

Mg₁₇Al₁₂、Al₂Y 及 Al₂Ca 相稳定性 与弹性性能第一原理研究

杨晓敏¹, 侯 华¹, 赵宇宏¹, 杨 玲¹, 韩培德²

(1. 中北大学, 山西 太原 030051)

(2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的 Castep 和 Dmol 程序软件包, 计算了 Mg₁₇Al₁₂、Al₂Y 及 Al₂Ca 相的结构稳定性、弹性性能与电子结构。形成热和结合能计算结果表明: Al₂Y 具有最强的合金化形成能力和结构稳定性; 热力学性质计算结果表明: 在 298~573 K 温度范围内, Al₂Y 的 Gibbs 自由能始终最小, 其结构热稳定性最好, Al₂Ca 次之, Mg₁₇Al₁₂ 最差, Y 和 Ca 合金化 Mg-Al 系合金形成 Al₂Y 及 Al₂Ca 利于提高镁合金的高温抗蠕变性能; 弹性常数的计算结果表明: 3 种金属间化合物均为脆性相, Mg₁₇Al₁₂ 的塑性最好; 采用弹性常数计算结果预测的 Al₂Y 熔点最高, 其结构热稳定性最好。态密度和 Mulliken 电子占据数的计算结果表明: Al₂Y 结构最稳定的原因, 主要源于体系在 Fermi 能级以下区域成键电子存在强烈的共价键作用。

关键词: Mg-Al 系合金; 热力学性质; 弹性性能; 电子结构; 第一性原理

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0875-06

镁合金是最轻的工程结构材料, 具有密度小, 比强度和比刚度高, 导热性好, 电磁屏蔽效应好等一系列独特优点, 广泛应用于汽车、电子、3C 等相关行业^[1,2]。其中, Mg-Al 系合金是目前应用较为广泛的镁合金系, 但由于其主要强化相 β -Mg₁₇Al₁₂ 在高温下易软化和粗化, 导致高温强度低、高温蠕变性能较差, 成为阻碍其在高温环境下广泛应用的主要原因。

目前, Mg-Al 系合金中添加合金元素以减少甚至消除 Mg₁₇Al₁₂ 相是提高镁合金高温性能的重要途径。实验研究发现^[3-6]: 通过向 Mg-Al 系合金中添加微量的合金元素 Y 和 Ca, 一方面, Y 和 Ca 是 Mg 的表面活性元素, 在镁合金熔体的凝固过程中易偏聚在凝固界面前沿, 阻碍枝晶的进一步长大, 使合金的晶粒细化。另一方面, 由于高熔点金属间化合物 Al₂Y 和 Al₂Ca 相的形成, 使得与 Mg 结合形成 β 相的 Al 含量减少, 从而抑制了 β -Mg₁₇Al₁₂ 相的析出, 同时 Al₂Y 和 Al₂Ca 相具有较高的热稳定性, 高温下能钉扎位错和阻止晶界的滑移, 从而提高了合金的抗蠕变性能。对于 Y 或 Ca 合金化 Mg-Al 系合金的理论研究, 国内外研究者开展了一些工作。周悒武等^[7,8]计算了 Mg-Al-Ca 合金系金属间化合物 Al₄Ca、Al₂Ca 和 Mg₂Ca 的力学性质与

热力学性质。Zhang H 等^[9]计算了 Mg-Al-Ca 合金系中 Al₂Ca、Mg₂Ca、Al₂Mg、Mg₂Al 等 Laves 相的热力学性质。M. Rajagopalan 等^[10]计算了 Al₂Y 的弹性性能等。但是, 对于 Y 和 Ca 合金化所形成的 Mg₁₇Al₁₂、Al₂Ca 和 Al₂Y 3 种金属间化合物的结构稳定性、弹性性能与电子结构的系统理论研究却很少见到, 为此, 本工作采用基于密度泛函理论的第一原理赝势平面波方法, 计算了 Mg₁₇Al₁₂、Al₂Y 和 Al₂Ca 相的平衡晶格常数、形成热、结合能、弹性常数、热力学性质、熔点和电子态密度等, 比较了它们在基态和不同温度下的结构稳定性, 分析了相结构稳定的电子机制, 并比较系统的研究了 Mg₁₇Al₁₂、Al₂Y 和 Al₂Ca 相的力学性质。

1 计算方法

本工作计算 Mg₁₇Al₁₂、Al₂Y 和 Al₂Ca 相的能量、弹性性能以及电子结构时, 采用基于密度泛函理论 Cambridge Serial Total Energy Package (Castep)^[11] 程序包, 采用周期性边界条件, 其晶体波函数由平面波基组展开。电子交换关联能函数采用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[12] 形式, 赝势为倒易空间中的超软 (Ultrasoft) 赝势^[13]。

收稿日期: 2013-04-11

基金项目: 国家自然科学基金 (50975263); 山西省国际合作项目 (2010081015)

作者简介: 杨晓敏, 女, 1976 年生, 博士生, 讲师, 中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051, 电话: 0351-3557006, E-mail: yxm0351@126.com

平面波截断能 E_{cut} 取 330.0 eV, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 K 点网格数取 $6 \times 6 \times 6$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 相均取 $4 \times 4 \times 4$ 。用 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [14] 方法进行几何优化, 以求得它们的局域稳定结构。自洽计算 (SCF) 时应用 Pulay 密度混合法 [15], 自洽收敛条件为: 总能量小于 0.2×10^{-4} eV/atom, 每个原子上的力低于 0.05 eV/0.1 nm, 公差偏移小于 0.0002 nm, 应力偏差低于 0.01 GPa。采用 Dmol 程序计算不同温度下的热力学性质, 选取 NVT, 电子交换关联能函数采用 GGA 近似的 BLYP 形式 [13], 势函数取全电子位势, 电子波函数采用带 d 轨道的双数值基 (DNP) 函数, 采用 Fine 网格散点和 Smearing energy 进行能量快速收敛。

2 计算结果与分析

2.1 晶体结构与晶格常数

以 A12 型结构 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相和 C15 型结构 Al_2Y 及 Al_2Ca 相为研究对象, 晶体结构如图 1 所示, 对应结构参数和平衡晶格常数分别见表 1 和表 2。从表 2 可见, 3 种晶胞的平衡晶格常数与文献报道的计算值和实验值都符合得较好, 误差在 1.6% 以内, 说明本工作所采用的晶胞模型与计算条件是可信的。

2.2 形成热与结合能

合金形成热 (ΔH) 可用于表示金属间化合物形成的难易程度。任一晶体结构的稳定存在通常要求其形

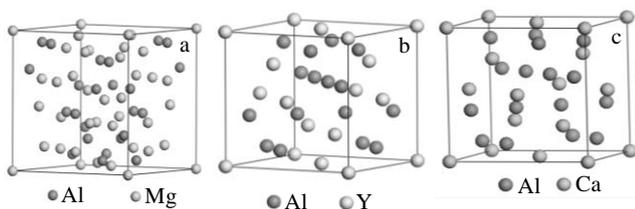


图 1 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 相的晶胞结构

Fig.1 Crystal structure of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (a), Al_2Y (b) and Al_2Ca (c) phases

表 1 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的晶体结构参数
Table 1 Crystal structure parameters of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca phases

Phase	Structure type	Atom number in cell	Group (No.)	Atom	Atom coordinates		
					x	y	z
$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	A12	58	I-43M (217)	Mg(I)	0	0	0
				Mg(II)	0.328	0.328	0.328
				Mg(III)	0.356	0.356	0.040
				Al	0.090	0.090	0.274
Al_2Y	C15	24	FD-3M (227)	Y	0	0	0
				Al	0.625	0.625	0.625
Al_2Ca	C15	24	FD-3M (227)	Ca	0.125	0.125	0.125
				Al	0.5	0.5	0.5

表 2 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的平衡晶格常数和形成热
Table 2 Lattice constants and heats of formation of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca phases

Phase	Lattice constant/nm			Heat of formation/kJ mol ⁻¹	
	Present	Ref.	Exp.	Present	Cal.
	a	a	a		
$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	1.056	1.055 ^[16]	1.054 ^[17]	-3.024	-3.28 ^[18]
Al_2Y	0.788	0.786 ^[19]	0.787 ^[20]	-56.734	-52.32 ^[21]
Al_2Ca	0.802	0.789 ^[8]	0.802 ^[22]	-35.989	-35.70 ^[8]

成热为负值, 且其绝对值越大, 表示此金属间化合物越易形成。合金形成热的计算公式如下式 [23]:

$$\Delta H = \frac{1}{x+y} (E_{\text{tot}} - xE_{\text{solid}}^{\text{A}} - yE_{\text{solid}}^{\text{B}}) \quad (1)$$

式中, E_{tot} 为金属间化合物的总能量, $E_{\text{solid}}^{\text{A}}$ 和 $E_{\text{solid}}^{\text{B}}$ 分别表示固态元素 A 和 B 平均每个原子的能量; x 和 y 分别表示 A 和 B 原子在晶胞结构模型中的原子个数。在计算固态单原子能量时采用与金属间化合物晶胞总能量相同的计算条件。 Mg 、 Al 、 Y 和 Ca 晶体单原子能量的计算值分别为: -978.5073、-56.4394、-1052.5824、-1001.4713 eV。 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 合金形成热计算结果列于表 2。从表 2 可见, 本工作的计算结果与其它理论计算值相吻合, 表明我们的计算方法是可靠的。进一步分析发现 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_2Ca 和 Al_2Y 合金形成热均为负值, 说明组成原子结合形成化合物的过程是放热过程, 因此得到的 3 种金属间化合物相热力学也应该是稳定的。且 Al_2Y 的合金形成热绝对值最大, 具有最强的合金化形成能力, 最容易形成, Al_2Ca 次之, 而 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 最差。

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 相的结合能 (E_{coh}) 根据下式进行计算 [21]:

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{x+y} (E_{\text{tot}} - xE_{\text{atom}}^{\text{A}} - yE_{\text{atom}}^{\text{B}}) \quad (2)$$

式中, E_{tot} 为晶胞总能量, $E_{\text{atom}}^{\text{A}}$ 和 $E_{\text{atom}}^{\text{B}}$ 分别表示固态元素 A 和 B 的自由原子的能量, x 和 y 分别表示 A 和 B 原子在晶胞结构模型中原子个数。 Mg 、 Al 、 Y 和 Ca 自由原子能量的计算值分别为: -976.0772、-52.6758、-1047.8243、-999.5147 eV。通过公式计算 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_2Ca 、 Al_2Y 相的结合能分别为 -253.483、-340.979、-449.125 kJ mol⁻¹, 与文献报道的计算结果值 -287.6124 [21]、-340.593 [8]、-442.3954 kJ mol⁻¹ [21] 比较吻合 (如图 2 所示), 表明本工作计算结果可信。且由于晶体的结构稳定性与其结合能密切相关, 结合能的绝对值越大, 则形成晶体越稳定 [24], 因此, Al_2Y 结合能绝对值最大, 结构最稳定, Al_2Ca 次之, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 稳定性最差。所有结果表明在 Mg - Al 系合金中添加 Y 和 Ca 合金元素, 由于形成了金属间化合物 Al_2Ca 和

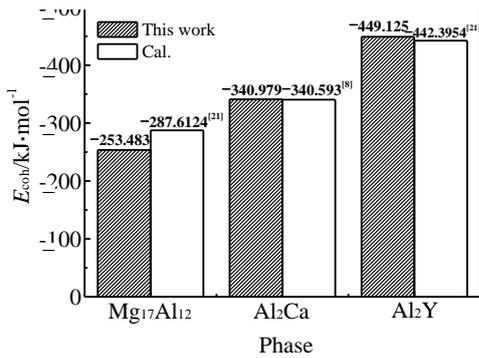


图 2 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Ca 和 Al_2Y 相的结合能

Fig.2 Cohesive energy of $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Ca and Al_2Y phases

Al_2Y 相提高了结构稳定性, 此结果与报道的理论和实验结论相一致。

2.3 热力学性质

为进一步考察温度对结构稳定性的影响, 揭示 Y 和 Ca 合金化提高 Mg-Al 系合金高温抗蠕变性能的影响机理, 本工作计算了不同温度下 (298~573 K) $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Ca 和 Al_2Y 相的 Gibbs 自由能, 计算结果见图 3。从图中可以看出, 当温度升高时, 合金体系的 Gibbs 自由能均在减小。在相同温度时, $Mg_{17}Al_{12}$ 相的 Gibbs 自由能始终最大, Al_2Ca 相其次, Al_2Y 相最小。由于 Gibbs 自由能越低, 体系相结构热稳定性愈好^[7], 因此, Al_2Y 的热稳定性最好, Al_2Ca 其次, $Mg_{17}Al_{12}$ 的热稳定性最差, 且热稳定性的强弱顺序并不随着温度的升高而发生变化。分析表明, Al_2Y 和 Al_2Ca 对合金的弥散强化起到了非常重要的作用。随着体系温度的升高, 可溶解的析出相 $\beta-Mg_{17}Al_{12}$ 将软化而逐渐失去强化效果, 而 Y、Ca 合金化形成的热力学稳定的弥散相 Al_2Y 和 Al_2Ca 相能替代 $Mg_{17}Al_{12}$ 相

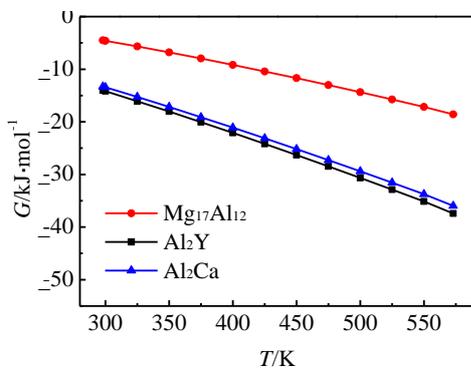


图 3 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Ca 和 Al_2Y 相在不同温度下平均每个原子的 Gibbs 自由能

Fig.3 Gibbs free energy of one atom for $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Ca and Al_2Y phases at different temperatures

有效阻碍高温下晶界和位错的移动, 提高体系的热稳定性, 从而提高 Mg-Al 系合金的抗蠕变性能。

2.4 熔点

对立方金属材料而言, 通常可根据弹性常数预测合金体系的熔点, 其弹性常数 (C_{11}) 与合金熔点 (T_m) 存在如下线性关系^[25]:

$$T_m = 533 \text{ K} + (5.91 \text{ K/GPa})C_{11} \pm 300 \text{ K} \quad (3)$$

式中, T_m 表示合金体系熔点, C_{11} 表示弹性常数, $\pm 300 \text{ K}$ 表示预测熔点的误差范围。

计算得到 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 熔点分别为 1090.40、1497.16、1204.08 K, 其中 Al_2Y 计算结果与实验值 1758 K 误差为 14.84%。 Al_2Ca 熔点的计算结果与实验值 1352 K 误差为 10.94%。 $Mg_{17}Al_{12}$ 虽然计算熔点值和实验值 710 K 存在一定偏差, 但可以相信 Al_2Y 的熔点是 3 种金属间化合物中最高的, Al_2Ca 其次, $Mg_{17}Al_{12}$ 熔点最低。由于合金熔点越高, 其结构在高温下稳定性越好, 为此可预测高温下, 3 种金属间化合物热稳定性由强到弱的顺序依次为 Al_2Y 、 Al_2Ca 和 $Mg_{17}Al_{12}$, 与 Gibbs 自由能的分析结果相一致。

2.5 态密度

为了进一步分析 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 相的结构稳定机制和成键本质, 本工作计算了 3 种金属间化合物的总态密度 (DOS) 和分态密度 (PDOS), 计算结果如图 4 所示。对 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 而言, 对成键有贡献的电子能量都主要集中在 -10~0 eV 范围内。分别来源于 Mg(s)、Mg(p)、Al(s) 和 Al(p) 轨道的价电子贡献 (图 4a), Y(s)、Y(p)、Y(d)、Al(s) 和 Al(p) 轨道的价电子贡献 (图 4b) 与 Al(s)、Al(p)、Ca(s) 和 Ca(p) 轨道的价电子贡献 (图 4c)。 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 在 -10~0 eV 之间平均每个原子的成键电子数分别为 2.4230, 2.9892 和 2.6796。由于成键电子数越少, 原子之间作用越小, 体系越不稳定^[24], 因此, Al_2Y 结构稳定性最好, 其次是 Al_2Ca , 最差的是 $Mg_{17}Al_{12}$ 。此结论与结合能计算结果一致, 从电子的角度论证了前面的结论。

带隙宽度直接反映了该体系成键的共价性的强弱: 越宽, 说明共价性越强^[26]。从图 4d 中可以看到 Al_2Ca 、 $Mg_{17}Al_{12}$ 和 Al_2Y 带隙的宽度依次增加, 故 Al_2Ca 、 $Mg_{17}Al_{12}$ 和 Al_2Y 共价性依次增强。从共价键角度来看, $Mg_{17}Al_{12}$ 应比 Al_2Ca 稳定, 与计算得到的结合能顺序并不完全一致。因此, 需要考虑 3 种的离子键特征。

表 3 是 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的 Mulliken 电子占据数计算结果。对 $Mg_{17}Al_{12}$, 由 Mg 原子向 Al 原子产生了电荷转移, 体系中转移电荷总数大约为 6.17,

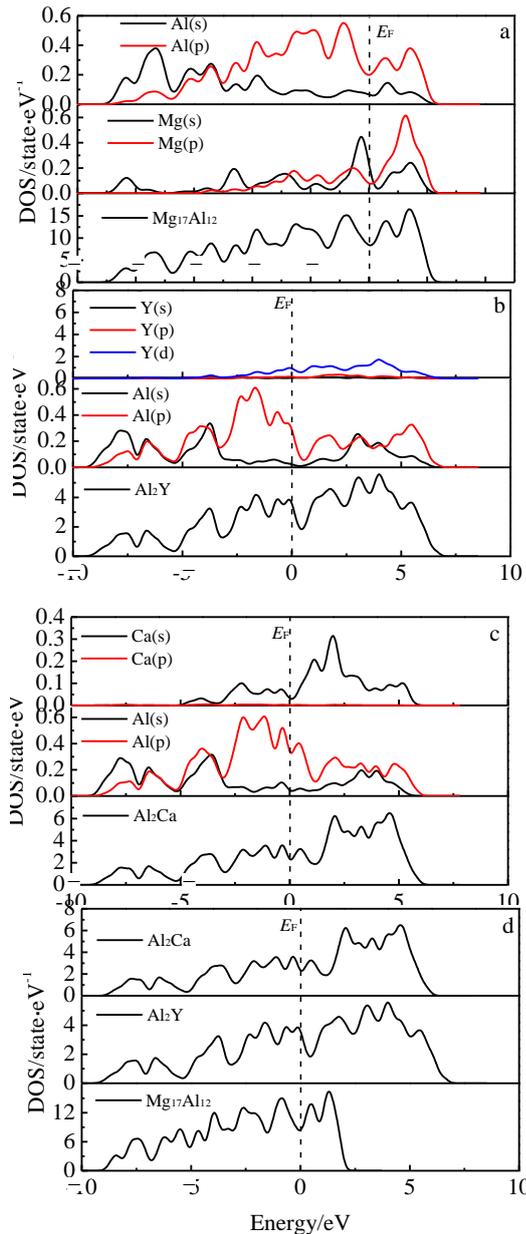


图 4 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的态密度

Fig.4 Density of state of $Mg_{17}Al_{12}$ (a), Al_2Y (b) and Al_2Ca (c), and total DOS (d)

体系中转移平均原子电荷数约为 0.213；对 Al_2Y ，由 Y 原子向 Al 原子产生了电荷转移，体系中转移电荷总数大约为 1.00，体系中转移平均原子电荷数约为 0.167；对 Al_2Ca ，由 Ca 原子向 Al 原子产生了电荷转移，体系中转移电荷总数大约为 1.84，体系中转移平均原子电荷数约为 0.307。表明 3 种金属间化合物中离子键作用从强到弱顺序为： Al_2Ca 、 $Mg_{17}Al_{12}$ 和 Al_2Y 。由 3 种金属间化合物态密度与 Mulliken 电子占据数的计算结果分析， Al_2Y 结构最稳定的原因主要源于体系存在强烈的共价键作用，而 Al_2Ca 结构稳定性优于

表 3 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的 Mulliken 电子占据数
Table 3 Mulliken electronic populations in $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca

Phase	Species	Population			Total	Charge/electron
		s	p	d		
$Mg_{17}Al_{12}$	Mg(I)	0.77	6.50	0.00	7.27	0.73
	Mg(II)	0.79	6.69	0.00	7.48	0.52
	Mg(III)	0.78	6.94	0.00	7.72	0.28
	Al	1.28	2.23	0.00	3.51	-0.51
Al_2Y	Al	1.10	2.15	0.00	3.25	-0.25
	Y	2.28	6.30	1.92	10.50	0.50
Al_2Ca	Al	1.20	2.26	0.00	3.46	-0.46
	Ca	2.21	5.99	0.88	9.08	0.92

$Mg_{17}Al_{12}$ 的原因主要源于体系存在较强的离子键作用。

2.6 弹性常数与力学性质

$Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 弹性常数的计算结果见表 4。3 种金属间化合物均属于立方晶系，有 3 个独立的弹性常数，分别为 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。从表 4 可见，3 个相均满足通常立方晶体弹性稳定性的标准^[27]，即： $C_{11}>0$ ， $C_{44}>0$ ， $C_{11}-C_{12}>0$ ， $C_{11}+2C_{12}>0$ ，表明 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的晶体结构是稳定的。

根据弹性常数分别通过 (4)~(7)^[28] 式计算 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 体模量(B)、剪切模量(G)、Poisson 比(ν)和杨氏模量(E)，计算结果列于表 5。

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (4)$$

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

$$\nu = (E - 2G)/2G \quad (6)$$

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (7)$$

从表 5 可以看出，本工作的计算结果与文献报道的计算值比较接近，表明计算方法是合理的。进一步分析，通常材料的硬度与其杨氏模量 (E) 和剪切模量 (G) 密切相关，虽然不同材料的硬度与其弹性模量的关系不尽相同，但一般来说， E 和 G 越大，材料

表 4 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 相的弹性常数的计算结果
Table 4 Calculated elastic constants (GPa) of $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca phases

Phase		Elastic constants/GPa					
		C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
$Mg_{17}Al_{12}$	Present	90.93	24.13	-	-	28.68	-
	Cal. ^[18]	89.86	27.21	-	-	33.32	-
Al_2Y	Present	163.14	33.42	-	-	55.89	-
	Cal. ^[21]	171.66	32.74	-	-	54.08	-
Al_2Ca	Present	113.55	27.12	-	-	41.54	-
	Cal. ^[7]	125.9	30.8	-	-	43.5	-

表5 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的模量
Table 5 Moduli of $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca derived by this work from elastic constants

Phase	Modulus/GPa			G/B	$C_{11}-C_{12}$	Poisson Ratio, ν	
	B	G	E				
$Mg_{17}Al_{12}$	Present	46.40	30.57	75.19	0.659	66.80	0.230
	Cal. ^[18]	48.10	32.49	79.62	0.676	62.65	0.226
Al_2Y	Present	76.66	59.48	141.77	0.776	129.72	0.192
	Cal. ^[21]	79.05	60.23	144.09	0.762	138.92	0.196
Al_2Ca	Present	55.93	42.21	101.19	0.755	86.43	0.199
	Cal. ^[7]	62.49	45.12	113.85	0.7220	95.1	0.196

的硬度越高^[29]。从表5可见, Al_2Y 和 Al_2Ca 相的剪切模量和杨氏模量都比 $Mg_{17}Al_{12}$ 强化相的高, 表明 Al_2Y 和 Al_2Ca 相是一种有效的硬质增强相。此外, 根据 Jhi 等^[30]的观点, 材料的硬度与弹性常数 C_{44} 之间存在单调关系, 即 C_{44} 越大, 材料的硬度越高。从表4可见, 计算结果 C_{44} 由大到小依次为 $Al_2Y > Al_2Ca > Mg_{17}Al_{12}$, 其结果和通过 E 和 G 预测结果相一致。

通常 G/B 可预测金属和金属间化合物材料的延性和脆性等力学性质^[31], 当 $G/B < 0.57$, 材料呈延性, 否则呈脆性。本工作计算所得 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的 G/B 分别为 0.659, 0.776 和 0.755, 可预测 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 均为脆性相。Poisson 比 (ν) 常用来评估材料结构抗剪切的稳定性参量, ν 值越大, 对应材料结构的塑性越好^[27]。因此, 从表5可以看出 $Mg_{17}Al_{12}$ 的塑性最好, 其次为 Al_2Ca , 而 Al_2Y 的塑性最差。另外, $C_{11}-C_{12}$ 和 E 也是评估材料力学性能的一个重要的参量, 值越小, 材料的塑性越好^[32]。图5比较了 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的 $C_{11}-C_{12}$ 和 E 值。可以看出 $Mg_{17}Al_{12}$ 的塑性最好, 其次为 Al_2Ca , 而 Al_2Y 的塑性最差。进一步将 $C_{11}-C_{12}$ 和 E 值预测材料的塑性和 ν 值的相比较, 发现预测结果一致。

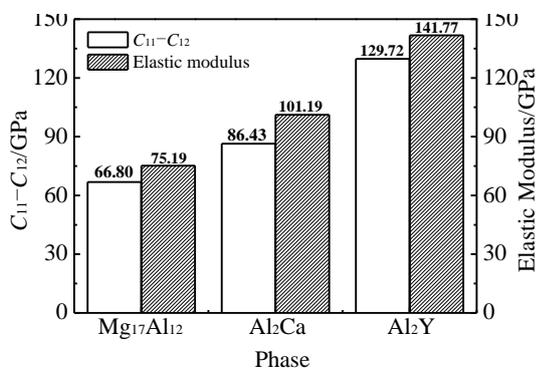


图5 $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Y 和 Al_2Ca 的 $C_{11}-C_{12}$ 和杨氏模量 (E) 值
Fig.5 Values of $C_{11}-C_{12}$ and Young's modulus (E) for $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca phases

3 结论

1) Al_2Y 具有最强的合金化形成能力和结构稳定性, 其次是 Al_2Ca , 最后是 $Mg_{17}Al_{12}$ 。

2) 在 298~573 K 温度范围内, Al_2Y 相的 Gibbs 自由能最小, 其结构稳定性最好, 而 Al_2Ca 次之, $Mg_{17}Al_{12}$ 最差, 且结构稳定性的强弱顺序并不随温度的升高而变化, Y 和 Ca 合金化 Mg-Al 系合金形成 Al_2Y 及 Al_2Ca 利于提高镁合金的高温抗蠕变性能。

3) 采用弹性常数计算结果预测的 Al_2Y 熔点最高, 其结构热稳定性最好。

4) 与 $Mg_{17}Al_{12}$ 和 Al_2Ca 相比较, Al_2Y 结构最稳定的原因主要是体系在费米能级以下区域成键电子存在较强的共价键作用。

5) $Mg_{17}Al_{12}$ 、 Al_2Ca 和 Al_2Y 均为脆性相, 并且 3 种金属间化合物中, $Mg_{17}Al_{12}$ 的塑性最好。

参考文献 References

- [1] Mordike B L, Ebert T. *Mater Sci Eng A*[J], 2001, 302(1): 37
- [2] Potzies C, Kainer K U. *Adv Eng Mater*[J], 2004, 6(5): 281
- [3] Wang Xiaoqiang(王小强), Li Quan'an(李全安), Zhang Xingyuan(张兴渊). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 62
- [4] Kinji H, Hidetoshi S, Yorinobu T et al. *Material Science and Engineering A*[J], 2005, 403(1-2): 276
- [5] Wu Rong, Wang Xishu, Li Shuangshou et al. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53(9): 1077
- [6] Wang F, Wang Y, Mao P L et al. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2010, 20: s311
- [7] Zhou Dianwu(周惦武), Xu Shaohua(徐少华), Zhang Fuquan(张福全) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 640
- [8] Zhou D W, Liu J S, Zhang J et al. *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2007, 17(2): 250
- [9] Zhang H, Shang S L, Wang Y et al. *Intermetallics*[J], 2012, 22: 17
- [10] Rajagopalan M, Praveen Kumar S, Anuthama R. *Physica B*[J], 2010, 405: 1817
- [11] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J et al. *J Phys: Condens Matter*[J], 2002, 14(11): 2717
- [12] Marlo M, Milman V. *Phys Rev B*[J], 2000, 62(4): 2899
- [13] Vanderbilt D. *Phys Rev B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [14] Fischer T H, Almlöf J. *J Phys Chem*[J], 1992, 96(24): 9768
- [15] Hammer B, Hansen L B, Norkov J K. *Phys Rev B*[J], 1999, 59(11): 7413

- [16] Wang N, Yu W Y, Tang B Y *et al.* *J Phys D: Appl Phys*[J], 2008, 41: 195 408
- [17] Zhang M X, Kelly P M, Ma Q. *Acta Mater*[J], 2005, 53(11): 3261
- [18] Zhou D W, Liu J S, Xu S H *et al.* *Physica B*[J], 2010, 405(13): 2863
- [19] Rao B A, Kistaiah P, Reddy N R. *J Less Common Met*[J], 1987, 134: 91
- [20] Schiltz R J, Smith J F. *J Appl Phys*[J], 1983, 45: 4681
- [21] Huang Z W, Zhao Y H, Hou H *et al.* *Physica B*[J], 2012, 407: 1075
- [22] Zhong Y, Liu J, Witt R A *et al.* *Scripta Mater*[J], 2006, 55(6): 573
- [23] Chen L ü(陈 律), Peng Ping(彭 平), Li Guifa(李贵发) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(7): 1065
- [24] Fu C L, Wang X D, Ye Y Y *et al.* *Intermetallics*[J], 1999,7(2): 179
- [25] Mehl M J, Osburn J E, Papaconstantopoulos D A *et al.* *Phys Rev B*[J], 1990, 41(15): 10311
- [26] Nysten J, Garcia F J, Mosel B D *et al.* *Solid State Sci*[J], 2004, 6(1): 147
- [27] Yu W Y, Wang N, Xiao X B *et al.* *Solid State Sci*[J], 2009, 11(8): 1400
- [28] Li Y F, Gao Y M, Xiao B. *J Alloy Compd*[J], 2010, 502(1): 28
- [29] Gao L, Zhou J, Sun Z M *et al.* *Chinese Sci Bull*[J], 2011, 56(11): 1142
- [30] Jhi S H, Ihm J, Louie G S *et al.* *Nature*[J], 1999, 399(6726): 132
- [31] Li C H, Hoe J L, Wu P. *Phys Chem Solids*[J], 2003, 64(2): 201
- [32] Mattesini M, Ahuja R, Johansson B. *Phys Rev B*[J], 2003, 68(18): 184 108

First-Principles Study of Structural Stabilities and Elastic Properties of $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca Phases

Yang Xiaomin¹, Hou Hua¹, Zhao Yuhong¹, Yang Ling¹, Han Peide²

(1. North University of China, Taiyuan 030051, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Structural stabilities, elastic properties and electronic structures of $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca phases have been determined by Castep and Dmol program based on the density functional theory. The calculated heats of formation and cohesive energies show that Al_2Y has the strongest alloying ability as well as the highest structural stability. The calculations of thermodynamic properties display that the Gibbs free energy of Al_2Y is always the smallest and it has the highest stability within 298~573 K. The next is Al_2Ca , and the last one is $Mg_{17}Al_{12}$. Y and Ca addition to the Mg-Al alloys can improve the heat resistance. The calculated elastic constants reveal that $Mg_{17}Al_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca are all brittle, and among the three phases $Mg_{17}Al_{12}$ is a phase with the best plasticity. The results of elastic constant calculation predict that Al_2Y has the highest melting temperature and the best structural stability. The calculations of the density of states (DOS) and Mulliken electronic populations indicate that the highest structural stability of Al_2Y attributes to more covalent bonds below Fermi level compared with those of $Mg_{17}Al_{12}$ and Al_2Ca phases.

Key words: Mg-Al alloys; thermodynamics properties; elastic property; electronic structure; first-principles

Corresponding author: Hou Hua, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, P. R. China, Tel: 0086-351-3557006, E-mail: hohua@263.net