



Cu 掺杂 6000 系铝合金中 β'' 相的第一性原理研究

温柏杨¹, 贾志宏^{1,2}, 吴小志³, 刘 庆¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044;

2. 重庆大学 电子显微中心, 重庆 400044;

3. 重庆大学 物理学院, 重庆 400044)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的投影缀加平面波方法和广义梯度近似, 研究 Cu 掺杂对 6000 系铝合金中主要强化相 β'' 相($\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$)的几何结构、相稳定性和电子结构的影响。结果表明: β'' 相的晶胞参数与文献报道相符。掺杂 Cu 后体系的晶胞形状发生微小变形且体积减小, 而不同掺杂浓度和掺杂位置对掺 Cu 结构 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 的几何性质影响不同, 进而影响 β'' 相和 Al 基体之间的晶格错配度; Cu 既替代 Mg1 又替代 Al 原子和 Cu 只替代 Al 原子的结构在合金中更容易形成, 而 Cu 只替代 Mg1 原子的结构在合金中不易形成, 该计算结果与实验报道相符。电子结构分析表明, 掺杂 Cu 后形成的 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 相结构的稳定性和体系在费米能级附近的带隙密切相关。

关键词: 第一性原理; 6000 系铝合金; 强化相 β'' 相; 相结构稳定性; Cu 掺杂

文章编号: 1004-0609(2018)-10-1991-08

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

6000 系变形铝合金比强度高, 成形性、焊接性和耐腐蚀性良好, 大量用于建筑和汽车^[1-2]等工业领域。 β'' 相一般在 6000 系铝合金的峰值时效过程中析出, 是影响 6000 系铝合金强度的主要强化相^[3]。析出相的尺寸、密度、分布、本身的性质(析出相成分、结构、形状、稳定性等)以及与合金基体相互作用等是影响合金力学性能的主要因素^[4-5]。加入合适的微量合金元素可以影响 β'' 相的尺寸、密度、分布和本身的性质及与合金基体的相互作用, Cu 是最常加入的微量合金元素。JAAFAR 等^[6]研究了 Cu 对 6000 系铝合金的组织影响, 观察到添加微量 Cu 可以使 β'' 相的尺寸减小密度增加。MURAYAMA 等^[7]研究了 Cu 对 6000 系铝合金的时效硬化效果影响, 发现微量 Cu 加入会增加 β'' 相的密度进而影响时效硬度。Cu 加入 6000 系铝合金后 Cu 元素对 β'' 相的尺寸、密度和分布的影响已经有大量的研究^[6-7], 但关于 Cu 加入 6000 系铝合金后 β'' 相的本身性质变化如几何结构、相稳定性等尚未见到系统的研究报道。虽然 QIU 等^[8]采用分子动力学研究了 Cu 掺入对 β'' 相的力学性能的影响, 但对 β'' 相的几何结

构、相稳定性和电子结构等的影响没有研究。 β'' 相的几何结构变化会改变 β'' 相与合金基体的相互作用, 如 β'' 相和 6000 系铝合金基体之间的错配。而 β'' 的相稳定性变化会影响 β'' 相的形成难易程度。 β'' 相稳定性变化的内在原因是电子结构发生变化。所以研究 Cu 掺入 β'' 相后 β'' 相的几何结构、相稳定性和电子结构变化很有必要。

由于 β'' 相的尺寸太小($4\text{ nm} \times 4\text{ nm} \times 50\text{ nm}$)^[9], 用实验来表征 Cu 掺入对 β'' 相的几何结构、相稳定性、电子结构等性质的影响比较困难, 而材料的物理性质由其微观电子结构决定, 原则上可以通过求解薛定谔方程求出材料的几乎所有的性质。基于密度泛函理论的第一性原理是用较少的近似方法和较少的实验数据求解薛定谔方程的方法, 密度泛函理论的基本定理 Hohenberg-Kohn 定理指出从薛定谔方程得到的基态能量是电荷密度的唯一函数, 且基态电荷密度唯一确定了基态的所有性质包括能量和波函数。所以采用第一性原理方法可以计算获得相关信息。为此, 本文作者运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究

基金项目: 重庆市重点产业共性关键技术创新专项重大主题专项项目(cstc2017zdcy-zdzcX0006); 中央高校基本科研业务费项目(106112017CDJQJ308822); 国家自然科学基金创新群体项目(51421001)

收稿日期: 2018-02-28; **修订日期:** 2018-07-02

通信作者: 贾志宏, 教授, 博士; 电话: 023-65102029; E-mail: zhihongjia@cqu.edu.cn

了 Cu 原子进入 β'' 相前后的几何结构、相稳定性和电子结构变化, 并从电子结构的角度解释了 Cu 掺杂位置对 β'' 相稳定性的影响机理。

1 理论模型与计算方法

ANDERSEN 等^[9]采用能谱仪(EDX)测得 β'' 相中 Mg、Si 摩尔比约为 0.8, 认为 β'' 相的成分为 Mg_5Si_6 。而在 2009 年^[10], ANDERSEN 等用原子探针层析技术(APT)和会聚束电子衍射研究 β'' 相的成分和结构, 结果表明, β'' 相中含有 20%Al(摩尔分数), 并且 Mg、Si 摩尔比约为 1.1, Mg_5Si_6 结构中的部分 Si 原子被 Al 原子替代。通过第一性原理计算表明, Al 替代 Si3 原子后能量会降低, 得出 β'' 相的成分为 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 时能量最低。WENNER 等^[11]计算了不同成分 β'' 相和 Al 基体的错配, 其中 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 与 Al 基体的错配与实验最为接近, 进一步证实了 β'' 相的成分为 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 。所以本文的计算工作采用 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 作为 β'' 相的成分^[12-13]。

$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的晶体结构呈单斜结构^[9], 如图 1 所示, 空间群为 $C2/m(\text{No.}12)$, 晶胞参数 $a=1.516 \text{ nm}$, $b=0.405 \text{ nm}$, $c=0.674 \text{ nm}$, a 轴和 c 轴夹角 $\beta=105.3^\circ$, b 轴和 a 轴夹角、 b 轴和 c 轴夹角均为 90° 。 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 单胞中含有 22 个原子, 6 种非等效原子: 2 个 Mg1、4 个 Mg2、4 个 Mg3、4 个 Si1、4 个 Si2 和 4 个 Al 原子。

实验研究^[13-15]表明, Cu 会进入 β'' 相的结构中替代其中的 Mg1 或 Al 原子。由于 Cu 可以替代 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 单胞中的 Mg1 或 Al 原子^[13-15], 所以采用 $2x$ 个 Cu 取代 Mg1, $2y$ 个 Cu 取代 Al, 则得到掺 Cu 的 β'' 相晶胞模型, 成分为 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 。掺入 β'' 相的 Cu 摩尔分数(以下简称为 $x(\text{Cu})$)为 $(x+y)/11$ 。由于 Cu 掺入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 有 3 种可能性: 只替代 Mg1 原子、只替代 Al 原子、既替代 Mg1 又替代 Al 原子, 本文选取计算模型时同时考虑了掺杂浓度和掺杂位置两个变量, 最后选择了 7 个掺 Cu 的 β'' 晶胞模型 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 进行计算, 即 $(x, y)=\{(0.5, 0), (0, 0.5), (1, 0), (0.5, 0.5), (0, 1), (1, 1), (0, 2)\}$, 7 个晶胞模型的掺杂浓度 $x(\text{Cu})=\{4.545, 9.09, 18.18\}$ 。

运用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法计算时, 采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)^[16]形式处理 Mg、Si、Al 和 Cu 的交换关联能, 采用投影缀加平面波赝势 (PAW)^[17-18]处理离子-电子之间的相互作用。计算中

考虑的价电子构型分别为 Mg $3s^23p$ 、Si $3s^23p^2$ 、Al $3s^23p^1$ 、Cu $3d^{10}4s^1$ 。用 Monkhorst-Pack 方法选取 $7 \times 21 \times 13$ 的 K 点网格, 500 eV 截断能被用于所有计算, 体系总能量收敛精度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV/atom}$, 当体系平衡时, 允许体系中每个原子所受的最大应力小于 $0.01 \text{ eV/\AA}$ 。

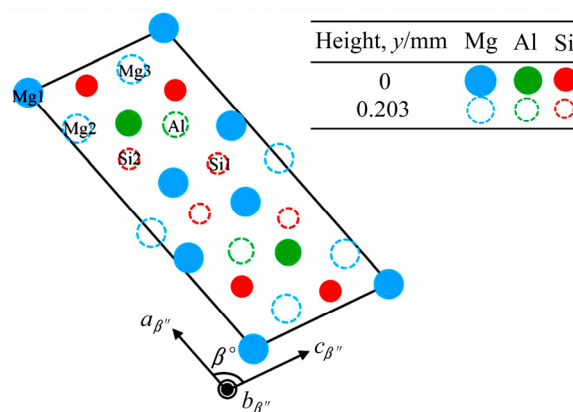


图 1 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的结构(绿色的为 Al 原子, 蓝色的为 Mg 原子, 红色的为 Si 原子)

Fig. 1 Structure of $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ (green dots represent Al, blue dots represent Mg, red dots represent Si)

2 结果与讨论

2.1 Cu 的掺杂位置及掺杂浓度对掺 Cu 相几何性质的影响

为验证计算方法的合理性, 首先计算未掺 Cu 的 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的晶胞参数, 并与实验测得的数值^[19-20]、第一性原理计算的结果^[10] 进行比较, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 计算所得的晶胞参数和体积与实验测得的数值非常接近^[19-20], 体积的误差不超过 2%。同时, 本文计算结果与 HASTING 等^[10]计算的结果相比也非常接近。所以, 未掺杂 Cu 的 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 单胞的晶胞参数与文献报道相符, 且本文的计算方法合理。

由于 Cu 掺入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 后, 掺 Cu 的 β'' 单胞 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 几何结构的变化在实验上和计算上尚未研究, 所以本文计算了 Cu 替代 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 中 Al 原子或 Mg1 原子后 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 的几何结构。掺 Cu 后的晶胞参数和体积见表 2。由表 2 可知, 掺入 Cu 后 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 的晶胞形状发生微小变形(晶胞的 a 轴和 c 轴夹角 β 发生变化, 变化范围为 $103.9^\circ \sim 107.2^\circ$)。

Cu 在 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 中有 3 种可能的掺杂位置: 只替

表 1 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的晶胞参数和体积

Table 1 Cell parameter and volume of $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$

Source	a/nm	b/nm	c/nm	$\beta/(\circ)$	V/nm^3	$(\Delta V/V_0)/\%$
This work	1.533	0.408	0.677	105.8	0.4067	—
Calculation ^[10]	1.550	0.405	0.674	106.0	0.4067	0
Experiment ^[19]	1.516	0.405	0.674	105.3	0.3992	1.8
Experiment ^[20]	1.540	0.406	0.670	105.0	0.4046	0.5

Change rate of volume: $\Delta V/V_0=(V_0-V)/V_0$, where V_0 represents $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ volume obtained by calculation of this work, V represents $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ volume obtained by experiments^[19–20].

表 2 掺 Cu 结构 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 的晶胞参数 β 和体积 V

Table 2 Optimized lattice parameter β and volume V of Cu-doped $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ structure

$x(\text{Cu})/\%$	(x, y)	Doping site	Structure	$\beta/(\circ)$	V/nm^3
0	(0, 0)	—	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$	105.8	0.4067
4.545	(0, 0.5)	Al	$\text{Mg}_5\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}_{0.5}$	106.2	0.3991
	(0.5, 0)	Mg1	$\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{Cu}_{0.5}$	105.5	0.3951
9.09	(0, 1)	Al	$\text{Mg}_5\text{AlSi}_4\text{Cu}$	106.2	0.3917
	(0.5, 0.5)	Both Mg1 and Al	$\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}$	106.3	0.3884
	(1, 0)	Mg1	$\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_4\text{Cu}$	103.9	0.3842
18.18	(0, 2)	Al	$\text{Mg}_5\text{Si}_4\text{Cu}_2$	107.2	0.3806
	(1, 1)	Both Mg1 and Al	$\text{Mg}_4\text{AlSi}_4\text{Cu}_2$	107.1	0.3684

代 Mg1, 只替代 Al, 既替代 Mg1 又替代 Al。掺 Cu 晶胞体积与掺杂位置、掺杂浓度的关系见图 2。从图 2 可以看出, 随着掺杂浓度的增大, 不同掺杂位置的结构体积都逐渐减小。产生这种变化的原因是掺入原子 Cu 和被替代原子 Mg1 或 Al 的原子半径存在差异: $R_{\text{Cu}}(0.128 \text{ nm}) < R_{\text{Mg}}(0.160 \text{ nm})$, $R_{\text{Cu}}(0.128 \text{ nm}) < R_{\text{Al}}(0.143 \text{ nm})$ 。比较图 2 中相同掺杂浓度不同掺杂位置的结构体积, 体积 V 的大小顺序为: V_{Al} (只替代 Al) $>V_{\text{Mg1-Al}}$ (既替代 Mg1 又替代 Al) $>V_{\text{Mg1}}$ (只替代 Mg1)。该结果表明, 虽然 Cu 掺入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 后 3 种掺杂位置的结构体积均降低, 但在相同掺杂浓度的情况下, V_{Al} 最大, $V_{\text{Al-Mg1}}$ 其次, V_{Mg1} 最小, 原因是 R_{Cu} 比 R_{Al} 和 R_{Mg} 都小, 而且 $R_{\text{Al}}(0.143 \text{ nm}) < R_{\text{Mg}}(0.160 \text{ nm})$ 。

$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ (未掺 Cu 的 β'' 相)与 Al 基体之间有如下匹配关系: $(130)_{\text{Al}} \parallel (100)_{\beta''}$ 、 $(010)_{\text{Al}} \parallel (010)_{\beta''}$ 、 $(\bar{3}20)_{\text{Al}} \parallel (001)_{\beta''}$ 。 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的 a 轴为 $(100)_{\beta''}$ 面的法线方向, b 轴为 $(010)_{\beta''}$ 面的法线方向, c 轴为 $(001)_{\beta''}$ 面的法线方向。晶格错配度计算公式为 $\delta_a=(a_{\beta''}-a_{\text{Al}})/a_{\text{Al}}$, $\delta_b=(b_{\beta''}-b_{\text{Al}})/b_{\text{Al}}$, $\delta_c=(c_{\beta''}-c_{\text{Al}})/c_{\text{Al}}$ 。

而本工作计算的 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的 $a_{\beta''}$ 、 $b_{\beta''}$ 和 $c_{\beta''}$ 值分别为 1.533 nm、0.408 nm 及 0.677 nm。与其相匹配的

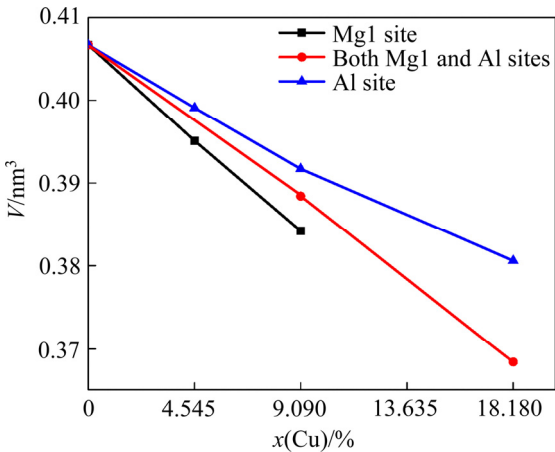


图 2 掺 Cu 结构 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 的体积 V 与掺杂浓度、掺杂位置的关系

Fig. 2 Relationships between volume, doping content and doping sites for Cu-doped $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$

Al 基体的各个方向的 a_{Al} 、 b_{Al} 、 c_{Al} 值分别为 1.453 nm、0.405 nm 和 0.639 nm。所以, $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 与 Al 基体的错配度 δ_a 、 δ_b 、 δ_c 分别为 +5.5%、+0.7% 和 +5.9%。Cu 掺入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 中改变了 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的晶胞参数和体积, 所以晶格错配度也会变化。以掺杂浓度为 4.545%

的 $\text{Mg}_5\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}_{0.5}$ 为例, 计算其与 Al 基体的错配度, $\text{Mg}_5\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}_{0.5}$ 的 a 、 b 、 c 值分别为 1.522 nm、0.401 nm、0.681 nm, 则 δ_a 、 δ_b 、 δ_c 分别为 +4.7%、-1.0% 和 6.6%。比较 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 、 $\text{Mg}_5\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}_{0.5}$ 与 Al 基体的错配度, 发现掺 Cu 后 3 个方向的错配度均有变化, 且 b 轴方向错配度都很小, a 、 c 轴方向的错配度较高, 其他掺 Cu 浓度的结构与 Al 基体的错配度也有此特点。这说明 Cu 掺杂前后 β'' 与 Al 基体在 b 轴方向匹配程度较高, 在 a 轴方向和 c 轴方向与 Al 基体的匹配较差。而实验研究表明: β'' 与 Al 基体在 b 轴方向完全共格, 这表明该计算结果是准确的。

2.2 Cu 的掺杂位置及掺杂浓度对掺 Cu 相稳定性的影响

形成焓常用来衡量相结构的稳定性。形成焓为负值, 则相结构稳定; 形成焓越负, 对应的相结构越稳定, 在合金中越容易形成。本文采用的形成焓计算公式^[21]如下:

$$\Delta H(\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}) = \frac{1}{11} [E_{\text{total}}(\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}) - (5-x)E_{\text{HCP}}(\text{Mg}) - (2-y)E_{\text{FCC}}(\text{Al}) - 4E_{\text{diamond}}(\text{Si}) - (x+y)E_{\text{FCC}}(\text{Cu})] \quad (1)$$

式(1)是计算 Cu 掺入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 后形成的 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 结构的形成焓公式。式中, $E_{\text{total}}(\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y})$ 代表 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 结构的总能量, $E_{\text{HCP}}(\text{Mg})$ 、 $E_{\text{FCC}}(\text{Al})$ 、 $E_{\text{diamond}}(\text{Si})$ 和 $E_{\text{FCC}}(\text{Cu})$ 分别是几何优化后的单质块体材料总能量平均到每个原子后的能量。在本文计算中, Mg 为 HCP 结构, Al、Cu 为 FCC 结构, Si 为金刚石立方结构。

不同掺杂浓度、掺杂位置的掺 Cu 相 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 的形成焓见图 3。由图 3 可知, 无论结构中是否掺杂 Cu, $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 的形成焓均为负值, 表明这些结构都能够在合金中形成, 只是形成难易不同, 形成焓越低的越容易形成。

从图 3 可以看出, 相比于 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的形成焓 ΔH_0 , Cu 掺入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 后形成的 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 结构的形成焓 ΔH 有的升高有的降低。 $\Delta H_{\text{Mg1}}(\text{Cu}$ 只替代 Mg1 原子) 升高, $\Delta H_{\text{Al}}(\text{Cu}$ 只替代 Al 原子) 降低。另外, $\Delta H_{\text{Mg1-Al}}(\text{Cu}$ 既替代 Mg1 又替代 Al 原子) 也降低, 结构稳定性的顺序为: $\Delta H_{\text{Al}} < \Delta H_{\text{Mg1-Al}} < \Delta H_0 < \Delta H_{\text{Mg1}}$ 。该计算结果表明 Cu 既替代 Mg1 又替代 Al 原子和 Cu 只替代 Al 原子的结构在合金中更容易形成, 而 Cu 只替

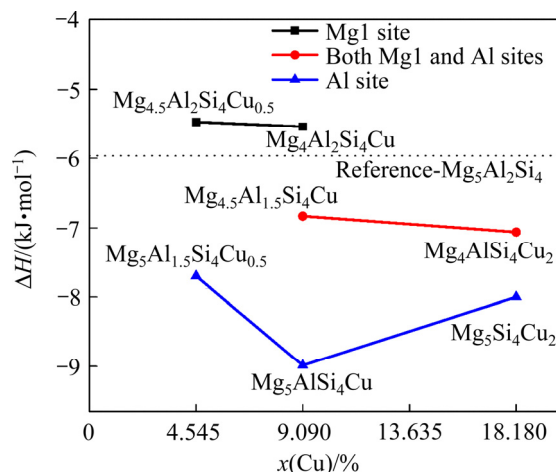


图3 掺Cu结构 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 的形成焓 ΔH 与掺杂浓度、掺杂位置的关系

Fig. 3 Relationships between formation enthalpy, doping content and doping sites for Cu-doped $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$

代 Mg1 原子的结构在合金中不容易形成。

有研究^[13, 15]报道, 在扫描透射电子显微镜的高角环形暗场像中观察到 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 相的 Mg1 原子列和 Al 原子列中含有 Cu; 而 DING 等^[14]在 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 相的 Al 原子列中发现了 Cu 的存在, 在 Mg1 原子列中未发现 Cu。即实验观察到的 Cu 可以既替代 Mg1 又替代 Al 原子, 也可以只替代 Al 原子, 这恰好证明了上述计算结果的准确性。

值得注意的是, ΔH_{Mg1} 和 $\Delta H_{\text{Mg1-Al}}$ 对掺杂浓度不敏感, 只有 ΔH_{Al} 对掺杂浓度敏感。这一点可以从图 3 中形成焓随掺杂浓度的变化看出。对于 Cu 只替代 Mg1 原子和既替代 Mg1 又替代 Al 原子的结构, 掺杂浓度不同, 形成焓变化很小, 在 0.5 kJ/mol 范围内; 而对于 Cu 只替代 Al 原子的结构, 掺杂浓度不同, 形成焓的变化较大, 超过了 1 kJ/mol。这说明 Cu 只替代 Al 原子的结构稳定性受掺杂浓度的影响较大, 其他两种情况下掺杂浓度对结构稳定性的影响很小。

2.3 掺 Cu 相的电子结构性质

2.3.1 Cu 的掺杂位置对掺 Cu 结构稳定性的影响机理

上述结果表明, Cu 只替代 Al 的结构稳定性最高, 其次是 Cu 既替代 Mg1 又替代 Al 的结构, $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的稳定性再其次, Cu 只替代 Mg1 的结构稳定性最低, 这是从能量的角度分析得到的结论。材料的物理性质由其微观电子结构决定, 所以不同结构的稳定性差异

取决于电子结构上的不同。为探索 Cu 的掺杂位置对掺 Cu 结构 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 稳定性的影响机理, 以掺杂 9.090% Cu 为例, 计算并比较 $\text{Mg}_5\text{AlSi}_4\text{Cu}$ (Cu 只替代 Al 原子)、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}$ (Cu 既替代 Mg1 又替代 Al 原子) 和 $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_4\text{Cu}$ (Cu 只替代 Mg1 原子) 的总态密度, $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的总态密度图作为参考, 如图 4 所示。由图 4 可知: 1) 相比于 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的总态密度, 掺 Cu 结构的总态密度图都在 $-5 \sim 0$ eV 范围内存在一个特别尖锐的峰, 这是由 Cu 的局域化 d 电子引起的; 2) 无论结构中是否掺入 Cu, 在费米能级处均存在能隙^[22]。且 $\text{Mg}_5\text{AlSi}_4\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 和 $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_4\text{Cu}$ 的能隙分别为 2.483、2.376、2.272 和 2.079 eV。

由于能隙越宽, 共价键越强, 体系越稳定^[23-24]。所以, Cu 只替代 Al 的结构稳定性最高, 其次是 Cu 既替代 Mg1 又替代 Al 的结构, $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 的稳定性再其次, Cu 只替代 Mg1 的结构稳定性最低。

2.3.2 掺 Cu 结构的成键特点

差分电荷密度图可以反映原子间成键方式。为研究 Cu 进入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 后原子间的成键变化, 计算了未掺 Cu 的 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 和 9.090% Cu 掺入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 后结构 ($\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_4\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}_5\text{AlSi}_4\text{Cu}$) 的差分电荷密度图, 如图 5 所示。电荷密度采用蓝、绿、红标示, 红色表示得电子区域, 蓝色为失电子区域, 绿色为中间态。由图 5 可知: 1) 对于 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 结构 (图 5(a)), 两个 Si1 原子之间、Si1 原子和 Al 原子之间、Si1 原子和 Mg1 原子之间存在强烈的共价键, Si2 原子和周围的 Al 原子、Mg1 原子、Mg2 原子之间存在较弱的共价键; 原子之间的空隙处存在自由电子气, 表明了金属键的存在; 2) 掺 Cu 结构的差分电荷密度 (见图 5(b)~5(d)) 与未掺 Cu 结构的差分电荷密度图 5(a) 相比, 除了被替代的 Al 原子或 Mg1 原子周围的电荷密度有变化, 其他原子周围的电荷密度变化不大, 所以结构中仍然存在共价键和金属键。所以 Cu 掺入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 后不改变原子间的成键方式, 掺 Cu 前后结构中均有共价键和金属键。

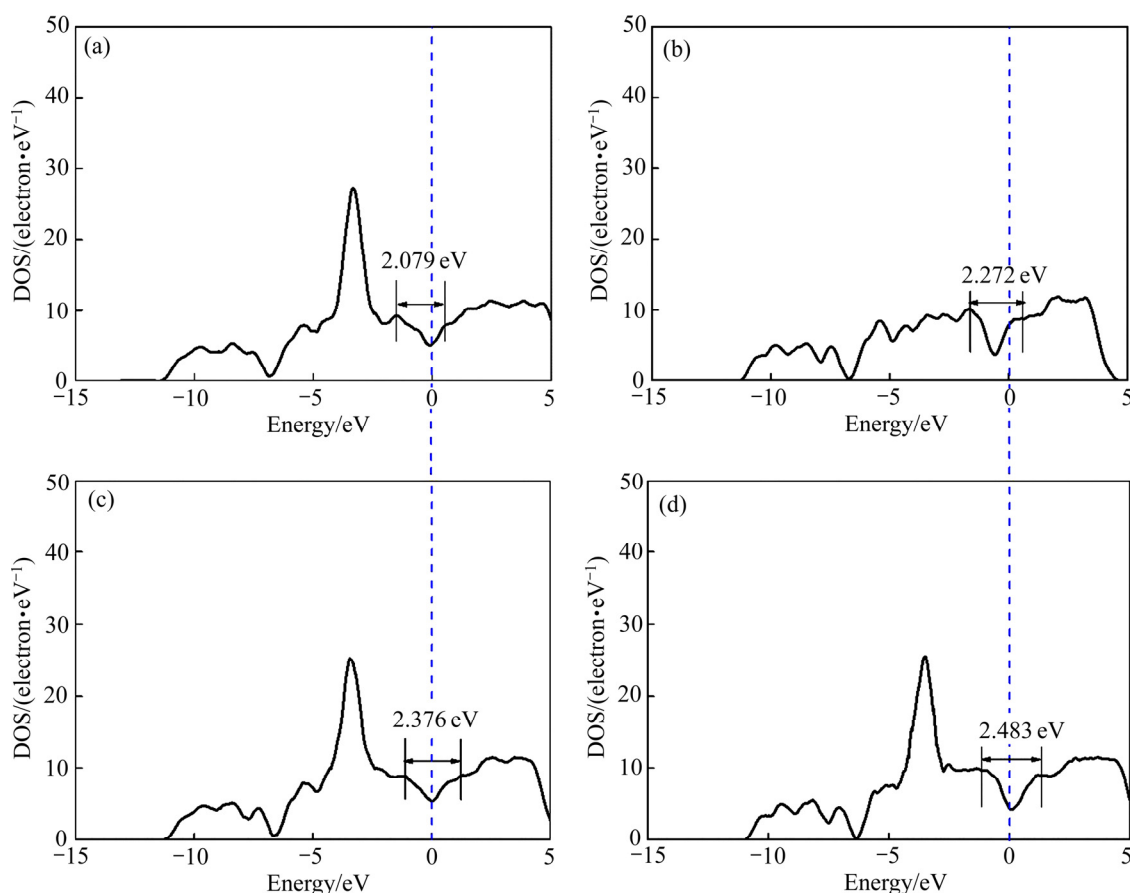


图 4 $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_4\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 、 $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}$ 和 $\text{Mg}_5\text{AlSi}_4\text{Cu}$ 的总态密度

Fig. 4 Total DOS of $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_4\text{Cu}$ (a), $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ (b), $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}$ (c) and $\text{Mg}_5\text{AlSi}_4\text{Cu}$ (d)

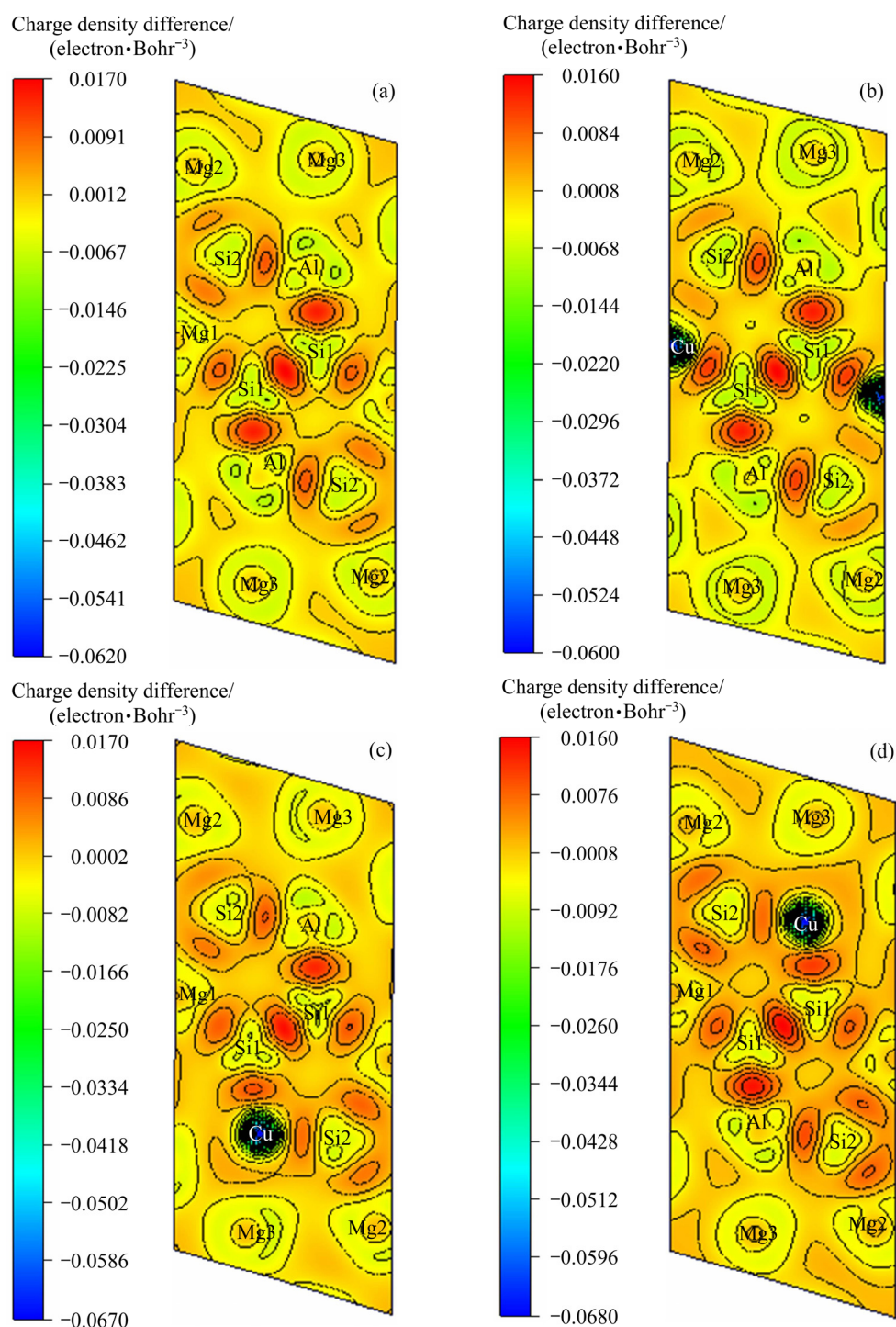


图5 不同相(010)面内的差分电荷密度图

Fig. 5 Charge density difference maps in (010) plane of different phases: (a) $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$; (b) $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Si}_4\text{Cu}$; (c) $\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_4\text{Cu}$; (d) $\text{Mg}_5\text{AlSi}_4\text{Cu}$

3 结论

1) 未掺杂 Cu 的 β'' 相的晶胞参数与文献报道相

符。掺杂 Cu 后体系的晶胞形状发生微小变形且体积减小, 并且掺杂浓度越大, 体积越小。在相同掺杂浓度下, Cu 掺杂位置不同的结构体积不同, 其中 Cu 只替代 Al 原子的结构体积最大。体积差异归咎于替代原子 Cu 和被替代原子 Mg1 和 Al 的半径大小不同。Cu

掺杂改变了 β'' 相与 Al 基体的晶格错配度, 其中 β'' 相与 Al 基体在 b 轴方向的错配度最小, 说明 β'' 相与 Al 基体在 b 轴方向完全共格。

2) Cu 既替代 Mg1 又替代 Al 原子和 Cu 只替代 Al 原子的结构在合金中更容易形成, 而 Cu 只替代 Mg1 原子的结构在合金中不容易形成, 该计算结果与实验报道相符。Cu 只替代 Al 原子的结构稳定性受掺杂浓度的影响较大, 而 Cu 只替代 Mg1 原子与 Cu 既替代 Mg1 又替代 Al 原子的结构稳定性几乎不受掺杂浓度的影响。

3) Cu 掺入 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_4$ 后不改变原子间的成键方式, 掺杂 Cu 前后的结构中均有共价键和金属键。掺杂 Cu 后形成的 $\text{Mg}_{5-x}\text{Al}_{2-y}\text{Si}_4\text{Cu}_{x+y}$ 相结构的稳定性和体系在费米能级附近的费能隙密切相关。

REFERENCES

- [1] HIRSCH J. Recent development in aluminum for automotive applications[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(7): 1995–2002.
- [2] CHEN J H, COSTAN E, van HUIS M A, XU Q, ZANDBERGEN H W. Atomic pillar based nanoprecipitates strengthen AlMgSi alloys[J]. Science, 2006, 312: 416–419.
- [3] HASTING H K, LEFEBVRE W, MARIOARA C, WALMSLEY J C, ANDERSEN S J, HOLMESTAD R, DANOIX F. Comparative study of the β'' -phase in a 6xxx Al alloy by 3DAP and HRTEM[J]. Surface and Interface Analysis, 2007, 39: 189–194.
- [4] CHEN Rui, XU Qing-yan, GUO Hui-ting, XIA Zhi-yuan, WU Qin-fang, LIU Bai-cheng. Modeling the precipitation kinetics and tensile properties in Al-7Si-Mg cast aluminum alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2017, 685: 403–416.
- [5] WANG Zhi-xiu, LI Hai, MIAO Fen-fen, SUN Wang-jie, FANG Bi-jun, SONG Ren-guo, ZHENG Zi-qiao. Improving the intergranular corrosion resistance of Al-Mg-Si-Cu alloys without strength loss by a two-step aging treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 590: 267–273.
- [6] JAAFAR A, RAHMAT A, HUSSAIN Z, ZAINOL I. Effect of Mg, Si and Cu content on the microstructure of dilute 6000 series aluminum alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 8632–8640.
- [7] MURAYAMA M, HONO K, MIAO W F, LAUGHLIN D E. The effect of Cu additions on the precipitation kinetics in an Al-Mg-Si alloy with excess Si[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 32: 239–246.
- [8] QIU Yue, KONG Yi, XIAO Shi-di, DU Yong. Mechanical properties of β'' precipitates containing Al and/or Cu in age hardening Al alloys[J]. Journal of Materials Research, 2016, 31: 580–588.
- [9] ANDERSEN S J, ZANDBERGEN H W, Jansen J. Structure determination of Mg_5Si_6 particles in Al by dynamic electron diffraction studies[J]. Science, 1997, 277: 1221–1225.
- [10] HASTING H S, FRØSETH A G, ANDERSEN S J, VISSERS R, WALMSLEY J C, MARIOARA C D, DANOIX F, LEFEBVRE W, HOLMESTAD R. Composition of β'' precipitates in Al-Mg-Si alloys by atom probe tomography and first principles calculations[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 106(123527): 1–9.
- [11] WENNER S, HOLMESTAD R. Accurately measured precipitate-matrix misfit in an Al-Mg-Si alloy by electron microscopy[J]. Scripta Materialia, 2016, 118: 5–8.
- [12] FLAMENT C, RIBIS J, GARNIER J, SERRUYS Y, LEPRÊTRE F, GENTILS A, BAUMIER C, DESCOINS M, MANGELINCK D, LOPEZ A, COLAS K, BUCHANAN K, DONNADIEU P, DESCHAMPS A. Stability of β'' nano-phases in Al-Mg-Si(-Cu) alloy under high dose ion irradiation[J]. Acta Materialia, 2017, 128: 64–76.
- [13] BUCHANAN K, COLAS K, RIBIS J, LOPEZ A, GARNIER J. Analysis of the metastable precipitates in peak-hardness aged Al-Mg-Si(-Cu) alloys with differing Si contents[J]. Acta Materialia, 2017, 132: 209–221.
- [14] DING Li-peng, JIA Zhi-hong, NIE Jian-feng, WENG Yao-yao, CAO Ling-fei, CHEN Hou-wen, WU Xiao-zhi, LIU Qing. The structural and compositional evolution of precipitates in Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 145: 437–450.
- [15] LI Kai, BÉCHÉ A, SONG Min, SHA Gang, LU Xing-xu, ZHANG Kai, DU Yong, RINGER S P, SCHRYVERS D. Atomistic structure of Cu-containing β'' precipitates in an Al-Mg-Si-Cu alloy[J]. Scripta Materialia, 2013, 75: 86–89.
- [16] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [17] BLÖCH P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [18] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [19] ANDERSEN S J, ZANDBERGEN H W, JANSEN J, TRAEHOLT C, TUNDAL U, REISO O. The crystal structure of the β'' phase in Al-Mg-Si alloys[J]. Acta Materialia, 1998, 46(9): 3283–3298.
- [20] MATSUDA K, NAOI T, FUJII K, UETANI Y, SATO T, KAMIO A, IKENO S. Crystal structure of the β'' phase in an Al-1.0mass%Mg2Si-0.4mass%Si alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 262: 232–237.
- [21] HU Hai, ZHAO Ming-qi, WU Xiao-zhi, JIA Zhi-hong, WANG Rui, LI Wei-guo, LIU Qing. The structural stability, mechanical properties and stacking fault energy of Al_3Zr precipitates in

- Al-Cu-Zr alloys: HRTEM observations and first-principles calculations[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 681: 96–108.
- [22] 孙顺平, 李小平, 雷卫宁, 王洪金, 汪贤才, 江海锋, 李仁兴, 江 勇, 易丹青. 基于第一性原理 L_{12} - Al_3Sc 点缺陷结构及成键行为的计算[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(8): 2147–2155. SUN Shun-ping, LI Xiao-ping, LEI Wei-ning, WANG Hong-jin, WANG Xian-cai, JIANG Hai-feng, LI Ren-xing, JIANG Yong, YI Dan-qing. Calculation of point defect structures and bonding behavior of L_{12} - Al_3Sc intermetallic based on first-principles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(8): 2147–2155.
- [23] 傅 利, 赵宇宏, 杨晓敏, 王 楠, 文志勤, 韩培德. Mg - Al - Si - Ca 合金系金属间化合物的电子结构和力学性能的
- 第一性原理计算[J]. *稀有金属材料与工程*, 2014, 43(11): 2733–2738.
- FU Li, ZHAO Yu-hong, YANG Xiao-min, WANG Nan, WEN Zhi-qin, HAN Pei-de. First principle calculation for electronic structure and mechanical properties of intermetallics in Mg - Al - Si - Ca alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(11): 2733–2738.
- [24] 李燕峰, 徐 慧, 张 彪, 章立刚. Al - Sc 金属间化合物的电子结构及稳定性和热力学性质[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(5): 946–953.
- LI Yan-feng, XU Hui, ZHANG Biao, ZHANG Li-gang. Electronic structure, stability and thermodynamic properties of Al - Sc intermetallics compounds[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(5): 946–953.

First-principles study of β'' phase in Cu doped 6000-series aluminum alloys

WEN Bo-yang¹, JIA Zhi-hong^{1,2}, WU Xiao-zhi³, LIU Qing¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. Electron Microscopy Center, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

3. College of Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: $\beta''(Mg_5Al_2Si_4)$ phase is the main strengthening phase in 6000-series aluminum alloys. The effect of Cu-doping on the geometrical structure, the phase stability and the electronic properties of $\beta''(Mg_5Al_2Si_4)$ phase were investigated by using projector augmented wave method and the generalized gradient approximation based on density functional theory. The results show that the calculated equilibrium lattice parameters of β'' phase are in good agreement with available experimental results. After Cu incorporates into β'' phase, the cell shape changes slightly and the cell volume decreases. Various doping contents and doping sites result in various geometrical properties of Cu-doped structures, which then impacts the lattice mismatch between β'' and Al matrix. The structures in which Cu atoms replace both Mg1 and Al atoms, or only replace Al atoms are easier to form in the alloys, while it is harder to form in the alloys for the structures, in which Cu atoms only replace Mg1 atoms, which is supported by experimental results. The analysis of electronic structures shows that the phase stability of the Cu-doped structures $Mg_{5-x}Al_{2-y}Si_4Cu_{x+y}$ is closely related to the pseudo gap near the Fermi level.

Key words: first-principles; 6000-series aluminum alloys; strengthening β'' phase; phase structure stability; Cu-doping

Foundation item: Project(cstc2017zdcy-zdxxX0006) supported by the Special Major R&D Projects for Key Technology Innovation of Key Industries in Chongqing, China; Project(106112017CDJQJ308822) supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities of China; Project(51421001) supported by Foundation for Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2018-02-28; **Accepted date:** 2018-07-02

Corresponding author: JIA Zhi-hong; Tel: +86-23-65102029; E-mail: zhihongjia@cqu.edu.cn

(编辑 李艳红)