

## 含扭转晶界位错 Al 金属拉伸强度第一性原理预测\*

王如志<sup>1)†</sup> 徐利春<sup>1)</sup> 严辉<sup>1)</sup> 香山正宪<sup>2)</sup>

1) (北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124)

2) (日本国家产业技术综合研究所关西研究中心 UBIQEN 研究所, 大阪府池田市绿丘 1-8-31)

(2011 年 5 月 7 日收到; 2011 年 5 月 25 日收到修改稿)

本文基于密度泛函理论第一原理方法, 从影响力学性能本质的电子结构计算上, 对含  $\Sigma 5\{001\}$  扭转晶界位错 Al 金属拉伸强度进行了预测, 发现其理论拉伸强度达到 8.73 GPa, 临界应变为 24%. 拉伸强度低于文献报道 (Phys. Rev. B 75, 174101 (2007)) 的倾斜晶界位错 Al 金属的理论拉伸强度 9.5 GPa, 但其临界应变却远大于倾斜晶界的 16%. 本研究结果表明, 通过工艺参数控制, 改变缺陷形态, 可极大地改变其力学性能. 进一步地, 从电子结构层次上, 分析了含晶界位错 Al 金属拉伸断裂行为的实质, 通过分析电荷密度分布、键长变化等, 发现其断裂处发生在晶界处; 理论计算结果将对 Al 金属结构设计及力学性能改善具有重要的指导作用.

**关键词:** 晶界位错, Al, 拉伸强度, 第一原理计算

**PACS:** 68.35.Gy, 71.55.Ak, 31.15.ae

## 1 引言

铝 (Al) 金属作为一种极为重要的结构力学材料, 在各个领域都有十分广泛的应用. 因此, 理论预测带缺陷 Al 金属的力学性能在结构材料设计上将有十分重要的作用. 在 Al 材料的制备过程中, 由于工艺条件的限制, 往往形成各种缺陷, 直接影响着材料宏观力学性能表现. 其中, 晶界是一种典型的面缺陷, 其结构复杂多变, 它的诞生、迁移和消亡过程将严重地影响 Al 材料的力学性能. 因此, 理解不同晶界的力学特征对 Al 金属结构设计及力学性能改善具有重要的意义. 但是, 晶界和其他缺陷之间的相互作用复杂, 要想了解晶界缺陷的本征性质, 必须排除其他缺陷的干扰. 目前, 最常用的方法<sup>[1]</sup>是构造只包含一种晶界的理想缺陷模型, 理论上模拟其力学过程, 获得力学参数. 快速发展的计算能力和先进算法已经使得这种理论模拟能够准确地处理材料的相关问题, 众多研究者已经利用第一性原理方法成功研究了纯 Al 的力学性能<sup>[2]</sup>、Al

晶界的力学特性<sup>[3-8]</sup>. 近年来, 更是发展了第一性原理拉伸或剪切试验方法, 以获得晶界的理论强度等. 该方法已成功多种晶体及其晶界上, 例如 Al<sup>[1,2,9-11]</sup>, V<sup>[12]</sup>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[13]</sup>, Fe<sup>[14]</sup>, Ni<sup>[15]</sup>, W<sup>[16]</sup>, TiAl<sup>[17]</sup>, NiAl<sup>[18]</sup>, Cu<sup>[19]</sup>, ZnO<sup>[20]</sup>. 目前, Al 金属晶界的理论研究主要集中于 Al 晶界及其拉伸试验, 缺陷类型多集中于倾斜晶界. 相关文献报道<sup>[21]</sup>倾斜晶界的 Al 金属的理论拉伸强度为 9.5 GPa, 临界应变为 16%. 对于扭转晶界, 其理论拉伸试验还未见报道. 我们在前期工作<sup>[22]</sup>中, 利用重合位置点阵模型方法构造了  $\Sigma 9\{221\}$  倾斜晶界和  $\Sigma 5\{001\}$  扭转晶界, 系统研究了其稳定性及界面结合强度. 研究发现, 铝中  $\Sigma 5\{001\}$  扭转晶界比  $\Sigma 9\{221\}$  倾斜晶界更加稳定, 其力学性能应该优于倾斜晶界. 本文基于密度泛函理论第一原理方法, 从影响力学性能本质的电子结构计算上, 对含扭转晶界 Al 金属拉伸强度进行预测, 研究该种晶界的力学本质特征. 计算结果表明: 对于扭转晶界位错 Al 金属拉伸强度的理论拉伸强度可达到 12.8 GPa, 临界应变为 24%.

\* 国家自然科学基金 (批准号:11074017), 北京市“学术创新团队建设计划”项目 (批准号:PHR201007101), 北京市科技新星计划 (批准号:2008B10), 北京市自然科学基金 (批准号:1102006) 和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

† E-mail: wrz@bjut.edu.cn

远优于文献报道的倾斜晶界位错 Al 金属的理论拉伸强度 9.5 GPa, 临界应变为 16%. 这意味着通过工艺参数控制, 改变缺陷形态, 将可能大大提高其力学性能.

## 2 计算模型

计算所用的模型采用重合位置点阵 (CSL) 模型. 在 CSL 模型中, 由不同取向晶体中某些位置相互重合的原子组成一个新点阵, 即 CSL 点阵, 并用 CSL 单胞体积与晶体点阵单胞体积的比  $\Sigma$  来表示其数值. 如图 1 所示, 本文计算的 Al 晶界

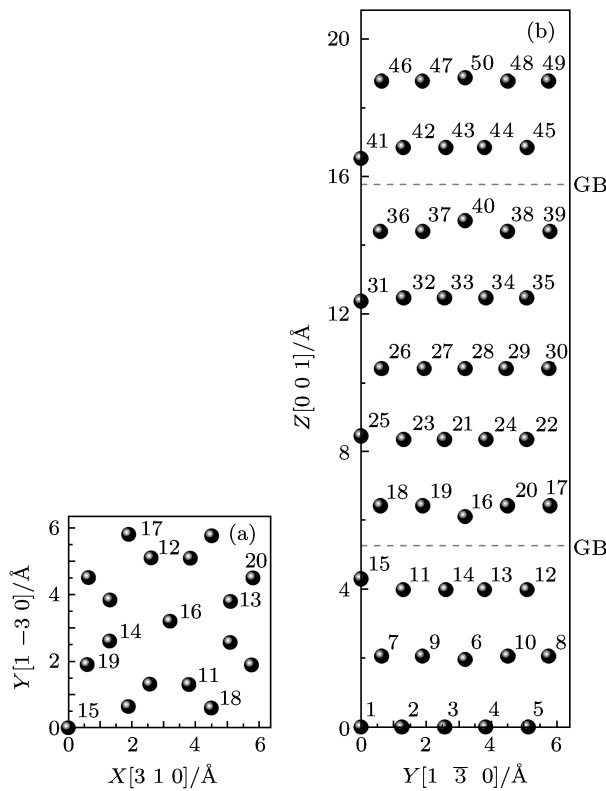


图 1  $\Sigma 5[001]$  扭转晶界 Al 计算超晶胞模型图 (数字为原子编号) (a) 俯视图; (b) 侧视图

是  $\Sigma 5(001)$  扭转晶界, 该晶界是通过将初始 fcc 晶胞的 (001) 晶界面一侧以 [001] 为轴旋转  $36.87^\circ$  获得, 在 (001) 晶界面上的 CSL 单胞基矢定义为  $[3\ 1\ 0] a_0$  和  $[1\ \bar{3}\ 0] a_0$  的二分之一, 在 (001) 方向长度取  $5a_0$ , 其中  $a_0$  是结构优化计算且与实验测试一致 Al 的晶格常数  $4.03\text{\AA}$ , 为了保持拉伸计算对称受力分布及周期性对称条件, 如图 1 所示, 我们采用了双晶界模型. 在计算中, 我们设定拉伸沿垂直于

晶界方向进行, 拉伸应变  $\varepsilon$  定义为

$$\varepsilon = \frac{l_z - l_{z0}}{l_{z0}} \times 100\%, \quad (1)$$

这里,  $l_z$  为拉伸应力作用后的沿垂直晶界方向的晶胞长度,  $l_{z0}$  为未加拉伸应力时的晶胞长度.

本文的第一性原理拉伸计算采用的是密度泛函理论 (DFT) 结合缀加投影平面波方法 (PAW) 的 VASP 软件包 [23], 交换关联势采用广义梯度近似 (GGA) 处理. 经过测试, 平面波截断能取 450 eV, 采用  $6 \times 6 \times 2$  的 Monkhorst-Pack 型  $k$  点网格. 电子自洽计算的能量收敛标准为  $1.0 \times 10^{-4}$  eV, 结构优化计算的收敛标准为作用力小于  $0.02$  eV/ $\text{\AA}$ .

## 3 结果与讨论

一般而言, 总能量反映系统的稳定状态, 由此也可判断在拉伸应力作用下的系统变化状态. 图 2 给出了, 系统能量随拉伸应变的变化曲线. 从能量变化曲线可以看出, 随着拉伸应变的增强, 总能趋向增大, 然后趋向稳定不变. 这意味, 随着拉伸应变变大, 系统变得越来越不稳定, 最后 Al 晶胞被拉断,

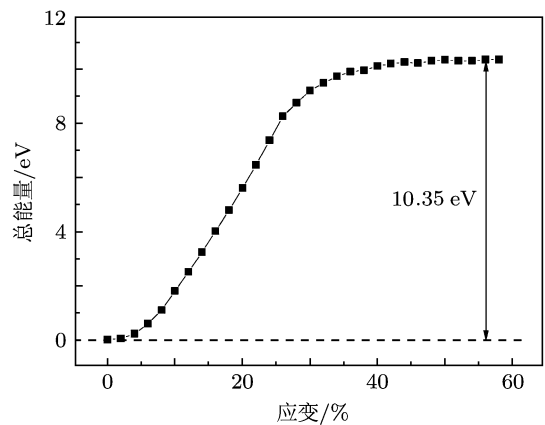


图 2 Al 扭转晶界晶胞系统总能随应变变化曲线图

系统能量不再变化. 从能量 - 应变曲线图可以看出, 应变大约为 24% 时, 能量开始趋向于不变, 这说明晶胞开始发生断裂. 其临界应变值大于文献 [21] 报道的倾斜晶界的 16%, 这说明扭转晶界相对倾斜晶界来说, 可能具有更好的拉伸强度. 但是与文献不同的是, 能量曲线一直是连续变化, 没有突然减小的能量拐点存在. 这可能意味着, 在应力连续加载状况下, 断裂发生是一个持续的渐变过程, 不会突

然发生. 从图 2 也可看出, 断裂时, 总能量变化大约为 10.35 eV, 大于倾斜晶界的断裂能量 9.85 eV<sup>[21]</sup>, 这意味着扭转晶界的理论韧性可能要优于倾斜晶界的理论韧性. 以下我们将进一步从其他方面分析含扭转晶界位错 Al 金属拉伸特性.

图 3 给出了应力 - 应变曲线图, 可以很清晰地看到了, 随着应变增大, 应力由 0 急剧增大, 达到最大值, 然后急剧下降并随应力增大趋近于 0. 在应变为 24% 时, [001] 方向的拉伸应力达到最大值 8.73 GPa, 而 [310] 与  $[1\bar{3}0]$  拉伸应力达到其最大值 6.61 GPa. 沿 [310] 与  $[1\bar{3}0]$  方向应力曲线基本一致, 说明这两个方向对称性完全相同, 当受到垂直晶界方向应力加载情况时, 平行晶界两个方向所受的应力状态也一致. 从图 3, 也可清楚地得知, 对于扭转晶界位错, 其理论拉伸强度为 8.73 GPa, 低于文献 [11] 报道的倾斜晶界位错的理论拉伸强度 9.85 GPa, 但其临界应变可达到 24%, 却大于倾斜晶界位错的拉伸临界应变 16%. 这说明, 不同晶界位错缺陷, 可能导致不同的拉伸强度及应变长度. 倾斜晶界位错可能提高其拉伸强度, 却导致其脆性; 而扭转晶界位错随拉伸强度降低了, 但其韧性却提高了. 这些力学特性随晶界位错不同而改变, 可能是由于不同位错缺陷的存在, 导致了晶界处原子成键结合及其电子结构不同而引起的. 以下, 将从原子键结合及价电荷密度随着应力加入的变化情况来进一步探讨扭转晶界位错影响 Al 金属力学性能的物理机理.

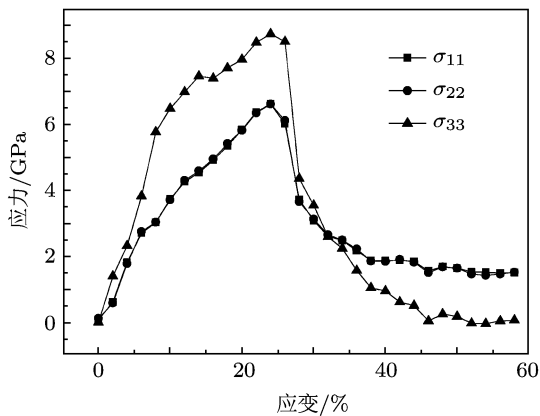


图 3 Al 扭转晶界拉伸过程中应变 - 应力关系曲线图 ( $\sigma_{11}$  与  $\sigma_{22}$  分别为 [310] 与  $[1\bar{3}0]$ ,  $\sigma_{33}$  为 [001] 方向)

图 4 给出了晶界处最近邻原子间距相对变化率 ( $100 \times (L - L_0) / L_0$ ,  $L$  最近邻原子间距,  $L_0$  为块体原子键长) 随应变增加的变化曲线图, 首先可很清

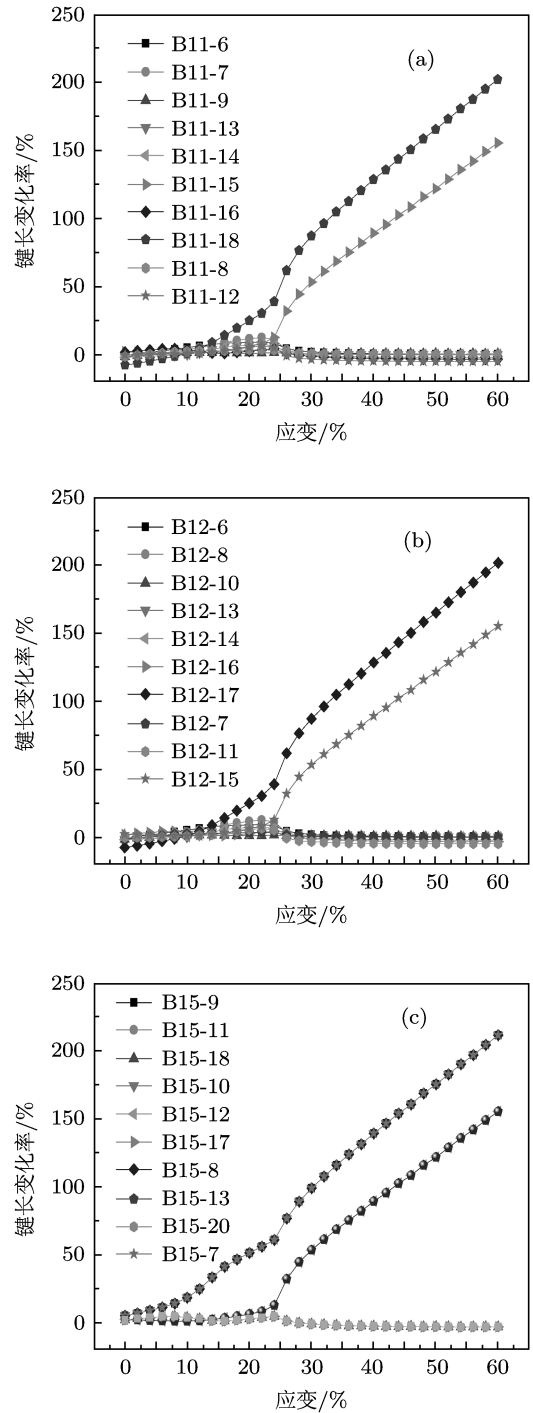


图 4 晶界附近最近邻原子间距随应变变化曲线图 (a),(b),(c) 分别为 11,12,15 号原子

楚地看到, 在发生断裂前, 也就是应变小于 5% 时, 晶界处所有最近邻原子间距保持在块体的原子键长附近. 应变大于 5% 时, 原子 15-7 与 15-8 最近邻间距开始发生明显变化 (见图 4(c)); 应变大于约 15% 时, 原子 11-18 与 12-17 最近邻间距开始拉长 (图 4(a),(b)); 而在应变大约为 24% 时, 原子 11-

15,12-15,15-13 及 15-14 最近邻间距开始断裂. 从晶界处原子最近邻间距随应变的变化规律来看, 含扭转晶界位错 Al 金属拉伸断裂应有以下三个过程:1) 高对称性位置 (如原子 15) 受力集中, 在应变为 5% 时, 晶界层与次晶界层原子间距发生拉伸形变 (15-7 与 15-8);2) 应力进一步增大时, 应变约为 15% 时, 晶界层上下原子间距开始被拉开; 3) 应变约为 24% 时, 晶界层原子键开始断开, 金属从晶界面逐渐发生断裂. 实际这三个过程也可从图 3 应力 - 应变曲线图清晰地看到, 沿垂直晶界方向, 在应变为 5% 与 15% 处, 存在两个拐点, 说明这是在拉伸过程中两个转变点; 而应变为 24%, 应变 - 应力曲线出现了一个峰, 说明断裂开始发生. 为更清晰地看到在拉伸应变作用下断裂过程发生物理机理, 图 5

给出了垂直于晶界面的晶胞二维截面电荷密度分布图. 可以看出明显的三个过程, 在应变为 6% 时, 中心位置电子密度结合开始减弱且被拉长; 而在应变 16% 时, 晶界处电荷密度分布已完全与块体不一样, 在晶界面原子键结合已被破坏, 晶界处的电子密度已变得非常薄弱; 在应变为 26% 时, 可以清楚地看到, 晶界处电荷密度分布为 0, 拉伸晶胞已完全从晶界处断裂; 图 5(d) 也有趣地发现断裂面呈现出金字塔形凹凸形状, 这说明在拉伸过程中应力分布不均匀, 断裂时晶界处原子层的原子发生错层移位. 拉伸断裂后形成的这种形状, 或许可能为单原子金属纳米尖端的制备提供一种简单可行思路, 通过实验参数调整构造扭转晶界缺陷, 沿垂直晶界面使其拉伸, 在断面处可形成单原子纳米尖端.

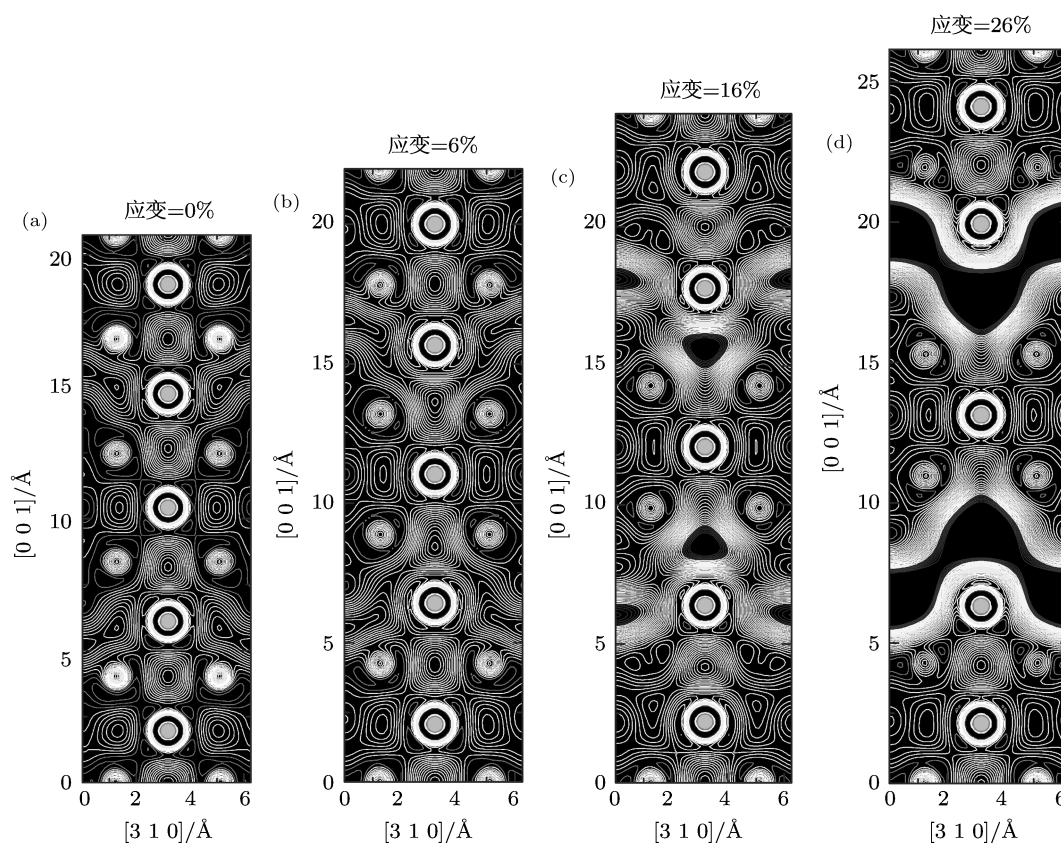


图 5 Al 扭转晶界侧截面电荷密度分布随应变变化图

## 4 结论

采用第一原理密度泛函方法, 就含扭转晶界位错缺陷 Al 金属进行了拉伸计算. 结果表明: 相对于

文献报道的倾斜晶界, 扭转晶界缺陷具有更好拉伸韧性, 大约在应变为 24% 的时候才被完全拉断, 临界应变提升 50%; 从其拉伸过程中总能变化看, 总能变化没有突变点; 而使其完全断裂, 其拉伸强度

为 8.73 GPa, 小于倾斜晶界的拉伸强度. 这些计算结果表明, 金属中缺陷形态不同, 将可能对其强度与韧性具有较大影响, 这意味着可通过实验工艺参数改变金属中缺陷类型, 达到调整金属力学性能. 进一步地, 通过分析电荷密度分布及键长随应变的

变化过程, 从原子电子结构层次上探讨了含晶界位错 Al 金属拉伸断裂行为的物理实质. 另外, 扭转晶界拉伸断裂后其断面为金字塔凹凸形状, 也为金属纳米微结构加工提供了一种可行思路.

- [1] Lu G H, Deng S H, Wang T M, Kohyama M, Yamamoto R 2004 *Phys. Rev. B* **69** 134106
- [2] Roundy D, Krenn C R, Cohen M L, Morris J W 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2713
- [3] Suzuki A, Lu G H, Itoh A, Kohyama M, Yamamoto R 1999 *Mater. Trans. Jim.* **40** 1193
- [4] Lu G H, Suzuki A, Ito A, Kohyama M, Yamamoto R 2003 *Mater. Trans.* **44** 337
- [5] Lu G H, Kohyama M, Yamamoto R 2003 *Phil. Mag. Lett.* **83** 159
- [6] Lu G H, Suzuki A, Ito A, Kohyama M, Yamamoto R 2001 *Phil. Mag. Lett.* **81** 757
- [7] Lu G H, Kohyama M, Yamamoto R 2001 *Mater. Trans.* **42** 2238
- [8] Lu G H, Suzuki A, Ito A, Kohyama M, Yamamoto R 2000 *Model. Sim. Mater. Sci. Eng.* **8** 727
- [9] Zhang Y, Lu G H, Kohyama M, Wang T M 2009 *Model. Sim. Mater. Sci. Eng.* **17** 015003
- [10] Zhang Y, Lu G H, Hu X L, Wang T M, Kohyama M, Yamamoto R 2007 *J. Phys.-Conden. Matt.* **19** 456225
- [11] Zhang Y, Lu G H, Deng S H, Wang T M, Xu H B, Kohyama M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174101
- [12] Nagasako N, Jahn, aacute, tek M, Asahi R, Hafner J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 094108
- [13] Chen J, Xu Y N, Rulis P, Ouyang L Z, Ching W Y 2005 *Acta Mater.* **53** 403
- [14] Liu Y L, Zhang Y, Hong R J, Lu G H 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1923
- [15] Tian Z X, Yan J X, Xiao W, Geng W T 2009 *Phys. Rev. B* **79** 144114
- [16] Liu Y L, Zhou H B, Zhang Y, Jin S, Lu G H 2009 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **267** 3193
- [17] Zhou H B, Zhang Y, Liu Y L, Kohyama M, Yin P G, Lu G H 2009 *J. Phys.-Conden. Matt.* **21** 175407
- [18] Hu X L, Zhang Y, Lu G H, Wang T M 2009 *J. Phys.-Conden. Matt.* **21** 025402
- [19] Liu X M, You X C, Liu Z L, Nie J F, Zhuang Z 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1849(in Chinese)[刘小明, 由小川, 柳占立, 聂君峰, 庄苗 2009 物理学报 **58** 1849]
- [20] Xu L Z, Liu Y L, Zhou H B, Liu L H, Zhang Y, Lu G H 2009 *J. Phys.-Conden. Matt.* **21** 495402
- [21] Zhang Y, Lü G H, Deng S H, 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] Wang R Z, Kohyama M, Tanaka S, Tamura T, Ishibashi S 2009 *Mater. Trans.* **50** 11
- [23] Hafner J 2008 *J. Comp. Chem.* **29** 2044

# First-principles predictions for the tensile strength of Al metal with dislocations of twist grain boundaries\*

Wang Ru-Zhi<sup>1)†</sup> Xu Li-Chun<sup>1)</sup> Yan Hui<sup>1)</sup> Kohyama Masanori<sup>2)</sup>

1) (Laboratory of Thin Film Materials, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

2) (Research Institute for Ubiquitous Energy Devices, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577 Japan)

(Received 7 May 2011; revised manuscript received 25 May 2011)

## Abstract

By the first-principles calculations based on the density functional theory, the tensile strength of Al metal with dislocations of twist grain boundaries (GBs) is predicted from its electronic structure to its essential mechanical properties. The results show that the theoretical tensile strength for Al twist GB is about 8.73GPa and it is less than that for Al glide GB(9.5GPa) (Phys. Rev. B **75**, 174101 (2007)). However, its fracture strain for Al twist GB is 24% and 16% more than that for Al glide GB. It suggests that the mechanical properties of the metal can be greatly improved by experimentally modulating its defect or dislocation. Furthermore, the physics of the fracture of Al twist GB is analyzed by the distributions of charge density and the changes of bond length, and it is found that the fracture appears in the GB. Our theoretical predictions can play an important role in guiding the improvement of mechanical properties and structural designs for Al metal.

**Keywords:** grain boundary dislocation, Al, tensile strength, first-principles calculations

**PACS:** 68.35.Gy, 71.55.Ak, 31.15.ae

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 11074017), the IHLB (Grant No. PHR201007101), the Beijing Nova Program(Grant No. 2008B10), the Beijing Natural Science Foundation(Grant No. 1102006), and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry.

† E-mail: wrz@bjut.edu.cn