

引用格式: 杨松, 刘伟东, 屈华, 等. Cu 掺杂对  $L1_2$ - $Al_3Zr$  相及  $L1_2/\alpha$  相界面稳定性的影响[J]. 中国材料进展, 2026, 45(3): 267-272.  
YANG S, LIU W D, QU H, *et al.* Effects of Cu Doping on the Stability of  $L1_2$ - $Al_3Zr$  Phase and  $L1_2/\alpha$  Phase Interface[J]. Materials China, 2026, 45(3): 267-272.

## Cu 掺杂对 $L1_2$ - $Al_3Zr$ 相及 $L1_2/\alpha$ 相 界面稳定性的影响

杨松, 刘伟东, 屈华, 付佳玉, 陈宇航

(辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001)

**摘要:** 基于 EET 理论, 计算了  $L1_2$ - $Al_3Zr$ 、 $L1_2$ - $(Al, Cu)_3Zr$  相和  $L1_2$ - $Al_3Zr/\alpha$ 、 $L1_2$ - $(Al, Cu)_3Zr/\alpha$  相界面的价电子结构, 从价电子结构角度研究了 Cu 掺杂对  $L1_2$ - $Al_3Zr$  相与  $L1_2$ - $Al_3Zr/\alpha$  相界面稳定性的影响。研究表明: Cu 掺杂提高了  $L1_2$ - $Al_3Zr$  相结构内部原子间的键合力, 随着 Cu 掺杂原子百分比的增加, 共价电子对数  $n_1$ 、单元总成键能力  $F$  和使界面保持连续的原子状态组数  $\sigma_N$  逐渐增大, 相稳定性逐渐增强; 当 Cu 掺杂原子百分比达到 16.7% 时, 相比未添加 Cu,  $n_1$  和  $F$  分别增大 7.42% 和 9.65%,  $\sigma_N$  增加 379 组, 当 Cu 掺杂原子百分比超过 16.7% 时,  $n_1$  和  $F$  呈下降趋势。Cu 掺杂显著降低  $L1_2/\alpha$  相界面的共价电子密度差  $\Delta\rho$ , 增大  $\sigma_n$ , 降低了相界面应力, 增强了相界面的连续性; 对于  $L1_2$ - $Al_3Zr$  相(001)面 Al-Zr 原子层与  $\alpha$  相形成的相界面, 当 Cu 掺杂原子百分比达到 16.7% 时, 相比未添加 Cu 时,  $\Delta\rho$  减小 94.99%,  $\sigma_n$  增加 58 组; 对于  $L1_2$ - $Al_3Zr$  相(001)面 Al 原子层与  $\alpha$  相形成的相界面, 当 Cu 掺杂原子百分比达到 16.7% 时, 相比未添加 Cu 时,  $\Delta\rho$  减小 92.24%,  $\sigma_n$  增加 4 组。Cu 掺杂提高了  $L1_2$ - $Al_3Zr$  相及  $L1_2/\alpha$  相界面的稳定性, 使之不易发生改组重构, 抑制了  $L1_2$ - $Al_3Zr$  向  $D0_{23}$ - $Al_3Zr$  转变。

**关键词:**  $L1_2$ - $Al_3Zr$  相; Cu 掺杂; 相界面; 价电子结构; 稳定性

**中图分类号:** TG111.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2026)03-0267-06

## Effects of Cu Doping on the Stability of $L1_2$ - $Al_3Zr$ Phase and $L1_2/\alpha$ Phase Interface

YANG Song, LIU Weidong, QU Hua, FU Jiayu, CHEN Yuhang

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

**Abstract:** Based on the empirical electron theory of solids and molecules (EET), the valence electron structures of  $L1_2$ - $Al_3Zr$ ,  $L1_2$ - $(Al, Cu)_3Zr$  phases and  $L1_2$ - $Al_3Zr/\alpha$  and  $L1_2$ - $(Al, Cu)_3Zr/\alpha$  phase interfaces were calculated. The effects of Cu doping on the stabilities of  $L1_2$ - $Al_3Zr$  phase and  $L1_2$ - $Al_3Zr/\alpha$  phase interfaces were studied from the view of valence electron structure. The results show that Cu doping increases the bonding force between atoms in  $L1_2$ - $Al_3Zr$  phase structure. With the increase of Cu doping atom fraction, number of covalent electron pairs  $n_1$ , total bonding ability per unit  $F$  and groups number of atomic state ensuring interface continuity  $\sigma_N$  gradually increases. When Cu doping atom fraction reaches 16.7%,  $n_1$  and  $F$  increase by 7.42% and 9.65%, and  $\sigma_N$  increases by 379 groups, respectively; When the Cu doping atom fraction exceeds 16.7%,  $n_1$  and  $F$  show a downward trend. Cu doping significantly reduces the covalent electron density difference  $\Delta\rho$  at the  $L1_2/\alpha$  phase interface, increases  $\sigma_n$ , thus decreases the interface stress and enhances the interface continuity. For the interface formed by  $\alpha$  phase and Al-Zr atom layer of  $L1_2$ - $Al_3Zr$  phase (001) surface, when the Cu doping atom fraction reaches 16.7%,  $\Delta\rho$  decreases by 94.99% and  $\sigma_n$  increases by 58 groups; for the interface formed by  $\alpha$  phase and Al atoms layer of  $L1_2$ - $Al_3Zr$  phase (001) surface, when the Cu doping atom fraction reaches 16.7%,  $\Delta\rho$  decreases by 92.24% and  $\sigma_n$  increases by 4 groups. Cu doping improves the stability of  $L1_2$ - $Al_3Zr$  phase and  $L1_2/\alpha$  phase interface, makes it difficult to restructure other phase structure, and inhibits the transformation from  $L1_2$ - $Al_3Zr$  to  $D0_{23}$ - $Al_3Zr$ .

**Key words:**  $L1_2$ - $Al_3Zr$  phase; Cu doping; phase interface; valence electron structure; stability

收稿日期: 2024-05-17 修回日期: 2024-12-18

基金项目: 辽宁省教育厅面上项目(LJK20621, LJKMZ20220958)

第一作者: 杨松, 男, 1998年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘伟东, 男, 1972年生, 教授, 硕士生导师,

Email: lgld1972@sina.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202405018

## 1 前言

传统铸造耐热 Al-Cu 合金, 由于主要强化相  $\theta'$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) 在高温下容易粗化或溶解失去强化作用, 使用温度不超过  $225\text{ }^\circ\text{C}$  [1]。 $\text{L1}_2$  结构  $\text{Al}_3M$  析出相与铝基体点阵常数较为接近, 且能有效阻碍位错移动和晶界迁移, 可提高合金的强度和热稳定性 [2-4]。在 Al-Cu 合金中添加 Zr 可以形成与基体  $\alpha$ -Al 共格的纳米级析出相  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$ , 改善合金的高温力学性能 [5-8]。 $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相在  $475\text{ }^\circ\text{C}$  以上将转变为与基体呈非共格关系的、晶体对称性低的脆性  $\text{DO}_{23}$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相, 不仅使析出相的强化能力降低, 还降低了合金的延展性及高温性能 [2, 8-12]。合金元素可改善  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3M$  的稳定性、强化效果及热稳定性 [13], 这是因为  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  向  $\text{DO}_{23}$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  转变需通过原子扩散来完成, 且随着溶质原子的添加而受到有效限制 [14]。对于  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3M$  相, Zr, Ti, V 等能够取代  $M$  原子, Cu, Cr, Li 等能够取代 Al 原子 [13]。占据 Al 原子位的 Cu 原子限制了 Zr 的扩散, 使  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  的稳定性提高到  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  [15-17]。关于 Cu 元素添加能有效提高  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  稳定性的机理的研究较少, 特别是在原子电子尺度层面。

文献 [13] 基于 HAADF-STEM 模拟像及第一性原理计算发现, Cu 元素取代 Al 原子位, 降低了  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  的形成能及其与基体  $\alpha$  的错配度, 同时形成键合强度较大的 Al-Cu、Cu-Zr 键, 增加了  $\text{L1}_2$  结构向  $\text{DO}_{23}$  结构转变的难度。在  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  中引入合金元素, 合金元素附近的 Al 原子的电子局域化程度发生变化, 提高了  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  与基体界面的结合强度 [14]。文献 [18] 基于固体与分子经验电子理论 (empirical electron theory of solids and molecules, EET) [19, 20] 研究发现,  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  具有较强的 Al-Zr 共价键, 对位错运动的阻力较大, 能够提高合金强度; 另外, 当 Li 原子掺杂进入  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相时, 可以降低共格界面错配度, 均匀界面键合强度分布, 提高合金的韧性。本文基于 EET, 计算了  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  和含 Cu 的  $\text{L1}_2$ -(Al, Cu) $_3\text{Zr}$  以及其与基体  $\alpha$  形成的相界面的价电子结构, 在原子电子结构层面上研究了 Cu 对  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相稳定性的影响。

## 2 $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$ 价电子结构计算

$\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相的晶体结构 (图 1) 为面心立方结构, 空间群为  $\text{Pm}3\text{m}(221)$ , 点阵常数为  $a=0.411\text{ nm}$  [15, 17]。在  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  晶体结构中, Al 原子占据  $3c$  位置, 其原子空间等效坐标位置为  $(0, 0.5, 0.5)$ ; Zr 原子占据  $1a$  位置, 其原子空间等效坐标位置为  $(0, 0, 0)$ 。

依据 EET 理论, 在 1 个  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相空间结构单元中

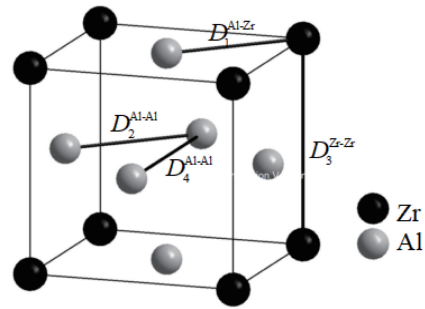


图 1  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  晶胞结构模型及其共价键

Fig. 1 Cell structure model and covalent bond in  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$

含有 3 个 Al 原子和 1 个 Zr 原子, 可形成 4 种不可忽略的共价键。这 4 种不可忽略的共价键名  $D_n^{u-v}$  ( $u$  和  $v$  代表形成  $n$  键的任意两个原子,  $n=1, 2, 3, 4$ )、等同键数  $I_n$ 、实验键距  $D_n$  分别为:  $D_1^{\text{Al-Zr}}$ ,  $I_1=3\times 4\times 2=24$ ,  $D_1=\sqrt{2}a/2$ ;  $D_2^{\text{Al-Al}}$ ,  $I_2=3\times 8\times 1=24$ ,  $D_2=\sqrt{2}a/2$ ;  $D_3^{\text{Zr-Zr}}$ ,  $I_3=1\times 6\times 1=6$ ,  $D_3=a$ ;  $D_4^{\text{Al-Al}}$ ,  $I_4=3\times 6\times 1=18$ ,  $D_4=a$ 。

按照 EET 理论基本假设第 3 条,  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相结构的实验键距  $D_n$  可表示为:

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= R_\sigma^{\text{Al}}(1) + R_\sigma^{\text{Zr}}(1) - \beta \log n_1 \\ D_2 &= R_\sigma^{\text{Al}}(1) + R_\sigma^{\text{Al}}(1) - \beta \log n_2 \\ D_3 &= R_\sigma^{\text{Zr}}(1) + R_\sigma^{\text{Zr}}(1) - \beta \log n_3 \\ D_4 &= R_\sigma^{\text{Al}}(1) + R_\sigma^{\text{Al}}(1) - \beta \log n_4 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

式中,  $\sigma$ 、 $R_\sigma^{\text{Al}}(1)$ 、 $R_\sigma^{\text{Zr}}(1)$  分别为 Al 原子和 Zr 原子所处的杂阶及其所在杂阶的单键半距,  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$  分别为  $D_1^{\text{Al-Zr}}$ 、 $D_2^{\text{Al-Al}}$ 、 $D_3^{\text{Zr-Zr}}$ 、 $D_4^{\text{Al-Al}}$  键上的共价电子对数。

$\beta$  的选择按下列条件确定:

$$\beta = \begin{cases} 0.0710\text{ nm} & n_1 < 0.25 \text{ 或 } n_1 > 0.75 \\ 0.0600\text{ nm} & 0.300 \leq n_1 \leq 0.700 \\ (0.0710 - 2.2\varepsilon)\text{ nm} & n_1 = 0.250 + \varepsilon \text{ 或 } n_1 = 0.750 - \varepsilon \end{cases}$$

式中,  $0 < \varepsilon < 0.050$ 。

令  $r_{n'} = n_{n'}/n_1$  ( $n'=2, 3, 4$ ), 则有:

$$\left. \begin{aligned} \log r_2 &= [D_1 - D_2 - R_\sigma^{\text{Zr}}(1) + R_\sigma^{\text{Al}}(1)]/\beta \\ \log r_3 &= [D_1 - D_3 - R_\sigma^{\text{Al}}(1) + R_\sigma^{\text{Zr}}(1)]/\beta \\ \log r_4 &= [D_1 - D_4 - R_\sigma^{\text{Zr}}(1) + R_\sigma^{\text{Al}}(1)]/\beta \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

令  $\sum n_c^\sigma$  为  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相结构单元中 Al、Zr 原子于其各自某一杂阶  $\sigma$  上的共价电子数之和, 则有  $\sum n_c^\sigma = 3n_c^{\text{Al}} + n_c^{\text{Zr}}$ ,  $n_c^{\text{Al}}$  和  $n_c^{\text{Zr}}$  分别为 Al 和 Zr 原子于其  $\sigma$  杂阶上的共价电子数。在 1 个  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相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  $\sum n_c^\sigma = n_1 \sum I_n n_\alpha$ , 则有:

$$n_n = \sum n_c^\sigma / I_n r_n \quad (3)$$

联立式 (2) 和式 (3), 可求出  $\text{L1}_2$ - $\text{Al}_3\text{Zr}$  相结构中的

共价电子对数  $n_n$ 。将解出的  $n_n$  代入 EET 的键距方程, 可得 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相结构的理论键距为:

$$\left. \begin{aligned} \bar{D}_1 &= R_\sigma^{\text{Al}}(1) + R_\sigma^{\text{Zr}}(1) - \beta \log n_1 \\ \bar{D}_2 &= R_\sigma^{\text{Al}}(1) + R_\sigma^{\text{Al}}(1) - \beta \log n_2 \\ \bar{D}_3 &= R_\sigma^{\text{Zr}}(1) + R_\sigma^{\text{Zr}}(1) - \beta \log n_3 \\ \bar{D}_4 &= R_\sigma^{\text{Al}}(1) + R_\sigma^{\text{Al}}(1) - \beta \log n_4 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

文献[19, 20]用结构单元总成键能力  $F$  表征相结构的稳定性, 对于同种结构而言,  $F$  值越大, 相结构单元的键能越大, 相的稳定性越强; 反之, 相结构单元的键能越小, 相的稳定性越差。对于 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr, 有:

$$F = \sum n_n F_n I_n = n_1 F_1 I_1 + n_2 F_2 I_2 + n_3 F_3 I_3 + n_4 F_4 I_4$$

作 EET 键距差分析, 可计算 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相结构中各原子所成共价键的共价电子对数  $n_n$ 、理论键距  $\bar{D}_n$ 、结构单元总成键能力  $F$ 、键距差  $\Delta D_n$ 。当  $\Delta D_n = |D_n - \bar{D}_n| \leq 0.005 \text{ nm}$  时, 所对应原子状态就是 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相结构组成原子实际可能存在的状态。文献[20]定义  $\sigma_N$  为满足键距差  $\Delta D_n < 0.005 \text{ nm}$  的原子状态组数。计算发现在 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 结构单元中满足  $\Delta D_n < 0.005 \text{ nm}$  的解共有 19 组, 即  $\sigma_N = 19$ 。

析出相的稳定性及其键强在显微尺度上归因于化合物的电子结构的变化。文献[21-23]中通过计算密度泛函理论中的总态密度 (TDOS) 和部分态密度 (PDOS), Al<sub>3</sub>Zr 费米能以下的单位原子的价电子数为 12.312, Al 原子的 3s、3p 轨道和 Zr 的 4d 轨道的价电子具有强烈的杂化作用。结果表明 Al 原子和 Zr 原子之间存在键合力和强共价性, 每个原子平均的价电子越多, 成键能力越强, 结构越稳定, 因此, Al<sub>3</sub>Zr 相具有较强的结构稳定性。文献[18]计算了铝合金基体纯铝晶胞 α-Al 的价电子结构, 确定 Al 原子处于 A 种杂化第 4 杂阶。析出强化相 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 的键合强度大于 α-Al, 依据 EET 理论, L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 中 Al 原子要向比 α-Al 中 Al 原子所处的杂阶更高的杂阶跃迁以便提供更多的成键电子; L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 析出相具有导电性, 当 Al 原子处于第 6 杂阶时, 其晶格电子数为 0; 因此 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 中 Al 原子处于第 5 杂阶。

在确定 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 中 Al 原子处于第 5 杂阶的前提下, 依据 EET 理论键距差最小原则, 根据计算结果确定 Zr 原子处于 A 种杂化第 10 杂阶。EET 键距差分析可知, L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相结构中 Al 原子处于 A 种杂化第 5 杂阶, 其共价电子数  $n_c^{\text{Al}}$  为 2.8970, 晶格电子数  $n_1^{\text{Al}}$  为 0.1030, 单键半距  $R_5^{\text{Al}}(1)$  为 0.1190 nm; Zr 原子处于 A 种杂化第 10 杂阶, 其共价电子数  $n_c^{\text{Zr}}$  为 2.5520, 晶格电子数  $n_1^{\text{Zr}}$  为 1.4480, 单键半距  $R_{10}^{\text{Zr}}(1)$  为 0.1438 nm。

### 3 L1<sub>2</sub>-(Al, Cu)<sub>3</sub>Zr 价电子结构计算

对于 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 结构, Cu 进入后占据 Al 原子位。本文采用 EET 理论的平均原子模型计算 L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>, Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr 的价电子结构, 即将 Al 原子和 Cu 原子看作 1 个原子, 用 S 原子表示, 在每个 Al 原子位的 S 原子含有  $x$  个 Cu 原子,  $1-x$  个 Al 原子, 即  $S = (1-x)\text{Al} + x\text{Cu}$ 。依据 EET 理论平均原子模型, S 原子的单键半距为  $R^S(1) = (1-x)R^{\text{Al}}(1) + xR^{\text{Cu}}(1)$ , S 原子的共价电子数为  $n_c^S = (1-x)n_c^{\text{Al}} + xn_c^{\text{Cu}}$ 。

当 Cu 原子不断取代 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 结构中的 Al 原子时, 会导致其点阵常数的改变。依据文献[15, 17]给出的 Cu 原子取代 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 中 Al 原子后的点阵常数变化趋势, 可得 L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr 点阵常数  $a_{\text{L1}_2}$  与 Cu 原子百分数的关系为:

$$a_{\text{L1}_2} = -0.016x + 0.411 \quad (5)$$

文献[13]中给出了 Al-Cu-Zr 合金在 500 °C 下保温 26 h 后, 析出相 Al<sub>3</sub>Zr 内部结构中出现了 Cu 元素的掺杂, 导致 Al<sub>3</sub>Zr 与基体的错配度降低, 但是 Cu 的掺杂量是有限的, 其中 Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr 是最稳定的。本文计算了 Cu 原子百分比  $x$  从 2% 到 23.3% 的 L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr 的点阵常数, 计算结果见表 1。

表 1 L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr 点阵常数计算结果

Table 1 Calculated results of lattice constant of L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr

$x/\%$	$a_{\text{L1}_2}/\text{nm}$	$a/\text{nm}$
2	0.410 68	
4	0.410 36	
6	0.410 04	
8	0.409 72	
10	0.409 40	
12	0.409 08	0.411
14	0.408 76	
16	0.408 44	
16.7	0.408 33	
20	4.078 00	
23.3	4.073 00	

按照 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相结构价电子结构计算方法, 本文计算了 Cu 掺杂原子百分比  $x$  从 2% 至 23.3% 的 L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr 的价电子结构。

### 4 L1<sub>2</sub>/α 相界面价电子结构计算

L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr(001)/α(001) 界面是析出相 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 与

铝合金基体  $\alpha$  形成的主要相界面<sup>[5, 6, 14]</sup>。本文按照文献[20]的界面价电子结构计算方法计算了  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)/\alpha(001)$ 、 $L1_2\text{-Al}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}(001)/\alpha(001)$  相界两侧相平面上的共价电子密度  $\rho$ 、共价电子密度差  $\Delta\rho$  和使电子密度保持连续的原子状态组数  $\sigma_n$ 。文献[20]指出,  $\rho$  和  $\sigma_n$  愈大,  $\Delta\rho$  愈小, 界面结合力越大, 界面应力越小, 界面连续性越好, 界面稳定性也越好。

图 2 为  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$  相结构共价键主键络, 即最强键 Al-Zr 键和次强键 Al-Al 键的键络空间分布, 共价键主键络空间分布均匀。由图 2 可知,  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)$  面分别可以以 Al-Zr 原子层和 Al 原子层为终端, 当与  $\alpha(001)$  面堆叠形成  $L1_2/\alpha$  相界面时, Al-Zr 原子层与  $\alpha(001)$  面形成的界面结构更稳定<sup>[14]</sup>。图 3 给出了  $\alpha(001)$  面、 $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)$

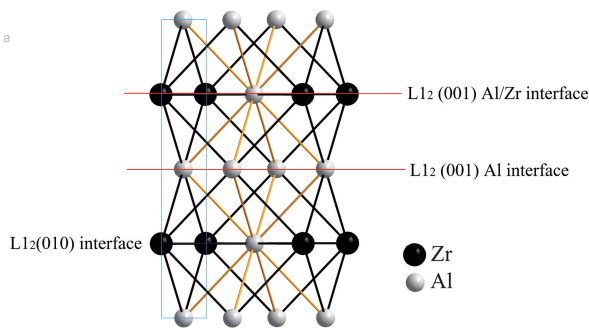


图 2  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$  相共价键络的主键络空间分布

Fig. 2 Space distribution of main bond of  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$  phase covalent bond network

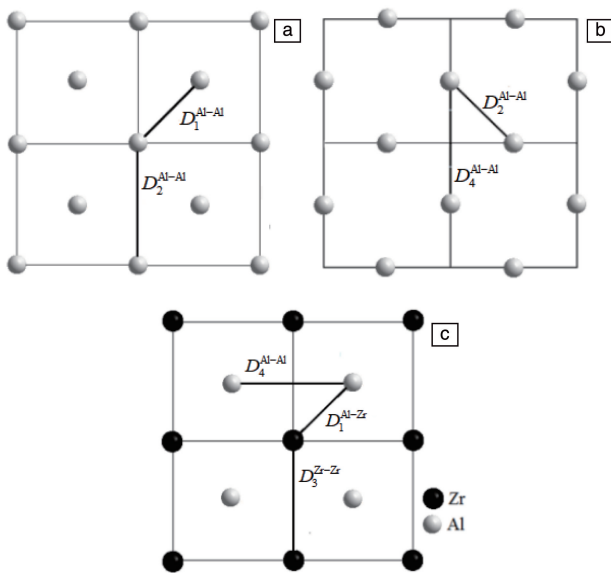


图 3  $\alpha(001)$  (a)、 $L1_2\text{Al}(001)$  (b) 和  $L1_2\text{AlZr}(001)$  面 (c) 原子排布及共价键

Fig. 3 Atomic arrangement and covalent bonds of  $\alpha(001)$  (a),  $L1_2\text{Al}(001)$  (b) and  $L1_2\text{AlZr}(001)$  (c)

面的 Al 原子层  $L1_2\text{Al}(001)$  和 Al-Zr 原子层  $L1_2\text{AlZr}(001)$  的原子分布及面上共价键。

依据文献[20]可知, 图 3a 所示的  $\alpha(001)$  面上有 8 个 Al 原子, 形成 2 种不可忽略的共价键  $D_1^{\text{Al-Al}}$ 、 $D_2^{\text{Al-Al}}$ , 它们的面等同键数  $I_1 = 8 \times 4 \times 1 = 32$ ,  $I_2 = 8 \times 4 \times 1 = 32$ 。 $\alpha(001)$  面上的共价电子数总和  $\sum n_c^{\alpha(001)} = n_1 I_1 + n_2 I_2$ ,  $\alpha(001)$  面面积  $S_{(001)}^\alpha = 0.40496 \times 0.40496 \times 4 = 0.6560 \text{ nm}^2$ , 则  $\alpha(001)$  面上的共价电子密度为  $\rho_{(001)}^\alpha = \sum n_c^{\alpha(001)} / S_{(001)}^\alpha$ 。

图 3b 所示的  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)$  面 Al 原子层有 8 个 Al 原子, 形成 2 种不可忽略的共价键, 对应于  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$  相空间的  $D_2^{\text{Al-Al}}$  和  $D_4^{\text{Al-Al}}$ , 它们的面等同键数为  $I_2 = 8 \times 4 \times 1 = 32$ ,  $I_4 = 8 \times 4 \times 1 = 32$ 。 $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)$  面 Al 原子层上的共价电子数总和  $\sum n_c^{L1_2\text{Al}(001)} = n_2 I_2 + n_4 I_4$ , 如图 3b 所示,  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)$  面积  $S_{(001)}^{L1_2} = 0.411 \times 0.411 \times 4 = 0.6757 \text{ nm}^2$ , 则  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)$  面 Al 原子层的共价电子密度  $\rho_{(001)}^{L1_2\text{Al}} = \sum n_c^{L1_2\text{Al}(001)} / S_{(001)}^{L1_2}$ 。

图 3c 所示的  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)$  面 Al-Zr 原子层有 4 个 Al 原子和 4 个 Zr 原子, 形成 3 种不可忽略的共价键, 对应于  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$  相空间的  $D_2^{\text{Al-Zr}}$ 、 $D_3^{\text{Zr-Zr}}$  和  $D_4^{\text{Al-Al}}$ , 它们的面等同键数为  $I_1 = 4 \times 4 \times 2 = 32$ 、 $I_3 = 4 \times 4 \times 1 = 16$  和  $I_4 = 8 \times 4 \times 1 = 32$ 。 $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)$  面 Al-Zr 原子层上的共价电子数总和  $\sum n_c^{L1_2\text{AlZr}(001)} = n_1 I_1 + n_3 I_3 + n_4 I_4$ , 则  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}(001)$  面 Al-Zr 原子层的共价电子密度  $\rho_{(001)}^{L1_2\text{AlZr}} = \sum n_c^{L1_2\text{AlZr}(001)} / S_{(001)}^{L1_2}$ 。

## 5 计算结果与分析

### 5.1 Cu 对 $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$ 相稳定性的影响

在 EET 理论中, 相的强弱可以由其最强键的共价电子对数  $n_1$  表示<sup>[20]</sup>。 $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$  的相空间价电子结构计算结果见表 2。由表 2 可知, 在  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$  相结构单元中, Al 原子和 Zr 原子之间的原子作用力最大, 最强键共价电子对数  $n_1^{L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}} = 0.3356$ , 次强键共价电子对数  $n_2^{L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}} = 0.1298$ 。

表 3 给出了 Cu 掺杂原子百分比  $x$  为 16.7% 的  $L1_2\text{-Al}_{83.3}\text{Cu}_{16.7}\text{Zr}_3$ , 即  $L1_2\text{-Al}_{2.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Zr}$  的价电子结构。

表 2  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$  相空间价电子结构

Table 2 Valence electron structure of  $L1_2\text{-Al}_3\text{Zr}$  phase

Bond	$I_\alpha$	$D_\alpha/\text{nm}$	$\bar{D}_\alpha/\text{nm}$	$n_\alpha$	$F$	$\Delta D_\alpha/\text{nm}$
$D_1^{\text{Al-Zr}}$	24	0.2906	0.2912	0.3356		
$D_2^{\text{Al-Al}}$	24	0.2863	0.2855	0.1298	25.59	$5.92 \times 10^{-4}$
$D_3^{\text{Zr-Zr}}$	6	0.4110	0.4116	0.0086		
$D_4^{\text{Al-Al}}$	18	0.4110	0.4116	0.0013		

表3 L1<sub>2</sub>-Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr 相空间价电子结构

Table 3 Valence electron structure of L1<sub>2</sub>-Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr phase

$\sigma_{Al}$ : A5	$n_c^5 = 2.8970$	$n_1^5 = 0.1030$	$R_5^{Al}(1) = 0.1190$ nm			
$\sigma_{Zr}$ : A10	$n_c^{10} = 2.5520$	$n_1^{10} = 1.4480$	$R_{10}^{Zr}(1) = 0.1438$ nm			
$\sigma_{Cu}$ : A8	$n_c^8 = 4.4006$	$n_1^8 = 1.0000$	$R_8^{Cu}(1) = 0.1149$ nm			
Bond	$I_\alpha$	$D_\alpha/nm$	$\bar{D}_\alpha/nm$	$n_\alpha$	$F$	$\Delta D_\alpha/nm$
$D_1^{S-Zr}$	24	0.2887	0.887	0.3605	28.06	$6.60 \times 10^{-5}$
$D_2^{S-S}$	24	0.2887	0.2887	0.1358		
$D_3^{Zr-Zr}$	6	0.4083	0.4083	0.097		
$D_4^{S-S}$	18	0.4083	0.4083	0.0014		

由表3可知, L1<sub>2</sub>-Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr 相结构的最强键共价电子对数  $n_1^{Al_2.5Cu_0.5Zr} = 0.3605$ , 次强键共价电子对数  $n_2^{Al_2.5Cu_0.5Zr} = 0.1358$ , 总成键能力  $F^{Al_2.5Cu_0.5Zr} = 28.06$ , 与 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相比, Al 原子位 Cu 掺杂原子百分比为 16.7% 时, 最强键键合力增大 7.42%, 次强键键合力增大 4.62%, 总成键能力增大 9.65%, Cu 掺杂提高了 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相的稳定性。

表4给出了 Cu 掺杂原子百分比  $x$  从 2% 至 23.3% 的 L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr 相结构的最强键共价电子对数  $n_1$ 、总成键能力  $F$  和原子状态组数  $\sigma_N$ 。由表4可知, 与 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相比, 随着 Al 原子位 Cu 掺杂原子百分比的增加, L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr 相最强键键合力  $n_1$ 、总成键能力  $F$  及原子状态组数  $\sigma_N$  逐渐增大, 当 Cu 含量达到 16.7% 之后, 随着 Cu 含量的增加, 最强键键合力  $n_1$  呈下降的趋势, 说明  $x$  为 16.7%, 即 Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr 相结构的稳定性最好。这与文献[8, 13]中给出的结果相同, 他们通过第一性原理计算了 Al<sub>2.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zr、Al<sub>2.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>Zr、Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr 和 Al<sub>2.3</sub>Cu<sub>0.7</sub>Zr 相结构的形成能, 计算结果表明随着 Cu 含量的增加, 形成能呈现先降低再增长的趋势, 其中 Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr 的形成能最低; 当 Cu 掺杂原子百分比为 16.7% 时, 最强键共价电子对数  $n_1$  和总成键能力  $F$  分别增加 7.42% 和 9.65%, 原子状态组数  $\sigma_N$  增加 379 组,

表4 L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr 相的  $n_1$ 、 $F$ 、 $\sigma_N$  理论计算值

Table 4 Calculation results of  $n_1$ ,  $F$  and  $\sigma_N$  in L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr

$x/\%$	$n_1$	$F$	$\sigma_N$
2	0.3415	26.10	321
4	0.3465	26.55	334
6	0.3476	26.70	339
8	0.3517	27.08	340
10	0.3526	27.21	354
12	0.3552	27.48	368
14	0.3565	27.65	376
16	0.3595	27.95	390
16.7	0.3605	28.06	398
20	0.3581	27.95	431
23.3	0.3559	18.37	477

L1<sub>2</sub>-(Al<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Zr 相结构的稳定性逐渐增强。Cu 原子掺杂提高了 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相结构内部的原子间作用力, 提高了相结构的稳定性, 限制了 Zr 原子扩散, 相结构不易发生改组重构, 进而增加了 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相结构向 DO<sub>23</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相结构转变的难度。

### 5.2 Cu 对 L1<sub>2</sub>/α 相界面稳定性的影响

相界面电子结构及与之相联系的原子状态等参数对相界面的稳定性有极大影响。文献[20]定义相界面共价电子密度差  $\Delta\rho$  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:

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

表5为 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr(001) 的 Al-Zr 原子层和 Al 原子层与基体  $\alpha(001)$  相形成的相界面  $(001)_{L1_2}^{Al-Zr} // (001)_\alpha$ 、 $(001)_{L1_2}^{Al} // (001)_\alpha$  的界面价电子结构计算结果。由表5可知, L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr(001) 面以 Al-Zr 原子层为终端形成的  $(001)_{L1_2}^{Al-Zr} // (001)_\alpha$  相界面,  $\rho_{(001)}^\alpha$  为 11.90 nm<sup>-2</sup>,  $\rho_{(001)}^{L1_2^{Al-Zr}}$  为 12.79 nm<sup>-2</sup>, 界面电子密度差  $\Delta\rho_{(001)}^{L1_2^{Al-Zr}/\alpha}$  为 7.18%; L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr 相(001) 面以 Al 原子层为终端形成的  $(001)_{L1_2}^{Al} // (001)_\alpha$  界面,  $\rho_{(001)}^\alpha$  为 10.39 nm<sup>-2</sup>,  $\rho_{(001)}^{L1_2^{Al}}$  为 9.46 nm<sup>-2</sup>, 界面电子密度差  $\Delta\rho_{(001)}^{L1_2^{Al}/\alpha}$  为 9.41%。与  $(001)_{L1_2}^{Al} // (001)_\alpha$  界面相比,  $(001)_{L1_2}^{Al-Zr} // (001)_\alpha$  界面的结合力更强, 界面连续性更好, 界面更稳定。

表5 L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr(001)/α(001) 界面价电子结构

Table 5 Valence electron structure of L1<sub>2</sub>-Al<sub>3</sub>Zr(001)/α(001) phase interface

Interface	Bond	$I_\alpha$	$n_\alpha$	$\rho/nm^{-2}$	$\Delta\rho/\%$	$\sigma_n$
$(001)_\alpha$	$D_1^{Al-Al}$	32	0.2389	11.90	7.18	1
	$D_2^{Al-Al}$	32	0.0051			
$(001)_{L1_2}^{Al-Zr}$	$D_1^{Al-Zr}$	32	0.2654	12.79		
	$D_3^{Zr-Zr}$	16	0.0059			
$(001)_\alpha$	$D_4^{Al-Al}$	16	0.0032	10.39		
	$D_1^{Al-Al}$	32	0.2086			
$(001)_{L1_2}^{Al}$	$D_2^{Al-Al}$	32	0.0045	9.46		
	$D_4^{Al-Al}$	32	0.0033			

表6为 L1<sub>2</sub>-Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr(001) 的 S(Al<sub>83.3</sub>Cu<sub>16.7</sub>)-Zr 原子层和 S(Al<sub>83.3</sub>Cu<sub>16.7</sub>) 原子层与基体  $\alpha(001)$  形成的相界面  $(001)_{L1_2}^{S-Zr} // (001)_\alpha$ 、 $(001)_{L1_2}^S // (001)_\alpha$  价电子结构计算结果。由表6可知, L1<sub>2</sub>-Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr 相(001) 面以 S-Zr 原子层为终端形成的  $(001)_{L1_2}^{S-Zr} // (001)_\alpha$  界面,  $\rho_{(001)}^\alpha$  为 10.39 nm<sup>-2</sup>,  $\rho_{(001)}^{L1_2^{S-Zr}}$  为 10.41 nm<sup>-2</sup>, 界面电子密度差  $\Delta\rho_{(001)}^{L1_2^{S-Zr}/\alpha}$  为 0.36%, 使界面保持连续的原子状态组数  $\sigma_n^{L1_2^{S-Zr}/\alpha}$  为 59 组; L1<sub>2</sub>-Al<sub>2.5</sub>Cu<sub>0.5</sub>Zr 相(001) 面以 S 原子层为终端形成的  $(001)_{L1_2}^S //$

表 6  $L1_2$ - $Al_{2.5}Cu_{0.5}Zr(001)/\alpha(001)$  界面价电子结构Table 6 Valence electron structure of  $L1_2$ - $Al_{2.5}Cu_{0.5}Zr(001)/\alpha(001)$  phase interface

Interface	Bond	$I_\alpha$	$n_\alpha$	$\rho/\text{nm}^{-2}$	$\Delta\rho/\%$	$\sigma_n$
$(001)_\alpha$	$D_1^{\text{Al-Al}}$	32	0.2086	10.39	0.36	59
	$D_2^{\text{Al-Al}}$	32	0.0045			
$(001)_{L1_2}^{\text{S-Zr}}$	$D_1^{\text{S-Zr}}$	32	0.2114			
	$D_3^{\text{Zr-Zr}}$	16	0.0048	10.35		
	$D_4^{\text{S-S}}$	16	0.0039			
$(001)_\alpha$	$D_1^{\text{Al-Al}}$	32	0.2086	10.39		
	$D_2^{\text{Al-Al}}$	32	0.0045			
$(001)_{L1_2}^{\text{S}}$	$D_2^{\text{S-S}}$	32	0.2138	10.47		
	$D_4^{\text{S-S}}$	32	0.0044			

$(001)_\alpha$  界面,  $\rho_{(001)}^\alpha$  为  $10.39 \text{ nm}^{-2}$ ,  $\rho_{(001)}^{L1_2^{\text{S}}}$  为  $10.35 \text{ nm}^{-2}$ , 界面电子密度差  $\Delta\rho_{(001)}^{L1_2^{\text{S}/\alpha}}$  为 0.73%, 使界面保持连续的原子状态组数  $\sigma_n^{L1_2^{\text{S}/\alpha}}$  为 5 组。与  $(001)_{L1_2}^{\text{S}}//\alpha(001)_\alpha$  界面相比,  $(001)_{L1_2}^{\text{S-Zr}}//\alpha(001)_\alpha$  界面的连续性明显变好, 界面更稳定。

对比  $L1_2$ - $Al_3Zr(001)/\alpha(001)$  相界面与  $L1_2$ - $Al_{2.5}Cu_{0.5}Zr(001)/\alpha(001)$  相界面价电子结构计算结果可知, Cu 掺杂使得  $(001)_{L1_2}^{\text{S-Zr}}//\alpha(001)_\alpha$  界面的结合力降低,  $(001)_{L1_2}^{\text{S}}//\alpha(001)_\alpha$  界面的结合力略有增大; 但 Cu 掺杂使  $L1_2$ - $Al_3Zr(001)/\alpha(001)$  相界面的应力显著降低, 增大了界面的连续性和稳定性, 使得析出相能够更稳定地存在。

## 6 结论

(1) 随着 Al 原子位 Cu 掺杂比的增加,  $L1_2$ - $Al_3Zr$  相结构最强键键合力、总成键能力及原子状态组数均逐渐增大, 相稳定性逐渐增强,  $L1_2$ - $Al_3Zr$  向  $D0_{23}$ - $Al_3Zr$  转变难度增大。

(2) Cu 掺杂降低了  $L1_2$ - $Al_3Zr$  相(001)面 Al-Zr 原子层与基体  $\alpha$  形成的相界面的结合力, 增强了 Al 原子层与基体  $\alpha$  形成的相界面的结合力, 显著增强了  $L1_2(001)/\alpha(001)$  相界面的连续性和稳定性, 使得铝合金中  $Al_3Zr$  相能够更稳定地存在。

## 参考文献 References

[1] SHIN D, SHYAM A, LEE S, *et al.* Acta Materialia [J], 2017, 141: 32.

[2] PAN S W, LI C N, QIAN F, *et al.* Scripta Materialia [J], 2023, 231: 115460.

[3] 王潇博, 荣莉, 黄晖, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2024, 53(1): 250-256.

WANG X B, RONG L, HUANG H, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2024, 53(1): 250-256.

[4] WANG D Z, XIAO Z B. Vacuum [J], 2022, 195: 110620.

[5] WANG C, ZHANG J. Journal of Central South University [J], 2023,

30(2): 365-373.

[6] LI Y, YAN J J, FU R, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2023, 52(7): 2404.

[7] TIAN S K, LI J Y, ZHANG J L, *et al.* Journal of Materials Research and Technology [J], 2019, 8(5): 4130.

[8] DING L P, ZHAO M Q, FLEMMING J H E, *et al.* Journal of Materials Science and Technology [J], 2024, 185: 186-206.

[9] WANG Z P, XIAO H Y, CHEN W, *et al.* Materials Characterization [J], 2022, 191: 112142.

[10] DING L P, ZHAO M Q, JIA Z H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2021, 887: 161442.

[11] CLOUET E, NASTAR M, SIGLI C. Physical Review B [J], 2004, 69: 64.

[12] JIA Z H, COUZINIE J, CHERDOUDI N, *et al.* Transactions of Non-ferrous Metals Society of China [J], 2012, 22: 1860.

[13] 赵明琦. 微合金化 Al-Cu-(Zr, Ti, V) 铸造合金组织和性能及  $Al_3Zr$  稳定性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.

ZHAO M Q. Study of Microstructure and Mechanical Properties and Stability of  $Al_3Zr$  in Microalloyed Al-Cu-(Zr, Ti, V) Cast Alloy [D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.

[14] REN Z X, QIN J Q, LIU R P, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 825: 153825.

[15] GHOSH G, VAYNMAN S, ASTA M. Intermetallics [J], 2007, 15 (1): 44-54.

[16] DESCH P B, SCHWARZ R B, NASH P. Journal of the Less-Common Metals [J], 1991, 168(1): 69-80.

[17] HU H, ZHAO M Q, WU X Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2016, 681: 96-108.

[18] 高英俊, 莫其逢, 王娜, 等. 材料工程 [J], 2006(Z1): 210-213.

GAO Y J, MO Q F, WANG N, *et al.* Journal of Materials Engineering [J], 2006(Z1): 210-213.

[19] 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.

ZHANG R L. Empirical Electron Theory of Solids and Molecules [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993.

[20] 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面价电子结构与界面性能[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

LIU Z L, LI Z L, LIU W D. Valence Electron Structure of Interface and Their Properties [M]. Beijing: Science Press, 2002.

[21] 张庆州, 范大伟, 刘凌虹. 计算物理 [J], 2023, 40(6): 699-711.

ZHANG Q Z, FAN D W, LIU L H. Chinese Journal of Computational Physics [J], 2023, 40(6): 699-711.

[22] 郑文龙, 李健, 邓菁玉, 等. 特种铸造及有色合金 [J], 2023, 43 (3): 336-342.

ZHENG W L, LI J, DENG J Y, *et al.* Special Casting & Nonferrous Alloys [J], 2023, 43(3): 336-342.

[23] 阮海光, 黄福祥, 钟明军, 等. 重庆理工大学学报 [J], 2017, 31 (5): 60-67.

RUAN H G, HUANG F X, ZHONG M J, *et al.* Journal of Chongqing University of Technology [J], 2017, 31(5): 60-67.