

DOI:10.16356/j.1005-2615.2016.04.020

## Er 对镁合金固溶强化作用的第一性原理研究

刘子利<sup>1</sup> 王文静<sup>1</sup> 刘希琴<sup>1</sup> 刘洋<sup>1</sup> 王渠东<sup>2</sup>

(1. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106;

2. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海, 200240)

**摘要:**采用虚拟晶胞近似方法控制固溶体中的 Er 含量, 基于密度泛函理论的第一性原理赝势方法研究了 Er 对 Mg-xEr( $x=1 \text{ at. \%} \sim 6 \text{ at. \%}$ ) 固溶体的固溶强化作用。计算结果表明: Mg-xEr( $x=1 \text{ at. \%} \sim 6 \text{ at. \%}$ ) 固溶体的体模量( $B$ ) 随 Er 含量的增加而逐渐增大, 当 Er 含量为 4 at. % 时体模量达到最高值, 之后基本保持不变。剪切模量( $G$ ) 和杨氏模量( $E$ ) 随 Er 含量的增加而降低, 当 Er 含量达到 6% 时, 又略微增大。6 种固溶体的  $G/B$  值均小于 0.57, 都是韧性材料。Er 掺杂量为 1 at. %~5 at. % 的区间内, 随 Er 含量的增加, 固溶体的  $G/B$  值明显降低, 泊松比( $\nu$ ) 增大, 合金韧性提高; 当 Er 含量继续增大到 6 at. %, 固溶体的  $G/B$  值有所升高, 泊松比( $\nu$ ) 减小, 合金韧性下降。随着 Er 含量的增加, 态密度整体向低能级区域移动, 费米能级低能级区域的成键电子数逐渐增多, 同时底带宽度明显变宽, 合金成键能力增强。在 Er 含量为 1 at. %~2 at. % 的区间内, 受 Er-4f 电子影响总态密度图中出现了明显的赝能隙, 费米能级在赝能隙高能侧, 合金电子跃迁困难。当 Er 含量大于 2 at. % 时, 赝能隙变得不明显, 费米能级处的态密度值比较高, 合金活性增强。

**关键词:** Mg-Er 固溶体; 第一性原理; 固溶强化; 态密度

**中图分类号:** TG146.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1005-2615(2016)04-0577-06

## First-Principles Study on Solid Solution Strengthening Effect of Er on Mg Alloy

Liu Zili<sup>1</sup>, Wang Wenjing<sup>1</sup>, Liu Xiqin<sup>1</sup>, Liu Yang<sup>1</sup>, Wang Qudong<sup>2</sup>

(1. College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, 200240, China)

**Abstract:** The method of virtual crystal approximation is deployed to control the content of Er in solid solution and the first-principle pseudopotential plane wave (PPW) method based on the density functional theory is used to study the solid solution strengthening effect of Er on Mg-xEr( $x=1 \text{ at. \%} \sim 6 \text{ at. \%}$ ) solid solution. The results indicate that the bulk modulus( $B$ ) raises with the increasing content of Er, which peaks at 4 at. % Er and remains at almost same level afterwards. Young's modulus( $E$ ) and shear modulus( $G$ ) drop with the increment of Er content, while they increase slightly when Er content reaches 6 at. %. The  $G/B$  values of six Mg-xEr( $x=1 \text{ at. \%} \sim 6 \text{ at. \%}$ ) solid solutions are less than 0.57, all the

**基金项目:** 国家重点研发计划(2016YFB0301000)资助项目; 江苏省科技成果转化(BA2016039)资助项目; 江苏省六大高峰人才计划(2014-XCL-005)资助项目; 苏州市重点产业技术创新计划(SGC201539)资助项目。

**收稿日期:** 2014-03-06; **修订日期:** 2015-12-18

**通信作者:** 刘子利, 男, 教授, 博士生导师, E-mail: liuzili@nuaa.edu.cn。

**引用格式:** 刘子利, 王文静, 刘希琴, 等. Er 对镁合金固溶强化作用的第一性原理研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2016, 48(4): 577-582. Liu Zili, Wang Wenjing, Liu Xiqin, et al. First-principles study on solid solution strengthening effect of Er on Mg alloy[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2016, 48(4): 577-582.

Mg solid solutions are ductile materials. With the increasing of Er doped amount in the range of 1 at. %—5 at. %, the  $G/B$  value of solid solution decreases significantly, while Poisson ratio ( $\nu$ ) increases and the toughness and plasticity of the solid solutions increase. When Er content increases to 6 at. %, the  $G/B$  value of solid solution decreases to some extent, while  $\nu$  increases, and the toughness and plasticity of the solid solutions increase. As the amount of Er increases, the density of state (DOS) moves to the low-energy region as a whole, and the average quantity of bonding electron at low-energy region of Fermi level grows and the bottom band widens simultaneously, resulting in greater bonding capacity. Affected by electrons in the 4f orbital, a clear pseudogap turns up in the total density of state (TDOS) figure when Er content is between 1 at. %—2 at. %. The Fermi level is at the high-energy region of pseudogap where the electronic transition is hard to achieve. When Er content is higher than 2 at. %, the pseudogap turns blur and DOS at the Fermi level is high, which means the activity of these solid solutions is increased.

**Key words:** Mg-Er solid solution; first-principle; solid solution strengthening; density of state

作为目前工业应用中最轻的金属结构材料,镁合金的比强度和比刚度高,阻尼减震性和电磁屏蔽性能好,成为航空、航天、汽车及电信等领域产品实现轻量化的理想结构材料和世界各国研发的重点。然而较差的耐热性能及耐腐蚀性能阻碍了镁合金的进一步应用发展<sup>[1]</sup>。固溶强化和第二相强化是镁合金中最为有效的两种强化机制。关于 Al, Zn, Ca, Cu, Li, Ni 以及各种稀土原子对镁基体的固溶强化作用已开展了很多的理论研究。Wu 等<sup>[2]</sup>采用分子动力学模拟方法系统研究了  $Mg_{100-x}RE_x$  ( $RE=Gd, Dy, Y, x=0.5, 1, 2, 3, 4$  at. %) 固溶体的力学性质,发现 Gd, Dy, Y 的加入均能提高固溶体的体模量,其中 Gd 的作用最为明显,这与 Gd 在镁基体中的固溶度随着温度的降低急剧下降有关。Ganeshan 等<sup>[3]</sup>采用第一性原理方法构造了 12 种 Mg-X ( $X=Al, Ba, Ca, Cu, Ge, K, Li, Ni, Pb, Si, Y$  和 Zn) 固溶体模型,通过结构优化得出了它们的晶格常数,发现晶格常数的变化与溶质原子的大小有关,并且不同的溶质原子对 Mg-X 固溶体弹性性质的影响也不相同。

Er(铒)是第 6 周期、第 3 副族的重稀土元素,在净化镁合金熔液、改善合金组织、提高合金室温力学性能、增强合金耐腐蚀性能以及高温力学性能等方面具有重要的作用<sup>[1,4]</sup>。目前关于 Er 元素对镁合金的固溶强化作用的机制还不明确,本文采用第一性原理方法研究了 Er 原子对镁固溶体力学性能的影响,可以为新型含 Er 镁合金研发提供理论指导。

## 1 计算方法

Er 在镁基体中的固溶度高达 6.56 at. %

(32.7 wt. %)。讨论不同 Er 含量的 Mg-Er 固溶体的力学性能,如果组别划分很细,则计算量很大,若仍然采用超胞结构将很难进行计算。Ramer, Souvatzis 以及何亚蒂等<sup>[5-7]</sup>的研究均表明:使用虚拟晶体近似 (Virtual crystal approximation, VCA) 方法计算出的掺杂模型的晶格常数和弹性模量与实验数据十分接近。这说明 VCA 方法可以用于考察合金化元素对固溶体力学性能的影响。Mg 为密排六方 (hcp) 结构,空间群为  $P_{63}/mmc$ ,晶格参数:  $a=b=3.2094 \text{ \AA}$ ,  $c=5.2105 \text{ \AA}$ ,图 1 所示的原胞由两个原子构成,每个原子的分数坐标分别为  $(1/3, 2/3, 1/4)$ ,  $(2/3, 1/3, 3/4)$ 。本文在掺杂量计算方面采用镁原胞结构进行,同时使用 VCA 方法控制镁合金中 Er 含量,通过 6 个级别的比量来代替 Er 在镁合金中的掺杂量,每个级别相差 1 at. %。

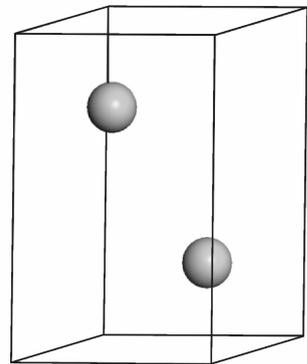


图 1 镁原胞结构

Fig. 1 Primitive cell of Mg

采用基于密度泛函理论的程序软件包 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 进行相关计算<sup>[8]</sup>: 计算流程采用先几何优化,再计

算能量,最后进行弹性模量 3 个主要计算步骤,选择广义梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函来处理交换关联能<sup>[9]</sup>,价电子所处的势场用超软赝势来构造,自洽场运算时采用 Pulay 密度混合法,倒易空间中平面波计算的最大截止能量  $E_{\text{cut}}$  为 500.0 eV,晶胞 Brillouin 区的  $K$  点取为  $15 \times 15 \times 20$ ,自洽精度设为  $1 \times 10^{-6}$  eV/atom。结构优化结束时,体系总能量收敛到  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom,每个原子上的力低于 0.3 eV/nm,公差偏移为  $1 \times 10^{-4}$  nm,应力偏差为 0.05 GPa。

对晶体施加的应变  $\epsilon$  在很小的情况下,体系的应力与应变满足胡克定律<sup>[10]</sup>。在 CASTEP 程序中,对结构优化后的晶体施加应变,然后优化晶胞内部的原子坐标,得到应力-应变曲线,再利用最小二乘法拟合得到固溶体的弹性常数。六方晶系中有 5 个独立的弹性常数,分别为  $C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$ 。材料的体模量( $B$ )、剪切模量( $G$ )、杨氏模量( $E$ )和泊松比( $\nu$ )采用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 平均法公式进行计算<sup>[11-13]</sup>。

采用 Voigt 模型,六方晶系材料的体模量  $B$ 、剪切模量  $G$  的计算公式为

$$B_V = \frac{2}{9} \left( C_{11} + C_{12} + \frac{1}{2} C_{33} + 2C_{13} \right) \quad (1)$$

$$G_V = \frac{1}{30} (7C_{11} - 5C_{12} + 12C_{44} + 2C_{33} - 4C_{13}) \quad (2)$$

采用 Reuss 模型,六方晶系材料的体模量  $B$ 、剪切模量  $G$  的计算公式为

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad (3)$$

$$G_R = \frac{5}{2} \left\{ \frac{[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]C_{44}C_{66}}{3B_V C_{44}C_{66} + [(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2](C_{44} + C_{66})} \right\} \quad (4)$$

VRH 平均法计算材料体模量  $B$  和剪切模量  $G$  为

$$B = \frac{1}{2} (B_V + B_R) \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{2} (G_V + G_R) \quad (6)$$

材料的杨氏模量  $E$  的计算公式为

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (7)$$

泊松比( $\nu$ )的计算公式为

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (8)$$

## 2 计算结果及讨论

### 2.1 弹性常数

根据 Born 稳定性判据,六方晶系的材料只有满足式(9)的要求,力学性能才能稳定<sup>[14]</sup>。

$$C_{11} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, C_{44} > 0, \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (9)$$

表 1 列出了计算所得的 Mg- $x$ Er ( $x = 1 \text{ at. \%} \sim 6 \text{ at. \%}$ ) 固溶体的弹性常数。可以看出 6 组 Mg-Er 固溶体均满足六方晶系力学平衡条件(式(9)),因此,本文所构建的晶体结构机械性能稳定。

表 1 Mg 和 Mg- $x$ Er ( $x = 1 \text{ at. \%} \sim 6 \text{ at. \%}$ ) 固溶体的弹性常数

Tab. 1 Elastic constants for Mg and Mg- $x$ Er ( $x = 1 \text{ at. \%} \sim 6 \text{ at. \%}$ )

模型	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
Mg	60.59	23.29	22.28	57.78	12.46	18.65
Mg <sub>99</sub> Er <sub>1</sub>	79.81	19.48	22.71	73.32	15.38	30.16
Mg <sub>98</sub> Er <sub>2</sub>	77.92	35.42	22.63	84.09	18.13	21.25
Mg <sub>97</sub> Er <sub>3</sub>	81.41	36.39	30.48	84.17	12.24	22.51
Mg <sub>96</sub> Er <sub>4</sub>	81.40	43.12	33.71	84.00	14.18	19.14
Mg <sub>95</sub> Er <sub>5</sub>	72.86	49.28	30.98	96.74	6.09	11.79
Mg <sub>94</sub> Er <sub>6</sub>	71.24	48.37	35.01	84.50	12.87	11.44

弹性常数  $C_{11}$  和  $C_{33}$  分别反映晶体在  $a, c$  方向上抵抗正应变的能力。从表 1 可以看出,在纯 Mg 中添加 Er 元素后形成的固溶体的弹性常数  $C_{11}$  与  $C_{33}$  均比纯镁大,这说明在镁中添加适量的 Er 元素可以增大合金抵抗正应变的能力;当 Er 元素含量为 3 at. % ~ 4 at. % 时,固溶体的  $C_{11}$  比较大,合金在  $a$  轴方向上抵抗正应变的能力最为优异;6 种 Mg-Er 固溶体的  $C_{33}$  值都比较高,说明这 6 种固溶体在  $c$  轴方向上抵抗正应变能力都比较强,其中 Er 含量为 5 at. % 的固溶体最为突出。

弹性常数  $C_{44}$  和  $C_{66}$  分别反映了晶体在  $a, c$  方向上抵抗剪切应变的能力。当 Er 含量为 5 at. % 时,固溶体的弹性常数  $C_{44}$  出现了极小值,其余 5 种 Mg-Er 固溶体的  $C_{44}$  波动不大,所以 Mg<sub>95</sub>Er<sub>5</sub> 固溶体在  $a$  轴方向上极易发生剪切应变;低于 4 at. % 的 Er 元素掺杂到 Mg 中,固溶体的  $C_{66}$  值比纯 Mg 高,在  $c$  轴方向上抵抗剪切应变的能力比较强,但当 Er 含量高达 5 at. % 时,固溶体的  $C_{66}$  骤降,在  $c$  轴方向上极易发生剪切应变。

### 2.2 弹性模量

体模量( $B$ )反映了物体抵抗应变的能力,由于在各向均压下物体的体积总是变小的,因此,体模

量( $B$ )值总为正值。另外,体模量( $B$ )也表示材料的不可压缩性,体模量的数值越大,则材料内部原子结合越强,材料的强度会越高,就越不容易被压缩;剪切模量( $G$ )反映了材料剪切变形的难易程度或者说材料抵抗切应变的能力;而杨氏模量( $E$ )常用来表示固体材料抵抗弹性形变的能力,其值越大,则在一定应力作用下,发生弹性变形越小。表2列出了Mg和Mg- $x$ Er( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ )固溶体的力学性能参数,而图2给出了固溶体的弹性模量随Er含量增加而变化的趋势。可以看出,加入Er含量低于4 at. %时,形成的Mg-Er固溶体的3种弹性模量均比纯Mg高。随着Er含量的增加,Mg- $x$ Er( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ )固溶体的体模量( $B$ )逐渐增大,当Er含量为4 at. %时,体模量( $B$ )达到最高值,之后基本保持不变。在Er含量低于5 at. %时,剪切模量( $G$ )随Er含量的增加而逐渐降低,当Er含量达到5 at. %时,剪切模量骤减,之后又稍有增大;杨氏模量( $E$ )的变化趋势与剪切模量( $G$ )基本一致。综上所述,Mg-Er二元固溶体中Er元素含量在3 at. %~4 at. %时,固溶体的3种弹性模量都处于较高的水平,合金抵抗塑性变形的能力比较强,总体的力学性能比较优异。

表2 Mg和Mg- $x$ Er( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ )固溶体的力学性能参数

Tab. 2 Mechanical properties of Mg and Mg- $x$ Er ( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ ) solid solution

模型	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$E/\text{GPa}$	$\gamma$	$G/B$
Mg	35.47	15.72	41.09	0.31	0.44
Mg <sub>99</sub> Er <sub>1</sub>	40.30	22.33	56.54	0.27	0.55
Mg <sub>98</sub> Er <sub>2</sub>	44.56	21.66	55.92	0.29	0.49
Mg <sub>97</sub> Er <sub>3</sub>	49.07	18.35	48.94	0.33	0.37
Mg <sub>96</sub> Er <sub>4</sub>	51.95	18.10	48.66	0.34	0.35
Mg <sub>95</sub> Er <sub>5</sub>	51.64	11.49	32.10	0.40	0.22
Mg <sub>94</sub> Er <sub>6</sub>	51.53	14.08	38.72	0.37	0.27

## 2.3 韧/脆性

### (1) Pugh判据

合金化元素对镁合金韧/脆性的影响可以采用Pugh判据( $G/B$ 比值)来考察。基于Pugh经验判据, $G/B$ 值越小,材料韧性越好;其临界值约为0.57,即如果 $G/B$ 小于0.57,则是韧性材料,反之,则是脆性材料。Pugh经验判据在分析金属间化合物和固溶体韧脆性上非常可靠。根据表2,Er含量对Mg- $x$ Er( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ )固溶体的 $G/B$ 值的影响如图3所示。6种固溶体的 $G/B$ 值均在0.57以下,说明Mg- $x$ Er( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ )6种固溶体都是韧性材料。Er掺杂量为

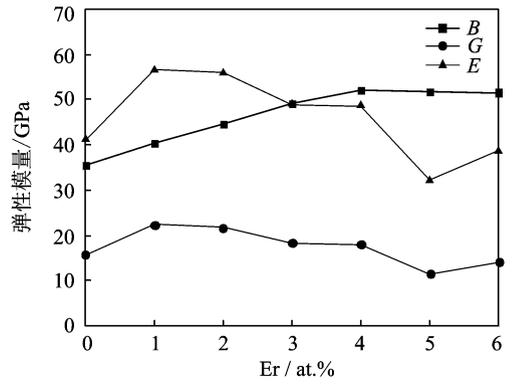


图2 Mg和Mg- $x$ Er( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ )固溶体的弹性模量

Fig. 2 Elastic modulus of Mg and Mg- $x$ Er ( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ ) solid solution

1 at. %~5 at. %Er的区间内,固溶体的 $G/B$ 值随Er含量的增加而明显降低,表明固溶体的韧性提高;当Er含量继续增大到6 at. %时,合金的 $G/B$ 值有所增加,表明合金韧性又呈现出了一定程度的下降。当Er含量大于2 at. %时,固溶体的 $G/B$ 值已经远低于纯镁,说明在纯镁中掺杂较多量的Er元素后,合金的韧性有很大的改善。

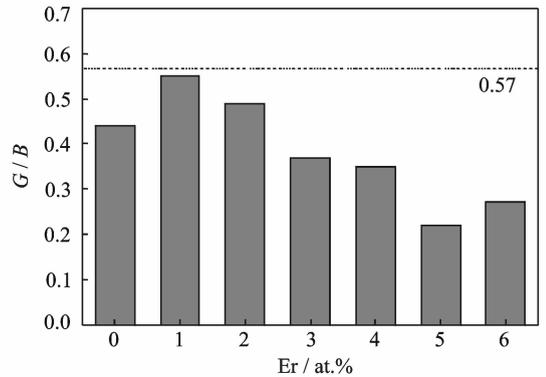


图3 Mg和Mg- $x$ Er( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ )固溶体的 $G/B$ 值

Fig. 3  $G/B$  of Mg and Mg- $x$ Er ( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ ) solid solution

### (2) 泊松比

泊松比( $\nu$ )是材料横向应变与纵向应变的比值,可以在一定程度上反映材料的塑性,衡量晶格的切变稳定性。泊松比也可以作为区分材料脆性与韧性的判据<sup>[15]</sup>。所有的材料中空气的泊松比最小( $\nu=0$ ),水的泊松比最大( $\nu=0.5$ ),其他所有的材料的泊松比值都介于这两者之间。脆性材料的泊松比小于1/3,韧性材料的泊松比大于1/3,一般来说,泊松比值越大的材料,其韧性越好。Mg- $x$ Er( $x=1\text{ at. \%}\sim 6\text{ at. \%}$ )固溶体的泊松比随Er含量变化的趋势与 $G/B$ 值相反(图4)。随着Er元素

含量的增加,固溶体的泊松比总体上逐渐增大。当 Er 含量小于 2 at. % 时,固溶体的泊松比低于纯镁,表明固溶体的韧性比纯镁差。当 Er 含量大于 2 at. % 时,固溶体的泊松比高于纯镁,固溶体随 Er 含量的增大表现出更为优异的韧性;当 Er 含量继续增大到 6 at. % 时,泊松比出现了小幅下降,固溶体韧性又稍稍变差。可见,通过泊松比分析所得出的 Mg-Er 固溶体的韧脆性随 Er 元素含量变化的趋势与通过  $G/B$  值分析得出的结果十分吻合。

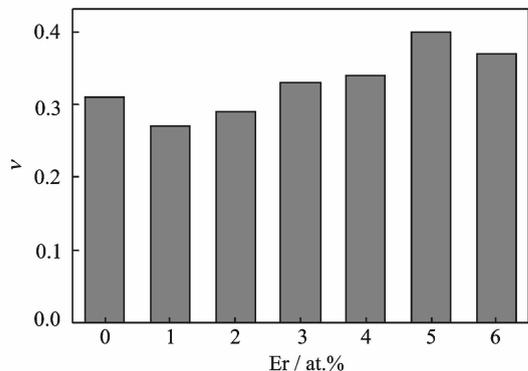


图 4 Mg 和 Mg-xEr(x=1 at. %~6 at. %)固溶体的泊松比

Fig. 4 Poisson's ratio of Mg and Mg-xEr (x = 1 at. %—6 at. %) solid solution

### 2.4 电子结构

图 5 为 Mg-xEr(x=1 at. %~6 at. %)固溶体在费米能级附近的总态密度分布情况。随着 Er 含量的增加,态密度(Density of state, DOS)整体向低能级区域移动,费米能级低能级区域的成键电子数逐渐增多,同时底带宽度明显变宽,合金成键能力增强。在 Er 含量为 1 at. %~2 at. % 的区间内,受 Er-4f 电子层影响总态密度图中出现了明显的赝能隙,费米能级在赝能隙高能侧,合金电子跃迁困难。

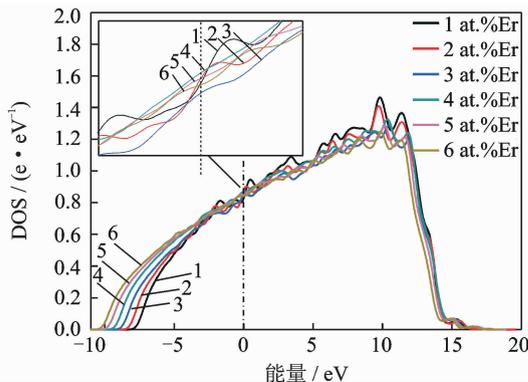


图 5 Mg-xEr(x=1 at. %~6 at. %)固溶体费米能级附近的态密度图

Fig. 5 Density of states near Fermi level of Mg-xEr (x=1 at. %—6 at. %) solid solution

能隙,费米能级在赝能隙高能侧,合金电子跃迁困难,非金属性较强,有很高的弹性模量。当 Er 含量高于 2 at. % 时,赝能隙变得不明显,非金属性减弱,费米能级处的态密度值比较高,合金的活性增强,韧性越来越好。所以 Mg-Er 固溶体在 Er 含量较低时,有较高的弹性模量,但韧性较差;当 Er 含量较高时,固溶体的剪切模量和杨氏模量较低,韧性优异。当 Er 含量在 3 at. %~4 at. % 的范围内,固溶体既有较高的弹性模量,同时保持了良好的韧性和延展性。

### 3 结 论

(1) Mg-xEr(x=1 at. %~6 at. %)固溶体的弹性常数都满足六方晶系平衡条件。6 组固溶体的弹性常数  $C_{11}$  与  $C_{33}$  均比纯镁大,抵抗正应变的能力比较强。当 Er 含量为 5 at. % 时,固溶体的弹性常数  $C_{44}$  出现了极小值,在  $a$  轴方向上极易发生剪切应变,其余 5 种固溶体的  $C_{44}$  波动不大。低于 4 at. % 的 Er 元素掺杂到 Mg 中,固溶体的  $C_{66}$  比纯 Mg 高,在  $c$  轴方向上抵抗剪切应变的能力比较强;但当 Er 含量高达 5 at. % 时,固溶体的  $C_{66}$  骤降,在  $c$  轴方向上极易发生剪切应变。

(2) 随着 Er 含量的增加,固溶体的体模量( $B$ )逐渐增大,当 Er 含量为 4 at. % 时,体模量( $B$ )达到最高值,之后基本保持不变。剪切模量( $G$ )随 Er 含量的增加而逐渐降低,当 Er 含量达到 5 at. % 时,剪切模量骤减,之后又稍有增大。杨氏模量( $E$ )的变化趋势与剪切模量( $G$ )基本一致。Er 元素含量在 3 at. %~4 at. % 时,固溶体的 3 种弹性模量都处于较高的水平,合金抵抗塑性变形的能力比较强。

(3) 6 种固溶体的  $G/B$  值均小于 0.57,都是韧性材料。Er 掺杂量为 1 at. %~5 at. % 的区间内,随 Er 含量的增加,固溶体的  $G/B$  值明显降低,泊松比增大,合金的韧塑性提高;当 Er 含量继续增大到 6 at. %,合金的  $G/B$  值有所升高,泊松比减小,合金的韧塑性下降。当 Er 含量大于 2 at. % 时,固溶体  $G/B$  值已经远低于纯镁,并且泊松比高于纯镁,合金的韧塑性有很大改善。

(4) 随着 Er 含量的增加,态密度整体向低能级区域移动,费米能级低能级区域的成键电子数逐渐增多,同时底带宽度明显变宽,合金成键能力增强。在 Er 含量为 1 at. %~2 at. % 的区间内,受 Er-4f 电子层影响总态密度图中出现了明显的赝能隙,费米能级在赝能隙高能侧,合金电子跃迁困难。当

Er 含量高于 2 at. % 时, 赝能隙变得不明显, 费米能级处的态密度值比较高, 合金活性增强。

### 参考文献:

- [1] 王文静, 刘子利, 刘希琴, 等. Mg-Er 金属间化合物稳定性与电子结构的第一性原理研究[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 343-350.  
Wang Wenjing, Liu Zili, Liu Xiqin, et al. First-principles study on structural stabilities and electronic structures of Mg-Er intermetallic compounds [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 343-350.
- [2] Wu Y R, Hu W Y. Comparison of the solid solution properties of Mg-RE (Gd, Dy, Y) alloys with atomistic simulation [J]. Research Letters in Physics, 2008; Article ID 476812.
- [3] Ganeshan S, Shang S L, Wang Y, et al. Effect of alloying elements on the elastic properties of Mg from first-principles calculations [J]. Acta Materialia, 2009, 57(13): 3876-3884.
- [4] 王文静, 刘子利, 刘希琴, 等. 含 Er 镁合金的研究进展[J]. 上海有色金属, 2013(4): 174-178.  
Wang Wenjing, Liu Zili, Liu Xiqin, et al. Review on the research progress on magnesium alloys containing er[J]. Shang Hai Nonferrous Metals, 2013(4): 174-178.
- [5] Ramer N J, Rappe A M. Virtual-crystal approximation that works: Locating a compositional phase boundary in  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  [J]. Physical Review B, 2000, 62(2): 743.
- [6] Souvatzis P, Katsnelson M I, Simak S, et al. First-principles prediction of superplastic transition-metal alloys[J]. Physical Review B, 2004, 70(1): 012201.
- [7] 何亚蒂. 固溶掺杂二元镁合金力学性能计算[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.  
He Yadi. Mechanical properties of Mg binary alloy in solid solution state by first principles [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [8] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [9] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation [J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [10] Nye F. Physical properties of crystals [M]. Oxford: Clarendon Press, 1964.
- [11] Reuss A. Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals [J]. Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 1929, 9: 49-58.
- [12] Shein I R, Ivanovskii A L. Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal  $A_1B_2$ -like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(41): 415-218.
- [13] 周惦武, 徐少华, 张福全, 等. ZA62 镁合金 AB 型金属间化合物的结构稳定性与弹性性能的第一原理计算[J]. 金属学报, 2010, 46(1): 97-103.  
Zhou Dianwu, Xu Shaohua, Zhang Fuquan, et al. Structural stability and elastic properties of AB type intermetallic compound in ZA62 magnesium alloy from first-principles calculation [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(1): 97-103.
- [14] Ganeshan S, Shang S L, Wang Y, et al. Effect of alloying elements on the elastic properties of Mg from first-principles calculations [J]. Acta Materialia, 2009, 57(13): 3876-3884.
- [15] Gao Q N, Du Y, Zhao D D, et al. Elastic, phonon and thermodynamic properties of Mg-Ga compounds from first-principles calculations [J]. Calphad, 2012, 37: 137-144.

