

# Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料中二元相的研究

刘桐宇, 李英民, 任玉艳

(沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

**摘要:** 用原位内生法制备了 Al-15%Mg<sub>2</sub>Si(质量分数, 下同)复合材料, 通过 XRD 测试, 定性和定量地分析材料中的相成分和相含量。利用 Reflex 模拟 Al-Mg-Si 系合金的 XRD 图谱, 并与 XRD 测试结果对比。利用 CASTEP 中基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料中的 Mg<sub>2</sub>Si 相和 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的平衡晶格常数, 热力学参数和弹性性质做了系统的研究, 分析两相的稳定性和力学性能。XRD 分析结果显示, Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料中仅含有  $\alpha$ -Al 相和 Mg<sub>2</sub>Si 相, 且 Mg<sub>2</sub>Si 相的质量分数为 14.9%。模拟与实验中, 相同晶面指数的 XRD 标定值相差很小, 实验值验证了模拟值的可靠性。模拟值证实 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料中, 理论上只形成  $\alpha$ -Al 相和 Mg<sub>2</sub>Si 相。CASTEP 计算结果表明, Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料中的 Mg<sub>2</sub>Si 相较 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相易于形成, 且稳定性较好。Mg<sub>2</sub>Si 相的弹性模量  $E$ , 剪切模量  $G$ , 体模量  $B$  均大于 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相, Mg<sub>2</sub>Si 相的力学性能较好, 但脆性较大, 且塑性较差。

**关键词:** Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料; CASTEP; 第一性原理; Reflex; XRD 定量分析

**中图分类号:** TB333

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)10-2870-07

由于 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料的比强度高、比模量高、抗磨损性能强、生产成本低, 使得原位内生 Al-Mg<sub>2</sub>Si 金属基复合材料成为一种适合制备汽车和高速列车制动盘的潜在材料<sup>[1]</sup>。Mg<sub>2</sub>Si 颗粒强化 Al 基复合材料具有远优于外加陶瓷颗粒增强 Al 基复合材料的切削加工性和成形性, 因此 Mg<sub>2</sub>Si 金属间化合物的研究备受关注<sup>[2]</sup>。诸多学者以 Al、Mg、Si 为原材料通过原位内生法制备 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料。研究发现, 该合金中只存在  $\alpha$ -Al 相和 Mg<sub>2</sub>Si 相<sup>[3-6]</sup>, 符合 Al-Mg<sub>2</sub>Si 平衡伪共晶相图, 伪共晶点成分为 Al-13.9%Mg<sub>2</sub>Si, 温度变化区间为 583.5~594.0 °C, 生成的相为  $\alpha$ -Al 相和 Mg<sub>2</sub>Si 相<sup>[3]</sup>。

Mg<sub>2</sub>Si 是 Mg-Si 合金系中唯一稳定的化合物<sup>[7]</sup>, 其具有高熔点(1085°C)、低密度(1.99 g/cm<sup>3</sup>)、高硬度(4.5 GPa)、高弹性模量(120 GPa)和低热膨胀系数(7.5×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)等诸多优点<sup>[8-10]</sup>。Mg-Al 合金系是最早应用于铸件的二元合金系, Al 在合金中会和 Mg 形成金属间化合物第二相 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, 但 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相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<sup>[11]</sup>。因此, Mg-Al 系合金中添加合金元素以减少甚至消除 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相是提高镁合金高温性能的重要途径。M. S. Dargusch 和 P. Zhang 等人<sup>[12,13]</sup>认为, Mg-Al-Si 系合金中 Si 元素的存在, 生成了 Mg<sub>2</sub>Si 相,

能够大幅减少 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相。所以如果在 Mg-Al 合金中加入适量的 Si 能够使 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相完全消除。Al-Si 合金相图是一个简单的二元共晶相图, 只存在一个共晶反应:  $L \rightarrow \alpha + \beta$ ,  $L$  为液相,  $\alpha$  是 Al 相,  $\beta$  是 Si 相<sup>[14]</sup>。同时 Al 和 Si 的相互固溶度都很小, 在共晶温度 577 °C 时, Si 在 Al 的固溶体中, 最大溶解度为 1.65%, 溶解度还会随着温度的降低而减少。可见, Al-Mg-Si 合金系中可能存在的二元相有 Mg<sub>2</sub>Si 和 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>。

研究发现, 利用第一性原理研究 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料中二元相的结构稳定性对比工作尚未开展。原位内生法制备 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料, 利用 XRD 测试, 定性和定量分析材料中相成分和相含量的工作未见报道。同时, 利用 Reflex 模块模拟 Al-Mg-Si 的 XRD 图谱以及与测试结果对比的工作均也未有报道。本研究采用原位内生法制备 Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料, 通过 XRD 测试, 定性和定量分析材料中相成分和相含量。利用 Reflex 模块模拟 Al-Mg-Si 系合金的 XRD 图谱以及与测试结果对比以印证相成分。利用基于密度泛函理论的第一性原理, 对 Mg<sub>2</sub>Si 相和 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的平衡晶格常数、热力学参数和弹性性质做系统的研究, 以分析两相的稳定性和力学性能。

## 1 实验方法和计算方法

收稿日期: 2016-10-30

基金项目: 沈阳市科学技术项目 (F15-199-1-11); 辽宁省自然科学基金 (20102167)

作者简介: 刘桐宇, 男, 1989 年生, 博士生, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870, 电话: 024-25496785, E-mail: 18642618880@126.com

### 1.1 实验方法

实验用原材料为纯度 99.70% 的工业铝锭, 纯度 99.61% 的工业镁锭以及 Al-26%Si 合金。按质量比 Al:Mg:Si=85:9.47:5.53 配料, 利用原位内生工艺制备 Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料。得到的样品用 X 射线衍射仪 (XRD-7000) 分析, 测试参数为 (Cu 靶): 电压 40 kV, 电流 30 mA, 步长 0.02°, 扫描速度 1°/min, 扫描范围 10°~90°。将 X 射线衍射数据进行数据处理 (扣背底、平滑、K $\alpha_2$  分离)、寻峰、指标化、可能的空间群搜索、确定初始晶体结构和 Rietveld 精修等一系列步骤确定 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料晶体结构。

### 1.2 计算方法

文中性能相关的计算由 CASTEP (Cambridge serial total energy package) 模块<sup>[15]</sup>完成。CASTEP 模块是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序。利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开。本文将截断能  $E_{\text{cut}}$  设为 380.0 eV, 对应的 FFT 网格为 48×48×48。电子之间相互作用的交换和相关势的函数选择广义梯度近似 GGA 中的 PBE<sup>[16]</sup>进行校正, 势函数选用倒易空间中表述的超软赝势 Ultrasoft<sup>[17]</sup>。布里渊区积分采用 Monkhor-Pack<sup>[18]</sup>形式的高对称  $k$  点方法, 倒易空间采用 0.05 nm<sup>-1</sup> 的  $k$ -point 空间,  $k$  点网络设置为 6×6×6。计算在最小化的快速 Fourier 网格上进行, 首先采用 BFGS 算法<sup>[19]</sup>对各个晶胞模型进行几何优化, 以获得最稳定的结构。进行自洽迭代 SCF 计算时, 采用 Pulay 密度混合法处理电子弛豫, 自洽收敛条件为: 体系总能量的收敛值为  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom, 每个原子上的力低于 0.01 eV, 应力偏差低于 0.02 GPa, 公差偏移小于 0.0005 nm。

X 射线衍射数据的计算是由 Reflex 模块完成。本文将衍射类型设为 X 射线。为了与 X 射线衍射试验扫描范围相同, 衍射角  $\theta$  范围设定为 10°~90°。绘制好 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料晶体结构, 即可模拟出该材料的 X 射线衍射图谱。

### 1.3 晶体模型

Mg<sub>2</sub>Si 晶体结构如图 1 所示。Mg<sub>2</sub>Si 属 C1 型反萤石 (CaF<sub>2</sub>) 结构, 其空间群为 Fm3m (空前群编号: No. 225), 在 Mg<sub>2</sub>Si 晶胞中具有 12 个原子, 4 个 Si 占据其所有顶点及面心位置, 形成面心立方结构, 8 个 Mg 则占据各个小立方体的中心, 形成简单的立方亚点阵。组成晶胞的原子坐标如下: Mg (0.25, 0.25, 0.25); Si (0, 0, 0)。

Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 晶体结构如图 2 所示。Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 属 A12 型  $\alpha$ -Mn 结构, 其空间群为 I43m (空间群编号: No.

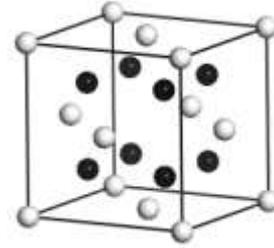


图 1 Mg<sub>2</sub>Si 的晶胞结构

Fig.1 Crystal cell of Mg<sub>2</sub>Si (●Mg atom, ○Si atom)

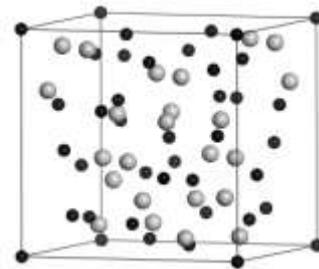


图 2 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 的晶胞结构

Fig.2 Crystal cell of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (●Mg atom, ○Al atom)

217), 在 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 晶胞中具有 58 个原子, 34 个 Mg 原子, 24 个 Al 原子。组成晶胞的原子坐标如下: 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)。

## 2 结果与分析

### 2.1 XRD 的定性分析与标定值比对

对原位内生法制备的 Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示。分析结果显示, 复合材料中含有的相成分为:  $\alpha$ -Al 相和二元相 Mg<sub>2</sub>Si。与 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的 X 射线衍射峰对比发现, 图 3 中并不存在衍射峰重叠的可能。进而可以确定并不存在其他可能形成的二元相—Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相。

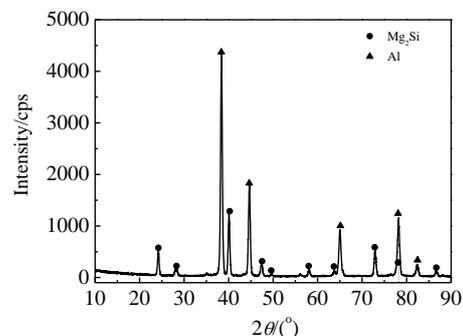


图 3 Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Al-15%Mg<sub>2</sub>Si composite

利用 Reflex 模拟 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料 XRD 图谱, 研究并确定材料中的相组成情况, 模拟结果中所示的衍射图形与实测的 XRD 图谱(图 3 所示)十分相似, 物相组成完全相同。图片表象对比相似, 但并不能确定模拟值的完全可靠性, 需进一步确定衍射峰, 并对衍射角度和衍射峰值做数值标定分析比对。因此, 直接将衍射峰的标定值进行比对更有意义。

XRD 图谱中每个衍射峰表示物相中的一个晶面指数, 分析 Reflex 模拟的 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料中 2 个物相的衍射峰, 得到的晶面指数结果如图 4 所示。确定晶面指数后, 对 XRD 的实测值和模拟值中每个相的晶面指数进行衍射角度和峰值的标定, 标定值列于表 1 和表 2。标定值做差求绝对值, 得到的结果显示, 相同晶面指数的衍射峰, 实测值与模拟值中的衍射角和衍射峰强度相差很小, 属于同一衍射峰。可见对 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料的 Reflex 模拟得到的 XRD 图谱与实测的图谱基本吻合, 模拟值高度可信, 进而由模拟结果确定了 Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料的物相组成仅包含 α-Al 相和 Mg<sub>2</sub>Si 相。但模拟结果是在理想的条件下, 理论的基础上建立的, 是否可能形成其他二元相需进一步研究。

2.2 XRD 的定量分析

定性分析后, 对 Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料中物相的质量分数做定量分析, 可以更加明确各个元素的物相变

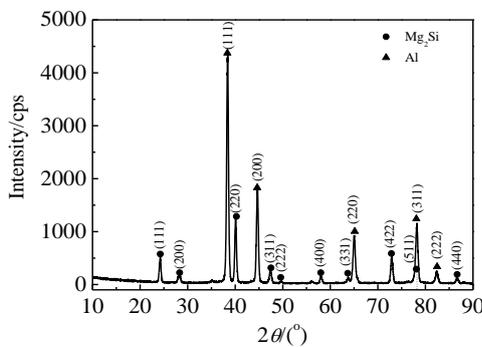


图 4 α-Al 相和 Mg<sub>2</sub>Si 相的晶面指数(hkl)

Fig.4 Indices of crystal plane (hkl) of phase α-Al and Mg<sub>2</sub>Si

表 1 Al-Mg<sub>2</sub>Si 中 α-Al 相的 XRD 标定值

Table 1 Calibration value of phase α-Al in Al-Mg<sub>2</sub>Si

fcc α-Al phase: (a=4.0495 nm)

hkl	Measured		Simulated		2θ   / (°)	Δd   / nm
	2θ/(°)	d/nm	2θ/(°)	d/nm		
1 1 1	38.391	2.343	38.473	2.338	0.082	0.005
2 0 0	44.658	2.027	44.721	2.025	0.063	0.002
2 2 0	65.053	1.433	65.097	1.432	0.044	0.001
2 2 2	82.355	1.170	82.436	1.169	0.081	0.001

表 2 Al-Mg<sub>2</sub>Si 中 Mg<sub>2</sub>Si 相的 XRD 标定值

Table 2 Calibration value of phase Mg<sub>2</sub>Si in Al-Mg<sub>2</sub>Si

Simple cubic Mg<sub>2</sub>Si phase: (a=6.385 nm)

hkl	Measured		Simulated		2θ   / (°)	Δd   / nm
	2θ/(°)	d/nm	2θ/(°)	d/nm		
1 1 1	24.261	3.666	24.226	3.670	0.035	0.004
2 0 0	28.090	3.174	28.045	3.179	0.035	0.005
2 2 0	40.141	2.245	40.079	2.248	0.062	0.003
3 1 1	47.453	1.914	47.383	1.917	0.070	0.003
2 2 2	49.696	1.833	49.629	1.835	0.067	0.002
4 0 0	58.048	1.588	57.973	1.590	0.075	0.002
3 3 1	63.853	1.457	63.753	1.459	0.100	0.002
4 2 2	72.921	1.296	72.814	1.298	0.107	0.002
5 1 1	78.137	1.222	78.030	1.224	0.107	0.002
4 4 0	86.653	1.123	86.524	1.124	0.129	0.001

化情况。物相的衍射面(hkl)的衍射峰强度与该物相被 X 射线照射的体积 V 之间的关系为:

$$I_{hkl} = \left( \frac{1}{32\pi R} I_0 \frac{e^4}{m^2 C^4} \lambda^3 \right) \left( \frac{F_{hkl}^2 P_{hkl}}{V_0^2} \frac{1 + \cos^2 \cos^2 2\theta}{\sin^2 \sin^2 \theta \cos \cos \theta} e^{-2M} \right) \frac{1}{2\mu} \quad (1)$$

式中, 第 1 个括号中的参数与测量仪器有关, 与样品和物相无关, 令:

$$C = \frac{1}{32\pi R} I_0 \frac{e^4}{m^2 C^4} \lambda^3 \quad (2)$$

第 2 个括号中的数据与具体的物相有关, 令:

$$K = \frac{F_{hkl}^2 P_{hkl}}{V_0^2} \frac{1 + \cos^2 \cos^2 2\theta}{\sin^2 \sin^2 \theta \cos \cos \theta} e^{-2M} \quad (3)$$

括号外的因子为物相的线吸收系数 μ 和被 X 射线照射的体积 V。对于一个多物相的混合物来说, 一个物相被 X 射线照射的体积是其在样品中所占的体积分数, 因此, 多相混合物中任何一个相 j 在混合物中所占的体积分数和该相的衍射强度的关系可由式(1)简写为:

$$I_j = CK_j \frac{1}{2\mu} V_j \quad (4)$$

X 射线的线吸收系数 μ 可表示为:

$$\mu = \rho \mu_m = \rho \sum_{j=1}^n \omega_j (\mu_{mj}) \quad (5)$$

式中, ρ 为混合物的密度; μ<sub>m</sub> 为混合物对 X 射线的质量吸收系数; μ<sub>mj</sub> 为 j 相的质量吸收系数; ω<sub>j</sub> 为 j 相的质量分数。因此, 混合物中任一物相 j 的衍射强度可表示为:

$$I_j = CK_j \frac{V_j}{2\rho \sum_{j=1}^n V_j (\mu_{mj})} \quad (6)$$

或

$$I_j = CK_j \frac{\omega_j}{2\rho \sum_{j=1}^n \omega_j (\mu_{mj})} \quad (7)$$

在式(6)或(7)中, 某一物相  $j$  的衍射强度和相应的体积分数或质量分数的关系利用  $K$  值法定量。将混合物中两相  $i$ 、 $j$  的衍射强度之比写成:

$$\frac{I_j}{I_i} = \frac{K_j}{K_i} \cdot \frac{\omega_j}{\omega_i} \quad (8)$$

当  $\omega_j = \omega_i$  时, 得:

$$\frac{I_j}{I_i} = \frac{K_j}{K_i} = K_i^j \quad (9)$$

$K_i^j$  具有常数意义。根据式(9), 可以设计求解物相质量分数的试验方法: 若有  $j$  相和  $i$  相两种物质的纯样品。可按  $\omega_j = \omega_i$  的比例制作一个  $j+i$  的混合物, 测量两相的衍射强度, 即可求得  $K_i^j$ 。推出:

$$\frac{I_j}{I_i} = K_i^j \frac{\omega_j}{\omega_i} \quad (10)$$

由以上公式计算出的结果如图 5 所示。该成分的复合材料中 Mg<sub>2</sub>Si 相的质量分数为 14.9%, 与制备的 Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料对比可知, 原材料中的 Mg、Si 元素几乎全部形成 Mg<sub>2</sub>Si 相, 只有很少量的元素没有形成该相。可能是由于熔炼或浇铸过程中造成的损失, 如 Mg 在熔炼过程中易产生烧损现象; 元素可能是以单质形式或形成固溶体存在于材料中, 如 Al 和 Si 发生少量的固溶现象形成固溶体; 也可能是形成了极其少量的二元相 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>。通常物相质量分数小于 0.1% 时, XRD 难以检测, 所以无法确定微量的 Mg 或 Si 元素的物相情况。对此可以利用第一性原理理论进行进一步分析。

### 2.3 晶格常数

对 Mg<sub>2</sub>Si、Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 几何优化后得到的平衡晶格常数和晶胞体积列于表 3。从表 3 中可以看出, 计算所得晶格常数与实验值和其他理论值很好地吻合, 误差不超过 1%。该结果表明, 所采用的计算方法的正确性以及以下计算结果的可信性。

### 2.4 形成热和结合能

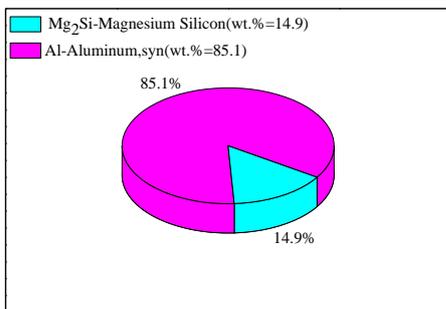


图 5 Al-15%Mg<sub>2</sub>Si 复合材料的  $K$  值法定量分析

Fig.5 Quantitative analysis from profile-fitted peaks of Al-15% Mg<sub>2</sub>Si composite

表 3 几何优化后 Mg<sub>2</sub>Si、Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 的平衡晶格常数  
Table 3 Equilibrium lattice constants of Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> after geometry optimization

Phase	Lattice constants, $a/\text{nm}$		
	This work	Experimental	Calculated
Mg <sub>2</sub> Si	0.6385	0.635 <sup>[20]</sup> 0.6338 <sup>[21][22]</sup>	0.6382 <sup>[23]</sup> 0.633 <sup>[24]</sup> 0.6387 <sup>[25]</sup>
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	1.0560	1.054 <sup>[26]</sup> 1.056 <sup>[28]</sup>	1.055 <sup>[27]</sup> 1.057 <sup>[29]</sup>

形成热是物质反应后释放或吸收的能量, 反映物相晶体结构形成的难易程度, 形成热值越小, 表明合金化能力越强, 越容易形成。金属间化合物的形成热  $H_{\text{form}}$  公式如下:

$$H_{\text{form}} = \frac{E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{Solid}}^A - N_B E_{\text{Solid}}^B}{N_A + N_B} \quad (11)$$

式中,  $H_{\text{form}}$  是合金形成热;  $E_{\text{tot}}$  是 Mg<sub>2</sub>Si 型金属间化合物的总能量;  $E_{\text{Solid}}^A$  和  $E_{\text{Solid}}^B$  分别表示固态下 Mg 和 Si 中平均每个原子的能量。  $N_A$  和  $N_B$  是晶胞中 Mg 和 Si 原子的个数。Al、Mg 和 Si 的固态下能量计算值分别为: -56.4431、-973.9478 和 -107.2623 eV/atom。合金形成热的计算结果列于表 4。

结合能是自由原子结合为晶体所释放的能量, 即晶体分解成单个原子时外界所做的功。晶体的强度、结构稳定性与结合能密切相关, 结合能的绝对值越大, 形成的晶体结构越稳定。合金的结合能  $E_{\text{coh}}$  计算公式如下:

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{Atom}}^A - N_B E_{\text{Atom}}^B}{N_A + N_B} \quad (12)$$

式中,  $E_{\text{coh}}$  为晶体的结合能;  $E_{\text{Atom}}^A$  和  $E_{\text{Atom}}^B$  分别表示 Mg<sub>2</sub>Si 原胞点阵中 Mg 和 Si 自由原子的能量。原胞点阵中, Mg、Si 自由原子的能量分别为: -972.2258、-101.9021 eV/atom; Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 原胞点阵中, Mg、Al 自由原子的能量分别为: -972.1662、-52.7383 eV/atom。结合能计算结果同样列于表 4。可以看出, 本文的计算值与经验值和其他理论值基本吻合, 证明计算结果高度可信。Mg<sub>2</sub>Si 相和 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相的形成热和结合能均为负值, 能够形成稳定的化合物。比较发现, Mg<sub>2</sub>Si 相形成热的值远小于 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相, 其合金化能力也远强于 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相, 可见 Mg<sub>2</sub>Si 相更容易形成。晶体的稳定性研究常借助于结合能, Mg<sub>2</sub>Si 相结合能的绝对值也较大, 其晶体结构的稳定性也较强。可见 Mg<sub>2</sub>Si 相的合金化能力和晶体结构稳定性均优于 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 相。

### 2.5 弹性性能

弹性常数是表征晶体对外应力反应的重要参数,

表 4 Mg<sub>2</sub>Si和Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>的形成热和结合能

Table 4 Heats of formation and cohesive energy of Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>

Phase	$H_{form}/\text{kJ mol}^{-1}$			$E_{coh}/\text{kJ mol}^{-1}$		
	This work	Experimental	Calculated	This work	Experimental	Calculated
Mg <sub>2</sub> Si	-16.22	-21.20 <sup>[30]</sup>	-17.70 <sup>[31]</sup>	-299.27	—	—
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	-5.71	—	-4.64 <sup>[32]</sup>	-263.41	—	-287.61 <sup>[32]</sup>

能够衡量材料的力学稳定性，也能够体现材料抵抗外力变形的能力。对于单晶体，当其处于弹性变形范围内时，对晶体施加应变，可以通过计算得到与之对应的应力，进而可以根据广义胡克定律应力与应变的关系(Stress-Strain)拟合求得弹性常数。对于立方晶系而言，其独立的弹性常数仅有3个，即C<sub>11</sub>、C<sub>12</sub>和C<sub>44</sub>。再通过弹性常数推导可得多晶的许多弹性相关的性质。通过第一性原理中弹性常数计算并分析得到金属间化合物Mg<sub>2</sub>Si的弹性常数，分析结果列于表5。从表5可以看出，计算所得的弹性常数与其它理论值非常接近，可见弹性常数的计算值具有高度可靠性。根据所得弹性常数可以推导出诸多多晶体的相关性能与模量。立方晶体的Born力学稳定性条件是<sup>[33]</sup>：

$$C_{44}>0, C_{11}+2C_{12}>0, C_{11}-C_{12}>0 \tag{13}$$

对稳定性条件验证可知，Mg<sub>2</sub>Si相和Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相均满足稳定性条件，具有立方晶系的晶体力学稳定性。

基于单晶体弹性常数的计算结果可推导多晶体的相关模量。求解剪切模量G，体模量B<sup>[34,35]</sup>和各向异性系数A<sup>[36]</sup>计算公式如下：

$$G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \tag{14}$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \tag{15}$$

$$A = (C_{12} + 2C_{44})/C_{11} \tag{16}$$

基于体模量和剪切模量的计算结果又可推导出其弹性模量E和泊松比ν<sup>[34,35]</sup>，公式如下：

$$E = 9BG/(3B + G) \tag{17}$$

表 5 Mg<sub>2</sub>Si和Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>的弹性常数

Table 5 Elastic constants of Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>

Phase	Source	Elastic constants/GPa		
		C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>44</sub>
Mg <sub>2</sub> Si	This work	115.21	22.14	43.11
	Calculated <sup>[18]</sup>	114.5	21.5	45.6
	Calculated <sup>[21]</sup>	113.7	22.8	43.5
	Experimental <sup>[26]</sup>	126	26	48.5
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	This work	88.67	25.18	31.19
	Calculated <sup>[29]</sup>	88.38	23.54	26.95
	Calculated <sup>[30]</sup>	89.86	27.21	33.32

$$\nu = (E - 2G)/2G \tag{18}$$

式(14)~(18)计算所得的弹性模量，剪切模量，体模量，泊松比和各向异性系数列于表6。弹性模量E是表征材料刚度的重要参数，其值越大，材料的刚度越大。体模量B表征材料在外加应力作用下抵抗变形的能力，数值越大，抵抗变形能力越强<sup>[39]</sup>。剪切模量G表征材料在剪切应力作用下抵抗切应变的能力，剪切模量越大，抗剪切能力越强<sup>[39]</sup>。对比可知，Mg<sub>2</sub>Si相的弹性模量E，体模量B以及剪切模量G均大于Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相，说明其刚度，抵抗变形的能力以及抗剪切能力均优于Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相。工程材料中材料的弹性各向异性系数A表明材料出现微裂纹的可能性<sup>[40]</sup>，A的值表示材料各向异性的程度，当材料为各向同性时，A=1。表6所示的A值和1比较接近，结果表明Mg<sub>2</sub>Si偏离各向同性的程度较大。

此外，泊松比ν常用来评估材料晶体结构的抗剪切稳定性，其值越大，对应材料的塑性越好<sup>[34]</sup>。分析可知，Mg<sub>2</sub>Si相和Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相的泊松比ν比塑性较差的铸铁(0.23~0.27)还要小很多，Mg<sub>2</sub>Si的泊松比ν仅为0.173，比Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相还要小，可见其塑性较差。从化学键的角度考虑，材料的泊松比大小反映了晶体中具有方向性共价键的强弱能力，即晶体的泊松比值越小，则越容易生成共价键，材料的硬度也就越高。以共价晶体为例，ν<0.1，而金属材料的泊松比大约在0.33<sup>[41]</sup>。说明Mg<sub>2</sub>Si金属间化合物具有方向性的共价键较强，硬度较高。C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>也是表征材料性能的重要参数，即值越小，材料的塑性越好<sup>[42]</sup>。分析可知，Mg<sub>2</sub>Si相的塑性较差。与泊松比ν的比较情况一致。

C. H. Li指出<sup>[43]</sup>，剪切模量G与体模量B的比值G/B可以用来衡量材料为延性材料还是脆性材料，临界值为0.57，当G/B>0.57时，材料体现为脆性，否则体现为延性。从表6可知，两种相的G/B值均高于0.57，为脆性相，且Mg<sub>2</sub>Si相的脆性较大。一般地，材料的脆（延展）性也可以由C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub><sup>[44]</sup>来衡量，C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>>0，材料体现为延性；相反，为脆性。从表6可以看出，Mg<sub>2</sub>Si和Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>的C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>为负值，呈脆性，且Mg<sub>2</sub>Si相的脆性较大。这与根据G/B值得到的结果一致。

表 6 Mg<sub>2</sub>Si和Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>的模量推导Table 6 Modulus of Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> derived by this work from elastic constants

Phase	Source	B/GPa	G/GPa	E/GPa	$\nu$	A	G/B	C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> /GPa	C <sub>12</sub> -C <sub>44</sub> /GPa
Mg <sub>2</sub> Si	This work	53.163	44.480	104.340	0.173	0.941	0.82	93.07	-19.97
	Calculated <sup>[22]</sup>	52.5	46.2	107.1	0.16	—	0.88	—	-24.1
	Calculated <sup>[25]</sup>	53.1	44.3	104.1	0.174	0.957	—	—	—
	Experimental	59 <sup>[30]</sup>	—	120 <sup>[9]</sup>	—	—	—	—	—
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	This work	46.343	31.412	76.868	0.224	0.987	0.68	63.49	-6.01
	Calculated <sup>[37]</sup>	45.15	29.14	71.94	0.23	—	0.65	—	—
	Calculated <sup>[38]</sup>	48.10	32.49	79.62	0.226	—	0.676	62.65	—

### 3 结 论

1) Reflex模拟结果高度可信,其与XRD定性分析结果都表明Al-Mg<sub>2</sub>Si复合材料的物相组成仅包含 $\alpha$ -Al相和Mg<sub>2</sub>Si相。Mg<sub>2</sub>Si相的质量分数为14.9%,只有很少量的Mg和Si没有形成Mg<sub>2</sub>Si相,可能形成及其少量的二元相Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>,不易被XRD检测到。

2) 金属间化合物几何优化后得到的平衡晶格常数与实验值和其他理论值很好地吻合,误差不超过1%。

3) Mg<sub>2</sub>Si相和Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相的形成热和结合能均为负值,能够形成稳定的化合物。Mg<sub>2</sub>Si相的合金化能力和晶体结构稳定性均优于Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相。Mg<sub>2</sub>Si相的弹性模量E,剪切模量G,体模量B均大于Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>相,Mg<sub>2</sub>Si相的力学性能较好,但脆性较大,且塑性较差。

#### 参考文献 References

- [1] Nasiri N, Emamy M, Malekan A *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2012, 556: 446
- [2] Ren Yuyan(任玉艳), Liu Tongyu(刘桐宇), Li Yingmin(李英民). *Acta Mater Composite Sin*(复合材料学报)[J], 2015, 32: 1367
- [3] Zhang J, Fan Z, Wang Y Q *et al. Mater Sci Tech*[J], 2001, 17(5): 494
- [4] Zhang J, Fan Z, Wang Y Q *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2000, 281(1-2): 104
- [5] Wu X F, Zhang G G, Wu F F. *Rare Metals*[J], 2013, 32(3): 284
- [6] Qin Qingdong(秦庆东). *Study on Microstructures and Properties of Mg<sub>2</sub>Si/Al Composites*(Mg<sub>2</sub>Si/Al 复合材料组织与性能的研究)[D]. Changchun: Jilin University, 2008
- [7] Cui Zhongxin(崔忠圻), Liu Beixing(刘北兴). *Principle of Metal and Heat Treatment*(金属学与热处理原理)[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2004
- [8] Jiang Q C, Wang H Y, Wang Y *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2005, 392(1-2): 130
- [9] Schmid E E, Oldenburg K V, Frommeyer G Z. *Metallid*[J], 1990, 81: 809
- [10] Qin Q D, Li W X, Zhao K W *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2010, 527(9): 2253
- [11] Yang Xiaomin(杨晓敏), Hou Hua(侯华), Zhao Yuhong(赵宇宏) *et al. Rare Metal Mater Eng*(稀有金属材料与工程), 2014, 43(4): 875
- [12] Dargusch M S, Dunlop G L, Bowles A L *et al. Metallurgical and Materials, Transactions A*[J], 2004, 35(6): 1905
- [13] Zhang P. *Scripta Materialia*[J]. 2005, 52(4): 277
- [14] Lu Wenhua(陆文华), Li Longsheng(李隆盛), Huang Liangyu(黄良余).  *Casting Alloy and Melting*(铸造合金及其熔炼)[M]. Beijing: China Machinery Press, 2002
- [15] Huang Zhiwei(黄志伟), Zhao Yuhong(赵宇宏), Hou Hua(侯华) *et al. Rare Metal Mater Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(12): 2136
- [16] Perdew J P, Wang Y. *Phys Rev B*[J], 1992, 45(23): 13 244
- [17] Vanderbilt T D. *Phys Rev B*[J], 1990, 41(11): 7892
- [18] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys Rev B*[J], 1976, 13(12): 5188
- [19] Fischer T H, Almlöf J. *Phys Chem*[J], 1992, 96(24): 9768
- [20] Aa N H, Clark J B. *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*[M]. Metals Park, Ohio: ASM International, 1988
- [21] Tani J I, Kido H. *Comput Mater Sci*[J], 2008, 42(3): 53
- [22] Madelung O, Landolt B. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1983
- [23] Boulet P, Verstraete M J, Crocombette J P *et al. Comput Mater Sci*[J], 2011, 50(3): 847
- [24] Murtaza G, Sajid A, Rizwan M *et al. Mater Sci Semicond Process*[J], 2015, 40: 429
- [25] Yu Benhai(余本海), Liu Molin(刘墨林), Chen Dong(陈东). *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2011, 60(8): 578
- [26] Zhang M X, Kelly P M, Ma Q. *Acta Mater*[J], 2005, 53(11): 3261
- [27] Wang N, Yu W Y, Tang B Y *et al. J Phys D: Appl Phys*[J], 2008, 41: 195 408
- [28] Min Xuegang(闵学刚), Du Wenwen(杜温文), Xue Feng(薛

- 烽) *et al. Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2002, 47(2): 109
- [29] Zhou Dianwu(周惦武), Peng Ping(彭平), Zhuang Houlong (庄厚龙) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(4): 546
- [30] Wagman D D. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*[M]. Washington: U S Government Printing Office, 1981: 51
- [31] Zhang H, Shang S, James E S *et al. Intermetallics*[J], 2009, 17(11): 878
- [32] Huang Z W, Zhao Y H, Hou H *et al. Phys B*[J], 2012: 407(7): 1075
- [33] Sin'ko G V, Smirnov N A. *J Phys Condens Matter*[J], 2002, 14(29): 6989
- [34] Yu W Y, Wang N, Xiao X B *et al. Solid States Sci*[J], 2009, 11(8): 1400
- [35] Li Y F, Gao Y M, Xiao B *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 502(1): 28
- [36] Karki B B, Stixrude L, Clark S J *et al. Am Mineral*[J], 1997, 82(B6): 51
- [37] Huang Z W, Zhao Y H, Hou H *et al. J Cent South Univ*[J], 2002, 19(6): 1475
- [38] Zhou D W, Liu J S, Xu S H *et al. Physica B*[J], 2010, 405(13): 2863
- [39] Pugh S F. *Philos Mag*[J], 1954, 45: 823
- [40] Tvergaard V, Hutchinson J W. *J Ceram Soc*[J], 1988, 71(3): 157
- [41] Haines J, Leger J, Bocquillon G. *Annu Rev Mater Sin*[J], 2001, 31: 1
- [42] Mattesini M, Ahuja R, Johansson B. *Phys Rev*[J], 2003, 68B: 184 108
- [43] Li C H, Hoe J L, Wu P. *Phys Chem Solids*[J], 2003, 64(2): 201
- [44] Fu C L, Wang X D, Ye Y Y *et al. Intermetallics*[J], 1999, 7(2): 179

## Study on Binary Phase of Al-15%Mg<sub>2</sub>Si Composite

Liu Tongyu, Li Yingmin, Ren Yuyan

(Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

**Abstract:** Al-15wt%Mg<sub>2</sub>Si composite was prepared by an in-situ method. The phase components and content were analyzed qualitatively and quantitatively by XRD. The XRD pattern of Al-Mg-Si alloy was simulated by Reflex and the simulated result was compared with the XRD result. Lattice constants, thermodynamic parameter and elastic constant of Mg<sub>2</sub>Si phase and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase in Al-Mg<sub>2</sub>Si composite were investigated by first-principle calculations from CASTEP program based on density functional theory to compare the stability and mechanical properties. There are only  $\alpha$ -Al phase and Mg<sub>2</sub>Si phase in Al-15wt%Mg<sub>2</sub>Si composite as shown in XRD result; and the mass fraction of Mg<sub>2</sub>Si phase is 14.9%. The differences of XRD indices with the same crystal plane ( $hkl$ ) between simulation and test are fractional. Therefore, the simulated result by Reflex is reliable. Only  $\alpha$ -Al phase and Mg<sub>2</sub>Si phase are formed in theory shown by simulation. The calculated heats of formation and cohesive energies show that Mg<sub>2</sub>Si phase is easy to form and the alloying ability is stronger. Mg<sub>2</sub>Si phase is more stable than Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase. Elastic modulus ( $E$ ), shear modulus ( $G$ ), and bulk modulus ( $B$ ) of Mg<sub>2</sub>Si phase is higher than that of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase. However, the friability of Mg<sub>2</sub>Si phase is higher and the plasticity is lower.

**Key words:** Al-15wt%Mg<sub>2</sub>Si composite; CASTEP; first-principle; Reflex; XRD quantitative analysis

---

Corresponding author: Li Yingmin, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, Tel: 0086-24-25496785, E-mail: liym@sut.edu.cn