



不同成分 Al-Mg₂Si 复合材料相成分变化规律

李英民, 刘桐宇, 任玉艳

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘 要: 为了研究 Mg₂Si 含量不同的 Al-Mg₂Si 复合材料中相成分的变化规律, 利用原位内生工艺制备 Al-15%Mg₂Si、Al-20%Mg₂Si、Al-25%Mg₂Si 和 Al-30%Mg₂Si 这 4 种不同成分的复合材料, 并通过实验和理论模拟相结合的手段来分析。SEM、EDS、DSC 以及 XRD 定性和定量分析的实验结果表明, 4 种成分 Al-Mg₂Si 复合材料中主要含 α (Al)相和 Mg₂Si 相, 但 Mg₂Si 实测的质量分数均比理论值小。利用基于密度泛函理论的第一性原理的模拟方法, 计算 Al-Mg₂Si 复合材料中可能相(Mg₂Si 和 Mg₁₇Al₁₂)的结构稳定性和电子结构。结果表明: Mg₂Si 相的键合能力、合金化能力和晶体结构稳定性均优于 Mg₁₇Al₁₂ 相的。所以, Mg₂Si 相是 Al-Mg₂Si 复合材料中优先形成的结构稳定的化合物, 而 Mg₂Si 相含量减少可能是由于 Mg 元素烧损引起的, 适当增加 Mg 加入量能有效减小实验误差。

关键词: 第一性原理; 差示扫描量热; 定量分析; 电子结构; 差分电荷密度

文章编号: 1004-0609(2018)-12-2531-08

中图分类号: TB331

文献标志码: A

由于 Al-Mg₂Si 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-Mg₂Si 金属基复合材料成为一种适合汽车和高速列车制动盘的潜在材料^[1]。Mg₂Si 颗粒强化铝基复合材料具有远优于外加陶瓷颗粒增强铝基复合材料的切削加工性和成形性, 因此 Mg₂Si 金属间化合物的研究备受关注^[2]。2000 年 ZHANG 等^[3-4]利用原位内生法, 将 Mg、Si 按照摩尔比 2:1 的配比(质量比 $m(\text{Mg}):m(\text{Si})=1.73$)加入到 Al 中制备 Al-Mg₂Si 复合材料, 根据实验和计算数据绘制了 Al-0%Mg₂Si 至 Al-25%Mg₂Si(质量分数, 下同)范围内的伪二元共晶平衡相图。在其理论基础上, 国内外诸多学者纷纷利用原位内生法, 按 Mg、Si 平衡质量比 1.73 加入到 Al 中制备 Al-0%Mg₂Si 至 Al-25%Mg₂Si 范围内不同成分的 Al-Mg₂Si 复合材料^[5-8], 研究结果表明材料中主要相成分为 α (Al)相和 Mg₂Si 相。Mg₂Si 相为 Al-Mg-Si 系合金中主要强化相, 当合金中 Mg₂Si 相成分每增加 0.1%, 合金峰值强度则会增加 5 MPa, 同时伸长率也会适当增加; 当合金中初生 Si 每增加 0.1%, 合金的峰值强度增加 10~15 MPa, 但是伸长率则会有大约 0.25%的下降, 因此, Mg 与 Si 平衡质量比 1.73 时, 合金强度最好^[9]。

由于测量精度、原材料烧损、溶液损失等各种客

观因素, 使 Mg、Si 质量比难以准确达到平衡质量比, Mg 或 Si 都有可能出现过剩现象。所以, 根据上述质量比制备的 Al-Mg₂Si 复合材料中 Mg₂Si 相的含量很难达到理论值。但现有研究中大多未对实际相含量进行研究, 对造成误差的工艺改进也鲜有报道。

此外, 制备 Al-Mg-Si 系合金时, 常发现二元相 Mg₁₇Al₁₂^[10-12]的存在, 因此 Mg 或 Si 的过剩是否会导致少量的 Mg₁₇Al₁₂ 形成, 以及 Al-Mg-Si 合金中二元相的演变规律可从电子理论角度进一步分析。

本文作者利用上述方法制备了 Al-15%Mg₂Si、Al-20%Mg₂Si、Al-25%Mg₂Si 和 Al-30%Mg₂Si 这 4 种不同成分的复合材料, 通过实验研究了复合材料中相成分与含量的变化规律; 利用基于密度泛函理论的第一性原理从电子理论角度分析了相成分的变化机制; 最终确定工艺改进方案, 对 Al-Mg₂Si 系复合材料的研究和开发具有积极意义。

1 实验

1.1 实验方法

实验用原材料为纯度 99.70%的工业 Al 锭,

基金项目: 辽宁省教育厅科学技术研究项目(LGD2016017); 沈阳市科学技术项目(F15-199-1-11)

收稿日期: 2017-11-15; **修订日期:** 2018-05-22

通信作者: 刘桐宇, 讲师, 博士; 电话: 18642618880; E-mail: 18642618880@126.com

99.61%的工业 Mg 锭以及 Al-26%Si 合金。利用原位内生法,通过 Mg、Si 按形成 Mg_2Si 相的配比加入到 Al 中制备 Al- Mg_2Si 复合材料。加入的 Mg、Si 元素的元素配比如表 1 所列,制备 Al-15% Mg_2Si 、Al-20% Mg_2Si 、Al-25% Mg_2Si 和 Al-30% Mg_2Si 4 种成分的复合材料。得到的样品用 S3400N 扫描电镜(SEM)观察显微组织并根据能谱(EDS)确定元素含量。再利用 Netzsch DSC404 型差示扫描量热仪(DSC),对试样用高纯度氩气流(60 mL/min)进行保护,升温速率为 10 °C/min。保温 30 min 后,再以 10 °C/min 速率将至所需温度,记录 DSC 数据。用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)扫描,测试参数为 Cu 靶,电压 40 kV,电流 30 mA,步长 0.02°,扫描速率为 1 (°)/min,扫描范围为 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_2Si 复合材料的相成分和相含量。

表 1 Al- Mg_2Si 复合材料各元素加入量

Table 1 Additions of each element in Al- Mg_2Si composite

Material	Mass fraction/%		
	Al	Mg	Si
Al-15% Mg_2Si	85	9.5	5.5
Al-20% Mg_2Si	80	12.6	7.4
Al-25% Mg_2Si	75	15.4	9.6
Al-30% Mg_2Si	70	18.9	11.1

1.2 计算方法

关于二元相稳定性的相关计算由 CASTEP (Cambridge serial total energy package)模块^[13]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。本工作将截断能 E_{cut} 设为 380.0 eV,对应的 FFT(Fast Fourier transformation)网格为 $48 \times 48 \times 48$ 。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 (General gradient approximation)中的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)^[14]进行校正,势函数选用倒易空间中表述的超软赝势 Ultrasoft^[15]。布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack^[16]形式的高对称 k 点方法,倒易空间采用 0.05 nm^{-1} 的 k -point 空间, k 点网络设置为 $6 \times 6 \times 6$ 。计算在最小化的快速 Fourier 网格上进行,首先采用 BFGS(Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno)算法^[17]对各个晶胞模型进行几何优化,以获得最稳定的结构。进行自洽场迭代 SCF(Self-consistent field)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 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$,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。

2 结果与分析

2.1 微观组织与 EDS 分析

根据 Al- Mg_2Si 复合材料的伪二元共晶平衡相图^[3],Al-15% Mg_2Si 、Al-20% Mg_2Si 、Al-25% Mg_2Si 和 Al-30% Mg_2Si 4 种不同成分复合材料中 Mg_2Si 成分位于共晶点 $E(13.9\%)$ 右侧,均为过共晶成分。平衡凝固过程如下:

$$L=L_1+Mg_2Si_P \quad (1)$$

$$L=Mg_2Si_P+(Al+Mg_2Si)_E \quad (2)$$

式中: L 为液相; P 为初生相; E 为共晶组织。

4 种不同成分复合材料由液态冷却至液相线温度,初生相 Mg_2Si 开始结晶。随着温度不断降低,初生相 Mg_2Si 的量不断增多,液相不断减少并沿液相线变化。当冷却至共晶温度时,剩余的液相成分到达共晶点,全部发生共晶反应。材料中主要成分为初生相 Mg_2Si 和 Al+ Mg_2Si 共晶组织。随着 Mg、Si 元素的加入量不断增加,初生 Mg_2Si 相的含量也不断增加。

4 种不同成分复合材料的 SEM 像如图 1 所示。块状或藕片状的黑色组织为初生相 Mg_2Si ,随 Mg、Si 含量增加块状和藕片状的 Mg_2Si 相逐渐增多,且初生 Mg_2Si 相的尺寸也逐渐增大;当初生 Mg_2Si 相质量分数达到 30%时,大量的 Mg_2Si 初生相连接成尺寸较大的棒状或鱼骨状。随着 Mg、Si 含量的增加,初生相 Mg_2Si 的含量、形貌、尺寸均发生变化,但并未观察到新的组织形成。

对 4 种不同成分复合材料进行 EDS 分析,得出相似的分析结果,以图 1(b)中 Al-20% Mg_2Si 复合材料的不同位置能谱分析为例,结果见图 2。从图 2(a)可以看出,黑色块状组织中主要成分为 Mg 和 Si,且 Mg、Si 质量比为 1.728,可基本断定为初生相 Mg_2Si 。从图 2(b)可见,黑色灰色交错生长的层片状组织中既有 Mg_2Si 成分又有 $\alpha(Al)$,且 Mg_2Si 相质量约占总质量 13.75%,与相图中共晶点成分接近,证实该组织为 Al+ Mg_2Si 共晶组织。

实际凝固过程是一个非平衡凝固过程,初生相和共晶组织的形成和长大需要一定的过冷度,熔体中各组织析出温度较平衡相图中的低。差示扫描量热仪能

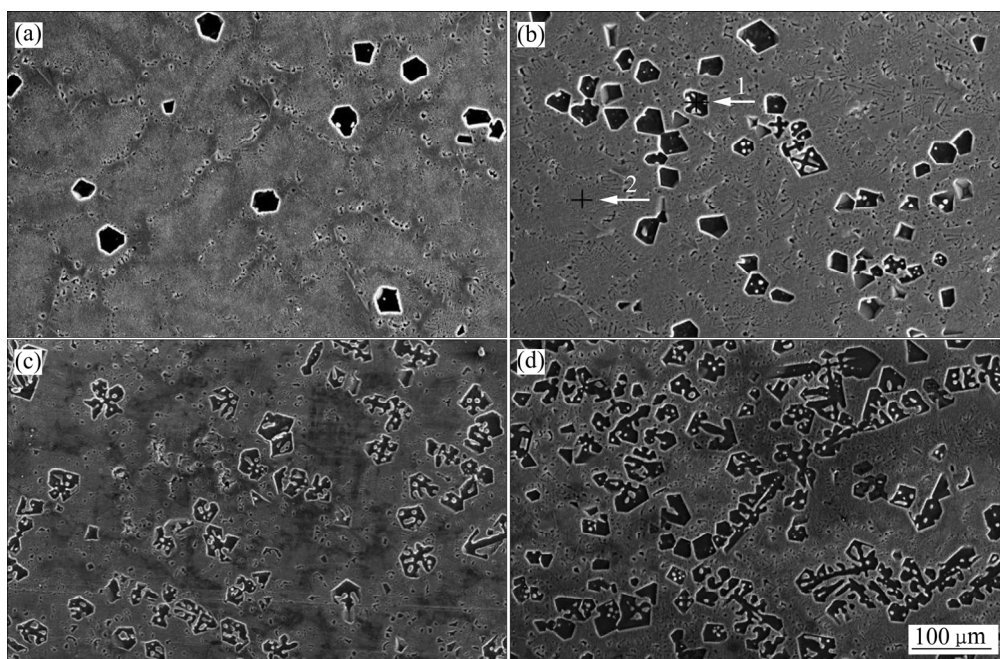


图 1 不同 Mg₂Si 相含量的 Al-Mg₂Si 复合材料的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of Al-15%Mg₂Si(a), Al-20%Mg₂Si(b), Al-25%Mg₂Si(c) and Al-30%Mg₂Si(d)

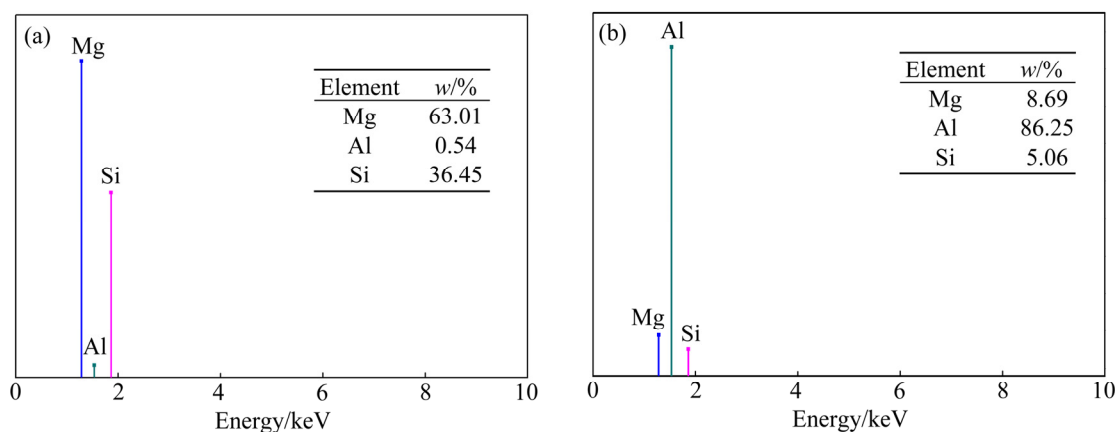


图 2 Al-20%Mg₂Si 复合材料的 EDS 分析

Fig. 2 EDS analysis of Al-20%Mg₂Si composites of position 1(a) and position 2(b) in Fig. 1(b)

够绘制典型的材料 DSC 降温曲线, 仍以 Al-20%Mg₂Si 为例, 如图 3 所示。结果表明, 在 Al-20%Mg₂Si 复合材料凝固过程中出现 3 个放热峰, 以 A、B、C 标记。与 Al-Mg₂Si 伪二元共晶平衡相图比对发现, A 峰为初生 Mg₂Si 相析出时的放热峰, Mg₂Si 相起始析出温度为 635.2 °C, 较平衡相图液相线温度(643 °C)低。而 B 放热峰是 Al+Mg₂Si 共晶组织析出时引起的, 其开始析出温度为 584.9 °C, 而平衡相图中共晶反应温度为 594 °C。在 DSC 降温曲线中第三次出现放热峰 C 表明, 复合材料中 Mg、Si 或其他杂质元素在凝固后期发生的合金化反应。

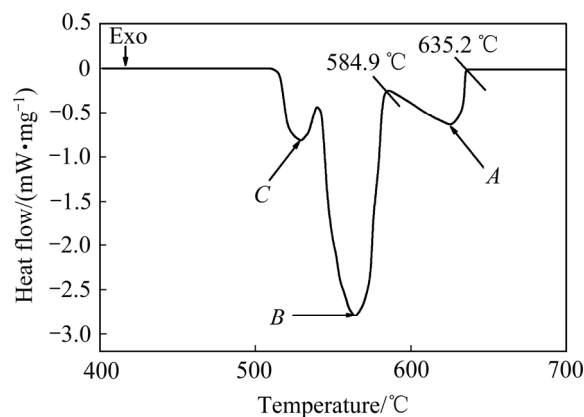


图 3 Al-20%Mg₂Si 复合材料的 DSC 降温曲线

Fig. 3 DSC cooling curve of Al-20%Mg₂Si composites

2.2 XRD 的定性和定量分析

分别在制备的 Al-15%Mg₂Si、Al-20%Mg₂Si、Al-25%Mg₂Si 和 Al-30%Mg₂Si 这 4 种不同成分复合材料的相对应的 5 个位置取 5 组试样,同一成分的复合材料 XRD 谱相同,不同成分的复合材料 XRD 谱如图 4 所示。结果表明,复合材料中主要含有 α (Al)相和二元相 Mg₂Si,其他合金相含量较少,难以测定。

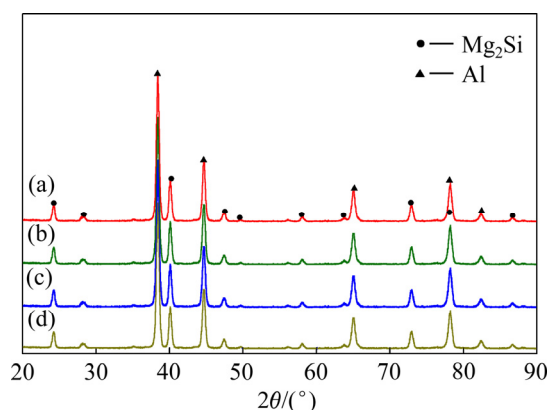


图 4 不同 Mg₂Si 相含量的 Al-Mg₂Si 复合材料 XRD 谱
Fig. 4 XRD patterns of Al-15%Mg₂Si(a), Al-20%Mg₂Si(b), Al-25%Mg₂Si(c) and Al-30%Mg₂Si(d)

4 种不同成分的 Al-Mg₂Si 复合材料中相含量变化规律可由 XRD 结果利用 K 值法作定量分析。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:

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

式中: I_0 为入射的 X 射线强度; R 为衍射线的路程; Q 为电子电荷; m 为电子质量; c 为光速; λ 为 X 射线波长; 物相的单胞体积 V_0 ; 结构因子 F_{hkl} ; 衍射面的多重性因子 P_{hkl} ; 衍射角 θ ; 温度因子 Q^{-2M} ; 物相的吸收系数 μ ; 被 X 射线照射的体积 V 。第一个括号中的参数与测量仪器有关,与样品和物相无关;第二个括号中的数据与具体的物相有关,故衍射峰强度和相应的物相体积分数或质量分数存在特定关系,衍射峰强度的比值可由物相参数的比值推导得出^[18],混合物中两相 i 、 j 的衍射强度之比写成:

$$\frac{I_j}{I_i} = \frac{K_j}{K_i} \times \frac{\omega_j}{\omega_i} \quad (4)$$

当 $\omega_i = \omega_j$ 时,即可得出具有常数意义的 K_i^j 值,进而推出:

$$\frac{I_j}{I_i} = K_i^j \frac{\omega_j}{\omega_i} \quad (5)$$

分别对 Al-15%Mg₂Si、Al-20%Mg₂Si、Al-25%Mg₂Si 和 Al-30%Mg₂Si 这 4 种成分复合材料的 5 组试样用 K 值法求得 Mg₂Si 相含量分别为 14.7%、19.5%、23.8%和 28.1%。可见随着 Mg、Si 含量的不断增加,形成 Mg₂Si 相的质量分数逐渐减少。导致 Mg₂Si 相含量减少的原因可能是熔炼或成型过程中 Mg 或 Si 含量变化引起的。根据 Al-Mg、Al-Si 和 Mg-Si 二元合金相图,Al-Mg-Si 系合金中能够形成的合金相仅有 Mg₂Si 和 Mg₁₇Al₁₂。此外,众所周知 Mg 在熔炼过程中易发生烧损,随着加入量的不断增加,烧损量也增加。

上述结果表明,利用原位内生法按表 1 中合金元素配比制备的各个成分 Al-Mg₂Si 复合材料中主要有 α (Al)相和二元相 Mg₂Si。Al-Mg₂Si 复合材料中二元相的演变规律可利用电子结构理论进一步分析。

3 晶胞结构和 CASTPE 模拟分析

3.1 晶胞结构和晶格常数

Mg₂Si 晶体结构如图 5(a)所示。Mg₂Si 属 C1 型反萤石(CaF₂)结构,其空间群为 $Fm\bar{3}m$ (空间群编号: No.225),组成晶胞的原子坐标如下: Mg (0.25, 0.25, 0.25); Si (0, 0, 0)。Mg₁₇Al₁₂ 晶体结构如图 5(b)所示。Mg₁₇Al₁₂ 属 A12 型 α -Mn 结构,其空间群为 $I43m$ (空间群编号: No.217),组成晶胞的原子坐标如下:

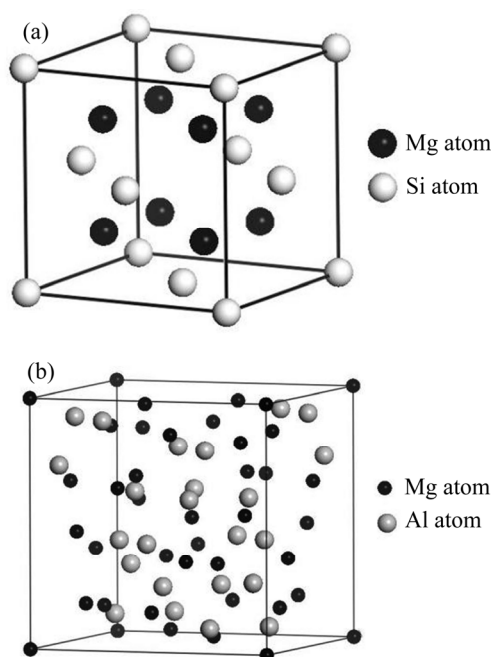


图 5 Mg₂Si 和 Mg₁₇Al₁₂ 的晶胞结构
Fig. 5 Crystal cell of Mg₂Si(a) and Mg₁₇Al₁₂(b)

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)。

3.2 形成热和结合能

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。金属间化合物形成热 H_{form} 公式如下:

$$H_{\text{form}} = \frac{E_{\text{tot}} - N_{\text{A}}E_{\text{Solid}}^{\text{A}} - N_{\text{B}}E_{\text{Solid}}^{\text{B}}}{N_{\text{A}} + N_{\text{B}}}$$

(6)

式中: H_{form} 是合金形成热; E_{tot} 是型 Mg_2Si 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。

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_{coh} 计算公式如下:

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{tot}} - N_{\text{A}}E_{\text{Atom}}^{\text{A}} - N_{\text{B}}E_{\text{Atom}}^{\text{B}}}{N_{\text{A}} + N_{\text{B}}}$$

(7)

式中: E_{coh} 为晶体的结合能; $E_{\text{Atom}}^{\text{A}}$ 和 $E_{\text{Atom}}^{\text{B}}$ 分别表示 Mg_2Si 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 和

-101.9021 eV/atom; $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 原胞点阵中 Mg、Al 自由原子的能量分别为-972.1662 和-52.7383 eV/atom。

合金形成热和结合能计算结果列于表 2, Mg_2Si 相和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 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_2Si 相形成热的值远小于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的, 其合金化能力也远强于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的, 可见 Mg_2Si 相更容易形成。晶体的稳定性研究常借助于结合能, Mg_2Si 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_2Si 相的合金化能力和晶体结构稳定性均优于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的。

3.3 态密度、布居数和差分电荷密度

通常金属间化合物的结构稳定性取决于其体系成键电子轨道的特性。 带隙直接反映了该体系成键的共价性的强弱, 而离子键以不同原子间的电荷转移为特征。因此, 研究晶体的电子态密度、Mulliken 布居数和电荷密度对分析晶体结构稳定性的物理本质非常有帮助^[21-22]。

为进一步研究 Mg_2Si 相和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的成键特性及形成相的稳定性, 又分别计算其总态密度(TDOS)和分波态密度(PDOS), 计算结果如图 6 所示。根据带隙理论, 即带隙越宽, 说明共价性越强, 所以 Mg_2Si 的带隙要明显大于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的, 即共价性更强。

表 3 所示为金属间化合物 Mg_2Si 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的 Mulliken 电子占据数的计算结果, 可以判断同一体系

表 2 Mg_2Si 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的形成热和结合能

Table 2 Heats of formation and cohesive energy of Mg_2Si and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$

Phase	$H_{\text{form}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$			$E_{\text{coh}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		
	This work	Experimental	Calculated	This work	Experimental	Calculated
Mg_2Si	-16.22	-21.20 ^[19]	-17.70 ^[19]	-299.27	—	—
$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	-5.71	—	-4.64 ^[20]	-263.41	—	-287.61 ^[20]

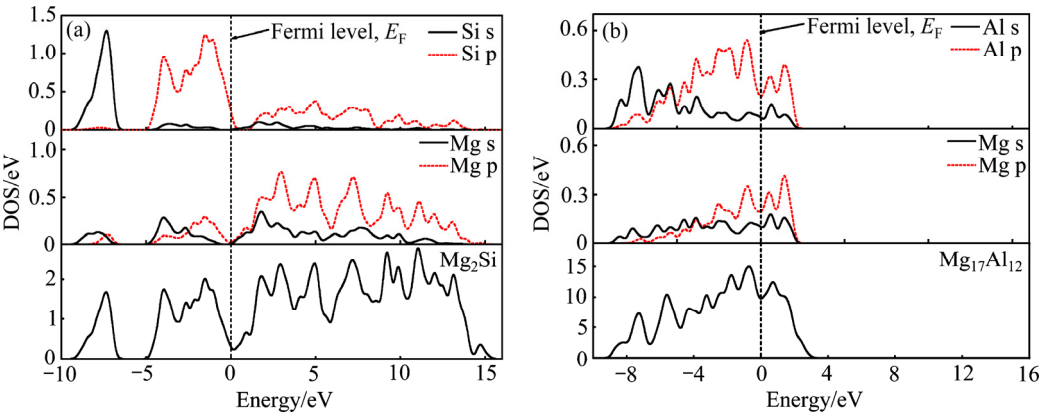


图 6 Mg_2Si 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的态密度

Fig. 6 Density of state of Mg_2Si (a) and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ (b)

表 3 Mg₂Si 和 Mg₁₇Al₁₂ 的电子占据数

Table 3 Mulliken electronic populations in Mg₂Si and Mg₁₇Al₁₂

Phase	Atom	Number	Population		Transfer charge	Total transfer charge
			S	P		
Mg ₂ Si	Mg	8	0.67	6.64	0.69	5.52
	Si	4	1.61	3.76	-1.37	
Mg ₁₇ Al ₁₂	Mg(I)	2	0.71	6.53	0.76	12.16
	Mg(II)	8	0.78	6.70	0.52	
	Mg(III)	24	0.78	6.95	0.27	
	Al	24	1.27	2.24	-0.51	

不同原子之间的电荷转移情况及比较不同体系的离子键强弱程度，体系平均每个原子转移电荷数越多，离子键就越强^[23]。Mg₂Si 中，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 5.52，12 个原子的 Mg₂Si 体系中平均原子转移电荷数约为 0.46。对 Mg₁₇Al₁₂，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 12.16，58 个原子的 Mg₁₇Al₁₂ 体系中平均原子转移电荷数约为 0.21。因此 Mg₁₇Al₁₂ 相和 Mg₂Si 相中离子键较强的为 Mg₂Si 相。由此可见，两种不同的金属间化合物 Mg₂Si 和 Mg₁₇Al₁₂，Mg₂Si 所形成的化学键共价性与离子性均优于 Mg₁₇Al₁₂，由于体系中具备较强共价键的 Mg₂Si 相能够形成相对稳定的晶体结构。

Mg₂Si 和 Mg₁₇Al₁₂ 的(110)面的差分电荷密度列于图 7，Mg₂Si 的(110)面的差分电荷密度图等高线从 -0.04 eV/nm³ 绘制到 0.033 eV/nm³；Mg₁₇Al₁₂ 中(110)面的差分电荷密度图等高线从 -0.046 eV/nm³ 绘制到 0.04 eV/nm³。从图 7(a)可以发现，在 Mg₂Si 中，Mg—Mg 无明显的方向键，Mg—Mg 呈金属键；Si—Si 之间的电荷分布表明 Si—Si 之间的键合能力较强，且呈共价键。而 Mg—Si 之间电荷分布明显变形，大量电荷趋向 Si 原子，形成较强的离子键。图 7(b)可以发现，在 Mg₁₇Al₁₂ 中，Mg—Mg、Al—Al 和 Mg—Al 之间均未出现明显的方向键，键合能力较弱，电荷分布显示各元素之间呈金属键，微弱的共价键。可见，Mg₂Si 成键本质是金属键、离子键和共价键的结合，导致其具备较强的键合能力和结构稳定性，此外，Mg₂Si 较强的共价键也使其结构更加稳定。此外，电负性差值越大的元素，相互成键电子作用也越强。在基态下，Mg、Al 和 Si 的电负性分别是 1.2、1.5 和 1.8。根据各元素之间的电负性大小对比差分电荷密度图可以确定，Mg 周围电荷主要是趋向包裹在电负性较强的 Si 原子周围，键合作用强。

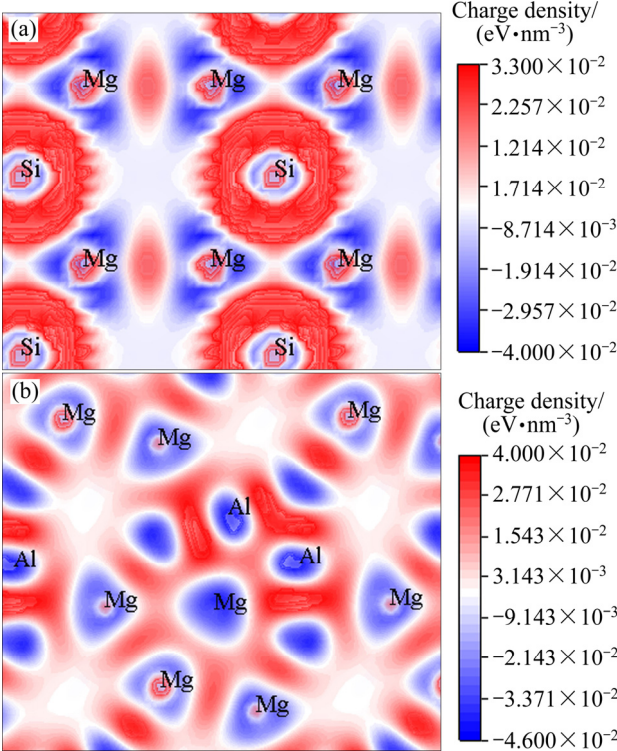


图 7 Mg₂Si 和 Mg₁₇Al₁₂ 的差分电荷密度
Fig. 7 Electronic charge density difference contour plots of Mg₂Si (a) and Mg₁₇Al₁₂ (b)

上述分析结果表明，Al-Mg-Si 系合金中，当 Si 的加入量充足，Mg 将优先与 Si 形成结构稳定的 Mg₂Si 金属间化合物，多余的 Mg 才与 Al 形成相对稳定的 Mg₁₇Al₁₂ 相。所以当给定适当的成分配比时，能够形成稳定成分的 Al-Mg₂Si 复合材料。可见，引起 Mg₂Si 相含量减少主要原因是 Mg 的烧损。随着复合材料中 Mg₂Si 相的含量增加，Mg₂Si 相的实际值与理论值偏差越大，这是由于 Mg 的加入量增加烧损量也增大。在 Al-30%Mg₂Si 复合材料原位内生制备工艺中，平均烧损率达 6.78%。所以，适当增加 Mg 的加入量能有效减小实验误差。

4 结论

1) 实验结果表明, 原位内生法制备的 4 种不同成分的 Al-Mg₂Si 复合材料中主要成分为 α (Al)相和 Mg₂Si 二元相, 但相含量的实测值与理论值存在偏差。

2) 电子结构理论研究结果表明, Mg₂Si 和 Mg₁₇Al₁₂ 均能形成稳定的化合物, 但 Mg₂Si 相的键合能力、合金化能力和晶体结构稳定性均优于 Mg₁₇Al₁₂ 相的, 因此, 在 Si 加入量充足的条件下, Mg 将优先与 Si 形成稳定的 Mg₂Si 金属间化合物。

3) 在 Al-Mg₂Si 复合材料原位内生制备工艺中, 根据不同成分下 Mg 的烧损量而适当增加 Mg 的加入量, 能够有效修正 Mg₂Si 相的实际含量。

REFERENCES

- [1] NASIRI N, EMAMY M, MALEKAN A, NOROUZI M H. Microstructure and tensile properties of cast Al-15%Mg₂Si composite: Effects of phosphorous addition and heat treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 556: 446–453.
- [2] REN Y Y, LIU T Y, LI Y M, HU H. Effect of La inoculation on composition, content, granularity and mechanical properties of in-situ Al-30wt%Mg₂Si composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 704: 119–127.
- [3] ZHANG J, FAN Z, WANG Y Q, ZHOU B L. Equilibrium pseudobinary Al-Mg₂Si phase diagram[J]. Materials Science and Technology, 2001, 17(5): 494–496.
- [4] ZHANG J, FAN Z, WANG Y Q, ZHOU B L. Microstructural development of Al-15wt.%Mg₂Si in situ composite with mischmetal addition[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 281: 104–112.
- [5] GEORGATIS E, LEKATOU A, KARANTZAILIS A E, PETROPOULOS H, KATSAMAKIS S, POULIA A. Development of a cast Al-Mg₂Si-Si in Situ composite: Microstructure, heat treatment, and mechanical properties[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22(3): 729–741.
- [6] NORDINN A, FARAHANY S, OURDJINIA, BAKARTAA, HAMAZH E. Refinement of Mg₂Si reinforcement in a commercial Al-20%Mg₂Si in-situ composite with bismuth, antimony and strontium[J]. Materials Characterization, 2013, 86: 97–107.
- [7] AKRAMI A, EMAMY M, MOUSAVIAN H. The effect of Bi addition on the microstructure and tensile properties of cast Al-15%Mg₂Si composite[J]. Materialwissenschaft and Werkstofftechnik, 2013, 44(5): 431–435.
- [8] 刘晓波, 赵宇光. 不同制备条件下原位 Mg₂Si/Al 复合材料的组织演变和耐磨性[J]. 金属学报, 2014, 50(6): 753–761.
LIU Xiao-bo, ZHAO Yu-guang. Microstructure evolution and wear resistance of in situ Mg₂Si/Al composite under different preparation conditions[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(6): 753–761.
- [9] 王祝堂, 田荣璋. 铝合金及其加工手册[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000: 259.
WANG Zu-tang, TIAN Rong-zhang. Aluminum alloy and processing manual[M]. Changsha: Central South University Press, 2000: 259.
- [10] KIM J J, KIM D H, SHIN K S, KIM N J. Modification of Mg₂Si morphology in squeeze cast Mg-Al-Zn-Si alloys by Ca or P addition[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(3): 333–340.
- [11] ZHANG Z Q, LE Q C, CUI J Z. Microstructure evolution of AS41 magnesium alloy fabricated by ultrasonic vibration[J]. Journal of Wuhang University of Technology (Mater Sci Ed), 2010, 25(5): 820–823.
- [12] 宋佩维, 李虹燕, 王永善. 铸态 Mg-4Al-2Si 合金的显微组织与力学性能[J]. 材料工程, 2010(1): 1–4.
SONG Pei-wei, LI Hong-yan, WANG Yong-shan. Microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-4Al-2Si magnesium alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(1): 1–4.
- [13] 黄志伟, 赵宇宏, 侯 华, 王 忠, 穆彦青, 牛晓峰, 韩培德. V 掺杂 Ni₃Al 点缺陷结构及合金化效应的第一性原理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(12): 2136–2141.
HUANG Zhi-wei, ZHAO Yu-hong, HOU Hua, WANG Zhong, MU Yan-qing, NIU Xiao-feng, HAN Pei-de. Point defects structure and alloying effects of V atoms into Ni₃Al alloy: A first-principles study[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(12): 2136–2141.
- [14] PERDEW J P, WANG Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. Physical Review B, 1992, 45(23): 13244–13249.
- [15] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Physical Review B, 1990, 41(11): 7892–7985.
- [16] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [17] FISCHER T H, ALMLOF J. General methods for geometry and wave function optimization[J]. Journal of Physical Chemistry, 1992, 96(24): 9768–9774.
- [18] REN Y Y, LIU T Y, LI Y M. Effect of La inoculation on composition, content, granularity and mechanical properties of in-situ Al-30wt%Mg₂Si composite[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 704: 119–127.
- [19] ZHANG H, SHANG S L, SAAL J E, SAENGDEEJING A, WANG Y, CHEN L Q, LIU Z K. Enthalpies of formation of magnesium compounds from first-principles calculations[J].

- Intermetallics, 2009, 17(11): 878–885.
- [20] HUANG Z W, ZHAO Y H, HOU H, HAN P D. Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Mg_2Si and Al_2Y phases from first-principles calculations[J]. Physical B, 2012, 407(7): 1075–1081.
- [21] WANG J Y, ZHOU Y C. Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M_2AlC ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}$ and Cr) ceramics[J]. Physical Review B, 2004, 69(21): 214111.
- [22] 郭 雷, 胡 舸, 封文江, 张胜涛. 闪锌矿 MTe ($\text{M}=\text{Zn}/\text{Mg}$) 的几何结构、弹性性质、电子结构和光学性质[J]. 物理化学学报, 2013, 29(5): 929–936.
- GUO Lei, HU Ge, FENG Wen-jiang, ZHANG Sheng-tao. Structural, elastic, electronic and optical properties of zinc-blende MTe ($\text{M}=\text{Zn}/\text{Mg}$)[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29(5): 929–936.
- [23] MAO P L, YU B, LIU Z, WANG F, JU Y. Mechanical properties and electronic structures of MgCu_2 , Mg_2Ca and MgZn_2 Laves phases by first principles calculations[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2920–2929.
- [24] 刘 政, 白光珠, 罗浩林. Y 对原位 $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Al}$ 基复合材料初生相 Mg_2Si 的细化机制[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(1): 28–33.
- LIU Zheng, BAI Guang-zhu, LUO Hao-lin. Refining mechanism of rare earth Y on primary phase Mg_2Si in-situ $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Al}$ composites[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(1): 28–33.

Change rule of phase composition in $\text{Al-Mg}_2\text{Si}$ composites with different contents

LI Ying-min, LIU Tong-yu, REN Yu-yan

(School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: The $\text{Al-Mg}_2\text{Si}$ as-cast in-situ composites with different amounts of Mg_2Si were fabricated, such as $\text{Al-15}\%\text{Mg}_2\text{Si}$, $\text{Al-20}\%\text{Mg}_2\text{Si}$, $\text{Al-25}\%\text{Mg}_2\text{Si}$ and $\text{Al-30}\%\text{Mg}_2\text{Si}$, and the changes of phase composition in $\text{Al-Mg}_2\text{Si}$ composite were then analyzed by combination of experiments and theoretical simulations. Microstructural examinations were assessed by the use of SEM, EDS, DSC and XRD. The results show that phase composition of the four different components of $\text{Al-Mg}_2\text{Si}$ composite is $\alpha(\text{Al})$ phase and Mg_2Si phase; and content of Mg_2Si phase in the four different components is less than theoretical value. Structural stabilities and electronic structures of possibly emerging phase (Mg_2Si phase and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase) in $\text{Al-Mg}_2\text{Si}$ composite were investigated by first-principles program based on density functional theory. The calculation results reveal that both Mg_2Si and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ can form stable compounds, whereas Mg_2Si phase has stronger bonding ability and alloying ability as well as the higher structural stability. Therefore, Mg_2Si is the priority stable phase in $\text{Al-Mg}_2\text{Si}$ composites, while the decrease of mass fraction of Mg_2Si phase turns out to be the burning loss of magnesium, and increasing the additions of magnesium can reduce the experimental error effectively.

Key words: first-principles; DSC; quantitative analysis; electron structure; charge density difference

Foundation item: Project(LGD2016017) supported by Research Science Program for Liaoning Provincial Department of Education, China; Project(F15-199-1-11) supported by Shenyang Science and Technology Program, China

Received date: 2017-11-15; **Accepted date:** 2018-05-22

Corresponding author: LIU Tong-yu; Tel: +86-18642618880; E-mail: 18642618880@126.com

(编辑 王 超)