



Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің хабаршысы. Физика. Астрономия
сериясы, 2022, том 138, №1, 8-21 беттер
<http://bulphysast.enu.kz>, E-mail: vest_phys@enu.kz

МРНТИ: 29.19.04, 29.19.11

Т. Инербаев¹, Ё. Кавазое²

¹ Институт геологии и минералогии СО РАН им В.С. Соболева, Новосибирск, Россия

² Центр создания новой индустрии, Университет Тохоку, Сэндай, Япония

Теоретическое моделирование упорядочения меди в CuAl сплавах

Аннотация: предложен вакансионный механизм образования агрегатов меди в сплаве Al-Cu. С этой целью различные конфигурации кластеров Cu в объемной решетке Al были исследованы в рамках теории функционала плотности в базисе плоских волн в приближении обобщенного градиентного приближения. Исследование различных моделей малых кластеров меди в суперячейке Al $4 \times 4 \times 4$, содержащей 256 атомов, показало, что наиболее энергетически выгодные конфигурации соответствуют плоским агрегатам меди, ориентированным вдоль плоскости (100). Вакансии играют решающую роль в упорядочении меди в сплаве Al-Cu. Установлено, что вакансии преимущественно локализуются вблизи кластеров Cu и делают их менее растворимыми в решетке алюминия. В процессе агрегации Cu наблюдаются два конкурирующих эффекта. С одной стороны, увеличение числа атомов Cu в кластере снижает энтальпию смешения, стабилизирует упорядоченные структуры Cu в решетке Al и препятствует диффузии атомов Cu из агрегата. С другой стороны, наличие вакансий вблизи малых кластеров Cu приводит к увеличению энтальпии смешения Al-Cu до положительных значений и делает кластеры меди нерастворимыми в решетке алюминия. Этот эффект заставляет небольшие кластеры Cu диффундировать через растворенное вещество для объединения с другими небольшими кластерами до тех пор, пока не будет сформирован достаточно большой стабильный агрегат Cu.

Ключевые слова: сплав Al-Cu, теории функционала плотности, медь, вакансия, энтальпия, диффузия.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6836-2022-138-1-8-21>

Введение. Большинство металлических сплавов, представляющих промышленный интерес, обладают своими свойствами благодаря специфической микроструктуре, достигаемой при специальной обработке, включающей фазовые превращения [1]. Наиболее желаемые механические свойства обычно достигаются не стабильными продуктами фазовых превращений, а обусловлены метастабильными фазами. Дисперсионное отверждение в течение достаточно длительных промежутков времени, или старение, является одним из наиболее широко применяемых методов упрочнения конструкционных материалов. При этом вторая фаза осаждается из пересыщенного твердого раствора. Путь осаждения может быть

довольно сложным, иногда с образованием нескольких промежуточных фаз до достижения равновесной конфигурации. На начальной стадии старения атомы растворенных веществ собираются внутри решетки твердого раствора, образуя кластеры и/или зоны Гинье-Престона (ГП). Присутствие этих частиц благотворно влияет на механические свойства материала (твердость и прочность), так как препятствует движению дислокаций под действием приложенного напряжения.

Кластеры или зоны ГП сохраняют структуру основной матрицы и согласуются с ней [2]. Они метастабильны и поэтому либо растворяются, либо превращаются в промежуточные фазы по мере увеличения времени старения или температуры. Тщательное экспериментальное определение атомной структуры зон ГП затруднено из-за их малой размерной когерентности с основной матрицей. При отжиге последующие стадии выделяют как зоны ГП-I и ГП-II. Точная атомная структура зон ГП в алюминий-медных сплавах давно является предметом дискуссий [2-4]. Зоны ГП-I определяются как монослой атомов Cu, тогда как зоны ГП-II представляют собой два или более слоев атомов Cu, разделенных слоями атомов Al. Рентгеноструктурные эксперименты позволили предложить следующие классические модели зон ГП: зона ГП-I представляет собой одиночный слой Cu, а зона ГП-II представляет собой упорядоченную пластинку из двух слоев Cu [100], разделенных тремя слоями Al [100] в алюминиевой матрице [5,6]. Эти результаты согласуются с данными, полученными с помощью метода электронной микроскопии высокого разрешения [7,8]. Также в сплавах Al-Cu иногда наблюдаются двухслойные зоны, изучены методом позитронно-аннигиляционной спектроскопии [9-12].

Теоретический термодинамический анализ образования и роста ГП зон в сплавах Al-Cu был проведен путем численного решения уравнения Кана-Хилларда [13-15] и многомасштабного моделирования [16-18]. Различные атомные конфигурации суперрешеток Al-Cu были смоделированы с помощью расчетов основного состояния из первых принципов, и было обнаружено уменьшение энергии суперячейки с увеличением содержания Cu [19]. Было теоретически смоделировано выделение меди в пластине Al (111), и было обнаружено, что Cu (100) монослой формируется глубоко в объеме алюминиевой матрицы [20]. Однако, в отличие от выдающегося недавнего прогресса в определении атомной структуры, механизмы формирования зон ГП до сих пор полностью не изучены из-за сложности обнаружения их зарождения и роста в ранние стадии старения.

В настоящем исследовании мы теоретически моделируем упорядочение малых кластеров Cu в решетке Al с использованием теории функционала плотности (ТФП). В результате выявлены наиболее энергетически выгодные конфигурации малых агрегатов меди в алюминии, а также общие тенденции изменения энергии основного состояния при изменении формы кластеров меди. Исследовано влияние вакансий на термодинамическую стабильность сплавов Al-Cu. Показано, что вакансии делают небольшие кластеры Cu нерастворимыми в алюминии, и только достаточно крупные агрегаты меди могут быть стабильными. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в сплавах Al-Cu вакансии являются движущей силой для агрегации атомов Cu в кластеры внутри решетки Al.

Методы исследования. Как было продемонстрировано в работе [20], в рамках ТФП метод приближения обобщенного градиента (GGA) с псевдопотенциалами проекционных присоединенных волн (PAW) дает лучшее согласие с экспериментом как для значений параметра решетки, так и для энергии когезии для чистых кристаллов Al и Cu, чем приближение локальной плотности. Основываясь на этих результатах, GGA с функционалом обменной корреляции Perdew, Burke и Ernzerhof (PBE) [21] в том виде, в каком он реализован в программном пакете Vienna ab initio (VASP) [22, 23], был использован в настоящем исследовании. Был использован метод PAW [24], где псевдопотенциалы были определены с $(3s^2 3p^1)$ валентными электронами для Al и $(3d^{10} 4s^1)$ для Cu. Параметры расчета выбраны таким образом, чтобы общая погрешность расчета не превышала 1 мэВ на элементарную ячейку: энергия отсечки плоской волны была выбрана равной 500 эВ. Для структурной оптимизации использовался метод сопряженного градиента с переменным объемом ячейки в

условиях постоянного нулевого давления окружающей среды. Диффузионный барьер атомов был рассчитан с помощью метода эластичных лент (climbing nudged elastic bands, cNEB) [25]. Модели атомистической структуры, основанные на суперячейке $4 \times 4 \times 4$ Al, содержащей 256 атомов, использовались для моделирования сплавов Al-Cu. Интегрирование по зоне Бриллюэна было выполнено по выборке k-точек Монкхорста-Пака $6 \times 6 \times 6$ для суперячеек Al-Cu и $16 \times 16 \times 16$ для чистых Al и Cu. Все расчеты проводились с учетом спиновой поляризации.

Энтальпия смещения на атом, ΔH_m , при нулевой температуре для твердого раствора Cu-Al для суперячейки, содержащей полностью N атомов, рассчитывалась из следующих соотношений:

$$\Delta H_m = E(\text{Al}_{N-n}\text{Cu}_n) - (N - n)\mu_{\text{Al}} - n\mu_{\text{Cu}} \quad (1)$$

где $E(\text{Al}_{N-n}\text{Cu}_n)$ — полная энергия суперячейки с N-n атомами растворителя и n атомами растворенного вещества. μ_{Al} и μ_{Cu} — химические потенциалы чистого Al и Cu соответственно.

Энергия образования вакансии, т.е. энергия, приходящаяся на один атом, необходимая для удаления k атомов алюминия из объема, рассчитывалась как

$$E_{\text{vac}} = E(\text{Al}_{(N-n-k)}\text{Cu}_n) + k\mu_{\text{Al}} - E(\text{Al}_{(N-n)}\text{Cu}_n)/k \quad (2)$$

Для проверки точности используемого метода расчета были рассчитаны параметры равновесной решетки при нулевом давлении для кристаллов алюминия и меди, а также энтальпия смещения одиночного атома меди в матрице Al, энергия образования дефектов и значение энергии миграции барьер атомов в решетке алюминия. Все результаты сравнивались с экспериментальными и теоретическими данными, имеющимися в литературе.

Оба металла, и чистый алюминий, и медь, кристаллизуются в простую гранцентрированную кубическую структуру с 4 атомами на элементарную ячейку. Экспериментально измеренные постоянные решетки равны 4,050 Å для алюминия и 3,615 Å для меди [26] соответственно. Наши теоретические результаты составляют 4,04 Å для Al и 3,64 Å для Cu, что полностью согласуется с данными моделирования Бенали и др. [20], которые сообщили о тех же значениях параметров решетки. Значения энергии связи для чистых Al и Cu, рассчитанные с помощью GGA-PAW, равны -3,47 и -3,49 эВ, соответственно. Эти результаты согласуются с соответствующими теоретическими (-3,43 и -3,46 эВ) [20] и экспериментальными (-3,39 [27] и -3,49 эВ [28]) данными.

Энтальпия смещения на атом ΔH_m при нулевой температуре для твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x}$ была рассчитана в пределе разбавления при трех различных концентрациях атомов Cu и сопоставлена с доступными литературными данными. Все данные сведены в Таблице 1. Отрицательные значения энтальпии смещения при нулевой температуре можно интерпретировать как образование из сплава твердого раствора в отсутствие упорядоченной фазы. Абсолютные значения энтальпии смещения одного атома Cu в матрице Al линейно возрастают с концентрацией Cu.

Таблица 1 – Энтальпия смешения $\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x}$ на атом в зависимости от концентрации Cu_x

x (at. %)	0.391	0.926	3.125
N(Al+Cu)	255+1	107+1	31+1
Суперячейка	4×4×4	3×3×3	2×2×2
k-точки	6×6×6	8×8×8	15×15×15
$\Delta H_m(\text{meV})$	-0.50 ^a -	-1.26 ^a -1.31 ^b	-4.3 ^a -4.4 ^b

^a Данная работа^b Результаты работы [[1]].

Нами установлено, что энергия образования вакансии в кристалле Al равна 0,56 эВ. Это значение согласуется как с экспериментальными 0,69 ± 0,03 эВ [29], 0,67 эВ [30], 0,66 ± 0,02 эВ [31], так и с теоретическими результатами GGA 0,54 эВ [32]. Рассчитанный нами энергетический барьер миграции вакансий равен 0,57 эВ, что близко к экспериментально полученным результатам 0,63 эВ [33] и 0,65 ± 0,06 эВ [34] и полученному ранее значению GGA 0,599 эВ. [32] Результаты, полученные в рамках приближения локальной плотности, опубликованы в работах [32,35], где энергия образования и миграции вакансий изменяется в пределах 0,416-0,626 эВ и 0,416-0,626 эВ соответственно.

Результаты и обсуждение

1. Равновесные конфигурации кластеров Cu в матрице Al

Изучение упорядочения меди в суперячейке Al 4 × 4 × 4 начинается со сравнения энергии основного состояния различных конфигураций кластера Cu_4 . Исследуемые структуры показаны на рисунке 1, а рассчитанные относительные энергии основного состояния по отношению к наиболее стабильной конфигурации приведены в Таблице II.

Таблица 2 – Расчетная относительная энергия основного состояния различных конфигураций кластера Cu_4 , встроенного в основную решетку Al, представленных на Рис. 1 и обозначенных так же

Конфигурация	Относительная энергия, эВ
(a)	0
(b)	0.228
(c)	0.148
(d)	0.132
(e)	0.149
(f)	0.113
(g)	0.095
(h)	0.121
(i)	0.139
(j)	0.141
(k)	0.148
(l)	0.156
Случайное распределение	0.258

Прежде всего мы сравним энергии основного состояния четырехугольных кластеров Cu_4 , ориентированных вдоль плоскостей (100), (110) и (111). Медный агрегат, ориентированный вдоль плоскости (100), является наиболее энергетически выгодной конфигурацией среди всех исследуемых нами структур, что согласуется с экспериментальными наблюдениями. Чтобы доказать, что агрегированная структура Cu более стабильна, чем конфигурация с одиночными

атомами Cu, растворенными в матрице Al, была исследована суперячейка со случайно распределенными атомами Cu. Расстояние Cu-Cu здесь было не менее двух параметров решетки Al. Расчеты показывают, что энергия основного состояния этой конфигурации является наибольшей среди соответствующих значений для всех других исследованных структур.

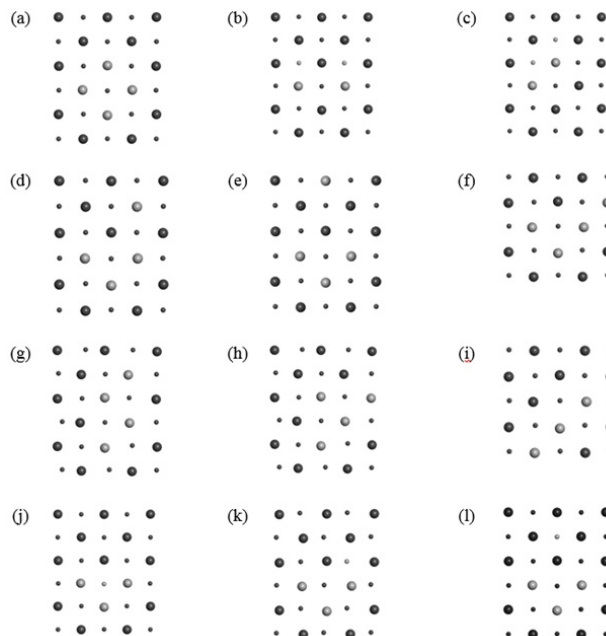


Рисунок 1 – Исследуемые конфигурации Cu_4 в решетке Al. Светлые и темные шары обозначают атомы Cu и Al соответственно. Показаны два атомных слоя в плоскости (100). Большие шары представляют собой верхний слой, а маленькие шары соответствуют нижнему. Панели (a), (b) и (c) показывают четырехугольные кластеры Cu_4 , ориентированные вдоль плоскостей (100), (101) и (111) соответственно

Исследована зависимость энергии основного состояния суперячейки $\text{Al}_{252}\text{Cu}_4$ от конфигурации кластера меди. Все исследованные конфигурации кластеров Cu в решетке Al, кроме структуры со случайно расположенными атомами меди, показаны на Рис. 1. Конфигурации кластеров, показанные на рис. кластеры меняются местами с атомами алюминия в плоскости (100). Структуры, показанные на Рис. 1 (k)-(m), соответствуют конфигурациям, в которых атомы Cu меняются местами с атомами Al вне плоскости (100). Соответствующие энергии основного состояния по отношению к наиболее стабильному из них приведены в Таблице II.

Величина энергии основного состояния зависит от двух основных параметров: числа атомов Cu в соседних позициях и направления, в котором атомы алюминия и меди меняются местами друг с другом. Так, для структур, в которых один атом меди переставлен с атомом алюминия в ближайшей соседней позиции, энергия основного состояния на 0,017 эВ ниже, чем для аналогичной конфигурации, в которой атом меди перемещается в следующую ближайшую соседнюю позицию по плоскости (100) (см. Рис. 1d и Рис. 1e). Среди других кластеров меди, показанных на Рис. 1(f)-(i), линейно-упорядоченный кластер Cu_4 наименее стабилен. Если один атом меди переставить с атомом алюминия, расположенным в направлении вне плоскости (100), значение энергии основного состояния для такой конфигурации увеличивается с уменьшением числа ближайших соседних атомов меди вблизи переставленного (Рис. 1(j)-(l)). Для исследованных малых кластеров Cu_4 зависимость энергии основного состояния от направления изменения положения атома меди не очевидна, в отличие от случая, рассматриваемого ниже.

С этой целью были изучены различные модификации упорядочения атомов Cu_9 . Исследованные конфигурации Cu_9 и соответствующие относительные энергии основного состояния представлены на Рис. 2 и в Таблице III соответственно.

Таблица 3 – Расчетная относительная энергия основного состояния различных конфигураций кластера Cu_9 , встроенных в основную решетку Al, представленных на Рис. 2 и обозначенных так же

Конфигурация	Относительная энергия, эВ
(a)	0
(b)	0.142
(c)	0.138
(d)	0.282
(e)	0.296
(f)	0.431
(111)	0.499

Мы начинаем наше моделирование с четырехугольника 3×3 атомов Cu, ориентированных в плоскости (100), как показано на Рис. 2 (a). Сравнение энергий основного состояния кластера Cu_9 , ориентированных по направлениям (100) и (111), подтверждает относительную стабильность первой конфигурации, а энергия основного состояния второй структуры выше, чем такое же значение для кластера Cu_4 , рассчитанное выше. Установлено, что если один атом меди, расположенный в вершине четырехугольника Cu_9 , переставляется с атомом алюминия, то увеличение относительной энергии основного состояния минимально, чем в том же случае для атома Cu, расположенного в центре стороны четырехугольника. Наконец, наибольшее изменение происходит при смещении центрального атома в кластере Cu_9 . Таким образом, наиболее стабильный кластер Cu_9 легче исказить, переставив атом из матрицы Al атомом Cu, имеющим наименьшее число ближайших атомов того же типа.

Влияние вакансий на устойчивость кластеров Cu

Как установлено экспериментально, в сплавах Al-Cu пара вакансий-Cu (V-Cu) присутствует сразу после закалки [12]. Концентрация пар V-Cu спадает при комнатной температуре с характерным временем порядка суток после закалки [10], когда образуются различные типы агрегатов растворенных веществ, содержащих вакансии. Концентрация вакансий, связанных с агрегатами Cu, увеличивается после старения с характерным временем порядка недели при комнатных температурах [10].

Для объяснения этих экспериментальных наблюдений были смоделированы сплавы Al-Cu, в которых упорядоченные кластеры меди разного размера были соединены с вакансиями. Для этого были рассмотрены кластеры меди в матрице Al, полученные из наиболее стабильного четырехугольного Cu_9 , ориентированного вдоль плоскости (100) путем последовательного замещения атомов Cu атомами Al. Согласно полученным выше результатам, каждая такая замена производилась таким образом, чтобы количество пар Cu-Cu на ближайших узлах решетки в каждом кластере было максимальным. Для каждой конфигурации на узле решетки вблизи кластера меди дополнительно создавалась вакансия в позиции атома алюминия.

Прежде всего мы рассчитали энергии основного состояния различных алюминиевых суперячеек с погруженными кластерами Cu_4 и Cu_9 (см. Рис. 1a и 2a) и вакансиями в позициях атомов Al, чтобы выявить наиболее энергетически выгодное взаимное расположение кластеров меди и вакансий. Для этого были исследованы структуры с вакансиями на позициях атомов алюминия в первой, второй и третьей координационных сферах одного из атомов меди. При этом учитывались два типа положения вакансии: внутри и вне плоскости (100). Относительные энергии основного состояния исследованных структур представлены на Рис. 3.

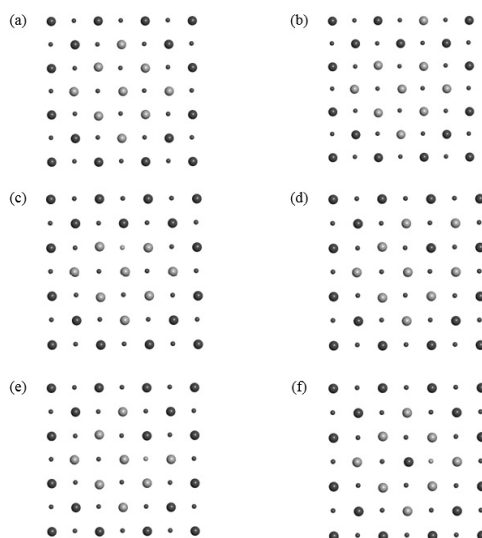


Рисунок 2 – Исследуемые конфигурации кластеров Cu₉ в решетке Al. Светлые и темные шары обозначают атомы Cu и Al соответственно. Показаны два атомных слоя в плоскости (100). Большие шары представляют собой верхний слой, а маленькие шары соответствуют нижнему. Панель (а) Четырехугольные кластеры Cu₉, ориентированные вдоль плоскости (100)

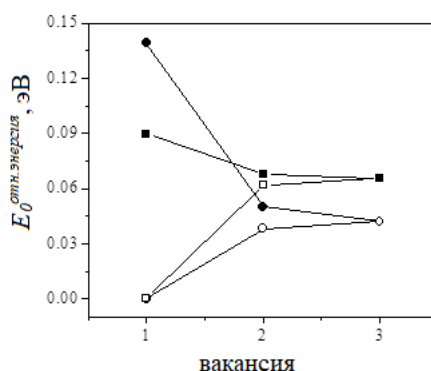


Рисунок 3 – Относительные энергии основного состояния суперячеек Al₂₅₁Cu₄ (круги) и Al₂₅₆Cu₉ (квадраты) в зависимости от положения вакансии. Рассматриваются два типа положения: плоскостное (светлые символы) и внеплоскостное (закрашенные символы) по отношению к агрегатам Cu, ориентированным вдоль плоскости (100). Координаты положения вакансии соответствуют расположению дефектов в первой, второй и третьей координационных сферах от ближайшего атома меди

Обнаружено, что плоская вакансия в первой координационной сфере является наиболее энергетически благоприятной. Этот результат качественно согласуется с экспериментальным обнаружением в сплаве Al-Cu-Mg с высоким отношением Cu/Mg, что сразу после старения при 180 °C в течение времени от 15 с до 10 ч вакансии присутствуют только в областях чистой меди. Внеплоскостные вакансии в первой координационной сфере наименее устойчивы. Энергии структур с вакансиями, размещенными на плоских и внеплоскостных позициях, становятся одинаковыми с увеличением числа координационных оболочек. В дальнейшем мы рассматриваем только структуры с вакансиями в плоскости на ближайших к кластеру Cu позициях.

Для изучения зависимости энергии образования вакансии алюминия вблизи кластера меди исследовали структуру, показанную на Рис. 4. Для различных конфигураций кластера меди вакансия могла создаваться на узлах с одним или двумя атомами меди в ближайших соседних

позициях, отмечены на Рис. 4 как V и $V^{(2)}$ соответственно. Расчетные энергии образования одиночных вакансий E_{vac} представлены на Рис. 5.

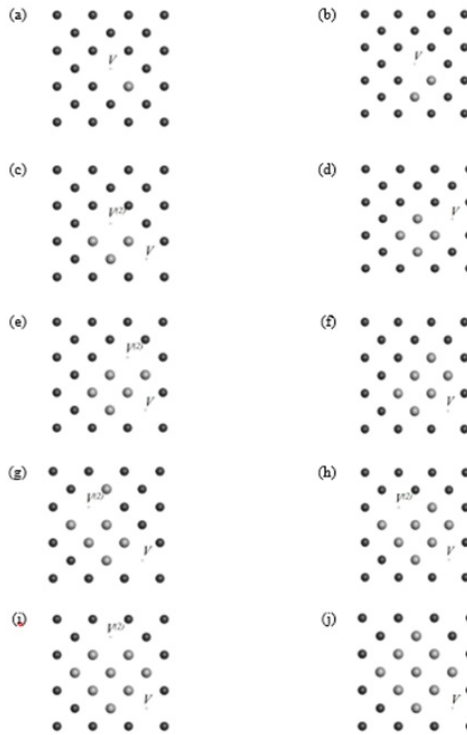


Рисунок 4 – Конфигурации кластеров Cu в решетке Al с исследованными вакансиями. Светлые и темные шары обозначают атомы Cu и Al соответственно. V обозначает вакансии с одним ближайшим атомом Cu, а $V^{(2)}$ соответствует вакантным позициям с двумя атомами Cu в позиции ближайшего соседа

Установлено, что для рассматриваемых моделей наиболее важным фактором, определяющим величину энергии образования вакансии, является количество атомов меди в ближайших к вакансиям узлах решетки. Для одиночного атома меди, димера меди и кластеров Cu_4 , Cu_6 и Cu_9 , погруженных в суперячейку Al, в их наиболее стабильных конфигурациях невозможно создание вакансии $V^{(2)}$, как это видно из Рис. 4 (a), (b), (d), (f) и (j) соответственно. Начиная с кластера Cu_3 можно создать вакансию как с одним, так и с двумя атомами меди в ближайших соседних позициях. Расчеты показывают, что энергия образования вакансии значительно ниже при удалении атома Al из позиции с двумя атомами меди в ближайших соседних позициях, чем из позиции с одним соседним атомом меди. Например, в случае кластера Cu_3 энергия образования вакансии в позиции $V^{(2)}$ на 0,15 эВ меньше, чем соответствующее значение для вакансии в позиции V . С увеличением размера агрегата меди эта величина уменьшается и составляет для кластера Cu_8 0,1 эВ. Для проверки этого вывода была рассчитана энергия образования вакансии в структуре, показанной на Рис. 4 (g). Энергия основного состояния этой конфигурации без вакансий на 0,09 эВ больше, чем соответствующее значение для конфигурации, показанной на Рис. 4 (f). Рассчитанные энергии образования вакансий в позициях V и $V^{(2)}$ прекрасно согласуются с соответствующими зависимостями, полученными для других конфигураций. Еще одним параметром, определяющим величину энергии образования вакансий, является размер агрегата меди. Это особенно заметно при рассмотрении образования вакансий в узлах V . В этом случае значение E_{vac} уменьшается почти линейно с увеличением размера кластеров меди.

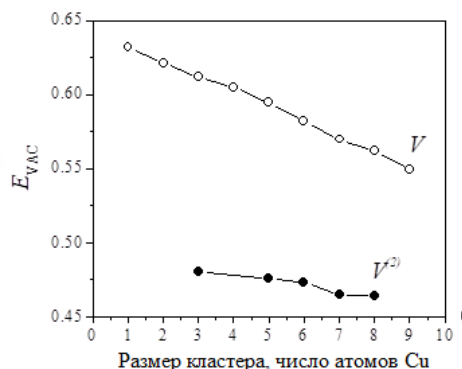


Рисунок 5 – Энергия образования плоских вакансий в узлах Al, координированных с одним ($k=1$ в уравнении 2, отмеченным как V) и двумя ($k=2$ в уравнении (2), отмеченным как $V^{(2)}$) атомами меди в виде зависит от размера кластера Cu

Исследование влияния вакансий на растворимость кластеров меди в матрице Al мы начнем с расчета энтальпии смешения вакансии и одиночного атома Cu (пара V-Cu) в алюминии при различных концентрациях V-Cu. Результаты, полученные с использованием алюминиевых суперячеек $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$ и $4 \times 4 \times 4$, показаны на Рис. 6. Видно, что в отличие от ранее полученных результатов для безвакансионных структур энтальпия смешения положительна и ее значение примерно линейно возрастает с увеличением концентрации Cu. Аппроксимация методом наименьших квадратов показывает, что отдельный V-Cu не растворяется в решетке Al при любой концентрации меди. Это означает, что в данном случае сплав Cu-Al нестабилен и должен распадаться на какие-то другие фазы. Расчетная энергия основного состояния структуры, в которой атом Cu и вакансия находятся в ближайших соседних позициях, на 0,031 эВ меньше аналогичного значения для конфигурации, в которой атом Cu и вакансия находятся в ближайших соседних позициях. Это указывает на то, что пара V-Cu более стабильна, по крайней мере, при комнатной температуре.

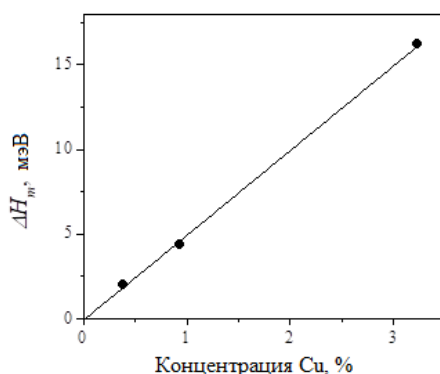


Рисунок 6 – Энтальпия смешения пары V-Cu в матрице Al. Суперячейки $2 \times 2 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$ считаются рассчитанными по уравнению (1)

Поскольку пара V-Cu нерастворима в алюминиевой матрице, она должна мигрировать через решетку. В процессе диффузии атомы меди могли агрегировать и образовывать кластеры. Как показано выше, наиболее устойчивыми конфигурациями являются кластеры меди, ориентированные вдоль плоскости (100). Для дальнейшего изучения упорядочения меди в сплаве Cu-Al мы рассмотрели конфигурации, показанные на Рис. 4. Эти структуры

были получены из наиболее стабильной суперячейки $\text{Al}_{247}\text{Cu}_9$ (см. Рис. 2а) путем последовательной замены атомов меди на атомы алюминия.

Результаты расчетов энтальпии смешения кластеров Cu в алюминиевой матрице для идеальной решетки и структур с одиночными и двойными вакансиями вблизи агрегатов меди представлены на Рис. 7. При рассмотрении бинарных позиций рассматривалась структура, в которой первая открытая позиция расположена в позиции $V^{(2)}$, тогда как второе положение вакансии в таком случае несущественно. Расчеты показывают, что по крайней мере в случае кластеров Cu_8 и Cu_9 энергия, необходимая для создания второй вакансии вблизи агрегата Cu, одинакова с соответствующим значением для одиночной вакансии с точностью до 0,01 эВ на ячейку независимо от положения второй вакансии. по отношению к первому.

Для всех структур увеличение размера кластеров Cu приводит к уменьшению ΔH_{mix} , что свидетельствует об относительной стабилизации структуры при агломерации меди. Однако если в случае структур без вакансий энтальпия смешения всегда отрицательна, то малые кластеры Cu с вакансиями нерастворимы в решетке алюминия. Кластеры меди становятся растворимыми, когда достигают некоторого критического размера. Критический размер зависит от количества вакансий вблизи медного агрегата. Для структур с одной вакансией минимальное число атомов в растворимом кластере Cu равно 4, а для рассматриваемых систем с двумя вакансиями минимально растворимый кластер Cu содержит 6 атомов.

Агрегация атомов меди также препятствует миграции атомов меди в решетке растворенного вещества. Расчетные значения диффузионного энергетического барьера для одиночного атома Cu и вершинного атома тетраэдров Cu_4 и Cu_9 в плоскостном направлении показаны на Рис. 8. Установлено, что значение энергетического барьера неуклонно растет с увеличением размера кластера Cu. Это означает, что агрегация атомов меди не только стабилизирует зоны ГП за счет снижения энтальпии смешения, но и усложняет процесс обратного распада кластеров за счет увеличения барьерной миграции атомов меди.

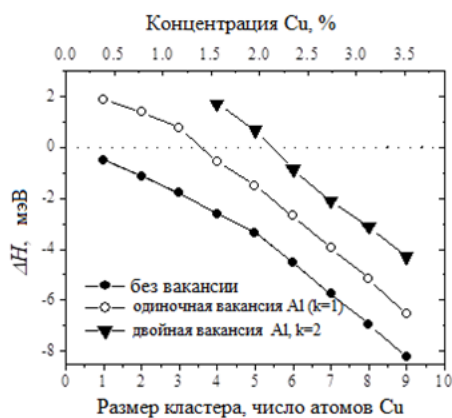


Рисунок 7 – Расчетная энтальпия смешения в зависимости от размера кластера Cu для структур с вакансиями Al и без них

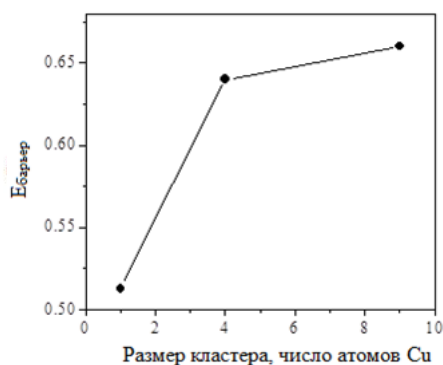


Рисунок 8 – Методом эластичных лент с лазающим изображением рассчитан расчет энергетического барьера миграции атомов Cu в зависимости от размера кластера Cu

Эти результаты позволяют предположить, что, поскольку малые кластеры Cu с вакансиями на ближайших к ним позициях нерастворимы в матрице Al, они имеют тенденцию диффундировать через решетку растворителя и образовывать крупные агрегаты Cu, располагающиеся преимущественно вдоль плоскости (100) и образующие ГП-зоны. При старении сплава Al-Cu формируются зоны ГП, которые, по нашим результатам, должны быть окружены вакансиями. Этот вывод согласуется с экспериментом, в котором было обнаружено, что концентрация вакансий, связанных с агрегатами меди, увеличивается при старении [10]. Размер зоны ГП определяется соотношением атомов меди в слое и количеством окружающих его вакансий. Увеличение числа атомов стабилизирует кластеры Cu, тогда как вакансии действуют в противоположном направлении, что приводит к растворению малых кластеров Cu. Равновесие наступает, когда все атомы меди собираются в слои, размер которых соответствует термодинамически устойчивому раствору решетки меди и алюминия. Таким образом, достаточно крупный агрегат меди должен иметь размеры, позволяющие ему, несмотря на влияние вакансий, представлять собой термодинамически устойчивую структуру меди, растворенной в решетке алюминия.

Выводы. Были проведены подробные объемные расчеты ТФП для различных конфигураций кластеров Cu, погруженных в матрицу Al. Мы изучили упорядочение малых кластеров Cu₄ и Cu₉ и обнаружили, что наиболее энергетически выгодные конфигурации соответствуют плоским структурам, ориентированным вдоль плоскости (100). Моделирование показывает, что вакансии в решетке алюминия играют решающую роль в формировании зоны ГП. В случае растворения одного атома Cu в решетке Al энергетически выгодно образование пар V-Cu, нерастворимых в алюминии при любой концентрации меди. Аналогичный эффект наблюдается при рассмотрении небольших скоплений меди и вакансий. С одной стороны, образование кластеров меди в решетке Al снижает величину энтальпии смешения и стабилизирует сплав Al-Cu. С другой стороны, вакансии вблизи кластера Cu вызывают обратный эффект и увеличивают значение ΔH_{mix} , что делает малые кластеры Cu нерастворимыми в решетке алюминия. Диффузия малых кластеров Cu в решетке Al приводит к агрегации меди и прекращается, когда агрегаты медных вакансий достигают равновесного размера. Таким образом, вакансии можно рассматривать как движущую силу образования зон ГП в сплавах Cu-Al.

Список литературы

- 1 Cahn R.W., Haasen P., and Kramer E.J. Plastic deformation and Fracture of Materials // Materials Science and Technology. - 1993. - Vol. 6. - P. 697.

- 2 Gerold V. On the structures of guinier-preston zones in Al-Cu alloys // Scripta Metallurgica. - 1988. - Vol. 22. - № 7. - P. 927-932.
- 3 Wolverton C. First-principles prediction of equilibrium precipitate shapes in Al-Cu alloys // Philosophical Magazine Letters. - 1999. - Vol. 79. - № 97. - P. 683-690.
- 4 Khachaturyan A.G. Theory of Structural Transformations in Solids. - New York: Wiley, 1983. - 574 p.
- 5 Gerold V. Über die struktur der bei der aushärtung einer aluminium-kupfer-legierung auftretenden zustände. Zeitschrift für Metallkunde. - 1954. - Vol. 45. - № 10. - P. 599-607
- 6 Guinier A. Heterogeneities in Solid Solutions, in Solid State Physics. - New-York: Academic Press, 1959. - 293-398 p.
- 7 Sato T. and Takahashi T. High-resolution electron-microscopy on the layered structures of GP zones in an Al-1.7at-percent-Cu alloy // Scripta Metallurgica. - 1988. - Vol. 22. - № 7. - P. 941-946.
- 8 Konno T.J., Hiraga K., and Kawasaki M. Guinier-preston (GP) zone revisited: atomic level observation by HAADF-TEM technique // Scripta Materialia. - 2001. - Vol. 44. - № 8-9. - P. 2303-2307.
- 9 Somoza A. and Dupasquier A. Positron studies of solute aggregation in age-hardenable aluminum alloys // Journal of Materials Processing Technology. - 2003. - Vol. 135. - № 1. - P. 83-90.
- 10 Somoza A., et al. Positron-annihilation study of the aging kinetics of AlCu-based alloys. I. Al-Cu-Mg // Physical Review B. - 2000. - Vol. 61. - № 21. - P. 14454-14463.
- 11 Somoza A., et al. Positron-annihilation study of the aging kinetics of AlCu-based alloys. II. Ag microalloying // Physical Review B. - 2000. - Vol. 61. - № 21. - P. 14464-14469.
- 12 Somoza A., et al. Stability of vacancies during solute clustering in Al-Cu-based alloys // Physical Review B. - 2002. - Vol. 65. - P. 094107.
- 13 Cohen J.B. The Internal Structure of Guinier-Preston Zones in Alloys, in Solid State Physics, E. Henry and T. David, Editors. - New-York: Academic Press, 1986. - 131-206 p.
- 14 Lochte L. and Gottstein G. Computer simulation of phase-transition of AlCu-alloys. Computational Materials Science. - 1996. - Vol. 7. - № 1-2. - P. 115-117.
- 15 Jing Y.J., et al. The thermodynamic analysis of Guinier-Preston zones in aged supersaturated Al-Cu alloys // Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. - 2008. - Vol. 32. - № 1. - P. 164-170.
- 16 Vaithyanathan V., Wolverton C., and Chen L.Q. Multiscale modeling of precipitate microstructure evolution // Physical Review Letters. - 2002. - Vol. 88. - P. 125503.
- 17 Wang J., et al. First-principles growth kinetics and morphological evolution of Cu nanoscale particles in Al. Acta Materialia. - 2005. - Vol. 53. - № 9. - P. 2759-2764.
- 18 Biswas A., et al. Precipitates in Al-Cu alloys revisited: Atom-probe tomographic experiments and first-principles calculations of compositional evolution and interfacial segregation // Acta Materialia. - 2011. - Vol. 59. - № 15. - P. 6187-6204.
- 19 Wang S.Q., et al. First-principles study of the formation of Guinier-Preston zones in Al-Cu alloys // Scripta Materialia. - 2004. - Vol. 51. - № 7. - P. 665-669.
- 20 Benali A., Lacaze-Dufaure C., and Morillo J. Density functional study of copper segregation in aluminum // Surface Science. - 2011. - Vol. 605. - № 3-4. - P. 341-350.
- 21 Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters. - 1996. - Vol. 77. - № 18. - P. 3865-3868.
- 22 Kresse G. and Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. - 1996. - Vol. 54. - № 16. - P. 11169-11186.
- 23 Kresse G. and Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Physical Review B. - 1999. - Vol. 59. - № 3. - P. 1758-1775.
- 24 Blochl P.E. Projector augmented-wave method. Physical Review B. - 1994. - Vol. 50. - № 24. - P. 17953-17979.
- 25 Henkelman G., Uberuaga B.P. and Jonsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // The Journal of Chemical Physics. - 2000. - Vol. 113. - № 22. - P. 9901-9904.
- 26 Wyckoff R.W.G. Crystal Structures. Second Edition ed. - New York: Interscience Publishers, 1963. - Vol. 1. - 467 p.
- 27 Kheini A.D., Singh J. and Umrigar C.J. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems // Physical Review B. - 1995. - Vol. 51. - № 7. - P. 4105-4109.
- 28 Kambe K. Cohesive Energy of Noble Metals // Physical Review. - 1955. - Vol. 99. - № 2. - P. 419-422.
- 29 Tzanetakis P.J. Hillairet, and Revel G. The Formation Energy of Vacancies in Aluminium and Magnesium // physica status solidi (b). - 1976. - Vol. 75. - № 2. - P. 433-439.
- 30 Hehenkamp T. Absolute vacancy concentrations in noble metals and some of their alloys // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 1994. - Vol. 55. - № 10. - P. 907-915.
- 31 Fluss M.J., et al. Measurements of vacancy formation enthalpy in aluminum using positron-annihilation spectroscopy // Physical Review B. - 1978. - Vol. 17. - № 9. - P. 3444-3455.
- 32 Ho G., et al. Energetics and kinetics of vacancy diffusion and aggregation in shocked aluminium via orbital-free density functional theory // Physical Chemistry Chemical Physics. - 2007. - Vol. 9. - № 36. - P. 4951-4966.

- 33 Seeger A., Wolf D. and Mehrer H. Analysis of tracer and nuclear magnetic resonance measurements of self-diffusion in aluminium // physica status solidi (b). - 1971. - Vol. 48. - № 2. - P. 481-496.
- 34 DeSorbo W. and Turnbull D. Kinetics of Vacancy Motion in High-Purity Aluminum // Physical Review. - 1959. - Vol. 115. - № 3. - P. 560-563.
- 35 Gillan M.J. Calculation of the vacancy formation energy in aluminium // Journal of Physics: Condensed Matter. - 1989. - Vol. 1. - № 4. - P. 689.

Т. Инербаев¹, Ё. Кавазое²

¹ В.С. Соболев атындағы РГА СБ Геология-минералогия институты, Новосибирск, Ресей

² Жаңа индустрия құру инкубаторлық орталығы, Тохоку университеті, Сендай, Жапония

CuAl қорытпаларындағы мыстың реттелуін теориялық модельдеу

Аннотация. Al-Cu қорытпасында мыс агрегаттарын қалыптастырудың бос механизмі ұсынылған. Осы мақсатта жалпыланған градиенттік жуықтауда жазық толқын негізіндегі тығыздықтың функционалдық теориясы тұрғысынан массалық Al торларындағы Cu кластерлерінің әртүрлі конфигурациялары зерттелді. Құрамында 256 атомы бар $4 \times 4 \times 4$ Al суперклеткасындағы шағын мыс кластерлерінің әртүрлі үлгілерін зерттеу энергетикалық жағынан ең қолайлы конфигурациялар (100) жазықтық бойымен бағытталған жалпақ мыс агрегаттарына сәйкес келетінін көрсетті. Бос орындар Al-Cu қорытпасындағы мысты ретке келтіруде шешуші рөл атқарады. Бос орындар негізінен Cu кластерлерінің жанында локализацияланғаны және оларды алюминий торында аз еритін ететіні анықталды. Cu агрегациясы кезінде екі бөсекелес әсер байқалады. Бір жағынан, кластердегі Cu атомдарының санының артуы араласу энтальпиясын төмендетеді, Al торындағы реттелген Cu құрылымдарын тұрақтандырады және Cu атомдарының агрегаттан диффузиясын болдырмайды. Екінші жағынан, шағын Cu кластерлерінің жанында бос орындардың болуы Al-Cu араластыру энтальпиясының оң мәндерге дейін жоғарылауына әкеледі және мыс кластерлерін алюминий торында ерімейтін етеді. Бұл әсер жеткілікті үлкен тұрақты Cu агрегаты пайда болғанша басқа шағын кластерлермен біріктіру үшін кішкентай Cu шоғырларының еріген зат арқылы диффузиялануына әкеледі.

Түйін сөздер: Al-Cu қорытпасы, тығыздық функционалдық теориясы, мыс, вакансия, энтальпия, диффузия.

T. Inerbaev¹, Y. Kawazoe²

¹ V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia

² New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai, Japan

Theoretical modeling of copper ordering in CuAl alloys

Abstract. The article proposes a vacancy mechanism for the formation of copper aggregates in an Al-Cu alloy. For this purpose, various configurations of Cu clusters in a bulk Al lattice were studied in terms of the density functional theory in the plane wave basis in the generalized gradient approximation. The study of various models of small copper clusters in a $4 \times 4 \times 4$ Al supercell containing 256 atoms showed that the most energetically favorable configurations correspond to flat copper aggregates oriented along the (100) plane. Vacancies play a decisive role in the ordering of copper in the Al-Cu alloy. It has been established that vacancies are predominantly localized near Cu clusters and make them less soluble in the aluminum lattice. During Cu aggregation, two competing effects are observed. On the one hand, an increase in the number of Cu atoms in a cluster reduces the enthalpy of mixing, stabilizes the ordered Cu structures in the Al lattice, and prevents the diffusion of Cu atoms from the aggregate. On the other hand, the presence of vacancies near small Cu clusters leads to an increase in the Al-Cu mixing enthalpy to positive values and makes copper clusters insoluble in the aluminum lattice. This effect causes small Cu clusters to diffuse through the solute to combine with other small clusters until there is formed a sufficiently large stable Cu aggregate.

Keywords: Al-Cu alloy, density functional theory, copper, vacancy, enthalpy, diffusion.

References

- 1 Cahn R.W., Haasen P., and Kramer E.J. Plastic deformation and Fracture of Materials, Materials Science and Technology, 6, 697 (1993).
- 2 Gerold V. On the structures of guinier-preston zones in Al-Cu alloys, Scripta Metallurgica, 7(22), 927-932 (1988).
- 3 Wolverton C. First-principles prediction of equilibrium precipitate shapes in Al-Cu alloys, Philosophical Magazine Letters, 79(97), 683-690 (1999).
- 4 Khachatryan A.G. Theory of Structural Transformations in Solids (New York: Wiley, 1983, 574 p.).
- 5 Gerold V. Über die struktur der bei der aushärtung einer aluminium-kupfer-legierung auftretenden zustände, Zeitschrift für Metallkunde, 10(45), 599-607 (1954).
- 6 Guinier A. Heterogeneities in Solid Solutions, in Solid State Physics (New-York: Academic Press, 1959, 293-398 p.).
- 7 Sato T. and Takahashi T. High-resolution electron-microscopy on the layered structures of GP zones in an Al-1.7at-percent-Cu alloy, Scripta Metallurgica, 7(22), 941-946 (1988).
- 8 Konno T.J., Hiraga K., and Kawasaki M. Guinier-preston (GP) zone revisited: atomic level observation by HAADF-TEM technique, Scripta Materialia, 8-9(44), 2303-2307 (2001).

- 9 Somoza A. and Dupasquier A. Positron studies of solute aggregation in age-hardenable aluminum alloys, *Journal of Materials Processing Technology*, 1(135), 83-90 (2003).
- 10 Somoza A., et al. Positron-annihilation study of the aging kinetics of AlCu-based alloys. I. Al-Cu-Mg, *Physical Review B*, 21(61), 14454-14463 (2000).
- 11 Somoza A., et al. Positron-annihilation study of the aging kinetics of AlCu-based alloys. II. Ag microalloying, *Physical Review B*, 21(61), 14464-14469 (2000).
- 12 Somoza A., et al. Stability of vacancies during solute clustering in Al-Cu-based alloys, *Physical Review B*, 65, 094107 (2002).
- 13 Cohen J.B. The Internal Structure of Guinier-Preston Zones in Alloys, in *Solid State Physics* (New-York: Academic Press, 1986, 131-206 p.).
- 14 Lochte L. and Gottstein G. Computer simulation of phase-transition of AlCu-alloys, *Computational Materials Science*, 1-2(7), 115-117 (1996).
- 15 Jing Y.J., et al. The thermodynamic analysis of Guinier-Preston zones in aged supersaturated Al-Cu alloys. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 1(32), 164-170 (2008).
- 16 Vaithyanathan V., Wolverton C., Chen L.Q. Multiscale modeling of precipitate microstructure evolution, *Physical Review Letters*, 88, 125503 (2002).
- 17 Wang J., et al. First-principles growth kinetics and morphological evolution of Cu nanoscale particles in Al, *Acta Materialia*, 9(53), 2759-2764 (2005).
- 18 Biswas A., et al. Precipitates in Al-Cu alloys revisited: Atom-probe tomographic experiments and first-principles calculations of compositional evolution and interfacial segregation, *Acta Materialia*, 15(59), 6187-6204 (2011).
- 19 Wang S.Q., et al. First-principles study of the formation of Guinier-Preston zones in Al-Cu alloys, *Scripta Materialia*, 7(51), 665-669 (2004).
- 20 Benali A., Lacaze-Dufaure C., and Morillo J. Density functional study of copper segregation in aluminum, *Surface Science*, 3-4(605), 341-350 (2011).
- 21 Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, 18(77), 3865-3868 (1996).
- 22 Kresse G. and Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Physical Review B*, 16(54), 11169-11186 (1996).
- 23 Kresse G. and Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 3(59), 1758-1775 (1999).
- 24 Blochl P.E. Projector augmented-wave method, *Physical Review B*, 24(50), 17953-17979 (1994).
- 25 Henkelman G., Uberuaga B.P. and Jonsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *The Journal of Chemical Physics*, 22(113), 9901-9904 (2000).
- 26 Wyckoff R.W.G. *Crystal Structures*. Second Edition ed. (New York: Interscience Publishers, 1963, 467 p.).
- 27 Kohn A. D., Singh J. and Umrigar C.J. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems, *Physical Review B*, 7(51), 4105-4109 (1995).
- 28 Kambe K. Cohesive Energy of Noble Metals, *Physical Review*, 2(99), 419-422 (1955).
- 29 Tzanetakis P.J. Hillairet, and Revel G. The Formation Energy of Vacancies in Aluminium and Magnesium, *physica status solidi (b)*, 2(75), 433-439 (1976).
- 30 Hehenkamp T. Absolute vacancy concentrations in noble metals and some of their alloys, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 10(55), 907-915 (1994).
- 31 Fluss M.J., et al. Measurements of vacancy formation enthalpy in aluminum using positron-annihilation spectroscopy, *Physical Review B*, 9(17), 3444-3455 (1978).
- 32 Ho G., et al. Energetics and kinetics of vacancy diffusion and aggregation in shocked aluminium via orbital-free density functional theory, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(36), 4951-4966 (2007).
- 33 Seeger A., Wolf D. and Mehrer H. Analysis of tracer and nuclear magnetic resonance measurements of self-diffusion in aluminium, *physica status solidi (b)*, 2(48), 481-496 (1971).
- 34 DeSorbo W. and Turnbull D. Kinetics of Vacancy Motion in High-Purity Aluminum, *Physical Review*, 3(115), 560-563 (1959).
- 35 Gillan M.J. Calculation of the vacancy formation energy in aluminium, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(4), 689 (1989).

Сведения об авторах:

Инербаев Т.М. - автор для корреспонденции, к.ф.-м.н., доцент, Институт геологии и минералогии СО РАН им В.С. Соболева, Новосибирск, Россия.

Кавазое Ё. - профессор, почетный профессор Центра создания новой индустрии, Университет Тохoku, Сендай, Япония.

Inerbaev T.M. - **corresponding author**, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russia.

Kawazoe Y. - Emeritus professor, New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai, Japan.