

Al-Li-Zr 合金的界面原子成键与力学性能

高英俊, 文春丽, 莫其逢, 罗志荣, 黄创高

(广西大学 物理科学与工程技术学院, 南宁 530004)

摘 要:应用固体经验电子理论计算 Al-Li-Zr 合金中若干析出相与基体的界面原子成键强度和异相界面的界面能。结果表明, δ' 相与基体之间的界面电子密度在较低的应力下保持连续, 使得 δ' 相与基体界面的结合较好, 起到界面增强的效果; δ 相与基体间界面电子密度在一级近似下不连续, 使得与基体间界面结合强度较弱, 引起界面结合弱化。对于核壳结构的复合相 δ'/β' , 界面电子密度差较小, 且界面能最低, 使得 δ' 相容易在 β' 相上异质形核长大形成复合 δ'/β' 相。由此从界面原子成键角度揭示析出相对合金起强弱化作用的原因, 及其对合金力学性能的影响。

关键词: Al-Li-Zr 合金; 原子成键; 相界面; 力学性能

中图分类号: TG111

文献标志码: A

Interface atomic bonding and mechanical properties of Al-Li-Zr alloy

GAO Ying-jun, WEN Chun-li, MO Qi-feng, LUO Zhi-rong, HUANG Chuang-gao

(College of Physics Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The atomic bonding and interface energy between precipitation and matrix of Al-Li-Zr alloy were calculated by using the “Empirical Electronic Theory in Solid” (EET). The result shows that the electronic density in interface between δ' phase and matrix, is continuous under one order approximation at low stress condition, which gets a good combination in interface between δ' phase and matrix, and strengthens the interface; the electronic density in the interface between δ phase and matrix is not continuous under one order approximation, which make the interface combination weak. For the complex phase δ'/β' with core and shell structure, not only the interface electronic density is smaller, but also the interface energy is lower, which results to form a complex δ'/β' phase through the inhomogeneous nucleation of δ' phase on β' particles. It can reveal the reason why the precipitation can strengthen and weaken the alloy and thus affect the alloy properties.

Key words: Al-Li-Zr alloys; atomic bonding; interface, mechanical property

Al-Li 合金具有低密度、高比强度和比模量, 良好的耐蚀性和优异的低温特性等特点^[1-3], 已成为航空航天的重要结构材料。Al-Li 合金中加入微量的 Zr 元素, 能够起到晶粒细化作用, 提高合金的力学性能。实验研究^[4]还表明, Al-Li 合金所具有的高弹性模量与 Li 原子及其周围的原子成键有着紧密的关系, 同时, 合

金的性能还与析出相界面原子成键有密切关系^[5]。现在, 人们更注重从微观原子键络结构揭示合金具有的优良宏观性能的内在原因^[3-5]。此前, 高英俊等已从原子成键的角度对 Al-Li-Zr 合金的析出相^[6-7], 如 δ' (Al_3Li)相, β' (Al_3Zr)相的价电子结构进行计算, 分析了 δ' 对合金作用机理, 以及 β' 粒子对 δ' (Al_3Li)相晶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50661001, 50061001); 广西自然科学基金资助项目(0991026, 0832029, 0639004); 广西研究生教育创新计划资助项目(105931001015, 105931003070)

收稿日期: 2010-09-25; **修订日期:** 2011-01-27

通信作者: 高英俊, 教授, 博士; 电话: 0771-3232666; E-mail: gaoyj@gxu.edu.cn

粒的细化作用的原因, 而本文作者则从这些析出相的界面电子成键角度, 研究析出相对合金的力学性能的影响, 揭示其对合金强弱化作用的内在原因, 为合金的改性设计提供理论指导。

1 结构模型

Al-Li 合金的析出相有亚稳 δ' 相, 稳定平衡 δ 相。对于 Al-4.2%Li 合金(质量分数), 已知 Al 晶格常数为 $a_0 = 0.404\ 96\text{ nm}$ 。按照文献[8]指出, 铝的点阵常数随 Li 的增加而下降, 含 4.2%Li 的合金的晶格常数为 $a = 0.404\ 6\text{ nm}$, 其晶胞结构如图 1(a)所示。 $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$ 相是

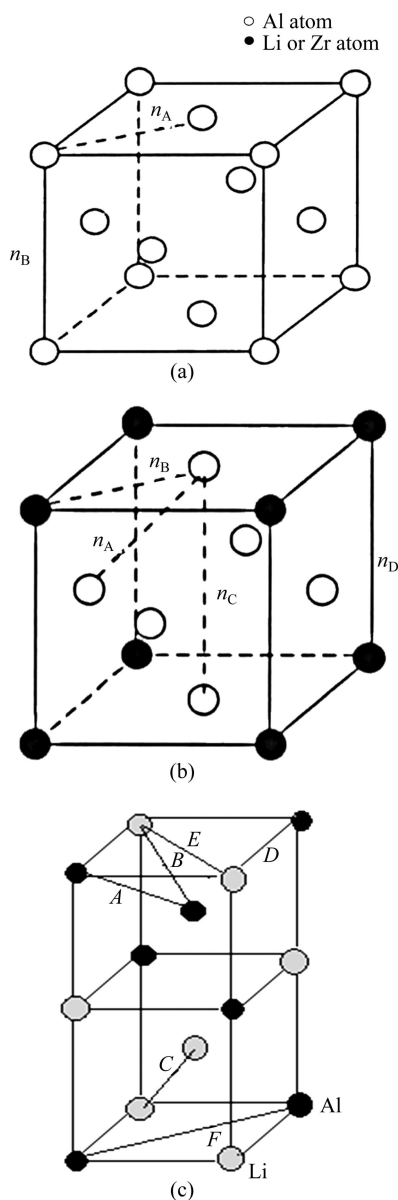


图1 晶胞结构

Fig.1 Cell structure: (a) Pure Al cell; (b) Al_3Li or Al_3Zr cell; (c) $1/4\ \delta'(\text{AlLi})$ cell

面心立方 L_{12} 结构, 晶格常数为 $a = 0.401\text{ nm}$, 属于立方晶系, 具有 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 空间群。该相与基体完全共格, 且具有 $(111)_{\delta'} // (111)_{\alpha(\text{Al})}$ 的位向关系, 其晶体结构[8]如图 1(b)所示。时效过程的最终平衡相为 $\delta(\text{AlLi})$ 相, 其为体心立方结构, 晶格常数[8]为 $a = 0.636\text{ nm}$, 属于 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 空间群, 该相与母相非共格, 与母相间的位向关系为 $(100)_{\delta'} // (110)_{\alpha(\text{Al})}$ 。由于 δ 相晶体结构的对称性, 为了便于研究, 采用 δ 相晶胞的 $1/4$ 结构进行计算, 其结构如图 1(c)所示。

对于加入微量 Zr 的 Al-Li 合金, 在过饱和固溶体中析出 $\beta'(\text{Al}_3\text{Zr})$ 相粒子, 其晶体结构与 δ' 相的结构相同[7], 都是面心立方 L_{12} 结构, Al 原子位于晶胞结构的面心位置。Zr 原子位于立方体顶角处, β' 相的晶格常数是 $a = 0.405\ 0\text{ nm}$, 与母相间的位向关系[8]为 $(111)_{\text{Al}_3\text{Zr}} // (111)_{\alpha(\text{Al})}$ 。

实验观察到析出的 β' 相粒子可以作为 δ' 相的异质形核位置, 形成具有核壳结构的复合双相 δ'/β' 的形貌[9], δ' 相的 $\{002\}$ 面与 β' 相的 $\{001\}$ 面具有相同的原子排列, 核壳结构的复合沉淀相 δ'/β' 的界面取向关系为 $(002)_{\delta'} // (001)_{\beta'}$ 。在高分辨透射电镜下观察[9], δ' 相包覆在 β' 相上, 将 β' 相包围在中心, 在电镜下呈现出中心暗、外围亮的球状, 该复合相要比 δ' 相粗大得多。

2 方法与结果

2.1 EET 理论简介

固体中原子的价电子结构在这里是指该固体中原子所处的状态以及原子形成共价键的键络分布。按照 EET^[10-11] 理论, 原子的共价电子是分布在连接最近邻、次近邻, 以及 s 近邻原子的键上。各键上共价电子对数(即键级 n_a)由下列原子键距公式表示

$$D_{uv}(n_a) = R_u^\alpha + R_v^\alpha - \beta \lg n_a \quad (1)$$

式中: D_{uv} 是共价键距; R_u^α 和 R_v^α 是单键半距; β 为参量。计算中参数 β 的数值按文献[10-11]中的公式确定。晶胞内的共价电子数满足下述方程关系:

$$k_1 n_c^u + k_2 n_c^v = \sum_{\alpha} I_{\alpha} n_{\alpha} \quad (2)$$

式中: k_1 和 k_2 分别为晶胞中 u 和 v 原子的个数, n_c^u 和 n_c^v 分别为 u 和 v 原子的共价电子数。 I_{α} 为 n_{α} 键级的等同键数, 各等同键数的确定可依照文献[10, 12]给出的方法计算得到。由于各晶胞的结构已确定, 实验晶格

常数文献[8]已给出,因此,运用键距差(BLD)方法^[10]建立最强键 n_A 方程,并参见文献[6, 7, 12-14]的求解步骤,联立式(1)和(2)等方程组,逐个计算各晶胞中原子成键的价电子结构,并依据 BLD 判据确定原子的杂阶状态 ε 。 δ' 、 β' 和 δ 相结构的原子共价键强结果已在高英俊等的前期研究阶段发表,详细见文献[7]中表 1、4 和表 5,以及文献[15]中表 3-2。

2.2 改进的 TFD 理论简介

文献[11]定义了异相界面电子结构,指出异相界面电子结构除包括相界面两侧平面上的键络电子分布外,还包括相界面两侧平面上的平均共价电子密度 $\rho(hkl)$ 、 $\rho(uvw)$ 和电子密度的相对差值 $\Delta\rho$,以及使界面电子密度在一级近似下保持连续的原子状态组数 σ 。相界面电子结构的计算在空间电子结构计算的基础上进行。

对于 $(hkl)_\alpha/(uvw)_\beta$ 异相界面电子结构的计算,首先要求出在 α 和 β 相空间中,符合键距差判别条件 $|\Delta D_{na}| \leq 0.05 \text{ nm}$ 的原子状态,在此基础上,应用“界面上的电子密度连续”的边界条件(在一级近似下,以 $\Delta\rho < 10\%$ 来判断界面电子密度的连续性。当 $\Delta\rho < 10\%$ 时,把电子密度定义为连续或连续性较好;当 $\Delta\rho > 10\%$ 时,界面电子密度认为是偏离连续或连续性较差),得到异相界面的原子键络的强度分布。然后计算该异相界面两侧平面 (hkl) 和 (uvw) 上的平均共价电子密度 $\rho(hkl)$ 和 $\rho(uvw)$ 以及界面处电子密度的相对差值 $\Delta\rho$,其具体计算表达式由改进的 TFD 理论^[11]给出如下:

$$\rho_\beta(uvw) = \frac{\sum n_c^{(uvw)}}{S_{(uvw)}}, \quad \rho_\alpha(hkl) = \frac{\sum n_c^{(hkl)}}{S_{(hkl)}} \quad (3)$$

表 1 $(111)_{\alpha(\text{Al})}/(111)_{\delta'(\text{Al}_3\text{Li})}$ 界面原子成键

Table 1 Atomic bonding of interface of $(111)_{\alpha(\text{Al})}/(111)_{\delta'(\text{Al}_3\text{Li})}$

$\alpha(\text{Al})$ cell						
Bond	I_α	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\bar{D}_{n\alpha}/\text{nm}$	n_α	$\Delta D/\text{nm}$	$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al-Al}}$	12	0.286 35	0.286 33	0.208 57	0.004 2	25.564 9
$D_{nB}^{\text{Al-Al}}$	6	0.404 96	0.404 94	0.004 45	0.004 2	0.385 7
δ' cell						
Bond	I_α	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\bar{D}_{n\alpha}/\text{nm}$	n_α	$\Delta D/\text{nm}$	$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al-Al}}$	24	0.283 55	0.282 88	0.233 27	0.004 39	28.873 7
$D_{nB}^{\text{Al-Li}}$	24	0.283 55	0.282 88	0.120 37	0.004 39	20.587 7
$D_{nC}^{\text{Al-Al}}$	18	0.401	0.400 33	0.005 17	0.004 39	0.452 7
$D_{nD}^{\text{Li-Li}}$	6	0.401	0.400 33	0.001 37	0.004 39	0.230 1

$\alpha(\text{Al})$: $\rho=17.625 9 \text{ nm}^{-2}$; $\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$: $\rho=17.127 7 \text{ nm}^{-2}$, $\Delta\rho_{\min}=2.4754\%$

$$\Delta\rho = \frac{\Delta\rho}{\bar{\rho}} = \frac{2|\rho_\alpha(uvw) - \rho_\beta(hkl)|}{[\rho_\alpha(uvw) + \rho_\beta(hkl)]} \times 100\% \quad (4)$$

式中: n_c 为共价电子数; $\sum n_c^{(uvw)}$ 为 (uvw) 或 (hkl) 面参考单元上的共价电子总数, $\sum n_c^{(uvw)} = n_A I_A + n_B I_B + n_C I_C + \dots$; $S_{(uvw)}$ 和 $S_{(hkl)}$ 分别为 (uvw) 和 (hkl) 面参考单元的面积; $\Delta\rho$ 为界面处电子密度的相对差值; $\Delta\rho$ 为面电荷密度差; $\bar{\rho}$ 为平均面电荷密度; σ 为满足 $\Delta\rho < 10\%$ 的组合数,即异相界面连续的状态数。计算得到的各异相界面的原子键络强度结果列在表 1~4,表中 E_b 为键结合能^[10]。

改进的 TFD 理论给出的异相界面电子结构的物理意义如下:相界面处电子密度 ρ 愈高,界面的原子键络就越密,界面结合得就越牢固;相界面处的电子密度差 $\Delta\rho$ 愈小,界面上的电子密度连续性就愈好,界面原子键络匹配得就越好,界面畸变能就愈低,界面畸变应力也愈小;反之,界面畸变应力愈大,界面畸变能就越高,界面就越不稳定。当畸变应力大到临界值时,则电子密度的连续性遭到破坏,将伴随在界面新相的生成或在宏观上出现裂纹或断裂。电子密度的连续性的好坏实质上是由于点阵原子键络畸变和缺陷而导致的结果,直接影响到材料的性能好坏。

2.3 异相界面能计算方法

2.3.1 $(111)_{\delta'}/(111)_{\alpha(\text{Al})}$ 的界面能

δ' 相与基体具有 $(111)_{\delta'}/(111)_{\alpha(\text{Al})}$ 的位向关系; δ 相与母相的位向关系为 $(100)_{\delta'}/(110)_{\alpha(\text{Al})}$ 。在上节中介绍了 δ' 和 δ 相与基体之间界面的电子结构的方法。由于界面能与形成界面时原子键络有关,下面介绍利用表 1 中 $\delta'/\alpha(\text{Al})$ 界面处的原子成键的计算结果,应用推广的 Becker 模型^[16]来研究 $\delta'/\alpha(\text{Al})$ 界面处的界面能。

表 2 (100) δ /(110) $_{\alpha(\text{Al})}$ 界面原子成键

Table 2 Atomic bonding of interface of (100) δ /(110) $_{\alpha(\text{Al})}$

Al						
Bond	I_a	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_a	$\Delta D/\text{nm}$	$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al}-\text{Al}}$	12	0.286 34	0.286 33	0.208 57	0.004 2	25.564 9
$D_{nB}^{\text{Al}-\text{Al}}$	6	0.404 95	0.404 94	0.004 45	0.004 2	0.385 7
δ cell						
Bond	I_a	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_a	$\Delta D/\text{nm}$	$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al}-\text{Al}}$	4	0.275 39	0.272 49	0.326 76	0.002 6	41.649 3
$D_{nB}^{\text{Al}-\text{Li}}$	8	0.275 39	0.272 49	0.168 62	0.002 6	29.690 1
$D_{nC}^{\text{Li}-\text{Li}}$	4	0.275 39	0.272 49	0.087 01	0.002 6	21.169 1
$D_{nD}^{\text{Al}-\text{Li}}$	12	0.318 00	0.315 09	0.042 35	0.002 6	6.450 8
$D_{nE}^{\text{Li}-\text{Li}}$	12	0.449 72	0.446 81	0.000 31	0.002 6	0.044 7
$D_{nF}^{\text{Al}-\text{Al}}$	12	0.449 72	0.446 81	0.001 15	0.002 6	0.041 0

Al: $\rho=3.67\text{ nm}^{-2}$; δ cell: $\rho=1.67\text{ nm}^{-2}$; $\Delta\rho_{\min}=74.74\%$

表 3 (111) $_{\alpha(\text{Al})}$ /(111) $_{\beta'(\text{Al}_3\text{Zr})}$ 界面原子成键

Table 3 Interfacial atomic bonding of (111) $_{\alpha(\text{Al})}$ /(111) $_{\beta'(\text{Al}_3\text{Zr})}$

$\alpha(\text{Al})$ Cell						
Bond	I_a	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_a	$\Delta D/\text{nm}$	$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al}-\text{Al}}$	12	0.286 35	0.282 15	0.238 87	0.004 2	31.735 7
$D_{nB}^{\text{Al}-\text{Al}}$	6	0.404 96	0.400 76	0.005 10	0.004 2	0.477 1
β' cell						
Bond	I_a	D_{na}/nm	$\overline{D}_{na}/\text{nm}$	n_a	$\Delta D/\text{nm}$	$E_b/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al}-\text{Al}}$	24	0.286 38	0.288 0	0.146 7	0.001 6	19.092 9
$D_{nB}^{\text{Al}-\text{Zr}}$	24	0.286 38	0.288 0	0.328 8	0.001 6	50.666 7
$D_{nC}^{\text{Al}-\text{Al}}$	18	0.405 00	0.406 6	0.001 5	0.001 6	0.142 6
$D_{nD}^{\text{Zr}-\text{Zr}}$	6	0.405 00	0.406 6	0.007 8	0.001 6	1.004 0

$\alpha(\text{Al})$: $\rho=20.183\text{ nm}^{-2}$; $\beta'(\text{Al}_3\text{Zr})$: $\rho=20.083\text{ 7 nm}^{-2}$; $\Delta\rho_{\min}=0.492\text{ 3}\%$

表 4 (002) δ /(001) $_{\beta'}$ 界面原子成键

Table 4 Interfacial atomic bonding of (002) δ /(001) $_{\beta'}$

$\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$					
Bond	I_α	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\overline{D}_{n\alpha}/\text{nm}$	n_α	$\varepsilon_{n\alpha}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al}-\text{Al}}$	24	0.283 55	0.282 88	0.233 27	28.873 68
$D_{nB}^{\text{Al}-\text{Li}}$	24	0.283 55	0.282 88	0.120 37	20.587 65
$D_{nC}^{\text{Al}-\text{Al}}$	18	0.401 00	0.400 33	0.005 17	0.452 65
$D_{nD}^{\text{Li}-\text{Li}}$	6	0.401 00	0.400 33	0.001 37	0.230 13
$\beta'(\text{Al}_3\text{Zr})$					
Bond	I_α	$D_{n\alpha}/\text{nm}$	$\overline{D}_{n\alpha}/\text{nm}$	n_α	$\varepsilon_{n\alpha}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$D_{nA}^{\text{Al}-\text{Zr}}$	24	0.286 38	0.283 18	0.248 87	42.145 17
$D_{nB}^{\text{Al}-\text{Al}}$	24	0.286 38	0.283 18	0.229 00	28.065 73
$D_{nC}^{\text{Zr}-\text{Zr}}$	6	0.405 00	0.401 80	0.005 64	0.933 58
$D_{nD}^{\text{Al}-\text{Al}}$	18	0.405 00	0.401 80	0.004 78	0.414 01

$\delta'(\text{Al}_3\text{Li})$: $\rho=11.862\text{ 66 nm}^{-2}$; $\beta'(\text{Al}_3\text{Zr})$: $\rho=12.392\text{ 21 nm}^{-2}$; $\Delta\rho_{\min}=4.37\%$

根据推广的 Becker 模型, 把基体记为 α 相, δ' 相记为 β 相, 把 Al 原子记为 A 原子, Li 原子记为 B 原子, 则 $\alpha(\text{Al})/\delta'$ 界面属于 $\alpha(\text{A-B})/\beta(\text{A-B})$ 类型的界面, 推导出界面能的计算公式^[16]如式(5)给出:

$$\gamma = Z_{\text{int}} \frac{\Delta c}{2} \{ (2c_{\text{B}}^{\beta} - 1) \varepsilon_{\text{AB}}^{\beta} + \varepsilon_{\text{AB}}^{\alpha} + (1 - c_{\text{B}}^{\beta}) \varepsilon_{\text{AA}}^{\beta} - \varepsilon_{\text{AA}}^{\alpha} - c_{\text{B}}^{\beta} \varepsilon_{\text{BB}}^{\beta} \} \quad (5)$$

式中: Z_{int} 为界面上的平均键密度, 等于界面上的原子密度 N_{S} 与面配位数 Z_{R} 的乘积, 可用穿过界面的键数与界面面积的比值来计算; Δc 为界面两侧溶质的浓度差; c_{B}^{β} 为 β 相中 B 原子的浓度; $\varepsilon_{\text{AB}}^{\alpha}$ 、 $\varepsilon_{\text{AB}}^{\beta}$ 分别为 α 、 β 相中 AB 原子组成的键的键能; $\varepsilon_{\text{AA}}^{\alpha}$ 、 $\varepsilon_{\text{AA}}^{\beta}$ 分别为 α 、 β 相中 AA 原子组成的键的键能; $\varepsilon_{\text{BB}}^{\alpha}$ 和 $\varepsilon_{\text{BB}}^{\beta}$ 为 α 和 β 相中 BB 原子组成的键的键能。在基体 $\alpha(\text{Al})$ 中, 由于 Li 原子的浓度很小, 基体中 Li 原子的浓度近似为 6%, Al—Li 键的键能近似按 Al-6.25%Li 固溶体中计算, 根据文献[10]的计算方法, 计算出 δ' 相中异类原子的 Al—Li 键的键能为 $\varepsilon_{\text{AB}}^{\beta} = 18.1229 \text{ kJ/mol}$ 。

对于 $(111)_{\delta'}/(111)_{\alpha(\text{Al})}$ 界面, $Z_{\text{int}}^{\delta'} = \frac{6}{S_{(111)}} = \frac{4\sqrt{3}}{a^2} = 4.309 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$; 将 $Z_{\text{int}}^{\delta'} = 4.309 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ 、 $\Delta c = 0.25$ 以及表 2 中的各键能值代入上面式(5) 计算可得, $\gamma_{\delta'/\text{Al}} = 13.80 \text{ mJ/m}^2$, 与实验值^[17] $\gamma_{\delta'/\text{Al}}^{\text{E}} = 14 \text{ mJ/m}^2$ 吻合, 结果列在表 5。对于其它析出相与基体的界面能, 如 $(100)_{\delta'}/(110)_{\alpha(\text{Al})}$ 和 $(111)_{\text{Al}_3\text{Zr}}/(111)_{\alpha(\text{Al})}$ 界面, 应用同样的方法计算出界面能, 结果见表 5。

2.3.2 $\delta'(002)/\beta'(001)$ 界面的界面能

δ' 相与 β' 相的界面取向关系为 $(002)_{\delta'}/(001)_{\beta'}$, 根据推广的 Becker 模型^[16], 把形成界面的两个相分别记为 α 相和 β 相, 计算时把 δ' 相记为 α 相, β' 相记为 β 相, 把 Al、Li、Zr 原子分别记为 A、B、C 原子, 则 δ'/β' 界面属于 $\alpha(\text{A-B})/\beta(\text{A-C})$ 类型的界面, 这时, 异相界面能的计算公式^[15]为

$$\gamma = \frac{1}{2} Z_{\text{int}} \{ 2(c^{\alpha} - c^{\beta})(c^{\alpha} \varepsilon_{\text{AB}}^{\alpha} - c^{\beta} \varepsilon_{\text{AC}}^{\beta}) + 2c^{\alpha} c^{\beta} \varepsilon_{\text{BC}}^{\text{S}} + (c^{\alpha} - c^{\beta})[(1 - c^{\varepsilon}) \varepsilon_{\text{AA}}^{\alpha} - (1 - c^{\beta}) \varepsilon_{\text{AA}}^{\beta}] - c^{\alpha 2} \varepsilon_{\text{BB}}^{\alpha} - c^{\beta 2} \varepsilon_{\text{CC}}^{\beta} \} \quad (6)$$

在 $\delta'(002)/\beta'(001)$ 界面处, 计算得列 $Z_{\text{int}}^{\delta'} = 4.975 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$, $Z_{\text{int}}^{\beta'} = 2.439 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$, 界面上的平均键密度按两者的平均值计算, 即 $Z_{\text{int}} = \bar{Z}_{\text{int}} = 3.707 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$; 溶质的浓度近似按摩尔分数计算, 即 $c_{\text{Li}}^{\delta'} = 0.25$, $c_{\text{Zr}}^{\beta'} = 0.25$; 由于界面取向关系为 $(002)_{\delta'}/(001)_{\beta'}$, δ' 相与 β' 相的晶格常数接近, 错配度小于 1%, 在界面上 Li、Zr 原子占据相同的位置概率相等, 因此, 近似将 $\varepsilon_{\text{Li-Zr}}^{\text{S}}$ 取为 0。将上述各值及表 4 中的相应键能值代入式(6), 计算得到 δ'/β' 界面的界面能结果列在表 5 中。与实验测量结果范围一致。

界面原子成键结果见表 1~4, 界面能计算结果见表 5。

3 分析与讨论

从表 1 和表 2 中的计算结果可以看出, 对于 δ' 相与基体 $\alpha(\text{Al})$ 之间的界面, 最小电子密度差 $\Delta\rho_{\text{min}} = 2.4754\%$, 表明 δ' 相与基体之间的界面电子密度 (一级近似 $\Delta\rho < 10\%$) 保持连续; 对于 δ 相与基体之间的界面, $\Delta\rho_{\text{min}} = 74.74\%$, 表明 δ 相与基体间界面电子密度在一级近似下不连续, 界面应力较大, 界面结合强度较弱。另一方面, 在 δ' 相界面处平均电子密度为 17.373 nm^{-2} , 而在 δ 相界面处的平均电子密度为 2.67 nm^{-2} 。这说明 δ' 相与基体界面的结合强度大, 而 δ 相与基体间界面结合很弱, δ' 相的析出起到了界面增强的效果, 而 δ 相则引起界面强度弱化。从界面能的计算结果看出, δ' 相与基体间界面能很低, 只有 13.80 mJ/m^2 , 与实验值 14 mJ/m^2 ^[17] 符合, 说明应用推广的

表 5 Al-Li-Zr 合金析出相与基体间的界面能

Table 5 Interfacial energy between precipitation and matrix of Al-Li-Zr alloys

Interface	$\Delta\rho_{\text{min}}/\%$	$\rho_{\text{Al}}/\text{nm}^{-2}$	$\rho_{\delta'}, \rho_{\beta'}/\text{nm}^{-2}$	$\rho_{\beta'}/\text{nm}^{-2}$	$\gamma/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	$\gamma_{\text{E}}/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
Al(111)// δ' (111)	2.87	17.63	17.13	—	13.80	14 ^[17]
Al(111)// β' (111)	2.48	20.18	—	17.19	53.35	66.2 ^[18]
Al(110)// δ (100)	74.74	3.67	1.67	—	235.97	—
$\delta'(002)/\beta'(001)$	4.37	—	11.86	12.39	2.24	2~4 ^[19]

γ_{E} is experimental value.

Becker 模型计算界面能是合理的。同时, 根据界面能的大小反映形核的难易程度。界面能很低说明共格 δ' 相在基体中极易形核, 而且析出相分布大多是比较均匀的, 所以析出的 δ' 相均匀细小。由于其 Al—Li 共价键络比基体中的 Al—Al 键络强得多, 细小的 δ' 相均匀分布在基体中, 能够有效地阻碍位错切割, 对合金起到弥散强化作用, 因而提高了合金的强度性能。 δ 相与基体间的界面能很大, 近似为 235.97 mJ/m^2 , 而界面电荷连续性较差, $\Delta\rho_{\min}=74.74\%$ 。在合金的时效初期, δ 相不易形核和生长, 在时效后期析出 δ 相。由计算结果看出, δ 相与基体界面结合较弱, 导致 δ 相的析出弱化了合金的强度。总的来说, δ' 相与基体间界面应力小, 界面结合较强, 界面稳定性好, δ' 相的析出增强了合金的强度; δ 相与基体相界面的界面应力很大, 界面结合较弱, 界面稳定性差, δ 相使合金强度显著下降。因此, 在 Al-Li 合金中, δ' 相对合金起强化作用, 而 δ 相的大量析出使合金的强度下降。

由表 3 的结果可见, 在 $\text{Al}_3\text{Zr}/\alpha(\text{Al})$ 界面处, 与基体之间的界面电子密度差较小, $\Delta\rho_{\min}=0.492\%$, 说明 Al_3Zr 与基体界面处, 界面电荷连续性好, 界面应力较小, 界面结合得较好。 $\text{Al}_3\text{Zr}/\alpha(\text{Al})$ 界面能的计算结果为 76.47 mJ/m^2 , 与实验值^[18] 66.3 mJ/m^2 符合较好。对于核壳结构的复合相 δ'/β' , 由表 4 可见, 界面电子密度差较小($\Delta\rho_{\min}=4.37\%$), 其界面能最小, 只有 2.24 mJ/m^2 , 说明 δ' 相容易在 β' 相上异质核心长大, 在基体中形成复合 δ'/β' 相。由于 δ' 与 β' 相同属于 L12 型晶体结构, 原子排列相同, 先存在的 β' 相促进了 δ' 相的形核, 使 δ' 相以 β' 相为核心, 形成 δ' 相包裹着核 β' 相的复合相 δ'/β' 。由于复合相界面处的界面电子密度连续性好, 使得畸变应力小, 又由于中心的 β' 相具有强的 Al—Zr 共价键络^[7], 合金变形时, 位错不易切过, 核壳结构的复合相 δ'/β' 可以有效抑制位错切割, 同时提高合金的强度和韧性。

由表 5 可见, 电子密度连续性好的界面, 界面能都比较低, 与实验结果吻合; 电子密度连续性差的界面, 界面能都比较高, 对应的结合性能较差, 伴随着界面弱化, 在强外力作用下, 易成为出现裂纹萌生或断裂的发源地。

4 结论

1) δ' 相与基体之间的界面电子密度在较低的应力

下保持连续, δ' 相与基体界面的结合强度较大, δ' 相的析出起到了界面增强的效果; δ 相与基体间界面电子密度在一级近似下不连续, 界面折断的共价键数目较多, 因此与基体间界面结合较弱, 起界面弱化作用。

2) 对于核壳结构的复合相 δ'/β' , 界面电子密度差较小, 其界面能最低。因此, δ' 相容易在 β' 相上异质核心长大, 在基体中形成复合 δ'/β' 相, 在一定情况下对合金起强化作用。

REFERENCES

- [1] LAVERNIA E J, SRIVATSAN T S. Review of strength and fracture behavior and ductility of Al-Li alloys[J]. J Mater Sci, 1990, 25: 1137-1142.
- [2] JOH C H, YAMADA K, MIURA Y. The coarsening behavior of Al_3Li precipitates in Al-Li alloys[J]. Materials Transaction, 1999, 40: 439-444.
- [3] GABLE B M, ZHU A W. Microstructural evolution and mechanical properties of a Al-Li-Cu alloy[J]. J Light Metals, 2001, 1: 1-14.
- [4] NIE J F, MUDDLE B C. The age-hardening response in high strength Al-Li-Cu alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 319/321: 4448-4455.
- [5] CHEN Y L, LI J F. Microstructures and mechanical properties of an Al-Li-Cu-Mg alloy[J]. Mater Sci Forum, 2007, 546/549: 995-1002.
- [6] 高英俊, 黄创高, 莫其逢. Al-Li 合金时效初期的价键分析[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 1069-1074.
GAO Ying-jun, HUANG Chuang-gao, MO Qi-feng. Electronic structure of Al-Li alloy under earlier ageing condition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(7): 1069-1074.
- [7] GAO Ying-jun, MO Qi-feng, CHEN Hua-ning. Atomic bonding and mechanical properties of Al-Li-Zr alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2009, 499: 299-303.
- [8] MONDOLFO L F. Structure and properties of aluminum alloys[M]. London: Butterworths Press, 1976: 100-250.
- [9] HOWE J M, LAUGHLIN D E. A high-resolution transmission electron microscopy investigation of the δ' precipitate structure in an Al-Li alloy[J]. Philosophical Magazine A, 1988, 57(6): 955-969.
- [10] 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: 1-250.
ZHANG Rui-lin. Empirical electron theory in solids and molecules[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 1-250.
- [11] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 23-155.

- LIU Zhi-lin, LI Zhi-lin, LIU Wei-dong. Electron structure and properties of interface[M]. Beijing: Science Press, 2002: 23–155.
- [12] LIU Zhi-lin, LI Zhi-lin, SUN Zhen-guo. Catalysis mechanism and catalyst design of diamond[J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30: 2757–2763.
- [13] GAO Ying-jun, HOU Xian-hua, MO Qi-feng. Atomic bonding of precipitate and phase transformation of Al-Cu-Mg alloy[J]. J Alloy & Compounds, 2007, 441: 241–245.
- [14] 高英俊, 陈华宁, 韦娜, 文春丽, 黄创高. Al-Mg-Si 合金的 U1 和 U2 析出相的原子成键与性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1267–1274.
- GAO Ying-jun, CHEN Hua-ning, WEI Na, WEN Chun-li, HUANG Chuang-gao. Atomic bondings and properties of U1 and U2 phases of Al-Mg-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1267–1274.
- [15] 文春丽. Al-Li-Cu-Mg 合金相界面的价电子结构与力学性能 [D]. 南宁: 广西大学, 2010.
- WEN Chun-li. Electronic structure of interface boundary and mechanical properties of Al-Li-Cu-Mg alloy[D]. Nanning: Guangxi University, 2010.
- [16] BORCHERS C, BORMANN R. Determination of low-temperature interfacial energies from a pair interaction model [J]. Acta Mater, 2005, 53: 3695–3701.
- [17] BAUMANN S F, WILLIAMS D B. A new method for the determination of the precipitation-matrix interfacial energy[J]. Scripta Mater, 1984, 18: 611–616.
- [18] HYLAND R W, ASTA M, FOILES S M. Al/Al₃Zr interphase boundary energy calculations[J]. Acta Mater, 1998, 46(10): 3667–3678.
- [19] GAYLE F W, VANDER S. Composite precipitation of Al-Li-Zr alloy[J]. Scripta Mater, 1984, 18: 473–478.

(编辑 何学锋)