

金属间化合物的价电子结构空间分布模型^①

李文

(长春大学机械学院, 长春 130022)

摘 要 依据固体与分子经验电子理论提出了金属间化合物价电子结构的空分布模型, 据此分析了 TiAl 的脆性本质。结果表明, TiAl 脆性是由于其 N_1 太小而 N 较大引起的。同时表明, 该模型与其它从电荷密度出发的电子理论研究相比, 处理方法简单且物理意义明确。

关键词 金属间化合物 价电子结构 电荷密度 空分布模型

中图法分类号 TG146.23

金属间化合物因其极好的高温性能及较低的密度有望成为新一代航空航天用高温结构材料^[1], 但其恶劣的室温脆性问题至今仍未很好解决。以往的研究多是通过工艺手段来减小脆性, 在理论上则是在较低结构层次上进行唯象解释^[2]。随着研究的深入, 近年来国内外已有研究者尝试用电子结构层次分析金属间化合物的力学行为特别是其脆性本质^[3, 4]。这些工作很有开创性, 但其理论或实验处理皆很复杂与困难。“固体与分子经验电子理论”^[5] (The empirical electron theory of solids and molecules—EET) 却提供了一个简明实用的方法, 它根据已知分子或晶体结构, 通过键距差分析方法给出指定分子的共价键络和伴随而生的晶格电子分布。本文从 EET 的基本概念出发, 通过与其它平行理论的分析, 提出了一个价电子结构空分布模型, 从而可直观简明地判定和分析金属间化合物的力学行为。

1 模型的建立

电子结构可通过化学键理论或能带理论来获得, 其中心问题是由量子力学的 Schrodinger 方程精确地但一般是近似地求解描写电子状态

的波函数。由波函数可做出反映电子结构直观的三维空电荷密度图像, 借助电荷密度可深刻而又直观地理解原子间化学键的本质。因此材料的力学性质也必然与电荷密度有着根本的联系。但是由于实际材料的电荷密度无法精确获得, 而且实际材料的力学性质又有多方面的影响因素, 因而二者的本征关系始终未建立起来。

EET 没有直接给出“电子波函数”或“原子、分子轨道”等信息, 似乎难以建立起类似电荷密度的概念, 但 EET 建立的基础是由量子力学等发展起来的化学键理论等, 最重要的是给出了与材料宏观行为有着直接必然联系且又有简单对应关系的“经验”概念, 如哑对电子、磁电子、共价电子和晶格电子等。因此由 EET 的价电子结构分析结果就可能建立起类似于电荷密度, 但又能直观反映物理意义且易于联系宏观性能的简洁图像。我们从 EET 的基本概念出发可做如下分析。

EET 给出的成键电子主要为共价电子与晶格电子, 晶格电子主要来源于 s 电子, 有时也由等效于 s 的 p 电子构成, 具有离域性质, 因此可认为晶格电子空分布相对共价电子而言对三维空电荷密度有均匀分布的贡献。共

① 吉林省科技计划资助项目 收稿日期: 1998-10-14; 修回日期: 1998-12-28
李文, 男, 34岁, 博士

价电子是单占据轨道的一种电子，是原子间结合的主要基础，具有定域性质，对于电荷密度就有极强的方向性及不同大小的分布贡献。由此我们也可给出类似“电荷密度”的空间图像。TiAl 等金属间化合物的价电子结构^[6]可由 EET 的键距差方法经计算机分析处理得到，作者这里仅给出部分计算结果，如表 1 所示。在获得价电子结构的全部信息后，利用其价电子结构主要参数共价电子数 n_c 和晶格电子数 n_l 即可做出此图像。以 TiAl 为例，选一原子 Ti (或 Al) 为中心，以 $N_l = n_l/n_T$ (n_l 和 n_T 分别为 TiAl 价电子结构中晶格电子和总价电子数) 为半径可做出一空间球，表示了“电荷密度”的基本均匀性。在球上根据与 Ti(或 Al) 原子所成的第一近邻键，第二近邻键或至多第三近邻键的方向及大小可画出一些伸向空间的圆柱，柱长表示形成共价键的二原子的原子间距(即 TiAl 价电子结构中的理论原子间距 D_{na})，柱径 $N_r = n_c/n_T$ (n_c 为 TiAl 价电子结构中该键上共价电子数) 表示这个共价键上共价电子在这些方向对“电荷密度”分布的贡献。当然用这些圆柱表示对“电荷密度”的贡献，只是为了说明共价电子定域性质形象性的简化处理，实际上它们当然是以原子或分子轨道对“电荷密度”做出贡献。最后，我们所得到的价电子结构空间分布图像如图 1 所示。采用同样的方法及相同的尺度标准，可做出 TiAl 系及其它金属间化合物的图像，通过这些图像，我们可直接分析比较或推测其力学性能。

这样，我们就得到所谓的价电子结构空间分布模型：晶格电子给出了均匀分布的“电荷密度”，共价电子给出了不同方向及大小分布

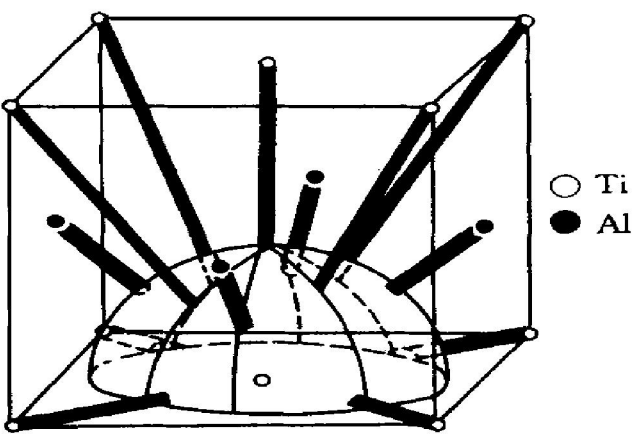


图 1 TiAl 的价电子结构空间分布图像
Fig. 1 Space topology of valence electron structure in TiAl

的“电荷密度”，而总“电荷密度”就应由这两方面来决定。从宏观力学角度来看，价电子结构空间分布模型用传统的金相组织结构的类似说法，即如韧基体上分布着方向大小不一致的强化筋，通过这个“软基体及硬筋”的定性分析比较，即可得到材料变形过程及性能指标的最一般理解。可以推测，具有良好综合强韧性的材料，(1) 其“柱径”皆应该很大，表明其共价电子数多，原子间结合键强，使材料难以变形，达到强化作用；(2) 其“球径”相对“柱径”也应较大，表明其晶格电子数多，“电荷密度”的基本均匀性就好。同时“圆柱”空间分布在方向上尽可能多且对称，在大小上应尽可能一致，这样才能使总“电荷密度”达到均匀性分布。之所以如此，是因为由晶体的塑性变形的滑移机制可知，只有内部原子排布的平移对称性较大，才能获得良好的塑性。因此晶体在外力作用下一旦变形，因其价电子结构空间分布模型具有极高的均匀性，就可以产生大的均匀变形而不

表 1 TiAl 的价电子结构

Table 1 Valence electron structure in TiAl

Parameter	Bond	I_a	D_{na}/nm	n_a	$\Delta D/\text{nm}$
$\sigma_{Ti} = A14$ $\sigma_{Al} = 4$	A(Al—Al)	4	0.279 26	0.255 9	0.003 9
	B(Ti—Ti)	4	0.279 26	0.237 5	0.003 9
	C(Ti—Al)	16	0.281 28	0.228 3	0.003 9
$\beta = 0.069 7 \text{ nm}$	D(Al—Al)	4	0.395 60	0.005 3	0.003 9

致变形特定于某一局部引起断裂,从而获得良好的韧性。

2 讨论

2.1 晶体的键型及键强度问题

晶体的宏观基本性质可由内部原子的化学键性质来简单地定性判断。经典理论把化学键定性分为离子键、共价键及金属键只是与材料性质对应的一种经验方法,它们皆可由共价键键上电荷密度大小分布的极限或特殊性来界定。共价键电荷密度极端的离域性就构成了金属键,而电荷密度中心由键中心偏离某个原子达到某个极端情况就形成了离子键。现代共价理论则采用价键(VB)理论和分子轨道(MO)理论两种主要方法,通过大量繁琐计算来得到所谓共价键中的离子键成分^[7]。这些理论没有处理也没有提出所谓的“金属键成分”,只是 Pauling 曾给出过金属中每个原子应平均含有非整数的0.72个金属轨道的半定量概念^[8]。

由所提出的模型可以物理意义很清楚又很简单地定量处理这些问题。因为晶格电子对电荷密度均匀性的贡献,相当于金属键的作用,因而可提出“金属键成分”的概念,其值就是前面给出的 N_1 。虽然由所提出的模型我们难以给出离子键成分,但对同样间距的不同原子间形成的各键的强度可做如下分析。根据所提出的模型,每个“圆柱”(即键)的强度可粗略地用该键上共价电子对数来表示。设参考原子 A 与它相近的另一 A 原子形成的键 A—A 的键电子对数为 n_{AA} ,同时与该参考原子距离同样远的 B 原子形成的键 A—B 的键电子对数为 n_{AB} ,引入参数 $N = (n_{AB} - n_{AA})/n_{AA}$ 表示同类原子间形成的键(A—A)与异类原子间形成的键(A—B)强度的差异。由于 n_{AB} 和 n_{AA} 是同距离下同类原子之间和异类原子之间分别形成的共价键上的共价电子数,其差异就表明了二键的强度差别,因此借助 N 也可反映出同距离共价键分布的均匀性,这种均匀性将对塑性变形等性质有很大的影响。具体分析可参见文献

[6]。

以上结果表明,由所提出的模型可以很简单地对一些复杂问题做定量处理。当然,我们上面给出的一些概念在一定程度上偏离了原概念上的含意并引入了新的理解,但这些概念的实际意义很明确,并可很好地定量处理力学性质。例如,单纯从化学键角度来看,可以预料: N_1 愈大,塑性愈好; N 愈大,材料将愈脆。具体分析仍可以 TiAl 为例,参见下面的讨论。

2.2 力学性能来源的解释

(1) Eberhart 等^[9]以 TiAl 为对象进行了开创性和系统性的研究。

他们通过实验给出了电荷密度,见图 2。由这些图可以看出, $L1_0$ 晶体结构的 CuAu 的电荷密度与保持各向同性的纯金属 Cu 的基本一致,相近结构的 $L1_2$ 的 Ni_3Al 的电荷密度均匀性稍差一些,而同为 $L1_0$ 晶体结构的 TiAl 则表现了严重的各向异性。由此得出结论,电荷密度的均匀性与本征力学性能有对应关系,即 Cu 和 CuAu 将因极其均匀的电荷密度而表现出良好的塑性, Ni_3Al 因电荷密度均匀性稍差于前两者,塑性也将稍差,而 TiAl 因电荷密度极不均匀呈严重的各向异性将表现出恶劣的本征脆性。

(2) Greenberg 等^[10]通过量子力学计算给出了 TiAl 不同方向上电荷密度,如图 3 所示。指出, Ti—Ti 方向密度较大,而 Al—Al 和 Ti—Al 相对较弱,从而导致了本征脆性。

(3) Morinaga 等^[11]采用原子束法计算了 TiAl 的键级和键组成。表明 $Alp-Tid$ 共价键太强而 $d-d$ 键太弱,因而是脆性。

(4) Yoo 等^[3]采用局域密度泛函(LDF)理论尝试性地计算了 TiAl 等金属间化合物结构或过程不敏感的弹性模量,初步开辟了一个定量处理金属间化合物力学性质的方法。

现在用我们给出的模型来说明 TiAl 的脆性。由价电子结构参数可定量给出“金属键成分” N_1 和反映共价键分布的 N 。因为 TiAl 的 N_1 很小, N 却较大,因此可以说 TiAl 金属键成分太小,导致“电荷密度”基本均匀性太小,

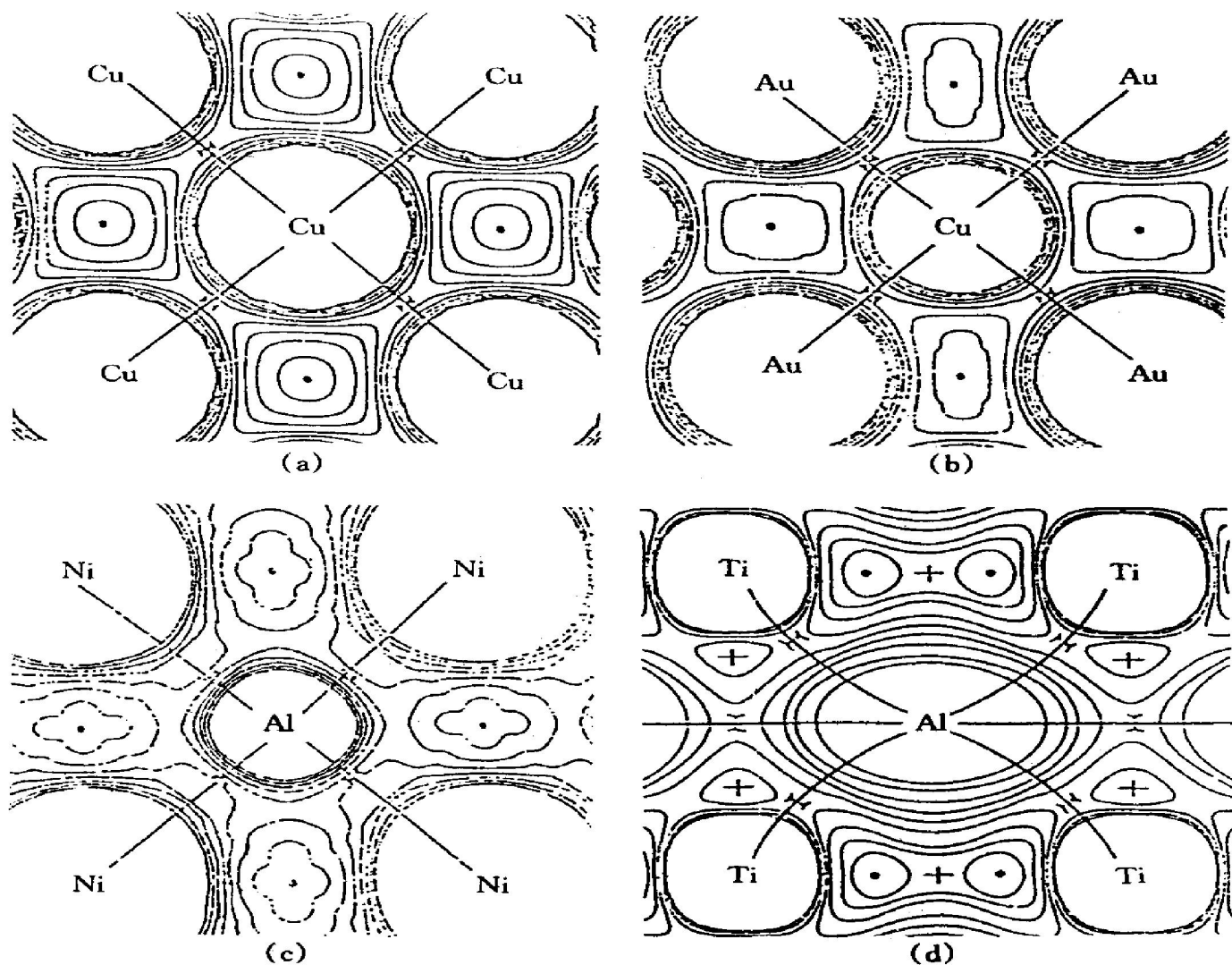


图2 (100)平面的电荷密度

Fig. 2 Charge density in (100) plane

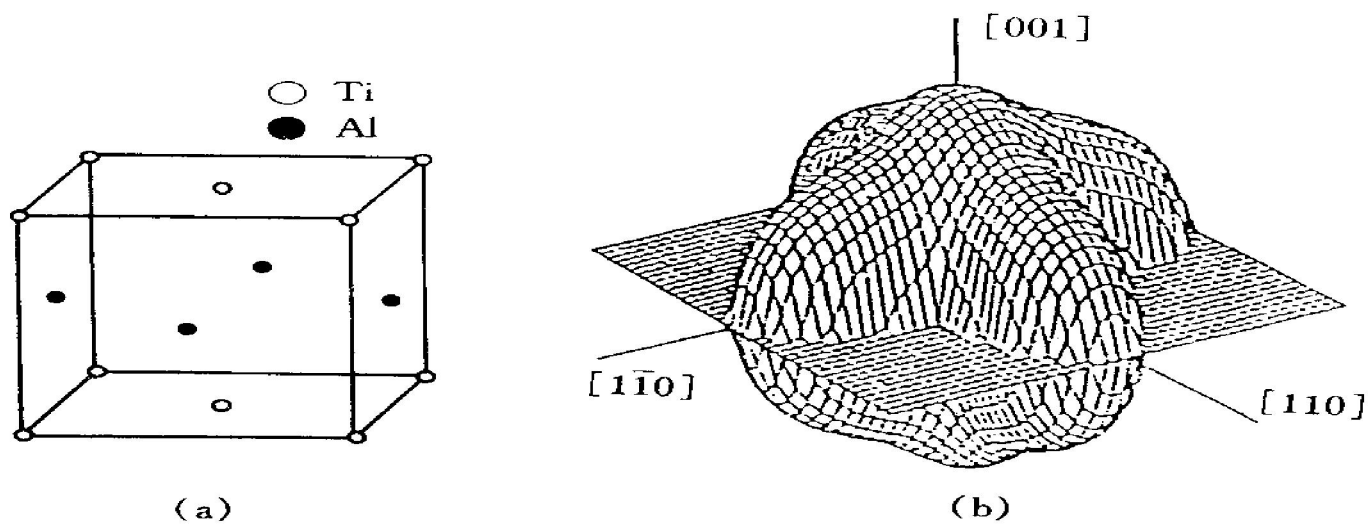
(a) —Cu; (b) —CuAu; (c) —Ni₃Al; (d) —TiAl

图3 TiAl化合物晶胞以及电子云空间分布

Fig. 3 Crystal cell of TiAl and space charge topology

(a) —Unit crystal cell of TiAl; (b) —Space charge topology of TiAl

同时共价键分布的对称性很差, 表明方向性的强化极不一致, 综合这两方面因素或从总的“电荷密度”来考查 TiAl 皆呈本征脆性。这样, 我们就以 TiAl 为例很好地解释了其脆性本质, 类似地可处理其它金属间化合物。与前述几个研究相比, 除了他们的理论计算皆相当复杂外, 文献[9], [10] 没有给出定量处理; 文献[11] 给出的键级等基本参数是相对性的, 因而至多是半定量性质的; 文献[3] 虽给出了计算结果, 但与实验值差距很大, 特别是它的处理对象又特别窄。而本文的处理方法非常简单, 可直接与力学过程相对应, 并且定量处理得到的价电子结构参数不是相对值, 有严格明确的物理意义。

REFERENCES

- 1 Zhong Zengyong(仲增墉). Intermetallics(金属间化合物). Beijing: Mechanical Industry Press, 1992: 1 - 9.
- 2 Varin R A and Winnicka M B. Mater Sci Eng, 1991, A137: 93.
- 3 Yoo M H *et al.* Acta Metall Mater, 1993, 41(4): 987.
- 4 Liu S *et al.* J Mater Sci Technol, 1996, 12: 180.
- 5 Zhang Ruilin(张瑞林). The Empirical Electron Theory of Solids and Molecules. (固体与分子经验理论). Changchun: Jinlin Science and Technology Press, 1993.
- 6 Li W(李文). Mech Eng Mater(机械工程材料), 1996, (2): 9.
- 7 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond (third edition). New York: Cornel University Press, 1960.
- 8 Eberhart M E *et al.* Phil MagB, 1993, 68(4): 455.
- 9 Greenberg B F *et al.* Scr Metall, 1988, 22(6): 859.
- 10 Morinaga M *et al.* Acta Metall Mater, 1990, 38 (1): 25.

1 Zhong Zengyong(仲增墉). Intermetallics(金属间化

SPACE TOPOLOGY MODEL OF VALENCE ELECTRON STRUCTURE IN INTERMETALLICS

Li Wen

College of Mechanical Engineering,

Changchun University, Changchun 130022, P. R. China

ABSTRACT According to the empirical electron theory of solids and molecules(EET), the space topology model of valence electron structure in intermetallies was proposed, and embrittlement nature of TiAl was analysed by the model. The result is that the embrittlement of TiAl results from its low N_1 and high N . Compared with other electron theory studies by charge density, the application of the model is simpler and has clearer physical meaning as well.

Key words intermetallics valence electron structure charge density space topology model

(编辑 何学锋)