

镁合金稀土阻燃机理电子理论研究^{*}

刘贵立[†]

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)

(2007 年 2 月 27 日收到, 2007 年 5 月 18 日收到修改稿)

通过计算机软件建立镁合金的晶体、液态及其固/液界面模型. 采用递归法计算了稀土元素在 α -Mg、固/液界面、镁液态等原子环境中的环境敏感镶嵌能, 定义并计算了 Mg、La 及 Y 与氧的原子亲和能. 计算结果表明: La、Y 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. 合金凝固时稀土元素扩散到环境能较低的液体中, 向液面聚集. 由于稀土与氧的原子亲和能低于镁与氧的亲和能(镁、稀土与氧的亲和能分别为 Mg-O: -14.9338 eV, La-O: -19.0608 eV, Y-O: -19.5050 eV), 聚集在液体表面的稀土将优先与氧结合, 生成致密的稀土氧化物, 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

镁合金在熔炼和加工过程中极易发生氧化燃烧, 生产十分困难. 目前国内外一般采用熔剂覆盖和气体保护法熔炼镁合金, 但 these 方法均不同程度地存在着铸件易产生熔剂夹杂、环境污染、设备复杂及生产成本高等缺点. 这在很大程度上制约了镁合金的生产及应用. 因此, 寻求更好的阻燃方法成为镁合金应用研究中的关键问题之一.

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. 日本较早研究了加 Ca 以防止镁合金燃烧的问题^[1], 但加 Ca 易产生热裂, 添加过多会严重影响镁合金的力学性能. 铍与氧的亲合力大于镁与氧的亲合力, 因此可先与氧反应生成氧化铍, 可以阻止镁的氧化燃烧^[2]. 但铍具有一定的毒性, 不但对人体有害, 而且废弃的炉渣危害环境. 过量的铍具有粗化晶粒和增大热裂的倾向, 降低镁合金的机械性能. 进一步的研究发现稀土对镁合金具有阻燃作用^[3]. 在 AZ91D 镁合金中添加 1% 的铈, 起燃温度提高约 170—180℃, 可直接暴露在大气中熔炼^[4]. 这为镁合金阻燃研究提供了一个新途径.

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文献报道. 因此, 本文采用递归法^[5]计算稀土元素(La、Y)分别在 α -Mg 晶体、 α -Mg 晶体与 Mg 液体界面、Mg 液体及 Mg 液体表面的环境敏感镶嵌能, Mg、La 及 Y 与氧的原子亲和能. 分析镁合金稀土阻燃机理, 以期从电子层面了解镁合金稀土阻燃的物理本质, 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 与图 2 分别是 Mg 晶体及 Mg 液体原子集团在 X-Y 面的投影. 晶体原子团取边长 2.57×10^{-9} m, 2.50×10^{-9} m, 2.60×10^{-9} m 长方体, 共包含 895 原子. 液体原子团包含 500 个原子, 边长为 2.64×10^{-9} m, 2.65×10^{-9} m, 2.63×10^{-9} m. 体积分别为: 晶体 16.71 nm^3 , 液体 18.40 nm^3 . 图 3 为 Mg 固体/液体原子集团在 X-Y 面

^{*} 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)和沈阳市科技计划(批准号:1041020-1-04-6)资助的课题.

[†] E-mail: liuguilisina@sina.com

的投影. 为了使图比较清晰, 其中图 2 与图 3 仅为原子集团的薄片($|Z| < 0.5c$)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($4 \times 3 \times 3$)实现. 具体过程为: 1) 进行坐标平移将坐标原点放在晶体与液体原子团中心; 2) 确定晶体 $4 \times 3 \times 3$ 个周期内原子的坐标范围, 仅保留选定范围内原子; 3) 利用计算机软件对液体原子团所有原子循环, 删除坐标值落在选定范围内的原子; 4) 将处理后的两原子团合并、弛豫.

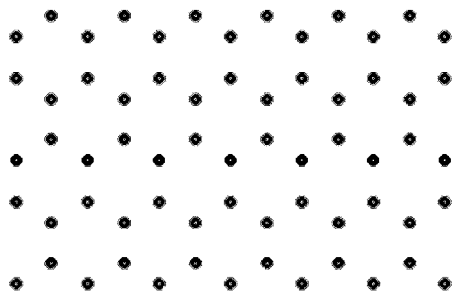
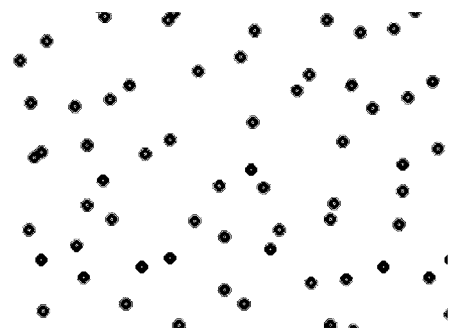
图 1 α -Mg 原子团

图 2 Mg 液态原子团

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

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

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:

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

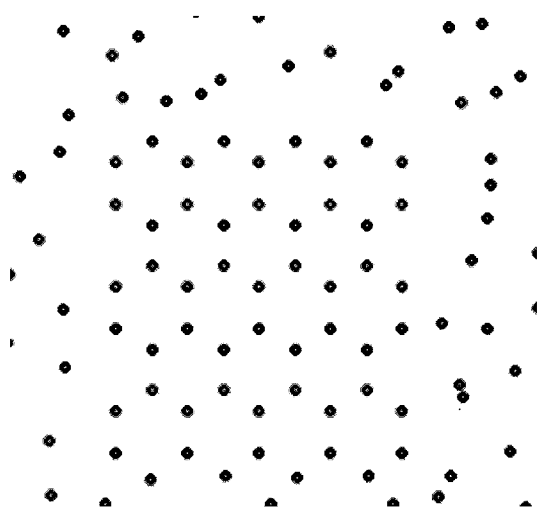


图 3 Mg 固/液界面模型

其中 ρ 为态密度, I_m 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:

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

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.

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: $3s^2 3p^0$, La: $5d^1 6s^2$, Y: $4d^1 5s^2$, O: $2s^2 2p^4$. Mg, O, La 和 Y 的原子轨道自能见表 1.

表 1 原子轨道自能

	Mg	O	La	Y
ϵ_s/eV	-6.88	-34.02	-5.41	-5.34
$\epsilon_p(\epsilon_d)/\text{eV}$	-2.99	-16.72	-6.62	-6.80

3. 结果分析

3.1. 稀土在不同原子环境中的环境敏感镶嵌能

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} 分别是含替位原子和不含替位原子时原子集团的总结合能, E^i, E^{cl} 分别是含和不含替位原子时原子集团的总结构能, E_f, E_f^i 分别是基体和替位原子孤立时的原子能。

环境敏感镶嵌能的高低与替位原子在基体环境中的稳定性有关,环境敏感镶嵌能越高,则替位原子对基体环境影响越大。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,镶嵌原子在该原子环境下是不稳定的,它会向环境敏感镶嵌能低的位置扩散。

表 2 给出稀土元素 La, Y 分别在 α -Mg 晶体, α -Mg 晶体与 Mg 液体界面, Mg 液体及 Mg 液体表面的环境敏感镶嵌能。稀土元素在固体中的环境敏感镶嵌能为正值,远高于其他原子环境。稀土在不同部位液体中的环境敏感镶嵌能均为负值,相差不多,在液体表面略高,在液体中最低,在固/液界面介于两者之间。显然,稀土在 α -Mg 晶体中很不稳定,它有向环境能低的液体中扩散的趋势,使其在固体中的固溶度很小。Mg 合金凝固过程中,当 α -Mg 形核生长时,大部分的稀土原子从晶体析出进入液体中。因此,当晶体生长时,稀土富集在固/液相界面,随着固/液界面的推进,稀土原子在液态 Mg 中逐渐向液体表面聚集。

表 2 La, Y 的环境敏感镶嵌能 (eV)

	固态	液态		
	α -Mg	固/液界面	液体中	液体表面
La	6.7951	-3.1546	-3.8192	-2.8912
Y	6.5788	-3.5542	-4.4138	-3.4584

3.2. Mg, La 及 Y 与氧的亲合力

高温下的 Mg 液与空气中的氧发生剧烈反应,产生燃烧现象。燃烧的物理本质是 Mg 及其合金原子与氧的结合,生成氧化物,并释放能量。Mg 与聚集在 Mg 液体表面的稀土原子谁更容易与氧发生氧化反应呢?为了说明这个问题,本文在 Mg 液体表面区取一个原子集团,定义该原子集团中临近原子 A 与 B 的原子亲和能为

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

式中 E_{attr} 为原子亲和能, E_{clus}^{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 为基体原子孤立时自能。从(7)式可见,亲和能反映了 A, B 原子间的结合能力。亲和能较低时, A, B 原子的结合能力大,原子的亲和力较大。

表 3 为本文计算的 Mg, La 及 Y 与氧的原子亲和能。La, Y 与氧的亲和能低于 Mg 与氧的亲和能,说明稀土与氧的亲和力大于 Mg 与氧的亲和力,稀土比 Mg 更容易与氧结合,生成稀土氧化物。La, Y 与氧的亲和力相当,其中 Y 的亲和力比 La 稍大一些。

表 3 Mg, La 及 Y 与氧的原子亲和能

	Mg-O	La-O	Y-O
$E_{\text{attr}}/\text{eV}$	-14.9338	-19.0608	-19.5050

3.3. Mg 合金中稀土阻燃机理

在液态镁合金中,基体 Mg 含量大约为 90%,而且镁的蒸气压很高,在熔体表面存在大量的镁蒸气。于是,镁便优先氧化并沉积覆盖在熔体的表面,形成 MgO 覆盖层。氧化镁为不致密的疏松结构,无法阻挡氧往里层渗入,起不到阻止镁燃烧的作用。在合金凝固过程中,因稀土元素不断从固态 Mg 析出并进入 Mg 液体,使液体中稀土含量增大,并随晶体生长逐渐向液体表面聚集,液态 Mg 中的稀土浓度变大。由于稀土元素与氧的亲和力大于 Mg 与氧的亲和力,它将与渗入的 O 以及 MgO 发生反应,生成稀土氧化物 RE_2O_3 ,并还原出 Mg,组成的致密保护膜,起到阻燃的作用。

文献[12]在研究 ZM5 的阻燃问题时发现,La 可以提高镁合金的起燃温度,当纯 La 加入量为 1.0% 时阻燃效果最好,起燃温度为 711°C,比未加 La 时提高了 56.5°C。文献[13]在对纯镁、AZ91 等合金进行阻燃比较实验时发现, Y 可以起到良好的阻燃效果,可以使镁的起燃温度达到 750°C。这些实验结果与本文电子理论分析相符合。

4. 结 论

稀土元素(La, Y)在 Mg 晶体中的环境敏感镶嵌能高于液态,稀土在液态 Mg 合金中比在晶体中稳定。在合金凝固过程中,稀土从 Mg 晶体析出,增大

稀土在液体中的浓度. 由于稀土与氧的亲和能力比 Mg 大, 稀土将与氧及镁氧化物发生反应, 生成致密的稀土氧化膜, 阻止镁合金燃烧.

上述基于电子参数对镁合金稀土阻燃机理的分

析与实验结果一致, 从电子层面合理解释了镁合金稀土阻燃的物理实质. 为镁合金阻燃实验研究提供了科学的参考依据, 希望能为阻燃镁合金的设计提供理论手段和新的思路.

- [1] Sakamoto M, Akiyam A S, Ogi K 1997 *J. Mater. Sci. Lett.* **16** 1048
- [2] Luo A, Pekguleryuz M O 1994 *J. Mater. Sci.* **29** 5259
- [3] Huang X F, Zhou H, He Z M 2002 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **20** 49 (in Chinese) [黄晓锋、周宏、何镇明 2002 中国稀土学报 **20** 49]
- [4] Huang X F, Zhou H, He Z M 2001 *J. Chin. Nonferr. Met.* **11** 638 (in Chinese) [黄晓锋、周宏、何镇明 2001 中国有色金属学报 **11** 638]
- [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] Li H J, Xue H S 2001 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **19** (supplement) 188 (in Chinese) [李华基、薛寒松 2001 中国稀土学报 **19** (增刊) 188]
- [13] Ravi N V, Kumar J J, Blandin M S 2003 *Scrip. Mater.* **49** 225

Theoretical study of ignition-proof mechanism of RE element in Mg alloys *

Liu Gui-Li[†]

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

(Received 27 February 2007 ; revised manuscript received 18 May 2007)

Abstract

The atomic cluster models of α -Mg, liquid Mg and the interface between liquid/solid have been founded by computer program. The environment-sensitive embedding energy of RE elements in α -Mg, liquid Mg, liquid/solid interface has been calculated by recursion method. The atomic affinity energy between Mg, La, Y with O has been defined and calculated. The calculated results show that the solid solubility of La and Y is very small in α -Mg, because their higher environment-sensitive embedding energy leads to instability in α -Mg crystal. The RE elements diffuse to the liquid Mg, which has lower environment-sensitive embedding energy than the solid, and congregate on the surface of liquid Mg as the alloy solidifies. Because the atomic affinity energy of RE-O is lower than Mg-O (The atomic affinity energy between Mg, La, Y with O are Mg-O : - 14.9338 eV, La-O : - 19.0608 eV, Y-O : - 19.5050 eV, respectively), the RE elements congregating on the surface of liquid Mg will firstly combined with O, forming compact RE oxides, which prevent Mg alloys from burning.

Keywords : electronic structure, ignition-proof, Mg alloys

PACC : 7100, 6170N, 8140

* 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 : No. 05L297) and the Science and Technology Development Program of Shenyang, China (Grant : No. 1041020-1-04-6).

[†] E-mail : liuguili@sina.com