

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0516-03

锆的难熔化合物价电子结构^①

章桥新

(武汉工业大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

[摘 要] 根据固体与分子经验电子理论, 通过键距差(BLD)方法, 对 ZrC, ZrN 和 ZrB₂ 相的价电子结构进行了计算: ZrC, ZrN, ZrB₂ 晶体中最强键上的共价数 n_A 和键能 E 的大小与硬度、熔点的高低是一致的, 而 ZrB₂ 具有强的层间结合是因 Zr—B 键仍具有一定的共价电子数及独特键络特征的结果。

[关键词] ZrC, ZrN, ZrB₂; 价电子结构; 性能

[中图分类号] TB303

[文献标识码] A

锆的难熔化合物主要是指其碳化物、氮化物和硼化物, 这些化合物均具有高熔点、高硬度等特性, 因而得到广泛的应用^[1~3]。但锆的三种难熔化合物在性能上存在较大的差异, 如: ZrN 的硬度仅为 1988Hv, ZrC 的硬度高达 2890Hv, 它们高硬度的本质及差异的原因目前未见报道。本文根据固体与分子经验电子理论^[4~9]对 ZrC, ZrN, ZrB₂ 相进行价电子结构分析, 对其产生高硬度、高熔点的原因进行讨论, 为更广泛的应用提供一些理论基础。

1 ZrC, ZrN 和 ZrB₂ 的价电子结构分析

ZrC 和 ZrN 均为 B1-NaCl 型面心立方结构, 其实验晶格常数分别为 $a_{\text{ZrC}} = 0.46930 \text{ nm}$, $a_{\text{ZrN}} = 0.45640 \text{ nm}$ 。ZrB₂ 属六方晶系, 空间群为 P6/mmm, 一个单胞中含有一个 ZrB₂ 分子, 由 6 个 B 原子构成(0001)面的六方网, 1 个 Zr 原子位于两个(0001)面构成的六方柱的中心, 晶体的结构参数为: $a = 0.31650 \text{ nm}$, $c = 0.3520 \text{ nm}$ ^[10, 11]。根据键距差方法^[4, 5], 价电子结构计算结果如下。

1.1 价电子结构计算结果

根据 Zr, C, N, B 的杂化表^[4]由键距方程进行各杂价的组合计算, 得到价电子结构的计算结果, 如表 1, 2, 3 所示。

1.2 ZrC, ZrN, ZrB₂ 晶胞中键能计算结果

根据文献[5, 6]得到, 同类原子间的共价键能可由 $E = b \cdot f \cdot n(\alpha) / D(\alpha)$ 计算。异类原子间的共价键能由 $E_{\alpha} = \overline{B_{\alpha}} \cdot \overline{F_{\alpha}} \cdot n_{\alpha} / D(\alpha)$ 计算, 由此可得到

ZrC, ZrN, ZrB₂ 晶胞中的键能的计算结果如表 4 所示。

2 讨论

2.1 硬度

对于一般面心立方结构晶体, 其滑移面为 {111}。ZrC, ZrN 均为 B1-NaCl 型结构, 平行于(111)的原子平面为相同的 Zr 原子和 C(或 N)原子平面交替构成, 即 Zr, C(N), Zr, C(N), ..., 每两个相邻的原子面间距为 $\sqrt{3}a_0/2$ 。由于相邻的 Zr 原子面与 C(N)原子平面间以 Zr—C(N)最强键结合, 且最强键是对称分布的, 故在(111)上滑移就必须破坏键距为 $a/2$ 的 Zr—C(N)最强键, 而该键上的共价电子数 n_A 的大小可以反映其结合强弱, 当 n_A 大时, 则结合强, 从而滑移就困难, 宏观上就表现出硬度高。对于结构相同的 ZrC, ZrN 而言, ZrC 的 $n_A = 0.47913$ 大于 ZrN 的 $n_A = 0.43001$, 即 ZrC 的共价性更强, 所以硬度(2890Hv)比 ZrN 的硬度(1998Hv)高。ZrB₂ 为六方结构, (0001)面均由 B 原子组成, 最强键 B—B 键上的共价电子数 $n_A = 0.43716$ 与 ZrN 的 n_A 相差不大, 其硬度(2000Hv)也相差不大。但 ZrB₂ 在[0001]方向为 B 原子面和 Zr 原子面交替组成具有与石墨类似的层状结构, 必须考虑 Zr—B 原子键, 而 Zr—B 键上的共价电子数 $n_B = 0.23316$, 这似乎难以理解 ZrB₂ 的高硬度及其强的层间结合。事实上在 ZrB₂ 晶胞中一个 Zr 原子与(0001)面的 6 个 B 原子形成 Zr—B 键, 且在空间

① [收稿日期] 1999-11-16; [修订日期] 2000-04-13

[作者简介] 章桥新(1962-), 男, 副教授。

表 1 ZrC 的价电子结构^[5]

Table 1 Valence electron structure of ZrC

Atom	σ	$R(\text{I})/\text{nm}$	n_c
Zr	B10	0.14039	3.3858
C	6	0.07630	4

Bond	Atom bond	I_a	n_a	$D(\alpha)/\text{nm}$	$\overline{D}(\alpha)/\text{nm}$
<i>A</i>	C—Zr	12	0.47913	0.23465	0.23586
<i>B</i>	C—C	12	9.82×10^{-4}	0.33185	0.33307
<i>C</i>	Zr—Zr	12	0.13447	0.33185	0.33306
<i>D</i>	C—Zr	16	6.56×10^{-4}	0.40643	0.40758
<i>E</i>	C—Zr	48	7.02×10^{-6}	0.52469	0.52591

$$\beta = 0.060 \text{ nm}; |\Delta D| = 0.00122 \text{ nm}$$

表 2 ZrN 的价电子结构

Table 2 Valence electron structure of ZrN

Atom		σ	$R(\text{I})/\text{nm}$		n_c
Zr		B11	0.13441		3.5900
N		1	0.07165		3
Bond	Atom bond	I_a	n_a	$D(\alpha)/\text{nm}$	$\overline{D}(\alpha)/\text{nm}$
A	N—Zr	12	0.43001	0.22820	0.22777
B	N—Zr	12	1.04×10^{-3}	0.32272	0.32229
C	Zr—Zr	12	0.12573	0.32272	0.32229
D	N—Zr	16	7.05×10^{-5}	0.39525	0.39488
E	N—Zr	48	8.56×10^{-6}	0.51027	0.50984

$$\beta = 0.060 \text{ nm}; |\Delta D| = 0.00043 \text{ nm}$$

表 3 ZrB₂ 的价电子结构Table 3 Valence electron structure of ZrB₂

Atom		σ	$R(\text{I})/\text{nm}$		n_C
Zr		A14	0.13441		3.1615
B		4	0.0798		2.5296
Bond	Atom bond	I_α	n_α	$D(\alpha)/\text{nm}$	$\overline{D}(\alpha)/\text{nm}$
A	B—B	6	0.43716	0.18273	0.18117
B	B—Zr	24	0.23316	0.25371	0.25215
C	B—B	4	6.60×10^{-4}	0.3520	0.35043

$$\beta = 0.060 \text{ nm}; |\Delta D| = 0.00156 \text{ nm}$$

表 4 ZrC, ZrN 和 ZrB₂ 晶胞中键能计算结果Table 4 Calculation results for bond energy of ZrC, ZrN and ZrB₂ cells

Compound	Atom bond	Bond order	Bond energy/(kJ·mol ⁻¹)
ZrC	C—Zr	A	83.71
	Zr—Zr	C	24.72
ZrN	N—Zr	A	65.65
	Zr—Zr	C	24.75
ZrB ₂	B—B	A	68.79
	B—Zr	B	38.22

均匀, 尽管单键结合不强, 但 6 个 Zr—B 键的共同作用就非常强了, 这正是 ZrB₂ 具有高硬度的另一个因素, 也是与一般层间化合物的层间弱结合不同

的根本原因所在。

2.2 熔点

固体熔化时, 必须破坏晶体结构中的原子键合: ZrC, ZrN 晶体是由键距 $(1/2)a_0$ 的 Zr—C, Zr—N 原子最强键连接的, 且对称性高、价电子结构的分布较为均匀, 故 ZrC 和 ZrN 晶体要熔化时必须破坏 Zr—C 和 Zr—N 的最强键。由表 4 可知, 最强键 Zr—C 键能比 Zr—N 大, 故 ZrC 的熔点 (3530 °C) 比 ZrN 高 (2980 °C), 而 ZrB₂ 晶体最强键能比 ZrN 的大, 比 ZrC 的小, 同时维持层间结合的 Zr—B 键能只有 38.22 kJ/mol, 故熔点 (3040 °C) 比 ZrC 低, 比 ZrN 略高。

3 结论

ZrC, ZrN 和 ZrB₂ 的硬度、熔点的高低与它们最强键上的共价电子数 n_A 的大小一致。ZrB₂ 硬度高、熔点高的另一个原因是由于层间 B—Ti 原子间的 6 个等同键共同作用的结果。

致谢

衷心感谢吉林大学张瑞林教授提供帮助和有关资料。

[REFERENCES]

- [1] Sakai K. Some characteristics and applications of ZrB₂ composite ceramics [J]. Ceramics Japan, 1989, 64(6): 528.
- [2] Tani T and Wada S. SiC matrix composites reinforced with internally synthesized TiB₂ [J]. J Mater Sci, 1990, 125: 157.
- [3] Suzuki H. The present status and a trend of ceramic tools [J]. Ceramics Japan, 1984, 19(7): 555.
- [4] ZHANG Ru-lin(张瑞林). The Empirical Electron theory of Solids and Molecules (固体与分子经验电子理论) [M]. Changchun: Jinlin Science and Technology Press, 1993.
- [5] LIU Ning(刘 宁), TIAN Chun-yan(田春艳), SHU Shi-ming(舒士明), et al. Valence electron structure of ZrC and HfC phases and their eigen properties [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 1998, 26(2): 210.
- [6] LI Wen(李 文). 金属间化合物的价电子结构空间分布模型 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(Suppl. 1): 255.
- [7] LI Wen(李 文). 钛铝化物价电子结构与力学性能的关系 [J]. Mech Eng Mater(机械工程材料), 1996,

- (2): 9.
- [8] XING Sheng-di(邢胜娣), YU Rui-huang(余瑞璜). 金属间化合物 Ti_3Al 的价电子结构及其力学性能 [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Jilinensis(吉林大学自然科学学报), 1985(1): 62–66.
- [9] YU Rui-huang(余瑞璜). 固体与分子经验电子理论 [J]. Chinese Science Bulletin(中国科学通报), 1978, 23(4): 217–224.
- [10] Nakatani I and Ozawa Kiyoshi. Titanium diboride whisker [J]. Ceramics Japan, 1989, 24(4): 307.
- [11] Nakano K. Crystal structures and properties of borides [J]. Ceramics Japan, 1989, 24(6): 501.

Valence electron structure of refractory zirconium compound

ZHANG Qiao-xin

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, P. R. China)

[Abstract] According to solid and molecular empirical electron theory the valence electron structure of ZrC , ZrN and ZrB_2 phases are calculated by bond length difference (BLD) method. The magnitude of the covalent number n_A on the strongest chemical bond in ZrC , ZrN and ZrB_2 crystals and chemical bond energy E are in agreement with that of the hardness and melting point. ZrB_2 has strong atom layer due to certain covalence electron number on $\text{Zr}-\text{B}$ bond and special bond net feature.

[Key words] ZrC , ZrN , ZrB_2 ; valence electron structure; property

(编辑 朱忠国)