

# Al-Cu-(Si)-(Sc)-(Zr)合金时效初期微结构演化模拟分析\*

## Microstructural Evolution of Al-Cu-(Si)-(Sc)-(Zr) Alloy

刘奕新, 李建勋, 易杰, 苏义勇, 张丽娜

LIU Yi-xin, LI Jian-xun, YI Jie, SU Yi-yong, ZHANG Li-na

(广西大学物理科学与工程技术学院, 广西南宁 530004)

(College of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

**摘要:** 运用蒙特卡罗方法计算模拟加入微合金元素 Si, Sc 和 Zr 的 Al-Cu 合金时效初期微结构的演化过程, 分析微结构演化过程中溶质原子偏聚的特征及其与空位的相互作用, 讨论 Si, Sc, Zr 与空位复合体的尺寸及空位周围原子的概率分布。结果表明, Sc 原子与空位之间存在较强的相互吸引作用, 使得合金中空位的可动性降低, Cu 原子赖以扩散的空位急剧减少, 从而导致 Cu 原子簇从聚程度大幅度降低; 微量的 Si 使 Al-Cu-(Si) 合金中的空位明显减少, 而且 Sc 与空位的强烈相互作用也使得空位团簇化加剧。

**关键词:** 合金 铝铜合金 微结构演化 Monte-Carlo 方法

中图分类号: TG113.12 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2009)01-0060-04

**Abstract** The Monte-Carlo method was applied to simulate the effect of Si, Sc and Zr on microstructural evolution of Al-Cu alloy. The character of solute atoms segregating in microstructure evolution and solute acting with vacancy were analyzed; the Si, Sc and Zr atoms interaction with vacancy composite and the possibility of vacancy with atoms surrounding were discussed, and the mechanism of vacancy exerting were revealed.

**Key words** alloy, Al-Cu alloys, micro-structural evolution, Monte-Carlo method

添加微合金元素会对合金机械性能的改善起到非常重要的作用, 这种所谓的“微合金化”添加法被广泛应用到各种合金系统中<sup>[1]</sup>。对于铝镁合金添加微合金的实验研究, 已有较多的文献报道, 如文献 [2] 利用透射电子显微技术研究微量元素 Ag, Zr 在合金 Al-Li-Cu 中的作用。但是, 从实验上研究任意合金系统中加入微合金元素对合金微结构的作用很困难。因此, 使用适当的模型来模拟预测微合金元素的作用已成为有效的理论方法<sup>[3,4]</sup>。目前运用蒙特卡罗 (MC) 方法模拟计算添加微量 Si, Sc 和 Zr 的 Al-Cu 合金的微结构演化过程报道还很少。本文运用 MC 方法模拟计算微合金元素对 Al-Cu 合金时效初

期溶质原子偏聚的影响, 并分析空位的作用机理

### 1 模拟方法

#### 1.1 模型建立

运用 MC 方法模拟合金时效初期原子的偏聚和微结构的演化, 需要对合金体系进行建模。为了使模拟过程在计算机上得以顺利实现, 我们对所研究的合金系统进行如下简化处理: (1) 忽略原子及原子簇尺寸因素对扩散过程的影响 (即忽略晶格畸变对原子偏聚的影响); (2) 原子间的相互作用只计最近邻原子的相互作用; (3) 忽略空位与空位之间的相互作用; (4) 忽略位错、层错、晶界等其他缺陷对扩散过程的影响; (5) 采用周期性边界条件; (6) 采用纯铝在淬火温度下的平衡空位浓度作为时效的空位浓度 (忽略空位的湮灭和崩塌成位错环的过程)<sup>[4,5]</sup>。

收稿日期: 2008-09-15

作者简介: 刘奕新 (1962-), 男, 副教授, 主要从事金属材料的结构与物理性能研究。

\* 国家自然科学基金项目 (50661001, 50061001), 广西科学基金项目 (桂科自 0832029, 桂科基 0639004) 资助。

## 1.2 模拟参数

用 MC方法研究微结构演变要求精确估计合金中原子的相互作用能。在模拟时,相互作用量使用已知的热力学或动力学量,如内聚能  $E_{ch}$  [6],空位的形核能  $E_{fv}$  [7],最近邻原子间的距离  $r_{ii}^{pure}$  [6],纯金属  $i$ 在合金中最大溶度  $C_i^{max}$ ,相对温度  $T_j^{max}$ ,同种原子之间的相互作用能  $X_i$  [8],不同原子之间的相互作用能  $X_{ij}$  [9],和原子与空位之间的相互作用能  $X_v$  [8, 10, 11]。模拟参数推导详见文献 [1],计算的参数值见表 1

表 1 合金中原子的相互作用能 (kJ/mol)

Table 1 Pair interactions in Al metal between atom species utilized in this work (kJ/mol)

原子	Atom	Al	Cu	Si	Zr	Sc
Al	Al	-54.5	-49.5	-43.3	-62.3	-43.0
Cu	Cu		-48.5	-24.4	-59.0	-39.6
Si	Si			-36.2	-52.8	-33.6
Zr	Zr				-73.5	0
Sc	Sc				0	-34.7
空位	Vacancy	-21.9	-15.8	-21.2	-37.3	-31.0

## 1.3 模拟条件

模拟的合金化学成分(质量分数)为 Al-0.3Mg-(0.4Si)-(0.2Sc)-(0.3Zr);模拟的时效温度为  $180^{\circ}\text{C}$ ;MC循环次数为  $\times 10^8$ 次,期间设置 35个点,观察在  $180^{\circ}\text{C}$ 温度下时效初期各不同时段溶质原子的分布情况

## 1.4 计算方法

应用 Metropolis随机游走方法进行模拟计算。如果迁移率  $\omega$  大于 0到 1之间的任意随机数  $\epsilon$ ,那么任意选择的空位就允许和它最近邻的原子相交换。 $\omega$ 的解由对称解求得 [5]。  $k = \frac{\exp(-\Delta E/(kT))}{1 + \exp(-\Delta E/(kT))}$ ,式中  $\Delta E$ 是原子结构变化前后的能量差, $k$ 是 Boltzman常数, $E/kT$ 为模拟微观结构特征参数。

## 2 结果与分析

### 2.1 Al-Cu系合金溶质原子分布情况

$180^{\circ}\text{C}$ 、 $\times 10^8$  MCS条件下 Al-4.0Cu-(0.4Si)-(0.2Sc)-(0.3Zr)时效初期溶质原子的形态模拟结果(图 1~ 6)显示,单独添加 Si的 Al-Cu合金出现了 Si空位复合体,而同时添加 Si和 Sc以后,虽然还存在 Si空位复合体,但是团簇的尺寸相对变小,大部分的空位与 Sc相结合并且掺杂有少量的 Si。这说明 Sc与空位的结合要强于 Si与空位的结合,但是 Sc空位团簇中出现少量 Si也说明 Sc-Si有较强的相互作用(-33.6kJ/mol)。单独添加 Sc的合金中出现较大尺寸的 Sc/Cu空位复合体,这可能是由 Sc与 Cu有很大的相互作用能及 Sc具有很高的空位结合能导致。

在 Al-Cu-(Sc)-(Zr)合金中存在较大尺寸的 Sc/Zr空位复合体,虽然 Sc和 Zr之间的相互作用很弱,但是由于两种元素与空位具有较强的相互作用使得两种原子与空位紧密结合形成了 Sc/Zr空位复合体,可见空位在其中起了关键作用。

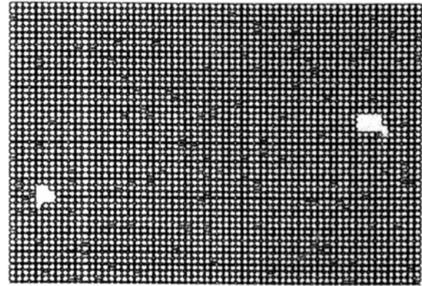


图 1 Al-Cu 合金溶质原子分布

Fig. 1 Typical atom configuration in Al-Cu alloys simulated

○:Al;●:Cu.

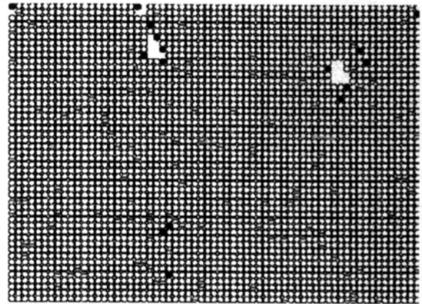


图 2 Al-Cu-(Si)合金溶质原子分布

Fig. 2 Typical atom configuration in Al-Cu-(Si) alloys simulated

○:Al;●:Cu;●:Si.

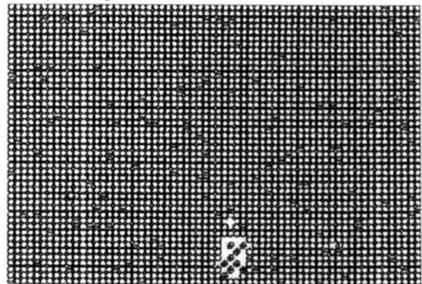


图 3 Al-Cu-(Sc)合金溶质原子分布

Fig. 3 Typical atom configuration in Al-Cu-(Sc) alloys simulated

○:Al;●:Cu;●:Sc.

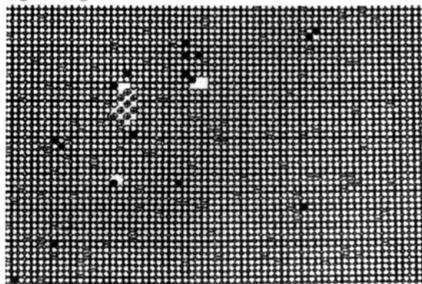


图 4 Al-Cu-(Si)-(Sc)合金溶质原子分布

Fig. 4 Typical atom configuration in Al-Cu-(Si)-(Sc) alloys simulated

○:Al;●:Cu;●:Si;●:Sc.

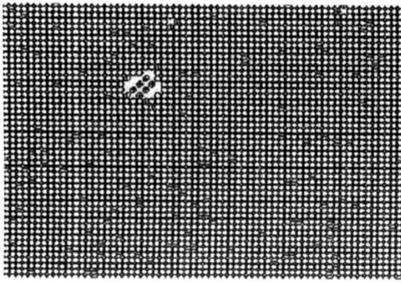


图 5 Al-Cu-(Sc)-(Zr)合金溶质原子分布

Fig. 5 Typical atom configuration in Al-Cu-(Sc)-(Zr) alloys simulated

○:Al; □:Cu; △:Sc; ◇:Zr.

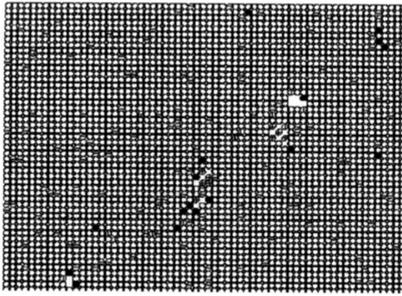


图 6 Al-Cu-(Si)-(Sc)-(Zr)合金溶质原子分布

Fig. 6 Typical atom configuration in Al-Cu-(Si)-(Sc)-(Zr) alloys simulated

○:Al; □:Cu; ●:Si; △:Sc; ◇:Zr.

簇从聚程度大幅度降低 这种现象称为“Sc空位”机制<sup>[12]</sup>,而Si对Cu团簇的偏聚程度没有明显影响。

由图8的变化曲线可见,添加微量Sc的Al-Cu-(Sc)合金中的空位与基合金中的空位尺寸相比较没有明显变化,但是微量的Si却使Al-Cu-(Si)合金中的空位明显减少。这说明Si抑制了空位的团簇化,并且Sc与空位的强烈相互作用也使得空位团簇化加剧。

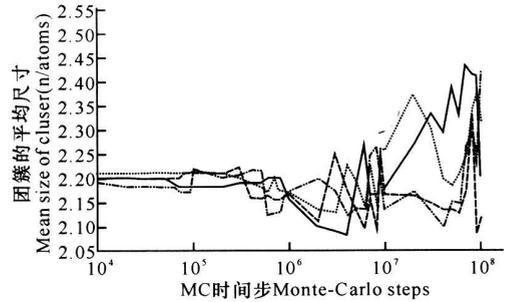


图 7 Cu原子簇的平均尺寸

Fig. 7 Mean size of Cu-cluster

—: Al-Cu; ·····: Al-Cu-(Si); - - - -: Al-Cu-(Sc); - · - · -: Al-Cu-Si-Sc.

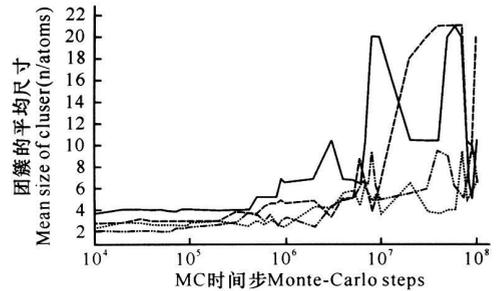


图 8 空位团簇平均尺寸

Fig. 8 Mean size of vacancy

—: Al-Cu; ·····: Al-Cu-(Si); - - - -: Al-Cu-(Sc); - · - · -: Al-Cu-(Si)-(Sc).

在Al-Cu-(Si)-(Sc)合金中观察到有较大的Sc/Si/Cu空位复合体,而在Al-Cu-(Si)-(Sc)-(Zr)五元合金中Sc/Si/Cu空位复合体的尺寸相对减小,其可能原因是Si和Zr有很强的相互作用,并且Zr的空位结合能要远远大于Sc的空位结合能,所以使得大部分的空位和Zr原子结合,抑制了Sc/Si/Cu空位复合体的增长。另外,值得注意的是,五元合金中虽然存在Sc/Si/Cu空位复合体和Zr/Si空位复合体,但是不会像Al-Cu-(Sc)-(Zr)合金中的团簇一样,Sc/Zr与空位结合形成大的Sc/Zr空位复合体,究其原因是由于Si的存在,它抑制了Sc与Zr的结合,但是Si也促进了Cu原子与Zr原子的结合,表明在五元合金中出现了大量的Zr/Cu原子团簇。

## 2.2 微量元素特性分析

### 2.2.1 微量元素对原子平均尺寸的影响

从图7的变化曲线看,微量的Sc的添加对Cu原子的偏聚程度产生的影响较大。从MCS=  $\times 10^7$ 开始含微量Sc的合金中,铜原子的偏聚程度明显地弱于不含Sc的合金,尤其是Al-Cu-(Sc)中的Cu原子簇最弱。这是由于Sc原子与空位之间存在较强的相互吸引作用,使得合金中空位的可动性降低,Cu原子赖以扩散的空位急剧减少,从而导致Cu原子

### 2.2.2 微量元素对溶质原子的概率变化的影响

图9显示,由于Sc与空位有强烈的相互作用,所以图9(a)中Sc周围的空位出现的概率明显高于其它原子,并且随着蒙特卡罗步数的增加几乎趋于稳定。而在Si周围的空位几率如图9(b)所示,由于大部分的空位被Sc原子捕获,剩下的空位将和与它有很强及较强相互作用的Zr/Si原子相结合,但是由于Zr原子与Cu原子的作用强于与空位的作用,使得大部分Zr原子与Cu原子结合形成Zr/Cu原子团簇,所以剩下的空位逐渐和Si原子结合。可见,随着蒙特卡罗步数的增加,Si周围出现空位的几率越来越大。同时从图9还可以看出,Sc周围出现Si的概率和Si周围出现Sc的概率明显增加,这也再一次说明Sc与Si有很强的相互作用。

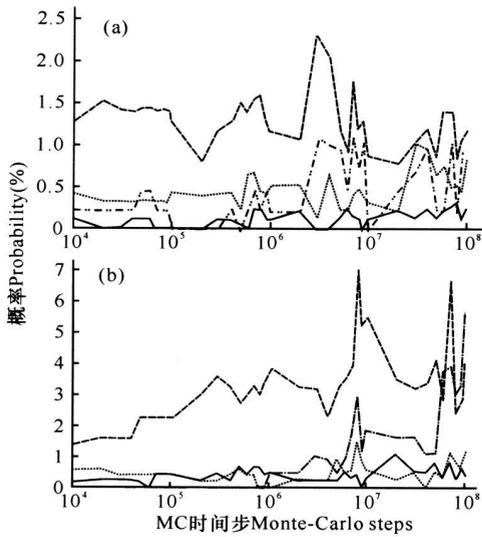


图 9 Sc、Si原子最近邻位置出现其它溶质原子的概率  
Fig. 9 Probability of solute atoms positioned adjacent to Sc and Si atoms

(a) Sc; (b) Si.  
— : Zn; ·····: Cu; - - - : Si; - · - · - : Sc; ———: 空位 Vacancy.

### 3 结论

Sc与空位的结合要强于Si与空位的结合,但是Sc空位团簇中出现少量Si,表明Sc-Si有较强的相互作用。Sc原子与空位之间存在较强的相互吸引作用,使得合金中空位的可动性降低,Cu原子赖以扩散的空位急剧减少,从而导致Cu原子簇丛聚程度大幅度降低。微量的Si使Al-Cu-(Si)合金中的空位明显减少,而且Sc与空位的强烈相互作用也使得空位团簇化加剧。

#### 参考文献:

[1] Hirosawa S, Sato T A. Classification of the role of

microalloying elements in phase decomposition of Al based alloys [J]. Acta Mater, 2000, 48: 1797-1806.  
[2] Buha J, Lunley R N. Secondary precipitation in an Al-Cu-Si alloy [J]. Acta Mater, 2007, 55: 3015-3024.  
[3] Cayron C, Buffat P A. TEM study of Q C phase Al-Cu-Mg-Si alloy [J]. Acta Mater, 2000, 48: 2639-2653.  
[4] 陈志国,李世晨,刘祖耀,等. 微合金化 Al-4.0Cu-0.3Mg合金时效初期微结构演变的计算机模拟 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1274-1280.  
[5] Glauber R J. Time dependent statistics of the Ising model [J]. J Math Phys, 1963, 4: 294-307.  
[6] Kittel C. Introduction to solid state physics [M]. 5th ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1976.  
[7] Landolt B. Numerical data and functional relationship in science and technology [M]. Berlin: SpringerVerlag, 1991.  
[8] Doyama Masao, Koehler J S. The relation between the formation energy of a vacancy and the nearest neighbor interactions in pure metals and liquid metals [J]. Acta Metallurgica, 1976, 24(9): 871.  
[9] Sanchez JM, Barefoot J R, Jarrett R N, et al. Modelling of phase equilibrium in the nickel-aluminum system [J]. Acta Metall Mater, 1984, 32: 1519-1525.  
[10] Hirosawa S, Sato T, Yokota J, et al. Comparison between resistivity changes and Monte Carlo simulation for GP zone formation in Al-Cu base ternary alloys [J]. Material Transactions JIM, 1998, 39: 139-146.  
[11] Kimura H, Hasiguti R R. Interaction of vacancies with Sn atoms and the rate of G-P zone formation in an Al-Cu-Sn alloy [J]. Acta Metall, 1961, 9: 1076.  
[12] Porter D A, Easterling K E. Phase transformation in metals and alloys [M]. New York: Vannostrand Reinhold Company, 1998: 302-303.

(责任编辑: 韦廷宗 邓大玉)

(上接第 59页 Continue from page 59)

[13] 陈玉安,唐体春,傅洁,等. Cu的添加对Mg<sub>2</sub>Ni合金储氢性能的影响 [J]. 功能材料, 2007, 6(38): 952-954.  
[14] Damaudery J P, Pezat M, Darriet B. Influence de la substitution du cuivre au nickel dans Mg<sub>2</sub>Ni sur le stockage de l'hydrogène [J]. J Less-Common Met, 1983, 92: 199-205.  
[15] Selvam P, Viswanathan B, Swamy C S, et al. Studies on the thermal characteristics of hydrides of Mg, Mg<sub>2</sub>Ni, Mg<sub>2</sub>Cu and Mg<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub> (M = Fe, Co, Cu or Zn; 0 < x < 1) alloys [J]. International Journal of

Hydrogen Energy, 1988, 13(2): 87-94.

[16] Myers W R, Wang L W, Richardson T J, et al. Calculation of thermodynamic electronic and optical properties of monoclinic Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> [J]. J Appl Phys, 2002, 91: 4879-4885.  
[17] Zhang R J, Wang Y M, Chen D M, et al. First-principles calculations of LaNi<sub>4</sub>Al-H solid solution and hydrides [J]. Acta Mater, 2006, 54: 465-472.

(责任编辑: 邓大玉)