

# Al-Cu-Mg 合金 S 相及 S/ $\alpha$ 相界面价电子结构分析

屈 华, 徐巧至, 刘伟东, 齐健学

(辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

**摘 要:** 基于 EET 理论, 计算了  $\alpha$ -Al 与 S 相及 S/ $\alpha$  相界面的价电子结构, 分析了 S 相价电子结构与析出强化、S/ $\alpha$  相界面价电子结构与界面性能的关系。研究表明: S 相共价键分布较为均匀, Cu 原子将 S 相原子间键合力最强的 4 条共价键连接在一起构成主键络。S 相析出强化的微观本质在于其最强共价键的键合力比基体  $\alpha$ -Al 的大 135.14%, 对位错运动具有较强的阻力作用。S 相与基体  $\alpha$ -Al 形成的(100)<sub>S</sub>//(100) <sub>$\alpha$</sub> 和(010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}$ 2) <sub>$\alpha$</sub> 及(001)<sub>S</sub>//(021) <sub>$\alpha$</sub> 面的共价电子密度差  $\Delta\rho$ 分别为 0.003%、3.564%和 5.811%, (100)<sub>S</sub>//(100) <sub>$\alpha$</sub> 面上的共价电子密度为 10.3915 和 10.3918 nm<sup>-2</sup>, (010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}$ 2) <sub>$\alpha$</sub> 面上的共价电子密度为 0.0486 和 0.0469 nm<sup>-2</sup>, (001)<sub>S</sub>//(021) <sub>$\alpha$</sub> 面上的共价电子密度为 0.0486 和 0.0459 nm<sup>-2</sup>。与(001)<sub>S</sub>//(021) <sub>$\alpha$</sub> 和(010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}$ 2) <sub>$\alpha$</sub> 面相比, (100)<sub>S</sub>//(100) <sub>$\alpha$</sub> 面的原子键合力与共价电子密度均最大, 共价电子密度差最小, 界面连续性最好, 界面的应力最小。

**关键词:** Al-Cu-Mg 合金; S 相; 相界面; 价电子结构; 电子密度差

**中图分类号:** TG111.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2020)11-3816-06

Al-Cu-Mg 合金是沉淀硬化型 2×××系铝合金的基础合金, 由于其具有比强度高、成形性好、耐腐蚀、抗疲劳, 被广泛应用于航空航天、汽车及兵器工等领域<sup>[1-3]</sup>。Al-Cu-Mg 合金时效时存在  $\theta$  和 S 2 个析出序列, 即 SSSS $\rightarrow$ GP $\rightarrow$  $\theta''\rightarrow\theta'$  $\rightarrow\theta$  和 SSSS $\rightarrow$ GPB $\rightarrow$ S'' $\rightarrow$ S' $\rightarrow$ S<sup>[1]</sup>。当 Cu/Mg 质量比介于 1.5~4 时, Al-Cu-Mg 合金沉淀硬化主要以 S 序列析出相为主<sup>[3]</sup>。文献[4]研究了 Al-2.81Cu-1.05Mg-0.41Mn 合金溶质原子的析出行为, 认为 S 相是峰值时效的主要强化相, 而 S''相主要出现在第一阶段强化的后期。S'相与 S 相很接近, 只是晶格常数略有不同, 通常认为它们属于同一个相, S''相作为中间相存在, S 相是稳定平衡相, S''、S'和 S 相的分子式均为 Al<sub>2</sub>CuMg<sup>[3, 5]</sup>。关于 S 相的晶体结构, 研究者们提出了几个晶体结构模型, 其中被广泛认可的是 Perlitz 和 Westgren 提出的 PW 结构模型, 与 PW 结构模型相比, Mondolfo 提出的 PW 结构修改模型仅是略微调整了 Cu、Mg 的位置<sup>[5-7]</sup>。S 相在时效过程中很容易发生转动, 铝基体与 S 相间的界面位向关系比较复杂, 一般认为 S 相与基体的惯析面为 {021} <sub>$\alpha$</sub> , 沿(100) <sub>$\alpha$</sub> 方向长大, S 相与铝基体  $\alpha$ -Al 之间的位向关系为 [001]<sub>S</sub>//[021] <sub>$\alpha$</sub> , [100]<sub>S</sub>//[100] <sub>$\alpha$</sub> , [010]<sub>S</sub>//[01 $\bar{2}$ ] <sub>$\alpha$</sub> <sup>[5, 8, 9]</sup>。

文献[10]基于 EET 理论(Empirical Electron Theory

of Solids and Molecules)<sup>[11]</sup>给出了合金相界面共价电子密度、电子密度差的计算方法, 阐明了相界面共价电子密度、电子密度差与相界面性能的关系。文献[12,13]基于文献[10]计算了 Al-Cu 合金 GP 区、析出相  $\theta''$ 、 $\theta'$ 、 $\theta$  与基体  $\alpha$  形成的界面  $\alpha$ /GP、 $\alpha$ / $\theta''$ 、 $\alpha$ / $\theta'$ 、 $\alpha$ / $\theta$  界面的价电子结构, 发现  $\alpha$ /GP 界面电子密度连续性较好, 界面应力较小;  $\alpha$ / $\theta''$ 界面的连续性最好,  $\alpha$ / $\theta'$ 界面的连续性较差,  $\alpha$ / $\theta$ 界面的连续性极差;  $\alpha$ / $\theta''$ 界面的应力比  $\alpha$ / $\theta'$ 界面的应力小,  $\alpha$ / $\theta$ 界面的应力比  $\alpha$ / $\theta'$ 界面的应力大。文献[14]研究认为 Al-Cu-Mg 合金稳定析出相 S 对基体的强化作用与原子周围的局域电子成键特征有着密切的关系。文献[15]计算了 Al-Cu-Mg 合金  $\alpha$ -Al/GPB 和  $\alpha$ -Al/S''界面的价电子结构, 界面共价电子密度差计算结果表明  $\alpha$ -Al/S''界面连续性很好。S 相是 Al-Cu-Mg 合金的主要强化相, 其晶体结构及其与基体的界面结构对 Al-Cu-Mg 合金的力学性能至关重要。本研究基于 EET 理论, 计算了 S 相的价电子结构及其与基体  $\alpha$ -Al 形成的相界面的价电子结构, 研究了 S/ $\alpha$  相界面价电子结构与界面应力、连续性的关系。

## 1 S 相空间价电子结构计算

图 1 为 S 相晶体结构模型。如图 1 所示, S 相

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 辽宁省科学技术计划项目 (SY2016008)

作者简介: 屈 华, 女, 1972 年生, 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

(Al<sub>2</sub>CuMg)具有正交结构, 其点阵常数  $a=0.400$  nm,  $b=0.923$  nm,  $c=0.714$  nm, 空间群为 Cmcm(No.63), Al、Mg 和 Cu 原子分别占据 8f、4c 和 4c 位置, 对称性分别为 m、m2m 和 m2m, Al、Mg 和 Cu 原子的坐标分别为(0.0, 0.356, 0.056)、(0.0, 0.072, 0.25)、(0.0, 0.778, 0.25)<sup>[5]</sup>。

1.1 键名、实验键距及等同键数

由 EET 理论的价电子结构分析可知, 在 S 相晶体结构中共有 15 种不可忽略的共价键, 它们的键名、实验键距  $D_\alpha(\alpha=1, 2, 3...15)$ 及等同键数  $I_\alpha$ 见表 1。

1.2  $\log r_\alpha$  方程组

由 EET 理论可得 S 相晶体结构实验键距方程组为:

$$\begin{cases} D_1 = R_\sigma^{Al}(1) + R_\sigma^{Cu}(1) - \beta \log n_1 \\ D_2 = R_\sigma^{Al}(1) + R_\sigma^{Cu}(1) - \beta \log n_2 \\ \dots \\ D_{15} = R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Cu}(1) - \beta \log n_{15} \end{cases} \quad (1)$$

式中,  $\sigma$  为 Al、Cu 原子所在的杂阶,  $R_\sigma^{Al}(1)$ 、 $R_\sigma^{Cu}(1)$  分别表示 Al、Cu 原子的单键半距,  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3...n_{15}$  分别为各自对应的键上的共价电子数,  $\beta$ 值按照 EET 理论假设 3 选取。

令  $r_\alpha = n_\alpha/n_1 (\alpha=2, 3...15)$ , 则有

$$\begin{cases} \log r_2 = [D_1 - D_2]/\beta \\ \dots \\ \log r_{15} = [D_1 - D_{15} - R_\sigma^{Al}(1) + R_\sigma^{Cu}(1)]/\beta \end{cases} \quad (2)$$

1.3  $n_1$  方程

1 个 S 相晶体结构单元的共价电子总数  $\sum n_c$  是 8 个 Al 原子与 4 个 Cu 原子和 4 个 Mg 原子的共价电子数之和, 即  $\sum n_c = 8n_c^{Al} + 4n_c^{Cu} + 4n_c^{Mg}$ 。由 EET 理论可知, 一个结构单元内全部原子贡献的共价电子总数  $\sum n_c$  应与该结构单元内全部共价键上所有共价电子数之和相等, 即  $\sum n_c = n_1 + n_2 + \dots + n_{15} = n_1 \sum I_\alpha r_\alpha$ , 所以有

$$n_1 = \sum n_c / \sum I_\alpha r_\alpha \quad (3)$$

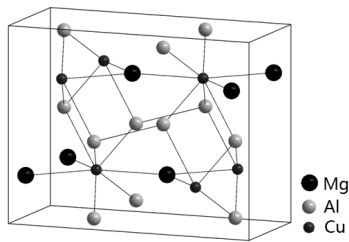


图 1 S 相晶体结构模型

Fig.1 Crystal structure model of S phase

联立  $\log r_\alpha$  方程与  $n_1$  方程可计算 S 相晶体结构中各原子可能存在的原子状态及晶体内各共价键上的电子分布  $n_\alpha$ 。

1.4 理论键距  $\bar{D}_\alpha$  与键距差  $\Delta D_\alpha$

按 EET 理论键距方程, 将解出的  $n_\alpha$  值代入 EET 键距方程, 得到 S 相晶体的理论键距为:

$$\begin{cases} \bar{D}_1 = R_\sigma^{Al}(1) + R_\sigma^{Cu}(1) - \beta \log n_1 \\ \bar{D}_2 = R_\sigma^{Al}(1) + R_\sigma^{Cu}(1) - \beta \log n_2 \\ \dots \\ \bar{D}_{15} = R_\sigma^{Cu}(1) + R_\sigma^{Cu}(1) - \beta \log n_{15} \end{cases} \quad (4)$$

由 EET 理论可知, 当  $\Delta D_\alpha = |D_\alpha - \bar{D}_\alpha| \leq 0.005$  nm

时, 所对应 Al、Cu、Mg 原子状态就是 S 相晶体原子实际可能存在的状态。表 1 为 Al 原子处于 A 种杂化第 4 杂阶、Cu 原子处于 A 种杂化第 13 杂阶和 Mg 原子处于 A 种杂化第 1 杂阶时 S 相晶体结构空间的价电子结构计算结果。

由表 1 可知, 在 S 相晶体结构中, Al、Cu 原子构成第 1、2 强键, Cu、Mg 原子构成第 3、4 强键, Al、Al 原子构成第 5、6 强键。依据表 1 计算结果可绘制 S 相共价键络的主键络在空间的分布, 如图 2 所示。

由图 2 可知, 在 S 相晶体结构内, Cu 原子是主键络的中心原子, Cu 原子与 Al 原子形成最强键  $D_1^{Al-Cu}$  (粗实线,  $n_1^{Al-Cu} = 0.4905$ ) 和次强键  $D_2^{Al-Cu}$  (细实线,  $n_2^{Al-Cu} = 0.4440$ ), Cu 原子与 Cu 原子形成第 3 强键  $D_3^{Cu-Mg}$  (细线,  $n_3^{Cu-Mg} = 0.3129$ ) 和第 4 强键  $D_4^{Cu-Mg}$  (细线,

表 1 S 相空间的价电子结构

Table 1 Valence electron structure of S phase					
Bond	$I_\alpha$	$D_\alpha/\text{nm}$	$\bar{D}_\alpha/\text{nm}$	$n_\alpha$	$\Delta D_\alpha/\text{nm}$
$D_1^{Al-Cu}$	16	0.2516	0.25166	0.4905	
$D_2^{Al-Cu}$	32	0.2542	0.25426	0.4440	
$D_3^{Cu-Mg}$	8	0.2719	0.27196	0.3129	
$D_4^{Cu-Mg}$	16	0.2765	0.27656	0.2622	
$D_5^{Al-Al}$	8	0.2776	0.27766	0.2183	
$D_6^{Al-Al}$	8	0.2781	0.27816	0.2142	
$D_7^{Al-Mg}$	16	0.2971	0.29716	0.1436	
$D_8^{Al-Al}$	16	0.2916	0.29166	0.1276	$5.56 \times 10^{-5}$
$D_9^{Al-Mg}$	32	0.3042	0.30426	0.1093	
$D_{10}^{Al-Mg}$	32	0.3152	0.31526	0.0717	
$D_{11}^{Mg-Mg}$	8	0.3817	0.38176	0.0078	
$D_{12}^{Cu-Mg}$	16	0.3836	0.38366	0.0043	
$D_{13}^{Mg-Mg}$	8	0.4008	0.40086	0.0037	
$D_{14}^{Al-Al}$	16	0.4008	0.40086	0.0019	
$D_{15}^{Cu-Cu}$	8	0.4008	0.40086	0.0013	

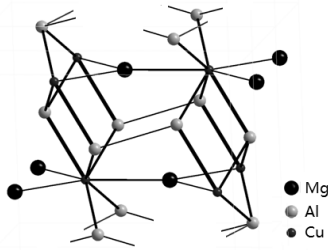


图 2 S 相共价键络的主键络空间分布

Fig.2 Space distribution of main bond of S phase covalent network

$n_3^{Cu-Mg} = 0.2622$ ), Al 原子与 Al 原子形成第 5 强键  $D_5^{Al-Al}$  (细线,  $n_5^{Al-Al} = 0.2183$ ) 和第 6 强键  $D_6^{Al-Al}$  (细线,  $n_6^{Al-Al} = 0.2142$ )。Cu 原子与 Mg 原子形成的第 3、4 强共价键将 Al-Cu 原子强键络沿  $a$ 、 $b$  轴方向连接起来, Al 原子和 Al 原子形成的第 5、6 强共价键将 Al-Al 原子强键络沿  $c$  轴方向连接起来。S 相共价键络的主键络在空间的分布较为均匀。

## 2 基体 $\alpha$ -Al 相空间价电子结构计算

如图 3,  $\alpha$ -Al 为面心立方结构, 其点阵常数  $a = 0.40494 \text{ nm}$ , 空间群为  $Fm\bar{3}m(\text{No.}225)$ , 单胞分子数  $Z=1$ , 在单胞内含有 4 个 Al 原子, 占据 4a 位置, Al 原子的等效位置为  $(0, 0, 0), (0, 1/2, 1/2), (1/2, 0, 1/2), (1/2, 1/2, 0)$ 。

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 2。

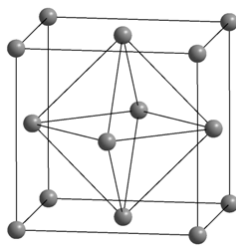


图 3  $\alpha$ -Al 的晶体结构模型

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

表 2  $\alpha$ -Al 晶体结构的价电子结构

Table 2 Valence electron structure of  $\alpha$ -Al

Bond	$I_\alpha$	$D_\alpha/\text{nm}$	$\bar{D}_\alpha/\text{nm}$	$n_\alpha$	$\Delta D_\alpha/\text{nm}$
$D_1^{Al-Al}$	48	0.2864	0.28633	0.2086	$1.69 \times 10^{-5}$
$D_2^{Al-Al}$	24	0.4049	0.40492	0.0045	

## 3 S/ $\alpha$ 相界面价电子结构计算

### 3.1 $(001)_S // (021)_\alpha$ 相界面价电子结构计算

图 4 为 S 相沿  $[100]$  晶向的投影图。由图 4 可知, S 相  $(001)$  面分为 Al 原子  $(001)$  晶面和 Cu-Mg 原子  $(001)$  晶面 2 种。每两层 Cu-Mg 原子  $(001)$  晶面之间夹 2 层 Al 原子  $(001)$  晶面。

图 5a 为 S 相 Al 原子  $(001)$  晶面 Al 原子的排布, 图 5b 为  $\alpha$ -Al 基体  $(021)$  晶面 Al 原子的排布。

在图 5a 中, S 相 Al 原子  $(001)$  面上共有 12 个 Al 原子, 只有 1 种不可忽略的共价键, 对应于 S 相空间的共价键  $D_{13}^{Al-Al}$ , 它的面等同键数  $I_1=24$ 。图 5a 所示 S 相 Al 原子  $(001)$  面上的共价电子数总和  $n_c^{S(001)} = n_{13} \cdot I_1$ ,  $(001)$  面的面积  $S_{S(001)} = 2.22 \text{ nm}^2$ , 则 Al 原子  $(001)$  面上的共价电子密度  $\rho_{S(001)} = n_c^{S(001)} / S_{S(001)}$ 。

在图 5b 中,  $\alpha$ -Al 基体  $(021)$  面上共有 6 个 Al 原子, 只有 1 种不可忽略的共价键, 对应于  $\alpha$ -Al 相空间的共价键  $D_2^{Al-Al}$ , 它的面等同键数为  $I_1=12$ 。 $\alpha$ -Al 的  $(021)$  面上的共价电子数总和为  $n_c^{\alpha(021)} = n_2 \cdot I_1$ 。图 5b 所示  $\alpha$ -Al 的  $(021)$  面的面积  $S_{\alpha(021)} = 1.10 \text{ nm}^2$ , 则  $\alpha$ -Al 的  $(021)$  面上的共价电子密度为  $\rho_{\alpha(021)} = n_c^{\alpha(021)} / S_{\alpha(021)}$ 。

### 3.2 $(100)_S // (100)_\alpha$ 相界面价电子结构计算

图 6 为 S 相沿  $[010]$  晶向的投影图。由图 6 可知, S 相  $(100)$  面原子以 ABAB... 方式堆垛。

图 7a 为 S 相  $(100)$  晶面外层的 Al、Mg 与 Cu 原子的排布, 图 7b 为  $\alpha$ -Al 基体  $(100)$  晶面的 Al 原子排布。

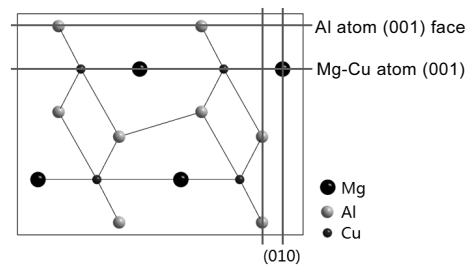


图 4 S 相沿  $[100]$  晶向的投影

Fig.4  $[100]$  projection of S phase

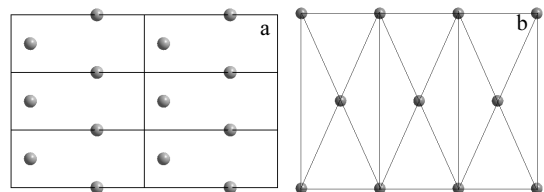


图 5  $(001)_S // (021)_\alpha$  相界面的原子排布

Fig.5 Atom distribution of  $(001)_S // (021)_\alpha$ : (a)  $(100)$  of S phase and (b)  $(021)$  of  $\alpha$ -Al

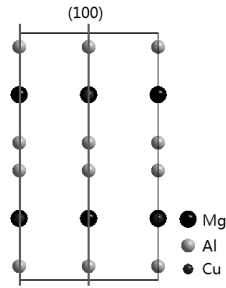


图 6 S 相沿[010]晶向的投影

Fig.6 [010] projection of S phase

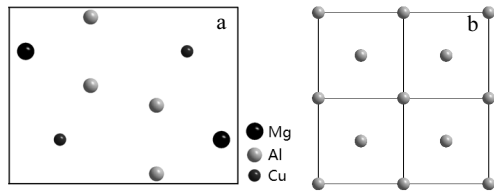


图 7 S 相(100)面与  $\alpha$ -Al 基体(100)面的原子排布  
Fig.7 Atom distribution of (100) of S phase (a) and (100) of  $\alpha$ -Al (b)

在图 7a 中的 S 相(100)面上共有 4 个 Al、2 个 Mg、2 个 Cu 原子, 共有 6 种不可忽略的共价键, 对应于 S 相空间的共价键  $D_1^{\text{Al-Cu}}$ 、 $D_3^{\text{Cu-Mg}}$ 、 $D_5^{\text{Al-Al}}$ 、 $D_6^{\text{Al-Al}}$ 、 $D_{11}^{\text{Mg-Mg}}$  和  $D_{12}^{\text{Cu-Mg}}$ , 它们的面等同键数分别为  $I_1=8$ 、 $I_2=8$ 、 $I_3=4$ 、 $I_4=4$ 、 $I_5=4$ 、 $I_6=8$ 。图 7a 所示 S 相(100)面上的共价电子数总和为  $n_c^{S(100)} = n_1 \cdot I_1 + n_3 \cdot I_2 + n_5 \cdot I_3 + n_6 \cdot I_4 + n_{11} \cdot I_5 + n_{12} \cdot I_6$ , (100)面的面积  $S_{S(100)} = 0.66 \text{ nm}^2$ , 则 S 相(100)面的共价电子密度为  $\rho_{S(100)} = n_c^{S(100)} / S_{S(100)}$ 。

在图 7b 中的  $\alpha$ -Al 基体(100)面上共有 8 个 Al 原子, 有 2 种不可忽略的共价键, 对应于  $\alpha$ -Al 相空间的共价键  $D_1^{\text{Al-Al}}$ 、 $D_2^{\text{Al-Al}}$ , 它们的面等同键数分别为  $I_1=32$ 、 $I_2=32$ 。图 8 所示  $\alpha$ -Al 基体(100)面上的共价电子数总和为  $n_c^{\alpha(100)} = n_1 \cdot I_1 + n_2 \cdot I_2$ , (100)面的面积  $S_{\alpha(100)} = 0.66 \text{ nm}^2$ , 则  $\alpha$ -Al 基体(100)面上的共价电子密度为  $\rho_{\alpha(100)} = n_c^{\alpha(100)} / S_{\alpha(100)}$ 。

### 3.3 (010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}2$ ) <sub>$\alpha$</sub> 相界面价电子结构计算

由图 4 可知, S 相(010)面分为 Mg 原子(010)晶面、Al 原子(010)晶面与 Cu 原子(010)晶面 3 种。图 8 为 S 相 Mg 原子(010)晶面、Al 原子(010)晶面与 Cu 原子(010)晶面的原子排布。

在图 8 中, S 相 Mg 原子(010)面上共有 4 个 Mg 原子, 只有 1 种不可忽略的共价键, 对应于 S 相空间的共价键  $D_{13}^{\text{Mg-Mg}}$ , 它的面等同键数为  $I_1=8$ 。图 8 所示的 S 相(010)面的面积  $S_{S(010)} = 0.29 \text{ nm}^2$ 。 $\alpha$ -Al 基体(0 $\bar{1}2$ )晶面原子排布与  $\alpha$ -Al 基体(021)面原子排布相同, 如图 5b 所示。

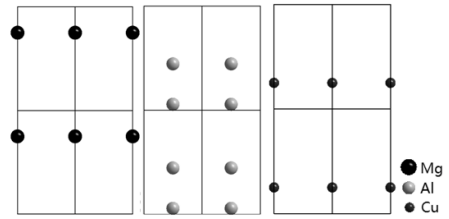


图 8 S 相 Mg、Al 与 Cu 原子(010)面原子排布

Fig.8 (010) atom distribution of Mg, Al and Cu of S phase

## 4 计算结果与分析

界面是材料中普遍存在的结构单元, 界面的电子结构及与之相联系的元素电子态等参数对材料的物理、化学和理学性能有极大影响<sup>[16]</sup>。文献[10]定义合金相界面电子密度差  $\Delta\rho$  为具有  $(hkl)_A // (uvw)_B$  位向关系的 A、B 两相之间的相界面两侧相平面上的共价电子密度  $\rho_{(hkl)}$  和  $\rho_{(uvw)}$  的相对误差, 即

$$\Delta\rho = [2 \times |\rho_{(hkl)} - \rho_{(uvw)}| / (\rho_{(hkl)} + \rho_{(uvw)})] \times 100\% \quad (5)$$

文献[10]指出, 相界面两侧相平面上的共价电子密度  $\rho_{(hkl)}$  和  $\rho_{(uvw)}$  越大, 界面结合越力越大, 界面处的电子密度差  $\Delta\rho$  越小, 界面的连续性越好, 界面应力也越小。

依据文献[10]的计算方法, 本研究计算了 S/ $\alpha$  相界面的  $(001)_S // (021)_\alpha$ 、 $(100)_S // (100)_\alpha$  和  $(010)_S // (0\bar{1}2)_\alpha$  界面的价电子结构及共价电子密度差, 计算结果见表 3。

### 4.1 S 相空间价电子结构与析出强化

Al-Cu-Mg 合金塑性变形实质是基体  $\alpha$  中的位错运动, 位错运动越困难, 合金强度越高。沉淀相 S 的价电子结构与其析出强化能力密切相关。S 相最强键共价电子数  $n_1$  值越大, 原子间键合力越强, 对位错运动的阻力越大<sup>[17]</sup>。由表 1 和表 2 的计算结果可知, 基体  $\alpha$ -Al 的最强键共价电子数  $n_1^\alpha = 0.2086$ , S 相的最强键共价电子数  $n_1^S = 0.4905$ 。如果认为位错在基体  $\alpha$  中运动遇到的晶体点阵阻力为 1, 则位错遇到 S 相的阻力增量  $\Delta n = (n_1^S - n_1^\alpha) / n_1^\alpha = (0.4905 - 0.2086) / 0.2086 = 135.14\%$ 。因此, S 相的沉淀析出强烈的阻碍了位错的运动, 提高了合金强度。

### 4.2 S/ $\alpha$ 相界面价电子结构与界面性能

表 3 给出了 S/ $\alpha$  相界面的价电子结构计算结果。由表 3 可知, S 相与基体  $\alpha$ -Al 形成的  $(100)_S // (100)_\alpha$  面、 $(010)_S // (0\bar{1}2)_\alpha$  面和  $(001)_S // (021)_\alpha$  面的共价电子密度差  $\Delta\rho$  分别为 0.003%、3.564% 和 5.811%,  $(100)_S // (100)_\alpha$  面的界面连续性最好, 界面应力最小,  $(010)_S // (0\bar{1}2)_\alpha$  次之,

(001)<sub>S</sub>//(021)<sub>α</sub>面的界面连续性较差，界面应力较大。

由表 3 可知，(001)<sub>S</sub>//(021)<sub>α</sub>面两侧相平面上的共价电子密度 ρ 分别为 0.0486 和 0.0459 nm<sup>-2</sup>，(100)<sub>S</sub>//(100)<sub>α</sub>面两侧相平面上的共价电子密度 ρ 分别为 10.3915 和 10.3918 nm<sup>-2</sup>，(010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}2$ )<sub>α</sub>面两侧相平面上的共价电子密度 ρ 分别为 0.0486 和 0.0469 nm<sup>-2</sup>，S 相的(100)面和 α 的(100)面的共价电子密度远大于(001)<sub>S</sub>//(021)<sub>α</sub>面和(010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}2$ )<sub>α</sub>面的共价电子密度。与(001)<sub>S</sub>//(021)<sub>α</sub>面和(010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}2$ )<sub>α</sub>面相比，(100)<sub>S</sub>//(100)<sub>α</sub>面的界面结合力最大，界面结合最牢固。

由表 3 可知，S 相的(100)面和基体 α-Al 的(100)面上的最强键共价电子数为分别为 n<sub>1</sub><sup>S(100)</sup>=0.4180 和 n<sub>1</sub><sup>α(100)</sup>=0.2086，远大于(001)<sub>S</sub>//(021)<sub>α</sub>面和(010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}2$ )<sub>α</sub>面的两侧相平面上的原子键合力。

相界面能包括弹性应变能和化学交互作用能两部分，弹性应变能的大小取决于错配度的大小，化学交互作用能取决于界面上原子与周围原子的化学键结合状况。对于非共格界面，由于界面上原子的化学键数目和强度与晶内相比发生了很大变化，故其界面能以化学能为主，且总的界面能较高<sup>[18]</sup>。界面能越高，界面弹性畸变越大，界面越不稳定。因此，晶格错配度大小可反映界面结合的稳定程度及其应力状态。文献[5]计算了 Al-Cu-Mg 合金 S/α 相界面的晶格错配度。表 4 给出了文献[5]关于 S/α 相界面晶格错配和本文共价电子密度差的计算结果。

由表 4 给出的晶格错配度计算结果可知，(100)<sub>S</sub>//(100)<sub>α</sub>面弹性畸变最小，界面能最低，界面连续性最好，界面最稳定；(010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}2$ )<sub>α</sub>面次之；

表 3 S/α 相界面的价电子结构

**Table 3 Interface valence electron structure of S/α**

Interface	Phase	Bond	I <sub>a</sub>	n <sub>a</sub>	ρ/nm <sup>-2</sup>	Δρ/%
(001) <sub>S</sub> <sup>Al</sup> /(021) <sub>α</sub>	α	D <sub>2</sub> <sup>Al-Al</sup>	12	0.0045	0.0486	5.811
	S	D <sub>13</sub> <sup>Al-Al</sup>	24	0.0042	0.0459	
(100) <sub>S</sub> //(100) <sub>α</sub>	α	D <sub>1</sub> <sup>Al-Al</sup>	32	0.2086	10.3915	0.003
		D <sub>2</sub> <sup>Al-Al</sup>	32	0.0045		
	S	D <sub>1</sub> <sup>Al-Cu</sup>	8	0.4180	10.3918	0.003
		D <sub>3</sub> <sup>Cu-Mg</sup>	8	0.2513		
		D <sub>5</sub> <sup>Al-Al</sup>	4	0.1860		
		D <sub>6</sub> <sup>Al-Al</sup>	4	0.1825		
		D <sub>11</sub> <sup>Mg-Mg</sup>	4	0.0059		
D <sub>12</sub> <sup>Cu-Mg</sup>	8	0.3878				
(010) <sub>S</sub> <sup>Mg</sup> //(0 $\bar{1}2$ ) <sub>α</sub>	α	D <sub>2</sub> <sup>Al-Al</sup>	12	0.0045	0.0486	3.564
	S	D <sub>13</sub> <sup>Mg-Mg</sup>	8	0.0038	0.0469	

表 4 S/α 相界面的晶格错配度与电子密度差

**Table 4 Misfits and electron density differences of S/α interface**

S/α interface	α plane/nm	S plane/nm	Misfit	Δρ/%
(100) <sub>S</sub> //(100) <sub>α</sub>	(100) <sub>α</sub> =0.405	a=0.403±0.001	-0.49	0.003
(010) <sub>S</sub> //(021) <sub>α</sub>	5(021) <sub>α</sub> =0.906	b=0.930±0.013	+2.69	5.811
(001) <sub>S</sub> //(01 $\bar{2}$ ) <sub>α</sub>	4(01 $\bar{2}$ ) <sub>α</sub> =0.724	c=0.708±0.010	-2.28	3.564

(001)<sub>S</sub>//(021)<sub>α</sub>面弹性畸变最大，界面能最高，界面连续性相对较差，界面稳定性较差。本研究关于 Al-Cu-Mg 合金沉淀强化相 S 与基体 α-Al 形成的(100)<sub>S</sub>//(100)<sub>α</sub>面、(010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}2$ )<sub>α</sub>面和(001)<sub>S</sub>//(021)<sub>α</sub>面的共价电子密度、电子密度差与界面应力、连续性的关系的计算结果与文献[5]晶格错配度的计算结果是相符合的。

### 5 结 论

1) Al-Cu-Mg 合金析出相 S 的共价键络分布均匀，最强共价键键合力比基体 α-Al 最强键的键合力大 135.14%，对位错运动具有较强的阻碍作用。

2) 与(001)<sub>S</sub>//(021)<sub>α</sub>和(010)<sub>S</sub>//(0 $\bar{1}2$ )<sub>α</sub>面相比，(100)<sub>S</sub>//(100)<sub>α</sub>面两侧相平面上的原子键合力与共价电子密度均最大，共价电子密度差最小，界面的结合力最大，界面的应力最小，界面的连续性最好。

### 参考文献 References

[1] Wang S B, Liu Z R, Xia S L *et al. Materials Characterization*[J], 2017, 132: 139

[2] Duan Anjing(段安婧), Liu Zhiyi(刘志义), Xu Jing(徐静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(S1): 52

[3] Liu Zhiyi(刘志义), Li Yuntao(李云涛), Liu Yanbin(刘延斌) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(12): 1905

[4] Liu G, Zhang G J, Wang R H *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(1): 273

[5] Radmilovic V, Kilaa R, Dahmen U *et al. Acta Materialia*[J], 1999, 47(15): 3987

[6] Kilaasa R, Radmilovic V. *Ultramicroscopy*[J], 2001, 88: 63

[7] Liu Z R, Chen J H, Wang S B *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(19): 7396

[8] Winkelman G B, Raviprasad K, Muddle B C. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(9): 3213

[9] Kovarik L, Miller M K, Court S A *et al. Acta Mater*[J], 2006, 54: 1731

- [10] Liu Zhilin(刘志林), Li Zhilin(李志林), Liu Weidong(刘伟东). *Electron Structure and Properties of Interface*(界面价电子结构与界面性能)[M]. Beijing: Science Press, 2002
- [11] 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
- [12] 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
- [13] Qu Hua(屈 华), Liu Weidong(刘伟东), Wang Haixia(王海霞) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(S2): 36
- [14] Hou Xianhua(侯贤华), Gao Yingjun(高英俊), Wang Yuling(王玉玲) *et al.* *Nonferrous Metals Engineering*(有色金属工程)[J], 2007, 59(4): 8
- [15] Hou Xianhua(侯贤华). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Nanning: Guangxi University, 2006
- [16] Hu Gengxiang(胡庚祥), Cai Xun(蔡 珣), Rong Yonghua(戎咏华). *Fundamentals of Materials Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000
- [17] Liu Weidong, Zhang Xu, Qu Hua. *Materials Review B*[J], 2018, 32(2): 672
- [18] Ye Hengqiang(叶恒强), Zhu Jing(朱 静), Li douxing(李斗星) *et al.* *Interface Structure and Specialty of Materials*(材料界面结构与特性)[M]. Beijing: Science Press, 1999

## Valence Electron Structures Analysis of S Phase and the S/ $\alpha$ Interface in Al-Cu-Mg Alloy

Qu Hua, Xu Qiaozhi, Liu Weidong, Qi Jianxue

(Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

**Abstract:** Based on the empirical electron theory of solids and molecules, the valence electron structures (VESs) of S phase and the S/ $\alpha$  interface were calculated; then the relationships between their VESs and precipitation strengthening and interface properties were analyzed in Al-Cu-Mg alloys. It is shown the covalent bond distribution of S phase is uniform and its main bond network is built by four stronger covalent bonds connected by Cu atoms. The nature of precipitation strengthening of S phase lies in its binding force of the strongest covalent bond which is 135.14% bigger than that of the matrix  $\alpha$ -Al and causes the stronger inhibition to the dislocation movement. The covalent electron density difference of  $(100)_S// (100)_\alpha$ ,  $(010)_S// (0\bar{1}2)_\alpha$  and  $(001)_S// (021)_\alpha$  is 0.003%, 3.564% and 5.811%, respectively, while the covalent electron density of  $(100)_S// (100)_\alpha$  is 10.3915 and 10.3918 nm<sup>-2</sup>, and that of  $(010)_S// (0\bar{1}2)_\alpha$  is 0.0486 and 0.0469 nm<sup>-2</sup>, and that of  $(001)_S// (021)_\alpha$  is 0.0486 and 0.0459 nm<sup>-2</sup>. Compared with  $(001)_S// (021)_\alpha$  and  $(010)_S// (0\bar{1}2)_\alpha$ , the binding force and covalent electron density of  $(100)_S// (100)_\alpha$  are the biggest while its covalent electron density difference is the smallest, so that the interface continuity is the best and the interface stress is the smallest.

**Key words:** Al-Cu-Mg alloy; S phase; phase interface; valence electron structure; electron density difference

---

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