

# Al-Cu-Mg-Ag 合金 $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$ 界面价电子结构分析

屈 华, 齐健学, 刘伟东, 徐巧至

(辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

**摘 要:** 基于 EET 理论, 研究了 Al-Cu-Mg-Ag 合金  $\Omega$  相与基体  $\alpha$  之间界面的价电子结构, 计算了  $\alpha$ 、Mg-Ag 偏聚区、 $\Omega$  相空间价电子结构和  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  界面、 $\Omega$ / $\alpha$  界面的价电子结构, 分析了  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  界面价电子结构与界面性能的关系。研究表明:  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  界面外层 Mg-Ag/ $\alpha$  面电子密度差为 16.54%, 内层  $\Omega$ /Mg-Ag 面电子密度差为 50.73%, 外层的连续性好于内层; Mg-Ag 层使  $\Omega$  相与基体  $\alpha$  间的界面电子密度差减小 1.13%, 使  $(111)_\alpha$  面上的最强共价键键合力增大 14.52%、 $(111)_\alpha$  面的共价电子密度增大 146.87%、 $(001)_\Omega$  面最强共价键键合力增大 45.85%、 $(001)_\Omega$  面的共价电子密度增大了 45.30%。Mg-Ag 层增大了  $\Omega$  相对位错滑移的阻力, 减小界面两侧相平面的电子密度差, 增加了界面连续性, 减小了界面应力, 增大了界面结合力, 增大了界面稳定性, 提高了合金的强韧性。

**关键词:** Al-Cu-Mg-Ag 合金;  $\Omega$  相; 界面; 价电子结构; 界面性能

中图分类号: TG111.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3419-06

添加微量 Ag 可以在 Al-Cu-Mg 合金基体  $\{111\}$  面上析出与基体共格关系较好的、沉淀硬化能力和热稳定性较高的  $\Omega$  相<sup>[1]</sup>。由于  $\{111\}$  是 Al-Cu-Mg-Ag 合金塑性变形位错运动的主要滑移面, 所以  $\Omega$  能有效阻止位错滑动, 大幅度地提升合金的力学性能<sup>[2]</sup>。Reich 等<sup>[3]</sup>利用三维原子探针 (3DAP) 研究了  $\Omega$  的析出, 发现时效初期 Mg-Ag 首先在  $\{111\}_\alpha$  面上聚集, 之后 Cu 原子向 Mg-Ag 原子团中心扩散并形成  $\Omega$  相。Auld<sup>[4]</sup>提出  $\Omega$  的成分与  $\text{Al}_2\text{Cu}$  相同。Murayama 等<sup>[5]</sup>用 3DAP 研究 Al-Cu-Mg-Ag 合金析出相时, 发现 Mg 和 Ag 原子偏聚在  $\Omega/\alpha$  界面。Hono 等<sup>[6]</sup>用原子探针场离子显微镜 (APFIM) 研究 Al-Cu-Mg-Ag 合金析出相时也发现  $\Omega$  的成分与  $\text{Al}_2\text{Cu}$  接近, Ag 和 Mg 原子在  $\alpha/\Omega$  界面富集。Hutchinson 等<sup>[7]</sup>指出,  $\Omega$  与基体  $\alpha$  的位向关系为  $(111)_\alpha // (001)_\Omega$ 、 $[010]_\Omega // [101]_\alpha$ , Ag 和 Mg 原子在  $\alpha/\Omega$  界面边缘偏聚。蔡金伶等<sup>[8]</sup>利用透射电镜 (TEM) 研究了 Ag 对 Al-Cu-Mg 合金  $\Omega$  析出行为的影响, 也证实了  $\Omega$  与基体  $\alpha$ -Al 之间的这种位向关系。Kang 等<sup>[9]</sup>研究了 Al-Cu-Mg-Ag 合金中  $\Omega$  与基体  $\alpha$  之间的界面原子结构, 发现在  $\Omega/\alpha$  界面近邻基体  $\alpha$  一侧是由 Ag 原子组成的六方结构原子层, Mg 原子占据 Ag 原子六方结构的中心位置。通过进一步的研究, Kang 等<sup>[10]</sup>指出, Cu、Al 原子通过时效初期在基体中形成的 Mg-Ag 偏聚原

子层边缘扩散进入 Mg-Ag 双原子层形成  $\Omega$  相; 随着  $\Omega$  相长大, Mg-Ag 双原子层分离, 在  $\Omega$  相与基体  $\alpha$  之间形成  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  界面。

界面电子结构及与之相联系的原子的电子态等参数对合金力学性能有非常大的影响。文献[11]给出了合金相界面共价电子密度  $\rho$  和界面电子密度差  $\Delta\rho$  的计算方法, 并阐述了  $\rho$ 、 $\Delta\rho$  与界面性能的关系, 使得合金宏观性能的研究深入到合金相界面的价电子结构层次。Sun 等<sup>[12]</sup>基于密度泛函理论研究了 Al-Cu-Mg-Ag 合金  $\Omega/\alpha$  界面的原子结构, 发现界面上的 Mg-Ag 化学键提高了界面的稳定性。侯延辉等<sup>[13]</sup>计算了高 Cu/Mg 比 Al-Cu-Mg-Ag 合金  $(001)_\Omega // (111)_\alpha$  的价电子结构, 认为  $\Omega/\alpha$  界面稳定性强, 对基体的强化效果明显。基于 EET (empirical electron theory of solids and molecules)<sup>[11,14]</sup> 理论, 本文计算了 Al-Cu-Mg-Ag 合金  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  界面的价电子结构, 分析了界面价电子结构与界面性能的关系。

## 1 相空间价电子结构计算

### 1.1 $\Omega$ 相的价电子结构

$\Omega$  相晶体结构如图 1, 面心正交结构, 空间群 Fmmm, 点阵常数  $a=0.4960\text{ nm}$ ,  $b=0.8590\text{ nm}$ ,  $c=0.8480\text{ nm}$ <sup>[15,16]</sup>。Al 原子因空间等效位置不同而分为  $\text{Al}_1$  和

收稿日期: 2020-03-15

基金项目: 辽宁省科学技术计划 (SY2016008)

作者简介: 屈 华, 女, 1972 年, 博士, 副教授, 辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001, 电话: 0416-4199650, E-mail: liutongzi@sina.com

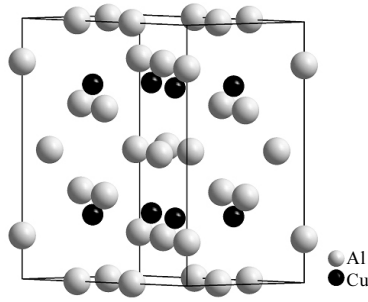


图 1  $\Omega$ 相晶体结构模型

Fig.1 Crystal structure model of  $\Omega$  phase

$Al_2$  2 种原子,  $Al_1$  原子空间等效坐标位置(0,1/3,0);  $Al_2$  原子空间等效坐标位置(0,0,1/6); Cu 原子空间等效坐标位置(0.25, 0.25, 0.25)。

基于 EET 键距差分析可知, 在  $\Omega$  晶体结构单元内共有 10 种不可忽略的共价键, 这 10 种共价键  $D_\alpha^{u-v}$  ( $\alpha=1, 2, \dots, 10$ ;  $u$  和  $v$  分别代表组成  $\alpha$  键的 2 个原子) 及其实验键距  $D_\alpha$  和等同键数  $I_\alpha$  见表 1。

$\Omega$  的实验键距方程为

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Cu}(1) - \beta \log n_1 \\ D_2 &= R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Al_1}(1) - \beta \log n_2 \\ D_3 &= R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Al_2}(1) - \beta \log n_3 \\ \dots \\ D_{10} &= R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Al_1}(1) - \beta \log n_{10} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中,  $\sigma$ 、 $R_\sigma^{Cu}(1)$ 、 $R_\sigma^{Al_1}(1)$ 、 $R_\sigma^{Al_2}(1)$  分别为 Cu、 $Al_1$  和  $Al_2$  原子所处的杂阶及它们所在杂阶的单键半距,  $n_1$ 、 $n_2, \dots, n_{10}$  分别为  $D_1^{Cu-Cu}$ 、 $D_2^{Cu-Al_1}$  ...  $D_{10}^{Cu-Al_1}$  键上的共价电子数。 $\beta$  值按 EET 假设 3 试算选取。

令  $r_\alpha = n_\alpha / n_1$  ( $\alpha=2, 3, \dots, 10$ ), 则有

$$\left. \begin{aligned} \log r_2 &= [D_1 - D_2 - R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Al_1}(1)] / \beta \\ \log r_3 &= [D_1 - D_3 - 2R_\sigma^{Cu}(1) + 2R_\sigma^{Al_2}(1)] / \beta \\ \dots \\ \log r_{10} &= [D_1 - D_{10} - R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Al_1}(1)] / \beta \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

在 1 个  $\Omega$  晶体结构单元中有 8 个  $Al_1$ 、8 个  $Al_2$  和 8 个 Cu。令  $\Sigma n_c^\sigma$  为 1 个  $\Omega$  晶体结构单元中全部  $Al_1$ 、 $Al_2$  和 Cu 原子于其各自  $\sigma$  杂阶上的共价电子数之和, 则有

$$\Sigma n_c^\sigma = 8n_c^{Al_1} + 8n_c^{Al_2} + 8n_c^{Cu} \quad (3)$$

式中,  $n_c^{Al_1}$ 、 $n_c^{Al_2}$  和  $n_c^{Cu}$  分别为  $Al_1$ 、 $Al_2$  和 Cu 于其各自  $\sigma$  杂阶上的共价电子数。在 1 个  $\Omega$  结构单元内所有共价键上的共价电子数之和等于该结构单元内所有原子贡献的共价电子数, 即  $\Sigma n_c^\sigma = \Sigma I_\alpha n_\alpha = n_1 \Sigma I_\alpha r_\alpha$ , 则有

$$n_1 = \frac{\Sigma n_c^\sigma}{\Sigma I_\alpha r_\alpha} \quad (4)$$

联立方程 (2) 与方程 (4), 可求  $\Omega$  相内各共价键上的共价电子数  $n_\alpha$ 。将解出的  $n_\alpha$  代入 EET 的键距方程, 可得  $\Omega$  相的理论键距为

$$\left. \begin{aligned} \bar{D}_1 &= R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Cu}(1) - \beta \log n_1 \\ \bar{D}_2 &= R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Al_1}(1) - \beta \log n_2 \\ \dots \\ \bar{D}_{10} &= R_\sigma^{Al_1}(1) + R_\sigma^{Al_1}(1) - \beta \log n_{10} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

做 EET 键距差分析, 可计算  $\Omega$  晶体结构组成原子之间所成各共价键上的共价电子数  $n_\alpha$  及理论键距  $\bar{D}_\alpha$ 、键距差  $\Delta D$ 。当键距差  $\Delta D_\alpha = |D_\alpha - \bar{D}_\alpha| \leq 0.005 \text{ nm}$  时, 所对应原子状态就是  $\Omega$  相组成原子实际可能存在的状态。表 1 给出了  $Al_1$  原子处于 A 中杂化第 3 阶、 $Al_2$  原子处于 A 中杂化第 5 阶和 Cu 原子处于 A 中杂化第 11 阶时  $\Omega$  相的价电子结构。

### 1.2 Mg-Ag 层的价电子结构

参照文献[10]给出的 Mg-Ag 原子偏聚层模型, 本文构造了 Mg-Ag 原子偏聚三层晶体结构模型, 如图 2。

表 1  $\Omega$  相的价电子结构

Table 1 Valence electron structure of $\Omega$ phase					
Bond	$I_\alpha$	$D_\alpha/\text{nm}$	$\bar{D}_\alpha/\text{nm}$	$n_\alpha$	$\Delta D_\alpha/\text{nm}$
$D_1^{Cu-Cu}$	16	0.248 00	0.248 01	0.490 56	
$D_2^{Cu-Al_1}$	64	0.255 82	0.255 83	0.428 18	
$D_3^{Cu-Al_2}$	64	0.257 85	0.257 86	0.396 09	
$D_4^{Al_2-Al_2}$	16	0.285 45	0.285 46	0.161 83	
$D_5^{Al_1-Al_1}$	16	0.286 36	0.286 37	0.156 27	$6.87 \times 10^{-6}$
$D_6^{Al_2-Al_1}$	32	0.319 31	0.319 32	0.044 13	
$D_7^{Al_2-Al_1}$	64	0.319 34	0.319 35	0.044 08	
$D_8^{Cu-Cu}$	16	0.429 50	0.429 51	0.000 46	
$D_9^{Cu-Al_1}$	64	0.434 08	0.434 09	0.000 46	
$D_{10}^{Cu-Al_1}$	32	0.434 11	0.434 12	0.000 46	

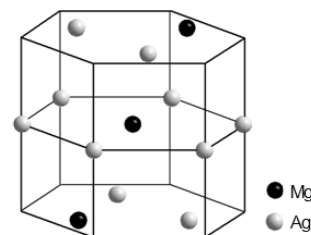


图 2 Mg-Ag 偏聚区晶体结构模型

Fig.2 Crystal structure model of Mg-Ag segregation zone

在 1 个 Mg-Ag 偏聚区晶体结构单元内有 2 个 Mg 原子, 4 个 Ag 原子。依据 EET 的键距差分析可计算 Mg-Ag 偏聚区晶体结构的价电子结构, 计算结果见表 2。

### 1.3 基体 $\alpha$ 的价电子结构

$\alpha$ -Al 为面心立方结构, 空间群为 Fm3m(No.225), 点阵常数  $a=0.404\ 94\ \text{nm}$ , 原子等效位置为(0,0,0; 0,1/2,1/2; 1/2,0,1/2; 1/2,1/2,0)。 $\alpha$ -Al 的密排晶面 {111} 以 ABCABC 方式进行堆垛, 构成六方结构, 如图 3 所示。

在 1 个  $\alpha$ -Al 相空间价电子结构计算单元内有 6 个 Al 原子。依据 EET 的键距差分析可计算  $\alpha$ -Al 晶体结构的价电子结构, 计算结果见表 3。

## 2 $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$ 界面的价电子结构计算

Kang 等<sup>[9]</sup>认为, 在  $\Omega/\alpha$  界面处近邻  $\alpha$  为 Mg-Ag 六方结构原子层, Mg 原子占据六方结构中心偏下位置; 近邻  $\Omega$  为 Cu-Al 原子层, 随着时效的进行, Cu 原子向  $\Omega$  扩散形成 Cu 原子层。Kang 等<sup>[10]</sup>进一步的研究认为, 随着 Cu、Al 原子扩散穿过 Mg-Ag 双原子层, 在 Mg-Ag 双原子层之间形成  $\Omega$  相; 随着  $\Omega$  相的长大, Mg-Ag 双原子层彼此分离。Sun 等<sup>[12]</sup>指出, 在  $\Omega/\alpha$  界面上, Ag 原子占据基体  $\alpha$  的 Al 原子近邻 Ag 层的 Mg 原子层, 近邻 Mg 原子层的是  $\Omega$  相的 Al 原子层。

表 2 Mg-Ag 偏聚区的价电子结构

Bond	$I_\alpha$	$D_\alpha/\text{nm}$	$\bar{D}_\alpha/\text{nm}$	$n_\alpha$	$\Delta D_\alpha/\text{nm}$
$D_1^{\text{Ag-Ag}}$	28	0.286 35	0.286 64	0.365 32	
$D_2^{\text{Mg-Ag}}$	40	0.286 35	0.286 64	0.326 85	$2.89 \times 10^{-4}$
$D_3^{\text{Mg-Mg}}$	4	0.286 35	0.286 64	0.292 42	

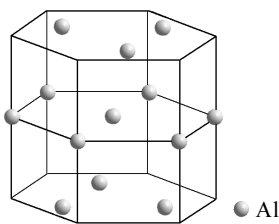


图 3  $\alpha$ -Al 晶体结构模型

Fig.3 Crystal structure model of  $\alpha$ -Al

表 3  $\alpha$ -Al 晶体结构的价电子结构

Bond	$I_\alpha$	$D_\alpha/\text{nm}$	$\bar{D}_\alpha/\text{nm}$	$n_\alpha$	$\Delta D_\alpha/\text{nm}$
$D_1^{\text{Al-Al}}$	72	0.286 35	0.286 33	0.208 57	
$D_2^{\text{Al-Al}}$	36	0.404 94	0.404 92	0.004 46	$1.69 \times 10^{-5}$

基于 Kang 和 Sun 等提出的模型, 结合  $\Omega$  相的晶体结构可构造  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  界面价电子结构计算模型, 如图 4。在图 4 模型中, 考虑 Mg 原子比 Al 原子大、Ag 原子比 Al 原子小, 为减少弹性畸变能, Mg、Ag 原子占据  $\alpha$  基体(111)面 Al 原子位置形成六方结构, 这与 Kang 模型的 Mg、Ag 原子占位相同; Mg-Ag 原子层实际上相当于  $\Omega$  相  $c$  轴方向  $c$  高度的 Al 原子层; 考虑 Sun 模型中提出的近邻 Mg 原子层的是  $\Omega$  相的 Al 原子层和 Kang 模型中提出的 Cu 原子向  $\Omega$  扩散形成 Cu 原子层, 在图 4 中, 近邻 Mg-Ag 层的是  $\Omega$  相  $c$  轴方向  $5c/6$  高度的 Al 原子层。在图 4 模型中, Mg-Ag 层是基体  $\alpha$  和析出相  $\Omega$  的共用原子层,  $\Omega$  和 Mg-Ag 层及  $\alpha$  形成具有  $(111)_\alpha // (111)_{\text{Mg-Ag}} // (001)_\Omega$  位向关系的  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  界面。

本文计算了  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  界面靠近  $\alpha$ -Al 基体一侧的  $(111)_\alpha$  面、中间层  $(111)_{\text{Mg-Ag}}$  面和靠近  $\Omega$  相一侧的  $(001)_\Omega$  面的共价电子密度  $\rho_{(111)}^{\alpha\text{-Al}}$ 、 $\rho_{(111)}^{\text{Mg-Ag}}$ 、 $\rho_{(001)}^\Omega$  和电子密度差  $\Delta\rho^{\text{Mg-Ag}/\alpha\text{-Al}}$ 、 $\Delta\rho^{\Omega/\text{Mg-Ag}}$ 。

### 2.1 $\alpha$ -Al(111)面共价电子密度计算

$\alpha$ -Al 的(111)面原子排布如图 5。依据 EET 价电子结构分析可知, 在图 5 中的(111)面上共有 14.5 个 Al 原子, 只有 1 种不可忽略的共价键, 对应  $\alpha$ -Al 相空间的第 1 条键  $D_1^{\text{Al-Al}}$ , 它的面等同键数为  $I_1=87$ 。

$(111)_\alpha$  面上的共价电子数总和为  $\Sigma n_c^{(111)\alpha} = n_1 \cdot I_1$ , 图 5 所示  $(111)_\alpha$  面的  $S_{(111)}^{\alpha\text{-Al}} = 0.994\ \text{nm}^2$ , 则  $(111)_\alpha$  面上的共价电子密度为  $\rho_{(111)}^{\alpha\text{-Al}} = \Sigma n_c^{(111)\alpha} / S_{(111)}^{\alpha\text{-Al}}$ 。

### 2.2 Mg-Ag 偏聚区(111)面共价电子密度计算

Mg-Ag 偏聚区的(111)面原子排布如图 6。依据价电子结构分析可知, 在图 6 中的 Mg-Ag 偏聚区(111)

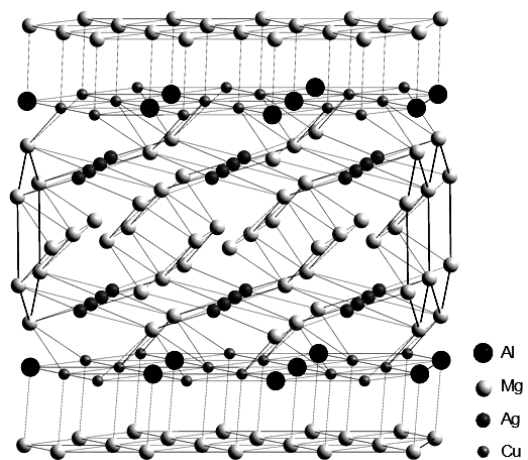


图 4  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  界面原子结构模型

Fig.4 Atom structural model of  $\Omega$ /Mg-Ag/ $\alpha$  interface

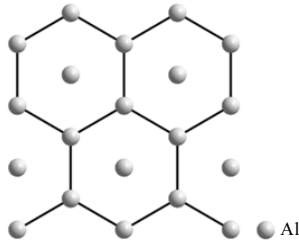


图 5  $\alpha$ -Al 的(111)晶面原子排布

Fig.5 Atomic configuration of  $\alpha$ -Al (111) crystal plane

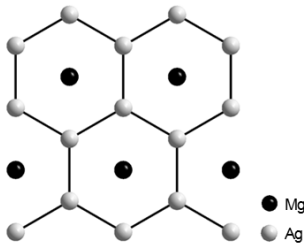


图 6 Mg-Ag 偏聚区(111)晶面原子排布

Fig.6 Atomic configuration of Mg-Ag segregation zone

面上共有 4 个 Mg 原子、10.5 个 Ag 原子。有 2 种不可忽略的共价键，这种键分别对应 Mg-Ag 偏聚区相空间的第 1 键  $D_1^{\text{Mg-Ag}}$  和第 2 键  $D_2^{\text{Mg-Ag}}$ ，它们的面等同键数分别为  $I_1=48$ ， $I_2=31.5$ 。

Mg-Ag 偏聚区(111)面上的共价电子数总和为  $\sum n_c^{(111)\text{Mg-Ag}} = n_1 \cdot I_1 + n_2 \cdot I_2$ ，图 6 所示(111)<sub>Mg-Ag</sub> 面的  $S_{(111)}^{\text{Mg-Ag}} = 0.994 \text{ nm}^2$ ，则(111)<sub>Mg-Ag</sub> 面上的共价电子密度为  $\rho_{(111)}^{\text{Mg-Ag}} = \sum n_c^{(111)\text{Mg-Ag}} / S_{(111)}^{\text{Mg-Ag}}$ 。

### 2.3 $\Omega(001)$ 面共价电子密度计算

图 7 为  $\Omega$  相[001]方向 Al 原子(001)面原子排布和 Cu 原子(001)面原子排布。在 Al 原子(001)面上只有 Al<sub>1</sub> 1 种原子，共有 2 个 Al<sub>1</sub> 原子，只有 1 种不可忽略的共价键 1 键，对应于  $\Omega$  相相空间的第 5 条键  $D_5^{\text{Al}_1\text{-Al}_1}$ ，其面等同键数  $I_5=4$ 。在 Cu 原子(001)面上只有 Cu 1 种原子，共有 4 个 Cu 原子，有 2 种不可忽略的共价键 1 键、2 键，对应于  $\Omega$  相相空间的第 1 键  $D_1^{\text{Cu-Cu}}$  和第 8 键  $D_8^{\text{Cu-Cu}}$ ，它们的面等同键数分别为  $I_1=8$  和  $I_8=8$ 。

本文计算的  $\Omega$  相(001)面共价电子密度是其[001]方向 Al 原子(001)面和 Cu 原子(001)面共价电子密度的平均值。(001) <sub>$\Omega$</sub>  面上的共价电子数总和为  $\sum n_c^{(001)\Omega} = n_1 \cdot I_1 + n_5 \cdot I_5 + n_8 \cdot I_8$ ，图 7 所示(011) <sub>$\Omega$</sub>  的面积为  $S_{(001)}^\Omega = 0.426 064 \text{ nm}^2$ ， $\Omega$  相的(001) <sub>$\Omega$</sub>  面上的共价电子密度为  $\rho_{(001)}^\Omega = \sum n_c^{(001)\Omega} / S_{(001)}^\Omega$ 。

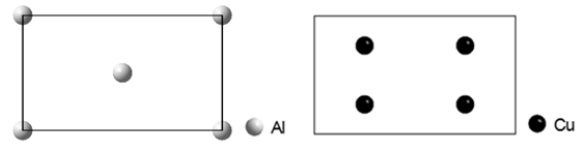


图 7  $\Omega$ 相[001]方向(001)面 Al 原子和(001)面 Cu 原子排布

Fig.7 Atomic configuration of (001) crystal plane of Al and Cu in  $\Omega$  phase

### 2.4 $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$ 界面共价电子密度差计算

$\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面共价电子密度差指  $\alpha$ -Al(111) <sub>$\alpha$</sub>  面  $\rho_{(111)}^{\alpha\text{-Al}}$  与(111)<sub>Mg-Ag</sub> 面  $\rho_{(111)}^{\text{Mg-Ag}}$  的差  $\Delta\rho^{\text{Mg-Ag}/\alpha\text{-Al}}$ 、 $\Omega(001)$  <sub>$\Omega$</sub>  面的  $\rho_{(001)}^\Omega$  与(111)<sub>Mg-Ag</sub> 面  $\rho_{(111)}^{\text{Mg-Ag}}$  的差值。

Mg-Ag(111)<sub>Mg-Ag</sub> 面与  $\alpha$ -Al(111) <sub>$\alpha$</sub>  面的电子密度差为  $\Delta\rho^{\text{Mg-Ag}/\alpha\text{-Al}} = \frac{|\rho_{(111)}^{\alpha\text{-Al}} - \rho_{(111)}^{\text{Mg-Ag}}|}{(\rho_{(111)}^{\alpha\text{-Al}} + \rho_{(111)}^{\text{Mg-Ag}})/2} \times 100\% = 16.54\%$ 。

$\Omega(001)$  <sub>$\Omega$</sub>  面与 Mg-Ag 偏聚区(111)<sub>Mg-Ag</sub> 面的电子密度差为

$$\Delta\rho^{\text{Mg-Ag}/\Omega} = \frac{|\rho_{(111)}^{\text{Mg-Ag}} - \rho_{(001)}^\Omega|}{(\rho_{(111)}^{\text{Mg-Ag}} + \rho_{(001)}^\Omega)/2} \times 100\% = 50.73\%$$

表 4 给出了  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面的价电子结构计算结果。

Al-Cu-Mg 合金时效时也可在 {111} <sub>$\alpha$</sub>  析出  $\Omega$  相， $\Omega$  相与基体  $\alpha$  直接形成  $\Omega/\alpha$  界面，此时位向关系为 (001) <sub>$\Omega$</sub> //(111) <sub>$\alpha$</sub> ，本文计算了  $\Omega/\alpha$  界面的价电子结构，计算结果见表 5。

$\Omega(001)$  <sub>$\Omega$</sub>  面与  $\alpha$ -Al(111) <sub>$\alpha$</sub>  面的电子密度差为

表 4  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面价电子结构

Table 4 Interface valence electron structure of $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$						
Phase	Bond	$I_\alpha$	$D_\alpha/\text{nm}$	$\bar{D}_\alpha/\text{nm}$	$n_\alpha$	$\rho/\text{nm}^{-2}$
$\alpha$ -Al	$D_1^{\text{Al}_1\text{-Al}_1}$	87	0.286 35	0.282 15	0.238 86	20.91
	$D_1^{\text{Ag-Ag}}$	48	0.286 35	0.291 17	0.332 34	24.68
Mg-Ag	$D_2^{\text{Mg-Ag}}$	31.5	0.286 35	0.291 17	0.27225	
	$D_1^{\text{Cu-Cu}}$	8	0.248 00	0.243 07	0.592 97	
$\Omega$	$D_5^{\text{Al}_1\text{-Al}_1}$	8	0.286 36	0.281 43	0.188 90	14.69
	$D_8^{\text{Cu-Cu}}$	8	0.429 50	0.424 57	0.000 56	

表 5  $\Omega/\alpha$  界面价电子结构

Table 5 Interface valence electron structure of $\Omega/\alpha$						
Phase	Bond	$I_\alpha$	$D_\alpha/\text{nm}$	$\bar{D}_\alpha/\text{nm}$	$n_\alpha$	$\rho/\text{nm}^{-2}$
$\alpha$ -Al	$D_1^{\text{Al}_1\text{-Al}_1}$	87	0.286 35	0.286 33	0.208 57	8.47
	$D_1^{\text{Cu-Cu}}$	8	0.248 00	0.252 51	0.406 55	
$\Omega$	$D_5^{\text{Al}_1\text{-Al}_1}$	8	0.286 36	0.290 87	0.131 49	10.11
	$D_8^{\text{Cu-Cu}}$	8	0.429 50	0.424 57	0.000 56	

$$\Delta\rho^{\Omega/\alpha-\text{Al}} = \frac{|\rho_{(111)}^{\alpha-\text{Al}} - \rho_{(001)}^{\Omega}|}{(\rho_{(111)}^{\alpha-\text{Al}} + \rho_{(001)}^{\Omega})/2} \times 100\% = 17.67\%。$$

### 3 计算结果与分析

文献[14]指出, 界面两侧相平面的共价电子密度  $\rho$  越大, 界面结合力越大, 界面稳定性越好; 界面电子密度差  $\Delta\rho$  越小, 界面连续性越好, 界面应力愈小。

#### 3.1 $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$ 界面电子密度差与界面连续性

由表 4 计算结果可知,  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面分为 2 层, 外层  $\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面电子密度差  $\Delta\rho^{\text{Mg-Ag}/\alpha-\text{Al}} = 16.54\%$ , 内层  $\Omega/\text{Mg-Ag}$  界面的电子密度差  $\Delta\rho^{\text{Mg-Ag}/\Omega} = 50.73\%$ 。由此可知,  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面外层界面的连续性好于内层界面。若没有  $\text{Mg-Ag}$  层的存在,  $\Omega$  相与基体  $\alpha$  直接形成  $\Omega/\alpha$  界面, 其界面电子密度差为  $\Delta\rho^{\Omega/\alpha-\text{Al}} = 17.67\%$ ,  $\Delta\rho^{\text{Mg-Ag}/\alpha-\text{Al}} = 16.54\%$  相对  $\Delta\rho^{\Omega/\alpha-\text{Al}} = 17.67\%$  减小 1.13%。Al-Cu-Mg 合金添加 Ag, 相当于在原  $\Omega/\alpha$  界面上插入一层  $\text{Mg-Ag}$ , 减小界面两侧相平面的电子密度差, 增大了界面的连续性, 减小了界面应力, 增大了界面稳定性。

#### 3.2 $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$ 界面电子密度与界面结合力

EET 指出, 共价键上的共价电子数  $n$  越大, 原子间的键合力越大, 键的结合强度越大<sup>[14]</sup>。由表 5 计算结果可知, 对于  $\Omega/\alpha$  界面,  $(111)_{\alpha}$  面上最强共价键  $n_1^{\alpha-\text{Al}} = 0.208\ 57$ ,  $\rho_{(111)}^{\alpha-\text{Al}} = 8.47\ \text{nm}^{-2}$ ;  $(001)_{\Omega}$  面上最强共价键  $n_1^{\Omega} = 0.406\ 55$ ,  $\rho_{(001)}^{\Omega} = 10.11\ \text{nm}^{-2}$ 。由表 4 计算结果可知, 对于  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面,  $(111)_{\alpha}$  面上最强共价键  $n_1^{\alpha-\text{Al}} = 0.238\ 86$ ,  $\rho_{(111)}^{\alpha-\text{Al}} = 20.91\ \text{nm}^{-2}$ ;  $(001)_{\Omega}$  面上最强共价键  $n_1^{\Omega} = 0.592\ 97$ ,  $\rho_{(001)}^{\Omega} = 14.69\ \text{nm}^{-2}$ 。

对比  $\Omega/\alpha$  与  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面, 由于  $\text{Mg-Ag}$  层的存在, 使得  $(111)_{\alpha}$  面上最强共价键  $n_1^{\alpha-\text{Al}}$  增大了 14.52%, 共价电子密度  $\rho_{(111)}^{\alpha-\text{Al}}$  增大了 146.87%;  $(001)_{\Omega}$  面上最强共价键  $n_1^{\Omega}$  增大了 45.85%, 共价电子密度  $\rho_{(001)}^{\Omega}$  增大了 45.30%。也就是说,  $\text{Mg-Ag}$  层有效地提高了  $\Omega$  与  $\alpha$  界面的结合力, 增加了界面的稳定性。

#### 3.3 $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$ 界面价电子结构与合金强韧性

析出相原子间的键合力越大, 对位错运动的阻碍越大, 析出相与基体形成的界面的结合力越大, 界面电子密度差越小, 界面连续性越好, 合金的强韧性越好<sup>[16-18]</sup>。

如果认为位错在基体  $\{111\}_{\alpha}$  滑移时, 遇到的阻力为  $n_1^{\alpha-\text{Al}}$  (0.208 57); 则位错滑移遇到  $\Omega/\alpha$  界面的  $\Omega$  相时, 阻力为  $n_1^{\Omega/\alpha-\text{Al}}$  (0.406 55), 阻力增加 94.92%; 位错滑移遇到  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面的  $\Omega$  相时, 阻力为  $n_1^{\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha-\text{Al}}$  (0.592 97), 阻力增加 184.30%。显然,  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界

面对 Al-Cu-Mg-Ag 合金的强化效果优于  $\Omega/\alpha$  界面。

裂纹主要是在相界面处形核并沿界面扩展, 因此界面的结合力与连续性对合金的韧性至关重要。对比  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  与  $\Omega/\alpha$  界面的价电子结构可知,  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面的结合力更大, 连续性更好, 更有利于提高合金的韧性。

## 4 结 论

1)  $\text{Mg-Ag}$  层的存在使得  $\Omega/\alpha$  界面电子密度差减小 1.13%,  $(111)_{\alpha}$  面共价电子密度增大 146.87%,  $(001)_{\Omega}$  面共价电子密度增大了 45.30%,  $\Omega$  相最强键键合力增大 45.85%。

2) Ag 添加在 Al-Cu-Mg 合金中形成了  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  界面。Mg-Ag 层改变了  $\Omega$  与基体  $\alpha$  间的界面价电子结构, 增大了界面的结合力, 改善了界面的连续性和稳定性, 提高了合金的强韧性。

#### 参考文献 References

- [1] Chang Y C, Howe J M. *Metallurgical Transactions A*[J], 1993, 24(7): 1461
- [2] Lumley R N, Polmear I J. *Scripta Materialia*[J], 2004, 50(9): 1227
- [3] Reich L, Murayama M, Hono K. *Acta Materialia*[J], 1998, 46(17): 6053
- [4] Auld J H. *Materials Science and Technology*[J], 1986, 2(8): 784
- [5] Murayama M, Hono K. *Scripta Materialia*[J], 1998, 38(8): 1315
- [6] Hono K, Sano N, Babu S S *et al.* *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 41(3): 829
- [7] Hutchinson C R, Fan X, Pennycook S J *et al.* *Acta Materialia* [J], 2001, 49(14): 2827
- [8] Cai Jinling(蔡金伶), Yi Danqing(易丹青), Wang Hongwei(王宏伟) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(7): 1504
- [9] Kang S J, Kim Y W, Kim M *et al.* *Acta Materialia*[J], 2014, 81(11): 501
- [10] Kang S J, Jian M Z, Heung N H *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 737(3): 207
- [11] Liu Zhilin(刘志林), Li Zhilin(李志林), Liu Weidong(刘伟东). *Electron Structure and Properties of Interface*(界面电子结构与界面性能)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 39, 88
- [12] Sun Lipeng, Irving Douglas L, Zikry Mohammed A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2009, 57(12): 3522

- [13] Hou Yanhui(侯延辉), Li Guangqiang(李光强), Liu Zhiyi(刘志义) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(3): 407
- [14] Zhang Ruilin(张瑞林). *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*(固体与分子经验电子理论)[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 313
- [15] Knowles K M, Stobbs W M. *Acta Crystallographica B*[J], 1988, 44(3): 207
- [16] Liu Weidong(刘伟东), Qu Hua(屈 华), Chen Chao(陈 超) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(4): 598
- [17] Qu Hua(屈 华), Liu Weidong(刘伟东), Wang Haixia(王海霞). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 140
- [18] Liu Weidong, Qu Hua. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2013, 42(S2): 574

## Analysis of Valence Electron Structure of the Interface Between $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$ in Al-Cu-Mg-Ag Alloy

Qu Hua, Qi Jianxue, Liu Weidong, Xu Qiaozhi  
(Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

**Abstract:** Based on the empirical electron theory of solids and molecules, the valence electron structures of the matrix  $\alpha$ , Mg-Ag segregation area,  $\Omega$  phase and the interfaces of  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$ ,  $\Omega/\alpha$  were calculated after studying the interface valence electron structure between the matrix  $\alpha$  and  $\Omega$  phase. Then the relationship between the interface valence electron structures of  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  and the interface properties in Al-Cu-Mg-Ag alloy was analyzed. The results show that the continuity of the outer of  $\Omega/\text{Mg-Ag}/\alpha$  is better than that of the inner because the electron density difference of Mg-Ag/ $\alpha$  is 16.54% and that of  $\Omega/\text{Mg-Ag}$  is 50.73%. The Mg-Ag layer makes the interface electron density difference of  $\Omega/\alpha$  decrease by 1.13%, while it makes the strongest covalence bond force and the covalence electron density in  $(111)_\alpha$  increase by 14.52% and 146.87%, respectively. It also makes the strongest covalence bond force and the covalence electron density in  $(111)_\Omega$  increase by 45.85% and 45.30%, respectively. The existence of Mg-Ag layer enhances the alloy strength and toughness because it increases the obstruction of  $\Omega$  phase to the dislocation, the interface continuity, the interface bonding force and stability while it decreases the interface electron density differences and the interface stress.

**Key words:** Al-Cu-Mg-Ag alloy;  $\Omega$  phase; interface; valence electron structure; interface properties

---

Corresponding author: Qu Hua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, P. R. China, Tel: 0086-416-4199650, E-mail: liutongzi@sina.com