

L1₂ 型铝合金的结构、弹性和电子性质的 第一性原理研究*

王 娜 唐壁玉†

(湘潭大学材料与光电物理学院,湘潭 411105)
(2008 年 12 月 16 日收到,2009 年 2 月 1 日收到修改稿)

运用第一性原理方法研究了 L1₂ 型铝合金相 Al₃Sc 和 Al₃Zr 的晶体结构、电子结构和弹性. 结合能和形成能的计算表明,两种合金具有较强的合金化能力,且 Al₃Zr 较 Al₃Sc 具有更强的结构稳定性. 电子结构分析表明,费米能级以下较多的价电子数决定了 Al₃Zr 具有较强的结构稳定性. 计算并分析比较了两种合金相的单晶弹性常数(C_{11} , C_{12} 和 C_{44})以及多晶弹性模量(体弹性模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 Y 、泊松比 ν 和各向异性因子 A). 通过对比实验和其他理论计算结果,进一步分析和解释了两种合金相的力学性质.

关键词: 铝合金, 第一性原理, 结构和电子性质, 弹性

PACC: 7115H, 3120, 4630, 6155H

1. 引 言

铝合金作为一种较轻的金属材料,具有强度高、耐腐蚀、易加工等优点且资源丰富,被广泛应用于航空工业、电子工业和机械制造业. 但在我国一些高性能铝合金制备的关键技术还没有突破,很多重点型号的高性能铝合金材料仍然依赖于进口. 高性能铝合金一度成为国内外的研究热点. 研究发现,Sc 作为一种过渡族元素加到铝及铝合金中,不仅能够显著细化铸态合金晶粒、提高再结晶温度从而提高铝合金的强度和韧性,而且能起到显著改善铝合金的可焊性、耐热性、抗蚀性、热稳定性和抗中子辐照损伤的作用^[1,2]. 这些作用是通过 Sc 与 Al 结合形成初生和次生 Al₃Sc 晶粒来实现的. Al-Sc 合金成为继 Al-Li 合金之后又一种引人注目的新型航天航空用结构材料. 不过,Sc 昂贵的价格严重阻碍了 Al-Sc 合金的开发、生产及应用. 尹志民等^[3]研究发现,微量 Zr 的添加能明显提高 Al-Mg-Sc 合金的强度、细化合金铸锭组织的晶粒尺寸,可很好抑制合金变形组织的再结晶. 在 Al-Mg-Sc-Zr 合金中,Al₃Zr 是一种常见的合金相,具有和 Al₃Sc 相同的晶体结构^[4,5]. 但迄

今为止,人们对 Al₃Sc 和 Al₃Zr 的结构、弹性和电子性质还缺乏系统的理论研究. 因此,本文使用第一性原理研究方法系统地计算了 Al₃Sc 和 Al₃Zr 的结构、弹性和电子性质. 计算结果将与已有的实验结果及其他理论计算结果进行比较,进一步揭示物质结构与性能之间的关系.

2. 计算方法

本工作采用 VASP^[6]软件包进行模拟计算. 电子与电子之间的交互关联采用广义梯度近似^[7]中的 PW91 方法来处理. 在计算过程中,Al(3s, 2p), Sc(3p, 4s, 3d) Zr(4s, 4p, 5s, 4d)轨道上的电子作为价电子,价电子与原子实之间的相互作用由投影缀加波^[8]方法描述. 平面波的截断能量设置为 320 eV,布里渊区 K 点的选取采用 Monkhorst-Pack^[9]方法. 首先采用 $8 \times 8 \times 8$ 的 K 点网格进行结构优化,然后选用 $10 \times 10 \times 10$ 的 K 点网格进行电子态密度(DOS)计算. 计算表明,进一步增加平面波截断能和 K 点数对计算结果的影响可以忽略. 采用共轭梯度方法进行原子结构的弛豫,直到作用在每个原子的力均小于 0.2 eV/nm.

* 湖南省自然科学基金(批准号 08JJ6001)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: tangbiyu@xtu.edu.cn

3. 结果及讨论

3.1. 平衡结构性质

Al_3Sc 和 Al_3Zr 晶体模型均为 Cu_3Al 结构, 空间群为 $Pm\bar{3}m^{[4,5]}$. 首先对 Al_3Sc 和 Al_3Zr 单胞进行了包括体积和原子坐标在内的几何优化. 通过 Birch-Murnaghan 状态方程拟合方法^[10], 得到两种化合物晶格常数 a 和体模量 B_0 , 计算结果如表 1 所列. 计算得到的 Al_3Sc 和 Al_3Zr 晶格常数与实验值非常接近, 其误差分别为 0.2% 和 0.5%, 这说明本工作采用的计算参数是合理的.

表 1 Al_3Sc 和 Al_3Zr 的晶格常数 a 、体模量 B_0 、平均每个原子的结合能 E_{coh} 和形成能 ΔH 的计算结果

材料	a/nm	B_0/GPa	E_{coh}/eV	$\Delta H/eV$	数据来源
Al_3Sc	0.411	87.5	4.190	0.463	本文计算
	0.410	91.5	—	—	文献 4 实验
Al_3Zr	0.411	100.6	4.657	0.459	本文计算
	0.409	—	—	—	文献 4 实验

为了研究合金的结构稳定性, 需要对合金进行结合能的计算. 二元合金的结合能计算公式为^[11]

$$E_{coh}^{AB} = -(E_{tot} - N_A E_{atom}^A - N_B E_{atom}^B) / (N_A + N_B), \quad (1)$$

式中, E_{coh}^{AB} 为结合能, E_{tot} 为合金单胞的总能量, E_{atom}^A 和 E_{atom}^B 分别为孤立原子 A 和 B 的能量, N_A 和 N_B 分别为单胞中原子 A 和 B 的数量. 依据上述定义可知, 结合能越大表明合金结构越稳定. 从表 1 可以看出, 与 Al_3Sc 合金相比, Al_3Zr 合金具有较大的结合能, 这说明 Al_3Zr 合金具有较强的结构稳定性. 为了比较两合金相的合金化能力, 我们还对形成能进行了计算. 形成能计算公式为^[11]

$$\Delta H_{AB} = -(E_{tot} - N_A E_{solid}^A - N_B E_{solid}^B) / (N_A + N_B), \quad (2)$$

式中, ΔH_{AB} 为形成能, E_{solid}^A 和 E_{solid}^B 为单质 A 和 B 中平均每个原子的能量, N_A 和 N_B 分别为单胞中原子 A 和 B 的数量. 依据上述定义, 形成能越大表明合金化能力越强. 计算结果表明, 两种合金都有很强的合金化能力. 相比较而言, Al_3Sc 合金具有更大的形成能, 这说明它具有更强的合金化能力.

3.2. 弹性性质

晶体的弹性常数可以通过第一性原理计算得

到^[12,13]. 首先对晶胞施加不同的弹性变形, 然后通过弹性形变的能量与未变形晶胞的能量差求出弹性应变能, 最终得到弹性常数. 弹性变形后的能量计算公式如下:

$$E(V, \{\epsilon_i\}) = E(V_0, 0) + \frac{V_0}{2} \sum_{ij} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + \dots \quad (3)$$

式中, $E(V, \{\epsilon_i\})$ 为晶胞弹性变形后的能量, $E(V_0, 0)$ 为未变形晶胞的能量, C_{ij} 为晶体的弹性常数, $\epsilon = \{\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5, \epsilon_6\}$ 为应变张量. 晶胞弹性变形后的能量与未变形的晶胞能量之差即为应变能 ΔE . 对不同的晶系, 其独立的弹性常数是确定的^[14]. 立方结构的 Al_3Zr 和 Al_3Sc 晶体具有三个独立的弹性常数 (C_{11}, C_{12}, C_{44}), 为此选用三种应变, 如表 2 所列. 表 2 中应变幅度 $\gamma = 0, \pm 0.01, \pm 0.02$; 未给出的 ϵ_i 值为零. 然后根据不同应变对应的一组应变能数据, 进行二次函数拟合得到二次相系数, 进而得到晶体的弹性常数. 本文计算所得结果列于表 3. 表 3 同时还给出了文献 [15] 的实验值和文献 [16, 17] 的理论计算值. 从表 3 可知, 本文的计算结果与实验结果和其他理论计算结果符合很好. 对于 Al_3Sc 合金, 本文计算结果比其他理论计算结果更接近实验值. 从计算结果可知, 两种合金都满足立方结构晶体的力学稳定性要求^[14], 即 $(C_{11} - C_{12}) > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{12} > 0$, 这说明上述两种合金都具有稳定结构. 值得注意的是, 由弹性常数得到的体模量 B 与通过 Birch-Murnaghan 状态方程拟合得到的体模量 B_0 非常相近 (见表 1 和表 3), 表明两种方法对合金可压缩性的估计是一致的.

表 2 三种应变下计算得到的应变能

应变	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_3	$\Delta E/V_0$
$\epsilon^{(1)}$	γ	γ	$(1 + \gamma)^{-2} - 1$	$\frac{3}{2}(C_{11} - C_{12})\gamma^2$
$\epsilon^{(2)}$	γ	γ	γ	$\frac{3}{2}(C_{11} - 2C_{12})\gamma^2$
$\epsilon^{(3)}$	γ	0	$\gamma^2(4 - \gamma^2)^{-1}$	$\frac{1}{2}C_{44}\gamma^2$

由上述方法计算得到的单晶弹性常数, 可进一步计算出合金 Al_3Zr 和 Al_3Sc 的弹性模量 (杨氏模量 Y 、剪切模量 G 、泊松比 ν 和各向异性因子 A). 在立方结构的多晶材料弹性模量的理论计算方面, Hershey 平均值方法已被证明是最精确的方法^[18,19]. 依据上述理论, 剪切模量 G 的计算公式如下:

$$G^3 + \frac{5C_{11} + 4C_{12}}{8}G^2 - \frac{C_{44}(7C_{11} - 4C_{12})}{8}G$$

$$-\frac{C_{44}(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{8} = 0. \quad (4)$$

杨氏模量 Y 和泊松比 ν 是描述材料弹性行为的两个重要的物理量. 杨氏模量 Y 可以表征材料的刚度, 实验表明材料的刚度随杨氏模量的增大而增强. 依据 Hershey 平均值方法, 杨氏模量的计算公式为 $Y = 9GB(3B + G)$, 计算结果如表 3 所列, 其中体模量 $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$. 从表 3 可以看出 Al_3Zr 合金具有较大的杨氏模量, 说明它具有较强的刚度. 泊松比 ν 可以表征固体材料最大拉伸强度与最大剪切强度之比, 按照断裂行为的判据可知, 低泊松比的材料属于脆性材料. 泊松比的计算公式为 $\nu = (Y - 2G)/2G$. 计算结果表明, Al_3Sc 和 Al_3Zr 合金应当属于脆性材

料(见表 3). 这与实验结果^[16]是一致的. 在弹性模量的理论计算方面, Pugh^[20]指出 G/B 可以表征物质的韧性和脆性, 其中 $G/B < 0.57$ 代表物质呈现韧性, 而 $G/B > 0.57$ 代表物质呈现脆性. 由计算结果可知, Al_3Sc 和 Al_3Zr 合金的 G/B 值都大于 0.57, 说明两种合金都属于脆性材料, 这与上述泊松比的计算结果以及实验结果相一致. 通过弹性常数可以进一步研究表征材料的各向异性因子 A ^[21], 各向异性因子 A 与材料可能出现微裂纹有一定关系^[22]. 对于立方结构材料, $A = (2C_{44} + C_{12})/C_{11}$, $A = 1$ 代表材料是各向同性材料. 由所得结果可知, Al_3Sc 合金属于各向同性材料, 这也与实验结果^[15]一致. 而与之相比, Al_3Zr 合金呈现轻微各向异性.

表 3 Al_3Sc 和 Al_3Zr 的弹性常数和弹性模量

材料	C_{11}/GPa	C_{12}/GPa	C_{44}/GPa	B/GPa	G/GPa	G/B	Y/GPa	ν	A	数据来源
Al_3Sc	182.3	44.5	69.8	87.5	67.1	0.77	160.3	0.19	1.01	本文计算
	189.1	43.2	66.1	91.2	68.3	0.75	164.2	0.20	0.90	文献 15 实验
	157.2	56.5	42.4	90.1	69.2	0.77	166.3	0.20	0.90	文献 16 计算
Al_3Zr	177.2	62.2	81.4	100.5	67.8	0.68	166.1	0.23	1.27	本文计算
	175.9	62.6	69.6	100.3	64.1	0.64	158.6	0.20	1.15	文献 16 计算

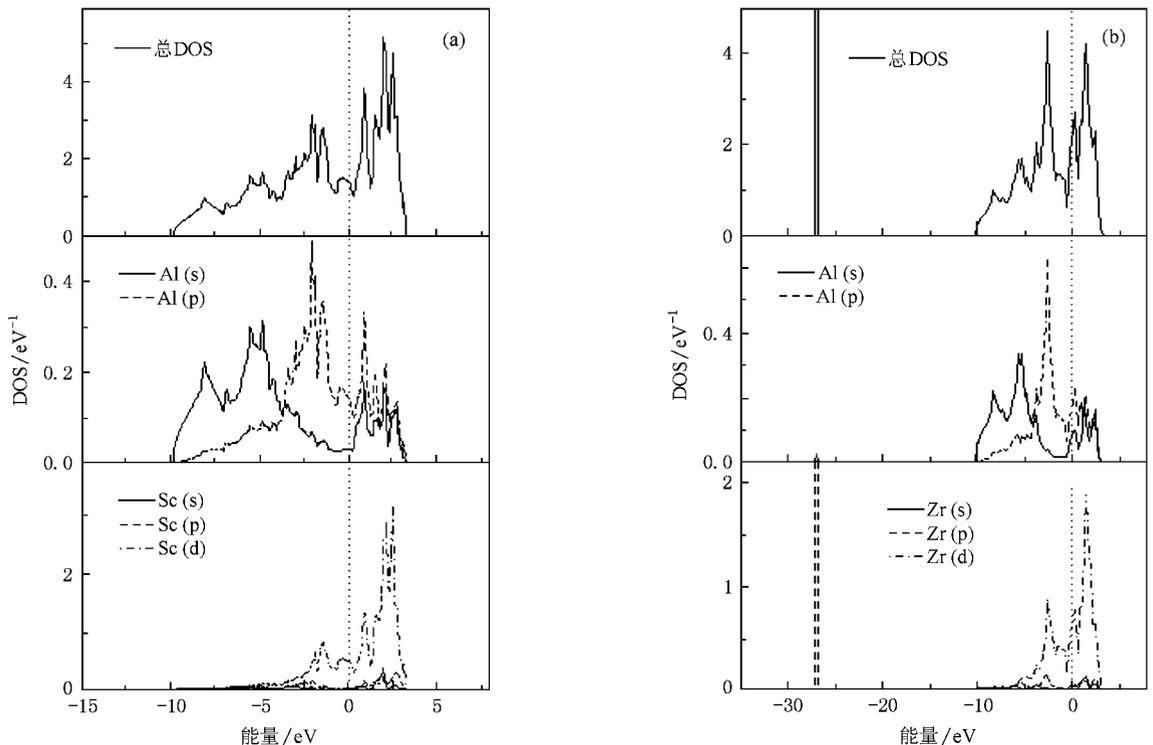


图 1 Al_3Sc 和 Al_3Zr 的总 DOS 和 PDOS. 垂直虚线表示费米能的位置. (a) Al_3Sc (b) Al_3Zr

3.3. 电子特性

为了进一步理解合金结构与弹性性质,我们计算了 Al_3Sc 和 Al_3Zr 的 DOS 分布和分波态密度 (PDOS) 分布,结果如图 1 所示.通过分析 Al_3Sc 和 Al_3Zr 的总 DOS,我们发现 Al_3Sc 费米能以下的单位原子的价电子数为 4.918,而 Al_3Zr 费米能以下的单位原子的价电子数为 12.312.实验表明,每个原子平均的价电子越多,成键能力越强,结构越稳定^[23].因此, Al_3Zr 合金具有较强的结构稳定性,而这一结果与上述计算结合能的结果一致.

4. 结 论

运用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法系统地研究了 Al_3Sc 和 Al_3Zr 的晶体结构、电子结构和弹性,计算得到的晶格常数与实验值和其他理论结果符合良好.在此基础上,计算了它们的结合能和形成能,与 Al_3Zr 相比, Al_3Sc 晶体具有较强的结构稳定性,而这种较强的结构稳定性归因于费米能级以下较多的价电子数.与 Al_3Sc 相比, Al_3Zr 合金具有较强的刚度.由泊松比的计算结果推测,两合金属于脆性材料.

-
- [1] Blake N ,Hopkins M A 1985 *J. Mater. Sci.* **20** 2861
- [2] Parker B A ,Zhou Z F ,Nolle P 1995 *J. Mater. Sci.* **30** 452
- [3] Yin Z M ,Pan Q L ,Zhang Y H ,Jiang F 2000 *Mater. Sci. Eng. A* **280** 151
- [4] Schuster J C ,Bauer J 1985 *J. Less-Common. Met.* **109** 345
- [5] Desch P B ,Schwarz R B ,Nash P 1991 *J. Less-Common. Met.* **168** 69
- [6] Kresse G ,Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [7] Perdew J P ,Chevary J A ,Nosko S H ,Jackson K A ,Pederson M R , Singh D J ,Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [8] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [9] Monkhorst H J ,Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [10] Birch F 1978 *J. Geophys. Res.* **83** 1257
- [11] Zubov V I ,Tretiakov N P ,Teixeira Rabelo J N 1995 *Phys. Lett. A* **198** 223
- [12] Beckstein O ,Klepeis J E ,Hart G L W ,Pankratov O 2001 *Phys. Rev. B* **63** 134112
- [13] Jiang C ,Sordelet D J ,Gleeson B 2006 *Acta Mater.* **54** 2361
- [14] Mattesini M ,Ahuja R ,Johansson B 2003 *Phys. Rev. B* **68** 184108
- [15] Hyland R W ,Stiffler J R C 1991 *Scripta Metall. Mater.* **25** 473
- [16] Fu C L 1990 *J. Mater. Res.* **5** 971
- [17] Ghosh G ,Wayman S ,Asta M ,Fine M E 2007 *Intermetallics* **15** 44
- [18] Ledbetter H M 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 1451
- [19] Taga A ,Vitos L ,Johansson B ,Grimvall G 2005 *Phys. Rev. B* **71** 014201
- [20] Pugh S F 1954 *Phil. Mag.* **45** 823
- [21] Karki B B ,Stixrude L ,Clark S J ,Warren M C ,Ackland G J ,Crain J 1997 *Am. Mineral.* **82** 51
- [22] Tvergaard V ,Hutchinson J W 1988 *J. Am. Ceram. Soc.* **71** 157
- [23] Wang Y F ,Zhang W B ,Wang Z Z ,Deng Y H ,Yu N ,Tang B Y ,Zeng X Q ,Ding W J 2007 *Comput. Mater. Sci.* **41** 78

Structural ,elastic and electronic properties of $L1_2$ aluminum phases from first principles calculation^{*}

Wang Na Tang Bi-Yu[†]

(*Faculty of Material and Photoelectronic Physics , Xiangtan University , Xiangtan 411105 , China*)

(Received 16 December 2008 ; revised manuscript received 1 February 2009)

Abstract

First principles calculations are performed to study structural , elastic and electronic properties of typical $L1_2$ precipitates of Al-based alloys (Al_3Sc and Al_3Zr). The calculated formation energy and the cohesive energy show that both typical $L1_2$ precipitates of aluminum alloys have a strong alloying ability and Al_3Zr phase has a higher structural stability than Al_3Sc phase . According to the calculated density of states of these phases , it is found that the higher structural stability of Al_3Zr is attributed to an increase in the number of bonding electrons below Fermi level . Three independent single-crystal elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) at zero-pressure as well as polycrystalline mechanical parameters such as bulk modulus B , shear modulus G , Young's modulus Y , Poisson's ratio ν and anisotropy value A for both phases are calculated . The mechanical properties of both phases are further analyzed and discussed in comparison with experimental observations and other theory results .

Keywords : Al-based alloys , first principles , structural and electronic properties , elasticity

PACC : 7115H , 3120 , 4630 , 6155H

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province , China (Grant No. 08JJ6001).

[†] Corresponding author. E-mail : tangbiyu@xtu.edu.cn