

稀土及杂质元素对 ZA27 合金晶间腐蚀的影响^{*}

刘贵立^{**}, 李荣德

(沈阳工业大学材料学院, 沈阳 110023)

摘要: 为了从本质上了解杂质与稀土元素对锌铝合金晶间腐蚀的影响,探索抑制合金晶间腐蚀的有效途径,依据晶界的大角度重位点阵理论编制出相应计算机软件,建立含稀土、杂质及 η 相颗粒的 α 相大角度晶界原子集团模型,采用递归法计算了 α 相晶界间的电荷转移,由此讨论了杂质(Pb、Sn、Cd)及稀土元素(La、Y)对 Zn、Al 电极电位的影响.结果表明,杂质 Pb、Sn、Cd 增大原子间的电荷转移量,提高 Zn、Al 电极电位差,加速合金的腐蚀,稀土元素减小原子间的电荷转移量,降低 Zn、Al 电极电位差,具有抑制晶间腐蚀的作用.

关键词: 稀土; 锌铝合金; 递归方法; 晶间腐蚀

中图分类号: TG111.1 文献标识码: A

Influence of RE and Impurity Elements on the Intergranular Corrosion of ZA27 Alloys^{*}

Liu Guili^{**}, Li Rongde

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

Abstract To understand the influence of impurities and rare earth elements in nature on the intergranular corrosion of the zinc-aluminum alloys, taking efficient methods to retard the intergranular corrosion, the atomic cluster of α phase grain boundary including impurities(Pb,Sn,Cd), rare earth elements(La, Y) and η phase grain was constructed by computer programming based on the coincidence-site lattice theory. The recursion method was used to calculate the charge transfer over the grain boundary of α phase, and discuss influence of impurities(Pb,Sn,Cd) and Rare Earth elements(La, Y) on the electrode-potential of Zn and Al. The results shows that impurity elements (Pb,Sn,Cd) can increase the charge transfer between atoms over the grain boundary, leading to the large difference of electrode-potential between Zn and Al. Therefore the eroding is speeding up, but the RE element can reduce the charge transfer between atoms over the grain boundary, and lower the difference of electrode-potential between Zn and Al. Thus RE element is of the role of restraining the intergranular corrosion of zinc-aluminum alloys.

Keyword Rare earth, Zinc-Aluminum alloys, Recursion method, Intergranular corrosion

1 引言

锌铝合金的晶间腐蚀是影响其应用的最大障

碍,关于锌铝合金的腐蚀研究是材料工作者一直关注的问题^[1-4].研究表明,杂质元素(Pb、Sn、Cd)对 ZA27 合金腐蚀起促进作用,其作用机理为杂质元

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50275098) and the Natural Science Foundation of Liaoning province (20022031).

^{**} Corresponding author, E-mail: liuguili@sina.com Received 8 September 2003; in final form 3 March 2004.

素能增大 Zn 与 Al 间的电极电位差,使 η 相作为阴极, α 相作为阳极发生电化学过程而分解;在锌铝合金中加入稀土元素后,由于稀土化合物析出在 α 相晶界,减小相间电极电位差,从而有效提高合金抗晶间腐蚀能力,抑制老化现象发生^[5,6]. 由于晶界处原子结构的复杂性,元素成分的多样性,从量子力学原理出发直接计算锌铝合金晶界处 Zn 与 Al 间的电极电位差是很困难的,困难在于晶界点阵模型的建立,而一般的计算方法要求点阵具有一定的周期性. 因此,关于锌铝合金腐蚀机理的探索多限于实验研究,理论分析很鲜见. 为了从本质上了解稀土与杂质元素对锌铝合金晶间腐蚀的影响机理,本工作依据晶界的大角度重位点阵理论,建立了在晶界含 η 相及稀土与杂质元素的锌铝合金 α 相大角度晶界模型. 用递归法^[7] 计算杂质 (Pb、Sn、Cd) 及稀土元素 (La、Y) 在 α 相晶界处对 Zn、Al 电极电位的影响,从电子层次研究各元素在锌铝合金晶间腐蚀中的作用,为合理地设计合金成分,提高耐腐蚀性提供理论依据.

2 物理模型与计算方法

2.1 α 相大角度晶界模型

为了计算稀土、杂质元素对 ZA27 合金晶间 Zn 与 Al 间的电极电位影响,建立晶界处分布 η 相的 α 相晶界点阵模型是问题的关键,因此,本工作编制了计算机软件实施这一复杂的建模过程. 具体做法为:首先用平移原胞的方法建立纯 Al、Zn 的晶体结构,其中 Al 为面心立方晶系,晶格常数 $a_{\text{Al}} = 0.405 \text{ nm}$, Zn 为六角密集结构,晶格常数 $a_{\text{Zn}} = 0.2659 \text{ nm}$, $c_{\text{Zn}} = 0.5123 \text{ nm}$;按比例将纯 Al 中部分 Al 原子替换为 Zn,将纯 Zn 中部分 Zn 用 Al 替换,得到相应的 α 相与 η 相;再将所建的 α 相原子团进行两次坐标变换,第一次变换后坐标轴 $x // [1\bar{2}1]$, $y // [1\bar{1}0]$, $z // [111]$,第二次变换将原子团绕 z 轴逆时针转 30° ,使 α 相与 η 相满足取向关系 $[111]_{\alpha} // [0001]_{\eta}$, $[110]_{\alpha} // [1230]_{\eta}$;在 α 相晶体中去掉 $|X| \leq 3a/2$ 、 $|Y| \leq 3a/2$ 、 $|Z| \leq 3a/2$ (a 为 Al 的晶格常数) 区域内的原子,并将同体积的 η 相填入;将整个原子团沿原路径反向二次坐标变换回原 α 相坐标系;将含 η 相的 α 相原子集团坐标变换,使其坐标轴与原 α 相的位相满足关系 $x // [110]$, $y // [\bar{2}10]$, $z // [001]$;原子团 $x > 0$ 部分绕轴转 36.9° 形成重合点阵密度为 $1/\Sigma = 1/5$ 的大角晶界模型点阵.

图 1 为原子团在 $x-y$ 面上的投影,其中黑色大实心圆代表杂质或稀土原子 (Pb、Sn、Cd、RE),中实心圆代表 Al (α 相),小实心圆代表 Zn (η 相). 有标号的原子是计算总能时考虑的原子,共 16 个,标号为 3、5、15 的原子投影后位置重合,其中 3、5 为 Zn 原子;标号为 2、4、13 的原子位置重合,其中 2 为 Zn 原子;9 与 10 重合,7 与 8 重合,均为 Al 原子;标号为 14、16 的 Zn 原子投影后位置几乎重合.

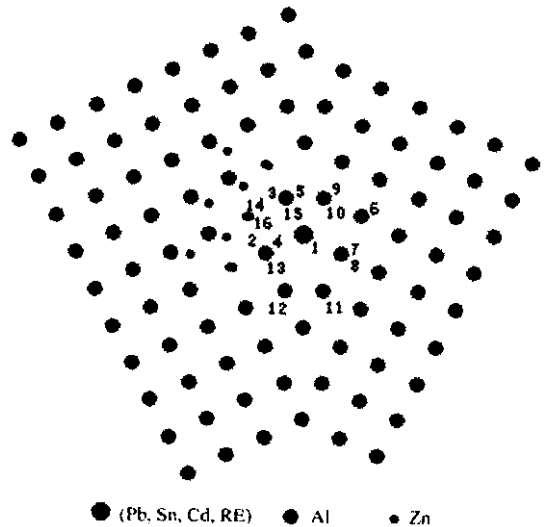


图 1 晶界模型

Fig. 1 Model of grain boundary

2.2 递归法^[7]

实空间的递归法较其它的电子结构研究方法^[8,9] 优越,不需系统具有对称性^[10]. 基本思想是根据紧束缚近似建立哈密顿矩阵,然后把系统的哈密顿矩阵做一次么正变换,使其成为三对角化的矩阵. 由此定义的实空间局部格林函数为:

$$G(E) = (E - H)^{-1} \quad (1)$$

式中, G 为格林函数; E 为能量; H 为哈密顿算符. 格点(局域)态密度可由初态格林函数的虚部求出

$$\rho_0 = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \langle u_0 | \left(\frac{1}{E - H} \right) | u_0 \rangle \quad (2)$$

其中, ρ_0 为态密度; Im 为虚部; u_0 为初态格林函数. 对于任意一个格点都可以得到相应的(2)式,总态密度为各格点的态密度之和. 体系的费米能级 E_f 由下式确定

$$Z = \sum_{al} \int_{-\infty}^{E_f} n_{al}(E) dE \quad (3)$$

其中, Z 为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数; al 分别为轨道和原子位置. 将局域态密度按能量积分到费米能级,可得体系中 i 原子外层总轨

道电子数 Z_i , 如令 Z_i' 为 i 原子孤立时的价电子数, 则 i 原子的电荷转移量 C_i 为:

$$C_i = -(Z_i - Z_i') \quad (4)$$

原子对 i, j 间的电荷转移量 ΔC 则为:

$$\Delta C = C_i - C_j \quad (5)$$

原子间的电荷转移必然导致超微电极的极性变化, 获得电子的电极电位变低, 失去电子的电极电位升高. ΔC 越大, 两电极间电位差变化越大.

计算过程中, 哈密顿对角矩阵元-原子轨道自能取自 Fischer(1972)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^[11]. Pb、Sn、Cd 及稀土元素 (La、Y) 的价电子组态取为 $6s^2 6p^2$ 、 $5s^2 5p^2$ 、 $5s^2$ 、 $6s^2 5d^1$ 、 $5s^2 4d^1$.

3 结果与分析

3.1 稀土及杂质元素对晶界原子(微电极)电荷转移量的影响

采用递归法对图 1 模型进行分析, 得到当 1 号原子位无稀土或杂质原子 (Al 原子占该位), 稀土原子 (La、Y) 占据该位, 杂质原子 (Cd、Sn、Pb) 占据该位, 2-8、3-9、16-6 原子对电荷转移量见表 1.

表 1 跨越晶界部分原子间电荷转移量 ΔC

Table 1 The charge transfer of some atoms over grain boundary

	2-8	3-9	16-6
Without impurity atom	1.7526	1.7312	1.5954
Y	1.5447	1.5520	1.4930
La	1.5252	1.5428	1.4987
Cd	1.8018	1.7714	1.7411
Sn	1.7977	1.7704	1.6440
Pb	1.8048	1.7765	1.6504

由表 1 可见, 当晶界处无稀土或杂质元素时, 原子对电荷转移量分别为 1.7526、1.7312、1.5954, 原子对 16-6 间的电荷转移量明显少于 2-8 与 3-9 两对原子, 其原因是 16-6 原子对间的距离较大. 当晶界处有稀土元素时, 三对原子间的电荷转移量均减少, 因而稀土有减小电极电位差的作用, 能抑制晶间腐蚀. 当杂质占据 1 原子格点位, 三对原子间的电荷转移量均增大, 使晶界处微电极电位增大, 加速 ZA27 合金晶间腐蚀的进行.

3.2 晶界处腐蚀原电池的构成

金属的腐蚀过程是金属被氧化的过程, 这一过程伴随着被氧化金属与介质中被还原物质间的电子转移. 电化学腐蚀的电子转移不是直接进行的, 在电位较低的阳极发生氧化反应, 金属失去电子而分解, 阳极累积的电子流到阴极, 在电位较高的阴极发生还原反应. ZA27 合金的铸态组织主要由 α 、 η 、 ϵ 相组成, 富 Al 的 α 相构成组织的骨架, 富 Zn 的 η 相及富 Cu 的 ϵ 相 (CuZn_{14}) 沿 α 相晶界分布^[3]. 实验表明 ZA27 合金的晶间腐蚀与晶界处 Zn 与 Al 间的电极电位有关, 沿 α 相晶界分布的 η 相作为阴极, α 相作为阳极形成微电池, 发生电化学过程而分解, 使 ZA27 合金的腐蚀具有晶间性质.

4 结 论

本工作计算晶界处杂质 Pb、Sn、Cd 及稀土 La、Y 对 Zn、Al 电位的影响, 计算结果与实验现象相符, 说明本方法是正确的, 揭示了实验现象的本质. La、Y 等稀土元素在 α 相晶界处减小 Zn、Al 的电极电位差, 能够抑制晶间腐蚀. 稀土元素不仅可以细化晶粒, 提高合金的强韧性, 同时能减小有害杂质的影响, 增强合金抗晶间腐蚀能力. Pb、Sn、Cd 在 α 相晶界处增大 Zn、Al 的电极电位差, 加速晶间腐蚀, 在合金熔铸时应控制此类杂质的含量, 尽量减小其对合金性能的影响.

参 考 文 献

- [1] Liu Yonghong (刘永红), Zhang Zhongming (张志明), et al. *Founding Technology* (铸造技术), 2001, **1**: 42
- [2] Liu Jinshui (刘金水), Shu Zhen (舒震), et al. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1993, **29**: A487
- [3] Peng Risheng (彭日升), Liu Jie (刘杰), et al. *J. Chin. Rare Earth Soc.* (中国稀土学报), 1993, **11**: 148
- [4] Chen Yungui (陈云贵), Guo Donghua (郭东华). *Chin. Rare Earth* (稀土), 1994, **15**(5): 42
- [5] Hu Haiming (湖海明). *Material Guide* (材料导报), 1998, **12**(3): 17
- [6] Su Huaqing (苏华钦), Shi Zhongliang (施忠良), et al. *Jiangsu Metallurgy* (江苏冶金), 1994, (5): 54
- [7] Haydock R. *Solid State Physics 35*. New York: Academic Press, 1980. 216
- [8] Mo Shaobo (莫少波), Yang Yiezhong (杨业智), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 487
- [9] Yang Yanli (杨艳丽), Chen Jingcai (陈京才), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 185
- [10] Liu Guili (刘贵立), Li Rongde (李荣德). *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2003, **52**: 2264
- [11] Harrison W A. *Electronic Structure and the Properties of Solids*, San Francisco: Freeman, 1980. 551