

## Влияние легирующих элементов и примесей на свойства поверхностей раздела в алюминиевых сплавах

© В.И. Разумовский<sup>1,2</sup>, Ю.Х. Векилов<sup>1</sup>, И.М. Разумовский<sup>3</sup>, А.В. Рубан<sup>2</sup>,  
В.Н. Бутрим<sup>3</sup>, В.Н. Мироненко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Royal Institute of Technology,  
Stockholm, Sweden

<sup>3</sup> ОАО „Композит“,  
Королев, Московская обл., Россия  
E-mail: razvsevol@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 19 января 2011 г.)

Методами теории функционала плотности определены энергии сегрегации В, Si, P, Cr, Ni, Zr и Mg на специальной границе зерен (ГЗ)  $\Sigma 5$  (210) [100] и на открытой поверхности (210) алюминия, а также рассчитана энергия расщепления ГЗ. Показано, что все перечисленные элементы обогащают ГЗ, причем для В, Si, P, Cr и Ni предпочтительными являются позиции внедрения, а для Zr и Mg — позиции замещения. Для оценки влияния легирующих элементов на силы связи на ГЗ использован параметр  $\eta$ , равный изменению работы по разрушению ГЗ алюминия при добавлении на нее атомов легирующего элемента. Эффективными с точки зрения упрочнения сил связи на ГЗ являются Zr, Cr, Ni и Mg, нейтральными — Si и В, фосфор ослабляет ГЗ.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (гранты № 10-0200194 и 10-02-01410-а), Фонд Горана Густаффсона и VINNEX центр HERO-M, финансируемый Шведским государственным агентством по инновациям (VINNOVA), Шведской индустрией и Королевским технологическим институтом (Royal Institute of Technology).

### 1. Введение

В последнее время расчетные методы электронной теории твердого тела стали активно применяться в исследованиях свойств конструкционных и функциональных материалов [1–7]. Алюминий является основой многих сплавов конструкционного и функционального назначения, широко используемых в различных отраслях промышленности, особенно в авиакосмической технике. Большое влияние на эксплуатационные характеристики алюминиевых сплавов (АС) независимо от их назначения оказывают границы зерен (ГЗ). В жаропрочных АС при повышенных температурах под нагрузкой на ГЗ происходит образование и развитие трещин [8], в коррозионной среде на ГЗ наблюдается избирательная коррозия [9]. В сплавах функционального назначения (с малым коэффициентом термического расширения) типа спеченных АС [10] ГЗ влияют на процессы ползучести и релаксации, которые происходят под воздействием небольших нагрузок в течение длительного времени.

Сплавы типа спеченных АС представляют собой особый класс алюмоматричных композиционных материалов, которые получают методом порошковой металлургии. Эти сплавы предназначены для использования в прецизионных приборах, и их основой является система легирования Al–Si–Ni, дополненная некоторыми другими элементами. Границы раздела (ГЗ и внешняя поверхность) в АС этой системы легирования являются главным объектом исследования в настоящей работе.

Алюминий и его сплавы относятся к числу систем, которые наиболее часто используются для экспериментального и теоретического изучения ГЗ в металлах. Для ГЗ в алюминии характерны присущие большинству металлов особенности структуры, химического состава (сегрегации) и свойств (ускоренная по сравнению с объемом диффузия, миграция, фазовые превращения и др.). Так, на ГЗ в алюминии наблюдаются немонотонный характер изменения энергии большеугловых границ наклона в зависимости от угла разворота зерен [11], зернограничные фазовые переходы [12], зависимость скорости миграции от структурного типа ГЗ [13].

Среди теоретических исследований ГЗ в алюминии выделим расчеты из первых принципов, основанные на теории функционала плотности. Результаты этих работ имеют особый прикладной интерес в связи с возможностью теоретической оценки влияния примесей на зернограничную хрупкость металлических сплавов. Предполагается [14,15], что примеси, охрупчивающие ГЗ, сильнее упрочняют связи атомов на внешней поверхности по сравнению с ГЗ, а при обратном эффекте примеси будут способствовать упрочнению ГЗ (см., например, обзор [16]).

В качестве примера использования *ab initio* методов для исследования влияния примеси на энергетические характеристики ГЗ в металлах можно привести работы [7,17], в которых исследовались специальные ГЗ в алюминии и рассчитывалось влияние галлия на комплекс характеристик ГЗ, включая энергетику размеще-

ния галлия на различных позициях и оценку энергии миграции ГЗ. В работе [7] получено, что на ГЗ может происходить перераспределение плотности заряда между атомами Al и Ga, способствующее появлению гетерогенности и охрупчиванию. В работе [4] показано, что аналогичное влияние на ГЗ в алюминии оказывает Ca.

Противоположный эффект — упрочнение ГЗ в результате сегрегации — наблюдали в алюминии при введении кремния [1]. Отметим, что Si входит в базовую систему легирования интересующих нас алюмоматричных композиционных материалов. Из результатов работы [1] следует, что во-первых, Si обогащает ГЗ в алюминии и уменьшает поверхностную энергию границ, а во-вторых, способствует увеличению сил связи атомов на ГЗ. По-видимому, оба этих фактора оказывают благоприятное влияние на размерную стабильность АС при длительной эксплуатации.

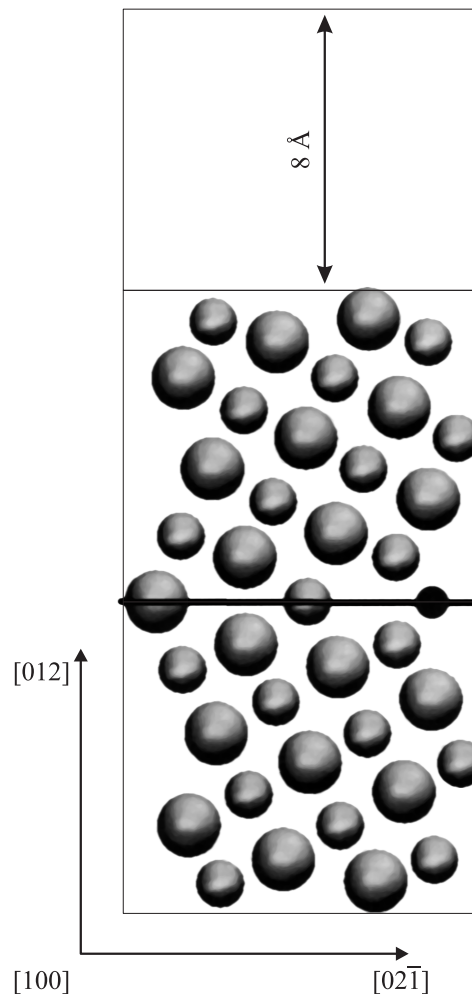
Во всех описанных выше теоретических работах исследовались различные специальные ГЗ в предположении, что свойства специальных ГЗ отражают главные особенности ГЗ общего типа, которые преобладают в обычном поликристалле. Аналогичный подход использован в настоящей работе: в качестве репрезентативной ГЗ была выбрана специальная граница  $\Sigma 5(210)[001]$ ; в качестве репрезентативной внешней поверхности — плоскость (210). Легирующими элементами в алюминии были Si, Ni, B, Cr, Zr, Mg, а также примесь P, систематический анализ которых отсутствует в литературе и представляет особый интерес для разработки размерно-стабильных алюмоматричных композиционных материалов нового поколения.

Целью настоящей работы является расчет из первых принципов энергии сегрегации Si, Ni, B, Cr, Zr, Mg и P на открытой поверхности и ГЗ, а также оценка когезионной прочности ГЗ в алюминиевых сплавах. Для оценки влияния примесей на силы связи атомов в объеме АС рассчитывались значения парциальной молярной энергии когезии в твердых растворах на основе алюминия по методике [18–20].

## 2. Методика расчетов

2.1. Детали вычислений. Вычисления в настоящей работе были выполнены с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW) [21,22], имплементированного в программу VASP [23–25], в приближении обобщенных градиентных поправок [26]. Сходимость по энергии была достигнута с точностью до  $10^{-5}$  eV, по силам — с точностью до  $9 \cdot 10^{-3}$  eV/Å. Во всех расчетах учитывалась релаксация ионных позиций.

В качестве модели большеугловой ГЗ наклона  $\Sigma 5(210)[100]$  рассматривалась суперъячейка, содержащая 19 атомных слоев алюминия (два атома Al на слой), разделенных  $8 \text{ \AA}$  вакуума, как показано на рис. 1. В вычислениях с 0.5 монослоями (ML) атомов сегрегата один атом примеси либо замещал атом алюминия (позиция замещения), либо был помещен в позицию



**Рис. 1.** Суперъячейка со специальной границей зерна  $\Sigma 5(210)[100]$  (показана жирной линией). Атомы, лежащие в двух различных плоскостях, перпендикулярных плоскости рисунка, показаны сферами разного размера. Позиция внедрения показана темным кружком.

внедрения, помеченную темным кружком на рис. 1. Такой же подход использовался для расчетов с 0.25 ML атомов примеси с той лишь разницей, что суперъячейка была удвоена вдоль направления [100] (76 атомов на ячейку). Аналогичные суперъячейки, но без ГЗ были использованы для расчетов свободной поверхности.

Интегрирование проводилось по схеме, предложенной Монкхорстом и Паком [27], с разбиениями  $20 \times 10 \times 2$  и  $10 \times 10 \times 2$  для одинарной и удвоенной ячеек соответственно, в то время как для вычислений в объеме использовались разбиение  $6 \times 6 \times 6$  и суперъячейка размером 64 атома. Во всех расчетах энергия обрезания считалась равной 270 eV.

Энергия сегрегации атома примеси в настоящей работе определена как разность энергий атома на поверхности (границе) и в объеме:  $E_{\text{seg}} = E_{\text{surf}} - E_{\text{bulk}}$ . Таким образом, если энергия сегрегации отрицательная величина, то атом примеси обогащает поверхность раздела, а если положительная, то примесь остается в объеме [28].

2.2. Сегрегация на поверхности (210) и ГЗ  $\Sigma 5$  (210)[100]. Для характеристики силы связи атомов на ГЗ мы использовали фундаментальный параметр ГЗ — работу по разделению (расщеплению) границы. В подходе Райса–Вонга–Томсона [14,15] работа по разделению границы ассоциируется с хрупким разрушением ГЗ. В приближении „быстрого разрушения“, которое подразумевается в [14–15] и используется нами, работа по разделению границы является ключевой величиной, отвечающей за сопротивление границы разрушению,

$$W_{\text{sep}}^0 = 2\gamma_s^0 - \gamma_{gb}^0. \quad (1)$$

Здесь  $\gamma_s^0$ ,  $\gamma_{gb}^0$  — значения энергии открытой поверхности, возникающей при расщеплении бикристалла вдоль ГЗ, и поверхностной энергии ГЗ соответственно.

Для оценки влияния легирующего элемента на силы связи атомов на ГЗ в этом случае можно использовать величину, равную изменению работы по разрыву ГЗ при сегрегации элемента на границе. Обозначим эту величину  $\eta$

$$\eta = (W_{\text{sep}}^0 - W_{\text{sep}})/\Gamma, \quad (2)$$

где  $W_{\text{sep}}$  — работа по разделению границы в присутствии легирующего элемента,  $\Gamma$  — концентрация примеси на границе раздела.

2.3. Парциальная молярная энергия когезии. Для оценки сил связи атомов в объеме матрицы использована энергия когезии простого твердого тела  $E_{\text{coh}}$ , которая определяется выражением

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{atom}} - E_{\text{cryst}}, \quad (3)$$

где  $E_{\text{atom}}$  — энергия свободного атома,  $E_{\text{cryst}}$  — энергия вещества в кристаллическом состоянии. Для получения  $E_{\text{atom}}$  были использованы значения энергии когезии для чистых элементов [29] совместно с *ab initio* расчетами полных энергий элементов в стандартных состояниях.

Далее  $E_{\text{atom}}$  может быть разделена на две части — энергию, необходимую для того, чтобы перевести атом из его конфигурации в основном состоянии в магнитное основное состояние свободного атома  $E_{\text{pro}}$ , и энергии спин-поляризации  $\Delta E$  [30]:

$$E_{\text{atom}} = E_{\text{pro}} + \Delta E. \quad (4)$$

Для сплава, состоящего из нескольких компонентов, энергия когезии равна

$$E_{\text{coh}} = \sum_i c_i E_{\text{atom}}^i - E_{\text{alloy}}, \quad (5)$$

где  $E_{\text{atom}}^i$  и  $c_i$  представляют собой энергии свободных атомов и концентрации  $i$ -го элемента, а  $E_{\text{alloy}}$  — полная энергия сплава.

В первом приближении энергию когезии сплава представим в виде суммы парциальных молярных энергий когезии всех компонентов сплава, включая энергию

когезии чистого алюминия  $E_{\text{coh}}^{\text{Al}}$  [18–20],

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{coh}}^{\text{Al}} + \sum_i c_i \chi_i \equiv E_{\text{coh}}^{\text{Al}} + \varepsilon. \quad (6)$$

Здесь параметр  $\chi_i = \partial E_{\text{coh}} / \partial c_i$  представляет собой парциальную молярную энергию когезии  $i$ -го компонента сплава,  $\varepsilon = \sum_i c_i \chi_i$  — суммарный вклад всех легирующих элементов в энергию когезии сплава.

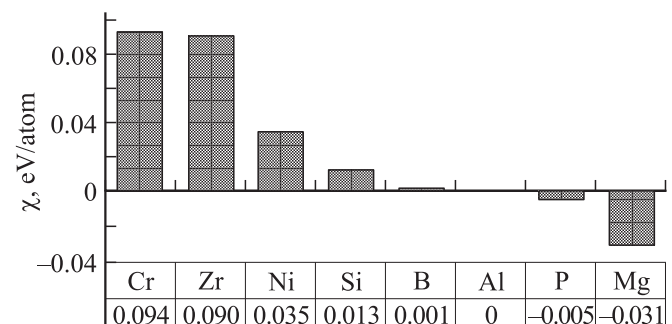
Таким образом, параметр  $\chi_i$  характеризует каждый легирующий элемент сплава по степени его влияния на прочность межатомных связей в твердом растворе и, следовательно, на прочностные свойства сплава в целом. Положительное значение параметра  $\chi_i$  свидетельствует о том, что данный легирующий элемент увеличивает энергию когезии сплава. Чем больше величина  $\chi_i$ , тем сильнее данный элемент повышает когезионную прочность сплава.

### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Объемные характеристики сплавов; парциальные энергии когезии. Значения парциальной молярной энергии когезии легирующих элементов в алюминиевых сплавах представлены гистограммой (рис. 2). Для Cr и Ni приведены результаты с учетом спиновой поляризации волновой функции.

Полученные данные показывают, что Cr, Zr, Ni и Si имеют положительные значения  $\chi$  и оказывают упрочняющее воздействие на силы связи атомов в объеме алюминия. Бор практически не влияет на силы связи в сплаве, в то время как P и Mg являются легирующими элементами, которые ослабляют силы связи в объеме твердого раствора.

3.2. Границы раздела в чистом алюминии и его сплавах; сегрегация на границе зерен и когезионная прочность границы. Рассчитанные нами значения поверхностной энергии границ раздела и работы расщепления ГЗ в чистом



**Рис. 2.** Распределение легирующих элементов по значениям парциальной молярной энергии когезии  $\chi$  в алюминиевых сплавах. Для Cr и Ni представлены результаты расчетов с учетом спиновой поляризации волновой функции. Под каждым элементом указано значение  $\chi$  (в eV/atom).

**Таблица 1.** Энергии специальной границы зерен  $\Sigma 5(210)[100]$   $\gamma_{gb}^0$  и свободной поверхности (210)  $\gamma_s^0$  в чистом Al (в eV/atom)

Параметр	Настоящая работа	Другие расчеты	Эксперимент (поликристалл)
$\gamma_{gb}^0$	0.53	0.38 [1] 0.42 [2]	0.52 [33]
$\gamma_s^0$	1.09		0.962 [31] 0.948 [32]
$W_{sep}^0$	1.65		

алюминия приведены в табл. 1. Там же для сравнения представлены экспериментальные данные [31–33] и результаты расчетов других авторов [1,2]. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают удовлетворительное согласие полученных нами данных с экспериментом для чистого алюминия.

В табл. 2 представлены значения энергии сегрегации легирующих элементов на поверхностях раздела АС в зависимости от типа легирующего элемента. Энергии сегрегации были получены для концентраций атомов легирующего элемента на границе раздела 0.5 и 0.25 ML. На поверхности (210) сегрегирующие атомы располагались в позициях замещения, а в случае сегрегации на специальную границу зерен  $\Sigma 5(210)[100]$  была рассмотрена возможность сегрегации как в позициях замещения, так и в позиции внедрения в плоскости ГЗ.

Приведенные в табл. 2 данные для никеля и хрома свидетельствуют о том, что для этих элементов эффект магнетизма незначителен и им можно пренебречь. Исключением является расчет для 0.5 ML Cr, где энергия сегрегации на открытой поверхности ниже на 0.6 eV/atom в случае расчета с учетом спиновой поляризации волновой функции.

Величина энергии сегрегации указывает на тенденцию примесного атома к сегрегации: чем меньше эта величина, тем выше вероятность того, что атом будет сегрегироваться. Исходя из этого критерия можно выбрать предпочтительные позиции для расположения примесных атомов на ГЗ.

Анализ полученных результатов показывает, что такие элементы, как В, Р, Si и Mg, обогащают как внешнюю поверхность, так и ГЗ. При этом Si предпочтительно занимает на ГЗ позиции внедрения, а Mg — позиции замещения. В и Р с большой вероятностью занимают позиции внедрения, но могут и замещать атомы алюминия.

Ni и Zr не имеют тенденции к сегрегации на внешней поверхности алюминия, однако ГЗ легко обогащают, занимая при этом разные позиции: Zr располагаются в позициях замещения, а Ni — в позициях внедрения.

Особым поведением отличается Cr: не обладая в целом тенденцией к сегрегации на границах раздела, при малых концентрациях Cr может занимать на ГЗ позиции внедрения.

В заключение этого раздела отметим различия между сегрегацией некоторых элементов на открытой поверхности и ГЗ в алюминии. Для Ni, Cr и Zr не наблюдается корреляции между тенденцией данных элементов к сегрегации на внешней поверхности и ГЗ. Поэтому необходимо соблюдать исключительную осторожность при оценках способности атомов к сегрегации на ГЗ исходя из данных по сегрегации на свободной поверхности.

## 4. Заключение

На основе *ab initio* расчетов было проанализировано поведение Cr, Ni, Zr, Mg, Si, В и Р на специальной ГЗ  $\Sigma 5(210)[100]$  и открытой поверхности (210) алюминиевых сплавов. Анализ полученных результатов показал, что все перечисленные элементы сегрегируются на указанной ГЗ, причем В, Si, Р, Cr и Ni предпочтительно располагаются на позициях внедрения, а Zr и Mg — на позициях замещения. Для оценки влияния легирующих элементов на силы связи атомов на ГЗ был использован параметр  $\eta$ , равный изменению работы по расщеплению ГЗ алюминия при добавлении на нее атомов легирующего элемента. Эффективными с точки зрения упрочнения сил связи на ГЗ являются Zr, Cr, Ni, В (0.25 ML), и в меньшей степени Mg, нейтральными — Si и В (0.5 ML), а фосфор ослабляет ГЗ.

**Таблица 2.** Энергии сегрегации легирующих элементов на границе зерен алюминиевых сплавов в позиции замещения  $E_{seg}^{gb}$  и внедрения  $E_{seg,i}^{gb}$ , а также на открытой поверхности  $E_{seg}^s$  и параметр  $\eta$ , отвечающий за силы связи на границе зерен (индексом „M“ помечены результаты расчета с учетом спиновой поляризации волновой функции)

Параметр	Г, ML	Si	P	B	Mg	Ni	Ni <sub>M</sub>	Cr	Cr <sub>M</sub>	Zr
$-E_{seg}^{gb}$ , eV/atom	0.5 0.25	0.02 0.003	0.47 0.45	0.99 1.21	0.38 0.33	-0.29 -0.42	-0.32 -0.44	-0.84 -0.92	-0.53 -0.59	0.31 0.18
$-E_{seg}^s$ , eV/atom	0.5 0.25	0.45 0.45	1.05 1.08	1.73 1.26	0.22 0.22	-0.08 -0.02	-0.11 -0.01	-1.65 -1.43	-1.02 -1.43	-1.39 -1.40
$-E_{segrg}^{gb}$ , eV/atom	0.5 0.25	0.39 0.37	0.67 0.70	1.65 1.63	-0.43 -0.40	0.92 0.93	0.92 0.94	-0.11 0.26	-0.04 0.24	-0.33 -0.83
$-\eta$ , eV/atom	0.5 0.25	-0.06 -0.08	-0.38 -0.38	-0.08 -0.36	0.16 0.10	1.00 0.95	1.03 0.94	1.55 1.69	0.98 1.67	1.70 1.59

## Список литературы

- [1] S. Ogata, H. Kitagawa, Y. Maegawa, K. Saitoh. *Comput. Mater. Sci.* **7**, 271 (1994).
- [2] G. Lu, N. Kioussis. *Phys. Rev. B* **64**, 024 101 (2001).
- [3] T. Uesugi, Y. Inoue, Y. Takogawa, K. Higashi. *Mater. Sci. Forum* **551–552**, 31 (2007).
- [4] T. Uesugi, K. Higashi. *Mater. Sci. Forum* **654–656**, 942 (2010).
- [5] G. Lu, Y. Zhang, S. Deng, T. Wang, M. Kohyama, R. Yamamoto, F. Liu. *Phys. Rev. B* **73**, 224 115 (2006).
- [6] Y. Zhang, G. Lu, H. Zhang, T. Wang, S. Deng, X. Hu. *Mater. Sci. Forum* **546–549**, 829 (2007).
- [7] Y. Zhang, G. Lu, T. Wang, S. Deng, X. Shu, M. Kohyama, R. Yamamoto. *J. Phys.: Cond. Mater* **18**, 5121 (2006).
- [8] И.Ф. Колобнев. Жаропрочность литейных алюминиевых сплавов. *Металлургия, М.* (1973).
- [9] *Aluminium: properties and physical metallurgy* / Ed. J. Nath. American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1984).
- [10] Б.А. Колачев, В.И. Елагин, В.А. Ливанов. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. МИСиС, М.* (2005).
- [11] А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин. *Границы зерен в металлах. Metallurgia, М.* (1980).
- [12] Б.Б. Страумал. *Фазовые переходы на границах зерен. Наука, М.* (2003).
- [13] Б.С. Бокштейн, Ч.В. Копецкий, Л.С. Швиндлерман. *Термодинамика и кинетика границ зерен в металлах. Metallurgia, М.* (1986).
- [14] J.R. Rice, R. Thomson. *Phil. Mag.* **29**, 73 (1974).
- [15] J.R. Rice, J.-S. Wang. *Mater. Sci. Eng. A* **107**, 23 (1989).
- [16] Y. Mishin, M. Asta, Ju Li. *Acta Mater.* **58**, 1117 (2010).
- [17] D.I. Thomson, V. Heine, M.C. Payne, N. Marzari, M.W. Finnis. *Acta Mater.* **48**, 3623 (2000).
- [18] А.В. Логунов, И.М. Разумовский, В.Н. Ларионов, О.Г. Оспенникова, В.А. Поклад, А.В. Рубан, В.И. Разумовский. *Перспективные материалы* **2**, 10 (2008).
- [19] А.В. Логунов, И.М. Разумовский, Г.Б. Строганов, А.В. Рубан, В.И. Разумовский, В.Н. Ларионов, О.Г. Оспенникова, В.А. Поклад. *ДАН* **421**, 5, 621 (2008).
- [20] I.M. Razumovskii, A.V. Ruban, V.I. Razumovskiy, A.V. Logunov, V.N. Larionov, O.G. Ospennikova, V.A. Poklad, B. Johansson. *Mater. Sci. Eng. A* **497**, 18 (2008).
- [21] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [22] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [23] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [24] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **49**, 14 251 (1994).
- [25] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11 169 (1996).
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [27] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1972).
- [28] H. Gleiter, B. Chalmers. *Prog. Mater. Sci.* **16**, 43 (1972).
- [29] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. 7 th ed. Wiley, N.Y. (1996).
- [30] M.S.S. Brooks, B. Johansson. *J. Phys. F: Met. Phys.* **13**, L 197 (1983).
- [31] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen. *Cohesion in metals*. North-Holland, Amsterdam (1988).
- [32] W.R. Tyson, W.R. Miller. *Surf. Sci.* **62**, 267 (1977).
- [33] G.C. Hasson, C. Goux. *Scripta Met.* **5**, 889 (1971).