

基于 DFT 方法的 Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 原子尺度研究

郑文龙¹ 李 健^{1,2} 邓菁玉¹ 张鑫鑫¹ 李 宁¹ 吕祥鸿¹ 王 晨¹
(1. 西安石油大学材料科学与工程学院; 2. 西安石油大学新能源学院)

摘 要 采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理研究方法,考察了 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 、 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 等 3 种金属间化合物的热力学稳定性、电子结构和力学性能。计算结果表明, Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 金属间化合物的生成焓均为负值,表明三者均为热力学稳定态,且 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 的生成焓最负,其热力学稳定性最高, $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 次之。杨氏模量 E 和剪切模量 G 由大到小排序为 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > \text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$,可见三者中 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 强度较高。体模量(B)和剪切模量(G)的比值 B/G 可用以预测延展性, B/G 值排序为 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb} > \text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$,可知三者中 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 延展性较好。各向异性指数 A^U 的排序为 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > \text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 。根据电荷密度差分(EDD)和分波态密度(PDOS),考察了这三者的原子间成键情况。Al 原子倾向于失去电子,而 V、Y、Nb 原子倾向于得到电子。Al-3s3p 轨道和 V-3d、Y-4d、Nb-4d 轨道的价电子具有强烈的杂化作用,所形成的 Al-V、Al-Y 和 Al-Nb 键具有显著的共价特征。

关键词 密度泛函理论;金属间化合物;热力学稳定性;力学性能;电子结构

中图分类号 TG146.21;TP311

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.03.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Atomic Investigation of Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) Based on DFT Calculations

Zheng Wenlong¹, Li Jian^{1,2}, Deng Jingyu¹, Zhang Xinxin¹, Li Ning¹, Lü Xianghong¹, Wang Chen¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University;

2. School of New Energy, Xi'an Shiyou University)

Abstract: Thermodynamic stability, electronic structure and mechanical properties of $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$, $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ and $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ intermetallic compounds were investigated by adopting density functional theory (DFT) calculations. The result reveal that formation enthalpies (ΔE_f) of Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) are all negative, indicating thermodynamically stable state of compounds. The ΔE_f value of $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ is the most negative, confirming the highest thermodynamic stability, which is sequentially followed by $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ and $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$. The Young's modulus E and shear modulus G are ranked as $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > \text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$, proving the highest strength of $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$. The ratio of bulk modulus and shear modulus B/G can be utilized to predict the ductility, which are queued as $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb} > \text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$, demonstrating the desirable ductility of Al_3V . The order of anisotropy index A^U is $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > \text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$. The interatomic bonding mechanism is clarified according to the electron density difference(EDD) and partial density of states(PDOS). The result shows that Al atoms have a tendency to charge donors, while V, Y, Nb atoms tend to be charge acceptors. Strong hybridization exists between valence electrons of Al-3s3p orbital and V-3d, Y-4d or Nb-4d orbital, and formed Al-V, Al-Y and Al-Nb bonds have remarkable covalent characteristics.

Key Words: DFT, Intermetallic Compounds, Thermodynamic Stability, Mechanical Properties, Electronic Structure

铝是地壳中储量丰度最高的金属元素,且铝及铝合金具有质量轻、塑性好、比强度高等特点,因此,铝基结构材料目前已广泛应用于汽车、航空航天等轻量化制造领域^[1]。但是,相比于其他常用的金属结构材料,铝及

铝合金的强度、硬度和高温性能仍具有很大提升空间。近年来,如何进一步提升铝合金的性能,一直是材料研究者关注的热点^[2-4]。

富铝金属间化合物(Al_3X)兼具较高的强硬度和较

收稿日期:2022-05-26;修改稿收到日期:2022-08-02

基金项目:西安交通大学金属材料强度国家重点实验室开放课题资助项目(20210305)

第一作者简介:郑文龙,男,1997 年出生,硕士研究生,西安(710065),E-mail:20212050663@stumail.xsyu.edu.cn

通信作者:李健,男,1974 年出生,副教授,西安(710065),E-mail:lijian@xsyu.edu.cn

引用格式:郑文龙,李健,邓菁玉,等. 基于 DFT 方法的 Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 原子尺度研究[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(3):336-342.

ZHENG W L, LI J, DENG J Y, et al. Atomic investigation of Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) based on DFT calculations[J]. Special Casting & Non-ferrous Alloys, 2023, 43(3):336-342.

好的耐温性能,能大幅改善其塑韧性,有望用作一类新型铝基结构材料。然而, Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 合金在室温下的固有脆性使其应用受到严重限制^[5-6]。目前,对于 Al_3X 的研究已有很多。YONG H D 等^[7]采用第一性原理方法研究了高压下 $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ 和 Al_3Y 的弹性性质和电子结构,证明了 $L1_2\text{-Al}_3\text{Sc}$ 和 Al_3Y 的弹性常数、体模量、剪切模量、杨氏模量和各向异性指数均随外加压力的增加而增大。ZHE C 等^[8]研究了 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 金属间化合物在压力下的热力学、弹性和电子特性,发现在同种压力下, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 比 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 更稳定并且两者都具有力学稳定性、脆性和金属特性。BOULECHFAR R 等^[9]利用密度泛函理论(DFT)中的全势线性化增广平面波(FP-LAPW)方法对金属间化合物 Al_3V 和 Al_3Ti 的结构和电子性质进行了理论研究,证明了金属间化合物 Al_3V 和 Al_3Ti 的 DO_{22} 结构比 $L1_2$ 结构在能量上更稳定。NONG Z 等^[10]利用第一性原理计算了 DO_{22} 结构的 Al_3Nb 的晶格常数、弹性性质、电子结构和热力学性质,得到了 Al_3Nb 在 DO_{22} 晶体结构下具有较好的合金化能力和较强的结构稳定性并且具有脆性。ZHAO Y H 等^[11]采用相场法研究了定向凝固过程中枝晶生长的多重控制因素,讨论了温度梯度、推进速度、热扰动和生长取向角等因素对固/液界面枝晶生长形态的影响。ZHAO Y H 等^[12]利用相场法研究了 Al-Zn 合金的枝晶形态和溶质偏析。通过对 Al-Zn 合金的杨氏模量各向异性的模拟试验,提出界面能各向异性与 Zn 含量相关,得到了各向异性的诱导以及界面能各向异性、 Zn 浓度、弹性各向异性和枝晶取向之间的定量关系。目前,在理论层面上,研究者对 Al_3X 金属化合物的研究仍然较少^[13-14],且几乎没有对此 3 种合金进行横向比较的研究,尤其是关于其力学性能和各向异性方面。

在研究方法方面,基于密度泛函理论的第一性原理计算方法已经广泛用于研究和预测材料的性能,特别是能够对新合金的性能预测和设计开发提供理论指导和可靠参照^[15-16]。赵宇宏等^[17]综述了界面结构的制备和观测、界面断裂的相场模拟、界面抗冲击的有限元模拟、高速冲击和大变形的无网格光滑粒子流体动力学方法以及界面强度的第一原理计算。ZHAO Y 等^[18]采用准谐波 Debye 近似理论评估了 TiAlC 和 TiSiC 热力学性质的温度和压力依赖性,分析了压力和温度对 Debye 温度、体积模量、热容量和热膨胀系数的影响。

采用第一性原理计算方法,研究了 3 种不同晶体结构的富铝金属间化合物 ($\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$, $L1_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$),分别考察了三者的形成能、弹性常数和力学性能(体模量 B , 剪切模量 G , 杨氏模量 E)、电荷密度差分(EDD)、分波态密度(PDOS),讨论了 3 种金属间化合物的热力学稳定性、延性和原子间成键信息,旨

在为进一步了解合金的性能提供参考。

1 建模和计算

1.1 建模方法

根据文献^[19],体相 Al_3X 主要有 8 种不同的晶体结构,如面心立方 ($L1_2$)、体心四方 (DO_{22} 、 DO_{23}) 和密排六方 (DO_{19} 、 DO_{18} 、 DO_{24} 、 $P63/\text{mmc}$ 和 $R3\text{m}$) 结构。其中 Al_3Nb 和 Al_3V 的 DO_{22} 晶体结构最稳定^[9-10],而 Al_3Y 的 $L1_2$ 结构最稳定^[7]。因此,对 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$, $L1_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 3 种金属间化合物进行建模研究。其中 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 的空间群为 $I4/\text{mmm}$ (No.139),而 $L1_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 的空间群为 $\text{PM-}3\text{M}$ (No.221)。3 种金属间化合物的晶体结构见图 1。

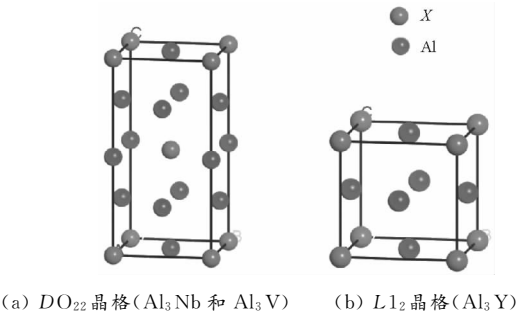


图 1 Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 晶体结构示意图

Fig.1 Crystal structures of Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$)

1.2 计算方法

对 3 种晶胞模型进行充分几何优化,得到最终态构型。优化后的晶格参数(a 和 c)见表 1。

表 1 Al_3X 的晶格常数(a, c)和生成焓(ΔE_f)

Tab.1 Lattice constants(a, c) and formation enthalpies(ΔE_f) of Al_3X

金属间化合物	a/nm	c/nm	$\Delta E_f/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	数据来源	密度泛函
$L1_2\text{-Al}_3\text{Y}$	0.427 5	—	−39.657 6	本研究	GGA-PBE
	0.427 9	—	−42.471	[22]	GGA-PW91
	0.425 0	—	47.000	[23]	GGA-PBE
$\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$	0.377 2	0.832 2	−26.956 8	本研究	GGA-PBE
	0.377 0	0.832 1	−26.346	[24]	GGA-PW91
	0.370 2	0.817 7	28.910	[9]	LDA-PBE
$\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$	0.385 4	0.863 9	−40.060 8	本研究	GGA-PBE
	0.385 3	0.832 5	−40.050	[24]	GGA-PW91
	0.385 5	0.864 5	39.5	[8]	GGA-PBE

DFT 计算均采用 Materials Studio 软件的 CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)模块完成。使用具有广义梯度近似(GGA)的 PBE 交换关联泛函^[20]。平面波截断能设定为 350 eV,倒易空间的 k 点网格间距约为 0.4 nm^{-1} ,SCF 收敛容差设置为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ 。使用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno(BFGS)^[21]算法进行原子位置弛豫优

化。收敛容差为系统总能量小于 1.0×10^{-5} eV/atom, 单个原子受力小于 0.3 eV/nm, 应力低于 0.05 GPa, 最大位移低于 0.000 1 nm。所有计算中均考虑了原子的自旋极化。

计算结果表明, 所得结果与以往文献数据相符。与以往数据相比^[22-24], 本研究所得 3 种 Al_3X 体相晶格参数的偏差仅在 0.05% 以内。可见, 使用 GGA-PBE 赝势泛函和上述计算参数, 能够得到合理和足够精确的计算结果。

2 计算结果和讨论

2.1 生成焓及热力学稳定性

生成焓是指由纯物质生成相同条件下化合物的反应过程所吸收或者释放的能量。一般用负值表示该反应为放热反应, 反之为吸热反应。根据热力学基本原理, 当生成反应为放热过程时, 该反应过程可自发进行。且放热越多, 则该反应趋势越大, 所得的化合物在热力学上越稳定。生成焓 ΔE_f 计算如下^[25]:

$$\Delta E_f(\text{Al}_3\text{X}) =$$

$$\frac{1}{4} [E_{\text{total}}(\text{Al}_3\text{X}) - 3E_{\text{bulk}}(\text{Al}) - E_{\text{bulk}}(\text{X})] \quad (1)$$

式中, $E_{\text{total}}(\text{Al}_3\text{X})$ 为充分优化后 Al_3X 晶胞中每个分子的总能量; $E_{\text{bulk}}(\text{Al})$ 和 $E_{\text{bulk}}(\text{X})$ 分别为体相单质 Al 和单质 X 中单个原子的能量。计算结果见表 1。

首先, $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Y}$ 、 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 的生成焓均为负值, 表明 3 种金属化合物在热力学上均可以自发生成。其次, 比较三者的生成焓, 其绝对值由大至小排序为 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb} > \text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Y} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 。可见, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 的生成焓最负, 其生成反应的自发倾向最大。因此, 3 种化合物中, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 的热力学稳定性最高, 其后依次是 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Y}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 。

2.2 力学性能及延性

固体的弹性常数与力学和热力学性质有直接关系。采用基于 DFT 的第一性原理计算方法, 通过计算不同变形条件下单晶的总能量来建立其应力-应变函数关系, 进而求解得到该单晶的弹性常数 C_{ij} ^[26]。

基于上述充分弛豫优化后的体相晶胞, 分别对 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Y}$ 、 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 引入一系列变形晶胞(含有应变信息), 对其分别进行弛豫优化, 求解其应力值, 并根据应变应力关系, 进而计算出弹性常数张量。变形晶体单元的弹性应变能 U 为^[26]:

$$U = \frac{\Delta E}{V_0} = \frac{1}{2} \sum_{ij} C_{ij} e_i e_j \quad (2)$$

式中, ΔE 为变形单元相对于未受应力单元的能量差;

V_0 为无任何变形的平衡晶胞的体积; C_{ij} 为弹性常数; e_i 和 e_j 均为应变。

对于 L_{12} 结构晶胞, 存在 3 个独立的弹性常数: $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ 、 $C_{12} = C_{13} = C_{23}$ 和 $C_{44} = C_{55} = C_{66}$; 对于 DO_{22} 结构的晶体, 存在 6 个独立的弹性常数: $C_{11} = C_{22}$ 、 C_{12} 、 $C_{13} = C_{23}$ 、 C_{33} 、 $C_{44} = C_{55}$ 和 C_{66} 。弹性常数 C_{ij} 均为单晶体条件下的计算值, 无法用其表征实际工程中的多晶材料性质。因此, 需要进一步计算和校正得到多晶体材料的力学性能表征量, 如体积模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)、泊松比(ν)。

多晶材料力学性能表征量主要有 3 种不同的算法, 分别对应于不同的界限: V_{oigt} 界限由平均多晶模块根据整个多晶的均匀应变假设得出, 它是实际有效模量的上限; R_{euss} 界限是通过假设均匀应力得到的, 它是实际有效模量的下限; V_{oigt} 和 R_{euss} 边界的算术平均被称为 $V_{\text{oigt}} - R_{\text{euss}} - H_{\text{ill}}$ 近似^[27]。

上述 3 种方法的计算公式如下:

①对于立方晶体结构:

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (4)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (5)$$

②对于四方晶体结构:

$$B_V = (1/9)[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \quad (6)$$

$$B_R = C^2/M \quad (7)$$

$$G_V = (1/30)(M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (8)$$

$$G_R = 15\{(18B_V/C^2) + [6/(C_{11} - C_{12})] + (6/C_{44}) + (3/C_{66})\}^{-1} \quad (9)$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (10)$$

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

③据 $V_{\text{oigt}} - R_{\text{euss}} - H_{\text{ill}}$ 计算关系有:

$$B_H = (1/2)(B_V + B_R) \quad (12)$$

$$G_H = (1/2)(G_V + G_R) \quad (13)$$

其中, 下标 V 、 R 和 H 分别为 V_{oigt} 、 R_{euss} 和 H_{ill} 近似。

而杨氏模量 E 和泊松比 ν 可表示如下:

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (14)$$

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)] \quad (15)$$

Al_3X 金属间化合物的磁性常数 G_j 见表 2。

基于 Born-Huang 的力学稳定性(Mechanical stability)理论, 其稳定性条件为: $C_{44} > 0$ 、 $C_{66} > 0$ 、 $C_{11} > |C_{12}|$ 、 $(C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{33}^2$ 、 $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ^[26]。根据表 2 结果, 对于 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$, $C_{44} = 99.789\ 4 > 0$ 、 $C_{66} = 130.677\ 4 > 0$ 、 $C_{11} = 341.667\ 6 > |C_{12}| = 203.393\ 2$ 、 $(C_{11} + C_{12})C_{33} = 140916.9124 > 2C_{33}^2 =$

表 2 Al_3X 的弹性常数 C_{ij}

Tab.2 Elastic constants C_{ij} of Al_3X GPa						
金属间化合物	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$	370.119 6	167.620 4	112.716 0	416.371 3	160.067 9	201.978 7
$\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$	341.667 6	203.393 2	163.165 0	258.534 3	99.789 4	130.677 4
$\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$	163.584 7	34.571 9	—	—	62.472 6	—

133 679.968 6, $C_{11} + 2C_{12} = 748.454 > 0$, 则 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 的弹性常数均满足力学稳定性标准, 表明其具有力学稳定性; 同理, $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 的弹性常数也均满足力学稳定性标准。但是, 由于 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 的 $(C_{11} + C_{12})C_{33} = 223\,899.502\,9 < 2C_{33}^2 = 346\,730.118\,9$, 表明其不具有良好的力学稳定性。力学稳定性以弹性常数的数学关系为判定依据, 而热力学稳定性 (Thermodynamic stability) 以生成焓为判定依据, 二者之间并不存在确定的对应关系^[21]。因此, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 不具有良好的力学稳定性, 并不影响或否定 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 所具有的热力学稳定性。

此外, 弹性常数 C_{11} 和 C_{33} 分别代表 x 方向 (x 轴) 和 z 方向 (z 轴) 的线性抗压强度^[28]。 C_{44} 和 C_{66} 分别为 (110) 面上 $[001]$ 和 $[110]$ 方向的抗剪强度^[29]。由表 2 可以看出, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 两种金属间化合物的 C_{11} 和 C_{33} 排序均为 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 。因此, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 在 x 轴和 z 轴方向上具有更强的抗压性。 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 的 C_{33} 大于 C_{11} , 表明其在 z 轴方向的抗压性高于 x 轴。 C_{44} 和 C_{66} 分别代表 (100) 面上的 $[001]$ 和 $[110]$ 方向抗剪应力。 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 的 C_{44} 和 C_{66} 值最大, 表明 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 具有最大的抗剪切能力。

表 3 和图 2 为 3 种金属间化合物的力学性能指标和各向异性常数。体模量 B 为材料抵抗外力体积压缩的能力, 剪切模量 G 为材料抵抗剪切变形的能力。较大的剪切模量通常与较大的 C_{44} 有关。杨氏模量 E 反映了材料的刚度, 其值越大, 材料的刚度就越大^[24]。从图 2 可知, 3 种金属间化合物的剪切模量和杨氏模量均

表 3 Al_3X 力学性能指标及各向异性指数计算结果

Tab.3 Mechanical property index and calculation results of anisotropy index for Al_3X						
金属间化合物	体模量 B/GPa	剪切模量 G/GPa	B/G	杨氏模量 E/GPa	泊松比 ν	各向异性指数 A^U
$\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$	215.848 2	151.524 5	1.424 5	368.374 5	0.215 6	0.257 5
$\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$	218.239 0	90.335 3	2.416 0	238.147 3	0.318 1	0.404 9
$\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$	77.576 2	63.278 3	1.226 0	149.253 3	0.179 3	0.001 2

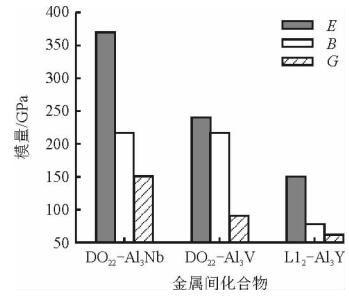


图 2 Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 的体模量、剪切模量和杨氏模量

Fig.2 Bulk modulus, shear modulus, Young's modulus of Al_3X

具有以下顺序: $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > \text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 。结果表明, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 的剪切强度和刚度较大, 而 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 抗剪切变形的能力较弱, 刚度较小。

泊松比可以预测材料的塑性和延展性。当泊松比为 0.33 时可视为脆性和韧性的临界条件。当泊松比大于 0.33 时, 该化合物为延性材料, 而脆性材料则相反。体模量与剪切模量之比 (B/G) 也反映了化合物的延性和脆性。当 B/G 值大于 1.75 时, 可判定为延性材料, 反之, 则判定为脆性材料^[30]。 B/G 值越大, 材料的延性越好, 图 3 为 Al_3X 的 B/G 值和泊松比。从表 3 和图 3 可知, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 、 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 和 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 的 B/G 值分别为 1.424 5、2.416 0、1.226 0。 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 和 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 的 B/G 均小于 1.75。尽管 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 的 B/G 大于 1.75, 但考虑到其三者的泊松比 ν 分别为 0.215 6、0.318 1、0.179 3 均小于 0.33, 可以大致判定 3 种化合物都以脆性为主。

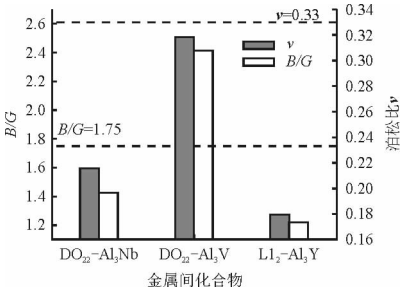


图 3 Al_3X 的延性判据 B/G 值和泊松比 ν

Fig.3 Ductility criterion B/G value and Poisson's ratio ν for Al_3X

可以用弹性各向异性指数来判断材料的各向异性大小。这是因为各向异性是材料产生微裂纹的重要因素^[31], 因此, 提出了通用的各向异性指数 A^U ^[32]:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} \geq 0 \tag{16}$$

A^U 基于体模量 (B_V, B_R) 和剪切模量 (G_V, G_R) 上限 (V_{oigt}) 和下限 (R_{euss}) 中的分数差异, 引入了剪切和整

体变形的贡献。各向异性指数 A^U 的计算结果表明, Al_3X 化合物 A^U 的顺序为 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb} > \text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$, 说明 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 具有更强的各向异性。

2.3 电子结构

材料性能很大程度上决定于原子间成键情况, 而原子间成键情况与电子分布具有直接关系。电荷密度差分能够直观显示出原子空间位置上的电荷偏聚规律^[33]。态密度表示每单位能级上所存在的电荷数^[34]。为了了解 Al_3X 的成键机理, 进一步考察了 3 种金属间化合物的电荷密度差分 and 态密度[总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS)]。

对 Al_3X 金属间化合物, 在 L1_2 和 DO_{22} 结构(110)晶面上的电荷密度差分见图 4。可以看出, X 原子和 Al 原子之间存在较强的电子偏聚, 表明 X-Al 原子间存在较强的电子相互作用, 形成了较强的 X-Al 键。此外, Al 原子周围电荷密度比 X 原子周围的电荷消散更加明显, 可见, Al 原子更倾向于成为电子供体, 而 X 原子更有可能成为电子受体。

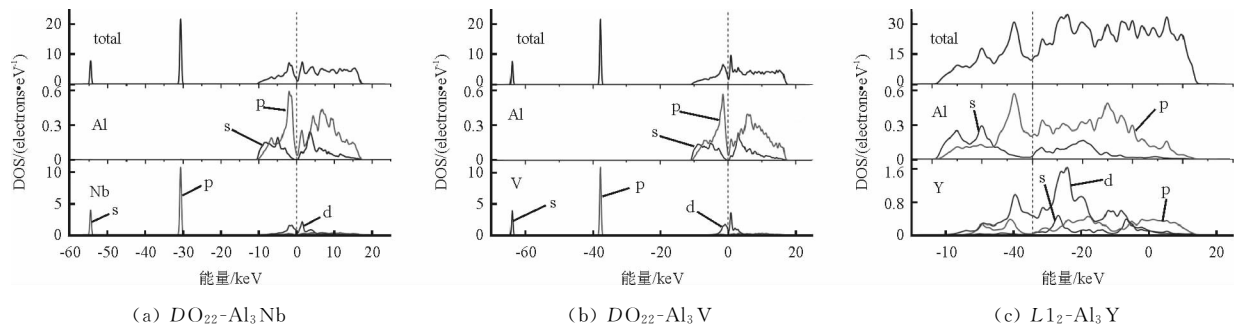


图 4 Al_3X 的(110)晶面上的差分电荷密度图
Fig.4 Differential charge density diagram of Al_3X along (110) plane

图 5 中对应于能量零点处的虚线为费米能级^[35]。由于远离费米能级的深能级轨道上的电子基本不参与成键, 因此只考虑费米面附近的态密度。可以看出, 3 种化合物的态密度在费米能级上均不为 0, 表明它们导电性好, 都具有显著的金属特性。

根据能带理论, 在费米能级两侧有两个尖峰, 且两个尖峰之间的 DOS 不为 0, 这两个尖峰之间的距离即为能隙, 其值直接反映了该体系成键的共价性的

图 5 Al_3X 的态密度曲线
Fig.5 States density curves of Al_3X

强弱, 能隙越宽, 说明共价性越强^[36]。从图 5 中的总态密度图可以得出, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 、 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 等 3 种化合物的能隙分别为 2.267 eV、5.29 eV 和 3.5 eV, 即表明 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 金属化合物的共价性最强, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 金属间化合物的共价性最弱。

图 5a 为 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 金属间化合物的总态密度(DOS)及分波态密度(PDOS)图。可以看出, 在费米能级以下的成键电子主要分布在以下 3 个区域: $-64.9 \sim -63$ eV 区间由 Nb 的 4s 和 5s 轨道的价电子贡献, $-38.7 \sim -36.8$ eV 区间由 Nb 的 4p 轨道的价电子贡献的区间, $-8.05 \sim 0$ eV 区间由 Al 的 3s、3p 轨道和 Nb 的 4d 轨道的价电子贡献。 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 金属间化合物的总态密度(DOS) 及分波态密度(PDOS)图和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 具有类似的成键电子分布。由图 5c 可见, 在费米能级以下的成键电子主要分布在以下 1 个区域: $-8.71 \sim 0$ eV 区间, 由 Al 的 3s、3p 轨道和 Y 的 4d 轨

道的价电子贡献。结合分态密度图和总态密度图分析, 可以发现 Al_3X 金属间化合物的共价性主要归因于 Al 的 3s、3p 轨道和 V(3d)、Nb(4d)、Y(4d)轨道的价电子具有强烈的杂化作用, 说明 Al 和 X(Nb, V, Y)之间存在成键。

上述模拟计算, 对 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 、 $\text{L1}_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 等 3 种金属间化合物的热力学稳定性、力学性能和电子结构进行比较。后续拟继续全面系统地开展 Al_3X 的模拟计算工作, 建立理论数据集, 并以此作为筛选依据, 选定合适的金属间化合物开展试验制备和检测研究, 探索研发兼具强度和塑韧性的 Al_3X 基结构材料。

3 结 论

(1) Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 金属间化合物的生成焓均为负, 表明三者均具有热力学稳定性, 其中 $\text{DO}_{22}\text{-}$

Al_3Nb 稳定性最高, $L1_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 和 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 次之。

(2) Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 金属间化合物中 Al 原子倾向于失去电子, 而 V、Y、Nb 原子倾向于得到电子。 Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 金属间化合物导电性好, 都具有金属特征。其中 $L1_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 金属化合物的共价特征最强, $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 金属间化合物的共价特征最弱。 Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 金属间化合物的共价性主要归因于 Al 的 3s、3p 轨道与 V(3d)、Nb(4d)、Y(4d) 轨道的价电子具有强烈的杂化作用。

(3) $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V}$ 和 $L1_2\text{-Al}_3\text{Y}$ 金属间化合物的弹性常数均满足力学稳定性准则, 表明其晶体结构具有力学稳定性。弹性模量计算结果为 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > L1_2\text{-Al}_3\text{Y}$, 表明 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 具有更大的抗体积变形和抗剪切变形能力。

(4) Al_3X ($\text{X} = \text{Nb}, \text{V}, \text{Y}$) 金属间化合物的各向异性指数表明, 各向异性顺序为 $\text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{V} > L1_2\text{-Al}_3\text{Y} > \text{DO}_{22}\text{-Al}_3\text{Nb}$ 。

参 考 文 献

- [1] KOUTNA N, ERDELY P, ZOHRER S, et al. Experimental chemistry and structural stability of AlNb_3 enabled by antisite defects formation[J]. Materials, 2019, 12(7): 1 104.
- [2] HUANG Y, GUO X, MA Y, et al. Stabilities, electronic and elastic properties of $L1_2\text{-Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ with different Zr content: A first-principles study[J]. Physica, 2018, B548: 27-33.
- [3] KHENIOUI Y, BOULECHFAR R, MAAZI N, et al. FP-LAPW investigation of $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x)$ alloys properties in $L1_2$ and DO_{22} structures[J]. International Journal of Modern Physics, 2018, B32(14): 1 850 167.
- [4] 陈卓, 方华婵, 祝昌军, 等. $L1_2$ 型 $\text{Al}_3(\text{Yb}, \text{Zr})$ 相结构的第一性原理计算和实验研究[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2020, 25(1): 1-10.
- [5] WANG X, GUAN R G, MISRA R D K, et al. The mechanistic contribution of nanosized Al_3Fe phase on the mechanical properties of Al-Fe alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2018, A724: 452-460.
- [6] SISTANINIA M, DOOSTMOHAMMADI H, RAISZADEH R. Formation mechanisms and microstructure characterization of Al/ Al_3Ni in-situ composite by compound casting[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2019, B50(6): 3 020-3 026.
- [7] YONG H D. Ab-initio investigations on elastic properties in $L1_2$ structure Al_3Se and Al_3Y under high pressure[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 585(5): 587-593.
- [8] ZHE C, PENG Z, DONG C, et al. First-principles investigation of thermodynamic, elastic and electronic properties of Al_3V and Al_3Nb in intermetallics under pressures[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(8): 085 904.
- [9] BOULECHFAR R, GHEMID S, MERADJI H, et al. FP-LAPW investigation of structural, electronic, and thermodynamic properties of Al_3V and Al_3Ti compounds[J]. Physica, 2010, B405(18): 4 045-4 050.
- [10] NONG Z, ZHU J, YANG X, et al. The mechanical, thermodynamic and electronic properties of Al_3Nb with DO_{22} structure: A

- first-principles study[J]. Physica, 2012, B407(17): 3 555-3 560.
- [11] ZHAO Y H, ZHANG B, HOU H, et al. Phase-field simulation for the evolution of solid/liquid interface front in directional solidification process[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(6): 1 044-1 052.
- [12] ZHAO Y H, LIU K X, HOU H, et al. Role of interfacial energy anisotropy in dendrite orientation in Al-Zn alloys: A phase field study[J]. Materials & Design, 2022, 216: 110 555.
- [13] MENG F S, YAO Z, VŠIANSKÁ M, et al. Theoretical investigations on structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of Al_3Ti and Al_3V compounds in $L1_2$ structure under high pressure[J]. Materials Research Express, 2019, 6(5): 56 536.
- [14] JIAO Z, LIU Q J, LIU F S, et al. First-principles investigation of mechanical and electronic properties of tetragonal NbAl_3 under tension[J]. Physica, 2018, B538: 47-53.
- [15] 戴松利, 梁永超, 马家君. 过渡金属元素 Sc、Cr 和 Mn 对 Mg_2Ge 掺杂的第一性原理研究[J]. 无机化学学报, 2022, 38(4): 637-644.
- [16] 茹金豆, 马瑞, 万明攀, 等. BCC 结构 TiCrTaV 合金的电子结构和力学性能的第一性原理计算[J]. 原子与分子物理学报, 2023, 40(1): 127-133.
- [17] 赵宇宏, 景舰辉, 陈利文, 等. 装甲防护陶瓷-金属叠层复合材料界面研究进展[J]. 金属学报, 2021, 57(9): 1 107-1 125.
- [18] ZHAO Y, DENG S, HU L, et al. First-principle investigation of pressure and temperature influence on structural, mechanical and thermodynamic properties of Ti_3AC_2 ($\text{A} = \text{Al}$ and Si) [J]. Computational Materials Science, 2018, 154: 365-370.
- [19] XUE C, WANG Y, WANG J. Designing elastic modulus of Al_3X precipitates in Al alloys by identifying effective atomic bonds and stabilizing coherent structures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 896: 163 619.
- [20] ZHANG X Y, TIAN F Y, NI X D. First-principles investigation on ideal strength of B_2 NiAl and NiTi alloys [J]. Chinese Physics, 2020, B29(3): 393-397.
- [21] 胡洁琼, 谢明, 张吉明, 等. Au-Sn 金属间化合物的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2013(24): 276-283.
- [22] 牛晓峰, 黄志伟, 王涵, 等. 第一性原理研究 Al-Y 合金在压力作用下的晶胞结构、力学性质、热力学性质和电子结构[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(5): 1 325-1 332.
- [23] 陈红蕾, 林立, 毛萍莉, 等. Mg-Al-Y 合金中 Al-Y 金属间化合物的相稳定性、弹性和热力学性质的第一原理计算[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(12): 3 319-3 326.
- [24] CAO Y, ZHANG C, ZHOU S, et al. First-principles study of stability, electronic properties and anisotropic elasticity of Al_3M ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ta}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Hf}$) intermetallic compounds[J]. Physica, 2020, B594: 412 294.
- [25] KOMSA H P, KRASHENINNIKOV A V. Native defects in bulk and monolayer MoS_2 from first principles[J]. Phys. Rev., 2015, B91: 125 304.
- [26] LI J, ZHANG M, LUO X. Theoretical investigations on phase stability, elastic constants and electronic structures of DO_{22} - and $L1_2\text{-Al}_3\text{Ti}$ under high pressure[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 556: 214-220.
- [27] PAN Y. RuAl_2 : Structure, electronic and elastic properties from first principles[J]. Materials Research Bulletin, 2017, 93: 56-62.
- [28] BAO W, LIU D, DUAN Y. A first-principles prediction of anisotropic elasticity and thermal properties of potential superhard WB_3 [J]. Ceram. Int., 2018, 44: 14 053-14 062.

基于仿真模拟的稀土镁合金铸造过程裂纹控制研究

姚 斐 刘颖卓 王 堃 王先飞 陈琦铭 张应平 袁 勇
(上海航天精密机械研究所)

摘 要 针对稀土镁合金铸造过程中的开裂问题,采用 ProCAST 软件对某舱体铸造过程应力场进行仿真模拟。结果表明,在应力较大处改进铸造圆角,可有效降低该部位的应力。通过采取增大过渡圆角、添加工艺拉筋等措施,解决了铸造过程产生裂纹的问题,生产出了合格的铸件。

关键词 舱体铸件;砂型铸造;仿真模拟;裂纹控制

中图分类号 TG245;TG146.22 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.03.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Cracking Control of Rare Earth Magnesium Alloys during Casting Process Based on Numerical Simulation

Yao Fei, Liu Yingzhuo, Wang Kun, Wang Xianfei, Chen Qiming, Zhang Yingping, Yuan Yong
(Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute)

Abstract: Aiming at the crack occurred in the production of rare earth magnesium alloys, the ProCAST software was applied to simulate the stress distribution of the casting process. Numerical simulation results and casting process tests reveal that the stress can be reduced by modifying the fillet size of end frame. By increasing the transitional fillet size and adding reinforcing rib, the crack could be eliminated and the cabin was successfully produced.

Key Words: Cabin Casting, Sand Casting, Numerical Simulation, Crack Control

当前,复杂的军事战略环境对飞行器战技指标提出了更高的要求。同时,飞行器气动外形多呈现异形曲面,飞行过程中热流进一步加大,因此飞行器结构材料的耐热性能和轻量化需求越来越迫切。Mg-Gd-Y 系稀土铸造镁合金具有较高的高温强度和韧性,密度较小,适用于飞行器主承力、大型复杂构件^[1-3],但其含有较多的稀土元素,具有较大的热变形抗力,在铸造大型复杂

零件时易产生裂纹等问题。

近几年,铸造过程仿真模拟技术发展迅速,国内在软件开发和工程应用方面开展了大量的研究工作。通过对铸造充型过程进行模拟,预测凝固过程应力、缺陷产生情况,有效指导工艺改进,减少铸造内部缺陷、变形开裂等问题,对于降低研制成本和改进工艺具有积极意义^[4-6]。本研究借助 ProCAST 软件对某飞行器大尺寸

收稿日期:2022-05-23;修改稿收到日期:2022-06-28

第一作者简介:姚斐,男,1987 年出生,高级工程师,上海(201600),E-mail:412990082@qq.com

引用格式:姚斐,刘颖卓,王堃,等. 基于仿真模拟的稀土镁合金铸造过程裂纹控制研究[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(3):342-344.

YAO F, LIU Y Z, WANG K, et al. Cracking control of rare earth magnesium alloys during casting process based on numerical simulation [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(3):342-344.

[29] FENG J, XIAO B, WAN C, et al. Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of $Ln_2Zr_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$ and Gd) [J]. Pyrochlore, 2011, 59: 1 742-1 760.

[30] PUGH S F. XCII. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. Philos. Mag., 2009, 45: 823.

[31] 郭亚琼,赵宇宏,侯华,等. 压力下 $AlLi, Al_2Y, Al_2La$ 电子结构的第一性原理研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(3): 319-323.

[32] RANGANATHAN S I, OSTOJA-STARZEWSKI M. Universal elastic anisotropy index [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(5): 055 504.

[33] TANG P Y, LI J Y, HUANG G H, et al. Uniaxial loading response of one-dimensional long period structures of Al_3Ti [J]. Comput. Mater. Sci., 2014, 91: 153-158.

[34] SHOU H W, XIE R Y, PENG M J, et al. Stability and electronic structures of the Ti-Zn intermetallic compounds: A DFT calculation [J]. Physica, 2019, B560: 41-45.

[35] PENG M, SHOU H, CAO Y. First-principles calculations of structural, elastic and thermodynamic properties of (h, r)- $TiAl_2$ [J]. Physica, 2019, B561: 29-36.

[36] 徐珂浩,傅高升,宋莉莉,等. Al-Ce 二元金属间化合物的第一性原理研究 [J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(1): 40-45.

(编辑:栗万仲)