

## C32 型过渡金属硼化物的稳定性\*

王文魁

(中国科学院物理研究所)

IV-VI族过渡金属与硼组成 C32 型的二硼化物  $MB_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo$ ), 其 B—B 键呈六角形网。这类化合物具有耐热性好、熔点高、硬度大、抗化学浸蚀等一系列特性。因此, 人们对这些化合物的稳定性很感兴趣, 并从不同角度进行研究<sup>[1-3]</sup>。

最近, G. V. Samsonov 等<sup>[2]</sup>指出 B—B 键对  $MB_2$  化合物的稳定性起主导作用, 并得出弹性模量和热膨胀系数与硼  $sp$  态占据的关系。此外, K. R. Spear<sup>[3]</sup>用晶体学参数表示化学键的强度, 在他研究的金属硼化物中, 过渡金属是属于较小的一类原子, 他指出这类金属硼化物的稳定性主要决定于 B—B 键及 M—B 键。

与 A 15 相相似<sup>[4]</sup>, 从原子间的对势模型也

可讨论 C32 型  $MB_2$  化合物的稳定性问题。该系化合物中 B 原子数比 M 原子数多一倍, 而且 B—B 原子间距离很近(原子间最近距离为  $a_0/\sqrt{3}$ ), 故 B—B 键对相稳定性的贡献应较大。M—B 原子对数虽然也较多, 但其原子间距离甚大[原子间最近距离为  $(a_0^2/3 + c_0^2/4)^{1/2}$ ], 因此, M—B 键对稳定性的贡献可能不如 B—B 键的大。M—M 原子对数目少, 且原子间距离较大(原子间最近距离为  $a_0$ ), 因而 M—M 键的贡献也较小。

由上可见, B—B 键对该系化合物的稳定性起主要作用是比较肯定的。我们要进一步讨论的问题就在于相稳定性随 B—B 键强度的变化有何规律, 以及如何描述该键的强度。任何

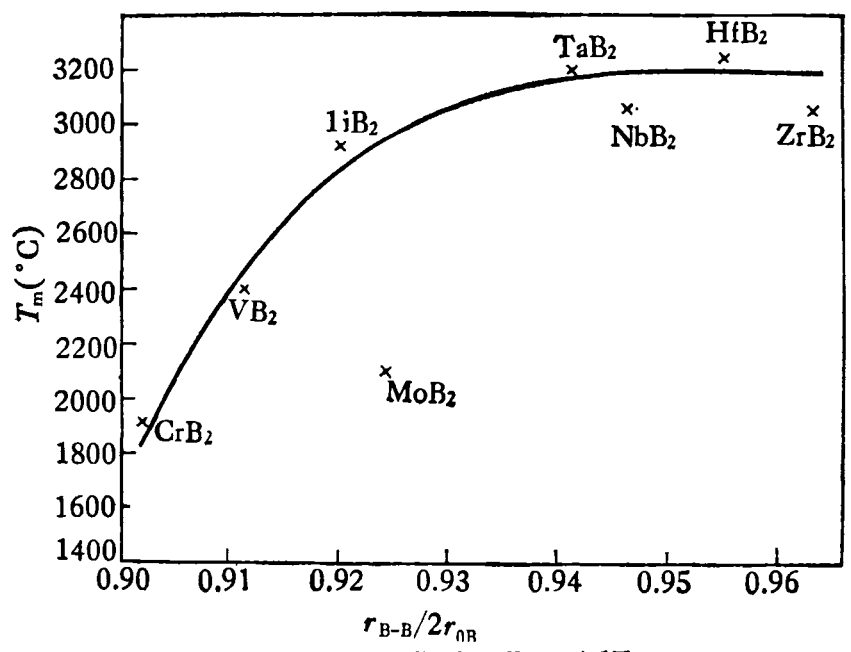


图 1  $T_m - (r_{B-B}/2r_{0B})$  关系图

\* 1979 年 11 月 21 日收到。

一个表示键强度的参量,都应该用某些反应相稳定性的物性数据来检验。比较现有 $MB_2$ 化合物的熔点数据<sup>[1,5-7]</sup>,可知不同作者给出的结果十分接近。此外,该系化合物的多数,其生成热数据<sup>[1,5,7,8]</sup>同其熔点大体是相对应的。因此,以下选熔点并辅以生成热数据做为表征相稳定性的物理量。

采用与文献[4]同样的方法,可得表示B—B键强度的键参量 $r_{B-B}/2r_{0B}$ ,而且在所研究的化合物范围内,不难看出 $r_{B-B}/2r_{0B}$ 值越大,B—B键越强, $r_{B-B}$ 为C32型 $MB_2$ 化合物中B—B原子间最近距离, $r_{0B}$ 为硼原子的A1结构原子半径,以下计算 $r_{B-B}/2r_{0B}$ 值时,诸化合物的 $r_{B-B}$ 值均引自文献[3],并以硼的12配位金属半径<sup>[9]</sup>代替 $r_{0B}$ 。

图1,2分别是 $T_m$ (熔点)—( $r_{B-B}/2r_{0B}$ )值及 $\Delta H_f$ (生成热)—( $r_{B-B}/2r_{0B}$ )值的关系图。这些化合物的熔点 $T_m$ 随 $r_{B-B}/2r_{0B}$ 值的增加而增加,并当熔点超过约3000°C后基本保持不变。按 $M_0B_2$ 的键参数值其熔点偏低,但它是唯一在高温下(>1600°C)才存在并是偏离化学配比的相<sup>[10]</sup>。生成热大体也是随 $r_{B-B}/2r_{0B}$ 值的增加而增加的。

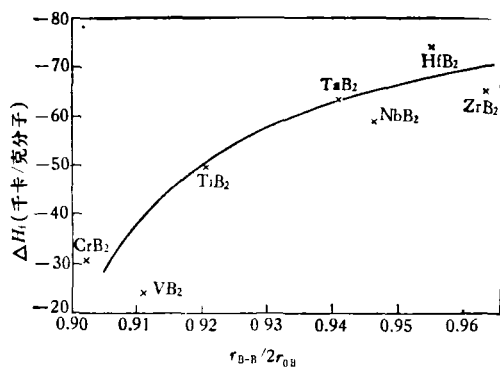


图2  $\Delta H_f$ —( $r_{B-B}/2r_{0B}$ )关系图

本文没有采用弹性模量和热膨胀系数来表示相稳定性,因为缺少足够的弹性模量数据,而对多数 $MB_2$ 化合物,不同作者的热膨胀系数数据相差相当大<sup>[1,7]</sup>,况且这两个物理性质又是各向异性的。

用文献[2]或[3]给出的键参量,不能得到

物理

与熔点及生成热呈有规律的关系。

对某些化合物,不同作者得到的生成热数据也有一定出入<sup>[1,5,7]</sup>,以上在引用时有所选择,以便与其他物性如熔点等相对应,否则熔点 $T_m$ 与 $r_{B-B}/2r_{0B}$ 值的规律性不够明显,但其变化总趋势基本不变。

除熔点外,不同作者给出的其他物理量均有一定大小的差别,这是测量误差以及原料纯度、与化学配比的偏离等原因造成的。正因为用来表示相稳定性的物性数据不多,更有必要找出反应相稳定性的键参量。如上所述,用本文给出的键参数可大体说明该系化合物的稳定性。

当然M—M键、M—B键对C32型硼化物的相稳定性也应有所贡献。例如,上述 $T_m$ 及 $\Delta H_f$ 值随 $r_{B-B}/2r_{0B}$ 值增加到一定程度后大体不再增加,很可能是B—B键强度的增加伴随着M—M键强度的降低等所致。但从上面分析可见,它们的大小将不大可能从根本上改变相稳定性随B—B键强度排列的顺序。

所用键参量在说明A15相及C32相的稳定性方面都能得到一定的结果。它在某些其他结构的相稳定性研究中,也可能是比较好的参量,关于其他相的结果将另行讨论。

作者感谢何寿安同志的指导。

## 参 考 文 献

- [1] R. M. Adams, Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes, (1964), 311.
- [2] G. V. Samsonov, Yu. M. Goryachev and B. A. Kovenskaya, *Journal of the Less-Common Metals*, 47(1976), 147
- [3] Karl E. Spear, *Journal of the Less-Common Metals*, 47(1976), 195.
- [4] 王文魁, 物理学报, 28(1979), 435.
- [5] У. Д. Верятин и др., *Термодинамические Свойства Неорганических Веществ*, Атомиздат, (1965), 172.
- [6] 冯端等, 金属物理, 科学出版社, (1964), 91.
- [7] Г. В. Савинский, *难熔化合物手册*, 中国工业出版社, (1965).
- [8] W. S. Williams, *Journal Phys. Chem.*, 65(1961), 2213
- [9] F. Laves, *Theory of alloy phases*, (1956), 131.
- [10] R. Steinitz, I. Bunder and D. Moskowitz, *J. Metals*, 4(1952), 983.