

文章编号: 1004-0609(2013)05-1226-08

Al-Mg-Si 合金的原子成键与性能的关系

高英俊, 陈皓天, 朱甜霞, 张 爽, 黄创高

(广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘 要: 应用基于价键理论和能带理论建立的固体与分子经验电子理论(EET)和改进的界面 TFD 理论, 将合金宏观性能的研究追溯到原子成键的电子结构层次, 并对 Al-Mg-Si 合金的序列析出相内部原子间的价电子成键及其与基体界面间形成的界面键络特征研究进行总结, 比较各析出相的键强、结合能以及析出相与基体的界面能。结果表明: β'' 相对合金的强化作用最显著, pre- β'' 相的次之; 结合能与最强键键能的变化也能反映熔点的变化, pre- β'' 相、 β'' 相与 U_1 相的熔点比基体和其他 GP 区的熔点高; 各析出相的键强演变规律与实验强化曲线的变化规律相符。

关键词: Al-Mg-Si 合金; 析出相; 原子成键; 界面

中图分类号: TG111

文献标志码: A

Relationship between atomic bonding and property of Al-Mg-Si alloy

GAO Ying-jun, CHEN Hao-tian, ZHU Tian-xia, ZHANG Shuang, HUANG Chuang-gao

(School of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The macro-property of the alloy was gone back to the electronic scale of atomic bonding by using the empirical electronic theory (EET) in solid and molecule and the improved interface TFD theory established based on bond theory and band theory. The investigation of interface bonding feature of the atomic bonding of sequence phase and the atomic bonding at the interface between the matrix and the precipitate in Al-Mg-Si alloy was systematically summed through comparing the bond strength, cohesive energy, interface energy between the precipitate and the matrix. The results show that the most effect of strengthening for the alloy is owing to the β'' phase, the second is the pre- β'' phase; the variation of the cohesive energy and the strongest bond energy can also show the melting point of the alloy, which indicates that the melting points of pre- β'' phase, β'' phase and U_1 phase are higher than those of GPZ phases and the matrix. The calculated results of atomic bond strength evolution of precipitates are in good agreement with the experiment results of the strengthening alloy.

Key words: Al-Mg-Si alloy; precipitate; atomic bonding; interface

Al-Mg-Si 合金由于具有较低密度、较高强度和优良的力学性能, 已广泛应用于车辆和飞机结构件等领域^[1-2], 如半铝或纯铝结构车辆、大型双层客车, 时速 300 km/h 以上的高速新结构铁路客车、高速磁垫式和气垫式铁道车辆以及新型混合结构车辆等。Al-Mg-Si 合金的析出相对合金的力学性能有很大影响, 但目前

的研究主要集中在对其挤压性能、淬火敏感性以及焊接性能等方面^[3-5], 对其析出相的原子键络层次的研究则鲜有报道。在本文作者研究小组发表的系列论文^[6-12]中, 应用 EET 理论^[13]和改进的 TFD 理论^[14]从价电子结构层次对 Al-Mg-Si 合金的 GPZ、pre- β'' 、 β'' 、 β' 、 U_1 、 U_2 和 β 相的原子键络进行了系统的计算和分

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50061001, 50661001, 51161003); 广西自然科学基金资助项目(2012GXNSFDA053001); 广西大学科研基金资助项目(XJZ110611)

收稿日期: 2012-05-16; **修订日期:** 2012-11-26

通信作者: 高英俊, 教授, 博士; 电话: 0771-3232666; E-mail: gaoyj@gxu.edu.cn

析，利用这些电子结构参数建立微观参量与合金宏观性能之间联系，揭示合金强化作用的微观机理。本文作者在上述的研究基础上，系统归纳总结 Al-Mg-Si 合金的序列析出相的微观原子成键和界面的微观原子键结合特征规律，及其对合金力学性能影响的微观机理，将合金宏观性能追溯到原子成键的电子结构层次。

1 价电子结构与合金性能

1.1 析出相与合金强度的关系

合金的强度指材料在外力作用下抵抗变形以及断裂的能力。在 EET 理论中，用强度因子 Y (最强键上共价电子总数占总的价电子数的百分比)来表示材料的强度。材料的强度因子越大，则材料的强度越高。铝合金的强化机制有固溶强化、弥散强化、析出相强化和界面强化等。刘志林^[15]以 EET 理论为基础，将合金时效后强度的变化量定义为各种强化机制下力学性能改变量的代数和。各强化机制下 Al-Mg-Si 合金力学性能的改变量取决于该强化机制的强化系数和强化权重。本文作者研究 Al-Mg-Si 合金析出相的强化作用。根据 EET 理论定义的强化系数 S 以及强化权重 W ^[15]，可以计算该合金时效强化各相的强度增量。主要公式由文献^[15]给出：

$$S = \frac{n_A}{n_A^{\alpha(\text{Al})}} \tag{1}$$

$$W = \frac{x_s x_c y_c}{x_c y_c + \sum_i x_i y_i} \tag{2}$$

表 1 Al-Mg-Si 合金析出相特征参数计算结果^[6-12]

Table 1 Calculated results of characteristic parameters of precipitate phase in Al-Mg-Si alloy ^[6-12]							
Phase	n_A	$Y/\%$	$E_b/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\bar{E}_c/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\rho/(\text{electron}\cdot\text{nm}^{-2})$	$\Delta\rho_{\min}/\%$	$\gamma/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
GPZ ₁	0.264 03	88.37	31.278 9	6.2543×10^2	10.537 1	1.393	170.9
GPZ ₂	0.236 46	83.55	31.776 7	1.2897×10^3	11.947 8	2.010	212.5
GPZ ₃	0.226 22	86.84	33.844 0	2.6749×10^3	12.077 9	1.472	183.6
pre- β''	0.636 47	76.89	69.298 0	3.0407×10^3	9.434 5	9.363	65.45
β''	0.784 21	92.15	83.521 0	3.4310×10^3	10.38 1	0.110	127.63
β'	0.486 24	79.84	57.681 0	3.1405×10^3	6.688 2	59.80	235.6
U_1	0.695 82	85.56	86.743 2	2.0327×10^3	11.906 9	0.082	107.05
U_2	0.386 28	83.29	46.216 6	4.0726×10^3	8.385 5	47.856	267.61
β	0.324 65	78.36	32.899 1	0.8468×10^3	1.738 3	142.68	236.91

n_A : Pair number of strongest covalent bond; Y : Strength factor; E_b : Strongest bond energy; $\bar{E}_c$: Binding energy; ρ : Electronic density; $\Delta\rho_{\min}$: Difference of electron density; γ : Interface energy; GPZ₁: MgSi; GPZ₂: Al₂MgSi; GPZ₃: Al₆MgSi.

$$\Delta\sigma_b = \delta_b^{\alpha(\text{Al})}(S-1)W \tag{3}$$

式中： $\Delta\sigma_b$ 为时效强化强度增加量； x_s 为强化权重系数； x_c 和 y_c 为析出相的体积分数； x_i 和 y_i 为合金元素的摩尔分数； n_A 为析出相最强共价键对数； $n_A^{\alpha(\text{Al})}$ 为基体 Al 的最强共价键对数； $\delta_b^{\alpha(\text{Al})}$ 为基体相的强化系数。另外，刘志林等^[14]定义了强度因子 Y (最强键上共价电子对数与总价电子对数之比)。

表 1^[6-12]所列为应用 EET 方法计算得到的 Al-Mg-Si 合金主要析出相原子键络的性质。根据表 1 提供的 Al-Mg-Si 合金时效析出相的强度因子数据绘制图 1。由表 1 和图 1 可以看出， β'' 相的强度因子 Y 最大，GPZ 区与 pre- β'' 、 β' 以及 U_1 、 U_2 相强度因子稍

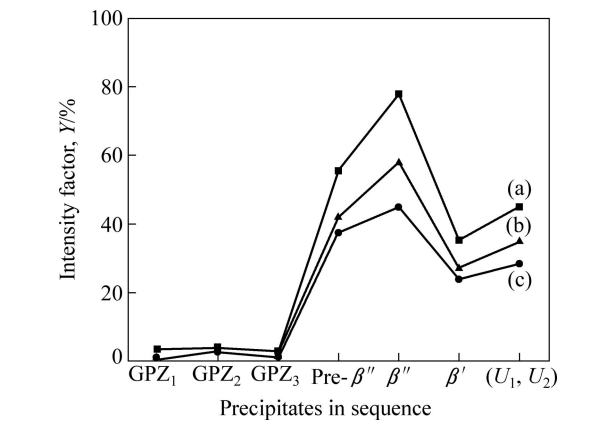


图 1 Al-Mg-Si 合金各析出相的强度因子按照析出循序排列曲线

Fig. 1 Calculated strength factor curves of precipitates in sequence arrange in row of Al-Mg-Si alloys: (a) Al-0.4Mg-0.28Si-0.25Fe alloy; (b) Al-0.6Mg-0.39Si-0.25Fe alloy; (c) Al-0.8Mg-0.47Si-0.25Fe alloy

小。因此,从理论计算可知, β'' 相是起主要强化作用的析出相,这与实验结果相符。

表 2 所列不同 Al-Mg-Si 合金时效强化各析出相强度增量的计算值。根据表 2 中 Al-0.4Mg-0.28Si-0.25Fe、Al-0.6Mg-0.39Si-0.25Fe 和 Al-0.8Mg-0.47Si-0.25Fe 3 种合金的计算结果,绘制强度曲线,如图 1 所示。与实验得出的强度曲线(图 2^[16])进行对比可知,计算得到的强度增量变化规律与实验得出的规律十分相符。时效析出的前 3 个析出相的强度增量较为接近,且强度变化不大,从 pre- β'' 析出相开始,强度增量逐渐变大,直至 β'' 相达到峰值;过时效析出相 β' 出现时,合金的强度有所下降,这些强度变化规律与如图 2 所

表 2 不同 Al-Mg-Si 合金析出相的强度增量 $\Delta\sigma_b$

Table 2 Calculated strength change ($\Delta\sigma_b$) of precipitate phases in Al-Mg-Si alloys with different compositions

Phase	$\Delta\sigma_1/\text{MPa}$	$\Delta\sigma_2/\text{MPa}$	$\Delta\sigma_3/\text{MPa}$
GPZ ₁	2.056 3	2.651 8	1.767 9
GPZ ₂	2.786 9	3.638 4	2.425 5
GPZ ₃	1.775 8	2.318 4	1.545 6
pre- β''	43.051 3	55.821 1	37.470 5
β''	57.915 6	75.094 3	50.407 9
β'	27.665 9	35.871 1	24.079 3
U_1	49.225 0	63.563 5	42.667 8
U_2	17.880 5	23.182 9	15.561 3

$\Delta\sigma_1$: For Al-0.4Mg-0.28Si-0.25Fe alloy; $\Delta\sigma_2$: For Al-0.6Mg-0.39Si-0.25Fe alloy; $\Delta\sigma_3$: For Al-0.8Mg-0.47Si-0.25Fe alloy.

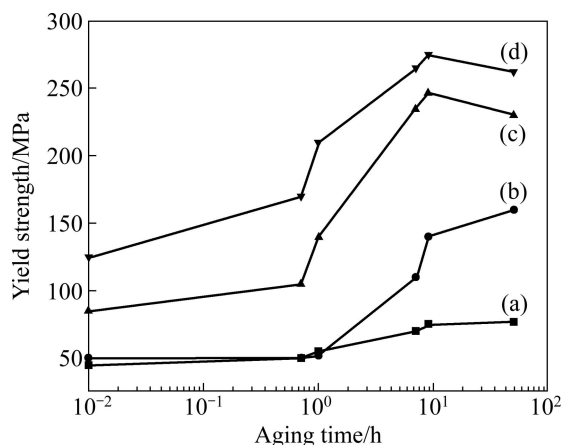


图 2 Al-Mg-Si 合金屈服强度实验曲线^[16]

Fig. 2 Yield strength experimental curves of precipitate phase of Al-Mg-Si alloy^[16]: (a) Al-0.4Mg alloy; (b) Al-0.4Mg-0.28Si alloy; (c) Al-0.6Mg-0.72Si alloy; (d) Al-0.8Mg-1.12Si alloy

示的实验结果十分相符。

1.2 键络特性与合金硬度的关系

由合金各析出相的价电子结构和键能、结合能的计算结果揭示最强键与硬度之间的关系。合金的硬度是指其表面抵抗其他物体压入时所引起的塑性变形的能力。而合金发生塑性变形实际是破坏晶体共价键结合的能力,共价电子对的多少反映原子键结合能力的大小。合金最强键上的共价电子数越多, n_A 值愈大,也就是合金的键结合越强,其抵抗变形的能力也越强,要破坏该相结构就越不容易,宏观上表现为合金的硬度越高。从表 1 计算结果可获得合金最强键上的共价电子数和结合能,得到合金时效析出相最强键的共价电子数、最强键键能以及结合能随时效时间的变化分别如图 3~5 所示。这些曲线的变化趋势非常相似,与

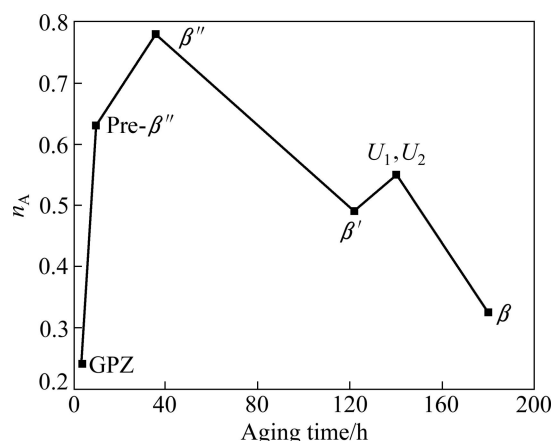


图 3 析出相最强键共价电子对数 n_A 与时效时间的关系

Fig. 3 Relationship between covalent electron pairs (n_A) of strongest bond in precipitates and aging time

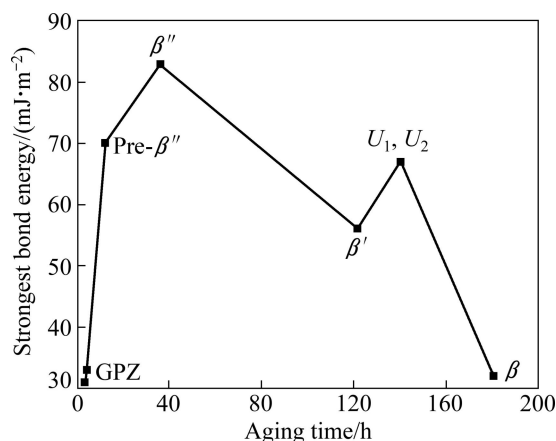


图 4 析出相最强键键能与时效时间的关系

Fig. 4 Relationship between strongest bond energy of precipitates and aging time

实验硬度曲线(图 6^[1])相符, 其中 3 个可能的 GP 区共存^[17], 而 U_1 、 U_2 和 β' 相也共存^[18], 因此, 在考虑合金的强度变化时, 可在共存的时段取共存相的强度平均值表示。对图 3~5 进行分析可以看出, β'' 相的最强键共价电子对数最多, 其键能和结合能也最高, 当存在外界应力时, 要使其最强键断裂比较困难。根据 EET 计算的微观强度, 推断出 β'' 相在宏观上表现为硬度最高, β' 相与 U_1 的硬度次之, 这一规律与实验结果(图 6^[1])一致。

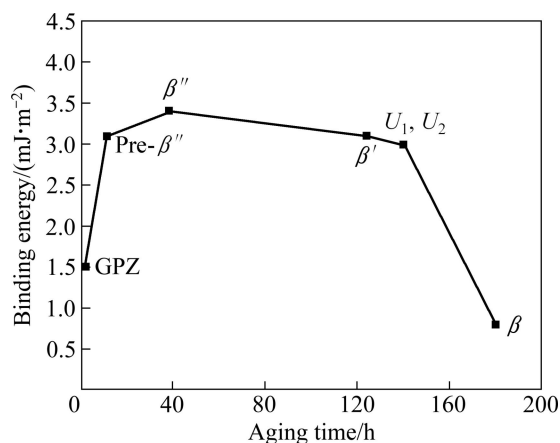


图 5 析出相结合能与时效时间的关系

Fig. 5 Relationship between binding energy of precipitates and aging time

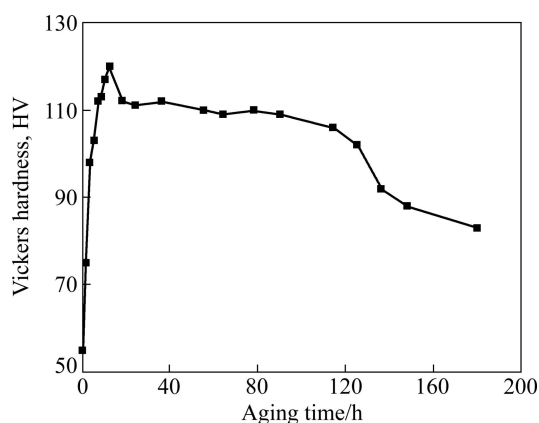


图 6 Al-Mg-Si 合金在 175 °C 时效硬化实验曲线^[1]

Fig. 6 Experimental hardening curve of Al-Mg-Si alloy aged at 175 °C^[1]

1.3 析出相与合金熔点的关系

晶体的熔化是由于热运动时引起原子极大振幅, 破坏了相邻原子间的共价键, 使得原子不再保持原来的状态, 即处于“平衡位置”附近。这里所说的极大振幅所需要的能量是由温度决定的, 当温度足够高时,

振幅可以破坏原子的键络, 晶体也就发生熔化^[19-20]。晶体熔点的理论计算公式与结合能相似。结合能和最强键键能的高低都可以反映熔点的高低, 因此, 可以推断 β'' 、 β' 与 U_1 相的熔点相对较高。但由于此 3 相在时效过程中存在的时间较短, 不容易直接测得其熔点, 因此还没有具体的实验数据与之对应, 但是可以通过理论计算来预测其熔点的高低和变化规律。

1.4 析出相与合金韧性的关系

合金的韧性与结构单元中原子所含的晶格电子(自由电子)密切相关。按照 EET 理论, 晶格电子近似等价于自由电子, 晶格电子对合金性能的影响由该结构单元中最主要的金属键断开来体现。晶格电子数越多, 则金属键作用特征越明显, 其韧性越好。在 Al-Mg-Si 合金中, 共价电子数越多, 晶格电子数也就越少, 合金中的晶格电子与共价电子的总和即为总价电子数, 也就是说, 晶格电子数的变化与强度因子的变化正好相反, 那么可以从强度因子 Y 的变化推断其晶格电子的变化。因此, 由表 1 和图 7 可知, β'' 相、GPZ₃ 区与 U_1 相的强度因子较大, 分别为 92.15%、86.84% 和 85.56%, 韧性则较差; pre- β'' 和 β' 相的强度因子较小, 分别为 76.89% 和 79.84%, 因此, 这些相对合金的韧性提高有帮助。这些特性也符合通常的经验规律, 即通常情况下, 合金的强度和硬度越高, 对应的韧性就会越差。但是, 合金的韧性除了与晶格电子有关外, 还与其他因素如温度、缺陷和晶格电子分布的均匀性有关, 因此, 在进行材料设计以及实验时还要考虑上述因素。

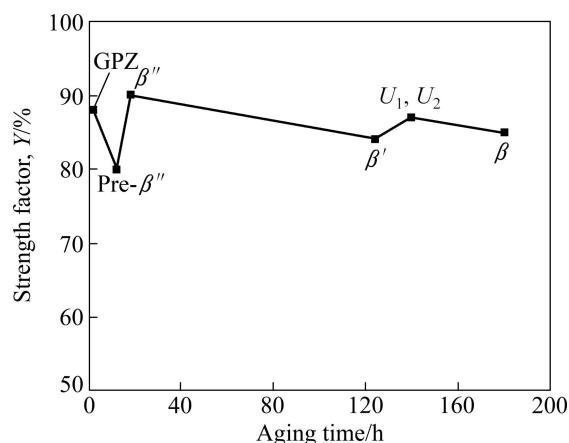


图 7 析出相强度因子与时效时间的关系

Fig. 7 Relationship between strength factor of precipitates and aging time

2 界面结合因子(ρ , $\Delta\rho$, σ , σ')

2.1 各析出相的界面结合因子

在作者之前研究工作中已介绍采用改进的 TFD 理论对界面结合因子^[14]进行计算。 ρ 是界面两侧的平均共价电子密度(简称界面电子密度); $\Delta\rho$ 为异相界面两侧电子密度的差值; σ 为一级近似下(满足 $\Delta\rho < 10\%$ 条件)能使界面电子密度连续性保持最好的原子状态组数; σ' 为偏离连续(即 $\Delta\rho > 10\%$)的更高级别下可能连续的原子状态组数。

合金的组成元素不同, 界面的结合因子参数 ρ 、 $\Delta\rho$ 、 σ 和 σ' 的值会发生一定的变化。TFD 理论表明, 界面性能与界面电子结构参数有如下关系: 界面两侧的电子密度差 $\Delta\rho$ 愈小(连续性越好, 界面应力愈小), 界面上的电子密度 ρ 愈大(界面结合越牢)。依据 EET 与 TFD 理论计算出的各析出相与基体间的相界面结合因子如表 3 所列。改进的 TFD 理论给出的异相界面电子结构的物理意义如下: 相界面处电子密度 ρ 愈高, 界面的原子键络越密, 界面结合越牢固; 相界面处的相对电子密度差 $\Delta\rho$ 愈小, 界面上的电子密度连续性愈好, 界面原子键络匹配越好, 界面畸变能越低, 界面畸变应力愈小, 能使界面电子密度保持连续的原子状态组数 σ 就越多(界面越稳定, 界面强化效果越好); 当偏离界面电子密度连续条件的原子状态组数 σ' 愈大, 即外界条件改变时, 界面上电子密度的连续性就越不容易被破坏, 则界面在更大应力下保持稳定; 反之, 界面畸变应力愈大, 界面畸变能就越高, 界面越不稳定。当畸变应力增大到临界值时, 界面电子密度的连续性遭到破坏, 将在界面处生成新相或在宏观上出现裂纹或断裂。界面电子密度连续性的好坏实质上是点阵原子键络畸变和缺陷而导致的结果, 直接影响到材料的性能。

界面能的高低取决于界面的结构, 也反映在界面处新相形核的难易程度。表 1 结果表明, 析出相 GPZ、pre- β'' 、 β'' 的界面能相对较低, 说明在基体中易于先形成 GPZ、pre- β'' 和 β'' 相的晶胚。由于 pre- β'' 与 β'' 相同属于六方型晶体结构, 原子排列相似, 也为 β'' 相在 pre- β'' 相结构基础上发展成为 β'' 相提供便利, pre- β'' 的原子排列促进了 β'' 相的形核。 β' 与基体间的界面能较高, 说明该相不易较早地形核与生长, 相对 pre- β'' 和 β'' 相, 该相的界面结合较弱, 因此, β' 相对合金界面及整体的强化作用也就较弱。由合金的强度曲线(图 2)与硬度曲线(图 6)发现, 从 β' 相开始, 合金的强度与硬

度有所下降。同时, 界面能计算值表明 β' 相形核时需要较大的形核功, 从实验研究^[16]可知, β' 相易转变为 U_1 、 U_2 相或直接向 β 相转变。

2.2 界面结合因子与合金性能的关系

界面电子密度的连续性会随着界面处的应力增大达到一定值时而遭到破坏, 此时会伴随着新相的生成或宏观上表现为材料的断裂。电子密度连续性的好坏直接反映材料的性能优劣, 实质上是点阵畸变引起原子键络发生变化, 导致材料内部产生应力作用^[21]。这里根据表 3 中界面结合因子的数值来分析 Al-Mg-Si 合金各析出相界面与合金性能的关系。

从表 3 可以看出, 3 种不同类型的 GPZ₁(MgSi)、GPZ₂(Al₂MgSi)、GPZ₃(Al₆MgSi)以及 pre- β'' 、 β'' 与基体形成的相界面的结合因子 $\Delta\rho$ 都满足 $\Delta\rho < 10\%$, 其中, GPZ₁、GPZ₂、GPZ₃、pre- β'' 和 β'' 与基体间形成的相界面的界面结合因子 $\Delta\rho$ 值相差很小($\Delta\rho_{\text{MgSi}} = 1.393\%$, $\Delta\rho_{\text{Al}_2\text{MgSi}} = 2.010\%$, $\Delta\rho_{\text{Al}_6\text{MgSi}} = 1.472\%$, $\Delta\rho_{\text{pre-}\beta''} = 9.363\%$, $\Delta\rho_{\beta''} = 0.110\%$), 说明这几个相的相界面电子密度连续性较好, 界面应力较小, 有利于这些相的形成。亦即这些界面较容易移动, 且有利于新相的长大, 原因是这几个相在时效前期析出, 都与基体存在共格关系, 形成的界面能较低。后期的析出相 β' 、 U_1 和 U_2 的界面结合因子如表 3 所示, $\Delta\rho > 10\%$, 这表明这 3 个析出相相界面的电子密度都是不连续的, 它们的界面应力比 GPZ₁、GPZ₂、GPZ₃、pre- β'' 和 β'' 与基体间形成的界面应力大, 因此, 该界面不利于新相的形核和长大。

界面结合因子中 ρ 表征界面结合强度, 从表 3 和图 8 可看出, GPZ₁、pre- β'' 、 β'' 、 β' 、 U_1 、 U_2 和 β 相与

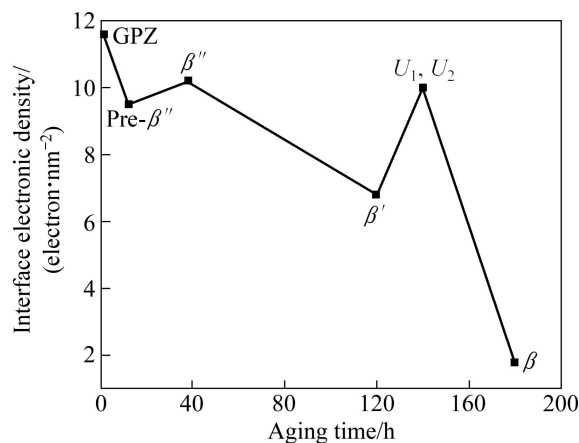


图 8 异相界面电子密度与时效时间关系

Fig. 8 Relationship between interface electron density of different phases and aging time

表 3 Al-Mg-Si 合金各析出相与基体相的界面结合因子^[6-12]

Table 3 Interface combination factors of different precipitates and matrix in Al-Mg-Si alloys^[6-12]

Interface		Structure cell	Order	Interface combination factor			
A phase surface	B phase surface			$\rho/(\text{electron}\cdot\text{nm}^{-2})$	σ	σ'	$\Delta\rho/\%$
$\alpha(\text{Al})(100)$	GPZ ₁ (100)	$\alpha(\text{Al})$	Al: 4	10.392 02	4	8	1.393
		MgSi	Mg: 4	10.537 81			
			Si: 5				
$\alpha(\text{Al})(100)$	GPZ ₂ (100)	$\alpha(\text{Al})$	Al: 5	11.901 36	25	63	1.472
			Al: 4				
		Al ₆ MgSi	Mg: 3	12.077 88			
			Si: 4				
$\alpha(\text{Al})(100)$	GPZ ₃ (100)	$\alpha(\text{Al})$	Al: 5	11.901 36	37	39	2.010
			Al: 5				
		Al ₂ MgSi	Mg: 2	11.947 98			
			Si: 6				
$\alpha(\text{Al})(001)$	pre- $\beta''(010)$	$\alpha(\text{Al})$	Al: 4	10.392 02	17 200	0	9.363
		Mg ₅ Si ₆	Mg: 2	9.943 5			
			Si: 6				
$\alpha(\text{Al})(001)$	$\beta''(010)$	$\alpha(\text{Al})$	Al: 4	10.392 02	11 194	0	0.110 2
			Mg: 3				
		Mg ₅ Si ₆	Mg: 4	10.381 0			
			Si: 5				
$\alpha(\text{Al})(001)$	$\beta'(001)$	$\alpha(\text{Al})$	Al: 4	10.392 02	0	480	59.800
		Mg ₅ Si ₆	Mg: 3	6.688 2			
			Si: 6				
$\alpha(\text{Al})(001)$	$U_1(110)$	$\alpha(\text{Al})$	Al: 4	10.392 00	0	138	199.029
			Al: 5				
		Al ₂ MgSi ₂	Mg: 2	0.025 29			
			Si: 5				
$\alpha(\text{Al})(001)$	$U_2(010)$	$\alpha(\text{Al})$	Al: 4	10.392 0	0	80	47.856
			Al: 6				
		Al ₄ Mg ₄ Si ₄	Mg: 4	6.379 07			
			Si: 5				
$\alpha(\text{Al})(001)$	$\beta(010)$	$\alpha(\text{Al})$	Al: 4	10.392 0	0	12	142.679
			Mg: 3				
		Mg ₂ Si	Si: 4	1.738 32			

基体 Al 相界面一侧的电子密度为 $\rho_{\text{Al}}=10.392\ 0\ \text{electron}/\text{nm}^2$ ，而 GPZ₂ 和 GPZ₃ 相与基体 Al 相的界面一侧电子密度为 $\rho_{\text{Al}}=11.901\ 6\ \text{electron}/\text{nm}^2$ ，较前者稍大些；同时，pre- β'' 界面另一侧的电子密度为 $\rho_{\text{pre-}\beta''}=9.943\ 5\ \text{electron}/\text{nm}^2$ ， $\rho_{\beta''}=10.381\ 0\ \text{electron}/\text{nm}^2$ ， $\rho_{\beta'}=6.688\ 2\ \text{electron}/\text{nm}^2$ 。由界面结合因子 ρ 的物理意义可推断，这些析出相中 β'' 界面应力最小，界面结合最强，pre- β'' 次之。可见， β'' 与基体间形成的界面结合强度高于 β' 、U₁、U₂ 和 β 相与基体间形成的界面结合强度，

这也能说明 pre- β'' 和 β'' 的析出更有利于合金界面的强化。

界面结合因子中 σ (即使界面电子密度在一级近似下保持连续的原子状态组数) 的物理意义如下： σ 值越大，表面稳定性越好，越不容易改变界面的结构。由表 3 可见，在 β' 和 β 相与基体界面处其 $\sigma=0$ ，表明 β' 、U₁、U₂ 和 β 相与基体的界面不稳定，易改变结构。显然，这几个界面的内应力较大，同时也是应力较集中的地方，其对基体的强化作用较弱，界面易被破坏，

成为裂纹萌生的地方；而 GPZ、pre- β'' 、 β'' 与基体界面的电子密度都连续，因此，pre- β'' 、 β'' 和 GPZ 界面相对比较稳定。对于 pre- β'' 和 β'' 与基体的界面，由于 $\Delta\rho_{\text{pre-}\beta''}=9.363\%<10\%$ ， $\Delta\rho_{\beta''}=0.110\ 2\%<10\%$ ， $\Delta\rho_{\beta'}=59.860\%>10\%$ ，由此可见， β' 与基体界面的结合较差。

刘志林等^[14]指出，界面结合因子 ρ 越大、 σ 越大、 $\Delta\rho$ 越小，则界面的强韧性越好。由表 3 知，pre- β'' 的 σ 值为 17 200， β'' 相的 σ 为 11 194，说明该界面具有强韧性，这也表明 pre- β'' 和 β'' 相具有相似的特点，因此，这两个相的界面强化作用最好。而 β' 相的 σ' 值为 480， U_1 相的 σ' 值较小，为 138， U_2 相的 σ' 值为 80， β 相的 σ' 值为 12，这些相的强化作用都较弱。当 β' 相析出时，合金进入过时效阶段，因为从析出 β' 相开始， $\Delta\rho>10\%$ ， σ' 值由大变小，说明从 β' 到 β 相的析出过程，界面强化作用减弱，合金强化效应开始下降。

总体来说，析出相 pre- β'' 和 β'' 与基体间形成的界面电荷连续性最好，相界面最稳定，能使界面增韧。这些相的相界面还可以对位错造成阻碍，从而有利于合金表面的强化；而 β' 、 U_1 和 U_2 相与基体间形成的界面应力较大，是在更高强度级别下的作用，而这种更高强度的作用是指界面电子面密度一级近似下的不连续性使得该相的长大处于非共格状态，这些相的析出将使合金强度下降。

3 结论

1) 计算结果表明，Al-Mg-Si 合金的 pre- β'' 、 β'' 和 β' 最强键上的共价电子数(即键强)比合金基体最强键上的共价电子数多，对合金整体起到了强化作用，使其熔点和硬度也发生相应的改变。 β'' 相最强键上的共价电子对数最多，其键能与结合能也较高。综合三方面因素得出， β'' 相对合金的强化作用最显著，pre- β'' 相的次之。结合能与最强键键能的变化也反映熔点的变化，因此，也可以得出 pre- β'' 、 β'' 与 U_1 相的熔点比基体和其他 GP 区的熔点高。

2) β'' 相与基体间形成的界面结合强度比 U_1 和 U_2 相与基体间形成的界面结合强度高，说明 β'' 析出更有利于合金表面的强化。在较小界面应力作用下，pre- β'' 和 β'' 相与基体间形成的界面比较稳定，能使界面增韧，从而有利于合金界面的强化；在较大界面应力下， β' 、 U_1 和 U_2 相与基体间形成的界面却在更高强度级别下稳定，对界面产生更高强度级别的作用，在这样的情况下，这些相才能对合金起到一定的强化作用。

3) 通过计算强化系数 S，得出合金在各个机制下的强度增量。合金强度在 β'' 相析出时达到最大值，

pre- β'' 和 β'' 相对合金的强化作用最明显，与实验得到的结果相符合。

REFERENCES

- [1] 杨文超, 汪明朴, 盛晓菲, 张 茜. 轨道交通车辆 6005A 合金板材料时效析出及硬化行为研究[J]. 金属学报, 2010, 46(12): 1481-1487.
YANG Wen-chao, WANG Ming-pu, SHENG Xiao-fei, ZHANG Qian. Study of the ageing precipitation and hardening behavior of 6005A alloy[J]. Acta Met Sin, 2010, 46(12): 1481-1487.
- [2] LANDRUM G A, HOFFMANN R. The TiNiSi family of compounds: Structure and bonding[J]. Inorg Chem, 1998, 37: 5754-5763.
- [3] KUI K F, TAKEDA M. The metastable phase responsible for peak hardness and its morphology in an Al-Mg-Si alloy[J]. Mater Sci Forum, 2005, 475/479: 361-364.
- [4] VISSERS R, van HUIS M A, JANSEN J, ZANDBERGEN H V, MARIOARA C D, ANDERSEN S J. The crystal structure of the β' phase in Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55: 3815-3823.
- [5] FROSETH A G, HOIER R. Bonding in MgSi and Al-Mg-Si compounds relevant to Al-Mg-Si alloys[J]. Physical Review, 2003, B67: 224106-224116.
- [6] 高英俊, 李云雯, 王态成, 黄创高. Al-Mg-Si 合金强化作用的键分析[J]. 轻金属, 2005, 316: 55-57.
GAO Ying-jun, LI Yun-wen, WANG Tai-cheng, HUANG Chuang-gao. Analysis of bond in Al-Mg-Si alloy for strengthening[J]. Light Metals, 2005, 315: 55-58.
- [7] 高英俊, 王庆松, 王 娜. Al-Mg-Si 合金 GPZ 的原子键络与强化作用[J]. 矿冶工程, 2006, 26(5): 89-91.
GAO Ying-jun, WANG Qin-song, WANG Na. Atomic bonding and strengthening effect of GP zones in Al-Mg-Si alloy[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(5): 89-91.
- [8] 高英俊, 陈华宁, 韦 娜, 文春丽, 黄创高. Al-Mg-Si 合金的 U_1 和 U_2 相的原子成键与性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1267-1271.
GAO Ying-jun, CHEN Hua-ning, WEI Na, WEN Chun-li, HUANG Chuang-gao. Atomic bonding of U_1 and U_2 phase and properties of Al-Mg-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1267-1271.
- [9] 高英俊, 文春丽, 莫其逢, 罗志荣, 黄创高. Al-Li-Zr 合金的界面原子成键与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(9): 2202-2208.
GAO Ying-jun, WEN Chun-li, MO Qi-feng, LUO Zhi-rong, HUANG Chuang-gao. Interface atomic bonding and mechanical properties of Al-Li-Zr alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(9): 2202-2208.
- [10] 张丽娜, 高英俊, 易 杰, 李建勋, 苏义勇. Si 和 Sc 对

- Al-Cu-Mg 合金时效初期微结构演化作用[J]. 中国稀土学报, 2008, 26(5): 661–665.
- ZHANG Li-na, GAO Ying-jun, YI Jie, LI Jian-xun, SU Yi-yong. The role of Sc, Si on microstructural evolution of Al-Mg-Cu alloy[J]. The Chinese Journal of Rare Earth Society, 2008, 26(5): 661–665.
- [11] 高英俊, 韦娜, 黄礼琳, 黄创高. Al-Mg-Si 合金 $\text{pre-}\beta''$ 、 β'' 析出相的原子键络与性能 [J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 919–926.
- GAO Ying-jun, WEI Na, HUANG Li-lin, HUANG Chuang-gao. Atomic bonding of precipitation and mechanical properties of Al-Mg-Si alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 23(4): 919–926.
- [12] 黄创高, 黄礼琳, 袁龙乐, 高英俊. Al-Mg-Si 合金 β' 析出相的原子键络与力学性能 [J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(3): 610–615.
- HUANG Chuang-gao, HUANG Li-lin, YUAN Long-le, GAO Ying-jun. Atomic bonding of precipitation and mechanical properties of Al-Mg-Si alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(3): 610–615.
- [13] 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: 1–250.
- ZHANG Rui-lin. Empirical electron theory in solids and molecules[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 1–250.
- [14] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 23–155.
- LIU Zhi-lin, LI Zhi-lin, LIU Wei-dong. Electron structure and properties of interface[M]. Beijing: Science Press, 2002: 23–155.
- [15] 刘志林. 合金电子结构与成分设计[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1990: 1–155.
- LIU Zhi-lin. Electron structure and alloy composition design[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1990: 1–155.
- [16] GUPTA A K, LOYD D J, COURT S A. Precipitation hardening in Al-Mg-Si alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 316: 11–17.
- [17] MATSUDA K, SAKAGUCHI Y, MIYATA Y. Precipitation sequence of various kinds of metastable phases in Al-Mg-Si alloy[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 179–189.
- [18] ANDERSEN S J, MARIOARA C D, FRØSETH A, VISSERS R, ZANDBERGEN H W. Crystal structure of the orthorhombic U_2 precipitate in the Al-Mg-Si alloy system and its relation to the β' and β'' phases[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 390: 127–138.
- [19] VAN M A, CHEN J H. Phase stability and structural relations of nanometer-sized, matrix-embedded precipitate phases in Al-Mg-Si alloys in the late stages of evolution[J]. Acta Materials, 2006, 54: 2945–2955.
- [20] 赖祖涵. 金属的晶体缺陷和力学性能[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 1–200.
- LAI Zu-han. Crystals defects and mechanical property of alloy[M]. Beijing: Metallurgical Industrial Press, 1987: 1–200.
- [21] HAASEN P. Physical metallurgy[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1978.

(编辑 陈卫萍)