

镁合金电子结构与腐蚀特性研究*

刘贵立[†]

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)

(2009 年 1 月 22 日收到; 2009 年 2 月 20 日收到修改稿)

采用递归法计算了镁合金电子结构. 研究发现 Mg 的态密度在晶内与表面接近, 当表面有氧或氢氧时态密度形状改变很大, 因此 Mg 在晶内、表面性质是接近的, 但当合金表面渗透氧或氢时, 合金性质有明显变化. Al, Y, La 三种元素在晶体表面的掺杂原子镶嵌能均低于各自在晶内的掺杂原子镶嵌能, Al, Y, La 从晶内向晶体表面扩散, 并在合金表面偏聚. Al-O, Y-O, La-O, Mg-O 及 Mg-O-H 间的亲和能均为负数, 这些原子间存在亲和力, 可以在合金中相互作用形成化合物. 由于 Mg-O-H 间的亲和能远低于 Mg-O 的亲和能, 因此 Mg(OH)₂ 比 MgO 更稳定. 氧化初期氧与 Mg, Al, Y, La 等生成氧化物, 当合金与腐蚀介质接触时, MgO 与腐蚀介质中的水发生反应生成 Mg(OH)₂. Al₂O₃, (Y, La)₂O₃ 及 Mg(OH)₂ 能对合金起到保护作用, 提高合金的耐腐蚀性能.

关键词: 电子结构, Mg 合金, 腐蚀特性

PACC: 7110, 6822, 8160

1. 引 言

镁是常用金属结构材料中最轻的一种, 其比重为 1.7 g/cm³, 是钢的 1/4, 铝的 2/3. 由于镁合金的密度低, 比刚度、比强度高, 符合当今减重、节能、环保等要求, 而且具有优良的导电、导热及磁屏蔽性能, 所以在汽车、信息、航空航天等工业中都有很大的应用前景^[1]. 但因为镁的平衡电位较低, 性质很活泼, 加上其氧化膜很疏松, 对合金保护性差, 在常用介质中容易腐蚀, 限制了应用范围^[2-4].

为了揭示镁合金腐蚀的物理本质, 本文采用递归法计算了镁合金态密度、掺杂原子镶嵌能、合金原子间亲和能等电子结构参数, 用电子结构参数阐述合金的腐蚀机理. 以期从电子层面认识镁合金腐蚀的物理过程, 为实验研究提供科学依据.

2. 计算模型与方法

2.1. 计算模型

α -Mg 为密排六方晶格结构, 晶格常数为 $a =$

0.320×10^{-9} m, $c = 0.520 \times 10^{-9}$ m. 晶体结构通过胞元平移获得. 在计算电子结构参数时采用超原胞法, 其具体做法是在 α -Mg 合金原子集团中取一圆柱体, 柱体底面半径为 3.5×10^{-9} m, 高为 2.5×10^{-9} m. 计算总能时将超原胞内所有原子格点能求和, 超原胞外原子可视为边界条件. 在考虑合金原子的作用时, 用合金原子代替相应位置的 Mg 原子实现, 而氧和氢原子占据镁合金的间隙位置.

2.2. 计算方法

由于原子集团模型的复杂性, 通常的方法(如 CASTEP)很难胜任其电子参数的计算工作. 本文采用紧束缚(TB)框架下的递归法. 半经验的 TB 方法非常适合周期性被部分或全部破坏的系统, 能够对这样的系统的能带、态密度给出简单的描述. 该方法不要求系统的周期对称性, 可用于计算复杂的大型原子团^[5,6].

递归法基于求解固体中的 Schrödinger 方程

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle, \quad (1)$$

式中, H 是 Hamilton 算符, $|\Psi\rangle$ 是波函数, E 为能量. 在原子轨道函数线性组合(LCAO)表象中, $|\Psi\rangle$ 可以写成原子轨道的线性组合. 把系统的 Hamilton 做

* 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:2008511, 20060807, 2007T165)和沈阳市科技计划基金(批准号:1072026100)资助的课题.

[†] E-mail: liuguili@sina.com

么正变换,使其变为三对角化矩阵,由此定义局域态密度

$$n_0 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\langle u_0 / \frac{1}{E-H} / u_0 \right\rangle, \quad (2)$$

其中, n_0 为格点局域态密度, Im 表示虚部, u_0 为格点初态的电子波函数. 总态密度为各格点的态密度之和.

在递归法和紧束缚框架下,体系的结构能 E_s [7] 为

$$E_s = \sum_l E_l, \quad (3)$$

$$E_l = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_F} E n_{\alpha l}(E) dE, \quad (4)$$

式中, E_l 为 l 格点的格位能, $n_{\alpha l}$ 为 l 格点 α 轨道的态密度, E_F 为 Fermi 能级.

计算过程中哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积分 [8], 其中跃迁参数 (hopping parameter) 为

$$V_{ll'm} = \eta_{ll'm} \frac{(h/2\pi)^2}{m_e d^2}, \quad (5)$$

$$V_{ldm} = \eta_{ldm} \frac{(h/2\pi)^2 r_d^{3/2}}{m_e d^{7/2}}, \quad (6)$$

$$V_{ddm} = \eta_{ddm} \frac{(h/2\pi)^2 r_d^3}{m_e d^5}, \quad (7)$$

(5)–(7) 式中 η 为普适常数. 其值为 [9] $\eta_{ss\sigma} = 1.40$, $\eta_{sd\sigma} = -3.16$, $\eta_{dd\sigma} = -16.2$, $\eta_{sp\sigma} = 1.84$, $\eta_{pd\sigma} = -2.95$, $\eta_{dd\pi} = -8.75$, $\eta_{pp\sigma} = 3.24$, $\eta_{pd\pi} = 1.36$, $\eta_{dd\delta} = 0.00$, $\eta_{pp\pi} = -0.81$.

Harrison 提出的普适参数 η 对描述共价键材料效果很好 [10], Masudo-Jindo [11] 将其应用到 sp 价电子金属化合物 Ni_3Al 和 Si 中, 研究发现 LCAO 框架下跃迁参数可以适用于较宽的材料, 不仅限于共价半导体, 还可用于 d 带金属材料以及 sp 价电子金属化合物. Zhai 等 [12] 用 Harrison 参数化的跃迁积分研究 Al 原子团簇的性质也得到了满意的效果. Hamilton 对角矩阵元为原子轨道自能取自固态表 [7]. 原子价电子组态取为 $\text{Mg}: 3s^2$, $\text{Al}: 3s^2 3p^1$, $\text{Y}: 5s^2 4d^1$, $\text{La}: 6s^2 5d^1$, $\text{O}: 2s^2 2p^4$, $\text{H}: 1s^1$. 在递归法计算过程中链长取 30, 能量原点取在无穷远处.

3. 结果分析

3.1. 态密度

图 1 是合金中镁原子的局域态密度. 其中 LD 代表晶内, LDB 代表表面, LDO 代表有氧表面. 显

然, 镁在晶内与其在表面的局域态密度接近, 当表面有氧时态密度形状改变较大. 图 2 为镁的总态密度, TD, TDB, TDO, TDOH 分别代表晶内、表面、含氧表面及含氢氧的表面. 与局域态密度类似, 镁在晶内与镁在表面的总态密度十分接近, 当表面有氧或氢氧时态密度形状改变很大, 但表面含氧与含氢氧的总态密度比较接近, 仅在高能区域 ($-2.5 \sim 2.5$ eV) 有比较大的差值. 态密度从电子层面反映了合金的特性, 上述态密度结果表明镁在晶内、表面性质是接近的, 但当合金表面渗透氧或氢时, 合金性质有明显变化, 预示着氧或氢显著影响镁的微观结构, 进而改变合金的宏观性能.

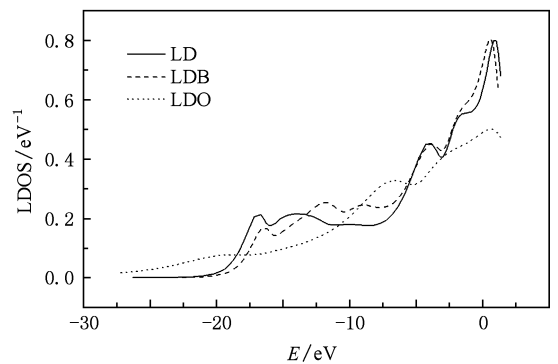


图 1 镁局域态密度

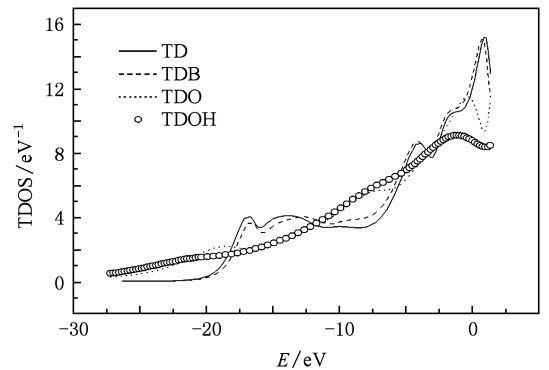


图 2 镁总态密度

图 3 和图 4 是合金原子铝及稀土钇、镧在镁表面时的总态密度, 其中图 3 为合金表面无氧时的总态密度, 而图 4 为合金表面含氧时的总态密度. 与图 2 相比较可以发现, 铝、钇和镧不改变态密度的形状, 它们对态密度的影响极小, 影响大的依然是氧原子. 由此可见, 氧不仅改变镁的微观结构, 对合金表面的铝、钇、镧也有强烈的作用. 图中还能看出钇与镧的态密度几乎是重合的, 表明这两种元素性质

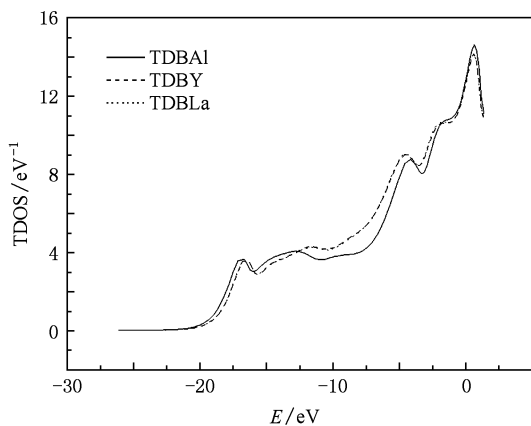


图3 合金原子总态密度(无氧)

相近,在合金中的作用也应当是相同的.

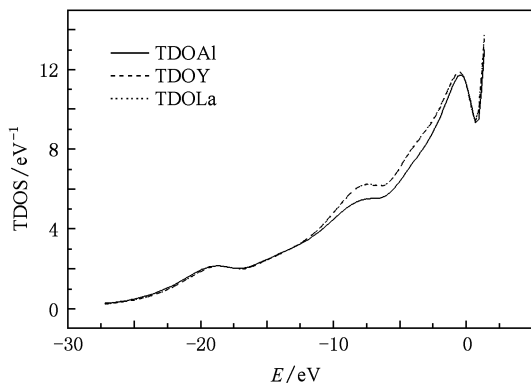


图4 合金原子总态密度(有氧)

3.2. 合金元素的表面偏聚

为了分析铝、钇、镧在镁合金中的分布规律,本文用递归法计算它们在镁合金中的掺杂原子镶嵌能.铝、钇、镧在镁合金中为替位式原子,根据文献[13]替位式元素的掺杂原子镶嵌能为

$$E_{\text{ESE}} = E_{\text{s}}^{\text{i}} - E_{\text{s}}^{\text{cl}} - E_{\text{self}}^{\text{i}} + E_{\text{self}}, \quad (8)$$

式中 E_{s}^{i} , E_{s}^{cl} 分别是包含和不包含嵌入原子时原子团的结构能, E_{self} , $E_{\text{self}}^{\text{i}}$ 分别是基体和掺杂原子孤立时的原子能(原子自能).当掺杂原子镶嵌能较高时,该原子不稳定,将向掺杂原子镶嵌能较低的区域移动,使得掺杂原子易偏聚在掺杂原子镶嵌能相对较低的环境中.

表1是铝、钇、镧在镁晶内和晶体表面的掺杂原子镶嵌能.三种元素在晶体表面的掺杂原子镶嵌能均低于各自在晶内的掺杂原子镶嵌能,在掺杂原子镶嵌能的驱使下,铝、钇、镧从晶内向晶体表面扩

散.因此,镁合金表面富集铝、钇、镧原子,使得镁合金表面铝、钇、镧的浓度远大于合金内部.

表1 掺杂原子镶嵌能(单位:eV)

	Al	Y	La
晶内	-1.9376	10.1744	10.4067
表面	-2.7902	7.8650	8.1444

3.3. 氧与合金表面各元素的作用

镁合金腐蚀与氧在合金中的行为直接相关,空气或腐蚀介质中的氧通过渗透从合金表面进入合金,并与合金中的镁及在表面富集的铝、钇、镧等原子发生相互作用.原子间的作用强度可由原子亲和能衡量,为此,本文采用下式描述的原子亲和能

$$E_{\text{attr}} = E_{\text{clus}}^{\text{AB}} - E_{\text{clus}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} + 2E_{\text{m}}, \quad (9)$$

式中 E_{attr} 为原子亲和能, $E_{\text{clus}}^{\text{AB}}$ 和 E_{clus} 分别为包含 A, B 原子的原子集团与不包含 A, B 原子(基体原子占原 A, B 原子位置)的原子集团结构能, E_{A} , E_{B} 分别是 A, B 原子孤立时的自能, E_{m} 为基体原子孤立时的自能.当 B 原子为间隙原子时原子亲和能为

$$E_{\text{attr}} = E_{\text{clus}}^{\text{AB}} - E_{\text{clus}} - E_{\text{A}} - E_{\text{B}} + E_{\text{m}}, \quad (10)$$

当 A 原子与基体原子相同时上式退化为

$$E_{\text{attr}} = E_{\text{clus}}^{\text{AB}} - E_{\text{clus}} - E_{\text{B}}, \quad (11)$$

(11)式中的 B 也可以代表由间隙原子组成的原子团,当式中的 B 为原子集团时, E_{B} 为原子团中所有原子孤立时的自能.

由上述原子亲和能的定义可见,当亲和能为负数时, A 与 B 原子(或原子团,下同)的结合降低系统的能量,依据能量最小原理可知, A, B 两种原子容易发生相互作用,生成较为稳定的结构,即由 A, B 两种原子组成的化合物.显然,亲和能越低,原子间亲和力越大,它们间的作用越强,因而生成的结构也越稳定.

镁合金中铝、钇、镧为替位式元素,氧为间隙原子,氧与铝、钇、镧的亲和能可根据(10)式计算.由于镁是基体元素,镁与氧的亲和能由式(11)计算.氢也是间隙原子,所以氢氧与镁的亲和能亦可由(11)式计算,但此时(11)式中 B 代表氢和氧组成的原子集团.亲和能计算结果见表2.

表2中所列 Al-O, Y-O, La-O, Mg-O 及 Mg-O-H 间的亲和能均为负数,表明这些原子间存在亲和力,可以在合金中相互作用形成化合物.实验证

明^[14,15]氧与铝形成的化合物为 Al_2O_3 , 氧与镁间形成的化合物为 MgO , 镁与氧氢间形成的化合物为 $Mg(OH)_2$. 氧与稀土间的亲和力也很大, 形成 $(Y, La)_2O_3$ 稀土化合物. 因为氧与镁、铝、钇、镧等形成的化合物结构与基体镁不同, 所以氧对态密度有明显影响, 这与本文 3.1 节态密度的计算分析是一致的.

比较表 2 中 $Mg-O-H$, $Mg-O$ 的亲能和发现, $Mg-O-H$ 间的亲和能远低于 $Mg-O$ 的亲能和, 因此 $Mg(OH)_2$ 比 MgO 更稳定. 氧化初期氧与镁、铝、钇、镧等生成氧化物, 随着氧逐渐向合金内层扩散, 氧化层加厚. 当合金与腐蚀介质接触时, 由于 MgO 不及 $Mg(OH)_2$ 的稳定性好, MgO 与腐蚀介质中的水发生反应生成 $Mg(OH)_2$. 合金外层不断产生 $Mg(OH)_2$, 而内层由 Al_2O_3 , $(Y, La)_2O_3$ 及 MgO 组成. Al_2O_3 , $(Y, La)_2O_3$ 及 $Mg(OH)_2$ 形成保护膜, 阻止氧化进一步发生, 对合金起到保护作用, 从而提高合金的耐腐蚀性能.

表 2 原子间亲和能

	Al-O	Y-O	La-O	Mg-O	Mg-O-H
E_{arr}/eV	-5.9512	-5.4789	-5.0894	-5.6035	-16.4402

3.4. 理论分析与实验研究结果的比较

文献[15]用 X 射线光电子能谱法 (XPS) 检测到镁合金腐蚀层中有 $Mg(OH)_2$ 和 MgO 存在, $Mg(OH)_2$ 主要在合金表面, 而 MgO 的含量则在腐蚀层纵向由表及里逐渐增加. 研究表明 MgO 没有 $Mg(OH)_2$ 稳定, 初期形成 MgO , 长期浸泡后 $Mg(OH)_2$ 占主导地位.

图 5 为镁合金在 NaCl 溶液中腐蚀后的表面层所做的能谱分析, 其中 Al 元素的质量分数为 12.80%, 大大高于在 AZ91D 镁合金中 Al 元素的质量分数为 8.5%—9.5% 的均值. 表明铝的确在镁合金表面偏聚. 能谱中还含有 28.33% 的 O 元素, 这是腐蚀过程中生成的腐蚀产物 MgO 和 $Mg(OH)_2$ ^[16].

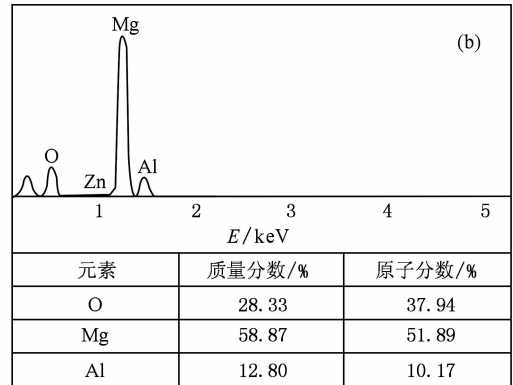


图 5 镁合金在 NaCl 溶液中腐蚀 2 h 后的能谱分析 (a) 表面照片, (b) 能谱分析

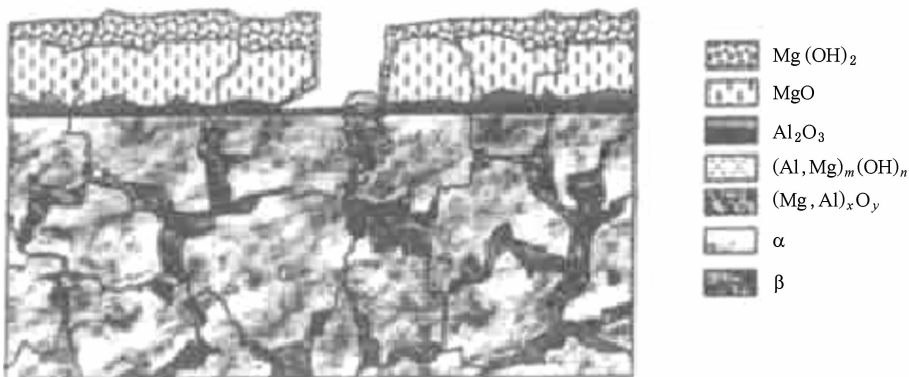


图 6 镁合金的腐蚀表面层结构示意图

图 6 是 Song 等^[14]提出的镁合金腐蚀表面的结构模型,在镁合金的腐蚀层结构中,腐蚀内层由 Al_2O_3 , MgO 组成,外层由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组成. 当镁合金与腐蚀介质接触时,首先形成 MgO 和 Al_2O_3 , MgO 不稳定,与腐蚀介质中的水发生反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 腐蚀外层不断产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$. 而内层由 MgO 和 Al_2O_3 共存,由于 Al_2O_3 的稳定性比 MgO 大,所以以 Al_2O_3 为主. 本文原子间亲和能计算也表明, Al-O 亲和能比 Mg-O 亲和能低(表 2), 因此 Al_2O_3 比 MgO 稳定,这和 Song 等的结论一致.

同样在含稀土镁合金的腐蚀层中,内层由 Al_2O_3 , $(\text{RE})_2\text{O}_3$ 及 MgO 组成,外层则由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 组成. 由于合金中的稀土与 O 的亲合力大,容易同 O 发生反应生成 $(\text{RE})_2\text{O}_3$. 此外 Al, Mg 均能与 O 反应生成 Al_2O_3 和 MgO ^[17]. 这些实验现象与本文计算分析相符合,可见本文的计算分析是合理的.

4. 结 论

1) 镁在晶内与镁在表面的态密度接近,当表面有氧或氢氧时态密度形状改变很大. 因此镁在晶

内、表面性质是接近的,但当合金表面渗透氧或氢时,合金性质有明显变化,说明氧或氢显著影响镁的微观结构,进而改变合金的宏观性能. 铝、钇和镧不改变态密度的形状,它们对态密度的影响极小. 氧不仅改变镁的微观结构,对合金表面的铝、钇、镧也有强烈的作用.

2) 铝、钇、镧三种元素在晶体表面的掺杂原子镶嵌能均低于各自在晶内的掺杂原子镶嵌能,在掺杂原子镶嵌能的驱使下,铝、钇、镧从晶内向晶体表面扩散. 因此,镁合金表面富集铝、钇、镧原子,使得镁合金表面铝、钇、镧的浓度远大于合金内部.

3) Al-O, Y-O, La-O, Mg-O 及 Mg-O-H 间的亲和能均为负数,表明这些原子间存在亲和力,可以在合金中相互作用形成化合物. 由于 Mg-O-H 间的亲和能远低于 Mg-O 的亲和能,因此 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 比 MgO 更稳定. 氧化初期氧与镁、铝、钇、镧等生成氧化物,当合金与腐蚀介质接触时,由于 MgO 不及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的稳定性好, MgO 与腐蚀介质中的水发生反应生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Al_2O_3 , $(\text{Y}, \text{La})_2\text{O}_3$ 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 能阻止氧化进一步发生,提高合金的耐腐蚀性能.

[1] Zhai C Q, Zeng X Q, Ding W J, Wang Q D, Lü Y Z, Xu X P 2001 *Mater. Mech. Engng.* **25** 6 (in Chinese) [翟春泉、曾小勤、丁文江、王渠东、吕宜振、徐小平 2001 机械工程材料 **25** 6]

[2] Li Y, Lin J, Lon F C 1996 *J. Mater. Sci.* **40** 4017

[3] Song G, Andri A, Xian L 1998 *Corros. Sci.* **40** 1769

[4] Otto L, Lein J E, Anne T K 1989 *Corros.* **45** 741

[5] Liu G L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 434 (in Chinese) [刘贵立 2008 物理学报 **57** 434]

[6] Liu G L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 56 (in Chinese) [刘贵立 2008 物理学报 **57** 56]

[7] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York: Academic Press) p216

[8] Slater J C, Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986

[9] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p551

[10] Laref A, Bouhafs B, Zaoui A, Certier M, Aourag H 2000 *Phys. Stat. Sol. B* **217** 911

[11] Masuda-Jindo K 1988 *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* **28** 842

[12] Zhai H J, Zhao J J, Ni G G, Zhou R F, Wang G H, Wang Y Z 1997 *Chin. Phys. Lett.* **14** 897

[13] Wang L G, Wang C Y 1997 *Mater. Sci. Engng. A* **234—236** 521

[14] Song G L, Andri A, Xian L W 1998 *Corros. Sci.* **40** 1769

[15] Li Y, Lin J, Lon F C 1996 *J. Mater. Sci.* **31** 4017

[16] Ma Q Y, Wang Z J, Wang L K 2004 *Sur. Tech.* **33** 16 (in Chinese) [马全友、王振家、王璐科 2004 表面技术 **33** 16]

[17] Duan H Q, Wang L S, Chai Q Z 2003 *Chin. Mech. Engng.* **14** 1789 (in Chinese) [段汉桥、王立世、蔡启舟 2003 中国机械工程 **14** 1789]

Electronic structure and corrosion character of Mg alloys^{*}

Liu Gui-Li[†]

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

(Received 22 January 2009; revised manuscript received 20 February 2009)

Abstract

The electronic structure of Mg alloy was calculated with the recursion method. The result shows that the density of states of Mg in grain is similar to that on the surface of Mg alloy, but it is obviously different when O or O, H atoms exist on the surface of Mg alloys. This indicates Mg has similar properties whether in grain or on surface, but the properties of Mg change apparently after oxygen or hydrogen atom permeated in the surface layer of Mg alloy. Al, Y or La atom diffuses from grain to the surface and segregates there, because each the doped atom embedding energy of Al, Y or La atom on the surface is lower than that in grain. The affinity energy of Al-O, Y-O, La-O, Mg-O, Mg-O-H is negative, so they can form compound. Because the affinity energy of Mg-O-H is lower than that of Mg-O, Mg(OH)₂ is more stable than MgO. In the early stage of oxidation, oxygen combined with Mg, Al, Y or La forming oxide. When Mg alloy is in corrosive medium, MgO reacts with H₂O forming Mg(OH)₂. Al₂O₃, (Y, La)₂O₃ and Mg(OH)₂ can protect Mg alloys from corrosion and improve corrosion resistance.

Keywords: electronic structure, Mg alloy, corrosion character

PACC: 7110, 6822, 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. 2008511, 20060807, 2007T165), and the Science and Technology Development Program of Shenyang, China (Grant No. 1072026100).

[†] E-mail: liuguili@sina.com