DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.07.012

# Sr 变质 Mg<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si(x=15,20,25 和 30)复合材料,并选择 15%和 25%Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si <sub>初生</sub>、棒状 Mg<sub>2</sub>Si <sub>共高</sub>、网状 θ-Al<sub>2</sub>Cu、过剩 Si 和块状 Q-(Al<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>7</sub>)相组成。其中,Mg<sub>2</sub>Si <sub>初生</sub>的晶粒尺寸约为 31.2 μm。随着 Mg<sub>2</sub>Si 含量的增加, Mg<sub>2</sub>Si <sub>初生</sub>由颗粒状转变为更为粗大的树枝状。加入 0.04%Sr 对 15%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 进行变质处理,Mg<sub>2</sub>Si <sub>初生</sub>的晶 粒尺寸减小至 20.1 μm,尖角状 Mg<sub>2</sub>Si <sub>初生</sub>转变为多边形。用第一性原理计算变质元素 Sr 在 Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 沿 <100> 晶相的生长速度,实现了 Mg<sub>2</sub>Si 颗粒的细化。对 15%和 25%Mg<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si/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: Mg2Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料; 变质机理; 第一性原理计算; Mg2Si 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<sub>2</sub>Si/Al-Cu-Si Composites

#### LIU Dandan<sup>1,2</sup>, MENG Lina<sup>1</sup>, SUN Zhan<sup>1</sup>

(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  $\theta$ -Al<sub>2</sub>Cu, residual Si and small block Q-(Al<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Mg\_8Si<sub>7</sub>) phases. Among them, the size of Mg\_2Si primary is 31.2  $\mu$ m. 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  $\mu$ m, 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 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 was realized. 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<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si composite; metamorphic mechanism; first-principles calculation; Mg<sub>2</sub>Si crystal

原位自生 Mg<sub>2</sub>Si/Al 复合材料已经在航空、汽车等领域广泛使用<sup>[14]</sup>,此类复合材料的组织通常由初

收稿日期: 2020-08-25

生 Mg<sub>2</sub>Si,共晶 Mg<sub>2</sub>Si 以及 α-Al 基体组成<sup>[5-6]</sup>。在常规 制备条件下,初生 Mg<sub>2</sub>Si(记作 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>)相粗大且分 布不均匀,严重影响材料的机械和物理性能<sup>[7]</sup>。

Emamy 等<sup>®</sup>在 Mg<sub>2</sub>Si/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<sup>[9]</sup>,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

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<sub>2</sub>Si/Al复合材料的制备与强韧化相关研究. Email:1915425704@qq.com

性,一般会同时添加适量 Si 元素<sup>[10]</sup>。研究表明,在 Mg<sub>2</sub>Si/Al 复合材料凝固过程中, Mg<sub>2</sub>Si <sub>初生</sub>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<sup>[11]</sup>,而共晶 Mg<sub>2</sub>Si(记作 Mg<sub>2</sub>Si<sub>#晶</sub>)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,Si 增强相的形貌及分布,王 英等四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,Si 中的部分 Si 原子得到了性能优 异的 Mg<sub>2</sub>(Si<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>)三元相。赵宇光等<sup>[13]</sup>在Mg<sub>2</sub>Si/Al-Cu 复合材料中用 Sr 作为变质剂,获得了良好的变质效 果。Mg2Si 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<sup>[15]</sup>探究了不同变质元素与 Mg,Si 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-Si 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<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si复合材 料,通过加入变质元素,对Mg<sub>2</sub>Si/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<sub>3</sub>Si 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<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料使用的精炼剂为 C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>,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 ¢35 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<sup>[16]</sup>。为了 深入探究 Mg<sub>2</sub>Si 的结构特性以及 Sr 对 Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 晶胞中{100}和{111} 面的吸附能,揭示变质对 Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>cut</sub>=380 eV,K 点值为 6× 6×6进行计算。采用 BFGS 算法对 Mg-Si 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,自治收敛条件为:体系总能量的收敛值为 5.0× 10<sup>-6</sup> 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<sup>4</sup> Å。而在 进行 Mg<sub>2</sub>Si 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 $6 \times 6 \times 1$ ,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<sup>-1</sup> 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。





# 2 实验结果与分析

### 2.1 铸态组织分析

图 2 为铸态 15%Mg<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si、 θ-Al<sub>2</sub>Cu、过剩的 Si 和 Q 相(Al<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>7</sub>)组成。



图 2 铸态 15%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的 XRD 图谱 Fig.2 XRD patterns of the as-cast 15%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si composite

铸态 Mg<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si 含量为 15%时, Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>呈三角形、四边形、六边形等形状,晶粒尺寸为 31.2 μm。在 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>周围存在长棒的 Mg<sub>2</sub>Si<sub>共晶</sub>组织, 这些棒状组织偏聚在 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>周围。Mg<sub>2</sub>Si 含量增 加至 20%, Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>不断长大,逐渐生长成漏斗状, 晶粒尺寸增大到 55.47 μm;当 Mg<sub>2</sub>Si 含量增至 25% 时,出现较大的树枝状 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>,并随着 Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>周围,存在诸 多短棒状和块状的 Mg<sub>2</sub>Si<sub>共晶</sub>相,其中不规则的网状 组 织 为 θ-Al<sub>2</sub>Cu 相 。 通 过 XRD 检 测 发 现 15% Mg<sub>2</sub>Si/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<sub>4</sub>Cu<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Si<sub>70</sub> 图 4(b~ c)分别为 θ-Al<sub>2</sub>Cu 和 Q 相的能谱图。

根据 Al-Mg<sub>2</sub>Si 伪二元相图<sup>[17]</sup>, Al-Mg<sub>2</sub>Si 复合材料的凝固过程为:



图 3 当 *x*=15、20、25 和 30 时,铸态 *x*%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 材料的显微组织 Fig.3 Microstructure of as-cast *x*%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si alloys, *x*=15, 20, 25 and 30





在 Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的凝固过程 中,Mg<sub>2</sub>Si 以小平面的方式生长<sup>[18]</sup>,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<sup>[19]</sup>。在 Al-Mg-Si-Cu 熔体中,Mg-Si 原子团簇通过扩散形成 Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>。在截取金相试样时, 对八面体 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>。

当 Mg<sub>2</sub>Si 含量增加至 25%时,Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>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<sup>[13]</sup>。对于 Mg<sub>2</sub>Si/Al 复合材料 来说,随着 Mg<sub>2</sub>Si 含量的增加,Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>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<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>沿着 <100>方向持续生长, 从而形成树枝晶。

Chakrabarti 等<sup>[20]</sup>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<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si、θ-Al<sub>2</sub>Cu、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<sub>2</sub>Si/Al-3% Cu-3%Si 复合材料的金相组织。图 6 (a) 为 15% Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 添加 0.04%Sr 变质组织,相比 于铸态 15%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si(图 3(a)),Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub> 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<sup>[20]</sup> Fig.5 Line diagram of stable equilibrium phase fields in Al-Mg-Si-Cu system at room temperature<sup>[20]</sup>

Mg<sub>2</sub>Si 共晶也由棒状变为点状。图 6(c)是经 0.04%Sr 变 质后25% Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料的组织, Mg<sub>2</sub>Si <sub>初生</sub>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<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 的组织。

#### 2.3 理论模型计算

2.3.1 Mg<sub>2</sub>Si 晶体表面模型及吸附终端模型

Mg<sub>2</sub>Si 晶体属于面心立方结构, 晶格常数为 a=b=c=6.35Å,  $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ , 见图 7。经过结构优化后 的晶格常数转变为 a=b=c=6.386Å, 优化前后的数值 差别为 0.036Å, 误差在 1%之内, 因此, 计算方法和 结果有效。

Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 的主要生长面{001}和{111}是极性 面<sup>[21]</sup>,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:



(a) 15%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si+0.04%Sr



(c) 25%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si+0.04%Sr



(b) 15%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si+0.04%Sr的SEM照片



(d) 25%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si+0.06%Sr

图 6 Sr 变质 Mg<sub>2</sub>Si/Al-Cu-Si 的组织 Fig.6 Structure of Sr modified Mg<sub>2</sub>Si/Al-Cu-Si



Fig.8 The surface energy calculation model for {100} and {111} surface of Mg<sub>2</sub>Si crystal

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - \frac{N_{\text{slab}}}{N_{\text{bulk}}} E_{\text{bulk}}}{2A} \tag{1}$$

式中, *E*<sub>suf</sub> 表示表面经弛豫后得到的能量; *E*<sub>bulk</sub> 表示 原来块体机构优化后得到的能量; *N*<sub>slab</sub> 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 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.Si 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.Si crystal

#### 2.3.2 形成焓与结合能

Sr 元素在 Mg<sub>2</sub>Si 中形成焓的计算公式:

 $\Delta H_{f} = \frac{1}{N_{Mg} + N_{Sr} + N_{Sr}} \left( E_{t} - N_{Mg} E_{Mg}^{bulk} - N_{Si} E_{Si}^{bulk} - N_{Si} E_{Sr}^{bulk} \right) (2)$ 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  $E_{sc}^{bulk}$ 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<sub>2</sub>Si 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 $E_x^{\text{bulk}}$ 、 $E_t$ Tab.2 The relevant parameter of metamorphic element $E_x^{\text{bulk}}$ 、 $E_t$

A				
Eleme	ents	$E_{\rm X}^{ m bulk}/{ m eV}$	$E^{ m bulk}_{ m Mg_7Si_4X_1}/ m eV$	$E^{^{\mathrm{bulk}}}_{\mathrm{Mg}_{8}\mathrm{Si}_{3}\mathrm{X}_{1}}/\mathrm{eV}$
Sr		-209.066	-8 084.680	-8 946.878
$E_{\rm M}^{\rm bi}$	$_{lg}^{ulk} = -97$	3.953 eV, <i>E</i>	$_{Si}^{bulk} = -107.262$	$eV, E_{Mg,Si}^{bulk} =$

 $-8\ 222.685\ \text{eV}, \Delta H_{\text{Mg}, \text{Si}} = 16.201\ \text{kJ/mol}$ 

根据公式(3)计算出 Mg<sub>8</sub>Si<sub>4</sub>、Mg<sub>7</sub>Si<sub>4</sub>X<sub>1</sub>和Mg<sub>8</sub>Si<sub>3</sub>X<sub>1</sub>的结合能,从而可以确定 Sr 置换后晶体的稳定性:

$$E_{\rm coh} = \frac{1}{N_{\rm Mg} + N_{\rm Si} + N_{\rm Sr}} \left( E_{\rm t} - N_{\rm Mg} E_{\rm atom}^{\rm Mg} - N_{\rm Si} E_{\rm atom}^{\rm Si} - N_{\rm Sr} E_{\rm atom}^{\rm Sr} \right)$$
(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<sub>8</sub>Si<sub>4</sub> 晶胞结合能较负,可以推测

Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 晶胞中 Mg 原子,从而影响 Mg<sub>2</sub>Si 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:

$$E_{\rm ads} = E_{\rm Sr/slab} - E_{\rm slab} - E_{\rm Sr} \tag{4}$$

式中,*E*<sub>Sr/slab</sub> 为吸附体系结构几何优化后的能量;*E*<sub>slab</sub> 为未吸附合金原子的纯净表面弛豫后的能量;*E*<sub>sr</sub> 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<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 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<sup>[21]</sup>。虽然 Sr 的原子半径远大于 Mg 的原子半径, 置换使 Mg<sub>2</sub>Si 晶格产生畸变。即便如此, Sr 还是更 容易置换 Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 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\_Si 优先沿着 <100> 方向生长,生 长速度远大于 <111> 方向, Mg, Si 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<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 沿 <100>方向的生长速度,最终凝固形成的 Mg<sub>2</sub>Si <sub>初生</sub> 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<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 复合 材料的抗弯性能曲线。由图中看出,Mg<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si/Al-Cu-Si 复合材料的抗





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<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si 含量增加至 25%时,Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>由颗 粒状转变为枝晶状,粗大的 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>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<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料 的断口形貌, Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>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<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>表面活净,表面无 Al 基体的附着,在外界应力作用下, 粗大的 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>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<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>与 Al 基体的界 面结合力较小,当 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>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<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>与 Al基体的界面发生扩展,从而发生断裂。图 11(b)为 15%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料经过 0.04%Sr 变质后的断口形貌,Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>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<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si
 (b) 15%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si+0.04%Sr
 图 11 15%Mg<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si composites and 0.04%Sr metamorphism
 和抗弯应变分别达到 246.9 MPa 和 1.23%。

# 4 结论

(1)在 Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料中,随着 Mg<sub>2</sub>Si 含量的增加,组织中 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>由多边形颗粒 状转变为枝晶状。加入 0.04%Sr 对 15%Mg<sub>2</sub>Si/Al-3% Cu-3%Si 进行变质处理,Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>的晶粒尺寸由 31.2 μm 减小至 20.1 μm,且具有尖角的 Mg<sub>2</sub>Si<sub>初生</sub>转 变为多边形。Sr 对 Mg<sub>2</sub>Si/Al-3%Cu-3%Si 复合材料 有变质效果,但受到 Mg<sub>2</sub>Si 含量的影响。

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

(3) 经过 0.04% Sr 变质的 15% Mg<sub>2</sub>Si/Al-3% Cu-3%Si 复合材料具有更好的抗弯性能,抗弯强度

#### 参考文献:

- LI C, WU Y P, LI H, et al. Effect of Ni on eutectic structural evolution in hyperetectic Al-Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si/Al composites[J]. Materials &

Design. 2016, 90: 424-432.

- [5] 李赤枫,王俊,李克,等. 自生 Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>5</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 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 ef fects on plasticity of Al-Cu alloys at micrometer to sub-micrometer scales[J]. Materials & Design, 2020, 188: 108444.
- [11] 秦庆东. Mg<sub>2</sub>Si-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<sub>2</sub>Si and Mg<sub>2</sub>(Si<sub>x</sub>Sn<sub>1-x</sub>) 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<sub>2</sub>Si/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. Al₄Sr 细化及 Sr+Bi 变质结合 T6 处理对 Mg<sub>2</sub>Si/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<sub>2</sub>Si 合金中 Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si/Al 基复合材料初生相 Mg<sub>2</sub>Si 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<sub>2</sub>Si 形貌影响的第一性 原理[D]. 长春:吉林大学,2017.