

# 第一性原理研究 Al-Cu-Li 合金中 T1 相的腐蚀机理\*

孔敏<sup>1)2)</sup> 吴静静<sup>1)2)</sup> 韩天茹<sup>1)2)</sup> 唐鑫<sup>1)2)†</sup>

1) (桂林理工大学, 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

2) (桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

(2019 年 9 月 9 日收到; 2019 年 11 月 5 日收到修改稿)

利用密度泛函理论的第一性原理, 讨论 Al-Cu-Li 合金中主要析出相 T1 相 ( $\text{Al}_6\text{Cu}_4\text{Li}_3$ ) 的表面性质, 计算不同终结面的表面能和表面电子功函数, 并探讨应力作用和常见合金元素对 Al/T1 界面的影响. 结果表明: T1 相的表面能与表面的原子排列有关, 不同的表面通过应变释放重构, 进而获得不同的表面能. 表面电子功函数则与表面原子种类有关, 由于 Li 的电负性最小, 含 Li 原子的表面通常有较低电子功函数, 进而降低材料的耐蚀性. 此外, 在应力作用下, T1 相一些表面的电子功函数变化与纯金属是相反的. 压应力下 T1 相电子功函数降低, 材料更加容易被腐蚀; 张应力下 T1 相功函数增加, 材料更加耐腐蚀. 同时, 通过计算 Al/T1 界面中 Ag, Zn 和 Mg 3 种合金元素的替位能, 可以发现, 这 3 种元素都有利于降低界面能, 且 Ag 的作用最明显.

关键词: Al-Cu-Li 合金, T1 相, 电子功函数

PACS: 71.55.Ak, 61.30.Mp, 65.40.gh

DOI: 10.7498/aps.69.20191365

## 1 引言

铝合金作为主要轻质结构件, 在工业中存在广泛应用. 科技进步和先进技术的研发与应用, 对材料综合性能的要求越来越高<sup>[1]</sup>. Al-Cu-Li 合金由于高比强度、高弹性模量、低密度和良好的疲劳性能而逐渐进入人们的视线, 并逐步成为航空航天、汽车等领域的关键结构材料之一<sup>[2-5]</sup>. 同时, 作为金属结构件, 铝合金被腐蚀经常会导致材料的失效, 所以如何抑制腐蚀发生是研究合金的重要课题<sup>[6]</sup>. 为了有效的控制和预测腐蚀, 了解合金的结构和工作环境对其腐蚀机理的影响至关重要<sup>[7-10]</sup>.

在 Al-Cu-Li 三元体系里, 铝中 Li 的加入降低了合金的密度, 增加了合金的刚度, 而与 Cu 的结合促进了析出强化, 从而获得高强度的沉淀析出

物. 在众多的析出物中, T1 相 ( $\text{Al}_6\text{Cu}_4\text{Li}_3$ ) 是主要的强化析出物, 它是常见并且深入研究的中间相之一. 然而, T1 相的存在可能增加合金的腐蚀敏感性, 以往的研究表明, T1 相通常作为合金基体的阳极, 导致阳极的溶解和腐蚀<sup>[11-13]</sup>. Zhang 等<sup>[14]</sup>发现 2A97-T6 合金中的 T1 相是优先溶解相, 导致合金发生晶内腐蚀. Buchheit 等<sup>[15]</sup>研究 AA2090 发现 T1 相的浓度较高时, 亚晶界对局部腐蚀尤为敏感. 实验研究表明, T1 相对 Al-Cu-Li 合金的腐蚀起着关键作用, 研究 T1 相的腐蚀机理具有重要的意义.

研究 Al-Cu-Li 合金体系腐蚀机理, 其前提是获得合理可信的 T1 相晶体结构. 事实上, 已有大量的实验和理论工作构建和预测 T1 相的晶体结构, 但仍然存在较大的争议. 准确晶体结构的缺乏, 也导致对 T1 相的腐蚀行为研究不够深入. 最近,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11364009) 和广西科技重大专项 (批准号: AA17129005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xtang@glut.edu.cn

Kim 等<sup>[3]</sup> 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一原理计算和 HAADF-STEM 实验图像, 提出一种新的 T1 相合理结构, 使得原子尺度上的 T1 相的研究成为可能.

腐蚀的本质是一个电化学过程, 材料表面发生阳极反应, 金属离子溶解到溶液中. 材料表面的电子功函数描述材料表面电子逃逸难度, 是表征材料耐腐蚀性强弱的重要参数<sup>[16]</sup>. 为了进一步揭示 T1 相的腐蚀机理, 本文从电子层面入手, 利用密度泛函理论结合表面能、电子功函数研究不同终结面的表面稳定性, 针对 T1 相的不同面, 讨论应力对其影响, 同时计算 Ag, Mg 和 Zn 在 Al/T1 界面替位能, 以此讨论合金元素对 T1 相析出的影响.

## 2 研究原理及方法模型

本文所有计算采用基于 DFT 的从头算量子力学程序包 VASP (Vienna ab initio simulation package) 进行, 结合周期性边界条件, 采用平面投影缀加波 (projector augmented wave, PAW) 赝势来描述离子与电子之间的相互作用, 电子交换关联能采用 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 的广义梯度近似的 (generalized gradient approximation, GGA) 平面波赝势方法<sup>[17,18]</sup>. 本文采用的模型是  $\text{Al}_6\text{Cu}_4\text{Li}_3$ , 其中各原子的价电子组态分别为:  $\text{Al}-3s^23p^1$ 、 $\text{Cu}-3d^{10}4s^1$  和  $\text{Li}-1s^1$ . 采用片层 (slab) 结构来模拟金属表面, 片层之间的真空层厚度为  $15 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ), 以此来分割各个金属层, 隔断金属层与层之间的相互作用. 平面波能量截止设定为  $350 \text{ eV}$ , 能量和力的收敛精度分别为  $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$  和  $1 \times 10^{-2} \text{ eV/atom}$ . 布里渊区  $k$  点的选取根据计算的要求分别采用了  $3 \times 3 \times 1$  和  $5 \times 5 \times 1$  来进行几何优化和电子结构计算. 同时, 固定片层中间几层原子以模拟体相, 上下表面原子充分弛豫.

### 2.1 表面能的计算

T1 相晶格平面通常有不同的终结面, 它们也具有不同的表面能. 为了计算表面能 ( $E_{\text{surf}}$ ), 结合表面能计算的常规方法<sup>[19,20]</sup>, 遵循文献<sup>[20]</sup> 提出的计算方法, 其中考虑到了截断能 ( $E_{\text{cle}}$ ) 和弛豫能 ( $E_{\text{rel}}$ ). 截断能的计算公式为

$$E_{\text{cle}} = (E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}(A) + E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}(B) - 9E_{\text{bulk}}) / 4, \quad (1)$$

其中  $A$  和  $B$  表示相近的终结面;  $E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}(A)$ ,  $E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}(B)$  分别表示  $A$ ,  $B$  终结面未弛豫前结构的能量;  $E_{\text{bulk}}$  为单个晶胞的总能量; 9 表示  $A$ ,  $B$  这两类 9 层原子层的薄片模型总共代表了 9 个 T1 相晶胞; 4 表示在切面的过程中产生了 4 个表面 (当沿晶面切面时, 每次切割同时形成两个表面, 两次切割共形成 4 个表面). 弛豫能的计算公式为

$$E_{\text{rel}}(X) = (E_{\text{slab}}^{\text{rel}}(X) - E_{\text{slab}}^{\text{unrel}}(X)) / 2, \quad (2)$$

其中,  $X$  表示终结面类型, 如  $A$  和  $B$ .  $E_{\text{slab}}^{\text{rel}}(X)$  为模型弛豫之后的能量. 所以, 表面能是上述两种能量的之和:

$$E_{\text{surf}}(X) = E_{\text{cle}} + E_{\text{rel}}(X). \quad (3)$$

### 2.2 表面电子功函数的计算

功函数是材料的固有表面特性, 描述了电子从材料发射的势垒<sup>[21]</sup>, 大小等于固体表面电子克服能量势垒脱离表面逃到真空所需要的能量. 电子功函数是固体表面的宏观物理量, 它的数值随晶面的不同而不同, 能够很好地反应晶面变化. 不同材料具有不同的电子功函数, 即使是同一种材料, 不同终结面, 电子功函数也不尽相同<sup>[16]</sup>. 材料表面的电子功函数越大, 表明电子越不易从材料表面逸出, 则材料的耐蚀性越好; 反之, 材料表面的电子功函数越小, 表明电子越易从材料表面逸出, 则材料的耐蚀性越差, 即功函数较高的材料表面更加稳定<sup>[22]</sup>. 因此, 可以用电子功函数的大小表示材料耐蚀性的强弱.

文献<sup>[23]</sup> 将模型的电子功函数 ( $\Phi$ ) 定义为真空能级 ( $E_{\text{vacuum}}$ ) 与费米能级 ( $E_{\text{Fermi}}$ ) 之差, 具体的计算为

$$\Phi = E_{\text{vacuum}} - E_{\text{Fermi}}. \quad (4)$$

### 2.3 替位能的计算

掺杂替位能可以很好地表征常见掺杂元素对 T1 相形成和材料耐蚀性的影响, 因此, 构建了 Al/T1 相界面, 计算不同掺杂元素、不同位置的替位能. 根据文献<sup>[24]</sup>, 替位能计算公式为

$$\Delta E_{\text{sub}} = (E_{i \rightarrow j}^{\text{Al-T1}} - E^{\text{Al-T1}}) - (\mu_i - \mu_j), \quad (5)$$

其中  $i$  为掺杂元素 Ag, Zn 和 Mg;  $j$  为 Al-T1 相界面结构的元素 Al, Cu 和 Li;  $E_{i \rightarrow j}^{\text{Al-T1}}$  为  $i$  原子掺杂  $j$  原子后 Al-T1 相界面的总能量;  $E^{\text{Al-T1}}$  为未掺杂

时 Al-T1 相界面的总能量;  $\mu_i$  和  $\mu_j$  分别为  $i, j$  原子的化学势.

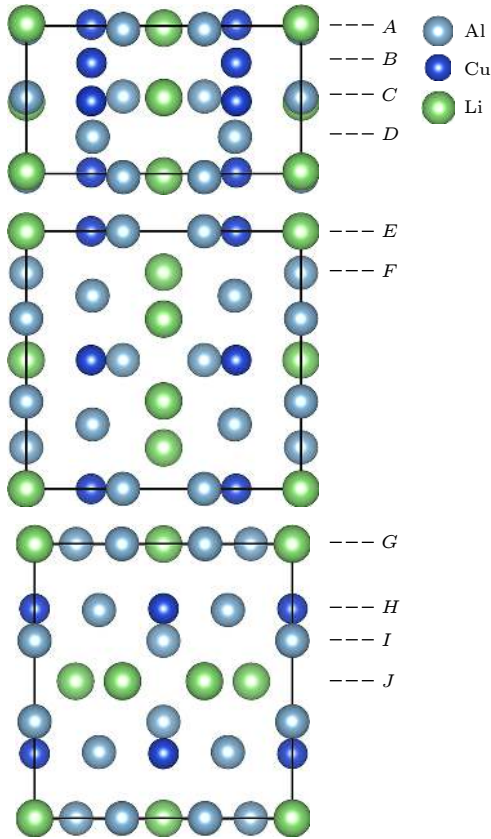


图 1 T1 相 (001), (100), (010) 3 个晶面的切面方向  
Fig. 1. Surface selection of (001), (100), (010) phase.

先对 T1 相模型进行几何优化, 而后再沿 (001), (010) 和 (100) 面进行切面, 采用切面的方向和方法不同, 共得到 10 个不同的终结面模型, 如图 1 所示, (001), (010) 和 (100) 面分别有 4 种、2 种、4 种截取方式. 每个终结面的原子类型分别为 A (Al, Cu, Li), B (Cu), C (Al, Cu, Li), D (Al), E (Al, Cu, Li), F (Al, Cu, Li), G (Al, Cu), H (Al, Li), I (Al, Cu), J (Li). 每个终结面的原子类型模型如图 2 所示. 为了讨论它们与 Al 基体的本征电势差, 需要了解不同终结面的电子功函数情况.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 表面能及其表面电子功函数

对 T1 相截面可以得到 10 种不同的终结面, 通过计算各个晶面的表面能、电子功函数来探讨材料表面稳定性问题. 各个表面的表面能及电子功函数计算结果如表 1 所示.

T1 相的表面能在  $0.59\text{--}1.28\text{ J/m}^2$  之间, 全 Al 组成的 D 终结面表面能最大, 而 Al-Cu 组成终结面的 I 面表面能最小, 金属键材料表面能的高低通常由表面原子密度以及原子弛豫重构情况决定. 对于 I 面, 表面原子经过弛豫之后, 由于应力的释

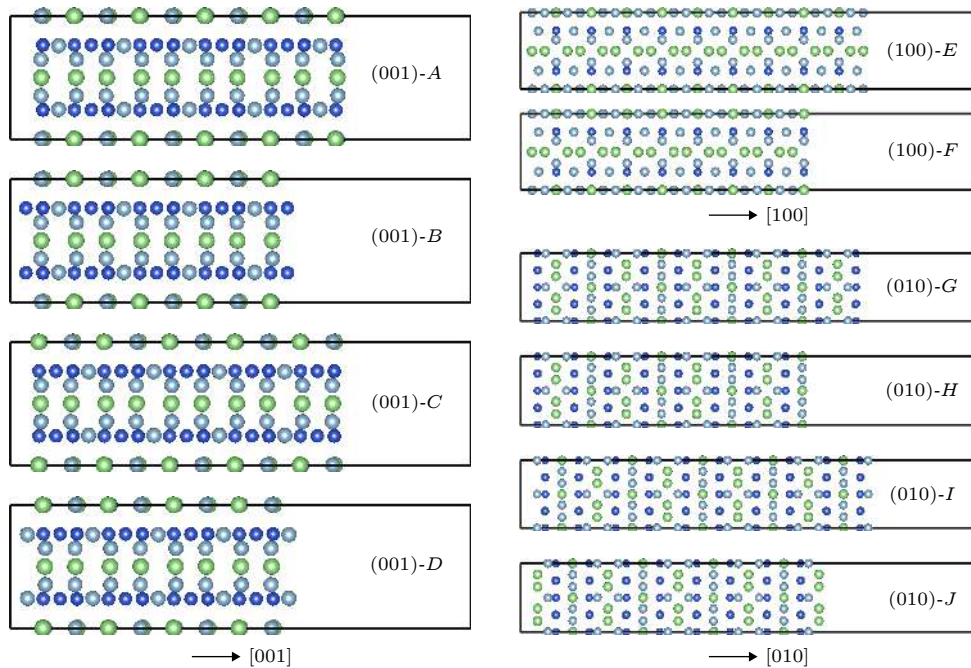


图 2 不同面的原子构型

Fig. 2. The configurations of different surfaces.

放, 表面原子位置发生重构, 致使其表面能降低. 为了具体描述其原子结构, 给出了 *I* 面弛豫前后的结果, 如图 3(a) 所示. 可以看出, 弛豫后表层的 Al 原子向次外层偏移 (平均偏移 1.02 Å), 导致新形成表面的原子密度高达 0.23 atom/Å<sup>2</sup>. 由于其表面原子密度的增大, 原子间库仑相互作用力增强, 使其结构更加稳定, 进而得到更低的表面能.

表 1 也给出了电子功函数的结果, 不同于表面能, 结果显示功函数主要由表面原子种类决定. 由表可知, T1 相的电子功函数的值在 3.40—4.53 eV

表 1 T1 相 10 个终结面的表面能和电子功函数  
Table 1. The surface energies and electron work functions of ten surfaces.

面	终结面	表面能/J·m <sup>-2</sup>	功函数/eV
A	Al-Cu-Li	1.24	3.64
B	Cu	1.10	3.91
C	Al-Cu-Li	1.20	3.70
D	Al	1.28	4.27
E	Al-Cu-Li	1.02	3.89
F	Al-Cu-Li	1.07	4.35
G	Al-Cu	0.84	4.29
H	Al-Li	0.86	4.53
I	Al-Cu	0.59	4.12
J	Li	0.83	3.40

之间. 可以看出, 当终结面中含有 Li 原子, 其功函数相对来说较小. 但也有一些特例, 如 *F*, *H* 面, 尽管含有 Li 原子, 但其功函数相对较高, 分别为 4.35 eV 和 4.53 eV. *F* 面虽然为 Al-Cu-Li 面, 但是其表面只含有一个 Li 原子, 所占比例较小, 其表面功函数主要由 Al, Cu 原子所决定, 如图 3(b) 所示. 而 *H* 面虽为 Al-Li 终结面, 但经过弛豫后 Li 原子下沉到表层以下, 导致最外层原子主要为 Al 原子, 如图 3(c) 所示. 此外, 对于纯 Li 终结的 *J* 面来说, 全 Li 组成导致了最低的功函数.

以上结果可以看出, 决定材料耐蚀性的功函数, 主要与材料表面原子组成相关. 而电负性常用于描述元素原子对电子的约束能力, Cu, Al 和 Li 的电负性分别为 1.90, 1.61 和 0.98. T1 相中的 3 种元素中, Li 的电负性最小, 对电子的束缚能力最弱, 电子更容易从表面逸出, 导致材料的电子功函数下降. 为了进一步说明, 当终结面含 Li 时对电子功函数的影响, 我们给出含 Li 表面, 即 *A*, *C*, *E* 和 *J* 面的电荷密度分布图. 由图 4 可以看出 Al, Cu 原子周围有大量电子, 而 Li 周围基本无电子, Al, Cu 原子比 Li 原子具备更强的电子束缚能力. 这一结果基本符合原子电负性的规律.

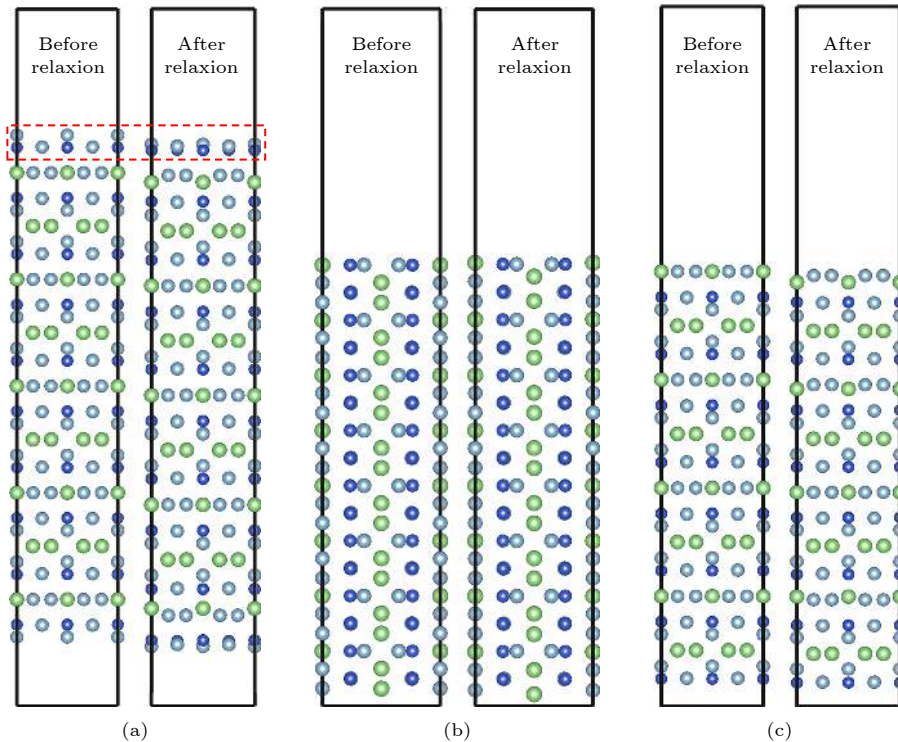


图 3 (a) 面 *I*, (b) 面 *F*, (c) 面 *H* 3 个终结面弛豫前后原子构型

Fig. 3. Atomic configurations of (a) surface *I*, (b) surface *F* and (c) surface *H* before and after relaxation.

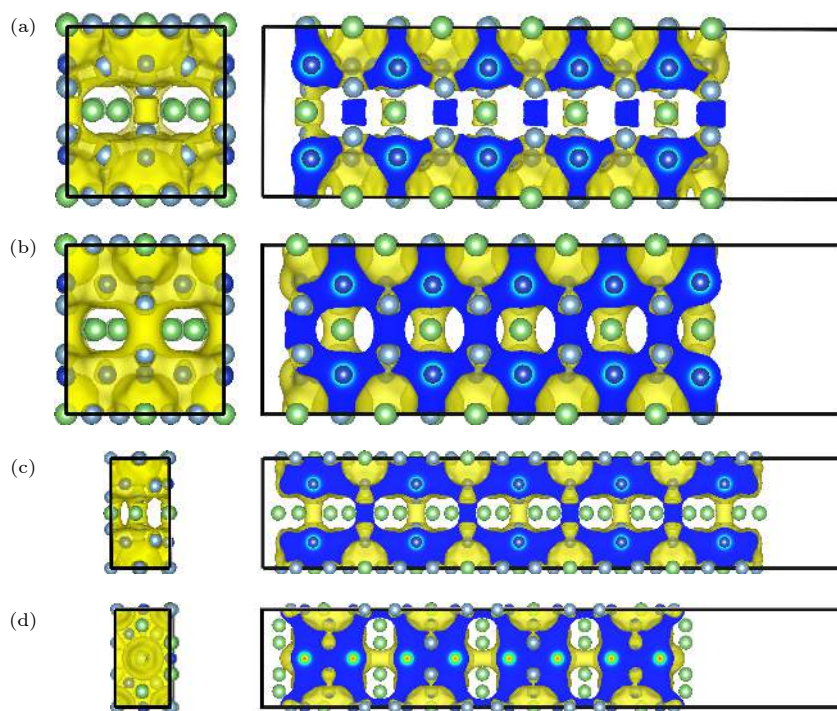


图 4 (a) 面 A, (b) 面 C, (c) 面 E 以及 (d) 面 J 的电子密度分布

Fig. 4. Electron density distribution of (a) surface A, (b) surface C, (c) surface E, and (d) surface J.

### 3.2 应力对表面能和功函数的影响

作为结构材料的铝合金通常服役于应力条件, 而应力状态下的腐蚀也有别于无应力条件下. 有研究表明, 材料在应力条件下强度和刚度降低, 材料的腐蚀性能与无应力时有所差别<sup>[25–28]</sup>. 因此研究应力状态下 T1 相的耐蚀性, 对于探索应力腐蚀机理也具有一定意义.

根据应变方向, 以 1.0% 为应变步长, 计算了 T1 相 10 个终结面, 在  $X$  和  $Y$  方向上应变从  $-2.0\%$  到  $2.0\%$  时 (共计 25 个状态) 的表面能和电子功函数. 为了方便比较, 这里着重讨论应变条件下, T1 相表面能和电子功函数波动情况. 表 2 为在 25 个状态下, 各个面的表面能和电子功函数最高值与最低值之差.

由表 2 可以看出施加应变后, 每个面的表面能和功函数变化值是大小不一, 这主要是因为每个终结面的原子种类不同, 应变对表面的影响也不同. 在表面能方面, 应变的影响在  $0.19\text{--}0.59\text{ eV}$ , 其中  $B$  面的表面能变化最大. 由图 5 可知, 在无应变情况下, 以及在  $X$  和  $Y$  方向上应变情况相反时, 表面能基本不变; 而应变情况相同时会导致表面能上升, 且张应变导致的表面能上升更明显. 这与纯金属的研究结果略有不同, 纯金属在应力的作用下,

表面能的变化一般是呈现对称的, 但  $B$  面的表面能变化却不对称, 这主要是因为 T1 相属于三元合金相, 而非纯金属块体相. 压和张应变会导致表面的重构, 进而对表面能产生不一样的影响.

表 2 应变条件下表面能和功函数的波动量  
Table 2. Fluctuation of surface energy and work function with strain.

面	表面能变化量/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	功函数变化量/eV
A	0.41	0.14
B	0.59	0.09
C	0.25	0.09
D	0.16	0.12
E	0.21	0.14
F	0.31	0.07
G	0.34	0.08
H	0.37	0.05
I	0.37	0.15
J	0.18	0.04

相对于表面能的变化, 功函数变化较小, 不超过  $0.15\text{ eV}$ . 图 6 为  $I$  面的电子功函数随应变变化的等高线图. 拉应变的施加会致使  $I$  面功函数增大, 进而导致表面耐腐蚀性能的提升; 而压应变却使功函数变小, 材料的耐蚀性能减弱. 这与以往的大多数研究纯金属<sup>[29]</sup> 结论相反, 以往结论通常认

为拉应变使得原子之间距离增大, 电荷密度减小, 进而使得电子功函数变小. 对于 *I* 面而言, 拉应变使得表层的 Al 原子进一步与次外层融合, 如图 3(a) 所示, 反而增加了原子密度和电子密度, 获得较高的电子功函数, 类似的结果也出现在其他金属相中 [30].

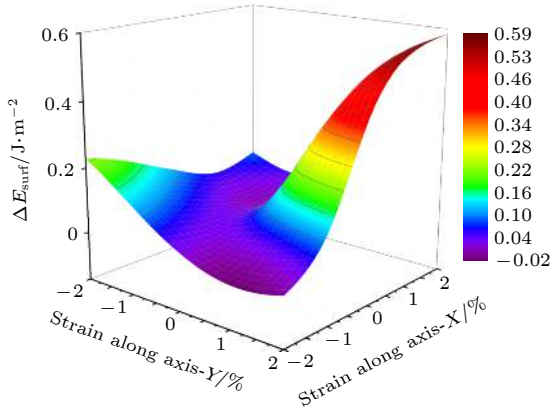


图 5 面 *B* 应变条件下表面能的变化  
Fig. 5. Surface energy of surface *B* with strain.

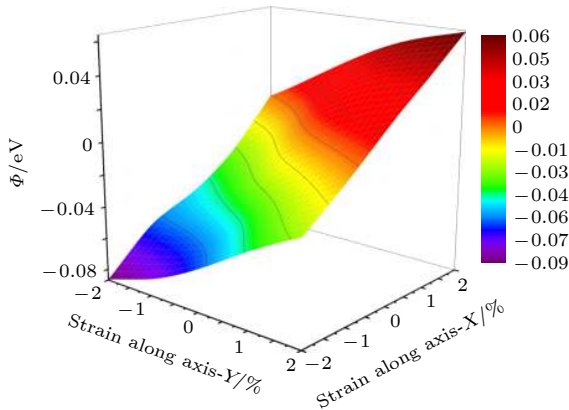


图 6 面 *I* 应变条件下电子功函数的变化  
Fig. 6. Work function of surface *I* with strain state.

### 3.3 掺杂对 T1 相形成的影响

T1 相通常是在热处理阶段析出的, 为了促进

其析出, 会添加 Ag, Zn 和 Mg 等合金元素. 而合金元素作用机理及其在 Al/T1 界面行为仍然有待研究. 根据已有的模型 [3], 我们构建 Al(111)/T1(010) 界面模型, 如图 7 所示, 模型包含 11 层 Al 原子和 1 个单元 T1 相, 其中中间 3 层 Al 原子固定. 基于这模型, 采用文献 [31] 所用的替位能的计算方法, 计算 Ag, Zn 和 Mg 3 种原子在界面 15 处位置的替位能变化.

图 8 是 Ag, Zn 和 Mg 原子替换 15 个特征位置后替位能的结果. 在 Al 基体中, 随之不断靠近界面, 替位能不断降低; 但越过界面, 在 T1 相中各种合金原子替位能重新变大, 且为正值, 表明 Ag, Zn 和 Mg 原子不易固溶至 T1 相中. 以上结果说明合金元素原子更倾向于在 Al/T1 相界面处偏聚, 这也与实验结果一致 [32]. 比较 3 种原子, Ag 原子具有更低的替位能, 且在 e1 和 e2 位置已经为负值, 可以看出, 大多数情况下, Ag 的替位能最小, 这主要与其原子半径有关, Zn, Al, Ag 和 Mg 4 种原子的半径分别为 134, 143, 144, 160 pm. 在合金或中间相中, 原子间通过金属键结合, 原子半径是替位能的主导因素, Ag 与 Al 具有最接近的原子半径, 替位导致的晶格畸变最小, 也因此获得最低的替位能. 因此, 当 Ag 富集在界面处, 能有效降低 Al/T1 相的界面应力, 从而促进 T1 相的析出, 这也符合实验观察的现象 [33,34]. 此外, 由图 8 可以发现, 当 Ag, Zn 和 Mg 原子替位 Li 原子时, 无论是界面还是 T1 相内, 通常可以获得较低的替位能, 这一结果与 Li 原子本身特性有关. Li 是碱金属, 对电子束缚能力弱, 被替位后, 由于替位原子的电负性大于 Li, 电子重新被吸引过来, 进而降低了能量. 同时结合第 2 节的计算结果可知, 当 Ag, Zn 和 Mg 原子替位表面的 Li 后, 由于具有高于 Li 的电负性, 会使得电子功函数提高, 进而提高 T1 相的耐蚀能力.

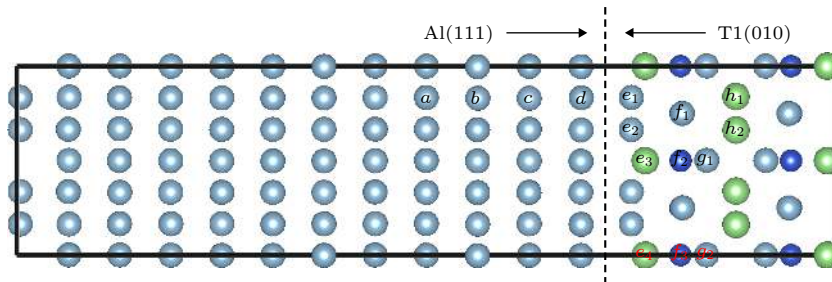


图 7 界面模型及其原子替换位置  
Fig. 7. Interface model and atomic substitution positions.

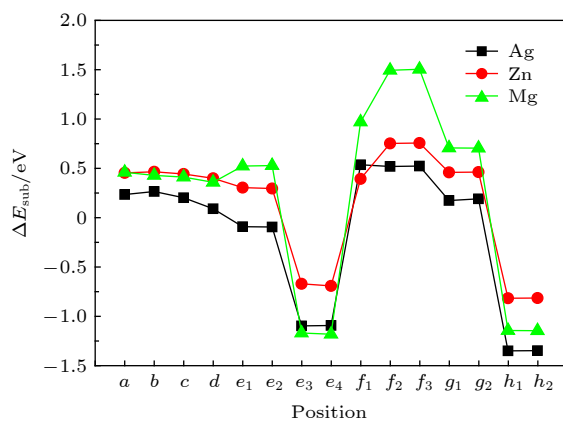


图 8 Mg, Zn 和 Ag 在 Al(111)/T1(010) 界面的替位能  
Fig. 8. The substitution energies of Mg, Zn and Ag in Al(111)/T1(010) interface.

## 4 结 论

综上所述, T1 相的 10 个终结面, 由于每个面的结构特点不一样, 导致了不同的表面能以及电子功函数, 这有别于常见的纯金属. T1 相的表面功函数主要由表面 Li 原子的密度控制, 当 Li 原子多时, 会导致表面功函数降低, 进而降低其耐蚀性能. 应变对表面能影响较大, 但对表面功函数影响较小. 由于应变致使 T1 相的表层与次表层发生交替, 会引起反常的功函数变化, 即张应变有时也会导致表面功函数上升的现象. Ag, Zn 和 Mg 原子在 Al/T1 界面行为的研究揭示, 这些合金原子易偏聚在界面处, 降低界面畸变, 从而促进 T1 相的析出. 同时这些原子更容易替位 Li 原子, 使得 T1 相的电子功函数上升, 进而提高 T1 相的耐蚀性能.

## 参考文献

[1] Cheng C, Wang X, Sun J X, Cao C M, Ma Y L, Liu Y X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 197101 (in Chinese) [程超, 王逊, 孙嘉兴, 曹超铭, 马云莉, 刘艳侠 2018 *物理学报* **67** 197101]  
[2] Jr. E A S, Staley J T 1996 *Prog. Aerosp. Sci.* **32** 131  
[3] Kim K, Zhou B C, Wolverson C 2018 *Acta Mater.* **145** 337

[4] Rioja R J 1998 *Mater Sci Eng, A* **257** 100  
[5] Kim Y S, Park I J, An B S, Park J G, Yang C W, Lee Y H, Kim J G 2020 *Mater. Chem. Phys.* **241** 122275  
[6] Duan Y H, Sun Y, He J H, Peng M J, Guo Z Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 046101 (in Chinese) [段永华, 孙勇, 何建洪, 彭明军, 郭中正 2012 *物理学报* **61** 046101]  
[7] Tao Y, Xiong T, Chao S, Kong L, Cui X, Li T, Song G L 2010 *Corros. Sci.* **52** 3191  
[8] Wadson D A, Zhou X, Thompson G E, Skeldon P, Oosterkamp L D, Scamans G 2006 *Corros. Sci.* **48** 887  
[9] Vera R, Delgado D, Rosales B M 2006 *Corros. Sci.* **48** 2882  
[10] Liu G L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2708 (in Chinese) [刘贵立 2010 *物理学报* **59** 2708]  
[11] Wang X Y, Jang J T, Li G A, Wang X M, Sun J, Zhen L 2020 *J. Alloy Compd.* **815** 152469  
[12] Li J F, Zheng Z Q, Li S C, Chen W J, Ren W D, Zhao X S 2007 *Corros. Sci.* **49** 2436  
[13] Eifert A J, Thomas J P, Jr R G R 1999 *Scr. Mater.* **40** 929  
[14] Zhang X, Zhou X, Hashimoto T, Liu B, Luo C, Sun Z, Tang Z, Lu F, Ma Y 2018 *Corros. Sci.* **132** 1  
[15] Buchheit R G, Moran J P, Stoner G E 1994 *Corrosion* **50** 120  
[16] Wang J, Wang S Q 2014 *Acta Phys-Chim. Sin.* **30** 551 (in Chinese) [王健, 王绍青 2014 *物理化学学报* **30** 551]  
[17] Wu J J, Tang X, Long F, Tang B 2018 *Chin. Phys. B* **27** 057701  
[18] Pang X, Yang W, Yang J, Pang M, Zhan Y 2018 *Intermetallics* **93** 329  
[19] Brik M G, Ma C-G, Krasnenko V 2013 *Surf. Sci.* **608** 146  
[20] Heifets E, Eglitis R I, Kotomin E A, Maier J, Borstel G 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235417  
[21] Sharma A, Berger R, Lewis D A, Andersson G G 2015 *Appl. Surf. Sci.* **327** 22  
[22] Liu J, Zhang X, Chen M, Li L, Zhu B, Tang J, Liu S 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 4004  
[23] Ma H, Chen X-Q, Li R, Wang S, Dong J, Ke W 2017 *Acta Mater.* **130** 137  
[24] Cao F, Zheng J, Jiang Y, Chen B, Wang Y, Hu T 2019 *Acta Mater.* **164** 207  
[25] Ye Z Y, Liu D X, Yuan M, Zhang X M, Yang Z, Lei M X 2015 *Acta Metall. Sin.* **28** 608  
[26] Brewick P T, DeGiorgi V G, Geltmacher A B, Qidwai S M 2019 *Corros. Sci.* **158** 108111  
[27] Nicolas A, Mello A W, Sangid M D 2019 *Corros. Sci.* **154** 208  
[28] Scott P M, Combrade P 2019 *J. Nucl. Mater.* **524** 340  
[29] Li W, Cai M, Wang Y, Yu S 2006 *Scr. Mater.* **54** 921  
[30] Kiejna A, Pogosov V V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10445  
[31] Kim K, Zhou B-C, Wolverson C 2019 *Scr. Mater.* **159** 99  
[32] Murayama M, Hono K 2001 *Scr. Mater.* **44** 701  
[33] Huang B P, Zheng Z Q 1998 *Acta Mater.* **46** 4381  
[34] Gumbmann E, de Geuser F, Sigli C, Deschamps A 2017 *Acta Mater.* **133** 172

# Corrosion mechanism of T1 phase in Al-Cu-Li alloy: First-principles calculations\*

Kong Min<sup>1)2)</sup> Wu Jing-Jing<sup>1)2)</sup> Han Tian-Ru<sup>1)2)</sup> Tang Xin<sup>1)2)†</sup>

1) (*Key Lab of New Processing Technology for Nonferrous Metal & Materials, Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*)

2) (*College of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China*)

( Received 9 September 2019; revised manuscript received 5 November 2019 )

## Abstract

First principle calculations in the framework of density functional theory are performed to calculate the T1 phase ( $\text{Al}_6\text{Cu}_4\text{Li}_3$ ), which is the main precipitation in Al-Cu-Li alloy. In this paper, the surface energy values and surface electron work functions of different termination surfaces in T1 phase are calculated. Meanwhile, the effects of stress and common alloying elements on the T1 phase are also discussed. There are 10 different termination surfaces for T1 phase. The surface energy varies between 0.59 and 1.28 J·m<sup>-2</sup>. It is found that the surface energy is dependent on the atomic configuration of the surface. The relaxation of the surficial atoms leads to low surface energy. For work function, it is controlled by the surficial atomic species. When a surface contains Li atoms, low work function is expected, which can be attributed to the low electronegativity of Li atom. The (010) T1 surface with Li termination has a minimum work function, 3.40 eV. In addition, as is different from pure metal, work function of some T1 surfaces shows unique behavior under stress state. The (010) T1 surface with Al and Cu termination has an increasing work function under the action of tensile strain. In fact, tensile strain induces the first and second surface layer to merge, which can improve the surface electronic density and raise work function. As a result, the corrosion resistance can be enhanced. Finally, the effect of alloying elements on the precipitation of T1 phase is studied. Al(111)/T1(010) interface is built and the substitution energy of Mg, Zn and Ag are calculated. Comparing with Mg and Zn atom, the energy of Ag atom to substitute the interfacial one is low, meaning that Ag can relax the strain in the interface. Ag atom has the closest atomic radius to Al atom, and the same chemical valence as Li atom. Therefore, Ag atom is more likely to promote the precipitation of T1 phase, which is also in agreement with the experimental result.

**Keywords:** Al-Cu-Li alloy, T1 phase, electronic work function

**PACS:** 71.55.Ak, 61.30.Mp, 65.40.gh

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191365

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11364009) and the Guangxi Major Science and Technology Project, China (Grant No. AA17129005).

† Corresponding author. E-mail: [xtang@glut.edu.cn](mailto:xtang@glut.edu.cn)