DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.08.025

第一性原理在 Al–Si 和 Al–Mg–Si 合金研究和应用现状

马鸣檀[1],刘怡庭[1],张允胜[1],任玉艳[2],李英民[1]
(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110870 ;2. 潍坊科技学院 机械工程学院,山东 寿光 262700)

摘　要:分析了第一性原理在 Al-Si 和 Al-Mg-Si 合金研究中的重要作用和特点。从合金的结构稳定性,力学性能和电子性能等方面,综述了第一性原理在 Al-Si 和 Al-Mg-Si 合金研究应用现状,分析了第一性原理在 Al-Si 和 Al-Mg-Si 合金的研究方向。

关键词:第一性原理;Al-Si 合金;Al-Mg-Si 合金

中图分类号: TG146.2　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)08-0862-06

Research and Application Status of the First–principle in Al–Si and Al–Mg–Si Alloys

MA Mingtan[1], LIU Yiting[1], ZHANG Yunsheng[1], REN Yuyan[2], LI Yingmin[1]
(1. School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 2. School of Mechanical Engineering, Weifang University of Science and Technology, Shouguang 262700, China)

Abstract: The important role and characteristics of the First-principle in the study of Al-Si and Al-Mg-Si alloys were analyzed. The research and application status of the First-principle in Al-Si and Al-Mg-Si alloys were reviewed from the aspects of structural stability, mechanical properties and electronic properties of alloys. The research direction of the First-principle in Al-Si and Al-Mg-Si alloys was analyzed.

Key words: first-principle calculation; Al-Si alloy; Al-Mg-Si alloy

铝及铝合金在航天航空、船舶、汽车等工业中被广泛应用,具有密度小、熔点低、耐蚀性和加工性好等一系列优点[1]。按生产工艺,铝合金可分为铸造铝合金和形变铝合金两大类,铸造铝合金在铸态下使用,可分为 Al- Si 系、Al- Cu 系、Al- Mg 系;形变铝合金分为不可热处理强化铝合金和可热处理强化铝合金。不可热处理强化型只能通过冷加工变形来实现强化,它主要包括高纯铝、工业高纯铝以及防锈铝等。可热处理强化型铝合金可以通过淬火和时效等热处理手段来提高其力学性能,它可分为硬铝、锻铝、超硬铝和特殊铝合金等。铝合金可以采用热处理获得良好的力学性能、物理性能和抗腐蚀性能。无论对合金进行怎样的处理,其微观组织的变化都对其性能有着至关重要的作用[2,3]。通过控制合金成分和优化加工工艺,从而控制强化相的形成和转变,使强化相均匀、合理分布,是提高铝合金性能、研制新型高性能铝合金等的关键问题之一,因此首先必须弄清铝合金中强化相的作用机理。基于密度泛函理论的第一性原理计算是基于量子力学[4,5]的电子层次的理论,它可以通过求解薛定谔方程,得到材料的电子结构,能对电子行为进行描述,因此是预测材料性质的一系列理论方法,是目前铝合金微观组织结构研究中应用最为广泛的理论模拟计算方法。本文主要对第一性原理在 Al-Si 合金和 A1-Mg-Si 合金中的研究现状进行了综述。

1　第一性原理的理论基础

第一性原理计算是以原子核和电子相互作用的量子力学原理为依据,近似处理求解薛定谔方程的一种计算方法。但是因为电子和原子核的相互作用项是难以分开的,因此对于薛定谔方程的求解十分困难。所以,Born-Oppenheimer 提出了绝热近似[6],提出将整个问题分成电子的运动和核的运动来考虑,考虑电子运动时原子核处于它们的瞬间位置上,而考虑原子核的运动时则不考虑电子在空 间的具

收稿日期:2019-02-28
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)
作者简介:马鸣檀(1994-),女,辽宁丹东人,硕士生.研究方向:金属基复合材料,E-mail:578066354@qq.com
通讯作者:任玉艳(1970-),女,辽宁沈阳人,博士,副教授.研究方向:金属基复合材料,E-mail:yuyanren@126.com

体分布，因此就只用求解电子的薛定谔方程即可。后来，科学家们又提出了单电子近似，将多电子问题转化成为单电子问题，也称为平均场近似。

第一性原理就是在绝热近似和单电子近似的基础上，不考虑任何可调节的经验参数，仅采用 5 个基本物理常数（m_0, e, h, s, k, B），通过自洽计算来求解描述微观粒子的运动规律的薛定谔方程：

$$-(h^2/2m)\nabla^2\psi + V(r)\psi = E\psi \quad (1)$$

式中，$h=h/2\pi$，h 是普朗克常数，m 是粒子的质量，ψ 是本征波函数，$V(r)$ 是粒子在力场中的势能，E 是本征能量，∇ 是劈形算符。

哈特里一福克(Hartree-Fock)近似是平均场近似的一种，它是把所要讨论的电子视为在离子势场和其他电子的平均势场中的运动，但是，哈特里–福克近似的程度过大，因为它忽略了电子之间的交换和相关效应，使得计算的精度受到了一定的限制。因此，在 1964 年 Hohenberg、Kohn 和沈吕九(Sham)提出了密度泛函理论 (density functional theory，简称 DFT)，这一理论认为粒子的哈密顿量取决于电子密度的局域值，由此可以得出局域密度近似方法[7-9]，且该方法已经成为固体结构和电子性质计算的最主要的方法。目前人们称基于该方法的自洽计算为第一性原理方法。

2　第一性原理在 Al–Si 合金中的应用

近年来，Al-Si 合金主要用于汽车和航空航天工业的高性能轻质合金。因为它们具有许多优异的性能，如高温强度[10,11]，高耐磨性[12,13]，高耐腐蚀性[14,15]和优异的铸造性能[16]。然而，第一性原理(First Principles)计算方法可以通过量子力学的密度泛函理论来预测微观体系的状态和性质；因此我们可以利用第一性原理对合金的微观结构、能量等进行研究，从而表征、预测和设计材料的性能和结构[17]。

2.1　晶体结构

研究 Al-Si-RE 体系的三元间化合物对结构材料和功能材料的发展具有重要的理论意义。Pang 等[18] 根据实验数据建立了 $AlSi_2RE$（RE=La，Ce，Pr 和 Nd）化合物的初始晶胞结构模型[19-22]，并利用基于密度泛函理论的第一性原理方法计算了 $AlSi_2RE$ 化合物的结构参数，结果显示与之前的实验数据一致，表示目前的计算是可靠的。Wang 等[23]利用先进的显微镜和相应的 EDS 分析方法，研究了在 560 ℃热处理 20 h 后，Al-Si-Mg-Hf 合金中 3 种不同形貌的析出物的组成和晶体结构，观察到 3 种形态的沉淀物，矩形和方形沉淀物主要是（$Si_{2-x}Al_x$）Hf 相，而纳米带状沉淀物是 Si_2Hf 相，并且第一性原理计算表明 Si_6 和 Si_8 位点是在斜方晶 Si_2Hf 相中掺入 Al 的最有利位点。Huang 等[24]通过高角度环形暗场扫描透射电子显微镜（HAADF-STEM）和能量色散 X 射线光谱（EDS）研究在 560 ℃热处理不同保温时间后 Al-Si-Mg-Hf 合金中的析出物，确定了 3 种沉淀相及其晶体结构，即 Si_3Hf（亚稳相，立方 $L1_2$ 结构），Si_2Hf_2（亚稳相，四方结构）和 Si_2Hf（稳定相，斜方晶结构），并首先提出合金中的析出顺序为：Si-Hf 簇→Si_3Hf→Si_2Hf_2→Si_2Hf，第一性原理计算进一步证实了这种序列。而且表明此研究可能有助于在汽车应用中开发具有高温稳定强化相的新型铝合金。

2.2　合金相稳定性的计算

近年来，大量的研究人员开始运用第一性原理计算对 Al-Si 合金的微观组织结构稳定性进行研究。Wang 等[25]基于特殊准混合结构（SQS）和第一性原理对 Al-Cu，Al-Si，Cu-Si 和 Mg-Si 体系中 4 种二元面心立方结构固溶体的混合焓进行了计算，并将结果与以前的第一性原理计算和文献中可用的热力学建模结果进行了对比，分析了这些二元固溶体中的空间电荷密度分布。结果表明 SQS 模型可以用来估计固体溶液的热力学性质。Hirano 等 [26] 运用 CALPHAD 技术进行了 Al-Si-Zr 系统的热力学分析，运用第一性原理的方法计算了二元体系的形成焓，并基于实验信息以及这些第一性原理数据进行三元体系的热力学评估。Gao 等[27]为了更好地说明控制铝合金中稳定相析出的物理过程，包括析出动力学，晶体结构，形态演变和析出物的粒度分布，利用第一性原理计算、CALPHAD 和实验获得了大量的热力学信息和原子扩散迁移率等，对三元 Al-Si-Mg 合金中 β 析出物的粗化动力学进行了相场模拟，最终相场仿真结果与实验结果的比较表明，在时间和长度尺度上都具有良好的定量一致性。

2.3　电子结构的计算

Livanov 等[28,29] 为了研究在高压下合成的 Al-Si 固溶体表现出显着的超导性和低温输送性质的原因，对 Al-Si 固溶体的电子光谱和费米面进行了第一性原理研究，计算 Al_xSi_{1-x} 固溶体的电阻率，热电功率和霍尔常数，结果表明 Si 取代 Al 对该材料电子性质的影响是至关重要的，特别是，在施加压力和与 Si 合金化时，系统预测了两个电子拓扑转变（ETT），此外，计算了费米能级的单电子态密度和它的能量导数，提出 $N(E_f)$和$[dN(E)/dE]_{E=Ef}$ 的变化不能说明运输性质的特性。但是通过考虑 ETT 附近的异常电子弛豫时间，提供了对 Al_xSi_{1-x} 固溶体中不寻常

的传输性质的描述，而增强的超导性则归因于嵌套效应。Feng 等[30]在 DFT 框架内进行应变能计算，研究了 Al 在 Si(001)2×1 上的吸附，吸附系统的优化几何结构和电子结构，计算了 Si(001)2×1 表面的形成能，表面形成能量的绝对值随着 Al 覆盖率的增加而降低，表明 1ML 不是饱和覆盖率；计算了体系的态密度和能带结构，揭示 Al-Si 键的性质和硅表面的性质，表明系统表面在 θ=1ML 处变成金属性质。对于加入稀土元素的 Al-Si 系统，由于 RE 原子中部分填充的 4f 电子之间存在强的库仑相关性，Peng 等[18]提出了广义梯度近似（GGA）和 LSDA+U 方法的组合以研究 $AlSi_2RE$ 化合物的电子结构，计算了 $AlSi_2RE$ 在费米能级附近的总态密度和部分态密度以及能带结构。

2.4 合金相力学性质的计算

材料的力学性能一直是大家广泛关注的问题之一，能够准确计算表征这一性质的参数，从而对其性能进行预测是非常重要的。A.M.Garay-Tapia 等[31] 利用第一性原理计算方法对一系列 $Al_xSi_ySr_{1-x-y}$ 合金的结构、弹性和振动稳定性进行了研究，结果显示几乎所有被研究的化合物都被证明是机械稳定的，唯一的例外是 $AlSi_6Sr_4$ 相。弹性常数是非常重要的参数，它对材料的稳定性和刚度信息有重要的表征作用。因此，在 Al-Si-RE （RE = La，Ce，Pr 和 Nd）系统中 Peng 等[18]利用 GGA 方法计算了弹性常数，并使用 Voigt-Reuss-Hill（VRH）平均方案测定 $AlSi_2RE$ 化合物的各向同性体积弹性模量 B，剪切模量 G，杨氏模量 E 和泊松比 v。结果表明，$AlSi_2Nd$ 具有最强的力学行为。B/G 的值表明 $AlSi_2La$ 和 $AlSi_2Nd$ 较脆，而 $AlSi_2Ce$ 和 $AlSi_2Pr$ 延展性较好。$AlSi_2RE$ 化合物的 Debye 温度可以从弹性常数获得；并且利用准谐波近似计算了 $AlSi_2RE$ 化合物的内能，自由能，熵和热容。

2.5 表面或界面性质的计算

表面和界面是材料中普遍存在的结构组成单元，对材料的物理性能(电磁和光学特性)、化学性能（氧化、偏聚）及力学性能（塑性、强度、断裂等）有着重要的影响。Swagat S. Rath 等[32]通过实验和第一性原理计算对 Al-Si-O 矿物体系上的重金属离子如 Co（II），Pb（II）和 Zn（II）等的吸附行为进行了探索。结果表明金属盐的吸附能力遵循 Co （II）> Pb（II）> Zn（II）的顺序，基于密度泛函理论（DFT）的计算验证了吸附能力的实验趋势，表明 Co 原子能够以比其他两个金属原子更强的方式在成分矿物表面上配位。Y.F. Han 等 [33] 通过第一性原理方法计算了 AlB_2 自由表面和 Al/AlB_2 界面的原子结构，吸附性和稳定性，通过计算，在整个化学势下，铝端表面的表面能远小于 B 端 AlB_2(0001)表面的表面能，这表明 AlB_2 颗粒的最外原子层优选金属至准金属原子终止，Al / AlB_2 界面计算的结构优化和附着力研究表明，Al 原子倾向于继续 AlB_2 自然堆积顺序穿过具有 HCP 堆叠顺序的界面，计算的 Al/AlB_2 界面的界面能远远大于 α-Al 和铝熔体之间的界面能，从热力学考虑阐明了 AlB_2 颗粒上 α-Al 晶粒的成核能力差。Arab[34]利用密度泛函理论对 Al_n 和 Al_nSi_m(n=5-7, n+m=5-7)团簇上的氢气吸附进行了研究，并对所得氢化团簇的结构，稳定性和反应性进行了分析。在 Al-Si 混合团簇中，Al_4Si_3 团簇具有最高吸附能量（-2.70 eV），然后是 Al_2Si_3(-2.43eV)和 Al_5Si(-2.42 eV）簇，由于氢吸附，所有团簇的计算畸变能都是正的，表明 Al_n 和 Al_nSi_m 团簇的结构不稳定。计算出的单原子结合能和化学硬度表明，所有氢化混合 Al_nS_m 团簇比氢化纯 Al_n 团簇更稳定，$Al_nSi_mH_2$ 团簇的稳定性随着 Si 原子百分比的增加而增加。

3 第一性原理在 Al–Mg–Si 合金中的应用

Al-Mg-Si 系铝合金具有密度小、强度高、塑性好、装饰性好、成型性好等特点。作为一种可热处理强化型铝合金，目前已在航空工业、建筑行业、汽车工业、日常生活中得到广泛的应用，占有世界铝合金市场上非常重要的地位，因此提高铝合金的强度，改善铝合金的塑性、耐磨性和抗腐蚀性的研究已经成为现在研究的重点。

3.1 晶体结构

Al-Mg-Si 铝合金的强度主要取决于具有纳米尺寸 MgxSiyAlz 型沉淀，这种沉淀具有面心立方结构，M.A. van Huis 等[35]利用第一性原理计算了大量的早期结构，得出结论: 对于 Mg:Si 大于 1 的相，片状结构是有利的，而对于 Mg:Si 小于 1 的相，对 Si 柱状针状结构是有利的，并利用形成焓和计算的晶格失配与 Al 基体的信息，探索了可能形成的结构。Liu 等[36]通过三维原子探针分析，高分辨率电子显微镜和第一性原理计算，系统地研究了 Al-Mg-Si-Cu 合金中直径约为 2 nm 的等轴 Guinier-Preston 带的结构特征。结果表明 Si 和 Mg 平面沿着 [001] Al 交替地与 Cu 原子交替取代一些 Si 位置

3.2 合金相稳定性的计算

Zhang 等[37]利用第一原理总能量和冻结声子计算，预测了 Al-Mg-Si 系统中三相的热力学性质（形

成焓和振动熵），得出一个稳定相（β-Mg_2Si）和两个亚稳态沉淀相（β′-$Mg_{18}Si_{10}$ 和 β″-Mg_5Si_6），此研究证明了第一性原理计算在预测稳定和亚稳相 Gibbs 能量方面的能力。塞思等[38]利用增广平面波和密度泛函理论计算研究了关键析出物的键合和稳定性。Ravi 和 Walvton[39]收集了 Ag-Mg-Si 系中主要析出物的晶体结构，并研究了析出物的相对稳定性。Van Huis 等[40,35]进行了基于密度泛函的计算，以评估相位稳定性和结构关系，基体中析出相在 Al-Mg-Si 合金中处于演化的早期和晚期。Liu 等[41]通过第一性原理计算，计算了 Al-Mg-Si 合金中主要析出物的弹性常数和热物理性质。Zhao 等[42]也利用第一性原理计算研究了 Al-Mg-Si 合金中的关键析出物的稳定性和有限温度热力学性质，表明预计沉淀物获得的热力学性质可用于评估 Al-Mg-Si 合金中的亚稳态平衡。

3.3　电子结构的计算

1969 年，M.Y. Au-Yang[43]用经验赝势方法计算了 Mg_2Si 的能带结构和介电函数，预测间接带隙为 0.53 eV。1970 年，F. Aymerich[44]早期的经验赝势计算为 0.49 eV。D.M.Wood [45]利用 1986 年局部密度形式论中的自洽赝势带理论计算了 Mg_2Si 的能带结构，平衡晶格常数和电荷密度。J.L.Corkill [46]在 1993 年对 Mg_2Si 应用了从头算赝势方法，并预测间接带隙为 0.118 eV。2002 年 Y. Imai [47]利用第一性原理赝势方法计算了 Mg_2Si 态的电子结构和密度，并预测间接带隙为 0.28 eV。2008 年 Q.Chen [48]利用第一性原理赝势方法计算了 Mg_2Si 的电子结构，态密度和光学性质，2011 年同样利用基于密度泛函理论的第一性原理赝势方法计算了外延关系 Mg_2Si(111)//Si(111)的 Mg_2Si 电子结构和光学性质，结果表明，当原胞的晶格参数 a 为 0.452 2 nm 时，Mg_2Si 最稳定。而且 Huan 等[49]利用基于密度泛函理论的第一性原理计算揭示了 Mg_9Si_5 和 Mg_5Si_6 的结构，电子和振动性质，为进一步研究 Al-Mg-Si 固溶体提供一些信息。P M Derlet 等 [50] 利用密度泛函理论研究了 Al-Mg-Si 合金中 β′相的电子结构中的键合性质，并计算电荷密度 / 转移分布的结构来研究 Si 之间共价键的存在。

3.4　合金相力学性质的计算

Zhang 等[51]通过第一性原理计算系统地研究了 Al-Mg-Si 合金中 12 种 Al-Mg-Si 化合物的结构稳定性，力学性能和电子性能，结果显示具有 P$\bar{1}$ 对称性的 Mg_4Si_7，具有 C2/m 对称性的 $MgAl_2Si_2$ 以及具有 Pccn 对称性的 Mg_4AlSi_3 被认为是在能量上和机械上更有利的相。根据预测，由于 Si-Si/Si-Al 共价键网络紧密结合，$MgSi_2$ 和 Mg-Al-Si 具有较高的体积模量，73.1 GPa 和 67.7 GPa。Liu 等[52]基于密度泛函理论（DFT）的第一性原理计算，研究了 Al-Mg-Si-Cu 合金中 Q 相的力学，电子和热力学性质，计算出了 Q 相的弹性常数，体积模量，剪切模量，杨氏模量和泊松比，讨论了延性和塑性以及弹性各向异性，为基于 Al-Mg-Si-Cu 化合物的新型材料的设计提供了线索。Pan 等[53]利用第一性原理计算研究了 Al-Mg-Si (-Cu) 合金中 Q 相 $Al_3Cu_2Mg_9Si_7$ 和不含 Cu 的 B′相 $Al_3Mg_9Si_7$ 的结构，弹性性质和电子性质，结果表明：Q 相具有比 B′更高的硬度，Q 相更稳定，且电子结构表明这两相具有共价键和离子键的混合键特征，Cu-Si 键有利于稳定 Q 相。

3.5　表面或界面性质的计算

2013 年，Ehlers[54,55]基于第一原理的分层多尺度模型方案，并应用到完全相干沉淀物的系统中，沉浸在主晶格环境中，研究了 Al-Mg-Si 合金中针状主硬化相 β 相的界面能，指出全 DFT 分析上需要多尺度模型的必要性，表明在界面附近，对于包括 β″-$Mg_5Al_2Si_4$ 沉淀物的系统，计算出的界面能量为 2.36 kJ，每摩尔超过由目前可用的替代模型方案所获得的预测值 20%。但最后澄清了该方法的某些缺陷，并鼓励今后对这个问题的研究。2014 年，Ehlers[56,57] 又基于第一原理对针状 Al-Mg-Si 合金主要硬化阶段 β″进行了 3D 建模，研究了沉淀物–主晶格界面能，并检查了界面构型的稳定性，并确定了 Al-Mg-Si 合金体系中 β″相的完整沉淀物横截面上的界面能。Wang 等[58]利用第一原理超元方法和密度泛函理论计算，研究了 β″-Mg5Si6 与 α-Al 的界面性质，结果显示每个低能界面具有两个关键属性：界面上高数量的 Ai-Si 键，以及界面上原子的面心立方拓扑排列，并指出第一性原理计算出的界面能、晶格失配和应变能的定量值可用于预测沉淀形态作为尺寸的函数。Sun 等 [59] 利用第一性原理计算研究了 AlP/Mg_2Si 界面的界面性质，发现 AlP(100)/Mg_2Si(211)和 AlP(331)/Mg_2Si(110)界面能够稳定形成。

4　结束语

Al-Si 合金铸造性能好，但常规铸造过程中易形成粗大硅相，形貌不规则，会在很大程度上削弱了合金力学性能，Al-Mg-Si 合金的析出相对其力学性能有很大影响。目前，计算机模拟技术是对研究合金相作用机理较为有效的一种方法。

第一性原理，是以薛定谔方程为基础，预测材料

性质的一系列理论方法。计算材料的结构参数,可以预测其几何性质;计算材料的电子态密度、能态结构、电荷密度分布等,可以预测其电子性质;计算材料的弹性常数、弹性矩阵、体弹性模量等,可以预测其力学性质;计算材料的介电常数、吸收光谱等,可以预测其光学性质。它不依赖实验数据,而通过理论计算预测特定条件下的晶体结构及性质,对于发现新材料和探索材料物理化学性质,具有十分重要科学意义与工程应用价值。基于第一性原理的密度泛函理论,在材料晶体结构预测及性质计算方面正在发挥越来越大的作用。

参考文献:

[1] Majimel J, Casanove M J, Lapasset G, et al. Dislocation Mechanisms Involved in a 150Å ℃ Creep Test of an Al(CuMg) Aluminium Alloy [J]. Materials Science Forum, 2002, 396-402 (3): 1383-1388.

[2] 刘延辉,李宝成. 铝和铝合金的特点及铝合金的强化[J]. 黑龙江科技信息, 2007(4): 18-18.

[3] 刘兵,彭超群,王日初,等. 大飞机用铝合金的研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1705-1715.

[4] Heisenberg W. Quantum-theoretical re-interpretation of kinematical and mechanical relations[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 1925, 43(1): 84-87.

[5] Schrodinger E. Quantisierung als Eigenwertproblem II[J]. Annalen der Physik, 1926, 384(6):489-527.

[6] 张跃,谷景华,等. 计算材料科学基础[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2007.

[7] Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions anddensity functionals [J]. Revviews of Modern Physics, 1999, 71(5): 1253-1266.

[8] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogelleous Electron Gas [J]. Physical Review. 1964, 136(3B): B864-B871.

[9] Sham L J, Kohn W. One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas [J]. Physical Review, 1966, 145 (2): 561-567.

[10] Lee T H, Kawamura Y, Inoue A, et al. Mechanical properties of rapidly solidified Al-Si-Ni-Ce P/M alloys [J]. Scripta Materialia, 1997, 36(4): 475-480.

[11] Gang Du, Jingwei Deng, Yongli Wang, et al. Precipitation of (Al-Si)Sc in an Al-Sc-Si alloy [J]. Scripta Materialia, 2009, 61(5): 532-535.

[12] Shi W X, Gao B, Tu G F, et al. Effect of Nd on microstructure and wear resistance of hypereutectic Al-20%Si alloy [J].Journal of Alloys and Compoundsd, 2010, 508(2): 480-485.

[13] KoriS A, Chandrashekharaiah T M. Studies on the dry sliding wear behaviour of hypoeutectic and eutectic Al-Si alloys [J]. Wear, 2007, 263(1):745-755.

[14] Wang S S, Cheng M D, Tsao L C, et al. Corrosion behavior of Al-Si-Cu-(Sn, Zn) brazing filler metals[J]. Materials Characterization, 2001, 47(5): 401-409.

[15] Osório W R, Garcia L R, Goulart P R, et al. Effects of eutectic modification and T4 heat treatment on mechanical properties and corrosion resistance of an Al-9wt%Si casting alloy [J]. Materials Chemistry Physical, 2007, 106(2): 343-349.

[16] Ammar H R, Samuel A M, Samuel F H. Effect of casting imperfections on the fatigue life of 319-F and A356-T6 Al-Si casting alloys [J]. Materials Science Engeering A, 2008, 473(1): 65-75.

[17] Dreizler R M, Gross E K U. Density functional theory:an approach to the quantum many-body problem[M]. Springer-Verlag, 1990.

[18] Pang Mingjun, Yongzhong Zhan, Wang Haizhou, et al. Structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of AlSiRE (RE=La, Ce, Pr and Nd) from first-principle calculations [J]. Computationals Materials Science, 2011, 50(12): 3303-3310.

[19] Kranenberg C, Johrendt D, Mewis A, et al. Crystal and Electronic Structure of La-Al-Si[J]. Cheminform, 2001, 32(46): 620-625.

[20] Flandorfer H, Rogl P. The Crystal Structure of Two Novel Compounds: $CeAlSi_2$ and $Ce_3Al_4Si_6$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1996, 127(2): 308-314.

[21] Muts N, Gladyshevskii R, Gladyshevskii E. Crystal Structures of the Compounds $PrAl_2Si_2$, $Pr_3Al_4Si_6$, and $PrAlSi_2$ [J]. Cheminform, 2005, 402(1): 66-69.

[22] Natalya Lyaskovska, Oksana Romaniv, Natalya Semus'o, et al. Crystal structures of the compounds $RAl_{0.5-x}Si_{0.5+x}$, (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd), $R_3Al_4Si_6$, (R=La, Pr), and $RAlSi_2$, (R=Pr, Nd)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 367(1): 180-184.

[23] Wang X, Xie Z, Huang H, et al. Precipitation of (Si_2-xAlx)Hf in an Al-Si-Mg-Hf Alloy [J]. Microscopy and Microan- alysis, 2017, 23 (4): 724-729.

[24] Huang H, Liu M, Wang X, et al. Atomic scale analysis of Hf-containing precipitates in an Al-Si-Mg-Hf alloy [J]. Journal of Alloys Compounds, 2018, 741.

[25] Aijun Wang, Liangcai Zhou, Yi Kong,et al. First-principles study of binary special quasirandom structures for the Al-Cu, Al-Si, Cu-Si, and Mg-Si systems [J]. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemistry, 2009, 33(4): 769-773.

[26] Hirano T, Ohtani H, Hasebe M. Thermodynamic Analysis of the Al-Si-Zr Ternary System [J]. High Temperature Materials & Processes, 2010, 29(5-6): 347-372.

[27] Gao Z, Liao H, Dong K, et al. Phase-Field Simulation and Experimental Study of Precipitates in an Al-Si-Mg Alloy [M]. Proceedings of the 1st World Congress on Integrated Computational Materials Engineering (ICME). John Wiley & Sons, Inc. 2011: 69-73.

[28] Livanov D V, Isaev E I, Manokhin S I, et al. Transport properties of Al-Si solid solutions: theory [J]. Computational Materials Science, 2002, 24(1-2): 284-289.

[29] Livanov D V, Isaev E I, Vekilov Y K, et al. Electronic structure and anomalous physical properties of metastable Al-Si solid solutions [J]. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 2002, 27(1): 119-126.

[30] Feng C B, Ma Z Q, Hong F, et al. The first-principles study of Al adsorption on Si (001)2×1 [C]. International Conference on Thin Film Physics and Applications. International Society for Optics and Photonics, 2008.

[31] Garay-Tapia A M, Romero A H, Trapaga G, et al. First-principles

investigation of the Al-Si-Sr ternary system: Ground state determination and mechanical properties [J]. Intermetallics, 2012, 21(1): 31-44.

[32] Rath S S, Singh S, Rao D S, et al. Adsorption of Heavy Metals on a Complex Al-Si-O Bearing Mineral System: Insights from Theory and Experiments [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 186: 28-38.

[33] Han Y F, Dai Y B, Wang J, et al. First-principles calculations on Al/AlB_2, interfaces [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17): 7831-7836.

[34] Arab A, Habibzadeh M. Comparative hydrogen adsorption on the pure Al and mixed Al-Si nano clusters: A first principle DFT study [J]. Computational & Theoretical Chemistry, 2015, 1068 (1): 52-56.

[35] Huis M A V, Chen J H, Sluiter M H F, et al. Phase stability and structural features of matrix-embedded hardening precipitates in Al-Mg-Si alloys in the early stages of evolution[J]. Acta Materialia, 2007, 55(6): 2183-2199.

[36] Liu S, Li K, Lu J, et al. On the atomic model of Guinier-Preston zones in Al-Mg-Si-Cu alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 745: 644-650.

[37] Zhang H, Wang Y, Shang S L, et al. Solvus boundaries of (meta) stable phases in the Al-Mg-Si system: First-principles phonon calculations and thermodynamic modeling [J]. Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams & Thermochemi stry, 2010, 34(1): 20-25.

[38] Froseth A G, Derlet P M, Andersen S J, et al. Bonding in MgSi and Al-Mg-Si Compounds Relevant to AlMgSi Alloys[J]. Physical Review B, 2003, 67(22): 2209-2219.

[39] Ravi C, Wolverton C. First-principles study of crystal structure and stability of Al-Mg-Si-(Cu) precipitates[J]. Acta Materialia, 2004, 52(14): 4213-4227.

[40] Huis M A V, Chen J H, Zandbergen H W, et al. 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(11): 2945-2955.

[41] Liu F, Guo F, Chen H, et al. Elastic constants and thermophysical properties of Al-Mg-Si alloys from first-principles calculations[J]. International Journal of Materials Research, 2010, 101 (11): 1392-1397.

[42] Zhao D, Zhou L, Kong Y, et al. Structure and thermodynamics of the key precipitated phases in the Al-Mg-Si alloys from first-principles calculations [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(24): 7839-7849.

[43] Au-Yang M Y, Cohen M L. Electronic Structure and Optical Properties of Mg_2Si, Mg_2Ge, and Mg_2Sn[J]. Physical Review, 1969, 178 (3): 1358-1364.

[44] Aymerich F, Mula G. Pseudopotential band structures of Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn, and of the solid solution Mg_2 (Ge, Sn)[J]. Physical Status Solidi, 2010, 42(2): 697-704.

[45] Wood D M, Zunger A. Electronic structure of generic semiconductors: Antifluorite silicide and III-V compounds.[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1986, 34(6): 4105-4120.

[46] Corkill J L, Cohen M L. Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV antifluorite compounds[J]. Physical Review B, 1993, 48(23): 17138-17144.

[47] Imai Y, Watanabe A, Mukaida M, et al. Electronic structures of semiconducting alkaline-earth metal silicides [C]. International Conference on Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT. IEEE, 2003: 257-263.

[48] Chen Q, Xie Q. First-principles calculations on the electronic structure and optical properties of Mg2Si epitaxial on Si (111)[J]. Physics Procedia, 2011, 11(4): 134-137.

[49] Huan T D, Le N B. Characterizing magnesium-silicon binaries in Al-Mg-Si supersaturated solid solution by first-principles calculations [J]. Journal of Science Advanced Materials & Devices, 2016, 1(4): 527-530.

[50] Derlet P M, Andersen S J, Marioara C D, et al. A first-principles study of the β″-phase in Al-Mg-Si alloys [J]. Journal of Physics Condensed Matter, 2002, 14(15): 4011.

[51] Bo Zhang, Lailei Wu, Biao Wan, et al. Structural evolution, mechanical properties, and electronic structure of Al-Mg-Si compounds from first principles [J]. J Materials Science, 2015, 50(19): 6498-6509.

[52] Ouyang Y, Liu F, Lu T, et al. First-principles investigation of the mechanical, electronic and thermophysical properties of Q-phase in Al-Mg-Si-Cu alloys[J]. Computational Materials Science, 2013, 67: 334-340.

[53] Pan R K, Ma L, Bian N, et al. First-principles study on the elastic properties of B'and Q phase in Al-Mg-Si (-Cu) alloys [J]. Physica Scripta, 2013, 87(1): 015601.

[54] Ehlers F J H, Dumoulin S, Marthinsen K, et al. Interface energy determination for the fully coherent β″ phase in Al-Mg-Si: making a case for a first principles based hybrid atomistic modelling scheme [J]. Modelling & Simulation in Materials Science & Engineering, 2013, 21(8): 5018.

[55] Ehlers F J H, Dumoulin S, Marthinsen K, et al. Interfacial and Strain Energy Analysis from Ab Initio Based Hierarchical Multi-Scale Modelling: The Al-Mg-Si Alloy β″ Phase [J]. Materials Science Forum, 2014, 794-796: 640-645.

[56] Ehlers F J H, Dumoulin S, Holmestad R. 3D modelling of β″ in Al-Mg-Si: Towards an atomistic level ab initio, based examination of a full precipitate enclosed in a host lattice [J]. Computational Materials Science, 2014, 91: 200-210.

[57] Ehlers F J H, Dumoulin S. Interface configuration stability and interfacial energy for the β″ phase in Al-Mg-Si as examined with a first principles based hierarchical multi-scale scheme[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 591:329-336.

[58] Wang Y, Liu Z K, Chen L Q, et al. First-principles calculations of β″-Mg_5Si_6/α-Al interfaces [J]. Acta Materialia, 2007, 55 (17): 5934-5947.

[59] Sun J, Li C, Liu X, et al. Investigation on AlP as the heterogeneous nucleus of Mg_2Si in Al-Mg_2Si alloys by experimental observation and first-principles calculation [J]. Results in Physics, 2017, 8: 126-152.