

# 稀土对镁合金应力腐蚀影响电子理论研究<sup>\*</sup>

刘贵立<sup>†</sup>

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)

(2006 年 2 月 14 日收到, 2006 年 7 月 28 日收到修改稿)

建立了镁合金纯净晶界及其析出  $Mg_{17}Al_{12}$  相的晶界原子集团, 应用实空间的递归方法计算了铝、稀土元素在晶界的偏聚能, 晶界处铝、稀土原子间相互作用能和不同体系的费米能级. 讨论了铝、稀土在晶界的偏聚行为, 铝、稀土原子间的相互作用与有序化的关系及稀土对镁合金晶间应力腐蚀影响的物理本质. 研究发现, 铝、稀土原子偏聚于晶界, 铝原子间相互排斥, 在晶界区形成有序相  $Mg_{17}Al_{12}$ , 稀土原子间互相吸引, 形成原子团簇, 稀土原子团吸引铝原子, 使铝原子渗入稀土团簇中, 形成稀土化合物. 因此, 稀土具有抑制铝在晶界形成导致应力腐蚀的阴极相  $Mg_{17}Al_{12}$  的作用, 提高镁合金的晶间应力腐蚀抗力.

关键词: 电子理论, 镁合金, 应力腐蚀, 稀土

PACC: 7120, 6170N, 8160

## 1. 引 言

由于镁合金具有密度低、比强度和比刚度高, 阻尼性、电屏蔽性及铸造性能好等优点, 在汽车、电子通信及航空航天等领域的应用得到了迅猛的发展<sup>[1]</sup>. 其中 AZ91 合金为应用最广的铸造镁合金, 大约占镁合金总量的 90% 左右. 但铸造镁合金具有很强的应力腐蚀敏感性, 当腐蚀性溶液与拉应力共同作用于合金时, 在远低于其屈服强度的情况下便会产生破坏, 使其应用范围受到很大限制.

实验研究发现, 纯镁并不发生应力腐蚀现象, 当镁合金中存在铝元素时合金具有应力腐蚀敏感性, 含铝量在 6% 左右时应力腐蚀开裂敏感性最强<sup>[2]</sup>. 进一步的研究表明, 稀土具有抑制镁合金应力腐蚀的作用, 镁合金中加入稀土元素后, 其应力腐蚀抗力明显提高. 关于镁合金腐蚀的实验研究很多<sup>[3-5]</sup>, 但相关的理论研究还很不够, 特别是从电子层面研究镁合金应力腐蚀的物理本质更为鲜见. 为此, 本文采用重位点阵模型, 通过电子计算机构造出镁合金  $\alpha$  相纯净晶界和析出  $Mg_{17}Al_{12}$  相的晶界原子集团, 采用实空间的递归方法从微观角度研究铝、稀土在镁  $\alpha$

相晶界的偏聚及其有序化(或团簇)行为, 研究镁合金晶界处不同组织体系的费米能级及其与合金应力腐蚀的关系, 进而探索镁合金应力腐蚀机理.

## 2. 递归方法的能量体系与物理参数

递归法不要求系统具备对称性, 十分适合分析无对称的物理系统<sup>[6,7]</sup>. 该方法首先采用紧束缚近似创建物理系统的初始哈密顿矩阵, 然后通过么正变换把哈密顿矩阵变换成三对角化形式. 在此基础上定义实空间局部格林函数, 格点态密度可由格林函数求出. 格点  $l$  的结构能可表示为

$$U_l = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{\alpha}(E) dE, \quad (1)$$

式中,  $U_l$  为格点  $l$  的结构能,  $E$  为能量,  $n_{\alpha}$  为  $l$  格点  $\alpha$  轨道的态密度,  $E_F$  为体系的费米能级, 是通过下式决定的:

$$N = \sum_{\alpha l} \int_{-\infty}^{E_F} n_{\alpha}(E) dE, \quad (2)$$

其中  $N$  为系统中所有原子在孤立状态时的总价电子数. 系统总能  $U_s$  是格点结构能之和

$$U_s = \sum_l U_l. \quad (3)$$

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:50671069)、辽宁省教育厅科学研究计划(批准号:05L297, 2004C008)和沈阳市科技发展计划(批准号:1041020-1-04-6)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: liuguili@sina.com

计算过程中 Al, Mg, Y, La, Sc 等原子的轨道自能(哈密顿对角矩阵元)取自固态表<sup>[8]</sup>(见表 1)。原子间的跃迁积分(哈密顿非对角矩阵元)取为 Slater-Koster 积分<sup>[9]</sup>, 普适参数取自固态表<sup>[8]</sup>。计算链长取为 5, 原子价电子组态取为 Al  $3s^2 3p^1$ , Mg  $3s^2 3p^0$ , Sc:  $4s^2 3d^1$ , Y  $5s^2 3d^1$ , La  $6s^2 6d^1$ 。

表 1 原子轨道自能(单位为 eV)

	Al	Mg	Y	La	Sc
$\epsilon_s$	-10.70	-6.88	-5.34	-5.41	-5.72
$\epsilon_p(\epsilon_d)$	-5.71	-2.99	-6.80	-6.62	-9.35

注:  $\epsilon_s, \epsilon_p, \epsilon_d$  分别表示 s, p, d 轨道自能。

### 3. 铝、稀土的晶界偏聚能与晶界偏聚行为

图 1 为镁合金  $\alpha$  相中重位密度为 7 的(1450) 0001 对称倾斜晶界, 晶界两侧取向差为  $38.21^\circ$ <sup>[10]</sup>。计算铝、稀土在晶界的偏聚能时, 铝与稀土原子分别替代图 1 中 4, 10, 16 格点上的镁原子。

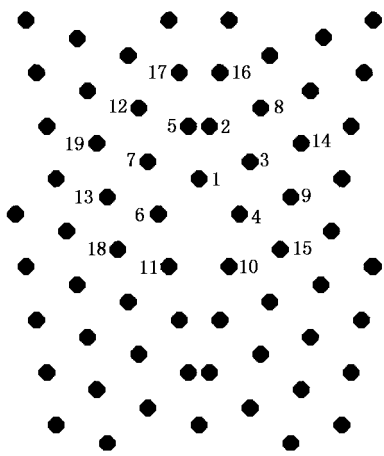


图 1 镁晶界原子结构模型

纯净晶界的晶界能定义为<sup>[11]</sup>

$$E_{gb} = \frac{1}{S} [E(N_{gb}) - E(N)], \quad (4)$$

式中,  $N$  为超原胞内的原子数,  $E(N_{gb})$  是包含晶界超原胞的总能,  $E(N)$  是纯  $\alpha$  相超原胞的总能,  $S$  是晶界的面积,  $g_b$  代表晶界。

偏聚合金元素晶界的晶界能及合金元素的偏聚能分别为

$$E_{gb}^i = \frac{1}{S} [E(N + i_{gb}) - E(N + i)], \quad (5)$$

$$\Delta E_{gb}^i = E_{gb}^i - E_{gb}$$

$$= \frac{1}{S} \{ [E(N + i_{gb}) + E(N)] - [E(N + i) + E(N_{gb})] \}, \quad (6)$$

式中,  $E(N + i_{gb}), E(N + i)$  分别是晶界和纯  $\alpha$  相超原胞内有一个镁原子被合金元素替换时的总能,  $i$  代表合金原子,  $\Delta E_{gb}^i$  为负表示合金元素具有向晶界偏聚的趋势。

表 2 为铝、稀土在晶界不同位置的偏聚能。铝在格点 16 的偏聚能为负, 在格点 4, 10 的偏聚能为正, 说明铝偏聚在晶界的原子密集(压应力)区, 这个结果与实验观察到的现象一致<sup>[12]</sup>。除了广义稀土 Sc 在格点 4 的偏聚能为正, 其他稀土元素 La, Y 的晶界偏聚能都为负, 显然稀土在晶界的任何地方都可以偏聚。由于稀土在晶界的偏聚能比铝低得多(Sc 在格点 4 除外), 稀土比铝更容易偏聚在晶界。因此, 稀土优先占据晶界位置, 具有抑制铝在晶界的偏聚作用<sup>[13]</sup>。

表 2 铝、稀土在晶界不同位置的偏聚能  $\Delta E_{gb}^i$ (单位为  $eV \cdot nm^{-2}$ )

	格点 4	格点 10	格点 16
Al	0.0601	0.2440	-0.3781
La	-0.3100	-1.0560	-1.5055
Y	-0.3215	-1.0647	-1.5195
Sc	1.1557	-0.7872	-1.0943

### 4. 铝的有序化及其与稀土的相互作用

合金原子间相互作用能定义为

$$\Delta E = [E(N_{Ai}) + 3E(N)] - 4E(N_i), \quad (7)$$

式中,  $N$  为超原胞内的原子数,  $i$  表示合金原子,  $E(N_{Ai})$  为含有 4 个相距一定原子间距的合金原子的超原胞的总能,  $E(N)$  是不含合金原子的超原胞的总能,  $E(N_i)$  为仅含一个合金原子的超原胞的总能。(7)式等号右端第一项(方括号内)相当于一个含有 4 个形成团簇的合金原子, 具有 4N 个原子的超原胞的总能; 第二项相当于处于无序状态, 具有 4N 个原子的超原胞的总能。相互作用能为负, 表示合金原子相互吸引, 反之表示相互排斥。若合金原子间相互排斥, 则合金具有有序化倾向, 合金原子间相互吸引, 则有团簇化倾向。

表 3 为采用上述定义计算的  $\alpha$  相内及晶界处合金原子铝或稀土原子之间相互作用能。由表 3 可见, 无论在镁  $\alpha$  相晶粒内还是晶界, 铝原子之间的相互作用能都为正值, 说明铝在镁合金中相互排斥, 具有

有序化倾向.文献 [14] 报道铝与基体镁原子形成的有序相为  $Mg_{17}Al_{12}$ . 稀土的相互作用能都为负值,因此,镁合金中稀土原子相互吸引形成团簇.这一结论与实验相符<sup>[12,13]</sup>.

表 3 铝、稀土原子的相互作用能  $\Delta E$  (单位为 eV)

	$\alpha$ 相	晶界
Al	1.26	1.20
La	-11.99	-9.67
Y	-12.16	-11.04
Sc	-6.74	-10.00

为了研究团簇化的稀土对铝的影响,定义铝与稀土间的作用能为

$$\Delta E_{Al-RE} = [E(N, Al + RE) + 4E(N)] - 4E(N, Al) - E(N, RE), \quad (8)$$

式中,  $N$  与  $E(N)$  的含义同(4)式,  $E(N, Al + RE)$  为  $N$  个点阵中包含 1 个稀土原子与 4 个铝原子的系统能量,  $E(N, Al)$  和  $E(N, RE)$  分别为  $N$  个点阵中包含 1 个铝原子和 1 个稀土原子的系统能量. 计算结果列于表 4.

表 4 铝与稀土原子间的作用能(单位为 eV)

	La	Y	Sc
$\alpha$ 相	-0.353	-0.350	-0.218
晶界	-3.305	-3.246	-2.888

稀土与铝的相互作用能都为负值,稀土原子团簇吸引铝原子,使铝原子渗入稀土原子团,形成铝、稀土混合的原子团簇. 渗入稀土原子团的铝与稀土形成化合物,从(8)式可知,每个稀土原子周围能够吸附 4 个铝原子,该化合物的分子式应为  $Al_4RE$ . 由于晶界处稀土与铝的相互作用能低于镁晶粒内,稀土化合物  $Al_4RE$  更容易在晶界形成.

## 5. 镁合金应力腐蚀机理分析

### 5.1. 含铝镁合金的应力腐蚀

图 2 为晶界析出  $Mg_{17}Al_{12}$  相时的镁晶界在  $X$ - $Y$  面上的投影. 分别取图 2 模型中同体积的镁  $\alpha$  相和  $Mg_{17}Al_{12}$  相计算费米能级,计算结果列于表 5. 由于镁合金中铝在合金晶界偏聚,为  $Mg_{17}Al_{12}$  相在晶界的析出创造了有利条件.  $Mg_{17}Al_{12}$  相的费米能级低于镁  $\alpha$  相晶粒的费米能级(表 5),当晶界析出  $Mg_{17}Al_{12}$  时,

电子从费米能级高的  $\alpha$  相晶粒流向费米能级低的  $Mg_{17}Al_{12}$  相,  $\alpha$  相晶粒的电极电位较低,在应力作用下发生阳极分解腐蚀. 合金中的  $Mg_{17}Al_{12}$  相电极电位较高,构成镁合金腐蚀的阴极. 由于  $Mg_{17}Al_{12}$  相与  $\alpha$  相的费米能级差别很小,二者构成的腐蚀原电池的电动势也比较小,  $Mg_{17}Al_{12}$  相是  $\alpha$  相的弱阴极.

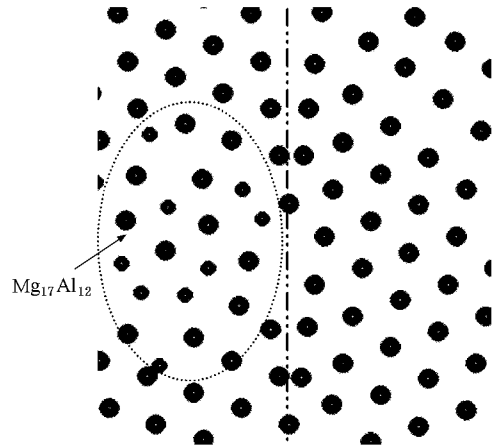


图 2 析出  $Mg_{17}Al_{12}$  镁晶界原子结构模型

表 5 镁  $\alpha$  相晶粒与  $Mg_{17}Al_{12}$  相的费米能级(单位为 eV)

	$\alpha$ 相	$Mg_{17}Al_{12}$
$E_F$	-8.1620	-8.5975

### 5.2. 稀土对镁合金应力腐蚀的影响

当合金中加入稀土元素后,由于稀土具有抑制铝在晶界的偏聚作用,加之稀土原子团吸引铝与其形成稀土化合物,使晶界处铝的含量大幅度减少,导致铝与基体镁原子形成的有序相  $Mg_{17}Al_{12}$  相应减少. 因此,使镁合金腐蚀的阴极面积变小,极化电流密度变大,从而阻滞阴极反应的进行,提高镁合金应力腐蚀的抗力.

## 6. 结 论

1) 铝原子易在晶界压应力区偏聚,稀土在晶界任何区域都可以偏聚,且稀土较铝在晶界处有优先占位权.

2) 偏聚在晶界的铝原子间相互排斥,具有有序化倾向,能够生成有序相,稀土原子间相互吸引,形成原子团簇. 稀土原子团吸引铝原子,可使铝渗入稀土原子团形成稀土相.

3) 稀土能减少镁合金晶界处有序相  $Mg_{17}Al_{12}$  的

析出量,使腐蚀原电池的阴极面积变小,极化电流密度变大,从而阻滞阴极反应的进行,提高镁合金应力腐蚀的抗力。

- [ 1 ] Zhai C Q , Zeng X Q , Ding W J *et al* 2001 *Mater . Mech . Eng .* **25** 6 ( in Chinese ) [ 翟春泉、曾小勤、丁文江等 2001 机械工程材料 **25** 6 ]
- [ 2 ] Chen Z H , Yan H G , Chen J H *et al* 2004 *Magnesium Alloy* ( Beijing : Chemical Industry Press ) p112 ( in Chinese ) [ 陈振华、严红革、陈吉华等 2004 镁合金(北京:化学工业出版社)第 112 页 ]
- [ 3 ] Li Y , Lin J , Lon F C 1996 *J. Mater . Sci.* **140** 4017
- [ 4 ] Song G , Andrij A , Xian L 1998 *Corros . Sci.* **40** 1769
- [ 5 ] Otto L , Lein J E , Anne T K 1989 *Corros .* **45** 741
- [ 6 ] Liu G L , Li R D 2004 *Acta Phys . Sin .* **53** 3482 ( in Chinese ) [ 刘贵立、李荣德 2004 物理学报 **53** 3482 ]
- [ 7 ] Liu G L , Li R D 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 2264 ( in Chinese ) [ 刘贵立、李荣德 2003 物理学报 **52** 2264 ]
- [ 8 ] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* ( San Francisco : Freeman ) p551
- [ 9 ] Slater J C , Koster G F 1954 *Phys . Rev .* **94** 1498
- [ 10 ] Hsun H 1971 *The Nature and Behavior of Grain Boundaries* ( London : Plenum Press ) p223
- [ 11 ] Hu Q M , Yang R , Xu D S *et al* 2003 *Phys . Rev . B* **67** 2242
- [ 12 ] Pettersen G , Westengen H , Hoier R *et al* 1996 *Mater . Sci . Eng . A* **207** 115
- [ 13 ] Wang Q D , Lu Y Z , Zeng X Q *et al* 2000 *Tran . Nonferr . Met . Soc . China* **10** 235
- [ 14 ] Clark J B 1968 *Acta Met .* **16** 141

## Electronic theoretical study on the influence of rare earth on the stress corrosion in magnesium alloy \*

Liu Gui-Li<sup>†</sup>

( College of Constructional Engineering , Shenyang University of Technology , Shenyang 110023 , China )

( Received 14 February 2006 ; revised manuscript received 28 July 2006 )

### Abstract

The atomic models of pure boundary and that with  $Mg_{17}Al_{12}$  of  $\alpha$  phase in magnesium alloy were set up. The segregation energies of Al and rare earth atoms, the interaction energies between Al and/or rare earth atoms, and the Fermi energy levels of different systems were calculated by using recursion method. The Al and rare earth segregation at the grain boundaries, the relationship between the interaction of Al or rare earth atoms and the ordering tendency, as well as the physical nature of the influence of rare earth on the stress corrosion of magnesium alloy were discussed. Calculation results show that: Al and rare earth atoms segregate at grain boundaries, and Al atoms repel each other, leading to the formation of the ordered  $Mg_{17}Al_{12}$  phases in the grain boundaries. But rare earth atoms attract each other, so atom clusters are formed in the grain boundaries. The rare earth atom cluster can attract Al atoms, make the Al atoms to infiltrate into the rare earth atom cluster, forming rare earth compound. Therefore, rare earth have the effect of restraining the forming of  $Mg_{17}Al_{12}$  along grain boundaries which functions as the cathode of magnesium alloy that leads to corrosion, this reducing the sensibility of stress corrosion.

**Keywords** : electronic theory , magnesium alloy , stress corrosion , rare earth

**PACC** : 7120 , 6170N , 8160

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50671069 ), the Science Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province, China ( Grant Nos. 05L297 , 2004C008 ) and the Science and Technology Development Program of Shenyang, China ( Grant No. 1041020-1-04-6 ).

<sup>†</sup> E-mail : liuguilisina@sina.com