

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0476-04

镁偏析对铝合金晶界性能影响的计算机模拟^①

刘伟杰¹, 张宝金²

(1. 沈阳大学 师范学院, 沈阳 110015; 2. 东北大学 理学院, 沈阳 110006)

[摘 要] 采用嵌入原子法对铝晶界上 Mg 的偏析性质及其对晶界性能的影响进行了计算机模拟。结果表明, Mg 的晶界偏析具有自发性, 并且降低基体的电荷密度和空位形成能, 从而导致晶界脆化。

[关键词] 铝合金; 晶界偏析; 嵌入原子方法; 计算机模拟

[中图分类号] TG146.2

[文献标识码] A

晶界的结构与性能是影响多晶结构材料力学性能的主要因素。有文献表明^[1~3], 高强铝合金的应力腐蚀开裂(SCC)总是沿着晶界进行, 而且晶界存在 Mg 偏析将导致材料 SCC 敏感性增强。宋仁国^[4]采用金属空位形成能和准化学方法研究了铝合金中 Mg 的晶界偏析对晶界原子结合能与结合力的影响, 结果表明: Mg 的晶界偏析会降低晶界上原子结合能与结合力。本文采用嵌入原子法, 通过铝合金的晶界结构模拟, 探讨高强铝合金中 Mg 的晶界偏析性质, 并进一步通过晶界电荷密度和空位形成能的变化研究 Mg 偏析对晶界性能的影响。

1 嵌入原子势

嵌入原子法(Embedded Atom Method 简称 EAM)是 Daw 和 Baskes^[5]于 1984 年建立的一种描述原子间相互作用势的方法。按照该方法, 在某一给定原子附近的总电子密度是该原子加上其他所有原子的电子密度贡献(背景电子密度)。由 N 个原子组成的纯金属系统总能量可表示为:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\bar{\rho}_i) \quad (1)$$

式中 $\phi(r_{ij})$ 为原子 i 与原子 j 核与核之间的静电相互作用势, r_{ij} 为原子 i 与原子 j 之间的距离, $\bar{\rho}_i$ 为嵌入函数, 即背景电子密度,

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j(\neq i)} \rho(r_{ij}) \quad (2)$$

$F(\bar{\rho}_i)$ 可通过拉伸或压缩金属过程中的状态方程^[6]得到。Rose^[7]等人的研究表明, 大多数金属的内聚能可以表示成晶格常数的一般函数:

$$E_u(a^*) = -E_0(1 + a^*) \exp(-a^*)$$

$$(a^* < 0) \quad (3)$$

式中 E_0 为函数在温度和压力为零($a^* = 0$)时的值, 通常 E_0 可取为晶体的平衡内聚能 E_{coh} , a^* 由下式决定:

$$a^* = \frac{(a/a_0 - 1)}{[E_{\text{coh}}/(9K\Omega)]^{1/2}} \quad (4)$$

式中 a_0 —平衡点阵常数, a —点阵常数, K —体积模量, Ω —平衡原子体积。

$$\phi(r) = D_M \{1 - \exp[-\kappa_M(r - R_M)]\}^2 - D_M \quad (5)$$

式中 D_M —Morse 势的深度, R_M —至最小值处的距离, κ_M —最小值处的曲率。

$$\rho(r) = r^6(e^{-\beta r} + 512.0e^{-2\beta r}) \quad (6)$$

式中 β 是个可调参量, 第二项是为了保证 $\rho(r)$ 在整个可能的相互作用距离内随 r 的增加而单调下降。参数 D_M , a_M , R_M , β , r_{cut} 可按文献[8]的方法进行拟合。

已知 E_{coh} , a_0 和 β , 令式(1)等于式(3), 变化 a^* 可计算出 $F(\bar{\rho})$ 。

对于合金体系, 系统总能量变为

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi_{t_i t_j}(r) + \sum_i F_{t_i}(\bar{\rho}_i) \quad (7)$$

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j(\neq i)} \rho_{t_i}(r_{ij}) \quad (8)$$

下标 t_i , t_j 分别表示原子 i 和原子 j 的类别。

对二元合金系统的势函数参量进行拟合时, 需增加三个拟合参量 S_B , g_A , g_B ($S_A = 1$), 并作如下变换:

$$\rho_B \rightarrow S_B \rho_B(r),$$

$$\phi_{AA'}(r) \rightarrow \phi_{AA}(r) - 2g_A \rho_A(r),$$

① [收稿日期] 1999-09-06; [修订日期] 2000-01-28

[作者简介] 刘伟杰(1966-), 女, 硕士, 讲师。

$$F_B(\bar{\rho}) \rightarrow F_B(\frac{\bar{\rho}}{S_B}), F_{A'}(\bar{\rho}) \rightarrow F_A(\bar{\rho}) + g_A \bar{\rho}_{A'}$$

本文采用上述方法计算 Al, Mg 和 AlMg 的势函数, 所需参数可由文献[8, 9] 查得, 如表 1。

表 1 Al, Mg 和 AlMg 的势函数参数
Table 1 Potential function parameters for Al, Mg and AlMg

	D_M/eV	$R_M/\text{\AA}$	$K_M/(\text{\AA}^{-1})$	$r_{\text{cut}}/\text{\AA}$	$\beta/(\text{\AA}^{-1})$
Al	3.776 0	2.089 6	1.627 7	5.555 0	3.323 2
Mg	0.088 400	3.248 117	1.762 95	6.168 129	1.287 759
AlMg	1.125 062	3.266 019	0.903 744	5.773 448	

$$S_{\text{Al}}=0.617\,23; S_{\text{Mg}}=1.793\,608\times10^{-4};$$
$$g_{\text{Al}}=-0.220\,5/(\text{eV}\cdot\text{\AA}^3);$$
$$g_{\text{Mg}}=5.311\,508\times10^{-4}/(\text{eV}\cdot\text{\AA}^3)$$

为了检验由上述方法确定的势函数的正确性, 计算了结合能, 并与文献报导的数据进行了比较, 结果如表 2 所示。由表 2 可见, 本文所建立的势函数是正确的。

表 2 结合能计算结果
Table 2 Calculation results of cohesive energy

	Al	Mg	AlMg
Calculated value/eV	- 3.359 96	- 1.530 008	- 1.815 79
Reference value/eV	- 3.36 ^[9]	- 1.53 ^[10]	- 1.819 9 ^[11]

2 模拟过程和结果

2.1 模拟方法与步骤

首先, 用 EAM 法建立 Al, Mg 和 AlMg 的势函数。然后, 用重位点阵(CSL)模型^[12]建立旋转轴为[001]的纯铝初始晶界, 按能量最小化方法进行充分驰豫, 并确定不同几何参量晶界的结构单元组成。最后, 在驰豫结构基础上, 让 Mg 原子代替 Al 原子, 再次进行晶界驰豫, 计算 Mg 原子在不同位置上的偏析能。由于 Mg 的原子半径比 Al 的原子半径大, 因而 Mg 在 Al 晶界上偏析时不可能处在间隙位置, 只能处在替代位置。Mg 原子替代 Al 原子后, 经过晶界的再次驰豫, 则晶界能有所变化。在晶界上溶质原子的偏析能按下式计算:

$$\Delta E_{\text{sgr}}= \Delta E_{\text{gb}}- \Delta E_{\text{bulk}} \tag{9}$$

式中 ΔE_{gb} 为溶质原子在晶界时晶界驰豫前后的能量增量, ΔE_{bulk} 为溶质原子在晶内时晶界驰豫前后的能量增量。

如果因溶质原子的存在而导致 ΔE_{sgr} 小于零, 则表明溶质原子能在此位置偏析, 若 ΔE_{sgr} 大于

零, 则该位置不能产生溶质原子的偏析。

2.2 模拟结果

模拟了以[001]为旋转轴的晶界, 其结构可用单元模型^[13]描述, 由于沿旋转轴方向一个周期内只有两层原子, 在垂直于旋转轴的平面上只需两种符号表示不同的原子层。四种基本结构单元分别用 A, B, C 和 D 表示, 如图 1。不同几何参量的晶界结构单元可由四种基本结构单元中的一种或两种组成。

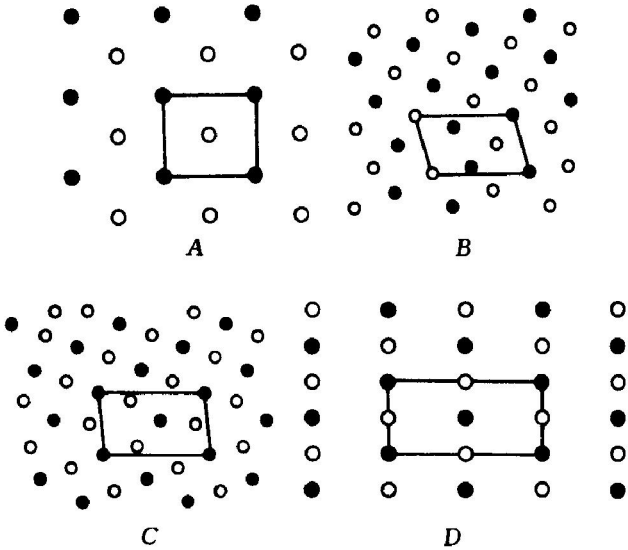


图 1 四种基本结构单元

Fig. 1 Four basic structure cell

A —[001]/ $\Sigma 1(110)$; B —[001]/ $\Sigma 5(210)$;
C —[001]/ $\Sigma 5(310)$; D —[001]/ $\Sigma 1(100)$

选择几种典型晶界结构研究了 Mg 的偏析性质及其对性能的影响, 结果见表 3。偏析能的计算结果表明, Mg 的偏析可以降低体系的能量, 是一种自发行为, 但是 Mg 的晶界偏析具有不均匀性和位置选择性。

以[001]/ $\Sigma 5(310)$ 晶界为例计算了 Mg 偏析对基体铝晶界上电荷密度的影响, Mg 在原子位置 4 偏析前后, A, B 两原子间的电荷密度分布变化如图 2, 又以[001]/ $\Sigma 5(210)$ 晶界为例计算了 Mg 偏析对空位形成能的影响, 结果见表 4。

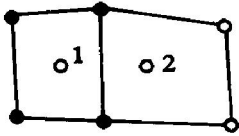
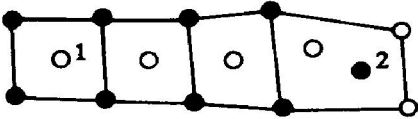
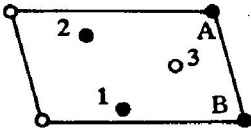
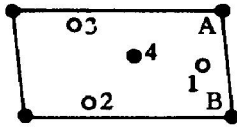
3 分析与讨论

3.1 Mg 的晶界偏析性质

在含 Mg 铝合金中存在着 Mg 的晶界偏析现象已为大量实验结果所证实。本文通过计算机模拟, 研究了铝晶界上 Mg 的偏析性质, 偏析能的计算结果表明, Mg 的偏析可以降低体系的能量, 是一种自发行为, 说明含 Mg 铝合金中存在 Mg 的晶界偏

表 3 晶界结构及偏析能

Table 3 Grain-boundary structure and segregation energy

Grain-boundary geometric parameter	Composition of structure cells	Structure cells	Position of Mg atom	Segregation energy/eV
[001]/Σ13(320)	AB'		1	-1.285 5
			2	1.015 6
[001]/Σ41(540)	AAAB'		1	-1.378 6
			2	1.401 6
[001]/Σ5(210)	B		1	-0.862 2
			2	-0.601 2
			3	0.220 2
[001]/Σ5(310)	C		1	-0.024
			2	0.427 1
			3	0.491 5
			4	-1.462

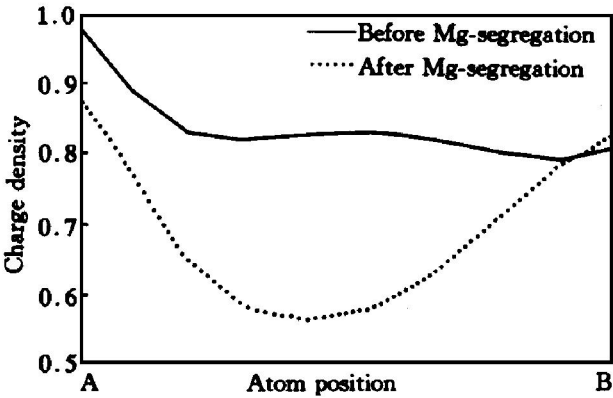


图 2 镁偏析前后晶界上铝原子间的电荷密度

Fig. 2 Charge density of Al atom of grain-boundary before and after Mg segregation

表 4 Mg 偏析对空位形成能的影响

Table 4 Effects of Mg segregation on vacancy formation energy (eV)

Vacancy position	A	B
No Mg segregation	0.668 3	0.771 2
Mg segregation at position 1	0.610 8	0.694 9
Mg segregation at position 2	0.609 5	0.691 6

析是一种必然现象。由表 3 可知,虽然 Mg 在不同几何参量晶界上都存在可能的偏析位置,但有些位置是不能偏析的,这说明 Mg 的晶界偏析具有位置选择性。即使在同一结构单元内存在多个偏析位置,不同位置上 Mg 的偏析能也不同,这说明 Mg

的晶界偏析具有不均匀性。

3.2 Mg 偏析对晶界性能的影响

以上计算结果表明, Mg 在晶界偏析后,由于 Mg 原子吸引电子到其周围,使晶界上铝原子间的电荷密度下降,导致结合能减小,从而脆化了晶界。另一方面从 Mg 偏析对空位形成能的影响也可以说明这一问题。由表 4 可知, Mg 偏析后晶界上铝原子的空位形成能降低,而且空位形成能下降幅度随着铝原子与 Mg 原子间距离的增大而减小,这说明晶界上存在 Mg 偏析后,空位更易在晶界上产生,晶界脆性也更大。所以, Mg 在铝合金的晶界上是一种脆化元素,它导致晶界脆性增加,这是 Mg 偏析导致高强铝合金晶界开裂增强的根本原因。这与宋仁国^[4]采用二元合金晶界偏析与沿晶断裂模型所得结论一致。另外,本文的结论也可以用量子力学的电子模型加以解释,该模型认为脆化元素原子吸引电子到自身,使得与基体结合的电子数减少,从而使基体的结合力降低,脆性增加。

4 结论

1) Mg 偏析可以降低体系的能量,因此 Mg 的晶界偏析是一种自发行为,同时 Mg 的晶界偏析具有不均匀性。

2) Mg 在晶界偏析,导致晶界上铝原子间的电荷密度下降,导致晶界上铝原子的空位形成能降

低。所以, Mg 在铝合金晶界上是一种脆化元素, 使晶界脆性增加。

[REFERENCES]

- [1] ZENG Mei-guang(曾梅光) and LIU Xin(刘新). LC9 合金晶界的微观结构影响应力腐蚀开裂的机理 [J]. J Northeastern University of Technology(东北工学院学报), 1989, 10(1): 8– 12.
- [2] LIU Xin(刘新), ZENG Mei-guang(曾梅光) and LAI Zhi-han(赖祖涵). LC9 铝合金晶界偏析与应力腐蚀的氢致断裂 [J]. Materials Science Progress(材料科学进展), 1987, 1(3): 31– 36.
- [3] Joshi A, Shastry C R and Levy M. Effect of heat treatment on solute concentration [J]. Metall Trans, 1981, 12(A)(6): 1081– 1088.
- [4] SONG Ren-guo(宋仁国) and ZENG Mei-guang(曾梅光). 高强铝合金 Mg 偏析对晶界结合力和断裂应力的影响 [J]. J Northeastern University(东北大学学报), 1994, 15(2): 5– 9.
- [5] Daw M S and Baskes M I. Embedded-atom method derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals [J]. Phys Rev B, 1984, 29: 6443– 6453.
- [6] Foiles S M, Baskes M I and Daw M S. Embedded-atom method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys [J]. Phys Rev B, 1986, 33: 7983– 7991.
- [7] Rose J H, Smith J R, Guinea F, et al. Universal features of equation of state of metals [J]. Phys Rev B, 1984, 29: 2963– 2969.
- [8] Voter A V and Chen S P. Accurate interatomic potentials for Ni, Al and Ni₃Al [J]. Mat Res Soc, 1987, 82: 175 – 180.
- [9] Chen S P, Voter A F, Alberts R C, et al. Investigation of the effects of boron on Ni₃Al grain boundaries by atomistics simulations [J]. J Mater Res, 1990, 5(5): 955– 970.
- [10] JIANG Bing-yao(江炳尧), LIU Xiang-huai(柳襄怀), ZOU Shi-chang(邹世昌), et al. 蒙特卡罗模拟 Mg 在 Ni₃Al 晶界的偏聚 [J]. J Functional Materials and Devices(功能材料与器件学报), 1997, 3(1): 22– 28.
- [11] CHEN Jin-fu(陈金富). Solide Physics(固体物理学) [M]. Beijing: High Education Press, 1986. 75.
- [12] Brandon D G, Ralph B, Ranganathan S, et al. A field ion microscope study of atomic configuration at grain boundaries [J]. Acta Metall, 1964, 12: 813– 821.
- [13] Ranganathan S. On the geometry of coincidence-site lattices [J]. Acta Cryst, 1966, 21: 197– 199.

Computer simulation of effects of Mg segregation on properties of Al grain boundary

LIU Wei-jie¹, ZHANG Bao-jin²

- (1. Teachers College, Shenyang University, Shenyang 110015, P. R. China;
2. College of Sciences, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China)

[Abstract] The characteristics of grain boundary segregation of Mg in Al alloy and its effects on the grain boundary properties have been simulated by computer based on the embedded-atom method. The simulation results can be summarized as follows: the grain boundary segregation of Mg in Al alloy is a spontaneous behavior, the charge density between Al atoms and the vacancy formation energy at grain boundaries would be lowered while Mg segregated in grain boundaries which leads to the grain boundary brittleness of Al alloy.

[Key words] aluminum alloy; grain boundary segregation; embedded-atom method; computer simulation

(编辑 杨兵)