



含 Ca 镁合金表面微观腐蚀第一性原理研究

张 勇, 白朴存, 崔晓明, 曹文涛, 侯小虎, 刘 飞, 魏安妮

(内蒙古工业大学 材料科学与工程学院, 呼和浩特 010051)

摘 要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了含 Ca 镁合金主要第二相(Al_2Ca 、 Mg_2Ca 、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$)不同晶面的费米能级、真空能级和电子功函数和本征电势差, 分析添加 Ca 镁合金耐腐蚀性质的电子机制。电子功函数结果表明: $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 电子功函数的平均值大于 Mg 基体的电子功函数, 在腐蚀中 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 充当阴极相; Al_2Ca 电子功函数的平均值与 Mg 基体的电子功函数相同, 在腐蚀中与基体的电子功函数相仿; Mg_2Ca 电子功函数的平均值小于 Mg 基体的电子功函数, 在腐蚀中 Mg_2Ca 充当阳极相。本征电势差结果表明: Al_2Ca 和 Mg_2Ca 与 Mg 基体的电势差低于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 与基体的电势差, 含 Ca 镁合金的耐腐蚀性得到加强。

关键词: 镁合金; 本征电势差; 第二相; 电子功函数; 电偶腐蚀; 第一性原理

文章编号: 1004-0609(2019)-02-0361-09

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

随全球工业进程的推进和资源大规模开发利用, 镁及镁合金作为一种对保持社会可持续发展的新材料具有重要的战略意义^[1-2], 镁合金具有质量轻、密度低、比强度高、导热性好、机械加工性能良好等优点^[3], 在电子通讯业、汽车工业和航空航天工业等领域显示出广阔的应用前景^[4]。AZ91 镁合金在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中 α -Mg 的腐蚀电位为-1.669 V, 电化学性能不稳定, 化学活性高, 其表面形成的氧化膜致密性差, 对基体的保护能力较弱^[5-7]。由于镁及其合金的标准电极电位较低(Mg 的标准电势电位为-2.37 V, 在与其它金属接触时, Mg 极易作为阳极而发生电偶腐蚀^[8], 这又限制了其进一步的发展与应用。因此, 如何改善镁合金耐腐蚀性能已成为国内外学者研究的热点问题之一。

目前, 对于含 Ca 镁合金腐蚀性能的研究多采用电化学测试和开尔文探针测量材料的本征电势差, 并取得一些研究成果。张忠林等^[9]研究镁钙二元合金的耐腐蚀性表明, 在镁合金中加入钙能明显提高合金的耐腐蚀性, 主要原因是 Ca 的标准电位为 $-2.375 \text{ V}^{[10]}$, 低于 Mg 的电位, Mg、Ca 形成的金属间化合物 Mg_2Ca , 增加了阴极极化程度, 提高了合金耐腐蚀性能。樊昱等^[11]研究 Ca 对 AZ91 镁合金腐蚀性能的影响, 结果

表明, 当 Ca 含量为 1.0%(质量分数)时, 合金的腐蚀速率均为 $0.1 \text{ mg}/(\text{cm}^2\cdot\text{d})$ 左右, 相当于原 AZ91D 镁合金腐蚀速率的 17.2%, 主要原因是形成了网格分布的 Al_2Ca , 阻碍了镁合金的腐蚀, 使镁合金腐蚀电位升高, 提高了合金的耐腐蚀性能。GUILLAUMI 等^[12]采用 SKPFM 测量材料的本征电势差, 发现了铝合金的局部腐蚀与本征电势差、电子功函数等腐蚀参数密切相关。但由于电化学测试和 SKPFM 在测量材料的本征电势差易受表面粗糙程度和自身悬臂的影响, 往往造成测试结果不准确^[13]。

利用第一性原理计算电子功函数开展镁合金腐蚀模拟方面发挥着重要的作用, 目前国内外运用电子功函数研究镁合金腐蚀方面的报道较少, 主要由于计算表面电子功函数获得的表面电势差不能严格地反应体相之间的腐蚀, 但对预测腐蚀的电化学势具有指导意义。本文以含 Ca 镁合金为研究对象, 采用基于密度泛函理论平面波赝势方法, 计算了含钙 AZ91 镁合金中主要物相 Al_2Ca 、 Mg_2Ca 、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的电子功函数, 分析第二相与镁基体的本征电势差, 从电子结构的角度阐释含 Ca 镁合金的腐蚀机理, 为开发和设计高品质镁合金提供有益的参考。

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目(2015MS0526); 国家自然科学基金资助项目(11362014, 11672140, 11762014); 内蒙古工业大学科学研究项目(ZD201709); 内蒙古工业大学大学生创新项目

收稿日期: 2017-11-14; **修订日期:** 2018-01-24

通信作者: 白朴存, 教授, 博士; 电话: 0471-6575790; E-mail: pcbai@imut.edu.cn

1 研究原理和方法

1.1 研究原理

1.1.1 微观腐蚀

微观腐蚀(微观腐蚀电池)是只能导致材料破坏而不能对外做有用功的短路原电池,主要原因是金属表面存在电位和电流密度分布不均匀性引起的。引起金属电化学不均性的原因主要有:金属的化学成分、组织结构、物理状态不均匀以及表面膜的不完整性。合金在电化学环境中极不稳定,容易析出第二相和氧化膜而造成金属化学成分的不均匀和氧化膜的不完整性,进而造成合金表面微观腐蚀的产生。因此造成微观腐蚀产生的驱动力主要是由于存在电极电位差。电极电位为正的金属作为阴极,发生阴极反应,导致其腐蚀过程受到抑制;电极电位为负的金属作为阳极,发生阳极反应,导致其腐蚀过程加速^[14]。自腐蚀电位相差越大,其电位低的金属作为阳极越容易被腐蚀,而电位高的金属作为阴极则受到保护^[15]。通常当腐蚀电位差大于 0.25 V 时,产生的电偶腐蚀较严重,阳极金属的腐蚀损失增大,而阴极金属腐蚀损失减小^[16]。

在固体物理学^[17]中,两种异类金属由于费米能级高低的不同引起的征电势差可用公式表示为

$$U_A - U_B = (W_A - W_B)/e \quad (1)$$

其中: $U_A - U_B$ 为本征电势差; e 为电子电荷量; W_A 和 W_B 是两块金属的电子功函数,根据式(1)就可以把电势差和电子功函数相连接,进而得到两相之间的本征电势差。

1.1.2 电子功函数

在能带理论中,金属元素的费米能级如果位于导带以内,表明导带局部饱和,相对于绝缘体的费米能级位于导带和价带之间,电子从费米能级逸出所需要的能量就是电子功函数。在固体物理学^[18]中,电子功函数定义为:电子从费米能级逸出到达真空能级所做的最小功或能量。其表达式如下:

$$W = -e\phi - E_F \quad (2)$$

式中: W 是电子功函数; ϕ 为金属表面外一点的电势; $-e\phi$ 为电子在这一点真空静电能; E_F 为固体的费米能级。电子功函数作为合金表面最重要的物理参数,不仅与合金内部原子结构及其分布有关系,而且反应了合金表面特性。不同材料的表面具有不同的电子功函数,即使是同一材料由于其表面形态不同,也具有不同的电子功函数。电子功函数小的金属比电子功函数

大的金属更易失去电子^[19],因此,材料表面的电子功函数越大,就越不容易失去电子,在电偶腐蚀中易充当阴极相;材料表面的电子功函数越小,电子越容易从费米面跃出,越易失去电子,在电化学腐蚀中,就易充当阳极相,首先被腐蚀^[20]。

1.2 研究方法

计算采用基于密度泛函理论(DFT)平面波赝势方法的从头算量子力学程序 CASTEP^[21]。交换关联能采用广域梯度近似(GGA)的PBE下的交换关联函数,原子赝势采用超软(Ultrasoft)赝势,采用BFGS(Broyden Fletcher Goldfarb Shanno)共轭梯度法进行电子弛豫,采用自洽迭代(SCF)方法进行计算,在优化过程中,平面波截断能取 500 eV,几何结构优化的收敛标准为:体系总能量的收敛值 1×10^{-5} eV/atom,每个原子的受力小于 0.03 eV/Å,应力偏差小于 0.05 GPa,公差偏移小于 1×10^{-5} Å,SCF 的收敛能量是 1×10^{-6} eV/atom,为保证 K 点总数不低于 40, Mg 基体、Al₂Ca、Mg₂Ca、Mg₁₇Al₁₂ 的 k 点参数分别为 $8 \times 8 \times 8$ 、 $8 \times 7 \times 8$ 、 $8 \times 8 \times 8$ 、 $7 \times 7 \times 8$,最大收敛周期为 200。采用 Slab 模型模拟金属表面,片层之间的真空厚度为 16 Å,从而可以忽略相邻表面之间的相互作用。模型固定片层之间的底部原子,进而保证原子表面的充分弛豫。

为了得到第二相与 Mg 基体的本征电势差,需要计算不同终结面时的电子功函数。由于电子功函数值随晶面变化而变化,为了计算的准确性,分别对不同种晶面和同种晶面采取了不同的截取方式,即上下表面的对称性是否相同。不对称的截取方式可以提高计算的效率和降低计算量,并采用偶极矩修正,以便抵消产生的偶极矩。

2 计算结果与讨论

2.1 Mg 晶体电子功函数的计算

Mg 基体电子功函数的计算,采用了 $1 \times 1 \times 13$ 片层模型,进而保证电子功函数收敛,优化后的晶格常数 $a=b=3.216$ Å, $c/a=1.618$,与理论值^[22] $a=3.212$ Å, $c/a=1.621$ 和实验值^[23] $a=3.21$ Å, $c/a=1.62$ 符合较好。分别计算了不同晶面的电子功函数和表面能,并与理论值和实验值对比,如表 1 所列。

由表 1 可以看出, Mg 晶体的(0001)面的电子功函数值最高为 3.38 eV,表面能最低为 0.42 J/m²;其次为(01 $\bar{1}2$)面和(10 $\bar{1}0$)面,电子功函数分别为 3.21 eV 和 3.11 eV,表面能分别为 0.59 J/m² 和 0.57 J/m²。一般情

表 1 Mg 晶体不同终结面的电子功函数和表面能

Table 1 Work function(W) and surface energy(σ) of Mg phase for different terminated planes

Surface	W/eV	W_{cal}/eV	W_{exp}/eV	$\sigma/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\sigma_{\text{cal}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	$\sigma_{\text{exp}}/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$
(0001)	3.38	3.33 ^[22]	3.66 ^[24]	0.49	0.52 ^[25]	0.78 ^[26]
		3.69 ^[30]	3.84 ^[27]		0.64 ^[29]	0.76 ^[28]
(01 $\bar{1}2$)	3.21	3.63 ^[25]		0.59	0.61 ^[26]	
(10 $\bar{1}0$)	3.11	3.64 ^[25]		0.57	0.64 ^[26]	

况下, 电子功函数越高, 表面能越低, 说明越难失去电子, 表面稳定性越高; 电子功函数低且表面能高的晶体面反应了这一取向的表面稳定性很差, 在实际情况中很难稳定存在。因此, 在比较第二相与基体的电子功函数时, 将 Mg(0001)面作为基准面, 分析第二相与基体之间的腐蚀关系。图 1 所示为 Mg(0001)晶面的静电势能曲线。

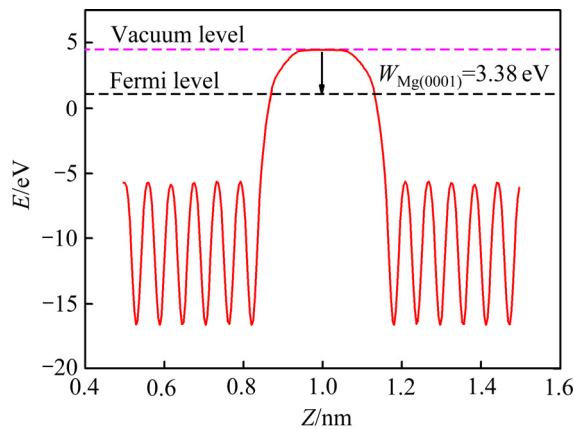


图 1 Mg(0001)面的静电势能曲线

Fig. 1 Electrostatic potential curve of Mg (0001) surface

2.2 Al₂Ca 电子功函数的计算

Al₂Ca 属于立方晶系结构, 优化后的晶格常数 $a=b=c=8.023\text{ \AA}$, 其优化结果与实验值^[31] $a=b=c=8.02\text{ \AA}$ 和理论值^[32] $a=b=c=8.02\text{ \AA}$ 较为符合。由 XRD 分析可知, Al₂Ca 的衍射峰上出现较多的峰值, 以(311)、(112)和(110)面出现的峰值为主。因此需要计算 Al₂Ca 不同晶面的表面电子功函数, 并与 Mg 基体电子功函数进行比较, 进而阐述不同电位在腐蚀中的作用。由 Al₂Ca 晶体结构可以看出, Al 原子和 Ca 原子交错排列, 一些晶面的 Al 原子和 Ca 原子呈周期性排列, 而有些晶面则呈现无规则的排列; 因此根据原子的排列规律, 对同一晶面截取不同的位置, 进而得到不同的终结面,

终结面原子的排列顺序不同, 得到的电子功函数也不相同。因此, 为了更加详尽地阐释各个晶面在腐蚀中的作用, 建立了同一晶面以及不同晶面的模型, 各个晶面的电子功函数值如表 2 所示。

表 2 Al₂Ca 不同终结面的电子功函数

Table 2 Work function of Al₂Ca phase for different terminated planes

Surface	Terminated plane	W/eV
(110)	A-mixed(Al,Ca)	3.002
	B-mixed(Al,Ca)	3.052
	C-mixed(Al,Ca)	3.022
(112)	A-mixed(Al,Ca)	3.171
	B-mixed(Al,Ca)	3.185
	C-upper plane-mixed(Al,Ca)	3.424
	Lower plane-Ca	3.053
(311)	A-Al	3.628
	B-upper plane-Al	3.689
	Lower plane-Ca	3.016
(310)	A-mixed(Al,Ca)	3.023
	B-upper plane-mixed(Al,Ca)	3.151
	Lower plane-Al	3.431
(101)	A-mixed(Al,Ca)	3.057
	B-mixed(Al,Ca)	3.051

图 2 所示为 Al₂Ca(110)面的片层模型, 采取了上下表面对称的截取方式, 图 2 给出了 3 种截取方式且 3 种截取方式均是以混合(Al,Ca)为终结面的片层模型, 计算的结果如表 2 所示。结果表明同一晶面的不同终结面的电子功函数值不同, 即便是终结面相同的元素, 因原子的排列顺序以及内层的原子不同, 也会

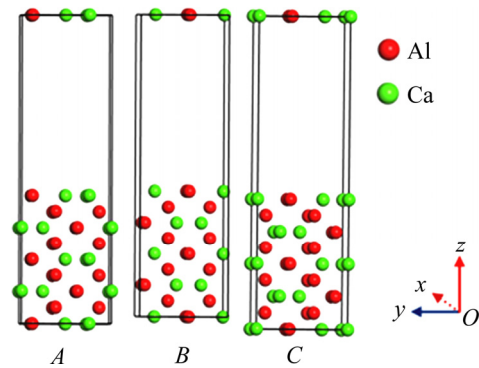


图 2 Al₂Ca(110)面不同原子终结面的片层模型

Fig. 2 Slab models of different atomic terminated planes for Al₂Ca (110) surface

产生不同的电子功函数值。图3所示为 Al_2Ca (112)面的片层模型,为了提高数据的真实性,采用了上下面对称与不对称的截取方式,并采用了3种截取方式,如图3所示,其中图3中(a)、(b)均以混合(Al,Ca)为终结面,C上表面是以混合(Al,Ca)为终结面的片层模型,下表面是以Al原子为终结面的片层模型,对于上下面对称的截面,采取了偶极矩修正的方法分别计算上下表面的电子功函数,计算结果列于表2。以 Al_2Ca (112)-C做出了静电势能曲线,结果如图4所示。由图4可知, Al_2Ca 上下两表面的电子功函数值不同,图中费米能级(Fermi Level)值约为 -0.014 eV ,下表面(Lower plane)的真空能级(Vacuum level)为 3.039 eV ,上表面(Upper plane)的真空能级为 3.411 eV ,由式(2)得上下表面的电子功函数值分别为 3.053 eV 和 3.424 eV 。在真空层的中间产生了斜坡,左侧是以Al原子和Ca原子为终结面的势能曲线,右侧是以Al原子为终结面的势能曲线,在图像波峰的位置出现了平台,说明计算的能量值收敛。

图5所示为 Al_2Ca (311)、(310)和(101)面的片层模型,其中(311)-A和(310)-A采用了上下表面对称和不对称的截取方式构建其片层模型,(311)-B面、(310)-B面和(101)面采用了上下面对称的截取方式,电子功函

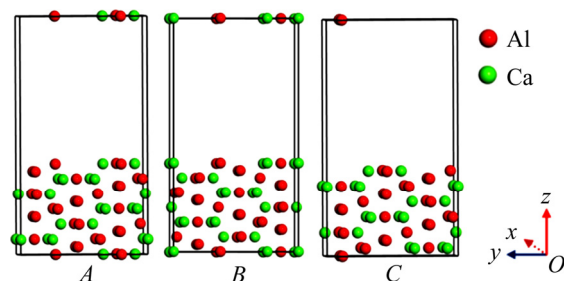


图3 Al_2Ca (112)面不同原子终结面的片层模型

Fig. 3 Slab models of different atomic terminated planes for Al_2Ca (112) surface

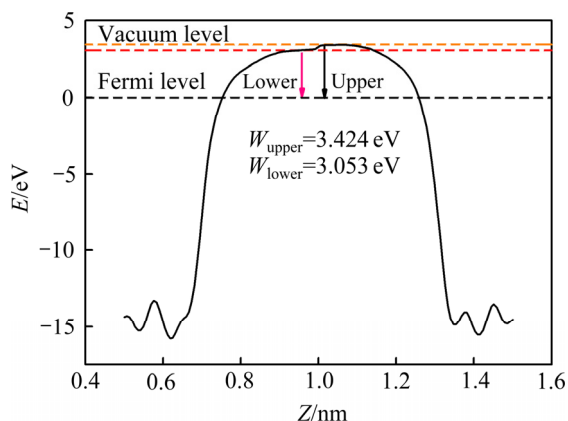


图4 Al_2Ca (112)面的静电势能曲线

Fig. 4 Electrostatic potential curve of Al_2Ca (112) surface

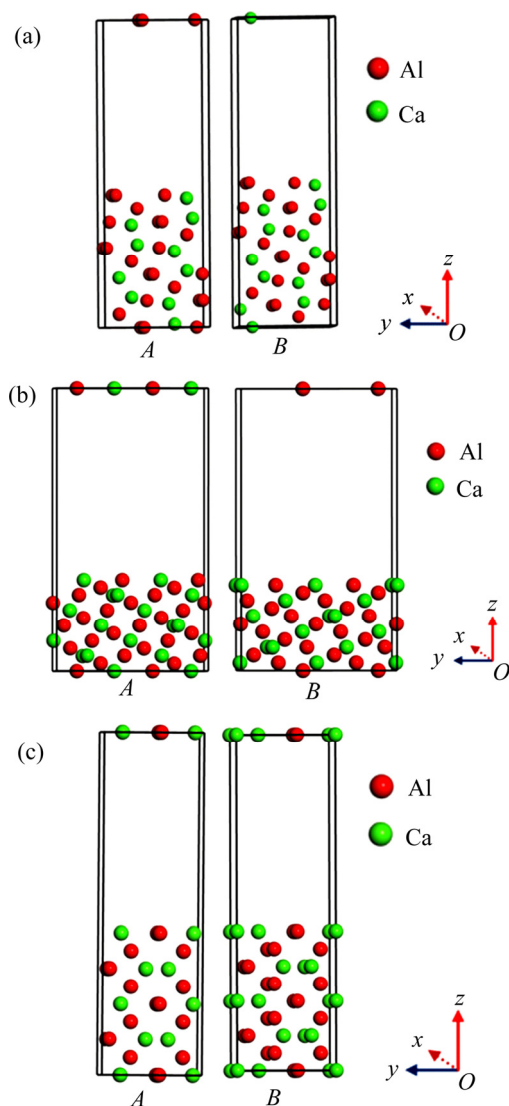


图5 Al_2Ca 不同面原子终结面的片层模型

Fig. 5 Slab models of different atomic terminated planes for different Al_2Ca surfaces: (a) Al_2Ca (311); (b) Al_2Ca (310); (c) Al_2Ca (101)

数的计算结果如表2所列。由表2看出, Al_2Ca 的电子功函数范围为 $(3.002\sim 3.689\text{ eV})$,电子功函数的取值范围较大,约为 0.7 eV ,与 $\text{Mg}(0001)$ 面的电子功函数 3.38 eV 相比,其各个晶面在腐蚀过程中的作用不同,其中(311)-A面、(112)-C-混合(Al,Ca))面、(310)-B-下表面-Al面以及(311)-B-下表面-Al)面的电子功函数大于 $\text{Mg}(0001)$ 面的电子功函数。由式(1)可知,上述本征电势差为 $(27\sim 193\text{ mV})$,当这些表面暴露在电化学的腐蚀环境中,失去电子,充当阴极相,但对Mg基体的腐蚀影响较弱,而(110)面、(112)-A面、(310)-A-混合(Al,Ca))面、(112)-B面、(101)面、(311)-B-下表面-Ca)、(112)-C-下表面-Ca)、(310)-B-上表面-混合(Al,Ca))面的电子功

函数小于 Mg(0001)面的电子功函数大致相同, 其本征电势差约(-236~121 mV), 故该面暴露在电化学环境中, 易失去电子, 并充当阳极相, 减缓基体的腐蚀速率。

2.3 Mg₁₇Al₁₂ 电子功函数计算

Mg₁₇Al₁₂ 是立方结构, 对其晶格参数进行优化, 优化结果为 $a=b=c=10.5726\text{ \AA}$, 其优化结果与计算值^[32] $a=b=c=10.56\text{ \AA}$ 和实验值^[33] $a=b=c=10.55\text{ \AA}$ 符合较好, 由于 Mg₁₇Al₁₂ 的晶胞结构较为复杂, 原子数目众多, 因此, 选用几种常见晶面来计算不同终结面的电子功函数; 根据晶面复杂程度的不同, 分别采用了上下表面对称和不对称的截取方式, 对于不对称的终结面采用了偶极矩修正的方法计算了电子功函数值。图 6 所示为 Mg₁₇Al₁₂ 的(001)面、(110) 面和(111)面的片层模型, 电子功函数值如表 3 所示。图 6(a)均采用

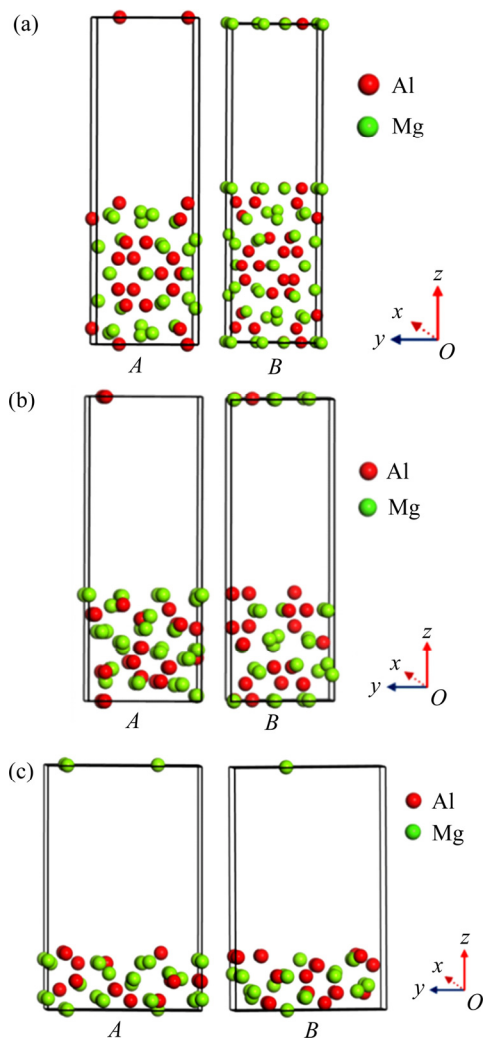


图 6 Mg₁₇Al₁₂ 不同面原子终结面的片层模型

Fig. 6 Slab models of different atomic terminated planes for different Mg₁₇Al₁₂ surfaces: (a) Mg₁₇Al₁₂(001); (b) Mg₁₇Al₁₂(110); (c) Mg₁₇Al₁₂(111)

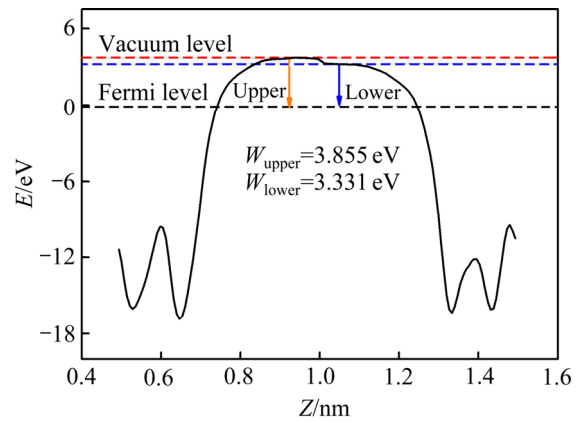


图 7 Mg₁₇Al₁₂(110)-B 面的静电能曲线

Fig. 7 Electrostatic potential curve of Mg₁₇Al₁₂ (110)-B surface

表 3 Mg₁₇Al₁₂ 各个不同终结面的电子功函数

Table 3 Work function of Mg ₁₇ Al ₁₂ phase for different terminated planes		
Surface	Terminated plane	W/eV
(001)	A-Al	3.618
	B-mixed(Mg,Al)	3.253
(110)	A-upper plane-Mg	3.289
	Lower pane-Al	3.543
	B-upper plane-Al	3.855
	Lower plane-mixed(Mg,Al)	3.331
	A-upper plane-Al	3.637
(111)	Lower plane-Mg	3.432
	A-upper plane-Al	3.815
	Lower plane-Mg	3.484

了上下对称的截取方式, 图 6(a)中 A 是以 Al 为终结面的片层模型, B 是以混合(Al,Mg)作为终结面的片层模型; 图 6(b)采用上下表面不对称的截取方式, B 的上下表面分别是以 Mg 原子和 Al 原子为终结面的片层模型。B 的上下表面分别以 Al 原子、混合(Al,Mg)作为终结面的片层模型。图 6(c)采用上下不对称的截取方式, 其中 A 和 B 的上下表面均是以 Al 原子和 Mg 原子为终结面的片层模型。计算结果列于表 3, 以 Mg₁₇Al₁₂(110)-B 为例, 做出了静电能曲线。

由表 3 可知, Mg₁₇Al₁₂ 的电子功函数值的范围是 (3.253~3.855 eV), 其中(001-A-Al)面、(111)面、(110-A-下表面-Al)面和(110-B-上表面-Al)面的电子功函数大于 Mg(0001)面的电子功函数, 本征电势差约为 (32~475 mV), 在电化学腐蚀中不易失去电子, 充当阴极相, 造成 Mg 基体的腐蚀; Al₂Ca 的其余晶面与基

体的电子功函数值相仿，在电化学环境中，不易发生腐蚀。与表 2 相比可知， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的电子功函数值远大于 Al_2Ca 的电子功函数值，是比 Al_2Ca 较强的阴极相，与实验符合较好。

2.4 Mg_2Ca 电子功函数计算

Mg_2Ca 属于六方晶系结构，对其晶格参数进行优化得到 $a=b=6.254\text{ \AA}$ ， $c=10.103\text{ \AA}$ ，与计算值 $a=b=6.23^{[34]}\text{ \AA}$ ， $c=10.09\text{ \AA}$ 和实验值 $a=b=6.253^{[35]}\text{ \AA}$ ， $c=10.141\text{ \AA}$ 符合较好。均采用上下表面对称与不对称的截取方式计算了 Mg_2Ca 常见晶面的电子功函数。

图 8 所示为 Mg_2Ca 不同晶面的片层模型，图 8(a) 均采用上下表面对称的截取方式，其中 A 是以 Mg 原子为终结面的片层模型，B 是以混合(Mg,Ca)为终结面的片层模型；图 8(b)均采用上下表面对称的截取方式且是以混合(Mg,Ca)为终结面。对于图 9， Mg_2Ca 的 (0001)面、(01 $\bar{1}$ 1)面、(1102)面采用相同的截取方式(上下表面对称)，其中 A、C 是以 Mg 原子为终结面的片层模型，E 是以 Ca 原子为终结面的片层模型； Mg_2Ca 的 (01 $\bar{1}$ 1)-B 面、(1101)-E 面采用不同的截取方式(上下面对称)，(01 $\bar{1}$ 1)-B 面是以 Mg 原子为终结面的片层模型，(1101)-E 的上表面是以 Mg 原子为终结面的片层

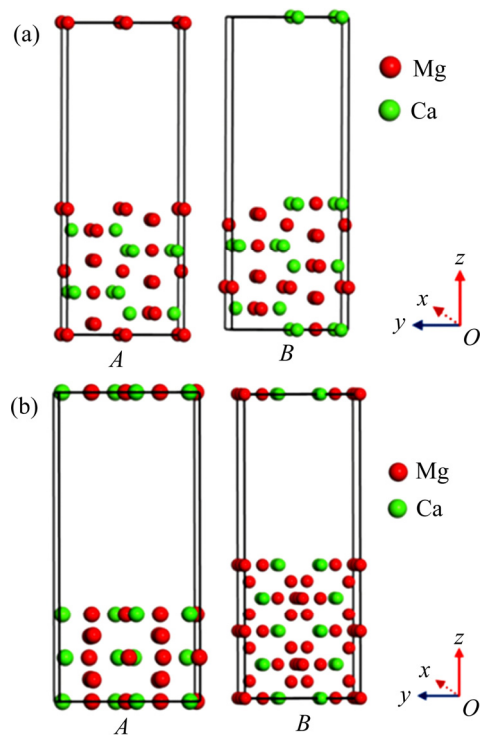


图 8 Mg_2Ca 不同面原子终结面的片层模型
Fig. 8 Slab models of different atomic terminated planes for Mg_2Ca (00 $\bar{1}$ 0) (a) and Mg_2Ca (1100)(b) surfaces

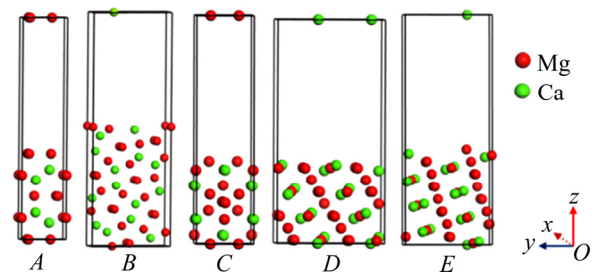


图 9 Mg_2Ca 的不同面原子终结面片层模型
Fig. 9 Slab models of (0001) surface(A), (01 $\bar{1}$ 1) surface(B), (01 $\bar{1}$ 1) surface(C), (1102) surface(D), (1101) surface(E) of Mg_2Ca

模型，下表面是以 Ca 原子为终结面的片层模型，计算结果列于表 4，以 Mg_2Ca (0001)面为例做出了静势能曲线，如图 10 所示。

根据表 4 可知， Mg_2Ca 的电子功函数的范围是 2.611~3.244 eV，电子功函数的取值范围与 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的取值范围相同，与 Mg(0001)面的电子功函数值 3.38 eV 相比，各个晶面在腐蚀中的作用不同。可以看出， Mg_2Ca 不同终结面的电子功函数远低于 Mg(0001)面的电子功函数，本征电势差约为-480~85 mV，低于 Mg 基体的电势差，与实验^[36]结果一致。其中， Mg_2Ca (0001)晶面的电子功函数值为 3.244 eV，与实验值 3.16 eV^[37]相符合。当在电化学环境中产生 Mg_2Ca 相时，极易失去电子，充当阳极相，减缓基体的腐蚀速率，进而提高合金的耐腐蚀性能。

表 4 Mg_2Ca 各个不同终结面的电子功函数
Table 4 Work function of Mg_2Ca phase for different terminated planes

Surface	Terminated plane	W/eV
(10 $\bar{1}$ 0)	A-Mg	3.03
	B-mixed(Mg,Ca)	2.72
(1100)	A-mixed(Mg,Ca)	2.663
	B-mixed(Mg,Ca)	2.618
(0001)	A-Mg	3.244
(01 $\bar{1}$ 1)	B-upper plane-Mg	2.611
	Lower plane-Mg	2.946
(01 $\bar{1}$ 0)	C-Mg	3.023
(1102)	D-Ca	2.768
(1101)	E-upper plane-Mg	2.901
	Lower plane-Ca	2.644

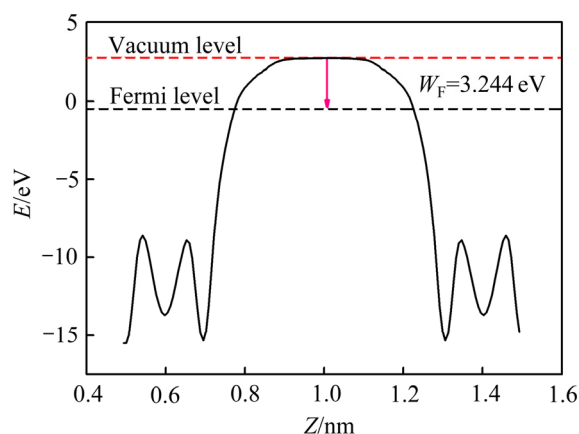


图 10 $\text{Mg}_2\text{Ca}(0001)$ 面的静电势能曲线

Fig. 10 Electrostatic potential curve of $\text{Mg}_2\text{Ca}(0001)$ surface

3 结论

1) 镁合金中第二相粒子 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 电子功函数的平均值大于 Mg 基体的电子功函数, 不易失去电子, 在腐蚀介质中充当阴极相; Al_2Ca 电子功函数的平均值与 Mg 基体的电子功函数相同, 在腐蚀中与基体的相仿; Mg_2Ca 电子功函数的平均值小于 Mg 基体的电子功函数, 易失去电子, 在腐蚀中充当阳极相。

2) Al_2Ca 和 Mg_2Ca 与 Mg 基体的电势差低于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 与基体的电势差, 由此表明含 Ca 镁合金的耐腐蚀性能得到加强。

REFERENCES

[1] WANG Qu-dong, CHEN Wen-zhou, ZENG Xiao-qin, LU Yi-zhen, DING Wen-jiang, ZHU Yan-ping, XU Xiao-ping. Effects of Ca addition on the microstructure and mechanical properties of AZ91magnesium alloy[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(12): 3035–3040.

[2] FENG X, MIN X, SUN Y. Microstructures and mechanical properties of AZ91 alloy with combined additions of Ca and Si[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(15): 4725–4731.

[3] 程素玲, 杨根仓, 樊建锋, 李佑杰, 周尧和. Ca, Y 对 AZ91 镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(9): 1400–1403.

CHENG Su-ling, YANG Gen-cang, FAN Jian-feng, LI You-jie, ZHOU Yao-he. Effect of Ca, Y on microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(9): 1400–1403.

[4] 胡文俊. 碱土元素锶、钙对 AZ91 镁合金铸态组织和性能的影响[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.

HU Wen-jun. Effect of alkaline earth strontium and calcium on as-cast microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy[D]. Changsha: Hunan University, 2007.

[5] 徐 河, 刘静安, 谢水生. 镁合金制备与加工技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007.

XU He, LIU Jing-an, XIE Shui-sheng. Magnesium alloy preparation and processing technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.

[6] 王敬丰, 覃 彬, 吴 夏, 潘复生, 汤爱涛. 镁合金防腐蚀技术的研究现状及未来发展方向[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 71–74.

WANG Jing-feng, TAN Bin, WU-Xia, PAN Fu-sheng, TANG Ai-tao. Research status and future development of anticorrosion technology for magnesium alloys[J]. Surface Technology, 2008, 37(5): 71–74.

[7] SONG Y L, LIU Y H, YU S R, ZHU X Y, WANG Q. Plasma electrolytic oxidation coating on AZ91 magnesium alloy modified by neodymium and its corrosion resistance[J]. Applied Surface Science, 2008, 254(10): 3014–3020.

[8] 韩静云, 郜志海. 高炉锰铁水淬矿渣活性的研究[J]. 铁合金, 2003(4): 1–4.

HAN Jing-yun, GAO Zhi-hai. Study on activity of slag manganese, iron and iron in BF blast furnace[J]. Ferroalloy, 2003(4): 1–4.

[9] 张忠林, 刘兆晶, 李凤珍. 镁合金燃点和耐蚀性及力学性能的研究[J]. 轻合金加工技术, 2003, 31(7): 31–34.

ZHANG Zhong-lin, LIU Zhao-jing, LI Feng-zhen. Studies on the ignition resistance and mechanical properties of magnesium alloys[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2003, 31(7): 31–34.

[10] 李明馨. 普通化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 96–108.

LI Ming-xin. General chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1988: 96–108.

[11] 樊 昱, 吴国华, 高洪涛, 翟春泉, 朱燕萍. Ca 对镁合金组织、力学性能和腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 210–216.

FAN Yu, WU Guo-hua, GAO Hong-tao, ZHAI Chun-quan, ZHU Yan-ping. Effects of Ca on microstructure, mechanical properties and corrosion properties of magnesium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 210–216.

[12] GUILLAUMIN V, SCHMUTZ P, FRANKEL G S. Characterization of corrosion interfaces by the scanning Kelvin probe force microscopy technique[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(5): B163.

[13] ROHWERDER M. The Kelvin probe technique as reference electrode for application on thin and ultrathin electrolyte films[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2013: 333–340.

- [14] 赵麦群. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 98.
ZHAO Mai-qun. Corrosion and protection of metals[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2002: 98.
- [15] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3版. 北京: 工业装备与信息工程出版中心, 2004.
CAO Chu-nan. Principles of corrosion electrochemistry[M]. 3rd ed. Beijing: Industrial Equipment and Information Engineering Publishing Center, 2004.
- [16] 陈兴伟, 吴建华, 王佳, 王春丽. 电偶腐蚀影响因素研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(4): 363–366.
CHEN Xing-wei, WU Jian-hua, WANG Jia, WANG Chun-li. Research progress on factors affecting galvanic corrosion[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(4): 363–366.
- [17] 黄昆. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988: 286.
HUANG Kun. Solid state physics[M]. Beijing: Higher Education Press, 1988: 286.
- [18] 方俊鑫, 陆栋. 固体物理学. 下[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
FANG Jun-xin, LU Dong. Solid state physics II [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1981.
- [19] 曾祥明, 欧阳楚英, 雷敏生. 第一性原理研究贵金属 Co、Rh、Ir 的表面能和表面功函数[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2010, 34(4): 340–345.
ZENG Xiang-ming, OUYANG Chu-ying, LEI Min-sheng. First-principle study of surface energy and surface work function of noble metals Co, Rh, Ir[J]. Journal of Jiangxi Normal University (Natural Science Edition), 2010, 34(4): 340–345.
- [20] 王健, 王绍青. 铝合金表面电偶腐蚀与电子功函数的关系[J]. 物理化学学报, 2014, 30(3): 551–558.
WANG Jian, WANG Shao-qing. Relationship between galvanic corrosion and electron work function of aluminum alloy[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(3): 551–558.
- [21] MARLO M, MILMAN V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functions[J]. Physical Review B, 2000, 62(4): 2899–2907.
- [22] DUAN YH, ZHOU S G, Sun Y, PENG M J. The electronic structure and phase diagram of chlorine adsorption on Mg (0001) surface[J]. Computational Materials Science, 2014, 84(1): 108–114.
- [23] 高胜利, 陈三平, 谢钢. 化学元素周期表[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
GAO Sheng-li, CHEN San-ping, XIE Gang. Periodic table of chemical elements[M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [24] JOANNOPOULOS J D, LUCOVSKY G, CARLSON D E. Electronic and vibrational properties[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1994: 56–68.
- [25] JI D P, ZHU Q, WANG S Q. Detailed first-principles studies on surface energy and work function of hexagonal metals[J]. Surface Science, 2016, 651: 137–146.
- [26] TYSON W R, MILLER W A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements[J]. Surface Science, 1977, 62(1): 267–276.
- [27] MICHAELSON H B. The work function of the elements and its periodicity[J]. Journal of Applied Physics, 1977, 48(11): 4729–4733.
- [28] BOERF R D. Cohesion in metals: Transition metal alloys[M]. New York: North Holland Press, 1989.
- [29] WRIGHT F, FEIBELMAN P J, ATLAS S R. First-principles calculation of the Mg (0001) surface relaxation[J]. Surface Science, 1994, 302(1): 215–222.
- [30] CHULKOV EV, SILKIN V M. Abinitio calculation of the surface electronic structure of Mg(0001)[J]. Solid State Communications, 1986, 58(4): 273–275.
- [31] RIVILLO T, WALLACE W E. Magnetism and phase relations of the $\text{PrAl}_2\text{CaAl}_2$, $\text{GdAl}_2\text{CaAl}_2$ systems[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1980, 33(3): 309–315.
- [32] 杨晓敏, 侯华, 赵宇宏, 杨玲, 韩培德. $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 、 Al_2Y 及 Al_2Ca 相稳定性与弹性性能第一性原理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(4): 875–880.
YANG Xiao-min, HOU Hua, ZHAO Yu-hong, YANG Ling, HAN Pei-de. Study on the first-principle of phase stability and elastic properties of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$, Al_2Y and Al_2Ca [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43 (4): 875–880.
- [33] CRIVELLO J C, NOBUKI T, KUJI T. Limits of the Mg-Al γ -phase range by ball-milling[J]. Intermetallics, 2007, 15(11): 1432–1437.
- [34] MAO P, YU B, LIU Z, WANG F, JU Y. First-principles calculations of structural, elastic and electronic properties of AB_2 type intermetallics in Mg-Zn-Ca-Cu alloy[J]. Journal of Magnesium & Alloys, 2013, 1(3): 256–262.
- [35] RECKEWEG O, LIND C, SIMON A, DISALVO F J. Reactions of alkaline earth metals and nitrogen in sealed niobium ampules: The formation of MgZn_2 type intermetallic phases in the presence of nitrogen and the new compound $\text{Ba}_5[\text{NbN}_4]\text{N}$ [J]. Cheminform, 2005, 36(4): 98–105.
- [36] WU P P, XU F J, DENG K K, HAN F Y, ZHANG Z Z. Effect of extrusion on corrosion properties of Mg-2Ca- χ Al ($\chi=0, 2, 3, 5$) alloys[J]. Corrosion Science, 2017, 127: 280–290.
- [37] CHA P R, HAN H S, YANG G F, KIM Y C, HONG K H. Biodegradability engineering of biodegradable Mg alloys: Tailoring the electrochemical properties and microstructure of constituent phases[J]. Scientific Reports, 2013, 3(4): 2367.

First principle study on micro-corrosion of magnesium alloy with Ca contents

ZHANG Yong, BAI Pu-cun, CUI Xiao-ming, CAO Wen-tao, HOU Xiao-hu, LIU Fei, WEI An-ni

(School of Material Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The Fermi level, vacuum level, electronic work function and the intrinsic potential difference of the main second phases (Al_2Ca , Mg_2Ca , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) of magnesium alloy with Ca contents were calculated by using the first-principles method based on density functional theory. The electronic mechanism of the corrosion resistance of Mg alloy with calcium contents was analyzed. The results of electron work function show that the mean electron work function of $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ is larger than that of Mg matrix, and $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ acts as cathode phase in corrosion. The mean electron work function of the Al_2Ca is the same as that of the Mg matrix, which is similar to the matrix in corrosion. The average value of Mg_2Ca electron work function is smaller than that of Mg matrix and acts as anode phase in corrosion. The results of intrinsic potential difference show that the potential difference between Al_2Ca , Mg_2Ca and Mg matrix is lower than that between $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ and the matrix, the corrosion resistance of Mg alloy with calcium contents is strengthened.

Key words: magnesium alloy; intrinsic potential difference; second phase; electronic work function; galvanic corrosion; first-principles

Foundation item: Project(2015MS0526) supported by the Inner Mongolia Autonomous Region Natural Science Foundation, China; Projects(11362014, 11672140, 11762014) supported by the National Natural Science Foundation; Project(ZD201709) supported by the Inner Mongolia University of Technology, China; Project supported by Inner Mongolia University of Technology Students Innovation Project, China

Received date: 2017-11-14; **Accepted date:** 2018-01-24

Corresponding author: BAI Pu-cun; Tel: +86-471-6575790; E-mail: pcbai@imut.edu.cn

(编辑 李艳红)