

Al-Si-Cu-Mg 合金时效析出相的第一性原理计算

王冰, 李润霞, 聂赛男, 姜锡博, 李荣德

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110023)

摘要: 作者通过透射电镜观察和第一性原理计算, 研究了 Al-Si-Cu-Mg 合金时效过程中的组织变化。采用第一性原理赝势平面波法(CASTEP)对合金时效析出相 θ'' (Al_6Cu_2)、 θ' (Al_4Cu_2)、 Q' ($\text{Al}_4\text{Si}_7\text{Mg}_8\text{Cu}_2$) 的热稳定性进行了计算。计算结果表明: 时效过程中 Q' 相先于 θ'' 相析出; θ'' 相析出后, 随着时间变化, 转化成更稳定的 θ' 相。

关键词: 第一性原理; Al-Si-Cu-Mg 合金; 时效析出相; 热稳定性

First-principles Calculation in Aging Precipitates of Al-Si-Cu-Mg Alloy

WANG bing, LI Run-xia, NIE Sai-nan, JIANG Xi-bo, LI Rong-de

(School of Materials Science and Engineering,

Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, Liaoning)

Abstract: Authors has studied the changes of Al-Si-Cu-Mg alloy microstructures during aging through TEM and first-principles calculations. The thermal stability of alloy aging precipitates θ'' (Al_6Cu_2), θ' (Al_4Cu_2), Q' ($\text{Al}_4\text{Si}_7\text{Mg}_8\text{Cu}_2$) are calculated by using of first-principle pseudopotential plane wave method (CASTEP). The results show that the Q' phase precipitates firstly and θ'' phase precipitates secondly during aging process. And after θ'' phase precipitates, it turns into more stable θ' phase.

Key words: first-principles; Al-Si-Cu-Mg alloy; aging precipitate phase; thermal stability

1 引言

第一性原理计算 (first-principles calculation), 是以量子力学为基础而发展起来的从电子运动的角度研究物质结构的一种计算理论。这种方法基于量子力学来处理体系中电子的运动, 得到电子的波函数和相应的本征能量, 从而求得系统的总能量以及成键、弹性、稳定性等性质。随着近年来高性能计算机运算速度的飞速发展, 它已越来越多地被应用到固体、表面、大分子和生物体系的研究中^[1]。

本文采用基于密度泛函理论^[2,3]的 CASTEP 程序包, 构建了 θ'' 相 (Al_6Cu_2)、 θ' 相 (Al_4Cu_2)、 Q' 相 ($\text{Al}_4\text{Si}_7\text{Mg}_8\text{Cu}_2$) 的晶格结构, 对结合能和形成热进行了模拟计算和结果分析, 以期对时效析出相的原子结构和相关的物理性质的深入了解能够有所帮助, 能为析出相的强化作用和形成过程提供理论依据。

2 实验方法及理论计算方法

2.1 实验材料及方法

本实验选取 Al-10Si-1.5Cu-0.5Mg 合金, 原料由工业纯铝锭、纯镁锭及 Al-26%Si、Al-50%Cu 中间合金等。合金化学成分如表 1 所示。

采用坩埚式电阻炉, 在熔炼前, 用于熔炼合金的石墨坩埚要用铲子去除杂质, 清理干净, 然后在经过 200℃ 预热的坩埚内部刷一层涂料并加热烘干。首先将预热到 200℃ 的纯铝放入坩埚中进行熔炼, 熔炼温度为 730℃, 熔化后再将 Al-Si、Al-Cu 等中间合金放入, 进行熔炼。全部溶化后, 用 0.3wt.% 六氯乙烷进行第一次精炼, 除气去渣。然后用钟罩将纯镁块压入合金液中, 轻轻搅拌均匀, 并保温 10min, 以便 Mg 充分熔化扩散。变质处理采用 Al-10Sr 变质剂, 加入量为 0.05wt.%, 保温时间为 30min, 为了

作者简介: 王冰, 在校学生, E-mail:171151662@qq.com。

彻底除气去渣，再次加入 0.3wt.%六氯乙烷精炼剂进行二次精炼，撇渣后静置 5min，浇注到金属型中。浇注温度为 720℃，金属型的预热温度为 250℃，冷却后取出试样。（覆盖剂 NaCl, KCl 各 50%）。

表 1 合金的化学成分

(w_B/%)

合金	元素含量(质量分数%)
Mg	0.5
Cu	1.5
Si	10
Al	余量

合金的固溶处理是在箱式电阻炉中进行的，固溶温度为 525±5℃，固溶时间 10h 后，取出试样迅速放入水中进行快速淬火。

固溶处理后的试样在 175℃条件下进行人工时效强化。为了分析不同时效处理时间对试样的力学性能及显微组织的影响，把试样分成 5 组，时效时间分别是 1h、2h、4h、5h、6h。

从时效后的试样上锯下约 0.3mm 厚的均匀薄片，用金刚砂纸研磨到约 120~150μm，抛光研磨到约 100μm，冲成 Φ3mm 的圆片，对小圆片进行离子减薄，制成透射试样，进行透射观察。

2.2 理论计算方法

运用基于第一性原理的 Materials Studio 软件中 CASTEP 程序包，构建晶胞结构模型，计算时，需要对结构进行优化，设置的参数主要有截断能和 K 值，不同晶胞所选取的参数不同，优化后进行计算，便能得到晶胞中的原子种类、原子个数以及该晶胞的能量，再通过计算公式，便能计算出该晶胞的结合能和形成热。

形成热计算公式^[4]如下：

$$\Delta H = \frac{1}{N_A + N_B} (E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{solid}}^A - N_B E_{\text{solid}}^B) \quad (1)$$

$$\Delta H = \frac{1}{N_A + N_B + N_C + N_D} (E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{solid}}^A - N_B E_{\text{solid}}^B - N_C E_{\text{solid}}^C - N_D E_{\text{solid}}^D) \quad (2)$$

公式中 N_A 、 N_B 、 N_C 、 N_D 分别表示晶胞表达式中 A、B、C、D 原子的个数， E_{tot} 表示金属间化合物或固溶体晶胞结构优化之后的总能量， E_{solid}^A 、 E_{solid}^B 、 E_{solid}^C 、 E_{solid}^D 分别表示单个 A、B、C、D 原子在固态时的能量。

结合能用如下公式^[5]计算：

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_A + N_B} (E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{atom}}^A - N_B E_{\text{atom}}^B) \quad (3)$$

$$E_{\text{coh}} = \frac{1}{N_A + N_B + N_C + N_D} (E_{\text{tot}} - N_A E_{\text{atom}}^A - N_B E_{\text{atom}}^B - N_C E_{\text{atom}}^C - N_D E_{\text{atom}}^D) \quad (4)$$

N_A 、 N_B 、 N_C 、 N_D 、 E_{tot} 所代表的含义上面已介绍, E_{atom}^A 、 E_{atom}^B 、 E_{atom}^C 、 E_{atom}^D 分别表示各组成原子在孤立态即自由态时单个原子的能量。

对晶胞以及超晶胞结构进行计算时, 价电子所处的势场均采用超软赝势^[6]来构造, 自洽场运算时采用了 Pulay 密度混合法^[7], 借助 BFGS 方法^[8]对结构进行优化, 交换关联函数均采用广义梯度近似 GGA 中的 PW91 形式^[9], 自洽场的收敛精度取 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 体系总能收敛至 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 每个原子上的力低于 0.3 eV/nm , 公差偏移低于 $1 \times 10^{-4} \text{ nm}$, 应力偏差低于 0.05 GPa 。

3 结果与分析

3.1 Al-Si-Cu-Mg 合金时效组织观察与分析

图 1 为 Al-10Si-1.5Cu-0.5Mg 合金 175°C 时效不同时间的 TEM 组织形貌。图 1a 为合金时效 1h 的析出相形貌及其分布, 图中能看到基体上面分布着极少量点状析出物, 根据析出相的尺寸和形貌推断这个点状析出物便是早期的 Q 相, 即 Q' 相。图 1b-图 1d 分别为合金时效 2h、4h、5h 的析出相形貌及其分布, 从图中可以看到, 点状析出物不断增多。图 1e 为合金时效 6h 的析出相形貌及其分布, 在点状析出物增多同时, 开始出现了针条状析出物, 但这些针条状析出物并不明显, 根据针条状析出物的尺寸和形貌判断, 推定此相为 θ'' 相。图 1f 为合金时效 12h 的析出相形貌及其分布, 从投射照片中可以明显看出, 此时已基本分布着针状析出相, 和时效 6h 的组织比较, 析出物尺寸有所增长。

在 Al-Si-Mg 合金中加入 Cu 元素, 随着 Cu 含量的增加, 合金中的 Mg_2Si 相逐渐变为 Q 相, 当合金成分中, Cu/Mg 比约为 2.1 时, 其组织中的 Mg_2Si 相即可完全消失, 转变为 $(\alpha+\text{Si}+\text{Q})$ 的三元复合相组织; 当 Cu/Mg 比大于 2.1 时, 合金组织中除了 $(\alpha+\text{Si}+\text{Q})$ 外, 还将出现 Al_2Cu 相。在本课题涉及的 Al-10Si-1.5Cu-0.5Mg 合金中, Mg_2Si 基本不存在, 从图中也可以看出来, Al-Si-Cu-Mg 合金的析出强化相为 Al_2Cu 和 Q 相。时效处理后的合金中, 析出的强化相呈弥散分布, 这种析出分布的结果, 使它对合金的位错造成了阻碍, 即当位错和强化相中硬度较高的第二相相遇时, 会产生钉扎作用, 且强化相越细小, 分布越弥散, 数量越多, 这种效果就越明显^[10]。

3.2 θ'' 相、 θ' 相、Q' 相稳定性分析

为了计算析出相的形成热及结合能, 需要先计算出 Al、Cu、Si、Mg 单个原子固态和孤立态时的能量, 以及三种析出物结构优化后的晶胞中原子种类及个数和晶胞能量。

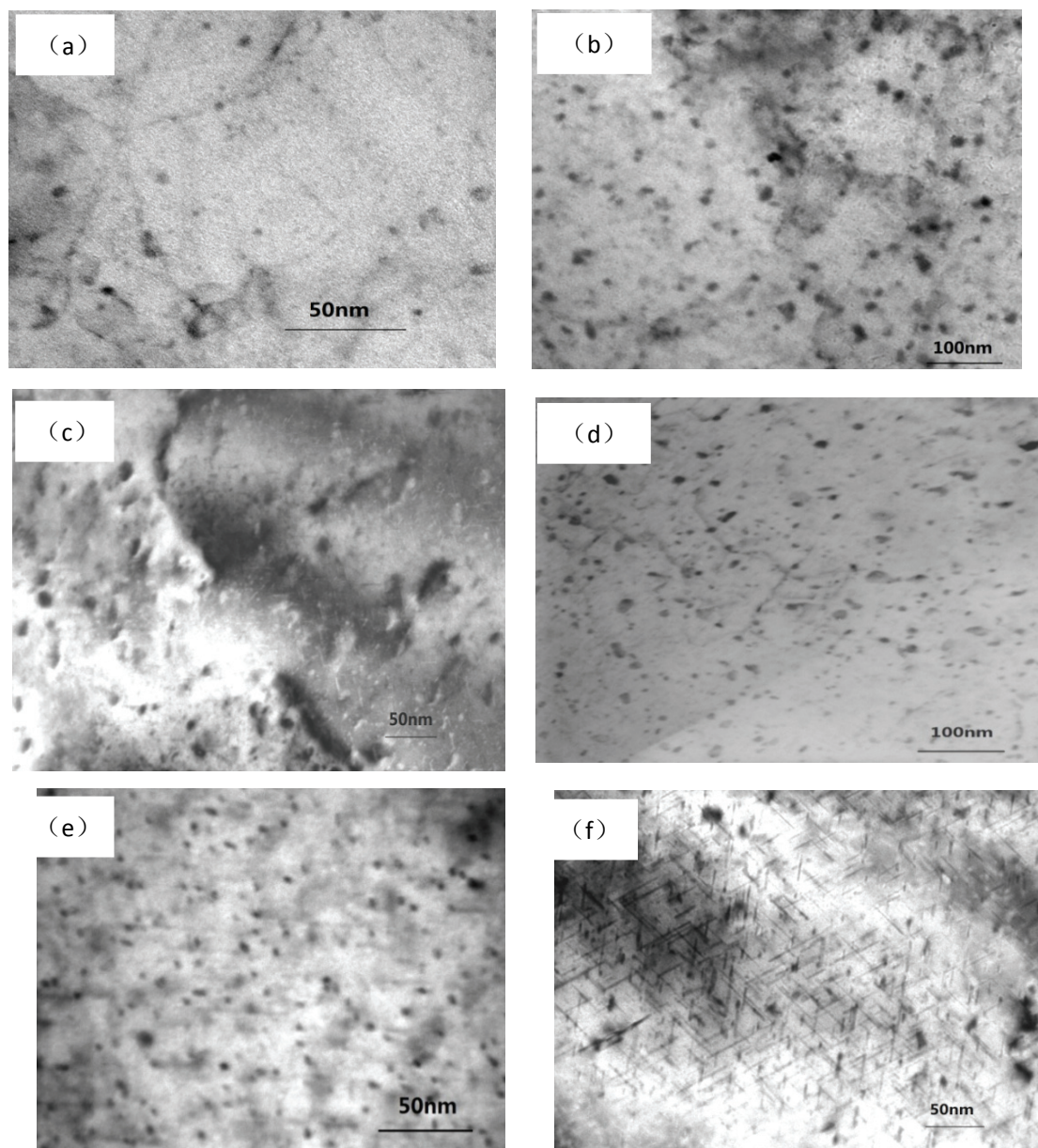
单个 Al、Cu、Si、Mg 原子的晶体类型、计算时 K 点和截断能的设置、计算出的单个原子固态能量见表 2, 对孤立原子进行计算时截断能的设置、孤立态原子的能量列于表 3, 其中, 对单个孤立原子的能量进行计算时, 要将待算的单个原子放置于晶格常数为 $10\text{\AA}$ 的简单立方结构的中心位置。

三种析出物结构优化后的晶胞中原子种类及个数如表 4 所示, 对不同析出相选取的切断能、K 值以及所计算出的能量值列于表 5。

可以看出这三种析出相的形成热均为负值, 表明这三种析出相形成的化学反应为放热反应, 均能够自发形成。

从 θ'' 相和 θ' 相的结合能来看, θ'' 相结合能的绝对值较小, 说明其结构稳定性不如 θ' 相。表明在时效过程中, 首先析出的 θ'' 相, 由于结构不稳定, 后转化成较稳定的 θ' 相, 为实验现象提供了理论依据。

Q' 相的形成热和结合能均为负值, 且绝对值比较大, 表明 Q' 相可以形成且在结构和热力学性质方面很稳定, 这就为 Cu、Mg 加入 Al-Si 合金后通过析出 Q' 相来强化合金提供了依据。与 θ'' 相的形成热和结合能对比看, Q' 相显然更负, 表明在相同条件下, 时效过程中的 Q' 相比 θ'' 相更易形成, 即 Q' 相先于 θ'' 相形成, 与实验吻合。



(a) 时效 1h (b) 时效 2h (c) 时效 4h (d) 时效 5h (e) 时效 6h (f) 时效 12h

图 1 Al-Si-Cu-Mg 合金 175℃时效不同时间的 TEM 组织

表 2 固态单个原子的结构、K 值、截断能(E_{cut})的设置与能量(E_{solid})

	Structure type	K-point	E_{cut}/eV	$E_{\text{solid}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
Al	fcc	$6\times6\times6$	140	-56.483
Si	fcc	$6\times6\times6$	150	-107.470
Cu	fcc	$8\times8\times8$	290	-1347.932
Mg	hcp	$9\times9\times6$	340	-974.582

表 3 孤立态单个原子的 K 点与截断能(E_{cut})的设置与能量(E_{atom})

	K-point	E_{cut}/eV	$E_{\text{atom}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
Al	3×3×3	140	-52.665
Si	3×3×3	150	-102.036
Cu	3×3×3	290	-1344.024
Mg	3×3×3	340	-977.051

表 4 析出相晶胞中的原子种类及原子个数

Phase	θ''	θ'	Q'
N_{Al}	6	2	4
N_{Cu}	2	1	2
N_{Si}			4
N_{Mg}			8

表 5 析出相的 K 值、截断能(E_{cut})的设置与能量

Phase	K-point	E_{cut}/eV	$E_{\text{tot}}/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
θ''	6×6×4	380	-3034.9019
θ'	6×6×4	380	-1461.5674
Q'	1×1×1	300	-11148.915

表 6 析出相的形成热(eV/atom)及结合能(eV/atom)

Phase	θ''	θ'	Q'
ΔH_{AB}	-0.1253	-0.2235	-0.583
E_{coh}	-3.7436	-3.9686	-5.6849

4 结论

(1) 实验得出 Al-10Si-1.5Cu-0.5Mg 合金时效过程中, Q' 相先于 θ'' 相析出。时效 6h 时 Q 相已达到一定尺寸与数量, θ 相则刚刚形成。时效 12h 时 Q 相密度降低, θ 相则起到主要强化作用。

(2) 由于 θ'' 相较 θ' 相更不稳定, 时效过程中, θ'' 相先形成, 而后转化为较稳定的 θ' 相。

(3) Q' 相与 θ'' 相比, 其热力学稳定性较高, 因此相同条件下时效初期 Q' 相先于 θ'' 相析出, 与实验结果吻合。

参考文献:

- [1] 周明林. Al-Si 体系亚稳相的第一性原理计算[J]. 周口师范学院学报, 2011, 28(2): 56-61.
- [2] Hohenberg P, Fermi E. A new method for calculating wave functions in crystals [J]. Phys. Rev. 1940, 57: 1169-1177.
- [3] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Phys. Rev. A, 1965, 140: 1133-1138.

-
- [4] Chen L, Peng P, Li G F, et al. First-Principle Calculation of Point Defective Structures of B2-RuAl Intermetallic Compound [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(7): 1065-1070.
- [5] Sahu B R. Electronic structure and bonding of ultra light LiMg [J]. *Mater Sci Eng B*, 1997, 49(1): 74-78.
- [6] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism [J]. *Phys. Rev. B*, 1990, 41(11): 7892-7895.
- [7] Kresse G, Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 54(16): 11169.
- [8] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, et al. Relaxation of Crystals with the Quasi-Newton Method [J]. *Comput. Phys.* 1997, 131(1): 233-240.
- [9] Perdew J P, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems [J]. *Phys. Rev. B*, 1981, 23(10): 5048-5079.
- [10] 吴雪丰. Al-Si-Cu-Mg 合金时效强化“双峰”现象形成机理[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2013.