

Sr 偏析 Al 晶界结构的第一性原理计算^{*}

刘利花 张 颖 吕广宏[†] 邓胜华 王天民

(北京航空航天大学理学院物理系, 北京 100083)

(2007 年 8 月 27 日收到, 2008 年 1 月 2 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论和局域密度近似的第一性原理赝势方法, 计算了纯 Al 晶界和杂质 Sr 偏析 Al 晶界的原子结构和电子结构. 结果表明 Sr 偏析引起了晶界膨胀和晶界处电子密度的大幅度降低, 从而导致晶界结合力的减弱. 这应为 Sr 杂质偏析引起的 Al 晶界脆化的主要根源所在.

关键词: Al 晶界, Sr, 杂质偏析, 第一性原理计算

PACC: 7115A, 7115H, 7115M, 7340

1. 引 言

许多实验研究表明杂质偏析会引起晶界脆化, 对金属材料的力学性能造成极大的影响. 常见的金属晶界脆化如杂质 H 和 P 引起的 Fe 晶界脆化、杂质 S 引起的 Ni 晶界脆化、杂质 Bi 引起的 Cu 晶界脆化以及液态杂质 Ga 引起的 Al 晶界脆化等^[1]. 晶界脆化虽然是一个古老的问题, 但是其机理的研究依然是目前重要的研究方向之一. 近年来, 许多晶界脆化方面的理论和实验研究力图揭示晶界脆化的物理过程和微观机理^[2-4]. Freeman 小组基于 Rice-Wang 热力学模型^[5], 应用第一性原理方法研究了多种杂质在 Fe 和 Ni 晶界中的作用^[6-8]. 研究表明, H 引起的 Fe 和 Ni 的晶界脆化, 其根源是 H 偏析导致的晶界结合性的减弱^[7,8]. Yamaguchi 等^[2]用第一性原理方法研究了 S 引起的 Ni 晶界脆化, 指出 S 偏析引起了 Ni 晶界的强度降低, 从而导致了脆化. 关于 Bi 引起的 Cu 晶界脆化的机理目前有两种观点. 一种观点认为脆化的原因是 Bi 偏析引起了近邻的 Cu—Cu 键的弱化^[3]. 另一种观点认为脆化主要是源于 Bi 偏析引起的 Cu 晶界膨胀^[9].

近年来, 由于超高纯度材料制备和材料中微量元素测试技术的提高, 金属中极微量杂质对金属机械性质的重要影响已经为人们所认识. 研究表明, 极微量的 Na, Ca, S 和 Sr 杂质(10⁻⁶量级)将导致铝合金的高温脆化^[10-13]. 通过俄歇能谱分析可以在晶界

的断面发现杂质 Na, Ca, S 或 Sr 的存在, 表明高温脆化的原因是这些杂质在 Al 晶界上的偏析. 我们已经进行了部分杂质元素对 Al 晶界作用的理论研究, 如杂质 Na, Ca, S 和 Ga 对 Al 晶界的作用^[14-24]. 这些杂质在 Al 晶界偏析, 致使晶界处的价电子密度大幅度降低, 晶界面原子间结合力减弱, 促进脆化. 我们发现不同杂质偏析导致晶界结合力减弱的物理本质不同. Na 和 Ca 因其价电子数目小于 Al, 同时偏析造成晶界膨胀, 因而导致晶界的结合力减弱^[15,17], 造成晶界强度的降低^[22]. S 因其电子分布的特点, 只能与周围两个原子形成强健, 造成界面键较弱^[17,18,23]; 而 Ga 则是因为电负性强于 Al, 发生从 Al 至 Ga 的电荷转移, 更多的 Ga 偏析会在晶界形成类 α -Ga 异相结构, 导致界面结合力减弱^[19]. 但是 Sr 方面的工作还未进行. Sr 偏析对于 Al 晶界结构和力学性能的影响尚不清楚.

晶界的原子结构和电子结构可以通过第一性原理赝势方法计算得到^[14-19,25]. 本文应用第一性原理赝势方法计算了纯 Al 晶界和杂质 Sr 偏析 Al 晶界的原子结构和电子结构, 分析了 Sr 杂质偏析对 Al 晶界结构的影响.

2. 计算模型和方法

计算所采用的超晶胞如图 1 所示, 其中 x, y, z 轴分别沿着 $[2\bar{2}1]$, $[1\bar{1}4]$ 和 $[110]$ 方向. 超晶胞由 84 个 Al 原子组成, A, B, C 和 D 代表 4 个 (110) 原子

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50201002)资助的课题.

[†] E-mail: LGH@buaa.edu.cn

层. 超晶胞三边长度分别为 32.901\AA , 8.232\AA , 5.683\AA ($1\text{\AA} = 0.1\text{ nm}$). 用重合位置点阵模型 (CSL) 构造的 $\text{Al}\Sigma(2\bar{2}1)[110]$ 倾侧晶界, 是通过让两个晶体中的一个绕 $[110]$ 轴旋转 38.94° , 然后拼接而成的 ($2\bar{2}1$) 面被设定为晶界平面. 在晶界面上的重合点阵单胞方向和大小分别为 $[1\bar{1}4](3\sqrt{2}/2)a_0$ 和 $[110](\sqrt{2}/2)a_0$, 其中 a_0 是计算得到的 Al 的晶格常数, 为 3.98\AA . 超晶胞 $[110]$ 方向的长度是 $\sqrt{2}a_0$. 为了满足周期性边界条件, 超晶胞中包含 2 个对称的 $\Sigma(2\bar{2}1)[110]$ 晶界. 为了表明 Sr 杂质的偏析, 位于晶界上的 Al 原子 E 及对称的其他三个 Al 原子 E_1, E_2 和 E_3 被 Sr 杂质原子置换.

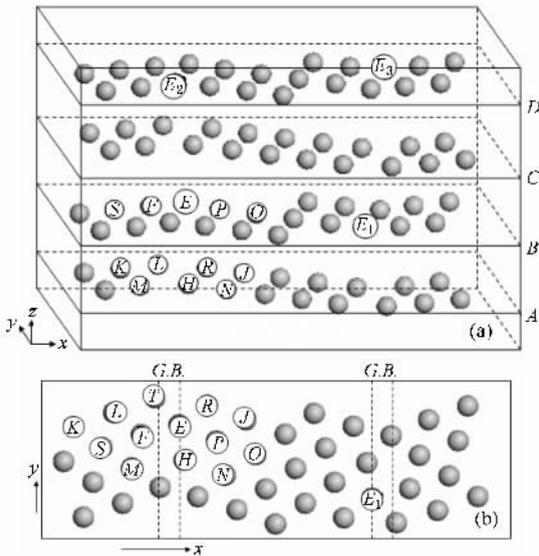


图 1 (a) Al 晶界超晶胞模型 (b) 超晶胞的俯视图

计算应用的是基于密度泛函理论 (DFT) 和局域密度近似 (LDA) 的第一性原理方法. 使用的计算软件是 VASP^[26,27]. 离子核和电子之间的相互作用采用超软赝势近似^[28]. 晶体波函数用平面波基展开, 平面波动能的截止能为 204 eV . 选取 $(1 \times 4 \times 8)$ 均匀网格的 Monkhorst-Pack 类型的 k 点进行布里渊区的积分^[29]. 根据 Hellman-Feynman 理论, 能量弛豫重复进行直到作用在所有原子上的力都小于 10^{-3} eV/\AA .

3. 结果和讨论

3.1. Sr 的晶格常数

我们首先计算了 Sr 的晶格常数. 计算时, 截止能取为 204 eV . 图 2 给出了 fcc 结构 Sr 的总能量随晶格常数的变化曲线.

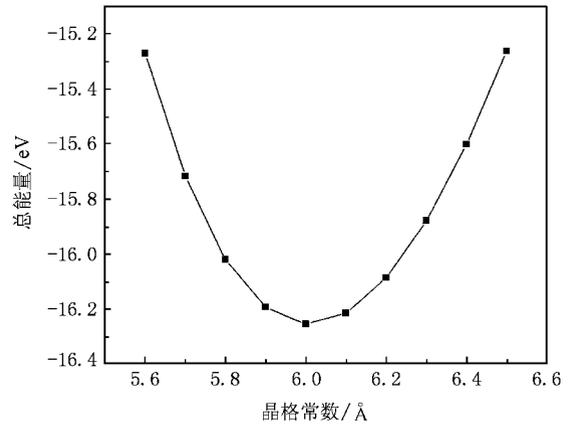


图 2 Sr 的晶格常数与能量的关系曲线图

系统的总能量是系统稳定程度的标志, 能量越小晶体的结构越稳定. 从图 2 可以得到 Sr 的平衡晶格常数是 6.00\AA , 与相应的实验值 6.08\AA 符合较好. 证明了所取 Sr 的赝势的可靠性.

3.2. 弛豫构型

考虑到 Sr 的晶格常数比 Al 大许多, 为了使计算结果更准确, 我们对纯 Al 和 Sr 偏析情况下的晶胞进行了结构优化. 纯 Al 晶界、Sr 原子存在于晶胞体内以及 Sr 偏析 Al 晶界情况下的晶胞体积分别为 1355.43\AA^3 , 1449.85\AA^3 , 1539.39\AA^3 , 对比可以发现无论 Sr 原子存在于晶胞体内还是晶界处都会引起晶胞膨胀, 但是 Sr 原子偏析情况时引起的晶胞膨胀最大. 图 3 表示纯 Al 和 Sr 偏析情况下原子的弛豫构型.

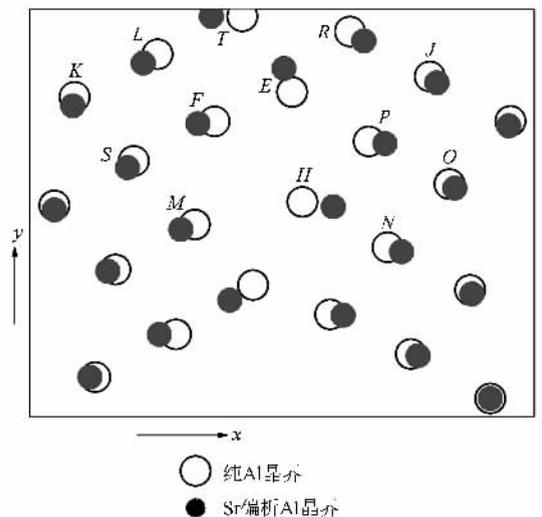


图 3 超晶胞 A 和 B 层左半部分原子的弛豫构型 (较大的未填充的圈代表纯 Al 晶界弛豫后的原子位置, 较小的填充的圈代表 Sr 偏析情况下弛豫后的原子位置)

型. 考虑到超晶胞的对称性, 我们只给出了超晶胞中 A 层和 B 层左半部分的原子弛豫构型. E 是在杂质

偏析的情况下 Sr 原子的位置. 可以看出, Sr 偏析之后, 晶界处的 Al 原子都远离了 Sr 原子.

表 1 原子 E 与近邻原子及部分体内原子之间的距离

	EF	EP	EH	ER	ET	KL	FS	HN	PO	RJ
$Al/\text{\AA}$	2.60	2.73	2.81	2.71	2.82	2.85	2.73	2.93	2.78	2.77
$Sr/\text{\AA}$	3.47	4.14	3.79	3.38	3.31	2.82	2.83	2.76	2.82	2.90
$Na/\text{\AA}$	2.82	3.03	2.96	2.94	2.95	2.82	2.70	2.82	2.83	2.82
$Ca/\text{\AA}$	3.00	3.09	3.07	3.03	3.07	2.84	2.76	2.78	2.88	2.80

Al 为纯 Al 晶界, Na 为 Na 偏析 Al 晶界, Sr 为 Sr 偏析 Al 晶界, Ca 为 Ca 偏析 Al 晶界.

表 1 给出了纯 Al 晶界和 Sr 杂质偏析情况下原子 E 与其近邻 Al 原子之间以及部分 $Al-Al$ 原子之间的距离. 为了比较, 表中也给出了 Na 和 Ca 偏析情况下的计算结果. 从中可以看到, 晶界处 Al 原子 E 被 Sr 原子置换后, 与纯 Al 晶界相比, 杂质原子 Sr 与周围 Al 原子之间的距离均增加, 而晶胞体内原子之间的距离变化不大. 比如, EF 之间的距离在 Sr 偏析后增加了 33%, EP 之间的距离增加了 52%. 这表明杂质原子 Sr 的偏析使晶界体积增大, 引起了显著的晶界膨胀. 从表 1 同样可以看出 Na , Ca 偏析使 Al 晶界膨胀, 且杂质原子与周围 Al 原子之间的距离有所增加, 但是 Sr 对 Al 晶界的影响比 Na , Ca 的影响更大. 与 Na , Ca 偏析情况相比, 周围的 Al 原子与杂质 Sr 原子偏离的更远, 例如 Na 偏析情况下原子 EF 之间的距离为 2.82\AA , Ca 偏析时为 3.00\AA , 而 Sr 偏析时为 3.47\AA . 同样, EP 之间的距离在 Na , Ca 和 Sr 偏析情况下分别为 3.03\AA , 3.09\AA 和 4.14\AA .

杂质原子 Sr 与周围 Al 原子之间的距离增加, 可以由 Sr 原子半径和 Al 原子半径的关系得到解释. 因为 Sr 原子与 Al 原子之间的相互作用比较小, 当 Sr 原子存在于晶界时原子半径趋向与在纯金属态时的原子半径大小一致. 原子半径可以定义为该原子与最近邻原子之间距离的一半. 处于面心立方结构的 Al 原子和 Sr 原子的半径分别是 1.43\AA , 2.15\AA . 显然, Al 原子半径要比 Sr 原子半径小很多, 这就清楚地解释了杂质偏析后的弛豫结构. 由于 Sr 原子的半径比 Na , Ca 的大很多, 所以 Sr 偏析引起的晶界膨胀比 Na , Ca 偏析的情况更显著.

3.3. 电子密度

图 4 和图 5 分别给出纯 Al 晶界和 Sr 偏析 Al 晶界的电荷密度分布. 考虑到超晶胞的对称性, 我们只

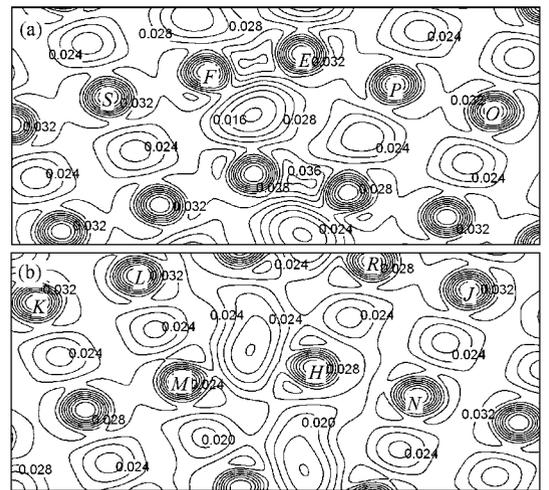


图 4 纯 Al 晶界的电子密度图(等高线的间隔为 0.004 e/a.u.^3) (a) B 层左半部分 (b) A 层左半部分

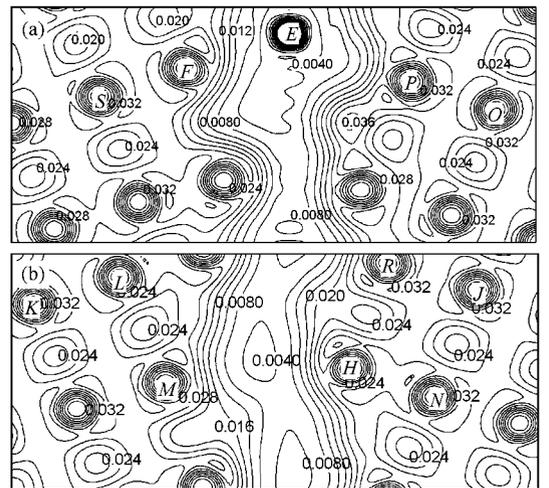


图 5 Sr 偏析 Al 晶界的电子密度图(等高线的间隔为 0.004 e/a.u.^3) (a) B 层左半部分 (b) A 层左半部分

给出了 A 层和 B 层左半部分的电子密度图. 与纯 Al 晶界相比, Sr 偏析后晶界处的电子密度显著降低.

甚至在没有杂质原子的 A 层 ,晶界附近的电子密度亦有很大幅度的下降 .而晶胞体内的电荷密度几乎没有变化 .从图 5 (a)和(b)中可清楚地看到 ,电子密度降低的区域连续分布于整个晶界 .

Sr 偏析引起晶界处电子密度的大幅度降低归因于 Sr 偏析引起的晶界膨胀和 Sr 原子比 Al 原子较少的价电子数 .首先 ,杂质原子 Sr 的偏析使晶界膨胀 ,晶界处 Sr 原子与 Al 原子、Al 原子与 Al 原子之间的距离增加 ,导致晶界处电荷密度大幅度降低 .其次 ,Al 原子有 3 个价电子 ,而 Sr 原子只有 2 个 ,这也导致晶界处电荷密度降低 .

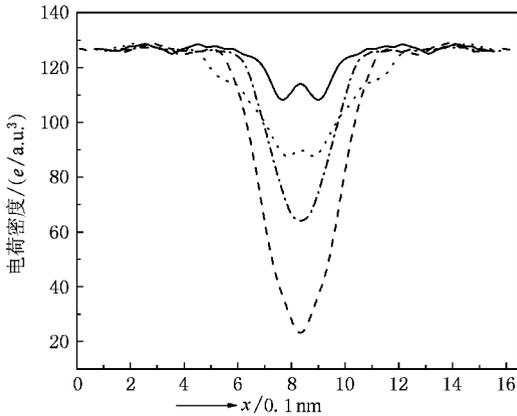


图 6 yz 平面的积分电荷密度随 x 坐标的变化曲线(——代表纯 Al 晶界情况 ;.....代表 Ca 偏析 Al 晶界的情况 ;- · - ·代表 Na 偏析 Al 晶界情况 ;---代表 Sr 偏析 Al 晶界情况)

图 6 给出了纯 Al 晶界和几种杂质偏析 Al 晶界的 yz 平面的积分电荷密度随 x 坐标的变化情况 .与纯 Al 晶界比较 ,Sr 偏析 Al 晶界的 yz 平面的积分电荷密度在晶界附近显著降低 .可以看出体系 yz 平面的积分电荷密度最小值为 $32 e/a.u.^3$,比 Na ,Ca 偏析情况的 $65 e/a.u.^3$ 与 $92 e/a.u.^3$ 要小很多 .可见 Sr 偏析引起的电子密度降低比 Na ,Ca 偏析的情况更显著 .Sr 和 Ca 的价电子数都是 2 ,但 Sr 偏析引起的电子密度降低比 Ca 要大许多 .所以 Sr 偏析造成的晶界处电子密度降低主要来源于 Sr 偏析引起的晶界膨胀 .

3.4. 态密度

图 7 给出了纯 Al 晶界和 Sr 偏析 Al 晶界的总态密度随能量的变化曲线 .可以看出两种情况下的态密度具有自由电子态密度的基本特征 .这表明在纯 Al 和 Sr 偏析情况下无论是体内的原子还是晶界处的原子主要是以金属键结合的 ;即使在 Sr 偏析情

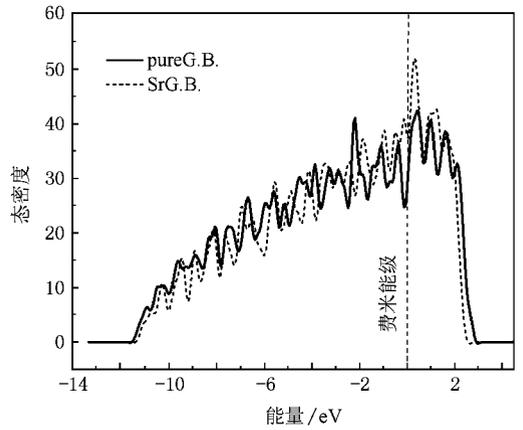


图 7 纯 Al 晶界与 Sr 偏析 Al 晶界的总态密度随能量变化曲线图 (其中实线和虚线分别代表纯 Al 晶界和 Sr 偏析 Al 晶界的情况)

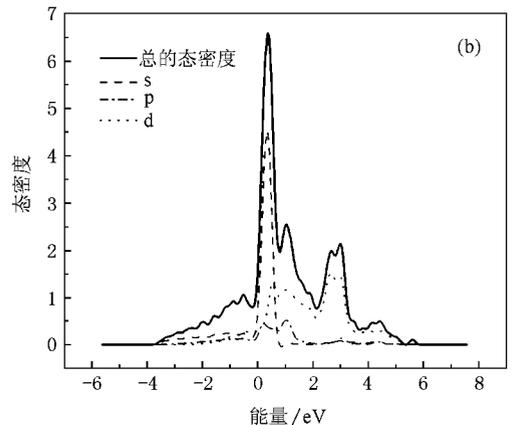
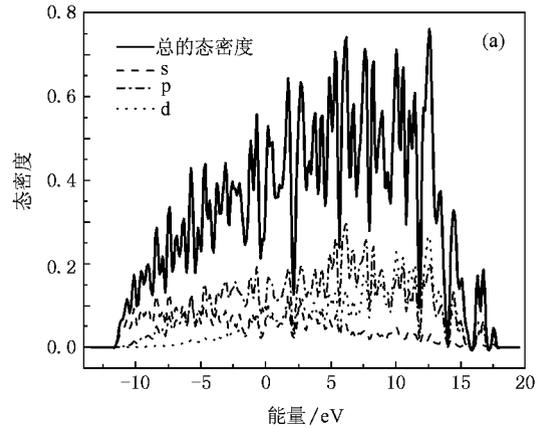


图 8 态密度图 (a) fcc 结构中 Al 原子 s p d 轨道及总的态密度 (b) fcc 结构中 Sr 原子 s p d 轨道及总的态密度

况 ,也没有显著的离子或共价键形成 .我们也看到 ,Sr 偏析 Al 晶界(费米面以内)的总状态数比纯 Al 晶界的总状态数要低 ,这是由于 Sr 的价电子数比 Al

的价电子数少引起的.但值得注意的是, Sr 偏析 Al 晶界的态密度在费米能级的上方有一个较高的峰,这个峰是激发态的特征峰.结合 fcc 结构中 Al 原子和 fcc 结构中 Sr 原子的态密度进行分析,如图 8(a), (b)所示,其中 fcc 结构中 Al 原子和 fcc 结构中 Sr 原子的态密度是分别通过 Al 原子原胞和 Sr 原子原胞计算得到的,和计算总的态密度的算法一致,都是求解 Kohn-Sham 方程得出的.其中 s, p, d 态的密度是通过计算得到的分波态密度.可以发现 FCC 结构中 Al 原子总的态密度相对于 fcc 结构中 Sr 原子的态密度要低,在费米能级上方, fcc 结构中 Sr 原子的态密度有一个很高的峰值,且该峰值是由其 s 轨道的态密度贡献的.所以, Sr 偏析 Al 晶界的态密度费米能级上的特征峰是由 Sr 原子 s 轨道的态密度贡献的.

4. 结 论

应用基于密度泛函理论和局域密度近似的周期性原理方法计算了纯 Al 晶界和杂质 Sr 偏析 Al 晶界的原子结构、电子结构和态密度. Sr 偏析引起了晶界膨胀和晶界处电子密度的大幅度降低,而且这个低电子密度区域贯穿于整个晶界.与 Na, Ca 不同之处在于, Sr 偏析引起的电子密度降低主要源于晶界膨胀.晶界处电子密度的明显降低意味着晶界处界面结合力的减弱.与纯 Al 晶界相比,晶界处存在一些较弱的 Al—Sr 原子键和 Al—Al 键.在相同应力的作用下,这些存在弱键的区域的晶界可以作为裂纹的发生源或者裂纹的优先扩展路径,因而可以导致晶界脆化.

- [1] Briant C L, Messmer R P 1980 *Philos. Mag.* B **42** 569
- [2] Yamaguchi M, Shiga M, Kaburaki H 2005 *Science* **307** 393
- [3] Duscher G, Chisholm M F, Alber U 2004 *Nature Materials* **3** 621
- [4] Pereiro-Lopez E, Ludwig W, Bellet D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 215501
- [5] Rice J R, Wang J S 1989 *Mater. Sci. Eng.* A **107** 23
- [6] Wu R, Freeman A J, Olson G B 1994 *Science* **265** 376
- [7] Geng W T, Freeman A J, Wu R 1999 *Phys. Rev.* B **60** 7149
- [8] Zhong L, Wu R, Freeman A J 2000 *Phys. Rev.* B **62** 13938
- [9] Lozovoi A Y, Paxton A T, Finnis M W 2006 *Phys. Rev.* B **74** 155416
- [10] Okada H, Kanno M 1997 *Scripta Mater.* **37** 781
- [11] Horikawa K, Kuramoto S, Kanno M 1998 *Scripta Mater.* **39** 861
- [12] Horikawa K, Kuramoto S, Kanno M 2001 *Acta Mater.* **49** 3981
- [13] Kuramoto S, Horikawa K, Kanno M 2000 *Mater. Sci. Forum* **331-337** 1531
- [14] Lu G H, Suzuki A, Ito A 2000 *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* **8** 727
- [15] Lu G H, Suzuki A, Ito A 2001 *Philos. Mag. Lett.* **81** 757
- [16] Lu G H, Kohyama M, Yamamoto R 2001 *Mater. Trans.* **42** 2238
- [17] Lu G H, Suzuki A, Ito A 2003 *Mater. Trans.* **44** 337
- [18] Lu G H, Kohyama M, Yamamoto R 2003 *Philos. Mag. Lett.* **83** 159
- [19] Zhang Y, Lu G H, Wang T 2006 *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** 5121
- [20] Lu G H, Deng S H, Wang T M 2004 *Phys. Rev.* B **69** 134106
- [21] Zhang Y, Lu G H, Deng S, Wang T M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2901 (in Chinese) [张颖, 吕广宏, 邓胜华, 王天民 2006 物理学报 **55** 2901]
- [22] Lu G H, Zhang Y, Deng S 2006 *Phys. Rev.* B **73** 224115
- [23] Zhang Y, Lu G H, Deng S 2007 *Phys. Rev.* B **75** 174101
- [24] Zhang Y, Lu G H, Wang T 2006 *Mater. Trans.* **47** 2678
- [25] Sun B, Liu S J, Duan S Q, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1598 (in Chinese) [孙博, 刘绍军, 段素青, 祝文军 2007 物理学报 **56** 1598]
- [26] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev.* B **47** 558
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev.* B **54** 11169
- [28] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev.* B **41** 7892
- [29] Monkhorst M J, Pack J D 1976 *Phys. Rev.* B **13** 5188

First-principles study of the effects of Sr segregated on Al grain boundary^{*}

Liu Li-Hua Zhang Ying Lü Guang-Hong[†] Deng Sheng-Hua Wang Tian-Min

(School of Science , Beijing University of Aeronautics and Astronautics , Beijing 100083 , China)

(Received 27 August 2007 ; revised manuscript received 2 January 2008)

Abstract

The atomic and electronic structures of an Al grain boundary with segregated Sr(substitutional) impurity atoms have been calculated by the first-principles pseudopotential method based on the local density functional theory. The results show that the boundary expands and the charge density decreases significantly over the whole boundary due to Sr segregation. This suggests grain boundary weakening , which should be responsible for the experimentally observed Sr-induced Al intergranular embrittlement .

Keywords : aluminium grain boundary , Sr , impurity segregation , first-principles calculation

PACC : 7115A , 7115H , 7115M , 7340

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.50201002).

[†] E-mail : LGH@buaa.edu.cn