

Ca, Be 在镁合金中的阻燃作用*

郭玉福 李荣德 刘贵立

(沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

(2007 年 12 月 9 日收到, 2008 年 2 月 14 日收到修改稿)

建立了镁合金的晶体、液态及其固/液界面模型. 采用递归法计算了 Ca, Be 在 α -Mg 固/液界面、镁液态中的环境敏感镶嵌能, 定义并计算了 Mg, Ca 及 Be 与氧的原子亲和能. 计算结果表明, Ca, Be 在镁晶体中的环境敏感镶嵌能较高, 不能稳定固溶于晶体中, 因此在固体中的溶解度较小. 合金凝固时, Ca, Be 扩散到环境能较低的液体中, 向液面聚集. 由于 Ca, Be 与氧的原子亲和能低于镁与氧的亲和能, 聚集在液体表面的 Ca, Be 将优先与氧结合, 生成致密的镁与合金元素的混合氧化物, 阻止镁合金燃烧.

关键词: 电子结构, 阻燃, Mg 合金

PACC: 7100, 6170N, 8140

1. 引 言

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. 但是因为镁的性质很活泼, 而且熔点低, 在高温常压下易挥发, 易与氧气发生反应, 导致燃烧^[1,2].

已有研究表明, 通过合金化的方法可以达到镁合金阻燃目的. 镁合金合金化阻燃就是在熔炼镁合金时添加适量的合金元素, 改变合金液表面的氧化膜结构, 将原来疏松的氧化镁膜转变为一种致密的复合氧化膜, 阻止氧气与镁的结合, 提高镁合金燃点. 日本较早研究了加 Ca 以防止镁合金燃烧的问题^[3]. 当纯镁中添加的钙含量达到 5% 时, 出现第一个氧化燃烧点时的温度比纯镁的提高约 250℃, 而且只要不发生机械破坏, 燃烧点就难以产生.

铍与氧的亲合力大于镁与氧的亲合力, 可优先与氧反应生成致密的氧化铍, 阻止镁的氧化燃烧^[4]. 有研究表明, 如果铍增加到一定程度, 可以极大地提高镁合金的阻燃性能. 而且这种合金还具有比原合金更好的流动性和抗热裂性能.

关于镁合金阻燃问题目前多限于实验研究, 理

论研究特别是从电子理论角度分析镁合金的阻燃机理尚鲜见报道. 因此, 本文采用递归法^[5]计算 Ca, Be 分别在 α -Mg 晶体、 α -Mg 晶体与 Mg 液体界面、Mg 液体的环境敏感镶嵌能, Mg, Ca 及 Be 与氧的原子亲和能. 分析镁合金合金化阻燃机理, 以期从电子层面了解镁合金阻燃的物理本质, 为深入开展镁合金阻燃研究提供科学依据.

2. 计算模型与理论方法

2.1. 计算模型

Mg 为密排六方晶格结构, 其晶格常数为 $a = 0.320 \times 10^{-9}$ m, $c = 0.520 \times 10^{-9}$ m. 图 1 为 Mg 固体/液体原子集团的薄片 ($|Z| < 0.5c$) 在 X - Y 面的投影. Mg 晶体由 Mg 胞元平移获得, 液态 Mg 模型用分子动力学通过计算机模拟获得, 固/液界面模型采用自编计算机软件将液体 Mg 原子集团中部挖空, 并添入同体积晶体实现.

2.2. 理论方法

递归法无需周期对称性, 适应的计算对象较广^[6,7]. 其理论基于薛定谔方程

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

* 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), 沈阳市科技计划基金(批准号: 1072026100)资助的课题.

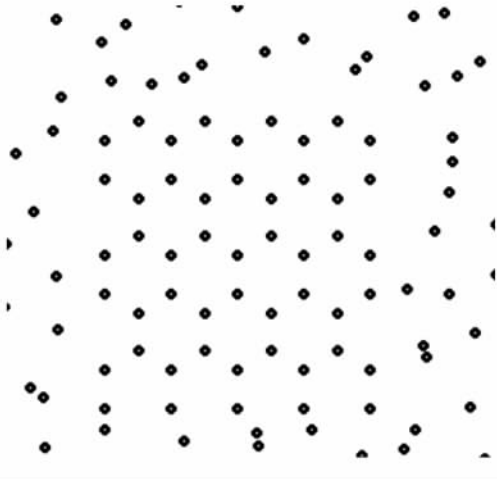


图1 Mg固/液界面模型

式中 H 是哈密顿算符, $|\Psi\rangle$ 是波函数, E 为能量. 在 LCAO 表象中, $|\Psi\rangle$ 可以写成原子轨道的线性组合, 这样薛定谔方程就转化成了矩阵方程. 把系统的哈密顿做一么正变换, 使其变为三对角化矩阵, 由此定义局域态密度如下:

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

其中 ρ 为态密度, Im 表示虚部, u_0 为初态格林函数.

格点 l 的结构能可表示为

$$E_l = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{E_f} E n_{\alpha l}(E) dE, \quad (3)$$

式中 E_l 为格点 l 的结构能, E 为能量, $n_{\alpha l}$ 为 l 格点 α 轨道的态密度, E_f 为费米能级, 可由下式确定:

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

其中 N 为系统中所有原子在孤立状态时的总价电子数.

体系的结构能可表达为^[8]

$$E_{\text{stru}} = \sum_l E_l, \quad (5)$$

式中 E_{stru} 为结构能, E_l 为 l 格点的格位能.

表1 原子轨道自能 (eV)

	Mg	O	Ca	Be
ϵ_s	-6.88	-34.02	-8.17	-5.32
$\epsilon_p(\epsilon_d)$	-2.99	-16.72		

递归法计算过程中哈密顿对角矩阵元和普适参数取自固态表^[9], 哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积分^[10]. 原子价电子组态取为 Mg $3s^2 3p^0$, Ca $4s^2$, Be $2s^2$, O $2s^2 2p^4$. Mg, O, Ca 和 Be 的原子轨道自

能见表 1.

3. 结果分析

3.1. Ca, Be 在镁合金中的溶解度

环境敏感镶嵌能是镶嵌原子在基体原子环境中引起的附加原子结合能. 对于替位式镶嵌原子, 环境敏感镶嵌能^[11] (E_{ESE}) 可表示为

$$E_{\text{ESE}} = E_b^i - E_b^{\text{cl}} = [E^i - (n-1)E_f - E_f^i] - (E^{\text{cl}} - nE_f), \quad (6)$$

式中 n 是用于总结构能计算的原子数, E_b^i, E_b^{cl} 分别是含镶嵌原子和不含镶嵌原子时原子集团的总结构能, E^i, E^{cl} 分别是含和不含镶嵌原子时原子集团的总结构能, E_f, E_f^i 分别是基体和镶嵌原子孤立时的原子能.

环境敏感镶嵌能的高低与镶嵌原子在基体环境中的稳定性有关, 它影响镶嵌原子在基体中的溶解度. 环境敏感镶嵌能高, 对基体环境影响大. 由于镶嵌原子增加原子集团的结合能, 原子团处于高能状态, 镶嵌原子在该环境下是不稳定的, 它会向环境敏感镶嵌能低的位置扩散. 这样, 镶嵌原子在环境敏感镶嵌能高的区域溶解度变小, 而在环境敏感镶嵌能低的区域具有较高的溶解度.

表 2 给出 Ca, Be 分别在 α -Mg 晶体、 α -Mg 晶体与 Mg 液体界面、Mg 液体的环境敏感镶嵌能. Ca, Be 在固体中的环境敏感镶嵌能远高于其他原子环境, 在液体中最低. 显然, Ca, Be 在 α -Mg 晶体中不稳定, 它有向环境能低的液体中扩散趋势. Mg 合金凝固过程中, Ca, Be 原子从晶体析出进入液体中. 因此, 当晶体生长时, Ca, Be 富集在固/液相界面, 并逐渐向液体表面聚集, 使 Mg 液体表面的 Ca, Be 浓度增加. 文献^[12]报道 Ca, Be 在镁液中是表面活性元素, 有向表面富集的趋势. 这与本文的计算分析结果相符合.

表2 Ca, Be 的环境敏感镶嵌能 (eV)

	固态		液态
	α -Mg	固/液界面	液体中
Ca	6.8221	1.2276	-1.0368
Be	10.6973	3.9066	1.7829

3.2. Mg, Ca 及 Be 与氧的亲合力

合金原子与氧的亲合力一般可由氧化物的生成

热表示^[13].通常认为生成热越高,则越容易与氧发生反应,即与氧的亲合力越大.为了从电子层面考察合金原子与氧亲和力的物理本质,本文在 Mg 液体中(模拟液态中氧化物的形成)取一个原子集团,定义该原子集团中合金原子 A 与氧原子 O 的原子亲和能为

$$E_{\text{attr}} = E_{\text{clus}}^{A-O} - E_{\text{clus}} - E_A - E_O + 2E_m, \quad (7)$$

式中 E_{attr} 为原子亲和能, E_{clus}^{A-O} 和 E_{clus} 分别为包含合金原子 A, 氧原子 O 的原子集团与不包含合金原子 A, 氧原子 O (基体原子占原合金原子 A, 氧原子 O 位置)的原子集团结构能, E_A , E_O 分别是合金原子、氧原子孤立时的自能, E_m 为基体原子孤立时自能.从上式可见,亲和能反映了合金原子与氧原子间的结合能力.亲和能较低时,合金原子与氧原子结合释放的能量大,所生成的氧化物生成热较高.从而 A-O 原子的结合能力大,原子的亲合力较大.

表 3 为本文计算的 Mg, Ca 及 Be 与氧的原子亲和能. Ca, Be 与氧的亲和能低于 Mg 与氧的亲和能,说明 Ca 及 Be 与氧的亲合力大于 Mg 与氧的亲合力, Ca, Be 比 Mg 更容易与氧结合,生成氧化物.

表 3 Mg, Ca 及 Be 与氧的原子亲和能(eV)

	Mg-O	Ca-O	Be-O
E_{attr}	-12.7213	-20.9003	-24.1224

3.3. Ca 的阻燃作用

在含 Ca 镁合金液中,由于 Ca 与氧的亲合力大于镁,因此,液体表面的 Ca 首先与氧结合生成 CaO. CaO 是疏松的氧化膜,不能阻止氧通过薄膜进入镁液,氧穿过 CaO 继续与镁反应生成 MgO. 后继扩散到镁液表面的 Ca 一部分与氧生成 CaO, 另一部分将替换 MgO 中的 Mg, 生成物 CaO 与 MgO 交织在一起,组成致密的氧化物混合膜,阻止镁液继续燃烧.

3.4. Be 的阻燃作用

由于 Be 与氧的亲合力大于镁, BeO 首先在镁液体表面生成. 初期镁液体中 Be 含量有限, BeO 薄膜的厚度很小,在镁蒸气压力下极易破坏.当氧或镁穿越致密且薄弱的 BeO 薄膜时, BeO 层遭破坏,氧与镁结合生成外层的 MgO. MgO 比较疏松,氧通过该层向内扩散, MgO 不断生成,氧化层厚度增加, Mg 的浓度

逐渐下降.此时随结晶进行 Be 不断进入镁液体,由于 Be 在镁中为表面活性元素,且密度比镁小,在镁合金的液体中有很强上浮趋势,造成 Be 在氧化层下富集,浓度不断上升.此时透过 MgO 层渗入的氧与 Be 进一步反应生成 BeO,且 Be 置换 MgO 中的部分 Mg 原子,形成的致密 BeO 与 MgO 复合层阻止氧的继续渗入,起到阻燃作用.

3.5. 镁合金阻燃实验研究

实验表明镁合金的燃点与氧化行为之间存在密切关系^[14,15].文献 14 在研究 AZ91 的燃烧行为时发现,在连续加热条件下,燃点温度远高于固相线,说明维系燃烧继续进行的“自加热”需要足够高的液态镁体积分数.在不同温度下等温加热时,随温度降低,燃烧的孕育时间增长.这显示燃烧与氧化行为相关,无阻燃作用的氧化层(MgO)的形成引发燃烧.文献 16 指出, MgO 的形成热很大,致使镁的局部温度可增高到 2850 度,进而加速氧化过程.而表面活性元素 Be 的加入,使吉布斯自由能大于零, BeO 优先于 MgO 形成,起到阻燃作用.文献 3 认为 CaO 是疏松结构,氧可穿过它与镁反应生成 MgO.生成物 CaO 与 MgO 交织在一起,组成致密的氧化物混合膜,阻止镁液继续燃烧.这些研究结果与本文电子理论分析相符合.

4. 结 论

1. Ca, Be 在 Mg 晶体中的环境敏感镶嵌能高于液态,在液态 Mg 合金中比在晶体中稳定.合金凝固过程中,从 Mg 晶体析出,并随结晶向液体表面聚集.

2. Ca 与氧的亲和能力比 Mg 大,将先与氧发生反应.生成的氧化膜比较疏松,不能阻止氧侵入镁液体,氧通过 CaO 薄膜与镁反应生成 MgO,并与后继扩散来的 Ca 结合组成致密的 CaO 与 MgO 复合膜阻止镁合金燃烧.

3. Be 的氧化能力大于镁,初期生成的 BeO 薄弱易碎,氧透过破碎的 BeO 进入镁液与镁生成 MgO 层,由于 MgO 比较疏松,氧可以穿过 MgO 继续与镁及聚集来的 Be 生成被镁氧化物的复合膜,阻止镁合金燃烧.

- [1] Yamhita J ,Kunni M 1996 *Adv. Mater. & Proc.* **139** 80
- [2] You B S ,Park W W ,Chung I S 2001 *Mater. Trans. JIM* **42** 1138
- [3] Sakamoto M ,Akiyam A S ,Ogi K 1997 *J. Mater. Sci. Lett.* **16** 1048
- [4] Luo A ,Pekguleryuz M O 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 5259
- [5] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York :Academic Press) p216
- [6] Liu G L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1983 (in Chinese) [刘贵立 2006 物理学报 **55** 1983]
- [7] Liu G L ,Li R D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 776 (in Chinese) [刘贵立、李荣德 2006 物理学报 **55** 776]
- [8] Xiao S X ,Wang C Y ,Chen T L 1998 *The Application of the Discrete Variational Method in the Density Functional Theory to Chemistry and Materials Physics* (Beijing :Science Press) p92 (in Chinese) [肖慎修、王崇愚、陈天朗 1998 密度泛函理论的离散变分方法在化学和材料物理学中的应用 (北京 科学出版社) 第 92 页]
- [9] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco :Freeman) p551
- [10] Slater J C ,Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986
- [11] Wang L G ,Wang C Y 1997 *Mater. Sci. & Eng. A* **234** 521
- [12] Wang Z B ,Liu J ,Yuan Z X 2005 *Shanghai Nonferr. Met.* **26** 171 (in Chinese) [汪正保、刘 静、袁泽喜 2005 上海有色金属 **26** 171]
- [13] Zhao H J ,Zhang Y H ,Kang Y L ,Wang Z H 2006 *Special foundy & Nonferr. Alloy* **26** 340 (in Chinese) [赵鸿金、张迎晖、康永林、王朝辉 2006 特种铸造及有色合金 **26** 340]
- [14] Mebarki N ,Ravi N V ,Blandin J J ,Suery M ,Pelloux F ,Khelifati G 2005 *Mater. Sci. and Technol.* **21** 1145
- [15] Ravi Kumar N V ,Blandin J J ,Suery M ,Grosjean E 2003 *Script Mater.* **49** 225
- [16] Zeng X Q ,Wang Q D ,Lu Y Z ,Ding W J ,Lu C ,Zhu Y P ,Zhai C Q , Xu X P 2000 *Script Mater.* **43** 403

The ignition-proof effect of Ca and Be in Mg alloys^{*}

Guo Yu-Fu Li Rong-De Liu Gui-Li

(Materials Science and Engineering College ,Shenyang University of Technology ,Shenyang 110023 ,China)

(Received 9 December 2007 ; revised manuscript received 14 February 2008)

Abstract

The atomic cluster models of α -Mg ,liquid Mg and the interface between liquid/solid have been founded. The environment-sensitive embedding energy of Ca and Be in α -Mg ,liquid Mg ,liquid/solid interface has been calculated by recursion method. The atomic affinity energy between Mg ,Ca ,Be with O has been defined and calculated. The calculated results show that the solid solubility of Ca and Be is very small in α -Mg ,because of their higher environment-sensitive embedding energy leads to instability in α -Mg crystal. The Ca and Be diffuse in to the liquid Mg , which has lower environment-sensitive embedding energy than the solid ,and congregate on the surface of liquid Mg as the alloys solidify. Because the atomic affinity energy of Ca-O and Be-O is lower than Mg-O ,The Ca and Be aggregating on the surface of liquid Mg will priorly combined with O ,forming compact oxides of Ca ,Be and alloys of elements ,which prevent Mg alloys from burning.

Keywords : electronic structure , ignition-proof , Mg alloys

PACC : 7100 , 6170N , 8140

^{*} Project supported by the National Nature 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) .