

文章编号: 1004 - 0609(2005)12 - 1980 - 06

CrB 价电子结构对其性能的影响^①

杜晓东, 丁厚福, 宣天鹏

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥, 230009)

摘 要: 真空熔结 NiCrBSi 合金涂层中主要的强化相 CrB 对合金涂层宏观性能的影响很大。采用分子经验电子理论(EET) 计算了 CrB 相的价电子结构。结果表明: CrB 结构中最强键是同一(100) 面上的两个 B 原子组成的键; 相邻(100) 面上的两对 Cr-B 原子对组成的结合键次之; 多组次强键分布于滑移面之间, 且等同键数多、键络分布均匀、主干键络键能高; (100) 面上强键等同键数少、分布不对称, 弱键很弱, 在应力作用下易因弱键断开而产生微裂纹, 因此 CrB 具有高硬度、高熔点和高脆性。

关键词: 价电子; 镍基合金; 硬度; 熔点; 脆性

中图分类号: TG 132

文献标识码: A

Effect of valence electron structure on property of CrB

DU Xiao-dong, DING Hou-fu, XUAN Tian-peng

(School of Materials Science and Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: CrB is one of the harden phase in vacuum melting NiCrBSi alloy, which has great influence on macro-properties of alloy coating. The valence electron structure of CrB phase were calculated on the base of experimental electron theory in solid and molecules (EET). The results show that the bond between two B atoms on the same (100) plane is the strongest one, and the two bonds between two pairs of Cr-B atoms on different (100) planes are relatively weaker. There are several bonds, which are only weaker than the strongest one, existing between slip place with many equated bonds and uniformly distribution. And the main bond energy is high. The strong bonds on the (100) plane have less equated bonds and dissymmetric distribution. So, CrB phase has high hardness, high melting point and high brittleness.

Key words: valence electron; nickel base alloy; hardness; melting point; brittleness

NiCrBSi 自熔合金复合涂层具有优良的耐磨、抗蚀和抗氧化等性能, 无微裂纹和微气孔, 防锈耐腐蚀性优于电镀层和热喷镀层^[1-3]。近年来, 针对熔覆层的组织结构和力学性能, 人们进行了大量的研究^[4-6]。但用微观结构模型分析镍基合金熔覆层宏观性能的内在原因还未见报道。

本文作者针对真空熔结 NiCrBSi 合金涂层进行了研究, 合金成分为 0.95% C、3.6% B、26.0% Cr、4.0% Si 和 1.0% Fe。涂层的 X 射线衍射分析(见图

1) 表明 NiCrBSi 合金涂层中硬质相主要为 CrB、NiB、Ni₃B 和 Cr₇C₃ 等。其中 CrB 是一种高硬度的硬质相, 是真空熔结 NiCrBSi 涂层中主要的化合物相之一, 在涂层中一般呈块状^[7], 对涂层合金宏观性能影响很大。Fischer 等^[8]对 Ni-Cr-B-Si 系自熔合金的耐磨性进行了系统研究, 结果证实 CrB 能有效提高合金的耐磨性。因此, 研究 CrB 的性能, 建立 CrB 的价电子结构数据, 并从微观层面上说明 CrB 的性能很有必要。本文作者依据经验电子理论

① 基金项目: 安徽省十五科技攻关项目(01012031); 合肥工业大学校基金资助项目(040304F)

收稿日期: 2004-07-07; 修订日期: 2005-08-24

作者简介: 杜晓东(1966-), 男, 副教授, 博士研究生

通讯作者: 丁厚福, 教授, 博士; 电话: 0551-2904702; E-mail: hfutdxd@126.com

(experimental electron theory, EET)^[9] 计算了 CrB 的价电子结构, 建立 CrB 的微观结构模型, 为从原子层面分析 CrB 宏观性能的内因提供了理论依据。

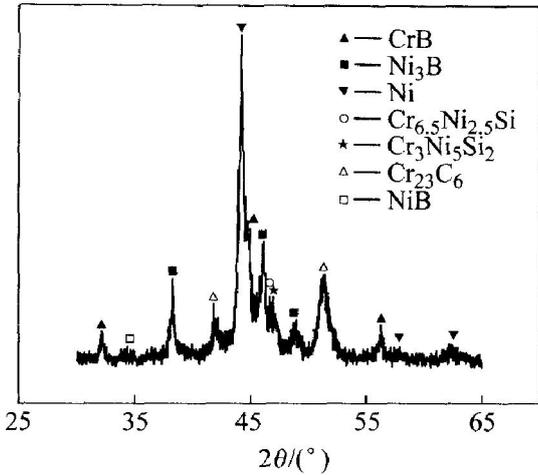


图 1 NiCrBSi 合金涂层的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of NiCrBSi alloy coating

1 CrB 的晶体结构与计算参数

1.1 晶体结构

CrB 为正交晶系, 点群 $Cmcm$, 晶体结构如图 2 所示。CrB 的空间键络在(100)面上的投影如图 3 所示。图 2 和 3 中的 A_1 、 B_2 分别代表不同位置 0.5 a 面上的 B 原子; B_1 、 B_2 分别代表不同位置 0 a 面上的 B 原子; D_1 、 D_2 分别代表不同位置的 0.5 a 面上的 Cr 原子; A、B、C、D、E、F、J 和 H 分别代表原子之间的结合键。

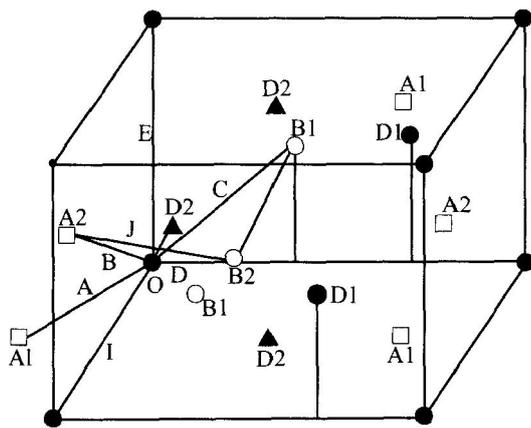


图 2 CrB 相中原子的空间排列

Fig. 2 Crystal structure of CrB phase

●—Cr (on 0a); ▲—Cr (on 0.5a);
○—B (on 0a); □—B (on 0.5a)

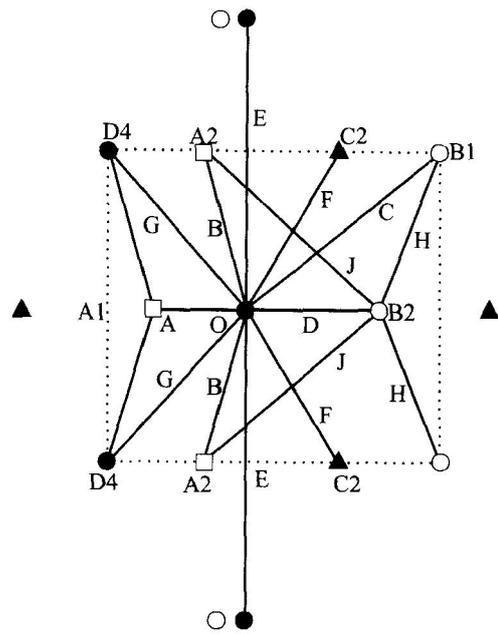


图 3 CrB 晶胞各键在(100)面上的投影

Fig. 3 Projection draws of every bonds in CrB cell on (100) plane

●—Cr (on 0a); ▲—Cr (on 0.5a);
○—B (on 0a); □—B (on 0.5a)

原子坐标为^[10]

Cr: $\pm(0, y, 1/4; 1/2, 1/2+y, 1/4)$, 其中 $y = 0.146$

B: $\pm(0, y, 1/4; 1/2, 1/2+y, 1/4)$ 其中 $y = 0.440$

晶格常数^[10]: $a = 0.2969 \text{ nm}$, $b = 0.7858 \text{ nm}$,
 $c = 0.2932 \text{ nm}$ 。

1.2 键距与等同键数

根据文献[9], 原子间键距可计算为

$$D(n\alpha)^{u-v} = \{(x_u - x_v)^2 a^2 + (y_u - y_v)^2 b^2 + (z_u - z_v)^2 c^2\}^{1/2}$$

式中 u 和 v 表示成键的两个原子。

计算各键的实验键距为

- $D(n_A)^{Cr-B} = 0.21964 \text{ nm}$,
- $D(n_B)^{Cr-B} = 0.21931 \text{ nm}$,
- $D(n_C)^{Cr-B} = 0.35683 \text{ nm}$,
- $D(n_D)^{Cr-B} = 0.23103 \text{ nm}$,
- $D(n_E)^{Cr-Cr} = 0.29320 \text{ nm}$,
- $D(n_I)^{Cr-Cr} = 0.29690 \text{ nm}$,
- $D(n_F)^{Cr-Cr} = 0.26504 \text{ nm}$,
- $D(n_G)^{Cr-Cr} = 0.27229 \text{ nm}$,
- $D(n_H)^{B-B} = 0.17431 \text{ nm}$ 。

依据文献[9]中公式,第 α 键的等同键数 I_α 为
 $I_\alpha = I_M I_S I_K$

可确定各键等同键数为

$$I_A = I_C = I_F = I_G = I_J = 4, I_B = 8,$$

$$I_D = I_E = I_I = I_H = 2$$

计算所得实验键距与等同键数等晶体结构参数列于表 1。

表 1 CrB 晶体结构参数的计算结果

Table 1 Calculation results of crystal structure parameters for CrB phase

Bond order	Atom pair	Bond name	I_α	$D(n_\alpha)/\text{nm}$
A	Cr—B	A ₁ O	4	0.219 64
B	Cr—B	A ₂ O	8	0.219 31
C	Cr—B	B ₁ O	4	0.356 83
D	Cr—B	B ₂ O	2	0.231 03
E	Cr—Cr	OO'	2	0.293 20
I	Cr—Cr	OO''	2	0.296 90
F	Cr—Cr	C ₂ O	4	0.265 04
G	Cr—Cr	D ₄ O	4	0.272 29
H	B—B	B ₁ B ₂	2	0.174 31
J	B—B	A ₂ B ₂	4	0.303 22

1.3 Cr 和 B 原子状态参数

键能计算时所需的 Cr、B 原子状态参数如表 2 所示^[11]。其中 l 、 m 、 n 、 l' 、 m' 、 n' 分别为杂化状态下 h 态和 t 态中 s 、 p 、 d 共价电子和晶格电子数; τ 和 t 在 s 电子为共价电子时取 1, 为晶格电子时取 0。

Cr 和 B 原子中电子对核电荷的屏蔽作用系数 $b_{Cr} = 45.7317$ 、 $b_B = 37.5$, 则有 $\overline{B}_{Cr-B} = \sqrt{b_{Cr} \cdot b_B} = 41.4118$; 原子成键能力 $f_{Cr} = 3.9663$, $f_B = 1.5405$, 则有 $\overline{F}_{Cr-B} = \sqrt{f_{Cr} \cdot f_B} = 2.4719$ 。

2 结果及分析

2.1 键距差的计算结果

EET 理论是余瑞璜在能带理论、价键理论、电

子浓度理论的基础上,从 4 个基本假设出发建立的电子理论^[12-14]。对于点阵参数已知的晶体结构, EET 能给出晶体中键络上的电子分布和原子所处的状态,用以计算的结合能、熔点和合金相图等与实际符合得很好。

EET 理论在计算晶体电子结构时采用键距差 (BLD) 法^[9]。

由键距方程:

$$D_{uv}(n_\alpha) = R_u(1) + R_v(1) - \beta I g n_\alpha$$

因此任两键键距差为

$$D_{uv}(n_{\alpha 1}) - D_{uv}(n_{\alpha 2}) = R_u(1) + R_v(1) - R_s(1) - R_t(1) + \beta I g(n_{\alpha 2}/n_{\alpha 1})$$

令 $r_\alpha = n_{\alpha 2}/n_{\alpha 1}$, 则得到一个包含 $N-1$ 个方程的方程组,称为 r_α 方程。

计算 CrB 的价电子结构时将各键实验键距 $D(n_\alpha)$ 和单键半距 $R_{Cr}(1)$ 、 $R_B(1)$ 代入 r_α 方程^[11]。其中, $D(n_\alpha)$ 由表 1 的计算结果提供, $R_{Cr}(1)$ 、 $R_B(1)$ 分别由 Cr 和 B 的杂化表提供^[11]。取 $\beta = 0.60$, 由 r_α 方程计算得到各 r_α 值。

将 r_α 值代入 n_α 方程^[11]: $n_\alpha = \sum n_c / \sum (I r_\alpha) = (n_C^B + n_C^{Cr}) / \sum (I r_\alpha)$, 求出 n_α 值。根据 EET 理论^[9], 所得 n_α 代入理论键距方程, 计算理论键距 $\overline{D}(n_\alpha)$ 。

计算所得符合键距差条件的杂阶组合的 n_α 的最大值为 0.3~0.7, 表明 β 值选取正确。

根据以上方法编程计算各键理论键距。结果显示, 满足 $|\Delta D(n_\alpha)| = |\overline{D}(n_\alpha) - D(n_\alpha)| < 0.0050$ nm 的 Cr 和 B 原子杂化状态组合有 238 组。由实验键距计算结果可知(见表 1), Cr 原子键距较小, 而 B 原子处于 Cr 的晶格间隙处, 由于间隙小, 故要求 B 的晶格电子数尽可能少^[9]; 而在杂阶选取时还应遵循使 $|\Delta D(n_\alpha)|$ 尽可能小的原则。因此, 可确定 CrB 的原子杂化组态为 $\alpha_{Cr} = 5$; $\alpha_B = 4$; $\beta = 0.60$, $|\Delta D(n_\alpha)| = 0.00059$ nm。

据此, 将 Cr 和 B 杂化表^[11]中该杂阶的 $R_{Cr}(1)$ 、 $R_B(1)$ 、 $\beta = 0.60$ 及各实验键距代入 r_α 方程及 n_α 方程, 计算所得 CrB 价电子结构如表 3 所示。

结果显示, CrB 的最强键是同一 (100) 面上的

表 2 Cr 和 B 原子状态参数

Table 2 Hybridization state parameters of Cr and B atoms

Atom	l	m	n	τ	l'	m'	n'	t	σ	$n\tau$	$C\tau$	f
Cr	2	1	3	0	1	1	1	1	5	5.6337	0.1221	3.9663
B	2	1	0	0	1	2	0	1	4	3	0.7648	1.5405

两个 B 原子组成的键 H, 其共价电子数 $n_H = 0.5559$, 等同键数 $I_H = 2$ 。次强键 A、B 和 F ($n_A = 0.2962$ 、 $n_B = 0.3000$ 、 $n_F = 0.1574$) 分布于 (100) 之间, 等同键数较多 ($I_A = 4$ 、 $I_B = 8$ 、 $I_F = 4$), 键络分布对称。

2.2 键能计算结果

Cr—Cr 和 B—B 原子间共价键键能可计算为

$$E_{\alpha} = bf n_{\alpha} / D(n_{\alpha})$$

Cr—B 原子间共价键键能可计算为

$$E_{\alpha} = \overline{B_{\alpha} F_{\alpha}} n_{\alpha} / D(n_{\alpha})$$

EET 键能计算结果列于表 3。

由表 3 的计算结果可看出, CrB 中处于 (100) 面上的最强键 H 键、处于 (100) 面之间的次强键 A 键、B 键的键能分别为 $E_H^{B-B} = 39.8665$ kJ/mol, $E_B^{Cr-B} = 16.1427$ kJ/mol, $E_A^{Cr-B} = 15.9143$ kJ/mol, 与 CrB 其余各键相比其键能较大, 为主干键络。

表 3 CrB 价电子的结构参数

Table 3 Parameters of valence electron structure for CrB

Bond order	I_{α}	$D(n_{\alpha})/\text{nm}$	$\overline{D}(n_{\alpha})/\text{nm}$	n_{α}	$E_{\alpha}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
A	4	0.21964	0.22023	0.2962	13.76020
B	8	0.21931	0.21990	0.3000	13.96170
C	4	0.35683	0.35742	0.0015	0.04290
D	2	0.23103	0.23162	0.1913	8.45450
E	2	0.29320	0.29379	0.0534	1.86060
I	2	0.29690	0.29749	0.0464	1.59660
F	4	0.26504	0.26563	0.1574	6.06560
G	4	0.27229	0.27288	0.1192	4.47150
H	2	0.17431	0.17490	0.5559	18.36650
J	4	0.30322	0.30381	0.0039	0.07416

$\alpha_{Cr} = 5$, $\alpha_B = 4$, $\beta = 0.60$, $|\Delta D(n_{\alpha})| = 0.00059$ nm,
 $|\Delta D(n_{\alpha})|/D(n_A) = 0.2686\%$ 。

3 CrB 价电子结构与性能

3.1 CrB 的硬度与价电子结构

CrB 的硬度在 71 型显微硬度机上测试, 其显微硬度值是 HV₁₀₀ 1278。余氏之分子经验电子理论 (EET) 认为^[9]: 共价电子对是原子间结合的主要基础, 原子间结合力的大小取决于共价电子数及等同键数的多少。两原子之间结合键的共价电子数越多, 原子间结合力越大。

根据位错理论, 滑移是通过位错运动来完成的, 而晶体变形又主要是通过滑移面滑移实现的。

位错运动的方式和程度除与晶体结构等因素有关外, 还伴随着相邻滑移面之间各原子对结合键的破坏和重建。换言之, 相邻滑移面之间原子结合键越强, 位错越难以在滑移面上运动。因此, 当等同键数相同时, 相邻滑移面之间结合键的共价电子数越多, 则位错运动及滑移阻力越大, 材料对变形包括局部塑性变形的抗力提高, 材料硬度高。同样, 当相邻滑移面之间结合键的共价电子数相同时, 等同键数越多, 材料硬度越高。

CrB 为正交晶系, 晶体结构中 (100) 是最密排面, 面间距 $d_{(100)} = a/2 = 0.14845$ nm, 大于 (001) 的面间距 $d_{(001)} = c/2 = 0.1466$ nm。次强键 A、B、F 键均分布于 (100) 面之间, 且等同键数较多, 而沿 (100) 面的滑移必须破坏 A、B、F 等次强键, 因此难度较大, 滑移面的滑移困难, 表现出高硬度。

3.2 CrB 与其他硼化物的价电子结构和硬度对比

3.2.1 CrB 和 FeB 的价电子结构和硬度

FeB、Fe₂B 和 CrB 同属 B 化物, 其结构与性能具有可比性。FeB 硬度 (HV₁₀₀ 1900) 是 CrB 硬度 (HV₁₀₀ 1278) 的 1.49 倍^[15]。FeB 的价电子结构计算结果表明^[16], FeB 的价电子结构与同属于正交晶系的 CrB 的价电子结构计算值相近; 最强键也存在于两 B 原子之间, 且 $n_A = 0.5647$, 比 CrB 最强键 n_H 略高, 两个次强键 $n_B = 0.3671$, $n_C = 0.3399$, 均高于 CrB 的两个次强键, 表明 CrB 原子间结合力小于 FeB 原子间结合力。

考察滑移面之间结合键的价电子结构可见: FeB 滑移面 (100) 之间分布着 A、C、D、G、H 等键, 其共价电子数和等同键数分别为^[16]

$$n_A = 0.5647, n_C = 0.3399, n_D = 0.2735, n_G = 0.1212, n_H = 0.1017$$

$$I_A = 0.2, I_C = 4, I_D = 8, I_G = 8, I_H = 2$$

CrB 的滑移面 (100) 之间分布着 A、B、F 等次强键, 其共价电子数和等同键数分别为

$$n_A = 0.2962, n_B = 0.3000, n_F = 0.1574$$

$$I_A = 4, I_B = 8, I_F = 4$$

用 $\sum n = \sum (I_{\alpha} n_{\alpha} / 2)$ 代表两相邻平行滑移面之间的共价电子总数, 则

$$\sum n_{FeB} = 2.9250, \sum n_{CrB} = 2.1072$$

结果显示, FeB 的滑移面之间共价电子总数高于 CrB 的, 且 FeB 的最强键位于滑移面之间, 其键强远高于 CrB 滑移面之间的最强结合键 B 键的键强, 造成 FeB 滑移面之间原子结合键较之 CrB 滑

移面之间的原子结合键更难断开,因此 CrB 的硬度低于 FeB 的硬度。

3.2.2 CrB 和 Fe₂B 的价电子结构和硬度对比

Fe₂B 的显微硬度为 HV₁₀₀ 1585, 高于 CrB 的, 但低于 FeB 的。

分布在 Fe₂B 的(100)面之间的次强键 C 键价电子数 $n_c = 0.3264$, 只比 CrB 的(100)间强键略高; 但由于等同键数多($I_c = 16$), 键络分布密集, 共价电子总数 $\sum n_{Fe_2B} = 2.6112$, 高于 CrB 而低于 FeB; 故其硬度介于两者之间而高于 CrB。

CrB 作为真空熔结 NiCrBSi 低熔点合金的重要强化相, 虽具有较高硬度, 但与 FeB 和 Fe₂B 等化合物相比硬度较低。若想进一步提高其硬度, 可以考虑通过合金化手段, 改变 CrB 的价电子结构, 增强滑移面上价键的结合, 以提高位错滑移的晶格阻力。

3.3 CrB 的高熔点与价电子结构

CrB 作为一种金属间化合物具有高熔点(1550 °C), 这种高熔点的成因可以从其价电子结构特点去加以分析。根据 EET 理论, 熔化与晶体离解为单个自由原子不同, 前者不需要破坏构成晶体的全部原子结合键, 只需使晶体中维持原子呈三维周期排列的主干键络破坏^[9]。随温度升高, 固态晶体的原子热振动加剧, 振幅增加。当温度升至熔化温度时, 原子热振动振幅大到足以破坏近邻原子之间的结合键, 即原子振动能量达到主干键络的键能, 主干键络结合被破坏, 晶体即发生熔化。因此, 化合物主干键络的键能越高, 则需输入更高能量才能破坏主干键络, 同时熔点就越高。

文献[15, 17]的数据显示: CrB 熔点低于 FeB 的熔点(1650 °C), 而高于 Fe₂B 的熔点(1389 °C)。根据键能计算结果, CrB 中 H、B 和 A 为主干键络, 键能分别为 18.3665、13.9617 和 13.7602 kJ/mol。FeB 主干键 A、B 和 C 键的键能分别^[16]为 19.5944、14.0331 和 12.8620 kJ/mol。Fe₂B 的主干键 A、B 和 C 键的键能分别^[18]为 15.7372、14.0855 和 12.3293 kJ/mol。与 FeB 相比, CrB 各主干键的键能值略低, 其中最强键比 FeB 最强键低 6.27%; 与 Fe₂B 相比, CrB 各主干键的键能值高, 其中最强键 H 键比 Fe₂B 最强键 A 键的键能高 19%, 两个次强键的键能与 Fe₂B 的相近。按照 EET 理论, 主干键络键能值的这种差异造成两种化合物晶体中维持原子呈三维周期排列的主干键络

被破坏所需原子热振动能量出现差异, 因此 CrB 熔点低于 FeB 的而高于 Fe₂B 的。

3.4 CrB 晶胞空间键络与本征脆性

CrB 晶胞空间键络在(100)面上的投影如图 3 所示。由计算结果可知, CrB 的(001)面之间分布着较多强键, 其中 A 键和 B 键分别有 4 和 8 个等同键数, 且空间分布均匀; 而(100)面上各键共价电子数相对较少, 虽然最强键 H 键、次强键 D 键分布其上, 但等同键数均只为 2, 且分布不对称, 而其他键的键强又很弱。因此, 在应力作用下容易因弱键断开而产生微裂纹, 故造成 CrB 具有较高的本征脆性。

FeB、Fe₂B 与 CrB 均属脆性相。若取共价电子数最多的 6 个键, FeB、Fe₂B 最强键与最弱键的共价电子数之比^[16, 18]分别为 4.66 和 3.31。由于受力时弱键先于强键发生断裂而引起脆性, 故 FeB 脆性远大于 Fe₂B。而 CrB 的强、弱键价电子数之比为 4.65, 与 FeB 相近, 因此其脆性应与 FeB 相当, 明显高于 Fe₂B。

4 结论

- 1) CrB 价电子结构中同一(100)面上的两个 B 原子组成的键最强, 相邻(100)面上的两对 Cr—B 原子对组成的两对结合键次之。
- 2) 虽然最强键不是分布于滑移面之间, 但有多组次强键分布于滑移面之间, 且等同键数多, 键络分布均匀, 这是造成 CrB 具有较高硬度的原因。
- 3) 各主干键络键能计算值高导致 CrB 具有高熔点。
- 4) CrB 晶胞中(100)面上强键等同键数少且分布不对称; 而弱键很弱, 在应力作用下容易因弱键断开而产生微裂纹, 故 CrB 具有较高的本征脆性。

REFERENCES

- [1] Dubrujeaud B, Fontes A. Surface Modification Technology [M]. London: The Institute of Materials, 1997.
- [2] Folkes J. Surface modification and coating with lasers [J]. Materials Science Forum, 1997, 246: 261-278.
- [3] 李志, 曲敬信, 吴仲行. 真空熔结镍基合金涂层的组织结构及高温摩擦特性[J]. 材料工程, 2001, 1: 7-12.

- LI Zhi, QU Jir-xin, WU Zhong-xing. Study on microstructure and high temperature wear characteristics of a vacuum melting Ni-base alloy coating[J]. Material Engineering, 2000, 1: 7-12.
- [4] Li R, Ferreria M G S, Anjos M A. Localized corrosion of laser surface clad UNS S31254 superaustenitic stainless steel on mild steel[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 88: 90-96.
- [5] Li R, Ferreria M G S, Almeida A. Localized corrosion of laser surface melted 2024-T351 aluminum alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 81: 290-297.
- [6] 林化春, 丁润刚, 姜建平. 镍基合金碳化铬复合涂层显微组织和相结构分析[J]. 金属热处理学报, 1996, 17(2): 55-58.
- LIN Hua-chun, DING Run-gang, JIANG Jian-ping. Microstructure and phase structure of Ni base alloy chromium carbide composite coating[J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 1996, 17(2): 55-58.
- [7] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- LIU Jia-jun. Abrade Principle and Were Resistance of Material[M]. Beijing: Qinghua University Press, 1993.
- [8] Berns H, Fischer A, Theisen W. Abrasive wear resistance and microstructure of NiCr-B-Si hardfacing alloy with additions of Al, Nb, Fe, Mn and C[A]. Ludema K C. Proc Intern Conf Wear of Materials[C]. Houston: ASME, 1987. 535-542.
- [9] 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论-等效价电子假设[J]. 科学通报, 1981, 26(4): 206-209.
- YU Rui-huang. The empirical electron theory of solids and molecules[J]. Chinese Science Bulletin, 1981, 26(4): 206-209.
- [10] Michael V S. Structure and Properties of Ceramics[M]. New York: VCH, 1994. 16-18.
- [11] 张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 吉林: 吉林科学技术出版社, 1993.
- ZHANG Rui-lin. Experimental Electron Theory in Solid and Molecules[M]. Jilin: Jilin Science and Technology Press, 1993.
- [12] 程开甲. 评价《界面电子结构与界面电子性能》[J]. 自然科学进展, 2002, 12(11): 1231-1232.
- CHENG Kai-jia. Review of valence electron structure and properties of interface[J]. Progress in Natural Science, 2002, 12(11): 1231-1232.
- [13] 郭旭涛, 李培杰, 曾大本. Mg-Y 合金的电子理论研究[J]. 中国稀土学报, 2003, 21(6): 672-676.
- GUO Xu-tao, LI Pei-jie, ZENG Da-beng. Electron theory research in Mg-Y alloy[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2003, 21(6): 672-676.
- [14] 刘伟东, 刘志林, 屈华. Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金增韧的价电子理论研究[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 1245-125.
- LIU Wei-dong, LIU Zhi-ling, QU Hua. Study on the toughening mechanism of Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr with the valence electron theory[J]. ACTA Metallurgical Sinica, 2002, 38(2): 1245-1250.
- [15] 赵振波. 硼基材料在表面工程上的应用潜力[J]. 材料工程, 1998, 9: 35-38.
- ZHAO Zhen-bo. Application potential of boron-base materials on surface engineering[J]. Material Engineering, 1998, 9: 35-38.
- [16] 宋月鹏, 冯承明, 许斌. 微量 Cr 元素对 FeB 相价电子结构的影响[J]. 材料热处理学报, 2001, 22(4): 36-49.
- SONG Yue-peng, FENG Cheng-ming, XU Bin. Effect of micro-addition chromium on the valence electron structure of FeB phase[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2001, 22(4): 36-49.
- [17] 申泮文. 化合物词典[M]. 上海: 上海辞书出版社, 2002.
- SHEN Pan-wen. Dictionary of Compound[M]. Shanghai: Shanghai Diction Press, 2002.
- [18] 李木森, 傅绍丽, 徐万东, 等. Fe₂B 相价电子结构及其本质脆性[J]. 金属学报, 1995, 31(5): 201-208.
- LI Mu-sen, FU Shao-li, XU Wan-dong, et al. Valence electron structure of Fe₂B phase and its eigen brittleness[J]. ACTA Metallurgical Sinica, 1995, 31(5): 201-208.

(编辑 李艳红)