

# 高温高压下 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物的微观结构与热动力学性质的第一性原理计算\*

卢志文 仲志国 刘克涛 宋海珍 李根全†

(南阳师范学院先进材料研究所, 南阳 473061)

(2012年9月11日收到; 2012年10月21日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 研究了 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 在高温高压下的结构稳定性、弹性性能和热动力学性质. 理论计算结果与实验值和其他的理论结果符合得非常好. 研究表明: 金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 在零温零压下是力学稳定的; Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 为延性相, 而 AgMg 则为脆性相; 在这三种金属间化合物中, Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的塑性最好, AgMg 的塑性最差. 利用准谐 Debye 模型, 讨论了高温高压下 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物的摩尔振动内能  $U_{\text{vib,m}}$ , 摩尔 Helmholtz 振动自由能  $A_{\text{vib,m}}$ , 摩尔振动熵  $S_{\text{vib,m}}$ , 摩尔定容热容  $C_{v,m}$ , 摩尔定压热容  $C_{p,m}$ , 热膨胀系数  $\alpha$ , Grüneisen 参量  $\gamma$  和 Debye 温度  $\Theta$ .

关键词: Ag-Mg-Zn 合金, 高温高压, 结构稳定性, 热动力学性质

PACS: 61.66.Dk, 62.50.-p, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.62.016106

## 1 引言

镁是自然界中分布最广的元素之一, 居第八位, 约占地壳质量的 2.35%<sup>[1]</sup>. 与其他金属结构材料相比, 镁及其合金具有比强度和比刚度高, 减振性、电磁屏蔽性能和抗辐射能力强, 易切割加工, 可回收等一系列优点, 在航空航天、交通运输和电子工业等领域有着重要的应用价值和广阔的应用前景, 是继钢铁和铝合金之后发展起来的又一类金属结构材料, 被称为“绿色”工程材料<sup>[2-4]</sup>. 随着对镁合金材料的深入研究和广泛应用, 其微观结构及力学性能越来越受到人们的关注<sup>[5-8]</sup>.

运用基于密度泛函理论 (DFT) 的 CASTEP 和 Dmol 程序软件包, 周愫武等<sup>[5]</sup> 研究了 Mg-Al-Ca 合金中金属间化合物的力学性质与热力学性能. 结果表明: DI<sub>3</sub> 型结构 Al<sub>4</sub>Ca 为延性相, C15 型结构 Al<sub>2</sub>Ca 和 C14 型结构 Mg<sub>2</sub>Ca 为脆性相, 三种金属间化合物中, C15 型结构 Al<sub>2</sub>Ca 的塑性最差. 通过光

学显微镜、X 射线衍射分析以及抗拉和蠕变测试, Yang 等<sup>[9]</sup> 研究了热处理对 Mg-Sn-Mn 合金组织和性能的影响. 以 Miedema 生成热模型和 Toop 模型为基础, 参考三元合金溶体中金属间化合物析出行为的热力学模型, 石国梁等<sup>[10]</sup> 计算了 Mg-Zn-Mn 三元合金中 Mg 和 Zn 的活度, 进而求出重要强化相 MgZn 析出反应的 Gibbs 自由能变化与温度  $T$  的关系. 利用全势线性缀加平面波法, Tang 等<sup>[11]</sup> 研究了 Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> 合金中 18R 型长周期堆垛有序 (LPSO) 相的微观结构, 从理论上确定 Zn 原子和 Y 原子在 LPSO 相中的排列. 研究表明: 添加原子首先分布在 18R 型 LPSO 相两端的层错层, 然后向内部的层错层延伸. 董明慧等<sup>[12]</sup> 利用基于 DFT 的第一性原理方法, 计算了纯金属 Al 和 AlMg 合金在 (111) 晶面沿 [112] 晶向滑移的层错能和孪晶形变能, 分析了 Mg 含量及占位对层错能和孪晶形变能的影响. 邱克强等<sup>[13]</sup> 采用 X 射线衍射仪和差分扫描量热计、扫描电子显微镜和力学性能试验机分别对 Mg-Zn-Ca 合金的非晶形成能力和相组成、断口形

\* 河南省自然科学基金 (批准号: 112300410112, 112102210019)、河南省高等学校青年骨干教师资助计划 (批准号: 2012GGJS-152)、南阳师范学院自然科学基金 (批准号: nytc2006k102) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lgq6104@126.com

貌和力学性能进行了研究. 上述这些理论和实验结果在合金设计、新材料开发及多元多相镁合金体系研究中得到了广泛的应用, 为材料设计提供了重要的理论依据. 但是, 对 Ag-Mg-Zn 三元合金的微观结构及力学性能, 尤其是极端条件(高温高压)下的微观结构和热力学行为的研究作者至今还未见报道.

本文针对 Ag-Mg-Zn 三元合金, 采用基于第一性原理的赝势平面波方法, 研究了合金体系中金属间化合物的基本物理参量(包括原胞体积、晶格常数、弹性常数和体弹模量等), 讨论了金属间化合物的结构稳定性、弹性性能和热力学性质, 解释了 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的结构稳定性、合金熔点和高温高压下的热力学行为.

## 2 计算方法

文献 [14—17] 采用基于 DFT 的第一性原理方法, 分别对 Ba, ZnO, NiTi 和 FeAl 的电子结构进行了相关研究. 本文在计算金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的电子结构时, 采用同样的研究方法, 使用 VASP 程序软件包 [18] 的平面波基组和投影缀加波赝势对体系的波函数通过平面波来展开. 展开的平面波数量由平面波截断能确定. 计算中, 平面波截断能为 800 eV, 交换关联能采用了广义梯度近似中由 Perdew, Burke 和 Ernzerhof 提

出的 PBE 交换相关函数, 当总能量差达到平均每个原子小于  $10^{-6}$  eV 时认为自洽收敛. 布里渊区内的积分计算采用  $16 \times 16 \times 16$  的 Monkhorst-Pack 形式的特殊  $k$  点方法. 为使整个计算过程产生收敛准确的结果, 首先对金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 进行结构优化, 得到与实验值基本相符的晶格常数和体积计算结果, 以证明计算方法的准确性. 在此基础上, 计算并分析了化合物体系的结构稳定性和弹性性能. 对于 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 在高温高压下的热力学行为, 计算中采用了准谐 Debye 模型, 这种方法的准确性已在许多研究中得到了证实.

## 3 结果及讨论

### 3.1 结构性质

结构性质方面的研究对于从微观上认识镁合金的物理特性具有重要作用, 这是因为结构性能的研究可以帮助我们研究镁合金内部约束力. 单质 Ag, Mg 和 Zn 以及金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的晶体结构如图 1 所示. 运用第一性原理计算方法, 计算了 Ag-Mg-Zn 三元镁合金中元素单质和金属间化合物的晶格常数  $a$  和  $c$ , 密度  $\rho$  以及原胞体积  $V_0$ , 具体的计算结果列于表 1. 由表 1 可知, 体系晶格常数、密度和原胞体积的理论计算

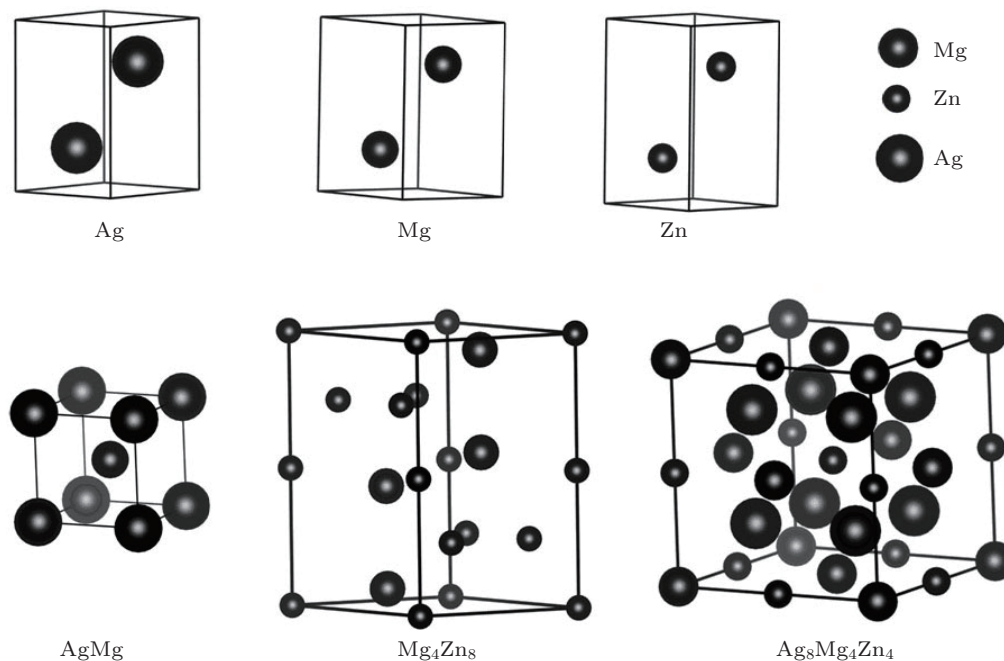


图 1 单质 Ag, Mg 和 Zn 以及化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的晶体结构示意图

表1 Ag-Mg-Zn 合金中单质和金属间化合物的晶格常数  $a$  和  $c$ , 密度  $\rho$  及原胞体积  $V_0$  的理论值和实验值

	晶系	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_0/\text{nm}^3$	数据来源
Ag	立方	0.4144	—	10.070	0.017786	本文计算值
		0.4090	—	10.500	0.017105	文献 [19] 实验值
Mg	六角	0.3221	0.5173	1.736	0.046491	本文计算值
		0.3210	0.5210	1.740	0.046492	文献 [19] 实验值
Zn	六角	0.2652	0.4914	7.335	0.029930	本文计算值
		0.2660	0.4950	7.130	0.030331	文献 [19] 实验值
AgMg	立方	0.3320	—	5.940	0.036594	本文计算值
		0.3311	—	6.050	0.036280	文献 [20] 实验值
		0.3314	—	6.030	0.036390	文献 [21] 实验值
Mg <sub>4</sub> Zn <sub>8</sub>	六角	0.5180	0.8606	5.151	0.199967	本文计算值
		0.5223	0.8566	5.090	0.202370	文献 [22] 实验值
		0.5221	0.8567	5.090	0.202240	文献 [23] 实验值
		0.5150	0.8480	5.290	0.194780	文献 [24] 实验值
Ag <sub>8</sub> Mg <sub>4</sub> Zn <sub>4</sub>	立方	0.6480	—	7.454	0.272145	本文计算值
		0.6452	—	7.550	0.268540	文献 [20] 实验值

结果与实验结果 [19–26] 符合得非常好. 对单质 Ag 和 Zn 计算得到的原胞体积与实验值的偏差分别为 3.98% 和 1.32%, 而对于单质 Mg, 理论结果则与实验值仅有 0.002% 的偏差; 虽然金属间化合物 AgMg 原胞体积 (0.036594 nm<sup>3</sup>) 与实验值 (0.033700 nm<sup>3</sup>) 相比有一定的偏差, 但是和文献 [20, 21] 所测得的实验结果 (0.036280 和 0.036390 nm<sup>3</sup>) 相比却符合得比较好. 此外, 理论计算得到 Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的晶格常数和原胞体积均与文献 [20] 的实验值符合较好. 这充分表明本文针对 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的电子结构计算是合理的.

### 3.2 弹性性质和稳定性

由广义的 Hooke 定律可知, 微小形变下应力分量  $\sigma_{ij}$  与对应的应变分量  $\varepsilon_{kl}$  是成正比的, 这种关系可以表示为张量形式 [25]

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad (1)$$

其中  $C_{ijkl}$  为弹性刚度张量. 形变晶体的单胞内能  $E(V, \varepsilon)$  可以在形变前晶体内能  $E(V, 0)$  的基础上展开, 即

$$E(V, \varepsilon) = E(V, 0) + \sum_i^6 \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_i} \Big|_{(\varepsilon_i)=0} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^6 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \Big|_{(\varepsilon_i)=0} \varepsilon_i \varepsilon_j + \dots, \quad (2)$$

其中  $V$  为形变前单胞的体积.

对于立方晶系, 具有三个独立的弹性常数  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  和  $c_{44}$ . 弹性模量  $B$  和剪切模量  $G$  可以表示为这三个独立弹性常数的函数形式 [26], 即

$$\begin{aligned} B_0 = B_V = B_R &= \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}, \\ G_V &= \frac{c_{11} - c_{12} + 3c_{44}}{5}, \\ G_R &= \frac{5c_{44}(c_{11} - c_{12})}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})}, \\ G &= \frac{G_V + G_R}{2}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中  $B_V$  和  $B_R$  分别为 Voigt 弹性模量和 Reuss 弹性模量,  $G_V$  和  $G_R$  分别为 Voigt 剪切模量和 Reuss 剪切模量. 立方晶系的结构稳定性可表示为 [25]

$$\begin{aligned} c_{11} > 0, \quad c_{44} > 0, \\ c_{11} > |c_{12}|, \quad c_{11} + 2c_{12} > 0. \end{aligned} \quad (4)$$

六角晶系共有五个独立的非零弹性常数, 分别为  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{13}$ ,  $c_{33}$  和  $c_{44}$ . 其弹性模量  $B$  和剪切模量  $G$  可以表示为这五个独立弹性常数的函数形式 [26], 即

$$\begin{aligned} B_V &= \frac{1}{9}[2(c_{11} + c_{12}) + 4c_{13} + c_{33}], \\ G_V &= \frac{1}{30}(c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13} + 12c_{44} + 12c_{66}), \\ B_R &= \frac{[(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2]^2}{c_{11} + c_{12} + 2c_{33} - 4c_{13}}, \end{aligned}$$

$$G_R = \frac{5c_{44}c_{66}[(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2]^2}{6B_V c_{44}c_{66} + 2(c_{44} + c_{66})[(c_{11} + c_{12})c_{33} - 2c_{13}^2]^2} \quad (5)$$

六角晶系的结构稳定性条件为 [26]

$$c_{44} > 0, c_{11} > |c_{12}|, (c_{11} + 2c_{12})c_{33} > 2c_{13}^2 \quad (6)$$

表 2 列出了 Ag-Mg-Zn 合金中单质和金属间化合物的弹性常数  $c_{ij}$  和体弹模量  $B$  的理论值和

实验值. 由表 2 可以清楚地看到, 理论计算得到的弹性常数和体弹模量与实验结果基本符合. 虽然到目前为止, 作者尚未见到关于金属间化合物 AgMg 和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  弹性常数的理论和实验报道, 但是由 (4) 式可知, 化合物 AgMg 和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的弹性常数分别满足立方晶系弹性稳定性的标准. 这表明本文的弹性常数计算结果是可信的. 此外, 由 (6) 式可知, 化合物  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  也是弹性稳定的.

表 2 Ag-Mg-Zn 合金中单质和金属间化合物的弹性常数  $c_{ij}$  和体弹模量  $B$  的计算值和实验值

	晶系	$c_{11}/\text{GPa}$	$c_{12}/\text{GPa}$	$c_{13}/\text{GPa}$	$c_{33}/\text{GPa}$	$c_{44}/\text{GPa}$	$B/\text{GPa}$	数据来源
Ag	立方	129.201	77.602	—	—	57.460	94.801	本文计算值
		131.500	97.300	—	—	51.100	100.700	文献 [19] 实验值
Mg	六角	46.135	52.145	5.631	97.630	13.006	35.170	本文计算值
		—	—	—	—	—	35.400	文献 [19] 实验值
Zn	六角	63.448	109.976	26.584	116.589	0.1849	63.308	本文计算值
		—	—	—	—	—	59.800	文献 [19] 实验值
AgMg	立方	114.566	40.366	—	—	63.542	65.099	本文计算值
$\text{Mg}_4\text{Zn}_8$	六角	91.781	85.064	22.494	139.429	21.002	64.653	本文计算值
		91.250	85.270	23.380	198.310	24.880	70.710	文献 [4] 理论值
$\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$	立方	78.641	78.148	—	—	27.473	78.312	本文计算值

表 3 Ag-Mg-Zn 合金中单质和金属间化合物的相关模量的计算值和实验值

	晶系	$Z/\text{GPa}^{-1}$	$E/\text{GPa}$	$\nu$	$G/\text{GPa}$	$G/B$	$\nu_s/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	$\nu_p/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	$\nu_m/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	数据来源
Ag	立方	0.01055	70.962	0.3752	41.668	0.440	3.864	2.034	2.694	本文计算值
		0.00993	—	—	—	—	—	—	—	文献 [19] 实验值
Mg	六角	0.02843	96.985	1.1312	4.450	0.126	4.648	1.023	1.465	本文计算值
		0.02820	—	—	—	—	—	—	—	文献 [19] 实验值
Zn	六角	0.01370	156.282	1.3353	4.443	0.061	2.367	0.778	1.097	本文计算值
		0.01670	—	—	—	—	—	—	—	文献 [19] 实验值
AgMg	立方	0.01536	93.532	0.2605	51.205	0.787	4.739	2.936	3.719	本文计算值
$\text{Mg}_4\text{Zn}_8$	六角	0.01547	12.922	0.9238	14.503	0.185	2.704	1.395	1.856	本文计算值
		—	—	—	16.124	0.228	—	—	—	文献 [4] 理论值
$\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$	立方	0.01277	0.739	0.9484	8.595	0.110	3.470	1.073	1.519	本文计算值

由表 2 给出的弹性常数计算得到了三种化合物的可压缩因子  $Z$ , 杨氏模量  $E$ , 泊松比  $\nu$ , Voigt 剪切模量  $G_V$ , Reuss 剪切模量  $G_R$ , 剪切波速度  $\nu_s$ , 压缩波速  $\nu_p$  和平均声速  $\nu_m$ , 具体的结果列于表 3.  $G/B$  通常可预测材料延性和脆性等力学特性, 当  $G/B < 0.57$ , 材料呈延性, 否则呈脆性. 从表 3 可以看出:  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的  $G/B$  值分别为 0.185 和 0.110, 均小于 0.57. AgMg 的  $G/B$  值为 0.787, 大于 0.57. 这表明  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  为延性相, 而 AgMg 为脆性相. 另外, 泊松比  $\nu$  是用来评估材料抗剪切的稳定性参量,  $\nu$  值越大, 对应材料的塑性越好. 从表 3 还可以看出:  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的塑性最好,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  次之, AgMg 的塑性最差.  $c_{11} - c_{12}$

和杨氏模量  $E$  也是评估材料力学性能的两个重要参量, 即  $c_{11} - c_{12}$  和  $E$  越小, 材料的塑性越好. 从弹性常数  $c_{11} - c_{12}$  来看,  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的塑性最好,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  次之, AgMg 的塑性最差; 从杨氏模量  $E$  来看,  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的塑性最好,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  次之, AgMg 的塑性最差. 进一步, 将  $c_{11} - c_{12}$  和  $E$  预测材料的塑性结果比较后可知, AgMg 的塑性最差, 这一结果与  $\nu$  值的预测结果相一致.

### 3.3 熔点

通常情况下, 合金熔点可以采用弹性常数来预测. 由表 2 给出的弹性常数可以计算得出金属间

化合物 AgMg 的熔点为 1230 K, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 的熔点为 838 K, Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的熔点为 1017 K. 同时, 计算得到的三种金属单质熔点和实验值<sup>[19]</sup> 的相对误差分别为 6.6%, 1.7% 和 3.8%. 这充分表明本文的计算结果是可靠的. 另外, 化合物 AgMg 的熔点在三种金属间化合物中是最高的. 由于合金结构在高温下的稳定性与合金熔点有关, 所以在这三种金属间化合物中 AgMg 的热稳定性最好.

### 3.4 热力学性质

为了研究 Ag-Mg-Zn 合金体系中金属间化合物的热力学性质, 本文采用了 Debye 模型. 在 Debye 模型中, 非平衡 Gibbs 函数  $G^*(V; P, T)$  可以写为下列形式<sup>[27]</sup>:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib,m}}(\Theta(V); T), \quad (7)$$

其中  $E(V)$  为原胞的总能量,  $P$  和  $V$  分别表示压强和体积,  $A_{\text{vib,m}}(\Theta(V); T)$  为摩尔 Helmholtz 振动自由能. 考虑到球谐近似和 Debye 模型的声子态密度,  $A_{\text{vib,m}}(\Theta(V); T)$  可以表示为

$$A_{\text{vib,m}}(\Theta(V); T) = nKT \left( \frac{9\Theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right) \right), \quad (8)$$

其中  $\Theta(V)$  为 Debye 温度,  $D(\Theta; T)$  为 Debye 温度积分,  $n$  为分子中的原子数. Debye 温度  $\Theta$  可以由下列公式得到:

$$\Theta = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3nN_A \rho}{4\pi M} \right)^{1/3} v_m, \quad (9)$$

其中  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $N_A$  为阿伏伽德罗常数,  $M$  为分子量,  $\rho$  为密度,  $v_m$  为平均声速. 由方程 (8) 可

以得到体系的摩尔振动内能和摩尔振动熵<sup>[27]</sup>

$$U_{\text{vib,m}} = \frac{9}{8} Nk_B \Theta + 3Nk_B T D\left(\frac{\Theta}{T}\right),$$

$$S_{\text{vib,m}}(T, V) = 3Nk_B \left[ \frac{4}{3} D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \ln(1 - e^{-\Theta/T}) \right]. \quad (10)$$

摩尔定容热容  $C_{v,m}$  和摩尔定压热容  $C_{p,m}$  可以分别表示为<sup>[27]</sup>

$$C_{v,m} = 3nk_B \left[ 4D\left(\frac{\Theta}{T}\right) - \frac{3\Theta/T}{e^{\Theta/T} - 1} \right], \quad (11)$$

$$C_{p,m} = C_{v,m}(1 + \alpha\gamma T).$$

其中  $\alpha$  为热膨胀系数,  $\gamma$  为 Grüneisen 参量.

$$\alpha = \frac{\gamma C_{v,m}}{BV}, \quad \gamma(V) = -\frac{d \ln(\Theta(V))}{d \ln(V)}. \quad (12)$$

为考察压强  $P$  和温度  $T$  对 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物热力学性质的影响, 本文计算了不同压强 (0—100 GPa) 和不同温度 (0—1000 K) 下化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的热力学性质. 表 4—表 6 给出了温度  $T$  在 700 K 时, 压强  $P$  在 0—100 GPa 范围内金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的摩尔振动内能  $U_{\text{vib,m}}$ , 摩尔 Helmholtz 振动自由能  $A_{\text{vib,m}}$ , 摩尔振动熵  $S_{\text{vib,m}}$ , 摩尔定容热容  $C_{v,m}$ , 摩尔定压热容  $C_{p,m}$ , 热膨胀系数  $\alpha$ , Grüneisen 参量  $\gamma$  和 Debye 温度  $\Theta$  的计算值. 遗憾的是, 到目前为止还没有相应的实验值和其他理论数据可与本文的理论结果作比较. 因此, 本文的理论结果算是在这个方向上的一个尝试, 并且本文的理论结果还可以为未来的关于 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物在高温高压下的热力学性质的实验研究起到一定的指导作用.

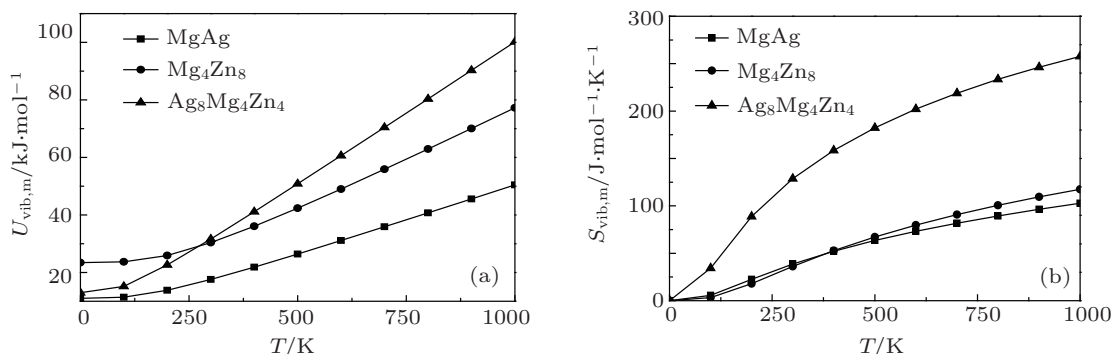


图 2 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的摩尔振动内能  $U_{\text{vib,m}}$  和摩尔振动熵  $S_{\text{vib,m}}$  随温度  $T$  的变化关系 (a) 摩尔振动内能  $U_{\text{vib,m}}$ ; (b) 摩尔振动熵  $S_{\text{vib,m}}$

图 2 所示为金属间化合物 AgMg, Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub> 和 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的摩尔振动内能  $U_{\text{vib,m}}$  和摩尔振动熵  $S_{\text{vib,m}}$  随温度  $T$  的变化关系. 从图 2 可以看出, 计

算得到的摩尔振动内能  $U_{\text{vib,m}}$  和摩尔振动熵  $S_{\text{vib,m}}$  均随温度  $T$  的增加而增加, 且 Ag<sub>8</sub>Mg<sub>4</sub>Zn<sub>4</sub> 的  $U_{\text{vib,m}}$  和  $S_{\text{vib,m}}$  随温度  $T$  的变化更为明显.

表4 Ag-Mg-Zn合金中金属间化合物AgMg在700 K下的热力学参量计算值

$P/\text{GPa}$	$U_{\text{vib,m}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_{\text{vib,m}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{\text{vib,m}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{\text{v,m}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{\text{p,m}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\alpha/10^5\text{K}^{-1}$	$\gamma$	$\Theta/\text{K}$
0	35.89	-21.34	81.750	48.522	56.458	9.846	2.373	522.97
5	35.96	-20.08	80.049	48.425	55.758	9.208	2.349	541.65
10	36.03	-18.84	78.394	48.324	55.094	8.611	2.324	560.51
15	36.11	-17.64	76.784	48.219	54.464	8.055	2.297	579.51
20	36.16	-16.90	75.798	48.150	54.087	7.725	2.280	591.50
25	36.22	-15.96	74.553	48.061	53.621	7.323	2.257	607.00
30	36.29	-15.08	73.385	47.972	53.194	6.959	2.235	621.95
35	36.35	-14.25	72.285	47.885	52.801	6.628	2.213	636.38
40	36.41	-13.46	71.242	47.798	52.436	6.325	2.192	650.41
45	36.48	-12.68	70.225	47.710	52.088	6.039	2.170	664.41
50	36.54	-12.00	69.333	47.630	51.788	5.797	2.151	676.96
55	36.60	-11.32	68.448	47.547	51.496	5.564	2.132	689.67
60	36.66	-10.67	67.605	47.466	51.222	5.349	2.114	702.02
65	36.72	-10.04	66.798	47.385	50.964	5.149	2.096	714.06
70	36.78	-9.43	66.011	47.304	50.716	4.960	2.078	726.03
75	36.84	-8.83	65.238	47.221	50.476	4.780	2.061	738.00
80	36.89	-8.32	64.588	47.149	50.277	4.632	2.046	748.24
85	36.95	-7.79	63.910	47.073	50.071	4.482	2.030	759.08
90	37.00	-7.28	63.259	46.997	49.876	4.342	2.015	769.67
95	37.06	-6.78	62.631	46.922	49.689	4.211	2.001	780.03
100	37.11	-6.30	62.021	46.847	49.509	4.086	1.987	790.25

表5 Ag-Mg-Zn合金中金属间化合物Mg<sub>4</sub>Zn<sub>8</sub>在700 K下的热力学参量计算值

$P/\text{GPa}$	$U_{\text{vib,m}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_{\text{vib,m}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{\text{vib,m}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{\text{v,m}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{\text{p,m}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\alpha/10^5\text{K}^{-1}$	$\gamma$	$\Theta/\text{K}$
0	55.88	-7.70	90.826	69.988	72.609	2.281	2.345	815.49
5	56.08	-6.09	88.813	69.715	72.043	2.084	2.288	839.33
10	56.29	-4.52	86.879	69.438	71.529	1.921	2.239	862.99
15	56.45	-3.36	85.451	69.224	71.162	1.813	2.205	880.94
20	56.63	-2.11	83.927	68.985	70.778	1.708	2.172	900.60
25	56.81	-0.94	82.497	68.752	70.422	1.619	2.144	919.49
30	56.99	0.21	81.113	68.517	70.081	1.539	2.118	938.21
35	57.17	1.34	79.764	68.279	69.747	1.466	2.094	956.91
40	57.32	2.24	78.684	68.082	69.481	1.412	2.077	972.18
45	57.49	3.21	77.538	67.867	69.194	1.357	2.059	988.71
50	57.65	4.14	76.443	67.654	68.919	1.307	2.043	1004.81
55	57.81	5.04	75.395	67.444	68.652	1.262	2.028	1020.53
60	57.98	5.92	74.371	67.233	68.389	1.219	2.014	1036.17
65	58.14	6.79	73.364	67.019	68.127	1.179	2.002	1051.82
70	58.31	7.65	72.375	66.803	67.865	1.141	1.989	1067.50
75	58.45	8.32	71.604	66.630	67.658	1.112	1.980	1079.89
80	58.60	9.08	70.741	66.432	67.424	1.081	1.970	1094.00
85	58.75	9.82	69.907	66.236	67.193	1.052	1.961	1107.84
90	58.91	10.54	69.100	66.042	66.967	1.024	1.952	1121.44
95	59.06	11.24	68.316	65.851	66.744	0.998	1.944	1134.85
100	59.21	11.93	67.543	65.655	66.521	0.973	1.936	1148.27

表 6 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  在 700 K 下的热力学参量计算值

$P/\text{GPa}$	$U_{\text{vib,m}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_{\text{vib,m}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_{\text{vib,m}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{\text{v,m}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$C_{\text{p,m}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\alpha/10^5\text{K}^{-1}$	$\gamma$	$\Theta/\text{K}$
0	70.47	-82.76	218.900	98.879	111.129	7.131	2.482	297.36
5	70.62	-75.38	208.573	98.673	116.805	8.802	2.982	330.13
10	70.81	-67.62	197.751	98.405	116.544	8.649	3.044	368.45
15	71.01	-60.65	188.093	98.111	113.531	7.675	2.925	406.51
20	71.23	-54.73	179.935	97.814	110.272	6.587	2.762	441.81
25	71.43	-49.77	173.140	97.527	107.566	5.644	2.605	473.64
30	71.63	-45.58	167.434	97.252	105.463	4.886	2.468	502.22
35	71.82	-41.95	162.519	96.989	103.823	4.281	2.351	528.29
40	71.99	-38.86	158.358	96.745	102.565	3.812	2.254	551.47
45	72.16	-36.10	154.658	96.509	101.544	3.431	2.172	573.00
50	72.33	-33.57	151.289	96.279	100.688	3.115	2.100	593.38
55	72.48	-31.40	148.400	96.068	100.004	2.866	2.042	611.47
60	72.63	-29.36	145.707	95.860	99.404	2.653	1.990	628.88
65	72.78	-27.48	143.225	95.658	98.879	2.472	1.946	645.39
70	72.93	-25.66	140.847	95.455	98.398	2.311	1.906	661.65
75	73.06	-24.13	138.843	95.276	98.008	2.185	1.874	675.70
80	73.20	-22.61	136.867	95.091	97.633	2.069	1.845	689.88
85	73.33	-21.18	135.010	94.911	97.289	1.967	1.819	703.49
90	73.46	-19.80	133.222	94.731	96.964	1.875	1.795	716.89
95	73.59	-18.44	131.477	94.549	96.652	1.791	1.774	730.22
100	73.71	-17.32	130.036	94.393	96.397	1.725	1.758	741.44

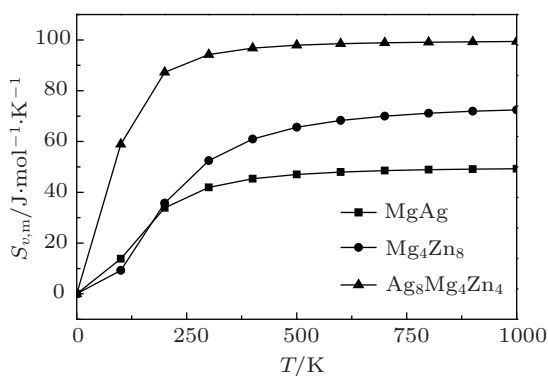


图 3 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的摩尔定容热容  $C_{\text{v,m}}$  随温度  $T$  的变化关系

图 3 给出了金属间化合物  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的摩尔定容热容  $C_{\text{v,m}}$  随温度  $T$  的变化趋势. 从图 3 可以看出: 当  $T < 600\text{ K}$  时, 化合物  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的摩尔定容热容  $C_{\text{v,m}}$  随着温度  $T$  的升高而缓慢增大; 当  $T > 600\text{ K}$  时, 金属间化合物  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的摩尔定容热容  $C_{\text{v,m}}$  各自趋近于一个定值.

图 4 所示为金属间化合物  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的 Debye 温度  $\Theta$  随温度  $T$  变化的计算结果. 从图 4 可见, 随着温度  $T$  的升高, 体系的 Debye 温度  $\Theta$  单调递减并呈线性变化.

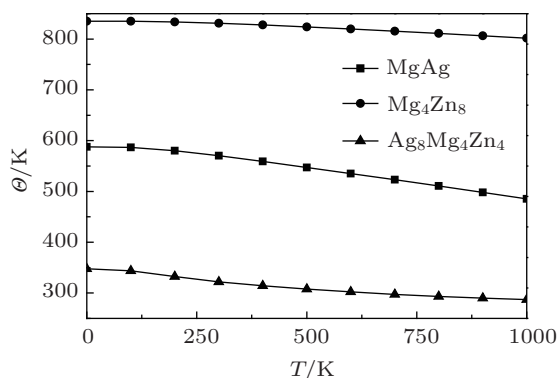


图 4 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的 Debye 温度  $\Theta$  随温度  $T$  的变化关系

图 5 所示为金属间化合物  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的 Grüneisen 参量  $\gamma$  随温度  $T$  的变化关系. 从图 5 可以看出, 化合物  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的

Grüneisen 参量  $\gamma$  随温度  $T$  的升高而迅速减小, 化合物  $\text{AgMg}$  和  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  的 Grüneisen 参量  $\gamma$  却随温度  $T$  的升高而缓慢增加, 且两种金属间化合物的 Grüneisen 参量  $\gamma$  基本相等.

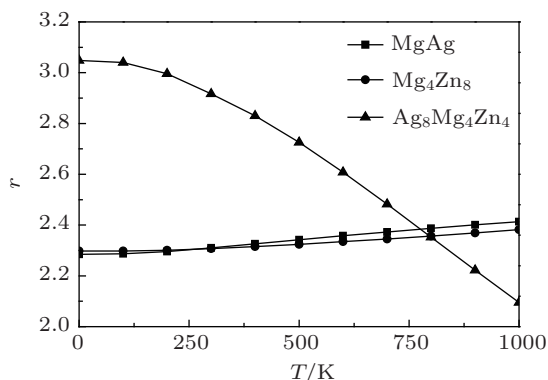


图5 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的 Grüneisen 参量  $\gamma$  随温度  $T$  的变化关系

## 4 结论

利用第一性原理赝势平面波 DFT 方法和准谐 Debye 模型, 系统地研究了 Ag-Mg-Zn 合金中金属间化合物  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  在高温高压下的结构稳定性、弹性性能、熔点以及热动力学性质. 研究表明:  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  在温度  $T = 0$  K 时是力学稳定的;  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  和  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  为延性相,  $\text{AgMg}$  则为脆性相;  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  的塑性最好,  $\text{AgMg}$  的塑性最差;  $\text{AgMg}$  的熔点最高且热稳定性最好. 通过理论计算还发现: 温度  $T$  对金属间化合物的摩尔振动内能  $U_{\text{vib,m}}$ , 摩尔振动熵  $S_{\text{vib,m}}$ , 摩尔定容热容  $C_{\text{v,m}}$ , Grüneisen 参量  $\gamma$  和 Debye 温度  $\Theta$  的影响比较大, 且随温度  $T$  的升高 Debye 温度  $\Theta$  单调递减并呈线性变化. 当然, 本文的理论计算结果仍需进一步的实验来验证.

- [1] Pollock T M 2010 *Science* **328** 986
- [2] Yang H, Guo X, Wu G, Wang S, Ding W 2011 *Surf. Coat. Technol.* **205** 2907
- [3] Song M, Wu Z G, He Y H, Huang B Y 2008 *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* **18** 1971 (in Chinese) [宋旻, 吴正刚, 贺跃辉, 黄伯云 2008 中国有色金属学报 **18** 1971]
- [4] Zhou D W, Xu S H, Zhang F Q, Peng P, Liu J S 2010 *Acta Metall. Sin.* **46** 97 (in Chinese) [周恺武, 徐少华, 张福全, 彭平, 刘金水 2010 金属学报 **46** 97]
- [5] Zhou D W, Xu S H, Zhang F Q, Peng P, Liu J S 2011 *Rare Met. Mater. Eng.* **40** 640 (in Chinese) [周恺武, 徐少华, 张福全, 彭平, 刘金水 2011 稀有金属材料与工程 **40** 640]
- [6] Zhou D W, Liu J S, Zhang J, Peng P 2007 *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* **17** 250
- [7] Peng J, Wang Y, Gray M 2008 *Physica B* **403** 2344
- [8] Yu W, Wang N, Xiao X, Tang B, Peng L, Ding W 2009 *Solid State Sci.* **11** 1400
- [9] Yang M, Qin C, Pan F 2011 *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* **21** 2168
- [10] Shi G L, Zhang D F, Dai Q W, Liu Y P 2009 *Rare Met. Mater. Eng.* **38** 1940 (in Chinese) [石国梁, 张丁非, 戴庆伟, 刘渝萍 2009 稀有金属材料与工程 **38** 1940]
- [11] Tang P Y, Wu M M, Tang B Y, Wang J W, Peng L M, Ding W J 2011 *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* **21** 801
- [12] Dong M H, Han P D, Zhang C L, Yang Y Q, Zhang L L, Li H F 2011 *Acta Metall. Sin.* **47** 573 (in Chinese) [董明慧, 韩培德, 张彩丽, 杨艳青, 张莉莉, 李洪飞 2011 金属学报 **47** 573]
- [13] Qiu K Q, Yang J B, You J H, Ren Y L 2011 *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* **21** 1828 (in Chinese) [邱克强, 杨君宝, 尤俊华, 任英磊 2011 中国有色金属学报 **21** 1828]
- [14] Zhou D W, Lu C, Li G Q, Song J F, Song Y L, Bao G 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 146301 (in Chinese) [周大为, 卢成, 李根全, 宋金璠, 宋玉玲, 包钢 2012 物理学报 **61** 146301]
- [15] Pu C Y, Tang X, Lü H F, Zhang Q Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 037101 (in Chinese) [濮春英, 唐鑫, 吕海峰, 张庆瑜 2011 物理学报 **60** 037101]
- [16] Wu H L, Zhao X Q, Gong S K 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 515 (in Chinese) [吴红丽, 赵新青, 宫声凯 2010 物理学报 **59** 515]
- [17] Zhao R D, Zhu J C, Liu Y, Lai Z H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 137102 (in Chinese) [赵荣达, 朱景川, 刘勇, 来忠红 2012 物理学报 **61** 137102]
- [18] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [19] Kittel C 2004 *Introduction to Solid State Physics* (8th Ed.) (Berkeley: University of California)
- [20] Matsuo Y, Minamigawa S, Katada K 1977 *Acta Metall.* **25** 1179
- [21] Sharma S, Weiss A 1984 *J. Less-Common Met.* **104** L5
- [22] Wandahl G, Christensen A 1989 *Acta Chem. Scand.* **43** 296
- [23] Komura Y, Tokunaga K 1980 *Acta Cryst. B* **36** 1548
- [24] Friauf J 1927 *Phys. Rev.* **29** 34
- [25] Nye J 1985 *Physical Properties of Crystals* (Oxford: Clarendon Press)
- [26] Wu Z, Zhao E, Xiang H, Hao X, Liu X 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054115
- [27] Blanco M, Francisco E, Luanna V 2004 *Comput. Phys. Commun.* **158** 57



# First-principles calculations of microstructure and thermodynamic properties of the intermetallic compound in Ag-Mg-Zn alloy under high pressure and high temperature\*

Lu Zhi-Wen Zhong Zhi-Guo Liu Ke-Tao Song Hai-Zhen Li Gen-Quan<sup>†</sup>

(*Institute of Advanced Materials, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China*)

(Received 11 September 2012; revised manuscript received 21 October 2012)

## Abstract

The structural stability, elastic and thermodynamic properties of the intermetallic compounds  $\text{MgAg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  and  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  in Ag-Mg-Zn alloy under high pressure and high temperature are investigated by employing the first-principles method based on the density functional theory. The theoretical results are generally in good agreement with experimental results and similar to the theoretical calculations. The calculated results indicate that the intermetallic compounds  $\text{AgMg}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  and  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  are elastically stable at zero temperature and pressure.  $\text{Mg}_4\text{Zn}_8$  and  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  are of the ductility phase, and  $\text{AgMg}$  is of the brittleness phase. The plasticity of  $\text{Ag}_8\text{Mg}_4\text{Zn}_4$  is the best in the three intermetallic compounds, and  $\text{AgMg}$  is the worst. Based on the quasi-harmonic Debye model the vibrational internal energy, vibrational Helmholtz free energy, vibrational entropy, heat capacity of constant volume, heat capacity at constant pressure, thermal expansion coefficient Grüneisen parameter and Debye temperature of the intermetallic compounds in Ag-Mg-Zn alloy under high pressure and high temperature are all discussed.

**Keywords:** Ag-Mg-Zn alloy, high pressure and high temperature, structural stability, thermodynamic property

**PACS:** 61.66.Dk, 62.50.-p, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.62.016106

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Province, China (Grant Nos. 112300410112, 112102210019), the Key Young Teachers Program of Institution of Higher Education of Henan Province, China (Grant No. 2012GGJS-152), and the Natural Science Foundation of Nanyang Normal University, China (Grant No. nytc2006k102).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: lgq6104@126.com