

# Pd 对 Ti 合金钝化影响的电子理论研究<sup>\*</sup>

张国英<sup>1)†</sup> 张 辉<sup>1)</sup> 刘艳侠<sup>2)</sup> 杨丽娜<sup>1)</sup>

1) 沈阳师范大学物理科学与技术学院 沈阳 110034)

2) 辽宁大学物理系 沈阳 110036)

(2007 年 7 月 17 日收到, 2007 年 11 月 7 日收到修改稿)

采用递归法计算了 Ti 合金的电子态密度、环境敏感镶嵌能、费米能级等电子结构参量. 计算发现 Pd 在晶体体内比在其表面的环境敏感镶嵌能高, 说明 Pd 易于在 Ti 合金表面偏聚. Pd 在表面时, 原子团簇形成能为负值, 说明 Pd 以团簇形式分布于合金表面. 态密度计算结果表明, Pd 的局域态密度局限在很窄的能量范围内( - 20— - 15 eV), 使 Ti 合金的总态密度在此区出现尖峰. 该尖峰的存在降低了 Ti 合金的费米能级, 于是表面含 Pd 较多的区域费米能级较低, 含 Pd 少或不含 Pd 的区域费米能级较高. 费米能级不同的两区域接触会形成微电池, 在腐蚀介质的作用下含 Pd 少或不含 Pd 的区域 Ti 优先溶解, 在合金表面形成凹凸不平的 Pd 层. Pd 层有电催化作用, 从而促进了 Ti 合金钝化, 提高了 Ti 合金的抗腐蚀能力.

关键词: Ti 合金, 钝化, 电子结构, 表面

PACC: 7115T, 6820, 8160

## 1. 引 言

Ti 及其合金具有密度低、比强度大、无磁性、热膨胀系数小等优点, 同时又有优异的耐蚀性能, 是其他金属不可比拟的<sup>[1]</sup>, 因此在航空、航海、石油、化工、医药、冶金等领域获得愈来愈广泛的应用. 纯 Ti 在许多自然环境中具有优良的耐腐蚀性, 包括海水、人的体液等, 潮湿氯气、熔硫、许多有机化合物, 包括各种酸和氯化物, 和最强的氧化性酸对 Ti 也基本上无腐蚀. Ti 是 IVB 族过渡元素, 属于活泼金属. 25 °C 时, 对于反应  $Ti = Ti^{2+} + 2e$ , 计算所得的标准电极电位为 - 1.63 V, 是热力学上极不稳定的金属. Ti 在工业生产实际中得以广泛应用, 主要依赖于 Ti 优异的自钝化性能, 其表面生成了一层稳定的结合力强的氧化膜. 这层氧化膜阻止 Ti 进一步氧化, 使 Ti 在很多场合下表现出优异的耐腐蚀性<sup>[1]</sup>.

Ti 及其合金虽然很耐腐蚀, 但在有些场合下依然会被腐蚀. 如在水溶液、有机溶液、熔盐、热盐、液态金属、多种气体、潮湿大气乃至蒸馏水中都会发生应力腐蚀. 为此, 材料科学家和工程技术人员对 Ti 及其合金的腐蚀问题进行了广泛深入的研究并取得

了大量的研究成果<sup>[2-4]</sup>. 研究发现, 在同一环境介质中如果材料的化学成分、偏析、组织、晶粒度、晶体缺陷、性能、热处理以及表面状态等不同, 其腐蚀行为和程度也不同. Ti 中加入少量的 Pd, Pt 等铂族元素能降低其腐蚀敏感性, 提高抗腐蚀能力<sup>[5]</sup>. Pd 能提高 Ti 的耐腐蚀性, 通常认为是由于 Pd 在 Ti 表面富集. Pd 作为催化剂能有效吸附溶液中的氢离子, 使氢气在 Pd 表面形成, 进而加速 Ti 的钝化过程. 上述观点主要依据实验得出, 从电子理论角度研究 Pd 对 Ti 钝化的影响机理作者尚未见报道. 为此, 本文采用递归法计算 Ti 合金的电子结构, 从电子态密度、环境敏感镶嵌能、团簇形成能、费米能级等电子参量研究 Pd 在 Ti 钝化中的作用机理, 为 Ti 合金的开发应用提供科学依据.

## 2. 模型建立与计算方法

### 2.1. 模型的建立

Ti 有两种同素异晶体, 低温时为密排六方结构( $\alpha$ -Ti), 高温时为体心立方结构( $\beta$ -Ti). 本文计算模型基于低温时的  $\alpha$ -Ti 晶体, 其点阵常数为

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 50671069, 50571071)和辽宁省教育厅科学研究计划(批准号 20060807, 2006T125)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: gyzhang1965@sina.com

$a = 0.29511 \text{ nm}$ ,  $c = 0.46843 \text{ nm}$ <sup>[6]</sup>.  $\alpha$ -Ti 晶体通过原胞平移获得. 考虑 Pd 的影响时, 在模型相应位置将 Ti 原子替换为 Pd 原子.

### 2.2. 计算方法

递归法<sup>[7]</sup>基于紧束缚近似建立系统哈密顿矩阵, 通过么正变换把哈密顿矩阵变换成三对角化形式, 并由此定义实空间局部格林函数, 格点态密度可由格林函数求出. 总态密度为格点态密度之和. 其他电子结构参量均在此基础上计算得出, 其具体计算过程参见文献 [8, 9].

计算中哈密顿对角矩阵元和普适参数取自固态表<sup>[10]</sup>. 哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积分<sup>[11]</sup>. Pd 和 Ti 原子的价电子组态取为  $5s^23p^8$  和  $4s^23d^2$ . Pd 和 Ti 的 s 轨道自能分别为  $E_{Pds} = -6.91 \text{ eV}$  和  $E_{Tis} = -6.04 \text{ eV}$ . d 轨道自能分别为  $E_{Pdd} = -17.66 \text{ eV}$  和  $E_{Tid} = -11.04 \text{ eV}$ . 计算总态密度和结构能时, 取系统相应位置处圆柱体内所有原子进行计算, 圆柱体底面半径  $r = 0.721 \text{ nm}$ , 高  $h = 0.170 \text{ nm}$ .

## 3. 计算结果分析与讨论

### 3.1. 态密度

图 1 和图 2 分别为 Ti 及 TiPd 合金晶体内部和晶体表面相同体积中(圆柱体)所有原子的总态密度, 其中实线代表纯 Ti, 虚线代表 TiPd 合金. 从图 1 和图 2 可以看出: 当能量低于  $-20 \text{ eV}$  时, 纯 Ti 与 TiPd 合金的总态密度基本一致. 当能量高于  $-15 \text{ eV}$  时, TiPd 合金的总态密度略低一些. 在  $-20 \sim -15 \text{ eV}$  能量范围内, TiPd 合金总态密度出现一尖峰, 且表面

总态密度的变化要大于晶体内部的变化. 图 3 和图 4 分别为 Ti 和 Pd 在晶体内部和晶体表面的局域态密度. Ti 用实线表示, Pd 用虚线表示. 从图 3 和图 4 可以看出: Pd 的局域态密度局限在很窄的能量区域内 ( $-20 \sim -15 \text{ eV}$ ), 从而它对合金总态密度的影响也主要体现在这一区域. 晶体表面处 Pd 的局域态密度

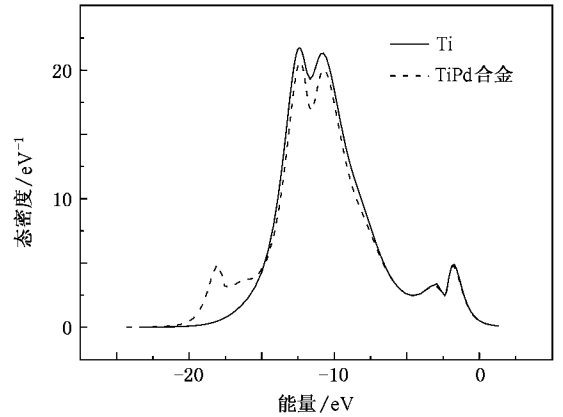


图 2 晶体表面纯 Ti 及 TiPd 合金的总态密度

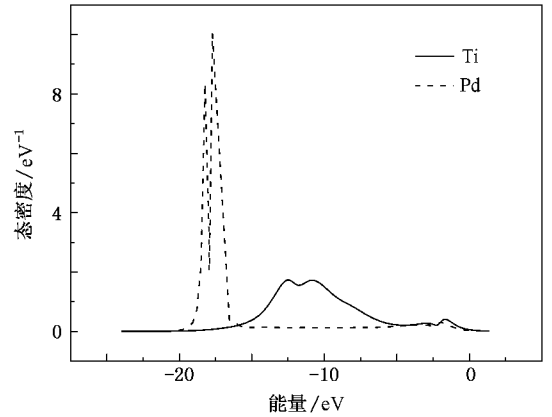


图 3 晶体内部 Ti 和 Pd 原子的局域态密度

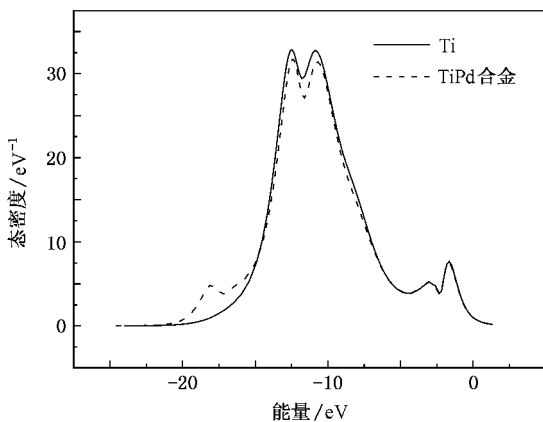


图 1 晶体内部纯 Ti 及 TiPd 合金的总态密度

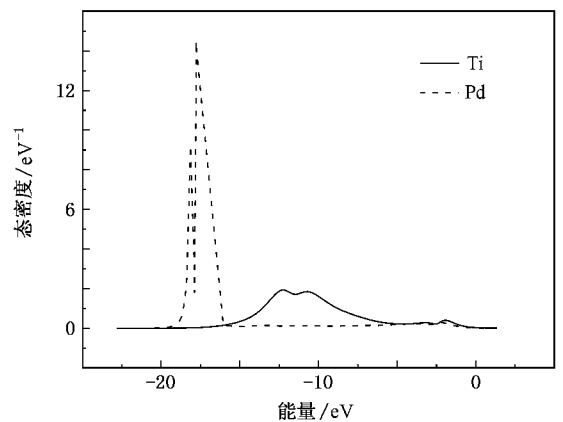


图 4 晶体表面 Ti 和 Pd 原子的局域态密度

峰值高于其在晶体内部,因此它在晶体表面时对合金的总态密度影响更大一些.

### 3.2. Pd 在 Ti 晶体表面的偏聚

替位式元素的环境敏感镶嵌能  $E_{\text{ESE}}$  为<sup>[12]</sup>

$$\begin{aligned} E_{\text{ESE}} &= E_{\text{b}}^{\text{i}} - E_{\text{b}}^{\text{cl}} \\ &= [E^{\text{i}} - (n-1)E_{\text{s}} - E_{\text{s}}^{\text{i}}] - (E^{\text{cl}} - nE_{\text{s}}) \\ &= E^{\text{i}} - E^{\text{cl}} - E_{\text{s}}^{\text{i}} + E_{\text{s}}, \end{aligned} \quad (1)$$

式中  $n$  是原子数,  $E_{\text{b}}^{\text{i}}$  和  $E_{\text{b}}^{\text{cl}}$  是含和不含替位原子时体系的结合能,  $E^{\text{i}}$  和  $E^{\text{cl}}$  分别是含和不含替位原子时体系的总结构能,  $E_{\text{s}}$  和  $E_{\text{s}}^{\text{i}}$  分别是基体和替位原子孤立时的原子能. 显然, 按 (1) 式确定的环境敏感镶嵌能越高, 替位原子对基体的影响越大, 结构的稳定性就越差. 反之, 环境敏感镶嵌能越低, 替位原子对基体影响越小, 结构的稳定性就越好. 因此, 替位原子倾向于向环境敏感镶嵌能低的位置扩散.

本文计算了 Pd 在 Ti 晶体内部和晶体表面时的环境敏感镶嵌能, 结果列于表 1. 在晶体表面时, 分别考虑 1 个 Pd、2 个 Pd 和 3 个 Pd 替代 Ti (Pd→Ti) 三种情况. 比较 Pd 在晶体内部和晶体表面的环境敏感镶嵌能, 发现 Pd 有向晶体表面扩散倾向(晶体表面环境敏感镶嵌能低), 且随 Pd 在晶体表面的偏聚, 扩散倾向变得越来越强(表面 Pd 越多, 环境敏感镶嵌能越低). 这种越来越强的扩散驱动力足以使晶体内部的 Pd 在晶体表面聚集起来, 形成富 Pd 的表面层, 这与实验观察到的现象相符<sup>[13, 14]</sup>.

表 1 Pd 在 TiPd 合金中的环境敏感镶嵌能  $E_{\text{ESE}}$

Pd 原子替代 Ti 原子数	晶体内部		晶体表面	
	1	2	1	3
$E_{\text{ESE}}/\text{eV}$	-6.2983	-6.8234	-14.4249	-22.0761

表 2 Ti 及 TiPd 合金的费米能级

Pd 原子替代 Ti 原子数量	晶体内部		晶体表面			
	$\alpha$ (纯 Ti)	1	$\alpha$ (纯 Ti)	1	2	3
$E_{\text{F}}/\text{eV}$	-11.9689	-11.9744	-11.9369	-11.9536	-11.9749	-11.9990

我们知道, 晶体中的电子从费米能级高的区域向费米能级低的区域移动, 电子移动会造成电子在晶体中的不均匀分布, 使晶体不同区域的电极电位产生差别, 进而在晶体中产生微电场. 电极电位的高低与费米能级有关, 费米能级越低电极的电位越高. 反之, 费米能级越高电极电位越低. 因此, 依据本文费米能级计算结果, 晶体表面电位低于晶体内部(同

### 3.3. Pd 在 Ti 晶体表面的团簇化

偏聚在 Ti 晶体表面的合金原子 Pd 的存在形式与 Pd 的相互作用方式有关. Pd 原子间相互排斥, 使之具有有序化倾向, 易于形成有序相; Pd 原子间相互吸引, 使之有团簇化倾向, 易于形成 Pd 原子团. Pd 的团簇形成能  $E_{\text{C}}$  为<sup>[15]</sup>

$$E_{\text{C}} = [E(N, 2\text{Pd}) + E(N)] - 2E(N, \text{Pd}), \quad (2)$$

式中  $E(N, 2\text{Pd})$  为含 2 个相近 Pd 原子的原子团结构能,  $E(N)$  为基体原子团的结构能,  $E(N, \text{Pd})$  为仅含 1 个 Pd 原子的原子团结构能,  $N$  为原子团格点总数.

显然 (2) 式等号右端第一项相当于含 2 个形成团簇的 Pd 原子、格点总数为  $2N$  的原子团的总能量, 第二项相当于 Pd 原子分布在含  $2N$  个基体原子的原子团的总能量. 依据 (2) 式计算 Pd 的团簇形成能为  $-0.7781 \text{ eV}$ , 说明 Pd 原子相互吸引易形成 Pd 原子团簇分布在 Ti 合金表面.

### 3.4. 费米能级

表 2 给出 Ti 及其合金不同区域的费米能级. 无论在晶体内部还是在晶体表面, 纯 Ti 的费米能级均高于相应合金的费米能级, 即合金化元素 Pd 使 Ti 的费米能级  $E_{\text{F}}$  降低, 其原因是 Pd 的态密度峰值出现在低能区(见图 1—图 4), 降低了电子的填充水平. 与晶体内部相比, 表面 Pd 的态密度峰值较高, 这样 Pd 在晶体表面对合金费米能级  $E_{\text{F}}$  的影响大于其在晶体内部产生的影响. 由此可见, 本文态密度的计算结果与费米能级计算结果一致(见表 2), 说明计算结果是可靠的. 此外, 由表 2 还可以发现 (1) 同组分体系表面费米能级高于晶体内部 (2) 随 Pd 含量的增加体系费米能级随之降低.

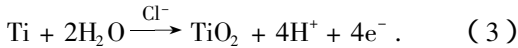
组分情况下), Pd 含量高的区域电位高于含量低的区域电位. 当有电解质存在时, 低 Pd 含量的表面区域(主要成分为 Ti)因电位较低, 易发生阳极分解, 导致在 Ti 合金表面形成由残留 Pd 原子团形成的凹凸不平表面.

Higginson<sup>[13]</sup>和 Komienko<sup>[14]</sup>曾提出在稀酸溶液中 Ti 优先溶解的论断, 理由是实验中在溶液中并没

有发现溶解的 Pd, 另外, 依据热动力学理论 Pd 在稀酸中是不分解的. 我们的计算结果与此相符, 这从电子理论层面支持了 Higginson 和 Kornienko 的观点.

### 3.5. Pd 吸氢钝化效应

Pd 具有电催化作用. 溶液中的氢离子与电子结合吸附在 Pd 上, 两个吸附氢结合后变成氢气. 随着这一过程的不断进行, 溶液中的氢离子浓度降低, 可以促进 Ti 与水的反应, 即



显然, Pd 的电催化产生氢气使溶液中氢离子浓度的减小会促进 Ti 与水的反应, 从而促进了 Ti 合金表面

的钝化. Ti 合金表面的富 Pd 层凹凸不平, 增大了 Pd 与氢的接触面积, 使 Pd 的电催化作用加强, 进而增强合金的钝化效果, 提高了 Ti 合金的抗腐蚀能力.

## 4. 结 论

采用递归法计算了 Ti 合金的电子结构, 从电子层面证实 Pd 易在合金表面偏聚. 聚集的 Pd 以团簇形式分布在合金表面, 与不含 Pd 的 Ti 区形成微电池, 在腐蚀介质的作用下使 Ti 优先分解, 留下难溶的 Pd 颗粒在合金表面形成电催化层, 进一步促进 Ti 合金钝化, 从而提高 Ti 合金的抗腐蚀能力.

- [ 1 ] Guo M, Peng Q 2000 *Sichuan Chem. Indus. Corros. Contr.* **3** 28 (in Chinese) [ 郭 敏、彭 乔 2000 四川化工与腐蚀控制 **3** 28 ]
- [ 2 ] Ueda M 1992 *Corrosion* **1** 79
- [ 3 ] Been J 1999 *JOM* **6** 21
- [ 4 ] Pound B G 1994 *Acta Metal. Mater.* **5** 1551
- [ 5 ] Schutz R W 2003 *Corrosion* **59** 1043
- [ 6 ] 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 ]
- [ 7 ] Haydock R 1980 *Solid State Physics* (Vol. 35) (New York: Academic Press) p216
- [ 8 ] Liu G L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1983 (in Chinese) [ 刘贵立 2006 物理学报 **55** 1983 ]
- [ 9 ] 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 ]
- [ 10 ] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p551
- [ 11 ] Slater J C, Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986
- [ 12 ] 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 ]
- [ 13 ] Higginson A 1989 *Br. Corros. J.* **24** 297
- [ 14 ] Kornienko L P, Tomashov N D, Chernova G P 1993 *Zashch. Met.* **29** 359
- [ 15 ] Hu Q M, Xu D S, Li D 2002 *Acta Metal. Sin.* **38** 562 (in Chinese) [ 胡青苗、徐东升、李 东 2002 金属学报 **38** 562 ]

# The electronic theory study of the influence of Pd on the passivation of Ti alloys<sup>\*</sup>

Zhang Guo-Ying<sup>1)†</sup> Zhang Hui<sup>1)</sup> Liu Yan-Xia<sup>2)</sup> Yang Li-Na<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> College of Physics Science and Technology, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

<sup>2)</sup> Department of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

( Received 17 July 2007 ; revised manuscript received 17 November 2007 )

## Abstract

The electronic structure parameters of Ti alloys, such as density of states, Fermi energy level, environment-sensitive embedding energy etc, have been calculated by recursion method. The larger environment-sensitive embedding energy of Pd in the bulk of Ti alloy than that on the surface of Ti alloy indicates that Pd is apt to segregate on the surface. The negative formation energy of Pd clusters suggests that the distribution of Pd atoms on the surface of Ti alloy is in the form of atom clusters. The range of the local density of states of Pd is narrow, while that of Ti is wide. So a peak appears in the total density of states of Ti alloys between  $-20$  and  $-15$  eV. This peak has a significant effect on the Fermi level. It makes the Fermi energy of the surface Ti alloys with more Pd atoms low. So the microcells form between the area with more Pd atoms and the area with fewer or without Pd atoms on the surface of Ti alloys. Ti dissolves preferentially in the corrosive media. This leads to form a layer of Pd atomic clusters on Ti alloy surface. The Pd atomic layer serves as the electrocatalytic surface, facilitating the passivation of Ti alloys and improving the corrosion resistance.

**Keywords :** Ti alloys, passivation, electronic structure, surface

**PACC :** 7115T, 6820, 8160

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 50671069, 50571071 ) and the Scientific Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province, China ( Grant Nos. 20060807, 2006T125 ).

<sup>†</sup> E-mail : gyzhang1965@sina.com