

Al-Zn-Mg-Cu 超高强铝合金晶界偏聚与腐蚀机制研究

刘贵立¹, 方戈亮²

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110023)

(2. 沈阳师范大学, 辽宁 沈阳 110034)

摘要: 采用自编软件建立 Al-Zn-Mg-Cu 合金中 α -Al、 η (MgZn₂)相及晶界含 η 相的 α -Al 大角度晶界原子集团模型。用递归法计算合金中 Zn、Mg、Cu 的环境敏感镶嵌能、原子相互作用能, α -Al 和 η 相结合能、费米能级等电子参数。并依据电子参数分析合金的腐蚀特性。结果显示: 合金元素 Mg、Cu 容易在晶界偏析, Mg、Zn 形成 η 相原子集团。因 Mg 在晶界偏析, 晶界析出的 η 相较为粗大, 晶内形成的 η 相比较细小。计算还表明: η 相的费米能级最高, 在腐蚀过程中作为阳极优先溶解。合金元素 Zn 具有增大晶界、晶内电位差的作用, 降低合金的抗腐蚀性。Cu 能减小晶界与晶内费米能级差, 降低晶界与晶内的电位差, 具有减缓合金腐蚀的作用。

关键词: 电子结构; 晶界偏聚; 腐蚀; 超高强铝合金

中图分类号: TG 111.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1598-04

Al-Zn-Mg-Cu 系铝合金属于超高强变形铝合金, 具有密度低、比强度和比刚度高、较高的韧性、较好的加工性能等优点, 是航空、航天、兵器、交通运输等行业最重要的结构材料之一^[1]。但该系列合金由于对晶间和应力腐蚀敏感而限制了其应用。耐蚀能力直接关系到设备的使用寿命和安全性。因此, 研究超高强铝合金的腐蚀机制和提高其耐蚀能力具有重要意义。超高强 Al-Zn-Mg-Cu 铝合金中 Zn 和 Mg 的含量较高, 在合金中形成主要强化相 MgZn₂(η), 使合金强度大大提高, 但会导致合金的韧性和抗 SCC 性能下降^[2]。成分调整和时效工艺研究一直是改善铝合金综合性能的主要途径。在高 Zn 铝合金中, Cu 大部分溶入 η (MgZn₂)和 T (Al₂Mg₃Zn₃)相中, 少量溶入 α (Al)内。Cu 的加入可通过降低晶内和晶界间的电位差来改善合金的应力腐蚀性能。W. Gruhl^[2]认为, 高强铝合金中主要成分 Zn、Mg、Cu 对其应力腐蚀敏感性有重要的影响, 其他合金成分和杂质的影响相对较弱。Al-Zn-Mg-Cu 超高强铝合金晶界沉淀、溶质匮乏区与晶间腐蚀, 时效制度对其应力腐蚀敏感性的影响等研究成果众多^[3,4], 但大多是从实验角度开展工作, 从电子理论层面展开的研究工作很鲜见。本研究采用自编软件建立 Al-Zn-Mg-Cu 合金中 α -Al、 η 相及晶界含 η 相的 α -Al 大角度晶界原子集团模型。

用递归法计算合金中 Zn、Mg、Cu 的环境敏感镶嵌能、原子相互作用能, α -Al 和 η 相结合能、费米能级等电子参数。并依据电子参数分析合金的腐蚀特性。以期从电子结构方面了解 Al-Zn-Mg-Cu 合金腐蚀的物理本质, 为深入开展 Al-Zn-Mg-Cu 合金腐蚀研究提供科学依据。

1 计算模型与理论方法

1.1 计算模型

α -Al 为面心立方结构, 晶格常数 $a=0.405 \times 10^{-9}$ m, η 相(MgZn₂)为六方结构, 空间群 P63/mmc, 其晶格常数为: $a=0.522 \times 10^{-9}$ m, $c=0.856 \times 10^{-9}$ m。图 1 与图 2 分别是 α -Al、 η 相的晶体在 X - Y 面的投影, 图 3 为晶界分布有 η 相的 α -Al 大角度晶界原子集团在 X - Y 面的投影(为清晰起见, 图中只画出 $|Z| \leq 2a$ 薄片内原子)。图中小圆点代表 Mg 原子, 大圆点表示 Al 原子, 中等圆点代表 Zn 原子。

α -Al 和 η 相原子团可由晶胞平移获得, α -Al 原子集团包含 5324 个原子, η 相原子集团包含 4116 个原子。晶界分布有 η 相的 α -Al 大角度晶界原子集团模型采用自编计算机软件建立, 其过程为: (1)将 α -Al 和 η 相原子团分别进行坐标变换, 使其满足 $(111)_\alpha // (0001)_\eta$, $\langle \bar{1}10 \rangle_\alpha \langle 1230 \rangle_\eta$ 取向关系; (2)在 α -Al 原子团中掏空 2

收稿日期: 2008-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(50671069); 辽宁省教育厅科学研究计划(20060807, 2006T125); 沈阳市科技计划基金(1072026100)

作者简介: 刘贵立, 男, 1963 年生, 博士, 教授, 沈阳工业大学建筑工程学院, 辽宁 沈阳 110023, 电话: 024-25409535, E-mail: liuguili@sina.com

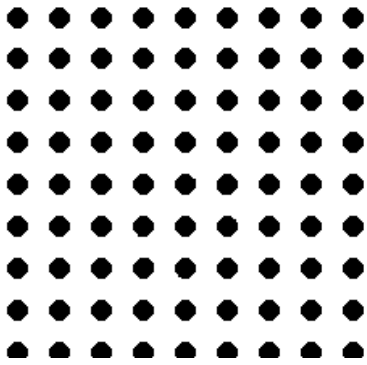


图 1 α -Al 原子团模型

Fig.1 Model of α -Al atomic cluster

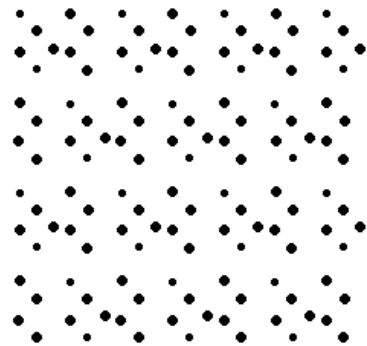


图 2 η 相原子团模型

Fig.2 Atomic cluster model of η phase

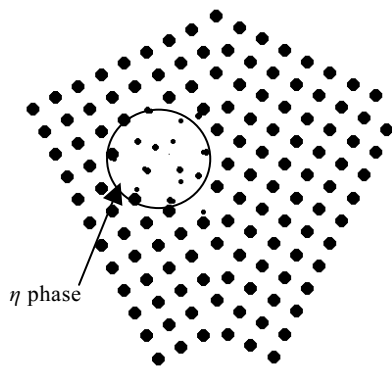


图 3 包含 η 相的 α -Al 大角几晶界模型

Fig.3 Model of large angle grain boundary of α -Al with η phase

$\times 2 \times 2$ 晶胞内原子, 并将同体积 η 相添入; (3) 原子集团两部分沿(210)面, 绕 $\langle 001 \rangle$ 轴旋转 36.9° 即形成晶界分布有 η 相的 α -Al 大角度晶界原子集团模型, 模型中含原子数量为 3778。后面的计算分析基于这 3 个原子

集团模型。

1.2 理论方法

由于原子集团模型的复杂性(原子数量多, 且图 3 原子团不具备周期对称性), 通常的方法(如 CASTEP)很难胜任其电子参数的计算工作。本研究采用递归法^[5], 该方法不要求系统的周期对称性, 适合计算大型原子集团^[6,7], 有利于对本工作的研究。计算过程中哈密顿对角矩阵元和普适参数取自固态表^[8], 哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积分^[9]。原子价电子组态取为 Al: $3s^2 3p^1$, Zn: $4s^2 4p^0$, Mg: $3s^2$, Cu: $4s^2 3d^9$ 。

体系的结构能为:

$$E = \sum_l E_l \quad (1)$$

式中, E 为结构能, E_l 为 l 格点的格位能。

环境敏感镶嵌能^[10]为:

$$E_{ESE} = [E^i - (n-1)E_{self} - E_{self}^i] - (E^{cl} - nE_{self}) \quad (2)$$

式中 n 是用于结构能计算的原子数, E^i 、 E^{cl} 分别是包含和不包含掺杂原子时的结构能, E_{self} 、 E_{self}^i 分别是基体和掺杂原子孤立时的原子能。

环境敏感镶嵌能越高, 则掺杂原子对周围环境影响越大, 该原子越不稳定, 它有向环境敏感镶嵌能低的位置扩散的趋势。反之, 环境敏感镶嵌能越低, 掺杂原子对周围环境影响越小, 掺杂原子易偏聚在此处。

原子的结合能定义为:

$$E_{bind} = E - E_{self} \quad (3)$$

式中, E_{bind} 为原子结合能, E_{self} 为计算中考虑的区域所有原子孤立时的能量。

原子间相互作用能定义为^[11]:

$$\Delta E = [E(N, mX) + (m-1)E(N)] - mE(N, X) \quad (4)$$

式中, N 为原子数, m 为非基体合金原子个数, X 表示合金原子。相互作用能为负, 表示合金原子相互吸引, 反之表示相互排斥。

费米能级由下式确定^[5]:

$$Z = \sum_{al} \int_{-\infty}^{E_f} n_{al}(E) dE \quad (5)$$

式中, Z 为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数, E_f 为费米能级, n_{al} 为态密度。

电子从费米能级高的区域向费米能级低的区域扩散。由于电子的重新分布, 使不同区域的电位产生变化, 高费米能级区电位变低, 低费米能级区电位变高, 进而在合金材料内不同区域之间建立起电位差。

2 分析与讨论

2.1 合金元素的环境敏感镶嵌能

Al-Zn-Mg-Cu 超高强铝合金中的主要合金元素是 Zn、Mg、Cu。Zn 在 Al 中有很大的固溶度，且随温度变化显著^[2]。Zn 与 Al 之间高温时无限互溶，低温下相互形成置换固溶体，不形成金属间化合物。从计算出的环境敏感镶嵌能(表 1)发现，Zn 在晶内引起的环境敏感镶嵌能较小，因而在晶内更稳定，这与 Zn 在 Al 中的固溶度很大相吻合。Mg、Cu 的环境敏感镶嵌能比 Zn 要高出很多，显然，他们在 Al 中的固溶度要小于 Zn，且 Mg、Cu 的环境敏感镶嵌能在晶界比较低，说明 Mg、Cu 容易在晶界偏析。实验观察到的现象证实晶界是富 Mg、Cu，且形成 η 相和 T 相^[3]。

表 1 Zn、Mg、Cu 在合金不同环境中的环境敏感镶嵌能
Table 1 Environment-sensitive embedding energy of Zn, Mg, Cu at grain boundary or in α -Al (eV)

	Zn	Mg	Cu
At boundary	1.6452	21.9444	22.6892
In α -Al	1.1292	22.5959	23.0077

2.2 合金元素间相互作用

合金元素之间的作用方式对合金组织有着重要的影响。原子之间相互作用能可以看出(表 2)，Zn 的相互作用能为正值，可见 Zn 原子之间相互排斥。而 Mg 的相互作用能为负值，在基体 Al 中的 Mg 原子相互吸引，形成原子团簇。进一步研究表明，当 Mg 原子存在时，原本相互排斥的 Zn 原子与 Mg 产生吸引力(表 2 中 2 个 Zn 与 Mg 相互作用能变负)，共同组成原子团簇。

合金凝固后，主要合金元素 Zn 因互相排斥作用分散到基体 Al 中，形成过饱和固溶体。由于 Mg 原子相互吸引，随时效过程的不断进行，逐渐形成富 Mg 区域。富 Mg 区域吸引周围过饱和固溶体中的 Zn，形成含 Zn、Mg 量较高的原子集团。实验发现该原子集团为 η 相(MgZn₂)^[3]。

依据上述环境敏感镶嵌能的分析结果可知，晶界 Mg 含量较多，有条件形成较大的富 Mg 区，此较大的富 Mg 区从晶界以及周围晶体中汲取 Zn 原子，形成的 η 相较为粗大。晶内因 Mg 含量少，形成的 η 相比较细小。实验观察到完全时效时晶内析出细小的弥散相，晶界分布较粗大的连续状组织^[4]，与本研究理论分析结果一致。

2.3 η 相与 α -Al 相的原子结合能

表 2 合金元素间相互作用能

Table 2 The interaction energies ΔE between Zn atoms, Mg atoms or Zn and Mg atoms(eV)

	Zn	Mg	2Zn+Mg
At boundary	0.6011	-7.1093	-2.8880
In crystal	0.4742	-4.4705	-29.4569

实验观察到 η 相在合金中的溶解度与温度关系密切，当温度较高时 η 相溶解，温度较低时 η 相析出。为了弄清 η 相在高温时的分解行为，本研究计算了 η 相及 α -Al 的原子结合能。计算发现， η 相的原子结合能为-278.4750 eV，而 α -Al 的原子结合能为-902.7018 eV。显然， η 相的原子结合能较高，表明 η 相在高温下获得较少的能量即可分解，融入 α -Al 中重新形成固溶体。回归再时效热处理中，当合金在高温下短时回归时，晶界上连续链状吸出相部分分解，变为不连续分布的析出相，晶内析出相较于细小则完全溶解。

2.4 费米能级及其合金的腐蚀特性

表 3 和表 4 分别给出本研究计算的 Al-Zn-Mg-Cu 合金不同组织费米能级及其费米能级差值。晶内、晶界和 η 相的费米能级从低到高排列，依据费米能级高电位低的原则， η 相的电位最低，合金腐蚀过程中 η 相作为阳极优先溶解。

合金中 Zn 具有增大晶界、晶内电位差的作用，导致抗腐蚀性能降低。Mg 减小晶界、晶内电位差，本应有利于合金抗腐蚀性的提高，但偏聚于晶界的 Mg 对氢有吸附作用，导致氢脆发生，使合金抗腐蚀性能下降。

表 3 合金中晶内、晶界和 η 相的费米能级

Table 3 The Fermi energy levels of bulk Al, grain boundary and η phase in Al-Zn-Mg-Cu alloy

	Pure Al	Zn content	Mg content	Cu content
In crystal	-8.0038	-8.1001	-7.7967	-8.0300
At boundary	-7.6046	-7.6751	-7.4543	-7.6744
In η phase	-6.6345	-	-	-6.3464

表 4 合金中不同区域的费米能级差

Table 4 The difference of Fermi energy levels of different regions in Al-Zn-Mg-Cu alloy

	Pure Al	Zn content	Mg content	Cu content
At boundary/ in crystal	0.3992	0.4250	0.3424	0.3556
In crystal/ η phase	1.3693	-	-	1.6838
At boundary / η phase	0.9701	-	-	1.3280

Cu 对合金腐蚀特性的影响可以从两方面考虑:一方面 Cu 能减小晶界与晶内费米能级差(表 4), 进而降低晶界与晶内的电位差, 具有减缓合金腐蚀作用; 另一方面, Cu 增大了 η 相与晶界、晶内的费米能级差, 即增大了 η 相与晶界、晶内的电位差, 加速 η 相的阳极溶解, 但同时合金基体 Al 的晶界与晶内起到良好的保护作用。当晶界上 η 相断续分布时, 可以提高合金抗腐蚀性, 晶界上 η 相连续分布时, 由于 η 相优先溶解在晶界产生腐蚀通道, 加速合金的腐蚀进程。实验观察到峰值时效晶界分布连续链状析出物, 合金抗腐蚀性差, 而过时效和回归再时效晶界上分布断续的析出物, 合金的抗腐蚀性能较高^[4]。

3 结 论

1) 合金元素 Mg、Cu 的环境敏感镶嵌能在晶界比较低, Mg、Cu 容易在晶界偏析。Mg 的相互作用能为负值, 在基体 Al 中的 Mg 原子相互吸引, 形成原子团簇。富 Mg 原子团簇吸引周围过饱和固溶体中的 Zn, 形成含 Zn、Mg 量较高的 η 相(MgZn₂)原子集团。因 Mg 在晶界偏析, 晶界析出的 η 相较为粗大, 晶内形成的 η 相比较细小。

2) η 相的费米能级最高, 电位最低, 合金腐蚀过程中作为阳极优先溶解。合金元素 Zn 具有增大晶界、晶内电位差的作用, 提高腐蚀敏感性。Mg 对氢有吸附作用, 导致氢脆发生, 使合金抗腐蚀性下降。Cu 能减小晶界与晶内费米能级差, 降低晶界与晶内的电位差, 具有减缓合金腐蚀的作用。

参考文献 References

- [1] Wang Hongbin(王洪斌), Huang Jinfeng(黄进峰), Yang Bin(杨滨). *Material Science Guider*(材料科学导报)[J], 2003, 17(9): 1
- [2] Gruhl W. *Aluminum*[J], 1978, 54: 323
- [3] Ramgopal T, Gouma P I, Frankel G S. *Corrosion*[J], 2002, 58: 687
- [4] Ferrer C P, Koul M G, Connolly B J *et al. Corrosion*[J], 2003, 59: 520
- [5] Haydock R. *Solid State Physics 35*[M]. New York: Academic Press, 1980
- [6] Liu Guili(刘贵立). *Acta Phys Sin*(物理学报)[J], 2006, 55: 1983
- [7] Liu Guili(刘贵立), Guo Yufu(郭玉福), Li Rongde(李荣德). *Acta Phys Sin* (物理学报)[J], 2007, 56: 4075
- [8] Harrison W A. *Electronic Structure and the Properties of Solids* [M]. San Francisco: Freeman Press, 1980
- [9] Slater J C, Koster G F. *Phys Rev*[J], 1954, 94:14986
- [10] Xiao Shenxiu(肖慎修), Wang Chongyu(王崇愚), Chen Tianlang(陈天朗). *The Application of the Discrete Variational Method in the Density Functional Theory to Chemistry and Materials Physics*(密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用)[M]. Beijing: Science Press, 1998
- [11] Hu Q M, Yang R, Xu D S *et al. Phys Rev B*[J], 2003, 67: 224 203-1

Grain-Boundary Segregation and Corrosion Mechanism of Al-Zn-Mg-Cu Ultra High Strength Aluminum Alloys

Liu Guili¹, Fang Geliang²

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

(2. Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

Abstract: The atomic cluster models of α -Al, η phase and large angle grain boundary of α -Al with η phase in Al-Zn-Mg-Cu alloys have been founded by a computer program. The environment-sensitive embedding energy, and the atom action energy of Zn, Mg, Cu and the atom binding energy, the fermi energy of α -Al and/or η phase have been calculated by a recursion method. The corrosion character of Al-Zn-Mg-Cu alloys has been studied according to the calculated electronic parameter. The results show that Mg and Zn elements are easy to segregate on grain boundaries, and to form η phase. The η phase on grain boundary are large then that in grain due to the segregation of Mg in the grain boundary. The calculated results indicate that the fermi energy of η phase is the highest, will be decomposed firstly in the corrosion as an anode. The alloy element Zn has the function to increase the electrode potential difference between grain boundary and grains, to deteriorate the corrosion character of alloys. The alloy element Cu can reduce the difference of Fermi energy and the potential difference between grain and grain boundary, so as to slow down the corrosion process.

Key words: electronstructure; grain boundary segregation; corrosion; ultra high strength aluminum alloy

Biography: Liu Guili, Ph. D., Professor, College of Constructional Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, P. R, China, Tel: 0086-24-25409535, E-mail: liuguili@sina.com