

ZrC_{1-x}N_x 固溶体的价电子结构与性能

李金平^{1,2}, 孟松鹤¹, 韩杰才^{1,2}, 张幸红¹, 罗晓光¹

(1. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学力学博士后流动站, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 为了预测 ZrC_{1-x}N_x 固溶体的性能, 根据固体与分子经验电子理论 (EET), 对该固溶体相进行了价电子结构分析; 采用键距差 (BLD) 方法, 计算了固溶体相中的最强键共价电子数、共价键电子数百分比、最强键键能、熔点等, 并分别与 ZrC、ZrN 基体的价电子结构进行比较。结果表明, ZrC 与 ZrN 相互溶入后, 非金属原子的杂阶没有变化, 但 ZrC_{1-x}N_x 固溶体中 Zr 原子的杂阶、最强键上共价电子数、共价键电子数百分比、最强键键能以及熔点均随 x 值变化而变化。随着 x 值的增加, Zr 原子的杂阶从 B11 上升到 B13, 最强键上共价键数、最强键键能、熔点逐渐下降, 而共价键数百分比逐渐上升, 表明固溶体硬度、韧性、结合能、熔点、导电性能逐渐减小, 而强度却逐渐增加。

关键词: ZrC_{1-x}N_x 固溶体; EET 理论; BLD; 价电子结构; 性能

中图分类号: TG 148; O641

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-0980-04

ZrC 与 ZrN 晶体具有高硬度、高熔点和优异的导热、导电性能, 其耐化学腐蚀, 可用作高温陶瓷材料, 在切削工具和模具领域已得到广泛应用, 也能在坍塌、喷管、耐高温内衬、电弧或电解用电极方面得到应用^[1-3]。ZrC 与 ZrN 均属 NaCl-B1 型结构, 且晶格常数接近, 可以反应形成连续固溶体 ZrC_{1-x}N_x。

已有章桥新、刘宁、孙家洵等学者研究了 ZrC 与 ZrN 晶体结构的成键类型、机制以及对材料宏观性能的影响^[4-6], 但有关 ZrC_{1-x}N_x 固溶体的价电子结构对宏观性能影响的研究至今未见报道, 对这类固溶体的性能也不清楚。本研究为了预测这种固溶体的宏观性能, 根据余氏理论 (EET), 采用键距差 (BLD) 方法对 ZrC_{1-x}N_x 固溶体相进行了价电子结构分析^[7]; 试图从原子电子结构层次上预报这类固溶体相的宏观性能。

1 晶体结构、实验键距与等同键数

1.1 晶体结构与实验键距

ZrC、ZrN 属于 NaCl-B1 型面心立方结构, 其晶胞参数 a_0 分别为 0.4637, 0.4567 nm。计算 ZrC_{1-x}N_x 固溶体时, 认为 $(1-x)$ ZrC 与 x ZrN 可形成固溶体, 晶体结构与 ZrC、ZrN 一样也属于 NaCl 型结构, 其晶胞参数随 x 值变化而变化, 即 ZrC_{1-x}N_x 固溶体的晶胞参

数与 ZrC、ZrN 的体积分数成比例^[8]:

$$a_x = (1-x)0.4637 + x0.4567 \quad (1)$$

式中, x 为 ZrN 的体积分数。

该式可以从余氏理论的平均晶胞模型^[7]得来, 也可以从经典的费伽 (Vegard) 定律^[9]得来, 并已得到实验证实^[8]。ZrC_{1-x}N_x 固溶体中 C、N 均处于 ZrC 中 C 的位置或 ZrN 中 N 的位置, 只是某些 C 被 N 取代或者某些 N 被 C 取代。可以认为在 NaCl 型晶体中, C、N 2 种原子的分布是统计分布的, 由平均原子模型^[7]则有:

$$\begin{aligned} n_c^S &= x n_c^N + (1-x) n_c^C \\ n_i^S &= x n_i^N + (1-x) n_i^C \\ R^S(1) &= x R^N(1) + (1-x) R^C \\ f_s &= x f_N + (1-x) f_C \\ b_s &= x b_N + (1-x) b_C \\ f'_s &= x f'_N + (1-x) f'_C \end{aligned} \quad (2)$$

式中, n_c^S 、 n_c^N 、 n_c^C 分别为非金属原子、N 原子以及 C 原子的共价电子数; n_i^S 、 n_i^N 、 n_i^C 分别为 3 种原子的晶格电子数; $R^S(1)$ 、 $R^N(1)$ 、 $R^C(1)$ 分别为 3 种原子的共价半径; f_s 、 f_N 、 f_C 分别为 3 种原子的共价电子成键能力; b_s 、 b_N 、 b_C 分别为 3 种原子的电子对核电荷的屏蔽系数; f'_s 、 f'_N 、 f'_C 分别为 3 种原子的晶格电子成键能力。

收稿日期: 2007-10-15

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (90505015)

作者简介: 李金平, 男, 1969 年生, 博士后, 副教授, 哈尔滨工业大学复合材料研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话/传真: 0451-86403119, E-mail: lijinp@hit.edu.cn

1.2 价电子计算结果

根据 Zr、C、N 的杂化表, 由键距差方程进行各杂阶的组合计算, 根据 $\Delta D_{\max} < 0.05$ 判断选取, 如杂阶, 得到不同成分的 ZrC_{1-x}N_x 固溶体的价电子结构计算结果, 如表 1 所示。

根据异类原子间的共价键能与熔点的计算公式^[7], 可以计算出 ZrC_{1-x}N_x 固溶体的最强键键能与熔点, 其计算结果如表 1 所示。

$$E_A = \frac{b_{Zr-S} \times n_A \times f_{Zr-S}}{d_{Zr-S}(A)} \quad (3)$$

式中, E_A 为最强共价键键能, b_{Zr-S} 为 Zr 原子与非金属原子成键时电子对核电荷屏蔽系数, n_A 是最强共价键

的共价电子数, f_{Zr-S} 为 Zr 原子与非金属原子成键时共价电子成键能力, $d_{Zr-S}(A)$ 为最强共价键的实际键距。

$$T_m = \frac{b_{Zr-S}}{3R} \left(\frac{n_A \times f_{Zr-S}}{d_{Zr-S}(A)} + \frac{n_{\sigma-ZrS} \times f'_{Zr-S}}{\sum I_r \times \bar{D}} \right) \quad (4)$$

式中, T_m 为固溶体熔点, R 为普适气体常数, 其值为 $R=8.31 \text{ J/mol}$, $n_{\sigma-ZrS}$ 为 Zr 与非金属原子成键时晶格电子数, f'_{Zr-S} 为 Zr 与非金属原子成键时晶格电子成键能力。 $\sum I_r = \sum I_a \times r_a$ (I_a 为每条共价键的等效键数, r_a 为每条共价键的共价电子数与最强共价键共价电子数的比值), \bar{D} 为平均键距。式中其他符号的含义与等式 (3) 的含义相同。

表 1 ZrC_{1-x}N_x 固溶体的价电子结构计算结果

Table 1 The calculated results about the valence electron structure of the solid solutions

Value, x	a_x/nm	Hybridization levels	$\Delta D/\text{nm}$	n_A	$\eta/\%$	$E_A/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	T_m/K
0.0	0.463 7	B11, 5, 3	0.003 640 51	0.505 446 4	93.675	90.609	3 642
0.1	0.463 0	B11	0.002 666 63	0.500 027 4	93.716	88.286	3 548
0.2	0.462 3	B11	0.001 688 61	0.494 587 9	93.759	85.967	3 454
0.3	0.461 6	B12+4B11	0.001 520 73	0.492 612 1	94.070	84.389	3 389
0.4	0.460 9	3B12+2B11	0.002 163 52	0.493 994 9	94.659	83.492	3 353
0.5	0.460 2	B12	0.002 802 78	0.495 217 8	95.265	82.519	3 313
0.6	0.459 5	B12	0.001 808 45	0.489 524 2	95.331	80.113	3 216
0.7	0.458 8	B12	0.000 809 60	0.483 812 1	95.399	77.710	3 119
0.8	0.458 1	B12	0.000 193 87	0.478 081 8	95.648	75.308	3 022
0.9	0.457 4	B12+B13	0.002 918 09	0.483 806 9	96.597	75.071	3 011
1.0	0.456 7	B13	0.003 623 85	0.489 287 6	97.757	74.701	2 996

2 结果与讨论

2.1 晶胞参数与杂阶变化

从表 1 可以看出, 随着 x 值的增加, 固溶体的晶胞参数 a_x 从 ZrC 的 0.4637 nm (最大) 按比例增加到 ZrN 的 0.4567 nm (最小)。

从表 1 还可以看出, ZrC 与 ZrN 互相溶入后没有引起非金属原子的杂阶变化, C、N 2 种原子的杂阶保持不变, 且分别是 5、3。而 Zr 原子杂阶逐渐上升, 从 B11 逐渐上升到 B13。另外, 有些情况下, Zr 原子不是一种杂阶^[10], 例如 $x=0.9$ 时, Zr 有一半成分的杂阶是 B12, 另一半成分的杂阶是 B13。

2.2 硬度与最强键键能的变化

由价电子结构和键能计算结果可见, 各晶胞中最强键为 (111) 面的 Zr-C (N) 原子, 其共价电子数各有不同。压入法测量的硬度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, 而共价电子数的大小反映了原子间的结合力, 其结合越强, 抵抗变形的能力也越强, 宏观上表现为硬度越高, 其结合能也越高。

ZrC_{1-x}N_x 固溶体最强键的共价电子数(n_A)、最强键的键能(E_A)随 x 的增加分别从基体 ZrC 的 0.505 446 4、90.609 kJ/mol 下降到 ZrN 基体的 0.489 287 6、74.701 kJ/mol, 宏观上表现为 ZrC_{1-x}N_x 固溶体的硬度和结合能随 N 原子体积分数的增加而下降。从最强键键能与熔点的角度来看, N 原子容易置换 ZrC 中的 C 原子生成 ZrN。

2.3 熔点

从表 1 的计算结果可以看出, ZrC_{1-x}N_x 固溶体的熔点都是随 x 值的增加而下降, 且 ZrC 基体 (即当 $x=0$ 时) 的熔点最高, 为 3642 K, ZrN 的熔点最低, 为 2994 K, ZrC 与 ZrN 的实际熔点分别为 3813、3253 K^[11], 计算误差分别为 4.485%、7.962%, ZrC、ZrN 2 种基体的熔点计算结果与实际误差较大。这是因为 ZrC、ZrN 的共价键中含有较多的离子性成分, 在计算键能与熔点时必须考虑离子性修正。至于如何修正, 余氏理论没有解决^[7]。通常可以用下面的经验公式估算 A、B 2 种元素组成的陶瓷中离子键性比例^[12]:

$$P_{AB} = 1 - \exp[-(x_A - x_B)^2 / 4] \quad (5)$$

式中, x_A 、 x_B 分别为 2 种元素的电负性。

通过以上公式的计算,可以得到超高温陶瓷锆化合物 (ZrC、ZrN)的离子性与共价性比例,如表 2 所示。

表 2 锆化合物的离子键性比例

Table 2 The ionic bond ratio of the Zirconium compounds

Materials	ZrC	ZrN
Difference of electro-negativity	1.22	1.71
Ratio of the ionic bond/%	31.071	51.858
Ratio of the covalent bond/%	68.929	48.142

从表 2 可以看出 ZrC、ZrN 陶瓷的离子键性比例较高,特别是 ZrN 的离子键性比例已经超过 50%。由于 ZrN 基体的离子键性比例较大,导致熔点计算误差较大。至于如何进行离子性修正,笔者将有专文论述。尽管熔点计算误差较大,但能反映固溶体的熔点随 x 值变化而变化的趋势。即:随着 x 值的增加,固溶体的熔点逐渐下降。

2.4 材料的强度与韧性

材料的强度可以由 η (共价键电子数占总的价电子数的百分比)表示,其值越大,则材料的强度越大。从表 1 计算结果可以看出,随着 x 值的增加,即 N 原子的体积分数增加,ZrC_{1-x}N_x 固溶体的强度逐渐增加。ZrC 强度最低,ZrN 强度最高。

代位型固溶体,由于含溶质晶胞与基体晶胞价电子结构相差无几,固溶强化将主要由尺寸效应产生的晶格畸变所致,其效果已明显不及间隙型固溶体^[13]。由于 ZrC 与 ZrN 的结构相同、晶胞参数十分接近,因此,两者固溶后生成固溶体引起的畸变较小,只是原子半径较小的 N (0.0075 nm) 原子置换半径较大的 C 原子 (0.0091 nm) 时,将产生一定程度的固溶强化。

当晶体中的主要结合键断开后,此时晶体中的晶格电子的作用便表现出来。游离在晶格间隙处的晶格电子起着暂时维系原子之间结合的作用。因此,晶格电子与晶体韧性有着密切的关系。晶格电子数越多,韧性越好。当然,晶体的韧性还与温度、晶格电子的分布均匀性以及缺陷等因素有关^[14]。从表 1 的计算结果可以看出,晶格电子总数越多(即 η 越少),材料韧性越好。因此,ZrC 韧性相对较好,ZrN 将更脆。实际上,金属的氮化物都非常脆^[2]。这也可以从它们的导电性能进行比较,ZrC 的电阻率为 $6.34 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$,比 ZrN 的电阻率 $13.6 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ 低^[2],说明 ZrC 的晶格电子数多,导电性能略好。

3 结 论

1) 随着 x 值的增加,固溶体的晶胞参数按比例增加,而 3 种原子中非金属原子的杂阶保持不变,而 Zr

的杂阶从 B11 逐渐上升到 B13。

2) 随着 x 的增加,固溶体的最强键上共价电子数、最强键键能下降,表明 N 原子的体积分数增加,导致固溶体的硬度、熔点、结合能下降。

3) 随着 x 值的增加,固溶体的共价键电子数百分比增加,表明随着 N 原子的体积分数增加,固溶体的强度增加、韧性与导电性能下降。

4) 从最强键键能与熔点来看,小半径的 N 原子容易置换 ZrC 中大半径的 C 原子生成 ZrN,发生一定程度的固溶强化。

参考文献 References

- [1] Ibrahim I A, Mohamed F A, Laveria E J. *J Mater Sci*[J], 1991, 26: 1137
- [2] Li Rongjiu(李荣久), Ru Hongqiang(茹红强), Sun Xudong(孙旭东). *Ceramic and Metal Matrix Composites*(陶瓷-金属复合材料)[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2002: 57, 77
- [3] Li Jinping(李金平), Meng Songhe(孟松鹤), Han Jiecai(韩杰才) et al. *Journal of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学学报)[J], 2005, 37(6): 727
- [4] Zhang Qiaoxin(章桥新). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2000, 10(4): 516
- [5] Liu Ning(刘宁), Tian Chunyan(田春艳), Shu Shiming(舒士明) et al. *Journal of Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 1998, 26(2): 210
- [6] Sun Jiatao(孙家涛), Fan Runhua(范润华), Liu Bin(刘冰) et al. *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2004, 33(3): 316
- [7] Zhang Ruilin(张瑞林). *The Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*(固体与分子经验电子理论)[M]. Changchun: Jilin Science and Technology Press, 1993: 313
- [8] Binder S, Lengauer W, Etmayer P et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1995, 217: 128
- [9] Feng Rui(冯瑞). *The Metallic Physical Science(the First Volume: Structure and Flaws)*(金属物理学第一卷,结构与缺陷)[M]. Beijing: Chinese Science Press, 2000: 108
- [10] Yu Shuihuang(余瑞璜). *Chinese Science Bulletin*(中国科学通报)[J], 1978, 23(4): 217
- [11] Cai Zuoqian(蔡作乾), Wang Lian(王琏), Yang Gen(杨根). *The Glossary of Ceramic Materials*(陶瓷材料辞典)[M]. Beijing: Chem Industry Press, 2002, 24: 257
- [12] Zhou Yu(周玉). *Ceramics Science (the Second Edition)*(陶瓷材料学第二版)[M]. Beijing: Chinese Science Press, 2004: 5
- [13] Sun Zhenguo(孙振国), Ju Xiaojian(瞿晓剑), Gu Lin(顾琳).

Metals Science and Technology (材料科学与工艺)[J], 2005,
13(5): 474, 480

(闵光辉) *et al. Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2001,
46(3): 215

[14] Wang Huanrong(王焕荣), Ye Yifu(叶以富), Min Guanghui

Valence Electron Structure and Properties of the $ZrC_{1-x}N_x$ Solid Solution

Li Jinping^{1,2}, Meng Songhe¹, Han Jiecai^{1,2}, Zhang Xinghong¹, Luo Xiaoguang¹

(1. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Postdoctoral Mobile Station of Mechanics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The $ZrC_{1-x}N_x$ permutation solid solutions have been prepared by hot-pressing of ZrC and ZrN ceramics in order to forecast the their properties. The valence electron structures have been analyzed on the base of a empirical electron theory (EET) of solids and molecules. The valence electron numbers of each bond in the solid solutions have been calculated using a bond length difference (BLD) and the parameters of valence electron structure of the solid solutions have been compared with the ZrC and ZrN matrix. The results showed that, when the ZrC and ZrN dissolved each other, the hybridization levels of the nonmetal atoms are invariable, and the other parameters changed. With the x value rises, the hybridization levels of the zirconium atoms rise form B11 to B13, the electron amount, and the bond energy on the strongest bond, and the melting points, all decrease, while the percentage of the covalent bond numbers increase, indicating the decreases of hardness, bond energy and toughness, and the increase of strength.

Key word: $ZrC_{1-x}N_x$ solid solution; EET theory; BLD; valence electron structure; properties

Biography: Li Jinping, Post Doctor, Associate Professor, Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel/Fax: 0086-451-86403119, E-mail: lijinpj@hit.edu.cn