

杂质对镁合金耐蚀性影响的电子理论研究^{*}

张国英[†] 张 辉 赵子夫 李昱材

(沈阳师范大学物理科学与技术学院, 沈阳 110034)

(2005 年 9 月 14 日收到, 2005 年 10 月 21 日收到修改稿)

利用大角重位点阵模型建立了 Mg 合金 [0001] 对称倾斜晶界模型, 应用实空间的连分数方法计算了杂质在晶界的偏聚能, 杂质原子间相互作用能和不同体系的费米能级, 讨论了杂质在晶界的偏聚行为, 杂质间的相互作用与有序化的关系及杂质对镁合金腐蚀性能影响的物理本质. 计算结果表明, 杂质原子偏聚于晶界, 且主要偏聚于晶界的压缩区, 杂质原子间相互排斥, 因此在晶界区形成有序相; 费米能级与材料的腐蚀电位存在这样的关系: 材料的费米能级越高, 其腐蚀电位就越低, 容易被腐蚀, 相反费米能级低, 其腐蚀电位就高, 不容易腐蚀. 体系中成分不同区域的费米能级差导致电子从费米能级高的区域流向费米能级低的区域, 正是费米能级差构成了镁合金电化学反应的电动势.

关键词: 电子理论, 晶界偏聚, 镁合金, 腐蚀机理

PACC: 7100, 6170N, 8160

1. 引 言

镁的密度很小, 是结构材料中最轻的金属材料, 由它制成的镁合金具有密度低, 比强度和比刚度高的优点, 且镁合金的弹性模量低, 减振性好, 能够承受较大的振动载荷, 因此在汽车、航空、电子仪器等方面有广阔的应用前景^[1]. 但镁是活泼金属, 其标准电极电位比铁、铝、锌、铜等金属的电位都负, 且其表面氧化膜稀疏多孔, 故其抗腐蚀能力很低, 使其应用范围受到很大限制. 近年来, 为提高镁合金的耐腐蚀性能, 人们在调整和改变合金元素, 减少杂质含量, 热处理和表面处理等方面做了很多工作, 取得了很大的进展. 研究表明, 合金元素和杂质对镁合金的耐蚀性有显著影响. Fe, Ni, Cu, Co 等杂质元素对镁合金的耐蚀性最有害. Ni, Cu 在镁合金中溶解度极小, 常与镁形成 Mg₂Ni, Mg₂Cu 等金属化合物, 以网状形式分布于晶界. Fe 不溶于固态镁, 以金属 Fe 形式分布于晶界. 晶界区 Ni, Cu 与镁的金属化合物及纯 Fe 的存在降低镁合金的耐腐蚀性能^[2]. 那么, 杂质降低镁合金的耐蚀性的机理是什么呢?

按以往电化学理论, 认为 Mg 的平衡和稳定电位都非常负, 当 Mg 与正电性金属(如 Ni, Cu, Co, Fe)接触时, 具有较大的负差异效应, 导致严重的接触腐蚀. 材料的平衡、稳定电极电位在化学中是一些实验测量数据, 其物理本质是什么, 与哪些物理量有关? 材料中不均匀区域在腐蚀过程中形成微电池的物理机理是什么? 本文带着这些问题, 构造出 Mg 合金 α 相中大角度晶界模型, 用电子理论研究杂质(Ni, Cu, Co, 未选 Fe 杂质, 是因其不溶于 Mg)在晶界的偏聚行为及其对镁合金耐腐蚀性的影响.

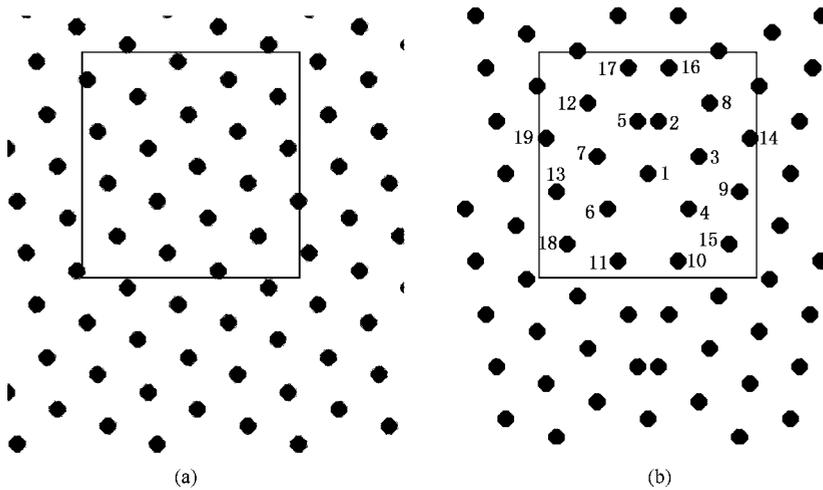
2. 大角晶界模型的建立及理论方法

为了研究杂质在晶界的偏聚行为及对镁合金腐蚀性能的影响, 我们利用大角重位点阵模型构造了镁合金 α 相中 [0001] 对称倾斜晶界, 晶界两侧取向差为 38.21° ^[3], 具体构造方法参见文献 [4].

总能计算是在一超原胞中进行. 纯镁 α 相内超原胞为一长方体, 底面是一正方形见图 1(a) 的方框 ($1.6046\text{nm} \times 1.6046\text{nm}$), 高沿垂直纸面方向 (0.2605nm); 晶界区超原胞也是一长方体见图 1

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50571071), 辽宁省教育厅科学研究计划(批准号 2004C008), 中国博士后科学基金(批准号 2004036113)和沈阳师范大学实验中心资助的课题.

[†] E-mail: Gyzhang1965@sina.com

图 1 镁 α 相 (a) 和镁 0001 对称倾斜晶界 (b) 原子结构模型

(b) 底面是以晶界上重位格点 1 为中心的正方形 ($1.6046\text{nm} \times 1.6046\text{nm}$), 高沿晶界面方向 (0.2605nm).

合金元素或杂质在晶界的偏聚能可以用来讨论合金元素和杂质在晶界的偏聚性质^[5]. 对于一未掺杂的晶界, 其晶界能定义为

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

这里 N 为超原胞内的原子数 (19 个), $E(N, gb)$ 是包含晶界超原胞的总能, $E(N)$ 是纯 α 相超原胞的总能, S 是晶界面的面积, 即长为图 1 中正方形的边长, 宽为上述长方体的高.

对于一合金元素或杂质掺杂的晶界, 晶界能及合金元素或杂质的偏聚能分别为

$$E_{gb}^i = \frac{1}{S} [E(N + i, gb) - E(N + i)], \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta E_{gb}^i &= E_{gb}^i - E_{gb} \\ &= \frac{1}{S} \{ [E(N + i, gb) + E(N)] \\ &\quad - [E(N + i) + E(N, gb)] \}, \quad (3) \end{aligned}$$

上式中 $E(N + i, gb)$, $E(N + i)$ 分别是晶界和纯 α Mg 相超原胞内有一个 Mg 原子被合金元素或杂质替换时的总能. ΔE_{gb}^i 为负表示合金元素或杂质具有向晶界偏聚的趋势.

众所周知, 合金原子的相互作用可以用来判断合金是否存在有序化或团簇化的趋势^[6]. 若合金原子间互相排斥, 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. 因此, 可以用原子间相互作用能讨论 Ni, Cu, Co 在镁合金中形成有序相的

物理根源. 合金原子或杂质间相互作用能可以表达为下面三个系统间的能量组合

$$\Delta E = [E(N, 2X) + E(N)] - 2E(N, X), \quad (4)$$

式中 N 为超原胞内的原子数 (19 个), $E(N, 2X)$ 为含有两个相距一个原子间距的合金原子或杂质的超原胞的总能, $E(N)$ 是不含合金或杂质原子的超原胞的总能, $E(N, X)$ 为仅含一个合金或杂质原子的超原胞的总能. (4) 式的物理含义可理解为: 其第一项 (方括号内) 相当于一个含有 2 个形成团簇的合金或杂质原子, 具有 $2N$ 个原子的超原胞的总能; 第二项相当于合金或杂质原子处于无序状态, 具有 $2N$ 个原子的超原胞的总能. 相互作用能为负, 表示合金或杂质原子相互吸引; 相反, 表示相互排斥.

上述定义中的总能 (E) 可用实空间的连分数方法^[7]来计算.

$$E = \sum_l \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_f} E n_{\alpha l}(E) dE, \quad (5)$$

式中 E_f 为体系的费米能级, α 是轨道 (s, p, d), l 为所选区域内的格点, $n_{\alpha l}(E)$ 为状态密度. 连分数方法在计算过程中不要求系统具有周期性. 故此方法在处理非周期性或准周期性材料方面较其他方法^[8,9]具有优越性^[10-12]. 计算过程中, 哈密顿对角矩阵元——原子轨道自能取自 Fischer 用 Hartree-Fock 近似计算的结果. 哈密顿非对角矩阵元——原子间的跃迁积分取为 Slater-Koster 积分, 普适参数取自固态表^[13], 链长取为 30. Mg, Cu, Ni, Co 的价电子组态取为 $3s^2 3p^0, 3d^{10} 4s^1, 3d^8 4s^2, 3d^7 4s^2$.

3. 结果讨论与分析

3.1. 杂质在晶界的偏聚能

根据(1)(2)(3)(5)式计算了杂质 Co, Ni, Cu 在晶界区的偏聚能, 结果见表 1. 表中 1, 2, 4, 10, 16 是杂质在晶界区代替 Mg 的位置, 见图 1(b). 从表 1 可以看出, 除了 Co, Ni 在重位点 1 号位置的偏聚能为正外, 其他位置的都为负, 且在 10, 16 号位置负值较大, 说明杂质容易偏聚于晶界压缩区. 其原因可理解为杂质 Ni, Cu, Co 的原子半径比 Mg 小, 如处于重位位置, 它们不能与 Mg 原子相切, 因此在此处不稳定; 而 10 或 16 号位置在压缩区, Mg 原子间距离减小, 偏聚于此杂质可能和 Mg 原子相切, 比较稳定, 不容易扩散到其他位置.

表 1 杂质在晶界区的偏聚能 (J/m^2)

ΔE_{gb}^i	晶界区格点位置				
	1	2	4	10	16
Co	0.7725	-1.6780	-0.3774	-1.2860	-1.4167
Ni	0.1122	-0.9971	-1.0485	-1.9913	-2.0521
Cu	-0.7195	-0.7246	-1.8788	-2.8557	-2.8605

3.2. 杂质原子间相互作用能

根据(4)(5)式计算了杂质原子取代晶界近邻 2, 5, 10, 11, 16, 17 号 Mg 原子时的原子间相互作用能, 见表 2. 从表 2 的数据可知, 所有的原子间相互作用能都为正, 且在 2, 5 号格点相互作用能明显大, 说明杂质在晶界区相互排斥, 尤其是两杂质原子处于 2, 5 号位置. 杂质原子间的相互排斥导致杂质原子与 Mg 原子形成有序相. 这一结果与 Ni, Cu 在镁合金晶界区形成 Mg_2Ni , Mg_2Cu 金属间化合物的实验结果一致^[2].

表 2 杂质在晶界区的相互作用能 ΔE (eV)

ΔE	杂质在晶界区的位置		
	2, 5	10, 11	16, 17
Co	23.5064	1.3419	1.2934
Ni	29.0877	0.4060	0.2004
Cu	28.7781	0.0428	0.3704

3.3. 体系的费米能级与镁合金的耐腐蚀机理

由 3.1, 3.2 的讨论可知, 杂质在晶界区偏聚, 偏聚的杂质在晶界并不形成团簇, 而是形成有序相.

为了研究杂质有序相如 Mg_2Ni , Mg_2Cu , Mg_2Co 金属间化合物与镁合金耐腐蚀性的关系, 我们在晶界区选一长方体区域, 为求总能的超原胞的一半, 即从重位 1 号原子以上的部分, 包括 10 个原子. 这样取的原因是杂质原子主要偏聚在晶界压缩区. 然后在这一区域按 Mg_2Ni , Mg_2Cu , Mg_2Co 的原子比例 ($Mg:X(Ni, Cu, Co) = 2:1$) 模拟 Mg_2X 金属化合物, 费米能级和总能计算的超原胞仍包含 19 个原子, 结果见表 3. 表 3 给出纯 αMg 的费米能级做比较.

表 3 晶界区 Mg_2Ni , Mg_2Cu , Mg_2Co 体系的费米能级 E_f

	Mg_2Cu	Mg_2Ni	Mg_2Co	纯 αMg 晶粒
E_f/eV	-8.2541	-9.0089	-9.7559	-8.1614

镁合金中由于含有电极电位较高的杂质, 容易发生电偶腐蚀. 发生电偶腐蚀包括阴极、阳极、电解质和导体四个基本环节. 对于镁合金, αMg 晶粒的电极电位低, 是阳极, 合金中的杂质(纯 Fe)或第二相(如 Mg_2Ni , Mg_2Cu , Mg_2Co)是阴极. 镁合金在腐蚀过程中, 与阴极相邻的 αMg 会产生严重腐蚀. αMg 的腐蚀就是 Mg 被氧化的过程, 即 Mg 失去电子成为 Mg^{2+} 离子而溶解的过程, 失去的电子经导体(αMg)到阴极, 在阴极发生还原反应(在镁合金中主要是析氢反应). 那么, 腐蚀为何能发生, 电极电位又与什么有关呢? 按电子理论, 电子占据能级遵循能量最低原理, 即电子首先占据能量低的能级, 然后再占据能量高的能级. 费米能级表示电子填充的最高水平. 处于费米能级位置的电子首先失去, 且费米能级越高, 电子越容易失去. 那么对于合金的不同区域, 费米能级高的区域是阳极, 会被腐蚀, 费米能级低的区域是阴极. 由此可以得出以下关系: 材料的费米能级越高, 其腐蚀电位就越低, 容易被腐蚀, 相反费米能级低, 其腐蚀电位就高, 不易腐蚀. 另外按电子理论, 在某一体系中, 费米能级高的区域的电子有向费米能级低的区域流动的趋势, 这也是由能量最低原理决定的, 这种流动的结果可以降低体系的总能. 体系中成分不同区域的费米能级差就是电子流动的电动势. 这正好可以解释合金电化学腐蚀的机理: 电子流动使得费米能级高的区域失去电子从而被腐蚀. 表 3 给出了镁合金晶界区析出 Mg_2Ni , Mg_2Cu , Mg_2Co 及 αMg 晶粒的费米能级. 从表 3 可知晶界区存在 Mg_2Ni , Mg_2Cu , Mg_2Co 后, 费米能级降低, 构成电偶腐蚀的阴极; αMg 晶粒的费米能级高是阳极. αMg 晶粒与 Mg_2Ni , Mg_2Cu , Mg_2Co 的费米能

级差构成镁合金电化学腐蚀的电动势. 从表 3 还可以看到, Mg_2Ni , Mg_2Co 的费米能级比 Mg_2Cu 更低, 说明 Co, Ni 对镁合金耐蚀性影响更大, 这正是镁合金将 Ni 的含量限制得比 Cu 更低^[2]的缘故, 并且说明我们的计算结果与实验结果一致.

4. 结 论

利用大角重位点阵模型建立了 Mg 合金[0001] 对称倾斜晶界模型, 应用实空间的连分数方法计算了杂质在晶界的偏聚能, 杂质原子间相互作用能和不同体系的费米能级, 讨论了杂质在晶界的偏聚行

为 杂质间的相互作用与有序化的关系及杂质对镁合金腐蚀性能影响的物理本质, 得出以下几点结论:

1. 杂质在晶界区的偏聚能表明杂质原子偏聚于晶界, 且主要偏聚于晶界的压缩区.
2. 晶界区杂质间相互作用能表明杂质原子相互排斥, 因此在晶界区形成有序相.
3. 费米能级与材料的腐蚀电位存在这样的关系, 材料的费米能级越高, 其腐蚀电位就越低, 容易被腐蚀, 相反费米能级低, 其腐蚀电位就高, 不容易腐蚀. 体系中成分不同区域的费米能级差导致电子从费米能级高的区域流向费米能级低的区域, 正是费米能级差构成了镁合金电化学腐蚀的电动势.

- [1] Chen Z H, Yan H G, Chen J H, Quan Y J, Wang H M, Chen D 2004 *Magnesium Alloy* (Beijing : Chemical Industry Press) p446 [陈振华、严红革、陈吉华、全亚杰、王慧敏、陈 鼎 2004 镁合金(北京:化学工业出版社)第 446 页]
- [2] Wu Z N, Li P J, Liu S X, Zeng D B 2001 *Foundry* **50** 583 (in Chinese) [吴振宁、李培杰、刘树勋、曾大本 2001 铸造 **50** 583]
- [3] Hsun H 1971 *The nature and behavior of grain boundaries* (London : Plenum Press) p110
- [4] Zhang G Y, Zhang H, Fang G L, Li Y C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5288 (in Chinese) [张国英、张 辉、方戈亮、李昱材 2005 物理学报 **54** 5288]
- [5] Hu Q M, Yang R, Xu D S, Hao Y L, Li D, Wu W T 2003 *Phys. Rev. B* **67** 224203-1
- [6] Hu Q M, Xu D S, Li D 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 562 (in Chinese) [胡青苗、徐东升、李 东 2002 金属学报 **38** 562]

- [7] Zhang G Y, Liu C M, Zhang H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 875 (in Chinese) [张国英、刘春明、张 辉 2005 物理学报 **54** 875]
- [8] Xu P S, Xie C K, Pan H B, Xu F Q 2004 *Chin. Phys.* **13** 2126
- [9] Chen Q, Cao H H 2004 *Chin. Phys.* **13** 2121
- [10] Zhang H, Zhang G Y, Li X, Liu S Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3152 (in Chinese) [张 辉、张国英、李 星、刘士阳 2004 物理学报 **53** 3152]
- [11] Zhang G Y, Zhang H, Liu C M, Zhou Y J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1771 (in Chinese) [张国英、张 辉、刘春明、周永军 2005 物理学报 **54** 1771]
- [12] Zhang G Y, Zhang H, Hu Z Q, Lin R, Zhang H F 2005 *Rare Metal Materials and Engineering* **34** 389 (in Chinese) [张国英、张 辉、胡壮麒、林 榕、张海峰 2005 稀有金属材料与工程 **34** 389]
- [13] Harrison W A 1980 *Electronic structure and the properties of solids* (San Francisco : Freeman) p216

Electronic theoretical study of the influence of impurities on corrosion resistance of magnesium alloy^{*}

Zhang Guo-Ying[†] Zhang Hui Zhao Zi-Fu Li Yu-Cai

(College of Physics Science and Technology , Shenyang Normal University , Shenyang 110034 , China)

(Received 14 September 2005 ; revised manuscript received 21 October 2005)

Abstract

The atomic structure model of symmetric [0001] tilt boundary of α phase in magnesium alloy was set up by using the concept of coincidence-site lattice(CSL). The segregation energies of impurities , the interaction energies between impurities and fermi levels of different systems at grain boundary(GB) were calculated by using recursion method. The segregation behaviour of impurities , the relationship between the interaction between impurities and the ordering tendency , as well as the physical nature of the influence of impurities on corrosion resistance of magnesium alloy were discussed. Calculation results show that impurity atoms segregate to GB , and are apt to occupy the sites in the compressed region of GB. Impurity atoms repel each other , therefore form ordered phases in the region of GB. The relationship between the fermi level of a kind of material and its equilibrium potential is : the higher the fermi level is , the lower the equilibrium potential is ; and *vice versa* . The difference of fermi level of regions with different composition in a system leads to the flow of electrons from the region with high fermi level to the region with low fermi level. It is just the difference of fermi levels that forms the electrodynamic force of the electrochemical corrosion in magnesium alloys .

Keywords : electronic structure , grain boundary aggregation , magnesium alloys , mechanism of the electrochemical corrosion

PACC : 7100 , 6170N , 8160

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50571071) , the Science Research Plan of Liaoning Province Education Bureau(Grant No. 2004C008) , the Postdoctor Science Foundation of China(Grant No. 2004036113) , and the Experiment Center of Shenyang Normal University .

[†] E-mail : Gyzhang1965@sina.com