

M₃C 型碳化物层内和层间键合力迥异系数

叶以富^① 范同祥^② 尚玉侠^① 陈宗民^①

(^①山东工业大学材料学院, 济南 250061; ^②上海交通大学复合材料研究所, 上海 200030)

摘要 根据固体与分子经验电子理论, 计算了低合金白口铸铁中 M₃C 型碳化物的价电子结构及其晶胞中各共价键的键能, 提出了层内与层间键合力迥异系数 θ , 并据此分析了凝固过程中合金元素 Cr, Mn 和 W 对渗碳体形貌的影响.

关键词 经验电子理论 价电子结构 合金渗碳体

本文根据文献[1~5]计算低合金白口铸铁中 M₃C 型碳化物的价电子结构, 并探讨合金元素 Cr, Mn, W 对渗碳体形貌影响的原因.

1 M₃C 型碳化物的晶体结构、等同键数与实验键距

1.1 M₃C 型碳化物的晶体结构

根据文献[5], Fe₃C 为正交晶系, DO₁₁ 型结构, 空间群 P_{nma} (No. 62), $M = 4$. 在 21℃ 时, 晶格常数为: $a = 0.5089 \text{ nm}$, $b = 0.67433 \text{ nm}$, $c = 0.45235 \text{ nm}$, 原子位置坐标参数如下

Fe1: 4 cm $x = 0.0400$, $z = 0.8330$;

Fe2: 8 dI $x = 0.1830$, $y = 0.0650$, $z = 0.3330$;

C: 40 cm $x = 0.8600$, $z = 0.4700$.

Fe₃C 中的 Fe 原子可以被合金元素 Cr, Mn, W 所替代, 形成 (Fe, Cr)₃C, (Fe, Mn)₃C 和 (Fe, W)₃C, Cr, Mn, W 原子取代的是 Fe₃C 中的 Fe1 位置^[6], 而且这种替代仅引起晶格常数的少许变化^[7]. 由于不能准确的判定 (Fe, Cr)₃C, (Fe, Mn)₃C 和 (Fe, W)₃C 中确切的 x, y, z 值, 因此, 本文对这几种碳化物价电子结构的计算全部采用 Fe₃C 的 x, y, z 值, 这种晶格常数的少许变化对其价电子结构的影响, 可通过其价电子结构中原子杂阶的变化来反映.

1.2 等同键数

由结构式 Fe₃C = Fe1Fe₂C, (Fe, Cr)₃C = CrFe₂C, (Fe, Mn)₃C = MnFe₂C 和 (Fe, W)₃C = WFe₂C, 利用公式^[3] $I_a = I_M I_S I_K$, 求得对应各种键的等同键数 I_a 如表1~3所示.

1.3 实验键距

利用公式^[3] $D_{uv} = \{(X_u - X_v)^2 a^2 + (Y_u - Y_v)^2 b^2 + (Z_u - Z_v)^2 c^2\}^{1/2}$ 求得各晶胞各实验键距值如表1~3所示, 式中, D_{uv} 为 u, v 两原子的间距即实验键距值; X_u, Y_u, Z_u 为原子 u 的坐标; X_v, Y_v, Z_v 为原子 v 的坐标; a, b, c 为晶格常数.

2 价电子结构

由BLD方法计算的 $(Fe, Cr)_3C$ 、 $(Fe, Mn)_3C$ 和 $(Fe, W)_3C$ 的高温价电子结构结果如表1~3所示(为节省篇幅,表1只列出前10种键上的结果,表2、表3只列出本文需用的结果,余可类推)。

表1 $(Fe, Cr)_3C$ 高温价电子结构^{a)}

键	I_a	D_n/nm	D_{1n}/nm	n_a	$E(\alpha)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$D_n(1)$ C—Cr	2	0.856 320	0.183 348	1.260 01	259.522 10
$D_n(2)$ C—Fe2	4	0.188 021	0.185 737	0.958 42	183.441 50
$D_n(3)$ Fe2—Cr	4	0.231 383	0.229 099	0.744 20	160.160 30
$D_n(4)$ C—Cr	2	0.206 060	0.203 776	0.575 32	106.749 70
$D_n(5)$ Cr—Cr	2	0.254 929	0.252 645	0.361 62	75.046 86
$D_n(6)$ Cr—Fe2	4	0.252 260	0.249 976	0.337 77	66.753 76
$D_n(7)$ C—Fe2	4	0.215 455	0.213 171	0.334 44	55.861 67
$D_n(8)$ Fe2—Fe2	4	0.251 967	0.249 683	0.278 45	51.735 89
$D_n(9)$ Fe2—Fe2	2	0.255 344	0.253 060	0.247 37	45.406 12
$D_n(10)$ Cr—Fe2	8	0.265 293	0.263 009	0.202 55	38.018 38

a)Cr: 1~18, Fe2: 1~18, EPS=0.005 00; Fe2: B17, $R1(Fe2)=0.108\ 33\ \text{nm}$, $n_c(Fe2)=5.913\ 5$, Cr: B8, $R1(Cr)=0.113\ 07\ \text{nm}$, $n_c(Cr)=3.617\ 7$

表2 $(Fe, Mn)_3C$ 高温价电子结构^{a)}

键	I_a	D_n/nm	D_{1n}/nm	n_a	$E(\alpha)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$D_n(1)$ C—Mn	2	0.185 632	0.190 243	1.098 87	159.001 40
$D_n(8)$ Fe2—Fe2	4	0.251 967	0.256 578	0.304 34	42.305 48

a)Mn: 1~18, Fe2: 1~18, EPS=0.005 00; Fe2: B12, $R1(Fe2)=0.112\ 79\ \text{nm}$, $n_c(Fe2)=4.240\ 0$, Mn: B1, $R1(Mn)=0.116\ 40\ \text{nm}$; $n_c(Mn)=4.000\ 0$

表3 $(Fe, W)_3C$ 高温价电子结构^{a)}

键	I_a	D_n/nm	D_{1n}/nm	n_a	$E(\alpha)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$D_n(1)$ C—W	2	0.185 632	0.189 620	1.518 24	285.009 20
$D_n(9)$ Fe2—Fe2	4	0.251 967	0.255 955	0.247 41	44.615 97

a)W: 1~18, Fe2: 1~18, EPS=0.005 00; Fe2: B15, $R1(Fe2)=0.109\ 78\ \text{nm}$, $n_c(Fe2)=5.371\ 0$, W: B1, $R1(W)=0.124\ 20\ \text{nm}$, $n_c(W)=4.000\ 0$

表1~3中,1~18表示该原子有1~18个杂阶,EPS表示余氏理论中的判定条件,B表示高温杂化,后面的数字表示该原子所处的杂阶数,R1表示该原子的单键半距, n_c 表示该原子上的共价电子数, I_a 表示对应键上的等同键数, D_n 表示该键的实验键距, D_{1n} 表示理论键距, n_a 表示该键上的共价电子对数, $E(\alpha)$ 表示对应各键的共价键能。

3 键合力迥异系数

3.1 层内与层间键合力迥异系数 θ 的提出

Fe_3C 晶格中有4个Fe1,8个Fe2和4个C。Таран等经X射线衍射分析认为铁原子并不是排列成八面体而是排列成棱柱体^[8],如图1所示,即8个铁原子处于棱柱体的顶尖上,而2个C原子处于棱柱体之内,碳原子与铁原子之间以共价键相联结。由图1可清楚地看到渗碳体的层状晶体结构。

在铁碳合金的凝固过程中,渗碳体常呈片状特征.这与其晶体结构键络的特点有关.图 2 示出了以 C 原子为中心的 Fe—C 三棱柱配位体团.它包括了晶体的全部最强键和绝大部分次强键,可看作是最强键络基元.这种基元连贯地排列成强键键络.图 3 示意性地绘出了沿 (a, c) 面强键键络的分布.由图 3 可见,沿 (a, c) 面,晶体强键呈连续分布.

图 4 示出了沿 (b, c) 面的键络分布.由图 4 可以看出,沿 b 方向强键键络不是连续的,有强键层带与弱键层带交替出现的特点.图中影线示出了弱键层带,通过弱键连接着两个强键层的只有 Fe2—Fe2 键($D_n(\text{Fe2—Fe2}) = 0.251\ 967\ \text{nm}$).

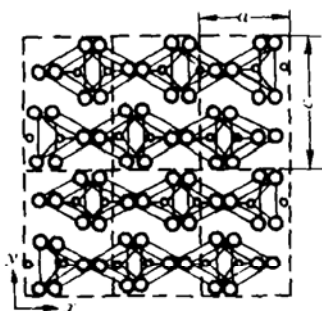


图 1 渗碳体晶体平面图

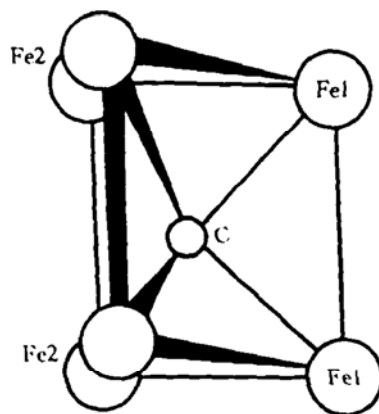


图 2 Fe—C 三棱柱配位图

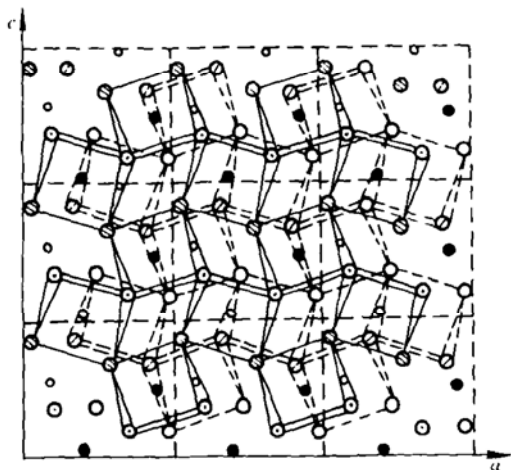


图 3 Fe_3C 沿 (a, c) 面强键键络分布

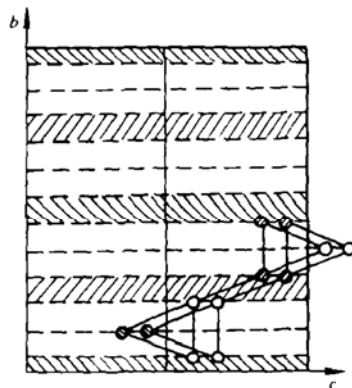


图 4 Fe_3C 沿 (b, c) 面键络分布

在强键层带中,最强键 $n_A(\text{C—Fe1}) = 0.997\ 62^{[5]}$,由此计算的键能 $E_A(\text{C—Fe1}) = 177.002\ \text{kJ/mol}$,而连接两个强键层带的弱键 $n_a(\text{Fe2—Fe2}) = 0.335\ 20^{[5]}$,由此计算的键能 $E(\text{Fe2—Fe2}) = 57.813\ 66\ \text{kJ/mol}$, $E_A(\text{C—Fe1})/E(\text{Fe2—Fe2})$ 竟达 3.061 56.

渗碳体 Fe_3C 之所以在凝固过程中长成片状,是由其晶体结构和各向异性决定的,也就是说由层内和层间键络的结合力差异决定的.渗碳体晶体含碳配位单元层内键络结合力可以用最强共价键 C—Me 间的键能来表示,而层间键络结合力可以用 Fe2—Fe2 ($D_n = 0.251\ 967\ \text{nm}$)

之间的键能来表示. 现定义层内与层间键合力的差异用层内与层间键合力迥异系数 θ 来表示 $\theta = E_A(C-Me)/E(Fe_2-Fe_2)$, θ 在一定程度上反映了渗碳体晶体层内与层间各向异性的程度, θ 值越大, 渗碳体晶体层内与层间各向异性的程度越大, 就越容易长成片状, θ 值的大小反映了白口铸铁在正常凝固条件下渗碳体长成片状的趋势.

正是由于 Fe_3C 各向异性的层状晶体结构, 在晶体生长过程中, 层间沿 b 方向原子堆积容易在弱键处中断, 而层内沿 (a, c) 面由于强键络的连续分布, 原子堆积不易中断, 所以 b 方向的生长速度要比沿 a 方向和沿 c 方向的慢, 故而长成片状, 即厚度要比长度和宽度小得多.

3.2 合金元素 Mn, Cr, W 在凝固过程中对渗碳体形貌的影响

在低合金白口铸铁中, 合金元素 Mn, Cr, W 由于取代 Fe_3C 中 Fe1, 从而改变了渗碳体的价电子结构. 表 1~3 中的价电子结构计算结果表明, 在 $(Fe, Mn)_3C$, $(Fe, Cr)_3C$ 和 $(Fe, W)_3C$ 的晶胞中, 最强键均为 C—Me 键, 这和文献[9]是吻合的. M_3C 型碳化物的层间和层内键络的结合力差异仍然存在. 含碳配位单元层内键络结合力可以用最强共价键 C—Me 间的键能来表示, 而层间键络结合力仍可用 Fe_2-Fe_2 ($D_n = 0.251\ 967\ nm$) 之间的键能来表示, 则层内与层间键合力迥异系数 θ 的计算如下:

对于 Fe_3C , $\theta_1 = E_A(C-Fe1)/E(Fe_2-Fe_2) = 177.002\ 00/57.813\ 66 = 3.061\ 56$;

对于 $(Fe, Mn)_3C$, $\theta_2 = E_A(C-Mn)/E(Fe_2-Fe_2) = 159.001\ 40/42.305\ 48 = 3.758\ 40$;

对于 $(Fe, Cr)_3C$, $\theta_3 = E_A(C-Cr)/E(Fe_2-Fe_2) = 259.522\ 10/51.735\ 89 = 5.016\ 29$;

对于 $(Fe, W)_3C$, $\theta_4 = E_A(C-W)/E(Fe_2-Fe_2) = 285.009\ 20/44.615\ 97 = 6.392\ 98$.

以上 θ 的计算说明, 白口铸铁在正常凝固的过程中, 合金元素的作用在于改变了渗碳体的价电子结构, 从而改变了层内与层间键合力的差异, 即改变了 θ 值, 最终影响到渗碳体的形貌, 因为 θ_2 接近 θ_1 , 所以加入 Mn 以后, 渗碳体形貌的变化不是很明显, 而 θ_3 和 θ_4 比 θ_1 大得多, 所以合金元素 Cr, W 的加入, 极大地增强了渗碳体长成片状的趋势. 这与实验的结果是一致的.

参 考 文 献

- 1 叶以富, 尚玉侠, 范同祥, 等. 碳化物团球化与价电子结构. 科学通报, 1996, 41(4): 381~382
- 2 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论. 科学通报, 1978, 23(4): 217~224
- 3 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, 1992. 249~256
- 4 刘志林, 孙振国, 李志林, 等. 铸铁凝固理论中的结构形成因子. 科学通报, 1995, 40(4): 311~313
- 5 余瑞璜, 张瑞林, 郑伟涛, 等. 渗碳体价电子结构及其性质的分析. 科学通报, 1993, 38(7): 665~668
- 6 李玉清. 高温合金晶界间隙相. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 71
- 7 桶谷繁雄. 电子线回折による金属炭化物の研究. 东京: マグネ株式会社, 1971. 168
- 8 Таран, Ю Н, Новик, В И. Строение Цементита Белого Чугуна Литейное Производство, 1967, (1): 34~38
- 9 刘志林. 合金价电子结构与成分设计. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993. 45~67