

Cr、Fe 置换优化 α -Al (MnCrFe) Si 相稳定性、电子结构及力学性能

陈安柱, 周鹏飞, 陆从相

(盐城工业职业技术学院 汽车与交通学院, 江苏盐城 224005)

摘要: 利用第一性原理计算了 α -AlSiMnCrFe 化合物稳定性、电子特性、力学性能及其弹性各向异性。AlSiMnCrFe 化合物的形成焓以及结合能均不大于 0, 表明这些化合物都具有较好的热力学稳定性。Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₂Fe₆ 形成焓最低, 说明此化合物比其他 AlSiMnCrFe 化合物稳定性好。AlSiMnCrFe 化合物结合键主要种类有金属键、共价键以及离子键。Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₈ 体模量最高, 达 104.3 GPa; Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₈ 弹性模量和剪切模量最大, 分别为 156.9 GPa 和 63.6 GPa。根据弹性模量 3D 曲面图以及投影图可知, AlSiMnCrFe 化合物具有弹性各向异性。

关键词: 第一性原理; α -AlSiMnCrFe; 稳定性; 电子特性; 力学性能

作者简介:

陈安柱 (1984-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为高性能铸造铝合金开发。E-mail: 775132386@qq.com

通讯作者:

周鹏飞, 男, 博士生, 讲师。E-mail: zpfjsyc@126.com

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)03-0263-07

基金项目:

2022 年度国家外国专家项目 (G2022014146L); 2022 年度江苏省高校基础科学 (自然科学面上项目 (22KJD430011)); 江苏省产学研合作项目 (BY2022482, BY2022472, 2021HX-67); 2022 江苏高校“青蓝工程”; 2019、2020 校级自然科学基金项目 (ygy2019-04, ygy2004); 2019 校级创新团队项目 (YGYKT-04)。

收稿日期:

2022-04-24 收到初稿,

2022-06-20 收到修订稿。

过共晶 Al-Si 合金具有耐磨性高、热膨胀系数低、弹性模量高等优点, 被广泛用于制造汽车耐磨零件^[1-2]。通常加入 Mg、Cu、Fe、Mn、Ni、Cr 等合金元素形成中间化合物或者细小弥散相来提高合金的常温和耐高温性能。Cu、Mg 元素主要是在 Al 基体上析出纳米态 Al₂Cu、Mg₂Si 和 Al₅Cu₂Mg₈Si₆ 等相来提升合金力学性能; Fe、Mn、Cr、Ni 等元素主要在 Al 基体上析出中间化合物和细小的弥散相来提高合金的耐高温性能^[3-4]。而在 Al-Si 合金中富 Fe 相一般比较粗大, 并以长针状 β -AlSiFe 或者汉字状 α -AlSiMnFe 的形式存在, 由于其尺寸较大, 熔点较高, 最终分布在晶界处, 割裂基体。通常加入 Mn、Cr 等元素来改善富 Fe 相的形貌, 以进一步提高合金的性能^[5-8]。研究发现, 在 Al-7Si-3.8Cu-0.5Fe 合金中加入适量的 Mn, β -Al₅SiFe 相转变为 α -Al₁₃(Mn, Fe)₄Si₂ 相^[9]。廖恒成^[10]发现在 Al-12Si-4Cu 合金中加入适量的 Mn 会形成 α -AlMnSi 弥散相能提高合金高温力学性能。AlMnSi 为体心立方晶体结构^[11], Mn、Cr、Fe 原子可以无限置换, 在 Al-Si 合金中同时存在这三种元素时, Fe 和 Cr 替换 AlMnSi 中部分 Mn 原子得到不同的 α -AlSiMnCrFe 化合物, 其本身的性能对合金的性能有重要的影响, 但这个五元化合物是否都存在以及其性能如何, 通过试验的方式很难去表征分析, 且工作量巨大。基于密度泛函理论的第一性原理计算是一种预测化合物电子物结构、稳定性以及力学性能的非常可靠的方法。因此, 本研究基于前期试验中已经发现 AlSiMnFe 化合物的基础上, 通过第一性原理计算来系统分析 Cr、Fe 置换对 Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x 化合物晶体结构、稳定性以及力学性能的影响, 以便为设计高温结构材料、高强度材料或复合材料提供相关数据。

1 试验方法

为了阐明 Cr、Fe 置换对 Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x 化合物晶体结构、稳定性以及力学性能的影响。 α -AlMnSi 为体心立方晶体结构^[11], Fe 和 Cr 替换 AlMnSi 中部分 Mn 原子得到不同的 AlSiMnCrFe 相, 因此所计算的 AlSiMnCrFe 相仍然是体心立方晶体结构。利用基于密度泛函理论的第一性原理来计算 Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x 化合物的晶体结构、混合焓、结合能以及力学性能等相关数据, 这些计算数据代码都基于剑桥系列总

能量包 (CASTEP) 代码, 并经收敛试验, 采用的是 $3 \times 3 \times 3$ Monkhorst-Pack k点网格, 平面波截止能量为 $500 \text{ eV}^{[12]}$ 。为了更加精准地计算化合物的混合焓, 采用 $5 \times 5 \times 5$ 的k点网格。用模守恒赝势 (NCPPs) 来表示离子核与价电子之间的相互作用^[13]。采用BFGS拟牛顿算法来优化晶体结构, 直至总能量变化收敛至 $2 \times 10^{-6} \text{ eV}$, 并且每个原子之间的作用力小于 $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。用PBE泛

函模式的广义梯度近似计算了固溶体及其表面的交换能^[14]。包括晶格参数和原子坐标在内的结构是松弛的。弹性常数矩阵是基于广义胡克定律变形单元晶胞应力-应变关系确定的, 弹性模量由Voigt-Reuss-Hill近似求得^[15]。图1计算了五种AlSiMnCrFe化合物的晶体结构, 表1中列出了五种化合物的晶格常数。

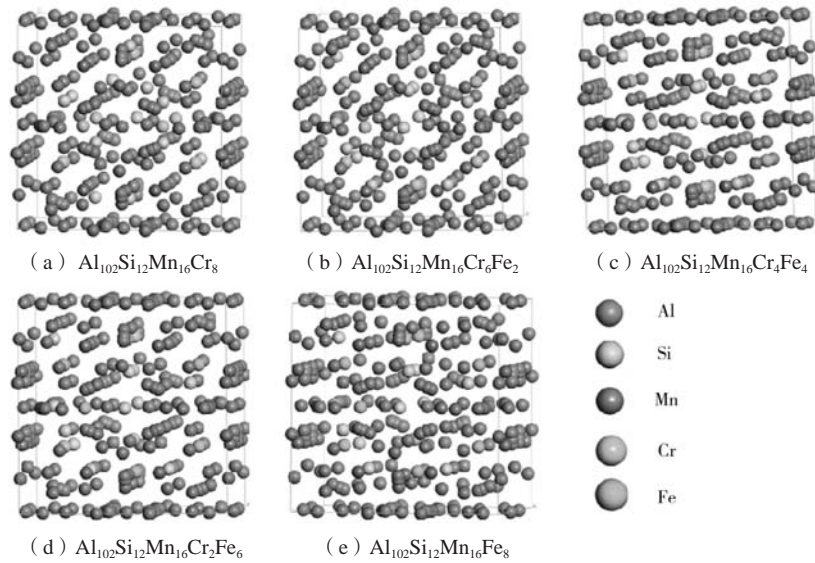


图1 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 化合物晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ compounds

表1 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 化合物的晶胞参数
Table 1 Cell parameters of $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ compounds

化合物	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$	空间群
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_8$	13.623 0	16.929 5	13.446 0	91.560 1	86.958 4	91.914 9	3 093.954 4	P1
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_6\text{Fe}_2$	13.675 4	16.490 9	13.651 8	93.889 9	93.131 6	88.259 6	3 065.970 7	P1
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_4\text{Fe}_4$	14.761 7	14.803 0	14.207 1	88.706 8	85.681 6	90.230 2	3 094.846 2	P1
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_2\text{Fe}_6$	13.376 8	13.376 2	13.376 5	90.004 0	90.000 7	89.998 7	2 393.467 1	P1
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_8$	13.617 9	14.077 6	16.094 2	88.917 9	87.424 3	94.874 5	3 070.312 4	P1

注: 其中 a 、 b 、 c 是晶胞的3组棱长 (即晶体的轴长); α 、 β 、 γ 是3组棱相互间的夹角 (即晶体的轴角); V 是晶胞体积。

2 结果与分析

2.1 结构稳定性

化合物的化学稳定性可以通过计算其形成焓和结

$$\Delta H_f (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Mn}_z\text{Cr}_m\text{Fe}_n) = \frac{E_{\text{tot}} (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Mn}_z\text{Cr}_m\text{Fe}_n) - xE_{\text{bin}} (\text{Al}) - yE_{\text{bin}} (\text{Si}) - zE_{\text{bin}} (\text{Mn}) - mE_{\text{bin}} (\text{Cr}) - nE_{\text{bin}} (\text{Fe})}{x+y+z+m+n} \quad (1)$$

式 (1) 中: $\Delta H_f (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Mn}_z\text{Cr}_m\text{Fe}_n)$ 为每个 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 晶胞的形成焓; $E_{\text{tot}} (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Mn}_z\text{Cr}_m\text{Fe}_n)$ 为

$$E_{\text{coh}} (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Mn}_z\text{Cr}_m\text{Fe}_n) = \frac{E_{\text{tot}} (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Mn}_z\text{Cr}_m\text{Fe}_n) - xE_{\text{iso}} (\text{Al}) - yE_{\text{iso}} (\text{Si}) - zE_{\text{iso}} (\text{Mn}) - mE_{\text{iso}} (\text{Cr}) - nE_{\text{iso}} (\text{Fe})}{x+y+z+m+n} \quad (2)$$

式 (1) 中: $E_{\text{coh}} (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Mn}_z\text{Cr}_m\text{Fe}_n)$ 为每个 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 晶胞的结合能; $E_{\text{tot}} (\text{Al}_x\text{Si}_y\text{Mn}_z\text{Cr}_m\text{Fe}_n)$ 为 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$

合能来确定。为了分析AlSiMnCrFe化合物的热力学稳定性, 通过公式 (1) 和 (2) 来计算它们的形成焓和结合能^[16]。

$E_{\text{tot}} (\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x)$ 的总能量; E_{bin} 为 Al、Si、Mn、Cr、Fe 晶体的结合能。

的总能量; E_{iso} 为单个 Al、Si、Mn、Cr、Fe 原子的总能量。

一般情况下, 形成焓越低, 其热力学稳定性越好。表2列出了不同化合物形成焓和结合能的具体数值。

从表2可知, 所有化合物的形成焓和结合能都小于或等于0的, 说明这些AlSiMnCrFe化合物均可以稳定存在。需要特别说明的是, $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_8$ 和 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_8$ 两种化合物的形成焓虽然为0, 但其结合能小于0, 说明这两种化合物在0 K下为亚稳相。形成焓从0变化到-0.016 10 eV/atom, 而结合能的变化则很小。从结合能的角度分析, 这些化合物的稳定性几乎一致, 但化合物的热力学稳定性主要取决于形成焓。形成焓负的越多, 其稳定性越好。结合表1和表2可以对比出, $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_2\text{Fe}_6$ 形成焓负值最大, 其稳定性最好。

表2 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 化合物的计算形成焓和结合能
Table 2 Calculated formation enthalpy and cohesive energy of $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ compounds

化合物	形成焓/eV	结合能/eV
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_8$	0	-27.418 7
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_6\text{Fe}_2$	-0.002 77	-27.438 2
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_4\text{Fe}_4$	-0.003 65	-27.426 7
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_2\text{Fe}_6$	-0.016 10	-27.447 5
$\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_8$	0	-27.439 6

2.2 电子特性

本部分主要研究了 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 化合物的电子特性。电子密度差图能详细反映空间中电子的交换。电子密度差由公式(3)决定^[17]。

$$\Delta\rho = \left\{ \rho_{\text{crystal}} - \sum \rho_{\text{at}} \right\} \quad (3)$$

式中: ρ_{crystal} 是 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 空位电子密度; ρ_{at} 是单个原子的空位电子密度。

图3是选取了 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 化合物(100)晶面上的电子差分图。从图中可以得出, Cr主要以得电子为主, 呈现负价, 形成Al—Cr金属键; Mn主要以失电子为主, 形成Mn—Si共价键; 而Fe则可以和Al形成Al—Fe金属键也可以和Si形成Fe—Si离子键; 同时Si和Si之间也会形成共价键。因此, $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 化合物中主要有金属键、共价键以及离子键。

2.3 力学性能

弹性刚度系数(C_{ij})提供了晶体的动力学和力学行为之间的关系, 还提供了一个关于作用于固体的力的性质的重要信息。本研究计算了 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_{8-x}\text{Fe}_x$ 化合物的弹性刚度系数, 由公式(4)计算所得^[14]。

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{pmatrix} \quad (4)$$

式中: C_{ij} 弹性刚度系数; σ_i 为法向应力; τ_i 为剪切应力; ε_i 为剪切应变; γ_i 为相应的法向应变。

由于点阵畸变的原因, 所有 α -AlSiMnCrFe相晶体结构都偏离立方晶系的对称性, 因此取立方晶系投影的三次弹性刚度系数的平均值, 弹性刚度系数计算公式为(5) - (7)^[15]。计算结果见表3。

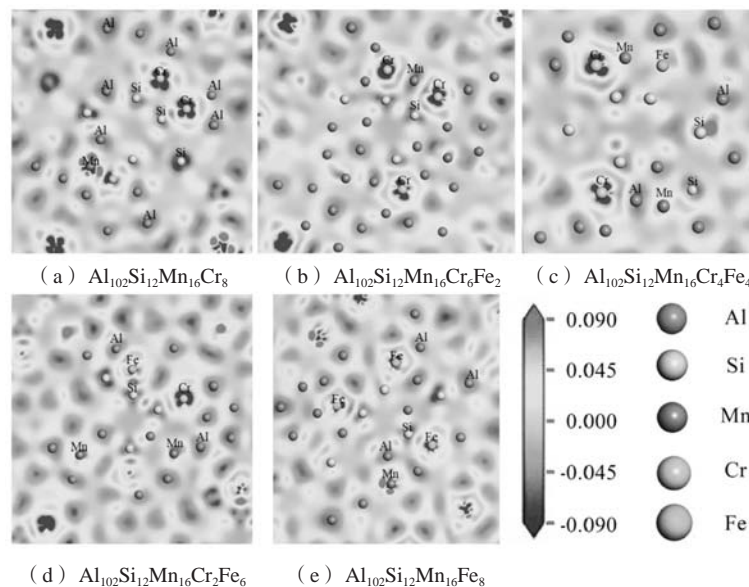


图3 (100)晶面上差分电荷

Fig. 3 Electron density difference distribution contour of (100) plane

$$\bar{C}_{11} = \frac{(C_{11} + C_{22} + C_{33})}{3} \quad (5)$$

$$C_{12} = \frac{(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{3} \quad (6)$$

$$\bar{C}_{44} = \frac{(C_{44} + C_{55} + C_{66})}{3} \quad (7)$$

根据波恩-黄昆 (Born-Huang) 晶格动力学理论^[18], 只有当弹性刚度系数满足以下条件时, 其性能才稳定: $C_{11} > 0$; $C_{44} > 0$; $C_{11} - C_{12} > 0$; $C_{11} + 2C_{12} > 0$

由表3的计算结果, 结合以上判定标准, 所计算

的五种 α -AlSiMnCrFe化合物的性能都稳定。从表3中可观察到, 五种化合物中Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₈化合物的C₁₁值最大 (204.7 GPa), 这说明 α -AlSiMnCrFe化合物在晶体a轴方向不可被压缩。Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₈化合物的C₂₂值 (193.9 GPa)、Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₈化合物的C₃₃值 (187.5 GPa) 均最大, 这说明此两种化合物分别在b轴和c轴方向不可被压缩。C₆₆、C₅₅和C₄₄分别代表在(001)、(010)和(100)晶面的剪切模量。表3中可观察到Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₈化合物的C₄₄值最小 (57.0 GPa)。

表3 Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x化合物的计算弹性刚度系数
Table 3 Calculated elastic constants of Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x compounds

化合物	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆	\bar{C}_{11}	\bar{C}_{12}	\bar{C}_{14}
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Cr ₈	204.7	62.8	66.5	191.7	51.6	187.5	57.0	53.0	58.4	194.6	60.3	56.1
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Cr ₆ Fe ₂	153.3	60.5	50.3	179.9	52.9	184.9	59.6	55.3	64.8	172.7	54.6	59.9
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Cr ₄ Fe ₄	144.9	78.0	18.5	168.0	59.3	150.8	86.4	62.4	55.7	154.6	51.9	68.2
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Cr ₂ Fe ₆	187.3	47.2	48.6	188.7	54.9	176.2	58.6	54.8	47.9	184.1	50.2	53.8
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Fe ₈	190.7	46.8	50.2	193.9	55.5	179.1	61.5	61.6	59.1	187.9	50.8	60.7

利用表3中弹性刚度系数并根据Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似求得化合物的体模量 (B)、泊松比 (σ)、杨氏模量 (E)、剪切模量 (G)。其中, V和R分别代表弹性模量的上下限值。VRH近似法是计算多晶体力学性能的最佳方法之一。根据公式 (8) - (10) 计算化合物的剪切模量和体模量。

$$B_V = B_R = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (8)$$

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (9)$$

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (10)$$

式中: C_{ij} 为弹性刚度系数; B_V (B_R) 和 G_V (G_R) 分别为根据Voigt (Reuss) 模型计算出的体模量和剪切模量。由Voigt模型计算所得的模量值通常比Reuss模型计算所得值大, 因此, 取其平均值作为最终值, 即:

$$B = (B_V + B_R)/2 \quad (11)$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (12)$$

杨氏模量 (E) 和泊松比 (σ) 可根据公式 (13) 和 (14) 来计算:

$$E = 9BG/(3B+G) \quad (13)$$

$$\delta = (3B-2G)/(6B+2G) \quad (14)$$

表4和图4列出了 α -AlSiMnCrFe化合物的力学性能。一般以B/G比 (1.75), 泊松比 (0.26), 柯西应力 ($C_{12} - C_{44}$) 来判定材料的韧性^[19]。泊松比越大, 材料越软。当C₁₂小于C₄₄时, 一般为脆性材料; 反之, 则为韧性材料。从表4可以明显得出, Cr、Fe无论怎么置换, α -AlSiMnCrFe化合物的泊松比都小于0.26, 并且变化并不明显; B/G也均小于1.75; 并且随着Fe原子的增多, 柯西应力 ($C_{12} - C_{44}$) 从正值往负值转变, 且负得越来越多, 结合以上三个标准说明随着Fe原子不断置换Cr原子, α -AlSiMnCrFe化合物的脆性特性越来越显著。

由表4可知 α -AlSiMnCrFe化合物的杨氏模量、体模量以及剪切模量随着Fe置换Cr的进行有先减小后增大的趋势。杨氏模量反映了晶体中键的结合强度。一般而言, 杨氏模量越大, 键的结合力越强。体模量反

表4 AAl₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x化合物的体模量 (B)、剪切模量 (G)、杨氏模量 (E)、泊松比 (σ) 等计算值

Table 4 Bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, B/G and intrinsic hardness of AAl₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x compounds

化合物	B _V	B _R	B _{VRH}	G _V	G _R	G _{VRH}	E	σ	B/G	H _V	K _{IC}
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Cr ₈	105.1	103.5	104.3	60.5	59.3	59.9	150.9	0.259	1.74	8.88	1.26
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Cr ₆ Fe ₂	93.9	93.4	93.7	59.6	58.8	59.2	145.4	0.239	1.58	9.81	1.18
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Cr ₄ Fe ₄	86.1	79.6	82.9	61.5	49.7	55.6	136.3	0.226	1.49	10.04	1.08
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Cr ₂ Fe ₆	94.9	94.7	94.8	59.0	57.8	58.4	146.6	0.244	1.62	9.45	1.13
Al ₁₀₂ Si ₁₂ Mn ₁₆ Fe ₈	96.5	96.3	96.4	63.9	63.4	63.6	156.9	0.229	1.51	10.87	1.24

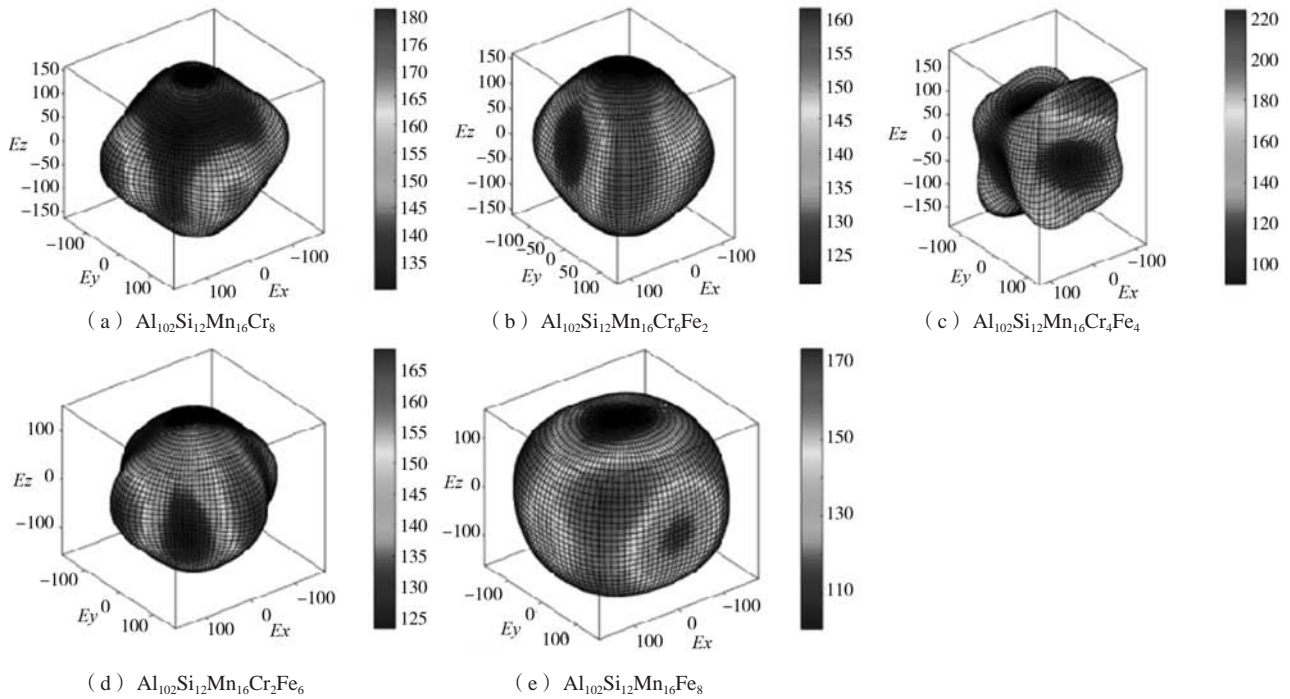


图4 Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x杨氏模量三维曲面图

Fig. 4 Contour plots of the Young's modulus of the Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x compounds in 3-D space

映固溶体在静压力下可被压缩性。剪切模量则反映在剪切应力作用下抵抗变形的能力，一般而言，剪切模量越大，材料硬度越高。Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Fe₈化合物的杨氏模量和剪切模量值最大，分别为156.9 GPa和63.6 GPa，这说明Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Fe₈化合物硬度最高。

硬度是材料的重要力学性能指标。为预测文中化合物的硬度演变，采用田永君^[20]硬度计算模型来预测硬度变化，如计算公式（15）。

$$H_{VT} = 0.92k^{-1.137}G^{0.708} \quad (15)$$

式中：B和G分别为体模量和剪切模量， $k = B/G$ 。

根据公式（15）计算了五种化合物的硬度值，如表4所示，其结果与以上剪切模量分析一致。

2.4 弹性各向异性

弹性各向异性对材料的性能至关重要。微裂纹的产生通常与弹性各向异性相关，因此，非常有必要研究 α -AlSiMnCrFe化合物的弹性各向异性。为了更好地描述弹性各向异性的特征，需要绘制弹性各向异性曲线三维曲面（3D）。本研究利用球坐标绘制了五种化合物杨氏模量三维曲面图，如图4所示。如果是一个各向同性的系统，则会呈现一个完美的球形。非常明显，Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₄Fe₄杨氏模量有很强的各向异性，而Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Fe₈则呈现相对完美的各向同性。

图5给出了五种化合物杨氏模量在（100）和（110）晶面上各向异性的详细情况。从图中可观察到在这两

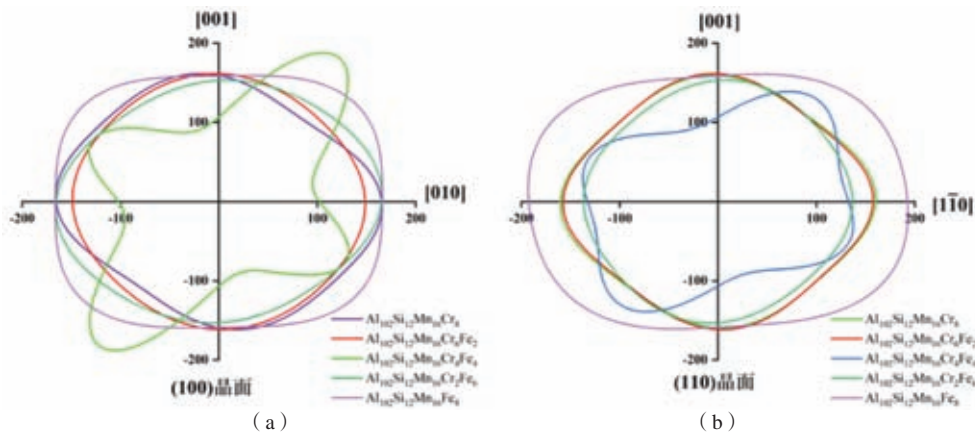


图5 Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x化合物杨氏模量在（100）和（110）晶面的投影图

Fig. 5 Planar projections of the Young's modulus of the Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr_{8-x}Fe_x compounds on the (100), (110) crystallographic planes

个面上杨氏模量有明显的方向性。 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_8$ 在[010]和[110]方向上杨氏模量最大。 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_6\text{Fe}_2$ 化合物杨氏模量在(100)晶面上, $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_2\text{Fe}_6$ 化合物的杨氏模量在(110)晶面上的轮廓接近于球状, $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_6\text{Fe}_2$ 化合物杨氏模量在(100)晶面上, $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_2\text{Fe}_6$ 化合物的杨氏模量在(110)晶面上各向异性较弱。

断裂韧性 K_{IC} 表征材料抵抗裂纹扩展的能力,特别是可以为耐磨材料的服役安全性提供可靠的借鉴。材料的组织由不同的相组成,因此计算过共晶Al-Si合金中不同化合物的断裂韧性,可为材料的设计提供可靠的借鉴。因此,根据公式(16)计算不同化合物的断裂韧性^[21]。

$$K_{IC} = V_0^{1/6} \cdot G \cdot \left(\frac{B}{G}\right)^{1/2} \quad (16)$$

式中: V_0 为单个原子体积, m^3 , $V_0 = V/n$, n 为每个晶胞中含有的原子个数, $n=192$; G 和 B 分别为剪切模量和体模量, MPa。

表4中计算了不同化合物的断裂韧性,从计算结果

可知, $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_8$ 化合物断裂韧性值最高,这说明材料组织中存在此相化合物时合金的断裂韧性性能较好,能有效减小材料断裂倾向。

3 结论

(1) 形成焓以及结合能都不大于0,表明这五种化合物都具有热力学稳定性,并且所研究的化合物的弹性刚度系数符合热力学稳定条件,进一步说明这五种化合物具有热力学稳定性。

(2) AlSiMnCrFe化合物中主要有金属键、离子键以及共价键。

(3) $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Cr}_8$ 化合物体模量最高,达104.3 GPa; $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_8$ 化合物体具有最高的杨氏模量和剪切模量,分别为156.9 GPa和63.6 GPa,因此其硬度最高。

(4) 通过3D曲面图绘制了 α -AlSiMnCrFe化合物的杨氏模量分布,除 $\text{Al}_{102}\text{Si}_{12}\text{Mn}_{16}\text{Fe}_8$ 外其余化合物各向异性比较明显。

参考文献:

- [1] 顾伟璐, 周鹏飞. Mg对过共晶Al-Si合金组织改性作用研究[J]. 铸造, 2021, 70(8): 921-927.
- [2] 田梅娟. Al-Si合金凝固收缩率的研究进展[J]. 铸造, 2020, 69(10): 1060-1064.
- [3] 陆从相, 周鹏飞. Mn/Fe对Al-Si-Mg-Fe合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2021, 70(4): 454-459.
- [4] 陈超. Fe、Mn、Ce对压铸Al-Mg和Al-Mg-Si合金组织和性能的影响[J]. 铸造, 2017, 66(4): 337-342.
- [5] 杨文超. Al-Si-Cu-Fe合金中富铁金属间化合物的形成和析出[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1704-1714.
- [6] WANG Yu, DENG Yunlai. Microstructures and strengthening mechanisms of high Fe containing Al-Mg-Si-Mn-Fe alloys with Mg, Si and Mn modified[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 803: 140477.
- [7] ZHANG Xiaozu, WANG Dongtao. Understanding crystal structure and morphology evolution of Fe, Mn, Cr-containing phases in Al-Si cast alloy[J]. Intermetallics, 2021, 131: 107103.
- [8] XIAN Peishuai, LEI Yun. Separation of Al-Si-Fe-(Mn/Cr) melts for simultaneous recycle of Al-Si scraps and purification of silicon[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 264: 118402.
- [9] QUE Zhongping. Heterogeneous nucleation and phase transformation of Fe-rich intermetallic compounds in Al-Mg-Si alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 836: 155515.
- [10] LIAO Hengcheng. Dispersoid particles precipitated during the solutionizing course of Al-12wt%Si-4wt%Cu-1.2wt% Mn alloy and their influence on high temperature strength[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 699: 201-209.
- [11] COOPER M. The crystal structure of the ternary alloy α (AlMnSi)[J]. Acta crystallogr, 1966, 20: 614-617.
- [12] HU Yiyu, XIE Yaoping. First-principles calculations to investigate the influence of irradiation defects on the swelling behavior of Fe-13Cr alloys[J]. Materials, 2022(15): 1267.
- [13] SEGALL M D, LINDAN P J D. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. Journal of Phys-ics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717.
- [14] LIU Yahui. Mechanical properties and electronic structures of Fe-Al intermetallic[J]. Physica B, 2017, 506: 1-11.
- [15] HAAS P, TRAN F. Insight into the performance of GGA functionals for solid-state calculations[J]. Physical Review B, 2009, 50(19): 195109.
- [16] FENG J, XIAO B. Theoretical study on the stability and electronic property of Ag_2SnO_3 [J]. Solid State Sciences, 2009, 11: 259-264.
- [17] WANG Z F, SHI Q W. Z-shaped gra-phene nano-ribbon quantum dot device[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(5): 053109.
- [18] JIANG C. First-principles study of structural, elastic, and electronic properties of chromium carbides[J]. Applied Physics Letters, 2008,

92: 041909.

- [19] WU Z J, ZHAO E J. Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N₂ and Ir N₃ from first principles [J]. Physical Review B, 2007, 76: 1103.
- [20] ZHANG Na, CAO Meng. Analytical model of secondary electron yield from metal surface with regular structures [J]. Acta Phys. Sin., 2015, 64 (20) : 207901.
- [21] TIAN Yongjun, XU Bo, ZHAO Zhisheng. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 33: 93-106.
- [22] JOSHI A, YOGESHA K K. Influence of annealing on microstructural evolution, precipitation sequence, and fracture toughness of cryorolled Al-Cu-Si alloy [J]. Metallography, Microstructure, and Analysis, 2016, 5 (6) : 540-556.

Cr and Fe Replacement to Optimize α -Al(MnCrFe)Si Phase Stability, Electronic Structure and Mechanical Properties

CHEN An-zhu, ZHOU Peng-fei, LU Cong-xiang

(School of Automotive and Transportation, Yancheng Polytechnic College, Yancheng 224005, Jiangsu, China)

Abstract:

The stability, electronic properties, mechanical properties and elastic anisotropy of α -AlSiMnCrFe compounds were calculated by first-principles calculation method. The formation enthalpy and cohesive energy of the AlSiMnCrFe compounds were not more than zero, which indicates that these compounds had thermodynamically stable structures. The Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₂Fe₆ had the lowest formation enthalpy, showing that this compound had better stability than other-the AlSiMnCrFe compounds. The main types of bonding bonds of the AlSiMnCrFe compounds were metal bonds, covalent bonds and ionic bonds. The Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Cr₈ had the biggest bulk modulus with the value 104.3 GPa; the Al₁₀₂Si₁₂Mn₁₆Fe₈ had the biggest Yong's modulus and shear modulus with the value 156.9 GPa and 63.6 GPa, respectively. From the 3D surface map and projection map of elastic modulus, it can be seen that the AlSiMnCrFe compound had the elastic anisotropy.

Key words:

first-principles calculation; α -AlSiMnCrFe; stability; electronic properties; mechanical properties