

Al-Mg-Si 合金 Pre- β'' 与 β'' 析出相的界面原子键络与性能

高英俊, 韦 娜, 黄礼琳, 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, 对 Al-Mg-Si 合金的 pre- β'' 和 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, 计算析出相的键络强度、界面结合因子、晶体结合能、析出相与基体的界面能。两相的计算结果表明: pre- β'' 相的界面能较小, 析出相需要的形核功较小, 因此, 该相易于析出; 而 β'' 相的界面能较大, 则该相形核长大较难; 这两个析出相与基体的相界面处的电荷密度连续性好, 同时界面的原子键结合较强, 使得相界面处内应力较小, 界面结合较坚固, 能够有效地提高合金的强度和韧性。这些结果与实验情况相符合。

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

Atomic bonding in interface of pre- β'' and β'' phase and properties of Al-Mg-Si alloy

GAO Ying-jun, WEI Na, HUANG Li-lin, HUANG Chuang-gao

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

Abstract: The atomic bonding, interface combination factor, crystal cohesive energy, interface energy between the precipitation and matrix were calculated using the empirical electronic theory in solid (EET), and the improved TFD theory were established basis on bond theory, and it went back to the electronic scale of atomic bonding for researching the macro-property of alloy to investigate the atomic bonding of pre- β'' and β'' phase and of interface between the matrix with pre- β'' and β'' phase. Comparing with the calculation results of the two phase, it shows that the interface energy of pre- β'' is smaller, the smaller work energy for nuclear is needed, so the phase is easy to form, while the interface energy of β'' phase is larger when the phase is more difficult to form. The calculation result indicates that not only the electronic density is continuous in interface of the two precipitation phase and matrix, but also the atomic bonding in the interface is stronger. The stronger the bonding in interface is, the smaller the inner stress in interface is. The combination solidity of interface has a good effect on enhancing the strength of alloy. The calculation results are good agreement with experiment results.

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

Al-Mg-Si 合金由于具有低密度、较高强度和优良力学性能, 已被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], 在有过剩 Si 的 Al-Mg-Si 合金, 时效温度为 200~300 °C 范围时, 合金微结构的

析出相变顺序按以下方式进行^[5]:

SSSS→(Mg, Si)Cluster→GPZ→(pre- β'')→ β'' →(β'' + U1+U2)→ β (Mg₂Si)(Stable)

该合金在时效过程中产生的析出相对合金的性能

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51161003, 50661001, 50061001); 广西自然科学重点基金资助项目(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(GXKJFJ12-01); 广西大学科研基金资助项目(XJZ110611)

收稿日期: 2012-05-04; 修订日期: 2013-01-10

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

有着不同的影响^[5-8]。目前, 对 pre- β'' 、 β'' 、 β' 和 U1、U2 相开展的研究, 主要集中在实验上对该相的晶体结构的测定和析出相稳定性研究。在理论上, 尽管有人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]和能带理论建立的固体与分子经验电子理论(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。高英俊研究小组^[14-21]之前已对 Al-Mg-Si 合金的 GPZ、U1、U2 和 β 相的电子结构进行了系统地计算和研究, 本文作者则是将 EET 与改进的 TFD 方法结合, 对该合金的 pre- β'' 和 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析出相的原子键络特点及其对合金性能的影响。

1 相空间结构模型

pre- β'' 相是 β'' 相的析出前相, 也是属于 GP 区的一个后续演化相, 研究该相的价电子结构可以更好地认识合金从 GP 区结构转化为 β'' 相的机理。文献[9, 22]给出 pre- β'' 相晶胞结构为单斜晶胞(C₂/m), 其晶格常数为 $a=1.460$ nm, $b=0.405$ nm, $c=0.640$ nm, $\beta=105^\circ$, 与基体共格, 取向关系为: (001)Al//(010) β'' , [3 10]Al//[001] β'' , [230]Al//[100] β'' 。根据上述给出的晶格常数和空间对称性, 用专门的晶体结构绘图软件可以画出该相的晶胞结构如图 1(a)所示。

该结构单元中, 拥有 Mg₁、Mg₂、Mg₃ 3 类 Mg 原子和 Si₁、Si₂、Si₃ 3 类 Si 原子, 它们在晶胞中具有各自的对称位置。例如, 除了 Mg₁ 原子外, 其它 Mg 原子都是分布在 XZ 平面以及与该平面平行的面上, 并且与 XZ 平行的面上 Mg 原子分布也与 XZ 面上的原子分布相同。之所以把 Mg 原子分为 3 类, 是因为 Mg₁、Mg₂、Mg₃ 原子的周围环境不相同, 类似地 Si₁、Si₂、Si₃ 情况也一样。

β'' 相是 Al-Mg-Si 合金的峰值时效的最重要析出相, 该相的晶体结构^[5-7]也是一个单斜晶胞, 分子式近似为 Mg₅Si₆, 与基体共格^[6]。晶格常数为 $a=1.516$ nm, $b=0.405$ nm, $c=0.674$ nm, $\beta=105.3^\circ$, 其晶胞结构如图 1(b)所示。 β'' 相沿 a 、 c 轴方向, 与基体的取向关系

为^[22](001)Al//(010) β'' , [3 10]Al//[001] β'' , [230]Al//[100] β'' 。

从 β'' 相的晶体结构看与 pre- β'' 相的结构相似, 其原子的空间分布也具有相似的对称性, 并且都只是在 XZ 面和与其平行的面上分布, 但其原子位置还是有明显差别。从图 1(b)可以看出, Mg₁ 原子的位置就与 pre- β'' 中的不同, pre- β'' 中的 Mg₁ 原子分布在底面的棱上, 而 β'' 中的 Mg₁ 占据的是顶角的位置,

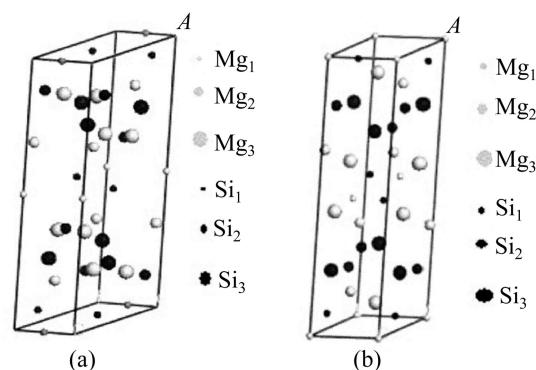


图 1 pre- β'' 相和 β'' 相的晶胞结构

Fig. 1 Cell structures of pre- β'' (a) and β'' (b) phases

其他原子的具体坐标位置也有差别。详细的原子空间位置坐标见文献[18]。因此, 可知这两个相虽有一定联系, 但也有差别, 正是这些结构差别使得这两个相对合金的影响也有所不同。

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。u 和 v 原子的各键上共价电子对数(即键级 n_α)由下列原子键距公式表示:

$$D(n_\alpha) = R_u + R_v - \beta \lg n_\alpha \quad (1)$$

式中: $D(n_\alpha)$ 是共价键距, R_u 、 R_v 分别是 u 和 v 原子的单键半距, 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[4-5, 22]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[16, 23-24]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[13]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 $\rho(hkl)$ 、 $\rho(uvw)$ 和面电子密度的相对差值分数 $\Delta\rho$, 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 $(hkl)_\alpha // (uvw)_\beta$ 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 $|\Delta D_{\alpha\beta}| \leq 0.05$ nm 的原子状态, 在此基础上, 应用“界面上的电子密度连续”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 $\rho(hkl)$ 、 $\rho(uvw)$, 界面处电子密度的相对差值百分数 $\Delta\rho$, 其具体计算表达式由改进的 TFD 理论^[11]给出如下:

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

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

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], $\Delta\rho$ 为面电荷密度差, $\bar{\rho}$ 为平均面电荷密度, $\Delta\rho$ 为界面处电子密度的相对差值分数, 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 $\Delta\rho$ 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。连续性状态组数 σ 值越大, 晶界抵抗外力作用的能力越强, 破坏该界面就越难, 就越不容易断裂; 反之, 界面畸变应力就愈大, 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[12]给出了金属化合物 u 和 v 原子结合的结合能计算公式和详细说明:

$$\begin{aligned} \bar{E}_c^{uv} &= I - Y - \bar{E}_c^0 = \\ 23.061 &8 \left[a(\Delta n_c)^3 + b(\Delta n_c)^2 + c(\Delta n_c) \right] e^{-(\Delta n_c + 0.693)} - \\ 23.061 &8 y(\Delta n'_c) e^{-(\Delta n'_c + 0.693)} - \\ \left\{ \sum_\alpha \bar{B}_\alpha \frac{I_\alpha n_\alpha}{\bar{D}(n_\alpha)} \bar{F}_\alpha + \bar{B}_l \frac{n_l}{\bar{D}(n_l)} f' + b_u a m^{3d} \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

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的类离化能, Δn_c 为多提供电子的原子“输出”的电子数, 23.061 8 是把 eV 转换为 4.184 0 kJ/(g·mol) 时的变换当量; $e^{-(\Delta n_c + 0.693)}$ 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); $B_\alpha = \sqrt{b_u b_v}$ 为共价电子的屏蔽系数; u 、 v 为形成 α 键的原子, 自由电子的屏蔽系数 $B_l = \sqrt[m+n]{b_u^m b_v^n}$; m 、 n 为分子式中包含的 u 和 v 的原子数, b_u 、 b_v 为 u 、 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 $\bar{F}_\alpha = \frac{1}{2}(f_u + f_v)$; 式(5)中其余符号可参阅文献[12]。

2.3.2 结合能实验计算公式

文献[12]给出了结合能实验计算公式为

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

式中: $E_{u_m v_n w_l}^{cE}$ 是结合能的实验计算值; H_f^0 为实验测量的晶体 $u_m v_n w_l$ 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 l 分别为 u 、 v 和 w 的原子数;

表1 结合能的理论计算公式中的相关参数值^[12]**Table 1** Parameters of cohesive energy in theoretical calculation^[12]

Atom	I_1/eV	I_2/eV	I_3/eV	a	b	c	$\Delta x=\Delta x'$	y/eV
Mg	7.646	15.035	80.143	9.620 5	-25.168	23.19 35	0.693	-
Si	8.151	16.345	33.492	-	-	-		1.385
Atom	m^{3d}	$b_a/(\text{kJ}\cdot\text{nm}\cdot\text{mol}^{-1})$	f_a			Δn_c	n_T	n_l
Mg	0	19.143 29	1.558 8			0.654 4	2	0.697 8
Si	0	13.769 74	1.975 8			-2.266 7	4	0.336

公式中所有单位都取 4.184 0 kJ/(g·mol)。详细说明见文献 [12]。

2.3.3 结合能计算公式的相关参数

pre- β'' 和 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 m^{3d} 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_a 为原子成键能力。由于 Al-Mg-Si 合金是非磁性金属, 故在本研究中, 不需考虑 m^{3d} 的作用。 H_f^0 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该相的生成焓, 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2 结合能实验计算公式中的相关参数值^[12, 25]**Table 2** Parameters of cohesive energy in experimental calculation formula^[12, 25]

Phase	Atom number in cell		Cohesive energy/(kJ·mol ⁻¹)		$H_f^0/$ (kJ·mol ⁻¹)
	Mg	Si	Mg	Si	
pre- β''	10	12	0.145	0.446	-10
β''	10	12	0.145	0.446	-3.6

2.4 界面能计算方法

根据推广的 Becker 模型^[26], 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'' 和 Per- 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^[27]可表示为

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

$$c_B^\alpha c_C^\beta \varepsilon_{BC}^S + (c_B^\alpha - c_C^\beta)[(1 - c_B^\alpha) \varepsilon_{AA}^\alpha - (1 - c_C^\beta) \varepsilon_{AA}^\alpha] -$$

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; c_B^α 、 c_C^β 分别为 α 相中 B 原子和 β 相中 C 原子的浓度; 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}^α 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

3.1 原子键络结果

根据 EET 方法, 按照上节 2.1 所介绍的计算步骤, 计算出 pre- β'' 和 β'' 原子键络强度结果如表 3 和表 4 所列。由表 3 和表 4 可见, pre- β'' 和 β'' 相的原子键络最强键都是 Si—Si 键, 但 β'' 相的 Si—Si 最强键比 pre- β'' 相的 Si—Si 最强键要强, n_α 达到 0.784 21。由键能强度 E_b 也可看出 β'' 相的 Si—Si 键络骨架要比 pre- β'' 相的 Si—Si 键络骨架要强。因此, β'' 相对合金的强化作用要比 pre- β'' 相要显著。之所以形成强的 Si—Si 键络骨架, 是因为 Si 原子有较强的相互作用。在作者研究小组之前, 蒙特卡洛方法研究^[17, 21]Al-Mg-Si 合金的微结构形成机理时, 发现在早期新相形成过程中, 容易形成 Si 团簇, 成为形成 GPZ 和 pre- β'' 和 β'' 相的前期晶胚。从表 3 和表 4 还可以看出, Si—Si 键要比 Mg—Si 键要强得多。在 pre- β'' 相中, Si 原子都处于 5 杂阶, 而 β'' 相中, 部分 Si 原子处于更高的杂阶, 即第 6 阶, 全为共价电子, 数目为 $n_c=4$ 。因此, β'' 相的共价键原子更多, 形成的共价键更强, 所以, β'' 相对合金的强化作用更显著。这与文献[2]的实验结果吻合。关于基体 α (Al)的原子键络, 主要键强为 Al—Al

键, 基体中含有少量的 Mg 和 Si 原子, 这里的 Al—Mg 和 Al—Si 键是较弱的, 这些键的强度在作者研究小组已发表的论文有介绍^[18~20]。例如, Al—Al 键强为 0.208 57, Al—Mg 键强为 0.205 37 和 Al—Si 键强为 0.154 38, 相比本文得到的 pre- β'' 和 β'' 相的 Si—Si 键强, 就弱很多。因此, pre- β'' 和 β'' 相的析出是能够起强化作用的。

3.2 界面电子结构

基体 Al 的界面电子结构已在前期工作中计算出, 详见文献[14~16, 18~21, 23~24]。pre- β'' 和 β'' 相与 α (Al) 基体界面电子结构, 按照 EET 和改进的 TFD 理论方法, 用计算机扫描满足基体 α (Al)、pre- β'' 和 β'' 相空间价电子结构中键距差 $\Delta D_{n\alpha} < 0.005$ nm 条件的界面电子密度保持连续的解, 即键络强度、 $\Delta\rho < 10\%$ 的原子状态组数 σ , 最小电子密度差 $\Delta\rho$ 的结果列在表 5 和

表 6。

从表 5 的计算结果可见, pre- β'' 相的界面电子结构中, 其平均界面电子密度为 9.9132 nm^{-2} , 界面电子密度差为 9.363%, 状态组数为 $\sigma=17200$, 这些信息表明了 Al-Mg-Si 合金的亚稳相 pre- β'' 与基体的界面电子密度差在一级近似下保持好的连续性, 异相界面结合得较好。参看空间电子结构与界面电子结构的原子杂阶变化, 可见 Si_1 、 Si_2 、 Si_3 原子状态由杂阶 $\varepsilon=5$ 都跃迁到了 $\varepsilon=6$ 杂阶, 但是由于 Si 原子的尺寸在不同的杂阶没有变化, 半径都是 0.119 nm, 所以对 pre- β'' 相结构的作用保持不变, 而 Mg_2 原子的杂阶状态由 $\varepsilon=4$ 降至 $\varepsilon=2$ 杂阶, 原子半径由 0.125 21 nm 增加到 0.125 73 nm, 原子尺寸稍变大。由于主键由 Si 原子键组成, 因此 Mg_2 的变化对晶格畸变的影响并不明显。这些都说明此界面连续性还是比较好的。

从表 6 中可看出, α/β'' 面上的平均电子密度差较

表 3 pre- β'' 的原子键络强度Table 3 Atomic bonding of pre- β'' phase

Bond	I_α	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\bar{D}_{n\alpha}/\text{nm}$	n_α	$\Delta D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\rho_\alpha/\text{nm}^{-1}$	$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_2^{\text{Si}_1-\text{Si}_2}$	8	0.249 87	0.245 77	0.636 47	0.004 097	2.547 2	69.298
$D_2^{\text{Si}_1-\text{Si}_3}$	8	0.252 89	0.248 79	0.566 80	0.004 097	2.241 3	60.975
$D_3^{\text{Si}_2-\text{Si}_3}$	16	0.257 34	0.253 24	0.477 91	0.004 097	1.857 1	50.525
$D_4^{\text{Si}_1-\text{Si}_1}$	4	0.269 93	0.274 38	0.294 69	0.004 097	0.983 2	29.701
$D_5^{\text{Si}_2-\text{Mg}_2}$	8	0.277 39	0.276 53	0.303 37	0.004 097	1.187 4	34.693
$D_6^{\text{Si}_3-\text{Mg}_2}$	16	0.281 15	0.281 87	0.267 93	0.004 097	0.998 5	30.231
$D_7^{\text{Mg}_1-\text{Mg}_2}$	8	0.282 24	0.291 35	0.352 11	0.004 097	0.710 4	31.026
$D_8^{\text{Mg}_2-\text{Si}_3}$	16	0.286 08	0.282 00	0.217 34	0.004 097	0.639 4	24.100

$\text{Si}_1: \varepsilon=5, R=0.1170 \text{ nm}, n_c=3.904$; $\text{Si}_2: \varepsilon=5, R=0.1170 \text{ nm}, n_{c\sigma}=3.904$; $\text{Si}_3: \varepsilon=5, R=0.1170 \text{ nm}, n_c=3.904$; $\text{Mg}_1: \varepsilon=2, R=0.12573 \text{ nm}, n_c=0.2363$; $\text{Mg}_2: \varepsilon=4, R=0.12521 \text{ nm}, n_c=1.0000$; $\text{Mg}_3: \varepsilon=2, R=0.12573 \text{ nm}, n_c=0.2363$.

表 4 β'' 原子键络强度Table 4 Atomic bonding of β'' phase

Bond	I_α	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\bar{D}_{n\alpha}/\text{nm}$	n_α	$\Delta D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\rho_\alpha/\text{nm}^{-1}$	$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_1^{\text{Si}_1-\text{Si}_3}$	8	0.239 51	0.241 50	0.784 21	0.001 99	3.274 2	83.521
$D_2^{\text{Si}_1-\text{Si}_1}$	4	0.239 62	0.241 60	0.781 47	0.001 99	3.261 3	82.814
$D_3^{\text{Si}_2-\text{Si}_3}$	8	0.249 15	0.251 13	0.573 67	0.001 99	2.302 5	58.349
$D_4^{\text{Si}_1-\text{Si}_2}$	16	0.250 64	0.252 63	0.546 57	0.001 99	2.180 7	55.261
$D_5^{\text{Si}_1-\text{Mg}_1}$	8	0.262 63	0.264 62	0.483 52	0.001 99	1.841 0	58.764
$D_6^{\text{Si}_1-\text{Mg}_2}$	16	0.284 57	0.286 55	0.254 03	0.001 99	0.892 7	19.323
$D_7^{\text{Mg}_1-\text{Mg}_3}$	16	0.285 06	0.287 04	0.238 16	0.001 99	0.835 5	18.085
$D_8^{\text{Si}_2-\text{Mg}_2}$	8	0.286 02	0.288 00	0.242 36	0.001 99	0.847 3	18.175

$\text{Si}_1: \varepsilon=6, R=0.1170 \text{ nm}, n_c=4$; $\text{Si}_2: \varepsilon=5, R=0.1170 \text{ nm}, n_c=3.904$; $\text{Si}_3: \varepsilon=3, R=0.1170 \text{ nm}, n_c=2.336$; $\text{Mg}_1: \varepsilon=4, R=0.12521 \text{ nm}, n_c=2$; $\text{Mg}_2: \varepsilon=2, R=0.12521 \text{ nm}, n_c=0.2363$; $\text{Mg}_3: \varepsilon=3, R=0.12573 \text{ nm}, n_c=1.3022$.

表5 pre- β'' (010)//Al(001)界面原子成键Table 5 Interface atomic bonding of pre- β'' (010)//Al(001)

Bond	I_α	$D_{n\alpha}$ /nm	$\bar{D}_{n\alpha}$ /nm	n_α	$\Delta D_{n\alpha}$ /nm	ρ_α /nm ⁻¹	E_b /(kJ·mol ⁻¹)
$D_1^{Si_1-Si_2}$	8	0.249 87	0.244 98	0.656 19	0.004 892	2.758 1	72.322
$D_2^{Si_1-Si_3}$	8	0.252 89	0.248 00	0.584 36	0.004 892	2.310 7	63.636
$D_3^{Si_2-Si_3}$	16	0.257 34	0.252 44	0.492 72	0.004 892	1.914 7	52.729
$D_4^{Si_1-Si_1}$	4	0.269 93	0.265 04	0.303 82	0.004 892	1.125 5	30.997
$D_5^{Si_2-Mg_2}$	8	0.277 39	0.272 50	0.338 89	0.004 892	1.221 7	26.445
$D_6^{Si_3-Mg_3}$	16	0.281 15	0.276 25	0.293 39	0.004 892	1.043 5	22.588
$D_7^{Mg_1-Mg_2}$	8	0.282 24	0.277 34	0.417 76	0.004 892	1.480 2	18.883
$D_8^{Mg_2-Si_3}$	16	0.286 08	0.281 99	0.242 79	0.004 892	0.848 7	18.370

pre- β'' (010), Si: $\varepsilon=6$, $R=0.117$ 0 nm, $n_c=4$; Mg: $\varepsilon=2$, $R=0.125$ 73 nm, $n_c=0.236$ 3; Al(001), Al: $n_c=2.961$; $\sigma=172$ 00, $\sigma'=0$, $\rho=9.913$ 2 nm⁻², $\Delta\rho_{min}=9.363\%$.

表6 β'' (010)//Al(001)界面原子成键Table 6 Interface atomic bonding of β'' (010)//Al(001)

Bond	I_α	$D_{n\alpha}$ /nm	$\bar{D}_{n\alpha}$ /nm	n_α	$\Delta D_{n\alpha}$ /nm	ρ_α /nm ⁻¹	E_b /(kJ·mol ⁻¹)
$D_1^{Si_1-Si_3}$	8	0.239 51	0.234 88	0.971 74	0.004 63	4.057 2	110.38
$D_2^{Si_2-Si_1}$	4	0.239 62	0.234 99	0.968 33	0.004 63	4.041 1	109.94
$D_3^{Si_2-Si_3}$	8	0.249 15	0.244 52	0.710 85	0.004 63	2.853 1	77.62
$D_4^{Si_3-Si_2}$	16	0.250 64	0.246 02	0.677 27	0.004 63	2.702 1	73.513
$D_5^{Si_1-Mg_1}$	8	0.262 63	0.258 01	0.610 71	0.004 63	2.325 4	66.723
$D_6^{Si_1-Mg_2}$	16	0.284 57	0.279 94	0.299 82	0.004 63	1.053 6	30.232
$D_7^{Mg_1-Mg_3}$	16	0.285 06	0.280 43	0.289 52	0.004 63	1.015 7	29.143
$D_8^{Si_2-Mg_2}$	8	0.286 02	0.281 39	0.286 05	0.004 63	1.000 1	18.175

Si₁: $\varepsilon=5$, $R=0.117$ 0 nm, $n_c=3.90$ 4; Mg₁: $\varepsilon=3$, $R=0.125$ 8 nm, $n_c=1.302$ 2; Mg₂: $\varepsilon=3$, $R=0.125$ 8 nm, $n_c=1.302$ 2; Mg₃: $\varepsilon=4$, $R=0.125$ 7 nm; $n_c=2$; $\sigma=111$ 94; $\sigma'=0$, $\rho=10.386$ nm⁻²; $\Delta\rho_{min}=0.110$ 2%.

小, $\Delta\rho_{min}$ 只有 0.110 2%, 说明它与基体形成的界面结合匹配较好, 畸变应力较小, 界面较稳定, 有利于合金界面的强化; 符合 $\Delta\rho < 10\%$ 的原子状态组数 σ 较多, 达到 $\sigma=11$ 194, 说明该相界面电子密度的连续性好, 相界面抵抗外力作用的能力就强, 也就是说该相界面在外力作用下界面不易被破坏, 能较好地避免出现裂纹或断裂。参看空间电子结构与界面电子结构原子的杂阶, 可见 Si₁、Si₃ 原子杂阶都有了变化, Si₁ 原子杂阶从第 6 阶降到了第 5 阶, Si₃ 原子从第 3 阶跃迁到了第 5 阶, 说明界面的形成使得这三类原子杂阶趋于一致, 界面结构更匹配, 也使得该界面更稳定。但是由于 Si 原子的尺寸在不同杂阶都保持相同半径, 都为 0.117 nm, 所以影响不大, 而 Mg 原子的杂阶都有了变化, 原子尺寸稍变大。但由于主键由 Si 原子键组成, 因此 Mg 的变化对晶格畸变的影响并不是很大。这些

都说明此界面连续性还是比较好的, 对合金的强化是有利的。

3.3 结合能和界面能

利用式(5)和(6)计算得到的 pre- β'' 和 β'' 相的理论结合能 E_C^{th} 和实验结合能 E_C^{exp} 的结果, 以及利用公式(7)计算得到的界面能结果列在表 7。

表7 界面能和结合能结果

Table 7 Results of interface and cohesive energy

Phase	E_C^{th} /(kJ·mol ⁻¹)	E_C^{exp} /(kJ·mol ⁻¹)	Interface	Interface energy/(mJ·m ⁻²)
pre- β''	-3.325	-3.421	pre- β'' //Al(001)	65.45
β''	-3.757	-3.531	β'' //Al(001)	127.63

由表7的结果可知, pre- β'' 相的结合能计算值与实验值相差小于10%, 因此可以认为计算的结合能是合理的, 而文献用第一原理计算得到的结果与实验计算值相差20%, 偏离实验值较大。由计算得到的 β'' 相结合能实验值与理论值进行对比, 可见计算值与实验值相差10.5%, 由此可以认为该相计算结果是合理的。 β'' 结合能为-3.757 kJ/mol, 比其前析出相pre- β'' 的结合能-3.325 kJ/mol大, 表明 β'' 相更稳定。由于 β'' 相的键络要比pre- β'' 相的键络要强, 因此其熔点和硬度都应高于pre- β'' 相。表7给出了计算的Al(001)//pre- β'' 相的界面能为65.45 mJ/m², Al(001)// β'' 相的共格界面能为127.63 mJ/m²。可见, pre- β'' 相的界面能小, 需要的形核功小, 该相形核阻力较小。按界面能大小对合金析出顺序的影响, 可知该相较易析出。相对而言, β'' 相的界面能较高, 界面能大, 表明界面面积不易增加, 该相形核长大较难。因此, 该相析出长大较晚, 符合析出相序列的实验结果。

4 结论

1) 在Al-Mg-Si系合金时效过程中, 析出相pre- β'' 、 β'' 的最强共价键 n_A 为Si—Si键, 强度分别为0.636 47和0.784 21, 都比基体的共价键 $n_A=0.208\text{ 57}$ 大2倍, 最强键键能值分别为69.298和83.521 kJ/mol, 两相的结合能值分别为-3.325和-3.757 kJ/mol, 这些因素对合金的影响在宏观上表现为对基体的强度增大, 提高基体的硬度。

2) pre- β'' 、 β'' 这两个相与基体间界面的电子密度差 $\Delta\rho$ 都较小, 其值分别9.363%、0.11025%, 说明这两个相与基体形成的界面都保持较好的连续性, 这种连续性有利于该相晶粒的晶界迁移和长大。这在两个析出相与基体的界面上的平均电子密度 ρ 分别为9.913 2和10.386 nm⁻², 这些结果说明界面结合较好, 有利于合金的界面强化。由此可以推断, 这两个析出相能够有效地提高合金的强度, 与实验所报道的情况相符合。

3) 由于pre- β'' 相的界面能较小, 需要的形核功小, 因此, 界面结构更稳定。界面能小的相易于析出, 按界面能大小对合金析出顺序的影响, 可知该相较易析出。相对而言, β'' 相的界面能较高, 界面能大, 说明界面面积不易增加, 该相形核长大较难。因此, 该相析出长大较晚, 符合析出相序列的实验结果。

REFERENCES

- [1] HIROSAWA S, SATO T. Nano-Scale clusters formed in the early state of phase decomposition[J]. Mater Sci Forum, 2005, 475/479: 357–360.
- [2] 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.
- [3] VISSERS R, van 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.
- [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-Al₄Mg₄Si₄ 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 Materialia, 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 Materialia, 2006, 54: 2945–2955.
- [11] 鲍林 L. 化学键本质[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1996: 393.
PAULING L. The nature of chemical bonds[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1996: 393.
- [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: 1–250.
ZHANG Rui-lin. Empirical electron theory in solids and molecules[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 1–250.

- [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.
LIU Zhi-lin, LI Zhi-lin, LIU Wei-dong. Electron structure and properties of interface[M]. Beijing: Science Press, 2002: 23.
- [14] 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: 55–58.
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.
- [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, 黄创高. 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): 1267–1272.
GAO Ying-jun, CHEN Hua-ning, WEI Na, WEN Chun-li, HUANG Chuang-gao. 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] 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]. J Rare Earth Society, 2008, 26(5): 661–665.
- [18] 韦 娜. Al- Mg-Si 合金析出相的价电子结构与力学性能[D]. 南宁: 广西大学, 2011.
WEI Na. Electronic structure and mechanical properties of precipitation in Al-Mg-Si alloy[D]. Nanning: Guangxi University, 2011.
- [19] 陈华宁. Al-Mg-Si 合金亚稳相的价电子结构与合金性能[D]. 南宁: 广西大学, 2009.
CHEN Hua-ning. Atomic bonding and properties of precipitation in Al-Mg-Si alloy[D]. Nanning: Guangxi University, 2009.
- [20] 王庆松. Al-Mg-Si 合金强化机理的电子理论研究[D]. 南宁: 广西大学, 2006.
WANG Qin-song. The strengthening for Al-Mg-Si alloy studied by electron theory[D]. Nanning: Guangxi University, 2006.
- [21] 易 杰. Al- Mg-Si-Zn 合金微结构演化的计算机模拟研究[D]. 南宁: 广西大学, 2008.
YI Jie. Computation simulation of microstructure evolution of Al-Mg-Si-Zn alloy[D]. Nanning: Guangxi University, 2008.
- [22] MARIOARA C D, ANDERSEN S J, JANSEN J. Atomic model for GPZ in Al-Mg-Si alloy[J]. Acta Materialia, 2001, 49: 321–328.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] 饭田修一. 物理学常用数表[M]. 张质贤,译. 北京: 科学出版社, 1979: 85.
IIDA S. Mathematical tables of physics[M]. ZHANG Zhi-xian, transl. Beijing: Science Press, 1979: 85.
- [26] BORCHERS C, BORMANN R. Determination of low-temperature interfacial energies from a pair interaction model[J]. Acta Materialia, 2005, 53: 3695–3701.
- [27] 文春丽. Al-Li-Cu-Mg 合金相界面的价电子结构与力学性能[D]. 南宁: 广西大学, 2010: 10–30.
WEN Chun-li. Electronic structure of interface boundary and mechanical properties of Al-Li-Cu-Mg alloy[D]. Nanning: Guangxi University, 2010: 10–30.

(编辑 李艳红)