

[文章编号] 1004- 0609(2000)03- 0358- 03

TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体结构与性能的电子理论研究^①

纪嘉明¹, 周 飞¹, 李忠华¹, 李志章²

(1. 江苏理工大学 材料系, 镇江 212013; 2. 浙江大学 材料系, 杭州 310027)

[摘 要] 根据固体与分子经验电子理论, 对 TiB₂ 和 ZrB₂ 相进行了价电子结构分析; 采用键距差 (BLD) 方法, 计算了 TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体中各键上的共价电子数。结果表明: TiB₂ 和 ZrB₂ 相是靠键距为 $\sqrt{3}a/3$ 的 B—B 最强键连接的, 该键上的共价电子数影响化合物的硬度。化合物的强度可由 $\eta = n_c / n_T$ 来衡量。

[关键词] 二硼化钛; 二硼化锆; 价电子结构; 硬度; 强度

[中图分类号] TG148; O641

[文献标识码] A

TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体具有高硬度、高熔点和优异的导热、导电性能, 在硬质合金、金属(陶瓷)基复合材料中得到了广泛的应用^[1]。然而, 至今未见有关 TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体结构的成键类型和机理以及对材料宏观力学性能影响的研究报道。本文用固体与分子经验电子理论^[2~8], 对 TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体进行价电子结构分析, 试图从电子结构层次上探讨其力学性能的微观本质。

1 TiB₂ 和 ZrB₂ 的晶体结构、实验键距和等同键数

1.1 晶体结构

IVB 族金属的二硼化合物均属 C32 型六方结构, 空间群为 P6₃/mmm, 其晶体结构如图 1 所示。TiB₂ 和 ZrB₂ 的实验晶格常数各为 $a = 0.3028 \text{ nm}$, $c = 0.3228 \text{ nm}$; $a = 0.3169 \text{ nm}$, $c = 0.3530 \text{ nm}$ 。

1.2 实验键距

对图 1 中 MeB₂ 晶胞各原子的键距分别求得如下:

$$d_{\text{B-B}}(A) = \frac{\sqrt{3}}{3}a \quad (1)$$

$$d_{\text{Me-B}}(B) = \left[\frac{1}{3} + \frac{1}{4} \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} a \quad (2)$$

$$d_{\text{Me-Me}}(C) = a \quad (3)$$

$$d_{\text{Me-Me}}(D) = c \quad (4)$$

$$d_{\text{Me-B}}(E) = \left[\frac{4}{3} + \frac{1}{4} \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} a \quad (5)$$

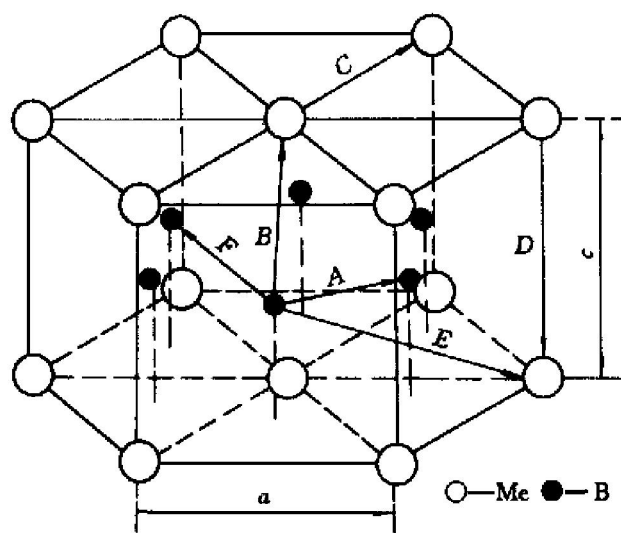


图 1 MeB₂ 的晶体结构模型

Fig. 1 Structure model of unit cell for MeB₂

$$d_{\text{B-B}}(F) = a \quad (6)$$

以上各式括号中的 A, B, C, D, E, F 分别表示图中的各个键。

1.3 等同键数

根据文献[8]中的公式 $I_a = I_M \cdot I_S \cdot I_K$, 可求得图 1 中 A ~ F 键的等同键数分别为: $I_A = 6$, $I_B = 24$, $I_C = 6$, $I_D = 2$, $I_E = 12$, $I_F = 12$ 。

2 TiB₂ 和 ZrB₂ 价电子结构计算结果

将“固体与分子经验电子理论”给出的键距方程组^[2~6]编制成计算程序, 将各键的等同键数及其键合原子杂阶的单键半距和共价电子数输入计算机, 计算出对应各杂阶组合的理论键距 d_a , 共价电子

① [收稿日期] 1999- 07- 10; [修订日期] 2000- 02- 07

[作者简介] 纪嘉明(1958-), 男, 讲师, 硕士。

数 n_a 和键距差 Δd_a 等。通过用计算机对 B 和 Ti 与 Zr 进行各种杂阶的组合计算, 发现符合 $|\Delta d_{(a)}| < 0.005 \text{ nm}$ 条件的组合不是唯一的。在 MeB₂ 晶体中, B 处在 Me 的三棱柱型间隙的中心。由于 MeB₂ 的三角棱柱的间隙较大, 在较大的三棱柱型晶格间隙内, 晶格电子可以容身。另外, 它们的导电性要求 B 原子可以含有一些晶格电子数, 从 B 的杂阶可以看出, 这种情况正是 B 的第 3、4 和 5 阶。考虑到 TiB₂ 和 ZrB₂ 的熔点分别为 3498 K 和 3273 K, 可以确定 Ti 和 Zr 的杂化状态。由计算机的扫描结果可知: Ti 取乙种杂化第 12 阶, Zr 取乙种杂化第 14 阶, B 取第 4 阶。TiB₂ 和 ZrB₂ 的价电子结构分别列于表 1 和表 2。

表 1 TiB₂ 的价电子结构Table 1 Valence electron structure of TiB₂ phase

Atom	σ		n_c		$R(1)/\text{nm}$
Ti	B12		3.692 9		0.114 51
B	4		2.529 6		0.798 0
Bond	I_a	d_a/nm	$\overline{d}_a/\text{nm}$	n_a	$ \Delta d /\text{nm}$
B—B(A)	6	0.174 82	0.175 46	0.544 1	0.000 64
Ti—B(B)	24	0.237 93	0.238 57	0.183 0	0.000 64
Ti—Ti(C)	6	0.302 8	0.303 44	0.057 5	0.000 64
Ti—Ti(D)	2	0.322 8	0.323 44	0.026 7	0.000 64
Ti—B(E)	12	0.385 10	0.385 73	0.000 6	0.000 64
B—B(F)	12	0.302 8	0.303 44	0.057 5	0.000 64
$\sum I_r = 16.084 5$		$\sum n_c = 8.752 1$		$\beta = 0.060 \text{ nm}$	

表 2 ZrB₂ 的价电子结构Table 2 Valence electron structure of ZrB₂ phase

Atom	σ		n_c		$R(1)/\text{nm}$
Zr	B14		3.852 8		0.126 07
B	4		2.529 6		0.798 0
Bond	I_a	d_a/nm	$\overline{d}_a/\text{nm}$	n_a	$ \Delta d /\text{nm}$
B—B(A)	6	0.182 96	0.179 31	0.469 3	0.003 65
Zr—B(B)	24	0.254 22	0.250 57	0.179 9	0.003 65
Zr—Zr(C)	6	0.316 90	0.313 25	0.095 8	0.003 65
Zr—Zr(D)	2	0.353 0	0.349 35	0.024 0	0.003 65
Zr—B(E)	12	0.406 27	0.402 62	0.000 5	0.003 65
B—B(F)	12	0.316 90	0.313 25	0.095 8	0.003 65
$\sum I_r = 18.990 5$		$\sum n_c = 8.912 1$		$\beta = 0.060 \text{ nm}$	

由表 1 可知, Ti 处于乙种第 12 阶, B 处于 $\sigma=4$ 阶状态。在 $\alpha\text{-Ti}$ 中, Ti 处于甲种第 10 阶^[9], 这表明 B 原子进入 $\alpha\text{-Ti}$ 六方结构的三角棱柱的中心, 取代原先的 Ti, 形成满充填的 WC 型结构, 将引起 Ti 原子的杂阶向贡献更多共价电子的状态变化。从表 2 得知, Zr 处于乙种第 14 阶, B 也处于 $\sigma=4$ 阶状态。在 Zr 金属中, Zr 处于甲种第 12 阶, 这说明 B 原子进入 Zr 的 hcp 结构中, 将引起 Zr 的杂化状

态发生迁移。

从表 1 和表 2 还可看出, 在这些满充填的 WC 型结构中, B—B 键上的共价电子数已不再是 1, 而分别约等于 0.54 和 0.46 对。从 B 原子周围的 Me 和 B 原子的配位团来看, B 原子周围横向键上的共价电子对数大于周围 Me—Me, Me—B 之间的共价电子对数, 使 B 产生一个平面状的原始六方的二维类石墨网络, 从而影响材料的性能。

3 讨论

3.1 硬度与价电子结构的关系

对于 TiB₂ 和 ZrB₂ 来说, 其晶体结构都属于 C32-AlB₂ 型结构, 且其晶格常数相近。但在这两种二硼化合物中, 其最强键的共价电子数对 TiB₂ 为 $n_a=0.544 1$, ZrB₂ 为 $n_a=0.469 3$ 。因此, 在 TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体中, TiB₂ 的共价性最强, ZrB₂ 最弱。由于 TiB₂ 的共价性最强, 即 B—B 之间形成的共价键能最高, 导致 B—B 之间的结合力最强。压入法^[9]测量的硬度值是材料表面抵抗另一物体压入时所引起的塑性变形能力。材料塑性变形时破坏了原来晶体中共价键配合, 需消耗一定的能量, 并且原来共价键的结合越强, 则抵抗变形的能力越强, 宏观上就表现为硬度增加。由于 TiB₂ 和 ZrB₂ 的原子结合力依次降低, 故两者中, TiB₂ 的硬度较高(实验值为 34 000 HV^[10]), ZrB₂ 的硬度较低(实验值为 22 500 HV^[10])。

3.2 强度与价电子结构的关系

文献[8]在研究 Ti₃Al 等材料的力学性能时指出: 材料的强度可由 $\eta = n_c/n_T$ (n_c 为单胞中的共价电子数, n_T 为单胞中的总价电子数) 来衡量, η 越大, 则材料的强度值就越大。对于 TiB₂, $\eta=87.52\%$; 对于 ZrB₂, $\eta=89.12\%$ 。显然, ZrB₂ 和 TiB₂ 这两种材料的强度依次减弱, 这已被大量的实验所证实(热压 TiB₂ 的弯曲强度为 134 MPa, ZrB₂ 的为 204 MPa)^[10]。

4 结论

1) TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体的 Ti 和 Zr 分别处于乙种杂化第 12 阶和乙种杂化第 14 阶, 而 B 处于 $\sigma=4$ 阶状态。

2) TiB₂ 和 ZrB₂ 晶体中最近邻键呈明显方向性, 其中 B—B 键共价含量大于 Me—B 键。

3) 比较和分析了 TiB_2 和 ZrB_2 晶体的硬度和强度大小。在晶体结构相同时, n_a 的大小可作为硬度高低的指标, 而 n 的大小可作为强度的指标。

[REFERENCES]

- [1] Ibrahim I A, Mohamed F A and Laveria E J. Particulate reinforced metal matrix composites —A review [J]. J Mater Sci, 1991, 26: 1137.
- [2] YU Ruìhuang(余瑞璜). 固体与分子经验电子理论 [J]. Chinese Science Bulletin(科学通报), 1978(4): 217.
- [3] YU Ruìhuang(余瑞璜). 固体与分子经验电子理论 —等效价电子假定 [J]. Chinese Science Bulletin(科学通报), 1981(4): 206.
- [4] YU Ruìhuang(余瑞璜). $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}$ 和 Fe_4N 的价电子和磁矩结构分析 — $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$ 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 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1982(3): 336.
- [5] ZHANG Ruìlín(张瑞林) and YU Ruìhuang(余瑞璜). Fe-C 马氏体价电子结构分析 [J]. Acta Metall Sinica(金属学报), 1984(4): 279.
- [6] YU Ruìhuang(余瑞璜). Al-Mg 二元合金相图 α , δ 和 $\gamma\text{-Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 相的价电子结构分析 [J]. J Jilin University Nature Science(吉林大学自然科学学报), 1979(4): 54.
- [7] JIN Ye(金冶), ZHANG Ruìlín(张瑞林) and YU Ruìhuang(余瑞璜). $\gamma\text{-Fe-N}$ 固溶体的价电子结构与 $a-x$ 曲线 [J]. J Jilin University Nature Science(吉林大学自然科学学报), 1984(1): 60.
- [8] XING Shen-di(邢胜娣) and YU Ruìhuang(余瑞璜). 金属间化合物 Ti_3Al 的价电子结构及其力学性能 [J]. J Jilin University Nature Science(吉林大学自然科学学报), 1985(1): 62.
- [9] LUO Baiyang(楼白杨). Mn 低合金化对 Fe_3Al 基有序合金力学性能的影响 [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 1996. 82.
- [10] LI Rong-jiu(李荣久). Ceramics and Metals Matrix Composites(陶瓷与金属复合材料) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995. 61–65.

Electron theory studies on structure and properties for TiB_2 and ZrB_2 phases

JI Jiāming¹, ZHOU Fei¹, LI Zhong-hua¹, LI Zhì-zhang²

(1. Department of Materials Science, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212013, P. R. China;

2. Department of Materials Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China)

[Abstract] The valence electron structures of TiB_2 and ZrB_2 phases were analyzed on the basis of YU's empirical electron theory of solids and molecules. The valence electron number of each bond in TiB_2 and ZrB_2 phases was calculated by using bond length difference (BLD) method. The results showed that in unit cell of TiB_2 and ZrB_2 phases, the strongest bond is B—B bond (A bond), whose length is $\sqrt{3}a/3$, the valence electron number of the strongest bond has strong influence on the hardness of TiB_2 and ZrB_2 phases. The strength of TiB_2 and ZrB_2 phases may be judged by the ratio of n_c to n_T .

[Key words] TiB_2 ; ZrB_2 ; valence electron structure; hardness; strength

(编辑 袁赛前)