

递归法研究 Pt 对 Ti 合金腐蚀影响*

刘贵立†

(沈阳工业大学建筑工程学院, 沈阳 110023)

(2008 年 6 月 18 日收到, 2008 年 8 月 8 日收到修改稿)

采用递归法计算了 Ti 及 Ti 合金的电子态密度、环境敏感镶嵌能、费米能级和格位能等电子结构参量. 计算发现 Pt 在晶体中环境敏感镶嵌能和格位能高于表面, 从电子层面证实 Pt 易在 Ti 合金表面偏聚. 偏聚在表面的 Pt 有序能为正值, 故 Pt 以有序相(Pt 与 Ti 的化合物)形式分布在合金表面. 晶体表面 Pt 与 Ti 的化合物电极电位较低, 它与 Ti 形成微电池. 在腐蚀介质的作用下, Pt 与 Ti 的化合物分解, Pt 沉淀到晶体表面造成 Pt 在合金表面形成凹凸不平的 Pt 电催化层. Pt 电催化层加强 Ti 钝化作用, 从而提高了 Ti 合金的抗腐蚀能力.

关键词: 电子结构, Ti 合金表面, 钝化

PACC: 7115T, 6820, 8160

1. 引言

Ti 及其合金由于比重轻, 比强度高, 综合机械性能和高低温性能好, 上世纪 50 年代初期, 欧美等国就将它们作为“空中金属”首先应用于航空工业. Ti 作为飞机发动机材料日益显示其优异的性能并得到迅速发展. 随着 Ti 工业的发展, Ti 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, 发达国家的民用工业用 Ti 量迅速增加. Ti 合金主要应用领域是石油精炼器、海水淡化设备、化工管道及壳体等化工非标准设备.

Ti 虽然很耐腐蚀, 但在有些场合下 Ti 及其合金依然会被腐蚀. 早在 1950 年, 美国海军中心研究所就发现 Ti 合金在高温氯化物盐溶液中产生应力腐蚀. 1960 年, 美国又发现盛有四氧化二氮及甲醇的阿波罗火箭 Ti 合金燃料箱发生腐蚀现象. 以后又陆续发现 Ti 合金在水溶液、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^[1-7]. 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 或 Ru 等元素能减轻其腐蚀敏感性, 提高抗腐蚀能力.

Pt 在 Ti 表面富集, Pt 作为催化剂能有效吸附溶液中的氢离子. 氢离子在 Pt 表面还原成氢气, 氢离子浓度降低会加速 Ti 的钝化过程^[8]. 上述观点主要依据实验得出, Pt 促进 Ti 合金钝化作用的理论研究尚未见报道. 为此, 本文采用递归法计算 Ti 的电子结构, 从电子态密度、环境敏感镶嵌能、有序能、费米能级等电子结构参量研究 Pt 在 Ti 钝化中的作用机理, 为 Ti 及其合金的开发应用提供科学依据.

2. 模型与方法

2.1. 分析模型

Ti 有两种同素异晶体. 室温时 Ti 为密排六方结构(α -Ti), 高温时为体心立方结构(β -Ti). 本文计算模型采用室温时的 α -Ti 结构, 点阵常数为 $a = 0.29511 \text{ nm}$, $c = 0.46843 \text{ nm}$ ^[9]. α -Ti 晶体通过原胞平移获得. 考虑 Pt 的影响时, 在模型相应位置将 Ti 原子替换为 Pt.

* 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 2008511, 20060807, 2007T165), 沈阳市科技发展计划(批准号: 1072026100)资助的课题.

† E-mail: liuguili@sina.com

2.2. 计算方法与参数

递归法^[10]基于紧束缚近似建立系统的哈密顿矩阵,然后通过么正变换把哈密顿矩阵转换成三对角化形式.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[11,12].

计算中哈密顿对角矩阵元和普适参数取自固态表^[13],哈密顿非对角矩阵元取为Slater-Koster积分^[14].原子价电子组态分别为Pt $6s^25d^8$,Ti $4s^23d^2$.Pt和Ti原子的s轨道自能(孤立原子价电子所处轨道能量)为 $E_{Pt_s} = -6.85 \text{ eV}$, $E_{Ti_s} = -6.04 \text{ eV}$;d轨道自能为 $E_{Pt_d} = -16.55 \text{ eV}$, $E_{Ti_d} = -11.04 \text{ eV}$.在总态密度和结构能计算中,取系统相应位置处的圆柱体内所有原子计算,其圆柱体底面半径 $r = 0.721 \text{ nm}$,高 $h = 0.170 \text{ nm}$.

3. 结果分析

3.1. 态密度

图1与图2分别为晶体内与晶体表面的总态密度,其中实线代表纯Ti,虚线代表含Pt的Ti合金.从图可以看出,低于 -20 eV 和高于 -15 eV 的能量范围纯Ti与含Pt的Ti合金的总态密度基本一致.在 -20 eV 至 -15 eV 能量范围内TiPt合金总态密度出现尖峰,且表面总态密度峰值要大于晶体的总态密度峰值.图3与图4分别是Ti和Pt在晶体内与晶体表面的局域态密度.Ti的局域态密度用实线表示,Pt的用虚线表示.Pt的局域态密度局限在很窄的能量

区域(-20 eV 至 -15 eV),从而它对合金总态密度的影响也主要体现在这一区域.由于晶体表面处Pt的局域态密度峰值高于Pt在晶体内部(见图3、图4),因此在晶体表面Pt对合金总态密度的影响更大一些.

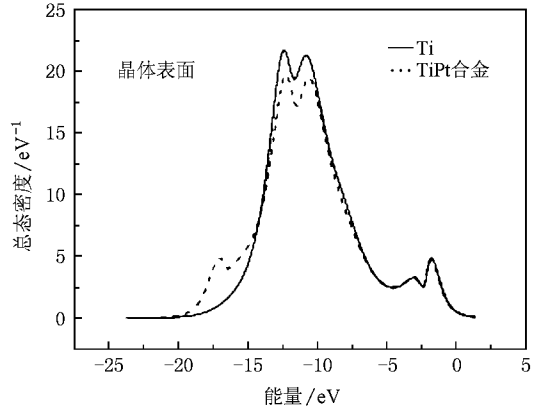


图2 Ti及TiPt合金表面的总态密度

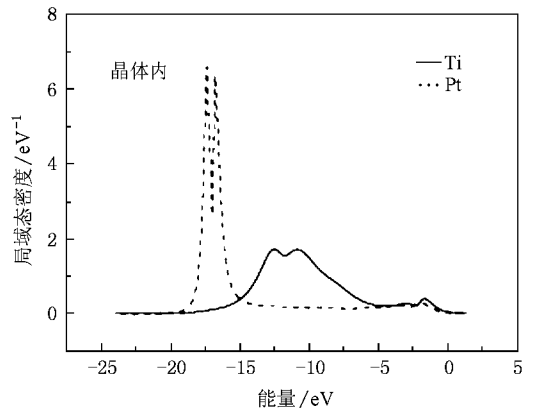


图3 晶体内原子的局域态密度

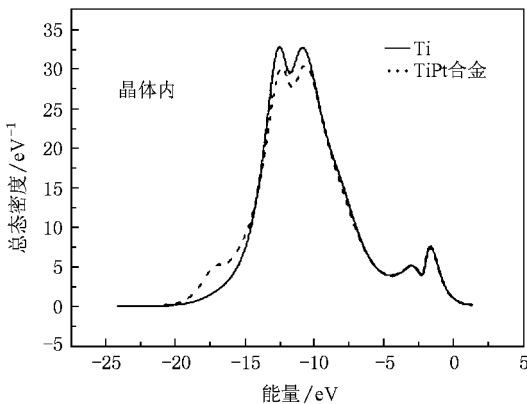


图1 晶体内Ti及TiPt合金的总态密度

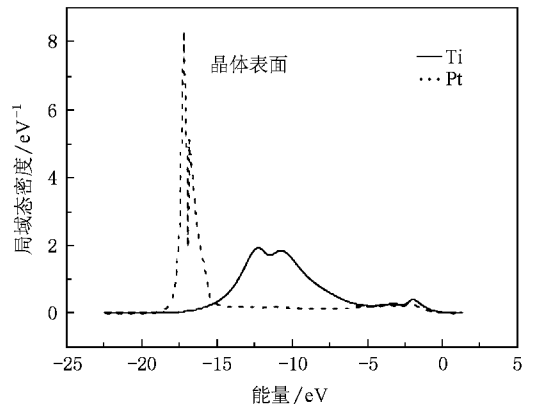


图4 晶体表面原子的局域态密度

3.2. Pt 在 Ti 晶体表面的偏聚

替位式元素的环境敏感镶嵌能(E_{ESE})为^[15]

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

式中 n 是原子数, $E_{\text{b}}^{\text{i}}, E_{\text{b}}^{\text{cl}}$ 是包含和不含替位原子时体系的结合能, $E^{\text{i}}, E^{\text{cl}}$ 分别是包含和不含替位原子时体系的结构能, $E_{\text{f}}, E_{\text{f}}^{\text{i}}$ 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, 替位原子对基体影响越大, 结构的稳定性越差; 反之, 环境敏感镶嵌能越低, 替位原子对基体影响越小, 结构的稳定性越好. 因此, 替位原子倾向于扩散到环境敏感镶嵌能低的位置.

表 1 是 Pt 在 Ti 晶体内和晶体表面的环境敏感镶嵌能和格位能. 从表 1 可以发现 Pt 在表面的环境敏感镶嵌能低于它在晶体内的, 则 Pt 有向晶体表面扩散的趋势. 晶体内部的 Pt 扩散到晶体表面形成富 Pt 的表面层. Pt 在晶体表面的格位能比其在晶体内部也要低, 说明 Pt 在表面更稳定, 扩散到表面的 Pt 能停留下来, 为它在晶体表面形成富 Pt 的表面层创造有利条件.

表 1 Pt 在 Ti 合金中的环境敏感镶嵌能、格位能

晶体内		晶体表面	
环境敏感镶嵌能/eV	格位能/eV	环境敏感镶嵌能/eV	格位能/eV
-5.2383	-166.3701	-5.7106	-166.5643

3.3. Pt 在 Ti 晶体表面的有序化

偏聚在 Ti 晶体表面的合金原子 Pt 存在形式与 Pt 原子间的相互作用方式有关. Pt 原子间相互排斥, 则具有有序化倾向, 易于形成有序相; 而 Pt 原子间相互吸引, 则有团簇化倾向, 形成 Pt 原子团簇. Pt 的有序能 E_{ord} 为^[16]

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

式中 $E(N, 2\text{Pt})$ 为含两个相近 Pt 原子的原子团的总结构能, $E(N)$ 为基体原子团的总结构能, $E(N, \text{Pt})$ 为仅含一个 Pt 原子的原子团的总结构能, N 为原子团格点总数.

显然(2)式等号右端第一项相当含两个形成团簇的 Pt 原子的 $2N$ 个格点原子团的能量, 第二项相当于相距很远的两个 Pt 原子分布在 $2N$ 个基体原子中原子团的能量. 当有序能为正, 则 Pt 原子相互排

斥, 形成有序相; 当有序能为负, Pt 原子相互吸引, 容易形成 Pt 原子团簇. 本文依据(2)式计算 Pt 的有序能为 0.6314 eV, 说明 Pt 原子相互排斥形成 Pt 有序相. 文献^[17]指出 TiPt 合金表面会形成 Ti_3Pt 化合物, 可见我们的计算结果与实验相符.

3.4. 费米能级

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, 费米能级越高电极的电位越低.

表 2 给出了 Ti 及 TiPt 合金不同区域的费米能级. TiPt 合金费米能级比纯 Ti 的费米能级略高. Ti 及 TiPt 合金表面处的费米能级高于晶体内部. 因此, 依据费米能级计算结果可知, 晶体表面电位低于晶体内部, TiPt 合金的电位低于纯 Ti. 当有电解质存在时, TiPt 合金表面区域因电位较低, 易发生阳极分解.

表 2 费米能级

	晶体内		晶体表面	
	纯 Ti	Pt	纯 Ti	Pt
E_{F}/eV	-11.9689	-11.9631	-11.9369	-11.9355

3.5. Pt 提高 Ti 合金耐蚀性的实验

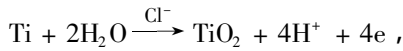
早在 1958 至 1961 年, 日本、美国和俄罗斯学者就已开展了铂族元素(Pt, Pd 等)对 Ti 合金腐蚀性能影响的实验研究^[18-20], 其中较为详尽的研究工作是由 Stern 和 Wissenberg 完成的. 研究表明微量的 Pt (或 Pd)便能显著减缓 Ti 合金的腐蚀, 其作用归功于铂族元素在 Ti 合金表面富集. 由于铂族元素(Pt, Pd 等)电位低, 形成很高的还原电流, 促使合金发生钝化^[9], 从而提高合金的抗腐蚀性能.

Sedricks^[21]和 Cotton^[8]在研究中发现铂族金属与 Ti 的化合物在酸性溶液中溶解, 溶解后的铂族金属离子获得电子沉淀到晶体表面, 在 Ti 表面形成铂族金属粒子. 这些实验结果和本文计算结果一致, 可见本文计算结果与实验观察到的现象是相符合的.

3.6. Pt 吸氢促进钝化效应

Pt 具有电催化作用. 溶液中的氢离子与电子结合吸附在 Pt 上, 两个吸附氢原子结合后变成氢气脱

离溶液.当这一过程不断进行,溶液中的氢离子浓度降低,可以促进 Ti 与水分子的反应,生成 TiO_2 ,使合金钝化,提高合金腐蚀抵抗力. Ti 与水分子的反应如下:



显然,当溶液中氢离子浓度减小时,为了达到新的平衡, Ti 会继续与水反应,释放氢离子到溶液中,以弥补 Pt 电催化产生氢气减小的溶液中氢离子的浓度.

由于 Ti 合金表面的 Pt 颗粒层凹凸不平,增大了 Pt 与氢的接触面积,使 Pt 的电催化作用加强,进而

增强合金的钝化效果.

4. 结 论

采用递归法计算了 Ti 合金电子结构,从电子层面证实 Pt 在合金表面的环境敏感镶嵌能低,易在合金表面偏聚,聚集的 Pt 以化合物形式分布在合金表面与 Ti 形成微电池,在腐蚀介质的作用下使其分解,其后 Pt 沉淀到 Ti 表面,形成 Pt 颗粒的电催化层,加强 Ti 合金钝化作用,提高抗腐蚀能力.

- [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 *Ser. Mater.* **11** 1321
- [7] Pound B G 1994 *Acta Metall. Mater.* **5** 1551
- [8] Cotton J B 1967 *Platinum Met. Rev.* **11** 50
- [9] 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]
- [10] Haydock R 1980 *Solid State Physics* **35** (New York : Academic Press) p216
- [11] Liu G L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1983 (in Chinese) [刘贵立 2006 物理学报 **55** 1983]
- [12] 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]
- [13] Harrison W A 1980 *Electronic Structure and the Properties of Solids* (San Francisco : Freeman) p551
- [14] Slater J C, Koster G F 1954 *Phys. Rev.* **94** 1498
- [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] 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]
- [17] Schutz R W 2003 *Corrosion* **59** 1043
- [18] Stern M, Wissenberg H 1959 *J. Electrochem. Soc.* **106** 759
- [19] Stern M, Bishop C R 1960 *Trans. ASM* **52** 239
- [20] Stern M, Bishop C R 1961 *Trans. ASM* **54** 286
- [21] Sedricks A J 1975 *Corrosion* **31** 60

Study of corrosion effect of Pt on Ti alloys by recursion method^{*}

Liu Gui-Li[†]

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

(Received 18 June 2008 ; revised manuscript received 8 August 2008)

Abstract

The electronic structure parameters of pure Ti and TiPt alloy , such as density of states , Fermi energy level , environment-sensitive embedding energy and order energy have been calculated by recursion method . The environment-sensitive embedding energy induced by Pt in Ti crystal is greater than that on Ti surface , so Pt is prone to gather on Ti surface . The order energy between Pt atoms is positive , which leads Pt atoms to form intermetallics with bulk Ti atoms . The electric potential of intermetallics is lower than that of Ti atom cluster at Ti alloy surface , so cells will form between intermetallics and Ti atom clusters , then the intermetallic will decompose in corrosive medium . With the deposition of Pt , a rough electrocatalytic Pt layer would form on the surface of Ti alloy . This electrocatalytic Pt layer enhances the passivation of Ti alloy and improves the corrosion resistance of Ti alloy .

Keywords : electronic structure , Ti alloy surface , passivation

PACC : 7115T 6820 8160

^{*} Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50671069) , the Science Research Program of the Education Bureau of Liaoning Province , China (Grant Nos. 2008511 , 20060807 , 2007T165) , and the Science and Technology Development Program of Shenyang , China (1072026100) .

[†] E-mail : liuguili@sina.com