al_2Ca 、 Mg_2Ca 键络结构与第二相强化

由图 1 可以看出, Al_2Ca 可以看成由 Al、Ca 2 种原子点阵穿插而成, 其中 Ca 原子组成金刚石结构, 每个 Ca 原子均与其最近邻的 4 个 Ca 原子构成最强键 A。Al 原子每 4 个组成 1 个正四面体, 构成四面体边的 2 个 Al 原子形成次强键 B, 这些四面体再在空间顶点对顶点的联结起来, 形成网状结构。这 2 种点阵互相穿插, 使 Ca 原子恰好位于 Al 点阵的最大空隙中, 2 种原子再由 C 键连接起来。

在 Mg_2Ca 晶胞中, 每个 Ca 原子均与其最近邻的 3 个 Ca 原子形成最强键 A, 又与其次近邻的 1 个 Ca 原子形成次强键 B, 即 Ca 原子由 A 和 B 键连接起来, 形成了坚固的网状结构的主干键络, 贯穿整个晶粒。同时, Mg_I、Mg_{II} 原子穿插其中, 相互形成 C~G 键, 进一步强化了主干键络。

合金强度高主要源于其内部位错运动困难, 而位错运动与原子位移的难易有关。由上述键络结构分析可知, Al_2Ca 、 Mg_2Ca 有着均匀的键络结构, 同时构成键络结构的原子间键合较强。 Al_2Ca 和 Mg_2Ca 最强键分别为 $n_A^{Al_2Ca}=0.397\ 06$ 、 $n_A^{Mg_2Ca}=0.302\ 45$, 它们均远大于基体 α -Mg 的最强键($n_A^{\alpha-Mg}=0.112\ 33$)。如果认为键合的强弱代表着其对位错运动阻碍作用的大小, 则位错滑移到 Al_2Ca 和 Mg_2Ca 时遇到的阻力将比在 α -Mg 固溶体中运动所遇到的阻力增大 3~4 倍。可以说, Al_2Ca 和 Mg_2Ca 的存在使基体 α -Mg 中的位错难以切过, 极大地钉扎住位错的运动, 使合金的强度提高。同理, 它们位于晶界、相界处时, 能够有效阻碍滑移的传递, 使相邻晶粒滑移启动更加困难, 进而提高合金的强度。

5.2 相结构因子 F_V 与第二相稳定性

$Mg-Al$ 合金的高温强度、稳定性与第二相的强度和高温稳定性有直接关系, 第二相越稳定, 合金的强度越高。

F_V 从单位体积成键能力反映了结构单元适应外界条件变化能力的强弱。 F_V 越大, 结构单元适应外界条件变化能力的越强, 相的稳定性也愈强。 F_V 从组成原子所成键的角度表征了结构单元的稳定性。由表 1 和表 2 可以看出, Al_2Ca 和 Mg_2Ca 的 F_V 值分别为 $F_V^{Al_2Ca}=99.25$ 、 $F_V^{Mg_2Ca}=47.66$, 与 $\gamma-Mg_{17}Al_{12}$ 相($F_V^{\gamma-Mg_{17}Al_{12}}=44.22$)相比较, Al_2Ca 的 F_V 值提高较大, 而 Mg_2Ca 的 F_V 值提高不大。由此可以看出, Al_2Ca 适应外界条件变化能力更强, 稳定性比 $\gamma-Mg_{17}Al_{12}$ 相好很多; Mg_2Ca 的 F_V 值与 $\gamma-Mg_{17}Al_{12}$ 相的 F_V 值相差不大, 它对提高合金的高温稳定性和高温强度不是很好。

5.3 界面电子结构与界面强化

在高温条件下, Mg-Al 合金中固有的 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相不能有效地阻止位移滑移的进行。当加入 Ca 元素后, 形成于晶界处的 Al_2Ca 和 Mg_2Ca 能否有效地阻止高温下晶界的移动, 也可以通过两者与基体 $\alpha\text{-Mg}$ 形成的界面价电子结构来判断。

在一级近似下, 即 $\Delta\rho < 10\%$ 时, 如果 σ 为 0, 则界面上电子密度不连续; 而当 $\Delta\rho > 10\%$ 时, 则界面电子密度又呈现连续, 这就是更高强度级别的界面强化^[13]。由表 3 和表 4 给出的 $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(1\bar{1}\bar{2}1)}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Ca}_{(001)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$ 界面的价电子结构看出, 一级近似下 σ 值均为 0, 表明 2 种强化相与基体形成的界面的电子密度均不连续; 当 $\Delta\rho > 10\%$ 时, $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(1\bar{1}\bar{2}1)}$ 界面的最小电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$ (133.80%) 和 $\text{Mg}_2\text{Ca}_{(001)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$ 界面的最小电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$ (190.31%) 远大于 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12(110)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$ 界面的最小电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$ (50.55%)。如果说基体与强化相界面上电子密度差越大, 对基体晶界强化作用就越大, 对晶界移动的阻碍作用就越大, 那么 Al_2Ca 和 Mg_2Ca 对基体的强化效果明显好于 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 。因此, 在合金工作温度上升的过程中, 位于晶界处的 Al_2Ca 和 Mg_2Ca 相能够更为有效地阻止晶界的移动, 从而提高合金的工作温度。

5.4 界面电子结构与晶粒细化

晶粒长大, 即晶体界面的推进, 与电子密度连续性有关, 界面上电子密度连续性差, 晶粒长大困难^[13]。基体与强化相的界面上, 一级近似下 ($\Delta\rho < 10\%$) 电子密度不连续 ($\sigma = 0$), 在更大的应力差下 ($\Delta\rho > 10\%$) 电子密度才呈现连续, 且界面上电子密度差越大, 对基体晶粒长大的阻碍作用就越大, 晶粒细化的效果就越好。

表 3 和表 4 给出了 $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(1\bar{1}\bar{2}1)}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Ca}_{(001)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$ 界面价电子结构, 一级近似下, $\sigma = 0$, 表明先于基体析出的 Al_2Ca 和 Mg_2Ca 对基体 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒长大有阻碍作用, 在 $\Delta\rho > 10\%$ 时, $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(1\bar{1}\bar{2}1)}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Ca}_{(001)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$ 2 种界面的界面结合因子 σ' 和最小电子密度差 $\Delta\rho_{\min}$ 分别为: $\sigma' = 36$, $\Delta\rho_{\min} = 133.80\%$; $\sigma' = 72$, $\Delta\rho_{\min} = 190.31\%$ 。这表明界面间匹配程度较差, 阻碍晶粒长大的作用较好, 从而使基体组织得以细化, 进而使随后沿晶界析出的 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相分布也更加弥散, 对合金力学性能提高起到良好作用。

6 结 论

Al_2Ca 和 Mg_2Ca 的最强键 n_A 值远大于基体 $\alpha\text{-Mg}$ 的 n_A 值, 使位错运动和晶界滑移难于进行, 促进合金

强度的提高; Al_2Ca 的 F_V 值大于 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的 F_V 值, 其自身的稳定性更好, 促进合金高温性能的提高; Mg_2Ca 的 F_V 值与 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的 F_V 值相差不大, 对合金高温性能提高的作用有限; 与 $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相比较, 第二相对基体界面的强化效果更好, 能够有效阻止晶界的移动; 第二相与基体界面电子密度不连续性使基体 $\alpha\text{-Mg}$ 晶粒长大受到阻碍, 晶粒得以细化, 促进合金性能的提高。

参考文献 References

- [1] Yu Ruihuang(余瑞璜). *Journal of Jilin University(Science Edition)*(吉林大学学报)(自然科学版)[J], 1979, 4: 84
- [2] Luo A A. *Mater Sci Forum*[J], 2003, (419~422): 57
- [3] Min Xuegang(闵学刚), Sun Yangshan(孙扬善), Xue Feng(薛烽) et al. *Material Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2002, 10(1): 93
- [4] Liu Manping(刘满平). *The Study on Microstructures, Mechanical and Creep Properties of Mg-Al-Ca Alloys* (Mg-Al-Ca合金显微组织、力学性能和蠕变性能的研究)[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2004
- [5] Yu Ruihuang(余瑞璜). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 1978, 23(4):217
- [6] Zhang Ruilin(张瑞林). *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*(固体与分子经验电子理论)[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 313
- [7] Cheng Shuyu, Cheng Kaijia. *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*[J], 1993, 2(6): 439
- [8] Cheng Kaijia. *Progress in Natural Science*[J], 1993, 3(3): 211
- [9] Yu Jueqi(虞觉奇), Yi Wenzhi(易文质), Chen Bangdi(陈邦迪) et al. *State Atlas of Binary Alloy*(二元合金状态图集)[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987
- [10] Liu Weidong(刘伟东), Liu Zhilin(刘志林), Qu Hua(屈华). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(11): 902
- [11] Nowotny H. *Zeitschrift Fuer Metallkunde*[J], 1946, 37: 31
- [12] Won-Wook Park, Bong-Sun You, Byoung-Gi Moon et al. *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2001, 2(1): 73
- [13] Liu Zhilin(刘志林), Li Zhilin(李志林), Liu Weidong(刘伟东). *Valence Electron Structure and Properties of Interface*(界面价电子结构与界面性能)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 39
- [14] Nie J F, Muddle B C. *Scripta Materialia*[J], 1997, 37(10): 1474

Calculation of Valence Electron Structures and Analysis on Strengthening Mechanism of the Second Phase in Mg-Al-Ca Alloy

Zhang Wei¹, Liu Weidong², Wang Yanchun¹, Zhang Shouting¹

(1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, Key Laboratory of Underground Information Detection Technique and Instrument of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

(2. Liaoning Institute of Technology, Jinzhou 121001, China)

Abstract: The valence electron structures of Al_2Ca and Mg_2Ca , and the interface electron structures of $\text{Al}_2\text{Ca}_{(111)}/\alpha\text{-Mg}_{(11\bar{2}1)}$, $\text{Mg}_2\text{Ca}_{(001)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$ are calculated and analyzed based on the empirical electron theory of solids and molecules and an improved Thomas-Fermi-Dirac(TFD) theory. The strongest bond ($n_A=0.397\ 06$) of Al_2Ca and the secondary strong bond ($n_A=0.302\ 45$) of Mg_2Ca greatly hinder the dislocation movement and grain-boundary sliding, so that the alloy's intensity is enhanced. Compared the F_V value of $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ($F_V^{\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}}=44.22$), the total bond-forming ability in unit volume F_V value of Al_2Ca and Mg_2Ca is 99.25 and 47.66, respectively. It shows that the high temperature stability of Al_2Ca is better and its existence is advantageous to improve the high temperature performance of Mg-Al alloy. The interface electronic density difference of the second phase in crystal boundary and the substrate is greater than that of the $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12(110)}/\alpha\text{-Mg}_{(0001)}$, the $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ and the substrate, with a better interface strengthening effect effectively to increase the operation temperature of Mg-Al alloy. The bigger difference of the interface electron densities would prevent grain growth and a finer microstructure can be obtained during solidification, as a result, the nucleation rate of $\gamma\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ is increased and the mechanics properties of Mg-Al alloy are enhanced.

Key words: Al_2Ca ; Mg_2Ca ; valence electron structure; interface electron structure; mechanical properties

Biography: Zhang Wei, Ph.D., China University of Geosciences, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-81828933