

Y 掺杂 MgZn₂ 稳定性、电子结构和力学性能的第一性原理计算

陈敬昶¹, 刘建国², 陆绍敏¹, 钟丽辉¹, 陈丽萍¹, 王远¹

(1.西南林业大学, 昆明 650224; 2.云南建投第七建设有限公司, 昆明 650100)

摘要: 目的 稀土元素 Y 掺杂是改善 7xxx 系铝合金断裂韧性的重要途径, 然而因其掺杂量极低, 通过实验很难测定微量 Y 对 7xxx 系铝合金析出相及强韧机制产生的作用, 限制了 7xxx 系铝合金的进一步发展。采用第一性原理计算方法探究 Y 掺杂对 7xxx 系铝合金中重要析出相 MgZn₂ 的影响机理, 为 7xxx 系铝合金的微合金化强韧机理研究提供理论依据。**方法** 构建适于第一性原理计算、Mg/Zn 的原子数分数比为 1:2 的晶体模型, Y 原子通过替换 Mg 或 Zn 原子的方式进行掺杂, 通过能量计算、电子计算和弹性常数计算等分析 Y 掺杂对 MgZn₂ 能量稳定性、电子结构和力学性能的影响机理。**结果** 经 Y 掺杂后, 形成 3 种固溶体 Mg₃Zn₈Y、Mg₄Zn₇Y-1 和 Mg₄Zn₇Y-2, 它们的形成热均小于 0, 即它们均可自发形成且稳定存在。通过结合能计算发现, 3 种固溶体的结合能都小于 MgZn₂ 的结合能, 说明 Y 掺杂促进了 MgZn₂ 的稳定性。通过电子结构分析发现, Y 掺杂后与 Mg、Zn 原子形成强的共价键, 增强了体系的稳定性, Mg-Zn 原子间形成了强离子键, MgZn₂ 中 Zn-Zn 原子间的共价键变为强离子键。力学性能计算结果表明, 经 Y 掺杂后 MgZn₂ 的硬度降低、韧性上升, 即 Y 掺杂增强了 7xxx 系铝合金中重要弥散析出相 MgZn₂ 的韧性, 从而提升了 7xxx 系铝合金的断裂韧性和抗疲劳能力。**结论** 基于计算结果分析得出, Y 掺杂提升了 MgZn₂ 的稳定性、键合强度和断裂韧性, 相关计算分析为微量 Y 掺杂增强 7xxx 系铝合金断裂韧性的实验分析提供了指导。

关键词: MgZn₂; Y 掺杂; 电子结构; 力学性能; 第一性原理计算

中图分类号: TG135 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)08-0444-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.08.040

First-principles Calculations of Stability, Electronic Structure and Mechanical Properties of Y-doped MgZn₂

CHEN Jing-chang¹, LIU Jian-guo², LU Shao-min¹, ZHONG Li-hui¹, CHEN Li-ping¹, WANG Yuan¹

(1. Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. YYCIN No.7 Construction Co., Ltd., Kunming 650100, China)

ABSTRACT: Micro-alloying of rare earth element Y is an important way to strengthen the fracture toughness of 7xxx series

收稿日期: 2022-07-20; 修订日期: 2023-02-16

Received: 2022-07-20; Revised: 2023-02-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51301144); 云南省教育厅科学研究基金 (2022Y574)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51301144); Scientific Research Foundation of Education Department of Yunnan Province (2022Y574)

作者简介: 陈敬昶 (1996—), 男, 硕士, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: CHEN Jing-chang (1996-), Male, Master, Research focus: surface modification of materials.

通讯作者: 钟丽辉 (1984—), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为计算材料与大数据。

Corresponding author: ZHONG Li-hui (1984-), Female, Master, Lecturer, Research focus: computational materials and big data.

引文格式: 陈敬昶, 刘建国, 陆绍敏, 等. Y 掺杂 MgZn₂ 稳定性、电子结构和力学性能的第一性原理计算[J]. 表面技术, 2023, 52(8): 444-450.

CHEN Jing-chang, LIU Jian-guo, LU Shao-min, et al. First-principles Calculations of Stability, Electronic Structure and Mechanical Properties of Y-doped MgZn₂[J]. Surface Technology, 2023, 52(8): 444-450.

aluminum alloys, but it is hard to determine the effect of Y doping on the precipitated phase and toughness mechanism of 7xxx series aluminum alloys in experiments because the doping amount of Y is very small, which limits the further development of 7xxx series aluminum alloys. Therefore, the influence mechanism of Y doping on the important precipitation phase MgZn_2 in 7xxx series aluminum alloys was analyzed by the first principles calculation method in this paper, in order to provide a theoretical basis for study of the strengthening and toughening mechanism of 7xxx series aluminum alloys by micro-alloying elements. A crystal model with the atomic ratio of $\text{Mg}/\text{Zn}=1:2$, which was suitable for first-principles calculation, was built in this paper, then Mg or Zn atoms were replaced with Y atoms by orderly substitution doping and the influence mechanism of Y doping on the energy stability, electronic structure and mechanical properties of MgZn_2 was analyzed by energy calculations, electronic calculations and elastic constant calculations. The results showed that after Y doping, the formation heat of $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$, $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}-1$ and $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}-2$ was -19.998 , -7.14 and -3.916 kJ/mol respectively, so the three solid solutions could spontaneously form and exist stably. It could be found that the structural stability of MgZn_2 could be enhanced by Y doping, and the formed solid solution $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ with Y substituting for Mg had the most stable structure and the formed solid solution $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}-2$ with Y substituting for Zn had the worst stability, since the binding energy of MgZn_2 , $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$, $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}-1$ and $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}-2$ were -132.664 , -163.584 , -153.648 and -150.424 kJ/mol, respectively, obtained from the computation of binding energy. The solid solution $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}-2$ hardly formed with Y doping due to their poor formation ability and structural stability, so the electronic structure and mechanical property analysis didn't be considered in this paper. Secondly, it was discovered that Mg-Zn atom formed an ionic bond and the main covalent bond in MgZn_2 came from Zn-Zn atom without Y doping from the analysis of electronic structure. When Y atoms were doped, the main covalent bond in the system came from the bonding between Y, Zn or Mg atoms, the covalent bond of Zn-Zn atoms was converted into a stronger ionic bond, and the ionic bond between Mg-Zn atoms was likewise considerably strengthened. The doped Y atoms formed a strong covalent bond with other atoms, which promoted the stability of the system. It could be concluded that the metallic character of the system increased and the $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ possessed the strongest metallic character from the analysis of the gross density of states. Finally, the mechanical property calculation showed that the hardness of MgZn_2 decreased and the toughness increased after Y doping, i.e., Y doping enhanced the toughness of the important dispersed precipitation phase MgZn_2 in 7xxx series aluminum alloys, and consequently increased the fracture toughness and anti-fatigue ability of 7xxx series aluminum alloys. Based on the above calculation and analysis, the doped Y can improve the stability, bond strength and fracture toughness of MgZn_2 phase. In addition, relevant calculation and analysis can provide a guidance for experimental analysis on enhancing the fracture toughness of 7xxx series aluminum alloys by a little Y doping.

KEY WORDS: MgZn_2 ; Y doping; electronic structure; mechanical properties; first principles calculation

7xxx (Al-Zn-Mg-Cu) 系铝合金中的硬质 MgZn_2 相在晶界过多、呈连续状富集时, 易出现晶界应力集中、晶界断裂等问题^[1-2], 导致 7xxx 系铝合金的断裂韧性下降, 进而限制其应用领域的扩展。已有研究表明, 稀土元素微合金化能够有效地改善 7xxx 系铝合金的相组织, 减少合金裂纹源, 提高合金强度等力学性能^[3], 已成为 7xxx 系铝合金最有效的变质剂和改性剂^[4]。如在 7075 铝合金中掺杂质量分数为 0.2% 的 Y, 能有效提高其断裂韧性, 其伸长率提升了 1.34%^[5]。在 Al-Zn-Mg-Cu-Gd 中掺杂质量分数为 0.07% 的 Y, 能够减少合金裂纹源, 提高其断裂韧性, 伸长率高达 16.8%^[6]。可见, 微量 Y 能有效提升 7xxx 系铝合金的力学稳定性和断裂韧性。目前, 实验主要采用试探法获取 Y 在 7 系铝合金中的最佳掺杂量, 然而在实验中 Y 的掺杂量极少, 难以准确测定 Y 对 7xxx 系铝合金中主要强化相 MgZn_2 的影响机理, 更不能从原子尺度加以分析, 因而通过 Y 掺杂进一步

提升 7xxx 系铝合金性能的研究仍缺乏理论基础和技术支撑。第一性原理计算为研究微量元素对合金中间相的作用机理提供了一条有效途径^[7]。

下面基于第一性原理计算, 研究 Y 掺杂对 7xxx 系铝合金 MgZn_2 相结构稳定性、电子结构、力学性能的影响机理, 拟为微合金化增强 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的实验研究提供一定的理论参考。

1 计算模型与参数

1.1 计算模型

MgZn_2 相为六方晶系, 空间群为 $P6_3/\text{MMC}$ ^[8], 单胞中共有 12 个原子, 包括 8 个 Zn 原子、4 个 Mg 原子, 晶格常数 $a=b=0.525$ nm, $c=0.872$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 如图 1a 所示。由于 Y 原子的半径明显大于 Mg、Zn 原子的半径, 由文献[9]可知, 这符合替位掺

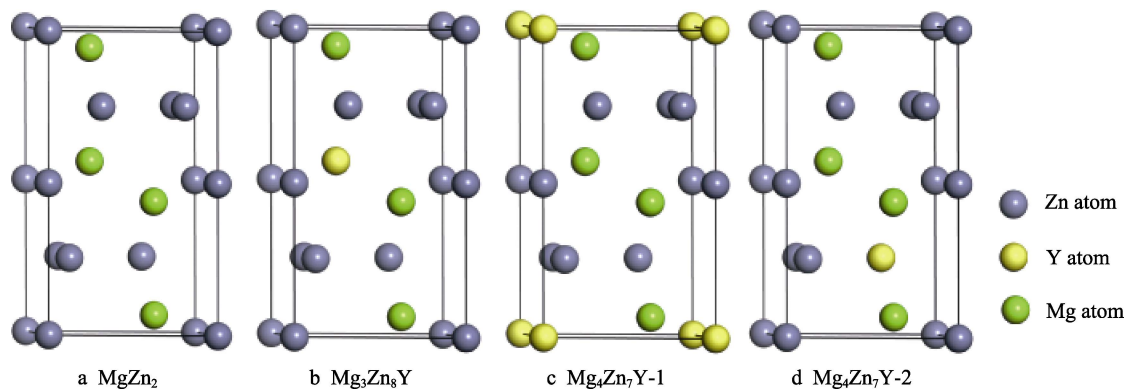


图 1 晶胞示意图
Fig.1 Cell diagram

杂的特点,故这里采用替换掺杂的方法将 Y 原子掺杂至 MgZn_2 晶胞中。在 MgZn_2 晶胞中, Mg 原子仅含 1 个 Zn 原子的等效位点有 2 个,因此用 1 个 Y 原子分别替换 1 个 Mg 原子或 1 个 Zn 原子,形成 3 种置换固溶体,分别为 $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ 、 $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y-1}$ 、 $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y-2}$ (1、2 分别代表 Zn 的第 1、2 个等效位点),如图 1b—d 所示。

1.2 计算参数

计算基于 Materials Studio 的 CASTEP 程序包展开^[10],采用超软赝势描述计算体系中离子与电子间的相互作用关系^[11],采用 BFGS 方法进行晶体结构优化^[12]。在广义梯度近似 (GGA) 框架下,采用 PBE 泛函形式确定交换关联函数^[13]。为了使计算结果更加准确,加密了第一布里渊区 K 点网格密度。自洽计算应用 Pulay 混合密度法,收敛精度 (平均每个原子) 为 5.0×10^{-7} eV。能量的自洽循环计算收敛精度 (平均每个原子) 为 5×10^{-6} eV,模型中各原子之间的相互作用力小于 0.1 eV/nm,公差偏移小于 5×10^{-5} nm,应力偏差小于 0.02 GPa,在倒易空间中第一布里渊区 K 点网格密度选取 $11 \times 11 \times 6$,网格间隔为 0.2 nm。采用超软赝势描述价电子与离子之间的相互作用,平面波截断能为 380 eV。利用几何优化后的晶胞进行弹性常数的计算,计算方法为应力-应变法,在每种应变模式下施加 6 个不同振幅的应力,最大振幅为 0.3%。

2 计算结果与分析

2.1 晶体结构和稳定性

2.1.1 晶体结构

MgZn_2 晶胞掺杂优化后的晶体类型、晶格常数及晶胞体积如表 1 所示。 MgZn_2 晶格常数与文献[14]计算的晶格常数的误差小于 1%,证明了该计算的准确性。将 Y 掺杂到 MgZn_2 晶胞中,使得晶格类型、晶格常数和晶胞体积发生改变。这是由于在掺杂计算中寻找了掺杂后体系的对称性,然后进行弛豫,提高了计算速度和精度,同时掺杂原子 Y 的半径与 Mg、Zn 原子的半径不同,引起晶格畸变。

2.1.2 稳定性

形成热 (H_{form}) 表示物质发生反应吸收或释放的能量,表征合金化合物形成的难易程度。当形成热 < 0 时,该值越低的合金化合物越易形成,反之越难形成^[15]。结合能 (E_{coh}) 一般用来表示合金化合物的结构稳定性,结合能的绝对值越大,晶体内部原子的结合力越强,化合物的结构稳定性越好^[16]。形成热和结合能的计算见式 (1) — (2)^[17]。

$$H_{\text{form}} = \frac{1}{N_A + N_B + N_C} (E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{solid}}^A - N_B E_{\text{solid}}^B - N_C E_{\text{solid}}^C) \quad (1)$$

表 1 MgZn_2 及 Y 掺杂优化后的晶格类型、晶格常数
Tab.1 Lattice types and lattice constants after MgZn_2 and Y doping optimization

Phase	Crystal system	Lattice constants/nm	Cell volume/nm ³	References
MgZn_2	Hexagonal	$a=b=0.519, c=0.856$	0.199	This work [14]
		$a=b=0.516, c=0.856$		
$\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$	Trigonal	$a=b=0.525, c=0.877$	0.209	This work
$\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y-1}$	Trigonal	$a=b=0.522, c=0.978$	0.230	This work
$\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y-2}$	Orthorhombic	$a=b=0.573, c=0.881$	0.233	This work

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_A + N_B + N_C} (E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{atom}}^A - N_B E_{\text{atom}}^B - N_C E_{\text{atom}}^C) \quad (2)$$

式中: N_A 、 N_B 、 N_C 分别为化合物晶胞中各原子的数量; E_{tot} 为化合物的总能; E_{solid}^A 、 E_{solid}^B 、 E_{solid}^C 为 A、B、C 在单质态中 1 个原子的能量; E_{atom}^A 、 E_{atom}^B 、 E_{atom}^C 为 A、B、C 原子在孤立态时的能量。将 MgZn₂、Mg₃Zn₈Y、Mg₄Zn₇Y-1、Mg₄Zn₇Y-2 的形成热和结合能计算结果列于表 2。由表 2 可知, 4 种化合物的形成热均为负值, 即它们均可自发形成。其中, Mg₃Zn₈Y 的形成热最低, 最易形成, 合金化能力最好, 即 Y 原子倾向于优先替换 Mg 原子; Mg₄Zn₇Y-2 的形成热最大, 最不易形成, 合金化能力最差。形成热的正负表征了物质在热力学上的稳定性, 形成热为负值, 其绝对值越大, 热稳定性越好; 形成热为正值, 表示在热力学上为不稳定的亚稳相, 在满足某些条件时会发生相变。由表 2 可知, MgZn₂ 和 3 种固溶体在热力学上都是稳定存在的, 且 Mg₃Zn₈Y 的热稳定性最好, 熔点最高; Mg₄Zn₇Y-2 的热稳定性最差, 熔点最低。结合能绝对值由小到大的顺序为 MgZn₂、Mg₄Zn₇Y-2、Mg₄Zn₇Y-1、Mg₃Zn₈Y, 说明 MgZn₂ 的结构稳定性最差, Mg₃Zn₈Y 的结构稳定性最好。由于 Mg₄Zn₇Y-2 的合金化能力和结构稳定性都较差, 即掺杂 Y 时这种中间相的形成概率较小, 在后续计算中不再考虑。

表 2 形成热、结合能的计算结果
Tab.2 Formation heat and binding energy calculation results

Phase	$H_{\text{form}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{coh}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
MgZn ₂	-12.968	-132.664
	-13.346	-132.628 ^[18]
Mg ₃ Zn ₈ Y	-19.988	-163.584
Mg ₄ Zn ₇ Y-1	-7.14	-153.648
Mg ₄ Zn ₇ Y-2	-3.916	-150.424

2.2 电子结构分析

2.2.1 态密度

态密度结构可以反映材料的电子结构, 可以了解

系统中电子的成键及相互作用情况, 它是决定材料的结构稳定性和导电性的重要参数^[19]。MgZn₂、Mg₃Zn₈Y、Mg₄Zn₇Y 的总/分态密度曲线如图 2a—c 所示, 虚线表示费米能级, 对应能量的 0 点位置。各元素的价电子分别为 Mg 2p⁶3s²、Zn 3p⁶3d¹⁰4s²、Y 4p⁶4d¹5s²。

由图 2 可知, MgZn₂、Mg₃Zn₈Y、Mg₄Zn₇Y 的成键电子主要分布在 -11~5 eV、-10~6 eV、-10~5 eV。在成键区间, MgZn₂ 中的 Mg 原子轨道与 Zn 原子轨道之间基本无杂化, 即 Mg-Zn 原子之间基本不会形成共价键, 费米能级处的电子主要由 Mg 2p 和 Zn 3p 轨道共同贡献。Mg₃Zn₈Y 在成键区间, Y 4d 轨道与 Mg 2p 轨道出现了杂化现象, 即 Y-Mg 原子间存在共价键; Y 4d 与 Zn 3s、Zn 3p 轨道存在明显杂化, 即 Y-Zn 原子间存在强共价键。Mg₄Zn₇Y 在成键区间, Y 4d 与 Mg 2p 轨道存在杂化, 即 Y-Mg 原子间存在共价键, 而在成键区间, Y 原子轨道与 Zn 原子轨道的杂化现象不明显, 即 Y-Zn 原子基本不形成共价键。

费米能级的总态密度可以反映掺杂系统的金属性^[20]。由图 3 可知, MgZn₂、Mg₃Zn₈Y、Mg₄Zn₇Y 费米能级处的总态密度由高到低为 Mg₄Zn₇Y、Mg₃Zn₈Y、MgZn₂。说明 Y 掺杂促进了体系的金属性, 有助于提高 MgZn₂ 的韧性。

2.2.2 Mulliken 电子

通过布居分析可知各原子轨道上的分布和电荷转移, 进而确定原子间的成键情况^[21]。键重叠布居数的绝对值表示原子间成键的强弱, 该值越大, 所成键的结合能力越强; 当键布居数为正值时, 成键为共价键, 反之为离子键^[22]。在 MgZn₂ 中, Mg-Zn 原子间的键布居数为 -0.17, 说明 Mg-Zn 原子间主要形成离子键; Zn-Zn 原子之间的键布居数为 0.31, 说明 Zn 原子间形成共价键; Mg-Mg 原子间的键布居数为 0.1, 说明 Mg 原子间形成弱共价键。在 Mg₃Zn₈Y 中, 部分 Y-Zn 原子的键布居数为 3.14, 说明这部分 Y-Zn 原子间形成强共价键; 部分 Y-Zn 原子的键布居数为

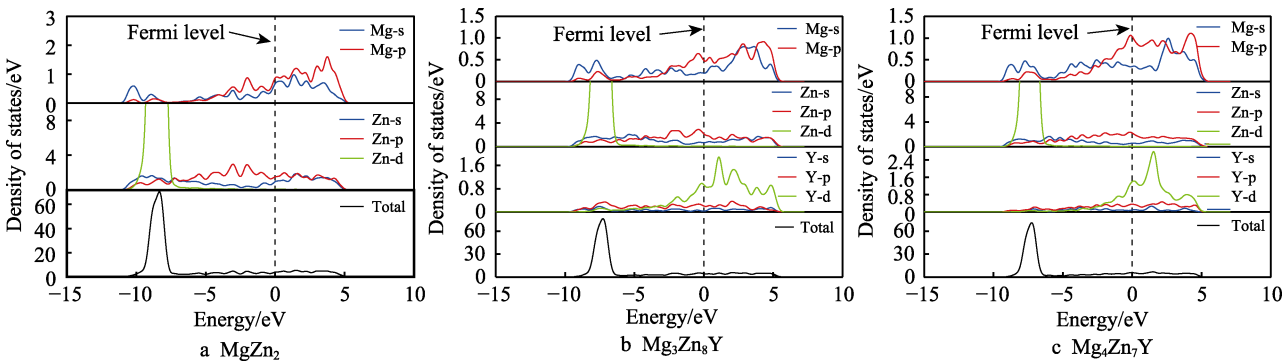


图 2 MgZn₂、Mg₃Zn₈Y、Mg₄Zn₇Y 的电子态密度
Fig.2 Electronic density of states of MgZn₂, Mg₃Zn₈Y, and Mg₄Zn₇Y

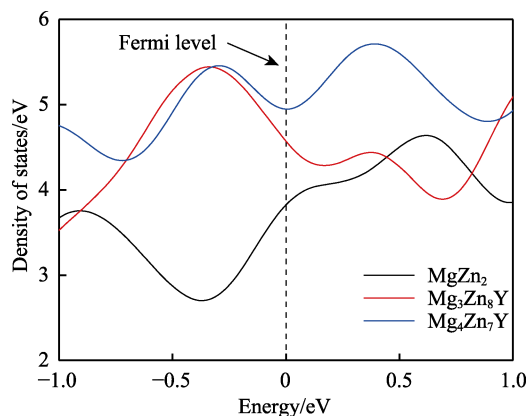


图3 MgZn_2 、 $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ 、 $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 的总态密度
Fig.3 Total density states of MgZn_2 , $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ and $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$

-0.59, 说明这部分 Y-Zn 原子间形成离子键, 即在 $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ 中 Y-Zn 原子间同时存在共价键和离子键; Y-Mg 原子的键布居数为 0.86, 说明 Y-Mg 原子形成共价键; 大部分 Zn-Zn 原子的键布居数为-1.93, 少数的键布居数为 0.7, 说明 Zn-Zn 原子由 MgZn_2 中的共价键结合转变为大部分由强离子键结合; Mg-Zn 原子间的键布居数为-0.31, 说明其离子键强度大于 MgZn_2 中 Mg-Zn 原子间的离子键强度。在 $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 中, Y-Mg 原子的键布居数为 1.65, 说明 Y-Mg 原子形成共价键; Y-Zn 原子的键布居数为 0.15, 说明 Y-Zn 原子形成弱的共价键; 与 MgZn_2 相比, 体系内有部分 Zn-Zn 原子间的共价键转变为离子键, 其键布居数为-0.93; 体系内 Mg-Zn 原子间的键布居数为-0.45, 离子键强度增加。

2.3 力学性能

弹性常数 C_{ij} 常用来表示合金抵抗外力的变形能力, 对于力学性能的测定有着非常重要的作用。六方晶系包含 5 个独立弹性常数^[23], 分别是 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} 。将 MgZn_2 及 Y 掺杂后化合物的独立弹性常数列于表 3。六方晶系的机械稳定性判定标准为 $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$, $(C_{11} + 2C_{12}) \times C_{33} > 2C_{13}^2$ ^[24]。根据计算结果 (表 3) 可知, MgZn_2 、 $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ 、 $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 3 种化合物均满足力学稳定性判据。通过判断 $C_{12}-C_{44}$ 是否大于 0, 可以判断材料的脆韧性。当 $C_{12}-C_{44} > 0$ 时, 材料为韧性; 当 $C_{12}-C_{44} < 0$ 时, 材料为脆性^[25]。 MgZn_2 、 $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ 、 $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 3 种化合物的 $C_{12}-C_{44} > 0$, 即 3 种化合物均为韧性材料。

表 3 MgZn_2 、 $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ 、 $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 的独立弹性常数
Tab.3 Independent elastic constants of MgZn_2 , $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ and $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$

Phase	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}
MgZn_2	123.223	48.891	24.129	145.235	27.886
	115.428	44.448	38.825	130.221	25.270 ^[26]
$\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$	110.049	56.742	32.944	127.046	28.838
$\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$	100.038	34.194	33.070	83.594	12.28

采用 VRH^[27]近似法计算了以上 3 种化合物的体积模量 B 、剪切模量 G , 见式 (3) — (10)。

$$B_V = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}] \quad (3)$$

$$G_V = (1/30)(M + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (4)$$

$$B_R = C^2 / M \quad (5)$$

$$G_R = (5/2)[C^2 C_{44} C_{66}] / [3B_V C_{44} C_{66} + C^2 (C_{44} + C_{66})] \quad (6)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (7)$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (8)$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_R + B_V) \quad (9)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_R + G_V) \quad (10)$$

根据 B 、 G 可推算多晶材料的弹性模量 E 、泊松比 ν 、维氏硬度 H_V , 见式 (11) — (13)。

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (11)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (12)$$

$$H_V = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)} \quad (13)$$

晶体的体积模量 B 可以表征材料的宏观性质, 它反映材料在弹性体系下对外界均一性压缩的抵抗能力, 该值越大表示不可压缩性越好^[28]。从表 4 中可知, $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ 的体积模量最大, 其不可压缩性最好, 其次是 MgZn_2 , $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 的不可压缩性最差。Y 掺杂对 MgZn_2 不可压缩性的改善效果较弱。化合物的脆性和延展性可根据 B/G 来判断, 当 B/G 大于 1.75 时, 材料表现为韧性, 该值越大表示韧性越好; 反之, 材料表现为脆性, 数值越小脆性最大^[29]。由表 4 可知, B/G 由大到小的顺序为 $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ 、 MgZn_2 , 即 3 种化合物均为韧性材料, $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 的韧性最好, 对应表征材料刚度的弹性模量 E 也最小, MgZn_2 的韧性最差, E 也最大。剪切模量 G 和泊松比可表征材料的抗剪切能力, G 越大、 ν 越小表示其抗剪切应力的能力越强。 MgZn_2 的 G 最大、 ν 最小, 表示其抗剪切能力最强; $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 的 G 最小、 ν 最大, 表示其抗剪切能力最弱。

通过计算硬度可知, MgZn_2 的硬度最高, $\text{Mg}_3\text{Zn}_8\text{Y}$ 的硬度次之, $\text{Mg}_4\text{Zn}_7\text{Y}$ 的硬度最低。材料的硬度也可由 C_{44} 表征, 该值越大则化合物的硬度越高, C_{44} 与硬度计算结果吻合, 即 Y 掺杂降低了 MgZn_2 的硬度, 提升了材料的断裂韧性。王峰等^[30]通过实验研究发现, 在 Mg-Zn 合金中添加质量分数为 1% 的 Y, 使得合金的伸长率提升了 17%, 合金的断裂韧性也得到大幅提升, 这与文中 Y 元素掺杂提升了 MgZn_2 韧性的结果吻合。Y 微合金化改善了 7xxx 系铝合金的相组织, 减少了合金裂纹源^[31], 有效提升了材料的抗疲劳性能。通常疲劳失效始于材料表面裂纹, 在上海轨道交通车辆中, 7xxx 系铝合金部件为疲劳失效的

高发位置^[31],且韧性较好的材料在加工时能减少表面微裂纹的产生,提高材料的抗疲劳能力^[32]。本文的研究结果为掺杂 Y 改善 7xxx 铝合金相组织、增强韧性、减少裂纹源、提升抗表面疲劳能力提供了理论指导。

表 4 MgZn₂、Mg₃Zn₈Y、Mg₄Zn₇Y 的模量 *B*、*G*、*E*、*B/G*、*ν* 和 *H_v*
Tab.4 Moduli *B*, *G*, *E*, *B/G*, *ν* and *H_v* of MgZn₂, Mg₃Zn₈Y and Mg₄Zn₇Y

Phase	<i>B</i> /GPa	<i>G</i> /GPa	<i>E</i> /GPa	<i>B/G</i>	<i>ν</i>	<i>H_v</i> /GPa
MgZn ₂	65.107	36.727	92.742	1.773	0.263	5.813
	67.218	32.793	84.618	2.050	0.290 ^[26]	
Mg ₃ Zn ₈ Y	65.805	30.010	78.150	2.193	0.302	3.959
Mg ₄ Zn ₇ Y	53.613	19.482	52.131	2.752	0.338	2.105

3 结论

1) 形成热和结合能的计算结果表明, Y 掺杂可提升 MgZn₂ 的结构稳定性, 且 Mg₃Zn₈Y 的形成热最低、化合能力最强。

2) 通过电子结构分析发现, Y 掺杂 MgZn₂ 后, Y-Zn 原子和 Y-Mg 原子形成强的共价键, 增强了 MgZn₂ 体系的稳定性。体系内的 Zn-Zn 原子形成强离子键合, Mg-Zn 原子的离子键也有所增强, 这增强了体系的金属性。

3) 力学性能计算结果表明, Y 掺杂 MgZn₂ 能降低材料的硬度, 提升材料的韧性, 且 Mg₄Zn₇Y 的韧性最好, 即 Y 掺杂 Al-Zn-Mg-Cu 合金可以优化中间相, 从而提升材料的断裂韧性和抗疲劳能力。

参考文献:

[1] DITTA A, WEI Li-jun, XU Yan-jin, et al. Effect of Hot Extrusion and Optimal Solution Treatment on Microstructure and Properties of Spray-Formed Al-11.3Zn-2.65Mg-1Cu Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 797: 558-565.

[2] LI X Z, HANSEN V, GJØNNES J, et al. HREM Study and Structure Modeling of the η' Phase, the Hardening Precipitates in Commercial Al-Zn-Mg Alloys[J]. Acta Materialia, 1999, 47(9): 2651-2659.

[3] 田伟, 刘懿芳, 毕莉明, 等. Zr 对 Cu-15Cr 合金铸态组织及热稳定性的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(2): 581-587.

TIAN Wei, LIU Yi-fang, BI Li-ming, et al. Effect of Zr on Microstructure and Properties of Cu-15Cr Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(2): 581-587.

[4] RANA R, PUROHIT R. Reviews on the Influences of Alloying Elements on the Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloys and Aluminum Alloy

Composites[J]. International Journal of Scientific and Research Publications, 2012, 2(6): 1-7.

[5] 刘立博, 乔及森, 许佳敏, 等. 稀土 Y 对挤压态 7075 铝合金微观组织和力学性能的影响[J]. 有色金属工程, 2022, 12(3): 47-55.

LIU Li-bo, QIAO Ji-sen, XU Jia-min, et al. Effect of Rare Earth Yttrium on Mechanical Properties and Microstructure of Extruded 7075 Aluminum Alloy[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(3): 47-55.

[6] ZHANG Xing-guo, MEI Fei-qiang, ZHANG Huan-yue, et al. Effects of Gd and Y Additions on Microstructure and Properties of Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 552: 230-235.

[7] BAO Long-ke, KONG Zhuang-zhuang, QU De-yi, et al. Insight of Structural Stability, Elastic Anisotropies and Thermal Conductivities of Y, Sc Doped Mg₂Pb from First-Principles Calculations[J]. Chemical Physics Letters, 2020, 756: 137833.

[8] MAO Ping-li, YU Bo, LIU Zheng, et al. Mechanical Properties and Electronic Structures of MgCu₂, Mg₂Ca and MgZn₂ Laves Phases by First Principles Calculations[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2920-2929.

[9] 高敏杰. 微合金元素掺杂对 Al-Zn-Mg-Cu 合金中金属间化合物的影响[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2020: 19-25.

GAO Min-jie. Effect of Microalloying Elements Doping on Intermetallic Compounds in Al-Zn-Mg-Cu alloy[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2020: 19-25.

[10] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, et al. First Principles Methods Using CASTEP[J]. Zeitschrift Für Kristallographie-Crystalline Materials, 2005, 220(5/6): 567-570.

[11] KRESSE G, HAFNER J. Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition Elements[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1994, 6(40): 8245-8257.

[12] ZOPE R R, MISHIN Y. Interatomic Potentials for Atomistic Simulations of the Ti-Al System[J]. Physical Review B, 2003, 68(2): 024102.

[13] TOULOUSE J, COLONNA F, SAVIN A. Long-Range-Short-Range Separation of the Electron-Electron Interaction in Density-Functional Theory[J]. Physical Review A, 2004, 70(6): 062505.

[14] 周惦武, 徐少华, 张福全, 等. Sn 合金化 MgZn₂ 相及 Mg₂Sn 相结构稳定性的第一原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(5): 914-922.

ZHOU Dian-wu, XU Shao-hua, ZHANG Fu-quan, et al. First-Principle Study on Structural Stability of Sn Alloying MgZn₂ Phase and Mg₂Sn Phase[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(5): 914-922.

[15] LI Ying-min, MA Tian-yu, REN Yu-yan, et al. First-Principles Calculation on the Structure Stability, Elastic Properties and Electronic Structure of P-Doped Mg₂Si[J]. Materials Research Express, 2020, 7(3): 036533.

- [16] 王灿, 韩培德, 张璐, 等. Mg-Nd 合金中金属间化合物稳定性的第一性原理研究(英文)[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(4): 590-594.
WANG Can, HAN Pei-de, ZHANG Lu, et al. First-Principles Study on the Stabilities of the Intermetallic Compounds in Mg-Nd Alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(4): 590-594.
- [17] MEDVEDEVA N 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 Materialia, 1998, 46(10): 3433-3442.
- [18] 廖飞, 范世通, 邓运来, 等. 高强铝合金中间相 Al_2Cu , Al_2CuMg 和 MgZn_2 性能的第一性原理计算[J]. 航空材料学报, 2016, 36(6): 1-8.
LIAO Fei, FAN Shi-tong, DENG Yun-lai, et al. First-Principle Calculations of Mechanical Properties of Al_2Cu , Al_2CuMg and MgZn_2 Intermetallics in High Strength Aluminum Alloys[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(6): 1-8.
- [19] DU Y L, SUN Z M, HASHIMOTO H, et al. First-Principles Study on Electronic Structure and Elastic Properties of Ti_2SC [J]. Physics Letters A, 2008, 372(31): 5220-5223.
- [20] YE Jian-feng, QING Ming-zhe, XIAO Qing-quan, et al. First-Principles Study of Electronic Structure, Magnetic and Optical Properties of Ti, V, Co and Ni Doped Two-Dimensional CrSi_2 Materials[J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(22): 227301.
- [21] MULLIKEN R S. Electronic Population Analysis on LCAO&sngbnd;MO Molecular Wave Functions. I[J]. Journal of Chemical Physics, 1955, 23(10): 1833-1840.
- [22] 彭成. 合金元素对 Ag/(Al、Cu、Au)界面性质影响的第一性原理研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2020: 43-46.
PENG Cheng. First-Principles Study on the Effect of Alloying Elements on the Properties of Ag/(Al, Cu, Au) Interface[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2020: 43-46.
- [23] 杨相冠, 梁小平, 王雨, 等. Zr-Ti 合金相稳定性与弹性性质的第一性原理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2020, 49(6): 2004-2010.
YANG Xiang-guan, LIANG Xiao-ping, WANG Yu, et al. First-Principles Study on Phase Stability and Elastic Properties of Zr-Ti Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(6): 2004-2010.
- [24] AHMAD MIAN S, MUZAMMIL M, RAHMAN G, et al. The Study of Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of $\text{CsY}_x\text{I}_{(1-x)}$ ($Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) Using Density Functional Theory[J]. Materials Science-Poland, 2017, 35(1): 197-210.
- [25] HILL R. On Discontinuous Plastic States, with Special Reference to Localized Necking in Thin Sheets[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1952, 1(1): 19-30.
- [26] HUANG Cheng, SHAO Hong-bang, MA Yun-long, et al. First-Principles Calculations of Stability, Electronic and Elastic Properties of the Precipitates Present in 7055 Aluminum Alloy[J]. International Journal of Modern Physics B, 2018, 32(9): 1850104.
- [27] 任玉艳, 王文欣, 李英民. Bi 掺杂 Mg_2Si 的稳定性, 弹性性能和电子结构的第一性原理计算[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(9): 2699-2704.
REN Yu-yan, WANG Wen-xin, LI Ying-min. First Principles Study on Stability, Elastic Properties and Electronic Structure of Bi-Doped Mg_2Si [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(9): 2699-2704.
- [28] 许乾, 傅高升, 宋莉莉, 等. La 和 Ce 掺杂对 α -Al 结构和弹性性质影响的第一性原理研究[J]. 铸造, 2021, 70(8): 939-944.
XU Qian, FU Gao-sheng, SONG Li-li, et al. First-Principle Study on Effect of La and Ce Doping on Structure and Elastic Properties of α -Al[J]. Foundry, 2021, 70(8): 939-944.
- [29] NASIR M T, HADI M A, RAYHAN M A, et al. First-Principles Study of Superconducting ScRhP and ScIrP Pnictides[J]. Physica Status Solidi (b), 2017, 254(11): 1700336.
- [30] 王峰, 马德志, 王志, 等. Zn、Y 对普通凝固 Mg-Zn-Y 合金组织性能的影响[J]. 沈阳工业大学学报, 2017, 39(5): 501-506.
WANG Feng, MA De-zhi, WANG Zhi, et al. Effect of Zn and Y on Microstructures and Properties of Normally-Solidified Mg-Zn-Y Alloys[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2017, 39(5): 501-506.
- [31] 顾恺迪, 高志良, 李世江, 等. 7 系铝合金在上海轨道交通车辆的应用现状及适用性分析[J]. 城市轨道交通研究, 2022, 25(9): 141-145.
GU Kai-di, GAO Zhi-liang, LI Shi-jiang, et al. Application Status and Adaptability Analysis of 7 Series Aluminum Alloy in Shanghai Rail Transit Vehicle[J]. Urban Mass Transit, 2022, 25(9): 141-145.
- [32] 庞嘉尧, 张萃, 程伟. 铝合金疲劳性能研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(6): 717-726.
PANG Jia-yao, ZHANG Cui, CHENG Wei. Research Progress in Fatigue Behavior of Aluminum Alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(6): 717-726.

责任编辑: 彭颀