

价电子结构参数的统计值在钛合金相变温度及共析转变研究中的应用

林成^{①②*}, 刘志林^②

① 东北大学理学院, 沈阳 110004;

② 辽宁工业大学材料与化学工程学院, 锦州 121001

* E-mail: lgveslc@tom.com

收稿日期: 2007-11-21; 接受日期: 2008-05-14

国家基础研究发展计划(“973”计划)(批准号: 2007CB613807)和国家自然科学基金(批准号: 50471022, 50741004)资助项目

摘要 基于“固体与分子经验电子理论”(EET), 计算了一组表征合金相性质的价电子结构参数的统计值 Sn_A , SE_A , 并利用价电子结构参数的统计值讨论了合金元素 V, Nb, Mo, Hf, Zr, Fe, Mn, Co, Cr, Si 等合金元素对钛合金相变温度及共析转变的影响, 研究结果与实际符合很好.

关键词

EET

价电子结构

钛合金

统计值

1978 年, 余瑞璜^[1]教授发表了“固体与分子经验电子理论”(简称“EET”). “固体与分子经验电子理论”是从晶格常数出发, 以“四个基本假设”为基础, 利用“键距差法”(BLD), 确定固体或分子中原子间形成的键络、键络上的电子分布及原子所处的状态. EET 将原子所处的状态及相应的电子分布定义为固体或分子的价电子结构. 文献^[2~5]已经对该理论的内容及计算方法进行了详细地论述. 自从“EET”发表以来, 研究者相继计算了固溶体^[6]、工业合金相^[7]、化合物^[8]的相空间电子结构, 提出了相界面价电子结构计算模型和方法^[9], 研究了价电子结构与材料的物理性能(熔点、沸点、磁性等)^[10,11]、相图^[12]、相变^[13]、凝固^[14]、热加工^[15]、C-曲线^[16]、组织形态^[17]及强韧性^[18]间的关系, 定量地计算了连铸连轧终轧力学性能^[19-22]. EET 在利用键距差 $\Delta D_{\alpha} = |D_{\alpha} - \overline{D_{\alpha}}| < 0.0050$ nm (理论键距与实验键距之差的绝对值) 作为判据来确定原子状态及相应的电子分布时需要把所有的原子杂阶进行

扫描, 只要满足 $\Delta D_{\alpha} = |D_{\alpha} - \overline{D_{\alpha}}| < 0.0050$ nm 时, 所对应的原子状态便视为实际上可能存在的状态, 这就是“EET”的“BLD 法”的多重解. 如果实验资料(如磁矩、导电性等)比较充足, 从“EET”多重解中确定原子的最可能存在的状态还会容易些; 否则, 在众多满足判别条件的计算结果中挑选出一组最为合理的解将是一件很棘手的事情. 因此, 合理地解决“EET”的可几值问题将有助于推动“EET”在材料科学中的广泛应用.

众所周知, 合金元素与钛相互作用的研究是钛合金及钛合金处理工艺研究的基础, 尽管该方面的研究已开展得十分广泛, 但这些研究大多集中于试验-测试-总结的宏观认识基础上, 还极少深入到电子结构层次. 近年来, Li 等人^[23]利用“EET”对钛铝合金方面进行了许多开创性的研究工作; 在 Li 等人研究的基础上, Liu 等人^[24,25]利用“EET”分别对钛及钛铝基合金的相变、合金化行为也进行了有益探讨. 但由于钛合金

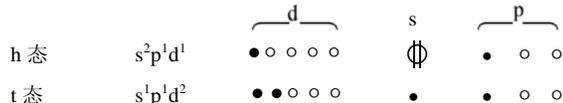
相变热力学、动力学等方面实验数据的不足, 他们从“EET”多重解中确定原子所处的状态时并未给出合理的依据. 本文则依据宏观物理量应是微观状态统计平均值的思想, 计算了价电子结构参数的统计值 Sn_A, SE_A , 利用 En_A, SE_A 分别讨论了合金元素 V, Nb, Mo, Hf, Zr, Fe, Mn, Co, Cr, Si 等对钛合金 β 转变温度及共析转变的影响, 发现研究结果与实际符合很好.

1 β -Ti 价电子结构计算

1.1 Ti 原子的杂化双态及杂化表

EET 根据价电子在原子结合成分子或固体时的分布和作用特点, 将其分为共价电子 n_c 、晶格电子 n_l 、磁电子 n_m 及哑对电子 n_d , 它们依次用 $\bullet, \phi(\Phi), \uparrow$ 及 \parallel 表示, 其中 ϕ 表示一个晶格电子, Φ 表示两个晶格电子.

对 Ti 元素而言, 它的甲种杂化双态为



$l=2, m=1, n=1, \tau=0; l'=1, m'=1, n'=2, \tau'=1; R_h(1)=0.13530 \text{ nm}; R_t(1)=0.10530 \text{ nm}.$

将上述参数代入 K 公式^[2-5], 便可计算出 Ti 的甲种杂化表, 见表 1.

1.2 β -Ti 晶胞中共价键络分布

β -Ti 具有体心立方晶格(bcc), 在 900 °C 时 $\alpha=$

0.33060 nm. β -Ti 晶胞内的原子排布及键络分布见图 1. 该晶胞内有 2 条不可忽略的共价键, 用 $B_\alpha(\alpha=A, B)$ 表示. 晶胞中两原子形成的共价键距 D_α 可由晶格常数 α 按几何知识求得, 该共价键距也称为实验键距. β -Ti 晶胞中的实验键距为

$$D_A = \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha = 0.28631 \text{ nm}, \tag{1}$$

$$D_B = \alpha = 0.33060 \text{ nm}. \tag{2}$$

EET 将键距相等, 环境相同的共价键数目称为等同键数 I_α, I_α 可由公式^[2-5]

$$I_\alpha = I_M \cdot I_S \cdot I_K, \tag{3}$$

求得. 其中 I_M 表示结构单元或分子中参考原子的数目; I_S 表示对于一个参考原子来说, 形成 B_α 键的数目; I_K 是一个参数, 当成键的两原子为同类原子时其值为 1, 为不同类原子时其值为 2. 于是有

$$I_A = 1 \times 8 \times 1 = 8, I_B = 1 \times 6 \times 1 = 6.$$

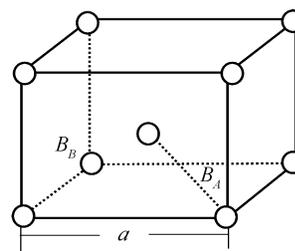


图 1 β -Ti 晶胞内的原子排布图

表 1 Ti 的甲种杂化表

| σ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|-------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $C_{h\sigma}$ | 1 | 0.9987 | 0.9927 | 0.9882 | 0.9797 | 0.9602 | 0.9038 | 0.8094 | 0.8040 |
| $C_{t\sigma}$ | 0 | 0.0013 | 0.0073 | 0.0118 | 0.0203 | 0.0398 | 0.0962 | 0.1906 | 0.1960 |
| $n_{T\sigma}$ | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| $n_{l\sigma}$ | 2 | 1.9974 | 1.9853 | 1.9764 | 1.9595 | 1.9204 | 1.8076 | 1.6188 | 1.6079 |
| $n_{c\sigma}$ | 2 | 2.0026 | 2.0147 | 2.0236 | 2.0405 | 2.0796 | 2.1924 | 2.3812 | 2.3921 |
| $R_\alpha(1)/\text{nm}$ | 0.13530 | 0.13526 | 0.13508 | 0.13495 | 0.13469 | 0.13411 | 0.13241 | 0.12958 | 0.12942 |
| σ | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 |
| $C_{h\sigma}$ | 0.7240 | 0.6232 | 0.6025 | 0.5054 | 0.4192 | 0.3712 | 0.3084 | 0.2049 | 0 |
| $C_{t\sigma}$ | 0.2760 | 0.3768 | 0.3975 | 0.4946 | 0.5808 | 0.6288 | 0.6916 | 0.7951 | 1 |
| $n_{T\sigma}$ | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| $n_{l\sigma}$ | 1.4480 | 1.2463 | 1.2050 | 1.0107 | 0.8385 | 0.7423 | 0.6168 | 0.4097 | 0 |
| $n_{c\sigma}$ | 2.5520 | 2.7537 | 2.7950 | 2.9893 | 3.1615 | 3.2577 | 3.3832 | 3.5903 | 4 |
| $R_\sigma(1)/\text{nm}$ | 0.12702 | 0.12400 | 0.12338 | 0.12046 | 0.11788 | 0.11644 | 0.11455 | 0.11145 | 0.10530 |

1.3 写出实验键距方程, 利用实验键距之差推导

$$r_\alpha = \frac{n_\alpha}{n_A}$$

根据 EET 的键距公式, 当 u, v 两原子形成 B_α 键时, 它们的键距可表示为

$$D_\alpha^{u-v} = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n_\alpha, \quad (4)$$

其中 $\beta=0.060$ nm; 在这里 u, v 两原子同为 Ti 原子, 于是

$$D_\alpha = 2R(1) - \beta \lg n_\alpha, \quad (5)$$

其中 $R(1)$ 代表 Ti 原子在某一确定的杂阶时的单键半距.

同一晶胞中, 所有共价连接的原子间的共价键和分配在各条键上的共价电子数目所遵循的原则应该是一致的, 由此可根据各键距之差导出以最强键上的共价电子对数 n_A 为单位的共价电子对数之比 γ_α 将 D_A 减 D_B , 则有

$$D_A - D_B = [2R(1) - \beta \lg n_A] - [2R(1) - \beta \lg n_B] = \beta \lg \frac{n_B}{n_A}. \quad (6)$$

令 $\gamma_A=1, \gamma_B=\frac{n_B}{n_A}$, 则有

$$\lg \gamma_B = \lg \frac{n_B}{n_A} = (D_A - D_B) / \beta, \quad (7)$$

将 D_A, D_B 的数值代入方程(7), 则能计算 $\gamma_B = \frac{n_B}{n_A}$ 的数值.

1.4 建立 n_A 方程, 求解 n_α

一般情况下, 固体或分子都是呈电中性的, 故可设想一个结构式内包含的全部原子具有的全部共价电子应该完全分配在这个结构单元内的全部共价键上, 即在一个结构单元内的全部共价键上的总价电子数等于该结构单元内全部原子的总共价电子数, 即

$$\sum_j n_{cj} = \sum_\alpha I_\alpha n_\alpha = \sum_\alpha n_A I_\alpha r_\alpha = n_A \sum_\alpha I_\alpha r_\alpha, \quad (8)$$

$$n_A = \frac{\sum_j n_{cj}}{\sum_\alpha I_\alpha r_\alpha} = \frac{n_c^\sigma}{8r_A + 6r_B}, \quad (9)$$

$$n_B = n_A \cdot r_B. \quad (10)$$

当处于某种确定的杂阶 σ 时, Ti 原子共价电子数 n_c^σ 及单键半距 $R_\sigma(1)$ 便可从表 1 的 Ti 原子杂化表中查得, 将查得的 n_c^σ 代入方程(9)和(10), 便可计算出 β -Ti 的电子分布 n_A, n_B 的数值. 由于甲种杂化态下 Ti 原子有 18 个杂阶, 那么计算 β -Ti 的电子结构需要重复 18 次. 在这 18 组计算中有哪些是在实际中可能存在的呢? 这需要利用 EET 的判别式 $\Delta D_\alpha = |D_\alpha - \bar{D}_\alpha| < 0.0050$ nm 来判定.

1.5 计算理论键距 \bar{D}_α , 利用理论键距与实验键距之差确定晶胞原子可能存在的全部状态

EET 将用成键两原子的共用电子对数 n_α 计算的原子间的共价键距称为理论键距, 用 \bar{D}_α 表示. 根据 EET 的键距方程, 则有

$$\bar{D}_\alpha = R_u(1) + R_v(1) - \beta \lg n_\alpha = 2R_\alpha(1) - \beta \lg n_\alpha. \quad (11)$$

EET 将实验键距与理论键距之差的绝对值定义为键距差, 用 ΔD_α 表示, 即

$$\Delta D_\alpha = |D_\alpha - \bar{D}_\alpha|, \quad (12)$$

当 $\Delta D_\alpha < 0.0050$ nm 时, 上述经 BLD 处理后所给的原子状态及相应的电子分布便是实际中可能存在的. 计算发现, β -Ti 的价电子结构中仅有 1 组满足 $\Delta D_\alpha = |D_\alpha - \bar{D}_\alpha| < 0.0050$ nm, 计算结果见表 2.

文献[2]定义了 E_α 表示晶体中两个相同原子形成共价键的键能公式

$$E_\alpha = b \cdot f \cdot \frac{n_\alpha}{D_\alpha}, \quad (13)$$

其中 α 表示该键的名称(键序); n_α 表示在 α 键上的共价电子对数; \bar{D}_α 表示 α 键的理论键距. f 为原子杂化轨道成键能力, 大小为

$$f = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3\beta} + g\sqrt{5\gamma}, \quad (14)$$

其中 g 反映了 d 电子的自旋-轨道耦合效应对成键能力的贡献, 对于第 4, 5, 6 周期的元素, $g=1, 1.35, 1.70$.

表 2 β -Ti 的价电子结构

| Ti:A10 | | $R(1)=0.12702$ nm | | $n_c=2.55196$ | | $n_i=1.44804$ | |
|--------|------------|----------------------|----------------------------|----------------|--|-----------------------------|--|
| 键名 | I_α | D_α/nm | \bar{D}_α/nm | n_α | $E_\alpha/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta D_\alpha/\text{nm}$ | |
| D_A | 8 | 0.28631 | 0.28716 | 0.28055 | 44.72923 | 0.00085 | |
| D_B | 6 | 0.33060 | 0.33145 | 0.05126 | 7.09873 | 0.00085 | |
| | | $\sum I r = 9.09636$ | | $\beta = 0.06$ | $\sigma_N = 1$ | | |

$$\alpha = \frac{n_s}{n_T}, \beta = \frac{n_p}{n_T}, \gamma = \frac{n_d}{n_T}, n_s, n_p, n_d \text{ 分别表示 s, p 以}$$

及 d[包括真正的(●)价电子和等效(●)价电子]价电子数、 n_T 表示总价电子数。 b 是一个参数,它的物理意义是电子对核电荷的屏蔽作用系数,其值可按

$$b = \frac{31.395}{n - 0.36\delta} \quad (15)$$

求出, (15)式中的 n 和 δ 是由于原子的内层电子的屏蔽、电子的库仑、交换及关联作用对键能影响的总效应。对于 Ti 而言, $n=2, \delta=1$; 代入公式(15)可得 $b_{Ti}=19.14329 \text{ kJ} \cdot \text{nm} / \text{mol}$ 。

从表 2 可知, β -Ti 的 BLD 分析中仅有 Ti 原子处于甲种杂化第 10 阶的价电子结构是实际中可能存在的。利用表 1 可查, Ti 原子在甲种杂化第 10 阶时其原子杂化双态的头态(h 态)成分 $C_{h\sigma}$ 为 0.7240, 尾态(t 态)成分 $C_{t\sigma}$ 为 0.2760, 总价电子数 $n_T=4$, 晶格电子数 $n_i=1.4480$, s, p, d 电子在键中所占的成分 α, β, γ 分别为

$$\alpha = \frac{n_s}{n_T} = (l\tau C_{h\sigma} + l'\tau' C_{t\sigma}) / n_T = (2 \times 0 \times 0.7240 + 1 \times 1 \times 0.2760) / 4 = 0.069,$$

$$\beta = \frac{n_p}{n_T} = (m C_{h\sigma} + m' C_{t\sigma}) / n_T = (1 \times 0.7240 + 1 \times 0.2760) / 4 = 0.25,$$

$$\gamma = \frac{n_d}{n_T} = (n C_{h\sigma} + n' C_{t\sigma}) / n_T = (1 \times 0.7240 + 2 \times 0.2760) / 4 = 0.319.$$

对 Ti 而言, $g=1$ 。将 α, β, γ 及 g 值代入公式(14), 可得

$$f_{Ti_{10}} = \sqrt{0.069} + \sqrt{3 \times 0.25} + 1 \times \sqrt{5 \times 0.319} = 2.3916.$$

将表 1 中的 $n_A, \bar{D}_\alpha, f_{Ti_{10}}, b_{Ti}$ 代入公式(13), 则有

$$E_A = b \cdot f \cdot \frac{n_A}{\bar{D}_A} = b_{Ti} \cdot f_{Ti_{10}} \cdot \frac{n_A}{\bar{D}_A} = 19.14329 \times 2.3916 \times \frac{0.28055}{2.8631} = 44.72923 \text{ kJ/mol},$$

$$E_B = b \cdot f \cdot \frac{n_B}{\bar{D}_B} = b_{Ti} \cdot f_{Ti_{10}} \cdot \frac{n_B}{\bar{D}_B} = 19.14329 \times 2.3916 \times \frac{0.05126}{3.3145} = 7.09873 \text{ kJ/mol}.$$

为了阅读及计算的方便, 将 β -Ti 的键能值 E_A, E_B 也列于表 2 中。

2 β -Ti-M 价电子结构计算

当合金原子 M 溶入 β -Ti 中后将占据 Ti 原子的位置, 形成置换固溶体。合金原子加入后将引起晶格常数的变化, 按文献[26]的思想, 在进行键距差(BLD)分析时可以已知 β -Ti 相的晶格常数为基础, 用原子状态的变化来反映晶格常数的改变。按平均原子模型[2], M 加入后所有的点阵位置都是由一种 X 原子所占据, X 原子既不是 Ti 原子, 也不是 M 原子, 而是一种假设的 Ti+ M 原子混合成的原子, 其单键半距、共价电子数、成键能力、屏蔽系数等性质为组成固溶体的各种元素原子的加权平均值, 即

$$\begin{cases} R_X(1) = m_{Ti} R_{Ti}(1) + m_M R_M(1), \\ n_c^X = m_{Ti} n_c^{Ti} + m_M n_c^M, \\ f_X = m_{Ti} f_{Ti} + m_M f_M, \\ b_X = m_{Ti} b_{Ti} + m_M b_M, \end{cases}$$

其中, $R(1)$ 代表单键半距, m 代表 Ti 和 M 的原子百分数, n_c 代表原子的共价电子数, f 代表原子的成键能力, b 代表元素屏蔽系数。至此, 可确定 β -Ti- M 的 BLD 分析模型如图 2 所示。其中不可忽略的共价键仅有两种, 其键名、键距和等同键数 I_α 分别为

$$B_A^{X-X}, D_A = \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha = 0.28631 \text{ nm}, I_A = 1 \times 8 \times 1 = 8,$$

$$B_B^{X-X}, D_B = \alpha = 0.33060 \text{ nm}, I_B = 1 \times 6 \times 1 = 6,$$

经过上述处理后, 可对 β -Ti- M 进行 BLD 分析, 同时也能计算 β -Ti- M 相的键能 E_α 。计算所需的合金元素杂化态、元素屏蔽系数分别见文献[15, 26]和表 3。以含 5 wt% Al 的 β -Ti-Al 相为例, 其满足 $\Delta D_\alpha < 0.0050 \text{ nm}$ 条件的所有可能存在的价电子结构及键能 E_A 已列于表 4。

在 β -Ti 的价电子结构计算中, 只有一组解满足 $\Delta D_\alpha < 0.0050 \text{ nm}$ 条件, 这组解便视为 β -Ti 中 Ti 原子最可能存在的状态。而在 β -Ti-Al (5 wt%) 相价电子结构

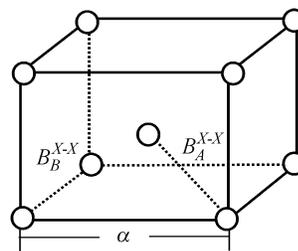


图 2 β -Ti- M 晶胞的 BLD 模型

表 3 元素的屏蔽系数 $b/\text{kJ} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}$

| 元素 | b | 元素 | b | 元素 | b | 元素 | b |
|----|----------|----|----------|----|----------|----|----------|
| H | 49.05469 | Pm | 19.14329 | Cr | 19.14329 | B | 15.69750 |
| Li | 49.05469 | Sm | 19.14329 | Mo | 19.14329 | Al | 19.14329 |
| Na | 49.05469 | Eu | 19.14329 | W | 19.14329 | C | 13.76972 |
| K | 49.05469 | Gd | 19.14329 | Mn | 11.89205 | Si | 13.76972 |
| Rb | 49.05469 | Tb | 19.14329 | Tc | 11.89205 | Ge | 11.89205 |
| Cs | 49.05469 | Dy | 19.14329 | Re | 11.89205 | Sn | 11.89205 |
| Be | 19.14329 | Ho | 19.14329 | Fe | 15.69750 | Pb | 15.69750 |
| Mg | 19.14329 | Er | 19.14329 | Co | 10.46500 | N | 9.57165 |
| Ca | 19.14329 | Tm | 19.14329 | Ni | 7.84875 | P | 11.89205 |
| Sr | 19.14329 | Yb | 19.14329 | Pd | 6.76617 | As | 19.14329 |
| Ba | 19.14329 | Lu | 19.14329 | Pt | 6.76617 | Sb | 19.14329 |
| Sc | 19.14329 | Ti | 19.14329 | Cu | 8.62500 | Bi | 15.69750 |
| Y | 19.14329 | Zr | 19.14329 | Ag | 6.76617 | S | 15.69750 |
| La | 19.14329 | Hf | 19.14329 | Au | 6.76617 | Se | 19.14329 |
| Ce | 19.14329 | V | 19.14329 | Zn | 4.10931 | Te | 15.69750 |
| Pr | 19.14329 | Nb | 19.14329 | Cd | 4.10931 | | |
| Nd | 19.14329 | Ta | 19.14329 | Hg | 2.48376 | | |

表 4 β -Ti-Al 相的价电子结构(5 wt%Al)

| | | | | | | | |
|---|------------|----------------------------|----------------------------|---------------|--|-----------------------------|--------------|
| Ti:A9 | | $R(1)=0.12942 \text{ nm}$ | $n_C=2.39210$ | $n_I=1.60790$ | $\sum Ir=9.09636$ | | |
| Al:A6 | | $R(1)=0.11900 \text{ nm}$ | $n_C=3.00000$ | $n_I=0.00000$ | $f_{Ti}=2.31014$ | $f_{Al}=1.99156$ | $f=2.28292$ |
| 键名 | I_α | D_α/nm | \bar{D}_α/nm | n_α | $E_\alpha/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta D_\alpha/\text{nm}$ | |
| D_A | 8 | 0.28631 | 0.29130 | 0.26868 | 40.30922 | 0.00500 | |
| D_B | 6 | 0.33060 | 0.33559 | 0.04910 | 6.39343 | 0.00500 | |
| <hr/> | | | | | | | |
| Ti:A10 | | $R(1)=0.12702/\text{nm}$ | $n_C=2.55196$ | $n_I=1.44800$ | $\sum Ir=9.09636$ | | |
| Al:A1 | | $R(1)=0.11900/\text{nm}$ | $n_C=1.00000$ | $n_I=2.00000$ | $f_{Ti}=2.39162$ | $f_{Al}=1.00000$ | $f=2.27271$ |
| 键名 | I_α | D_α/nm | \bar{D}_α/nm | n_α | $E_\alpha/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta D_\alpha/\text{nm}$ | |
| D_A | 8 | 0.28631 | 0.28718 | 0.26597 | 40.29354 | 0.00087 | |
| D_B | 6 | 0.33060 | 0.33147 | 0.04859 | 6.37886 | 0.00087 | |
| <hr/> | | | | | | | |
| Ti:A10 | | $R(1)=0.12702/\text{nm}$ | $n_C=2.55196$ | $n_I=1.44804$ | $\sum Ir=9.09636$ | | |
| Al:A2 | | $R(1)=0.11900/\text{nm}$ | $n_C=1.03297$ | $n_I=1.96700$ | $f_{Ti}=2.39162$ | $f_{Al}=1.08234$ | $f=2.27974$ |
| 键名 | I_α | D_α/nm | \bar{D}_α/nm | n_α | $E_\alpha/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta D_\alpha/\text{nm}$ | |
| D_A | 8 | 0.28631 | 0.28715 | 0.26628 | 40.46962 | 0.00084 | |
| D_B | 6 | 0.33060 | 0.33144 | 0.04866 | 6.40664 | 0.00084 | |
| <hr/> | | | | | | | |
| Ti:A10 | | $R(1)=0.127021 \text{ nm}$ | $n_C=2.55196$ | $n_I=1.44804$ | $\sum Ir=9.09636$ | | |
| Al:A3 | | $R(1)=0.11900 \text{ nm}$ | $n_C=1.17339$ | $n_I=1.82660$ | $f_{Ti}=2.39162$ | $f_{Al}=1.21244$ | $f=2.29086$ |
| 键名 | I_α | D_α/nm | \bar{D}_α/nm | n_α | $E_\alpha/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta D_\alpha/\text{nm}$ | |
| D_A | 8 | 0.28631 | 0.28702 | 0.26760 | 40.88677 | 0.00071 | |
| D_B | 6 | 0.33060 | 0.33131 | 0.04890 | 6.47229 | 0.00071 | |
| <hr/> | | | | | | | |
| Ti:A10 | | $R(1)=0.12702 \text{ nm}$ | $n_C=2.55196$ | $n_I=1.44804$ | $\sum Ir=9.09636$ | | |
| Al:A4 | | $R(1)=0.11900 \text{ nm}$ | $n_C=2.52958$ | $n_I=0.47040$ | $f_{Ti}=2.39162$ | $f_{Al}=1.83336$ | $f=2.34392$ |
| 键名 | I_α | D_α/nm | \bar{D}_α/nm | n_α | $E_\alpha/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta D_\alpha/\text{nm}$ | |
| D_A | 8 | 0.28631 | 0.28581 | 0.28034 | 44.01122 | 0.00050 | |
| D_B | 6 | 0.33060 | 0.33010 | 0.05122 | 6.96294 | 0.00050 | |
| <hr/> | | | | | | | |
| Ti:A10 | | $R(1)=0.12702 \text{ nm}$ | $n_C=2.55196$ | $n_I=1.44804$ | $\sum Ir=9.09636$ | | |
| Al:A5 | | $R(1)=0.11900 \text{ nm}$ | $n_C=2.89700$ | $n_I=0.1030$ | $f_{Ti}=2.39162$ | $f_{Al}=1.95817$ | $f=2.35458$ |
| 键名 | I_α | D_α/nm | \bar{D}_α/nm | n_α | $E_\alpha/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta D_\alpha/\text{nm}$ | |
| D_A | 8 | 0.28631 | 0.28549 | 0.28379 | 44.80577 | 0.00082 | |
| D_B | 6 | 0.33060 | 0.32978 | 0.05186 | 7.08758 | 0.00082 | |
| <hr/> | | | | | | | |
| Ti:A10 | | $R(1)=0.12702 \text{ nm}$ | $n_C=2.55196$ | $n_I=1.44804$ | $\sum Ir=9.09636$ | | |
| Al:A6 | | $R(1)=0.11900 \text{ nm}$ | $n_C=3.00000$ | $n_I=0.00000$ | $f_{Ti}=2.39162$ | $f_{Al}=1.99156$ | $f=2.357435$ |
| 键名 | I_α | D_α/nm | \bar{D}_α/nm | n_α | $E_\alpha/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $\Delta D_\alpha/\text{nm}$ | |
| D_A | 8 | 0.28631 | 0.28540 | 0.28476 | 45.02704 | 0.00091 | |
| D_B | 6 | 0.33060 | 0.32969 | 0.05203 | 7.12228 | 0.00091 | |
| $b_{Al}=b_{Ti}=b=19.14329 \text{ kJ} \cdot \text{nm} \cdot \text{mol}^{-1}$ | | | | | $\beta=0.06 \text{ nm}$ | $\sigma_N=7$ | |

计算中, 满足 $\Delta D_\alpha < 0.0050$ nm 条件的有 7 组解. 由于实验资料的不足, 在这 7 组解中确定 β -Ti-Al(5 wt%)相中 Ti, Al 原子最可能存在的状态是很困难的. 因此, 依据宏观物理量应是微观状态统计平均值的思想, 本文给出了相价电子结构参数统计值的计算公式.

定义 Sn_A 为满足 $\Delta D_\alpha < 0.0050$ nm 时, 固体与分子中所有相最强键上的共用电子对数 n_A 的统计值, 它的表达式为

$$Sn_A = \sum_{i=1}^{\sigma_N} n_{Ai} C_i, \quad (16)$$

其中 σ_N 为实际合金相中可能存在(满足键距差 $\Delta D_\alpha < 0.005$ nm)的原子状态组合的数目; n_{Ai} 为处于第 i 种可能存在的原子状态组合时该相最强键上的共用电子对数; C_i 为第 i 种原子状态组合出现的概率,

$$C_i = \frac{1}{\sigma_N}.$$

定义了 SE_A 为满足 $\Delta D_\alpha < 0.0050$ nm 时, 固体与分子中所有相最强键上键能 E_A 的统计值. 它的表达式为

$$SE_A = \sum_{i=1}^{\sigma_N} E_{Ai} C_i, \quad (17)$$

其中 E_{Ai} 为处于第 i 种可能存在的原子状态组合时该相最强键上的键能值; σ_N , C_i 的意义与公式(16)中的相同.

将表 4 中所有的 n_A , σ_N 值代入公式(16), 则有

$$\begin{aligned} Sn_A &= \sum_{i=1}^{\sigma_N} n_{Ai} C_i = \frac{1}{\sigma_N} \sum_{i=1}^{\sigma_N} n_{Ai} \\ &= \frac{1}{7} (0.26597+0.26628+0.26760+0.28034 \\ &\quad +0.28379+0.28476+0.26868)=0.27392. \end{aligned}$$

将表 4 中所有的 E_A , σ_N 值代入公式(17), 则有

$$\begin{aligned} SE_A &= \sum_{i=1}^{\sigma_N} E_{Ai} C_i = \frac{1}{\sigma_N} \sum_{i=1}^{\sigma_N} E_{Ai} \\ &= \frac{1}{7} (40.30922+40.29354+40.46962 \\ &\quad +40.88677+44.80577+44.01122+45.02704) \\ &= 42.25760 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \end{aligned}$$

按照 β -Ti-Al(5 wt%)相价电子结构统计值 Sn_A , SE_A 的计算方法, 可计算出不同含量下合金元素 V, Nb, Mo, Hf, Zr, Fe, Mn, Co, Cr, Si 等形成 β -Ti-M 相的电子结构统计值 Sn_A , SE_A , 计算结果列于表 5. 由于 β -Ti 相

表 5 β -Ti 及 β -Ti-M 的电子结构参数统计值(900℃)

| 结构单元 | 成分 | | Sn_A | $SE_A/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | σ_N | 成分 | | Sn_A | $SE_A/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | σ_N |
|----------------|-----|----------|---------|--|------------|-----|----------|----------|--|------------|
| | wt% | at% | | | | at% | at% | | | |
| β -Ti-Al | 5 | 8.54506 | 0.27392 | 42.2576 | 7 | 15 | 23.85482 | 0.26896 | 39.64684 | 12 |
| | 10 | 16.47532 | 0.26973 | 40.36642 | | 20 | 30.73902 | 0.26086 | 37.11474 | |
| β -Ti | 0 | 0 | 0.28055 | 44.72917 | 1 | | | | | |
| β -Ti-Si | 5 | 8.23711 | 0.28014 | 41.98421 | 12 | 15 | 23.13470 | 0.27757 | 37.38519 | 18 |
| | 10 | 15.93195 | 0.27821 | 39.57971 | | 20 | 29.89266 | 0.28312 | 36.6077 | |
| β -Ti-Mn | 5 | 4.38756 | 0.28153 | 44.05114 | 31 | 15 | 13.33462 | 0.28867 | 44.34949 | 43 |
| | 10 | 8.83207 | 0.28511 | 44.28658 | | 20 | 17.89637 | 0.28699 | 42.37518 | |
| β -Ti-Cr | 5 | 4.62434 | 0.28021 | 44.30379 | 27 | 15 | 13.98361 | 0.28300 | 44.90923 | 45 |
| | 10 | 9.28539 | 0.28179 | 44.49723 | | 41 | 18.71942 | 0.28490 | 45.21303 | |
| β -Ti-Fe | 5 | 4.31975 | 0.28247 | 44.54113 | 34 | 15 | 13.14754 | 0.28443 | 43.99245 | 45 |
| | 10 | 8.70181 | 0.28265 | 44.17608 | | 49 | 20 | 17.65833 | 0.29115 | |
| β -Ti-Co | 5 | 4.10254 | 0.28639 | 44.78603 | 33 | 15 | 12.54463 | 0.30117 | 46.05339 | 50 |
| | 10 | 8.28333 | 0.29084 | 44.74262 | | 50 | 20 | 16.88879 | 0.30846 | |
| β -Ti-Zr | 5 | 2.68938 | 0.28082 | 44.86992 | 18 | 15 | 8.48068 | 0.29297 | 48.68555 | 35 |
| | 10 | 5.51284 | 0.28756 | 46.97561 | | 28 | 20 | 11.60424 | 0.29533 | |
| β -Ti-Hf | 5 | 1.39268 | 0.28069 | 44.92772 | 18 | 15 | 4.52143 | 0.28611 | 46.92172 | 25 |
| | 10 | 2.89531 | 0.28084 | 45.14209 | | 18 | 20 | 6.28691 | 0.28743 | |
| β -Ti-V | 5 | 4.71555 | 0.28882 | 46.75628 | 18 | 15 | 14.23187 | 0.29690 | 48.3568 | 24 |
| | 10 | 9.45942 | 0.29545 | 48.46164 | | 19 | 20 | 19.03316 | 0.30021 | |
| β -Ti-Nb | 5 | 2.64186 | 0.28629 | 46.2671 | 18 | 15 | 8.33961 | 0.29136 | 47.41508 | 38 |
| | 10 | 5.41822 | 0.28561 | 45.86946 | | 33 | 20 | 11.41770 | 0.29601 | |
| β -Ti-Mo | 5 | 2.56046 | 0.28618 | 46.54455 | 18 | 15 | 8.09723 | 0.29313 | 48.7690 | 39 |
| | 10 | 5.25289 | 0.28551 | 46.26820 | | 32 | 20 | 11.09670 | 0.29981 | |

仅有 1 组价电子结构, 它既可视作 β -Ti 相中最可能存在状态下的价电子结构, 也可视为 β -Ti 相的价电子结构参数的统计值。

3 讨论与分析

3.1 Sn_A 对相变温度的影响

文献[27]用相最强共价键上的共用电子对数 n_A 表示了形成最强共价键的两原子间结合力的大小, 即 n_A 值越大, 原子间结合力越大, 该相重构与分解越困难. 于是, 与用 n_A 值表征相同, 相最强共价键上共用电子对数的统计值 Sn_A 也表征了实际合金相重构和分解的难易程度. 在 β 相向 α 相转变过程中, 将拆散 β 相的键络同时重构 α 相的键络, 显然阻碍 β 相键络破坏的因素都将阻碍 β 相向 α 相转变, 产生较明显的滞后效应, 使 β 相转变温度降低, 起稳定 β 相作用. 利用表 5 中的数据, 作出价电子结构参数统计平均值 Sn_A 与合金元素含量间的关系曲线, 见图 3. 从表 5 及图 3 中可知, β -Ti-Al 结构单元中的 $Sn_A^{\beta-Ti-Al}$ 值明显小于 β -Ti 的 $Sn_A^{\beta-Ti}$ 值, 且随着 Al 含量的增加, $Sn_A^{\beta-Ti-Al}$ 值一直减少, 故 β -Ti-Al 结构单元将较容易发生向 α 相的转变, 提高 β 相转变温度, 起稳定 α 相的作用, 这一

现象与图 4 的 Ti-Al 相图相吻合; 对其它合金元素(除 Si 元素)形成的 β -Ti-M 结构单元的 $Sn_A^{\beta-Ti-M}$ 值都大于 β -Ti 的 $Sn_A^{\beta-Ti}$ 值, 均能阻碍 β 相向 α 相的转变, 降低 β 相的转变温度, 起稳定 β 相作用, 尤其是 β 相同晶元素 V, Nb, Mo 表现明显. 尽管 β -Ti-Si 结构单元的 $Sn_A^{\beta-Ti-Si}$ 值小于 β -Ti 的 $Sn_A^{\beta-Ti}$ 值, 但相差甚微(特别在 0~0.64% (重量)之间), 对 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 转变温度影响不大, 这与 Ti-Si 相图给出的 Si 使 β 相转变温度从 882°C 降到 865°C 相符合, 见图 5.

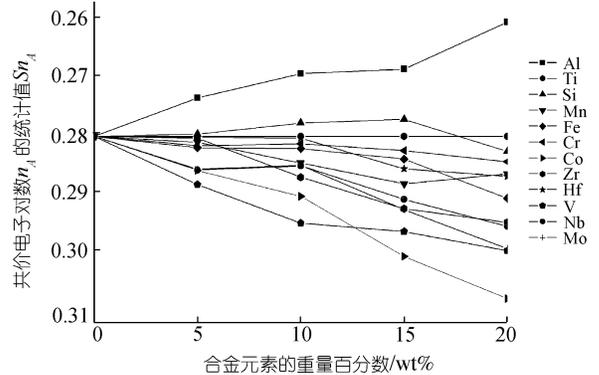


图 3 价电子结构参数的统计值 Sn_A 与合金含量的关系

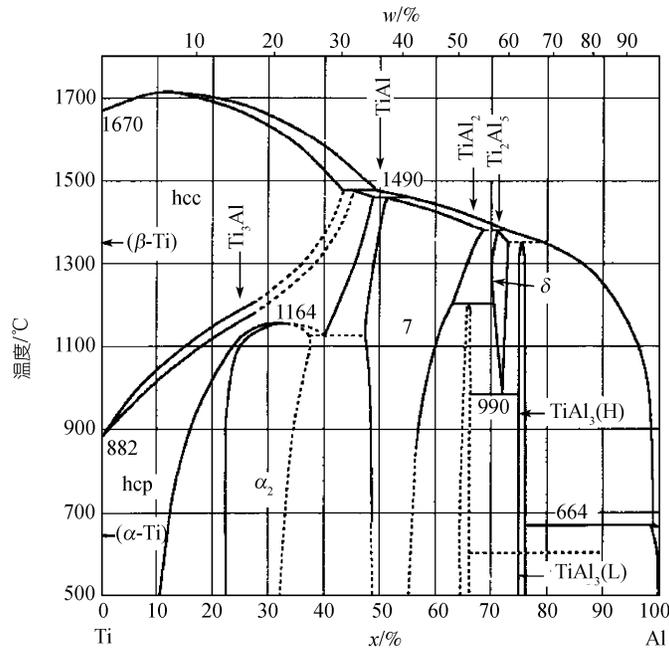


图 4 Ti-Al 二元相图[28]

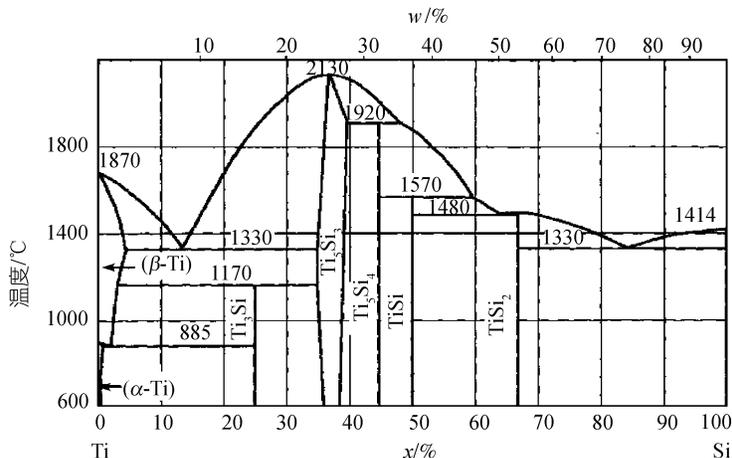


图 5 Ti-Si二元相图^[28]

3.2 SE_A 对 β 相共析转变的影响

众所周知, 共析转变是靠原子的充分扩散来实现的. 在电子结构层次上, 这一过程不仅与键路上的电子分布有关, 同时也与原子的成键能力 f 及电子对核电荷的屏蔽作用系数 b 有关. 因此, 本文选用能全面涉及上述三方面信息的键能统计值 SE_A 讨论合金元素对 β 相共析转变的影响. 据表 5 中的 SE_A 值, 绘制了 β -Ti 及 β -Ti- M 相结构单元价电子结构参数的统计值 SE_A 与合金含量的关系曲线, 见图 6. 在曲线上部, SE_A 值较小的相结构单元有 β -Ti-Si; 在中部, 相结构单元有 β -Ti-Fe, β -Ti-Co, β -Ti-Cr, β -Ti-Mn; 在下部, SE_A 值较大的相结构单元有 β -Ti-Mo, β -Ti-V, β -Ti-Nb,

β -Ti-Zr, β -Ti-Hf. 如果认为相最强键上的键能统计值 SE_A 能够表征 β 相中键路的破坏及原子充分扩散的能力, 即 SE_A 值越大, 该相的破坏及原子的扩散越困难, β 相越不容易发生共析转变, 那么由 Zr, Hf, Mo, V, Nb 形成的 β -Ti- M 相结构单元因具有较大的 SE_A 值而表现很稳定, 不发生共析转变, 这与相图相符(以 Ti-V 相图为例, 见图 7); 且随着合金元素含量的增加, β -Ti-Mo 相的 SE_A 值急剧增加, 稳定 β 相的能力也大大加强, 这也许是 Mo 成为 β 钛合金中主加元素的原因. SE_A 值较小的 β -Ti-Si 相不稳定, 当温度达到共析转变温度时将很快发生共析转变, 这正是 Si 成为快共析元素的原因. 而 SE_A 值介于中间的由 Mn, Cr, Fe, Co 形成的 β -Ti- M 相尽管在共析转变温度时也能发生共

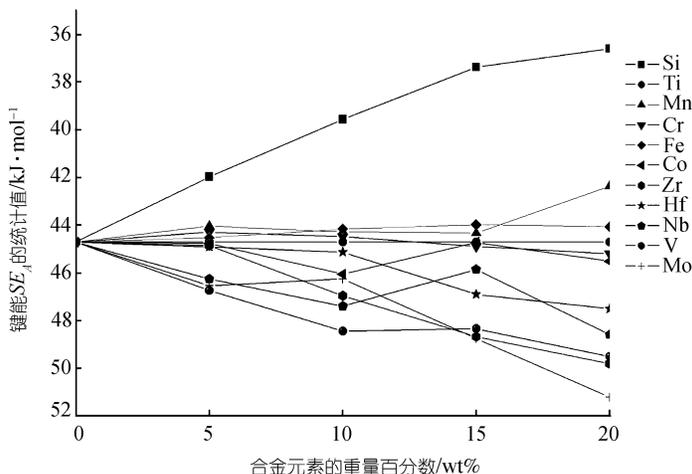
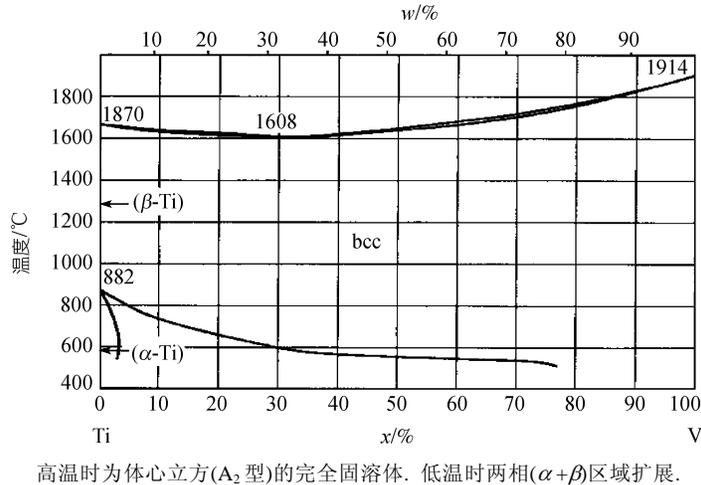


图 6 β 价电子结构参数的统计值 SE_A 与合金含量的关系

图7 Ti-V二元相图^[28]

析转变, 但反应速度很慢, 在一般冷却速度下来不及进行, 故也称慢共析元素.

4 结论

本文定义了价电子结构参数统计值 Sn_A , SE_A , 计算了 β -Ti 及不同合金含量的 β -Ti-M 在 900°C 时的价电子结构参数统计值, 并利用价电子结构参数统计值 Sn_A , SE_A 分别讨论了合金元素对钛合金 β 相转变温度

及共析转变的影响, 研究结果与实际符合很好. 价电子结构参数的统计值的提出不仅解决了以往利用 EET 研究合金元素与钛相互作用时未能很好解决的问题(如快共析元素与慢共析元素的本质区别), 同时也有助于解决“EET”中可几值的确定对研究者的困难. 值得一提的是, 价电子结构参数的统计值用来讨论宏观物理量是合适的, 但对微观原子状态的讨论还是采用最可几值.

参考文献

- 1 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论. 科学通报, 1978, 23(4): 217—224
- 2 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1990. 268—287
- 3 Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L, et al. Calculation of magnetic properties and analysis of valence electron structures of $LaT_{13-x}Al_x$ ($T=Fe, Co$). J phys Chem B, 1998, 102(1): 9—16
- 4 Liu Z L, Li Z L, Sun Z G. Catalysis mechanism and catalyst design of diamond growth. Metall Mater Trans A, 1999, 30(11): 2757—2765 [\[DOI\]](#)
- 5 Li Z L, Xu H B, Gong S K. Texture formation mechanism of vapor-deposited fcc thin film on polycrystal or amorphous substrate. J Phys Chem B, 2004, 108(39): 15165—15171 [\[DOI\]](#)
- 6 张瑞林, 余瑞璜. Fe—C 马氏体价电子结构分析. 金属学报, 1984, 20(4): A279
- 7 Liu Z L, Dai T S, Yang S G. Calculation of valence electron structure in L2'-type complex solid solutions. Sci China Ser A-Math, 1989, 32(11): 1390—1395
- 8 余瑞璜, 张瑞林. 奥氏体低温分解形成下贝氏体中 ϵ -Fe₃C 的价电子结构分析. 金属学报, 1982, 18(4): 444—448
- 9 Liu Z L, Li Z L, Sun Z G. Electron density of austenite/martensite biphas interface. Chin Sci Bull, 1996, 41(5): 367—370
- 10 余瑞璜. CrO₃, δ -CrO₂, Cr₂O₃, α -Al₂O₃ 的熔点、沸点和在水中及其它溶液中的溶解度的电子理论. 结构化学, 1984, (3): 193—208
- 11 余瑞璜. α -Fe, γ -Fe 和 Fe₄N 的价电子结构和磁距结构分析— α -Fe→ γ -Fe 相变、高温渗氮表面硬化、渗碳体石墨化及其它材料的电子理论. 金属学报, 1982, 18(3): 337—347
- 12 郑伟涛, 张瑞林, 余瑞璜. Ag—Au, Au—Cu 二元合金形成能和高温相图的研究. 科学通报, 1989, 34(9): 705—709

- 13 Liu Z L, Liu C H, Zhao L M. Valence electron structure of 40CrNiMo and its influences on phase transformation. *Sci China Ser A-Math*, 1989, 32(7): 867—875
- 14 Liu Z L, Li Z L, Sun Z G, et al. Valence electron structure of cast iron and graphitization behavior criterion of elements. *Sci China Ser A-Math*, 1995, 38(12): 1484—1489
- 15 刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能. 北京: 科学出版社, 2002
- 16 Liu Z L, Dai T S, Qu Y B. The model of valence electron theory of drag-like effect. *Chin Sci Bull*, 1989, 34(12): 979—983
- 17 Liu Z L, Niu H J, Jin C F, et al. A theory of C-Si segregation in Fe-C-Si alloys. *Chin Sci Bull*, 1989, 34(2): 100—104
- 18 Liu Z L, Dai T S, Qu Y B. The valence electron structures of martensite in low alloy ultra-high-strength steels and their influence on strength and toughness. *Chin Sci Bull*, 1991, 36(5): 366—371
- 19 Liu Z L, Liu W D, Lin C. Prediction of end-roll strength and rapid adjustment of the on-the-spot composition in automobile cross-beam steel. *Prog Nat Sci*, 2004, 14(12): 1104—1108 [DOI](#)
- 20 Liu Z L, Lin C, Liu Y, et al. Calculation of the yield and tensile strength in the alloying non quenched-tempered steel by the electron structure parameters. *Prog Nat Sci*, 2005, 15(9): 832—837 [DOI](#)
- 21 Liu Z L, Lin C, Guo Y C. Theoretical calculation of the finishing rolling elongation in alloying non-quenched and tempered steel. *Prog Nat Sci*, 2006, 16(8): 859—867 [DOI](#)
- 22 Liu Z L, Lin C, Guo Y C. Theoretical calculation of the impact work in alloying non-quenched and tempered steel. *Sci China Ser E-Tech Sci*, 2006, 49(3): 257—273 [DOI](#)
- 23 Li W, Cai J Y, Zhang R L. Effect of on valence electron structures and embrittlement of TiAl. *Nonferrous metals*, 1998, 52(4): 96—98
- 24 Liu W D, Liu Z L, Qu H. Calculation of valence electron structures in alloying γ -TiAl and its mechanical properties. *Rare Metal Mater Eng*, 2003, 32(11): 902—906
- 25 Liu W D, Qu H, Liu Z L. Study on the stability of ductile β phase and the behaviors of alloying elements. *Rare Metal Mater Eng*, 2005, 34(4): 573—576
- 26 刘志林. 合金价电子结构与成分设计. 长春: 吉林科学技术出版社, 2002 (第二版)
- 27 Liu Z L. C-Me segregating theory in solid alloys. *Chin Sci Bull*, 1989, 34(23): 2006—2010
- 28 刘安升, 译. 二元合金状态图集. 北京: 冶金工业出版社, 2004