

金属间化合物 Al_4Sr 的力学与热力学性质揭秘: 基于第一性原理的压力效应研究

Mechanical and Thermodynamic Behaviors of Intermetallic Al_4Sr under High Pressure: A First-principles Study

供稿|黄在告 / HUANG Zaigao

内容导读

采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算方法, 系统探究了金属间化合物 Al_4Sr 在 0~60 GPa 压力范围内的结构稳定性、力学性能及热力学性质。结果表明: (1) 力学性能: Al_4Sr 的弹性常数在高压下满足机械稳定性条件, 其体积模量随压力线性增长, 而杨氏模量和剪切模量呈现 3 阶段变化趋势——0~20 GPa 时线性上升, 20~50 GPa 时增速趋缓, 50~60 GPa 时则略微下降。通过体积模量与剪切模量比值 ($B/G > 1.75$)、泊松比及柯西压力分析, 证实 Al_4Sr 在高压下为韧性相, 且金属键合特征显著。(2) 热力学行为: Al_4Sr 的德拜温度随压力先升后降, 与杨氏模量变化趋势一致; 焓和熵随温度升高单调增加, 而自由能随温度急剧降低。热容在低温区遵循 T^3 规律, 高温区则趋近杜隆-珀替极限, 揭示了其原子振动模式与能量耗散的关联性。(3) 应用潜力: 研究通过微观性能计算, 阐释了 Al_4Sr 作为镁合金强化相的机制, 为开发低成本、高耐热性镁合金提供了理论依据。本研究不仅深化了对 Al_4Sr 高压行为的理解, 也为新型轻量化材料的性能优化与设计提供了重要参考。

镁合金具有许多优点, 如质量轻、比强度高、吸震性好、切削性好等, 因此被广泛应用于各个领域, 由于其拥有上述优点, 当镁合金用于汽车生产时, 汽车的重量及在行驶过程中的所受的震动和能量损失得以减轻, 尤其能够使汽车轻量化和燃油效

率提升。但是镁合金依然存在着力学性能有限的情况^[1-2]。例如在高温下, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相导致镁合金中金属间相软化, 加入稀土元素是一种有效的改进方法, 然而会导致镁合金成本升高, 故有必要开发价格较低的新型高镁合金。通过在镁合金中添加 Sr 和

Ca^[3-4]，可以降低成本，但是 Ca 元素的加入可能引起合金的热裂。因此，近年来锆镁合金一直受到人们的关注。Sr 不但能精炼和分散第二相，而且主要相 Al₄Sr 的形成，能极大地改善镁合金的耐热性。

关于 Mg-Al-Ca(Sr) 合金中第二相的性质，许多学者也进行了研究，Zhou 等^[5]研究了 Al₄Ca，Mg₂Ca，Al₄Sr，Mg₂Sr 和 Mg₂₃Sr₆ 相的电子结构和弹性性能。Ouyang 等^[6]计算了 Al-Sr 金属间化合物的结构稳定性、弹性常数和电子结构。目前缺乏压力对 Al₄Sr 相结构和弹性性能的研究。压力对物质的结构和物理性质有着重要的影响，如压力可以改变晶胞体积、晶格常数及提高熔点等。因此，本文主要研究压力下 Al₄Sr 的物理性质，如结构参数、弹性性质、力学性质以及热力学性质。

计算方法

本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 CASTEP 代码进行计算。在密度泛函理论下，选择广义梯度近似 (General gradient approximation, GGA) 中的 Perdew-Wang 1991 (PW91) 作为电子交换相关函数对四方 Al₄Sr 的物理性质进行了计算^[7]。采用了 LBFGS (Limited Brodydene Fletcher Goldfarbe Shanno) 对结构进行了几何优化。LBFGS 算法 (低内存 BFGS) 与 BFGS 最小化器相比，有望在大型系统中表现更好。LBFGS 算法仅使用有限数量的逆 Hessian 更新来构建新的 Hessian，已被证明可在内存中线性扩展，而 BFGS 则是系统大小的平方^[8]。LBFGS 算法还实现了一个通用的稀疏预处理程序，该程序可以将小型系统的几何优化速度提高 2 倍，将超大型系统的几何优化速度提高 10 倍^[9]。平面波截止能量设为 330 eV，Monkhorst-Pack 网格大小设定为 6×6×4。其他几何优化条件如下：每原子总能量 5×10⁻⁶ eV，最大应力在 0~0.02 GPa。采用 DMol3 程序进行了热力学性质计算。采用 BLYP-GGA 校正交换相关函数^[8]。利用极化轨道 (DNP) 在双数值基础上展开了全电子 Kohn-Sham 波函数。在几何优化中，设置能量容差为 1.0×10⁻⁵，原子间最大相互作用力为 0.54422 eV/nm，原子最大位移变化为 5×10⁻⁴ nm，热模糊化参数为 0.136055 eV。

结果与讨论

结构性质

碱性铝化物 Al₄Sr 为四方结构，其晶体结构如图 1 所示。空间群 *I4/mmm* (编号 139)。在 Al₄Sr 的金属结构中，Al (I) 原子坐标为 (0, 0.5, 0.25)，Al (II) 原子坐标为 (0, 0, 0.38)，Sr 原子坐标为 (0, 0, 0)^[5]。

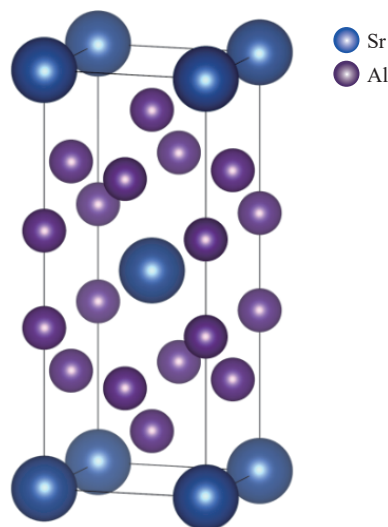


图 1 Al₄Sr 的晶体结构

表 1 所示为计算得到的 Al₄Sr 晶格常数，与文献 [10] 计算出的晶格常数误差 *a* 为 0.4%，*c* 为 1.7%，计算结果与参考文献所示通过其他理论计算值一致，表明本文选用计算模型是正确的^[11]。

表 1 计算得到的 Al₄Sr 的晶格常数

项目	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm
本文计算值	0.447	1.124
文献[5]	0.447	1.1126
文献[10]	0.445	1.105

根据计算维氏硬度的经验公式^[12] (见式 (1))，计算得到 Al₄Sr 的维氏硬度为 HV 452.03，目前暂未有参考数据可供比较。

$$HV = 0.92K^{1.137}G^{0.708} \quad (1)$$

式中，*G* 为剪切模量，*K* 为剪切模量与体积模量的比值。

弹性性能

弹性常数描述了晶体对外加应变响应的刚度。

四方晶体 (Al_4Sr) 由于其具有高度的对称性, 存在 6 个独立的弹性常数, 即 C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} , C_{66} 。机械稳定性的条件^[5,10]: $C_{11} > 0$, $C_{33} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{66} > 0$, $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0$, $[2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0$ 。

在压力 $p=0$ GPa 时 Al_4Sr 的弹性常数计算值与文献计算值对比见表 2。结果表明, 计算得到的金属间化合物 (IMCs) Al_4Sr 的弹性常数满足四方结构的机械稳定性条件, 说明 Al_4Sr 结构弹性稳定。计算的弹性常数与参考文献 [5] 中计算数值略有差异, 其主要原因是在选择优化参数时存在 Monkhorst-Pack 网格选用和最大应力方面的差异: 参考文献 [5] 网格大小设定为 $6 \times 6 \times 6$, 最大应力为 0.01 GPa, 且 k 点使用会受到晶格大小影响。

表 2 Al_4Sr 的弹性常数

项目	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
本文计算值	88.87	36.35	24.75	130.30	18.18	34.22
文献[5]计算值	78.56	42.94	30.54	118.46	27.08	36.18

Al_4Sr 的弹性常数 C_{ij} 与压力的关系如图 2 所示。 C_{ij} 均随压力的增加而单调增加。此外, 在 0~60 GPa 的弹性常数满足四方晶体结构的力学稳定性准则。 C_{44} 的值最小, 对压力的变化最不敏感, 而 C_{33} 的值最大, 对压力的变化最为敏感。纵向弹性常数 (C_{11} 、 C_{22} 和 C_{33}) 比剪切弹性常数 (C_{44} 、 C_{55} 和 C_{66}) 要大得多。 C_{11} 小于 C_{33} 表明沿 $[001]$ 方向的键强度大于沿 $[100]$ 和 $[010]$ 方向的键强度。

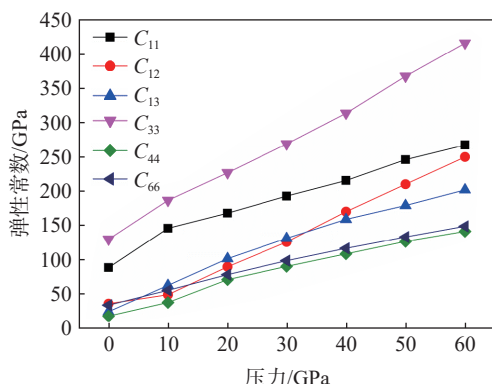


图 2 Al_4Sr 的弹性常数与压力的关系 (注: C_{22} 数值与 C_{11} 数值相同, C_{55} 数值与 C_{44} 数值相同)

力学性能

多晶弹性模量对材料蠕变性能非常重要。如式 (2)~(9) 所示, 利用 Voigt-Reuss-Hill 方法近似确定四方 Al_4Sr 的体积模量 B 和剪切模量 G (式 (2)~(7)), 杨氏模量 E 和泊松比 ν 可由式 (8)~(9) 计算得出。

$$B_V = \frac{1}{9} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31})] \quad (2)$$

$$G_V = \frac{1}{15} [(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66})] \quad (3)$$

$$\frac{1}{B_R} = (s_{11} + s_{22} + s_{33}) + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31}) \quad (4)$$

$$\frac{15}{G_R} = 4(s_{11} + s_{22} + s_{33}) - 4(s_{12} + s_{23} + s_{31}) + 3(s_{44} + s_{55} + s_{66}) \quad (5)$$

$$B = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (6)$$

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (7)$$

$$E = \frac{9BG}{G + 3B} \quad (8)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(G + 3B)} \quad (9)$$

式中, B_V 和 G_V 分别为 Voigt 理论的体积模量和剪切模量, B_R 和 G_R 分别表示 Reuss 理论的体积模量和剪切模量, C_{ij} 和 s_{ij} 分别为弹性常数和弹性顺应性系数, s_{ij} 正好是 C_{ij} 的逆矩阵。

计算结果如表 3 所示。在环境压力 ($p=0$ GPa) 下, Al_4Sr 弹性模量与其它文献值保持一致 (此处误差值 $< 10\%$ 可视为一致)。说明计算出的弹性模量数据是可靠的。

由图 4 可知, 随压力增加, Al_4Sr 的体积模量随压力增加呈直线增大。 Al_4Sr 的杨氏模量和剪切模量表现出 3 种阶段性的变化趋势: 在第一阶段 (压力为 0~20 GPa), E 和 G 随压力增加呈线性增加趋势; 在第二阶段 (压力为 20~50 GPa), 随着压力增加 E 和 G 呈平稳增加趋势, 当第三阶段 (压力为 50~60 GPa) 时, E 和 G 的数值出现降低。为了研究固体材料的韧性和脆性, 对体积模量与剪切模量的比值 (B/G) 进行了计算。如果比值小于 1.75, 则材

表 3 Al_4Sr 的力学性能

项目	B_V/GPa	B_R/GPa	B/GPa	G_V/GPa	G_R/GPa	G/GPa	E/GPa	ν	B/G
本文计算值	53.31	52.62	52.96	28.93	25.19	27.06	69.37	0.281	1.957
文献[5]计算值			54.81			23.37	61.39	0.314	
文献[10]计算值							63.73		

料为脆性。如果比值大于 1.75, 则材料为韧性^[13]。 Al_4Sr 在 0 GPa 时的体积模量与剪切模量的比值为 1.957, 表明在该环境压力下 Al_4Sr 是一种韧性材料。如图 5 所示, Al_4Sr 的体积模量与剪切模量的比值随压力的增加而逐渐增大, 说明压力提高了 Al_4Sr 的韧性。

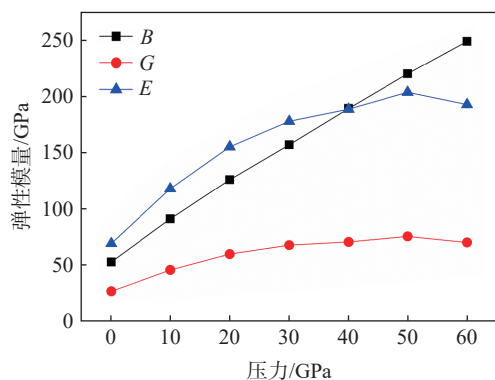


图 4 Al_4Sr 的弹性模量与压力的关系

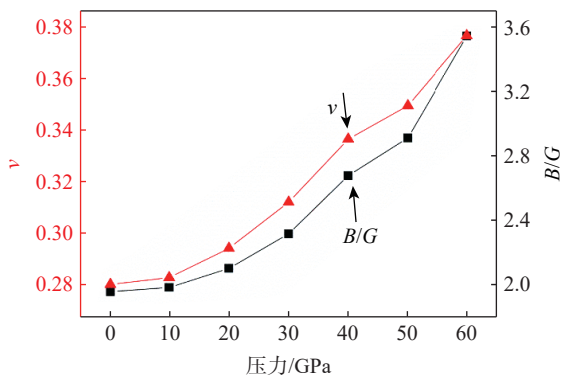


图 5 Al_4Sr 体积模量与剪切模量的比值和泊松比随压力变化关系

柯西压力 ($C=C_{12}-C_{44}$) 是描述材料的韧性或脆性行为的另一个参数。柯西压力值为正, 说明材料为金属键合, 柯西压力值为负, 则材料为共价键合, 负值越大代表共价键的键性质更强^[5]。根据计算得到 Al_4Sr 化合物的柯西压力随压力变化关系, 如图 6 所示, 可以看出 Al_4Sr 在不同压力下对应的柯西压力均为正值, 故 Al_4Sr 化合物为金属键合, 具有

韧性。

热力学性质

德拜温度 (θ_D) 与固体的许多物理性质有关, 如原子间的结合力以及熔点等。图 7 中所示为不同压力下 Al_4Sr 的德拜温度, 其德拜温度随压力先增大后降低。 Al_4Sr 的德拜温度变化分为 2 个阶段: 第 1 阶段 (压力为 0~20 GPa), 德拜温度随着压力的增加而线性增加到 525 K, 在第 2 阶段 (压力为 20~60 GPa), 德拜温度随着压力的增加从 525 K 平稳增加至 565 K 后存在下降趋势。德拜温度的变化趋势与杨氏模量相似。德拜温度可以用来描述固体中共价键的强度, 高德拜温度值与强共价键有关。德拜温度升高, 表明在一定压力范围内, 合金中的

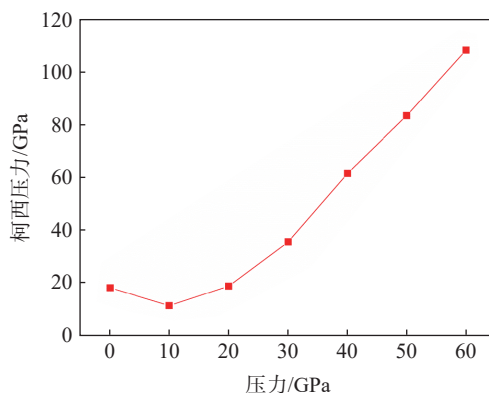


图 6 Al_4Sr 的柯西压力随压力变化关系

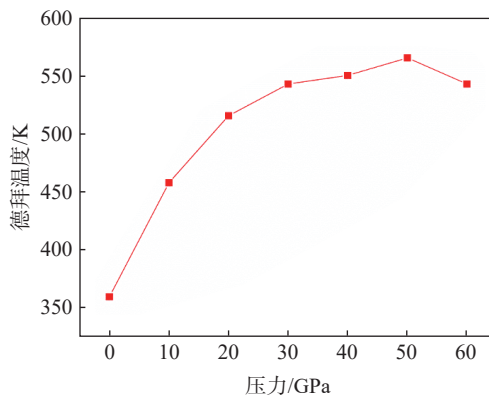


图 7 Al_4Sr 德拜温度随压力变化情况

键强度变得更强。

Al_4Sr 的焓 (H)、熵 (S)、自由能 (F) 和热容 (C_V) 随温度变化结果如图 8 所示。可以看出, 焓和熵随温度的升高单调增加, 而自由能随温度的升高急剧减小。此外, 热容曲线变化可分为 2 个部分。当温度 $T \leq \theta_D$ 时, 热容曲线遵循变化定律: $5C_V/N_A k_A \sim 12\pi^4(T/\theta_D)^3$ (N_A 为阿伏伽德罗常数, k_A 为玻尔兹曼常数)。当温度 $T \geq \theta_D$ 时, 规则变成: $C_V \sim 3R$ (R 为理想气体常数)^[14]。从图 8 可以看出, Al_4Sr 的热容 C_V 在低温下迅速上升, C_V 的上升与 T^3 成正比。在高温下, C_V 与温度几乎无关, 并收敛于杜隆-珀替极限, 该极限也服从上述变化定律。

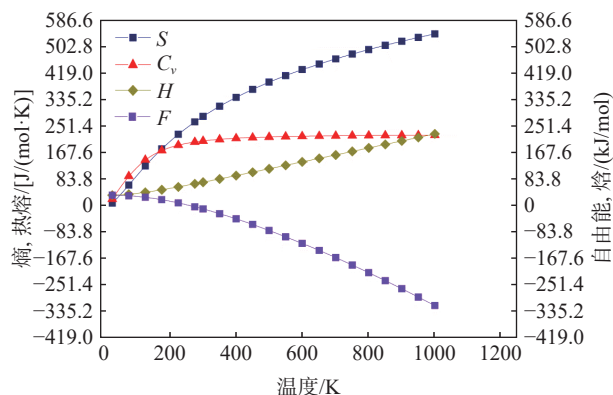


图 8 Al_4Sr 的焓、熵、自由能和热容与温度的关系

结束语

(1) C_{ij} 值表明, Al_4Sr 合金在 0~60 GPa 压力下的弹性常数满足机械稳定性, 并计算了 Al_4Sr 合金维氏硬度为 HV 452.03。

(2) Al_4Sr 的体积模量值随压力的增加而增大, 杨氏模量和剪切模量的变化分为 3 个阶段: 在 0~20 GPa 时, 随压力的增加而线性增加; 当压力为 20~60 GPa 时, 杨氏模量和剪切模量随压力增大增加平稳, 当压力为 50~60 GPa 时, 杨氏模量和剪切模量的数值降低。

(3) 通过体积模量与剪切模量的比值、泊松比和柯西压力随压力的变化趋势可知, Al_4Sr 韧性较好, 压力提高了合金的韧性。在一定压力下, 德拜温度与杨氏模量变化趋势一致。计算了焓、熵、自

由能和热容等热力学性质, 自由能随温度的升高而减小, 焓和熵随温度升高而增加, 热容随着温度增加先增加后趋于稳定。

(4) 通过计算材料的韧性等参数, 预测了材料的断裂模式。本文根据计算结果认为中间相是韧性相。韧性相的产生可以用于解释 Mg-Al-Ca(Sr) 合金具备的性能, 从而从计算层面出发搭建其微观组织和宏观力学性能的关系。

致谢: 感谢来自江西高性能计算中心的技术支持。

参考文献

- [1] Aljarrah M, Parvez M A, Li J, et al. Microstructural characterization of Mg-Al-Sr alloys. *Sci Technol Adv Mater*, 2007, 8(4): 237
- [2] Bai J, Sun Y S, Xun S, et al. Microstructure and tensile creep behavior of Mg-4Al based magnesium alloys with alkaline-earth elements Sr and Ca additions. *Mater Sci Eng A*, 2006, 419(1/2): 181
- [3] Liao C W, Chen J C, Li Y, et al. Morphologies of Al_4Sr intermetallic phase and its modification property upon A356 alloys. *J Mater Sci Technol*, 2012, 28(6): 524
- [4] Liao C W, Chen J C, Pan C X. Microstructure of Al_4Sr phase in Al-Sr master alloy and its effect on modification properties. *Procedia Eng*, 2012, 27: 805
- [5] Zhou D W, Liu J S, Peng P. A first-principles study on electronic structure and elastic properties of Al_4Sr , Mg_2Sr and $\text{Mg}_{23}\text{Sr}_6$ phases. *Trans Nonferrous Metal Soc China*, 2011, 21(12): 2677
- [6] Ouyang Y F, Liu F L, Chen H M, et al. The structural stability, elastic constants and electronic structure of Al-Sr intermetallics by first-principles calculations. *Physica B*, 2011, 406(19): 3681
- [7] Perdew J P, McMullen E R, Zunger A. Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: a simple analytic model and a challenge. *Phys Rev A*, 1981, 23(6): 2785
- [8] Aarons J. A new CASTEP and ONETEP geometry optimiser[J/OL]. HECToR (2011-12-06) [2024-02-09]. http://www.hector.ac.uk/cse/distributedcse/reports/castep-geom/castep-geom/HTML/dCSE_project.html
- [9] Packwood D, Kermode J, Mones L, et al. A universal preconditioner for simulating condensed phase materials. *J Chem Phys*, 2016, 144(16): Art No. 164109
- [10] Yang X M, Hou H, Zhao Y H, et al. First-principles investigation of the structural, electronic and elastic properties of Al_2Ca and Al_4Sr phases in Mg-Al-Ca (Sr) alloy. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*,

2014, 29(5): 1049

- [11] Huang Z W, Zhao Y H, Hou H, et al. Electronic structural, elastic properties and thermodynamics of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Mg_2Si and Al_2Y phases from first-principles calculations. *Physica B*, 2012, 407(7): 1075
- [12] Xiang H M, Feng Z H, Li Z P, et al. Theoretical investigations on mechanical and thermal properties of MSiO_4 (M= Zr, Hf). *J Mater Res*, 2015, 30(13): 2030
- [13] Benkabou M, Rached H, Abdellaoui A, et al. Electronic structure and magnetic properties of quaternary Heusler alloys CoRhMnZ (Z= Al, Ga, Ge and Si) via first-principle calculations. *J Alloys Compd*, 2015,

647: 276

- [14] Zhang X Y, Qin J Q, Ning J N, et al. First principle study of elastic and thermodynamic properties of FeB_4 under high pressure. *J Appl Phys*, 2013, 114(18): Art No. 183517

作者简介: 黄在告 (1985—), 男, 江西省上饶市人, 专职教师。2009年毕业于湖南大学材料加工工程专业, 主要研究方向: 合金相第一性原理计算。至目前发表具有影响力的 SCI 论文 4 篇。通信地址: 江西省南昌市瑶湖高校区; E-mail: hzgao31@163.com。