

Fe₂B 相价电子结构及其本质脆性*

A201-A208

李木森 傅绍丽

徐万东

张瑞林 余瑞璜

(山东工业大学, 济南 250014)

(天津大学, 天津 300072)

(吉林大学, 长春 130023)

摘 要 根据固体与分子经验电子理论对 Fe₂B 相的价电子结构进行了定量分析, 通过键距差 (Bond Length Difference) 方法计算了 Fe₂B 晶体配位团各键上的共价电子数。结果表明, 沿 (220) 位向分布的 Fe-Fe 原子键最强, 其共价电子数 $n_A = 0.3852$, 键能 $E_A = 15.7372 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。沿 [002] 位向分布的 B-B 原子键较弱, 其共价电子数 $n_D = 0.1392$, 键能 $E_D = 4.5052 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从而建立了 Fe₂B 晶体原子间的空间键络, 并从键络分布的不均匀性解释了 Fe₂B 本质脆性的产生原因。将 Fe₂B 脆性的实验观察和理论分析结果相比较, 两者吻合。

关键词 Fe₂B 相, 价电子结构, 本质脆性

~~晶体结构~~ 渗硼

多年来人们对渗硼层的硼化物脆性研究作了大量工作^[1-5], 取得一些成效, 但对硼化物的本质脆性研究则鲜见。本文根据余瑞璜提出的固体与分子经验电子理论^[6,7], 对 Fe₂B 相进行价电子结构分析, 由理论计算结果结合实验观察分析讨论 Fe₂B 本质脆性产生的原因, 这对于了解 Fe₂B 相的微观结构与宏观性能之间的关系, 改善硼化物层脆性, 提高渗硼钢件质量具有重要的实际意义。

1 Fe₂B 晶体结构、实验键距和等同键数

1.1 晶体结构

Fe₂B 属典型的金属间隙化合物, Fe 原子和 B 原子处于一种有序的结构, 因此, Fe₂B 具有金属的特征^[8]。图 1 为 Fe₂B 的晶体结构, 图 2 为 (001) 晶面上的投影。Fe₂B 结构为 C-16 型体心四方结构^[9], 空间群为 I_4/mcm (No. 140), $M = 4$, 晶胞中含有 8 个 Fe 原子和 4 个 B 原子, 它们分布在

B: 4 $a/4$, (0, 0, 0), (0, 0, 0.5c), (0, 0, c) + BC

Fe: 8 h mm, (0.167a, 0.333a, 0.25c), (0.667a, 0.167a, 0.25c), (0.833a, 0.667a, 0.25c), (0.333a, 0.833a, 0.25c) + BC.

晶体点阵常数为: $a = 0.51093 \text{ nm}$, $c = 0.42486 \text{ nm}$ 。

1.2 实验键距

对图 1 中 Fe₂B 晶胞各原子的实验键距排序如下

D_A -Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 原子间距; D_B -Fe²⁺ 与 Fe³⁺ 原子间距;

D_C -Fe²⁺ 与 B²⁺ 原子间距; D_D -B¹⁺ 与 B³⁺ 原子间距;

* 收到初稿日期: 1994-06-14, 收到修改稿日期: 1994-12-22

本文通讯联系人: 李木森, 副教授, 济南(250014) 山东工业大学材料科学与工程学院

D_{E1} -Fe² 与 Fe⁴ 原子间距; D_{E2} -Fe² 与 Fe¹ 原子间距;
 D_{F1} -Fe² 与 Fe⁵ 原子间距; D_{F2} -Fe² 与 Fe⁸ 原子间距.

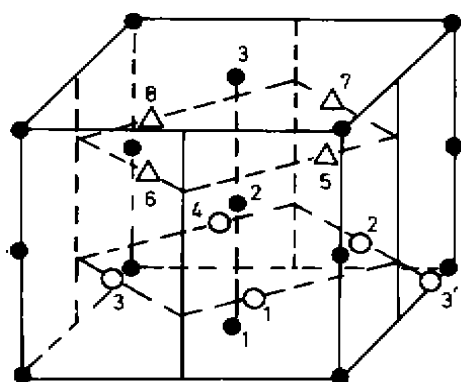


图 1 Fe₂B 晶胞结构图

Fig.1 Crystal structure of Fe₂B

●—B (on 0, 0.5c, c) △—Fe (on 0.75c)
 ○—Fe (on 0.25c)

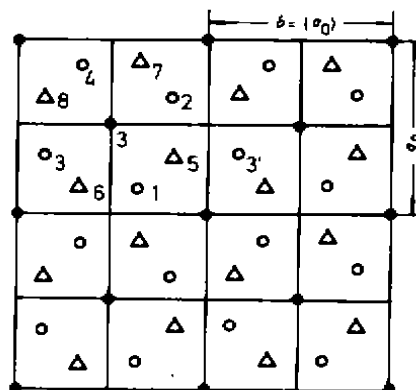


图 2 Fe₂B 晶胞原子位置在(001)面上的投影

Fig.2 Projection on (001)plane of atom sites in Fe₂B crystal

●—B (on 0, 0.5c, c) △—Fe (on 0.75c)
 ○—Fe (on 0.25c)

利用下式

$$D_{UV} = \{(x_u - x_v)^2 a^2 + (y_u - y_v)^2 b^2 + (z_u - z_v)^2 c^2\}^{1/2} \quad (1)$$

式中 u, v 表示成键的两个原子, 计算 $A-F$ 键上各原子间的实验键距为

$$\begin{aligned} D_A &= 0.24134 \text{ nm}, & D_B &= 0.24395 \text{ nm}, & D_C &= 0.21797 \text{ nm}, \\ D_D &= 0.21243 \text{ nm}, & D_{E1} &= 0.26918 \text{ nm}, & D_{E2} &= 0.26918 \text{ nm}, \\ D_{F1} &= 0.27249 \text{ nm}, & D_{F2} &= 0.40114 \text{ nm}. \end{aligned}$$

1.3 等同键数

根据公式^[10]

$$I_a = I_M I_S I_K \quad (2)$$

可以求出 $A-F$ 键的等同键数分别为

$$I_A = I_D = 2, \quad I_B = 4, \quad I_{E1} = I_{E2} = 8, \quad I_C = I_{F1} = I_{F2} = 16$$

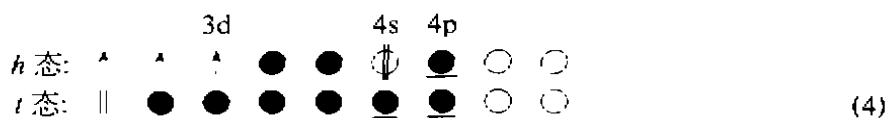
2 Fe₂B 价电子结构计算结果

Fe₂B 中的 Fe, B 原子分别为 s-p-d 杂化态和 s-p 杂化态.

Fe 的甲种杂化态为^[11]

$$[(3d^6 4s^2 \rightarrow 3d^5 4s^2 4p^1) + (3d^8 \rightarrow 3d^6 4s^1 4p^1)] \quad (3)$$

或表示为



其中 \parallel 表示哑对电子, \uparrow 表示磁电子, \bullet 表示共价电子, $\uparrow\downarrow$ 表示晶格电子, \bullet 表示等效价电子, \circ 表示空轨道.

B 原子的杂化双态为^[12]

$$(2s^2 2p^1 + 2s^1 2p^2) \quad (5)$$



Fe, B 原子杂化状态参数如表 1 所示. Fe₂B 中 Fe 原子处于甲种杂化 11 阶(A₁₁), 这是因为在该杂阶 Fe 原子的磁矩按余氏理论计算为 $m_{Fe}^{3d}(\mu_B) = 1.7925$. Brown^[13] 和 Perkins^[14] 由中子衍射实验得出 Fe₂B 中 Fe 原子磁矩为 $1.9 \mu_B$. Brown 分析认为其中 $1.62 \mu_B$ 为 3d 电子的局域磁矩, 此值正好落在 Fe 原子 A₁₁ 阶的 $1.7925 \mu_B$ 和 A₁₂ 阶的 $1.5633 \mu_B$ 之间. 考虑到中子衍射测量值不能反映全部 d 电子的局域磁矩, 则取 A₁₁ 阶较为合理. B 原子存在 6 个杂阶. Fe₂B 中 B 原子处于杂化 4 阶是根据 $|\Delta D| = |\bar{D}_\alpha - D_\alpha| < 0.005 \text{ nm}$ 的经验条件, 以选 4 阶的 $|\Delta D|$ 值最小来确定的. \bar{D}_α 为 BLD 法计算各键的理论键距.

表 1 Fe, B 原子杂化状态参数

Table 1 Hybridization state parameters of Fe and B atoms

Atom	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	τ	<i>l'</i>	<i>m'</i>	<i>n'</i>	τ'	σ	$n_{T\sigma}$	$C_{T\sigma}$
Fe	2	1	2	0	1	1	4	1	A ₁₁	5.4025	0.4025
B	2	1	0	0	1	2	0	1	4	3	0.7648

表 2 示出了 BLD 法^[6] 计算 Fe₂B 价电子结构结果.

3 Fe₂B 晶胞中各键键能的计算结果

由于 Fe 原子和 B 原子分别为 s-p-d 杂化态和 s-p 杂化态, 则原子的成键能力 *f* 可由下式计算^[15]

$$\begin{aligned}
 f_{Fe} &= \sqrt{\alpha_{Fe}} + \sqrt{3\beta_{Fe}} + \sqrt{5\gamma_{Fe}} \\
 f_B &= \sqrt{\alpha_B} + \sqrt{3\beta_B}
 \end{aligned} \quad (7)$$

式中 α, β, γ 可由下式得出

$$\begin{aligned}\alpha &= [l\tau + (l'\tau' - l\tau)C_{\sigma}] / n_{T\sigma} \\ \beta &= [m + (m' - m)C_{\sigma}] / n_{T\sigma} \\ \gamma &= [n + (n' - n)C_{\sigma}] / n_{T\sigma}\end{aligned}\quad (8)$$

式中 $l, m, n, \tau, l', m', n', \tau', C_{\sigma}$ 和 $n_{T\sigma}$ 的取值见表 1.

再按下式计算 Fe-Fe 和 B-B 原子间共价键键能

$$E_x = b \cdot f \cdot n_x / [D(n_x)] \quad (9)$$

式中 b 是电子对核电荷的屏蔽作用系数, n_x 是 α 键的共价电子对数; $D(n_x)$ 是 α 键的实验键距, n_x 和 $D(n_x)$ 值见表 2 和 1.2 节.

表 2 Fe₂B 价电子结构

Table 2 Valence electron structure of Fe₂B

Hybridization parameter	Atom	σ	$R(l)$, nm	n_{Co}	n_{ls}	m_{Fe}^{3d}, μ_B
	Fe	A_{11}	0.1075	4.2075	1.1950	1.7929
	B	4	0.0798	2.5296	0.4704	
Bond order	D_x , nm	n_x	Bond order	\bar{D}_x , nm	n_x	
A	0.23987	0.3852	D	0.21096	0.1392	
B	0.24248	0.3485	E	0.26770	0.1323	
C	0.21650	0.3264	F	0.27102	0.1165	
		$ \Delta D = \bar{D}_x - D_x = 0.00147 \text{ nm}$		$ \Delta D / D(n_x) = 0.6\%$		$\beta = 0.0600 \text{ nm}$
Magnetic moment	Experimental value	Theoretical value	Δm_{Fe}^{3d}	$\Delta m_{Fe}^{3d} / m_{Fe}^{3d}$		
m_{Fe}^{3d}, μ_B	1.62	1.7925	0.1725	9.6%		

表 3 Fe₂B 晶胞各键键能的计算结果

Table 3 Calculation results of bond energy of Fe₂B cell

Atom	α	β	γ	f	b	
Fe	0.0745	0.1851	0.5192	2.6293	37.5	
B	0.2549	0.5883		1.8334	37.5	
Bond energy	A	B	C	D	E	F
E_x , kJ/mol	15.7372	14.0855	12.3293	4.5052	4.8466	4.2155

Fe-B 原子间共价键键能可由下式计算^[16]

$$E'_x = \bar{B}_x \cdot \bar{F}_x \cdot n_x / [D(n_x)] \quad (10)$$

式中 $\bar{B}_x = \sqrt{b_{Fe} \cdot b_B}$, $\bar{F}_x = \sqrt{f_{Fe} \cdot f_B}$.

由此计算出 Fe_2B 各键键能结果如表 3 所示.

4 Fe_2B 晶胞空间键络与本质脆性分析

由价电子结构和键能计算结果可知, Fe_2B 晶胞中最强键为沿 $\langle 220 \rangle$ 位向分布的 $\text{Fe}^2\text{-Fe}$ 原子键. 该键在原子配位团中共有 8 条, 它们将最近邻的各个原子配位团相互牢固连结, 构成强键键络. 该键上共价电子对数 $n_A = 0.3852$, 键能为 15.7372 kJ/mol , 这似乎难以解释 Fe_2B 硬度 $\text{HV}(1200\text{--}1800)$ 高的事实. 但只要将原子配位团中各键(除 B-B 间的 D 键)投影到 (001) 面, 就不难看出该面上的键络分布十分密集, 如图 3 所示. 这正是 Fe_2B 虽然单键强度不高, 但硬度却很高的主要原因.

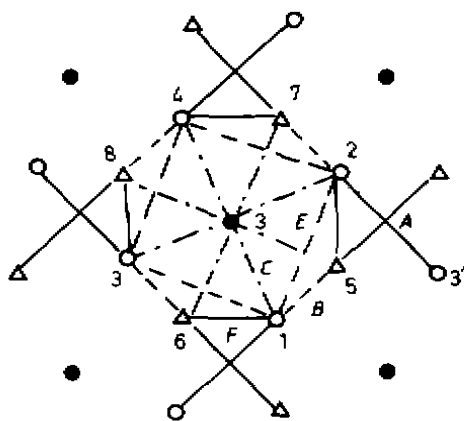


图 3 Fe_2B 晶胞各键在 (001) 面上的投影

Fig.3 Projection on (001) plane of every bond in Fe_2B cell

●—B (on $0.05c, c$) \triangle —Fe (on $0.75c$)
○—Fe (on $0.25c$)

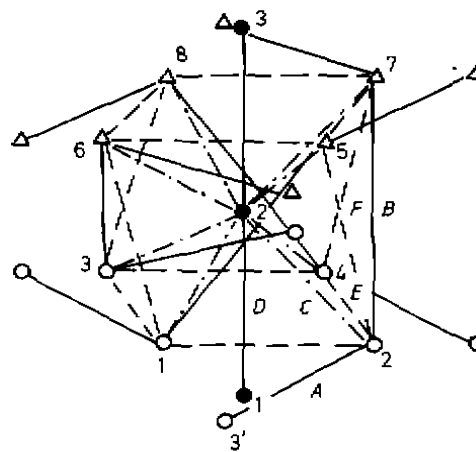


图 4 Fe_2B 晶体原子配位团和空间键络分布

Fig.4 Atomic coordinate cluster and space bond network of Fe_2B crystal

●—B (on $0.05c, c$) \triangle —Fe (on $0.75c$)
○—Fe (on $0.25c$)

沿 $\langle 113 \rangle$ 位向的 $\text{Fe}^2\text{-Fe}^7$ 原子键和沿 $\langle 423 \rangle$ 位向的 $\text{Fe}^2\text{-B}^2$ 原子键强度仅次于 $\text{Fe}^2\text{-Fe}^{3'}$ 原子键. 沿 $\langle 002 \rangle$ 位向分布的 B-B 键, 以及沿 $\langle 130 \rangle$ 位向分布的 $\text{Fe}^2\text{-Fe}^4$ 键和沿 $\langle 023 \rangle$ 分布的 $\text{Fe}^2\text{-Fe}^5$ 键强度较弱, 键能较低. 因此, Fe_2B 相空间键络沿各个位向的分布是不均匀的, 在外力作用下, 弱键处容易断开, 导致脆性裂纹产生.

图 4 为 Fe_2B 晶胞原子配位团和空间键络分布示意图. 配位团包括 8 个 Fe 原子和 3 个 B 原子, 它由最强键与最近邻 4 个配位团相互结合. 空间键络中 $[002]$ 位向的 B-B 键较弱, 是造成 Fe_2B 产生本质脆性的原因. $[002]$ 位向是 Fe_2B 相生长的择优方向^[17]. 这是因为 B 原子列在该位向间距最小, 所以 B 原子列周围空隙最大, B 原子沿此方向扩散最快, 形成柱状晶的织构. 图 5 为在扫描电镜下观察到的 Fe_2B 立体形貌, 样品是通过单面渗硼后, 在盐酸溶液中腐蚀掉基体而制成的. 显露的硼针基本垂直于表面沿 $[002]$ 位向平行排列. 显然, Fe_2B 柱状晶具有明显的各向异性, 而恰好其织构位向为 B-B 弱键相连. 所以, 当外力均匀作用在各个位向上

时, [002]位向最容易发生断键, 导致 Fe_2B 相表现出较高的本质脆性.

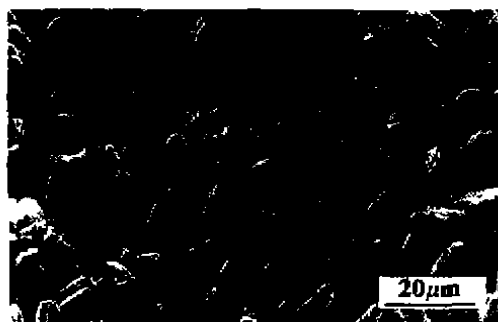


图 5 Fe_2B 柱状晶的 SEM 照片

Fig.5 SEM photograph of columnar Fe_2B crystal



图 6 Fe_2B 层断口形貌的 SEM 照片

Fig.6 SEM photograph of fracture of boronized steel foil

图 6 是将 45 钢经 850°C 、4 h 处理的单面渗硼薄片, 折断后在扫描电镜下观察到的断口形貌. 从中可以看出渗硼层断口特征为穿晶解理和沿晶解理开裂, 是典型的脆性断口.

5 Fe_2B 相脆性的实验观察

采用显微硬度压痕结合声发射可以对硼化物层脆性进行检测^[18]. 当金刚石压头在一定负荷下压入 Fe_2B 层时, 由于应力集中, 容易在压痕 4 个棱角处产生裂纹. 实验观察发现, 单相 Fe_2B 层上的压痕裂纹几乎都沿与表面平行方向扩展, 这已由较多的实验证明. 图 7 为 Fe_2B 层上形成压痕裂纹的扫描电镜照片. 压痕负荷约为 2 N, 时间 10 s. 显然, 压痕裂纹扩展方向基本与表面平行(或垂直于 Fe_2B 择优生长的 [002] 位向), 表明该位向是 Fe_2B 晶体的弱化区. Fe_2B 价电子结构计算结果证明, 其键络沿 [002] 位向较弱, 沿此位向排列的 B 原子之间的结合力小, 在外力作用下易于断键, 而裂纹扩展方向应垂直于 [002] 位向, 即平行于渗硼层表面的位向, 这与实验观察的结果完全相符.

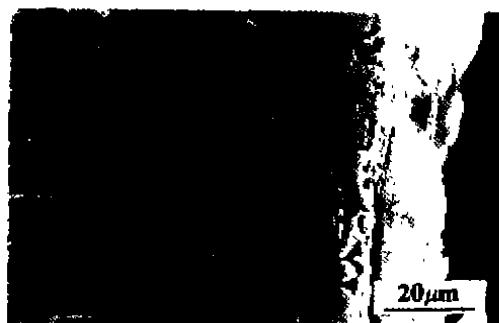


图 7 Fe_2B 层压痕裂纹的 SEM 照片

Fig.7 SEM photograph of indentation cracks on Fe_2B layer

6 结 论

(1) Fe_2B 相价电子结构计算结果表明, 其空间键络分布是不均匀的, 沿 $\langle 220 \rangle$ 位向的 Fe-Fe 原子间存在最强键, 其共价电子对数 $n_A = 0.3852$, 键能 $E_A = 15.7372 \text{ kJ/mol}$. 最强键将 Fe_2B 原子配位团与最近邻原子配位团相互牢固连结, 沿 [002] 位向的 B-B 原子键较弱,

$n_D = 0.1392$, $E_D = 4.5052$ kJ/mol. [002]位向是 Fe₂B 晶体生长的择优位向, 恰由 B-B 弱键相连, 则在外力作用下, 此位向的 B-B 键易于断裂, 即 Fe₂B 本质脆性产生的主要原因。

(2) Fe₂B 脆性实验表明, 其脆性大小与择优生长形成的织构有关, 显微压痕裂纹一般平行于试样表面(即垂直于[002]位向)扩展。此弱化位向与 Fe₂B 键络分析中 B-B 弱键位向相符合, 由此证明了固体与分子经验电子理论的计算结果与实验观察结果是一致的, 从而为研究表面硬化层的脆性机理提供了一条新的途径。

参 考 文 献

- 1 片桐敏夫. 金属表面技术, 1978; 29(5): 256
- 2 周建初, 王介淦, 滕立霞, 赵荣椿, 张世雄. 金属热处理学报, 1980; 1(2): 41
- 3 吴鲁周, 高金华. 金属热处理, 1983; 6: 42
- 4 Liliental W, Tacikowski J. *Industrial Heating*, 1980; 47(4): 34
- 5 何孝渝, 虞润林, 王 玲, 吴宝善, 宣建功. 兰州大学学报(自然科学版), 1984; 20(2): 22
- 6 余瑞璜. 科学通报, 1978; 23: 217
- 7 余瑞璜. 科学通报, 1981; 26: 206
- 8 Aronsson B, Lundstrom T, Rundqvist S. In: *Borides, Silicides and Phosphides*, London: Methuen, 1965: 195
- 9 Pearson W B. *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*. New York: Pergamon, 1958: 220
- 10 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993: 236
- 11 余瑞璜. 金属学报, 1982; 18: 336
- 12 余瑞璜. 吉林大学自然科学学报, 1977; 4: 67
- 13 Brown P J, Cox J L. *Philos Mag*, 1971; 23: 705
- 14 Perkins R S, Brown P J. *J Phys, F: Metal Phys*, 1974; 4: 906
- 15 张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993: 268
- 16 徐万东, 张瑞林, 余瑞璜. 中国科学, 1988; A18(3): 323
- 17 孟陈吕, 张何刘. 钢铁, 1979; 14(5): 35
- 18 李木森, 侯绪荣, 郭晓燕, 邹习文. 理化检验(物理分册), 1989; 27(1): 7

VALENCE ELECTRON STRUCTURE OF Fe_2B PHASE AND ITS EIGEN-BRITTLINESS

LI Musen, FU Shaoli (Shandong University of Technology, Jinan 250014), XU Wandong (Tianjin University, Tianjin 300072), ZHANG Ruilin, YU Ruihuang (Jilin University, Changchun 130023)

(Manuscript received 1994-06-14, in revised form 1994-12-22)

ABSTRACT The valence electron structure of Fe_2B phase was studied on the basis of Yu's empirical electron theory of solids and molecules. The values of valence electrons on every bond in an atomic coordinate cluster were calculated by the method of bond length difference (BLD). The results showed that the bonds between Fe-Fe atoms along $\langle 220 \rangle$ direction were strongest, of which the value of valence electrons $n_A = 0.3852$ and the bond energy $E_A = 15.7372$ kJ/mol; The bonds between B-B atoms along $[002]$ direction were weaker, of which $n_D = 0.1392$ and $E_D = 4.5052$ kJ/mol. A space bond network of Fe_2B crystal was built, so the cause of the eigen-brittleness could be translated by a heterogeneity of the bond distribution. Comparing experimental results to theoretical analysis, it came to the conclusion that there was a conformability between them.

KEY WORDS Fe_2B phase, valence electron structure, eigen-brittleness

Correspondent: LI Musen, associate professor, Material Science and Engineering Institute, Shandong University of Technology, Jinan 250014