

重大工程装备

Mg₂Sn 对镁合金耐腐蚀性能影响的 计算分析与验证

张钰¹, 王博¹, 魏世丞¹, 陈先华², 李林蔚¹, 王玉江¹, 梁义¹

(1. 陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072;

2. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: **目的** 从计算角度分析镁合金中的主要析出相 Mg₂Sn 对 ZA 系镁合金耐蚀性能的影响, 并采用试验测试的方法对其进行验证。**方法** 利用第一性原理计算方法对 Mg₂Sn 的表面能与功函数进行计算, 通过与构建的 Mg 基体以及 Zn、Al 掺杂的 Mg 表面的表面能、功函数进行对比分析, 分析 Mg₂Sn 对 ZA 系镁合金耐蚀性能的影响。为了验证计算结果, 制备 Mg-5Zn-3Al-0Sn 合金以及 Mg-5Zn-3Al-3Sn 合金, 通过电化学实验对 2 种合金的耐蚀性能进行对比分析, 研究 Mg₂Sn 对 ZA 系镁合金耐蚀性能的影响。**结果** 计算了 Mg 基体表面能与功函数, 与其他成果计算结果的符合程度较好。对 Mg₂Sn 不同表面的功函数进行计算, 通过与 Mg、Mg-Zn、Mg-Al 表面的计算结果进行对比, 发现 Mg₂Sn 的功函数均要更高。XRD 测试结果表明, 制备的 Mg-5Zn-3Al-3Sn 合金中有明显的 Mg₂Sn 相。电化学测试结果表明, Mg-5Zn-3Al-0Sn 的耐蚀性能要好于 Mg-5Zn-3Al-3Sn 的耐蚀性能。**结论** 通过第一性原理计算发现, Mg₂Sn 的功函数高于 Mg 基体表面的功函数, 说明在合金中易发生微电偶腐蚀, Mg₂Sn 充当阴极相促进 Mg 基体的腐蚀。电化学测试结果说明, 当合金中存在明显的 Mg₂Sn 相时, 合金的耐蚀性能降低, 腐蚀电位达到-1.21 V。

关键词: Mg₂Sn; 第一性原理计算; ZA 系镁合金; 微电偶腐蚀; 功函数; 表面能

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2023)03-0091-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2023.03.012

Calculation Analysis and Verification of the Effect of Mg₂Sn on Corrosion Resistance of Magnesium Alloy

ZHANG Yu¹, WANG Bo¹, WEI Shi-cheng¹, CHEN Xian-hua², LI Lin-wei¹, WANG Yu-jiang¹, LIANG Yi¹

(1. National Key Laboratory for Remanufacturing, Army Academy of Armored Forces, Beijing 100072, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze the effect of the main precipitate Mg₂Sn of magnesium alloy on the corrosion resis-

收稿日期: 2022-10-11; 修订日期: 2023-02-06

Received: 2022-10-11; Revised: 2023-02-06

基金项目: 国防科技卓越青年科学基金 (2017-JCJQ-ZQ-001)

Fund: National Defense Science and Technology Excellence Young Scientists Foundation (2017-JCJQ-ZQ-001)

作者简介: 张钰 (1994—), 女, 博士。

Biography: ZHANG Yu (1994-), Female, Doctor.

通讯作者: 魏世丞 (1974—), 男, 博士。

Corresponding author: WEI Shi-cheng (1974-), Male, Doctor.

引文格式: 张钰, 王博, 魏世丞, 等. Mg₂Sn 对镁合金耐腐蚀性能影响的计算分析与验证[J]. 装备环境工程, 2023, 20(3): 091-098.

ZHANG Yu, WANG Bo, WEI Shi-cheng, et al. Calculation Analysis and Verification of the Effect of Mg₂Sn on Corrosion Resistance of Magnesium Alloy[J]. Equipment Environmental Engineering, 2023, 20(3): 091-098.

tance of ZA series magnesium alloy from the perspective of calculation and carry out verification by test. The first-principles calculation method was used to calculate the surface energy and work function of Mg_2Sn . The effect of Mg_2Sn on the corrosion resistance of ZA series magnesium alloy was analyzed by comparing the surface energy and work function of the constructed Mg matrix and the Mg doped with Zn and Al. In order to verify the calculation results, Mg-5Zn-3Al-0Sn alloy and Mg-5Zn-3Al-3Sn alloy were prepared. The corrosion resistance of the two alloys was compared through electrochemical experiment, and the effect of Mg_2Sn on the corrosion resistance of ZA series magnesium alloy was studied. The surface energy and work function of Mg matrix were calculated, which were in good agreement with other results. The work functions on different surfaces of Mg_2Sn were calculated. By comparing the results on surfaces of Mg, Mg-Zn and Mg-Al, it was found that the work functions on the surfaces of Mg_2Sn were higher. XRD results indicated that the Mg-5Zn-3Al-3Sn alloy had obvious Mg_2Sn phase. The electrochemical test results showed that the corrosion resistance of Mg-5Zn-3Al-0Sn was better than that of Mg-5Zn-3Al-3Sn. According to the first-principles calculation, the work function of Mg_2Sn is higher than that of Mg matrix surface, indicating that micro galvanic corrosion is easy to occur in the alloy, and Mg_2Sn acts as a cathode phase to promote the corrosion of Mg alloy. The results of electrochemical test also show that the corrosion resistance of the Mg alloy decreases when there is obvious Mg_2Sn phase, and the corrosion potential reaches -1.21 V.

KEY WORDS: Mg_2Sn ; first-principles calculation; ZA series magnesium alloy; micro galvanic corrosion; work function; surface energy

镁合金作为储量丰富的轻质合金,在工业中应用广泛,如汽车、航天等领域。镁通常与1种或多种元素合金化,用以提升其力学性能、耐腐蚀性能等,例如工程应用中的Zn、Al、Mn和Sn^[1-3]。其中,ZA系镁合金即Mg-Zn-Al系合金,凭借其较好的力学性能与较低的成本,一直是研究的热门^[4-6]。Peng等^[7]使用Zn、Mn改善镁合金,使其力学性能显著提高。Wang等^[8]通过在Mg-Al合金中添加Sn,提高了合金的力学性能。Ma等^[9]在Mg-Al-Sn合金中添加Zn,显著改善了合金在室温以及高温下的力学性能。然而,作为金属结构件,除了需要考虑其力学性能外,耐腐蚀性能也是关注的重点。合金元素的添加对于镁合金性能具有一定程度的改善,但是对于耐腐蚀性能也产生了一些影响^[10-11]。镁合金常因为发生腐蚀导致材料失效,因此了解合金的腐蚀机理对于研究设计合金十分关键^[12-13]。

第一性原理计算已经广泛用于材料腐蚀研究,采用计算方法对材料表面的反应机制进行确定,可以最省时省力地对合金进行设计。Zhao等^[10]利用DFT计算得出的阳极和阴极动力学规律,揭示了合金化Sc对Mg腐蚀行为的作用。Zuo等^[14]利用DFT计算二元Mg-Al合金和Mg-Y合金的功函数和表面能,以研究合金的耐腐蚀性能。Wang等^[15]基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了作为局部阴极的 $MgZn_2$ Laves相上的析氢反应,对下一步设计耐腐蚀镁合金具有指导作用。

含Sn镁合金由于其优异的力学性能以及耐高温特性,逐渐进入人们的视野,并被认为是具有成本效益的无稀土镁合金^[16]。在Mg-Zn-Al体系中,Sn的加入提高了合金的耐热性,提升了合金的力学性能,与Mg的结合促进了析出强化,其中主要析出相为

Mg_2Sn ^[17]。 Mg_2Sn 的存在对合金的腐蚀具有一定影响,根据Wang等^[11]的研究, Mg_2Sn 具有细化晶粒的作用,可降低恒电位极化时的阳极电流密度,从而提升镁合金的耐蚀性能。然而在静态浸泡中, Mg_2Sn 促进了微电偶腐蚀,使合金的腐蚀速率增加。Oulmas等^[18]发现,在Al-5Zn-0.5Sn和Al-5Zn-0.5Sn-2.6Mg合金中, Mg_2Sn 的析出与合金的腐蚀性能相关,对镁合金微电偶腐蚀起着关键作用。因此,对 Mg_2Sn 的腐蚀机理研究具有重要意义。

本文采用密度泛函方法从理论上对Mg-Zn-Al-xSn合金基体与主要析出相 Mg_2Sn 间的电偶腐蚀行为进行研究。比较了不同Mg、 Mg_2Sn 的表面能与功函数,分析了 Mg_2Sn 在电偶腐蚀中的促进作用。对Mg-5Zn-3Al-xSn合金进行制备与表征,并采用分别采用电化学测试与浸没试验对镁合金耐腐蚀性能进行测试,验证 Mg_2Sn 对于Mg-Zn-Al-xSn腐蚀的促进作用。

1 研究原理与方法

1.1 微电偶腐蚀

微电偶腐蚀是镁合金中常见的腐蚀现象^[19],是由于合金中存在分布不均的电压或电流,形成了腐蚀原电池,因此导致合金基体的腐蚀速率加快。其中,第二相的析出是导致微电偶腐蚀发生的主要原因,当析出的第二相电势高于基体电势时,第二相作为阴极得电子,基体作为阳极失电子,从而导致基体的腐蚀加剧^[20-21]。

目前对于微电偶腐蚀通常采用表面功函数进行研究^[14,22]。功函数越大,说明表面对电子的束缚能力

越强, 其电势越高, 在合金中可作为阴极受到保护; 相反, 功函数越小, 则说明表面对电子束缚能力越小, 电势越低, 在合金中作为阳极腐蚀加剧。

1.2 第一性原理计算方法

使用 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) 软件^[23]中的 PAW 方法进行计算, 计算过程中, 使用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 方法计算交换关联函数, 并使用广义梯度近似 (GGA) 进行近似计算。赝势采用的是 Ultrasoft 赝势方法。为了优化模型结构, 本文使用 BFGS 算法对模型进行优化。截断能设为 540 eV, 倒易空间中 k-point 为 24×24×14, 收敛的误差设为 1.0×10^{-8} eV/atom。

在对体计算的过程中, 设置晶胞的体积和原子位置均可以随着优化过程变化。在对表面模型的计算过程中, 构建具有 9 个原子层、1.5 nm 厚真空层的片层模型, 固定后 4 层的位置, 进行表面弛豫。

镁合金的腐蚀性能与其表面性能相关, 其表面性能主要包括表面能和功函数。表面能是表面稳定程度的量度, 表面能越低, 说明表面越稳定。对于一个具有表面 σ 的片层模型, 表面能 γ^σ 可以由式 (1) 计算^[24]:

$$\gamma^\sigma = \frac{E^\sigma - n_{\text{slab}} \times E_{\text{bulk}}}{2 \times A_{\text{slab}}} \quad (1)$$

式中: E^σ 是具有 σ 末端的片层模型的总能量; E_{bulk} 是体积模型中每个原子的能量; n_{slab} 和 A_{slab} 分别是片层模型中全部原子个数和表面原子个数; 系数 2 表示在片层模型具有真空层的上下 2 个表面。

功函数可定义为把 1 个电子从固体内部刚刚移到此物体表面所需的最少能量。对于微电偶来说, 功函数越高, 电子越难从表面溢出, 表面更难被腐蚀。功函数可以由式 (2) 计算^[25]:

$$WF = \phi - E_f \quad (2)$$

式中: WF 代表功函数; ϕ 为真空势能; E_f 为费米能级。

1.3 Mg-5Zn-3Al-xSn 制备与表征方法

使用电阻炉制备 Mg-5Zn-3Al-xSn ($x=0, 3$) 镁合金。材料为工业纯镁锭 (99.95%)、工业纯锌 (99.99%)、工业纯铝 (99.95%) 和工业纯锡 (99.95%), 熔炼过程中的保护气体为 $\text{CO}_2 + \text{SF}_6$ ($\text{CO}_2 : \text{SF}_6$ 的质量比为 6 : 1)。分批加入预热镁锭, 加热至 740~760 °C, 断电开始合金化, 加入工业纯锌、工业纯铝和工业纯锡, 并搅拌熔体使之成分均匀。在精炼后, 断电使其自然冷却至 740 °C, 扒渣浇铸, 得到 $\phi 80$ mm 铸锭。对熔铸得到的铸锭通过 XJ-800 t 的卧式挤压机进行挤压, 挤压温度为 300 °C, 挤压比为 25 : 1, 挤压速度为 1 m/min, 得到 $\phi 16$ mm 棒材。

使用日本理学公司生产的 UltimaIV 型 X-射线光电子能谱分析仪对制备获得的镁合金晶体结构以及物相进行 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 测试分析, 试验分析过程中采用 Cu 靶作为阳极材料, 扫描范围为 5°~90°, 扫描速度为 2 (°)/min。

将棒材切割为 1 cm 厚的样品, 用丙烯酸树脂密封, 只保留横截面作为测试面, 并抛光, 有效面积约为 2.01 cm²。通过电化学工作站 (IM6ex, Zahner, Germany) 研究合金的腐蚀行为, 包括开路电位 (OCP)、动电位极化 (PDP) 和电化学阻抗谱 (EIS)。本文采用三电极实验体系即 (铂片作为对电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 试样作为工作电极) 进行测试。镁合金的电化学测试均在 3.5% NaCl 溶液中、室温条件下进行。在电解液中浸泡 1 h 后, OCP 稳定, 对其进行 PDP 测试, 扫描速率为 1 mV/s, 动电位范围为 -2.3~0.3 V。EIS 也是在 3 600 s OCP 电位后进行测试, 扰动幅度为 ± 10 mV, 频率范围为 100 kHz~0.01 Hz, 测试数据由 ZSimDemo 软件建议的等效电路拟合。

2 结果及分析

2.1 ZA 系合金基体电子功函数计算

对 Mg 构建超胞进行结构优化, 对于周期性 Mg 晶胞, 其 3 个常见晶面分别为基面 (0001) 以及 2 个柱面 (11-20)、(10-10), 具体位置如图 1 所示。

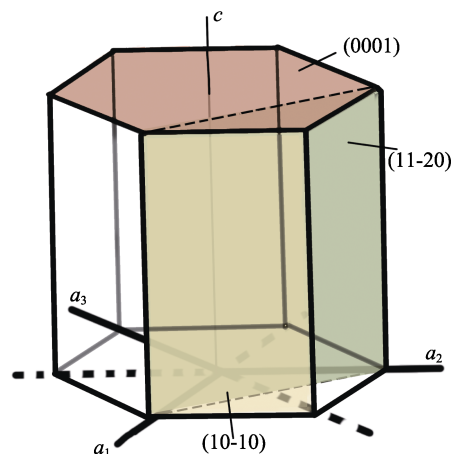


图 1 Mg 晶面示意图

Fig.1 Schematic diagram of Mg crystal plane

采用第一性原理对 Mg (0001)、(10-10)、(11-11) 这 3 个晶面的表面能与功函数进行计算, 结果见表 1。

将 Mg 不同表面的表面能功函数计算结果与别人计算结果和试验结果进行对比, 说明本文计算结果与别人试验结果非常接近, 符合较好。从试验计算结果也可以看出, Mg(0001) 面能量最低为 0.561 J/m², 功函数最大为 3.65 eV, 因此该面最稳

表 1 Mg 不同晶面表面能和功函数
Tab.1 Surface energy and work function on different crystal planes of Mg

Surface	$\gamma^s/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$			WF/eV		
	This work	Calculation	Experiment	This work	Calculation	Experiment
Mg(0001)	0.561	0.53 ^[14]	0.76 ^[26]	3.650 0	3.71 ^[27]	3.66 ^[28]
Mg(10-10)	0.744	0.628 ^[29]	—	3.645 7	3.661 ^[29]	—
Mg(11-20)	0.657	0.742 ^[29]	—	3.642 9	3.467 ^[29]	—

定,判断其会作为 Mg-5Zn-3Al-xSn 合金中主要基相 α -sMg 的主要面存在, Mg(0001)面的静电势能曲线如图 2 所示。

考虑合金内部局部可能存在固溶的情况,这里选择对(0001)表面进行研究。考虑 Zn 与 Al 对合金体系的影响,分别构建了 $\text{Mg}_{40}\text{Zn}_2(0001)$ 与 $\text{Mg}_{64}\text{Al}_2(0001)$ 面的片层模型结构(如图 3a、b 所示),并分别对 2 个片层模型进行功函数计算,其静电势能曲线如图 3c、d 所示。

比较试验结果与 Mg(0001)的计算结果可知,在使用了 Zn 与 Al 原子构建掺杂模型后,与 Mg(0001)相比,表面能变大。掺杂 Zn、Al 原子后,表面功函数均变大,更不容易失去电子,表面耐蚀性能提高。

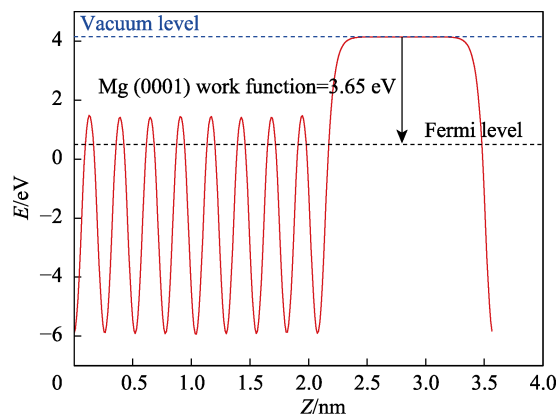


图 2 Mg(0001)静电势能曲线
Fig.2 Mg (0001) electrostatic potential energy curve

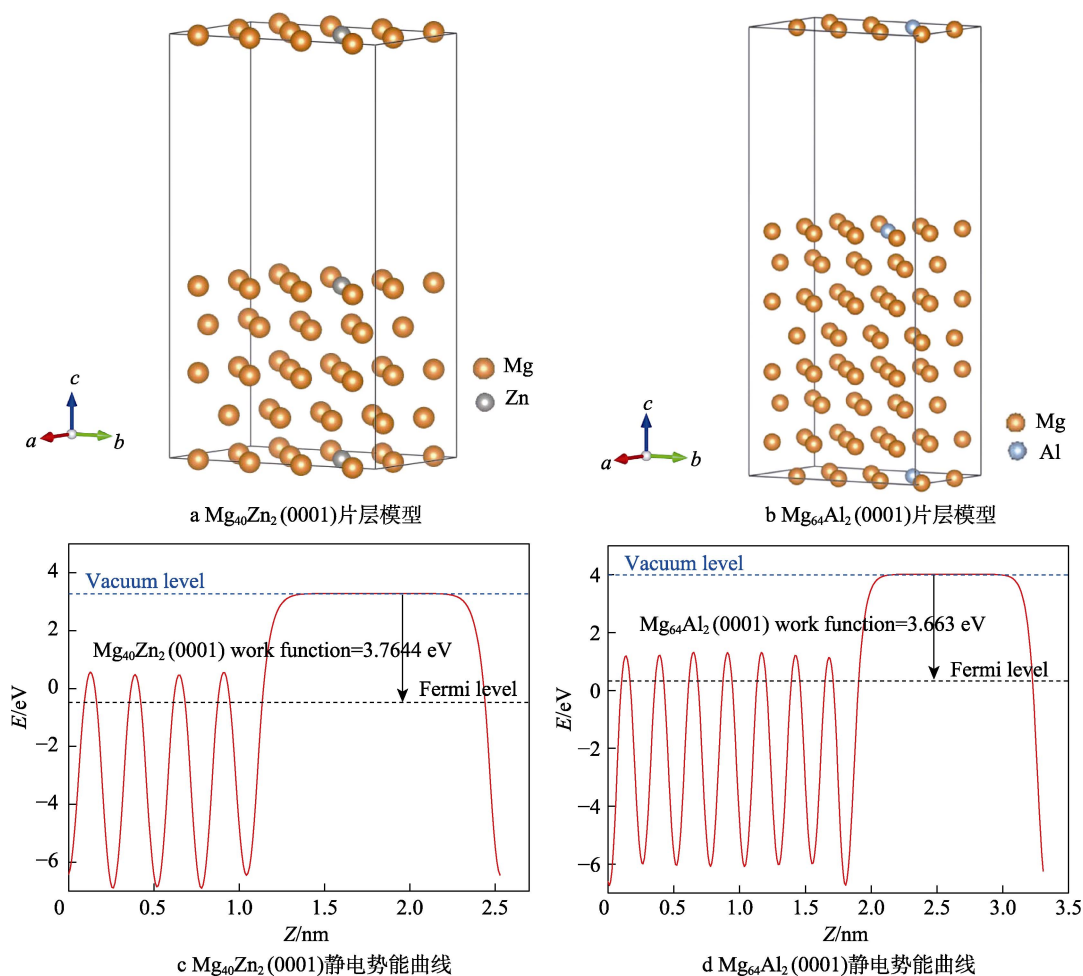


图 3 Mg 基体掺杂状态片层模型以及静电势能曲线

Fig.3 Mg doped slap model and electrostatic potential energy curve: a) $\text{Mg}_{40}\text{Zn}_2(0001)$ slap model; b) $\text{Mg}_{64}\text{Al}_2(0001)$ slap model; c) $\text{Mg}_{40}\text{Zn}_2(0001)$ electrostatic potential energy curve; d) $\text{Mg}_{64}\text{Al}_2(0001)$ electrostatic potential energy curve

根据 Cai 等^[30]、Liu 等^[31]的研究成果, Zn 和 Al 对镁合金的耐蚀性能具有一定的改善作用, 因此掺杂计算结果具有合理性。

2.2 Mg_2Sn 表面功函数计算

为了进一步研究 Mg_2Sn 对 Mg-5Zn-xAl-xSn 耐蚀性

能的影响, 构建 Mg_2Sn 超胞, 并优化其结构, 选取 Mg_2Sn 常见表面(111)、(200)以及(311)进行研究。对于(111)和(200)面, 存在 Sn 原子在表层和 Mg 原子在表层 2 种情况, 因此分别构建结构, 如图 4 所示。为了进一步研究 Mg_2Sn 对合金微电偶腐蚀的影响, 对 Mg_2Sn 5 个不同表面分别计算表面能和功函数, 结果见表 2。

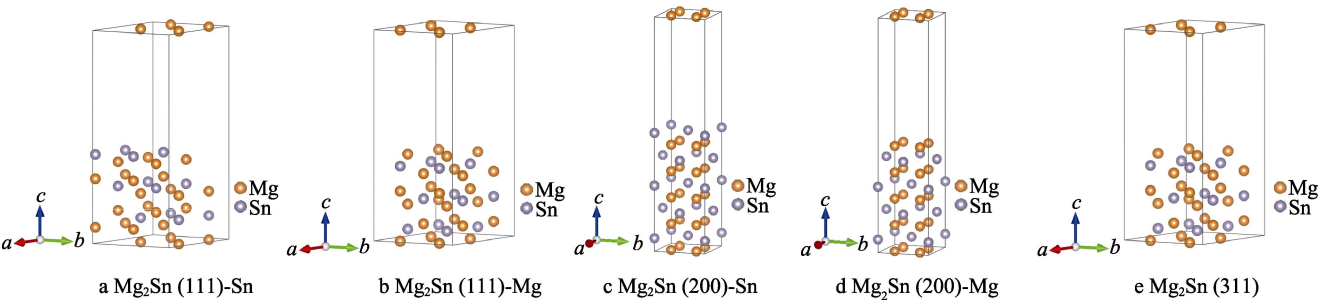


图 4 Mg_2Sn 片层模型
Fig.4 Mg_2Sn slab model

表 2 Mg_2Sn 常见表面的表面能和功函数
Tab.2 Surface energy and work function on common surfaces of Mg_2Sn

Surface	$\gamma^s/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	WF/eV
$\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Sn 表面})(111)$	4.224	4.833 7
$\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Mg 表面})(111)$	4.224	3.662 7
$\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Sn 表面})(200)$	5.361	4.866 6
$\text{Mg}_2\text{Sn}(\text{Mg 表面})(200)$	5.361	3.827 6
$\text{Mg}_2\text{Sn}(311)$	2.453	4.031 6

从表 2 可以看出, Mg_2Sn 不同表面的功函数均明显高于 $\text{Mg}(0001)$ 面以及掺杂 Zn、Al 原子的(0001)面, 说明 Mg_2Sn 表面与基体表面相比, 其电子更难摆脱金属的束缚。因此, 在微电偶腐蚀中, Mg_2Sn 主要充当阴极相, 促进阳极相 $\alpha\text{-Mg}$ 基体的腐蚀。

2.3 Mg-5Zn-3Al-xSn 表征结果

制备获得 $\text{Mg-5Zn-3Al-xSn}(x=0, 3)$ 合金后, 采用 XRD 对样品进行表征, 结果如图 5a 所示。针对 Mg_2Sn 物相, 采用 TEM 的选取电子衍射方法, 对其进行观察分析, 如图 5b 所示。

从图 5 中可以看出, 对于 Mg-5Zn-3Al-xSn 镁合金, 主要的衍射峰为 $\alpha\text{-Mg}$ 相。当不添加 Sn 时, 合金中仅有 $\alpha\text{-Mg}$ 相存在; 当 Sn 的质量分数为 3% 时, 合金中可以明显看到 Mg_2Sn 相, 且其最强的衍射峰对应的为 $\text{Mg}_2\text{Sn}(111)$ 面。图 5b 为 Mg-5Zn-3Al-3Sn 的 TEM 图, 根据 EDS 结果可以判断, 在合金中的球状颗粒为 Mg_2Sn 相, 通过选取电子衍射分析发现, Mg_2Sn 在合金中主要衍射面为(111)、(200)、(311)面, 与第一性原理计算选择的 Mg_2Sn 表面相吻合。

首先采用电化学测试对 Mg-5Zn-3Al-xSn 镁合金的耐蚀性能进行测试, 结果如图 6 所示。图 6a 为 Mg-5Zn-3Al-xSn 合金在室温下使用 3.5% NaCl 溶液测得的极化曲线, Mg-5Zn-3Al 和 Mg-5Zn-3Al-3Sn 的腐蚀电位分别为-1.26、-1.21 V, 即当合金中添加 Sn 元素后, 腐蚀电位升高, 说明合金的耐蚀性能下降。图 6b 为 Mg-5Zn-3Al-xSn 合金的阻抗变化曲线, 可以看到, 在添加 Sn 元素后, 合金的容抗弧半径明显变小。对于 Nyquist 图来说, 容抗弧半径越小, 耐蚀性能越差, 因此 Mg-5Zn-3Al 合金的耐蚀性能明显好于 Mg-5Zn-3Al-3Sn 合金。为了进一步量化指标, 采用 ZSimpWin 软件对合金的阻抗结果进行拟合, 拟合得到的等效电路为图 6c 所示, 拟合结果见表 3。

表 3 中, R_s 为工作电极和参比电极间的 NaCl 溶液阻抗; CPE_{dl} 为补偿电容器系统不均匀性的常相位角元件, 其与介电溶液和 $\alpha\text{-Mg}$ 基质之间的双电层有关; R_{ct} 为电流转移电阻; L 和 R_m 分别代表电感和电感电阻, L 的出现表明合金出现点蚀现象。其中, R_{ct} 与合金的耐蚀性能直接相关, R_{ct} 越大, 说明合金的耐蚀性能越好。根据表 3, Mg-5Zn-3Al-3Sn 的 R_{ct} 为 $270.5 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 明显小于 Mg-5Zn-3Al 的 $358.8 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。因此, 存在 Mg_2Sn 析出相的 Mg-5Zn-3Al-3Sn 和 Mg-5Zn-3Al 相比, 耐蚀性能下降。

依据上述阻抗谱和等效电路拟合, 在合金表面与电解液 NaCl 溶液之间的界面形成了 CPE。随着 NaCl 溶液不断腐蚀镁合金表面, 2 个电极之间发生了电荷转移, 由于电势差, 微电腐蚀在第二相集中的区域发生。根据试验可以判断, Mg_2Sn 的析出促使 Mg 基体的腐蚀速度加快, 降低了合金的耐蚀性能。

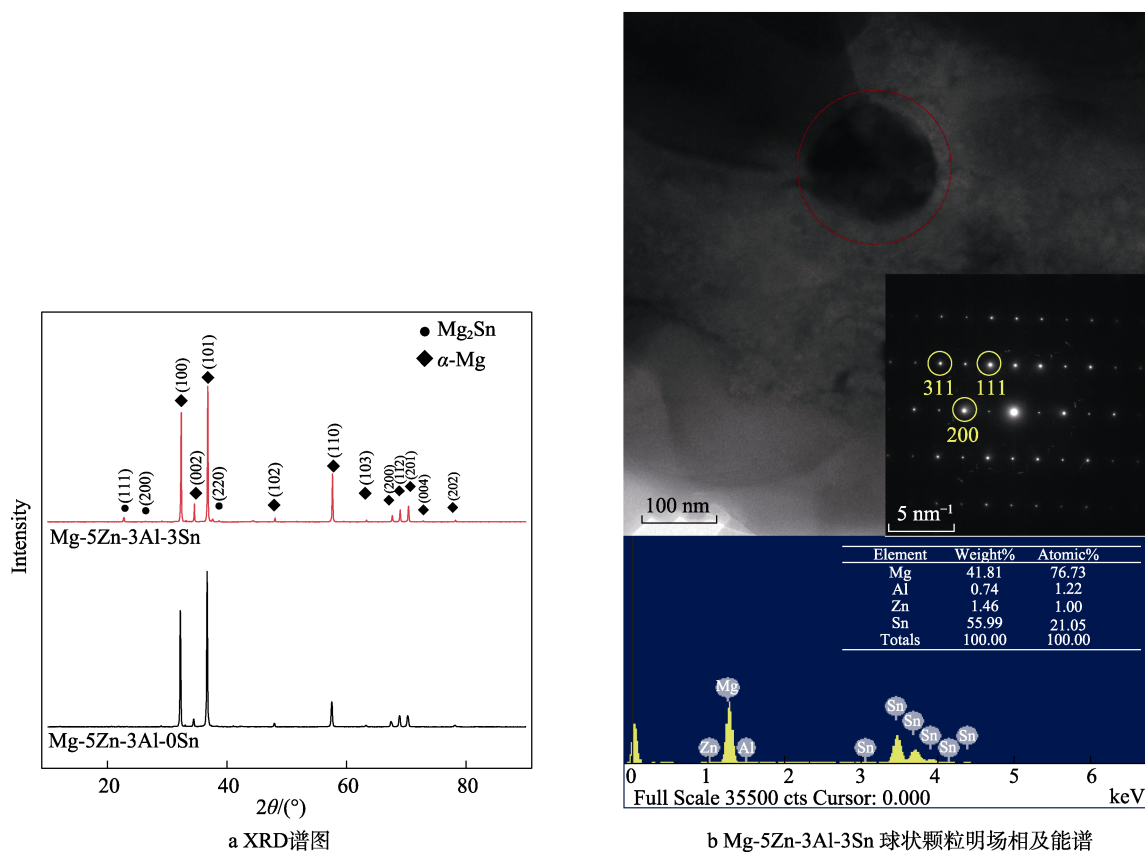


图5 Mg-5Zn-3Al-xSn合金组织成分表征

Fig.5 Characterization of Mg-5Zn-3Al-xSn alloy structure and composition: a) XRD patterns; b) bright field TEM image and EDS of Mg-5Zn-3Al-3Sn

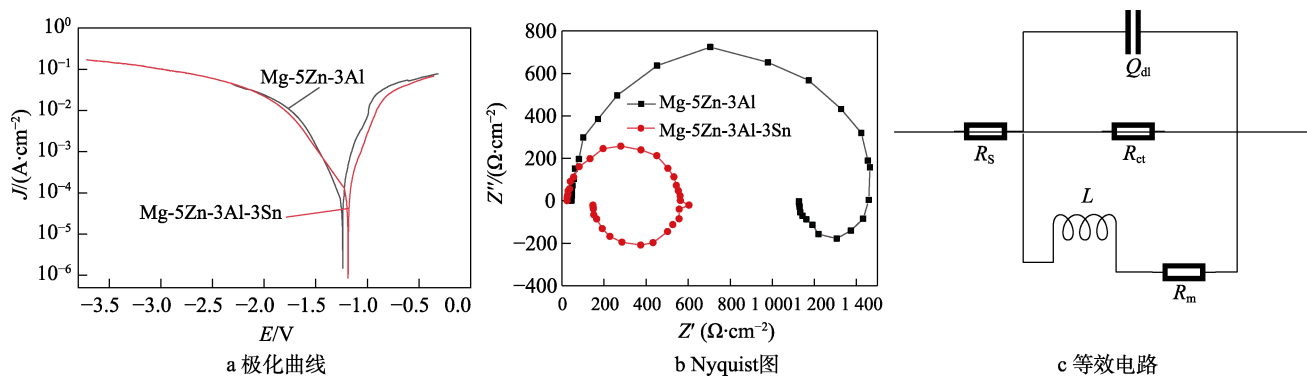


图6 Mg-5Zn-3Al-xSn合金电化学测试结果

Fig.6 Electrochemical test results of Mg-5Zn-3Al-xSn alloy: a) polarization curves; b) Nyquist plots; c) equivalent circuit of EIS

表3 Mg-5Zn-3Al-xSn合金EIS拟合结果
Tab.3 EIS fitting results of Mg-5Zn-3Al-xSn alloy

Alloys	$R_s/(\Omega \cdot cm^2)$	$CPE_{dl} Q/(10^{-5} S^n \cdot \Omega^{-1} \cdot cm^{-2})$	n	$R_{ct}/(\Omega \cdot cm^2)$	$L/(H \cdot cm^{-2})$	$R_m/(\Omega \cdot cm^2)$
Mg-5Zn-3Al	11.18	1.17	0.984 5	358.8	212.8	1055
Mg-5Zn-3Al-3Sn	11.82	1.10	0.968 3	270.5	269.2	77.89

3 结论

- 1) 根据第一性原理计算结果, Zn、Al元素可以对ZA系镁合金的耐蚀性能有一定的提高作用。
- 2) 通过对ZA系镁合金的表面与主要析出相

Mg₂Sn表面的功函数计算,发现Mg₂Sn会促使ZA系镁合金发生微电偶腐蚀,降低合金的耐蚀性能。

- 3) 对Mg-5Zn-3Al-xSn ($x=0, 3$)合金进行制备并表征, Mg-5Zn-3Al-3Sn合金中存在明显的Mg₂Sn析出相,且其在合金中的主要晶面为(111)、(200)、

(311)。

4)采用电化学测试方法对 Mg-5Zn-3Al-xSn($x=0, 3$)合金的耐蚀性能进行研究,发现当添加合金元素 Sn 以后,合金的耐蚀性能明显下降。根据阻抗试验结果,推测其中发生了微电偶腐蚀,验证了第一性原理的计算结果。

参考文献:

- [1] DONG Jian-hui, LIN Tao, SHAO Hui-ping, et al. Advances in Degradation Behavior of Biomedical Magnesium Alloys: A Review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 908: 164600.
- [2] 李慧, 孙雨来, 杨立华, 等. 温度对镁合金牺牲阳极材料电化学行为的影响研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(11): 64-68.
LI Hui, SUN Yu-lai, YANG Li-hua, et al. Effects of Temperature on Electrochemical Behaviors of Magnesium Sacrificial Anodes[J]. Equipment Environmental Engineering, 2019, 16(11): 64-68.
- [3] 李春梅, 刘传璞, 万体智. 微波消解-ICP-OES 联合测 AZ61 镁合金中 Zn、Mn、Al 的不确定度分析[J]. 装备环境工程, 2018, 15(8): 55-58.
LI Chun-mei, LIU Chuan-pu, WAN Ti-zhi. Uncertainty Analysis for Determination of Zn, Mn, Al Elements in Magnesium Alloy by ICP-OES and Microwave Digestion System[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(8): 55-58.
- [4] VOGEL M, KRAFT O, STARON P, et al. Microstructure of Die-Cast Alloys Mg-Zn-Al(-Ca): A Study by Electron Microscopy and Small-Angle Neutron Scattering[J]. International Journal of Materials Research, 2022, 94(5): 564-571.
- [5] ZHENG Yun-he, BOURGEOIS L, NIE Jian-feng. Aperiodic Structures of Rod-Shaped Precipitates in a Mg-Zn-Al Alloy[J]. Scripta Materialia, 2021, 205: 114189.
- [6] BAO Yi-hao, CHEN Liang, TANG Jian-wei, et al. Investigation on Corrosion Behavior and Mechanical Properties of an Extruded Mg-Zn-Al-Sn-Mn Alloy[J]. Materials Characterization, 2021, 180: 111439.
- [7] PENG Peng, SHE Jia, TANG Ai-tao, et al. A Strategy to Regulate the Microstructure and Properties of Mg-2.0Zn-1.5Mn Magnesium Alloy by Tracing the Existence of Mn Element[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 890: 161789.
- [8] WANG Feng, SUN Shi-jie, WANG Zhi, et al. Microstructure, Mechanical Properties and First-Principle Analysis of Vacuum Die-Cast Mg-7Al Alloy with Sn Addition[J]. Rare Metals, 2022, 41(6): 1961-1967.
- [9] MA Chen-yi, GUAN Xiao-fang, SUN Lu, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Modified Mg-8Al-2Sn Alloys Using Zn Addition Combined with Artificial Aging Treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2021, 831: 142278.
- [10] ZHAO Peng-yu, XIE Tian, YING Tao, et al. Role of Alloyed Sc on the Corrosion Behavior of Mg[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2022, 53(3): 741-746.
- [11] WANG Xue-jian, CHEN Zong-ning, GUO En-yu, et al. Corrosion Process of Mg-Sn Alloys Revealed via *in Situ* Synchrotron X-Ray Radiography[J]. Materials Letters, 2022, 308: 131139.
- [12] CHUVIL'DEEV V N, NOKHRIN A V, KOPYLOV V I, et al. Investigation of Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Fine-Grained Aluminum Alloys Al-Zn with Reduced Zinc Content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 891: 162110.
- [13] ERCETIN A. A Novel Mg-Sn-Zn-Al-Mn Magnesium Alloy with Superior Corrosion Properties[J]. Metallurgical Research & Technology, 2021, 118(5): 504.
- [14] ZUO En-ci, DOU Xi-long, CHEN Ying-ying, et al. Electronic Work Function, Surface Energy and Electronic Properties of Binary Mg-Y and Mg-Al Alloys: A DFT Study[J]. Surface Science, 2021, 712: 121880.
- [15] WANG Yao-wei, XIE Tian, LUO Zhe, et al. First-Principles Study of Water Decomposition and Hydrogen Evolution on MgZn₂ Laves Phase[J]. Computational Materials Science, 2021, 196: 110532.
- [16] GOGOLA P, GABALCOVÁ Z, KUSÝ M, et al. The Effect of Sn Addition on Zn-Al-Mg Alloy; Part I: Microstructure and Phase Composition[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2021, 14(18): 5404.
- [17] ZHOU Jin, JAFARI NODOOSHAN H, LI De-jiang, et al. Microstructure and Tensile Properties of the Mg-6Zn-4Al-xSn Die Cast Magnesium Alloy[J]. Metals, 2019, 9(2): 113.
- [18] OULMAS C, MAMERI S, BOUGHRARA D, et al. Development of Al-5%Zn-0.5%Sn-2.6%Mg Alloy as Sacrificial Anode for Cathodic Protection of Steel in 3 wt.% NaCl Solution[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(3): 031514.
- [19] 王玉娇, 江海涛, 张韵, 等. 镁合金海水电池阳极材料电化学性能研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(9): 9041-9048.
WANG Yu-jiao, JIANG Hai-tao, ZHANG Yun, et al. Research Progress on the Electrochemical Performance of Anode Materials for Magnesium Alloy Seawater Batteries[J]. Materials Reports, 2021, 35(9): 9041-9048.
- [20] 曾小勤, 谢天, 应韬, 等. 数据驱动的镁合金结构与性能设计[J]. 中国材料进展, 2020, 39(1): 1-11.
ZENG Xiao-qin, XIE Tian, YING Tao, et al. Data-Driven Designing of Microstructures and Properties of Magnesium Alloys[J]. Materials China, 2020, 39(1): 1-11.
- [21] 王保杰, 栾吉瑜, 王士栋, 等. 镁合金应力腐蚀开裂行为研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(2): 89-95.
WANG Bao-jie, LUAN Ji-yu, WANG Shi-dong, et al. Research Progress on Stress Corrosion Cracking Behavior

- of Magnesium Alloys[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2019, 39(2): 89-95.
- [22] KONG Min, WU Jing-jing, HAN Tian-ru, et al. Corrosion Mechanism of T1 Phase in Al-Cu-Li Alloy: First-Principles Calculations[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(2): 027101.
- [23] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set[J]. Physical Review B, Condensed Matter, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [24] HE L, LIU Y W, TONG W J, et al. Surface Energy Engineering of Cu Surface by Strain: First-Principles Calculations[J]. Surface Review and Letters, 2013, 20(6): 1350054.
- [25] JAOUEN T, AEBI P, TRICOT S, et al. Induced Work Function Changes at Mg-Doped MgO/Ag(001) Interfaces: Combined Auger Electron Diffraction and Density Functional Study[J]. Physical Review B, 2014, 90(12): 125433.
- [26] TANG Jia-jun, YANG Xiao-bao, OUYANG Liu-zhang, et al. A Systematic First-Principles Study of Surface Energies, Surface Relaxation and Friedel Oscillation of Magnesium Surfaces[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47(11): 115305.
- [27] 姬德朋, 王绍青. 第一原理方法研究六方晶系金属表面功函数和表面能[J]. 金属学报, 2015, 51(5): 597-602.
- JI De-peng, WANG Shao-qing. Study of Surface Energy and Work Function of Hex Metals by first-Principles Calculation[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2015, 51(5): 597-602.
- [28] 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.
- [29] 马会. 金属和合金电化学腐蚀的第一性原理计算建模及应用[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- MA Hui. First-Principles Modeling and Application of Electrochemical Corrosion of Metals and Alloys[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [30] CAI Shu-hua, LEI Ting, LI Nian-feng, et al. Effects of Zn on Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Mg-Zn Alloys[J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(8): 2570-2577.
- [31] LIU Hui, YAN Yang, WU Xiao-han, et al. Effects of Al and Sn on Microstructure, Corrosion Behavior and Electrochemical Performance of Mg-Al-Based Anodes for Magnesium-Air Batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 859: 157755.

责任编辑: 刘世忠