

Sc和Ti对纯铝细化机理的价电子结构分析

李培杰^{*}, 叶益聪^{*}, 何良菊

清华大学机械工程系, 科技部中俄轻金属材料国际合作研发中心, 北京 100084;

清华大学航天航空学院, 北京 100084

^{*} 联系人, E-mail: yeyc@mails.thu.edu.cn

2007-12-10 收稿, 2008-04-15 接受

高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(批准号: 20050003042)

摘要 传统的相图理论和晶体界面共格理论无法从本质上解释 Sc 和 Ti 对纯铝及铝合金的细化作用差别的机理. 运用固体与分子经验电子理论(EET)研究了 Al-Ti, Al-Sc 两种合金的价电子结构, 通过计算共价键电子对数、界面电子密度差, 指出两种合金形核质点的晶体共价电子对数目多少、第二相颗粒与基体界面电子密度差的不同等因素, 是造成 Sc, Ti 对纯铝细化作用差别的本质原因.

关键词

固体与分子经验电子理论

细化机理

价电子结构

Al₃Sc

Al₃Ti

晶粒细化处理是提高铝及铝合金综合性能的重要途径之一. 在众多细化晶粒的方法中, 添加有效的晶粒细化剂是应用最为广泛的技术措施^[1,2].

钛(Ti)和钪(Sc)都是第四周期过渡族元素, 原子序数分别为 21 和 22, 具有相似的原子结构和晶体结构. 两者都是铝和铝合金的有效细化剂^[3], 往铝中添加少量Ti或Sc可以很好地控制晶粒大小, 但是作用机理存在三方面的差异: 一是相图富铝端的反应机制不同; 二是作为形核质点的初生相颗粒与基体的错配度不同; 三是相同溶质浓度下熔体中初生相的量不同.

当Sc和Ti的添加量都很小时(比如质量百分数小于 0.2%), Ti对纯铝的细化作用好于Sc; 而当添加量超过一定值时, Sc对纯铝的细化效果则远远超过Ti. 实际上, 很多文献指出, Sc是目前发现的对铝具有最强细化作用的元素^[3,4].

应用传统的晶体界面共格理论和相图理论, 无法从本质上解释 Sc 与 Ti 对纯铝的细化作用随溶质浓度变化而发生根本变化的现象. 本文将运用余瑞璜先生创立的固体与分子经验电子理论(EET), 对这一现象进行分析和探讨.

1 Ti 和 Sc 对纯铝细化机理的不同

在平衡条件下, Ti含量超过 0.15%时, Al-Ti合金

在凝固过程中会析出初生Al₃Ti颗粒; Sc含量超过 0.55%时, Al-Sc合金在凝固过程中会析出初生Al₃Sc颗粒. 这两种初生相颗粒成为合金后续凝固过程的有效结晶核心, 是Ti, Sc能够细化纯铝的共同机理^[1,5].

通过对 Al-Ti, Al-Sc 相图以及初生相颗粒的晶体结构进一步分析可以得到, Ti, Sc 对于纯铝的细化机理存在三点不同.

1.1 富铝端发生的反应

从图 1 可以看到, 在富铝端, Al 与 Ti 发生包晶反应, 而 Al 与 Sc 发生共晶反应. 反应式分别为:



Al-Ti合金中, 当熔体温度降低到略低于包晶反应温度 665 °C 而发生包晶转变时, α 相将依附于 Al₃Ti 上而形核, 即 Al₃Ti 的存在直接促进了形核. Al-Sc合金中, 当熔体温度降低到略低于共晶反应温度 655 °C 而发生共晶转变时, 共晶 α 相借助于初生 Al₃Sc 颗粒形核长大, 共晶 Al₃Sc 难于析出且长大较慢, 因而形成离异共晶^[6,7](见图 2). 通常认为, 构成包晶反应的形核剂具有优越性. 利用包晶反应而起到非均质形核的孕育作用之所以特别有效, 其原因在于包晶反应提供了无污染的非均质晶核的界面. 因此, 从富铝端发生

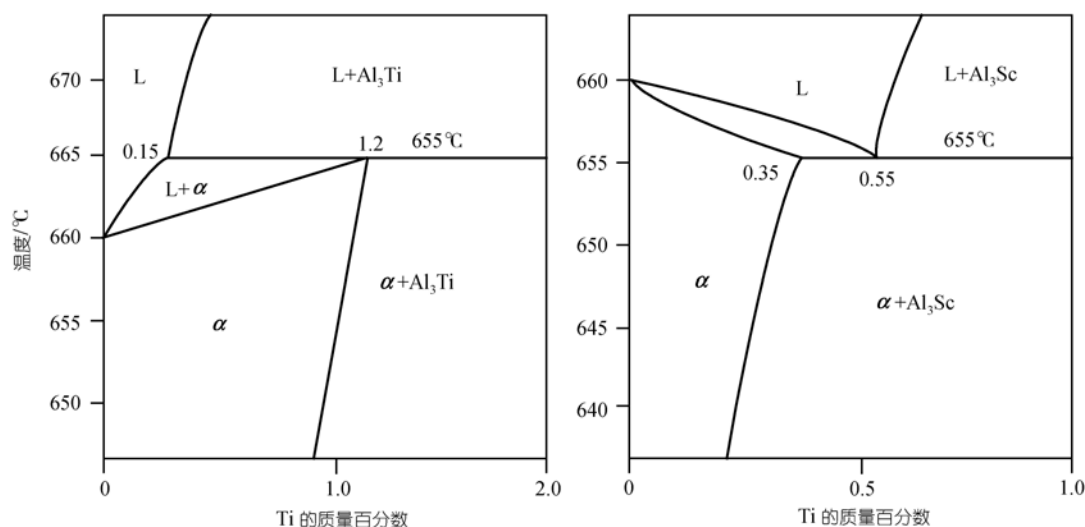


图 1 Al-Ti 和 Al-Sc 二元合金相图富铝端示意图

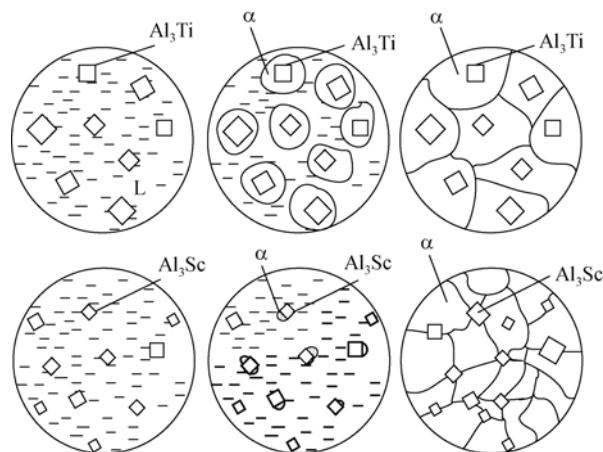


图 2 Al-Sc 和 Al-Ti 结晶过程示意图

Sc 浓度超过共晶点 0.55%(质量分数)、Ti 浓度超过 0.15%(质量分数)

的反应来看, Ti 对纯铝的细化作用较 Sc 略胜一筹.

1.2 初生相颗粒与铝基体之间的错配度

两种初生相颗粒 Al_3Ti 和 Al_3Sc 的晶体结构见表 1 和图 3. Al_3Ti 与 Al 的晶格结构差别较大(前者是面心四方, 后者是面心立方), 只有三组可能匹配的取向关系 [2], 其中只有第二组的错配度为 0.23%, 其他两组的错配度接近 5%. Al_3Sc 与 Al 基体晶格结构极其相似, 均为面心立方(前者晶格结构为 L_{12} , 后者晶格

表 1 Al_3Ti 和 Al_3Sc 晶体结构对比 [6]

晶体	晶格类型	晶格常数
Al	A1, 面心立方	$a = 4.05 \text{ \AA}$
Al_3Ti	DO_{22} , 四方	$a = 3.851 \text{ \AA}, c = 8.608 \text{ \AA}$
Al_3Sc	L_{12} , 面心立方	$a = 4.105 \text{ \AA}$

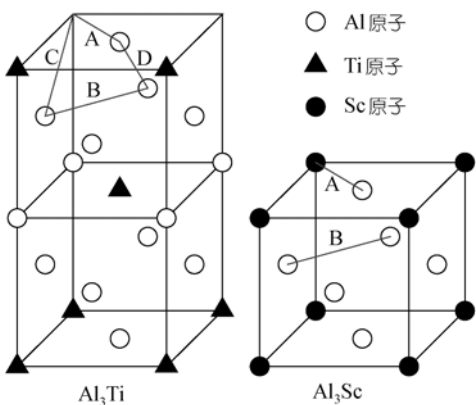


图 3 Al_3Ti 和 Al_3Sc 的晶体结构和共价电子数最多的键示意图(与表 3 和 4 对应)

结构为 A1), 晶格常数也相近, Al_3Sc 与 Al 的各个晶面错配度均小于 1.5%(见表 2). 实际上, 与其他任何已知的异质形核质点相比, Al_3Sc 与 Al 基体的共格度是最高的 [7].

因此, 仅从第二相与铝基体之间错配度的角度分析, Al_3Sc 比 Al_3Ti 具有更好的形核条件, Sc 对纯铝的细化作用更强一些. 但是, 决定合金晶粒细化效果

表 2 Al_3Ti 、 Al_3Sc 与 Al 匹配的取向关系 [2,6]

1	$(001)\text{Al} // (001)\text{Al}_3\text{Ti}$ $[011]\text{Al} // [110]\text{Al}_3\text{Ti}$	错配度~4.93%
2	$(221)\text{Al} // (001)\text{Al}_3\text{Ti}$ $[110]\text{Al} // [210]\text{Al}_3\text{Ti}$	错配度~0.23%
3	$(011)\text{Al} // (001)\text{Al}_3\text{Ti}$ $[011]\text{Al} // [100]\text{Al}_3\text{Ti}$	错配度~4.93%
-	Al_3Sc 暴露于铝基体的所有晶面与铝基体之间	错配度<1.5%

的因素主要有两个,一是依赖于结晶核心的结晶率,二是单位体积熔体内的结晶核心数量.

1.3 单位体积熔体中初生相颗粒的数量

从 Al-Sc、Al-Ti 相图上由杠杆定律可以得到,如果两种合金中 Sc、Ti 的质量分数相同、凝固条件相同,当熔体温度降到共晶线/包晶线时,熔体中 Al_3Ti 的质量分数远大于 Al_3Sc 的质量分数.

Al_3Ti 中 Ti 的质量分数为 37.2%, Al_3Sc 中 Sc 的质量分数为 35.7%(也即相图上的两种金属间化合物的成分).以 Al-Sc、Al-Ti 合金中 Sc、Ti 的质量分数均为 0.7%为例,则此时:

$$\text{Al}_3\text{Ti}/L = (0.7 - 0.15)/(37.2 - 0.7) = 0.0157$$

$$\text{Al}_3\text{Sc}/L = (0.7 - 0.55)/(35.7 - 0.7) = 0.0043$$

从而, Al_3Ti 和 Al_3Sc 占液相的比例的比值为:

$$\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Al}_3\text{Sc} = 0.0157/0.0043 = 3.65$$

Al_3Sc 与 Al_3Ti 密度相近(3.026 g/cm^3 与 3.37 g/cm^3),如果析出的初生 Al_3Sc 颗粒与 Al_3Ti 颗粒尺寸相近,那么熔体中 Al_3Ti 颗粒的数量将远大于 Al_3Sc 颗粒的数量.由此分析得到, Ti 对纯铝的细化作用应该比 Sc 更好一些.

综上所述,由传统理论得到的影响细化效果的三点因素是:(1) 构成包晶反应的细化剂具有优越性, Al-Ti 之间发生的是包晶反应,而 Al-Sc 之间发生的是共晶反应;(2) 从第二相与铝基体之间错配度的角度分析, Al_3Sc 比 Al_3Ti 具有更好的形核条件;(3) 根据杠杆定律,如果初生 Al_3Sc 与 Al_3Ti 尺寸相近,则熔体中 Al_3Sc 的数量远小于 Al_3Ti .如果仅从这三个因素来分析,无法得出 Sc 与 Ti 对纯铝的细化作用孰优孰劣的结论.而实际上,许多研究工作表明, Ti 对纯铝的细化效果不如 Sc^[2].更确切地说,当 Al-Sc、Al-Ti 合金中的 Sc、Ti 元素浓度较小时, Ti 对纯铝的细化效果要好于 Sc;当两者浓度都达到一定水平时, Sc 的细化效果则超过 Ti.

通过前面的分析,运用传统的晶体界面共格理论和相图理论,无法从本质上解释 Sc 与 Ti 对纯铝的细化作用随溶质浓度变化而发生根本变化的现象.下面将尝试从合金价电子结构的角度对上述现象进行更为深入的探讨.

2 价电子结构计算

2.1 Al_3Sc 和 Al_3Ti 的价电子结构计算

余瑞璜先生创建的固体与分子经验电子理论

(EET),是以确定晶体内各原子的状态为基础,描述晶体价电子结构的理论^[8,9].很多学者利用该理论做出了卓有成效的研究工作^[10~15].原子的状态决定着原子的共价电子数、晶格电子数、单键半距等价电子参数,由余氏建立的经验方程可求得这些参数.键距差法是 EET 的基本方法,计算键距差所用的基本理论工具是 EET 给出的共价键距的键距公式:

$$D_n^{u-v} = R_u(l) + R_v(l) - \beta \lg n_\alpha, \quad (1)$$

式中脚标 u 和 v 表示成键的两个原子; α 表示键序的标号,一般按键的长短从短键起始顺序标为 $A, B, C \dots N$; D_n^{u-v} 为 u 和 v 两原子的共价键距; R 为单键半距; n_α 为共价电子对的数目; β 为参数,其值按下式确定:

$$\beta = \begin{cases} 0.0710 \text{ nm} & n_\alpha^M < 0.25 \text{ 或 } n_\alpha^M > 0.75, \\ 0.0600 \text{ nm} & 0.300 \leq n_\alpha^M \leq 0.700, \\ 0.0710 - 2.2\varepsilon \text{ nm} & n_\alpha^M = 0.250 + \varepsilon \text{ 或 } n_\alpha^M = 0.750 - \varepsilon. \end{cases}$$

由于 Al_3Sc 和 Al_3Ti 的晶体结构已确定,因此可运用键距差方法建立方程组,具体计算步骤参见文献^[8, 13].计算过程等同键数目 l 的确定,可以参见文献^[13, 14].

通过文献^[13]提供的杂化表,可以得到 Al、Ti 和 Sc 的 n_c , $R_{\text{Al}}(l)$, $R_{\text{Ti}}(l)$ 和 $R_{\text{Sc}}(l)$.由于 β 的取值不定性,以及 Al、Sc、Ti 的多种杂化状态,使得各共价键价电子组态很多,计算量很大.通过编程,借助数学计算软件可以很快得到扫描计算结果.结果发现 Al_3Sc 一共有 8 种情形理论键距和实验键距满足 $|\Delta D_{n\alpha}| \leq 5 \times 10^{-3} \text{ nm}$,其中有两种情形满足 $|\Delta D_{n\alpha}| \leq 5 \times 10^{-4} \text{ nm}$; Al_3Ti 一共有 29 种情形理论键距和实验键距满足 $|\Delta D_{n\alpha}| \leq 5 \times 10^{-3} \text{ nm}$,其中有两种情形满足 $|\Delta D_{n\alpha}| \leq 5 \times 10^{-4} \text{ nm}$.如文献^[13]指出的那样,当实验晶格常数的精度为 10^{-4} nm 时,我们仅考虑满足 $|\Delta D_{n\alpha}| \leq 5 \times 10^{-4} \text{ nm}$ 的情况.原理上越可能的状态, $|\Delta D_{n\alpha}|$ 越小.本文确定的两种化合物的价电子结构列于表 3 和 4,表中长度单位为埃($\text{\AA}$).

计算得到, Al_3Sc 的最强键 Sc—Al 键和次强键 Al—Al 键(图 3)的共价键电子对数 n_c 值分别为 0.3349 和 0.1358, Al_3Ti 的最强键 Ti—Al(2) 键和次强键 Al—Al(1) 键(图 3)的共价键电子对数 n_c 值分别为 0.3990 和 0.2675. Al_3Ti 的第四强键的 n_c 值为 0.1422,也比 Al_3Sc 次强键的 n_c 值大.

表3 Al₃Sc 的价电子结构^{a)}

键名	I_α	$D_{n\alpha}$	$\bar{D}_{n\alpha}$	n_α	$\Delta D_{n\alpha}$
$D_{nA}^{\text{Sc-Al}}$	24	2.903	2.9002	0.3349	0.0028
$D_{nB}^{\text{Al-Al}}$	24	2.903	2.9002	0.1358	0.0028
$D_{nC}^{\text{Sc-Sc}}$	6	4.105	4.1022	0.0082	0.0028
$D_{nD}^{\text{Al-Al}}$	18	4.105	4.1022	0.0013	0.0028
$D_{nE}^{\text{Sc-Al}}$	48	5.028	5.0252	0.0001	0.0028

a) Al 的杂阶 $\sigma = 6$, 共价电子对数 $n_c = 3$, 单键半距 $R(l) = 1.190$; Sc 的 $\sigma = 6$, $n_c = 2.3751$, $R(l) = 1.4252$

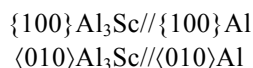
表4 Al₃Ti 的价电子结构^{a)}

键名	I_α	$D_{n\alpha}$	$\bar{D}_{n\alpha}$	n_α	$\Delta D_{n\alpha}$
$D_{nA}^{\text{Ti-Al(2)}}$	8	2.7231	2.7236	0.3990	0.0005
$D_{nB}^{\text{Al(1)-Al(1)}}$	8	2.7231	2.7236	0.2675	0.0005
$D_{nC}^{\text{Ti-Al(1)}}$	16	2.8877	2.8882	0.2122	0.0005
$D_{nD}^{\text{Al(1)-Al(2)}}$	16	2.8877	2.8882	0.1422	0.0005
$D_{nE}^{\text{Ti-Ti}}$	4	3.8510	3.8515	0.0078	0.0005
$D_{nF}^{\text{Al(1)-Al(1)}}$	8	3.8510	3.8515	0.0035	0.0005
$D_{nG}^{\text{Al(2)-Al(2)}}$	4	3.8510	3.8515	0.0035	0.0005
$D_{nH}^{\text{Al(1)-Al(1)}}$	4	4.3040	4.3045	0.0006	0.0005
$D_{nI}^{\text{Ti-Al(2)}}$	4	4.3040	4.3045	0.0009	0.0005

Al 的杂阶 $\sigma = 5$, 共价电子对数 $n_c = 2.8970$, 单键半距 $R(l) = 1.190$; Ti 的 $\sigma = 9$, $n_c = 2.3921$, $R(l) = 1.2942$

2.2 Al-Sc 和 Al-Ti 合金两相界面电子结构计算

一般情况下, 晶粒的长大伴随着界面的移动, 而晶界的运动与界面上电子密度的连续性有关. 如果界面上电子密度的连续性较差甚至不连续, 这将抑制晶粒长大, 也就是说有利于晶粒细化^[9], 那么通过计算和对比分析Al-Sc和Al-Ti合金不同相之间的界面电子密度差, 可以对两者的晶粒细化机制做更为深入的探讨. 对于Al-Sc合金, 由于Sc在Al中的固溶度很低, 因此可以近似把Al-Sc合金视为由纯铝相(α -Al)和Al₃Sc相组成, 这样做不仅简化了问题而且不会影响实质结果. 考察两相界面:



对于 Al₃Sc 的(100)晶面,

$D_A=2.903$, $I_A=8$; $D_B=4.105$, $I_B=4$; $D_C=4.105$, $I_C=4$. 该晶面上各共价键上共用电子对的总和:

$$\sum n_c^{(100)} = n_A I_A + n_B I_B + n_C I_C = 3.3284.$$

该晶面的面积:

$$S_{\text{Al}_3\text{Sc}}^{(100)} = a^2 = 16.851A^2.$$

该晶面上的共价电子密度为

$$\rho_1 = \frac{3.3284}{16.851} = 0.197519 / A^2.$$

类似地计算出 Al(100)晶面的共价电子密度为

$$D_A=2.8635, I_A=4; D_B=4.4096, I_B=4,$$

$$\sum n_c^{(100)} = n_A I_A + n_B I_B = 0.85208,$$

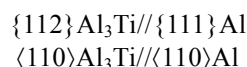
$$S_{(111)}^{\text{Al}} = a^2 = 16.399A^2,$$

$$\rho_2 = \frac{0.85208}{16.399} = 0.05196 / A^2.$$

从而可以求得界面上的电子密度差为

$$\Delta\rho_{(\text{Al}_3\text{Sc-Al})} = \frac{|\rho_1 - \rho_2|}{\frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2)} = 116.7\%,$$

同样, 由于Ti在Al中的固溶度也很低, 因此可以近似把Al-Ti合金视为由纯铝相和Al₃Ti相组成. Al₃Ti与铝基体之间存在以下的位向关系^[11]:



对于 Al₃Ti 的(112)晶面,

$$D_A=2.723, I_A=8; D_B=2.723, I_B=8,$$

$$D_C=2.8877, I_C=16; D_D=2.8877, I_D=16,$$

$$\sum n_c^{(100)} = n_A I_A + n_B I_B + n_C I_C + n_D I_D = 10.504,$$

$$S_{(112)}^{\text{Al}_3\text{Ti}} = 36.3264A^2,$$

$$\rho_1 = \frac{10.504}{36.3264} = 0.289156 / A^2.$$

对于 Al 的(111)晶面,

$$D_A=2.8635, I_A=6; D_B=2.8635, I_B=6,$$

$$\sum n_c^{(100)} = n_A I_A + n_B I_B = 2.50284,$$

$$S_{(111)}^{\text{Al}} = 14.2022A^2,$$

$$\rho_2 = \frac{2.50284}{14.2022} = 0.176229 / A^2.$$

求得:

$$\Delta\rho_{(\text{Al}_3\text{Ti-Al})} = \frac{|\rho_1 - \rho_2|}{\frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2)} = 48.53\%,$$

即, Al₃Sc 与铝基体之间界面电子密度差 $\Delta\rho$ (116.7%), 远大于 Al₃Ti 与铝基体之间的 $\Delta\rho$ (48.53%), 前者抑制晶粒长大的作用更为强烈.

3 结果分析

由上述计算得知, Al₃Ti的最强键Al—Ti键和次强键Al—Al键的共价电子对数 n_c 比Al₃Sc的最强键Al—Sc键和次强键Al—Al键的 n_c 大, 甚至Al₃Ti的第四强

键的 n_c 值也比 Al_3Sc 第二强键的 n_c 值大(见表 3, 4 和图 3). 纯铝相中的最强键 $\text{Al}-\text{Al}$ 的共价电子对数 n_c 则相对较小, 为 0.2086^[15]. 这表明 Al 与 Ti 的结合倾向最大, 凝固过程中最容易析出 Al_3Ti ; Al 与 Sc 的结合倾向次之, 当 $\text{Al}-\text{Sc}$ 合金中 Sc 元素浓度达到一定水平时, 随着熔体温度的下降, 熔体中才析出 Al_3Sc . 因此, 当 Ti , Sc 元素加入量小的时候(比如 0.2%), Al_3Ti 容易大量析出, 而 Al_3Sc 则无法析出. 这也定性解释了 $\text{Al}-\text{Sc}$ 相图中 Al_3Sc 析出的临界浓度为 0.55%(质量分数)(0.33%(原子数分数)), 而 $\text{Al}-\text{Ti}$ 相图中 Al_3Ti 析出的临界浓度仅为 0.15%(质量分数) (0.08%(原子数分数))的现象.

但是, 当元素添加量达到一定水平的时候(如 0.7%(质量分数)), 由于 Al_3Ti 偏聚现象严重, 尽管析出量很大, 但是过分的长大和严重的团聚使得有效核心数量大大减少. 在同样的凝固条件下, Al_3Sc 也大量析出, 而且团聚程度较 Al_3Ti 轻, Al_3Sc 的尺寸也相对较小, 从而有效核心数量大大增加, 甚至超过 Al_3Ti (尽管从杠杆定律得知 Al_3Ti 的质量分数比 Al_3Sc 大得多). 并且, Al_3Sc 与铝基体的共格度比 Al_3Ti 与铝基体的共格度高, 从而依赖于 Al_3Sc 的结晶率要比依赖于 Al_3Ti 的结晶率高, 因此 Sc 对纯铝的细化能力将超过 Ti .

此外, 两相界面电子密度差 $\Delta\rho(\text{Al}_3\text{Sc}-\text{Al})$ 为 116.7%, 远大于 $\Delta\rho(\text{Al}_3\text{Ti}-\text{Al})$ 的 48.53%. 文献^[9]指出, 假设晶粒长大伴随着界面上电子的输运, 那么电子

密度偏离连续自然能对晶粒的长大起抑制作用. 因此, $\Delta\rho$ 越大, 即两相界面(基体相与第二相)的电子密度差越大, 就越能起到细化晶粒的作用. 从这个角度分析, 也能得到 Sc 对纯铝的细化作用好于 Ti 的结论.

4 结论

运用固体与分子经验电子理论(EET)计算了 $\text{Al}-\text{Ti}$, $\text{Al}-\text{Sc}$ 两种合金的价电子结构, 得到影响 Sc , Ti 对纯铝细化效果的价电子结构因素:

(1) 各键共价电子对数的差异, 导致 Al_3Ti 的偏聚倾向比 Al_3Sc 更强烈, 在 Ti 、 Sc 元素含量较低的情况下, Al_3Ti 更容易析出成为形核质点, 有利于细化纯铝晶粒. 但随着元素添加量的增加, Al_3Ti 更容易长大团聚从而减少核心数量, 导致 Al_3Sc 颗粒数量可能超过 Al_3Ti , 并且由于 Al_3Sc 与铝基体的共格度更高, 因此 Sc 对纯铝的细化能力将超过 Ti .

(2) Al_3Sc 与铝基体的界面电子密度差远大于 Al_3Ti 与铝基体的界面电子密度差, 更能起到抑制晶粒长大的作用, 使得 Sc 对纯铝的细化作用进一步加强.

因此, 尽管能与 Al 发生包晶反应的细化剂 Ti 具有反应机制上的优越性, 而且凝固过程中析出的 Al_3Ti 晶体的总量远大于 Al_3Sc 晶体的总量(当合金元素添加量相同时), 但由于上述的晶体价电子结构因素的存在, 使得当合金元素添加量达到一定水平时, Sc 对纯铝的细化效果比 Ti 强.

参考文献

- Easton M, John D. Grain refinement of aluminum alloys: part I. the nucleant and solute paradigms-a review of the literature. *Metall Mater Trans A*, 1999, 30(6): 1613—1623[doi]
- Murty B S, Kori S A, Chakraborty M. Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying. *Int Mater Rev*, 2002, 47(1): 3—29[doi]
- Filatov Y A, Yelagin V I, Zakharov V V. New Al-Mg-Sc alloys. *Mater Sci Eng A*, 2000, 280: 97—101[doi]
- 林肇琦. 新一代铝合金——铝钎合金的发展概况. *材料导报*, 1992, 3: 10—16
- 潘青林. Al-Mg-Sc 合金的再结晶. *中国有色金属学报*, 1998, 8: 427—430
- Mondolfo L F. Aluminum alloys: structure and properties, London: Butterworths, 1976
- Norman A F, Prangnell P B, McEwen R S. The solidification behaviour of dilute aluminium-scandium alloys. *Acta Mater*, 1998, 46(16): 5715—5732[doi]
- 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论. *科学通报*, 1978, 23: 217—224
- 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能. 北京: 科学出版社, 2002
- 郑伟涛, 张瑞林, 余瑞璜. Ag-Cu、Au-Cu 二元合金形成能和高相图的研究. *科学通报*, 1990, 35(9): 705—708
- 郑伟涛, 余瑞璜, 张瑞林. Cu-Au 二元合金有序-无序相平衡研究. *科学通报*, 1992, 37(2): 179—181
- 刑胜娣, 余瑞璜. 金属化合物 Ti_3Al 的价电子结构及其力学性能. *吉林大学自然科学学报*, 1985, 1: 62—69
- 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 231—240
- 吴畏, 张瑞林. 键距差方法中等同键数值的计算机计算方法. *吉林大学自然科学学报*, 1993, 4: 57—60
- 高英俊. Al-Mg-Sc 合金的原子键强和力学性能. *稀有金属*, 2004, 28(1): 171—174