

文章编号 1000-5013(2006)03-0252-04

Al-Mg-Si 合金 L1₀ 型 GP 区的价电子结构分析

王庆松 王玉玲 温新竹 高英俊

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

摘要 运用固体经验电子理论(EET),对 Al-Mg-Si 合金 L1₀ 型 GP 区的价电子结构进行计算. 结果表明,合金基体析出的共格 GP 区具有比基体更强的共价键络,可提升合金的整体键络强度,并对位错运动造成更大的阻力,从而使得合金得到强化、硬化.

关键词 Al-Mg-Si 合金, GP 区, 价电子结构, 固体经验电子理论

中图分类号 TG 146.2 : TG 113.12

文献标识码 A

Al-Mg-Si 系铝合金属热处理可强化合金,广泛应用于建筑、交通运输和结构材料领域^[1]. Al 中添加少量的不同质量分数的 Mg 和 Si, 基本不改变合金时效过程的沉淀序列及析出相. 即在一定时效条件下, 可从过饱和固溶体中依次析出 GP 区、亚稳相 β' , β 及稳定相 β (Mg_2Si)^[2-4]. 合金的硬化开始于 GP 区的形成, 而于 β' 相达到峰值, β 相的析出则使合金出现过时效^[4-6]. 研究表明^[5-8], Al-Mg-Si 合金的 GP 区随 Mg/Si (原子数分数比) 的不同而形成两种不同的结构与形态. 当 Mg/Si 小于 1 时, GP 区为 $AlMg_4Si_6$, 呈针状, 其晶胞结构非常复杂; 而当 Mg/Si 大于 1 时, GP 区为 $MgSi$, 呈细片状, 其晶胞结构为 L1₀ 型. 这两类 GP 区均在人工时效初期或自然时效时大量而细小地均匀析出, 成为合金欠时效状态下的主要强化相^[9]. 然而, 目前对它们的研究主要集中在实验工艺上^[1,9], 从原子成键的电子层次揭示 GP 区对合金强化作用的原因尚未见报道. 本文运用 EET 理论^[10], 对 Al-Mg-Si 合金 GP 区(L1₀ 型)原子内部的电子成键特征进行计算, 从电子层次揭示时效过程中 GP 区对合金强化硬化的内在原因.

1 晶胞结构和实验键距与等同键数

1.1 晶胞结构

纯 Al 晶胞为面心立方晶体结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶胞结构如图 1 所示(晶格常数 $a = 0.40496$ nm^[11]). 对于 Mg/Si 原子数分数比大于 1 的 Al-Mg-Si 合金, 经固溶淬火后, Mg, Si 原子通过基体空位等缺陷扩散, 在基体{100}面上沿某一 $\langle 001 \rangle$ 方向交替排列, 均匀地析出与基体完全共格的细小片状 GP 区. 它在厚度上是单层的, 宽约 2.5 nm, 长小于 30 nm, 其原子排列模型参见文[8], 晶胞结构如图 2 所示. 这种 L1₀ 型 GP 区晶胞的晶格常数由实验及第 1 原理修正给出, 即 $a = 0.408$ nm, $c = 0.395$ nm^[6,8].

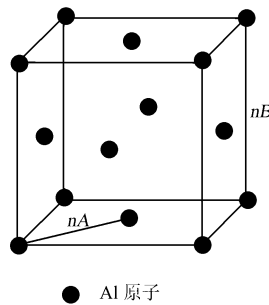


图 1 纯 Al 晶胞

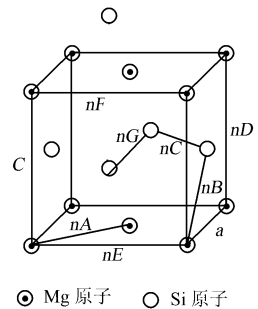


图 2 GP 区晶胞

收稿日期 2006-01-11

作者简介 王庆松(1981-),男,硕士研究生,主要从事材料微结构与性能的研究;通信作者:高英俊(1962),男,教授,
E-mail: gyj@gxu.edu.cn

基金项目 国家自然科学基金资助项目(50061001);广西壮族自治区科研基金资助项目(桂科基 0342004-1)

1.2 实验键距

根据 Al 及 L1₀ 型 GP 区的晶胞结构及图 1, 2, 可以直接计算出所有不可忽略的键的实验键距. 对于 Al, 晶胞中各类键的实验键距为

$$D_{Al-Al}(n_A) = \sqrt{2}a/2, \quad D_{Al-Al}(n_B) = a.$$

对于 GP 区, 晶胞中各类键的实验键距为

$$\begin{aligned} D_{Mg-Mg}(n_A) &= \sqrt{2}a/2, & D_{Mg-Si}(n_B) &= \sqrt{a^2 + c^2}/2, & D_{Si-Si}(n_C) &= \sqrt{2}a/2, \\ D_{Mg-Mg}(n_D) &= c, & D_{Mg-Mg}(n_E) &= a, & D_{Si-Si}(n_F) &= c, & D_{Si-Si}(n_G) &= a. \end{aligned}$$

1.3 等同键数

利用 Al 及 L1₀ 型 GP 区的晶胞结构及实验键距, 根据公式 $I_a = I_M I_S I_K^{[10]}$, 可求得它们相应各键的等同键数 I_a . 对于 Al, 晶胞中相应各键的等同键数为, $I_A = 1 \times 12 \times 1 = 12$, $I_B = 1 \times 6 \times 1 = 6$. 对于 GP 区, 晶胞中相应各键的等同键数为, $I_A = 1 \times 4 \times 1 = 4$, $I_B = 1 \times 8 \times 2 = 16$, $I_C = 1 \times 4 \times 1 = 4$, $I_D = 1 \times 2 \times 1 = 2$, $I_E = 1 \times 4 \times 1 = 4$, $I_F = 1 \times 2 \times 1 = 2$, $I_G = 1 \times 4 \times 1 = 4$.

2 计算方法与结果

2.1 计算方法

按照 EET 理论^[10], 原子的共价电子是分布在连接最近邻、次近邻, 以及 α 近邻原子的键上. 各键上共价电子对数(键级 n_a) 由键距公式表示为

$$D(n_a) = R_A + R_B - \beta \lg n_a. \tag{1}$$

式中, R 是单键半径, β 按文[10]中的取值选取, 晶胞内的共价电子数为

$$k_1 n_c^A + k_2 n_c^B = \sum_{\alpha} n_{\alpha} \tag{2}$$

上式中, k_1, k_2 分别为晶胞中 A, B 原子个数, n_c^A, n_c^B 分别为 A, B 原子的共价电子数对数. I_a 为 n_a 键级的等同键数, 各等同键数的选取可依照文[10, 12, 13]的作法来确定. 由于各晶胞的结构和晶格常数已确定, 因此, 运用键距差(BLD)方法^[10]建立 n_a 及 $|\Delta D_{na}|$ 方程, 并参见文[10]的求解步骤, 联立式(1), (2), 逐个计算各晶胞中原子的价电子结构, 并利用 BLD 判据确定原子的杂阶状态. 对于纯 Al 晶胞的空间价电子结构, 计算结果与文[14, 15]一致, 如表 1 所示. 表中, $a = 0.40496 \text{ nm}$, $\sigma = 4$, $n_c = 2.5296$, $R(1) = 0.1190 \text{ nm}$, $\beta = 0.071 \text{ nm}$.

表 1 纯 Al 晶胞的价电子结构^[14, 15]

键距	I_a	D_{na}/nm	$\overline{D_{na}}/\text{nm}$	n_a	$ \Delta D_{na} /\text{nm}$
$D_{Al-Al}(n_A)$	12	0.28635	0.28633	0.20857	0.00002
$D_{Al-Al}(n_B)$	6	0.40496	0.40494	0.00445	0.00002

2.2 GP 区 β 值修正及原子杂阶选取

计算表明, 对于 GP 区晶胞的空间价电子结构, β 值为 0.071 nm 时, 得不到符合 $|\Delta D_{na}| < 0.005 \text{ nm}$, 且在 $n_a^M < 0.25$ 或 $n_a^M > 0.75$ (对于本文的 GP 区, n_a^M 即为 n_a^M) 范围内等 BLD 判据的杂阶组合; 而 β 值为 0.06 nm 时, 也得不到符合 $|\Delta D_{na}| < 0.005 \text{ nm}$, n_a^M 在且 $0.7 \geq n_a^M \geq 0.3$ 范围内等 BLD 判据的杂阶组合. 根据文[10]的 β 取值方法, 需要对 β 值进行修正. 当 β 值取 0.071 nm 时, 虽不存在完全符合 BLD 判据的 Mg, Si 杂阶组合, 但 $|\Delta D_{na}| < 0.005 \text{ nm}$ 且 n_a^M 在 $(0.25, 0.30)$ 之间的组合有 4 种. 即 Mg, Si 杂阶分别取 3, 6($|\Delta D_{na}| = 0.00470 \text{ nm}$, $n_A = 0.25949$); 4, 4($|\Delta D_{na}| = 0.00202 \text{ nm}$, $n_A = 0.27239$); 4, 5($|\Delta D_{na}| = 0.00074 \text{ nm}$, $n_A = 0.28393$); 4, 6($|\Delta D_{na}| = 0.000245 \text{ nm}$, $n_A = 0.28895$). 其中, Mg, Si 分别取 4, 6 杂阶的组合时, $|\Delta D_{na}|$ 最小. 以此杂阶组合的 n_a^M 值($n_a^M = 0.28895$)并根据 BLD 判据的 β 值修正公式($\beta = 0.071 - 0.22\varepsilon$, 其中 $n_a^M = 0.25 + \varepsilon$)可得, $\beta = 0.0624 \text{ nm}$. 以 $\beta = 0.0624 \text{ nm}$ 代入式(1), (2)进一步计算, 可得 4 种完全符合 BLD 判据的 Mg, Si 杂阶组合, 即 3, 5($|\Delta D_{na}| = 0.00056 \text{ nm}$, $n_A = 0.26155$); 3, 6($|\Delta D_{na}| = 0.00105 \text{ nm}$, $n_A = 0.26637$); 4, 4($|\Delta D_{na}| = 0.00348 \text{ nm}$, $n_A = 0.25949$); 4, 5($|\Delta D_{na}| = 0.00461 \text{ nm}$, $n_A = 0.29082$)等杂阶的组合. 其中, 以 Mg, Si 分别取 3, 5 杂阶时的 $|\Delta D_{na}|$ 最小. 当 β 值取 0.06 nm 时, 虽然不存在完全符合 BLD 判据的 Mg, Si 杂阶组合, 但 $|\Delta D_{na}| < 0.005 \text{ nm}$,

而且 n_a^M 在 (0.25, 0.30) 之间的组合就有 3 种. 即 Mg, Si 杂阶分别取 3, 4 ($|\Delta D_{na}| = 0.000\ 93\ \text{nm}$, $n_A = 0.251\ 52$); 3, 5 ($|\Delta D_{na}| = 0.002\ 16\ \text{nm}$, $n_A = 0.263\ 68$); 3, 6 ($|\Delta D_{na}| = 0.002\ 64\ \text{nm}$, $n_A = 0.268\ 54$). 其中, Mg, Si 分别取 3, 4 杂阶的组合, 时 $|\Delta D_{na}|$ 最小. 因此, 以此杂阶组合的 n_a^M 值 ($n_a^M = 0.251\ 52$) 并根据以上 BLD 判据的 β 值修正公式可得, $\beta = 0.068\ 0\ \text{nm}$. 将 $\beta = 0.068\ 0\ \text{nm}$ 代入式 (1), (2) 进一步计算, 可得 3 种完全符合 BLD 判据的 Mg, Si 杂阶组合. 即 3, 5 ($|\Delta D_{na}| = 0.003\ 22\ \text{nm}$, $n_A = 0.257\ 01$); 3, 6 ($|\Delta D_{na}| = 0.002\ 68\ \text{nm}$, $n_A = 0.261\ 75$); 4, 4 ($|\Delta D_{na}| = 0.000\ 09\ \text{nm}$, $n_A = 0.274\ 51$) 等杂阶的组合. 其中, 以 Mg, Si 分别取 4, 4 杂阶时, $|\Delta D_{na}|$ 最小.

由于 Mg 原子会存在晶格电子而表现出金属性质, 所以在单质状态下取第 3 杂阶^[15, 16], 在金属化合物中取第 2 或第 3 杂阶, 而不会取到第 4 杂阶^[16]. Si 原子在单质状态下取第 6 杂阶^[10, 15], 表明它的共价性很强. 因此, 根据 $|\Delta D_{na}|$ 最小原则, 且综合考虑金属化合物 GP 区中 Mg, Si 原子的金属性与共价性, 故取 $\beta = 0.062\ 4\ \text{nm}$ 及 Mg, Si 分别选取 3, 5 杂阶是正确的. 具体计算结果如表 2 所示. 表中, $a = 0.408\ \text{nm}$, $c = 0.395\ \text{nm}$; Mg: $\sigma = 3$, $n_c = 1.302\ 2$, $R(1) = 0.125\ 80\ \text{nm}$; Si: $\sigma = 5$, $n_c = 3.904\ 0$, $R(1) = 0.117\ 0\ \text{nm}$; $\beta = 0.062\ 4\ \text{nm}$.

表 2 GP 区晶胞的价电子结构

键距	I_a	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_a	$ \Delta D_{na} /\text{nm}$
$D_{\text{Mg-Mg}}(n_A)$	4	0.288 50	0.287 94	0.261 55	0.000 56
$D_{\text{Mg-Si}}(n_B)$	16	0.283 94	0.283 39	0.223 66	0.000 56
$D_{\text{Si-Si}}(n_C)$	4	0.288 50	0.287 94	0.136 62	0.000 56
$D_{\text{Mg-Mg}}(n_D)$	2	0.395 00	0.394 45	0.005 14	0.000 56
$D_{\text{Mg-Mg}}(n_E)$	4	0.408 00	0.407 45	0.003 19	0.000 56
$D_{\text{Si-Si}}(n_F)$	2	0.395 00	0.394 45	0.002 69	0.000 56
$D_{\text{Si-Si}}(n_G)$	4	0.408 00	0.407 45	0.001 66	0.000 56

3 分析与讨论

从表 1 可看到, 基体 Al 晶胞中 Al 取第 4 杂阶, 共价电子主要集中在最强键上, 其共价电子对数 $n_A = 0.208\ 57$. 从表 2 可以看到, 在 GP 区晶胞中, Mg 与 Si 分别取第 3 杂阶 (共价电子对数为 1.302 2) 与第 5 杂阶 (共价电子对数为 3.904 0), 其共价电子主要集中在最近邻的 Mg-Mg, Mg-Si 与 Si-Si 键上, 分别为 $n_A = 0.261\ 55$, $n_B = 0.223\ 66$, $n_C = 0.136\ 62$. 其中, 最强键与次强键比基体 Al 的最强键均强很多. 由于 GP 区与基体完全共格, 当细小共格的 GP 区大量均匀脱溶沉淀时, 键合较强的 Mg-Mg, Mg-Si 键将起到稳固基体整体键络的作用, 使得合金强度得到显著的提高.

另一方面, 可以从位错与第二相粒子交互作用的角度来考察 GP 区对合金的硬化作用. 对于与基体 Al 完全共格的 GP 区, 位错可以直接切过它而向前运动^[17]. 由文 [17] 可知, 对于面心立方的基体 Al 及 L1₀ 型结构的 GP 区, 其滑移面均为 {111}. 由图 1, 2 分析可知, 当滑动位错沿它们的滑移面切过时, 均需切断连接它们相邻滑移面之间的最强键与次强键. 由表 1, 2 可知, GP 区的最强键比基体 Al 的最强键强很多, 次强键较基体次强键也强很多, 故对位错切过时造成的摩擦阻力明显增加, 因而合金在宏观上表现为抗塑性变形能力提高, 从而硬度增加. 另外, 由片状 GP 区与基体共格面 ((100)_{GP} // (100)_{Al}) 的错配度计算可知, 在 a 方向上约为 0.75%, 在 c 方向上约为 2.5%. 由此可见, GP 区产生的共格强化很小. 因而, 它对合金的强化主要来源于位错在切过 GP 区过程中所受的摩擦阻力, 以及切过后所产生的表面增加. 随着时效温度的提高和时间的继续, 如文 [8] 指出, 在 150 ℃ 时效 600 ks 后, GP 区长大并过渡到半共格的 β' 相 (Mg₅Si₆), 而 β' 相将造成基体周围晶格点阵强烈畸变. 这时, 弹性共格强化将起主导地位, 并使合金硬度达到峰值. 然而, 由 GP 区 (MgSi) 晶胞中 Mg, Si 原子所处的杂阶可知, 每个 Si 原子对晶胞所能提供的共价电子对数为 3.904 0, 远比 Mg 原子 (1.302 2) 多. 但 Mg-Mg 键却最强, 说明 Si 原子的电荷向 Mg 原子发生了明显转移. 这可能与 Mg 原子的共价半径 (0.125 80 nm) 比 Si 原子的共价半径 (0.117 0 nm) 大有关.

4 结束语

(1) 价电子结构计算结果表明, L1₀ 型 GP 区最强键与次强键均比基体最强键强, 起到提升合金整体共价键络的强度, 从而使得合金的强度明显提高. (2) 滑动位错沿基体与 GP 区滑移面切过时, 均需切断它们的最强键与次强键. 这使得合金硬度在 GP 区形成后显著增加, 并且 GP 区的强化主要来源于位错切割过程中的摩擦阻力, 以及切过后的表面增加. (3) 合金 GP 区的最强键为 Mg-Mg 键, 表明 Si 原子的电荷向 Mg 原子发生了明显的转移.

参 考 文 献

1 刘静安. 热加工工艺对 Al-Mg-Si 系合金型材性能的影响[J]. 轻合金加工技术, 2002, 30(2):1~ 5

2 Edwards G A, Stiller K, Dunlop G L, et al. The precipitation sequence in Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Mater, 1998, 46 (11): 3 893~ 3 901

3 Anders G F, Ragnvald H. Bonding in MgSi and Al-Mg-Si compounds relevant to Al-Mg-Si alloys[J]. Physical Review, 2003, (B67): 224 106~ 224 117

4 Derlet P M, Andersen S J, Marioara C D, et al. A first principles study of the phase in Al-Mg-Si alloys[J]. Journal of Physics: Condense Matter, 2002, 14: 4 011~ 4 024

5 Andersen S J, Marioara C D, Frøseth A, et al. Crystal structure of the orthorhombic U₂-Al₄Mg₄Si₄ precipitate in the Al-Mg-Si alloy system and its relation to the end phases[J]. Materials Science and Engineering, 2005, (A390): 127~ 138

6 Ravi C, Wolverton C. First principles study of crystal structure and stability of Al-Mg-Si (Cu) precipitates[J]. Acta Materialia, 2004, 52: 4 213~ 4 227

7 Marioara C D, Andersen S J, Jansen J, et al. Atomic model for GP zones in Al₆₀Si₂Al-Mg-Si system[J]. Acta Mater, 2001, 49:321~ 328

8 Mitsuoka K, Gamada H, Fujii K, et al. High resolution electron microscopy on the structure of GP zones in an Al-1.6% Mg-Si alloy[J]. Metal Mater Trans, 1998, (29A): 1 161~ 1 167

9 王 莉, 蒋大鸣. 时效对 6063 铝合金力学性能及阻尼特性的影响[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(12):35~ 37

10 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 29~ 73

11 蒙多尔福 L F. 铝合金的组织与性能[M]. 王祝堂, 等译. 北京: 冶金工业出版社, 1984. 1~ 514

12 Gao Yingjun, Huang Chuangao. Atomic bonding and properties of Al-Mg-Sc alloy[J]. Materials Trans, 2005, 46 (6): 1 123~ 1 127

13 Gao Yingjun, Ban Dongmei, Han Yongjian, et al. Atomic bonding and properties of Al-Mg-Zr-Sc alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(5):922~ 927

14 高英俊, 黄创高, 莫其逢, 等. Al-Li 合金时效初期的价键分析[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7):1 070~ 1 074

15 高英俊, 李云雯. Al-Mg-Si 合金的价电子结构分析[J]. 湖南文理学院学报, 2003, 15(4):9~ 11

16 余瑞璜. 铝-镁二元合金相 α, δ 相以及 Al₁₂Mg₁₇ 相的价电子结构分析[J]. 吉林大学学报(自然科学版), 1979, (4): 54~ 75

17 卢光照, 侯增寿. 金属学教程[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985. 198~ 249

Analysis of Electron Structures of GP Zones with
Model L1₀ in Al-Mg-Si Alloy

Wang Qingsong Wang Yuling Wen Xinzhu Gao Yingjun

(College of Physical Science and Engineering, Guangxi University, 530004, Nanning, China)

Abstract The valence electron structures of the GP zones with model L1₀ in Al-Mg-Si alloy were calculated according to the empirical electron theory (EET) in solid. The results show that the valence bond net in GP zones coherence with matrix was much stronger than that in matrix, and enhanced the whole covalence bond strength of alloy, besides blocked the movement of dislocation, therefore alloy was strengthened and hardened.

Keywords Al-Mg-Si alloy, GP zones, valence electron structures, empirical electron theory in solid