

特约专栏

核壳结构纳米相析出的第一性原理界面热力学

江 勇^{1,2}, 张朝民¹

(1. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

(2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 纳米析出相结构的热稳定性对于提升合金的服役温度意义重大。选择以稀土(RE)铝合金为例, 采用第一性原理计算研究了共格 $L1_2$ 型纳米析出相的界面偏聚、界面应变和界面形成能等。基于传统形核理论和第一性原理能量学计算结果, 进一步预测评估了在等溶质原子比和给定时效温度条件下, 各种可能的纳米析出相结构的析出热力学及其相对稳定性, 包括二元析出相 $L1_2-Al_3X$ ($X=Sc/Zr/Er$) 以及具有不同复合结构的三元析出相 $L1_2-Al_3(Er_xZr_{1-x})$ 和 $L1_2-Al_3(Sc_xZr_{1-x})$ 。通过对以上结果进行讨论分析, 可以充分确定核壳结构 $L1_2$ 型纳米析出相在铝合金中的热稳定性优势, 并能够从机理上解释文献中多样性的实验观察结果。

关键词: Al-Sc-Zr; Al-Er-Zr; $L1_2$ 相; 核壳结构; 界面; 第一性原理

中图分类号: TG146. 21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)08-0748-11

First-Principles Interface Thermodynamics of Core-Shelled Nano-Phase Precipitation in Alloys

JIANG Yong^{1,2}, ZHANG Chaomin¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(2. National Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The thermal stabilities of nano-precipitates are critical in determining the service temperature of metallic alloys. Taking the Al-RE (rare earth) alloys as an exemplary case, we performed intensive first-principles calculations on solute segregation, coherent strains and formation energies of $L1_2$ -phase nano-precipitate interfaces. Based on the classic nucleation theory, the first-principles energetics results were further employed to evaluate the precipitation thermodynamics and relative stabilities of various possible structures of $L1_2$ nano-phases, including binary $L1_2-Al_3X$ ($X=Sc/Zr/Er$) and various complex structured ternary $L1_2-Al_3(Er_xZr_{1-x})$ and $L1_2-Al_3(Sc_xZr_{1-x})$, under a certain aging temperature with an equi-atomic ratio of RE solutes. Finally, all the results were combined to establish the thermal stability advantage of core-shelled $L1_2$ nano-phases in Al alloys, which can provide the fundamental understanding of diverse experimental observations in the literatures.

Key words: Al-Sc-Zr; Al-Er-Zr; $L1_2$ phase; core-shelled structure; interface; first principles

1 前 言

析出强化(或称时效强化)合金的发现已有 100 多年的历史, 已成为目前各个工业领域金属结构材料应用最广泛的强化机制之一^[1, 2]。经热处理, 在过饱和合金基体中析出大量细小、弥散的第二相颗粒, 可以

有效阻碍位错和晶界运动, 提高合金强度。决定实际析出强化效果的因素很多, 包括析出相尺寸、形貌、分布、共格度以及热稳定性等。近 10 年来, 随着实验表征分析和计算机技术的飞速进步, 人们已经可以在亚纳米尺度对合金析出相进行深入的微观结构表征和能量学计算。其中原子尺度表征技术包括高角度环形暗场像扫描透射电镜(HAADF-STEM)^[3, 4]、高分辨透射电镜(HRTEM)^[5, 6]、球差校正扫描透射电镜(Cs-corrected STEM)^[4, 7]和三维原子探针层析技术(3D-APT)^[8-13]等, 而常用的计算方法包括分子动力学(MD)^[14, 15]、动力学蒙特卡洛(KMC)方法模

收稿日期: 2019-01-24 修回日期: 2019-05-06

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项(2018YFE0306100)

第一作者: 江 勇, 男, 1973 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yjiang@csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201901025

拟^[16-18]以及基于密度泛函理论的第一性原理计算^[19, 20]等。通过原子尺度上的表征和计算研究,人们能够更全面深刻地理解和认识合金析出相的形核热力学、长大动力学,尤其是其析出形貌、尺寸、分布、演变以及合金宏观性能的相关性等。

多元析出强化型合金在时效过程中,过剩溶质原子可能偏聚到先析出的第二相界面,在降低界面能的同时,可以把第二相颗粒包裹起来,形成溶质富集的过渡原子层或新的界面析出相。这种类似核壳结构的形成,一般有利于提高先析出相的结构稳定性,有效抑制其长大以及后续发生的成分和结构演变,从而对合金微结构和力学性能的稳定性有较大提升。以铝合金为例,目前研究报道较多的具有核壳析出结构的铝合金是三元 Al-Sc-Zr 合金^[9, 13, 17, 21-24]。实验发现,相比 Al-Sc 二元合金,三元 Al-Sc-Zr 合金经等温时效后可均匀弥散析出高数密度、高度共格、纳米级的 L_{12} -Al₃(Sc_xZr_{1-x})相。这种析出相具有内核富 Sc 和外壳富 Zr 的典型核壳结构,可有效钉扎位错、晶界和亚晶界,提高合金强度、抗再结晶和抗蠕变性能(图 1)。除 Zr 以外,在 Al-Sc 合金里添加一些其它过渡族金属元素,同样可以形成类似的核壳结构析出相^[6, 9-11, 13, 17, 25-32]。对 Al-Sc-Li 合金的研究也有类似结果的报道^[7, 33, 34]。事实上,在 Al 合金中形成核壳结构析出相,并不必须依赖 Sc 的添加。Al-Er-TM^[5, 35-37]和 Al-Yb-Zr^[38-40]中同样可以形成核壳结构纳米析出相,对合金的力学性能、热稳定性和抗蠕变性都有所提升。在三元 Al-Sc-Yb 合金基础上进一步添加 Li,经双级时效后甚至可以析出双壳结构的 L_{12} 相^[41, 42],即在富 Yb 的内核之外依次形成富 Sc 和富 Li 的双壳层。但从析出强化机制上看,更复杂的双壳结构并不一定比单壳结构具有更优的强化效果^[43]。

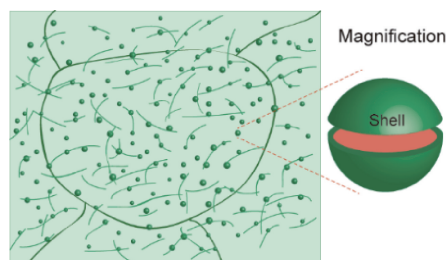


图 1 合金中弥散细小析出相对位错和晶界运动的阻碍示意图。相对于单一结构,核壳结构析出相可能具有更高的热稳定性,有利于提高合金高温和蠕变强度

Fig. 1 Schematic of the motion of dislocations and grain boundaries hindered by dispersive fine precipitates in an alloy matrix. Compared with the uni-structured precipitates, the core-shelled precipitates may have higher thermal stability, in favor of the high temperature strength and creep strength of the alloy

核壳结构纳米相析出在其它合金体系中也有不少发现和报道。比如在某 Fe-15Cr 铁素体合金基体中析出的核壳结构纳米氧化物^[44],其内核富 Y-Zr-O,外壳富 Ti,具体成分含量和结构受合金成分和制备工艺影响。这种核壳结构的形成,能够有效抑制纳米氧化物颗粒在高温(550~700 °C)下发生粗化。原子数分数为 9%~12% 的 Cr 钢^[45]中析出的核壳结构 Z 相,提高了合金的蠕变强度,其核壳结构的形成与 Cr 的扩散有关。另外,在 Zn-Mn-Fe 合金^[46]中, $MnZn_{13}$ 通过先析出的 (Fe, Mn) Zn_{13} 界面上外延生长,也形成了核壳结构。在 Mg-Zn-Gd-Zr 合金^[47]中,也发现了内核为 Zn_2Zr 相、外壳为 Gd 的核壳结构相的析出,其形成与富 Zr 的内核加速 Gd 的界面偏聚有关。经辐照后的 Cu-W-Nb 合金^[16, 48],在退火过程中可析出内核富 W、外壳富 Nb 的核壳纳米相,同样提高了析出相的抗粗化能力。在高熵合金 Al₂CrCuFeNi₂^[49, 50]中也发现了内核富 Cu、外壳富 α -NiAl 的核壳纳米析出相。可以预计,近年来随着原子尺度实验表征技术的飞速发展,可能还会有更多类型的核壳结构析出相在更多不同合金体系中被发现和报道,与之同时,对核壳析出相成分、形貌、性质及其对材料宏观性能影响的研究方法和研究结果也将更加丰富。

目前有关复合结构析出相的理论研究,主要集中在对其形成热力学和动力学开展计算。例如运用相场计算模拟方法,借助界面能、应变能和扩散率等基础数据,可以预测 Fe 基合金中析出相的临界形核能垒、最低能量路径,进而预测析出相是否可能形成核壳结构^[51]。基于 Gibbs-Thomson 效应,运用 KMC 方法可以计算评估三元合金中纳米析出相的抗粗化性能^[16-18]。借助基于第一性原理的 KMC 计算模拟,可以分析 Al-Sc-Zr 合金中核壳结构析出相的形成,并将成因归结为 Sc 和 Zr 在 Al 基体中扩散速率的差异^[17]。KMC 计算模拟与 3D-APT 结合,可以深入分析 Fe-Cu-Mn-Ni-Si 合金中的共析出行为以及核壳析出相的结构和形貌^[18]。与第一性原理计算相比,相场和 KMC 模拟更适合揭示析出相形成的动力学过程,但一般需要基于已有的实验结果来帮助确定一些经验性参数。虽然部分参数可以借助第一性原理直接计算获得,但由于自身无法精确考虑一些重要的量子效应,比如溶质原子的界面偏聚或析出相界面的应变能,常规的相场和 KMC 模拟方法往往只能给出定性而非定量的预测结果。

从热力学角度阐明纳米析出相及其界面的形成机制,定量计算预测其稳定结构和评估其稳定化趋势,第一性原理能量学计算为我们提供了更基础、更精确的方法。该方法通过建立体系的量子力学 Schrödinger 方程直接求解体系能量,进而通过建立体系能量与材料各种物理及

化学性质之间的关系,推导出材料的各种物理及化学性质。对能量的计算结果依靠自洽的能量准则(或原子间力准则)自我收敛,不需要依赖经验性参数或实验数据的输入,故可排除一切人为因素的影响,最终的计算结果可以做到自我支持。第一性原理计算在理解和预测溶质原子的固溶和偏聚,复杂纳米析出相及其界面结构、性质和形成机理方面,可以突破目前实验测试技术的诸多局限,已成为合金纳米析出相研究不可或缺的重要手段^[52-54]。

本文以三元铝合金体系(Al-Sc-Zr 和 Al-Er-Zr)为例,采用第一性原理热力学计算研究方法,首先计算预测了 Al/Al₃Sc、Al/Al₃Er 的界面结构、界面能和应变能;进而计算预测了 Al/Al₃Sc 和 Al/Al₃Er 界面的 Zr 原子偏聚行为,包括偏聚结构和偏聚能;最后借助经典均匀形核理论,计算评估三元 L1₂型析出相 Al₃(Sc, Zr)和 Al₃(Er, Zr)各种可能的析出结构及其热力学稳定性。基于以上计算研究结果,可以对文献中许多貌似冲突的实验观察给出合理解释。所涉及的研究方法并不限于 Al 合金,也可以广泛适用于其他析出强化型合金体系。

2 计算方法

本文所有的第一性原理计算采用基于密度泛函理论(DFT)的半商业化代码包-VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)^[19, 20]。计算采用平面波基组和周期性边界条件,在冻芯近似下利用 Blöchl 投影缀加波方法^[55]描述离子实-电子相互作用。交换关联泛函采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)的广义梯度近似(GGA)^[56]。平面波基展开的动能截断和布里渊区划分的 K 空间网格大小均进行了自洽的收敛性测试。L1₂结构析出相的体相计算采用常规单胞,收敛性测试表明 20×20×20 的 Monkhorst-Pack K 点网格和 400 eV 的能量截断足以满足体相计算的准确性。所有界面结构的计算,Monkhorst-Pack K 点网格密度设置尽可能接近体相的计算。所有电子步迭代的一致性收敛准则被设置为 10⁻⁵ eV/atom。所有结构的弛豫计算中,每个原子所受的 Hellman-Feynman 原子间力收敛于 0.01 eV/Å 以内。

3 Al-Sc-Zr 合金中的核壳纳米相析出

已有高分辨电子显微镜的表征研究显示,Al-Sc-Zr 合金中大量纳米尺度的核壳结构析出相具有与 fcc-Al 基体保持高度共格的 L1₂型结构。纳米析出相计算涉及 3 种界面,即 Al/Al₃Sc (L1₂)、Al/Al₃Zr (L1₂)和 Al₃Zr (L1₂)/Al₃Sc(L1₂)。对于二元 Al-Sc 合金,主要强化析出相为 L1₂-Al₃Sc。添加少量溶质元素 Zr,可能固溶于 L1₂-Al₃Sc 相或偏聚到 Al/Al₃Sc (L1₂)界面,造成原有 L1₂-Al₃Sc 相结构和性质的相应变化。探索 Al-Sc-Zr 合金中核壳结构

纳米析出相的形成机理,可以首先从研究 Al/Al₃Sc (L1₂)界面开始。

3.1 Al/Al₃Sc(L1₂)界面结构和界面能

异相界面原子结构模型的构建,必须考虑界面位向关系(orientation relationship, OR)、实际接触面和界面终端结构、界面配位关系或堆垛方式以及相应的界面应变^[57-61]。Al/Al₃Sc (L1₂)界面的位向关系已被确定为 (001)_{Al}//(001)_{Al₃Sc}, [010]_{Al}//[010]_{Al₃Sc}^[62, 63]。考虑两者弹性模量的差异^[64],对 fcc-Al 晶格仅施加~1.63%的拉伸应变与 L1₂-Al₃Sc 相实现完全共格,这样构建的共格界面所需弹性应变能较低。计算选择了一组低指数界面作为实际接触面进行考察。Al₃Sc {111}表面是典型符合化学计量比表面,只有一种 Al₃Sc 表面终端结构,而 Al₃Sc {100}或{110}表面由 Al 和 Al₃Sc 两种原子交替组成,可能有两种表面终端结构。界面超胞采用 Al/Al₃Sc/Al 的三明治结构模型,其中 Al 块由 5 或 7 个原子层组成,Al₃Sc 块包含 5 到 7 个原子层,具体层数取决于界面接触面和界面终端类型。按照 Al₃Sc 表面堆放 fcc-Al 晶格原子位置的不同,进一步考查了不同的界面原子配位类型,即顶位(top)、桥位(bridge)和孔位(hollow)。界面共格关系决定界面应变能,界面终端和原子配位关系决定界面原子之间化学成键,两者共同决定形成界面所需的能量,即界面能。

对界面超胞开展结构弛豫计算,可以确定 (100)_{Al}/(100)_{Al₃Sc}、(110)_{Al}/(110)_{Al₃Sc}和 (111)_{Al}/(111)_{Al₃Sc}界面的能量最低结构分别为 Al 终端+桥位、Al 终端+孔位和 Al₃Sc 终端+孔位(图 2)。正视图中红色虚线为界面位置。俯视图中只显示了界面最近邻的上下两原子层,其中较大的实体球表示界面上层原子,较小的实体球表示界面下层的原子。

界面能衡量界面形成所需消耗的能量,可以计算表达为^[34]:

$$\Delta G_f = G_{\text{Al/Al}_3\text{Sc}} - xN\mu_{\text{Al}} - (1-x)N\mu_{\text{Al}_3\text{Sc}} \quad (1)$$

其中 $G_{\text{Al/Al}_3\text{Sc}}$ 表示界面超胞的总能, N 表示超胞中总原子数, x 是其中 Al 的相分数。 μ_{Al} 或 $\mu_{\text{Al}_3\text{Sc}}$ 是各相的标准化学势(即纯净单质相在其标准状态下的单位原子自由能)。这样计算的界面能实际包含以下两部分能量贡献,即克服两相之间晶格错配形成一定的共格关系而消耗的弹性应变能,和由界面结合形成新的界面化学键能。将以上能量平均到界面附近的每个原子,可以写成另一种表达方式^[59, 65, 66],即:

$$\frac{\Delta G_f}{N} = \frac{A\gamma}{N} + G_s \quad (2)$$

A 是超胞内所含界面的总面积, N 是界面超胞中的总原

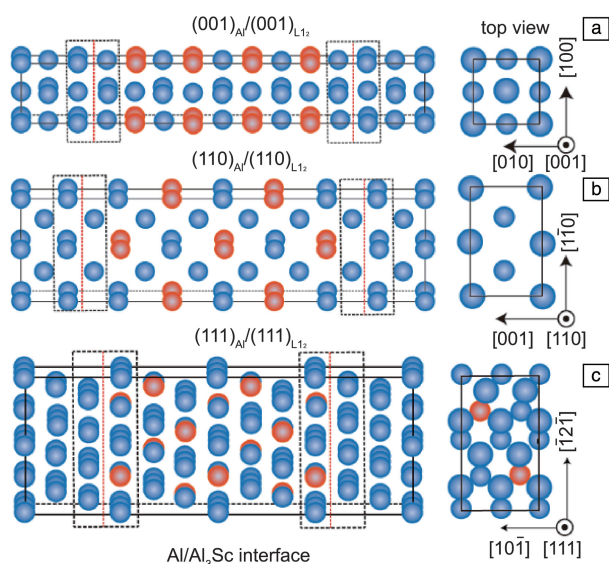


图 2 计算用 Al/Al₃Sc(L₁₂) 界面超胞模型: (a) Al 终端+桥位的 (100)_{Al}/(100)_{Al₃Sc}, (b) Al 终端+孔位的 (110)_{Al}/(110)_{Al₃Sc}, (c) Al₃Sc 终端+孔位的 (111)_{Al}/(111)_{Al₃Sc}

Fig. 2 Al/Al₃Sc(L₁₂) interface supercells: (a) Al-terminated and bridge-coordinated (100)_{Al}/(100)_{Al₃Sc} interface, (b) Al-terminated and hollow-coordinated (110)_{Al}/(110)_{Al₃Sc} interface, (c) Al-terminated and hollow-coordinated (111)_{Al}/(111)_{Al₃Sc} interface

表 1 计算得到的不包含应变的 Al/Al₃Sc(L₁₂) 界面能

Table 1 Calculated strain-free interface energies for Al/Al₃Sc(L₁₂)

Interface Type	(100) _{Al} /(100) _{Al₃Sc}		(110) _{Al} /(110) _{Al₃Sc}		(111) _{Al} /(111) _{Al₃Sc}		Expt.
	This work	Other Calc.	This work	Other Calc.	This work	Other Calc.	
γ (mJ/m ²)	154	DFT: 192 ^[68]	244	DFT: 193 ^[34]	164	DFT: 226 ^[68]	(94±23) ^[72]
		DFT: 176 ^[34]		DFT: 178 ^[34]		DFT: 203 ^[34]	
		DFT: 165 ^[34]		DFT: 226 ^[71]		DFT: 189 ^[34]	
		KMC: 118 ^[69]		KMC: 160 ^[69]		KMC: 196 ^[69]	
		MD: 33 ^[70]		MD: 33 ^[70]		MD: 78 ^[70]	

表 2 计算得到的 Al/Al₃Sc(L₁₂) 界面共格应变能

Table 2 Calculated interface strain energies for Al/Al₃Sc(L₁₂)

Interface Type	(100) _{Al} /(100) _{Al₃Sc}	(110) _{Al} /(110) _{Al₃Sc}	(111) _{Al} /(111) _{Al₃Sc}
	(100) _{Al₃Sc}	(110) _{Al₃Sc}	(111) _{Al₃Sc}
ΔG_s (meV/atom)	3.0	4.2	5.3

3.2 Al/Al₃Sc(L₁₂)界面的 Zr 偏聚

为阐明核壳结构的形成机理, 在界面计算的基础上进一步考察第二种溶质元素 Zr 对 Al/Al₃Sc(L₁₂) 界面的偏聚行为。如果 Zr 原子的界面偏聚具有热力学上的驱动力, 偏聚到界面上的 Zr 就有可能取代界面上的 Sc 或 Al

子数。 ΔG_s 是单位原子的界面应变能, γ 则是不含应变的单位面积的界面能。对于给定的界面结构, 按式 (1) 计算出的 $\Delta G_f/N$ 与 A/N 数据画图, 通过对式 (2) 的线性拟合, 可以分别从截距和斜率中推导出界面应变能 (ΔG_s) 和不包含应变的界面能 (γ)。由于式 (1) 中各相能量项之间存在大量相消, 作为一阶近似, 我们参照文献中的通用做法, 暂且忽略热熵的贡献, 以 0 K 基态下计算的焓变来评估界面形成能 (ΔG_f)^[34, 59, 66, 67]。

从表 1 的计算结果可以看出, 本文采用 PAW-PBE 赝势计算的界面能与文献中其他 DFT 方法计算的结果相对接近些, 但均明显高于文献中基于嵌入原子势的分子动力学的计算值^[70]。无论哪种计算方法, (100)_{Al}/(100)_{Al₃Sc} 界面能最低, 对应的共格应变能也最低 (表 2), 说明该界面是二元 Al-Sc 合金中析出 L₁₂-Al₃Sc 纳米相时最容易形成或热力学最稳定的界面。需要指出的是, 表 1 中报道的实验值分别是基于析出相形核分析^[72] 和粗化分析^[73] 的推算得到的, 数据结果比较分散, 尤其是前者的推算结果过低。这可能是实验分析中考察的析出相较小, 所含的原子数太少, 没有严格定义的晶体相界面。相比于较大的析出相, 低纳米尺度的团簇原子可以相对更自由地排列自己, 从而最大限度地减少界面能^[74]。由于以上实验研究方法均不能区分具体的界面原子结构, 所报道的实测结果应视为是上述 3 种 Al/Al₃Sc(L₁₂) 界面能的一种平均。

原子, 从而直接影响界面的化学成分、原子结构、相关能量和性质。

原子对界面偏聚的热力学驱动力一般通过计算偏聚能 (ΔG_{seg}) 来评估, 即

$$\Delta G_{\text{seg}} = (G_{\text{Zr}}^{\text{intf}} + G_i^{\text{fcc}}) - (G_{\text{Zr}}^{\text{intf}} + G_{\text{Zr}}^{\text{fcc}}) \quad (3)$$

其中 $G_{\text{Zr}}^{\text{intf}}$ 和 $G_{\text{Zr}}^{\text{intf}}$ 分别是偏聚前后界面超胞的总能。下标 i 标记被偏聚 Zr 取代的界面原子 ($i = \text{Sc}$ 或 Al)。 G_X^{fcc} ($X = i$ 或 Zr) 为有单个 X 原子固溶的 $3 \times 3 \times 3$ fcc-Al 超胞 (含 108 原子) 的总能。

图 3 以 (001)_{Al}/(001)_{Al₃Sc} 界面结构为例, 显示了 Zr 偏聚到界面附近可能占据的不同原子层上的不同格点位。

图 4 中计算比较了 Zr 偏聚到不同 Al/Al₃Sc(L1₂) 界面不同原子层上的不同格点位所对应的偏聚能。结果显示: ① Zr 的界面偏聚行为强烈依赖于界面原子结构。② 无论哪种 Al/Al₃Sc(L1₂) 界面, Zr 总是倾向于偏聚到界面 Al 侧的第一原子层, 并占据该层上的 Sc 格点位。相应的偏聚能计算结果见图 4。这表明, 基体中固溶的 Zr 原子偏聚到 L1₂-Al₃Sc 先析出相界面的热力学驱动力明显。Zr 具有较强的界面偏聚能力, 表明了溶质原子 Zr 和 Sc 之间存在较强的相互作用。偏聚到界面的 Zr 原子与界面处最近邻的 Sc 原子处于 fcc-Al 晶格中的第二近邻(2NN)关系。已有计算证实^[23], Zr 与 Sc 原子处于 2NN 位置关系时存

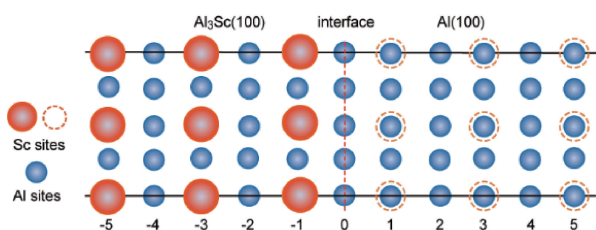


图 3 (001)_{Al}/(001)_{Al₃Sc} 界面原子结构及偏聚 Zr 可能占据的格点位。蓝色球表示界面两侧各相中的 Al 格点位, 桔红色球表示 L1₂-Al₃Sc 相中的 Sc 格点位, 桔红色虚线圆表示 L1₂-Al₃Sc 相向 fcc-Al 相内部长大时将占据的 Sc 格点位。以上格点位均可能被偏聚的 Zr 取代

Fig. 3 Atomic interface structure of the (001)_{Al}/(001)_{Al₃Sc} and the possible substitutional sites for segregated Zr. Blue balls denote the Al sites at both sides, and orange balls denote the Sc sites in L1₂-Al₃Sc. Dashed orange circles denote the potential Sc sites in Al as L1₂-Al₃Sc grows into the fcc-Al. All these type sites are possible to be occupied by segregated Zr

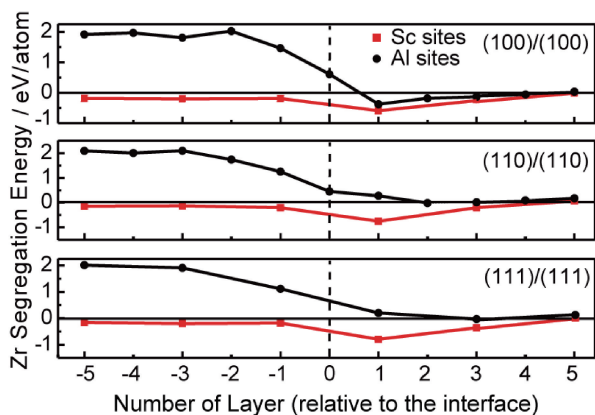


图 4 对应不同 Al/Al₃Sc(L1₂) 界面不同原子层上不同格点位计算得到的单个 Zr 原子偏聚能

Fig. 4 Calculated segregation energies for single Zr atom at different sites on different atomic layers of various Al/Al₃Sc(L1₂) interfaces

在一定的原子亲和力(~ 0.14 eV)。可以预见, 大量过剩 Zr 原子的界面偏聚有可能导致形成一个包裹 L1₂-Al₃Sc 先析出相的外壳, 从而有助于抑制 Al₃Sc 的粗化。③ 偏聚 Zr 不能取代 L1₂-Al₃Sc 中的 Al 原子, 但可能取代 Sc 原子, 但对应的热力学驱动力(即偏聚能)很小。这种情况有可能在 fcc-Al 一侧第一原子层中的 Sc 位被偏聚的 Zr 原子占满后才出现。基于以上界面偏聚的定量计算结果可以推测, 在 Al-Sc-Zr 合金中形成富 Zr 外壳结构的三元 L1₂-Al₃(Sc, Zr)相, 不仅与扩散动力学有关, 同时也可能具有强烈的热力学优势, 因此也可能具备相应的结构稳定性优势。

3.3 L1₂-Al₃(Sc, Zr)纳米相的形核与结构稳定性

3.3.1 Al/Al₃Zr(L1₂) 和 Al₃Sc(L1₂)/Al₃Zr(L1₂) 的界面能

第 3.2 节中的计算已经证明了 L1₂-Al₃Sc 为核的富 Zr 外壳可能是 Zr 原子偏聚到 Al/Al₃Sc(L1₂) 界面后, 在界面随机占位并富集的结果。一定条件下, 这种富 Zr 外壳可能进一步演变, 形成具有严格 L1₂结构的 Al₃Zr 相。为评估这种核壳析出结构的热力学稳定性, 有必要将 3.1 节中的第一性原理界面计算扩展到 Al/Al₃Zr(L1₂) 和 Al₃Sc(L1₂)/Al₃Zr(L1₂) 界面上。进一步借助经典形核理论分析, 可以深入阐明复合结构纳米相的形核机制, 并评估其析出结构的热力学稳定性。

文献调研发现, 有关 Al/Al₃Zr(L1₂) 和 Al₃Sc(L1₂)/Al₃Zr(L1₂) 界面的第一性原理计算目前还未有报道过。唯一针对 Al/Al₃Zr(L1₂) 界面的理论计算基于动力学蒙特卡洛(KMC)模拟^[69]。表 3 和表 4 总结的是采用 3.1 节中同样的方法, 对以上两个界面开展第一性原理计算得到的结果。对比 Al/Al₃Sc(L1₂) 界面的计算结果(见表 1 和表 2), 可以发现: ① Al/Al₃Zr(L1₂) 界面和 Al/Al₃Sc(L1₂) 界面一样, 其(001)/(001)界面都是能量最低界面。② Al/Al₃Zr(L1₂) 的界面能普遍比 Al/Al₃Sc(L1₂) 更低, 表明在 Al 基体中形成该界面在热力学上更优。其中 (110)_{Al}/(110)_{Al₃Zr} 界面能的第一性原理计算值为 141 mJ/m², 与 KMC 计算值吻合较好。(001)_{Al}/(001)_{Al₃Zr} 和 (111)_{Al}/(111)_{Al₃Zr} 界面能的第一性原理计算值明显低于 KMC 计算值, 但似乎更接近实验推算的结果(100 mJ/m²)^[75], 后者同样应视为是所有可能的界面能的一种平均。③ Al₃Sc(L1₂)/Al₃Zr(L1₂) 界面的界面能均为极小的负值, 这么小的能量值已经接近总能计算收敛的误差标准, 因此可以视为 0, 相应计算的界面应变能也接近 0, 说明该界面共格度非常高, 界面结合强, 尤其是热力学稳定性非常高, 即该界面的形成可以不需要消耗系统总能, 且一旦形成, 能够保持清晰而稳定的相界。

表 3 计算得到的 Al/Al₃Sc(L1₂) 和 Al₃Sc(L1₂)/Al₃Zr(L1₂) 界面不包含应变的界面能(J/m²)Table 3 Calculated strain-free interface energies for Al/Al₃Sc(L1₂) and Al₃Sc(L1₂)/Al₃Zr(L1₂)

Interface Type	(001)/(001)		(110)/(110)		(111)/(111)		Expt.
	This work	Others	This work	Others	This work	Others	
Al/Al ₃ Zr	82	KMC; 101 ^[69]	141	KMC; 143 ^[69]	97	KMC; 176 ^[69]	100 ^[75]
Al ₃ Sc/Al ₃ Zr	-36	—	-33	—	-34	—	—

表 4 计算得到的 Al/Al₃Zr(L1₂) 和 Al₃Sc(L1₂)/Al₃Zr(L1₂) 界面的共格应变能Table 4 Calculated interface strain energies for Al/Al₃Sc(L1₂) and Al₃Sc(L1₂)/Al₃Zr(L1₂)

Interface type		(001)/ (001)	(110)/ (110)	(111)/ (110)
ΔG_s	Al/Al ₃ Zr	4.0	4.9	6.0
(meV/atom)	Al ₃ Sc/Al ₃ Zr	0	0	2.9

基于以上结果可以预测,在核相和壳相体积相等的条件下, L1₂-Al₃(Sc_xZr_{1-x}) 析出相的最佳策略应该是形成以 Al₃Sc(L1₂) 核+Al₃Zr(L1₂) 壳的核壳结构(标记为 L1₂-Al₃Zr(Sc))。由于 Al/Al₃Zr(L1₂) 和 Al/Al₃Sc(L1₂) 界面能之间的差异,决定了该结构比 Al₃Zr(L1₂) 核+Al₃Sc(L1₂) 壳的核壳结构(标记为 L1₂-Al₃Sc(Zr))更为稳定。核壳结构析出相一旦形成,能够在核壳之间保持稳定而清晰的 Al₃Sc(L1₂)/Al₃Zr(L1₂) 界面。实验^[6, 13, 76]中分别观察到了各种不同形式的三元 L1₂型纳米析出相,包括无序固溶的 L1₂-Al₃(Sc_xZr_{1-x})或具有不同核壳结构类型的 L1₂-Al₃Zr(Sc) 和 L1₂-Al₃Sc(Zr),可能与 Sc/Zr 成分比例和析出量有关,也可能正处于向稳定核壳结构转变的某种亚稳状态。下一节中,将选择能量最低的 (001)/(001) 界面,基于经典的形核理论分析开展进一步的第一性原理计算研究,评估 Al-Sc-Zr 合金中可能形成的各种 L1₂型纳米析出相的形成热力学和结构稳定性。提请注意的是,所有界面都基于基态的密度泛函第一性原理计算,这种近似一般会高估实际析出温度下的界面能^[68, 69]。

3.3.2 析出相的形成热力学

基于经典均匀形核理论,假设一个半径 R 的球状 L1₂相纳米粒子从 fcc-Al 基体析出。形核过程对应的总能变化包含两方面的贡献:一个是由等体积的 L1₂相取代 fcc-Al 基体所获得的能量,一个是由于相应产生新的界面而消耗的能量,故形核功 $\Delta G = \frac{4\pi}{3} R^3 \Delta G_v + 4\pi R^2 \gamma$,

对此式微分可得临界形核半径 $R^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v}$ 和临界形核功

$$\Delta G(R^*) = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_v^2}。这里, 体积形成能 $\Delta G_v = \Delta G_{chem} +$$$

ΔG_{CS} , 其中 ΔG_{chem} 是 L1₂相自 fcc-Al 基体析出对应的体积化学形成能, ΔG_{CS} 是相应的界面共格应变能。 γ 则是不包含应变贡献的界面能。当 L1₂-Al₃X(X=Sc 或 Zr) 从固溶的基体(Al_nX)中析出时, 根据 Al_nX→Al₃X+(n-3)Al 的固相反应式计算 ΔG_{chem} ^[34], 即:

$$\Delta G_{chem} = G(\text{Al}_3\text{X}) + (n-3)\mu_{\text{Al}} - G(\text{Al}_n\text{X}) \quad (4a)$$

或:

$$\Delta G_{chem} = [\Delta H(\text{Al}_3\text{X}) - \Delta H(\text{Al}_n\text{X})] - T[\Delta S(\text{Al}_3\text{X}) - \Delta S(\text{Al}_n\text{X})] \quad (4b)$$

公式(4b)中的焓变(ΔH)和熵变(ΔS)分别是 L1₂-Al₃X 和 fcc-Al_nX(X=Sc 或 Zr)的形成焓和形成熵。提请注意的是,由于形核过程对温度很敏感,即便是一级近似的析出热力学计算,熵变的贡献也不应忽略。

计算得到的 L1₂-Al₃Sc 相析出对应的焓差($\Delta H(\text{Al}_3\text{Sc}) - \Delta H(\text{Al}_n\text{Sc})$)为-0.776 eV/Sc, 与已有实测值(-0.77 eV/Sc^[77])和其它的 DFT 计算值(-0.72^[34]和-0.76 eV/Sc^[78])吻合很好。同样计算得到的 L1₂-Al₃Zr 相析出对应的焓差是-0.831 eV/Zr。对于稀浓度合金来说,组态熵一般是可以忽略的,热电子熵在相对较低温度下也是可以忽略不计的^[79, 80],故只考虑振动熵对 ΔG_{chem} 的贡献。为了计算振动熵,在简谐近似下对 L1₂-Al₃X 和 fcc-Al_nX(X=Sc 或 Zr)均采用 3×3×3 超胞模型计算了声子谱。计算得到的 L1₂-Al₃Sc 相析出对应的振动熵差($\Delta S(\text{Al}_3\text{Sc}) - \Delta S(\text{Al}_n\text{Sc})$)为 2.67 k_B/Sc, 与以前的 DFT 计算结果(2.66^[34]和 2.95 k_B/Sc^[80])接近。同样计算得到的 L1₂-Al₃Zr 相析出对应的振动熵差为 2.72 k_B/Zr。当 T=673 K 时,利用式(4)计算 Al/Al₃Sc(L1₂) 和 Al/Al₃Zr(L1₂) 的 ΔG_{chem} 分别为-0.039 和-0.050 eV/atom。已知 Al/Al₃Sc(L1₂) 和 Al/Al₃Zr(L1₂) 界面共格应变能分别为 0.0038 和 0.0029 eV/atom(见表 3),可以看出,从 fcc-Al 基体析出高度共格的 L1₂-Al₃Sc 和 Al₃Zr 相时,界面应变能与体积化学形成能在数值上相差约一个数量级。相应预测的临界形核半径分别为 6.6 和 2.9 Å, 临界形核功分别为 ~2.9×10⁻¹⁹ 和 ~2.9×10⁻²⁰ J。其中 L1₂-Al₃Sc 的临界形核功(~2.9×10⁻¹⁹ J)与文献中仅有的计算报道值(1.79×

$10^{-19} \text{ J}^{[81]}$) 接近, 而 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ 的临界形核功尚未见有文献报道。

以上计算显示, 在 fcc-Al 基体中析出 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ 和 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$, 前者具有更小的临界形核半径和更低的临界形核功。换言之, 如果在某一给定温度下同时析出二元 L_{12} 相 Al_3Zr 和 Al_3Sc , 在不考虑局域原子丰度的前提下, 前者具有热力学上的优势, 后者只具有动力学上的优势。

3.3.3 析出相的结构稳定性

上节中讨论和比较了 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ 和 Al_3Zr 相的形核热力学, 其中 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ 相的形核在热力学上优先, 这也对应于第 3.2.1 节中计算预测的较低界面能。在稀浓度 Al-Sc-Zr 合金中, 除了有少量 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ 和 Al_3Zr 的二元析出相形成, 实验观察到了更多核壳结构^[6, 13, 76] 和非核壳结构^[82] 的 L_{12} 型三元析出相。在本节中, 选取在时效温度 ($T=400^\circ\text{C}$) 和等溶质原子比 (Sc 和 Zr 原子比为 1) 条件下, 计算评估三元 L_{12} 析出相的各种可能结构的相对稳定性, 包括 L_{12} -核壳结构 (Al_3Sc 核+ Al_3Zr 壳结构, 表示为 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Sc})$, Al_3Zr 核+ Al_3Sc 壳结构, 表示为 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}(\text{Zr})$) 和无序均匀 L_{12} -结构 (表示为 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$), 并与二元析出相 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ 和 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ 进行比较。对相关结构稳定性的评估, 我们基于经典形核理论, 直接计算和比较各种结构的形核功如下^[34]:

$$\Delta G_{\text{Al}_3\text{Zr}+\text{Al}_3\text{Sc}} = \frac{4\pi}{3}(r^3\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3\text{Sc}} + r^3\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3\text{Zr}}) + 4\pi(r^2\gamma_{\text{Al}/\text{Al}_3\text{Sc}} + r^2\gamma_{\text{Al}/\text{Al}_3\text{Zr}}) \quad (5a)$$

$$\Delta G_{\text{Al}_3\text{Zr}(\text{Sc})} = \frac{4\pi}{3}((R^3-r^3)\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3\text{Zr}} + r^3\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3\text{Sc}}) + 4\pi(r^2\gamma_{\text{Al}_3\text{Zr}/\text{Al}_3\text{Sc}} + R^2\gamma_{\text{Al}/\text{Al}_3\text{Zr}}) \quad (5b)$$

$$\Delta G_{\text{Al}_3\text{Sc}(\text{Zr})} = \frac{4\pi}{3}((R^3-r^3)\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3\text{Sc}} + r^3\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3\text{Zr}}) + 4\pi(r^2\gamma_{\text{Al}_3\text{Sc}/\text{Al}_3\text{Zr}} + R^2\gamma_{\text{Al}/\text{Al}_3\text{Sc}}) \quad (5c)$$

$$\Delta G_{\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})} = \frac{4\pi}{3}R^3\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})} + 4\pi R^2\gamma_{\text{Al}/\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})} \quad (5d)$$

这里各项的定义与第 3.2.2 节类似, ΔG_{V}^i 为 Al 基体中各种 L_{12} 相 ($i=\text{Al}_3\text{Sc}$, Al_3Zr 或 $\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$) 的体积形成能, 包括化学形成能和弹性应变能, 即 $\Delta G_{\text{V}}^i = \Delta G_{\text{chem}}^i + \Delta G_{\text{CS}}^i$ 。 γ_i 则为对应的不包含应变的界面能。 R 表示三元析出相颗粒的半径, r 表示二元析出相颗粒的半径, 或核壳结构三元析出相颗粒中内核的半径。

对于核壳结构三元析出相颗粒, 其 R 和 r 值只取决于溶质原子 Sc 和 Zr 的相对析出量。这里暂且假定添加的溶质原子全部析出。另外, 对于无序均匀 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$ 相的计算, 由于直接计算无序结构的焓和振动熵的难度太大, 故选择以 $\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3\text{Sc}}$ 和 $\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3\text{Zr}}$ 权重加和来

近似估算 $\Delta G_{\text{V}}^{\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})}$; 同理, 以 $\gamma_{\text{Al}/\text{Al}_3\text{Sc}}$ 和 $\gamma_{\text{Al}/\text{Al}_3\text{Zr}}$ 权重加和来近似估算 $\gamma_{\text{Al}/\text{Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})}$ 。

图 5 为在 $T=673 \text{ K}$ 、Sc 和 Zr 原子比为 1 条件下, 计算得到的 4 种可能的析出相结构的总形成能与析出相半径的关系。其中黑色曲线为同时析出 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ 和 Al_3Sc 颗粒的计算结果, 蓝色曲线为析出 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}(\text{Zr})$ 核壳结构, 绿色曲线为析出无序均匀 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$ 结构, 红色曲线为析出 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Sc})$ 核壳结构的计算结果。通过对比可以总结: ① 各析出结构的相对稳定性为: 核壳结构 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Sc}) >$ 无序均匀 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x})$ 结构 $>$ 核壳结构 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}(\text{Zr}) >$ $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Sc}$ 和 Al_3Zr 的共同析出。② 在所考察的半径范围, 各析出相结构的总形成能随半径的增大而增大。对于半径 $1\sim 2 \text{ nm}$ 以内的析出颗粒, 4 种结构的形成能几乎相同, 说明低纳米尺度下各种结构可能共存。③ 随着析出相半径不断增加, 具有 Al_3Sc 核+ Al_3Zr 壳结构的 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Sc})$ 相的形成能明显较低, 由于其结构稳定性的相对优势明显, 在稍大的析出相颗粒中将逐渐占居主导。计算所揭示的 L_{12} 型纳米析出相尺寸与结构稳定性的热力学相关性, 有利于澄清实验中 HREM 成像^[6] 和 APT 观察^[9, 10, 13] 结果的多样性。不同的实验表征对 Al-Sc-Zr 合金中 L_{12} 析出相的研究结果不同, 可能与合金溶质比有关, 也可能是合金所处的不同热力学状态的直接反映。比如, 对某种成分 Al-Sc-Zr 合金进行长达 2412 h 等温时效的实验后发现, 随析出时间不断延长, L_{12} 析出相中富 Sc 核+富 Zr 壳的核壳结构的特征就越明显^[9], 这显然与计算预测的结构稳定性的变化规律完全符合, 当合金体系不断接近其热力学平衡状态时, 相对于其他可能的析出结构, 核壳结构 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Sc})$ 析出相的稳定性优势越发明显。

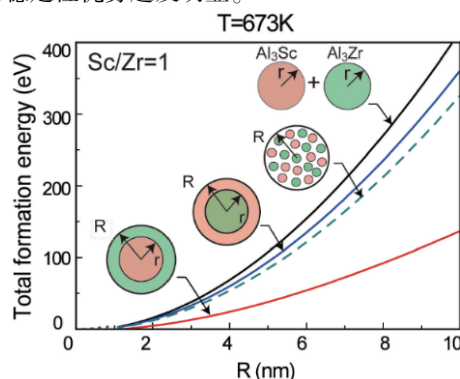


图 5 在 $T=673 \text{ K}$ 、Sc 和 Zr 原子比为 1 的条件下计算得到的 4 种 L_{12} 型析出相结构的总形成能 (或形核功) 与析出半径的关系

Fig. 5 Predicted total formation energies (or nucleation energy) versus the precipitate radius for the four precipitation structures under $T=673 \text{ K}$ and the iso-atomic ratio of Sc to Zr is 1

4 Al-Er-Zr 合金中的核壳结构纳米相析出

上节已经清晰地阐明了 Sc 和 Zr 的添加有利于形成具有 Al_3Sc 核+ Al_3Zr 壳结构的 L_{12} - $\text{Al}_3\text{Zr}(\text{Sc})$ 纳米析出相的热力学本质。由于 Sc 元素价格高昂, 寻求替代元素获得类似高稳定性的 L_{12} 型核壳结构纳米析出相, 成为材料计算设计者的新动力。采用第 3 节中发展起来的计算方法, 对 Al-Er-Zr 合金中可能析出复合结构 L_{12} - $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 析出相进行了研究。具体计算细节不再赘述, 这里只给出对应的计算结果。

表 5 计算得到的不包含应变的 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面能 (J/m^2)

Table 5 Calculated strain-free interface energies for $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$

Interface Type	(001)/(001)		(110)/(110)		(111)/(111)		Expt.
	This work	Others	This work	Others	This work	Others	
$\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}$	183	—	308	—	197	—	$(400 \pm 200)^{[83]}$

表 6 计算得到的 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面共格应变能

Table 6 Calculated interface strain energies for $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$

Interface Type	$(100)_{\text{Al}} / (100)_{\text{Al}_3\text{Er}}$	$(110)_{\text{Al}} / (110)_{\text{Al}_3\text{Er}}$	$(111)_{\text{Al}} / (111)_{\text{Al}_3\text{Er}}$
	$\Delta G_s (\text{meV}/\text{atom})$		
	9.0	3.6	9.2

进一步计算预测 Zr 原子在 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面附近不同原子层上的偏聚行为, 结果见图 6。和 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Sc}(\text{L}_{12})$ 界面类似, Zr 对 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面的偏聚行为同样强烈取决于受偏聚的界面原子结构, 但无论哪种 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面, Zr 总是倾向于偏聚到界面 Al 侧的第一原子层, 并占据该层的 Er 格点位。这表明 Zr 原子的界面偏聚同样有可能导致形成一个包裹 L_{12} - Al_3Er 先析出相的外壳, 从而有助于抑制 Al_3Er 的粗化。故可以推测, 在 Al-Er-Zr 合金中形成核壳结构三元 L_{12} - $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 相, 也可能具有热力学稳定性优势。

4.2 L_{12} 纳米相的形成核与结构稳定性

将计算进一步扩展到 $\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})/\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12})$ 界面, 结合经典形核理论, 深入分析和评估 L_{12} - $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 相的析出结构。针对该界面的计算研究, 在文献中尚未见报道。

与 $\text{Al}_3\text{Sc}(\text{L}_{12})/\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12})$ 界面类似, 计算预测的 $\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})/\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12})$ 界面能也是非常小的负值, $(100)/(100)$, $(110)/(110)$ 和 $(111)/(111)$ 的界面能分别仅为 -46 , -47 和 $-34 \text{ mJ}/\text{m}^2$, 在计算收敛的误差范围内, 均可以视为 0。其对应的共格应变能稍高, 分别为 5.0 , 5.1 和 $4.4 \text{ meV}/\text{atom}$ 。显然, $\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12})$ 和 Al_3Er

4.1 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面及 Zr 偏聚

表 5 和表 6 分别为计算得到的 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面的界面能和应变能。相比于上节中的 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Sc}(\text{L}_{12})$ 和 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12})$ 界面, $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面能稍高, 说明在同等热力学条件下析出, Al_3Er 可能更适合成为内核, 可降低对体系能量的需求。同样地, 在所有的低指数 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面中, $(001)_{\text{Al}}/(001)_{\text{Al}_3\text{Er}}$ 界面能量最低, 这与其他 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{X}(\text{X} = \text{Li}, \text{Sc}, \text{Zr})$ 界面体系^[34, 69]均类似。对 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面能的计算预测值, 均处于基于粗化实验模型推算出的 $(400 \pm 200) \text{ mJ}/\text{m}^2$ 数值范围内^[83]。

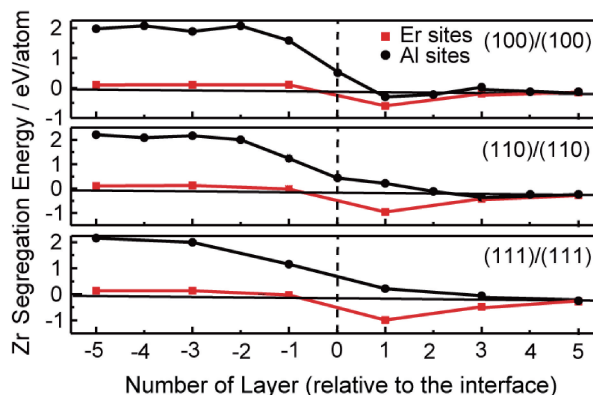


图 6 对应不同 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面不同原子层上不同格点位计算得到的单个 Zr 原子偏聚能

Fig. 6 Calculated segregation energies for single Zr atom at different sites on different atomic layers of various $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ interfaces

(L_{12}) 两相之间也同样容易形成稳定、清晰的界面。由于 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Zr}$ 界面能比 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}$ 更低, fcc-Al 基体中析出的 L_{12} - $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 仍然可能是以较低界面能的 Al_3Zr 为壳、 Al_3Er 为核的核壳结构, 且核壳之间能够保持一个清晰的相界面。

借用文献报道过的 DFT 计算值^[84], 按公式(4b)可以计算焓差 $(\Delta H(\text{Al}_3\text{Er}) - \Delta H(\text{Al}_n\text{Er}))$ 为 $-0.867 \text{ eV}/\text{Er}$, 对应的振动熵差 $(\Delta S(\text{Al}_3\text{Er}) - \Delta S(\text{Al}_n\text{Er}))$ 为 $3.528 \text{ k}_B/\text{Er}$ 。已知 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 的共格应变能分别为 $0.009 \text{ eV}/\text{atom}$ (表 6), 可以推算 $T = 673 \text{ K}$ 下, $\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 在 Al 基体中的临界形核半径为 0.84 nm (与文献中其他 DFT 计算值 0.87 nm ^[81] 接近)。相应预测的临界形核功为 $\sim 5.4 \times 10^{-19} \text{ J}$,

与其他 DFT 计算值 $3.52 \times 10^{-19} \text{ J}^{[81]}$ 接近。可见, 在同样的条件下, $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ 仍然比 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Er}$ 具有更小的临界半径和临界形核功, 也更容易形核。

类似地, 计算析出相的总形成能, 以此比较 4 种结构的相对稳定性, 即 L_{12} -核壳结构 (Al_3Er 核 + Al_3Zr 壳结构, 表示为 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Er})$, Al_3Zr 核 + Al_3Er 壳结构, 表示为 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Er}(\text{Zr})$) 和有序均匀 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x})$, 并与二元析出相 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ 和 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Er}$ 进行比较。图 7 为在 $T=673 \text{ K}$, Sc 和 Zr 原子比为 1 的条件下, 计算得到的 4 种可能 L_{12} 析出结构的总形成能与析出相颗粒半径的关系。与 Al-Sc-Zr 体系类似, Al-Er-Zr 合金中 L_{12} 析出结构的相对稳定性为: 核壳结构 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Er}) >$ 均匀 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x})$ 结构 $>$ 核壳结构 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Er}(\text{Zr}) >$ $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Er}$ 和 Al_3Zr 的共同析出。对于半径 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 以下的析出颗粒, 4 种结构的形成能几乎相同而因此可能共存。随着析出相半径不断增加, 具有 Al_3Er 核 + Al_3Zr 壳结构的 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Er})$ 颗粒明显占优, 形成能逐渐为负, 表明这种核壳颗粒具有明显的结构稳定性优势, 在所有 L_{12} 型析出相中占绝对主导, 与实验观察的结果吻合^[5, 85]。其它结构的 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x})$ 析出相只能是一种亚稳态, 延长时效时间有助于接近和达到平衡, 最终形成 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Er})$ 的核壳结构。

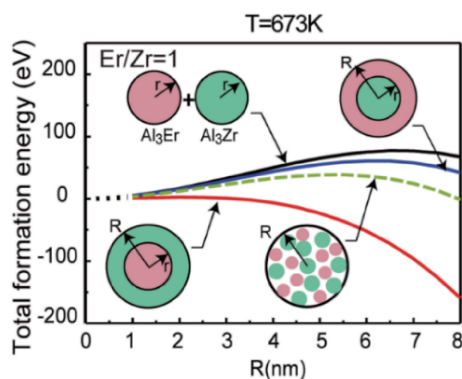


图 7 在 $T=673 \text{ K}$, Sc 和 Zr 原子比为 1 条件下计算得到的 4 种 L_{12} 型析出相结构的总形成能 (或形核功) 与析出半径的关系

Fig. 7 Predicted total formation energies (or nucleation energy) versus the precipitate radius for the four precipitation structures under $T=673 \text{ K}$ and the iso-atomic ratio of Sc to Zr is 1

5 结 论

以三元铝合金为例, 介绍了第一性原理热力学计算结合经典形核理论分析, 应用于纳米共格核壳结构相的析出热力学和相对稳定性的研究实践。针对 Al-Sc、Al-Zr 和 Al-Er 二元合金体系的计算结果显示: ① L_{12} 析出

相与 Al 基体之间界面能高低次序是 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12}) > \text{Al}/\text{Al}_3\text{Sc}(\text{L}_{12}) > \text{Al}/\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12})$, 共格应变能高低次序是 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12}) > \text{Al}/\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12}) > \text{Al}/\text{Al}_3\text{Sc}(\text{L}_{12})$ 。② Zr 在 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Sc}(\text{L}_{12})$ 和 $\text{Al}/\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})$ 界面上均容易发生偏聚, 并占据界面 Al 基体一侧的 Sc 或 Er 格点位, 说明 Zr 的界面偏聚有利于核壳结构的形成。针对 Al-Sc-Zr 和 Al-Er-Zr 三元合金体系的计算结果显示: ① 当析出相半径小于 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 时, 各种析出相结构均有可能共存, 对应的形核能相差很小。当析出相半径大于 $1 \sim 2 \text{ nm}$, 具有 Al_3Sc 核或 Al_3Er 核 + Al_3Zr 壳结构的 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Sc})$ 和 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}(\text{Er})$ 颗粒分别在两个合金体系中明显占优, 表明这类核壳结构具有明显的热力学稳定性优势。② 由于二元 L_{12} 析出相之间所形成的 $\text{Al}_3\text{Sc}(\text{L}_{12})/\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12})$ 和 $\text{Al}_3\text{Er}(\text{L}_{12})/\text{Al}_3\text{Zr}(\text{L}_{12})$ 界面的界面能都极小, 均接近 0, 表明核壳结构一旦形成, 能够稳定维持清晰的核壳界面。③ 实验观察到的 Al-Sc-Zr 和 Al-Er-Zr 三元合金中的 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3\text{Zr}$ 、 Al_3Er 和 Al_3Sc 二元析出相, 以及有序均匀的 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Sc}_x\text{-Zr}_{1-x})$ 或 $\text{L}_{12}\text{-Al}_3(\text{Er}_x\text{Zr}_{1-x})$ 三元析出相, 均可能是正处于向稳态转变的亚稳态结构。

本文计算研究发现在给定温度和溶质比下, 铝合金中共格 L_{12} 相的析出结构及其相对稳定性与其尺寸有关, 这有助于理解实验观测的多样性结果。而针对界面的第一性原理热力学计算研究方法, 可以推广到其他合金体系中复合结构纳米析出相的研究, 作为现有实验表征手段的重要补充, 指导合金成分的科学设计。

参考文献 References

- [1] WILM A. Metallurgie[J], 1911, 8: 225.
- [2] WALTEBERG R G, MERCIER P D, SCOTT R. Trans AIMME[J], 1920, 64: 41.
- [3] FANG H C, LUO F H, CHEN K H. Materials Science and Engineering A[J], 2017, 684: 480-490.
- [4] GARIBOLDI E, BASSANI P, ALBU M, et al. Acta Materialia[J], 2017, 125: 50-57.
- [5] LI H, BIN J, LIU J, et al. Scripta Materialia[J], 2012, 67(1): 73-76.
- [6] TOLLEY A, RADMILOVIC V, DAHMEN U. Scripta Materialia[J], 2005, 52(7): 621-625.
- [7] RADMILOVIC V, OPHUS C, MARQUIS E A, et al. Nature Materials[J], 2011, 10(9): 710-715.
- [8] MARQUIS E A, BACHHAV M, CHEN Y, et al. Current Opinion in Solid State and Materials Science[J], 2013, 17(5): 217-223.
- [9] FULLER C B, MURRAY J L, SEIDMAN D N. Acta Materialia[J], 2005, 53(20): 5401-5413.
- [10] KNIPLING K E, KARNESKY R A, LEE C P, et al. Acta Materialia[J], 2010, 58(15): 5184-5195.

- [11] KNIPLING K E, SEIDMAN D N, DUNAND D C. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(3): 943–954.
- [12] LI G, ZHAO N, LIU T, *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2014, 617: 219–227.
- [13] FORBORD B, LEFEBVRE W, DANOIX F, *et al.* *Scripta Materialia* [J], 2004, 51(4): 333–337.
- [14] LIN H, LI T, LI H. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2018, 20(47): 29856–29865.
- [15] WANG J Q, SHIN S, YOUSEFZADI NOBAKHT A, *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2019, 156: 111–120.
- [16] ZHANG X, GAO W, BELLON P, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 79: 37–46.
- [17] CLOUET E, LAE L, EPICIER T, *et al.* *Nature Materials*[J], 2006, 5(6): 482–488.
- [18] SHU S, WELLS P B, ALMIRALL N, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 157: 298–306.
- [19] DONG W, KRESSE G, FURTHMÜLLER J, *et al.* *Physical Review B: Condensed Matter*[J], 1996, 54(3): 2157–2166.
- [20] FURTHMÜLLER J, HAFNER J, KRESSE G. *Physical Review B: Condensed Matter*[J], 1994, 50(21): 15606–15622.
- [21] DESCHAMPS A, LAE L, GUYOT P. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(8): 2775–2783.
- [22] JIA Q, ROMETSCH P, CAO S, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2018, 151: 42–46.
- [23] BOOTH-MORRISON C, MAO Z, DIAZ M, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2012, 60(12): 4740–4752.
- [24] VO N Q, DUNAND D C, SEIDMAN D N. *Acta Materialia*[J], 2014, 63: 73–85.
- [25] FULLER C B, SEIDMAN D N, DUNAND D C. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(16): 4803–4814.
- [26] FULLER C B, SEIDMAN D N. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(20): 5415–5428.
- [27] CLOUET E, NASTAR M, BARBU A, *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2006, 8(12): 1228–1231.
- [28] KNIPLING K E. *Microscopy and Microanalysis*[J], 2016, 22(S3): 688–689.
- [29] KARNESKY R A, DALEN M E V, DUNAND D C, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2006, 55: 437–440.
- [30] VAN DALEN M E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. *Journal of Materials Science*[J], 2006, 41(23): 7814–7823.
- [31] KARNESKY R A, DUNAND D C, SEIDMAN D N. *Acta Materialia* [J], 2009, 57(14): 4022–4031.
- [32] KRUG M E, WERBER A, DUNAND D C, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2010, 58(1): 134–145.
- [33] KRUG M E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. *Applied Physics Letters* [J], 2008, 92(12): 124107.
- [34] MAO Z, CHEN W, SEIDMAN D N, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(8): 3012–3023.
- [35] WEN S P, GAO K Y, HUANG H, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 574: 92–97.
- [36] WEN S P, GAO K Y, LI Y, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2011, 65(7): 592–595.
- [37] WU H, WEN S P, GAO K Y, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2014, 87: 5–8.
- [38] ZHANG Y, ZHOU W, GAO H, *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2013, 69(6): 477–480.
- [39] PENG G, CHEN K, FANG H, *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 535: 311–315.
- [40] GAO Z, LI H, LIU J, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 592: 100–104.
- [41] MONACHON C, KRUG M E, SEIDMAN D N, *et al.* *Acta Materialia* [J], 2011, 59(9): 3398–3409.
- [42] KRUG M E, DUNAND D C, SEIDMAN D N. *Acta Materialia* [J], 2011, 59(4): 1700–1715.
- [43] BOOTH-MORRISON C, DUNAND D C, SEIDMAN D N. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(18): 7029–7042.
- [44] XU H, LU Z, UKAI S, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 693: 177–187.
- [45] RASHIDI M, ANDREN H O, LIU F. *Microscopy and Microanalysis* [J], 2017, 23(2): 360–365.
- [46] SHI Z Z, LI Z L, BAI W S, *et al.* *Materials and Design*[J], 2019, 162: 235–245.
- [47] LI J H, BARRIRERO J, SHA G, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 108: 207–218.
- [48] ZHANG X, WEN J, BELLON P, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 2004–2015.
- [49] ALAM T, GWALANI B, VISWANATHAN G, *et al.* *The Mineralogical Society of America Bulletin* [J], 2018, 70(9): 1771–1775.
- [50] BORKAR T, GWALANI B, CHOUDHURI D, *et al.* *Intermetallics* [J], 2016, 71: 31–42.
- [51] LI B, ZHANG L, LI C, *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 507: 59–67.
- [52] CAO F, ZHENG J, JIANG Y, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2019, 164: 207–219.
- [53] LI D, WAN W, ZHU L, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 151: 406–415.
- [54] YANG L, JIANG Y, WU Y, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 103: 474–482.
- [55] KRESSE G, JOUBERT D. *Physical Review B: Condensed Matter*[J], 1999, 59(3): 1758–1775.
- [56] LEESE J, LORD A E. *Journal of Applied Physics*[J], 1968, 39(8): 3986–3988.
- [57] CLOUET E, SANCHEZ J M, SIGLI C. *Physical Review B*[J], 2002, 65(9): 094105(094113).
- [58] SMITH J R, JIANG Y, EVANS A G. *International Journal of Materials Research*[J], 2007, 98(12): 1214–1221.
- [59] WANG Y, LIU Z K, CHEN L Q, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2007, 55

- (17): 5934–5947.
- [60] JIANG Y, SMITH J R, EVANS A G. Applied Physics Letters[J], 2008, 92(14): 141918.
- [61] MISHIN Y, ASTA M, LI J. Acta Materialia[J], 2010, 58(4): 1117–1151.
- [62] CHEN Z G, RINGER S P, ZHENG Z Q, *et al.* Materials Science Forum[J], 2007, 546–549: 629–632.
- [63] BAI P, HOU X, ZHANG X, *et al.* Materials Science and Engineering A[J], 2009, 508(1–2): 23–27.
- [64] ZHANG C, JIANG Y, CAO F, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2019, 35: 930–938.
- [65] OZOLIŅŠ V, WOLVERTON C, ZUNGER A. Physical Review B[J], 1998, 57(8): 4816–4828.
- [66] VAITHYANATHAN V, WOLVERTON C, CHEN L Q. Acta Materialia[J], 2004, 52(10): 2973–2987.
- [67] KIM K, ZHOU B, WOLVERTON C. Scripta Materialia[J], 2019, 159: 99–103.
- [68] ASTA M, FOILES S M, QUONG A A. Physical Review B: Condensed Matter[J], 1998, 57(18): 11265–11275.
- [69] CLOUET E, NASTAR M, SIGLI C. Physical Review B[J], 2004, 69(6): 064109(064114).
- [70] JR R W H, ASTA M, FOILES S M, *et al.* Acta Materialia[J], 1998, 46(10): 3667–3678.
- [71] MARQUIS E A, SEIDMAN D N. Acta Materialia[J], 2001, 49: 1909–1919.
- [72] HYLAND R W. Metallurgical Transactions A[J], 1992, 23(7): 1947–1955.
- [73] WATANABE C, KONDO T, MONZEN R. Metallurgical and Materials Transactions A[J], 2004, 35(9): 3003–3008.
- [74] ROBSON J D, JONES M J, PRANGNELL P B. Acta Materialia[J], 2003, 51(5): 1453–1468.
- [75] ROBSON J D, PRANGNELL P B. Acta Materialia[J], 2001, 49(4): 599–613.
- [76] FULLER C, MURRAY J, SEIDMAN D. Acta Materialia[J], 2005, 53(20): 5401–5413.
- [77] HATCH J E. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy[M], Metals Park, Ohio: American Society of Metals, 1998: 424–450.
- [78] WOLVERTON C, OZOLIŅŠ V. Physical Review B[J], 2006, 73(14): 144104 (144114).
- [79] JIANG Y, SMITH J R, EVANS A G. Physical Review B[J], 2006, 74(22): 224110(224117).
- [80] OZOLIŅŠ V, ASTA M. Physical Review Letters[J], 2001, 86(3): 448–451.
- [81] ZHANG Y, GAO K, WEN S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 590: 526–534.
- [82] IKESHITA S, STRODAHS A, SAGHI Z, *et al.* Micron[J], 2016, 82: 1–8.
- [83] VAN DALEN M E, KARNESKY R A, CABOTAJE J R, *et al.* Acta Materialia[J], 2009, 57(14): 4081–4089.
- [84] MAO Z, SEIDMAN D N, WOLVERTON C. Acta Materialia[J], 2011, 59(9): 3659–3666.
- [85] SONG M, DU K, HUANG Z Y, *et al.* Acta Materialia[J], 2014, 81: 409–419.

(编辑 吴 锐)