

钛金属应力腐蚀机理电子理论研究^{*}

刘贵立[†]

(沈阳工业大学工程力学研究所 沈阳 110023)
(2005 年 9 月 21 日收到, 2005 年 12 月 16 日收到修改稿)

为从理论上揭示钛金属应力腐蚀行为的本质,建立了 α 钛晶粒及位错塞积形成的微裂纹原子集团模型,利用递归法 (recursion) 计算了裂纹及晶粒内的电子结构参量 (费米能级、结构能、表面能、团簇能、环境敏感镶嵌能). 计算结果表明,氢在裂纹处的环境敏感镶嵌能较低,易于偏聚在裂纹处,且氢在钛金属裂纹处团簇能为正值不能形成团簇,具有有序化倾向,趋于形成氢化物. 氢在裂纹处偏聚降低裂纹的表面能,使裂纹容易扩展. 裂纹尖端处费米能级高于裂纹其他区域,使电子从裂纹尖端流向裂纹其他区域造成电位差,在电解质作用下裂纹尖端阳极分解腐蚀.

关键词:递归法,电子结构,钛,应力腐蚀

PACC: 7120, 6820, 8160

1. 引 言

金属在应力和腐蚀介质共同作用下,往往在明显低于材料屈服强度时突然发生断裂,这种腐蚀破坏现象称作应力腐蚀. 虽然钛具有良好的应力腐蚀破坏抵抗力,但钛在很多场合下还会发生应力腐蚀,如工业纯钛在 10% 的盐酸溶液中有应力腐蚀的敏感性,在含 0.4% 盐酸加甲醇溶液中钛产生应力腐蚀^[1].

钛的腐蚀缩短了材料使用寿命,造成巨大的经济损失. 因此,研究钛腐蚀机理,特别是从电子层面揭示钛腐蚀的本质,对开发耐腐蚀钛合金材料具有重要的理论意义. 有关钛腐蚀的研究很多^[2-6],然而多数工作是围绕实验开展的,从理论方面特别是从电子理论方面对钛腐蚀的研究鲜有报道. 为此,本文建立了 α 钛晶粒及位错塞积形成的微裂纹模型,利用递归法^[7-10] (recursion) 计算了裂纹不同区域及 α 钛晶粒在含氢原子与不含氢原子两种状态下的费米能级、结构能、表面能、团簇能、环境敏感镶嵌能等电子结构参量. 从电子层面探讨钛金属应力腐蚀的微观本质,为研究开发耐腐蚀钛合金提供理论参考依据.

2. 计算方法和计算模型

2.1. 理论方法

递归法不同于其他的电子理论方法^[11],该方法根据紧束缚近似建立系统的哈密顿矩阵,通过么正变换使哈密顿矩阵三对角化. 在此基础上定义的实空间局部格林函数为

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

式中, G 为格林函数算子, E 为能量, H 为哈密顿算子.

格点态密度为

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

式中, ρ_0 为格点态密度, Im 表示虚部, u_0 为格林函数的初选态. 总态密度为各格点的态密度之和.

体系的结构能 U_s 为

$$U_s = \sum_l U_l, \quad (3)$$

式中 U_l 为格位能, l 表示格点. 格位能可表示为

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

式中, $n_{\alpha l}$ 为 l 格点 α 轨道的态密度, E_F 为费米能级,

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 50275098, 50571071) 和辽宁省自然科学基金 (批准号 20022031) 资助的课题.

[†] E-mail: liuguili@sina.com

可由下式确定：

$$Z_1 = \sum_{al} \int_{-\infty}^{E_F} n_{al}(E) dE, \quad (5)$$

其中 Z_1 为结构中所有原子在孤立状态时的总价电子数。

计算过程中哈密顿对角矩阵元(原子轨道自能)采用 Fischer 计算的结果,哈密顿非对角矩阵元(原子间的跃迁积分)采用 Slater-Koster 积分,普适参数取自固态表^[12]。

合金原子间的相互作用可以用来判断合金是否存在有序化或团簇化的趋势。合金原子间相互排斥,则合金具有有序化倾向,易于形成有序相;而合金原子间相互吸引,则合金有团簇化倾向,形成原子气团^[13]。

采用上述的结构能定义团簇能 E_t 为

$$E_t = [E(N, 2M) + E(N)] - 2E(N, M), \quad (6)$$

式中, $E(N, 2M)$ 为含两个相近合金原子 M 的原子团结构能, $E(N)$ 为不含合金原子基体原子团的结构能, $E(N, M)$ 为仅含一个合金原子的原子团结构能, N 为原子团格点总数。

显然(6)式等号右端第一项相当含两个形成团簇合金原子的 $2N$ 个格点原子团能量,第二项相当于合金原子分布在 $2N$ 个基体原子中原子团能量。当团簇能为正,则合金原子相互排斥,形成团簇趋势较弱,具有有序化倾向;当团簇能为负,合金原子相互吸引,容易形成团簇,即原子气团。有序化为团簇化的逆过程,因此有序能为 $-E_t$ 。

环境敏感镶嵌能 E_{ESE} 是合金或杂质元素在不同典型原子环境中的能量,利用它可以比较元素在不同环境中的相对稳定性。对于间隙式掺杂元素,环境敏感镶嵌能^[14,15]可表示为

$$\begin{aligned} E_{ESE} &= E_b^i - E_b^{cl} \\ &= [E^i - nE_s - E_s^i] - (E^{cl} - nE_s) \\ &= E^i - E^{cl} - E_s^i, \end{aligned} \quad (7)$$

式中, n 是用于总结构能计算的原子数, E^i , E^{cl} 分别是包含和不包含掺杂原子(本文为氢元素)时计算出的 α 钛晶粒内或裂纹不同区域的总结构能, E_s 和 E_s^i 分别是基体和掺杂原子孤立时的原子能, E_b^i 和 E_b^{cl} 是包含和不包含掺杂原子时 α 钛晶粒内或裂纹不同区域的总结合能。环境敏感镶嵌能越高,掺杂原子对周围环境影响越大,该原子越不稳定,它有向环境敏感镶嵌能低的位置扩散趋势。

2.2. 计算模型

α 钛为密排六方晶格结构,其点阵常数为 $a = 0.29511 \text{ nm}$, $c = 0.46843 \text{ nm}$ 。 α 钛基体通过原胞平移获得。本文用于计算电子结构参量的裂纹模型采用由位错塞积形成的裂纹原子集团。图 1 是该原子集团 $|Z| < 0.5c$ 薄片在 XY 面的投影,其中 A 为裂纹上侧原子受压应力区域, B 为裂纹内表面区域, C 为裂纹尖端处的基体。计算总态密度和结构能时取一柱体内所有原子求和,该柱体底面半径为 0.721 nm ,高 0.17 nm 。氢掺杂时分别占据 α 钛晶粒及裂纹 A , B , C 等区域的晶格间隙处。

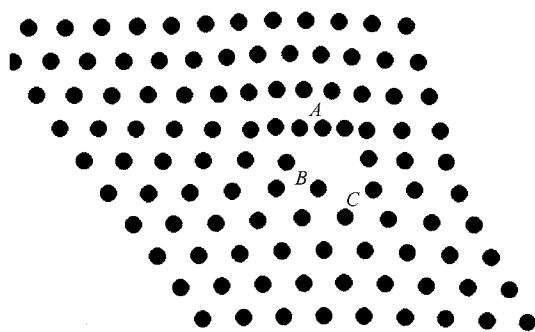


图 1 微裂纹模型

3. 计算结果与分析

3.1. 裂纹处氢原子的偏聚及有序化

表 1 为本文计算得出的氢原子在不同环境中的环境敏感镶嵌能。氢原子在由位错塞积形成的微裂纹压应力区(图 1 中 A 区)及内表面区(B 区)引起的环境能最低,在裂纹尖端处(C 区)最高。可见,裂纹形核后钛金属中的氢原子易扩散并偏聚在裂纹压应力区和内表面区,晶粒内特别是裂纹尖端处氢原子浓度变小。

表 1 氢在不同环境中的环境敏感镶嵌能

区域	晶粒内	压应力区	裂纹尖端处	表面区域
E_{ESE}/eV	-10.4071	-12.1578	-9.8345	-12.1592

氢原子团簇能的计算表明,偏聚在裂纹处的氢原子团簇能为 1.8922 eV ,由于团簇能为正值,氢原子间的作用为相互排斥,其形成团簇可能性极小,具有有序化倾向,形成有序相。文献^[16]认为,当钛中

的氢超过固溶度,可形成氢化钛 TiH_x ($x = 1.53-1.99$),这与本文的结论相符。

3.2. 裂纹表面能

裂纹表面能与裂纹的扩展有关,本文计算的纯钛裂纹表面能为 $-3946.5293 \text{ eV/nm}^2$,当氢偏聚在裂纹时表面能为 $-4051.6211 \text{ eV/nm}^2$,即氢能降低裂纹的表面能。因此,氢在裂纹处的偏聚可使裂纹表面积增加、断裂面扩大。这一结果与国内外很多研究者关于氢降低表面能的理论^[1]一致。

3.3. 裂纹处不同区域费米能级

表 2 为裂纹处含氢原子与不含氢原子时压应力区与裂纹尖端处的费米能级。费米能级代表了电子的填充水平,电子向费米能级低的区域扩散。无论裂纹处是否含有氢原子,压应力区的费米能级总低于裂纹尖端处的费米能级,体系中的电子从裂纹尖端基体流向压应力区,使裂纹尖端处的电位变低,在腐蚀介质作用下此处的钛原子易失去电子溶解。氢原子偏聚在裂纹处后,两个区域的费米能级之差变大,加强裂纹处的电位极化。

表 2 裂纹处不同区域费米能级

区域	含氢		不含氢	
	压应力区	裂纹尖端处	压应力区	裂纹尖端处
E_F/eV	-12.0129	-11.7185	-11.8683	-11.7150
$\Delta E_F/\text{eV}$	0.2944		0.1533	

3.4. 应力腐蚀机理

钛在发生应力腐蚀时,随着表面钝化,会产生很大的拉应力,从而在较低的外应力下位错开始运动。当腐蚀促进的局部塑性变形发展到临界状态,位错塞积群前端的应力集中等于原子键合力,导致微裂纹形核。

裂纹形核后,因其尖端基体的费米能级高于裂纹其他区域,裂纹尖端处的电极电位较低,在腐蚀介质的作用下,裂纹尖端金属发生阳极分解。当氢原子扩散到图 1 所示裂纹的 A、B 处后,一方面氢使裂纹的表面能降低,在外力作用下,为了与外力平衡断面将会扩大。另一方面氢使裂纹尖端处与裂纹其他区域的费米能级之差加大(见表 2),增大腐蚀电位差,促进应力腐蚀的发展。

4. 结 论

1) 氢在裂纹压应力区域与表面区域引起的环境敏感镶嵌能较低,因此氢易偏聚在裂纹的压应力区和裂纹的内表面区域,并形成氢化物。

2) 氢降低裂纹的表面能,促进裂纹的发展,增大钛金属应力腐蚀的敏感性。

3) 裂纹尖端处费米能级高,电子流向裂纹表面与压应力区形成微电极,在腐蚀介质作用下裂纹尖端基体金属发生阳极分解而腐蚀。氢在裂纹处的偏聚起加强微电极的极化作用,加速应力腐蚀进程。

[1] Zhang X Y, Zhao Y Q, Bai C G 2005 *Titanium Alloys and Application* (Beijing: Chemical Industry Press) p255 (in Chinese) [张喜燕、赵永庆、白晨光 2005 钛合金及应用(北京:化学工业出版社)第 255 页]

[2] Meng L, Huan H, Li Z C 1994 *Rare Metal Mater. Eng.* **23** 40 (in Chinese) [蒙 良、桓 红、李佐臣 1994 稀有金属材料与工程 **23** 40]

[3] Meng L 1989 *Rare Metal Mater. Eng.* **18** 25 (in Chinese) [蒙 良 1989 稀有金属材料与工程 **18** 25]

[4] Liu J H, Wu H, Li S M 2003 *Corrosion Sci. Protec. Tech.* **15** 13 (in Chinese) [刘建华、吴 昊、李松梅 2003 腐蚀科学与防护技术 **15** 13]

[5] Creus J, Tdrissi H, Mazille H 1997 *Surf. Eng.* **13** 150

[6] McIntyre J F, Lefave E P, Musselman K A 1998 *Corrosion Sci.* **44** 502

[7] Liu G L, Li R D 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2264 (in Chinese) [刘 贵立、李荣德 2003 物理学报 **52** 2264]

[8] Liu G L, Li R D 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3482 (in Chinese) [刘 贵立、李荣德 2004 物理学报 **53** 3482]

[9] Liu G L, Li R D 2004 *J. Chem. Phys.* **17** 649 (in Chinese) [刘 贵立、李荣德 2004 化学物理学报 **17** 649]

[10] Haydock R 1980 *Solid State Physics* (New York: Academic Press) p216

[11] Quan H J, Gong X G 2000 *Chin. Phys.* **9** 656

[12] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p551

[13] Hu Q M, Xu D S, Li D 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 562 (in Chinese) [胡青苗、徐东升、李 东 2002 金属学报 **38** 562]

[14] Wang L G, Wang C Y 1997 *Mater. Sci. Eng. A* **234-236** 521

[15] 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 and 材料物理学中的应用 (北京 科学出版社) 第 92 页]
 [16] Guo M , Peng Q 2001 *Liaoning Chem. Industry* **30** 345 (in Chinese) 郭 敏、彭 乔 2001 辽宁化工 **30** 345]

Electronic theoretical study of stress corrosion mechanism of Ti metal*

Liu Gui-Li[†]

(*Institute of Engineering Mechanics , Shenyang University of Technology , Shenyang 110023 , China*)

(Received 21 September 2005 ; revised manuscript received 16 December 2005)

Abstract

In order to reveal the nature of the stress corrosion of Ti theoretically , the atomic cluster model of α -Ti and the crack formed by dislocation accumulation was set up. The electronic structure parameters (Fermi energy level , structure energy , surface energy , cluster energy and environment-sensitive embedding energy) of α -Ti and the crack were calculated by using the recursion method. The calculated results show that the environment-sensitive embedding energy of H atoms in the region of crack is smaller than that in the perfect area of α -Ti , so H atoms are apt to segregate at the crack. The positive cluster energy of H atoms in the region of the crack in Ti metal shows that H atoms can not form cluster and have the tendency of forming ordered phases (hydrides). When H atoms accumulate on the surface of the crack , they reduce the surface energy of the crack , making the crack propagation easier. The Fermi energy of the tip of crack is higher than that in other areas , so electrons move to the perfect region of α -Ti from the tip of crack , leading to the formation of the potential difference between the crack tip and the perfect region of α -Ti , then the dissolution-corrosion process of crack tip as anode occurs under the action of the electrolyte.

Keywords : recursion method , electronic structure , Ti , stress corrosion

PACC : 7120 , 6820 , 8160

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50275098 , 50571071) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province , China (Grant No. 20022031).

[†] E-mail : liuguili@sina.com