

文章编号: 1007-2985(2011)01-0052-04

铜铝合金价电子结构的计算*

许万马, 彭金璋, 石长柏, 廖劭鑫

(吉首大学物理科学与信息工程学院, 湖南 吉首 416000)

摘要: 采用余氏理论计算了铜铝合金在不同时效作用下析出相价电子结构, 通过对键强的分析, 从而发现相析出过程中合金强度逐渐得到强化.

关键词: 余氏理论; 铜铝合金; 价电子结构

中图分类号: O469

文献标志码: A

1 理论分析

在室温和高温条件下铜铝合金具有良好的物理和化学性能, 尤其含铜量为 4~5% 的高强度铸造铜铝合金, 其力学性能较优异, 完全可替代部分钢, 近年得到迅速应用^[1-5]. 向纯铝金属加入适量铜经淬火后, 形成含铜量为 4% 的过饱和固溶体, 再经时效作用可提高合金强度^[4]. 过饱和固溶体在较低温度下经不同人工时效作用, 可依次析出 GP 区、亚稳相 θ' 、 θ'' 和稳定相 θ (Al₂Cu), 其中亚稳相 θ' 、 θ'' 界面与基体基本上共格和半共格, 稳定相 θ 界面与基体完全不共格^[5], 这些脱溶析出的合金相在不同温度下对合金基体作用不同, 有的起强化作用, 有的起弱化作用, 而强化与弱化作用均与析出相电子结构有关, 特别是与析出相中原子周围局域电子成键特征有着紧密关系^[6-7].

上世纪 70 年代, 基于价键理论^[8]和能带理论建立起来的固体与分子经验电子理论(EET), 又称余氏理论. 在该理论基础, 刘志林等提供了键距差法(BLD), 使得合金宏观性能的研究可实现追溯到价电子结构层次, 从而为合金良性设计提供深层次理论指导. 在固体与分子经验电子理论中采用了以下 4 个基本假设:

假设 1 在固体与分子中, 每个原子一般由 2 个原子状态杂化而成, 这 2 个状态称为始态和末态, 即 h 态和 t 态, 其中至少有一个态在基态或靠近基态的激发态. 2 个状态都有它们各自的共价电子数 n_c 、晶格电子数 n_l 和单键半距 $R(1)$. 晶格电子是在由多个原子组成的固体体系内, 处于有 3, 4 个甚至 6 个以上的原子围绕的空间内价电子.

假设 2 一般情况下, 状态杂化是不连续的, 若以 C_t 表示 t 态成分, 那么在多数结构中 C_t 近似地由下式给出:

$$k = \frac{t'l' + m' + n'}{l + m + n} \times \frac{\sqrt{l + m + n}}{\sqrt{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}}} \times \frac{l \pm \sqrt{3m} \pm \sqrt{5n}}{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}} C_t = \frac{1}{k^2}. \quad (1)$$

* 收稿日期: 2010-11-20

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(10JJ6068)

作者简介: 许万马(1980-), 男, 安徽安庆人, 吉首大学物理科学与信息工程学院硕士生, 主要从事凝聚态物理研究

通讯作者: 彭金璋(1963-), 男(土家族), 湖南桑植人, 吉首大学物理科学与信息工程学院教授, 主要从事功能材料的物理特性研究.

其中: l, m, n, l', m', n' 分别为 h 态和 t 态的 s, p, d 轨道价电子. 当 s 轨道价电子是共价电子时, $\tau = 1$; 当晶格电子时, $\tau = 0$, τ' 也同样如此. 当 h 态完全为晶格电子时, (1) 式不成立, 此时应为

$$k = \sqrt{\frac{l + m' + n'}{l}} \times \frac{l' + m' + n'}{l' \pm \sqrt{3m'} \pm \sqrt{5n'}} \quad (2)$$

若将 1 对确定的 h 态和 t 态构成的所有原子杂化状态称为原子的一种杂化状态的话, 则把某种杂化状态下所具有的各种不同的稳定杂化的原子杂化称为杂化台阶, 简称为杂阶, 用“ σ ”表示, 所有不同 k 值的数目称为杂阶数. 在 EET 中, 一个杂阶表示 1 个确定的原子状态, 描述原子状态的特征参数 n_{τ}, n_c, n_l 以及 $R(1)$ 在杂阶的数值可由下列各式给出:

$$\begin{aligned} n_{\tau} &= n_{\tau h} C_{h\sigma} + n_{\tau t} C_{t\sigma} = (l + m + n) C_{h\sigma} + (l' + m' + n') C_{t\sigma}, \\ n_{\tau} &= n_{\tau h} C_{h\sigma} + n_{\tau t} C_{t\sigma} = (1 - \tau) C_{h\sigma} + (1 - \tau') C_{t\sigma}, \\ n_{\tau} &= n_{\tau h} C_{h\sigma} + n_{\tau t} C_{t\sigma} = (\tau + m + n) C_{h\sigma} + (\tau' l' + m' + n') C_{t\sigma}, \\ R(1)_{\sigma} &= R(1)_h C_{h\sigma} + R(1)_t C_{t\sigma}. \end{aligned}$$

其中: $C_{h\sigma}$ 和 $C_{t\sigma}$ 为 h 态和 t 态成分; $C_{h\sigma} = 1 - C_{t\sigma}$, $R(1)_h$ 和 $R(1)_t$ 为 h 态和 t 态单键半径距.

假设 3 除特殊情况外, 在结构中 2 个原子 u 和 v 之间总存在共价电子对, 该共价电子对数用 n_{α} 表示, 而 2 原子间距将称为共价键距, 用 $D_{uv}(n_{\alpha})$ 表示. 根据鲍林研究^[8], 则

$$D_{uv}(n_{\alpha}) = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n_{\alpha}. \quad (3)$$

其中, α 代表不同的键, 有 $\alpha = A, B, \dots, N$, 它们代表结构中所有不可忽略的键. 所谓不可忽略是指由这样长的键距, 根据(3) 式计算出的 n_{α} 和结构中最大 n_{α}^M 的误差相比还是不可忽略, 而最大 n_{α}^M 的可能误差当然决定于实验键距的可能误差值. β 的选取一律按照下列条件规定:

$$\beta = \begin{cases} 0.710 \text{ nm} & n_{\alpha}^M < 0.25 \text{ 或 } n_{\alpha}^M > 0.75, \\ 0.060 \text{ nm} & 0.300 \leq n_{\alpha}^M \leq 0.700, \\ 0.071 \text{ nm} - 0.22\varepsilon & n_{\alpha}^M = 0.250 + \varepsilon \text{ 或 } n_{\alpha}^M = 0.750 - \varepsilon \end{cases}$$

其中 $0 \leq \varepsilon < 0.250$.

假设 4 对于包括过渡元素在内的 B 族元素以及镓、铟、铊, 在固体和分子中的原子, 它的外壳 d 电子有一部分在空间扩散得远, 使得它们对相邻原子的共价键距等效于更外层壳的 s 和 p 电子. 对于 Cu, Ag, Au 在晶格空间不同晶胞中 p 价电子的取向是如此凌乱, 使得其平均效果等效于 s 电子. 然而这些等效电子的相角分布和结合能计算的贡献仍然保持原来性质. 来源于 d 的等效 s, p 电子用 $(s'), (p')$ 表示, 而来源于 p 的等效 s 价电子用 (s'') 表示.

键距差方法是用 $N - 1$ 个键距差的实验值和由原子状态杂化表所选择的 1 个恰当杂化的参数 n_c 和 $R(1)$ 组成 $N - 1$ 个 $\lg r_{\alpha}$ 方程和 1 个推导出的经验理论 n_A 方程共 N 个方程求解出 N 个未知数 n_{α} , 然后将 $R(1)$ 和 n_{α} 代入鲍林研究存在的关系式求得 N 个经验 $D_{n_{\alpha}}$ 值, 并将它们与 N 个相应的实验 $D_{n_{\alpha}}$ 比较看是否彼此接近. $\lg r_{\alpha}$ 方程可以用 $\lg r_{\alpha} = \lg \frac{n_{\alpha}}{n_A}$ 表达.

对于一个分子式 UV 的原子总数来说, 一方面从价电子总数来看, 则 $\sum n_c = n_c^u + n_c^v$; 另一方面就共价电子在各条共价键上形成的共价电子对数的分布来看, 则 $\sum n_c = \sum_{\alpha} a n_{\alpha} = n_A \sum_{\alpha} I_{\alpha} r_{\alpha}$, 其中 I_{α} 是等同键数, 且 $n_A = \sum n_c / \sum I_{\alpha} r_{\alpha}$.

2 晶体结构模型和价电子结构计算结果

铜铝合金固溶体经淬火后, 在时效初期会形成基体共格的 GP 区, 其原子排列模型由文献[9]给出. (001) 面上的铝原子被铜原子所替代. 按照文献[8] 给出的 GP 区铜原子半径为 0.118 nm, 铝原子半径为 0.124 nm, 近似认为铜原子引起的近邻两层铝原子向铜原子收缩畸变约为 5%, 次近邻各原子层间距亦有不同程度的收缩, 距铜原子层愈远, 收缩愈少. 为简单起见, 采取一级近似, 即只考虑最近邻的两层铝原子间距变化, 忽略第 2 层以上的铝层畸变和铜原子层侧面端界畸变. 近似计算所得的晶格常数: $a = 0.404$

nm, $c = 0.380$ nm. GP 区单位晶胞见图 1 所示.

随着时效时间的增加, 亚稳相 θ'' 可以在基体中形成, 也可以由 GP 区直接演变产生. θ'' 相的结构与 GP 区相似, 由若干铜原子层规则排列而成^[2]. θ'' 相与基体共格, 具有 $\{100\} // \{100\}$ 基体的位相关系, 其单位晶胞如图 2 所示, 呈正方体结构^[4], 其晶格常数 $a = 0.404$ nm, $c = 0.768$ nm. 稳定相 θ (Al_2Cu) 晶胞含有 12 个原子, 其中铝原子含 8 个, 铜原子含 4 个, 其晶格常数 $a = 0.6066$ nm, $c = 0.4847$ nm, 单位晶胞结构如图 3 所示.

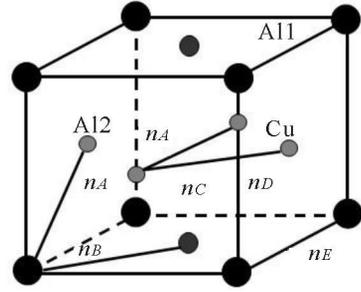


图 1 GP 区的单位晶胞

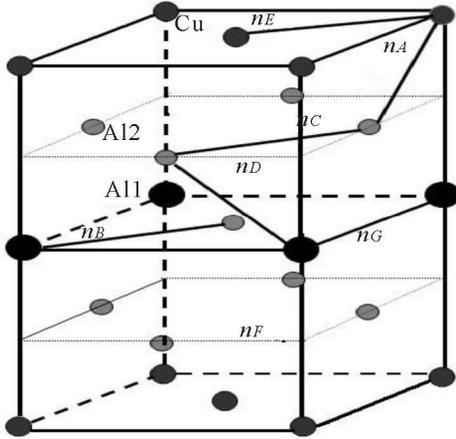


图 2 亚稳相 θ'' 的单位晶胞

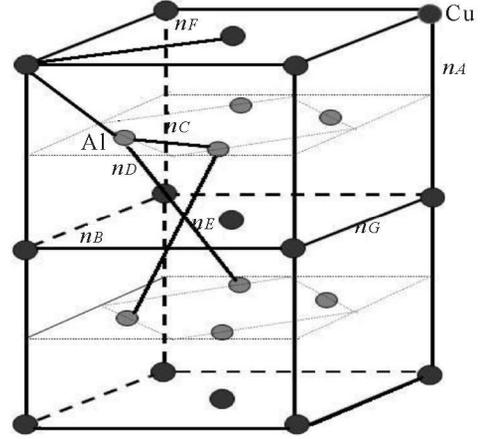


图 3 稳定相 θ 的单位晶胞

GP 区、亚稳相 θ'' 、稳定相 θ (Al_2Cu) 的价电子结构计算结果见表 1 所示.

表 1 价电子结构的计算结果

GP zones	Al	σ	2	$R(1)$	0.119 nm	$n\tau$	3	n_c	1.033 0	n_l	1.967 0	
	Cu	σ	A8	$R(1)$	0.114 92 nm	$n\tau$	5.400 6	$n\tau$	4.400 6	n_l	1	
a	0.404 nm	c	0.380 nm	β	0.071 nm	I_A	32	I_B	8	I_C	8	
	n_A	0.242 9	n_B	0.211 5	n_C	0.162 3	n_D	0.009 9	n_E	0.004 6	n_F	0.003 5
θ'' -phase	Al	σ	3	$R(1)$	0.119 nm	$n\tau$	3	n_c	1.173 4	n_l	1.826 6	
	Cu	σ	B8	$R(1)$	0.118 35 nm	$n\tau$	6.285 8	n_c	5.285 8	n_l	1	
a	0.404 nm	I_G	8	0.768 nm	β	0.064 3 nm	I_A	32	I_B	8	I_C	8
	n_A	0.280 4	n_B	0.182 8	n_C	0.182 8	n_D	0.182 8	n_E	0.016 5	n_F	0.005 1
	n_G	0.005 1	n_C	0.002 6								
θ phase	Al	σ	4	$R(1)$	0.119 nm	$n\tau$	3	n_c	2.529 6	n_l	0.470 4	
	Cu	σ	A1	$R(1)$	0.115 20 nm	$n\tau$	5	n_c	4	n_l	1	
a	0.606 6 nm	I_G	4	0.487 4 nm	β	0.060 nm	I_A	2	I_B	16	I_C	2
	n_A	0.601 9	n_B	0.387 4	n_C	0.281 8	n_D	0.134 5	n_E	0.063 1	n_F	0.012 4
	n_G	0.012 4	n_G	0.000 1								

3 结论

经固溶体淬火后的铜铝合金过饱和固溶体, 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)面上积聚铜原子, 逐渐形成 GP 区. 由于 GP 区与基体完全共格, 当大量的 GP 区脱溶沉淀时, 较强的 Al-Cu 键有规则的排列, 形成铜原子偏聚的铜铝原子区域 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, 铜原子不断聚集, 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, 由于铜原子半径较小, 溶质铜原子会通过空位通道不断向晶核聚集. 由表 1 可以看出, θ'' 相的最强键共价电子对数为 $n^A = 0.2804$, 较 GP 区最强键共价电子对数 $n^A = 0.2429$ 大, 从而使得合金的键强进一步提高, 合金强

度也进一步提高.随着时效时间的继续延长,铜原子通过空位通道继续向晶核聚集,铝原子逐渐呈现出无序化排列,逐渐形成与基体完全不共格的原子排列的 θ 相. θ 相的最强键共价电子对数为 $n_A = 0.6019$,达到了 GP 区和 θ' 相的最强键共价电子对数的 2 倍多,进而使合金的键强得到大大提高,合金强度得到显著提高.

参考文献:

- [1] SILCOCK J M, FLOWER H M. Comments on the Nucleation and Growth of in Al-Cu Alloys [J]. Scripta Mater, 2002, 46(3): 389- 394.
- [2] RINGER S P, HONO K. Microstructural Evolution and Age Hardening in Aluminium Alloys [J]. Mater Characterization, 2000, 44(1): 101- 131.
- [3] MONDOLFO L F. Aluminum Alloys: Structure and Property [M]. New York: Butterworths Press, 1976: 260- 320.
- [4] HAASON P, XIAO Ji-mei. Physical Metallurgy [M]. Beijing: Science press, 1984: 183- 230.
- [5] ANDO Y, MIHAMA K. Growth of GP Zones and θ'' -Phase in Al-Cu Based Alloys [J]. J. Crystal Growth. 1974(24): 581- 584.
- [6] KARLIK M, JOWFFREY B. Study of GP Zones in Al-Cu Based Alloys [J]. Acta Mater, 1997, 45(8): 3 251- 3 263.
- [7] TAKEDA M, MAEDA Y. Discontinuity of GP Zones and θ'' -Phase in Al-Cu Based Alloys [J]. Scripta Mater, 1999, 41(6): 643- 649.
- [8] PAULING L. The Nature of the Chemical Bond [M]. San Simeon: Cornell University Press, 1960: 300- 400.
- [9] 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.

Calculation of Electronic Structures of Al-Cu Alloys

XU Wan-ma, PENG Jin-zhang, SHI Chang-bo, LIAO Ma-xin

(College of Physics Science and Information Engineering, Jishou University, Jishou 416000, Hunan China)

Abstract: Using empirical electron theory of solids and molecules (EET), the electronic structures of the precipitates of Al-Cu alloys, which precipitates in different aging condition, were calculated. It is concluded that the strength of the alloys is consolidated successively by analysing the covalence bond strength.

Key words: EET; Al-Cu alloys; electronic structures

(责任编辑 陈炳权)