

文章编号: 1004-0609(2013)03-0610-06

Al-Mg-Si 合金 β' 析出相的界面原子键络对性能的影响

黄创高, 黄礼琳, 袁龙乐, 邓芊芊, 高英俊

(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, 对 Al-Mg-Si 合金的 β' 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进行研究, 计算该析出相的结合能、析出相与基体的界面能。计算结果表明: β' 相的键络强度较 $\text{pre-}\beta''$ 和 β'' 相的有所减弱, 因此, β' 相对合金的强化作用没有 β'' 相的显著; β' 相界面处的电荷密度连续性较弱, 使得界面结合较弱, 相界面处内应力较大, 界面结合不够稳定。本研究将合金宏观性能的研究追溯到原子成键的电子结构层次。

关键词: Al-Mg-Si 合金; β' 析出相; 原子成键; 界面

中图分类号: TG111

文献标志码: A

Effect of atomic bonding of interface of β' phase on property of Al-Mg-Si alloy

HUANG Chuang-gao, HUANG Li-lin, YUAN Long-le, DENG Qian-qian, GAO Ying-jun

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

Abstract: The atomic bonding, interface combined factor, crystal cohesive energy, interface energy between the precipitation with matrix were calculated using the empirical electronic theory in solid (EET) and the improved TFD theory which were established basis on bond theory to investigate the atomic bonding in interface between the matrix with β' phase. The calculation results show that the atomic bonding of β' phase is less than that of β'' , therefore the effect of β' phase strengthening for alloy is not stronger than that of β'' . The electronic density continuous in interface between the β' phase and matrix is poor, and also the atomic bonding in interface is weaker, and makes the inner stress larger, and the combination of interface is not stable. The research for the macro-property of alloy goes back to the electronic scale of atomic bonding.

Key words: Al-Mg-Si alloy; β' phase; atomic bonding; interface

Al-Mg-Si 合金由于具有较低密度、较高强度和优良力学性能, 已广泛应用于车辆和飞机结构件等领域^[1-2]。最新研究发现^[3-5], 有过剩 Si 的 Al-Mg-Si 合金在时效温度为 200~300 °C 时, 合金微结构的析出相变顺序按以下方式进行^[5]: $\text{SSSS} \rightarrow (\text{Mg}, \text{Si})\text{Clusters} \rightarrow \text{GPZ} \rightarrow (\text{pre-}\beta'') \rightarrow \beta'' \rightarrow (\beta' + \text{U1} + \text{U2}) \rightarrow \beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ (Stable)。

该合金在时效过程中产生的析出相对合金的性能有着不同的影响^[5-8]。目前, 对该合金析出相的研究还不多, 主要集中在该相的晶体结构的测定和析出相稳定性的研究。在理论上, 尽管有研究者采用第一原理计算其价电子结构^[9-10], 但计算其内部原子成键, 目前还很少有相关报道。因此, 研究和掌握这些析出相的内部

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); 广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金资助项目(GXKFJ12-01); 广西大学科研基金资助项目(XJZ110611)

收稿日期: 2012-05-04; **修订日期:** 2012-10-12

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

原子键特征,对优化合金材料的性能有非常重要的意义。

基于价键理论^[11]和能带理论建立的经验电子理论(EET)^[12],以及改进的界面 TFD 理论^[13],在处理复杂体系合金的电子结构方面提供了一个简捷实用的经验方法,使得对该合金宏观性能的研究可以追溯到原子成键的电子结构层次。高英俊等^[14-16]之前已应用 EET 理论和改进的 TFD 理论对 Al-Mg-Si 合金的 GPZ、pre- β' 、 β' 、U1、U2 和 β 相的电子结构进行了系统的计算和研究,本文作者则是将 EET 与改进的 TFD 方法结合,对该合金的 β' 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进行研究,从原子成键角度分析该亚稳相的原子键络特点及其对合金性能的影响。

1 模型

1.1 β' 相的结构

目前人们公认的 β' 相晶体结构是六方结构,其分子式为 Mg_9Si_5 , 原胞内有 18 个 Mg 原子, 10 个 Si 原子, 晶格常数为 $a=b=0.715 \text{ nm}$, $c=1.215 \text{ nm}$ ^[17]。 $w(\text{Mg})/w(\text{Si})=1.73$ 。 β' 的晶胞结构如图 1 所示。该相与基体 Al 的取向关系为: $(001)\text{Al} // (001)\beta'$ ^[17]。从图中可见 Mg 原子与 Si 原子的排列具有特定的规律。12 个 Mg_1 原子分为 4 个层, 左下方的两层原子与右上方的两层是呈对角分布, 因此这 12 个 Mg 原子经过一定的转动和平动能够重合, 可认为是同一类原子; Mg_2 原子虽然也是 Mg 原子, 但它不能经过一定的变换与 Mg_1 原子重合, 因此, 把这两类原子用 1、2 区分, 但左上角的 Mg_2 原子与右下角的 Mg_2 原子对称。同理, Si 原子也因其周围原子环境的不同, 区分为 Si_1 、 Si_{2a} 、 Si_{2b} 。

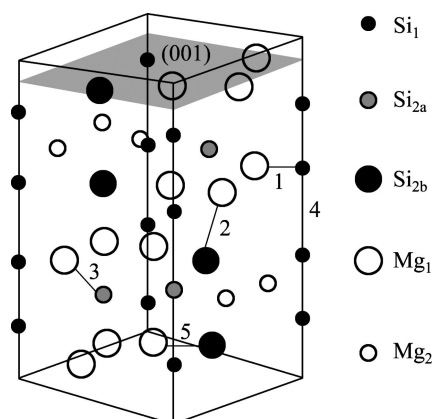


图1 β' 相的晶胞结构

Fig. 1 Cell structure of β' phase

2 计算方法

2.1 EET 方法简介

固体中原子的价电子结构在 EET 理论中是指该固体中原子所处的状态以及原子形成共价键的键络分布。按照 EET^[12-13]理论, 原子的共价电子是分布在连接最近邻、次近邻, 以及 s 近邻原子的键上。各键上共价电子对数(即键级 n_a)由下列原子键距公式表示:

$$D(n_s) = R_u + R_v - \beta \lg n_a \quad (1)$$

这里 $D(n_s)$ 是共价键距, R_u 、 R_v 是单键半距, β 为参量, 计算中参数 β 的数值按文献[12-13]中的公式确定。晶胞内的共价电子数满足下述方程关系:

$$k_1 n_c^u + k_2 n_c^v = \sum_s I_s^\alpha n_\alpha \quad (2)$$

式中: k_1 、 k_2 分别为晶胞中 u、v 原子的个数, n_c^u 、 n_c^v 分别为 u、v 原子的共价电子数。 I_s^α 为 n_α 键级的等同键数, 各等同键数的选取可依照文献[12]给出的方法来确定。由于各晶胞的结构已确定, 实验晶格常数文献[2]已给出, 因此, 运用键距差(BLD)方法^[12]建立最强键 n_A 方程, 并参见文献[18-19]的求解步骤, 联立(1)、(2)等方程组, 逐个计算各晶胞中原子成键的价电子结构, 并依据 BLD 判据确定原子的杂阶状态 ε 。

2.2 改进的 TFD 理论简介

文献[11]定义了异相界面电子结构, 指出异相界面电子结构除包括相界面两侧平面上的键络电子分布外, 还包括相界面两侧平面上的平均共价电子密度 $\rho(\text{hkl})$ 、 $\rho(\text{uvw})$ 和面电子密度的相对差值百分数 $\Delta\rho$, 以及使界面电子密度在一级近似下保持连续的原子状态组数 σ 。相界面电子结构的计算是在空间电子结构计算的基础上进行的。

对于 $(\text{hkl})_\alpha // (\text{uvw})_\beta$ 异相界面电子结构的计算, 首先要求出在 α 和 β 相空间中, 符合键距差判别条件 $|\Delta D_{na}| \leq 0.05 \text{ nm}$ 的原子状态, 在此基础上, 应用“界面电子密度连续”的边界条件(在一级近似下, 以 $\Delta\rho < 10\%$ 来判断界面电子密度的连续性。当 $\Delta\rho < 10\%$ 时, 把电子密度定义为连续或连续性较好; 当 $\Delta\rho > 10\%$ 时, 界面电子密度认为是偏离连续或连续性较差), 得到异相界面的原子键络的强度分布。然后计算该异相界面两侧平面 (hkl) 和 (uvw) 上的平均共价电子密度 $\rho(\text{hkl})$ 、 $\rho(\text{uvw})$, 界面处相对电子密度差的百分

数 Δ_p , 其具体计算表达式由改进的 TFD 理论^[13]给出:

$$\rho_\beta(uvw) = \frac{\sum n_c^{(hkl)}}{S_{(uvw)}} \text{ 和 } \rho_\alpha(hkl) = \frac{\sum n_c^{(hkl)}}{S_{(hkl)}} \quad (3)$$

$$\Delta_p = \frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} = \frac{2|\rho_\alpha(uvw) - \rho_\beta(hkl)|}{[\rho_\alpha(uvw) + \rho_\beta(hkl)]} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $\sum n_c^{(uvw)} = n_A I_A + n_B I_B + n_C I_C + \dots$ 为 (uvw) 或 (hkl) 面参考单元上的共价电子总数; $S_{(uvw)}$ 和 $S_{(hkl)}$ 分别为 (uvw) 和 (hkl) 面参考单元的面积; n_c 为共价电子数, E_b 表示键能^[10], Δ_p 为面电荷密度差, $\bar{\rho}$ 为平均面电荷密度, Δ_p 为界面处电子密度的相对差值百分数, σ 为保持连续条件的原子状态数目, σ' 为保持不连续条件的原子状态数目。

改进的 TFD 理论给出的异相界面电子结构的物理意义: 异相界面处的电子密度 ρ 愈高, 其原子键络密度就越大, 界面结合得就越牢固; 而异相界面处的相对电子密度差 Δ_p 愈小, 界面上的电子密度连续性就愈好, 界面原子键络匹配得就越好, 界面畸变能就越低, 界面畸变应力也愈小; σ 值越大, 晶界滑移性愈强, 合金的韧塑性就越好, 破坏该界面就越难, 就越不容易断裂; 反之, 界面畸变应力愈大, 界面畸变能就越高, 界面就越不稳定. 当畸变应力大到超过临界值时, 则界面电子密度的连续性遭到破坏, 这时将伴随在界面处析出新相或在宏观上出现裂纹或断裂. 界面电子密度的连续性的好坏, 实质上是由于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好坏。

2.3 结合能计算

2.3.1 结合能理论计算公式

文献[20]给出了结合能计算公式:

$$\begin{aligned} \bar{E}_c^{uv} = I - Y - \bar{E}_c^0 = 23.0618[a(\Delta n_c)^3 + b(\Delta n_c)^2 + c(\Delta n_c)] \cdot \\ \exp[-(\Delta n_c + 0.693)] - 23.0618y(\Delta n_c') \cdot \\ \exp[-(\Delta n_c' + 0.693)] - \end{aligned}$$

$$\left\{ \sum_{\alpha} \bar{B}_{\alpha} \frac{I_{\alpha} n_{\alpha}}{\bar{D}(n_{\alpha})} \bar{F}_{\alpha} + \bar{B}_1 \frac{n_1}{\bar{D}(n_1)} f' + b_u a m^3 \right\} \quad (5)$$

式中: I 为晶体中不同种类的原子间相互成键时多提供电子的原子数, Δn_c 为多提供电子的原子“输出”的电子数, 23.0618 是把 eV 转换为 4.184 0 kJ/(g·mol) 时的变换当量; $\exp[-(\Delta n_c + 0.693)]$ 表示衰减因子; a 、 b 、 c 是参数, 由电离能实验数据确定; Y 为当不同种类原子间相互成键时, 少提供共价电子的原子类亲合能; y 则是原子的亲合能; $\Delta n_c'$ 为“输入”电子数(即晶体中偏移的电子数); $B_{\alpha} = \sqrt{b_u b_v}$ 为屏蔽系数; $\alpha = A, B, \dots$ (u, v 为形成 α 键的原子), 屏蔽系数 $B_l = \sqrt[m+n]{b_u^m b_v^n}$; m 和 n 为分子式中包含的 u 和 v 原子的摩尔数; b_u 和 b_v 为 u 和 v 元素晶体结合能的屏蔽系数。杂化键结合因子具体表达式为

$$\bar{F} = \frac{1}{2}(f_u + f_v) \text{。 式中其余符号可参阅文献[20]。}$$

2.3.2 结合能实验计算公式

文献给出了结合能实验计算公式为

$$E_{u_m v_n w_t}^{cE} = H_f^0 - m E_u^{cE} - n E_v^{cE} - t E_w^{cE} \quad (6)$$

式中: $E_{u_m v_n w_t}^{cE}$ 是结合能的实验计算值; H_f^0 为晶体 $u_m v_n w_t$ 的形成热(以吸热为正); E_u^{cE} 、 E_v^{cE} 、 E_w^{cE} 分别为 u 、 v 和 w 原子的结合能; 式中元素晶体结合能取绝对值; m 、 n 和 t 分别为 u 、 v 和 w 的原子数, 见文献[20]。公式中所有单位都取 4.184 0 kJ/(g·mol)。

2.3.3 结合能公式中的相关参数值

β' 相的结合能计算公式(5)和(6)中的相关参数的取值, 分别列在表 1 和表 2。表 1 中的 m^{3d} 为原子的杂阶状态, 为磁性电子参数; n_T 为原子总价电子数; n_l 为晶格电子数; f_{α} 为原子成键能力。由于 Al-Mg-Si 合金是非磁性材料, 故在本研究中, 不需考虑 m^{3d} 的作用。 H_f 为实验测得的晶体结构形成的生成热焓。

通常直接从实验测量出晶体的结合能是很困难的。为了与实验值比较, 通常是通过实验测量生成焓, 然后用式(6)计算该相的实验值。若实验计算值与理论计算值差别不大, 说明结合能的计算结果是合理的。

表 1 结合能的理论计算公式中的相关参数值^[12, 21]

Table 1 Parameters of cohesive energy in theoretical calculation^[12, 21]

Atom	I_1/eV	I_2/eV	I_3/eV	a	b	c	$\Delta x = \Delta x'$	y/eV	m^{3d}	$B_{\alpha}/$ (kJ·nm·mol ⁻¹)	f_{α}	Δn_c	n_T	n_l
Mg	7.646	15.035	80.143	9.620 5	-25.168	23.193 5	0.693	-	0	19.143 29	1.558 8	0.654 4	2	0.697 8
Si	8.151	16.345	33.492	-	-	-		1.385	0	13.769 74	1.975 8	-2.266 7	4	0.336

表 2 β' 相结合能实验计算公式中的相关参数值^[21-22]

Table 2 Parameters of cohesive energy of β' phase in experimental calculation^[21-22]

Atom number in cell		Cohesive energy/ (kJ·mol ⁻¹)		$H_f^0 /$ (kJ·mol ⁻¹)
Mg	Si	Mg	Si	
18	10	0.145	0.446	-32.4

2.4 界面能计算方法

根据推广的 Becker 模型^[19], 把形成异相界面的两个异相分别记为 α 相和 β' 相, 计算时把基体相记为 α 相, β' 相记为 β 相, 把 Al、Mg、Si 原子分别记为 A、B、C 原子, 则 α/β 界面属于 $\alpha(A-B)//\beta(B-C)$ 类型的界面, 这时, 异相界面能的计算公式^[19]可表示为

$$\gamma = \frac{1}{2} Z_{\text{int}} \cdot \{ 2(c^\alpha - c^\beta)(c^\alpha \varepsilon_{AB}^\alpha - c^\beta \varepsilon_{AC}^\beta) +$$
$$2c^\alpha c^\beta \varepsilon_{BC}^\beta + (c^\alpha - c^\beta)[(1 - c^\alpha) \varepsilon_{AA}^\alpha -$$
$$(1 - c^\beta) \varepsilon_{AA}^\beta] - c^{\alpha 2} \varepsilon_{BB}^\alpha - c^{\beta 2} \varepsilon_{CC}^\beta \}$$

(7)

式中: Z_{int} 为界面上的平均键密度, 等于界面上的原子密度 N_S 与面配位数 Z_R 的乘积, 可用穿过界面的键数与界面面积的比值来计算; Δc 为界面两侧溶质的浓度差; ε_{AB}^α 和 ε_{AB}^β 分别为 α 、 β 相中 AB 原子组成的键的键能; ε_{AA}^α 、 ε_{BB}^α 、 ε_{AA}^β 、 ε_{BB}^β 、 ε_{CC}^β 分别为 α 、 β 相中 AA、BB、CC 原子组成的键的键能; ε_{AB}^α 、 ε_{AC}^β 和 ε_{BC}^β 为 α 和 β 相中 AB、AC 和 BC 原子组成的键的键能。

3 结果与分析

由 EET 方法计算得到的 β' 析出相原子键络强度分

布结果由表 3 给出, 表中 E_b 为键能。

由表 3 中的晶胞原子键合可以看出, β' 相的最强键是 Si_1 与 Mg_1 结合, 说明 Si_1 易于与 Mg_1 形成共价键, Si_1 处于第 5 杂阶也说明了共价电子主要分布在最近邻的 $\text{Si}_1\text{—Mg}_1$ 键上, 而且由最强键的共价电子对数为 0.483 55。可以看出, 该析出相的最强键的共价电子对数要比 Al 基体的最强键共价电子对数大 2 倍, 这与合金时效后, 该析出相使合金硬度变化增加 1 倍相符。另一方面, 由表 3 还可见 Mg 原子分别处于二种杂阶状态。当 Mg_1 处于 $\varepsilon=4$ 杂阶状态, 共价电子很强, Mg_2 处于 $\varepsilon=2$ 杂阶状态时, 共价电子较少。 β' 相与其前析出相 pre- β'' 和 β'' 相的价电子结构^[22]相比, 共价键较弱。因此, β' 相对基体的强化作用没有该二相作用那么显著。

$\alpha(001)//\beta'(001)$ 面的平均面电子密度 $\rho_\beta=8.542 \text{ nm}^{-2}$, 界面的电子相对密度差达到 $\Delta\rho_{\text{min}}=59.80\%$ 。根据 EET 理论, 这表明了 Al-Mg-Si 合金的析出相 β' 与基体的界面电子密度差在一级近似下偏离连续条件, 连续性差。只有当电子密度差达 $\Delta\rho_{\text{min}}=59.80\%$ 时, 电子才表现出连续性, 这是因为 β' 与基体具有半共格界面关系。因此, 根据 EET 理论推断 β' 相合金界面存在较大的应力; 另一方面, 由于电子密度连续是晶粒的长大并伴随着界面迁移的条件, $\Delta\rho_{\text{min}}=59.80\%$ 的不连续界面及较大的内应力抑制了 β' 相的长大, 使 β' 相在温度较高的情况下才容易析出。计算结果也表明了 β' 相与基体界面电子密度在一级近似下的不连续性。该相不连续界面造成界面两侧基体与原子状态杂阶有了变化, Si_1 、 Si_2 原子都跃迁到了第 6 杂阶, 而 Mg_1 降至第 3 杂阶 0.125 80 nm, Mg_2 上升到第 3 杂阶, 半径为 0.125 80 nm, 由于在 β' 相的(001)面的几个主要键是由 Mg_1 原子组成, 因此 Mg_1 变到第 3 阶, 原子尺寸变大, 产生的晶格畸变大, 产生应变储能, 有利于 β' 相

表 3 β' 晶胞价电子结构

Table 3 Valence electron structure of β'

Bond	I_α	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_α	$\Delta D_{na}/\text{nm}$	$\rho_\alpha/\text{nm}^{-1}$	$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-1})$
$D_1^{\text{Si}_1\text{—Mg}_1}$	24	0.265 93	0.261 14	0.483 55	0.004 79	1.817 6	57.681
$D_2^{\text{Si}_{2b}\text{—Mg}_1}$	24	0.272 79	0.268 00	0.371 60	0.004 79	1.361 3	43.212
$D_3^{\text{Si}_{2a}\text{—Mg}_1}$	24	0.273 90	0.269 11	0.346 17	0.004 79	1.263 9	41.243
$D_4^{\text{Si}_1\text{—Si}_1}$	4	0.274 59	0.269 80	0.246 01	0.004 79	0.895 9	25.075
$D_5^{\text{Si}_{2b}\text{—Mg}_1}$	16	0.276 74	0.271 95	0.310 42	0.004 79	1.121 8	36.605
$D_6^{\text{Si}_1\text{—Mg}_2}$	24	0.282 08	0.277 24	0.273 98	0.004 79	0.975 1	21.432
$D_7^{\text{Si}_{2a}\text{—Mg}_2}$	12	0.285 84	0.281 06	0.237 17	0.004 79	0.829 7	18.308
$D_8^{\text{Si}_{2b}\text{—Mg}_2}$	24	0.291 56	0.286 78	0.190 43	0.004 79	0.653 1	14.412

Si: $\varepsilon=5$, $R(1)=0.117\ 0 \text{ nm}$, $n_c=3.904$; Mg_1 : $\varepsilon=4$, $R(1)=0.125\ 21 \text{ nm}$, $n_c=2.000\ 0$; Mg_2 : $\varepsilon=2$, $R(1)=0.127\ 3 \text{ nm}$, $n_c=0.236\ 3$.

表 4 铝晶胞的 $\alpha(001)//\beta'(001)$ 界面的价电子结构

Table 4 Interface valence electron structure of $\alpha(001)//\beta'(001)$ of Al cell and β' cell

Bond	Al cell						
	I_a	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_a	$\Delta D_{na}/\text{nm}$	ρ_a/nm^{-1}	$E/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al-Al}}$	12	0.286 35	0.286 33	0.208 57	0.000 02	0.728 39	25.563 93
$D_{nB}^{\text{Al-Al}}$	6	0.404 96	0.404 94	0.004 45	0.000 02	0.011 00	0.385 97
Bond	β' cell						
	I_a	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_a	$\Delta D_{na}/\text{nm}$	ρ_a/nm^{-1}	$E/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-1})$
$D_1^{\text{Si}_1-\text{Mg}_1}$	24	0.265 93	0.261 59	0.486 24	0.004 34	1.828 40	52.825
$D_2^{\text{Si}_{2b}-\text{Mg}_1}$	24	0.272 79	0.268 45	0.373 67	0.004 34	1.396 80	39.574
$D_3^{\text{Si}_{2a}-\text{Mg}_1}$	24	0.273 90	0.269 56	0.353 99	0.004 34	1.292 40	37.771
$D_4^{\text{Si}_1-\text{Si}_1}$	4	0.274 59	0.270 25	0.248 79	0.004 34	0.906 04	24.952
$D_5^{\text{Si}_{2b}-\text{Mg}_1}$	16	0.276 74	0.272 40	0.321 12	0.004 34	1.160 30	33.523
$D_6^{\text{Si}_1-\text{Mg}_2}$	24	0.282 08	0.277 74	0.261 57	0.004 34	0.927 29	26.790
$D_7^{\text{Si}_{2a}-\text{Mg}_2}$	12	0.285 84	0.281 50	0.226 43	0.004 34	0.792 16	22.886
$D_8^{\text{Si}_{2b}-\text{Mg}_2}$	24	0.291 56	0.287 22	0.181 81	0.004 34	0.623 56	18.015

$\alpha(\text{Al})$: $\varepsilon=4$, $R=0.119\ 0\ \text{nm}$; $n_C=2.529\ 6$; β' : $\varepsilon=2$, $n_C=2.961$; Si: $\varepsilon=6$, $R=0.117\ 0\ \text{nm}$, $n_C=4$; Mg: $\varepsilon=3$, $R=0.125\ 80\ \text{nm}$, $\rho=8.542\ \text{nm}^{-2}$, $\Delta\rho_{\min}=59.80\%$.

形核长大。保持不连续条件的原子状态数目达到 $\sigma'=480$ ，这表明界面电子密度在高强度级别的应力下才连续，即高应力下界面结合才能稳定，故合金在较高外应力下发生形变时，其与基体界面保持电子密度连续性不易遭到破坏，使合金在过时效状态下具有显高^[22]。

按照结合能公式(5)计算得到 β' 相的理论结合能为 $E_C^{\text{th}}=-3.140\ 5\ \text{kJ/mol}$ ，实验结合能 E_C^{exp} 为 $-3.584\ \text{kJ/mol}$ ，结果如表 5 所列。应用异相界面能的计算公式(6)，得到的 Al// β' 的界面能，结果如表 5 所列。将 β' 相的界面能结果与 pre- β'' 和 β'' 相的结果比较，可见其界面能较大，这也反映了界面电子密度连续性较差，引起界面内应力较大，容易在此处出现裂纹萌生，导致材料强度下降。

表 5 界面能和结合能结果

Table 5 Results of interface and cohesive energy

Phase	$E_C^{\text{th}} /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$E_C^{\text{exp}} /$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Interface	Interface energy/ ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
β'	-3.1405	-3.584	$\beta''//\text{Al}(001)$	235.6

4 结论

1) β' 相的最强键和次强键都为 Mg—Si 键，其 n_A

值为 0.483 55，比基体的 n_A 值 0.208 57 大两倍左右，最强键键能值为 $57.681\ \text{kJ/mol}$ ，结合能值为 $-3140.5\ \text{kJ/mol}$ ，结合能高表明 β' 相结构中原子结合得牢固，形成该相需要的能量大，这些因素对合金的影响在宏观上表现为强度增大，硬度增加。 β' 相界面能的值为 $-235.6\ \text{mJ/m}^2$ ，界面能大的相不易于析出，因此实验得出的 β' 的析出序列与理论预测相符。

2) β' 相与基体间界面两侧的电子密度差 $\Delta\rho$ 较大，其值为 59.80%，说明该相与基体形成的界面在一级近似条件下不连续，这种电荷不连续的界面抑制了新相的长大，对合金有强化作用。由此可以推断，该相的稳定连续是在更高强度级别或更大应力下的界面稳定，可以看出，界面结合因子联系着界面的稳定性，联系着界面结合强弱，还联系着基体的强化机制。

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] FUKUI K, TAKEDA M, ENDO T. The metastable phase responsible for peak hardness and its morphology in an Al-Mg-Si alloy[J]. Mater Sci Forum, 2005, 475/479: 365-368.

[3] VISSERS R, van HUIS M A, JANSSEN 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.
- [4] 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.
- [5] ANDERSEN S J, MARIOARA C D, FRØSETH A, VISSERS R, ZANDBERGEN H W. Crystal structure of the orthorhombic U2 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.
- [6] TSAO C S, CHEN C Y. Precipitation kinetics and transformation of metastable phases in Al-Mg-Si alloys[J]. *Acta Materials*, 2006, 54: 4621–4631.
- [7] ANDERSEN S J, MARIOARA C D, VISSERS R, FROSETH A, ZANDBERGEN H W. The structural relation between precipitates in Al-Mg-Si alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 444: 157–169.
- [8] 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.
- [9] RAVI C, WOLVERTON C. First-principles study of crystal structure and stability of Al-Mg-Si-(Cu) precipitates[J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 4213–4227.
- [10] 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.
- [11] PAULING L. 化学键本质[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996: 393–399.
- PAULING L. The nature of chemical bonds[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1996: 393–399.
- [12] 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: 1–200.
- ZHANG Rui-lin. Empirical electron theory in solids and molecules[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 1–200.
- [13] 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: 23–150.
- LIU Zhi-lin, LI Zhi-lin, LIU Wei-dong. Electron structure and properties of interface[M]. Beijing: Science Press, 2002: 23–150.
- [14] 高英俊, 李云雯, 王志成, 黄创高, 侯贤华. Al-Mg-Si合金强化作用的键分析[J]. *轻金属*, 2005(2): 55–58.
- GAO Ying-jun, LI Yun-wen, WANG Tai-cheng, HUANG Chuang-gao, HOU Xian-hua. Analysis of bond in Al-Mg-Si alloy for strengthening[J]. *Light Metals*, 2005(2): 55–58.
- [15] 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.
- [16] 高英俊, 陈华宁, 韦娜, 文春丽. Al-Mg-Si合金的U1和U2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. Atomic bonding of U1 and U2 phase and properties of Al-Mg-Si alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(7): 1267–1271.
- [17] VISSERS R, HUIS M A, JANSEN J, ZANDBERGEN H W, 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.
- [18] 高英俊, 黄创高, 莫其逢. Al-Li合金时效初期的价键分析[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(7): 1069–1074.
- GAO Ying-jun, HUANG Chuang-gao, MO Qi-feng. Electronic structure of Al-Li alloy under earlier ageing condition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(7): 1069–1074.
- [19] 高英俊, 文春丽. Al-Li-Zr合金相界面的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. Interface atomic bonding and mechanical properties of Al-Li-Zr alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(9): 2202–2208.
- [20] 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. 过渡金属化合物晶体结合能计算[J]. *中国科学: A辑*, 1988(3): 323–350.
- XU Wai-dong, ZHANG Rui-lin, YU Rui-huang. Calculation of crystal binding energy in transition metal compounds[J]. *Science in China: Series A*, 1988(3): 323–350.
- [21] 饭田修一. 物理学常用数表[M]. 张质贤. 北京: 科学出版社, 1979: 85.
- SHUICHI I. Mathematical tables of physics[M]. ZHANG Zhi-xian. Beijing: Science Press, 1979: 85.
- [22] HAASEN P. Physical metallurgy[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1978: 1–200.

(编辑 何学锋)