

文章编号: 1004 - 0609(2003) 01 - 0111 - 05

ZrO₂ 基陶瓷的 t—m 马氏体相变异相界面电子结构^①

尹衍升^{1, 2}, 谭训彦^{1, 2}, 李 嘉^{1, 2, 3}

(1. 山东大学 材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250061;

2. 山东大学 工程陶瓷山东省重点实验室, 济南 250061;

3. 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022)

摘 要: 分析了 ZrO₂ 的两种晶体结构(正方与单斜)中的共价键络, 并根据“固体与分子经验电子理论”, 在一级近似下计算出了 ZrO₂ 陶瓷中 t—m 马氏体相变后存在位相关系(100)_m // (110)_t 界面的价电子密度。计算结果表明, t-ZrO₂ 中(110)_t 晶面上的平均价电子密度为 0.003 720 nm⁻², m-ZrO₂ 中(100)_m 晶面上的平均价电子密度为 0.003 617 nm⁻², 两者相差仅 2.77%, 可见 ZrO₂ 的马氏体相变后 m-ZrO₂ 与 t-ZrO₂ 的相界面上的平均价电子密度是连续的, 表明余氏理论和程氏理论对无机非金属材料也是适用的。

关键词: ZrO₂; 陶瓷; 界面; 相变; 电子密度

中图分类号: TF 123.7

文献标识码: A

陶瓷中较典型的马氏体相变为 ZrO₂ 中的正方相—单斜相(t—m)转变, 它是通过无扩散切变实现的, 因此被认为属于马氏体相变类型的固态相变。界面是当前材料界研究的前沿课题之一, 改善基体与第二相界面的结合状态的工作已成为重要的材料研究领域。这些研究涉及界面物理及界面化学, 也包括界面的原子结构和电子状态。文献[1]指出, 原子的边界条件只是电子密度要连续, 因为这是量子力学所要求的波函数连续的条件。在这一设想的基础上, 本文作者参照文献[2]的计算方法, 计算了(100)_m // (110)_t 界面的价电子分布。计算表明, 在一级近似下其平均价电子密度(简称电子密度)是连续的。这与文献[1]提出的原子边界条件相符, 这一结果不仅计算了陶瓷材料中异相界面的电子密度, 也进一步证实了文献[1]提出的理论模型对无机非金属材料也是适用的。

1 t/m 异相界面电子密度的计算

ZrO₂ 陶瓷的马氏体相变的晶体学特点是新相和母相之间存在着一定的位相关系, 转变后两相的位相关系得以保持, 即存在(100)_m // (110)_t、[010]_m // [001]_t 的位相关系^[3~5]。ZrO₂ 的晶体结构如图 1 所示, 图 2 给出了 Zr⁴⁺ 离子周围 O²⁻ 离子

的分布。立方(cubic)、正方(tetragonal)和单斜(monoclinic)3种晶体结构的离子坐标如下。

1) 立方 $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a_0 = 0.509 0 \text{ nm}$;

8个角上的 Zr⁴⁺ 位置为(以点阵常数为单位常数): (0, 0, 0), (1, 0, 0), (1, 1, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (1, 0, 1), (1, 1, 1), (0, 1, 1);

6个面心上的 Zr⁴⁺ 位置为(以点阵常数为单位常数): 1/2(1, 1, 0), 1/2(1, 2, 1), 1/2(1, 2, 0), 1/2(1, 0, 1), 1/2(0, 1, 1), 1/2(2, 1, 1);

8个 O²⁻ 位置为(以点阵常数为单位常数): 1/4(1, 1, 1), 1/4(3, 1, 1), 1/4(3, 3, 1), 1/4(1, 3, 1), 1/4(1, 1, 3), 1/4(3, 1, 3), 1/4(3, 3, 3), 1/4(1, 3, 3)。

2) 正方 $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a_0 = 0.512 0 \text{ nm}$, $c_0 = 0.525 0 \text{ nm}$;

8个角上的 Zr⁴⁺ 位置为: (0, 0, 0), (a, 0, 0), (a, a, 0), (0, a, 0), (0, 0, c), (a, 0, c), (a, a, c), (0, a, c);

6个面心上的 Zr⁴⁺ 位置为: 1/2(a, a, 0), 1/2(a, 2a, c), 1/2(a, a, 2c), 1/2(a, 0, c), 1/2(0, a, c), 1/2(2a, a, c);

8个 O²⁻ 位置为: 1/4(a, a, c), 1/4(3a, a, c), 1/4(3a, 3a, c), 1/4(a, 3a, c), 1/4(a, a, c),

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50242008); 教育部博士点基金资助项目(20020422001)

收稿日期: 2002-04-01; 修订日期: 2002-08-20 作者简介: 尹衍升(1956-), 男, 教授, 博士后

通讯联系人: 尹衍升, 教授, 山东大学南区材料学院, 济南 250061; 电话: 0531-8392439; E-mail: yansheng_yin@hotmail.com

3c), 1/4(3a, a, 3c), 1/4(3a, 3a, 3c), 1/4(a, 3a, 3c)。

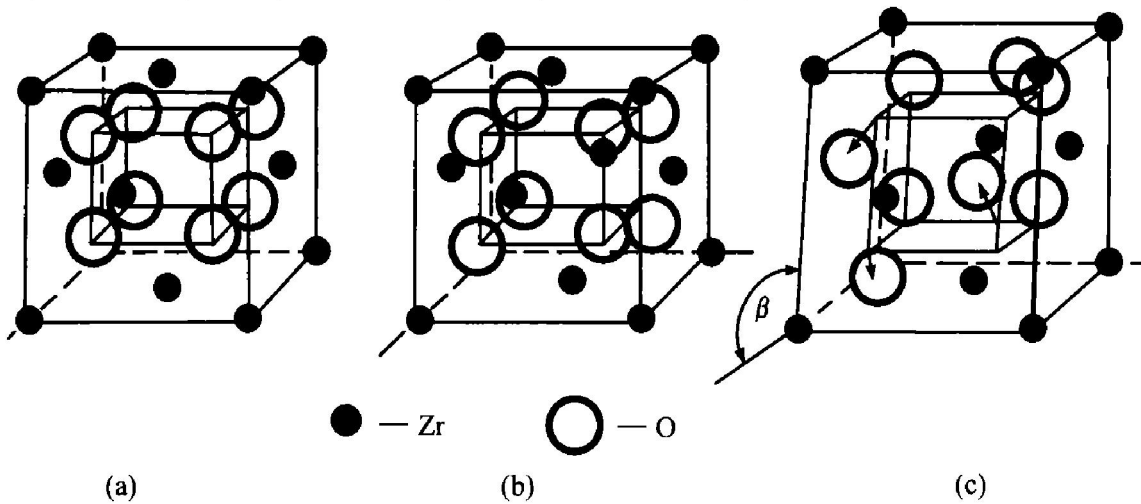


图1 ZrO₂的3种晶体结构及相变时的晶体结构参量变化

Fig. 1 Three kinds of crystal structure of ZrO₂ and change of their structural parameters

(a) —Cubic; (b) —Tetragonal; (c) —Monoclinic

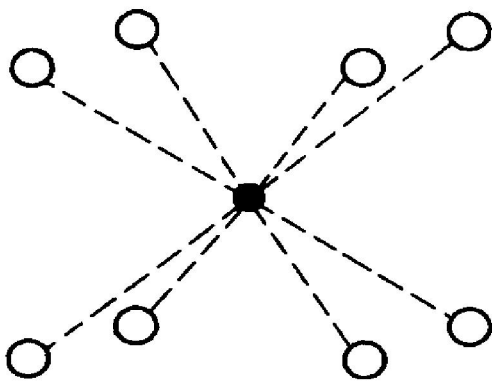


图2 ZrO₂晶体结构中Zr⁴⁺周围O²⁻离子的分布

Fig. 2 Arrangement of O²⁻ ions around a Zr⁴⁺ ion in crystal structure of ZrO₂

3) 单斜 $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$, $a_0 = 0.514$

5

nm, $b_0 = 0.5207$ nm, $c_0 = 0.5311$ nm, $\beta = 99.29^\circ$;

8个角上的Zr⁴⁺位置为: (0, 0, 0), (a, 0, 0), (a, b, 0), (0, b, 0), (0, 0, c), (a, 0, c), (a, b, c), (0, b, c);

6个面心上的Zr⁴⁺位置为: 1/2(a, b, 0), 1/2(a, 2b, c), 1/2(a, b, 2c), 1/2(a, 0, c), 1/2(0, b, c), 1/2(2a, b, c);

8个O²⁻位置为: 1/4(a, b, c), 1/4(3a, b, c), 1/4(3a, 3b, c), 1/4(a, 3b, c), 1/4(a, b, 3c), 1/4(3a, b, 3c), 1/4(3a, 3b, 3c), 1/4(a, 3b, 3c)。

令 $\rho(hkl)$ 为异相界面的电子密度, $n_c(hkl)$ 为异相界面的价电子总数(即该面等效键络上价电子

数目的总和), $S(hkl)$ 为异相界面的面积, 则有

$$\rho(hkl) = n_c(hkl) / S(hkl) \quad (1)$$

1.1 t-ZrO₂(110)_t界面的电子密度

参照图1, 表1给出了t-ZrO₂晶胞中的共价键络。

当根据文献[6]介绍的“键距差”方法计算出的理论键距与实验键距的差值 $\Delta Dn_\alpha = |D^E n_\alpha - D^T n_\alpha| \leq 0.05$ ($\alpha = A, B, \dots, M$) 时, 便可认为所选取的杂阶符合离子在含Zr、O的晶面中所处的实际状态。在lg γ_α 方程组中, 实验键距 $D^E n_\alpha$ 已由几何知识计算得到并在表1中列出, 单键半距 $R(I)$ 和每个离子的价电子对数目 n_c 可由文献[6]查出。这样就具备了用计算机进行ZrO₂价电子结构计算的条件。计算时, 利用计算机输入Zr和O离子的杂化表的数据, 即可求出满足上述精度的全部解, 经优化, 确定Zr处于其杂化态15阶, O处于其杂化态22阶, 其电子结构参数列于表2。

按各离子所处的阶数, 在文献[6]中查出各自的 n_c 值, 由式 $n_c = n_c(\text{Zr}) + n_c(\text{O})$ 求得该晶面上的总价电子对数目:

$$n_c(110)_t = 2n_A + 2n_B = 0.0002 \times 2 + 0.0003 \times 2 = 0.001$$

该晶面面积为

$$S(110)_t = c_0 \cdot a_0 = 0.5250 \text{ nm} \times 0.5120 \text{ nm} = 0.2688 \text{ nm}^2$$

即可求得(110)_t晶面上的电子密度为

$$\rho(110)_t = n_c(110)_t / S(110)_t = 0.001 / 0.2688 \text{ nm}^2 = 0.003720 \text{ nm}^{-2}$$

1.2 m-ZrO₂(100)_m 界面的电子密度

表 3 给出了 m-ZrO₂ 晶胞中的共价键络。

参照 t-ZrO₂ 的计算方法, 利用计算机进行计

表 1 四方晶系 t-ZrO₂ 晶胞中的共价键络

Table 1 Covalent bonds in crystal cell of tetragonal ZrO₂

No.	Bond name	I _a	D ^E n _a equation	D ^E n _a	Theoretical covalent bond distance D ^T n _a equation
A	Zr—Zr	2	c ₀	0.525 00	Dn _A = 2R _{Zr} [i] - βlg(n _A)
B	Zr—Zr	4	a ₀	0.512 00	Dn _B = 2R _{Zr} [i] - βlg(n _B)
C	Zr—Zr	16	(1/2)(a ₀ a ₀ + c ₀ c ₀) ^{1/2}	0.366 66	Dn _C = 2R _{Zr} [i] - βlg(n _C)
D	Zr—Zr	8	(1/2) ^{1/2} a ₀	0.362 04	Dn _D = 2R _{Zr} [i] - βlg(n _D)
E	Zr—O	16	(1/4)(2a ₀ a ₀ + c ₀ c ₀) ^{1/2}	0.223 59	Dn _E = R _{Zr} [i] + R _O [k] - βlg(n _E)
F	Zr—O	16	(1/4)(2a ₀ a ₀ + 9c ₀ c ₀) ^{1/2}	0.433 37	Dn _F = R _{Zr} [i] + R _O [k] - βlg(n _F)
G	Zr—O	32	(1/4)(10a ₀ a ₀ + c ₀ c ₀) ^{1/2}	0.425 52	Dn _G = R _{Zr} [i] + R _O [k] - βlg(n _G)
H	O—O	16	(1/2)a ₀	0.256 00	Dn _H = 2R _O [k] - βlg(n _H)
I	O—O	8	(1/2)c ₀	0.262 050	Dn _I = 2R _O [k] - βlg(n _I)
J	O—O	16	(1/2)(a ₀ a ₀ + c ₀ c ₀) ^{1/2}	0.366 66	Dn _J = 2R _O [k] - βlg(n _J)
K	O—O	8	(1/2) ^{1/2} a ₀	0.362 04	Dn _K = 2R _O [k] - βlg(n _K)
L	O—Zr	16	(1/4)(2a ₀ a ₀ + c ₀ + c ₀ c ₀) ^{1/2}	0.233 59	Dn _L = R _{Zr} [i] + R _O [k] - βlg(n _L)
M	O—Zr	8	(1/4)(2a ₀ a ₀ + c ₀ + c ₀ c ₀) ^{1/2}	0.233 59	Dn _M = R _{Zr} [i] + R _O [k] - βlg(n _M)

表 2 t-ZrO₂ 晶胞中各离子的电子结构参数

Table 2 Electronic structure parameters on crystal cell of tetragonal ZrO₂

No.	I _a	D ^E n _a	D ^T n _a	n _a	D ^E n _a - D ^T n _a
A	2	0.525 00	0.525 33	0.000 2	0.000 33
B	4	0.512 00	0.512 33	0.000 3	0.000 33
C	16	0.366 66	0.366 99	0.037 7	0.000 33
D	8	0.362 04	0.362 37	0.043 8	0.000 33
E	16	0.223 59	0.223 92	0.677 0	0.000 33
F	16	0.433 37	0.433 70	0.000 8	0.000 33
G	32	0.425 52	0.425 85	0.001 0	0.000 33
H	16	0.256 00	0.256 33	0.041 1	0.000 33
I	8	0.262 50	0.262 83	0.033 3	0.000 33
J	16	0.366 66	0.366 99	0.001 1	0.000 33
K	8	0.362 04	0.362 37	0.001 3	0.000 33
L	16	0.223 59	0.223 92	0.677 3	0.000 33
M	8	0.223 59	0.223 92	0.677 0	0.000 33

|ΔD| = 0.000 33 nm; σ_{Zr} = 15; σ_O = 4

算分析, 经优化确定 Zr 处于其杂化态 13 阶, O 处于其杂化态 1 阶, 其电子结构参数列于表 4。

按各离子所处的阶数, 在文献[6]中查出各自

的 n_c 值, 由式 n_c = n_c(Zr) + n_c(O) 求得该晶面上的总价电子对数目:

$$n_c(100)_m = 2n_A + 2n_B =$$

$$0.000\ 2 \times 2 + 0.000\ 3 \times 2 = 0.001$$

该晶面面积为

$$S(100)_m = c_0 \cdot b_0 =$$

$$0.531\ 1\ \text{nm} \times 0.520\ 7\ \text{nm} = 0.276\ 5\ \text{nm}^2$$

即可求得(100)_t 晶面上的电子密度为

$$\rho(100)_m = n_c(100)_m / S(100)_m =$$

$$0.001 / 0.276\ 5\ \text{nm}^2 = 0.003\ 617\ \text{nm}^{-2}$$

与 ρ(100)_t 相比较, 它们的差值为 Δρ =

| [ρ(110)_t - ρ(110)_m] / ρ(110)_t | = 2.77%。可见马氏体相变后 m-ZrO₂ 与 t-ZrO₂ 的相界面上的电子密度是连续的。

2 t/m 异相界面的电子结构

由同类离子组成的固体, 离子边界的电子结构是不难理解的。由不同种离子组成的固体, 则不同种离子将作为组元存在于其合金相中。相中各向异性的键络把不同类型的离子键合在一起, 离子的边界应该是相的边界。计算表明, ZrO₂ 的 t/m 界面两侧的价电子密度几乎相等, 这正是程氏理论指出的“固体中原子间的边界条件只是电子密度要连续”的量子力学条件。

表3 单斜晶系 m-ZrO₂ 晶胞中的共价键络

Table 3 Covalent bonds in crystal cell of monoclinic ZrO₂

No.	Bond name	I_α	$D^E n_\alpha$ equation	$D^E n_\alpha$	Theoretical covalent bond distance $D^T n_\alpha$ equation
A	Zr—Zr	2	c_0	0.531 10	$Dn_A = 2R_{Zr}[i] - \beta \lg(n_A)$
B	Zr—Zr	2	b_0	0.520 70	$Dn_B = 2R_{Zr}[i] - \beta \lg(n_B)$
C	Zr—Zr	2	a_0	0.514 50	$Dn_C = 2R_{Zr}[i] - \beta \lg(n_C)$
D	Zr—Zr	8	$(1/2)(a_0 a_0 + c_0 c_0 - 2a_0 c_0 \cos \beta)^{1/2}$	0.398 26	$Dn_D = 2R_{Zr}[i] - \beta \lg(n_D)$
E	Zr—Zr	8	$(1/2)(a_0 a_0 + b_0 b_0)^{1/2}$	0.366 01	$Dn_E = 2R_{Zr}[i] - \beta \lg(n_E)$
F	Zr—Zr	8	$(1/2)(b_0 b_0 + c_0 c_0)^{1/2}$	0.371 89	$Dn_F = 2R_{Zr}[i] - \beta \lg(n_F)$
G	Zr—O	8	$(1/4)(a_0 a_0 + b_0 b_0 + c_0 c_0 - 2a_0 c_0 \cos \beta)^{1/2}$	0.237 90	$Dn_G = R_{Zr}[i] + R_O[k] - \beta \lg(n_G)$
H	O—O	8	$(1/2)c_0$	0.265 55	$Dn_H = 2R_O[k] - \beta \lg(n_H)$
I	O—O	8	$(1/2)b_0$	0.260 35	$Dn_I = 2R_O[k] - \beta \lg(n_I)$
J	O—O	8	$(1/2)a_0$	0.257 25	$Dn_J = 2R_O[k] - \beta \lg(n_J)$
K	Zr—O	16	$(1/4)[a_0 a_0 + b_0 b_0 + c_0 c_0 - 2a_0 c_0 \cos(180 - \beta)]^{1/2}$	0.213 64	$Dn_K = R_{Zr}[i] + R_O[k] - \beta \lg(n_K)$
L	O—Zr	8	$(1/4)(a_0 a_0 + b_0 b_0 + c_0 c_0 - 2a_0 c_0 \cos \beta)^{1/2}$	0.237 90	$Dn_L = R_{Zr}[i] + R_O[k] - \beta \lg(n_L)$
M	O—Zr	8	$(1/4)[a_0 a_0 + b_0 b_0 + c_0 c_0 - 2a_0 c_0 \cos(180 - \beta)]^{1/2}$	0.213 64	$Dn_M = R_{Zr}[i] + R_O[k] - \beta \lg(n_M)$
N	O—Zr	8	$(1/4)[a_0 a_0 + b_0 b_0 + c_0 c_0 - 2a_0 c_0 \cos(180 - \beta)]^{1/2}$	0.213 64	$Dn_N = R_{Zr}[i] + R_O[k] - \beta \lg(n_N)$

β is degree of angle of a and c axes

表4 m-ZrO₂ 晶胞中各离子的电子结构参数

Table 4 Electronic structure parameters on crystal cell of monoclinic ZrO₂

No.	I_α	$D^E n_\alpha$	$D^T n_\alpha$	n_α	$ D^E n_\alpha - D^T n_\alpha $
A	2	0.531 10	0.530 71	0.000 2	0.000 39
B	2	0.520 70	0.520 31	0.000 3	0.000 39
C	2	0.514 50	0.514 11	0.000 4	0.000 39
D	8	0.398 26	0.397 87	0.018 1	0.000 39
E	8	0.366 01	0.365 62	0.051 4	0.000 39
F	8	0.371 89	0.371 50	0.042 5	0.000 39
G	8	0.237 90	0.237 51	0.309 8	0.000 39
H	8	0.265 55	0.265 16	0.011 9	0.000 39
I	8	0.260 35	0.259 96	0.014 1	0.000 39
J	8	0.257 25	0.256 86	0.015 6	0.000 39
K	16	0.213 64	0.213 25	0.680 3	0.000 39
L	8	0.237 90	0.237 51	0.309 8	0.000 39
M	8	0.213 64	0.213 25	0.680 3	0.000 39
N	8	0.213 64	0.213 25	0.680 3	0.000 39

$|\Delta D| = 0.000 39 \text{ nm}; \sigma_{Zr} = 13; \sigma_O = 1$

3 结论

采用余氏理论进行 t/m 异相界面的电子密度计算, 计算结果揭示了余氏理论和程氏理论可以在“异相界面平均价电子密度连续”这一结合点上实现衔接。

REFERENCES

[1] CHENG Kaijia, CHENG Shu-yu. The application of the theory of YU Ru-huang and TFD model in design of materials[J]. Advance in Natural Science, 1993, 3(5): 47 - 52.

[2] 刘志林, 孙振国, 李志林. 奥氏体/马氏体异相界面电子密度[J]. 科学通报, 1995, 40(22): 2040 - 2042. LIU Zhilin, SUN Zhen-guo, LI Zhilin. The electronic density of heterophasic interface of austenite/martensite [J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(22): 2040 - 2042.

[3] 徐祖耀. 无机非金属材料马氏体相变(I)[J]. 机械工程材料, 1997, 21(4): 1 - 5. XU Zuyao. Martensite transformation in non-metallic in-

- organic materials (I) [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1997, 21(4): 1-5.
- [4] 徐祖耀. 无机非金属材料马氏体相变(II) [J]. 机械工程材料, 1997, 21(5): 1-9.
- XU Zuyao. Martensite transformation in non-metallic inorganic materials (II) [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1997, 21(5): 1-9.
- [5] 徐祖耀. 无机非金属材料马氏体相变(III) [J]. 机械工程材料, 1997, 21(6): 1-9.
- XU Zuyao. Martensite transformation in non-metallic inorganic materials (III) [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1997, 21(6): 1-9.
- [6] 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. 437-458.
- ZHANG Ruilin. Empirical Electron Theory of Solids and Molecules[M]. Jilin: Jilin Science and Technology Press, 1993. 437-458.

Valence electron structure of t—m martensite phase transformation interface of ZrO_2 -base ceramics

YIN Yan-sheng^{1, 2}, TAN Xun-yan^{1, 2}, LI Jia^{1, 2, 3}

(1. Key Lab of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Ji'nan 250061, China;

2. Key Lab of Engineering Ceramics of Shandong Province, Shandong University, Ji'nan 250061, China;

3. College of Materials Science and Engineering, Ji'nan University, Ji'nan 250022, China)

Abstract: The covalence bonds in both tetragonal and monoclinic of ZrO_2 were analyzed and the valence electron densities of interface $(100)_m // (110)_t$ that has phase relationship after t—m martensite occurred in ZrO_2 were calculated at one-level approximation according to the method of Empirical Electron Theory of Solids and Molecules. The results show that the average valence electron density of $(110)_t$ in t- ZrO_2 is 0.003720 nm^{-2} and the value of $(100)_m$ in m- ZrO_2 is 0.003617 nm^{-2} , both are different to a degree of 2.77%. So the average valence electron density of interface $(100)_m // (110)_t$ after t—m martensite occurred in ZrO_2 is consecutive.

Key words: ZrO_2 ; ceramics; interface; phase transformations; electron density

(编辑 袁赛前)