

# Mg-Al-Sn-Y 合金中二元相的电子结构与弹性性质的第一原理计算

刘 正, 鞠 阳, 毛萍莉, 于 波, 王 峰

(沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

**摘 要:** 采用基于密度泛函理论的 CASTEP 程序包, 计算了 Mg-Al-Sn-Y 合金中  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  相的结构稳定性、电子结构和弹性性能等。合金形成热  $\Delta H$  和结合能  $E_{coh}$  的计算结果表明,  $Al_2Y$  相具有最强的合金化能力与体系结构稳定性。电子结构的分析结果解释了这 3 种金属间化合物的结构稳定性机制和脆性本质。计算出了  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  三相的 3 个独立的弹性常数, 并进一步得出了体模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比等。分析表明  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  三相均为脆性相, 其中  $Al_2Y$  最脆且最硬。

**关键词:** 镁合金; 第一原理; 结构稳定性; 电子结构; 弹性性质

中图分类号: TG146.2\*2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2775-07

Mg 作为工程金属, 它的开发、应用远不如钢铁、Cu、Al 等金属成熟。可是, 在众多传统金属矿产资源趋于枯竭、节能和环保观念受到高度重视的今天, 加速 Mg 的开发和应用已经成为人类社会可持续发展的重要措施之一, 如何加速镁的开发应用也是业界日益升温的话题<sup>[1]</sup>。

Mg-Al 合金系是最早应用于铸件的二元合金系, 该系既包括铸造合金又包括变形合金, 是目前牌号最多, 应用最广的系列<sup>[2]</sup>。然而, Mg-Al 系合金中的  $Mg_{17}Al_{12}$  相在高温下容易软化, 不能有效钉扎晶界及抑制高温晶转动, 致使高温力学性能下降, 限制了其作为压铸件在汽车零部件上的应用<sup>[3]</sup>。在镁合金中加入 Sn 元素可提高合金体系的室温和高温抗蠕变性能<sup>[4]</sup>。目前来看, Mg-Al-Sn 系镁合金具有比较好的塑性和相对较低的屈服不对称性, 被认为是一种有发展前景的高强度变形镁合金<sup>[5]</sup>。研究表明稀土 Y 等的添加可以有效减轻合金的各向异性并可使织构消失, 获得无织构组织<sup>[6,7]</sup>。而且由于第二相的形成, 可以强化材料。

Luo 与 Sachdev<sup>[8]</sup>研究了不同含量的 Y 对 AT82 合金机械性能的影响, 并研发出一种新型的 Mg-Al-Sn-Y 系合金, 命名为 ATY8202。李意群<sup>[9]</sup>使用余氏固体与分子经验电子(EET)理论, 用价电子结构分析元素 Y、Sn 对 Mg-Al 合金性能的影响。Huang 等<sup>[10]</sup>研究了  $Mg_{17}Al_{12}$ 、 $Al_2Y$  相的电子结构、弹性性质和热力学稳

定性。周惦武等<sup>[11]</sup>研究了  $Mg_2Sn$  相的稳定性。然而目前, 对于 Y 添加到 Mg-Al-Sn 合金后所形成的  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  三相的稳定性、电子结构和力学性质的系统的计算与对比却鲜有报道。

本研究利用基于第一原理的 CASTEP 程序包, 以 Y 合金化后的 Mg-Al-Sn 基合金中主要的二元相  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  为研究对象, 计算了 3 种化合物的平衡状态的晶格常数、合金形成热、结合能、电子结构和弹性常数等, 研究了其结构稳定性、电子结构和弹性性质。对于 Mg-Al-Sn 基合金的进一步开发与应用有一定的理论指导意义。

## 1 计算方法

计算  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  的能量、电子结构和弹性常数时, 采用基于密度泛函理论的 Cambridge serial total energy package(CASTEP)程序软件包<sup>[12]</sup>, 其总能量包括动能、静电能和交换关联能 3 个部分, 交换关联能采用 GGA (Generalized gradient approximation)<sup>[13]</sup>中的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)形式<sup>[14]</sup>, 在最小化的快速 Fourier 变换 (FFT) 网格上进行交换关联能的计算, 离子实和价电子间相互作用模型采用超软 (ultrasoft)<sup>[15]</sup>赝势, 采用自洽迭代 (SCF) 方法进行计算。在 SCF 计算时, 采用结合 BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) 共轭梯度方法的

收稿日期: 2014-11-15

基金项目: 辽宁省科技攻关计划(2013201018); 辽宁省高校创新团队支持计划资助

作者简介: 刘 正, 男, 1957 年生, 博士, 教授, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870, 电话: 024-25496166, E-mail: zliu4321@vip.sina.com

Pulay 密度混合方案<sup>[16,17]</sup>处理电子弛豫。

几何优化时，体系总能量收敛值为  $5.0 \times 10^{-6}$  eV/atom，每个原子上的力小于 0.1 eV/nm，最大公差偏移为  $5.0 \times 10^{-5}$  nm，应力偏差低于 0.02 GPa，截断能为 330 eV。选择  $0.02 \text{ nm}^{-1}$  的 K 空间， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  为  $6 \times 6 \times 6$ ， $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Al}_2\text{Y}$  为  $6 \times 6 \times 4$ 。计算所采用的晶胞模型如图 1 所示。

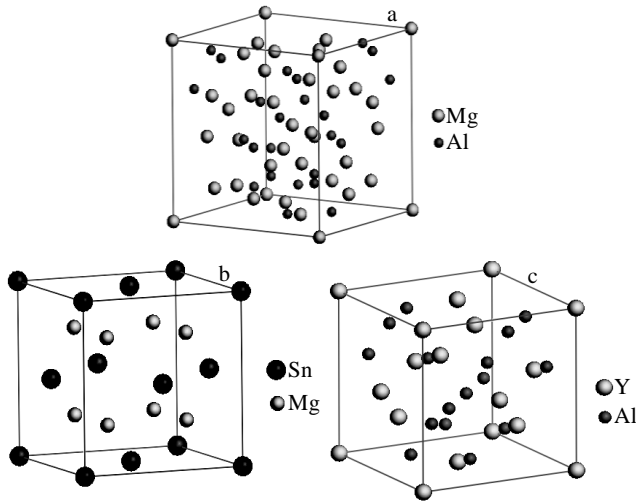


图 1  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Al}_2\text{Y}$  相的晶胞结构

Fig.1 Crystal cells of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  (a),  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  (b), and  $\text{Al}_2\text{Y}$  (c)

## 2 结果与分析

### 2.1 晶体结构和晶格常数

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Al}_2\text{Y}$  的晶体结构参数和晶格常数分别列于表 1 和表 2 中<sup>[10, 18-22]</sup>。通过把计算结果与其他的实验和理论分析结果进行比较，发现计算结果与实验值和其他的理论值十分吻合，最大误差只有 2.2%，表明当前的计算结果是高度可信的。

### 2.2 合金形成热与结合能

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Al}_2\text{Y}$  的合金形成热( $\Delta H$ )和结合能( $E_{\text{coh}}$ )的计算分别采用如下公式：

$$\Delta H = \frac{E_t - N_A E_s^A - N_B E_s^B}{N_A + N_B} \quad (1)$$

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_t - N_A E_a^A - N_B E_a^B}{N_A + N_B} \quad (2)$$

式中： $E_t$  是晶胞的总能量； $E_s^A$ 、 $E_s^B$  分别是固态 A、B 元素平均每个原子的能量； $E_a^A$ 、 $E_a^B$  分别是 A、B 元素自由原子的能量； $N_A$ 、 $N_B$  分别是晶胞中 A、B 原子的总数。 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Al}_2\text{Y}$  的合金形成热( $\Delta H$ )和结合能( $E_{\text{coh}}$ )的计算结果列于表 3 中<sup>[10,19,23]</sup>。

从表 3 中可以看出， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  的合金形成热  $-2.20$  kJ/mol 与计算值  $-4.64$  kJ/mol<sup>[10]</sup> 接近； $\text{Mg}_2\text{Sn}$  的合金形成热  $-21.27$  kJ/mol 与实验值  $-24.30$  kJ/mol<sup>[19]</sup> 和计算值  $-21.81$  kJ/mol<sup>[18]</sup> 符合的很好。 $\text{Al}_2\text{Y}$  的合金形成热  $-48.45$  kJ/mol 和计算值  $-52.32$  kJ/mol<sup>[10]</sup> 也十分接近。表明本工作的计算方法可靠。由于  $\text{Al}_2\text{Y}$  的形成热最负， $\text{Mg}_2\text{Sn}$  次之， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  再次，因此  $\text{Al}_2\text{Y}$  最易形成，其合金化能力最强，其次为  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  最难形成。

从表 3 中还可以看出， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  的结合能  $-233.89$  kJ/mol 与计算值  $-287.61$  kJ/mol<sup>[10]</sup> 相差不多； $\text{Mg}_2\text{Sn}$  的结合能  $-237.01$  kJ/mol 与计算值  $-234.88$  kJ/mol<sup>[18]</sup> 十分接近。 $\text{Al}_2\text{Y}$  的结合能  $-438.39$  kJ/mol 和计算值  $-442.39$  kJ/mol<sup>[10]</sup> 也十分接近，表明计算结果可信。晶体的稳定性由结合能所决定<sup>[19]</sup>。通常情况下，将结合能定义为把晶体拆分成单个自由原子所需要做的功，则结合能的数值越小，体系越稳定<sup>[24]</sup>。因此， $\text{Al}_2\text{Y}$  结构最稳定， $\text{Mg}_2\text{Sn}$  次之， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  最不稳定。分析表明，通过向  $\text{Mg-Al-Sn}$  中添加 Y 元素，形成的  $\text{Al}_2\text{Y}$  相可以提高体系结构稳定性。

### 2.3 电子结构

通常，体系成键电子轨道特征决定了金属间化合物的稳定性与弹性性质。为深入了解成键特性，本工作计算了  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Al}_2\text{Y}$  三相的电子结构，并揭示了这三相的结构稳定性与力学性质的本质。 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Al}_2\text{Y}$  三相的态密度图如图 2 所示。 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Al}_2\text{Y}$  三相，成键电子主要集中在  $-10 \sim 0$  eV，分别来源于 Mg s，Mg p，Al s，Al p

表 1  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  和  $\text{Al}_2\text{Y}$  相的结构参数

Table 1 Crystal structure parameters of  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  and  $\text{Al}_2\text{Y}$  phases

Phase	Atom number in cell	Space group	Structure type	Pearson sign	Atom site
$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	58	$\bar{I}43m$	A12	cI58	Mg(I)(0,0,0)
					Mg(II)(0.328,0.328,0.328)
					Mg(III)(0.356,0.356,0.040)
					Al(0.090,0.090,0.274)
$\text{Mg}_2\text{Sn}$	12	Fm3m	C1	cF12	Mg(0.25,0.25,0.25)
					Sn(0,0,0)
$\text{Al}_2\text{Y}$	24	$Fd\bar{3}m$	C15	cF24	Al(0.625,0.625,0.625)
					Y(0,0,0)

表 2 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的平衡晶格参数  
Table 2 Lattice constants of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn and Al<sub>2</sub>Y (nm)

Phase	Lattice constants, a/nm			V <sub>0</sub> /nm <sup>3</sup>	ρ/g cm <sup>-3</sup>
	Present	Experiment	Calculation		
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	1.056	1.054 <sup>[20]</sup>	1.057 <sup>[21]</sup>	1.180	2.07
Mg <sub>2</sub> Sn	0.682	0.676 <sup>[19]</sup>	0.683 <sup>[18]</sup>	0.318	3.50
Al <sub>2</sub> Y	0.791	0.787 <sup>[22]</sup>	0.772 <sup>[10]</sup>	0.494	3.84

表 3 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的合金形成热和结合能  
Table 3 Heat of formation (ΔH) and the cohesive energy (E<sub>coh</sub>) of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn and Al<sub>2</sub>Y

Phase	ΔH/kJ mol <sup>-1</sup>			E <sub>coh</sub> /kJ mol <sup>-1</sup>		
	Present	Experiment	Calculation	Present	Experiment	Calculation
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	-2.20	-	-4.64 <sup>[10]</sup>	-233.89	-	-287.61 <sup>[10]</sup>
Mg <sub>2</sub> Sn	-21.27	-24.30 <sup>[23]</sup>	-21.81 <sup>[18]</sup>	-237.01	-	-234.88 <sup>[18]</sup>
Al <sub>2</sub> Y	-48.45	-	-52.32 <sup>[10]</sup>	-438.39	-	-442.39 <sup>[10]</sup>

和 Mg s, Mg p, Sn s, Sn p 以及 Al s, Al p, Y s, Y p, Y d 轨道价电子的贡献。如果体系的态密度图中 Fermi 能级附近存在带隙, 表明体系中具有定性共价键<sup>[25]</sup>。分析发现 Mg<sub>2</sub>Sn 存在较宽的带隙, 表明 Mg<sub>2</sub>Sn 中具有定性共价键。对图 2a~图 2c 分别进行分析可以得出, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 中 Mg s 与 Al s,p 发生杂化, 但是较弱; Mg<sub>2</sub>Sn 中 Mg s, p 与 Sn s, p 均有杂化, 且杂化强度比 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 要强; Al<sub>2</sub>Y 中主要是 Y d 与 Al s, p 出现杂化, 杂化峰高度要比 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 高很多, 因此比 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 杂化强度更强。这 3 种金属间化合物的杂化特性很可能是导致其脆性本质的主要原因。对图 2 进一步的分析, 发现在 -10 eV-Fermi 能级之间, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 的平均每个原子的成键电子数为 2.423 808, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的平均每个原子的成键电子数分别为 2.656473 和 2.997077。而成键电子数越大, 电荷间相互作用就越强, 结构就越稳定<sup>[26]</sup>。因此, Al<sub>2</sub>Y 的结构稳定性最好, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 的结构稳定性最差, 与结合能的计算结果相吻合, 同时证实了电子结构观点的正确性。

金属性参数  $f_m$  可以衡量不同物质的金属性强弱程度。Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的金属性参数  $f_m$  的计算使用公式(3)<sup>[27]</sup>:

$$f_m = \frac{n_m}{n_e} = \frac{k_B T D_f}{n_e} = \frac{0.026 D_f}{n_e} \quad (3)$$

式中,  $D_f$  是单位晶胞中 Fermi 能级处的 DOS 值,  $T$  是温度;  $n_m$  和  $n_e$  分别是晶胞中的热激发电子和价电子的密度;  $k_B$  是 Boltzmann 常数。  $n_e$  由公式  $n_e = N/V_0$  计算所得,  $N$  是价电子总数,  $V_0$  是晶胞体积。相关参数和计算结果如表 4 所示。从中可发现,  $f_m$  值的递减序列为 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>>Al<sub>2</sub>Y>Mg<sub>2</sub>Sn。因此, 金属性最强的为 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, 最差的为 Mg<sub>2</sub>Sn。

从金属间化合物的 Mulliken 电子占据数结果中, 可以判断同一体系不同原子之间的电荷转移情况及比

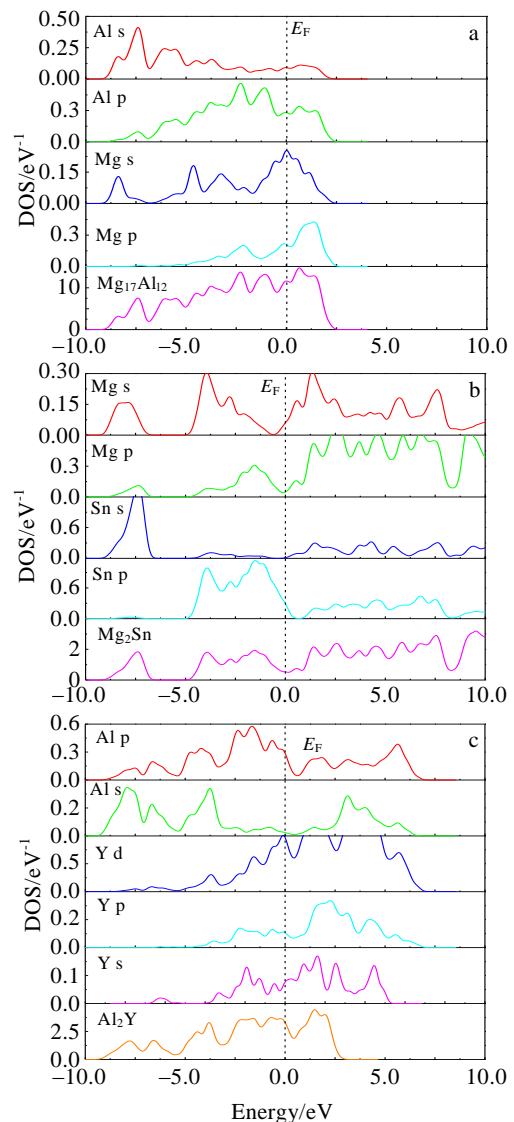


图 2 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的态密度图

Fig.2 Density of states (DOS) of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (a), Mg<sub>2</sub>Sn (b), and Al<sub>2</sub>Y (c)

较不同体系的离子键强弱程度。Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和

Al<sub>2</sub>Y 的 Mulliken 电子占据数的计算结果列于表 5。通过分析发现, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 中电子从 Mg 原子向 Al 原子发生了转移, 体系转移电子总数约为 12.02; Mg<sub>2</sub>Sn 中, 电子从 Mg 原子向 Sn 原子发生了转移, 转移电荷总数约为 4; Al<sub>2</sub>Y 中, 电子从 Y 原子向 Al 原子发生了转移, 转移电荷总数约为 5.84。而 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 体系中的原子总数分别是 58, 12 和 24, 则平均每个原子转移电子数分别为 0.21, 0.33, 0.24。表明 3 种金属间化合物的离子键由强到弱的顺序为 Mg<sub>2</sub>Sn>Al<sub>2</sub>Y>Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>。

从差分电荷密度图中, 可直观反映金属间化合物的成键本质。Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的(111)面的差分电荷密度图分别列于图 3a~图 3c 中。Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 的差分电荷密度图等高线从-26.440 绘制到 25.674 e/nm<sup>3</sup>, 间隔约为 13.032e/nm<sup>3</sup>; Mg<sub>2</sub>Sn 的差分电荷密度图等高线从-12.083 e/nm<sup>3</sup> 绘制到 18.054 e/nm<sup>3</sup>, 间隔约为 7.531 e/nm<sup>3</sup>; Al<sub>2</sub>Y 的差分电荷密度图等高线从-11.562 绘制到 12.473 e/nm<sup>3</sup>, 间隔约为 6.012 e/nm<sup>3</sup>; 从图 3a 可以发现, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 中, Mg-Mg 之间成金属键, Al-Al 之间成共价键, Mg-Al 之间成离子键。从图 3b 可以发现, Mg<sub>2</sub>Sn 中, Mg-Mg 之间成金属键, Sn-Sn 之间成共价键, Mg-Sn 之间成离子键。从图 3c 可以发现, Y-Y 之间成金属键, Al-Al 之间成共价键, Al-Y 之间成离子键。综上所述, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的成键本质是金属键、离子键和共价键的结合, 这也导致了它们的结构稳定性和本征脆性。

2.4 弹性性质

本部分将讨论 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的弹性性质。这 3 种金属间化合物均属于立方晶系, 立方晶体独立的弹性常数为 C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> 和 C<sub>44</sub>。表 6 列出了 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 相的弹性常数。从表 6 中进一步得出, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 均满足立方晶体弹性稳定性的标准: C<sub>11</sub>+2C<sub>12</sub>>0, C<sub>11</sub>>|C<sub>12</sub>|, C<sub>44</sub>>0。且 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 相的弹性常数的计算值与文献所报道的结果比较符合<sup>[19,28-30]</sup>, 表明本研究中关

表 4 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 相的 Fermi 能级态密度 (D<sub>f</sub>), 价电子总数 (N), 价电子密度 (n<sub>e</sub>), 晶胞体积 (V<sub>0</sub>) 和金属性参数 (f<sub>m</sub>)

Table 4 Calculated density of states at the Fermi level D<sub>f</sub>, total number of valence electrons N, the cell volume V<sub>0</sub>, density of valence electrons n<sub>e</sub> and metallicity parameter f<sub>m</sub> of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn and Al<sub>2</sub>Y phases

Phases	D <sub>f</sub>	N	V <sub>0</sub>	n <sub>e</sub>	f <sub>m</sub>
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	11.612	196.264	590.137	0.333	0.908
Mg <sub>2</sub> Sn	0.529	44.081	79.603	0.554	0.025
Al <sub>2</sub> Y	3.292	52.142	123.603	0.422	0.203

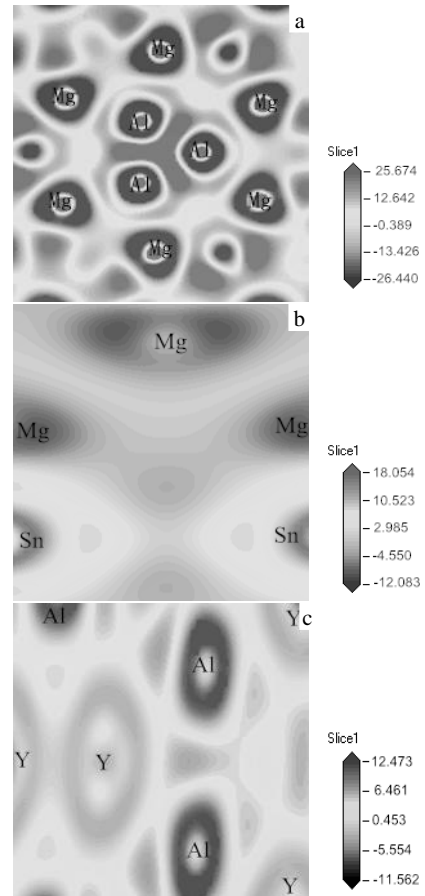


图 3 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的差分电荷密度图  
Fig.3 Electronic charge density difference contour plots of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (a), Mg<sub>2</sub>Sn (b), and Al<sub>2</sub>Y (c)

表 5 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的 Mulliken 电子占据数  
Table 5 Mulliken electronic populations of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn and Al<sub>2</sub>Y phases

Phase	Atom	Number	Electron orbit			Transfer charge	Transfer charge/atom
			s	p	d		
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	Mg(I)	24	0.78	6.95	0.00	0.27	0.21
	Mg(II)	2	0.75	6.52	0.00	0.73	
	Mg(III)	8	0.79	6.70	0.00	0.51	
	Al	24	1.27	2.23	0.00	-0.50	
Mg <sub>2</sub> Sn	Mg	8	0.76	6.74	0.00	0.50	0.33
	Sn	4	1.45	3.54	0.00	-0.99	
Al <sub>2</sub> Y	Al	16	1.21	2.16	0.00	-0.37	0.24
	Y	8	0.26	-0.06	2.07	0.73	

表 6 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 相的弹性常数  
Table 6 Elastic constants (C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> and C<sub>44</sub>) of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn and Al<sub>2</sub>Y

Phase	Source	Elastic constant/GPa			
		C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>44</sub>	C <sub>12</sub> -C <sub>44</sub>
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	Present	90.86	26.20	29.43	-3.23
	Cal. <sup>[28]</sup>	88.38	23.54	26.95	-
Mg <sub>2</sub> Sn	Present	72.32	25.94	32.25	-6.30
	Cal. <sup>[19]</sup>	68.55	25.95	30.32	-4.37
	Exp. <sup>[29]</sup>	82.40	20.80	36.60	-
Al <sub>2</sub> Y	Present	172.73	36.93	56.38	-19.46
	Cal. <sup>[28]</sup>	171.66	32.74	54.08	-21.34
	Exp. <sup>[30]</sup>	90.00	34.00	62.00	-28.00

于 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的弹性常数的计算结果可信。

基于简单的晶体弹性常数, 通过 Voigt-Reuss-Hill (VRH)近似能够估算出晶体的模量<sup>[31]</sup>。利用公式 (1)

~公式 (3)<sup>[27]</sup>可以计算出 3 种金属间化合物的体模量 (B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E):

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (1)$$

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}) \quad (2)$$

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

弹性各向异性系数(A)和泊松比(ν)分别通过公式(4)<sup>[32]</sup>和(5)<sup>[33]</sup>计算得到:

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (4)$$

$$\nu = (3B - E) / 6B \quad (5)$$

Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的体模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)、泊松比(ν)和弹性各向异性系数(A)列于表 7 中。一般情况下 B、G 值越大, 材料的硬度就越高。Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的 B、G 列于图 4 中。从图 4 中可看出, Al<sub>2</sub>Y 的 B、G 值最大, 其次为 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 最小, 则硬度从高到低的顺序为

表 7 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 相的模量  
Table 7 Calculated moduli of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn and Al<sub>2</sub>Y phases derived by this work, reference and experiment from elastic constants

Phase	Source	Modulus/GPa			G/B	Poisson ratio, ν	Anisotropic coefficient, A
		B	G	E			
Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub>	Present	47.75	30.59	75.62	0.64	0.24	0.91
	Cal. <sup>[28]</sup>	45.15	29.14	71.94	0.65	0.23	-
Mg <sub>2</sub> Sn	Present	40.07	28.74	69.58	0.71	0.21	1.39
	Cal. <sup>[19]</sup>	40.15	26.71	65.59	0.66	0.23	1.42
	Exp. <sup>[29]</sup>	41.30	34.20	80.50	0.83	-	-
Al <sub>2</sub> Y	Present	82.19	60.74	146.20	0.74	0.20	0.83
	Cal. <sup>[28]</sup>	79.05	60.23	144.09	0.76	0.20	-
	Exp. <sup>[30]</sup>	90.00	34.00	62.00	0.84	-	-

Al<sub>2</sub>Y>Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>>Mg<sub>2</sub>Sn。根据 Pugh 理论<sup>[34]</sup>, G/B 比值可表征相的延性与脆性。若 G/B>0.57, 则该相呈脆性, 否则呈延性。从表 7 中可看出 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的 G/B 比分别为 0.64, 0.71 和 0.74, 表明这三相均呈脆性; 其中 Al<sub>2</sub>Y 的 G/B 比最大, 说明 Al<sub>2</sub>Y 在这三相中是最脆的。泊松比(ν)可以衡量晶体的横向变形能力, 一般在-1-0.5 之间变化, 且泊松比(ν)越大, 材料的横向变形能力就越好。计算结果表明, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的泊松比分别为 0.24, 0.21 和 0.20, 说明 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> 横向变形能力最好。

本研究进一步分析了 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 的 Cauchy 压力。立方结构金属间化合物的 Cauchy 压力用 (C<sub>12</sub>-C<sub>44</sub>) 来表示<sup>[35]</sup>, Cauchy 压力值见表 6。如果化合物的 Cauchy 压力为正值, 化合物表现为延性, 且

其值越正, 延展性越好; 反之, 若化合物的 Cauchy

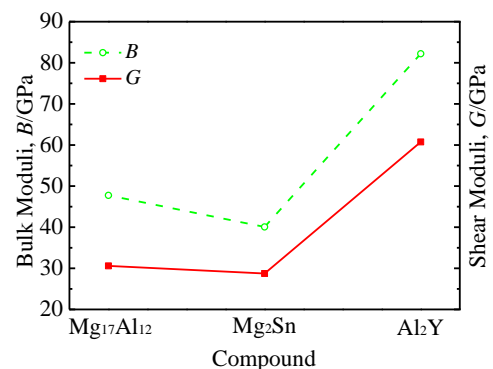


图 4 Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn 和 Al<sub>2</sub>Y 相的 B, G 值

Fig.4 Bulk moduli (B) and shear moduli (G) of Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, Mg<sub>2</sub>Sn and Al<sub>2</sub>Y phase

压力为负值, 化合物表现为本征脆性, 其值越负, 脆性越高<sup>[35]</sup>。从表 6 可以发现,  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  的 ( $C_{12}-C_{44}$ ) 值均为负值, 说明  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  均表现为本征脆性。 $Al_2Y$  的 Cauchy 压力( $C_{12}-C_{44}$ ) 值最负, 说明  $Al_2Y$  的脆性最高, 与  $G/B$  值的分析结果吻合。

### 3 结 论

1)  $Y$  合金化  $Mg-Al-Sn$  合金中的  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  相的晶体结构参数和晶格常数与实验值和其他理论值相吻合。合金化能力和结构稳定性从强到弱的顺序均为  $Al_2Y > Mg_2Sn > Mg_{17}Al_{12}$ 。

2)  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  的成键特征是金属键、离子键与共价键的结合,  $Mg_2Sn$  的离子键最强; 金属性最好的为  $Mg_{17}Al_{12}$ , 最差的为  $Mg_2Sn$ 。

3)  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  和  $Al_2Y$  都是脆性相,  $Al_2Y$  最脆且最硬。

#### 参考文献 References

- [1] Liu Zheng(刘 正). *Materials China* (中国材料进展)[J], 2011, 30(2): 10
- [2] Liu Zheng(刘 正), Zhang Kui(张 奎), Zeng Xiaoqin(曾小勤). *Magnesium-Based Light-Alloy Theoretical Basis and the Application*(镁基轻质合金理论基础及其应用)[M]. Beijing: China Machine Press, 2002: 27
- [3] Zhou Dianwu(周惦武), Xu Shaohua(徐少华), Zhang Fuquan(张福全) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(4): 640
- [4] Sun Yangshan(孙扬善), Weng Kunzhong(翁坤忠), Yuan Guangyin(袁广银). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1999, 9(1): 59
- [5] Park S S, Tang W N, You B S. *Mater Lett*[J], 2010, 64(1): 31
- [6] Stanford N, Barnett M R. *Mater Sci Eng A*[J], 2008, 496(1-2): 399
- [7] Barnett M R, Sullivan A, Stanford N *et al. Scripta Mater*[J], 2010, 63(7): 721
- [8] Luo A A, Sachdev A K. *US Patent*, US 13/194, 079[P]. 2011
- [9] Li Yiqun(李意群). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2013
- [10] Huang Z W, Zhao Y H, Hou H *et al. Phys B*[J], 2012: 1075
- [11] Zhou Dianwu(周惦武), Xu Shaohua(徐少华), Zhang Fuquan(张福全) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(5): 914
- [12] Segall M D, Lindan P L D, Probert M J *et al. J Phys: Condens Matter*[J], 2002, 14(11): 2717
- [13] Pack J D, Monkhorst H J. *Phys Rev B*[J], 1977, 16(4): 1748
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. *Phys Rev Lett*[J], 1996, 77(18): 3865
- [15] Fagan S B, Mota R, Baierle R J *et al. J Mol Struct*[J], 2001, 539(1-3): 101
- [16] Hammer B. *Phys Rev B*[J], 1999, 59(11): 7413
- [17] Francis G P, Payne M C. *J Phys: Condens Matter*[J], 1990, 2(19): 4395
- [18] Mao Pingli(毛萍莉), Yu Bo(于 波), Liu Zheng(刘 正) *et al. Acta Metall Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(10): 1227
- [19] Fua C L, Wang X D, Ye Y Y *et al. Intermetallics*[J], 1999, 7(2): 179
- [20] Zhang M X, Kelly P M, Qian M *et al. Acta Mater*[J], 2005, 53(11): 3261
- [21] Zhou Dianwu(周惦武), Peng Ping(彭 平), Zhuang Houlong(庄厚龙) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(4): 546
- [22] Rao B A, Reddy C V, Murthy K S. *J Less Common Met*[J], 1987, 134(1): 91
- [23] Zhang H, Shang S L, Saal J E *et al. Intermetallics*[J], 2009, 17(11): 878
- [24] Wu M M, Wen L, Tang B Y *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 506(1): 412
- [25] Lin W, Xu J H, Freeman A J. *Phys Rev B*[J], 1992, 45(19): 10 863
- [26] Zhou D W, Liu J S, Xu S H *et al. Phys B*[J], 2010, 405(13): 2863
- [27] Li Y F, Gao Y M, Xiao B *et al. J Alloy Compd*[J], 2010, 502(1): 28
- [28] Huang Z W, Zhao Y H, Hou H *et al. J Cent South Univ*[J], 2002, 19(6): 1475
- [29] Davis L C, Whitten W B, Danielson G C. *J Phys Chem Solids* [J], 1957, 28(3): 439
- [30] Rajagopalan M, Kumar S P, Anuthama R. *Phys B*[J], 2010, 405(1): 1817
- [31] Hill R. *Phys Soc Sect A*[J], 1952, 65(5): 349
- [32] Mao P L, Yu B, Liu Z *et al. J Magn Alloy*[J], 2013, 1(3): 256
- [33] Zhou D W, Liu J S, P P. *Chin Nonferrous Met*[J], 2011, 21(12): 2677
- [34] Pugh S F. *Philos Mag Series 7*[J], 1954, 45(367): 823
- [35] Pettifor D G. *Mater Sci Technol*[J], 1992, 8(4): 345

## First-Principles Calculation of Electronic Structure and Elastic Property of Binary Phases in Mg-Al-Sn-Y Alloy

Liu Zheng, Ju Yang, Mao Pingli, Yu Bo, Wang Feng  
(Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

**Abstract:** The structural stability, electronic structures and elastic properties of  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  and  $Al_2Y$  phases in Mg-Al-Sn-Y alloy have been investigated by CASTEP program based on the density functional theory. The calculated results of heats of formation and cohesive energies show that  $Al_2Y$  phase has the strongest alloying ability and structural stability. The structural stability mechanism and the brittle behavior were obtained from the electronic structure of these three intermetallic compounds. The three independent crystal elastic constants of  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  and  $Al_2Y$  phases were calculated; bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, and Poisson's ratio were predicted. Further analysis shows that  $Mg_{17}Al_{12}$ ,  $Mg_2Sn$  and  $Al_2Y$  phases are all brittle phases, and  $Al_2Y$  are the brittlest and stiffest.

**Key words:** Mg alloy; first-principles; structural stability; electronic structure; elastic property

---

Corresponding author: Liu Zheng, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, Tel: 0086-24-25496166, E-mail: zliu4321@vip.sina.com