

钛的腐蚀与钝化机理电子理论研究^{*}

刘贵立[†]

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)
(2007 年 9 月 18 日收到, 2007 年 11 月 17 日收到修改稿)

建立了位错塞集引发的裂纹原子集团模型, 采用递归法计算了钛的电子结构参量, 并研究了氧、氯、钯等元素对钛电子结构的影响. 发现氧能降低费米能级附近的态密度, 使钛的物理化学活性降低. 氧降低钛的原子结合能, 与钛原子之间有较大的亲和力, 易与钛反应形成氧化膜. Cl 在钛中的稳定性及与钛的亲和力均不及氧, 很难取代钛表层中的氧, 使得钛的氧化膜非常稳定, 不会出现过钝化现象. Pd 在钛中裂纹处的环境敏感镶嵌能较低, 易扩散到裂纹处, 且 Pd 元素使 H 在裂纹处的环境敏感镶嵌能明显升高, 有效减小 H 向裂纹处的扩散, 提高钛的应力腐蚀抵抗力.

关键词: 钛, 腐蚀, 钝化, 电子结构

PACC: 7120, 6820, 8160

1. 引 言

钛及其合金比重轻, 比强度高, 抗腐蚀, 具备良好的综合机械性能, 首先以航空金属身份得到迅速发展, 之后逐渐渗透到其他领域. 随着钛工业的发展, 钛在强腐蚀环境中显示出优异的化学稳定性及在电解质溶液中强的自钝化能力日益引起人们的关注. 民用工业用钛量迅速增加. 钛虽然很耐腐蚀, 但在有些场合下钛及其合金依然会腐蚀. 为此国内外研究者对钛及其合金的腐蚀问题进行了广泛深入地研究, 并取得了大量的研究成果^[1-7].

现有研究成果主要集中在实验基础上, 从电子理论角度探求钛的腐蚀与钝化机理的报道甚少. 为此, 本文采用递归法计算钛的电子结构, 从电子态密度、环境敏感镶嵌能、结合能等电子参量研究钛的腐蚀与钝化作用机理, 为钛及其合金的应用开发及腐蚀行为研究提供科学依据.

2. 模型与方法

2.1. 分析模型

钛在常温下为密排六方结构(α -Ti), 其点阵常

数为 $a = 0.29511 \text{ nm}$, $c = 0.46843 \text{ nm}$ ^[8]. α -Ti 晶体通过原胞平移获得. 本文计算中采用了包含 4974 个钛原子的原子集团模型. 裂纹模型采用由位错塞集形成的原子集团. 图 1 是该原子集团 $|Z| < 0.5c$ 薄片在 $X-Y$ 面的投影, 其中大实心圆代表钛原子, 小实心圆代表氢原子, 大空心圆代表 Pd 原子. 计算总态密度和结构能时取长方体计算胞元内所有原子求和, 该长方体 XYZ 三个方向的尺寸分别为 0.45 nm , 0.25 nm 和 0.45 nm . 计算中小原子半径的元素占据钛晶格点阵的间隙处, 即按照间隙原子掺杂, 大原子半径的元素替换钛晶格点阵处的钛原子, 按照替位原子掺杂.

2.2. 计算方法与参数选择

本文采用递归法计算电子结构参数. 递归法^[9]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, 其具体计算过程见文献 [10, 11].

计算中哈密顿对角矩阵元和普适参数取自固态表^[12], 哈密顿非对角矩阵元取为 Slater-Koster 积

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 50671069), 辽宁省教育厅科学研究计划(批准号: 20060807, 05L297)和沈阳市科技发展计划(批准号: 1072026100)资助的课题.

[†] E-mail: liuguili@sina.com

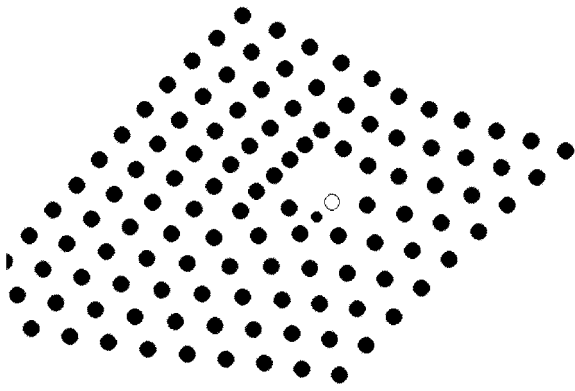


图1 裂纹模型

分^[13].原子价电子组态取为 Pd $5s^2 4d^8$, Ti $4s^2 3d^2$, O: $2s^2 2p^4$, Cl $3s^2 3p^5$, H: $1s^1$. Pd, Ti, O, Cl, H 的原子轨道自能分别为 Pd_s: -6.91 eV, Pd_d: -17.66 eV, Ti_s: -6.04 eV, Ti_d: -11.04 eV, O_s: -34.02 eV, O_p: -16.72 eV, Cl_s: -29.19 eV, Cl_p: -13.78 eV, H_s: -13.60 eV. 其中_s表示s轨道, _p表示p轨道, _d表示d轨道.

3. 结果分析

3.1. 态密度

图2为钛表面组织的总态密度,其中实线代表胞元中含一个氧原子时的情况,虚线代表胞元中含两个氧原子时的情况.为方便比较图中还给出了纯钛和含Cl时钛表面组织的总态密度.纯钛与含Cl时的总态密度分别用空心圆与实心三角形表示.

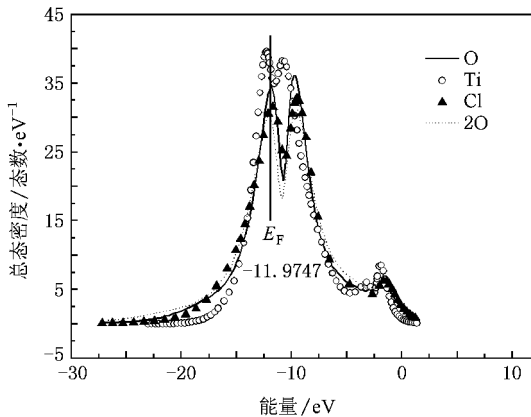


图2 总态密度

纯钛的总态密度具有典型的过渡金属态密度的双峰形状,其主要贡献来自钛的d轨道电子.当氧

(或Cl)进入钛表面后,态密度的双峰结构虽然没有改变,但尖峰高度降低,且两峰间的谷变得更深.研究表明随着氧含量的进一步增加谷深增大,双峰分裂,逐渐显现出半导体材料态密度的特征.在 -25 — -15 eV和 -3 — -7 eV范围态密度高于纯钛.观察局域态密度图3可见,氧(或Cl)的局域态密度与钛具有很大差别,其主峰出现在 -25 — -15 eV处,态密度成分为s轨道和p轨道电子.总态密度在 -25 — -15 eV范围数值增大源于氧(或Cl)在此处的态密度尖峰.

图2中标出纯钛的费米能级 $E_F = -11.9747$ eV.费米能级附近的态密度对金属材料的活性具有很大的影响.费米能级是价电子与自由电子分界线,能量小于费米能级为价电子,能量高于费米能级的则是自由电子.费米能级附近的态密度较大,电子在价电子与自由电子之间徘徊的概率较大,显现出较大的物理化学活性.显然,氧的加入降低了钛的物理化学活性(氧降低态密度,且随氧含量增加态密度变得更低),这无疑会对钛的腐蚀性能产生较大的影响,使钛的腐蚀抗力加大.

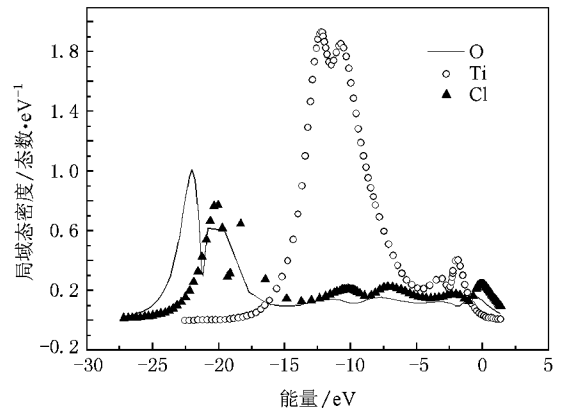


图3 局域态密度

3.2. 钛表面氧化膜的形成

为方便后面讨论问题,首先给出原子结合能和环境敏感镶嵌能的计算公式.

1) 原子结合能^[14]

$$E_b = E - \sum E_1, \quad (1)$$

式中 E_b 为原子结合能, E 为结构能, E_1 为各原子孤立状态下的自能.结合能反映了原子结合的强度.结合能越低,原子间的结合强度越高,原子集团也越稳定.对存在异类原子的原子团来讲,较低的结合能也

意味着掺杂原子与基体原子之间存在较大的亲和力。

2) 替代式掺杂元素的环境敏感镶嵌能^[15]

$$\begin{aligned} E_{\text{ESE}} &= E_{\text{b}}^{\text{i}} - E_{\text{b}}^{\text{cl}} \\ &= [E^{\text{i}} - (n-1)E_1 - E_1^{\text{i}}] - (E^{\text{cl}} - nE_1) \\ &= E^{\text{i}} - E^{\text{cl}} - E_1^{\text{i}} + E_1. \end{aligned} \quad (2)$$

3) 间隙式掺杂元素环境敏感镶嵌能^[14]

$$\begin{aligned} E_{\text{ESE}} &= E_{\text{b}}^{\text{i}} - E_{\text{b}}^{\text{cl}} \\ &= [E^{\text{i}} - nE_1 - E_1^{\text{i}}] - (E^{\text{cl}} - nE_1) \\ &= E^{\text{i}} - E^{\text{cl}} - E_1^{\text{i}}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 n 是用于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时的结构能, E_1 , E_1^{i} 分别是基体和掺杂原子孤立时的原子自能, E_{b}^{i} , E_{b}^{cl} 是包含和不包含掺杂原子时的原子结合能. 环境敏感镶嵌能越低, 掺杂原子对周围环境影响越小, 该原子越稳定, 掺杂原子易偏聚在此处。

表 1 是根据 (1) 式计算的纯钛及含氧(或 Cl) 钛表面原子结合能. 纯钛原子结合能为 -310.6317 eV, 氧进入钛表面后显著降低原子结合能, 且随氧含量的增大原子结合能变得更低. 因此, 氧和钛亲和力较大, 并随氧含量的增加, 亲和力增大. Cl 与钛的亲和力同样较大, 但比氧与钛的亲和力略小一些。

表 1 原子结合能

原子团	Ti	Ti-O*	Ti-2O	Ti-3O	Ti-Cl
$E_{\text{bind}}/\text{eV}$	-310.6317	-342.6372	-374.7199	-407.9540	-341.2079

* 表中 O, 2O, 3O 分别表示计算胞元中包含一个、两个、三个氧原子, 下同。

表 2 的掺杂原子环境敏感镶嵌能表明, 钛表面含氧原子越多, 氧引起的环境敏感镶嵌能越低, 氧在钛表面的稳定性越高. Cl 在钛表面引起的环境敏感镶嵌能要高于氧, 因此, 相对氧来讲, Cl 在钛中的稳定性稍差。

表 2 掺杂原子在钛表面的环境敏感镶嵌能

掺杂原子	O	2O	3O	Cl
E_{ESE}/eV	-32.0055	-64.0882	-97.3223	-30.5762

由上面的计算分析可见, 钛在腐蚀介质中时, 腐蚀介质中的氧首先吸附并进入表面钛原子层中, 后继的氧原子由于有先期进入的氧原子存在, 更容易进入并停留在钛表面原子层中(因先进入钛表层氧原子的存在, 后介入氧原子引起的环境敏感镶嵌能变低). 这样在钛表层原子中很快集结大量的氧原子. 由于氧与钛的亲和力很高, 且钛原子的 d 轨道上

含有电子空位与不成对电子, 氧也有不成对电子, 容易形成电子对或共价键. 因此, 钛极易氧化, 形成氧化层覆盖在钛表面。

Cl 在钛中的稳定性及与钛的亲和力均不及氧, 因此, Cl 很难取代钛表层中的氧. 这使得钛的氧化膜非常稳定, 即便在含氯离子的溶液中也保持钝态, 不会出现过钝化现象. 这与实验观察到的现象是一致的^[8]。

3.3. Pd 在抑制钛应力腐蚀中的作用

钛的氧化膜结合力强且稳定, 为防止其他元素进入钛基体提供了有效保护, 使原本热力学很活泼的钛具备很高的腐蚀抵抗力. 然而氧化膜的体积比钛基体大, 氧化膜形成后使钛基体表层膨胀, 产生很大的拉应力. 该应力与外加应力联合作用下启动位错运动, 当位错受阻时位错塞积群前端的应力集中等于原子键合力, 导致微裂纹在钛基体中形成. 裂纹形成后, 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. 当氢原子扩散到裂纹处后, 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与裂纹其他区域的费米能级之差加大, 增大腐蚀电位差, 促进应力腐蚀的发展^[10]。

钛中加入 Pd 元素后, 因 Pd 在裂纹处的环境敏感镶嵌能远低于其在晶内, Pd 会扩散到裂纹处. 当裂纹处偏聚 Pd 后, H 在裂纹处的环境敏感镶嵌能明显升高(表 3). 因此, 裂纹处偏聚的 Pd 元素会有效减小 H 向裂纹处的扩散与聚集, 从而抑制钛的应力腐蚀发展。

表 3 Pd 及 H 的环境敏感镶嵌能

元素	Pd		H (裂纹处)	
	裂纹处	晶内	有 Pd	无 Pd
E_{ESE}/eV	-7.6348	-3.5544	-16.2260	-21.6516

3.4. 理论分析与实验结果的比较

钛是热力学很活泼的金属, 其平衡电位为 -1.63 V. 但暴露在腐蚀环境下时, 钛表面会立即形成保护很好的氧化膜, 使其处于钝态, 稳定电位远远偏向正值. 实验表明该氧化物为二氧化钛, 从钛与氧反应生成二氧化钛的标准吉布斯焓变来说, 在 $0-200^\circ\text{C}$ 的范围内都小于 -800 kJ/mol, 反应的热力学

趋势很大,极易氧化,且生成的氧化物稳定^[8].本文原子结合能的计算表明,氧与钛有很大的亲和力,容易与钛结合,这与上述从热力学角度依据标准吉布斯焓变得到的结论一致.本文的态密度分析曾表明,随着钛中氧含量的增加态密度谷深增大,双峰有分裂趋势,此现象与二氧化钛具备半导体的特征相符合.氧化膜具备很好的保护性,使钛钝化电位很高(如在 25℃海水中钛的电位约为 +0.09 V,在硫酸溶液中高达 +20 V)与氧降低钛的物理化学活性也十分符合.

实验发现在存在氯离子的腐蚀环境中钛也不会发生过钝化现象^[16],这说明氯离子难于取代氧化膜中的氧,破坏钛的钝化膜.该现象表明氯与钛的结合能力不如氧与钛的结合能力强,证明表 1 列出的原子结合能符合实际规律.

有关 Pd 对钛合金应力腐蚀影响的实验研究发现,Pd 易在钛基体中的裂纹表面偏聚,能有效提高钛的应力腐蚀抵抗力.研究表明 Pd 促进氢的结合,造成 Ti-Pd 合金氢吸附远低于相应钛金属,使得裂纹处氢含量大幅减少^[17,18].这些试验结果与本文电

子理论的计算分析结果都表明 Pd 有益于提高钛的应力腐蚀抵抗力.

4. 结 论

1. 钛表层原子中的氧能降低费米能级附近的态密度,进而降低钛的物理化学活性,使钛的腐蚀抗力加大.

2. 氧显著降低钛的原子结合能,其与钛原子的亲和力较大,易与钛反应形成结合力很强的氧化膜.Cl 与钛的亲和力也较大,但比氧与钛的亲和力略小一些.由于 Cl 在钛中的稳定性及与钛的亲和力均不及氧,Cl 很难取代钛表层中的氧,这使得钛的氧化膜非常稳定,即便在含氯离子的溶液中也保持钝态,不会出现过钝化现象.

3. Pd 在钛中裂纹处的环境敏感镶嵌能远低于其在晶内,会从晶体内部扩散到裂纹处.裂纹处偏聚的 Pd 元素使 H 在裂纹处的环境敏感镶嵌能明显升高,有效减小 H 向裂纹处的扩散,从而抑制钛的应力腐蚀发展.

- [1] Melekhov R K 1988 *Soviet Mater. Sci.* **2** 170
- [2] Kolman D G 1977 *Metall. Mater. Trans.* **12A** 2645
- [3] Ueda M 1992 *Corrosion* **1** 79
- [4] Been J 1999 *JOM* **6** 21
- [5] Young G A Jr 1994 *Corrosion* **12** 919
- [6] Pao P S 1997 *Scr. Mater.* **11** 1321
- [7] Pound B G 1994 *Acta Metall. Mater.* **5** 1551
- [8] 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]
- [9] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York: Academic Press) p216
- [10] Liu G L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1983 (in Chinese) [刘贵立 2006 物理学报 **55** 1983]
- [11] 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]
- [12] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco: Freeman) p551
- [13] Slater J C, Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 14986
- [14] Liu G L 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 249 (in Chinese) [刘贵立 2007 金属学报 **43** 249]
- [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和材料物理学中的应用(北京:科学出版社)第 92 页]
- [16] Zhu R Z 1989 *Metal Corrosion* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p21 (in Chinese) [朱日彰 1989 金属腐蚀学(北京:冶金工业出版社)第 21 页]
- [17] Schutz R W 2003 *Corrosion* **59** 1043
- [18] Sedriks A J 1975 *Corrosion* **31** 60

Electronic theoretical study on the corrosion and passivation mechanism of Ti metal^{*}

Liu Gui-Li[†]

(College of Constructional Engineering ,Shenyang University of Technology ,Shenyang 110023 ,China)

(Received 18 September 2007 ; revised manuscript received 17 November 2007)

Abstract

The atomic cluster models of the crack in α Ti formed by dislocation accumulation were set up. The electronic structure of Ti was calculated by using recursion method, and the influence of O, Cl, and Pd on the electronic structure of Ti was studied. The calculated results show that, the total density of states near Fermi level is lowerd due to the existence of O, which leads to the decrease of the chemical activity of Ti. The binding energy of Ti is reduced by oxygen. The affinity between O and Ti is large, so O is easy to react with Ti to form the oxide film. The stability of Cl in Ti and the affinity with Ti are not as good as O. Cl is difficult to substitute the O atom on the surface of Ti, so the oxide film of Ti is very stable, the phenomenon of over passivation can not occur. The environment-sensitive embedding energy of Pd in the crack is smaller than in α Ti grain, so Pd is easy to diffuse to the crack and makes the environment sensitive embedding energy of H rise obviously, which leads to the weakening of H diffusion to the crack and the improvement of the stress-corrosion resistance of Ti.

Keywords : Ti, corrosion, passivation, electronic structure

PACC : 7120, 6820, 8160

^{*} Project Supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 50671069),the Science Research Program of Education Bureau of Liaoning Province, China(Grant Nos. 20060807, 05L297) and the Science and Technology Development Program of Shenyang, China(Grant No. 1072026100).

[†] E-mail : liuguili@sina.com