DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.07.012

Sr 变质 Mg_2Si/Al–Cu–Si 复合材料的机理与组织性能

刘丹丹[1,2],孟丽娜[1],孙　瞻[1]

(1.郑州工业应用技术学院 机电工程学院,河南 郑州 451100; 2.河南理工大学 材料科学与工程学院,河南 焦作 454000)

摘　要:采用熔炼法制备了 x%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si(x=15,20,25 和 30)复合材料,并选择 15%和 25%Mg_2Si 含量的复合材料通过添加微量 Sr 进行了变质处理。结果表明,铸态复合材料组织由多边形块状 $Mg_2Si_{初生}$、棒状 $Mg_2Si_{共晶}$、网状 θ-Al_2Cu、过剩 Si 和块状 Q-($Al_4Cu_2Mg_8Si_7$)相组成。其中,$Mg_2Si_{初生}$的晶粒尺寸约为 31.2 μm。随着 Mg_2Si 含量的增加,$Mg_2Si_{初生}$由颗粒状转变为更为粗大的树枝状。加入 0.04%Sr 对 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 进行变质处理,$Mg_2Si_{初生}$的晶粒尺寸减小至 20.1 μm,尖角状 $Mg_2Si_{初生}$转变为多边形。用第一性原理计算变质元素 Sr 在 Mg_2Si 中结合能和吸附能揭示 Sr 的变质机理。计算结果表明,Sr 优先吸附在 Mg_2Si 晶体{111}面,固溶并取代晶格中的 Mg 原子,改变{100}晶面和{111}晶面的相对表面能,从而抑制 Mg_2Si 沿 <100> 晶相的生长速度,实现了 Mg_2Si 颗粒的细化。对 15%和 25%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料及其变质态进行 3 点抗弯测试,结果表明,经过 0.04%Sr 变质的 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料抗弯强度和抗弯应变最高,分别达到 246.9 MPa 和 1.23%。

关键词:Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料;变质机理;第一性原理计算;Mg_2Si 晶体

中图分类号: TB331　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)07-0546-08

Mechanism and Microstructure of Sr Metamorphic Mg_2Si/Al–Cu–Si Composites

LIU Dandan[1,2], MENG Lina[1], SUN Zhan[1]

(1. School of Materials and Electrical Engineering, Zhengzhou University of Industrial Technology, Zhengzhou 451100, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: In this paper, x%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si (x=15, 20, 25 and 30, %) composites were prepared by smelting method. Firstly, the as-cast microstructures of the prepared materials were analyzed, and the results showed that the microstructures of the as-cast composites were composed of polygonal block Mg_2Si primary, rod-shaped Mg_2Si eutectic, netting θ-Al_2Cu, residual Si and small block Q-($Al_4Cu_2Mg_8Si_7$) phases. Among them, the size of Mg_2Si primary is 31.2 μm. Increasing of Mg_2Si content, Mg_2Si primary changes from angular polygon to coarse dendrite. The alloy of 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si was modified by adding 0.04%Sr, the Mg_2Si primary size was reduced to 20.1 μm, and the angular polygon Mg_2Si primary was transformed into more rounded polygon. Using first principle to calculate binding energy and adsorption of the metamorphic element Sr in Mg_2Si revealed the metamorphic mechanism on Sr. The results show that Sr preferentially adsorbed on {111} plane of the Mg_2Si crystal, and dissolved in and replaced Mg atoms from original Mg_2Si crystal lattice. Therefore the relative surface energies of {100} and {111} crystal planes of unmodified Mg_2Si were changed. As a result, the growth of Mg_2Si along the <100> direction was inhibited and finally the refinement of Mg_2Si particles was realized. Three point bending tests were conducted on 15% and 25%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si composites and their metamorphism. The results showed that the bending strength and the bending strain of 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si composite metamorphized by 0.04%Sr were the highest, respectively reaching 246.9 MPa and 1.23%.

Key words: Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si composite; metamorphic mechanism; first-principles calculation; Mg_2Si crystal

原位自生 Mg_2Si/Al 复合材料已经在航空、汽车等领域广泛使用[1-4],此类复合材料的组织通常由初生 Mg_2Si,共晶 Mg_2Si 以及 α-Al 基体组成[5-6]。在常规制备条件下,初生 Mg_2Si(记作 $Mg_2Si_{初生}$)相粗大且分布不均匀,严重影响材料的机械和物理性能[7]。

Emamy 等[8]在 Mg_2Si/Al 复合材料中添加不同含量的 Cu 元素,可显著提高复合材料的硬度和极限抗拉强度。Cu 可以固溶进入 α-Al 基体,也会形成 Al-Cu 二元相[9],提升强度。但是,Cu元素会恶化铝合金的铸造性能。为了改善合金在铸造过程中的流动

收稿日期:2020-08-25

基金项目:郑州市隧道工程机械工程工程技术研究中心项目(郑科[2020]34 号)

作者简介:刘丹丹(1996—),硕士,助教.研究方向:Mg_2Si/Al 复合材料的制备与强韧化相关研究.
Email: 1915425704@qq.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

性，一般会同时添加适量 Si 元素[10]。研究表明，在 Mg_2Si/Al 复合材料凝固过程中，$Mg_2Si_{初生}$在铝熔体中沿 <100> 方向自发生长成具有正八面体结构的枝晶[11]，而共晶 Mg_2Si(记作 $Mg_2Si_{共晶}$)则呈菊花状生长。无论是枝晶形态还是菊花形态都严重降低材料的力学性能。为了改善 Mg_2Si 增强相的形貌及分布，王英等[12]通过在镁合金中添加 Sn 作为置换–吸附元素，以 Sn 原子取代 Mg_2Si 中的部分 Si 原子得到了性能优异的 $Mg_2(Si_xSn_{1-x})$三元相。赵宇光等[13]在Mg_2Si/Al-Cu 复合材料中用 Sr 作为变质剂，获得了良好的变质效果。$Mg_2Si_{初生}$明显细化[14]，同时发现极微量的 Sr 对共晶组织几乎无影响，但细化机理尚需进一步研究。李磊[15]探究了不同变质元素与 Mg_2Si 最终生长形态之间的关系，并通过计算不同微量变质元素在 Mg_2Si 晶格中{100}和{111}面的表面能和吸附能，探索了变质机理。提出用权重吸附能比 δ 作为验证变质的规律。本文熔炼制备了Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料，通过加入变质元素，对Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的组织进一步修饰，改善增强相的分布及形貌，为了进一步揭示变质机理，运用第一性原理计算的方法对 Mg_2Si 晶体的变质机理进行了分析讨论与验证。

1　实验材料的制备与计算

1.1　材料的制备

试验采用 99.8%工业铝锭、Al-50%Si 中间合金、99.95%镁锭、99.8%铜作为原料，在额定功率为 1 700 W 的 M.MF.03000 型石墨坩埚电阻炉中熔炼制备 x%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si(x=15，20，25，30)复合材料。

复合材料熔炼过程中每炉炉料约为 420 g。熔炼之前，将石墨坩埚预热到 100 ℃，刷 ZnO 涂料。然后把原料和坩埚放入 SD101-1 型电热鼓风干燥箱中，150 ℃烘干 1 h 以上。熔炼过程中，首先将坩埚预热至 200 ℃，加入铝锭，升温至 500 ℃，待温度稳定后升温至 740 ℃直至铝锭熔化。再加入 Al-50%Si 中间合金并升温到 850 ℃使其熔化，之后降温至 760 ℃并通入 CO_2 保护气体，加入镁锭，待其熔化完毕后加入 Cu，并不断搅拌使成分均匀化。精炼 15% Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料使用的精炼剂为 C_2Cl_6，精炼排气时不断搅拌扒渣，静置 15 min 后将熔融态合金浇注到 200 ℃的石墨模具中，石墨模具尺寸为 ϕ35 mm×200 mm，待冷却至室温后取出。变质处理的合金熔炼过程基本同上，在 Cu 熔化后加入变质剂，每 5 min 搅拌 1 次，搅拌 3 次后再进行精炼排气。

金相和 XRD 试样取自铸态试样底端 20 mm处。金相试样采用普通制备方法，抛光后用0.5 vol.%HF 水溶液腐蚀 15 s。使用 SmartLab XRD 衍射仪分析合金相组成，辐射源为 CuKα，试验电压为 40 kV，电流为 150 mA，扫描速度为 5(°)/min，步长为0.02°，扫描范围为 20°~100°。使用 Olympus GX51 光学显微镜观察合金的显微组织；使用 Merlin Compact 场发射扫描电子显微镜(SEM)配备 X 射线能谱仪(EDS)分析复合材料的微观组织并测定其微区成分。

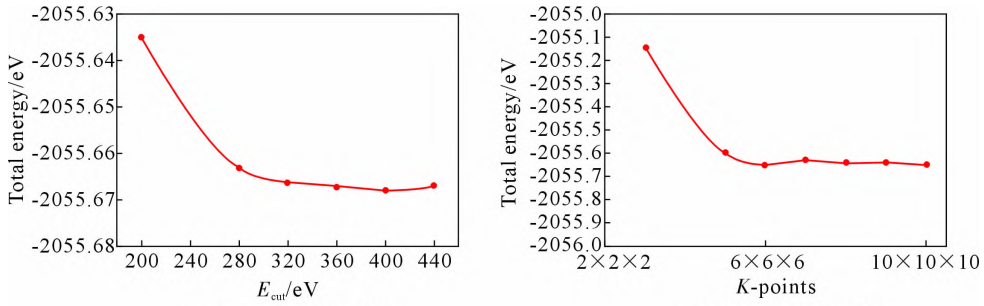
采用 CMT5205 型微机控制电子万能试验机测试材料的抗弯性能，使用 3 点弯曲法测量，跨距为 30 mm，试样长度为 36 mm，加载速率为 0.5 mm/min，初始压力值为 0 N。复合材料的抗弯强度和伸长率分别取抗弯应力和抗弯应变的最大值。

1.2　计算方法和基本参数设置

运用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块计算变质机理。CASTEP 软件是一个基于密度泛函理论的从头计算量子力学程序，利用总能量平面波赝势方法，将粒子势用赝势替代，电子波函数用平面波基组展开，电子–电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似或广义梯度近似(GGA)进行校正[16]。为了深入探究 Mg_2Si 的结构特性以及 Sr 对 Mg_2Si 的变质机理，建立表面吸附模型，并对模型进行结构优化，计算得到变质元素 Sr 在 Mg_2Si 晶胞中{100}和{111}面的吸附能，揭示变质对 Mg_2Si 生长过程的影响。

通过收敛性测试，确定截断能(E_{cut})和 K 点的值。如图 1 所示，计算中选用 E_{cut}=380 eV，K 点值为 6×6×6 进行计算。采用 BFGS 算法对 Mg_2Si 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 5.0×10^{-6} eV/atom，每个原子上的力低于 0.01 eV/Å，应力偏差低于 0.02 GPa，公差偏移小于 5.0×10^{-4} Å。而在进行 Mg_2Si 表面性能和吸附相关计算时，考虑到结构的特殊性，取 K 点的值为 6×6×1，截断能的值为 380 eV。对应的快速傅里叶变换(FFT)网格为 45×45×180。布里渊区积分采用 Monkhors-Pack 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。在进行吸附体系表面弛豫计算时，主要弛豫表面的 3 层，故对于{100}面和{111}面，计算时分别固定住下面的 6 层和 3 层，只对{100}面的表面 5 层和吸附原子及{111}面的表面 6 层和吸附原子进行弛豫计算。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) E_{cut}的收敛性测试　　(b) K点的收敛性测试

图 1 Mg_2Si 晶胞的 E_{cut} 和 K 点的收敛性测试

Fig.1 The truncation energy and K-points convergence test of Mg_2Si crystal

2 实验结果与分析

2.1 铸态组织分析

图 2 为铸态 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的 XRD 图谱。可以看出，复合材料是由 α-Al、Mg_2Si、θ-Al_2Cu、过剩的 Si 和 Q 相($Al_4Cu_2Mg_8Si_7$)组成。

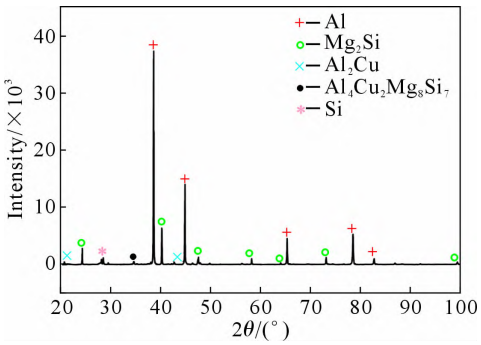


图 2 铸态 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的 XRD 图谱

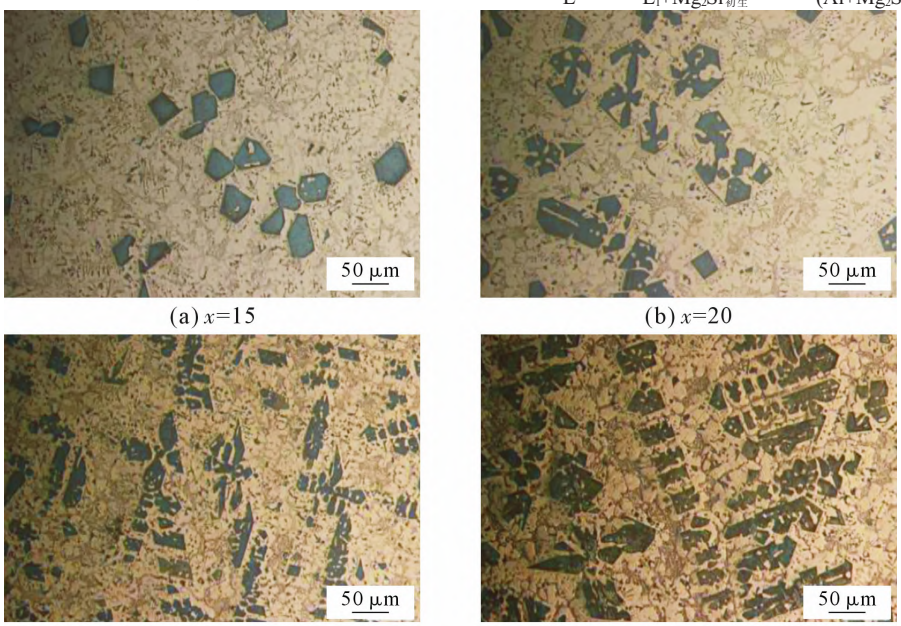
Fig.2 XRD patterns of the as-cast 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si composite

铸态 Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的显微组织如图 3 所示。可以看出，当 Mg_2Si 含量为 15%时，$Mg_2Si_{初生}$呈三角形、四边形、六边形等形状，晶粒尺寸为 31.2 μm。在 $Mg_2Si_{初生}$周围存在长棒的 $Mg_2Si_{共晶}$组织，这些棒状组织偏聚在 $Mg_2Si_{初生}$周围。Mg_2Si 含量增加至 20%，$Mg_2Si_{初生}$不断长大，逐渐生长成漏斗状，晶粒尺寸增大到 55.47 μm；当 Mg_2Si 含量增至 25%时，出现较大的树枝状 $Mg_2Si_{初生}$，并随着 Mg_2Si 含量增加到 30%，枝晶臂变得粗大且组织中铸造缺陷增多，如图 3(c, d)所示。

15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的 SEM 形貌如图 4(a)所示，黑色六边形 $Mg_2Si_{初生}$周围，存在诸多短棒状和块状的 $Mg_2Si_{共晶}$相，其中不规则的网状组织为 θ-Al_2Cu 相。通过 XRD 检测发现 15% Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的铸态组织中还存在 Al-Mg-Si-Cu 四元相，经过 EDS 分析，基本确定铸态组织中白色岛状组织为 Q-$Al_4Cu_2Mg_8Si_7$。图 4(b~c)分别为 θ-Al_2Cu 和 Q 相的能谱图。

根据 Al-Mg_2Si 伪二元相图[17]，Al-Mg_2Si 复合材料的凝固过程为：

$$L \xrightarrow{680\ ℃} L_1+Mg_2Si_{初生} \xrightarrow{583.5\ ℃} (Al+Mg_2Si)_{共晶} + Mg_2Si_{初生}$$



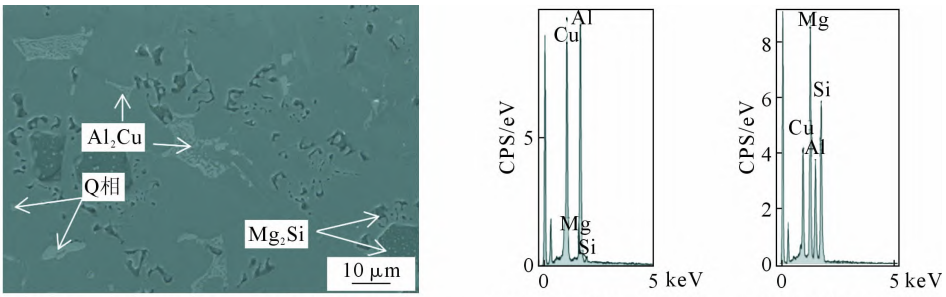
(a) x=15　　(b) x=20

(c) x=25　　(d) x=30

图 3 当 x=15、20、25 和 30 时，铸态 x%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 材料的显微组织

Fig.3 Microstructure of as-cast x%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si alloys, x=15, 20, 25 and 30

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si的SEM照片　(b) Al_2Cu的EDS图谱　(c) Q相的EDS图谱

图 4 铸态 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的 SEM 形貌及 EDS 图谱

Fig.4 SEM morphology and EDS results of the as-cast 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si composite alloy

在 Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的凝固过程中，Mg_2Si 以小平面的方式生长[18]，而晶体生长理论认为以小平面方式生长的多晶体在生长过程中，固液界面上各点的过饱和度是不均匀的，其不均匀性与晶体尺寸成正比。当晶体尺寸超过一定的临界值时，晶体会出现失稳[19]。在 Al-Mg-Si-Cu 熔体中，Mg-Si 原子团簇通过扩散形成 Mg_2Si 晶胚；当晶胚继续生长并超过临界尺寸时，会优先沿着 <001> 方向生长，固液界面前沿 Al 元素富集。沿 <001> 方向生长至一定尺寸后，因成分过冷转而沿 <110> 方向生长，最终形成八面体 $Mg_2Si_{初生}$。在截取金相试样时，对八面体 $Mg_2Si_{初生}$进行随机切割，从而形成多边形状的 $Mg_2Si_{初生}$。

当 Mg_2Si 含量增加至 25%时，$Mg_2Si_{初生}$呈现树枝晶状。枝晶的形成始于不稳定的平面状界面破裂，当界面出现扰动，界面尖端向其径向排除溶质，从而比凹谷处生长得快[13]。对于 Mg_2Si/Al 复合材料来说，随着 Mg_2Si 含量的增加，$Mg_2Si_{初生}$尺寸不断增大，超出临界值；固液界面不再保持平面状，开始出现失稳，使得 $Mg_2Si_{初生}$沿着 <100> 方向持续生长，从而形成树枝晶。

Chakrabarti 等[20]研究了 Cu 元素对Al-Mg-Si 合金析出相的影响。图 5 为 Al-Mg-Si-Cu 体系室温稳定平衡相场的线性图。过程Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ分别为人工时效、Mg(%)/Si(%)<1 和添加少量 Cu 元素对应Al-Mg-Si 合金的相组成。对于本文研究的 Mg_2Si/Al-3%Cu-3% Si 复合材料，同时满足Ⅱ和Ⅲ过程，其组成相为 α-Al、Mg_2Si、θ-Al_2Cu、Si 和 Q 相，这与图 2 XRD 衍射图谱相吻合。

2.2 变质处理

图 6 为添加不同含量 Sr 元素变质Mg_2Si/Al-3% Cu-3%Si 复合材料的金相组织。图 6 (a) 为 15% Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 添加 0.04%Sr 变质组织，相比于铸态 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si(图 3(a))，$Mg_2Si_{初生}$尺寸由 31.2 μm 减小至 20.1 μm，尖角明显钝化，

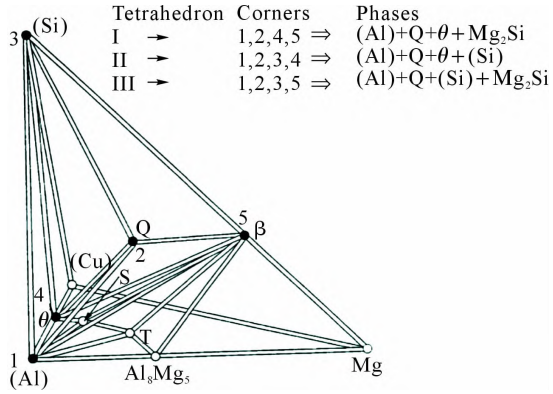


图 5 室温下 Al-Mg-Si-Cu 体系稳定平衡相场的线性图[20]

Fig.5 Line diagram of stable equilibrium phase fields in Al-Mg-Si-Cu system at room temperature[20]

Mg_2Si 共晶也由棒状变为点状。图 6(c)是经 0.04%Sr 变质后25%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的组织，$Mg_2Si_{初生}$由粗大的枝晶状转变为漏斗状。随着变质剂Sr 含量增加至 0.06%，变质的效果并没有随着变质剂的增加而改善，图 6(d)为添加 0.06%Sr 后 25% Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 的组织。

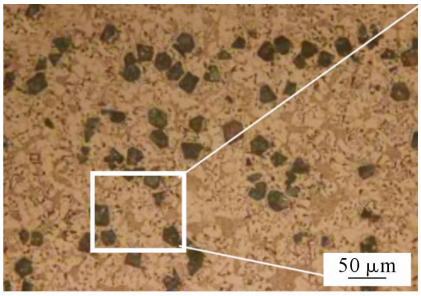
2.3 理论模型计算

2.3.1 Mg_2Si 晶体表面模型及吸附终端模型

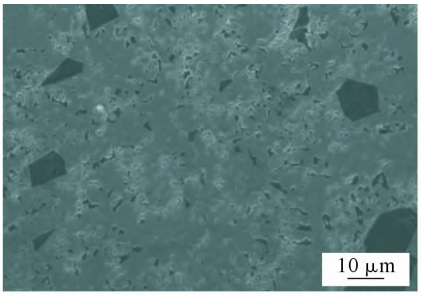
Mg_2Si 晶体属于面心立方结构，晶格常数为 $a=b=c=6.35$ Å，$\alpha=\beta=\gamma=90°$，见图 7。经过结构优化后的晶格常数转变为 $a=b=c=6.386$ Å，优化前后的数值差别为 0.036 Å，误差在 1%之内，因此，计算方法和结果有效。

Mg_2Si 晶体{100}面共有两种结构，分别是 Mg 和 Si 终端表面。{111}共有 3 种结构，两种 Mg 终端表面和 Si 终端表面，分别是 Mg-Ⅰ、Mg-Ⅱ和 Si 终端表面。Mg_2Si 的主要生长面{001}和{111}是极性面[21]，因此，为消除偶极矩可能带来的影响，表面模拟时采用同种构型原子的对称模型进行表面模拟。为了消除计算时周期性重复的影响，在原胞中直接切取，并添加 10 Å 的真空层。图 8 为{001}和{111}面表面能计算模型。表面弛豫后的能量见表 1，由公式(1)计算得到表面能：

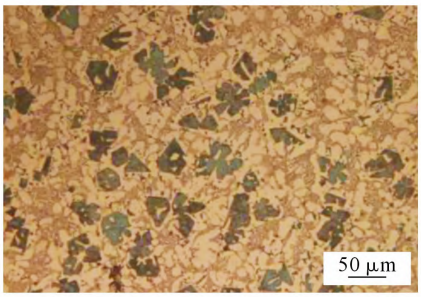
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



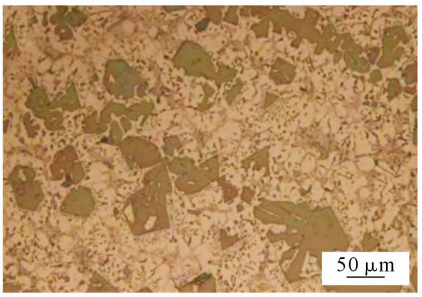
(a) 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si+0.04%Sr



(b) 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si+0.04%Sr的SEM照片



(c) 25%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si+0.04%Sr



(d) 25%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si+0.06%Sr

图 6 Sr 变质 Mg_2Si/Al-Cu-Si 的组织

Fig.6 Structure of Sr modified Mg_2Si/Al-Cu-Si

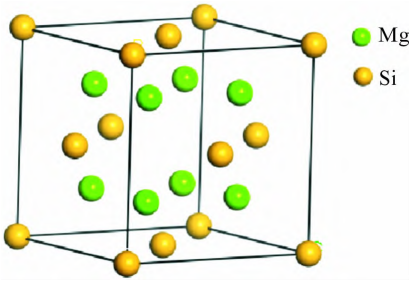


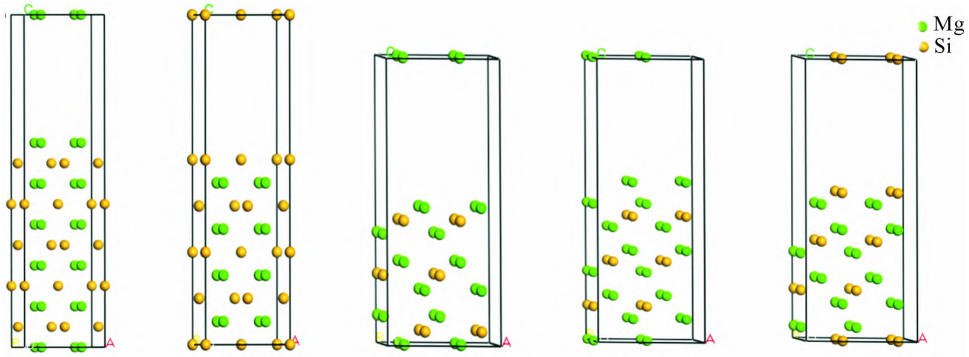
图 7 Mg_2Si 晶体结构

Fig.7 Crystal structure of Mg_2Si

表1 表面弛豫后能量

Tab.1 Surface relaxation energy

	终端	系统总能量 /eV
{100}	Mg	-24 447.593
	Si	-16 650.589
{111}	Mg-Ⅱ	-24 662.923
	Mg-Ⅰ	-32 449.431
	Si	-25 079.360



100-Mg (a) Mg终端　100-Si (b) Si终端　111-Mg1 (c) Mg-I终端　111-Mg2 (d) Mg-II终端　111-Si (e) Si终端

图 8 Mg_2Si 晶体{100}和{111}面表面能计算模型

Fig.8 The surface energy calculation model for {100} and {111} surface of Mg_2Si crystal

$$E_{surf}=\frac{E_{slab}-\frac{N_{slab}}{N_{bulk}}E_{bulk}}{2A} \quad (1)$$

式中，E_{surf} 表示表面经弛豫后得到的能量；E_{bulk} 表示原来块体机构优化后得到的能量；$\frac{N_{slab}}{N_{bulk}}$ 表示表面上原子个数和块体中原子个数的比值；A 则表示所计算表面的表面积。

经过计算得到{111}面 Mg-Ⅰ端的表面能最低，结构稳定，在形貌中暴露的概率越大。在该吸附体系中，有 4 种特殊的吸附点位，分别是顶位(top)、桥位(bridge)和心位(Hcp 及 Fcc)。其中，桥位和顶位各有一个吸附点位，而心位有两种情况，分别是位于 3 个 Mg 原子组成的三角形的中心且处于第 2 层 Si 原子的上方(即 Hcp 点位)和位于 3 个 Mg 原子的中

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

心且处于第 3 层 Mg 原子的上方(即 Fcc 点位)。在模拟计算时，将 Sr 元素分别吸附在 4 种点位上，研究 Sr 的吸附稳定性和吸附机制。{111}面的 4 种吸附点位如图 9 所示。在计算过程中，将合金元素 Sr 添加到这 4 个吸附点位上，形成吸附体系。

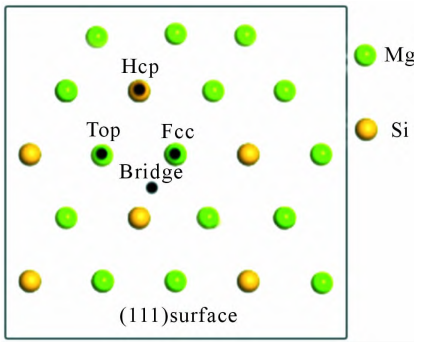


图 9 Mg_2Si 晶体{111}面的 4 种吸附点位示意图

Fig.9 The schematic diagram of the four adsorption sites for {111} plane of Mg_2Si crystal

2.3.2　形成焓与结合能

Sr 元素在 Mg_2Si 中形成焓的计算公式：

$$\Delta H_f=\frac{1}{N_{Mg}+N_{Si}+N_{Sr}}\left(E_t-N_{Mg}E_{Mg}^{bulk}-N_{Si}E_{Si}^{bulk}-N_{Sr}E_{Sr}^{bulk}\right) \quad (2)$$

式中，E_t 为晶胞弛豫后的总能量；N_{Mg}、N_{Si} 和 N_{Sr} 分别代表晶胞中所含 Mg、Si 和 Sr 原子的个数；E_{Mg}^{bulk}、E_{Si}^{bulk} 和 E_{Sr}^{bulk} 分别为单位原子的 Mg、Si 和 Sr 纯固态物质在平衡晶格常数下的能量。

计算结果表明，Sr 置换 Mg 原子的形成焓较负，置换 Si 元素的形成焓为正值，故 Sr 置换 Mg_2Si 晶格中的 Mg 原子较容易，而不能置换 Si 原子。计算过程中用到的参数见表 2。

表2 合金元素的相关参数 E_X^{bulk}、E_t

Tab.2 The relevant parameter of metamorphic element E_X^{bulk}、E_t

Elements	E_X^{bulk}/eV	$E_{Mg_7Si_4X_1}^{bulk}$/eV	$E_{Mg_8Si_3X_1}^{bulk}$/eV
Sr	-209.066	-8 084.680	-8 946.878

E_{Mg}^{bulk}=−973.953 eV，E_{Si}^{bulk}=−107.262 eV，$E_{Mg_8Si_4}^{bulk}$=−8 222.685 eV，$\Delta H_{Mg_8Si_4}$=16.201 kJ/mol

根据公式(3)计算出 Mg_8Si_4、$Mg_7Si_4X_1$ 和 $Mg_8Si_3X_1$ 的结合能，从而可以确定 Sr 置换后晶体的稳定性：

$$E_{coh}=\frac{1}{N_{Mg}+N_{Si}+N_{Sr}}\left(E_t-N_{Mg}E_{atom}^{Mg}-N_{Si}E_{atom}^{Si}-N_{Sr}E_{atom}^{Sr}\right) \quad (3)$$

式中，E_t 为晶胞优化后的总能量；E_{atom}^{Mg}、E_{atom}^{Si} 和 E_{atom}^{Sr} 分别表示 Mg、Si 和 Sr 元素的自由电子的能量；N_{Mg}、N_{Si} 和 N_{Sr} 分别表示各原子在晶胞结构模型中的原子的个数。

结果表明，Mg_8Si_4 晶胞结合能较负，可以推测 Mg_2Si 原始晶胞的结构稳定性较好。而 Sr 置换 Mg 原子时的结构稳定性相比于置换 Si 原子的结构稳定性更好，所以 Sr 更倾向于置换 Mg_2Si 晶胞中 Mg 原子，从而影响 Mg_2Si 在熔体中的生长形态。

2.3.3　表面吸附能的计算

吸附能可以通过公式(4)计算：

$$E_{ads}=E_{Sr/slab}-E_{slab}-E_{Sr} \quad (4)$$

式中，$E_{Sr/slab}$ 为吸附体系结构几何优化后的能量；E_{slab} 为未吸附合金原子的纯净表面弛豫后的能量；E_{Sr} 为将单个合金原子放在与吸附体系同等大小的真空立方格子里时几何优化后所得的能量。

经过计算，Sr 在 Top 点位的吸附能为−1.276 eV，与其他 3 种点位相比具有较负的吸附能，而在 Bridge 和 Fcc 点位具有相同的吸附能。

2.4　变质机理

研究表明，置换−吸附元素有选择性的吸附到 Mg_2Si 表面，通过影响晶体的 <100> 晶向和 <111> 晶向的生长速度之比来影响 Mg_2Si 的生长形貌，而{100}面和{111}面的生长速度都受到变质元素的影响[21]。虽然 Sr 的原子半径远大于 Mg 的原子半径，置换使 Mg_2Si 晶格产生畸变。即便如此，Sr 还是更容易置换 Mg_2Si 晶格中的 Mg 原子，得到的晶胞更稳定。当 Sr 选择性的吸附在 Mg_2Si 的{111}晶面后，改变了{100}面和{111}面的相对表面能，从而抑制 <100> 晶向的生长速度，并改变 Mg_2Si 的形貌。对于面心立方结构按照二维晶核生长方式生长的晶体，最终形成两种极端形貌，分别是由 6 个{100}晶面组成的立方体和由 8 个{111}晶面包围形成的八面体。未变质的初生 Mg_2Si 优先沿着 <100> 方向生长，生长速度远大于 <111> 方向，Mg_2Si 含量较多时，晶体的最终形貌为沿着 <100> 方向的树枝晶。通过计算弛豫后的表面能，得到{111}面结构表面能最低，也最为稳定，在凝固成 Mg_2Si 颗粒时暴露的可能性越大；当变质元素 Sr 加入熔体后，Sr 选择性的吸附在{111}面上，使得{100}晶面和{111}晶面的相对表面能发生变化，从而在一定程度上抑制了 Mg_2Si 沿 <100> 方向的生长速度，最终凝固形成的 $Mg_2Si_{初生}$ 尺寸相比于变质之前减小了近 30%，达到变质的目的。

3　抗弯性能及断口形貌

图 10 为 15%和 25%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的抗弯性能曲线。由图中看出，Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料均为脆性断裂，铸态的抗弯强度和抗弯应变较低。15%Mg_2Si/Al-Cu-Si 复合材料的抗

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

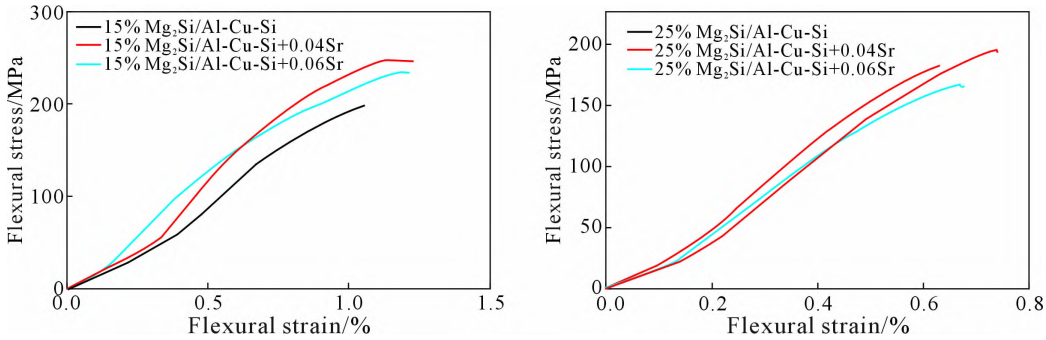
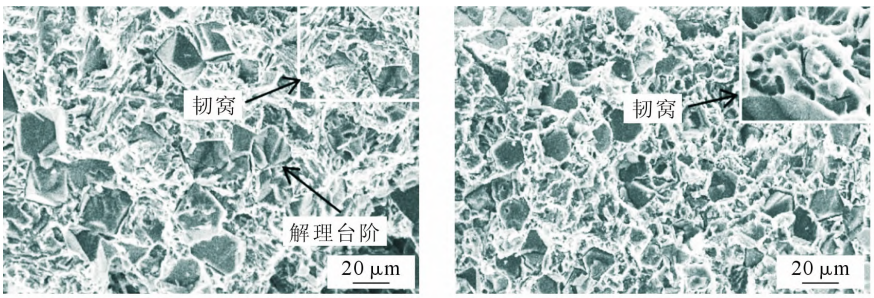


图 10 Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料铸态及变质态的应力应变曲线

Fig.10 The flexural stress-strain curves of as-cast Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si composites

弯强度和抗弯应变分别为 196.75 MPa 和 1.06%，经过 0.04%Sr 变质，15%Mg_2Si/Al-Cu-Si 复合材料的抗弯强度和抗弯应变均有所提高，达到 246.9 MPa 和 1.23%。当 Mg_2Si 含量增加至 25%时，$Mg_2Si_{初生}$由颗粒状转变为枝晶状，粗大的 $Mg_2Si_{初生}$尖角附近更容易产生应力集中，从而产生微裂纹，导致材料的抗弯性能降低。25%Mg_2Si/Al-Cu-Si 复合材料的抗弯强度和抗弯应变分别为 181.57 MPa 和 0.63%，经过0.04%Sr 变质，抗弯强度和抗弯应变分别达到 192.8 MPa和0.74%。

图 11(a)为 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的断口形貌，$Mg_2Si_{初生}$的解理台阶的周围存在许多韧窝，由此可知复合材料为准解理断裂。$Mg_2Si_{初生}$表面洁净，表面无 Al 基体的附着，在外界应力作用下，粗大的 $Mg_2Si_{初生}$尖端处容易产生位错塞积，产生应力集中，从而形成微裂纹。$Mg_2Si_{初生}$与 Al 基体的界面结合力较小，当 $Mg_2Si_{初生}$尖端积累的应变能大于形成两个新表面的表面能，裂纹就沿 $Mg_2Si_{初生}$与 Al基体的界面发生扩展，从而发生断裂。图 11(b)为 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料经过 0.04%Sr 变质后的断口形貌，$Mg_2Si_{初生}$尺寸明显减小，且尖角钝化，在尖角处产生的应力集中减小，使得抗弯强度和伸长率都有所提升。



(a) 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si　(b) 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si+0.04%Sr

图 11 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料及 0.04%Sr 变质的断口形貌

Fig.11 Fracture images of as-cast 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si composites and 0.04%Sr metamorphism

4 结论

(1)在 Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料中，随着 Mg_2Si 含量的增加，组织中 $Mg_2Si_{初生}$由多边形颗粒状转变为枝晶状。加入 0.04%Sr 对 15%Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 进行变质处理，$Mg_2Si_{初生}$的晶粒尺寸由 31.2 μm 减小至 20.1 μm，且具有尖角的 $Mg_2Si_{初生}$转变为多边形。Sr 对 Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料有变质效果，但受到 Mg_2Si 含量的影响。

(2)Sr 更优先吸附在 Mg_2Si 晶体的{111}面，固溶并取代晶格中的 Mg 原子，改变 Mg_2Si 的{100}和{111}面的相对表面能，抑制 Mg_2Si 沿 <100> 方向的生长，从而细化 Mg_2Si 颗粒。

(3) 经过 0.04% Sr 变质的 15% Mg_2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料具有更好的抗弯性能，抗弯强度和抗弯应变分别达到 246.9 MPa 和 1.23%。

参考文献：

[1] LI C, WU Y P, LI H, et al. Effect of Ni on eutectic structural evolution in hyperetectic Al-Mg_2Si cast alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 528(2): 573-577.

[2] GHANDVAR H, IDRIS M H, AHMAD N, et al. Effect of gadolinium addition on microstructural evolution and solidification characteristics of Al-15%Mg_2Si in-situ composite[J]. Materials Characterization, 2018, 135: 57-70.

[3] JIANG W, XU X, ZHAO Y, et al. Effect of the addition of Sr modifier in different conditions on microstructure and mechanical properties of T6 treated Al-Mg_2Si in-situ composite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 721: 263-273.

[4] BAI G Z, LIU Z, LIN J X, et al. Effects of the addition of lanthanum and ultrasonic stirring on the microstructure and mechanical properties of the in situ Mg_2Si/Al composites[J]. Materials &

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Design. 2016, 90: 424-432.

[5] 李赤枫，王俊，李克，等. 自生 Mg_2Si 颗粒增强 Al 基复合材料的组织细化[J]. 中国有色金属学报，2004, 14(2): 233-237.

[6] 管富强，郭学锋，崔红保. 挤压温度对 Al-25%Mg_2Si 复合材料组织和性能的影响[J]. 兵器材料科学与工程，2020, 43(2): 10-16.

[7] ZHANG J, WANG Y, YANG B. Effect of Si content on the microstructure and tensile strength of an in suit Al/Mg_2Si composite [J]. Journal of Materials Research, 1999(114): 68-74.

[8] EMAMY M, EMAMI A R, TAVIGHI K. The influence of Cu rich intermetallic phases on the microstructure, hardness and tensile properties of Al-15% Mg_2Si composite[J]. Materials Science and Engineering: A. 2010, 527(12): 2998-3004.

[9] 张宇，张书豪，马国强，等.一种高强 Al-Mg-Si-Cu 铝合金铸造工艺研究[J]. 有色金属加工，2019, 48(1): 34-37.

[10] ZHANG P, BIAN J J, ZHANG J Y, et al. Plate-like precipitate effects on plasticity of Al-Cu alloys at micrometer to sub-micrometer scales[J]. Materials & Design, 2020, 188: 108444.

[11] 秦庆东. Mg_2Si-Al 复合材料组织与性能的研究[D]. 长春：吉林大学，2008.

[12] WANG Y, GUO X F, YANG W P, et al. Morphology and properties of Mg_2Si and $Mg_2(Si_xSn_{1-x})$ reinforcements in magnesium alloys [J]. Materials Science and Technology, 2017, 33(15): 1811-1818.

[13] 赵宇光，秦庆东，路洪洲. 富铈稀土变质对原位 Mg_2Si/Al-Si-Cu 复合材料显微组织的影响[J]. 汽车工艺与材料，2004(7): 40-42.

[14] 江文强. Al_4Sr 细化及 Sr+Bi 变质结合 T6 处理对 Mg_2Si/Al 复合材料组织及性能的影响[D]. 长春：吉林大学，2019.

[15] 李磊. 变质 Al-20%Mg_2Si 合金中 Mg_2Si 生长形貌演化与调控机制[D]. 长春：吉林大学，2015.

[16] 李健. SiCf/Ti 基复合材料界面的第一性原理研究[D]. 西安：西北工业大学，2014.

[17] HADIAN R, EMAMY M, VARAHRAM N, et al. The effect of Li on the tensile properties of cast Al-Mg_2Si metal matrix composite [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 490(1-2): 250-257.

[18] 刘政，白光珠，罗浩林. Y 对原位 Mg_2Si/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.

[19] 李建国. 凝固原理[M]. 北京：高等教育出版社，2010.

[20] CHAKRABARTI D J, LAUGHLIN D E. Phase relations and precipitation in Al-Mg-Si alloys with Cu additions[J]. Progress in Materials Science, 2004, 49(3-4): 389-410.

[21] 薛学娜. 微量变质元素掺杂及吸附对 Mg_2Si 形貌影响的第一性原理[D]. 长春：吉林大学，2017.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net