

HfC_x 缺位陶瓷的价电子结构与性能

李金平, 孟松鹤, 张幸红, 梁 军

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: HfC 在制备或服役过程中易出现 C 的缺位生成 HfC_x 缺位固溶体, 为了预报该固溶体的宏观性能, 采用固体与分子经验电子理论 (EET), 对缺位固溶体的价电子结构进行分析, 并与 HfC 基体进行比较。结果表明, 随着 *x* 值的减小, 即 C 原子缺位的增加, HfC_x 固溶体的晶胞常数逐渐缩小, 最强共价键数、最强共价键键能、共价键数百分比逐渐减小, 表明硬度、强度、结合能、熔点都逐渐下降; 金属性逐渐增加, 固溶体的韧性、导电性能、烧结性能逐渐改善。

关键词: HfC_x; 缺位固溶体; EET; 价电子结构; 性能

中图分类号: TG148; O641

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1718-04

HfC 晶体具有高硬度、高熔点和优异的导热、导电性能, 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, 在坩埚、喷管、耐高温内衬、电弧或电解用电极方面也得到应用^[1-3]。HfC 属于立方型结构, 且晶格常数为 $a_0=0.464\ 40\ \text{nm}$, 在制备过程中如果 Hf 过量或在空气中氧化烧蚀会出现 C 缺位, 形成 HfC_x 的缺位陶瓷。

关于 HfC 晶体结构的成键类型、机理以及对材料宏观性能影响的研究已见报道^[4-6], 但至今鲜见有关 HfC_x 固溶体相的成键类型、机理及其对材料宏观性能影响的研究报道, 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, 根据固体与分子经验电子理论 (EET), 采用键距差 (BLD) 方法对该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 HfC_x 固溶体价电子结构分析

1.1 计算模型

已知 HfC 晶格属于 NaCl-B1 型面心立方结构 (如图 1 所示), 计算 HfC_x 固溶体时, 认为 *x* 在 0.5~1 之间变化, 但仍保持 HfC 的结构。其次, HfC_x 固溶体的很多性能都与 *x* 有关, HfC_x 缺位碳物比饱和的 HfC 具有更高的金属活性, 其晶胞参数随 *x* 值减小而减小, 已知 HfC_{0.98} 的晶格常数为 $a_0=0.464\ 331\ \text{nm}$; HfC_{0.67} 的晶格常数为 $a_0=0.462\ 368\ \text{nm}$ ^[8]。根据以上数值, 拟合 HfC_x 缺位固溶体的晶胞参数为:

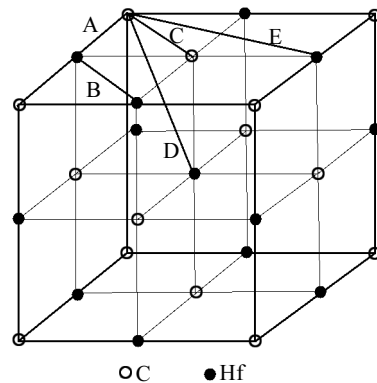


图 1 HfC 晶体结构模型

Fig.1 Crystal structure model of HfC

$$a_x = -0.008734x^2 + 0.020744x + 0.45239 \quad (1)$$

另外, C 原子共价半径不变, 但其他价电子结构的参数为原来的 *x* 倍。即:

$$R_{\text{HfC}_x}(1) = R_{\text{Hf}}(1) + R_{\text{C}}(1)$$

$$n_c^{\text{HfC}_x} = n_c^{\text{Hf}} + xn_c^{\text{C}}$$

$$n_i^{\text{HfC}_x} = n_i^{\text{Hf}} + xn_i^{\text{C}}$$

$$f_{\text{HfC}_x} = \sqrt{f_{\text{Hf}} \times xf_{\text{C}}} \quad (2)$$

$$b_{\text{HfC}_x} = \sqrt{b_{\text{Hf}} \times xb_{\text{C}}}$$

$$f'_{\text{HfC}_x} = \sqrt{f'_{\text{Hf}} \times xf'_{\text{C}}}$$

式中, $R_{\text{HfC}_x}(1)$ 、 $R_{\text{Hf}}(1)$ 、 $R_{\text{C}}(1)$ 分别为 HfC_x 固溶体、Hf 原子、C 原子的共价半径; $n_c^{\text{HfC}_x}$ 、 n_c^{Hf} 、 n_c^{C} 分别为

收稿日期: 2008-09-13

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (90505015)

作者简介: 李金平, 男, 1969 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86402386, E-mail: lijinpj@hit.edu.cn

HfC_x 固溶体、Hf 原子以及 C 原子的共价电子数; $n_1^{\text{HfC}_x}$ 、 n_1^{Hf} 、 n_1^{C} 分别为 HfC_x 固溶体、Hf 原子、C 原子的晶格电子数; f_{HfC_x} 、 f_{Hf} 、 f_{C} 为 HfC_x 固溶体、Hf 原子、C 原子的共价电子成键能力; b_{HfC_x} 、 b_{Hf} 、 b_{C} 为 HfC_x 固溶体、Hf 原子、C 原子的电子对核电荷的屏蔽系数; f'_{HfC_x} 、 f'_{Hf} 、 f'_{C} 分别为 HfC_x 固溶体、Hf 原子、C 原子的晶格电子成键能力。

1.2 计算实验键距

HfC_x 缺陷固溶体晶胞内各共价键的实验键距分别求得如下:

$$\begin{aligned} d_{\text{Hf-C}}(\text{A}) &= a_x/2 \\ d_{\text{Hf-Hf}}(\text{B}) &= \sqrt{2}a_x/2 \\ d_{\text{C-C}}(\text{C}) &= \sqrt{2}a_x/2 \\ d_{\text{Hf-C}}(\text{D}) &= \sqrt{3}a_x/2 \\ d_{\text{Hf-C}}(\text{E}) &= \sqrt{5}a_x/2 \end{aligned}$$

式中, A、B、C、D、E 分别表示图 1 晶胞内各键。

1.3 计算等同键数

根据文献[7]中的公式, 计算图 1 中 A~E 键的等同键数分别为:

$$I_A = I_B = I_C = 12, I_D = 16, I_E = 24$$

1.4 计算理论键距

计算理论键距的公式^[7]:

$$\begin{aligned} D_{\text{Hf-C}}(\text{A}) &= R_{\text{Hf}}(1) + R_{\text{C}}(1) - \beta \log n_A \\ D_{\text{Hf-Hf}}(\text{B}) &= 2 \times R_{\text{Hf}}(1) - \beta \log n_B \\ D_{\text{C-C}}(\text{C}) &= 2 \times R_{\text{C}}(1) - \beta \log n_C \\ D_{\text{Hf-C}}(\text{D}) &= R_{\text{Hf}}(1) + R_{\text{C}}(1) - \beta \log n_D \\ D_{\text{Hf-C}}(\text{E}) &= R_{\text{Hf}}(1) + R_{\text{C}}(1) - \beta \log n_E \end{aligned}$$

以上各式括号中的 n_A 、 n_B 、 n_C 、 n_D 、 n_E , 分别表示图 1 中的各个键的共价电子数, 其中 n_A 表示最强共价键的共价电子数。

1.5 建立 $\log r_a$ 方程

建立 $\log r_a$ 方程, 求出各键共价电子数 n_a ^[7]。

$$\begin{aligned} \log r_B &= [d_{\text{Hf-C}}(\text{A}) - d_{\text{Hf-Hf}}(\text{B}) + R_{\text{Hf}}(1) - R_{\text{C}}(1)] / \beta \\ \log r_C &= [d_{\text{Hf-C}}(\text{A}) - d_{\text{C-C}}(\text{C}) + R_{\text{C}}(1) - R_{\text{Hf}}(1)] / \beta \\ \log r_D &= [d_{\text{Hf-C}}(\text{A}) - d_{\text{Hf-C}}(\text{D})] / \beta \\ \log r_E &= [d_{\text{Hf-C}}(\text{A}) - d_{\text{Hf-C}}(\text{E})] / \beta \\ \Sigma I_r &= I_A + I_B \times r_B + I_C \times r_C + I_D \times r_D + I_E \times r_E \\ n_A &= \frac{\Sigma n_{\sigma}}{\Sigma I_r}, \quad n_B = n_A \times r_B \\ n_C &= n_A \times r_C, \quad n_D = n_A \times r_D, \quad n_E = n_A \times r_E \end{aligned}$$

式中, r_a ($r_a = r_B, r_C, r_D, r_E$) 分别表示 B, C, D, E 不同键上共价电子数 (n_B, n_C, n_D, n_E) 与最强共价键上共价电子数 n_A 的相对值。

1.6 计算理论键距与键距差

计算各键的理论键距的公式^[7]:

$$\begin{aligned} D_{\text{Hf-C}}(\text{A}) &= R_{\text{Hf}}(1) + R_{\text{C}}(1) - \beta \log n_A \\ D_{\text{Hf-Hf}}(\text{B}) &= 2 \times R_{\text{Hf}}(1) - \beta \log n_B \\ D_{\text{C-C}}(\text{C}) &= 2 \times R_{\text{C}}(1) - \beta \log n_C \\ D_{\text{Hf-C}}(\text{D}) &= R_{\text{Hf}}(1) + R_{\text{C}}(1) - \beta \log n_D \\ D_{\text{Hf-C}}(\text{E}) &= R_{\text{Hf}}(1) + R_{\text{C}}(1) - \beta \log n_E \end{aligned}$$

计算理论键距与实验键距的键距差的公式^[7]:

$$\begin{aligned} \Delta D(\text{A}) &= |D_{\text{Hf-C}}(\text{A}) - d_{\text{Hf-C}}(\text{A})| \\ \Delta D(\text{B}) &= |D_{\text{Hf-Hf}}(\text{B}) - d_{\text{Hf-Hf}}(\text{B})| \\ \Delta D(\text{C}) &= |D_{\text{C-C}}(\text{C}) - d_{\text{C-C}}(\text{C})| \\ \Delta D(\text{D}) &= |D_{\text{Hf-C}}(\text{D}) - d_{\text{Hf-C}}(\text{D})| \\ \Delta D(\text{E}) &= |D_{\text{Hf-C}}(\text{E}) - d_{\text{Hf-C}}(\text{E})| \\ \Delta D_{\text{max}} &= \max \{ \Delta D(a), a = \text{A, B, C, D, E} \} \end{aligned}$$

式中, $\Delta D(a)$ 分别表示晶胞内 5 条键 A、B、C、D、E 键的键距差; ΔD_{max} 为其中最大值。

1.7 价电子结构计算结果

根据 Hf、C 的杂化表由键距差方程^[7]进行各杂阶的组合计算, 当键距差满足条件 $\Delta D_{\text{max}} \leq 0.005 \text{ nm}$ 时得到不同成分的 HfC_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 HfC_x 固溶体的最强键键能与熔点, 其计算结果如表 1 所示。

$$E_A = \frac{b_{\text{HfC}_x} \times n_A \times f_{\text{HfC}_x}}{d_{\text{HfC}_x}(\text{A})} \quad (3)$$

式中, E_A 为最强共价键键能, $d_{\text{HfC}_x}(\text{A})$ 为 HfC_x 固溶体中最强共价键的实际键距。式中其他符号的含义与等式 (2) 的含义相同。

$$T_m = \frac{b_{\text{HfC}_x}}{3R} \left(\frac{n_A \times f_{\text{HfC}_x}}{d_{\text{HfC}_x}(\text{A})} + \frac{n_1^{\text{HfC}_x} \times f'_{\text{HfC}_x}}{\Sigma I_r \times \bar{D}} \right) \quad (4)$$

式中, T_m 为固溶体熔点, R 为普适气体常数, 其值为 $R=8.31 \text{ J/mol}$, \bar{D} 为平均键距。式中其他符号的含义分别与等式 (2)、等式 (3) 的含义相同。

共价键总数占总价电子数的百分比为:

$$\eta = \frac{\Sigma n_{\sigma}}{\Sigma n_{\tau}} \times 100\% \quad (5)$$

式中, n_{σ} 表示共价电子数, n_{τ} 表示价电子数。

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 值的减小, 固溶体的晶胞参数从 HfC 的 0.4644 nm (最大) 按比例减小到 HfC_{0.5} 的 0.460579 nm (最小)。章桥新在研究 TiC_x 缺陷固溶体时发现, TiC_x 陶瓷的晶格常数随 x 值减小而减小^[9]。

从表 1 还可以看出, HfC_x 缺陷陶瓷随 x 值减小, C 原子的杂阶保持不变, 且为 5 阶; 而 Hf 原子的杂阶

表 1 HfC_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 HfC _x solid solutions							
x	a_x/nm	Hybridization levels	$\Delta D/\text{nm}$	n_A	$\eta/\%$	$E_A/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	T_m/K
1.00	0.464 40	B11,5	0.004 869 04	0.508 531 1	93.675	97.497	3918
0.98	0.464 331	B11,5	0.004 558 95	0.503 181 1	93.635	96.486	3877
0.80	0.463 395	B12,5	0.004 872 54	0.469 800 7	85.201	91.096	3659
0.67	0.462 368	B12,5	0.002 305 23	0.434 198 3	78.857	84.380	3389
0.50	0.460 579	B13,5	0.003 455 81	0.407 014 1	72.438	80.336	3225

从 B11 逐渐增加到 B13 阶。这使 Hf 的共价电子增加, 单键半距 $R^{\text{Hf}}(1)$ 减小, 这对维持 HfC 型结构是有利的。单键半距 $R^{\text{Hf}}(1)$ 与 HfC_x 固溶体的晶格常数 a_x 减小是一致的, 这说明 $R^{\text{Hf}}(1)$ 减小是必然的。当 x 小到一定值时, Hf 的共价电子增加与单键半距 $R^{\text{Hf}}(1)$ 的减小不足以补偿 C 缺位的影响时, 就会出现新相 (α -Hf)。

2.2 硬度与最强键能的变化

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 Hf-C 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。

HfC_x 固溶体的最强键的共价电子数、最强键的键能随 x 的减小分别从基体 HfC ($x=1$) 的 0.508 531 1、97.497 kJ/mol 下降到 HfC_{0.5} 缺位固溶体的 0.407 014 1、80.336 kJ/mol, 宏观上表现为 HfC_x 固溶体的硬度和结合能均随 x 值的减小而下降。

2.3 固溶体的熔点

固体中呈现三维周期性排列着的原子都处于自己的“平衡”位置, 温度升高导致固体中原子围绕其平衡位置的振动。当温度足够高时, 原子振动能量相当大, 即此时原子具有足够的振幅。足够大的振幅可以破坏近邻原子之间的共价键, 导致原子不再被保持在“平衡”位置, 发生晶体的熔化。

从表 1 的计算结果可以看出, HfC_x 固溶体的熔点都是随 x 值的减小而下降, 且 HfC 基体 (即当 $x=1$ 时) 的熔点最高, 为 3918 K, HfC_{0.5} 缺位固溶体的熔点最低, 为 3225 K, 比 HfC 基体下降 694 K。HfC 的实际熔点为 4163 K^[10], 计算误差为 5.86%, HfC 基体的熔点计算结果与实际误差较大。这是因为 HfC 共价键中含有较多的离子性成分, 离子性成分占 32.34%^[11], 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]。尽管熔点误差较大, 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 值的减小, 固溶体的熔点逐渐下降, 到 $x=0.5$ 时熔点下降约 694 K。

2.4 固溶体的强度与韧性

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 值的减小, 即 C 空位增加, HfC_x 固溶体的强度逐渐下降。HfC_{0.98} 的杨氏模量、强度均比 HfC_{0.67} 要高^[8,12], 说明本研究计算结果与实验结果一致。

当晶体中的主要结合键断开后, 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^[13]。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, HfC 基体的韧性最差, 随着 x 值的减小, 固溶体的韧性逐渐增加。实际上, 固溶体的 C 缺位有利于原子的扩散, 有利于烧结。即随着 C 空位的增加, 固溶体的金属性增强, 熔点下降, 这将有利于材料的烧结。

3 结 论

1) 随着 x 值的减小, 固溶体的晶胞常数按比例减小, C 原子的杂阶保持不变, 为第 5 阶, 而 Hf 原子的杂阶从 B11 阶逐渐上升到 B13 阶。正是由于 Hf 的杂阶变化才能使 x 在较大范围内仍保持 HfC 的结构特征。

2) 随着 x 的减小, 固溶体的最强键上共价电子数、最强键键能、共价电子数百分比都逐渐下降, 表明随着 C 原子缺位增加, 导致固溶体的硬度、熔点、结合能、强度下降。

3) 随着 x 值的减小, 即 C 原子空位的增加, 固溶体的金属性不断增强, 导致固溶体的韧性与导电性能逐渐增加, 这有利于烧结。

4) 从熔点和最强共价键键能来看, HfC 基体在制备或服役过程中容易形成 C 缺位, 生成 HfC_x 缺位固溶体, 引起整个体系能量下降。

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
- [3] Li Jinping(李金平), Han Jiecai(韩杰才), Li Qingfen(李庆芬) *et al. Material Engineering*(材料工程)[J], 2006(1): 24
- [4] 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
- [5] Wuchina E J, Opeka M M, Causey S. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 5939
- [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] Opeka M M, Talmy I G, Wuchina E J *et al. Journal of European Ceramic Society*[J], 1999, 19: 2405
- [9] Zhang Qiaoxin(章桥新). *Journal of Wuhan University of Technology*(武汉工业大学学报)[J], 2000, 22(5): 5
- [10] Wang Linsen(王零森). *The Special Ceramics*(特种陶瓷)[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 2003: 35
- [11] Zhou Yu(周玉). *Ceramics Science(Second Edition)*(陶瓷材料学, 第二版)[M]. Beijing: Science Press, 2004: 5
- [12] Monteverde F, Bellosi A. *Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 331
- [13] Wang Huanrong(王焕荣), Ye Yifu(叶以富), Min Guanghui(闵光辉) *et al. Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2001, 46(3): 215

Valence Electron Structure and Properties of HfC_x absent Ceramics

Li Jinping, Meng Songhe, Zhang Xinghong, Liang Jun
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The HfC_x absent solid solutions are formed easily resulting from C absence when HfC is being prepared or used. To forecast HfC_x macroscopical properties, the valence electron structure of the absent solid-solutions with different x value was analyzed based on solid and molecule empirical theory (EET), and compared with that of the HfC matrix. The results shows that with the decrease of x value, i.e. the increase of the carbon atom absence, the crystal cell constant of the HfC_x solid solutions decreased gradually; the number and the bond energy of the max covalent bond and the covalent bond number percent decreased gradually, too. This shows that the hardness, strength, bond energy and melting point were all decreased little by little; while, the toughness, conductivity and sintering properties were improved by degrees.

Key words: HfC_x; absent solid-solutions; EET; valence electron structure; properties

Biography: Li Jinping, Ph. D., Associate Professor, Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel/Fax: 0086-451-86402386, E-mail: lijinpj@hit.edu.cn