

文章编号: 1004-0609(2004)01-0055-05

Al-Cu 合金时效初期的价电子结构^①

钟夏平, 高英俊, 刘 慧

(广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘 要: 用固体经验电子理论(EET)对 Al-Cu 合金时效初期的析出相的价电子结构进行计算。计算结果表明: 合金基体析出的共格 GP 区、 θ'' 相, 具有比基体更强的共价键络, 提升了合金的整体键络强度。从价电子结构层次上解释了时效初期的 GP 区和 θ'' 相对合金强化作用的内在原因。

关键词: Al-Cu 合金; 析出相; 时效强化; 价电子结构

中图分类号: TG111.1

文献标识码: A

Valence electronic structures of Al-Cu alloy in early aging condition

ZHONG Xiaoping, GAO Yingjun, LIU Hui

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

Abstract: According to the “Empirical Electron Theory in Solid and Molecules”(EET), the valence electronic structures of the precipitations in Al-Cu alloy in early aging condition were calculated. The results show that the covalence bond-net in the GP zone and θ'' phase coherence with bulk were much stronger than that in bulk, and enhanced the whole covalence bond strength of alloy. These can be used to reveal the inside cause of alloy strengthening from valence electron structure levels in early aging.

Key words: Al-Cu alloy; precipitates; age-hardening; valence electron structure

Al-Cu 合金由于具有良好的室温和高温性能, 因而得到广泛应用, 特别是含 4%~5% Cu 的高强度铸造 Al-Cu 合金, 其力学性能优异, 完全可以替代部分钢铁材料, 近年来得到了较快的发展^[1-3]。

Al 金属中加入适量的 Cu, 经固溶淬火形成的 Al-Cu 过饱和固溶体经时效可以提高合金的强度^[4]。在较低的温度下对 Al-Cu 合金过饱和固溶体进行人工时效, 可以从过饱和固溶体中依次析出 GP(I) 区、亚稳相 θ' 、 θ'' 和稳定相 θ (Al₂Cu), 其中, 亚稳相 θ'' 和 θ' 的界面与基体存在一定的共格或半共格关系, 而稳定相 θ 则是与基体完全不共格^[5]。这些脱溶析出的 GP(I) 区、 θ'' 、 θ' 和 θ 相在不同的时效状态下, 对合金基体的作用是不同的,

有的起强化作用, 有的起弱化作用。析出相对基体的强化和弱化作用, 都与析出相的价电子结构, 特别是析出相原子周围环境的局域电子成键特征有着密切的关系^[6-8]。近些年已有材料学者开展 Al-Cu 合金析出相的价电子结构研究^[9], 得到了一些重要的键信息。

20 世纪 70 年代, 基于价键理论^[10]和能带理论建立的固体经验电子理论(EET)^[11], 刘志林等^[12, 13]提供了一个处理复杂体系价电子结构的简便实用的经验方法——键距差(BLD)法, 使得研究合金的宏观性能可以追溯到合金原子的价电子结构层次, 为合金改性设计提供了深层次的理论指导。本文作者应用 EET 方法对 Al-Cu 合金中时效初期

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50061001); 广西科学基金资助项目(桂科配 0135006; 桂科自 00070207; 桂科基 0342004-1); 广西“十百千人才工程”资助项目(200120)

收稿日期: 2003-03-25; 修订日期: 2003-06-11 作者简介: 钟夏平(1955-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 高英俊, 男, 教授; 电话: 0771-3239478; E-mail: gaoyj@gxu.edu.cn

形成的 GP 区和亚稳相 θ'' 的内部原子间的电子成键进行计算, 尝试从价电子结构层次解释时效过程中析出的 GP 区和亚稳相 θ'' 对合金强化的原因。

1 模型

1.1 $\alpha(\text{Al})$ 的晶体结构

对纯金属 Al 和 Cu, 其晶体结构均为面心立方结构, Al 和 Cu 的晶格常数分别为 0.40496 nm 和 0.36147 nm。在 Al-Cu 合金固溶相中, 文献[4]指出, 铝的晶格常数随含铜量的增加成直线下降, 在平衡溶解极限 5.7% Cu 时为 0.4038 nm。对含 4% Cu 的 Al-Cu 合金, 其晶格常数为 0.40416 nm。

时效前的固溶淬火态, 可以认为溶质 Cu 原子是杂乱分散在溶剂 Al 中, 形成无序 α 固溶体。由于固溶体 α 相与纯 Al, Cu 金属同属于面心立方结构, 而且原子的点阵排列, 也只是由 Al 或 Cu 原子之间相互替换混合而成, 故可采用“平均原子模型”^[11]描述原子的状态。

1.2 GP 区结构模型

Al-Cu 合金固溶淬火后, 在时效进行的初期, 会在固溶体中形成与基体共格的 GP 区。Al-Cu 合金中 GP 区的原子排列模型已由文献[14]给出, 如图 1 所示。图中所表示的原子排列为 (100) 面, 而 (001) 和 (010) 面则垂直于图面。当一层 Cu 原子集中在 (001) 面上时, 由于 Cu 原子的半径较 Al 原子的要小, 将引起 Cu 附近的晶格发生畸变, 影响范围在 1~2 层原子范围。按文献[10]给出的 Cu 原子半径为 0.118 nm, Al 原子的半径为 0.124 nm, 因此, 近似认为 Cu 原子引起的邻近 2 层 Al 原子向 Cu 原子收缩畸变约为 5%。

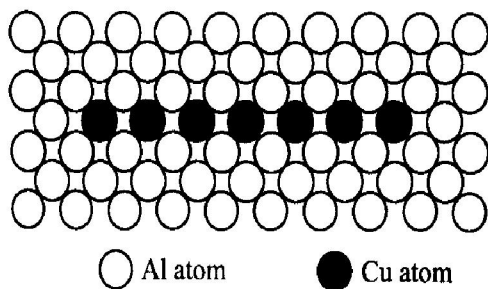


图 1 Al-Cu 合金的 GP 区模型
Fig. 1 Model of GP zone in Al-Cu alloy

依据图 1 的 GP 区结构模型, 可设想这个 GP 区的单位晶胞结构如图 2 所示。GP 区的原子排列与

基体 Al 的原子排列是完全共格的, 只是 (001) 面上的 Al 原子被 Cu 原子所替代。由于在 [001] 方向, GP 区引起晶格畸变, Cu 原子层最近邻的 2 层 Al 原子层间距收缩大约为 5%, 次近邻各原子层间距亦将有不同程度的收缩, 距铜原子层愈远, 收缩也愈少。为简化起见, 在一级近似情况下, 只考虑最近邻的 2 层 Al 原子间距变化, 忽略第 2 层以上的 Al 层畸变和 Cu 原子层侧面端界畸变。这样, 二维的 GP 区的晶胞可以近似看成为 $L1_0$ 型晶胞结构, 晶胞的晶格常数为纯 Al 晶胞沿 c 轴收缩 5% 得到, 近似为 $a = 0.404 \text{ nm}$, $c = 0.380 \text{ nm}$ 。

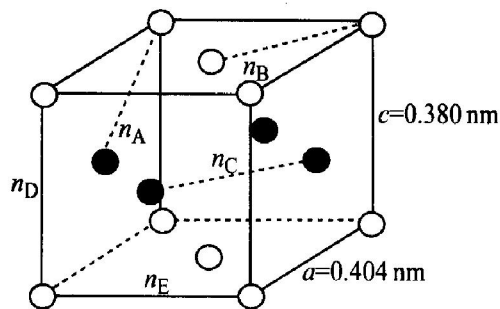


图 2 GP 区的单位晶胞
Fig. 2 Unit cell of GP zone in Al-Cu alloy

1.3 θ'' 相的晶胞结构

随着时效时间的增加, 亚稳的 θ'' 相可以在基体 α 固溶体中形核, 也可以由 GP 区直接演变产生。 θ'' 相的结构与 GP 区相似, 由若干 Cu 原子层规则排列^[3]而成, 如图 3 所示。 θ'' 相与基体共格, 具有 $\{100\} \parallel \{100\}_{\text{基体}}$ 的位向关系。其单位晶胞如图 4 所示, 呈正方体结构^[5], 晶格常数为 $a = 0.404 \text{ nm}$, $c = 0.768 \text{ nm}$ 。

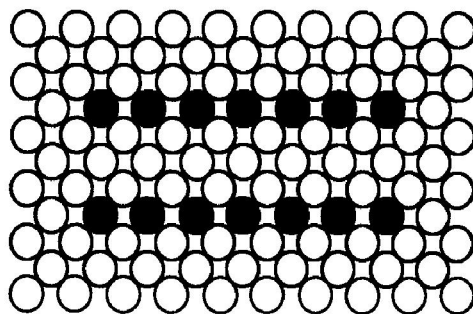


图 3 θ'' 相的原子排列模型
Fig. 3 Model of atom arranging in θ'' phase

2 计算方法与结果

按照 EET^[11]理论, 原子的共价电子是分布在连接最近邻、次近邻以及第 s 近邻原子的键上。各键上共价电子对数(即键级 n_s)由下列键距公式表示:

$$D(n_s) = R^u + R^v - \beta \lg n_s \quad (1)$$
式中 R 为单键半径; 参数 β 按文献[11]中的取值选取。

晶胞内的共价电子数可以写成下述关系式:

$$k_1 n_C^u + k_2 n_C^v = \sum_s I_s n_s \quad (2)$$

式中 k_1, k_2 分别为晶胞中 u, v 原子的个数; n_C^u, n_C^v 分别为 u, v 原子的共价电子数; I_s 为 n_s 键级的等同键数, 各等同键数可依照文献[11]的作法确定。

由于各晶胞的晶体结构已确定, 晶格常数已有实验结果, 因此, 运用键距差 (BLD) 方法^[11]建立 n_A 方程, 参见文献[11, 15, 16]的求解步骤求解 (1)、(2) 方程组, 逐个计算各晶胞中原子的电子结构。

表 1 和表 2 分别列出了对面心立方的 Al 晶胞、Cu 晶胞计算的价电子结构结果, 表 3 给出了 Al-Cu 合金无序 α 固溶体晶胞的价电子结构, 它是根据“平均原子模型”^[11]并利用表 1 和表 2 的价电子结构计算结果求得。表中 σ 表示原子所处的杂阶数。

按照简化的 GP 区图 2 模型, 计算得到的 GP 区价电子结构结果列于表 4。按图 3 和图 4 模型计算的 θ'' 相价电子结构结果如表 5 所示。

3 讨论

经固溶淬火后的 Al-Cu 合金过饱和固溶体, 由于基体残存空位等缺陷, 在时效初期半径较小的铜原子容易通过这些空位缺陷扩散, 在基体的 (001) 面上偏聚出 Cu 原子, 逐渐形成 GP 区。从表 3 和表 4 分别列出的对无序 α 固溶体 Al-Cu 晶胞和 GP 区晶胞的价电子结构计算结果, 可以解释 GP 区

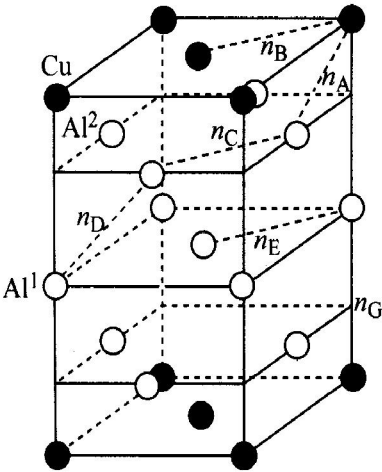


图 4 θ'' 相的单位晶胞

Fig. 4 Unit cell of θ'' phase

表 1 Al 晶胞的价电子结构

Table 1 Electronic structure of Al cell

a_0/nm	β	σ	n_{C}	$R(1)/\text{nm}$	
0.40496	0.710	4	2.5296	0.119	
Bond	I_{a}	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_{a}	$\Delta D/\text{nm}$
$D_{n_{\text{A}}}^{\text{AlAl}}$	12	0.28635	0.28633	0.2086	0.00002
$D_{n_{\text{B}}}^{\text{AlAl}}$	6	0.40496	0.40494	0.0045	0.00002

表 2 Cu 晶胞的价电子结构

Table 2 Electronic structure of Cu cell

a_0/nm	β	σ	n_C	$R(1)/\text{nm}$
0.36147	0.600	9	4.5504	0.11481

Bond	I_a	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_a	$\Delta D/\text{nm}$
$D_{n_A}^{\text{Cu-Cu}}$	12	0.25560	0.25511	0.3760	0.00049
$D_{n_B}^{\text{Cu-Cu}}$	6	0.36147	0.36098	0.0065	0.00049

表 3 α (Al) 晶胞的价电子结构

Table 3 Electronic structure of α (Al) cell

a/nm	β	Al			Cu		
		$\sigma_{(\text{Al})}$	n_{C}	$R(1)/\text{nm}$	$\sigma_{(\text{Cu})}$	n_{C}	$R(1)/\text{nm}$
0.40416	0.710	4	2.5296	0.119	9	4.5504	0.11481
Bond	I_{α}	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\overline{D}_{n\alpha}/\text{nm}$	n_{α}	$\Delta D/\text{nm}$		
$D_{n_{\text{A}}}^{\text{S}}$	12	0.28577	0.28576	0.2116	0.00001		
$D_{n_{\text{B}}}^{\text{S}}$	6	0.40416	0.40414	0.0046	0.00001		

表 4 GP 区单位晶胞的价电子结构

Table 4 Electronic structure of GP zone cell

$a_0/$ nm	$a_{(\text{Cu})}/$ nm	β	Al			Cu		
			$\sigma_{(\text{Al})}$	n_{C}	$R(1)/$ nm	$\sigma_{(\text{Cu})}$	n_{C}	$R(1)/$ nm
0.404	0.380	0.710	3	1.1734	0.119	8	4.4006	0.11492
Bond	I_{α}	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\overline{D}_{n\alpha}/\text{nm}$	n_{α}	$\Delta D/\text{nm}$			
$D_{n_A}^{\text{Al-Cu}}$	32	0.27732	0.27676	0.2492	0.00056			
$D_{n_B}^{\text{Al-Al}}$	8	0.28567	0.28512	0.2170	0.00056			
$D_{n_C}^{\text{Cu-Cu}}$	8	0.28567	0.28512	0.1665	0.00056			
$D_{n_D}^{\text{Al-Al}}$	2	0.38000	0.37944	0.0102	0.00056			
$D_{n_E}^{\text{Al-Al}}$	10	0.40400	0.40344	0.0047	0.00056			
$D_{n_F}^{\text{Cu-Cu}}$	8	0.40400	0.40344	0.0036	0.00056			

形成对基体强化作用的原因: 由表 3 可见, 基体 α 固溶体的最强键 Al-Al 键的共价电子对数为 $n_A = 0.2116$, 而由表 4 中给出的 GP 区最强共价键为 Al-Cu 键, 其共价电子对数为 $n_A = 0.2492$, 次强的 Al-Al 键共价电子对数为 $n_A = 0.2170$, 均比基体 α 固溶体的最强键要强许多。由于 GP 区与基体完

表 5 θ'' 相的价电子结构Table 5 Electronic structure of θ'' cell

a/nm	c/nm	Al^1			Al^2			Cu		
		$\sigma_{(\text{Al})}^1$	n_{C}	$R(1)/\text{nm}$	$\sigma_{(\text{Al})}^2$	n_{C}	$R(1)/\text{nm}$	$\sigma_{(\text{Cu})}$	n_{C}	$R(1)/\text{nm}$
0.404	0.768	4	2.5296	0.119	5	2.897	0.119	7	4.1170	0.11512
Bond	I_{α}	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\overline{D_{n\alpha}}/\text{nm}$	n_{α}	$\Delta D/\text{nm}$	β				
$D_{n_A}^{\text{Al}^2-\text{Cu}}$	32	0.27190	0.27135	0.2702	0.00055	0.655				
$D_{n_B}^{\text{Cu}-\text{Cu}}$	8	0.28567	0.28512	0.1453	0.00055	0.655				
$D_{n_C}^{\text{Al}^2-\text{Al}^2}$	8	0.28567	0.28512	0.1908	0.00055	0.655				
$D_{n_D}^{\text{Al}^1-\text{Al}^2}$	32	0.28567	0.28512	0.1908	0.00055	0.655				
$D_{n_E}^{\text{Al}^1-\text{Al}^1}$	8	0.28567	0.28512	0.1908	0.00055	0.655				
$D_{n_F}^{\text{Al}^2-\text{Al}^2}$	2	0.36400	0.36345	0.0122	0.00055	0.655				
$D_{n_G}^{\text{Al}^1-\text{Cu}}$	8	0.38400	0.38345	0.0053	0.00055	0.655				

全共格，当大量的 GP 区脱溶沉淀出时，这些较强的 Al-Cu 键有规则的排列，形成 Cu 原子偏聚的 Al-Cu 原子区域—GP 区，将起到提高合金整体键强的作用，因而使得合金的强度得到明显提高。

随着时效时间的延长，Cu 原子不断聚集，基体内的 GP 区逐渐长大，为 θ'' 相的形成提供了浓度组分条件，而且 θ'' 相一旦开始形核，由于 Cu 原子半径较小，溶质 Cu 原子便会通过空位通道不断向晶核聚集。实验研究表明^[4]， θ'' 既可以从 GP 区产生，也可以从固溶体基体中直接形成。由表 5 的价电子结构计算结果看出，亚稳的 θ'' 相的最强共价键 Al-Cu 键的共价电子对数为 $n_A = 0.2702$ ，键强比 GP 区的各键都要强，由于 θ'' 相与基体完全共格，因此析出的 θ'' 相的键强较 GP 区的键强有明显提升，从而使得整个合金的键强得到进一步的提高，进而更加提高了合金的强度。

另外，从表 4 的计算结果可以看到，GP 区中的 Al 原子所处的杂阶状态为 3 阶，其共价电子数为 $n_C = 1.1743$ ，较基体的处于 4 阶的 Al 原子的共价电子数要少，故形成的共价键络较弱，而从表 5 的计算结果可以看到， θ'' 相中的最邻近 Cu 原子的 Al 原子处在第 5 杂阶，具有较多的共价电子数，形成的共价键络较强。因此，时效温度的升高和经较长时间的时效，GP 区的共价键络容易断开，使得 GP 区溶解，而 θ'' 相在 GP 区溶解过程中形核长大，其共价键络较 GP 区的共价键络要强和牢固。因此， θ'' 相比 GP 区在高温下要更稳定，这也说明了 Al-Cu 合金在较低的温度时效的脱溶过程中是先形成 GP 区，然后才形成 θ'' 相。

4 结论

1) GP 区的最强键和次强键都比基体 α 相的最强键要强，起到提高合金的整体共价键络的强度，从而使得合金的强度明显提高。

2) 随着合金时效的时间延长，析出具有共价键更强的 θ'' 相，进一步提升了合金的整体键强，使得合金强度更进一步的提高。

3) θ'' 相比 GP 区在高温下更稳定是由于其共价键络较强的缘故。

REFERENCES

- [1] LIU Shan, Napolitano R E, Trivedi R. Measurement of anisotropy of crystal-melt interfacial energy for a binary Al-Cu alloy[J]. Acta Mater, 2001, 49(11): 4271 - 4276.
- [2] Silcock J M, Flower H M. Comments on the nucleation and growth of θ'' in Al-Cu alloys[J]. Scripta Mater, 2002, 46(3): 389 - 394.
- [3] Ringer S P, Hono K. Microstructural evolution and age hardening in aluminium alloys[J]. Mater Characterization, 2000, 44(1): 101 - 131.
- [4] Mondolfo L F. Aluminum Alloys: Structure and Property [M]. New York: Butterworths Press, 1976. 260 - 320.
- [5] 哈森 P. 物理金属学[M]. 肖纪美. 北京: 科学出版社, 1984. 183 - 230.
- [6] Haason P. Physical Metallurgy[M]. XIAO Ji-mei. Beijing: Science Press, 1984. 183 - 230.
- [6] Ando Y, Mihama K. Growth of GP zones and θ'' -phase in Al-Cu based alloys[J]. J Crystal Growth, 1974, 24 -

- 25: 581 - 584.
- [7] Karlik M, Jowffrey B. Study of GP zones in Al-Cu based alloys[J]. Acta Mater, 1997, 45(8): 3251 - 3263.
- [8] Takeda M, Maeda Y. Discontinuity of GP zones and θ'' -phase in Al-Cu based alloys[J]. Scripta Mater, 1999, 41(6): 643 - 649.
- [9] Fujita H, Nakayawa H. Behaviour of valence electronic in the aging process of Al-Cu alloys[J]. Philos Mag A, 1989, 59(4): 873 - 884.
- [10] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond[M]. San Simeon: Cornell University Press, 1960. 300 - 400.
- [11] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 1 - 300.
- ZHANG Ruilin. The Empirical Electron Theory of Solids and Molecules [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993. 230 - 270.
- [12] 刘志林. 合金价电子结构与成分设计[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1990. 1 - 240.
- LIU Zhilin, The Valence Electron Structure and Composition Design of Alloys[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1990. 23 - 37.
- [13] 刘志林, 孙振国, 李志林. 余氏理论与程氏理论在合金研究中的应用[J]. 自然科学进展, 1998, 8(2): 150 - 160.
- LIU Zhilin, SUN Zhengguo, LI Zhilin. EET theory and CHEN theory applied in alloy research[J]. Prog Nat Sci, 1993, 3(3): 211 - 230.
- [14] Hono K, Satoh T, Hirano K. Evidence of multi-layer GP zones in Al-Cu alloy[J]. Philos Mag A, 1986, 53(4): 493 - 504.
- [15] 高英俊, 陈振华, 黄培云, 等. 有序 Al-Li 金属间化合物的电子结构与结合性能[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(4): 141 - 144.
- GAO Yingjun, CHEN Zhenhua, HUANG Peiyun, et al. Cohesive property and electronic structure of Al-Li intermetallic compounds[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 7(4): 141 - 144.
- [16] 高英俊, 钟夏平, 刘 慧, 等. 微量 Sc 对 Al-Mg 合金晶粒细化影响的电子结构分析[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S2): 132 - 134.
- GAO Yingjun, ZHONG Xiaping, LIU Hui, et al. Valence electron structures of Al-Mg alloy with minor Sc and its effect on grain refinement[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S2): 132 - 134.
- (编辑 陈爱华)