

 材料科学与工程专业  
本科系列教材

# 无机材料科学基础

Wuji Cailiao Kexue Jichu

主 编 马建丽  
副主编 鄂 磊



重庆大学出版社

<http://www.cqup.com.cn>



# 无机材料科学基础

主 编 马建丽  
副主编 鄂 磊

重庆大学出版社

## 内 容 摘 要

本书较全面地介绍了无机材料科学和工程的基础理论,反映了无机材料学科的近代发展状况与水平,具有新颖性和易读性,深广度适中,重点突出,普适性强,在引入新知识的方法上注意了思维方法和分析能力的培养,在文字叙述上概念准确、严谨,数据正确可靠,图、表、事例典型,深入浅出,便于读者理解、自学。本书共10章,内容包括结晶学基础、晶体结构与晶体中的缺陷、无机熔体与非晶态固体、胶体化学基础、表面与界面、热力学应用、相平衡与相图、扩散与固相反应、相变、烧结。

本书可作为高等学校材料科学与工程专业、无机非金属材料科学与工程专业等的专业基础课教材,同时也适用于相关专业研究生的教学与科研,还可供材料相关领域的科技人员使用和参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机材料科学基础/马建丽主编. —重庆:重庆大学出版社,2008.8

(材料科学与工程专业本科系列教材)

ISBN 978-7-5624-4498-5

I. 无… II. 马… III. 无机材料—材料科学—高等学校—教材 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 071083 号.

## 无机材料科学基础

主 编 马建丽

副主编 鄧 磊

责任编辑:曾令维 邵孟春 版式设计:曾令维

责任校对:谢 芳 责任印制:赵 晟

\*

重庆大学出版社出版发行

出版人:张鸽盛

社址:重庆市沙坪坝正街 174 号重庆大学(A 区)内

邮编:400030

电话:(023) 65102378 65105781

传真:(023) 65103686 65105565

网址: <http://www.cqup.com.cn>

邮箱: [fxk@cqup.com.cn](mailto:fxk@cqup.com.cn) (市场营销部)

全国新华书店经销

重庆华林天美印务有限公司印刷

\*

开本:787 × 1092 1/16 印张:23.25 字数:580 千

2008 年 8 月第 1 版 2008 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—3 000

ISBN 978-7-5624-4498-5 定价:35.00 元

---

本书如有印刷、装订等质量问题,本社负责调换

版权所有,请勿擅自翻印和用本书

制作各类出版物及配套用书,违者必究

# 前言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础,20 世纪 70 年代人们把信息、材料和能源誉为当代文明的 3 大支柱。20 世纪 80 年代以高技术群为代表的新技术革命,又把新材料、信息技术和生物技术并列为技术革命的重要标志。这主要是因为材料与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。

材料除了具有重要性和普遍性外,还具有多样性。因此,材料的分类也是多种多样的。从物理和化学属性来分,可分为金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和不同类型材料组成的复合材料。从用途来分,可分为电子材料、航空航天材料、核材料、能源材料、建筑材料、生物材料等。更常见的两种分类方法则是结构材料与功能材料;传统材料与新型材料(先进材料)。

无机材料是材料的重要组成部分,它不仅是人类认识和应用最早的材料,而且具有金属材料和有机高分子材料所无法比拟的优异性能,在现代科学技术中占有越来越重要的地位。传统的无机材料主要以陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料等硅酸盐材料为主,是工业和基本建设所必需的基础材料。随着现代高技术的发展,现已在传统硅酸盐材料的基础上开发出许多具有特殊性能的高温高强、电子、光学以及激光、铁电、压电等新型无机材料,所涉及的化合物是整个无机非金属体系,包括含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物、硫系化合物等。

“材料科学”是 20 世纪 60 年代提出的概念。其有 3 个重要属性:一是多学科交叉,即固体物理学、结构化学、量子化学、冶金学、金属学、陶瓷学、统计学及计算科学等学科互相融合、交叉,如生物医用材料要涉及医学、生物学及现代分子生物学等学科;二是一种与实际使用结合非常紧密的科学,发展材料科学的目的在于发展新材料,提高材料的性能和质量,合理使用材料,同时降低材料成本和减少对环境的污染等;三是一个正在发展中的科学,不像化学、物理学已经有一个很成熟的体



系,材料学将随着各相关学科的发展而得到充实和完善。

无机材料科学基础是无机材料科学与工程的重要理论基础,其内容定位于将无机材料科学的各种基础理论,包括:结晶学、晶体化学、缺陷化学、熔体化学、非晶态科学、胶体化学、表面与界面化学、材料热力学和材料动力学中的基本知识应用于无机材料领域,阐明无机材料形成过程的实质,揭示无机材料结构与性能的内在联系与变换规律,从而为认识和改进无机材料,设计、研究、开发、生产无机材料提供必备的科学基础。

《无机材料科学基础》是高等学校材料科学与工程专业、无机非金属材料科学与工程专业的一门重要基础理论主干课程,也是研究生入学考试课程。其教材内容和质量对学生的知识结构、后续专业课的学习及学习兴趣的培养等都有着重要的影响,对培养学生科学的思维方法和创新能力以及运用基础理论解决实际问题的能力,构建无机材料科学研究人员和工程技术人员的专业知识体系具有主导作用。本教材是作者在课程改革与建设研究中,结合多年的教学经验,根据当前无机材料科学的发展和材料类创新人才培养的需要,参考国内外较新的同类教材编写而成。教材在内容取材上较全面地涵盖无机材料科学和工程的基础理论,力求既能反映本学科的近代发展状况与水平,又能满足专业基础课教学的要求,突出新颖性和易读性;坚持体现深广度适中,重点突出;增强普适性,适当留有可供不同院校教学选择和扩展的余地,能满足不同学时教学的要求。在引入新知识的方法上注意了思维方法和分析能力的培养。在文字叙述上力求概念准确、严谨,数据正确可靠,图、表、事例典型,深入浅出,使读者易于理解和便于自学。本书共10章,内容包括结晶学基础、晶体结构与晶体中的缺陷、无机熔体与非晶态固体、胶体化学基础、表面与界面、热力学应用、相平衡与相图、扩散与固相反应、相变、烧结,其中胶体化学基础、表面与界面是针对新材料领域的热点问题——粉体制备、材料改性、膜材料、纳米材料等基础理论知识进行了较大篇幅的介绍。为了加深学生对知识的理解,提高解决问题的能力,各章后附有与实际结合紧密地思考题和习题。

本教材由天津城市建设学院的4位教师编写,马建丽主编,并编写第1,4,5,7章,赵丹编写第2章及第8章,鄂磊编写第3章及第9章,宁彩珍编写第6章及第10章。



本教材在编写过程中,兰云泉、李计元、田冬梅老师,高媛、郝亚超、王镒等研究生都做了大量的工作,该书的出版得到了重庆大学出版社的大力支持与协作,作者在此一并表示衷心的感谢!同时,对书中所引用文献的中外作者致以诚挚的谢意!

鉴于作者水平所限,书中不妥之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

作者于城建园  
2008年4月8日



# 目 录

第 1 章 结晶学基础 .....	1
1.1 晶体及其基本性质 .....	1
1.1.1 晶体 .....	1
1.1.2 晶体中键的形成 .....	2
1.1.3 晶体的基本性质 .....	2
1.1.4 单晶体多晶体 .....	2
1.2 空间点阵及对称性 .....	3
1.2.1 空间点阵 .....	3
1.2.2 对称性 .....	5
1.3 晶体定向 .....	11
1.3.1 晶体定向和整数定律 .....	11
1.3.2 各晶系晶体的定向法则 .....	12
1.4 结晶符号 .....	14
1.4.1 晶向指数 .....	14
1.4.2 晶面指数 .....	15
1.5 倒易点阵的应用 .....	16
1.5.1 晶带及晶带轴 .....	16
1.5.2 晶带方程 .....	17
1.5.3 求 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 两个晶面构成的晶带 .....	17
1.5.4 求 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$ 决定的平面 .....	17
1.5.5 晶面间距 .....	17
1.5.6 晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 的夹角 $\varphi$ .....	18
1.5.7 晶向 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$ 的夹角 $\rho$ .....	19
1.5.8 晶向的长度 .....	20
1.6 结晶化学基本原理 .....	20
1.6.1 紧密堆积原理 .....	20
1.6.2 配位数和配位多面体 .....	22
1.6.3 离子半径 .....	23
1.6.4 离子极化 .....	24



1.6.5	电负性 .....	24
1.6.6	鲍林规则 .....	25
1.6.7	晶体的结合力及其结合能 .....	27
1.6.8	晶体的晶格能 .....	31
习题 1	.....	33
<b>第 2 章</b>	<b>晶体结构与晶体中的缺陷</b> .....	35
2.1	典型结构类型 .....	35
2.1.1	由立方面心点阵构成的典型结构 .....	35
2.1.2	由密排六方点阵构成的典型结构 .....	39
2.1.3	其他晶体结构 .....	40
2.2	硅酸盐晶体结构 .....	43
2.2.1	硅酸盐晶体结构的一般特点及分类 .....	43
2.2.2	岛状结构 .....	44
2.2.3	族群状结构 .....	45
2.2.4	链状结构 .....	46
2.2.5	层状结构 .....	47
2.2.6	架状结构 .....	49
2.3	晶体结构缺陷 .....	51
2.3.1	点缺陷 .....	51
2.3.2	固溶体 .....	59
2.3.3	非化学计量化合物 .....	65
2.3.4	线缺陷 .....	67
2.3.5	面缺陷 .....	71
习题 2	.....	73
<b>第 3 章</b>	<b>无机熔体与非晶态固体</b> .....	75
3.1	熔体的结构 .....	75
3.2	熔体的性质 .....	77
3.2.1	黏度 .....	77
3.2.2	表面张力( $\gamma$ )和表面能 .....	80
3.2.3	导电性能 .....	82
3.3	玻璃的结构 .....	83
3.3.1	无规则网络学说 .....	83
3.3.2	晶子学说 .....	85
3.3.3	两大学说的比较和发展 .....	85
3.4	玻璃的形成条件 .....	86
3.4.1	热力学条件 .....	86
3.4.2	动力学条件 .....	87



3.4.3	结晶化学条件	90
3.5	玻璃的通性	92
3.5.1	各向同性	92
3.5.2	介稳性	92
3.5.3	熔融态向玻璃态转化的渐变性和可逆性	92
3.5.4	由熔融态向玻璃态转变过程中,物理、化学性质连续变化	93
3.5.5	可变性	93
3.6	常见玻璃的类型	93
3.6.1	硅酸盐玻璃	93
3.6.2	硼酸盐玻璃	96
3.6.3	磷酸盐玻璃	96
3.6.4	锗酸盐玻璃	97
3.6.5	卤化物玻璃	97
3.7	其他非晶态材料	97
3.7.1	金属玻璃(非晶态合金)	97
3.7.2	非晶态半导体	99
3.7.3	玻璃陶瓷(微晶玻璃)	103
	习题3	104
<b>第4章</b>	<b>胶体化学基础</b>	<b>106</b>
4.1	胶体化学简述	106
4.1.1	分散体系与溶胶	106
4.1.2	溶胶的基本性质	107
4.1.3	溶胶的胶团结构	110
4.1.4	溶胶的稳定性和聚沉作用	111
4.2	无机非金属材料浆料的胶体特性	114
4.2.1	黏土胶体化学的特点	114
4.2.2	陶瓷浆料	117
4.2.3	瘠性料的悬浮与塑化	119
4.3	溶胶-凝胶理论与无机材料	121
4.3.1	溶胶-凝胶简述	121
4.3.2	溶胶-凝胶法分类及原理	121
	习题4	125
<b>第5章</b>	<b>表面与界面</b>	<b>126</b>
5.1	材料的表面	126
5.1.1	表面的定义	126
5.1.2	理想表面	127
5.1.3	真实表面	127



5.2	表面缺陷与 TLK 模型 .....	131
5.3	表面原子扩散 .....	132
5.3.1	表面原子扩散机制 .....	133
5.3.2	晶面增原子扩散 .....	134
5.3.3	晶体结构和扩散系数的定量表述 .....	135
5.3.4	晶面指数对自扩散的影响 .....	136
5.3.5	增原子种类对扩散参数的影响 .....	137
5.3.6	表面多原子、分子迁移扩散 .....	139
5.4	材料表面电子结构 .....	142
5.4.1	从原子轨道分裂能级到固体能带 .....	142
5.4.2	三维晶体电子结构和 Bloch 波函数 .....	142
5.4.3	表面态的定性理解 .....	144
5.4.4	费米能 $E_F$ 及费米分布函数 $F(E)$ .....	145
5.4.5	状态密度 .....	146
5.4.6	金属表面电子结构的特点 .....	148
5.4.7	半导体表面电子结构 .....	150
5.4.8	纳米材料表面电子结构简介 .....	156
5.5	表面行为 .....	160
5.5.1	表面吸附与偏析 .....	160
5.5.2	弯曲表面效应 .....	161
5.5.3	润湿与黏附 .....	163
5.6	界面及界面结构 .....	165
5.6.1	晶界 .....	166
5.6.2	界面的空间表示 .....	166
5.6.3	小角晶界及界面能 .....	166
5.6.4	大角晶界及界面能 .....	169
5.6.5	共格界面理论 .....	171
5.6.6	晶界构型 .....	173
5.7	界面特性 .....	176
5.7.1	晶界偏析 .....	176
5.7.2	晶界应力 .....	178
5.7.3	晶界电荷与静电势 .....	179
	习题 5 .....	181
	<b>第 6 章 热力学应用 .....</b>	<b>183</b>
6.1	热力学在凝聚态体系中应用的特点 .....	183
6.1.1	化学反应过程的方向性 .....	183
6.1.2	过程产物的稳定序和生成序 .....	184
6.1.3	经典热力学应用的局限性 .....	184



6.2	热力学应用计算方法	185
6.2.1	经典法	185
6.2.2	$\Phi$ 函数法	186
6.2.3	$\Delta G$ 算法举例	187
6.3	热力学应用实例	190
6.3.1	伴有气相参与的固相反应	190
6.3.2	伴有熔体参与的固相反应	192
6.3.3	金属氧化物的高温稳定性	193
6.4	晶体缺陷热力学	196
6.4.1	空位热力学	196
6.4.2	位错热力学	197
6.4.3	界面热力学	198
6.5	相图热力学	199
6.5.1	自由能-组成曲线	199
6.5.2	自由能-组成曲线相互关系的确定	202
6.5.3	自由能-组成曲线推导相图	203
	习题 6	205
第 7 章	相平衡与相图	207
7.1	相平衡的基本概念	208
7.1.1	相	208
7.1.2	相平衡	209
7.1.3	相律	209
7.2	相平衡的研究方法	211
7.2.1	动态法	211
7.2.2	静态法(即淬冷法)	214
7.3	单元系统	215
7.3.1	单元系统相图的基本原理	215
7.3.2	专业单元系统相图	217
7.4	二元系统	220
7.4.1	二元系统的相图类型	221
7.4.2	二元系统相图举例	227
7.5	三元系统	233
7.5.1	三元系统组成的表示方法	233
7.5.2	浓度三角形的性质	234
7.5.3	三元系统相图的基本类型	236
7.5.4	三元系统相图举例	246
7.6	四元系统	254
7.6.1	四元系统组成表示方法	255

7.6.2	简单四元系统	255
7.6.3	生成化合物的四元系统	256
7.6.4	CaO-C <sub>2</sub> S-C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> AF 四元系统	260
7.7	三元交互系统	263
7.7.1	组成表示方法	263
7.7.2	状态图	264
习题 7		265
第 8 章	扩散与固相反应	271
8.1	扩散动力学方程	271
8.1.1	菲克第一定律	271
8.1.2	菲克第二定律	272
8.1.3	扩散的布朗运动理论	272
8.1.4	扩散动力学方程的应用	273
8.2	扩散系数	275
8.2.1	扩散过程的推动力	275
8.2.2	扩散系数	277
8.2.3	固体氧化物中的扩散	278
8.3	扩散的影响因素	280
8.3.1	内在因素	280
8.3.2	外在因素	282
8.4	固相反应机理	283
8.4.1	固相反应的含义及特征	283
8.4.2	固相反应的分类	284
8.4.3	固相反应的机理	284
8.5	固相反应动力学方程	285
8.5.1	一般动力学关系	285
8.5.2	化学反应动力学范围	286
8.5.3	扩散动力学范围	287
8.6	影响固相反应的因素	292
8.6.1	内在因素	292
8.6.2	外在因素	293
习题 8		294
第 9 章	相变	296
9.1	相变的分类	296
9.1.1	按物态变化分类	296
9.1.2	按热力学分类	296
9.1.3	按结构变化分类	298



9.1.4	按相变机理分类	298
9.1.5	按质点迁移特征分类	298
9.2	液-固相变	298
9.2.1	相变过程的不平衡态与亚稳区	298
9.2.2	相变过程热力学	299
9.2.3	晶核形成条件	300
9.3	液-固相变过程动力学	302
9.3.1	晶核形成过程动力学	302
9.3.2	晶体生长过程动力学	304
9.3.3	总的结晶速率	306
9.3.4	析晶过程	308
9.3.5	影响析晶能力的因素	309
9.4	液-液相变过程	310
9.4.1	液相的不混溶现象——玻璃的分相	310
9.4.2	亚稳和失稳分解过程	311
9.5	固-固相变	314
9.5.1	固态相变的特点	314
9.5.2	固态相变时的成核	316
9.5.3	晶核长大	318
9.5.4	固态相变的基本结构特征	320
9.6	气-固相变	322
9.6.1	蒸发	323
9.6.2	凝聚	323
	习题9	323
第10章	烧结	325
10.1	概述	325
10.1.1	烧结定义	325
10.1.2	烧结过程	326
10.1.3	与烧结相关的概念	327
10.1.4	烧结推动力	327
10.1.5	烧结模型	330
10.2	固态烧结	331
10.2.1	蒸发-凝聚传质(气相传质)	331
10.2.2	扩散传质	333
10.3	液态烧结	339
10.3.1	液态烧结的特点	339
10.3.2	液相烧结模型	339
10.3.3	流动传质	339

10.3.4	溶解-沉淀传质 .....	341
10.3.5	各种传质机理分析比较 .....	343
10.4	烧结过程中的结晶与晶粒长大 .....	344
10.4.1	初次再结晶 .....	344
10.4.2	晶粒长大 .....	345
10.4.3	二次再结晶 .....	347
10.4.4	晶界在烧结中的作用 .....	348
10.5	影响烧结的因素 .....	349
10.5.1	原始粉末性质 .....	349
10.5.2	外加剂 .....	352
10.5.3	成型压力 .....	353
10.5.4	烧结工艺 .....	353
习题 10	.....	354
参考文献	.....	355



# 第 1 章

## 结晶学基础

结晶学是以晶体为研究对象的自然科学。从本质上看,晶体是由其构造基元(即组成晶体的原子、分子或离子团)在空间作近似无限的、周期的重复排列构成的。晶体材料可按不同方法进行分类,按化学组成可分为无机晶体、有机晶体;按状态可分为单晶、多晶、晶体薄膜、晶须或晶体纤维;按物理性质可分为光学晶体、激光晶体、非线性晶体、压电晶体、闪烁晶体、电学晶体、磁光晶体、声光晶体等。结晶学对晶体的研究首先是从研究晶体几何外形的特征开始的。17 世纪初开普勒(Johannes Kepler)就提出球形粒子密堆成雪晶的设想,随后矿物学家对晶体的多面体外形进行了详细的研究,揭示了晶面角守恒定律和晶面的有理指数定律。到 18 世纪末,Haiiy 描述了如何从分子基块(平行六面体)构成各种晶体的直观设想。19 世纪出现了布喇菲(A. Bravais)的空间点阵学说,这一学说能解释有理指数定律和晶面角守恒定律,但它只是合理的猜想,其正确性到 1912 年才被劳厄(Laue, Max Theodor Felix von)等人的 X 射线衍射实验证实。几十年来的研究已探明了成千上万的晶体结构,肯定了晶体的周期性。

结晶学的研究内容主要包括:晶体生成学、几何结晶学、晶体结构学、晶体化学和晶体物理学等。本章重点介绍几何结晶学的基础。

### 1.1 晶体及其基本性质

#### 1.1.1 晶体

晶体最早以其规则的几何外形和美丽的色彩引起人们的注意,随着人类认识的深入和科学技术的发展,人们逐渐认识到,规则的几何外形并不是晶体的本质,很多晶体由于受到生长条件的限制或后期损伤而不具有规则的几何外形。例如,NaCl 应具有立方体的外形,但有些食盐颗粒却是无规则多面体。那么什么又是晶体的本质呢?

晶体是原子(或分子)在三维空间作规则的周期性重复排列的固体。金属与陶瓷通常是晶态,高分子材料或生物材料也有相应的晶相。

### 1.1.2 晶体中键的形成

按照晶体中原子之间结合力的本质(即化学键)的类型,可把晶体分为离子晶体、共价晶体(或原子晶体)、金属晶体、分子晶体。其中离子晶体是由正、负离子以离子键结合起来的晶体;共价晶体是原子之间靠共价键结合起来的晶体;构成分子晶体的结构单元是分子,分子内原子是靠共价键结合,而分子与分子之间是靠范德华力结合的晶体;组成晶体的原子是由金属键结合起来的,称之为金属晶体。

### 1.1.3 晶体的基本性质

晶体的基本性质是指一切晶体所共有的,与其他状态的物体相区别的性质。它是由晶体所具有的格子所决定的。晶体的基本性质主要有以下七项。

1) 固定熔点 (Definite melting point): 晶体在熔化时必须吸收一定的熔融热才能转变为液态(同样在凝固时放出同样大小的结晶热)。

2) 结晶均一性 (Uniformity): 由于晶体内部结构的特征,因此,晶体在其任一部位上都具有相同的性质。例如,在晶体的不同部位任意取下两小块,测定其密度时,它们应该完全相同。同样,它们在相应的光学、电学、热学等性能也完全相同。

3) 各向异性 (Anisotropy): 晶体在不同的方向上表现出性质的差异称为晶体的各向异性。如:石墨的电导率不同方向差别很大,垂直方向为层平行方向的  $1/10^4$ 。蓝晶石硬度,AA 方向莫氏硬度为 4.5, BB 方向为 7,食盐晶体抗张强度,对角线方向最大,垂直晶面方向最小。这也是由于晶体的格子构造所决定的。因为在晶体的不同方向上,质点的排列方式和距离可以是不同的,所以反映在晶体的性能上,不同方向就有差别。

4) 自限性 (Self-limited): 晶体能自发地形成封闭的凸几何多面体外形的特征,称为晶体的自限性或自范性。结晶多面体上的平面称为晶面。晶面的交棱称为晶棱。对应于晶体的空间格子构造,晶面相当于最外层的面网,晶棱就相当于最外层面网相交的行列。晶体的自限性也是由晶体的本质所决定的。只要有足够的空间,晶体就能生成一定的规则几何外形。反之,晶体由于生长条件的限制,往往不具有规则的几何外形。但是,这并不能说明晶体不具有自限性。

5) 对称性 (Symmetry): 晶体中的相同部分(包括晶面、晶棱等)以及晶体的性质能够在不同的方向或位置上有规律地重复出现,称为晶体的对称性。它也是由晶体内部质点按周期重复排列的结果。

6) 热力学能最小性 (Stability): 在相同的热力学条件下,晶体与同组成的气体、液体及非晶质固体相比其热力学能为最小。因此,晶体是最稳定的。

7) 晶面角守恒 (Conservation law of crystal face angle): 晶体的晶面大小和形状会随外界的条件不同而变化,但同一种晶体的相应晶面(或晶棱)间的夹角却不受外界条件的影响,它们保持恒定不变的值。

### 1.1.4 单晶体多晶体

由一个核心(称为晶核)生长而成的晶体称为单晶体,在单晶体中所有原子都是按同一取向排列。一些天然晶体如金刚石、水晶等是单晶体,它们都具有规则的几何形状和一定的对称



性。现已能够人工培育制造出各种单晶体,如单晶硅、单晶锗、红宝石等。但是,通常材料都是由许多位向不同的小晶体所组成的,故称为多晶体。这些小晶体往往是颗粒状的,具有不规则的外形,因此称为晶粒。晶粒与晶粒之间的接触面称为界面,又叫晶界。虽然每个晶粒都存在各向异性,但是由许多位向不同的晶粒组合在一起形成的晶体材料,其性能则是各个晶粒性能的平均值,故表现为各向同性,这种现象称为多晶体的宏观各向同性。对于多晶体材料,虽然在整个材料内部原子的排列不存在完全一致的规律性,但对某一晶粒而言,其原子排列是规律的。各晶粒之间虽有不同取向,但各晶粒内原子的排列方式又基本一致,且晶粒的半径(一般  $1\text{ }\mu\text{m}\sim 0.1\text{ mm}$ )远大于原子间距(约  $200\text{ pm}$ ),所以仍可称之为长程有序。

1.2 空间点阵及对称性

1.2.1 空间点阵

(1) 空间点阵

我们把由一系列在三维空间按周期性排列的几何点称为一个空间点阵。点阵体现了晶体的平移对称性或周期性。我们可以通过图 1.1 来理解点阵的概念。在这里我们要运用一些想象力,忘却边框的存在,令图像延伸到无限远处。首先在图形上任意选定一点  $m$ ,然后在图形中寻找与  $m$  环境全同的其他点,例如图中的  $n$  点或其他点,这些环境相同的点所构成的阵列就成为该图的点阵。点阵是对实在图形进行抽象化的产物,用于说明图形的平移对称性。从  $m$  点到  $n$  点,对应平移矢量  $t$  的平移被称为点阵平移。原图作了点阵平移后,将可以完全恢复。值得注意的是,平移对称性只适用于无限大的图形,有限图形的边框会导致图形不能完全恢复。从  $m$  点出发可以在非共线的两个方向求出最短的平移矢量  $a$  和  $b$ ,称为基矢,则

$$t = n_1a + n_2b \text{ (} n_1, n_2 \text{ 为整数)}$$
 (1.1)

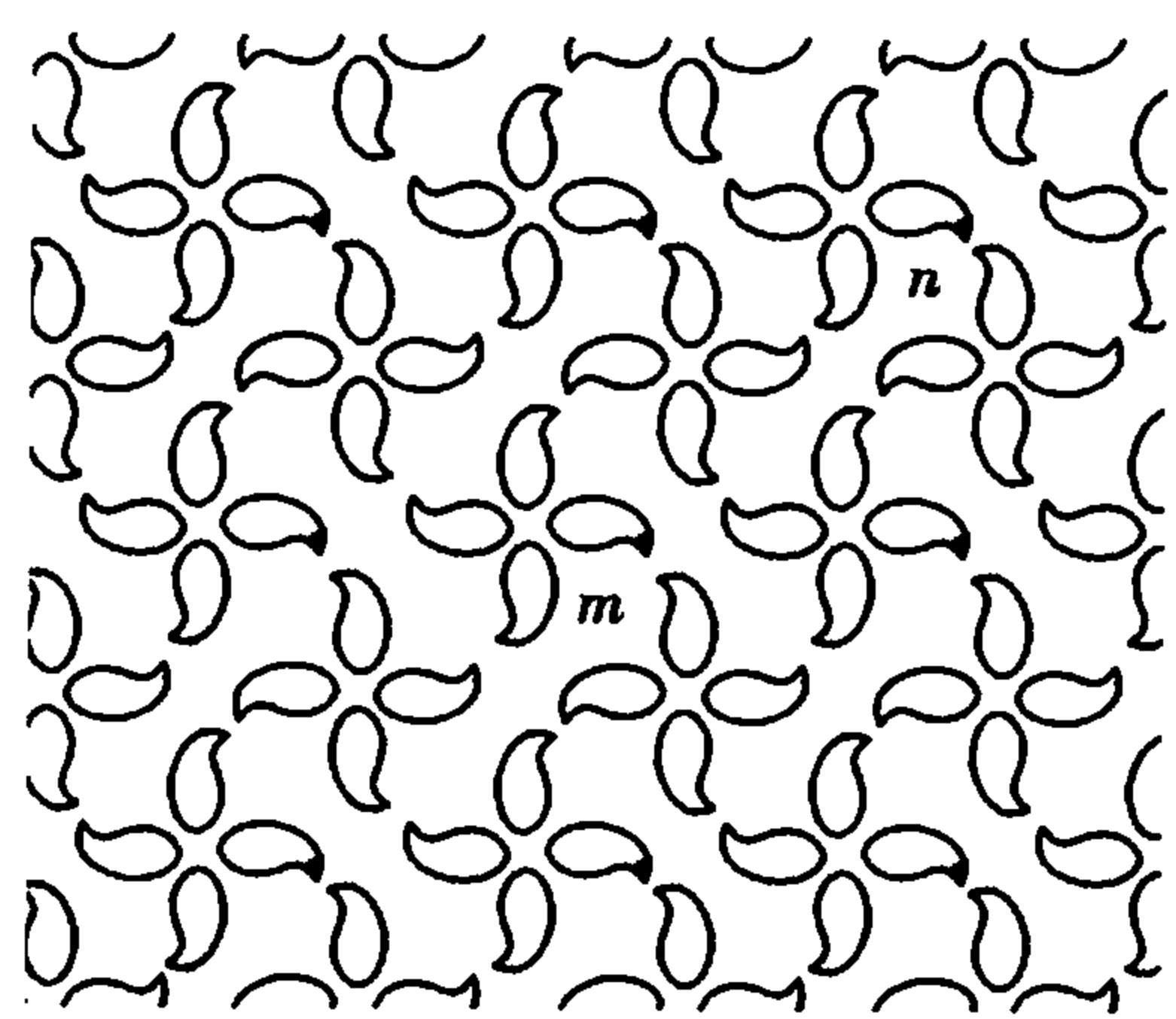


图 1.1 墙纸与其相应的点阵类型  
三维情况如图 1.2 所示。完全类似,为

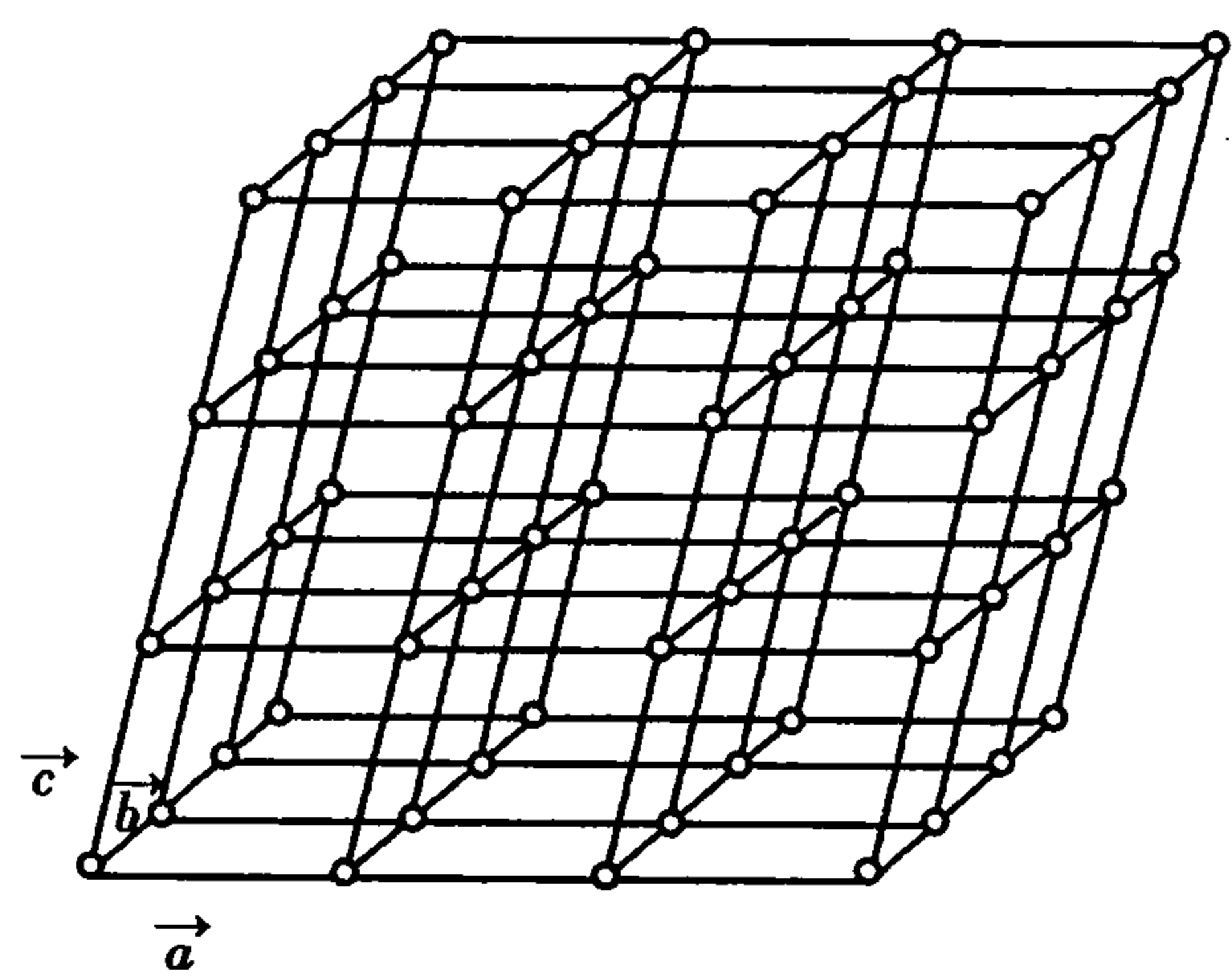


图 1.2 三维点阵

$$t = n_1a + n_2b + n_3c \text{ (} n_1, n_2, n_3 \text{ 为整数)}$$
 (1.2)

在无限的三维空间点阵中,存在下列几种要素:

- 1) 结点——空间点阵中的阵点,它们代表晶体结构中的等同点。
- 2) 行列——结点在直线上的排列,如图 1.3 所示。行列中相邻结点间的距离称为结点间

距。同一行列方向上结点间距相等;不同方向的行列,结点间距一般不等。

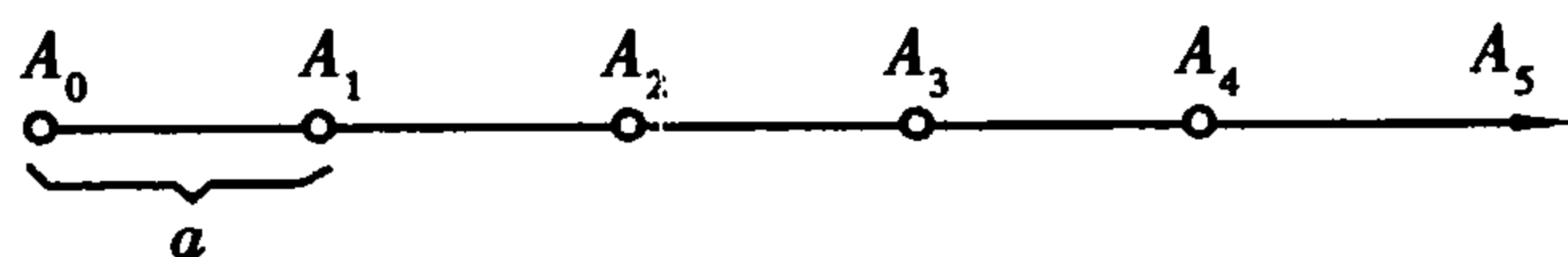


图 1.3 行列

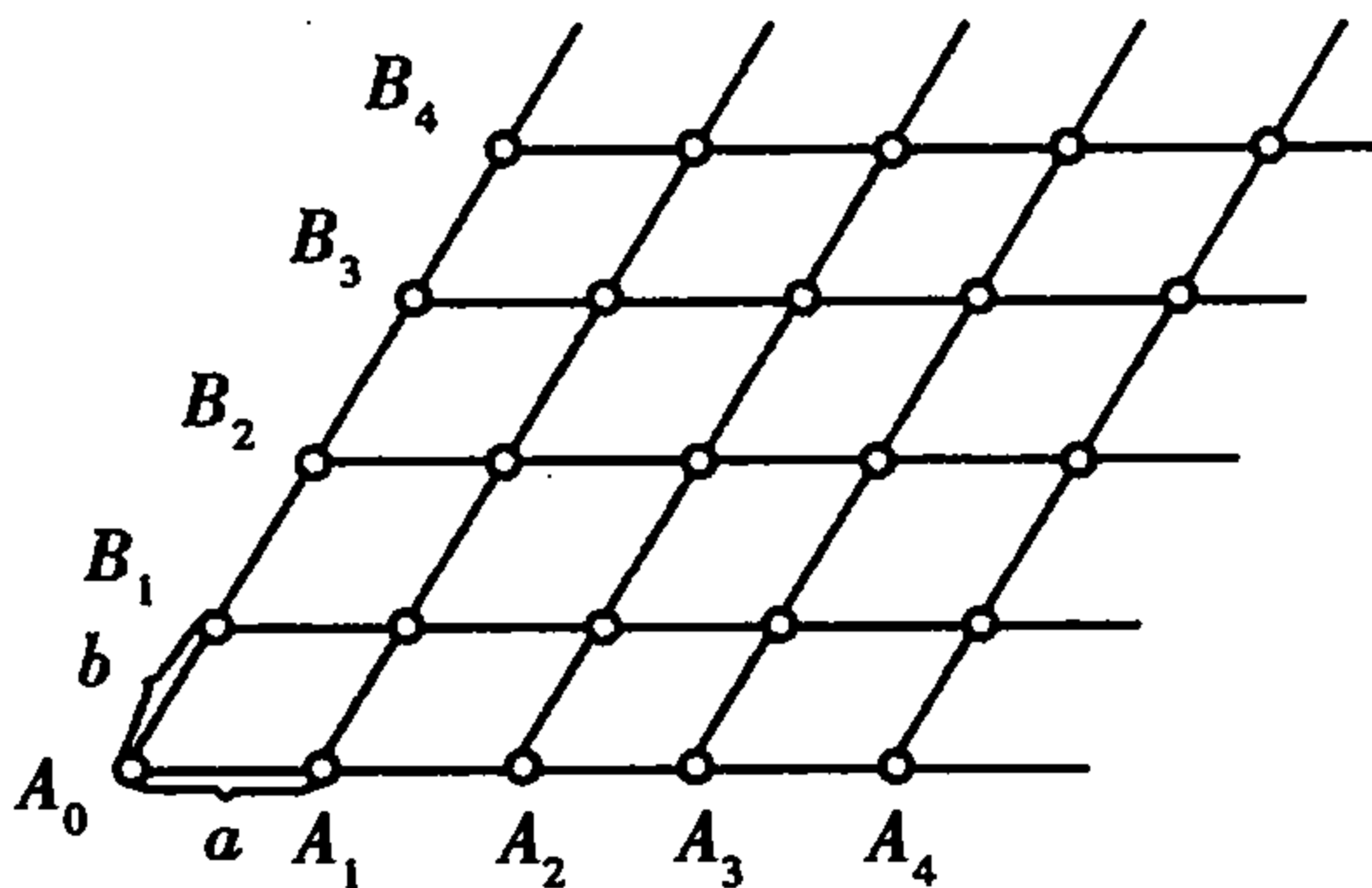


图 1.4 面网

3) 面网——结点在平面上的分布,如图 1.4 所示。面网单位面积内结点的数目称为面网密度。任意两相邻面网间的垂直距离称为面网间距。相互平行的面网间面网密度和面网间距相等,不相平行的面网间面网密度和间距一般不等。

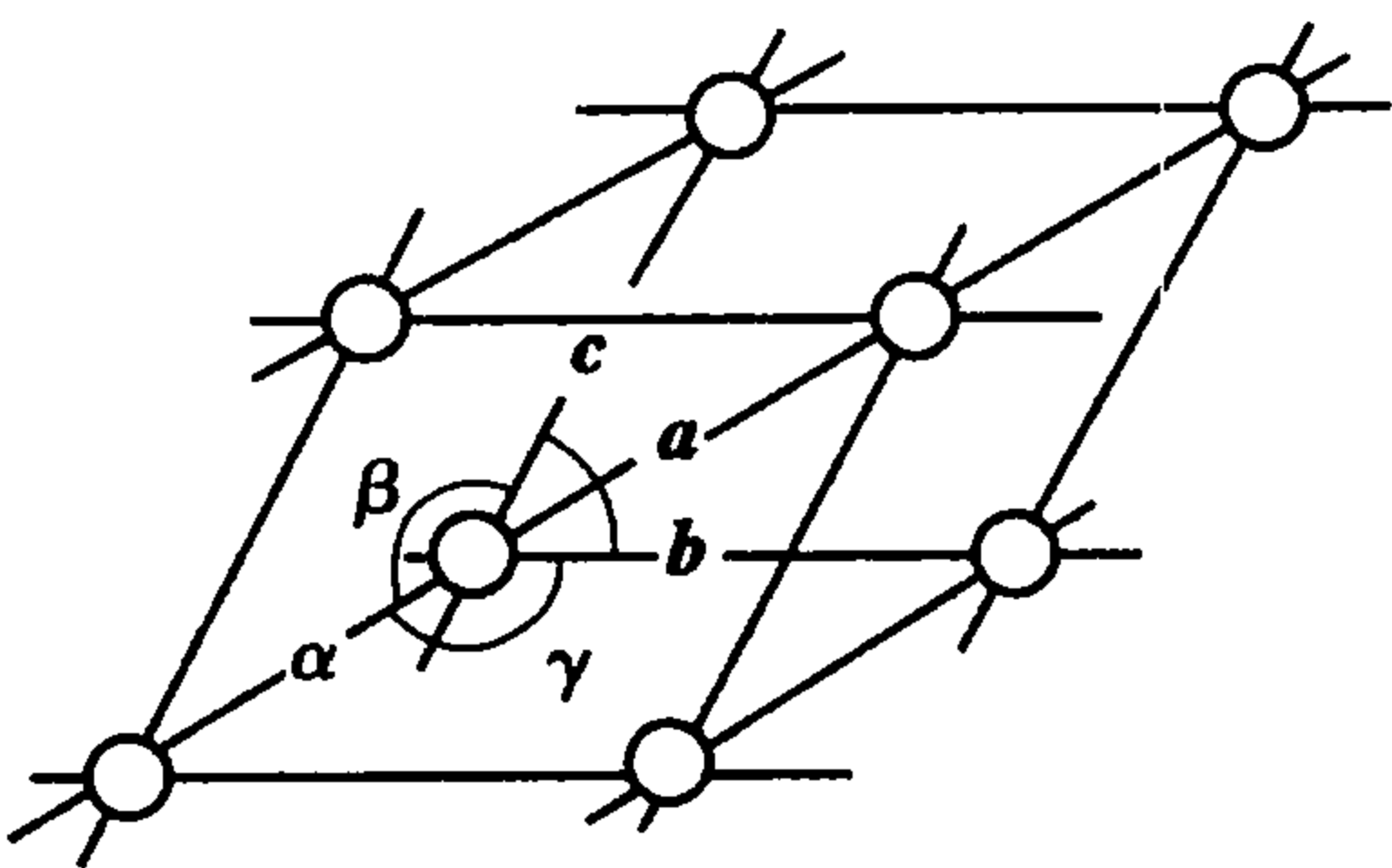


图 1.5 平行六面体

4) 平行六面体——空间格子中的最小单位,如图 1.5 所示。它由三对两两平行且相等的面组成。空间点阵可以看成是由无数个平行六面体在三维空间无间隙地重复堆叠而成。

图 1.2 中  $a, b, c$  三个基矢在空间点阵中划分出了一个单位平行六面体。如果把空间点阵中无任何物理、化学特性的几何点换为实在的具体质点,则空间点阵便成为晶体;如果把单位平行六面体中的几何点换为质点,则单位平行六面体便成为单晶胞(亦称单胞)。晶胞与点阵的对应关系见表 1.1 所示。

表 1.1 晶胞与点阵的对应关系

空间点阵 (空间格子)	平面点阵 (面网)	直线点阵 (行列)	点阵点 (结点)	单位平行六面体	点阵常数
晶体	晶面	晶棱	质点	晶胞	晶胞常数

(2) 晶胞和原胞

点阵质点的选择,基矢和相应单胞的选择都存在任意性,不是唯一的。允许有无限多的选择,如图 1.6 所示。图中 1,2,3 是最小的周期性单元,4 不是最小的周期性单元。但与这 4 个单元图形相对应的点阵却是唯一的,全面地反映了图形的平移对称性或周期性。三维情况完全类似。

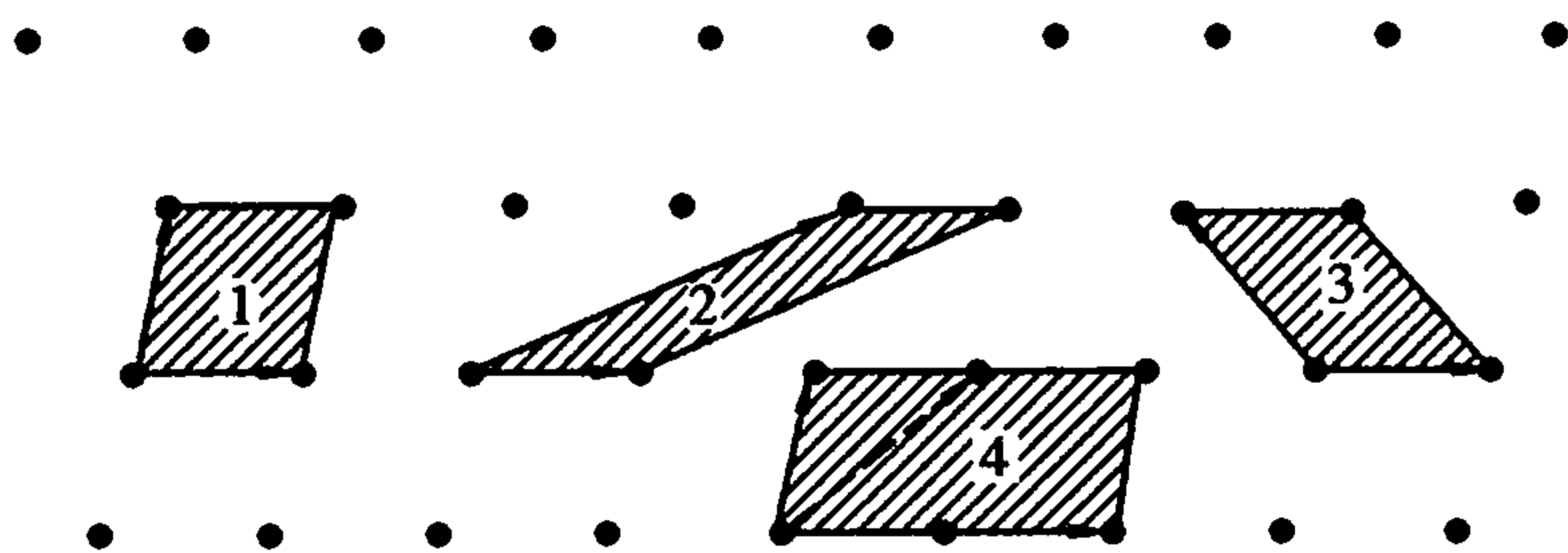


图 1.6 原胞示意图

选择的单胞不同,相应点阵常数自然也就不同,这样就会给晶体的描述带来很大困难。为了便于确定晶胞,必须对晶胞的选择方法做一些规定。这规定就是,所选择的晶胞应尽量满足



以下 3 个条件：

- 1) 能反映点阵的周期性, 将晶胞沿  $a, b, c$  三个晶轴方向无限重复堆积 (或平移) 就能得出整个点阵 (既不漏掉结点, 也不产生多余的结点);
- 2) 能反映点阵的对称性;
- 3) 晶胞的体积最小。

第 1) 条件是所有晶胞都要满足的 (必要条件); 第 2) 和第 3) 两个条件若不能兼顾, 则至少要满足一个。这样就有两种选取方法。

第 1 种选取方法是在保证对称性的前提下选取体积尽量小 (但不一定是最小) 的晶胞。在金属学、金属物理、材料科学、X 射线衍射、电子衍射等学科中都选取这种晶胞, 而晶体的点阵常数就是由这种晶胞决定的。这种反映点阵对称性的晶胞也叫结构胞。

第 2 种选取方法只要求晶胞的体积最小, 而不一定反映点阵的对称性。这样的晶胞通常称为原胞或初基单胞。布喇菲点阵的原胞只包含一个结点, 故原胞的体积就是一个结点所占的体积。在固体物理中常采用原胞。

图 1.7 分别画出了立方面心结构 FCC、立方体心结构 BCC 点阵的原胞, 以及它和晶胞的关系。从图看出, FCC 和 BCC 的晶胞都是高度对称的立方体, 但体积则不是最小。FCC 晶胞的体积  $a^3$  是 4 个结点所占的体积, 而 BCC 晶胞的体积  $a^3$  则是 2 个结点所占的体积。它们的原胞都只包含一个结点, 故 FCC 和 BCC 的原胞体积分别为  $a^3/4$  和  $a^3/2$ 。可见原胞的体积的确是 最小, 但却没有反映立方点阵的对称性。

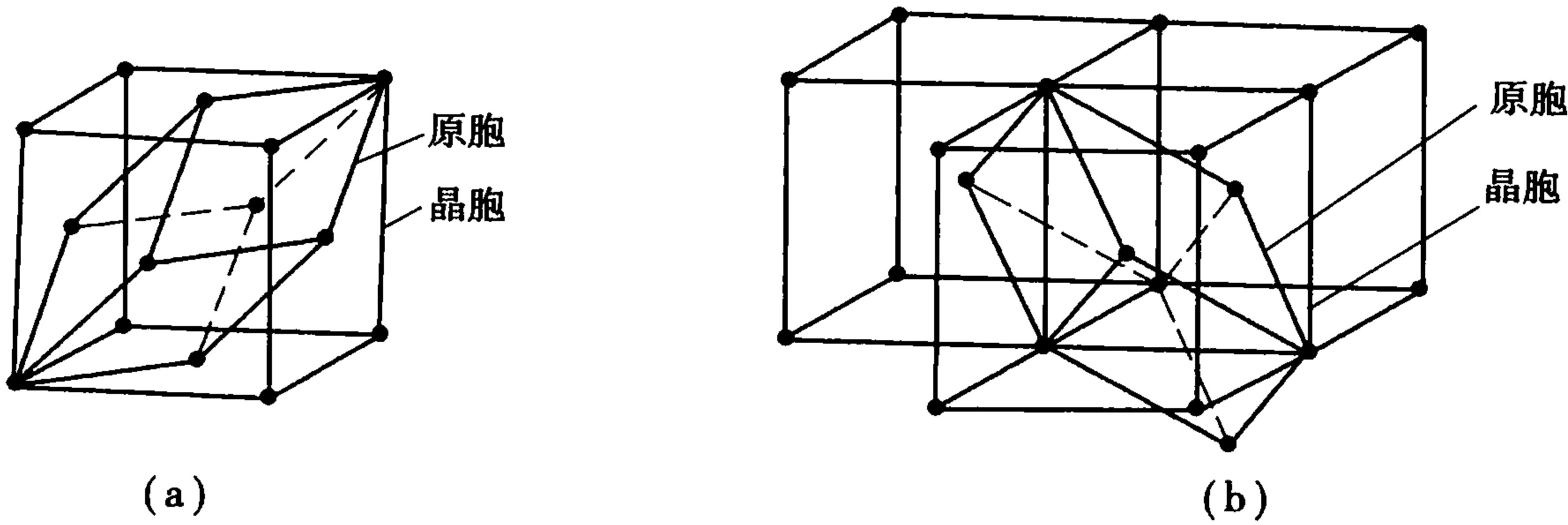


图 1.7 FCC, BCC 的原胞与晶胞的关系

应该注意, 原胞的选择也不是唯一的。选择原胞时除了要满足基本要求 (即只包含一个结点) 外, 在可能的情形下, 最好使原胞的各边都是点阵的最短平移矢量。例如, FCC 晶体的原胞各边都是面对角线之半, BCC 晶体的原胞各边都是体对角线之半。

1.2.2 对称性

所谓对称性, 是指一个几何图形经过某种不改变其中任何两点距离的操作而能完全复原的性质, 这种图形叫对称图形。如图 1.8 所示。这种能使图形自身重合的操作称为对称操作或变换。点阵的类型是按点阵的对称性来分类的。早在 1848 年布喇菲就正确导出平面点阵只有 5 种, 而空间点阵只有 14 种。为了理解这一事实, 需要对点阵可能有的对称性作较详细的考查。

(1) 晶体的宏观对称和对称型

1) 晶体的宏观对称

在讨论晶体的宏观对称时需要用到对称变换和对称要素的概念。对称变换又称对称操

作,是指能使对称物体中各相同部分作有规律重复的变换动作。如花瓣旋转一定角度的动作。对称要素是指在进行对称变换时所凭借的几何要素——点、线、面等。如花瓣旋转是凭借着与花心重合的直线。宏观晶体中所可能出现的对称要素有以下 5 种:

①对称中心(符号  $C$ ):对称中心是晶体中心的一个假想定点,过此点的任意直线的等距离两端,可以找到晶体的相同部分,其对称操作是以此点为中心的反伸(又称倒反)。

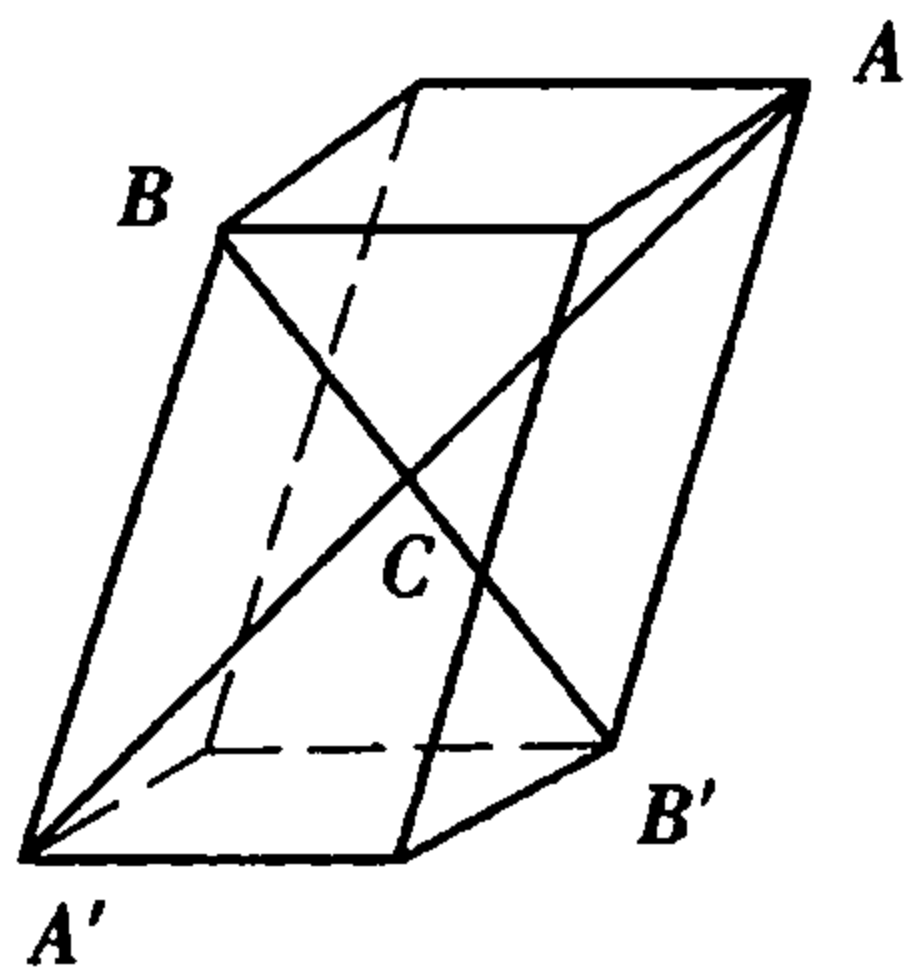


图 1.8 对称中心  $C$  的图形

晶体中可以没有对称中心,或者仅有一个对称中心。晶体中如果有对称中心,晶体上的晶面必然是两两平行(或两两反向平行)且相等。

②对称面(符号  $P$ ):对称面是通过晶体中心的一个假想的平面,其将晶体分成互成镜像反映的两个相同部分。其操作是对平面的反映。

图 1.9(a)中  $P_1, P_2, P_3$  都是垂直于底面的对称面;图 1.9(b)中的  $DE$  平面不是对称面,因为  $\triangle AEF$  与  $\triangle DEB$  仅是大小相等,但不存在镜像关系。

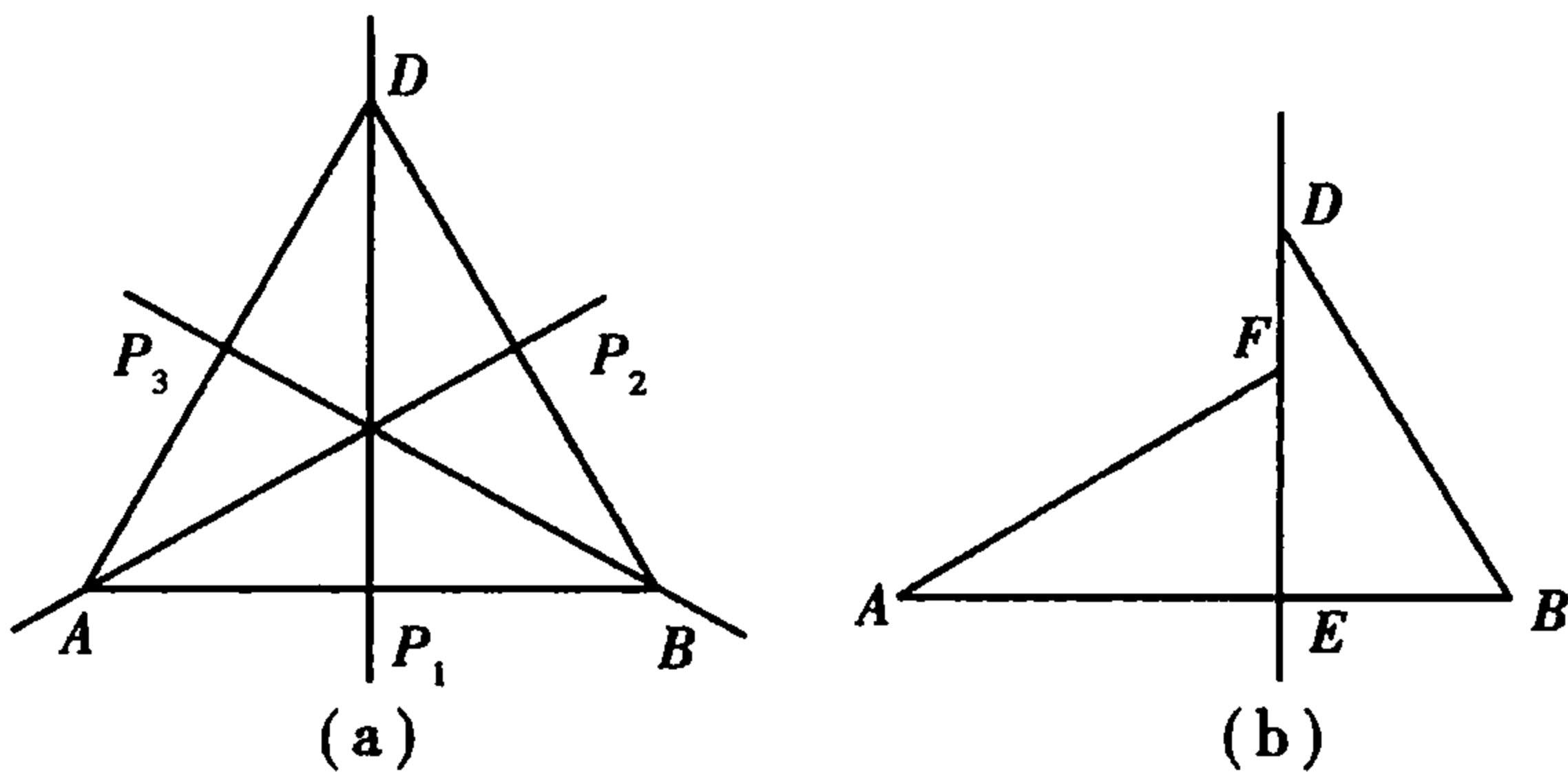


图 1.9 对称面判别图

书写时把对称面的数量写在符号  $P$  的前面,如  $mP$ ,晶体中  $m$  可以是  $0, 1, \dots$ ,最大为 9。

③对称轴(符号  $L^n$ ):对称轴是经过晶体中心的一根假想的直线,当晶体围绕此直线旋转一周后,可使相等部分重复  $n$  次。使相等部分重复所需的最小旋转角称为基转角  $\alpha$ 。因此,轴次  $n$  可以写成

$$n = \frac{360^\circ}{\alpha} \tag{1.3}$$

在晶体的宏观对称中, $n$  的数值不是任意的。晶体对称定律表明:在晶体中只可能出现一次、二次、三次、四次和六次轴,而不可能存在五次及高于六次的对称轴。当  $n > 2$  时为高次轴。在一个晶体中,可以没有对称轴,也可以有一种对称轴或几种对称轴同时存在。书写时把对称轴的数量写在符号  $L^n$  的前面,如  $mL^n$ 。图 1.10 为晶体对称轴示意图。

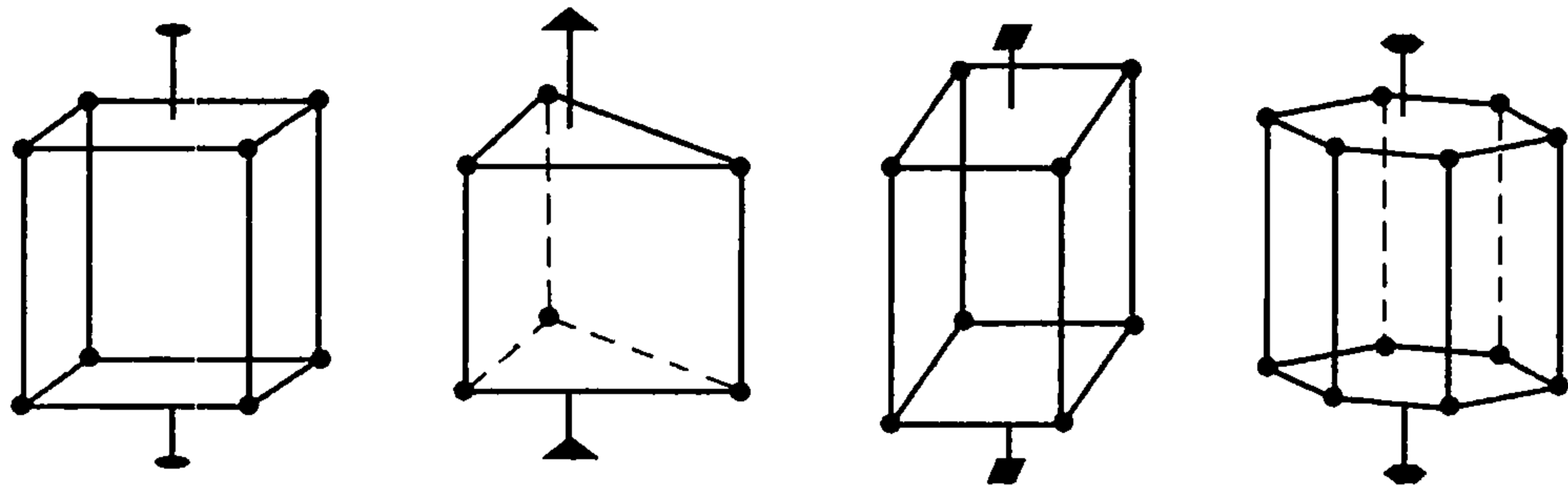


图 1.10 晶体对称轴图解



④旋转反伸轴(亦称倒转轴,符号  $L_i^n$ ):如图 1.11 所示,旋转反伸轴是通过晶体中心的一根假想直线,晶体绕此直线旋转一定角度,再对此直线上的一个定点倒反。对倒转轴而言,旋转和反伸这两个对称变换缺一不可,但与对称变换次序无关。可以先旋转后反伸,也可以先反伸后旋转,两者效果完全相同。倒转轴也遵守晶体对称定律,仅存在  $L_i^1, L_i^2, L_i^3, L_i^4, L_i^6$ 。其中只有  $L_i^4$  是独立的复合对称要素,其余 4 种倒转轴都和一个或两个简单的对称要素的组合相等效。通过对称变换,可以得到如下的等效关系:

$$\begin{aligned} L_i^1 &= L^1 + C = C \\ L_i^2 &= L^1 + P = P(P \perp L_i^2) \\ L_i^3 &= L^3 + C(L^3 \parallel L_i^3) \\ L_i^6 &= L^3 + P(L^3 \parallel L_i^6, P \perp L^3) \end{aligned}$$

$L_i^6$  由于提高了轴的轴次,习惯上仍应用  $L_i^6$ ,而  $L_i^1, L_i^2, L_i^3$  通常不再使用。

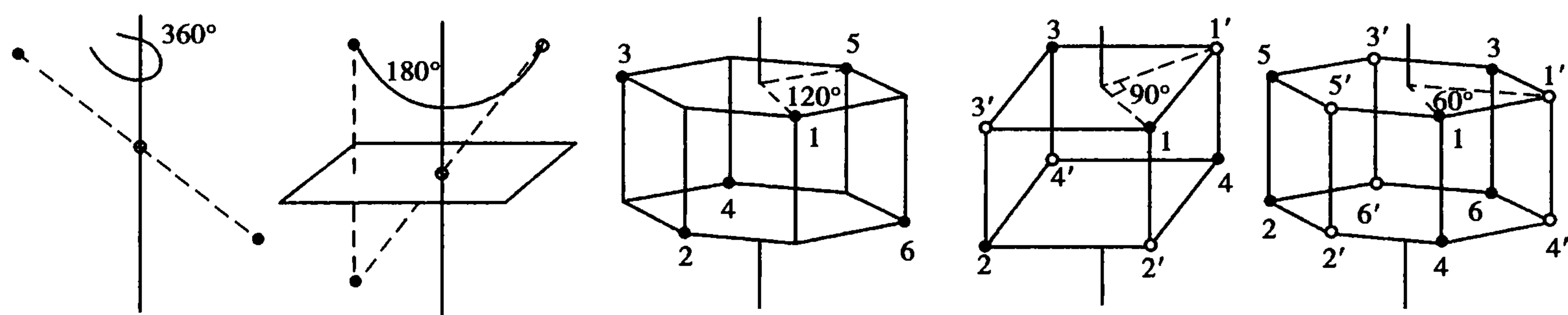


图 1.11 旋转反伸轴图解

⑤旋转反映轴(亦称映转轴,符号  $L_s^n$ ):旋转反映轴是过晶体中心的一假想直线,晶体绕此直线旋转一定角度后,再对过晶体中心且垂直此直线的平面反映,可使晶体相等部分重复。

映转轴的轴次同样遵守晶体的对称规律,其没有独立表达的对称要素,都可以由等效的倒转轴代替。因此,在晶体的宏观对称中不存在独立的映转轴。在描述晶体的宏观对称性时也不使用映转轴这种对称要素。

映转轴与倒转轴的等效关系:

$$\begin{aligned} L_s^1 &= L_i^2 \\ L_s^2 &= L_i^1 \\ L_s^3 &= L_i^6 \\ L_s^4 &= L_i^4 \\ L_s^6 &= L_i^3 \end{aligned}$$

2) 晶体的对称型

宏观晶体的几何外形可以是多种多样的,晶体中所存在的对称要素也是不同的。把宏观晶体中的对称要素集合起来构成对称型。它包含了宏观晶体中全部对称要素的总和以及它们相互间的组合关系。在宏观晶体中所存在的对称要素都必定通过晶体的中心,即无论对称变换如何,晶体中至少有一个点是不变的,故对称型也称点群。

根据宏观晶体中可能出现的对称要素种类以及它们的组合规律,经数学推导可以得出:在一切宏观晶体中,总共只能存在 32 种不同的对称要素组合方式,即 32 种对称型,见表 1.2 所示。这表明,宏观晶体的几何外形可以千变万化,但从对称型的角度去认识,它们只可能是 32 种。

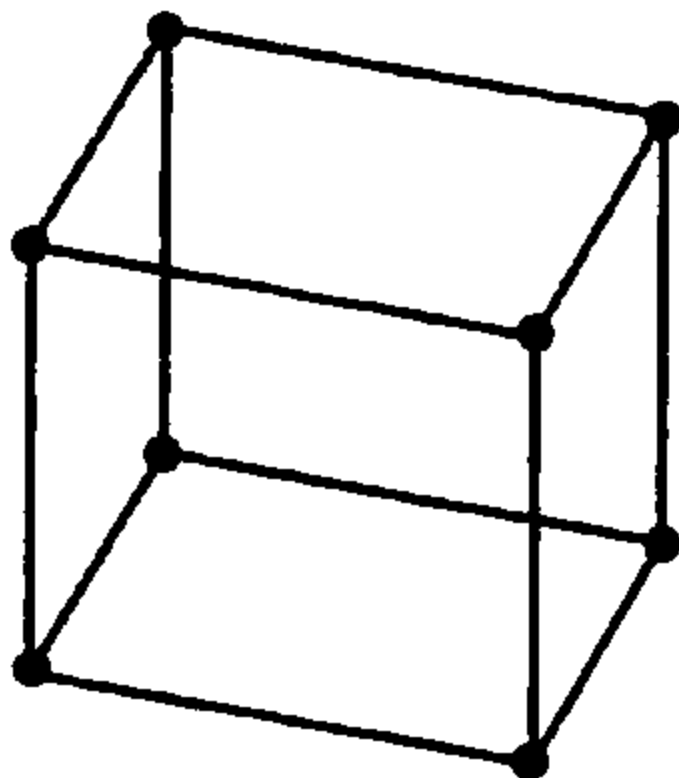
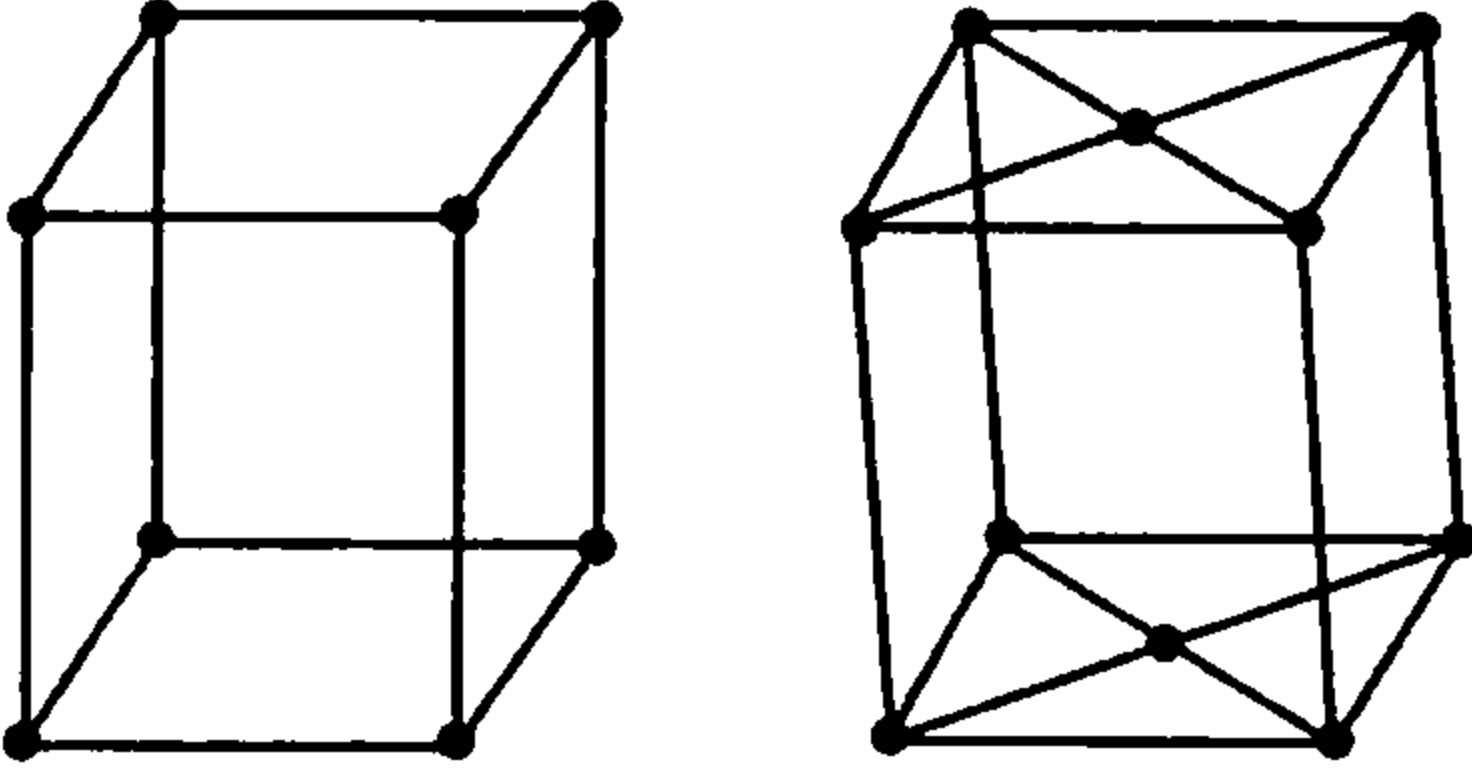
表 1.2 宏观晶体的 32 种对称型

名称	原始式	倒转 原始式	中心式	轴 式	面 式	倒转面式	面 轴 式	晶系	晶族
$n = 1$	$L^1$		$C$					三斜	低级
				$L^2$	$P$		$L^2PC$	单斜	
$n = 2$	$(L^2)$		$(L^2PC)$					正交	
				$3L^2$	$L^22P$		$3L^23PC$	三方	
$n = 3$	$L^3$		$L^3C$	$L^33L^2$	$L^33P$		$L^33L^23PC$	四方	中级
$n = 4$	$L^4$	$L_i^4$	$L^4PC$	$L^44L^2$	$L^44P$	$L_i^42L^22P$	$L^44L^25PC$	六方	
$n = 6$	$L^6$	$L_i^6$	$L^6PC$	$L^66L^2$	$L^66P$	$L_i^63L^23P$	$L^66L^27PC$	等轴	
	$3L^24L^3$		$3L^24L^33PC$	$3L^44L^36L^2$	$3L_i^44L^36P$		$3L^44L^36L^29PC$		高级

3) 晶体的点阵类型

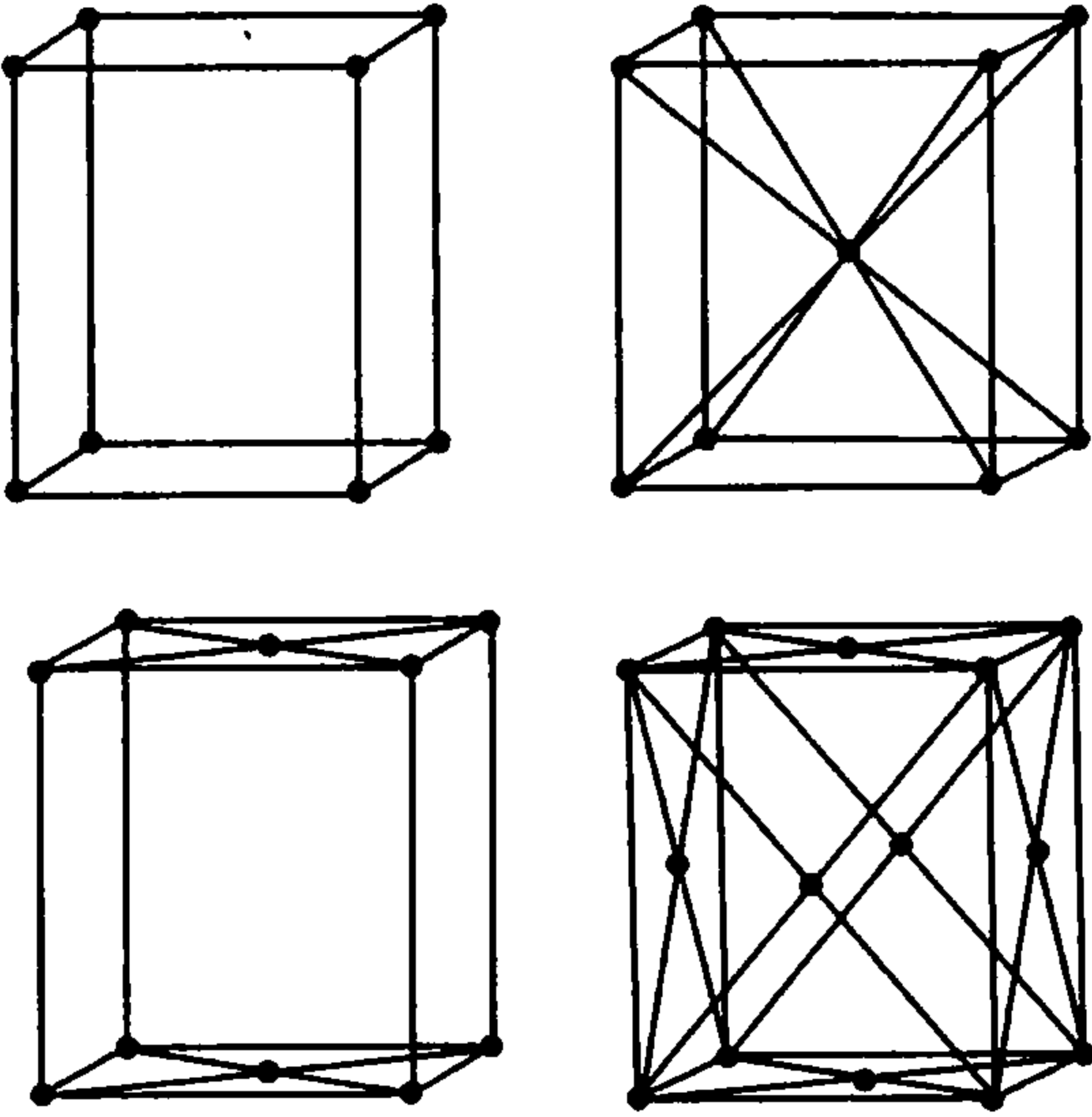
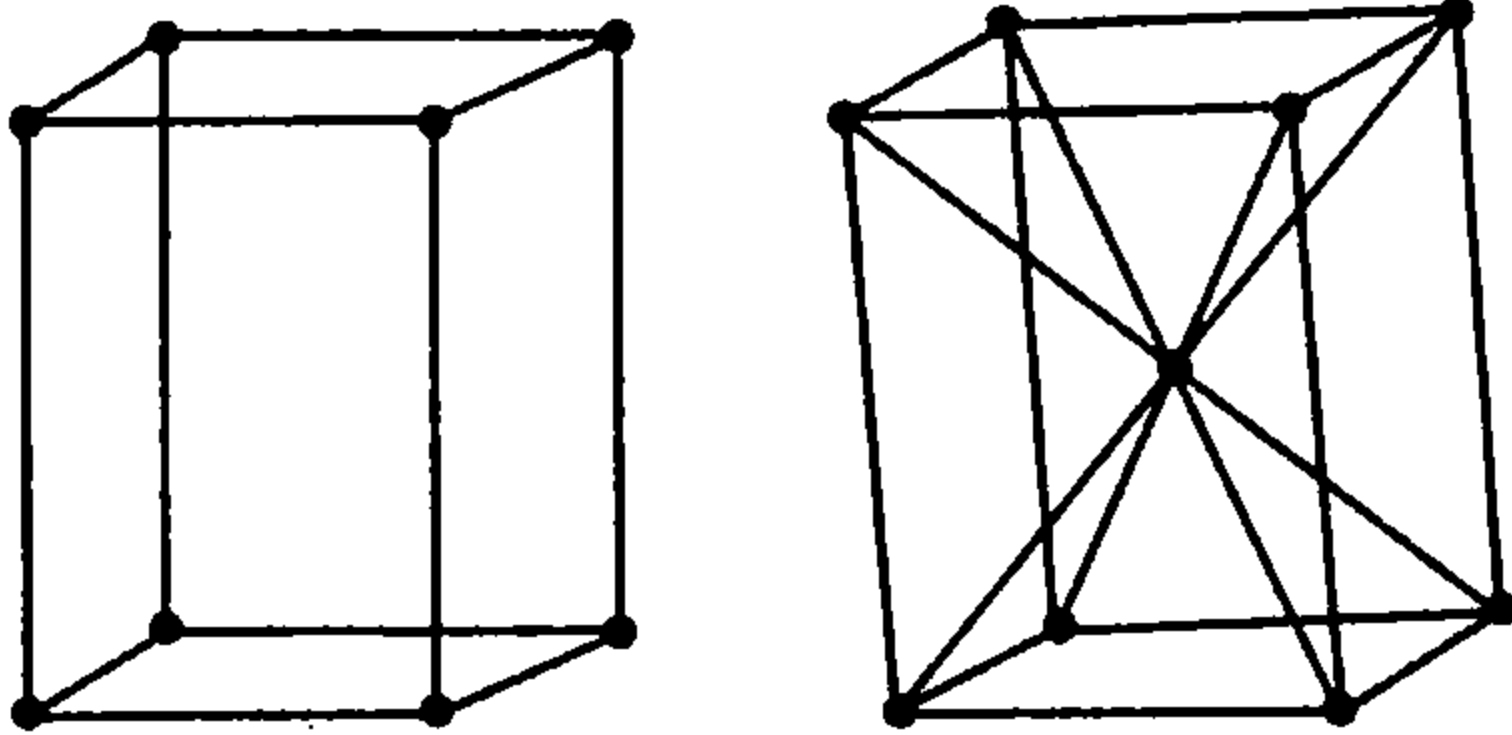
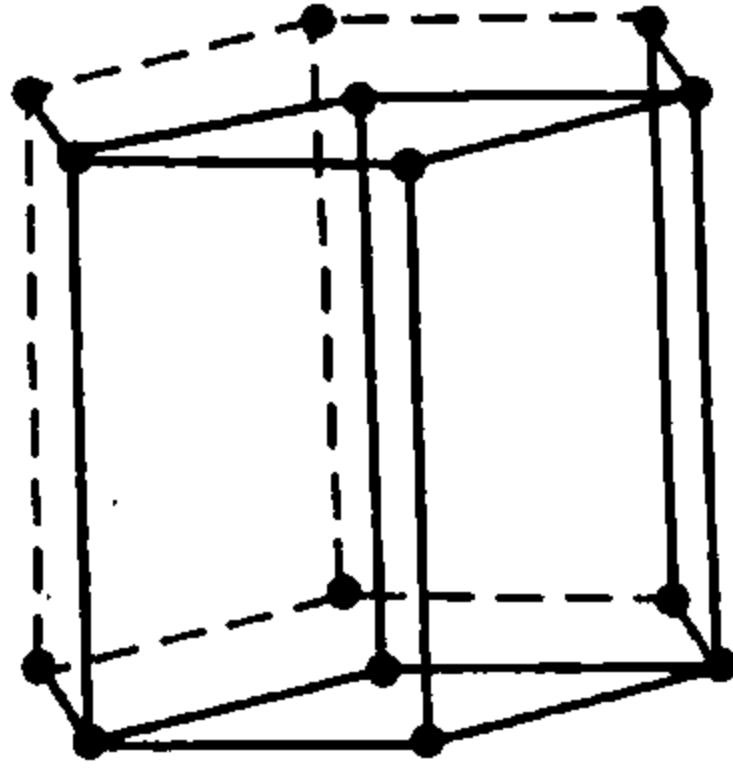
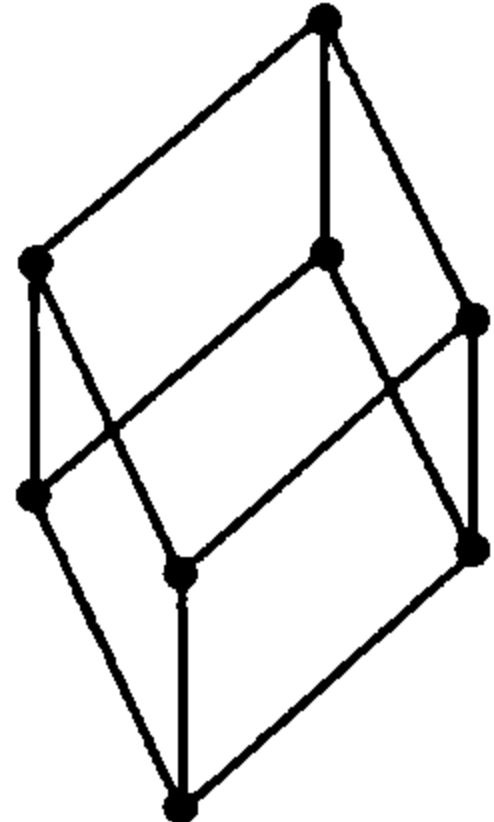
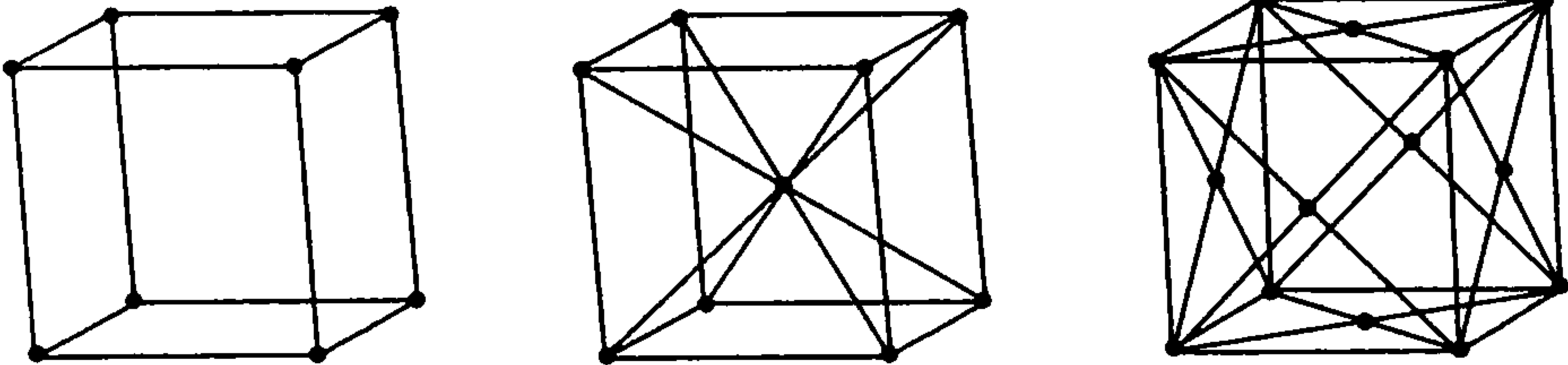
有些点阵为了充分反映其旋转对称性,在选取平行六面体时不得不放弃初基的要求。此时,在面心或体心的位置也可有阵点,如此组成的点阵称为有心点阵,可由初基“加心”操作得到。它们对应的晶胞称为有心晶胞。加心操作以不破坏点阵条件为原则,要求保持晶系不变又能产生新的对称性,与原点阵有区别。由此,如表 1.3 所示,晶体有 14 种点阵类型分属 7 个晶系。

表 1.3 晶系和点阵类型

晶 系	点阵类型	相关的点群
	$P$ (初基) $I$ (体心) $C$ (底心) $F$ (面心) $R$ (菱面体)	
三斜 (triclinic) $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$		$1, \bar{1}$
单斜 (monoclinic) $a \neq b \neq c$ $\alpha \equiv \beta \equiv 90^\circ \neq \gamma$		$2, m, \frac{2}{m}$



续表

晶 系	点阵类型	相关的点群
	$P$ (初基) $I$ (体心) $C$ (底心) $F$ (面心) $R$ (菱面体)	
正交 (orthorhombic) $a \neq b \neq c$ $\alpha \equiv \beta \equiv \gamma \equiv 90^\circ$		$222, 2mm,$ $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} (mmm)$
四方 (tetragonal) $a \equiv b \neq c$ $\alpha \equiv \beta \equiv \gamma \equiv 90^\circ$		$4, \bar{4}, \frac{4}{m},$ $422, 4mm, \bar{4}2m,$ $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \left( \frac{4}{m} mm \right)$
六方 (hexagonal) $a \equiv b \neq c$ $\alpha \equiv \beta \equiv 90^\circ,$ $\gamma \equiv 120^\circ$		$6, \frac{3}{m}, \frac{6}{m}, 622,$ $6mm, \bar{6}2m,$ $\frac{6}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} \left( \frac{6}{m} mm \right)$
菱面体 (rhombohedral) $a \equiv b \equiv c$ $\alpha \equiv \beta \equiv \gamma$		$3, \bar{3}, 32, 3m$ $\bar{3} \frac{2}{m} (\bar{3}m)$
立方 (cubic) $a \equiv b \equiv c$ $\alpha \equiv \beta \equiv \gamma \equiv 90^\circ$		$23, \frac{2}{m} \bar{3} (m \bar{3}),$ $422, \bar{4}3m,$ $\frac{4}{m} \bar{3} \frac{2}{m} (m \bar{3} m)$

这里应该强调的是,点阵的分类是基于对称性。因此上述分类的准确说法是:“在反映对称性的前提下,有且仅有 14 种空间点阵”。这句话有两层含义。第一,不少于 14 种点阵。就是说,对于上述 14 种点阵中的任一种点阵,不可能找到一种连接结点的方式,能将它的晶胞连

成另一种点阵的晶胞,而仍能反映其对称度;第二,不多于 14 种点阵。就是说,如果在某种晶胞的底心、面心或体心放置结点而形成一种“新”的点阵,那么,这个“新”点阵必然包含在 14 种点阵中,或者连成 14 种点阵中的某一种,且不改变对称度。下面举一例。

例 1.1 判断体心单斜点阵是否“新”的点阵?

从图 1.12 可知,体心单斜点阵晶胞  $ABCDEFGH$  可以连成底心单斜点阵晶胞  $JACDKEGH$ ,因而不是新的点阵。

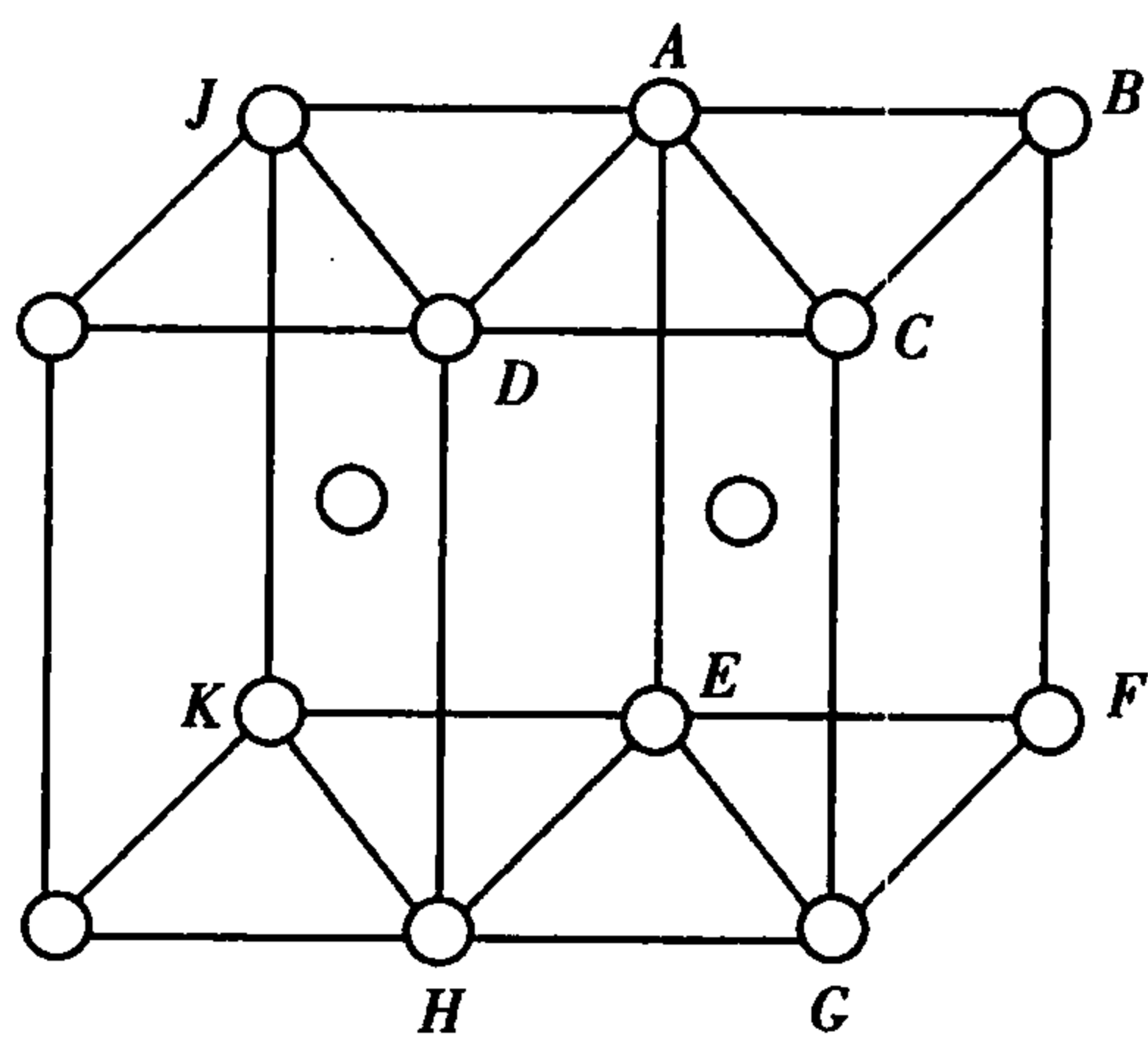


图 1.12 体心单斜点阵可以连成底心单斜点阵

(2) 晶体的微观对称性

晶格的周期性,又称平移对称性,是最基本的微观对称性。晶体的点对称元素和平移相结合能产生新的对称要素。如旋转轴 + 平移→螺旋轴;镜面 + 平移→滑移面。

1) 螺旋轴:螺旋轴国际符号用  $n_m$  来表示。一般定义  $\tau$  方向的  $n_m$  次螺旋轴对称操作由  $\frac{2\pi}{n}$  旋转和  $\frac{m}{n}\tau$  平移组成,其中  $\tau$  是基本平移矢量。重复这样的操作  $n$  次,晶胞中的一点可螺旋前进到相邻第  $m$  个晶胞中的等效点位置。

例如,对于  $|\tau| = a$ ,方向向上的 6 次螺旋轴对称操作,应为旋转  $\frac{2\pi}{6} = \frac{\pi}{3}$ ,平移  $\frac{a}{6}$  组成。其重复操作 6 次,晶胞中的某点可螺旋前进到相邻第一个晶胞中的等效点位置。如图 1.13 所示。

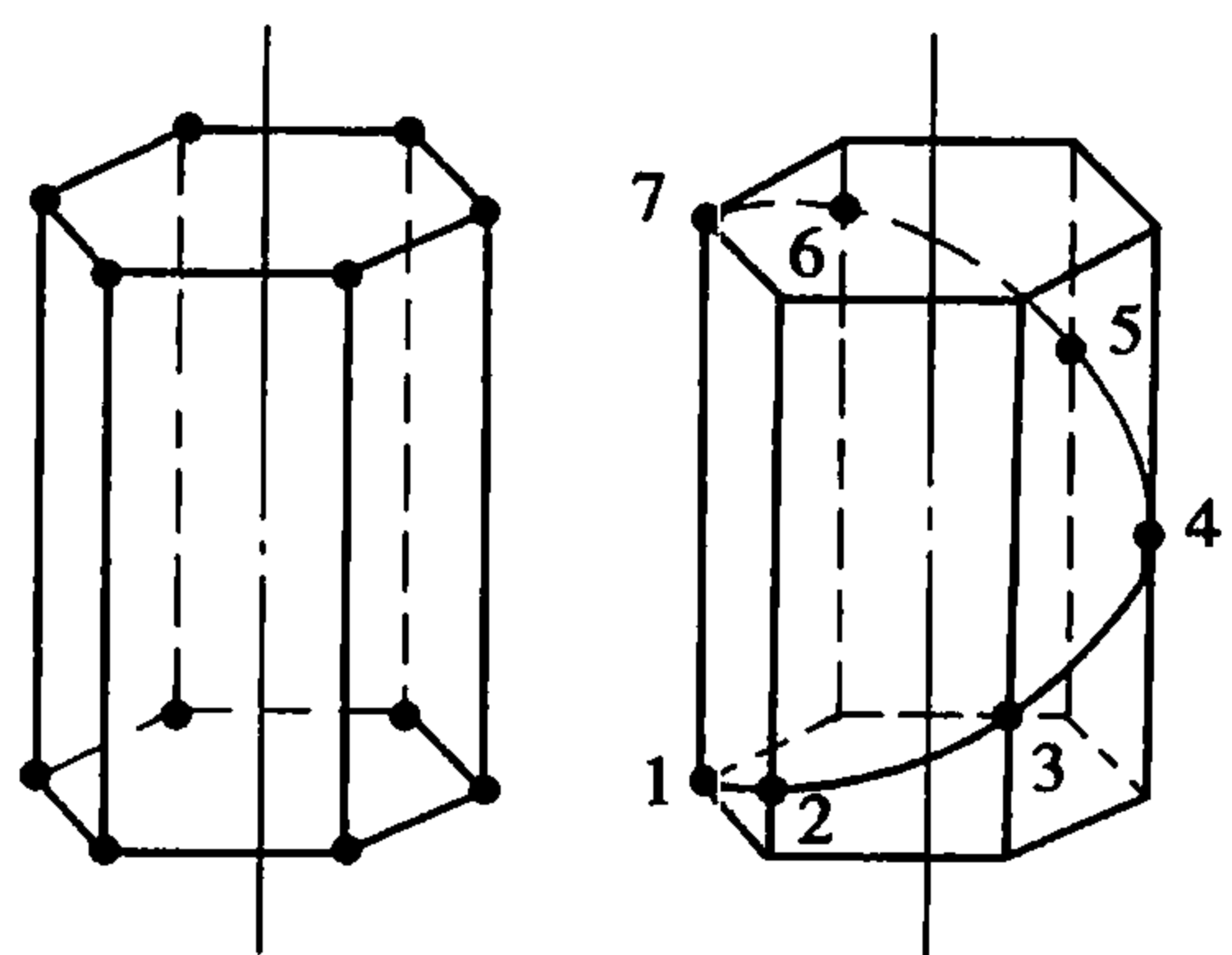


图 1.13 六重轴和六重螺旋轴的比较  
(右图经旋转  $2\pi/6$  后再平移  $a/6$ )

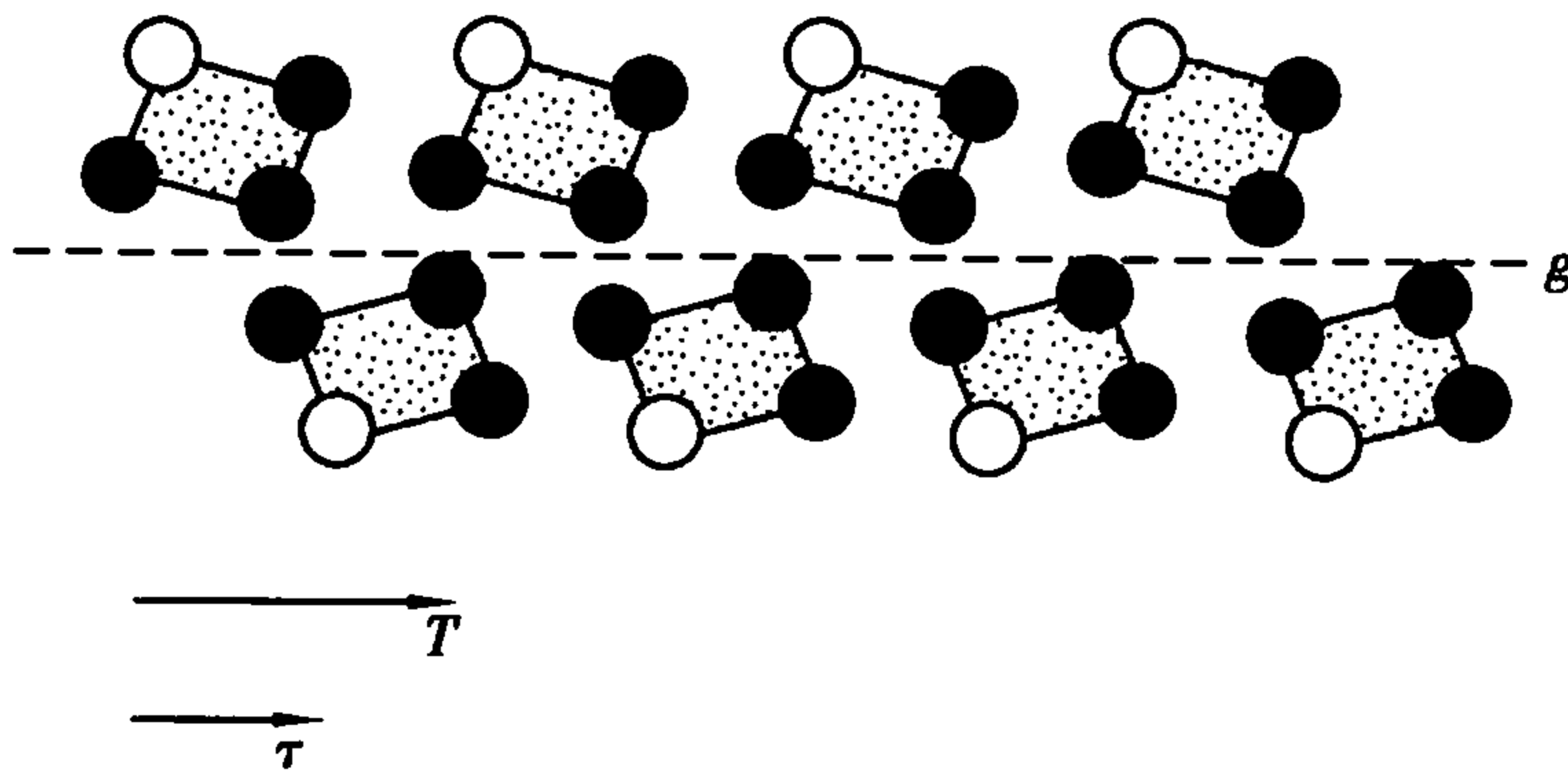


图 1.14 滑移反映面的示图  
 $T$  为点阵矢量; $\tau$  为滑移矢量; $g$  为滑移反映面

2) 滑移面:滑移面是对镜面反映后再沿某一方向平移,操作的顺序并不重要,平移量为点阵周期的一个分数距离。如图 1.14 所示,具有典型滑移对称性。

三种类型的滑移面:

轴向滑移——沿  $a, b, c$  轴作滑移,轴向滑移的平移平行于镜面,平移量为该方向平移周期的一半。

$n$  滑移——沿面对角线滑移到一半处。

$d$  滑移——亦称“金刚石”滑移,系沿体对角线滑移到  $1/4$  处。



### 1.3 晶体定向

宏观晶体的几何外形是由晶面、晶棱和角顶构成。由于它们在晶体外形上按一定的对称分布,因此可以确定晶体的对称型。但知道了晶体的对称型并不能知道晶体的具体形状。为了确定晶面、晶棱等在空间的晶体取向,可以在晶体中按一定的规则选定坐标系,然后用一定的数学符号来表征晶面、晶棱等的空间方位。

#### 1.3.1 晶体定向和整数定律

所谓晶体定向就是在晶体中选定一个三维坐标系。它包含两方面的内容。首先是在晶体中选择三根直线作为结晶轴,也就是晶体中的坐标轴。选作坐标轴的三根直线不是任意的,一般选择对称轴或平行于晶棱的直线等。作为晶体的坐标轴,一般标记为 $X$ 轴、 $Y$ 轴和 $Z$ 轴。三个坐标轴的交点应位于晶体的中心。坐标轴的方位一般为 $Z$ 轴上下直立,上正下负; $Y$ 轴左右方向,右正左负; $X$ 轴前后方向,前正后负。每两个坐标轴之间的交角为轴角,通常用 $\alpha, \beta, \gamma$ 来表示,其中 $\alpha = Y \text{轴} \wedge Z \text{轴}$ ,  $\beta = Z \text{轴} \wedge X \text{轴}$ ,  $\gamma = X \text{轴} \wedge Y \text{轴}$ 。

坐标轴选好后,第二步是决定坐标轴的轴单位。所谓轴单位就是在结晶轴上作为长度计量单位的线段。但是,在讨论晶体外形几何特征时只涉及晶面、晶棱的方向问题,不考虑它们的具体位置和大小,因而不需知道三个轴单位的绝对长度,只需知道它们的相对比值,即 $a:b:c$ ,这个比值通常被称为轴率。在晶体定向中,轴率 $a:b:c$ 和轴角 $\alpha, \beta, \gamma$ 合称为晶体几何常数。它是表示晶体坐标系特征的一组参数。

法国学者赫羽依(R. J. Rene Just Haüy)在进行了大量晶体测量工作的基础上,于1801年提出了整数定律,为正确建立晶体定向和结晶符号奠定了基础。

整数定律的内容是:若以平行于三根不共面晶棱的直线为坐标轴,则晶体上任意二个晶面在三个坐标轴上截距的比值之比为一简单整数比。如果设晶面 $A_1B_1C_1$ 和 $A_2B_2C_2$ 在三个坐标轴上的截距分别为 $OA_1, OB_1, OC_1$ 和 $OA_2, OB_2, OC_2$ ,则据整数定律可知

$$\frac{\overrightarrow{OA_1}}{\overrightarrow{OA_2}} : \frac{\overrightarrow{OB_1}}{\overrightarrow{OB_2}} : \frac{\overrightarrow{OC_1}}{\overrightarrow{OC_2}} = e : f : g \quad (1.4)$$

式中, $e:f:g$ 比为简单的整数比。

整数定律虽然是从晶体测量工作总结出来的,但从晶体内部的格子构造看,整数定律是完全正确的。在晶体的格子构造中,晶面是晶体构造中外层面网,面网是结点组成的。晶轴是晶体构造中结点在直线上排列且以结点间距为轴单位。故晶面与晶轴必相交于结点上,即晶面在坐标轴上的截距必然是相应行列结点间距的整数倍。其中

$$OA_1 = ma, OB_1 = pb, OC_1 = sc$$

$$OA_2 = na, OB_2 = qb, OC_2 = tc$$

$a, b, c$ 分别为三个坐标轴对应行列的结点间距,相当于轴单位; $m, n, p, q, s, t$ 则相当于截距系数,它们均为整数; $\frac{m}{n}, \frac{p}{q}, \frac{s}{t}$ 是整数比,均为有理数。有理数之比可化为整数比。

1.3.2 各晶系晶体的定向法则

从整数定律可知,当坐标轴为晶格构造的行列方向时,晶体中的晶棱、晶面就可以用简单整数形式的数学符号来表征它们的方位。晶体中对称轴方向、倒转轴的方向和对称面的法线方向都是行列方向,因此在选择坐标轴时必须选择行列方向。这样不但符合整数定律,而且也能更好地反映晶体的对称性。按上述原则选好坐标轴后,其轴率应该与三个相应行列的结点间距之比一致。正确的晶体方向,其晶体几何常数将与晶体内部结构中的晶胞参数相一致。下面根据以上所述的晶体定向原则,对各个晶系规定晶体的定向法则。

1) 等轴晶系:等轴晶系的对称特点是晶体中必有三个互相垂直的  $L^4$  或  $L^2$  (不存在  $L^4$  时),选择这三个  $L^4$  或  $L^2$  为坐标轴。由于这三个  $L^4$  或  $L^2$  可以通过等轴晶系所特有的  $4L^3$  的作用而重复,因此,这三个坐标轴的性质完全相同,轴单位应该是等长的。所以,等轴晶系的晶体几何常数为  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ; a = b = c, a:b:c = 1:1:1$ 。

2) 四方晶系:晶体中只有一个  $L^4$ ,选择此  $L^4$  为  $Z$  轴,再选择与  $Z$  轴垂直,本身也相互垂直的两个  $L^2$  为  $X$  轴和  $Y$  轴。若晶体中无  $L^2$  时,则选择方向满足上述条件的两个对称面的法线为  $X$  轴与  $Y$  轴。如果晶体中不存在这样的对称面,则可选择方向与上述  $X, Y$  轴相当的两个显著晶棱作为  $X$  轴和  $Y$  轴。四方晶系中由于  $L^4$  的作用,  $X$  轴和  $Y$  轴可以对称重复,所以  $a = b$ ,但它们与  $Z$  轴之间没有对称要素相联系。因此,四方晶系的晶体几何常数为  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b \neq c$ 。轴率可用  $a:c$  来表示。对于不同晶体,其  $a:c$  值可大于1,也可小于1。

3) 三方晶系:晶体中只有一个  $L^3$ ,围绕三次轴,晶体中存在着三个性质相同的方向。它们与  $L^3$  的交角相同,相互之间的交角也相等。三方晶系的三轴定向就是选择与三次轴成相同交角,且本身相互间交角相等,而不在一个平面内的三个显著晶棱方向作为  $X$  轴、 $Y$  轴和  $Z$  轴。设定结晶轴时,使三次轴直立,三个结晶轴围绕三次轴分布,它们借助于三次轴的作用而相互重复。这种三轴定向称为米勒(W. H. Miller)定向。用米勒定向时三方晶系的晶体几何常数为  $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, a = b = c$ 。 $a$  值随不同晶体而异。由于三方以及六方晶系的对称特点,一般在晶体定向时不用三轴定向而用四轴定向(布喇菲定向)。选  $L^3$  为  $Z$  轴,再选与  $Z$  轴垂直的平面内互成  $60^\circ$  角的  $L^2$  或对称面的法线

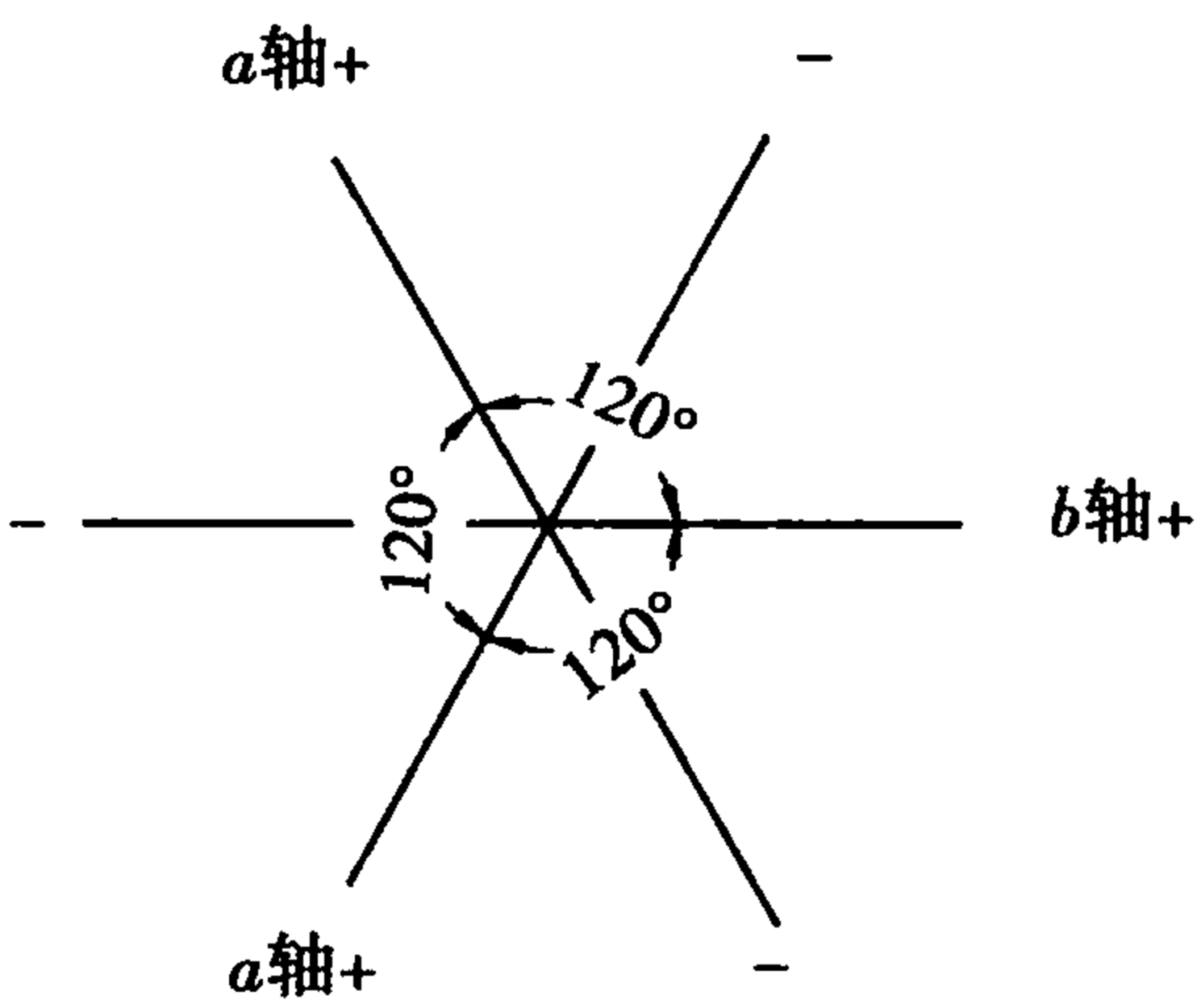


图 1.15 六方和三方晶系中三个水平结晶轴的安置

方向为水平坐标轴: $X$  轴、 $Y$  轴和  $u$  轴。三个水平轴的晶体排列及正向夹角见图 1.15 所示。

对于六方晶系晶体,由于存在  $L^6$ ,即  $L^6$  中必然包含一个  $L^3$ 。因此,六方晶系的晶体定向完全和三方晶系一样。

对于三方和六方晶系而言, $a = b = d \neq c$ ,轴率可用  $a:c$  表示。其晶体几何常数为  $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ; a:c \neq 1$ 。对于不同的晶体, $a:c$  可大于1或小于1。

4) 正交晶系:晶体中有 3 个  $L^2$  时,选三个相互垂直的  $L^2$  为坐标轴。若只有一个  $L^2$  时,则选此  $L^2$  为  $Z$  轴,另选两个对称面的法向为  $X$  轴和  $Y$  轴。在正交晶系中,三个坐标轴之间没有对称联系。因而,正交晶系的晶体几何常数为  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a \neq b \neq c, a:b:c$  之值随晶体不同而变化,一般以  $b$  为 1。

5) 单斜晶系:晶体中只有一个  $L^2$  和  $P$ 。选  $L^2$  或  $P$  的法线为  $Y$  轴,另选与  $Y$  轴垂直的显著

的晶棱方向为  $X$  轴和  $Z$  轴。一般  $X$  轴与  $Z$  轴不可能正交,但应该接近  $90^\circ$ 。单斜晶体的晶体几何常数为  $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, a \neq b \neq c$ 。轴率  $a:b:c$  中以  $b$  为 1。在单斜晶系中,由于  $\beta \neq 90^\circ$ ,一般使  $X$  轴向前下方倾斜,使  $\beta > 90^\circ$ 。

6) 三斜晶系:晶体中只可能有对称要素  $C$  或  $L^1$ ,不存在可选为坐标轴的对称要素。一般选三个显著的,相互间交角接近  $90^\circ$  的晶棱方向作为坐标轴。三斜晶系中  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ, a \neq b \neq c$ 。轴率  $a:b:c$  中以  $b$  为 1,则随晶体不同, $a$  与  $c$  可大于或小于 1,轴角也因晶体不同而不同。晶轴定向时一般使  $Y$  轴向右下方倾斜, $X$  轴向前下方倾斜。因而, $\alpha > 90^\circ, \beta > 90^\circ, \gamma$  则可为钝角或锐角。表 1.4 列出了各晶系的晶体定向和晶体几何常数。

表 1.4 各晶系晶轴的选择及晶体常数

晶 系	晶轴的选择		晶轴的设置	晶体几何常数
等轴晶系	以三个互相垂直的四次对称轴或二次对称轴为 $a, b, c$ 轴		$c$ 轴: 上下直立 $a$ 轴: 前后水平 $b$ 轴: 左右水平	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶系	以唯一的六次对称轴或六次倒转轴为 $c$ 轴, 取垂直于 $c$ 轴的三条互相成 $60^\circ$ 交角的二次对称轴或对称面的法线或晶棱(或角顶连线)方向为 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $d$ 轴		$c$ 轴: 上下直立 $b$ 轴: 左右水平 $a$ 轴: 水平朝前偏左 $30^\circ$ $d$ 轴: 水平朝后偏左 $30^\circ$	$a = b = d \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
三方晶系	布喇菲定向	以唯一的三次对称轴或三次倒转轴为 $c$ 轴, 取垂直于 $c$ 轴的三条二次对称轴或对称面法线或晶棱(或角顶连线)方向为 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $d$ 轴	$c$ 轴: 上下直立 $b$ 轴: 左右水平 $a$ 轴: 水平朝前偏左 $30^\circ$ $d$ 轴: 水平朝后偏左 $30^\circ$	$a = b = d \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
	米勒定向	以与三次对称轴或三次倒转轴等角度相交, 并且互相间亦等角度相交的三条晶棱方向为 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $c$ 轴	三次轴直立, $a$ 轴 $b$ 轴和 $c$ 轴向上与三次轴成对称配置	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
四方晶系	以唯一的四次对称轴或四次倒转轴为 $c$ 轴, 取垂直于 $c$ 轴的三条互相垂直的二次对称轴或对称面的法线或晶棱(或角顶连线)方向为 $a$ 轴和 $b$ 轴		$c$ 轴: 上下直立 $a$ 轴: 前后水平 $b$ 轴: 左右水平	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正交晶系	以三条互相垂直的二次对称轴为 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $c$ 轴, 或取唯一的二次对称轴为 $c$ 轴, 两个垂直于 $c$ 轴并互相垂直的对称面法线为 $a$ 轴和 $b$ 轴		$c$ 轴: 上下直立 $a$ 轴: 前后水平 $b$ 轴: 左右水平	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜晶系	以唯一的二次对称轴或对称面法线为 $b$ 轴, 取两条垂直于 $b$ 轴的晶棱方向或角顶连线为 $a$ 轴和 $c$ 轴		$c$ 轴: 上下直立 $a$ 轴: 左右水平 $b$ 轴: 前后倾斜	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta > 90^\circ$
三斜晶系	以任意三条晶棱方向或角顶连线为 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $c$ 轴		$c$ 轴: 上下直立 $a$ 轴和 $b$ 轴任意	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



1.4 结晶符号

在晶体中,沿不同的方向或在不同的平面上,原子的排列情况是不同的。为了准确地表示晶体的各种结晶几何参数在空间的位置,需要确定统一的符号。用以表示这些参数在空间位置所用的符号称为结晶符号,结晶符号主要有晶面指数、晶棱指数和晶带指数。

目前世界上一般都采用米勒指数法,它是英国学者米勒(W. H. Miller)于1839年提出的。在这种表示法中,坐标系的选择与晶胞表示法中一样,即以晶胞角上的一个结点为原点,以三个棱边为坐标轴(X,Y,Z),以三个棱边长度(即晶格常数)分别作为各自坐标轴长度单位。

1.4.1 晶向指数

在晶格中,穿过两个以上结点的任一直线都代表晶体中原子在空间的一种排列位向,称为晶向。晶向是有方向性的。

(1) 晶向指数的确定

- 1) 建立坐标系,并将待定晶向平移至过原点;
- 2) 在待定晶向上任取一点(一般取离原点最近的一个结点),求出该点的3个坐标值  $u', v', w'$ ;
- 3) 将3个坐标值按比例划为互质整数  $u, v, w$ ,并加上方括号,即为所求的晶向指数  $[uvw]$ 。如果坐标值为负值,则在数值上加横杠。
- 4) 若用矢量表示,其晶向矢量为  $OR = ua + vb + wc$

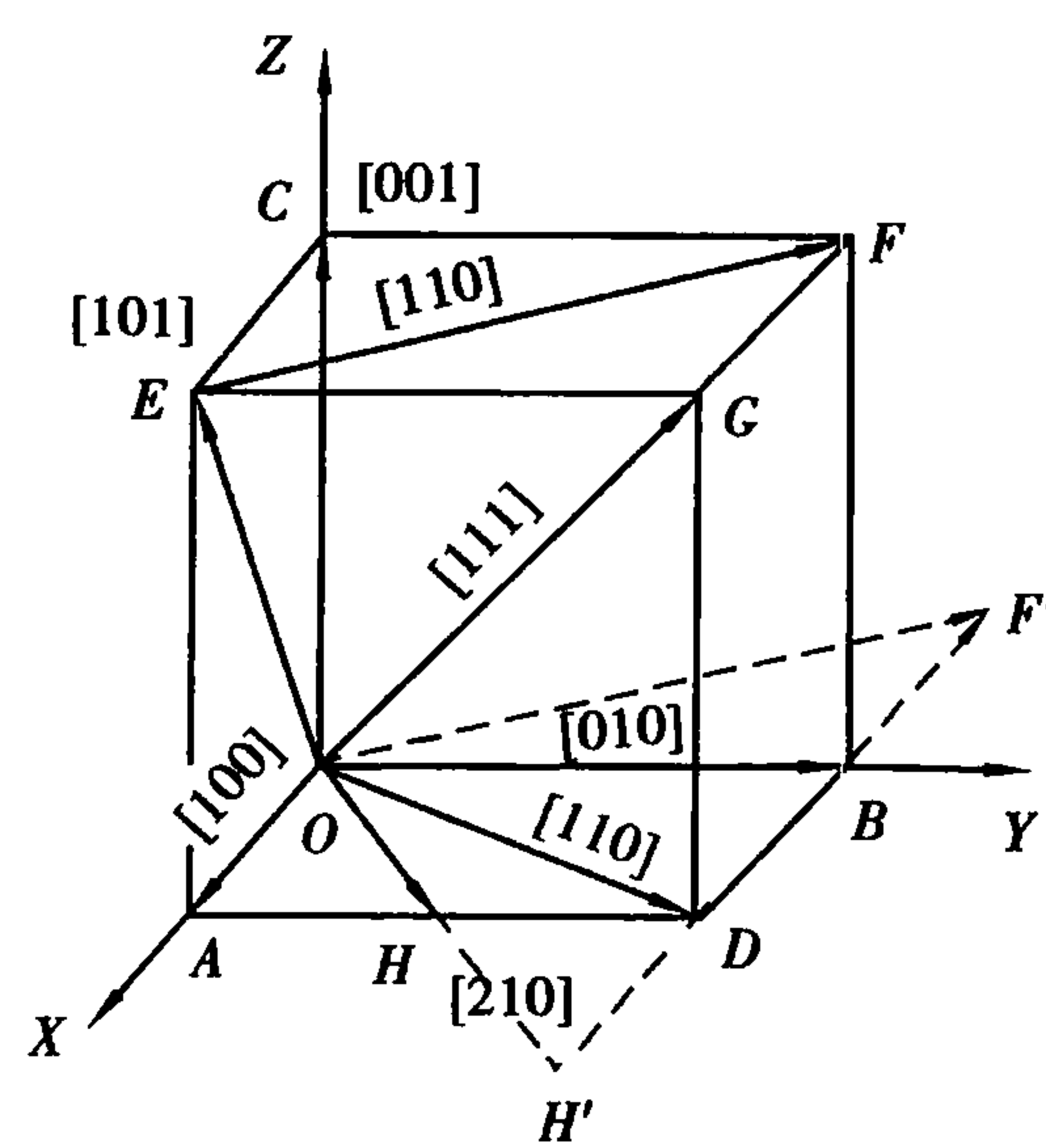


图 1.16 立方晶胞中一些晶向的指数

下面以立方晶胞为例,来说明晶向指数的确定方法,见图 1.16 所示。如 X 轴方向,在轴上取 A 点,A 点的坐标(1,0,0),所以 X 轴的晶向指数为  $[100]$ ,同理 Y 轴和 Z 轴的晶向指数为  $[010]$  和  $[001]$ 。D 点的坐标为(1,1,0),故  $OD$  的晶向指数为  $[110]$ 。G 点的坐标为(1,1,1),故  $OG$  的晶向指数为  $[111]$ 。再看  $OH$ ,H 点的坐标为  $(1, \frac{1}{2}, 0)$  化为最小整数为(2,1,0),故  $OH$  的晶向指数为  $[210]$ 。若要确定  $EF$  晶向指数,应从原点作  $EF$  的平行线  $OF'$ ,F' 的坐标为(-1,1,0),故  $EF$  的晶向指数为  $[\bar{1}10]$ 。

显然,一个晶向指数表示了所有互相平行、方向一致的晶向。如果互相平行但方向相反,则晶向指数的数字相同,符号相反。

(2) 三轴与四轴定向指数

对于三方、六方晶系,一般采用四轴定向(布喇菲定向),相应晶棱符号的一般式写作  $[uvtw]$  或  $[uv \cdot w]$ ,其中  $u + v + t = 0$ 。

对于晶向指数,三轴定向与四轴定向的晶向指数可用公式进行变换。若三轴定向的晶向指数为  $[UVW]$ ,四轴定向的晶向指数为  $[uvtw]$ ,则两者有如下关系:

$$u = \frac{1}{3}(2U - V)$$

$$v = \frac{1}{3}(2V - U)$$

$$t = -\frac{1}{3}(U + V)$$

$$w = W$$

### (3) 晶向族

在高对称的晶体中,特别是在立方晶体中,往往存在一些原子排列情况相同的晶向,这在晶体学上称为等价晶向,它们可组成一个晶向族,用  $\langle uvw \rangle$  表示。等价晶向具有“类似的指数”,即指数的数字相同,只是符号(正负号)和排列次序不同。例如立方晶胞中的空间对角线有4条,共代表8个晶向:  $[111], [\bar{1}\bar{1}\bar{1}], [\bar{1}11], [1\bar{1}\bar{1}], [11\bar{1}], [\bar{1}\bar{1}1], [1\bar{1}1], [\bar{1}1\bar{1}]$ ,它们组成一个晶向族  $\langle 111 \rangle$ 。同理,立方晶胞中的面对角线有6条,共代表12个晶向,它们组成一个晶向族  $\langle 110 \rangle$ 。

三方、六方晶系中的晶向族最好用四指数表示,否则晶体中的等效晶向不具有类似的指数。例如夹角为  $60^\circ$  的密排方向是等价的,但其方向指数却为  $[100]$  和  $[110]$ 。改为四指数后,晶体学上等价的晶面就具有类似的指数了。

#### 1.4.2 晶面指数

在晶格中,位于任一平面内的所有结点构成晶体中的一个晶面。晶体中的一个原子由于观察的角度不同,可以处于不同的晶面上。表示晶面在空间位置的指数称为晶面指数。

##### (1) 晶面指数的确定

1) 选定晶轴  $X, Y, Z$  为坐标轴和  $a, b, c$  为轴单位的坐标系,坐标原点一般选在待标晶面之外。

2) 求待标晶面在  $X, Y, Z$  轴上的截距  $pa, qb, rc$  (如果该晶面与某坐标轴平行,则截距为  $\infty$ ),得截距系数  $p, q, r$ 。

3) 取截距系数的倒数比并化为最小整数比。

$$\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h : k : l$$

4) 去掉比号,用小括号括之,写为  $(hkl)$ 。如果有的截距为负数,则在对应的指数上加横杠。

如图 1.17 所示,为立方晶胞。A 面与  $X$  轴相交,截距为 1,与其他二轴平行,截距为  $\infty$ ,截距系数取倒数后为  $1, 0, 0$ ,故 A 面的晶面指数为  $(100)$ ; B 面与  $X, Y$  轴相交,截距为 1,与  $Z$  轴平行截距为  $\infty$ ,其晶面指数为  $(110)$ ; C 面在  $X, Y, Z$  轴上的截距都是 1,其晶面指数为  $(111)$ 。这些晶面都是立方晶胞中的重要晶面。

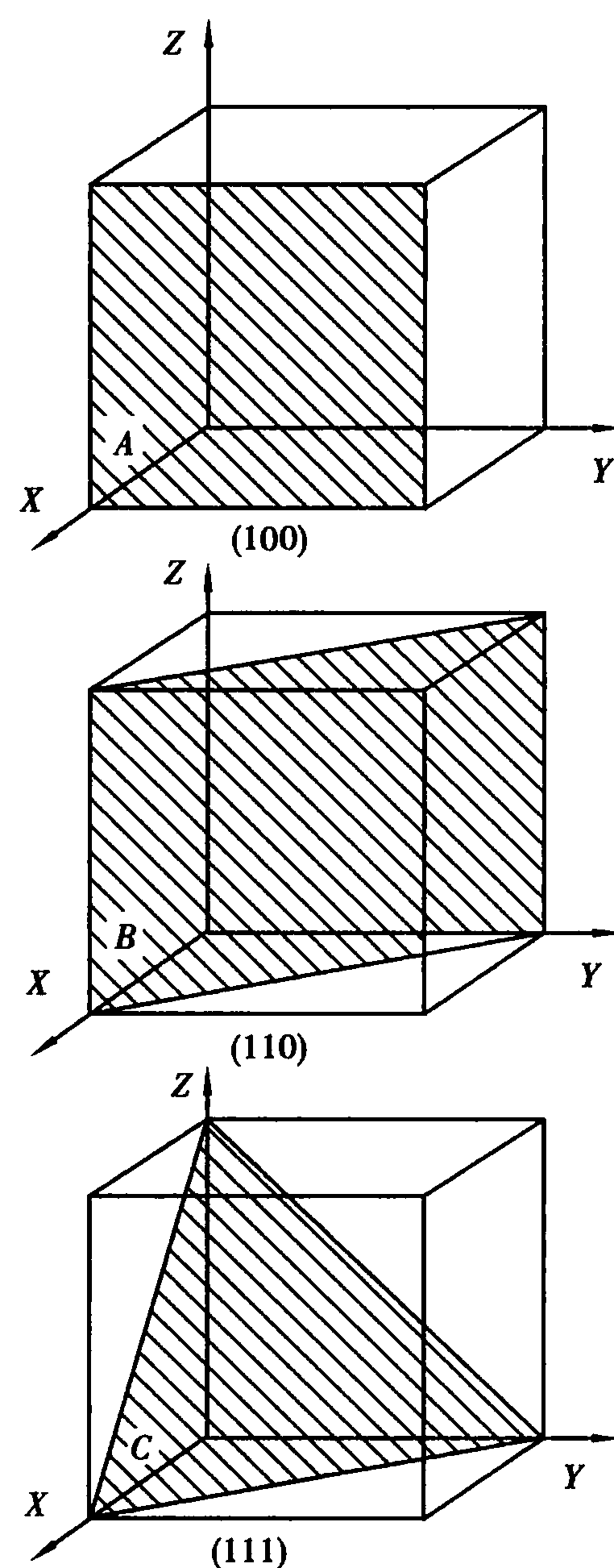


图 1.17 立方晶胞中一些晶面的指数

所有互相平行的晶面在 3 个坐标轴上的截距虽然不同,但它们是成比例的。经取倒数化简后可以得到相同的最小整数。因此,所有互相平行的晶面,其晶面指数都相同,或者符号都相反。例如 $(hkl)$ 面与 $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 面是互相平行的晶面,其法线方向相反。对理想的布喇菲格子,晶面的两面是等价的,故有 $(hkl) = (\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ,但对复式格子的实际晶体,这是不成立的。如 AsGa 的 $(111)$ 面与 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 不等价,前者为 As 面,而后者为 Ga 面,它们在许多物理、化学性质上都不同,如腐蚀速度、生长速度等就不一样。

用米勒指数 $(hkl)$ 表示的一组平行平面,它们的间距为  $d$ ,各阵面的法线完全相同。因而可以用其法线方向矢量  $\mathbf{G}$  来代表,而  $\mathbf{G}$  的大小正比于面间距的倒数,即  $1/d$ ,或  $2\pi/d$ 。矢量  $\mathbf{G}$  被称为倒易矢量。而所有的  $\mathbf{G}$  矢量对应的阵点构成了倒易点阵。倒易点阵在衍射物理和固体物理中起了重要作用。

(2) 晶面族

与晶向族类似,在高对称的晶体中,特别是在立方晶体中,往往存在一些原子排列情况相同、面间距相等、只是空间位向不同的晶面,这在晶体学上称为等价晶面,它们组成一个晶面族,用 $\{hkl\}$ 表示。等价晶面亦具有“类似的指数”。如在立方晶胞中, $(100),(\bar{1}00),(010),(\bar{0}\bar{1}0),(001),(\bar{0}\bar{0}\bar{1})$ 这 6 个两两平行的晶面,组成晶面族 $\{100\}$ ,它们构成立方晶胞的 6 个表面,与此类似的有 $\{110\},\{111\}$ 等晶面族。

六方晶系中的晶面族最好亦用四指数表示,否则晶体中的等效晶面、晶向不具有类似的指数。例如:六方晶系的六棱柱的两个相邻外表面在晶体学上应是等价的,但其米勒指数却分别为 $(100)$ 和 $(1\bar{1}0)$ 。改为四指数后,晶体学上等价的晶面就具有类似的指数了。

例如: $\{10\bar{1}0\} = (10\bar{1}0),(\bar{1}100),(01\bar{1}0)$

$\{11\bar{2}0\} = (11\bar{2}0),(\bar{1}2\bar{1}0),(2\bar{1}\bar{1}0)$

1.5 倒易点阵的应用

如前所述,各阵面可以用其法线方向矢量  $\mathbf{G}$  来代表,而  $\mathbf{G}$  的大小正比于面间距的倒数,即  $1/d$ ,或  $2\pi/d$ 。矢量  $\mathbf{G}$  被称为倒易矢量。而所有的  $\mathbf{G}$  矢量对应的阵点构成了倒易点阵。

倒易点阵的主要应用有以下三个方面:第一,解释 X 射线及电子衍射图像;第二,研究能带理论(布里渊区);第三,推导晶体学公式。这里只利用倒易点阵的性质,给出重要的晶体学关系式。

1.5.1 晶带及晶带轴

相交于同一直线的两个或多个晶面就构成一个晶带,如图 1.18 所示。交线就叫晶带轴。法向与晶带轴垂直的平面就叫晶带面。如果晶带轴的方向指数为 $[uvw]$ ,那么这个晶带就叫 $[uvw]$ 晶带。应该指出,晶带符号虽然用相应的晶棱符号 $[uvw]$ 表示,但它代表的是一组晶面,与晶向符号是有区别的。



### 1.5.2 晶带方程

如果某晶面 $(hkl)$ 属于 $[uvw]$ 晶带,则

$$hu + kv + lw = 0 \quad (1.5)$$

这就是晶体学中十分重要的晶带方程。

### 1.5.3 求 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 两个晶面构成的晶带

假定所构成的晶带为 $[uvw]$ ,那么由式(1.5)有

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

解此方程组,即可求得 $[uvw]$ 。结果为

$$u = k_1l_2 - k_2l_1, v = l_1h_2 - l_2h_1, w = h_1k_2 - h_2k_1$$

(1.6)

这个公式有一简便记忆法:将 $(h_1k_1l_1)$ 及 $(h_2k_2l_2)$ 各写两次,排成两行,去掉首尾各一列,计算剩余的3个二阶行列式,即得 $u, v, w$ 。

### 1.5.4 求 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$ 决定的平面

假定所求平面为 $(hkl)$ 晶面,由于 $(hkl)$ 晶面的法线必然垂直于 $[u_1v_1w_1]$ 及 $[u_2v_2w_2]$ ,故有

$$u_1h + v_1k + w_1l = 0$$

$$u_2h + v_2k + w_2l = 0$$

解此方程组得到结果为

$$h = v_1w_2 - v_2w_1, k = w_1u_2 - w_2u_1, l = u_1v_2 - u_2v_1 \quad (1.7)$$

记忆法同上。

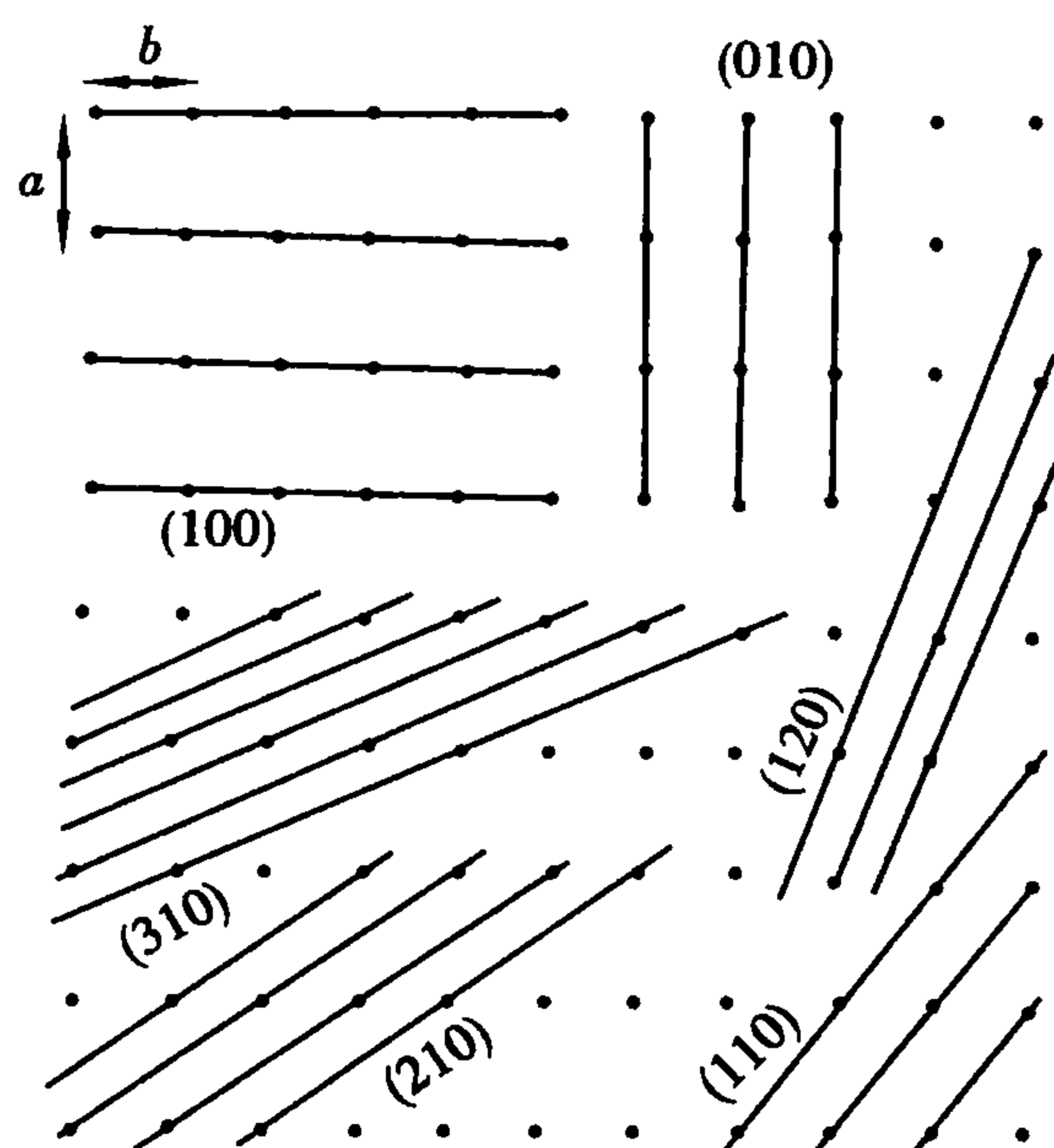


图 1.19 晶面间距

### 1.5.5 晶面间距

一组平行晶面中,相邻的两个晶面间的垂直距离称为晶面间距。点阵中的各组点阵面因其面上原子排列密度各不相同,故其晶面间距便有差距。晶面指数较低的晶面通常具有较高的原子密度,因而也就具有较大的晶面间距;而晶面指数较高的晶面,其面上原子密度较低,晶面间距较小。如图 1.19 所示,当晶面间距较大,面间原子结合力就会较弱,使晶体的变形、断裂及其他一些物理、化学过程较易沿这些面间发生,从而引起人们的特别关注。

设 $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$ 为晶体的晶格常数, $d_{hkl}$ 为晶面 $(hkl)$ 的晶面间距,根据倒易点阵的性质,各晶系晶面间距为

$$\text{立方晶系} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

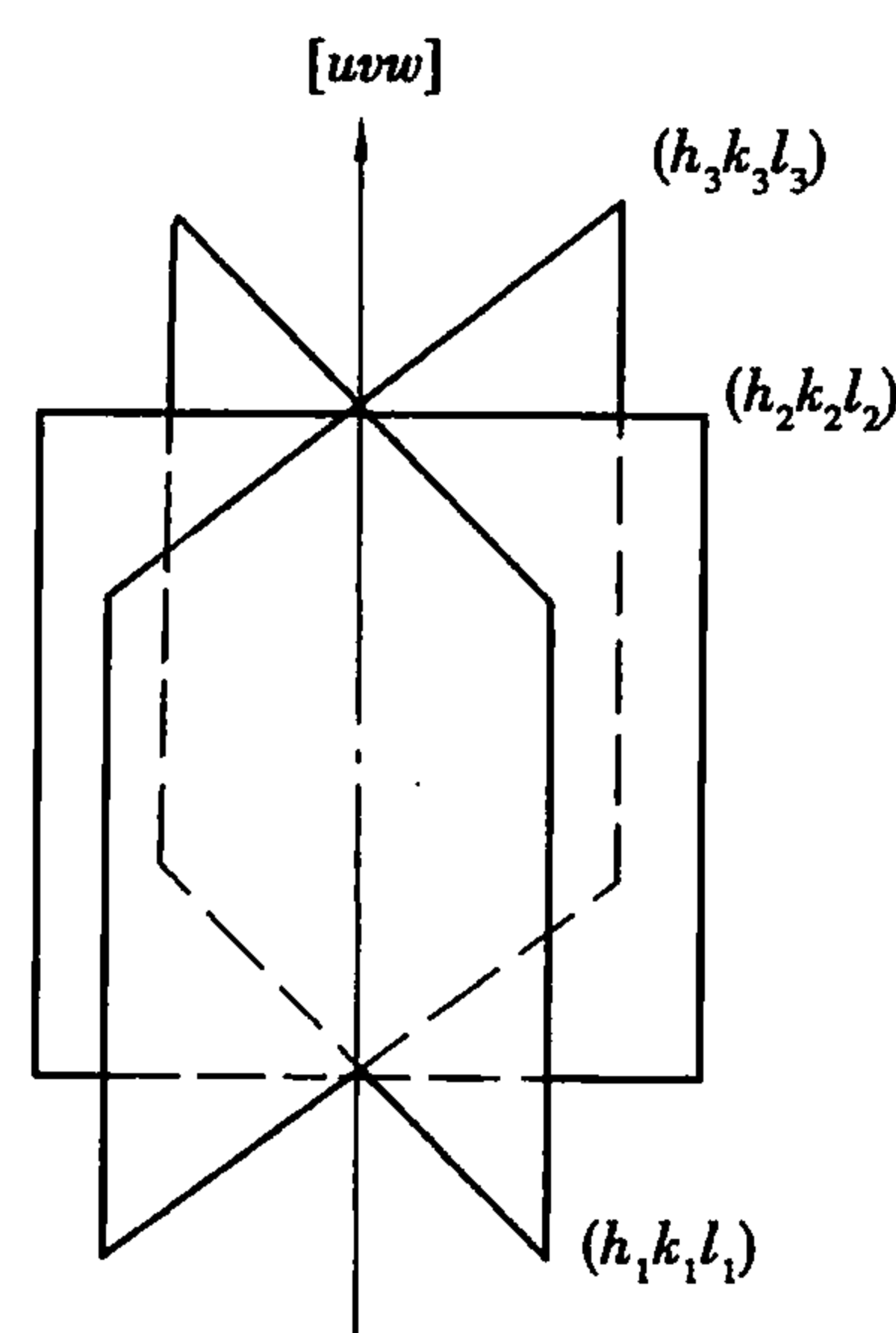


图 1.18 三组晶面 $(h_1k_1l_1)$ ,  $(h_2k_2l_2)$ 和 $(h_3k_3l_3)$ 构成的晶带 $[uvw]$

四方晶系  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2$

正交晶系  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2$

三方晶系  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \left\{ \frac{(1 + \cos \alpha) \left[ (h^2 + k^2 + l^2) - \left(1 - \tan^2 \frac{\alpha}{2}\right)(hk + kl + lh) \right]}{1 + \cos \alpha - 2 \cos^2 \alpha} \right\}$

六方晶系  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2$

单斜晶系  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \frac{h^2}{\sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$

三斜晶系

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} [ h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin \gamma + \\ 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + \\ 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \\ 2lhab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) ]$$
$$V^2 = a^2 b^2 c^2 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma \pm 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)$$

注：三方晶系原始格子换为六方晶系原始格子计算。

必须注意：上述晶面间距的计算公式仅适用于简单点阵的各(hkl)晶面，对于带心点阵，晶面间距的计算较为复杂。例：①底心立方，当h+k为奇数时；②体心立方，当h+k+l为奇数时；③面心立方，当h,k,l不全为奇数或不全为偶数时，立方晶系的面间距公式修定为

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$

1.5.6 晶面(h<sub>1</sub>k<sub>1</sub>l<sub>1</sub>)和(h<sub>2</sub>k<sub>2</sub>l<sub>2</sub>)的夹角φ

设α,β,γ,a,b,c为晶体的晶格常数，晶面(h<sub>1</sub>k<sub>1</sub>l<sub>1</sub>)和(h<sub>2</sub>k<sub>2</sub>l<sub>2</sub>)的夹角即为其法线的夹角。则各晶系晶面夹角为

立方晶系  $\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}}$

四方晶系  $\cos \varphi = \frac{(h_1 h_2 + k_1 k_2)/a^2 + l_1 l_2/c^2}{\sqrt{[(h_1^2 + k_1^2)/a^2 + l_1^2/c^2][(h_2^2 + k_2^2)/a^2 + l_2^2/c^2]}}$

正交晶系  $\cos \varphi = \frac{h_1 h_2/a^2 + k_1 k_2/b^2 + l_1 l_2/c^2}{\sqrt{(h_1^2/a^2 + k_1^2/b^2 + l_1^2/c^2)(h_2^2/a^2 + k_2^2/b^2 + l_2^2/c^2)}}$

六方晶系  $\cos \varphi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + k_1 h_2) + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_1^2\right) \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3}{4} \frac{a^2}{c^2} l_2^2\right)}}$

$$\text{单斜晶系} \quad \cos \varphi = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} \sin^2 \beta + \frac{l_1 l_2}{c^2} - \frac{\cos \beta}{ac} (l_1 h_2 + l_2 h_1)}{\sqrt{P_{h_1 k_1 l_1} \cdot P_{h_2 k_2 l_2}}}$$

其中,  $P_{hkl} = h^2/a^2 + k^2 \sin^2 \beta/b^2 + l^2/c^2 - 2hl \cos \beta/(ac)$

三斜晶系

$$\cos \varphi = \frac{F}{\sqrt{A_{h_1 k_1 l_1} \cdot A_{h_2 k_2 l_2}}}$$

其中,  $F = h_1 h_2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k_1 k_2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l_1 l_2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma +$

$$abc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) (k_1 h_2 + h_1 k_2) +$$

$$ab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) (h_1 l_2 + l_1 h_2) +$$

$$a^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) (k_1 l_2 + l_1 k_2)$$

$$A_{hkl} = h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma +$$

$$2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) +$$

$$2hlab^2 c (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) +$$

$$2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha)$$

注:三方晶系换为六方晶系计算。

### 1.5.7 晶向 $[u_1 v_1 w_1]$ 和 $[u_2 v_2 w_2]$ 的夹角 $\rho$

设  $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$  为晶格常数, 则各晶系晶向  $[u_1 v_1 w_1]$  和  $[u_2 v_2 w_2]$  的夹角  $\rho$  为

$$\text{立方晶系} \quad \cos \rho = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{\sqrt{(u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)(u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)}}$$

$$\text{四方晶系} \quad \cos \rho = \frac{a^2(u_1 u_2 + v_1 v_2) + c^2 w_1 w_2}{\sqrt{[a^2(u_1^2 + v_1^2) + c^2 w_1^2][a^2(u_2^2 + v_2^2) + c^2 w_2^2]}}$$

$$\text{正交晶系} \quad \cos \rho = \frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2}{\sqrt{(a^2 u_1^2 + b^2 v_1^2 + c^2 w_1^2)(a^2 u_2^2 + b^2 v_2^2 + c^2 w_2^2)}}$$

$$\text{六方晶系} \quad \cos \rho = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + \frac{1}{2}(u_1 v_2 + v_1 u_2) + \frac{c^2}{a^2} w_1 w_2}{\sqrt{\left(u_1^2 + v_1^2 - u_1 v_1 + \frac{c^2}{a^2} w_1^2\right)\left(u_2^2 + v_2^2 - u_2 v_2 + \frac{c^2}{a^2} w_2^2\right)}}$$

单斜晶系

$$\cos \rho = \frac{a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2 + ac(w_1 u_2 + u_1 w_2) \cos \beta}{\sqrt{R_{u_1 v_1 w_1} \cdot R_{u_2 v_2 w_2}}}$$

其中,  $R_{uvw} = a^2 u^2 + b^2 v^2 + c^2 w^2 + 2acuw \cos \beta$

三斜晶系

$$\cos \rho = \frac{L}{\sqrt{I_{u_1 v_1 w_1} \cdot I_{u_2 v_2 w_2}}}$$

其中,  $L = a^2 u_1 u_2 + b^2 v_1 v_2 + c^2 w_1 w_2 +$

$$bc(v_1 w_2 + w_1 v_2) \cos \alpha +$$



$$ac(w_1u_2 + u_1w_2)\cos\beta + \\ ab(u_1v_2 + v_1u_2)\cos\gamma \\ I_{uvw} = a^2u^2 + b^2v^2 + c^2w^2 + 2bcvw\cos\alpha + 2cauw\cos\beta + 2abuv\cos\gamma$$

注：三方换为六方计算。

1.5.8 晶向的长度

设  $\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$  为晶格常数, 则各晶系晶向  $[uvw]$  的长度为

$$\begin{aligned} \text{六方晶系} \quad L &= a \sqrt{u^2 + v^2 + \frac{w^2c^2}{a^2} - uv} \\ \text{正交晶系} \quad L &= \sqrt{u^2a^2 + v^2b^2 + w^2c^2} \\ \text{立方晶系} \quad L &= a \sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \end{aligned}$$

1.6 结晶化学基本原理

晶体的组成和结构决定了晶体的基本性质, 而组成与结构之间又存在着密切的内在关系。质点化学组成的改变, 意味着质点在本质上存在差异, 从而在结构中的排列结合方式也就发生了变化, 因此研究晶体结构, 必须研究决定晶体结构的因素。

1.6.1 紧密堆积原理

对于金属晶体, 价电子从金属原子中脱出, 为整个晶体共用, 金属原子形成对称的离子, 金属则倾向于形成高度对称, 紧密排列的晶体结构, 理想状况下, 可以把离子认为是刚性球体。对于最外层是惰性气体或 18 个电子层电子结构的离子, 其键合方式和金属晶体不同, 但均无方向性。此时也可以把这种离子作为刚性球体来考虑。无方向性、无饱和性这些特点有利于球体的密集有序堆积。对于典型的离子晶体, 正负离子极化一般较小, 因此, 在正负离子结合时, 彼此影响较小, 离子可以看作刚性球体。即使对于一些较复杂的离子晶体, 仍可以按刚性球体处理, 但是必须予以修正。

在有限的空间内离子堆积得越多, 密度越大, 则空间利用率越高, 系统的内能也越小, 结构也越稳定, 也就是说密堆原理是和最小内能原理相一致的。根据离子种类的不同可以把离子堆积分为等大球体密堆和非等大球体密堆两种情况, 前者针对单一元素构成的晶体, 比如 Cu, Au 等金属, C, As 等非金属, 后者针对 NaCl, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等离子晶体。

(1) 等大球体密堆

等大球体根据堆积情况的不同可以形成两种结构, 如图 1.20 所示。我们把等大球体布满一个平面, 形成在两维平面的密堆(记做 A), 此时每一个原子周围都有六个最邻近的原子, 相应形成六个三角形凹坑(又称三角形空隙), 这些三角形空隙大小相等, 形状也相同, 但是其分布方位不同, 一半顶角向上, 一半向下, 相间分布。

第二层球体(记做 B)如放在第一层球体上, 则必然放在同一种三角形空隙上, 无论放在哪一种空隙上, 都会形成一种新的贯通空隙。继续放置第三层球体, 则存在两种情况, 一种是

直接放在第二层形成的顶角向上或向下的三角形空隙中,也就是正好放在第一层的正上方,那么第四层就放在第二层的正上方,如此下去,就会形成  $ABABAB\cdots$  的堆积方式。

如果第三层放在第一层和二层形成的新的贯通空隙上时,此时第三层不再与其他层重复,形成一种新层,记做  $C$ ,如此下去,第四层将会与第一层重复,第五层与第二层重复,形成  $ABCABC\cdots$  的堆积方式。

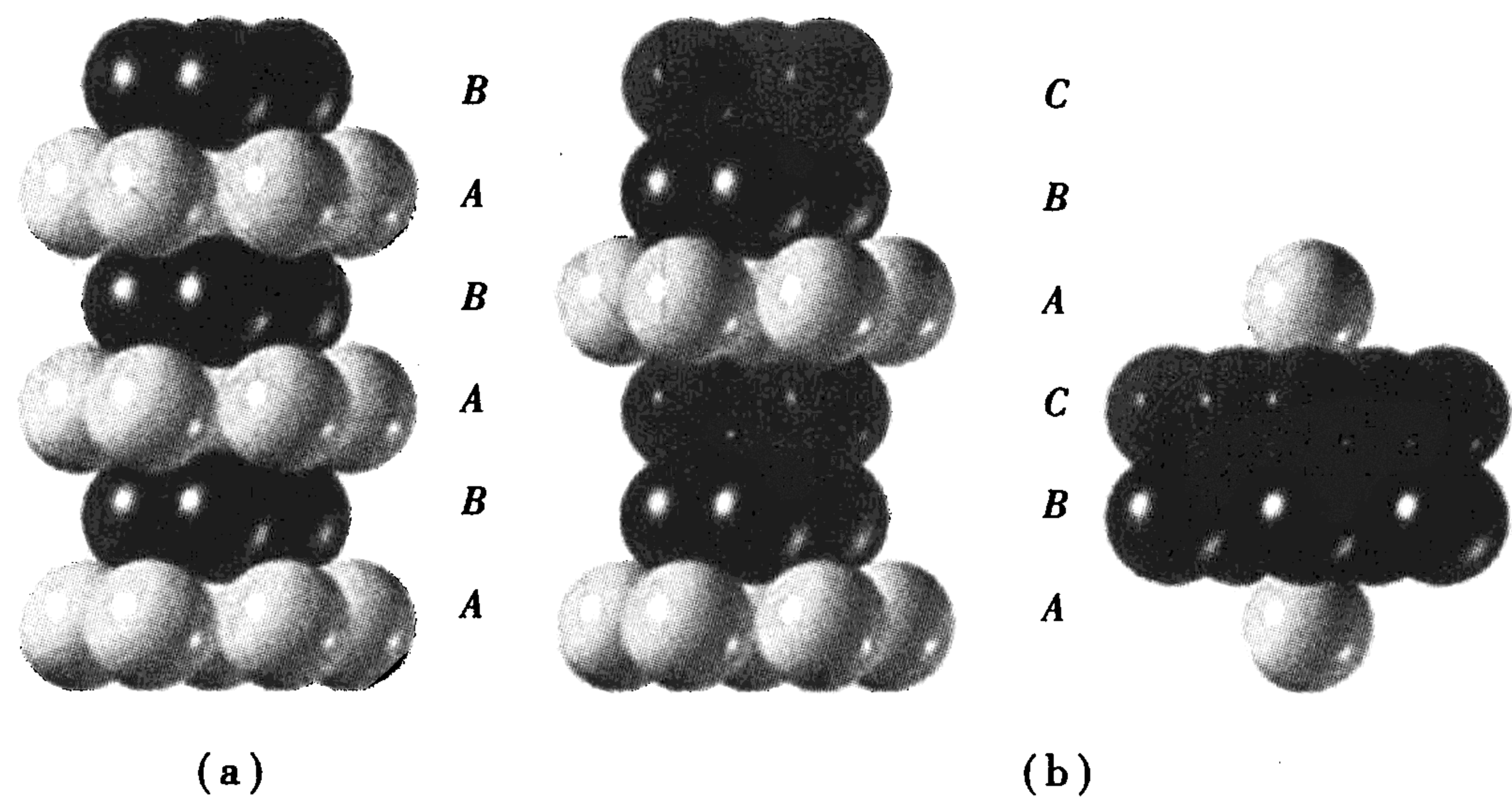


图 1.20 六方密堆和立方密堆  
(a)六方密堆 (b)立方密堆

上述两种堆积方式分别称作六方最紧密堆积(Hexagonal Close Packing)和立方最紧密堆积(Face Central Cubic Close Packing),如果取其中任一个球体为中心,仔细观察其周围球体的排列情况,可以发现中心球体周围最邻近的球体均为 12 个。即六方密堆和立方密堆中原子的配位数为 12。从六方密堆和立方密堆中可以取出如图 1.21(a)和(b)所示的结构。

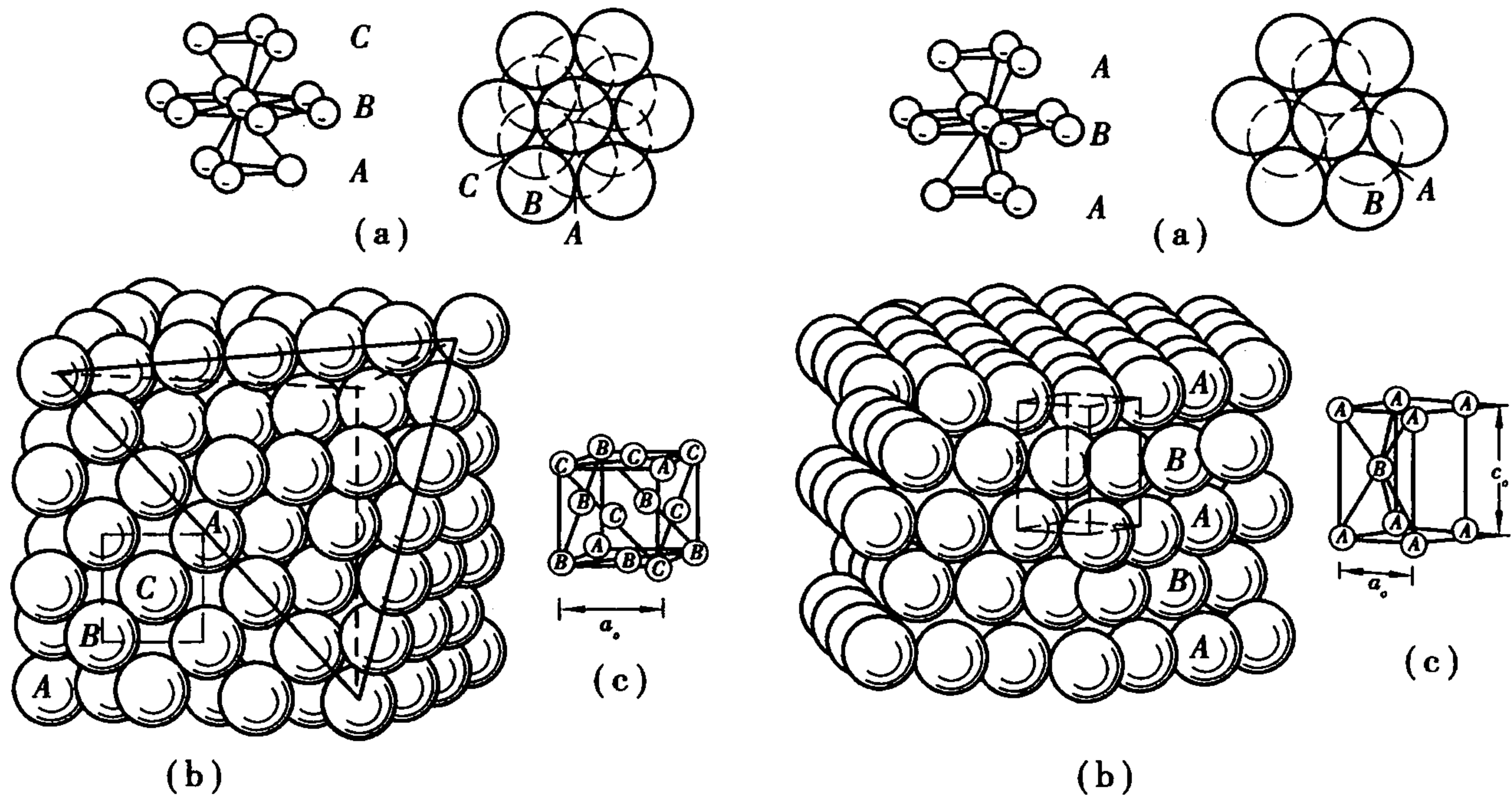


图 1.21 从六方密堆和立方密堆抽象出来的结构

六方密堆和立方密堆堆积系数均为 74.05%, 剩余的空隙占 25.95%。所形成的空隙有两种,一为四面体空隙,由四个球体所围成(属于其中一个球体的空隙只有  $1/4$ ),一为八面体空隙,由六个球体所围成(属于其中一个球体的空隙只有  $1/6$ )。可以发现中心原子周围存在有八个四面体空隙和六个八面体空隙,则属于某一个中心球体的四面体空隙为  $(1/4) \times 8 = 2$  个,八面体空隙为  $(1/6) \times 6 = 1$  个。可以推断,如果构成某个晶体需要  $n$  个球体紧密堆积,则该晶

胞中必然有  $2n$  个四面体空隙和  $n$  个八面体空隙。图 1.22 给出了一个八面体空隙及其位置。

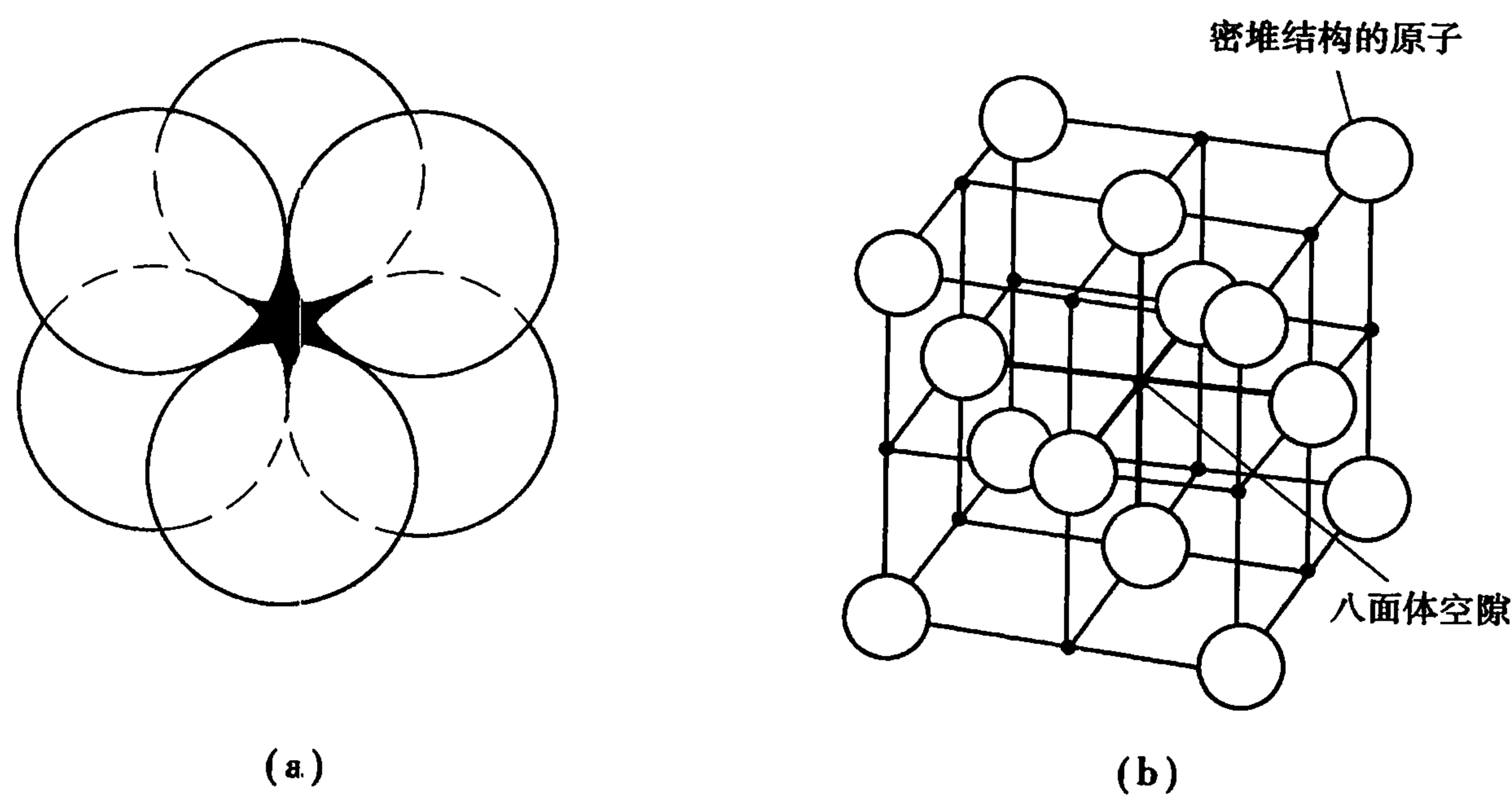


图 1.22 八面体空隙及其位置示意  
(a)位于 6 个球空隙里的一个八面体空位 (b)八面体空隙的位置

(2) 非等大球体的紧密堆积

对于不等大球体的堆积,可以看作较大的球体作最密堆积,而较小的球体填充在其中的四面体或八面体空隙中,具体视球体大小而定,甚至可以使堆积方式发生改变。

通常理想的离子晶体结构,可视为非等大球体密堆,即较大的阴离子作最密堆积,较小的阳离子填在空隙中。比如 NaCl, CsCl 等典型离子晶体。

1.6.2 配位数和配位多面体

(1) 配位数

与中心原子(离子)相邻结合的质点数叫这个原子(离子)的配位数(Coordination Number)。一个原子周围最邻近的原子数,称为原子的配位数。对于离子晶体,配位数即为每个离子周围与其相邻的异号离子的数目。比如 NaCl 晶体(如图 1.23 所示),  $\text{Cl}^-$  为立方密堆,  $\text{Na}^+$  填充在  $\text{Cl}^-$  离子形成的八面体空隙中,这样,每一个  $\text{Na}^+$  周围有 6 个  $\text{Cl}^-$  与其相邻,因此  $\text{Na}^+$  的配位数为 6。同样,  $\text{Cl}^-$  的配位数也为 6。类似地,对于 CsCl 晶体,  $\text{Cs}^+$  填充在八个  $\text{Cl}^-$  所形成的立方体空隙中,因此  $\text{Cs}^+$  的配位数为 8。每个  $\text{Cl}^-$  周围有 8 个  $\text{Cs}^+$ ,故  $\text{Cl}^-$  配位数也为 8。同样是  $\text{Cl}^-$  作立方密堆,正离子的配位数为什么不同,这是因为  $\text{Cs}^+$  半径较大,其填入的空隙相应也要大,或者说  $\text{Cs}^+$  离子周围可以容纳更多的  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  不再接触,因而使配位数升高,这是符合最小内能原理的。在晶体中,每一个正离子周围应尽可能紧密地围满负离子,反之,负离子周围尽可能围满正离子,否则内能升高,系统不稳定。因而,正负离子的配位数不一定是相等的。

配位数与正负离子半径比具有一定关系。利用简单的几何关系可以推算出形成不同结构时  $r^+$  和  $r^-$  之比的下限,如表 1.5 所示。



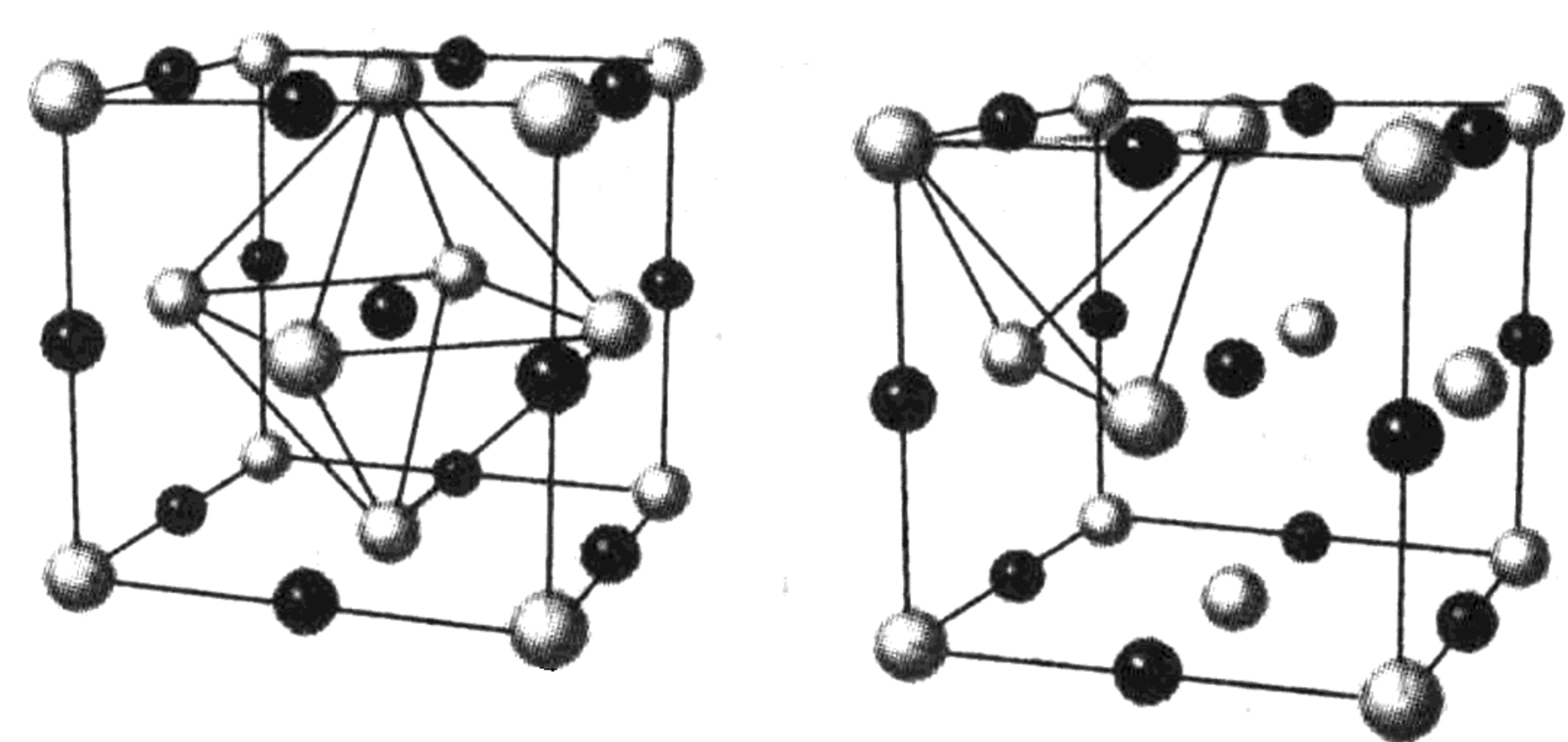


图 1.23 NaCl 晶胞以及配位多面体的位置

表 1.5 正负离子半径比值、配位数和配位多面体的关系

$r^+ / r^-$	正离子配位数	负离子多面体形状	实 例
0.000 ~ 0.155	2	哑铃形	干冰(CO <sub>2</sub> )
0.155 ~ 0.225	3	三角形	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0.225 ~ 0.414	4	四面体形	SiO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub>
0.414 ~ 0.732	6	八面体形	NaCl, MgO, TiO <sub>2</sub>
0.732 ~ 1	8	立方体形	CsCl, CaF <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
1	12	立方八面体形	Cu

通常正离子配位数多为 4,6,有时也有 8,12,除了正负离子半径比外,温度、压力、正离子类型、极化性能也会对配位数产生影响。

(2) 配位多面体

所谓配位多面体是指晶体中最邻近的配位原子(离子)所组成的多面体。图 1.24 给出了常见离子配位多面体的形状。

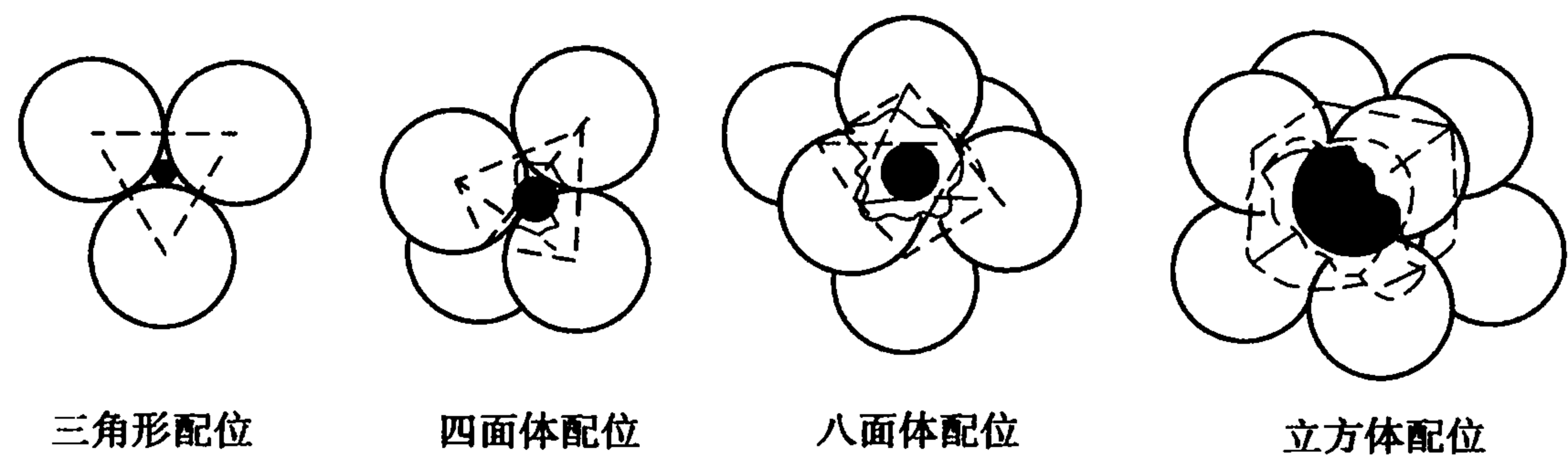


图 1.24 常见负离子配位多面体的形状

1.6.3 离子半径

质点(原子或离子)的相对大小对晶体结构有决定性作用。

一般最外层是惰性气体或 18 个电子结构形式的离子具有球形对称的电子分布,无方向性,可以把离子看作球体。从以前所学的知识可知,当晶体中正负离子之间的引力和斥力达到平衡时,离子间有一定的平衡距离,这意味着两个带电的球体相互结合时,存在一个能够达到的极限位置,也就是说每一个离子周围有一个一定大小的作用力范围,其他离子是不能进去的,整个作用力圈的半径就是离子半径。一般情况下,离子间的平衡距离,即为两个相接触着的离子半径之和。

假如能够知道一种离子的半径,就可以通过一定的方法计算出所有的离子半径。比如哥

德希密特( Goldschmit) 离子接触半径和鲍林( Pauling) 半径是以配位数为 6 的 NaCl 型晶体结构推算出来的。对于其他配位数不为 6 的结构,则需要修正。

但是必须指出的是,离子半径本身是一个近似概念,实际中由于离子所处的环境不同其半径是变化的,因此离子半径并不存在一个恒定值。

常见的离子半径值还有肖纳( R. D. Shannon) 和泼莱威脱( C. T. Prewitt) 有效离子半径,这是在鲍林半径基础上,对离子半径进行修正得到的,一个明显的不同是后者考虑到了离子配位数变化(还考虑了电子自旋状态,配位多面体几何构型等),配位数不同,半径也是不同的。由于考虑因素较多,现在更常用。附录 1 列出了 R. D. Shannon 的半径值。

1.6.4 离子极化

在无机化学中已经学过离子极化这个概念,这里简单讨论离子极化对配位数的影响。在离子堆积的讨论中,把离子看作一个刚体似的小球,实际上,离子密堆时,每一个离子均构成电场,这个电场必然要对另一离子的电子云发生作用,在电场作用下,离子的形状和大小发生改变,这种现象称为极化。每一个离子都有双重作用,即自身被极化和极化周围的离子,前者称极化率,后者称极化力。对一种离子而言,两者同时存在。但对于不同的离子,极化率和极化力是不同的。如果正离子极化力很强,将使负离子电子云显著变形,产生很大的偶极,加强了与附近正离子的吸引力,导致正负离子更加接近,缩短了正负离子间的距离,从而使得实际离子半径降低,配位数降低。下面以 Ag 的卤化物为例,分析极化对配位数的影响。按离子半径理论推算,Ag<sup>+</sup> 的配位数均为 6,属于 NaCl 型结构,但实际 AgI 中 Ag<sup>+</sup> 配位数为 4,属于 ZnS 结构,正负离子间距离由 0.336 nm 下降到 0.299 nm。离子极化对卤化物键性及结构的影响见表 1.6。从表中可以看出,在离子电价相同的情况下,负离子半径越大,极化率越大。

表 1.6 离子极化对卤化物键性及结构的影响

		AgCl	AgBr	AgI
Ag <sup>+</sup> X <sup>-</sup> 之间距离	理论值	0.123 + 0.172 = 0.295	0.123 + 0.188 = 0.311	0.123 + 0.213 = 0.336
	实测值	0.277	0.288	0.299
	极化靠近值	0.018	0.023	0.037
r <sup>+</sup> / r <sup>-</sup> 值		0.715	0.654	0.577
结构类型	理论	NaCl	NaCl	NaCl
	实际	NaCl	NaCl	ZnS
配位数	理论	6	6	6
	实际	6	6	4

1.6.5 电负性

在离子晶体中,除了金属键外,离子键、共价键、分子键都有可能存在,而且由于存在着离子极化现象,使得离子键向共价键过渡。鲍林指出用元素的电负性差值  $\Delta X = X_A - X_B$  来计算化合物中离子键的成分。

元素的电负性是这样规定的: 当一个原子失去某个电子时所需要消耗的能量(即电离能), 用  $I$  表示; 当获得一个电子时所释放的能量(即电子亲合能), 用  $Y$  表示。习惯上以  $0.18(I + Y)$  为元素的电负性, 来比较各种元素吸引电子的能力。0.18 这个系数是为了以 Li 元素的电负性为 1 而引入的。图 1.25 和表 1.7 列出了元素的电负性值以及电负性差值与离子键分数的关系。如 NaCl,  $\Delta X = 3.0 - 0.9 = 2.1$ , 以离子键为主。SiC,  $\Delta X = 2.5 - 1.8 = 0.7$ , 以共价键为主。对于  $\text{SiO}_2$ ,  $\Delta X = 3.5 - 1.8 = 1.7$ , Si—O 键既有离子性又有共价性。因此可以看出, 两个元素电负性的差值越大, 结合时离子键的成分越高。反之, 则共价键的成分占主导。离子晶体, 特别是硅酸盐晶体结构中, 纯粹的离子键或纯粹的共价键是很少见的, 通常为键的过渡形式。必须指出, 以电负性差值判断离子键的分数仅有定性的参考价值。

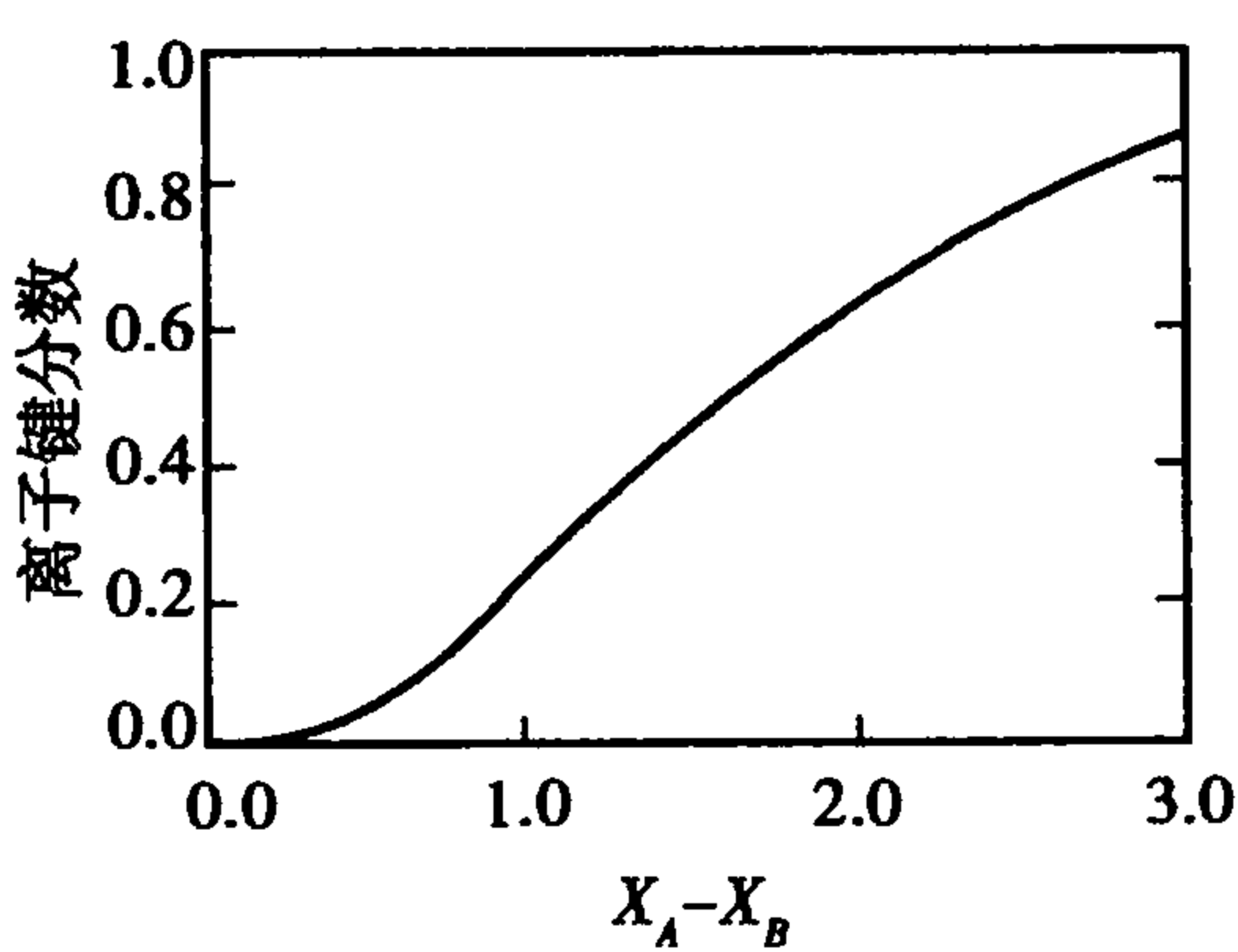


图 1.25 A-B 离子键分数与元素电负性差值  $\Delta X = X_A - X_B$  的关系

表 1.7 元素的电负性值( $X$ )

Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1-1.2	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np-No										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3										

1.6.6 鲍林规则

哥希密特曾经指出: “晶体的结构取决于其组成质点的数量关系、大小关系和极化性能”。这个规律一般称为哥希密特结晶化学定律。它定性地概括了影响晶体结构的三个主要因素。前面分析了 NaCl 和 CsCl 晶体结构, 对于 CsCl 晶体,  $r^+ / r^- = 0.933$ , 预计配位数为 8。NaCl 晶体中  $r^+ / r^- = 0.524$ , 预计配位数为 6, 从晶体结构中可知实际配位数和预计配位数完全吻合, 但是也有预计配位数和实际配位数相偏离的情况, 这要具体情况具体分析, 但通常发生偏离的原因是配位数不仅与离子半径有关, 而且还与键性有关。

在对晶体结构长期鉴定的基础之上, 鲍林提出了 5 条经验规则, 这些规则不仅适用于结构简单的离子晶体, 也适用于复杂的离子晶体和硅酸盐晶体, 而且对于共价键合并具有部分离子键的晶体, 也同样具有重要意义。但是对于主要为共价键的晶体, 这些规则是不适合的。

(1) 鲍林第一规则——负离子配位多面体规则

“在离子晶体中, 在正离子周围形成一个负离子配位多面体, 负离子在多面体的角顶, 正



离子在负离子多面体中心。正负离子间的距离取决于离子半径之和,正离子配位数取决于正负离子半径之比,而与电价无关”。第一规则解决了配位多面体如何构成的问题。

(2) 鲍林第二规则——电价规则(静电键规则)

在离子晶体中,正负离子通过静电引力而结合,当每个离子的电价都达到饱和时,晶体才具有最稳定的结构。换言之,对于一个稳定的离子晶体结构,正负离子间的电荷一定要平衡。这是电价规则的实质。

鲍林指出:“在稳定的离子晶体结构中,每个负离子的电价等于或近似等于(一般偏差不超过 1/4,常发生于稳定性较差的结构中)它从周围正离子得到的静电键强度之和”。设  $Z^+$  为正离子的电荷数, $n$  为配位数,则正离子的静电键强度  $S$  定义为: $S = Z^+ / n$ ,即正离子分配给直接围绕它的负离子的电荷平均。又设  $Z^-$  为负离子的电荷数,则可以写出一般表达式:

$$Z^- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{Z_i^+}{n_i}$$

上式表示对与一个负离子相连的所有正离子的静电键强度求和。因此这一规则指明了一个负离子和几个正离子相连,或者说几个配位多面体共用同一顶点。它解决了配位多面体如何连接成离子晶格的问题。静电键规则对于分析和了解硅酸盐晶体结构是非常重要的。下面举例说明:

MgO 晶体属 NaCl 型晶体, $Mg^{2+}$  的配位数为 6,故  $S = 2/6 = 1/3$ 。所以

$$Z^- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{Z_i^+}{n_i} = \sum_i \frac{2}{6} = \frac{1}{3}i = 2 \quad (O^{2-} \text{ 的电价})$$

每个  $O^{2-}$  为 6 个氧八面体所共有,即每个  $O^{2-}$  是 6 个镁氧八面体的公共顶点。又如对于  $[SiO_4]$  四面体, $Si^{4+}$  位于四个  $O^{2-}$  构成的四面体的中央,根据静电键规则, $S = 4/4 = 1$ ,而  $O^{2-}$  的电价为 2,即  $Z^- = 1 \times i$ ,所以  $i = 2$ ,则每个  $O^{2-}$  同时与两个  $Si^{4+}$  键相连。

(3) 鲍林第三规则——负离子配位多面体共顶、共棱和共面规则

静电键规则仅仅指出共用同一顶点的配位多面体的数目,而不能断定两个配位多面体共用的顶点数。如图 1.26 的情况,两个四面体或八面体之间共用顶点数既有 1,也有 2 或 3,即共用顶,棱或面。那么哪一种连接方式最稳定呢?从图中可以看出,设两个四面体共用顶点时中心间距为 1,则共棱和共面时分别为 0.58 和 0.33。类似可知,在八面体场合下,中心间距为 1,0.71 和 0.58。显然,四面体效应比八面体效应显著。随着共用顶点数的增加,两个多面体

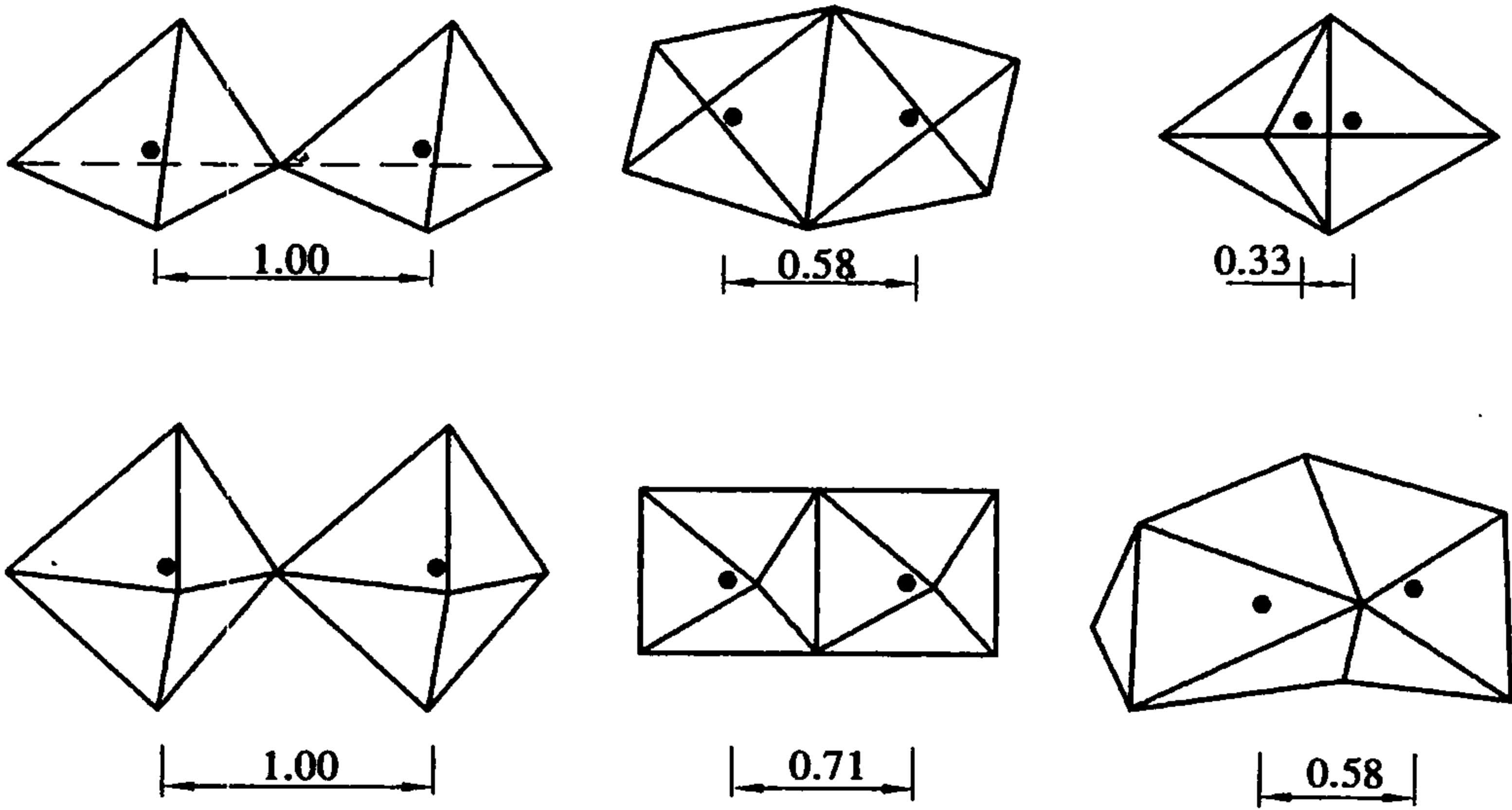


图 1.26 四面体及八面体共用顶点、棱及面时中心距离变化示意图

中心的正离子之间的距离将很快缩短,正离子之间的斥力将显著增加,因而结构的稳定性相对下降。除此以外,静电斥力还和正离子电价有关,高电价的正离子比低电价的正离子有更大的影响。由此得出鲍林第三规则:

“在一个配位结构中,配位多面体共用棱边、特别是共用面的存在会降低结构的稳定性,对于高价低配位的正离子来讲,效应更显著”。举例说明, $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间只有共顶,不共棱,更不共面。而 $[\text{AlO}_6]$ 八面体之间,却可以共棱,个别场合下甚至可以共面。

#### (4) 鲍林第四规则——不同种类正离子配位多面体间连接规则

在同一基础上,可以推出鲍林第四规则:“含一种以上正离子的晶体中,一些高价低配位的正离子配位多面体之间有尽量不结合的趋势”。比如 $\text{MgSi}_2\text{O}_4$ ,由于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中 $\text{Si}^{4+}$ 斥力较大, $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间不互相结合而孤立存在;但是 $\text{Si}^{4+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 之间的斥力较小,故 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体之间却有共顶和共棱的情况。

#### (5) 鲍林第五规则——节约规则

“在同一晶体中,本质上不同组成的构造单元的数目趋于最少”,或者说同种正离子与同种负离子的结合方式应尽可能最大限度地趋于一致。比如在硅酸盐晶体中,不会同时出现 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 双四面体,尽管它们之间也符合静电键规则。

需要指出的是,虽然鲍林规则早在1928年就已经提出,但在以后通过几千个晶体结构分析,得到证实。因此鲍林规则是分析晶体结构尤其是离子晶体结构的基础。

### 1.6.7 晶体的结合力及其结合能

固体材料内的结合力、结合能虽然可以用量子力学的方法近似地进行计算,但这种方法比较复杂,为了简便,通常对离子晶体直接用静电学方法处理,其他晶体材料则可在离子晶体的基础上做适当修正。这种方法所得的结果与实验值是十分接近的,因此用这种方法是可行的。

静电学方法的基本出发点是把正负离子看成离子晶体中的基本荷电质点。由于离子中的电子云一般是满壳层的,因此可假定正负离子的电子云分布是球形对称的。这样在计算时可以不考虑各个离子内部的结构,而将各个离子看作是电荷集中于球心的球体。

固体材料中原子与原子之间,离子与离子之间以及分子与分子之间各以不同的方式结合成各种规则的晶体材料,其中最基本的单元是两个原子之间的相互作用,这里先以离子键型的双原子(离子)模型为例,分析其相互作用力、作用(势)能,而后再推广到其他类型的双原子模型和晶体中。

#### (1) 双原子(离子)间的结合力和结合能

两个正负离子相互作用时,根据库仑定律,它们相距 $R_{12}$ 时的吸力为

$$f_a = e^2 \frac{Z_1 Z_2}{R_{12}^2} \quad (1.8)$$

式中, $e$ 为一个电子电量( $4.8 \times 10^{-10}$  cgs 制电量); $Z_1, Z_2$ 分别为正、负离子的价数; $R_{12}$ 为离子间的距离(cm)。

由式(1.8)积分可得到两离子引力势能(把相距 $R_{12}$ 的两离子分开至无穷远所做的功)

$$U_a = \int_{\infty}^{R_{12}} f_a dR = -\frac{e^2 Z_1 Z_2}{R_{12}} \quad (1.9)$$

当两个离子靠近时,它们之间的电子云排斥力为

$$f_r = \frac{-ne^2B_{12}}{R_{12}^{n+1}} \tag{1.10}$$

式中,  $B_{12}$  为与材料有关的斥力系数,  $n$  为玻恩 (Born) 指数, 其大小与离子的电子结构有关, 如表 1.8 所示。

表 1.8 玻恩系数  $n$  的大小与离子的电子结构关系

离子的电子构型	He	Ne	Ar, Ag <sup>+</sup>	Kr, Ag <sup>+</sup>	Xe, Au <sup>+</sup>
$n$	5	7	8	10	12

相应的斥力势能为

$$U_r = \int_{\infty}^{R_{12}} f_r dR = \frac{e^2B_{12}}{R_{12}^n} \tag{1.11}$$

因此, 两离子相距  $R_{12}$  时, 总的作用力和作用势能为

$$f = f_a + f_r = \frac{e^2Z_1Z_2}{R_{12}^2} - \frac{ne^2B_{12}}{R_{12}^{n+1}} \tag{1.12}$$

$$U = U_a + U_r = \frac{e^2B_{12}}{R_{12}^n} - \frac{e^2Z_1Z_2}{R_{12}} \tag{1.13}$$

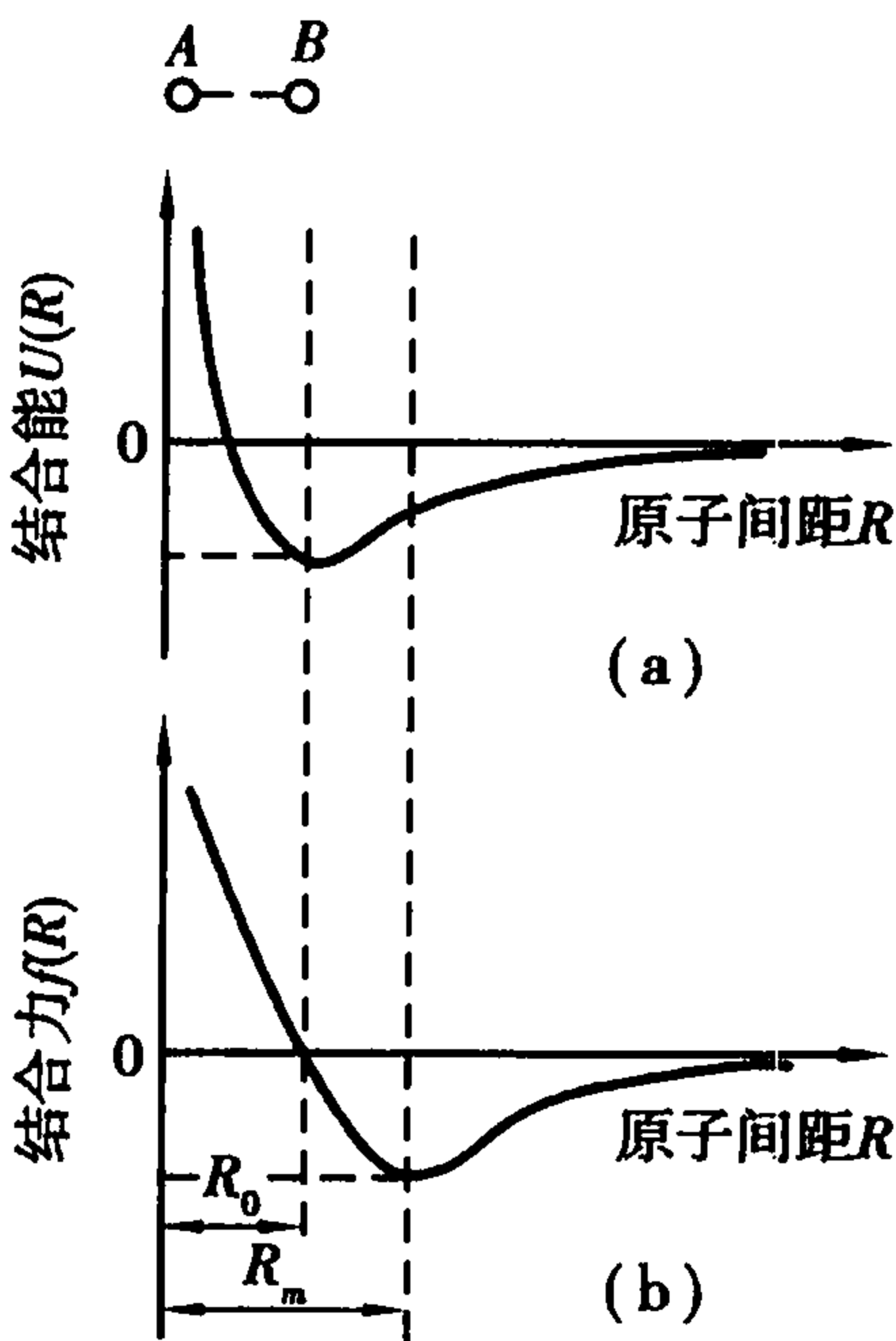


图 1.27 即为离子间相互作用关系图。由式 (1.12) 可知, 当距离  $R_{12}$  较大时, 离子间的作用力是  $f_a$  起主导作用, 因为  $f_a \propto R_{12}^{-2}$ , 而  $f_r \propto R_{12}^{-6} \sim R_{12}^{-13}$ 。  $R_{12}$  较大,  $R_{12}^{-6} \sim R_{12}^{-13} \rightarrow 0$ , 可忽略不计, 此时总作用力为引力  $f(R) < 0$ 。只有离子相距很近时, 由于原子核及电子云的排斥作用,  $f_r$  才起主导作用, 此时总作用力为斥力  $f(R) > 0$ 。当  $f_a$  等于  $f_r$  (离子处于平衡位置  $R_{12} = R_0$ ) 时, 总的作用力  $f$  为零, 且总势能达到最小值

$$U = U_r - U_a |_{R=R_0} = U_0 \tag{1.14}$$

$R_{12} = R_0$ , 原子处于最稳定状态, 如图 1.27 (a) 所示, 能谷最深,  $U_0$  即为该两离子间的键能, 即结合能;  $R_{12} = R_m$ , 有效引力处于最大, 此点对应势能曲线的拐点。即

$$\left. \frac{df(R)}{dR} \right|_m = - \left. \frac{d^2U(R)}{dR^2} \right|_m = 0$$

图 1.27 离子间相互作用关系

当知道了平衡距离  $R_0$  和系数  $B_{12}$  后, 即可计算任意离子键的键能和任意距离时的作用力与作用势。当  $R = R_0$  时, 由式 (1.12) 可求得常数  $B_{12}$  为

$$B_{12} = \frac{Z_1Z_2R^{n-1}}{n} \tag{1.15}$$

对分子键来说, 式 (1.12), (1.13) 可简化为

$$f = \frac{am}{R_{12}^{m+1}} - \frac{bn}{R_{12}^{n+1}} \tag{1.16}$$

$$U = \frac{b}{R_{12}^n} - \frac{a}{R_{12}^m} \tag{1.17}$$

式中,  $m$  为行为系数,  $a, b$  为与材料性质有关的常数。



式(1.16)、式(1.17)实际上适合于所有的键型,只是  $m, n, a, b$  取不同的值(表 1.9)而已,不过用该两式计算固体与液体中的双原子(离子)或分子间的作用力、作用势能时不如用于计算气体时精确。

表 1.9 各种化学键的引力系数  $m$  和玻恩指数  $n$

键型	离子键	共价键	金属键	碱金属键	范德华键
$m$	1	1	1	1	6
$n$	5 ~ 12	9 ~ 11	6 ~ 9	3	12

(2) 晶体中的结合力和结合能

1) 晶体中结合力

式(1.12)仅仅考虑了 2 个原子(离子)间的作用力,但在实际晶体中,两原子间的作用受其周围原子的影响,首先我们考虑在一维情况下的作用力。如图 1.28 所示,假定各离子间隔相等,电价相同,离子 1 受其他离子的总引力为



图 1.28 一维离子阵列

$$\begin{aligned} f_a &= \frac{z^2 e^2}{R^2} - \frac{z^2 e^2}{(2R)^2} + \frac{z^2 e^2}{(3R)^2} - \frac{z^2 e^2}{(4R)^2} + \dots \\ &= \frac{z^2 e^2}{R^2} \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \frac{1}{4^2} + \dots \right) \end{aligned}$$

求其极限得

$$f_a \approx 0.82 \left( \frac{Z^2 e^2}{R^2} \right)$$

因为  $f_r \propto \frac{1}{R^{n+1}}$ , 当  $R$  增大时,  $f_r$  迅速衰减,故其他离子引起的斥力可忽略不计,则

$$f_{\text{总}} = f_a + f_r = 0.82 \frac{Z^2 e^2}{R^2} - \frac{ne^2 B_{12}}{R^{n+1}} \tag{1.18}$$

当  $R = R_0, f_{\text{总}} = 0$ , 则将  $B_{12} = \frac{0.82 Z^2 R_0^{n+1}}{n}$  代入(1.18)式,有

$$f_{\text{总}} = 0.82 \frac{Z^2 e^2}{R^2} \left[ 1 - \left( \frac{R_0}{R} \right)^{n+1} \right] \tag{1.19}$$

式(1.19)为一维情况下的 2 个原子(离子)间的结合力情况,真实晶体均为三维分布,计算更为复杂,经计算立方晶体中 2 个原子(离子)间的结合力为

$$f = 0.29 \frac{Z^2 e^2}{R^2} \left[ 1 - \left( \frac{R_0}{R} \right)^{n+1} \right] \tag{1.20}$$

式中,  $R_0$  为离子处于平衡状态时的距离,  $R$  为晶体受力时两离子的真实距离。

2) 晶体中结合能

从能量角度看,晶体的结合能  $E_b$  定义为:孤立、自由的粒子(包括原子、分子或离子)结合成为晶体时释放的能量,也等于把晶体拆散成各个自由粒子所需要的能量。如果晶体系统在稳定状态对应的内能为  $U(r_0)$ , 则有  $E_b = -U(r_0)$ 。

此处“自由”的含义是指各个原子都可以视为独立的粒子。原子之间的距离足够的大,以致它们之间的相互作用可以忽略时,就可以把原子视为“自由”粒子。

类似结合力的计算,对具有  $j+1$  个离子(原子)的晶体,第一个离子与其他  $j$  个离子的作

用势也分为两部分:①由异号离子及同号离子间的库仑力所引起的相互作用势能;②离子靠近时,相邻离子的核外电子云交叠引起的排斥能。

先看由库仑力引起的晶体中的相互作用势能。对任一个电荷为  $Z_i e$  的离子,库仑力引起的势能可以用晶体中其他离子对这个离子的相互作用能求和而得到,即

$$U_{ci} = \sum_j \left( \frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}} \right)$$

式中,  $R_{ij}$  是被研究的第  $i$  离子和晶体中的电荷为  $Z_j e$  的第  $j$  个离子之间的距离。

第二项由于电子云之间重叠而引起的排斥能。对第  $i$  离子所产生相互作用势能是由玻恩根据实验结果提出的,有  $U_{Bi} = \sum_j \left( \frac{B}{R_{ij}^n} \right)$

因此电荷为  $Z_i e$  的第  $i$  离子与其他离子的相互作用势能总和为

$$U_i = U_{ci} + U_{Bi} = \sum_j \left( \frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}} + \frac{B}{R_{ij}^n} \right) \tag{1.21}$$

晶体中总的相互作用势能可以把由公式(1.21)所表示的晶体中每个离子的贡献叠加,但其结果要乘以 1/2,因为  $ji$  离子对的相互作用势能与  $ij$  离子对的相互作用势能是一回事,而叠加时重复了。

对于 1 mol 的 AX 型晶体来说共有  $N_0$  个分子,即包括  $N_0$  个正离子及  $N_0$  个负离子,可以认为每个离子在相互作用势能上是等同的,故晶体的相互作用势能

$$U = (1/2) \sum_i U_i = (1/2) (2N_0 U_i) = N_0 \sum_j \left( \frac{Z_i Z_j e^2}{R_{ij}} + \frac{B}{R_{ij}^n} \right)$$

这个总值即与离子间距有关,也与离子排列方式有关,若令  $R_{ij} = R X_{ij}$ ,其中  $R$  为正负离子间的最短距离,  $X_{ij}$  为正负离子间的距离系数,那么

$$U = N_0 \left( \frac{-|Z_1||Z_2|e^2}{R} A + \frac{C}{R^n} \right) \tag{1.22}$$

式中,  $|Z_1|$  及  $|Z_2|$  为正负离子价的绝对值;  $A = \sum_i \frac{-(Z_i/|Z_1|)(Z_j/|Z_2|)}{X_{ij}}$  称为马德隆 (Madlung) 常数,其是反映晶体中其他离子对某离子作用总和的几何因子。它与晶体结构类型有关,与点阵常数及离子电荷数无关。对不同晶体结构的马德隆常数列于表 1.10。

表 1.10 马德隆常数

晶体结构类型	NaCl 型	CsCl 型	立方 ZnS 型	六方 ZnS 型	CaF <sub>2</sub> (萤石) 型	TiO <sub>2</sub> (金红石) 型	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 型
马德隆常数	1.747 6	1.762 7	1.638 1	1.641 3	2.519 4	2.408 0	4.171 9

式(1.22)中的  $C$  可用如下方法求得:当相邻异号离子间的距离  $R$  为平衡距离  $R_0$  时,体系的相互作用势能为最低,即

$$\left. \frac{dE}{dR} \right|_{R=R_0} = 0$$

所以

$$\left. \frac{dE}{dR} \right|_{R=R_0} = \frac{AN_0 Z_1 Z_2 e^2}{R_0^2} - \frac{nN_0 C}{R_0^{n+1}} = 0$$

故

$$C = \frac{A |Z_1| |Z_2| e^2 R_0^{n-1}}{n}$$

代入式(1.22),即可求得晶体在稳定状态对应的相互作用势能(内能)

$$U_0 = \frac{-N_0 A |Z_1| |Z_2| e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{1.23}$$

这个公式又称为玻恩(M. Born)公式。下面我们以 Nacl 晶体为例,利用式(1.23)来计算其结合能  $E_b$  的大小。已知氯化钠晶体的点阵常数为  $a = 0.5628 \text{ nm}$ ,正、负离子间的平均距离  $R_0 = 0.2814 \text{ nm}$ ,  $Z_1 = Z_2 = 1$ ,  $A = 1.7476$ 。当正、负离子属于不同类型时,  $n$  值取其算术平均值,因  $\text{Na}^{+1}$  为 Ne 型,  $n_{\text{Na}^{+1}} = 7$ ,  $\text{Cl}^{-1}$  为 Ar 型,  $n_{\text{Cl}^{-1}} = 9$ ,故 Nacl 晶体的  $n = 8$ 。晶体在稳定状态对应的相互作用势能(内能)

$$U_0 = \frac{-N_0 A Z_1 Z_2 e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) = \frac{-6.023 \times 10^{23} \times 1.7476 \times (4.8)^2 \times (10^{-10})^2}{2.814 \times 10^{-8}} \times \left(1 - \frac{1}{8}\right) \\ = -7.55 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$U_0$  为负值,表示外力做负功,即由质点形成晶体时,体系放出能量,故氯化钠结合能  $E_b = -U_0$  为  $7.55 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。离子晶体的结合能表示将晶体分解为自由离子而不是自由原子所需要的能量。表 1.11 列出了一些碱金属卤化物的结合能数据,表中精确值是采用考虑了极化效应及零点能以后的玻恩公式计算而得。

表 1.11 碱金属卤化物的结合能数据( $10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

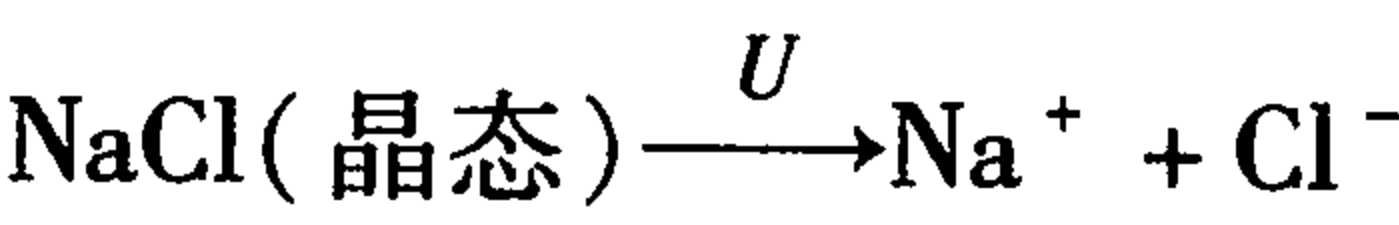
化 合 物	按玻恩公式	精 确 值
LiF	10.08	10.30
LiCl	8.08	8.46
LiBr	7.66	7.98
LiI	7.08	7.40
NaF	9.02	9.15
NaCl	7.55	7.78
NaBr	7.19	7.39
NaI	6.63	6.92
KF	7.98	8.14
KCl	6.88	7.09
KBr	6.60	6.80
KI	6.23	6.40
BbF	7.61	7.78
RbCl	6.62	6.87
RbBr	6.37	6.60
RbI	6.03	6.22
CsF	7.23	7.48
CsCl	6.23	6.53
CsBr	6.00	6.32
CsI	5.67	6.02

1.6.8 晶体的晶格能

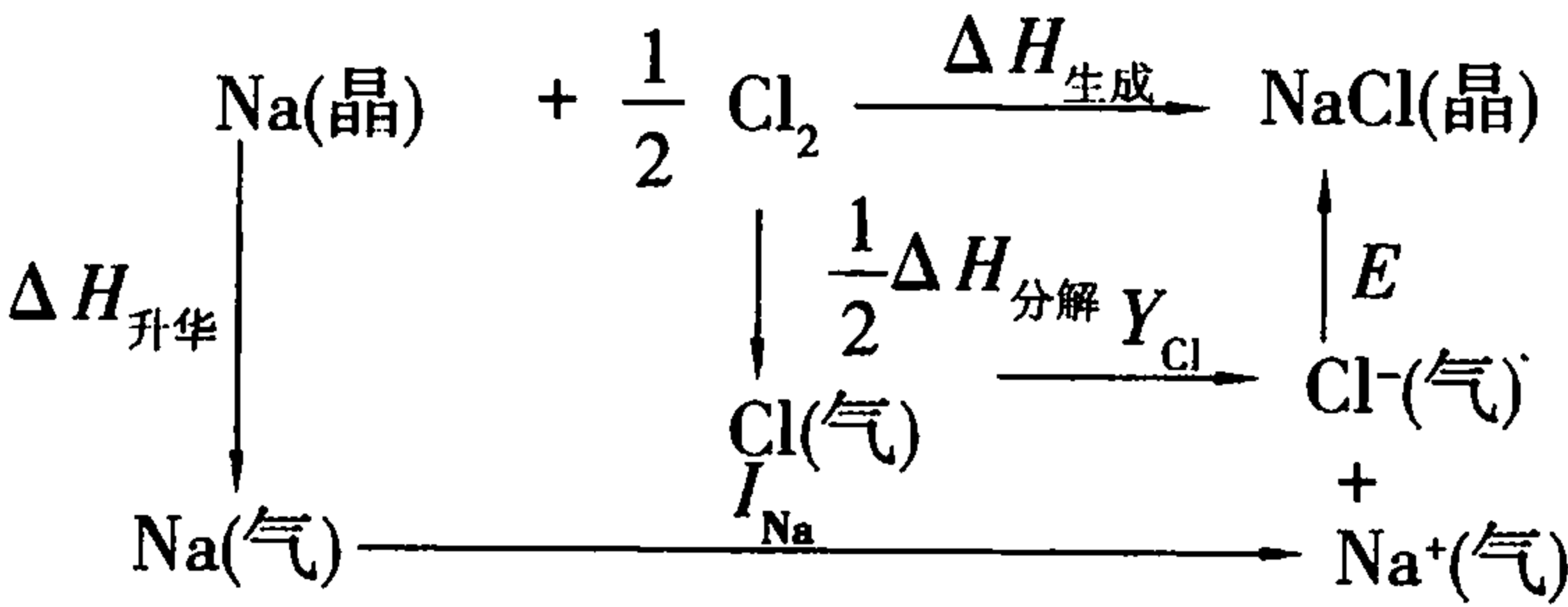
对于离子晶体,晶格能  $E_L$  定义为:1 mol 离子晶体中的正、负离子,由相互远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量。晶格能的计算可通过玻恩(M. Born)-哈伯(F. Haber)循环的



热力学方法得出。今以 NaCl 为例说明



$U$  是无法直接用实验方法测定的,但可以用下列玻恩-哈伯循环来进行计算。



式中, $\Delta H_{\text{生成}}$ 表示 NaCl 晶体的生成热,由实验测得为  $-4.11 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{\text{升华}}$ 表示 Na 晶体的升华热,由实验测得为  $1.09 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $I_{\text{Na}}$ 表示 Na(气)的电离能,由实验测得为  $4.96 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $Y_{\text{Cl}}$ 表示 Cl(气)的电子亲和能,由实验测得为  $-3.66 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_{\text{分解}}$ 表示 Cl<sub>2</sub>(气)的分解能,由实验测得为  $2.42 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

上述数据中凡为正值的均为吸热反应,负值的为放热反应,按热力学理论,能量是状态函数,与过程无关,故

$$\Delta H_{\text{生成}} = \Delta H_{\text{升华}} + \frac{1}{2} \Delta H_{\text{分解}} + I_{\text{Na}} + Y_{\text{Cl}} + U$$

即 
$$U = \Delta H_{\text{生成}} - \Delta H_{\text{升华}} - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{分解}} - Y_{\text{Cl}} - I_{\text{Na}}$$

$$= (-4.11 - 1.09 - 1.21 + 3.66 - 4.96) \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -7.71 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

一般简单离子晶体的晶格能为  $840 \sim 4\,200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,而复杂的硅酸盐晶体晶格能可高达  $42\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,甚至更高。表 1.12 列出了一些氧化物和硅酸盐晶体的晶格能及熔点。

表 1.12 几种氧化物和硅酸盐晶体的晶格能及熔点

氧化物	晶格能/(kJ · mol <sup>-1</sup> )	熔点/℃	硅酸盐	晶格能/(kJ · mol <sup>-1</sup> )	熔点/℃
MgO	3 936	2 800	镁橄榄石	21 353	1 890
CaO	3 526	2 570	辉石	35 378	1 521
BeO	4 463	2 570	透辉石	34 960	1 391
FeO	3 923	1 380	角闪石	134 606	
ZrO <sub>2</sub>	11 007	2 690	透闪石	133 559	
ThO <sub>2</sub>	10 233	3 300	黑云母	59 034	
UO <sub>2</sub>	10 413	2 800	白云母	61 755	1 244
TiO <sub>2</sub>	12 016	1 830	钙斜长石	48 358	1 553
SiO <sub>2</sub>	12 925	1 713	钠长石	51 916	1 118
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 型	16 770	2 050	正长石	51 707	1 150 异成分熔融
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15 014	2 200	霞石	18 108	1 254
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18 828	450	白榴石	29 023	1 686

## 习 题 1

## 1. 名词解释

等同点,行列,面网,空间格子,平行六面体,点群,对称型,晶胞,布拉维格子,晶面符号,米勒指数(晶面指数),单形和聚型,离子半径,球体紧密堆积,配位多面体,配位数,离子极化,静电价规则

2. 说明什么是点群、空间群?按这样的晶体对称划分,自然界中所有晶体可分为多少种?

3. 简述晶体的本质及其与性能的关系。

4. 何谓对称变换(对称操作)、对称要素、对称中心、对称面、对称轴、倒转轴。

5. 晶体中可能存在哪几种宏观对称要素,分别是什么?

6. 说明七个晶系的对称特点及与晶体几何常数的关系。

7. 立方晶系的晶格常数有何特征?画出该晶系包括的布拉维格子并用符号表示出格子类型。

8. 在氧离子作立方密堆中,问:

(1)八面体和四面体间隙位置数与氧离子数之比分别为多少?

(2)应用键强度及鲍林规则,对于获得稳定的结构,能满足下列条件需何种价的离子?

(a)填充所有八面体间隙位置;

(b)填充一半四面体间隙位置;

(c)填充  $2/3$  八面体间隙位置。

9. 计算立方体配位、八面体配位、四面体配位、三角形配位的临界半径比。

10. 计算等大球体做立方密堆积所形成的晶胞中球体的空间占有率,指出四面体空隙和八面体空隙的数量。

11. 一晶面在  $x, y, z$  轴上的截距分别为  $2a, 3b, 6c$ ,试求出该晶面的晶面指数;如果一晶面在  $x, y, z$  轴上的截距分别为  $a/3, b/2, c$ ,那该晶面的晶面指数又为多少。

12. 等径球最紧密堆积的空隙有哪两种?一个球的周围有多少个四面体空隙、多少个八面体空隙?

13.  $n$  个等径球作最紧密堆积时可形成多少个四面体空隙、多少个八面体空隙?不等径球是如何进行堆积的?

14.  $a \neq b \neq c, \alpha \equiv \beta \equiv \gamma \equiv 90^\circ$  的晶体属于什么晶系?  $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  的晶体属于什么晶系?能否据此确定这两种晶体的布拉维点阵?

15. 证明等径圆球面心立方最密堆积的空隙率为 25.9%。

16. 有一个面心立方结构的晶体,密度为  $8.94 \text{ g/cm}^3$ ,计算其晶胞参数和原子间距。

17. 为何等轴晶系有原始、面心、体心格子,而没有单面心格子?

18. 以 NaCl 晶胞为例,说明面心立方紧密堆积总的八面体和四面体空隙的位置和数量。

19. 有一个 AB 型面心立方结构的晶体,密度为  $8.94 \text{ g/cm}^3$ ,计算其晶胞参数和原子间距。

20. 铝为一立方结构,  $a_0 = 0.4049 \text{ nm}$ ,在一个厚度为  $0.005 \text{ cm}$ ,面积为  $25 \text{ cm}^2$  的薄片内有多少单位晶胞?该薄片质量为  $0.3378 \text{ g}$ ,问该薄片有多少个铝原子构成?单位晶胞中有几个

原子？

21. 图 1.29 是  $\text{Na}_2\text{O}$  的理想晶胞结构示意图, 试回答:

- (1) 晶胞分子数是多少;
- (2) 结构中何种离子做何种密堆积; 何种离子填充何种空隙, 所占比例是多少;
- (3) 结构中各离子的配位数为多少, 写出其配位多面体;
- (4) 计算说明  $\text{O}^{2-}$  的电价是否饱和;
- (5) 画出  $\text{Na}_2\text{O}$  结构在 (001) 面上的投影图。

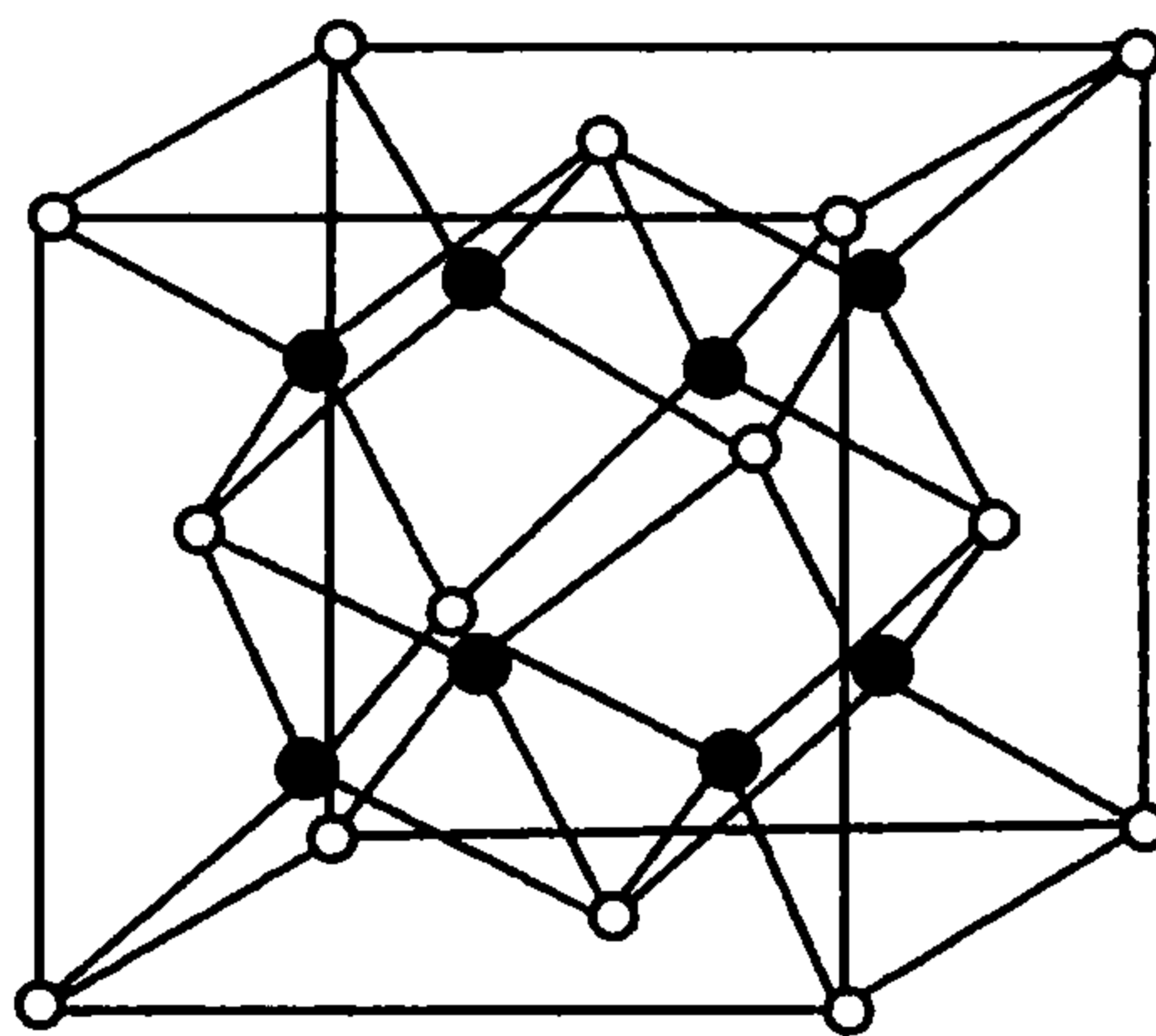


图 1.29



第2章

晶体结构与晶体中的缺陷

人们使用的材料绝大多数属于固体材料,其中大多数材料中质点的排列具有周期性和规律性,属于晶体材料。不同的晶体,其质点间结合力的本质不同,质点在三维空间的排列方式不同,使得晶体的微观结构各异,反映在宏观性质上,不同晶体具有截然不同的性质。

2.1 典型结构类型

晶体的结构虽然与它的化学组成、质点的相对大小和极化性质有关,但是,并非所有化学组成不同的晶体,都有不同的结构。化学组成不同的晶体,可以有相同的结构类型。而同一种化学组成,也可以出现不同的结构类型。下面将通过讨论一些有代表性的晶体结构,来认识部分与无机非金属材料有关的晶体结构类型。

2.1.1 由立方面心点阵构成的典型结构

(1) NaCl 型结构

通常以氯化钠晶体作为这类结构的代表,化学式为 NaCl,属立方晶系,  $Fm3m$  空间群。 $a_0 = 0.563\text{ nm}$ ,基本格子为立方面心格子,其中体积较大的阴离子作立方紧密堆积,阳离子填充在八面体空隙中,正、负离子的配位数都是 6。图 2.1 表示了 NaCl 晶胞,属于该晶胞共有 4 个  $\text{Na}^+$  和 4 个  $\text{Cl}^-$  (处于面、棱、角上的质点要根据所处位置计算属于该晶胞的分数),也可以说该晶胞含有 4 个 NaCl“分子”,记为  $Z = 4$ 。根据紧密堆积原理,如果有  $n$  个质点作紧密堆积,必产生  $2n$  个四面体空隙和  $n$  个八面体空隙。在 NaCl 单位晶胞中,四面体空隙位于晶胞内 8 个小立方体的中心,全部空着,4 个八面体空隙正好全部被 4 个  $\text{Na}^+$  占据,所以说  $\text{Na}^+$  占据了全部八面体空隙。NaCl 晶体中有 2 套等同点。

当建立了坐标系之后,就可以写出全部质点的坐标。

$\text{Cl}^- : 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

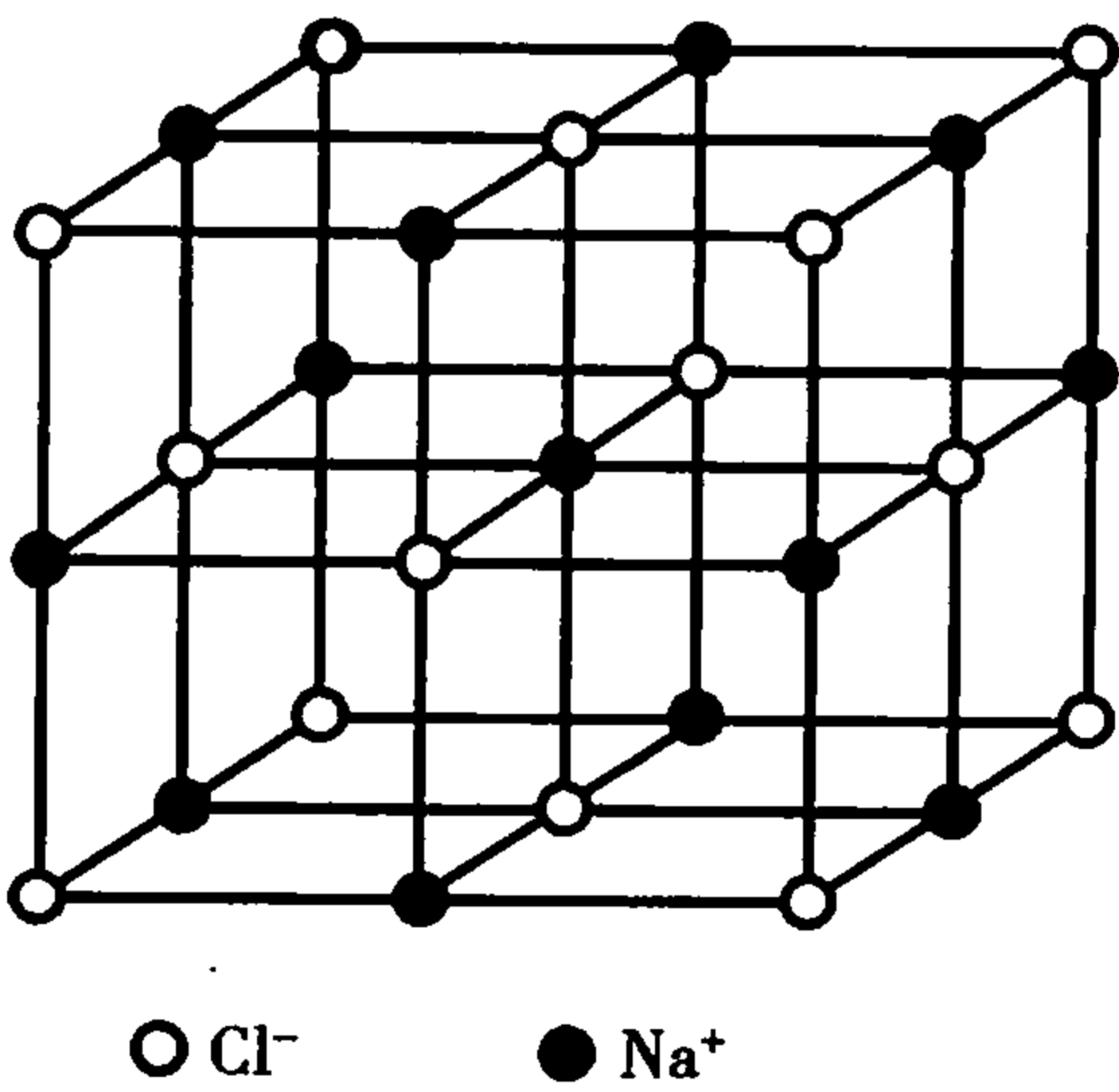


图 2.1 NaCl 晶体结构

$Na^+ : 00 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 00, 0 \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

除了上述的方法描述晶体结构外,还可以采用配位多面体及其连接方式描述晶体结构,对于结构比较复杂的晶体,使用这种方法,有利于认识和理解晶体结构。在 NaCl 晶体结构中,  $CN_{Na} = 6$ ,即 Na-Cl 构成八面体,这些八面体以共棱方式相连就形成了 NaCl 结构。NaCl 型结构是离子晶体中很典型的一种,属于该类型的晶体很多,参见表 2. 1。

表 2. 1 NaCl 型结构晶体举例

化合物	晶胞参数/nm	化合物	晶胞参数/nm	化合物	晶胞参数/nm
NaCl	0.562 8	CdO	0.470	LaN	0.527 5
NaI	0.646 2	CoO	0.425	TiC	0.432 0
MgO	0.420 3	MnO	0.443 5	ScN	0.444
CaO	0.479 7	FeO	0.433 2	CrN	0.414
SrO	0.515	NiO	0.416 8	ZrN	0.461
BaO	0.552 3	TiN	0.423 5		

(2) 闪锌矿(β-ZnS)型结构

闪锌矿晶体结构为立方晶系  $F\bar{4}3m$  空间群。 $a_0 = 0.540 \text{ nm}$ ,  $Z = 4$ 。ZnS 是立方面心格子,  $S^{2-}$  位于立方面心的结点位置,而  $Zn^{2+}$  交错地分布于立方体内的 1/8 小立方体的中心,如图 2. 2(a)所示。 $Zn^{2+}$  的配位数是 4,  $S^{2-}$  的配位数也是 4。若把  $S^{2-}$  看成立方最紧密堆积,则  $Zn^{2+}$  充填于 1/2 的四面体空隙之中。ZnS 晶胞中质点的坐标是

$S^{2-} : 000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$

$Zn^{2+} : \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$

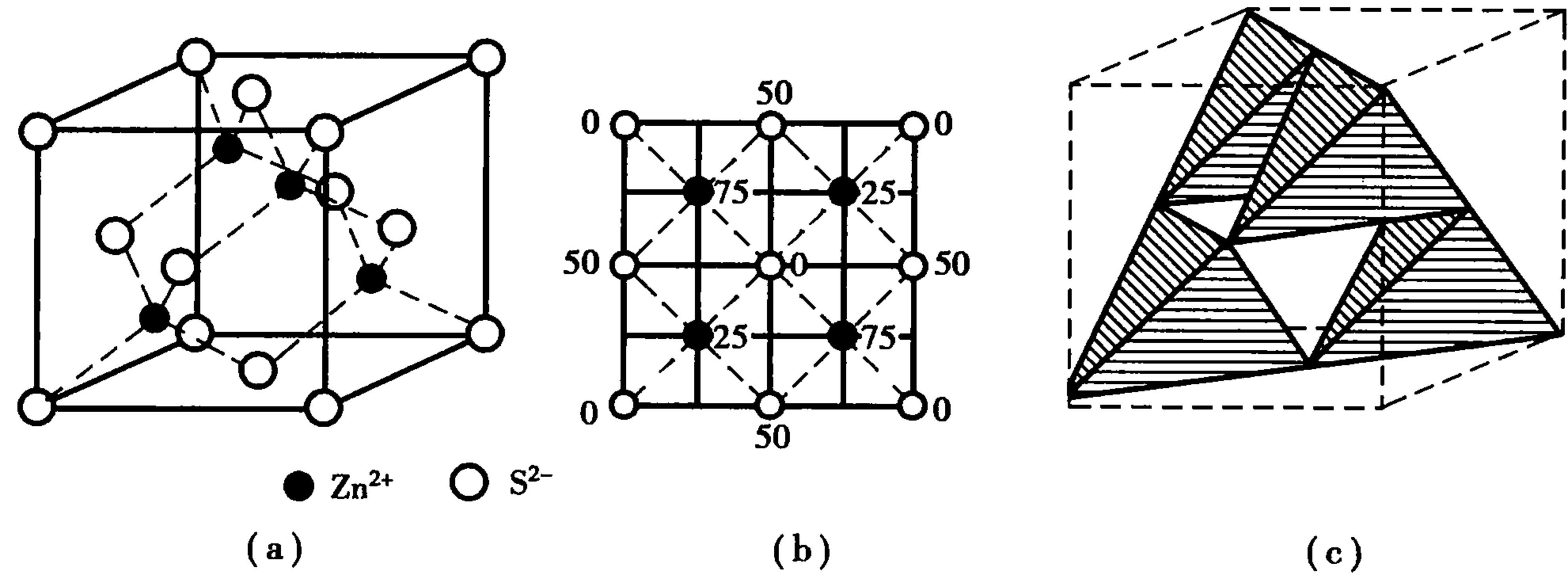


图 2. 2 闪锌矿晶体结构

图 2. 2(b)是 β-ZnS 结构的投影图,相当于图 2. 2(a)的俯视图。图中数字为标高,0 为晶胞的底面位置,50 为晶胞的 1/2 标高,25 和 75 分别为 1/4 和 3/4 的标高。根据晶体结构中所具有的平移特性,0 和 100,25 和 125 等都是等效的。图 2. 2(c)则是按多面体连接方式表示的 β-ZnS 结构。它是由 Zn-S 四面体以共顶的方式相连而成。

属于闪锌矿结构的晶体有  $\beta$ -SiC, GaAs, AlP, InSb 等, 其中,  $\beta$ -SiC 熔点高, 硬度大, 热震稳定性好, 是一种重要的高温结构材料。

### (3) 萤石( $\text{CaF}_2$ )型结构

萤石晶体结构为立方晶系  $Fm\bar{3}m$  空间群。  $a_0 = 0.545 \text{ nm}$ ,  $Z = 4$ 。从图 2.3(a)可以看出,  $\text{Ca}^{2+}$  位于立方体的角顶和面心, 形成立方面心结构, 而  $\text{F}^-$  则填充在八个小立方体的中心。 $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 8, 形成立方配位多面体; 而  $\text{F}^-$  的配位数是 4, 形成  $[\text{FCa}_4]$  四面体。 $\text{CaF}_2$  晶胞中质点的坐标可表示为

$$\text{Ca}^{2+}: 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$$

$$\text{F}^-: \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$$

如果用紧密堆积排列方式考虑, 可以看作由  $\text{Ca}^{2+}$  按立方紧密堆积排列, 而  $\text{F}^-$  离子充填于全部四面体空隙之中。图 2.3(c)给出了  $\text{CaF}_2$  晶体结构以配位多面体相连的方式。图中立方体是 Ca-F 立方体,  $\text{Ca}^{2+}$  位于立方体中心,  $\text{F}^-$  位于立方体的角顶, 立方体之间是以共棱关系相连。在  $\text{CaF}_2$  晶体结构中, 由于以  $\text{Ca}^{2+}$  形成的“紧密堆积”中, 全部八面体空隙都没有被填充, 也就是说 8 个  $\text{F}^-$  之间形成了一个“空洞”, 结构比较开放, 有利于形成负离子填隙, 也为负离子扩散提供了条件。在萤石型结构中, 往往存在负离子扩散机制, 并且是主要机制。

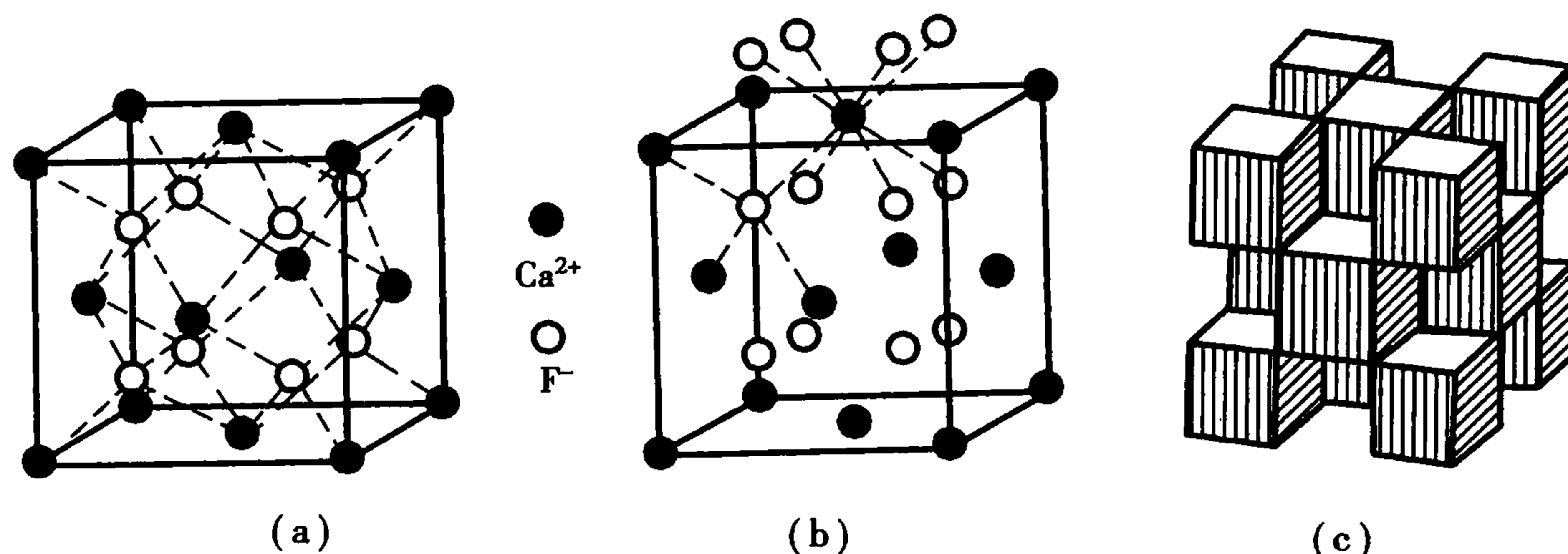


图 2.3 萤石( $\text{CaF}_2$ )晶体结构

属于萤石型结构的晶体有  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  等。低温型  $\text{ZrO}_2$  (单斜晶系) 的结构也类似于萤石型结构。其中  $r^+/r^- = 0.6087$ , 因此,  $\text{Zr}^{4+}$  的配位数为 8, 是不稳定的。实验证明,  $\text{ZrO}_2$  中  $\text{Zr}^{4+}$  的配位数为 7。因而, 低温型  $\text{ZrO}_2$  的结构, 相当于是扭曲和变形的萤石结构。

### (4) 反萤石型结构

当在萤石型结构中正、负离子位置全部互换, 就得到反萤石型结构。它并没有改变结构形式, 只是正、负离子位置对调, 如  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  等。其中,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  占有萤石结构中的  $\text{F}^-$  位置, 而  $\text{O}^{2-}$  占据  $\text{Ca}^{2+}$  的位置。

### (5) 尖晶石( $\text{AB}_2\text{O}_4$ )型结构

尖晶石型结构晶体的化学式通式为  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , 其中, A 为二价离子, 如  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ; B 为三价离子, 如  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ , 两种正离子的总价数必须等于 8。

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  晶体属立方晶系,  $Fd\bar{3}m$  空间群。  $a_0 = 0.808 \text{ nm}$ ,  $z = 8$ 。尖晶石型晶胞结构如图



2.4 所示。 $O^{2-}$  按立方紧密堆积,  $Mg^{2+}$  进入四面体空隙, 但仅占有四面体空隙的  $1/8$ ,  $Al^{3+}$  填充在  $1/2$  八面体空隙中。为了清楚分析质点排列与结构特点, 可将此立方体分解为 8 个小立方体, 发现这 8 个小立方体属于两种类型, 如图 2.4 所示。它们交替堆积起来就构成尖晶石晶胞。每个小立方体明显具有立方面心格子的特征。

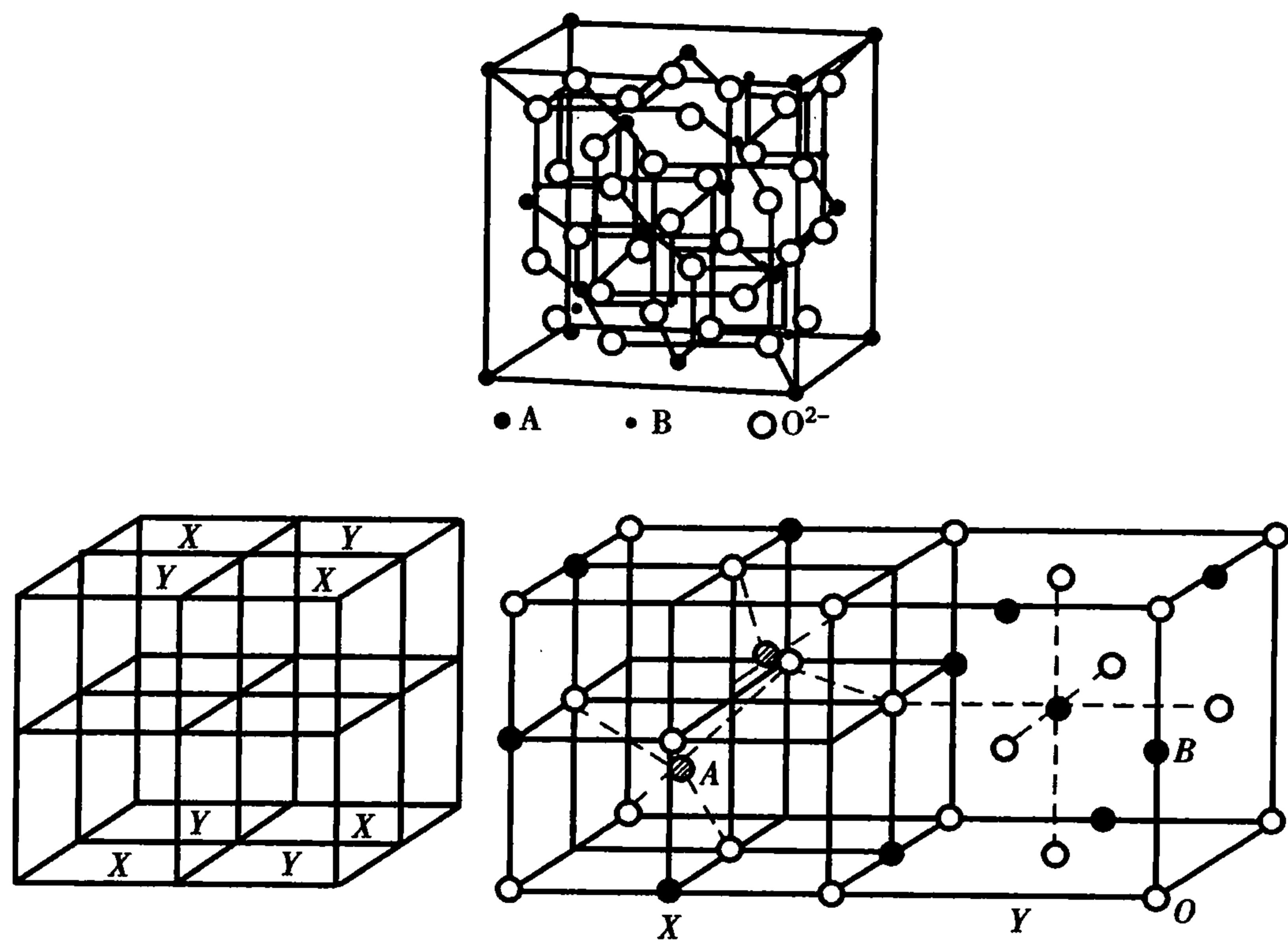


图 2.4 尖晶石晶体结构

上述二价离子占据四面体空隙位置, 而三价离子占据八面体空隙位置的尖晶石称为正尖晶石,  $\gamma-Al_2O_3$  的结构和尖晶石相似。如果有一半的三价离子与二价离子互换位置, 即有一半三价离子占据四面体空隙位置, 二价离子和另一半三价离子占据八面体空隙位置, 这种尖晶石结构称为反尖晶石, 化学式可写作  $B(AB)O_4$ 。反尖晶石是一类氧化物铁氧体磁性材料, 磁铁矿  $Fe_3O_4(Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4)$  就具有反尖晶石结构。

表 2.2 列出了一些主要的尖晶石型结构晶体。

表 2.2 尖晶石型结构晶体举例

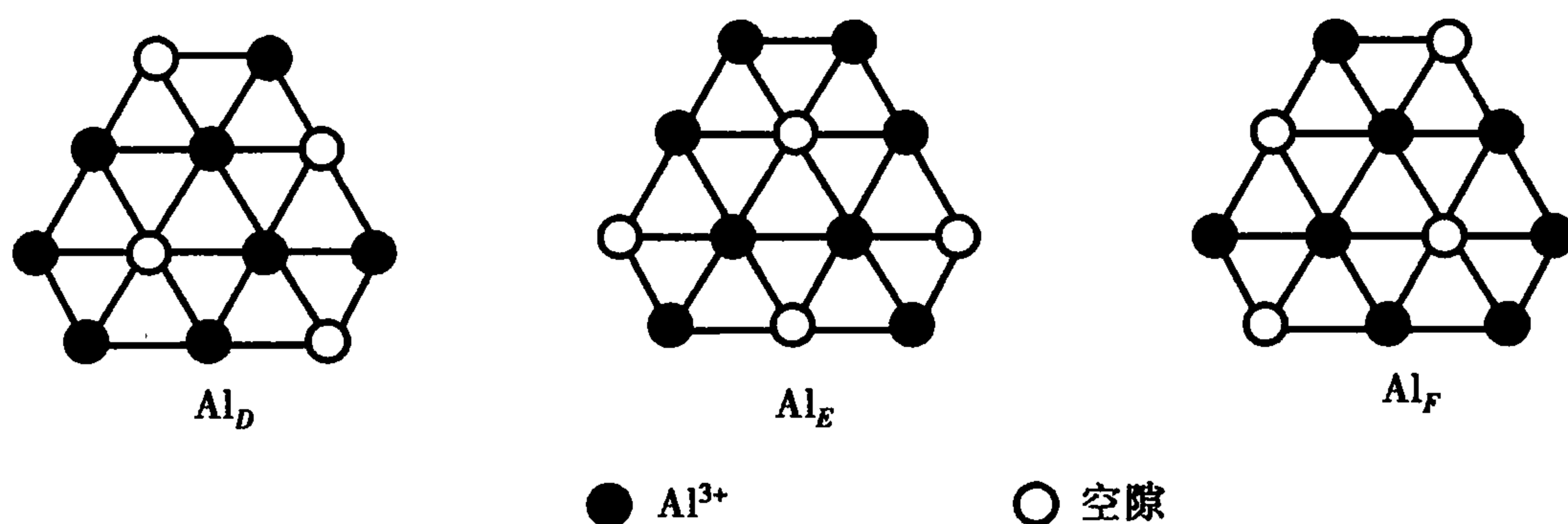
氟、氰化合物	氧化物				硫化物
$BeLi_2F_4$	$TiMg_2O_4$	$ZnCr_2O_4$	$CoCo_2O_4$	$MgAl_2O_4$	$MnCr_2S_4$
$MoNa_2F_4$	$VMg_2O_4$	$CdCr_2O_4$	$CuCo_2O_4$	$MnAl_2O_4$	$CoCr_2S_4$
$ZnK_2(CN)_4$	$MgV_2O_4$	$ZnMnO_4$	$FeNi_2O_4$	$FeAl_2O_4$	$FeCr_2S_4$
$CdK_2(CN)_4$	$ZnV_2O_4$	$MnMnO_4$	$GeNi_2O_4$	$MgGa_2O_4$	$CoCr_2S_4$
$MgK_2(CN)_4$	$MgCr_2O_4$	$MgFe_2O_4$	$TiZn_2O_4$	$CaGa_2O_4$	$FeNi_2S_4$
	$FeCr_2O_4$	$FeFe_2O_4$	$SnZn_2O_4$	$MgIn_2O_4$	
	$NiCr_2O_4$	$CoFe_2O_4$		$FeIn_2O_4$	
		$ZnFe_2O_4$			

## 2.1.2 由密排六方点阵构成的典型结构

(1) 刚玉( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 结构

刚玉晶体结构属三方晶系,  $R\bar{3}c$  空间群。  $a_0 = 0.514 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 55^\circ 17'$ ,  $Z = 2$ , 如图 2.5 所示。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的结构可以看成  $\text{O}^{2-}$  离子按六方紧密堆积排列, 即  $ABAB\cdots$  二层重复型, 而  $\text{Al}^{3+}$  填充于  $2/3$  的八面体空隙, 使化学式成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。由于只填充了  $2/3$  的空隙, 因此,  $\text{Al}^{3+}$  的分布必须有一定的规律。从 Pauling 规则出发, 在同一层和层与层之间,  $\text{Al}^{3+}$  之间的距离应保持最远, 宏观上呈现均匀分布, 以减少  $\text{Al}^{3+}$  之间的静电斥力, 有利于结构的稳定性。否则, 由于  $\text{Al}^{3+}$  位置的分布不当, 出现过多的 Al-O 八面体共面的情况, 将对结构的稳定性不利。

图 2.6 给出了  $\text{Al}^{3+}$  分布的三种形式。 $\text{Al}^{3+}$  在  $\text{O}^{2-}$  的八面体空隙中, 只有按  $\text{Al}_D, \text{Al}_E, \text{Al}_F, \cdots$  这样的次序排列才满足  $\text{Al}^{3+}$  之间的距离最远的条件。再考虑  $\text{O}^{2-}$  是按六方紧密堆积排列, 有两种方式:  $\text{O}_A$  和  $\text{O}_B$ , 所以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体中  $\text{O}^{2-}$  与  $\text{Al}^{3+}$  的排列次序如下:

图 2.6  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{Al}^{3+}$  的 3 种不同排布方式

将上述 12 层排列看成一个单元, 则其重复就构成了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体结构。

属于刚玉型结构的有  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  等。此外,  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{MgTiO}_3$  等也是具有刚玉结构, 只是刚玉结构中的两个铝离子, 分别被一个铁离子和一个钛离子所代替 ( $\text{FeTiO}_3$ )。

(2) 纤锌矿( $\alpha\text{-ZnS}$ ) 型结构

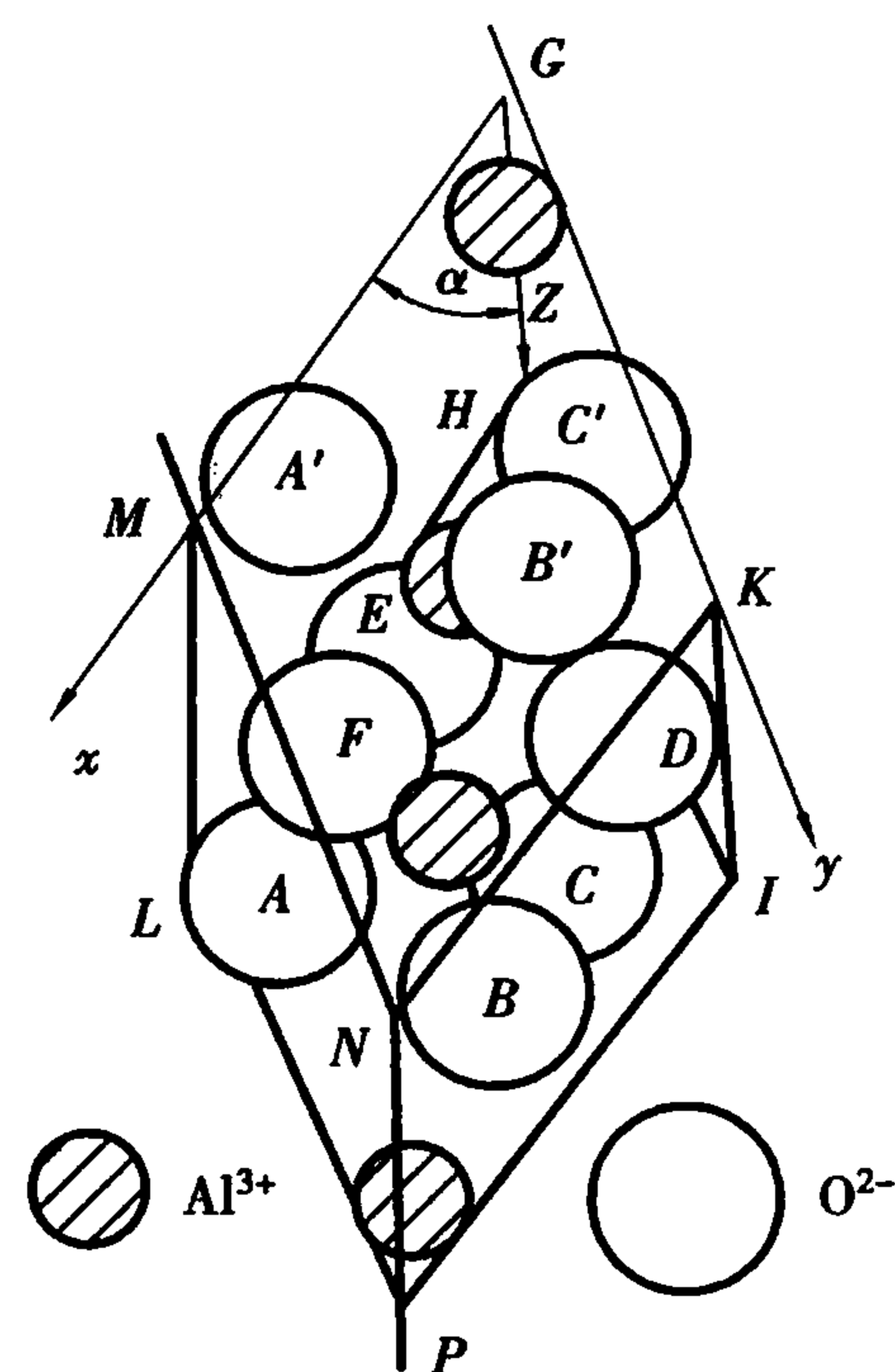
纤锌矿晶体结构属六方晶系,  $P6_3mc$  空间群。  $a_0 = 0.382 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.625 \text{ nm}$ ,  $Z = 2$ 。六方  $\text{ZnS}$  晶胞中质点的坐标是

$$\text{S}^{2-}: 000, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$$

$$\text{Zn}^{2+}: 00u, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, (u - \frac{1}{2})$$

其中,  $u = 0.875$ 。

在纤锌矿结构中, 如图 2.7 所示,  $\text{Zn}^{2+}$  的配位数为 4,  $\text{S}^{2-}$  的配位数也是 4,  $\text{S}^{2-}$  按六方紧密堆积排列。根据正、负离子半径比可知,  $\text{Zn}^{2+}$  填充在四面体空隙中; 根据可产生的空隙数与正

图 2.5  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体结构

离子数目比关系可知,  $\text{Zn}^{2+}$  只占据了  $1/2$  四面体空隙。晶胞中有 4 套等同点。属于纤锌矿结构的晶体有  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$  和  $\text{AlN}$  等。

(3) 砷化镍 ( $\text{NiAs}$ ) 型结构

砷化镍晶体结构属六方晶系, 为简单六方点阵, 如图 2.8 所示。  $\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{As}^{3-}$  的配位数都是 6, 但  $\text{Ni}$  是处在  $\text{As}$  的八面体配位中,  $\text{As}$  则处在  $\text{Ni}$  的三方柱体配位中。许多过渡金属的硫化物、硒化物、碲化物和锑化物属于该类型。

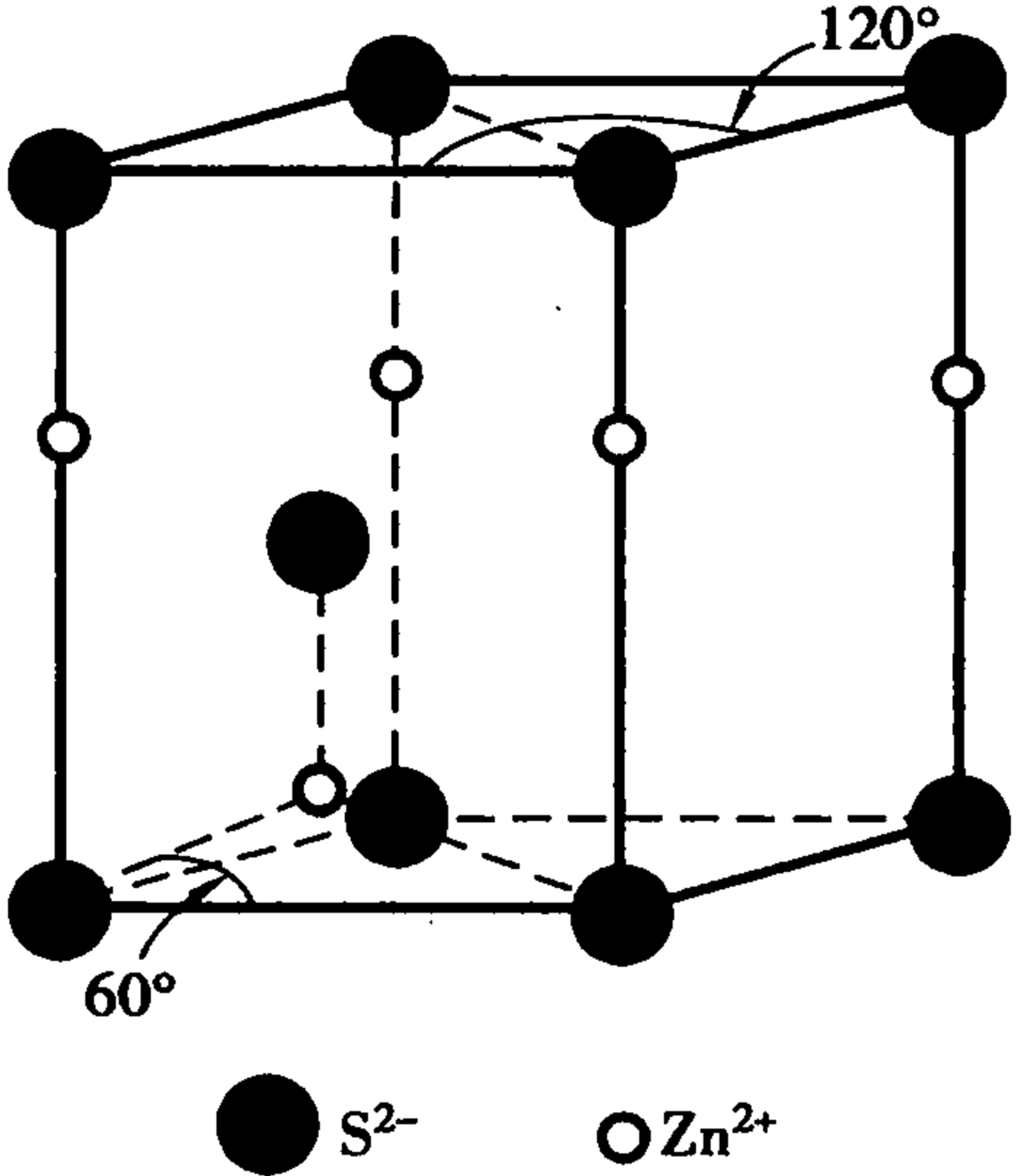


图 2.7 纤锌矿晶体结构

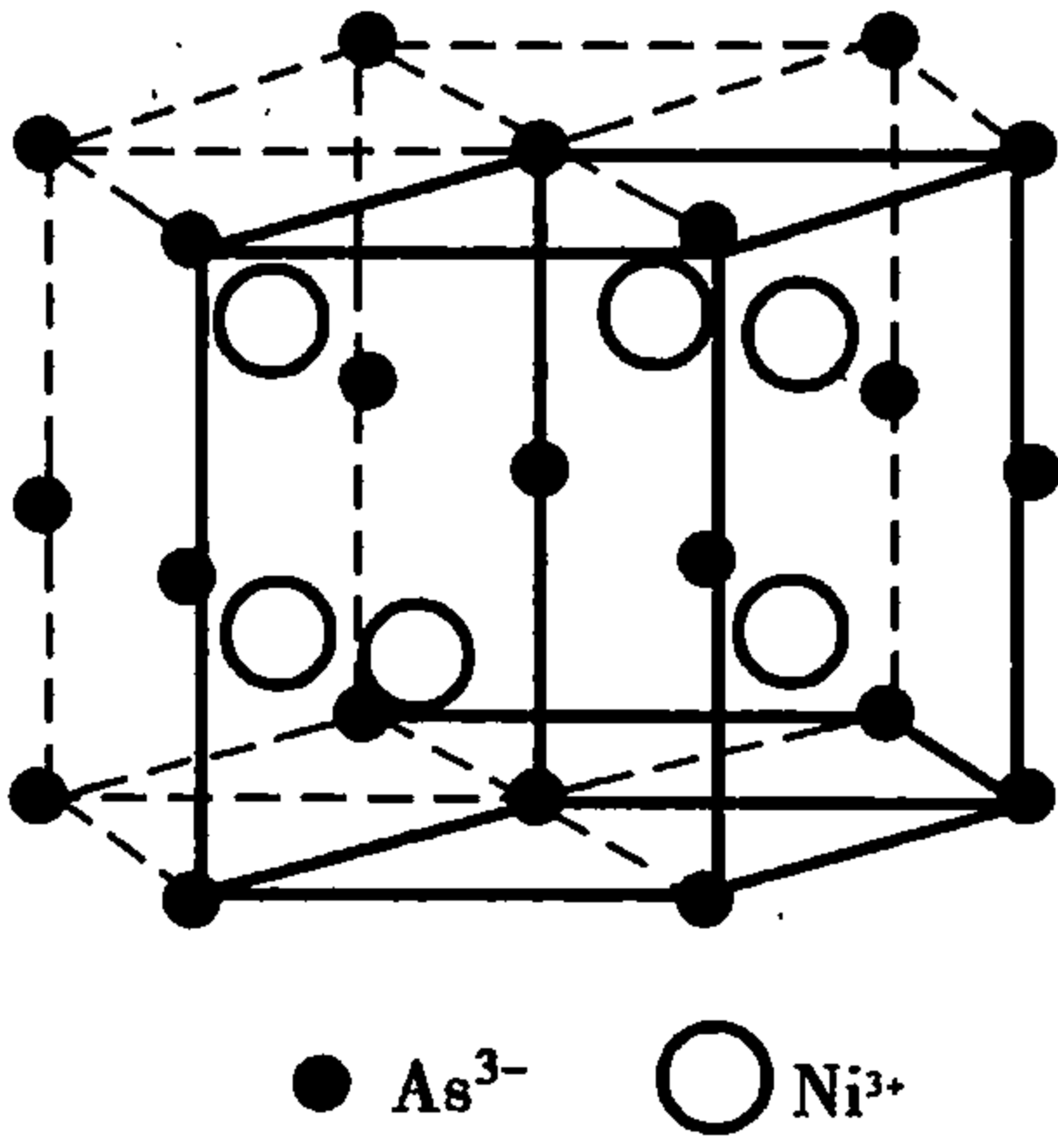
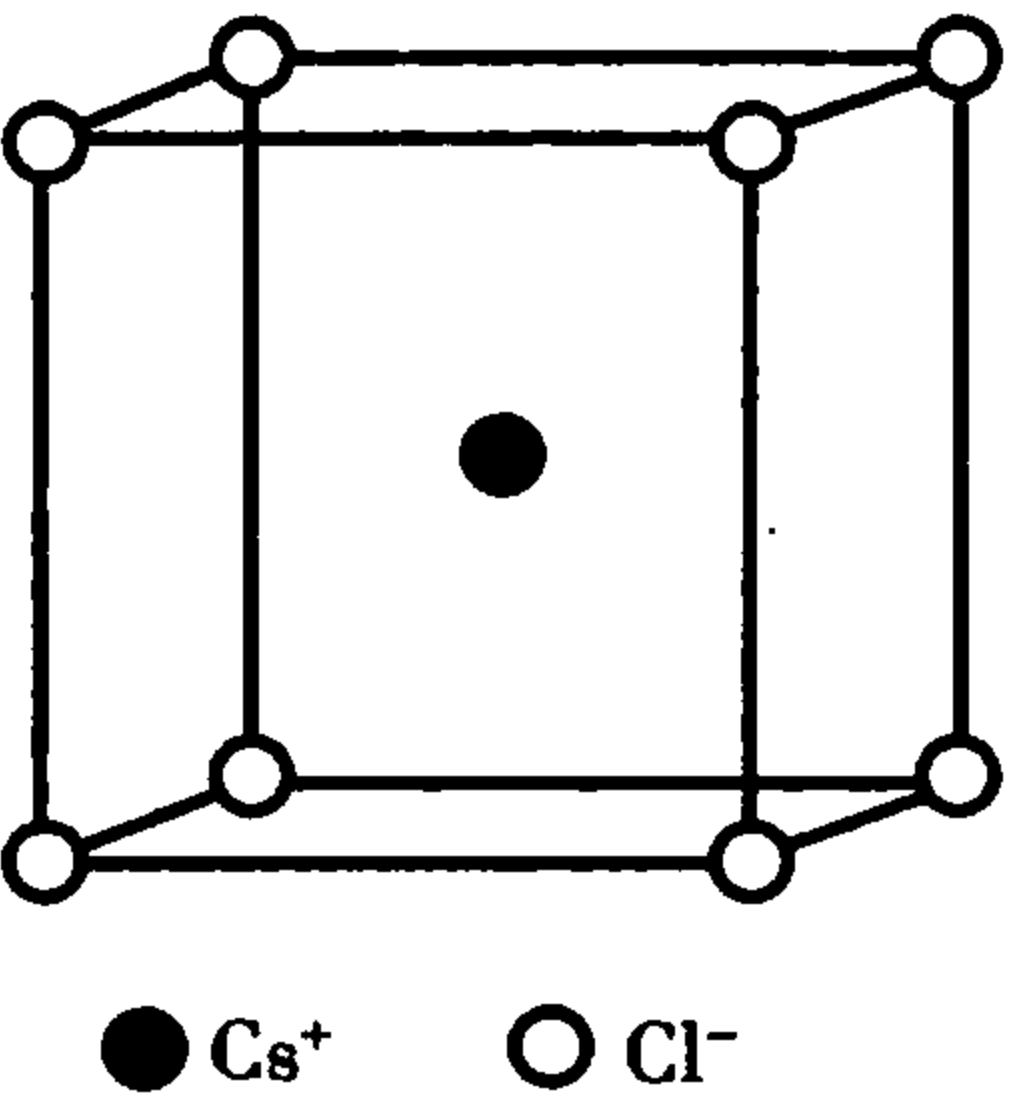


图 2.8  $\text{NiAs}$  晶体结构

2.1.3 其他晶体结构

(1) 氯化铯 ( $\text{CsCl}$ ) 型结构



氯化铯晶体结构属立方晶系,  $Pm\bar{3}m$  空间群。  $a_0 = 0.411 \text{ nm}$ ,  $Z = 1$ , 如图 2.9 所示。  $\text{CsCl}$  是简单立方格子,  $\text{Cl}^-$  处于简单立方格子的八个角顶上,  $\text{Cs}^+$  位于立方体中心。  $\text{Cs}^+$  与  $\text{Cl}^-$  的配位数均是 8。用坐标表示单位晶胞中质点的位置时, 只需写出一个  $\text{Cl}^-$  和一个  $\text{Cs}^+$  的坐标即可。

$\text{Cl}^- : 000$

$\text{Cs}^+ : \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

图 2.9  $\text{CsCl}$  晶体结构 属于  $\text{CsCl}$  结构的晶体有  $\text{CsBr}$ ,  $\text{CsI}$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  等。

(2) 金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 型结构

$\text{TiO}_2$  共有 3 种不同结构: 金红石、板钛矿、锐钛矿, 其中, 金红石是稳定型结构。金红石晶体结构属四方晶系,  $P4_2/mnm$  空间群, 四方原始格子。  $a_0 = 0.459 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.296 \text{ nm}$ ,  $Z = 2$ , 如图 2.10 所示。其中位于 8 个顶点的  $\text{Ti}^{4+}$  与体心的  $\text{Ti}^{4+}$  并不符合简单四方格子形式, 而是分别属于两套等同点。

金红石晶胞中质点的坐标为

$\text{Ti}^{4+} : 000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

$\text{O}^{2-} : uu0, (1-u)(1-u)0, (\frac{1}{2}+u)(\frac{1}{2}-u)\frac{1}{2}, (\frac{1}{2}-u)(\frac{1}{2}+u)\frac{1}{2}$

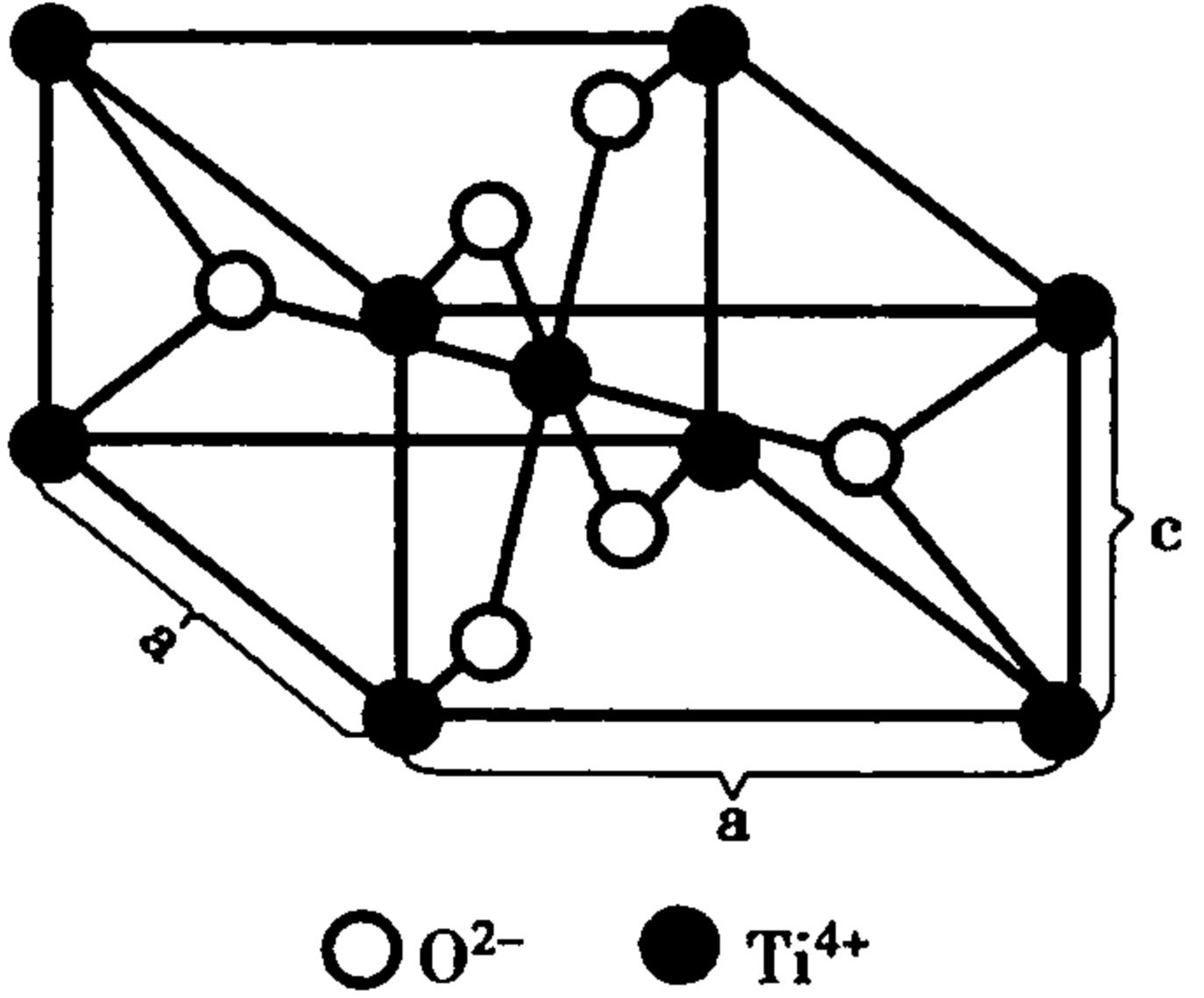


图 2.10 金红石晶体结构



其中,  $u = 0.31$ 。

从图 2.10 可看出,  $\text{Ti}^{4+}$  的配位数是 6,  $\text{O}^{2-}$  的配位数是 3。如果以  $\text{Ti—O}$  八面体的排列看, 金红石结构由  $\text{Ti—O}$  八面体以共棱的方式排列成链状, 晶胞中心的链和四角的  $\text{Ti—O}$  八面体链的排列方向相差  $90^\circ$ 。链与链之间是  $\text{Ti—O}$  八面体以共顶相连。此外, 还可以把  $\text{O}^{2-}$  看成近似于六方紧密堆积, 而  $\text{Ti}^{4+}$  位于  $1/2$  的八面体空隙之中。

$\text{TiO}_2$  在光学性质上有很高的折射率(2.76), 电学性质上有高的介电系数。因此,  $\text{TiO}_2$  成为制备高折射率玻璃的原料, 金红石是一种陶瓷电容器瓷料中的主晶相。同类结构的晶体有  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{MnF}_2$  和  $\text{MgF}_2$  等。

### (3) 碘化镉( $\text{CdI}_2$ )型结构

$\text{CdI}_2$  晶体结构如图 2.11 所示, 属于三方晶系,  $P\bar{3}m$  空间群。  $a_0 = 0.424 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.684 \text{ nm}$ ,  $z = 1$ 。晶胞中质点的坐标为

$$\text{Cd}^{2+}: 0\ 0\ 0$$

$$\text{I}^-: \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ u, \frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ (u - \frac{1}{2})$$

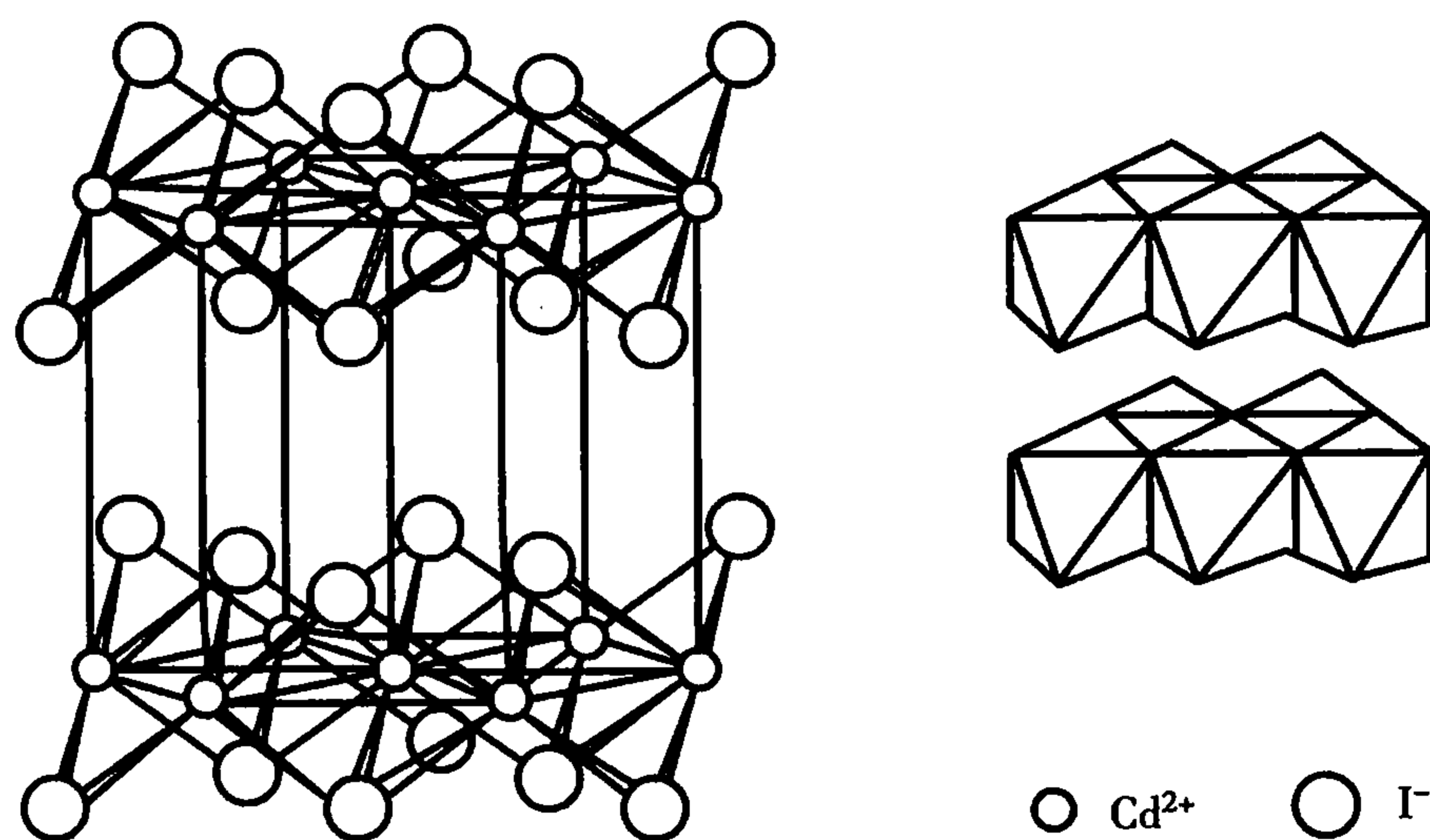


图 2.11  $\text{CdI}_2$  晶体结构

其中,  $u = 0.75$ 。  $\text{CdI}_2$  晶体结构按单位晶胞看,  $\text{Cd}^{2+}$  占有六方原始格子的结点位置,  $\text{I}^-$  交叉分布于 3 个  $\text{Cd}^{2+}$  的三角形中心的上、下方。  $\text{Cd}^{2+}$  的配位数是 6, 上、下各有 3 个  $\text{I}^-$ 。  $\text{I}^-$  的配位数是 3, 3 个  $\text{Cd}^{2+}$  处于同一边。因此,  $\text{CdI}_2$  结构相当于两层  $\text{I}^-$  中间加一层  $\text{Cd}^{2+}$ 。如果以这 3 层作为一个单位, 那么三层与三层之间是由范德华力相连。这是一种较典型的层状结构, 层与层之间结合力弱, 因而呈现出平行于 (0001) 的解理。层内由于极化作用,  $\text{Cd—I}$  之间是具有离子键性质的共价键, 键力较强。

属于  $\text{CdI}_2$  型结构的晶体有  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{CaI}_2$ ,  $\text{MgI}_2$  等。

### (4) 钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )型结构

钙钛矿结构的通式为  $\text{ABO}_3$ , 其中, A 代表二价(或一价)金属离子, B 代表四价(或五价)金属离子。它是一种复合氧化物结构。

$\text{CaTiO}_3$  在高温时为立方晶系, 简单立方格子,  $Pm\bar{3}m$  空间群。  $a_0 = 0.385 \text{ nm}$ ,  $Z = 1$ 。  $600^\circ\text{C}$  以下为正交晶系,  $PCmm$  空间群。  $a_0 = 0.537 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.764 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.544 \text{ nm}$ ,  $Z = 4$ 。图 2.12 为  $\text{CaTiO}_3$  的晶体结构图。其中,  $\text{Ca}^{2+}$  占有立方面心的 8 个顶角位置,  $\text{O}^{2-}$  则占有立方面心的 6 个面心位置。因此,  $\text{CaTiO}_3$  结构可看成由  $\text{O}^{2-}$  和半径较大的  $\text{Ca}^{2+}$  共同组成立方紧密堆

积,  $\text{Ti}^{4+}$  充填于  $1/4$  的八面体空隙之中。图中  $\text{Ti}^{4+}$  位于立方体的中心,  $\text{Ti}^{4+}$  的配位数为 6,  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 12。

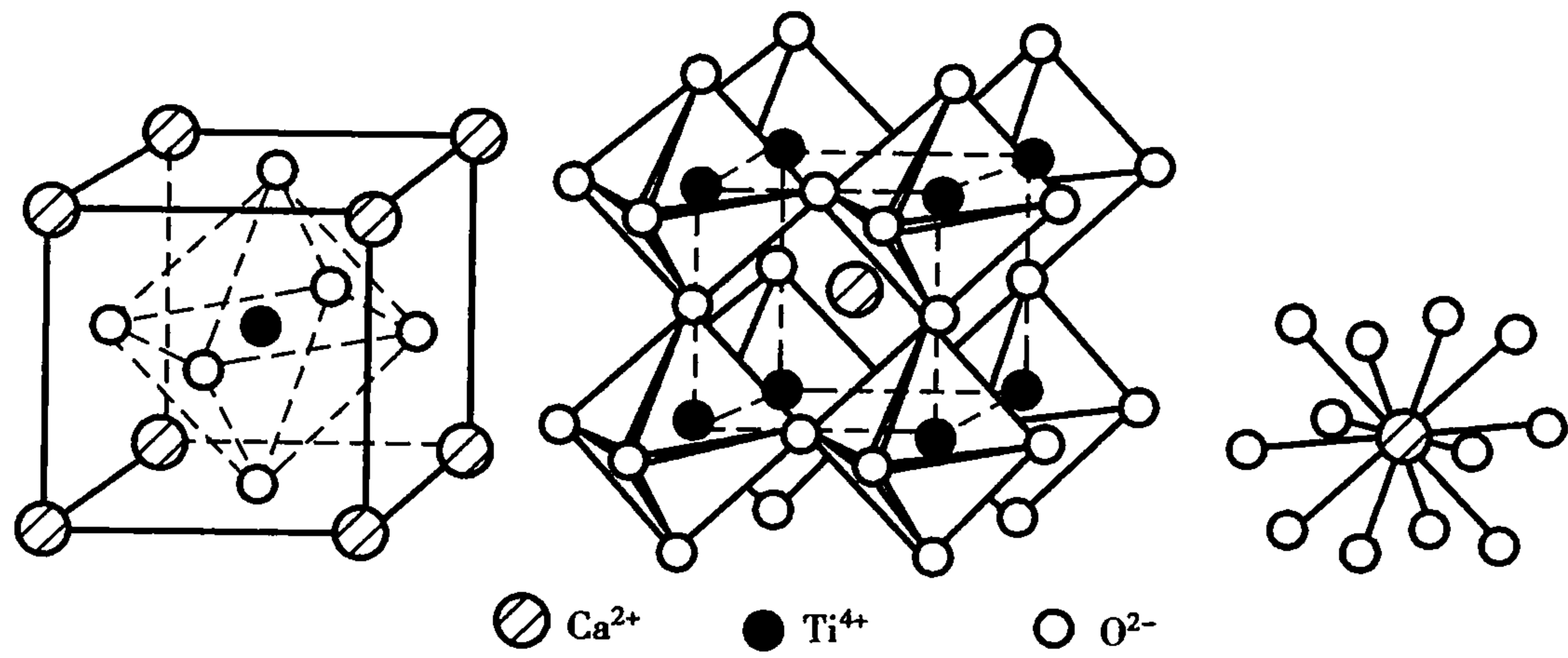


图 2.12  $\text{CaTiO}_3$  晶体结构

分别以  $r_A, r_B, r_O$  代表  $\text{ABO}_3$  型结构中各离子的半径, 则这三种离子半径之间存在如下的几何关系:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \tag{2.1}$$

但经实际晶体的测定发现, A, B 离子的半径都可以有一定范围的波动。只要满足下式即可保证晶体结构稳定:

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \tag{2.2}$$

其中,  $t$  为容差因子, 其值为  $0.77 \sim 1.10$ , 钙钛矿结构都能稳定。由于钙钛矿结构中存在这个容差因子, 加上 A, B 离子的价数有若干不同组合方式(只要满足总价数为 6 即可)。因此, 钙钛矿结构所包含的晶体种类十分丰富, 表 2.3 列出一些属于钙钛矿型结构的主要晶体。

表 2.3 钙钛矿型结构晶体举例

氧化物 (1 + 5)	氧化物 (2 + 4)			氧化物 (3 + 3)	氧化物 (1 + 2)
	$\text{CaTiO}_3$	$\text{SrZrO}_3$	$\text{CaCeO}_3$	$\text{YAlO}_3$	$\text{KNgF}_3$ $\text{KNiF}_3$ $\text{KZnF}_3$
$\text{NaNbO}_3$	$\text{SrTiO}_3$	$\text{BaZrO}_3$	$\text{BaCeO}_3$	$\text{LaAlO}_3$	
$\text{KNbO}_3$	$\text{BaTiO}_3$	$\text{PbZrO}_3$	$\text{PbCeO}_3$	$\text{LaCrO}_3$	
$\text{NaWO}_3$	$\text{PbTiO}_3$	$\text{CaSnO}_3$	$\text{BaPrO}_3$	$\text{LaMnO}_3$	
	$\text{CaZrO}_3$	$\text{BaSnO}_3$	$\text{BaHfO}_3$	$\text{LaFeO}_3$	

钙钛矿型结构在高温时属于立方晶系, 在降温时, 通过某个特定温度后将产生结构的畸变, 使立方晶格的对称性下降。如果在一个轴向发生畸变(C 轴略伸长或缩短), 就由立方晶系变为四方晶系; 如果在两个轴向发生畸变, 就变为正交晶系; 如不在轴向而是在体对角线  $[111]$  方向发生畸变, 就成为三方晶系菱面体格子。这三种畸变, 在不同组成的钙钛矿结构中都可能存在。由于这种畸变, 使一些钙钛矿结构的晶体产生自发偶极矩, 成为铁电和反铁电体。从而具有介电和压电性能, 并得到了广泛的应用。

2.2 硅酸盐晶体结构

硅酸盐晶体种类繁多,它们是构成地壳的主要矿物,也是水泥、陶瓷、玻璃、耐火材料等硅酸盐工业的主要原料。

2.2.1 硅酸盐晶体结构的一般特点及分类

(1) 特点

- 1) 按照鲍林第一规则,  $r_{\text{Si}^{4+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0.041/0.14 = 0.293$ , 所以  $\text{Si}^{4+}$  的配位数为 4, 形成  $[\text{SiO}_4]$  四面体。因此硅酸盐晶体中基本结构单元是  $[\text{SiO}_4]$  四面体,  $\text{Si}-\text{O}$  平均距离 0.160 nm ( $< r^+ + r^-$ ), 此值小于硅氧离子半径之和 0.181 nm, 说明  $\text{Si}-\text{O}$  键并非纯离子键结合, 而是具有相当高的共价键成分, 据估计离子键和共价键大约各占一半。 $\text{Si}^{4+}$  不能直接相连, 而必须通过  $\text{O}^{2-}$  相连。
- 2) 按照静电键规则, 每一个  $\text{O}^{2-}$  最多只能被两个  $[\text{SiO}_4]$  四面体所共有。
- 3) 按照鲍林第三规则,  $[\text{SiO}_4]$  四面体可以相互孤立地存在, 两个相邻的  $[\text{SiO}_4]$  四面体通过共顶相互连接, 如果以共棱或共面方式相连, 将造成结构不稳定性。
- 4)  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  结合键通常不是一条直线, 而是一条折线, 其  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角并不完全一致, 一般在  $145^\circ$  左右。

在硅酸盐晶体中,除了硅和氧以外,组成中还含有其他阳离子多达 50 多种,因此其结构十分复杂。硅酸盐晶体的表达式有化学式和结构式两种:若用化学式书写,则可按 1 价、2 价、3 价……氧化物的顺序书写,最后写出  $\text{SiO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。若用结构式书写,则先写外加正离子,后写硅氧骨干,再写外加负离子( $\text{OH}$ )和  $\text{H}_2\text{O}$ 。比如钾长石,化学式写作  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , 结构式写作  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 。

(2) 分类

硅酸盐分类一般不是按化学上的正、偏硅酸盐来划分,而是按照  $[\text{SiO}_4]$  四面体在空间的排列方式来划分,存在岛状、组群状、链状、层状和架状等五种形式,归纳于表 2.4。

表 2.4 硅酸盐晶体的结构类型

结构类型	$[\text{SiO}_4]$ 公用 $\text{O}^{2-}$ 数	形 状	络阴离子	O/Si	实 例
岛状	0	四面体	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	4 : 1	镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$
组群状	1	双四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	7 : 2	硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
	2	三元环	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	9 : 3	蓝锥矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
		四元环	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	12 : 4	
		六元环	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	18 : 6	绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
链状	2	单链	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	6 : 2	透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
	2, 3	双链	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	11 : 4	透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$
层状	3	平面层	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	10 : 4	滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
架状	4	骨架	$[\text{SiO}_2]$	2 : 1	石英 $\text{SiO}_2$
			$[(\text{Al}_x\text{Si}_{4-x})\text{O}_8]^{x-}$		钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

不同的结构在组成上得到反映,可以用 O/Si 比值来表征。当  $O/Si = 4$  时,  $[SiO_4]$  四面体完全孤立存在,通过其他离子配位多面体连接形成硅酸盐晶体;随着 O/Si 下降,部分  $[SiO_4]$  四面体之间直接连接,亦即它们的连接程度增加,结构形式处于岛状到架状之间的某种结构;当  $[SiO_4]$  四面体之间完全相互直接连接形成架状结构时,  $O/Si = 2$ 。因此 O/Si 这个参数就决定了硅酸盐晶体中  $[SiO_4]$  四面体之间的连接程度与结构类型。当  $[SiO_4]$  四面体通过某个顶角的氧相互连接时,这个氧就被称作桥氧 ( $O_b$ ),如果  $[SiO_4]$  四面体某个顶角的氧与其他阳离子连接,则这个氧就被称作非桥氧 ( $O_{nb}$ ) 或自由氧。表 2.4 中的每种结构类型的具体形状,如图 2.13 所示。

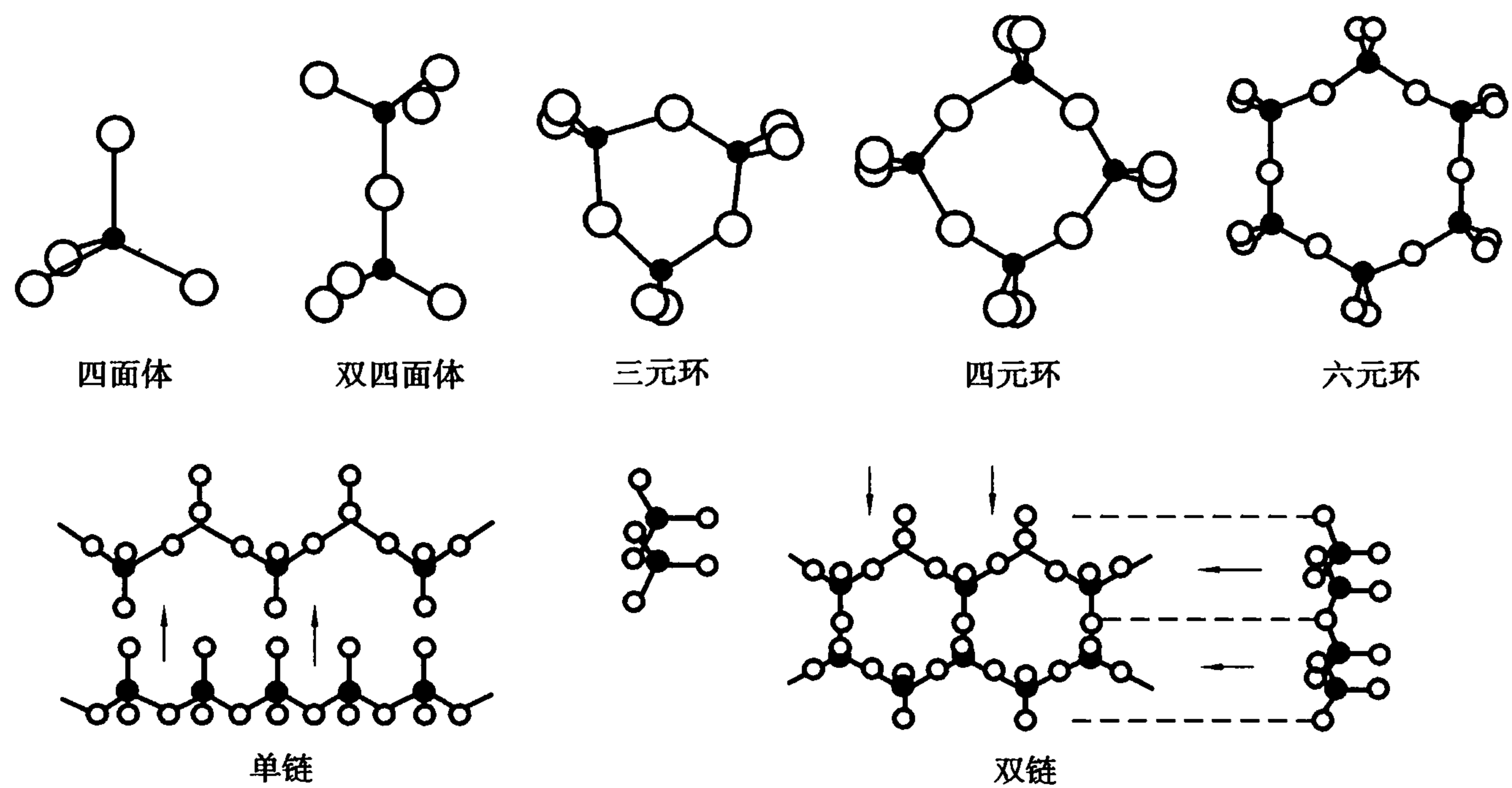


图 2.13 各种硅酸盐晶体的结构形状

2.2.2 岛状结构

岛状结构是指在硅酸盐晶体中,  $[SiO_4]$  四面体以孤立状态存在。  $[SiO_4]$  四面体之间不是以  $O^{2-}$  共顶连接,即每个  $O^{2-}$  除了与一个  $Si^{4+}$  相连外,不再与其他  $[SiO_4]$  四面体中的  $Si^{4+}$  相连,而与其他金属离子相连。

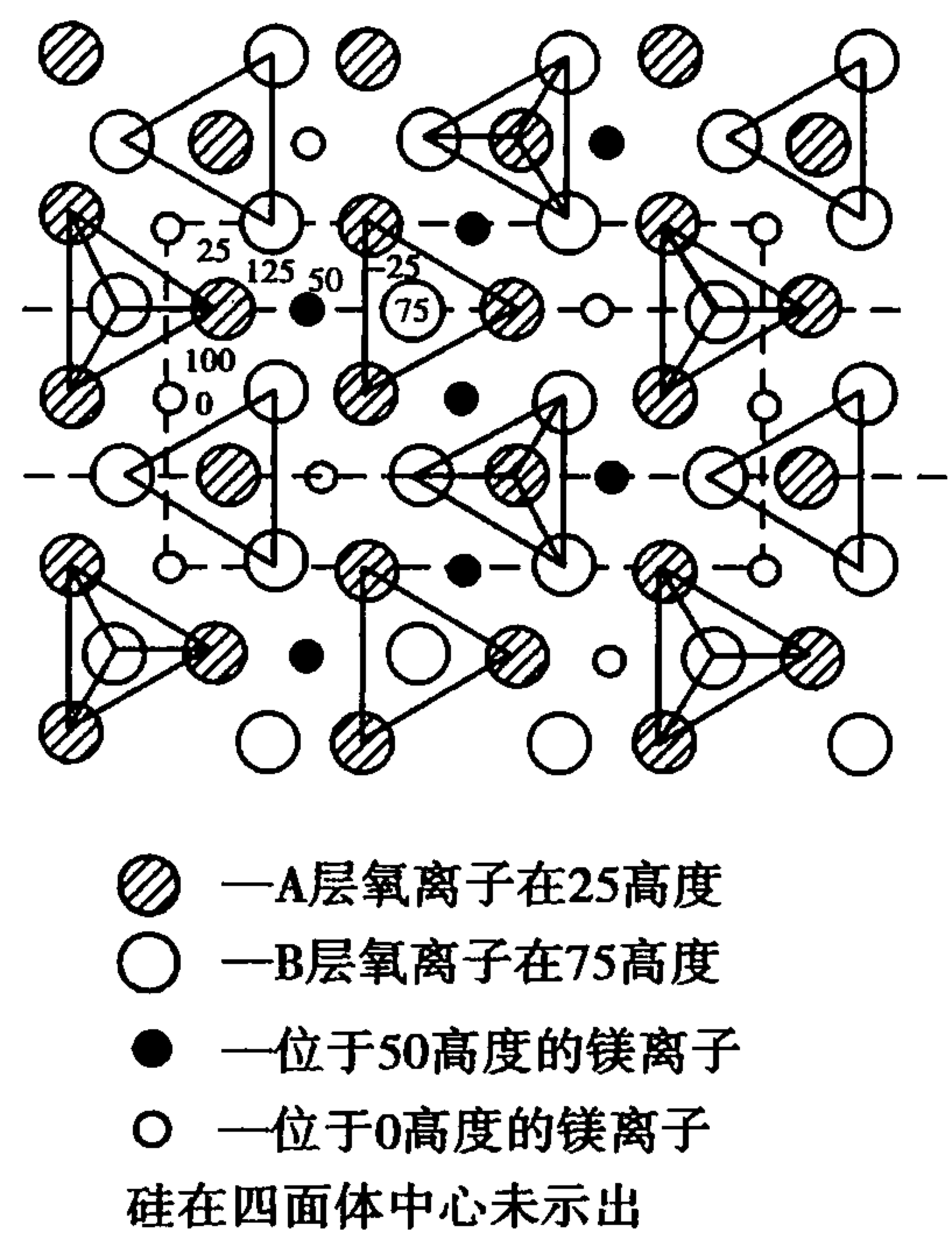


图 2.14 镁橄榄石在(100)面投影图

这类硅酸盐晶体中,主要有镁橄榄石 ( $Mg_2SiO_4$ )、锆英石 ( $ZrSiO_4$ )、三石 (组成均为  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ )、莫来石 ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) 等。下面以镁橄榄石为例分析这类结构的特点。

镁橄榄石 ( $Mg_2SiO_4$ ) 属斜方晶系,  $Pbnm$  群。晶格常数  $a = 0.467\text{ nm}$ ,  $b = 1.020\text{ nm}$ ,  $c = 0.598\text{ nm}$ ,  $Z = 4$ 。图 2.14 是镁橄榄石在 (100) 面上的投影图,图中数值表示标高。镁橄榄石的结构特征如下:  $O^{2-}$  近似于六方密堆,密堆层平行于 (100) 面,  $Si^{4+}$  填充于四面体空隙,  $Mg^{2+}$  填充于  $1/2$  八面体空隙中。  $[SiO_4]$  四面体被  $[MgO_6]$  八面



体隔开,呈孤岛状。从图中可以看到,3个75(或25)位置的 $O^{2-}$ 和一个25(或75)位置的 $O^{2-}$ 形成了四面体,50位置的 $Si^{4+}$ 位于其中。四面体彼此孤立存在。同样也可以看出,3个75(或25)位置的 $O^{2-}$ 和3个25(或75)位置的 $O^{2-}$ 形成了八面体,50位置的 $Mg^{2+}$ 位于其中。每一个 $O^{2-}$ 和三个 $Mg^{2+}$ 以及一个 $Si^{4+}$ 相连,电价是平衡的。

从鲍林规则分析,可知镁橄榄石结构紧密,静电键也很强,硬度较高,结构稳定,熔点高达 $1800^{\circ}C$ ,是一类重要的耐火材料原料。同时在各个方向上结合力分布差异不大,所以没有显著的解理,常呈粒状。

镁橄榄石结构中的 $Mg^{2+}$ 位置换成 $Ca^{2+}$ ,就是水泥熟料中 $\gamma-Ca_2SiO_4$ 的结构。另一种 $\beta-Ca_2SiO_4$ 也属岛状结构,单斜晶系,其中 $Ca^{2+}$ 的配位数有8和6两种,而不是全部为6。正是由于 $Ca^{2+}$ 的不规则配位,使 $\beta-Ca_2SiO_4$ 的活性增大,能与水起水化反应。

### 2.2.3 组群状结构

两个、三个、四个或六个 $[SiO_4]$ 四面体通过共用氧相连接,形成单独有限的硅氧络阴离子,构成 $[SiO_4]$ 四面体群体,如图2.15所示。除双四面体外其余的通常为环状,环还可以重叠起来形成双环,环与环之间通过其他金属阳离子按一定的配位形式联系起来。这类硅酸盐晶体中,常见的有硅钙石 $Ca_3[Si_2O_7]$ 、镁方柱石 $Ca_2Mg[Si_2O_7]$ 、蓝锥矿 $BaTi[Si_3O_9]$ 、绿宝石 $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 等。下面以绿宝石为例介绍。

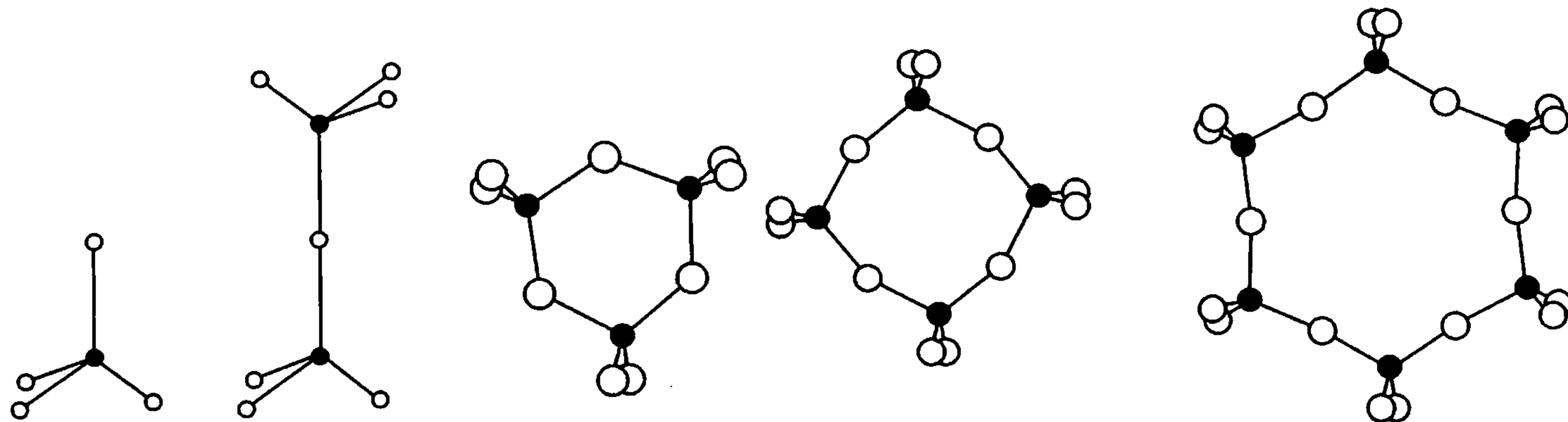


图2.15 组群状硅氧骨干示意图

绿宝石晶体属于六方晶系 $P_6/mcc$ 空间群。 $a_0 = 0.921\text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.917\text{ nm}$ ,  $Z = 2$ 。图2.16是绿宝石结构在(0001)面上的投影图,表示半个晶胞。绿宝石中的基本结构单元是六个 $[SiO_4]$ 四面体形成的六元环。六元环中的四面体有两个氧是共同的,它们与 $[SiO_4]$ 四面体中的 $Si^{4+}$ 处于同一高度,环与环相叠,图中上下两层交叉 $30^{\circ}$ 。这些六元环之间是靠 $Al^{3+}$ 和 $Be^{2+}$ 相连的。 $Al^{3+}$ 的配位数为6,构成 $Al-O$ 八面体, $Be^{2+}$ 的配位数4,构成 $Be-O$ 四面体。图中标出 $Al^{3+}$ 处于75高度,分别由三个处于85和三个处于65高度的 $O^{2-}$ 构成 $Al-O$ 八面体。 $Be^{2+}$ 也处于75高度,分别由三个处于85和三个处于65高度的 $O^{2-}$ 构成 $Be-O$ 四面体。而对于 $O^{2-}$ ,连接有三个 $[BeO_4]$ 四面体和一个 $[AlO_6]$ 八面体,电价达到饱和。

由于绿宝石常呈六方或复六方柱外形,这种环形孔隙中,如果有价数低、半径小的离子(如 $Na^+$ )存在时,将呈现显著的离子导电,具有较大的介电损耗。因此,这种结构在无线电材料中具有较大的研究价值。

堇青石 $Mg_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ 的结构和绿宝石相同,但六元环中有一个 $[SiO_4]$ 四面体中的

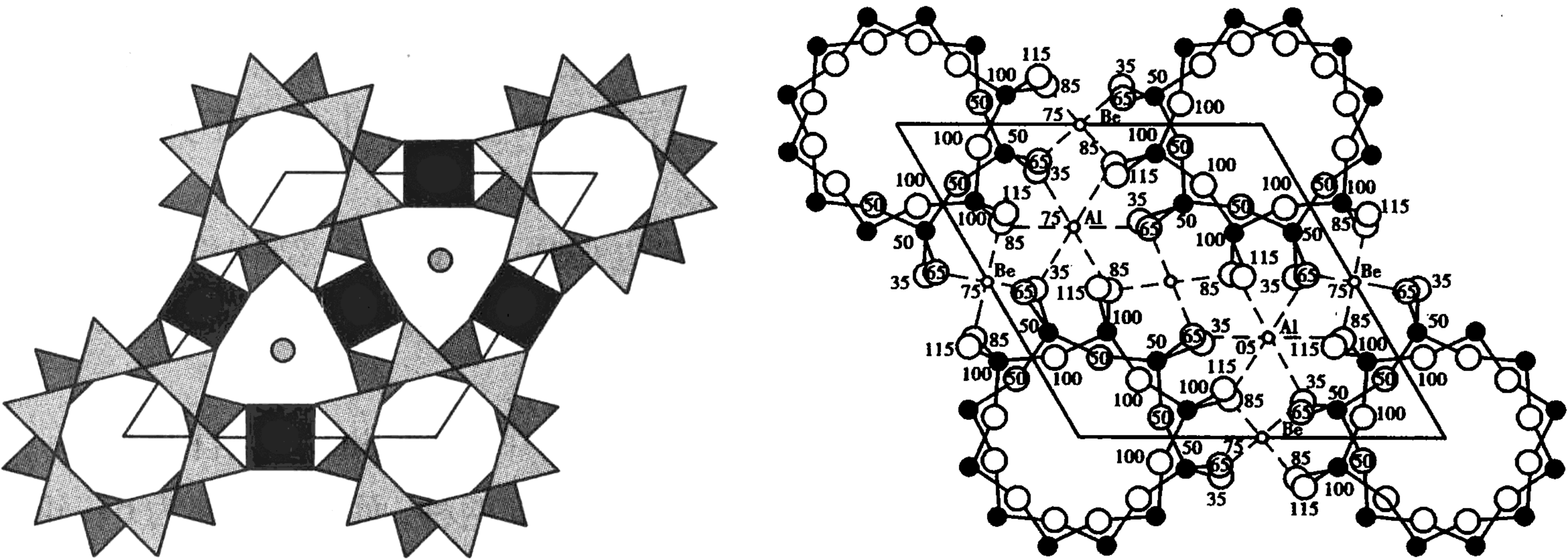


图 2.16 绿宝石晶体结构

$\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  所替代。因此,六元环负电价增加一价,环外正离子有  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  取代  $\text{Be}_3\text{Al}_2$ ,从而电价平衡。堇青石由于具有较低的热膨胀系数,因此,在陶瓷材料中应用广泛。

2.2.4 链状结构

在偏硅酸盐中,一个  $[\text{SiO}_4]$  四面体有两个顶点被共用,而形成各种环状与链状结构结合的长链,既可以是单链,也可以是双链,如图 2.17 所示。链上未饱和的氧离子靠金属阳离子(如  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等)饱和,并且把链与链连接在一起。辉石族是陶瓷中主要的链状结构硅酸盐。现举透辉石( $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ )为例介绍。

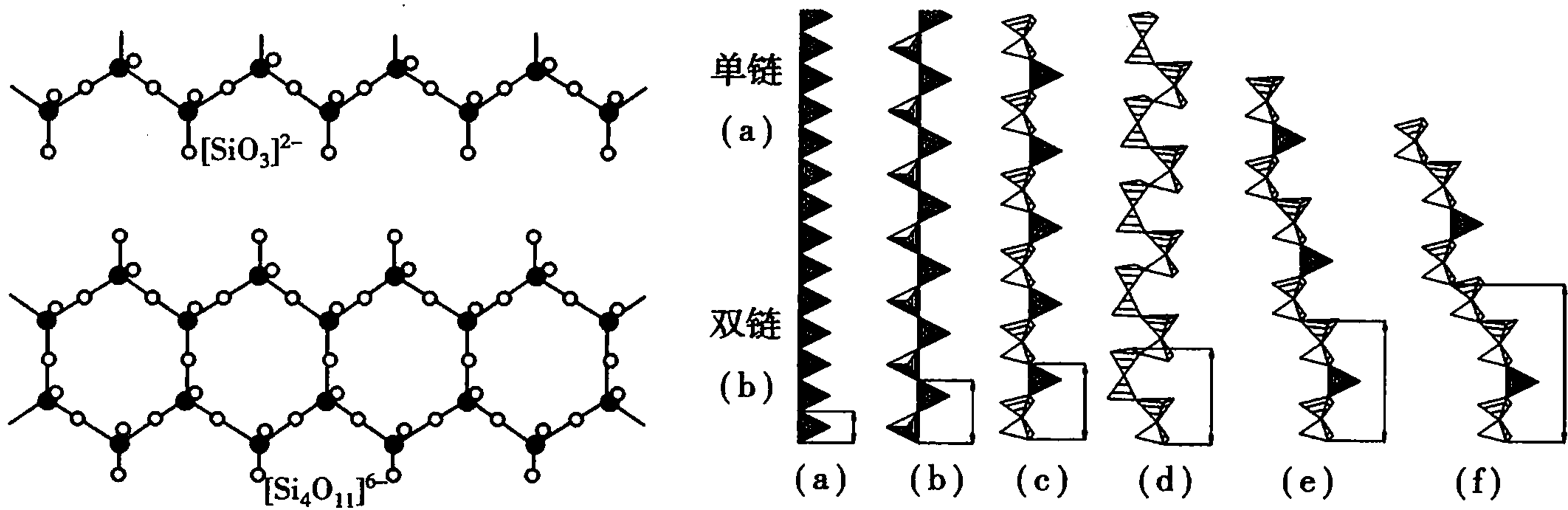


图 2.17 单链和双链示意图以及集中单链结构类型

透辉石结构属单斜晶系  $\text{C2}/c$  空间群。 $a_0 = 0.9746 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.8899 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.5250 \text{ nm}$ ,  $\beta = 105^\circ 37'$ ,  $Z = 4$ 。图 2.18 为透辉石的结构。它是由沿  $c$  轴方向延伸的单链为基本单元。链的排列正好交叉。如图 2.18(a) 中(1)(2)两条,(1)的顶角向左,(2)的顶角向右。在  $A$  轴方向也如此,(1)和(3)为顶角相背,而(2)和(4)则顶角相对。链之间则由  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  相连,  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数是 8,  $\text{Mg}^{2+}$  的配位数是 6,图 2.18(b) 中画出了阳离子的配位关系。

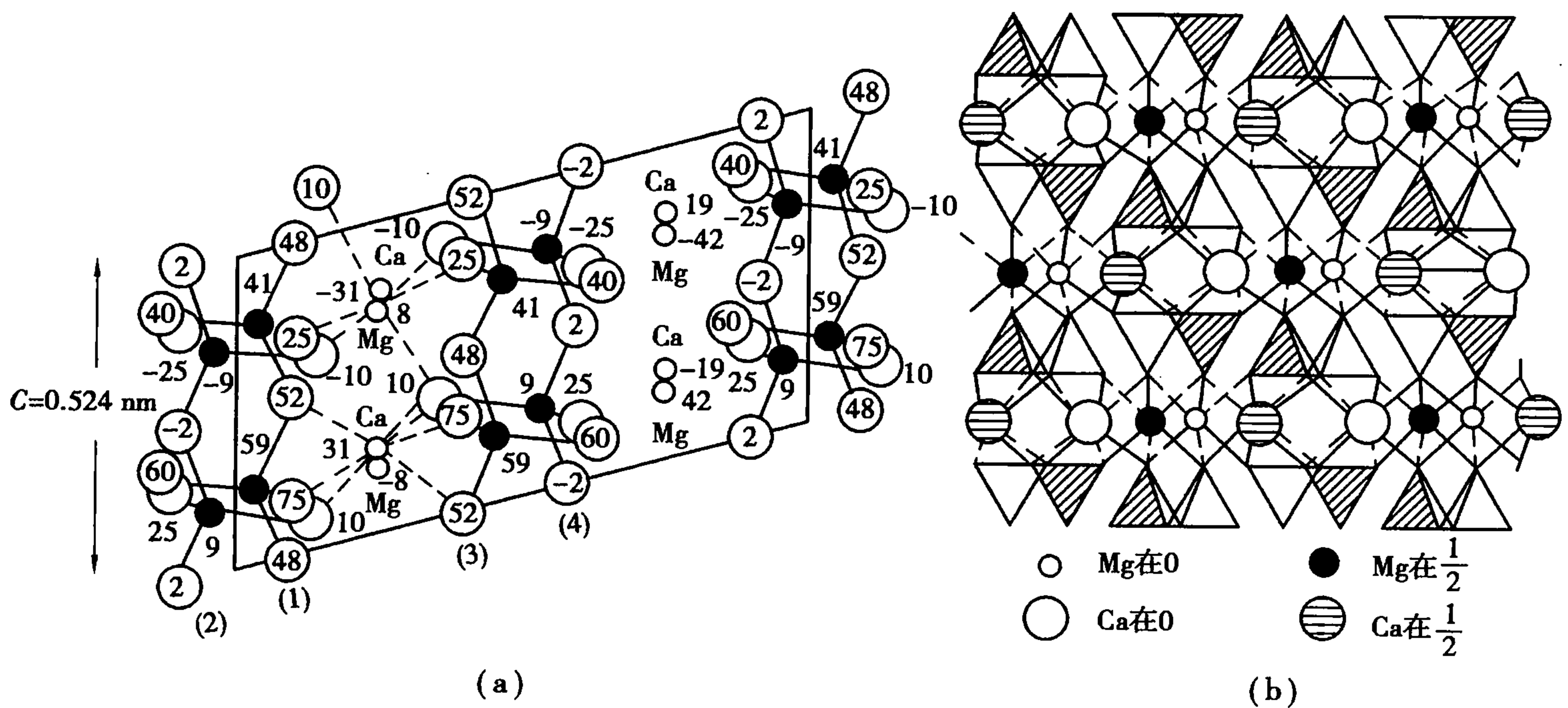


图 2.18 透辉石晶体结构  
(a) (010)面 (b) (001)面投影

### 2.2.5 层状结构

#### (1) 基本特征

$[\text{SiO}_4]$ 通过三个顶角上的共用氧,在二维平面内延伸形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层,在层内 $[\text{SiO}_4]$ 之间形成六元环状,另外一个顶角共同朝一个方向。硅氧四面体层的结构形式如图 2.19 所示。在层内, $[\text{SiO}_4]$ 顶角上的氧的价键已经饱和,而另一个顶角上的氧是自由氧,价键尚未饱和,需要与其他阳离子(如  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  等)连接。这些其他离子所形成的配位多面体(八面体)也要构成六元环状。它们之间有两种连接方式:如果八面体以共棱方式相连,但  $\text{O}^{2-}$  只被两个正离子所共用,这种八面体称为二八面体,也就是说,只有  $2/3$  八面体空隙被正离子填充, $[\text{AlO}_6]$ 就属此种情况;如果八面体以共棱方式相连,但  $\text{O}^{2-}$  被 3 个正离子所共用,这种八面体称为三八面体,也就是说,全部八面体空隙都被正离子填充, $[\text{MgO}_6]$ 就属此种情况。这两种结构均达到了电荷平衡,是稳定的。此外,不管是二八面体还是三八面体,八面体层网络中仍有一些  $\text{O}^{2-}$  不能与  $\text{Si}^{4+}$  配位(活性氧),因而剩余电价就要由  $\text{H}^+$  来平衡,所以层状结构中都有  $\text{OH}^-$  出现。

在层状硅酸盐晶体中,又有两层型(1:1型)和三层型(2:1型)之分。前者是由一层

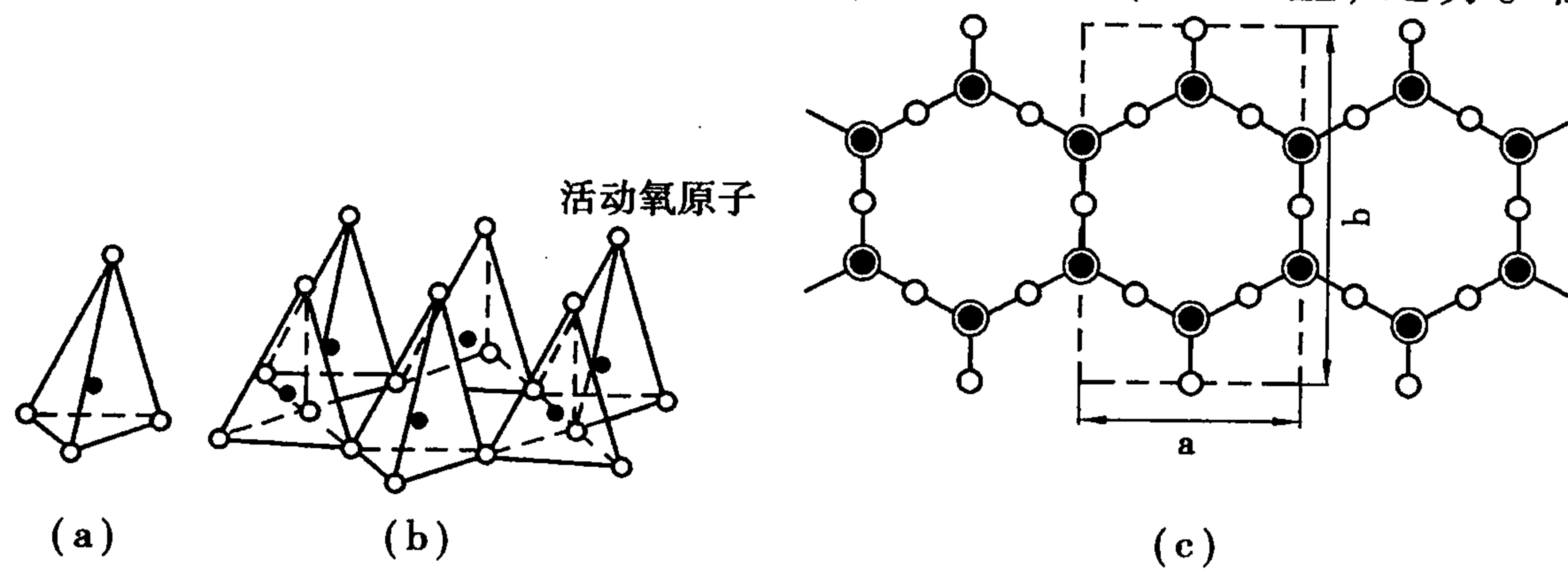


图 2.19 层状硅酸盐中的四面体



$[\text{SiO}_4]$  加一层  $[\text{AlO}_6]/[\text{MgO}_6]$  相互交替排列而成,后者是由两层  $[\text{SiO}_4]$  层间夹一层  $[\text{AlO}_6]/[\text{MgO}_6]$  而形成,整个硅酸盐结构就是以这两层或者三层作为单元,重复堆积而成。每两层或每三层单元内质点之间是化学键结合很牢固,而单元层之间是依靠分子键或者氢键结合,结合力较弱,易沿层间解理,或者在层间渗入水分子。对于实际的硅酸盐晶体,还常常存在离子取代现象,如  $[\text{SiO}_4]$  中的  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  等取代,八面体层中  $\text{Al}^{3+}$  也可能被  $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  等取代,造成电价不平衡,就必然在单元层之间进入其他低价阳离子,如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  等,以保持电中性。如果该阳离子在层间结合力较弱,就有可能被其他浓度高或者结合力更强的阳离子所交换,这就是黏土类矿物的阳离子交换性质。某些层状矿物还有另外一个特点,就是单元层之间结合力很弱,容易渗入大量水分子。这些特点在蒙脱石中表现得最为突出。

### (2) 高岭石(1:1型, $[\text{SiO}_4] + [\text{AlO}_6]$ )

化学式:  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 三斜晶系,  $C1$  空间群。  $a_0 = 0.5139 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.8932 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.7371 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 91^\circ 36'$ ,  $\beta = 104^\circ 48'$ ,  $\gamma = 89^\circ 54'$ ,  $z = 1$ 。如图 2.20 所示,在高岭石结构中,离子取代很少,化学组成比较纯净。每两层之间的联系主要是氢键,其结合力要强于分子键,因此,单元层之间不容易渗入水分子,可以交换的阳离子容量也小。

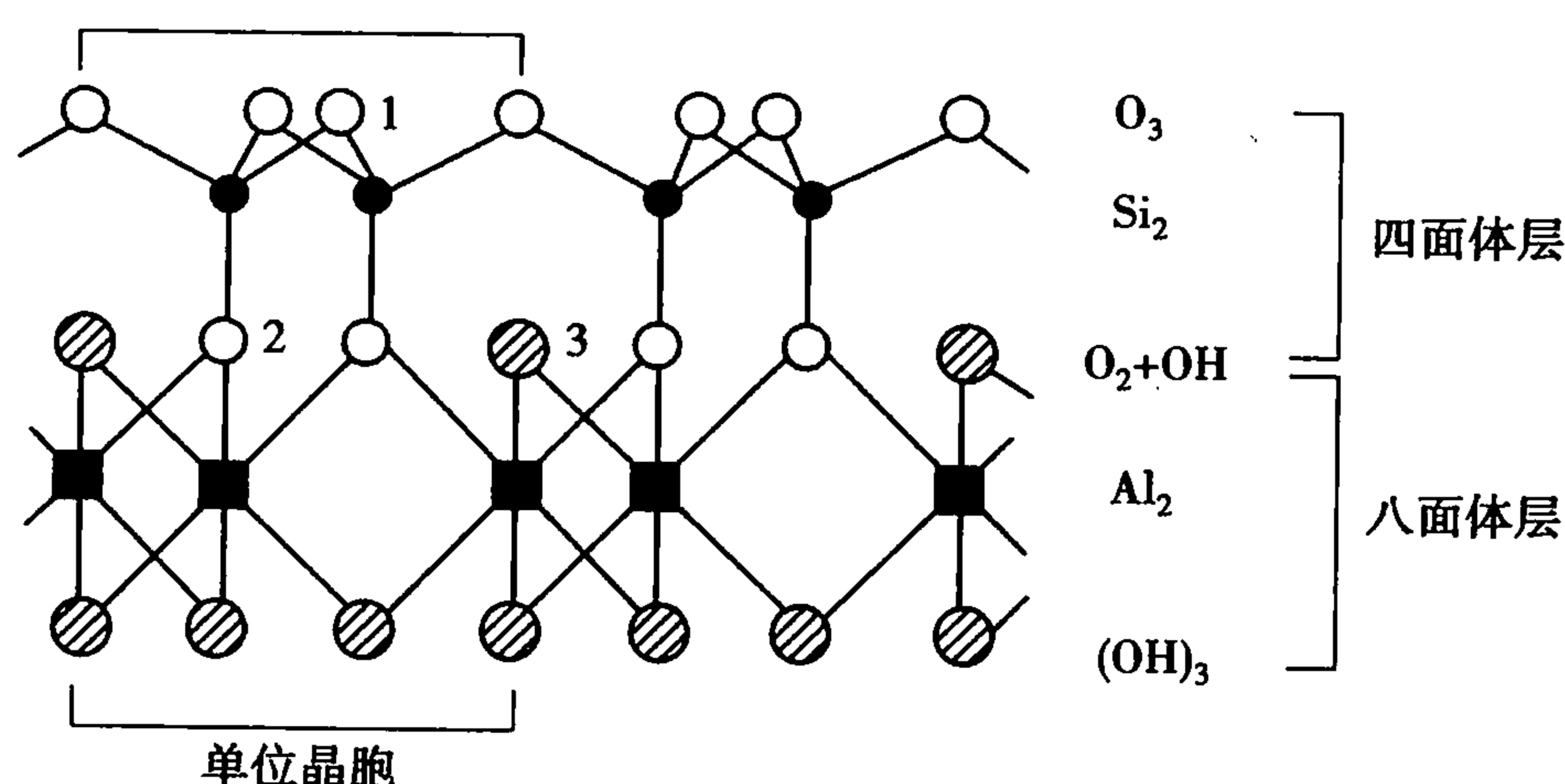


图 2.20 高岭石晶体结构

### (3) 蒙脱石(2:1型, $[\text{SiO}_4] + [\text{AlO}_6] + [\text{SiO}_4]$ )

化学式:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 单斜晶系, 如图 2.21 所示,  $C2/m$  空间群。  $a_0 \approx 0.523 \text{ nm}$ ,  $b_0 \approx 0.906 \text{ nm}$ ,  $c_0$  可变,  $z = 2$ 。蒙脱石中容易发生离子取代作用,主要是铝氧八面体中  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  所取代。为了平衡多余的负电价,在单元层之间就要有其他阳离子  $\text{M}^+$  或  $\text{M}^{2+}$  进入,取代后实际化学式变为  $\text{Mg}_x\text{Al}_{2-x}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{M}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。在一定条件下,这些层间阳离子  $\text{M}^+$  或  $\text{M}^{2+}$  容易被交换出来,因此蒙脱石的阳离子交换容量大。另外蒙脱石的每三层之间结合力弱,很容易渗入水分子,使  $c$  轴晶胞参数出现随着渗入水量而变化的现象,因而被称作膨润土。所以,蒙脱石具有阳离子交换容量大和  $c$  轴可膨胀的特性。

### (4) 滑石(2:1型, $[\text{SiO}_4] + [\text{MgO}_6] + [\text{SiO}_4]$ )

化学式:  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , 单斜晶系,  $C2/c$  空间群, 如图 2.22 所示。  $a_0 = 0.526 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.910 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 1.881 \text{ nm}$ ,  $\beta = 100^\circ$ 。滑石结构与蒙脱石结构相似,只是将中间  $[\text{AlO}_6]$  层换为  $[\text{MgO}_6]$  层。滑石晶体单元层之间依靠分子力结合,所以具有很好的片状解理,滑腻感很强,是爽身粉的主要原料。滑石可用作高分子材料的填料,滑石瓷是一种以滑石为主要原料、电性能优良的高频装置瓷。



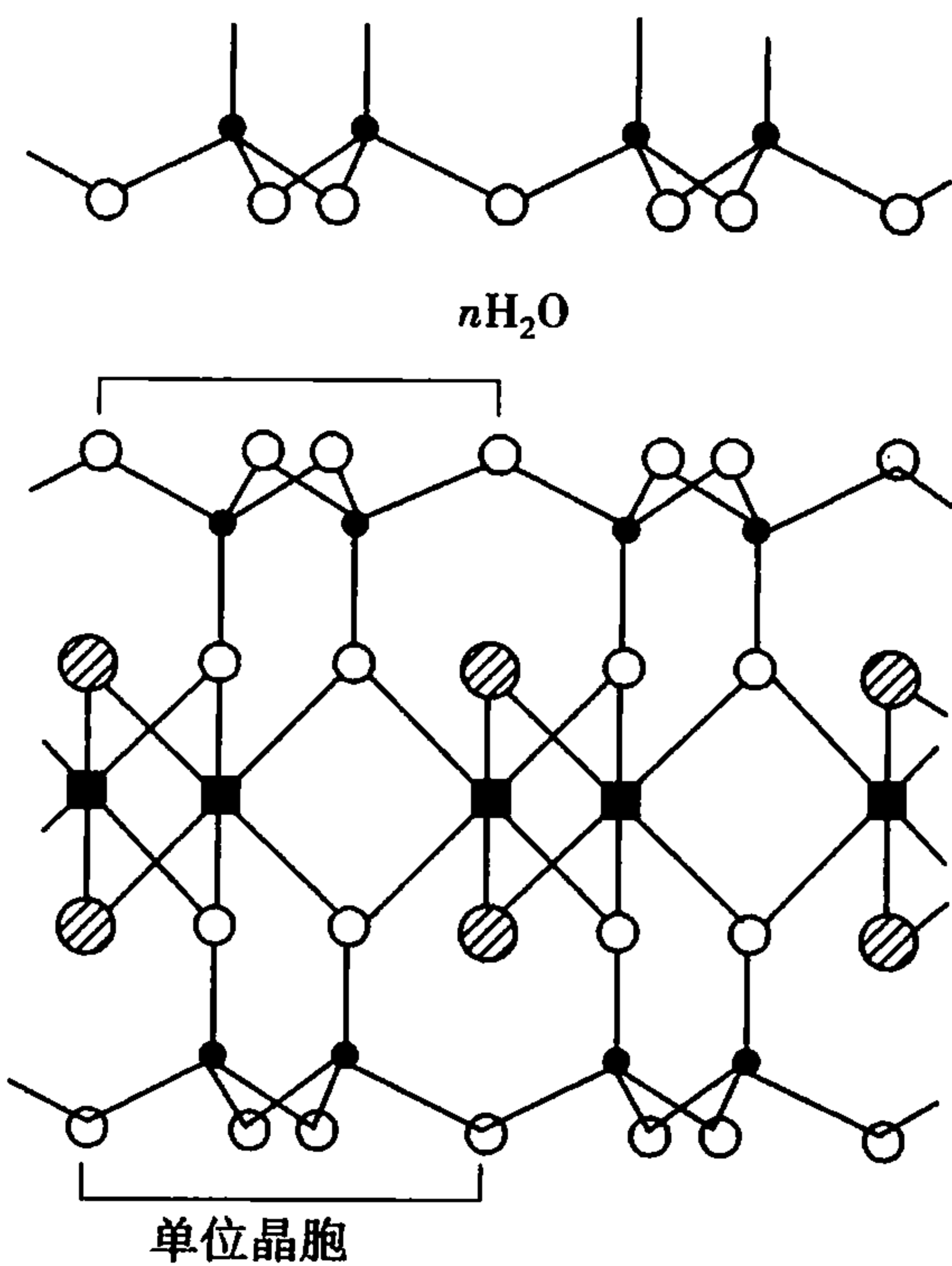


图 2.21 蒙脱石晶体结构

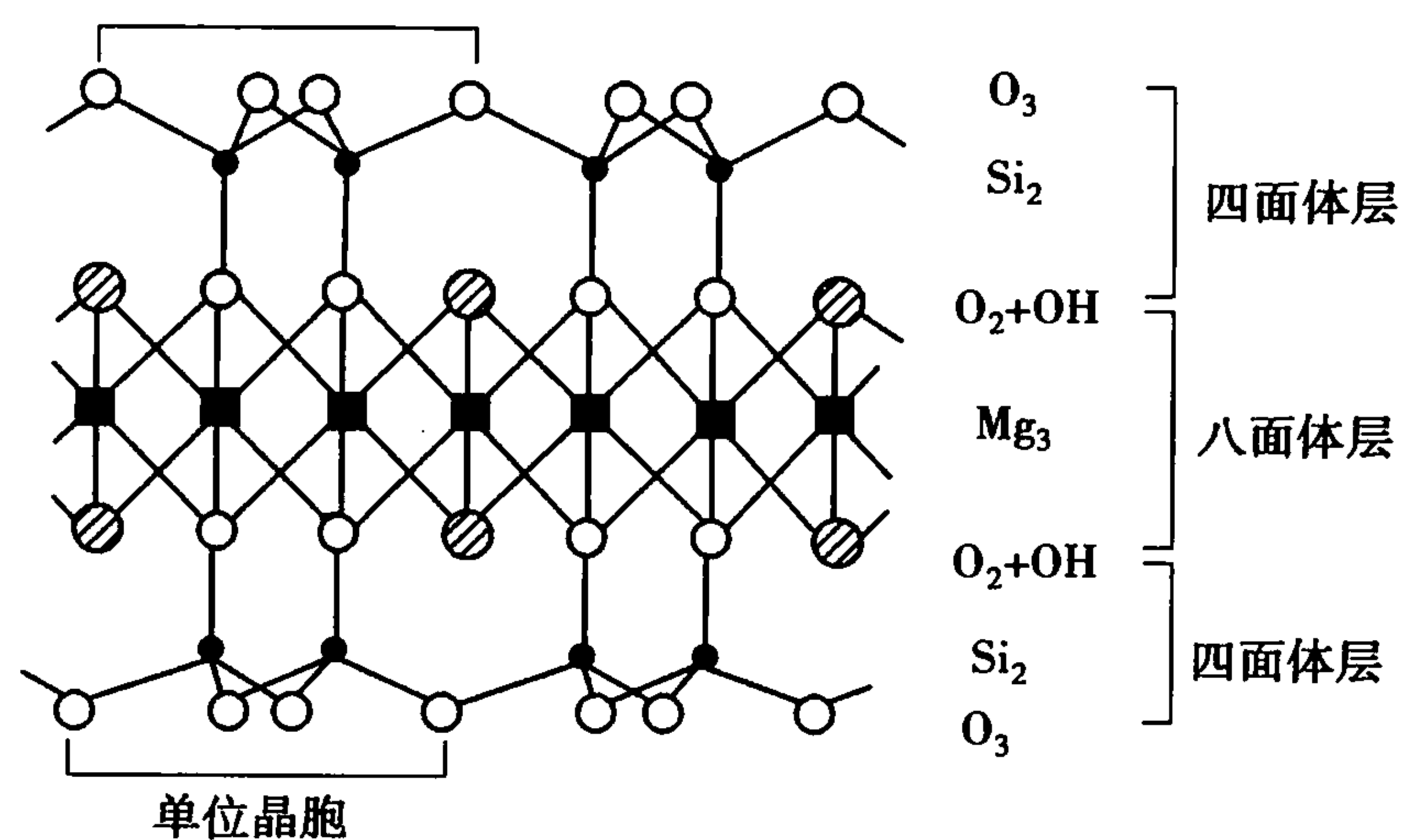


图 2.22 滑石晶体结构

### (5) 伊利石

化学式:  $K_{1-1.5}Al_4[Si_{7-6.5}Al_{1-1.5}O_{20}](OH)_4$ , 单斜晶系,  $C2/c$  空间群。  $a_0 = 0.520 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.900 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 1.000 \text{ nm}$ ,  $\beta$  角无确切值,  $Z = 2$ 。伊利石也是三层结构, 和蒙脱石不同的是 Si-O 四面体中大约  $1/6$  的  $Si^{4+}$  被  $Al^{3+}$  所取代。为平衡多余的负电荷, 结构中将近有  $1 \sim 1.5$  个  $K^+$  进入结构单位层之间。  $K^+$  处于上下两个  $[SiO_4]$  四面体六元环的中心, 相当于结合成配位数为 12 的 K-O 配位多面体。因此层间的结合力较牢固, 这种阳离子不易被交换。

## 2.2.6 架状结构

### (1) 基本特征

$[SiO_4]$  四个顶角氧都与相邻的  $[SiO_4]$  共有,  $[SiO_4]$  排列成具有三维空间的网络结构。陶瓷材料中, 非常重要的硅石 ( $SiO_2$ ) 就具有由  $[SiO_4]$  四面体组成的三维骨架结构。图 2.23 给出了  $\alpha$ -方石英的晶体结构,  $Si^{4+}$  的排列方式为在距离最近且完全等距离的每两个  $Si^{4+}$  之间插入  $O^{2-}$ , 就构成了  $\alpha$ -方石英的晶体结构。除此以外,  $[SiO_4]$  四面体中的  $Si^{4+}$  若被  $Al^{3+}$  所取代, 形成  $[AlSiO_4]$  或  $[AlSi_3O_8]$  等形式, 此时  $(Al + Si)/O$  仍为  $1:2$ 。陶瓷材料中常用的长石就属于这架状结构, 由于它的空隙大, 密度低, 空间骨架结构易形成玻璃相, 故在陶瓷中, 长石常起助熔作用。作为分子筛材料的沸石, 也具有骨架状结构, 但其空隙比长石大, 它可将水分子吸入骨架的空隙中成为结构水, 在受热时又复释出。沸石可在分子尺度上分离各种混合物。下面重点介绍  $SiO_2$  的各种变体。

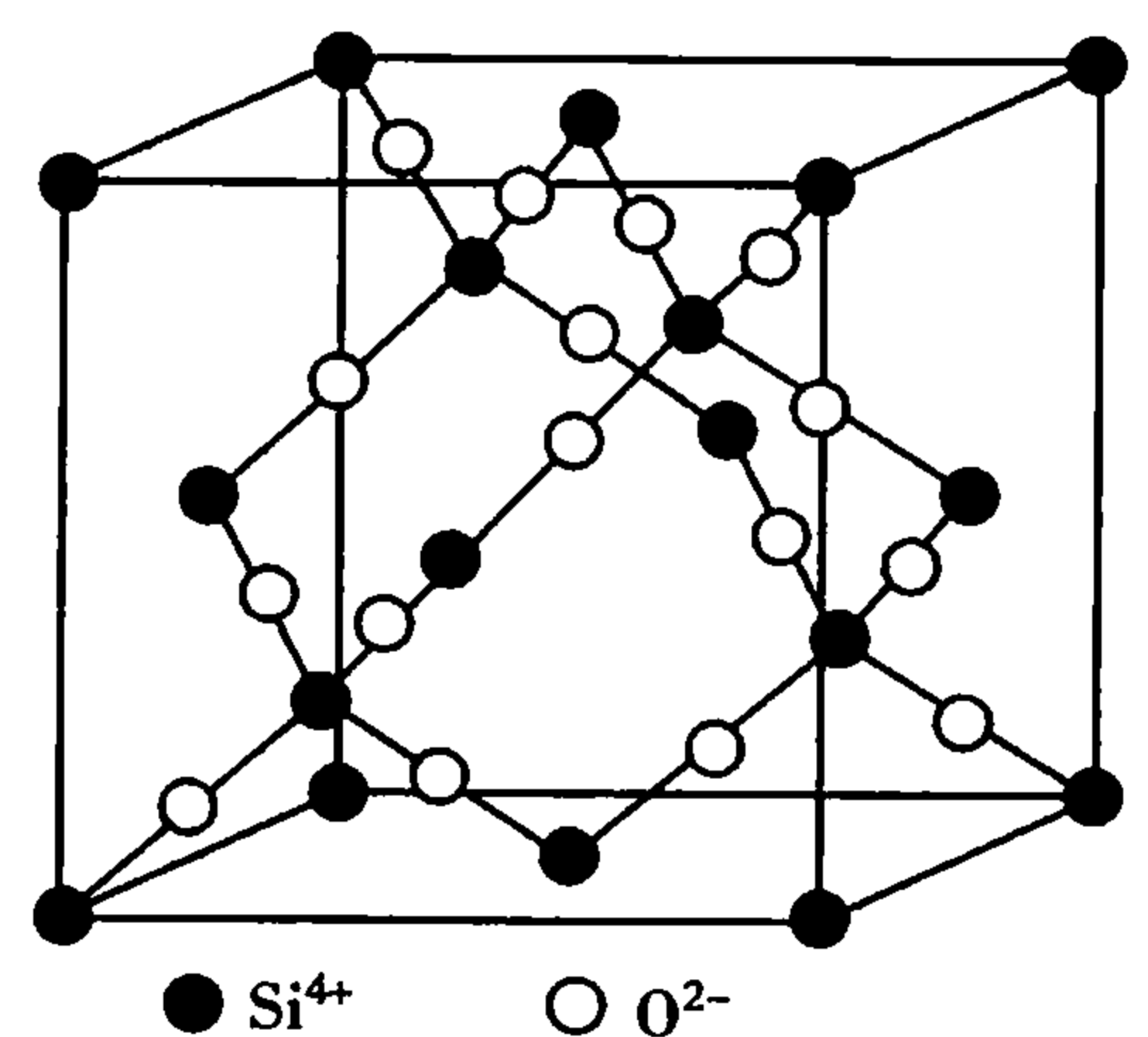


图 2.23  $\alpha$ -方石英晶体结构

### (2) $SiO_2$ 的各种变体及其结构

石英在玻璃、陶瓷等行业中是一种主要原料, 石英在不同热力学条件下形成多种变体 (同质多晶), 它们之间转化关系如图 2.24 所示。表 2.5 给出了石英的各种变体及其有关参数。

石英的 3 个主要变体  $\alpha$ -石英、 $\alpha$ -鳞石英、 $\alpha$ -方石英之间在结构上的主要差别, 在于  $[SiO_4]$

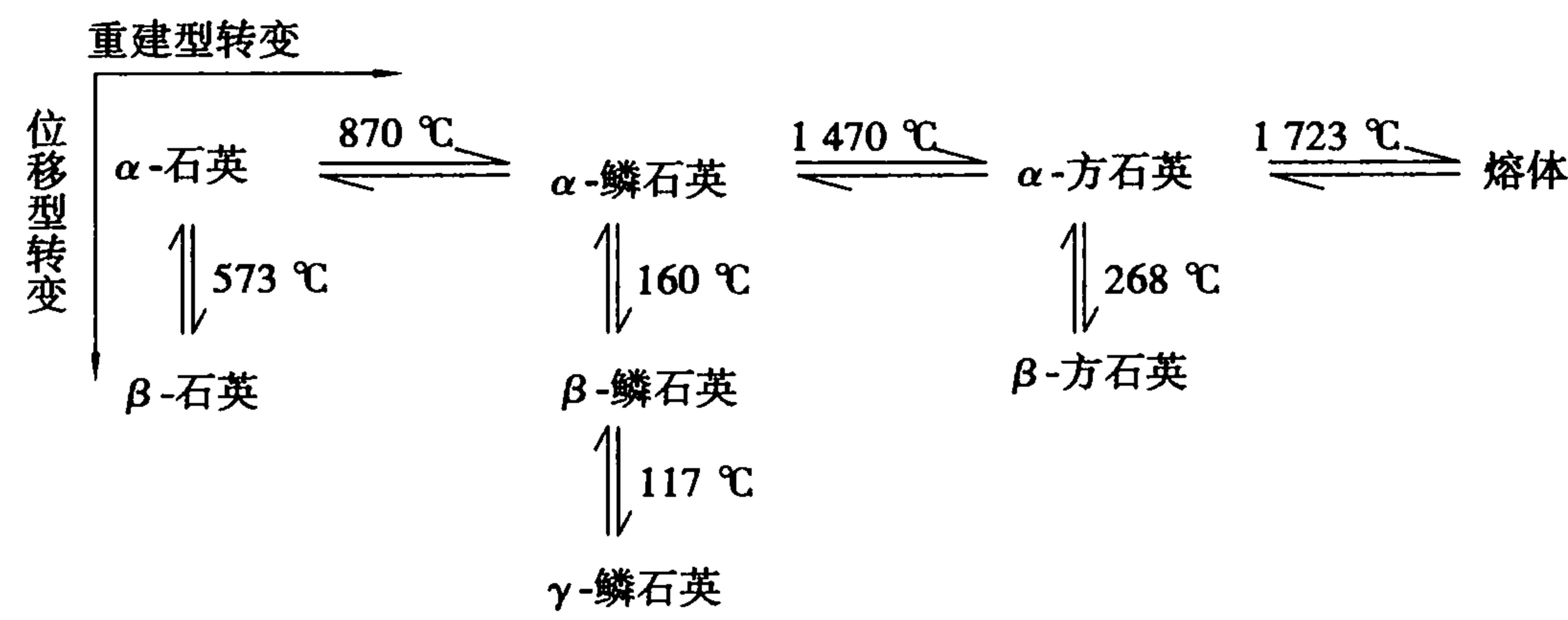


图 2.24 石英的多晶转变

连接方式不同:α-石英没有对称中心,键角 150°;α-鳞石英有对称平面,键角 180°;α-方石英有对称中心,键角 180°,如图 2.25 所示。

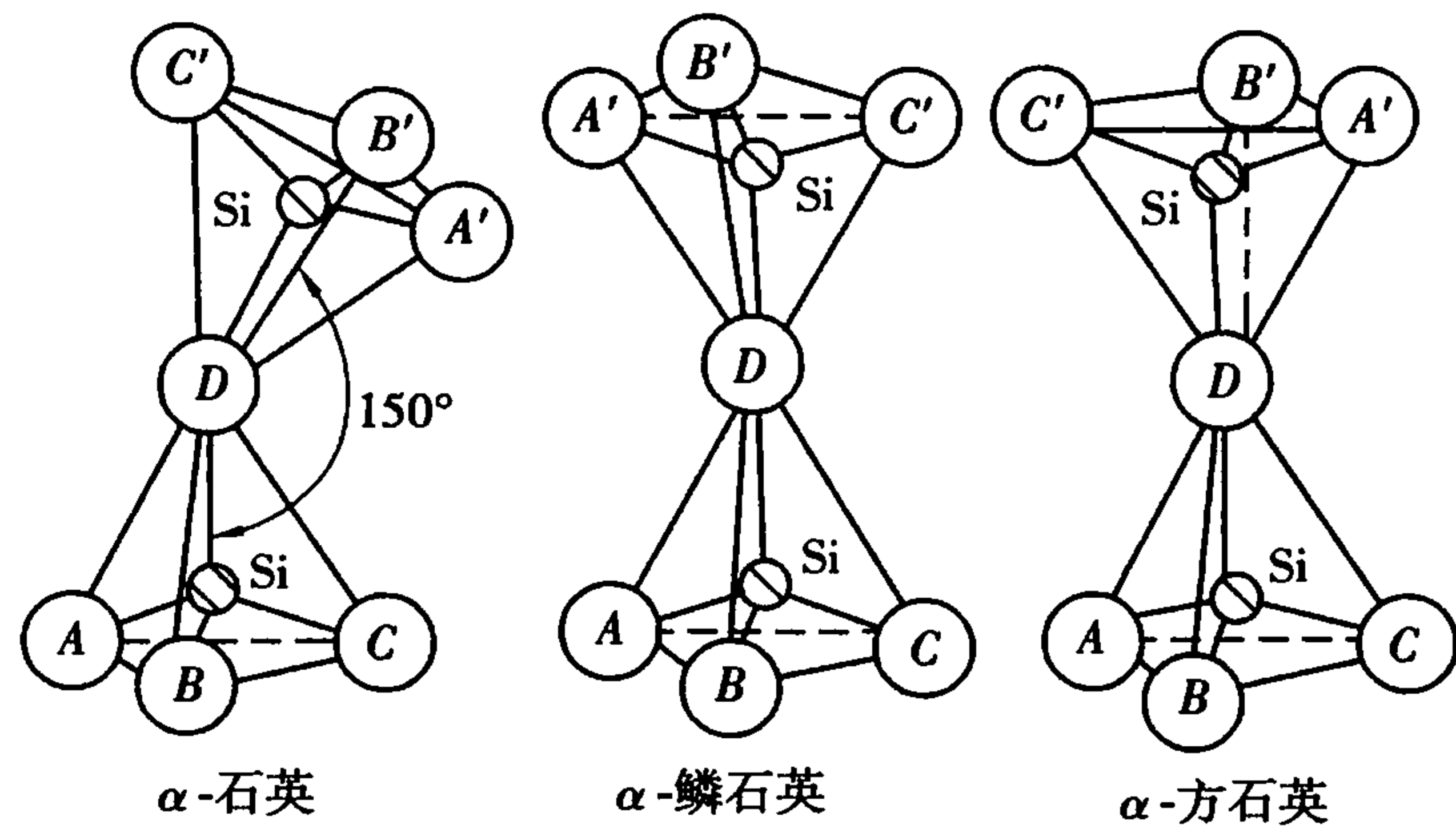


图 2.25 石英三种主要变体[SiO<sub>4</sub>]的连接方式

表 2.5 石英的各种变体及有关参数

Polymorph	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	晶 系	稳 定 性
α-石英	2.53	六方(P6 <sub>4</sub> 2 或 P6 <sub>2</sub> 2), a <sub>0</sub> = 0.501 nm, c <sub>0</sub> = 0.547 nm, Z = 3。	高于 570 °C
β-石英	2.65	三方(P3 <sub>1</sub> 2 或 P3 <sub>2</sub> 2), a <sub>0</sub> = 0.491 nm, c <sub>0</sub> = 0.540 nm, Z = 3。	低于 573 °C
α-鳞石英	2.28	六方(P6 <sub>3</sub> /mmc), a <sub>0</sub> = 0.504 nm, c <sub>0</sub> = 0.825 nm, Z = 4。	高于 870 °C
β-鳞石英 <sup>1*</sup>	2.29	正交(假六方), a <sub>0</sub> = 1.845 nm, b <sub>0</sub> = 0.499 nm, c <sub>0</sub> = 2.383 nm。	低于 160 °C
γ-鳞石英	2.31	正交(C222), a <sub>0</sub> = 0.874 nm, b <sub>0</sub> = 0.504 nm, c <sub>0</sub> = 0.824 nm, Z = 8。	低于 117 °C
α-方石英	2.33	立方(Fd3m), a <sub>0</sub> = 0.713 nm, Z = 8。	高于 1470 °C
β-方石英	2.22	四方(假立方), a <sub>0</sub> = 0.497 nm, c <sub>0</sub> = 0.692 nm。	α-方石英→β-方石英 低于 270 °C

注:1\* 仍存在争议

(3)长石

长石类硅酸盐分为正长石系和斜长石系两大类。其中有代表性的为:

正长石系:钾长石  $K[AlSi_3O_8]$  (符号 Or); 钡长石  $Ba[Al_2Si_2O_8]$  (符号 Cn)。

斜长石系:钠长石  $Na[AlSi_3O_8]$  (符号 Ab ); 钙长石  $Ca[Al_2Si_2O_8]$  (符号 An )。

在高温时 Or 和 Ab 能形成连续固溶体,低温时为有限固溶体,它们的固溶体称为碱性长石。Ab 和 An 也能形成固溶体,构成斜长石系列。钡长石较少见。

基本特征: $[SiO_4]$ 四面体连接成四元环,其中两个四面体顶角向上、两个向下;四元节环中的四面体通过共顶方式连接成曲轴状的链,如图 2. 26 所示。链与链之间在三维空间连接成架状结构。

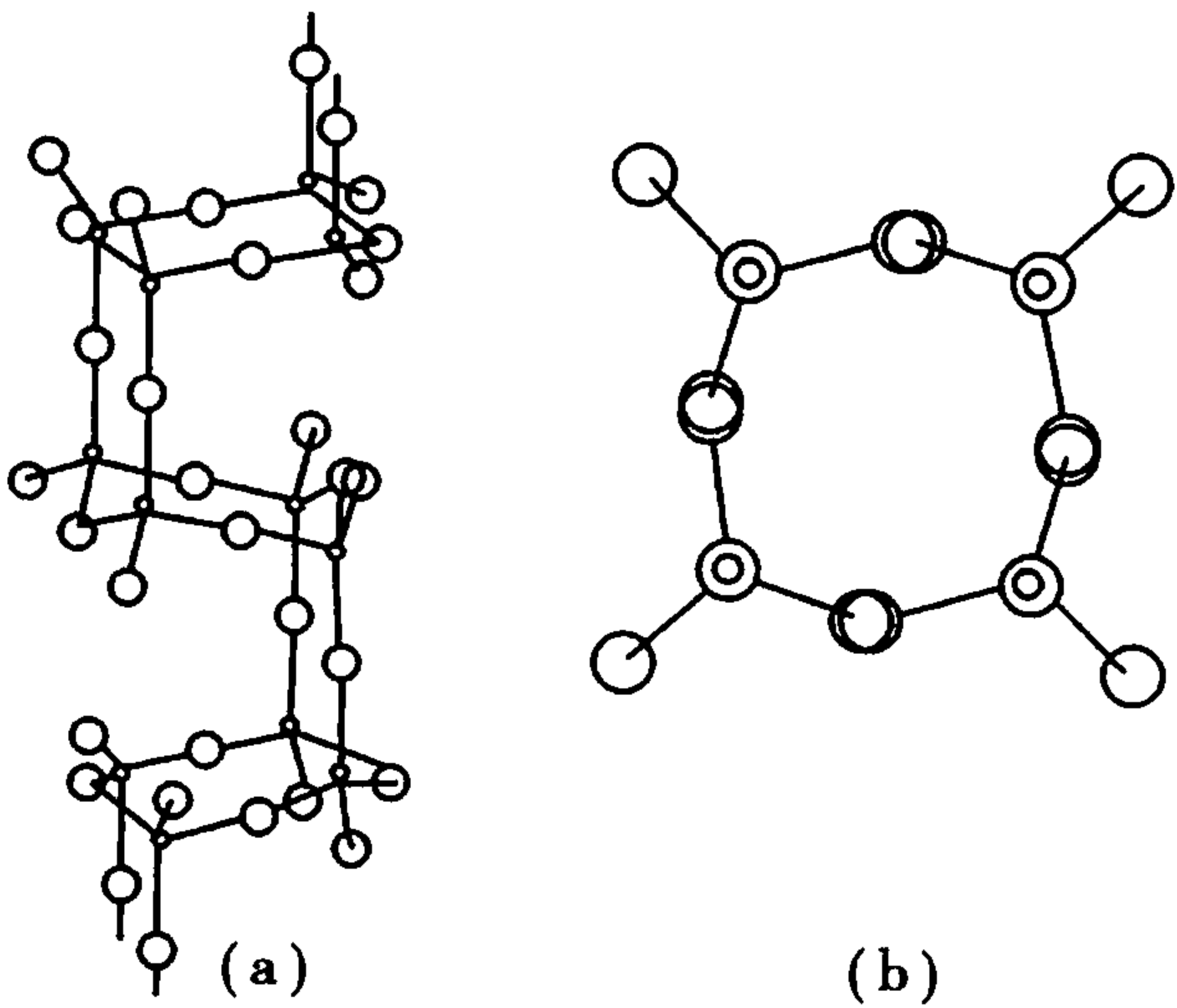


图 2. 26 钾长石中 $[SiO_4]$ 四面体的连接方式  
(a)曲轴链示意图 (b)四元环

### 2.3 晶体结构缺陷

前面部分我们讨论了理想晶体所具有的特征。但是在实际中并不存在理想的晶体,晶体中普遍总是或多或少存在缺陷,比如热运动、加工条件、杂质等因素都可以造成晶体不再是理想晶体。晶体缺陷的存在会对材料的性质产生影响,有些是有利于材料的利用,如半导体的性质几乎主要由外来的杂质原子和缺陷存在所决定的;名贵的红宝石、蓝宝石等则是  $Al_2O_3$  中分别含有微量  $Cr^{3+}$  ,  $Fe^{2+}$  ,  $Ti^{4+}$  等造成的。许多离子晶体的颜色来源于缺陷,晶体的发光也大都与杂质的存在有关。此外,陶瓷的扩散、烧结、相变、固体的强度和固相反应的进行都与缺陷的存在息息相关。从晶体的结构的角度来看,晶体的规则性和完整性是主要的,非完整性(缺陷)是次要的,但是对于晶体敏感性来讲,缺陷却起着主要作用,因此晶体的缺陷是国内外材料科学研究中的一个重要内容。

实际晶体中的缺陷,按其作用范围将晶体缺陷分为三类:点缺陷、线缺陷和面缺陷。

点缺陷(Point defects):在三维空间各方向上缺陷的尺寸很小,可以看作点,是在晶体结构中某些位置发生的,受其影响范围很小,仅仅限于几个原子的尺度,又称零维缺陷。包括空位、间隙原子、溶质原子等。

线缺陷(Linear defects):亦称一维缺陷,在一个方向上的缺陷扩展很大,其他两个方向上尺寸很小,也称为一维缺陷。主要表现为位错(Dislocation)。

面缺陷(Interfacial defects):在两个方向上的缺陷扩展很大,另一个方向上尺寸很小,也称为二维缺陷。包括晶界、相界、孪晶界等。

#### 2.3.1 点缺陷

##### (1)点缺陷的类型

##### 1)按照位置和成分分类

①空位:正常结点没有被原子或离子所占据,成为空结点,称为空位或空穴,如图 2. 27 所示。

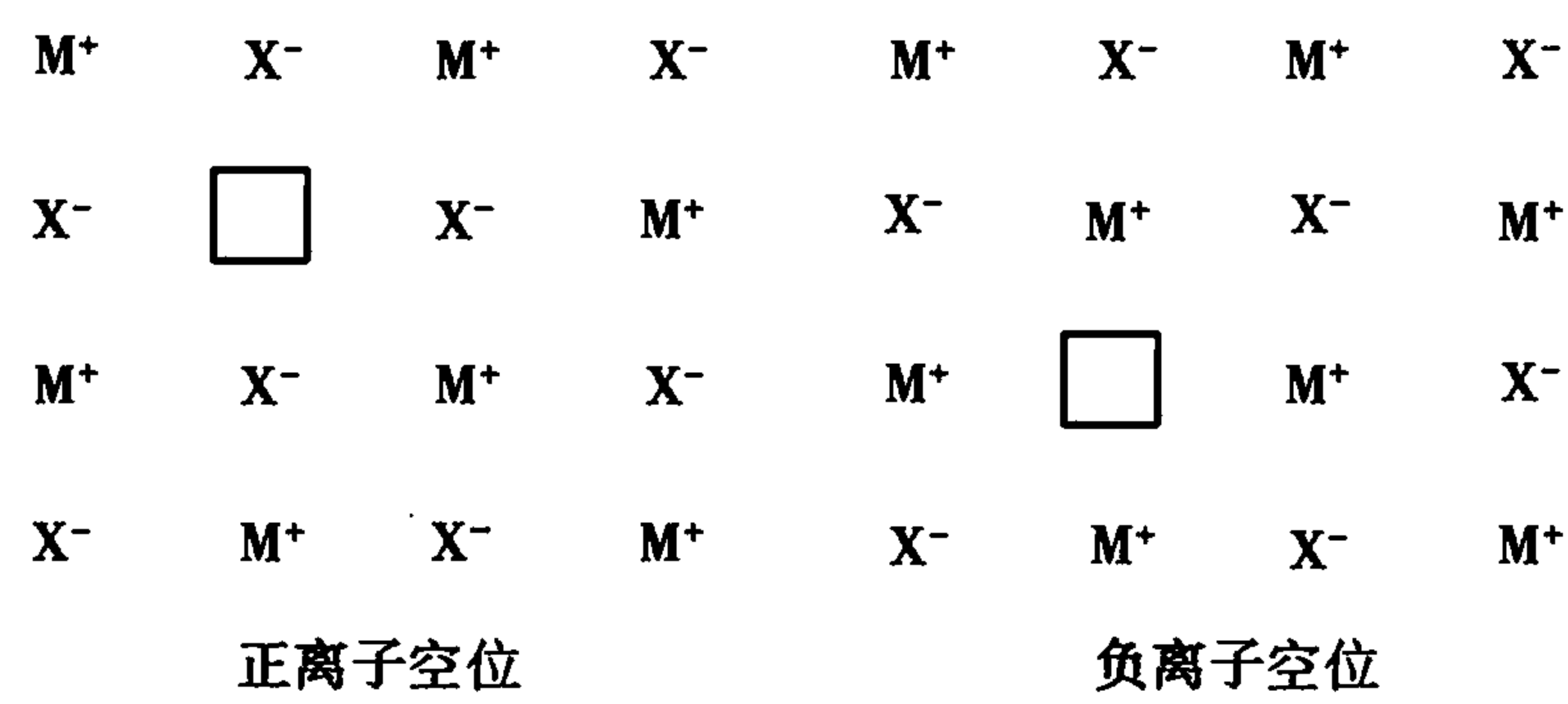


图 2.27 空位

②填隙质点:原子或离子进入晶体中正常结点之间的间隙位置,成为填隙原子(或离子)或间隙原子(或离子)。从成分上看,填隙质点可以是晶体自身的质点,也可以是外来杂质的质点,如图 2.28 所示。

③杂质缺陷:外来杂质质点进入晶体中就会生成杂质缺陷,从位置上看,它可以进入结点位置,也可以进入间隙位置,如图 2.29 所示。杂质原子(或离子)如取代原来晶格中的原子(或离子)而进入正常结点的位置,称为取代原子(或离子);杂质原子(或离子)如进入结点之间的间隙位置,那么生成间隙式杂质原子(或离子)。杂质进入晶体中可以看成一个溶解过程,杂质为溶质,原来晶体为溶剂,这种溶解了杂质原子(或离子)的晶体称为固体溶液,简称固溶体。

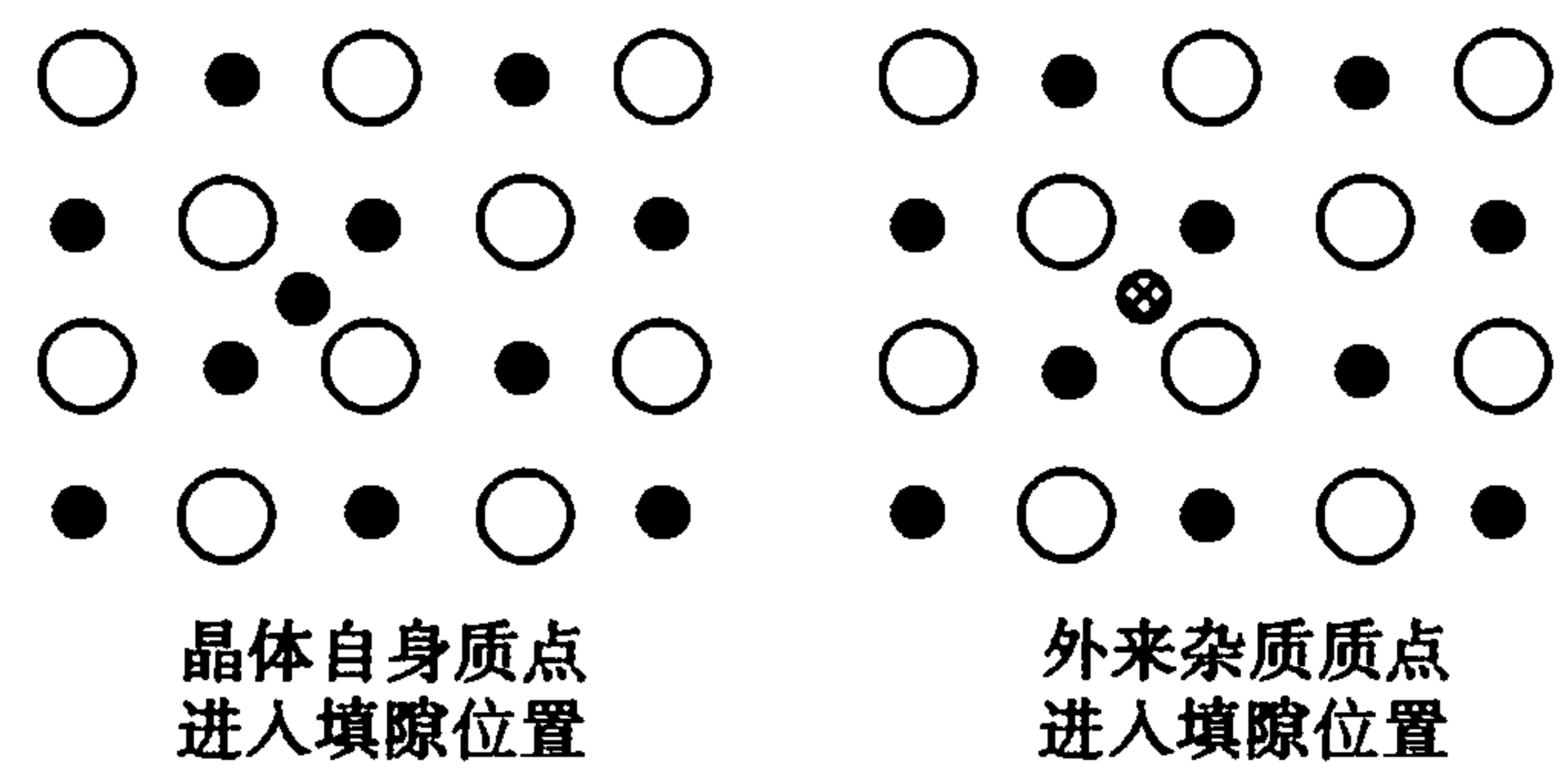


图 2.28 填隙质点

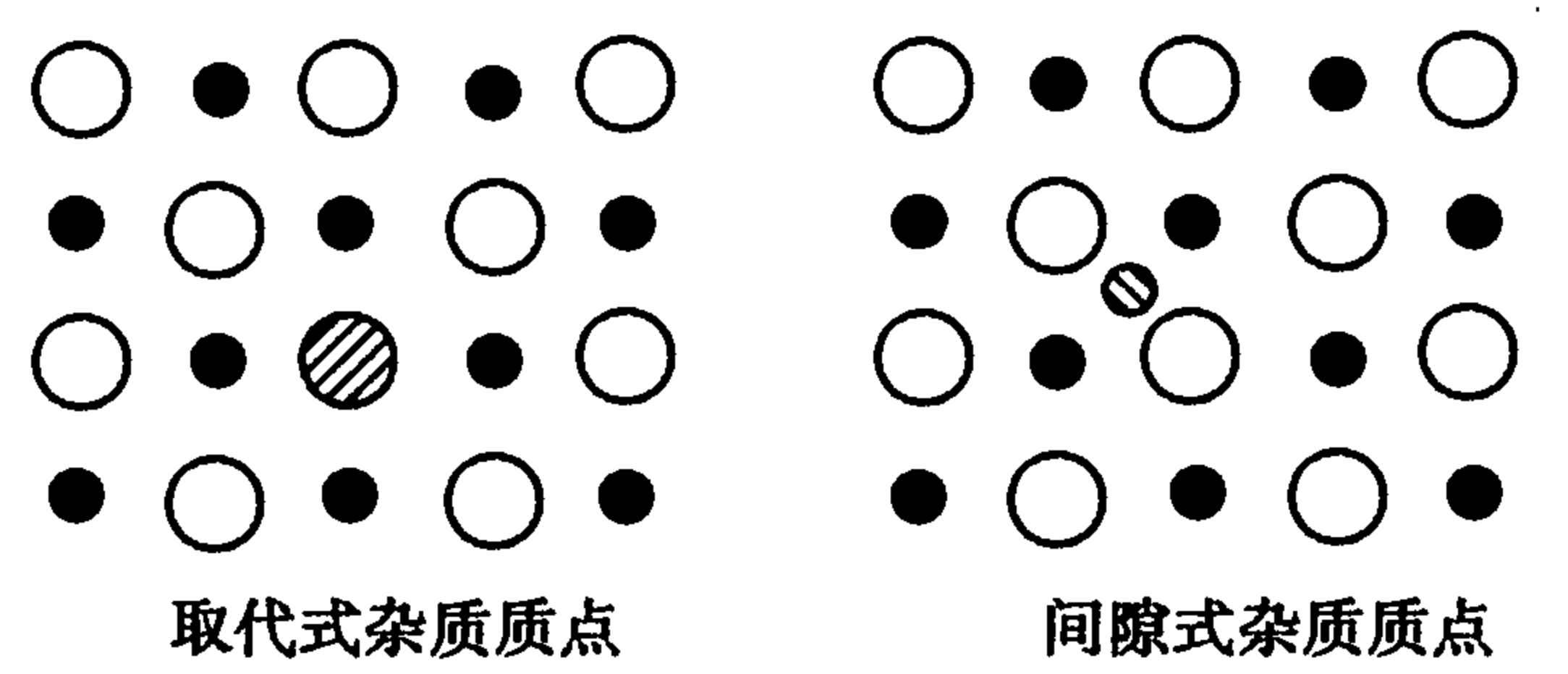


图 2.29 杂质缺陷

2)按照产生缺陷的原因分类

①热缺陷:当晶体的温度高于绝对 0 K 时,由于晶格内原子热振动,使一部分能量较大的原子(离子)离开平衡位置造成缺陷,这种缺陷称为热缺陷。

热缺陷有两种基本形式:弗伦克尔(Frenker)缺陷和肖特基(Schttky)缺陷。

在晶格热振动时,一些能量足够大的原子(离子)离开平衡位置后,挤到晶格点的间隙中,形成间隙原子(离子),而原来位置上形成空位,这种缺陷称为弗伦克尔缺陷,如图 2.30(a)所

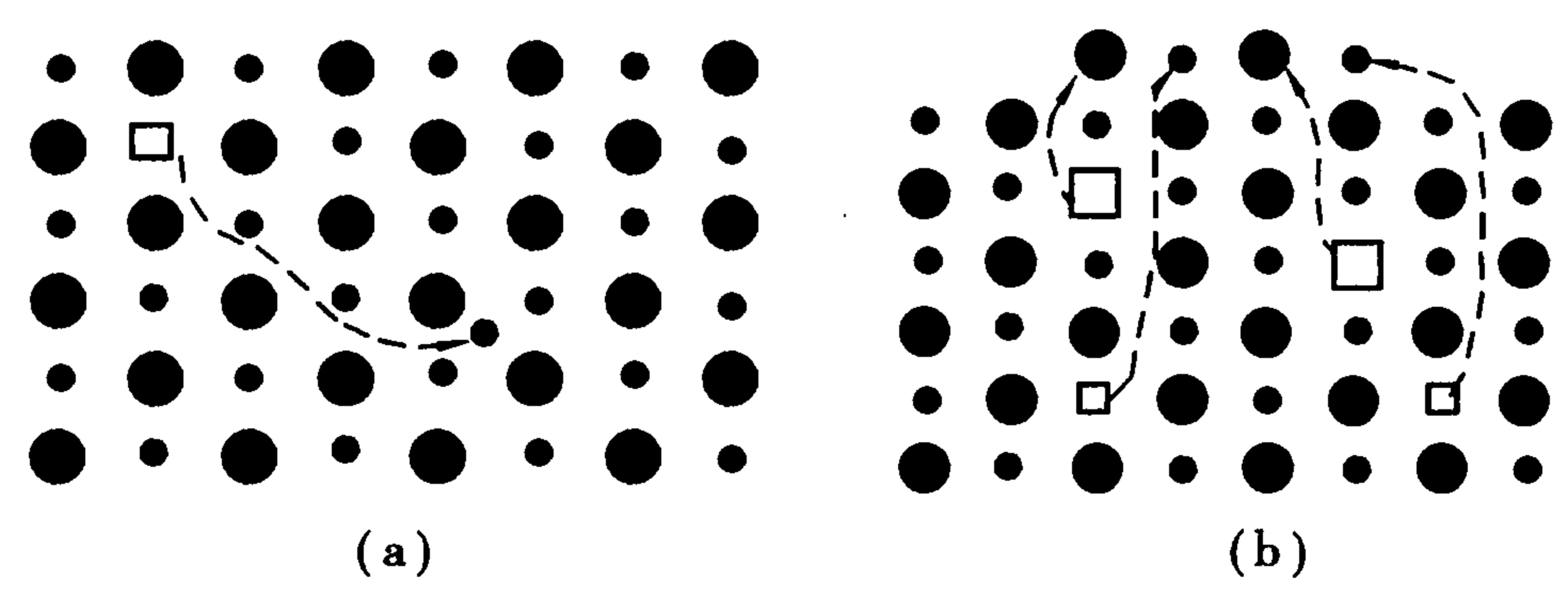


图 2.30 两种热缺陷的基本形式  
(a)弗伦克尔缺陷 (b)肖特基缺陷



示。如果正常格点上的原子(离子),热起伏过程中获得能量离开平衡位置迁移到晶体的表面,在晶体内部正常格点上留下空位,这即是肖特基缺陷,如图 2.30(b)所示。

离子晶体生成肖特基缺陷时,为了保持晶体电中性,正离子空位和负离子空位是同时成对产生的。同时伴随晶体体积的增加,这是肖特基缺陷的特点。例如 NaCl 晶体中,产生一个  $\text{Na}^+$  空位时,同时要产生一个  $\text{Cl}^-$  空位。

当晶体产生弗伦克尔缺陷时,间隙原子(离子)与空格点是成对产生的,晶体的体积不发生改变。热缺陷的浓度随温度的上升而呈指数地上升,对于某一种特定材料,在一定温度下,热缺陷浓度是恒定的。

②杂质缺陷:由于外来原子(离子)进入晶体而产生的缺陷。杂质原子(离子)其量一般小于 0.1%,进入晶体后,因杂质原子(离子)和原有的原子(离子)性质不同,故它不仅破坏了原子(离子)有规则的排列,而且在杂质原子(离子)周围的周期势场引起改变,如图 2.31 所示,因此形成一种缺陷。

杂质原子(离子)又可分为间隙杂质原子(离子)及置换杂质原子(离子)两种。前者是杂质原子(离子)进入固有原子(离子)点阵的间隙中;后者是杂质原子(离子)替代了固有原子(离子)。晶体中杂质原子(离子)含量在未超过其固溶度时,杂质缺陷的浓度与温度无关,这与热缺陷是不同的。

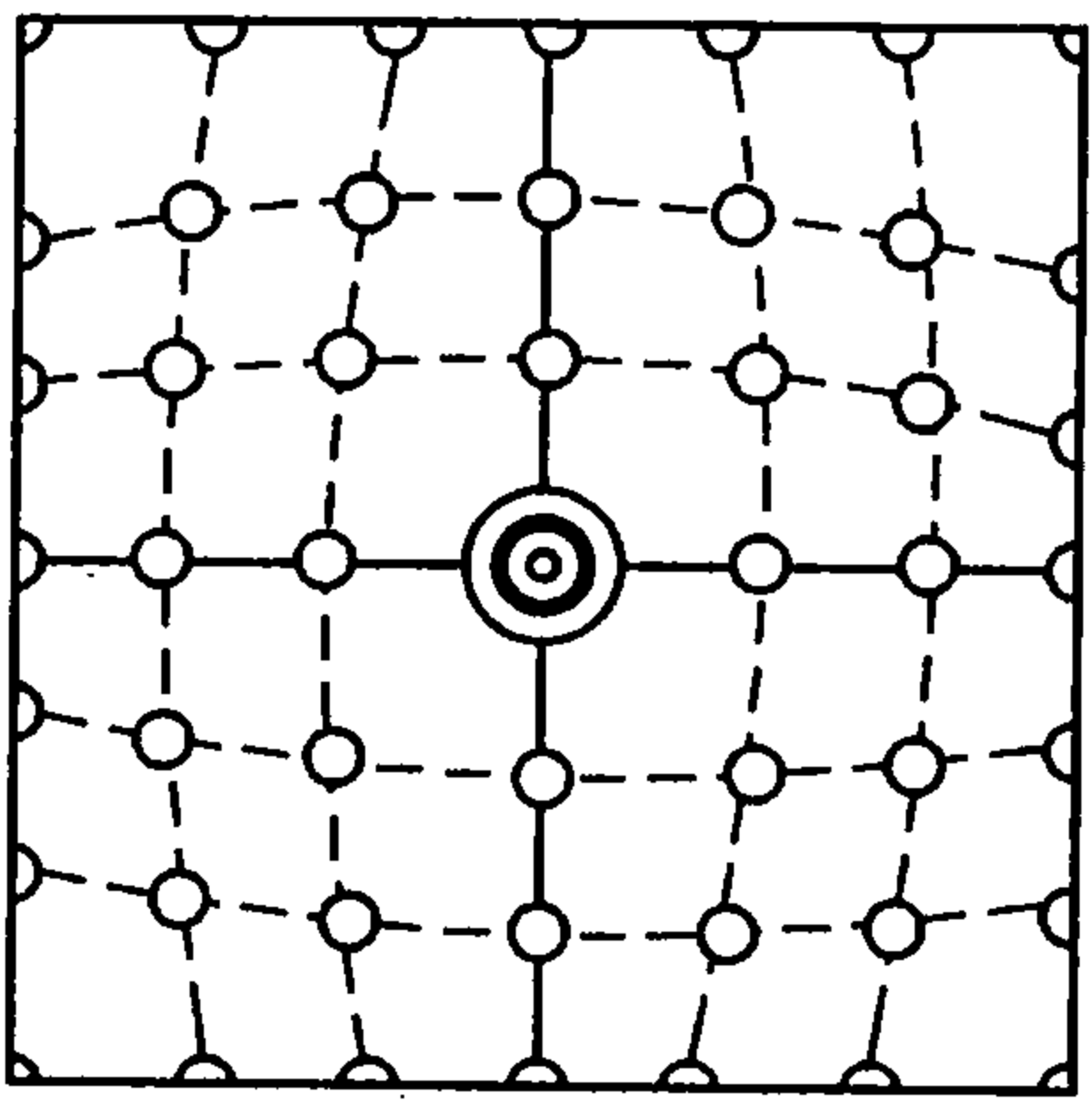


图 2.31 杂质质点引起的晶格畸变

③非化学计量结构缺陷:有一些化合物,它们的化学组成会明显地随着周围气氛的性质和压力大小的变化而发生组成偏离化学计量的现象,因此产生的晶体缺陷称为非化学计量缺陷,它是生成 n 型或 p 型半导体的重要基础。例如  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0 \sim 1$ ),这是一种 n 型半导体。

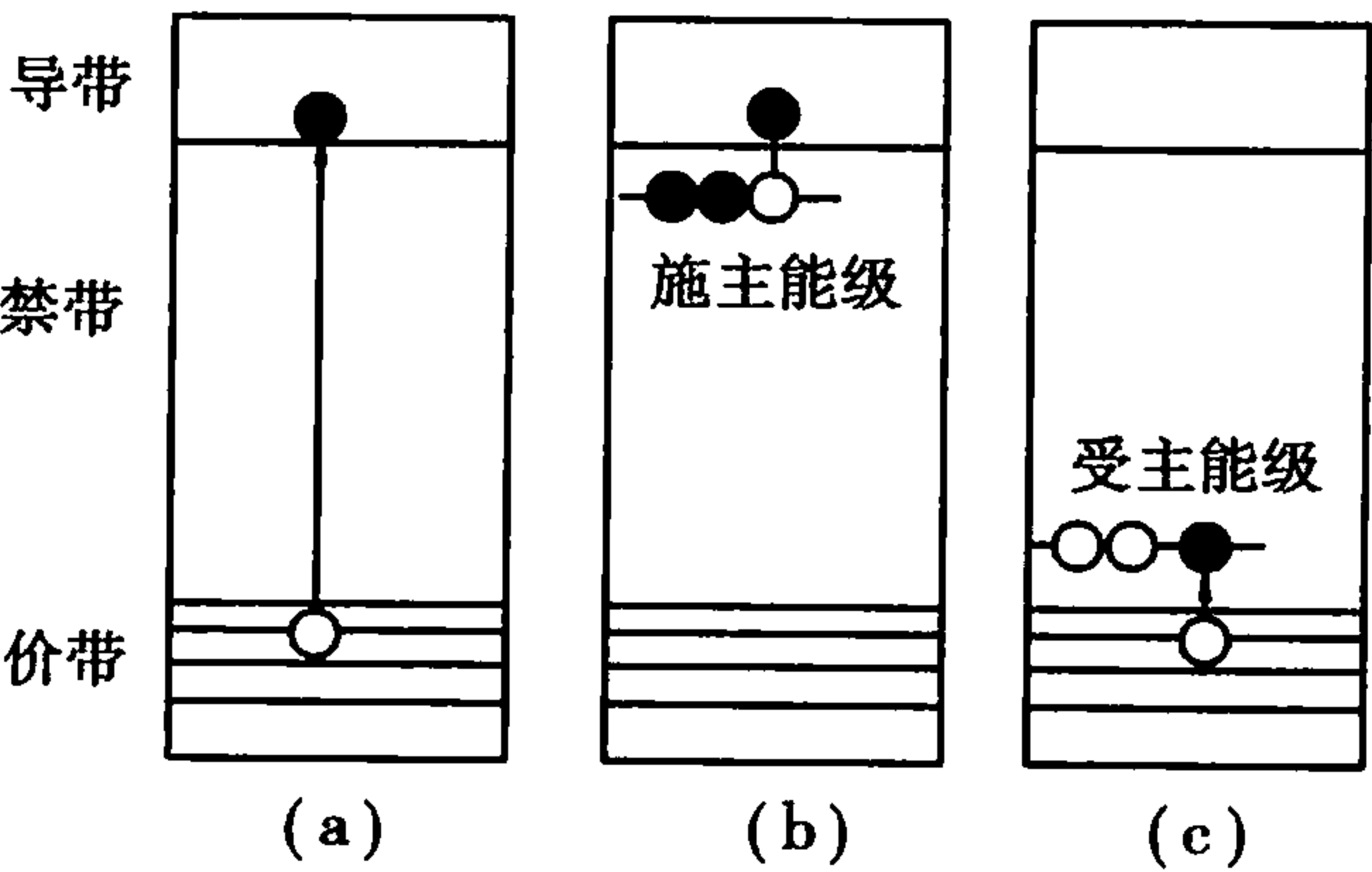


图 2.32 电荷缺陷示意图

非化学计量结构缺陷也称为电荷缺陷,从能带理论来看,非金属固体具有价带、禁带或导带。当在 0 K 时导带全部空着,价带全部被电子填满。由于热能作用或其他能量传递过程,价带中电子得到能量而被激发到导带中,此时在价带留一空穴,在导带中存在一个电子,如图 2.32(a) 所示。这样虽然未破坏原子排列的周期性,但由于空穴和电子带正和负电荷,因此在它们周围形成了一个附加电场,引起周期性势场的畸变,造成晶体的不完整性,称电荷缺陷。

(2) 缺陷化学反应表示法

1) 缺陷表示法

凡从理论上定性定量地把材料中的点缺陷看作化学实物,并用化学热力学的原理来研究缺陷的产生、平衡及其浓度等问题的一门学科称为缺陷化学。

缺陷化学所研究的对象主要是晶体缺陷中的点缺陷,而且仅在点缺陷的浓度低于某一临界值(约为 0.1at%)为限。这是因为点缺陷浓度过高,会导致复合缺陷和缺陷簇的生成,以致形成超结构和分离的中间相,这就超出了点缺陷的范畴。实际上对大多数晶体材料而言,即使

在高温下点缺陷浓度也不会超出上述临界限度。所以点缺陷理论仍然是解释固体的许多物理化学性质的重要基础。

点缺陷既然看作为化学实物,点缺陷之间就会发生一系列类似化学反应的缺陷化学反应。在缺陷化学中,为了讨论方便起见,为各种点缺陷规定了一套符号。在缺陷化学发展史上,很多学者采用过多种不同的符号系统,目前采用得最广泛的表示法是克罗格-明克(Kröger-Vink)符号。

在该符号系统中,点缺陷符号由 3 部分组成:

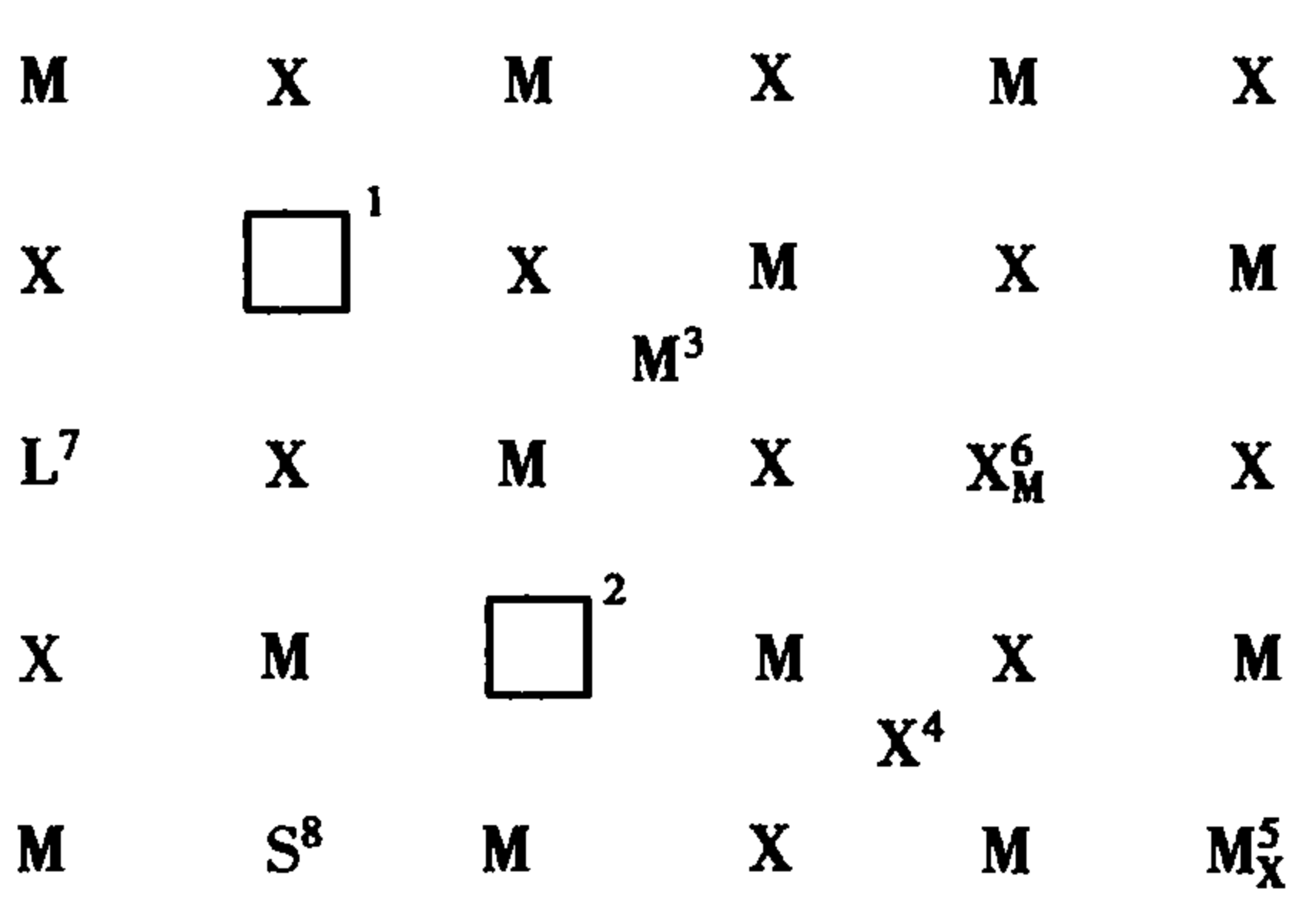
- ①主符号:表明缺陷种类;
- ②下标:表示缺陷位置;
- ③上标:表示缺陷有效电荷。“·”表示有效正电荷,用“'”表示有效负电荷,用“×”表示有效零电荷,零电荷可以省略不标。

下面以 MX 离子晶体(M 为二价阳离子、X 为二价阴离子)为例来说明缺陷化学符号的表示方法。

①空位:用 V 表示空位。 $V_M$  和  $V_X$  分别表示 M 原子空位和 X 原子空位,下标 M,X 表示原子空位所在的位置,原子空位不带电,所以上标可以不写。对于  $V_M$  来讲,相当于  $M^{2+}$  被取走时,两个电子同时被取走,即取走一个 M 原子,留下一个不带电的 M 原子空位。对于  $V_X$  来讲,情况完全类同。如果只是  $M^{2+}$  离开了格点形成空位,而将两个电子留在了原处,这时电子被束缚在空位上称为附加电子,所以空位带有两个有效负电荷,写成  $V_M''$  称为正离子空位。如果  $X^{2-}$  离开格点形成空位,将获得的两个电子一起带走,则空位上附加了两个电子空穴,所以负离子空位上带有两个有效正电荷,写成  $V_X^{\cdot\cdot}$ 。原子空位和离子空位之间可以用缺陷反应式表示为

$$V_M'' = V_M + 2e' \tag{2.3}$$

$$V_X^{\cdot\cdot} = V_X + 2h' \tag{2.4}$$



- |         |                    |         |       |
|---------|--------------------|---------|-------|
| 1 正离子空位 | $V_M''$            | 5 正离子错放 | $M_X$ |
| 2 负离子空位 | $V_X^{\cdot\cdot}$ | 6 负离子错放 | $X_M$ |
| 3 正离子填隙 | $M_i$              | 7 正离子取代 | $L_M$ |
| 4 负离子填隙 | $X_i$              | 8 负离子取代 | $S_X$ |

其中, $h'$  表示带正电的电子空穴。  
在金属材料中,只有原子空位。  
②填隙原子: $M_i$  和  $X_i$  分别表示 M 及 X 原子处在间隙位置上。如 Ca 填隙在 MgO 晶格的间隙中写作  $Ca_i$ 。又如 CaO 加到  $ZrO_2$  中,生成阳离子填隙  $Ca_i^{\cdot}$ 。  
③错放位置: $M_X$  表示 M 原子被错放在 X 位置上。  
④溶质原子: $L_M$  表示 L 溶质处在 M 位置, $S_X$  表示 S 溶质处在 X 位置。例如 Ca 取代了 MgO 晶格中的 Mg 写作  $Ca_{Mg}$ 。

以上各种缺陷如图 2.33 所示。

⑤自由电子及电子空穴:在强离子性材料中,通常电子是局限在特定的原子位置上,这可以用离子价来表示。

图 2.33 MX 化合物中基本点缺陷种类

但在有些情况下,有的电子并不一定属于某一个特定位置的原子,在某种光、电、热的作用下,可以在晶体中运动,这些电子用符号  $e'$  表示。同样也可能在某些缺陷上缺少电子,这就是电子空穴,用  $h'$  表示。它们都不属于某一个特定的原子所有,也不固定在某个特定的原子

位置。

⑥带电缺陷:不同价离子之间的替代就出现带电缺陷,如  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Na}^+$  形成  $\text{Ca}_{\text{Na}}^{\cdot}$ , 同理,  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{Zr}^{4+}$  形成  $\text{Ca}_{\text{Zr}}''$ 。

⑦缔合中心:一个带电的点缺陷与另一个带相反电荷的点缺陷相互缔合形成一组或一群新的缺陷,它不是原来两种缺陷的中和消失,表示时把缔合的缺陷放在括号内。在有肖特基缺陷和弗仑克尔缺陷的晶体中,带异号电荷的点缺陷之间,存在库仑作用力,当它们靠得足够近时,就会产生缔合作用。如  $\text{NaCl}$  晶体中,钠空位和氯空位就可能缔合成空位对,形成缔合中心,缔合中心是一种新的缺陷,并使缺陷总浓度增加。反应式为



## 2) 缺陷反应方程式

在离子晶体中,每个缺陷如果看作化学物质,那么材料中的缺陷及其浓度就可以和化学反应一样,用热力学函数如化学位、反应热效应等来描述,也可以把质量作用定律和平衡常数之类概念应用于缺陷反应。这对于掌握在材料制备过程中缺陷的产生和相互作用等是很重要和很方便的。

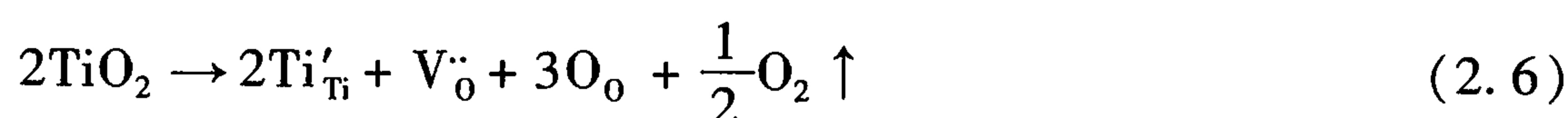
在写缺陷反应方程式时,也与化学反应式一样,必须遵守一些基本原则,点缺陷反应式的规则如下:

①位置关系:在化合物  $\text{M}_a\text{X}_b$  中,  $\text{M}$  位置的数目必须永远与  $\text{X}$  位置的数目成一个正确的比例。例如在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中,  $\text{Al}:\text{O}=2:3$ 。只要保持比例不变,每一种类型的位置数可以改变。如果在实际晶体中,  $\text{M}$  与  $\text{X}$  的比例,不符合原有的位置比例关系,表明晶体中存在缺陷。例如  $\text{TiO}_2$  中,  $\text{Ti}:\text{O}=1:2$ , 当它在还原气氛中,由于晶体中氧不足而形成  $\text{TiO}_{2-x}$ , 此时在晶体中生成了氧空位,因而从表面上看,  $\text{Ti}$  与  $\text{O}$  的数量比由原来  $1:2$  变为  $1:(2-x)$ , 而实际上,  $\text{Ti}$  与  $\text{O}$  原子的位置比仍为  $1:2$ , 其中包括了  $x$  个  $V_{\text{O}}^{\cdot}$ 。

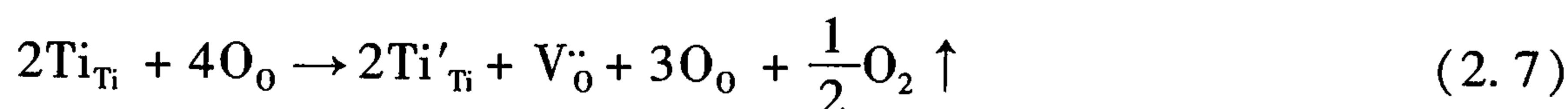
②位置增殖:当缺陷发生变化时,有可能引入  $\text{M}$  空位  $V_{\text{M}}$ , 也可能把  $V_{\text{M}}$  消除。当引入空位或消除空位时,相当于增加或减少  $\text{M}$  的点阵位置数。但发生位置数变化时,必须以服从位置关系为前提,  $\text{M}$  位置的数目与  $\text{X}$  位置的数目仍然保持一个正确的比例。能引起位置增殖的缺陷有:  $V_{\text{M}}, V_{\text{X}}, M_{\text{M}}, M_{\text{X}}; X_{\text{M}}, X_{\text{X}}$  等;不发生位置增殖的缺陷有:  $e', h', M_i, X_i$  等。例如发生肖特基缺陷时,晶体中原子迁移到晶体表面,在晶体内留下空位,增加了位置数目。当然这种增殖在离子晶体中是按分子式成对出现的,因而它仍然是服从位置关系的。

③质量平衡:和在化学反应中一样,缺陷方程的两边必须保持质量平衡,必须注意的是缺陷符号的下标只是表示缺陷位置,对质量平衡没有作用。如  $V_{\text{M}}$  为  $\text{M}$  位置上的空位,它不存在质量。

④电荷守恒:在缺陷反应前后晶体必须保持电中性。或者说缺陷反应式两边必须具有相同数目的总有效电荷。例如  $\text{TiO}_2$  在还原气氛下脱氧生成  $\text{TiO}_{2-x}$  的反应可写为



或



方程表示,晶体中的氧以电中性的氧分子的形式从  $\text{TiO}_2$  中逸出,同时在晶体中产生带正

电荷的氧空位和与其符号相反的带负电荷的  $\text{Ti}'_{\text{Ti}}$  来保持电中性, 方程两边总有效电荷都等于零。由于脱去氧产生带正电荷的  $\text{V}^{\bullet}_{\text{O}}$ , 同时释放出 2 个电子, 使空位周围  $\text{Ti}^{4+}$  被还原成  $\text{Ti}^{3+}$ , 即认为三价 Ti 占据了四价 Ti 的位置, 因而带一个有效负电荷  $e'$ 。反应中有两个  $\text{Ti}^{3+}$  替代了两个  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti}:\text{O}$  由原来 2:4 变成 2:3, 因而晶体中必出现一个氧空位。

⑤表面位置: 当一个 M 原子从晶体内部迁移到表面时, 用符号  $\text{M}_\text{S}$  表示, 下标 S 表示表面位置, 在缺陷化学反应中表面位置一般不特别表示。

缺陷化学反应式在描述材料的掺杂、固溶体的生成和非化学计量化合物的反应中都是很重要的。现举例说明上述规则在缺陷反应中的应用。

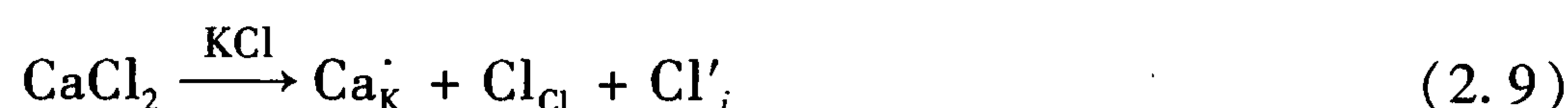
例 2.1 写出  $\text{CaCl}_2$  溶解在 KCl 中的缺陷反应式。

该缺陷反应存在 3 种可能性:

①  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  进入  $\text{Cl}^-$  晶格位置:



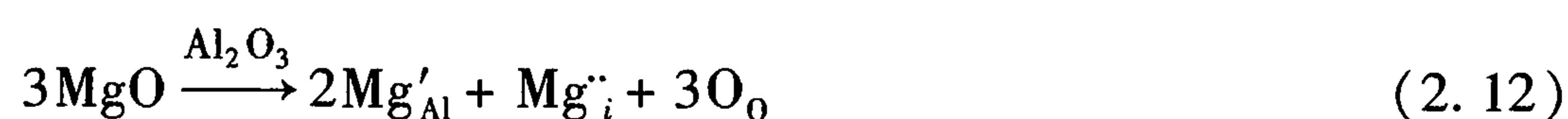
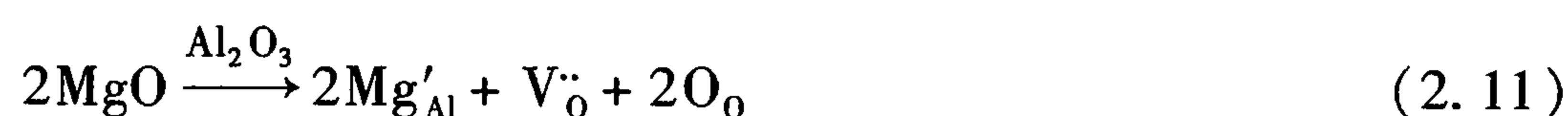
②  $\text{Ca}^{2+}$  取代  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  进入间隙位置:



③  $\text{Ca}^{2+}$  进入间隙位置,  $\text{Cl}^-$  占据晶格位置:



例 2.2 写出  $\text{MgO}$  溶解到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格内形成有限型置换固溶体的缺陷反应式。



以上例子中虽然写出了可能发生的几种缺陷反应式, 但并不是每一种情况都必定会发生, 这要根据缺陷反应条件以及基质晶体结构而定, 正确严格地判断它们的合理性需要根据固溶体的生成条件及固溶体研究方法, 用实验来证实。但我们可以根据已经学过的晶体结构的基本知识, 快速粗略地做出分析判断。第 1 个例子中, 只有式(2.8)是合理的, 第 2 个例子中, 只有生成氧空位的反应式(2.11)是合理的, 因后一反应  $\text{Mg}^{2+}$  进入间隙位置, 在刚玉型晶体中不易发生。

### (3) 热缺陷浓度

热缺陷是由于热起伏引起的, 在平衡条件下, 热缺陷浓度必然与晶体所处的温度有关。根据统计热力学就可以计算出热缺陷浓度。在某一温度下, 热缺陷的数目可以用热力学中自由能最小原理来进行计算。

假设某一完整单质晶体, 质点数  $N$ , 在  $T$  K 时形成  $n$  个孤立空位, 每个空位形成能  $\Delta h_v$ , 形成缺陷过程自由能为  $\Delta G$ , 热焓为  $\Delta H$ , 熵为  $\Delta S$ , 则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\Delta h_v - T\Delta S \quad (2.13)$$

式中,  $\Delta S$  分为两部分: ①组态熵或混合熵  $\Delta S_c$ : 是由于晶体中产生缺陷所引起的微观状态数目的增加而造成的; ②热振动熵  $\Delta S_v$ : 是由于缺陷产生后周围原子振动状态改变而造成的, 它与空位相邻的晶格原子振动状态有关。

因此, 式(2.13)可改写为



$$\Delta G = n\Delta h_v - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \quad (2.14)$$

根据统计热力学,  $\Delta S_c$  与产生缺陷后微观状态热力学几率  $W$  成正比。

$$\Delta S_c = k \ln W \quad (2.15)$$

式中,  $k$  为波尔兹曼常数,  $W$  是指在  $n + N$  个晶格位置上产生  $n$  个空位作不同分布时排列总数目, 所以

$$W = C_{N+n}^n = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (2.16)$$

经过整理得

$$\Delta G = n\Delta h_v - T \left[ k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} + n\Delta S_v \right] \quad (2.17)$$

$$\partial \Delta G / \partial n = \Delta h_v - T\Delta S_v - kT \frac{d \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}}{dn} \quad (2.18)$$

当  $x \gg 1$  时, 根据斯特令公式  $\ln x! = x \ln x - x$  或  $\frac{d \ln x!}{dx} = \ln x$ , 可得

$$\begin{aligned} \partial \Delta G / \partial n &= \Delta h_v - T\Delta S_v - \left[ \frac{d \ln (N+n)!}{dn} - \frac{d \ln N!}{dn} - \frac{d \ln n!}{dn} \right] kT \\ &= \Delta h_v - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} \end{aligned} \quad (2.19)$$

当达到热平衡状态时, 由  $\partial \Delta G / \partial n = 0$  可以导出:

$$\Delta h_v - T\Delta S_v - kT \ln \frac{n}{N+n} = 0 \quad (2.20)$$

由此解得

$$\frac{n}{N+n} = \exp \left( - \frac{\Delta h_v - T\Delta S_v}{kT} \right) = \exp \left( - \frac{\Delta G_f}{kT} \right) \quad (2.21)$$

当  $n \ll N$  时, 式(2.21)化为

$$\frac{n}{N} = \exp \left( - \frac{\Delta G_f}{kT} \right) \quad (2.22)$$

式中,  $\Delta G_f$  为生成一个缺陷所需自由能。如果公式中指数分母  $k$  换为阿弗加德罗常数  $R$ , 则  $\Delta G_f$  为生成 1 mol 缺陷自由能。

对于分子式形如  $MX$  离子晶体, 须考虑正负离子空位成对出现, 二者浓度相等。设正离子空位数为  $n_M$ , 负离子空位数为  $n_X$ , 正离子热力学几率为  $W_M$ , 负离子热力学几率为  $W_X$ , 总热力学几率为两种离子各自的热力学几率相乘而得到, 即:  $W = W_M \times W_X$ 。

仿上经类似推导, 可得

$$[V_M] = [V_X] = \frac{n}{N} = \exp \left( - \frac{\Delta G_f}{2kT} \right) \quad (2.23)$$

类似地, 对于  $MX_2$  型晶体

$$[V_M] = \exp \left( - \frac{\Delta G_f}{3kT} \right) \quad (2.24)$$

$$[V_X] = 2[V_M] = 2 \exp \left( - \frac{\Delta G_f}{3kT} \right) \quad (2.25)$$

由上面公式可计算任意温度下晶体中热缺陷浓度。对于离子晶体的弗伦克尔缺陷的浓度与温度的关系,可以用式(2.23)表达。对于肖特基缺陷,其浓度与温度的关系可根据不同的分子式情况分别用式(2.23)、式(2.24)、式(2.25)表达。

对于弗伦克尔缺陷,正离子缺陷和负离子缺陷生成难易程度不同,分别有各自的生成能,必须分别计算,各自的浓度可能差别很大。对于肖特基缺陷,正负离子空位必然同时成对出现,情况比较简单,生成能只有一个,算出一种离子的空位浓度后,另一种离子的空位浓度计算比较简单。

缺陷浓度公式表明,热缺陷浓度随温度升高而呈指数增加,随缺陷形成能升高而呈指数下降。表2.6是根据式(2.23)计算的热缺陷浓度。可以看出,当 $\Delta G_f$ 从1eV升到8eV,温度由2 000 K降到298 K时,缺陷浓度将下降66个数量级。而当缺陷的生成能不太大,温度比较高时,就有可能产生相当可观的缺陷浓度。不同物质的缺陷形成能 $\Delta G_f$ ,可查相关数据手册,表2.7仅列出了一部分晶体的缺陷生成能。

表 2.6 不同温度下热缺陷浓度  $n/N = \exp \left( -\frac{\Delta G_f}{2kT} \right)$

$\Delta G_f$ $T$	1 eV	2 eV	4 eV	6 eV	8 eV
298 K	3.47E - 09	1.20E - 17	1.44E - 34	1.74E - 51	2.09E - 68
500 K	9.07E - 06	5.23E - 11	6.78E - 21	5.58E - 31	4.59E - 41
1 000 K	3.01E - 03	9.07E - 06	8.23E - 11	7.47E - 16	6.78E - 21
1 500 K	2.09E - 02	4.35E - 04	1.89E - 07	8.23E - 11	3.58E - 14
2 000 K	5.49E - 02	3.01E - 03	9.07E - 06	2.73E - 08	8.23E - 11

表 2.7 缺陷生成能

化合物	反 应	生成能 E/eV	化合物	反 应	生成能 E/eV
AgBr	$Ag_{Ag} = Ag_i + V'_{Ag}$	1.1	CaF <sub>2</sub>	$F_F = V'_F + F'_i$	2.3 ~ 2.8
BeO	无缺陷态 = $V''_{Be} + V_{\ddot{O}}$	~6		$Ca_{Ca} = V''_{Ca} + Ca_{\ddot{i}}$	~7
MgO	无缺陷态 = $V''_{Mg} + V_{\ddot{O}}$	~6		无缺陷态 = $V''_{Ca} + 2V'_F$	~5.5
NaCl	无缺陷态 = $V'_{Na} + V_{\dot{Cl}}$	2.2 ~ 2.4	UO <sub>2</sub>	$O_O = V_{\ddot{O}} + O''_i$	3.0
LiF	无缺陷态 = $V'_{Li} + V_{\dot{F}}$	2.4 ~ 2.7		$U_U = V'''_U + U_{\ddot{i}}$	~9.5
CaO	无缺陷态 = $V''_{Ca} + V_{\ddot{O}}$	~6		无缺陷态 = $V'''_U + 2V_{\ddot{O}}$	~6.4

(4)点缺陷的化学平衡

在晶体中缺陷的产生与回复是一个动平衡的过程。缺陷的产生过程可以看成是一种化学反应过程,可用化学反应平衡的质量作用定律来处理。

1)弗伦克尔缺陷

弗伦克尔缺陷可以看做是正常格点离子和间隙位置反应生成间隙离子和空位的过程。

正常格点离子 + 未被占据的间隙位置 = 间隙离子 + 空位

例如 AgBr 晶体中弗伦克尔缺陷的生成式为



平衡时根据质量作用定律可得,

$$\frac{[\text{Ag}_i'] [\text{V}'_{\text{Ag}}]}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}] [\text{V}_i]} = K_F \quad (2.27)$$

式中,  $K_F$  为弗伦克尔缺陷反应平衡常数。

当缺陷浓度很小时,  $[\text{V}_i] \approx [\text{Ag}_{\text{Ag}}] \approx 1$ , 所以

$$[\text{Ag}_i'] [\text{V}'_{\text{Ag}}] = K_F \quad (2.28)$$

又根据反应式, 得

$$[\text{Ag}_i'] = [\text{V}'_{\text{Ag}}] \quad (2.29)$$

缺陷反应平衡常数与温度关系为

$$K_F = K_0 \exp(-\Delta G_f/kT) \quad (2.30)$$

式中,  $\Delta G_f$  为弗伦克尔缺陷形成自由能,  $K_0$  为常数,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为开尔文温度。

所以

$$[\text{Ag}_i'] = K_0 \exp(-\Delta G_f/2kT) \quad (2.31)$$

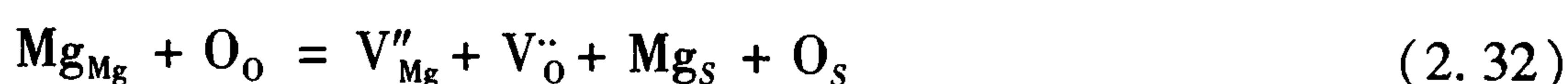
对于任何晶体中生成弗伦克尔缺陷, 都可以用上式表示生成的缺陷浓度。

## 2) 肖特基缺陷

肖特基缺陷可以看成是正常晶格质点经过反应后, 生成了表面(界面)质点和内部空位, 即

晶格位置 = 表面(晶界)位置 + 内部空位

对于 MgO 生成肖特基缺陷, 反应式如下:



由于反应式左边是正常的晶格位置, 没有缺陷, 可被视作无缺陷状态, 记作 0。

$$0 = \text{V}''_{\text{Mg}} + \text{V}''_{\text{O}} \quad (2.33)$$

肖特基缺陷的平衡常数为

$$[\text{V}''_{\text{Mg}}] [\text{V}''_{\text{O}}] = K_S \quad (2.34)$$

因为

$$[\text{V}''_{\text{Mg}}] = [\text{V}''_{\text{O}}] \quad (2.35)$$

缺陷反应平衡常数与温度关系为

$$K_S = K_0^2 \exp(-\Delta G_f/kT) \quad (2.36)$$

式中,  $\Delta G_f$  为肖特基缺陷形成自由能,  $K_0$  为常数,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为开尔文温度。

所以

$$[\text{V}''_{\text{O}}] = K_S^{1/2} = K_0 \exp(-\Delta G_f/2kT) \quad (2.37)$$

对于分子式形如  $\text{CaF}_2$  之类的物质, 经同样推导, 可以得出肖特基缺陷浓度为

$$[\text{V}''_{\text{Ca}}] = K_0 \exp(-\Delta G_f/3kT) \quad (2.38)$$

$$[\text{V}''_{\text{F}}] = 2[\text{V}''_{\text{Ca}}] = 2K_0 \exp(-\Delta G_f/3kT) \quad (2.39)$$

其中, 若将  $k$  换为气体常数  $R$ , 则表示 1 mol 物质中的缺陷浓度。

## 2.3.2 固溶体

液体有纯溶剂和含有溶质的溶液之分。固体中也有纯晶体和含有杂质原子的固体溶液之

分,我们把含有外来杂质原子的晶体称为固体溶液,简称固溶体。

凡在固体条件下,一种组分(溶剂)内“溶解”了其他组分(溶质)而形成的单一、均匀的晶态固体称为固溶体。如果固溶体是由 A 物质溶解在 B 物质中形成的,一般将组分 B 称为溶剂(或主晶相、基质),将组分 A 称为溶质(或掺杂质点、杂质)。如果两种组分可以互溶,那么就将含量高的那种称为溶剂,含量低的称为溶质。

固溶体一般有几个基本特征:

①固溶体中不同组分之间的互溶是在原子尺度上相互混合的。

②生成固溶体后,并不破坏主晶相原有的晶体结构,但是晶胞参数可能有少许改变,因此基本保持了主晶相的特性。

③对于大部分固溶体系而言,都存在一定的固溶度(即杂质的溶解极限),这种固溶体称为有限固溶体或不连续固溶体;只有部分体系,两组分可以以任意比例互溶,这种固溶体称为无限固溶体或连续固溶体。

④在固溶度范围之内,杂质含量可以改变,固溶体的结构不会变化,只有单相固溶体;当超出固溶极限后,就会有第二相存在,而不是单相固溶体了。

固溶体在合金、无机固体材料中很常见,人们常常采用固溶体原理来制备或开发各种新的材料,满足科技的发展对材料性能提出的特殊性要求。

(1) 固溶体的分类

1) 按溶质原子在溶剂晶体中的溶解度分类

①连续固溶体:溶质和溶剂可以按任意比例相互固溶所生成的固溶体。在这种固溶体中,溶质和溶剂是相对的,一般将占多数的组分作为溶剂。二元系统连续固溶体相图如图 2.34 所示。

②有限固溶体:溶质只能以一定的溶解限度(固溶度)溶入溶剂中,低于固溶度条件下生成的固溶体是单相的,一旦溶质超出这一限度即出现第二相。MgO-CaO 系只能生成有限固溶体,如图 2.35 所示。根据相图可知,溶质的固溶度和温度有关,温度升高,溶解度增加。

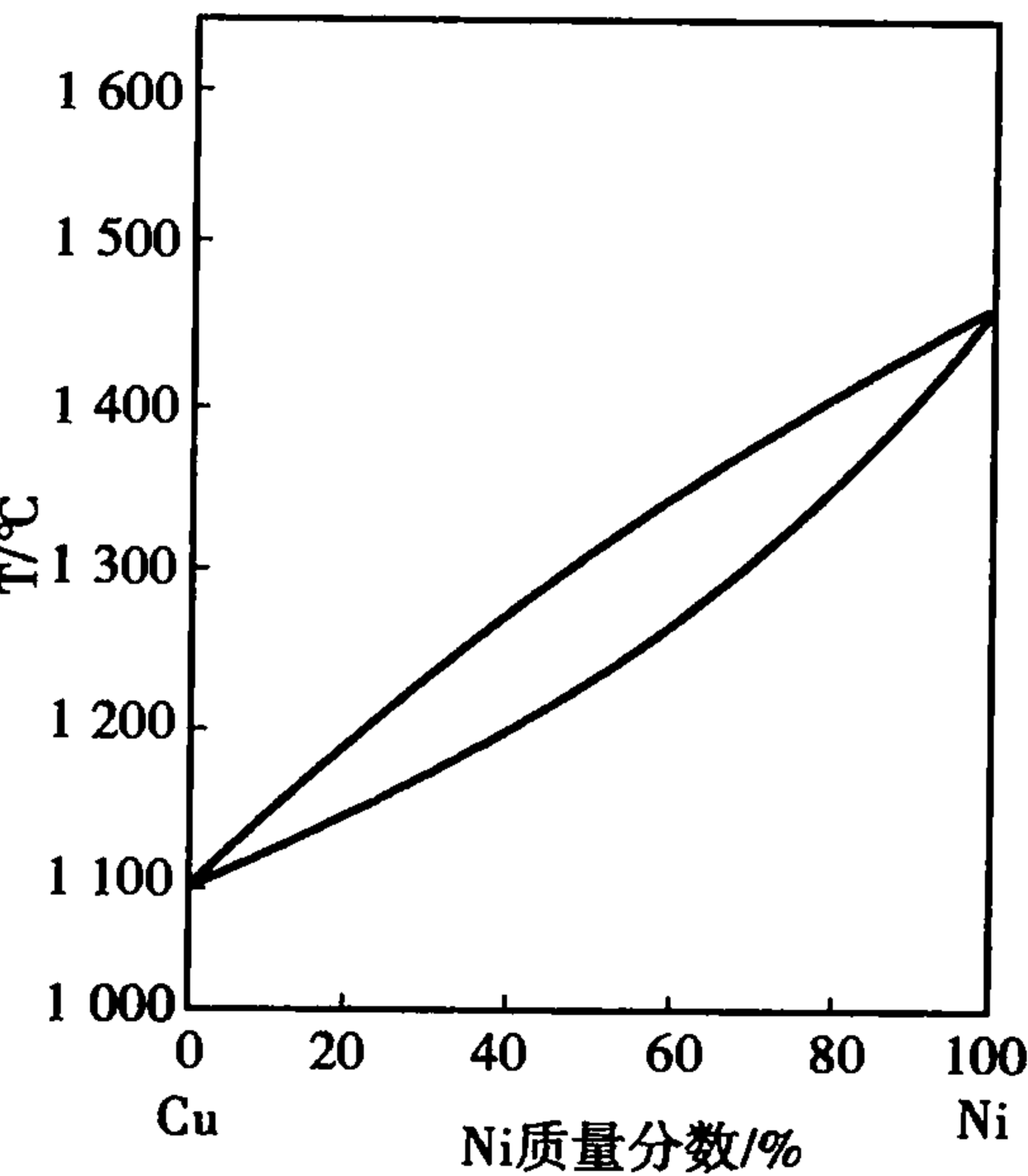


图 2.34 Cu-Ni 系统相平衡图(连续固溶体)

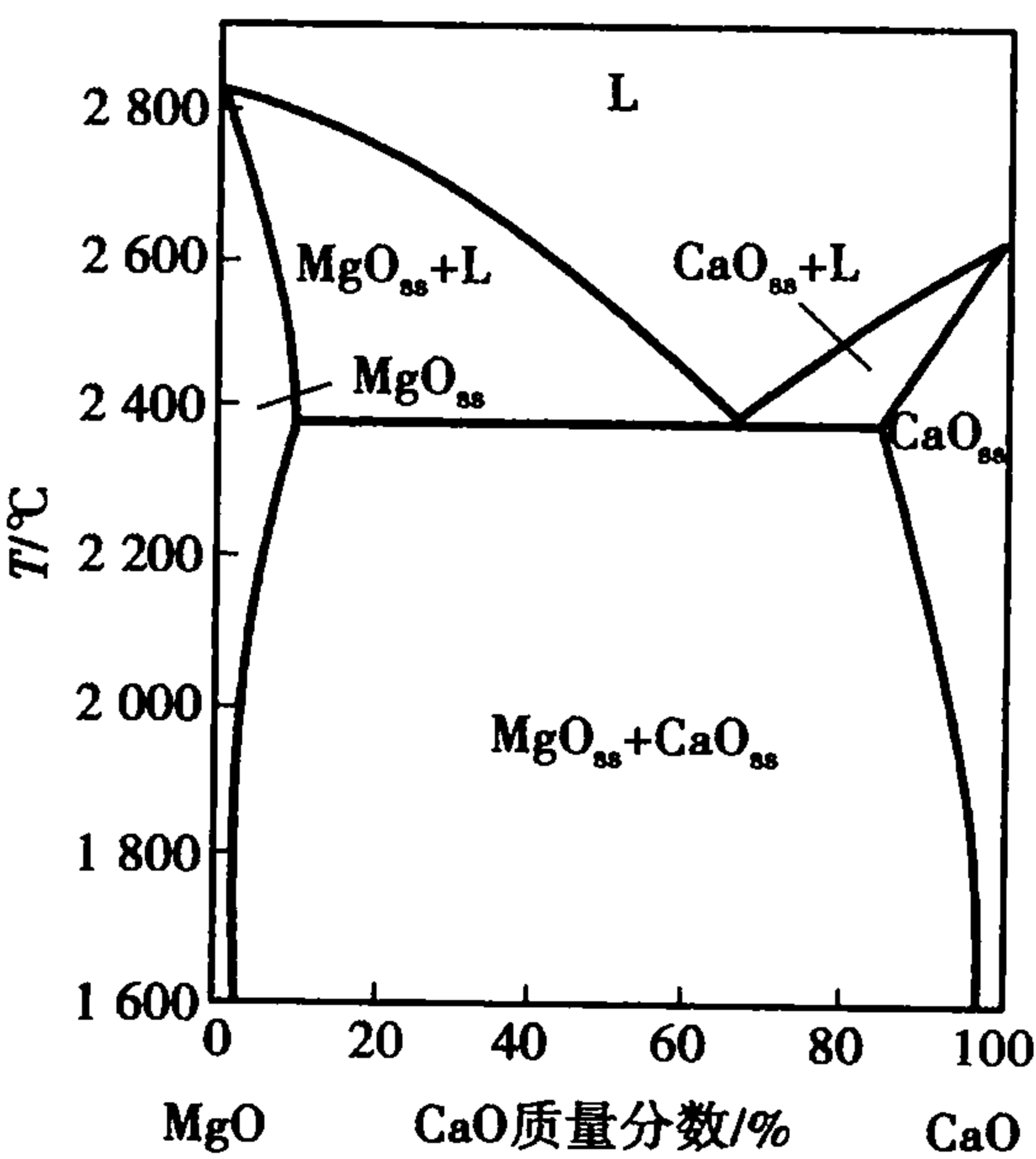


图 2.35 MgO-CaO 系统相平衡图(有限固溶体)

2) 按溶质原子在溶剂晶格中的位置划分

①置换型固溶体:溶质质点进入主晶相晶格后,占据原来晶体中正常格点位置,即将原来的质点看成被杂质质点所取代,所生成的固溶体称为置换型(或取代型)固溶体,如图 2.36 所



示。无机固体材料中所形成的固溶体绝大部分属于这种类型,如金属氧化物中生成固溶体一般都是金属离子之间的置换, $\text{MgO-CoO}$ ,  $\text{MgO-CaO}$ ,  $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu-Zn}$  系中的  $\alpha$  和  $\eta$  固溶体等也都属此类。

②间隙型固溶体:如果杂质质点进入主晶相晶格后,占据间隙的位置就生成间隙型(或填隙型)固溶体,如图 2.37 所示。对于无机固体材料,间隙固溶体一般发生在阳离子进入阴离子所形成的间隙中,但是能生成此类固溶体的物质并不多见;生成阴离子填隙型固溶体则更加困难,唯独萤石型物质除外。在合金中,此类固溶体较为常见,金属和 H, B, C, N 等元素形成的固溶体都是间隙式。

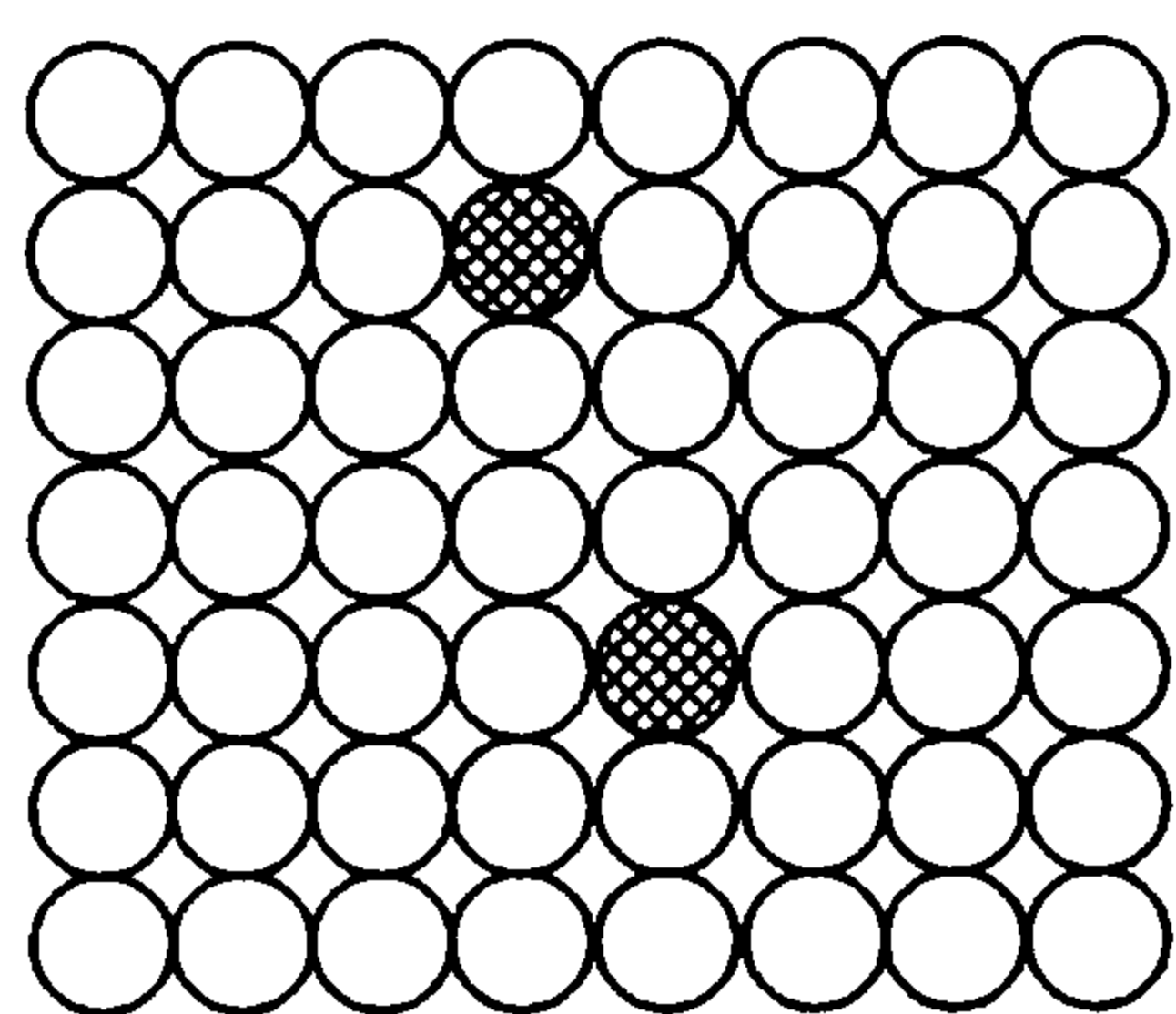


图 2.36 置换型固溶体

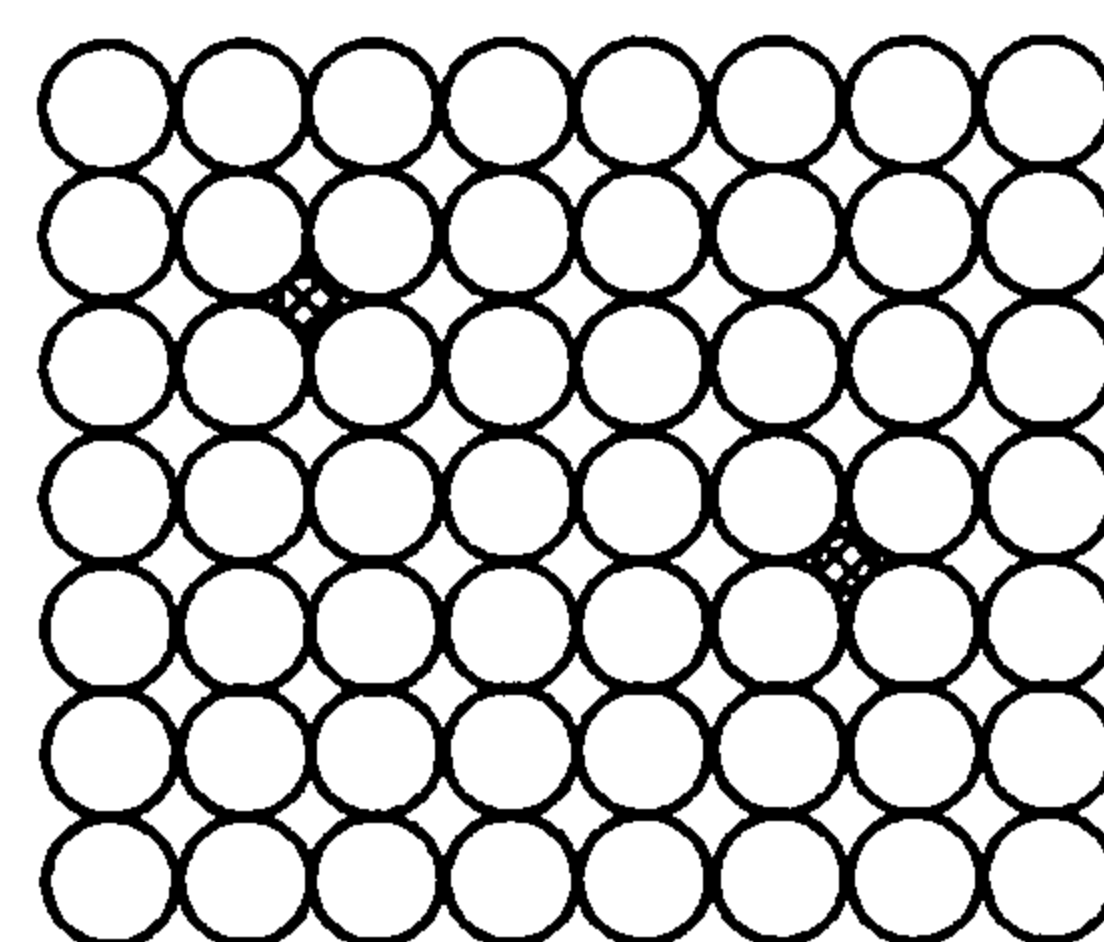


图 2.37 间隙型固溶体

## (2) 置换型固溶体

在无机材料中,置换型固溶体是非常普遍的。如天然矿物方镁石( $\text{MgO}$ ),常含有相当数量的  $\text{NiO}$  或  $\text{FeO}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  置换晶体中的  $\text{Mg}^{2+}$ ,生成连续固溶体,由于固溶量在变化,所以其组成也在变化,常写成: $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ,其中  $x=0\sim 1$ 。还有很多二元体系是生成有限置换型固溶体,其中有些体系的固溶量非常低。

影响置换型固溶体的生成条件有以下几个:

### 1) 尺寸因素

生成置换型固溶体时,质点的大小对生成何种形式置换型固溶体有直接影响,是决定性因素。从晶体结构的稳定观点来看,相互替代的质点尺寸愈接近,则固溶体愈稳定,其固溶量将愈大。

以  $r_1$  和  $r_2$  为大质点和小质点的半径,记  $\Delta = |(r_1 - r_2)/r_1|$ ,经验证明:

当  $\Delta < 15\%$  时,溶质和溶剂之间有可能形成连续固溶体;

当  $\Delta = 15\% \sim 30\%$  时,溶质和溶剂之间可以形成有限固溶体;

当  $\Delta > 30\%$  时,溶质和溶剂之间不易生成固溶体,仅在高温下有少量固溶。

### 2) 结构类型

在满足前一条件下,两组元形成连续固溶体的必要条件是它们具有相同的晶体结构,如果晶体结构不同,最多只能形成有限型固溶体。如二元系统  $\text{MgO-NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$  等中,在满足尺寸因素前提下,由于它们具有相同的晶体结构,因而都生成连续固溶体。一般情况下,如果二元体系不满足尺寸因素,即使晶体结构相同,也很难形成连续固溶体。如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,虽然它们都具有刚玉型结构,但由于它们之间半径差  $\Delta = 18.4\%$ ,只能形成有限固溶体。对于  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  系统,  $\text{Zr}^{4+}$  与  $\text{Ti}^{4+}$  之间的半径之差  $\Delta = 15.28\%$ ,但由于在相变温度以上,对任何  $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$  比,立方晶系结构是稳定的,虽然  $\Delta > 15\%$ ,但高出边界值不多,所以它们仍能形成连续固溶体  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 。

3) 电价因素

二组分生成固溶体时,固溶度与它们各自的原子价有关,且高价元素在低价元素中的固溶度大于低价元素在高价元素中的固溶度。只有原子价(或离子价)相同时,才能生成连续固溶体,对于多组元复合取代,则要求总价数相等,满足取代后结构中依然是电中性的要求。上述生成连续固溶体的例子中,实际上它们都已满足了电价因素。如果取代质点之间价态不同,则最多只能生成有限固溶体。在生成有限固溶体条件下,价态差别越大,固溶度随之降低。如 Cu 作溶剂,Zn,Ga,Ge,As 等 2~5 价元素在 Cu 中的初级固溶度分别为 38%,20%,12%,7%。

4) 电负性

电负性相近,有利于固溶体的生成;电负性差别大,倾向于生成化合物。一般来讲,当电负性差值  $\Delta X > 0.4$  时,固溶度极小,容易生成化合物。当  $\Delta X < 0.4$  时,大部分二元系具有较大的固溶度。因此可用电负性差值  $\pm 0.4$  作为衡量固溶度大小的边界条件。

5) 温度和压力

温度作为一个外因,对固溶体的形成有明显的影响。一般情况下,温度升高有利于固溶体的形成。尤其在一些难熔氧化物中,这种例子是很多的。

压力增大,则不利于固溶体的生成,从  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$  可知,压力增加,热焐增加,固溶体不稳定。

(3) 置换型固溶体中的“组分缺陷”

置换型固溶体有等价置换和不等价置换之分,对于等价置换,除了晶格位置上被杂质质点替代外,不生成其他缺陷,同时晶体依然保持电中性。在不等价置换的固溶体中,为了保持晶体的电中性,必然会在晶体结构中产生“组分缺陷”——即在原来的结点位置产生空位或者在间隙位置嵌入新的质点。这种“组分缺陷”与热缺陷是不同的,热缺陷在任何晶体中是普遍存在的,其浓度仅是温度的函数;而“组分缺陷”仅仅发生在不等价置换的固溶体中,其浓度取决于掺杂量(溶质数量)和固溶度。不等价离子化合物之间,由于它们的晶格类型及电价均不同,因此只能形成有限置换型固溶体,它们之间的固溶度一般较小。

不等价置换固溶体中,可能出现的 4 种“组分缺陷”归纳如下:

高价置换低价	{ 阳离子出现空位(1) 阴离子进入间隙(2)	} 间隙型固溶体	} 空位型固溶体
低价置换高价	{ 阳离子进入间隙(3) 阴离子出现空位(4)		

表 2.8 按上述顺序列出了这 4 种“组分缺陷”的固溶反应式及其固溶体化学式。

表 2.8 中写出固溶反应式的同时,也写出了固溶体化学式,简称固溶式。固溶反应式的写法本质上与前面所述的缺陷反应式写法没有区别。

在具体的系统中,究竟出现哪一种“组分缺陷”,目前尚无法从热力学计算来判断,但我们可以从已掌握的晶体结构知识作初步判断:对于生成空位,都是可能发生的;对于氧化物离子晶体,因为阴离子半径较大,而晶体结构中空隙一般较小,所以进入间隙位置一般很少见,形成填隙会使晶体内能增大而不稳定;只有萤石型结构是例外,恰恰是以生成阴离子填隙为主要缺陷;对于阳离子填隙,必须综合考虑其离子半径和晶体结构中空隙的大小,如果离子半径小而空隙大,也是可以生成阳离子填隙的,否则不容易形成。

可以利用不等价置换产生“组分缺陷”以满足制造不同材料的需要,也可以利用所产生的

空位或者填隙造成晶格畸变,使晶格活化,有利于以扩散现象为基础的一系列高温过程,如固相反应、相转变和烧结过程等。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料中加入 1% ~ 2%  $\text{TiO}_2$  可使其烧结温度降低近  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{ZrO}_2$  材料中加入少量  $\text{CaO}$  作为晶型转变稳定剂,避免有害的体积效应,提高了  $\text{ZrO}_2$  材料的热稳定性。

表 2.8 离子晶体阳离子置换所生成的 4 种“组分缺陷”的固溶反应式及其固溶体化学式

种 类	固溶反应式	固溶体化学式
(1)阳离子空位型	$\underset{x}{\text{Al}_2\text{O}_3} \xrightarrow{\text{MgO}} \underset{2x}{2\text{Al}_{\text{Mg}}^{\cdot}} + \underset{x}{\text{V}_{\text{Mg}}^{\prime\prime}} + 3\text{O}_0$	$\text{Mg}_{1-3x}\text{Al}_{2x}\text{O}$ 或 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{(2/3)x}\text{O}$
(2)阴离子间隙型	$\underset{x}{\text{Al}_2\text{O}_3} \xrightarrow{\text{MgO}} \underset{2x}{2\text{Al}_{\text{Mg}}^{\cdot}} + \underset{x}{\text{O}_i^{\prime\prime}} + 2\text{O}_0$	$\text{Mg}_{1-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{1-x}$
(3)阳离子间隙裂	$\underset{x}{2\text{CaO}} \xrightarrow{\text{ZrO}_2} \underset{x/2}{\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\prime\prime}} + \underset{x/2}{\text{Ca}_i^{\prime\prime}} + 2\text{O}_0$	$\text{Zr}_{1-x/2}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 或 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$
(4)阴离子空位型	$\underset{x}{\text{CaO}} \xrightarrow{\text{ZrO}_2} \underset{x}{\text{Ca}_{\text{Zr}}^{\prime\prime}} + \underset{x}{\text{V}_0^{\cdot\cdot}} + \text{O}_0$	$\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$

(4) 间隙型固溶体

若杂质原子比较小,它们能进入晶格的间隙位置内,这样形成的固溶体称为间隙性固溶体。

1) 形成间隙固溶体的条件有:

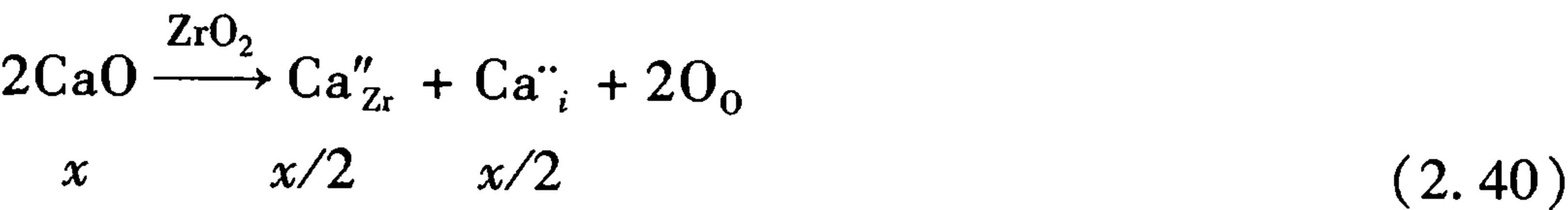
①溶质质点的半径小和溶剂晶格结构空隙大容易形成间隙型固溶体。如硅酸盐片沸石结构中空隙很大,  $\text{CaF}_2$  型结构中有配位数为 8 的较大孔隙存在,因此当小半径的杂质进入后,可以生成间隙型固溶体。

②形成间隙型固溶体也必须保持结构中的电中性,一般形成空位或者复合置换来达到。

2) 常见的填隙型固溶体有:

①原子填隙:金属晶体中,这种缺陷是比较容易发生的,原子半径较小的 H, C, B 等元素易进入晶格间隙中形成间隙型固溶体,钢就是 C 在 Fe 中的填隙型固溶体。

②阳离子填隙:一般情况下,大部分无机离子晶体中不太容易出现阳离子填隙,只有少数情况下能够发生。当  $\text{CaO}$  加入到  $\text{ZrO}_2$  中,当其加入量小于 15% 时,并且在  $1\ 800\text{ }^\circ\text{C}$  高温下才可发生下列反应,生成填隙型固溶体(固溶式为  $\text{Zr}_{1-x/2}\text{Ca}_x\text{O}_2$  或  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$ ),其缺陷反应式为



③阴离子填隙:对于大部分无机离子晶体,阴离子填隙是很不容易发生的,但它却是  $\text{CaF}_2$  型结构的主要缺陷类型。将  $\text{YF}_3$  加入到  $\text{CaF}_2$  中,形成  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{F}_{2+x}$  固溶体,其缺陷反应式为:



在矿物学中,固溶体常被看作类质同象的同义词。类质同象(类质同晶)的定义是:物质结晶时,其晶体结构中原有离子或原子的配位位置被介质中部分性质相似的其他种离子或原子所占有,共同结晶成均匀的、呈单一相的混合晶体,但不引起键性和晶体结构发生质变的现象。显然,与类质同晶概念相同的只是固溶体中的置换型,而不包括填隙式固溶体。

(5) 固溶体的研究方法

固溶体的生成可以用各种相分析手段和结构分析方法进行研究。因为不论何种类型的固溶体,都将引起结构上的某些变化以及反映在性质上的相应变化(如密度、光学性质、电学性质等)。因此,可以用 X 射线结构分析精确测定晶胞参数,用排水法精确测定固溶体的密度,根据预期生成的固溶体的理论固溶式,计算出固溶体的理论密度,再与实测的密度进行比较,以此来判定所生成的固溶体及其组分、鉴别固溶体的类型等。

盐类二元系统等价置换固溶体,晶胞参数的变化服从维加(Vegard)定律:

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)c \tag{2.42}$$

式中, $a$  为固溶体晶胞参数, $c$  为溶质浓度, $a_1$  为基质晶体晶胞参数, $a_2$  为溶质晶胞参数。

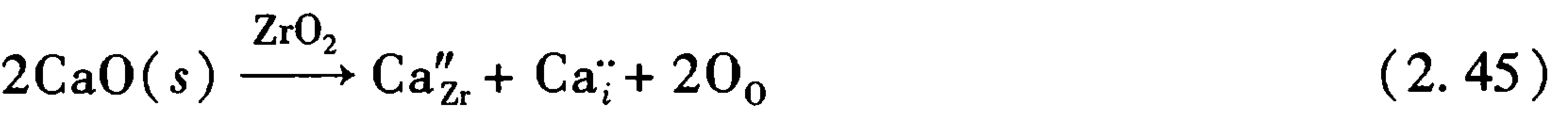
但是,对于许多无机非金属材料,并不能很好地符合维加定律。研究固溶体时,主要通过测定晶胞参数并计算固溶体的理论密度,再与实验精确测定的固溶体实际密度值进行对比来分析判断。

设  $D$  为实验测定密度值, $D_0$  为计算的理论密度, $g_i$  为单位晶胞内第  $i$  种原子(离子)质量, $V$  为单位晶胞体积,则

$$D_0 = \sum_{i=1}^n g_i / V \tag{2.43}$$

式中, $g_i = \frac{(\text{原子数目})_i (\text{占有因子})_i (\text{原子质量})_i}{R}$ ; 对于立方晶系,  $V = a^3$ , 六方晶系  $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ ,  $a$  和  $c$  为六方晶系的晶胞参数。

例 2.3 CaO 外加到  $\text{ZrO}_2$  中生成置换型固溶体。在 1 600 °C,该固溶体具有萤石结构,属立方晶系。经 X 射线分析测定,当溶入 0.15 分子 CaO 时,晶胞参数  $a = 0.513 \text{ nm}$ ,实验测定的密度值为  $D = 5.447 \text{ g/cm}^3$ 。对于 CaO- $\text{ZrO}_2$  固溶体,从满足电中性要求看,可以写出两个固溶方程为



式(2.44)、式(2.45)究竟哪一种正确,它们之间形成何种组分缺陷,可从计算和实测固溶体密度的对比来决定。

已知萤石结构中每个晶胞应有 4 个阳离子和 8 个阴离子。当 0.15 分子 CaO 溶入  $\text{ZrO}_2$  中时,设形成氧离子空位固溶体,则固溶式可表示为  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ ,按此式求  $D_0$ 。

$$\sum_{i=1}^n g_i = \frac{4 \times 0.85 \times 91.22 + 4 \times 0.15 \times 40.08 + 8 \times \frac{1.85}{2} \times 16}{6.02 \times 10^{23}} = 75.18 \times 10^{-23} \text{ g}$$
$$V = a^3 = (0.513 \times 10^{-7})^3 = 135.1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$



$$D_0 = \frac{75.18 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 5.564 \text{ g/cm}^3$$

与实验值  $D = 5.477 \text{ g/cm}^3$  相比,仅差  $0.087 \text{ g/cm}^3$ ,是相当一致的。这说明在  $1600^\circ\text{C}$  时,方程(2.44)是合理的。化学式  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$  是正确的。

### 2.3.3 非化学计量化合物

在理论上,大多数化合物元素比都遵循整数比定律,如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  中元素比例都是  $2:3$ 。但是实际中在一些特定的条件下,元素比不完全遵循整数比定律,而是出现小数情况,这些化合物称为非化学计量化合物(Nonstoichiometric Compounds)。如  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ,需要指出的是,这种情况一般发生在有变价元素的化合物中,往往由气氛变化引起。这种缺陷可以分为四种类型:

#### (1) 阴离子空位型( $n$ 型)

金属离子过剩,形成阴离子空位。如  $\text{TiO}_{2-x}$ ;  $\text{ZrO}_{2-x}$ 。在氧不足的情况下可以形成。下面以  $\text{TiO}_{2-x}$  为例解释。

由于缺氧,晶体中出现了氧离子空位,同时4价的  $\text{Ti}^{4+}$  获得1个电子变为3价的  $\text{Ti}^{3+}$ 。如果从氧化还原反应的角度来考虑,则可以理解为  $\text{TiO}_2$  被还原。氧离子脱离了正常的  $\text{TiO}_2$  晶格结点,同时要释放出原先束缚的两个电子,这两个电子被束缚在氧空位周围,以保持电中性,如图2.38所示。但这种

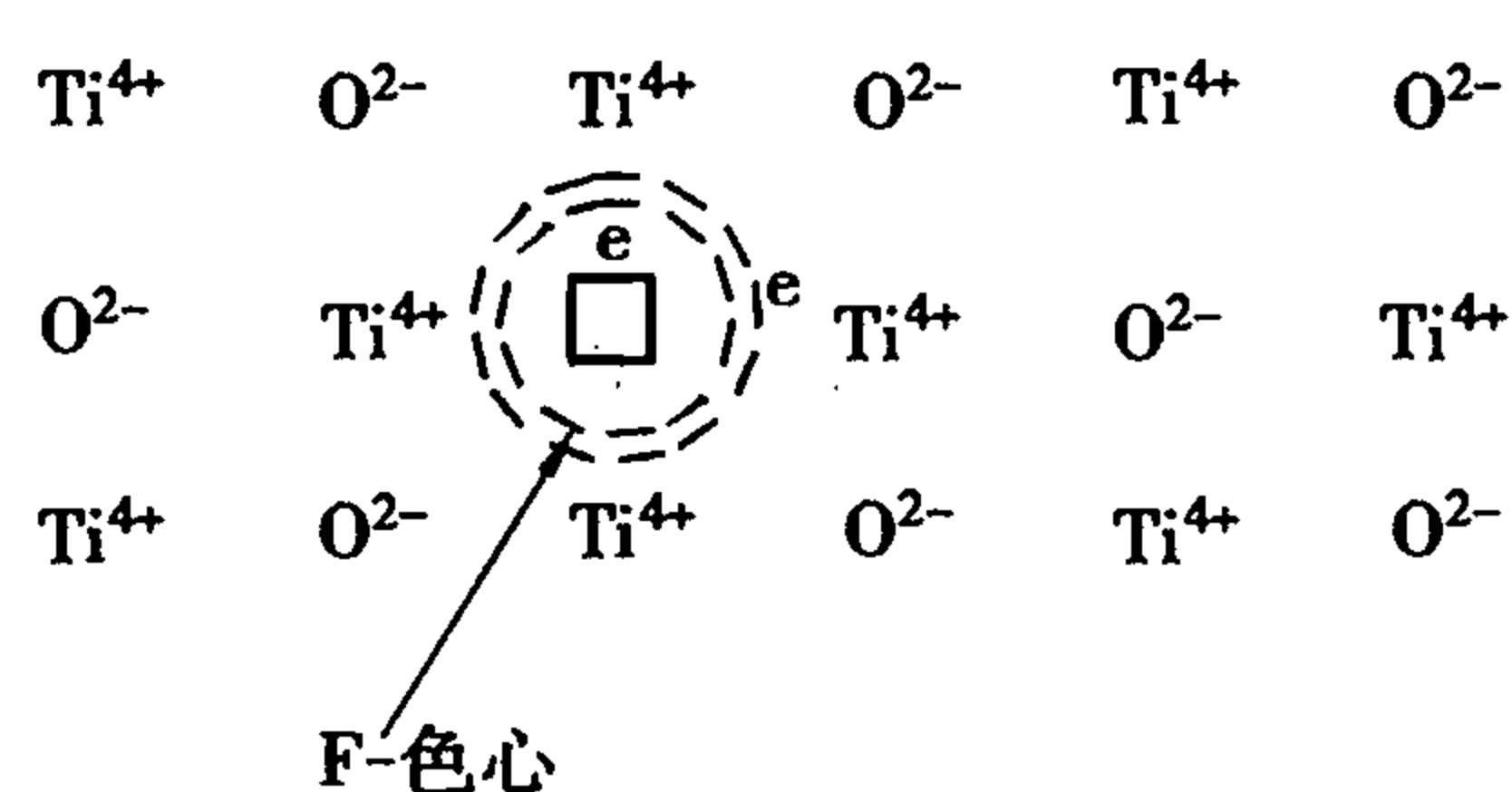
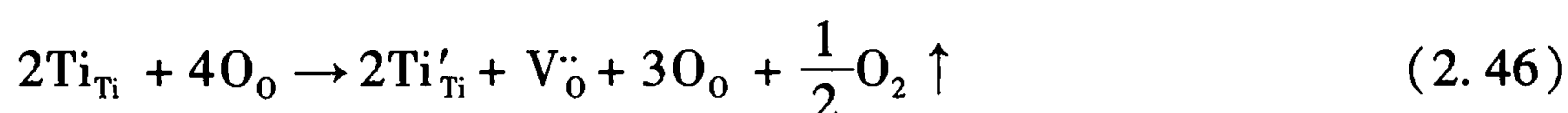


图2.38  $\text{TiO}_{2-x}$  结构缺陷示意图

电子并不是简单地固定在某一个  $\text{Ti}^{4+}$  上,在电场的驱动下,它可以迁移到邻近的另一个  $\text{Ti}^{4+}$  离子上,而形成了电子导电。具有这种缺陷的材料称为  $n$  型半导体。缺陷方程式如下:



可简写成



式中,  $e' = \text{Ti}'_{\text{Ti}}$

凡是电子陷落在阴离子空位中而形成的缺陷称为 F-色心,它是由负离子空位和陷落在此位置上的电子所组成。由于陷落电子能吸收一定波长的光发生跃迁而使晶体着色,故而得名色心。

下面推导平衡时氧空位浓度与氧分压的关系。

根据质量作用定律,平衡时有

$$K = \frac{[e']^2 [\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] (p_{\text{O}_2})^{1/2}}{[\text{O}_{\text{O}}]} \quad (2.48)$$

式中,  $K$  为缺陷反应平衡常数,  $[e'] = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ ,同时空位浓度相对较小,可近似认为  $[\text{O}_{\text{O}}] = 1$ ,由此得

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (2.49)$$

由于电导率  $\sigma$  与  $[e']$  成正比,所以

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (2.50)$$

式2.50说明氧空位的浓度与氧分压的  $1/6$  次方成反比。氧分压越低,则氧空位浓度越高,也意味着电子浓度越高,材料的电导性越高。所以  $\text{TiO}_2$  材料如金红石质电容器在烧结时

对氧分压是十分敏感的,如在强氧化气氛中烧结,将得到金黄色电介质材料;如果烧结中氧分压不足,将获得灰黑色的  $n$  型半导体。

(2) 阳离子填隙型( $n$  型)

如果金属离子过剩,则形成间隙离子。 $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$  和  $\text{Cd}_{1+x}\text{O}$  属于这种类型。具有这种缺陷的结构如图 2.39 所示。此类氧化物在其相应的阳离子元素蒸汽中加热时,金属进入间隙位置,它是带正电的。为了保持电中性,等价的电子被束缚在间隙阳离子周围,这也是一种色心。如  $\text{ZnO}$  在  $\text{Zn}$  蒸汽中加热,颜色逐渐加深,缺陷反应方程式如下:



以上两个缺陷反应都是正确的。但实验证明,氧化锌在锌蒸气中加热生成单电荷间隙锌的方程是可行的。

(3) 阴离子间隙型( $p$  型)

阴离子过剩,也可能形成间隙阴离子,如图 2.40 所示。目前只发现  $\text{UO}_{2+x}$  有这种缺陷产生,它可以看做是  $\text{U}_2\text{O}_5$  在  $\text{UO}_2$  中的固溶体。由于阴离子进入间隙位置,为了保持电中性,结构中引入电子空穴,迫使部分正离子转变为高价。电子空穴也不局限于特定的正离子,它在电场作用下会运动,形成  $p$  型半导体。

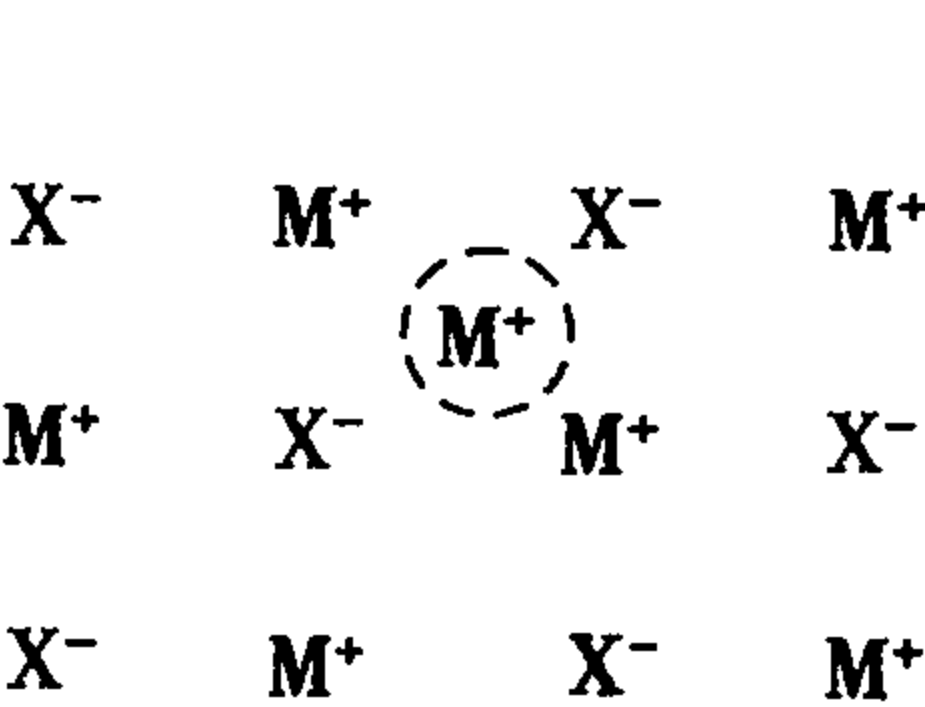


图 2.39 间隙阳离子使阳离子过剩的缺陷示意图

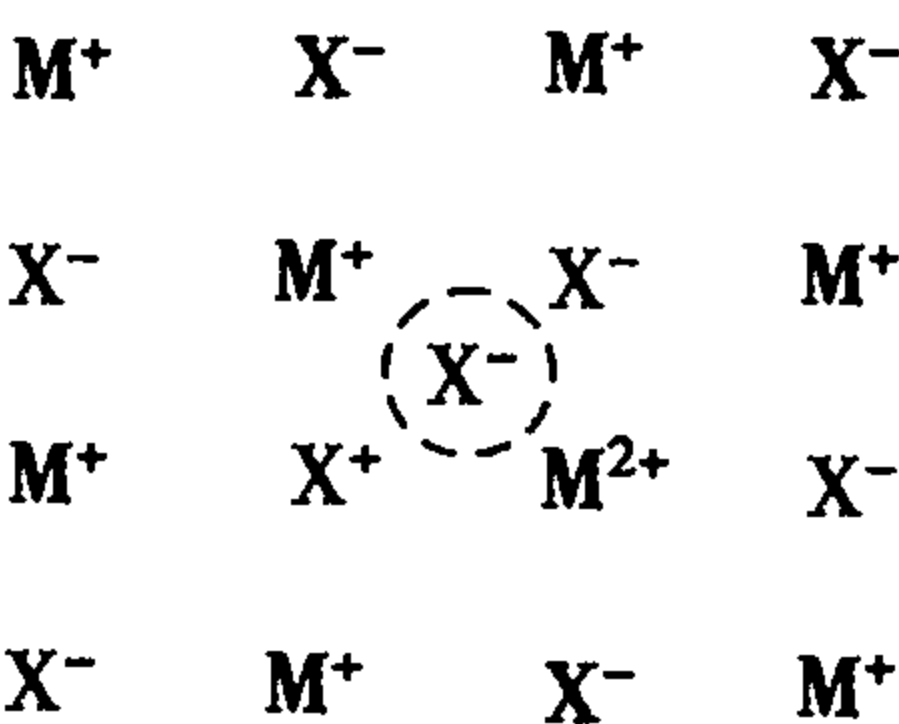


图 2.40 阴离子过剩型结构  
(以间隙阴离子存在,  $\text{M}^{2+} = \text{h}^{\cdot}$ )

这类非化学计量化合物的缺陷反应方程式可表示为



$$[\text{O}_i^{\cdot\cdot}] \propto P_{\text{O}_2}^{1/6} \tag{2.54}$$

可见,随着氧分压提高,间隙氧浓度增大,即电子空穴浓度增大,材料电导性提高。

(4) 阳离子空位型( $p$  型)

阴离子过剩,形成阳离子空位,如图 2.41 所示。 $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  和  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  属于这种类型。为了保持电中性,迫使阳离子给出电子而变为高价,产生阳离子空位和电子空穴。电子空穴在电场作用下运动,形成电子空穴导电,材料亦属于  $p$  型半导体。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  可以看作是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在  $\text{FeO}$  中的固溶体,即两个  $\text{Fe}^{3+}$  置换三个  $\text{Fe}^{2+}$ ,同时在晶格中形成一个阳离子空位,固溶式可写成  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_{(2/3)x})\text{O}$ ,其缺陷反应式为

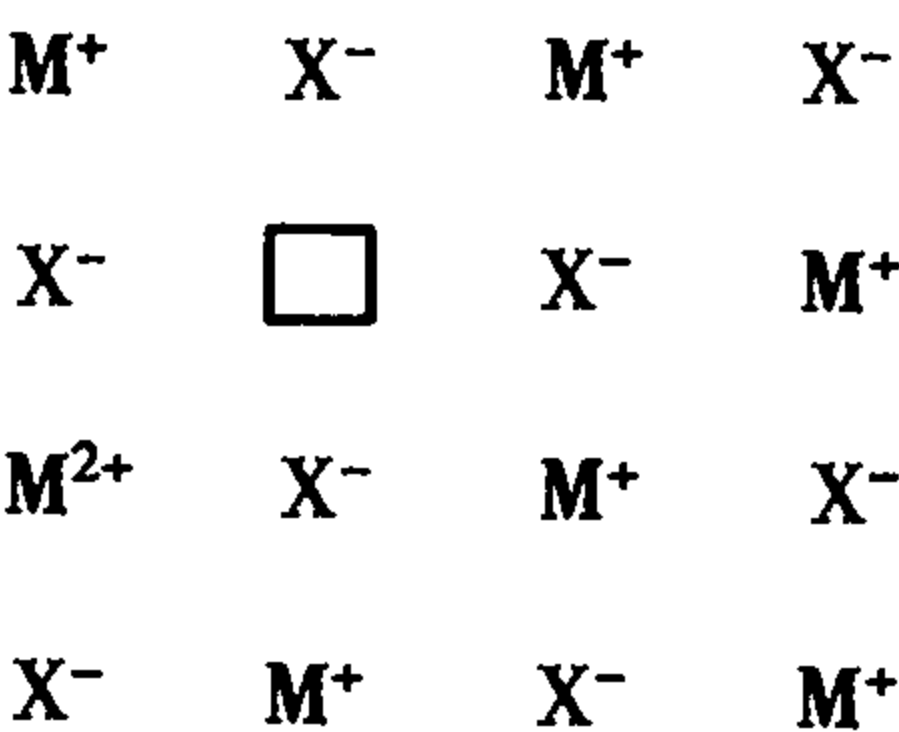
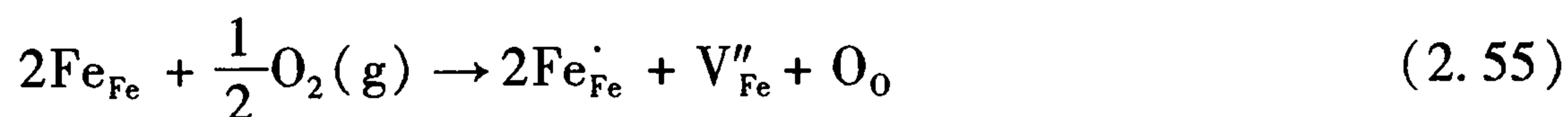


图 2.41 阳离子空位使阴离子过剩的缺陷示意图( $\text{M}^{2+} = \text{h}^{\cdot}$ )



铁离子空位带负电,为了保持电中性,两个电子空穴被吸引到 $[V_{\text{Fe}}'']$ 周围,形成一种 $V$ -色心。由质量作用定律可得

$$K = \frac{[\text{h}^{\cdot}]^2 [V_{\text{Fe}}''] [\text{O}_0]}{(p_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (2.57)$$

$$[\text{h}^{\cdot}] \propto p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (2.58)$$

随着氧分压增加,电子空穴浓度增大,电导率也相应升高。

综上所述,非化学计量化合物的形成以及缺陷浓度和气氛的性质及气压的大小密切相关。这与其他缺陷是不同的。非化学计量化合物与前述的不等价置换固溶体中的“组分缺陷”很类似。实际上,正是由于这种“组分缺陷”才使化学计量的化合物变成了非化学计量,只是这种不等价置换是发生在同一种离子中的高价态与低价态之间的相互置换,而一般不等价置换固溶体可以在不同离子之间进行。因此非化学计量化合物可以看成是变价元素中的高、低价态氧化物之间由于环境中氧分压的变化而形成的固溶体。它是不等价置换固溶体中的一个特例。

### 2.3.4 线缺陷

线缺陷又称位错。它是指晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动产生的应力作用,或由于晶体受到打击、切削、研磨等机械应力的作用,使晶体内部质点排列变形,原子行间相互滑移,而不再符合理想晶体的有秩序的排列而形成的缺陷。因为原子发生错排的范围只在一维方向上很大,所以被称为线状缺陷。位错的假说是在20世纪30年代为了解释金属的塑性变形而提出来的,20世纪50年代得到证实。位错是一种极为重要的晶体缺陷,对晶体的生长、相变、扩散、形变、断裂及其他许多物理化学性质都有重要影响。

#### (1) 位错的基本类型

位错包括刃型位错和螺型位错两种基本形态,以及由它们组成的混合型位错。

##### 1) 刃型位错

刃型位错如图2.42所示。设一简单立方晶体,在切应力的作用下发生局部滑移,发生局部滑移后晶体内在垂直方向出现了一个多余的半原子面,显然在晶格内产生了缺陷即位错,这种位错在晶体中有一个刀刃状的多余半原子面,所以称之为刃型位错。从图中可以看出位错线的上部邻近范围受压应力,而下部邻近范围受拉应力,离位错线较远处原子排列正常。通常称晶体上半部多出原子面的位错为正刃型位错,用符号“ $\perp$ ”表示,反之为负刃型位错,用“ $\text{T}$ ”表示。

##### 2) 螺型位错

螺型位错如图2.43所示。设想在简单立方晶体右端施加一切应力,使右端 $ABCD$ 滑移面上下两部分晶体发生一个原子间距的相对切变,从2.43(b)俯视图中可以看出,在已滑移区与未滑移区的交界处, $AB$ 线两侧的上下两层原子发生了错排和不对齐现象,它们围绕着 $AB$ 线连成了一个螺旋线,而被 $AB$ 线所贯穿的一组原来是平行的晶面则变成了一个以 $AB$ 线为轴的螺旋面。鉴于原子的这种排列特点,此种晶格缺陷被称为螺型位错。螺型位错分为左旋和右旋。以大拇指代表螺旋面前进方向,其他四指代表螺旋面的旋转方向,符合右手法则的称右旋

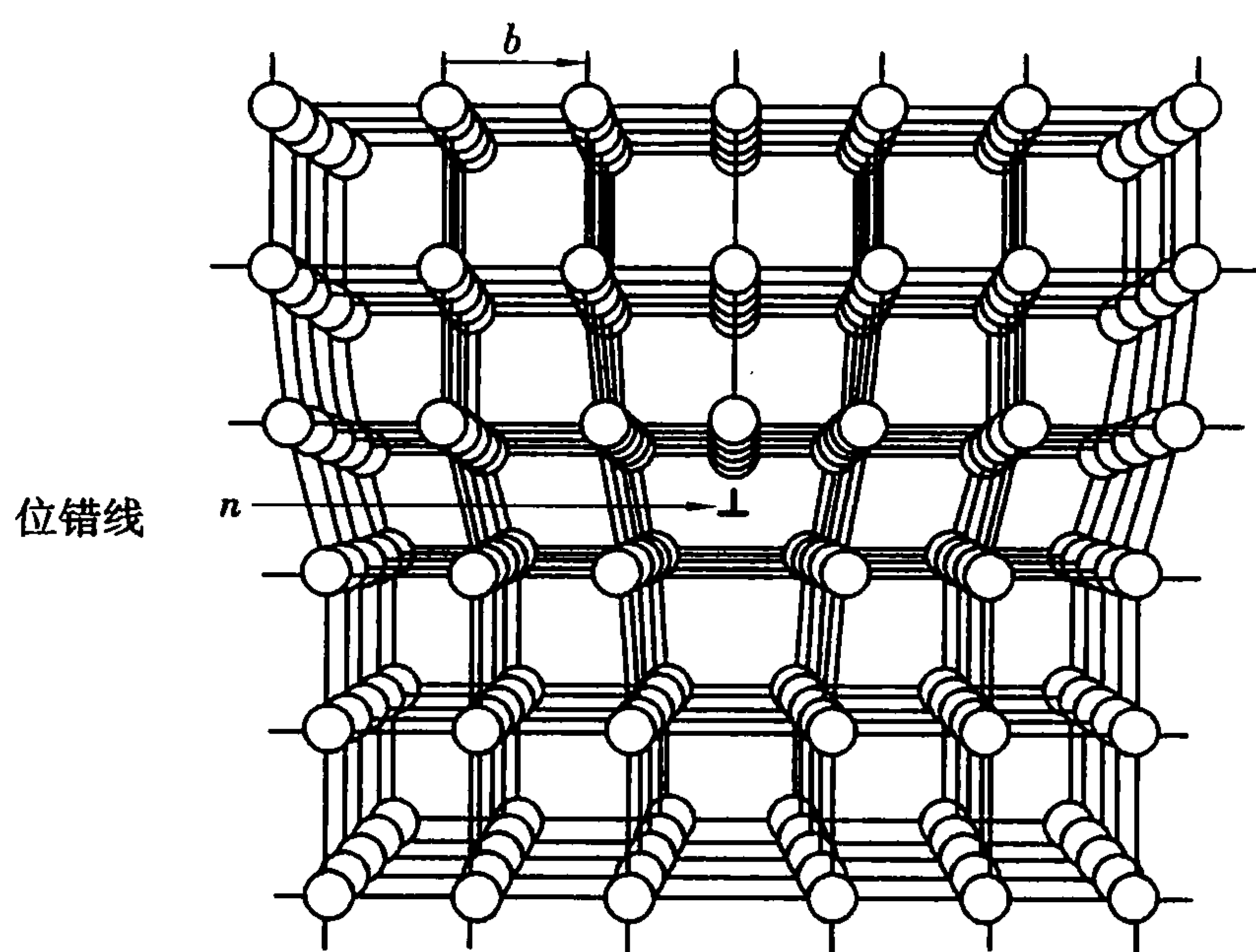


图 2.42 刃型位错

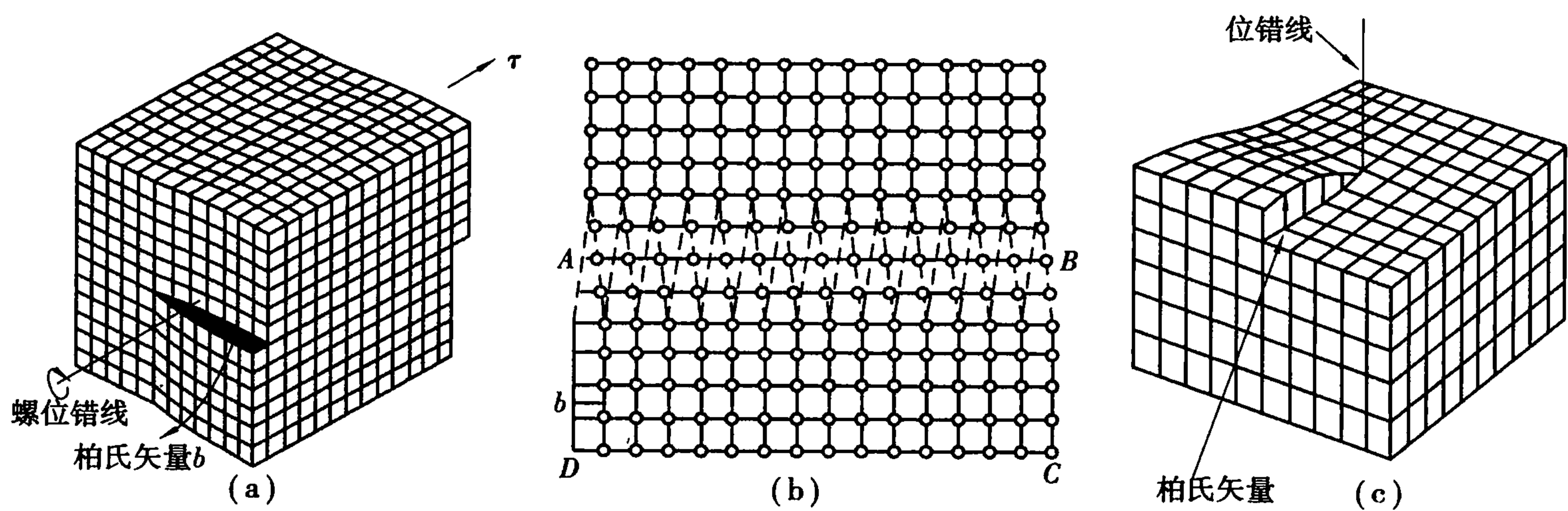


图 2.43 螺旋型位错示意图

螺旋位错,符合左手法则的称左旋螺旋位错。图 2.43 为右旋螺旋位错。

3)混合位错

实际的位错常常是混合型的,介于刃型和螺型之间,如图 2.44 所示,如果局部滑移从晶体的一角开始,然后逐渐扩大滑移范围,滑移区和未滑移区的交界为曲线  $AB$ 。在  $A$  处,位错线和滑移方向平行,是纯螺型位错;在  $B$  处,位错线和滑方向垂直,是纯刃型位错。其他  $AB$  上的各点,曲线和滑移方向既不垂直又不平行,原子排列介于螺型和刃型位错之间,所以称为混合型位错。

4)柏氏矢量

柏氏矢量是描述位错实质的重要物理量。是决定晶格偏离方向与大小的向量,可揭示位错的本质,是 1939 年柏格斯(J. M. Burgers)提出采用柏氏回路来定义的。通常将柏氏矢量称为位错强度,位错的许多性质如位错的能量,所受的力,应力场,位错反应等均与其有关。

柏氏矢量的确定方法:

先确定位错的方向(一般规定位错线垂直纸面时,由纸面向外为正),按右手法则做柏氏回路,右手大拇指指位错正方向,回路方向按右手螺旋方向确定。从实际晶体中任一原子  $M$  出发,避开位错附近的严重畸变区作一闭合回路  $MNOPQ$ ,回路每一步连结相邻原子。按同样方法在完整晶体中做同样回路,步数,方向与上述回路一致,这时终点  $Q$  和起点  $M$  不重合,由终点  $Q$  到起点  $M$  引一矢量  $QM$  即为柏氏矢量  $b$ 。柏氏矢量与起点的选择无关,也与路径无关,



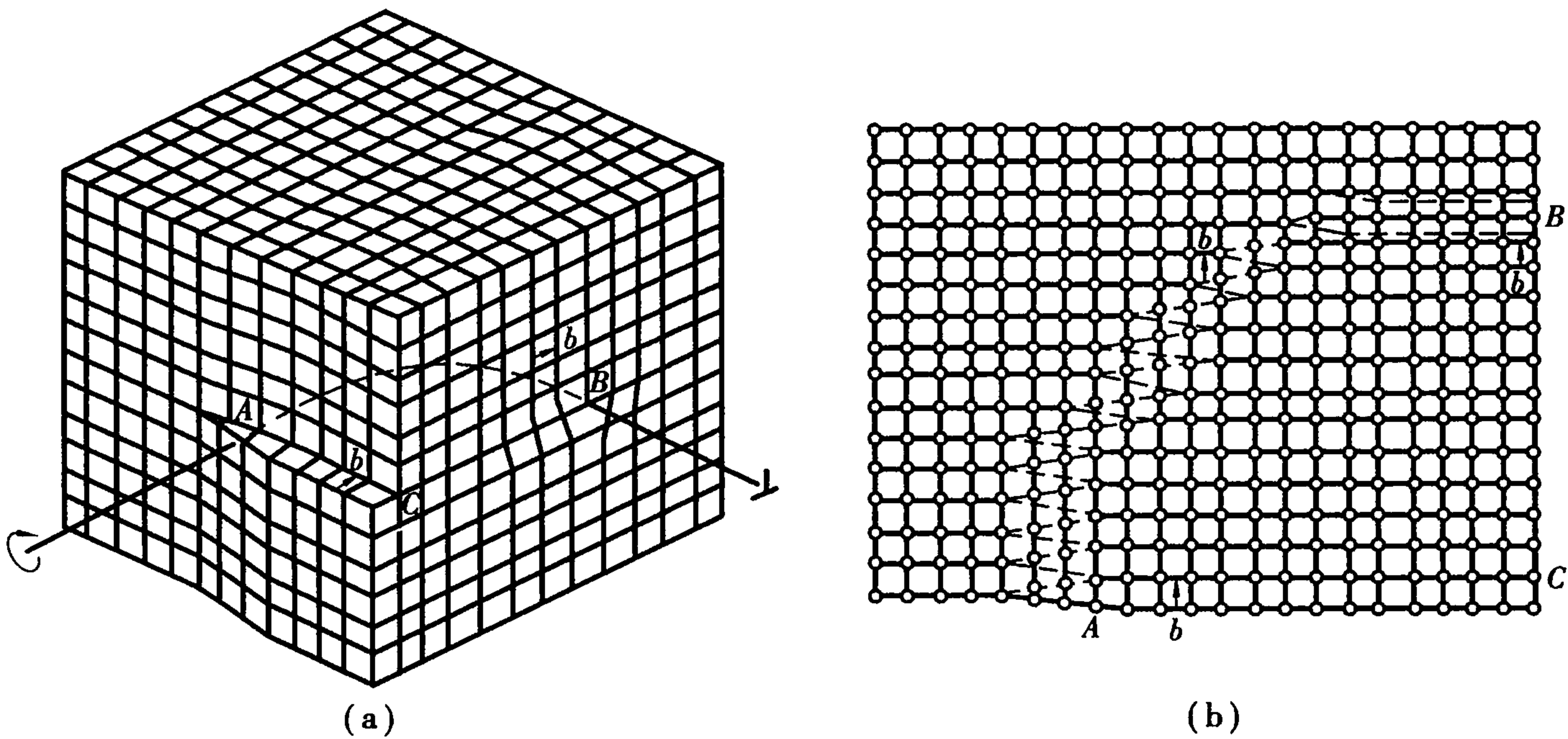


图 2.44 混合位错示意图

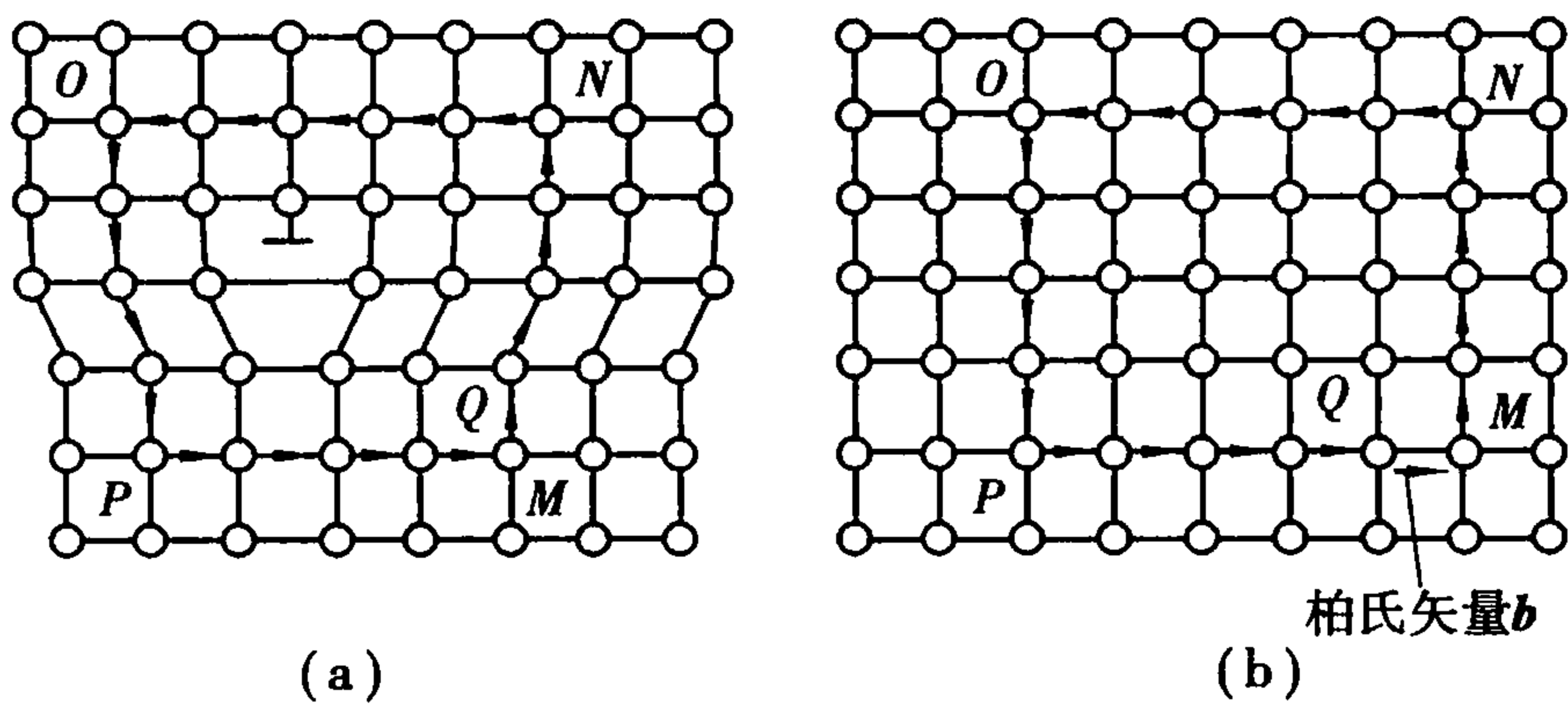


图 2.45 刃型位错柏氏矢量的确定

(a)有位错的晶体 (b)完整晶体

图 2.45、图 2.46 示出刃型位错与螺型位错柏氏矢量的确定方法及过程。

利用柏氏矢量  $b$  与位错线  $t$  的关系,可判定位错类型。若  $b \parallel t$  则为螺型位错,其中同向为右螺,反向为左螺,如图 2.46。若  $b \perp t$  为刃型位错,其正负用右手法则判定,右手拇指、食指与中指构成一直角坐标系,以食指指向  $t$  方向,中指指向  $b$  正方向,则拇指代表多余半原子面方向,多余半原子面在上称正刃型位错,反之称负刃型位错。

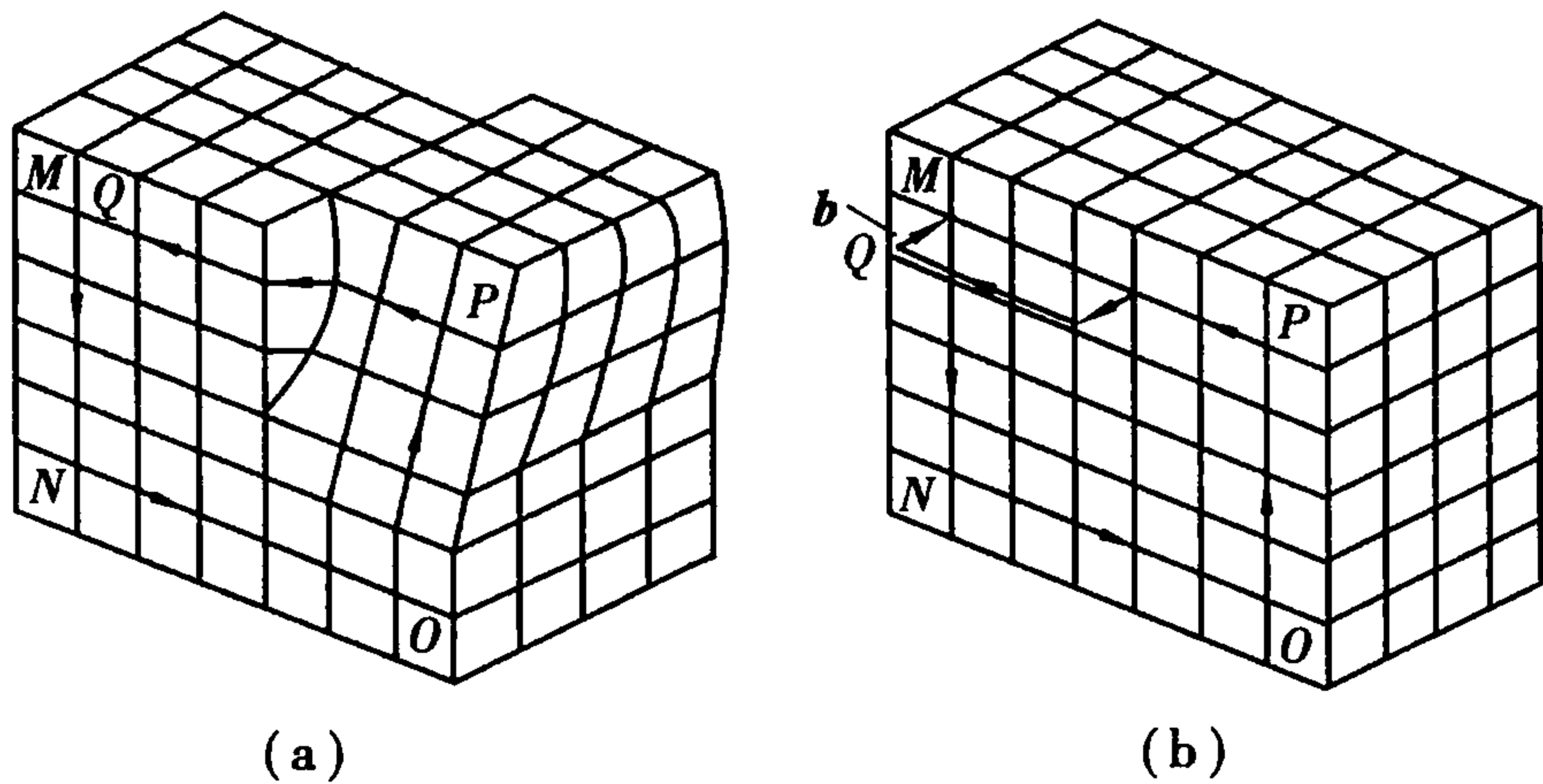


图 2.46 螺型位错柏氏矢量的确定

(a)有位错的晶体 (b)完整晶体

(2) 位错的运动

位错的运动是位错的重要性质之一,它与晶体的力学性能如强度、塑性、断裂等密切相关。

位错的运动有两种基本形式：滑移和攀移，其中滑移最为重要。

1) 位错的滑移

在一定的切应力的作用下，位错在滑移面上受到垂直于位错线的作用力。当此力足够大，足以克服位错运动受到的阻力时，位错便可以沿着滑移面移动，这种沿着滑移面移动的位错运动称为滑移。刃型位错的滑移如图 2. 47 所示，对含刃型位错的晶体外加切应力，切应力方向平行于柏氏矢量，位错周围原子只要移动很小距离，就使位错由图 2. 47(a) 所示的位置移动到图 2. 47(b) 所示的位置。当位错运动到晶体表面时，整个上半部晶体相对下半部移动了一个柏氏矢量，晶体表面产生了高度为  $b$  的台阶，如图 2. 47(c) 所示。刃型位错的柏氏矢量  $b$  与位错线  $t$  互相垂直，故滑移面为  $b$  与  $t$  决定的平面，它是唯一确定的。

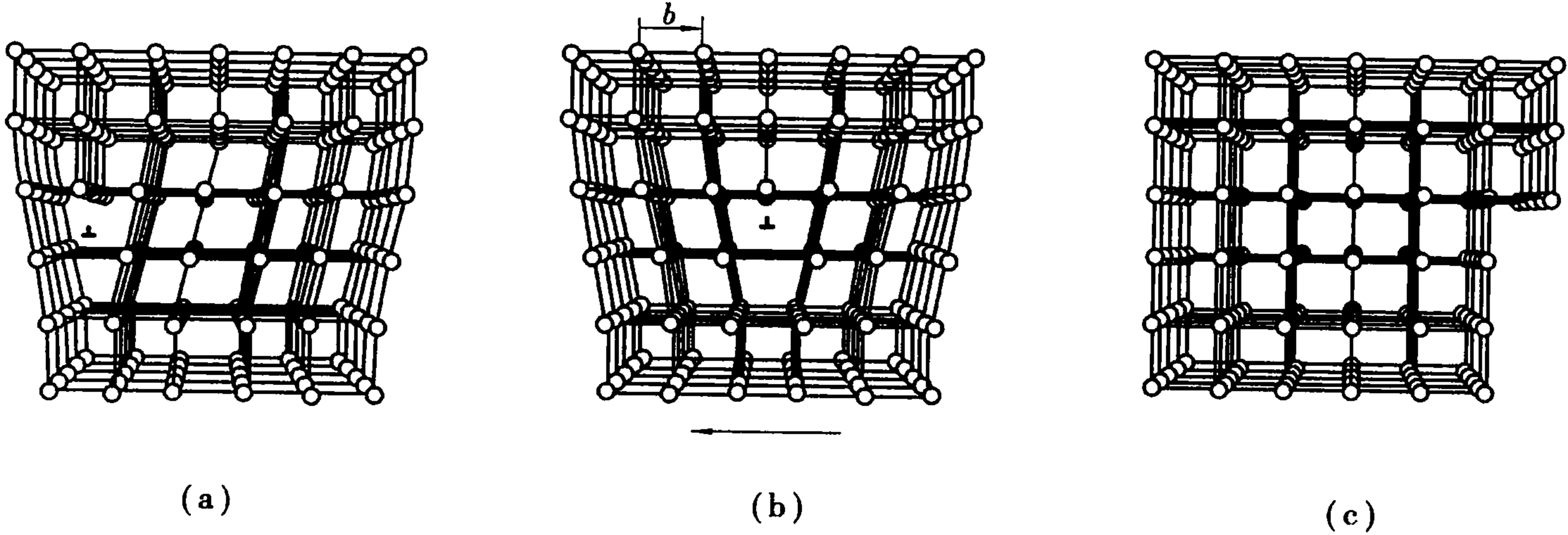


图 2. 47 刃型位错的滑移

位错滑移的特点：

- ①刃型位错滑移的切应力方向与位错线垂直，而螺型位错滑移的切应力方向与位错线平行；
- ②无论刃型位错还是螺型位错，位错的运动方向总是与位错线垂直的；(柏氏矢量方向代表晶体的滑移方向)；
- ③刃型位错引起的晶体的滑移方向与位错运动方向一致，而螺型位错引起的晶体的滑移方向与位错运动方向垂直；

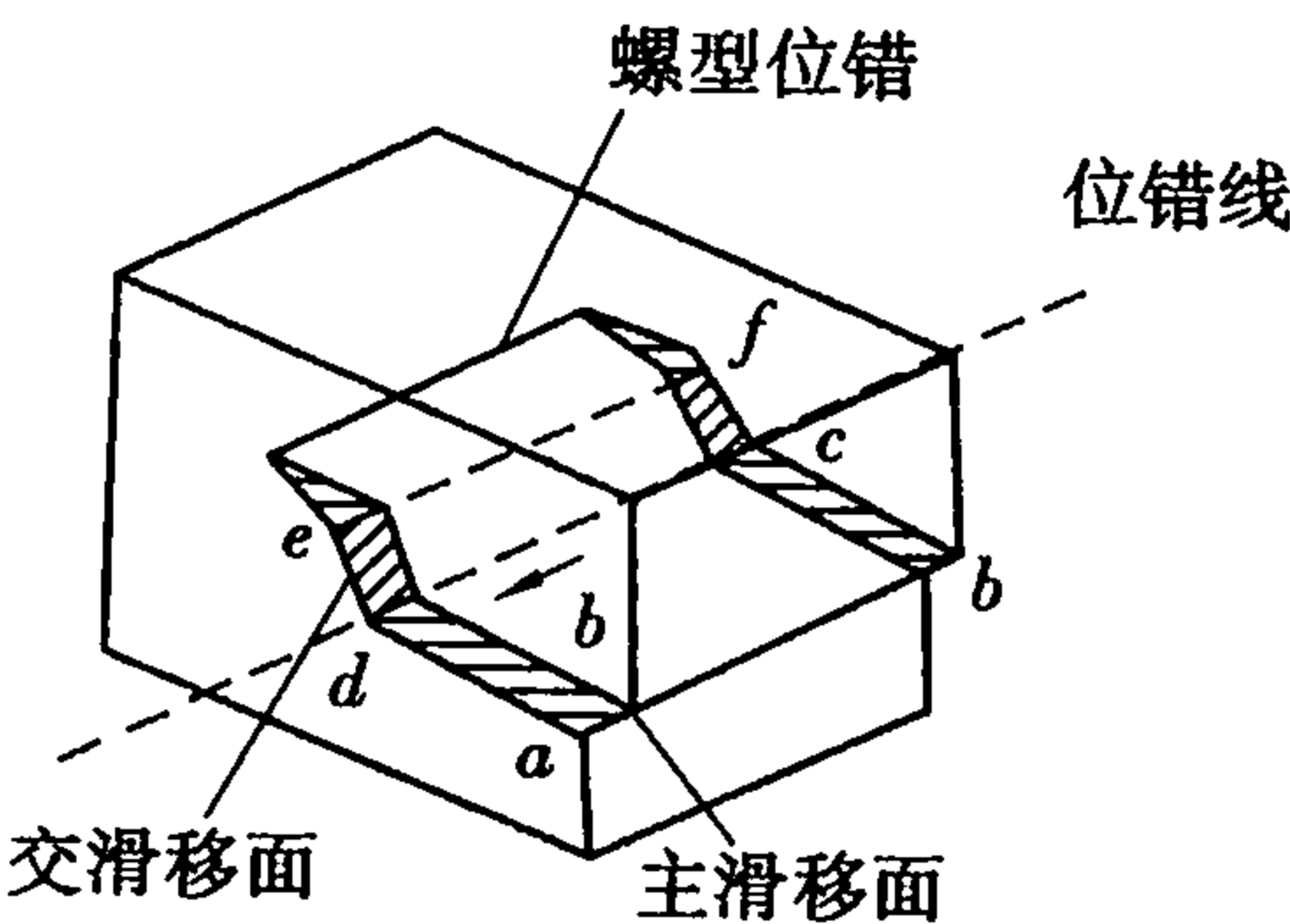


图 2. 48 交滑移

- ④使位错滑移的切应力方向与柏氏矢量一致；位错滑移后，滑移面两侧晶体的相对位移与柏氏矢量一致；
- ⑤对螺型位错，如果在原滑移面上运动受阻时，有可能转移到与之相交的另一滑移面上继续滑移，这称为交滑移。如图 2. 48 所示。

2) 位错的攀移

只有刃型位错才能发生攀移运动，螺型位错是不会攀移的。刃型位错除了可以在滑移面上滑移外，还可以在垂直滑移面的方向上运动即发生攀移。攀移的实质是多余半原子面的伸长或缩短。通常把多余半原子面向上移动称正攀移，向下移动称负攀移，如图 2. 49 所示。空位扩散到位错的刃部，使多余半原子面缩短叫正攀移，如图 2. 49(a) 所示。

刃部的空位离开多余半原子面，相当于原子扩散到位错的刃部，使多余半原子面伸长，位错向下攀移称为负攀移，如图 2. 49(c) 所示。

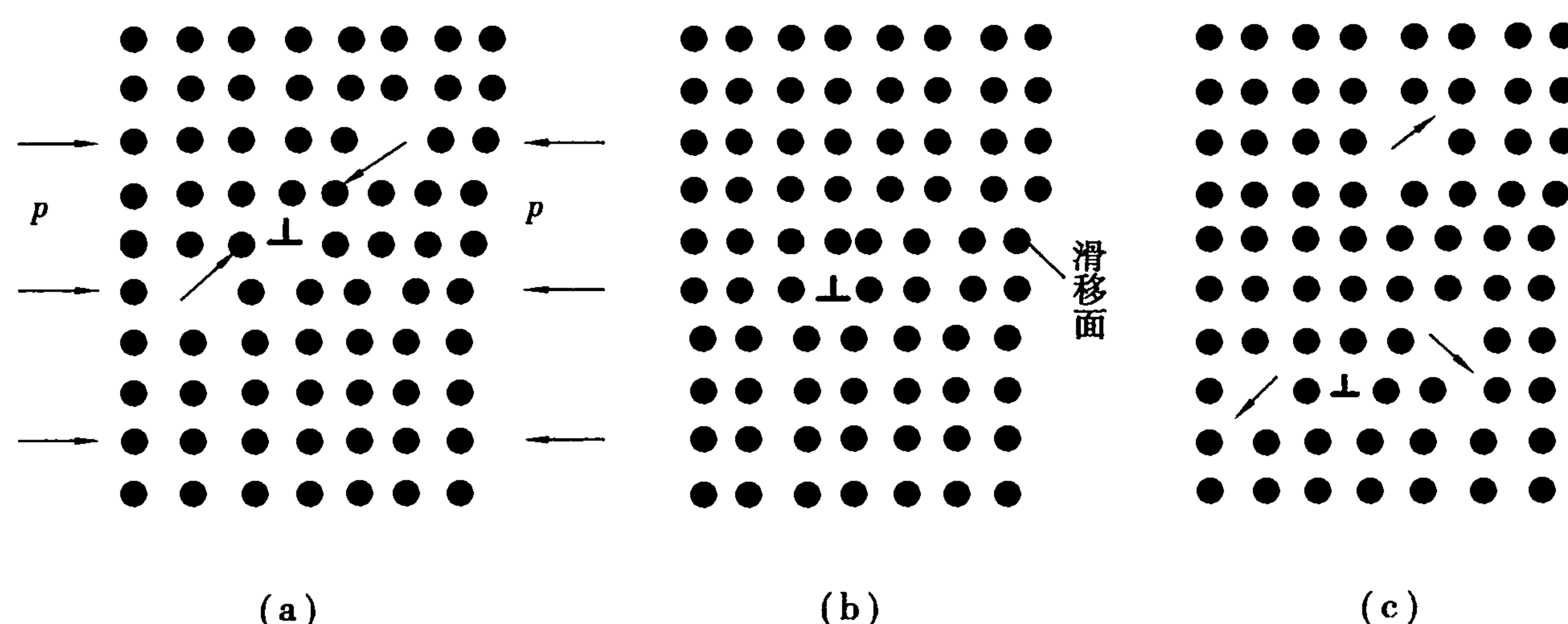


图 2.49 刃型位错的攀移

(a) 正攀移 (b) 原始位置 (c) 负攀移

### 2.3.5 面缺陷

面缺陷主要发生在晶体的表面、界面及晶界。

**界面:**通常包含几个原子层厚的区域,其原子排列及化学成分不同于晶体内部,可视为二维结构分布,也称为晶体的面缺陷。界面对晶体的物理、化学和力学等性能产生重要的影响。包括:外表面和内界面。外表面:指固体材料与气体或液体的分界面。它与摩擦、吸附、腐蚀、催化、光学、微电子等密切相关。内界面:分为晶粒界面、亚晶界、孪晶界、相界面等。

#### (1) 外表面

**特点:**外表面上的原子部分被其他原子包围,即相邻原子数比晶体内部少;表面成分与体内不一;表面层原子键与晶体内部不相等,能量高;表层点阵畸变等。

**表面能:**晶体表面单位面积自由能的增加,可理解为晶体表面产生单位面积新表面所做的功:

$$\Gamma = dW/ds \quad (2.59)$$

表面能与表面原子排列致密度相关,原子密排的表面具有最小的表面能;表面能与表面曲率相关,曲率大则表面能大;表面能对晶体生长、新相形成有重要作用。

#### (2) 晶界和亚晶界

**晶界:**在多晶粒物质中,属于同一固相但位向不同的晶粒之间的界面称为晶界。晶粒平均直径:0.015 ~ 0.25 mm。每一个晶粒中原子排列的取向也不完全一致,晶粒中若干个位向稍有差异的晶粒称为亚晶粒;平均直径约 0.001 mm。

**晶界位置的确定:**对二维点阵,两个晶粒位相差  $\theta$ ;晶界对某点阵面的夹角  $\varphi$ ,见图 2.50 (a)所示。对于三维点阵,两个晶粒的位相差(三个位相角度,  $x, y, z$ ),晶界的相对位置(两个  $x, z$ )总共五个位向角度。

根据相邻晶粒位相差,可以把晶界分为小角度晶界和大角度晶界。前者相邻晶粒的位相差小于  $10^\circ$ ,亚晶界一般为  $2^\circ$ 左右。后者相邻晶粒的位相差大于  $10^\circ$ 。一般多晶体各晶粒之间的晶界属于大角度晶界。相邻亚晶粒之间的界面称为亚晶界,属于小角度晶界。图 2.51 给出了小角度晶界和大角度晶界示意图。

当晶界两侧的晶粒位向差很小时,晶界基本上由位错组成。最简单的情况是对称倾斜晶

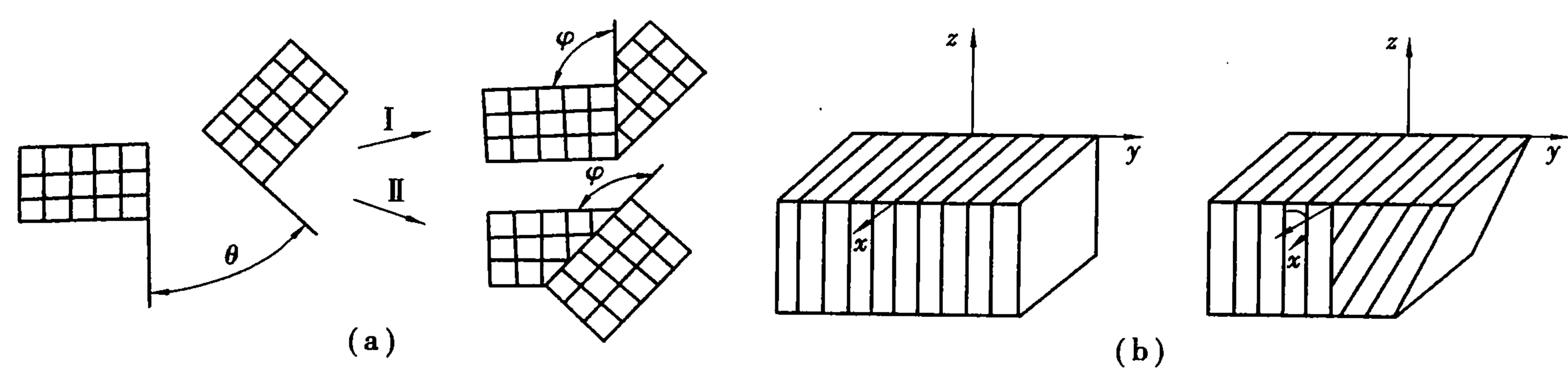


图 2.50 晶粒位相差的确定

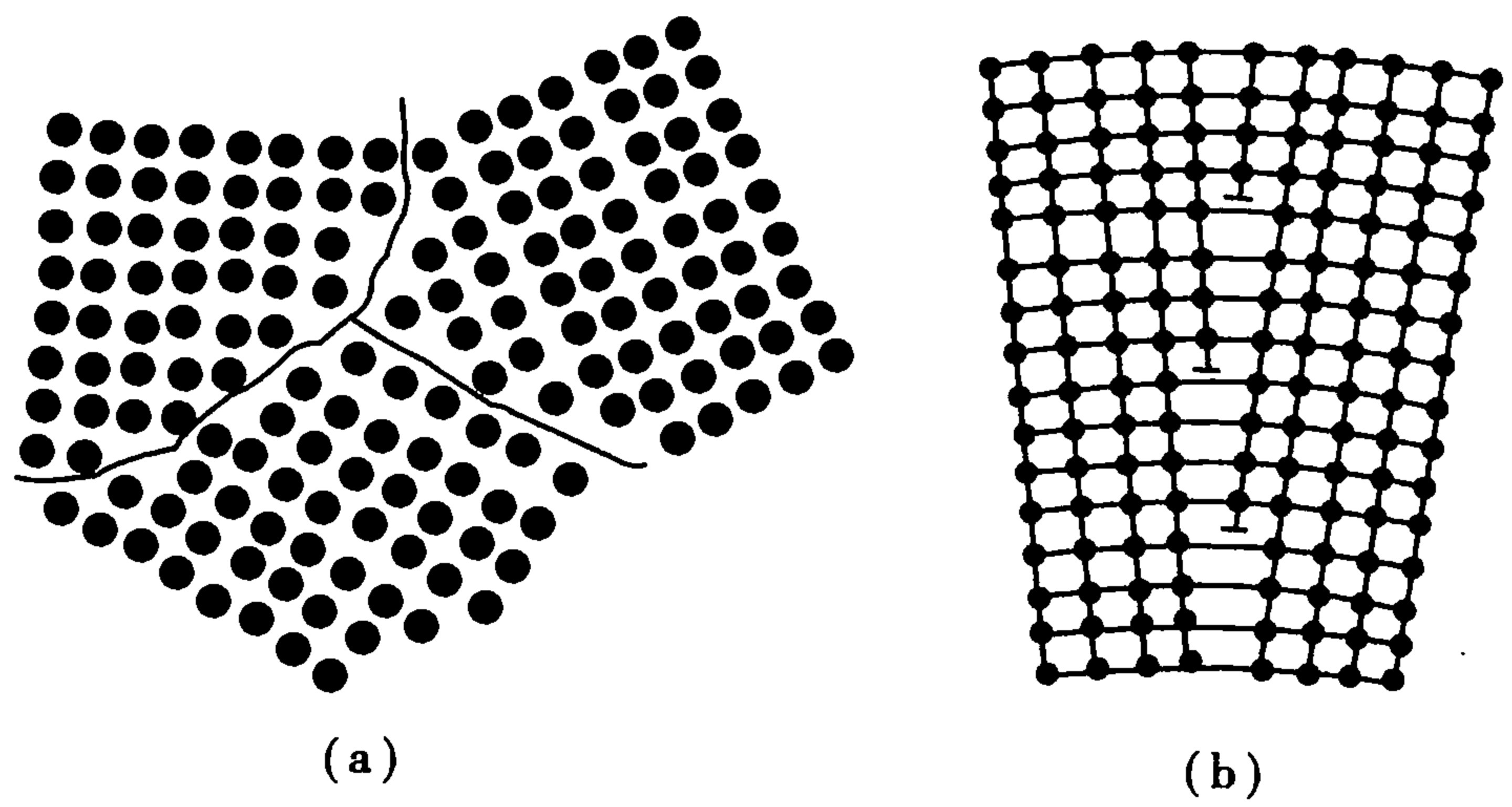


图 2.51 小角度晶界和大角度晶界  
(a)大角度晶界 (b)小角度晶界

界,即晶界两侧的晶粒相对于晶界对称地倾斜了一个很小的角度。由一系列柏氏矢量相互平行的位错排列而成。

当晶粒间的位向差增大到一定程度后,位错已经难以协调相邻晶粒之间的位向差,已经不再能够用简单的位错模型来描述大角度晶界。但可以简单地予以描述:大角度晶界相当于两晶粒之间的过渡层,是仅有 2~3 个原子厚度的薄层,虽然也有一些原子存在较为规则的有序排列,但总体上来讲,原子排列无序,也比较稀疏。

孪晶界:两个晶体(或一个晶体的两部分)沿一个公共晶面构成镜面对称的位相关系,这两个晶体称为孪晶;这一公共晶面称为孪晶面(孪晶界),如图 2.52 所示。又可以细分为共格孪晶界和非共格孪晶界。孪晶的形成与堆垛层错密切相关,根据孪晶形成原因,有形变孪晶、生长孪晶和退火孪晶。

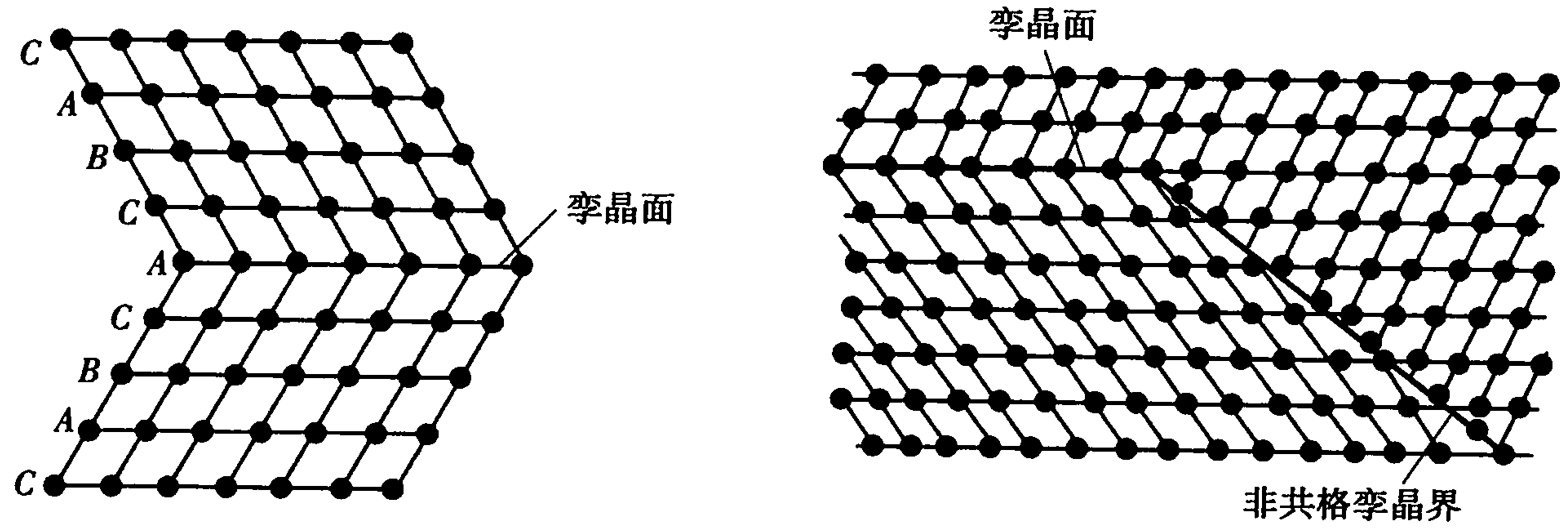


图 2.52 孪晶面

晶界的特性:

①晶粒的长大和晶界的平直化能减少晶界面积和晶界能,在适当的温度下是一个自发的



过程;

②晶界处原子排列不规则,常温下对位错的运动起阻碍作用,宏观上表现出提高强度和硬度;而高温下晶界由于其黏滞性,易使晶粒间滑动;

③晶界处有较多的缺陷,如空穴、位错等,具有较高的动能,原子扩散速度比晶内高;

④固态相变时,新相易在晶界处成核;

⑤由于成分偏析和内吸附现象,晶界容易富集杂质原子,晶界熔点低,侵蚀速率快,是离子进行快速扩散的通道。

## 习 题 2

### 1. 名词解释

(1)萤石型和反萤石型

(2)二八面体型与三八面体型

(3)类质同晶和同质多晶

(4)尖晶石与反尖晶石

(5)弗伦克尔缺陷与肖特基缺陷

(6)刃型位错与螺型位错

2. MgO 晶体结构中,  $\text{Mg}^{2+}$  半径为 0.072 nm,  $\text{O}^{2-}$  半径为 0.140 nm, 计算 MgO 晶体中离子堆积系数(球状离子所占据晶胞的体积分数); 计算 MgO 的密度。

### 3. 试解释

(1)在 AX 型晶体结构中, NaCl 型结构最多;

(2)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  晶体结构中, 按  $r^+/r^-$  与配位数关系,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  都填充八面体空隙, 但在该结构中  $\text{Mg}^{2+}$  进入四面体空隙,  $\text{Al}^{3+}$  填充八面体空隙; 而在  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  结构中,  $\text{Mg}^{2+}$  填充八面体空隙, 而一半  $\text{Fe}^{3+}$  填充四面体空隙。

(3)绿宝石和透辉石中 Si:O 都为 1:3, 前者为环状结构, 后者为链状结构。

4. 同为碱土金属阳离子  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , 其卤化物  $\text{BeF}_2$  和  $\text{SiO}_2$  结构相同,  $\text{MgF}_2$  与  $\text{TiO}_2$  (金红石型) 结构相同,  $\text{CaF}_2$  则有萤石型结构, 分析其原因。

5. 叙述硅酸盐晶体结构分类原则及各种类型的特点, 并举一例说明之。

6. 试述晶体结构中点缺陷的类型。以通用的表示法写出晶体中各种点缺陷的表示符号。试举例写出  $\text{CaCl}_2$  中  $\text{Ca}^{2+}$  置换 KCl 中  $\text{K}^+$  或进入到 KCl 间隙中去的两种点缺陷反应表示式。

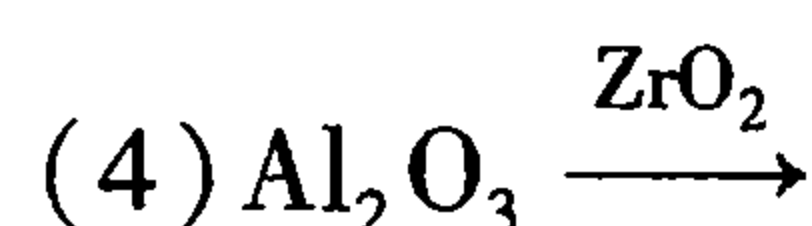
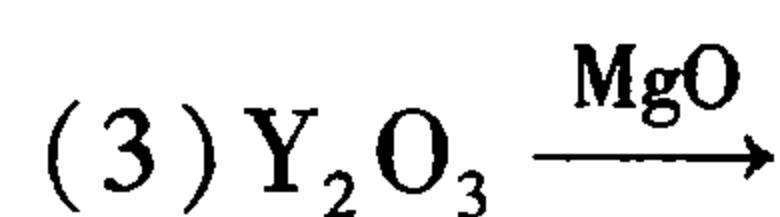
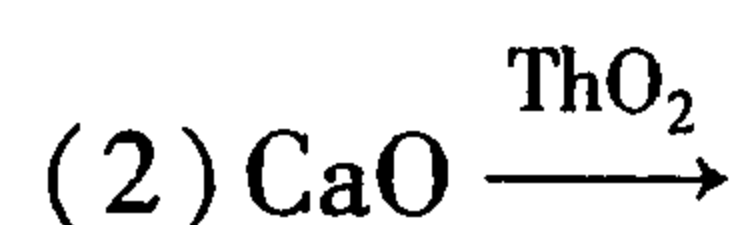
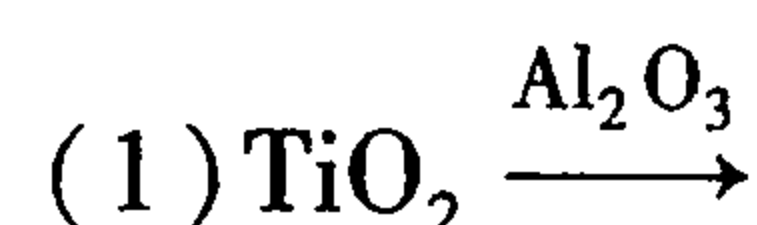
### 7. 回答问题:

(1)在 MgO 晶体中, 肖特基缺陷的生成能为 6eV, 计算在 25 °C 和 1 600 °C 时热缺陷的浓度。

(2)如果 MgO 晶体中, 含有  $1.0 \times 10^{-6}$  mol 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  杂质, 则在 1 600 °C 时, MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势? 说明原因。

8. 对某晶体的缺陷测定生成能为 84 kJ/mol, 计算该晶体在 1 000 K 和 1 500 K 时的缺陷浓度。

9. 试写出下列缺陷方程:



10. 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关,如果增大周围氧气的分压,非化学计量化合物  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  及  $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$  的密度将发生怎样变化? 为什么?

11. 非化学计量氧化物  $\text{TiO}_{2-x}$  的制备强烈依赖于氧分压和温度:

(1) 试列出其缺陷反应式。

(2) 求其缺陷浓度表达式。

12. 试述影响置换型固溶体的固溶度的条件。

13. 试阐明固溶体、晶格缺陷和非化学计量化合物三者之间的异同点。列出简明表格比较。

14.  $\text{ZnO}$  是六方晶系,  $a = 0.3242 \text{ nm}$ ,  $c = 0.5195 \text{ nm}$ , 每个晶胞中含两个  $\text{ZnO}$  分子, 测得晶体密度分别为  $5.74 \text{ g/cm}^3$ ,  $5.606 \text{ g/cm}^3$ , 求这两种情况下各产生什么形式的固溶体?

15. 对于  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 其正、负离子半径比分别为 0.47, 0.36 和 0.40。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形成连续固溶体。(a) 这个结果可能吗? 为什么? (b) 试预计, 在  $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  系统中的固溶度是有限还是很大? 为什么?

16. 用  $0.2 \text{ mol YF}_3$  加入  $\text{CaF}_2$  中形成固溶体, 实验测得固溶体的晶胞参数  $a = 0.55 \text{ nm}$ , 测得固溶体密度  $\rho = 3.64 \text{ g/cm}^3$ , 试计算说明固溶体的类型? (元素的相对原子质量:  $\text{Y} = 88.90$ ;  $\text{Ca} = 40.08$ ;  $\text{F} = 19.00$ )

# 第 3 章

## 无机熔体与非晶态固体

气体、液体和固体是物质在自然界中存在的三种形式。其中,固体又包括晶体和非晶体两种形式。晶体的结构特点是质点在三维空间有规则的排列,即在空间上近程和远程都是有序的。而非晶态固体的结构特点是近程有序而远程无序。非晶态固体是天然材料和人工合成材料中广泛存在的一种结构状态。无机非金属材料、高分子聚合物和金属中都存在非晶态结构。由于非晶态固体中的离子、原子或分子的排列没有规则,结构无对称特性。

非晶体主要包括玻璃体和高聚体,如橡胶、沥青等。无机玻璃和橡胶虽然在宏观性质上有很大差别,但两者在微观上具有相似的结构特征,即近程有序和远程无序。由于非晶体、玻璃体和无定形体三个概念均是相对晶体而言的,结构都具有“远程无序”的特征,因此常被视为同义词而混用。

玻璃没有严格的定义,通常是指将原料加热熔融(称为熔体),然后快速冷却或过冷却而形成玻璃态。在陶瓷材料中一般都含有一定数量的玻璃相,且玻璃相的组成、结构和数量对陶瓷材料的性能影响很大。由于玻璃是由熔体过冷却而形成的,其结构和熔体的结构具有一定的联系,所以本章主要介绍硅酸盐熔体、玻璃体的结构与性能、常见的玻璃种类以及非晶态材料。

### 3.1 熔体的结构

熔体的组成复杂、黏度大,且处于高温态,因此对熔体的结构研究比较困难。目前,对熔体结构的认识进展很大,提出的相关理论有“近程有序”理论、“聚合”理论、“核前群”理论等,以解释熔体结构的本质。

通过 X 射线衍射分析  $\text{SiO}_2$  的气体、熔体、玻璃和晶体,并分析比较不同介质的 X 射线衍射图谱,如图 3.1 所示。X 射线衍射结果表明,当  $\theta$  角很小时,气体的散射强度极大,熔体和玻璃均无显著散射现象;但  $\theta$  角增大时,在对

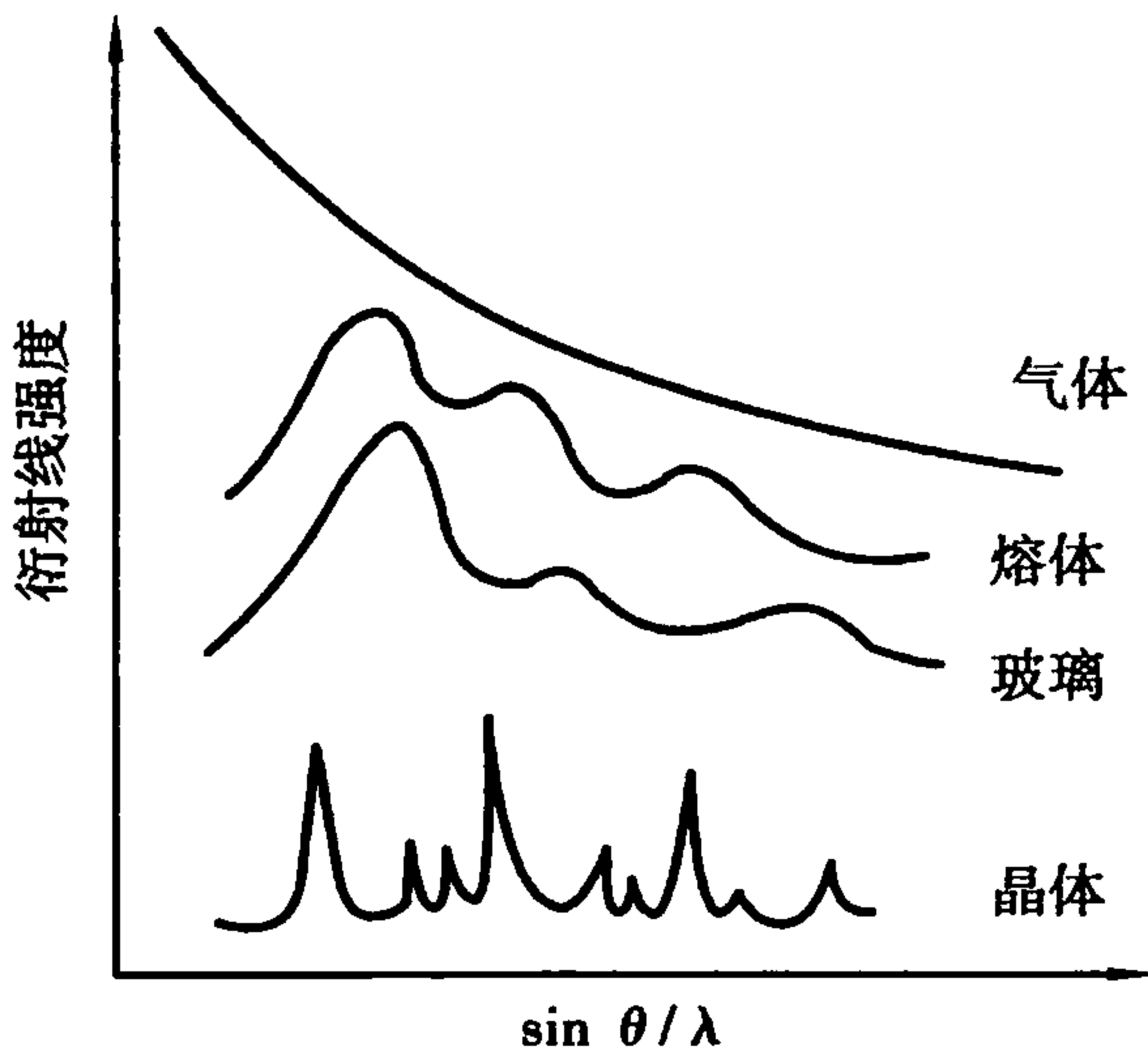


图 3.1 气体、熔体、玻璃和晶体的 X 射线衍射图

应于石英晶体的衍射峰位置,熔体和玻璃体的衍射曲线与晶体的不同,晶体呈现的是尖锐的峰,而熔体和玻璃体呈现弥散状的衍射强度最高值,这表明熔体和玻璃体结构很相似,它们的结构中存在近程有序的区域。近年来,随着结构检测方法和计算技术的发展,熔体的有序部分被证实。石英熔体由大大小小的含有序区域的熔体聚合体构成,这些聚合体是石英晶体在高温分化的产物,因此局部的有序区域保持了石英晶体的近程有序特征。

硅酸盐熔体的结构主要取决于形成硅酸盐熔体的条件。硅酸盐的熔体倾向于形成相当大的,形状不规则的,短程有序的离子聚集体。这是因为  $\text{Si}^{4+}$  电荷高、半径小,使它具有被尽可能多的氧离子包围的能力;而且硅氧键的键性含有相当大成分的共价键性质,使硅氧键带有方向性。前者根据配位多面体的几何分析,硅离子要和四个氧离子配位;后者使硅氧键形成的键角和四面体的夹角(约  $109^\circ$ )相符。总之,硅氧离子有着很强的形成硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  的能力,因此熔体中硅氧比在 4 : 1 时,它们就形成独立的  $[\text{SiO}_4]$ 。由于  $\text{Si}-\text{O}$  键具有高键能、低配位和方向性的特点, $\text{SiO}_2$  熔体中以  $[\text{SiO}_4]$  为基本单元,通过 4 个顶角的  $\text{O}^{2-}$  扩展延伸,形成三维架状结构。与石英晶体有规则排列的三维架状结构相比,熔体的三维结构存在着扭曲变形,质点排列没有规律,如图 3.2 所示。当硅氧比减小时,如在熔体中加入碱土或碱金属氧化物( $\text{RO}$  或  $\text{R}_2\text{O}$ ),由于  $\text{R}-\text{O}$  键的键型以离子键为主,而  $\text{R}-\text{O}$  键的键强比  $\text{Si}-\text{O}$  键弱得多, $\text{Si}$  把  $\text{R}-\text{O}$  上的氧离子拉到自己的周围。在熔体中与两个硅相连的氧为桥氧( $\text{O}_b$ ),与一个硅相连的氧为非桥氧( $\text{O}_{nb}$ )。在  $\text{SiO}_2$  熔体中,由于  $\text{RO}$  或  $\text{R}_2\text{O}$  的加入,使原来的桥氧键( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ )断裂,如图 3.3 所示。断裂后的非桥氧键的键强、键长和键角都发生变化。随着  $\text{RO}$  或  $\text{R}_2\text{O}$  的不断加入,体系中的硅氧比不断减少,熔体中的桥氧键随之不断发生断裂, $[\text{SiO}_4]$  的连接方式由最初

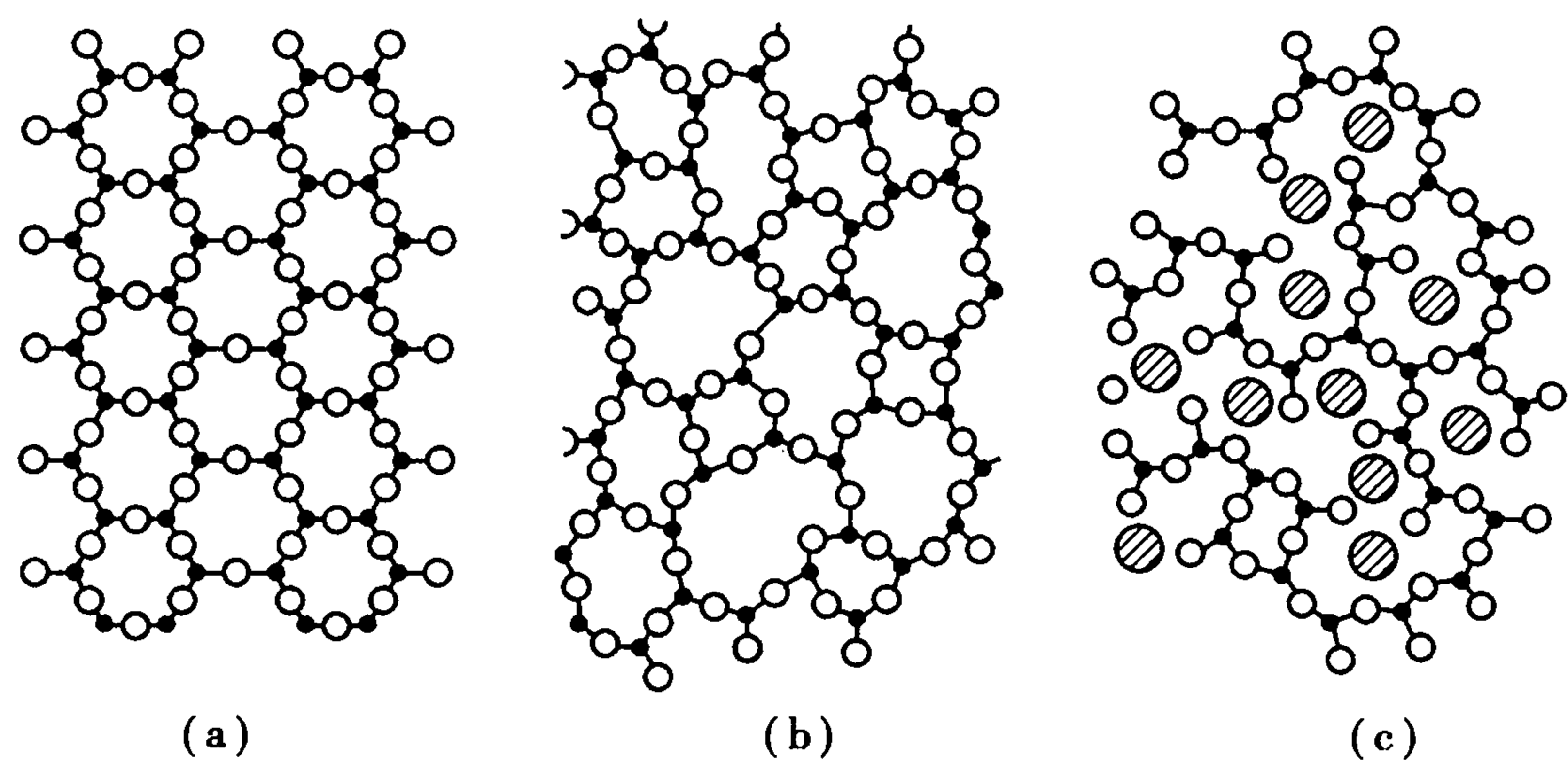


图 3.2 石英晶体和石英玻璃、钠硅玻璃的结构比较  
(a)石英晶体 (b)石英玻璃 (c)钠硅玻璃

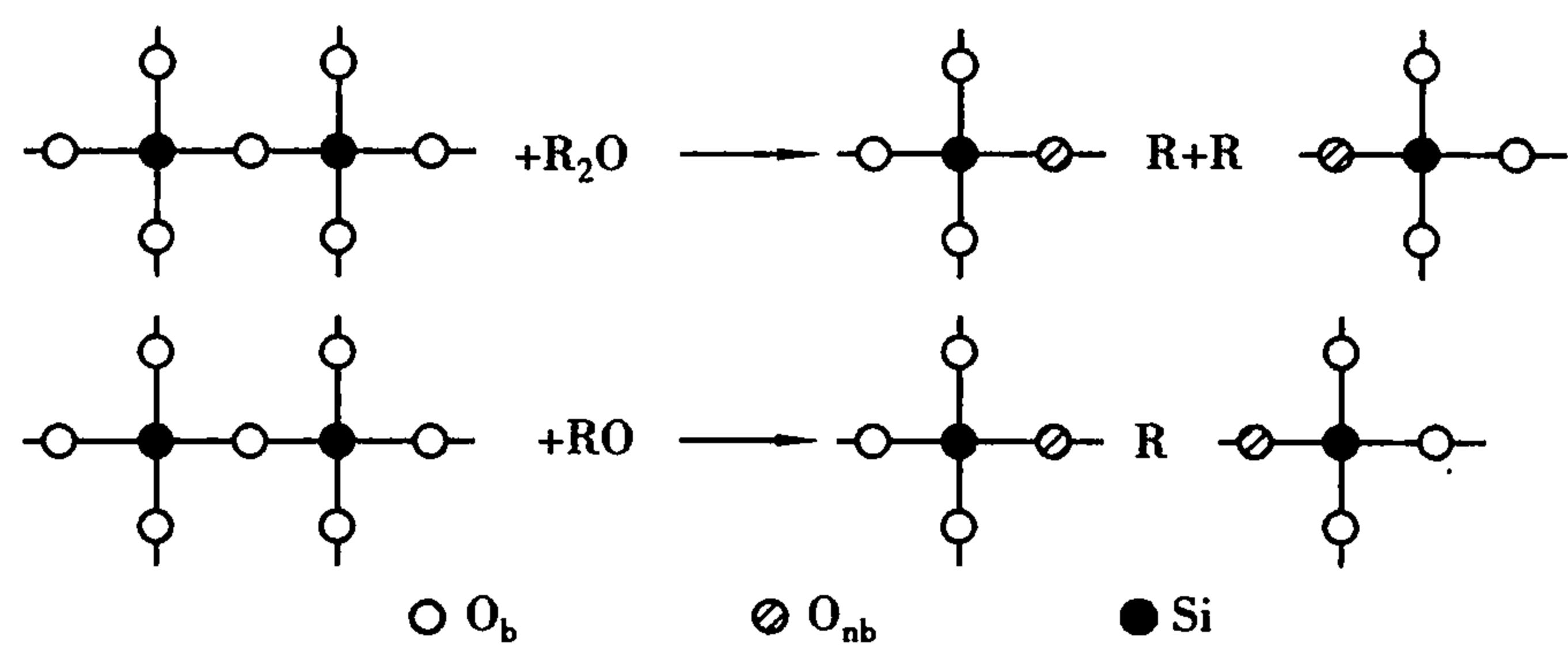


图 3.3  $\text{R}_2\text{O}$  和  $\text{RO}$  与  $\text{Si}-\text{O}$  网络反应示意图



图 3.4 四面体网络被碱分化

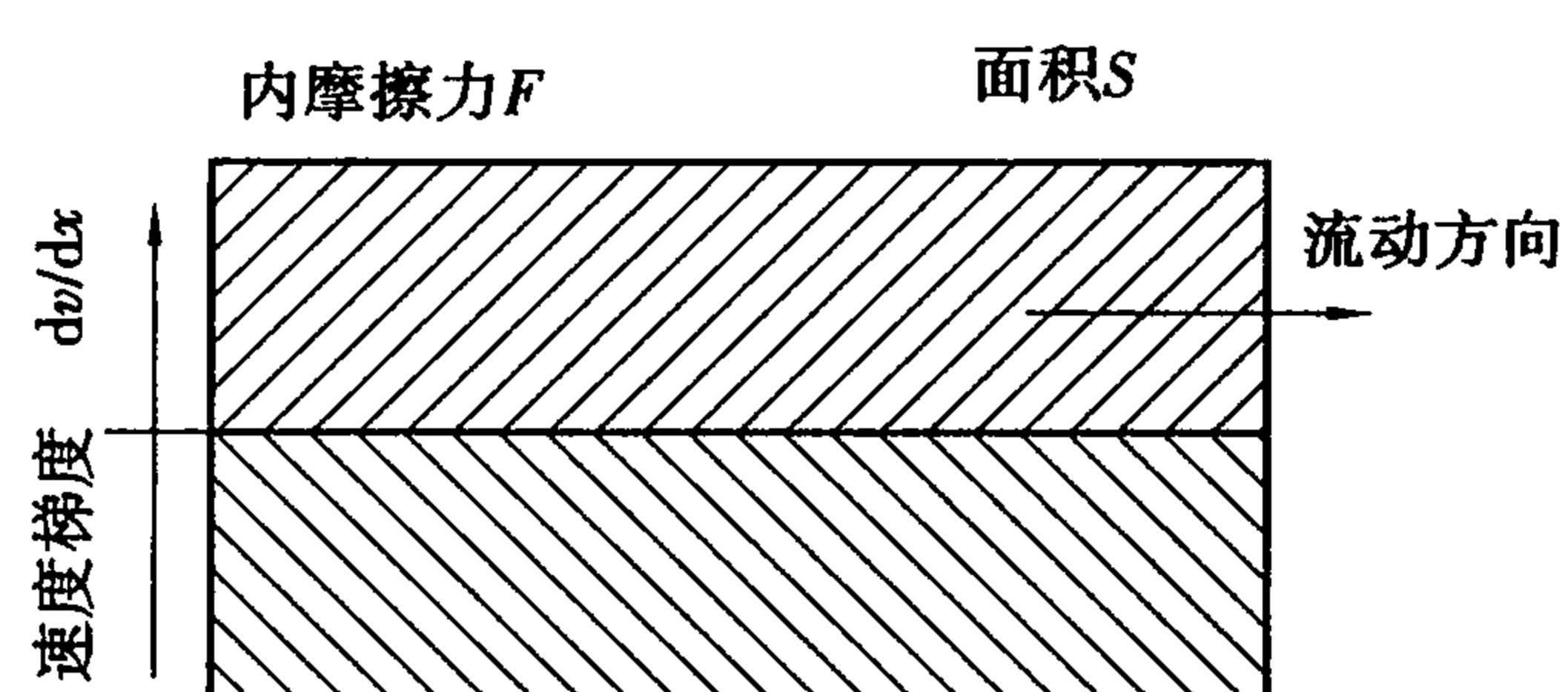


图 3.5 液体流动时内摩擦力

$$F = \eta S \frac{dv}{dx} \quad (3.1)$$

式中  $\eta$ ——黏度。

因此,黏度是指相距一定距离的平行平面以一定速度相对移动所需克服的内摩擦力,单位为帕秒(Pa·s)。黏度的单位表示相距 1 m 的两个面积为 1 m<sup>2</sup> 的平行平面相对移动所需的力为 1 N,因此 1 Pa·s = 1 N·s/m<sup>2</sup>。

黏度是关系到玻璃制造和加工的一种重要性质,例如熔制玻璃时,熔体的黏度小,气泡容易逸出,有利于玻璃液的澄清;玻璃制品的加工范围和加工方法的选择也和玻璃的黏度及其随温度变化的速率密切相关。在硅酸盐工作中,熔体的黏度还影响材料的烧结温度、烧结速率、瓷釉的融化、耐火材料的使用等。

## (2) 黏度-温度关系

熔体中的每个质点(离子或聚合物)都处在相邻质点的键力作用下,即每个质点均落在一定大小的势垒之间,因此要使质点流动,就必须获得足够的能量使其活化,克服一定的势垒( $\Delta u$ )。因此,这种活化质点的数目越多,熔体的流动性越大。按波尔兹曼分布定律,活化质点的数目与  $e^{-\Delta u/kT}$  成正比,即

$$\eta = A_1 e^{\Delta u/kT} \quad (3.2)$$

$$\lg \eta = A + B/T \quad (3.3)$$

式中  $A_1, A, B = \Delta u/k$ ——与熔体组成有关的常数;

$k$ ——波尔兹曼常数;

$T$ ——绝对温度。

在温度范围不大时,该公式是和实验相符的。但是 SiO<sub>2</sub> 和钠钙硅酸盐熔体在较大的温度范围内和该式有较大的偏离,活化能不是常数。低温时的活化能比高温时大,这是由于低温时负离子团聚合体的缔合程度较大,导致活化能的改变,因此可以采用如下的修正公式计算。

$$\lg \eta = A + B/(T - T_0) \quad (3.4)$$

式中  $A, B, T_0$ ——与组成有关的常数。

该式具有更高的准确性,应用较广。

由于温度对玻璃熔体的黏度影响很大,在玻璃成型退火工艺中,温度稍有变动就造成黏度较大的变化,导致控制上的困难。为此提出特定黏度的温度来反映不同玻璃熔体的性质差异,如图 3.6 所示。

从图中可以看出玻璃常用的几个特征温度:

应变点:  $\eta = 4 \times 10^{13}$  Pa·s, 黏性流动不存在,在此温度退火时不能消除应力;

退火点:  $\eta = 10^{11 \sim 12}$  Pa·s, 在此温度时保温 15 min 消除应力;

软化点:  $\eta = 4.5 \times 10^{6 \sim 7}$  Pa·s, 玻璃加热到此温度出现软化;

流变点:  $\eta = 10^4$  Pa·s, 玻璃成型的温度,小于  $10^4$  Pa·s 时可流动。

总之,温度升高黏度降低,温度降低黏度升高。玻璃生产中可从成型黏度范围( $\eta = 10^3 \sim 7$  Pa·s)所对应的温度范围推知玻璃料性(黏度随时间变化的快慢)的长短。生产中通过调节料性的长短或凝结时间的快慢来适应各种不同的成型方法。

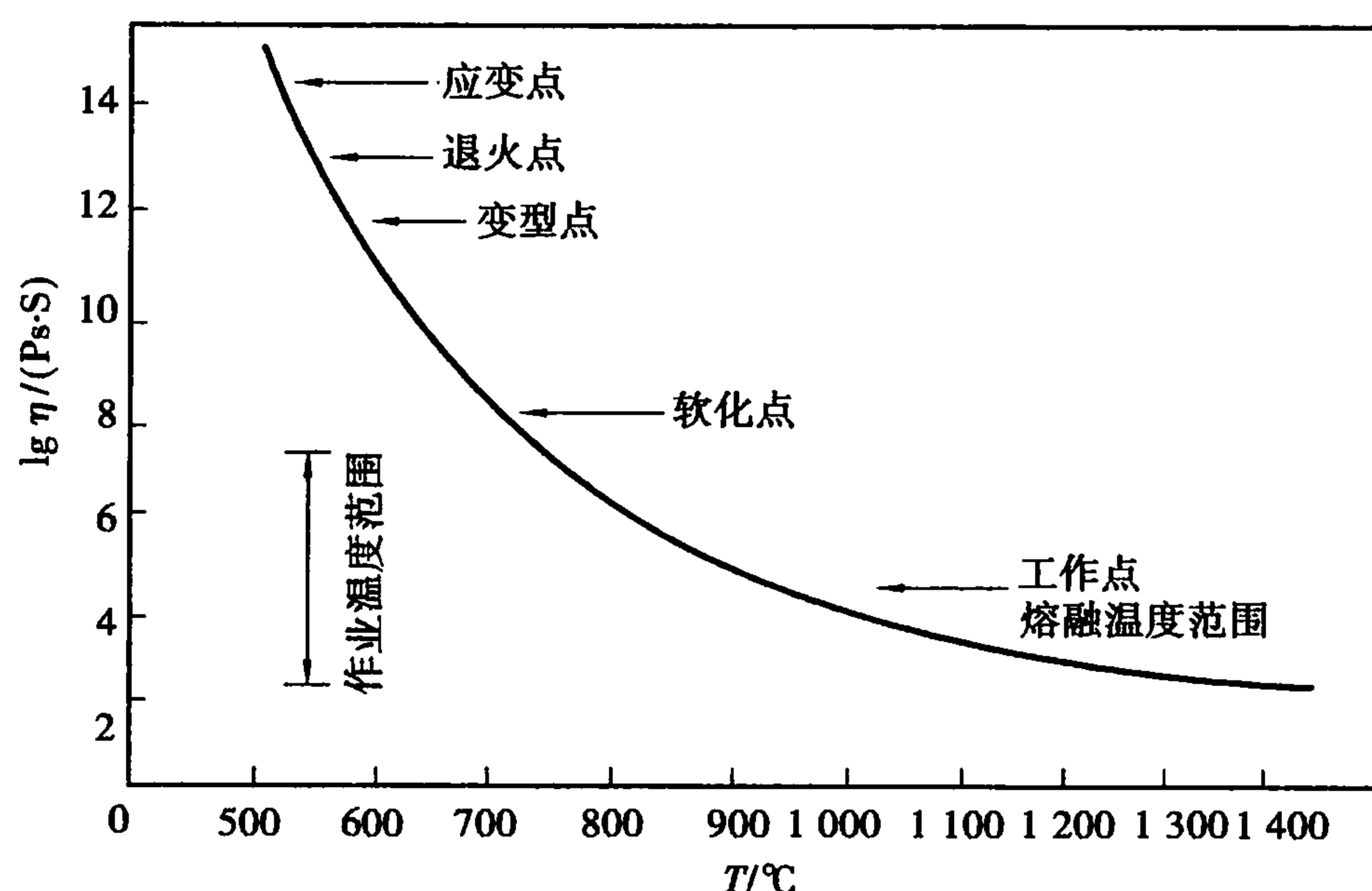
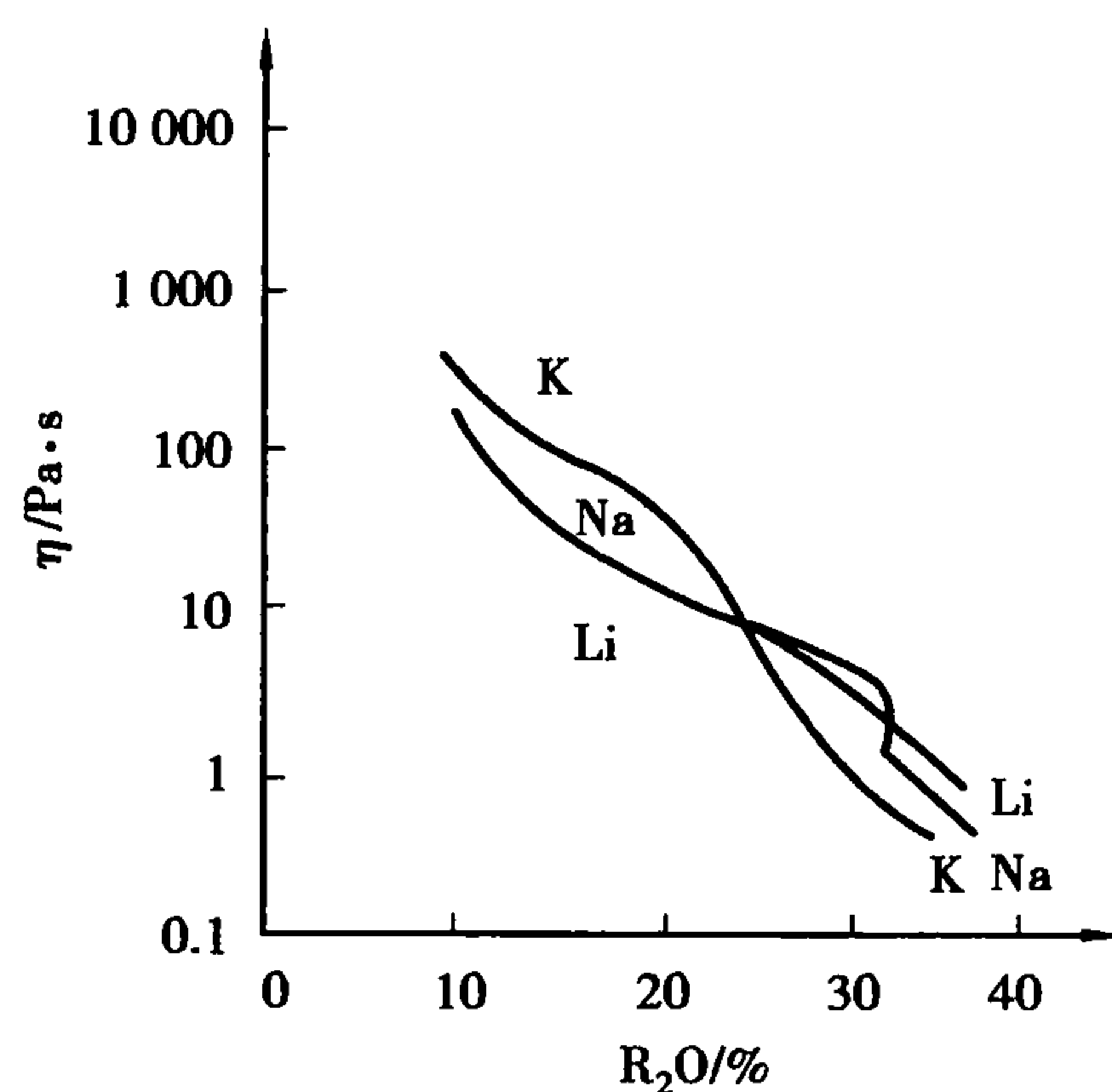


图 3.6 硅酸盐熔体的黏度-温度曲线

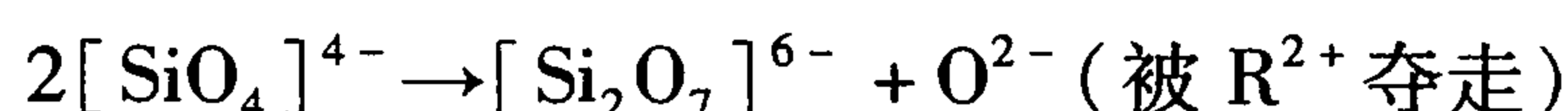
### (3) 黏度-组成关系

组成是通过改变熔体结构而影响黏度的。熔体的组成不同,质点间的作用力不等,影响黏度的活化能也就有了差别。因此,大多数无机氧化物的熔体黏度与组成有直接的关系。

通常碱金属氧化物能降低熔体黏度。由于熔体黏度是由 $[\text{SiO}_4]$ 网络连接程度决定的,在熔体中引入 $\text{R}_2\text{O}$ ,这些正离子的电荷少、半径大,和 $\text{O}^{2-}$ 的作用力较小,提供了系统中的“自由氧”而使体系 $\text{Si}/\text{O}$ 比降低,分化作用增强,导致原来的硅氧负离子团解聚成较简单的结构单位。因而使活化能降低、黏度变小。图 3.7 是碱金属氧化物的不同含量对熔体的黏度影响,可以看出 $\text{R}^+$ 对黏度影响还与 $\text{Si}/\text{O}$ 比有关。当 $\text{Si}/\text{O}$ 比较大时,体系中 $\text{SiO}_2$ 的含量较高,对黏度起主要作用的是 $[\text{SiO}_4]$ 之间的键力。熔体中的硅氧负离子团的半径较大,加入正离子的半径越小,夺取硅氧负离子团中 $\text{O}_b$ 的能力越大, $\text{Si}-\text{O}$ 键越易断裂,因而降低黏度的作用越大,熔体的黏度按 $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ 次序增加。当 $\text{Si}/\text{O}$ 比较小时,体系中 $\text{R}_2\text{O}$ 的含量较高,熔体中的硅氧负离子团接近最简单的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 形式,因而四面体间主要依靠键力 $\text{R}-\text{O}$ 连接,键力最大的 $\text{Li}^+$ 具有最高的黏度,熔体的黏度按 $\text{Li}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ 次序递减。

图 3.7  $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  在 1400 °C 温度时熔体的不同组成与黏度关系

二价金属氧化物对黏度的影响比较复杂。一方面,二价金属氧化物和碱金属离子一样,使硅氧负离子团分化,熔体的黏度降低;另一方面,它们的电价较大、半径相对小,离子势( $Z/r$ )较 $\text{R}^+$ 的大,能夺取硅氧负离子团中的 $\text{O}^{2-}$ 来包围自己,导致硅氧负离子团聚合,使黏度增大。如:



两种作用的结果是 $\text{R}^{2+}$ 降低黏度的次序是 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。

二价阳离子间的相互极化对黏度的影响也很显著。由于极化使离子变形,共价键成分增

加,减弱了 Si—O 键力,因此包含 18 个电子层的离子  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  等的熔体比含 8 个电子层的碱土金属离子具有更低的黏度( $\text{Ca}^{2+}$  有些例外)。图 3.8 表示出 74  $\text{SiO}_2$ -10 $\text{CaO}$ -16  $\text{Na}_2\text{O}$  熔体中,用不同的二价氧化物代替  $\text{SiO}_2$  对黏度的影响。

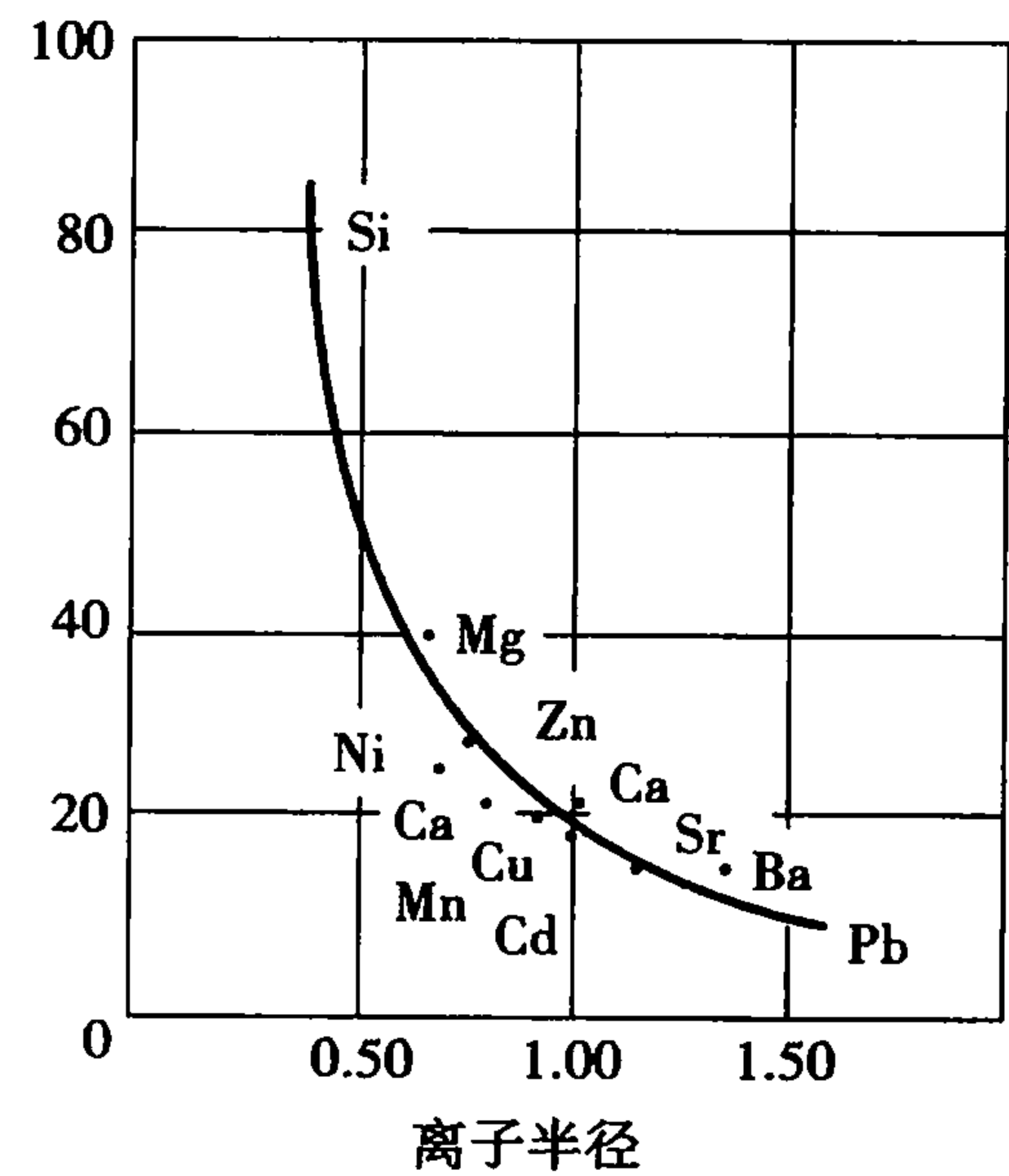


图 3.8 二价阳离子对硅酸盐熔体的影响

时加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $[\text{AlO}_6]$  转变成  $[\text{AlO}_4]$ , 可以  $[\text{AlO}_4]$  配位与  $[\text{SiO}_4]$  连成较复杂的铝硅氧负离子团,如图 3.9 所示,即铝离子进入网络起到“补网作用”而使黏度增加。

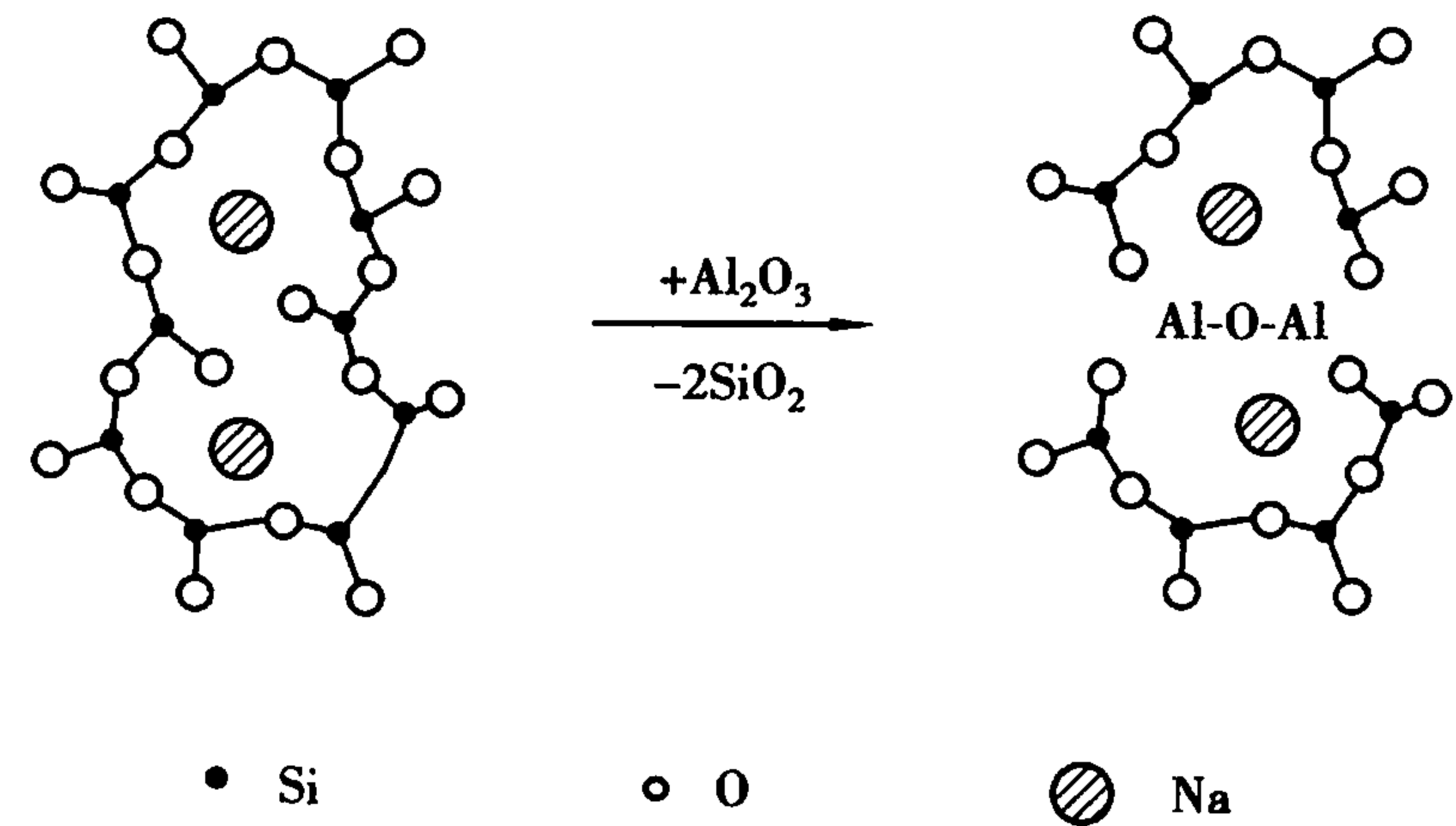


图 3.9  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在硅酸钠熔体中的“补网作用”示意图

加入  $\text{CaF}_2$  会使熔体黏度急剧下降。主要是氟离子和氧离子的离子半径相近,很容易发生取代。氟离子取代氧离子的位置,使硅氧键断裂,使硅氧网络被破坏,导致黏度下降。

(4) 黏度的测定

对于不同黏度值范围,可采用不同方法测定。

- 1) 拉丝法:  $\eta = 10^6 \sim 10^{15} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 把熔体拉成丝,根据其伸长速度来测定。
- 2) 转筒法:  $\eta = 10 \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 利用铂丝悬挂的转筒浸在熔体内转动,悬丝受到黏滞阻力作用而扭成一定角度,由扭转角的大小来测定黏度。
- 3) 落球法:  $\eta = 10^{0.5} \sim 1.3 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 根据斯托克斯沉降原理,测定铂球在熔体中下落速度求黏度。
- 4) 振荡阻滞法:  $\eta < 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 用于黏度很小时测定。

3.2.2 表面张力( $\gamma$ )和表面能

表面能是将表面增大一个单位所需做的功,单位  $\text{J}/\text{m}^2$ 。表面张力则是将表面增大一个单



位长度所需要的力,单位 N/m。表面能和表面张力属于不同的物理概念,但对液体而言,二者数值相等,而且量纲相同,所以有时不加区别而混用。硅酸盐熔体的表面张力比一般液体高,随其组分而变化,一般波动在 220 ~ 380 mN/m 之间。熔体的表面张力对于玻璃的融制以及加工工序有重要的作用。在硅酸盐材料中,熔体的表面张力会影响固液润湿、陶瓷材料坯釉结合、陶瓷体中液相分布与显微结构。表 3.1 列出了一些熔体的表面张力数值。

表 3.1 氧化物和硅酸盐熔体表面张力

熔 体	温度/℃	表面张力/(mN · m <sup>-1</sup> )	熔 体	温度/℃	表面张力/(mN · m <sup>-1</sup> )
硅酸钠	1 300	210	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 300	380
钠钙硅玻璃	1 000	320	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	80
硼硅玻璃	1 000	260	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100	60
瓷釉	1 000	250 ~ 280	PbO	1 000	128
瓷中玻璃	1 000	320	Na <sub>2</sub> O	1 300	450
石英	1 800	310	Li <sub>2</sub> O	1 300	450
珐琅	900	230 ~ 270	CeO <sub>2</sub>	1 150	250
水	0	70	NaCl	1 080	95
ZrO <sub>2</sub>	1 300	350	FeO	1 400	585

硅酸盐熔体的表面张力受到化学组成、温度、结构、离子晶体结构类型等因素的影响。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O 等氧化物能够提高表面张力, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>O, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物能降低熔体的表面张力。其中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成平面[BO<sub>3</sub>]基团,使内外能量差别减小,表面张力降低,而 PbO 的降低作用是由于 Pb<sup>2+</sup> 高极化率的缘故。

大多数硅酸盐熔体的表面张力随温度的上升而降低。通常而言,温度每升高 100 ℃,熔体的表面张力减少 1%,近似成直线关系。这是因为温度升高,质点热运动加剧,质点间距加大,相互作用力减弱,所以内部质点能量与表面质点能量之差减小。

熔体的结构变化也会使表面张力发生显著变化。熔体中 O/Si 比越小,即硅氧复合阴离子团尺寸越大,其相互作用力矩  $Z/r$  ( $Z$  是复合阴离子团所带的电荷,  $r$  是复合阴离子团的半径) 越小,相互间作用力越小,因此这些硅氧复合阴离子团被排挤到液体表面,使表面张力下降。 $R^+$  的  $Z/r$  比  $Si^{4+}$  的小,它析出自由氧使硅氧负离子团解聚。因此,随着碱金属氧化物增多,表面张力增大,而且随着碱金属离子半径增大,  $Z/r$  值相应变小,这种作用依次减小,结果是  $R^+$  降低表面张力的能力次序是  $K^+ > Na^+ > Li^+$ 。其次,化学键型对表面张力也有很大影响,其规律是:金属键 > 共价键 > 离子键 > 分子键。硅酸盐熔体中既具有共价键又有离子键,因此表面张力介于典型共价键熔体和离子键熔体之间。

结构类型相同的离子晶体,其晶格能越大,则其熔体的表面张力也越大。单位晶胞边长越小,则熔体表面张力越大。也就是说熔体内部质点间的相互作用力越大,则表面张力也越大。

测定硅酸盐熔体的表面张力的常用方法有坐滴法、缩丝法、拉筒法、滴重法等。

3.2.3 导电性能

电导性是硅酸盐熔体的一个重要的性质,钠钙硅酸盐熔体的电导率为  $0.3 \sim 1.1 \text{ S/cm}$  (或  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。玻璃的电熔就是利用熔体的电导率。玻璃的电流主要由碱金属离子(尤其是  $\text{Na}^+$ )传递的。在任何温度下这些离子的迁移能力远比网络形成离子大。

碱金属离子不仅降低黏度,又能增加电导率。熔体的电导率  $\sigma$  和黏度  $\eta$  的关系为

$$\sigma^n \eta = \text{常数} \tag{3.5}$$

$n$  是和熔体组成有关的常数。由此可从熔体电导率推出黏度。

(1) 电导率与温度的关系

熔体的电导率随温度升高而迅速增大。在一定温度范围内,电导率可用下列关系式表示:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{3.6}$$

式中,  $E$  为实验求得的电导活化能。活化能和电导温度曲线在熔体的转变温度范围内表现出不连续性,这可联系到结构疏松的淬火玻璃的电导率比网络结合紧密的退火玻璃大。

(2) 电导率和组成的关系

硅酸盐熔体的电导决定于网络改变剂离子的种类和数量,尤其是碱金属离子。在钠硅酸盐玻璃中,电导率和  $\text{Na}^+$  浓度成正比。曾测得熔融石英的活化能为  $142 \text{ kJ/mol}$ ,加  $50\% \text{ Na}_2\text{O}$  的钠硅酸盐的活化能为  $50 \text{ kJ/mol}$ ,相应的电阻率( $350^\circ\text{C}$ )分别是  $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  和  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 。碱硅酸盐在一定温度下的电导率按以下次序递减  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ ,其相应的活化能随碱金属氧化物含量的增加而降低。

在生产实际中发现,利用混合碱效应(双碱效应和压碱效应),可以减少玻璃熔体的电导率。双碱效应是指当玻璃中碱金属离子总浓度较大时,碱金属离子总浓度相同的情况下,含两种碱金属离子比含一种碱金属离子的玻璃电导率要小。当两种碱金属浓度比例适当时,电导率可以降到很低。 $\text{Na}^+$  置换  $\text{Li}^+$  的硅酸盐熔体的电导率变化如图 3.10 所示。活化能和两种  $\text{R}_2\text{O}$  的浓度比率有同样的变化。在机械性质和介电弛豫性质中也显示有混合碱效应。这和不同离子间的相互作用有关。不同碱金属离子半径相差越大,相互作用就越明显,混合碱效应就

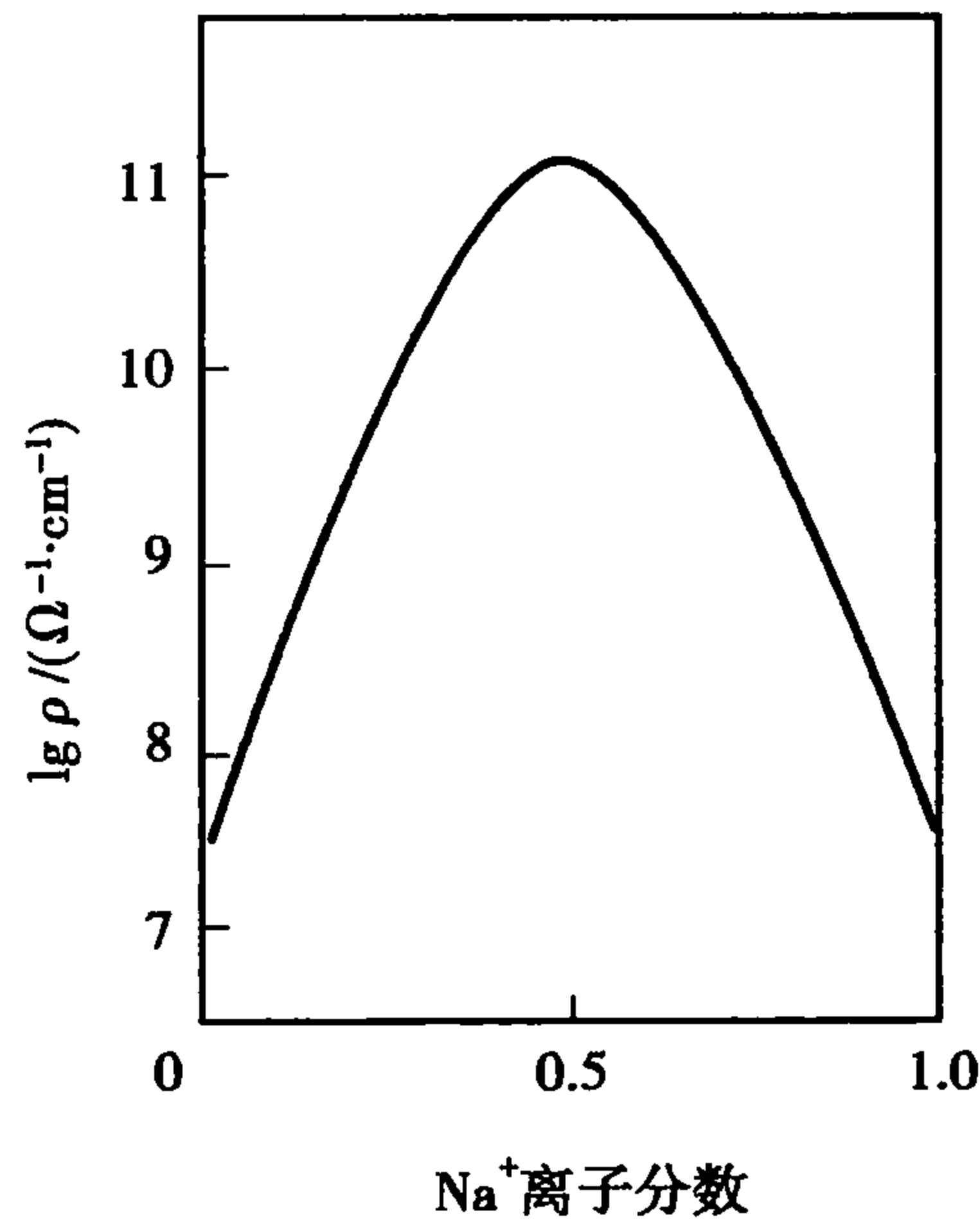


图 3.10 含 26% 总碱量的硅酸盐玻璃中  $\text{Na}^+$  置换  $\text{Li}^+$  的电阻率变化

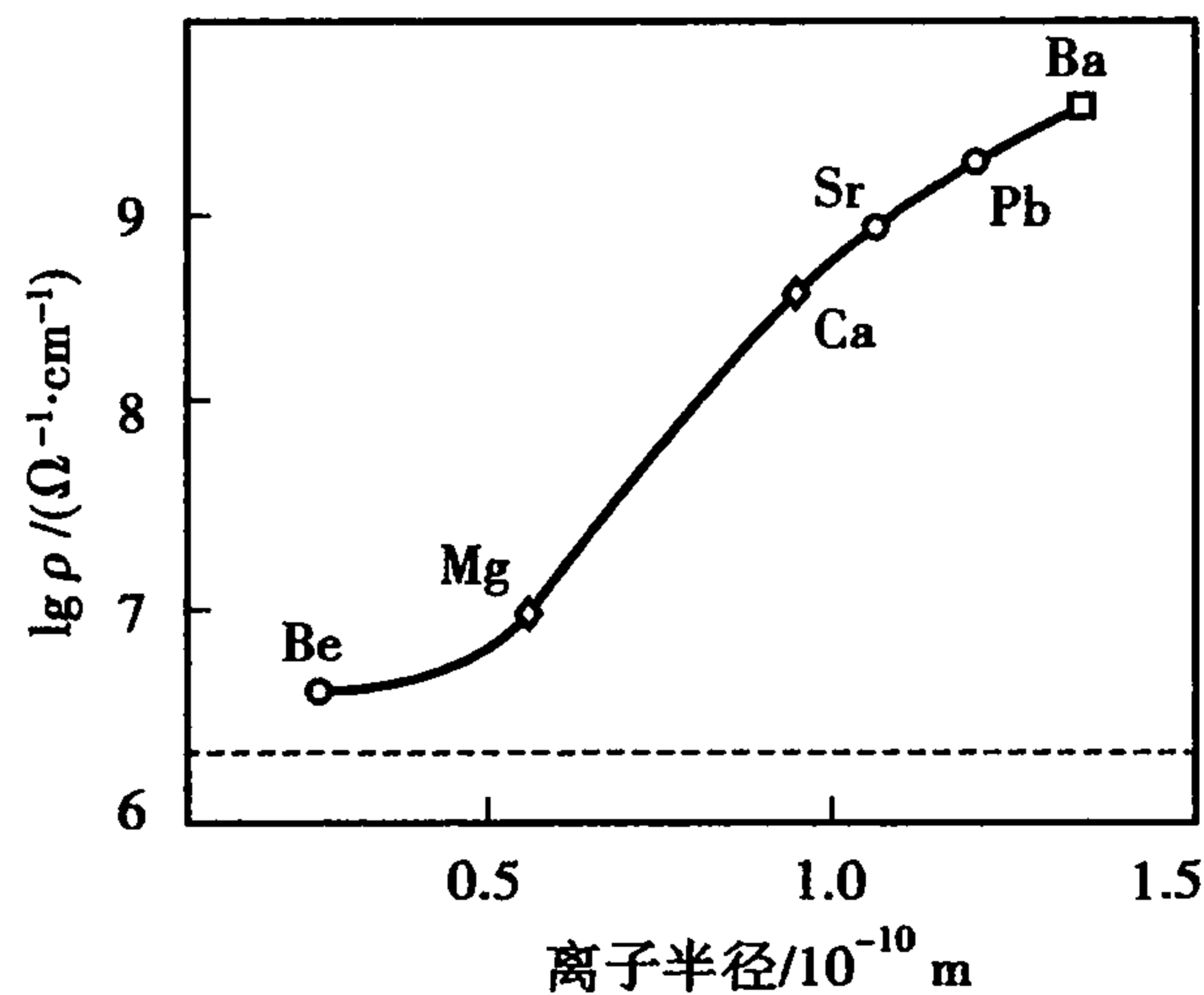


图 3.11 二价金属离子半径对硅酸盐玻璃电阻率的影响

越大,而它随总碱量的降低而减小。因为总碱量小,离子间距相对就大,相互作用就小,效应就明显。

压碱效应是指含碱玻璃中加入二价金属氧化物,特别是重金属氧化物,使玻璃的电导率降低。相应的阳离子半径越大,这种效应越强。在同样的  $\text{Na}^+$  浓度下,当  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$  或  $\text{PbO}$  置换部分  $\text{SiO}_2$  后,电导率降低。原因是荷电较高,半径较大的离子阻碍了碱金属离子的迁移行径。图 3.11 表示电阻率随着二价离子半径的增加而增加,次序是  $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$ 。

### 3.3 玻璃的结构

玻璃是熔融、冷却、固化的非结晶无机物,是由熔体过冷而制得的,因此玻璃的结构与熔体的结构存在着相同点。通过研究玻璃态物质的结构,对探索玻璃态物质的组成、结构、缺陷和性能之间的内在联系,进而指导工业生产及制备预期性能的玻璃具有重要的实际意义。

玻璃结构是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度及它们之间的几何状态。由于玻璃具有远程无序的特点以及影响玻璃结构的因素复杂,与晶体结构相比,玻璃结构理论发展缓慢。目前人们还不能直接观察玻璃的微观结构,关于玻璃结构的信息是通过特定条件下某种性质的测量而间接得到的。

随着研究物质结构技术的不断发展,先后提出了多种玻璃结构的学说,从不同角度揭示了玻璃态物质结构的局部规律。但是通过一种方法根据一种性质只能从一个方面得到玻璃结构的局部认识,而且很难把这些局部认识相互联系起来。由于玻璃结构的复杂性,人们虽然运用众多的研究方法试图揭示出玻璃的结构本质,但至今尚未提出一个统一的完善的玻璃结构理论。

玻璃结构理论最早由门捷列夫(Dmitri Mendeliev)提出,他认为玻璃是无定型物质,没有固定化学组成,与合金类似。塔曼(Tamann)把玻璃看成过冷液体。索科曼(Sockman)等提出玻璃基本结构单元是具有一定化学组成的分子聚合体。蒂尔顿(Tilton)提出了玻子理论,玻子是由 20 个  $[\text{SiO}_4]$  四面体组成的一个单元。这种在晶体中不可能存在的五角对称是形成  $\text{SiO}_2$  玻璃的原因。此外,玻璃的结构假说还有核前群理论、离子配位假说等。但目前最主要的玻璃结构假说是无规则网络学说和晶子学说。

#### 3.3.1 无规则网络学说

1932 年扎哈里阿森(W. H Zachariasen)提出了无规则网络学说,后来逐渐发展成为玻璃结构理论的一种学派。这一学派的倡导者认为:玻璃态的物质与相应的晶体结构一样,原子在其中的作用都是形成连续、三维空间的网络结构。它们的结构单元相同,都是离子多面体(四面体或三角体)。这些结构单元之间通过顶角连结成三维空间的网络,不同的是晶体结构网是由多面体无数次有规律周期重复而构成,而玻璃中结构多面体重复没有规律性,是不规则、无周期性的。由此可见,玻璃和熔体的网络结构具有一定的相似性,这也说明了玻璃在一定程度上继承了熔体的网络结构特征。

由无机氧化物制成的玻璃中,网络是由氧离子多面体构筑起来的。多面体中心总是被

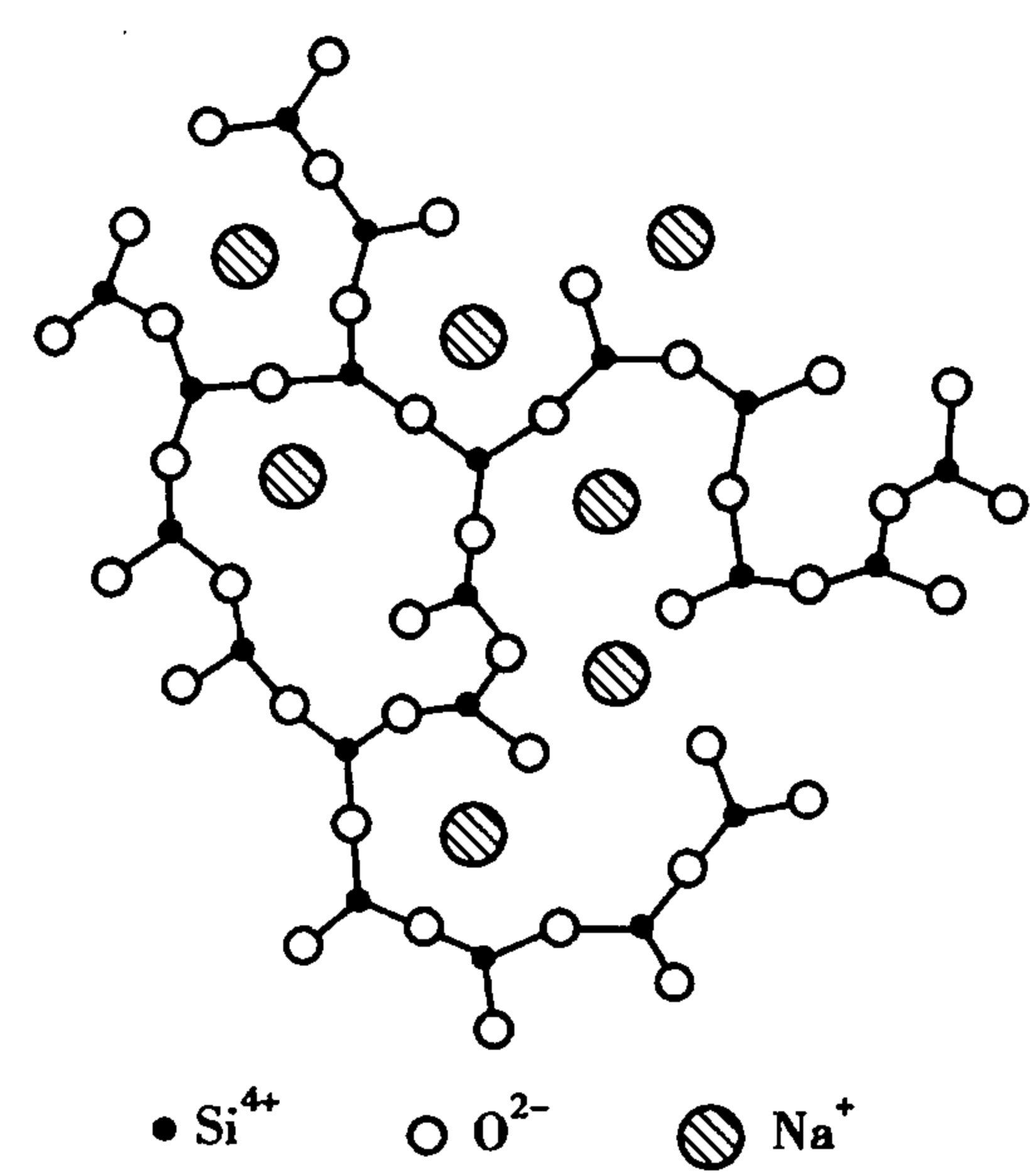


图 3.12 钠硅玻璃结构示意图

$\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  等网络形成离子所占有。网络中过剩的负电荷则由处于网络间隙中的网络变性离子来补偿。这些离子一般都是低正电荷、半径大的金属离子(如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等)。多面体的结合程度甚至整个网络结合程度都取决于桥氧离子(连接两个硅氧四面体的氧离子)的百分数。无机氧化物玻璃结构的二度空间示意图,如图 3.12 所示。

扎哈里阿森(W. H Zachariasen)还提出了能够形成玻璃的氧化物必须满足的条件:

- ①每个氧离子最多和两个正离子连接;
- ②氧多面体中心的正离子的配位数要小,不能超过 4;
- ③在网络中,氧多面体只能以共顶的方式连接,而不以共棱或共面连接;
- ④每个氧多面体中,至少有 3 个顶角和相邻氧多面体共有(形成连续空间网络结构)。

瓦伦(B. E. Warren)采用 X 射线衍射光谱对玻璃的结构进行了一系列研究,使扎哈里阿森的理论获得有力的实验证明。图 3.13 是石英玻璃、方石英和硅胶的 X 射线图谱。玻璃的衍射线与方石英的特征谱线重合,这被认为是石英玻璃中含有极小的方石英晶体。硅胶的 X 射线图谱中有显著的小角度散射而玻璃的没有。这是由于硅胶是由尺寸为 1 ~ 10 nm 不连续粒子组成。粒子间有间距和空隙,强烈的散射是由于物质具有不均匀性的缘故。但石英玻璃小角度没有散射,这说明玻璃是一种密实体,其中没有不连续的粒子或粒子间没有很大空隙。瓦

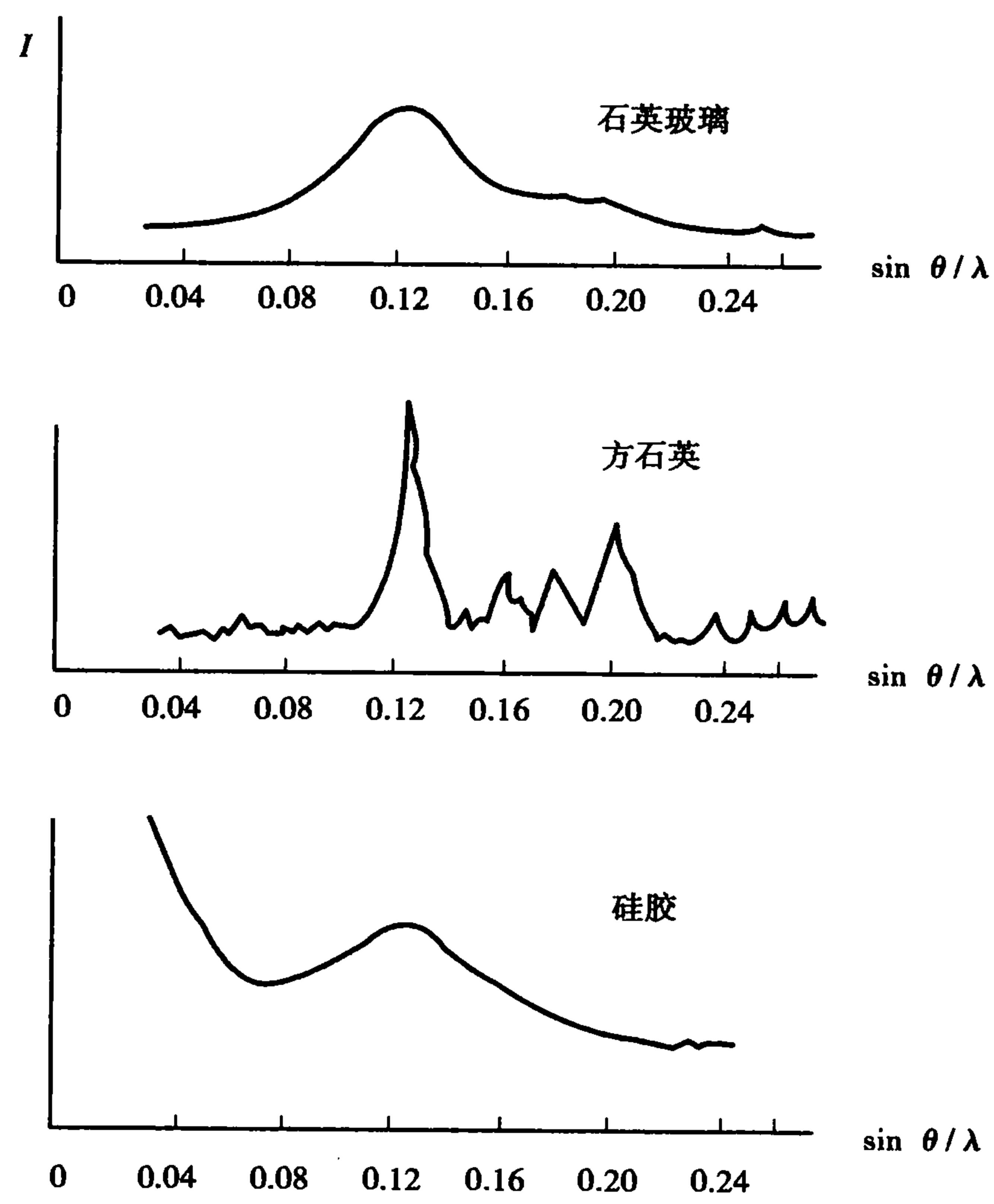


图 3.13 石英等物的 X 射线衍射图



伦又利用傅立叶法,研究  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  等系统的玻璃结构,并从实验数据得出,玻璃结构有序部分距离在  $1.0 \sim 1.2 \text{ nm}$  附近,即接近晶胞大小。

无规则网络学说强调了玻璃的均匀性、无序性、连续性、统计性,可解释玻璃四大通性及玻璃性质的变化,是玻璃结构理论的主要学派。

### 3.3.2 晶子学说

晶子学说是前苏联学者列别捷夫(А. А. Лебедев)于1921年提出的,他在研究硅酸盐玻璃时发现,硅酸盐玻璃进行退火或淬火后于  $520 \sim 595^\circ\text{C}$  折射率有突变,如图3.14所示,热膨胀系数  $\alpha$  在  $520 \sim 595^\circ\text{C}$  也有突变。这种实验现象是用无规则网络学说无法解释的,因此列别捷夫认为玻璃是高分散晶体的集合体。

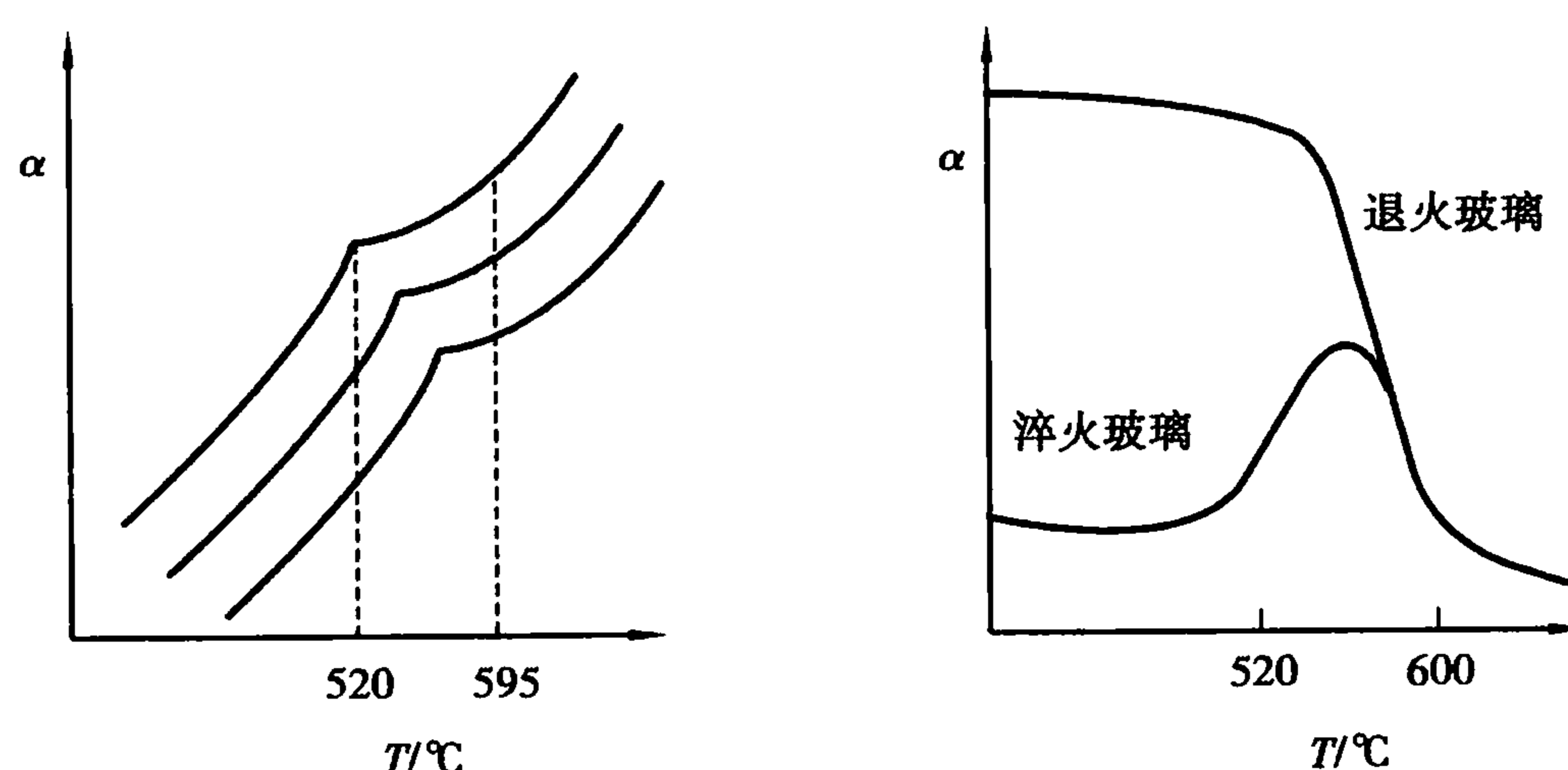


图 3.14 玻璃折射率与温度的关系

列别捷夫的晶子学说的主要观点是:玻璃是一种不连续的原子集合体——晶子,高度分散在无定形介质中的固体;或玻璃是由无定形物质连接无数晶子所组成,晶子不同于一般微晶,它是带有晶格畸变的有序排列区域。晶子与无定形介质之间无明显界线。

晶子学说揭开了玻璃的一个结构特征,即微不均匀性、近程有序性,但此学说对玻璃中有序区的大小、晶格变形的程度、晶子的含量、晶子的化学组成等方面还不能确定。

综上所述,可以看出两种学说在解释玻璃的结构上存在一定的分歧,但二者比较统一的看法是:玻璃是具有近程有序、远程无序结构特点的无定形物质。

### 3.3.3 两大学说的比较和发展

晶子学说强调了玻璃结构的不均匀性、不连续性、有序性等方面特征,成功地揭示了玻璃折射率在加热过程中的突变现象。尤其是发现微不均匀性是玻璃结构的普遍现象后,晶子学说得到更为有力的支持。但是至今晶子学说尚有一系列重要的原则问题尚未得到解决。第一,对玻璃中晶子的大小与数量尚有异议。晶子大小根据许多学者估计波动在  $0.7 \sim 2.0 \text{ nm}$ ,含量只占  $10\% \sim 20\%$ 。 $0.7 \sim 2.0 \text{ nm}$  只相当  $1 \sim 2$  个多面体作规则排列,而且还有较大的变形,所以不能过分夸大晶子在玻璃中的作用和对性质的影响。第二,晶子的化学成分还没有得到合理的确定。

无规则网络学说强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性、无序性等方面结构特征,这可以说明玻璃的各向同性、内部性质的均匀性、随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性。如玻璃的各向同性可以看成是由于形成网络的多面体(如硅氧四面体)

的取向不规则性导致的。而玻璃之所以没有固定的熔点,是由于多面体的取向不同,结构中的键角大小不一,因此加热时弱键先断裂,结构被连续破坏。宏观上表现出玻璃的逐渐软化,物理化学性质表现出渐进性。因此网络学说能解释一系列玻璃性质的变化,长期以来是玻璃结构的主要学派。近年来,随着实验技术的进展与玻璃结构和性质的深入研究,积累了越来越多的关于玻璃内部不均匀性的资料,例如首先在硼硅酸盐玻璃中发生分相与不均匀现象,以后又在光学玻璃和氟化物与磷酸盐玻璃中均发现有分相现象。用电子显微镜观察玻璃时发现在肉眼看来似乎是均匀一致的玻璃,实际上都是由许多从  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  的各不相同的微观区域构成的。所以现代玻璃结构理论必须能够反映出玻璃结构的另一方面即近程有序和化学不均匀性。

随着对玻璃性质及其结构研究的日益深入,这两大学派都力图克服本身的局限,彼此在不断的争论和辩论的过程中得到进一步的充实和发展。晶子学说代表着逐渐认识到玻璃结构中除了有极度变形的较有规则排列的晶子外,尚有无定形中间层存在,最规则结构大约在晶子中心部分,通过有序程度的逐渐降低,相邻两个晶子将熔融在无定形介质中。由于晶子外缘边界完全不确定,讨论晶子占据玻璃总体积的份额也就毫无意义,因此将晶子的概念转变成有序性最大的区域;无规则网络学说也意识到阳离子在玻璃结构中所处的位置不是任意的,而是有一定的配位关系。多面体的排列也有一定的规律,并且在玻璃中可能不止存在一种网络(骨架)。因而承认了玻璃结构的近程有序和微不均匀性,把玻璃作为有序网络描述仅是平均统计性的表现。目前两大学说都比较一致地认为:具有近程有序和远程无序是玻璃态物质的结构特点。玻璃是具有近程有序区域的无定形物质。但双方对于有序和无序区域的大小、比例和机构仍有分歧。

### 3.4 玻璃的形成条件

传统的硅酸盐玻璃是通过熔融—冷却制造工艺制造的,这是目前玻璃规模工业化生产的主要工艺。现代玻璃研究发明了许多新型制备方法,几乎使能够参与形成玻璃态的物质涉及了所有元素,从而发展了许多新的玻璃体系,甚至能够制备金属玻璃和半导体玻璃。

玻璃态是物质的一种聚集状态,了解哪些物质能够形成玻璃以及形成玻璃的条件和影响因素,对研究玻璃结构及合成具有特殊性能的新型玻璃有很重要的理论和现实意义。

#### 3.4.1 热力学条件

熔融体是物质熔融温度以上的一种高能量状态。当温度降低时,熔体要释放能量,可以有3种方式:

①结晶化:熔体转变为质点完全有序排列的晶体,晶态是最稳定的状态,释放的能量最多。系统在凝固过程中始终处于热力学平衡的能量最低状态。

②玻璃化:熔体冷却时在  $T_g$  温度转变为质点无序排列的玻璃体,玻璃态的能量高于晶态,释放的能量低于结晶化。系统在凝固过程中始终处于热力学介稳状态。

③分相:冷却过程中质点迁移,使熔体内某些组成产生偏聚,从而形成组成不同且互不混

熔的两个玻璃相。分相使系统的内能有所下降,但仍处于热力学介稳态。

根据热力学理论,玻璃态物质总有降低内能转变为晶态的趋势。在一定条件下通过析晶或分相放出能量使其处于低能量稳定状态。如果玻璃化释放的能量较多,使玻璃与晶体的内能相差很少,那么这种玻璃的析晶能力小,也能以亚稳态长时间稳定存在。表 3.2 列出了几种硅酸盐晶体和玻璃内能的比较。可从表中看出晶体和玻璃体的内能相差很小,因此用内能差的大小作为玻璃形成能力的判断根据是不够确切的。

表 3.2 几种硅酸盐晶体与玻璃体的内能

组 成	状 态	$-\Delta H_{298.16}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	组 成	状 态	$-\Delta H_{298.16}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4$	晶态	1 309	$\text{SiO}_2$	$\beta$ -方石英	858
	玻璃态	1 294		玻璃态	848
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	晶态	1 528	$\text{SiO}_2$	$\beta$ -石英	860
	玻璃态	1 507		$\beta$ -磷石英	854

3.4.2 动力学条件

高温熔体在降温过程中,可能在低于熔点的某一温度发生结晶过程,也可能过冷形成玻璃。玻璃的形成本质其实是防止结晶发生,这一过程很大程度上取决于降温过程。

不同的物质从高温熔化状态降温冷却,形成玻璃态的过程差别非常大。有的物质的熔体黏度在冷却过程中增大,析晶困难,容易形成玻璃,如各种硅酸盐玻璃和石英;有些物质的熔体在冷却过程中很容易形成晶体,必须有足够快的冷却速度才能形成非晶态,如金属。

现代研究证实,如果冷却速度足够快,各类材料都可能形成玻璃。因而从动力学角度研究各类不同组成的熔体,以多快的速度冷却才能避免产生可探测到的晶体而形成玻璃,是非常有实际意义的研究工作。

塔曼(Tamman)认为物质的结晶过程由晶核生成速率(成核速率  $I_v$ )和晶核生长速率( $u$ )所决定,而  $I_v$  和  $u$  均与过冷度( $\Delta T = T_m - T$ ,  $T_m$  熔点)有关,如图 3.15 所示。如果  $I_v$  和  $u$  的极大值所处的温度很靠近,如图 3.15(a)所示,熔体易析晶而不易形成玻璃。反之,熔体就不易析晶而易形成玻璃,如图 3.15(b)所示。熔体究竟是析晶还是形成玻璃,主要取决于过冷度、黏度、成核速率和生长速率。

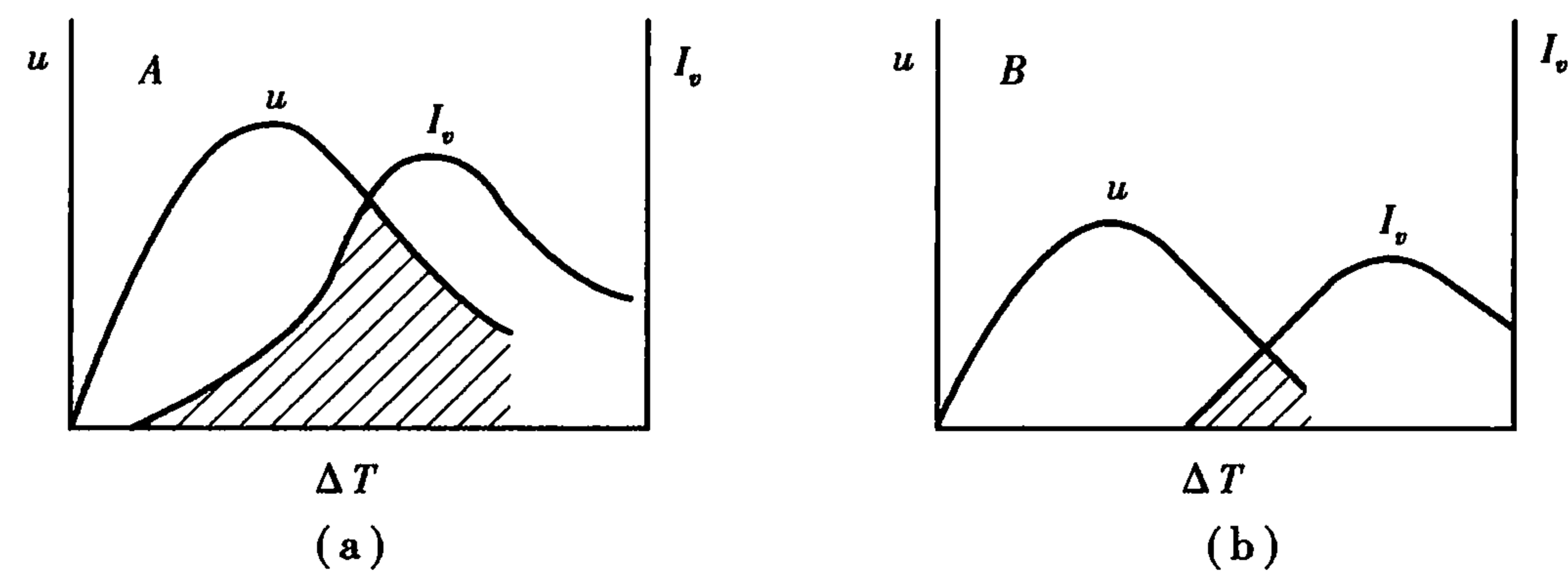


图 3.15 成核速率、生长速率与过冷度的关系

乌尔曼(Uhlmann)在 1969 年将冶金工业中使用的三 T 图(T-T-T 图, Time-Temperature-

Transformation) 方法应用于玻璃转变并取得很大成功, 目前已成为玻璃形成动力学理论中的重要方法之一。

判断一种物质是否形成玻璃, 首先必须确定玻璃中可以检测到的晶体最小分数, 然后考虑熔体究竟需要多快冷却速度才能防止这一结晶量的产生, 从而获得检测上合格的玻璃。实验证明, 当晶体混乱分布于熔体中时, 晶体的体积分数  $V^\beta/V$  (晶体体积/玻璃总体积) 为  $10^{-6}$  时, 刚好为仪器可以探测出来的极限浓度。根据相变动力学理论, 通过式 (3.7) 可以计算出玻璃形成所需的冷却速度。

$$\frac{V^\beta}{V} = \frac{\pi}{3} I_\nu u^3 t^4 \tag{3.7}$$

式中  $V^\beta$ ——析出晶体体积;  
 $V$ ——熔体体积;  
 $I_\nu$ ——成核速率(单位时间、单位体积内所形成的晶核数);  
 $u$ ——生长速率(界面的单位表面积上固、液界面的扩展速率);  
 $t$ ——时间。

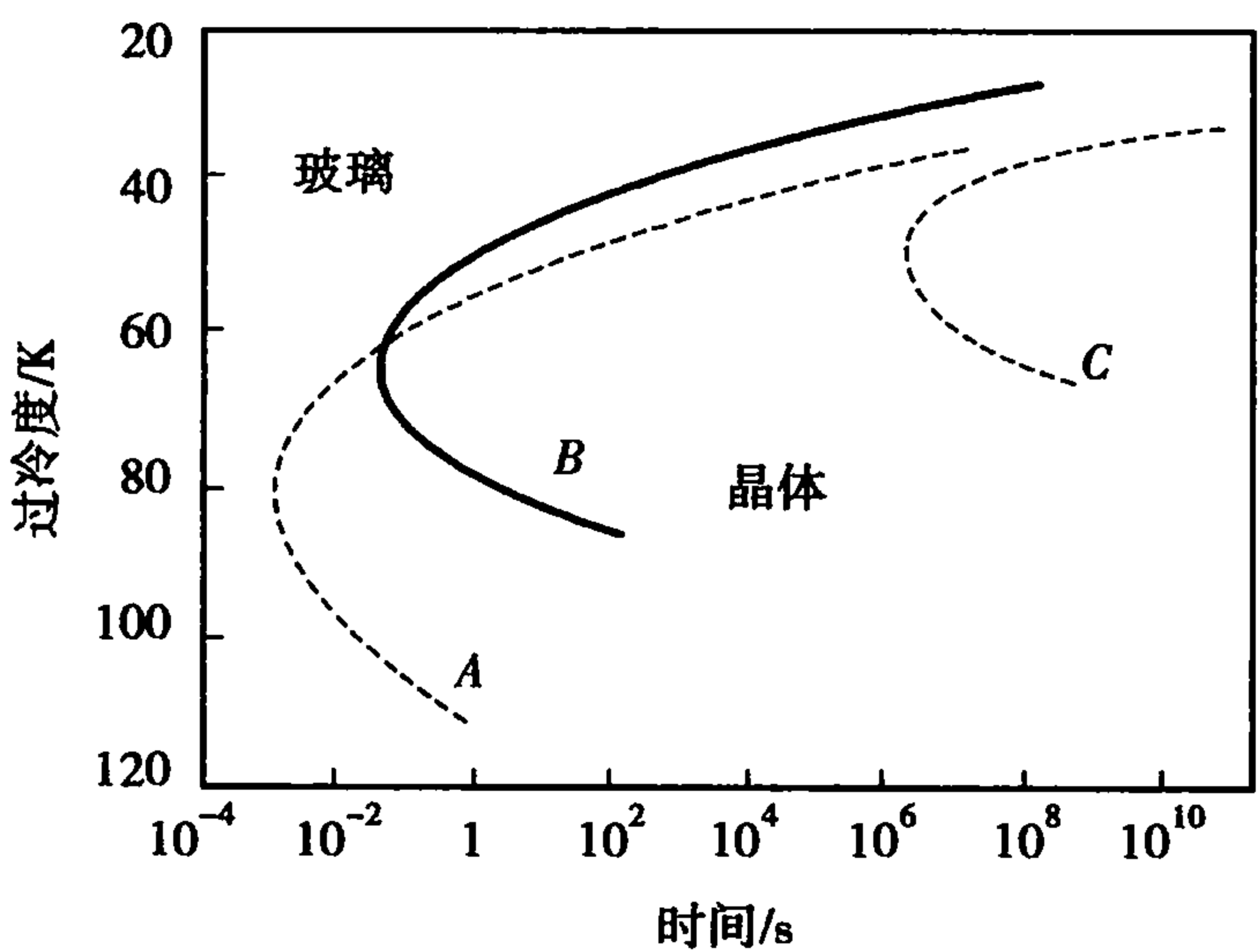


图 3.16 不同熔点物质的 3T 图

如果只考虑均匀成核, 为避免得到  $10^{-6}$  体积分数的晶体, 可从式 (3.7) 通过绘制 3T 曲线来估算必须采用的冷却速率。将  $V^\beta/V = 10^{-6}$  代入式 (3.7), 设定一系列  $T$  (或  $t$ ) 值, 就可以得到一系列对应的  $t$  (或  $T$ ) 值, 将它们绘制出来, 如图 3.16 所示, 这就是 3T 图。其中用过冷度 ( $\Delta T = T_m - T$ ) 为纵坐标, 冷却时间  $t$  为横坐标。3T 曲线大体上是一条头部朝左的抛物线状, 这是由于一方面结晶驱动力(过冷度)随温度降低而增加, 即当  $\Delta T$  太小时, 析晶推动力小, 析晶时间长; 另一方面原子迁移率

随温度降低而降低, 即  $\Delta T$  太大时, 熔体  $\eta$  大, 原子迁移速率低, 析晶困难, 需要很长时间。因而造成 3T 曲线弯曲而出现头部突出点。在图中 3T 曲线凸面部分为该熔点的物质在一定过冷度下形成晶体的区域, 而 3T 曲线凸面部分外围是一定过冷度下形成玻璃体的区域。3T 曲线头部的顶点对应了析出晶体体积分数为  $10^{-6}$  时的最短时间。

形成玻璃所需的冷却速率由 3T 曲线头部所对应的过冷度 ( $\Delta T_n$ ) 和时间 ( $t_n$ ) 计算出来:

$$(dT/dt)_c \approx \Delta T_n / \tau_n \tag{3.8}$$

其中,  $\Delta T_n = T_m - T_n$ 。  $T_n$  和  $\tau_n$  分别为 3T 曲线头部之点的温度和时间。

对于不同的系统, 在同样的晶体体积分数下其 3T 曲线的位置是不同的, 所以通过式 (3.8) 计算得到的临界冷却速率也不同。因此用它来比较不同物质形成玻璃的能力, 若所需冷却速率越大, 则形成玻璃越困难, 而析晶越容易。

形成玻璃的临界冷却速率是随熔体组成而变化的, 表 3.3 列举了几种化合物的冷却速率和熔融温度时的黏度。



表 3.3 几种化合物生成玻璃的性能

性 能	化 合 物									
	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeF <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	LiCl	Ni	Se
$T_M(^{\circ}\text{C})$	1 710	1 115	450	2 050	280	540	320	613	1 380	225
$\eta(T_M)(\text{dPa} \cdot \text{s})$	$10^7$	$10^6$	$10^5$	0.6	$10^5$	$10^6$	30	0.02	0.01	$10^3$
$T_g/T_M$	0.74	0.67	0.72	-0.5	0.75	0.67	0.58	0.3	0.3	0.65
$dT/dt(^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1})$	$10^{-6}$	$10^{-2}$	$10^{-6}$	$10^3$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-1}$	$10^8$	$10^7$	$10^{-3}$

由表 3.3 可以看出,凡是熔体在熔点时具有高的黏度,并且黏度随温度降低而剧烈地增高,这就使析晶位垒升高。这类熔体易形成玻璃。而一些在熔点附近黏度很小的熔体如 LiCl、金属 Ni 等易析晶而不易形成玻璃。ZnCl<sub>2</sub> 只有在快速冷却条件下才生成玻璃。

从表 3.3 还可以看出,玻璃转变温度  $T_g$  与熔体  $T_M$  之间的相关性( $T_g/T_M$ )也是判断能否形成玻璃的标志。转变温度  $T_g$  是和动力学有关的参数,它由冷却速率和结构调整速率的相对大小确定,对于同一种物质,其转变温度越高,表明冷却速率越快,越有利于生成玻璃。对于不同物质,则应综合考虑  $T_g/T_M$  值。

图 3.17 列出一些化合物的熔点和转变点的关系。图中直线为  $T_g/T_M = 2/3$ 。由图可知,易生成玻璃的氧化物位于直线的上方,而较难生成玻璃的非氧化物,特别是金属合金位于直线的下方。当  $T_g/T_M = 0.5$  时,形成玻璃的临界冷却速率约要 10 K/s。

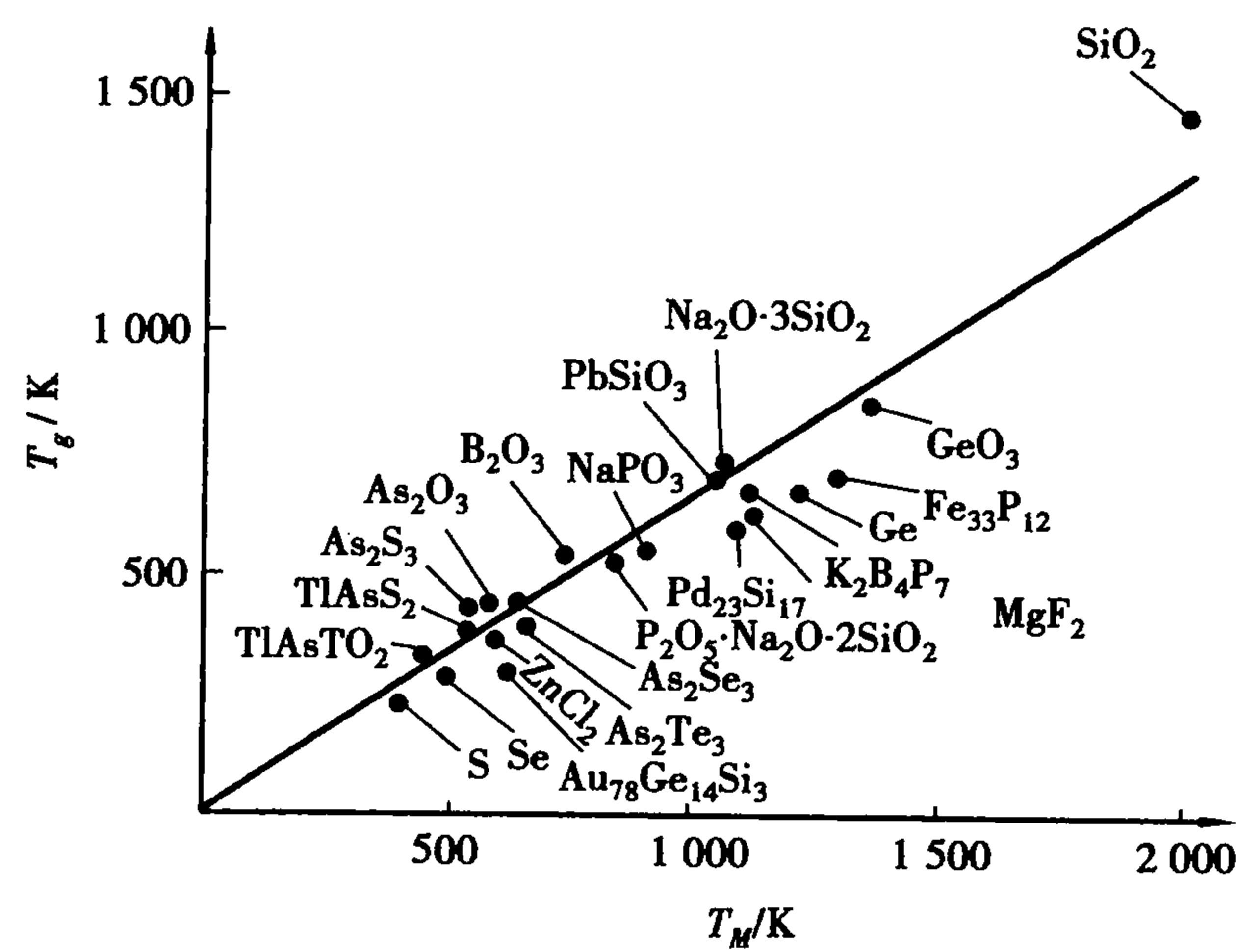


图 3.17 一些氧化物的熔点和转变温度的关系

黏度和熔点是生成玻璃的重要标志,冷却速率是形成玻璃的重要条件。但这些毕竟是反映物质内部结构的外部属性。因此从物质内部的化学键特性、质点的排列状况等去探求才能得到本质的解释。

3.4.3 结晶化学条件

(1) 键强

有些学者认为氧化物的键强是决定它能否形成玻璃的重要条件,他们认为熔体析晶破坏熔体原有的化学键,质点需重排,重新结合成新键。如果化学键较强,则不易被破坏,质点很难重排,所以析晶困难,容易形成玻璃。反之,则易形成晶体。

孙光汉于 1947 年提出通过单键能(化合物的分解能/化合物的配位数)的大小来判断氧化物能否形成玻璃。根据单键能的大小,可将不同氧化物分为以下 3 类。

1) 玻璃网络形成体(其中正离子为网络形成离子),其单键强度  $> 335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这类氧化物能单独形成玻璃。

2) 网络变性体(正离子称为网络变性离子),其单键强度  $< 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这类氧化物不能形成玻璃,但能改变网络结构,从而使玻璃性质改变。

3) 中间体(正离子称为中间离子),其作用介于玻璃形成体和网络变性体两者之间。

孙光汉提出的键强因素揭示了化学键性质的一个重要方面。各种氧化物的单键能数值列于表 3.4。从表 3.4 可见,氧化物熔体中配位多面体能否以负离子团存在而不分解成相应的个别离子,主要与正离子和氧形成键的键强密切相关。键强愈强的氧化物熔融后负离子团也愈牢固,因此键的破坏和重新组合也愈困难,成核热垒也愈高,故不易析晶而易形成玻璃。

表 3.4 氧化物的单键能

元素	每个 $\text{MO}_x$ 的分解能 $E/\text{kJ}$	配位数	M-O 单键能/ $\text{kJ}$	$E_{\text{M-O}}/T_M$	类型	元素	每个 $\text{MO}_x$ 的分解能 $E/\text{kJ}$	配位数	M-O 单键能/ $\text{kJ}$	$E_{\text{M-O}}/T_M$	类型
B	1 490	3	498	1.36	网络形成体	Na	502	6	84		网络变性体
		4	373	1.36		K	482	9	54		
Si	1 755	4	444	0.44		Ca	1 076	8	134	0.10	
Ge	1 805	4	452	0.65		Mg	930	6	155	0.11	
P	1 850	4	465 ~ 369	0.87		Ba	1 089	8	136	0.13	
V	1 880	4	469 ~ 377	0.79		Zn	603	4	151	0.28	
As	1 461	4	364 ~ 293			Pb	607	4	151		
Sb	1 420	4	365 ~ 360			Li	603	4	151		
Zr	2 030	6	339			Sc	1 516	6	253		
Zn	603	2	302		中间体	La	1 696	7	242		
Pb	607	2	306			Y	1 670	8	209		
Al	1 505	6	250			Sn	1 164	6	193		
Be	1 047	4	264			Ga	1 122	6	188		
Zr	2 031	8	255			Rh	482	10	48		
Cd	498	2	251			Cs	477	12	40		

劳森进一步发展了孙光汉理论,认为玻璃形成能力不仅与单键能有关,还与破坏原有键使

之析晶所需的热能有关。他提出用单键能除以熔点的比值来作为衡量玻璃形成能力的参数,如表 3.4 所示。由表 3.4 可见,单键能愈高,熔点愈低的氧化物愈易形成玻璃。凡氧化物的单键能/熔点  $>0.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  者称为网络形成体;单键能/熔点  $<0.125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  者称为网络变性体;数值介于两者之间者称为网络中间体。劳森的观点有其独特之处,把物质的结构与其性质结合起来考虑,同时也使网络形成体与网络变性体之间的差别更为悬殊地反映出来。劳森用此判断解释  $\text{B}_2\text{O}_3$  易形成稳定的玻璃而难以析晶的原因,是由于  $\text{B}_2\text{O}_3$  的单键能/熔点比值在所有氧化物中最高的缘故。劳森的判断有助于我们理解在二元或多元系统中组成落在低共熔点或共熔界线附近时,易形成玻璃的原因。

## (2) 键型

化学键的特性是决定物质结构的主要因素,是玻璃能否形成的主要影响因素之一。通常情况下,具有极性共价键和半金属共价键的离子才能形成玻璃。

金属键物质如单质金属或合金,在熔融时失去联系较弱的电子后,以正离子状态存在。金属键无方向性和饱和性并在金属晶格内出现晶体最高配位数 12,原子相遇组成晶格的几率最大,也难以形成玻璃。

离子键的基本特点是正负离子间以库仑力结合,作用范围大,且无方向性。离子键化合物具有较高的配位数(6,8),离子相遇组成晶格的几率也较高。离子键化合物(如  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  等)在熔融状态以正、负离子形式单独存在,黏度较小,流动性很大,因此熔体在冷却过程中离子容易排列形成有规则的晶体。离子键化合物的析晶活化能小,析晶倾向较大,很难形成玻璃。

纯粹共价键化合物和单质大部分为分子结构。共价键具有方向性和饱和性,键长和键角不易改变。共价键化合物中分子内部原子的配位数较低,分子之间以范德华力相联,由于范氏键无方向性,一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成分子晶格,不易形成玻璃。

由此可见,纯的金属键、离子键和共价键化合物,都不容易形成玻璃。

当离子键和金属键向共价键过渡时,通过强烈的极化作用,形成具有方向性和饱和性趋势的极性共价键,在能量上有利于形成一种低配位数(3,4)或一种非等轴式构造,它主要在于有 sp 电子形成杂化轨道,并构成  $\sigma$  键和  $\pi$  键。这种混合键既具有离子键易改变键角,易形成无对称变形的趋势,又具有共价键的方向性和饱和性,不易改变键长和键角的倾向。前者有利于造成玻璃的远程无序,后者则造成玻璃的近程有序,因此极性共价键的物质比较易形成玻璃态。同样,金属键向共价键过渡的混合键称为金属共价键,在金属中加入半径小、电荷高的半金属离子( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{B}^{3+}$  等)或加入场强大的过渡元素,它们能对金属原子产生强烈的极化作用,从而形成 spd 或 spdf 杂化轨道,形成金属和加入元素组成的原子团。这种原子团类似于  $[\text{SiO}_4]$  四面体,也可形成金属玻璃的近程有序,但金属键的无方向性和无饱和性则使这些原子团之间可以自由连接,形成无对称变形的趋势从而产生金属玻璃的远程无序。

综上所述,形成玻璃必须具有极性共价键或金属共价键型。一般的说,阴、阳离子的电负性差  $\Delta x$  在 1.5 ~ 2.5。其中阳离子具有较强的极化本领,单键强度 ( $\text{M—O}$ )  $>335 \text{ kJ/mol}$ ,成键时出现 sp 电子形成杂化轨道。这样的键型在能量上有利于形成一种低配位数负离子团构造,如  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,  $[\text{BO}_3]^{3-}$  或结构键  $[\text{Se—Se—Se}]$ ,  $[\text{S—As—S}]$ , 它们互成层状、链状和架状,在熔融时黏度很大,冷却时分子团聚集形成无规则的网络,因而形成玻璃倾向很大。

玻璃形成能力与组成、结构、热力学和动力学条件等因素均有关,近年来,人们正试图从结构化学、量子化学和聚合物理论等去探讨玻璃的形成规律,因而玻璃形成理论将进一步深入和完善。

3.5 玻璃的通性

一般无机玻璃具有较高的硬度,脆性大,破碎时具有贝壳状断面,对可见光具有良好的透明度。玻璃除了具有这些一般性能之外,还具有其独特的 5 种玻璃通性。

3.5.1 各向同性

均质玻璃体各个方向的性质,如折射率、硬度、弹性模量、热膨胀系数等都是相同的,玻璃的各向同性是其内部质点无序排列而呈现统计均质结构的外在表现。如果玻璃中存在应力或者非均质玻璃,则可显示出各向异性。

3.5.2 介稳性

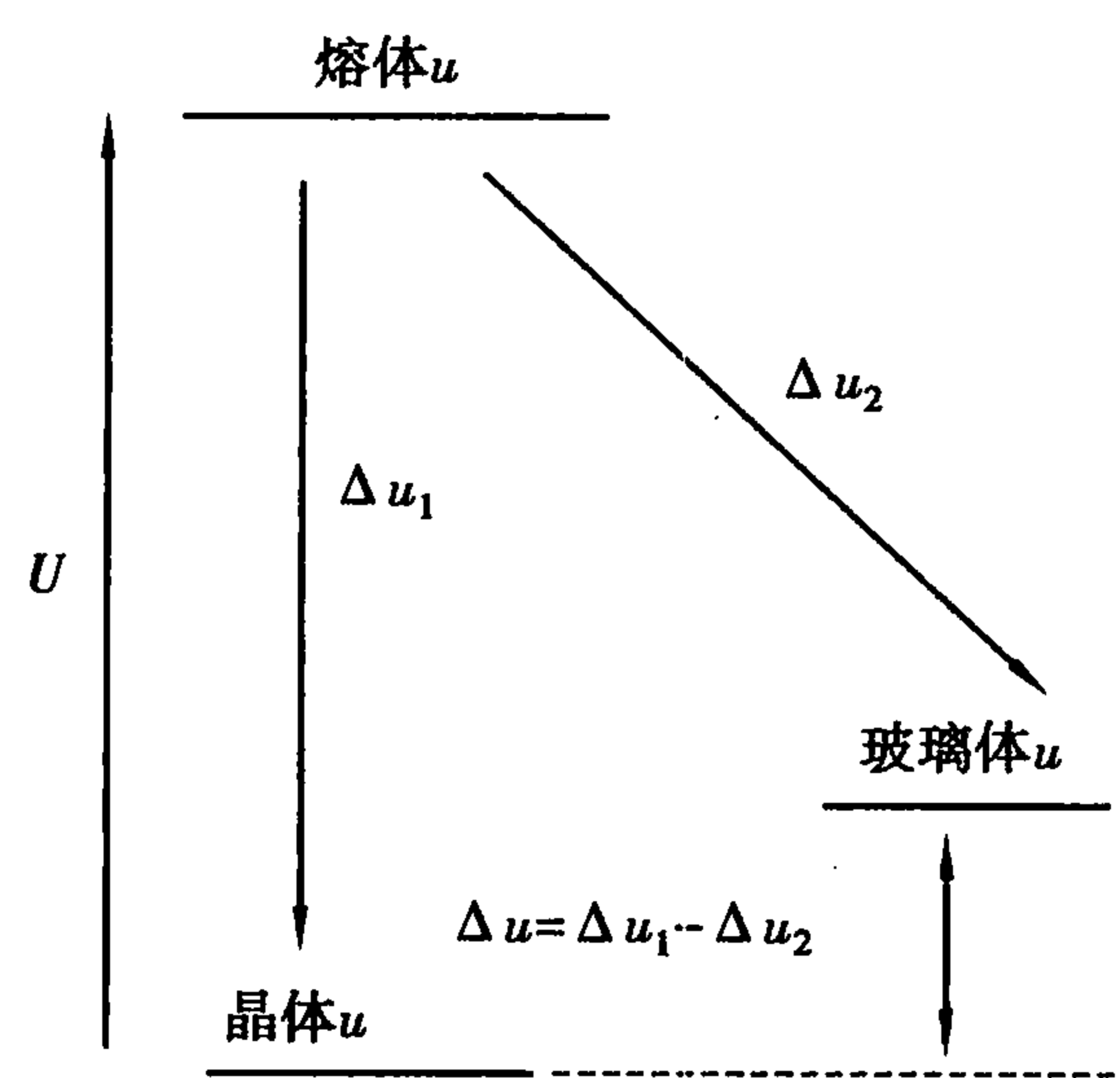


图 3.18 熔体析晶及转变为玻璃的内能变化

晶体是热力学的稳定相,而玻璃属于热力学上的介稳态。当熔体冷却成玻璃时,并不是处于最低的能量状态,它与最稳定的晶态之间还存在一定的过剩能量  $\Delta u$ ,从热力学来分析,它必然有向低能量转化的趋势,即存在析晶的可能性。如果  $\Delta u$  越小,则玻璃越稳定。虽然玻璃内能高于晶体,然而,由于常温下玻璃的黏度很大,从动力学观点看,由玻璃态转变为晶态的速率很低,因而能较长时间在低温下保留高温时的结构而不变化,这种特性就称为介稳性。图 3.18 示意了熔体析晶及转变为玻璃的内能变化情况。

3.5.3 熔融态向玻璃态转化的渐变性和可逆性

熔体向玻璃态的转变过程中,系统处于一个渐变的过程,没有固定的熔点。系统内能和体积从熔融态变为固态的过程也是一个渐变的过程。图 3.19 表示了熔体转变为玻璃的路程,由于熔体在高温进行快速冷却,当温度降至熔点时,将很快越过熔点而不析晶,其内能基本上以相同的速率下降。当温度达到  $T_g$  温度时,熔体开始固化,内能曲线出现缓慢连续转折。 $T_g$  被称为玻璃转变温度(或脆性温度),可以由高温和低温下两个曲线的交点确定。当系统的组成一定,冷却速度不同时,系统的内能、结构偏离平衡状态的程度不同, $T_g$  值也不同。也就是说, $T_g$  是一个与动力学冷却速度有关的参数,处于一定的范围内。低于此温度范围时,体系呈现固体的行为,称为玻璃;高于此温度范围时,体系是熔体。因此玻璃没

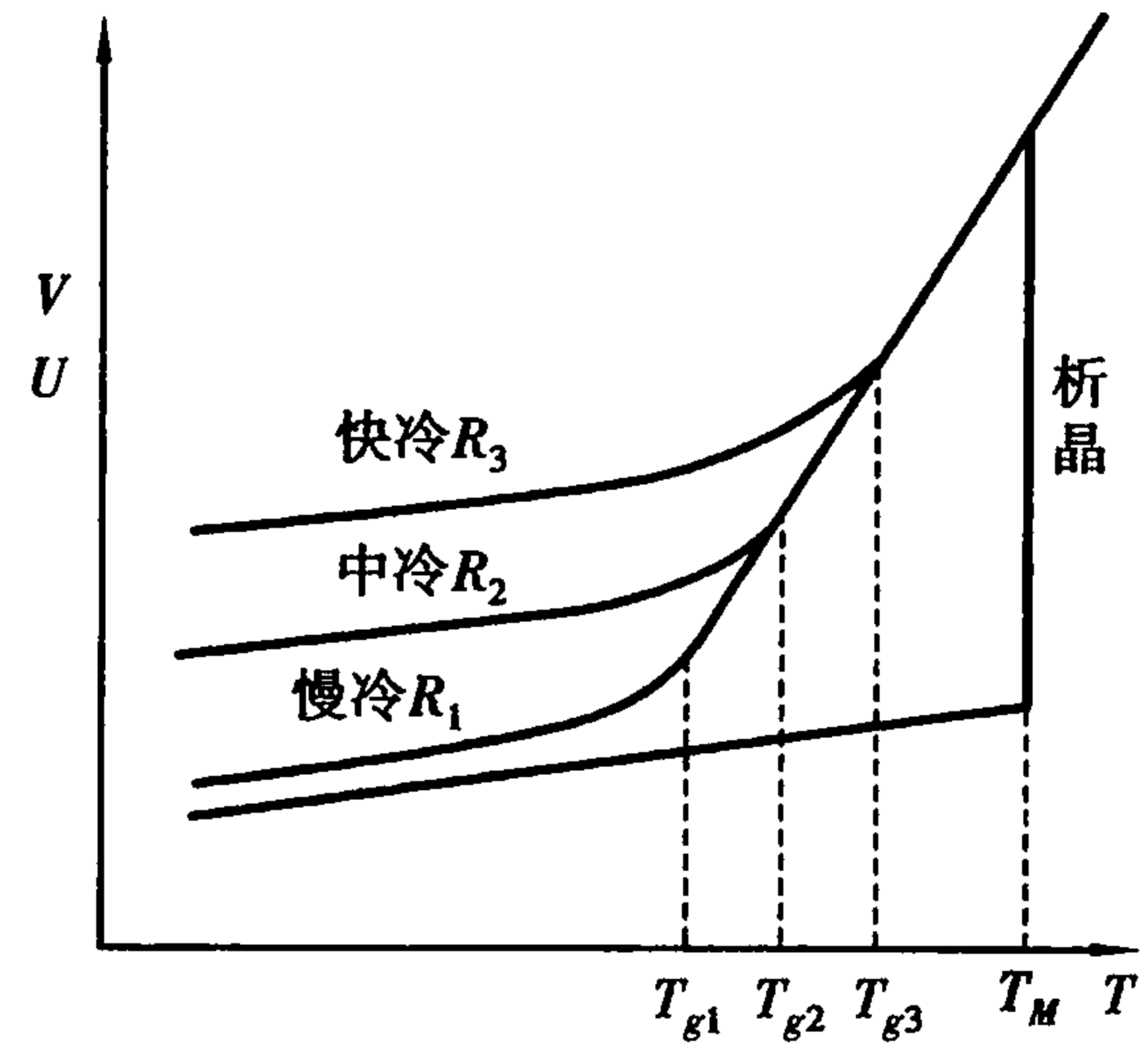


图 3.19 玻璃转变时内能和体积随温度的变化



有固定的熔点,只有熔体 $\rightleftharpoons$ 玻璃体之间的可逆的转变温度范围。各种玻璃的转变范围取决于其组成,如石英玻璃为1150℃左右,而钠硅酸盐玻璃在500~550℃左右,相差可达几百度。但不论何种玻璃, $T_g$ 温度所对应的黏度均为 $\eta = 10^{11} \sim 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

玻璃形成温度 $T_g$ 是区分玻璃与其他非晶态固体(如硅胶、树脂等)的重要特征。一些非传统玻璃往往不存在这种可逆性。它们不像传统玻璃那样析晶温度 $T_M$ 高于转变温度 $T_g$ ,而是 $T_g > T_M$ 。虽然它们在结构上属于玻璃态,但在宏观特性上与传统玻璃存在一定的差别,故而习惯上称这类物质为无定形物。

### 3.5.4 由熔融态向玻璃态转变过程中,物理、化学性质连续变化

熔体在冷却过程中,如果凝固形成结晶态固体,其物理、化学性质在结晶温度将会发生突变;若熔体是向非晶态转变,由熔融态冷却转变为固体的过程,其物理和化学性质的变化是连续的。

玻璃性质随温度的变化可分为三类,如图3.20所示。

第一类性质如玻璃的电导、比容、黏度等是按I曲线变化;第二类性质如热容、膨胀系数、密度、折射率等是按曲线II变化;第三类性质如导热系数和一些机械性质(弹性常数等)如曲线III所示,它们在 $T_g \sim T_f$ 转变范围内有极大值的变化。虽然这些性质的变化是连续的,但在 $T_g \sim T_f$ 转变范围内呈现类似于突变的变化。

$T_g$ 又称脆性温度,它是玻璃出现脆性的最高温度,由于在这个温度下可以消除玻璃制品因不均匀冷却而产生的内应力,所以也称为退火温度上限。

$T_f$ 又称软化温度,它是玻璃开始出现液体状态典型性质的温度。无论玻璃组成如何,在 $T_f$ 时相应的玻璃黏度约为 $10^8 \text{ d Pa} \cdot \text{s}$ 。 $T_f$ 也是玻璃可拉成丝的最低温度。

在 $T_g$ 以下的低温段和 $T_f$ 以上的高温段,性质的变化几乎呈直线关系,这是因为前者的玻璃为固体状态,而后者为熔体状态,它们的结构随温度是逐渐变化的。而在 $T_g \sim T_f$ 温度范围内,是固态玻璃向熔体转变的区域,由于结构随温度急速变化,因而性质随之突变。

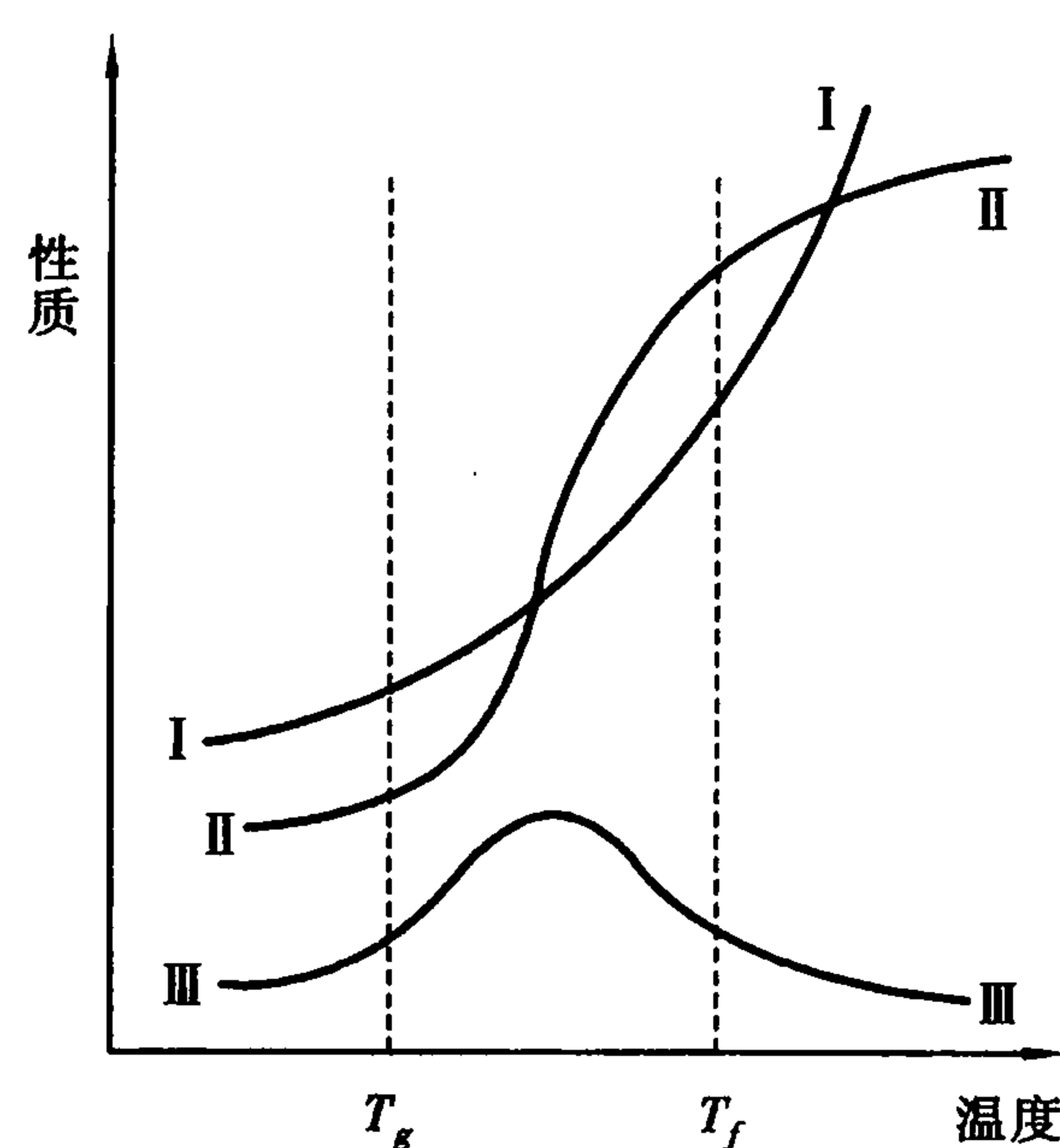


图3.20 玻璃性质随温度的变化

### 3.5.5 可变性

玻璃的性质在一定范围内随成分发生连续和逐渐的变化。

## 3.6 常见玻璃的类型

### 3.6.1 硅酸盐玻璃

硅酸盐玻璃由于资源广泛、价格低廉,对常见化学试剂和气体介质化学稳定性好、硬度高、生产方法简单等优点而成为实用价值最大的一类玻璃。

石英玻璃是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连而组成的三维架状网络。熔融石英玻璃与晶体石英在两个硅氧四面体之间的键角的差别,如图 3. 21 所示。石英玻璃  $\text{Si—O—Si}$  键角分布在  $120^\circ \sim 180^\circ$ , 中心在  $144^\circ$ 。与石英晶体相比,石英玻璃  $\text{Si—O—Si}$  键角范围比晶体中宽。而  $\text{Si—O}$  和  $\text{O—O}$  距离在玻璃中的均匀性几乎与相应的晶体中一样。由于  $\text{Si—O—Si}$  键角变动范围大,使石英玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体排列成无视则网络结构,而不像方石英晶体中四面体有良好的对称性。

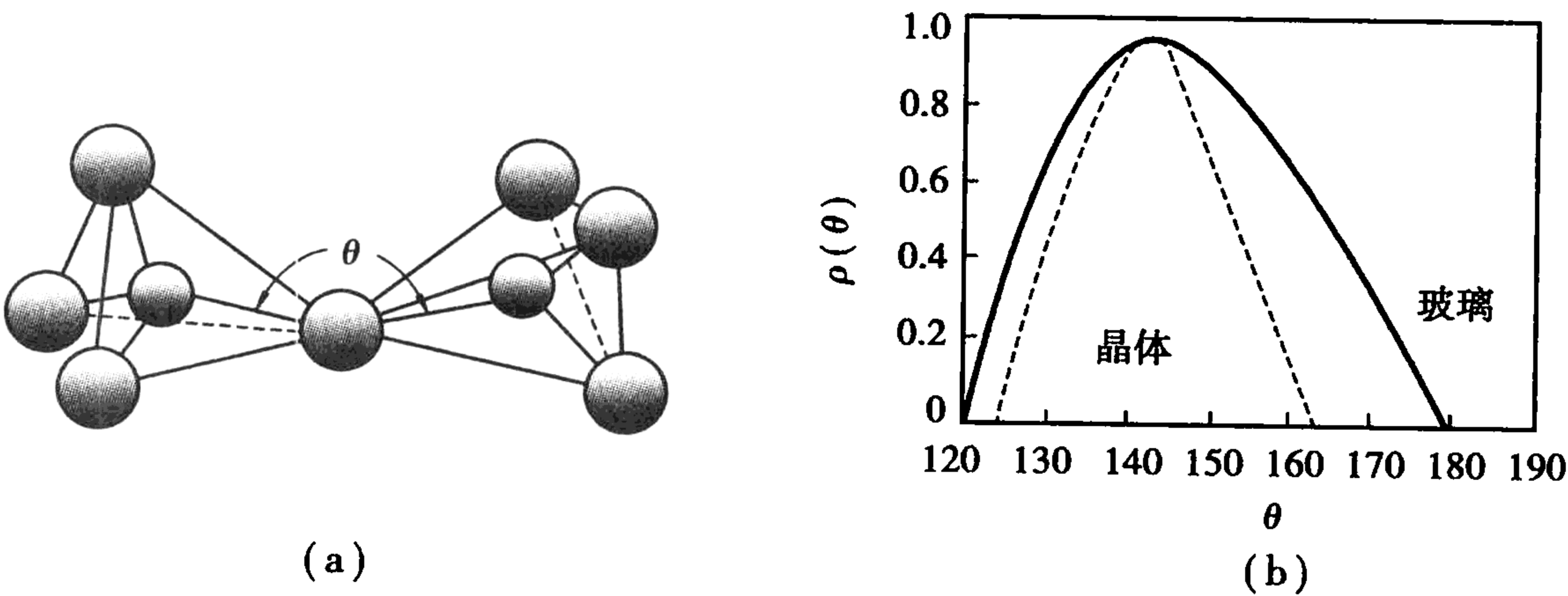


图 3. 21  $\text{Si—O—Si}$  键角及分布  
(a) 硅氧四面体中  $\text{Si—O—Si}$  键角( $\theta$ ), 大球为氧, 小球为硅  
(b) 石英玻璃和方石英晶体里  $\text{Si—O—Si}$  键角( $\theta$ )分布曲线

$\text{SiO}_2$  是硅酸盐玻璃中的主体氧化物,它在玻璃中的结构状态对硅酸盐玻璃的性质起决定性的影响。当  $\text{R}_2\text{O}$  或  $\text{RO}$  等氧化物加入到石英玻璃中,形成二元、三元甚至多元硅酸盐玻璃时,由于增加了  $\text{O/Si}$  比例,使原来  $\text{O/Si}$  比为 2 的三维架状结构破坏,随之玻璃性质也发生变化。尤其从连续三个方向发展的硅氧骨架结构向两个方向层状  $\text{—Si—O—R}^+$  结构变化,以

及由层状结构向只有一个方向发展的硅氧链结构变化时,性质变化更大。硅酸盐玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的网络结构与加入  $\text{R}^+$  或  $\text{R}^{2+}$  金属阳离子本性与数量有关。在结构单元中的  $\text{Si—O}$  化学键随着  $\text{R}^+$  离子极化力增强而减弱。尤其是使用半径小的离子时  $\text{Si—O}$  键发生松弛。图 3. 22 表明随连接在四面体上  $\text{R}^+$  原子数的增加使  $\text{Si—O—Si}$  桥变弱,同时  $\text{Si—O}_{\text{nb}}$  ( $\text{O}_{\text{nb}}$  为非桥氧,  $\text{O}_{\text{b}}$  为桥氧)键变得更加松弛(相应距离增加)。

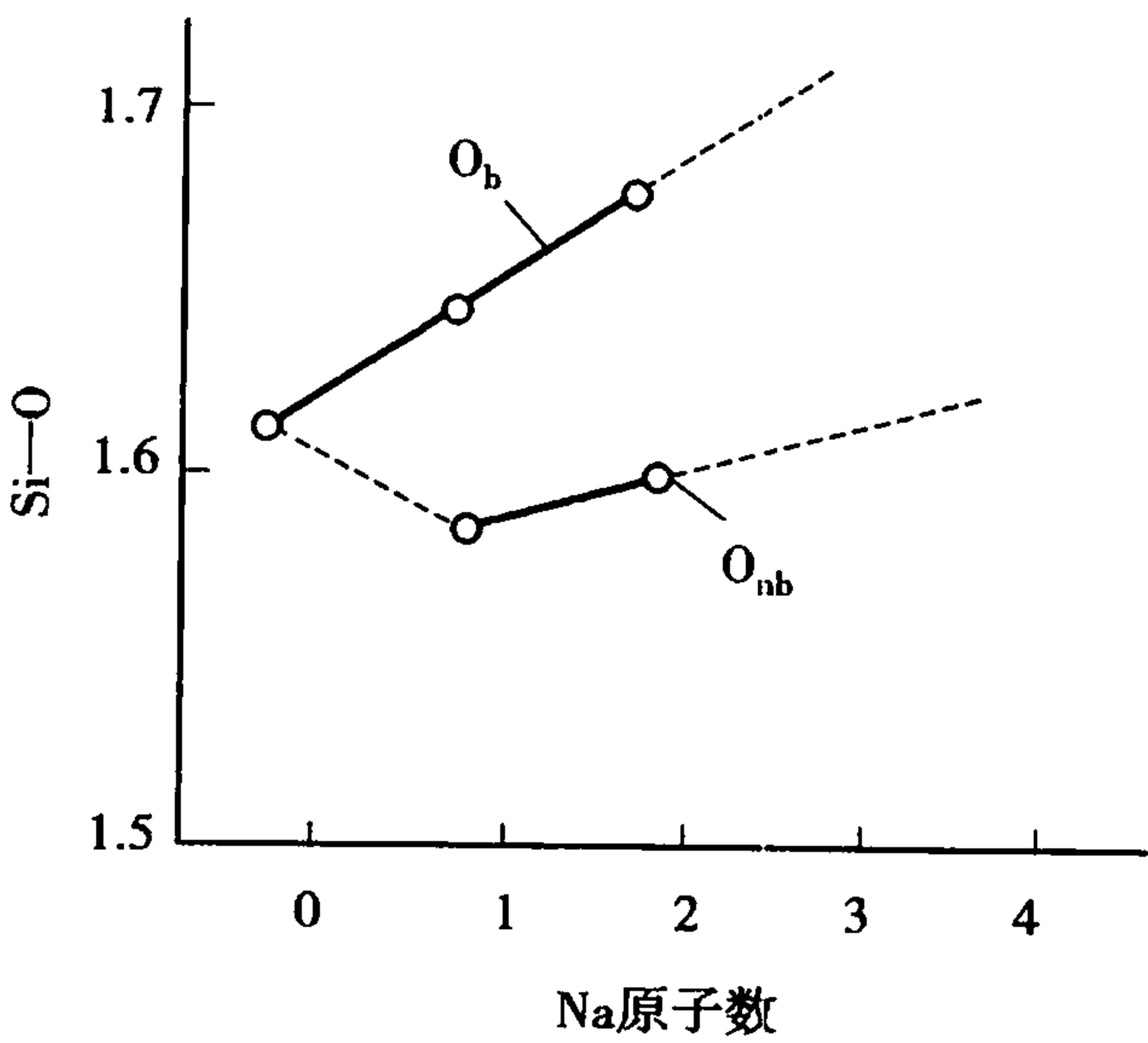


图 3. 22  $\text{Si—O}$  距离随连接于四面体的钠原子数目的变化

随着  $\text{R}_2\text{O}$  或  $\text{RO}$  加入量增加,连续网状  $\text{SiO}_2$  骨架可以从松弛一个顶角发展到两个直至四个。 $\text{Si—O—Si}$  键合状况的变化,明显影响到玻璃黏度和其他性质的变化。在  $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$  系统中,当  $\text{O/Si}$  比由 2 增加到 2.5 时,玻璃黏度降低 8 个数量级。

为了表示硅酸盐网络结构特征和便于比较玻璃的物理性质,有必要引入玻璃的四个基本结构参数。

- $X$ ——每个多面体中非桥氧数的平均数;
- $Y$ ——每个多面体中桥氧数的平均数;
- $Z$ ——每个多面体中氧离子平均总数;
- $R$ ——玻璃中全部氧离子与全部网络形成硅离

子总数之比。

这些参数之间存在着两个简单的关系：

$$\begin{cases} X + T = Z \\ X + \frac{1}{2}Y = R \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} X = 2R - Z \\ Y = 2(Z - R) \end{cases} \quad (3.9)$$

每个多面体中的氧离子总数  $Z$  一般是已知的(在硅酸盐和磷酸盐玻璃中  $Z=4$ , 硼酸盐玻璃  $Z=3$ )。  $R$  即为通常所说的氧硅比, 用它来描述硅酸盐玻璃的网络连接特点是很方便的,  $R$  通常可以从组成计算出来, 因此确定  $X$  和  $Y$  就很简单, 举例加下:

1) 石英玻璃:  $Z=4$ ;  $R = \text{O/Si} = 2/1 = 2$ 。求得  $X=0$ ,  $Y=4$ 。

2) 10 mol%  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 18 \text{ mol}\% \text{CaO} \cdot 72 \text{ mol}\% \text{SiO}_2$  玻璃:  $Z=4$ 。

$$R = \frac{10 + 18 + 72 \times 2}{72} = 2.39, X = 2R - 4 = 2 \times 2.39 - 4 = 0.78$$

$$Y = 4 - X = 4 - 0.78 = 3.22$$

但是, 并不是所有玻璃都能简单地计算四个参数。因为有些玻璃中的离子并不属典型的网络形成离子或网络变性离子, 如  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  等属于所谓中间离子, 这时就不能准确地确定  $R$  值。在硅酸盐玻璃中, 若组成中  $(R_2\text{O} + \text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3) > 1$ , 则  $\text{Al}^{3+}$  被认为是占据  $[\text{AlO}_4]$  四面体的中心位置,  $\text{Al}^{3+}$  作为网络形成离子计算。若  $(R_2\text{O} + \text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3) < 1$ , 则把  $\text{Al}^{3+}$  作为网络变性离子计算。但这样计算出来的  $Y$  值比真正  $Y$  值要小。当玻璃组成按质量百分数表示时, 要将其换算为摩尔百分数。

$Y$  又称为结构参数, 玻璃的很多性质取决于  $Y$  值。  $Y$  值小于 2 的硅酸盐玻璃就不能构成三维网络。  $Y$  值愈小, 网络空间上的聚集也愈小, 结构也变得较松, 并随之出现较大的间隙。结果使网络变性离子的运动, 不论在本身位置振动或从一位置通过网络的网隙跃迁到另一个位置都比较容易。因此随  $Y$  值递减, 出现热膨胀系数增大、电导增加和黏度减小等变化。

当计算出  $X, Y$  值后, 可再计算玻璃中桥氧百分数和非桥氧百分数:

$$\begin{aligned} \text{桥氧百分数} &= \frac{Y/2}{X + Y/2} \cdot 100\% \\ \text{非桥氧百分数} &= \frac{X}{X + Y/2} \cdot 100\% \end{aligned} \quad (3.10)$$

硅酸盐玻璃与硅酸盐晶体随  $\text{O/Si}$  比由 2 增至 4, 从结构上均由三维网络骨架而变为孤岛状四面体。无论是结晶还是玻璃态, 四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  都可以被半径相近的离子置换而不破坏骨架。除  $\text{Si}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}$  以外的其他离子相互位置也有一定的配位原则。

成分复杂的硅酸盐玻璃在结构上与相应的硅酸盐晶体还是有显著的区别。首先, 在晶体中, 硅氧骨架按一定的对称规律排列, 在玻璃中则是无序的; 其次, 在晶体中, 骨架外的  $\text{M}^+$  或  $\text{M}^{2+}$  金属阳离子占据了点阵的固定位置。在玻璃中, 它们统计均匀地分布在骨架的空腔内, 并起着平衡氧负电荷的作用; 第三, 在晶体中, 只有当骨架外阳离子半径相近时, 才能发生同晶置换。在玻璃中则不论半径如何, 只要遵守静电价规则, 骨架外阳离子均能发生互相置换; 第四, 在晶体中(除固溶体外), 氧化物之间有固定的化学计量, 在玻璃中氧化物可以非化学计量的任意比例混合。

3.6.2 硼酸盐玻璃

硼酸盐玻璃具有某些优异的性能而使它成为不可替代的一种玻璃材料,引起人们的广泛重视。例如,硼酐是唯一能用于制造有效吸收慢中子的氧化物玻璃,硼酸盐玻璃对 X 射线透过率高,电绝缘性能比硅酸盐玻璃优越。

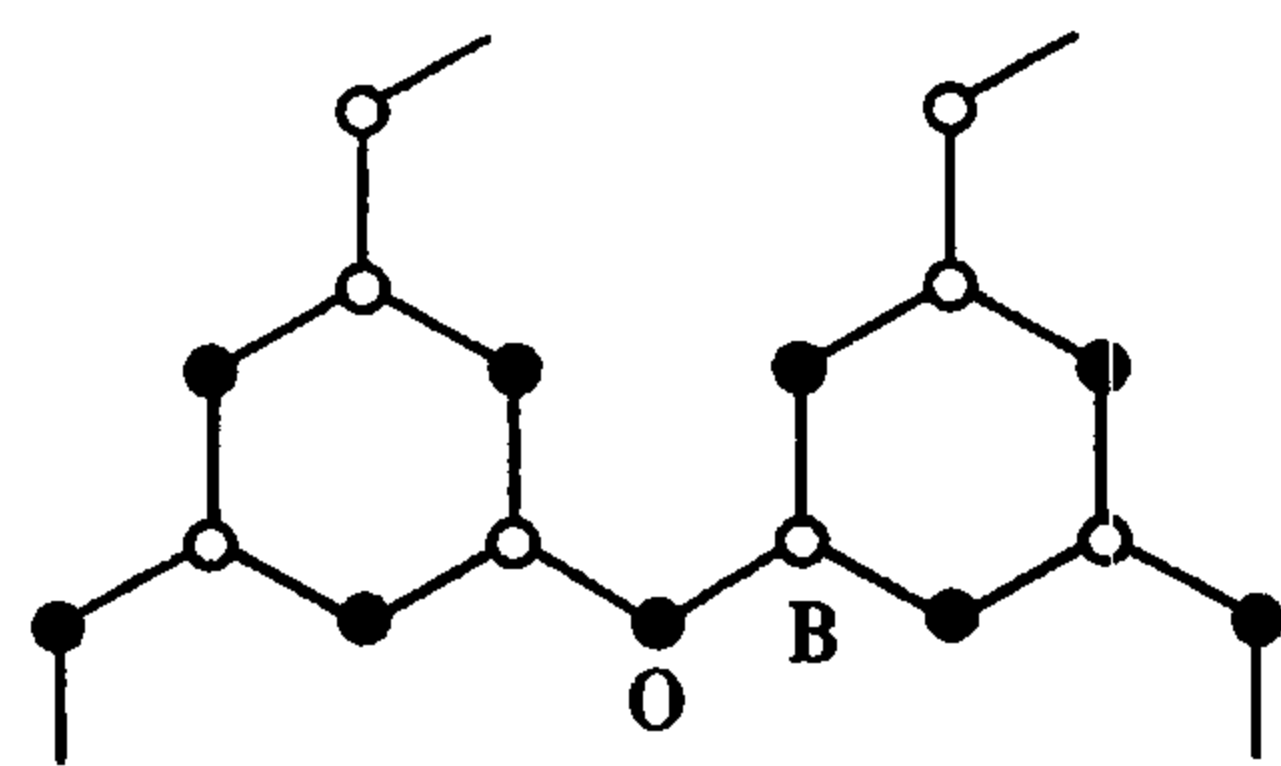


图 3.23 B-O 平面六元环

硼酸盐玻璃中 B—O 之间形成  $sp^2$  三角形杂化轨道,它们之间形成 3 个  $\sigma$  键还有  $\pi$  键成分。所以  $[BO_3]$  是其基本结构单元,  $[BO_3]$  之间以顶点连接, B 和 O 交替排列成平面六角环,这些环通过 B—O—B 链连成网络,如图 3.23 所示。由于  $B_2O_3$  玻璃的层状结构特性,层内 B—O 键很强,而层与层之间由较弱的分子键连接,所以  $B_2O_3$  玻璃的一些性能比  $SiO_2$  玻璃差。例如  $B_2O_3$  玻璃软化温度低(约 450  $^{\circ}C$ )、化学稳定性差(易在空气中潮解)、热膨胀系数高,因而纯  $B_2O_3$  玻璃使用价值小,只有与  $R_2O, RO$  等氧化物组合后才能制成稳定的有实用价值的硼酸盐玻璃。实验证明,当数量不多的  $R_2O, RO$  同  $B_2O_3$  一起熔融时,所形成的玻璃特性如图 3.24 所示。图中各种性能的变化规律与硅酸盐玻璃相比,出现了反常的情况,因而称为硼反常现象。这是由于  $B_2O_3$  玻璃的基本结构单元为  $[BO_3]$  平面三角体,加入少量  $R_2O, RO$  后,使一部分  $[BO_3]$  转变为  $[BO_4]$  架状结构,从而加强了网络结构,使玻璃的各种性能变好。随着  $R_2O, RO$  加入量的增多,所生成的  $[BO_4]$  也增多并相互靠近,当超过一定加入量后,  $[BO_4]$  的静电斥力增大,结构发生逆转变,性能也随之发生逆转变,即架状结构遭破坏,重新回到  $[BO_3]$  平面三角体结构,反映在性质变化曲线上是随着  $R_2O, RO$  加入量而出现极值。

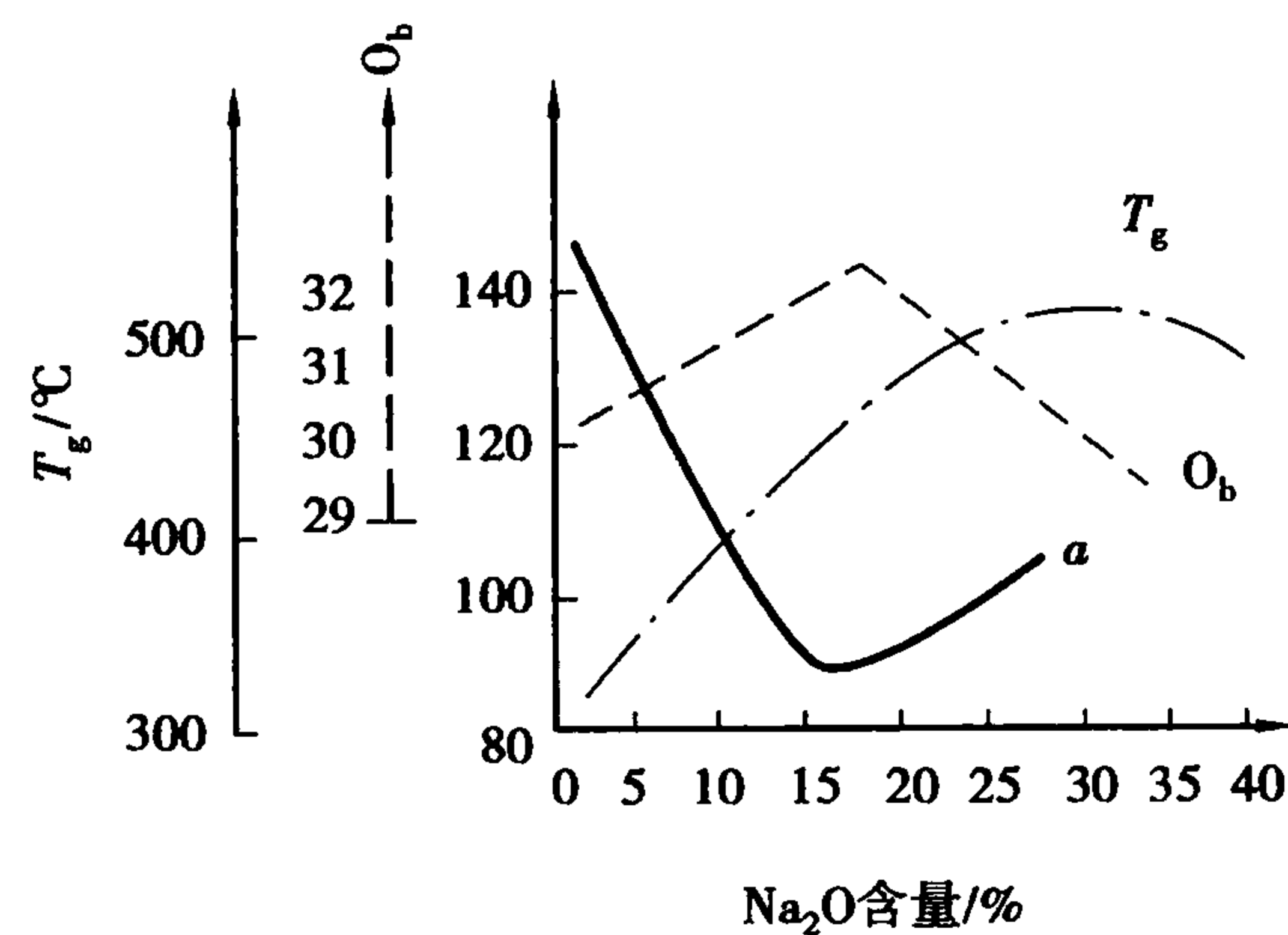


图 3.24 硼酸盐玻璃性能随  $Na_2O$  含量变化

$B_2O_3$  玻璃的转变温度约为 300  $^{\circ}C$ ,比  $SiO_2$  玻璃低得多(1 200  $^{\circ}C$ )。利用这一特点,硼酸盐玻璃广泛用作焊接玻璃、易熔玻璃以及涂层物质的防潮和抗氧化。硼对中子射线的灵敏度高,硼酸盐玻璃作为原子反应堆的窗口对材料起到了屏蔽中子射线的作用。

3.6.3 磷酸盐玻璃

在磷酸盐玻璃中,玻璃的网络构成单位是 P 和 O 构成的磷氧四面体  $[PO_4]$ 。由于 P 是五价离子,  $[PO_4]$  四面体的四个键中有一个构成双键, P—O—P 的键角约为 115 $^{\circ}$ ,  $[PO_4]$  四面体



以顶角相连成三维网络。与硅氧四面体不同的是,双键的一端没有和其他四面体键合。因此,每个四面体只和3个四面体连接,而不能和4个四面体连接,因此磷酸盐玻璃的软化温度和化学稳定性较低。

#### 3.6.4 锆酸盐玻璃

锆酸盐玻璃是由 $[\text{CeO}_4]$ 四面体构成的不规则网络,很像石英玻璃。根据X射线研究, $\text{CeO}_2$ 中加入 $\text{R}_2\text{O}$ 后,Ce的配位数可以由4变化到6, $\text{Ce—O—Ce}$ 的键角平均值为 $138^\circ$ 。 $\text{CeO}_2$ 玻璃的不规则性主要体现在一个四面体相对另一个四面体旋转角度的不同,这是不规则四面体网络的第二种类型。

#### 3.6.5 氟化物玻璃

$\text{SiO}_2$ 的晶型与 $\text{BeF}_2$ 晶型之间在结构上相似,它们的正离子与负离子半径基本一致。只是 $\text{BeF}_2$ 的化学价是 $\text{SiO}_2$ 的一半。因此可以认为 $\text{BeF}_2$ 是削弱的 $\text{SiO}_2$ 模型,可以形成非晶态。它的玻璃结构由 $[\text{BeF}_4]$ 四面体组成,Be-F的距离为0.154 nm。四面体之间以共顶相连,即一价的 $\text{F}^-$ 和两个 $\text{Be}^{2+}$ 离子相连。 $\text{Be-F-Be}$ 的平均键角为 $146^\circ$ ,与石英玻璃的网络结构十分相似。但是由于F—Be键强较弱,在石英玻璃的转变温度, $\text{BeF}_2$ 的黏度仅为 $\lg \eta < 2$ 。

加入碱金属氟化物 $\text{RF}$ 可形成二元的氟化物玻璃,玻璃形成区可以含有 $\text{RF}50\%$ (摩尔分数)。在氟化物玻璃中,碱金属离子的作用与硅酸盐玻璃中的碱土离子相当。二元氟化物系统的玻璃形成总是发生在正离子场强差大于0.35( $Z/R$ )的情况。因此除了 $\text{BeF}_2$ 外,在氟化物玻璃系统中,还有以 $\text{ZrF}_2$ , $\text{AlF}_3$ 为主要成分的氟化物玻璃系统。

### 3.7 其他非晶态材料

#### 3.7.1 金属玻璃(非晶态合金)

金属玻璃是非晶态固体的重要研究与应用领域之一。一种金属或合金能否形成玻璃首先与其内因,即材料的非晶态形成能力密切相关;其次,由金属熔体形成金属玻璃的必要条件是足够快的冷却速率,这是形成金属玻璃的外因。

在一般情况下,熔体(如合金熔体)在冷却过程中会结晶,材料内部原子会遵循一定的规则有序排列。但是快速凝固能够阻止晶体的形成,使原子来不及恢复到通常的晶格结构就固定下来,原子处于随机无序的排列状态,它在微观结构上更像是非常黏稠的液体而不像固体。这样一类物质状态被称为非晶态(amorphous solid)。对于金属或合金,由于原子的扩散速率很大,因此一般的冷却速率是无法形成玻璃的。

不同成分的金属或合金熔体形成金属玻璃所要求的冷却速率不同。实验表明,就一般金属而言,合金比纯金属更容易形成玻璃体。在合金中,过渡金属与类金属合金较容易形成玻璃体,通常冷却速率在 $10^6\text{ }^\circ\text{C/s}$ 左右就可以了。而纯金属形成玻璃体需要的冷却速率往往高达 $1\ 010\text{ }^\circ\text{C/s}$ 以上,这是目前的技术水平难以达到的。

1960年Duwez等人发展了一种泼溅淬火(splat quenching)技术,将液滴泼溅在导热率极

高的冷板上,使冷却速率高达  $10^6$  K/s,急冷而制成  $\text{Au}_{70}\text{Si}_{30}$  非晶合金薄带。自此以后熔体急冷方法得到进一步改进和发展。而 Chen 和 Polk 在 1970 年制成了塑性的铁基非晶条带,不仅有高强度和韧性,更显示了极佳的磁性。这项发明为非晶合金的工程应用开辟了道路,一项重要的新型工程材料从此诞生。

目前,除了少数金属元素以外,几乎所有元素和化合物都可以用熔态淬火的方法来制备金属玻璃。可以设想,进一步提高冷却速率,将可能导致所有的物质都可以制备成玻璃态。

(1) 金属玻璃的结构模型

常见的金属玻璃结构模型有两种。一是“微晶”无序模型,如图 3.25(a)所示。持这种观点者认为,非晶结构中只有尺寸很小的、不超过  $1 \sim 1.9$  nm 的微晶粒。所谓“微晶”不同于一般的晶体,而是带有晶格变形的有序区域,在“微晶”中心质点排列较有规律,愈远离中心则变形程度愈大,“微晶”分散在无定介质中。二是拓扑无序模型,如图 3.25(b)所示。持这种观点者认为,金属玻璃可以看做是一些均匀连续的、致密填充的、混乱无规的原子硬球的集合,即不存在微晶与周围原子为晶界所分开的情况,在堆垛中没有容纳另一种球的孔洞。同时,在相隔 5 个或更多球的直径范围内,球的位置之间仅存在微弱的相关性。由于根据第二种模型所计算的结果与某些金属玻璃实测结果(如 RDF,径向分布函数)相比,其一致性优于第一种模型,目前第二种模型应用更为普遍。实际上,前述无规则网络学说也属于拓扑无序模型之列,只不过以硅氧多面体代替了原子硬球而已。

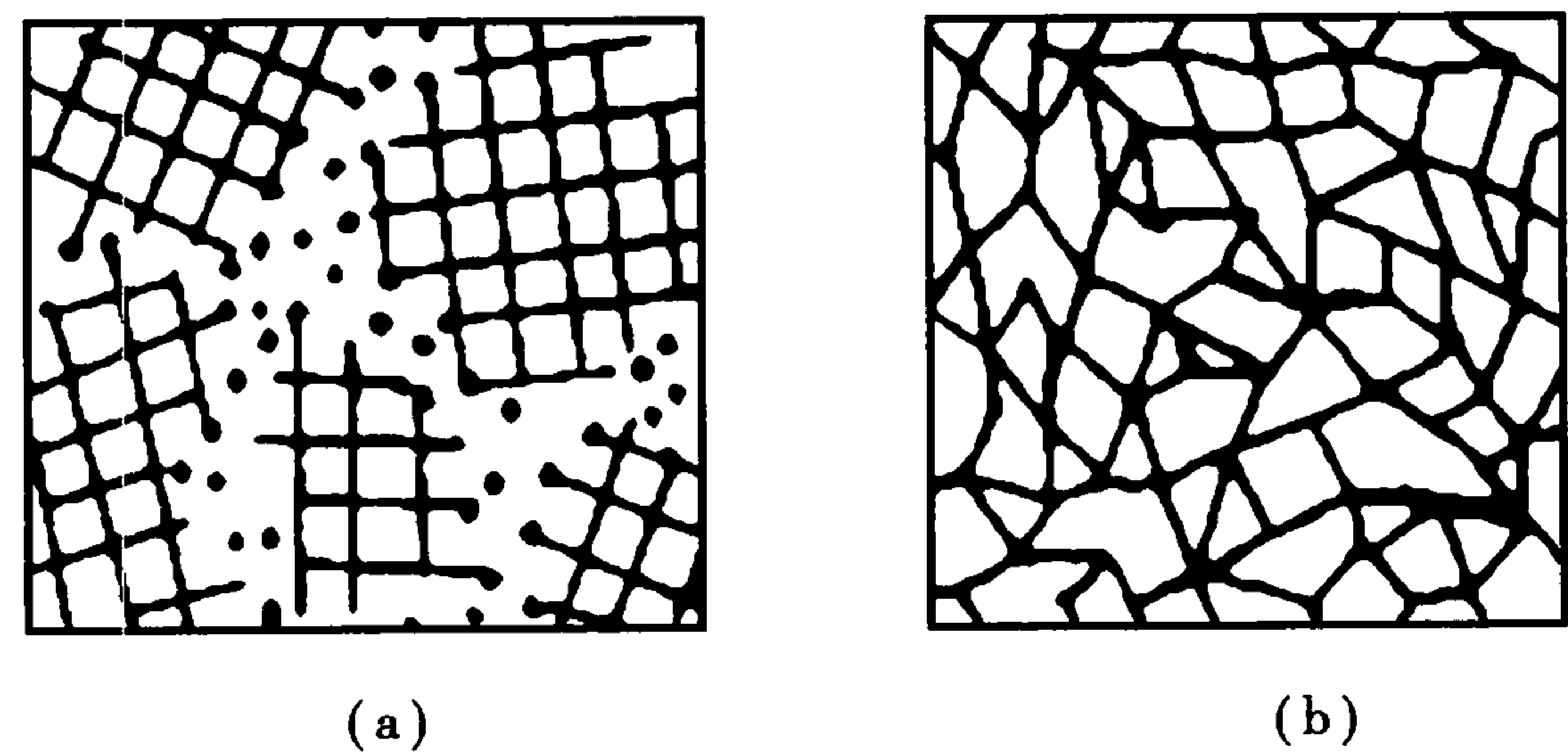


图 3.25 金属玻璃结构模型  
(a)“微晶”无序模型 (b)拓扑无序模型

(2) 金属玻璃的特性

与传统的晶态金属相比,金属玻璃材料具有许多奇异的特点,在力学、物理学、化学性质和机械性能等方面都发生了显著的变化。

金属玻璃的特性主要包括:

1) 金属玻璃具有比普通金属更高的强度:金属玻璃的强度有时可能达到理论极限值。在普通金属中普遍存在位错,而位错在外加应力的作用下很容易运动,这是金属强度远低于其理论值的原因。有的研究者认为位错是具有周期性点阵构造的晶体中的一种特有缺陷,在非周期性构造的玻璃中似乎不应存在位错,在金属玻璃中不存在普通金属中存在的晶界,金属玻璃的高强度可能与此有关。表 3.5 列出了一些非晶态合金的屈服强度、弹性模量等性能,并与其他超高强度材料作对比,可见它们已达到或接近这些超高强度材料的水平,但弹性模量较低。

表 3.5 一些非晶合金及超高强度材料的拉伸性能

材 料	屈服强度/ GPa	密度/(g · cm <sup>-3</sup> )	弹性模量/ GPa	比强度/GPa
Fe <sub>80</sub> Be <sub>20</sub> 非晶	3.6	7.4	170	0.5
Ti <sub>50</sub> Be <sub>40</sub> Zr <sub>10</sub> 非晶	2.3	4.1	105	0.55
Ti <sub>60</sub> B <sub>35</sub> Si <sub>5</sub> 非晶	2.5	3.9	110	0.65
Cu <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub> 非晶	1.8	7.3	85	0.25
碳纤维	3.2	1.9	490	1.7
SiC 微晶丝	3.5	2.6	200	1.4
高分子 Kevlar 纤维	2.8	1.5	135	1.9
高碳钢丝	4.1	7.9	210	0.55

2) 金属玻璃比普通金属具有更强的耐化学侵蚀的能力: 不锈钢在盐酸溶液中会发生晶界腐蚀, 并出现蚀坑, 但金属玻璃在盐酸溶液中几乎完全不被腐蚀。显然这是由于多晶金属位错露头处及晶粒间界处的原子往往有较高的能量, 所以在这些地方将被择优侵蚀。而在金属玻璃中由于不存在位错或晶界, 因而其化学反应活性较低。例如, 不锈钢在盐酸溶液和 10% 的 FeCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 溶液中会发生晶界腐蚀, 并出现蚀坑, 但金属玻璃(如 Fe<sub>70</sub>Cr<sub>10</sub>P<sub>13</sub>C<sub>7</sub>) 在这类溶液中几乎完全不被腐蚀。显然这是由于多晶金属位错露头处及晶粒间界处的原子往往有较高的能量, 所以在这些地方将被择优侵蚀。而在非晶合金中由于不存在位错或晶界, 因而其化学反应活性较低。

3) 有些金属玻璃表现出极好的软磁特性: 非晶合金一般具有高的电阻率和小电阻温度系数, 有些非晶合金如 Nb-Si-B, Mo-Si-B, Ti-Ni-Si 等, 在低于其临界转变温度可具有超导电性。目前非晶合金最令人瞩目的是其具有优良的磁学性能, 包括软磁性能和硬磁性能。非晶合金是理想的软磁材料, 其软磁特性明显地优于现在广泛使用的普通软磁合金。含铁和钴等元素的非晶合金有特别的矫顽力, 很容易磁化或退磁且涡流损失少, 是极佳的软磁材料。其中代表性的是 Fe-Si-B 合金。正因为金属玻璃具有许多优异的特性, 所以能在许多领域中得到广泛应用。目前, 从磁屏蔽到各种类型的磁头, 从传递微瓦级信号的变换器到千兆瓦能量的脉冲开关, 从各种小型变压器到 100 kV · A 的配电变压器等方面都获得了成功。

3.7.2 非晶态半导体

非晶态半导体又称为半导体玻璃, 是非晶态功能材料的一个相当活跃的领域。其中有些材料, 如非晶态硒和非晶态硅的研究已日趋成熟, 并形成产业。所以说半导体玻璃是材料科学的一个重要分支。

非晶态半导体是非晶态物理的重要研究领域之一。自 20 世纪 60 年代末 70 年代初由于一些研究上的进展, 引起了人们广泛的注意。1977 年 Mott 主要以他在非晶态半导体理论研究中的成绩获得了诺贝尔奖。

非晶态半导体材料包括的范围很广, 主要有四面体配置的非晶态半导体(如非晶硅及非晶锗等)和硫系非晶态半导体等两类。一种非晶态半导体材料的性能好坏在很大程度上决定



于材料的微结构和缺陷状态,因而了解非晶态半导体材料的微结构和缺陷形成机理也是材料工作者的重要工作之一。

(1) 非晶态半导体的结构模型

硅和锗等四价半导体材料,是以共价键结合形成的。原子形成共价结合时,价电子进行 $sp^3$  轨道杂化,形成沿正四面体四个顶角方向的共价键,任意两个键的夹角均为 $109^\circ28'$ 。在晶态共价键四面体结构的半导体的讨论中常把这种基本四面体单元分为两种组态,一种称为蚀状组态,另一种称为交错组态。以这两个四面体中各一个原子之间的连线(价键)为公共轴,其他各三个共价键若其对应的价键之间形成的两面角都为 $0^\circ$ ,即两个四面体在以公共轴垂直的某一镜面作为对称面而互为镜面对称关系时的组态称为蚀状组态;若三个两面角都为 $60^\circ$ ,即互为反演关系时的组态称为交错组态。金刚石结构中每个原子的四个价键都是交错组态,硅和锗的结构也都是这种组态;而纤锌矿结构中,四个价键有三个为交错组态,一个为蚀状组态。相邻四面体键的这两种组态情况如图3.26所示。硅、锗等在形成非晶态后仍然保留四面体的结构单元,也可用类似的关系来描述。

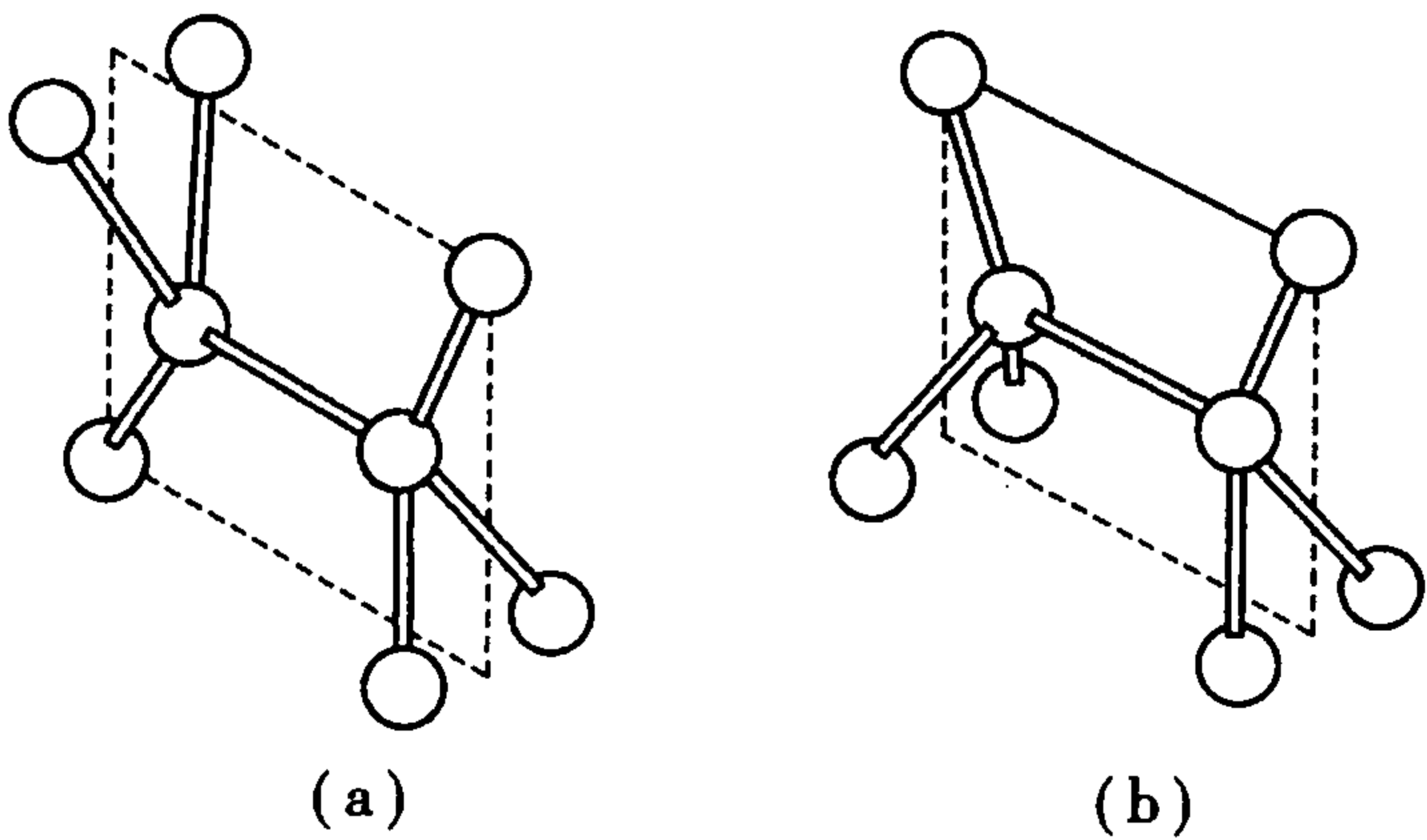


图 3.26 相邻四面体键的两种组态  
(a)交错组态 (b)蚀状组态

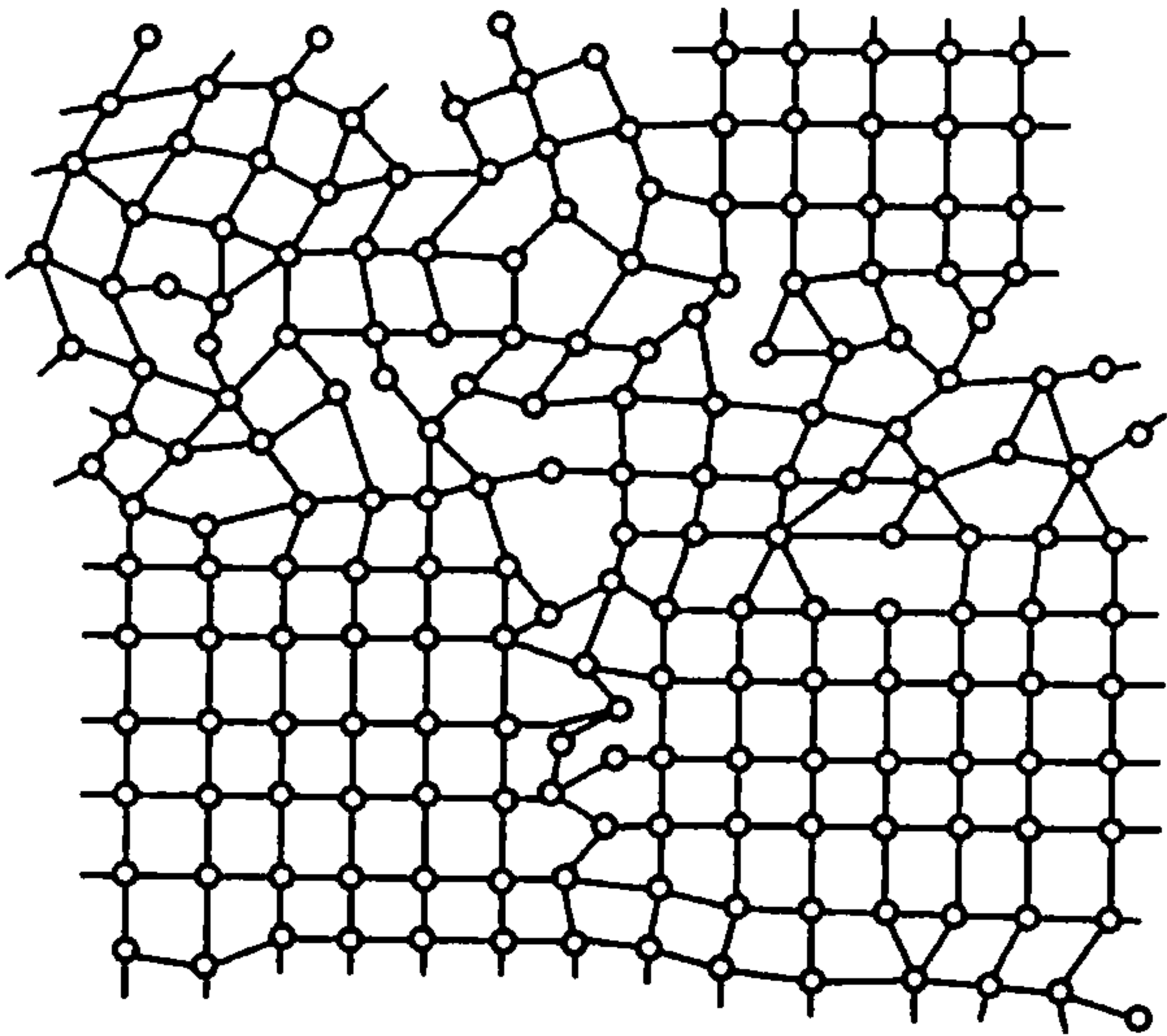


图 3.27 微晶结构示意图

描述非晶半导体的结构模型有多种,主要有微晶模型、非晶原子团模型和连续无规则网络模型等。

微晶模型是早期对非晶锗、硅等非晶半导体提出的结构模型。模型认为非晶是由大量线度很小的微晶组成,如图 3.27 所示。每个微晶内部的原子规则排列,并且常常假设与相应的晶态具有相同的晶格,但是,微晶的线度足够小,比通常多晶中的小晶粒要小得多。每个晶粒中的原子之间仍保持着基本结构单元的键角和键长。当微晶粒的尺度仅为三至四个基本结构单元时,则大部分原子处在微晶粒的边界处及存在于晶粒之间的连接组织中,数目很多的微晶在空间无规取向,从而形成整体的无序结构。然而,结构中原子仍连续分布,不存在结构上原子排列的不连续。因此,微晶之间存在连接区,即微晶间界。间界区的原子处于完全无序的排列。

对共价结合的四面体型非晶半导体,如锗、硅等,曾经用微晶模型进行过较多的研究。微晶的晶格也作过多种选择,包括下列晶格之一或它们之间的组合,如金刚石、纤锌矿等。它们都包含有四面体单元,只是四面体单元之间按照不同的组态相结合而已。

非晶原子团模型是一个十二面体,每个面皆为五边形,如图 3.28 所示。其中每个组成原



子的四个价键均处于蚀状组态,但允许键角有  $1^\circ$  的小偏离,即键角为  $108^\circ$ ,形成平面五原子环。由 12 个这样的五原子环平面就形成了一个包含有 20 个原子的十二面体非晶子。两个或更多的“非晶子”可以沿着它们任何一个五原子环连接起来,但是这种连接不能无限地延续,因为组合时需要键角的偏离进一步增大。

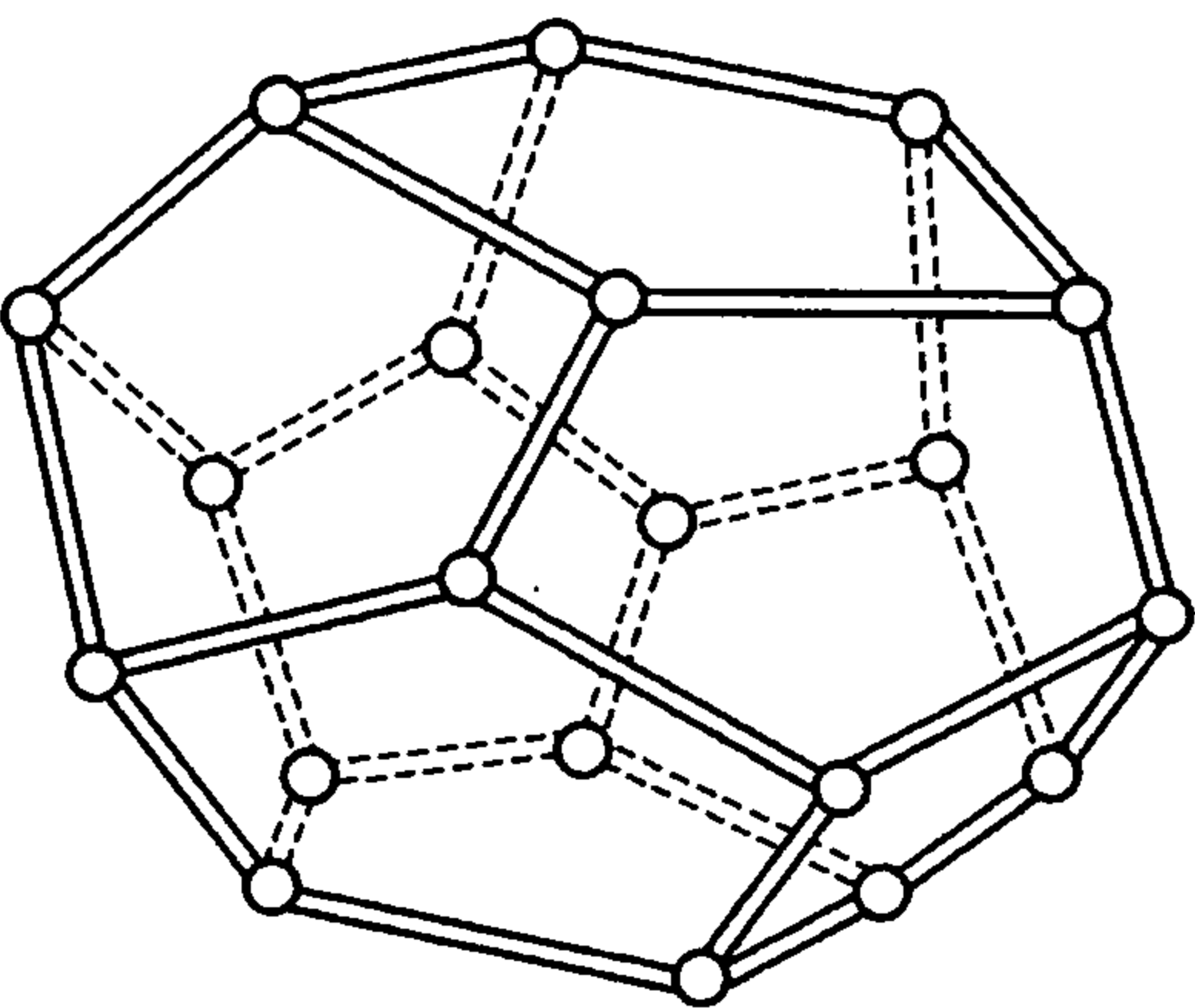


图 3.28 非晶子

连续无规网络模型(CRN)假设每个原子在三维空间排列的短程序只有相同的化学键特性,而在几何上的排列是完全无序的、没有周期性的,因而该结构模型可无限地堆积直到充满整个空间。图 3.29 是这种模型的二维结构图。当然,这种由化学键合性质决定的基本结构单元之中的键长、键角以及组态的二面角的无规起伏是明显受到限制的。在这种模型中,当所有的键都得到满足时,称为理想连续无序网络模型。

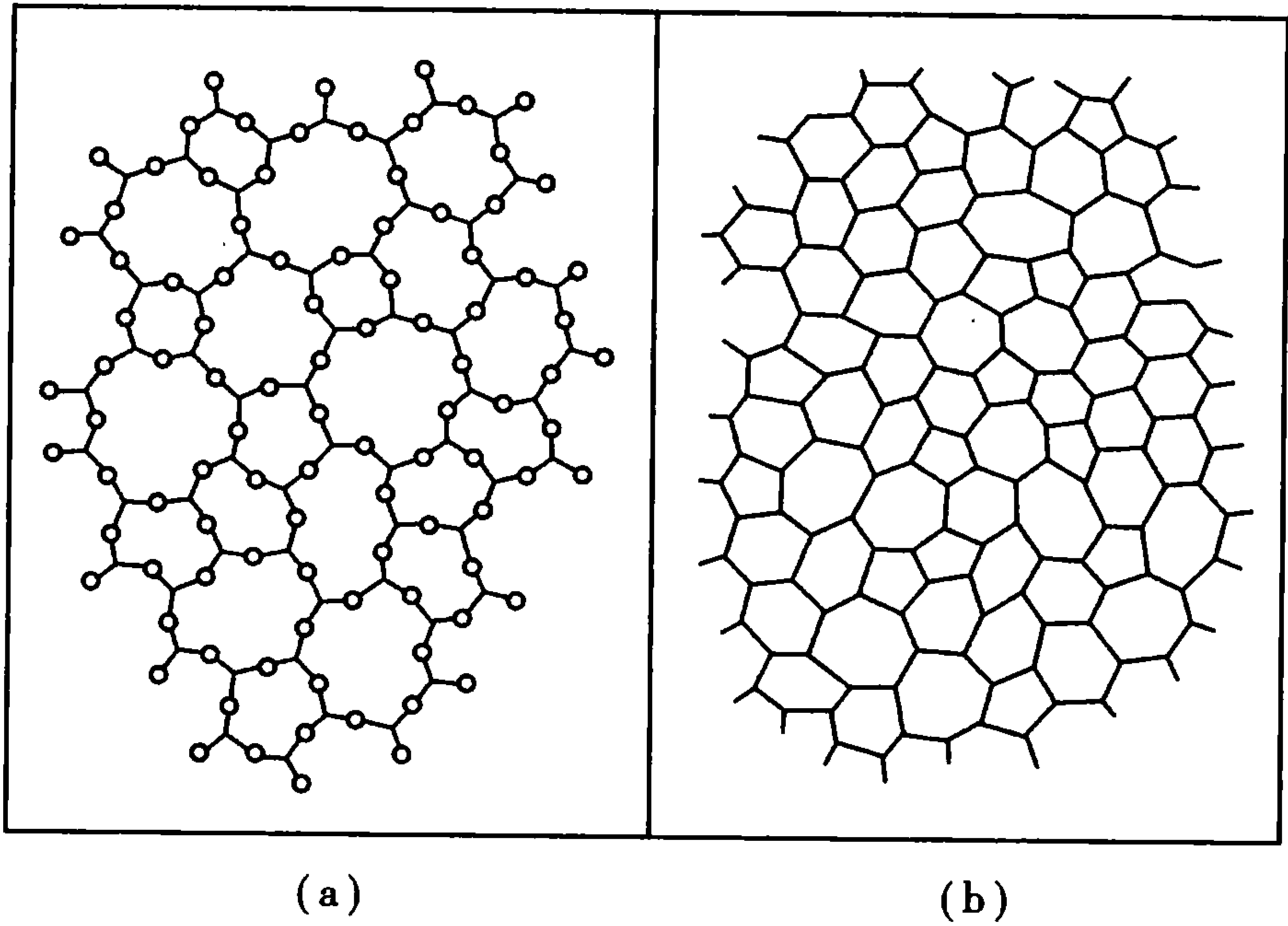


图 3.29 二维连续无序网络结构示意图

(a) Zachariasen 的二元玻璃( $A_2B_3$ )图 (b) 三重配位元素的 CRN

由于根据模型计算与实验获得的物理量之间符合得相当好,无规网络模型目前已成为描述和研究非晶半导体结构的主要根据。模型的进一步改进,例如,对原子间相互作用势的松弛等工作,亦有很大的进展。由 CRN 结构模型的讨论,可以更清楚地看到,要描述非晶半导体的结构,需要两大类参量,一类是局域原子团,由短程序结构参数确定;另一大类参量应当表征局域原子团相互连接以致形成网络的拓扑特点。例如,平均二面角的数值以及二面角的分布,结构中存在的原子环类型或原子链的形状,环或链在相互连接时的特性(相互独立或有所交叉)等等。

(2) 非晶态半导体的微结构

非晶态半导体的实际结构十分复杂,不同的半导体材料,其结构情况也不相同。

关于四面体键合的非晶态半导体硅和锗的结构可以概括说明如下:它们均为无规网络结构,最近邻仍保持四面体单元,配位数为 4。但与晶态相比,最近邻距可变化百分之几,键角变化  $\pm 7^\circ \sim \pm 10^\circ$ 。次近邻有 12 个原子,次近邻距为最近邻距的  $\sqrt{\frac{8}{3}}$ 。二面角的取值在  $0^\circ \sim 60^\circ$

范围连续分布。结构中存在的原子环类型,不同的结构模型给出的结果不完全一致,但多数认为,非晶结构中不只存在一种原子环,其中最可能的是6原子环,其他可能的原子环依次为:5,7,8原子环。

Ⅲ-V族非晶半导体合金或化合物的结构,最近邻原子亦形成小四面体单元,但通常认为不包含同极键,否则在能量上是不利的。因此,结构中不存在奇数原子环。然而,也有一些实验表明,Ⅲ-V族非晶二元系的最近邻原子间存在同极键,相应的结构模型认为其结构中存在奇数原子环。Ⅲ-V族元素非晶半导体的结构比较复杂,但总的来说,它们最近邻的结构亦和相应的晶态基本相同,但发生一些畸变,而且其小单元联结成无序网络时,也出现比非晶锗、硅更为复杂的情况。

硫系非晶半导体包括Ⅵ族的硫、硒、碲及其合金或化合物,也是应用较广的材料。硫系半导体结构通常是二配位(如Se,S,Tc等Ⅵ族元素),或混合配位(如 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ 等二元化合物)。二配位材料如 $a\text{-Se}$ ,它形成链状或环状结构。它与四配位的 $a\text{-Si}$ 情况不同,Se的四个p电子,其中有两个分别与相邻原子的p电子成键,另外两个则保持不变成为孤对电子。 $a\text{-Se}$ 的链接结构示意如图3.30所示。硫系化合物如 $\text{As}_2\text{X}_3$ , $\text{GeX}_2$ ( $\text{X}=\text{S},\text{Se}$ ),其中As是三配位的,X则是二配位。X原子中的四个p电子也同样只有两个与As原子成键,另外两个形成孤对电子,如图3.31所示。此时网络在二维空间延伸,形成层状结构,层与层之间则靠范德华力结合在一起。同样,也可以得到 $a\text{-As}_2\text{S}_3$ 的结构为:由与晶态中类似的结构单元 $\text{AsSe}_{3/2}$ 的三角锥。通过二价的硒桥连两个三角锥单元,同时,As—Se—As的键角在一定范围内变化。这样,由 $\text{AsSe}_{3/2}$ 单元构成无规网络,其中可以包含层状结构或链状结构,有些地方还将出现交叉联结。

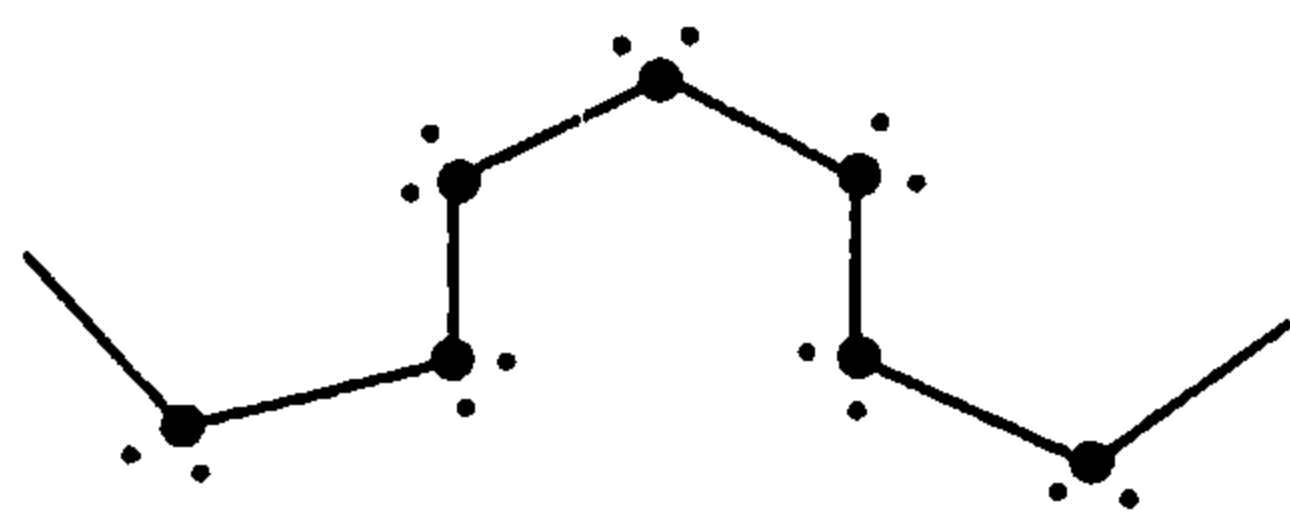


图 3.30  $a\text{-Se}$  的链接结构示意

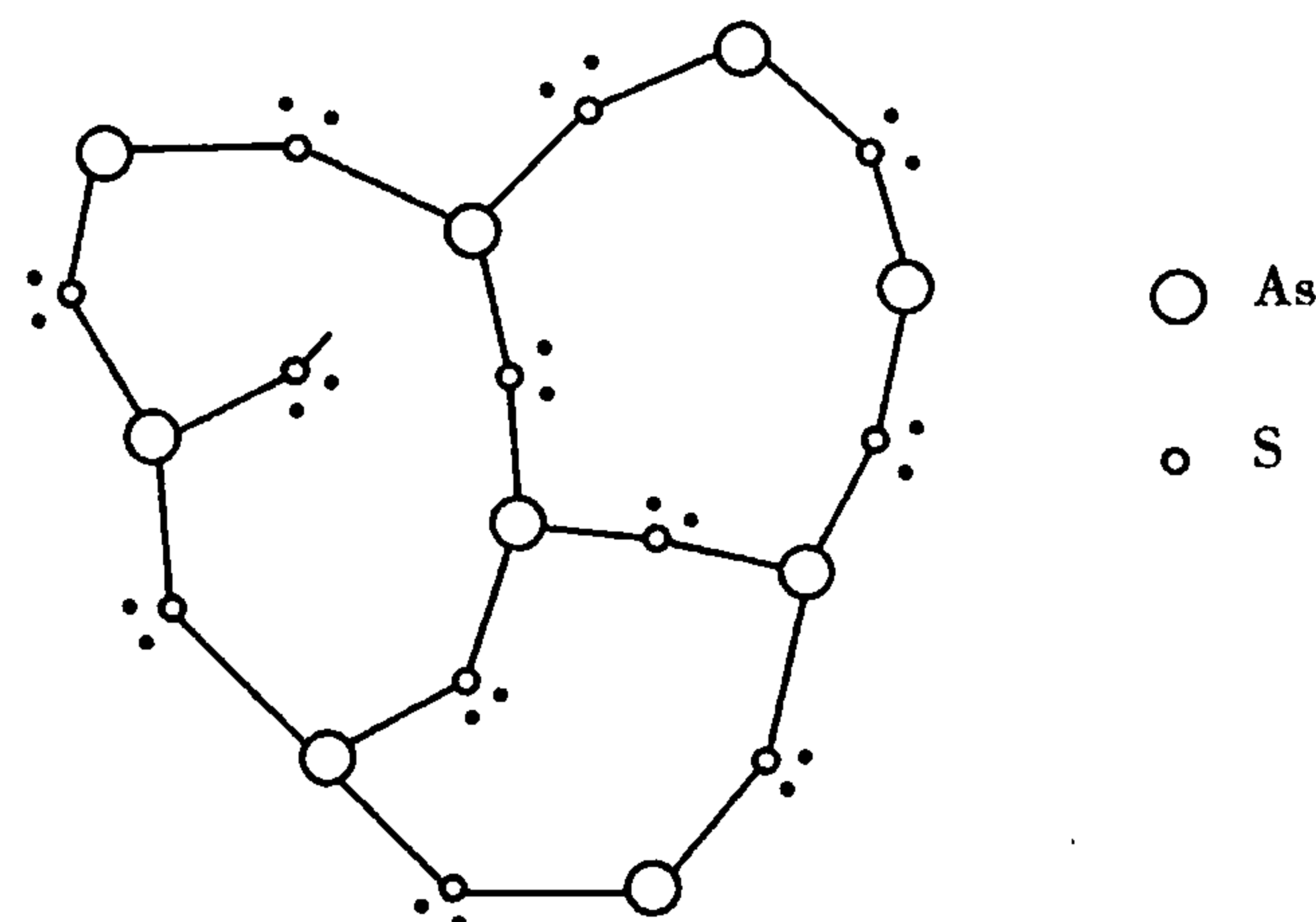


图 3.31  $a\text{-As}_2\text{S}_3$  的原子结构图

(3) 非晶态半导体的应用

应用最多的半导体玻璃是非晶态薄膜。由于非晶态薄膜的制备对衬底材料没有晶态膜那样严格,因此制备工艺相对简单,成本较低,适合大规模工业化生产。另外,利用非晶态半导体薄层交替叠合形成的人工非晶态半导体超晶格,也是非晶态半导体研究的一个新领域。

非晶态半导体的应用已十分广泛,非晶态  $a\text{-Si}:\text{H}$  太阳能电池是人们最为关注的非晶材料的应用之一。该项研究开始于20世纪70年代,到80年代 $a\text{-Si}:\text{H}$ 太阳能电池的转换效率已达到10%~20%。 $a\text{-Si}:\text{H}$ 太阳能电池从1984年起已不再局限于计算器、手表、干电池充电器等小型电器供电,而是开始向农田灌溉、住宅用电等电力装置发展。因而, $a\text{-Si}:\text{H}$ 太阳能电池已成为发展最快、市场潜力最大的非晶半导体器件之一。

光电复印机的核心部件是一个圆柱形金属鼓,其上用真空蒸发法沉积的一层非晶态硒是

一种半导体薄膜,它是一种光导体,通过曝光,其电子电导率大大加强。静电复印技术就是利用了非晶态硒的这种奇特的光电特性。

除此之外,非晶态半导体还广泛地应用于其他光敏器件、发光器件、场效应器件、热敏器件、电子开关与光盘等方面。

3.7.3 玻璃陶瓷(微晶玻璃)

微晶玻璃是20世纪60年代发展起来的新产品。在它出现之前,若玻璃中出现结晶现象就会导致玻璃透明度的降低,这种现象称为失透或退玻璃化,在传统的玻璃工业中是要尽力防止这种现象发生的。而微晶玻璃恰好利用这一现象生产出具有比各种玻璃及传统陶瓷的机械性能更优越的产品。这种产品是在玻璃成型基础上获得的,玻璃的熔融成型比起通常的陶瓷成型的方法有很多有利条件,因而工艺上比陶瓷更简单。微晶玻璃的特点是结构紧密,基本上无气孔,在玻璃相的基体上存在着很多非常细小的弥散结晶。它是通过控制玻璃的结晶而生产出来的多晶陶瓷。

微晶玻璃的制造工艺除了与一般玻璃工艺一样要经过原料的配置、玻璃熔融、成型等工序外,还要进行两个阶段的热处理。首先在有利于成核的温度下使之产生大量的晶核,然后再缓缓加热到有利于结晶长大的温度下保温,使晶核得以长大,最后冷却,这样得到的产品除了结晶相还有剩余的玻璃相。工艺过程要注意防止微裂纹、畸变及过分的晶粒长大。微晶玻璃中晶粒尺寸约为1 μm左右,最小可达0.02 μm(一般无机多晶材料晶粒为2~20 μm)。

由于比普通陶瓷晶粒小得多,所以称为微晶玻璃,以区别普通玻璃和陶瓷。微晶玻璃和普通玻璃在成分上也有所不同,它析晶的趋向比普通玻璃要大。为了保证微晶形成,在配料中往往加入各种不同的成核剂。

最早的微晶玻璃是从光敏玻璃发展起来的,这种玻璃的配料中含有0.001%~1%的金、铜或银弥散在玻璃基体中,然后用紫外线或X射线照射后再进行热处理,以这些金属胶体为晶核剂析晶。后来发现不必用紫外线辐射就可有一系列玻璃的组成及晶核剂能形成微晶玻璃,表3.6列举了几种微晶玻璃及其晶核剂的成分。

表 3.6 某些微晶玻璃及其晶核剂的成分

晶核剂	基体玻璃举例	主晶相	特征
Au, Ag, Cu	Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O)	Li <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O · 2SiO <sub>2</sub>	需要进行紫外线照射
铂类 (Pt, Ru, Rh, Pd, Os, Ir)	Li <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O · 2SiO <sub>2</sub> β-锂辉石 LiAl(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	
TiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O · 2SiO <sub>2</sub> β-石英, β-锂辉石 堇青石, 霞石	低膨胀 高绝缘, 低损耗 釉增强作用
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO-TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	PbTiO <sub>3</sub>	强介电性

由于新的晶相粒子很细,而且它与剩余玻璃相之间折射率不同,因而引起晶界散射,玻璃就不再透明了。微晶玻璃在热处理时体积变化约为 3%,变化很小。不同组成的微晶玻璃的热膨胀系数可以在很大范围( $10^{-7} \sim 10^{-5}$ )内控制,这样有利与金属部件的匹配,甚至可做高,差不多从普通玻璃的 500 °C 提高到 1 000 °C 左右。

电性能也有很大变化,一般来说是提高了绝缘性能而且降低了介质损耗。机械性能的变化尤为突出,断裂强度可以比同种玻璃增加一倍以上,即从  $7 \times 10^3 \text{ N/cm}^2$  增大到  $1.4 \times 10^4 \text{ N/cm}^2$  或更高,这种抗热振性及莫氏硬度也得到很大的改善。

由于微晶玻璃在广泛范围内可以调节性能的特点及大量生产的有利条件,在从餐具到电子元件等各领域得到越来越广泛的应用。

### 习题 3

### 1. 名词解释:

晶子学说、无规则网络学说、单键强度、网络形成剂、网络变性剂、网络变性体、聚合和解聚

2. 在硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃中,随着  $\text{Na}_2\text{O}$  的引入 ( $< 25 \text{ mol}\%$ ),玻璃熔体的黏度怎样变化? 试用聚合物理论解释。

3. 解释  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量 10 mol%,  $\text{SiO}_2$  含量 90 mol% 的熔体, 在冷却过程中各自形成两个互不相容的分层玻璃, 而加入适量  $\text{Na}_2\text{O}$  后, 能得到均匀的玻璃。

4. 说明为什么镁橄榄石熔体不易形成玻璃而长石熔体易形成玻璃？

5. 有两种不同配比的玻璃其组成如下:

序号	Na <sub>2</sub> O/wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /wt%	SiO <sub>2</sub> /wt%
1	8	12	80
2	12	8	80

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下黏度的大小?

### 6. 什么是硼反常现象？为什么会产生硼反常现象？

7. 有一组二元硅酸盐熔体, 其  $R$  值变化规律如下, 写出熔体一系列性质的变化规律(用箭头表示)

$$R=2; \quad 2.5; \quad 3; \quad 3.5; \quad 4$$


### (1) 游离碱含量

(2) **0/Si**

### (3) 低聚合物数量

#### (4) 熔体黏度

### (5) 形成玻璃能力

### (6) 析晶能力

8. 网络变性体(如  $\text{Na}_2\text{O}$ ) 加到石英玻璃中,使  $\text{O}/\text{Si}$  比增加。实验观察到  $\text{O}/\text{Si} = 2.5 \sim 3$



时,即达到形成玻璃的极限。根据结构解释,为什么  $2 < \text{O/Si} < 2.5$  的碱—硅石混合物可以形成玻璃,而  $\text{O/Si} = 3$  的碱—硅石混合物结晶而不形成玻璃?

9. 一熔体的表面张力为  $0.5 \text{ J/m}^2$ ,与一多晶氧化物表面接触,其接触角  $\theta = 45^\circ$ 。如果与该氧化物混合,将在三晶交汇处形成液滴,测试其两面角为  $90^\circ$ 。如果氧化物/氧化物的表面张力为  $1 \text{ J/m}^2$ ,计算该氧化物的表面张力。

10. 试分析影响熔体黏度的因素有哪些?

11. 简要回答玻璃的通性是什么,并举例说明。

12. 一玻璃含 80% (wt) 的  $\text{SiO}_2$  和 20% (wt) 的  $\text{Na}_2\text{O}$ ,问非桥氧的分数为多少?

13. 玻璃的组成是 13 wt%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 13 wt%  $\text{CaO}$ , 74 wt%  $\text{SiO}_2$ ,计算非桥氧分数。

14. 有一种平板玻璃组成为 14  $\text{Na}_2\text{O}$ -13  $\text{CaO}$ -73  $\text{SiO}_2$ ,其密度为  $2.5 \text{ g/cm}^3$ ,计算该玻璃的原子堆积系数 (AFP) 为多少? 计算该玻璃的结构参数值?

# 第 4 章

## 胶体化学基础

在无机材料科学领域中,常常会涉及胶体体系和表面化学问题。例如,在陶瓷制造过程中,为适应成形工艺的需要,将高度分散的原料加水或加黏结剂制成流动的泥浆或可塑的泥团;在水泥砂浆中,使用减水剂促进水泥的分散等。

### 4.1 胶体化学简述

#### 4.1.1 分散体系与溶胶

分散体系是指至少由两相组成的体系,其中形成粒子的相称为分散相,是不连续相;分散粒子所处的介质称为分散介质,即连续相。分散的粒子越小,则分散程度越高,体系内的界面面积也越大。粒子的大小直接影响到体系的物理化学性质。通常按分散程度的不同可把分散体系分为 3 类,其中粗分散体系颗粒大小大于  $0.1\ \mu\text{m}$ ,不扩散,不渗析,显微镜下可见;而分子分散体系(溶液)正相反,颗粒大小小于  $1\ \text{nm}$ ,扩散很快,能渗析,在超显微镜下也看不见;胶体分散体系(溶胶)介于它们之间,颗粒大小在  $1\ \text{nm} \sim 0.1\ \mu\text{m}$  之间,扩散极慢,在普通显微镜下看不见,但在超显微镜下可以看见。

上述分类方法在研究体系粒子大小时很方便,但对于实际体系的状态描述很含糊。因此引入下列分类方法,即分散体系按分散相和分散介质的聚集状态不同来分类,如表 4.1 所示。这种分类法包括范围很广,其中固-液溶胶,固-固凝胶体系对材料化学具有重要意义。

胶体分散体系是指分散相的大小在  $1\ \text{nm} \sim 0.1\ \mu\text{m}$  之间的分散体系。此范围内的粒子,具有一些特殊的物理化学性质。分散相的粒子可以是气体、固体或液体,比较重要的是固体分散在液体中的溶胶。一般将溶胶分为亲液溶胶和憎液溶胶两种。亲液溶胶指分散相和分散介质之间有很好的亲和能力,很强的溶剂化作用,因此将这类大块分散相,放在分散介质中往往也自动散开,它们的固-液间没有明显的相界面,例如蛋白质、淀粉水溶液及其他高分子溶液等。虽然亲液溶胶具有某些溶胶特性,但本质上与普通溶液一样属于热力学稳定体系。憎液溶胶的分散相与分散介质之间亲和力较弱,有明显的相界面,属于热力学不稳定体系。憎液溶胶是胶体化学研究的主要内容。

表 4.1 分散体系的分类

类型	分散相	分散介质	名 称	实 例
1	液	气	气-液溶胶	雾
2	固	气	气-固溶胶	烟、尘
3	气	液	泡沫	洗衣泡沫、灭火泡沫
4	液	液	乳状液	牛奶
5	固	液	溶胶悬浮液	金溶胶、油漆、牙膏
6	气	固	凝胶(固态泡沫)	面包、泡沫塑料
7	液	固	凝胶(固态乳状液)	珍珠
8	固	固	凝胶(固态悬浮液)	合金、有色玻璃

4.1.2 溶胶的基本性质

由于溶胶粒子的大小处于宏观物体与微观粒子之间,因此它表现出许多既不同于宏观物体也不同于微观粒子的许多介观特性。这些特性主要包括对光线的散射、动力稳定性、荷电特性等。

溶胶的光学性质是其高度分散性和不均匀特点的反映。通过光学性质的研究,不仅可以解释溶胶体系的一些光学现象,而且在观察胶体粒子的运动、研究它们的大小和形状方面也有重要的应用。

动力学性质主要指溶胶中粒子的不规则运动,以及由此而产生的扩散、渗透压,以及在重力场下浓度随高度的分布等性质。根据分子运动的观点,容易理解溶胶的布朗运动。溶胶与稀溶液有某些形式上的相似之处,所以可以用处理稀溶液中类似问题的方法来讨论溶胶的动力性质。

溶胶的电学性质是研究的重点。分散相粒子(如胶粒、大分子)在与极性介质(如  $\text{H}_2\text{O}$ )接触的界面上,由于发生电离、离子吸附或离子溶解等作用,因而使分散相粒子的表面或者带正电,或者带负电。例如,当用  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{KI}$  制备  $\text{AgI}$  溶胶时,若  $\text{AgNO}_3$  过量,则所得胶粒表面由于吸附了过量的  $\text{Ag}^+$  而带正电荷;若  $\text{KI}$  过量时,则胶粒由于吸附了过量的  $\text{I}^-$  而带负电荷。实验表明,凡是与溶胶粒子中某一组成相同的离子,则优先被吸附。在没有与溶胶粒子组成相同的离子存在时,则胶粒一般先吸附水化能力较弱的阴离子,而使水化能力较强的阳离子留在溶液中,所以通常带负电荷的胶粒居多。

整个胶体溶液总是呈电中性的,由于胶粒表面带某种电荷,则介质必然带有数量相等而符号相反的电荷,所以能使溶液表现出各种电学性质。

(1) 电动现象

1) 电泳

在外加电场下,胶体粒子在分散介质中做定向移动的现象称为电泳。有多种研究电泳的实验方法,比如观察溶胶与其超滤液之间的界面在外加电场中的移动来测定电泳速率,又比如纸上电泳(主要用于生物胶体),还有观察个别胶粒电泳的微电泳仪等。胶体的电泳证明了胶

粒是带电的。根据胶粒所带的电荷正负号,溶胶可向阳极或阴极移动。

若在溶胶中加入电解质,则对电泳会有显著影响。随外加电解质的增加,电泳速率常会降低以至变成零,外加电解质还能够改变胶粒带电的符号。

影响电泳的因素有:带电粒子的大小、形状;粒子表面的电荷数目;溶剂中电解质的种类、离子强度以及 pH 值、温度和所加电压等。

## 2) 电渗

在外加电场下,能观察到分散介质会通过多孔膜或极细的毛细管(半径为  $1 \sim 10 \text{ nm}$ ) 而移动,即固相不动而液相移动,此现象称为电渗。实验表明,液体移动的方向因多孔膜的性质不同而异。例如当用滤纸、玻璃或棉花等构成多孔膜时,则水向阴极移动,这表示液相带正电荷;而当用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  等物质构成多孔膜时,则水向阳极移动,显然此时液相带负电荷。外加电解质对电渗速率的影响也很显著,随电解质浓度的增加电渗速率降低,甚至会改变液体流动的方向。

## 3) 流动电势

电渗作用的反面现象是流动电势,它是指在外力作用下(加压)液体在毛细管中流经多孔膜时,在膜的两边会产生电势差。毛细管的表面是带电的,如果外力迫使液体流动,由于扩散层的移动,与固体表面产生电势差,从而产生了流动电势。用泵输送碳氢化合物,在流动过程中产生流动电势,高压下易于产生火花。由于此类液体易燃,故应采取相应的防护措施。如油管接地或加入油溶性电解质,以增加介质的电导,减小流动电势。

## 4) 沉降电势

若使分散相粒子在分散介质中迅速沉降,则在液体的表面层与底面层之间会产生电势差,称之为沉降电势,它是电泳作用的反面现象。贮油罐中的油内常含有水滴,水滴的沉降常形成很高的沉降电势,甚至达到危险的程度。通常解决的办法是加入有机电解质,以增加介质的电导。

电泳、电渗(由外加电势差而引起固、液相之间的相对移动)以及流动电势、沉降电势(由固、液相之间的相对移动而产生电势差),其电学性质都与固相与液相间的相对移动有关,故统称为电动现象,其中以电泳和电渗最为重要。通过电动现象的研究,可以进一步了解胶体粒子的结构以及外加电解质对溶胶稳定性的影响。电泳还有多方面的实际应用,例如应用电泳的方法可以使橡胶容易硫化,可以得到拉力很强的产品。此外,电泳涂漆、陶器工业中高岭土的精炼、石油工业中天然石油乳状液中油水的分离以及不同蛋白质的分离等,都应用到电泳作用。工业和工程中泥土和泥炭的脱水则是电渗实际应用的另一个例子。

## (2) 双电层和电动电势

直到双电层的理论提出以后,人们才了解产生电动现象的原因。当固体与液体接触时,可以是固体从溶液中选择性吸附某种离子,也可以是由于固体分子本身的电离作用使离子进入溶液,以致固液两相分别带有不同符号的电荷,在界面上形成了双电层结构。

亥姆霍兹(Helmholtz)于 1879 年提出平板型模型,认为带电质点的表面电荷(即固体的表面电荷)与带相反电荷的离子(也称为反离子)构成平行的两层,称为双电层。其距离约等于离子半径,如同一个平板电容器。固体表面与液体内部的电位差称为质点的表面电势  $\Phi_0$ (即热力学电势),在双电层内  $\Phi_0$  呈直线下降,如图 4.1 所示, $\delta$  是双电层厚度。在电场作用下,带电质点和溶液中的反离子分别向相反的方向运动。这种模型虽然对电动现象给予了说明,但



显然是极简单的。例如,由于离子的热运动,它不可能形成平板式的电容器。

古埃(Gouy)和查普曼(Charpman)修正了上述模型,提出了扩散双电层的模型。认为由于静电吸引作用和热运动两种效应的结果,在溶液中与固体表面离子电荷相反的离子只有一部分紧密的排列在固体表面上(距离约一、二个离子的厚度),另一部分离子与固体表面的距离则可以从紧密层一直分散到本体溶液之中,因此双电层实际上包括了紧密层和扩散层两部分。在扩散层中离子的分布可用玻耳兹曼分布公式表示。当在电场作用下,固液之间发生电动现象时,移动的切动面为 $AB$ 面,如图4.2所示。相对运动边界处于液体内部的电位差称为电动势或 $\zeta$ 电势。显然,表面电势 $\Phi_0$ 与 $\zeta$ 电势不同。随着电解质浓度的增加或电解质价型增加,双电层厚度减小, $\zeta$ 电势也减小。

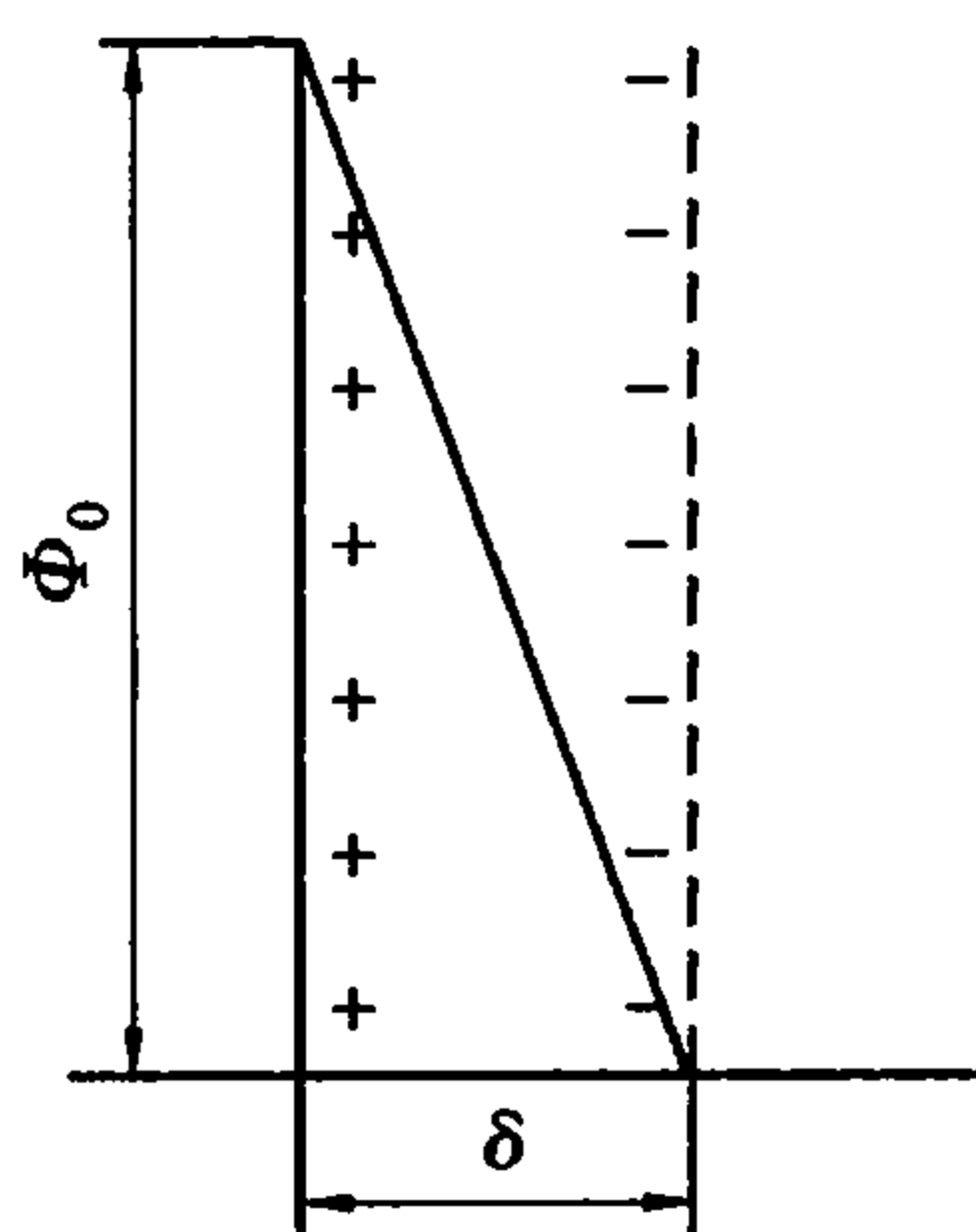


图 4.1 平板双电层模型

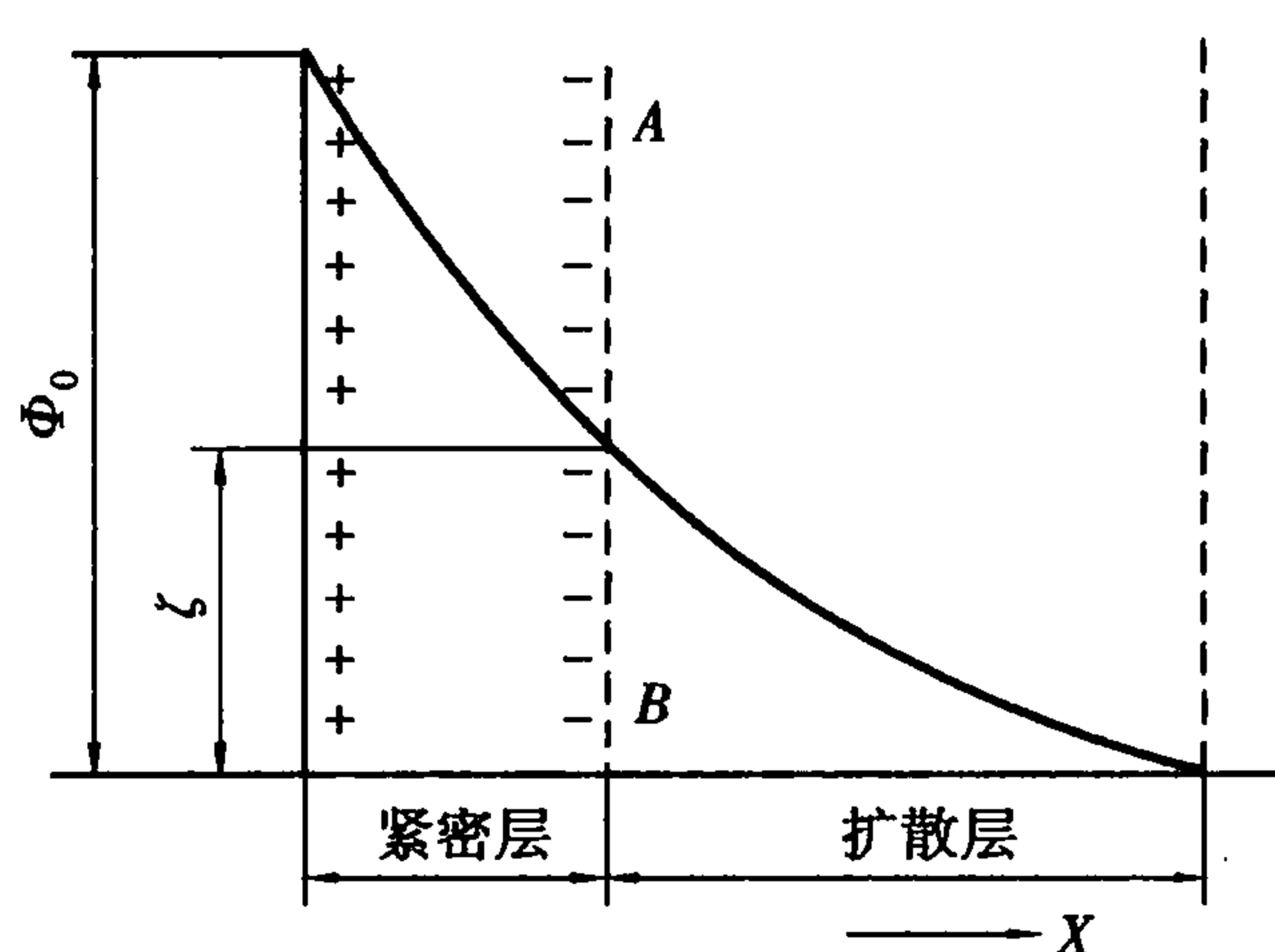


图 4.2 扩散双电层模型

古埃和查普曼的模型虽然克服了亥姆霍兹模型的缺陷,但也有许多不能解释的实验事实。例如,虽然提出了扩散层的概念,提出了 $\Phi_0$ 与 $\zeta$ 电势的不同,但对 $\zeta$ 电势并未赋予更明确的物理意义。根据古埃-查普曼模型, $\zeta$ 电势随离子浓度增加而减小,但永远与表面电势同号,其极限值为零。但实验中发现有时 $\zeta$ 电势会随离子浓度的增加而增加,甚至有时可与 $\Phi_0$ 反号。这些都无法用古埃-查普曼模型解释。

斯特恩(Stern)作了进一步修正。他认为:紧密层(后来又称为斯特恩层)约有一、二个分子层厚,紧密吸附在表面上;在紧密层中,反离子的电性中心构成所谓的斯特恩平面;在斯特恩层内电势的变化情形与亥姆霍兹的平板模型一样, $\Phi_0$ 直线下降到斯特恩平面的 $\Phi_\delta$ 。由于离子的溶剂化作用,紧密层结合一定数量的溶剂分子,在电场作用下,它和固体质点作为一个整体一起移动。因此切动面的位置略比斯特恩层靠右,如图4.3所示, $\zeta$ 电势也相应略低于 $\Phi_\delta$ 。(如果离子浓度不太高,则可以认为两者是相等的,一般不会引起很大的误差)。

当某些高价反离子或大的反离子(如表面活性离子),由于高的吸附能而大量进入紧密层时,则可能使 $\Phi_0$ 反号。若同号大离子因强烈的范德华引力可能克服静电排斥而进入紧密层时,可使 $\Phi_\delta$ 电势高于 $\Phi_0$ 。

综上所述,可见任何模型都是在不断修正过程中得以逐步完善。斯特恩模型显然能解释更多的事实。但是由于定量计算上的困难,所以通常其理论处理仍然可以采用古埃-查普曼的处理方法,只是

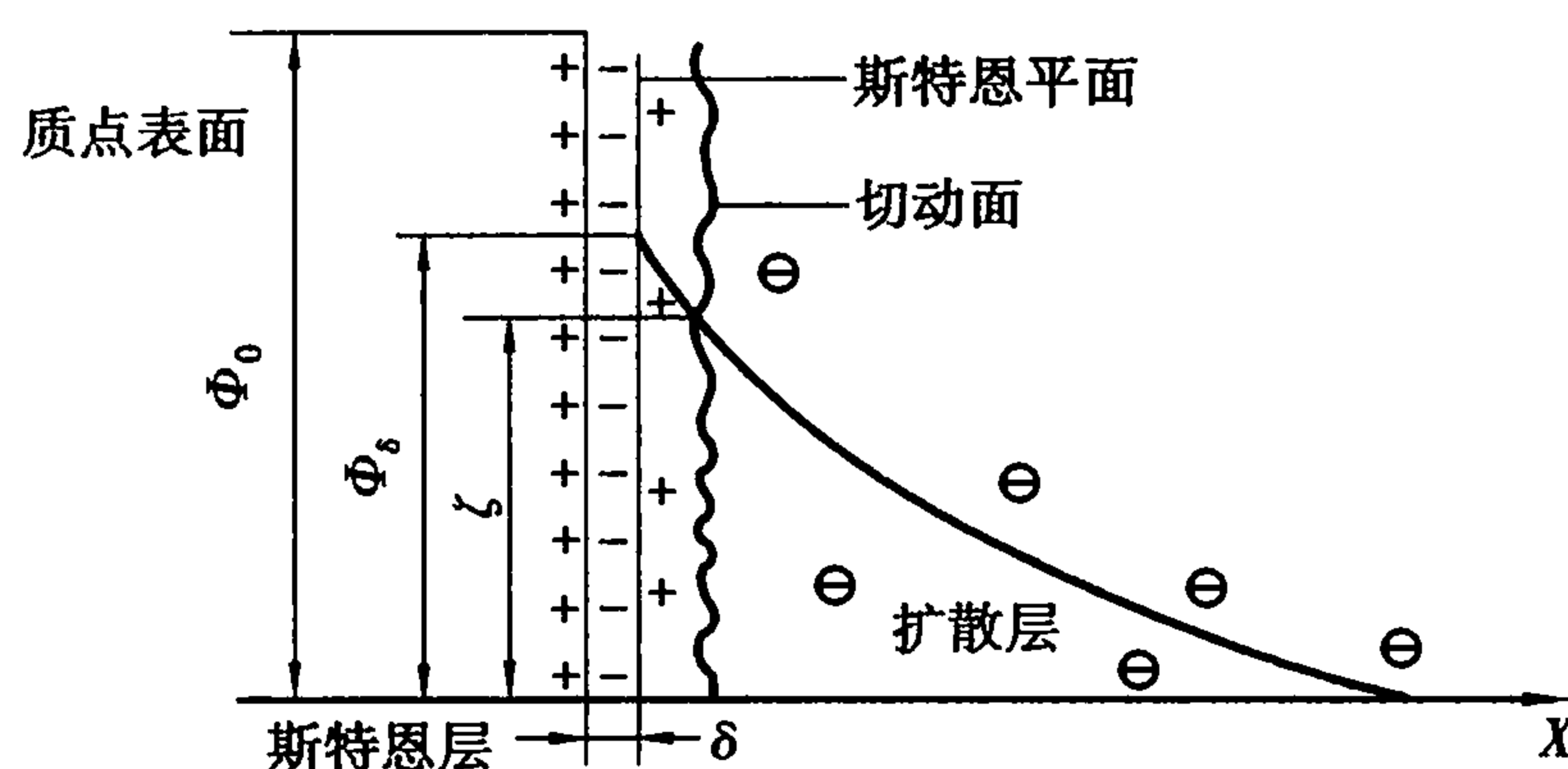


图 4.3 斯特恩双电层模型

将  $\Phi_0$  换为  $\Phi_s$  而已。

$\zeta$  电势与热力学电势  $\Phi_0$  不同。 $\Phi_0$  的数值主要取决于溶液中与固体成平衡的离子浓度；而  $\zeta$  电势则随着溶剂化层中离子的浓度而改变，少量外加电解质对  $\zeta$  电势的数值会有显著的影响，随着电解质浓度的增加， $\zeta$  的数值降低，甚至可以改变符号。图 4.4(a) 中绘出了  $\zeta$  电势随外加电解质浓度的增加而变化的情况。在图中  $\delta$  为固体表面所束缚的溶剂化层的厚度， $d$  为没有外加电解质时扩散双电层的厚度，其大小与电解质的浓度、价数及温度都有关系。随着外加电解质浓度的增加，有更多与固体表面离子符号相反的离子进入溶剂化层，同时双电层的厚度变薄（从  $d$  变成  $d'$ ,  $d''$ , ...）， $\zeta$  电势下降（从  $\zeta$  变为  $\zeta'$ ,  $\zeta''$ , ...）。当双电层被压缩到与溶剂化层叠合时， $\zeta$  电势降到 0 为极限。如果外加电解质中异电性离子的价数很高，或者其吸附能力特别强，则在溶剂化层内吸附了过多的异电性离子，这样就使  $\zeta$  电势改变符号。图 4.4(b)，表示  $\zeta$  电势变号前后双电层中电势分布的情况。可是，少量外加电解质对热力学电势  $\Phi$  却不产生显著的影响。

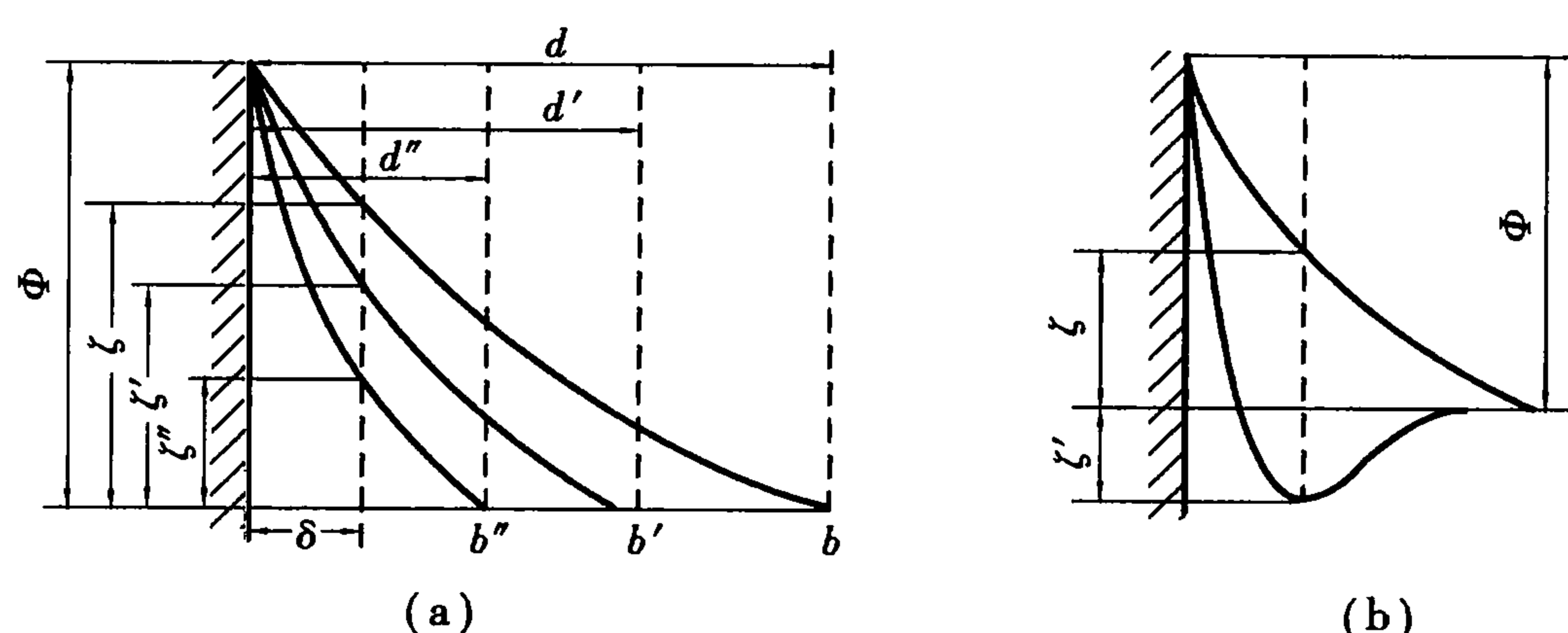


图 4.4 电解质对  $\zeta$  的影响

利用双电层和  $\zeta$  电势的概念，可以说明电动现象。以电渗为例，研究电渗时所有的多孔膜实际上是许多半径极细的毛细管的集合。对于其中每一根毛细管而言，固-液界面上都有如上所述的双电层结构。在外加电场下固体及其表面溶剂化层不动，而扩散层中其余与固体表面带相反电荷的离子则可以发生移动。这些离子都是溶剂化的，因此就观察到分散介质的移动。

以上所讨论的双电层结构在溶胶粒子表面上也完全适用。溶胶中的独立运动单位是胶粒，它实际就是固相连同其溶剂化层所构成的。胶粒与其余的处于扩散层中的异电性离子之间的电位降即为  $\zeta$  电势。因此在外电场下胶粒与扩散层中的其余异电性离子彼此向相反方向移动，而发生电泳作用。在电泳时胶粒移动的速率与胶粒本身的大小、形状及所带的电荷有关，也与外加电场的电场强度、 $\zeta$  电势、介质的介电常数  $\epsilon$  和黏度  $\eta$  等因素有关。

#### 4.1.3 溶胶的胶团结构

胶体是一种高度分散的超微多相体系，溶胶中粒子的大小在  $10^{-9} \sim 10^{-7}$  m 之间，溶胶的许多性质（例如扩散作用慢、不能透过半透膜、渗透压低、动力稳定性强、乳光亮度强等）都与其特有的分散程度有关。这种高度分散的体系，势必增加物质的表面积，从热力学的角度说是不稳定的。分散相的小颗粒，表面积大，其表面能也高，有相互聚集起来变成较大粒子而聚沉的倾向。但是，胶体又具有很高的稳定性，这和胶体粒子的结构有密切关系。溶胶与其他分散体系的差异不仅只是粒子大小不同，还表现在溶胶中粒子构造的复杂性。在真溶液中，分子或离子虽说有缔合、溶剂化等现象，但和溶胶中胶团的复杂结构相比，仍属于比较简单的个体。

从真溶液到溶胶,是从均相到开始具有相界面的超微不均匀相,因此胶体溶液中除了分散相和分散介质外,还需要少量电解质稳定剂的存在,以起到保护粒子的作用。离子吸附在胶核表面上形成双电层结构,由于带电和溶剂化作用,胶体粒子才能够相对稳定的存在于溶液中。根据胶体的电动现象和扩散双电层模型,可以推测出胶体颗粒结构的情况。以 AgI 的水溶胶为例,若 KI 稍过量,则胶团结构如图 4.5 所示。

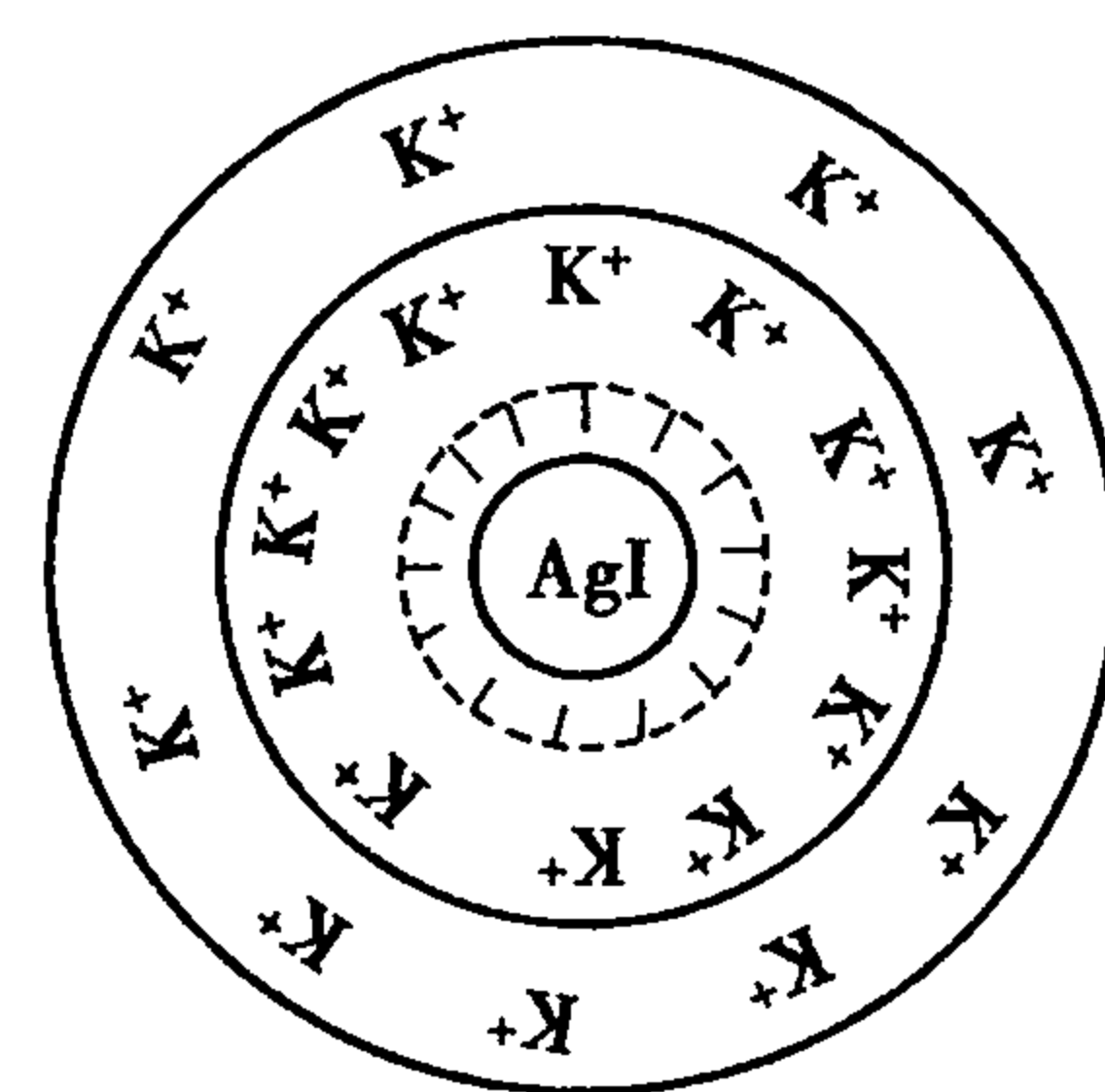


图 4.5 AgI 胶团结构示意图  
(KI 为稳定剂)

图中 AgI 形成胶核,  $m$  表示胶核中所含 AgI 的分子数,通常是一个很大的数值(约  $10^3$ )。若溶液中有 KI 存在,则  $I^-$  在胶核表面上优先吸附。以  $n$  表示胶核所吸附的  $I^-$  离子数,因此胶核带负电( $n$  的数值比  $m$  的数值要小得多)。溶液中的  $K^+$  又可以部分地吸附在其周围,  $(n-x)$  为吸附层中的相反电荷离子数(此处为  $K^+$ ),  $x$  是扩散层中的反号离子数。胶核连同吸附在其上的离子,包括吸附层中相反电荷离子,称为胶粒。胶粒连同周围介质中的相反电荷离子则构成胶团。由于离子的溶剂化,胶粒和胶团也是溶剂化的。在溶胶中胶粒是独立的运动单位。一般所说的溶胶带正电或负电是指胶粒而言,整个胶团呈电中性。胶团没有固定的直径和质量,同一种溶胶的值也不是一个固定的数值。不同溶胶的胶团可有不同的形状。在讨论溶胶特性时,除注意其高度分散性外,还应注意到结构上的这种复杂性。

#### 4.1.4 溶胶的稳定性和聚沉作用

憎液溶胶的胶粒具有很大的比表面,所以胶体是高度分散的热力学不稳定的多相体系,它的稳定性是相对的,而且它的分散度易变,粒子可自动聚集以降低体系表面能。这种粒子由小变大的过程称为聚集过程。如果这种聚集最终导致粒子从溶液中沉淀出来,称为聚沉作用。为了加速聚集,可以外加其他物质(比如电解质)作聚沉剂。如果加入的是高分子物质、表面活性剂或高价异号离子,则所产生沉淀的粒子堆积就比较疏松,这种沉淀物称为絮凝物。事实上溶胶一般可存在相当长的一段时间而不聚沉。在利用溶胶-凝胶法制备某些电子功能材料的生产工艺过程中,在固液分离前都希望获得稳定的胶体,然后使胶体聚沉为凝胶。了解溶胶稳定的原因才能选择适当条件使胶体稳定或破坏。所以说研究溶胶的稳定和聚沉有很大的理论和实践意义。

##### (1) 溶胶的稳定性

###### 1) 溶胶的动力学稳定性

由于粒子的布朗运动和扩散作用,可以克服重力作用而不下沉以保持均匀分散。此性质称为溶胶的动力学稳定性。粒子的分散度越大,密度越小,介质的密度和黏度越大,则溶胶的动力学稳定性越大。

###### 2) 胶粒荷电的稳定作用

保持溶胶稳定性的一个主要因素即胶粒带电。同种胶粒带有相同电荷,当粒子充分接近时,双电层重叠会产生静电斥力,从而阻止胶粒的聚集,因此胶粒具有一定的  $\zeta$  电势值使溶胶稳定。而且,胶粒荷电的多少还直接影响溶剂化层厚度。

###### 3) 溶剂化的稳定作用

水为介质时,则是胶粒的水化作用。憎液溶胶不亲水,由于紧密层和扩散层中的粒子是水



化的,因此降低了胶粒的比表面能;在胶粒相互碰撞时,胶粒周围的水化层具有一定的弹性,成为胶粒接近时的阻力,这两者都增加了胶粒的稳定性。当然,溶剂化作用在亲液溶胶中表现得更为显著。胶粒带电多少和溶剂化层厚度是决定电势值的重要因素。

$\zeta$  电势的高低表明反离子在吸附层和扩散层中的分布情况, $\zeta$  电势高,表明反离子在吸附层少而在扩散层多;反之亦然。这样,胶粒带电越多,溶剂化层也越厚,溶胶就越稳定。因此不论从电学稳定性还是从溶剂稳定性看, $\zeta$  电势大小可以说是溶胶稳定性的尺度。实验表明,对大多数憎液溶胶来说,其 $\zeta$  电势降至 112 ~ 113 mV 以下时,胶粒即开始聚沉。

由以上叙述不难看出,溶胶稳定性的原因是由于溶胶的动力学稳定性反抗重力作用,胶粒荷电产生的斥力(主要因素)和溶剂化所引起的阻力所致。这 3 种因素均可视为斥力的因素,所以溶胶的稳定和聚沉,可以说是斥力与引力的相互转化。

(2) 溶胶的聚沉

1) 憎液溶胶的聚沉

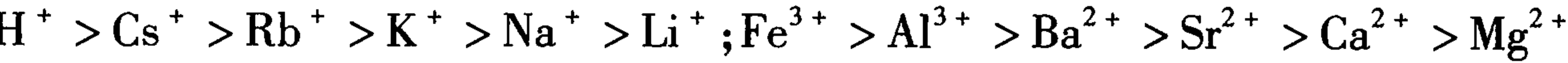
温度、浓度、光的作用、搅拌和外加电解质等多种因素能促使憎液溶胶聚沉。可分为两类。一类为溶胶本身等内因,另一类为外加电解质等外因。其中溶胶本身浓度和温度的增加能使粒子的互撞更为频繁,从而降低其稳定性。在外因中,以外加电解质对溶胶的影响最重要。

① 电解质对溶胶聚沉的影响。根据双电层结构,加入少量电解质,扩散双电层厚度大,因而斥力大,溶胶稳定。但是,当外加电解质浓度足够大时,反离子进入紧密层较多,致使扩散层变小, $\zeta$  电势下降,因而能使溶胶聚沉。此外加入被吸附的离子,这些离子将存在于亥姆霍兹平面内,溶胶中本体溶液浓度并没有显著改变,但 $\zeta$  电势值将降低,同样也使溶胶聚沉。

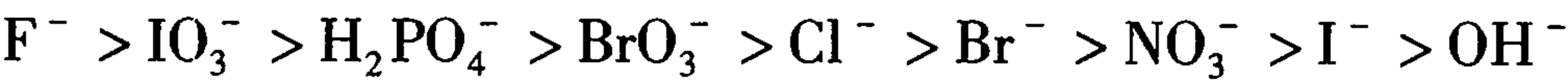
在憎液溶胶中,如果降低 $\zeta$  电势和溶剂化能力,破坏其聚结稳定性或用超离心沉降破坏动力稳定性,均可引起溶胶聚沉。溶胶开始明显聚沉的电势称为临界 $\zeta$  电势,大于临界电势 $\zeta$  时,溶胶具有稳定性。当 $\zeta$  电势达到临界值时,一般电动电势的数值仍有 0.03 ~ 0.2 V,虽然斥力还存在,但已小于胶粒间吸引力,故能发生聚沉。在等电态时, $\zeta$  电势等于 0,此时的聚沉速率最大。关于外加电解质对溶胶聚沉的影响有以下几点经验规则。

A. 聚沉能力主要决定于与溶胶带相反电荷的离子价数:聚沉能力用聚沉值来表示。在指定条件下,引起溶胶明显聚沉所需电解质的最小浓度,称为该电解质的聚沉值,以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示。表 4.2 是不同电解质对一些溶胶的聚沉值。可以看出,随着与溶胶带相反电荷的离子价数增高,聚沉值减小。

B. 相同价数的反离子的聚沉能力依赖于反离子体积的大小:相同价数的反离子的聚沉能力大体相近,虽然离子体积的大小、水化能力强弱也略有影响,但比不同价数离子对聚沉能力的影响要小得多。对于负溶胶,阳离子的聚沉能力的大小如下顺序:



对于正溶胶,一价负离子的聚沉能力顺序为:



这种顺序称为“感胶离子序”。由于实际条件及胶体离子性质的变化,某些离子并不遵守这个顺序,比如说  $\text{H}^+$  就具有强烈的聚沉能力。



表 4.2 不同电解质的聚沉值

AgI(负电)		As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (负电)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (正电)	
LiNO <sub>3</sub>	165	LiCl	58	NaCl	43.5
NaNO <sub>3</sub>	140	NaCl	51	KCl	46
KNO <sub>3</sub>	136	KCl	49.5	KNO <sub>3</sub>	60
RbNO <sub>3</sub>	126	KNO <sub>3</sub>	50		
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.40	CaCl <sub>2</sub>	0.65	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.30
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.60	MgCl <sub>2</sub>	0.72	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.63
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.43	MgSO <sub>4</sub>	0.81	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.69
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.067	AlCl <sub>3</sub>	0.093		
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.069	1/2Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.096	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.08
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.069	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.095		

C. 在相同反离子的情况下,与溶胶带有相同电荷的同离子对溶胶的聚沉能力也略有影响,其规律为同电性离子的价数越高,则聚沉能力越低。

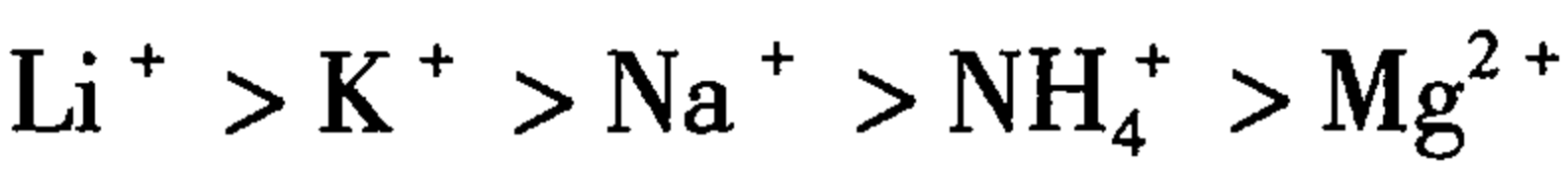
②溶胶的相互聚沉。溶胶的相互聚沉是指两种带相反电荷的溶胶混合时发生聚沉。但是与电解质的聚沉作用不同之处在于两种溶胶用量比较严格。只有两种溶胶电荷相反电量相同时,才能发生完全聚沉,否则只能发生部分聚沉,甚至不聚沉。产生相互聚沉的原因是可以把溶胶粒子看成一个巨大的离子,两种电荷相反的胶粒彼此吸附,是中和电性后降低ζ电势所产生的结果。

2) 亲液溶胶的聚沉

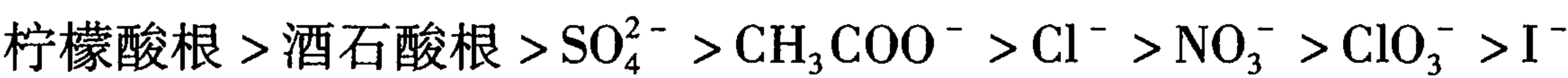
在亲液溶胶中,高分子溶液是主要的。高分子溶液属于真溶液,其分子又有高度溶剂化的能力,它的聚沉主要有下面两种方法。

①盐析作用。只有加入电解质于高分子溶液中,才能使其聚沉,这一过程称为盐析。这些电解质有两种作用:一种是其离子有较强的溶剂化能力,夺取高分子溶剂化层;另一种是中和电性,从而引起高分子聚沉。例如,在肥皂的胶体溶液中加入大量氯化物,促使肥皂自溶液中析出。显然,所用电解质的离子溶剂化能力越强,盐析作用也越强。

阳离子盐析能力顺序为:



阴离子盐析能力顺序为:



②溶剂置换。假如一种液体,对溶剂的亲和性很大,当把它加进高分子溶液中时就把溶剂夺为己有,使胶粒或溶质失去其溶剂化层,然后再加入少量电解质降低ζ电势,即可使高分子溶液沉淀。但是所加入的溶剂化液体必须是能与溶液互相混溶,而不会使聚沉物溶解的液体。

另外溶胶浓度的增大也会引起聚沉。实验表明,在长久保存时,即使不加电解质,溶胶也会自动发生聚沉,此现象称为老化。

4.2 无机非金属材料浆料的胶体特性

4.2.1 黏土胶体化学的特点

黏土矿物包括高岭石、蒙脱石、伊利石、绿泥石等一系列矿物,它们都属于层状结构的硅酸盐矿物。因层间化学键较弱,晶格变形大,晶体生长速度极小,很少有大的结晶,常称为粒度小于  $2\text{ }\mu\text{m}$  的分散矿物。因此黏土矿物具有很大比表面积(如高岭石约  $20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,蒙脱石约  $100\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ),表现出各种表面化学性质。

(1) 黏土胶体

黏土颗粒一般带负电,又因为水是极性分子,当黏土颗粒分散在水中时,在黏土表面负电场作用下,水分子以一定取向分布在黏土颗粒周围以氢键与晶粒表面上氧或氢氧基键合,负电端朝外。在第一层水分子的外围形成一个负电表面,因而又吸引第二层水分子。负电场对水分子的引力作用,随着离开黏土表面距离的增加而减弱,因此水分子的排列是由定向逐渐过渡到混乱。靠近内层形成定向排列的水分子层称为牢固结合水(又称水化膜),围绕在黏土颗粒周围,与黏土颗粒形成一个整体,一起在介质中运动,其厚度约为  $3\sim 10$  个水分子厚。在牢固结合水的外围吸引着一部分定向程度较差的水分子层,称为松结合水(又称扩散水膜)。由于离开黏土颗粒表面较远,它们之间的结合力较小。在松结合水以外的水为自由水,如图 4.6 所示。

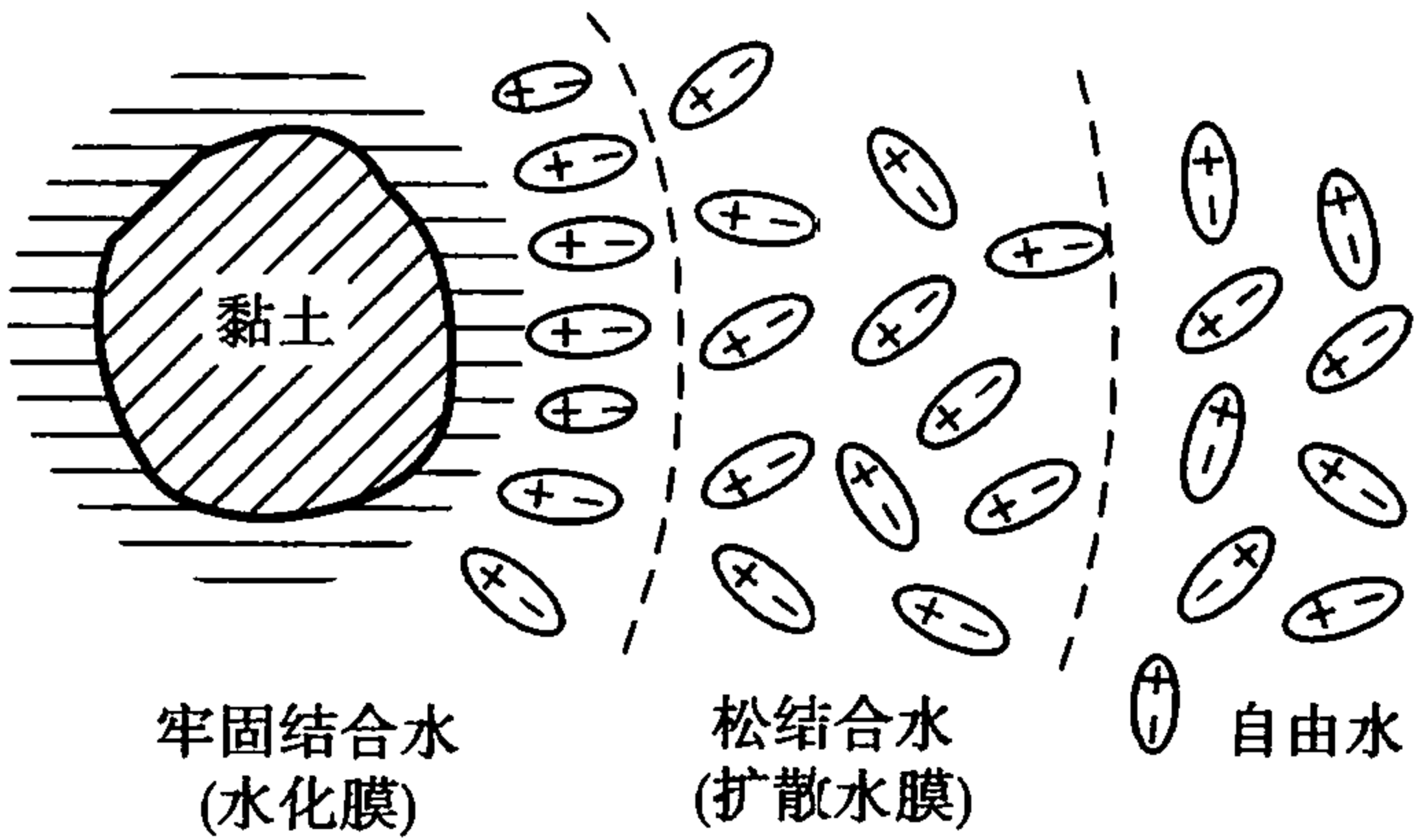


图 4.6 黏土颗粒与水的结合示意图

示。水化膜层为吸附层,扩散水膜层为扩散层。

结合水(牢固结合水与松结合水)的密度大、热容小、介电常数小、冰点低等,在物理性质上与自由水不相同。黏土与水结合的数量可以用测量润湿热来判断。黏土与这 3 种水结合的状态与数量将会影响黏土-水系统的工艺性能。在黏土含水量一定的情况下,若结合水减少,则自由水就多,此时黏土胶粒的体积减小,移动容易,因而泥浆黏度小,流动性好;当结合水量多时,水膜厚,利于黏土胶粒间的滑动,则可塑性好。

在黏土胶团内,黏土颗粒本身是胶核。带负电的黏土颗粒分散在水溶液以后,要吸附等量的异号离子如  $\text{H}^+$  或水化阳离子,这些异号离子由于受到胶核表面电荷不同程度的吸引,形成吸附层和扩散层,由黏土颗粒表面到扩散层边缘构成扩散双电层。黏土胶团的吸附层由吸附水膜与分布在其中的被胶核吸附牢固、离子不能自由移动的水化阳离子组成。扩散层由扩散水膜与分布在其中的被胶核吸附松弛、离子可以自由移动的水化阳离子组成。扩散层内离子浓度逐渐减小,到扩散层以外,水化阳离子则不再受黏土颗粒表面静电引力影响。因此,黏土胶团包括三个结构层次,即胶核(黏土颗粒本身)、胶粒(胶核加吸附层)和胶团(胶粒加扩散层)。胶团中被吸附的水化阳离子和溶液中的水化阳离子处于动态平衡。图 4.7 所示为黏土胶团结构。

值得指出的是,吸附层中阳离子的水化程度较低,扩散层中阳离子因离胶核较远而水化程度

增大,但仍比自由离子差些。扩散层中水分子可以自由出入。黏土胶核吸附的水化阳离子若由于离子交换而离开胶团时,是带着水分子一起离开,另一些水化阳离子则进入胶团来补充。

(2) 黏土的离子吸附与交换

由于黏土粒子表面是带电的,它可以从溶液中吸附异号离子。其吸附量决定于中和表面电荷所需的量,而吸附能则取决于被吸附离子的作用力场。因此,可以用一种离子取代原先吸附于黏土上的另一种离子,即称为离子交换。依黏土表面所带电荷的不同,有阳离子和阴离子交换两种。

离子交换容量是表征交换能力的指标。一般以 pH 值 =7 时,每 100 克干黏土吸附某种离子的毫克当量数表示。离子交换容量与黏土种类、带电机理、结晶度、分散度以及交换位置的填塞等因素有关。例如阳离子交换作用既发生在解理面上,也发生在边棱上,而阴离子交换作用仅发生在边棱上。对于高岭土类,因破链是主要的带电因素,故阳离子交换量基本上和阴离子交换量相等。而蒙脱石类和蛭石类矿物,阳离子交换量显著地大于阴离子交换量,这是因为它的带电机理主要是同晶取代。伊利石、绿泥石等的阴离子交换量略低于阳离子交换量。一些黏土矿物的离子交换容量列于表 4.3。而表 4.4 则列出黏土分散度对离子交换容量的影响关系。

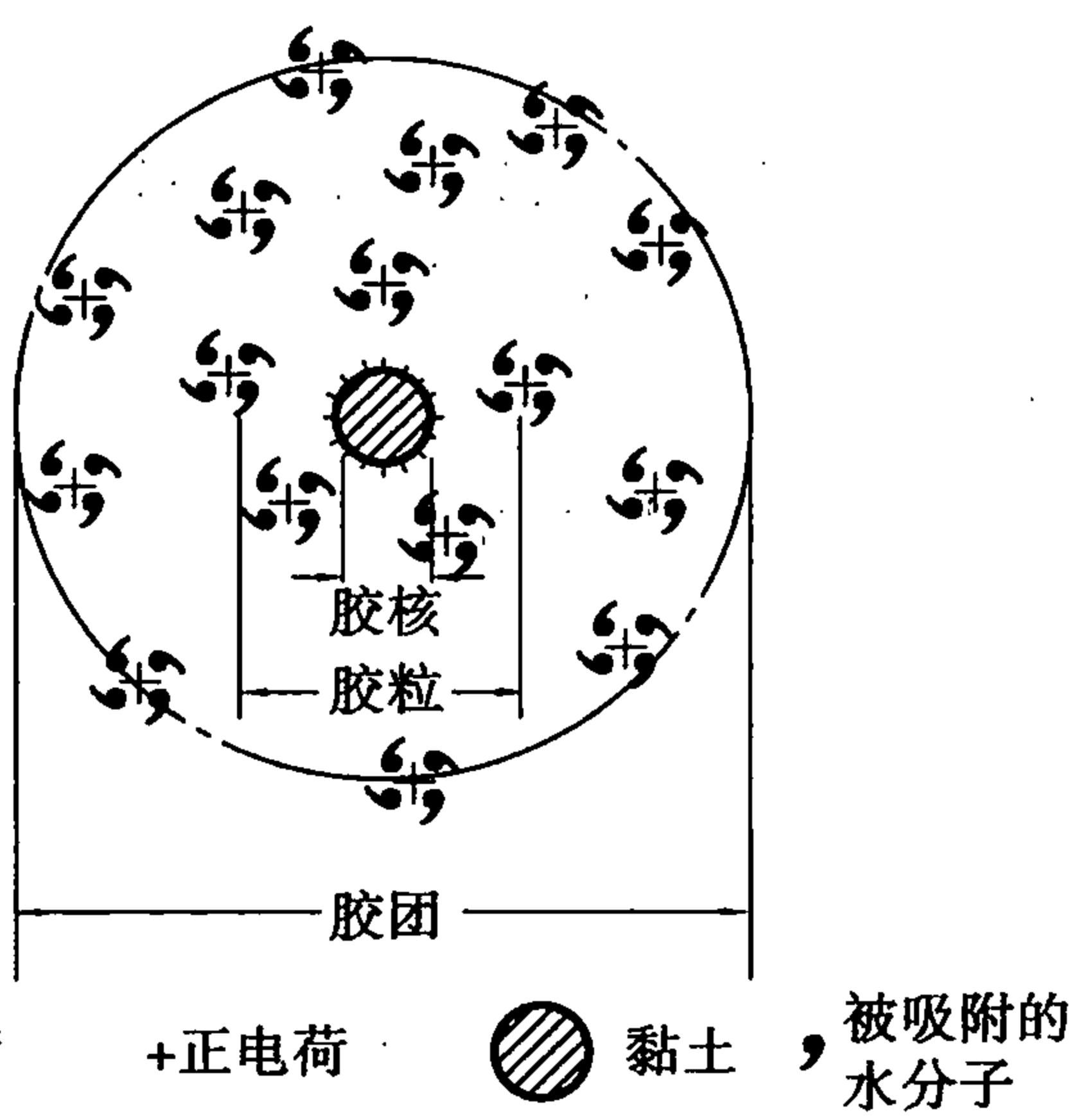


图 4.7 黏土胶团结构示意图

表 4.3 某系黏土的离子交换容量

矿 物	阳离子交换容量	阴离子交换容量
高岭土	3 ~ 15	7 ~ 20
埃洛石(2H <sub>2</sub> O)	5 ~ 10	
埃洛石(4H <sub>2</sub> O)	40 ~ 50	≈80
蒙脱石	80 ~ 150	20 ~ 30
伊利石		
绿泥石	10 ~ 40	—
蛭石	100 ~ 150	—

表 4.4 不同黏度高岭土的离子交换容量

序号	平均粒径/ $\mu\text{m}$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	交换容量(NaOH 毫克当量/100 g 黏土)
1	10.0	1.1	0.4
2	4.4	2.5	0.6
3	1.8	4.5	1.0
4	1.2	11.7	2.3
5	0.56	21.4	4.4
6	0.29	39.8	8.1

(3) 黏土胶粒的电动电势

由于黏土粒子带电和离子交换作用在其表面形成了双电层。在外电场作用下,分散相和分散介质就会发生移动。反之,当分散相流动或沉降时将伴随电位产生。这些现象称为电动力学性质,如表 4.5 所示。

表 4.5 黏土-水系统的电动力学性质

电动现象	外加场	移动相	测定值
电泳	静电场	分散相	粒子移动速度
电渗	静电场	分散介质	流量
沉降电位	重力场	分散相	沉降电位
流动电位	静水压	分散介质	流动电位

根据扩散双电层概念,当胶体粒子移动时,界面上的吸附层的离子都随之移动,所以胶粒对均匀的液相介质具有一个电位,即  $\zeta$  电位,如图 4.8 所示。图 4.8 中 AA 表示黏土粒子表面, BB 表示吸附层的界面, CC 表示扩散层的界面;  $E$  表示从粒子表面 AA 到介质内部 CC 的电位差,称热力学电位;  $\zeta$  表示从吸附层 BB 到介质内部 CC 的电位差,也称电动电位。实际上就是扩散层内的电位差,它可以用静电学原理求得

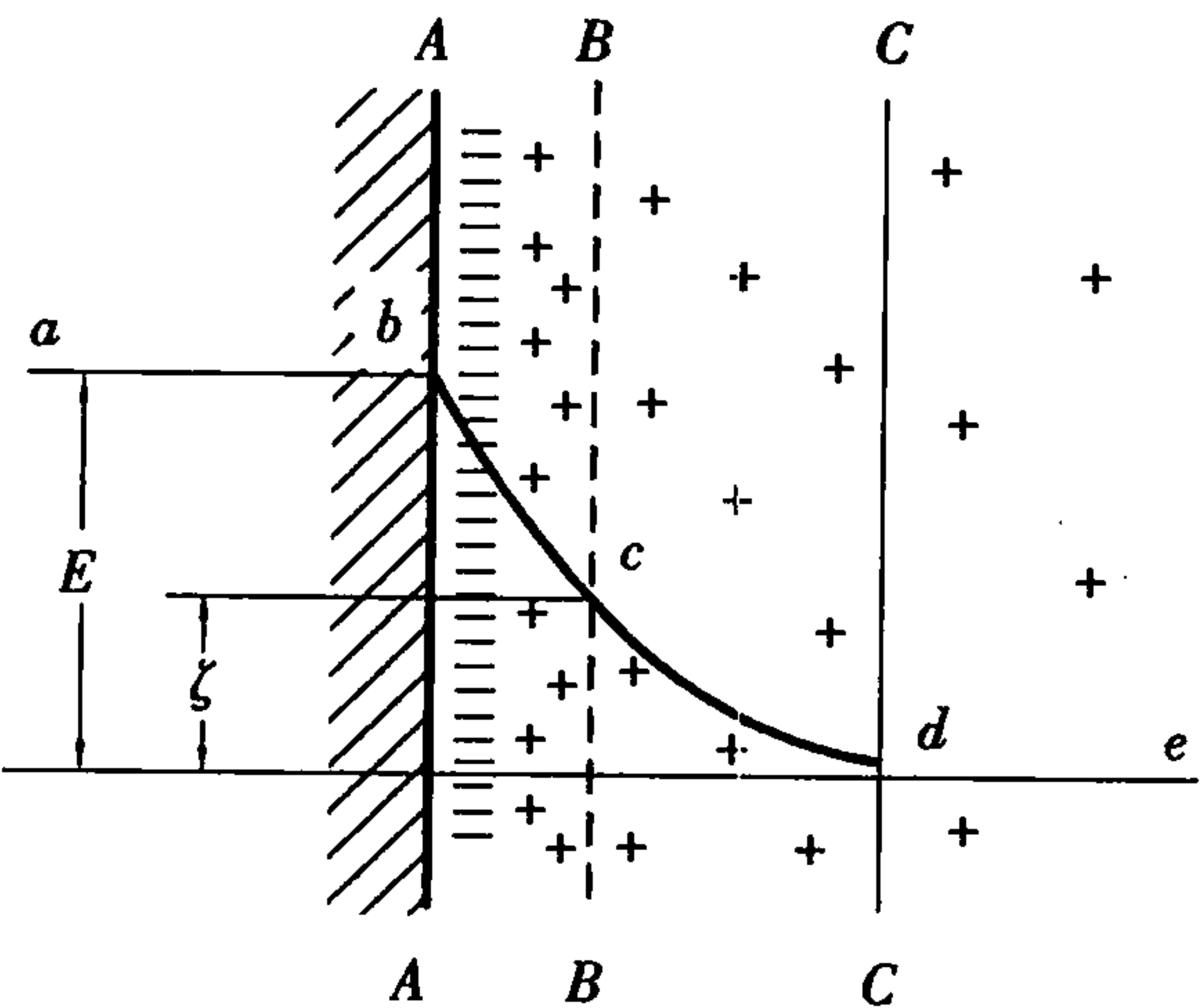


图 4.8 黏土粒子的扩散双电层

实际上就是扩散层内的电位差,它可以用静电学原理求得

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{\epsilon} \tag{4.1}$$

式中  $\sigma$ ——表面电荷密度;  
 $d$ ——扩散层厚度;  
 $\epsilon$ ——分散介质的介电常数。

由图 4.8 可见,  $E$  和  $\zeta$  均与液相介质内的离子浓度有关,但  $\zeta$  电位还随胶粒吸附层内的离子浓度而变化。当加入电解质后,吸附层内和胶粒表面异号离子增多,扩散双电层变薄,  $\zeta$  电位降低,反之亦然。而扩散双电层厚度主要决定于黏土种类、介质 pH 值、电解质浓度、离子电价和水化能力等。

表 4.6 列举了 3 种不同黏土、矿物在各种 pH 值下的  $\zeta$  电位。对于同种黏土,当加入电解质浓度一定时,电价愈低、水化半径愈大的阳离子会使扩散双电层加厚,  $\zeta$  电位增高。当加入的电解质相同时,  $\zeta$  电位随电解质浓度而变化,并呈现出极值点。这是由于阳离子浓度过大时,将被挤入吸附层使扩散层压缩,  $\zeta$  电位降低。这种效应对于高价阳离子尤为明显,其一般规律如图 4.9 所示。曲线的极值点随电解质中阳离子电价增高而移向低浓度一侧。

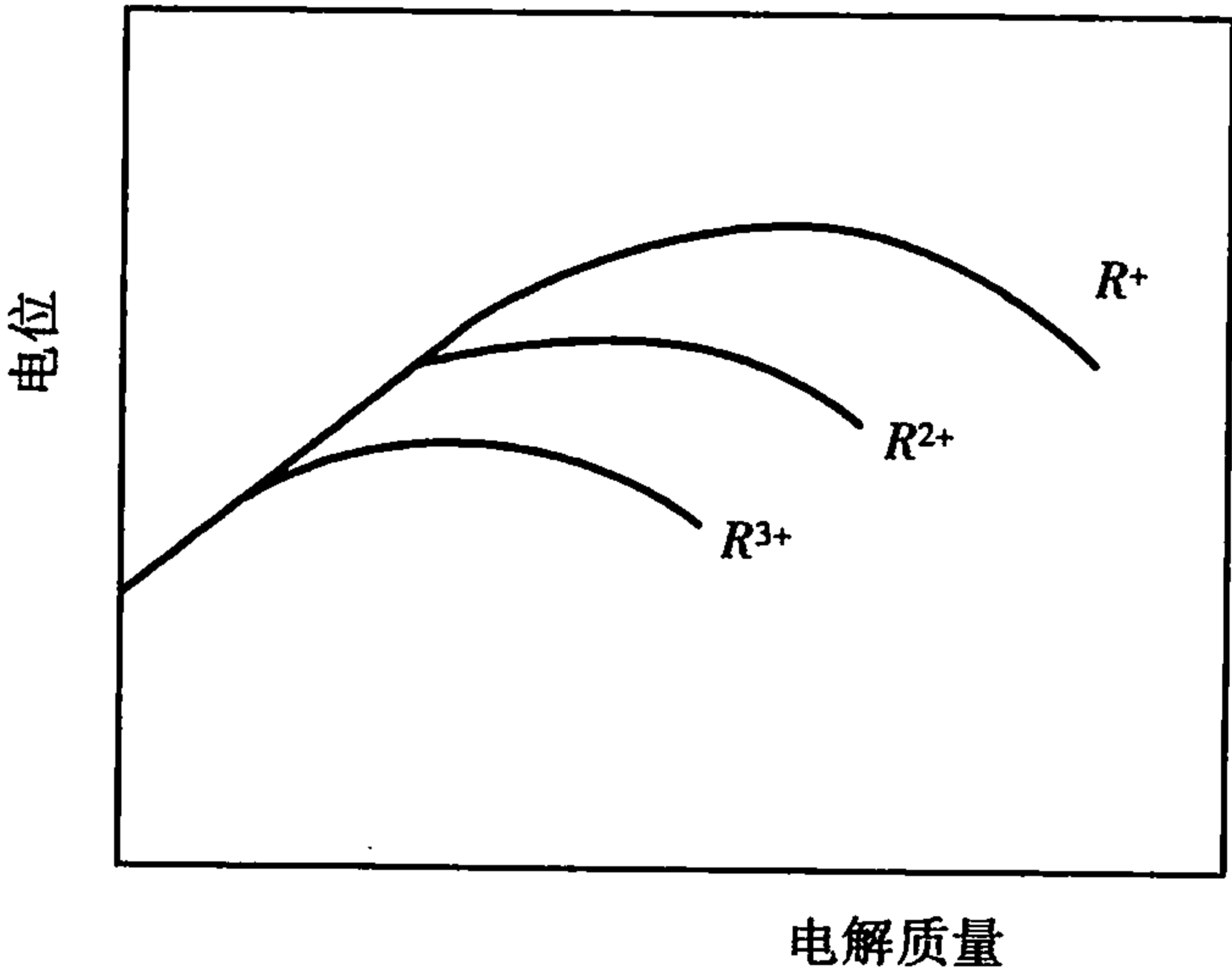


图 4.9 电解质对黏土  $\zeta$  电位的影响



表 4.6 pH 值对  $\zeta$  电位的影响

pH 值	$\zeta$ 电位/mV		
	氢高岭石	氢伊利石	氢蒙脱石
4	23	30	—
5	29	32	40
6	34	35	45
7	38	44	49
8	42	52	51
9	46	59	53
10	49	51	43
11	47	46	23
12	44	42	21

$\zeta$  电位对泥浆的陶瓷工艺性质有着重要意义。 $\zeta$  电位较高,黏土粒子间能保持一定距离,削弱和抵消范德华引力从而提高泥浆的稳定性。反之,当  $\zeta$  电位降低,胶粒间斥力减小而逐步趋近,当进入范德华引力范围内,泥浆就会失去稳定性,黏土粒子很快聚集沉降并分离出清液,泥浆的悬浮性被破坏,从而产生絮凝或聚凝现象。

4.2.2 陶瓷浆料

陶瓷浆料应用于现代陶瓷液态成型技术中有很重要的价值。随着技术的发展,人们对陶瓷浆料的性能有了越来越高的要求。良好的浆料是获得高密度、微观结构均匀、无缺陷坯体的关键,也是提高材料的烧结性能和力学性能的重要因素。

比如说陶瓷的胶态成型,即首先将陶瓷粉末采用各种稳定机制制成固相含量尽可能高、流动性好、稳定性高的陶瓷浆料,再采用不同的方法使其固化而获得陶瓷坯体的成型工艺。比较老的注浆成型工艺就属胶态成型。在此基础上发展起来的凝胶注模成型、直接凝固成型等均属于胶态成型方法。其中,在凝胶注模成型工艺中,影响陶瓷浆料的固相含量的主要因素为粉料在介质中的胶体特性。颗粒在介质中的高分散、高稳定是制备高固相、低黏度的前提条件。

粉料在介质中稳定存在,即形成稳定的浆料,一般有两种稳定机制:静电稳定机制和空间位阻稳定机制。

(1) 静电稳定机制

根据胶体化学原理,液体介质中固体颗粒之间的相互作用力主要是胶体双电层排斥力和范德华力。根据胶体稳定理论,胶体颗粒在介质中的稳定性取决于它们的相互作用的总势能  $E_T$ 。在颗粒表面没有有机大分子吸附时,  $E_T = E_A + E_R$ 。式中,  $E_A$  是半径为  $r$  的两颗粒之间的范德华力的作用势能,  $E_R$  则为两颗粒间双电层排斥能。由图 4.10 可知,两颗粒要聚集在一起,必须越过势能峰  $E_0$ 。可见提高势能峰  $E_0$ ,有助于颗粒的稳定。而势能峰  $E_0$  的大小取决于颗粒表面的  $\zeta$  电势,若降低颗粒表面的  $\zeta$  电势,减少颗粒的电性,则颗粒间排斥位能减少,势能峰  $E_0$  也随之降低,如图 4.11 中曲线 2 所示。当颗粒表面  $\zeta$  电势为零时,势能峰  $E_0$  也为零,如

图 4.11 曲线 3 所示,则此时颗粒的聚集稳定性最差,并立即产生聚沉。颗粒表面的  $\zeta$  电势值受介质的 pH 值影响。

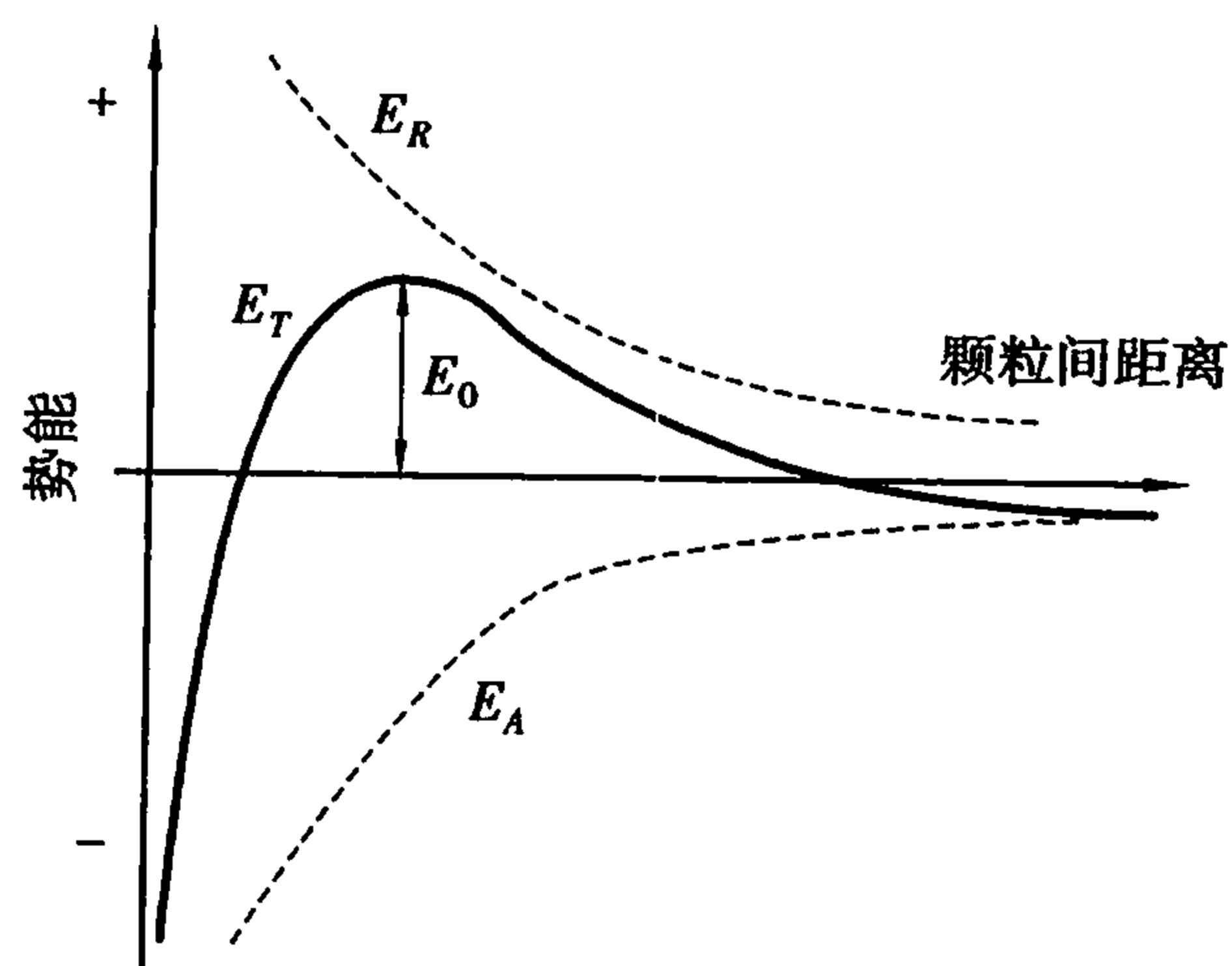


图 4.10 粒子间作用能和距离的关系

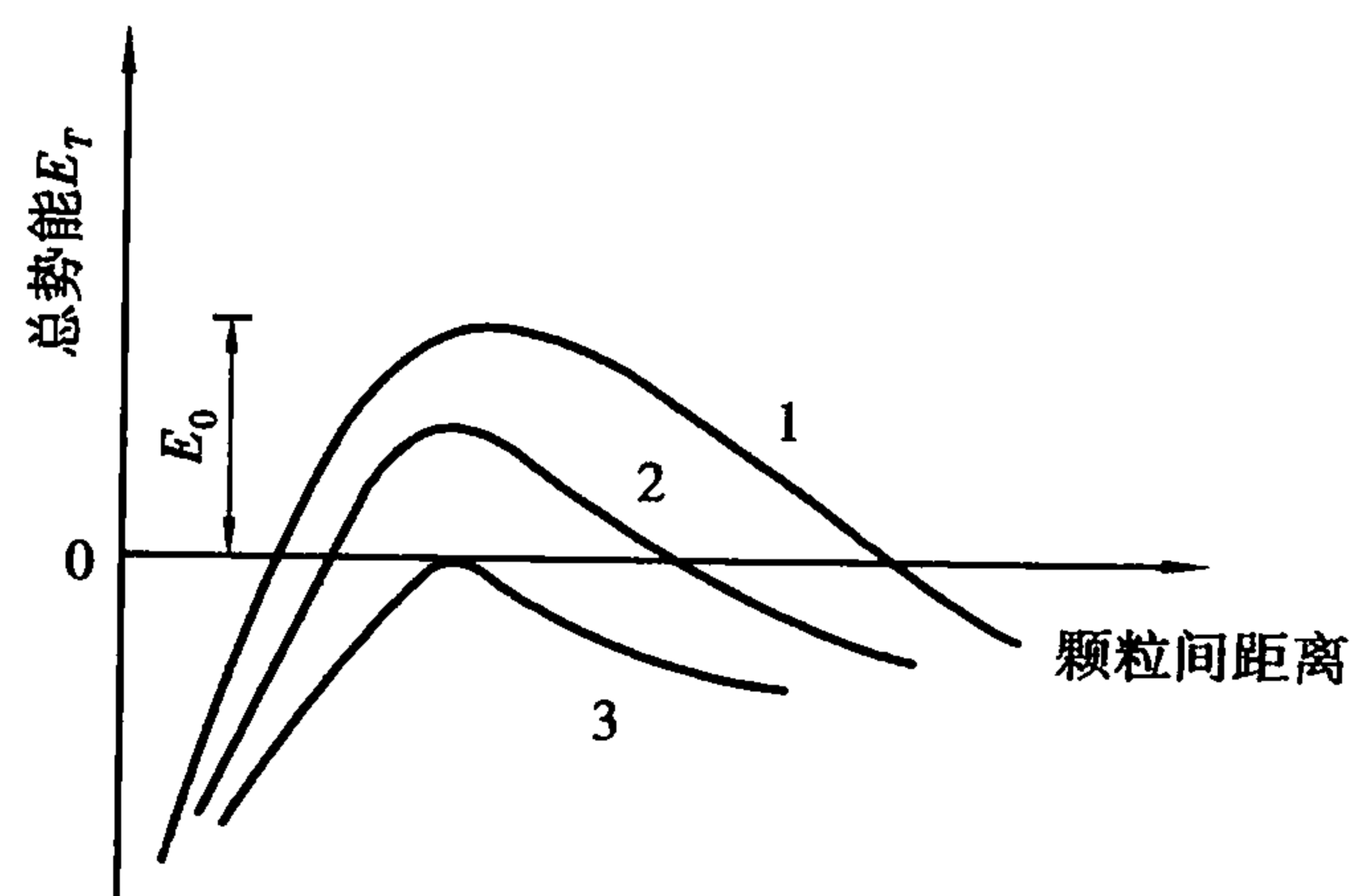


图 4.11 势能  $E_A$  逐渐减小

## (2) 空间位阻稳定机制

为了改善陶瓷浆料的流动性,提高浆料的固相含量,一般需向陶瓷浆料中加入少量的高分子聚合物作为分散剂,这一做法也是凝胶注模成型工艺中制备高固相、低黏度浆料的常用方法。当颗粒表面吸附有机聚合物后,其稳定机制已不同于单一的静电稳定机制。这时稳定的主要因素是聚合物吸附层,而不是双电层的静电排斥力。吸附的高聚物层对颗粒稳定影响有 3 点:①带电聚合物被吸附后,增加了颗粒之间的静电斥力势能  $E_R$ ;②高聚合物的存在,通常会减少颗粒间的引力势能  $E_A$ ;③粒子吸附高聚物后,产生了一种新的斥力势能  $E_R^S$ ,见图 4.12 中的  $E_R^S$  曲线。体系总的势能  $E_T$  应是:  $E_T = E_A + E_R + E_R^S$ ,从而提高了势能峰  $E_0$ ,使颗粒能稳定不聚沉。

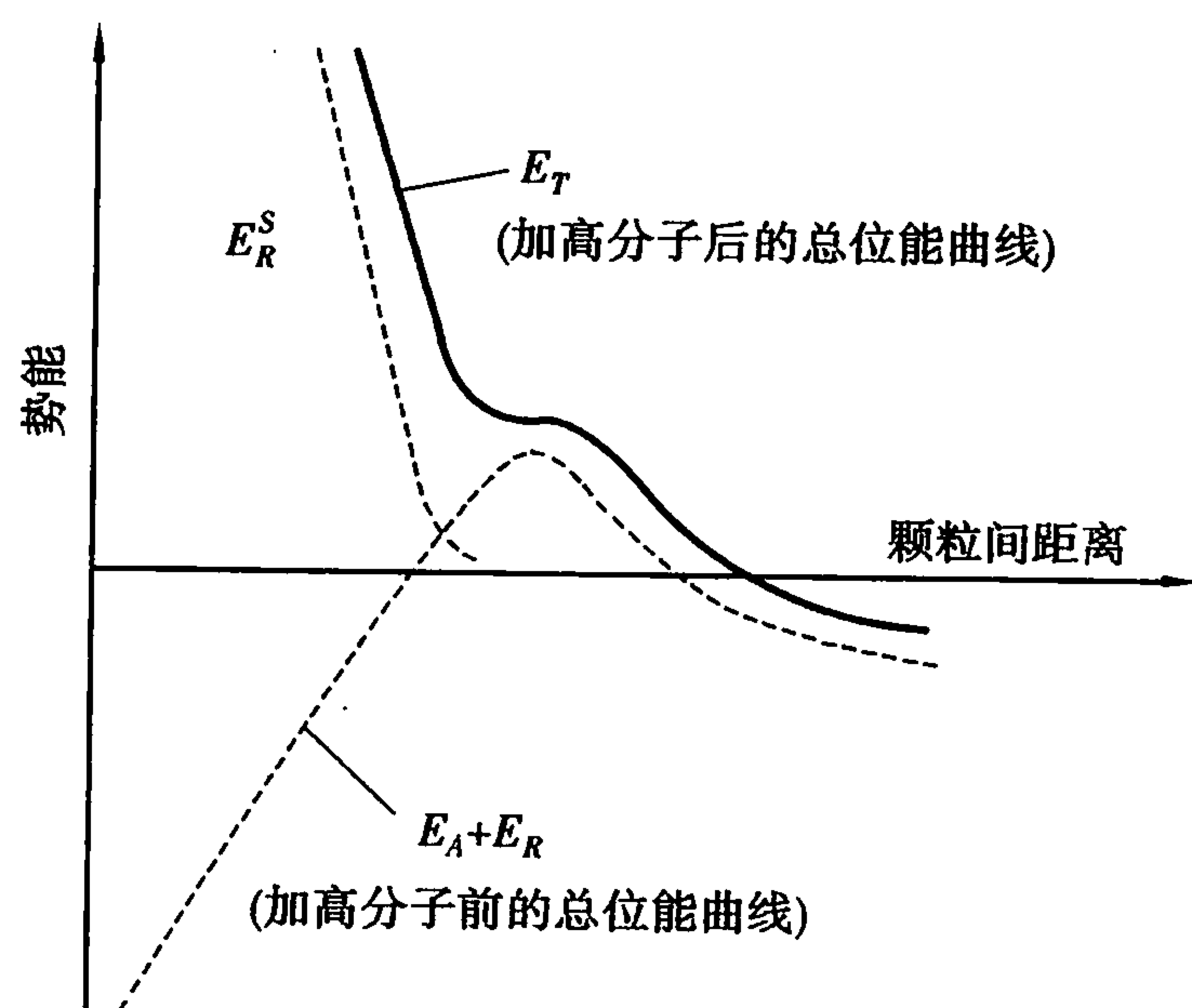


图 4.12 吸附高聚物的粒子间作用能与距离的关系

有机聚合物的加入量应适中,加入量过少,粒子对聚合物的吸附远远未达到饱和吸附,那么它对颗粒的稳定性贡献不大;若加入量过多,溶液中存在一些游离的高聚物,结果易造成高聚物的分子链在颗粒间架桥,引起颗粒团聚,而难以制备出高固相、低黏度的浆料。若被吸附聚合物所带电荷与粒子所带电荷的电性相反,则会减少粒子的带电量,降低其表面的  $\zeta$  电势,使颗粒的稳定性变差。

## 4.2.3 瘠性料的悬浮与塑化

黏土是天然原料,由于它在水介质中荷电和水化以及有可塑性,因此它具有使无机材料可以塑造成各种所需要的形状的良好性能。但天然原料成分波动大,影响材料的性能。因而使用一些瘠性料如氧化物或其他化学试剂来制备材料是提高材料的机、电、热、光性能的必由之路,而解决瘠性料的悬浮和塑化又是获得性能优异材料的重要方面。

无机材料生产中常遇到的瘠性料有氧化物、氯化物粉末、水泥、混凝土浆体等。由于瘠性料种类繁多,性质各异,因此要区别对待。一般常有两种方法使瘠性料泥浆悬浮,一种是控制料浆的 pH 值;另一种是通过有机表面活性物质的吸附,使粉料悬浮。

## (1) 控制 pH 法

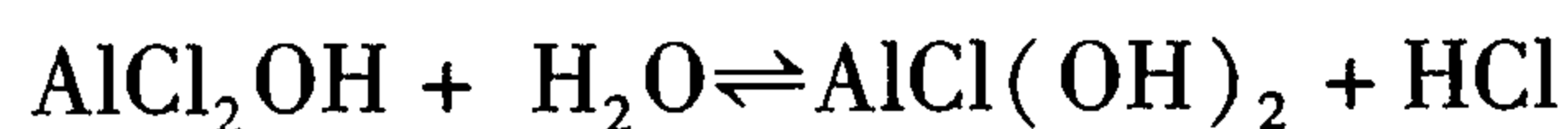
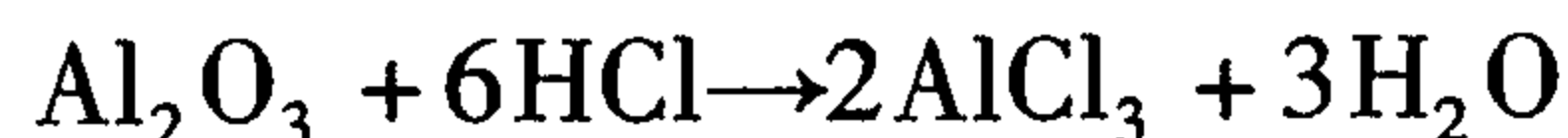
采用控制料浆 pH 值使泥浆悬浮时,制备料浆所有的粉料一般都属于两性氧化物,如氧化铝、氧化铬、氧化铁等。它们在酸性或碱性介质中均能胶溶,而在中性时反而絮凝。两性氧化物在酸性或碱性介质中,发生以下的离解过程:



离解程度决定于介质的 pH 值。介质 pH 值变化的同时又引起胶粒  $\zeta$  电位的增减甚至变号,而  $\zeta$  电位的变化又引起胶粒表面引力与斥力平衡的改变,以致这些氧化物泥浆胶溶或絮凝。

以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆为例,由图 4.13 可见,当 pH 值从 1 逐渐到 14 时,料浆  $\zeta$  电位出现两次最大值。pH = 3 时,  $\zeta$  电位 = +183 mV; pH = 12 时,  $\zeta$  电位 = -70.4 mV。对应于  $\zeta$  电位最大值时,料浆黏度最低。而且在酸性介质中料浆黏度更低。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  为两性氧化物,在酸性介质中,如加入 HCl,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈碱性,其反应如下:



$\text{Al}_2\text{Cl}_3$  为水溶性的,在水中生成  $\text{AlCl}_2^+$ ,  $\text{AlCl}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶核优先吸附含铝的  $\text{AlCl}_2^+$  和  $\text{AlCl}^{2+}$ ,使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成为一个带正电的胶粒,然后吸附  $\text{OH}^-$  而形成一个庞大的胶团,如图 4.14 (a)所示。当 pH 值较低时,即 HCl 浓度增加,液体中  $\text{Cl}^-$  增多而逐渐进入扩散层取代  $\text{OH}^-$ 。由于  $\text{Cl}^-$  的水化能力比  $\text{OH}^-$  强,  $\text{Cl}^-$  水化膜厚,因此  $\text{Cl}^-$  进入吸附层的个数减少而留在扩散层的数量增加,致使胶粒正电荷升高和扩散层增厚,结果导致胶粒  $\zeta$  电位升高,料浆黏度降低。如果介质 pH 值再降低,由于大量  $\text{Cl}^-$  压入吸附层,致使胶粒正电荷降低和扩散层变薄,  $\zeta$  电位随之下降。料浆黏度升高。

在碱性介质中加入 NaOH,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈酸性,其反应如下:

酸性介质中  
碱性介质中

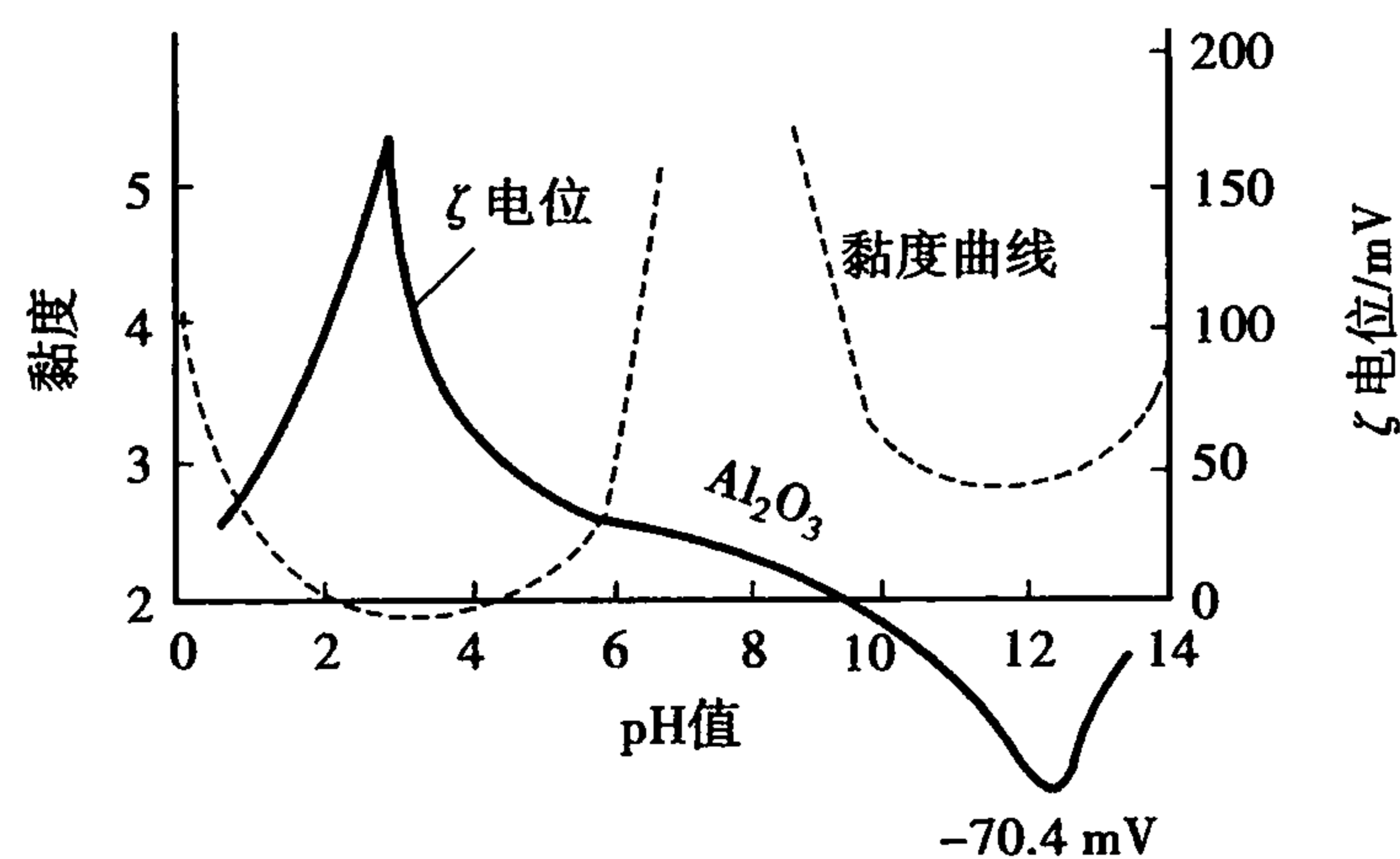
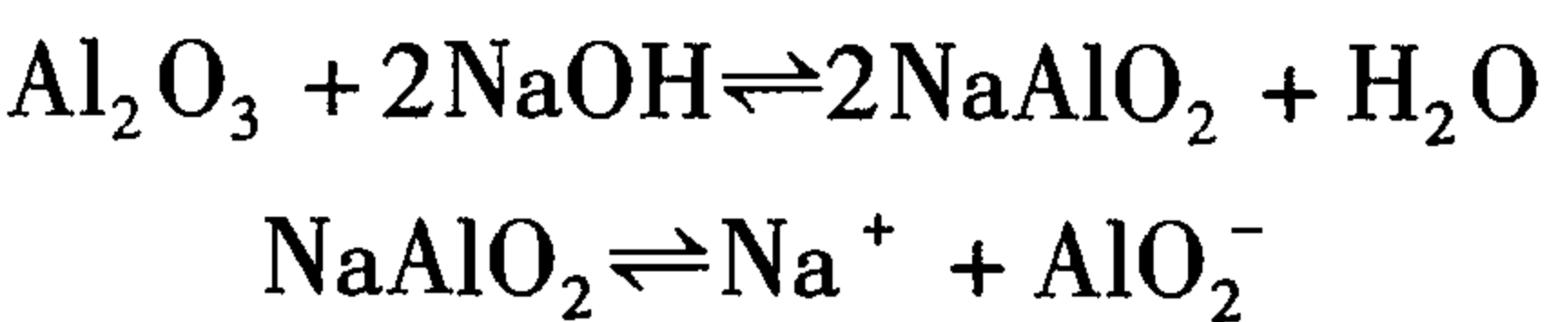


图 4.13  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆黏度和  $\zeta$  电位与 pH 值的关系



这时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶料优先吸附  $\text{AlO}_2^-$ , 使胶粒带负电, 如图 4. 14 (b) 所示。然后吸附  $\text{Na}^+$  形成一个胶团, 这个胶团同样随介质 pH 值变化而有  $\zeta$  电位的升高或降低, 导致料浆黏度的降低和增高。

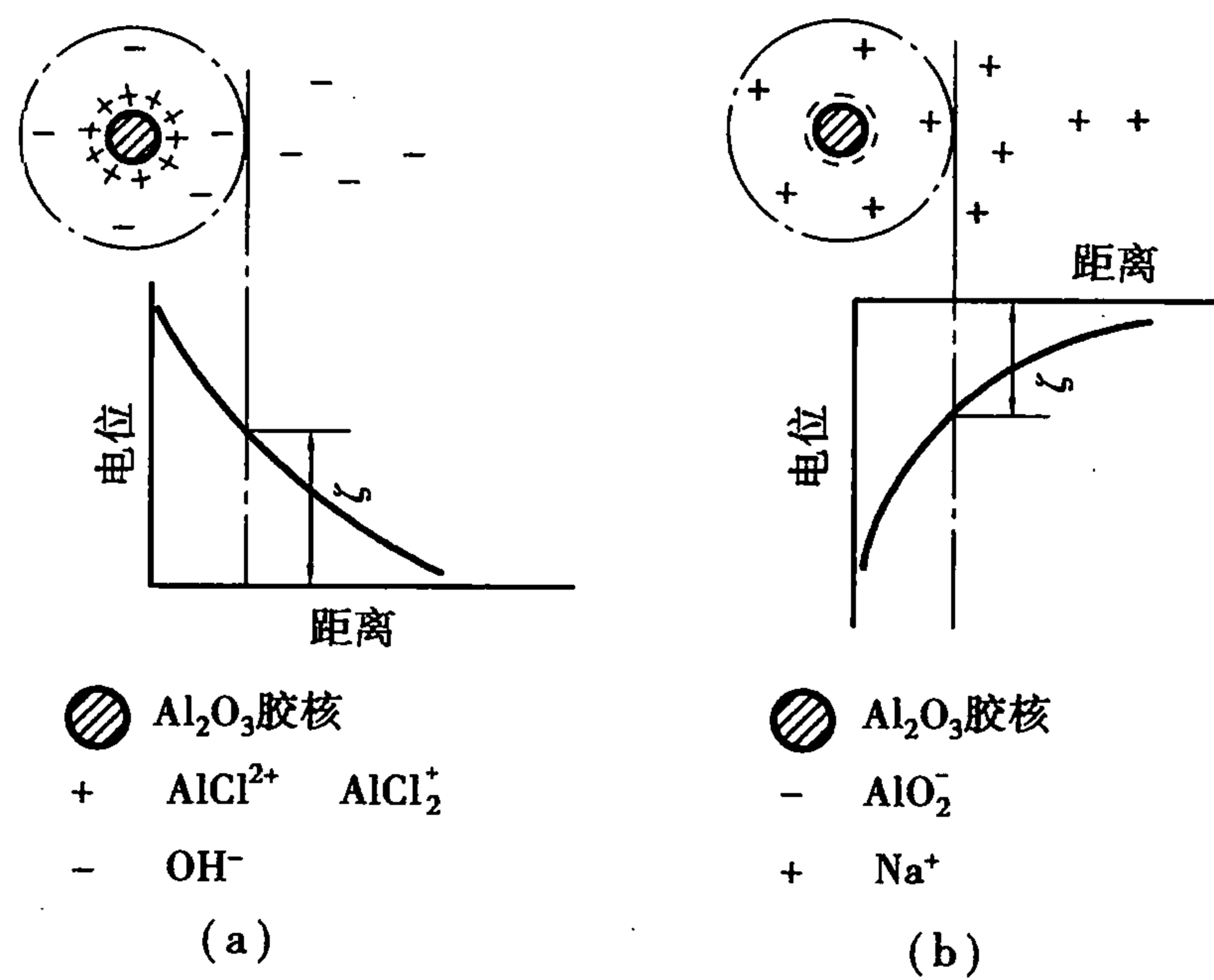


图 4. 14  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶粒在酸性和碱性介质中双电层结构

$\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷生产中应用此原理来调节  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆的 pH 值, 使之悬浮或聚沉。氧化物注浆时最适宜的 pH 值如表 4. 7 所示。

表 4. 7 各种料浆注浆时 pH 值范围

原 料	pH 值	原 料	pH 值	原 料	pH 值
氧化铝	3 ~ 4	氧化铍	4	氧化钽	3.5 以下
氧化铬	2 ~ 3	氧化铀	3.5	氧化锆	2.3

(2) 有机表面活性剂法

有机高分子或表面活性物质, 如阿拉伯树胶、明胶、羧甲基纤维素等常用来作为瘠性料的悬浮剂。以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆为例, 在酸洗  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉时, 为使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子快速沉降而加入 0. 21% ~ 0. 23% 阿拉伯树胶。而在注浆成形时又加入 1. 0% ~ 1. 5% 阿拉伯树胶以增加料浆的流动性。阿拉伯树胶对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆黏度的影响如图 4. 15 所示。

同一种物质, 在不同用量时却起相反的作用, 这是因为阿拉伯树胶是高分子化合物, 它呈卷曲链状, 长度在 400 ~ 800  $\mu\text{m}$ , 而一般胶体粒子是 0. 1 ~ 1  $\mu\text{m}$ , 相对高分子长链而言是极短小的。但阿拉伯树胶用量少时, 分散在水中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶粒黏附在 高分子树胶的某些链节上, 如图 4. 16 (a) 所示。由于树胶量少, 在一个树胶长链上黏着较多的胶粒  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 引起重力沉降而聚沉。若增加树胶加入量, 由于高分子树脂数量增多, 它的线形分子在水溶液中形成网络结构, 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶粒表面形成一层有机亲水保护膜,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶粒要碰撞聚沉就很困难, 从而提高料浆的稳定性, 如图 4. 16 (b) 所示。



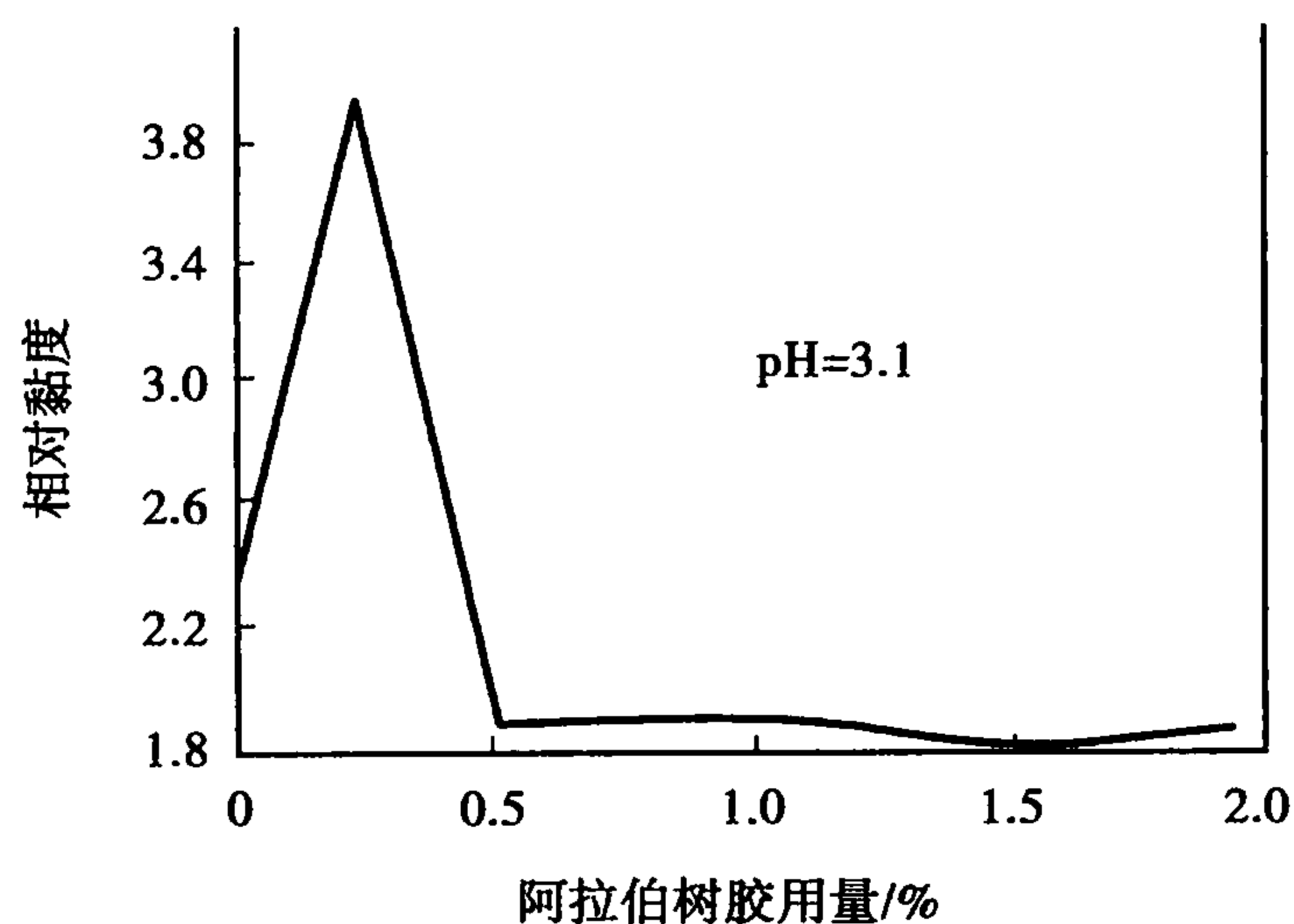


图 4.15 阿拉伯树胶对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  泥浆黏度的影响

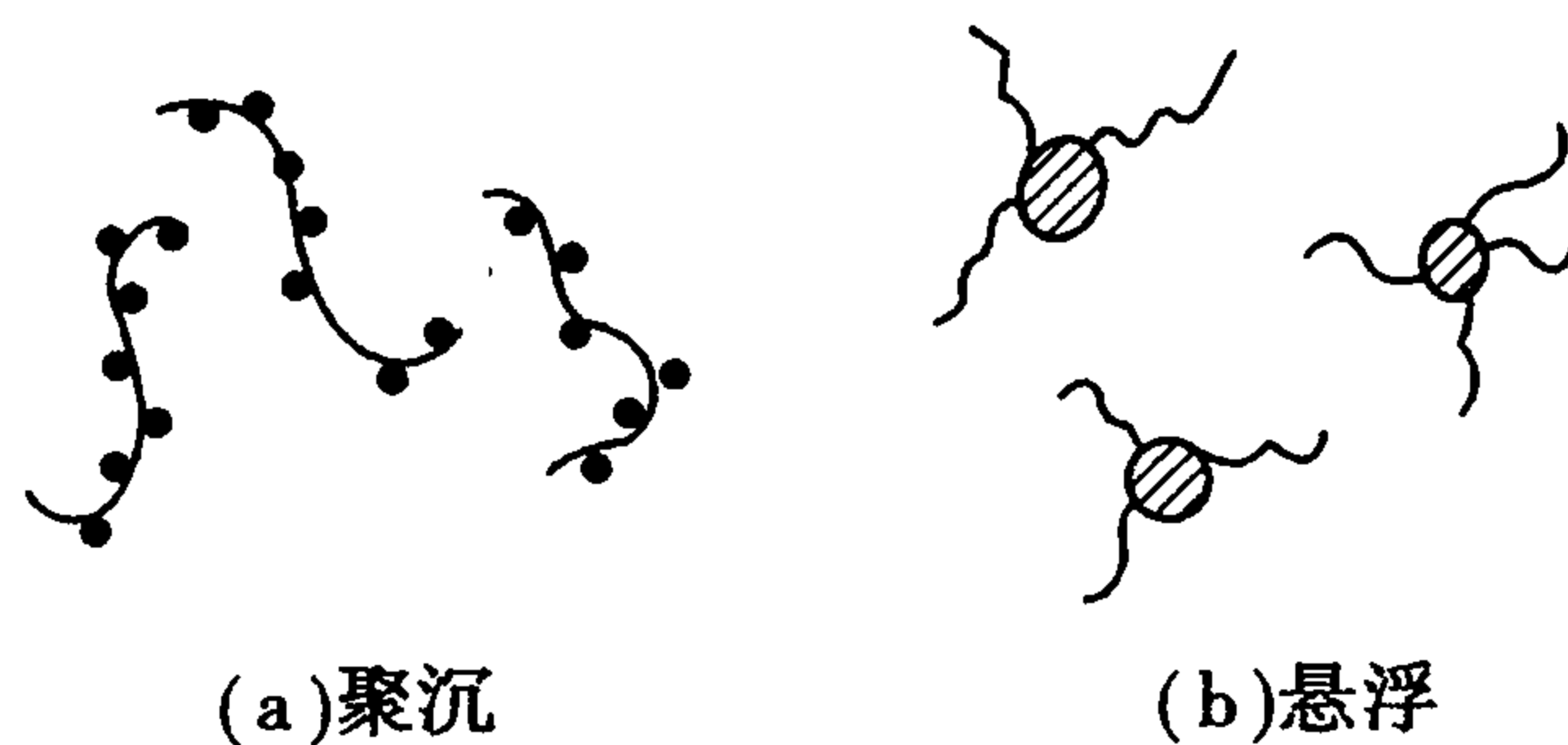


图 4.16 阿拉伯树胶对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶体的聚沉和悬浮的作用

### 4.3 溶胶-凝胶理论与无机材料

#### 4.3.1 溶胶-凝胶简述

溶胶-凝胶(sol-gel)工艺是通过溶胶-凝胶转变过程制备玻璃、陶瓷以及其他一些无机材料或复合材料的一种新工艺。一般地说,易水解的金属化合物,如氯化物、硝酸盐、金属醇盐等,都适用于溶胶-凝胶工艺。关于溶胶-凝胶法的定义范围,各国学者有不同看法,其中美国学者认为溶胶-凝胶过程包括液体溶液、硅胶、金属酸、金属氯化物等胶体悬浮液和金属醇盐溶液中所有的凝胶生长过程。定义的关键是过程中有凝胶生成,而不强调凝胶生成的过程中是否形成了溶胶。而日本学者则认为溶胶-凝胶技术应体现出溶胶的性质,溶胶-凝胶技术指的是采用金属氧化物等的溶液制备胶态溶液,在加入稳定剂和调节剂的条件下控制凝胶过程。溶胶-凝胶技术还包括凝胶的干燥和煅烧过程。目前一般的看法倾向于美国学者的观点,认为溶胶-凝胶技术的特点在于凝胶的形成,而不在于是否经过了溶胶的过程。

#### 4.3.2 溶胶-凝胶法分类及原理

目前,溶胶-凝胶法的工艺过程和技术种类很多,按其产生凝胶的机制可分为传统胶体型、无机聚合物型、络合物型 3 类。溶胶-凝胶法应用的早期,传统胶体型由于在粉体制备方面的成功应用而受到了较多重视。20 世纪 80 年代,溶胶-凝胶科学技术研究的重点集中在无机聚合物溶胶-凝胶法上,这类溶胶-凝胶法的主要类型是醇盐水解法。由于醇盐水解-缩聚过程易于控制,并且容易从溶胶或凝胶出发制备成各种形状的材料,因此在工业上得到了成功的应用。特别是在硅化合物的应用方面有一系列的成功产品。但其过程需要可溶于醇的金属醇盐作为前驱体,而许多低价金属醇化物都不溶或微溶于醇,这样就使此型溶胶-凝胶法在材料的制备应用方面受到限制。另外,在制备多组分凝胶方面,考虑到不同的金属醇盐在水解速率上存在着差异,很难做到化学组成的均匀性,所以醇盐水解法也存在着天然的缺陷。为此,人们开发了络合物型溶胶-凝胶法。该法以可溶性无机盐为原料,加入络合剂形成稳定的金属络合

物溶液,然后经过络合物型溶胶-凝胶过程形成凝胶。该法可以把多种金属离子均匀分布在络合物溶胶和凝胶中,从而显示出溶胶-凝胶法最基本的优越性,特别适合多组分材料的制备以及氧化物的微量掺杂。因而这种方法受到了广泛重视。

早期采用柠檬酸作为络合剂而形成络合物凝胶,但柠檬酸络合剂并不适合任何金属离子,并且其凝胶很容易潮解。后来,人们又发展了单元羧酸和有机胺类作为溶胶-凝胶法的络合剂,并且不同络合剂对材料制备的影响也有所报道。目前对络合物溶胶-凝胶法的研究方兴未艾,重点集中在:形成络合物凝胶的最佳络合剂选择,络合剂对凝胶缔合网络结构的影响,利用含不饱和烃络合剂产生可控制聚合反应,形成所需尺度聚合物,从而达到控制凝胶结构和多组分均匀性等的研究。这几种溶胶凝胶技术的特征,如表 4.8 所示。

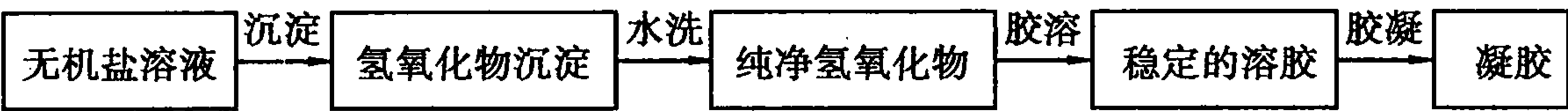
表 4.8 不同溶胶-凝胶过程的特征

类 型	化学过程	凝胶特点	前 驱 体	适应范围
传统胶 体型	调节 pH 值或加入电解质中和胶体粒子表面电荷或依靠蒸发溶剂迫使胶体粒子形成凝胶网络	①胶体粒子通过范德华力相互连接形成凝胶网络结构 ②凝胶强度较低	有金属无机盐和添加剂反应,形成前驱体溶胶	粉体 薄膜
无机聚 合物型	前驱体金属醇盐的水解和缩聚	①前驱体水解缩聚形成无机聚合物型 M-O-M 凝胶网络 ②凝胶是透明的	主 要 是 金 属醇盐	薄膜粉体 块体纤维
络合 物型	络合剂与金属离子发生络和反应生成络离子	①凝胶网络由络合物通过氢键结合 ②凝胶易潮解	可溶性无机盐	薄膜 粉体 纤维

(1) 传统胶体型溶胶-凝胶法

这种方法的溶胶-凝胶作用是由体系中胶体颗粒的静电相互作用力和空间相互作用力决定的。与化学溶胶-凝胶法相比,传统胶体型溶胶-凝胶法可以说是一种物理溶胶-凝胶法,溶胶中胶体颗粒之间的相互作用为物理性质的范德华力、静电力和布朗运动,化学作用只是局限于表面和氢键作用。

该型溶胶-凝胶法采用的原料为无机盐,通过沉淀-胶溶过程形成溶胶和凝胶。基本过程如下:



第一步,在无机盐水溶液中滴加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$  等,使金属离子以氢氧化物的形式沉淀下来;第二步,用大量水洗,以去除杂质,得到纯净的氢氧化物沉淀;第三步,采用静电稳定机制(调节 pH)或空间位阻机制(加入高分子表面活性剂),使沉淀胶溶;第四步,通过调节 pH 值、加入电解质等手段,破坏胶体稳定机制,或直接蒸发溶剂,使胶粒之间相互联结形成

凝胶。

第二步的水洗需要大量的水,许多氢氧化物沉淀是微溶于水的,不可避免地会造成原料的损失。另外,由于不同金属的氢氧化物具有不同的溶解度,显然这种方法在制备精确化学计量的多组分材料方面存在缺陷。

大多数金属氢氧化物在溶胶中强烈地吸附质子,形成带正电荷的胶核,这样就需要吸引溶胶中的阴离子来平衡电价,并形成具有吸附层和扩散层的双电层结构,它避免了胶体粒子之间的团聚。溶胶中的 pH 值和离子浓度对溶胶的稳定性和胶体粒子的团聚程度有很大影响,其本质是对具有双电层结构的胶体粒子的  $\zeta$  电势的影响。pH 值较小时,溶胶中的  $H^+$  浓度高,使胶核表面正电荷得到加强;反之,使胶核表面正电荷削弱。而阴离子浓度则对胶团的扩散层产生相应的影响,离子浓度较低时,阴离子容易扩散,而使扩散层增厚, $\zeta$  电势增大;反之使扩散层压缩, $\zeta$  电势减小。 $\zeta$  电势对溶胶稳定性和胶体粒子之间的团聚程度具有决定作用,溶胶中的  $\zeta$  电势低于一定值时会导致溶胶失稳。

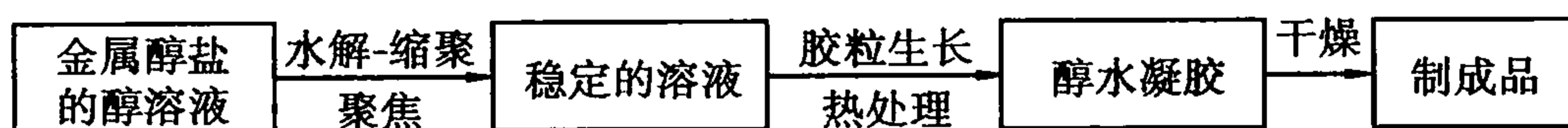
通过调节 pH 值和向溶胶中加入电解质来实现凝胶化过程,其本质是调节  $\zeta$  电势使溶胶失稳而凝胶。影响凝胶化的因素除了 pH 值和电解质外,还有溶胶浓度、胶体粒子大小、催化剂、温度等。一般来说,酸性凝胶由于在溶胶状态时粒子团聚程度低,形成凝胶时粒子之间排列紧密,结构均匀,骨架强度高。碱性凝胶在溶胶状态时,粒子之间就存在较多的团聚,使得相应凝胶的结构较松散,具有较大的空隙。

## (2) 无机聚合物型溶胶-凝胶法

金属化合物在适当的溶液中分散,经过水解、缩聚一系列化学反应,最后生成具有连续无机网络的凝胶。按起始原料分,制备无机聚合物网络的方法有两种:一是基于金属醇盐的水解;再是利用某些无机盐水解、缩合的性质。

### 1) 基于金属醇盐水解-缩聚形成无机聚合物网络的技术

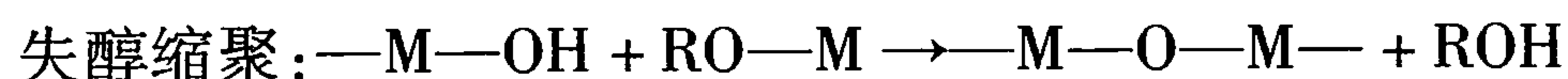
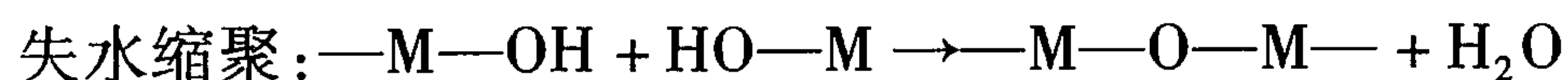
利用醇盐的水解和缩聚形成具有无机聚合物网络结构凝胶的工艺过程如下:



以醇盐为原料的溶胶-凝胶过程,其最基本的反应为水解和缩聚。金属醇盐只能稳定存在于无水介质中,如果向金属醇盐加入水就会使之发生水解,即水分子中的氢原子与醇盐中的金属原子进行亲核结合。反应式如下:



几乎在水解反应进行的同时发生聚合反应:



影响醇盐水解和缩聚反应的因素很多,主要有催化剂种类和数量、水和醇盐的摩尔比、溶剂、温度、醇盐种类等。其中水解反应平衡关系随溶液的酸度和相应的电荷转移量不同而不同,并且在不同的介质中反应机理也有所差别,这里,溶剂化效应,溶剂的极性、极距等都对水解过程有重要影响。研究表明,聚合物的结构取决于水解和缩聚反应的速度常数,快速水解和慢速聚合有利于形成链状结构,慢速水解和快速聚合则会产生多枝状结构。以硅醇盐的水解为例:在酸催化条件下,主要是  $H_3O^+$  对  $-OR$  基团的亲电取代反应,水解速度快,但随着水解



反应的进行,醇盐水解活性因其分子上一OR 活性基团减少而下降,很难生成  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。其缩聚反应在  $\text{Si}(\text{OR})_4$  完全转变为  $\text{Si}(\text{OH})_4$  前已开始,因而缩聚反应交联程度低,易形成一维线形聚合物。在碱催化条件下,水解反应主要是  $\text{OH}^-$  对一OR 的亲核取代反应,水解速度较酸催化反应慢,但醇盐水解活性随分子上一OR 基团减少而增大,所以 4 个一OR 基团很容易完全转变为一OH 基团,而生成  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,经缩聚反应便容易生成高度交联的三维网络结构。

2) 无机物水相凝胶法形成无机聚合物网络

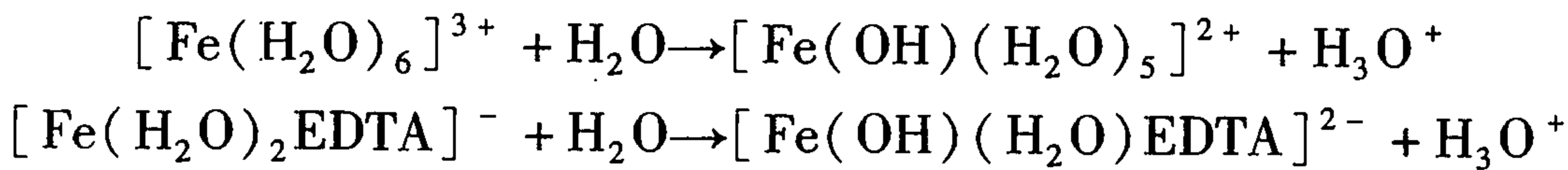
某些金属无机盐在水溶液中发生与醇盐水解类似的过程:



受金属阳离子  $\text{M}^{x+}$  的电荷及溶液 pH 值的影响,水解产物以水络合物、羟基络合物、氧络合物等不同形式存在。水解产物通过羟桥作用或氧桥作用发生缩合,形成  $\text{—M—OH—M—}$  羟桥或  $\text{—M—O—M—}$  氧桥,然后再发生缔合和聚合作用,形成聚合物网络。无机物水相凝胶法的典型代表是硅酸体系和三价氢氧化铁体系,前者代表阴离子水溶液体系,后者代表阳离子水溶液体系。

硅胶体系的溶胶-凝胶过程与醇盐水解有很多相似之处,它们都有水解、聚合、成胶、凝胶等步骤。制备硅凝胶的典型过程是杜邦公司的 Ludox 过程:利用硅化合物的水溶液加酸,可以聚合形成溶胶的性质,加入电解质或  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等破坏硅溶胶的稳定性,形成硅凝胶。Flemming 认为,碱金属碳酸盐和  $\text{H}^+$  可以作为硅溶胶-凝胶化的催化剂。

无论是阴离子的硅酸体系还是阳离子的氢氧化铁体系,无机化合物水解形成凝胶网络的共同特点是要加入调整剂,一般是能与制备对象发生络合反应的络合剂。适当的调整剂可能是凝胶过程能否实现的关键。因为在一般情况下,无机物的水解反应与聚合反应相比反应速度实在是太快,以至形成氢氧化物、氧化物或凝胶沉淀,而不是均质的凝胶。要形成稳定的凝胶,只有降低水解和缩合的反应速率,在前躯体溶液中加入络合剂等调整剂就是为了这一目的。其机理可以用  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  及其 EDTA 络合物的水解来说明:

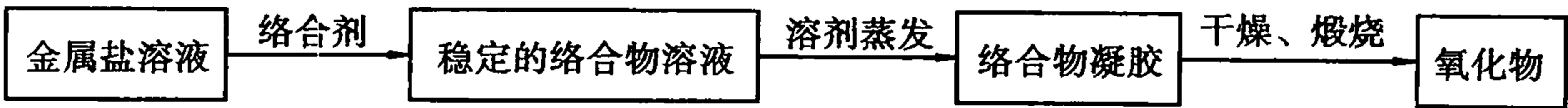


没有形成络合物的  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  其水解平衡常数为  $10^{-3}$ ,在水溶液中很容易形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀。当与 EDTA 反应形成螯合物  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{EDTA}]^-$  后,其水解常数仅为  $10^{-25}$ ,与  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  相比水解常数大幅度下降,因而可以形成均质的凝胶。

(3) 络合物溶胶-凝胶法

络合物溶胶-凝胶法是近年来出现的一种新的无机材料制备方法,前期的研究主要集中在超细粉体制备方法,特别是柠檬酸络合物在复合氧化物催化剂、超导材料的制备方面得到了广泛的应用和研究。最近已有报道将这种方法扩展到膜层制备方面。

其工艺过程为



络合物溶胶-凝胶法适用于金属盐的水溶液和非水溶液,其中的先驱体一般不含可以发生缩聚反应的活性基团,相互间不可发生反应联结起来。凝胶的形成是通过蒸发溶剂使络合物分子相互靠近,彼此之间通过氢键相连而形成的。它与胶体化学中传统的溶胶-凝胶过程不



同,但许多人还是称之为溶胶-凝胶法,原因是这种方法具有溶胶-凝胶法最基本的特点:可以将各组分均匀地分散在凝胶中,并且与其他溶胶-凝胶法相比具有更广泛的适用性。凝胶化过程为:随着溶剂蒸发,络离子相互靠近,彼此之间以氢键相连形成络合物凝胶。

## 习 题 4

### 1. 名词解释

电泳,电渗,流动电势,沉降电势,离子交换容量。

### 2. 如何定义胶体系统? 胶体系统的主要特征是什么?

### 3. 试简述溶胶的基本性质。

### 4. 影响胶粒电泳速度的主要因素有哪些? 电泳现象说明什么问题?

### 5. 溶胶为热力学非平衡系统,但它在相当长的时间范围内可以稳定存在,其主要原因是什么?

### 6. 什么是 $\zeta$ 电势? 如何确定 $\zeta$ 电势的正、负号? $\zeta$ 电势在数值上一定要少于热力学电势吗? 请说明原因。

### 7. 破坏溶胶最有效的方法是什么? 请说明原因。

### 8. 请画出 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在酸性介质(如 $\text{HCl}$ )中的双电层结构及相应的 $\zeta$ -电位曲线,说明双电层结构的形成及其稳定机理。

### 9. 试解释黏土结合水(牢固结合水、松结合水)、自由水的区别,分析后两种水在胶团中的作用范围及其对工艺性能的影响。

### 10. 影响黏土可塑性的因素有哪些? 生产上可以采用什么措施来提高或降低黏土的可塑性以满足成形工艺的需要?

### 11. 结合实例,说明陶瓷料浆稳定悬浮的方法和原理。

### 12. 试解释黏土胶体中为何会出现絮凝现象。

### 13. 根据胶体化学原理,试简述陶瓷浆料中的两种稳定机制。

### 14. 注射成型是先进陶瓷的一种新技术,使用大量有机树脂使先进陶瓷瘠性原料获得可塑性,请叙述其塑化原理。

### 15. 试解释瘠性料的悬浮塑化原理及其方法。

### 16. 黏土分别吸附一价、二价和三价阳离子以后, $\zeta$ 电位变化规律如何? 当黏土分别吸附 $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ 离子后,其 $\zeta$ 电位值又如何变化,为什么?

# 第 5 章

## 表面与界面

---

### 5.1 材料的表面

在讨论晶体的结构时,假定了物体中任何质点都是处在三维无限连续的空间中。而物体表面质点所处环境与内部质点不同,表面质点由于可能存在的悬键或受力不均衡而处于较高的能态。描述三维体相物质属性的定律,不完全或完全不适用于描述材料的表面现象。材料的表面究竟有哪些特别之处,值得我们去学习。

#### 5.1.1 表面的定义

在稳定状态下,自然界的物质通常以气、液、固三相(形态)存在。这三者之中,任何两相或两相以上物质共存时,会分别形成气-液,气-固,液-液,液-固,固-固乃至气-液-固多相界面(interface)。

通常所讲的固体表面(surface)实际上是指气-固两相界面,而液体表面则是气-液两相界面。在不同的技术学科中,人们对材料表面的尺度往往有不同的划分和理解。

从结晶学和固体物理学考虑,表面是指晶体三维周期结构同真空之间的过渡层,它包括不具备三维周期结构特征的最外原子层。Honig 将表面定义为“键合在固体最外层的原子层”,Vickerman 进一步将其指定为固体外表约 1 ~ 10 个单原子层。

从实用技术学科角度考虑,表面是指结构、物性与体相不同的整个表面层。它的尺度范围常常随着客观物体表面状况的不同而改变,也随不同技术学科领域研究时所感兴趣的表面深度不同而给表面以不同尺度范围的划分。技术科学为解决特定的工程问题,往往需要获得的是特定表面厚度内有关结构的信息。如半导体光电器件研究,很重视几个纳米到亚微米尺度材料的表面特性;对于传统冶金,机械行业中的表面加工,化工中的腐蚀与保护等,人们关心并要求解决的则是微米厚度材料的表面问题;至于化学化工中吸附催化及各种沉积薄膜技术中的表面问题,人们研究的则是外来原子和分子同衬底最外层表面原子之间的相互作用,涉及的表面尺度往往在 1 ~ 10 nm。

这里,把“表面”定义为将固体本身与环境分开,在结构和物理、化学性质上完全不同于体

相的整个外原子层。

5.1.2 理想表面

为了研究表面原子结构及其变化,首先建立参照晶面。通常,选择材料本身低 Miller 指数晶面作为参照晶面。这种晶面的获得是非常简单的,把一个块状晶体置于超高真空(UHV)系统,即在不暴露于大气的条件下完成样品的原位(in situ)制备、处理及结构表征,以保证样品表面在研究的全过程中始终达到分子、原子水平上的“清洁”系统。当真空度优于  $10^{-10}$  Torr 时,用机械的方法把晶体沿设定的晶面进行解理,得到两个半无限晶体。假设刚刚解理后的晶面,除了形成一个和真空相邻的边界外,其表面上的原子仍保持解理前的三维周期结构,这样的晶面称为理想晶面,如通常所讲的(100),(110),(111)晶面,是研究表面原子迁移扩散及由此发现、测量静态结构变化的参照与依据。

5.1.3 真实表面

(1) 表面重构及其表征

实际上,解理后晶面上的原子不可能保持原始体相格点位置,因为表面原子在失去相邻原子后就等于失去了相互之间作用力的平衡,所以解理后的表面原子必然要发生弛豫(relaxation)以获得新的平衡位置,进行重构(reconstruction),其结果会引起晶面上的原子或离子首先在法线方向上发生收缩或膨胀,一般表现为第1,2两个原子层之间的距离较体相有所收缩。表面原子的堆积密度越低,向内收缩得越大,如图5.1所示。图中纵坐标  $\Delta(d_z)_{12}$  和  $\Delta(d_z)_{\text{块体}}$  分别表示晶面法线方向上第1,2两层原子间距和体相原子间距,两者之比  $\Delta(d_z)_{12}/\Delta(d_z)_{\text{块体}}$  则表示法线方向上最顶层原子间距相对于体相的变化,负号表示收缩。横坐标为晶面粗糙度,即堆积密度的倒数,它同晶面指数有关。因此,图5.1给出的是层间距收缩比例和具体晶面粗糙度的函数关系,由此不难看出:面心立方(fcc)和体心立方(bcc)金属,它们的晶面指数越高,其表面原子堆积密度越低,原子水平方向上表面粗糙度的数值越大,层间收缩的距离也就越大;所有晶面  $\Delta(d_z)_{12}/\Delta(d_z)_{\text{块体}}$  都表现为负值,充分说明这两种晶体结构的金属,顶层和次表

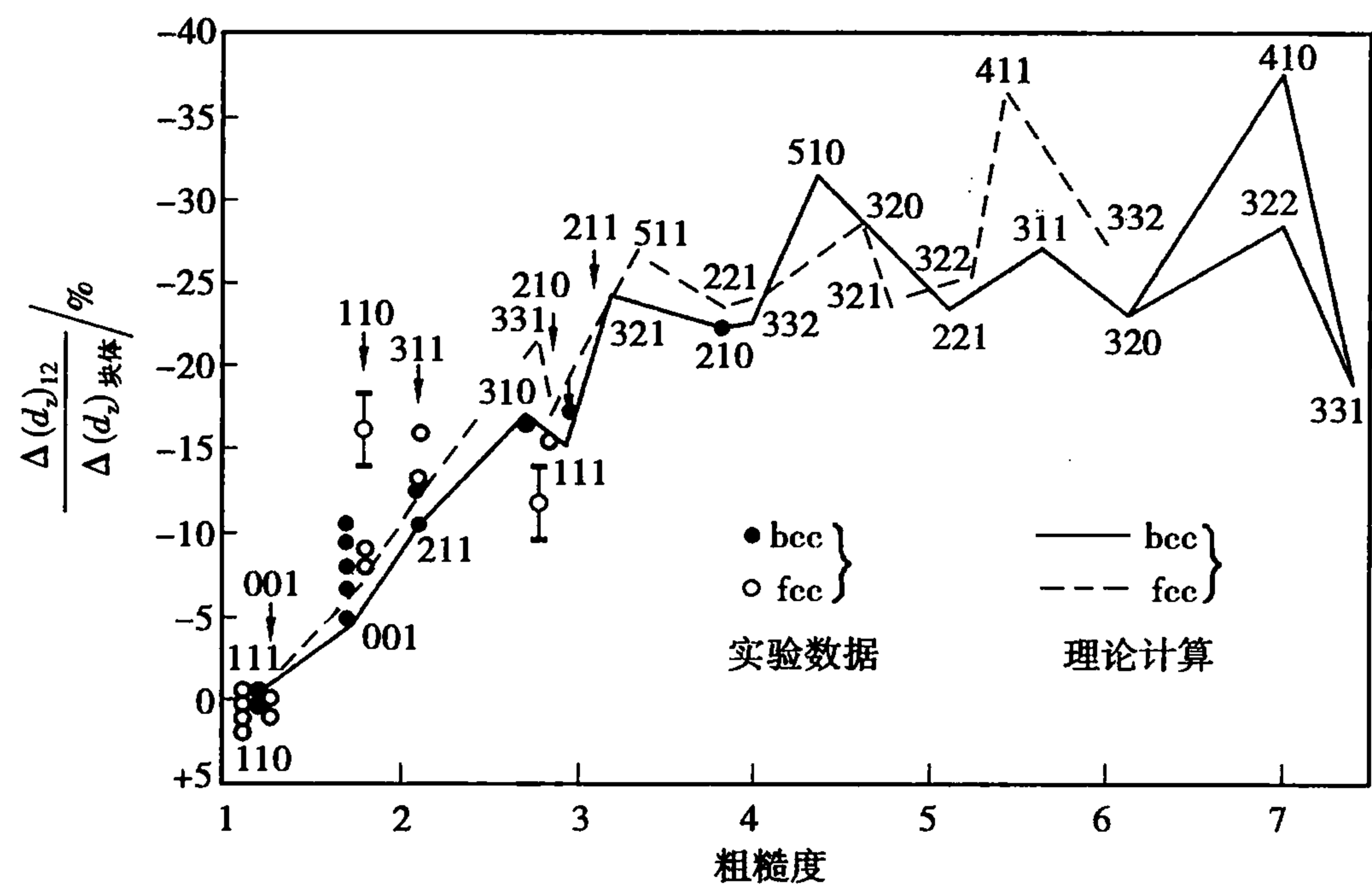


图 5.1 顶层原子间距收缩率和晶面粗糙度的函数关系

层之间的距离都小于体相原子间距。图示结果还清楚地表明,实验和理论计算值相当吻合。应当注意的是,顶层原子弛豫所引起的扰动会传播到体内几个原子层深度,事实上金属表面第2,3层之间的距离也有约1%的变化。因为从顶层到体内,必定有一个渐变才能形成新的稳定的重构表面。图中曲线上所标注的数字为晶面指数。

对于半导体如 Si, Ge, GaAs, InSb 等,原子间为共价键结合,解理后表面的悬挂键(dangling bonds)如图 5.2 所示。在无外来原子相互作用时,它必须依靠表面原子自身的重构才能实现饱和,因此绝大多数半导体表面原子是通过重新成键而发生重构。这种成键扰动同样要影响几个原子层直至体相晶格结构。图 5.3 是用低能电子衍射(LEED)测得的 Si(100)晶面( $2 \times 1$ )重构(符号意义见下文说明)。由此不难看出最顶层平面是由紧扣着的二聚原子所组成,侧视图显示顶层二聚原子横向分别向内收缩 0.043 nm 和 0.081 nm,这样彼此靠得更近;相反,两个二聚体之间的横向距离则拉开更远,从而形成了( $2 \times 1$ )结构。另一方面,在晶面法线方向上二聚原子向内发生不等距收缩,其差值为 0.031 nm。图 5.3 还显示了 Si(100)表面原子弛豫中所波及的范围达到体内第 4 个原子层。

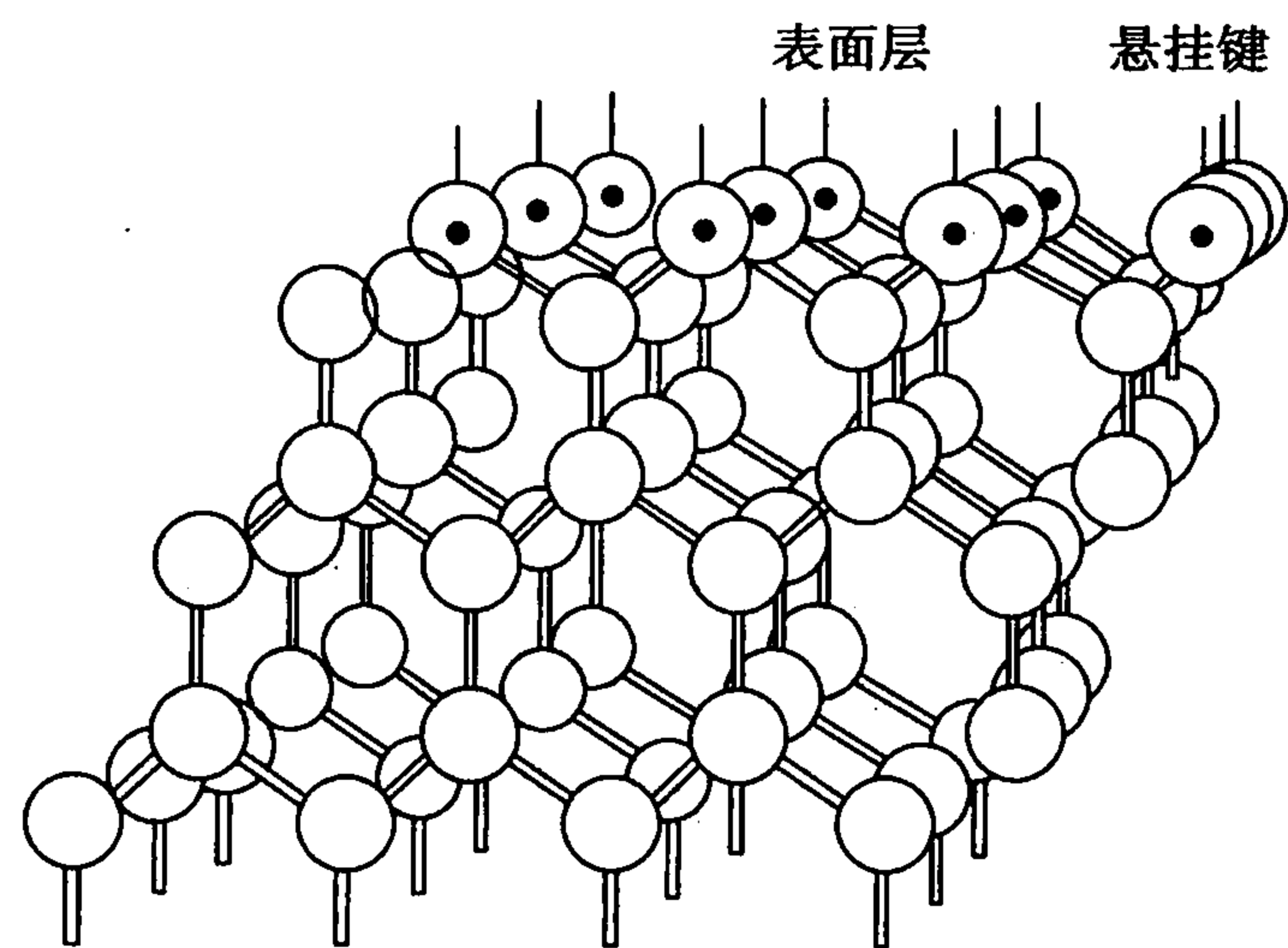


图 5.2 Si(111)晶面原子结构和悬挂键示意图

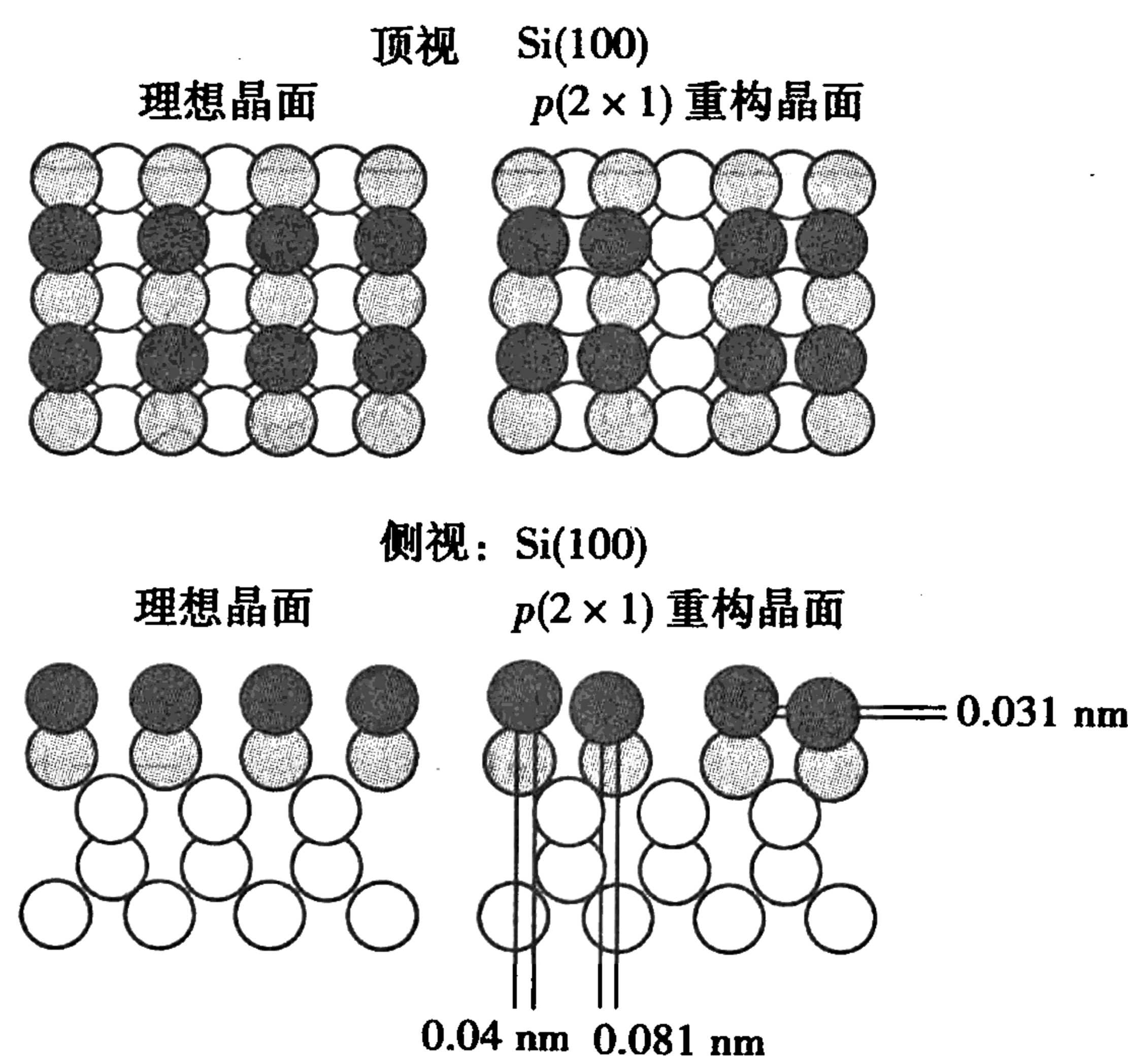


图 5.3 由 LEED 测得的 Si(100)晶面重构图示  
( $p(2 \times 1)$ 为 Si(100)面最初重构符号)

任何形式的表面重构都是表面原子迁移的结果,而重构最终将改变表面原子或离子的键



长与键角,完全改变原始表面上原子结构的对称性,形成新的表面元格 (unit mesh) (相对于三维体相晶体结构的基元结构——元胞 (unit cell),称表面基元结构为元格)。

重构表面的元格一般采用低能 LEED 测定。这里,对重构表面的表征符号含义进行简单说明。重构后,顶层表面会形成新的二维点阵,设新的二元格基矢为  $a_s, b_s$ ,其绝对值并不一定与基底表面的二元格基矢  $a, b$  相同,彼此取向也不一定一致。如果重构表面格子的周期性和取向与其体相晶格相同,即表面二元格基矢的大小及夹角与基底体相的完全相同,这个表面就指定为  $(1 \times 1)$  结构(属非重构表面)。通常情况下,表面格子的基矢  $a_s, b_s$  和基底的  $a, b$  之间具有如下简单关系:

$$a_s = pa \tag{5.1a}$$

$$b_s = qa \tag{5.1b}$$

$p$  和  $q$  为简单比例常数。这样的重构表面可以写成  $(p \times q)$ ,如图 5.4 (a) 显示了  $(1 \times 1)$  和  $(1 \times 2)$  结构。通常在文献中所看到的  $\text{Ni}(100)-(2 \times 2), \text{Rh}(110)-(2 \times 2), \text{Pt}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3}), \text{Si}(111)-(7 \times 7)$  等符号,都是解理后晶面自身重构的表示;对于吸附层表面结构,如氧吸附在  $\text{Pt}(100)$  晶面,其元格基矢相对于基底表面元格基矢旋转了  $45^\circ$  角,如图 5.4 (b) 所示,则用  $\text{Pt}(100)-(\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ - \text{O}$  符号表示。其中每个符号的含义见中右下角标注。

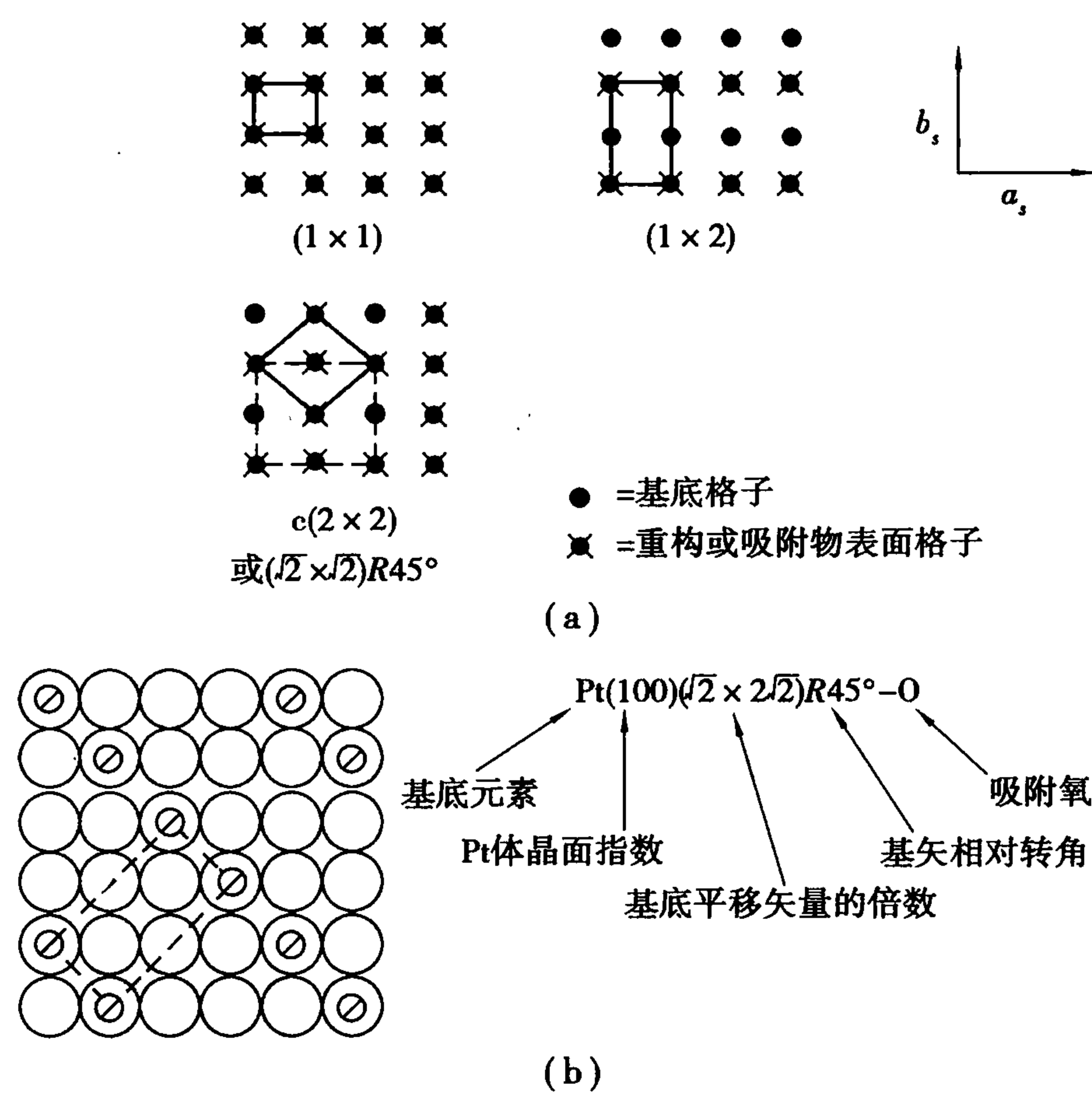


图 5.4 重构表面或吸附层表面结构的表征及相关符号的说明

(2) 吸附质诱导表面重构

以上讨论了解理晶面原子的自身重构。对于用不同技术制备的薄膜,催化剂表面上吸附的气体分子,都属于外来物种与表面的相互作用。当这些外来原子或分子吸附在基底晶面上时,在很宽的温度及覆盖度范围,它们将形成有序的表面结构,这种有序化的推动力来自于原子间的相互作用。重要的是这些外来原子的吸附或外延生长,反过来还会诱导基底表面发生重构,并形成新的二维格子。

对于吸附过程,应区别两种相互作用:一是外来吸附物和基底表面的相互作用;二是吸附物之间的相互作用。化学吸附时,吸附物之间的作用要小于吸附物同基底表面之间的作用,因此吸附物的定位是由它和基底表面原子之间的最佳成键决定;吸附物之间的相互作用则决定了覆盖层的长程有序。可以通过改变温度和覆盖率来考察覆盖层结构变化,对这些相互作用进行研究。对于清洁的非重构表面,当每个元格上吸附一个分子或原子时,定义为单层吸附。例如,在 Ni(100)表面上,如果每两个 Ni 原子吸附一个未解离的 CO 分子,表面覆盖度则定义为 0.5 单层。

当覆盖率非常低时,有些吸附物会聚集在一起形成二维孤岛,这种情况是由于吸附物之间的短程吸引作用和沿表面容易迁移这两个因素造成的。随着覆盖率的提高,吸附物之间的平均间距降低到约 0.5 ~ 1 nm 时,相互作用将强烈地影响吸附层有序变化,有利于吸附物在表面上其他区域构形,其结果会进一步在整个表面上形成周期性重复元格。如原子氧在 Ni(100)面上有 1/4 单层吸附时便会形成有序排列,并以平方阵列吸附在 Ni(100)面空洞处,具有(2 × 2)吸附层结构。如果把覆盖率提高到 1/2 单层,这时又形成了一个新的带心的平方结构 c(2 × 2),如图 5.4(a)所示。

对于绝大多数非金属吸附质,在一个密堆积的金属表面上将不会被压缩成单层覆盖,因为彼此存在短程排斥而使原子间分开一定距离。如果把表面暴露在高压下,试图以此提高覆盖率,进而压缩覆盖层,其结果实际上不是出现停止吸附,就是出现吸附增原子扩散进入基底体内形成化合物。

当吸附质为金属时,因为吸附原子彼此之间的吸引作用比较强,并以共价方式相结合,所以易于形成密堆积覆盖层。如果覆盖层与基底金属原子的大小几乎相等,人们就会观察到单层(1 × 1)结构,即基底表面每一个元格被一个吸附原子占据,这是理想的外延生长;如果吸附质和基底原子的半径不完全相等,就会形成其他形式的吸附层,其具体结构将由吸附质共价密堆积距离决定。

在讨论吸附原子或分子的单层结构时,还应考虑吸附质之间形成强键对基底表面结构的影响。对于一个清洁表面,化学吸附层的存在会消除表面原子本身的弛豫,并常常可以观察到重构。其结果能使衬底表面原子回到类似体相的平衡位置。然而,吸附质也能诱导基底表面产生一个新的表面结构。例如在 300 K 温度下,低覆盖率氢会诱导 W(100)表面形成(2 × 2)重构。

当 Ni(100)表面上有 1/4 单层碳覆盖时,会在平行、垂直表面的两个方向上诱导顶层 Ni 原子重构。LEED 测定证明,其重构方式是包围碳原子的 4 个 Ni 原子相对于底层旋转约 20°,

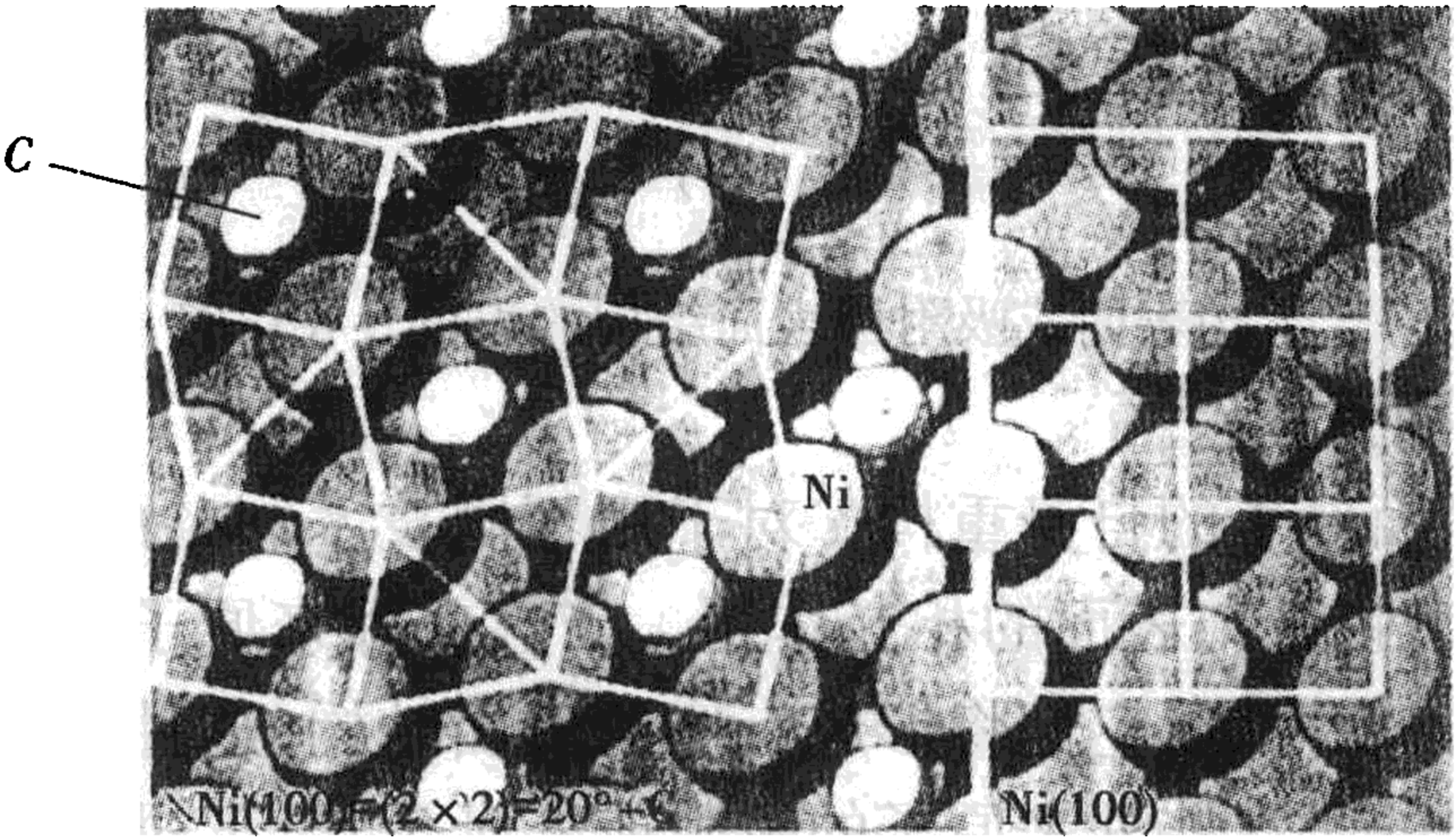


图 5.5 碳化学吸附诱导 Ni(100) 表面重构



如图 5.5 所示。对比左右两侧图可以看出:吸附碳之前的 Ni(100) 晶面顶层的 Ni 原子有正方形规则排列,还可以看到次表层原子的位置,化学吸附的碳原子落在 4 个 Ni 原子中间,并保持四重对称特性;但是很明显,基底 Ni 原子的排列在二维面上转动了约 20°。在垂直于晶面的方向上,也因为碳原子的吸附和成键作用,顶层和次表层 Ni 原子之间的距离也有变化,最终形成的表面结构可表示为 Ni(100)-(2×2)-20°-C。

(3) 表面偏析 (segregation)

对于合金,掺杂半导体和陶瓷加工中所用的添加剂及材料中的微量杂质,不论是掺杂物或添加剂,它们在加工过程中或在特定环境气氛作用下,其中某个元素或化合物会在表面发生富集(enrichment),如图 5.6 所示。图 5.6 代表由少量 A 和大量 B 组成的二元合金体系,经热处理后,其中含量较低的 A 元素在合金表面上却有很高的浓度。从合金表面的静态化学组成来看,表观上变成了“A 元素含量很高的合金”,这就是表面偏析现象。

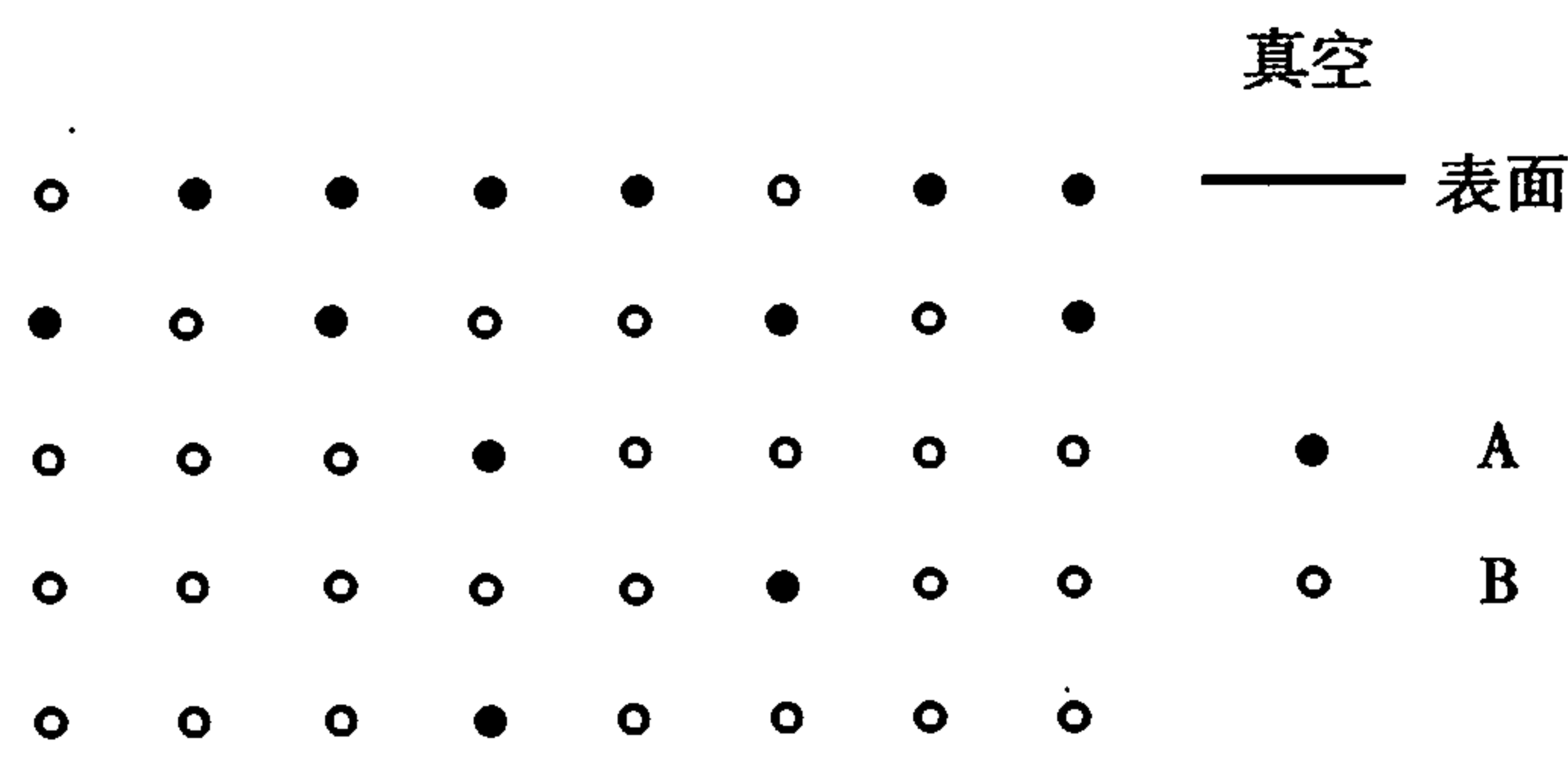


图 5.6 偏析表面原子富集示意图

这种因为偏析而改变了表面化学结构的现象,在合金材料、多层薄膜材料,尤其是金属氧化物掺杂中是比较普遍的。所以在研究材料表面物理化学问题时,不得不对偏析现象给予特别的重视,因为它直接影响材料的技术性能。例如,偏析会改变材料的抗氧化、抗腐蚀性能,改变机械、电、磁性质及表面黏结性能等,影响材料的灵敏性。

(4) 表面吸附反应

通常,材料和器件表面都处于大气或特定环境气氛,不可避免地要产生吸附,甚至与环境介质发生反应,形成新的物种(如铁表面吸附氧后成为铁的氧化物),从而完全改变表面的化学组成。其结果是,实际起作用的表面物理和化学性质可能完全不同于原始设计。表面吸附及可能的新产物对微纳米材料及器件的影响甚大。

5.2 表面缺陷与 TLK 模型

多晶块体或多晶薄膜原子的迁移速率比较高,扩散势垒要低于完备块状晶体,因此它们的扩散系数较大。与完备晶体相比,多晶薄膜中原子扩散系数随温度的变化比较缓和。

表面原子与薄膜及块体相比,所受到周围原子的势阱束缚更弱。原子主要通过表面缺陷迁移和扩散,所需克服的扩散活化能最低,扩散系数随温度变化更缓和。

笼统地说,一般固体材料表面可能存在如晶界、位错等宏观缺陷,也可能含有如 Frankel 和 Schottly 这类微观缺陷。但是,在讨论一个结构完整晶体的表面原子扩散时,我们将排除上述宏观和微观缺陷,把注意力置于单晶表面缺陷。

相对于一个三维完备的晶体,表面本身就是一种缺陷。在近 30 年中,广大表面科学家普遍采用 Gjostein 提出的 TLK 模型来阐述表面扩散现象。Gjostein 的模型如图 5.7 所示,它很好地概括了单晶表面上可能存在的各种缺陷类型。这是一个基于大量实验结果所得出的模型,能比较真实地反映实际表面可能存在的结构状态。

图 5.7 显示的晶体表面的缺陷结构包括:平整的平台(terrace)被一些单原子台阶(ledge)所隔开,在这些单原子台阶(monoatomic ledge)上因失掉一些原子而形成弯结(kink),或留下台阶增原子(ledge adatom);而在平台上往往又存在平台增原子(adatom)及平台空位(terrace vacancy)。我们取其中的平台、台阶及弯结这三个主要缺陷,并以它们英文名称的第一个字母 T,L,K 概括表面上的缺陷,这样便构成晶体表面缺陷的 TLK 模型。

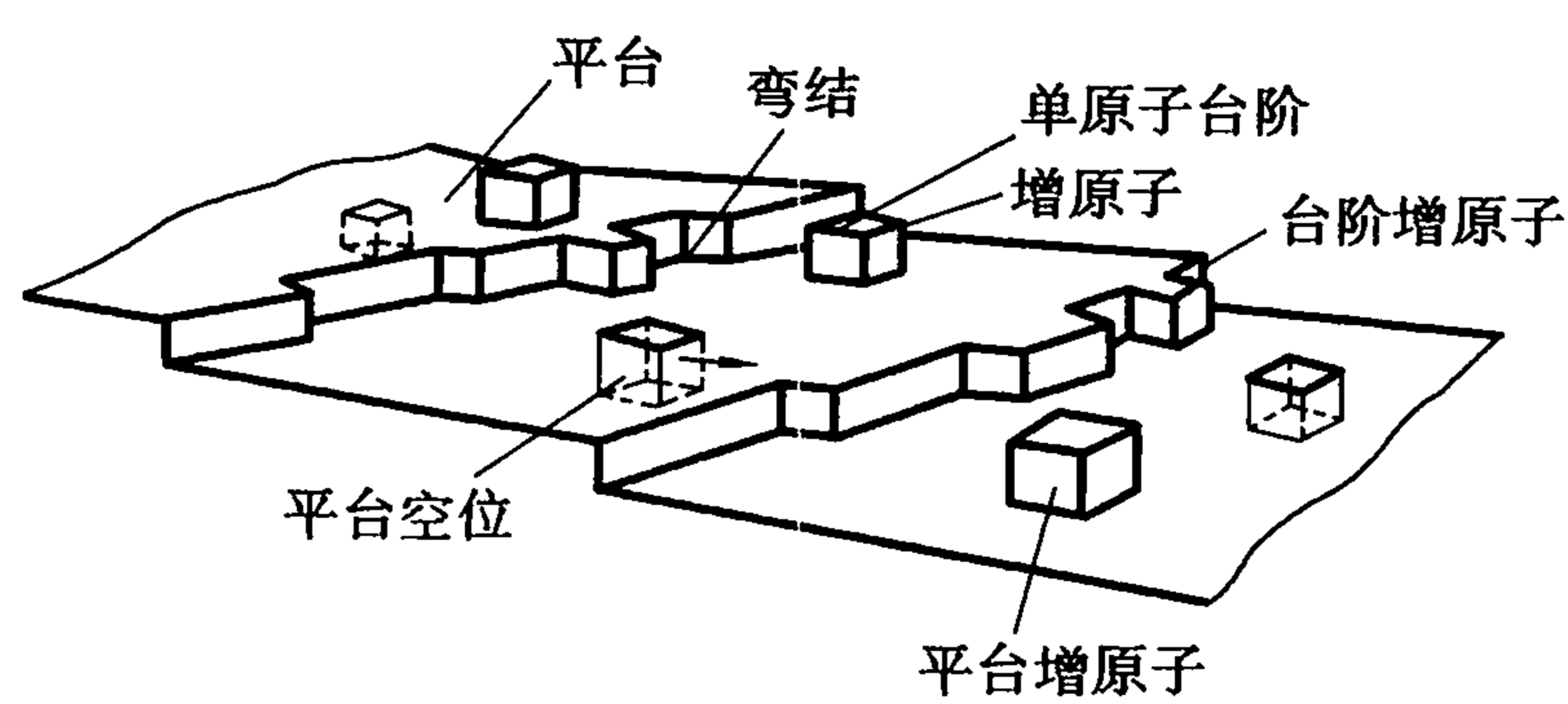


图 5.7 真实表面缺陷和 TLK 缺陷模型示意图

至于晶面上的台阶数、弯结数和空位数,则同晶体表面本身几何状况有关,主要是同晶面指数以及热涨落有关。对于一个确定的晶面,其缺陷浓度只是温度的函数,可用统计热力学方法计算。任何真实表面上,弯结、台阶和平台都有很高的平衡浓度,对于粗糙表面,有 10% ~ 20% 原子位于台阶处,有 5% 原子位于弯结处。通常也有人把台阶和弯结称为表面线缺陷,而把原子空位和增原子称为表面点缺陷。这两种缺陷会随着温度而变化。定性地讲,平台增原子和平台空位与相邻表面的键合强度要低于其他缺陷类型,因此这两种缺陷易于形成,并成为表面原子迁移和扩散的主要通道,也是人们讨论表面原子迁移扩散微观机制的主要依据。

人们讨论表面缺陷的意义,不只是为了研究表面扩散的微观机制。对于化学家,他们更重视的是不同表面缺陷对外来分子表现出的不同化学吸附和反应能力。对于过渡金属及其氧化物,有大量的实验结果表明,不同类型的表面缺陷,即不同的原子位置(atomic site),它们对分子的吸附能力差别很大,对于断开高结合能化学键(如 H—H 键, C—H 键, N—O 键, N≡N 键和 C—O 键)的能力也有很大的差别。这是由于不同缺陷处的原子几何结构不同,会造成相关原子局域电荷密度分布有很大变化;同时,不同的金属原子位置因电荷密度的重新分布而产生较大的表面偶极子,因此造成它们具有不同的反应能力。对于相同的分子,不同缺陷还会引起分子不同部位断键,因而形成不同的反应产物,这就是催化反应结构敏感性的物理起源。尽管微观上这些不同的原子位置处催化反应产物不同,通常宏观上测得的数据则是所有不同原子位置反应产物总和的平均值,当然很难确定每个原子位置上的基元反应。

### 5.3 表面原子扩散

第二次世界大战结束以后,原子沿表面迁移扩散问题的研究已取得相当大的进展,其核心基础应归功于人们在检测、跟踪原子迁移扩散技术方面的发明进步。1956 年,Erwin Müller 等又发明了场离子显微镜(FIM),随后这一技术被广泛地用于表面原子迁移扩散研究,至今已获得大量的定量数据。



近十多年扫描探针显微镜(SPM)的发展,提供了另一类具有原子分辨率的分析工具,并已被广泛应用于研究表面原子的迁移扩散。

作为认识表面原子迁移扩散的基础,FIM所提供的信息仍然是最完整,具有经典价值。

表面原子扩散包括表面同质原子扩散和表面异质原子扩散。对于基底表面上的外来异质原子,化学化工界习惯称其为吸附原子;在表面物理和其他技术学科中将晶体表面上自身缺陷原子(如图5.7所示)称为增原子。两种说法在讨论表面原子,不论是外来原子还是晶体表面自身原子扩散问题时,其含义都是一致的。本书将依据所讨论的学科、对象不同,适时采用“增原子”或“吸附原子”的概念。

### 5.3.1 表面原子扩散机制

在一定的温度下,一个完整晶体表面上的原子以 $\nu_0$ 频率振动。原子要能离开初始格点位置在表面上进行迁移扩散,首先必须克服和相邻原子间相互作用的能量势垒,从而摆脱束缚才能跳到另一个能量较低的位置,如图5.8所示。其中 $U_{\perp}$ 和 $U_{\parallel}$ 分别代表原子在法线方向和平行于表面方向上的振幅。由图5.8可见,实际上处于格点上的原子以每秒 $\nu_0$ 次的努力试图挣脱势垒高度 $W$ 的束缚,而跳跃到邻近位置。当热振动能量涨落供给原子足够大的能量时,原子便会离开原先格点,跨过势垒而达到另一个能量较低的相邻原子位置,这样在表面上形成一个增原子的同时留下一个空位,这就是最简单的表面原子自扩散模型。早在1973年,Blakely对表面原子迁移和扩散进行了详细的热力学分析。

由图5.8可见,一个以 $\nu_0$ 频率振动的原子能否逃离,将取决于能否克服迁移的势垒高度 $W$ ,可能逃离原位的机会为 $\nu$ ,它与其他参数之间的函数关系如下:

$$\nu = z\nu_0 \exp(-W/kT) \quad (5.2)$$

式中  $z$ ——该原子相邻的等同的位置数;

$k$ ——Boltzmann 常数;

$T$ ——热力学温度。

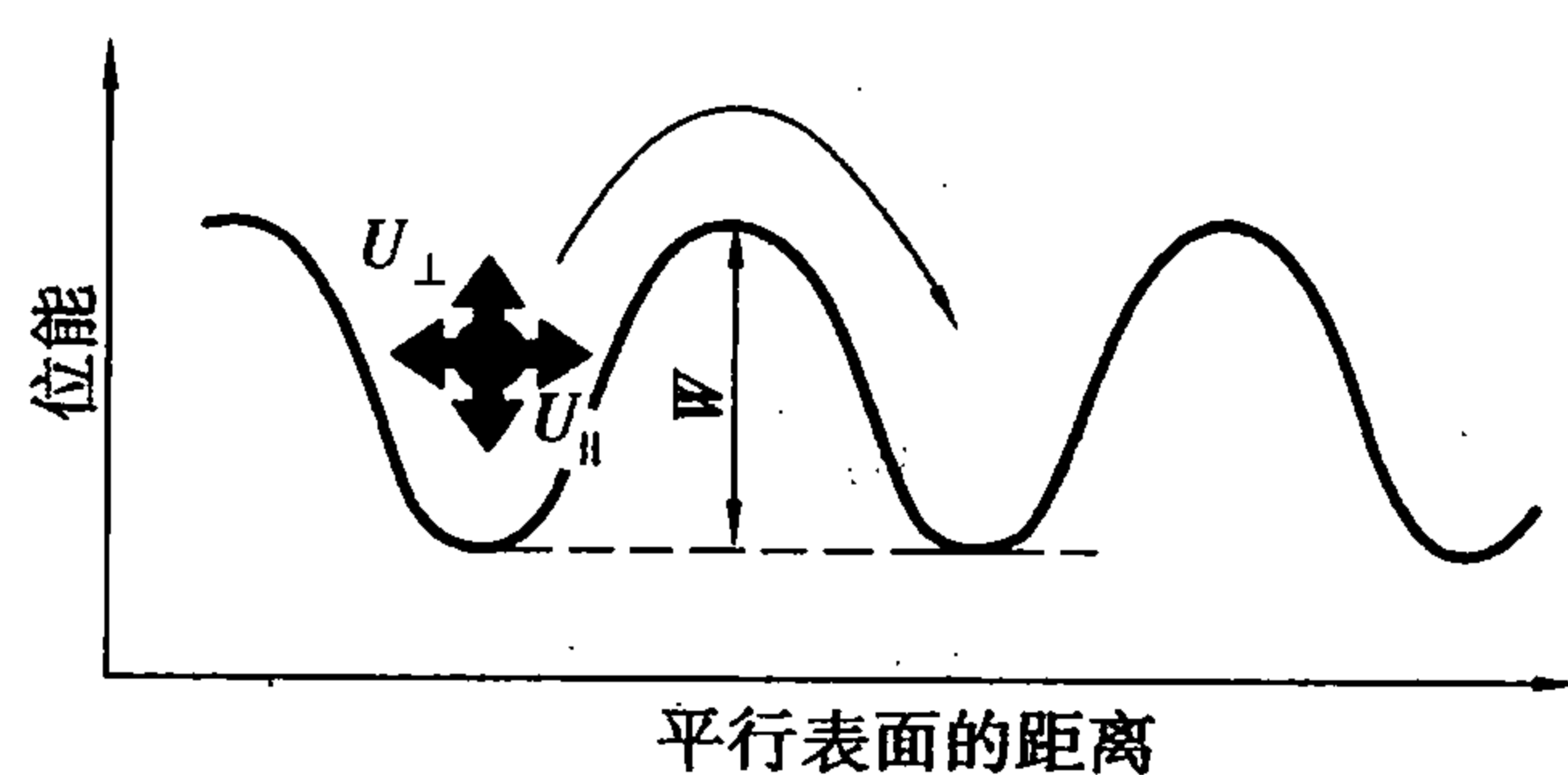


图5.8 表面原子振动及跨越势垒示意图

实际上,该方程式正是讨论表面原子扩散过程时普遍采用的随机行走(random walk)模型。

按随机行走模型,原子在时间 $t$ 内的均方位移 $\langle R^2(t) \rangle$ 可表示为

$$\langle R^2(t) \rangle = \nu d^2 t \quad (5.3)$$

式中  $d^2$ ——均方跳跃长度。

均方位移 $\langle R^2(t) \rangle$ 对时间的比例极限定义为含时扩散系数:

$$D(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{2bt} \quad (5.4)$$

式中  $b$ ——表面原子扩散过程中所涉及的维数。

对原子线性运动, $b=1$ ;对原子沿平面的二维运动, $b=2$ 。将式(5.3)代入式(5.4),其自扩散系数 $D$ 可表示为

$$D = \frac{\nu d^2}{2b} \quad (5.5)$$

式中  $D$ ——材料的属性,它的单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

如将式(5.5)带入式(5.3),并取 $b=2$ ,则可建立起均方根位移 $\langle R^2(t) \rangle^{\frac{1}{2}}$ 与扩散系数 $D$ 、

扩散时间  $t$  的函数关系:

$$\langle R^2(t) \rangle^{\frac{1}{2}} = (4Dt)^{\frac{1}{2}} \tag{5.6}$$

在此特别指出,式(5.6)所显示的均方根位移与时间平方根呈线性关系,是固态物质扩散运动的最基本特征。

图 5.8 和式(5.2)表明,扩散系数  $D$  与扩散势垒高度  $W$  有如下关系:

$$D = D_0 \exp(-W/kT) \tag{5.7a}$$

式中  $W$ ——扩散活化能,习惯用  $E_D$  符号代替。

因此式(5.7a)可写为更常见的形式:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \tag{5.7b}$$

两公式中的  $D_0$  称为前指数因子,  $E_D$  为扩散活化能。  $D_0$  和材料的表面特性有关,是研究扩散问题的最重要参数之一,它可以用过渡态理论(transition state theory)进行计算:

$$D_0 = \frac{\lambda^2}{2a} \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_d^*}{RT}\right) \tag{5.8}$$

式中  $\lambda$ ——原子跳跃距离;

$h$ ——Plank 常数;

$a$ ——对称数,对二维表面扩散,  $a = 2$ ;

$\Delta S_d^*$ ——表面扩散活化熵。

对式(5.7)两边取对数,作出  $\ln D(T) - 1/T$  的特征 Arrhenius 图,取直线斜率,即得到有关体系的扩散活化能  $E_D$ 。

5.3.2 晶面增原子扩散

实践中,可以运用适当的实验技术去测量一个实际体系的扩散系数及扩散活化能。表5.1 是用 FIM 观测并经整理得到的一组增原子表面扩散活化能,由此不难看出:

1) 对于 W 增原子,在自身不同晶面上的迁移扩散势垒是不相等的,从 W(011) 晶面上的 0.87 eV 降到 W(112) 晶面上的 0.57 eV,相差 0.3 eV。

2) 一种外来增原子,如 Re 在同一基底(W)不同晶面上的扩散活化能也有明显差别,从 W(011) 晶面的 1.04 eV 到 W(112) 晶面上的 0.88 eV,相差 0.16 eV。

表 5.1 用 FIM 观测到的单个增原子表面扩散活化能  $E_D$  单位:eV

晶面平台 增原子	W(011)	W(112)	W(321)	Ir (111)	Ir (113)	Rh (111)
W	0.87	0.57	0.84		0.99	
Re	1.04	0.88	0.52	1.17		
Ir	0.78	0.58			0.92	
Pt	0.6			<0.14	0.69	
Rh						0.24

此外,和扩散活化能一样,对于不同材料、同一种材料的不同晶面,其扩散系数前因子  $D_0$  数值也在改变。如 Re 增原子,在 W(112) 晶面上扩散时测得的  $D_0$  值为  $3.8 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  而

在 W(011) 晶面上的  $D_0$  值高达  $1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 相差近 5 个数量级。

### 5.3.3 晶体结构和扩散系数的定量表述

需要指出的是, 上述数据仅仅是以晶面上增原子这种表面缺陷作为主扩散机制确定的。通常由实验所测得的扩散活化能是表面上各种缺陷所引起的不同扩散机制的平均值。Gjostein 对体心立方(bcc)和面心立方(fcc)两种晶体结构的金属自扩散系数进行了仔细的测定和系统的总结, 所得结果如下。

#### (1) 体心立方金属

以测得的表面扩散系数  $D_s$  的对数为纵坐标, 以  $T_m/T$  为横坐标绘出实验曲线(其中  $T_m$  为金属熔点), 得到如图 5.9 所示的结果。图 5.9 直观地显示了温度对扩散系数的影响, 温度升高, 表面格点上原子的震动频率和振幅都加大, 原子逃离的几率增加, 其扩散系数随之增加, 这与式(5.7)结果相同。图 5.9 中金属 Mo 表面受到 C 污染, 污染程度分别为 0.02 和 0.003 单原子层, 由图可见 C 污染对 Mo 自扩散系数的影响。对于 Fe, W, Mo 这三种典型的体心立方金属, 实测扩散系数同温度有如下函数关系:

$$D_s = 1.0 \exp\left(\frac{-E_{D,2} T_m}{RT}\right), T/T_m < 0.75 \quad (5.9a)$$

$$D_s = 3.2 \times 10^4 \exp\left(\frac{-E_{D,1} T_m}{RT}\right), 0.75 < T/T_m < 1.0 \quad (5.9b)$$

式中,  $T_m$  为金属熔点,  $E_{D,1} = 146 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{k})^{-1}$ ,  $E_{D,2} = 77 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{k})^{-1}$ 。

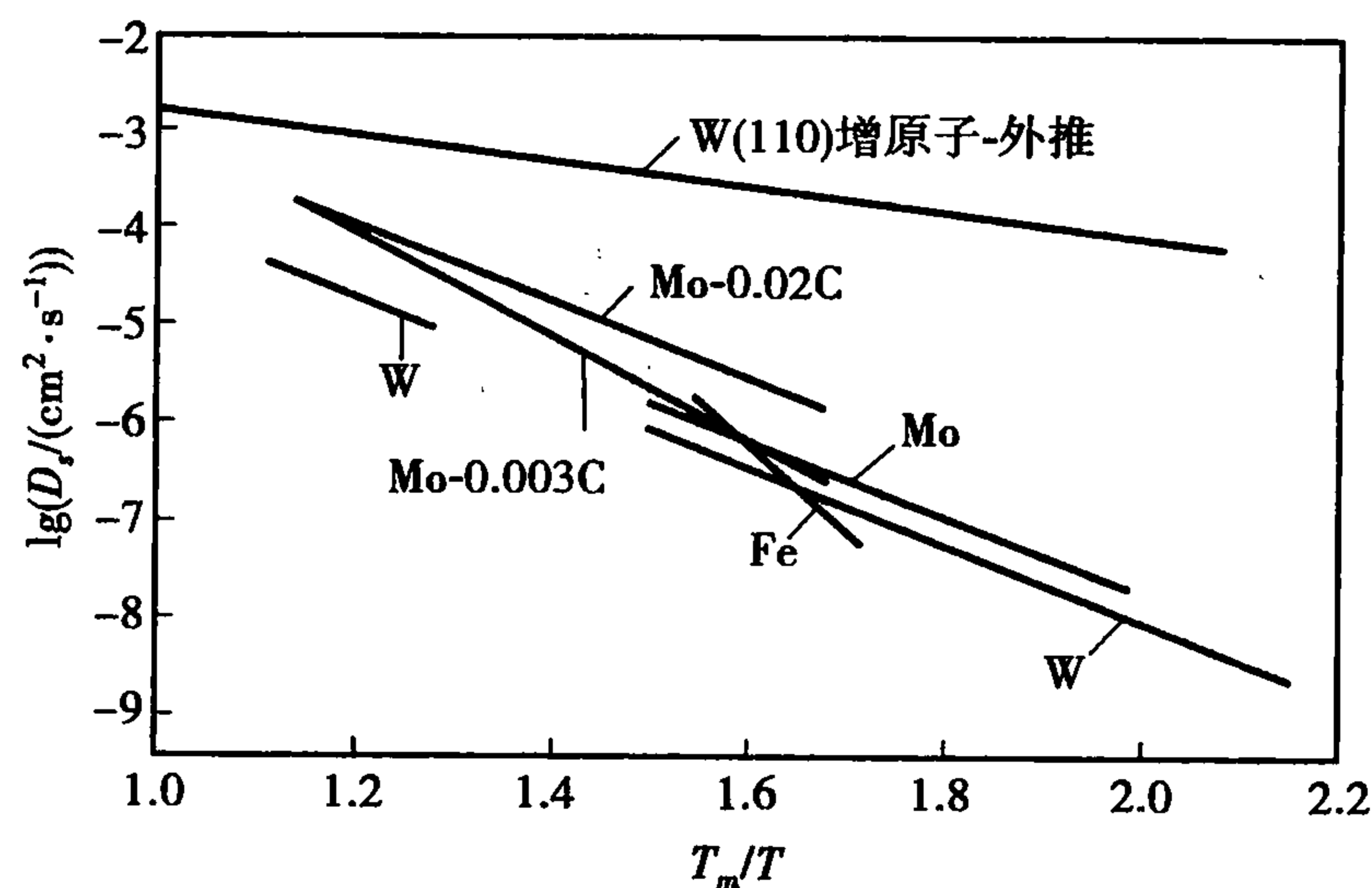


图 5.9 体心立方金属表面自扩散系数和  $T_m/T$  的函数关系

#### (2) 面心立方金属

用同样的方法将所测得的表面扩散系数  $D_s$  和温度  $T$  建立如下经验方程为

$$D_s = 0.014 \exp\left(\frac{-E_{D,2} T_m}{RT}\right), T/T_m < 0.77 \quad (5.10a)$$

$$D_s = 740 \exp\left(\frac{-E_{D,1} T_m}{RT}\right), 0.77 < T/T_m < 1.0 \quad (5.10b)$$

式中,  $T_m$  为金属熔点,  $E_{D,1} = 125 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{k})^{-1}$ ,  $E_{D,2} = 54 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{k})^{-1}$ 。

由上可以看出, 表面扩散的表观活化能  $E_D$  随温度  $T$  的增加而提高。式(5.10a)和式(5.10b)所代表的实验结果见图 5.10 所示的曲线。图中  $D_s$  随  $T_m/T$  非线性变化, 以  $T_m/T =$

0.77为界。

图 5.9 和图 5.10 的实验结果不仅显示温度对扩散系数的直接影响,更重要的是扩散系数  $D_s$  随温度的变化意味着表面微观扩散机制也在随温度改变;同时也显示表面污染物 C 可能对扩散机制产生影响。

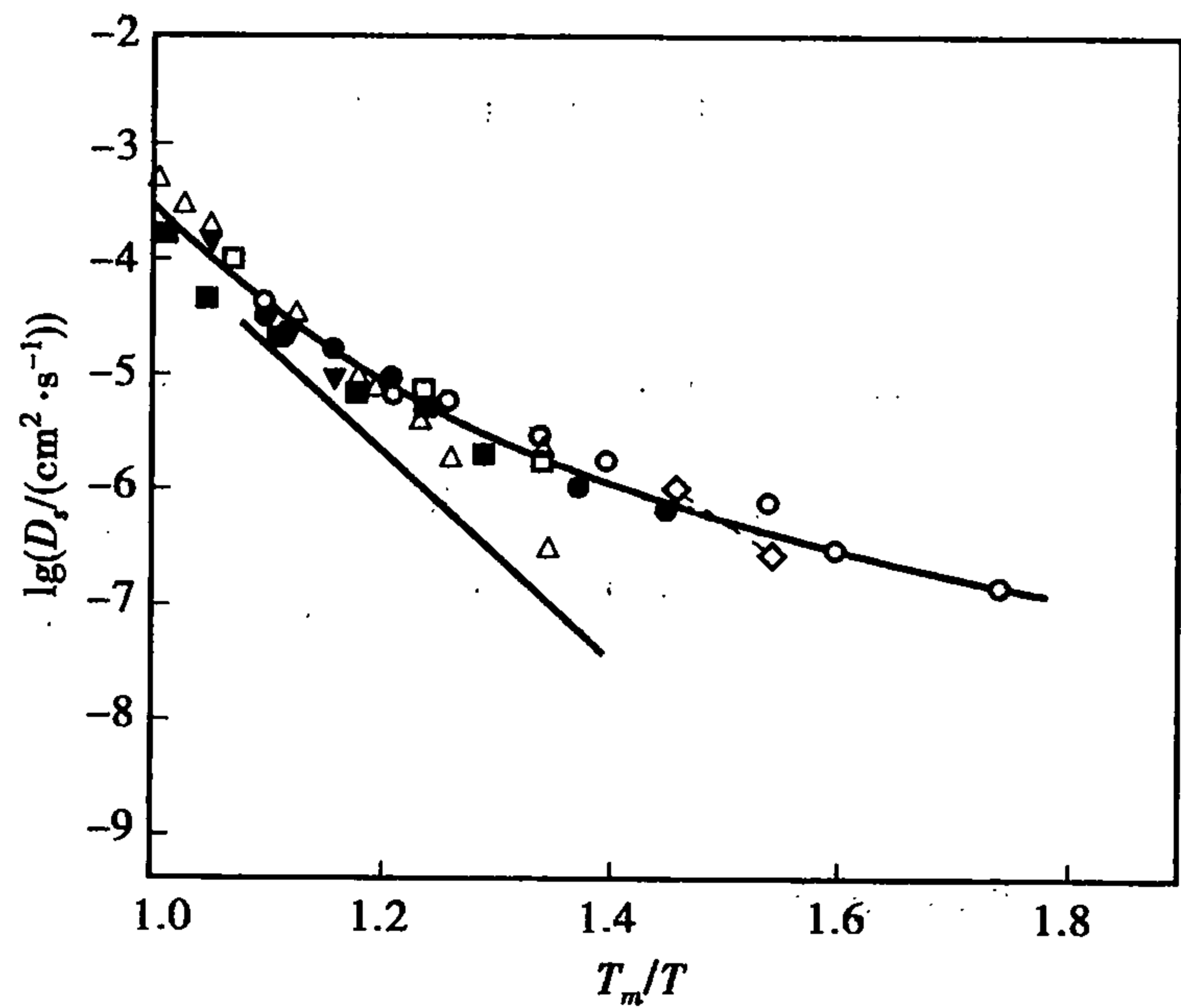


图 5.10 面心立方金属表面自扩散系数和  $T_m/T$  函数关系

在低温下,增原子与表面上相邻原子的交换是原子转移的主要机制,即增原子对扩散起主导作用。这种情况下,扩散活化能较低。

在高温下,由热所引起的表面粗糙化导致表面有更多的空位缺陷形成,这时表面空位将主导表面上原子的迁移与扩散,形成了空位微观扩散机制。以空位缺陷主导的扩散,所需要的活化能比较高。

总之,通常增原子扩散要比空位扩散容易,即便是同一种金属、同一单晶体表面上的情况也是如此。在相同温度范围内,增原子扩散活化能要比空位扩散活化能低。Cu(110)晶面上测量结果,见式(5.11)进一步证明这一结论。

$$D_{(110)}^{\text{adatom}} = 6.2 \times 10^{-3} \exp[-63.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT] \quad (5.11a)$$

$$D_{(110)}^{\text{vacancy}} = 2.45 \times 10^{-3} \exp[-78.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT] \quad (5.11b)$$

式中,扩散系数  $D$  右上角标注的 adatom 和 vacancy 分别表示 Cu(110)晶面增原子扩散系数和空位扩散系数;能量单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$  为摩尔气体常数( $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $T$  为热力学温度。

5.3.4 晶面指数对自扩散的影响

Ayrault, Ehrlich 等用 FIM 对金属 Rh 的不同晶面上单个 Rh 增原子的扩散进行了测定和计算,得到如图 5.11 所示的结果。注意,纵坐标中  $Nl^2$  项是扩散的另一种表示,它代表  $N$  个原子和随机行走均方距离  $l^2$  的乘积。Rh 是面心立方晶体, Rh(100)面上原子迁移扩散活化能最大,  $E_m$  值达到 0.87 eV;而 Rh(111)面为原子尺度的粗糙面,其扩散活化能只有 0.15 eV。

Kellogg 进一步对 Rh, Pt 两个体系的自扩散活化能和晶面指数的对应关系作了如图 5.12 所示的处理。对于 Rh,在 Rh(111)平面上增原子的扩散势垒确实很低,而在 Rh(100)表面上扩散势垒则相当高。至于有点褶皱的 Rh(311), Rh(110)和 Rh(331)表面上,增原子的运动则



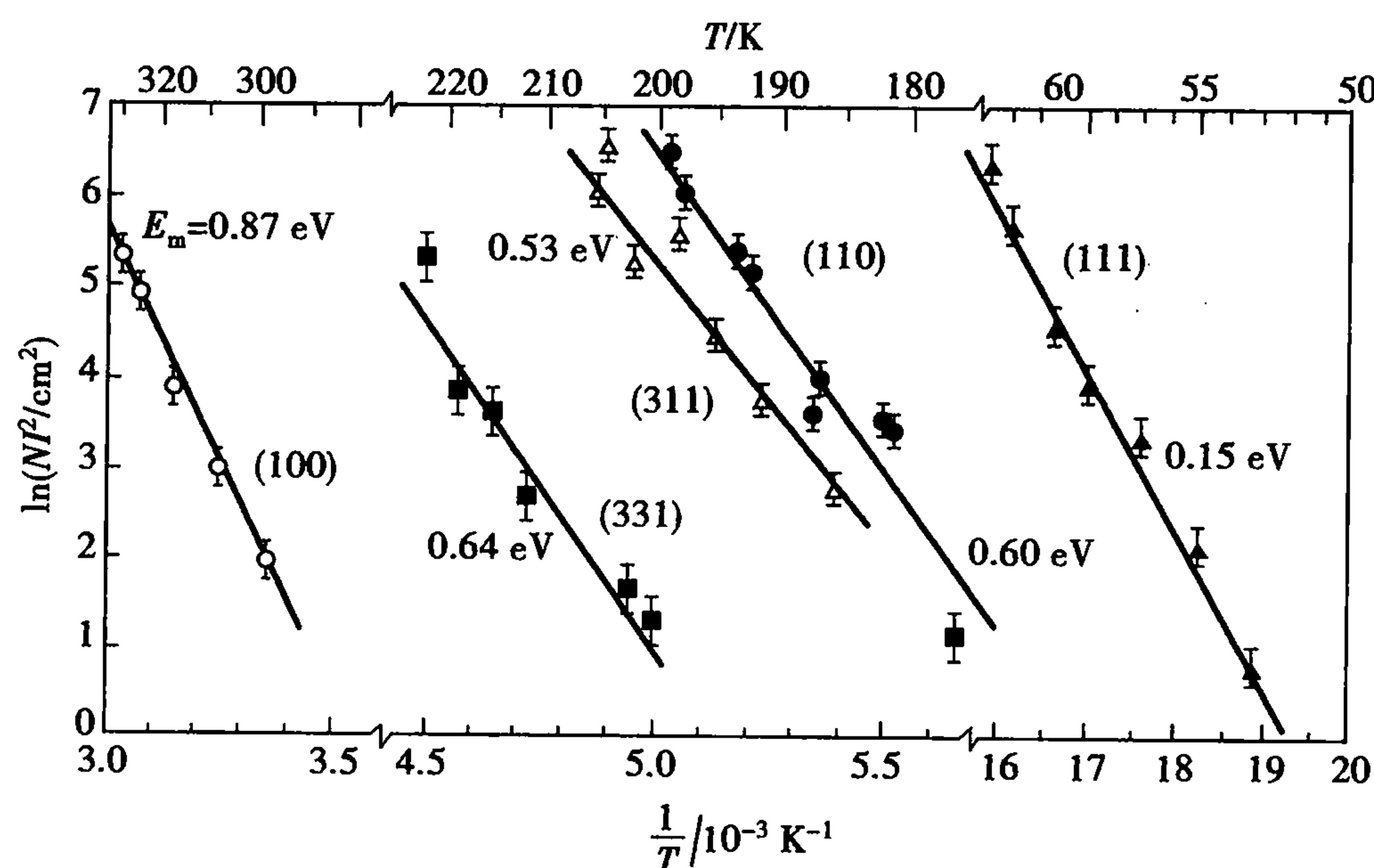


图 5.11 由 FIM 测得的位于各单晶表面上 Rh 原子自扩散常数 Arrhenius 图是一维的,即原子被限制在表面沟槽内,因此在这些晶面上扩散势垒的数值是相近的。

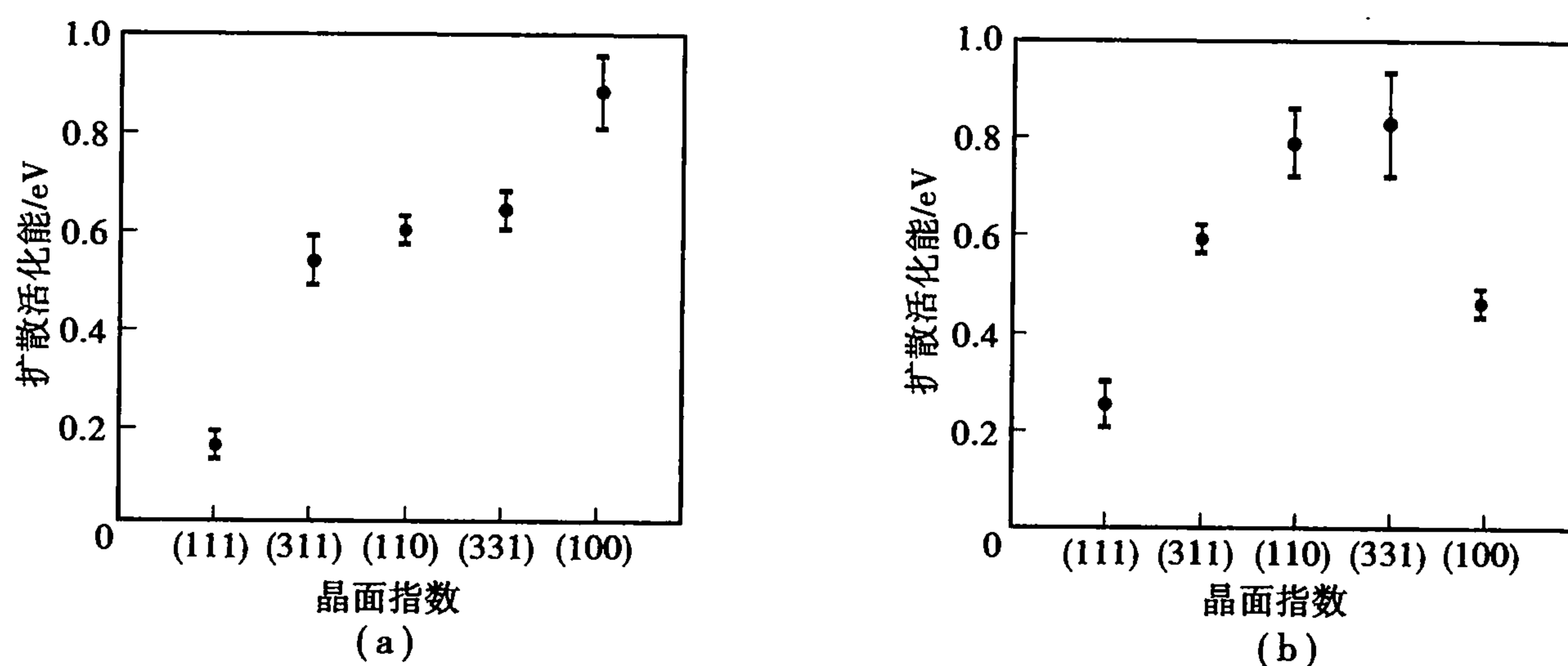


图 5.12 表面增原子自扩散活化能同晶面指数关系  
(a) Rh-Rh(晶面) (b) Pt-Pt(晶面)

另一个是金属 Pt, 它的自扩散势垒随晶面的变化如图 5.12(b) 所示。Pt 与 Rh 有相同的晶体结构, 因此它的自扩散活化能随晶面的变化与 Rh 大同小异。但是, 对比图 5.12(a) 和图 5.12(b), 不难看出, Pt(100) 和 Rh(100) 晶面的自扩散明显不同, Pt(100) 晶面上的自扩散势垒要低于 Rh(100)。

### 5.3.5 增原子种类对扩散参数的影响

#### (1) 基底晶面结构对扩散参数的影响

基底表面上异质原子的迁移扩散运动主要取决于基底晶面结构, 同时也会涉及异质原子的内聚力及其同基底表面原子的成键作用。Ehrlich 对 Re 在 W(211) 面上的迁移过程进行了 60 s 连续跟踪分析, 得到如图 5.13 所示的三阶段成像图。W(211) 面上的 W 原子在图中表现为黑暗区, 白亮点代表 Re 原子。图 5.13 清楚的显示, 在有沟道的 W(211) 晶面上, Re 原子向 (111) 晶面方向的迁移比向 (100) 晶面方向迁移要快得多。

#### (2) 增原子体相升华能对扩散的影响

关于晶面指数以及外来增原子结合能对迁移扩散的影响, Kellogg 对一组实验数据作了很

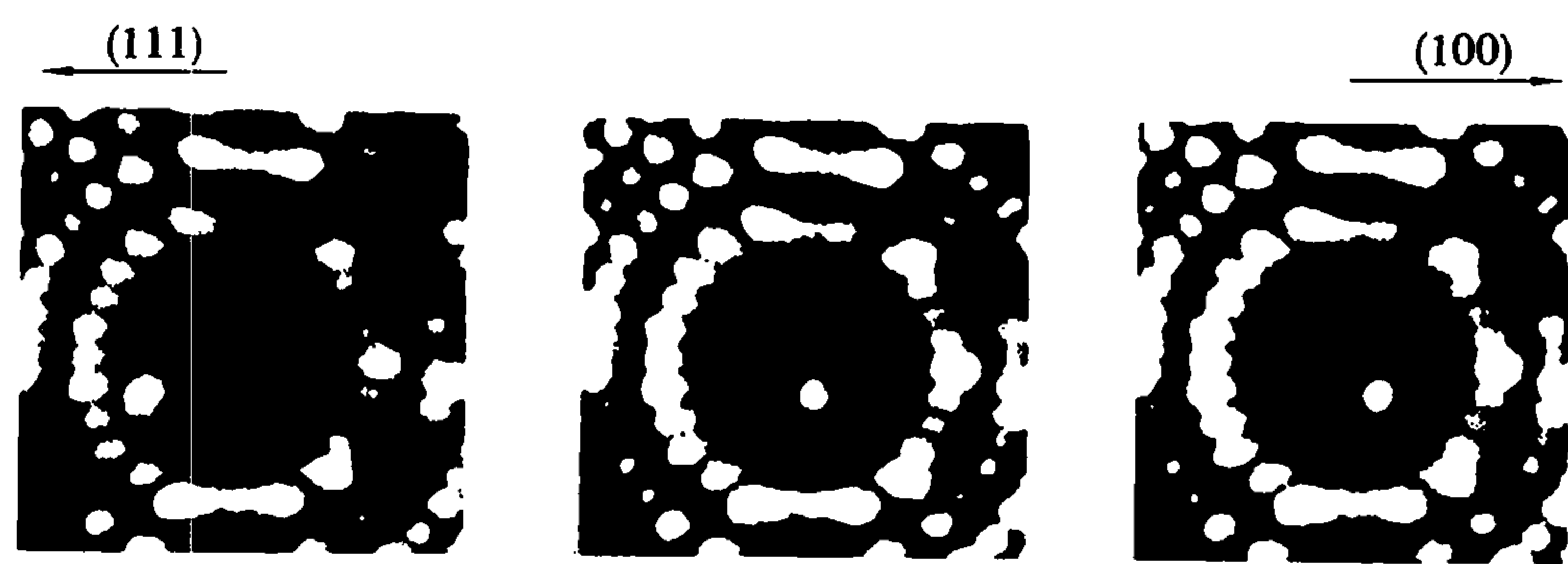


图 5.13 327 K 时 Re 在 W(211) 表面上迁移 60 s 内的 FIM 图像

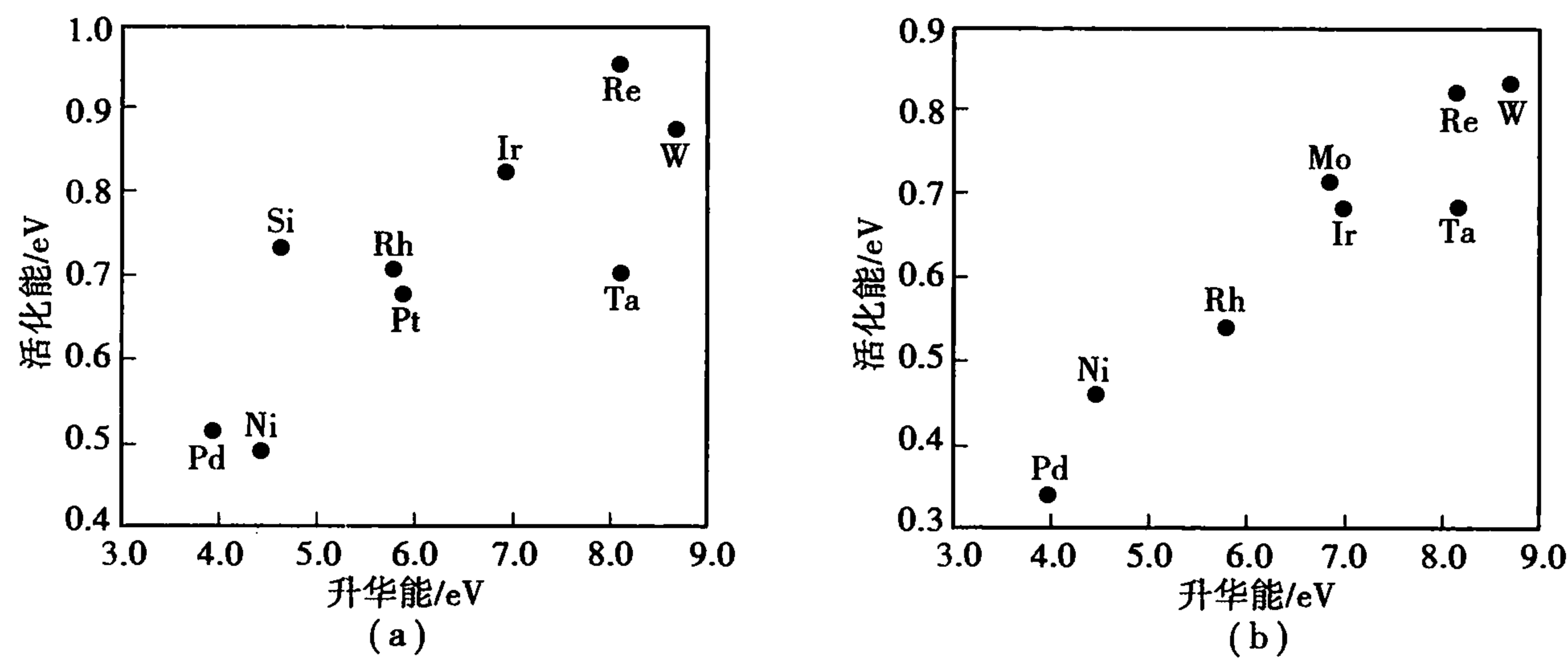


图 5.14 W 晶面上不同增原子表面扩散活化能和增原子体相升华能的函数关系  
(a) W(110) 晶面上扩散 (b) W(211) 晶面上扩散

好地总结与说明,其结果如图 5.14 所示。图 5.14 (a) 和图 5.14 (b) 分别代表有关元素在 W(110) 和 W(211) 晶面上扩散时,其势垒高度与增原子体相升华能的关系。由图 5.14 可见,外来原子的升华热越高,它在 W 表面上的扩散势垒就越大。事实上,升华能在数值上和增原子的结合能比较接近,且两者均随脱附物种的熔点升高而增加。这样,便可建立异质金属原子扩散活化能与它们结合能之间的对应联系。

实验结果为分析异质金属在基底金属表面上的扩散提供两条经验规则:①表面扩散势垒一般约为增原子体相升华能的 10%,或为增原子结合能的 10%;②通常增原子的熔点越高,其表面扩散势垒也就越高,唯一例外的是金属 Ta,如图 5.14 所示。

(3) 成键强弱对扩散的影响

不同原子之间的成键强弱是不同的,因此,在相同基底表面上异质增原子的迁移必然存在差异。Wang 和 Ehrlich 采用 FIM 技术对 W(211) 晶面上 W, Rh, Re, Ir 和 Mo 等金属原子的迁移进行了系统的研究,分别总结出如下扩散系数经验方程(1 cal = 4.816 J):

W-W(211)  $D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 0.0077 \exp[-19.0(\text{kcal})/RT]$  (5.12a)

Re-W(211)  $D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 0.0073 \exp[-19.2(\text{kcal})/RT]$  (5.12b)

Mo-W(211)  $D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 0.0020 \exp[-16.4(\text{kcal})/RT]$  (5.12c)

Ir-W(211)  $D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 0.0061 \exp[-15.4(\text{kcal})/RT]$  (5.12d)

Rh-W(211)  $D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}) = 0.0033 \exp[-12.4(\text{kcal})/RT]$  (5.12e)

这组方程中各参数的单位与式(5.11)中相同。这组方程显示,在 W(211) 晶面上,W, Re, Mo, Ir, Rh 原子扩散指数前因子相差不大,这可能和它们的原子半径、离子半径比较接近有关,也同 W(211) 晶面扩散通道结构特点有关;但是,它们的扩散活化能有较明显的差

别。要准确说明这几种异质原子扩散活化能的差别是比较困难的,因为不仅涉及这些元素增原子本身的几何、电子结构,还要涉及在 W(211) 晶面上它们与 W 原子相互作用的强度。但是,从常规物化常数(如图 5.14)分析,也会发现其中一些可能的影响因素。Re 和 W 熔点比较接近(3 160 °C 和 3 310 °C),熔化热也很接近( $33.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $35.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),原子间的成键强度比较相近,因此 W, Re 两者的扩散活化能数值比较接近。而 Mo 和 Ir 两者的熔点(2 610 °C 和 2 443 °C)较 W 要低,熔化热( $27.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )也较 W 低,所以这两种元素的增原子在 W(211) 晶面上的扩散活化能彼此接近,与 W 自扩散活化能差值分别为  $2.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $3.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Rh 原子则有最低的熔点和升华能,因此它在 W(211) 晶面上迁移时有最低的活化能。

### 5.3.6 表面多原子、分子迁移扩散

前面讨论的单个增原子的表面迁移扩散属于材料表面物理的基础研究内容。20 世纪 70 年代以后,更多的表面扩散研究转向接近实际应用的基础性课题,讨论的体系集中在表面上原子簇、分子的扩散特性、扩散中原子之间的相互作用等;讨论的内容更多地涉及异质原子在不同基底表面上的吸附、扩散和重构。显然,前者是基础理论研究的深入与发展,而后者更多地涉及催化吸附和薄膜制备工艺等。

对于近 20 年的研究,我们可以查到大量的基础性研究论文,但却很难找到实际体系扩散问题研究的报告,特别是涉及微电子研究开发和实用军事技术领域中的扩散问题的讨论、分析,很难查到有价值的参考文献,这已是一个不争的事实,因为其中隐含有表面原子迁移扩散研究的重大技术价值。

#### (1) 表面原子簇的迁移扩散

实际过程中,表面扩散不是单个增原子的行为,而是在一定覆盖度下多个原子或多个分子沿表面的集体位移。那么这种情况下,表面扩散会有哪些新特点呢?

Ehrlich 研究小组首先做了一个最简单的对比实验。用 FIM 对单 Re 原子及 Re 二聚原子沿 W(211) 晶面扩散系数随温度的变化进行了测定,其结果如图 5.15 所示。该图表明,在 W(211) 晶面上 Re 二聚原子扩散系数,比单个 Re 原子扩散系数高出 40% ~ 50%,二聚体 Re 的扩散活化能  $E_d$  比单个 Re 增原子低 0.07 eV。这两种情况下的指数前因子也不相同,相差近 5 倍,但它们的扩散系数随温度变化的规律基本上是一致的。

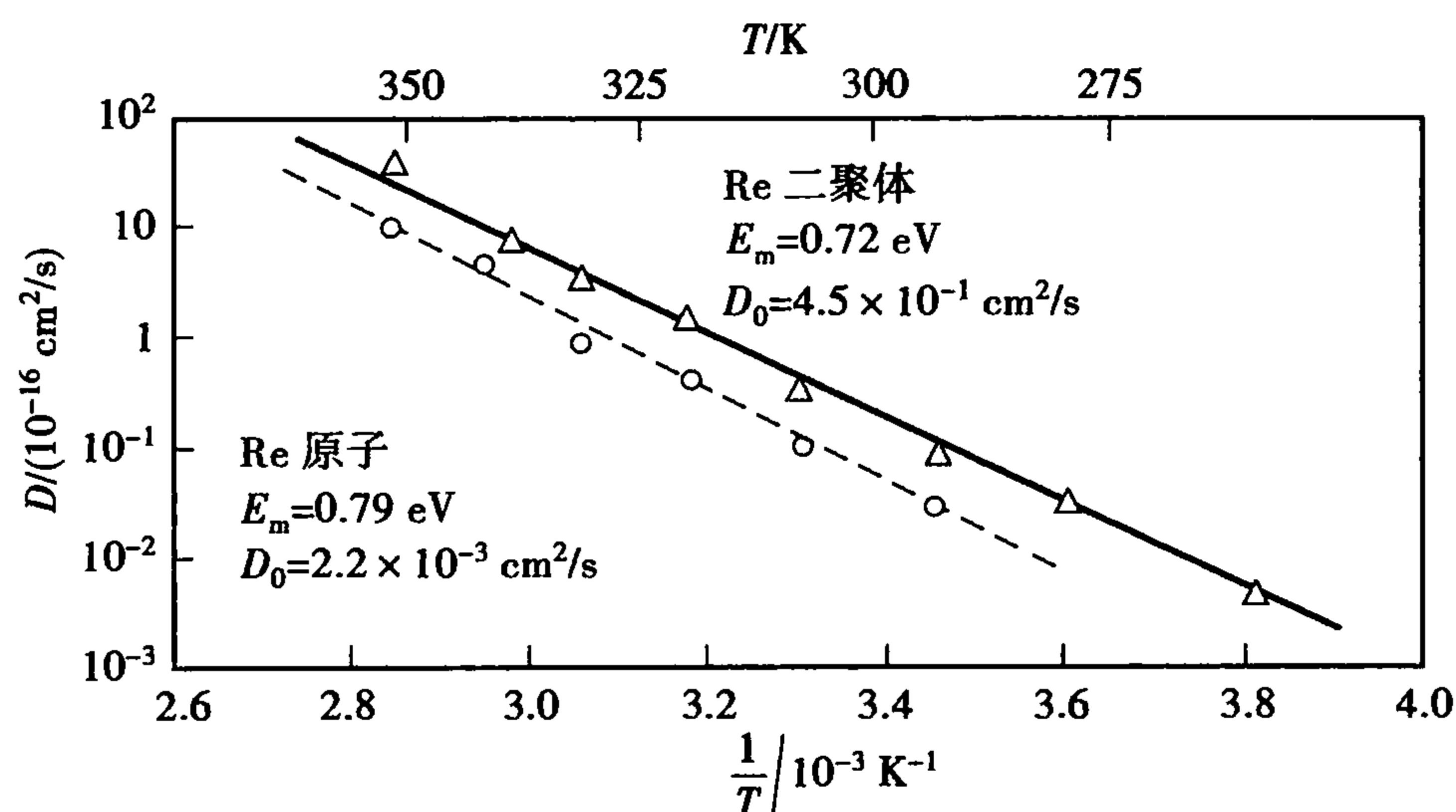


图 5.15 单个 Re 原子及二聚体在 W(211) 晶面扩散的 Arrbenius 图对比

Kellogg 同时对 Rh(100) 晶面上含有 2 ~ 12 个 Rh 原子的原子簇迁移率进行了 FIM 研究, 发现表面扩散活化能随原子簇尺寸改变表现出振荡特性。正方形或长方形密实几何结构的原子簇沿表面迁移所需活化能很一致, 但都高于周边带有额外原子时所需的活化能。显然, 以偶数原子构成的原子簇周边易形成规整的多边形结构, 而奇数原子则易有额外原子, 或许这就是 Rh 原子簇迁移所需活化能随 Rh 簇原子数呈振荡变化的物理原因之一。

Ehrlich 研究组用同样的方法对 2 ~ 13 个 Ir 原子在其(111)晶面上的扩散进行了考察, 对原子簇中的 Ir 原子结构进行了详细的测定, 其主要结果可概括如下:

①发现表面 Ir 原子簇的增加并不提高基体表面的覆盖率, 而是引起 Ir 正常面心立方结构的形成。从四聚到 13 个原子簇  $\text{Ir}_{13}$ , 这种原子尺度的加大, 有利于形成具有最大近邻数的密实结构。

②通过测量这些原子簇的解离温度, 揭示了原子簇的内聚作用与尺度的一般依赖关系。也就是说, 从二聚体到三聚体, 其键能急剧增加; 到了四聚体, 其键能则下降, 然后再上升; 当簇内含有 5 个以上 Ir 原子时, 键能对原子簇尺寸的增加就不那么灵敏。令人惊奇的是, 内聚能的大小只有块体时的 1/4。能够观测到原子簇解离前在表面上的扩散, 其运动势垒的变化趋势与原子簇解离时的情况相似。但是, 对于小的原子簇, 活化能上升趋势要比解离时缓慢得多。从二体到五体 Ir 原子簇扩散特征的定量测定, 再次发现四聚体扩散活化能异常低, 而指数前因子对原子簇的大小并不敏感。这表明, 不论簇中原子数有多少, 它们的扩散机制是相同的。

③观察低温下原子簇的运动, 以认识原子簇扩散的特点, 发现它们的扩散仍然是经过一系列单个原子的跳跃过程。由此可见, 尽管表面扩散是简单过程, 但是原子簇的内聚性质对结构十分敏感。

(2) 表面覆盖率的影响

在表面吸附或气相沉积过程中, 外来原子在吸附的同时, 还要沿基底表面扩散。这种异质原子在表面上扩散的速率必然要受到自身覆盖率的影响。考虑到吸附物覆盖率  $\theta$  的影响, 可以把扩散系数方程表示为

$$D(T, \theta) = D_0 \exp \left[ - \frac{E_D^*(\theta)}{kT} \right] \tag{5.13}$$

进一步可将  $E_D^*(\theta)$  的函数关系近似表示为

$$E_D^*(\theta) = E_D^*(0) + \frac{z\omega}{2} \left\{ 1 - \frac{1 - 2\theta}{\sqrt{1 - 4\theta(1 - \theta)B}} \right\} \tag{5.14}$$

式中  $E_D^*(0)$ —— $\theta = 0$  的扩散活化能;

$z$ ——最近邻空位数;

$\omega$ ——吸附粒子之间的相互作用能量;

$B$ ——表示吸附物短程有序的参数,

$$B = 1 - \exp(\omega/RT)$$

显然, 随着表面吸附原子数的增加和相邻空位的减少, 已停留在表面上的原子的扩散难度将增加, 因为随之而产生的各种相互作用将变得越来越复杂。图 5.16 所示为吸附在 W(110) 晶面上的氧原子扩散系数和扩散活化能随覆盖率  $\theta$  的变化。这组实验结果表明: 当  $\theta < 0.3$  时, 氧原子沿 W(110) 晶面扩散系数随  $\theta$  增加呈线性快速增长, 而氧原子的扩散活化能随  $\theta$  增



加呈缓慢增长。当覆盖率  $\theta$  由 0.3 提高至 0.6 时, 氧原子的扩散系数恒定在  $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 而氧原子的扩散活化能则由约  $15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  升高到  $22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。显然, 氧原子的扩散系数和扩散活化能随覆盖率  $\theta$  的变化各自服从不同的规律。当  $\theta > 0.3$  后, 随覆盖率的进一步增加, 在 W(110) 表面上有较多氧原子存在, 导致扩散势垒, 即扩散活化能有一定的增加, 但并不影响扩散过程。其微观机制尚待进一步研究。

(3) 污染物对表面扩散的影响

材料表面一旦受到另一种外来物的污染, 会改变原始清洁表面的结构及表面势阱分布, 因而对表面上主扩散元素的迁移运动必然产生影响。Xiao 等对 S 元素污染后的 Ni(110) 晶面上 CO 扩散做了详细测定, 发现当 Ni(110) 表面上只要有单层的百分之几的 S 的覆盖时, 对 CO 的扩散就会产生阻碍作用。同时也观测到, 在受 S 污染表面上, CO 沿着不同晶面取向的扩散所受到的影响程度也不同。如果对样品进行高温退火处理, 还发现 S 对 CO 扩散的影响将进一步加大。这是由于 S 优先吸附在晶面台阶等较活泼位置, 从而导致 CO 扩散时有更高的能量势垒。表 5.2 中只列出温度相近条件下一部分扩散系数的实测结果。

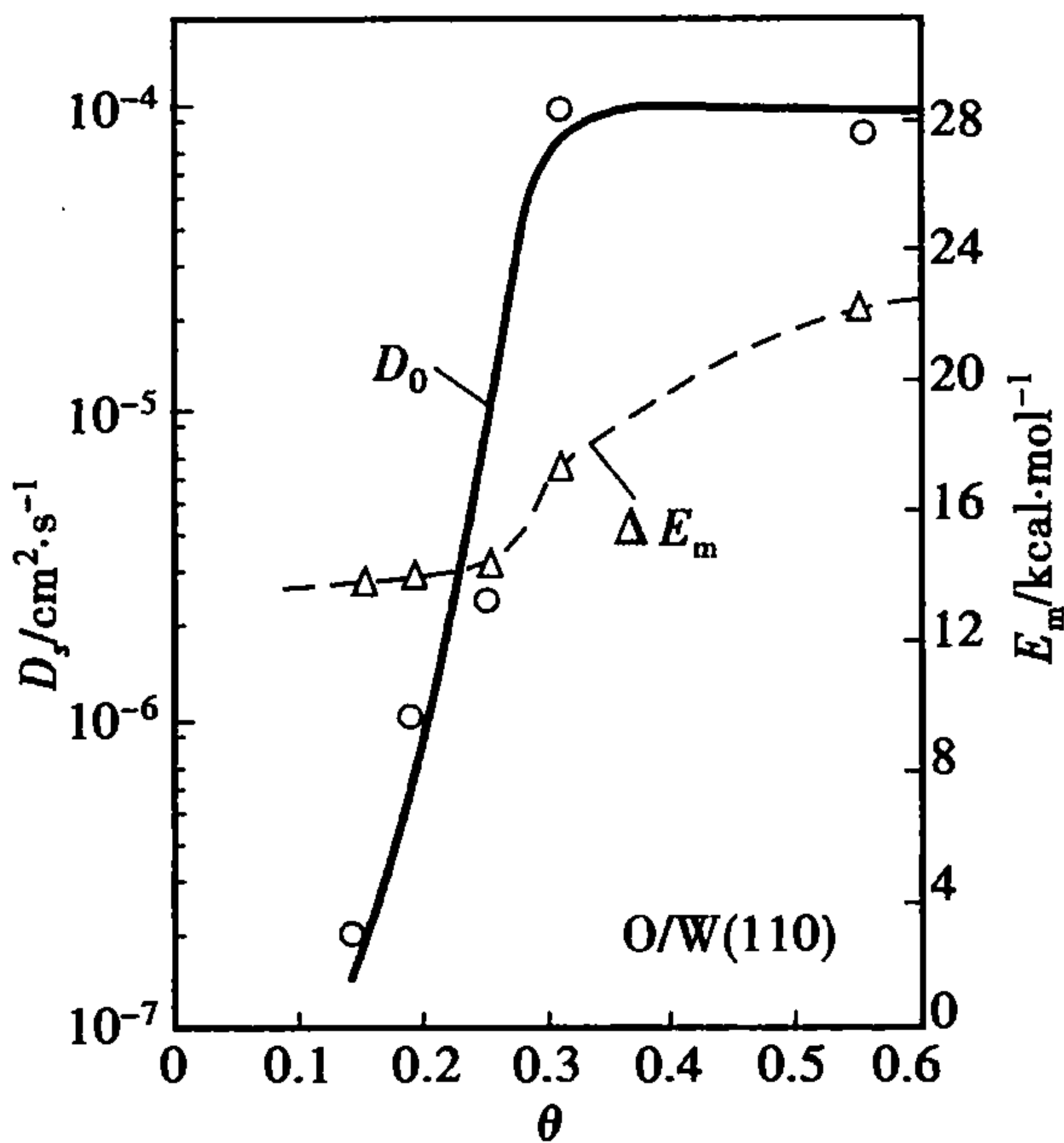


图 5.16 O/W(110)体系氧原子表面扩散系数和扩散活化能随覆盖度  $\theta$  的变化

表 5.2 Ni(110)表面 CO 扩散系数随 S 污染量的变化

晶面取向	S 覆盖率/%	温度/℃	扩散系数 $D_s / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$[\bar{1}\bar{1}0]$	0	-90	$1.6 \times 10^{-10}$
$[\bar{1}\bar{1}0]$	1	-90	$1.1 \times 10^{-10}$
$[\bar{1}\bar{1}0]$	2	-90	$5.1 \times 10^{-11}$
$[\bar{1}\bar{1}0]$	5	-90	$9.0 \times 10^{-12}$
$[\bar{1}\bar{1}0]$	10	-90	$4.7 \times 10^{-12}$
$[\bar{1}\bar{1}0]$	20	-75	$7.6 \times 10^{-13}$
$[001]$	0	-65	$3.2 \times 10^{-11}$
$[001]$	2	-65	$1.2 \times 10^{-11}$
$[001]$	5	-60	$6.3 \times 10^{-12}$
$[001]$	10	-60	$3.1 \times 10^{-12}$
$[001]$	20	-60	$1.3 \times 10^{-12}$

(4) 表面扩散问题的复杂性

前面以几例说明表面扩散的一般特点。实际表面存在各种不同类型的缺陷及缺陷数量, 致使它们对表面扩散产生更复杂的影响, 如台阶、弯结对表面扩散的影响, 成键对表面扩散的影响, 增原子与基底表面原子的交换作用对表面扩散的影响等。这种情况下表面原子或分子

的迁移扩散现象将更为复杂,这里不再讨论。

## 5.4 材料表面电子结构

### 5.4.1 从原子轨道分裂能级到固体能带

人们已经能用严格的原子论来描述孤立原子的电子结构。按照经典的 Bohr 模型,原子是由原子核及绕核作运动的电子所组成。这些电子分别处于能量不等的  $s, p, d$  等轨道,即处于不同的分裂能级,如图 5.17 右侧所示。但是,随着众多原子相互接近、原子间距接近到晶格常数而形成固体时,每个原子的外壳层电子轨道相互重叠而形成能带,来自各原子相同轨道上的电子混合而形成“公有化”,并形成特定的电子状态密度分布。图 5.17 左侧图所示的是由大量共价元素原子(如 Si, Ge 等)的  $s, p$  轨道杂化形成的能带结构。其中价带填满电子,导带则是空的,即在通常条件下不含电子。价带和导带之间有一大小等于  $E_g$  的能量间隔,称为带隙,它表示把价电子激发到导带所需要的最低能量。上述是对固体能带形成的定性理解,下面将以量子力学方式对能带形成做进一步说明。

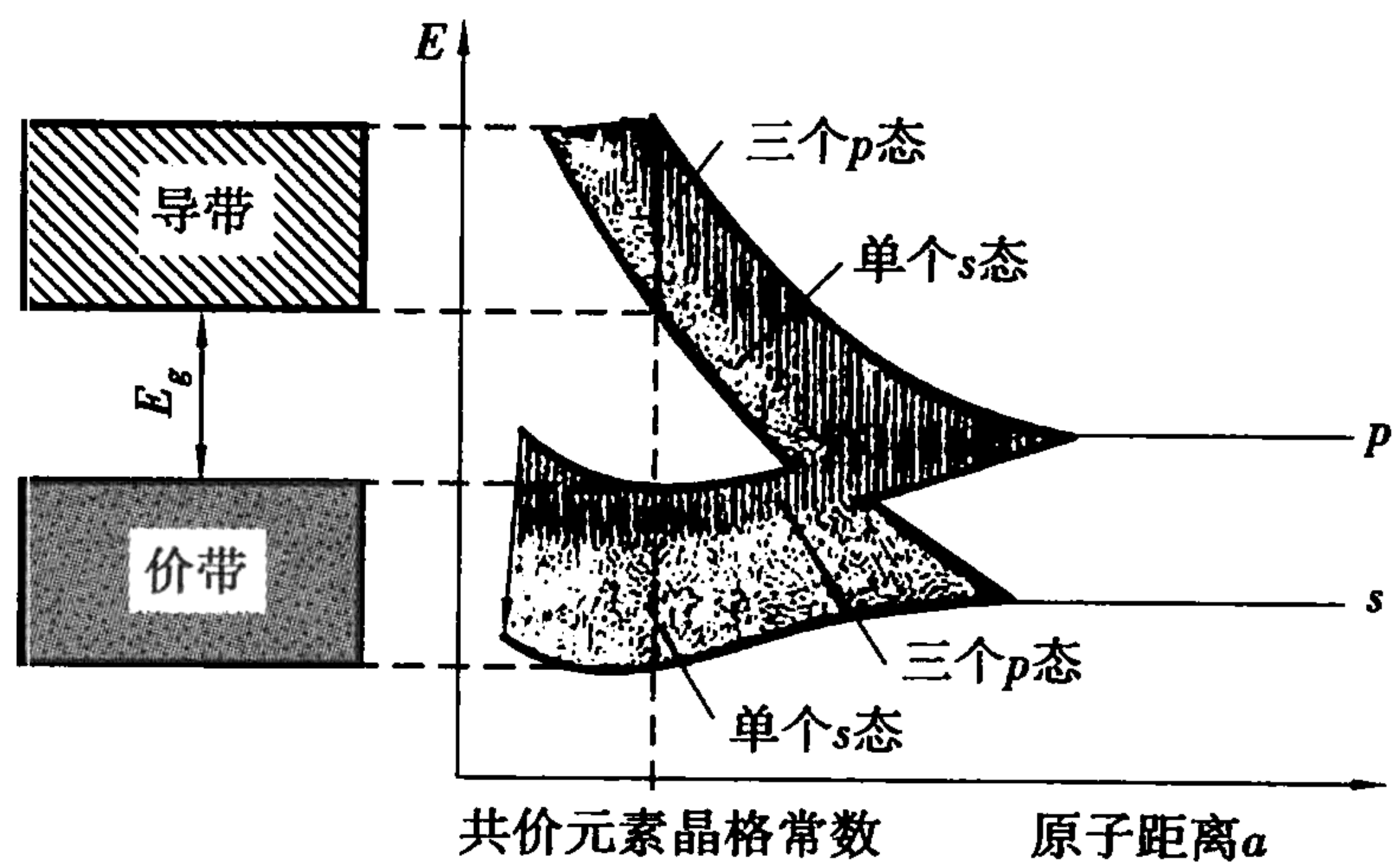


图 5.17 共价结合元素原子间距缩短导致分裂能级展宽形成能带

### 5.4.2 三维晶体电子结构和 Bloch 波函数

在讨论固体表面电子结构前,首先有必要对三维完备晶体的电子结构特点进行简单介绍。一个三维无限晶体,其中原子按一定的空间点阵排布,形成三维周期结构。在这样的结构中,任何一个物理量,包括原子周围的电位都具有周期性特点,在这种周期势中运动的电子波函数及其相应的能量本征值通过解 Schrödinger 方程求得

$$[-\nabla^2 + V(r)]\psi_{nk}(r) = E_{nk}(r)\psi_{nk}(r) \tag{5.15}$$

式中  $\nabla^2$ ——电子动能项;

$V(r)$ ——电子势能;

$\psi_{nk}(r)$ ——电子波函数;

$E_{nk}$ ——本征值。

作为无限的晶体,  $V(r)$  是周期势,满足平移对称操作:

$$V(r) = V(T + r) \tag{5.16}$$

$$T = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (5.17)$$

式中  $n_1, n_2, n_3$ ——任意整数;

$a_1, a_2, a_3$ ——原胞基矢。

基于无限周期势这一特定条件, Bloch 证明式(5.15)的解有如下的特殊形式:

$$\psi_{nk}(r) = \exp(ikr) U_{nk}(r) \quad (5.18)$$

这个波函数称为 Bloch 波函数。等号右边第一项  $\exp(ikr)$  是平面波。Bloch 波函数表明, 描述周期势中电子运动的波动方程, 其特征波函数为一个平面波  $\exp(ik \cdot r)$  乘上周期函数  $U_{nk}(r)$ , 故又称为被周期函数调制的平面波。这个方程描述了振幅随  $r$  做周期变化的平面波, 其变化周期与晶格周期相同。总之, 晶格中电子运动可以用被调幅的平面波描述, 这个结论通常又称为 Bloch 定理。

上述方程中的  $k$  为电子波矢, 它是由边界条件决定的。对于无限晶体,  $k$  只能取实数以使波函数有限。求解方程时发现, 对于特定的  $k$  值, 即当  $k = n\pi/a$  时(其中  $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ ;  $a$  为原子间距), 没有行波解。电子的能量  $E$  为波矢  $k$  的周期函数, 其周期为  $2\pi/a$ , 从而形成了如图 5.18 所示的能谱图。这些特定的  $k$  值, 实际上对应晶体的布里渊区边界, 这表明在布里渊区边界波函数无解, 因为在布里渊区边界处发生了电子衍射。

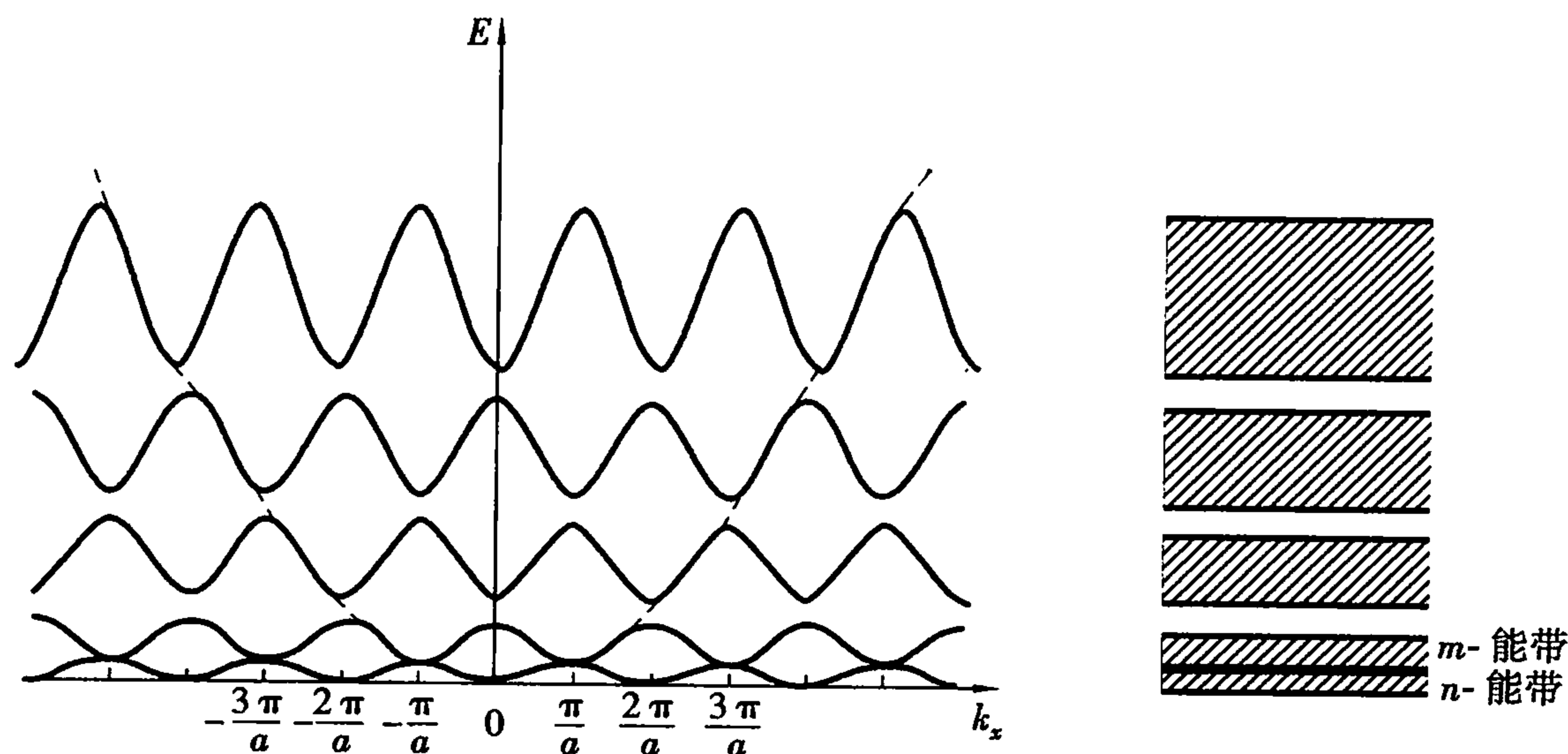


图 5.18 周期区内  $E-k$  函数关系图示(显示了能带和带隙结构)

能带理论的科学价值是巨大的。按照电子能带结构的差异, 科学工作者将固体材料划分为导体、半导体和绝缘体, 它们的能带结构特征可以用图 5.19 加以说明和区别。其中, 金刚石的带隙宽度为 5.5 eV, 是很好的绝缘体材料; 碱金属和碱土金属镁的能带结构的共同特点是导带内电子是半满的, 因此, 在电场作用下能带中的电子可以自由流动, 具有传输电子能力; 从图 5.19(d) 不难发现, 它与金刚石具有相似的形式, 即价带填满电子, 导带则是空着的。两者之间唯一的差别是 Ge 的带隙只有 0.7 eV, 所以价带电子比较容易被激发到导带。

对于三维无限晶体, 价电子在能带中按能级分布, 称为状态密度(DOS)。既然在带隙中间没有行波解, 也就没有对应能级的电子存在。问题是对于晶体表面, 恰好有行波解, 在带隙中间有对应能级的电子存在, 形成了特殊的电子状态, 称为表面态。显然, 这种表面电子结构与三维晶体电子结构不同, 其特点是:

- ①对应的电子能量位置处于带隙中;
- ②表面态中的电子只能作平行于表面的运动。

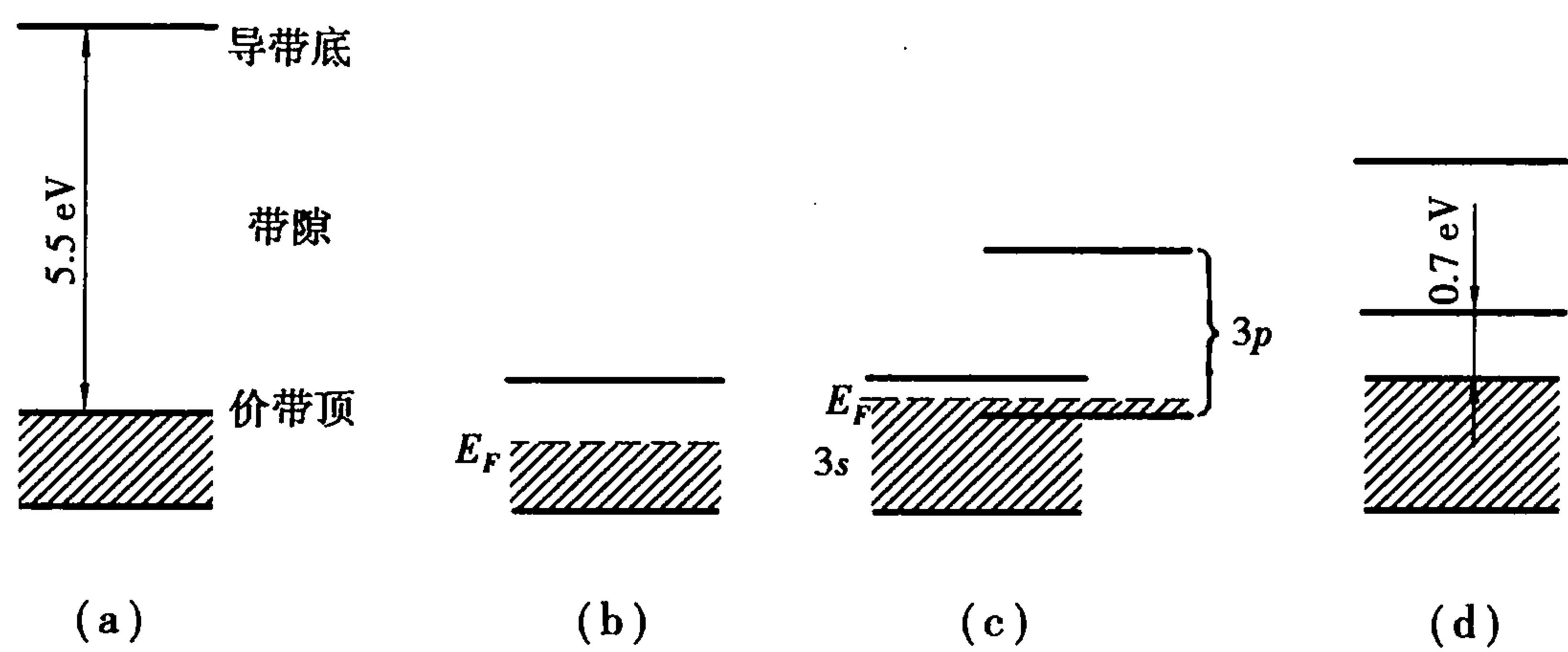


图 5.19 金属、半导体和绝缘体能带结构对比图示  
(a) 金刚石 (b) 碱金属 (c) 金属镁 (d) 半导体 Ge

处于表面上这种特殊的电子结构与外界环境相互作用时,存在特殊的物理化学现象及规律,它是讨论所有表面问题的最重要的基础。值得强调的是,表面态概念的发现与提出直接导致了半导体的发现,因此它是表面物理一个重要的研究内容。关于表面态的理论分析和计算已远超出本书的内容,就表面电子结构的讨论,本书限定的内容仅为

- ①介绍有关表面态的基本概念;
- ②就金属、半导体、金属氧化物和纳米材料的表面电子结构的特点,分别进行简单讨论。其目的,一方面有助于理解固体表面特殊的物理化学性质的起源,同时也有助于理解表面的元激发过程,获得阐释电子能谱的能力。

5.4.3 表面态的定性理解

通常情况下,可以根据材料表面原子结构的特点,对表面的电子结构做出定性的认识与判断。

(1) 共价化合物表面 Shockley 表面态

历史上,Bill Shockley 所领导的贝尔实验室在研究金属-半导体(Ge)二极管整流特性时,遇到不能用 Schottky 势垒理论解释的现象。同室理论物理学家 Bardeen 提出了在半导体 Ge 表面存在表面态和空间电荷层的概念。他提出在带隙中间存在能级(表面态),这种表面态俘获了大多数载流子并形成了势垒,构成空间电荷层。表面空间电荷层的尺度能延伸至体内几个微米,这样从理论上圆满地解释了所遇到的矛盾。William Shockley 用场效应实验的方法,不仅证明了表面态的存在,而且能够定量地测出表面态在带隙中间的位置以及半导体表面密度。这一发明,对早期固态电子学的发展做出了巨大的贡献。

Ge 是共价键结合的材料。对于一个共价半导体,由于三维晶格周期势在表面突然终止,造成表面上的原子价不饱和,而留下未配对电子形成悬挂键,人们把它视为表面态的起源,并将这类表面态以 Shockley 名字命名,称为 Shockley 表面态。具有一个未配对电子的表面原子,可能提供成键的电子源或可能成为潜在的电子陷阱。由此人们很自然地提出一些与表面态相关的问题,例如:

- ①外来物在表面上的物理吸附、化学吸附甚至形成化合物是如何影响表面态;反之,表面态的变化又将如何影响表面吸附及催化反应。
- ②表面上的吸附物或自身的氧化膜,是否会诱导并产生它们自己的表面或界面态。
- ③由表面电子所产生的空间电荷层,具有什么样的结构特点。



④不同材料,其表面电子结构会有什么样的差别,掺杂对表面电子结构会有什么样的影响等。

这些问题关系到工程学科中材料的许多技术特性,也是研究、理解表面现象的基础。以下将分别讨论不同材料表面电子结构的特点。

### (2) 离子型化合物表面 Tamm 表面态

对于离子特性较强的化合物半导体或绝缘体,其解理后的清洁表面也存在“离子表面态”,人们将其笼统地称为 Tamm 表面态。如对于金属氧化物  $\text{MO}_x$ ,以适当方式解理后,可以定性地看到不同表面态的存在。如果解理后的晶面裸露的主要是金属阳离子,这些金属阳离子因失去解理前的电中性环境,因而具有接受电子的能力,这样所形成的表面态称为受主型表面态。反之,如果解理后的表面裸露的主要是氧负离子,同样由于电中性要求,这些表面氧负离子则有给出电子的能力,这样所形成的表面态称为施主型表面态。

### (3) 本征和非本征表面态

上述讨论清楚地表明,不论是共价型半导体还是离子型金属氧化物,真空解理后其裸露的清洁表面都会形成特定形式的表面电子结构。这种纯粹由于三维周期势突然终止而形成的表面态,称为本征表面态。事实上,解理后的晶面存在各种缺陷,晶面上的原子要发生重构,还可能发生元素偏析,表面上存在外来物的物理或化学吸附物等。人们自然要提出一个问题,对于这类非本征表面,是否会形成新的电子结构呢?回答是肯定的,下面以一些简单例子予以说明。

以Ⅲ-V族半导体化合物 GaAs 为例,刚刚解理后的新鲜表面,在体带隙中间分别存在由 As 和 Ga 两者所产生的表面态。但同时,因为 As 和 Ga 离子在表面法线方向上发生尺度不等的弛豫,出现了 As, Ga 两种表面态的分裂,结果导致 As 的表面态能级位置移到更靠近导带底,而 Ga 的表面态能级则更靠近价带顶。人们将这种现象称为 Frank-Condon 分裂,并将弛豫后的表面态称为非本征表面态。

表面缺陷同样会产生新的表面态。金属氧化物解理后,表面会产生空位缺陷。如果表面有较多的阳离子空位,则会形成受主型表面态;反之,如果表面含有大量的氧离子空位,则表面易形成施主型表面态。

另一值得注意的现象是离子束辐照损伤。对于具有多个价态的金属,如 Ti, Cr, Mo, Sn, Re 等,它们的氧化物经离子束辐照往往会产生非本征表面态。这是由于这些金属氧化物中的氧离子易被解析,使表面含有氧离子空位而出现“择优溅射效应”,由此引起表面态。

对于一个实际的晶体表面,还会因环境因素影响(如摩擦)而产生新的非本征表面态,从而影响表面物理化学性质。

#### 5.4.4 费米能 $E_F$ 及费米分布函数 $F(E)$

在讨论与材料电子结构相关问题时,经常会遇到费米能及费米分布函数这些概念。

对于三维金属晶体,无数个原子外壳层轨道电子(平均每  $\text{cm}^3$  中至少含有  $10^{22}$  个电子)发生“公有化”,电子由原子状态下的分裂能级演变成固体的能带结构。处于能带中的电子具有非定域特性,有一个按能级或状态的密度分布,且满足费米分布函数。图 5.19 中标出了费米能  $E_F$  的位置。 $E_F$  是讨论电子能带结构的一个最重要的参数,材料的电子特性与能带中费米能  $E_F$  的位置密切相关。

对大量粒子(这里指能带中的电子)的能量分布及其随温度的变化,一般用统计力学方法

计算。按照 Fermi-Dirac 统计,能带中某一能级被电子占据的几率可用费米分布函数表示:

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \tag{5.19}$$

式中  $E$ ——电子能量;  
 $E_F$ ——费米能,它被定义为热力学零度时带中电子的最高能级;  
 $k_B$ ——Boltzmann 常数;  
 $T$ ——热力学温度(K)。

式(5.19)的物理意义是:如一个能级  $E$  能完全被电子占据,则费米分布函数值为 1.0,而对于一个空着的能级,  $F(E) = 0$ 。式(5.19)的意义可以用图 5.20 直观地加以说明。图 5.20 (a)表明,  $T = 0\text{ K}$  时,所有能量低于费米能  $E_F$  的能级完全被电子所填满,所有高于  $E_F$  的能量状态则完全是空的。由式(5.19)不难看出,  $E = E_F$  时分布函数  $F(E)$  的值为 1/2,它通常被用来定义费米能  $E_F$ 。实践中,在测得费米能级附近电子状态密度分布曲线后,一般取过渡区的 1/2 峰值所对应的能量作为费米能  $E_F$ 。

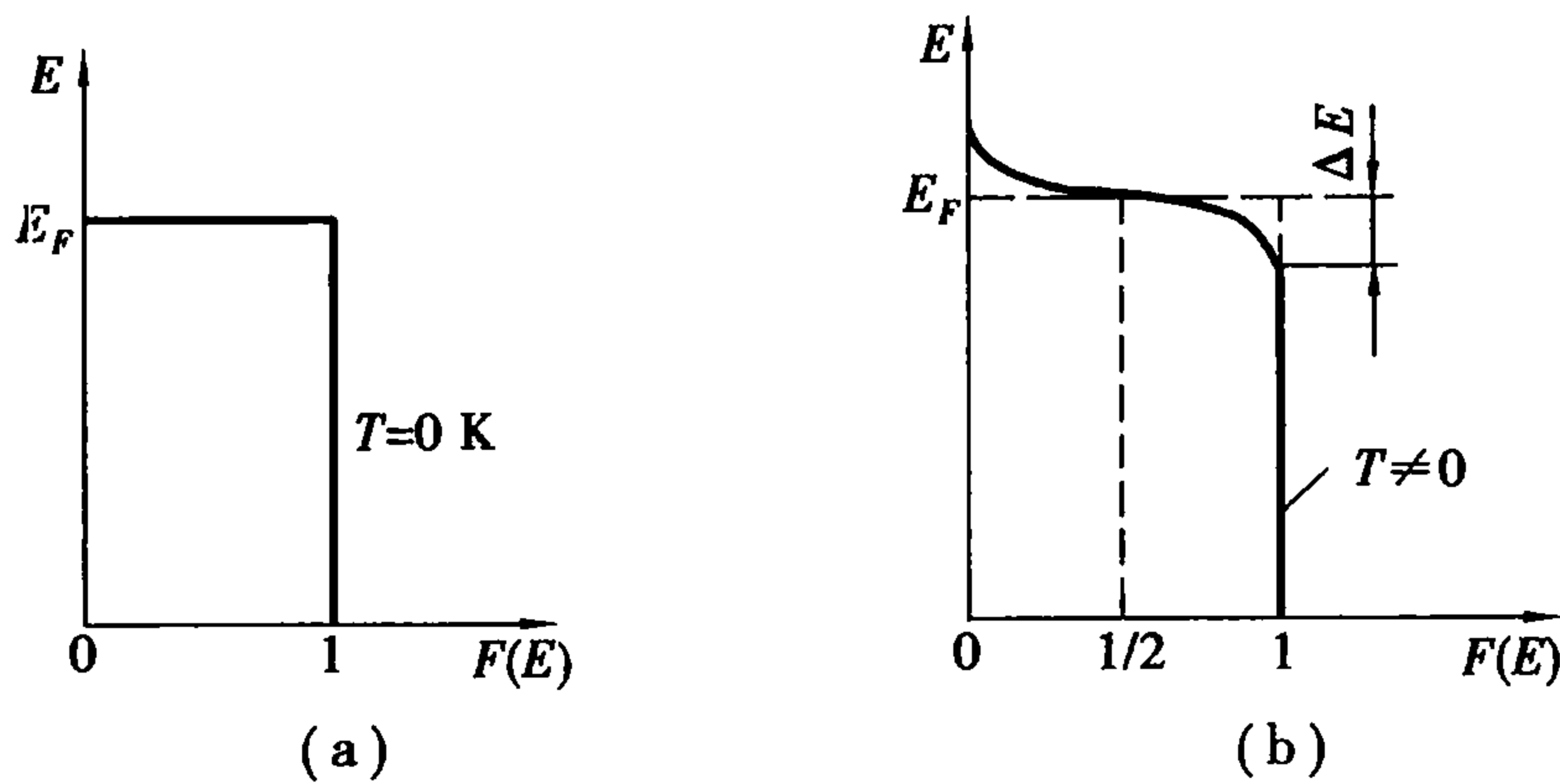


图 5.20 费米分布函数特征与温度关系  
(a)  $T = 0\text{ K}$  (b)  $T \neq 0\text{ K}$

当  $T \neq 0\text{ K}$  时,费米能级附近电子状态密度分布出现的变化可以用图 5.20(b) 予以说明。由该图不难看出,在较高温度下,函数  $F(E)$  从 1 降到 0 时的变化已不像  $T = 0\text{ K}$  时那样清楚的突变,即被拉长了一个能量距离  $2\Delta E$ 。需要注意的是,这个能量区间在图中已经被夸大了许多,以便看得更清楚一些;实际上室温条件下  $\Delta E$  数值约为  $E_F$  值的 1%。在  $E > E_F$  的高能量区间内,费米分布函数上端可以用经典的 Boltzmann 分布函数近似表示。实际上,由式(5.19)可见,当  $E$  很大时,方程分母中指数项要比 1 大许多,这样式(5.19)分布函数可近似为

$$F(E) \approx \exp\left[-\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)\right] \tag{5.20}$$

该式表示一定能量状态被电子占有的几率,并称为 Boltzmann 因子。

5.4.5 状态密度

讨论固体表面的电子结构时,还经常遇到另一个重要概念——状态密度(DOS)。这里借用三维状态下所引出的结论。在此,仅限于讨论价带较低部分,因为这里的电子和原子核仅有很弱的键合作用,基本上可视为是自由的。假设这些自由电子(或电子气)被限定在方势阱中,即不能由此逃逸,其势阱尺度和所讨论的晶体尺度相同。如取势阱尺度为晶格常数  $a$  时,

利用适当的边界条件,解 Schrödinger 方程便得到电子能量  $E_n$ :

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n^2) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5.21)$$

式中,  $n$  为主量子数,  $n_x, n_y$  和  $n_z$  分别为  $n$  在  $x, y, z$  三坐标轴上的分量;  $a$  为晶格常数;  $m$  为电子质量。  $n$  的三个分量  $n_x, n_y$  和  $n_z$  的任意组合就有一个特定的对应能级  $E_n$ , 称为能态。因此能级可用量子数组成的空间的点来表示, 如图 5.21 所示。在这个空间内, 点  $(n_x, n_y, n_z)$  为半径等于  $n$  的球面上的点为

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad (5.22)$$

在半径等于  $n$  的球表面上, 能量  $E_n$  值相同。这样, 球表面上所有的点就代表能量等于  $E_n$  的量子态, 因此能量小于或等于  $E_n$  的量子态数就同球体积成比例。因量子数是正整数, 所以  $n$  只能限定在  $n$  空间正的八角位。半径为  $n$  的球的  $1/8$  体积内, 能量状态数  $\eta$  为

$$\eta = \frac{1}{8} \times \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{\pi}{6} \left( \frac{2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \quad (5.23)$$

将该式对能量微分:  $\frac{d\eta}{dE} = D(E)$ , 便得到  $dE$  能量间距内, 单位能量的能量状态数, 其被定义为能量状态密度, 简称状态密度, 习惯用 DOS 表示为

$$\frac{d\eta}{dE} = D(E) = \frac{\pi}{4} \left( \frac{2ma^2}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} = \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (5.24)$$

式中,  $V = a^3$  为电子所占有的体积。将  $D(E)$  对能量  $E$  做图可得到如图 5.22 所示的抛物线。

图 5.22 表明, 能量越低, 每单位能量的能级数越少, 即状态密度越低。相反, 在能量高端, 每单位能量将有更多的能级被电子占据, 即有更高的状态密度  $D(E)$ 。

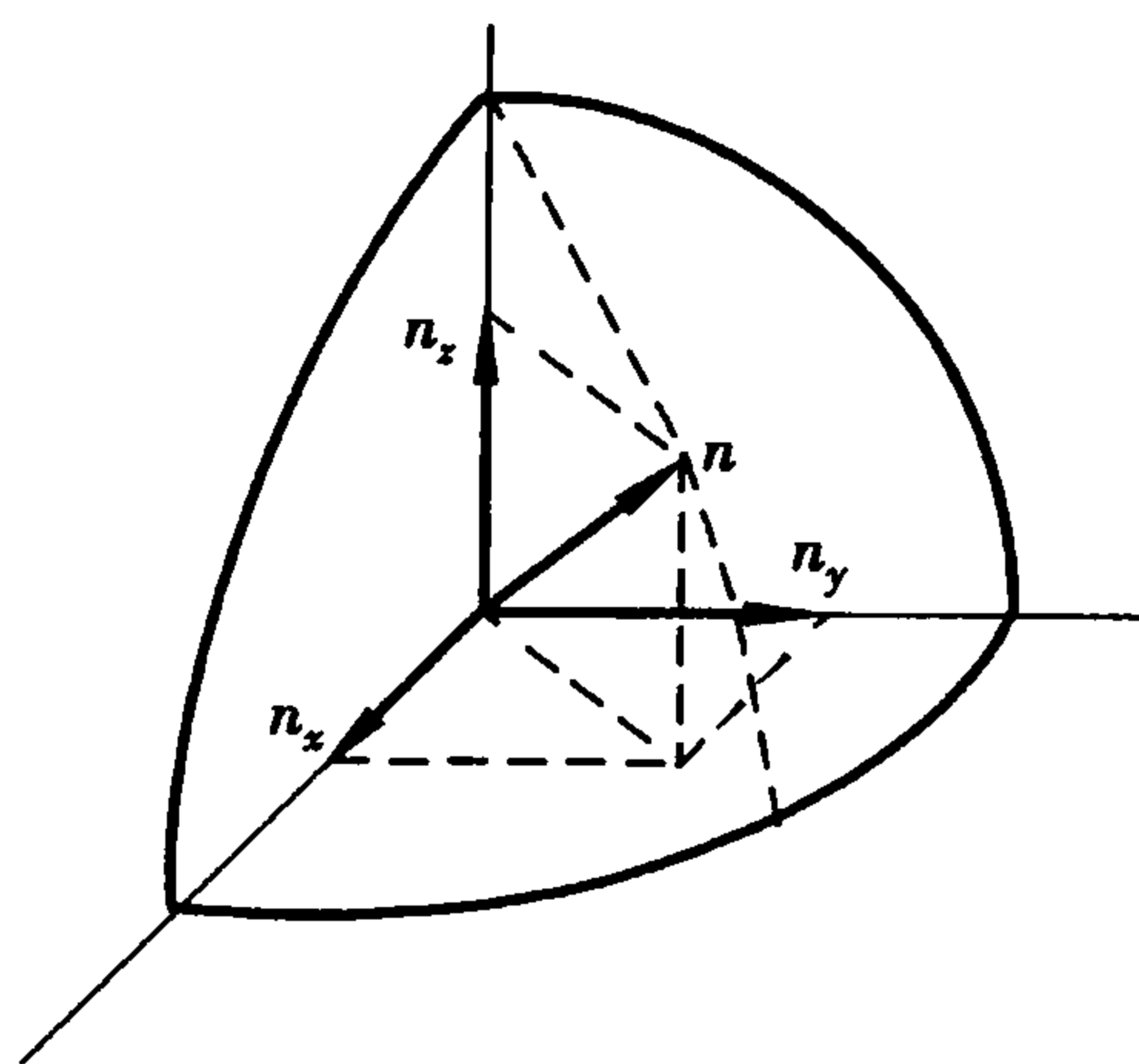


图 5.21 能量状态在量子数空间的表示

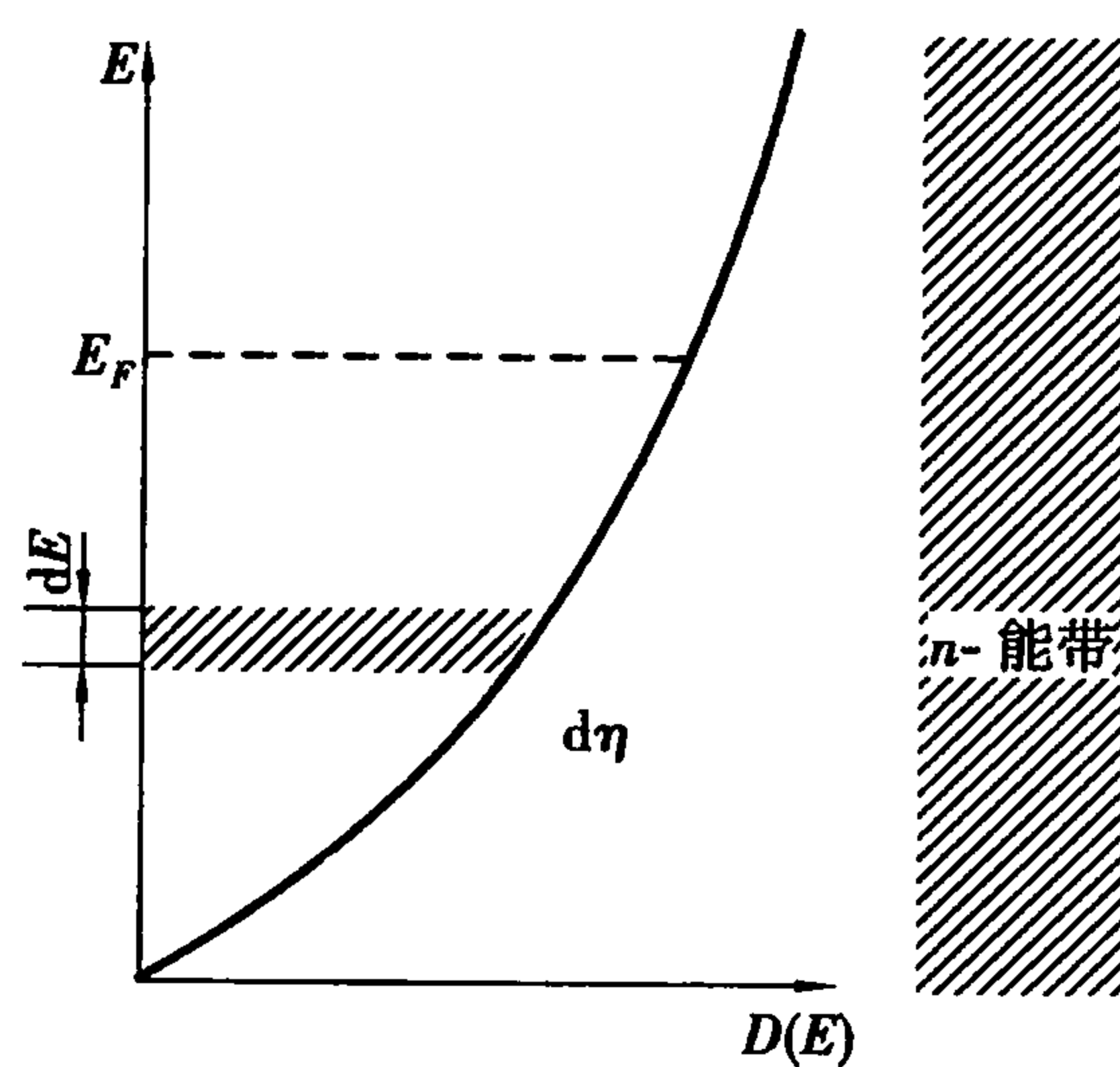


图 5.22 能带中的状态密度

这样, 有了状态密度  $D(E)$ , 有了每个能级被电子占有的几率  $F(E)$ , 便可求得在  $dE$  能量区间单位能量的电子数  $N(E)$ 。这里必须考虑 Pauli 原理, 即每个能量状态可被自旋方向相反的两个电子所占据, 所以

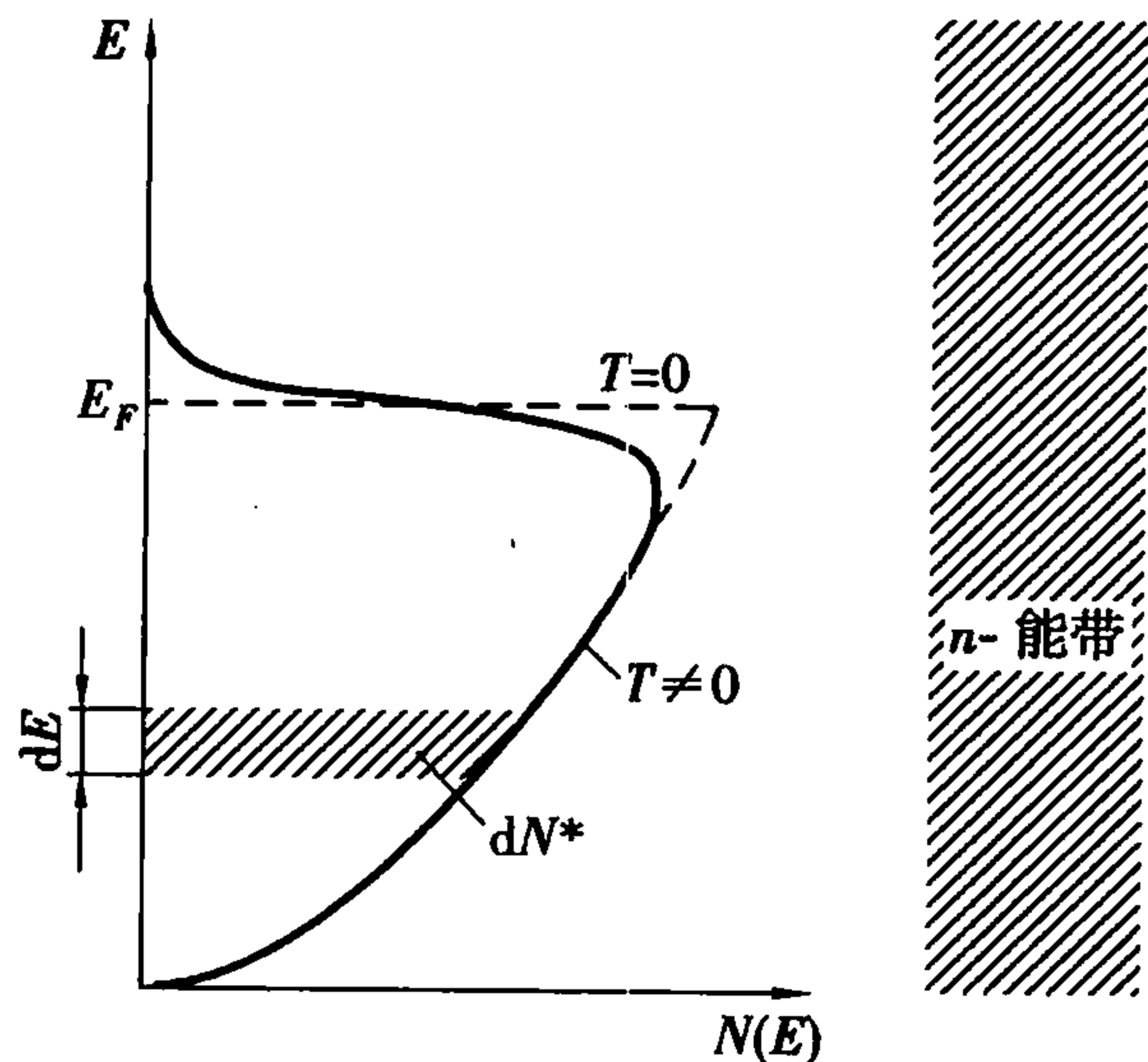
$$N(E) = 2D(E)F(E) \quad (5.25)$$

将式(5.19)和式(5.24)代入式(5.25), 可得

$$N(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (5.26)$$

$N(E)$  称为电子分布密度, 俗称能谱 (spectrum)。由该式不难看出: 当  $T \rightarrow 0$  K 和  $E < E_F$  时,  $F(E) = 1$ , 函数  $N(E) = 2D(E)$ 。当  $T \neq 0$  K 和  $E \approx E_F$  时, 因费米分布函数具有如图 5.20(b) 所示的特征, 因此  $N(E)$  随能量分布表现出如图 5.23 所示的特点。

图 5.23 中曲线下的面积代表能量等于或小于  $E_n$  的电子数  $N^*$ 。在  $E$  到  $E + dE$  能量区间内, 其电子数  $dN^*$  可表示为



内, 其电子数  $dN^*$  可表示为

$$dN^* = N(E) dE \quad (5.27)$$

可以利用式 (5.26) 和式 (5.27) 计算最简单情况下的费米能  $E_F$ 。设  $T \rightarrow 0$  K,  $E < E_F$ , 这时  $F(E) = 1$ , 代入式 (5.26), 所得结果代入式 (5.27), 然后对式 (5.27) 积分得

$$N^* = \int_0^{E_F} N(E) dE = \int_0^{E_F} \frac{V}{2\pi} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} dE = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} \quad (5.28)$$

将式 (5.28) 重排, 可得

$$E_F = \left( 3\pi^2 \frac{N^*}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} = (3\pi^2 n^*)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (5.29)$$

令式 (5.29) 中  $\frac{N^*}{V} = n^*$ , 定义为单位体积内的电子数, 也称为平均电子密度。

需要指出的是, 上式中的  $N^*$  是在  $T \rightarrow 0$  K 和  $E < E_F$  的条件下求得。但这并不限制式 (5.29) 的实用价值, 因为温度的升高并不能改变体系的电子总数。换言之, 对于  $T \neq 0$  K, 即当温度在  $0 \rightarrow \infty$  温度范围内, 对式 (5.28) 积分也能得到类似式 (5.29) 的结果。实践中, 人们常常采用紫外光电子谱 (UPS) 等方法测得电子数按能量分布的曲线, 即能谱, 并以此研究材料表面电子状态密度分布、费米能级和其他电子结构特征变化。需要说明的是, 上述讨论仅限于三维块体, 由此引出能量状态数、状态密度的定量表达式, 它们分别是式 (5.23) 和式 (5.24), 由这两式不难看出, 对于三维块体, 它的状态数与能量的关系为  $N(E) \propto E^{3/2}$ ; 而状态密度  $D(E)$  与能量有  $D(E) \propto E^{1/2}$  关系。

#### 5.4.6 金属表面电子结构的特点

讨论金属表面电子结构的特点。首先从概念上将价电子或传导电子与内壳层电子分开, 前者在金属中可自由运动, 后者则被离子实紧紧的束缚住。为讨论方便起见, 这里必须再强调两个概念: 一是以式 (5.29) 所表示的费米能量, 二是价电子作用的“有效半径”  $r_s$ , 其定义式为

$$\frac{4\pi r_s^3}{3} = \frac{1}{n^*} \quad (5.30)$$

由式 (5.30) 可见, 单位体积内价电子密度  $n^*$  越低, 则价电子的有效半径  $r_s$  越大。  $r_s$  的典型值在 0.1 nm 数量级。

##### (1) 表面附近电荷密度分布

金属表面附近的电荷密度分布比较复杂。对于有关理论模型及其处理的结果, 在此不进行讨论。实际上, 从真空向着体内, 已经观测到在表面附近电荷密度分布存在如图 5.24 所示



的振荡,其振荡范围可用费米波长表示。费米波长的定义式为

$$\lambda_F = \pi^{2/3} \left( \frac{32}{9} \right)^{1/3} r_s \quad (5.31)$$

$\lambda_F$  的典型值为 0.5 nm。图中费米波长  $\lambda_F = 0$  处为表面边。从图 5.24 和费米波长数值可以看出,电子被束缚在表面附近而朝向体内。但是,电子可以通过隧道作用而进入真空一侧,外伸出表面的尺度  $\Delta x$  可用“测不准关系”式估算。如将  $E_F$  (约 4 eV) 等参数代入公式,得  $\Delta x$

$$= \frac{\hbar}{\Delta p} = \frac{\hbar}{(2m_e E_F)^{1/2}} = 0.1 \text{ nm}。通常,金属表面$$

电子经隧道作用外溢到真空一侧约 0.1 ~ 0.3 nm,外溢的电荷形成垂直于表面的正、负电荷瞬间分离,从而产生偶极矩,这是金属表面电子结构的最显著特点。

## (2) 逸出功

由图 5.25 不难看出,由隧道效应所引起的电荷密度分布,在外伸出表面一侧以指数方式迅速衰减到零。这种电子隧道效应使得表面外真空一侧出现负电荷过剩,在表面内侧则有等量的正电荷,这样在表面附近便出现了正、负电荷的分离,形成了偶极子,如图 5.25 所示。表面附近偶极子的强度(通常用符号  $D$  表示)是讨论金属表面逸出功(work function)及其变化的重要依据。

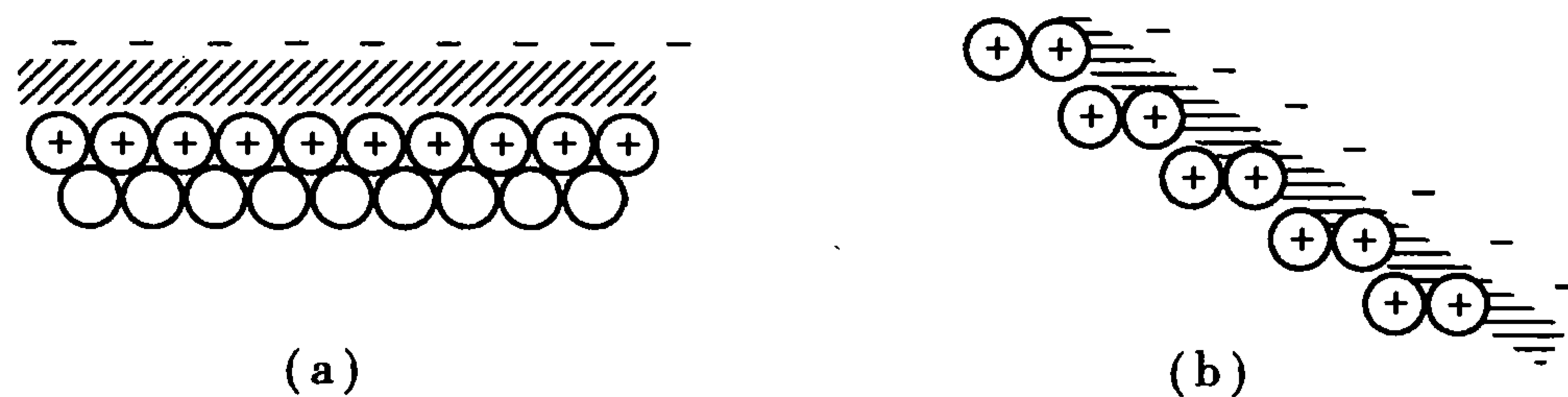


图 5.25 表面附近电荷密度及偶极层形成

(a) 原子密堆积表面,存在大量的偶极子,产生较高的偶极矩  $D$

(b) 非原子密堆积表面,存在较少量的偶极子和较低的偶极矩  $D$

由图 5.25 不难看出,电子要能逃离固体表面必须具有一定的能量,克服由偶极层所形成的表面势垒。通常,将电子逃离固体表面时所必须具有的最低能量定义为逸出功,习惯用希腊字母  $\phi$  表示。在表面科学中,逸出功是一个易于理解但难于准确测定的物理参数,它是讨论许多表面现象时十分有用的概念,因此有必要对它进行比较详细的讨论。

### 1) 逸出功的理论表述

由上述定义可以认为,逸出功是电子逃离表面时所必须克服的最低能量势垒。作为更接近实际的假设,金属表面势垒的高度是有限的,这个势垒高度就用逸出功表示,这样逸出功的理论定义关系式为

$$\phi = -eV - \mu \quad (5.32)$$

式中  $eV$  代表电子正好位于表面外的电位; $\mu$  在热力学上被定义为固体内电子的电化学位。该式说明:逸出功  $\phi$  是电子恰好位于金属表面之外的位能  $eV$  和电子恰好位于表面之内的电化学位  $\mu$  之差。因为电化学位  $\mu$  是温度的函数,因此它也被定义为  $T=0 \text{ K}$  时金属填满电子状态的

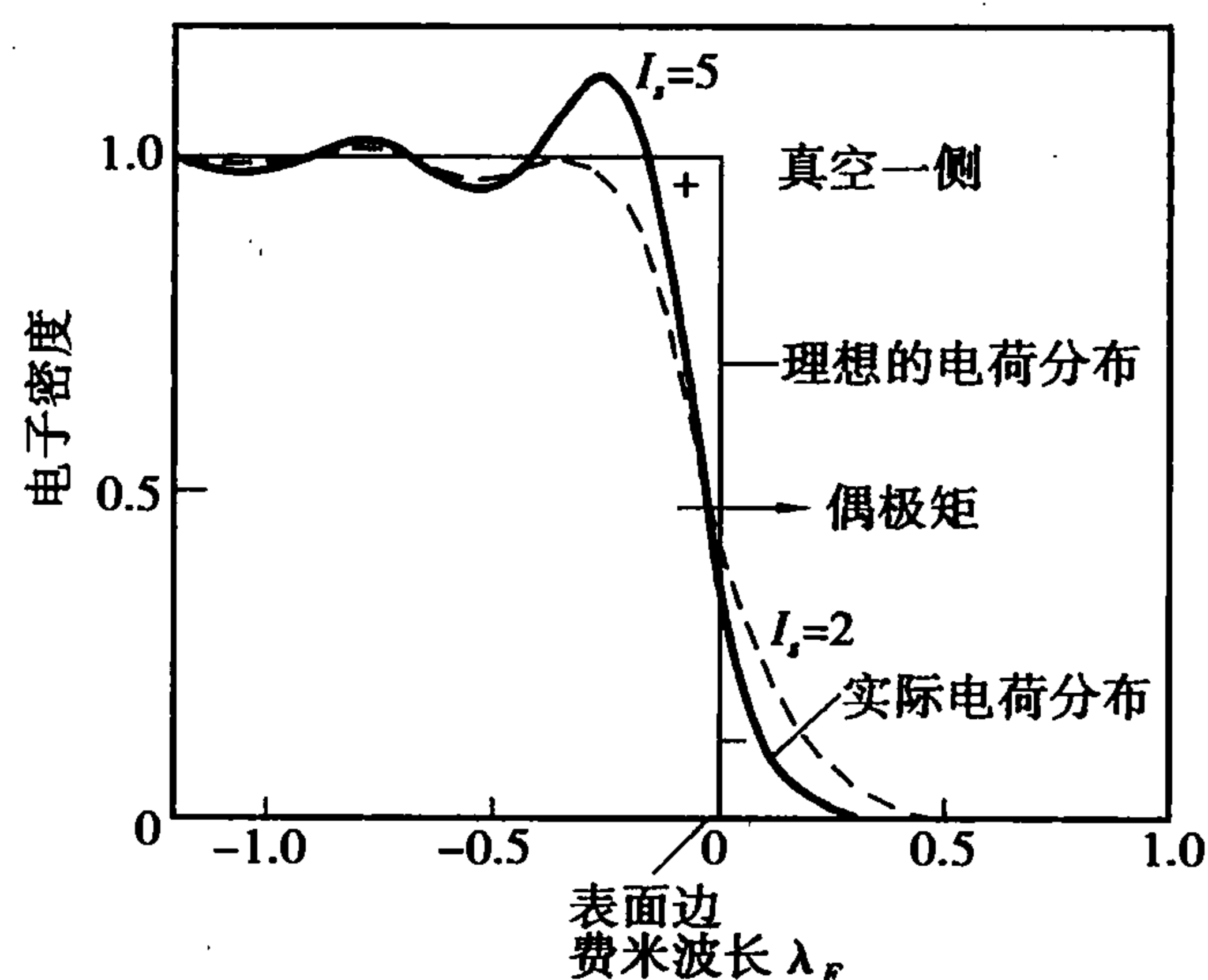
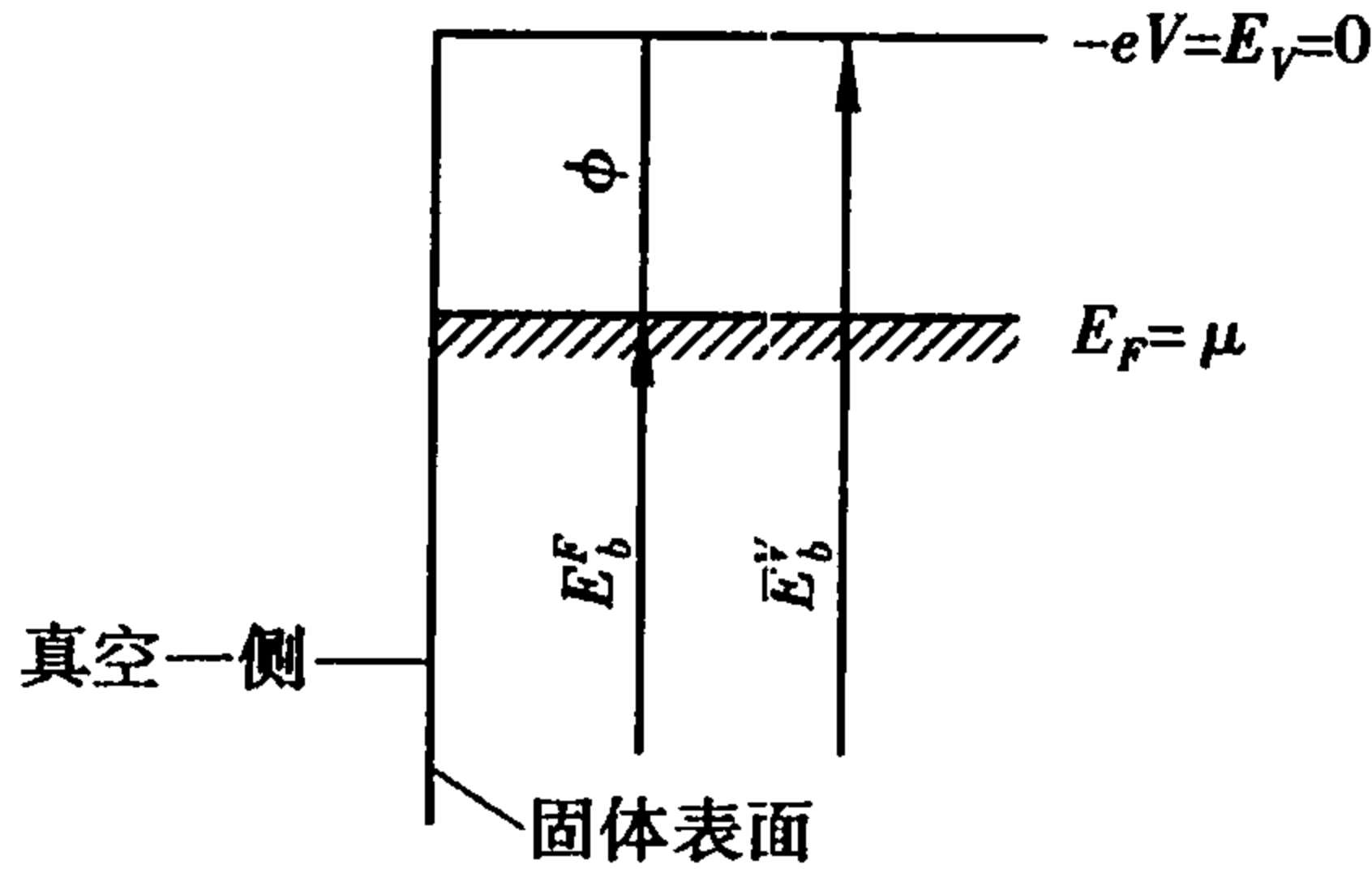


图 5.24 金属-真空界面处电荷密度分布

最高能量。所以可将电化学位视为绝对零度时的费米能,它是一个体相参数。

在讨论表面科学问题时,通常选择电子正好位于表面外真空一侧的电位作为能量参考零点,即令真空能级  $E_v = 0$ , 所以有  $eV = E_v = 0$ 。



可将上述各参数之间的关系用图 5. 26 表示。在对能量参考零点做出这样选择之后,式 (5. 32) 可简化为

$$\phi = -\mu \tag{5. 33}$$

即材料的逸出功在数值上就等于该材料的体电化学位。在图 5. 26 中还分别标出了  $E_b^F$  和  $E_b^V$  的位置,它们分别代表以费米能级和真空能级为参考零点时内层轨道的结合能,因为在使用 X 射线光电子谱测量原子内层轨道结合能,并与理论计算值进行比较时,必须清楚地知道  $E_b^F$  和  $E_b^V$  的差别。由图 5. 26 写出  $\phi = E_b^V - E_b^F$ , 引出逸出功的另一定义式。但这种定义公式只是能量上的相互关系,而不能反映表面结构状态和逸出功之间的内在联系。同样,式 (5. 33) 中电化学位  $\mu$  和费米能也都不能直接反映表面状况对逸出功的影响,最典型的的就是这些定义公式,都不能解释同一晶体不同晶面逸出功大小的差别。

实际上,逸出功是一个对表面状况非常敏感的物理量。因此在实践中提出了一个能反映受表面状况影响的逸出功表示式为

$$\phi = D - \mu \tag{5. 34}$$

式中,  $D$  为图 5. 25 中所表达的表面偶极矩;  $\mu$  为材料的体相特性参数,对每种金属它是一个常数。显然,这个方程中的  $D$  至少包含了表面偶极层内电子结构状况对逸出功的影响,这正是不同单晶表面的逸出功不同的物理起源。因此与式 (5. 34) 相比,对于式 (5. 33) 的理解应当是,当不存在表面偶极矩时,逸出功就等于体系的电化学位或等于绝对零度时的费米能。

2) 逸出功经验方程

前面讨论了逸出功的基本概念,以及同其他能量参数的关系,但是通常情况下很难应用这些理论关系式去分析实际体系中的表面电现象。Gardy 等基于对实验测得的金属逸出功数据分析,发现并建立起逸出功  $\phi$  同相应金属原子电负性( $\chi_a$  值)的关系为

$$\phi \approx 0. 871\chi_a + 0. 34 \tag{5. 35}$$

该式右边的两项中,第一项代表一个价电子移至无穷远处所需要的能量,第二项常数 0. 34 反映金属表面电偶极层的影响。部分实测值与由式 (5. 35) 所归纳的线性关系有一些偏离,但有了式 (5. 35) 经验方程,就可以从周期表中元素的电负性大小,方便地估算该元素固体表面的逸出功大小。

5. 4. 7 半导体表面电子结构

半导体表面和界面之所以具有非同寻常的电子结构和性质,主要是由于存在表面态或界面态。半导体表面态的形成主要有两个方面,第一,对于清洁表面是来自表面的悬挂键;第二,对于吸附物覆盖的表面,是吸附质和半导体表面原子间的成键作用。

本小节只讨论半导体表面电子结构的主要特点,说明各种能量关系,空间电荷层结构及能带弯曲现象,不涉及半导体表面和界面电子结构的理论计算。

## (1) 表面附近电子的能级关系

半导体表面电子结构的最大特点是,它的能带由体内向着表面逐步发生弯曲,如图 5.27 所示。由于表面态会形成一定高度的表面电位,因此相关的能量参数和体内有所不同。图 5.27 是典型的  $n$  型掺杂半导体表面附近的各种能量关系图,其中“0”为坐标原点,同时也代表半导体表面,  $E_v$  为真空能级,通常它是进行理论计算时的能量参考点。 $\chi$  为  $n$  型半导体的电子亲和势; $I$  为  $n$  型半导体的电离能,与体内相比, $\chi$  和  $I$  这两参数因能带弯曲而出现与平带结构不同的数值。 $E_{CB}$  为导带底最低能级,而  $E_{VB}$  为价带顶的最高能级。 $E_F$  为费米能级,对于  $n$  型半导体它靠近导带底,通常规定  $E_F$  值恒定。 $\phi$  为逸出功,  $e_0 |V_s|$  为表面电位(能带表面与体内平带的能量差)。表面最重要的电子特性之一是逸出功,它被定义为刚好位于表面外真空处静止时电子能量和刚好位于表面内费米能级处的电子能量之差。与 5.4.6 节所讨论的金属情况相似,逸出功可表述为

$$\phi = E_v - E_F \quad (5.36)$$

对于金属,费米能级是电子占有能级和空能级的分界线,因此可认为金属的逸出功就等于金属的电子亲和势  $\chi$  或它的电离能  $I$  与  $E_F$  之差。但是,对于半导体情况则不同,完全填满电子的价带和完全未被电子占据的导带之间被禁带隔开,带隙的能量为  $E_g$ 。这时半导体的亲和势  $\chi = E_v - E_{Cs}$ ,而电离能  $I = E_v - E_{vs}$ ,它们分别是导带底和价带顶相对于真空能级的能量差。因此半导体的电离能与亲和势两者之差,可用带隙宽度  $E_g = E_c - E_v$  表示,这样半导体的逸出功可表示为

$$\phi = I - (E_F - E_{vs}) \quad (5.37)$$

参数下脚标  $s$  表示对应的量必须取表面处的数值。从图 5.27 所示的  $n$  型半导体表面电子能量关系分析,可以看出半导体表面电子结构的基本特点。

1) 与金属电子能带结构相比,半导体表面的能带不再是平的,而出现了向上或向下弯曲的现象,表面上形成了一个高度为  $eV_s$  的势垒。习惯上将能带由表面过渡到体内平带的整个区域称为空间电荷区或空间电荷层,这是 Bardeen 1947 年提出的一个重要的概念。

2) 作为能量参照的基准,费米能级通常仍取体相数值。在半导体表面态中的电子和体内一样,也有一个分布,并服从费米统计。表面态中的费米能级  $E_{Fs}$  表征的是半导体表面态中电子填充的能级水平。在不发生与体内电子交换时,表面态的费米能级  $E_{Fs}$  可视为已填充电子和未填充电子的表面态能级的分界线。对于讨论能带弯曲和空间电荷层结构,这是一个非常有用的概念。

有了对半导体表面电子结构状态的初步认识,很自然地要提出并回答以下一些问题:空间电荷区是怎样形成的?什么因素决定了能带向上或向下弯曲?如何估计能带弯曲程度及空间电荷层的尺度范围?这种能带弯曲对半导体表面的电子传输特性会产生什么样的影响等。下面将对这些问题逐一进行讨论。

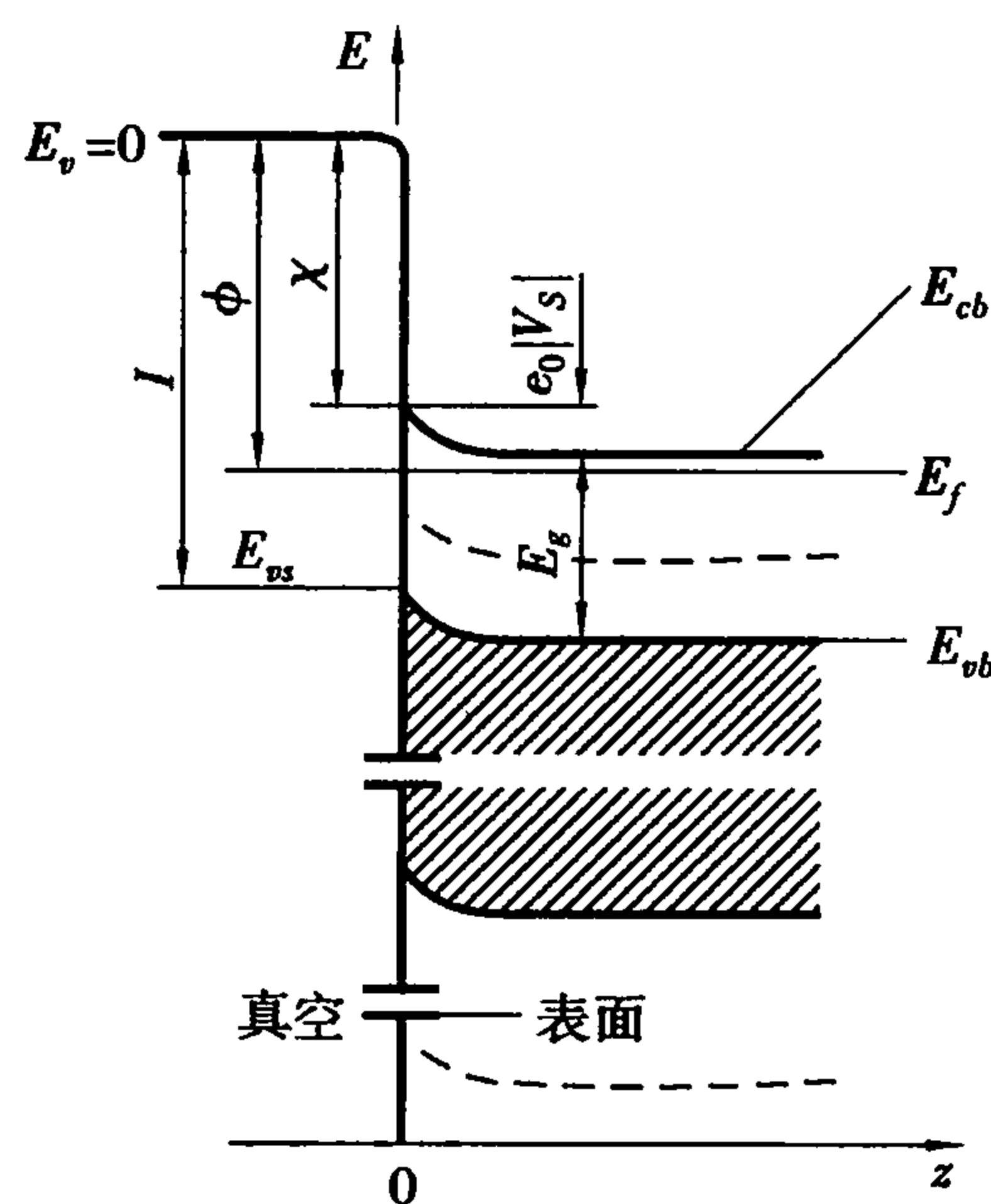


图 5.27  $n$  型掺杂半导体表面附近的能带结构及相关参数

(2) 逸出功和费米能

按照严格的理论,固体材料的逸出功  $\phi$  是电子从费米能级到真空能级之间的能量差,即  $\phi = E_v - E_F$ 。对于清洁的金属表面,它的费米能级  $E_F$  为定值,因此它的逸出功也是一定的。对于半导体,情况就复杂了。对于本征半导体(未掺杂的半导体),其本征费米能级可表示为

$$E_F = \frac{E_{CB} - E_{VB}}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \tag{5.38}$$

式中,  $E_{CB}$  和  $E_{VB}$  分别为导带底和价带顶的能量;  $N_V$  和  $N_C$  分别代表价带顶和导带底的有效态密度;  $k$  为 Boltzmann 常数;  $T$  为热力学温度。室温下, GaAs 半导体的  $N_V$  为  $7.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_C = 4.7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。将有关数值代入式(5.38),会发现方程中的第一项远大于第二项,因此本征半导体的费米能级位于禁带中间。

实用半导体材料都要进行掺杂,如目前广泛使用的半导体材料 Si,其本征费米能级位于带隙中间,但是当掺入 As 元素后则形成  $n$  型半导体,其费米能级上移靠近导带底,如掺入 B 元素则形成  $p$  型半导体,它的费米能级则下移接近价带顶。这样,不同类型的掺杂物种和不同的掺杂量,会分别形成  $n$  型和  $p$  型两种半导体,它们的费米能级则处于带隙中的不同位置。

室温下,对于只有浅施主掺杂能级  $E_D$ 、施主掺杂浓度为  $N_D$  的  $n$  型非简并半导体,设掺杂物全部电离(导带中的电子浓度就等于掺杂物浓度  $N_D$ )。在这种条件下其费米能级为

$$E_{CB} - E_F = kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \tag{5.39}$$

而对于  $p$  型掺杂半导体,当受主掺杂物浓度为  $N_A$  并全部电离,室温下  $p$  型非简并半导体的费米能级可表示为

$$E_F - E_{VB} = kT \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) \tag{5.40}$$

既然费米能级会因不同掺杂物种、不同掺杂量在改变,而真空能级是不变的,其结果是半导体的逸出功的大小会因掺杂物种不同而改变。如对 Si 而言,它的  $p$  型半导体的逸出功必定大于  $n$  型半导体。注意,通常的实验测定值反映得是表面逸出功,这里必须考虑受主掺杂和施主掺杂引起能带分别向下和向上弯曲的影响。图 5.28 为典型一例。清洁的 Si(111)晶面在 UHV 条件下经热退火处理会形成  $(7 \times 7)$  重构表面,不管体相掺杂的类型如何,室温下测得的逸出功为 4.6 eV。

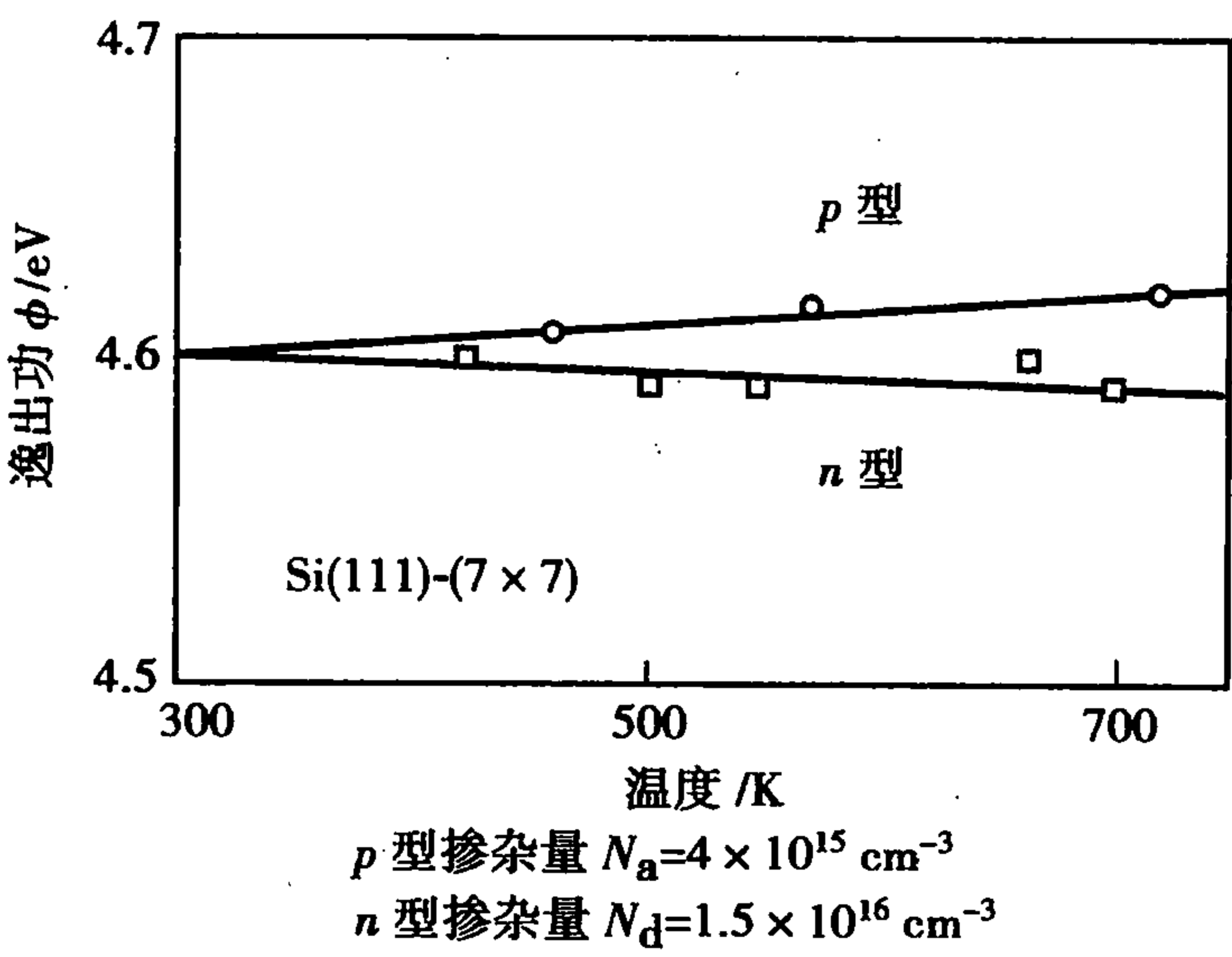


图 5.28 Si(111)-(7 × 7) 表面逸出功和温度的函数关系



图 5.28 所示的实验结果还表明,这两个样品的逸出功对温度的变化很不敏感。

### (3) 吸附对表面费米能级的影响

通过解理、化学键断裂形成清洁的半导体表面,这些断开的化学键形成本征半导体表面态。当吸附气体时,吸附原子将与半导体表面原子共价键合,而消除清洁表面的本征表面态,这样原本征表面态被吸附质诱导的表面态所取代,其能级位置亦处于体相带隙中。气体吸附对半导体表面的污染是影响半导体器件性能的原因之一,这就构成了半导体制造业中一个重要的工艺环节——清洗。因此,研究吸附对半导体表面的电子结构,尤其是对费米能级的影响,是很必要的。

与金属相似,随着气体表面上的吸附,半导体表面的电子结构也将发生改变,这种变化主要表现为表面电离能  $I$  和亲和势  $\chi$  的改变。如  $\text{Br}_2$  在  $\text{GaAs}(110)$  面上的吸附,随着  $\text{Br}_2$  覆盖度的增加, $n$  型  $\text{GaAs}$  和  $p$  型  $\text{GaAs}(110)$  的费米能级相对于价带顶出现了不同的变化规律,如图 5.29 所示。图中的覆盖率是以单分子层为单位,对  $\text{GaAs}(110)$  面,单层(1 ML)覆盖度意味着每平方厘米表面上约有  $8.85 \times 10^{14}$  个  $\text{Br}_2$  分子。作为  $\text{Br}_2$  的覆盖度函数, $p$  型样品的能带基本保持平直;在覆盖度小于 0.3 范围内,费米能级和价带顶之间的距离  $E_F - E_{vs}$  保持在 0.2 eV。随着  $\text{Br}_2$  吸附量的增加, $E_F - E_{vs}$  的差值稍有提高,表明较高  $\text{Br}_2$  覆盖时所诱导的表面态使能带向下弯曲。

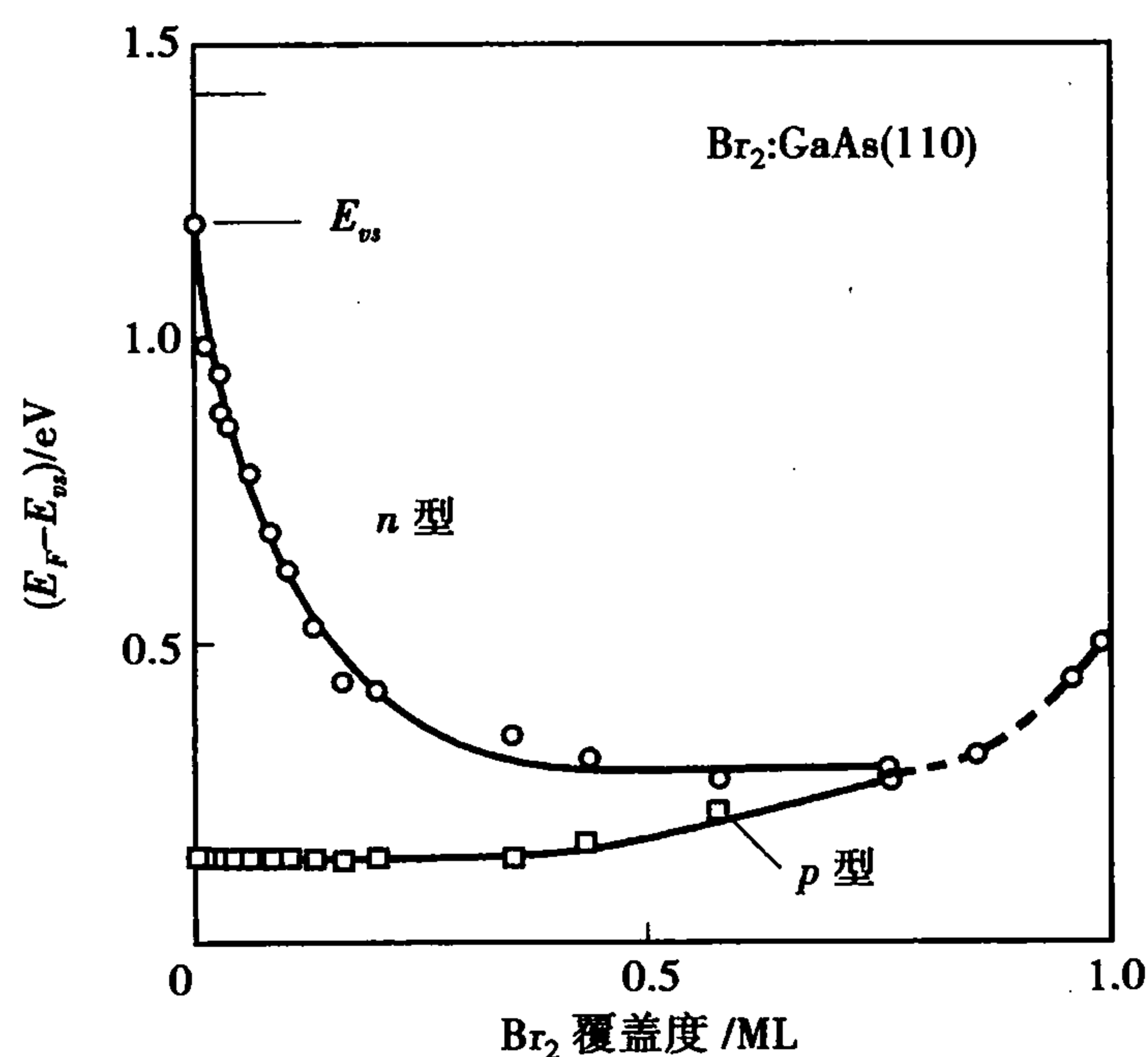


图 5.29 相对价带顶的费米能级位置随  $\text{Br}_2$  吸附量的变化

对于  $n$  型  $\text{GaAs}$ ,随着  $\text{Br}_2$  吸附量的增加, $E_F - E_{vs}$  这个差值从 1.25 eV 逐渐减小到约 0.3 eV,表明随  $\text{Br}_2$  覆盖度的增加,诱导的表面态使能带向上弯曲越来越严重。当覆盖度在 0.2 ~ 0.75 ML 之间时,费米能级变得钉扎在价带顶上得 0.3 eV 处。

### (4) 费米能级的动态变化及钉扎

理想的 III-V 和 II-VI 族化合物半导体(110)面无本征表面态,具有平带电子结构的特征。但是,掺杂成表面存在缺陷都会诱导产生不同的表面态,从而影响费米能级相对于价带顶的距离(即费米能的数值),改变费米能级的钉扎(pining)位置。除此之外,这些掺杂半导体解理后,电子结构都是不稳定的,表现为费米能级随时间的动态变化,最后趋于稳定才被钉扎在一个恒定数值。这种表面电子态的变化过程实际上反映了刚刚解理表面电子结构由不稳定到稳定的驰豫。

例如  $n$  型  $\ln P$  和  $P$  型  $\ln P$  的 (110) 面解理后,测得如图 5.30 所示结果。图中横坐标代表分析次数,它是以连续分析的时间进行标定,每次分析时间为 2 min。左侧纵坐标为  $\ln 3d$  轨道结合能,右侧纵坐标为相应费米能级,图中的实测点代表  $\ln 3d$  轨道结合能和对应费米能级随检测时间的变化。

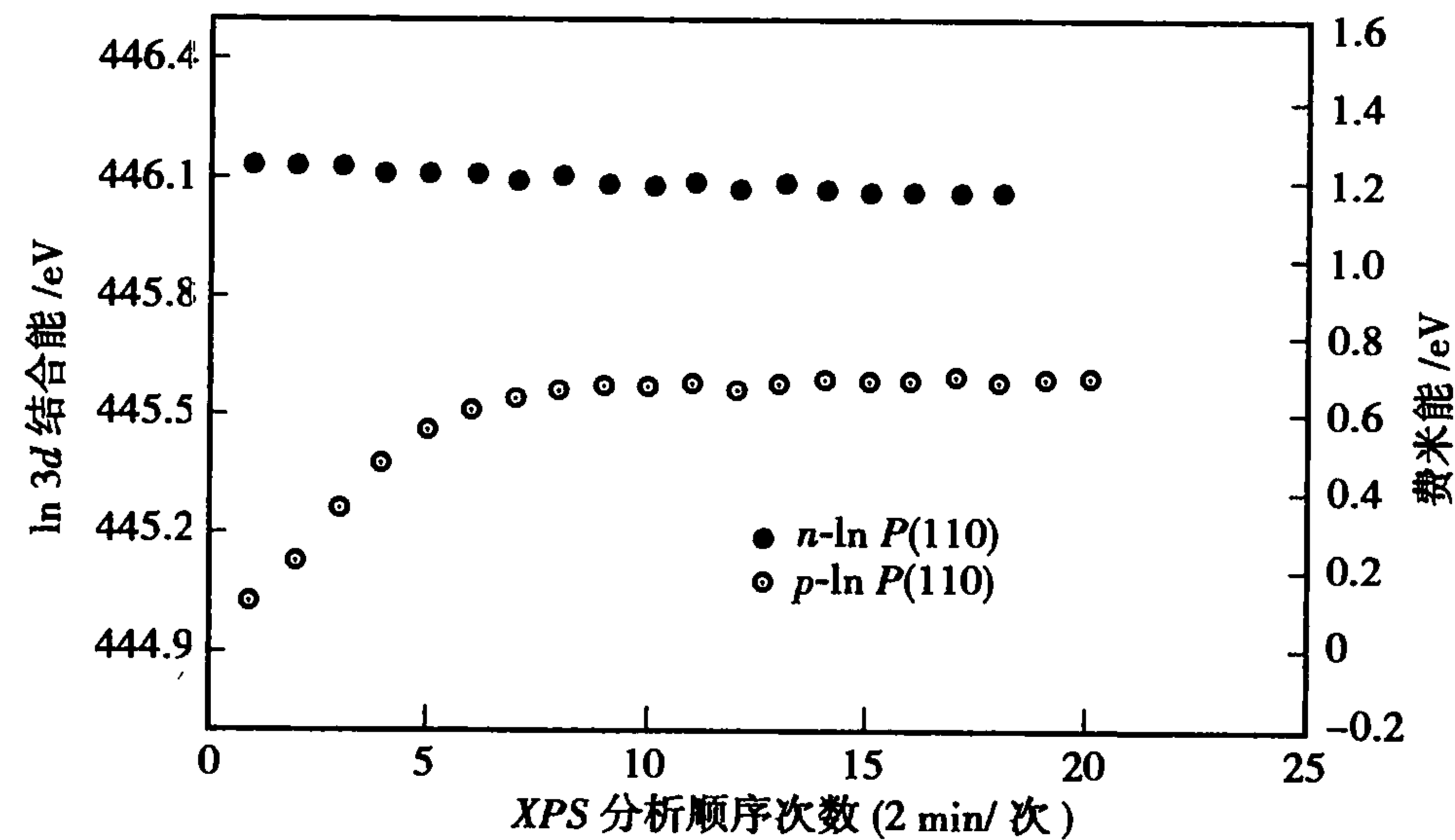


图 5.30  $n$  型和  $p$  型  $\ln P(110)$  表面费米能级随时间的动态变化及钉扎

不难看出,解理后的  $n$  型  $\ln P(110)$  面,费米能基本不随时间变化在 40 min 内基本保持在 1.2 eV,只在 0.1 eV 的微小降低,显示表面能带有微小向上弯曲。

但是,解理后的  $P$  型  $\ln P(110)$  面的情况则完全不同,刚刚解理后的费米能级相对于价带顶为零,随着时间的延长,所测得的费米能逐步提高,在大约 20 min 后费米能级钉扎在 0.65 eV。这表明  $p$  型  $\ln P(110)$  面存在表面态,并由此引发了表面能带明显向下弯曲。

掺杂量的多少将影响在载流子的密度,对费米能级动态变化特征也有影响。图 5.31 为  $n$  型和  $p$  型  $\ln P$  表面 XPS 分析结果。不难看出,对于  $n$  型  $\ln P(110)$  表面,体载流子密度对费米能级没有明显影响,解理后也没有看到费米能级随时间的动态变化,掺杂和非掺杂的  $n$  型和  $\ln P$  样品,其费米能级最终都钉扎在 1.2 eV。

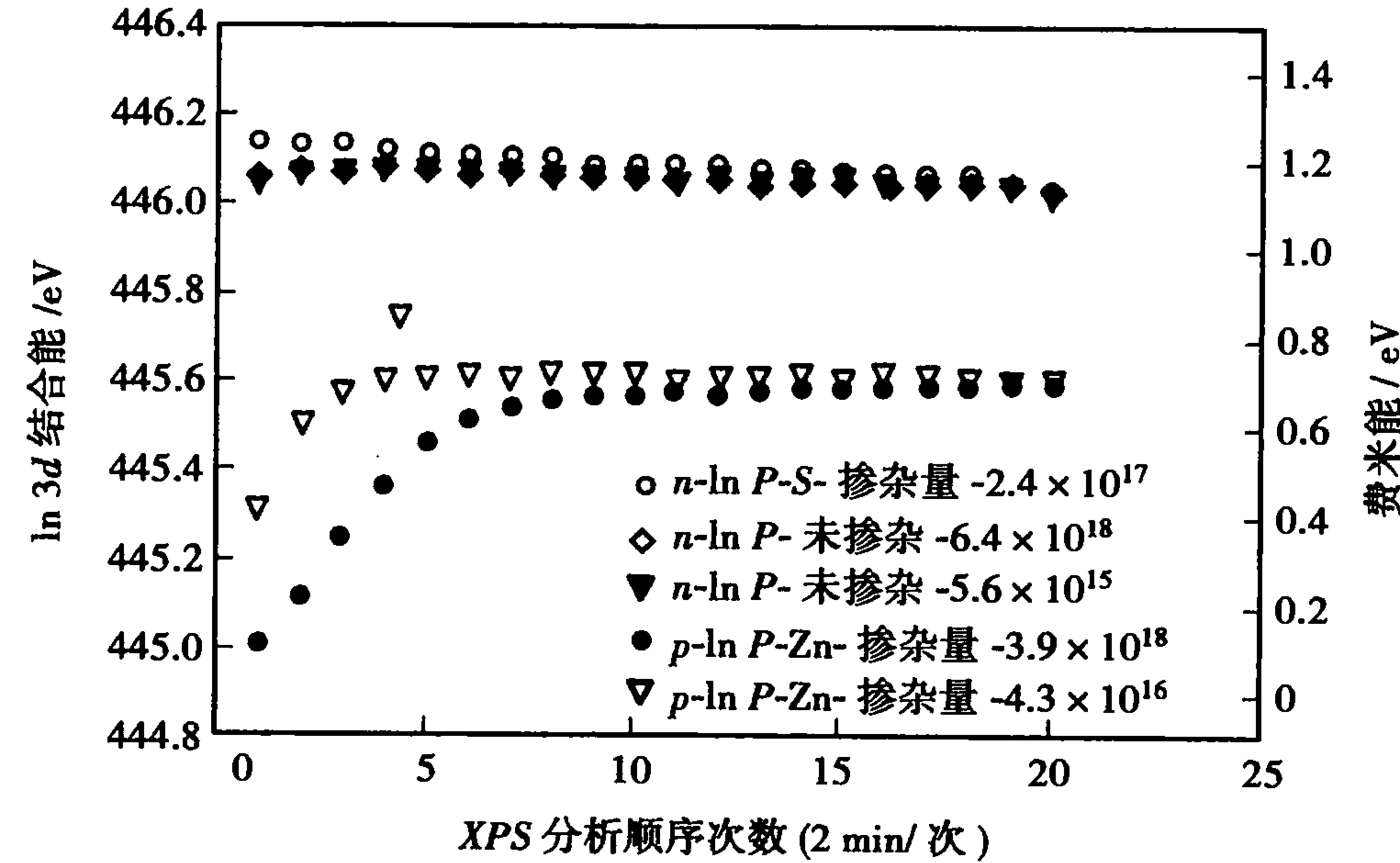


图 5.31 UHV 条件下解理  $\ln P(110)$  样品  $\ln 3d$  结合能及费米能级钉扎

然而, $p$  型掺杂  $\ln P(110)$  表面情况略有不同,除了观测到解理后样品表面费米能级随时间的动态变化特征外,还可以看到载流子密度越高,解理后费米能级随时间变化的幅值越大,

但费米能级的最终钉扎位置仍然保持相同为 0.65 eV。

### (5) 空间电荷层

由图 5.24 可以看出,金属表面自由电子通过隧道效应进入真空一侧,出现正负电荷分离,在真空一表面边界形成了空间电荷区。但是,由于金属的自由电子密度非常高,以致所形成的空间电荷区范围只限于表面最外单原子层,而表面以下的原子都被很高的自由电子密度有效屏蔽。对于半导体,其表面附近的电荷密度分布和金属大不相同,半导体表面附近的空间电荷区间可能向着半导体内扩展几十乃至几百个原子层。这里,我们只强调半导体表面势垒  $V_s$  的大小,表面势垒进入表面之下的深度范围  $d$ ,以及  $V_s$  与半导体特性(如载流子的体积密度  $n_e$ )之间的关系,因为这些参数是认识、研究半导体表面空间电荷结构特性的关键。

图 5.32 是对  $n$  型半导体表面附近空间电荷层所作的定性表征的模型,事实上,当  $n$  型半导体表面吸附受主型气体分子后,分子将从表面取得电子从而形成负电荷区,这些负电荷来自半导体中施主掺杂物电离所产生的电子。为保持表面区电中性条件,从表面向着体内形成了与坐标方向相反、以指数方式衰减的表面电位,这种电位分布满足 Poisson 方程为

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = -\frac{\rho_e(z)}{\epsilon\epsilon_0} \quad (5.41)$$

式中,  $\epsilon$  和  $\epsilon_0$  分别代表半导体介电常数及真空介电常数。在图示模型中,电荷密度  $\rho_e(z) = eN_D^+$ ,  $N_D^+$  为电离的施主掺杂浓度。对式(5.41)进行两次积分得到电位分布

$$V(z) = -\frac{e}{2\epsilon\epsilon_0} N_D^+ (z - d)^2 \quad (5.42)$$

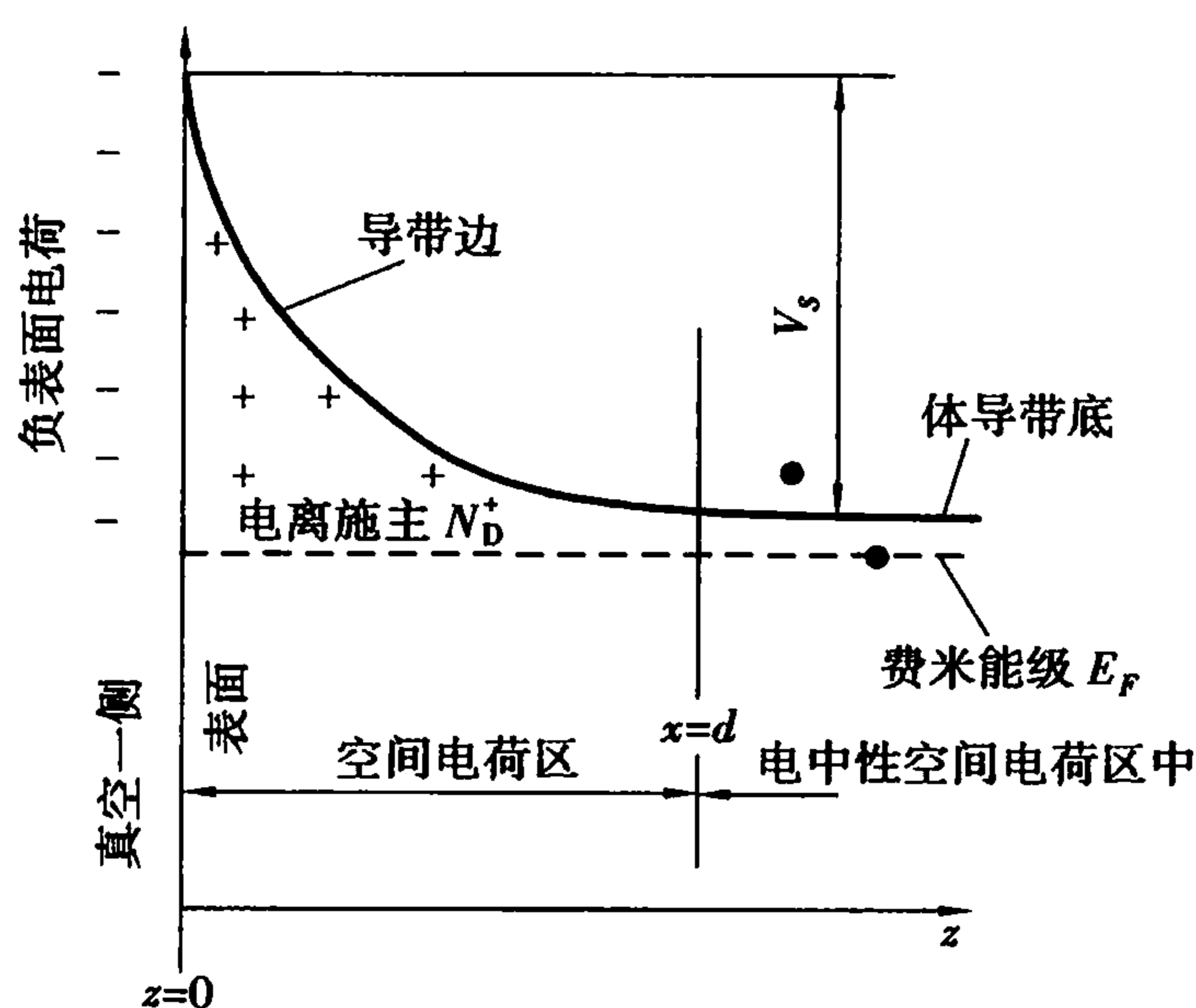


图 5.32 吸附受主型分子后  $n$  型半导体表面空间电荷层结构示意图

由式(5.42)不难看出:

①当  $z = d$  时,  $V(z) = 0$ , 这表明空间电荷层的尺度在  $d$  值大小范围内,即从表面向体内  $d$  距离内,能带由弯曲恢复到正常的体相平带;

②当  $z = 0$  时,  $V(z) = V_s$ ,  $V_s$  右下角标注的  $s$  为表面。这样,由式(5.42)可得到表面电位  $V_s$  大小

$$V_s = \frac{e}{2\epsilon\epsilon_0} N_D^+ d^2 \quad (5.43)$$

假设空间电荷区内的全部自由电子都被吸附气体俘获在表面。在表面之下电荷空间区则留下

等量的正电荷。设掺杂半导体内的电子密度为  $n_e^b$ , 则在单位面积范围内有

$$en_e^b d = eN_D^+ d \tag{5.44}$$

将式(5.44)代入式(5.43), 并作重新排列, 得

$$d = \left[ \frac{2\epsilon\epsilon_0 V_s}{en_e^b} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{5.45}$$

这里将  $d$  称为德拜长度, 以此作为度量表面静电效应的穿入深度。

由式(5.45)不难看出, 半导体材料中自由载流子浓度越高, 表面外电场进入介质中的深度越浅, 有如图 5.33 所示特征。如载流子的浓度达到  $10^{22}/\text{cm}^3$  以上, 空间电荷区被限制在表面最外单原子层内, 因为很高的自由载流子密度, 将屏蔽由于电荷不平衡引起的静电场穿入。(对于金属及其合金, 基本就是这种情况, 其  $V_s$  和  $d$  值都很小; 然而对于半导体和绝缘体, 情况就不同了, 在室温下它们的载流子浓度只有  $10^{10} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$ , 因此在材料表面就存在一定的势垒高度、穿入体内深度达几千个单原子层的空间电荷区。)这就是半导体器件对环境变化特别敏感的缘故。由此可见, 表面形成空间电荷区, 导致能带弯曲是半导体表面电子结构的最基本特征。

对于金属氧化物半导体, 表面同样也存在空间电荷层结构和能带弯曲现象。

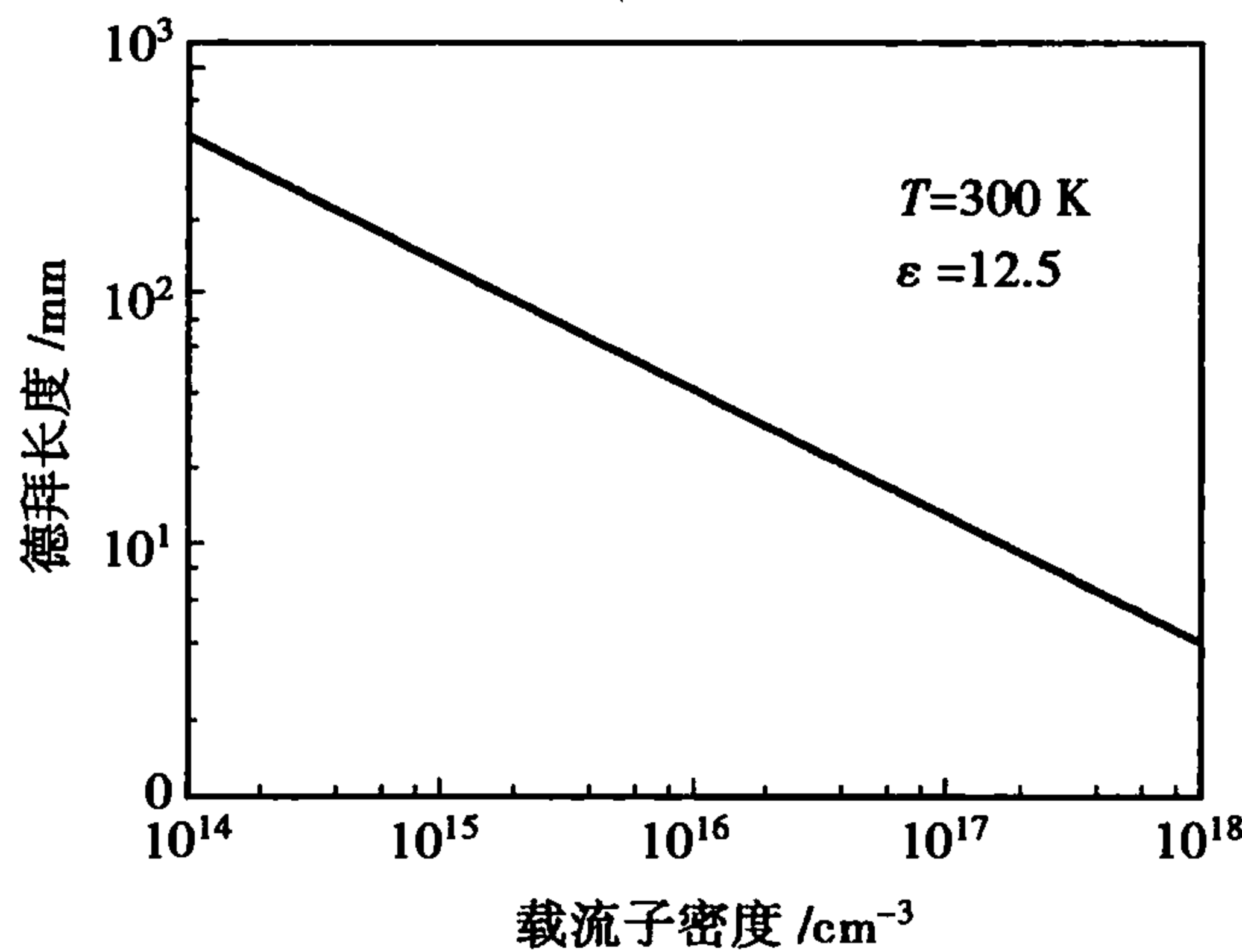


图 5.33 室温下本征德拜长度作为载流子密度函数(设  $\epsilon = 12.5$ )

5.4.8 纳米材料表面电子结构简介

前面我们已经讨论了金属和半导体表面的电子结构特点, 它们仅限于三维周期势中断的表面, 当材料在三维、二维乃至一维尺度减小到纳米尺寸以后, 它们的“表面电子”结构将变得更加复杂。用来描述三维周期势中电子运动的能带理论, 不能用来表述纳米材料电子结构和电子传输的特点, 用来描述表面电子结构的 Tamm 表面态、Shockley 表面态等概念, 同样也不能简单地用于纳米材料; 原子物理和量子化学所形成的严格的分子轨道理论, 也不能直接用来描述纳米材料的电子运动规律。纳米尺寸材料的电子结构究竟有什么特点? 我们在此做一简单介绍。

(1) 纳米粒子是物质结构的新形态

人们做任何研究首先要明确客观实体: 化学是研究原子和分子的, 它们是尺寸小于 1 nm 的物质; 凝聚态物理讨论的是无限多个束缚原子或分子的阵列, 其尺度要大于 100 nm; 而在这两种物质形态之间存在一个巨大的尺寸空间, 在这个空间所涉及物质尺度在 1 ~ 100 nm 之



间,这就是纳米粒子。每个纳米粒子所包含的束缚原子或分子数在  $10^1 \sim 10^6$  之间,如表 5.3 所示。可以说,纳米粒子是从原子、分子到凝聚态之间的桥梁,它是处于原子、分子与凝聚态之间的新的物质形态,物理学家把它称为介观体系(mesoscopic system)。定量处理这样的体系会出现难以克服的困难,因为对由几千个原子组成的这种介观体系,由于尺寸效应,不论是量子化学还是经典的物理定律都不适用。就学科而论,表 5.3 留下一个“?”,其表示对于纳米粒子目前还没有现成的理论体系和通行的处理方法。

表 5.3 化学、纳米粒子、凝聚态物理之间的尺寸关系

物质形态	原子/分子	纳米粒子	凝 聚 态
原子数	1	125 ~ 70 000	$6 \times 10^6 \sim$ 无限多个原子
直径/nm		1 ~ 100	100 ~ 无限大
学科	量子化学	?	固体物理

(2) 纳米粒子的电子结构特点

纳米粒子是一种新的物质形态,讨论纳米粒子的电子结构。

1) 原子与块状固体电子结构之间的“纳米桥”

由表 5.3 不难看出,纳米尺度的粒子是由有限数目的原子所构成,它的电子结构特征应当合理地处于原子的分裂能级与块体连续能带之间,是连接两种电子结构的“桥梁”。以金属 Li 为例,处于原子和块体之间电子结构特征可用图 5.34 表示,该图以分子轨道(MO)方式表示金属 Li 电子结构随锂原子数增加的变化。从图 5.34(a)到图 5.34(c),锂原子数由 2 增加到 10,可见成键和反键轨道中电子能级的间距逐渐减小,当锂原子数增加到一定程度后,其聚集体的电子结构便进入“纳米状态”,如图 5.34(c)所示;最后当有 1 mol 锂原子相互结合时,便形成 1 mol 成键和 1 mol 反键的分子轨道,这时数量高达  $6 \times 10^{23}$  个分子轨道就再也不能彼此分开,从而形成如图 5.34(d)所示的能带。

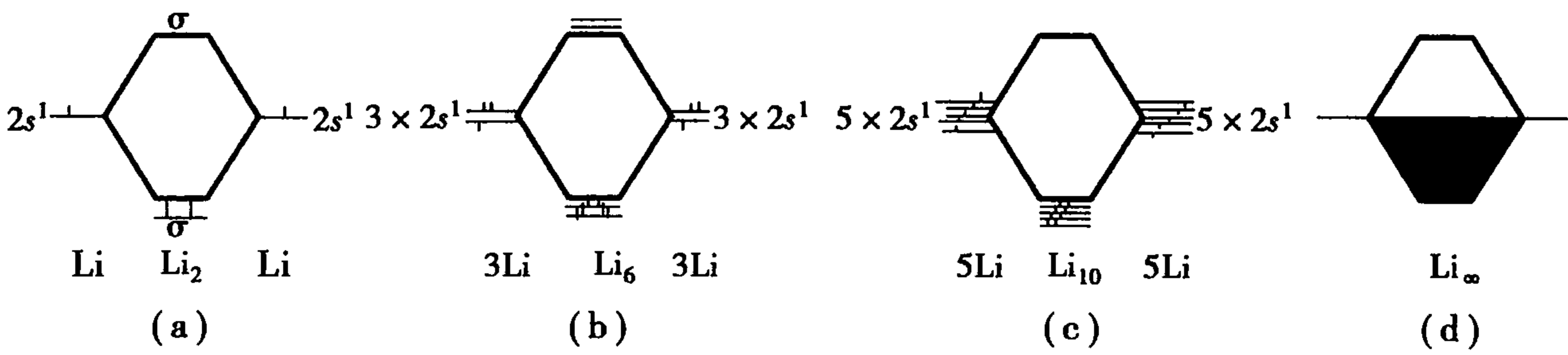


图 5.34 金属 Li 从原子到固体,其电子结构由孤立能级到能带的演变图示

对较重的金属,特别是过渡金属,因涉及  $s, p, d$  乃至  $f$  轨道电子参与成键,具体结构比较复杂,但由原子到固态的电子结构变化的原理,应当和上述 Li 原子是相似的。

按照固体物理概念,金属是由带正电荷离子组成的规则晶格嵌入到准非定域化的电子气中所构成。有限分子体系的分子轨道与无限块体情况之间的联系,是最高占有分子轨道(HOMO),即自由电子的费米能  $E_F$ 。

假设直到费米能  $E_F$  的所有能级被总的  $N$  个电子占据,则平均能级间距  $\delta \approx E_F/N$ 。能级间距与费米能的关系也可表示为  $\delta \propto E_F(\lambda_F/L)$ ,式中  $L$  为粒子的边长; $\lambda_F$  是能量为  $E_F$  的电子波长,其数量级为原子间距。这里当然认为电子具有波的特征,包括许可的  $\lambda_F$ 。

因此  $L$  值越小,能量间距  $\delta$  越大。原子、分子、粒子的  $L$  最小,所以其  $\delta$ (原子)最大;块状固体粒子的  $L$  最大,故  $\delta$ (块体)最小;纳米粒子作为原子与块状固体的桥梁,其  $\delta$  值介于  $\delta$ (原子)与  $\delta$ (块体)之间。图 5.35 说明从分子体系到块体,金属状态密度(DOS)和  $\delta$  作为能量  $E$  函数的变化过程。

图 5.35(a)是由不能区分的无数个  $s$  和  $d$  电子形成的能带结构,图 5.35(b)显示的则是很好分开的能级,图 5.35(c)显示的是纳米粒子的电子 DOS 随能量变化的特殊情况。

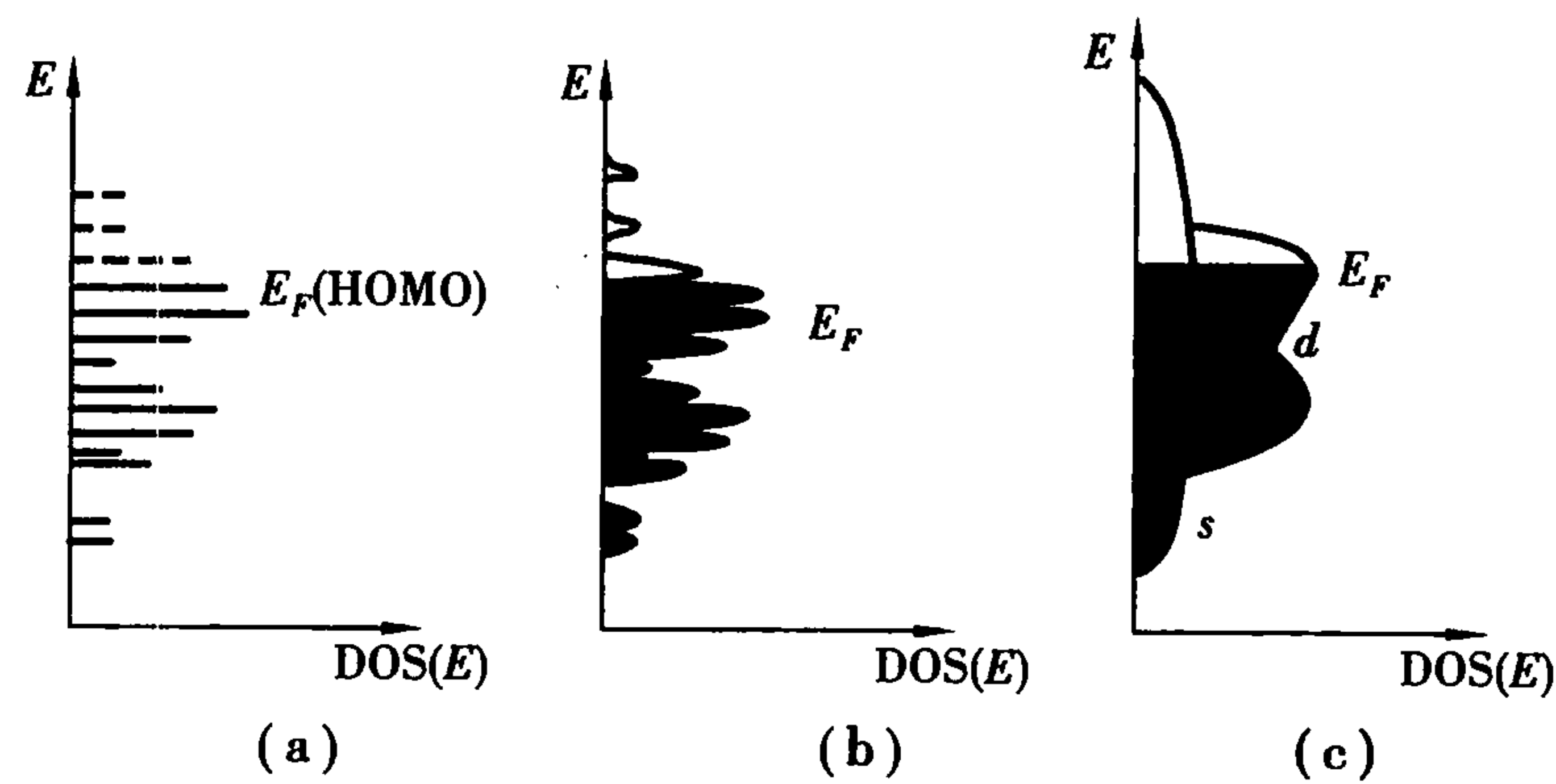


图 5.35 从分子到固体电子结构特征变化,  $E_F$  为费米能, DOS 为状态密度  
(a) 分子态,  $E_F$  相当于最高占有分子轨道(HOMO) (b) 纳米尺度粒子被展宽的能态  
(c) 由  $s, d$  组成的完整的能带结构

2) 区别分子纳米粒子和块体电子结构的尺寸分界

人们渴望知道一个多大尺寸纳米粒子的电子结构会显示出既与单个原子、分子的分裂轨道不同,又与块体的能带有明显差别。纳米材料的电子结构究竟有哪些特征表现。实际上,用肉眼或光学显微镜可以观测到的金属粒子仍然具有体相特征。因为即便是  $1\text{ }\mu\text{m}$  的 Au, 也有高达 10 个原子, 无疑它仍能形成能带结构, 那么从数量上讲, 小到由多少个原子所组成的体系才能达到与块体、与分子有明确的分界线呢?

只要金属粒子的尺度和导带中电子的非定域化范围一样长, 并为德布罗意波长  $\lambda$  的整数倍数时, 该粒子就可与块体、分子有明确的分界线, 由此可以看出纳米粒子束最小的金属粒子必须是的  $\lambda$  量级或是  $\lambda$  的整数倍数。对于更小的粒子, 它只能有被定域在原子核之间的电子, 也就是说它具有典型的分子特征。

3) Kubo 效应

图 5.35(b) 显示纳米尺度下介观体系的费米能级附近的电子结构。按照能带理论, 块体金属费米能级附近的电子密度分布满足 Fermi-Dirac 统计, 如式(5.19)所示。但是, 对于有限数量原子或分子组成的纳米粒子, Fermi-Dirac 统计不再适用, 为此, Kubo 对集合的纳米粒子费米能级附近的电子状态进行研究, 其主要结论可归纳如下:

- ①Kubo 假设费米面附近电子状态为准粒子非连续能级。由于尺寸影响, 这时的电子能级服从 Poisson 分布。
- ②每个粒子都要满足电中性条件, 因此从纳米粒子中取走或加入一个电子都是很困难的, 因为对半径为  $a$  的纳米粒子, 从中取出一个电子需要克服 Coulomb 势所做的功为

$$W = \frac{e^2}{2a} \tag{5.46}$$

以半径  $a = 0.053\text{ nm}$  的氢原子为例,  $W = 13.6\text{ eV}$ 。如把式(5.46)中的  $a$  提高到  $53\text{ nm}$ , 对这样

的纳米粒子,要取走一个电子所需做的功下降到  $0.0136 \text{ eV}$ 。因此当  $W \gg kT$  时,纳米粒子上不会出现多一个或少一个电子状态。在通常室温条件下 ( $T = 300 \text{ K}$ ),一个尺度为  $10 \text{ nm}$  的金属粒子,尽管含有几万到几十万个电子,但也很难发现  $\pm 1$  电子状态。

③对纳米金属粒子,由于其构成的原子数是有限的,因而所含电子数也是有限的。这时在费米能附近电子能级平均间距如前述  $\delta = E_F/N$ 。对于含有限  $N$  电子的纳米粒子,Kubo 得出随着纳米粒子尺寸减小,平均能级间距随之增加的结论。

定量处理这种介观体系的电子结构会遇到很多困难,由于这种体系的尺寸太小不能当作体相考虑,但是因为它们又太大而不能当作分子处理。

### 3) 量子点,量子线和量子阱电子结构特征

对于纳米粒子介观体系,可以采用一些方法把准自由运动的电子限制在一小片金属块中,这时就产生了量子阱,量子线和量子点的概念。

例如把一片金属减得越来越薄,直到其中的电子只能沿二维方向运动,这时实行的是二维量子限制,叫量子阱 (quantum well)。

如进一步减少金属片的维数最终以量子线 (quantum line) 结束,这时电子只能在一维方向上运动。

如把金属粒子的体积降低到最小,到“零维”结构,形成所谓“量子点” (quantum dot),这时才能形成典型的量子点特性。

图 5.36 清楚地显示,随着维数的减少,一块金属从三维块体到二维量子阱,再到一维量子线和零维量子点的形成(如黑块所示);同时,把这几种结构的电子特征的变化作了清楚地表示和对比。该图表明电子状态密度随能量的变化特点;状态密度 DOS 由三维连续分布到二维台阶变化,进而演变成一维的跳跃分布,最终到零维的分裂能级,充分说明随着粒子尺度降低到足够小时,最终电子由连续的能带变成以分裂能级占主导。显然它与图 5.35 所示的电子结构形成了很好的对应联系。只是图 5.35 没有考虑到二维和一维这两种特殊情况,而是直接从块体降低到量子点,那里的中间状态图 5.35(b) 实际上表现出来类似二维和一维结构的量子尺寸特性,即纳米粒子的电子结构特征。

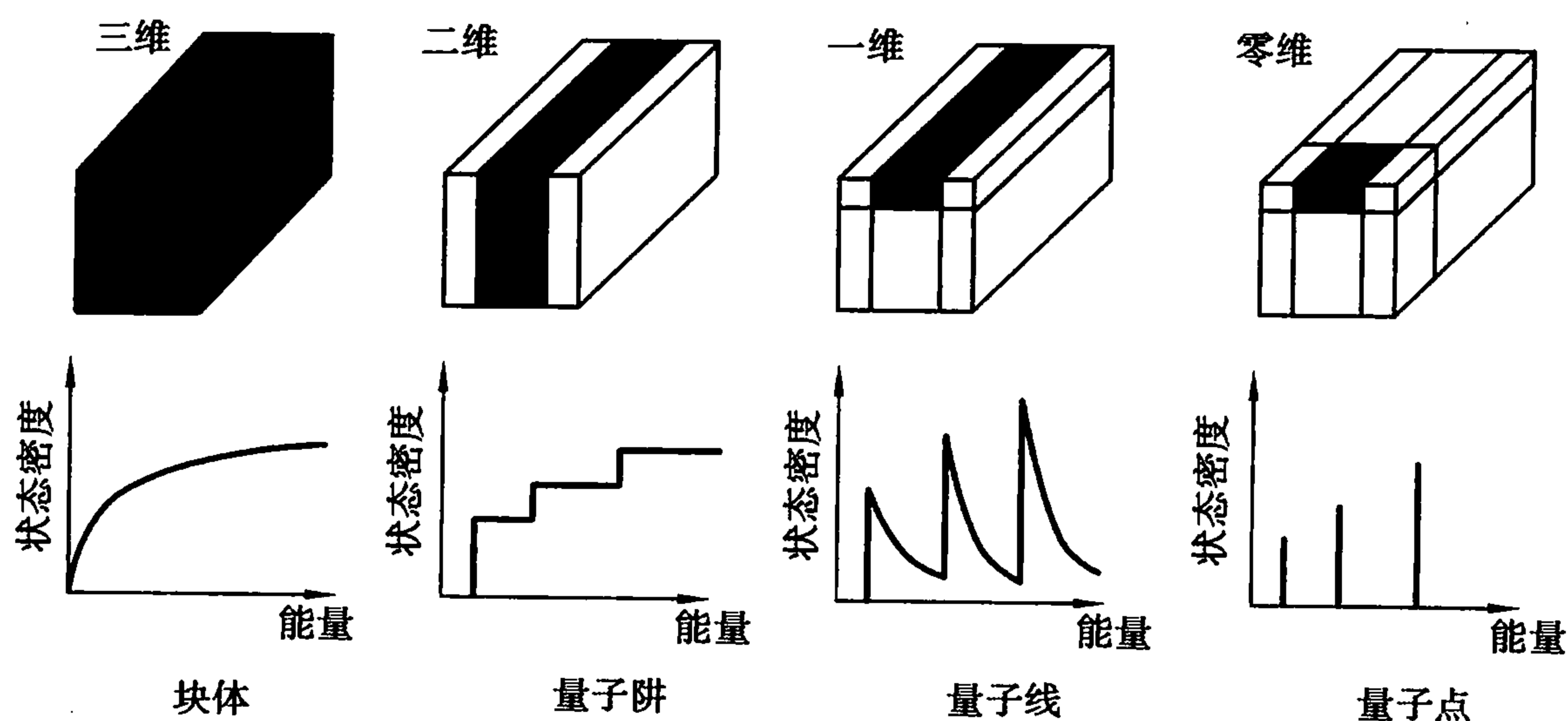


图 5.36 通过正规的维数减少形成零维量子点及相关连续能量状态密度的变化

## 5.5 表面行为

### 5.5.1 表面吸附与偏析

吸附是指气相中的原子或分子附着在固体表面,而偏析则是指固溶体中的溶质原子富集在表面。两种现象的热力学规律是相似的,均会引起材料实际表面的一系列物理、化学性能发生变化。

#### (1) 物理吸附与化学吸附

##### 1) 物理吸附与化学吸附

表面吸附分为物理吸附和化学吸附。物理吸附是范德华引力的作用,由于范德华力一般较弱,所以物理吸附的分子在结构上变化不大。化学吸附的作用力主要是经典库仑力,其现象类似化学反应,吸附剂和吸附物的原子、分子间发生电子转移,改变了吸附分子的结构。在化学吸附中,如果发生了完全的电子转移,则称为离子吸附。物理吸附和化学吸附之间存在着以下区别:

①吸附热不同。化学吸附热与化学反应热同数量级,一般为几十 kJ/mol,比物理吸附高一个数量级。

②吸附和脱附的速率不同。物理吸附一般不需要热激活,化学吸附需要一定的激活能,所以化学吸附的吸附及脱附速率比物理吸附缓慢。

③吸附的选择性不同。化学吸附具有很高的选择性,而物理吸附则无选择性。

④吸附层的厚度不同。化学吸附是限于单原子层或单分子层,而物理吸附在低压下是单层,在高压下会变成多层。

⑤吸附态的光谱不同。物理吸附只能使吸附分子的特征吸收峰发生一些位移或使强度有所改变,而化学吸附会在紫外或可见光区产生新的吸收峰。

##### 2) 平衡吸附量

吸附的平衡吸附量是由吸附剂和吸附物本身的性质所决定,外部条件(如温度、压力)也有显著的影响。根据热力学第一、第二定律,可以得到吸附等温方程为

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i du_i \quad (5.47a)$$

$$\text{或} \quad \Gamma_i = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial u_i} \right)_{T, \mu_j (j \neq i)} \quad (5.47b)$$

式中,  $\Gamma_i$  为单位表面吸附的第  $i$  种物质的量,  $\gamma$  为表面能,  $\mu_i$  表示第  $i$  种物质的化学势。如将表面平衡的蒸气看成理想气体,则

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left[ \frac{\partial \gamma}{\partial \ln p_j} \right]_{T, p_j (j \neq i)} \quad (5.48)$$

#### (2) 表面改性

表面改性是利用固体表面的吸附特性,通过各种表面处理来改变固体表面的结构和性质,以适应各种预期的要求。例如在复合材料制备中,无机填料经过表面改性,使其原来的亲水性改为疏水性,这样就提高该物质对有机基质的润湿性和结合强度,从而改善复合材料的界面



性能。

能够降低体系表面(或界面)张力的物质称为表面活性剂。表面改性中最常用的是各种有机表面活性剂。表面活性剂必须指明对象,而不是对任何表面都适用,如钠皂是水的表面活性剂,硫、碳是液态铁的表面活性剂。水的表面活性剂分子一般由两部分组成,如图 5.37 所示。一端是具有亲水性的极性基,如—OH,—COOH,—SO<sub>3</sub>Na 等;另一端是具有疏水性的非极性基,如碳氢基团、烷基、丙烯基等。适当地选择表面活性剂的这两个原子基团的比例就可以控制其油溶性和水溶性的程度。

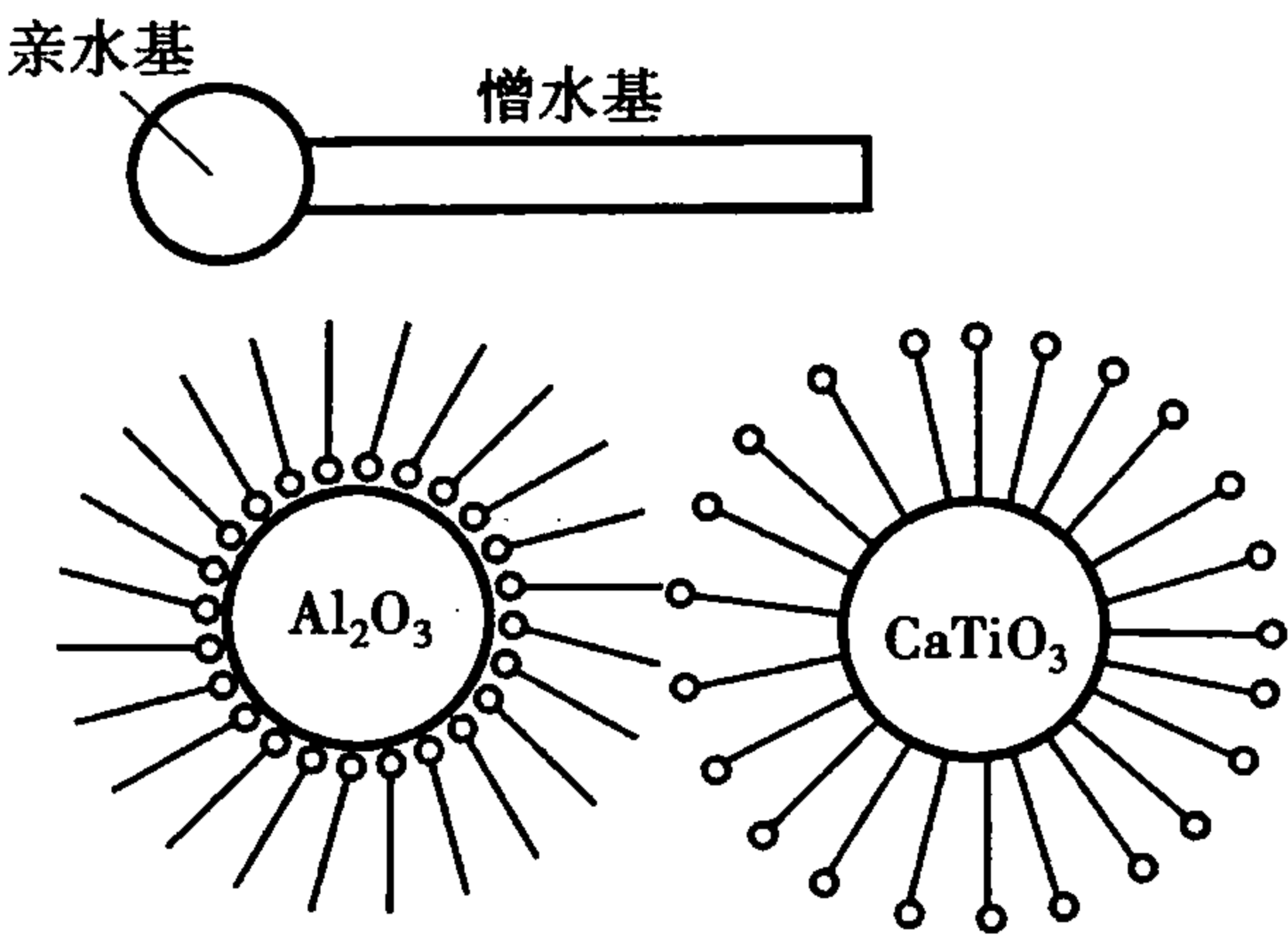


图 5.37 表面活性剂分子的构形

5.5.2 弯曲表面效应

由于表面张力的存在,使弯曲表面上产生一个附加压力。如果平面的压力为  $P_0$ ,弯曲表面产生的压力差为  $\Delta P$ ,则总压力为  $P = P_0 + \Delta P$ 。附加压力  $\Delta P$  有正负,它的符号取决于曲面的曲率  $r$ (凸面  $r$  为正;凹面  $r$  为负)。图 5.38 表示不同曲率表面的情况,如果液面取小面积  $AB$  为研究对象, $AB$  面上受表面张力的作用,力的方向与表面相切。对平面,沿四周表面张力抵消,液体表面内外压力相等。如果液面是弯曲的,凸面的表面张力合力指向液体内部,与外压力  $P_0$  方向相同, $P = P_0 + \Delta P$ ,因此凸面上所受到的压力比外部压力  $P_0$  大,这个附加压力  $\Delta P$  是正的。凹面表面张力的合力指向液体表面的外部,与外压力  $P_0$  方向相反,这个附加压力  $\Delta P$  有把液面往外拉的趋向, $P = P_0 - \Delta P$ ,因此凹面所受到的压力  $P$  比平面的  $P_0$  小。综上,弯曲表面的附加压力  $\Delta P$  总是指向曲面的曲率中心。

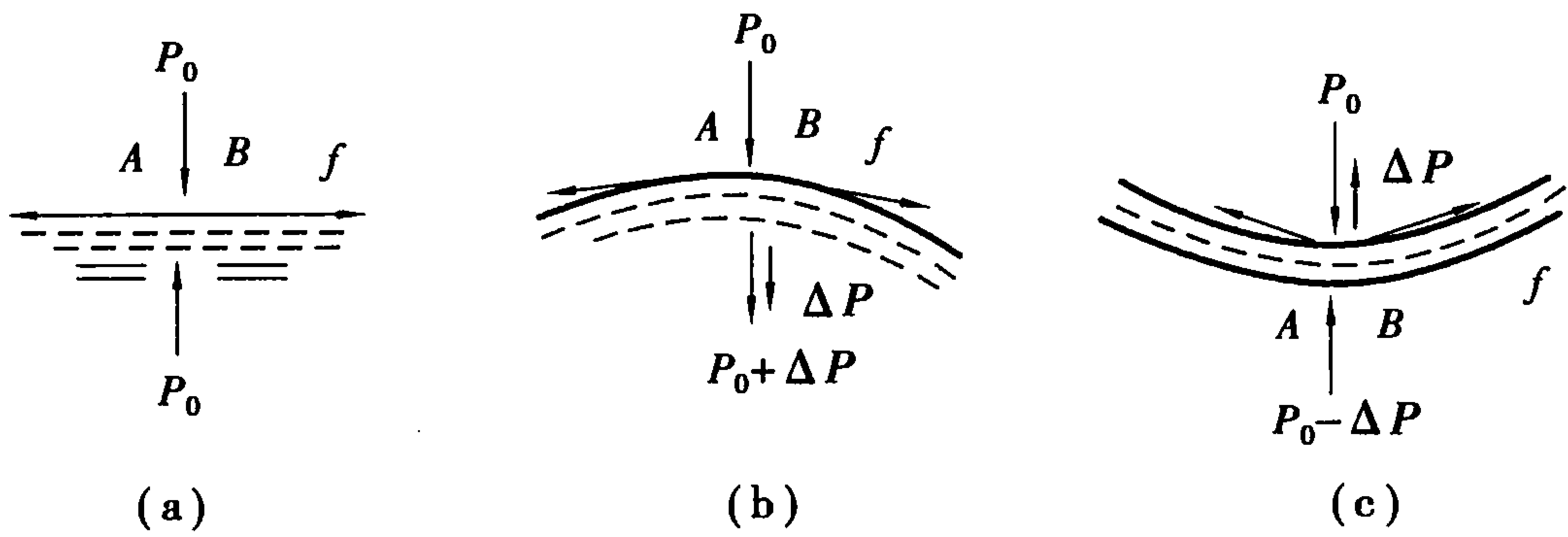


图 5.38 弯曲表面上的附加压力

附加压力与表面张力的关系可以用如下方法求得:把一根毛细管插入液体中,向毛细管吹气,在管端形成一个半径为  $r$  的气泡,如图 5.39 所示。如果管内压力增加,气泡体积增加  $dV$ ,相应表面积也增加  $dA$ 。如果液体密度是均匀的,不计重力的作用,那么阻碍气泡体积增加的唯一阻力是扩大表面积所需的总表面能。为了克服表面张力,环境所做的功为  $(P - P_0)dV$ ,平衡时这个功等于系统表面能的增加:

$$(P - P_0)dV = \gamma dA \tag{5.49}$$

$$\Delta P dV = \gamma dA \tag{5.50}$$

因为 
$$dV = 4\pi r^2 dr, dA = 8\pi r dr \tag{5.51}$$

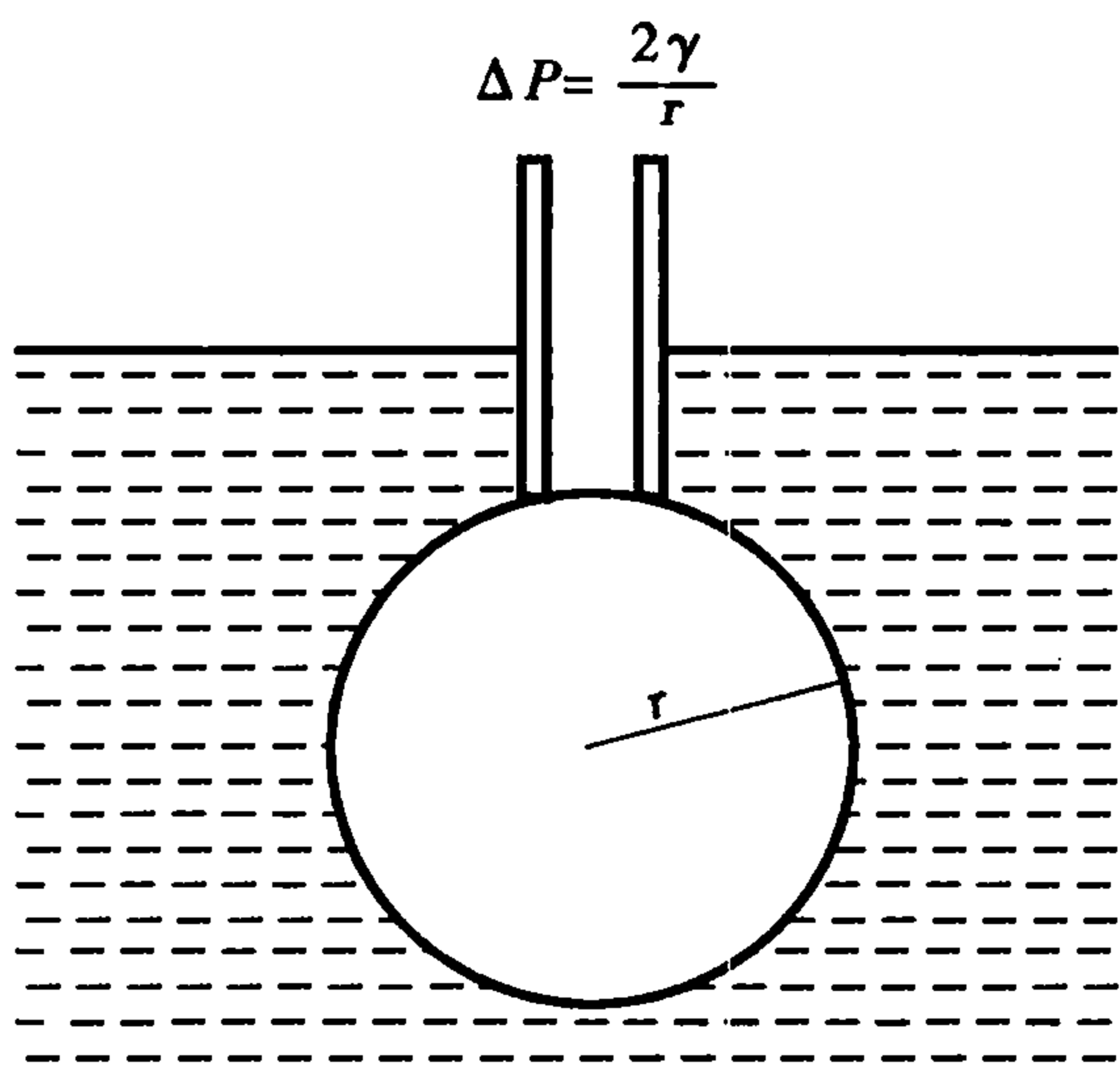


图 5.39 附加压力的气泡模型

得 
$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \tag{5.52}$$

对于非球面的曲面可以导出：

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tag{5.53}$$

式中,  $r_1$  和  $r_2$  为曲面的两个主曲率半径, 此式即为著名的拉普拉斯( Laplace )公式, 其对固体表面也同样适用。当  $r_1 = r_2$  时, 式( 5.53 )即为式( 5.52 )。

若为两块相互平行的平板间的液面( 此时  $r_2 = \infty$  ), 则附加压力为  $\Delta P = \gamma/r_1$ , 当  $r_1$  很小时, 这种压力称为毛细管力。

当曲率半径很小时, 因表面张力引起的压力差可以达到每平方厘米几十兆帕。一些物质的曲面所造成的压力差如表 5.4 所示。

表 5.4 弯曲表面的压力差

物 质	表面张力/( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	曲率半径/ $\mu\text{m}$	压力差/MPa
石英玻璃	300	0.1	12.3
		1.0	1.23
		10.0	0.123
液态钴 1 550 ℃	1 935	0.1	7.80
		1.0	0.78
		10.0	0.078
水 15℃	72	0.1	2.94
		1.0	0.294
		10.0	0.029 4
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (固) 1 850 ℃	905	0.1	7.4
		1.0	0.74
		10.0	0.074
硅酸盐熔体	300	100	0.006

将一杯液体分散成微小液滴时, 液面就由平面变成凸面, 凸面对液滴施加的附加压力使其化学位增加, 从而使其蒸气压增大。由此, 液滴的蒸气压要大于同温度下平面液体的蒸气压。它们之间的关系可以用开尔文( Kelvin )方程描述：

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2M\gamma}{\rho RT} \frac{1}{r} \tag{5.54}$$

或 
$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{M\gamma}{\rho RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \tag{5.55}$$

式中,  $P$  为曲面蒸气压,  $P_0$  为平面蒸气压,  $r$  为球形液滴的半径,  $r_1$  和  $r_2$  是非球面曲面上两个方向上的主曲率半径,  $\rho$  为液体密度,  $M$  为分子量,  $R$  为气体常数。开尔文公式关于蒸气压大小的结论是: 凸面 > 平面 > 凹面。

开尔文公式也可应用于毛细管内液体的蒸气压变化, 如果液体对管壁润湿, 开尔文公式

写成:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2M\gamma}{\rho RT} \frac{1}{r} \cos \theta \quad (5.56)$$

式中,  $r$  为毛细管半径。若  $\theta \approx 0^\circ$ , 表示液体对毛细管壁完全润湿, 液面在毛细管中呈半球形凹面, 则

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2M\gamma}{\rho RT} \frac{1}{r} \quad (5.57)$$

如果在指定温度下, 环境蒸气压为  $P_0$  时 ( $P_{\text{凹}} < P_0 < P_{\text{凸}}$ ), 则该蒸气压对平面液体未达饱和, 但对管内凹面液体已呈过饱和, 此蒸气在毛细管内会凝聚成液体, 这个现象称为毛细管凝聚。

开尔文公式用于固体的溶解度, 可以导出类似的关系:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\gamma_{\text{LS}}M}{dRT} \quad (5.58)$$

式中,  $\gamma_{\text{LS}}$  为固液界面张力,  $C_0, C$  分别为大晶体和半径为  $r$  的小晶体的溶解度,  $d$  为固体密度。上式含义是微小晶粒溶解度大于大颗粒的溶解度。

### 5.5.3 润湿与黏附

固体与液体接触后能使体系的吉布斯自由能降低, 就称为润湿。

润湿是固液界面上的重要行为, 也是很多工业技术的基础, 例如: 机械润滑、注水采油、油漆涂布、金属焊接、搪瓷坯釉、陶瓷-金属的封接等工艺和理论都与润湿过程有密切关系。

根据润湿形式不同可分为附着润湿、铺展润湿及浸渍润湿, 如图 5.40 所示。

#### (1) 附着润湿

这是指液体和固体接触后, 将液-气界面和固-气界面变为固/液界面, 如图 5.40(a) 所示。设这三种界面的面积均为单位值, 比表面吉布斯自由能分别为  $\gamma_{\text{SL}}, \gamma_{\text{LV}}, \gamma_{\text{SV}}$ , 则上述过程的吉布斯自由能变化为

$$\Delta G_1 = \gamma_{\text{SL}} - (\gamma_{\text{LV}} + \gamma_{\text{SV}}) \quad (5.59)$$

对此润湿的逆过程有  $\Delta G_2 = \gamma_{\text{LV}} + \gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}$ , 这相当于外界对体系所做的功  $W$ , 如图 5.41 所示, 即

$$W = \gamma_{\text{LV}} + \gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}} \quad (5.60)$$

式中,  $W$  称为附着功或黏附功, 它表示将单位面积的液-固界面拉开所做的功。显然, 此值越大表示固液界面结合越牢, 也即附着润湿越强。

#### (2) 铺展润湿

如图 5.40(b) 所示, 这是液滴落在清洁平滑的固体表面上的情况。当忽略液体的重力和黏度影响时, 则液滴在固体表面上的铺展是由固-气(SV), 固-液(SL) 和液-气(LV) 三个界面张力所决定, 其平衡关系可由图 5.42 和下式确定:

$$\gamma_{\text{SV}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LV}} \cos \theta \quad (5.61)$$

$$F = \gamma_{\text{LV}} \cos \theta = \gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}} \quad (5.62)$$

式中,  $\theta$  是润湿角,  $F$  称润湿张力。显然, 当  $\theta > 90^\circ$ , 则因润湿张力为负而不润湿;  $\theta < 90^\circ$ , 则润

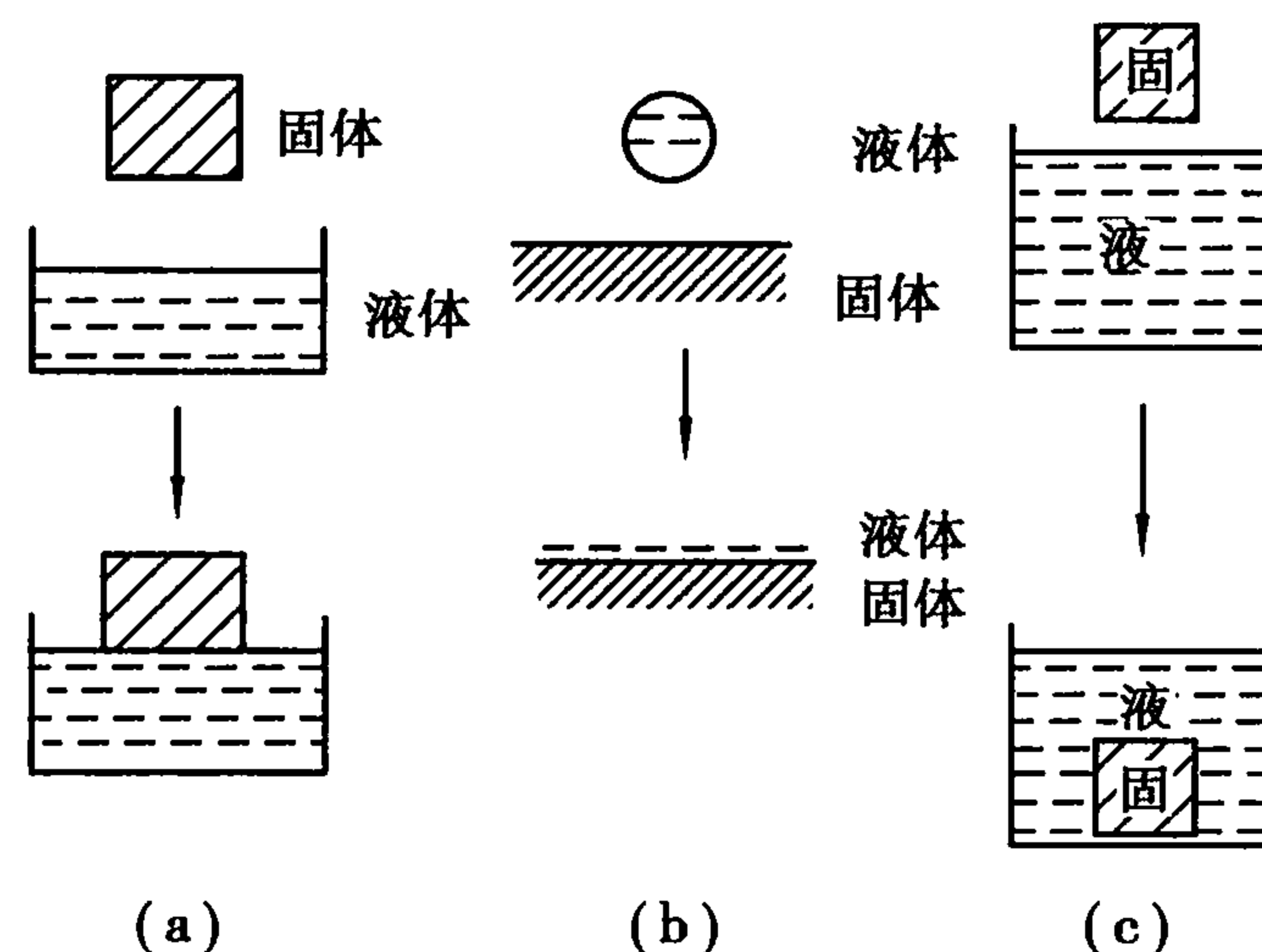


图 5.40 润湿的 3 种形式

湿;  $\theta = 0^\circ$ , 润湿张力  $F$  最大, 可以完全润湿, 即液体在固体表面上自由铺展, 如图 5.43 所示。

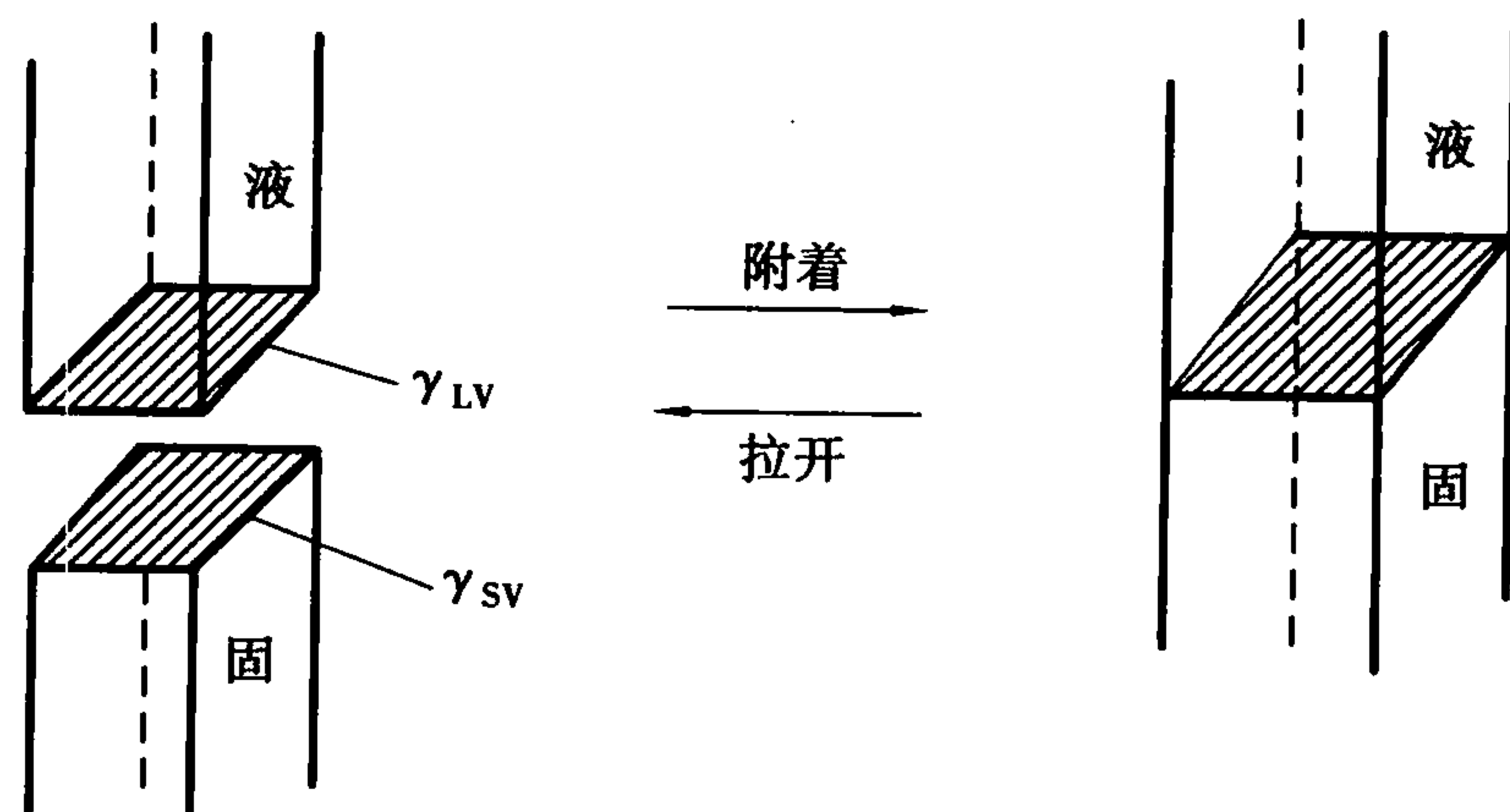


图 5.41 附着功示意图

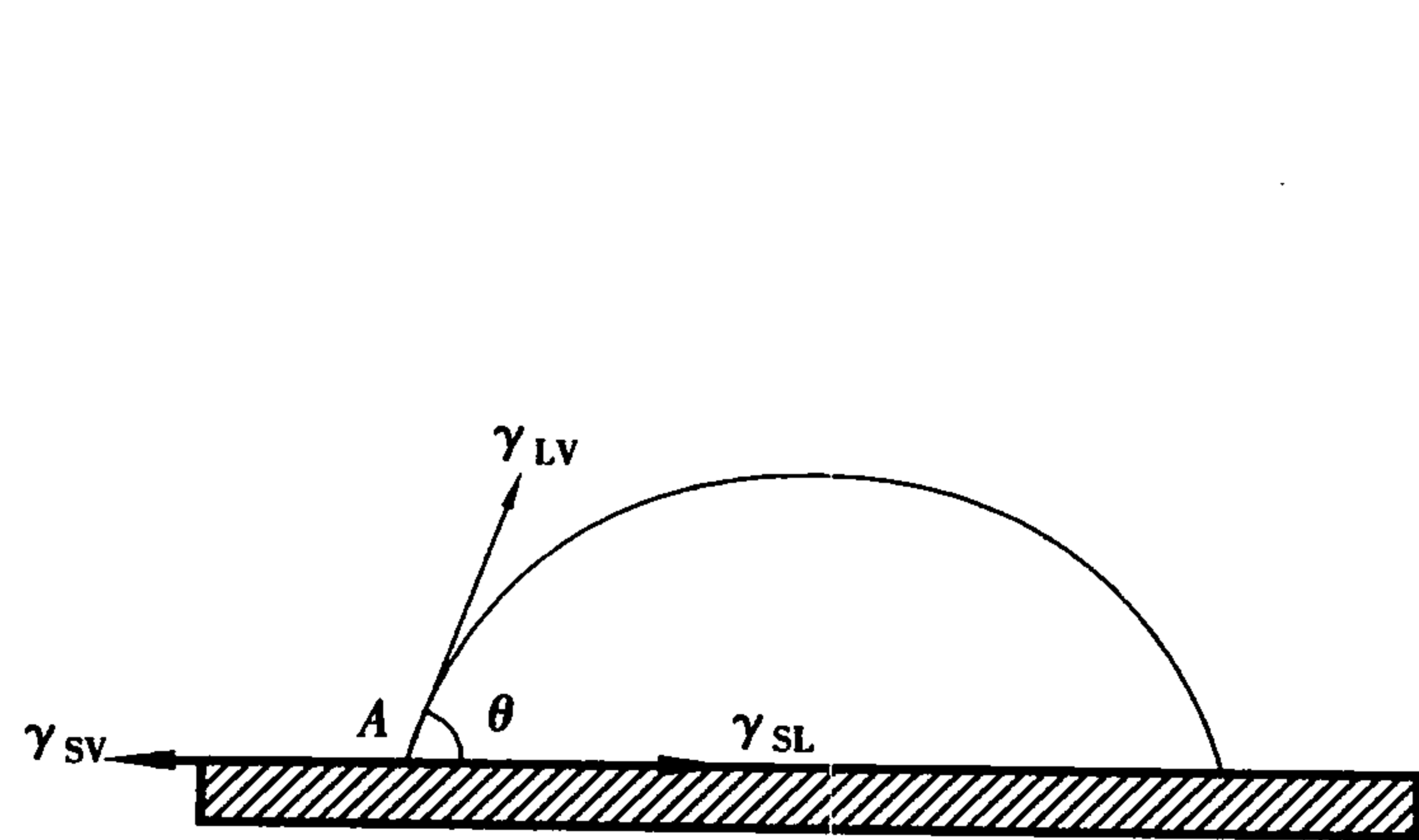


图 5.42 液滴在固体表面润湿力的平衡图

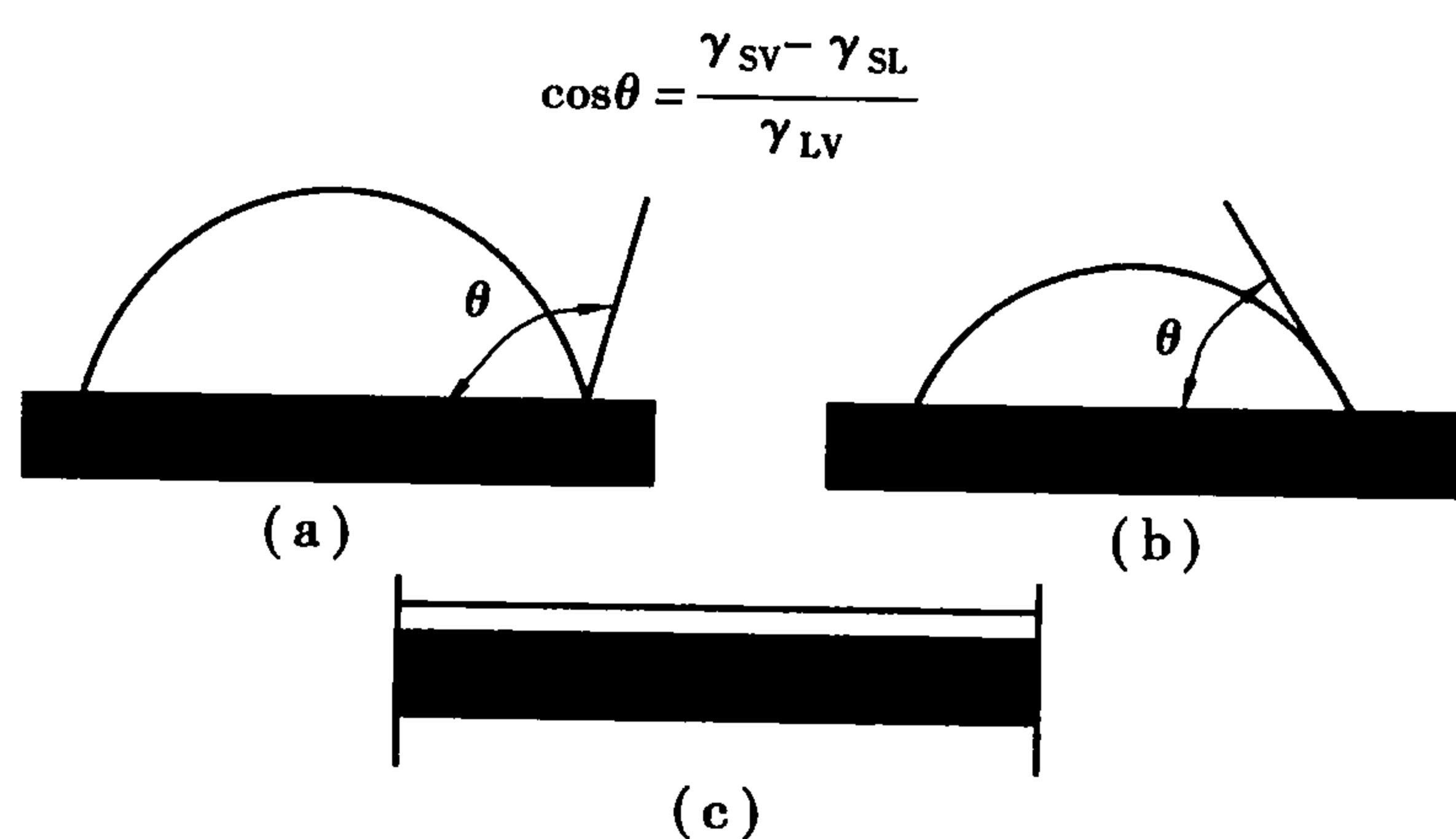


图 5.43 铺展润湿的三种情况

(a) 不润湿,  $\theta > 90^\circ$  (b) 润湿,  $\theta < 90^\circ$  (c) 完全润湿,  $\theta = 0^\circ$

从式(5.62)可进一步得出, 润湿的先决条件是  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ 。当固-液两相的化学性能或化学结合方式接近时, 可满足上述情况。因此, 同类(如氧化物-氧化物)固-液界面上一般会形成小的润湿角, 甚至完全润湿。而在金属熔体与氧化物之间, 由于键性和结构不同, 界面能  $\gamma_{SL}$  较大, 导致  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$  而不润湿。从式(5.62)还可以看到  $\gamma_{LV}$  的作用是多方面的, 在润湿的系统中 ( $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ ),  $\gamma_{LV}$  减小会使  $\theta$  缩小, 而在不润湿的系统中 ( $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ ),  $\gamma_{LV}$  减小使  $\theta$  增大。

### (3) 浸渍润湿

这是指固体浸入液体中的过程, 如图 5.40(c)。在此过程中, 固-气界面被固-液界面所代替, 而液体表面没有变化。当固体浸渍到液体中, 自由能变化可由下式表示:

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} = -\gamma_{LV} \cos \theta \quad (5.63)$$

若  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ , 则  $\theta < 90^\circ$ , 于是浸渍润湿过程将自发进行。若  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ , 则  $\theta > 90^\circ$ , 要将固体浸于液体之中必须做功。

综上所述, 可以看出三种润湿的共同点是: 液体将气体从固体表面排开, 使原有的固-气(或液-气)界面消失, 而代之以固-液界面。铺展是润湿的最高标准, 能铺展则必能附着和浸渍。

从式(5.61)还可以看出, 改善润湿性主要取决于  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{LV}$  和  $\gamma_{SL}$  的相对大小。在这三者中, 改变  $\gamma_{SV}$  一般是困难的, 实际上更多的是考虑改变  $\gamma_{LV}$  和  $\gamma_{SL}$ 。如金属陶瓷中, 纯铜与碳化锆之间接触角  $\theta = 135^\circ$  (1100 °C), 当铜中加入少量镍(25%), 改善了铜-碳化锆的结合性, 即镍的加入降低了  $\gamma_{SL}$ , 从而使  $\theta$  降为  $54^\circ$ 。

真实固体表面的润湿还要考虑表面的粗糙和污染情况, 这些因素对润湿过程会产生重要



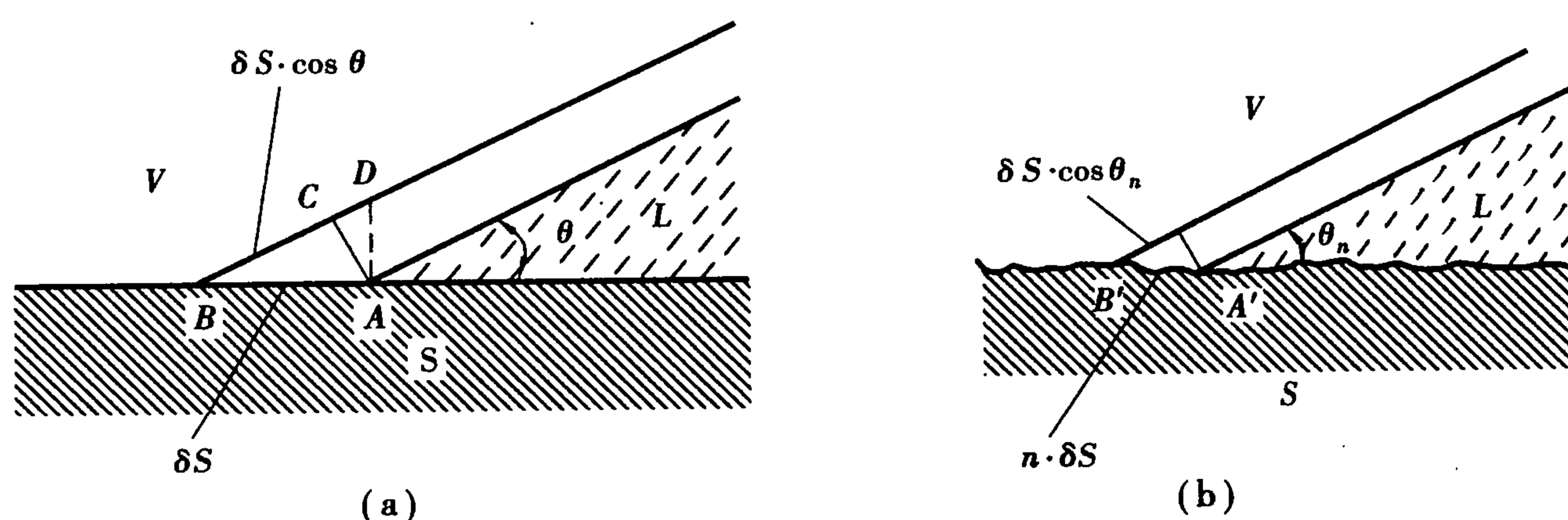


图 5.44 表面粗糙度对润湿的影响

的影响。从热力学考虑系统处于平衡时,界面位置的微小移动所产生的界面能的净变化应等于零。于是,设界面在固体表面上从图 5.44(a) 中的 A 点推进到 B 点,则固-液界面积扩大了  $\delta S$ , 固体表面减小了  $\delta S$ , 液-气界面增加了  $\delta S \cos \theta$ , 平衡时则有

$$\gamma_{SL} \cdot n\delta S + \gamma_{LV} \cdot \delta S \cos \theta_n - \gamma_{SV} \cdot n\delta S = 0$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (5.64)$$

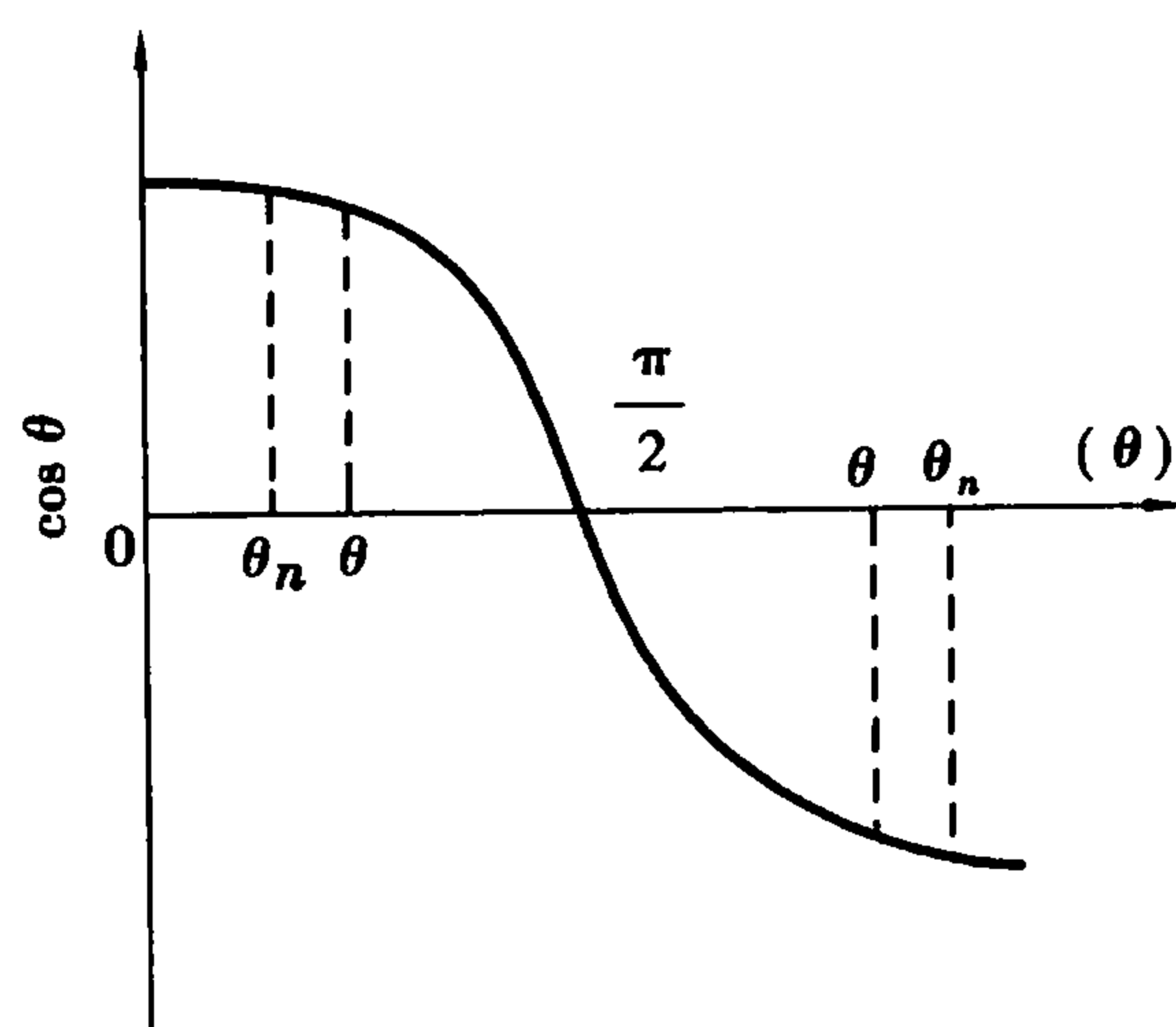
对具有一定粗糙度的实际表面如图 5.44(b), 可以认为真实表面积比表观面积大  $n$  倍。当界面位置同样由 A' 点移到 B' 点, 真实表面积增大了  $n\delta S$ , 固-气界面减小了  $n\delta S$ , 而液-气界面也增大了  $\delta S \cdot \cos \theta_n$ , 于是有

$$\gamma_{SL} \cdot fS + \gamma_{LV} \cdot \delta S \cos \theta - \gamma_{SV} \cdot \delta S = 0$$

$$\cos \theta_n = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})n}{\gamma_{LV}} = n \cdot \cos \theta \quad (5.65)$$

式中,  $n$  是表面粗糙度系数,  $\theta_n$  是粗糙表面的表观接触角。由于  $n$  值总大于 1, 故  $\theta_n$  和  $\theta$  的关系将按图 5.45 所示余弦曲线变化, 即  $\theta < 90^\circ$ ,  $\theta > \theta_n$ ; 当  $\theta = 90^\circ$ ,  $\theta = \theta_n$ ; 当  $\theta > 90^\circ$ ,  $\theta < \theta_n$ 。由此得出结论: 当真实接触角  $\theta$

小于  $90^\circ$  时, 粗糙度越大, 表观接触角  $\theta_n$  越小, 更容易润湿。当  $\theta$  大于  $90^\circ$  时, 则粗糙度越大, 越不利于润湿。

图 5.45  $\theta$  与  $\theta_n$  的关系

## 5.6 界面及界面结构

所谓界面, 一般是指两相之间的“接触面”。如前面我们介绍的固-气表面、液-气表面、液-固表面等都是界面。我们在此重点介绍的不是普通意义上的界面, 而是不同固态物质相互接触成为一个整体系统时构成的“内界面”, 如多晶材料内部晶粒之间形成的接触面(这些晶粒结构相同而取向不同), 我们常称其“晶粒间界”或“晶界”。如果相邻晶粒不仅仅取向不同, 而且结构、组成也不相同, 则其间界面就是相界面了。

5.6.1 晶界

众多的无机非金属微细颗粒在烧结时形成大量的结晶中心,当它们发育成晶粒并逐渐长大到相遇时就形成晶界。因而无机非金属烧结体是由形状不规则和取向不同的晶粒构成的多晶体,多晶体的性质不仅由晶粒内部结构和它们的缺陷所决定,而且还与晶界结构、所占比例等因素有关。尤其在高新技术领域内,要求材料为细晶交织的多晶结构,以提高材料性能,此时晶界在材料中所起的作用非常突出。图 5.46 表示多晶体中晶粒尺寸与晶界所占体积分数的关系。显然当晶粒很小时,晶界的影响不可忽视。

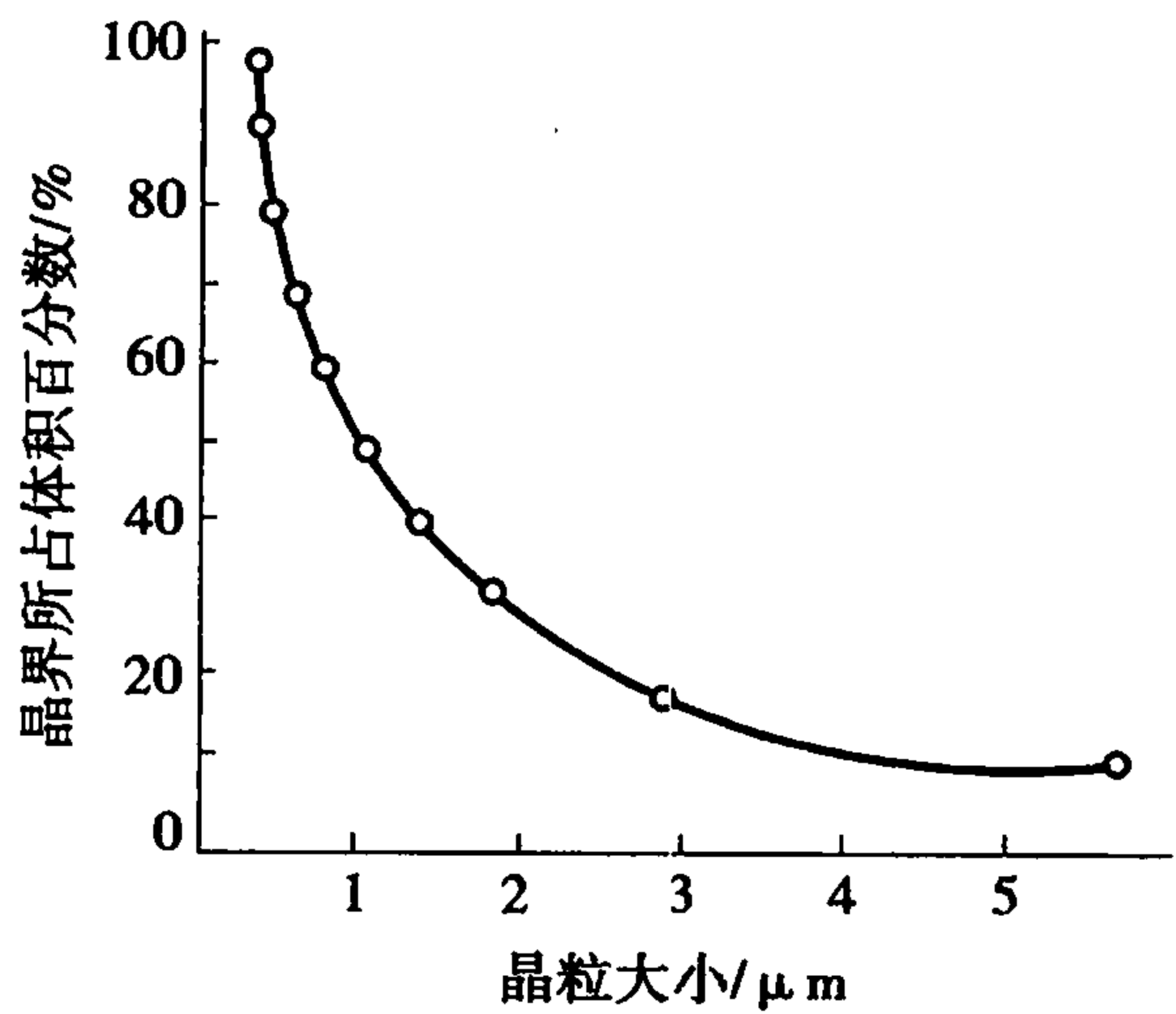


图 5.46 晶粒与晶界所占体积百分比的关系

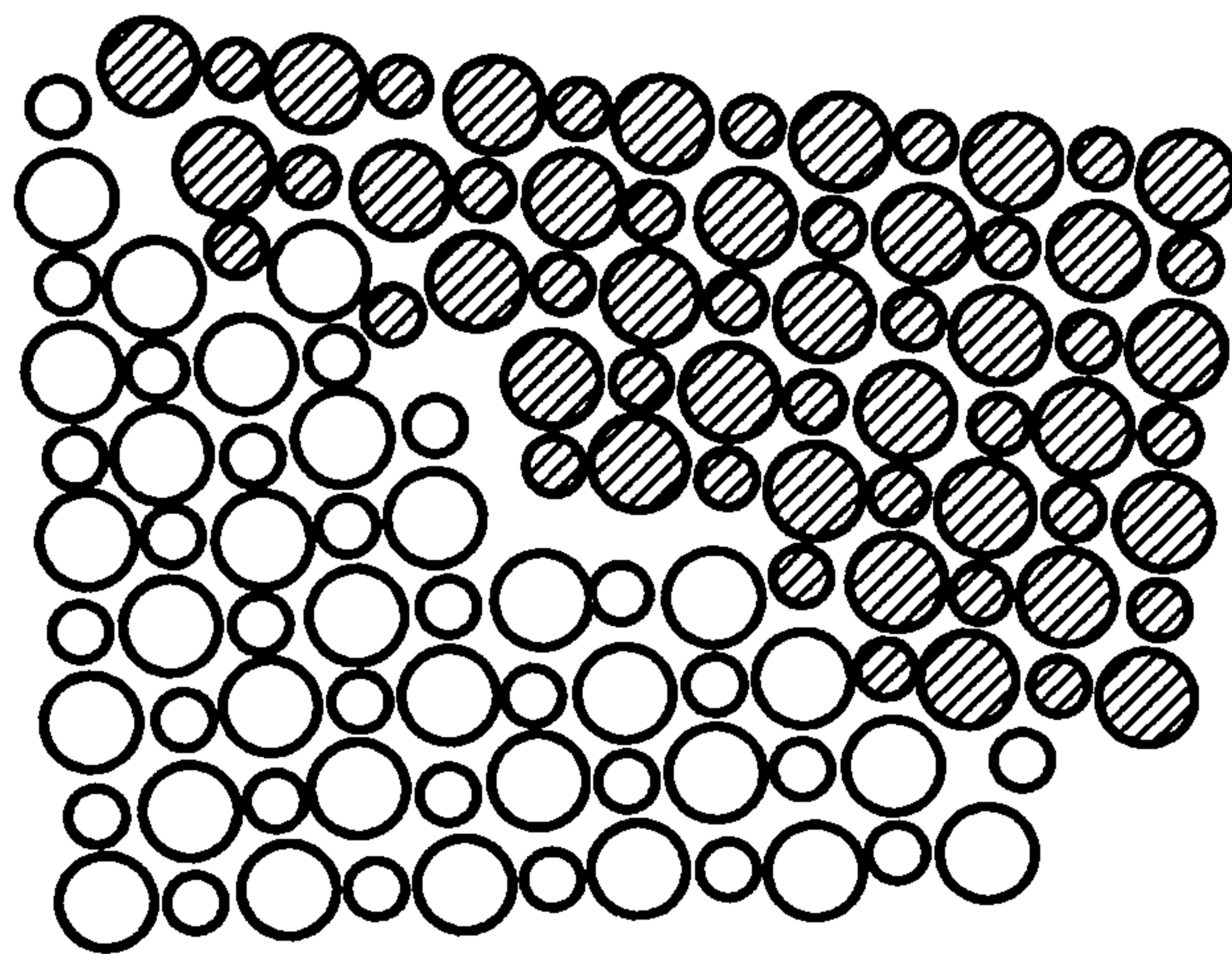


图 5.47 晶界结构示意图

如同表面结构,晶界上由于原子(离子)间结合键的变化及结构畸变,界面将存在着比体内高的剩余能量,这就是界面能。晶界上两个晶粒的质点排列取向有一定的差异,两者都力图使晶界上的质点排列符合于自己的取向,当达到平衡时,晶界上的原子就形成某种过渡的排列,简单的模型方式如图 5.47 所示。显然,晶界上原子排列的结构缺陷集中,这给晶界带来了不同于晶粒的一些特殊性质。

5.6.2 界面的空间表示

构成晶界的两个相邻晶粒的相对取向对晶界结构有重要的影响。如何确定两个晶粒的相对取向?首先假设一个坐标系中原来位向一致的两个晶粒,沿着坐标系中的某一旋转轴  $u$  互相旋转一个角度  $\theta$ 。在一个三维坐标系中, $u$  轴取向的确定需要 2 个变量,即  $u$  轴的 3 个方向余弦中的任意 2 个,这样  $u$  轴的 2 个方向余弦和  $\theta$  共同决定了两晶粒的相对取向,即共需 3 个自由度。对于位向不一致的两个晶粒,晶界相对其中一个晶粒的位向可用该晶界面的法线  $n$  来描述,这样  $n$  在坐标系中的方向确定又需要 2 个自由度。因此,从几何上描述一个晶界的空间方位最多需要 5 个自由度。

5.6.3 小角晶界及界面能

根据相邻晶粒取向角的大小,可将晶界分为小角晶界和大角晶界。当两晶粒取向的位向差小于  $10^\circ$  时称小角晶界,超过  $10^\circ$  归于大角晶界。小角晶界一般又分为倾转晶界和扭转晶界,前者由一系列刃位错组成,后者由螺位错组成。

(1) 对称倾转晶界

对称倾转晶界可以看做是取向一致的两个晶体相互旋转  $\theta/2$  角形成的界面,如图

5.48(a)。它可用一系列平行的刃位错来描述,如图 5.49 所示。图中界面基矢  $n = [100]$ , 旋转轴基矢  $u = [001]$ , 还有一个变量  $\theta$ 。位错间距  $D$  与柏氏矢量  $b$  的关系为

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \quad (5.66)$$

当  $\theta$  很小时,  $\sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$ , 于是

$$D = \frac{b}{\theta} \quad (5.67)$$

由上式可看出,  $\theta$  较大时  $D$  就会变得很小, 致使位错中心发生重叠, 因此该模型不适于描述大角晶界。

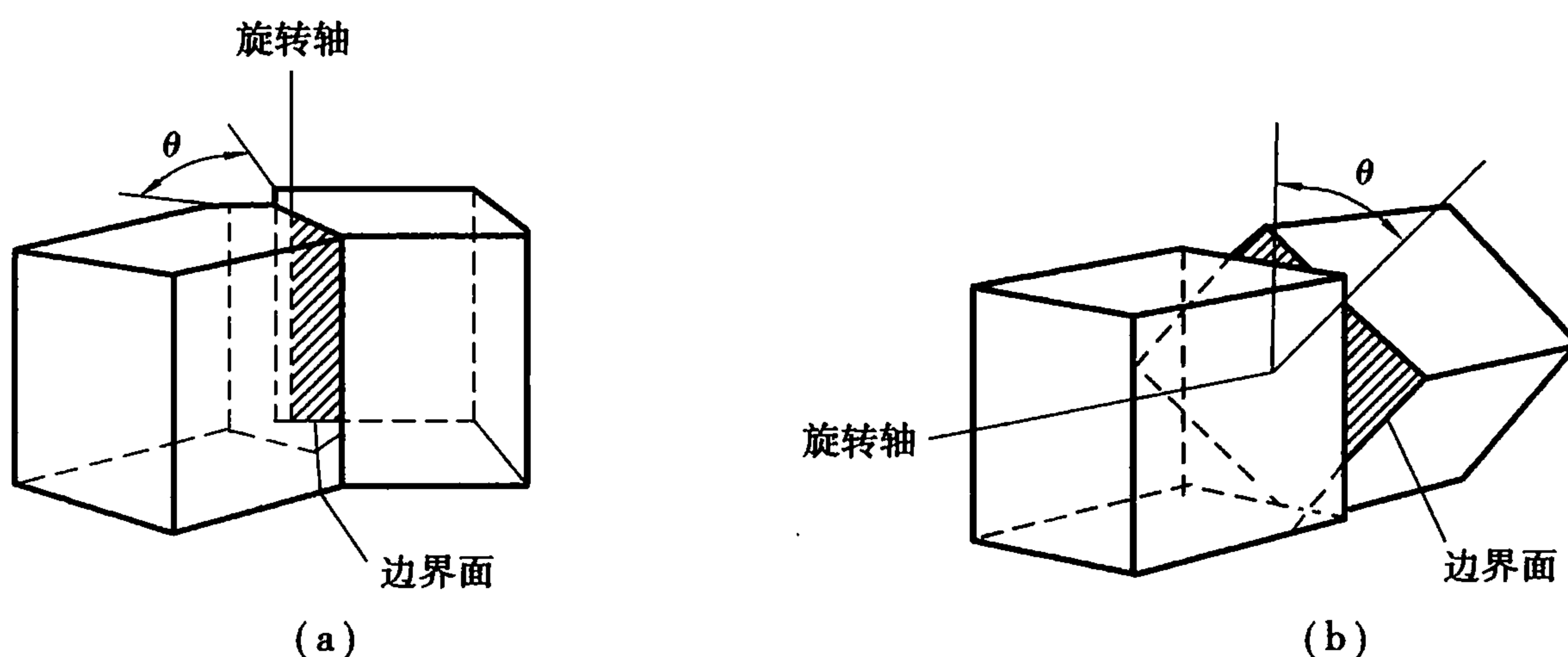


图 5.48 对称倾转晶界和扭转晶界的形成

(a) 对称倾转晶界 (b) 扭转晶界

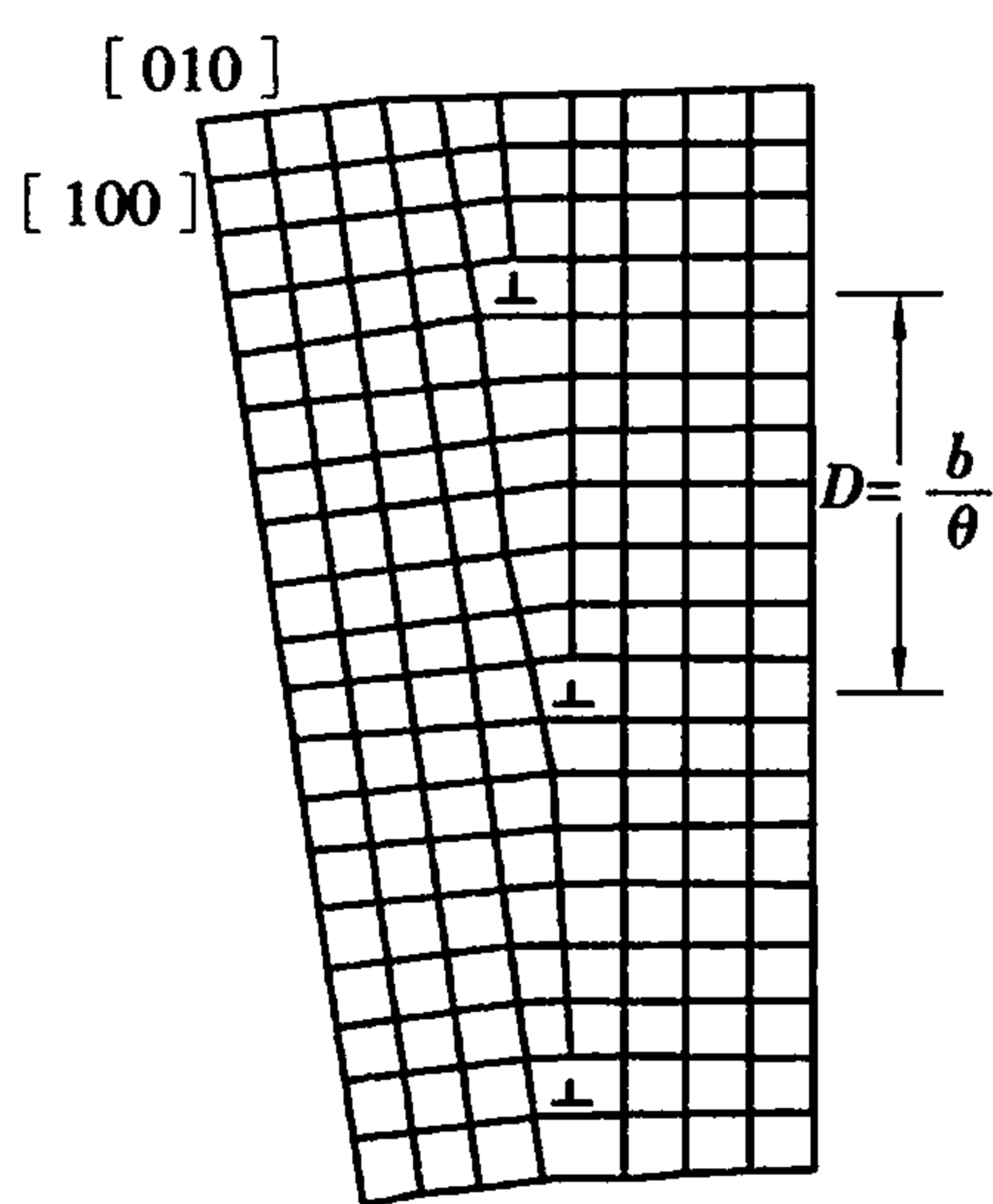


图 5.49 对称倾转晶界的位错模型

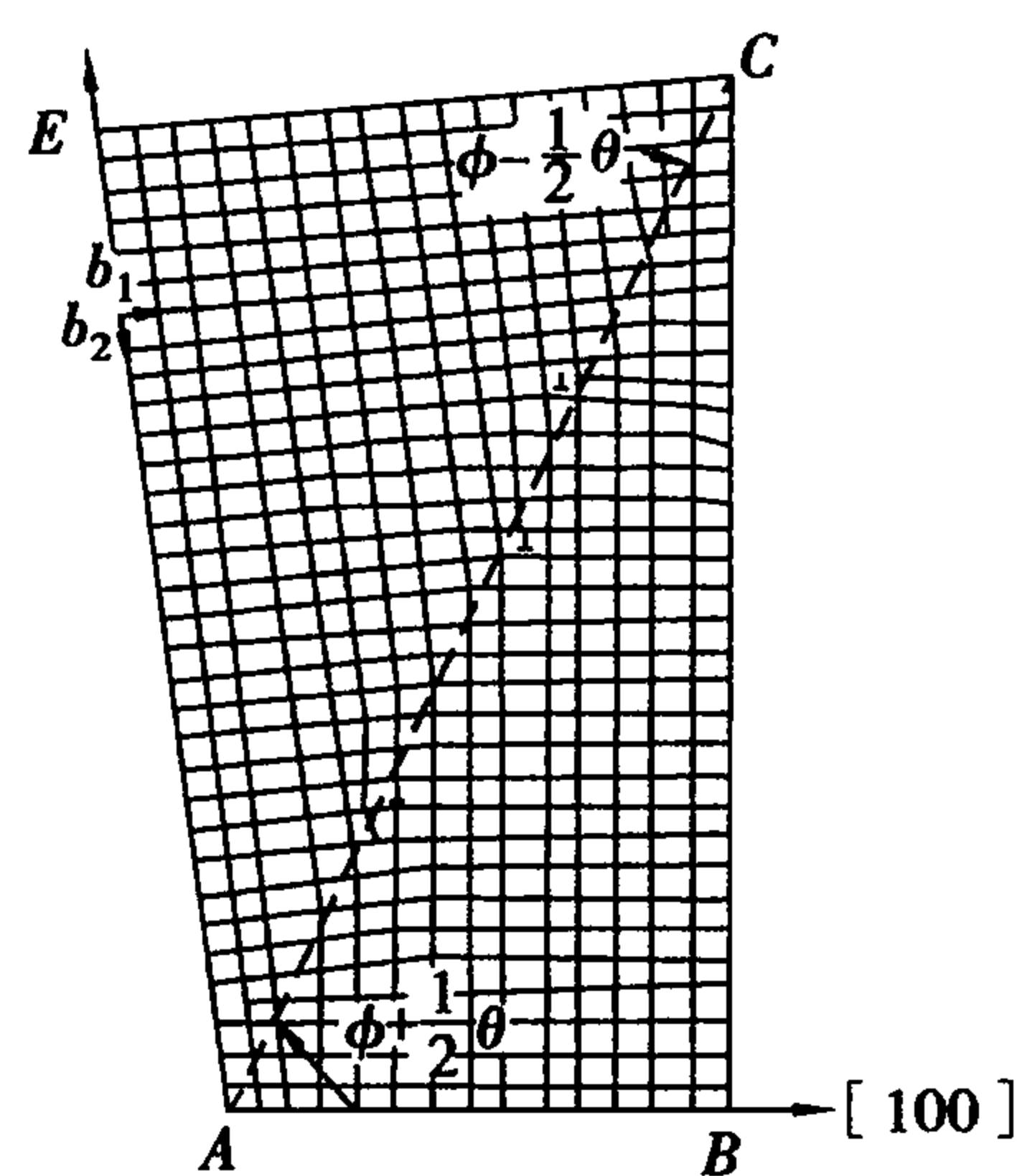


图 5.50 不对称倾转晶界的位错模型(简单立方晶格)

## (2) 不对称倾转晶界

如果倾转晶界的界面是任意的  $(hkl)$  面, 这种非对称的晶界就需要用柏氏矢量分别为  $[100]$  及  $[010]$  的两组平行的刃位错来表示。设  $(hkl)$  面和  $[100]$  方向的夹角为  $\phi$  (图 5.50), 则沿  $AC$  单位距离内两种位错的数目分别为

$$\rho_{\perp} = \frac{EC - AB}{b \cdot AC} = \frac{1}{b} \left[ \cos \left( \phi - \frac{\theta}{2} \right) - \cos \left( \phi + \frac{\theta}{2} \right) \right] = \frac{2}{b} \sin \frac{\theta}{2} \sin \phi \approx \frac{\theta}{b} \sin \phi \quad (5.68)$$

$$\rho_{\perp} = \frac{CB - AE}{b \cdot AC} = \frac{1}{b} \left[ \sin\left(\phi + \frac{\theta}{2}\right) - \sin\left(\phi - \frac{\theta}{2}\right) \right] \approx \frac{\theta}{b} \cos \phi \quad (5.69)$$

于是两组位错的间距分别为:

$$D_{\perp} = \frac{b}{\theta \sin \phi} \quad (5.70)$$

$$D_{\parallel} = \frac{b}{\theta \cos \phi} \quad (5.71)$$

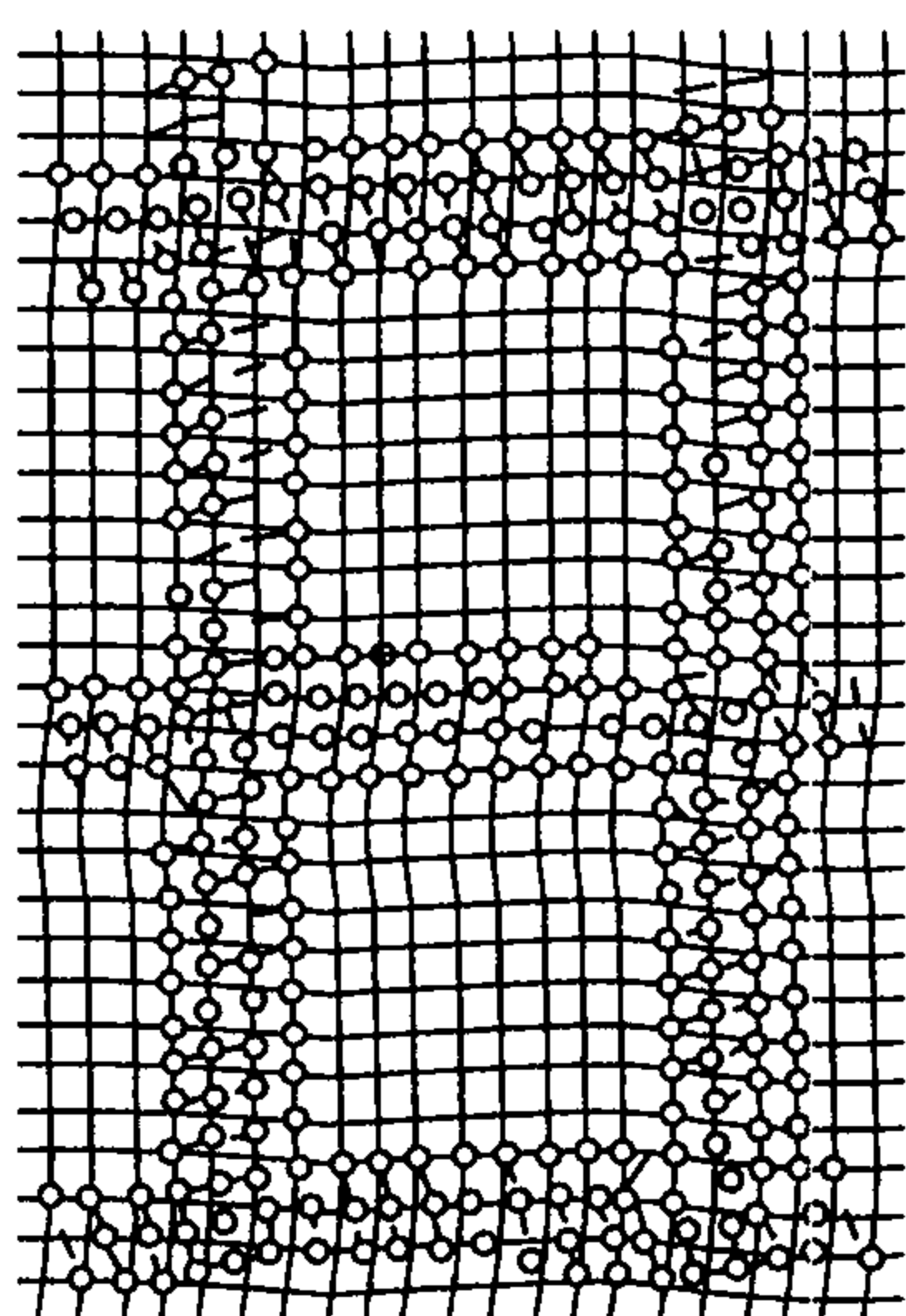


图 5.51 扭转晶界的位错

### (3) 扭转晶界

如果旋转轴垂直于晶界平面,即  $u \parallel n$ ,界面绕  $u$  旋转  $\theta$  角后就形成扭转晶界,如图 5.48(b) 所示。图 5.51 所示是以  $[001]$  方向为旋转轴的扭转晶界位错模型。由图看出,晶界两侧的原子的位置一部分是重合的,另一部分是不重合的,不重合的部分形成了螺位错。整个扭转晶界就是由两组交叉的螺位错构成的网格,一组是平行于  $[100]$  轴向,另一组平行于  $[010]$  轴向,网格的间距  $D$  也满足:

$$D = \frac{b}{\theta} \quad (5.72)$$

纯的倾转晶界和扭转晶界是晶界模型的两种特殊形式。

对一般的晶界,旋转轴和晶界可以有任意的取向关系,需要用 5 个自由度才能将晶界完全确定,描述将更为复杂。

### (4) 小角晶界的晶界能

按照小角晶界结构的位错模型,相应的界面能应是晶界上所有位错的总能量。对简单倾转晶界,界面能是一系列同号位错产生的位错应变能。我们已经知道单位长度的刃位错能量可表达为

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{D}{b} + E_c \quad (5.73)$$

式中,  $G$  为剪切模量,  $b$  为柏氏矢量,  $\nu$  为泊松比,  $E_c$  为位错中心能量,  $D$  为位错间距。设同号刃位错之间不存在滑移矢量方向上的交互作用,每个位错上方存在压应力,下方存在拉应力,即晶界存在交替的压缩和拉伸区域,在半径为  $D$  的圆周以外,位错的应力场彼此抵消,亦即上式中取位错应力场的极限距离为  $D$ ,对应单位长度上晶界的位错密度为  $1/D (= \theta/b)$ ,则晶界单位面积界面能  $\gamma_{gb}$  与相应位错能量的关系为

$$\gamma_{gb} = E \frac{1}{D} = \left( \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \right) \ln \left( \frac{1}{\theta} \right) + \frac{E_c \theta}{b} \quad (5.74)$$

或写成

$$\gamma_{gb} = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (5.75)$$

式中,  $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$ ;  $A = \frac{4\pi(1-\nu)E_c}{Gb^2}$ 。以  $\gamma_{gb}/\theta - \ln \theta$  作图,直线的斜率即为  $\gamma_0$ ,截距为  $\gamma_0 A$ 。

然后再以  $\gamma_{gb}-\theta$  作图,得到的曲线具有以下几个特点:

- 1) 当  $\theta=0$ ,  $\theta \ln \theta \rightarrow 0$ ,代入式(5.74)得到  $\gamma_{gb}=0$ 。
- 2) 斜率  $d\gamma_{gb}/d\theta = \gamma_0(A - 1 - \ln \theta)$ ,若  $\theta=0$ ,则斜率为无穷大,随  $\theta$  增加斜率减小。



3) 若  $\gamma_{gb}$  的最大值  $(\gamma_{gb})_m$  对应的  $\theta$  为  $\theta_m$ , 则有

$$\begin{aligned} d\gamma_{gb}/d\theta &= 0 = \gamma_0(A - 1 - \ln\theta_m) \\ \theta_m &= \exp(A - 1) \end{aligned} \quad (5.76)$$

代入式(5.75)得到

$$\frac{\gamma_{gb}}{(\gamma_{gb})_m} = \frac{\theta}{\theta_m} \left( 1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (5.77)$$

上式表述了取向角与界面能之间的理论关系。研究表明, 所得理论曲线与实验测定吻合的较好。以 Cu 为例的研究结果示于图 5.52, 图中也示出了其他晶界模型的取值情况。由图看出, 对小角度晶界模型, 上述关系只能在  $10^\circ$  以内符合, 超出  $10^\circ$  后计算值(虚线)与实验值(实线)不再符合。

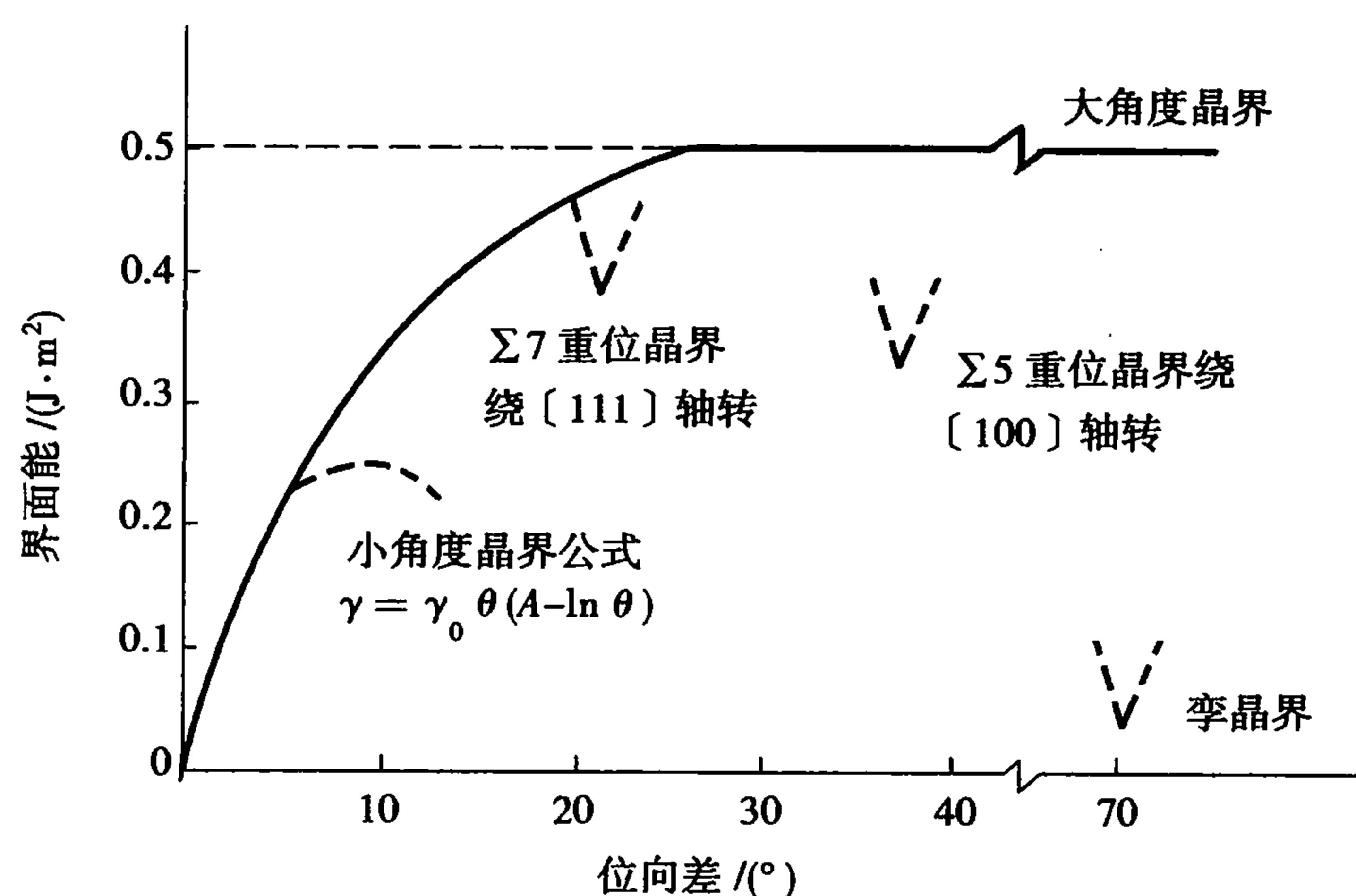


图 5.52 界面能与位向差的关系

以上公式对扭转晶界也适用, 但与位错能相关的系数  $\gamma_0$  和  $A$  值会不同。

#### 5.6.4 大角晶界及界面能

##### (1) 大角晶界

早期的大角晶界模型是皂泡模型, 认为晶界由大约 3~4 个原子间距厚的区域组成, 晶界层内原子排列较差, 具有比较松散的结构, 原子间的键被打断或被严重扭曲, 具有较高的界面能量。此外早期也曾提出另两种模型: 一是过冷液体模型, 认为晶界层中的原子排列接近于过冷液体或非晶态物质, 在应力的作用下可引起黏性流动, 但发现只有晶界层很薄(不超过两三个原子厚度)时才符合实验结果; 第二个模型是小岛模型, 认为晶界中存在着原子排列匹配较好的岛屿, 散布在排列匹配不好的区域中, 这些岛屿的直径约数个原子间距, 用小岛模型同样也能解释晶界滑动的现象。

理论上, 大角晶界可以分为特殊大角晶界和任意大角晶界两类。最简单的特殊大角晶界是共格晶界。如果界面上的原子正好位于两晶体的晶格结点上, 就形成了共格晶界; 当两个晶粒的取向互为对称时, 就形成了共格孪晶界, 如图 5.53(a) 所示。对于孪晶界, 如果不是精确地平行于孪晶面, 如图 5.53(b) 所示, 界面上的原子将不能和它邻接的两个晶粒很好地匹配, 这种界面称为非共格孪晶界。

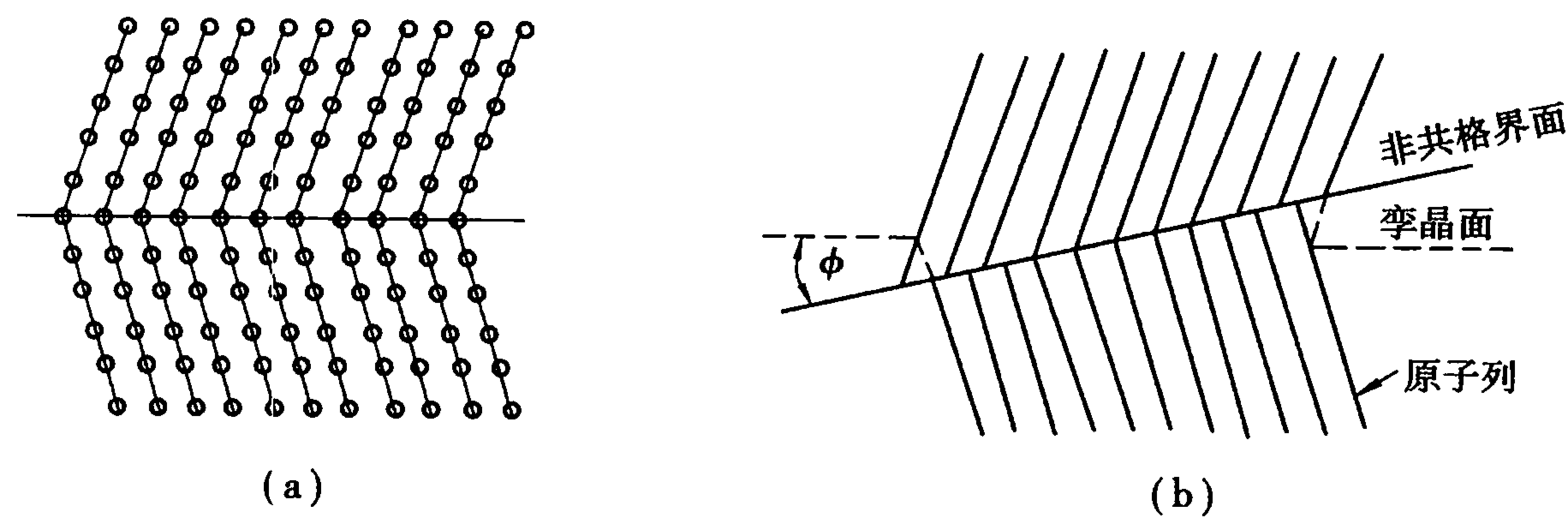


图 5.53 共格孪晶界与非共格孪晶界  
(a)共格孪晶界 (b)非共格孪晶界

(2) 界面能

大角晶界具有较高的能量,且基本上不随位向差而改变,如图 5.52 所示。关于大角晶界的晶界能  $\gamma_b$ ,研究表明一般实验测得值大约为表面能  $\gamma$  的 1/3。特殊大角晶界的能量比任意大角晶界低,即当在某些特殊取向角下,晶界上相邻的点阵匹配较好,此时晶界表现出较低的能量。

1) 任意大角晶界能

实验中晶界能  $\gamma_{gb}$  一般采用图 5.54 所示的热蚀法测定,即在高温下长时间加热,使之达到平衡状态,然后测定二面角,从下列平衡关系式得

$$\gamma_{gb} - 2\gamma \cos \frac{\theta}{2} = 0 \tag{5.78}$$

得到  $\gamma_{gb}$ 。如同表面能一样,  $\gamma_{gb}$  的大小也是与结合键的强弱有关,同样可与升华热建立联系,也具有负的温度系数,即随温度的升高  $\gamma_{gb}$  是降低的。

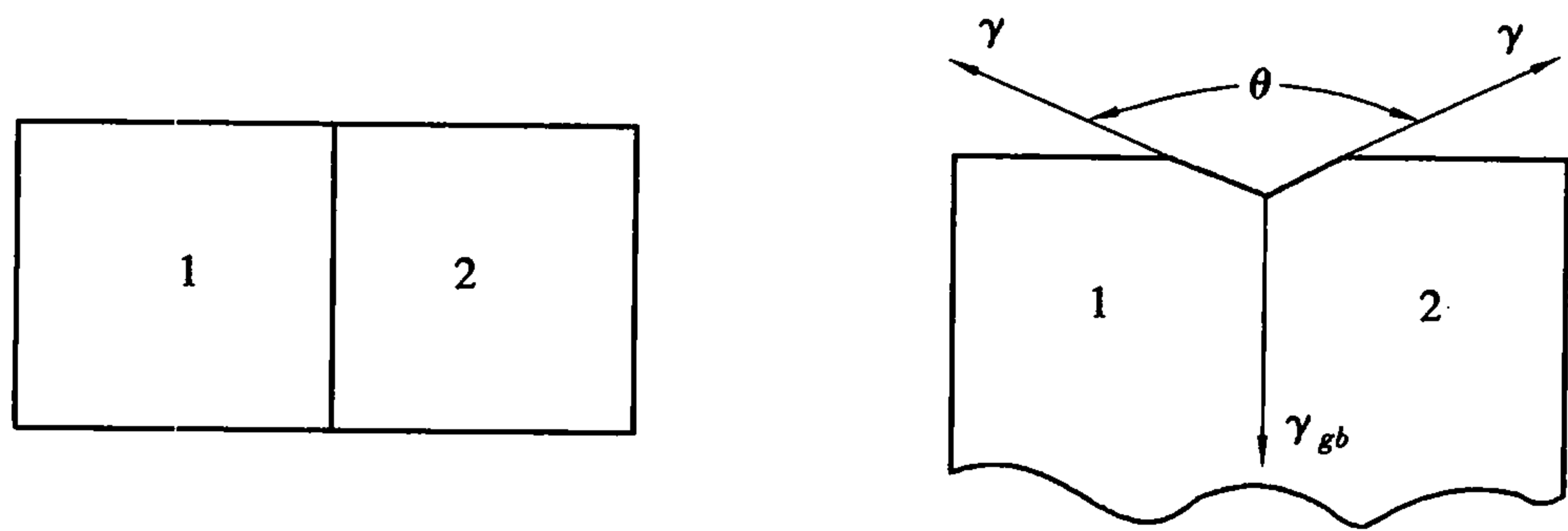


图 5.54 用热蚀法测晶界能

2) 特殊大角晶界能

共格孪晶界:共格孪晶界是一种具有孪晶关系的两个晶体间的对称倾转晶界。由于共格孪晶界的原子基本上处于无畸变的状态,所以相对于任意大角晶界来说,共格孪晶界的能量非常低。Cu 的共格孪晶界能仅为  $21 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

非共格孪晶界:由于界面上的原子不能很好地和它相邻的两个晶粒匹配,会导致界面能升高。表 5.5 列出一些晶体晶界能的实验测量值,其中 Cu 的非共格孪晶界能为  $498 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。此

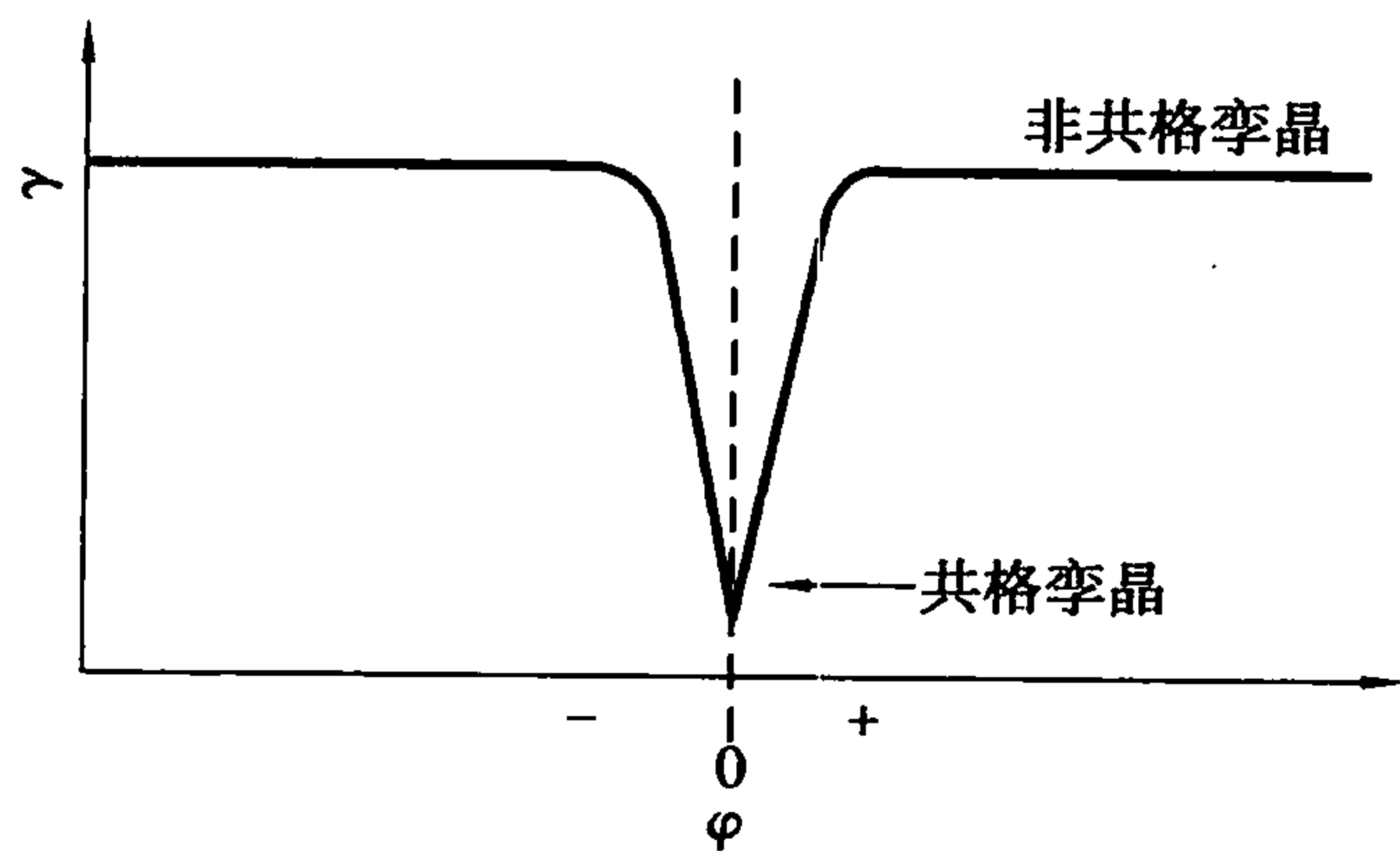


图 5.55 孪晶界能和晶界取向的关系

外,孪晶界面能对于晶界面的取向非常敏感,若作  $\gamma$  对晶界取向的函数关系图,在共格孪晶界位置会出现一个尖锐的极小值点,如图 5.55 所示。

表 5.5 不同晶体晶界能的测量值( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )

晶 体	共格孪晶界	非共格孪晶界	大角晶界能
Cu	21	498	623
Ag	8	126	377
Fe-Cr-Ni 不锈钢	19	209	835

5.6.5 共格界面理论

在共格界面理论中,主要分为共格界面、半共格界面和非共格界面 3 种类型。

(1) 共格界面

界面质点同时处于两点阵的结点上,将构成共格界面,其界面模型如图 5.56 所示。实际上,晶体结构内部的质点都有最适宜的近邻排列而处于低能状态。但在界面上,每个质点需同时与两侧晶体表面质点进行键合,其中点阵位置的不一致性会增加界面原子的能量,产生界面能中的化学分量( $\gamma_{\text{化学}}$ ),其大小与点阵位置不一致的程度有关。对于共格界面,这唯一的附加能量  $\gamma_{\text{共格}} = \gamma_{\text{化学}}$ 。当界面上的原子间距差别不大,界面上点阵是能够通过一定的畸变保持共格的,如 5.57 所示。相应引起的点阵扭曲,称为共格畸变或共格应变。例如:氢氧化镁加热分解成氧化镁  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ ,就易形成这样的界面,如图 5.58 所示。

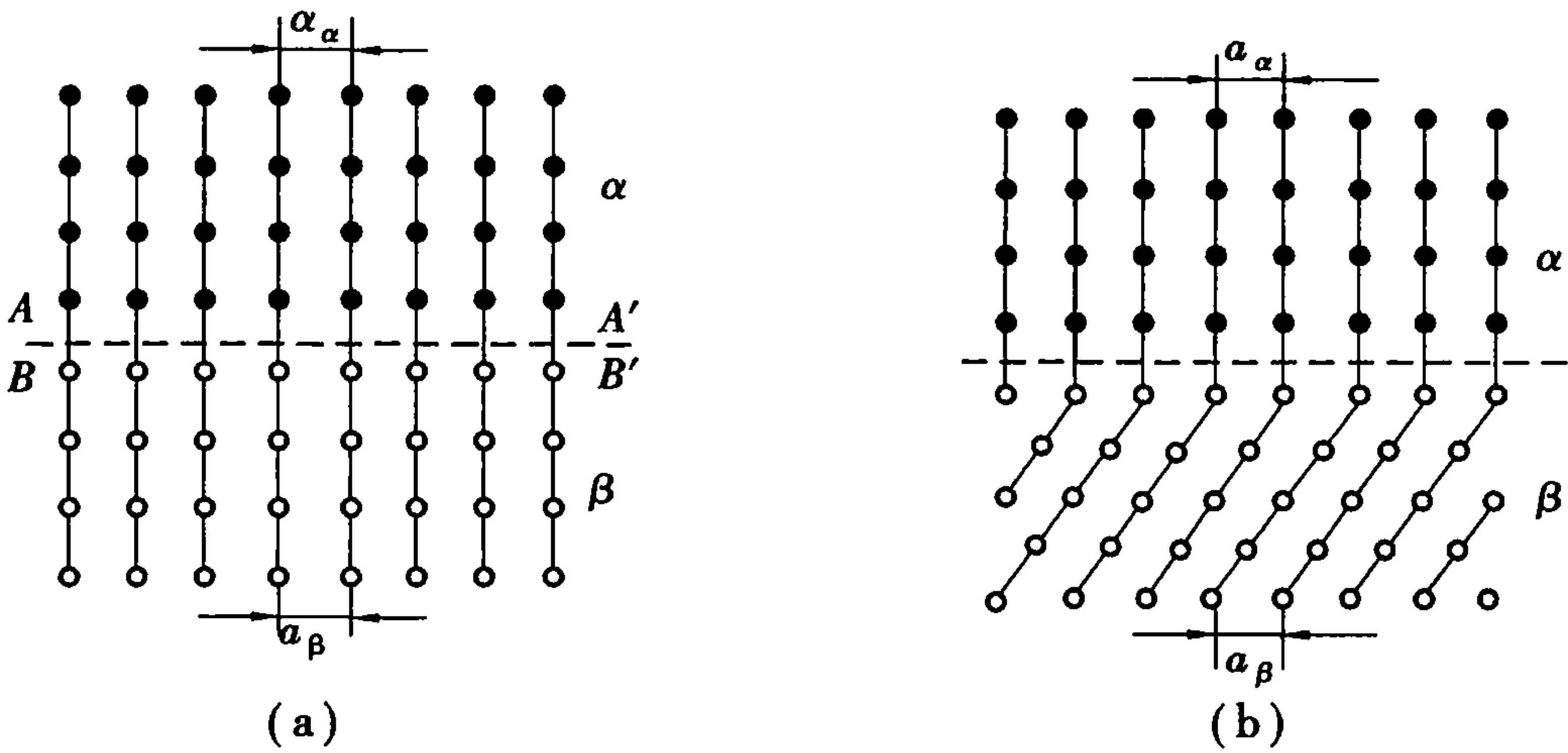


图 5.56 无应变的共格晶界  
(a) 晶体结构相同 (b) 晶体结构不同

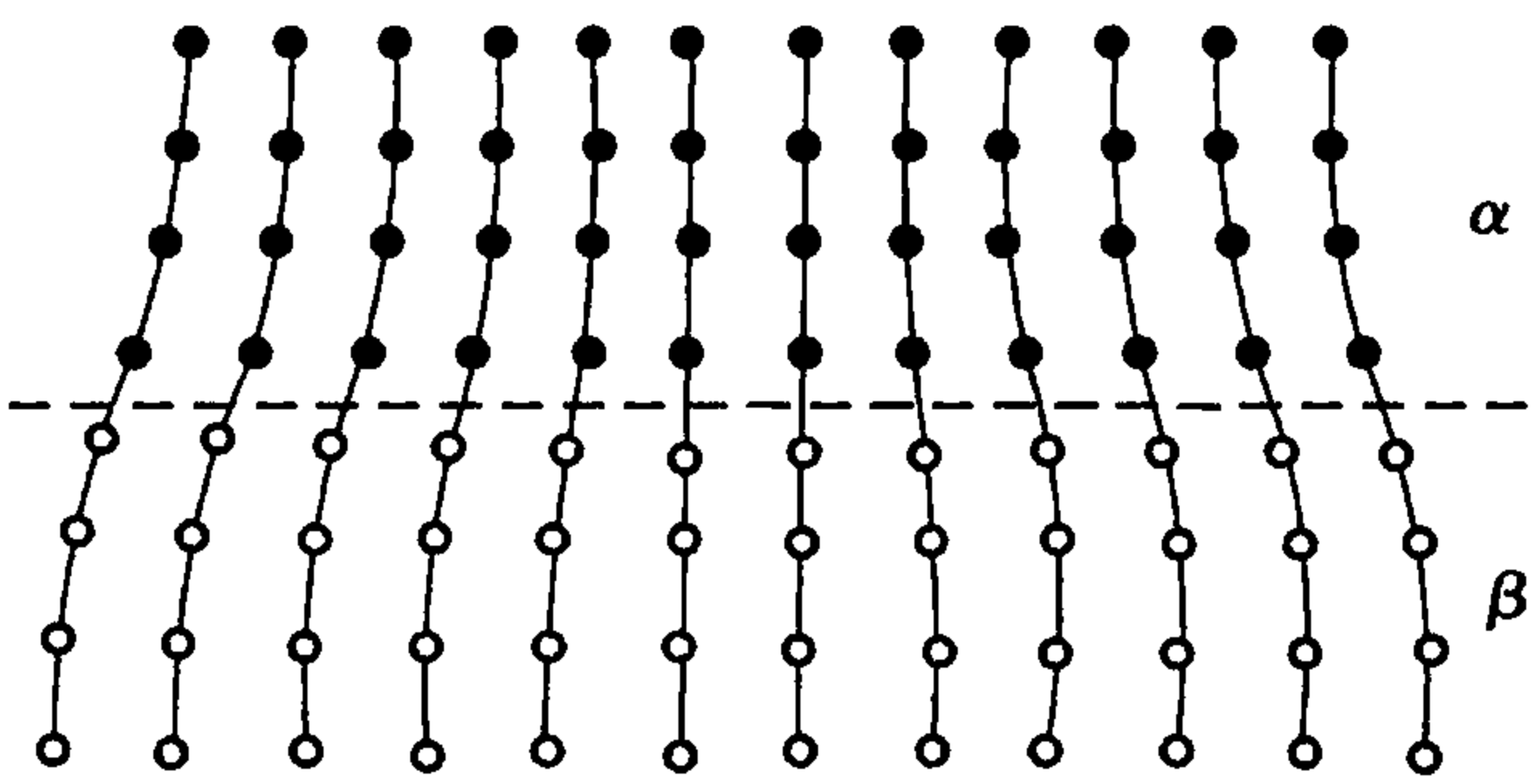


图 5.57 有轻微错配的共格界面

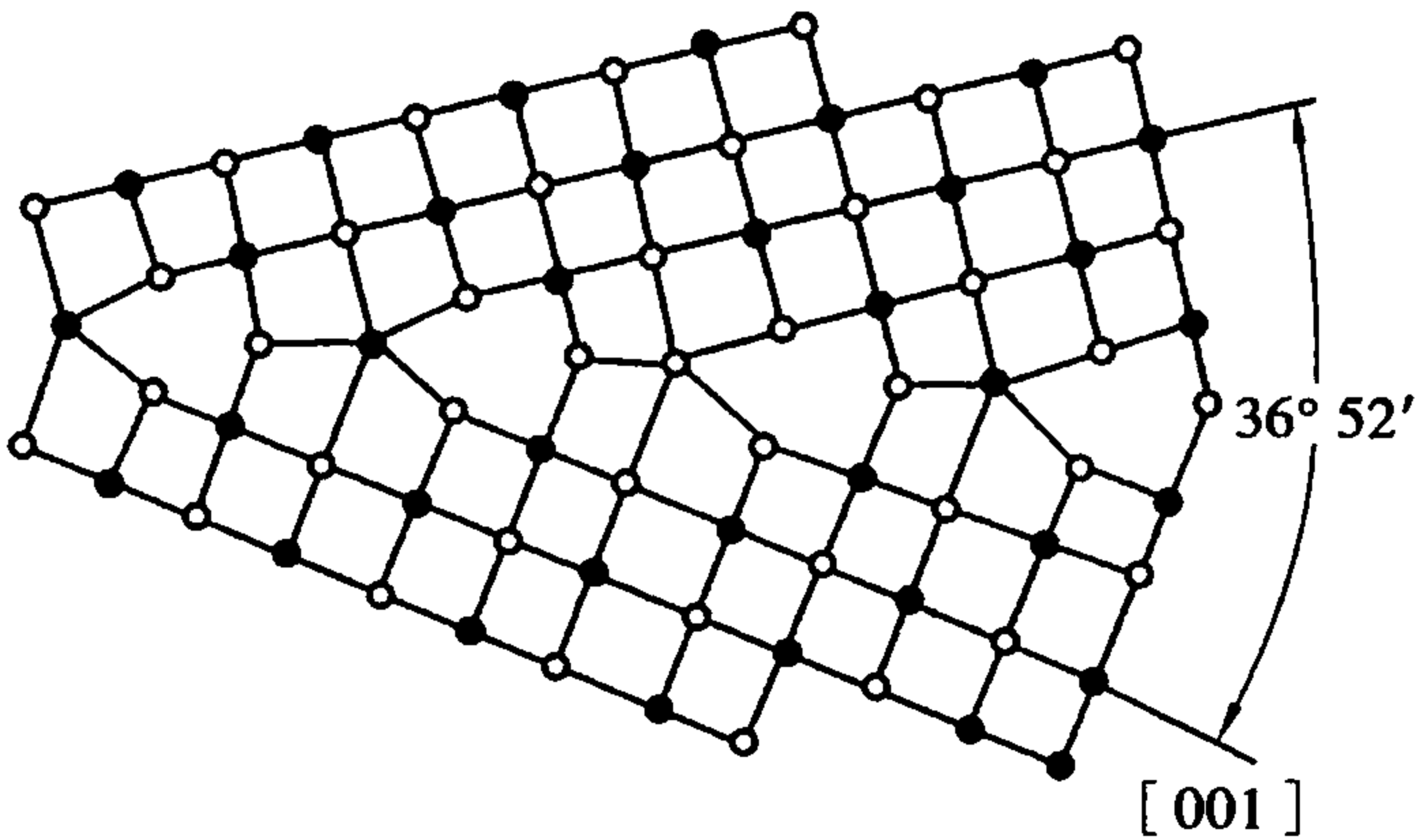


图 5.58 MgO 中(310)孪生面形成的取向差为  $36.8^\circ$  的共格晶界

## (2) 半共格界面

对于半共格界面,需要引进点阵失配度的概念。点阵失配度  $\delta$  定义为

$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha} \quad (5.79)$$

式中,  $a_\alpha$  和  $a_\beta$  分别是  $\alpha$  和  $\beta$  相无应力状态的点阵常数。研究表明,界面上的附加能量与  $\delta^2$  成正比,相应二者的关系如图 5.59 所示。当  $\delta$  较小 ( $\delta < 0.05$ ) 时,能形成共格界面。对于较大的原子失配度 ( $0.05 \leq \delta \leq 0.25$ ),从能量角度而言,以半共格界面代替共格界面有时能量会更低。在半共格界面上,它们的不匹配可由刃位错周期地调整补偿,如图 5.60 所示。对于上部的晶体,每单位长度需要附加的半晶面数为

$$\rho = \frac{1}{a_\alpha} - \frac{1}{a_\beta}$$

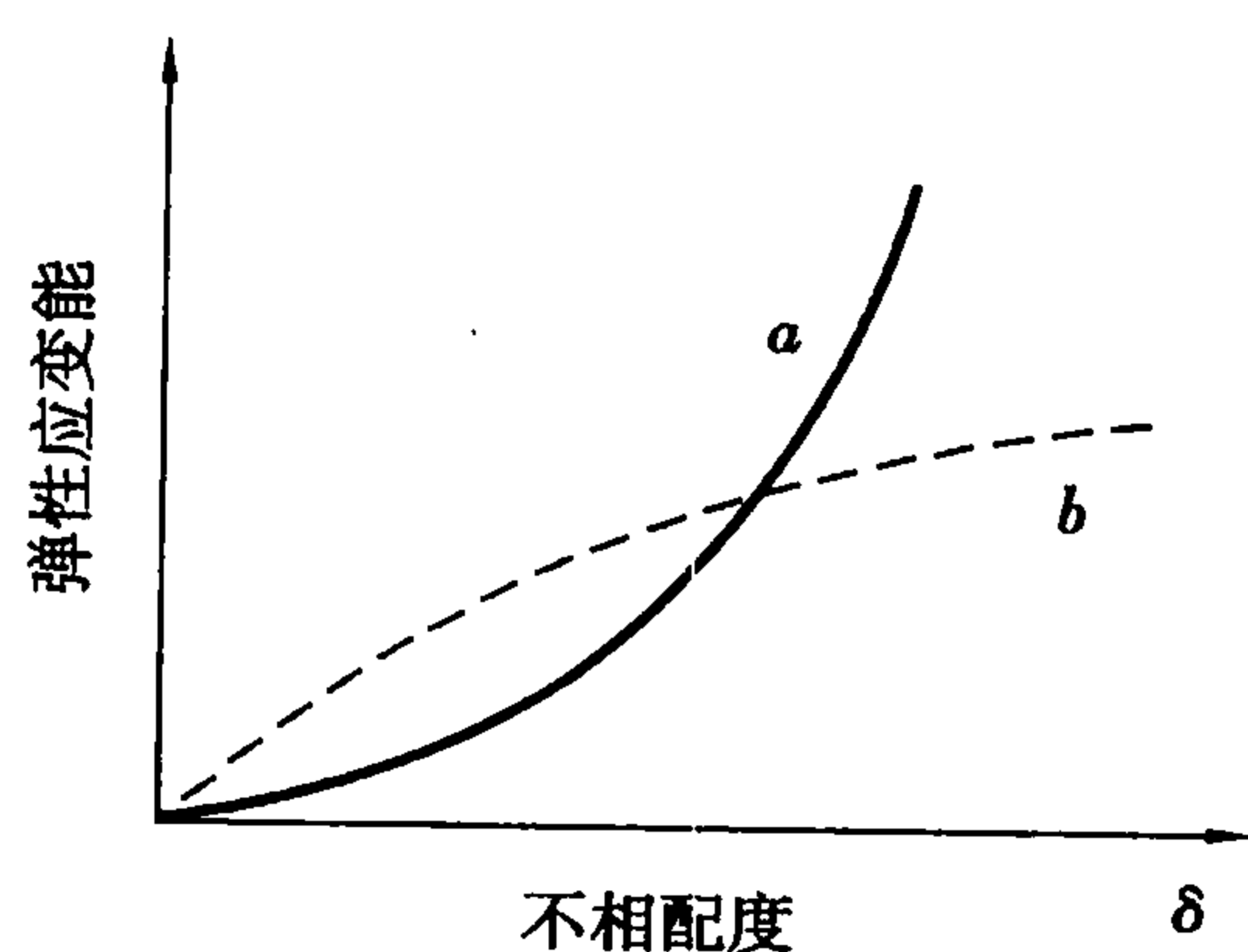


图 5.59 弹性应变能与点阵结构失配度  $\delta$  的关系  
位错间距为

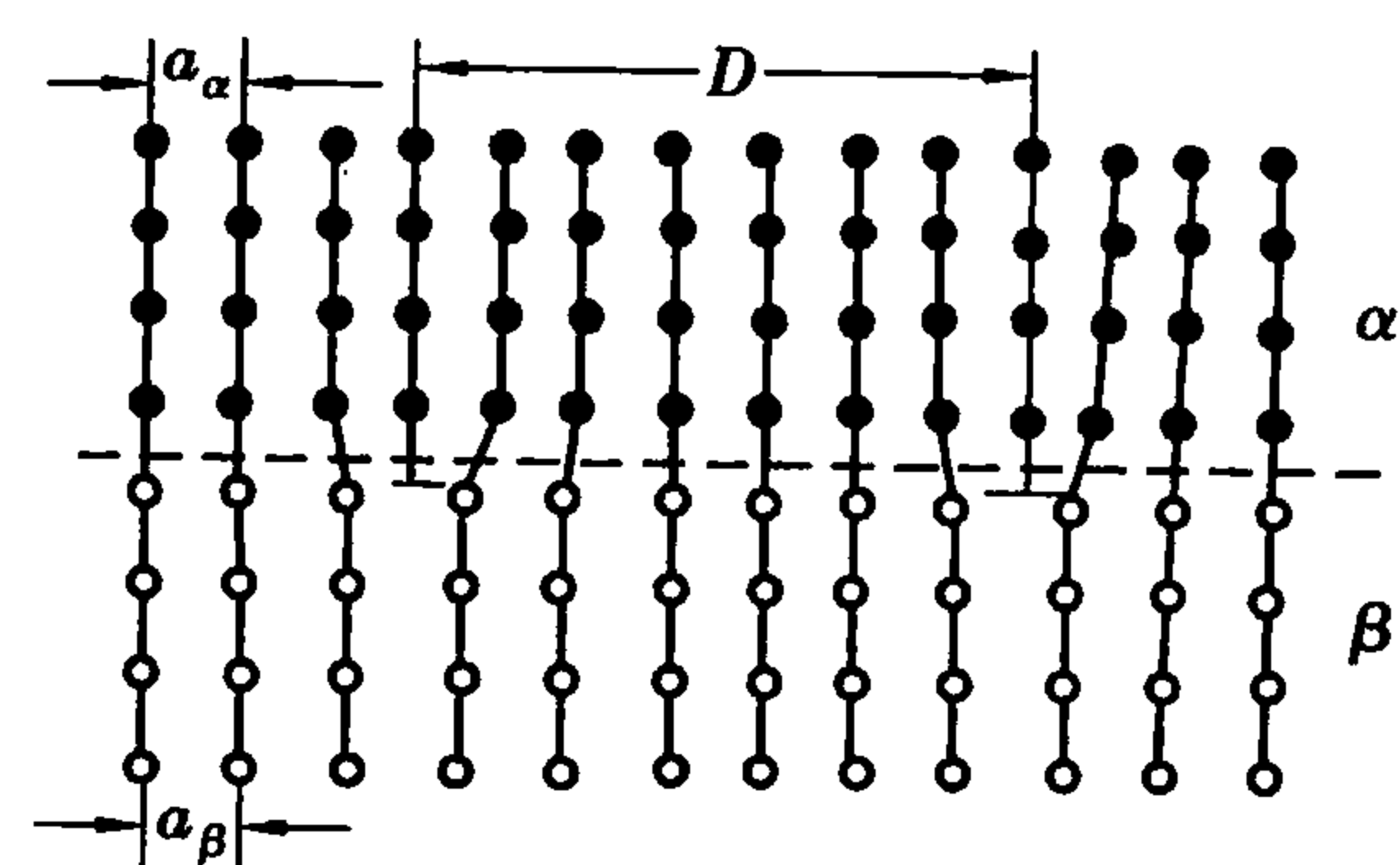


图 5.60 半共格界面示意图

$$D = \frac{a_\alpha a_\beta}{a_\beta - a_\alpha}$$

即

$$D = \frac{a_\beta}{\delta} \quad (5.80)$$

对于小的  $\delta$ , 可以近似地写为

$$D \approx \frac{b}{\delta} \quad (5.81)$$

式中,  $b$  是柏氏矢量,  $b = (a_\alpha + a_\beta)/2$ 。对于半共格界面模型, 可以认为在界面上除了位错心附近外, 其他位置几乎完全匹配, 在位错心附近的结构是严重扭曲并且点阵面是不连续的。实际上, 失配通常是二维的, 在这种情况下, 若界面包含两组不平行的间距分别为  $D_1 = b_1/\delta_1$  和  $D_2 = b_2/\delta_2$  的位错列, 如图 5.61 所示, 则共格应变场可能被完全松弛。

半共格界面的界面能可以近似地认为由两部分组成: 一项是共格界面的化学项  $\gamma_{\text{化学}}$ , 另一项是结构项  $\gamma_{\text{结构}}$ , 它是由失配位错产生的结构扭曲而引起的额外能量, 于是:

$$\gamma_{\text{半共格}} = \gamma_{\text{化学}} + \gamma_{\text{结构}} \quad (5.82)$$

根据布鲁克 (Brooks) 的理论, 晶格畸变能  $W$  可用下式表示为

$$W = \frac{G b \delta}{4\pi(1-\nu)} [A_0 - \ln \gamma_0] \quad (5.83)$$

式中,  $\delta$  为失配度,  $b$  是柏氏矢量,  $G$  是剪切模量,  $\nu$  是泊松比,  $A_0 = 1 + \ln(b/2\pi r_0)$ ,  $r_0$  是与位错线有关的一个长度。根据式 (5.82) 计算的晶界能与  $\delta$  的关系如图 5.59 中的虚线所示。由图



可知,当形成共格晶界所产生的 $\delta$ 增加到一定程度( $a$ 与 $b$ 的交点),再继续共格连接,所产生的弹性应变能将大于引入位错的能量增加,这时以半共格相连在能量上会更低。

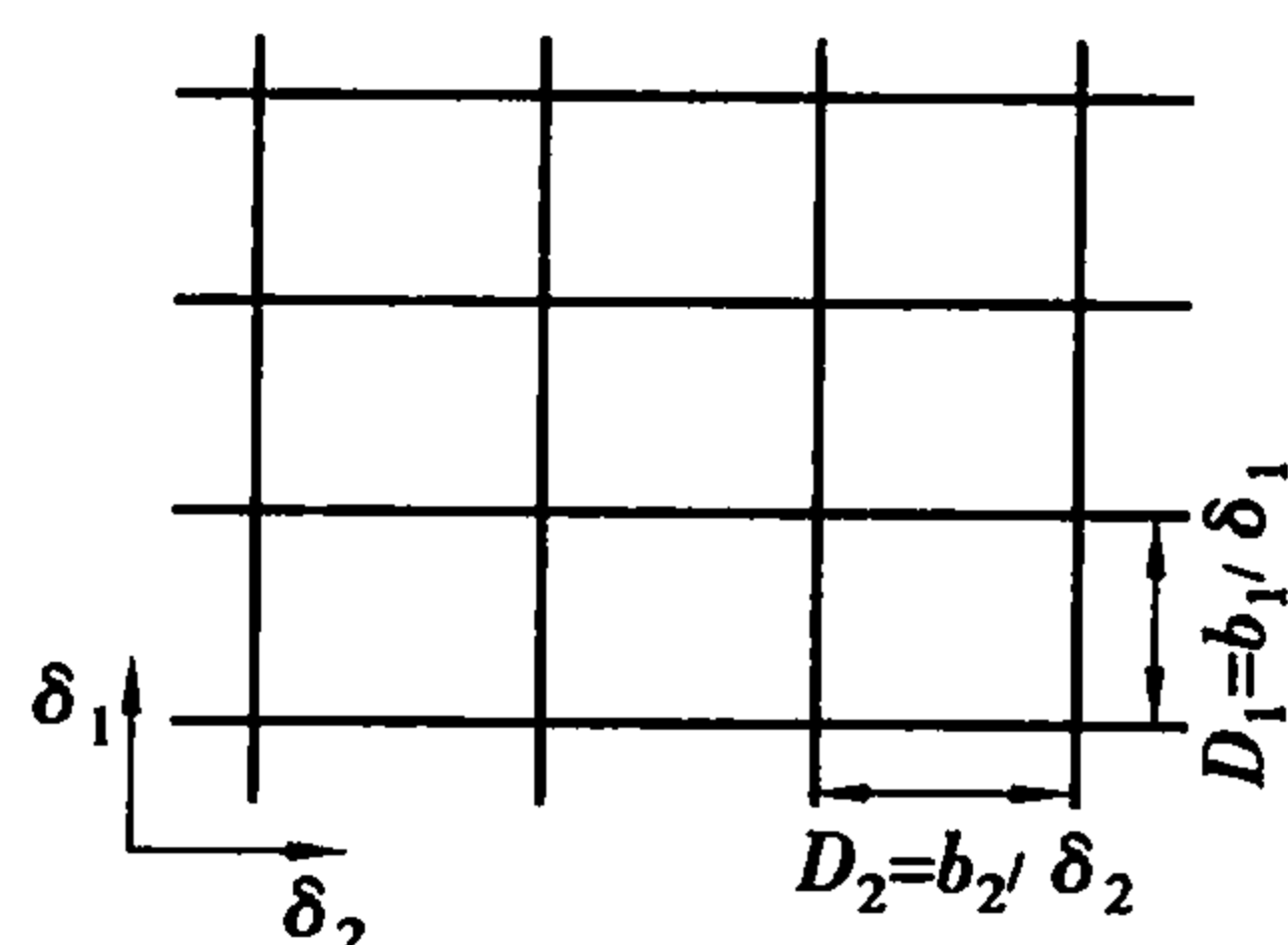


图 5.61 半共格界面上二维位错形成的网络

### (3) 非共格界面

当点阵失配度较大,如 $\delta = 0.25$ ,则每隔 4 个面间距就有一个位错,从而导致位错心周围失配的区域重叠。因此,结构上相差很大时就不可能形成共格晶界或半共格晶界,而相邻晶体间必有畸变的原子排列,这样的界面就是非共格晶界。一般的说,两种任意取向的晶体沿任意面结合时就可能得到非共格界面,如图 5.62 所示。

非共格界面的结构描述将更为复杂,但它们和大角晶界结构仍有许多共同的特征,例如,它们的能量都很高(大约在  $500 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} - 1000 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ),界面能对界面取向都不敏感等。

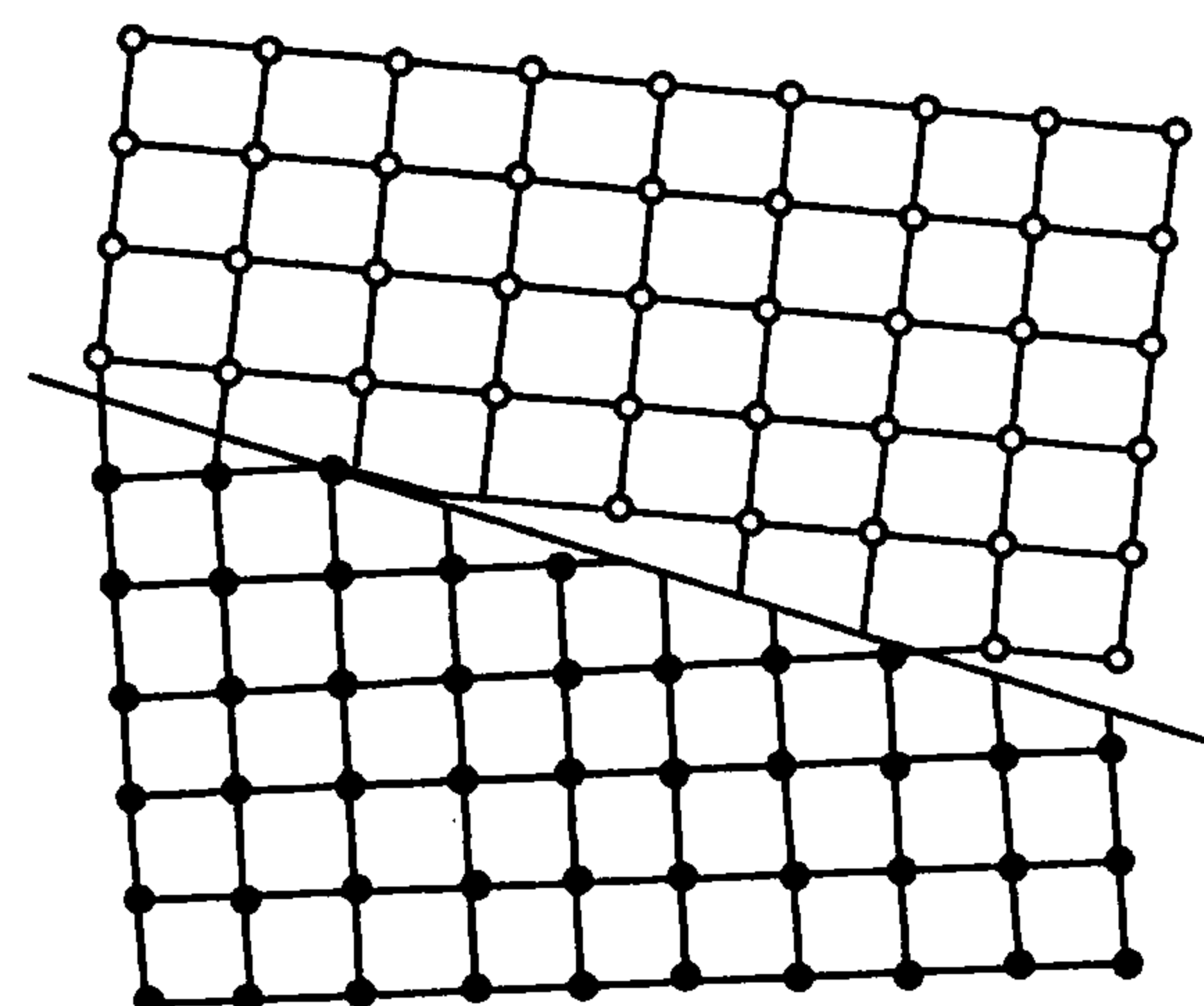


图 5.62 非共格界面

### 5.6.6 晶界构型

在陶瓷材料中,多晶体的组织变化发生在晶粒接触处即晶界上,晶界形状是由表面张力的相互关系决定的,晶界在多晶体中的性状、构造和分布称为晶界构型。为了讨论简单起见,我们仅分析二维的多晶截面,并假定晶界能是各向同性的。

#### (1) 固-固-气界面

如果两个颗粒间的界面在高温下经过充分的时间使原子迁移或气相传质而达到平衡,形成了固-固-气界面,如图 5.63 所示。根据界面张力平衡关系,可得

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\psi}{2} \quad (5.84)$$

式中  $\gamma_{ss}$ ——固-固界面张力;

$\gamma_{sv}$ ——固体表面张力;

$\psi$ ——槽角(也称热腐蚀角)。

这种类型的沟槽通常是多晶制品于高温下加热时形成的,而且在许多体系中能观察到热腐蚀现象,通过测量热腐蚀角可以决定晶界能与表面能之比。经过抛光的陶瓷表面在高温下进行热处理,在界面能的作用下,符合式(5.84)的平衡关系。

#### (2) 固-固-液界面

由液相烧结而得的多晶体普遍形成的是固-固-液系统,如传统长石质瓷、镁质瓷等。这时晶界构形可以用图 5.64 表示。此时界面张力平衡可以写为

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos \frac{\varphi}{2} \quad (5.85)$$

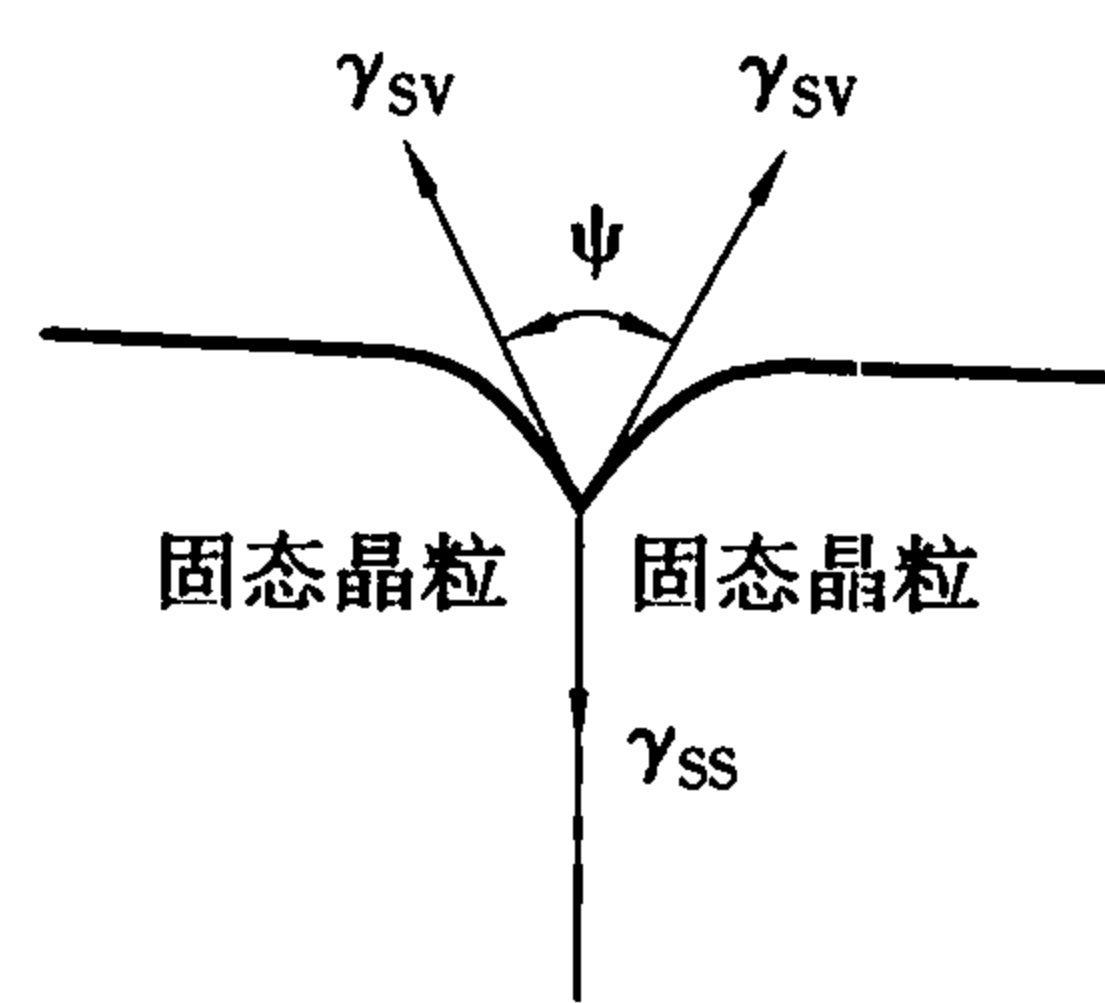


图 5. 63 固-固-气平衡的热腐蚀角

式中  $\gamma_{ss}$ ——固-固界面张力；  
 $\gamma_{sl}$ ——固-液界面张力；  
 $\varphi$ ——二面角。

对于两相系统,  $\varphi$  大小取决于  $\gamma_{ss}$  与  $\gamma_{sl}$  的相对大小, 即

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_{ss}}{\gamma_{sl}}$$

(5. 86)

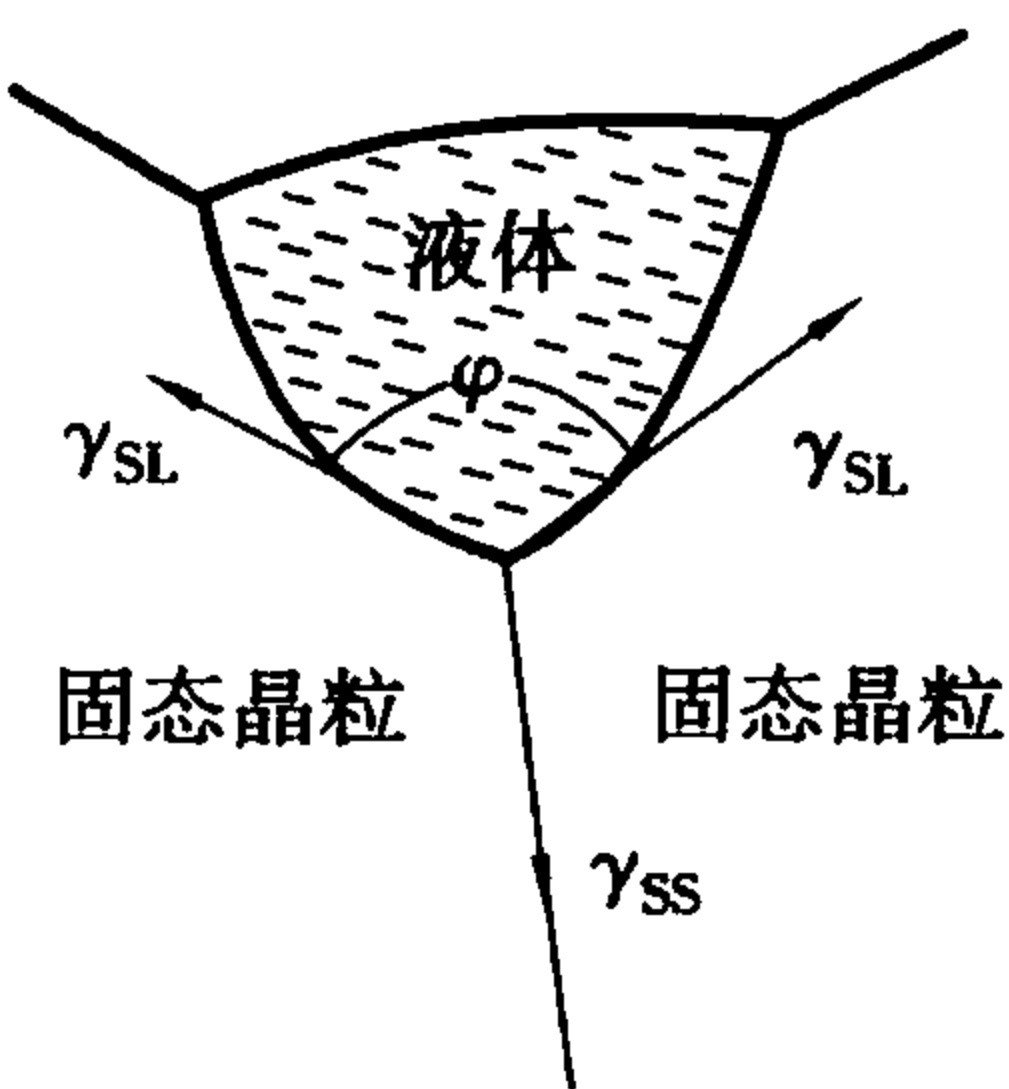


图 5. 64 固-固-液平衡的二面角

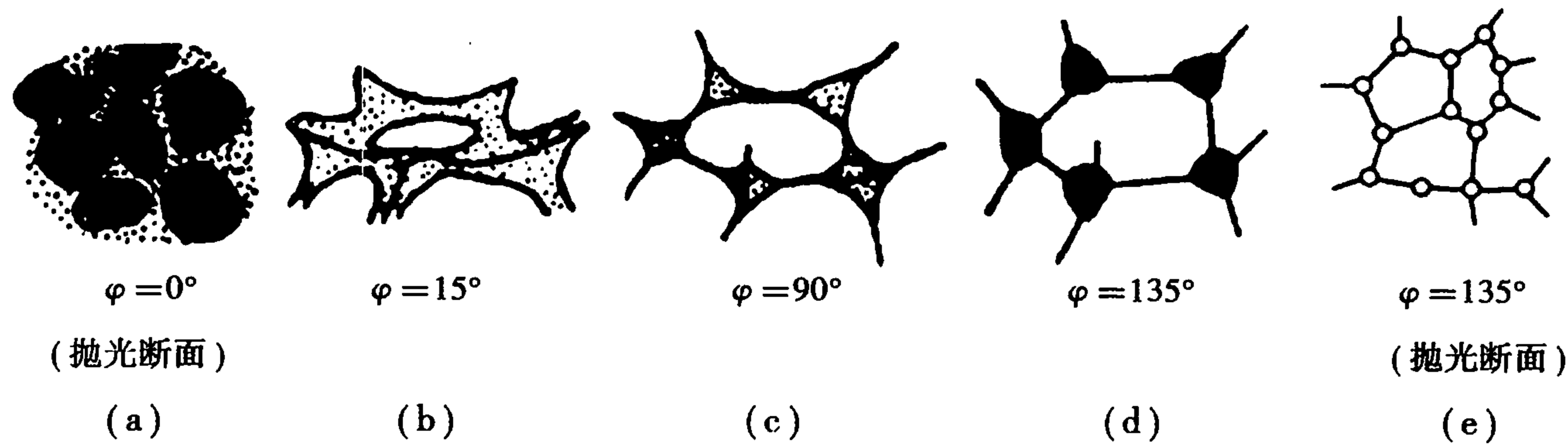


图 5. 65 不同二面角时的第二相分布

如果  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} \approx 2$ , 则  $\varphi$  等于零, 液晶穿过晶界, 晶粒完全被液相浸润, 相分布见图 5. 65 (a) 和图 5. 66 (d)。如果  $\gamma_{sl} > \gamma_{ss}$ ,  $\varphi$  就等于  $120^\circ$ , 这时三晶粒处形成孤岛状液滴, 如图 5. 65 (d) 和图 5. 66 (a) 所示。  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} > \sqrt{3}$ ,  $\varphi < 60^\circ$ , 液相沿晶界渗开, 见图 5. 66 (b)。  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$  比值与  $\varphi$  角关系见表 5. 6。

表 5. 6 二面角  $\varphi$  与润湿关系

$\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$	$\cos \varphi$	$\varphi$	润 湿 性	相分布( 见图 5. 66)
$< 1$	$< \frac{1}{2}$	$> 120^\circ$	不	(a) 孤立液滴
$1 \sim \sqrt{3}$	$\frac{1}{2} \sim \frac{\sqrt{3}}{2}$	$120^\circ \sim 60^\circ$	局部	(b) 开始渗透晶界
$> \sqrt{3}$	$> \frac{\sqrt{3}}{2}$	$< 60^\circ$	润湿	(c) 在晶界渗开
$> 2$	1	$0^\circ$	全润湿	(d) 浸湿整个材料

陶瓷材料在烧结时, 实际上是多相的多晶材料, 当气孔未从晶体中排出时, 即使由单组分

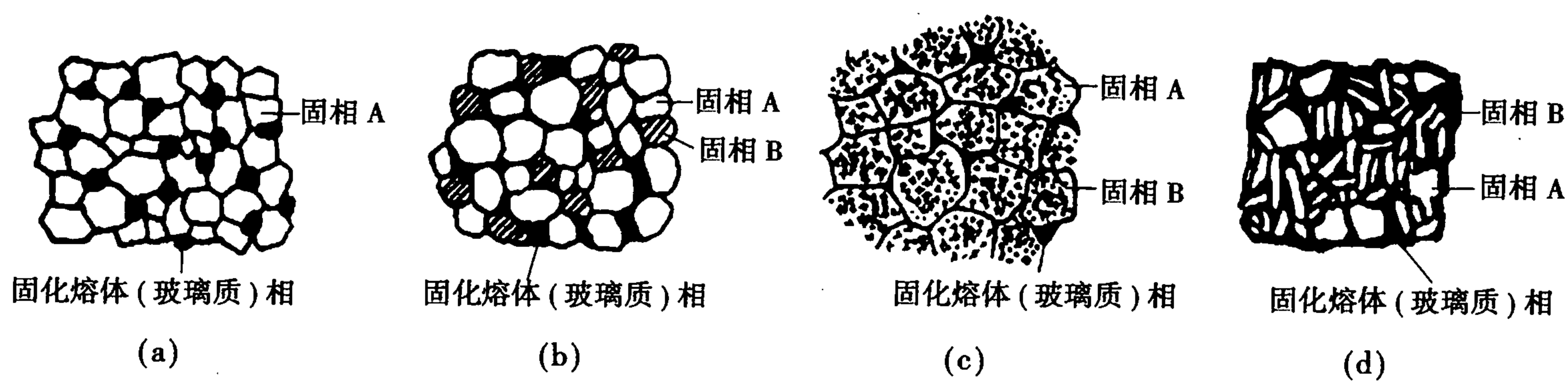


图 5.66 热处理时形成的多相材料组织

的晶粒组成的最简单多晶体(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷)也是多相材料。在许多由化学上不均匀的原料制备的无机材料中,除了不同相的晶粒和气孔外,当含  $\text{SiO}_2$  的高黏度液态熔体冷却时,还形成了数量不等的玻璃相。在实际材料烧结时,晶界的构形不仅与  $\gamma_{\text{SS}}/\gamma_{\text{SL}}$  之比有关。除了固-液之间润湿性外,高温下固-液相之间还会发生溶解过程和化学反应,固-固之间也发生固相反应。溶解和反应过程改变了固-液相比比例和固-液相的界面张力,因此多晶体组织的形成是一个很复杂的过程。图 5.66 示出了由于这些因素影响而形成的多相组织的复杂性。多数情况下硅酸盐熔体对硅酸盐晶体或氧化物晶粒的润湿性很好,玻璃相伸展到整个材料中。如图 5.66 (b) 表示,两个不同组成和结构的固相与硅质玻璃共存,这两种固相(相 A-白色区域和相 B-斜线部分)是由固相反应形成的(例如原来化合物热分解形成等),而硅质玻璃相是在较高温度下由 A, B 相生成的液态低共熔体。在很多玻璃相含量少的陶瓷材料中都有这样的结构,如镁质瓷和高铝瓷。图 5.66(c) 示出了由于固体或熔体过饱和而导致第二固相析出时的结构,晶粒是由主晶相 A 及在其中析出的 B 晶相所组成,例如  $\text{FeO}$  固溶在  $\text{MgO}$  中,通过  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  的析出其晶粒就形成这种组织形态。在许多陶瓷中,次级晶相 B 的形成是从过饱和富硅熔体中结晶的结果,见图 5.66(d),如传统长石质瓷中次级晶相 B 是针状莫来石晶体。

### (3) 固-固-固界面

在多晶体中,1,2,3 三个晶粒间的夹角由其界面张力的数值决定,即

$$\frac{\gamma_{23}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \varphi_2} = \frac{\gamma_{12}}{\sin \varphi_3} \quad (5.87)$$

式中,  $\gamma_{23}, \gamma_{31}, \gamma_{12}$  为每两晶粒间的界面张力;  $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$  为相应两晶粒间的二面角。

多晶体中,晶粒的形态主要满足两个基本条件:充塞空间条件和自由能极小条件。根据这两个条件,多晶材料的二维截面上两个晶粒相交或三个以上的晶粒相交于一点的情况是不稳定的,经常出现的是三个晶粒交于一点,其二面角的关系由式(5.85)决定。当晶界交角为  $120^\circ$ ,晶粒的截面都是六边形时晶界是平直的。但实际晶粒并非都是正六边形的,会出现弯曲晶界。从晶面能量考虑,弯曲晶界是不稳定的,如果温度足够高,多晶体会发生传质过程,这时弯曲的晶界会沿着曲率运动,使界面减小,以降低系统的自由能,这个过程要通过消耗周围的小晶粒来使多边形晶粒长大。二次再结晶中的少数晶粒异常长大并吞食周围的小晶粒就是这种传质过程。

**例 5.1** 测定了含有一个固态氧化物、一个固态硫化物和一个液态硅酸盐的显微结构,有以下的两面角:(a)两个硫化物颗粒之间的氧化物是  $112^\circ$ ;(b)两个硫化物颗粒之间的液体是  $60^\circ$ ;(c)两个氧化物颗粒之间的硫化物是  $100^\circ$ ;(d)一个氧化物和一个硫化物之间的液体是  $70^\circ$ 。假如氧化物和氧化物之间的界面能是  $0.9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,求其他界面能是多少?

解 按题意作两面角示意图 5. 67, 其中  $\gamma_{SS}$  是硫化物之间界面张力;  $\gamma_{OO}$  为氧化物之间界面张力;  $\gamma_{OL}$  是氧化物与液体间界面张力;  $\gamma_{SL}$  是硫化物与液体间界面张力;  $\gamma_{SO}$  是硫化物、氧化物与液体间界面张力。

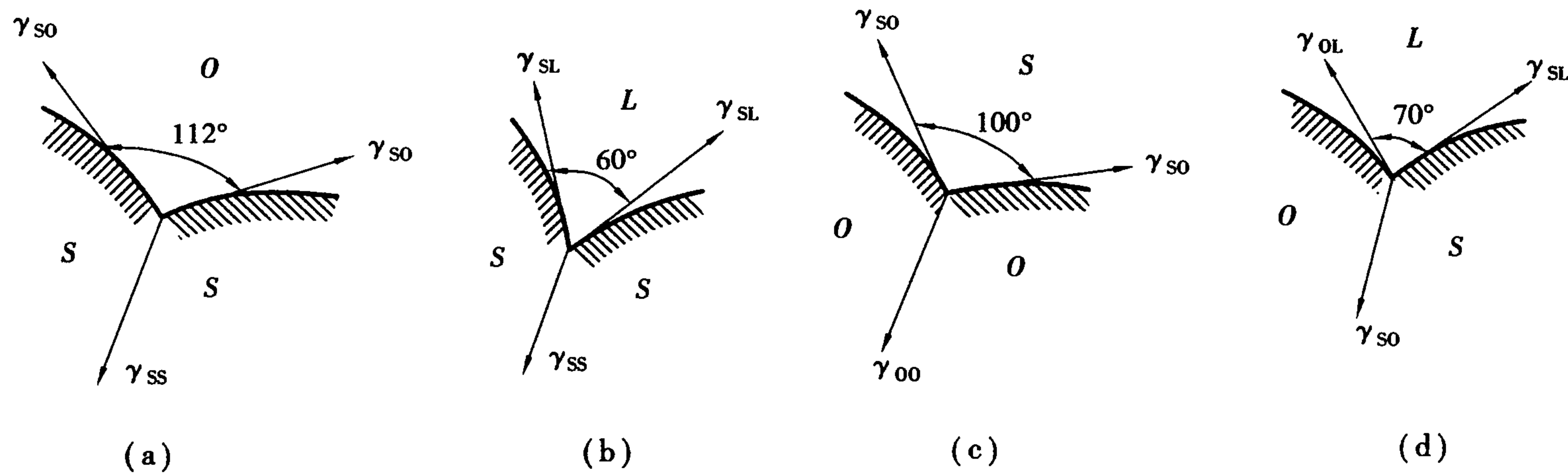


图 5. 67 两面角示意图

由题意 (a)  $\gamma_{SS} = 2\gamma_{SO}\cos\left(\frac{112^\circ}{2}\right)$ , (c)  $\gamma_{OO} = 2\gamma_{SO}\cos\left(\frac{100^\circ}{2}\right)$

则  $\frac{\gamma_{SS}}{\cos \frac{112^\circ}{2}} = \frac{\gamma_{OO}}{\cos \frac{100^\circ}{2}}\gamma_{OO} = 0.9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

即  $\gamma_{SS} = \frac{\gamma_{OO}}{\cos 50^\circ}\cos 56^\circ = 0.78 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\gamma_{SO} = \frac{\gamma_{SS}}{2 \cos 56^\circ} = 0.70 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

由题意 (d)  $\gamma_{SO} = 2\gamma_{SL}\cos\left(\frac{70^\circ}{2}\right) + \gamma_{OL}\cos\left(\frac{70^\circ}{2}\right)$ , (b)  $\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL}\cos\left(\frac{60^\circ}{2}\right)$

则  $\gamma_{SL} = \frac{\gamma_{SS}}{2 \cos 30^\circ} = 0.45 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $\gamma_{OL} = 0.41 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$

5. 7 界面特性

5. 7. 1 晶界偏析

在平衡条件下, 溶质原子(离子)在晶界处浓度偏离平均浓度的现象称为晶界偏析。一般说来, 晶界结构缺陷比晶内多, 溶质原子(离子)处于晶内的能量比处在晶界的能量高, 从而有自发地向晶界迁移的趋势, 这种迁移会使系统能量降低。

设一个原子(离子)位于晶内和晶界的内能分别为  $E_i$  和  $E_g$ , 则使该溶质向晶界偏析的驱动力为:

$$\Delta E_a = E_i - E_g \tag{5. 88}$$

与此同时, 偏析过程的阻力是溶质原子趋向于混乱分布的组态熵(结构熵)。设晶格内的位置数为  $N$ , 晶界区的位置数为  $n$ , 位于晶格内及晶界区的溶质个数分别为  $P$  及  $Q$ , 则  $P$  个溶质原子占据  $N$  个位置和  $Q$  个溶质原子占据  $n$  个位置的组态熵为



$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!n!}{P!(N-P)!Q!(n-Q)!} \quad (5.89)$$

根据斯特林公式  $\ln x! \approx x \ln x - x$ , 这种分布情况下的吉布斯自由能为

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S = (PE_i + QE_g) - kT[N \ln N + n \ln n - P \ln P - (N-p) \ln(N-p) - Q \ln Q - (n-Q) \ln(n-Q)] \quad (5.90)$$

平衡条件有  $\frac{\partial G}{\partial Q} = 0, \frac{\partial G}{\partial P} = 0$ , 于是得到平衡关系式为

$$E_g - E_i = kT \ln \left[ \left( \frac{n-Q}{Q} \right) \left( \frac{P}{N-P} \right) \right] \quad (5.91)$$

或

$$\frac{Q}{n-Q} = \frac{P}{N-P} \exp \left( \frac{E_i - E_g}{kT} \right) \quad (5.92)$$

如用  $C_0$  和  $C$  分别表示晶格内和晶界区的溶质浓度, 则

$$C_0 = \frac{P}{N}, C = \frac{Q}{n} \quad (5.93)$$

令  $\Delta E$  为 1 mol 溶质位于晶内与晶界的内能差:

$$\Delta E = N_A \Delta E_a = N_A (E_i - E_g)$$

则

$$\frac{E_i - E_g}{kT} = \frac{\Delta E}{RT} \quad (5.94)$$

将以上两式代入式(5.92), 得

$$C = \frac{C_0 \exp \left( \frac{\Delta E}{RT} \right)}{1 - C_0 + C_0 \exp \left( \frac{\Delta E}{RT} \right)} \quad (5.95)$$

对稀固溶体, 因  $C_0 \ll 1$ , 上式可近似写为

$$C = \frac{C_0 \exp \left( \frac{\Delta E}{RT} \right)}{1 + C_0 \exp \left( \frac{\Delta E}{RT} \right)} \quad (5.96)$$

上式可进一步近似处理为

$$\text{晶界区溶质浓度 } C = C_0 \exp(\Delta E/RT) \quad (5.97)$$

根据上式并考虑电子的影响, 晶界偏析的影响因素主要有:

### (1) 溶质浓度 $C_0$

由于晶界与晶内溶质是处于平衡状态, 根据上式可知, 晶界偏析量随溶质的平衡浓度  $C_0$  增加而增加。

### (2) 温度

由于  $\Delta E$  为正, 故随温度升高  $C$  下降。这是因为温度越高,  $TS$  阻力项对吉布斯自由能的影响越大, 从而使晶界偏析的趋势下降。但如果温度过低, 虽然平衡时的  $C$  应该较高, 但受扩散限制, 仍达不到较高的平衡  $C$  值。

### (3) 内能 $\Delta E$ 和溶质的固溶度 $C_m$

溶质在晶内和晶界的内能差  $\Delta E$  越大, 则溶质的偏析浓度  $C$  越高。内能差与溶质和溶剂原子尺寸的差异直接相关, 也与电子因素有关。固溶度  $C_m$  也反映原子尺寸因素和电子因素

的关系,即  $C_m$  越小,溶质处于晶内越困难,内能差越大,导致  $C$  提高。

#### (4) 溶质引起的界面能变化

吉布斯已指出,凡能降低界面能的元素,将倾向于富集在界面,产生晶界偏析。根据热力学等温吸附方程:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln x} = -\frac{x}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right) \quad (5.98)$$

式中,  $\Gamma_i$  即是偏析量,  $\gamma$  为比界面能,  $x$  为溶质在晶体中的平衡体积浓度;  $R$  为气体常数。当  $\partial \gamma / \partial x < 0$  时,即增加溶质浓度,可降低比界面能,则促进晶界偏析;当  $\partial \gamma / \partial x > 0$  时,即增加溶质浓度,会提高比界面能,导致溶质在晶界的浓度低于晶粒内的浓度。

#### (5) 静电作用能和偶极子作用能

由于晶界存在空间电荷和晶界电势,使得溶质和晶界之间存在静电互作用。空间电荷主要是由于正、负离子空位或填隙的形成能不同以及非库仑(如弹性的)作用造成的荷电缺陷的再分布所产生,其结果是在晶内与晶界间出现静电势。这种静电势与带电溶质的相互作用,也构成了溶质在界面偏析的推动力。静电作用能  $U_e$  可表示为

$$U_e = \frac{1}{2} \rho \phi \quad (5.99)$$

式中  $\rho$ ——电荷密度;

$\phi$ ——静电势。

在离子键性为主的材料中,带电的溶质倾向于同相反电荷的缺陷缔合,形成溶质-空位缔合体(或空位-空位型),这种缺陷缔合使系统的自由能降低。简化的情况下可以认为缔合体是电中性的,但它们仍具有偶极矩。晶界静电势与这些复合缺陷的偶极子间的静电互作用,也推动溶质在晶界的偏析。空间电荷区中的电场  $E$  和偶极矩为  $p$  的偶极子间的静电互作用能  $U_d$  为

$$U_d = -\frac{1}{2} E p \quad (5.100)$$

### 5.7.2 晶界应力

在多晶材料中,如果有两种不同热膨胀系数的晶相组成,在高温下,两相之间的接触可以认为是处于一种无应力状态。当它们冷却下来,由于热膨胀系数失配会在晶界上造成应力出现裂纹,甚至使多晶体破坏。另外,同相中由于晶体的各向异性产生的热膨胀系数失配,也会导致类似的现象。

现用一个由两种膨胀系数不同的材料组成的层状复合体模型来说明晶界应力的产生(图 5.68)。设两种材料的膨胀系数为  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$ ;弹性模量为  $E_1$  和  $E_2$ ;泊松比为  $\mu_1$  和  $\mu_2$ 。并按图 5.68 组合。图中(a)表示在高温  $T_0$  下的一种无应力状态,此时两种材料密合长短相同。冷却后有两种情况:图中(b)表示在低于  $T_0$  的温度  $T$  下,两相自由收缩到各自平衡状态,晶界处于一种非结合(完全分离)的无应力状态;图中(c)表示同样低于  $T_0$  的温度  $T$  下,两相都发生收缩,但晶界应力不足以使晶界发生分离,这时晶界是处于一种结合的应力平衡状态。温差  $\Delta T = T - T_0$ ,第一种材料在此温差下膨胀变形  $\varepsilon_1 = \alpha_1 \Delta T$ ,第二种材料膨胀变形  $\varepsilon_2 = \alpha_2 \Delta T$ ,显然  $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ 。因此如果不发生分离,即在(C)状态,复合体必须取一个中间膨胀的数值。从力的平

衡角度考虑,复合体中一种材料的净压力应等于另一种材料的净拉力,设  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  为二相的线

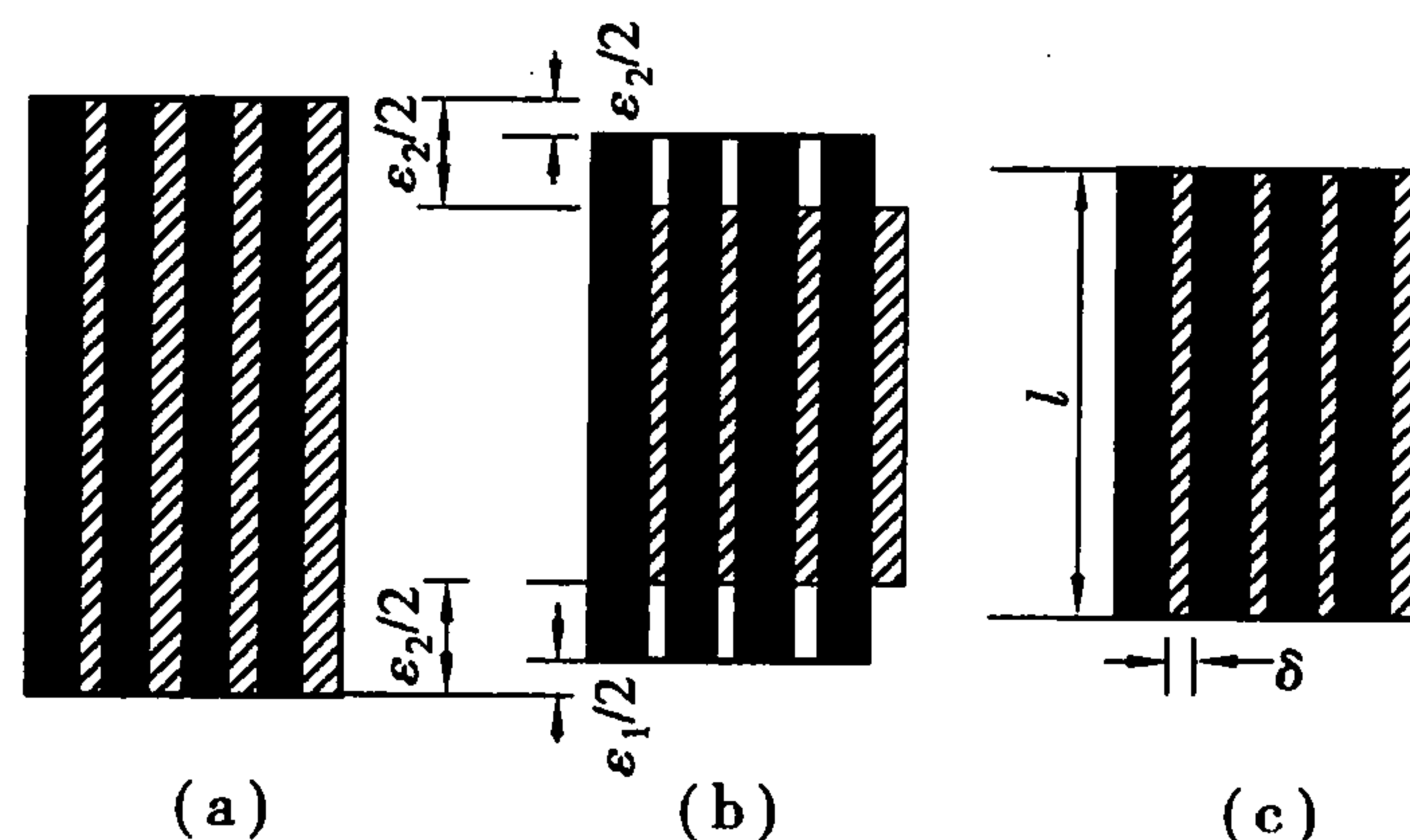


图 5.68 层状复合体中晶界应力的形成

(a) 高温下 (b) 冷却后无应力状态 (c) 冷却后层与层结合态

膨胀引起的应力,  $V_1$  和  $V_2$  为体积分数(也等于截面积分数),则下列的平衡关系为

$$\sigma_1 V_1 + \sigma_2 V_2 = 0 \quad (5.101)$$

$$\left( \frac{E_1}{1 - \nu_1} \right) (\varepsilon - \varepsilon_1) V_1 + \left( \frac{E_2}{1 - \nu_2} \right) (\varepsilon - \varepsilon_2) V_2 = 0 \quad (5.102)$$

式中,  $\varepsilon = \varepsilon_1 V_1 + \varepsilon_2 V_2$ , 如果  $E_1 = E_2$ ,  $\nu_1 = \nu_2$ ,  $\Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ ,  $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \Delta\alpha\Delta T$ , 则第一相的应力:

$$\sigma_1 = \left( \frac{E}{1 - \nu} \right) V_2 \Delta\alpha\Delta T \quad (5.103)$$

上式的导出是令法向合力为零而得, 即有  $\sigma_1 V_1 + \sigma_2 V_2 = 0$ 。该法向力可通过晶界传递, 其在一个单层的力传递满足  $\sigma_1 A_1 = -\sigma_2 A_2$ , 其中  $A_1, A_2$  分别为一、二相的晶界面积。合力  $\sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2$  还产生一个平均晶界剪应力( $\tau_{\text{平均}}$ ):

$$\tau_{\text{平均}} = \frac{(\sigma_1 A_1)_{\text{平均}}}{\text{局部的晶界面积}} \quad (5.104)$$

对于层状复合体的晶界面积与  $V/d$  成正比,  $d$  为薄层的厚度,  $V$  为薄层的体积。于是层状复合体的剪切应力可表示为:

$$\tau \propto \frac{\left( \frac{V_1 E_1}{1 - \nu_1} \right) \left( \frac{V_2 E_2}{1 - \nu_2} \right)}{\left( \frac{E_1 \nu_1}{1 - \nu_1} \right) \left( \frac{E_2 \nu_2}{1 - \nu_2} \right)} \Delta\alpha\Delta T \frac{d}{L} \quad (5.105)$$

式中,  $L$  为层状物的长度, 如图 5.68 所示。对于具体系统,  $E, \nu, V$  是一定的, 上式可改写为

$$\tau = K \Delta\alpha\Delta T \frac{d}{L} \quad (5.106)$$

从上式可以看到, 晶界应力与热膨胀系数差、温度变化及厚度成正比。如果晶体热膨胀是各向同性的, 即  $\Delta\alpha = 0$ , 则晶界应力不会产生。如果存在晶界应力, 则复合层越厚, 应力也越大。所以在多晶材料中, 晶粒越粗大, 材料强度和抗热冲击性也越差, 这与上述晶界应力的存在及大小有关。

### 5.7.3 晶界电荷与静电势

弗伦克尔等指出, 热力学平衡时离子晶体的表面或界面由于有过剩的同号离子而带有一种电荷, 这种电荷正好被晶界邻近的异号空间电荷层所抵消。对于纯的材料(无杂质)而言,

若在晶界上阳离子或阴离子的空位或填隙离子的形成能不同,就会产生这种电荷。如果有不等价溶质存在,它会改变晶体的点阵缺陷浓度,相应也会产生晶界电荷,其数量和符号视具体情况而定。对于有肖特基缺陷的理想纯材料,如 NaCl 晶体,形成阳离子空位所需的能量大约是形成阴离子空位所需能量的 2/3。这一结果可导致其被加热时,在晶界附近或其他空位源的地方(表面、位错)会产生带有有效负电荷的过剩阳离子空位,而产生的空间电荷又会减慢阳离子空位的进一步形成并加速阴离子空位的产生。平衡时整个晶体是电中性的,但在晶界上带正电荷,这种正电被电量相同而符号相反的空间负电荷层平衡,而空间负电荷层可伸入到晶体内一定的深度。

NaCl 的晶格离子和界面相互作用形成的空位可写为

$$\text{Na}_{\text{Na}} = \text{Na}_B + V_{\text{Na}}' \quad (5.107)$$

$$\text{Cl}_{\text{Cl}} = \text{Cl}_B' + V_{\text{Cl}} \quad (5.108)$$

式中,  $B$  表示晶界位置。在晶体内部单位晶格的阳离子空位数与阴离子空位数分别由生成能 ( $\Delta H_{V_M}', \Delta H_{V_X}$ )、有效电荷数  $z$  及静电势  $\phi$  决定:

$$[V_M'] = \exp\left[-\frac{\Delta H_{V_M}' - ze\phi}{kT}\right] \quad (5.109)$$

$$[V_X] = \exp\left[-\frac{\Delta H_{V_X} + ze\phi}{kT}\right] \quad (5.110)$$

在远离界面的地方,电中性要求  $[V_M']_{\infty} = [V_X]_{\infty}$ , 其空位浓度由总的生成能决定:

$$[V_M'] = [V_X] = \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(\Delta H_{V_M}' + \Delta H_{V_X})}{kT}\right] \quad (5.111)$$

$$[V_M']_{\infty} = \exp\left[-\frac{\Delta H_{V_M}' - ze\phi_{\infty}}{kT}\right] \quad (5.112)$$

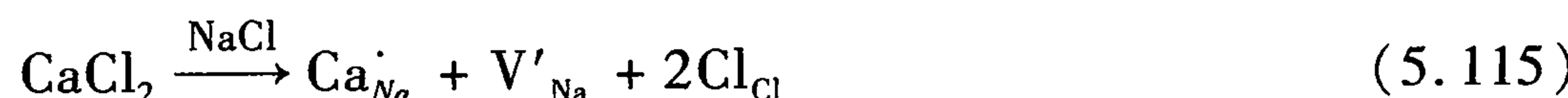
$$[V_X]_{\infty} = \exp\left[-\frac{\Delta H_{V_X} + ze\phi_{\infty}}{kT}\right] \quad (5.113)$$

因而晶体内的静电势为

$$ze\phi_{\infty} = \frac{1}{2}(\Delta H_{V_M}' - \Delta H_{V_X}) \quad (5.114)$$

对 NaCl 作一个估计  $\Delta H_{V_M}' = 0.65 \text{ eV}$ ,  $\Delta H_{V_X} = 1.21 \text{ eV}$ , 则  $\phi_{\infty} = -0.28 \text{ eV}$ 。相应估计 MgO 的  $\phi \approx -0.7 \text{ eV}$ 。

如果在 NaCl 晶体内含有异价杂质  $\text{CaCl}_2$ , 则有



而肖特基平衡:



这样,由于  $\text{Ca}^{2+}$  的引入使  $[V_{\text{Na}}']$  增加,按式(5.116)必须使  $[V_{\text{Cl}}]$  减少。因此按式(5.107)和式(5.108),使  $[\text{Na}_B]$  减少而  $[\text{Cl}_B']$  增加,导致负的晶界电势(正的  $\phi_{\infty}$ ),由此改变了 NaCl 晶界电荷的数量和符号。

由于氧化物中热激发的晶格缺陷的浓度较低,在界面上的电荷及其相联系的空间电荷常常是由异价溶质浓度决定的。如含有溶质 MgO 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 晶界是正电性的,而含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或



$\text{SiO}_2$  溶质的  $\text{MgO}$  晶界是负电性的。

## 习 题 五

### 1. 名词解释

离子晶体表面双电层 表面能和表面张力 润湿与润湿角 晶界和晶界构形 吸附  
表面改性 晶界结构

2. 试简述离子晶体表面双电层的形成及对性质的影响。

3. (1) 什么是弯曲表面的附加压力？其正负根据什么划分？

(2) 设表面张力为  $0.9 \text{ J/m}^2$ ，计算曲率半径为  $0.5 \mu\text{m}$ ,  $5 \mu\text{m}$  的曲面附加压力？

4. 弯曲表面附加压力对溶解度、蒸气压和熔化温度有何影响关系？

5. 说明晶界的定义、特点及其性质。

6. 试说明晶界能总小于两个相邻晶粒的表面能之和的原因。

7. 什么叫表面张力和表面能？在固态和液态下这两者有何差异？

8. 陶瓷原料球磨时，湿磨的效率往往高于干磨，如果再加入表面活性剂，则可进一步提高球磨效率，分析这些现象的机理是什么？

9. 试述晶界应力的产生原因及其利弊，其大小与哪些因素有关？应采取什么措施克服？

10. 试说明晶粒之间的晶界应力的对晶体性能的影响。

11. 一般说来，同一种物质，其固体的表面能要比液体的表面能大，试说明原因。

12. 什么叫润湿、润湿角？影响润湿的条件是什么？以及简述改善润湿的措施。

13. 什么是吸附和黏附？当用焊锡来焊接铜丝时，用锉刀除去表面层，可使焊接更加牢固，请解释这种现象。

14. 为什么表面活性剂能大大地降低水的表面张力？

15. 什么叫毛细凝聚现象？

16. 陶瓷材料在做微观结构分析前，要将试样抛光，然后通过热腐蚀或化学腐蚀产生晶界沟槽，在电镜下就可以分辨晶粒。请说明为何经过热腐蚀或化学腐蚀就会产生晶界沟槽？现通过干涉法测出槽角为  $\phi$ ，又设晶粒的固-气表面能为  $\gamma_{sv}$ ，试推导晶粒之间的晶界能  $\gamma_{sv}$ 。

17. 在石英玻璃熔体下  $20 \text{ cm}$  处形成半径  $5 \times 10^{-8} \text{ m}$  的气泡，熔体密度为  $2200 \text{ kg/m}^3$ ，表面张力为  $0.29 \text{ N/m}$ ，大气压力为  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，求形成此气泡所需最低内压力是多少？

18. 在高温将某金属熔于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  片上。(1) 若  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面能估计为  $1 \text{ J/m}^2$ ，此熔融金属的表面能也与之相似，界面能估计约为  $0.3 \text{ J/m}^2$ ，问接触角是多少？(2) 若液相表面能只有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面能的一半，而界面能是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面张力的 2 倍，试估计接触角的大小？

19. 在  $20^\circ\text{C}$  及常压下，将半径为  $10^{-3} \text{ m}$  的汞分散成半径为  $10^{-9} \text{ m}$  的小汞滴，求此过程所需做的功是多少？已知  $20^\circ\text{C}$  时汞的表面张力  $0.470 \text{ N/m}$ 。

20. 在  $2080^\circ\text{C}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3(L)$  内有一半径为  $10^{-8} \text{ m}$  的小气泡，求该气泡所受的附加压力是多大？已知  $2080^\circ\text{C}$  时  $\text{Al}_2\text{O}_3(L)$  的表面张力为  $0.700 \text{ N/m}$ 。

21. 在真空下的氧化铝表面张力约为  $0.9 \text{ N/m}$ ，液态铁的表面张力为  $1.72 \text{ N/m}$ ，同样条件下，液态铁-氧化铝的界面张力为  $2.3 \text{ N/m}$ ，问接触角有多大？液态铁能否润湿氧化铝？

22.  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统的低共熔物,放在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷片上,在低共熔温度下,液相的表面张力为  $0.9 \text{ N/m}$ ,液体与固体的界面能为  $0.6 \text{ N/m}$ ,测得接触角为  $70.52^\circ$ 。

(1) 求  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的表面张力;

(2) 把  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在低共熔温度下进行热处理,测得其腐蚀角的槽角为  $123.75^\circ$ ,求  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的晶界能。

23. 氧化铝瓷件表面涂上银后,当烧至  $1000^\circ\text{C}$  时,已知  $\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固}) = 1 \text{ N/m}$ ;  $\gamma(\text{Ag}, \text{液}) = 0.92 \text{ N/m}$ ;  $\gamma(\text{Ag}, \text{液}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固}) = 1.77 \text{ N/m}$ ,试问液态银能否润湿氧化铝瓷件表面? 如果不能,可以采取有什么措施使其润湿?

# 第 6 章

## 热力学应用

热力学是迄今为止发展最为完善和普遍适用的一门理论性学科,在许多领域有广泛的应用。我们可以应用热力学理论,通过较少的热力学参数,在理论上解决体系复杂过程发生的方向性和平衡条件,以及体系能量变化等问题,从而避免许多不可能的实验研究。因此,热力学理论及其研究方法将构成无机材料物理化学的重要内容之一,它对探讨各种无机材料系统的具体过程,如烧成、烧结、腐蚀、水化反应等,对科学研究和生产实践方面有巨大的指导意义。

### 6.1 热力学在凝聚态体系中应用的特点

与气态均相体系不同,发生在凝聚态系统的一系列物理化学过程,一般均在固相(晶体、玻璃体)或液相(高温熔体、水溶液)中进行。由于凝聚态系统的多相性以及相中质点的扩散速度很小,因而系统中所进行的物理化学过程往往难以达到热力学意义上的平衡,过程产物也常处于亚稳状态(如玻璃体或胶体状态),所以将经典热力学理论与方法用于凝聚态系统时,必须充分注意这一理论和方法应用上的特点和局限性。

以下将以化学反应为例,分析热力学在凝聚态系统中应用的特点。所述内容同样适用于多晶转变、固液相变、结晶等其他物理化学过程。

#### 6.1.1 化学反应过程的方向性

化学反应是凝聚态系统中常见的物理化学过程之一。热力学一般理论认为:在恒温、恒压条件下只做膨胀功的开放体系,化学反应过程可沿吉布斯自由能减少的方向自发进行。即过程自发进行的判据为

$$\Delta G_{T,p} \leq 0 \quad (6.1)$$

当反应自由能减少并趋于零时,过程趋于平衡并有反应平衡常数为

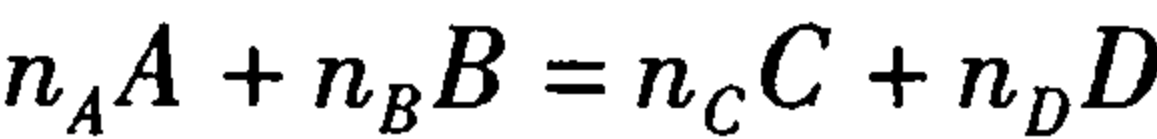
$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (6.2)$$

在硅酸盐系统中多数反应过程处在偏离平衡的状态下发生和进行,所以平衡常数已不再具有原来的物理化学意义。此时,探讨反应发生的方向性问题比探讨反应平衡性问题更具有

实际意义。

对于纯固相间的化学反应,只要系统  $\Delta G_{T,P} \leq 0$ ,并有充分的反应动力学条件,那么反应就可逐渐进行到底,而无需考虑反应平衡问题。此时,反应自由能  $\Delta G_{T,P}$  将完全由物质(与反应相关的物质)生成自由能  $\Delta G_{T,P}^0$  决定。

例如,对于化学反应:



则反应自由能  $\Delta G_{T,P}$  应为

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_{T,P}^0 = \sum_i (n_i \Delta G_{iT,P})_{\text{生成物}} - \sum_i (n_i \Delta G_{iT,P})_{\text{反应物}} \quad (6.3)$$

对于有气相或液相参与的固相反应,在计算反应自由能时,必须考虑物质(与反应相关的物质)在气相或液相中的活度。此时反应自由能按下式计算:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_{T,P}^0 + RT \ln \frac{a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}} \quad (6.4)$$

式中,  $a_i$  为第  $i$  种物质(与反应相关的物质)的活度;  $n_i$  为化学反应式中各有关物质的式量系数。

6.1.2 过程产物的稳定序和生成序

对于组成计量确定并可能生成多种中间产物和最终产物的固相反应体系,应用热力学基本原理来估测固相反应发生顺序和最终产物种类是近年来热力学理论实际应用的内容之一。

假设,某一固相反应体系在一定的热力学条件下,可能生成一系列的反应产物  $A_i$ ,所对应的反应自由能为  $\Delta G_i$  ( $\Delta G_i < 0$ )。根据能量最低原理可知:反应自由能越小,相应的反应产物的热力学稳定性越高。但由于种种动力学的因素,反应产物的生成序并不完全等同于稳定序,它们之间的关系存在以下 3 种情况:

(1) 生成序与稳定序正向一致

反应自由能越小,生成速率越快。即热力学稳定性最大的反应产物有最大的生成速率。热力学稳定序与动力学生成序完全一致。在这种情况下,反应初始产物就是反应最终产物,这就是所谓的米德洛夫-别托杨(Мнедлов-Петроян)规则。

(2) 生成序与稳定序反向一致

反应自由能越小,生成速率也越小。即热力学稳定性最大的反应产物有最小的生成速率。热力学稳定序与动力学生成序完全相反。在这种情况下,反应初始产物必然是生成速率最大、稳定性最小的产物,这种较不稳定的产物再向较稳定的产物转化,最终得到的产物种类与相对含量将取决于转化反应动力学特征。只有当具备良好的动力学条件时,最终反应产物才为反应自由能最小的产物,这就是所谓的奥斯特瓦德(Ostward)规则。

(3) 生成序与稳定序间毫无规律性

此时反应产物生成序完全取决于动力学条件。生成速率最大的产物将首先生成,而最终能否得到自由能最小的产物,则完全依赖于反应系统的动力学条件。

6.1.3 经典热力学应用的局限性

以化学反应、物相转变、质量输送和能量传递等为总和的硅酸盐过程往往是一个发生于多



相之间复杂的多阶段的非平衡的热力学过程,因此,用经典热力学理论来计算过程自由能差,并将其作为过程进行方向的判据或推动力的度量,仅在决定过程相对速度时有一定的比较意义。一般情况下,过程进行的实际速度与过程自由能不存在确定的关系,甚至可能出现从热力学上判断可以发生的过程,而由于动力学的因素实际难以实现的情况。在硅酸盐系统的大多数物理化学过程中,各种动力学因素对热力学分析结果都存在不同程度的制约。

此外,过程自由能变化常基于原始热力学数据计算而得,因此,原始热力学数据测量上的误差将通过计算式传递给过程自由能计算结果,并同时显示出误差的加和与倍增性,这将对热力学分析结果产生很大影响。显然,当原始热力学数据的误差和计算过程误差与热力学计算结果数值上相差不大时,热力学计算结果的可靠性大大降低。

对实际过程自由能差的计算过程,往往要考虑物质热容与温度的关系,因此也将引入误差(一般在 $\pm 5\%$ 范围内)。一般硅酸盐系统中,当计算高温下的过程自由能时,总误差可达 $3\% \sim 10\%$ 。对有些过程如多晶转变,计算误差可高达 $60\%$ ,因此,在应用热力学计算结果进行过程分析研究时,应特别小心谨慎。

## 6.2 热力学应用计算方法

应用热力学理论分析硅酸盐系统在等温等压条件下过程发生的方向性或判断过程产物的稳定性,最终将归结到系统自由能的计算。根据计算所基于的热力学函数不同,计算方法可分为经典法和 $\Phi$ 函数法两种。

### 6.2.1 经典法

经典法计算反应过程是从基本热力学函数关系出发,运用热力学基础数据而完成的。根据所能取得的热力学基础数据的情况可分为两种情况处理。

①当已知在标准条件(298 K)下,反应物与生成物从元素出发的生成热 $\Delta H_{298}^0$ ,生成自由能 $\Delta G_{298}^0$ 以及热容温度关系式 $C_p = a + bT + cT^{-2}$ 中各系数时,则可根据吉布斯-赫姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)关系式来计算任何温度下的反应自由能变化。计算公式为

$$\left[ \partial \left( \frac{\Delta G_R^0}{T} \right) / \partial T \right]_p = - \Delta H_R^0 / T^2 \quad (6.5)$$

根据基尔霍夫(Kirchoeff)公式,得

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{R,298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (6.6)$$

考虑反应热容变化关系:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2} \quad (6.7)$$

可积分求得

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \Delta cT^{-1} \quad (6.8a)$$

式中, $\Delta H_0$ 为积分常数,依反应于标准状态下进行可确定为

$$\Delta H_0 = \Delta H_{R,298}^0 - 298\Delta a - \frac{298^2\Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{298} \quad (6.8b)$$

将式(6.6)代入式(6.5)并作积分,便可得任何温度下的反应自由能变化  $\Delta G_R^0$  的一般计算公式为

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta G_R^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{2} \Delta c T^{-1} + yT \end{array} \right. \quad (6.9a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{\Delta G_{R \cdot 298}^0 - \Delta H_0}{298} + \Delta a \ln(298) + \frac{298 \Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{2 \times 298^2} \end{array} \right. \quad (6.9b)$$

显然,在式(6.8b),式(6.9b)中代入标准状态下的反应热  $\Delta H_{R \cdot 298}^0$ ,反应自由能变化  $\Delta G_{R \cdot 298}^0$  和反应等压热容各温度系数  $\Delta a, \Delta b$  和  $\Delta c$ ,便可由式(6.9a)得到反应自由能变化  $\Delta G_R^0$  与温度  $T$  的函数关系式。

②当已知反应物和生成物的标准熵  $S_{298}^0$  而不是从元素出发的生成自由能  $\Delta G_{298}^0$ ,其他条件同第一种情况时,则可首先根据等温等压条件下热力学第二定律计算标况下的反应自由能变化  $\Delta G_{R \cdot 298}^0$  为

$$\Delta G_{R \cdot 298}^0 = \Delta H_{R \cdot 298}^0 - 298 \Delta S_{R \cdot 298}^0 \quad (6.10)$$

然后如同第一种情况,依据式(6.8b),式(6.9a)计算反应自由能变化  $\Delta G_R^0$ 。

由此可见,经典法计算反应自由能变化  $\Delta G_R^0$  一般按如下步骤进行:

a. 由有关数据手册,索取原始热力学基本数据:反应物和生成物的  $\Delta H_{298}^0$  和  $\Delta G_{298}^0$  (或  $S_{298}^0$ ),热容关系式中的温度系数  $a, b, c$ 。

b. 计算标况下的反应热  $\Delta H_{R \cdot 298}^0$ 、反应自由能变化  $\Delta G_{R \cdot 298}^0$  或反应熵变  $\Delta S_{R \cdot 298}^0$  以及反应热容变化  $\Delta C_P$  中的各温度项系数  $\Delta a, \Delta b$  和  $\Delta c$ 。

c. 将  $\Delta H_{R \cdot 298}^0, \Delta a, \Delta b$  和  $\Delta c$  代入式(6.8b)中,计算积分常数  $\Delta H_0$ 。

d. 将  $\Delta G_{R \cdot 298}^0, \Delta a, \Delta b$  和  $\Delta c$  代入式(6.9b)中,计算积分常数  $y$ 。或先由  $\Delta H_{R \cdot 298}^0$  和  $\Delta S_{R \cdot 298}^0$  按式(6.10)计算  $\Delta G_{R \cdot 298}^0$ ,然后按式(6.9b)计算  $y$ 。

e. 再将  $\Delta H_0, y, \Delta a, \Delta b$ , 和  $\Delta c$  代入式(6.9a)得  $\Delta G_R^0 \sim T$  函数关系式。

通过以上步骤准确计算反应自由能变化  $\Delta G_R^0$  的过程包括繁琐而费时的计算工作,尤其当反应体系在研究的温度范围内存在相变(如多晶转变、熔融等现象)时,由于在由相变温度点所分割的不同温度区间内用不同的反应热容系数,因此计算工作量相当大,故热力学方法得不到普遍应用。为避免繁琐的运算,常假设恒压热容  $\Delta C_P$  为一不随温度变化的常数,这样反应自由能变化  $\Delta G_R^0$  与温度  $T$  的关系为

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_{R \cdot 298}^0 - T \Delta S_{R \cdot 298}^0 + \Delta C_P T \left( \ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) \quad (6.11)$$

显然,当反应前后物质的等压热容不变时,即  $C_P = 0$ ,  $\Delta G_R^0$  和  $T$  的函数关系可进一步简化为

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_{R \cdot 298}^0 - T \Delta S_{R \cdot 298}^0 \quad (6.12)$$

必须注意的是:过程的简化虽然减少了计算工作量,但必然降低了计算结果的可靠性,尤其是热容随温度变化明显,反应后物质热容变化量大的反应体系,上述的简化往往给计算结果带来很大的误差,甚至失去意义,故应谨慎用之。

### 6.2.2 $\Phi$ 函数法

$\Phi$  函数法是基于1955年 Margrave 提出的热力学势函数  $\Phi$  一概念而建立的一种计算方

法,它是热力学基本函数的一种组合,其定义为

$$\Phi_T = - \frac{G_T^0 - H_{T_0}^0}{T} \quad (6.13)$$

式中,  $G_T^0$  为物质于  $T$  温度下的标准自由能,  $H_{T_0}^0$  为物质在某一参考温度  $T_0$  下的热焓。

若取  $T_0 = 298 \text{ K}$ , 则式(6.13)可写为

$$\Phi'_T = - \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (6.14)$$

由于热力学基本函数  $G$  和  $H$  都是状态函数,  $G$  函数在相变点具有连续性, 所以  $\Phi'_T$  也是一连续的状态函数, 故对于每一种物质有形成热力学势  $\Delta\Phi'_T$  为

$$\Delta\Phi'_T = - \frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_{298}^0}{T} \quad (6.15)$$

对于任一反应过程有

$$\Delta\Phi'_{R \cdot T} = - \frac{\Delta G_{R \cdot T}^0 - \Delta H_{R \cdot 298}^0}{T} \quad (6.16)$$

于是由式(6.16)可推得反应自由能变化  $\Delta G_{R \cdot T}^0$  为

$$\Delta G_{R \cdot T}^0 = \Delta H_{R \cdot 298}^0 - T\Delta\Phi'_{R \cdot T} \quad (6.17)$$

式中,  $\Delta\Phi'_{R \cdot T}$  为反应势函数变化。可按下式计算:

$$\Delta\Phi'_{R \cdot T} = \sum_i (\Delta\Phi'_T)_{\text{生成物}} - \sum_i (\Delta\Phi'_T)_{\text{反应物}} \quad (6.18)$$

若可方便地取得各种物质在各温度下的  $\Delta\Phi'_T$  数值, 则依式(6.17)和式(6.18)计算相应温度下反应自由能变化  $\Delta G_{R \cdot T}^0$  便是一件方便的事情。

20 世纪 70 年代末, 我国学者叶大伦按照式(6.15)为基本关系计算出 1 233 种常见无机物热力学势函数在不同温度下的数值, 为计算反应自由能提供了必不可少的依据。由于势函数本身导出过程未作任何假设, 积分计算用计算机高精度完成, 因此, 用  $\Phi$  函数法计算反应自由能变化简单明了, 且精度较高。

由上可见,  $\Phi$  函数计算反应自由能变化  $\Delta G_{R \cdot T}^0$  可按如下步骤进行:

- ①查出与反应有关物质(从元素出发的)标准生成热  $\Delta H_{298}^0$ , 不同温度下物质的  $\Delta\Phi'_T$ 。
- ②计算标况下反应  $\Delta H_{R \cdot 298}^0$  和按式(6.18)计算反应  $\Delta\Phi'_{R \cdot T}$ 。
- ③按式(6.17)计算不同温度下反应自由能变化  $\Delta G_{R \cdot T}^0$ 。

### 6.2.3 $\Delta G$ 计算法举例

下面根据已知的热力学数据, 分别用经典法和  $\Phi$  函数法来计算水泥熟料煅烧过程中的重要分解反应:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的反应自由能变化  $\Delta G_R^0$ , 并分析其分解温度和分解压力间的关系。

#### (1) 经典法

①从《实用无机物热力学数据手册》中查出反应中的各物质的热力学数据, 如表 6.1 所示。

\* 可查本书附录二或叶大伦编著《实用无机物热力学数据手册》, 冶金工业出版社, 1981。

表 6.1 CaCO<sub>3</sub>, CaO 和 CO<sub>2</sub> 的热力学数据

化合物	$\Delta H_{298}^0$ /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	$S_{298}^0$ /(J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$C_p = a + bT + cT^{-2}$ /(J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )		
			$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub> (s) 方解石	-1 207. 53	88. 76	104. 59	21. 94	-25. 96
CaO(s)	-634. 74	39. 78	49. 66	4. 52	-6. 95
CO <sub>2</sub> (g)	-393. 79	213. 79	44. 21	9. 04	-8. 54

②计算标况下的反应  $\Delta H_{R \cdot 298}^0, \Delta G_{R \cdot 298}^0, \Delta S_{R \cdot 298}^0$  及  $\Delta a, \Delta b$  和  $\Delta c$

$$\Delta H_{R \cdot 298}^0 = -634. 74 - 393. 79 + 1\,207. 53 = 179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{R \cdot 298}^0 = 39. 78 + 213. 79 - 88. 76 = 164. 81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{R \cdot 298}^0 = 179 - 298 \times 164. 8 \times 10^{-3} = 129. 89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta a = 49. 66 + 44. 21 - 104. 59 = -10. 72$$

$$\Delta b = (4. 52 + 9. 04 - 21. 94) \times 10^{-3} = -8. 38 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c = (-6. 95 - 8. 54 + 25. 96) \times 10^5 = 10. 47 \times 10^5$$

③计算积分常数  $\Delta H_0$  和  $\gamma$

$$\Delta H_0 = 179 + 3. 19 + 0. 372 + 3. 51 = 186. 07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\gamma = (129. 89 - 186. 07)/298 - 10. 72 \times 10^{-3} \ln 298 - 8. 38 \times 298 \times 10^{-6}/2 + 10. 47 \times 10^2/(2 \times 298^2) = -0. 245$$

④建立  $\Delta G_R^0 \sim T$  的关系式

$$\Delta G_R^0 = 186. 07 + 10. 72 \times 10^{-3} T \ln T + 4. 19 \times 10^{-6} T^2 - 5. 235 \times 10^2 T^{-1} - 0. 245 T$$

⑤计算 800 ~ 1 400 K 温度区间内的  $\Delta G_R^0$

$T/\text{K}$	800	900	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400
$\Delta G_R^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	49. 42	34. 01	18. 79	3. 74	-11. 13	-25. 83	-40. 37

⑥用图解法求解  $\Delta G_R^0 = 0$  的温度条件

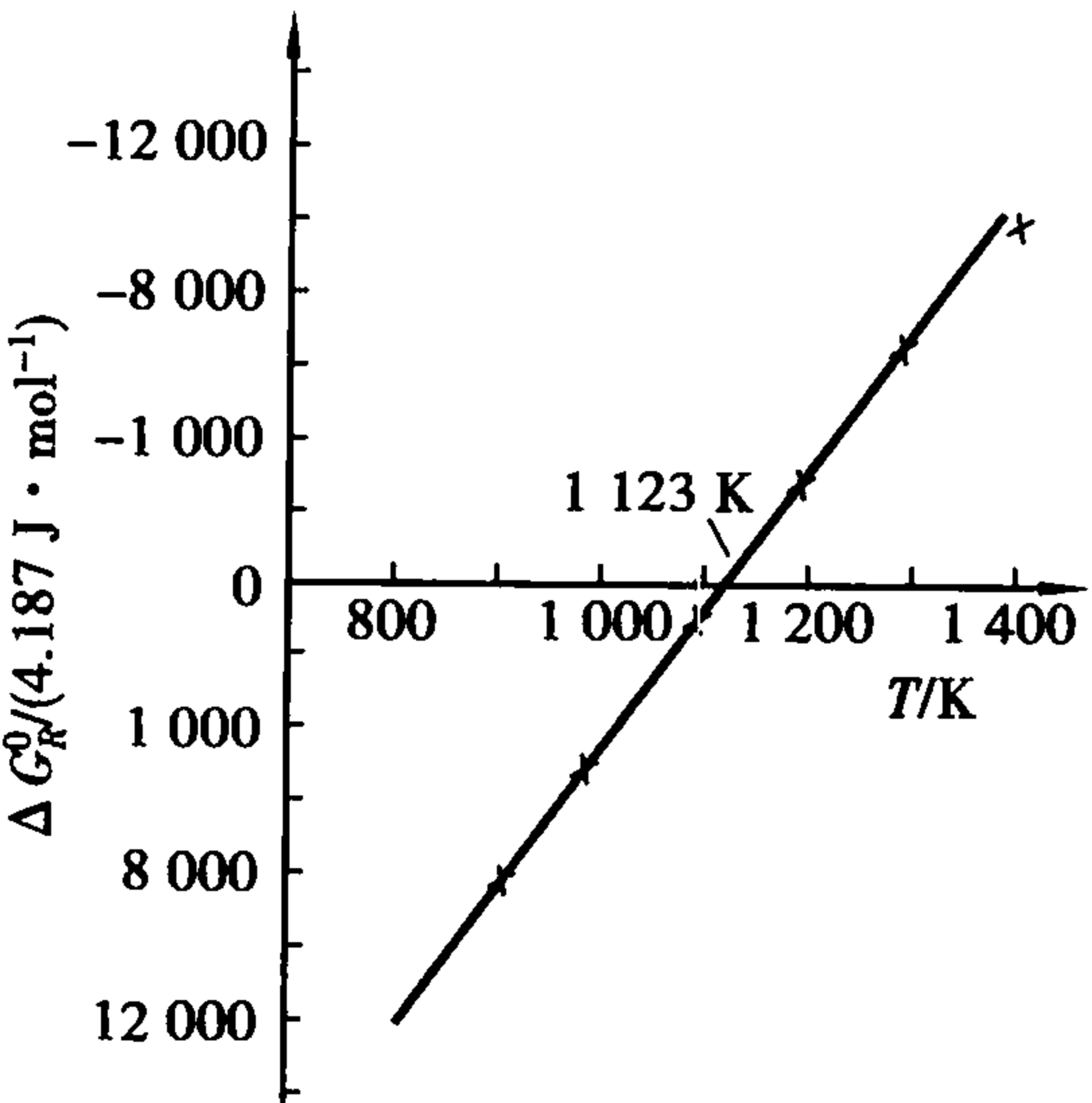


图 6.1 方解石分解反应的  $\Delta G_R^0$  与温度  $T(\text{K})$  的关系

由图 6. 1 可得到: 当  $T = 1\,123 \text{ K}$  ( $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 时,  $\Delta G_R^0 = 0$ , 也就是当温度升高到  $1\,123 \text{ K}$  时, 标准状态下的  $\text{CaCO}_3$  开始分解, 此温度就定义为  $\text{CaCO}_3$  的分解温度  $T_d$ 。

实际上, 由于空气中  $\text{CO}_2$  的分压远低于  $100 \text{ kPa}$ , 因此与空气接触的  $\text{CaCO}_3$  的起始分解温度(当  $\text{CaCO}_3$  分解压与空气中  $\text{CO}_2$  的分压相等的温度点)低于  $1\,123 \text{ K}$ 。

⑦确定  $\text{CaCO}_3$  分解压  $P_{\text{CO}_2}$  与  $T$  的关系

由于  $\text{CaCO}_3$  分解反应是有气相参与的固相反应, 故实际反应自由能变化应按式(6. 4)计算为



$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln P_{\text{CO}_2}$$

随着温度的升高,实际反应自由能变化逐渐减少。当  $\Delta G_R = 0$  时,  $\text{CaCO}_3$  开始分解,并具有分解压  $P_{\text{CO}_2}$  为

$$\ln P_{\text{CO}_2} = - \frac{\Delta G_R^0}{RT}$$

代入  $\Delta G_R^0 \sim T$  关系式,可得  $P_{\text{CO}_2} \sim T$  的关系式:

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -22.38 \times 10^3 T^{-1} - 1.29 \ln T - 0.50 \times 10^{-3} T + 0.63 \times 10^5 T^{-2} + 29.47$$

由此可得任何温度下  $\text{CaCO}_3$  的分解压的  $P_{\text{CO}_2}$  为

$$T = 1\,000\text{ K 时}, P_{\text{CO}_2} = 10.69\text{ kPa}$$

$$T = 1\,200\text{ K 时}, P_{\text{CO}_2} = 310.87\text{ kPa}$$

可以看出:  $P_{\text{CO}_2}$  随温度的升高而急剧增大。分压越小,分解反应推动力越大。当  $P_{\text{CO}_2} > 100\text{ kPa}$  时,  $\text{CaCO}_3$  激烈分解。实验表明:  $\text{CaCO}_3$  分解动力学与热力学分析结果完全一致。图 6.2 中曲线 1 表示  $\text{CaCO}_3$  在不同温度下的分解压(或称在不同大气压下的分解温度);曲线 2 表示由实验测定的  $\text{CaCO}_3$  的分解速度常数  $K_t$ ,两者在整个温度区域内达到完全的吻合。

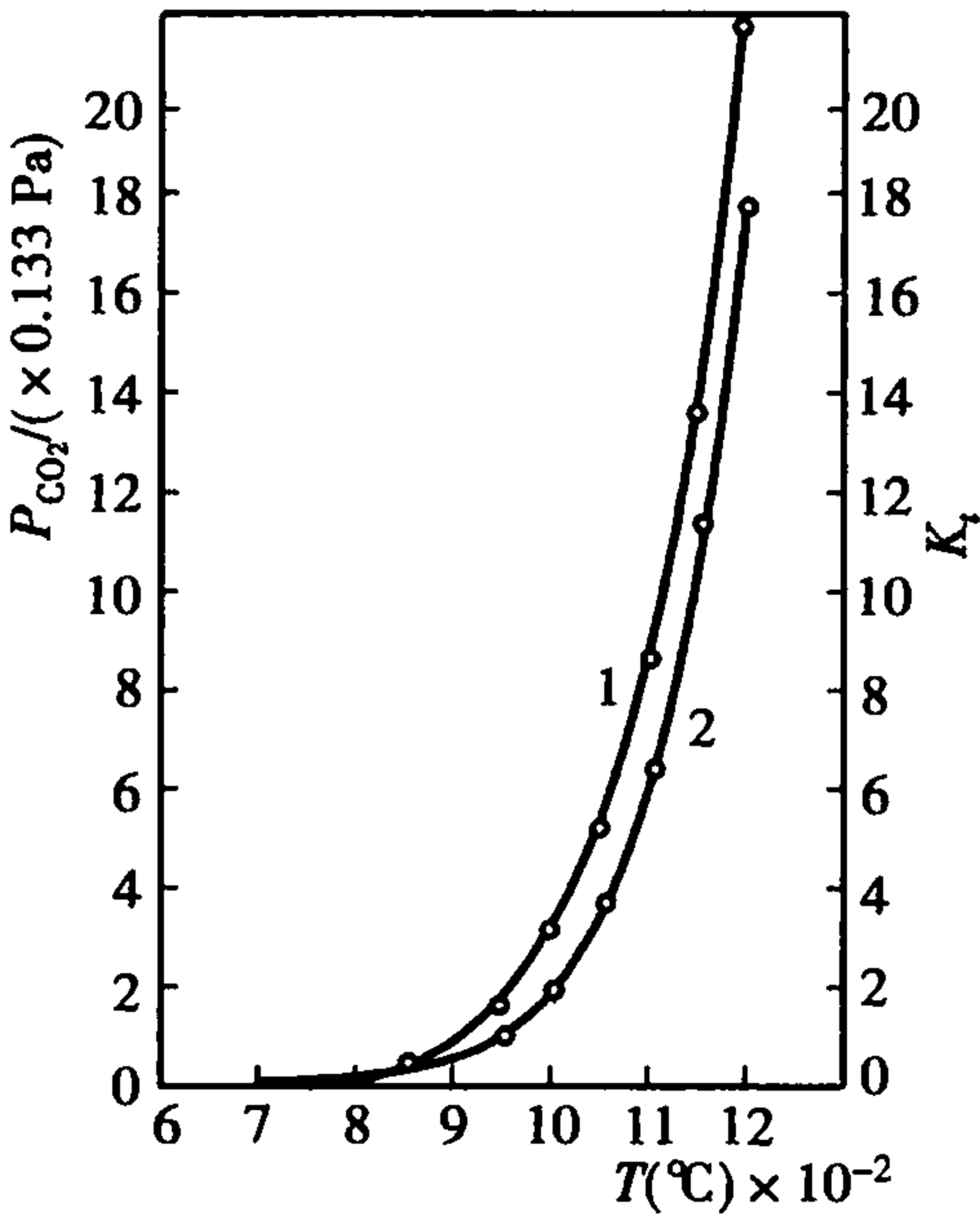


图 6.2 不同温度下  $\text{CaCO}_3$  分解压和分解速率常数

(2)  $\Phi$  函数法

①从《实用无机物热力学数据手册》中查出反应物与产物的  $\Delta H_{298}^0$  和各温度的  $\Phi'_T$ ,并列于表 6.2。

表 6.2  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$  的热力学数据

化合物	$\Delta H_{298}^0$ /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Phi'_T$ /(J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )					
		800 K	900 K	1 000 K	1 100 K	1 200 K	1 300 K
$\text{CaCO}_3(\text{s})$ 方解石	-1 207.53	124.5	132.7	140.3	147.8	155.1	—
$\text{CaO}(\text{s})$	-634.74	56.9	60.9	64.3	67.7	70.9	74.1
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.79	229.3	232.8	236.2	239.5	242.6	245.5

②计算  $\Delta H_{R,298}^0$  及各温度下的反应  $\Delta \Phi'_{R,T}$ :

$$\Delta H_{R,298}^0 = -634.74 - 393.79 + 1\,207.53 = 179\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \Phi'_{R,800} = 56.9 + 229.3 - 124.5 = 161.7\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \Phi'_{R,900} = 60.9 + 232.8 - 132.7 = 161\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \Phi'_{R,1\,000} = 64.3 + 236.2 - 140.3 = 160.2\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \Phi'_{R,1\,100} = 67.7 + 239.5 - 147.8 = 159.4\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta \Phi'_{R,1\,200} = 70.9 + 242.6 - 155.1 = 158.4\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

③按下式计算各温度下的  $\Delta G_{R,T}^0$ ,结果如下:

$$\Delta G_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 - T \Delta \Phi'_{R,T}$$

$T/\text{K}$	800	900	1 000	1 100	1 200
$\Delta G_{R,T}^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	49.64	34.10	18.80	3.66	-11.08

④作  $\Delta G_{R,T}^0 \sim T$  图,可求得  $\Delta G_{R,T}^0 = 0$  时,  $T_A = 1\,126\text{ K}$  ( $853\text{ }^\circ\text{C}$ )。此值与经典法计算的数值 ( $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$ ) 极为接近。

比较经典法和  $\Phi$  函数法计算反应自由能变化  $\Delta G_R^0$  的整个过程,可看出: $\Phi$  函数法计算过程简单,数据精度与经典法相同。但经典法可给出  $\Delta G_R^0 \sim T$  的关系式,这有利于进一步的推演处理,而  $\Phi$  函数法只能用列表的方法给出某些温度下的  $\Delta G_R^0$  值,但在  $\Phi$  函数法中可采用如下近似表达式:

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_{R,298}^0 - T\Delta\Phi'_{R,\text{平均}}$$

式中,  $\Delta\Phi'_{R,\text{平均}}$  为某一温度区间内数个  $\Delta\Phi'_{R,T}$  的算术平均值。显然区间越小,  $\Delta\Phi'_{R,T}$  随温度变化越小,上述近似精度越高。

6.3 热力学应用实例

6.3.1 伴有气相参与的固相反应

无机材料的合成过程中,有气相参与的固相反应是经常遇到的。如碳酸盐、硫酸盐的分解,水化物、黏土的脱水等。像这类固相反应,影响反应进程的因素除温度、配比外,气相的分压也是影响因素之一。

水泥工业生产中,提供氧化钙的原料往往是方解石 ( $\text{CaCO}_3$ )。实验与热力学计算已经表明,纯方解石的分解温度是  $1\,123\text{ K}$  左右,因此,用热力学的方法通过计算分析在较低温度下 ( $T < 1\,123\text{ K}$ )  $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$  系统能否发生固相反应及其遵循的规律无疑有助于我们对硅酸盐水泥矿物烧成全过程的认识。

考虑  $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$  系统存在 4 种主要反应:

- (1)  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$
- (2)  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2$
- (3)  $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$
- (4)  $3\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2$

以上反应中物质的热力学数据如表 6.3 所示。

表 6.3  $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$  系统有关物质热力学数据

物 质	$\Delta H_{298}^0$ $/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Phi_f'/(J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$							
		300	400	500	600	700	800	900	1 000
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-1 585.2	82.0	85.6	92.8	101.2	109.9	118.5	126.9	135.0
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	-3 827.0	211.0	219.4	236.2	256.6	277.4	298.0	318.0	337.3

续表

物 质	$\Delta H_{298}^0$ /(kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Phi_r'/(J·K^{-1}·mol^{-1})$							
		300	400	500	600	700	800	900	1 000
2CaO·SiO <sub>2</sub>	-2 256.8	120.6	126.2	136.9	149.2	161.9	174.5	186.8	198.9
3CaO·SiO <sub>2</sub>	-2 881.1	168.7	175.9	189.9	206.4	224.2	240.1	256.4	272.0
CO <sub>2</sub>	-393.8	213.9	215.4	218.5	222.0	225.7	229.3	232.8	236.2
CaCO <sub>3</sub>	-1 207.5	88.8	92.4	99.4	107.6	116.1	124.5	132.7	140.6
α-SiO <sub>2</sub>	-911.5	41.5	43.4	47.2	51.8	56.5	61.3		
β-SiO <sub>2</sub>								66.1	70.7

按式(6.17)和式(6.18)计算 $\Delta G_{R,T}^0$ 及反应热力学势 $\Delta\Phi'_{R,T}$ ,值列于表6.4中。反应系统处于标准状态即 $P_{CO_2}=1\text{ atm}(101\,325\text{ Pa})$ 。由表6.4可知,CaO·SiO<sub>2</sub>,3CaO·2SiO<sub>2</sub>和2CaO·SiO<sub>2</sub>均在800~900 K开始自发生成(生成温度分别为858 K,885 K和868 K),而3CaO·SiO<sub>2</sub>在900~1 000 K开始自发生成(生成温度为950 K)。与纯方解石的分解温度(1 123 K)比较,可推知各种硅酸盐的生成反应均在CaCO<sub>3</sub>剧烈分解前就已开始。显然,这是由于系统中存在SiO<sub>2</sub>,它会与CaCO<sub>3</sub>分解产生的新生态的CaO迅速反应生成硅酸钙,从而促进了CaCO<sub>3</sub>的加速分解,并导致分解温度的提前。

表 6.4 CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统各反应  $\Delta\Phi'_{R,T}$  及  $\Delta G_{R,T}^0$  计算值

反应	$\Delta\Phi'_{R,T}/\Delta G_{R,T}^0/[kJ·K^{-1}·mol^{-1}/(kJ·mol^{-1})]$								
	300	400	500	600	700	800	900	1 000	$\Delta\Phi'_{R,平均}$
(1)	0.166/ 90.39	0.165/ 74.0	0.165/ 57.7	0.164/ 41.7	0.163/ 26.0	0.162/ 10.4	0.161/ -4.8	0.160/ -19.7	0.163
(2)	0.505/ 286.3	0.502/ 236.4	0.499/ 187.6	0.496/ 139.4	0.493/ 92.1	0.490/ 45.4	0.486/ -0.4	0.483/ -45.4	0.494
(3)	0.392/ 183.4	0.329/ 150.7	0.328/ 118.3	0.326/ 86.4	0.325/ 55.0	0.323/ 24.0	0.321/ -6.7	0.319/ -37.1	0.325
(4)	0.502/ 321.0	0.501/ 271.0	0.500/ 221.7	0.498/ 172.9	0.496/ 124.7	0.493/ 77.1	0.491/ 30.0	0.493/ -16.4	0.497

但在实际生产中,参与固相反应的CO<sub>2</sub>并非处于标准状态下,因此,必须考虑CO<sub>2</sub>分压对反应的影响。

根据式(6.4)可得,反应(1)的自由能变化 $\Delta G_{R,T}$ 随温度 $T$ 和CO<sub>2</sub>的分压 $P_{CO_2}$ 的变化关系式为

反应(1):

$$\begin{aligned}\Delta G_{R,T} &= \Delta G_{R,T}^0 + RT \ln P_{CO_2} \\ &= \Delta H_{R,298}^0 - T\Delta\Phi'_{R,平均} + RT \ln P_{CO_2} \\ &= 140.1 - 0.163T + RT \ln P_{CO_2} \\ &= 140.1 - (0.163 - 8.314 \times 10^{-3} \ln P_{CO_2})T\end{aligned}$$

同理可写出式(2)、式(3)和式(4)的  $\Delta G_R$  随  $T$  和  $P_{\text{CO}_2}$  的变化关系式为

反应(2):  $\Delta G_{R.T} = 437.3 - (0.494 - 0.025 \ln P_{\text{CO}_2}) T$

反应(3):  $\Delta G_{R.T} = 282.2 - (0.325 - 0.017 \ln P_{\text{CO}_2}) T$

反应(4):  $\Delta G_{R.T} = 471.7 - (0.497 - 0.025 \ln P_{\text{CO}_2}) T$

由此可见,  $\text{CO}_2$  分压的改变,可显著地影响  $\Delta G_{R.T} \sim T$  直线的斜率。  $P_{\text{CO}_2}$  越小,  $\Delta G_{R.T} \sim T$  直线斜率越大,即在同一温度下反应自由能变化  $\Delta G_{R.T}$  越小,同时  $\Delta G_{R.T} = 0$  所对应的温度越低,因此,减小反应系统的  $\text{CO}_2$  分压是促进反应进行的有效措施之一。

6.3.2 伴有熔体参与的固相反应

硅酸盐材料的高温过程常发生有熔体参与的固相反应,如水泥熟料的烧成、耐火材料的烧结、高温熔体与容器材料间的化学作用等。在这种情况下进行热力学计算,就应考虑熔体中参与反应的组成的活性的影响。

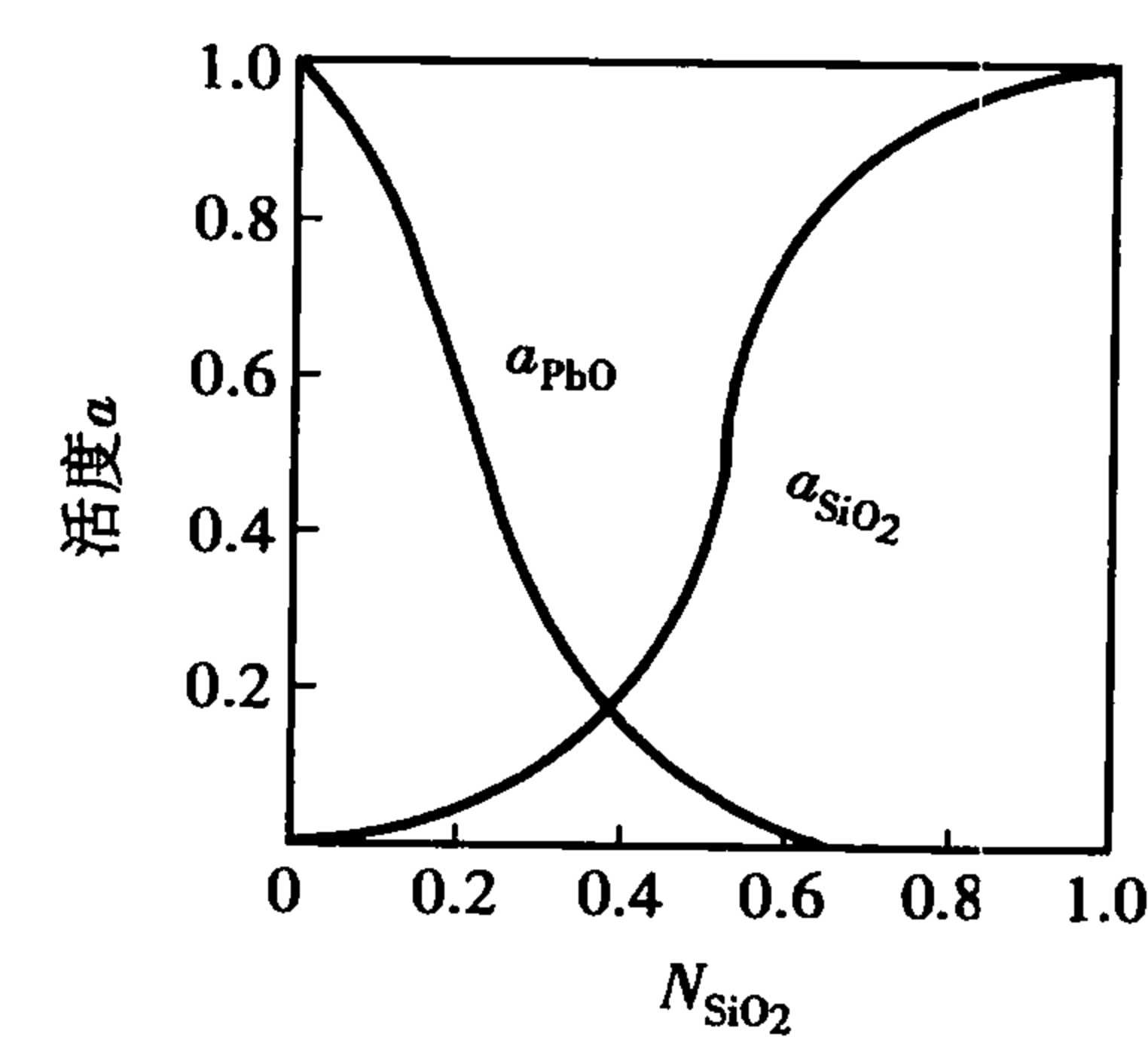


图 6.3 PbO-SiO<sub>2</sub> 熔体的活度与 SiO<sub>2</sub> 含量的关系

PbO-SiO<sub>2</sub> 玻璃熔制时,常因还原气氛使 Pb 被还原,致使玻璃失透。用热力学方法进行分析: PbO 含量为 87% (质量) 的玻璃在 1 323 K 熔制时,熔炉中不使 PbO 被还原的气氛应怎样控制。

实验表明 PbO-SiO<sub>2</sub> 二元系统熔体中组分活度与组分含量 (摩尔分数) 间的关系如图 6.3 所示。可以算出当 PbO 含量为 87% (质量) 时,其摩尔分数  $X_{\text{PbO}} = 0.65$ ,相应的活度值为  $a_{\text{PbO}} = 0.19$ 。

设铅玻璃熔体中铅的还原反应为:  $\text{PbO}(\text{l}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Pb}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

查《实用无机物热力学数据手册》得有关物质热力学数据为

	PbO(l)	CO(g)	Pb(s)	CO <sub>2</sub> (g)
$\Delta H_{298}^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-219.44	-110.62	0	-393.79
$\Phi'_{1323} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	105.39	219.48	89.56	246.20

依据式(6.17)计算 1 323 K 时的反应自由能变化  $\Delta G_{R.1323}^0$

$$\begin{aligned} \Delta G_{R.1323}^0 &= \Delta H_{R.298}^0 - T \Delta \Phi'_{R.1323} \\ &= (-393.79 + 110.62 + 219.44) - \\ &\quad 1\,323 \times 10^{-3} (246.20 + 89.56 - 219.48 - 105.39) \\ &= -78.14 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

由式(6.4)计算得  $\Delta G_{R.1323} = \Delta G_{R.1323}^0 + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{PbO}} \cdot P_{\text{CO}}}$

要使此还原反应在 1 323 K 温度下不自发进行,就必须使  $\Delta G_{R.1323} \geq 0$ ,因此必须使得

$$\left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) \geq a_{\text{PbO}} \cdot \exp \left( \frac{-\Delta G_{R.1323}^0}{RT} \right) = 0.19 \exp \left( \frac{78.14}{8.31 \times 10^{-3} \times 1\,323} \right) = 231.99$$

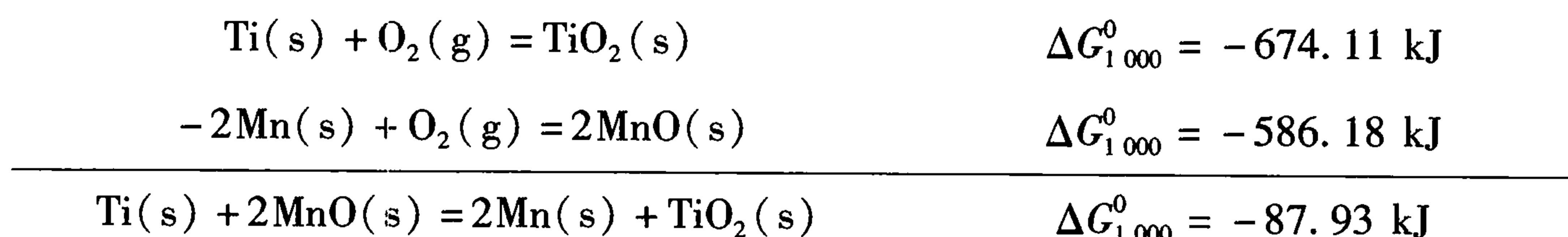


因此,在铅玻璃熔制过程中,要使铅不被还原,必须严格控制  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$  比,只当  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \geq 231.99$  时,铅还原才能被抑制。

### 6.3.3 金属氧化物的高温稳定性

在无机材料的生产和使用过程中经常会遇到各种金属氧化物在不同气氛环境中稳定性的问题,这一问题可以利用热力学的知识来判断。实际应用中,往往将各种金属氧化物的稳定性问题归为不同的氧化还原反应,将参与反应的  $\text{O}_2$  以 1 mol 基准来计算各种氧化物标准生成自由能( $\Delta G^0$ ),用图线汇集  $\Delta G^0$  与温度( $T$ )的函数关系,如附录三所示。利用  $\Delta G^0$ - $T$  图可以方便地比较各种金属氧化物的热力学稳定性, $\Delta G^0$  负值越大,该金属氧化物的稳定性越高。

从附录三中可以看出,在整个温度范围内, $\text{TiO}_2$  曲线处于  $\text{MnO}$  曲线下方,即  $\text{TiO}_2$  的稳定性大于  $\text{MnO}$ ,当金属  $\text{Ti}$  与  $\text{MnO}$  接触时, $\text{MnO}$  能被还原。当温度  $T = 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  时,从图可查得

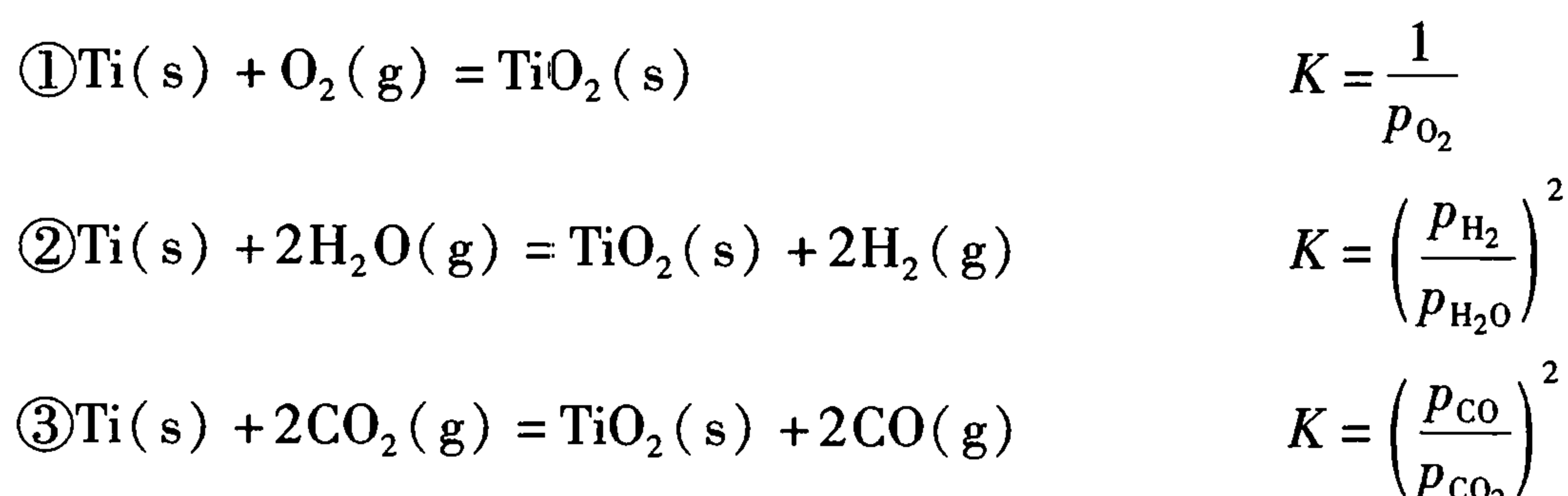


此反应的标准自由能变化  $\Delta G_{1\,000}^0 = -87.93\text{ kJ}$ ,故  $\text{MnO}$  可以被金属  $\text{Ti}$  还原。

同理,从  $\Delta G^0$ - $T$  图(如附录三所示)中可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3$  曲线处于  $\text{TiO}_2$  曲线下方,即  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的稳定性大于  $\text{TiO}_2$ ,因此金属  $\text{Ti}$  不能还原  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,相反,金属  $\text{Al}$  可以还原  $\text{TiO}_2$ 。

如附录三所示, $\text{CaO}$  具有最高的热力学稳定性,其次是  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,它们的  $\Delta G^0$  负值都在 1 045.8 kJ 以上,因此它们都具有很高的高温稳定性。另外,还可看出  $\text{CO}$  具有特殊的  $\Delta G^0$ - $T$  关系,它的热力学稳定性随温度的升高而增加,这意味着在足够的温度下,任何金属氧化物都能被  $\text{C}$  还原。

利用  $\Delta G^0$ - $T$  图(如附录三所示)还可获得在任一温度下纯金属与其氧化物平衡时气相的情况,或用于在某气相条件下,金属被氧化或氧化物被还原的判据。在  $\Delta G^0$ - $T$  图中考虑 3 种反应类型,以  $\text{Ti}$  的反应为例,有



上述  $K$  分别为各反应的平衡常数,在不同的温度下,对应的  $\Delta G^0$  值不同,相应的平衡常数  $K$  值也不同, $K$  值可在  $\Delta G^0$ - $T$  图右端和底部相对应的坐标轴中查出。如要查出反应①在某温度下对应的  $K$  值,其方法为:从最左端竖线上标有“O”的点作此温度下  $\text{TiO}_2$  的  $\Delta G^0$  值的连线,再延长连线使其交于  $p_{\text{O}_2}$  坐标,此交点即为反应①在此温度下氧的平衡分压  $p_{\text{O}_2}$ 。同理,对反应②和反应③只需将连线从最左端竖线上标有“H”和“C”的点作出,延长使其交于  $\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}$  和  $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$  坐

标,即为平衡时的 $\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$ 和 $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ 值。

若在 1 600 ℃下,根据上述方法可查得  $p_{O_2} \approx 1.01 \times 10^{-11}$  Pa,  $\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} = 10^4$ ,  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} = 4 \times 10^4$ 。这些值表明了反应①,②和③发生的临界条件,即当气氛中氧分压  $p_{O_2} > 10^{-11}$  Pa 时,Ti 将会被氧化成  $TiO_2$ ,反之  $TiO_2$  将会被还原。同理,对  $H_2O(g) \sim H_2(g)$  和  $CO_2(g) \sim CO(g)$  体系,Ti 被氧化或  $TiO_2$  被还原的判据为:当气氛中  $\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} > 10^4$  或  $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}} > 4 \times 10^4$  时, $TiO_2$  被还原;反之,Ti 被氧化。

金属氧化物高温稳定性的另一方面内容是:在高温下固态金属氧化物会发生气化,生成原子态或异常的分子态物质,这些物质种类很多,且能在气相中稳定存在。

在硅酸盐工业中的烧结、固相反应、高温氧化物晶须的制造、蒸气镀膜、等离子加热材料以及耐火材料的使用等过程中,都会涉及氧化物固-气相转化的问题。大量研究表明,在高温下与固相平衡的气相的组成与通常温度下的情况往往不同,一般随着温度的升高,气相组成愈复杂。表 6.5 列出了一些氧化物在高温下的蒸气压、熔点及气相组成。在这些氧化物的气相中,分子的种类和金属离子的氧化态均比固相复杂得多。另外,事实表明,许多金属碳化物、氮化物和硼化物也具有同样的气相复杂性。

表 6.5 一些高温氧化物的蒸气压、熔点和主要气相组成

氧化物	不同蒸气压(×133 Pa)时的温度/K			熔点/℃	主要气相组成
	$10^{-6}$	$10^{-3}$	1		
$LiO_2$	1 175	1 466	1 825	1 700	Li, O, $Li_2O$ , LiO
BeO	1 862	2 300	2 950	2 530	Be, O, BeO, $(BeO)_n$
MgO	1 600	1 968	2 535	2 800	Mg, O, MgO
CaO	1 728	2 148	2 795	2 580	Ca, O
$Al_2O_3$	1 910	2 339	3 009	2 015	Al, O, $Al_2O$ , AlO
$La_2O_3$	1 820	2 239	2 754	2 315	LaO, O, $O_2$
$TiO_2$	1 800	2 203	2 825	1 640	$TiO_2$ , TiO, $O_2$
$ZrO_2$	2 060	2 512	(3 048)	2 700	$ZrO_2$
$MoO_2$	1 368	1 654	2 004	—	$MoO_3$ , $MoO_2$ , $(MoO_3)_2$
$MoO_3$	762	878	1 038	795	$(MoO_3)_3$ , $(MoO_3)_4$ , $(MoO_3)_5$
$WO_2$	1 641	1 954	(2 317)	—	$WO_2$ , $WO_3$
$WO_3$	1 138	1 409	(1 531)	1 473	$(WO_3)_3$ , $(WO_3)_4$ , $(WO_3)_5$
$UO_2$	1 754	2 165	2 786	2 176	$UO_2$
FeO	1 314	1 774	2 239	1 420	Fe, O

从热力学角度理解,这些异常的分子态物质能在气相中稳定存在的原因主要是:在通常温度条件下, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  式中  $\Delta H$  的大小对过程的发生与否起决定性作用,但随着温度的升高  $T\Delta S$  项变得更加重要,尤其是固态物质气化后,其熵变  $\Delta S$  很大,因此在高温下,  $T\Delta S$  远超过  $\Delta H$ ,从而导致氧化物的高温气化和一些异常分子态物质的稳定存在。

图 6.4 给出了一些气态氧化物生成自由能随温度的变化关系,图中清楚地表明  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{SiO}$  及  $\text{ZrO}$  在高温时是稳定的。

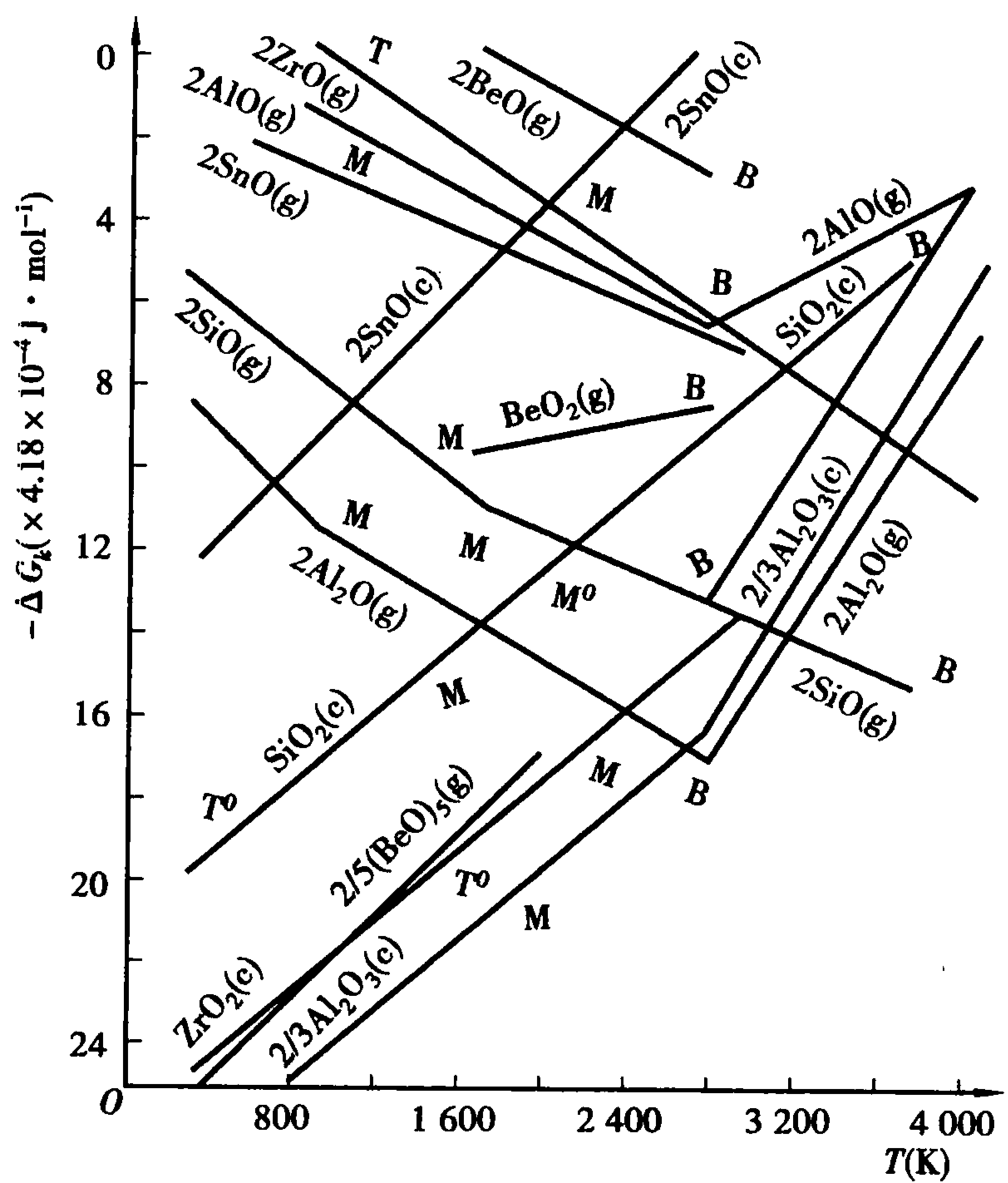
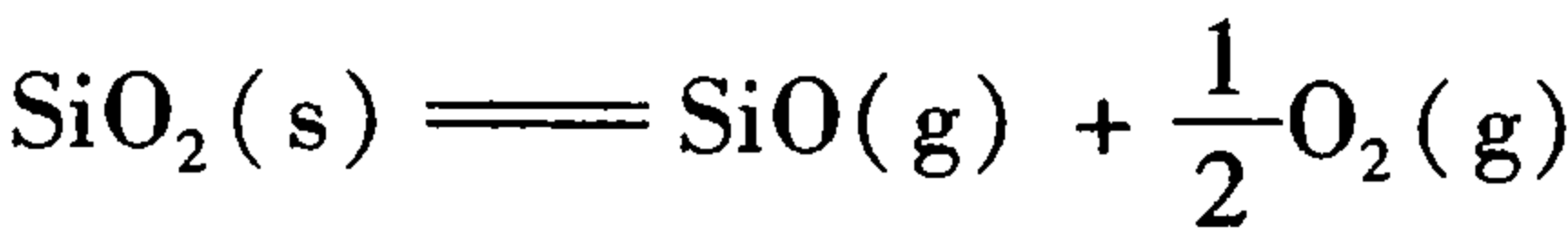


图 6.4 气态氧化物生成自由能随温度的变化关系(以  $\text{molO}_2$  计算)

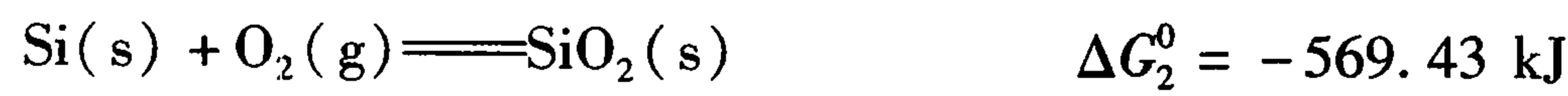
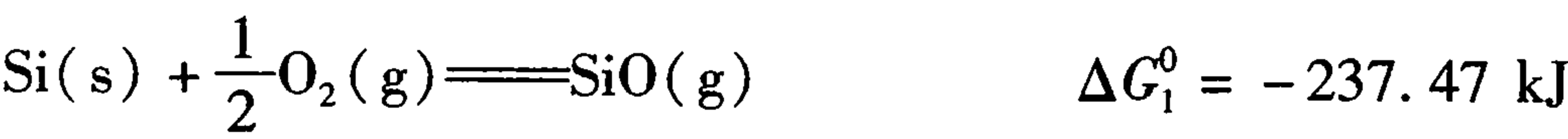
$c$ —凝聚相(液或固); $g$ —气相; $B$ —金属的沸点;

$M, M^0$ —金属及氧化物的熔点; $T, T^0$ —金属及氧化物的转变点

利用图 6.4 可计算高温下与固态氧化物达到平衡的气相中有关氧化物的蒸气压,以  $\text{SiO}_2$  高温气化为例计算  $T = 1\,800\text{ K}$  时  $\text{SiO}$  的蒸气压  $p_{\text{SiO}}$ :



构制如下反应过程



因反应  $\Delta G_3^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln(p_{\text{SiO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2})$

并考虑中性条件下,存在  $p_{\text{SiO}} = 2p_{\text{O}_2}$ , 因此有

$$p_{\text{SiO}} = \exp \left[ \frac{2 \ln \sqrt{2}}{3} \left( 1 - \frac{\Delta G_3^0}{RT \ln \sqrt{2}} \right) \right]$$

代入  $\Delta G_3^0 = 334.96 \text{ kJ}$  得出  $T = 1800 \text{ K}$  时, 气相分压为

$$p_{\text{SiO}} = 4.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$$

## 6.4 晶体缺陷热力学

实际晶体结构中存在位错、空位、界面等微观缺陷, 这些缺陷对材料性能及材料中发生的变化都有重要的影响, 应用热力学可判定材料中缺陷的存在及其变化。

### 6.4.1 空位热力学

晶体中原子在点阵的平衡位置进行热振动, 当某些原子具有较高的热振动能量时, 就会克服周围原子的作用力, 离开平衡位置, 而在点阵中留下空位, 因空位的形成, 引起系统吉布斯自由能的变化:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G(n \text{ 个空位}) - G(\text{无空位}) \\ &= \Delta E - T\Delta S = n\Delta E_v - T(n\Delta S_v + \Delta S_c) \end{aligned} \quad (6.19)$$

式中  $\Delta E_v$ ——形成一个空位引起的内能变化;

$\Delta S_v$ ——每个空位的振动熵变化;

$\Delta S_c$ ——整个晶体的结构熵或组态熵。

$\Delta E_v$  为正值, 因为原子离开平衡位置, 留下点阵空位使内能增加。

振动熵  $\Delta S_v$  表示原子位置改变, 引起振动混乱度的增大, 与原子振动频率变化有关, 则

$$\Delta S_v = 3K \ln \left( \frac{\nu}{\nu'} \right)$$

式中  $\nu'$ ——空位周围原子的最终频率;

$\nu$ ——这些原子的起始频率, 形成空位有增加原子振动振幅, 减小振动频率的趋势,

$\frac{\nu}{\nu'} > 1$ ,  $\Delta S_v$  为正值。

结构熵  $\Delta S_c$  由波耳兹曼定律确定, 为

$$\Delta S_c = S(n \text{ 个空位}) - S(\text{无空位}) = K \ln W_n - K \ln W_0$$

式中  $W_n$ ——表示在由  $N$  个原子和  $n$  个空位在  $N+n$  个结点上可能排列的方式数目:

$$W_n = \frac{(N+n)!}{N! n!};$$

$W_0$ ——无空位时,  $N$  个原子在  $N$  个结点上的分布方式, 只有一种,  $W_0 = 1$ 。

$$\Delta S_c = K \ln \frac{(N+n)!}{N! n!} = K [\ln(N+n)! - \ln N! - \ln n!]$$

根据 Stirling 公式,  $\ln x! = x \ln x - x$ , ( $x$  足够大) 可导出:

$$\Delta S_c = K \left( N \ln \frac{N+n}{N} + n \ln \frac{N+n}{N} \right) \quad (6.20)$$

故  $\Delta S_c$  为正值。



将式(6.20)代入式(6.19),得

$$\Delta G = n(\Delta E_v - T\Delta S_v) - KT \left( N \ln \frac{N+n}{N} + n \ln \frac{N+n}{N} \right) \quad (6.21)$$

空位引起吉布斯自由能变化  $\Delta G$  与空位数  $n$  的关系如图 6.5 所示。内能项( $n\Delta E_v$ )使吉布斯自由能增高,熵项( $nT\Delta S_v$ )使吉布斯自由能降低,故吉布斯自由能为有极小点的曲线。

由  $\frac{d\Delta G}{dn} = 0$ , 可确定相应吉布斯自由能最低点的空位浓度为

$$\frac{d\Delta G}{dn} = \Delta E_v - T\Delta S_v - KT \frac{d\Delta S_c}{dn}$$

$$= \Delta E_v - T\Delta S_v + KT \ln \frac{n}{N+n} = 0$$

$$\ln \frac{n}{N+n} = \frac{-\Delta E_v}{KT} + \frac{\Delta S_v}{K}$$

$$C_0 = \frac{n}{N+n} = \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{KT} + \frac{\Delta S_v}{K}\right)$$

$$= A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_v}{KT}\right) = A \cdot \exp\left(-\frac{Q_f}{KT}\right) \quad (6.22)$$

式中,  $A = \exp \frac{\Delta S_v}{K}$ , 估计为 1 ~ 10。  $Q_f$  为 1 mol 空位形成激活能,  $N_a$  为阿佛加德罗常数。

热力学分析说明,在一定温度下,空位有平衡浓度,此时系统吉布斯自由能最低,因此空位是热力学稳定缺陷,不能消除。

当系统中存在过饱和空位时,系统吉布斯自由能增加  $\Delta u_v$ , 如式(6.23)所示。

$$\Delta u_v = RT \ln \frac{n_v}{n_v^0} \quad (6.23)$$

式中  $n_v$ ——实际空位数;

$n_v^0$ ——平衡空位数。

由于过饱和空位的存在,会引起空位运动、聚合和消失。

#### 6.4.2 位错热力学

在晶体中形成位错,引起系统能量变化,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , 由于形成位错,晶体中体积和熵变化不大,可忽略,因此系统吉布斯自由能变化主要取决于位错线应变能引起内能的变化,即

$$\Delta G = \Delta U = l \cdot E_d$$

式中  $l$ ——位错线长度;

$E_d$ ——位错单位线长度的应变能,其表达式为

$$E_d = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0}$$

式中  $b$ ——位错柏氏矢量;

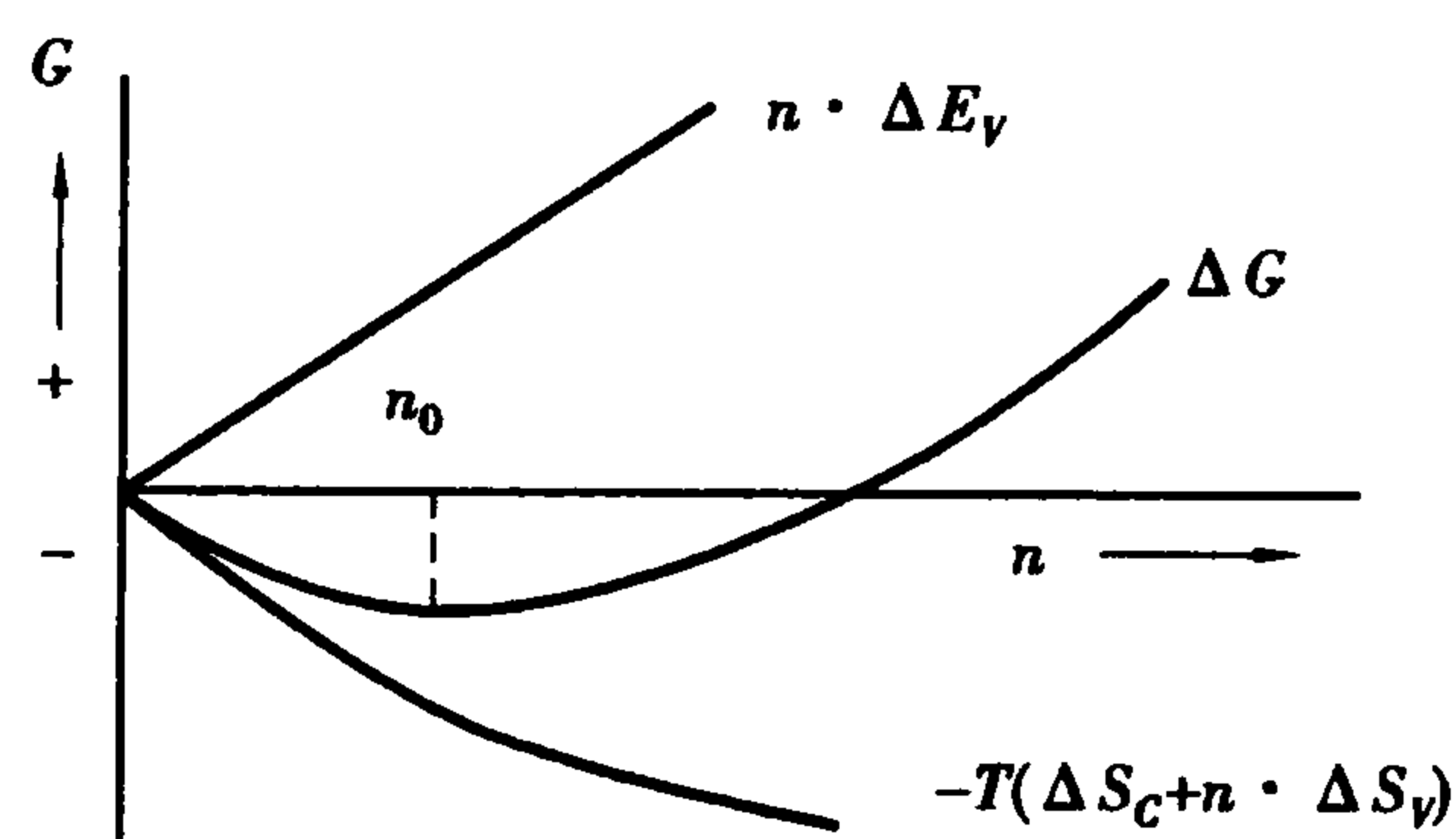


图 6.5 空位吉布斯自由能曲线

$G$ ——切变弹性模量；

$R$ ——位错应力场作用范围，相当于位错间距；

$r_0$ ——位错中心严重错排区范围。故吉布斯自由能为

$$\Delta G = l \cdot E_d = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0} \cdot l \quad (6.24)$$

从式(6.24)可看出，随着位错线长度  $l$  和位错柏氏矢量  $b$  的增加，系统的吉布斯自由能增大，因此，位错是一种热力学不稳定缺陷，采用特殊方法可以获得无位错缺陷的晶体。

另外，位错为降低其能量，可以发生分解和合成反应，形成扩展位错、会合位错、压杆位错、 $L$ - $C$  位错等多种位错组态。

如体心立方晶体中，有如下反应： $\frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \rightarrow a[100]$

$$\text{反应前: } E_1 a_i \sum b_i^2 = \frac{a^2}{4}[1^2 + 1^2 + 1^2] + \frac{a^2}{4}[1^2 + 1^2 + 1^2] = \frac{3}{2}a^2$$

反应后： $E_2 a \sum b_j^2 = a^2$ 。能量降低，故两个全位错反应形成新的位错。

#### 6.4.3 界面热力学

晶体材料中的界面包括固-气相之间的界面(表面)、固相内部晶粒之间的界面(晶界)以及异相之间的界面(相界)。

表面原子偏离平衡位置，排列较内部不规则，使能量增加，故需消耗功以补偿能量的增加，所消耗的功与表面积的增加成正比：

$$\delta W = \gamma dA$$

式中  $\gamma$ ——比例常数。

由热力学第一定律，体系内能变化为

$$dU = \delta Q - \delta W$$

对可逆过程： $\delta Q = TdS$ ，故

$$dU = TdS + \gamma dA \quad (6.25)$$

由  $G = H - TS$ ，因此

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (6.26)$$

在恒温、恒压和体积不变时， $dH = dU$ ， $dT = 0$

将式(6.25)代入式(6.26)，得

$$dG = TdS + \gamma dA - TdS = \gamma dA \quad (6.27)$$

因  $\gamma$  不是  $A$  的函数，式(6.27)积分，可得

$$\int_0^{\text{表}} dG = \gamma \int_0^A dA$$

$$G_{\text{表}} = \gamma \cdot A \rightarrow \gamma = \frac{G_{\text{表}}}{A} \quad (6.28)$$

式中， $\gamma$  是单位表面积所具有的吉布斯自由能，或称比表面吉布斯自由能，或比表面能。

形成表面需要外力做功，设作用于表面切线方向的力为  $F$ ，使长  $l$  的表面沿受力方向伸长  $dx$ ，表面增加  $dA = ldx$ ，外力做功为

$$\delta W = F dx = \frac{F}{l} (l dx) = \frac{F}{l} dA$$

又因  $\delta W = \gamma dA$

故 
$$\gamma = \frac{F}{l} \quad (6.29)$$

因此,  $\gamma$  也是沿液体表面作用在单位长度上的力, 即表面张力。表面张力和比表面吉布斯自由能数值相同, 但单位不同。

由  $dG = \gamma dA$  关系可知所有涉及界面的过程变化均在于降低界面吉布斯自由能, 其途径是改变界面张力  $\gamma$  或减小表面积。凝固时的不均匀成核和相变时形成的过渡相均与界面张力  $\gamma$  的变化有关, 晶粒长大、第二相粒子的长大以及界面与第二相粒子的相互作用均与界面面积的变化有关。

## 6.5 相图热力学

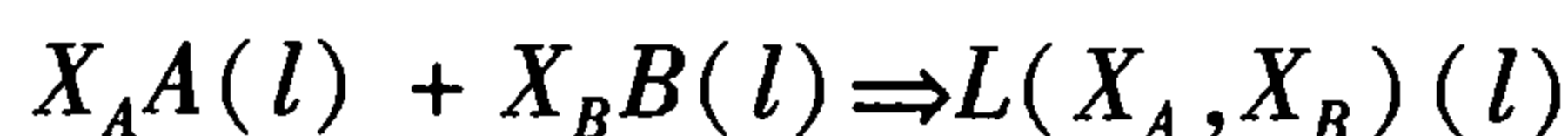
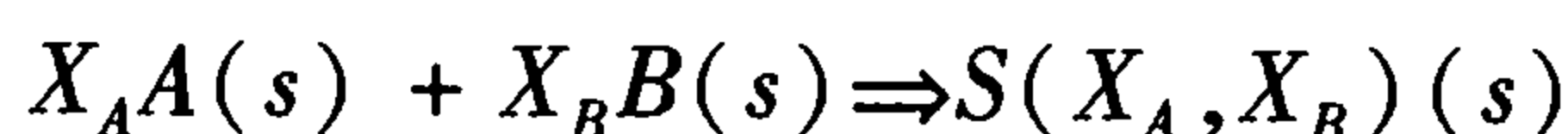
相图对预测材料的组成、性能以及确定材料的制备方法等均具有十分重要的作用, 应用非常广泛。近年来随着计算技术的发展和各种基础热力学数据的不断完整, 多相体系中的相平衡关系已逐渐依据热力学原理, 从自由能-组成曲线推演而得到确定。这不仅为相图热力学研究提供了新的途径, 而且弥补了过去完全依靠实验手段绘制相图的不足(即受热力学因素的影响, 平衡各相间界线的准确位置难以确定), 为相图的准确制作提供了重要补充。

本节以二元系统为例, 简单介绍从自由能-组成曲线推演制作相图的基本原理。

### 6.5.1 自由能-组成曲线

#### (1) 自由能-组成关系式

若由处于标准态的纯物质  $A$  (固态或液态, 摩尔分数为  $X_A$ ) 和纯物质  $B$  (固态或液态, 摩尔分数  $X_B$ ) 混合形成 1 mol 的固态溶液  $S(X_A, X_B)$  或液态溶液  $L(X_A, X_B)$ , 得



上述过程的自由能变化  $\Delta G_m$ , 称为固态溶液或液态溶液的生成自由能或混合自由能。根据热力学原理上述过程的  $\Delta G_m$  可表示为

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= (X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B) - (X_A G_A^0 + X_B G_B^0) \\ &= X_A (\bar{G}_A - G_A^0) + X_B (\bar{G}_B - G_B^0) \end{aligned} \quad (6.30)$$

式中  $G_A^0, G_B^0$ ——标准状态下固态或液态纯物质  $A$  和纯物质  $B$  的摩尔自由能。恒温恒压下为常数。

$\bar{G}_A, \bar{G}_B$ ——固态或液态溶液中组分  $A$  和组分  $B$  的偏摩尔自由能, 即化学位。

在一定温度下, 各组分的偏摩尔自由能可由相应组分的活度  $a_i$  来表示, 即

$$\bar{G}_A = G_A^0 + RT \ln a_A = G_A^0 + RT \ln X_A \gamma_A \quad (6.31a)$$

$$\bar{G}_B = G_B^0 + RT \ln a_B = G_B^0 + RT \ln X_B \gamma_B \quad (6.31b)$$

式中  $\gamma_A, \gamma_B$ ——组分 A 和组分 B 的活度系数。

将式(6.31)代入式(6.30),得混合自由能  $\Delta G_m$  的一般关系式为

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \\ &= RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B)\end{aligned}\quad (6.32)$$

无论生成二元固态或液态溶液,就混合过程而言,自由能的变化  $\Delta G_m$  均具有相同的表达式(6.32)。等式右方第一项是理想混合状态( $\gamma_A = \gamma_B = 1$ )时,混合对自由能的贡献,称为理想混合自由能  $\Delta G_m^I$ ;第二项是非理想混合过程对自由能的贡献,包含了两种组分的活度系数,反映了整个溶液体系的不理想程度,称为混合过剩自由能  $\Delta G_m^E$ 。因此实际混合过程的自由能变化  $\Delta G_m$  由  $\Delta G_m^I$  和  $\Delta G_m^E$  两部分组成,即

$$\Delta G_m = \Delta G_m^I + \Delta G_m^E \quad (6.33)$$

在一定温度下,若  $\gamma_i > 1$ ,则  $\Delta G_m^E > 0$ ,表示体系相对理想混合状态出现正偏差;反之,体系出现负偏差。因此,  $\Delta G_m^E$  的大小正负直接影响体系自由能-组成曲线的性态。

## (2) 自由能-组成曲线性态

在恒温恒压下,对式(6.33)的两边关于  $X_A$  进行微分,考虑式(6.32)关系,且  $X_B = 1 - X_A$ ,

$dX_B = -dX_A$ , 和 Gibbs-Duhem 公式,即  $\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A} = \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln X_B}$ , 可得

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A}\right)_{T,P} &= \left(\frac{\partial \Delta G_m^I}{\partial X_A}\right)_{T,P} + \left(\frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial X_A}\right)_{T,P} \\ &= RT(\ln X_A - \ln X_B) + RT\left(\ln \gamma_A - \ln \gamma_B + X_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A} + X_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_A}\right) \\ &= RT \ln \frac{X_A}{X_B} + RT \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_B}\end{aligned}\quad (6.34)$$

对上式再关于  $X_A$  进行微分,并利用 Gibbs-Duhem 公式,可得出  $\Delta G_m$  关于  $X_A$  的二次导数为

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_A^2}\right)_{T,P} = \frac{RT}{X_A \cdot X_B} + RT \frac{1}{X_B} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A} = \frac{RT}{X_A \cdot X_B} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A}\right) \quad (6.35)$$

根据混合自由能  $\Delta G_m$  关于组成的一阶和二阶导数,可分析得出二元溶液自由能-组成曲线的一般性态。

### 1) 两组分端点区域

当混合体系组成点位于两端足够小领域内时,混合体系将成为极稀溶液,此时,混合自由能  $\Delta G_m$  的二阶导数  $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_A^2}\right)_{T,P}$  主要取决于  $\frac{RT}{X_A \cdot X_B}$  而且恒为正值,一阶导数  $\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A}\right)_{T,P}$  取决于  $RT \ln \frac{X_A}{X_B}$ , 且有如下特点:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A}\right)_{T,P} \Big|_{X_A \rightarrow 1} &\rightarrow -\infty \\ \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A}\right)_{T,P} \Big|_{X_A \rightarrow 0} &\rightarrow +\infty\end{aligned}$$



因此,对于一般二元溶液的两组成端点足够小区域内,自由能-组成曲线总是向下凹,如图6.7中曲线1,且 $\Delta G_m$ 具有负值。这说明在纯物质中加入溶质,将使系统的自由能降低,因此纯物质往往是热力学不稳定状态,它具有从环境中吸收杂质变成不纯物质的倾向。

## 2) 非端点区域

当组成点位于非端点区域内时,自由能-组成曲线变化复杂,它随体系过剩自由能 $\Delta G_m^E$ 的正负和大小不同而不同,可简单分为两种情况:

①溶液组成 $\gamma_i > 1$ ,  $\Delta G_m^E > 0$ 时,体系相对理想混合状态出现正偏差。若 $\gamma_i$ 随 $X_i$ 作单调减,即 $\frac{\partial \gamma_i}{\partial X_i} < 0$ ,则二阶导数 $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_A^2}\right)_{T,P}$ 随 $\frac{\partial \gamma_A}{\partial X_A}$ 数值的大小可取正值或负值,由式(6.35)可知

当 $\frac{X_A}{\gamma_A} \left| \frac{\partial \gamma_A}{\partial X_A} \right| < 1$ , 则 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A}\right) > 0$ , 故自由能-组成曲线呈下凹,实际混合自由能将高于理想混合自由能,如图6.6中曲线3所示。

当 $\frac{X_A}{\gamma_A} \left| \frac{\partial \gamma_A}{\partial X_A} \right| > 1$ , 则 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A}\right) < 0$ , 故自由能-组成曲线将在某一组成区间呈上凸,如图6.6中曲线4。这种上凸程度随正偏离程度增大而增大。当 $\Delta G_m^E > |\Delta G_m^I|$ 时,实际混合自由能曲线在相应组成区间内出现正值,如图6.7中曲线5。此时整个曲线分为两支,左分支表明B可溶解于A中形成有限溶液 $\alpha$ 相,极限组成为 $X_\alpha^S$ ,当 $X_A < X_\alpha^S$ 时,将导致 $\Delta G_m > 0$ 的不可能过程。同理,右分支表明A可溶解于B中形成有限溶液 $\beta$ 相,极限组成为 $X_\beta^S$ ,因为当 $X_A > X_\beta^S$ 时,将导致 $\Delta G_m > 0$ 的不可能过程。

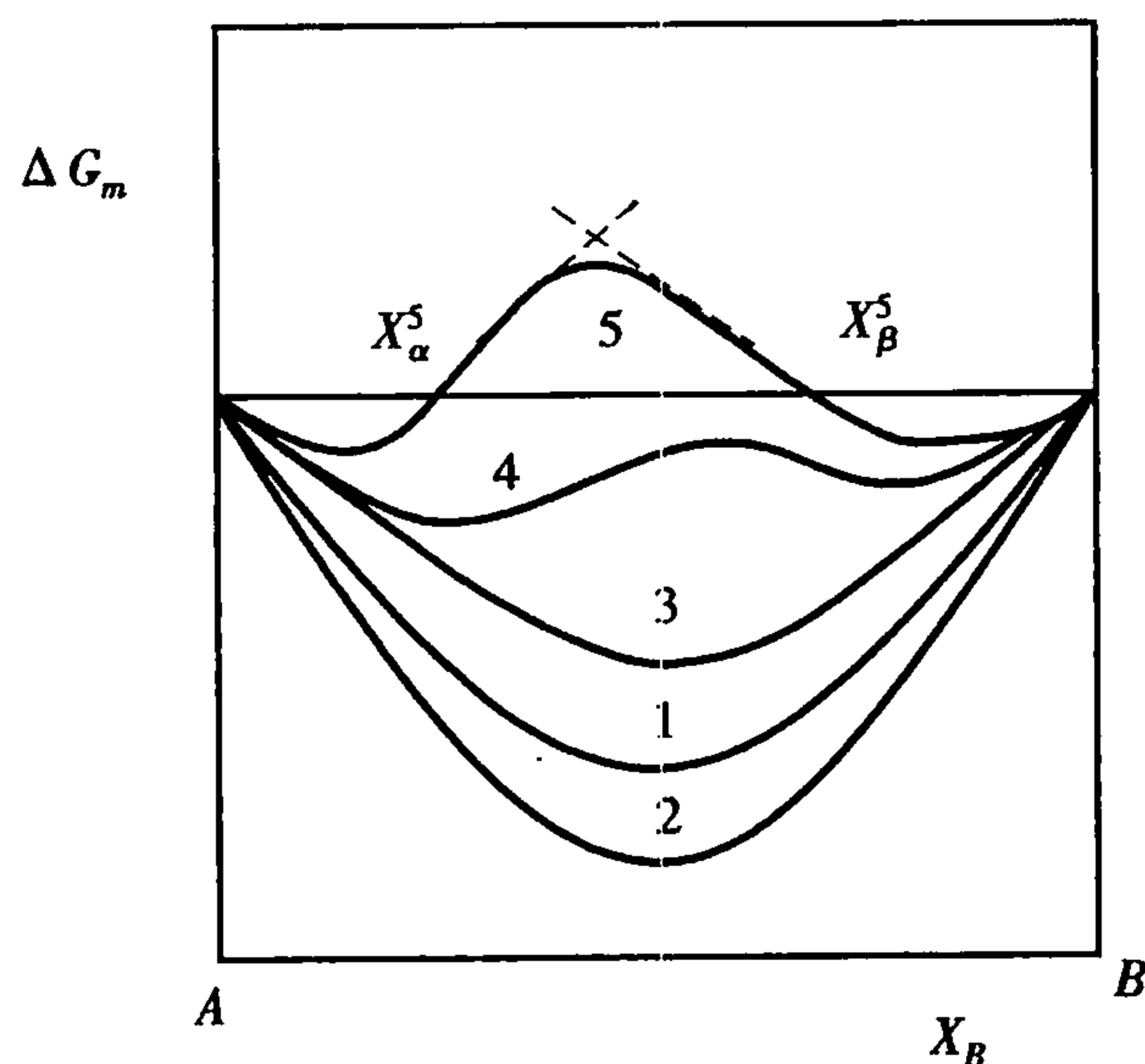


图 6.6 不同情况下的混合自由焓-组成曲线

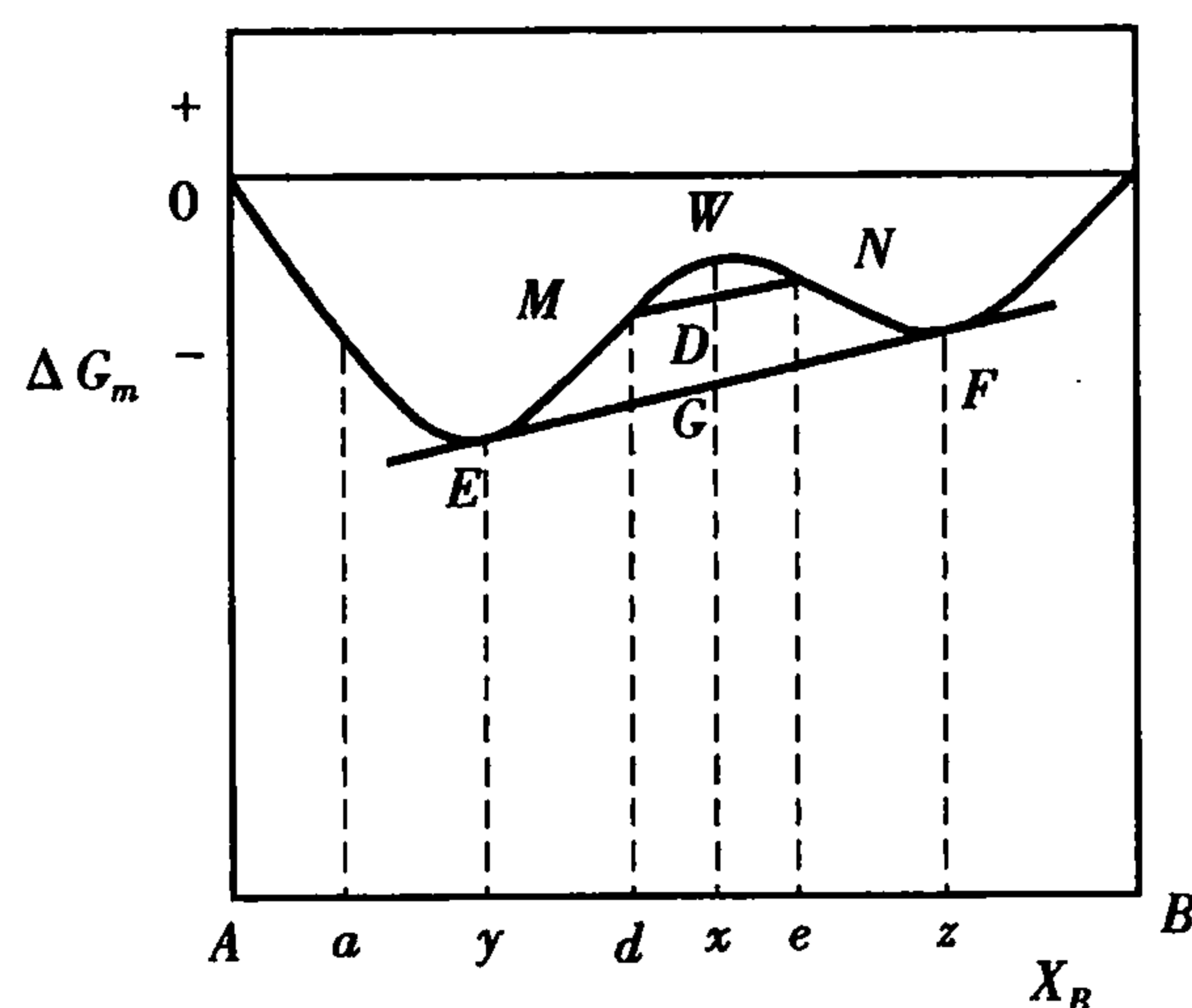


图 6.7 当 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A}\right) < 0$ 时系统混合自由焓-组成曲线

对图6.6中曲线4,尽管在整个组成区域内都有 $\Delta G_m < 0$ ,但在曲线上凸部分的组成区间内从能量的观点上看,任一组成的单相溶液都处于亚稳状态。体系组成的区域性热扰动会使其分解成两相。如图6.7所示,组成为 $x$ 的溶液,其自由能为 $W$ ,若该溶液分解为组成为 $d$ 和 $e$ 的两溶液,其自由能分别为 $M$ 和 $N$ ,此时系统的总自由能为两溶液的自由能之和。由杠杆原理可知,总自由能落于图中 $D$ 点。显然,分解有利于系统自由能的降低,最终两相达平衡,即化学位相等。此时两项自由能分别为 $E$ 和 $F$ ,它们由两支下凹曲线的公切线决定,系统总自由能为 $G$ 。由此可见,当自由能-组成曲线向上凸时,单一溶液曲线实际上相当于两种溶液的曲

线叠加,它们之间存在不可混溶区,即  $E$  和  $F$  点间曲线上凸部分对应的组成区域。

②溶液组成  $\gamma_i < 1$ ,  $\Delta G_m^E < 0$  时,体系出现负偏差。若  $\gamma_i$  随  $X_i$  作单调增,即  $\frac{\partial \gamma_i}{\partial X_i} > 0$ ,则二阶导数  $\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_A^2} \right)_{T,P} > 0$ 。故自由能-组成曲线在整个组成区域内呈下凹,如图 6.6 中曲线 2。实际混合自由能低于理想混合自由能,混合更有利于体系的稳定。

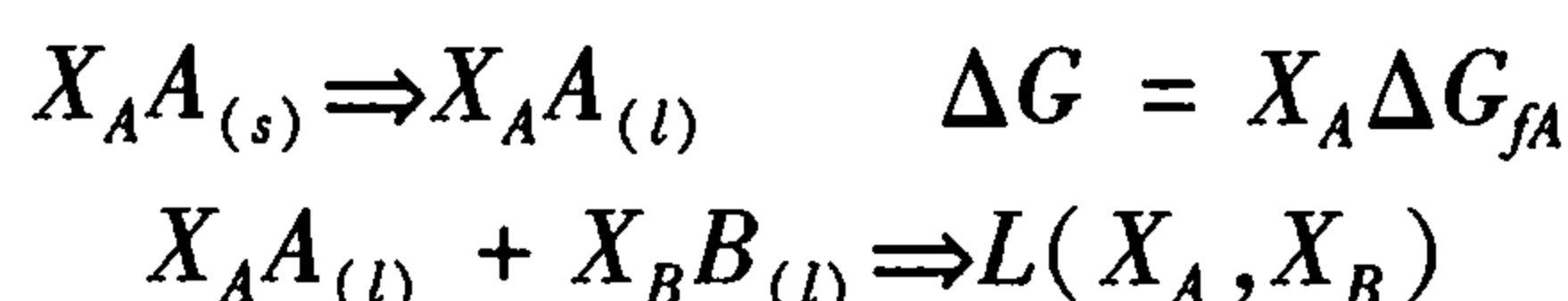
### 6.5.2 自由能-组成曲线相互关系的确定

若从自由能-组成曲线推演相平衡关系,还必须确定在任一温度下系统可能出现的各相的自由能-组成曲线在同一自由能-组成坐标下的位置关系,然后根据系统自由能最低原理与相平衡化学位相等原理,确定各相间的平衡关系。

设有二元组分可混合形成固相和液相溶液系统,其组成  $A$  和  $B$ ,熔点分别为  $T_{fA}$  和  $T_{fB}$ ,且  $T_{fA} > T_{fB}$ 。体系温度为  $T_1$ 。

当  $T_{fB} < T_1 < T_{fA}$  时,液相溶液的形成应考虑如下过程:

$T = T_1$ :



故液相溶液的混合自由能  $\Delta G_m^l$  为

$$\Delta G_m^l = X_A \Delta G_{fA} + RT(X_A \ln a_A^l + X_B \ln a_B^l) \quad (6.36)$$

式中  $\Delta G_{fA}$ —— $T_1$  温度下组成  $A$  的熔化自由能。

$\Delta G_{fA}$  可按下述方法近似计算为

$$\text{当 } T = T_{fA} \text{ 时, } \Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} - T_{fA} \Delta S_{fA} = 0 \quad (6.37)$$

$$\text{在 } T_1 \text{ 温度下熔化时, } \Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} - T_1 \Delta S_{fA} \neq 0 \quad (6.38)$$

设熔化热  $\Delta H_{fA}$  和熔化熵  $\Delta S_{fA}$  不随温度变化,则由式(6.37)和式(6.38)得

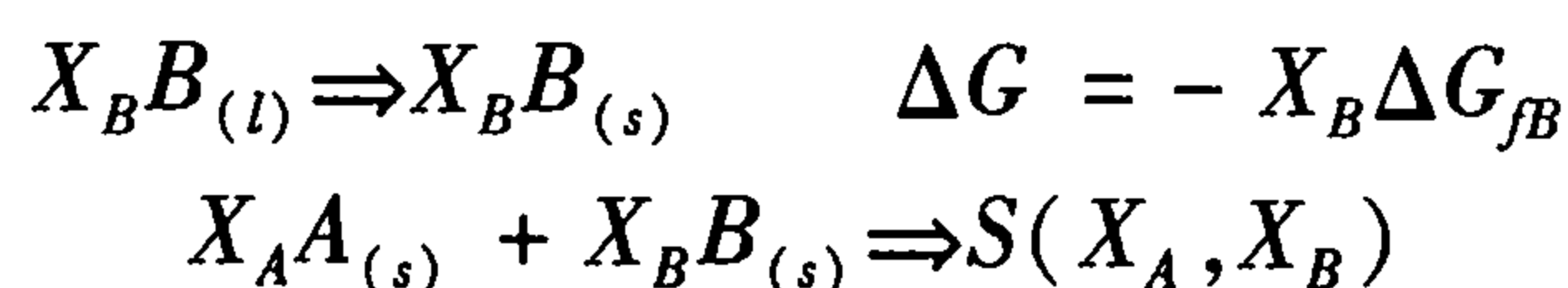
$$\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} \left( 1 - \frac{T_1}{T_{fA}} \right) \quad (6.39)$$

将式(6.39)代入式(6.36)得

$$\Delta G_m^l = X_A \Delta H_{fA} \left( 1 - \frac{T_1}{T_{fA}} \right) + RT(X_A \ln a_A^l + X_B \ln a_B^l) \quad (6.40)$$

同理,对于固相溶液,应考虑如下过程:

$T = T_1$ :



故固相溶液的混合自由能  $\Delta G_m^s$  为

$$\begin{aligned} \Delta G_m^s &= -X_B \Delta G_{fB} + RT(X_A \ln a_A^s + X_B \ln a_B^s) \\ &= X_B \Delta H_{fB} \left( \frac{T_1}{T_{fB}} - 1 \right) + RT(X_A \ln a_A^s + X_B \ln a_B^s) \end{aligned} \quad (6.41)$$

假设混合为理想状态,将  $\Delta G_m^l$  和  $\Delta G_m^s$  绘于同一自由能-组成坐标系中,如图 6.8 所示。由图可见,液相线  $L$  和固相线  $S$  并不重合而是相交于一点,并存在一公切线,切点为  $L_0$  和  $S_0$ 。显

然,根据能量最低原理和两相平衡化学位相等的原则,对应于这一曲线的相平衡关系为:当组成点  $X_A > X_a^s$  时,体系存在单一固溶体相,当组成点  $X_A < X_\beta^l$  时,体系存在单一液相;而当  $X_\beta^l < X_A < X_a^s$  时,组成为  $X_a^s$  的固溶体和组成为  $X_\beta^l$  的液相共存。

基于同样的考虑,可以推出当系统温度同时高于或低于  $A, B$  的熔点时,体系液相和固相的自由能-组成关系式。

当  $T > T_{fA}, T_{fB}$  时:

$$\Delta G_m^l = RT(X_A \ln a_A^l + X_B \ln a_B^l)$$

$$\Delta G_m^s = X_A \Delta H_{fA} \left( \frac{T_1}{T_{fA}} - 1 \right) + X_B \Delta H_{fB} \left( \frac{T_1}{T_{fB}} - 1 \right) + RT(X_A \ln a_A^s + X_B \ln a_B^s)$$

当  $T < T_{fA}, T_{fB}$  时:

$$\Delta G_m^l = X_A \Delta H_{fA} \left( 1 - \frac{T_1}{T_{fA}} \right) + X_B \Delta H_{fB} \left( 1 - \frac{T_1}{T_{fB}} \right) + RT(X_A \ln a_A^l + X_B \ln a_B^l)$$

$$\Delta G_m^s = RT(X_A \ln a_A^s + X_B \ln a_B^s)$$

以上两种关系的自由能-组成曲线绘于图 6.9 所示。当  $T_1 > T_{fA}, T_{fB}$  时,在整个组成区域内液相线均处于固相线以下,体系可形成一稳定连续的液相。当  $T_1 < T_{fA}, T_{fB}$  时,固相线在液相线以下,体系可形成一稳定的连续固溶体。

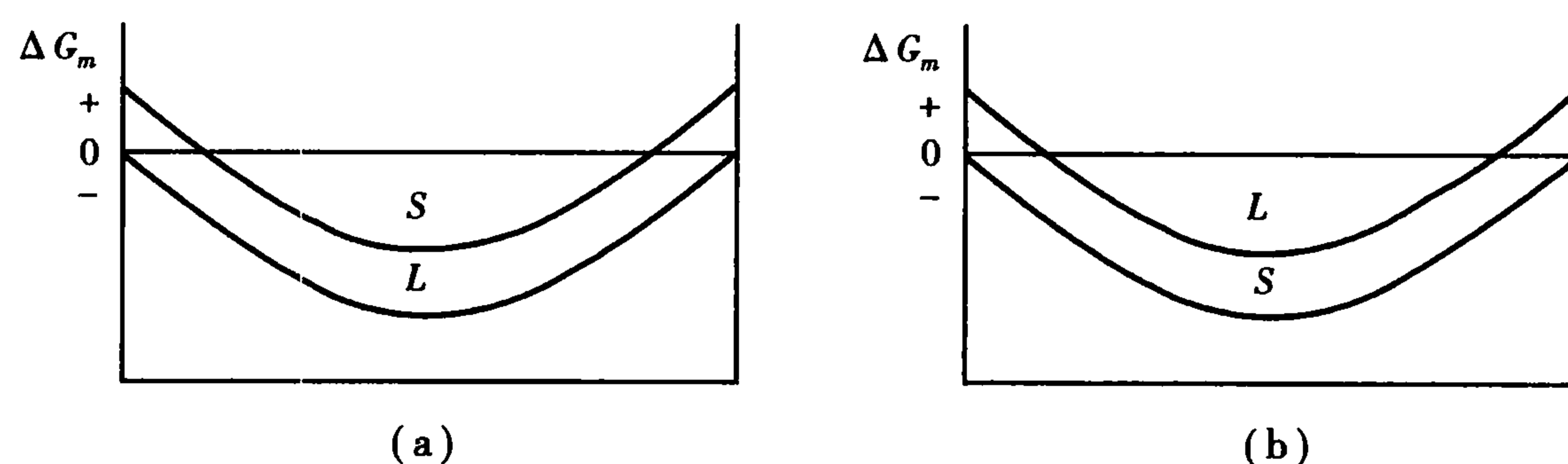


图 6.9 当  $T_1 > T_{fA}, T_{fB}$  (a),  $T_1 < T_{fA}, T_{fB}$  (b) 时,体系固液相自由能-组成曲线

### 6.5.3 自由能-组成曲线推导相图

当体系中可能出现的各相在不同温度下的自由能-组成曲线及其相互位置关系确定后,便可推导出相应于不同温度下相界点的平衡位置。下面介绍两个二元系统基本类型相图的推导。

#### (1) 固态部分互溶具有低共熔点的二元相图

当组分  $A$  和  $B$  部分互溶时,固相能形成两种固溶体。此时系统可能存在三个相,即:液相、 $\alpha$  固溶体和  $\beta$  固溶体。当考虑温度取值从  $T_1$  到  $T_6$  时,三个相的自由能-组成曲线  $L, \alpha$  及  $\beta$  曲线如图 6.10(a~f) 所示。

在  $T_6$  ( $A$  的熔点) 时,  $\alpha$  线与  $L$  线相切于  $a$  点,见图 6.10(a),因为在此温度下纯  $A$  固相与液相两相平衡,因此自由能相等。其他组成范围内,由于  $L$  线位于  $\alpha$  线和  $\beta$  线之下,故只有液

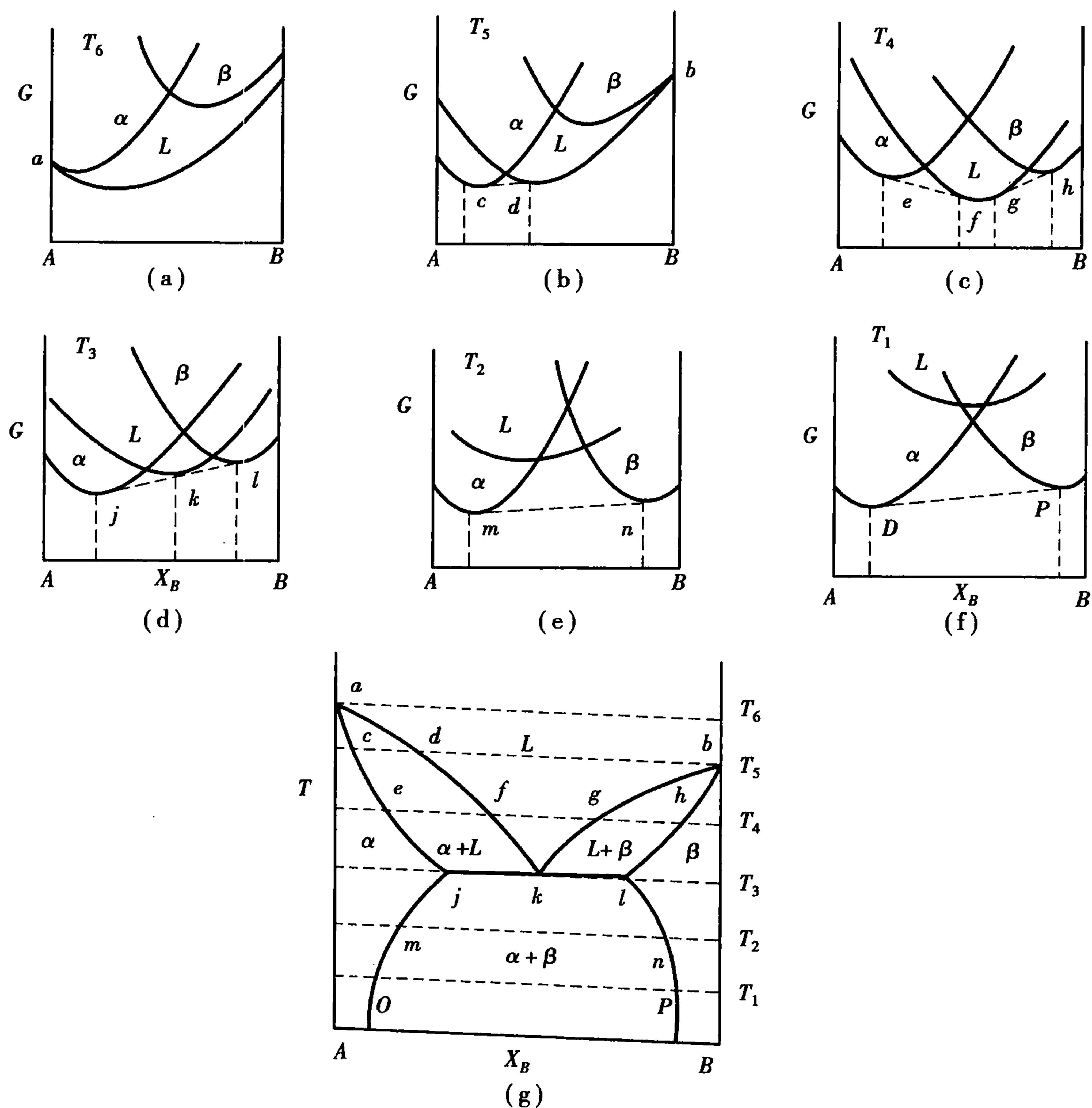


图 6.10 固态部分互溶具有低共熔点系统的自由能-组成曲线及其相平衡图

相能稳定存在。当温度降至  $T_5$  ( $B$  的熔点) 时,  $L$  线与  $\beta$  线相切于  $b$  点 (道理同上)。同时,  $\alpha$  线一部分位于  $L$  线以下, 并与  $L$  线公切于  $c, d$  点。图 6.10(b) 表示, 共存的两相分别是组成为  $c$  的  $\alpha$  相固溶体和组成为  $d$  的液相。

在更低温度  $T_4$  时,  $\alpha, \beta$  线均有一部分在  $L$  线以下, 如图 6.10(c) 所示, 此时有两条公切线, 即有两对共存的两相。在  $T_3$  (低共熔点) 时,  $\alpha, \beta$  和  $L$  线三条曲线具有一条公切线, 如图 6.10(d) 所示。此时,  $\alpha, \beta$  和  $L$  三相共存,  $L$  曲线上切点  $k$  位于其他两切点  $j$  和  $l$  之间, 就形成了低共熔类型的相图,  $k$  即为低共熔点。

当温度降到  $T_2$  (低于低共熔点) 时,  $L$  线位于  $\alpha, \beta$  曲线公切线之上, 此时两切点组成间共存的是  $\alpha, \beta$  相。

当温度降到  $T_1$  (低于低共熔点) 时, 情况同  $T_2$ 。

最后, 将各温度下各相的自由能-组成曲线间的切点对应地绘于温度-组成 ( $T-X$ ) 坐标上, 便可得出该系统的相图, 如图 6.10(g) 所示。

(2) 低共熔类型二元系统相图

如组分  $A$  和组分  $B$  在液相时完全互溶, 在固态时完全不互溶, 则体系可能存在三个相, 即



液相、固相纯 A 和固相纯 B。

纯 A 的熔点为  $T_{fA}$ , 纯 B 的熔点为  $T_{fB}$ , 且  $T_{fA} > T_{fB}$  当系统温度为  $T_1$  ( $T_{fB} < T_1 < T_{fA}$ ) 时, 若以液态的纯 A 和纯 B 为标准态, 则体系的液相线  $L$  如图 6.11(a) 所示, 纯 A 固相的自由能  $\Delta G_A$  位于纵坐标  $a$  点, 纯 B 固相的自由能  $\Delta G_B$  位于  $b$  点。

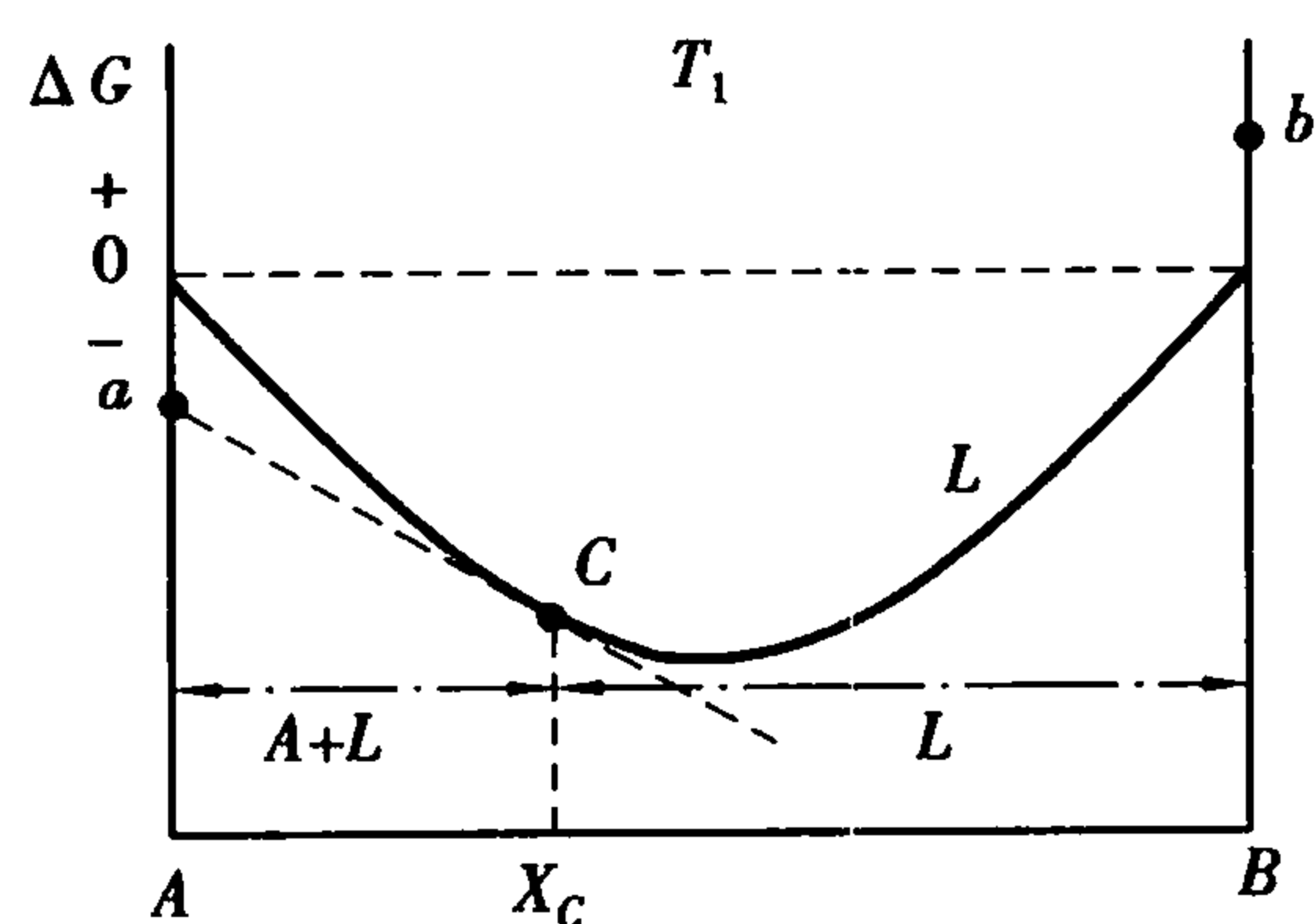
$$\Delta G_A = -\Delta G_{fA}$$

$$\Delta G_B = -\Delta G_{fB}$$

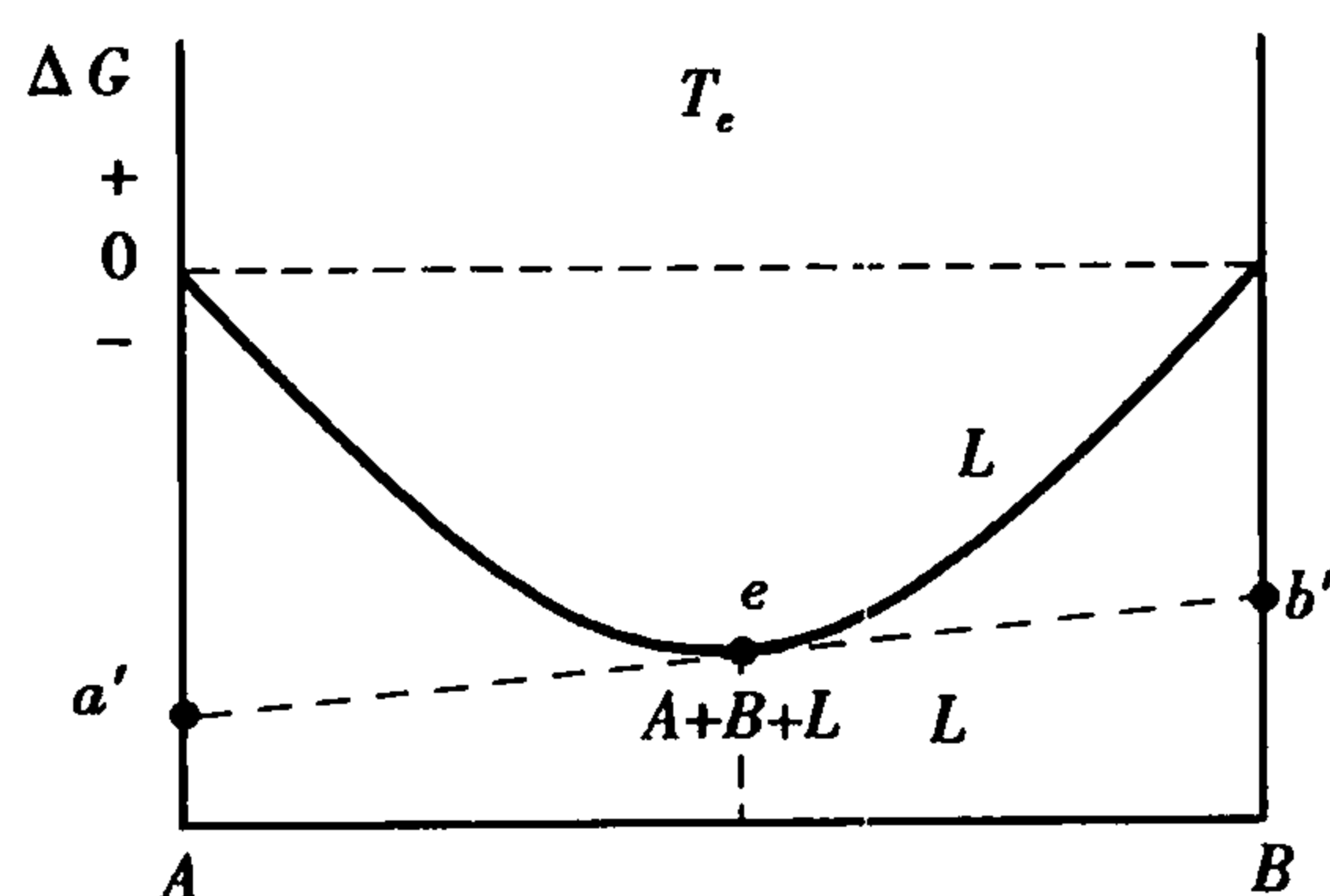
$$\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} \left( 1 - \frac{T_1}{T_{fA}} \right)$$

$$\Delta G_{fB} = \Delta H_{fB} \left( 1 - \frac{T_1}{T_{fB}} \right)$$

其中  $\Delta G_{fA}, \Delta G_{fB}$ ——纯 A 和纯 B 的熔化自由能。



(a)



(b)

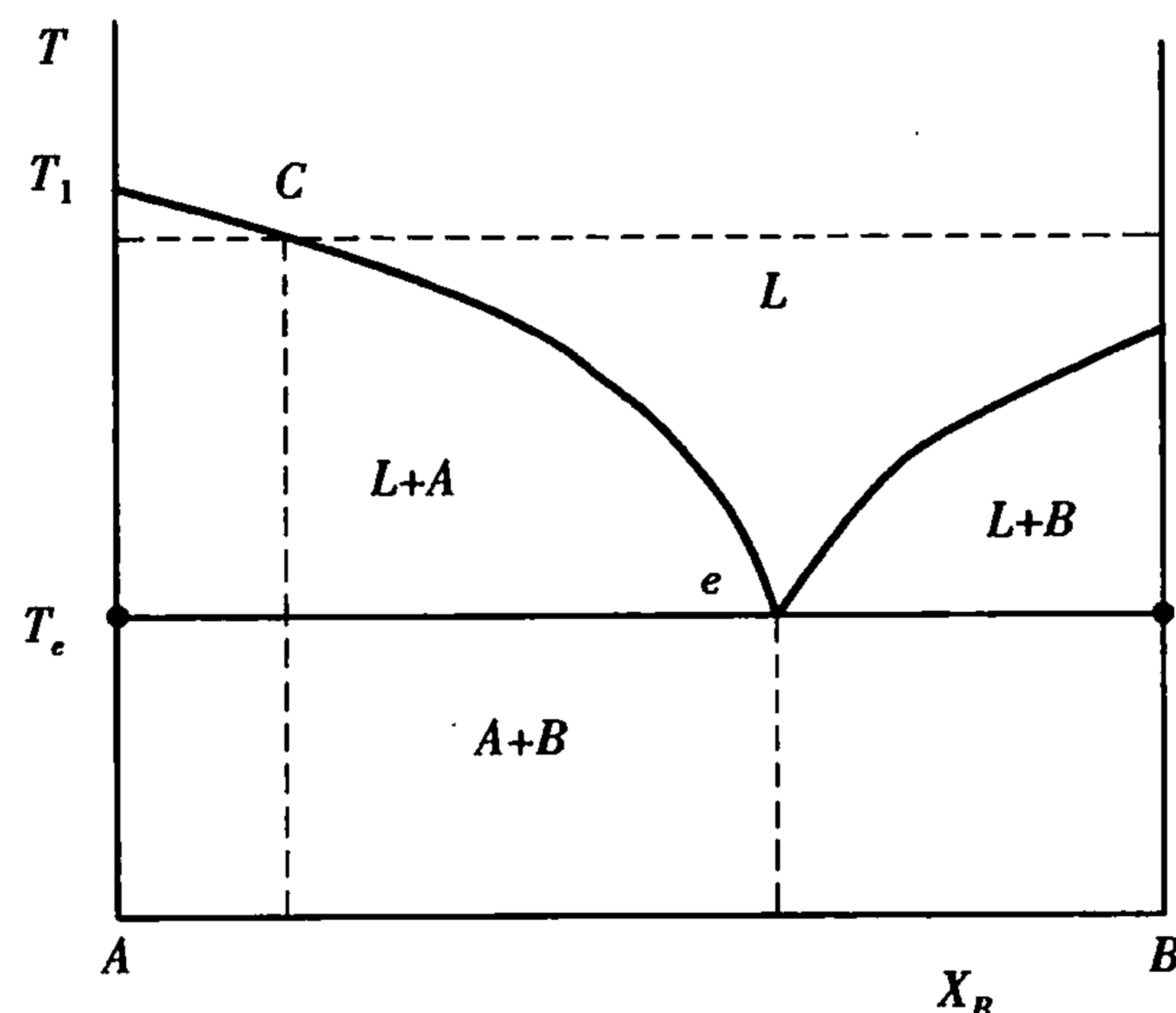


图 6.12 低共熔二元系统相图

图 6.11 低共熔二元系统自由能-组成曲线

过  $a$  点作  $L$  线的切线, 切点为  $C$ , 而过  $b$  点没有与  $L$  线相切的直线。故当  $X_A > X_C$  时, 体系中纯 A 固相与液相共存, 而当  $X_A < X_C$  时, 仅存在单一的液相。

在低共熔温度  $T_e$  时, 纯 A 固相的自由能在  $a'$  点, 纯 B 固相的自由能在  $b'$  点,  $a'$  点和  $b'$  的连线与  $L$  线在  $e$  点相切, 此时三相共存, 如图 6.11(b) 所示。而当温度低于  $T_e$  时, 纯 A 固相和纯 B 固相自由能所在点的连线位于液相线以下, 故不存在液相。其相图如图 6.12 所示。

## 习 题 6

1. 计算  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在下述各个温度的热力学势函数  $\Phi_T$  的值: 298 K, 400 K, 600 K, 800 K, 1 000 K, 1 600 K。

2. 已知气态  $\text{H}_2\text{O}$  的生成热  $\Delta H_{298}^0 = -242.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 绝对熵  $S_{298}^0 = 188.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

计算  $\text{H}_2\text{O}$ (气)的生成自由能  $\Delta G_{298}^0$ 。(已知  $\text{H}_2$  的  $S_{298}^0 = 31.21 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\text{O}_2$  的  $S_{298}^0 = 205.16 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

3. 应用热力学经典计算的方法和热力学势函数  $\Phi_T$  法,求算菱镁矿( $\text{MgCO}_3$ )的理论分解温度。比较说明热力学势函数的准确以及它的简捷优点。

4. 由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉和石英粉,以  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 3 : 2$  配比混合成原始料合成莫来石  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,反应在固相反应形式下进行,应将系统加热到多少温度合适?

5. Ti 和 Zr 的晶体结构无论在高温或是低温都是同型的,它们的高温晶型(体心立方)及低温晶型(六方密堆)都能形成连续固溶体,其相图如图 6.13 所示。试画出不同温度时(包括  $1537^\circ\text{C}$  和  $535^\circ\text{C}$ ),自由能-组成曲线。

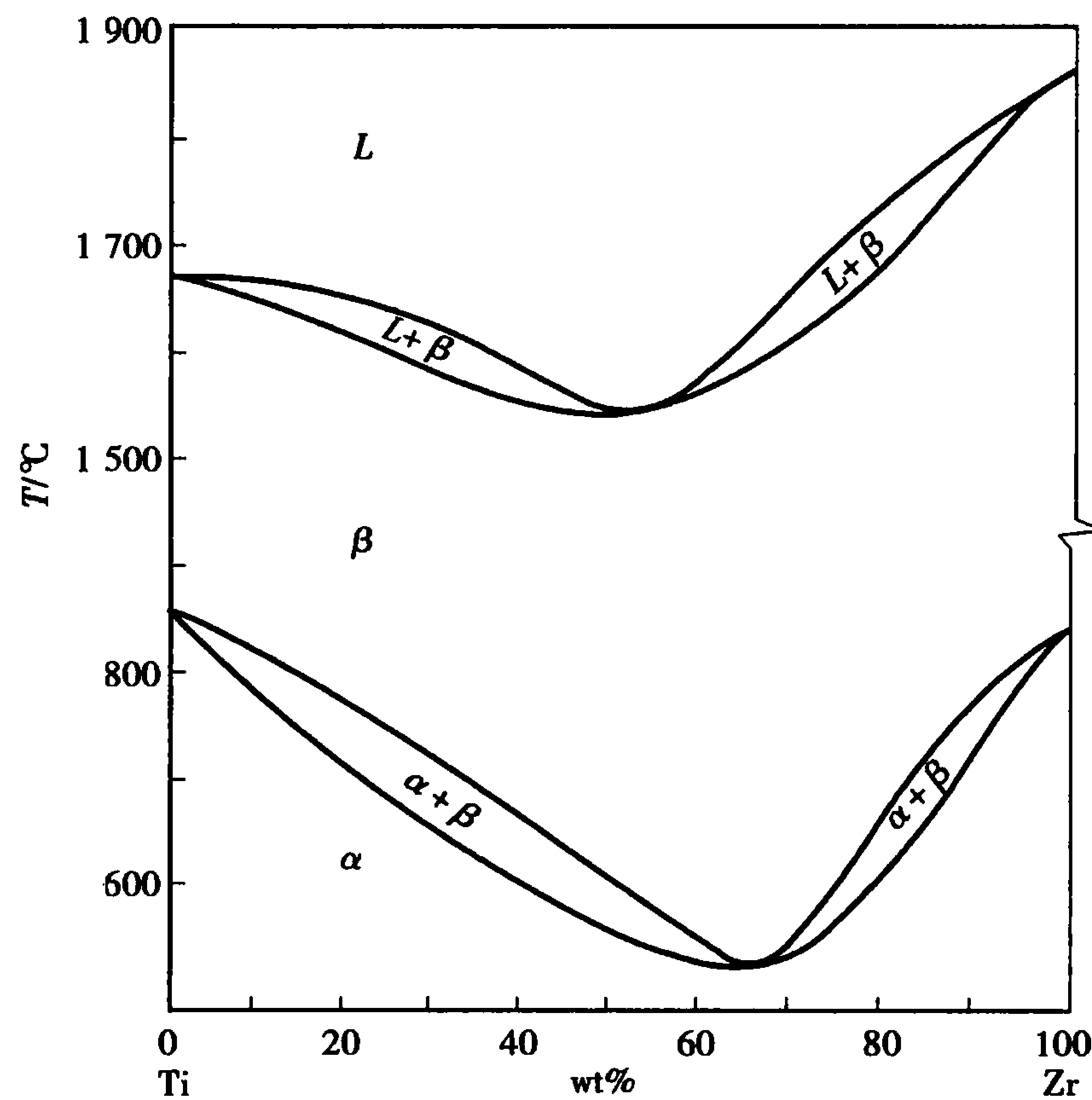


图 6.13

# 第 7 章

## 相平衡与相图

材料的微观组织及其性能是由材料的相决定的。要研究和掌握材料的组织与性能之间的关系,就必须了解材料各种相的形成与变化规律。相平衡主要研究多相系统中相的平衡问题,即多项系统的平衡状态(包括相数、相组成、各相的相对含量等)如何随着影响平衡的因素(温度、压力、组分的浓度等)变化而改变的规律。一个多相系统中,在一定条件下,当每一相的生成速度与它的消失速度相等时,宏观上没有任何物质在相间传递,系统中每一个相的数量均不随时间而变化,这时系统便达到了相平衡。相平衡是一种动态平衡。

相图是相平衡的直观表现,其用几何图形描述在一定条件下,处于热力学平衡状态的物质系统中平衡相之间的关系。又称为平衡图、组成图或状态图。相图中的每一点都反映一定条件下,某一成分的材料于平衡状态下由什么样的相组成,各相的成分与含量。

自 J. W. Gibbs(吉布斯)于 1876 年创建相律后,不少科学工作者应用相律或更加复杂的热力学推导,详细地研究了相图的形态与构筑规律。H. W. Bakhtus. Roozeboom 首先把相律应用于合金系统,于 1900 年制成第一幅铁-碳相图。此后,系统的相图实验研究于 20 世纪初逐步开展。例如:1903—1915 年,德国 Tammann 学派发表了许多合金的平衡图。20 世纪 30 年代,由于 X 射线衍射技术在相结构分析方面的应用,极大地推动了相图实测工作的开展。20 世纪 40 年代后,现代实验手段的出现与不断完善,使相图测定,无论从速度还是准确性方面都有明显的提高。至今,人们已经积累了大量珍贵的实测相图数据,其中大部分被汇编成册并得到广泛应用。如 T. B. Massalski 1986 年出版的两卷集《二元合金相图》(该书于 1990 年再版,增为三卷集);印度金属学会出版的《四元铁合金相图集》,《三元镍合金相图集》;我国昆明贵金属研究所出版的《贵金属合金相图集》及其增补篇;俄罗斯巴依科夫冶金研究所的《合金状态图集(红书)》;美国国家标准局(现名为美国国家标准技术研究所)的《陶瓷学家用相图》。在相图计算方面,电子计算机与相图热力学相结合,使相图的数值计算取得了长足进展。为研究和探索材料的相变理论,为新材料设计提供了科学依据。与此同时,国内出版了大量关于相图的基本理论与实际应用的专著。

本章涉及相平衡的基本概念,相平衡的研究方法,单元、多元相图的基本原理,不同组元无机材料专业相图及其在无机材料组成设计、工艺方法选择、矿物组成控制及性能预测等方面的应用。

## 7.1 相平衡的基本概念

### 7.1.1 相

相是一个微观均匀的部分,同一相中各点的物理性质和化学性质相同。在多相体系中,相与相之间必定有“相”界隔开,并且可由机械方法将它们分离开来。例如:油和水混合时,由于不互溶而出现分层,两者之间存在着明显的界面,油和水各自保持着本身的物理性质和化学性质,因此这是一个二相系统。

按照上述定义来讨论在材料系统相图中必须注意的问题。

#### (1) 一个相不一定只含有一种物质

对于系统中的气体,因其能够以分子形式按任何比例互相均匀混合,所以如果所指的平衡不是在高压下的,则不论有多少种气体只可能有一个气相。如空气,其中含有氧气、氮气、水汽、二氧化碳等,但只是一相。

对于系统中的液体,存在两种情况。第一,液体若为纯液体则系统为一相。第二,液体若为混合液体则视其互溶程度而定,能完全互溶形成真溶液的,即为一相;若出现液相分层便不止一相。例如,乙醇和水混合形成的溶液,由于乙醇和水能以分子形式按任意比例互溶,混合后成为各部分物理性质、化学性质相同而且完全均匀的系统,尽管它们含有两种物质,但整个系统只有一相。而30℃时,酚-水系统中若含40mass%酚及60mass%水,这个浓度超过了该温度时酚在水中的溶解度及水在酚中的溶解度,于是此系统就分成两个液相:一个是酚溶于水的溶液(含酚9mass%);另一个是水溶于酚的溶液(含酚70mass%)。对于高温熔体发生液相分层时,则熔体视为二相。

对于系统中的固体,则分为以下几种情况:

#### 1) 形成机械混合物

几种物质形成的机械混合物,不管其粉磨得多细,都不可能达到相所要求的微观均匀性,因而都不能视为单相。有几种物质就有几个相。

在材料系统中,在低共熔温度下从具有低共熔组成的液相中析出的低共熔混合物是几种晶体的混合物。因此,从液相中析出几种晶体,即产生几种新相。

#### 2) 生成化合物

固态物质间每生成一个新的化合物,则形成一种新的固态物质,即产生一个新相。

#### 3) 形成固溶体

由于在固溶体晶格上各组分的化学质点是随机均匀分布的,其物理性质和化学性质符合相的均匀性要求,因而几个组分间形成的固溶体算一个相。

#### 4) 同质多晶现象

在材料系统中,此现象极为普遍。同一物质的不同晶型(变体)虽具有相同的化学组成,但由于其晶体结构和物理性质不同,因而分别各自成相。有几种变体,即有几个相。

介稳变体是一种热力学非平衡态,一般不出现于相图中。鉴于某些材料系统受反应时间的限制,难于达到平衡,介稳变体实际上经常产生,故每种介稳变体通常也视为一相。



## (2) 一个物质可以有几个相

例如水可以有冰(固相)、水(液相)、水汽(气相)。相与物质的数量多少无关。

## (3) 一个相是均匀的,但不一定是连续的

尽管相与相之间必定存在界面(相界),然而,反过来并不确定。这是因为同一组成的固体,即使分成许多块,它们也仍然是同一种相,例如冰块与冰块间虽然存在相界,但它们仍为一相。

一个系统中所含相的数目叫做相数,以符号  $P$  表示。按照相数的不同,系统可分为:单相系统( $P=1$ ),二相系统( $P=2$ ),三相系统( $P=3$ )等。含有两个相以上的系统,统称为多相系统。

## 7.1.2 相平衡

多相体系中,所有相的强度性质(如温度、压强、每个组分在所有相中的化学位等)均相等,体系的性质不会自发地随时间变化的状态,即相平衡状态。根据热力学第二定律,具有给定物质与能量的热力学平衡体系(孤立体系)的自发过程总是朝熵增加的方向进行,因此孤立体系位于平衡状态的熵大于处于非平衡状态的熵。根据这一原理,对于物质一定但与外界有能量交换的体系(封闭体系),恒温恒压过程总是朝吉布斯自由能降低的方向进行,平衡状态吉布斯自由能最低。因此恒温恒压下多相体系中吉布斯自由能最低的状态就是相平衡状态。

## 7.1.3 相律

## (1) 组分与独立组分

系统中每一个能单独分离出来并能独立存在的化学纯物质称为组分。例如在盐水溶液中,NaCl 和  $H_2O$  都是组分,因为它们都能分离出来并独立存在。 $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$  等离子不是组分,因为它们不能独立存在。组分的数目称组分数。

表示形成平衡系统中各相组成所需要的最小数目的物质称为独立组分。它的数目称为独立组分数,以符号  $C$  表示。通常把具有  $n$  个独立组分数的系统称为  $n$  元系统。按照独立组分数目,可将系统分为单元系统( $C=1$ )、二元系统( $C=2$ )、三元系统( $C=3$ )等。

在系统中各组分间若不发生化学反应,则

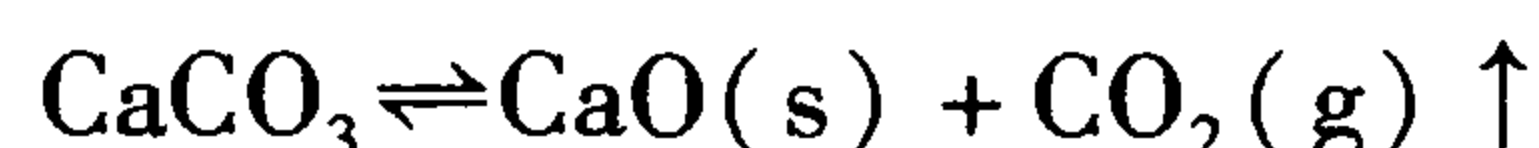
$$\text{独立组分数} = \text{组分数(物质种类数)}$$

例如:豆子和米混在一起,不发生反应,则物质种类数为 2,独立组分数也是 2。盐和水混在一起,也不发生化学反应,所以物质种类数为 2,独立组分数也是 2。

在系统中若存在化学反应,则每一个独立的化学反应都要建立一个化学反应平衡关系式,也就存在一个化学反应平衡常数  $K$ 。当体系中有  $n$  个物质,并存在一个化学平衡,于是就有  $(n-1)$  种物质的组成可以任意指定,余下一种物质的组成由化学平衡常数  $K$  来确定,而不能任意改变。所以,在一个系统中若发生化学反应,则独立组分数用通式表示

$$\text{独立组分数} = \text{组分数} - \text{独立的化学平衡关系式数}。$$

例:高温下  $CaCO_3$  分解,存在下述反应:



3 种物质在一定温度、压力下建立平衡关系,有一个化学反应方程式,有一个独立的化学反应平衡常数,独立组分数  $= 3 - 1 = 2$ ,故称之为二元系统,可以在 3 种物质中任选两种作为独

立组分。

如果一个系统中,同一相内存在一定的浓度关系,则独立组分数通式为

独立组分数 = 组分数 - 独立的化学平衡关系式数 - 独立的浓度关系式数

例如  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  合成  $\text{NH}_3$  达到平衡的系统中,因为  $\text{N}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2(\text{g})$  同为气相中的一个组分,且存在  $n_{\text{N}_2}:n_{\text{H}_2} = 1:3$  摩尔比。故独立组分数  $= 3 - 1 - 1 = 1$ 。必须注意,仅考虑同一相中的浓度关系。

对于硅酸盐系统来说,通常以各氧化物作为系统的独立组分,例如  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等。若研究一个复杂系统的局部时,例如研究  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统的高钙区,即  $\text{CaO}-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  系统,则较复杂的化合物  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, 12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  为系统的独立组分。

(2) 外界影响因素

影响系统平衡状态的外界因素包括:温度、压强、电场、磁场和引力场等。外界影响因素的数目称为影响因素数,用符号  $n$  表示。因为在不同情况下,影响系统平衡状态的因素数目不同,所以  $n$  值要视具体情况而定。在一般情况下除温度和压强外,其他外界条件对复相平衡的影响甚微,所以忽略不计。因此,外界影响因素通常仅指温度和压强,即  $n = 2$ 。

对于体系内不含气相或气相可以忽略的凝聚系统,压强对固液相之间的平衡影响不大,因此,影响凝聚系统平衡状态的外界影响因素主要是温度,即  $n = 1$ 。

(3) 自由度

在一定范围内,可以任意改变而不引起任何相的产生与消失的最大变量数,叫做自由度,又称独立变量数,用符号  $F$  表示。对平衡系统,自由度必须大于或等于零。

对于给定的相平衡系统,在保持系统中相的数目和相的状态不发生变化的条件下,并不是温度、压强、组分的浓度等所有的变量都可以随意改变。下面以水的相图为例讨论自由度的概念。

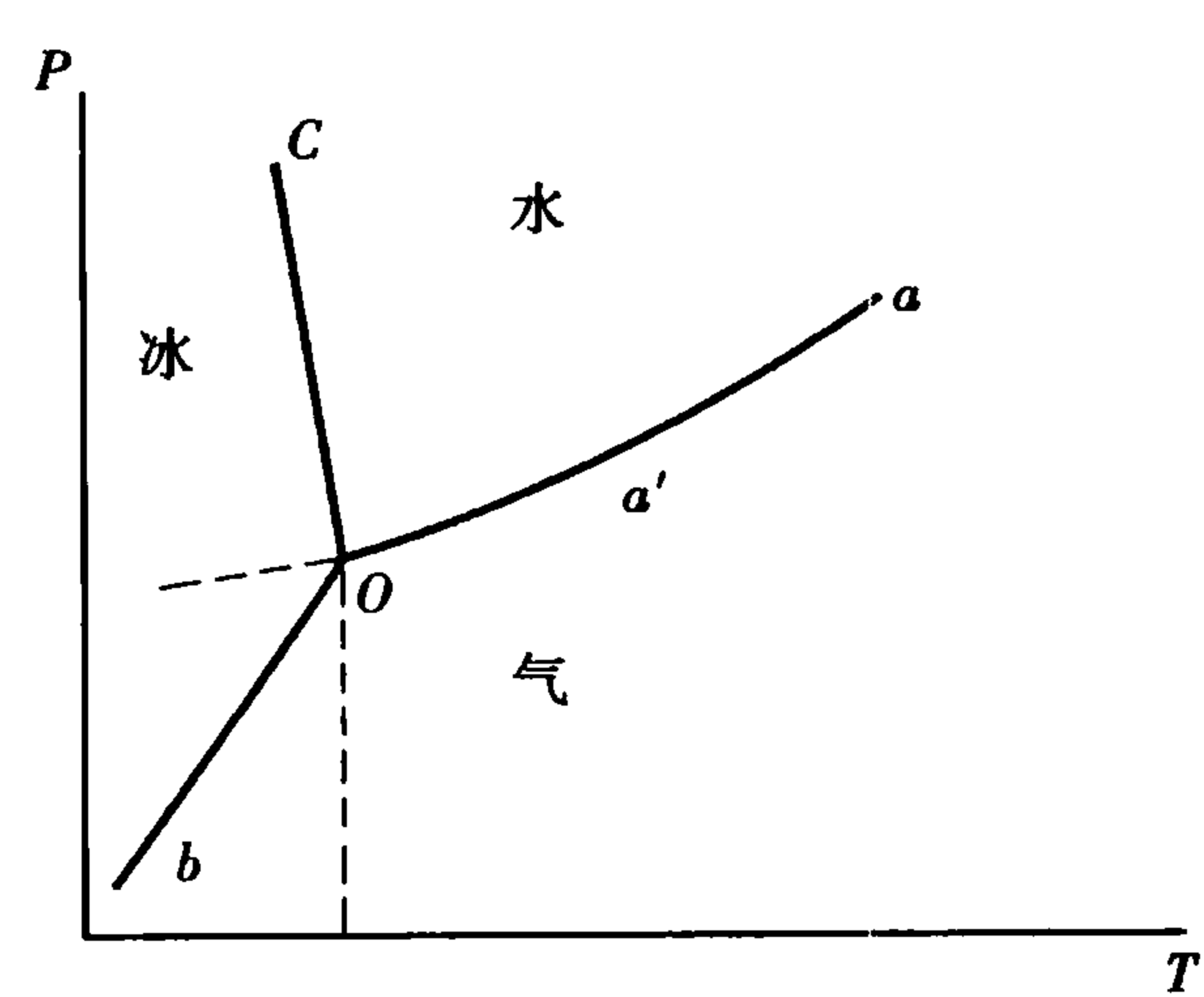


图 7.1 水的相图

图 7.1 为水的相图,整个图面被三条曲线划分为三个相区  $aob, coa, boc$ , 分别代表汽、水、冰的单相区。在这三个单相区内,显然温度和压力都可以在相区范围内独立改变而不会造成旧相消失或新相产生,因而自由度  $F = 2$ 。在三条界线上,显然在温度和压强中只有一个是独立变量,当一个变量独立变化时,另一个变量必须沿着曲线指示的数值变化,即系统的压强由温度确定或温度由压强确定,物系点必须在界线上变化,而不能任意改变,否则必然造成某一相的消失,因此自由度  $F = 1$ 。在三相点  $O$  上,温度和压力是严格恒定的,否则系统的状态点

必然会离开三相点,进入单相或者界线,此时自由度  $F = 0$ 。

按照自由度可对系统进行分类,自由度等于零的系统叫做无变量系统;自由度等于 1 的系统叫做单变量系统;自由度等于 2 的系统叫做双变量系统等。

(4) 相律

吉布斯(W. Gibbs)根据前人的实验,用严谨的热力学作为工具,导出了多相平衡系统的相律。相律确定了多相平衡系统中,系统的自由度( $F$ ),独立组分数( $C$ ),相数( $P$ )和对系统的平

衡状态能够发生影响的外界影响因素数( $n$ )之间的关系。相律的数学表达式为

$$F = C - P + n$$

一般情况下,只考虑温度和压力对系统的平衡状态的影响,即  $n = 2$ ,则相律表达式为

$$F = C - P + 2$$

相律是相图的基本规律之一,任何相图都必须遵从相律。但应该指出,相律只是对可能存在的平衡状态的一个定性描述。它可以给出一个相图中可能有些什么区、什么线和什么点,却不能给出这些区、线、点的具体位置。

## 7.2 相平衡的研究方法

相图是用实验的方法研究制成,所以测量方法、测试的精度等都直接影响相图的准确性和可靠性。另一方面由于新的实验技术不断涌现,试验精度逐步提高,需对原有的相图加以补充和修正。因此对已存相图要用发展的眼光看待,对不同作者发表的相图所存在的差异,要科学分析。

对于凝聚系统的相平衡,研究方法的实质就是利用系统发生相变时的能量或物理化学性质的变化,采用各种实验方法准确的测出相变时的温度,例如,对应于液相线和固相线的温度、多晶转变和化合物的分解、形成温度等。

研究凝聚系统相平衡的基本方法有:动态法和静态法。

### 7.2.1 动态法

最普通的动态法是热分析法。这种方法主要是观察系统中的物质在加热或冷却过程中所发生的热效应。其原理是:当系统以一定速度加热或冷却时,如果系统中发生了某种相变,则必然伴随吸热或放热的能量效应,测定此热效应产生的温度,即为相变发生的温度。常用的有加热或冷却(步冷)曲线法和差热分析法。此外还有热膨胀曲线法和电导(电阻)法。

#### (1) 加热或冷却(步冷)曲线法

这种方法是将一定组成的体系,均匀加热至完全熔融或完全溶解后,使之均匀冷却,测定体系在每一时刻下的温度,作出时间-温度曲线。这样的曲线叫做加热曲线或步冷曲线。如果系统在均匀加热或冷却过程中不发生相变化,则温度的变化是均匀的,曲线是平滑的;反之,若有相变发生,则应有热效应产生,在曲线上必有转折即斜率发生变化。曲线的转折程度与热效应的大小有关,相变时热效应小,曲线出现小的斜率变化,相变时热效应大,曲线上便会出现一个平台。

对于单一的化合物来说,转折处的温度就是它的熔点或凝固点,或者是其分解反应点。对于混合物来说,加热时的情况比较复杂,可能是其中某一化合物的熔点,也可能是与其他化合物发生反应的反应点,因此用步冷曲线法较为合适。因为当系统从熔融状态冷却时,析出的晶相是有次序的,结晶能力强的先析出。因此,在相平衡研究中,步冷曲线是重要的研究方法,但是,有些硅酸盐系统的冷却现象很显著,用步冷曲线研究反而不如用加热曲线所得结果好,所以应根据具体情况选用不同的方法。

图 7.2 是不同组成熔体的步冷曲线。纯物质的熔体冷却时,若无相变或其他反应发生,则

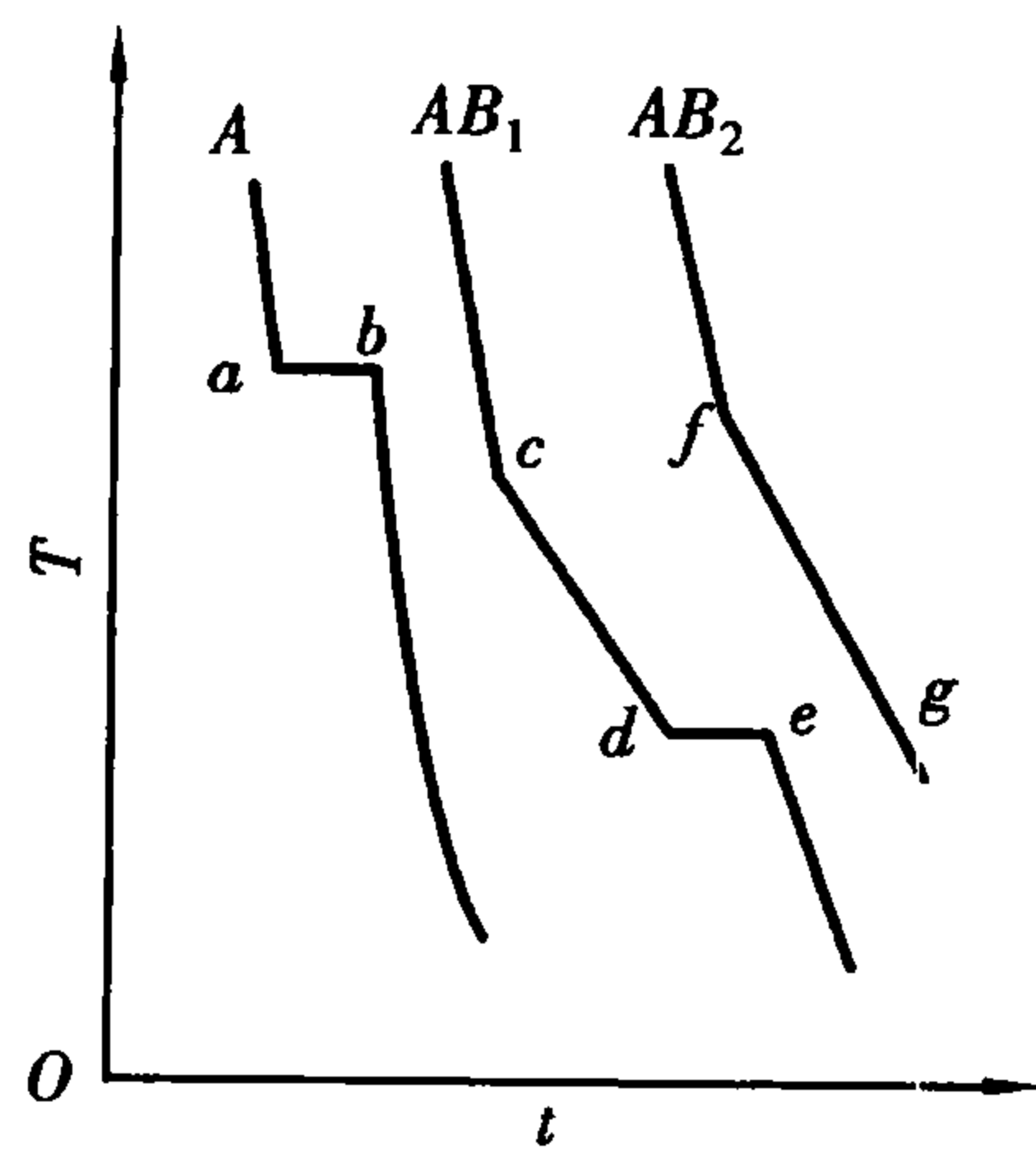


图 7.2 不同组成熔体的步冷曲线  
A—纯物质 A 熔体;  
AB<sub>1</sub>—二元组成富 A 熔体;  
AB<sub>2</sub>—二元固溶体

步冷曲线是一条平滑曲线,但如果纯物质熔体在冷却过程中出现相变,则产生的热效应会阻碍熔体进一步冷却,当相变放出的热正好补偿体系向外散失的热量时,体系温度保持恒定,步冷曲线发生转折,出现水平平台,如 A 中的 *ab* 线段。只有当析晶完毕,熔体全部转变为固相后,体系温度才能继续降低。

如果是 A-B 二元系统中的富 A 熔体,那么在冷却曲线中会产生两个转折:在体系降温过程中首先析出 A 晶相,曲线出现第一个转折,而后体系温度下降速度变缓(因为相变放热可以部分地补偿系统散失的热量),如 AB<sub>1</sub> 的 *cd* 段。当温度继续下降, A, B 两晶相同时析出,曲线出现第二个转折(这时体系析晶放热正好补偿了其散失的热量),体系温度保持恒定,曲线出现水平平台,如 AB<sub>1</sub> 的 *de* 线段。在 A, B 两种晶相完全析出后系统的温度才会继续下降。如果是 A-B 二元系统中的富 B 熔体,其冷却过程与此类似。

若 A-B 二元系统形成固溶体,冷却曲线不会出现水平平台,只是出现两个转折点如 AB<sub>2</sub> 的 *f, g* 点,即曲线斜率发生两次微小改变。

曲线 7.3 表示出一个具有不一致熔融化合物的二元相图是如何用步冷曲线法测定的。即根据系统中某些组成的配料从高温液态逐步冷却时得到的步冷曲线,以温度为纵坐标,组成为横坐标,将各组成的步冷曲线上的结晶开始温度、转熔温度和结晶终了温度分别连接起来,就可得到该系统的相图。

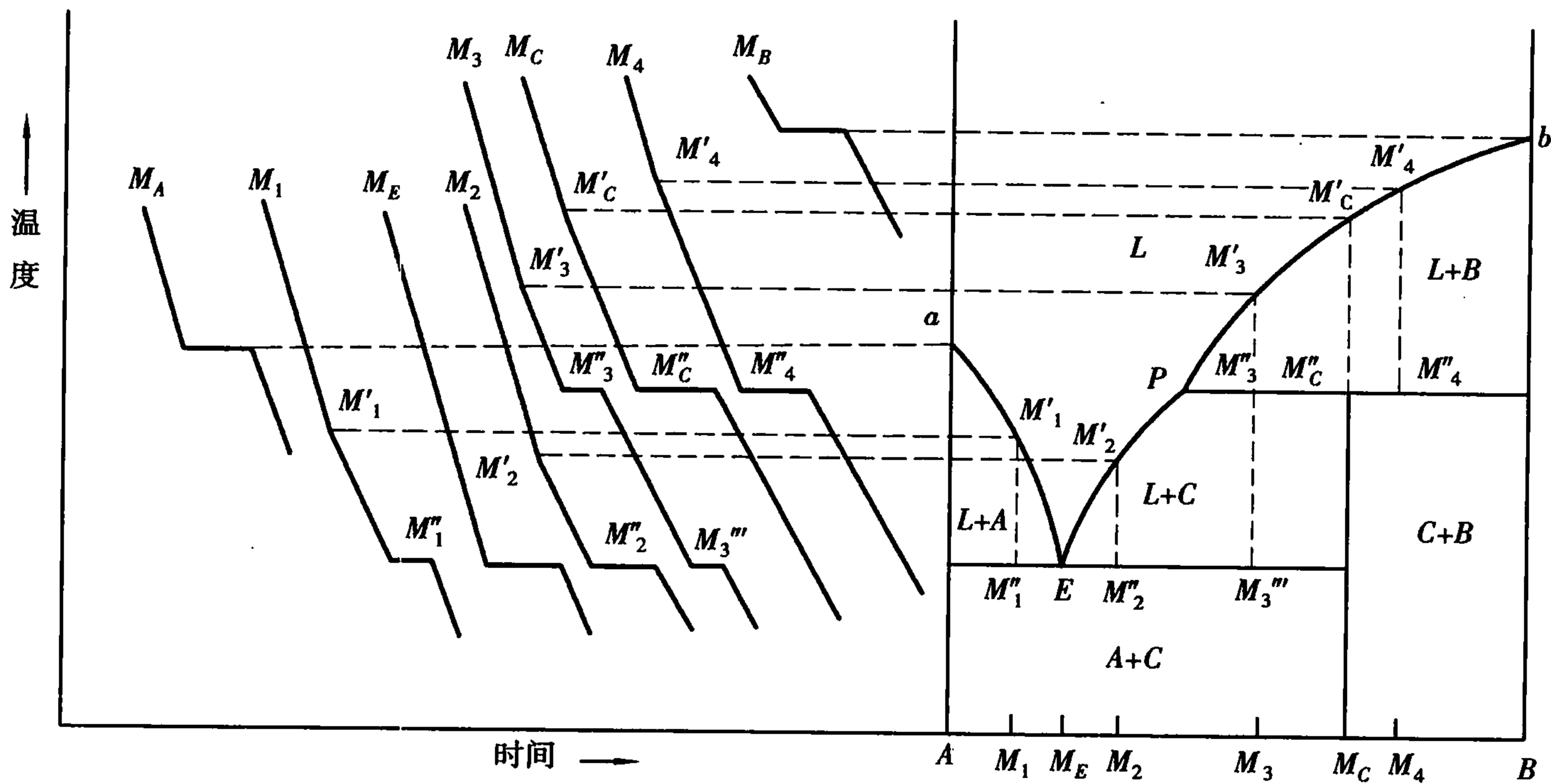


图 7.3 具有不一致熔融化合物的二元系统步冷曲线及相图

如果试验的组成点增加,可以提高相图的精度。采用加热曲线和冷却曲线配合使用,可提高试验结果的可靠性。

加热或冷却曲线方法简单,测定速度较快。但要求试样均匀,测温要快而准,对相变迟缓的系统,测定准确性较差。尤其对相变时产生的热效应很小(例如多晶转变)的系统,在加热



和冷却曲线上将不易观察出来。为了准确地测定这种相变过程的微小热效应,通常采用差热分析法。

### (2) 差热分析(DTA)法

差热分析法的特点是灵敏度较高,能把系统中热效应甚小、用普通热偶难以察觉的物理化学变化测定出来。差热分析法对于加热过程中物质的脱水、分解、相变、氧化、还原、升华、熔融、晶格破坏及重建等物理化学现象都能精确地测定和记录。

差热分析法是采用差热电偶,如图 7.4 所示。这种热偶是由两根普通热偶的冷端相互对接构成。其中冷端的两条铂丝(镍铬丝)和检流计相连,而中间两条铂铑丝(或镍铬丝)则自相连接。 $a$  和  $b$  是差热电偶的两个热端,分别插入被测试样和标准试样内, $A$  和  $B$  是放在加热器中的用来盛装被测试样和标准试样的容器。作为标准试样的物料应是在所测定的温度范围内不发生任何热效应的物质,也就是所谓的惰性物质。在分析硅酸盐物质时,通常采用高温煅烧过的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作标准试样。

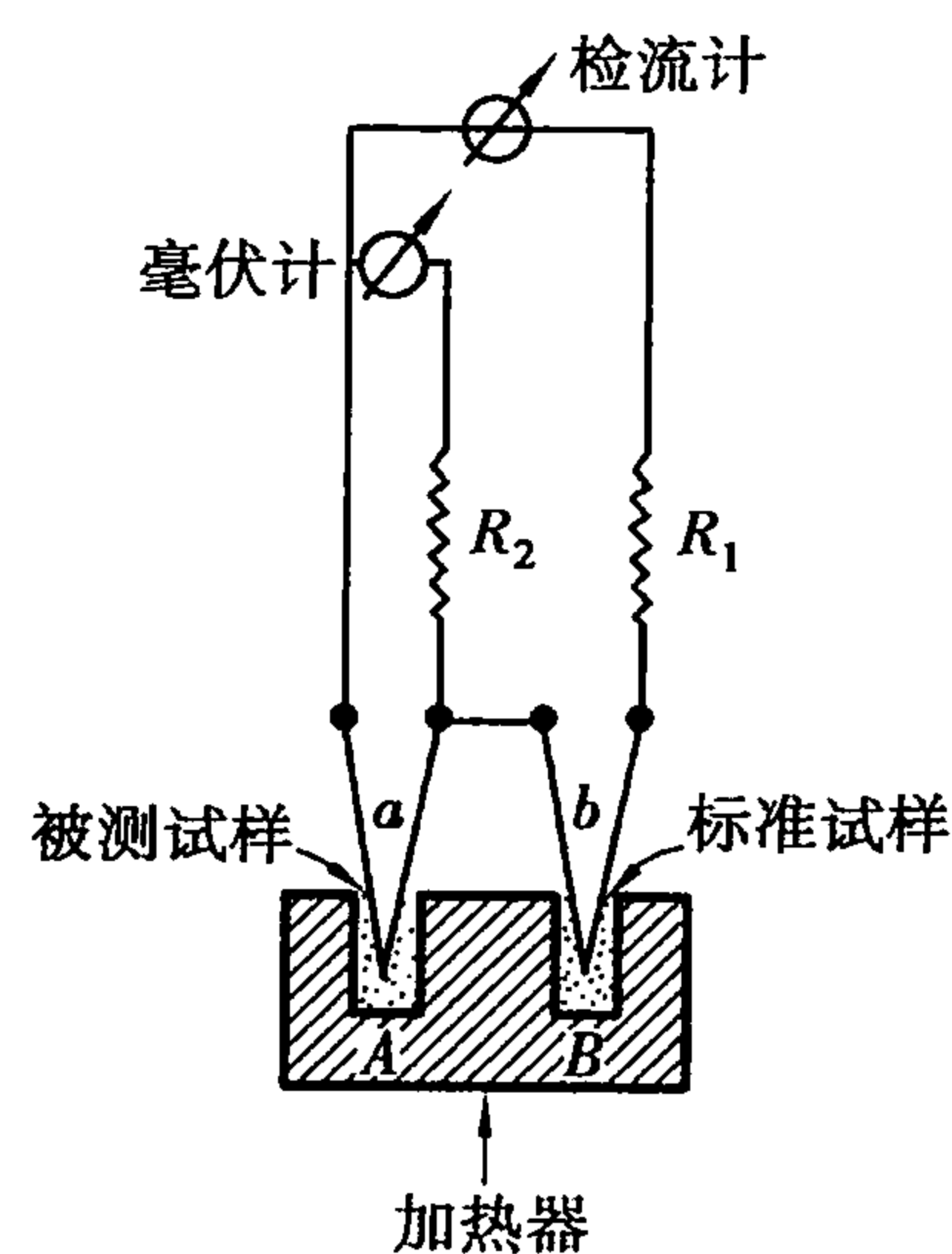


图 7.4 差热分析装置示意图

当加热器均匀升温时,若被检测试样无热效应产生,则试样和标准样升高的温度相同,于是两对差热电偶所产生的热电势相等,但因方向相反而抵消,检流计指针不发生偏转。当试样发生相变或反应时,由于产生了热效应,试样和标准样之间产生温度差,破坏了热电势的平衡,使差热电偶中产生电流,检流计指针发生偏转,偏转的程度表示了热效应的大小。显然放热与吸热效应使检流计的偏转方向不同,相应的将出现放热峰和吸热峰,毫伏计则用于记录系统的温度。

一般下列几种情况产生放热效应:①不稳定变体转变为稳定变体的多晶转变现象;②无定形物质变成结晶物质;③从不平衡介质中吸收气体(如氧化反应);④某些不产生气体的固相反应(或在产生气体的条件下放热效应很大,超过气体的膨胀吸热量);⑤由熔融态转变成晶态;⑥微晶玻璃的核化过程。

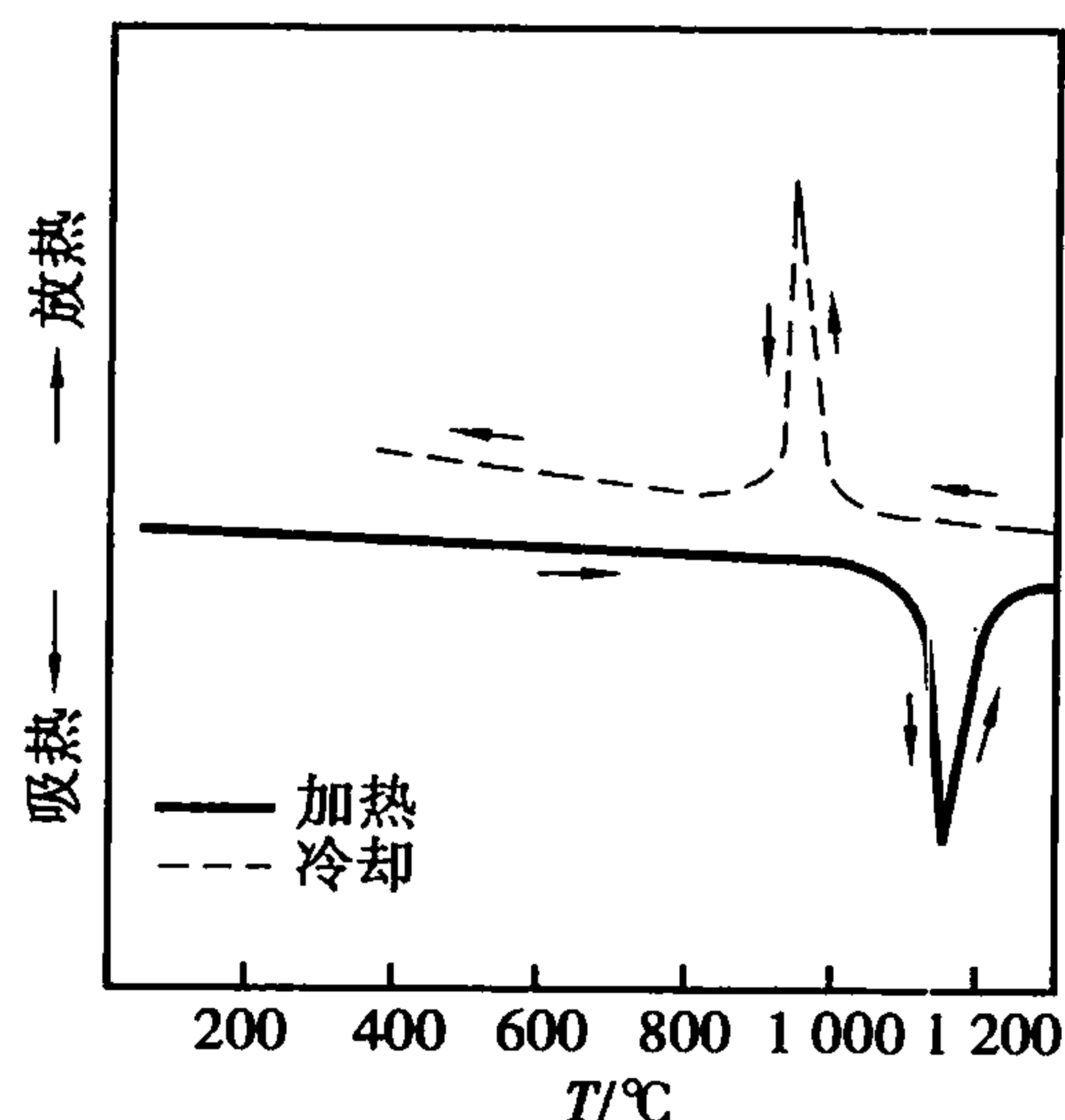


图 7.5  $\text{ZrO}_2$  的差热曲线

一般下列几种情况会产生吸热效应:①矿物受热分解放出二氧化碳、水蒸气或其他气体;②由晶态转变成熔融态;③从低温相转变成高温相的可逆多晶转变等。

以系统的温度为横坐标,检流计读数为纵坐标,可以作出差热曲线(DTA 曲线)。在试样没有热效应时,曲线是平直形状;在有热效应时,曲线上则有谷(吸热峰)和峰(放热峰)出现。根据差热曲线上吸热峰和放热峰的位置,可以判断试样中相变发生的温度。如图 7.5 为  $\text{ZrO}_2$  的差热曲线。

用差热分析法测定热效应时,加热升温速度要适当,以保证结果的准确性。此外还要注意试样的形状和质量、粉料的颗粒度等。差热分析不仅可以用来准确地测出物质的相变温度,而且也可用来鉴定未知矿物,因为每一矿物都具有一定的差热分析特征曲线。

### (3) 热膨胀曲线法

材料在相变时常伴随着体积变化(或长度变化)。如果测量试样长度  $L$  随温度变化的膨

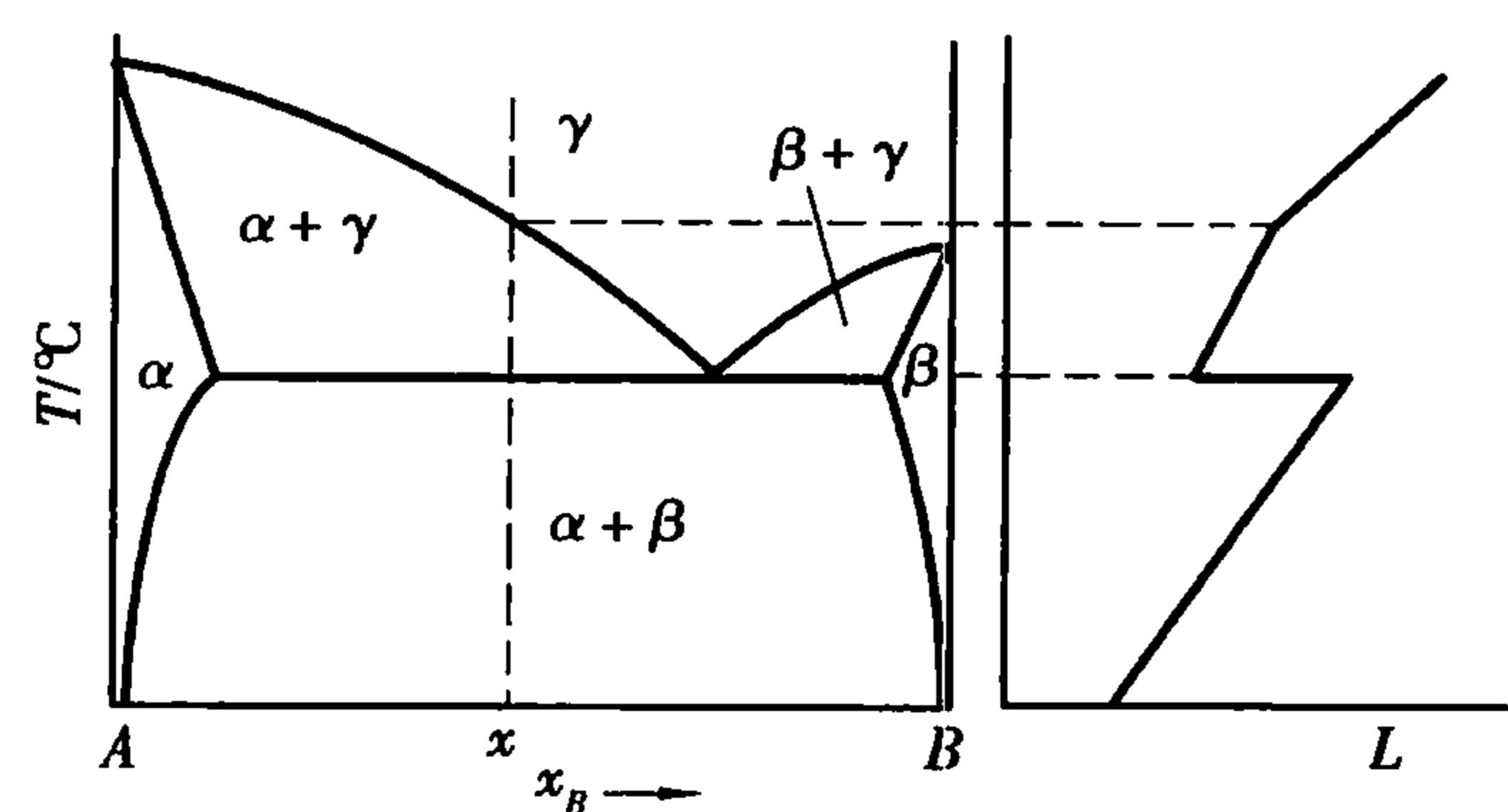


图 7.6 由热膨胀曲线测定相图示意图

胀曲线,就可以通过曲线上的转折点找到相应的相变点,如图 7.6 所示。若测得一系列不同组成试样的膨胀曲线,就可以根据曲线转折点找到相图上一系列相应点,把相图上同类型的点连接起来就得到相图。

用热膨胀法研究相平衡时常出现过冷却和过热现象,因此一般采用低速率加热或冷却以减小误差。用膨胀曲线测定固态相区的界限,特别是测定固态相变效果较好,所以常和差热分析法配合起来使用。

(4) 电阻率(或电导率)法

物质在不同温度下的电阻率(或电导率)是不同的,在相变前后,物质的电阻率或电导率随温度变化的规律不同。根据这个特点,测定不同配比试样的电阻率  $\rho$  随温度变化的曲线。然后根据曲线上转折点找出相图中对应点,如图 7.7 所示。

总之,动态法研究相图,方法简单又不要求复杂设备,相变时伴随的各种性能变化参数均可用来测绘相图。此法的缺点是对黏度大的材料很难达到平衡状态,因此存在较大误差。其次此法只能确定相变温度,对于相变物质的种类和数量不能确定。因此在实际工作中常配合其他研究方法来测绘相图,而不是单独使用。

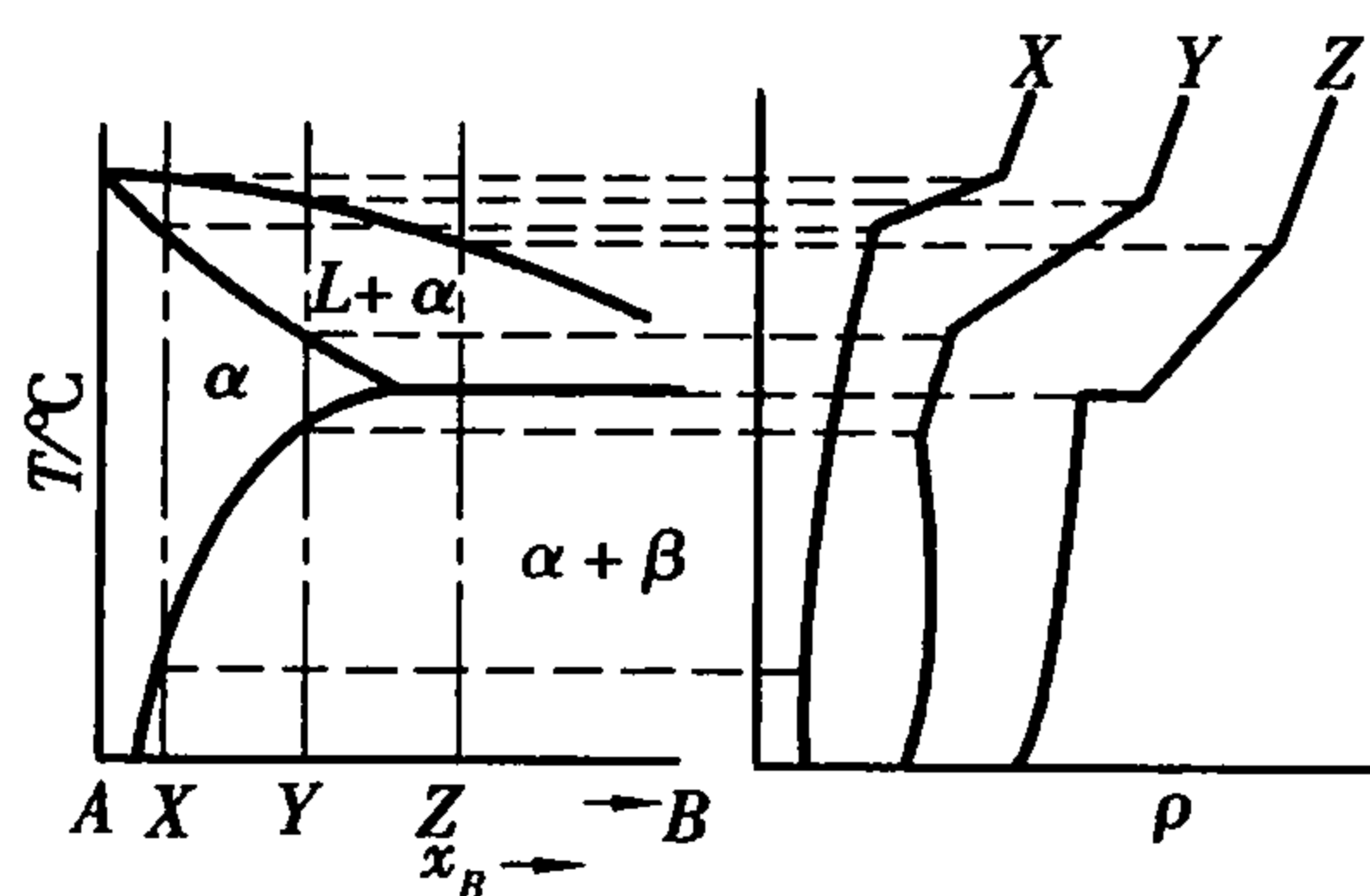


图 7.7 用电阻率随温度变化曲线测定相图

7.2.2 静态法(即淬冷法)

在相变速度很慢或有相变滞后现象产生时,应用动态法常常不易准确测定出真实的相变温度,而产生严重的误差。在这种情况下,用静态法(即淬冷法)则可以有效地克服这种困难。

淬冷法装置示意图如图 7.8 所示。其原理是将选定的不同组成的试样长时间地在一系列预定的温度下加热保温,使它们达到预定温度下的平衡状态,然后,把试样迅速投入水浴(油浴或汞浴)中淬冷,由于相变来不及进行,因而冷却后的试样就保存了高温下的平衡状态。把所得的淬冷试样进行显微镜或 X 射线物相分析,就可以确定相的数目及其性质随组成、淬冷温度而改变的关系。将测定结果记入相图中的相应位置,即可绘制出相图 7.9。在不同温度下进行一系列的测定,即可确定结晶开始温度和结晶结束温度,以及多晶转变等的相变温度。

由于淬冷法是同一组成的试样在不同温度下进行试验,样品的均匀性对试验的准确性影响较大。试验前按照规定至少进行 3 次熔融磨细的工序,并规定试样重量,一般取 0.1 ~ 0.2 g,最少可减至 0.01 ~ 0.02 g,用量越少越易淬冷。有些正硅酸盐,由于结晶速度很快,即使试样用量很少,还是不大容易得到满意的结果。

淬冷法确定相变温度的准确度相当高,但必须经过一系列的试验,先由温度间隔范围较宽试验起,然后在相变点附近逐步缩小试验温度间隔,从而得到精确的结果。此外,除了以同一组成的物质在不同温度下做试验外,还应该取不同组成的物质在同一温度下做试验,因而此法的工作量相当大。

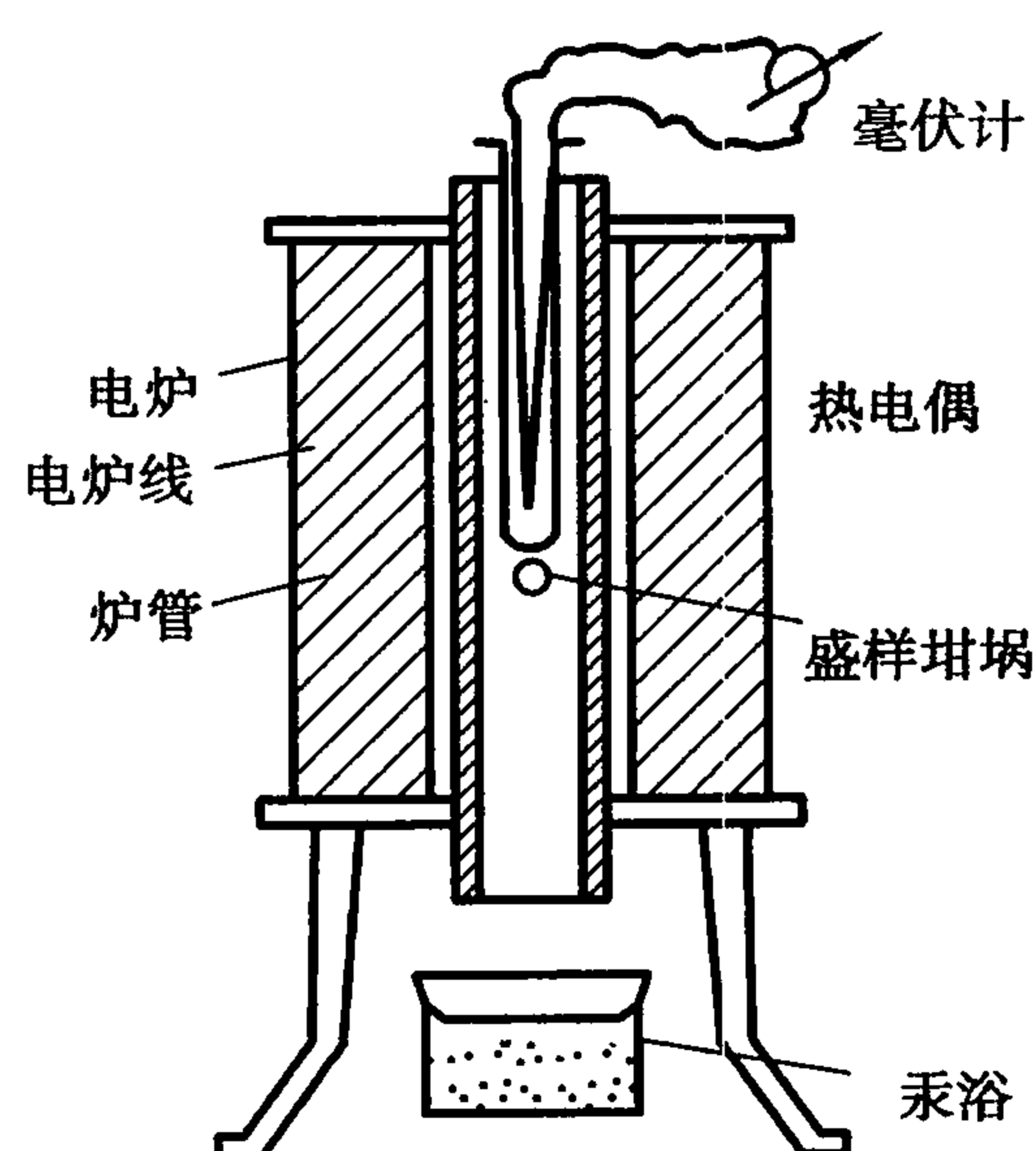


图 7.8 淬冷法装置示意图

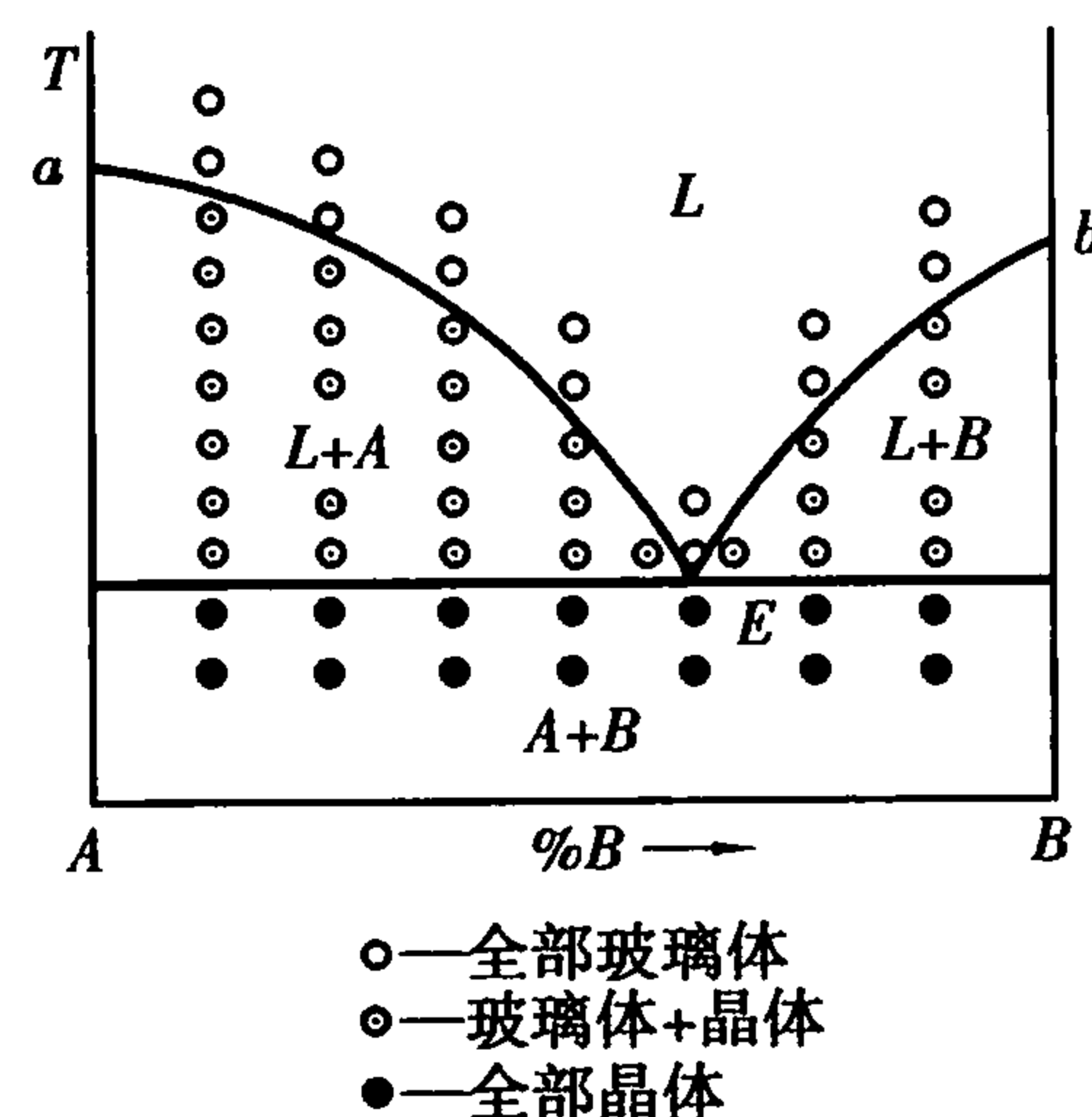


图 7.9 淬冷法测定相图示意图

淬冷过程中能否很好地保存高温下的状态,往往成为试验是否成功的关键。近年来,由于实验技术的迅速发展,已经能用高温 X 射线衍射仪、高温显微镜以及其他高温技术直接研究高温下的相平衡关系。这大大促进了相平衡的研究,提高了相图的准确性和可能性。

### 7.3 单元系统

单元系统相图是了解纯物质和学习相图的基础。在单元系统中所研究的对象只有一种纯物质,即独立组分数  $C = 1$ , 根据相律:

$$F = C - P + 2 = 3 - P$$

当  $P_{\min} = 1$  时,  $F_{\max} = 2$ ; 当  $F_{\min} = 0$  时,  $P_{\max} = 3$ 。可见,单元系统中的平衡共存的相数最多不超过 3; 在三相平衡共存时系统是无变量的。因为系统中的相数不可能少于 1 个,所以单元系统的最大自由度是 2。

由于单元系统各相中,只有一种纯物质,组成是不变的,所以自由度数为 2,表明了这两个独立变量是温度和压力。如果把这两个变量确定下来,系统的状态就可以完全确定。因此,可以用温度和压力为坐标作平面图 ( $P$ - $T$  图) 来表示单元系统的相图。由于相图上的每一个点都对应着系统的某一个状态,因此相图上的每一个点常称为状态点。

#### 7.3.1 单元系统相图的基本原理

##### (1) 具有多晶转变的单元系统相图

图 7.10 为单元系统相图的一种类型,是某物质多晶转变的相图。该类相图,是无机非金属材料相图中常见的。每一种晶型在相图上都有它自己的相区,图中也表示了若干划分这些相区的单变量平衡曲线和三相点。凡是稳定的相平衡在相图上都用实线表示,而虚线则表示介稳相平衡。

图 7.10 的实线表示了该系统的稳定相平衡。在固态时该系统有两种晶型 II 和 I, II 晶型在较高的温度范围内稳定,称为高温稳定型; I 晶型在较低的温度范围内稳定,称为低温稳定型。此外,还有液相和气相。每个相都有各自的相区,  $FCD$  是液相区;  $ABE$  是 I 晶型相区;  $EB$ - $CF$  是 II 晶型的相区,在  $ABCD$  下方是气相相区。在这些单相区内,  $P = 1$ ,  $F = 3 - P = 2$ , 即温度



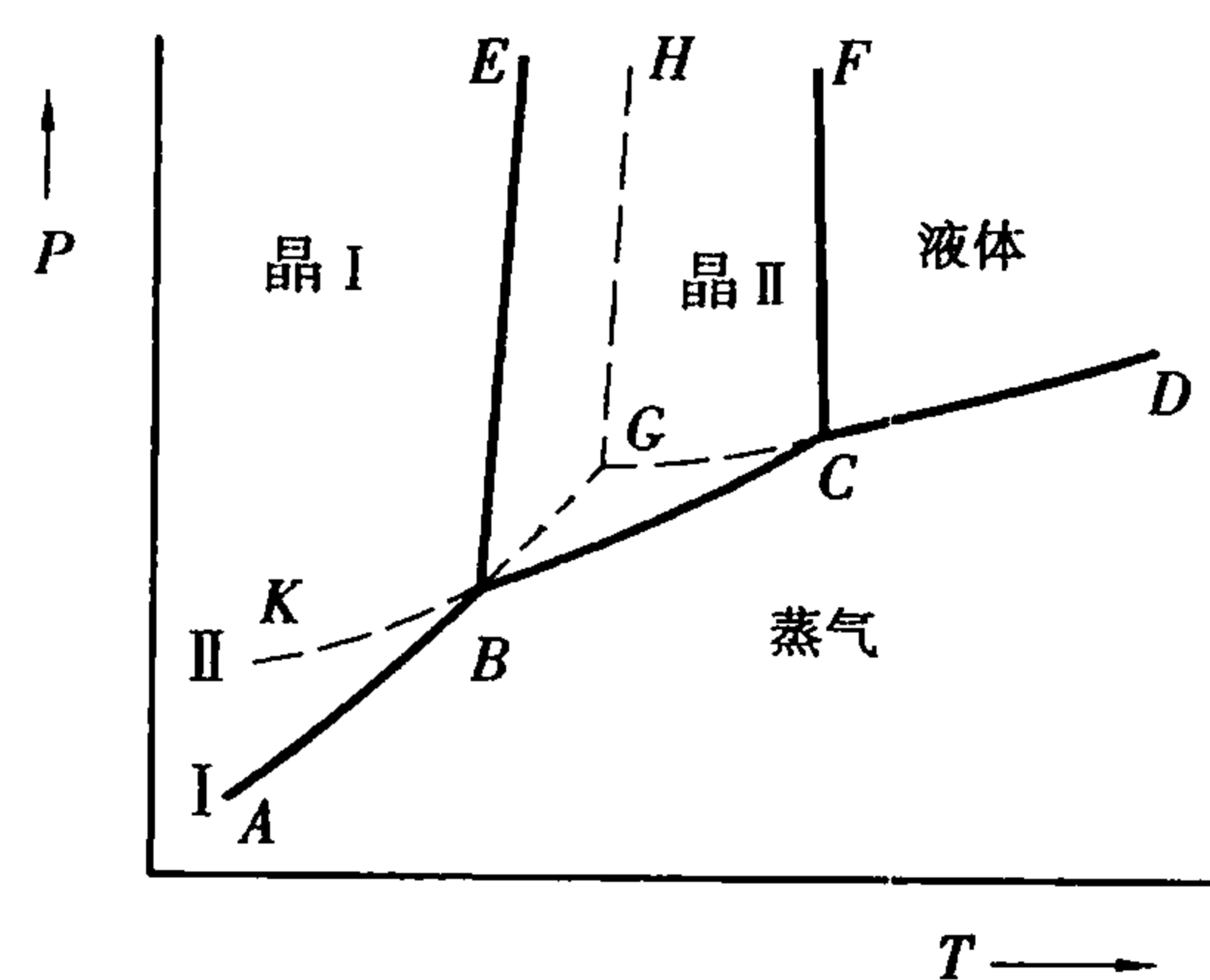


图 7.10 单元系统的  $P$ - $T$  相图

和压力均可自由改变。

划分上述相区的曲线是两相平衡共存的单变量平衡曲线。在  $AB$  线上 I 晶型与气相两相平衡共存,是 I 晶型的升华曲线; $BC$  线上 II 晶型与气相两相平衡共存,是 II 晶型的升华曲线; $CD$  线上液相与气相两相平衡共存,是液相的蒸发曲线; $BE$  线上 II 晶型与 I 晶型两相平衡共存,是两种晶型之间的多晶转变曲线; $CF$  线上 II 晶型与液相两相平衡共存,是 II 晶型的熔融曲线。由于在这些线上是两相平衡共存, $P=2, F=3-P=1$ ,所以在温度和应力两个变量中只有一个是独立可变的。

图 7.10 中有两个三相平衡共存点  $B$  和  $C$ 。在  $B$  点上是 II 晶型、I 晶型和气相三相平衡共存,是多晶转变点;在  $C$  点上是 II 晶型、液相和气相三相平衡共存,是 II 晶型的熔点。因为  $P=3$ ,所以  $F=0$ ,故单元系统中的三相点是无变量点。即要维持三相平衡共存,必须严格保持温度和压力不变,否则就会有相的消失。

图 7.10 中的虚线表示了该系统的介稳相平衡。当系统处于能从一个相转变为另一相的条件下,由于某种原因(例如快速加热或快速冷却),这种转变并不发生,而出现了延滞转变现象,从而使某一相在它稳定存在的范围之外并不转变成新条件下的稳定相,而继续保持了原有状态,这样的相称为介稳相。 $KBE$  是过冷 II 晶型的介稳相区; $EBGH$  是过热 I 晶型的介稳相区; $HGCF$  是过冷液体的介稳相区; $ABK$  和  $BCG$  是过冷蒸气的介稳相区。各介稳相区是由介稳单变量曲线划分开的。各单变量曲线中, $KB$  是过冷 II 晶型的升华曲线; $BG$  是过热 I 晶型的升华曲线; $GC$  是过冷液相的蒸发曲线; $GH$  是过热 I 晶型的熔融曲线。 $G$  点是过热 I 晶型、过冷液相和过冷蒸气三相介稳平衡共存的三相点,在这点上过热 I 晶型与过冷液相蒸气压相等,因此这点实际是过热 I 晶型的熔点。

上述这些过热晶体、过冷晶体或过冷液相都是介稳相。这里介稳包含了两方面的含义:一方面在新条件下的介稳相只要有适当控制条件可以长时间存在而不发生相变;另一方面,介稳相与相应条件下的稳定相相比含有较高的能量,因此,其存在着自发转变成稳定相的趋势,而这种转变是不可逆的。

(2) 多晶转变中的可逆和不可逆

从热力学观点来看,多晶转变可分为可逆的(双向的)转变和不可逆的(单向的)转变两种类型。

图 7.10 即为具有可逆多晶转变物质的单元系统相图。现再将这种类型的相图表示于图 7.11 中,以便分析。

图 7.11 中点  $A$  是过热的晶型 I 的蒸气压曲线与过冷液相的蒸气压曲线的交点。因此,如图所示,相应不同压力条件下,点  $A$  即相当于晶型 I 的熔点,点  $B$  即为晶型 II 的熔点,点  $C$  为晶型 I 转变为晶型 II 的转变点,忽略压力对熔点和转变点的影响,将晶型 I 加热到  $T_c$  时,即将转变为晶型 II;而从高温冷却时,晶型 II 又可在  $T_c$  转变为晶型 I。若晶型 I 转变为晶型 II 后再继续升高温度到  $T_b$  以上时,晶相将消失变为熔体。可表示为



由上述可知,晶型 I 和晶型 II 都各有它们的稳定存在温度范围,那么在某指定温度下又如



何判断哪个晶型是稳定的？这可从同一温度下蒸气压的大小决定：只有蒸气压较小的那个晶型才是稳定的，而蒸气压较大的晶型是介稳的。由图 7.11 可知，当温度高于  $T_C$  时晶型 I 是介稳的（此时晶型 I 的蒸气压曲线为虚线），而在低于  $T_C$  时晶型 II 是介稳的。按照热力学的自由焓变化规律，介稳的晶型可以自发地转变为稳定的晶型。

对于这类的相图有这样的特点：多晶转变的温度低于两种晶型的熔点。

$\text{SiO}_2$  的各种变体之间的转变大部分属于这种类型。但是， $\beta\text{-C}_2\text{S}$  和  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  之间则不能发生可逆的转变，只能  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  转变为  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ，而  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  不能直接转变为  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ，这称为不可逆的多晶转变。

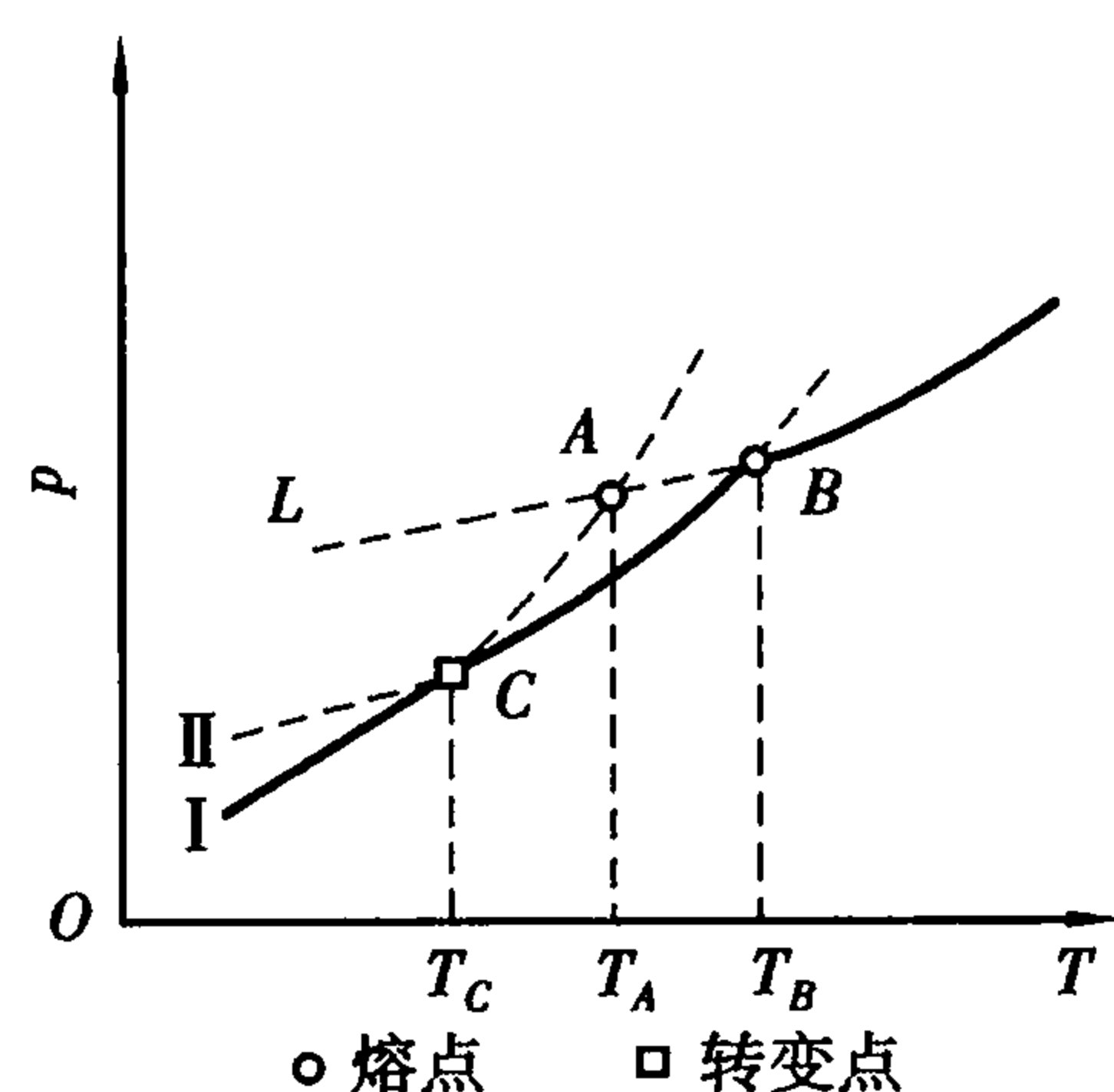


图 7.11 具有可逆多晶转变的单元系统相图

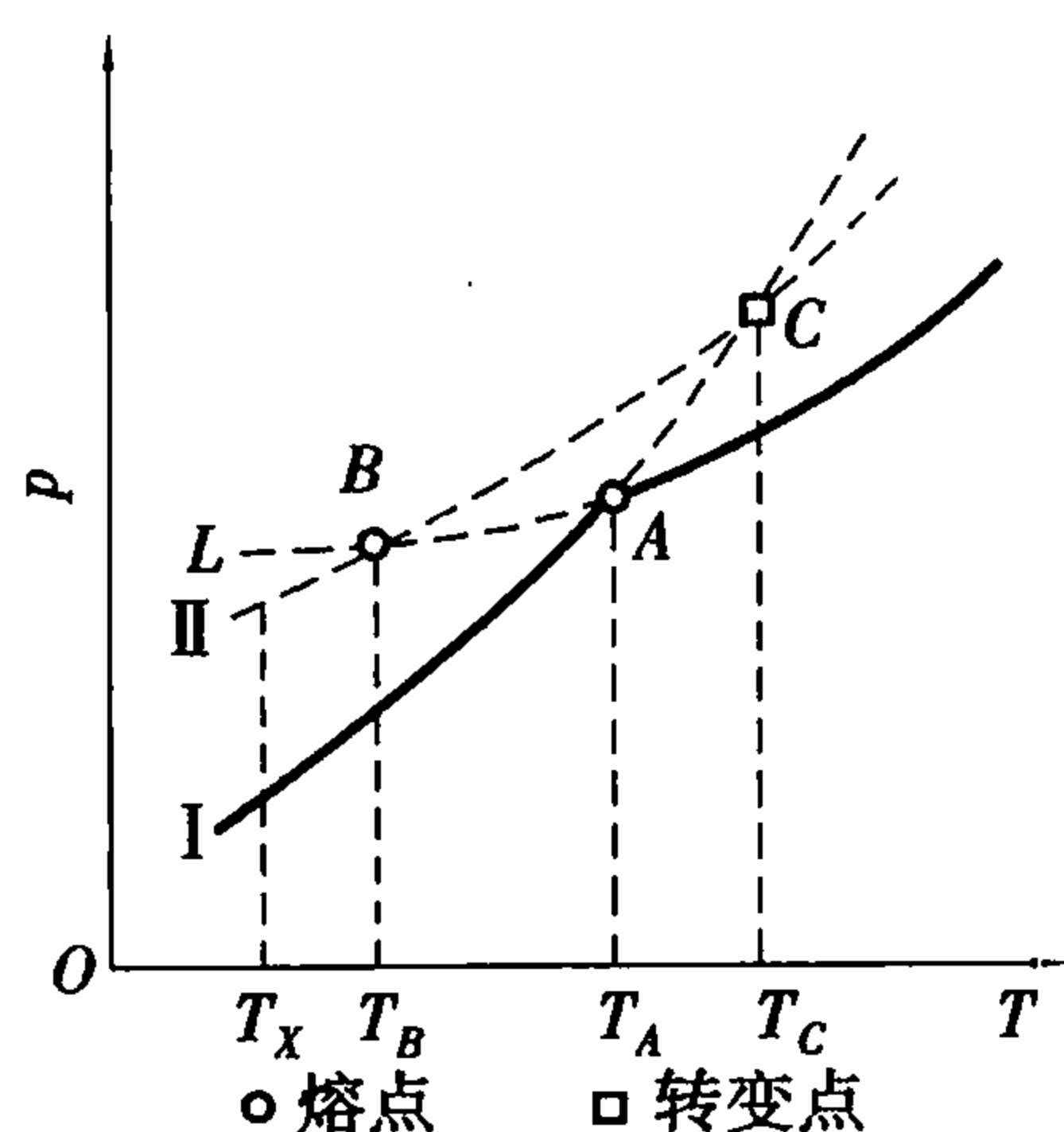
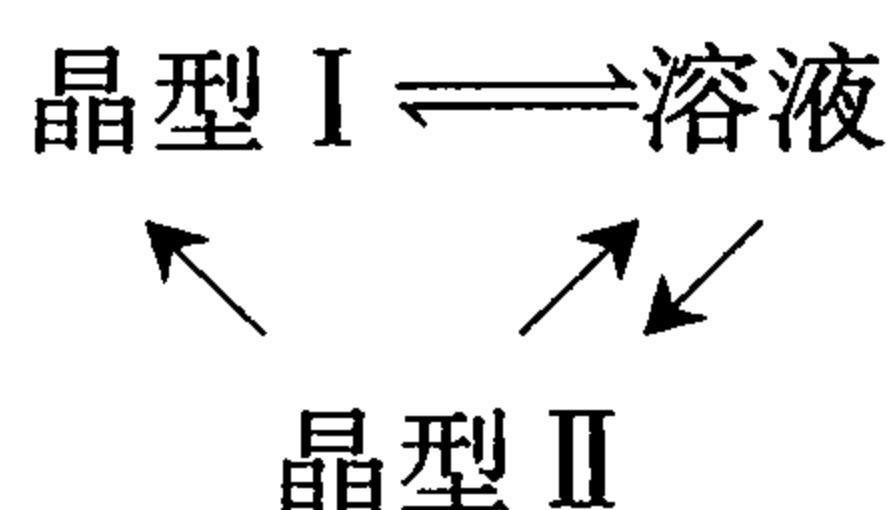


图 7.12 具有不可逆多晶转变的单元系统相图

如图 7.12 是具有不可逆多晶转变物质的单元系统相图。在相应的不同压力条件下，图中点 A 是晶型 I 的熔点，点 B 是晶型 II 的熔点，点 C 是多晶转变点，然而这个三相点实际上是得不到的，因为晶体不能过热至超过其熔点。

由图 7.12 可见，晶型 II 的蒸气压不论在高温或低温阶段都高于晶型 I 的，因此，晶型 II 始终处于介稳状态，随时都有转变为晶型 I 的倾向。要想获得晶型 II，必须将晶型 I 熔融，然后使它过冷，而不能由直接加热晶型 I 来得到，可表示为



可以看出，这类相图的特点是：多晶转变的温度高于两种晶型的熔点。

实践证明，虽然系统处于介稳状态时能量比较高，但是由稳定状态转变为稳定状态的过程不是直接完成的，它先是依次经过中间的介稳状态，最后才变为该温度下的稳定状态。这个规律被称为阶段转变定律。例如，在图 7.12 中选择某个任意的温度  $T_x$ ，在此温度时，真正稳定的应该具有最小蒸气压的晶型 I，但是在  $T_x$  温度结晶时，并不是从过冷液相中直接结晶出晶型 I，而是先结晶出处于介稳状态的晶型 II，最后才由晶型 II 转变成相同温度下的稳定晶型 I。如果晶型 II 变成晶型 I 的速度很快，则立即形成真正稳定的晶型 I。反之，如果晶型 II 变成晶型 I 的转变速度很慢，则晶型 II 来不及在冷却速度很快的过程中转变成晶型 I 而被过冷，并在常温下保持在介稳状态。这就是在硅砖中常含有鳞石英和方石英、在硅酸盐水泥熟料中常含有  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  等介稳相的原因。

### 7.3.2 专业单元系统相图

#### (1) $\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{SiO}_2$  在加热或冷却过程中具有复杂的多晶转变现象。如图 7.13 所示， $\text{SiO}_2$  相图示出了各种变体的稳定范围以及它们之间的晶型转化关系。 $\text{SiO}_2$  各变体及熔体的饱和蒸气压极小（ $T=2000\text{K}$  时， $P$  约  $10^{-7}\text{ MPa}$ ），相图上的纵坐标是有意放大的，仅表示在温度变化时压力变

化的趋势。

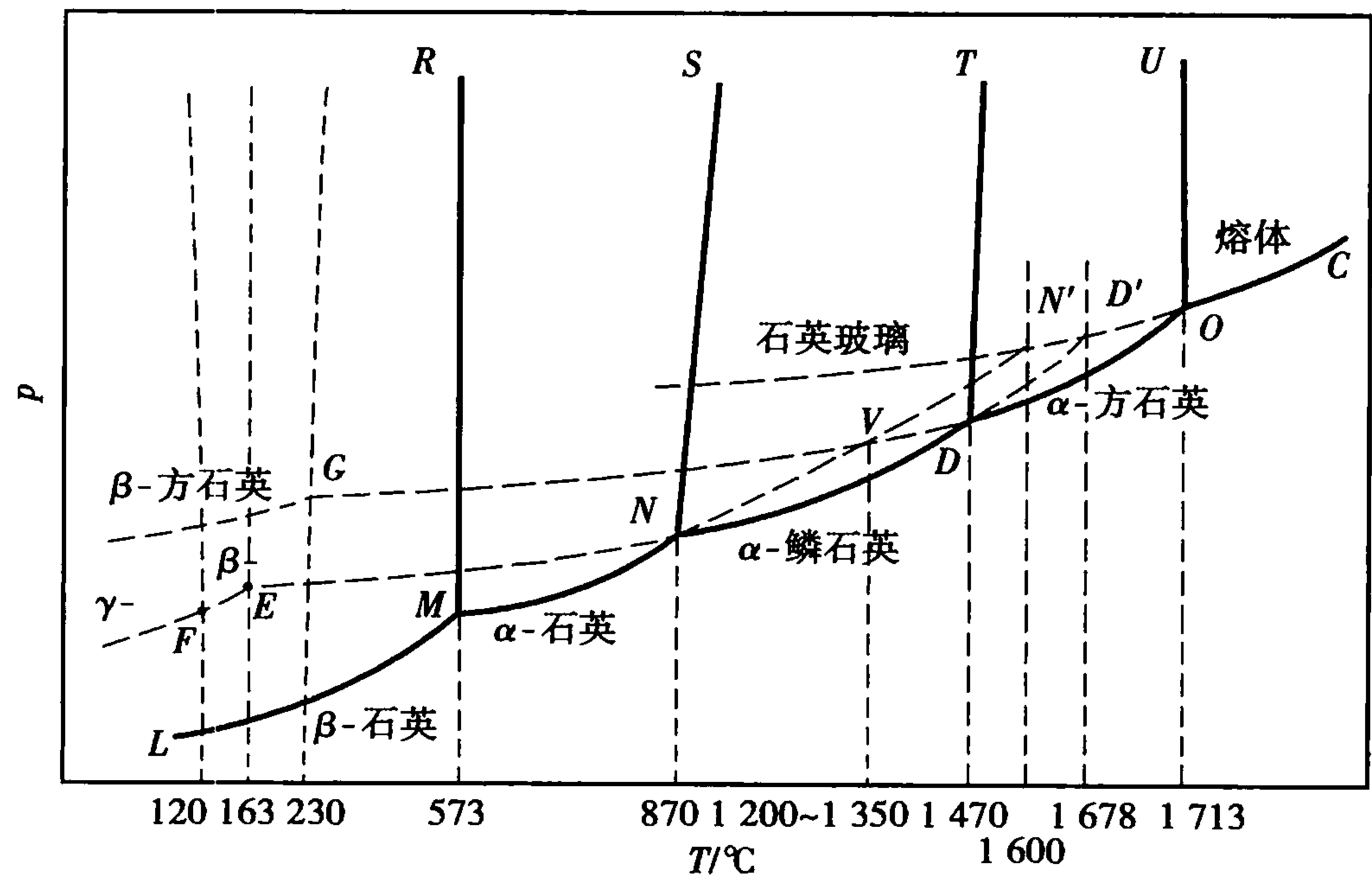


图 7.13 SiO<sub>2</sub> 相图

图上的实线表示稳定的平衡状态,虚线表示介稳的平衡状态,这常常是由于过热、过冷引起的。实线部分把全图划分为  $\beta$ -石英,  $\alpha$ -石英,  $\alpha$ -鳞石英,  $\alpha$ -方石英,  $\text{SiO}_2$  高温熔体及  $\text{SiO}_2$  蒸气 6 个热力学稳定态存在的相区,两相之间的界线代表了系统中的两相平衡状态。 $MR$ ,  $NS$ ,  $DT$  是晶型转变线,反映了相应的两种变体之间的平衡共存。每三个相区汇聚的一点都是三相点,表示三相平衡共存,图中共有 4 个。

从相图上还可以看出:只要较快的加热或冷却,就会产生相图上用虚线表示的介稳态,如  $\alpha$ -石英加热速度不够慢,就可能成为  $\alpha$ -石英的过热晶体,该晶体一直到 1 600  $^{\circ}\text{C}$  才会直接熔融为过冷的  $\text{SiO}_2$  熔体,所以,  $NN'$  实际上是过热  $\alpha$ -石英的饱和蒸气压曲线。相应的,  $DD'$  和  $ON'$  分别为过热  $\alpha$ -鳞石英、过冷  $\text{SiO}_2$  熔体的饱和蒸气压曲线。

$\beta$ -石英在 573  $^{\circ}\text{C}$  时,快速转变成  $\alpha$ -石英,一般不会出现过热、过冷现象,  $\alpha$ -石英过热时沿着虚线在 1 600  $^{\circ}\text{C}$  熔融;低温形态  $\beta$ -鳞石英,  $\gamma$ -鳞石英虽然处于介稳状态,但由于它们转变为稳定状态的速度较慢,因此能长期保持自己的形态;  $\alpha$ -方石英易过冷到  $G$  点(230  $^{\circ}\text{C}$ )成  $\beta$ -方石英,  $\text{SiO}_2$  熔体易过冷成石英玻璃,石英玻璃仍能长期存在,但在高温下持续加热也会析晶。

由于晶体结构上的差异较大,  $\text{SiO}_2$  各变体之间转变可分为两种情况:①  $\alpha$ -石英,  $\alpha$ -鳞石英与  $\alpha$ -方石英之间的晶型转变困难,通常称为一级变体间的转变,它们同属高温稳定  $\alpha$ -晶型,它们之间转变速度很慢。② 石英、鳞石英与方石英的  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  型之间的转变则称为二级变体间的转变,它们之间转变速度较快。

通过对相图的分析可知:介稳态处于一种较高的能量状态,它有自发转变为热力学稳定态的趋势,而处于较低能量状态的热力学稳定态则不可能自发转变为介稳态。通过理论和实践可证明:在给定温度范围内,具有最小蒸气压的相一定是最稳定的相,而两个相如果处于平衡状态,其蒸气压必定相等。

因为石英是硅酸盐工业上应用十分广泛的一种原料,所以  $\text{SiO}_2$  相图在实际生产上有着重要的实用意义,现以耐火材料硅砖的生产、使用以及压电材料制备作为例子加以说明。硅砖是由天然石英或砂岩做原料经高温烧成而成。在石英、鳞石英、方石英三种变体的高低温型转变中(即  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  二级变体之间的转变),方石英体积变化最大(2.8%),石英次之(0.82%),而鳞

石英最小(0.2%)。因此为了获得稳定的致密硅砖制品,我们希望硅砖中鳞石英含量越多越好,而方石英的含量越少越好。此时,根据 SiO<sub>2</sub> 相图我们可以制定合理的烧成温度和烧成制度。比如在接近 β-石英转变为 α-石英的温度范围(573 ℃)和 α-石英转变为介稳的 α-方石英的温度范围(1 200 ~ 1 350 ℃)等,谨慎控制升温和降温速度可防止硅砖制品爆裂。此外,为了促使介稳的 α-方石英转变为稳定态的 α-鳞石英,在实际生产中可以加入少量矿化剂,如 Fe, Mn, Ca 的氧化物,使它们在 1 000 ℃左右可以产生一定量的液相,α-石英和 α-方石英在此液相中的溶解度大,而 α-鳞石英在其中的溶解度小,因而 α-石英和 α-方石英不断溶解,而 α-鳞石英不断从液相中析出。而且一定量的液相生成,能缓解由于 α-石英转化为介稳态的 α-方石英时巨大的体积膨胀在坯体内所产生的应力。

SiO<sub>2</sub> 相图的实用意义还表现在对压电材料的制备有一定的指导作用。在 32 个点群中,有对称中心的没有压电性,而没有对称中心的有压电性,在 SiO<sub>2</sub> 的 7 种晶型里,α-方石英有对称中心,而 β-石英没有对称中心,因而 β-石英具有压电性。

制备 SiO<sub>2</sub> 单晶可采用一种方法,即将 SiO<sub>2</sub> 熔融,在 1 713 ℃ 附近籽晶提拉,根据相图,此时得到的肯定是 α-方石英。经过冷却降温,则最终产物是 β-方石英。但由于 α-方石英到 β-方石英的转变过程伴随有较大体积变化(ΔV = 2.8%)在降温过程极易开裂,所以此法不恰当。另一种方法即水热合成法。示意图见 7.14,将石英的籽晶挂在高压釜(其内压力是 40 530 kPa 并充有稀 NaHCO<sub>3</sub> 溶液)上端维持温度在 380 ℃ 左右,底部是无定形 SiO<sub>2</sub> 碎块,维持温度在 400 ℃ 左右。由于底部温度高又是无定形 SiO<sub>2</sub> 所以溶解度大,溶解了的 SiO<sub>2</sub> 随着上下温差造成的热对流上升到上部,而由于上部温度低,溶解度减少出现过饱和,于是在籽晶周围生长,长大成一块大的 SiO<sub>2</sub> 单晶。由于温度在 573 ℃ 以下进行(α-石英和 β-石英的转变曲线几乎直立,且向高温方向倾斜)所以生长出的单晶一定是 β-石英,即具有良好压电性而且是常温下热力学最稳定的相。

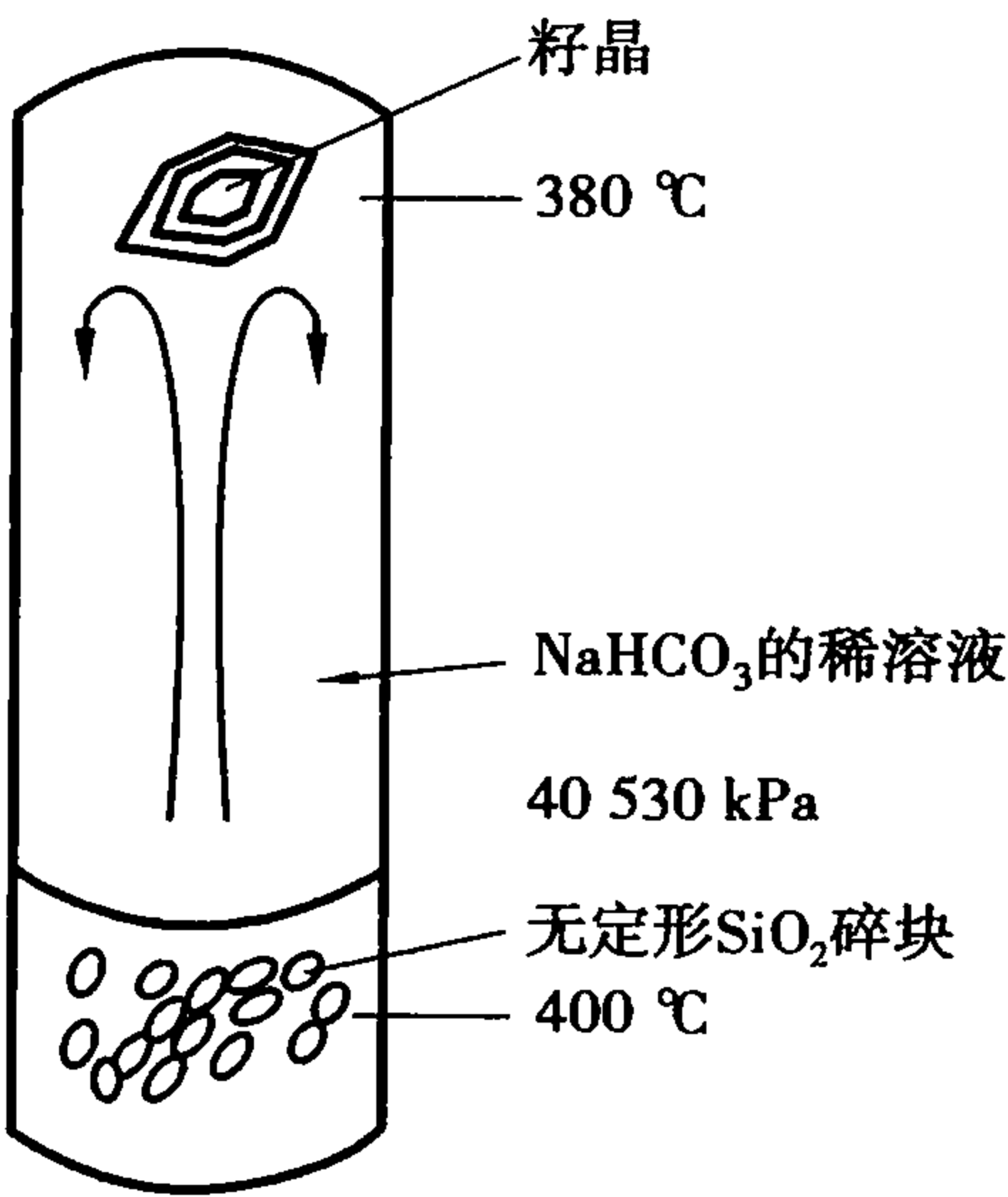
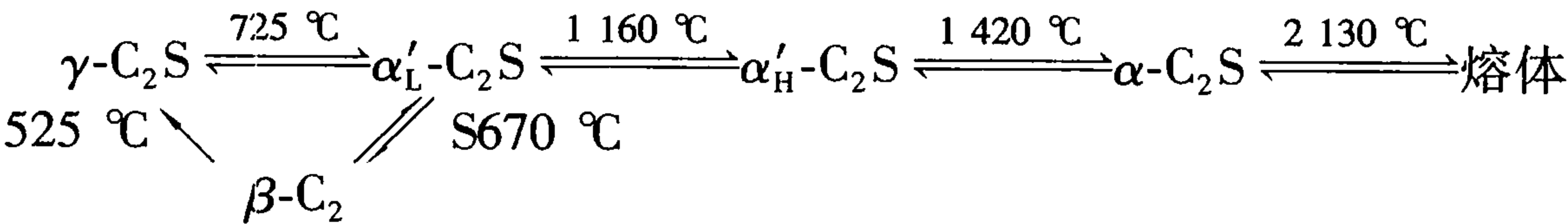


图 7.14 水热合成法制备 SiO<sub>2</sub> 单晶装置示意图

(2) C<sub>2</sub>S 系统相图

如图 7.15 所示为 C<sub>2</sub>S 系统相图。硅酸二钙(2CaO · SiO<sub>2</sub>, 缩写为 C<sub>2</sub>S)是硅酸盐水泥熟料中重要的矿物组成之一。C<sub>2</sub>S 有 α, α<sub>H</sub>, α<sub>L</sub>, β 和 γ 五种晶型。常温下的稳定相是 γ-C<sub>2</sub>S, 介稳相是 β-C<sub>2</sub>S。C<sub>2</sub>S 的各种晶型之间的转变关系如下:



结构和性质方面 α<sub>L</sub>'-C<sub>2</sub>S 与 β-C<sub>2</sub>S 相近, α<sub>L</sub>'-C<sub>2</sub>S 常常转变为 β-C<sub>2</sub>S, 而 β-C<sub>2</sub>S 在 525 ℃ 开始自发转变成 γ-C<sub>2</sub>S, 这一转变是不可逆的。

在水泥熟料中要防止介稳的 β-C<sub>2</sub>S 向稳定的 γ 型转化, 我们希望得到具有胶凝性质的 β-C<sub>2</sub>S。而 β 向 γ 型转变时, 会发生体积膨胀, 导致晶体粉碎, 水泥质量下降。一般采用以下两种措施来抑制 β 向 γ 晶型转变, 一是采用急冷工艺, 以 β 型过冷的介稳状态存下来; 或是采用加入少量稳定剂, 如 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等方法, 使稳定剂进入 β-C<sub>2</sub>S 晶格内, 形成固溶体使其晶

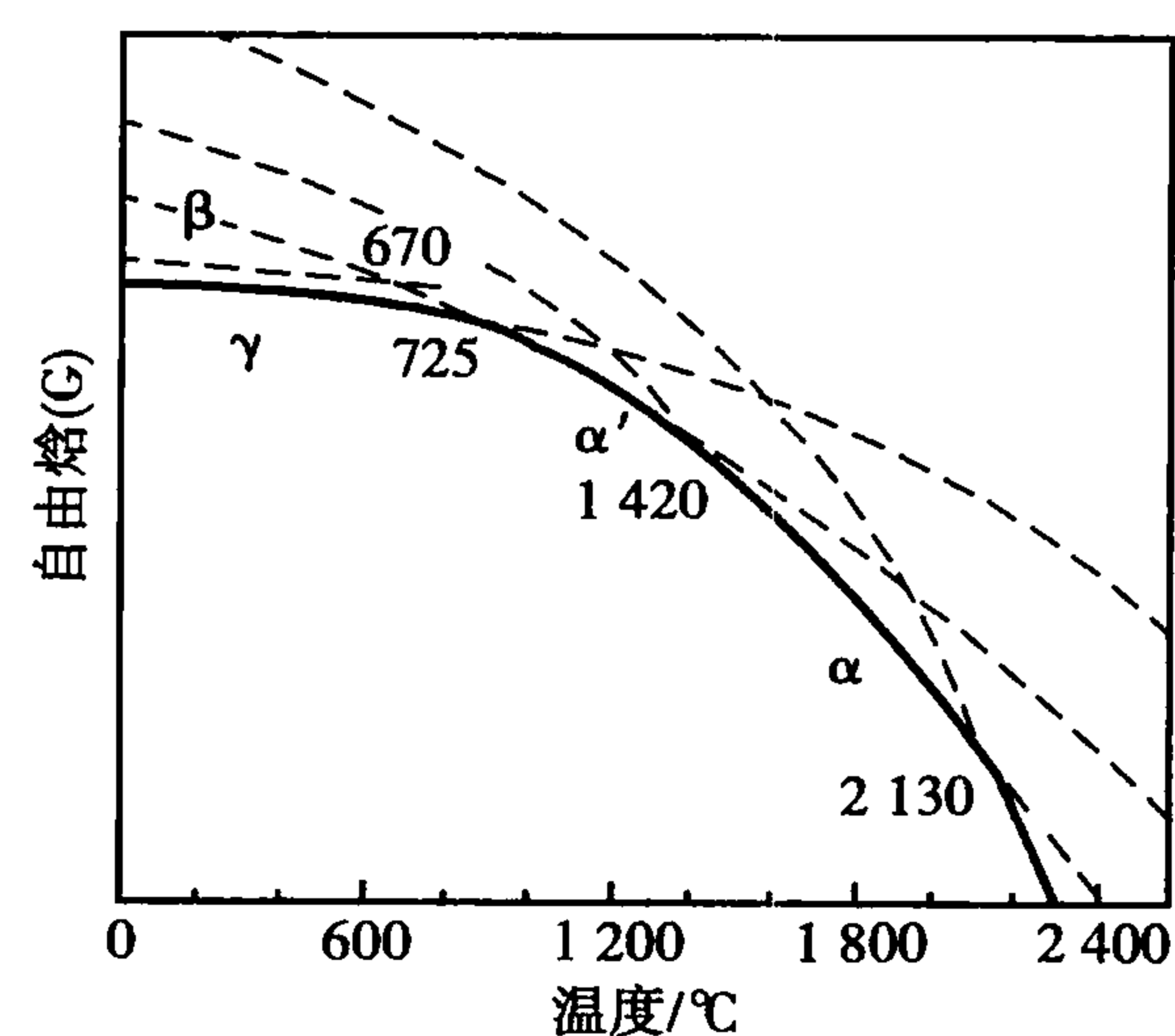


图 7.15 C<sub>2</sub>S 系统相图

格稳定。

(3) ZrO<sub>2</sub> 系统相图

如图 7.16 所示为 ZrO<sub>2</sub> 系统的相图。ZrO<sub>2</sub> 有 3 种晶型：单斜 ZrO<sub>2</sub>、四方 ZrO<sub>2</sub> 和立方 ZrO<sub>2</sub>，它们之间的转变关系如下：

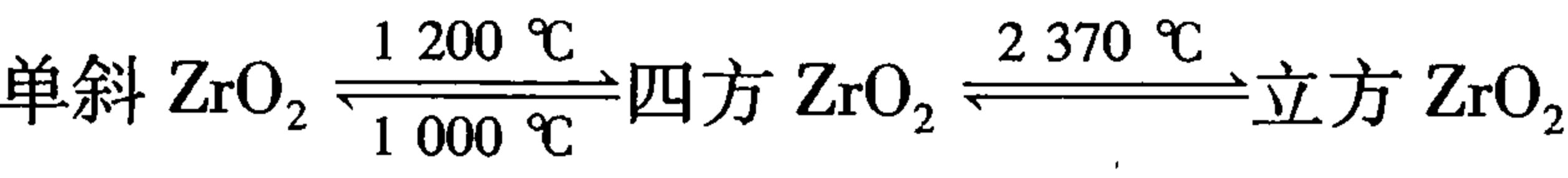


图 7.17 为 ZrO<sub>2</sub> 的热膨胀曲线图，单斜 ZrO<sub>2</sub> 加热到 1 200 °C 转变为四方 ZrO<sub>2</sub>，并伴有 5% 的体积收缩和放热效应，这个过程转变快，而且是可逆的。从图 7.17 和图 7.5 不难看出，在冷却过程中，四方晶型转变为单斜晶型的温度为 1 000 °C 和加热过程中的 1 200 °C 不一致，这种滞后现象大多发生在多晶转变中。

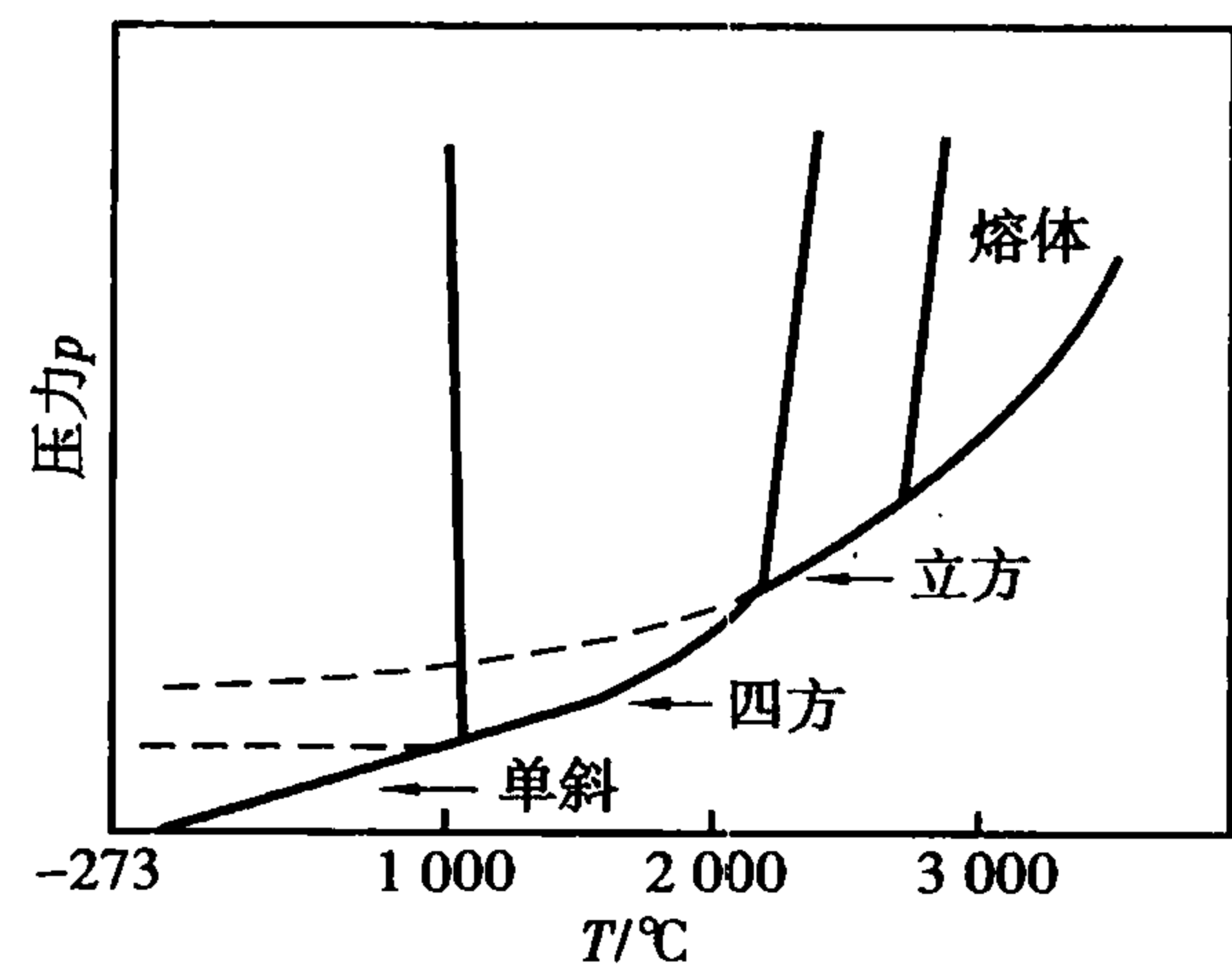


图 7.16 ZrO<sub>2</sub> 系统相图

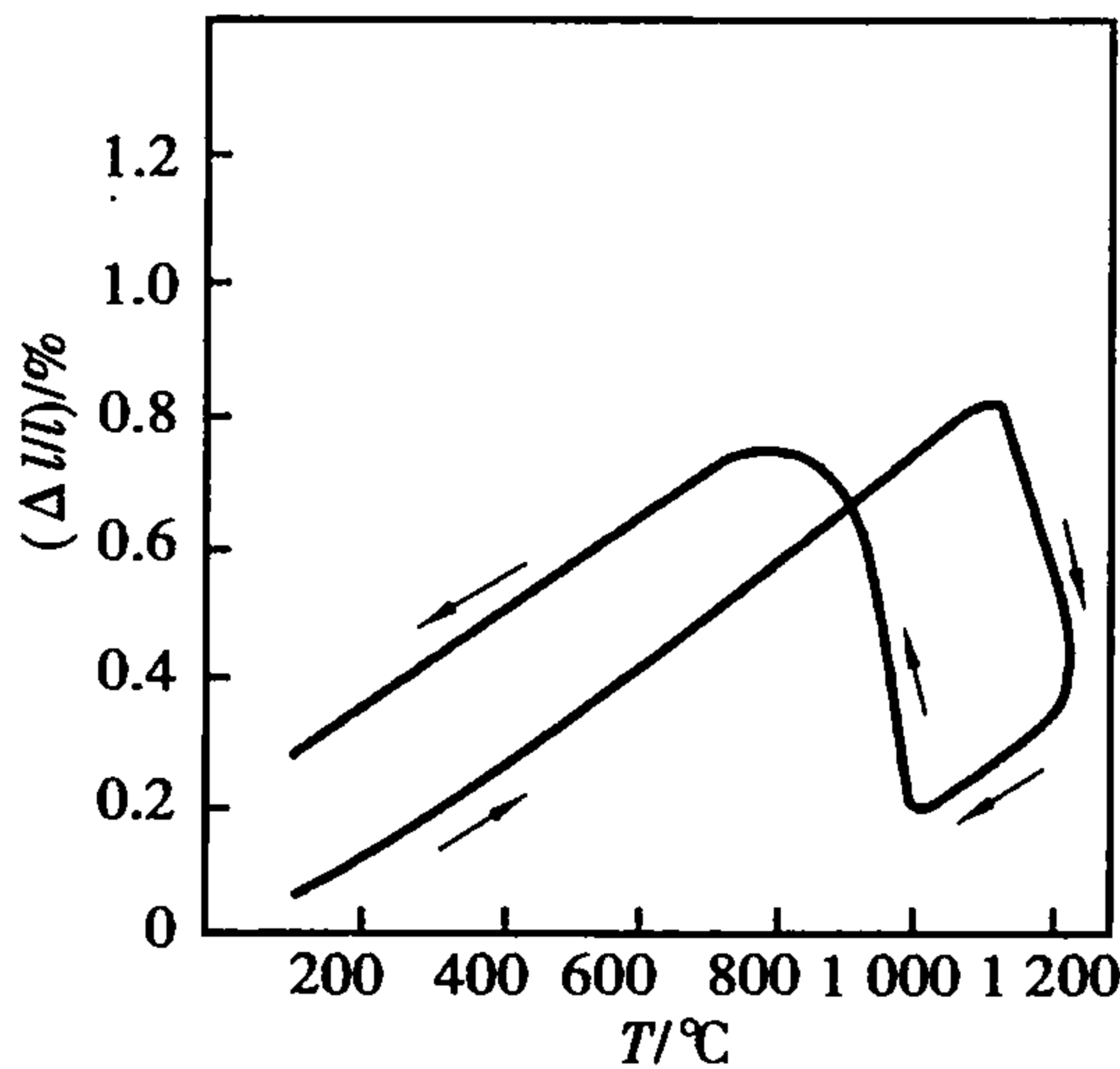


图 7.17 ZrO<sub>2</sub> 的热膨胀曲线

由于在单斜向四方晶型转化的过程中，伴随着一定的体积变化，因此造成在加热或冷却 ZrO<sub>2</sub> 制品过程中会引起开裂，解决此问题的方法通常是向 ZrO<sub>2</sub> 中添加外加物，以稳定立方 ZrO<sub>2</sub>，抑制其晶型转化。通常是加入适量的 CaO 或 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，以抑制制品出现开裂现象。

伴随体积变化的 ZrO<sub>2</sub> 晶型转化还可以应用到陶瓷材料的相变增韧方面。通过添加 CaO 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在高温下合成立方 ZrO<sub>2</sub>，与通过热处理后的微细四方晶混合即所谓的部分稳定立方晶材料。其增韧机理是含有部分四方相 ZrO<sub>2</sub> 的陶瓷在受到外力作用时裂纹尖端附近产生张应力，松弛了四方相 ZrO<sub>2</sub> 所受的压应力，微裂纹表面有一层四方相转变成单斜相。由于体积膨胀导致的压应力抵消了张应力，阻止了进一步相变，使裂纹尖端的能量被吸收，不再扩张到前方的压应力区，裂纹的扩展便停止，从而提高了陶瓷的断裂韧性和强度。

7.4 二元系统

二元系统含有二个组分 ( $C=2$ )。根据相律  $F=C-P+2=4-P$ ，由于所讨论的系统至少应有一个相，所以系统最大自由度数为 3，即独立变量有温度、压力、组分的浓度。通常情况下，对于凝聚系统可以不考虑压力的改变对系统相平衡的影响，此时相律可用  $F=C-P+1$  表



示。即对于二元凝聚系统  $C=2$ , 则相律为  $F=C-P+1=3-P$ 。

可见二元凝聚系统平衡共存的相数最多为 3 个, 最大自由度为 2。两个自由度就是指温度和浓度两个因素。其中两组分浓度只作为一个独立变量。因为知道一个组分的含量, 另一组分也随之确定, 因此二元凝聚系统的相图仍可以用平面图 (即以温度和任意组分浓度  $X$  作坐标的温度-组成图) 来表示。

#### 7.4.1 二元系统的相图类型

二元相图是研究多元系统相平衡的基础。以下是几种主要类型的二元相图和有关规律的简要叙述, 然后再分析较复杂的专业相图。尽管专业相图比较复杂, 但基本上都是不同类型简单相图的组合。

##### (1) 具有一个低共熔点的二元系统相图

此类系统的特点是: 两个组分在液态时能以任意比例互溶, 形成单相溶液; 固相完全不互溶, 两个组分各自从液相分别结晶; 组分间不生成化合物。如图 7.18 所示为最简单的二元系统相图。

图中的  $a$  点是纯组分  $A$  的熔点,  $b$  是纯组分  $B$  的熔点。 $aE$  线是不同组成的高温熔体在冷却过程中开始析出  $A$  晶相的温度连线, 在此线上液相和  $A$  晶相两相平衡共存; 同理,  $bE$  线是不同组成的高温熔体在冷却过程中开始析出  $B$  晶相的温度的连

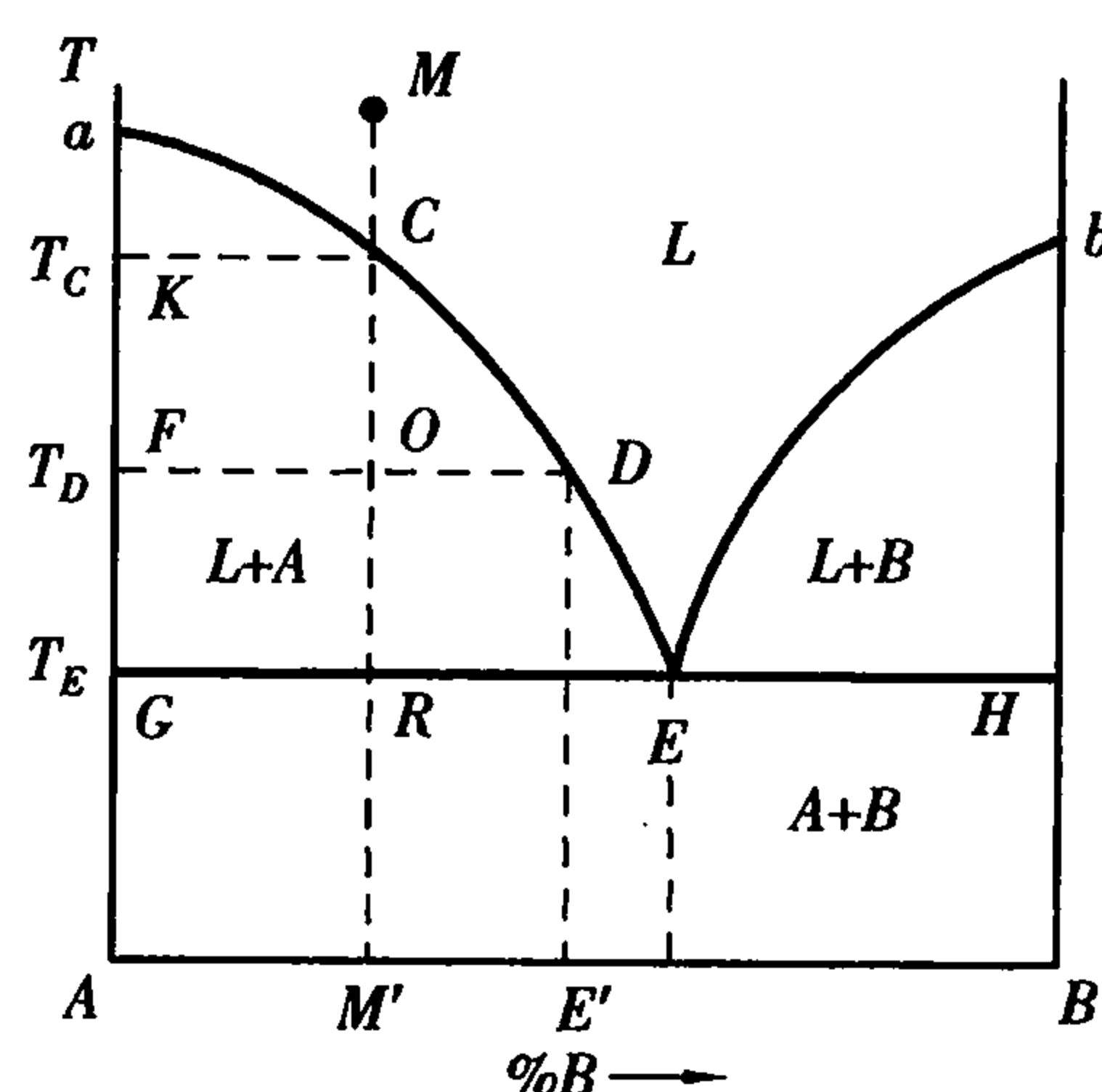


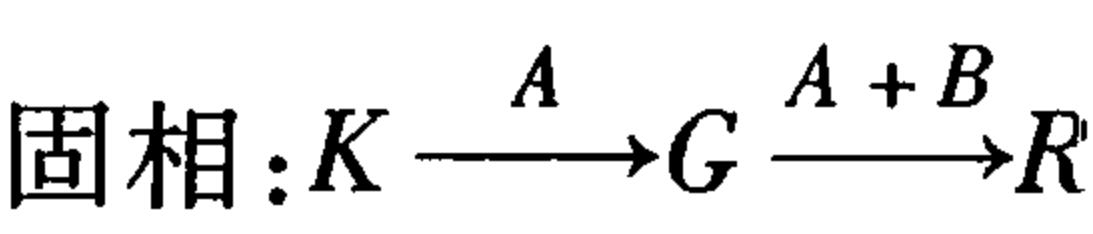
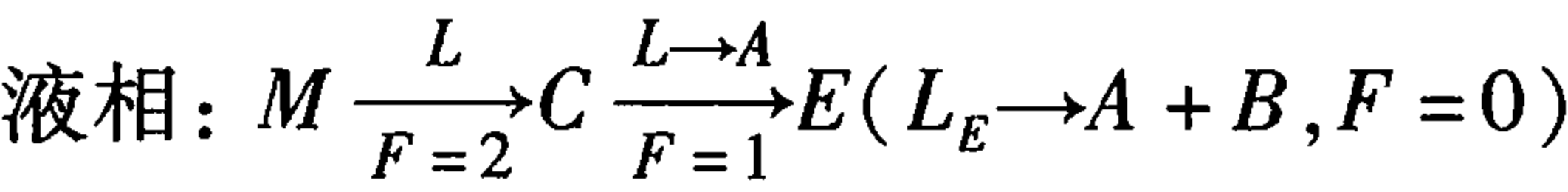
图 7.18 具有一个低共熔点的二元系统相图

线, 该线上液相和  $B$  晶相两相平衡共存。通过  $E$  点的水平线  $GH$  称为固相线, 是不同组成的熔体结晶结束温度的连线。两条液相线和固相线把整个相图划分成四个相区。液相线  $aE, bE$  以上的  $L$  相区是高温熔体的单相区。固相线  $GH$  以下的  $A+B$  相区是由晶体  $A$  和晶体  $B$  组成的二相区。 $aEG$  代表液相与组分  $A$  的晶体平衡共存的二相区 ( $L+A$ ),  $bEH$  则代表液相与组分  $B$  的晶体平衡共存的二相区 ( $L+B$ )。两条液相线与固相线交点  $E$  称为低共熔点。这是系统加热时熔融成液相的最低温度, 在此点析出的固体混合物称为低共熔混合物。在  $E$  点, 相数  $P=3$ , 自由度  $F=0$ , 即系统的温度和液相的组成都不能变, 故  $E$  点是二元无变量点。此点处, 当系统被加热或冷却时, 只能引起液相对固相的比例量增加或减少, 温度和组成没有任何变化。

以组成为  $M'$  的熔体的冷却析晶过程为例。将  $M'$  配料加热到高温熔体的  $M$  点, 因  $M$  处于  $L$  相区, 表明系统中只有单相高温熔体 (液相存在)。将此高温熔体冷却到  $T_c$  温度, 液相开始对组分  $A$  饱和, 从液相中析出第一粒  $A$  晶体, 系统此时从单相平衡状态进入到二相平衡状态。根据相律,  $F=1$ , 即说明为了保持这种二相平衡状态, 在温度和液相组成二者之间只有一个独立变量。实际上  $A$  晶体的析出, 意味着液相必定是  $A$  的饱和溶液, 温度继续下降时, 液相组成必定沿着  $A$  的饱和曲线  $aE$  从  $C$  点向  $E$  点变化, 而不能任意改变。系统冷却到低共熔温度  $T_E$ , 液相组成到达低共熔点  $E$ , 从液相中将同时析出  $A$  晶体和  $B$  晶体, 系统从二相平衡状态进入三相平衡状态。此时系统的  $F=0$ , 系统是无变量的, 因此系统的温度和液相组成都不能改变。此时, 从  $E$  点液相中不断按  $E$  点组成中  $A$  和  $B$  的比例析出  $A$  晶体和  $B$  晶体。当最后一滴液体消失时, 固相组成点到达  $R$  点与系统状态点重合。液相消失, 析晶过程结束。由于系统

中只剩下 A, B 两种晶体,  $P = 2, F = 1$ , 温度又可以继续下降了。

上述析晶过程中固液相点的变化途径常用下列简便表达式表示为



平衡加热熔融过程正好是上述平衡冷却析晶过程的逆过程。当系统升温到  $T_E$  时才出现液相, 液相组成为 E。因  $P = 3, F = 0$ , 系统为无变量, 所以系统的温度维持在  $T_E$  不变, A 和 B 两晶相的量不断减少, E 组成的液相量不断增加。当 B 晶相全部熔融后, 系统中两相平衡共存, 成为单变量, 温度才能继续上升, 此时 A 晶相的量继续减少, 液相组成沿着 aE 线向 a 点变化。当温度到达  $T_C$  时, A 晶相也完全熔融, 系统全部成为熔体。

有时需要计算冷却析晶过程中各相的含量, 这时就要利用杠杆规则。杠杆规则是相图分析中一条重要的规则, 它可以计算在一定条件下, 系统中平衡各相间的数量关系。杠杆规则的含义为, 如果一个相分解为两个相, 则生成的两个相的数量与原始相的组成点到两个新生相的组成点之间的线段成反比。那么能看出, 系统中平衡共存的两相的含量与两相状态点到系统总状态点的距离成反比。即含量越多的相, 其状态点到系统总状态点的距离越近。使用杠杆规则的关键就是要分清系统的总状态点, 呈平衡的两相的状态点, 找准在某一温度下, 它们各自在相图中的位置。

现在我们就可以利用杠杆规则来计算冷却析晶过程中各相的含量。在最简单的二元系统相图中, 从熔体冷却到  $T_D$  时, 系统中 A 晶相和液相平衡共存。系统总状态点在 O 点, A 晶相状态点在 F 点, 液相在 D 点。根据杠杆规则:

$$\frac{\text{固相量}}{\text{液相量}} = \frac{OD}{OF}$$

则系统中

$$A\% = \frac{OD}{FD} \times 100\%, L\% = \frac{OF}{FD} \times 100\%$$

冷却过程当液相的状态点刚到 E 点, 固相的状态点为 G 点时, 由于 B 晶相尚未析出, 系统中仍然是 A 晶相和液相两相平衡共存。同样根据杠杆规则可得

$$A\% = \frac{RE}{GE} \times 100\%, L\% = \frac{RG}{GE} \times 100\%$$

当液相在 E 点消失后, 系统中平衡共存的是 A 晶相和 B 晶相, 这两相的含量分别为

$$A\% = \frac{M'B}{AB} \times 100\%, B\% = \frac{M'A}{AB} \times 100\%$$

杠杆规则不但适用于一相分为两相的情况, 同样也适用于两相结合为一相的情况, 甚至在多相系统中, 都可以利用杠杆规则, 根据已知条件计算平衡共存的各相的相对数量及百分量。因此我们就可以应用相图确定配料组成给定的制品, 在不同状态下能具有的相组成及其相对含量, 以预测产品的性能。

(2) 具有一个化合物的二元系统相图

1) 具有一个一致熔融化合物的二元系统相图

一致熔融化合物是一种稳定的化合物, 与正常的纯物质一样具有固定的熔点, 加热这样的化合物到熔点时, 即熔化成液态, 所产生的液相与化合物的晶相组成相同。此类系统典型相图

如图 7.19 所示。组元  $A$  和组元  $B$  生成一个一致熔融化合物  $A_mB_n$ ,  $M$  点是该化合物的熔点。曲线  $aE_1$ ,  $bE_2$  分别是组元  $A$ ,  $B$  的液相线,  $E_1ME_2$  则是化合物  $A_mB_n$  的液相线。一致熔融化合物在相图上的特点是化合物组成点位于其液相线的组成范围内, 即化合物  $A_mB_n$  的等组成线  $A_mB_n-M$  与液相线相交, 交点  $M$  (化合物的熔点) 是液相线上的温度最高点。

因此,  $A_mB_n-M$  线将此相区分成两个最简单的分二元系统。  $E_1$  是  $A-A_mB_n$  分二元系统的低共熔点, 原始配料如落在  $A-A_mB_n$  范围, 最终析晶产物为  $A$  和  $A_mB_n$  二个晶相,  $E_2$  是  $A_mB_n-B$  分二元系统的低共熔点, 原始配料如落在  $A_mB_n-B$  范围, 最终析晶产物为  $A_mB_n$  和  $B$  二个晶相。

## 2) 具有不一致熔融化合物的二元系统相图

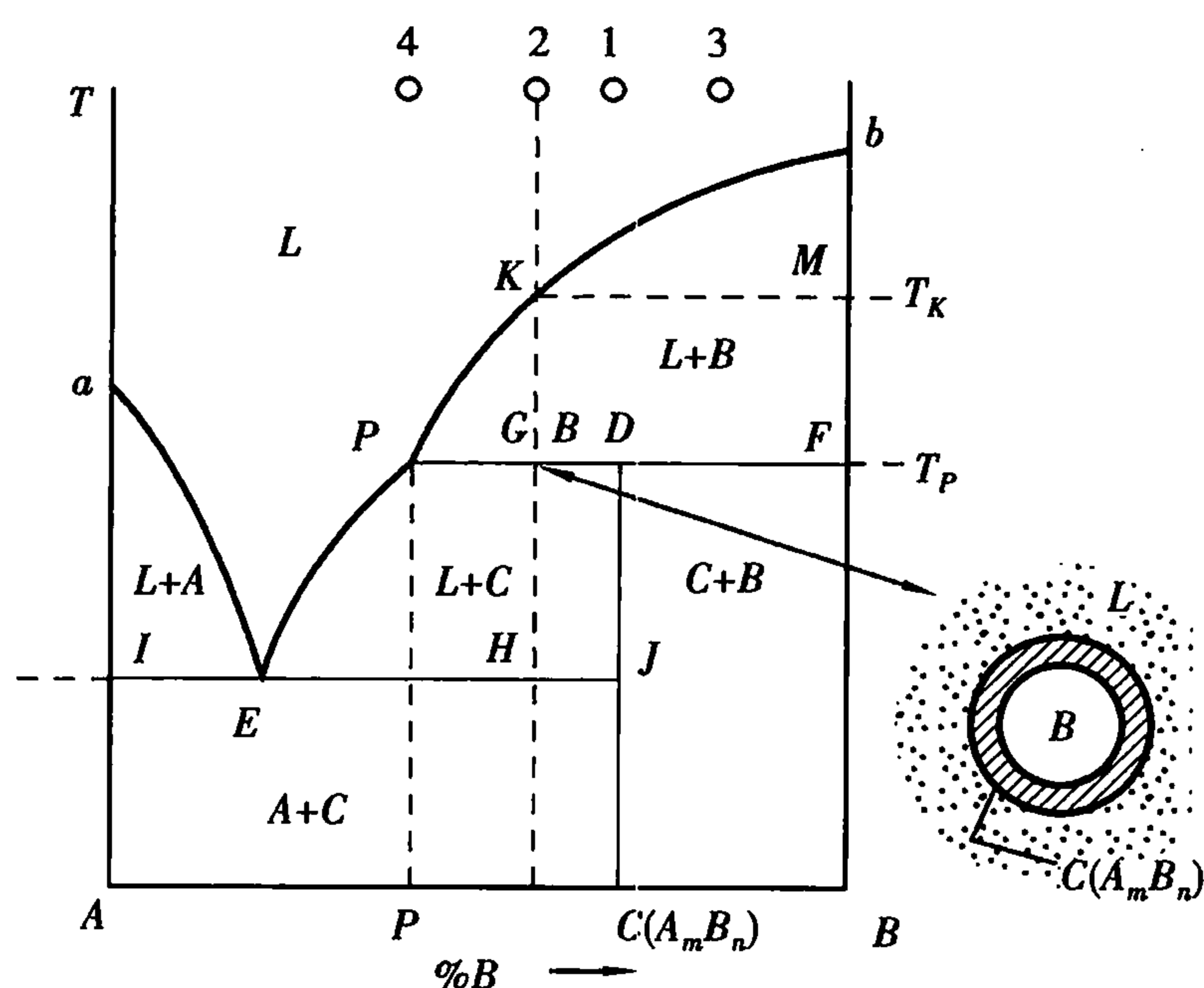


图 7.20 生成一个不一致熔融化合物的二元系统相图

不一致熔融化合物是一种不稳定的化合物, 加热这种化合物到某一温度使之发生分解, 分解产物是一种液相和另一种晶相, 二者组成与原来化合物组成完全不同。此类系统典型相图如图 7.20 所示。

加热化合物  $C(A_mB_n)$  到分解温度  $T_P$ , 化合物  $C$  分解为  $P$  点组成的液相和组分  $B$  的晶体。在分解过程中, 系统处于三相平衡的无变量状态 ( $F=0$ ), 因而  $P$  点也是一个无变量点, 称为转熔点 (亦称回吸点)。

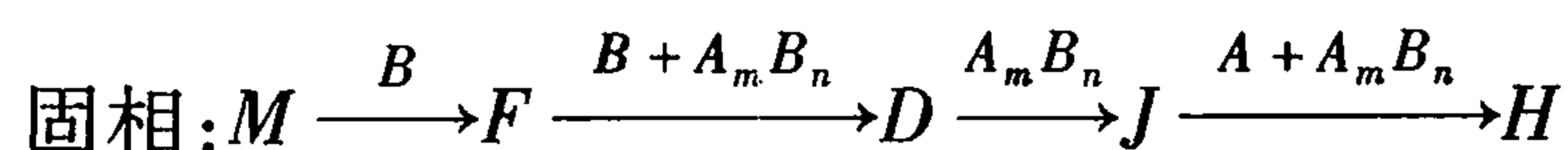
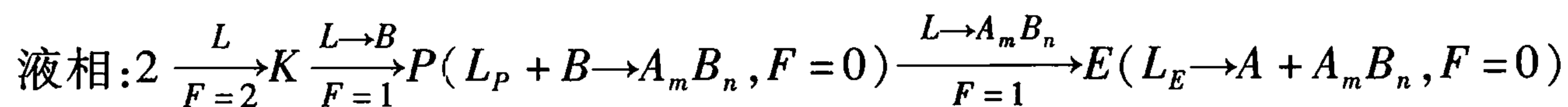
曲线  $aE$  是与晶相  $A$  平衡的液相线,  $EP$  是与晶相  $C$  平衡的液相线,  $Pb$  是与晶相  $B$  平衡的液相线。无变量点  $E$  是低共熔点, 在  $E$

点发生如下相变化:  $L_E \xrightarrow[\text{加热}]{\text{冷却}} A + C$ 。另一无变量点  $P$  为转熔点, 在  $P$  点发生的相变化是  $L_P + B$

$\xrightarrow[\text{加热}]{\text{冷却}} C$ 。转熔点  $P$  位于与  $P$  点液相平衡的两个晶相  $C$  和  $B$  的组成点  $D, F$  的同一侧。因为化合物  $C$  的组成点位于其液相线  $PE$  的组成范围以外, 即  $CD$  线不与  $PE$  直接相交, 所以表示化合物的  $CD$  线不能将整个相图划分为 2 个分二元系统, 这也是不一致熔融化合物在相图上的特点。

现以熔体 2, 3 为例分析结晶路程。将高温熔体 2 冷却到  $T_K$  温度, 熔体对  $B$  晶相饱和, 开始析出  $B$  晶相, 析出的  $B$  晶相的状态点在  $M$  点。随后, 液相点沿着液相线  $KP$  向  $P$  点变化, 从液相中不断析出  $B$  晶相, 固相点则从  $M$  点向  $F$  点变化。达到转熔温度  $T_P$ , 发生  $L_P + B \rightarrow A_mB_n$  的转熔过程, 即原先析出的  $B$  晶相又熔入  $L_P$  液相 (亦称被液相回吸) 而结晶出化合物  $A_mB_n$ 。在转熔过程中, 系统温度保持不变, 液相组成保持在  $P$  点不变, 但液相量和  $B$  晶相量不断减少,  $A_mB_n$  晶相量不断增加, 因而固相的状态点离开  $F$  点向  $D$  点移动。当固相点到达  $D$  点,  $B$

晶相被回吸完,转熔过程结束。由于  $B$  晶相消失,系统中只剩下液相和  $A_mB_n$  晶相,根据相律  $P=2, F=1$ ,温度又可以继续下降。随着温度的降低,液相将离开  $P$  点沿着液相线  $PE$  向  $E$  点变化,从液相中不断地析出  $A_mB_n$  晶相( $L \rightarrow A_mB_n$ );由于只有  $A_mB_n$  晶相,因此固相点沿着化合物  $A_mB_n$  的等组成线由  $D$  点向  $J$  点变化。到达低共熔温度  $E$ ,进行  $L_E \rightarrow A + A_mB_n$  的低共熔过程。当最后一滴液相在  $E$  点消失时,固相点从  $J$  点到达  $H$  点,与系统总的状态点重合,析晶过程结束。最后的析晶产物是  $A$  晶相和  $A_mB_n$  晶相。上述析晶过程可用下式表示:



熔体 3 冷却到析晶温度也是首先析出  $B$  晶相,然后液相沿着液相线向  $P$  点变化,固相沿着纯  $B$  的组成轴向  $F$  点变化。液相到达  $P$  点后,进行转熔过程:液相回吸  $B$  晶相,析出  $A_mB_n$  晶相;由于有  $A_mB_n$  晶相析出,固相沿着  $FP$  线向  $A_mB_n$  晶相量增多的方向移动。当最后一滴液相在  $P$  点消失时,固相的状态点与系统的状态点重合。熔体 3 在  $P$  点结晶结束,结晶产物是  $B, A_mB_n$  两种晶相。

### 3) 在低共熔温度以下有化合物生成与分解的二元系统相图

如图 7.21 所示是二元系统相图。化合物  $A_mB_n$  不能直接从二元熔液中结晶析出,从液相中只能析出  $A$  和  $B$  晶体。组分  $A$  和  $B$  通过固相反应形成化合物  $A_mB_n$ 。此类化合物只存在于某一温度范围内( $T_1 \sim T_2$ ),超出此范围,化合物  $A_mB_n$  就分解为晶相  $A$  和晶相  $B$ 。

若二元化合物在低共熔温度以下只是在高温时要分解,而在低温时稳定,则其相图为图 7.22 所示。也称为具有固相热分解化合物的系统。 $T_D$  为化合物的分解温度, $T_D$  以上没有化合物存在,  $A_mB_n(s) \rightarrow mA(s) + nB(s)$ 。

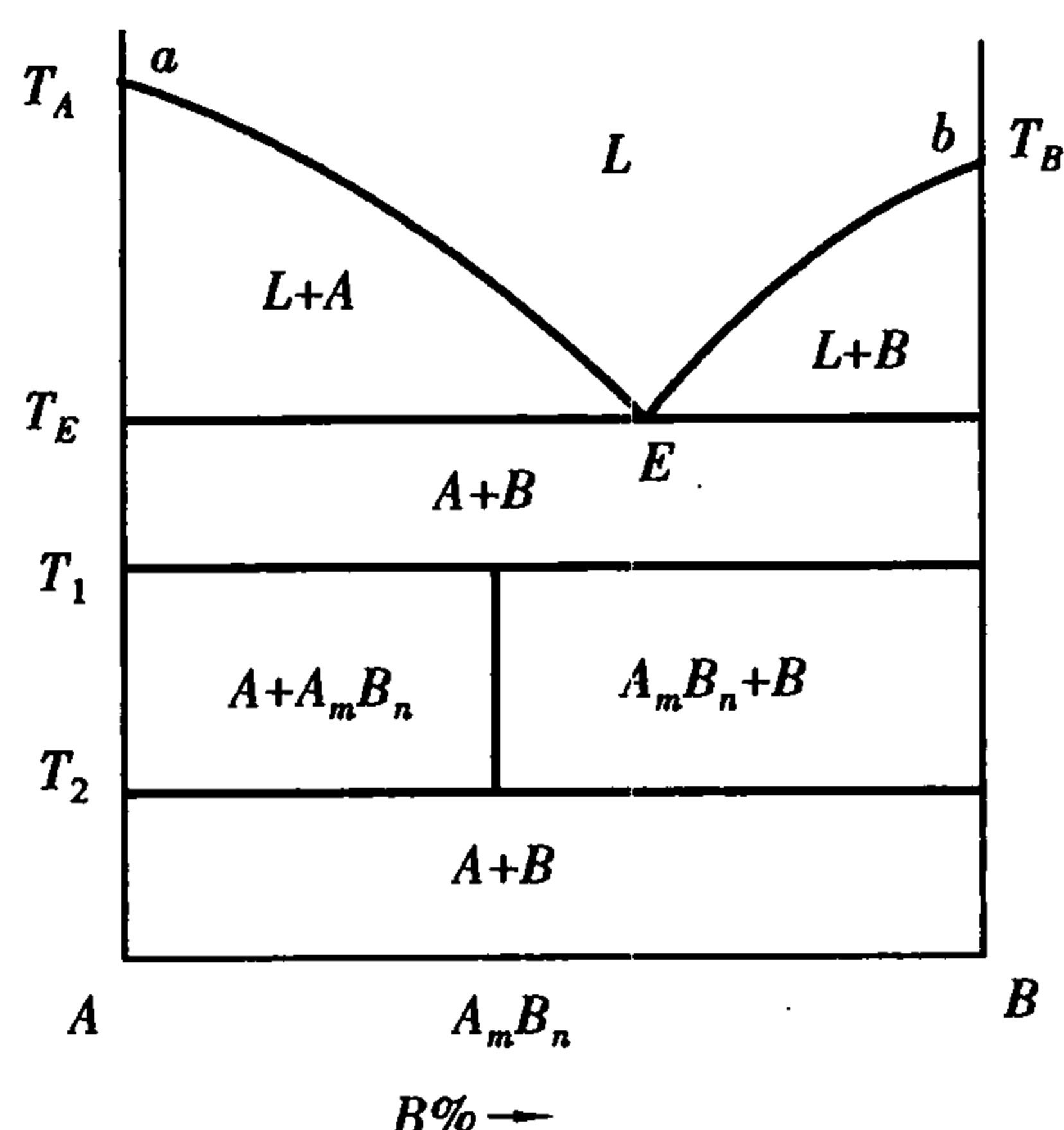


图 7.21 化合物固相分解发生在二个温度的二元系统相图

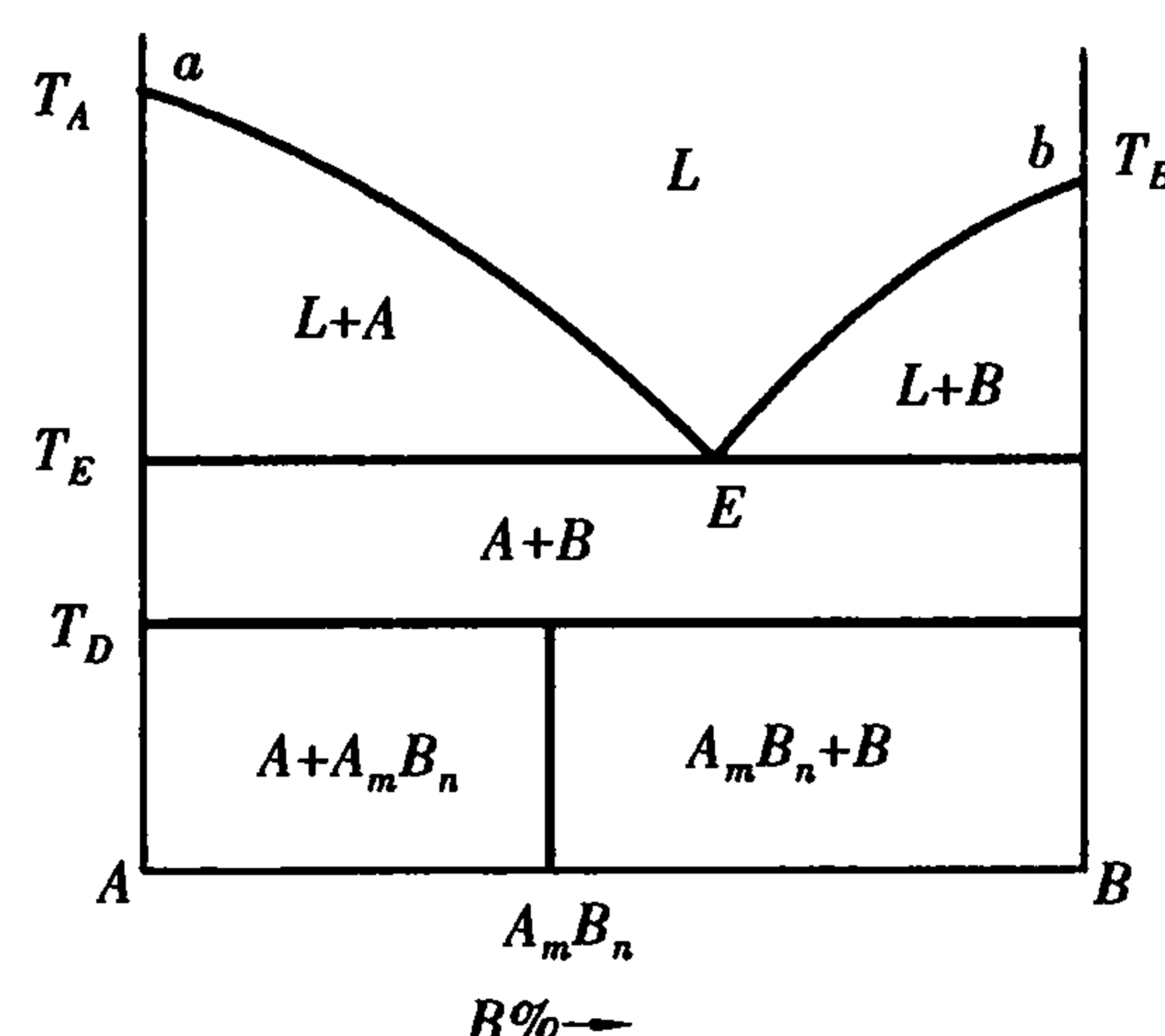


图 7.22 化合物固相分解发生在—个温度的二元系统相图

### (3) 具有多晶转变的二元系统相图

多晶转变在硅酸盐系统中普遍存在。根据晶型转变温度  $T_P$  与低共熔温度  $T_E$  的相对高低,具有多晶转变的二元系统相图可分为两种类型。

①  $T_P < T_E$ , 图 7.23 所示为此种类型的相图。其中组分  $A$  在晶型转变点  $P$  发生  $A_\alpha$  与  $A_\beta$  的晶型转变( $A_\alpha + B \rightarrow A_\beta + B$ ),显然在  $A-B$  二元系统中的纯  $A$  晶体在  $T_P$  温度下都会发生这一转



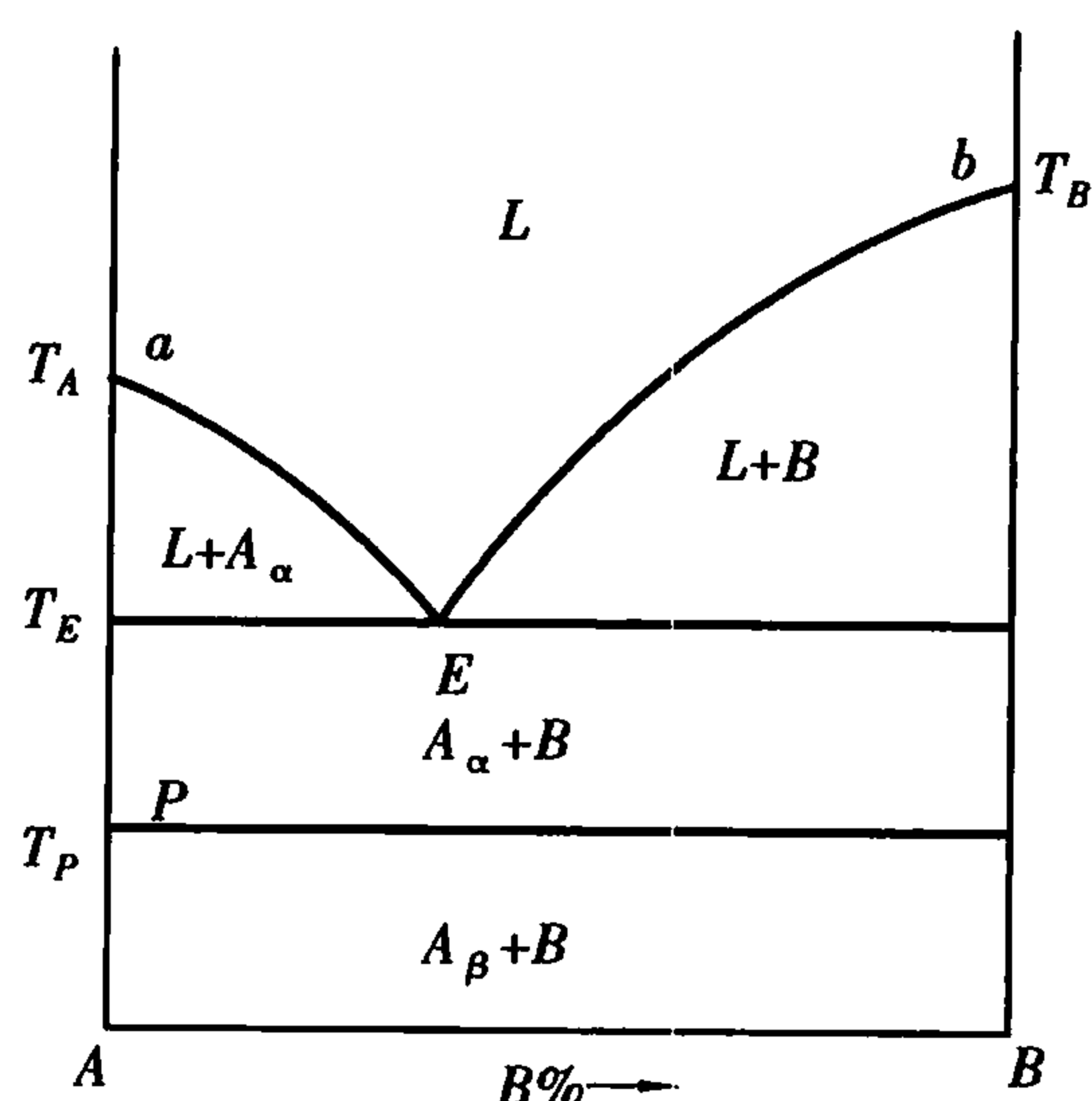


图 7.23 在低共熔温度以下发生多晶转变的二元系统相图

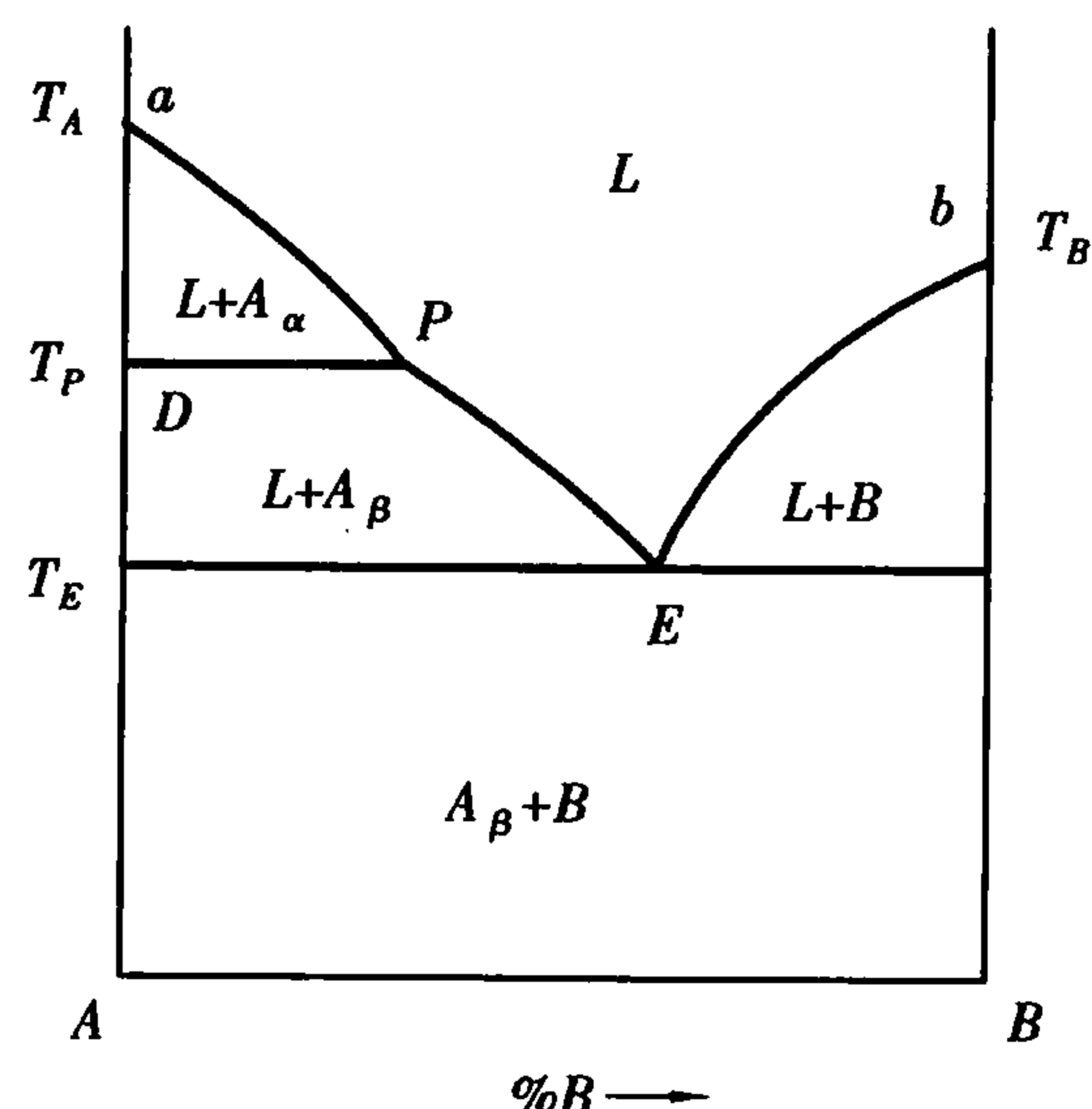


图 7.24 在低共熔温度以上发生多晶转变的二元系统相图

变,因此  $P$  点发展为一条晶型转变等温线。在此线以上的相区,  $A$  晶体以  $\alpha$  形态存在,此线以下的相区,则以  $\beta$  形态存在。

②  $T_P > T_E$ , 此时  $A_\alpha$  与  $A_\beta$  之间的晶型转变在系统带有  $P$  组成液相的条件下发生 ( $A_\alpha + L \rightarrow A_\beta + L$ ), 由于系统中三相平衡共存,  $F = 0$ , 所以多晶转变点  $P$  点也是一个二元无变量点。如图 7.24 所示。

#### (4) 形成固溶体的二元系统相图

##### 1) 形成连续固溶体的二元系统相图

溶质和溶剂能以任意比例相互溶解的固溶体称连续固溶体。形成连续固溶体的二元系统相图如图 7.25 所示。液相线  $aL_2b$  以上的相区是高温熔体单相区, 固相线  $aS_2b$  以下的相区是固溶体的单相区, 处于液相线和固相线之间的相区则是液相与固溶体平衡共存的二相区。在单相区内,  $F = 2$ , 在二相区内  $F = 1$ 。由于此系统内只有液相和固溶体两相, 不可能出现三相平衡状态, 因此, 这种类型相图的特点是没有一般二元相图上常常出现的二元无变量点。

如图 7.25 所示,  $M'$  高温熔体冷却到  $T_1$  温度时开始析出组成为  $S_1$  的固溶体, 随后液相组成沿液相线向  $L_3$  变化, 固相组成则沿固相线向  $S_3$  变化。冷却到  $T_2$  温度, 液相点到达  $L_2$ , 固相点到达  $S_2$ , 系统点则在  $O$  点。根据杠杆规则, 此时液相量: 固相量 =  $OS_2 : OL_2$ 。冷却到  $T_3$  温度, 固相点  $S_3$  与系统点重合, 意味着最后一滴液相在  $L_3$  消失, 结晶过程结束。原始配料中的  $A, B$  组分从高温熔体全部转入低温的单相固溶体。

在液相从  $L_1$  到  $L_3$  的析晶过程中, 固溶体组成需从原来析出的  $S_1$  相应变化到最终与  $L_3$  平衡的  $S_3$ , 即在析晶过程中固溶体需时时调整组成以保持与液相平衡。固溶体是晶体, 原子的扩散迁移速度很慢, 不像液态溶液那样容易调节组成, 可以想象, 只要冷却过程不是足够缓慢, 不平衡析晶是很容易发生的。

##### 2) 形成不连续固溶体的二元系统相图

##### ① 具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图

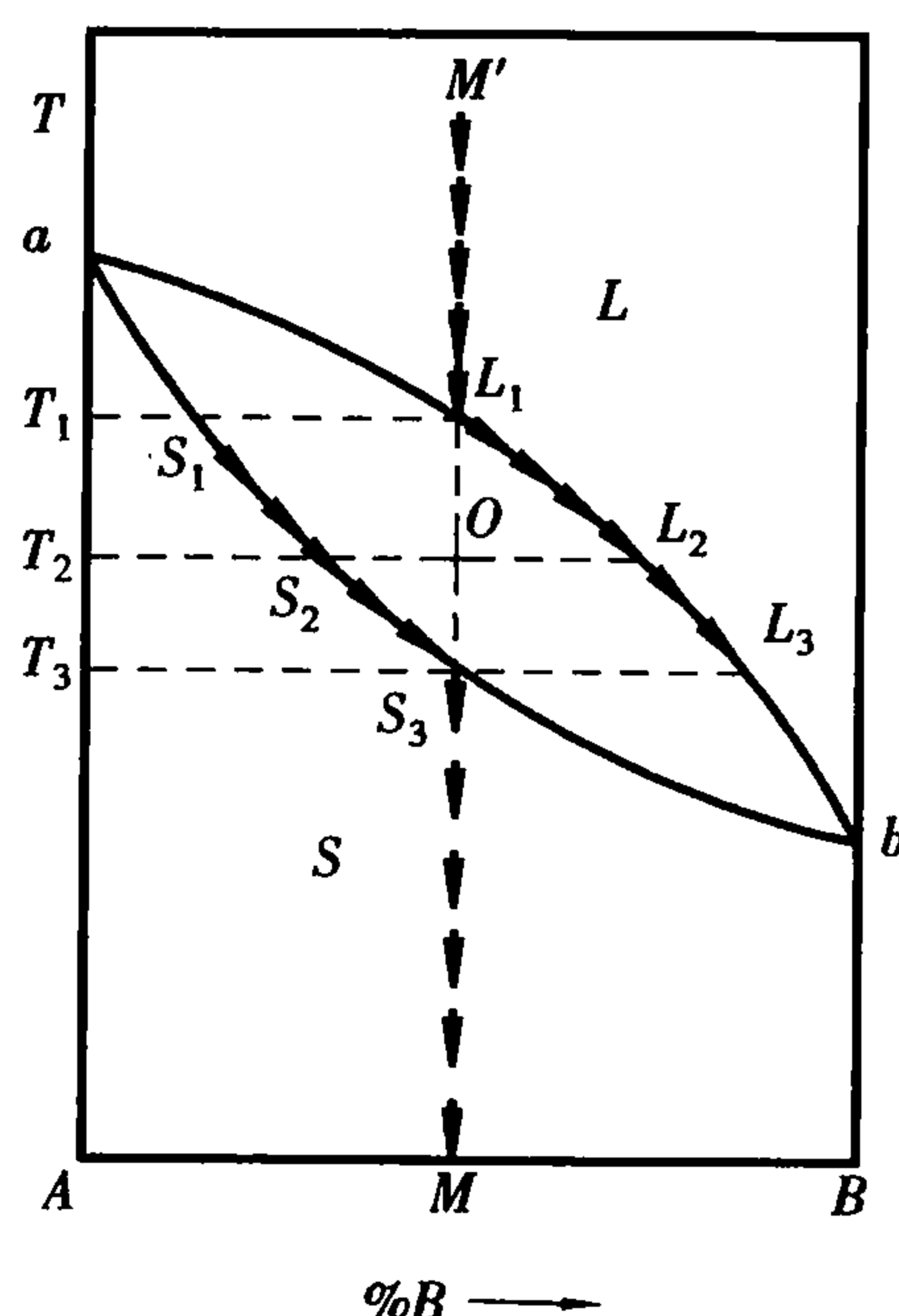


图 7.25 形成连续固溶体的二元系统相图

如图 7.26 所示,图中  $aE$  线是与  $S_{A(B)}$  固溶体平衡的液相线, $bE$  线是与  $S_{B(A)}$  固溶体平衡的液相线, $aC$  和  $bD$  是两条固相线。 $E$  为低共熔点, $L_E \rightleftharpoons S_{A(B)}(C) + S_{B(A)}(D)$ 。 $C$  点表示组元  $B$  在组元  $A$  中的最大固溶度。 $D$  点则表示组元  $A$  在组元  $B$  中的最大固溶度。 $CF$  是固溶体  $S_{A(B)}$  的溶解度曲线, $DG$  则是固溶体  $S_{B(A)}$  的溶解度曲线。从这两条溶解度曲线的走向可以看出  $A$ ,  $B$  两个组元在固态互溶的溶解度是随温度下降而下降的。相图中的六个相区里有三个单相区和三个二相区。

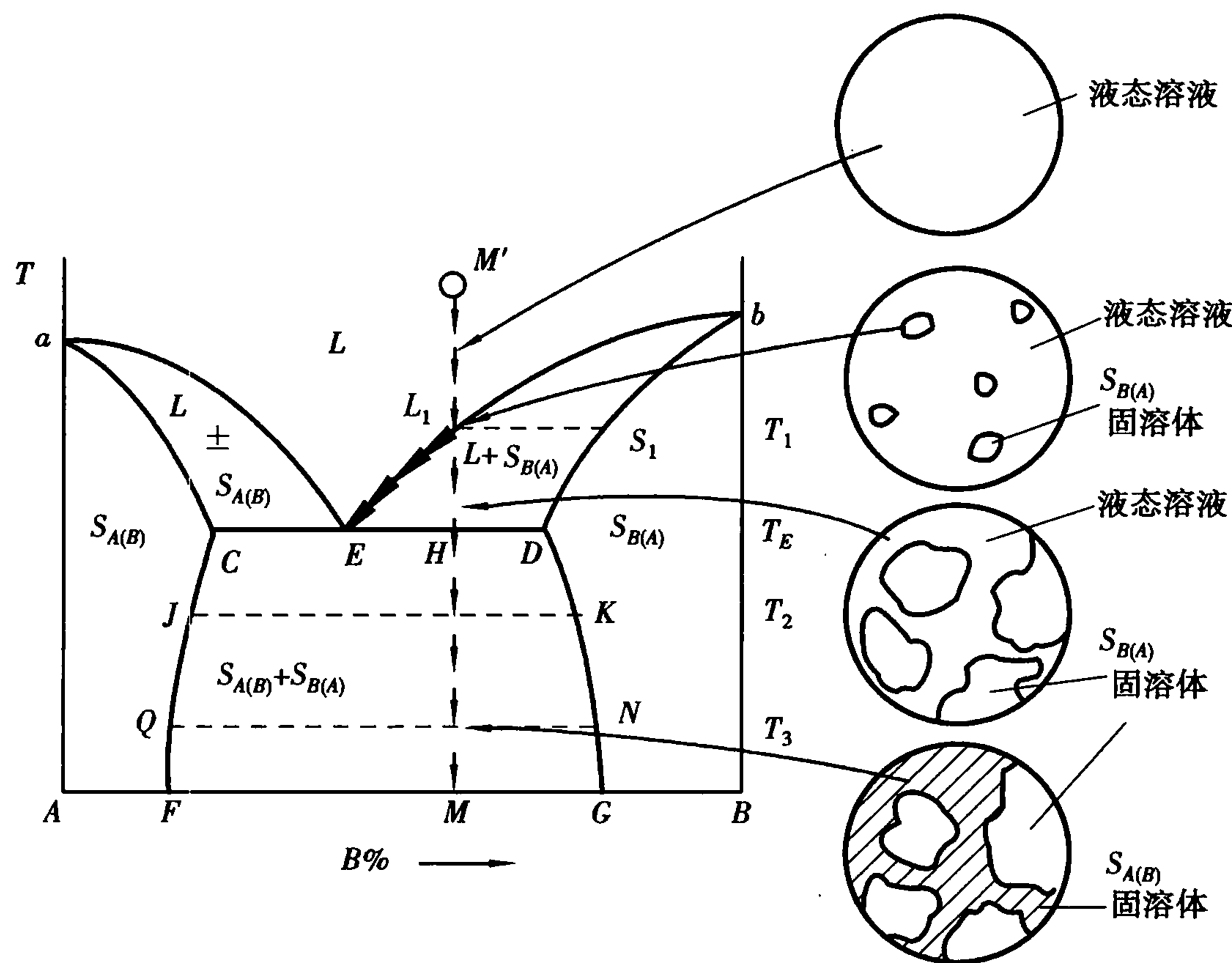


图 7.26 形成有限固溶体的二元系统相图

将熔体  $M'$  冷却到  $T_1$  温度,液相对固溶体  $S_{B(A)}$  饱和,并从  $L_1$  液相中析出组成为  $S_1$  的熔体  $S_{B(A)}$ 。继续冷却,液相点沿着液相线向  $E$  点移动,固相点沿固相线向  $D$  点移动。到达低共熔温度  $T_E$  时,从  $E$  点液相中同时析出组成为  $C$  的固溶体  $S_{A(B)}$  和组成为  $D$  的固溶体  $S_{B(A)}$ 。系统

进入三相平衡状态  $F = 0$ ,系统温度不能变,液相组成也不能变。但液相量不断减少, $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  的量不断增加。固相组成点从  $D$  点向  $H$  点移动,当固相点与系统点  $H$  重合,最后一滴液相在  $E$  点消失。结晶产物为  $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  二种固溶体。温度继续下降, $S_{A(B)}$  组成沿  $CF$  线变化, $S_{B(A)}$  组成沿  $DG$  线变化。到达  $T_3$  温度时,具有  $Q$  组成的  $S_{A(B)}$  与具有  $N$  组成的  $S_{B(A)}$  二相平衡共存。 $M'$  熔体的冷却析晶路程用下式表示:

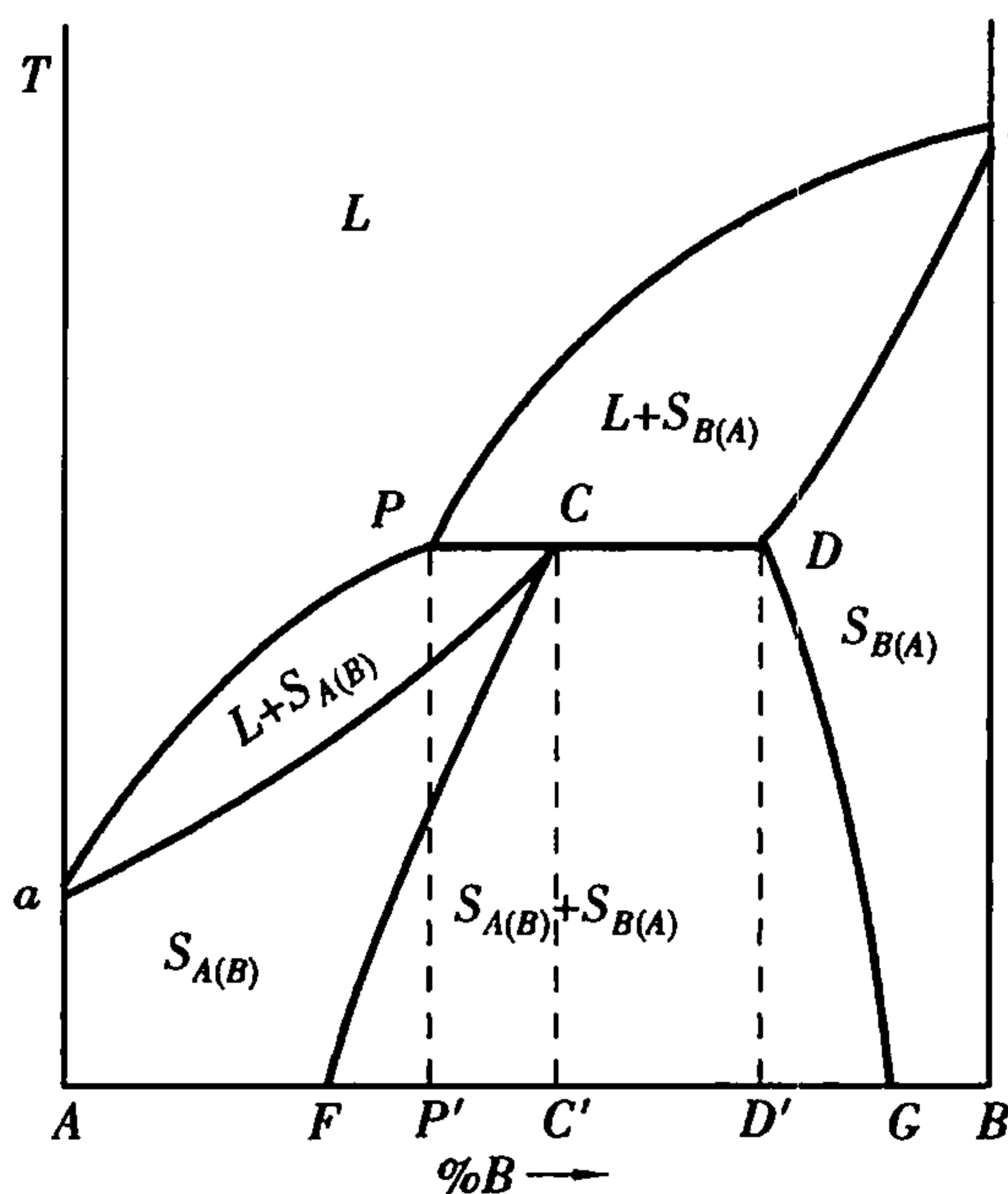


图 7.27 具有转熔熔点的有限固溶体的二元系统相图

液相:  $M' \xrightarrow[F=2]{L} L_1 \xrightarrow[F=1]{L \rightarrow S_{B(A)}} E (L_E \rightarrow S_{A(B)} + S_{B(A)}, F=0)$

固相:  $S_1 \xrightarrow{S_{B(A)}} D \xrightarrow{S_{B(A)} + S_{A(B)}} H$

②具有转熔点的有限固溶体的二元系统相图

如图 7.27 所示。固溶体  $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  之间没有低共熔点,而有一个转熔点  $P$ ,在  $P$  点进行的平衡过程为: $L_P + S_{B(A)} \rightleftharpoons S_{A(B)}$ 。

此类相图中,组成在  $P' \sim D'$  范围内的原始熔体冷却到  $T_p$  温度时都将发生上述转熔过程,但是只有组成在  $C' \sim D'$  范围内的熔体在  $P$  点液相消失,结晶结束。组成在  $P' \sim C'$  范围内的熔体是  $S_{B(A)}$  先消失,转熔过程结束,但结晶并没有结束,它们和组成在  $A \sim P'$  范围的熔体都是在与  $S_{A(B)}$  平衡的液相线上的某一点结晶结束。组成在  $D' \sim B$  范围内的原始熔体则在与  $S_{B(A)}$  平衡的液相线上结晶结束。

(5) 具有液相分层的二元系统相图

以上各系统都是两组分在液相时完全互溶的情况,但也有一些系统的两个组分在液相时并不完全互溶。系统中的液相在一定温度范围内会分离成组分不同的两部分,并可用机械或物理的方法加以分离。

如图 7.28 所示,可看作是具有很低共熔点的相图上插入一个液体分相的区域 CKD。二液区内的等温结线,  $L'_1L'_2, L''_1L''_2, L'''_1L'''_2$  的两端表示各个温度下互相平衡的两个液相的组成。温度升高,两层液相的溶解度都增大,因而其组成越来越近,到达  $K$  点。两层液相组成已完全一致分层现象消失,故  $K$  点为一临界点,  $K$  点温度称为临界温度。在 CKD 帽型区以外的其他液相区域,均不发生分液现象,为单相区。曲线  $ac, DE$  均为与  $A$  晶相平衡的液相线,  $bE$  是与  $B$  晶相平衡的液相线。除低共熔点  $E$ , 系统中还有另一无变量点  $D$ 。在  $D$  点发生的相变化为  $L_c \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{冷却}} L_D + A$ , 即冷却时从液相  $L_c$  中析出  $A$  晶相,同时液相  $L_c$  转变为  $L_D$ ; 加热时过程反向进行。

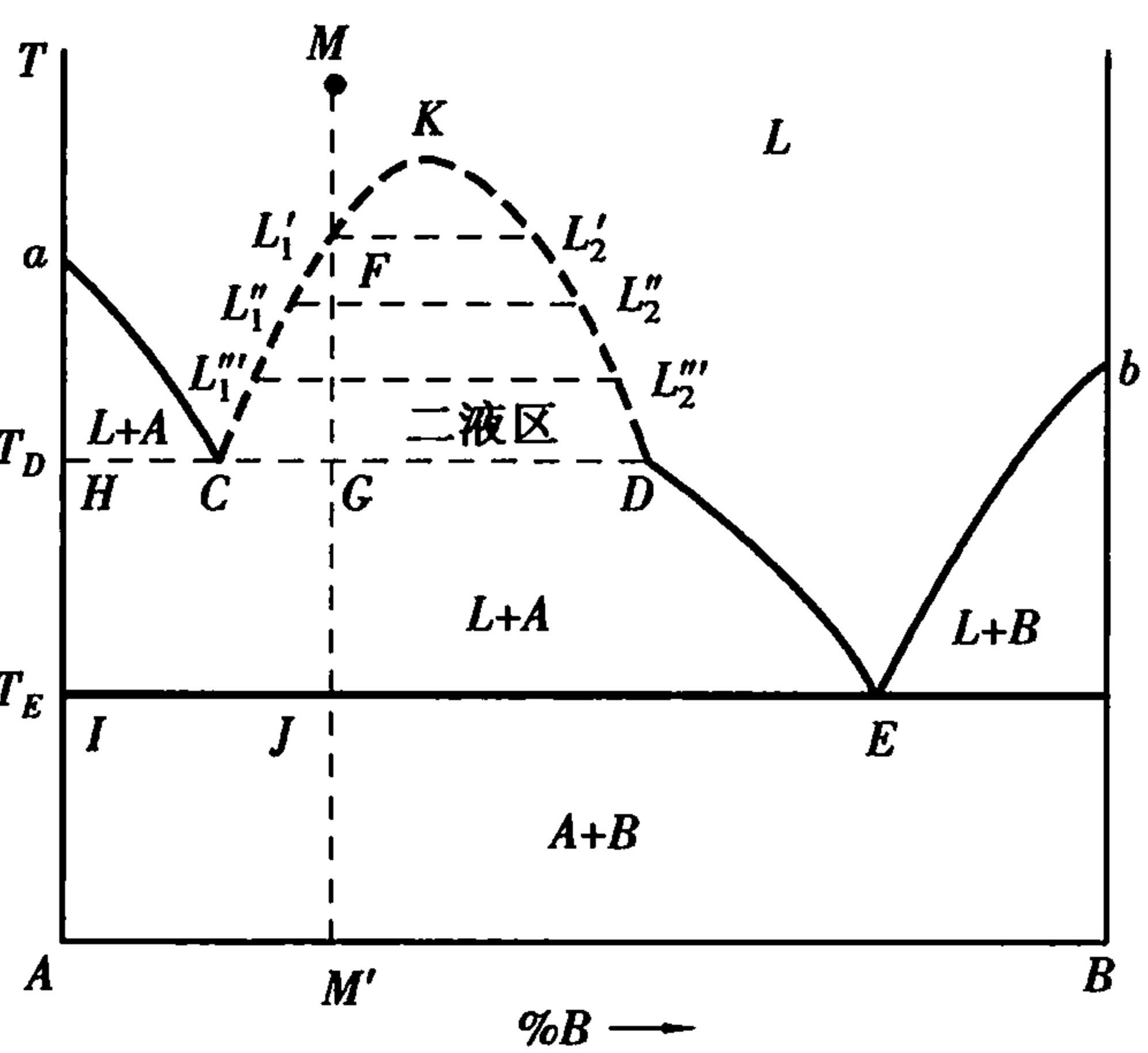
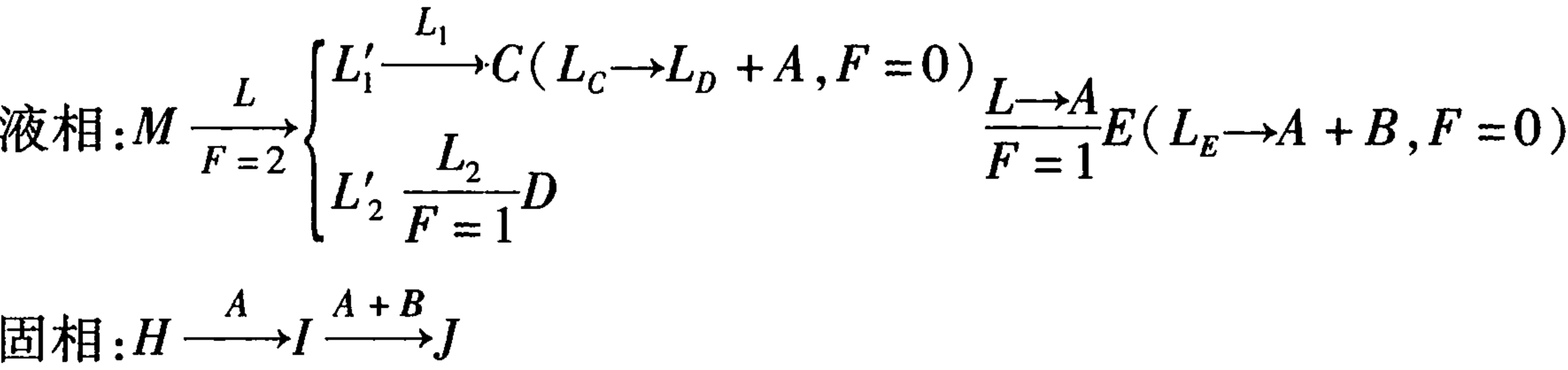


图 7.28 具有液相分层的二元系统相图

把  $M'$  高温熔体冷却到  $L'_1$  温度,液相开始分层,第一滴具有  $L'_2$  组成的  $L_2$  液相出现,随后  $L_1$  液相沿  $KC$  线向  $C$  点变化,  $L_2$  液相沿  $KD$  线向  $D$  点变化。冷却到  $T_D$  温度,  $L_c$  液相不断分解为  $L_D$  液相和  $A$  晶体,直到  $L_c$  耗尽。  $L_c$  消失以后,系统温度又可继续下降,液相组成从  $D$  点沿液相线  $DE$  到达  $E$  点,并在  $E$  点结束结晶过程,结晶产物是晶相  $A$  和晶相  $B$ 。上述析晶可用下式表示:



7.4.2 二元系统相图举例

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统相图

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  相图中只有一个一致熔融化合物  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (莫来石  $\text{A}_3\text{S}_2$ ), 如图 7.29 所示,其质量组成是 71.63%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 28.37% 的  $\text{SiO}_2$ 。此图还可看出,在  $\text{A}_3\text{S}_2$  晶格中可溶入少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成  $\text{A}_3\text{S}_2$  固溶体,固溶体中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 60 ~ 63 mol%。莫来石是普通陶瓷、黏土质耐火材料的重要组成部分。

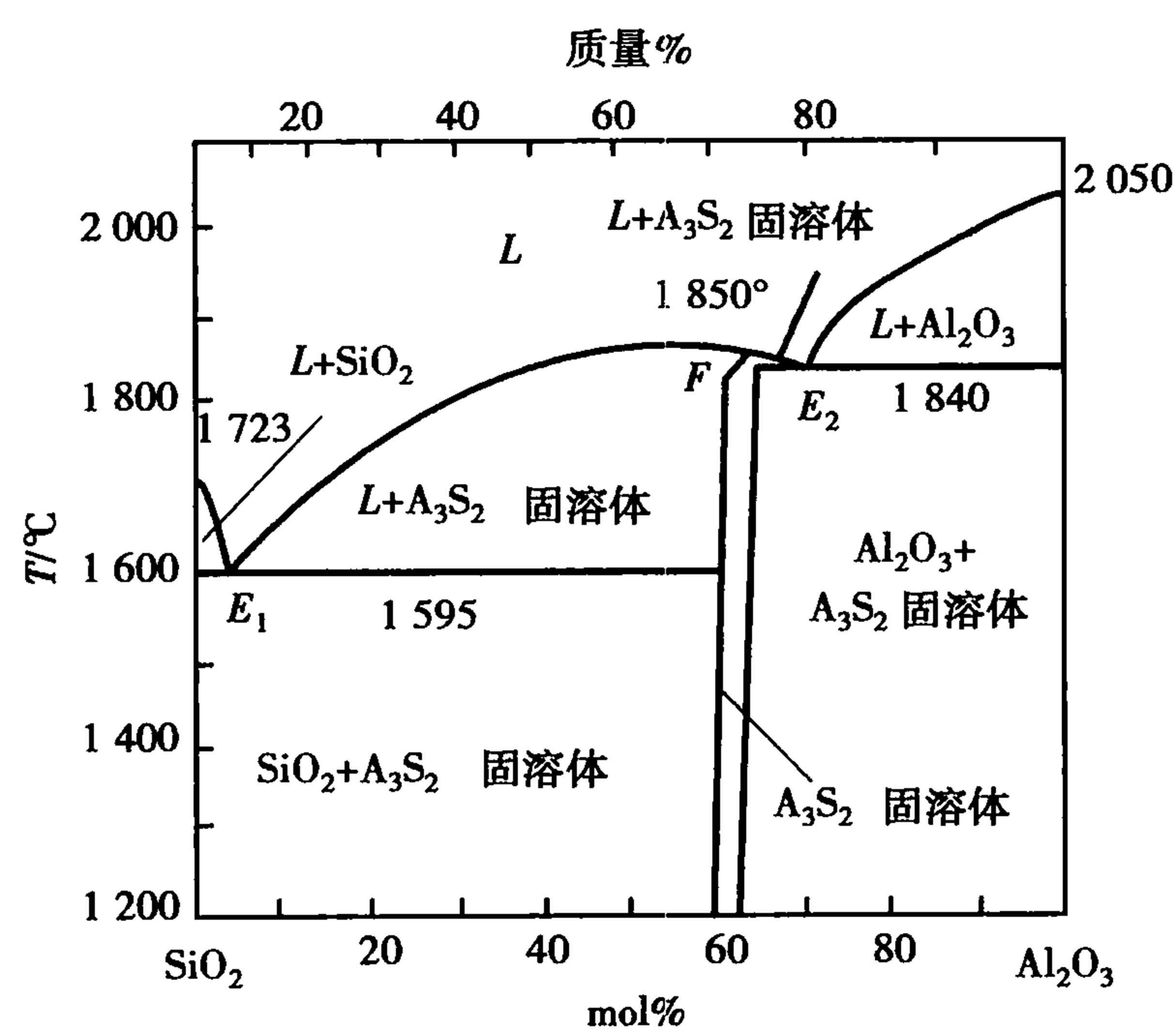


图 7.29 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统相图

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统相图,它的全部液相线温度都较高,所以对许多耐火材料,陶瓷材料的生产有指导意义,它能解释各种铝硅质材料在煅烧、熔化与结晶时产生的一系列物理化学过程,应用于玻璃工业中可了解玻璃溶液与铝制耐火材料之间的相互作用。

1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对硅铝质耐火材料性能的影响

在生产硅砖时,要严格防止原料中混入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,否则会导致硅砖耐火度极大下降。这是因为如图 7.29 所示,SiO<sub>2</sub> 的熔点为 1 723 °C,其液相线很陡,当在 SiO<sub>2</sub> 中加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,SiO<sub>2</sub> 的熔点急剧下降。而以 A<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 为界把 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统划分为二个分二元系统,在 A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 这个

分二元系统中,有一个低共熔点 E<sub>1</sub>,加热时 SiO<sub>2</sub> 和 A<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 在低共熔温度 1 595 °C 下生成含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.5 mass% 的 E<sub>1</sub> 点液相,此 E<sub>1</sub> 点距 SiO<sub>2</sub> 一侧很近,在 SiO<sub>2</sub> 中按质量比加入 1 mass% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,根据杠杆规则,在 E<sub>1</sub> (1 595 °C) 下就会产生 1:5.5 = 18.2% 的液相量,导致硅砖耐火度极大下降。所以要防止 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 混入。

2) 由液相线的倾斜程度来判断液相量随温度变化的情况

在图中莫来石的液相线 E<sub>1</sub>F 左面一段比较陡,而右面一段的温度区间相对平坦。这就说明在温度变化时,液相数量变化有两种不同的情况。根据杠杆规则可知一个处于 E<sub>1</sub>F 组成范围内的配料(例如一主要成分为 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的黏土砖,其 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 33 mol% 含量)加热到 1 700 °C 以前(如 1 595 °C 时)系统中的液相量随温度升高增加不多,最多可产生 50% 的液相,但到 1 700 °C 以后,液相线平坦,液相量将随温度升高而迅速增加,这样会使黏土砖软化而不能安全使用。所以使用化学组成处于这一范围,以莫来石和石英为主要晶相的黏土质和高铝质耐火材料时,要谨慎注意。

3) 由组成估计其液相量

在相图上可看出一定温度下组成与液相量的对应关系。比如在 1 600 °C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.5% ~ 72% 范围内,用杠杆规则确定的组成与液相量的对应数值(理论值)如下:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /%(质量分数)	10	20	30	46	72
液相/%(质量分数)	96	80	64	40	0 (迹量)

同时也需指出实际原料由于含有杂质(如低熔点氧化物)会使液相量相应增加。

(2) CaO-SiO<sub>2</sub> 系统

如图 7.30 为 CaO-SiO<sub>2</sub> 系统的相图。CaO-SiO<sub>2</sub> 系统中一些化合物是硅酸盐水泥的重要矿物成分,在高炉矿渣,石灰质耐火材料中也含有本系统的某些化合物。

CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系统中共生成四个化合物:硅灰石 CS(CaO-SiO<sub>2</sub>) 和硅酸二钙 C<sub>2</sub>S(2CaO · SiO<sub>2</sub>) 是一致熔融化合物,硅钙石 C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(3CaO · 2SiO<sub>2</sub>) 和硅酸三钙 C<sub>3</sub>S(3CaO · SiO<sub>2</sub>) 为不一致



熔融化合物。

CaO-SiO<sub>2</sub> 系统可划分成 SiO<sub>2</sub>-CS, CS-C<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>S-CaO 三个分二元系统。表 7.1 给出 CaO-SiO<sub>2</sub> 系统中各无变量点的性质。

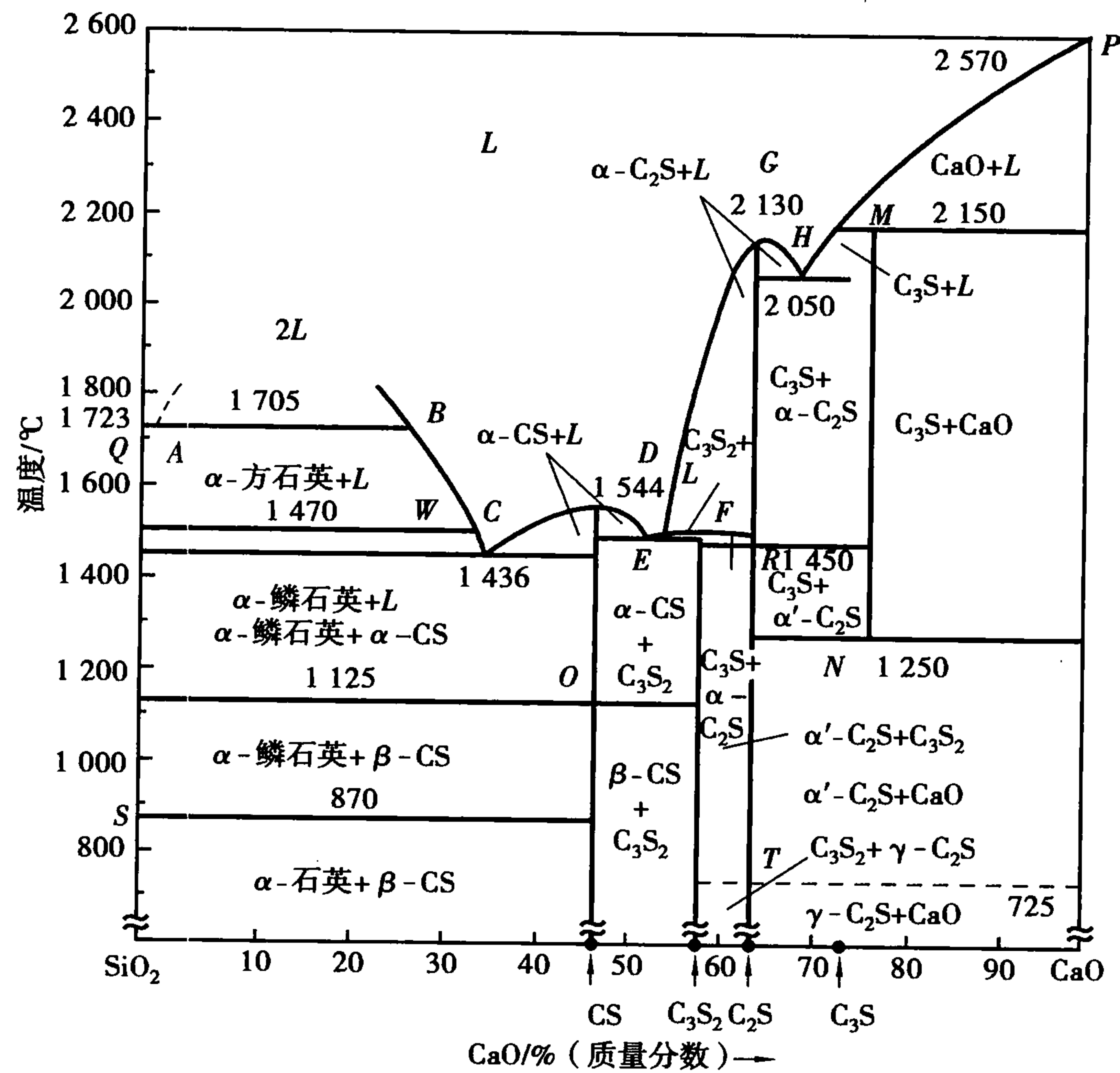


图 7.30 CaO-SiO<sub>2</sub> 系统相图

表 7.1 CaO-SiO<sub>2</sub> 系统中的无变量点

图上 点号	相间平衡	平衡性质	组成/%		温度/℃
			CaO	SiO <sub>2</sub>	
P	CaO⇌熔体	熔化	100	0	2 570
Q	SiO <sub>2</sub> ⇌熔体	熔化	0	100	1 723
A	α-方石英 + 液体 B⇌熔体 A	分解	0.6	99.4	1 705
B	α-方石英 + 液体 B⇌熔体 A	分解	28	72	1 705
C	α-CS + α-鳞石英⇌熔体	低共熔	37	63	1 436
D	α-CS⇌熔体	熔化	48.2	51.8	1 544
E	α-CS + C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ⇌熔体	低共熔	54.5	45.5	1 460
F	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> ⇌α-C <sub>2</sub> S + 熔体	转熔	55.5	44.5	1 464
G	α-C <sub>2</sub> S⇌熔体	熔化	65	35	2 130
H	α-C <sub>2</sub> S + C <sub>3</sub> S⇌熔体	低共熔	67.5	32.5	2 050
M	C <sub>3</sub> S⇌CaO + 熔体	转熔	73.6	26.4	2 150
N	α'-C <sub>2</sub> S + CaO⇌C <sub>3</sub> S	固相反应	73.6	26.4	1 250
O	β-CS $\xrightleftharpoons[\alpha\text{-鳞石英}]{\text{C}_3\text{S}}$ α-CS	多晶转变	51.8	48.2	1 125
R	α'-C <sub>2</sub> S $\xrightleftharpoons[\text{C}_3\text{S}]{\text{C}_3\text{S}}$ α-C <sub>2</sub> S	多晶转变	65	35	1 450
T	γ-C <sub>2</sub> S ⇌ α'-C <sub>2</sub> S	多晶转变	65	35	725

SiO<sub>2</sub>-CS 分二元系统在左侧,在此分二元系统中有一个高硅液相部分的分液区,C 点是此分二元系统的低共熔点,组成是含 37% 的 CaO。SiO<sub>2</sub> 有复杂的多晶转变现象和一个二液相区,当含 CaO 在 0.6% ~ 28% 的组成范围,液相的 CaO 和 SiO<sub>2</sub> 有分为两层的现象:一层为富硅液相,另一层为富钙液相。若向 SiO<sub>2</sub> 中加入 1% CaO,在 1 436 °C 液相量为 1 : 37 = 2.7%。由于液相线 CB 较陡峭,温度继续升高时,液相量增加也不会很多,所以可以了解到生产硅砖时使用 CaO 作为矿化剂并不会降低硅砖的高耐火度。

在 C<sub>2</sub>S-CS 这个分二元系统中,有一个不一致熔融化合物 C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>,C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 在 1 464 °C 进行分解,E 点为低共熔点,F 点为转熔点,发生 L<sub>F</sub> + α-C<sub>2</sub>S→C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 的相变化。C<sub>3</sub>S<sub>2</sub> 在自然界中以硅钙石形式存在,并常出现在各种高炉矿渣内。

右侧的分二元系统是 C<sub>2</sub>S-CaO,其含有硅酸盐水泥的重要矿物 C<sub>2</sub>S 和 C<sub>3</sub>S。H 点为 C<sub>2</sub>S 和 C<sub>3</sub>S 的低共熔点。C<sub>2</sub>S 是一致熔融化合物,其有 α,α',β,γ 之间的复杂晶型转变。β-C<sub>2</sub>S 一般是处于介稳态的,由于相图中一般只表示稳定态晶型的转变情况,所以只有 α-C<sub>2</sub>S,α'-C<sub>2</sub>S 和 γ-C<sub>2</sub>S 的区域。C<sub>3</sub>S 是一个不一致熔融化合物,在 1 250 °C 分解为 α-C<sub>2</sub>S 和 CaO,在 2 150 °C 分解为 CaO 和液相。C<sub>3</sub>S 和 β-C<sub>2</sub>S 是硅酸盐水泥中含量最高的两种水硬性矿物,当水泥熟料缓慢冷却时,C<sub>3</sub>S 活性很高容易分解,介稳态的 β-C<sub>2</sub>S 将转变为无水硬活性的 γ-C<sub>2</sub>S。所以在生产上采取急冷措施,使 C<sub>3</sub>S 和 β-C<sub>2</sub>S 迅速越过晶型转变温度或分解温度,在低温下以介稳态保存下来,以保证水泥质量。介稳态是一种高能量状态,反应能力强,这或许是 C<sub>3</sub>S 和 β-C<sub>2</sub>S 具有较高水硬活性的热力学原因。

(3) MgO-SiO<sub>2</sub> 系统

MgO-SiO<sub>2</sub> 系统对镁质耐火材料(如方镁石砖,镁橄榄石砖)及镁质陶瓷的生产有密切关系。

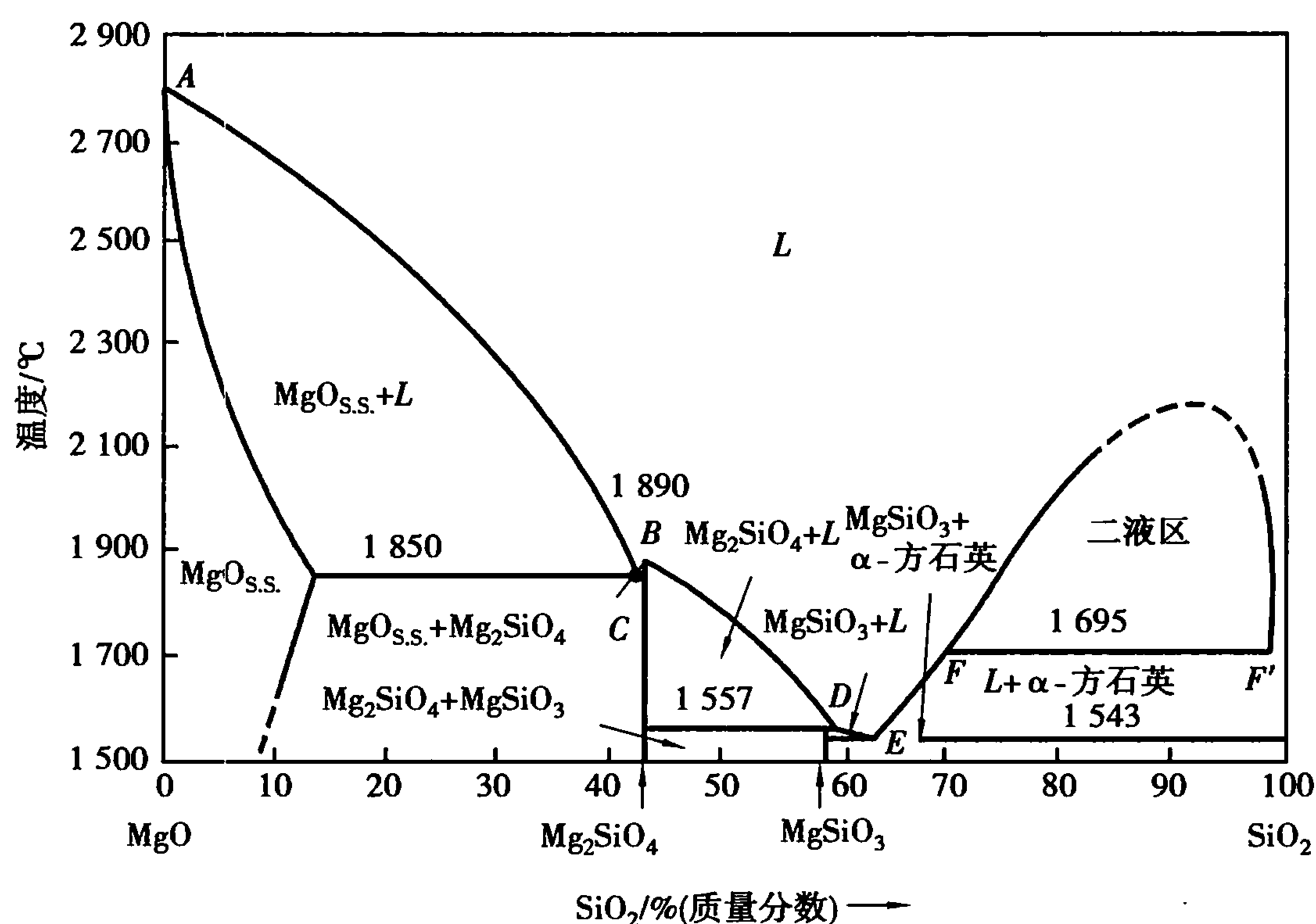
如图 7.31 为 MgO-SiO<sub>2</sub> 系统相图。本系统中有一个一致熔融化合物 M<sub>2</sub>S(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,镁橄榄石)和一个不一致熔融化合物 MS(MgSiO<sub>3</sub>,顽火辉石)。M<sub>2</sub>S 熔点高达 1 890 °C,而 MS 则在 1 557 °C 分解为 M<sub>2</sub>S 和 D 组成的液相。表 7.2 为 MgO-SiO<sub>2</sub> 系统中的无变量点。

表 7.2 MgO-SiO<sub>2</sub> 系统中的无变量点

图上 点号	相间平衡	平衡性质	温度/°C	组成/%	
				MgO	SiO <sub>2</sub>
A	熔体⇌MgO	熔化	2 800	100	0
B	熔体⇌M <sub>2</sub> S	熔化	1 890	57.2	42.8
C	熔体⇌ MgO + M <sub>2</sub> S	低共熔	1 850	≈57.7	≈42.3
D	M <sub>2</sub> S + 熔体⇌MS	转熔	1 557	≈38.5	≈61.5
E	熔体⇌MS + α-方石英	低共熔	1 543	≈35.5	≈64.5
F	熔体 F'⇌熔体 F + α-方石英	分解	1 695	≈30	≈70
F'	熔体 F'⇌熔体 F + α-方石英	分解	1 695	≈0.8	≈99.2

在 MgO-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 分二元系统中,有一个熔有少量 SiO<sub>2</sub> 的 MgO 有限固溶体单相区及此固溶体与 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 形成的低共熔点 C,低共熔温度为 1 850 °C。

在 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 分二元系统中,有一个低共熔点 E 和一个转熔点 D,在富硅的液相部分出现液相分层。这种在富硅液相发生分层的现象,不但在 MgO-SiO<sub>2</sub>,CaO-SiO<sub>2</sub> 系统,而且在其他

图 7.31 MgO-SiO<sub>2</sub> 系统相图

碱金属和碱土金属氧化物与 SiO<sub>2</sub> 形成的二元系统中也普遍存在。MgSiO<sub>3</sub> 室温下稳定的晶型是顽火辉石,而在高温下稳定的晶型是原顽火辉石。在冷却时,原顽火辉石不容易转变为顽火辉石,而是以介稳态保持下来,或在 700 °C 以下转变为另一介稳态斜顽火辉石。

原顽火辉石是滑石瓷中的主要晶相,如果制品中发生向斜顽火辉石的晶型转变,密度将增加到 3.18 g/cm<sup>3</sup>,体积缩小 2.6%,这将导致制品气孔率增加,机械强度下降,甚至产生粉化,所以在生产上要采取稳定措施防止这种晶型转变。

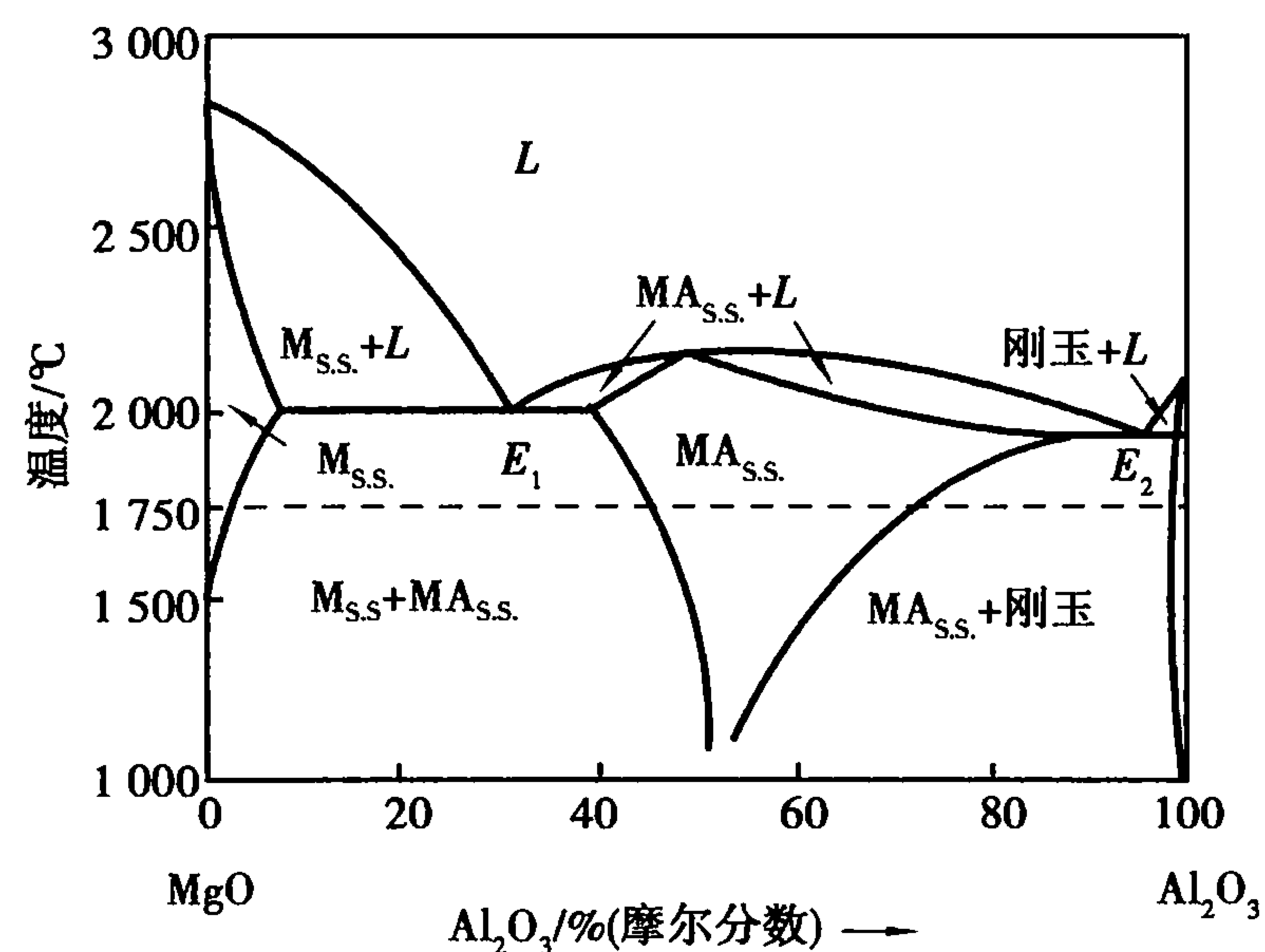
还可看出,在 MgO-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 这个分系统中的液相线温度很高(在低共熔温度 1 850 °C 以上),而在 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 分系统中液相线温度要低得多,因此,镁质耐火材料配料中 MgO 含量应大于 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 中的 MgO 含量,否则配料点落入 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 分系统,就会出现液相温度及全熔温度急剧下降,造成耐火度极大下降。根据这个也可以推测镁砖和硅砖不能在炼钢炉上或其他工业窑炉上一起使用。因为在平炉冶炼温度附近,硅砖中的 SiO<sub>2</sub> 和镁砖中的 MgO 反应生成熔点更低的化合物并产生大量液相,使材料耐火性能变差。

#### (4) MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统

MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统相图能用于指导生产镁铝制品,合成镁铝尖晶石制品及透明氧化铝陶瓷。图 7.32 为此系统相图。

本系统中形成一个化合物-镁铝尖晶石 MA(MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。MA 组成中含有 71.8% (质量分数) 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,它将相图分为 MgO-MA 和 MA-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两个分系统。两个低共熔点 E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> 温度均接近于 2 000 °C,能够得知方镁石 MgO、刚玉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和尖晶石 MA 都是高级耐火材料。

由于 MA 有较高的熔点(2 105 °C)及其

图 7.32 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统相图

低共熔点,有许多优良性质,高温下还能与 MgO 等形成有限互溶固溶体,所以 MA 是一种极有价值的高温相组成。用 MA 作为方镁石的陶瓷结合相,可以显著改善镁质制品的热震稳定性,制得性能优良的镁铝制品。从提高耐火度出发,镁铝制品的配料组成应偏于 MgO 侧,在该侧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  部分地固溶于 MgO,组成物开始熔融的温度比较高。

冶金用镁铝砖是一种碱性耐火材料。它含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为 5 mass% ~ 10 mass%,用于炼钢平炉炉顶等部位,效果很好。它取代较短缺的镁铬砖,作用很大。

透明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷是用纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中添加 0.3 mass% ~ 0.5 mass% 的 MgO,在  $\text{H}_2$  的气氛中于 1750 °C 左右烧结制成。由相图可知,透明氧化铝陶瓷的成分是含有  $\text{Mg}^{2+}$  离子的刚玉固溶体,温度降低时 MgO 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的溶解度递减。则如果制品在高温烧结,以缓慢速度冷却,将会有尖晶石从固溶体刚玉中析出,但是由于 MgO 含量少,晶界上偏析不明显,制品不至于失透。而且由于 MgO 杂质的存在,阻碍了晶界的移动,使气孔容易消除,从而制得透明的氧化铝陶瓷。

(5) BaO-TiO<sub>2</sub> 系统相图

BaO-TiO<sub>2</sub> 系统相图能用于指导 BaTiO<sub>3</sub> 铁电体及以 BaTiO<sub>3</sub> 为主晶相的铁电陶瓷制备。如图 7.33 所示为该系统的相图。

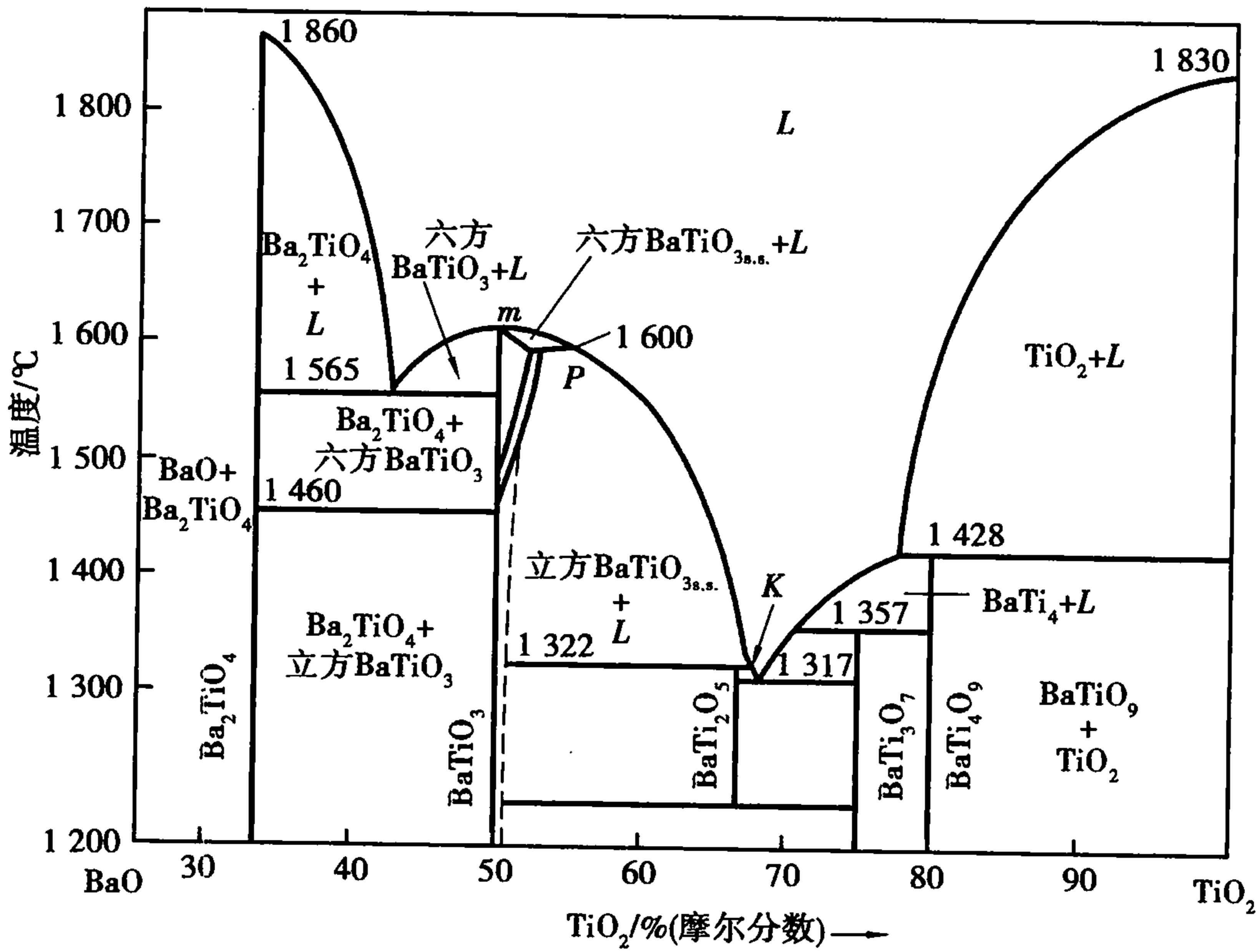


图 7.33 BaO-TiO<sub>2</sub> 系统相图

BaO-TiO<sub>2</sub> 系统有 5 个化合物:  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaTi}_3\text{O}_7$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ 。其中,  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  和  $\text{BaTiO}_3$  为一致熔融化合物。  $\text{BaTiO}_3$  具有六方和立方两种晶型,晶型转变温度为 1460 °C,立方  $\text{BaTiO}_3$  在 120 °C (居里点) 下转变为四方  $\text{BaTiO}_3$ ,四方  $\text{BaTiO}_3$  具有良好的铁电性能。相图还表示出,高温下  $\text{BaTiO}_3$  对  $\text{TiO}_2$  有一定的溶解度,能形成有限互溶固溶体。

根据 BaO-TiO<sub>2</sub> 相图,采用直拉法制备  $\text{BaTiO}_3$  单晶,由于  $\text{BaTiO}_3$  的多晶转变,把配方调整在一致熔融的位置(m 点)时不能很好地控制  $\text{BaTiO}_3$  单晶生长。在 m 点处拉晶,生长出的是六方  $\text{BaTiO}_3$ ,降温到 1460 °C 要转变为立方  $\text{BaTiO}_3$ ,再在 120 °C 转变为四方型,这时  $\text{BaTiO}_3$  才具有铁电性能。一个单晶体从高温降至室温经过多次相变容易造成开裂,可以选择直接得到



低温变体或尽量减少相变数。在  $\text{BaTiO}_3$  单晶制备中,把配料点选择在  $PK$  间,使拉晶过程中得到立方型  $\text{BaTiO}_3$  单晶,减少一次相变利于获得良好的  $\text{BaTiO}_3$  单晶。

在生产以  $\text{BaTiO}_3$  为主晶相的铁电陶瓷时,相图也能起很好的指导作用。按照相图,配方应控制在  $\text{BaO}:\text{TiO}_2 = 1:1$ ,但是  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  化合物有害且有吸潮性,若陶瓷中含有  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,将导致瓷片的膨胀而产生裂纹。若把配方稍往右偏一些,则可避免此现象。因为  $\text{BaTiO}_3$  对  $\text{TiO}_2$  有一定的溶解度, $\text{TiO}_2$  稍有过量,仍能得到未破坏晶格的  $\text{BaTiO}_3$  固溶体,不影响陶瓷的铁电性能。

7.5 三元系统

三元系统具有 3 个独立组分,即  $C=3$ ,它比二元系统更要复杂。对于三元凝聚系统,其相律表达式为  $F=C-P+1=4-P$ 。所以,三元凝聚系统中最多为四相平衡共存,最大自由度为 3,此时 3 个独立变量是温度和三个组分中的任意两个的百分含量。因此,三元凝聚系统相图应由 3 个独立变量构成的立体图来描述。立体图的底面三角形表示三元系统的组成,其高是温度坐标。但为了方便,经常用它的投影图来表示。

7.5.1 三元系统组成的表示方法

由于增加了一个组分,三元系统的组成已不能采用直线表示,通常是用一个每条边被均分为 100 等分的等边三角形来表示。这种等边三角形称为组成三角形,也称为浓度三角形。如图 7.34 所示。浓度三角形的三个顶点表示三个纯组分  $A,B,C$  的一元系统,三条边表示三个二元系统  $A-B,B-C,C-A$  的组成,其组成表示方法与二元系统相同;而在三角形内的任意一点都表示一个含有  $A,B,C$  三个组分的三元系统的组成。

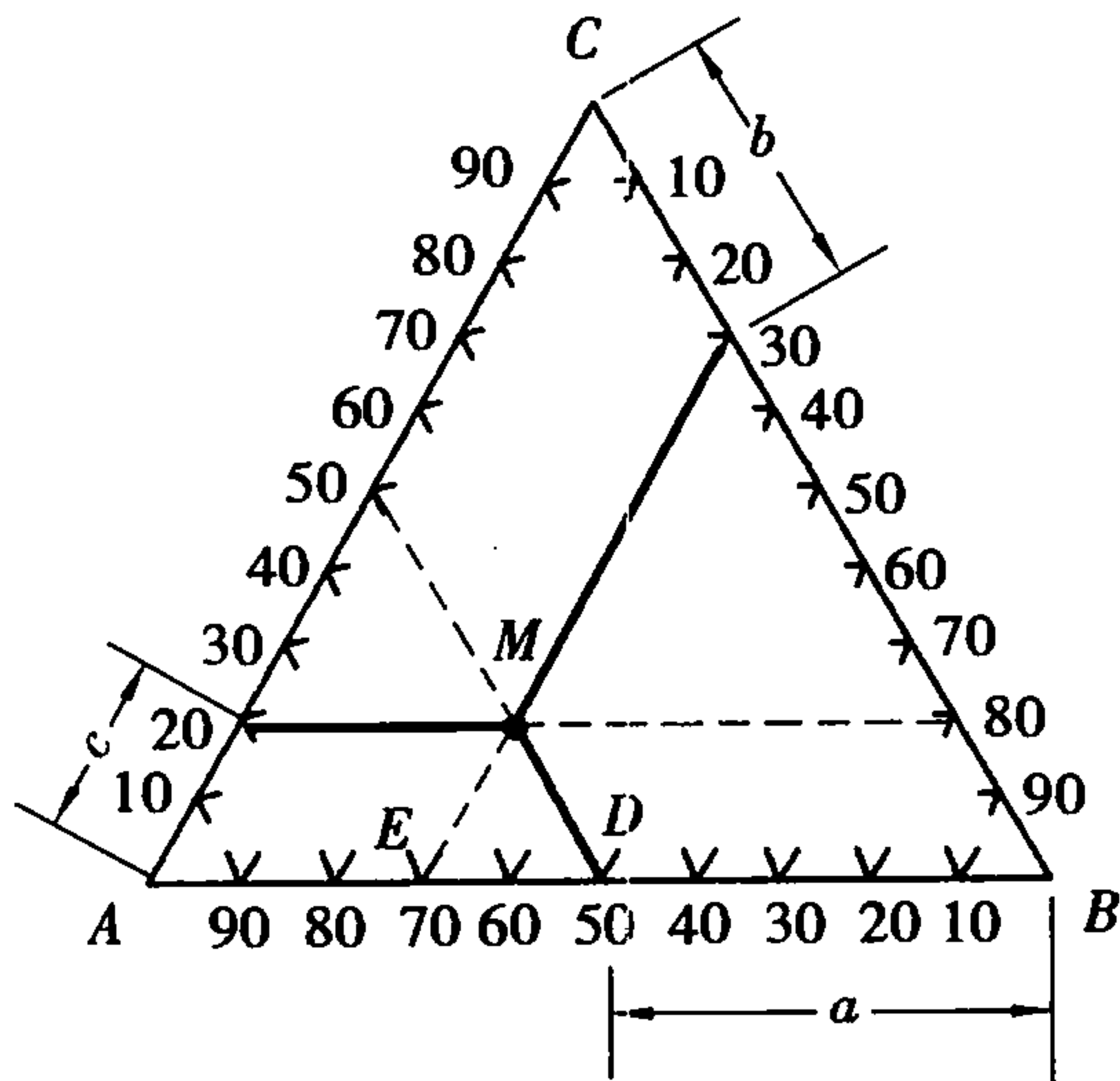


图 7.34 浓度三角形

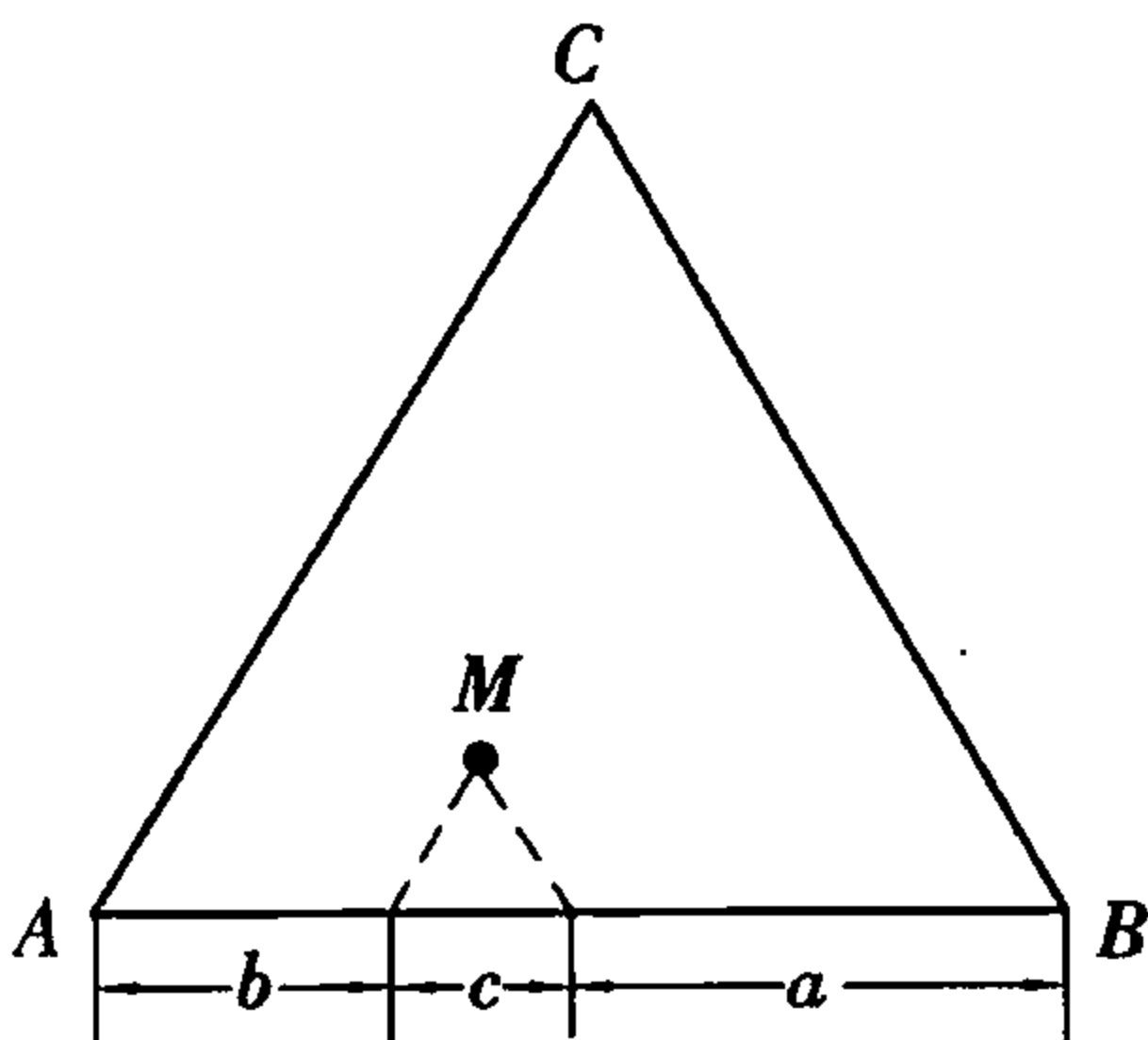


图 7.35 双线法确定三元组成

设一个三元系统的组成在  $M$  点,过  $M$  点作  $BC$  边的平行线,在  $AC,AB$  边上得到截距  $a = a\% = 50\%$ ;同理,过  $M$  点分别作  $AC,AB$  的平行线,则可得到  $b = b\% = 30\%, c = c\% = 20\%$ 。这样系统中三个组分的含量就求得了。根据等边三角形的几何性质,容易证明  $a + b + c = BD + AE + ED = AB = BC = CA = 100\%$ 。 $M$  点的组成还可用双线法求得,即过  $M$  点引三角形二条边的平行线,根据它们在第三条边上的交点来确定,如图 7.35 所示。反之,若一个三元系统的组

成已知,也可用双线法确定其组成点在浓度三角形内的位置。

根据浓度三角形的表示组成的方法可看出,一个三元组成点越靠近某一角顶,则该角顶所代表的组元含量必定越高。

与二元系统一样,三元系统的组成可以用质量分数表示,也可以用摩尔分数表示,但需要注意的是不能在一个相图中同时使用两种不同的浓度单位。

7.5.2 浓度三角形的性质

(1) 等含量规则

在浓度三角形中,平行于三角形一边的直线上任一组成点所含的对面顶点组分的量不变。如图7.36所示,平行于AB边的直线上的各点,由于其截距均相等,故有等量的C%,变化的只是A%,B%。

(2) 定比例规则

从浓度三角形某顶点向其对边作射线(或与其对边上任一点的连线),线上所有各点的组成中含其他两个组分的量的比例不变,如图7.37所示。由顶点C作射线CD,则CD线上任一点中组分A,B含量的比例不变。现证明如下:经CD连线上任意一点O,做MN//AB,OE//AC,OF//BC,则对O点表示的系统来说,截线BF表示其中A组分的含量a%,截线AE表示其中B组分的含量b%,则

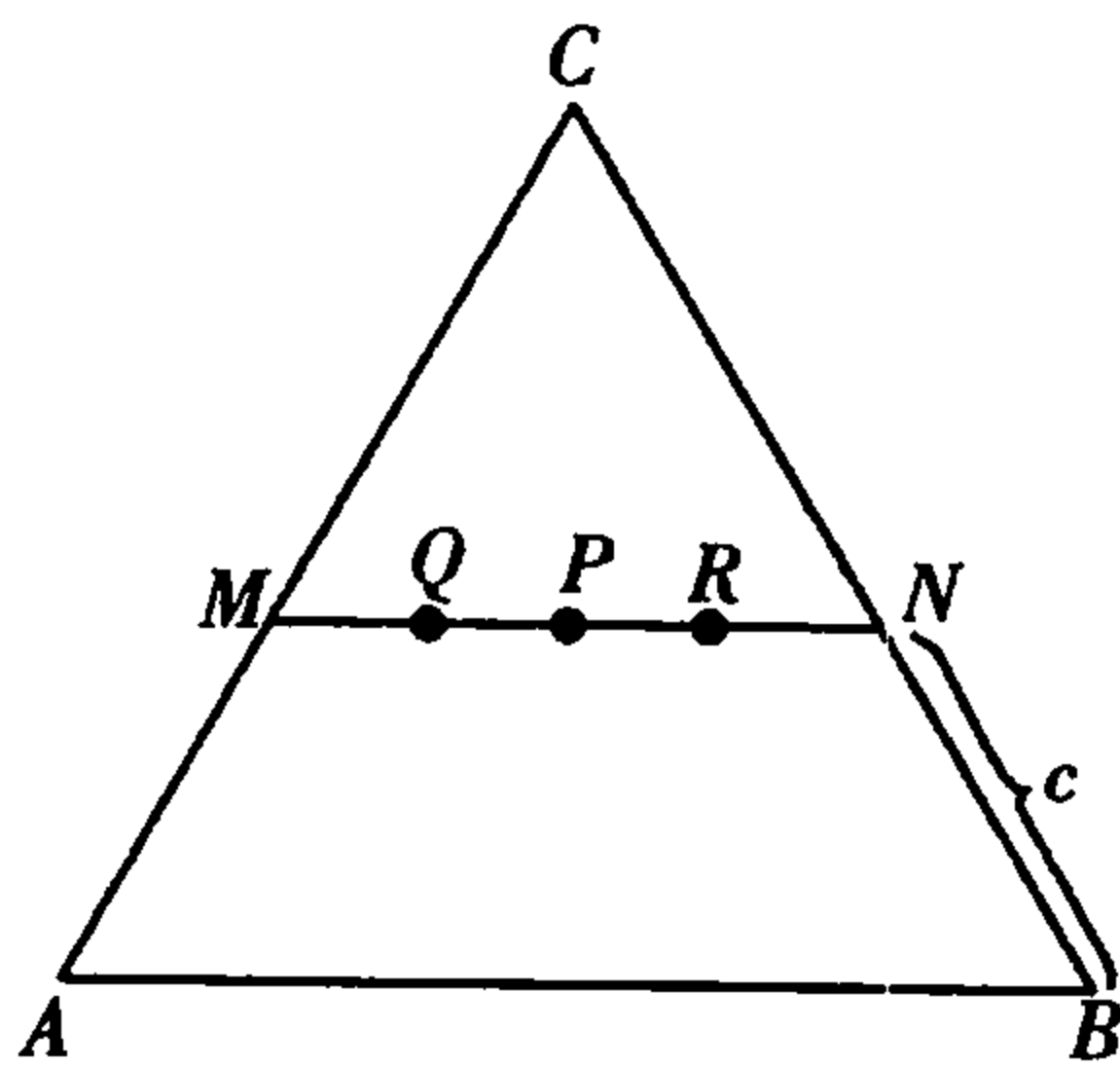


图 7.36 等含量规则

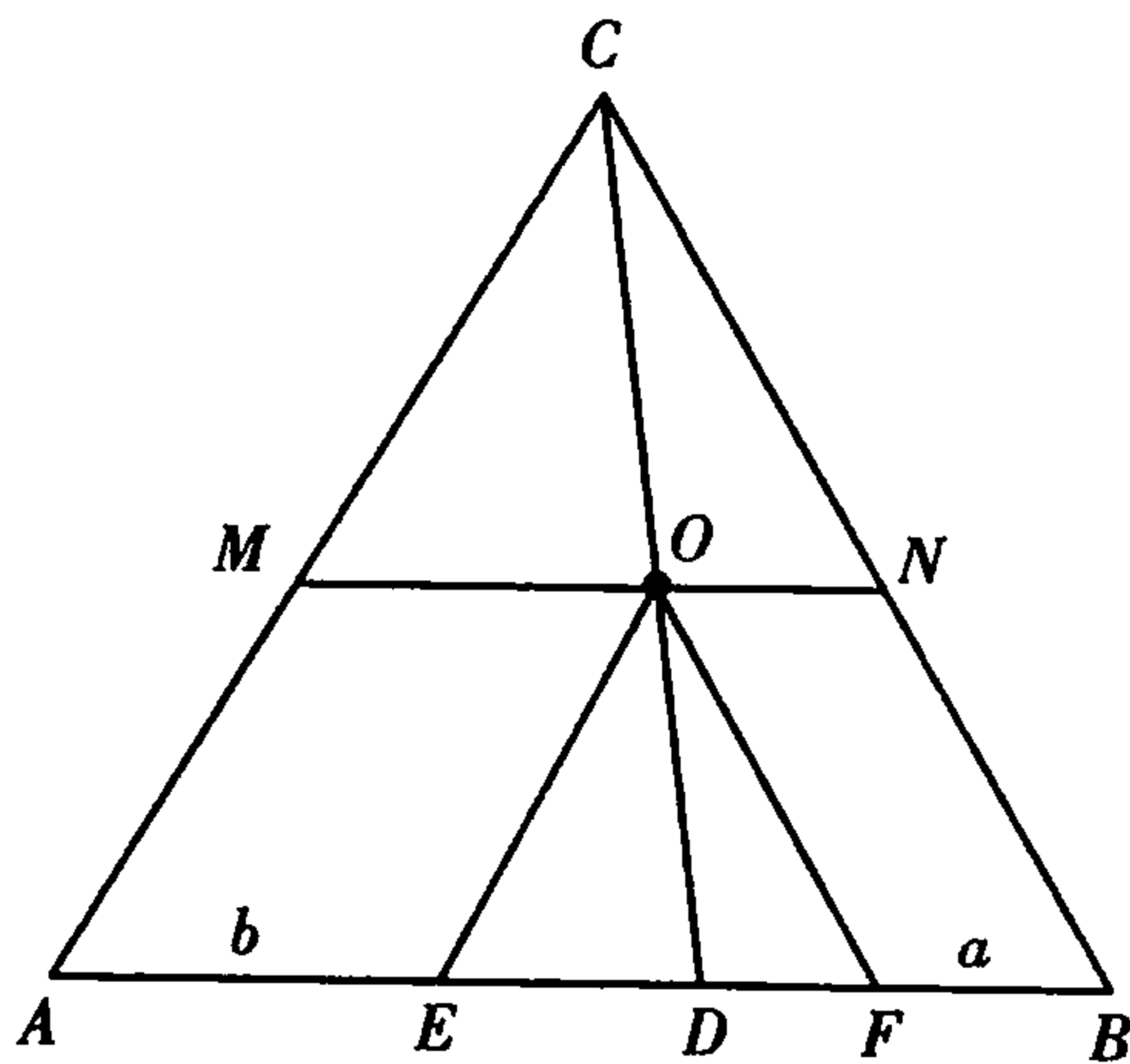


图 7.37 定比例规则

$$\frac{a}{b} = \frac{BF}{AE}$$

因为  
 $BF = ON, AE = OM$ ,故有

$$\frac{a}{b} = \frac{ON}{OM}$$

又因为

$$\frac{CO}{CD} = \frac{ON}{BD} = \frac{MO}{AD}, \text{即}$$
$$\frac{ON}{OM} = \frac{BD}{AD},$$

所以

$$\frac{a}{b} = \frac{ON}{OM} = \frac{BD}{AD} = \text{定值}$$

### (3) 背向规则

在浓度三角形中,一个三元系统的组成点越靠近某个顶点,该顶点所代表的组分的含量就越高;反之,组成点越远离某个顶点,系统中该顶点组分的含量就越少。由定比例规则可以推知,在浓度三角形中,若有一熔体在冷却时析出某一顶点所代表的组分,则液相中该顶点组分的含量不断减少,而其他两个组分的含量之比保持不变,这时液相组成点必定沿着该顶点与熔体组成点的连线向背离该顶点的方向移动。此推论即称为背向规则。若从组成为  $M$  的熔体中析出  $C$  晶相,则液相中  $C$  晶相的含量不断减少,而  $A, B$  量的比例保持不变,液相必定沿着  $CO$  线(如图 7.37 所示)向背离  $C$  的方向移动。析出的  $C$  晶相越多,则移动的距离越远。

### (4) 杠杆规则

设有两个三元混合物(或相)的组成为  $M$  和  $N$ ,如图 7.38 所示,其质量分别为  $m$  和  $n$ 。混合后的新混合物的组成点  $P$  一定在  $MN$  连线上,且有下列关系  $\frac{MP}{PN} = \frac{n}{m}$ 。现证明如下:通过  $M$  作  $AB$  的平行线  $MR$ ,再通过  $M, N, P$  点作  $BC$  边的平行线,则在  $AB$  边上对应的截线为各混合物中  $A$  的含量,即  $m$  中  $A$  含量为  $a_1\%$ ,  $n$  中  $A$  含量为  $a_2\%$ ,  $P$  中  $A$  含量为  $x\%$ 。

根据物料平衡原理,混合前后  $A$  的总量应保持不变,故得

$$a_1 m + a_2 n = x(m + n)$$

所以

$$\frac{n}{m} = \frac{a_1 - x}{x - a_2}$$

由图可知  $a_1 - x = MQ$ ,  $x - a_2 = QR$ ,得

$$\frac{n}{m} = \frac{MQ}{QR}$$

在  $\triangle MNR$  中,  $PQ \parallel NR$ ,所以

$$\frac{MQ}{QR} = \frac{MP}{PN}$$

得

$$\frac{MP}{PN} = \frac{n}{m}$$

因此,三元系统的杠杆规则是:两种混合物(或相)的质量比例,与连接两混合物组成点至新混合物组成点线段的长度成反比。

### (5) 重心规则

三个三元混合物生成一个新混合物以及一种混合物分解成三种物质时,系统中便出现了四相平衡共存。三元系统中的最大平衡相数是四个。在处理四相平衡问题时重心规则有十分重要的意义。

设处于平衡的四相组成(及数量)分别为  $M, N, Q$  和  $P$ ,这四个相点的相对位置可能存在如图 7.39 所示 3 种配置方式。

①重心位置。 $P$  点处在  $\triangle MNQ$  内部。根据杠杆规则,  $M$  与  $N$  可以合成  $S$  相,而  $S$  相与  $Q$

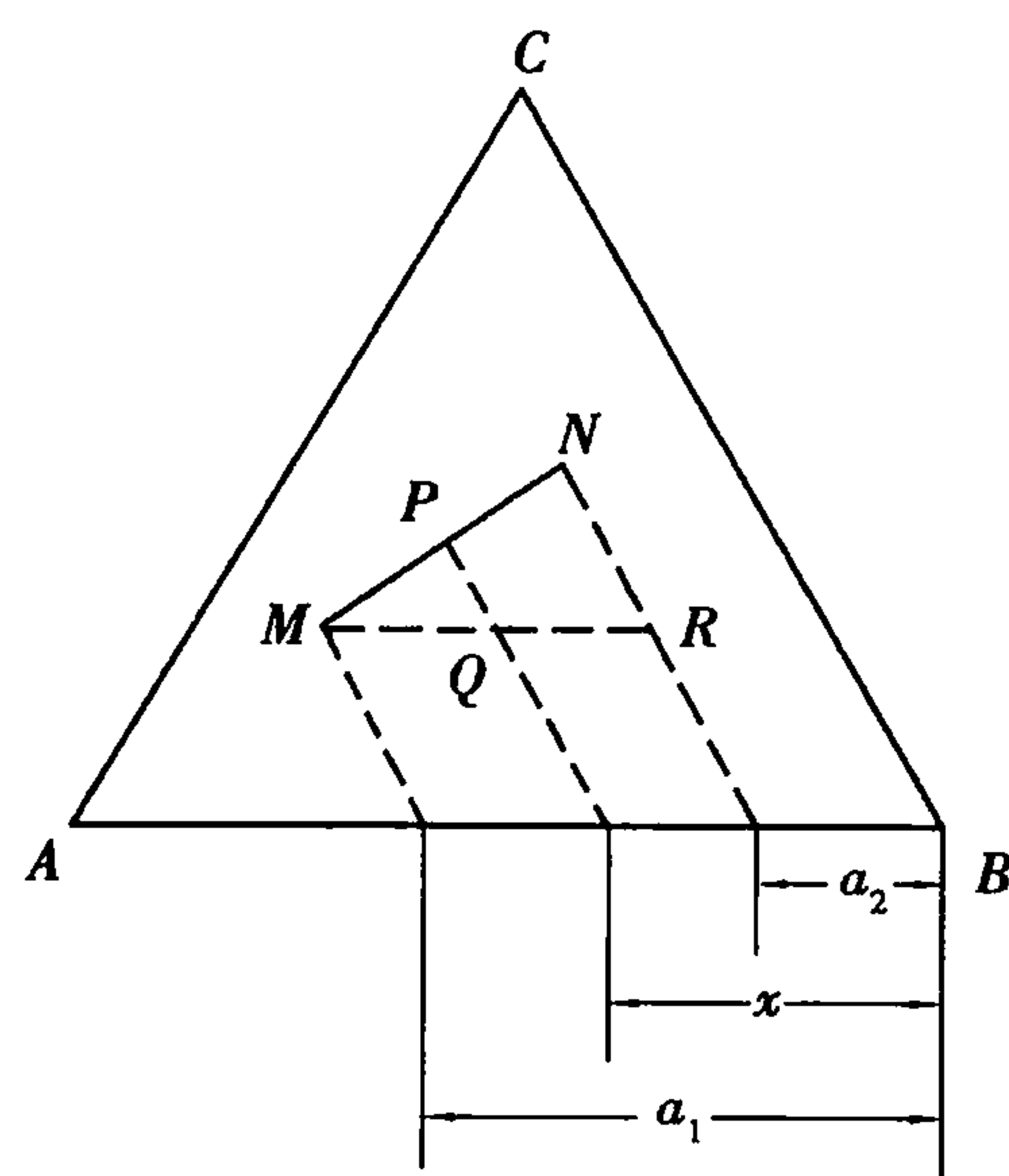


图 7.38 定比例规则的证明

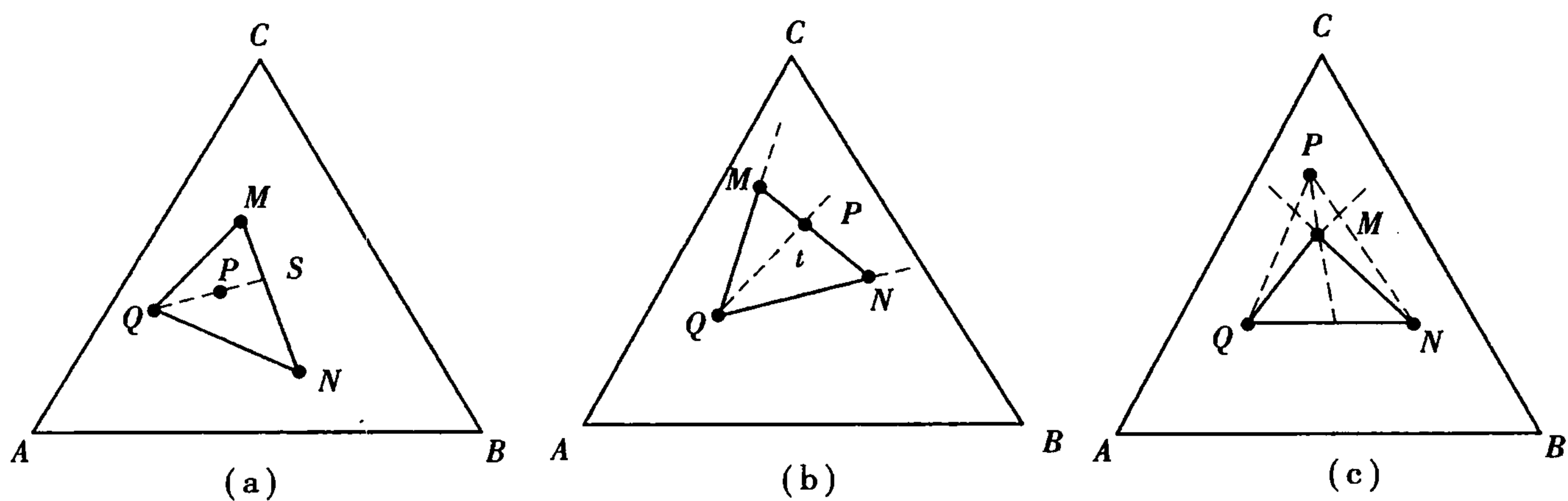


图 7.39 重心原理

(a)重心位 (b)交叉位 (c)共轭位

相可以合成  $P$  相,即  $M + N = S, S + Q = P$ ,因而  $M + N + Q = P$ 。表明  $P$  相可以通过  $M, N, Q$  三相合成而成。或反之,从  $P$  相可以分解出  $M, N, Q$  三相。 $P$  点所处的这种位置,叫做重心位。

②交叉位置。 $P$  点处于  $\triangle MNQ$  某一条边(如  $MN$ )的外侧,且在另两条边( $QM, QN$ )的延长线范围内。根据杠杆规则,  $P + Q = t, M + N = t$ ,因而  $P + Q = M + N$ ,即从  $P$  和  $Q$  二相可以合成  $M$  和  $N$  相。或反之,从  $M, N$  相可以合成  $P, Q$  二相,  $P$  点所处的这种位置,叫做交叉位。

③共轭位置。 $P$  点处于  $\triangle MNQ$  某一角顶(如  $M$ )的外侧,且在形成此角顶的 2 条边( $QM, NM$ )的延长线范围内。此时,需要运用二次杠杆规则,则可以得到,  $P + Q + N = M$ ,即  $P, Q, N$  三相可以合成  $M$  相,按一定比例同时消耗  $P, Q, N$  三相可以得到  $M$  相。 $P$  点所处的这种位置叫做共轭位。

7.5.3 三元系统相图的基本类型

(1)具有一个低共熔点的三元系统相图

该系统中,三组分在液相中完全互溶,在固相中完全不互溶,三组分各自从液相分别析晶,不形成固溶体,不生成化合物。因此这是最简单的三元系统。

1) 立体状态图

如图 7.40 所示为最简单的三元系统相图。三棱柱的三条棱  $AA', BB'$  和  $CC'$  分别表示三个纯组元  $A, B$  和  $C$  的状态,  $A', B', C'$  是三个纯组元的熔点;三个侧面是三个最简单的二元系统  $A-B, B-C$  和  $A-C$  系统的状态图,  $E_1, E_2$  和  $E_3$  为相应二元系统的低共熔点。

二元系统中的液相线,在三元立体状态图中发展为液相面,如  $A'E_1E'E_3$  液相面即是从  $A$  组分在  $A-B$  二元中的液相线  $A'E_1$  和在  $A-C$  二元中的液相线  $A'E_3$  发展而来。因此  $A'E_1E'E_3$  液相面本质上是一个饱和曲面,任何富  $A$  的三元高温熔体冷却到该液相面上的温度,即开始对  $A$  饱和,析出  $A$  的晶体。所以液相面代表了一种二相平衡状态。 $B'E_2E'E_1, C'E_3E'E_2$  分别是  $B, C$  二组分的液相面。在三个液相面的上部空间则是熔体的单相区。

两个相邻的液相面相交得到一条空间中的曲线,本系统共有三条这样的曲线。 $E_1E', E_2E'$  和  $E_3E'$ ,称它为界线。界线上的液相同时对两种晶相饱和,因此界线上是一个液相和两种晶相平衡共存。如在  $E_2E'$  界线上平衡共存的是液相和  $B, C$  两种晶相。由于  $P = 3$ ,所以界线上  $F = 1$ 。三个液相面,三条界线相交于  $E'$  点,  $E'$  点的液相同时对三个组分饱和,冷却时将同时析出  $A$  晶体,  $B$  晶体和  $C$  晶体。因此,  $E'$  点是系统的三元低共熔点。在  $E'$  点,系统处于四相平衡状态,自由度  $F = 0$ ,因此它是一个三元无变量点。



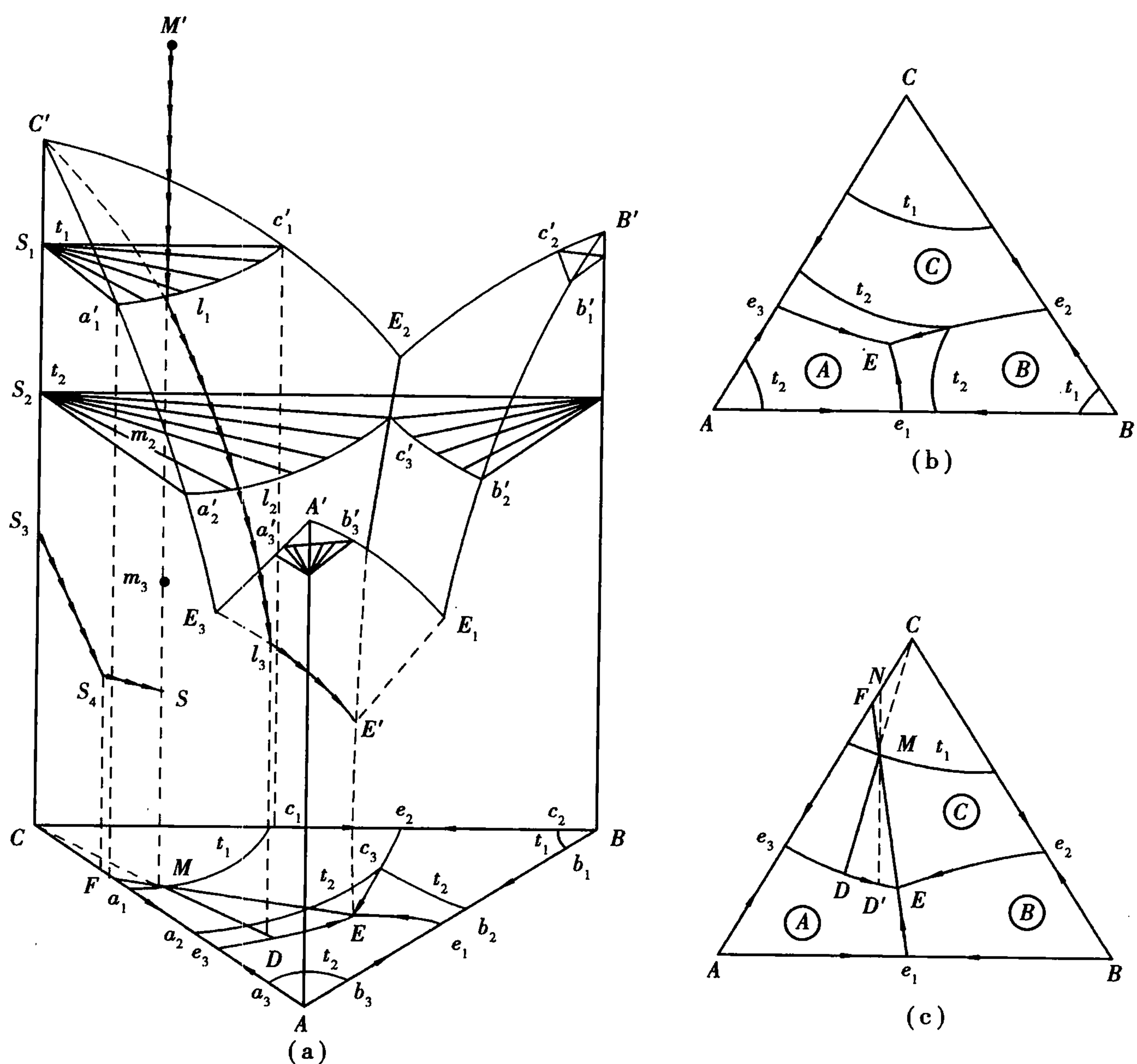


图 7.40 具有一个低共熔点的简单三元系统相图

(a) 具有一个低共熔点的简单三元系统立体相图 (b) 平面投影图 (c) 结晶路线

2) 平面投影图

因为三元系统的立体状态图不易于实际上的应用,所以,把立体图向底面浓度三角形投影成平面图便于实用。在投影图中,三个初晶区①,②,③是三个液相面的投影;三条界线  $e_1E, e_2E$  和  $e_3E$  是空间中的三条界线的投影。而低共熔点  $E$  则是空间状态图中的  $E'$  点的投影。

平面投影图上的温度通常用下述方法表示:采取截取等温线方法。在立体图上每隔一定温度间隔作平行于浓度三角形底面的等温截面,这些等温截面与液相面相交即得到许多等温线,然后将其投影到底面并在投影线上标上相应的温度值。如图 7.40(a)底面上的  $a_1c_1$  即空间等温线  $a'_1c'_1$  的投影,其温度为  $t_1, a_2c_3$  即  $a'_2c'_3$  的投影,其温度为  $t_2$ 。显然,所有组成落在  $a_1c_1$  上的高温熔体冷却到  $t_1$  温度时即开始析出 C 晶体,而组成落在  $a_2c_3$  上的高温熔体要冷却到比  $t_1$  温度低的  $t_2$  温度,才开始析出 C 晶体。二元液相线和三元界线的温度下降方向用箭头在线上标示。一元、二元、三元无变点温度一般直接在图上无变点附近注明。由于等温线使相图图面变得复杂,所以有些相图中并不画出等温线,界线上的温度下降方向将在后面详细介绍其判断方法。

现以图 7.40(c) 投影图中的熔体 M 为例,并结合图 7.40(a) 立体图进行分析,将组成为 M 的  $M'$  高温熔体冷却,此时系统中只有一个液相,液相点与系统点重合,二者同时沿  $M'M$  线向

下移动。到达与  $C$  晶体平衡的液相面  $C'E_2E'E_3$  上的  $l_1$  点,液相开始对  $C$  饱和,析出  $C$  的第一粒晶体,因为固相中只有  $C$  晶体,固相点的位置处于  $CC'$  上的  $S_1$  点。液相点随后随温度下降沿着此液相面的变化要应用杠杆规则,或定比例规则来判断。当液相在  $C$  的液相面上析晶时,从液相只析出  $C$  晶体,因此留在液相中的  $A, B$  二组分的含量的比例不会改变,液相组成必定沿着平面投影图上  $CM$  连线延长线方向变化(如图 7. 40(c))。在空间图上,就是沿着  $CM$  和  $CC'$  形成的平面与液相面的交线  $l_1l_3$  变化。当系统冷却到  $t_2$  温度时,系统点到达  $m_2$ ,液相点到达  $l_2$ ,固相点则到达  $S_2$ 。根据系统组成点,液相点,固相点三点相对位置的变化,运用杠杆规则容易看出,系统中的固相量随温度下降是不断增加的(虽然组成未变,仍为纯  $C$ )。当冷却过程中系统点到达  $m_3$  时,液相点到达  $E_3E'$  界线上的  $l_3$  点(即投影图上  $D$  点),由于此界线是组分  $A$  和  $C$  的液相面的交线,液相同时对  $A, C$  饱和,所以,从  $l_3$  液相中将同时析出  $A$  晶体和  $C$  晶体,而液相组成在进一步冷却时必沿着与  $A, C$  晶体平衡的  $E_3E'$  界线,向三元低共熔点  $E'$  的方向变化(对应投影图上即沿平面界线  $e_3E$  向温度下降的  $E$  点变化)。在此析晶过程中,由于固相中已不是纯  $C$  晶相,而是含有了不断增加的  $A$  晶体,因此固相点将离开  $CC'$  轴上的  $S_3$  沿  $C'CAA'$  二元侧面向  $S_4$  点移动(对应投影图上即离开  $C$  点向  $F$  点移动)。当系统冷却到低共熔温度  $t_E$  时,系统点到达  $S$  点,液相点到达  $E'$  点,固相点到达  $S_4$  点(投影图上的  $F$  点)。根据杠杆规则,这三点必在同一条等温线上。此时,从液相中开始同时析出  $A, B, C$  三种晶体,系统进入四相平衡状态,  $F=0$ 。所以系统温度保持不变,系统点留在  $S$  点不动,液相点保持在  $E'$  点(投影图上的  $E$  点)不变。在这个等温析晶过程中,固相中除了  $C, A$  晶体又增加了  $B$  晶体,固相点必离开  $S_4$  点向三棱柱内部运动。由于此时系统点  $S$  及液相点  $E'$  都停留在原地不动,按照杠杆规则,固相点必定沿着  $E'SS_4$  直接向  $S$  点前进(对应投影图上即离开  $F$  点沿  $FE$  线向三角形内的  $M$  点运动)。当固相点回到系统点(即投影图上固相点回到原始配料组成点  $M$ ),则最后一滴液相在  $E'$  点结束析晶。此时系统重新获得一个自由度,系统温度可继续下降,最后的结晶产物为晶相  $A, B, C$ 。

投影图中熔体  $M$  的冷却析晶过程可用下式表示:

液相:  $M \xrightarrow[F=2]{L \rightarrow C} D \xrightarrow[F=1]{L \rightarrow C+A} E (L_E \rightarrow C+A+B, F=0)$

固相:  $C \xrightarrow{C+A} F \xrightarrow{C+A+B} M$

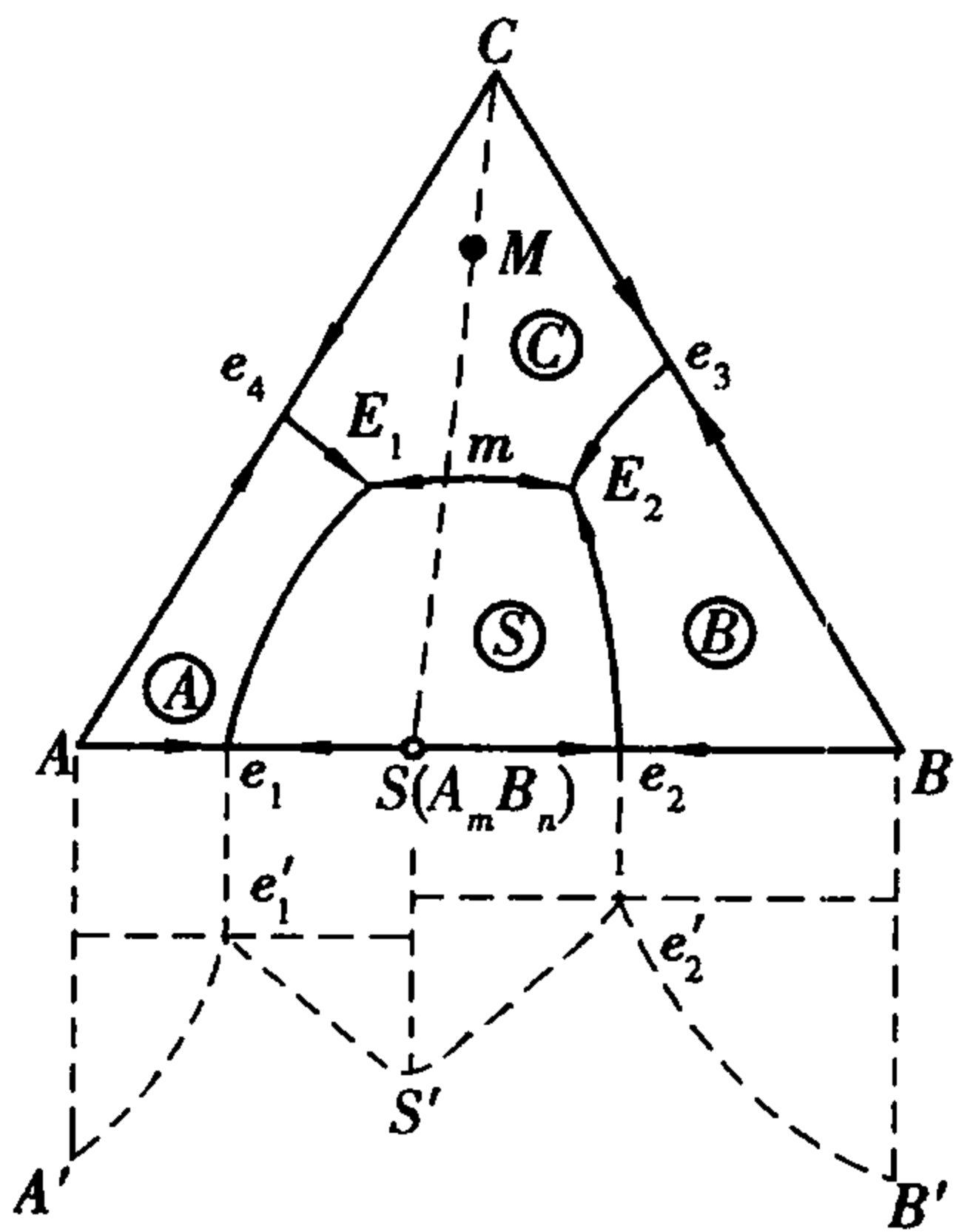


图 7. 41 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

从上述冷却析晶过程的讨论可看出,在三元系统投影图上,杠杆规则非常重要。虽然系统在冷却析晶过程中,不断发生液、固相之间的相变化,液相组成和固相组成不断改变,但系统的总组成(原始配料组成)是不变的,按照杠杆规则,这三点在任何时刻必须处于一条直线。这就使我们能在析晶的不同阶段,根据液相组成点或固相组成点的位置反推另一相组成点的位置。利用杠杆规则,也可以计算某一温度下系统中的液相量和固相量,如液相组成到达  $D$  点时,见图 7. 40(c)。

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}} = \frac{CM}{MD'} \cdot \frac{\text{液相量}}{\text{液固总量(配料量)}} = \frac{CM}{CD'}$$

$$\frac{\text{固相量}}{\text{液固总量(配料量)}} = \frac{MD}{CD}$$

(2) 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

在三元系统中,某两个组分间生成的化合物称为二元化合物,因此,二元化合物的组成点必须是在浓度三角形的某一条边上。设在  $A, B$  两组元间生成一个一致熔融化合物  $S(A_mB_n)$ , 如图 7.41 所示。 $AB$  边是该二元系统相图(图中虚线部分)的投影,所以  $S$  点不仅是化合物的组成点,也代表化合物的熔点; $e_1, e_2$  分别是  $A-S$  和  $B-S$  两个分二元系统的低共熔点,温度自  $S$  点分别向  $e_1$  和  $e_2$  下降。 $AC$  边和  $BC$  边表示两个最简单的二元系统,二元低共熔点分别为  $e_4$  和  $e_3$ 。在  $A-B$  二元侧面上的  $e'_1S'e'_2$  是化合物  $S$  的液相线,这条液相线在三元立体状态图上必然会发展出一个  $S$  的液相面,其在底面上的投影即⑤初晶区。这个液相面与  $A, B, C$  的液相面在空间相交,共得五条界线,二个三元低共熔点  $E_1$  和  $E_2$ 。在平面图上  $E_1$  位于④⑤③三个初晶区的交汇点,与  $E_1$  点液相平衡的晶相是  $A, S, C$ 。 $E_2$  位于⑤⑥③三个初晶区的交汇点,与  $E_2$  点液相平衡的是  $S, B, C$  晶相。

化合物  $S$  的组成点位于其初晶区⑤内,这是所有一致熔融二元或一致熔融三元化合物在相图上的特点。由于  $S$  是一个稳定化合物,它可以与组分  $C$  形成新的二元系统,从而将  $A-B-C$  三元划分为二个分三元系统  $ASC$  和  $BSC$ 。此两个分三元系统的相图形式与简单三元完全相同,显然,如果原始配料点落在  $\triangle ASC$  内,液相必在  $E_1$  点结束析晶,析晶产物为  $A, S, C$  晶体;如落在  $\triangle SBC$  内,则液相在  $E_2$  点结束析晶,析晶产物为  $S, B, C$  晶体。

如图  $e_4$  是  $A-C$  二元低共熔点一样,连线  $CS$  上的  $m$  点必定是  $C-S$  二元系统中的低共熔点。而在分三元  $A-S-C$  系统的界线  $mE_1$  上,  $m$  必定是温度最高点。同理,在  $mE_2$  界线上,  $m$  也是温度最高点。因此,  $m$  点是整条  $E_1E_2$  界线上的温度最高点。

(3) 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

1) 相图介绍

图 7.42 为具有一个不一致熔融二元化合物  $S(A_mB_n)$  的三元系统相图。下方虚线表示的是与  $AB$  对应的具有一个不一致熔融化合物的二元系统相图。可以看出图 7.42 与有一致熔融二元化合物的相图一样,总共有四个初晶区,五条界线和两个三元无变量点。但是化合物在一致熔融时,其组成点在它自己的初晶区内;而在不一致熔融时,则化合物的组成点  $S$  在其初晶区之外,这也是判断化合物性质(是否为一致熔融)的方法。

由于化合物性质的改变,在图上的一些无变点,连线和界线的分布与性质也将有所改变。例如  $CS$  连线不与对应的相区界线  $PE$  相交,而是与  $e_2P$  界线相交,因此  $CS$  连线不是真正的二元系统。 $A, S, C$  三相区的交点  $E$  位于三角形  $ASC$  之内,而  $B, S, C$  三相区的交点  $P$  则位于三角形  $BSC$  之外。因此  $P$  点与  $E$  点的性质是不同的,  $E$  点为低共熔点,  $P$  点

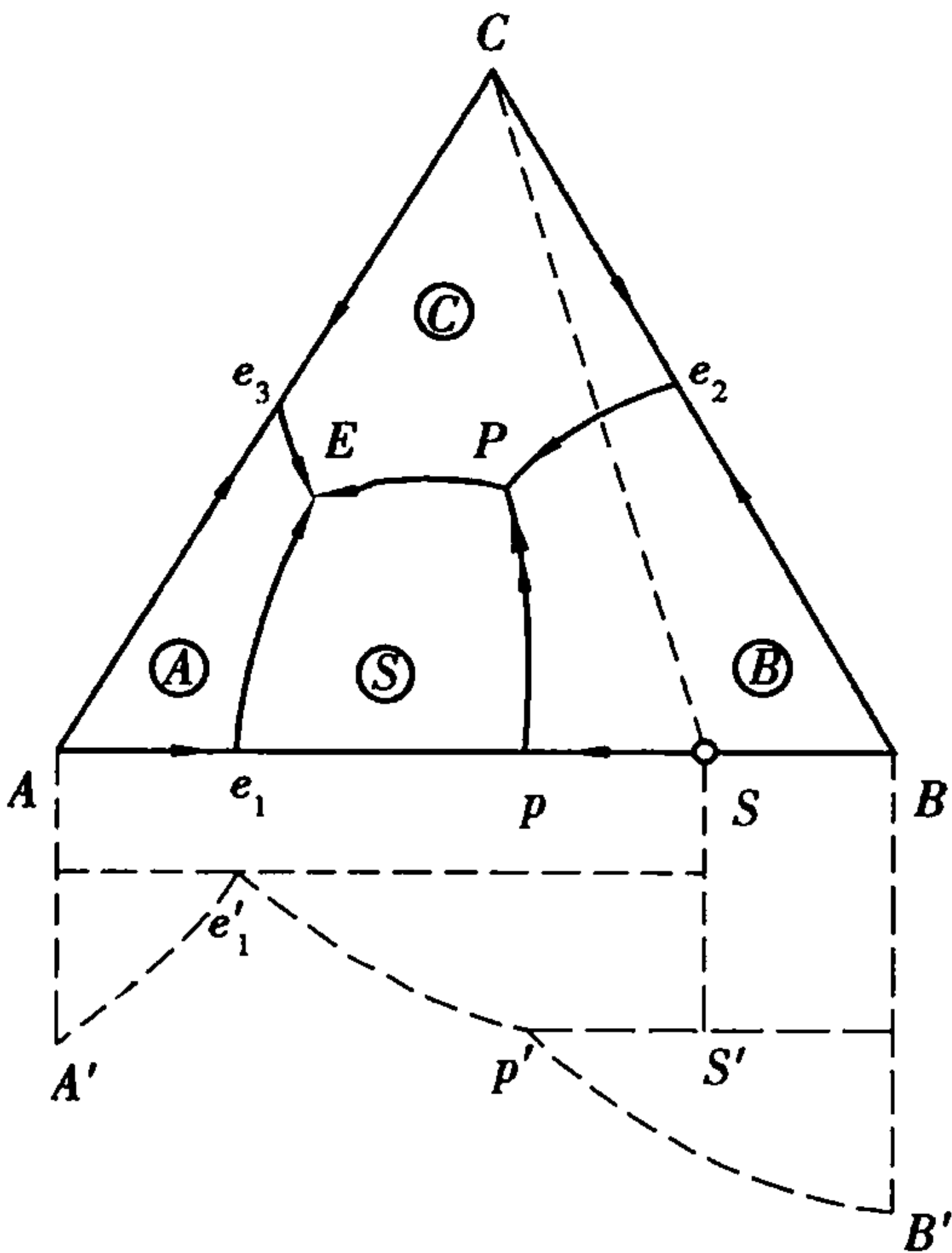


图 7.42 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图



则为转熔点。相区界线  $pP$  与其他几条低共熔线,如  $e_1E, e_3E$  等的性质也是不同的,它是一条转熔线。所以在这个系统内的结晶过程也就比较复杂。我们需要学习几条判断三元相图的重要规则。

## 2) 连线规则

在三元系统中,两个初晶区之间的界线(或其延长线)如果和这两个晶相的组成点的连线(或其延长线)相交,则交点是界线上的温度最高点,界线上的温度随着离开上述交点而下降。

如图 7.42 中界线  $e_2P$  与初晶区 ③④ 毗邻,与  $e_2P$  上的液相平衡的晶相是  $B$  晶体和  $C$  晶体,其组成点连线是  $BC$ ,界线  $e_2P$  与相应的连线  $BC$  交于  $e_2$  点,根据连线规则, $e_2$  点是界线上的温度最高点,表示温度下降方向的箭头应指向  $P$  点。界线  $EP$  与初晶区 ⑤④ 毗邻,其相应连线是  $CS$ ,界线与连线不能直接相交,此时需延长界线使其相交,交点在  $P$  点右侧,因此,温降箭头应从  $P$  点指向  $E$  点。

## 3) 切线规则

作界线上任意一点的切线,若交点在两组成点连线之间,则进行的是低共熔过程。若切线与界线相应的两晶相组成点连线的延长线相交,则冷却时在该点上进行的是转熔过程,并且是远离交点的那个晶相被回吸。

因此根据切线规则,图 7.42 中  $e_1E$  界线上任意一点的切线,都在  $AS$  连线之间相交,所以  $e_1E$  界线是共熔线,在线上进行的是低共熔过程: $L \rightleftharpoons A + S$ 。若作  $pP$  界线上任意一点的切线,都与  $BS$  连线的延长线相交,因此界线  $PP$  是一条转熔线,在线上进行的是转熔过程: $L + B \rightleftharpoons S$

在相图上,进行转熔过程的界线用两个箭头来表示温度下降的方向,以区别于低共熔线。

## 4) 重心规则

其用于判断三元无变量点的性质。如无变量点处于相应的副三角形的重心位,则该无变量点为低共熔点;如无变量点处于相应的副三角形的交叉位,则该无变量点为单转熔点;如无变量点处于相应的副三角形的共轭位,则该无变量点为双转熔点。

这里相应的副三角形是指与该无变量点处液相平衡的三个晶相的组成点连成的三角形。

如图 7.42 中,与  $E$  点对应的副三角形是  $\triangle ASC$ ,因为与  $E$  点的液相平衡的三种晶相是  $A, S$  和  $C$  晶相。 $E$  点处于  $\triangle ASC$  的重心位置,所以  $E$  点是低共熔点,在  $E$  点进行的过程是  $L_E \rightleftharpoons A + S + C$ 。与  $P$  点对应的副三角形是  $\triangle BSC$ , $P$  点处于三角形外交叉位置,所以  $P$  点是单转熔点(回吸一种晶相的转熔过程称单转熔),被回吸的是与  $P$  点处相对位置的  $B$  晶相,析出  $S$  晶相和  $C$  晶相,相平衡关系为  $L_P + B \rightleftharpoons S + C$ 。

判断无变量点性质的另一个方法是根据无变量点周围三条界线的温度下降方向进行判断。每一个三元无变量点都是三条界线的交汇点。若无变量点周围三条界线上的温降箭头都指向它,该无变量点是低共熔点;若无变量点周围三条界线的温降箭头有两个指向它,一个箭头离开它,这个无变量点是单转熔点,又称双升点;若无变量点周围三条界线的温降箭头有一个指向它,另外两个箭头离开它,这个无变量点是双转熔点,又称双降点。

## 5) 三角形规则

原始熔体组成点所在三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物,与这个物质相应的初晶区所包围的三元无变量点是其结晶结束点。

根据此规则,凡组成点落在图 7.42 中  $\triangle SBC$  内的配料,其高温熔体析晶过程完成以后所获得的结晶产物是  $S, B, C$ ,而液相在  $P$  点消失。凡组成点落在  $\triangle ASC$  内的配料,其高温熔体析



晶过程完成以后所获得的析晶产物为  $A, S, C$ , 液相则在  $E$  点消失。用此规律, 我们能验证对结晶路程的分析是否准确。

6) 冷却析晶过程

图 7.43 是该系统富  $B$  部分的放大图。图上共列出 4 个配料点。举例说明在具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图中熔体的冷却析晶过程。熔体 1 组成点在  $\triangle BSC$  内。根据三角形规则, 其结晶产物必为  $B, S, C$  三种晶体, 而且一定在与副三角形  $BSC$  相应的无变量点  $P$  结晶结束。熔体冷却后到达析晶温度时, 首先析出组分  $B$  的晶体, 这时液相组成将沿着  $B1$  射线移动, 一直到达低共熔线  $e_2P$  上的  $a$  点。然后进行  $B$  和  $C$  两相同时析晶的低共熔过程, 此时  $P=3$ , 则  $F=1$ , 故系统的温度可继续下降, 液相组成则沿着  $e_2P$  线逐渐向  $P$  点移动, 相应的固相组成从  $B$  点沿  $BC$  连线向  $b$  点移动。当系统温度降低到  $T_p$ , 液相组成刚到  $P$  点时, 固相组成到达  $b$  点。因  $P$  点为单转熔点, 故液相组成到达  $P$  点后, 开始进行转熔过程:  $L + B \rightarrow C + S$ , 四相平衡共存,  $F=0$ , 系统的温度保持不变, 液相组成亦不再变化。随着转熔过程的进行, 固相组成沿着  $b1$  线向 1 点移动, 当系统中最后一滴液体消失时, 固相组成即到达 1 点, 转熔过程结束。结晶产物为  $B, S, C$  三种晶体。

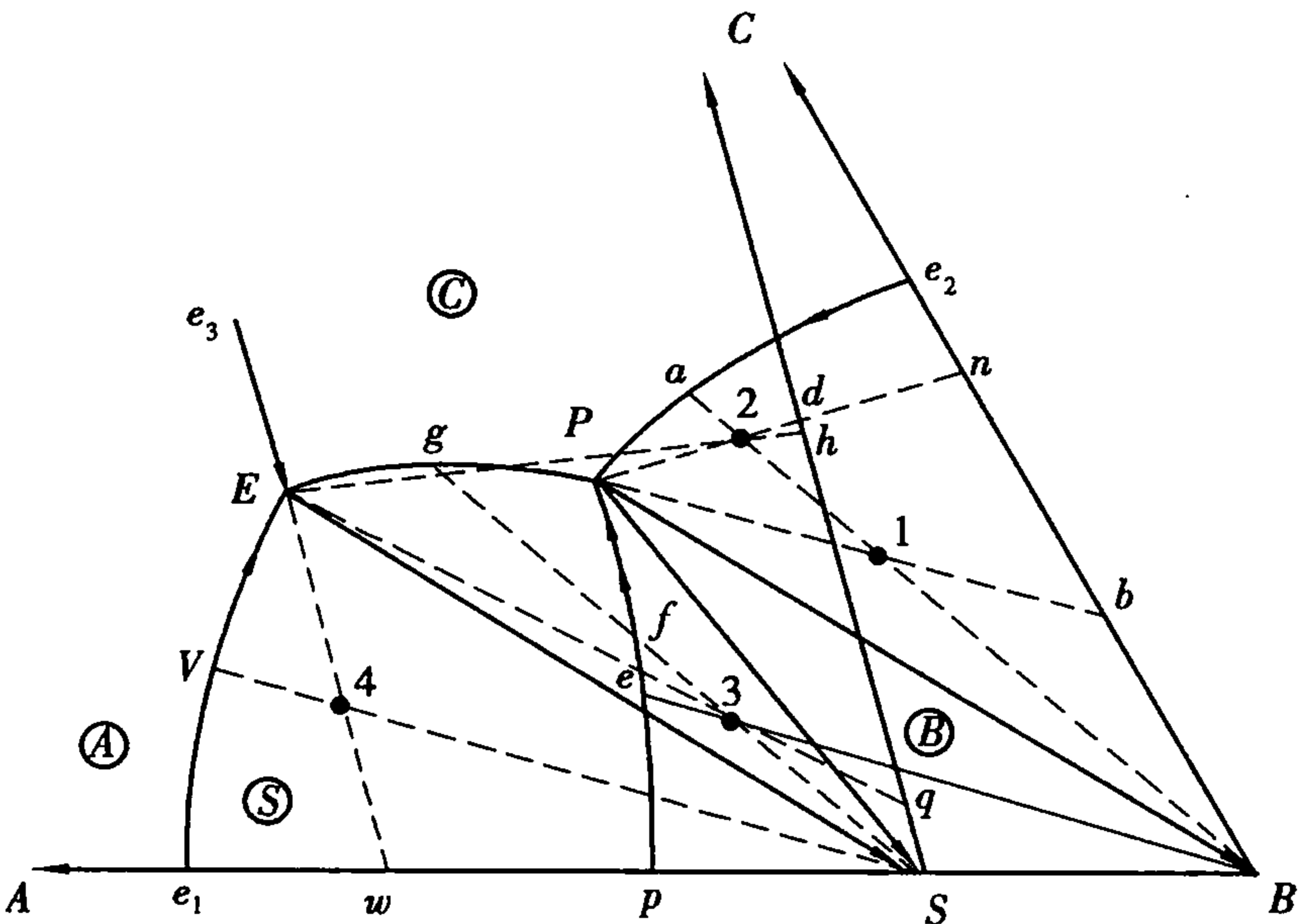


图 7.43 图 7.42 的富  $B$  部分

熔体 1 的析晶路程可用下式表示:

$$\begin{aligned} \text{液相: } 1 &\xrightarrow[F=2]{L \rightarrow B} a \xrightarrow[F=1]{L \rightarrow B+C} P (L_p + B \rightarrow S + C, F=0) \\ \text{固相: } B &\xrightarrow{B+C} b \xrightarrow{B+C+S} 1 \end{aligned}$$

熔体 2 组成点在  $\triangle ASC$  内。其结晶过程如下: 因熔体 2 的组成点在  $Ba$  线上, 所以在液相组成到达  $P$  点之前的结晶过程与熔体 1 相同。在液相组成刚到  $P$  点时, 固相组成在  $BC$  连线上的  $n$  点。在  $P$  点发生  $L + B \rightarrow C + S$  的四相无变量转熔过程后, 固相组成将沿着  $n2$  向 2 点移动, 当系统中的  $B$  晶相全部用完时, 固相组成即到达  $CS$  连线上的  $d$  点, 此时转熔过程已告结束, 但结晶过程并未结束, 因为还余留有液相。因  $P=3$ , 故  $F=1$ , 系统温度可继续下降, 液相组成沿着  $PE$  界线向  $E$  点变化。在  $PE$  界线上  $C$  和  $S$  晶体同时析出, 当系统温度降低到  $T_E$ , 液相组成刚到  $E$  点时, 固相组成由  $CS$  线上的  $d$  点变化到了  $h$  点。液相组成到  $E$  点后, 开始从液相中同时析出  $A, S, C$  三种晶体的低共熔过程, 四相平衡共存,  $F=0$ , 系统的温度保持不变, 直到最后一滴液体消失时, 固相组成由  $h$  点到达 2 点, 结晶结束。结晶产物为  $A, S, C$  三种晶体。

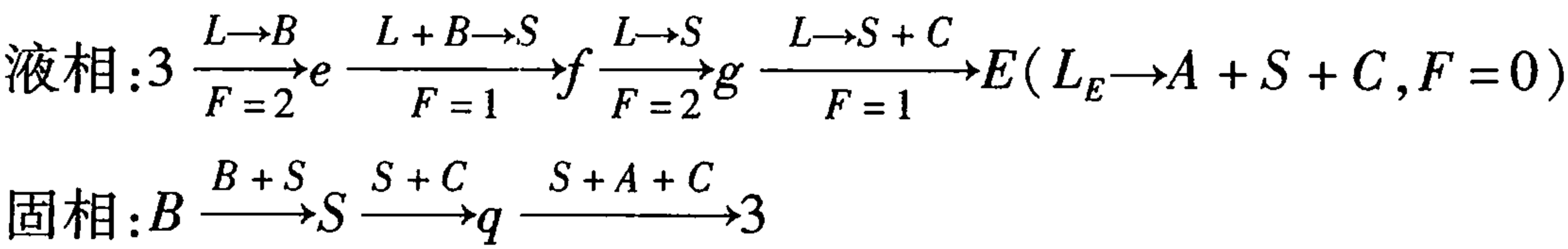
上述析晶路程可用下列表达式表示:

$$\begin{aligned} \text{液相: } 2 &\xrightarrow[F=2]{L \rightarrow B} a \xrightarrow[F=1]{L \rightarrow B+C} P (L_p + B \rightarrow S + C, F=0) \xrightarrow[F=1]{L \rightarrow S+C} E (L_E \rightarrow S + C + A, F=0) \\ \text{固相: } B &\xrightarrow{B+C} n \xrightarrow{S+B+C} d \xrightarrow{S+C} h \xrightarrow{S+A+C} 2 \end{aligned}$$

熔体 3 组成点在  $\triangle ASC$  内, 结晶产物和结晶结束点与熔体 2 相同, 但结晶途径不同。首先析出的是组分  $B$  的晶体, 当液相组成到达  $pP$  界线上的  $e$  点时, 发生转熔过程:  $L + B \rightarrow S$ , 即  $S$

晶体析出,已经析出的  $B$  晶体又回吸。此时  $P=3, F=1$ ,故系统温度继续下降,液相组成在  $pP$  界线上由  $e$  点向  $P$  点变化,固相组成由  $B$  点沿着  $BS$  连线向  $S$  点移动。当液相组成到达  $f$  点时,固相组成到达  $S$  点,说明此时系统中的  $B$  晶相已全部耗尽。此时  $P=2, F=2$ ,液相组成点将离开界线而发生“穿相区”的情况,即液相组成从  $f$  点开始沿  $S3$  射线穿过  $S$  相区向  $g$  点变化,同时液相中不断析出  $S$  晶体,液相组成到达  $g$  点以后,则  $C$  和  $S$  同时析出,此时  $P=3, F=1$ ,故随着系统温度的降低,液相组成将沿  $PE$  界线向  $E$  点变化,固相组成沿  $CS$  连线移动。当系统温度降低到  $T_E$ ,液相组成刚到  $E$  点时,固相组成即为  $CS$  连线上的  $q$  点。在  $E$  点进行低共熔过程, $A, S, C$  同时析出,最后液相消失,固相组成由  $q$  点到达  $3$  点,结晶结束。结晶产物为  $A, S, C$  三种晶体。

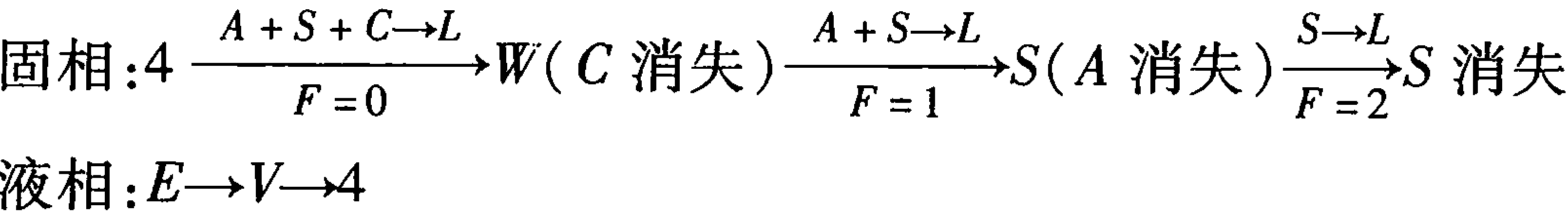
熔体 3 的冷却析晶过程可用下式表示:



从上述冷却析晶过程分析可看出:①熔体的结晶过程,一定是在原始熔体组成点所在副三角形相应的无变量点结晶结束,而与此无变量点是否在该三角形内无关②低共熔点  $E$  一定是结晶结束点。双升点  $P$  则可以是结晶结束点(如熔体 1),也可以不是(如熔体 2)。须指出,在双升点  $P$  进行的转熔过程,除了熔体 1(液相比被转熔的晶相  $B$  先消失)和熔体 2(晶相  $B$  先于液相消失)的两种情况之外,还有一种液相和晶相  $B$  同时消失的情况,此时转熔过程和结晶过程同时结束。凡是组成点在  $CS$  连线上熔体的结晶过程,均按照第三种方式结束。③与低共熔线不同,在转熔线上有些熔体(如熔体 3)的结晶过程要“穿相区”。在图中,凡是组成点在  $pPS$  区域内的熔体都会出现这种情况。

配料 4 主要分析它的平衡加热过程。其在  $\triangle ASC$  中,加热到  $T_E$  温度开始出现液相,此时系统中四相平衡共存,  $A+S+C \rightarrow L_E$ 。即  $A, S, C$  晶体不断共熔生成组成为  $E$  的熔体。由于四相平衡,液相点不动,根据杠杆规则,固相点应在  $E4$  线的延长线上变化。当固相点到达  $AS$  连线上的  $w$  点时,固相中的  $C$  晶相已完全熔融成为液相,这时系统中三相平衡共存(液相、 $A$  晶相和  $S$  晶相)。温度继续升高时,液相点沿着  $Ee_1$  界线变化, $A$  和  $S$  不断熔融,相应的固相组成点在  $AS$  边上变化。当液相点移动到  $V$  点时,固相点到达  $S$  点,意味系统中的  $A$  晶相也已耗尽,系统进入液相与  $S$  晶相两相平衡的状态。随温度升高,固相点仍在  $S$  点。液相点则应沿着  $V4$  线向  $4$  点靠近,液相量不断增加, $S$  晶相的量不断减少。当液相点到达  $4$  点时, $S$  晶相完全熔融成为液相。至此,所有的晶相都已熔化,系统成为液相单相体系。

配料 4 的加热熔融过程如下表示:



(4) 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

如图 7.44 所示,在三元系统中有一个一致熔融的三元化合物  $S$ ,由图可见,组成点  $S$  和初晶区⑤都位于  $\triangle ABC$  内部,且组成点在它自己的初晶区⑤内。

此相图中共有 4 个初晶区; ④③②和⑤。6 条界线:  $e_1E_3, e_2E_2, e_3E_1, E_1E_2, E_2E_3, E_1E_3$ ; 3 个三元低共熔点:  $E_1, E_2$  和  $E_3$ 。连线  $AS, BS$  和  $CS$  都代表一个真正的二元系统,  $m_1, m_2$  和  $m_3$

分别为其二元低共熔点。

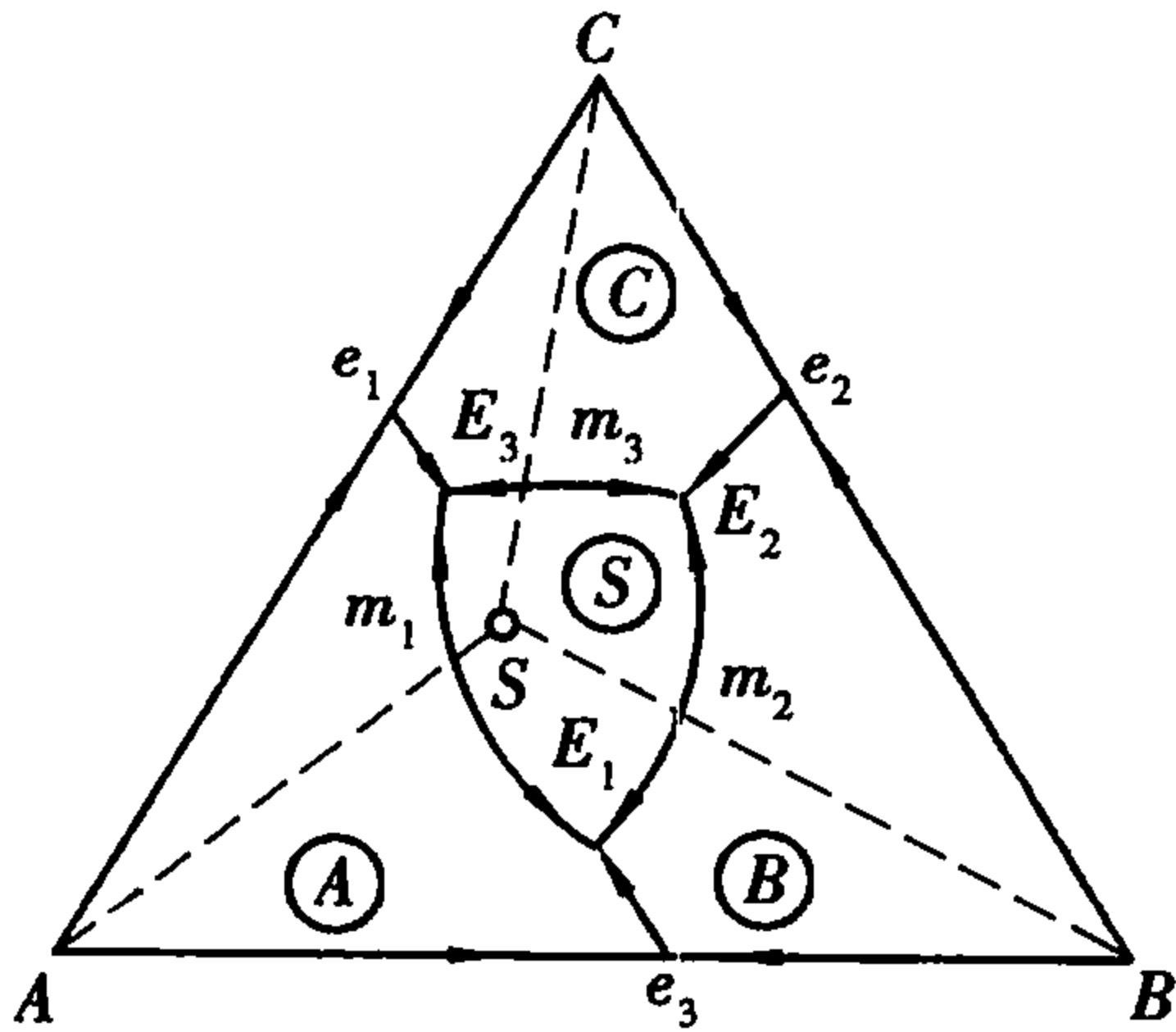


图 7.44 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

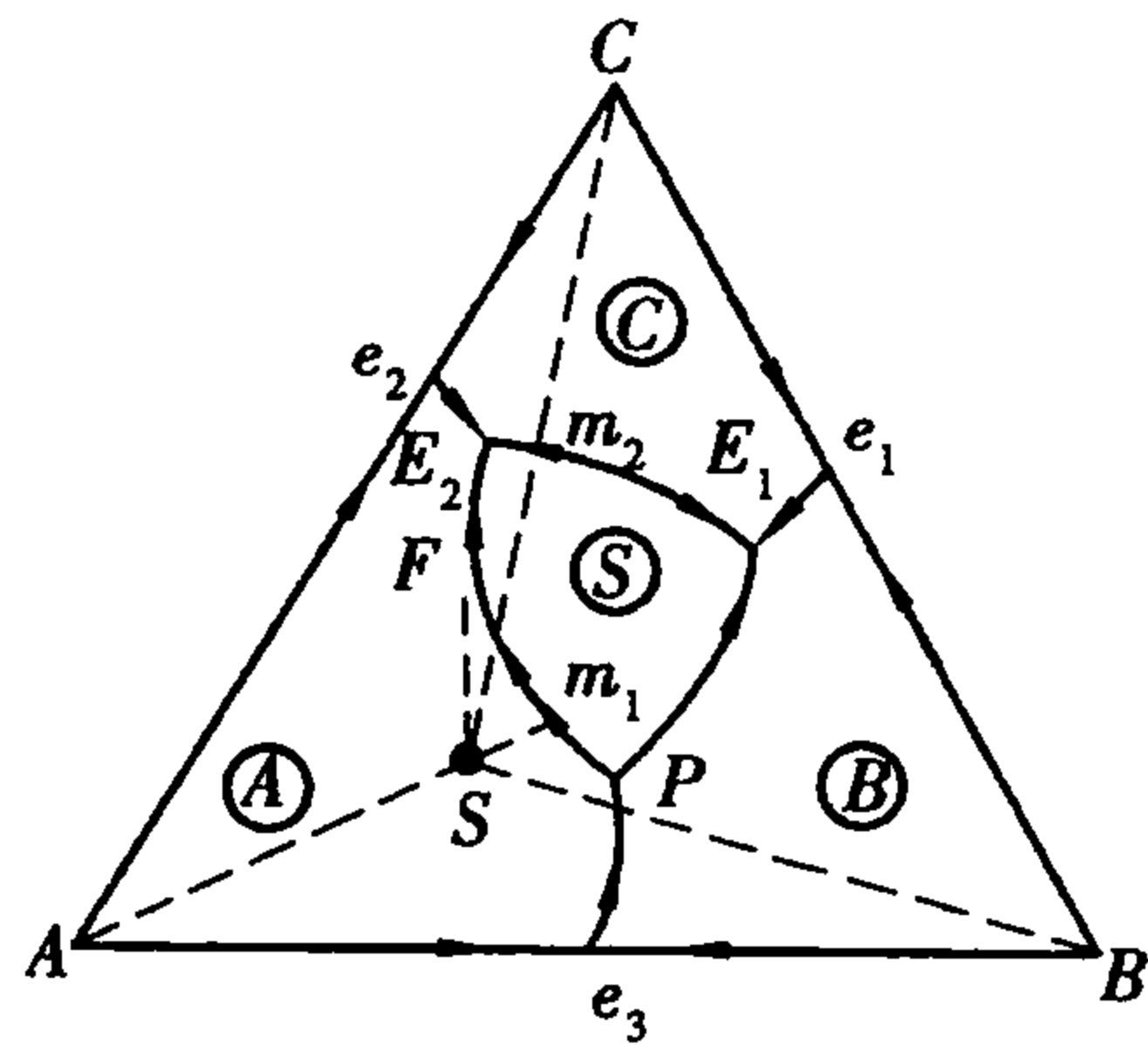


图 7.45 有单转熔点的生成不一致熔融三元化合物的三元系统相图

(5) 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

图 7.45 及 7.46 中三元化合物  $S$  的组成点位于其初晶区  $\textcircled{S}$  之外, 因而不一致熔融化合物。在划分成副三角形后, 根据重心规则判断, 图 7.45 中的  $P$  点是单转熔点, 在  $P$  点发生下列转熔过程:  $L_P + A \rightleftharpoons B + S$ 。图 7.46 中无变点  $R$  处于初晶区  $\textcircled{A}\textcircled{B}\textcircled{S}$  的交汇点, 其相应的副三角形是  $\triangle ABS$ 。  $R$  处于  $\triangle ABS$  的共轭位, 因而  $R$  是一个双转熔点。根据重心原理, 被回吸的二种晶相是  $A$  和  $B$ , 析出的则是晶相  $S$ , 即在  $R$  点, 液相  $L_R$  与  $A, B, S$  三晶相具有下列平衡方式:  $L_R + A + B \rightleftharpoons S$ 。按照切线规则判断界线性质时, 发现图 7.45 上的界线上  $E_2P$  任一点切线与相应的连线  $AS$  相交有两种情况, 在  $E_2F$  段, 交点在连线上, 而在  $FP$  段, 交点在  $AS$  的延长线上。因此  $E_2F$  段界线具有共熔性质, 冷却时从液相中同时析出  $A, S$  晶体; 而  $FP$  段具有转熔性质, 冷却时远离交点的  $A$  晶体被回吸, 析出  $S$  晶体。图 7.46 中的  $RE_1$  线也是同理。

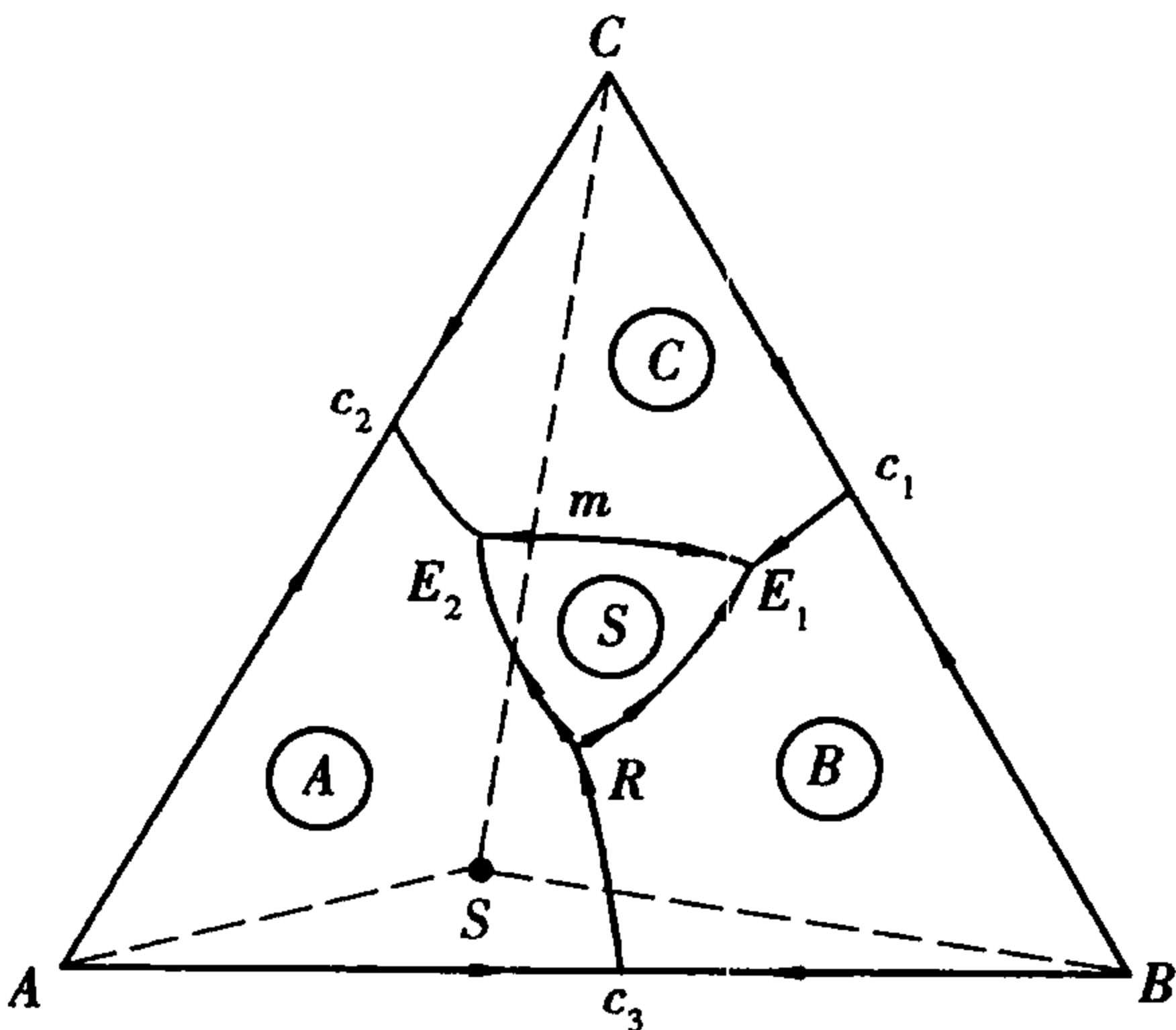


图 7.46 有双转熔点的生成不一致熔融三元化合物的三元系统相图

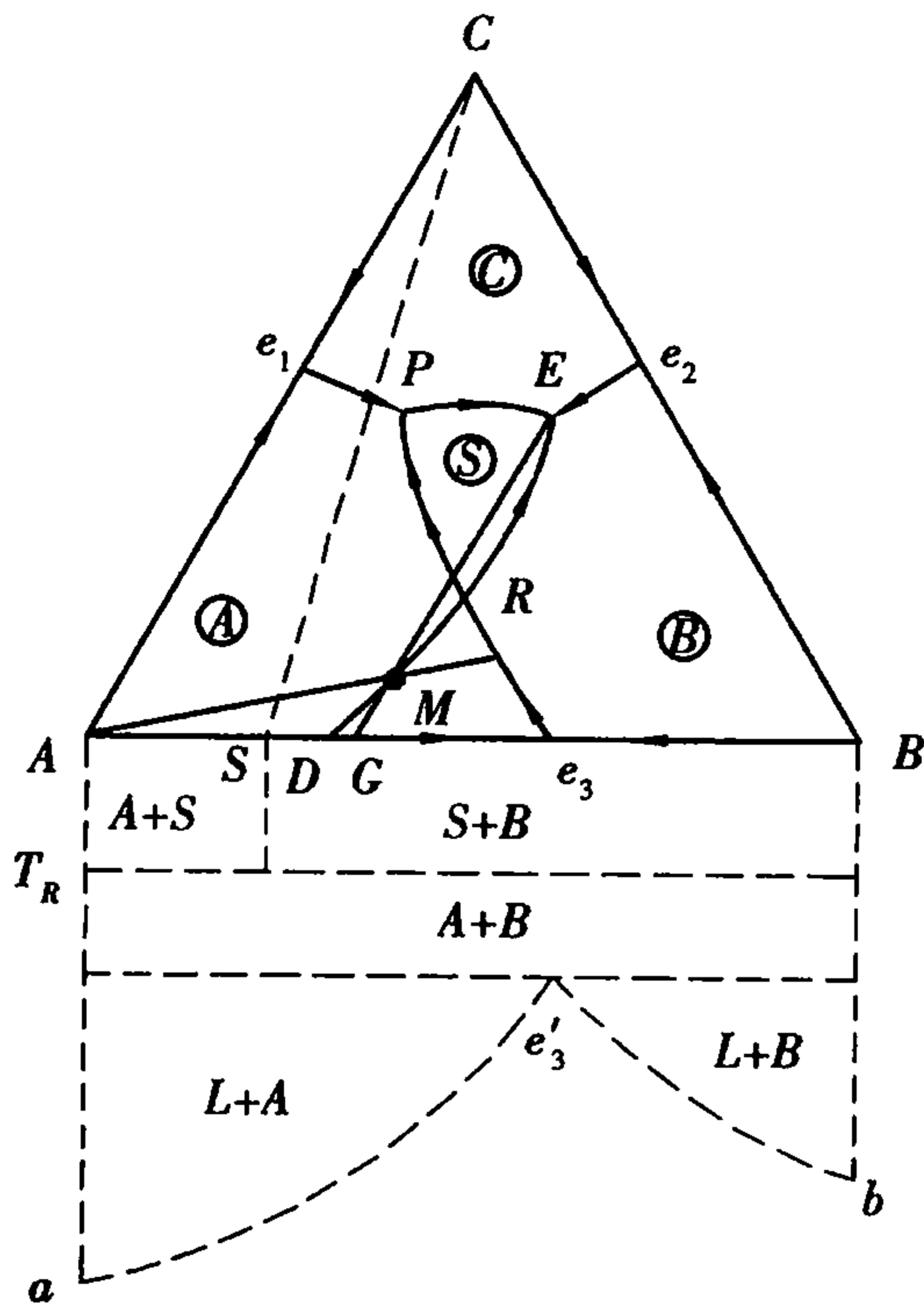


图 7.47 生成一个在固相分解的二元化合物的三元系统相图

(6) 具有一个低温稳定、高温分解二元化合物的三元系统相图

图 7.47 中,  $A, B$  二组分间生成一个固相分解的化合物  $S$ , 其分解温度低于  $A, B$  二组分的低共熔温度, 因而不可能从  $A, B$  二元的液相线  $ae'_3$  及  $be'_3$  直接析出  $S$  晶体。但从二元发展到

三元时,液相面温度是下降的,如果降到化合物  $S$  的分解温度  $T_R$  以下,则有可能从液相中直接析出  $S$ 。图中⑤即为二元化合物  $S$  在三元中所获得的初晶区。

该相图的一个特点是系统具有三个无变量点  $P, E, R$ ,但只能划出与  $P, E$  点相应的副三角形。与  $R$  点液相平衡的三晶相  $A, S, B$  组成点处于同一直线,不能形成一个相应的副三角形。根据三角形规则,在此系统内任一三元配料只可能在  $P$  点或  $E$  点结束结晶,而不能在  $R$  点结束结晶。根据三条界线温降方向判断,  $R$  点是一个双转熔点,在  $R$  点发生下列转熔过程:  $L_R + A + B \rightarrow S$ 。在此过程中,实际上液相并未减少,所发生的变化仅仅是  $A$  和  $B$  生成化合物  $S$ (液相起介质作用),  $R$  点因此不可能称为析晶终点。无变点  $R$  被称为过渡点。

(7) 具有一个低温分解、高温稳定的二元化合物的三元系统相图

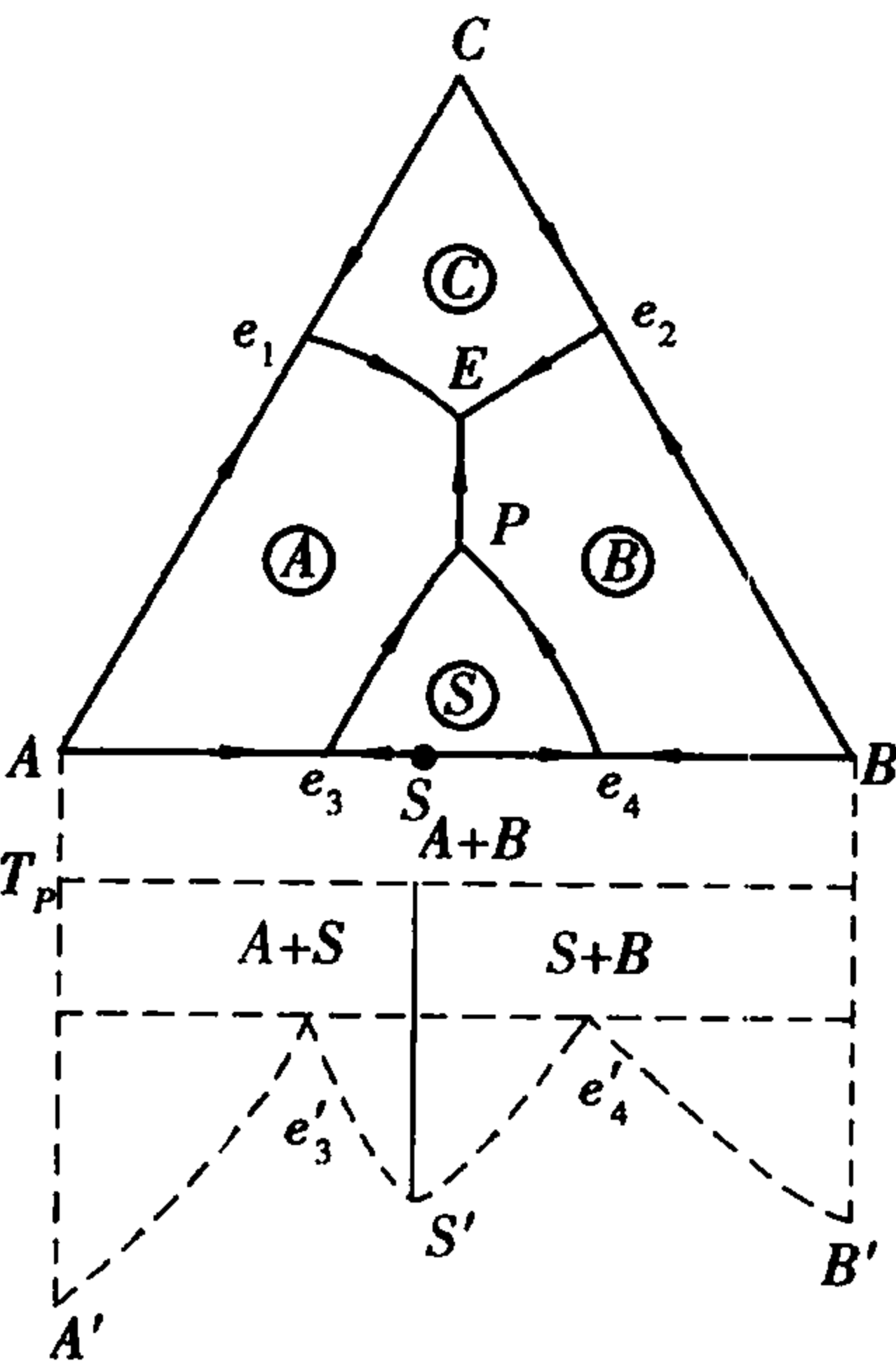


图 7.48 具有一个高温稳定、低温分解的二元化合物的三元系统相图

图 7.48 是有一个高温稳定、低温分解的二元化合物的三元系统相图。这个化合物在高于  $T_p$  是稳定的,它有自己的初晶区,也可以由二元熔体直接析晶得到,但在低于  $T_p$  温度时不稳定,要分解为  $A, B$  两种晶相。  $P$  点同样没有对应的副三角形,  $P$  点周围三个初晶区所对应的晶相组成点  $A, S, B$  在一条直线上,其相平衡关系为  $L_p + S(A_m B_n) \rightarrow A + B, P = 4, F = 0$ ,即同样是化合物的分解或形成过程,液相只起介质作用,  $P$  点也是个过渡点。因此,如果无变量点周围三个初晶区所对应的晶相组成点在一条直线上,无变量点没有对应的副三角形,该无变量点即为过渡点。

(8) 具有多晶转变的三元系统相图

在三元系统中,当组分  $A$  有多晶转变,并且转变温度 ( $t_n$ ) 高于三元低共熔点时有三种情况。

第一种如图 7.49(a)所示,如图  $t_n > e_1, t_n > e_3$ 。图中的

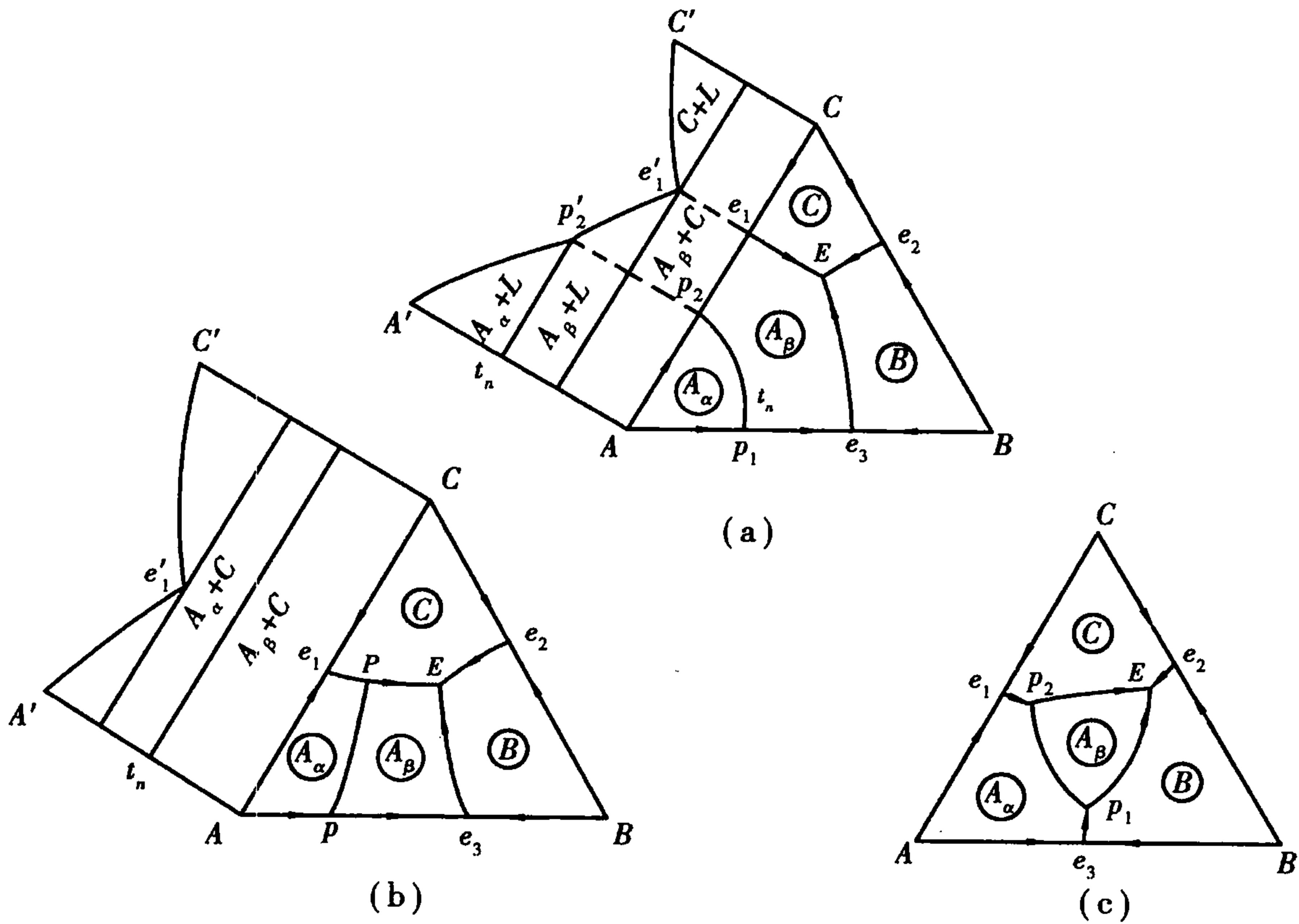


图 7.49 具有多晶转变的三元系统相图



$P_1P_2$  是等温线,线上任一点都代表  $\alpha$  型和  $\beta$  型之间的转变温度  $t_n$ ,  $P_1P_2$  又称转变曲线。组分  $A$  的液相面被  $P_1P_2$  分为两个相区:  $A_\alpha$  和  $A_\beta$ 。

第二种是  $t_n < e_1, t_n > e_3$  的情况,如图 7.49(b) 所示。因  $t_n < e_1$ ,所以  $pP$  线与  $e_1E$  界线相交。交点  $P$ ,是三元系统内的多晶转变点。在  $P$  点进行的也是无变量的四相平衡过程。若熔体冷却析晶经过  $P$  点时,必须等到  $A_\alpha$  全部转变成  $A_\beta$  后,系统的温度才会继续下降,液相的组成点才能离开  $P$  点,沿  $PE$  向  $E$  点方向变化。由于在  $P$  点进行晶型转变的过程中,液相的量没有发生变化,因此,三元多晶转变点一定不是结晶结束点。在相图中划不出与  $P$  点对应的副三角形,也说明它一定不是结晶结束点。

第三种是  $t_n < e_1, t_n < e_3$  的情况,如图 7.49(c) 所示。

在固相有多晶转变的三元系统相图中,如何区分转变曲线与一般界线? 这要看相区中的标注来确定。若是同一组分不同晶型相区所共有的,则为转变曲线。转变曲线与界线的交点则为三元系统中的多晶转变点。

(9) 具有一个二元连续固溶体的三元系统相图

图 7.50 所示为此系统相图。 $AB$  系统生成连续固溶体  $S_{AB}$ ,所有固溶体的组成都表示在  $AB$  边上。 $AC$  和  $BC$  均为最简单的二元系统。此相图上有一个  $C$  的初晶区,一个  $S_{AB}$  固溶体的初晶区。从界线液相中同时析出  $C$  晶体和  $S_{AB}$  固溶体。结线  $e_1s_1, e_2s_2, e_ns_n$  表示与界线上不同组成液相相平衡的  $S_{AB}$  固溶体的不同组成。由于此相图上只有两个初晶区和一条界线,不可能出现四相平衡,所以相图上没有三元无变点。

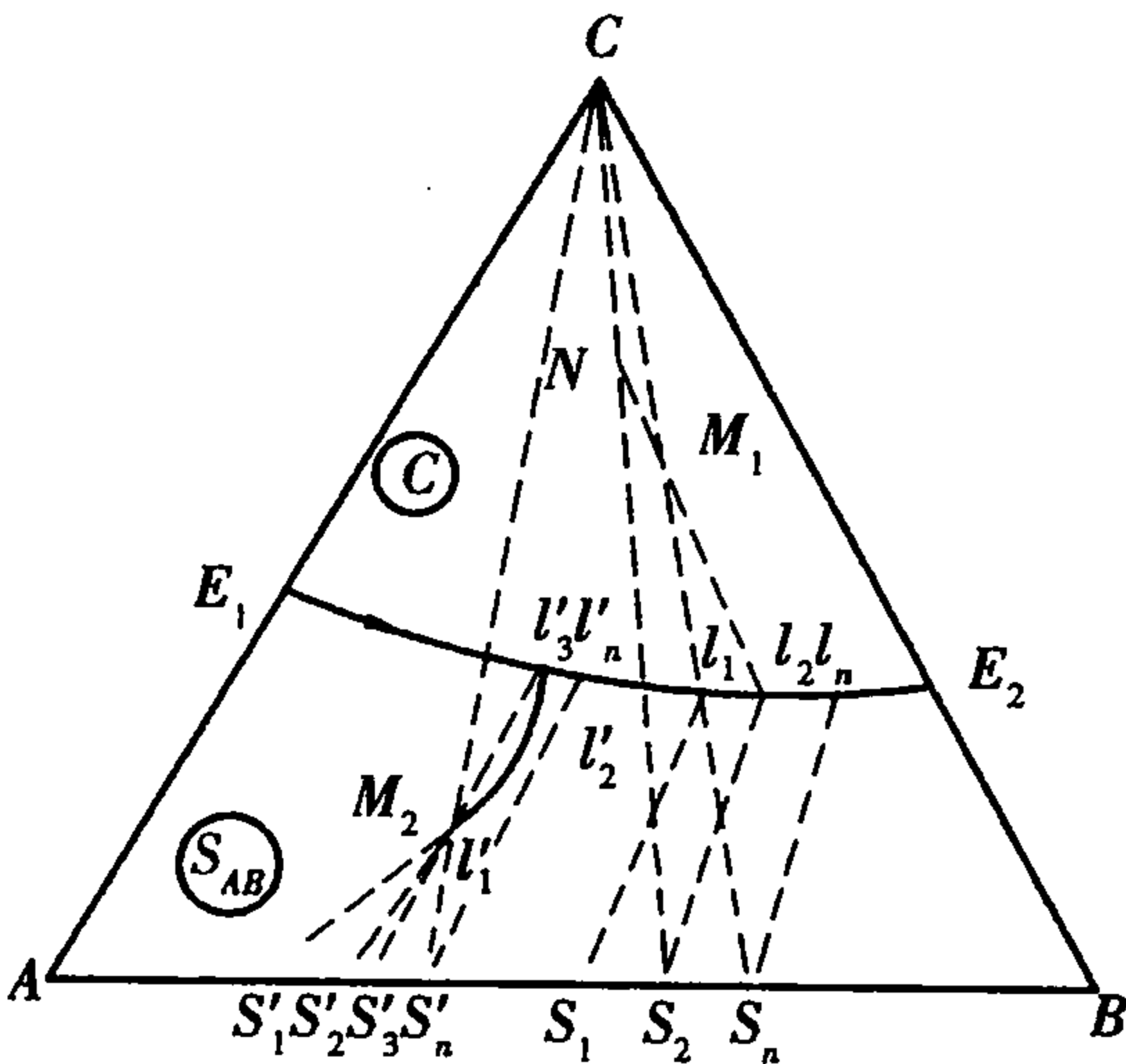


图 7.50 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图

$M_1$  位于组分  $C$  的初晶区内,当温度下降到晶相  $C$  的初晶面时,便开始有  $C$  晶相析出,这时液相组成沿着  $CM_1$  的延长线方向变化,当到达共熔线  $E_1E_2$  上的  $l_1$  时,即开始同时析出固溶体  $S_{AB}$  与晶相  $C$ 。继续冷却,液相组成沿着  $E_1E_2$  由  $l_1$  变化到  $l_2$  时,固相点到达  $S_2$ ,总固相点在  $l_2M_1$  的延长线与  $CS_2$  连线的交点  $N$  处,当液相组成到达  $l_n$ ,固溶体组成相应地变化到  $S_n$ ,此时固溶体组成点  $S_n$  与晶相  $C$  的组成点及原始组成点  $M_1$  处于一直线,  $M_1$  成为  $S_n$  和  $C$  的重心位置时,液相消失,结晶结束。

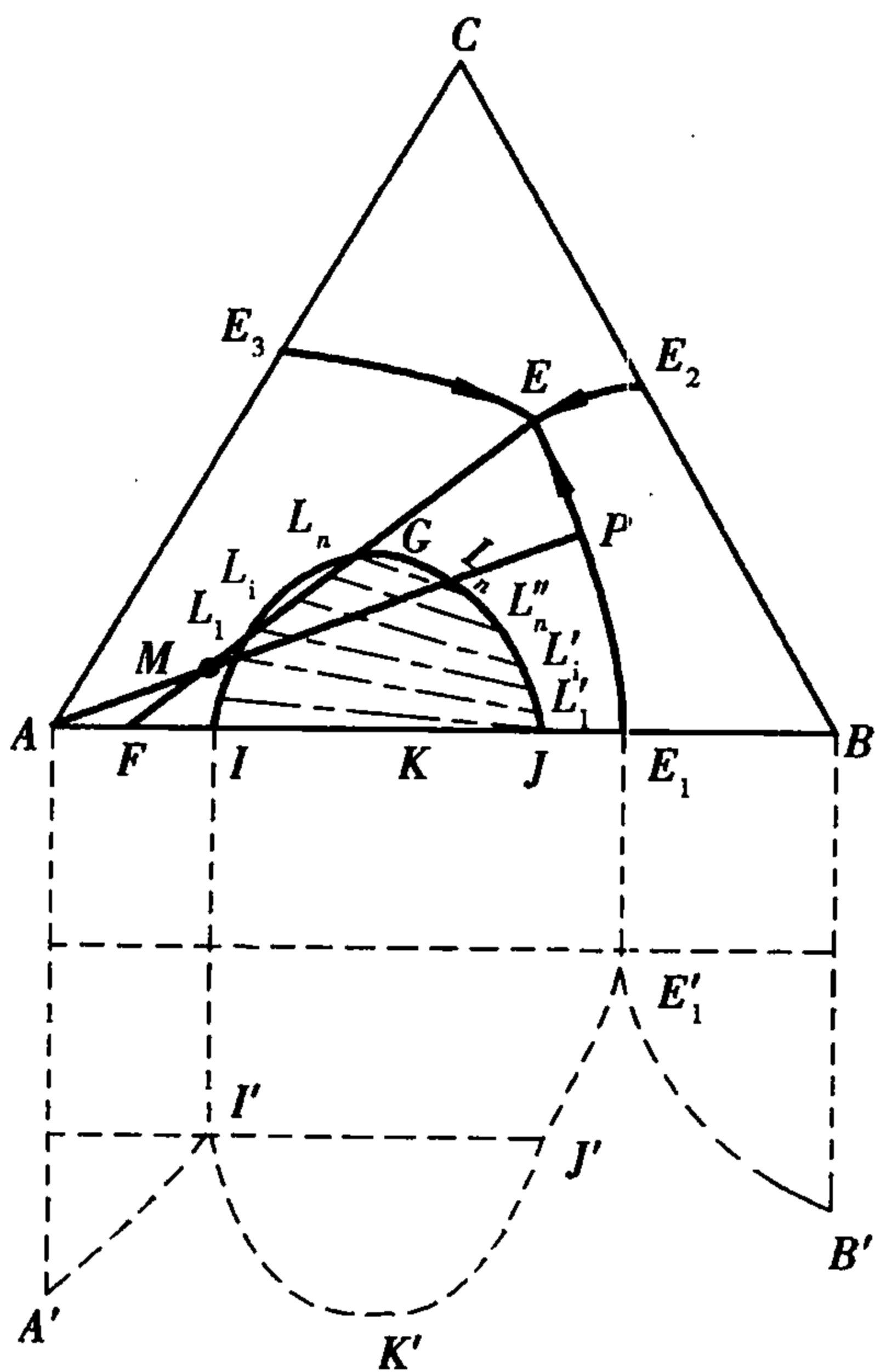


图 7.51 具有液相分层的三元系统相图

$M_2$  熔体冷却时首先析出固溶体  $S'_1$ ,随着温度继续下降,液相组成沿着  $l'_1l'_2l'_3$  曲线变化到  $l'_3$ ,析出的固溶体组成相应地由  $S'_1$  变化到  $S'_3$ 。当液相组成变化到  $E_1E_2$  线上的  $l'_3$  时,将同时析出固溶体和  $C$  晶相。在液相组成到达  $l'_n$  时,相应的固溶体组成为  $S'_n$ ,此时  $M_2$  已成为  $CS'_n$  连线的重心位置,即固相组成已达  $M_2$  点,液相消失,结晶结束。

(10)具有液相分层的三元系统相图

如图 7.51 所示为 A-B 二元系统具有液相分层的三元系统相图,图下方虚线为相应的 A-B 二元系统相图。由二元发展为三元时,由于第三组分 C 的加入,使分液范围逐渐减小,当温度低于 G 的温度时,液相分层消失。在分液区内,二个相互平衡的液相的组成,由一系列结线表示。

7.5.4 三元系统相图举例

(1)CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统三元相图

如图 7.52 所示,这个系统有 15 个化合物都有它对应的初晶区。15 个化合物中有 10 种二元化合物,其中 4 个是一致熔融化合物:CS, C<sub>2</sub>S, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>;6 个不一致熔融化合物:C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A, CA, CA<sub>2</sub>, CA<sub>6</sub>;2 个三元化合物是一致熔融的:钙长石 CAS<sub>2</sub> 及铝方柱石 C<sub>2</sub>AS。相图中还有 15 个无变量点,各无变量点的性质、温度和组成列于表 7.3。相图在富硅部分液相有分液区(2L),它是从 CaO-SiO<sub>2</sub> 二元的分液区发展而来的。此外,其初晶区又分为方石英和鳞石英两区,它们由 1 470 °C 等温线分开。

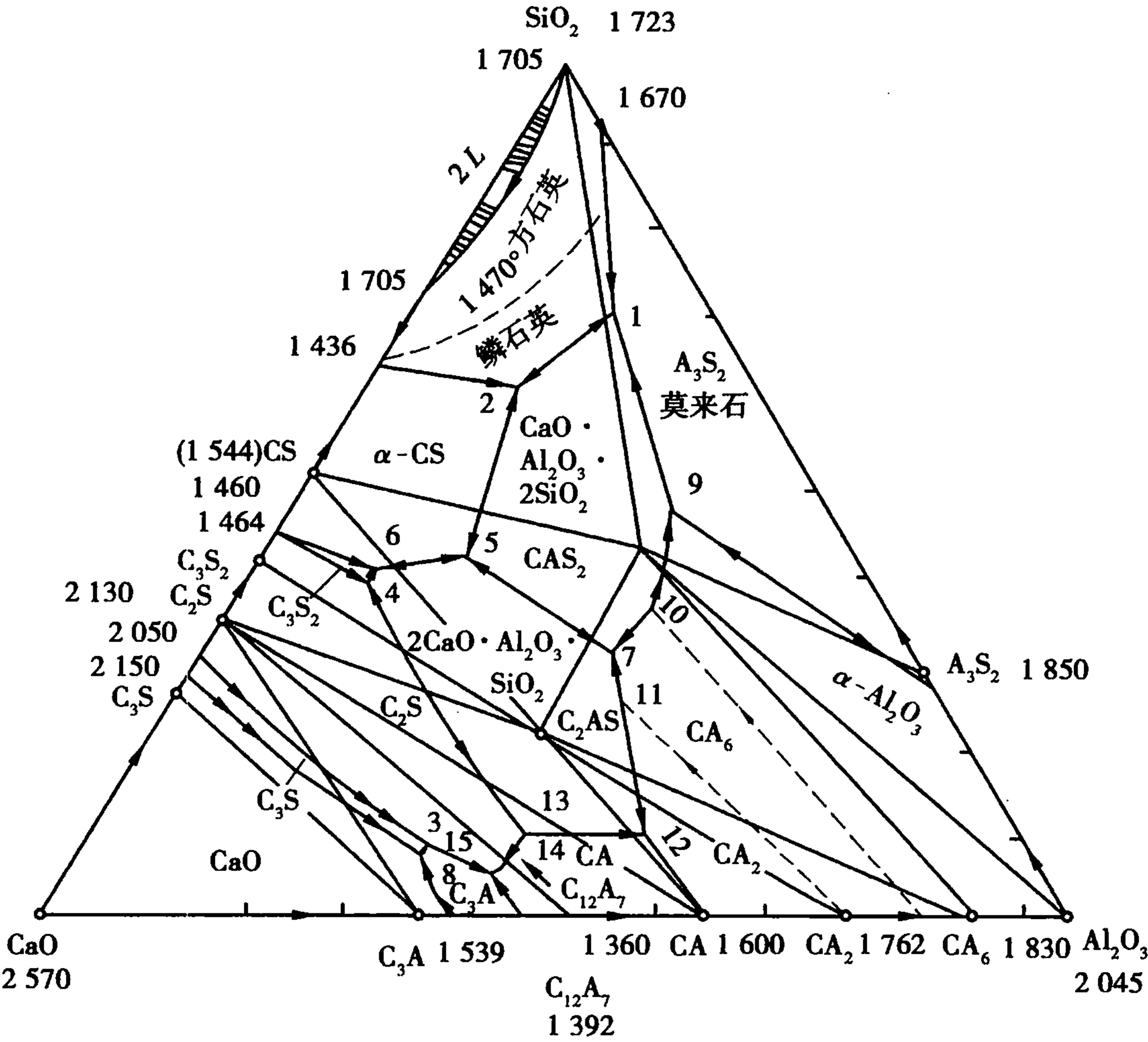


图 7.52 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统三元相图

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统中的富钙部分——高钙区对硅酸盐水泥的生产有重要意义,所以主要讨论高钙区的情况。此相图上,如图 7.53 所示,共有 3 个无变量点 h, k, F, h, k 是单转熔点, F 是低共熔点。与这三个无变点相应的副三角形是 CaO-C<sub>3</sub>A-C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>S-C<sub>3</sub>A-C<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>A-C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>。

以硅酸盐水泥熟料的典型配料,如图 7.53 上所示的点 3 为例分析结晶路程。将配料 3 加热到高温完全熔融(约 2 000 °C),然后平衡冷却析晶,从熔体中首先析出 C<sub>2</sub>S,液相组成沿 C<sub>2</sub>S-3 连线的延长线变化到 C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>S 界线,开始从液相中同时析出 C<sub>2</sub>S 和 C<sub>3</sub>S。液相点随温度

下降沿界线变化到 Y 点时,共析晶过程结束,转熔过程开始,C<sub>2</sub>S 被回吸,析出 C<sub>3</sub>S。当系统冷却到 k 点温度(1 455 ℃),液相点沿 Yk 界线到达 k 点,系统进入相平衡的无变量状态,L<sub>k</sub> 液相与 C<sub>3</sub>S 晶体不断反应生成 C<sub>2</sub>S 与 C<sub>3</sub>A。由于配料点处于三角形 C<sub>3</sub>S-C<sub>3</sub>A-C<sub>2</sub>S 内,最后 L<sub>k</sub> 首先耗尽,结晶过程在 k 点结束。获得的结晶产物是 C<sub>3</sub>S,C<sub>3</sub>A,C<sub>2</sub>S。

表 7.3 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统中的无变量点

图上 点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度/℃	组成/%		
				CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	L⇌磷石英 + CAS <sub>2</sub> + A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	低共熔点	1 345	9.8	19.8	70.4
2	L⇌磷石英 + CAS <sub>2</sub> + α-CS	低共熔点	1 170	23.3	14.7	62.0
3	C <sub>3</sub> S + L⇌C <sub>3</sub> A + α-C <sub>2</sub> S	双升点	1 455	58.3	33.0	8.7
4	α'-C <sub>2</sub> S + L⇌C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> AS	双升点	1 315	48.2	11.9	39.9
5	L⇌CAS <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> AS + α-CS	低共熔点	1 265	38.0	20.0	42.0
6	L⇌C <sub>2</sub> AS + C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> + α-CS	低共熔点	1 310	47.2	11.8	41.0
7	L⇌CAS <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> AS + CA <sub>6</sub>	低共熔点	1 380	29.2	39.0	31.8
8	CaO + L⇌C <sub>3</sub> S + C <sub>3</sub> A	双升点	1 470	59.7	32.8	7.5
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + L⇌CAS <sub>2</sub> + A <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	双升点	1 512	15.6	36.5	47.9
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + L⇌CA <sub>6</sub> + CAS <sub>2</sub>	双升点	1 495	23.0	41.0	36.0
11	CA <sub>2</sub> + L⇌C <sub>2</sub> AS + CA <sub>6</sub>	双升点	1 475	31.2	44.5	24.3
12	L⇌C <sub>2</sub> AS + CA + CA <sub>2</sub>	低共熔点	1 500	37.5	53.2	9.3
13	C <sub>2</sub> AS + L⇌α'-C <sub>2</sub> S + CA	双升点	1 380	48.3	42.0	9.7
14	L⇌α'-C <sub>2</sub> S + CA + C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	低共熔点	1 335	49.5	43.7	6.8
15	L⇌α'-C <sub>2</sub> S + C <sub>3</sub> A + C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	低共熔点	1 335	52.0	41.2	6.8

通过对相图理论上的讨论,就可以分别利用相图来分析实际问题。

水泥熟料中含有 C<sub>3</sub>S,C<sub>2</sub>S,C<sub>3</sub>A,C<sub>4</sub>AF 四种矿物,相应的组成氧化物为 CaO,SiO<sub>2</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。因为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较低(2% ~ 5%),可以并入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一同考虑,C<sub>4</sub>AF 则相应计入 C<sub>3</sub>A,这样可以用 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元系统来表示硅酸盐水泥的配料组成,并且预知水泥熟料中晶相的种类及相对数量比例,以便于制得品质良好的产品。

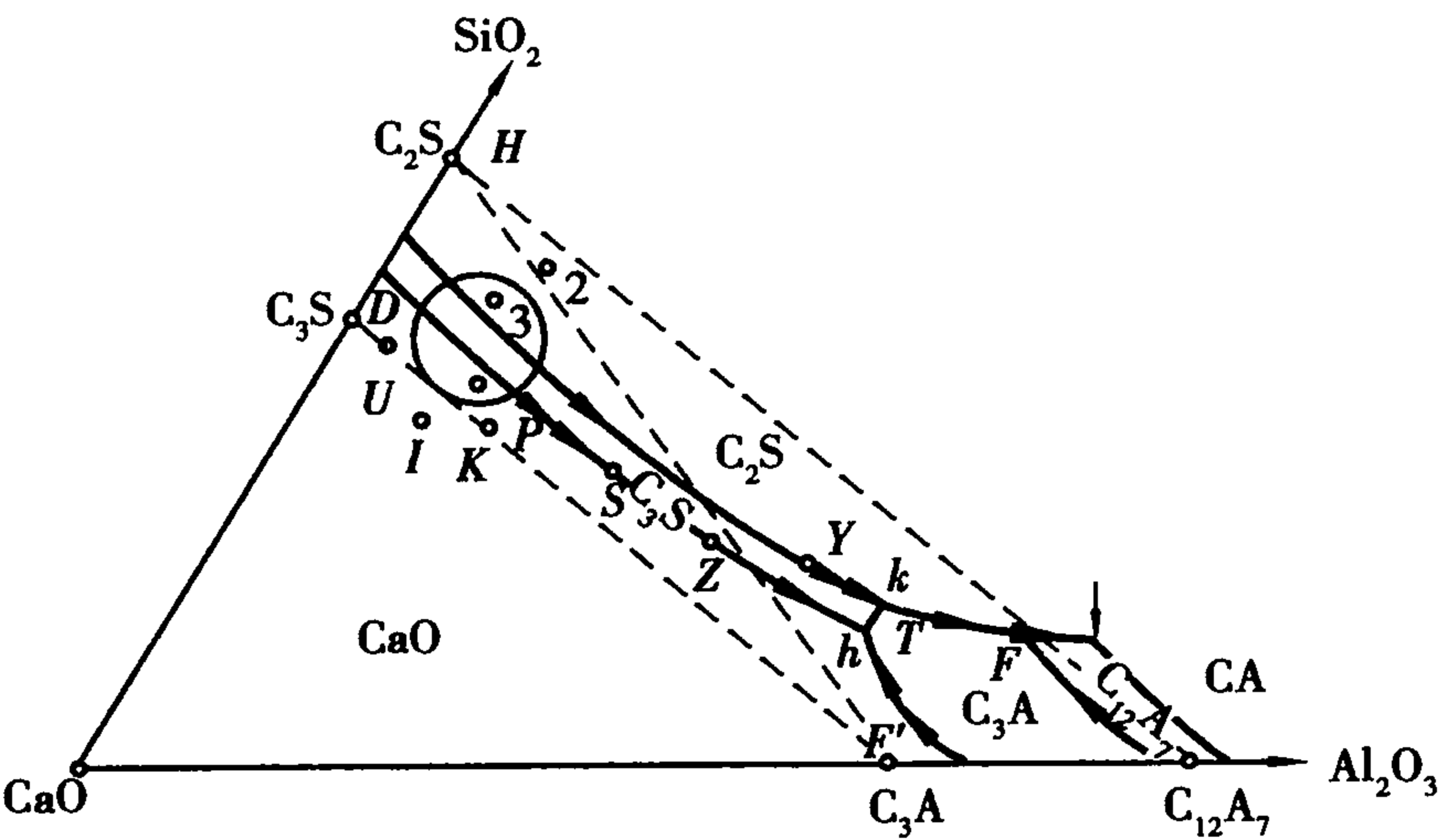


图 7.53 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统的富钙部分相图

C<sub>3</sub>S 是水泥中最主要的晶体,它具有良好的水硬性和强度,从某种意义上说,水泥烧成的核心就是如何促成熟料中的主要矿物 C<sub>3</sub>S 的大量生成。硅酸盐水泥生产中熟料的实际组成是含 62% ~ 67% CaO,20% ~ 24% SiO<sub>2</sub>,6.5% ~ 13% (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),从相平衡的观点看,这个配料是合理的,因为最后析晶产物都是水硬性能良好的胶凝矿物。其中含有一定量的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或其他氧化物是为了使系统烧成温度降低。纯 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统烧成温度高达 1 700 ℃ 才能满足水泥配料烧成的需要,而加入一些氧化物后,1 450 ℃ 左右的烧成温度即可。

在制造硅酸盐水泥时工艺上一般采用部分熔融的烧结法生产熟料。这是因为系统中一旦

形成液相,生成  $C_3S$  的固相反应  $C_2S + CaO \rightarrow C_3S$  的反应速度即大大增加。

$C_{12}A_7$  是在非平衡加热过程中出现的一个非平衡相,但它的出现降低了液相开始形成温度,对促进热力学平衡相  $C_3S$  的大量生成有帮助。

烧成后水泥熟料的冷却也很重要。在冷却过程中若冷却过慢,使液相与固相之间的反应接近于全部平衡完成,则晶体发育好,  $C_3S$  分解为  $CaO$  和  $\alpha'-C_2S$ ,  $\beta-C_2S$  也会变为  $\gamma-C_2S$ , 会减弱水泥的水化能力。在冷却过程中,若冷却速度过快,超过了熔体的临界冷却速度,使液相完全失去析晶能力,全部转变为低温下的玻璃体,也是不恰当的。所以工艺上要采取适当的冷却措施来防止  $C_3S$  分解及  $\beta-C_2S$  发生晶型转化。

以上是对硅酸盐水泥熟料的配料及工艺条件的分析,下面简单介绍与该相图有关的高铝水泥。高铝水泥是一种弱碱性铝酸盐水泥,其具有快硬特性。它的熟料的化学组成应控制在  $CA$  的结晶区较为合适,有时也落在  $C_2AS$  或  $CA_2$  的结晶范围内。  $CA$  和  $CA_2$  具有良好的水化性和快速硬化性质,  $C_2AS$  没有水化性质,作为稳定剂存在。

高铝水泥若通过熔融或烧结制得,熟料的矿物组成较接近于相图上的平衡状态。与硅酸盐相比,高铝水泥在相图上具有更大的应用价值。

(2)  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  系统相图

$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  系统相图对于长石质陶瓷的生产,釉料、玻璃等制造工艺,选择耐火材料结合剂以及研究  $K_2O$  对  $Al_2O_3-SiO_2$  系统耐火材料的作用有很重要的意义。由于  $K_2O$  高温下易挥发且  $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  都是难熔氧化物,所以仅给出  $SiO_2$  含量在 30% 以上部分的相平衡关系图,如图 7.54 所示。

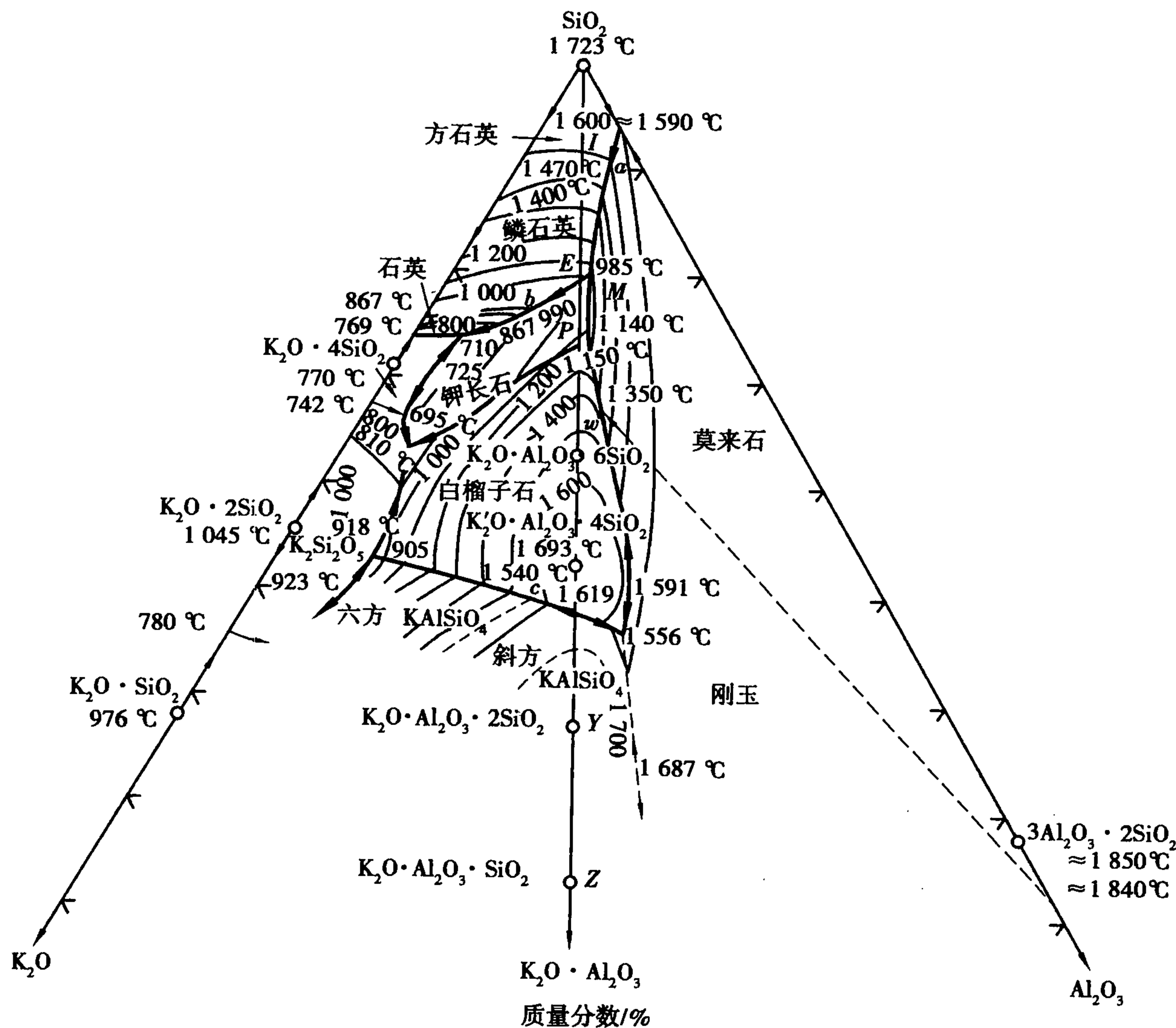


图 7.54  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  系统相图



本系统有 5 个二元化合物及 4 个三元化合物。在 4 个三元化合物中  $K_2O$  含量与  $Al_2O_3$  含量的比值相等,根据等比例规则,它们的组成点均连接在  $SiO_2$  与  $KA$  组成点的直线上,且按  $SiO_2$  分子减少的顺序排列。其中钾长石  $KAS_6$  分解温度较低,在  $1\ 150\ ^\circ C$  分解为白榴子石  $KAS_4$  和富硅液相,液相量约为 50%,因而  $KAS_6$  是一种很重要的熔剂性矿物,在陶瓷工业中常用作助熔剂,它可为烧结过程提供大量液相,促使固相反应和烧结在高温下迅速进行。

由图 7.54 所示可看出从  $M$  点( $985\ ^\circ C$ )起,温度急剧上升,等温线密集。其中  $1\ 000\ ^\circ C$ ,  $1\ 100\ ^\circ C$ ,  $1\ 200\ ^\circ C$ ,  $1\ 300\ ^\circ C$  与  $1\ 400\ ^\circ C$  等温线很接近,说明液相面很陡,那么处于对应副三角形  $SiO_2$ - $KAS_6$ - $A_3S_2$  内的配料组成加热到  $M$  点形成一定量的液相后随温度升高时,其液相量变化不大,则利于陶瓷的实际生产,烧成温度范围较宽,工艺上便于控制。

本系统相图与长石陶瓷(日用瓷、卫生瓷、电瓷、艺术瓷、化学瓷等)生产密切相关。一般长石质陶瓷都以长石做助熔剂,采用黏土(高岭土)、长石和石英为原料配料。高岭土的主要矿物组成是高岭石  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ,煅烧脱水后的化学组成为  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ( $AS_2$ ),称为偏高岭石(亦称烧高岭石)。图 7.55 上的  $D$  点即为烧高岭石的组成点。 $D$  点不是相图上固有的一个二元化合物组成点,而是一个用以表示配料中一种原料组成的附加辅助点。

瓷器要具有足够的机械强度和良好的热稳定性及一定的半透明度,就要具备一定数量的莫来石晶相和足够的玻璃相。在配料  $\triangle QWD$  内 1-8 线表示一系列配料组成点,1-8 平行于  $QW$  边,根据等含量规则,所有处于该线上的配料中含等量的烧高岭(50%)与不同量的长石(0 ~

50%)和石英(50% ~ 0)。从产物  $\triangle QWm$  来看,1-8 线平行于  $QW$  边则意味着在平衡析晶(或平衡加热时),从 1-8 线上各配料所获得的产品中,莫来石量是相等的。即产品中莫来石量取决于配料中的高岭土量。当以高岭土、长石和石英或以高岭土和长石配料,加热到  $985\ ^\circ C$  时会产生组成为  $M$  的液相。由低共熔点  $M$  画线通过上述配料点至  $\triangle QWm$  的边上,从这些线可看出液相量与晶相量的比例,及加热到低共熔点时,与低共熔物相平衡的晶相组成。

因为长石质瓷包含多用途的瓷,则通过合理选择配料点,恰当地控制冷却过程,就能在瓷体中获得所要求的相组成,从而

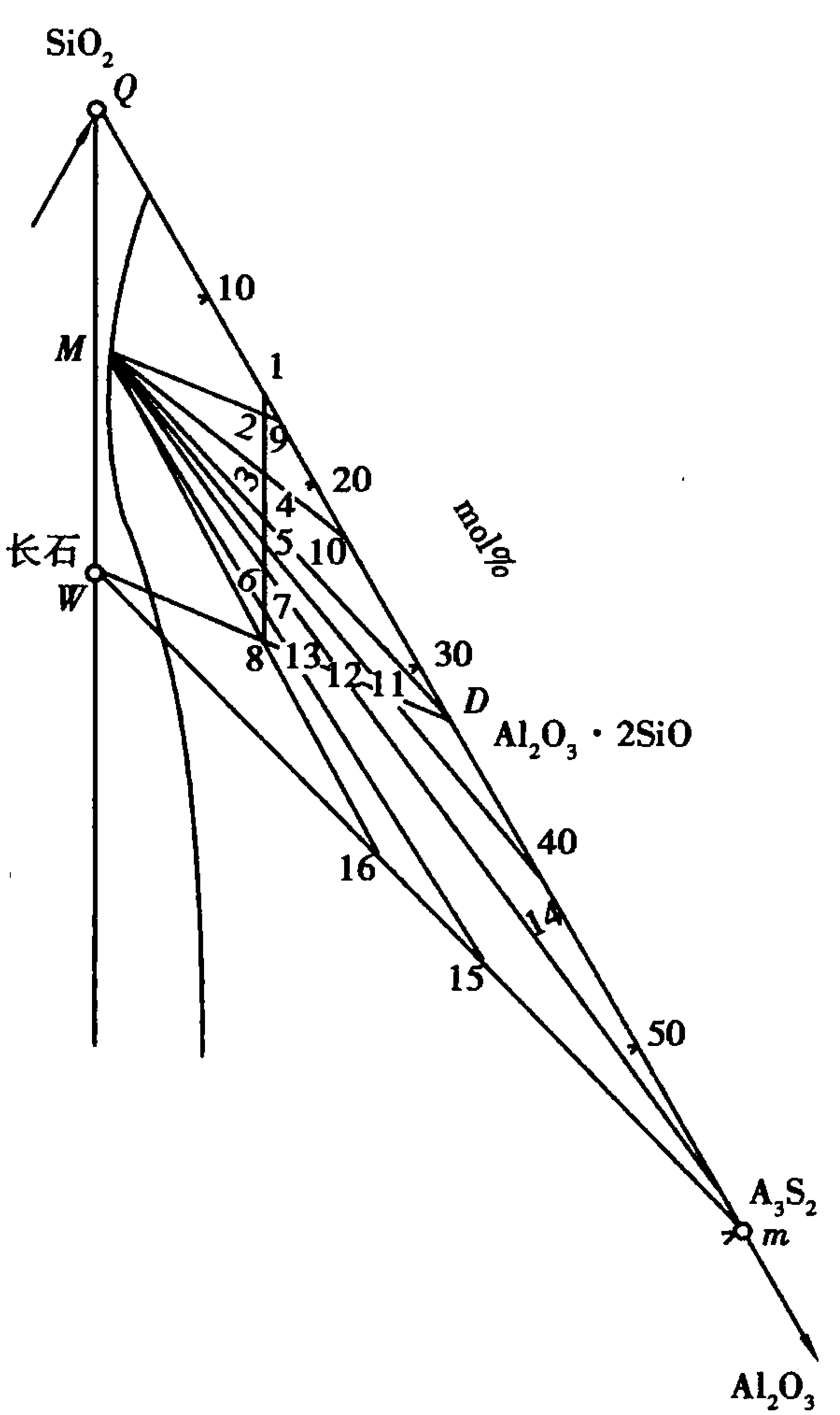


图 7.55 配料三角形与产物三角形

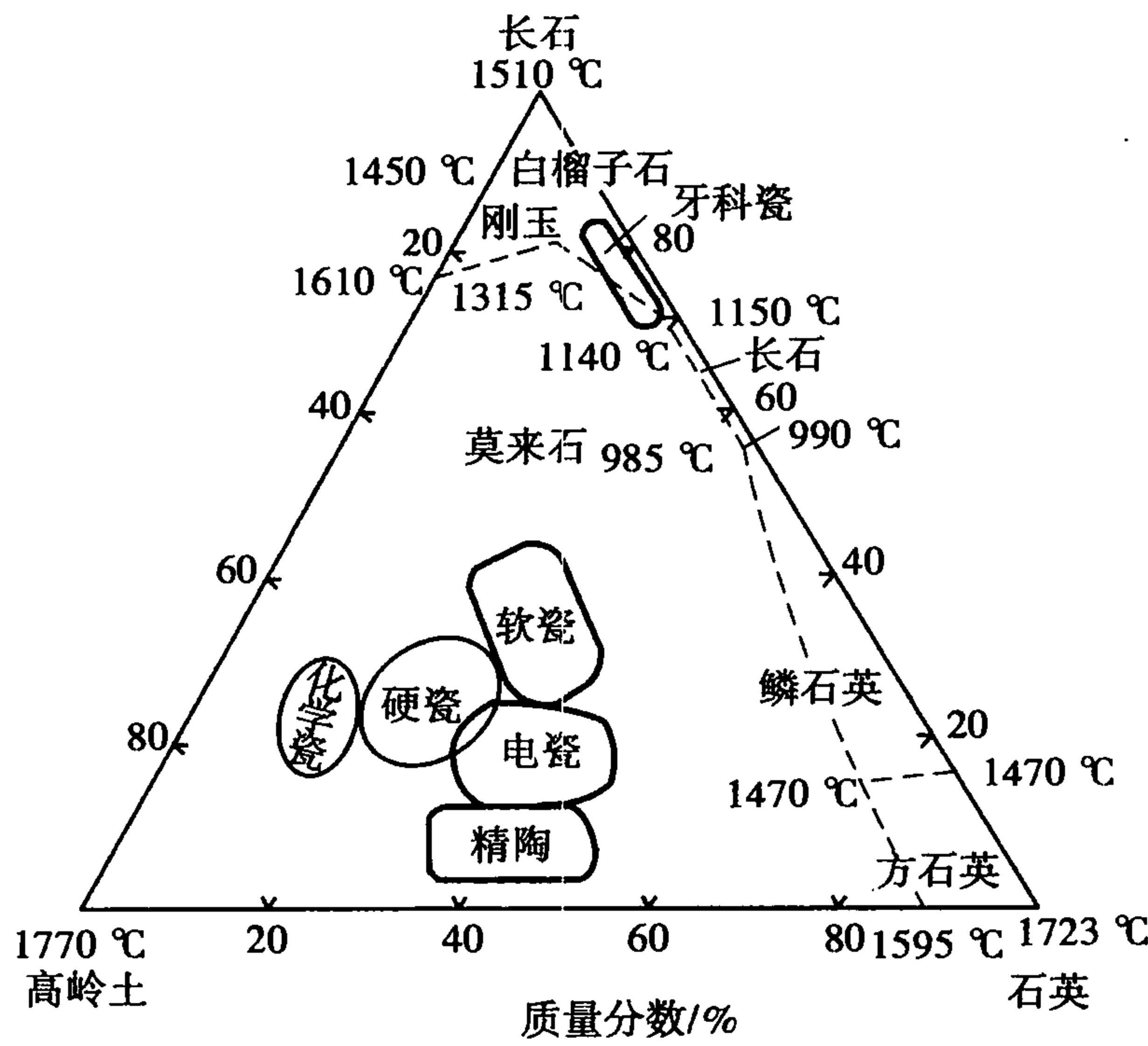


图 7.56 以高岭土、长石和石英为原料的瓷料配方范围

控制产品的性能。如图 7.56 所示,为用高岭土、长石和石英制造各种长石质陶瓷制品的配方范围。图中硬瓷是指瓷料中高岭土含量较多,熔剂成分(长石)较少,烧成温度较高(1 320 ~ 1 450 ℃),即瓷体中的莫来石含量较多,玻璃相含量较少,硬度较高的这样一类瓷,比如卫生瓷;而像艺术瓷则相反,它属于软瓷,配方中熔剂原料较多,烧成温度比硬瓷低,瓷体中玻璃相含量较高,半透明性较好;化学瓷的配料组成中含高岭土较多,石英较少,以使其具备良好的耐腐蚀性和耐急冷急热性。这是由于石英在升(或降)温过程中,常发生多晶转变,导致体积效应,引起耐急冷急热性能降低,所以石英晶相含量少即可提高耐急冷急热性。化学瓷的配料组成点选择在远离石英,靠近高岭土的一端。绝缘电瓷要求有高的机械强度和电绝缘性,瓷体中通常仅含有单一莫来石晶相和玻璃相,那么其配方长石含量较低。精陶的配方中长石含量很低,烧成温度下产生的液相量很少,因而它的烧结程度最低,烧成后还含有较高的气孔率;牙瓷要求有高的半透明性并能制成小而简单的形状,因此需要高长石低高岭土。

(3)  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统相图对陶瓷和耐火材料有重要意义。本系统包括了很多不同的陶瓷、耐火材料、耐磨材料和微晶玻璃材料的组成。

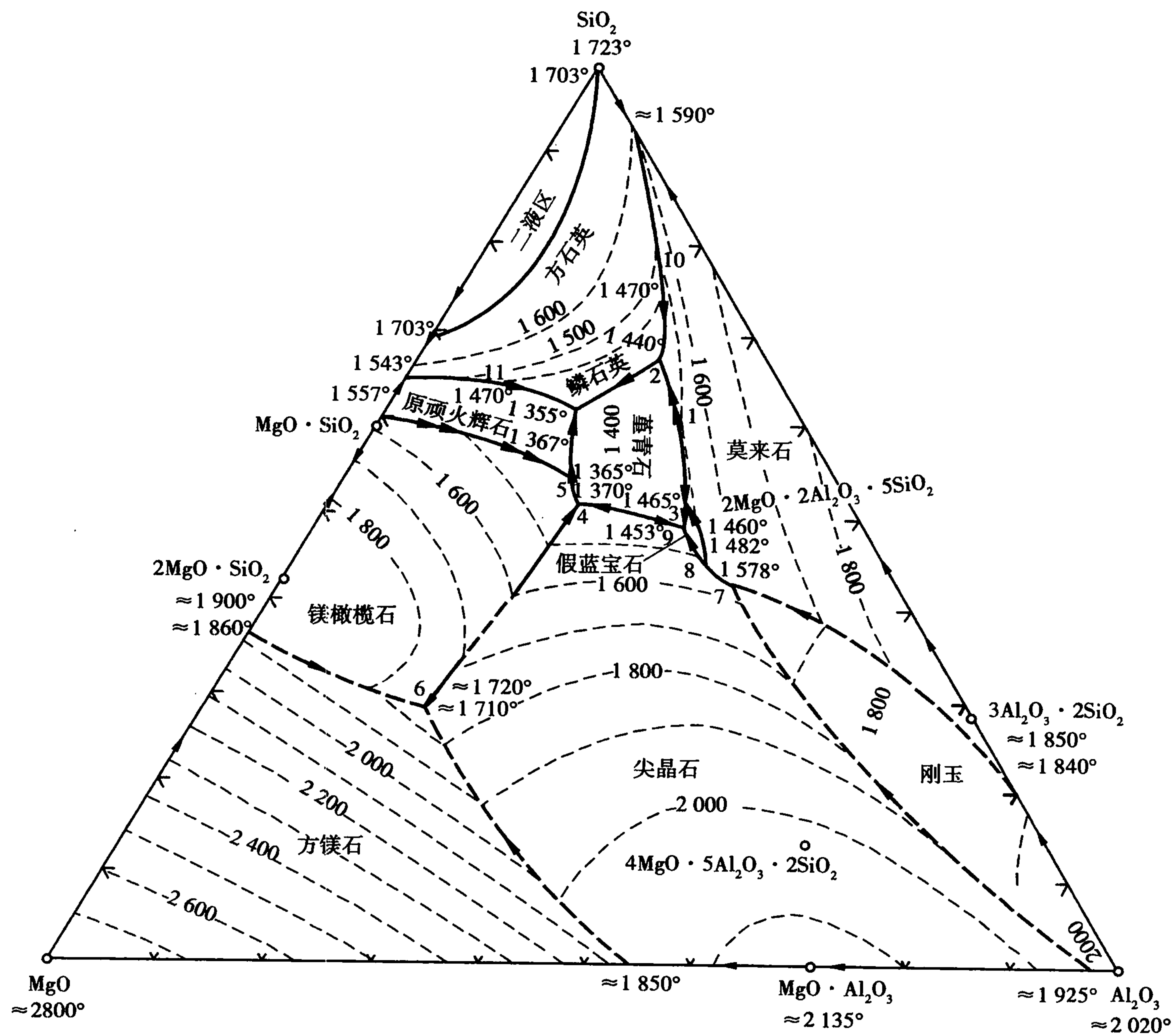


图 7.57  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统相图

如图 7. 57 为  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统相图。本系统中有 4 个二元化合物。MS,  $\text{M}_2\text{S}$ , MA,  $\text{A}_3\text{S}_2$  和 2 个三元化合物堇青石  $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ 、假蓝宝石  $\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$ 。堇青石和假蓝宝石都是不一致熔化合物。共有 11 个三元无变量点,各无变量点的性质、温度和组成列于表 7. 4。  $\text{SiO}_2$  初晶区内  $1\,470\text{ }^\circ\text{C}$  的多晶转变等温线与界线的交点是多晶转变点,没有对应的副三角形,其余 9 个无变量点都有对应的副三角形。

表 7. 4  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统中的无变量点

图上 点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度/ $^\circ\text{C}$	化学组成/%		
				Mg	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1	$\text{L} \rightleftharpoons \text{MS} + \text{S} + \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	低共熔点	1 355	20.5	17.5	62
2	$\text{A}_3\text{S}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{S}$	单转熔点	1 440	9.5	22.5	68
3	$\text{A}_3\text{S}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	单转熔点	1 460	16.5	34.5	49
4	$\text{MA} + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{M}_2\text{S}$	单转熔点	1 370	26	23	51
5	$\text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MS} + \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	低共熔点	1 365	25	21	54
6	$\text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MA} + \text{M}$	低共熔点	$\approx 1\,710$	51.5	20	28.5
7	$\text{A} + \text{L} \rightleftharpoons \text{MA} + \text{A}_3\text{S}_2$	单转熔点	1 578	15	42	43
8	$\text{MA} + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	双转熔点	1 482	17	37	46
9	$\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{MA}$	单转熔点	1 453	17.5	33.5	49

本系统内每个氧化物及多数的二元化合物熔点都很高,可制成优质耐火材料,比如氧化镁、镁橄榄石、莫来石等。但由于三元无变量点温度很低,所以不同二元系统的耐火材料不能混合使用,否则会降低液相出现的温度和材料的耐火度。

副三角形  $\text{SiO}_2-\text{MS}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$  与镁质陶瓷生产密切相关。镁质陶瓷可广泛用作无线电工业的高频瓷料,也可用于航空及汽车发动机的火花塞。镁质陶瓷以滑石和黏土配料。图 7. 58 画

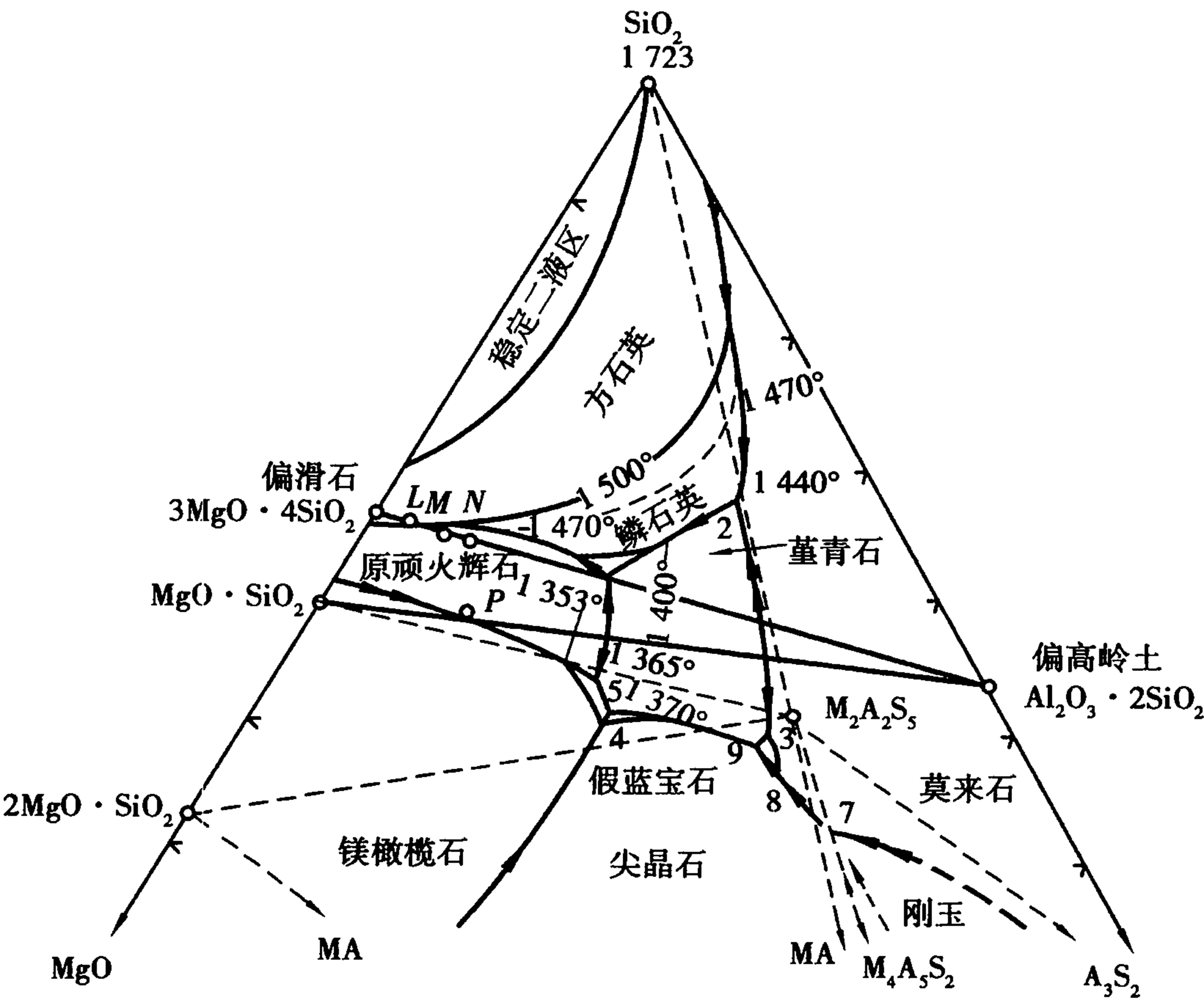


图 7. 58  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  相图的富硅部分

出了经煅烧脱水后的烧高岭土(偏高岭土  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )和烧滑石(偏滑石  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ )组成点位置,镁质瓷配料点大致在这两点连线上或其附近区域。滑石瓷以滑石为主,仅加入少量黏土。如图中  $N, M, L$  配料点靠近  $MS$  角顶,所以制品中的主要晶相是原顽火辉石( $MS$ )。如果在配料中增加黏土含量,即把配料点拉向靠近堇青石一侧(有时在配料中还另加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉),则瓷中将以堇青石为主晶相。这种瓷叫堇青石瓷。在滑石瓷配料中加入  $\text{MgO}$ ,把配料点移向接近顽火辉石和镁橄榄石初晶区的界线,可改善瓷料电学性能,制备低损耗滑石瓷。如果加入的  $\text{MgO}$  量足够多,使坯料组成点到达  $M_2S$  组成点附近,则将制得以橄榄石为主晶相的镁橄榄石瓷。

滑石瓷和堇青石瓷的烧成范围都很窄,由相图易分析出来。以堇青石瓷为例,这种瓷料在  $1355^\circ\text{C}$  时开始出现液相,而且在几度温度内液相增加到 40% 以上,继续加热,液相量增加很快,难以烧结。这种陶瓷如果不作为电子陶瓷,可加入 3% ~ 10% 长石作为助烧结剂,可增加烧结温度范围,改善烧结性能。如图 7.57 从  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元相图中的等温线也可判断哪些瓷料烧结温度范围是宽的,哪些是窄的。等温线窄则意味着相应液相面较陡,温度变化引起液相量变化不明显,这样的瓷料烧结温度范围可能较宽;反之瓷料烧结温度范围窄。因此,严格控制烧成温度是制造这类瓷器的关键。

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统相图也可用来指导制作细瓷。一般情况下作为瓷坯的组成点都处于烧高岭土( $AS_2$ )和烧滑石( $M_3S_4$ )的连线上或其附近,位于方石英和原顽火辉石的界线附近。如果在瓷坯中加入少量(0.2%)铈-镨黄色剂,则可在氧化焰下烧成象牙色。在釉中加入 0.8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,可以用还原焰烧成青色瓷。

由  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统得到的玻璃,其配料组成大多靠近原顽火辉石、堇青石、石英三相低共熔点处,因而熔制温度约在  $1355^\circ\text{C}$ 。由于这种玻璃的析晶倾向大,加入适当促进熔体结晶的成核剂,可以制得以堇青石为主要晶相的低热膨胀系数的微晶玻璃材料。

#### (4) $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系统相图利于我们确定合理的玻璃组成和熔制温度,以及解决玻璃析晶等有关问题,对于指导钠钙硅酸盐玻璃的生产有很重要的意义。由于高硅区是具有实用意义的配料区,而且含  $\text{Na}_2\text{O}$  高的熔体化学活性高,研究困难,所以对本系统的研究一般集中于高硅区,基本上较多的是  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ( $NS$ )- $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $CS$ )- $\text{SiO}_2$  区域。

如图 7.59 所示, $NS-CS-\text{SiO}_2$  系统中共有 4 个二元化合物  $NS, NS_2, N_3S_8, CS$ , 4 个三元化合物  $N_2CS_3, NC_2S_3, NC_3S_6$  和  $NCS_5$ 。每个化合物都有自己的初晶区,此外还有  $\text{SiO}_2$  的初晶区。 $\text{SiO}_2$  的初晶区内由两条多晶转变的等温线(一条是方石英和鳞石英间的多晶转变等温线,一条是鳞石英和石英间的多晶转变等温线)和一个液相分层的二液区。在  $CS$  的初晶区内由一条表示  $\alpha-CS$  和  $\beta-CS$  多晶转变的等温线。本系统共有 12 个三元无变量点。各无变量点的性质、温度和组成列于表 7.5。

在制备钠钙硅酸盐玻璃制品时,熔制是重要的工艺过程。既要保证玻璃质量,又要节能,降低玻璃成本,所以要适当地降低玻璃熔制温度。本系统相图可以帮助选择易于熔制的玻璃组成。玻璃是一种均质的非晶态固体,所以如果在均质玻璃中出现析晶(或称失透),将成为玻璃的一种缺陷,破坏玻璃的均一性,影响玻璃外观、透光性、机械强度和热稳定性。相图可以帮助我们选择不易析晶的玻璃组成。由于组成位于低共熔点或界线上的熔体中有几种晶相同时析出的趋势,在结晶时不同结构之间相互干扰而降低了每种晶相的析晶能力。所以组成位



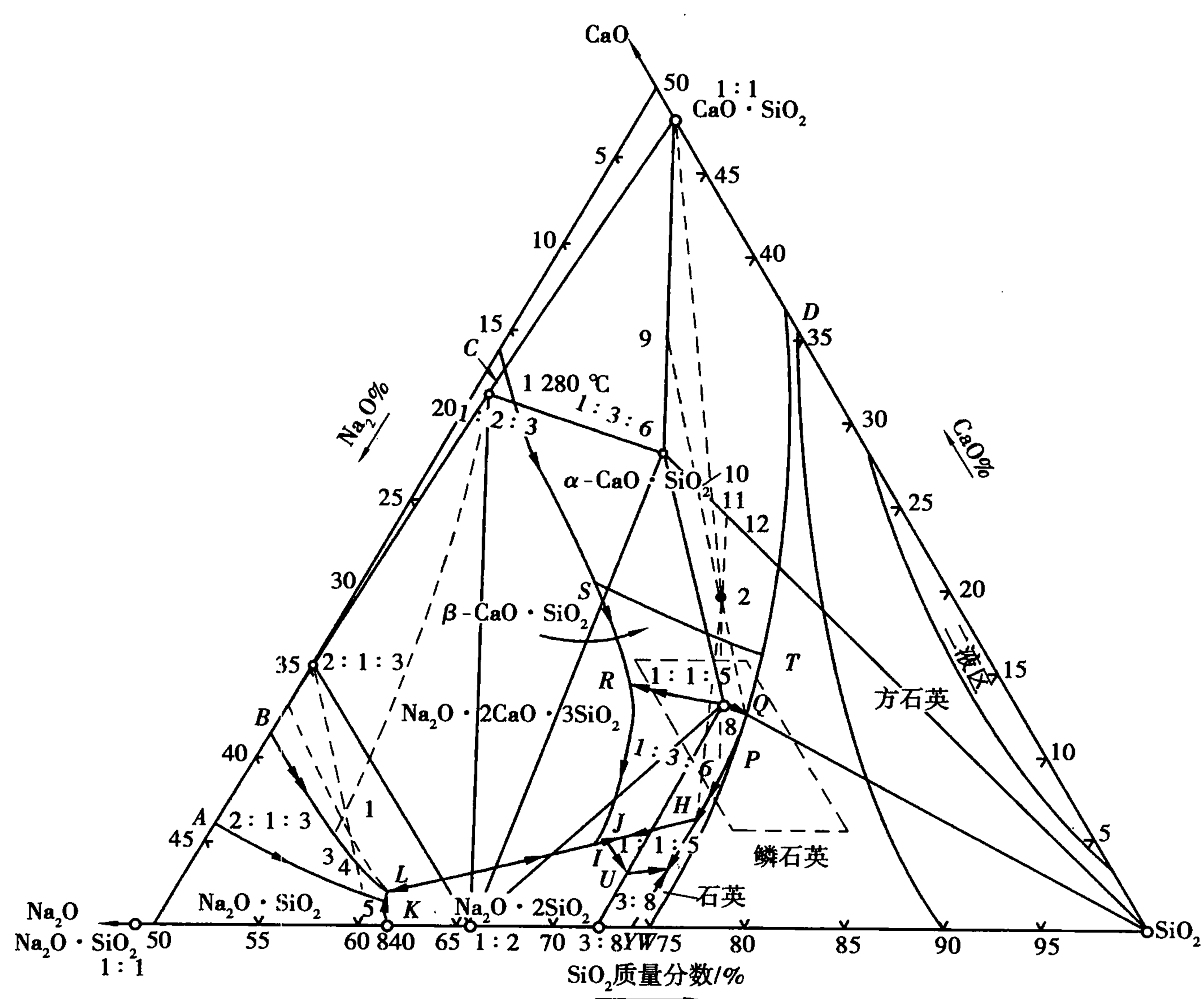


图 7.59 NS-CS-SiO<sub>2</sub> 系统相图  
表 7.5 NS-CS-SiO<sub>2</sub> 系统中的无变量点

图上 点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度 /℃	化学组成/%		
				Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>
K	$L \rightleftharpoons NS + NS_2 + N_2CS_3$	低共熔点	821	37.5	1.8	60.7
L	$L + NC_2S_3 \rightleftharpoons NS_2 + N_2CS_3$	单转熔点	827	36.6	2.0	61.4
I	$L + NC_2S_3 \rightleftharpoons NS_2 + NC_3S_6$	单转熔点	785	25.4	5.4	69.2
J	$L + NC_3S_6 \rightleftharpoons NS_2 + NCS_5$	单转熔点	785	25.0	5.4	69.6
U	$L \rightleftharpoons NS_2 + N_3S_3 + NCS_5$	低共熔点	755	24.4	3.6	72.0
V	$L \rightleftharpoons N_3S_8 + NCS_5 + S$	低共熔点	755	22.0	3.8	74.2
H	$L + S + NC_3S_6 \rightleftharpoons NCS_5$	双转熔点	827	19.0	6.8	74.2
P	$\alpha\text{-石英} \rightleftharpoons \alpha\text{-鳞石英} (L + NC_3S_6 \text{ 为介质})$	多晶转变点	870	18.7	7.0	74.3
Q	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons NC_3S_6 + S$	单转熔点	1 035	13.7	12.9	73.4
R	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons NC_2S_3 + NC_3S_6$	单转熔点	1 035	19.0	14.5	66.5
T	$\alpha\text{-CS} \rightleftharpoons \beta\text{-CS} (L + \alpha\text{-鳞石英为介质})$	多晶转变点	1 110	14.4	15.6	73.0
S	$\alpha\text{-CS} \rightleftharpoons \beta\text{-CS} (L + NC_2S_3 \text{ 为介质})$	多晶转变点	1 110	17.7	16.5	62.8

于低共熔点,界线上,初晶区内的熔体析晶能力依次增大。另外在考虑玻璃组成时,除了析晶性能外还要综合考虑玻璃其他工艺性能和使用性能。各种实用的钠钙硅酸盐玻璃的化学组成一般波动于下列范围内:12% ~ 18% Na<sub>2</sub>O, 6% ~ 16% CaO, 68% ~ 82% SiO<sub>2</sub>。因此,组成点位于图 7.59 用虚线画出的平行四边形区域内,并不在低共熔点 V 上,更不在 K 点。这是由于尽

管 V 晶组成的玻璃析晶能力最小,但其中的  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量太高(22%),其化学稳定性和强度不能满足使用要求。

相图还可以应用于分析玻璃生产中产生失透现象的原因。对上述玻璃析晶能力研究表明,结晶能力最小时,玻璃是  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO}$  约等于 26%, $\text{SiO}_2$  为 74% 的那些玻璃。这些组成恰分布于 PQ 界线附近的狭长区域。若配料中  $\text{SiO}_2$  含量增加,组成点离开界线进入  $\text{SiO}_2$  初晶区,则从熔体中析出鳞石英或方石英的可能性增加;配料中  $\text{CaO}$  含量增加,容易出现硅灰石(CS)析晶;而  $\text{Na}_2\text{O}$  含量增加时,则易析出失透石( $\text{NC}_3\text{S}_6$ )晶体。因此根据对玻璃中失透结石的鉴定,结合相图,可以为分析其产生原因及提出改进措施提供一定的理论依据。

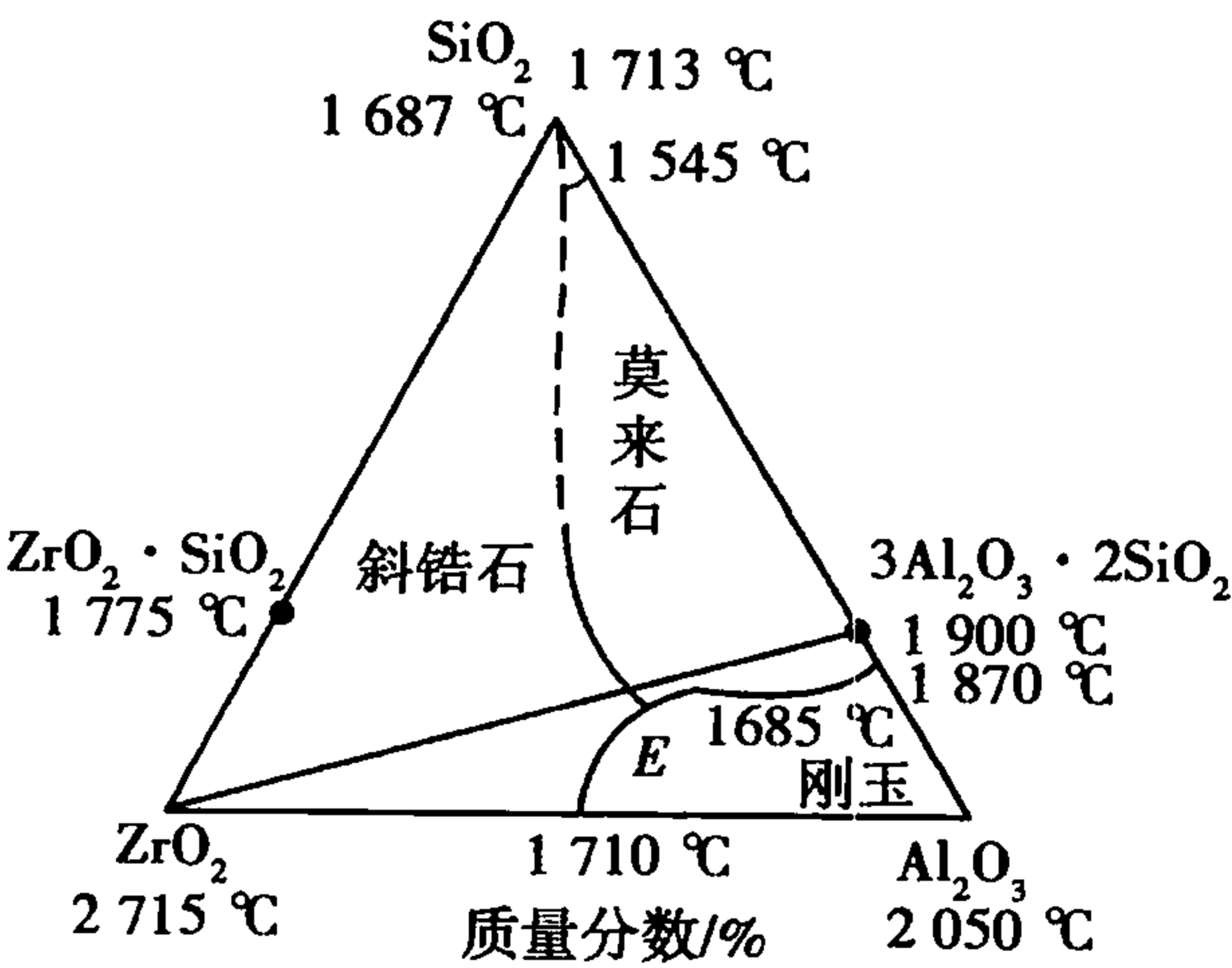


图 7.60  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统相图

另外,熔制玻璃时严格控制工艺制度也是十分重要的。原料混合不均匀,使局部玻璃液中某种组成的含量增多,或在析晶温度范围内停留时间过长,都容易引起析晶。

(5)  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统相图

$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  是耐火材料的重要系统。如图 7.60 为本系统相图。图中  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  二元系统中有一个高温分解的二元化合物  $\text{ZrSiO}_4$ 。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二元系统中有一个二元化合物  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ 。E 点是  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  的三元低共熔点,组成为 50.9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 32.8%  $\text{ZrO}_2$ , 16.3%  $\text{SiO}_2$ , 低共熔温度为 1685 °C。关于 E 点是共熔性质还是转熔性质目前仍有争议,有待进一步研究。

(6)  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  三元系统相图

$\text{ABO}_3$  型化合物  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  的特点是晶胞中 B 位置由两种非 4 价的金属离子所占据,而这种正离子按严格的比例达到化学式中的电荷平衡,如  $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3^{2-}$ 。分子式中 B 表示各种价数的金属离子。所以这些化合物在一定温度范围内表现出铁电或反铁电性质。进一步研究发现,这些化合物可以和  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  形成钙钛矿型结构的三元固溶体。其烧成温度低,在烧结过程中  $\text{PbO}$  挥发少,容易制得气孔率小、均匀致密的陶瓷。而且这类陶瓷由于其陶瓷性能调整幅度大,获得了迅速的发展。

如图 7.61 所示为室温下本系统相图。不同组成范围内所获得铁电相结构是不同的,T 是四方相,R 是三方相,PC 是假立方相。铌镁酸铅、钛酸铅和锆酸铅 3 种化合物在整个组成范围内都可以形成连续固溶体,但不同组成具有不同的铁电性。因为在相界处的配方可获得压电性能的峰值,所以实际使用中的压电陶瓷材料一般是在相界附近的成分。

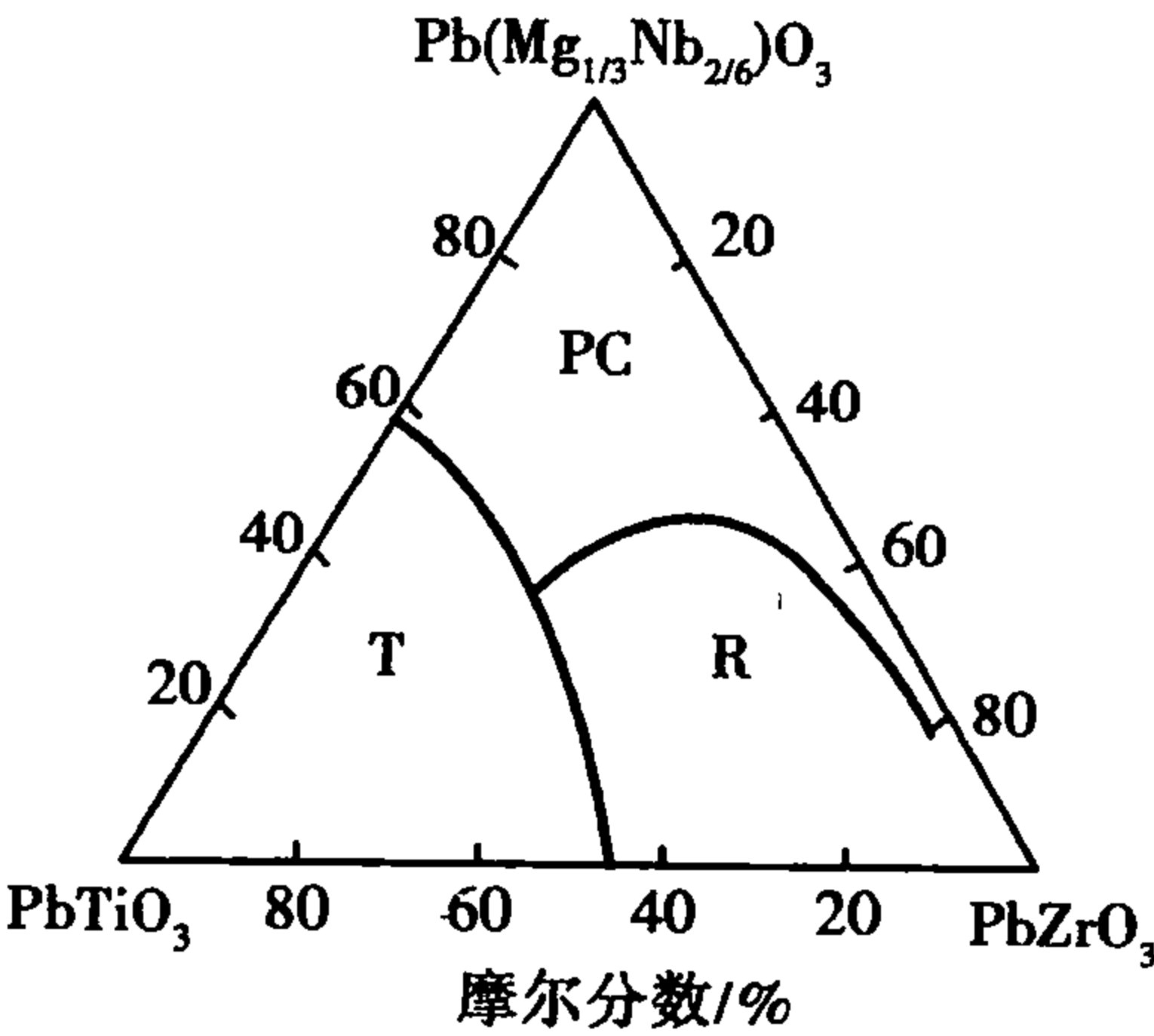


图 7.61  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$  三元系室温相图

7.6 四元系统

在掌握了单元、二元、三元系统相图以后,我们要进一步学习四元系统相图。由于又增加

了一个组分,所以四元系统相图图形要比其他系统复杂的多。

对于四元凝聚系统,相律为  $F = C - P + 1 = 5 - P$ 。当  $F = 0$  时,  $P = 5$ ,即系统中最多可以 5 相平衡共存;当  $P = 1$  时,  $F = 4$ ,即系统中的最大自由度为 4,这四个独立变量指温度和四个组分中任意三个的浓度。

7.6.1 四元系统组成表示方法

通常用图 7.62 所示的正四面体表示四元系统的组成。正四面体的四个顶点表示 A,B,C,D 四个纯组分的一元系统。六条棱 AB,BC,CA,AD,BD,CD 分别表示六个相应的二元系统。四个正三角形侧面 ABC,ADC,ABD,BCD 代表相应的四个三元系统。正四面体内任一点则表示一个四元系统的组成。

把浓度四面体 ABCD 上各棱边均分为一百等分,则四面体内任一点 P 的组成可用下述方法确定:过 P 点作平行于 ABC 面的平面,此平面在 AD 棱边的截距为 d,则 P 点中 D 组分的含量为 d%;过 P 点作平行于 ADC 面的平面,此平面在 AB 棱边的截距为 b,则 P 点中 B 组分的含量为 b%;过 P 点作平行于 ABD 面的平面,此平面在 AC 棱边的截距为 c,则 P 点中 C 组分的含量为 c%;P 点中 A 组分含量  $a\% = 1 - b\% - c\% - d\%$ 。

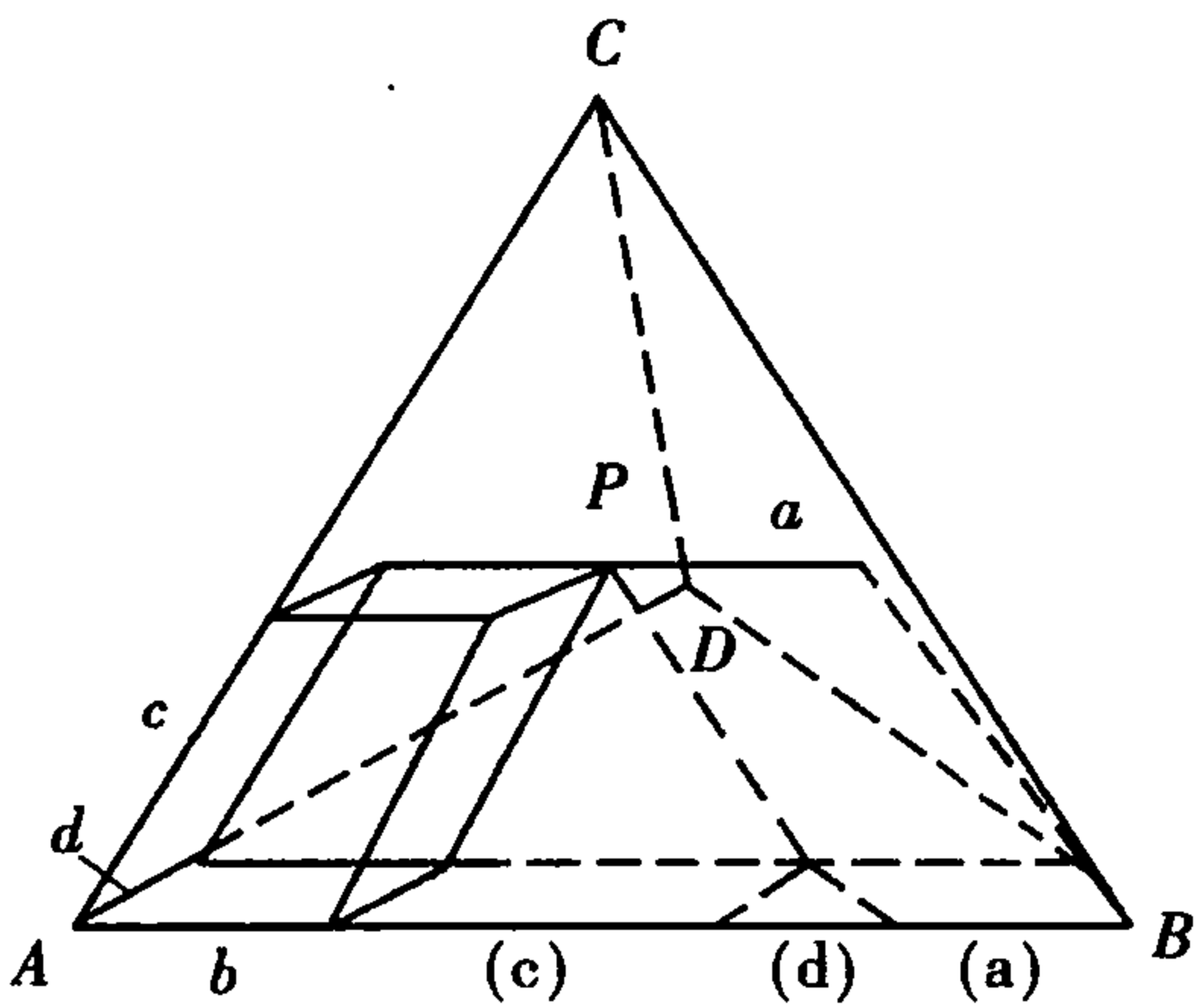
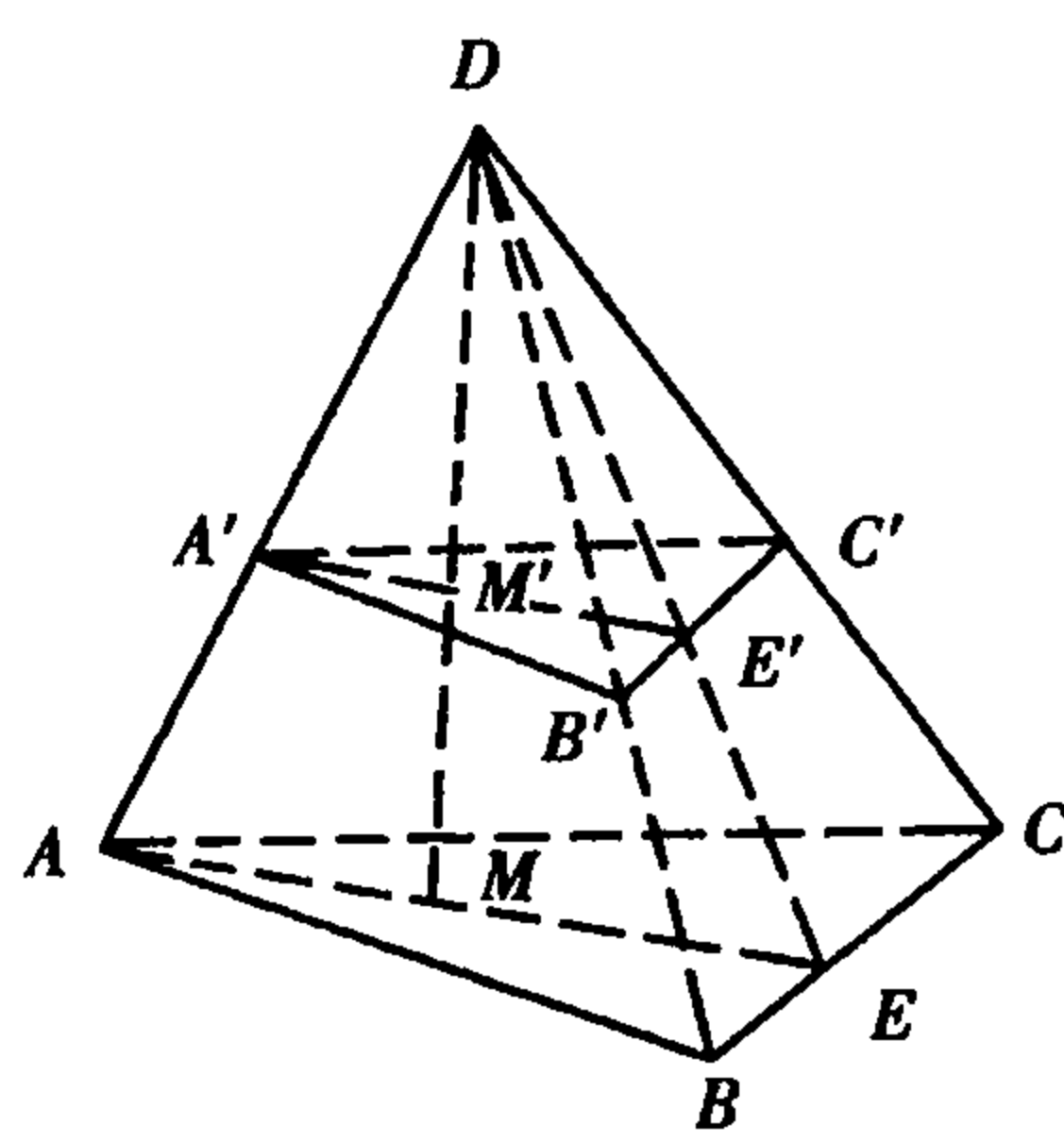


图 7.62 浓度四面体

分析四元相图时四元系统的浓度四面体也有几个规则十分重要,即:



①平行于四面体某一侧面的平面上的各点,其第四组分的含量相等。图上的平面 A'B'C'平行于底面 ABC,该面上的各点所表示的组成中 D 含量不变。

②通过四面体某条棱边的平面上的各点,其他二个组分的含量之比相等。图 7.63 中的 ADE 面上的各点所表示的组成中,A,B,C,D 四组分的含量皆不相同,但 C 含量与 B 含量之比却是相同的。

③通过四面体某个顶点的直线上的各点,其他三个组分含量之比相等。如图 7.63 中的 DM 线上离 D 点越远的点,D 含量愈低,A,B,C 三组分含量越高,但 A 含量,B 含量,C 含量之比却是保持恒定的。

图 7.63 四面体的性质

在浓度四面体内,杠杆规则、重心原理仍然适用。

7.6.2 简单四元系统

(1) 状态图

图 7.64 是一个最简单的四元系统状态图。浓度四面体的六条棱边表示的六个二元系统 A-B,B-C,C-A,A-D,B-D,C-D,A-C-D 都是简单二元系统, $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$  分别是这六个二元系统的低共熔点。浓度四面体的四个侧面表示的四个三元系统 A-B-C,A-B-D,B-C-D 都是简单三元系统, $E_1, E_2, E_3, E_4$  分别是它们的三元低共熔点。在三元系统 A-B-C,A-B-D,A-C-D 中组分 A 的初晶区在四元系统中发展为靠近 A 角顶的初晶空间。任一组成点落在此空间内的高温熔体冷却时将首先析出 A 晶体,系统处于二相平衡状态。在四面体的其他三个角顶附近也有相应的 B,C,D 初晶空间。分隔两个初晶空间的曲面称为界面。界面上的液相与相邻两

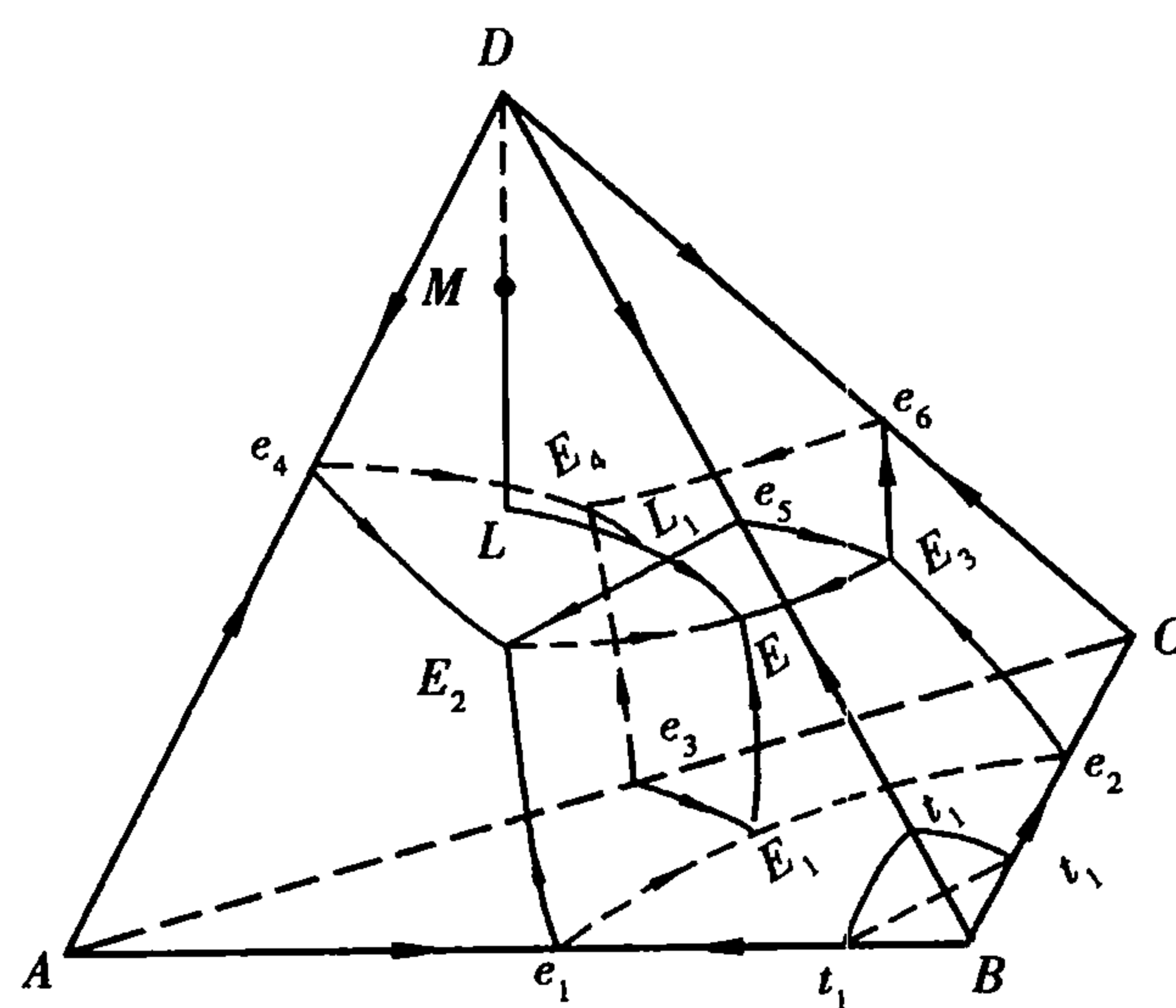


图 7.64 简单四元系统状态图

初晶空间所代表的晶相处于三相平衡状态。例如界面  $e_4E_2EE_4$  是从三元系统界线  $e_4E_2$  及  $e_4E_4$  发展而来,在此界面上的液相与  $A, D$  晶相平衡共存。系统中共有六个界面。相邻三个初晶空间交界处的曲线称为界线,界线上的液相与这三个初晶空间所表示的晶相四相平衡。例如界线  $E_4E$  系从三元无变量点  $E_4$  发展而来,在  $E_4E$  上的液相与  $A, C, D$  三晶相平衡共存,系统中共有四条界线。最后,四个初晶空间,四条界线交汇于  $E$  点,  $E$  点是系统的四元低共熔点,冷却时从  $E$  点液相中同时析出  $A, B, C, D$  四个晶相,系统处于五相平衡状态。

图 7.64 简单四元系统状态图

在四元系统的浓度四面体内不容易安置温度坐标,通常是采用每隔一定温度间隔作一个等温曲面的方法来表示温度。如图 7.64 中,凡组成点落在  $t_1$  等温曲面上的配料加热到  $t_1$  温度时完全熔融,冷却时则在  $t_1$  温度开始析出  $B$  晶体。因此,四元相图上任一点既表示组成,也表示温度,这和三元系统平面投影图上的每一点既表示组成也表示温度的情况类似。一些重要的点(如化合物熔点及无变量点)的温度往往在相图上直接标出或另外列表说明。此外,四元系统相图上的界线,也用箭头标出温度下降的方向。

## (2) 结晶路程

现在以组成为  $M$  的熔体为例,讨论简单四元系统的结晶路程。 $M$  点位于组分  $D$  的初晶空间,将  $M$  熔体冷却到  $M$  点温度  $T_M$ ,液相首先对  $D$  饱和,将从熔体中析出第一粒  $D$  晶体。随后液相点将沿  $DM$  连线的延长线方向变化。这是因为在整个  $D$  初晶空间析晶时,虽然液相中的  $D$  含量不断减少, $A, B, C$  含量不断增加,但是  $A, B, C$  含量之比不会改变(或根据杠杆规则,物系点  $M$ 、固相点  $D$  及液相点  $L$  三点应在一条直线上,且固液二相点应分布于系统点两侧)。当系统温度冷却到  $L$  点温度  $T_L$ ,液相点到达界面  $e_4E_2EE_4$  上的  $L$  点、液相同时对组分  $D, A$  饱和,因而从熔体中同时析出  $D, A$  晶体。此后液相将沿与  $D, A$  晶体平衡的界面向温度下降的方向变化,但究竟沿界面上哪一条路线变化呢? 由于液相在界面上析晶时只析出  $D, A$  晶体,留在液相中的  $B, C$  二组分的含量之比是不会改变的,因此液相必定沿着由点  $M$  与  $AD$  棱所确定的平面与  $e_4E_2EE_4$  界面相交而得到的曲线  $LL_1$  变化。当系统冷却到  $T_{L_1}$  温度时,液相点到达界线  $E_4E$  上的  $L_1$  点,液相开始对组分  $C$  也达到饱和,从熔体中将同时析出  $D, A, C$  三种晶体。然后,液相点将随温度下降沿  $E_4E$  界线向  $E$  点变化。在低共熔点  $E$ ,从液相中同时析出  $D, A, C, B$  四种晶体,系统处于五相平衡状态,  $F = 5 - P = 0$ ,因而系统温度保持在了  $T_E$  不变,液相组成也保持在  $E$  点不变,直至最后一滴液相消失,析晶结束。

### 7.6.3 生成化合物的四元系统

简单四元系统内组分间不生成任何化合物,因而其界面、界线、无变量点都是共熔性质的。但若是组分之间生成化合物,那么情况就复杂了。现在我们只讨论其中的两种最简单的情况,即生成一个一致熔融二元化合物的四元系统和生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统。在生成一个不一致熔融化合物时,四元相图上的界面、界线、无变量点不一定是共熔性质的,可能出现各种转熔性质的界面、界线、无变量点。因此,在分析结晶路程前,我们首先需要判明一张四元相图上的界面、界线、无变量点的性质。



(1) 界面、界线、无变量点性质的判别

1) 界面性质的判别

四元系统相图的界面可以是共熔界面,即冷却时从界面液相中同时析出二种晶相;也可以是转熔界面,即冷却时界面液相回吸一种晶体,析出另一种晶体。在同一界面上,也可能发生从共熔性质向转熔性质的转变。判断的方法,类似于二元系统界线性质的判别方法,即利用切线规则。

以图 7.65 上的界面  $e_4E_4EE_3e_4$  为例说明切线规则的应用。与此界面液相平衡的晶相是  $A, D$ 。因此,和此界面相应的连线是  $AD$ 。 $M$  熔体在  $e_4E_4EE_3e_4$  界面上析晶时,液相点将沿界面上  $e_4F$  曲线变化( $e_4F$  是过  $AD$  棱边和  $M$  点的平面与此界面的交线)。设冷却到某温度时,液相点到达此曲线上的  $L_1$  点,利用切线规则可以判断  $L_1$  点具有共熔性质还是转熔性质。过  $L_1$  点作曲线  $e_4F$  的切线,切线与连线  $AD$  相交于  $S_1$  点。若交点  $S_1$  位于连线上,即位于  $A, D$  点之间,则从  $L_1$  点液相中同时析出  $A, D$  晶体,即  $L_1$  点具有共熔性质;若交点  $S_1$  位于  $AD$  线延长线上,则  $L_1$  点液相回吸远离交点的晶相,析出靠近交点的晶相,即  $L_1$  点具有转熔性质。

2) 界线性质的判别

四元系统的界线代表了系统的四相平衡状态。判断界线上任一点的性质可以综合运用切线规则和重心规则。在图 7.65 中,与界线  $E_3E$  上的液相平衡的晶相是  $A, C, D$ ,因此,与界线  $E_3E$  相应的三角形是  $\triangle ACD$ 。过界线上任一点  $L_3$  作此界线的切线,切线与  $\triangle ACD$  相交于  $S_2$  点。如果  $S_2$  点位于  $\triangle ACD$  的重心位(如图 7.66(a)),则  $L_3$  点具有共熔性质,即冷却时在  $L_3$  点发生  $L_3 \rightarrow A + C + D$  的共析晶过程;如果  $S_2$  点位于  $\triangle ACD$  之外的交叉位(如图 7.66(b)),则  $L_3$  点具有一次转熔性质,即冷却时在  $L_3$  点发生  $L_3 + A \rightarrow C + D$  的一次转熔过程;如果  $S_2$  点位于  $\triangle ACD$  的共轭位(如图 7.66(c)),则  $L_3$  点具有二次转熔性质,即冷却时在  $L_3$  点发生  $L_3 + A + C \rightarrow D$  的二次转熔过程。

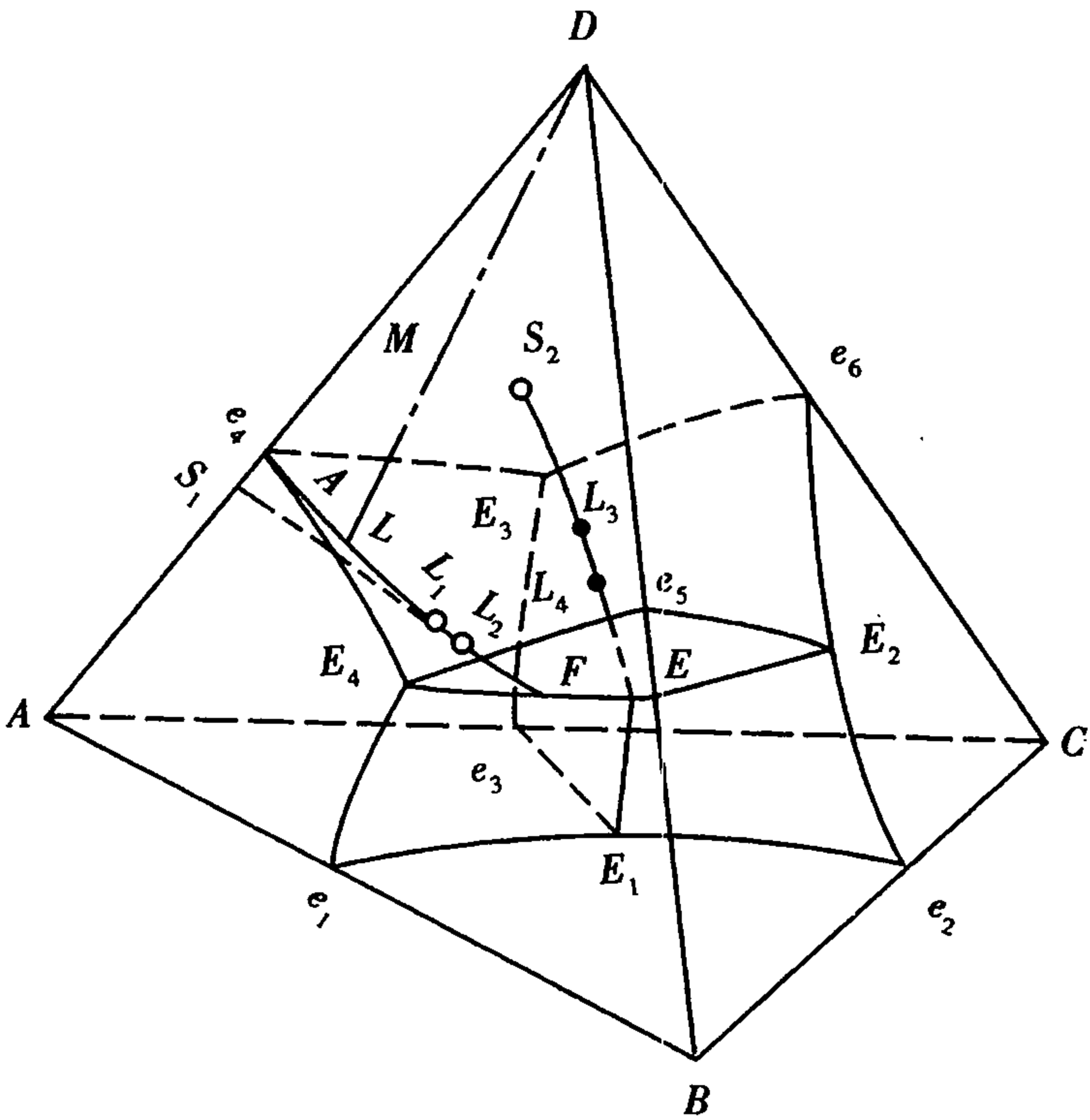


图 7.65 界面、界线性质的判别

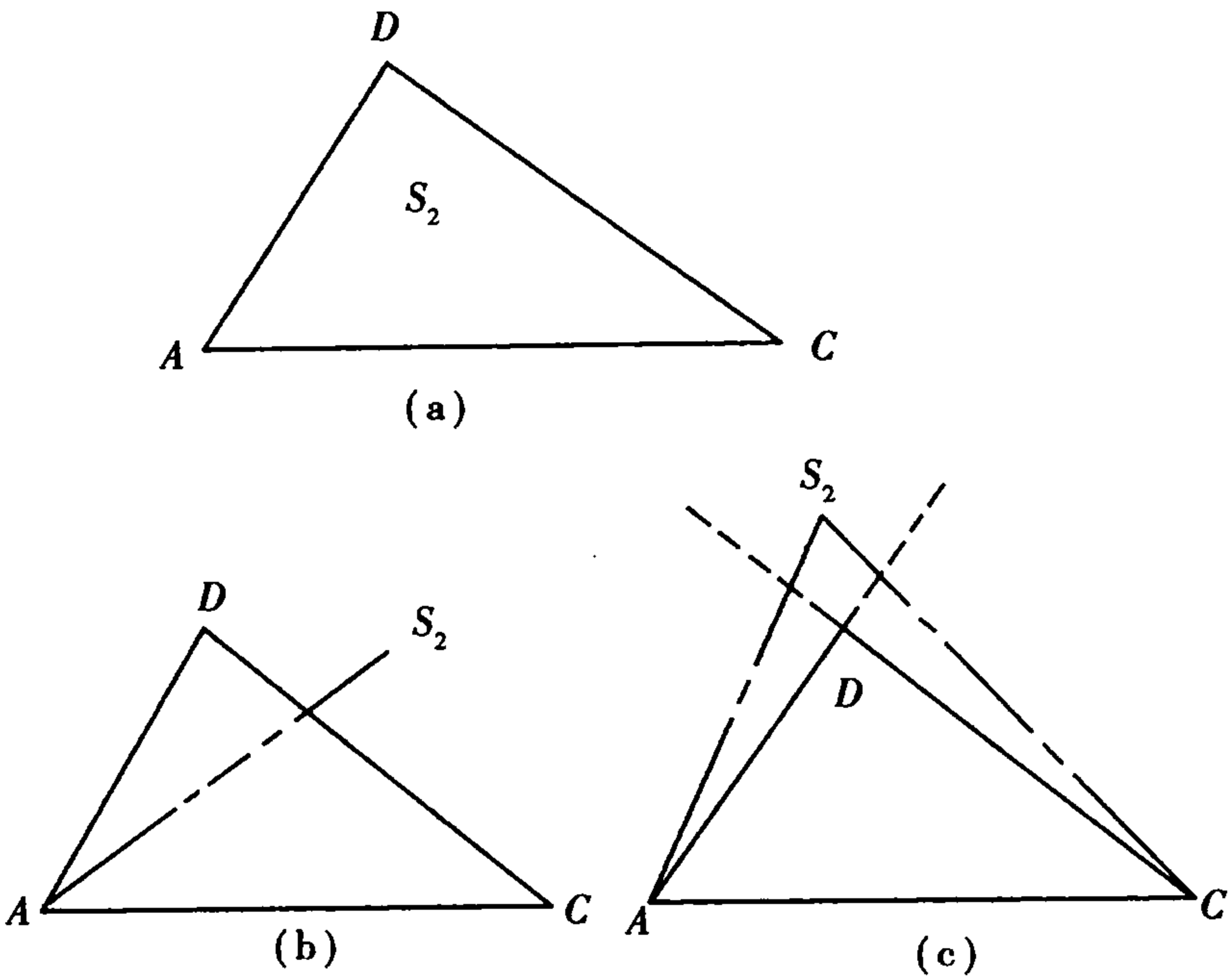


图 7.66  $S_2$  点的不同位置

(a)  $S_2$  点位于重心位 (b)  $S_2$  点位于交叉位  
(c)  $S_2$  点位于共轭位

3) 无变量点性质的判别

四元系统的无变量点代表了系统的五相平衡状态。设与无变量点  $L_1$  的液相平衡的四晶

相是  $L_1, B, C, D$ , 则无变量点  $L_1$  的性质可以根据  $L_1$  点与  $A, B, C, D$  四晶相组成点所形成的四面体的相对位置来判定。图 7. 67 (a) 中的  $L_1$  点位于四面体  $ABCD$  内, 此无变量点是低共熔点, 冷却时在  $L_1$  点发生  $L_1 \rightarrow A + B + C + D$  的共析晶过程; 图 7. 67 (b) 中的  $L_1$  点不在四面体  $ABCD$  内, 而在四面体的一个侧面  $BCD$  的外侧, 此无变量点是一次转熔点, 冷却时远离  $L_1$  的那个角顶所代表的晶相  $A$  被回吸, 析出的晶相是  $B, C, D$ , 即在  $L_1$  点发生  $L_1 + A \rightarrow B + C + D$  的一次转熔过程; 图 7. 67 (c) 中的  $L_1$  点位于四面体的一条棱  $CD$  的外侧, 此无变量点是一个二次转熔点, 冷却时被回吸的晶相是  $A, B$ , 析出的晶相是  $C, D$ , 即在  $L_1$  点发生  $L_1 + A + B \rightarrow C + D$  的二次转熔过程; 图 7. 67 (d) 中的  $L_1$  点位于四面体的一个角顶  $D$  的外侧, 该无变量点是个三次转熔点, 冷却时  $L_1$  点液相将回吸  $A, B, C$  晶体而析出  $D$  晶体, 即发生  $L_1 + A + B + C \rightarrow D$  的三次转熔过程。

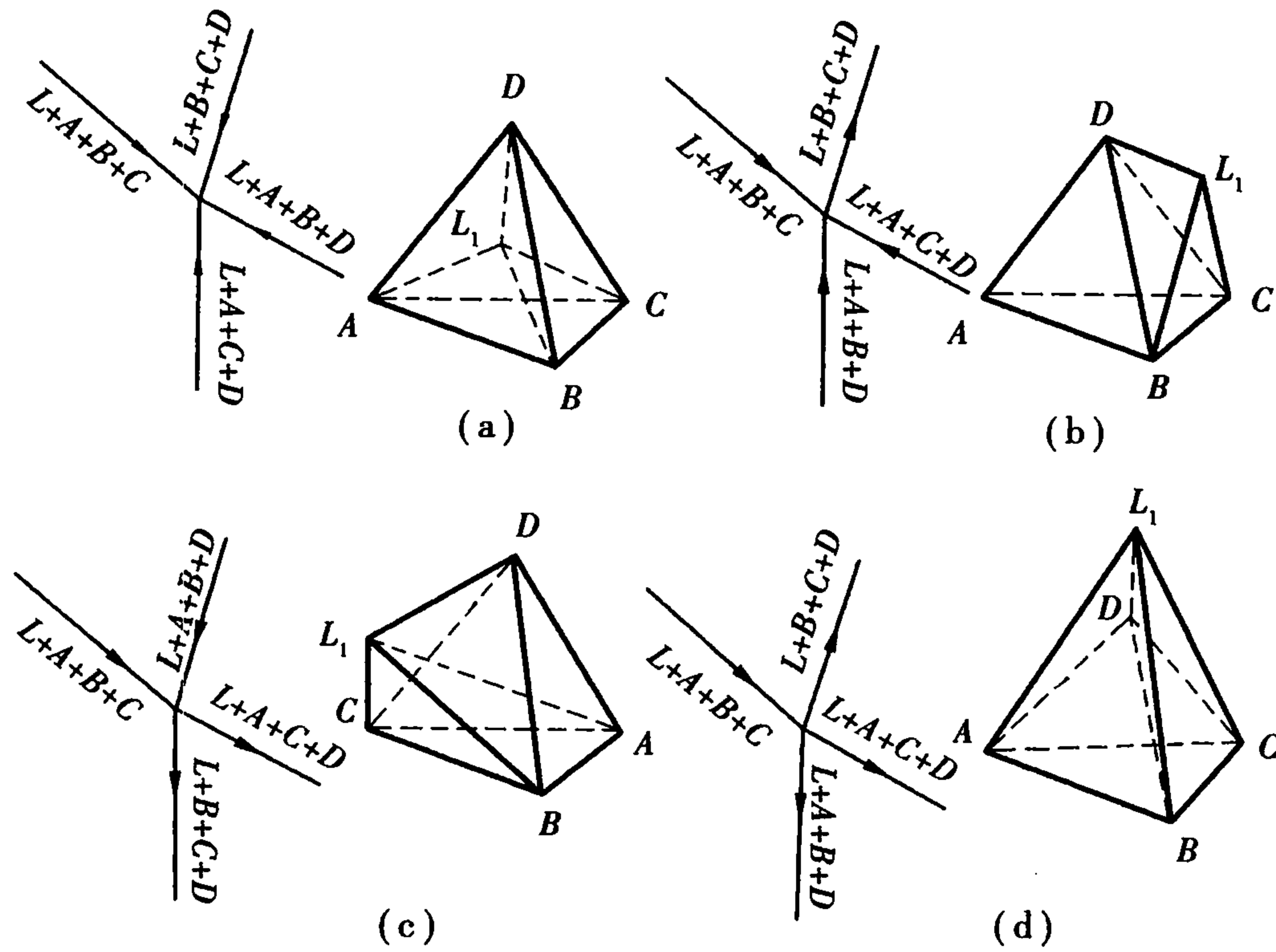


图 7. 67 无变量点性质的判别

(a)低共熔点 (b)一次转熔点 (c)二次转熔点 (d)三次转熔点

判断无变量点的性质, 还可以根据相交于该无变量点的四条界线的温度下降方向作为判据。低共熔点, 四条界线的温降箭头必定都指向它; 一次转熔点, 有一条界线的温降箭头离开它; 二次转熔点, 有二条界线的温降箭头离开它; 三次转熔点, 则有三条界线的温降箭头离开它。从每一条温降箭头离开无变量点的界线上所标示的平衡相可以判断被该无变量点液相回吸的晶相。如图 7. 67 (b) 中的一次转熔点, 温降箭头离开该无变量点的界线上标示的平衡四相是  $A, B, C, D$ , 则被回吸的晶相是  $A$ 。

(2) 生成一个一致熔融二元化合物的四元系统

在图 7. 68 所示的四元系统  $A-B-C-D$  中, 组分  $A, B$  之间生成一个二元化合物  $F$ 。化合物组成点位于其初晶空间内, 因而是一个一致熔融二元化合物。

相图上有 5 个初晶空间, 9 个界面, 7 条界线和 2 个四元无变量点  $E, E'$ 。

三元系统连线规则的原理在判断四元系统界面和界线的温度最高点时仍然适用。界面与相应连线的交点是界面上的温度最高点。界线与相应三角形平面的交点是界线上的温度最高点。假如二者不能直接相交, 可使之延长相交。根据上述判断方法, 可以标出各条界线的温度

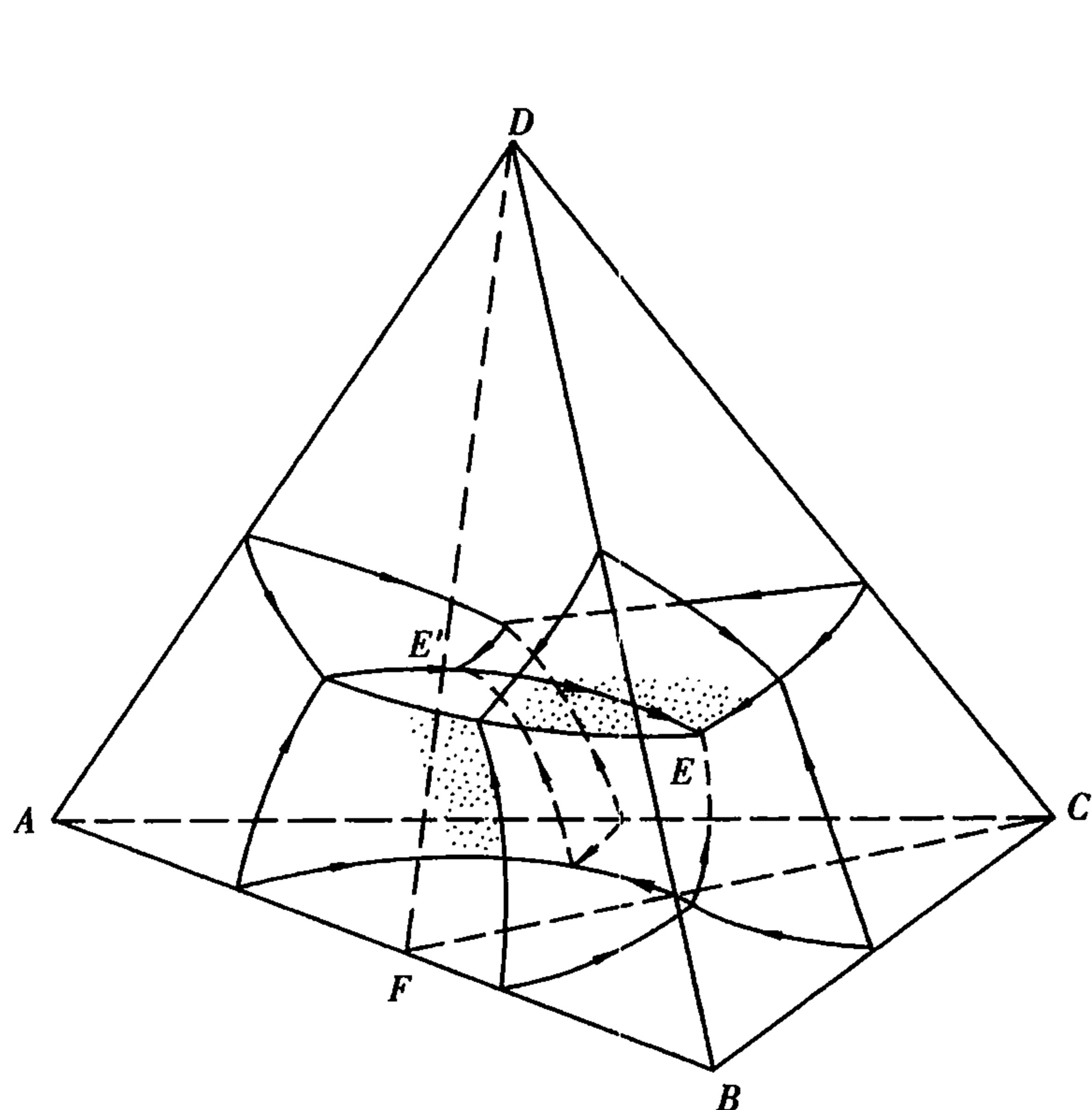


图 7.68 生成一个一致熔融二元化合物的四元系统相图

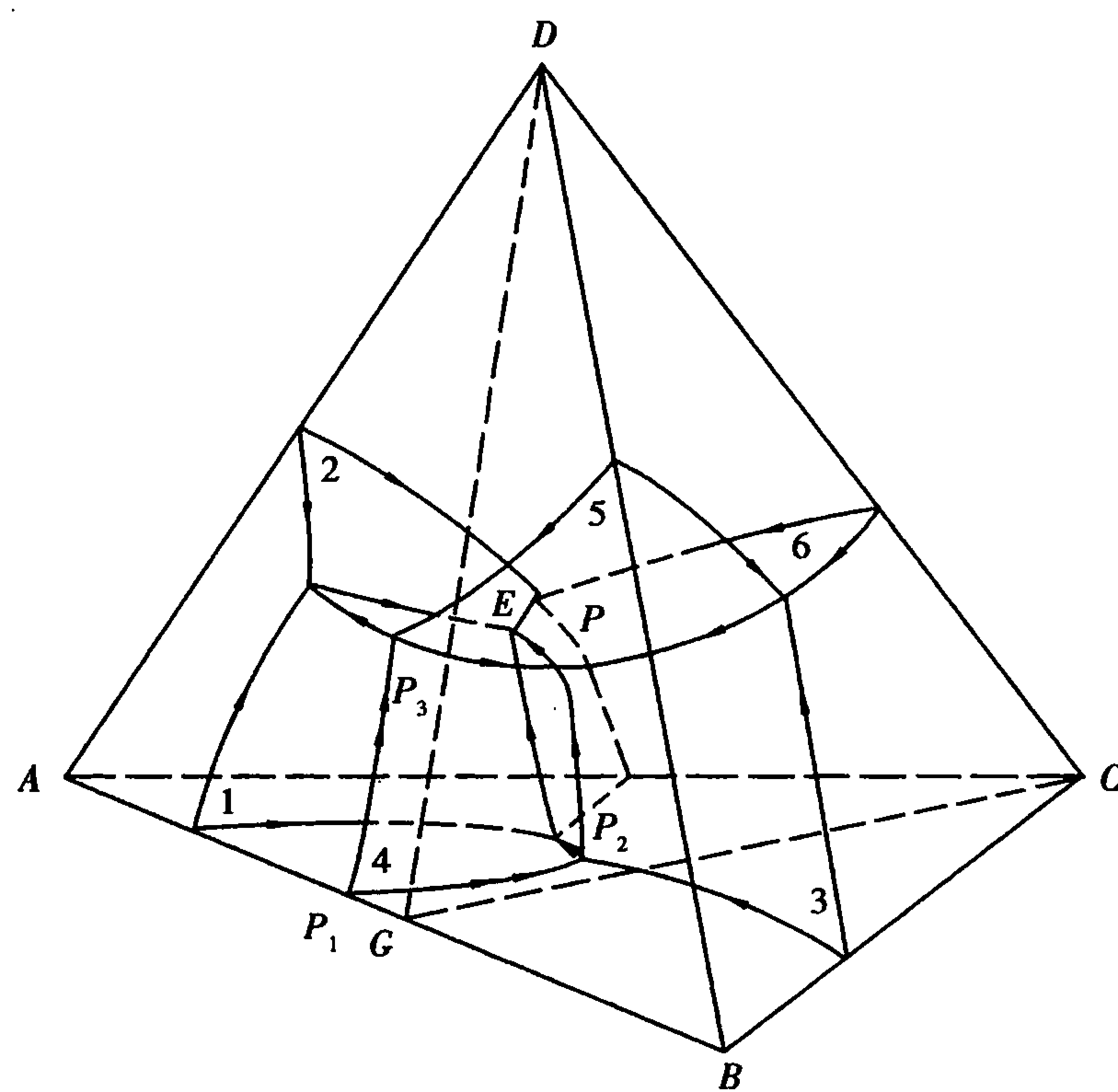


图 7.69 生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统相图

下降方向。

运用界面、界线性质的判别方法可以判定该系统相图上所有界面、界线都是共熔性质的。

与无变量点  $E$  平衡的晶相是  $B, C, D, F$ 。 $E$  点位于相应的四面体  $BCDF$  内,因而是一个低共熔点。无变点  $E'$  也位于其相应的四面体  $ACDF$  内,因而也是一个低共熔点。这样,以  $\triangle FCD$  为界,  $A-B-C-D$  四元系统被划分为二个简单分四元系统。凡是组成在四面体  $BCDF$  内的高温熔体结束析晶必定在  $E$  点;而组成在四面体  $ACDF$  内的高温熔体结束析晶则在  $E'$  点。

### (3) 生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统

图 7.69 所示的四元系统中  $A, B$  组分间生成一个二元化合物  $G$ 。该化合物组成点不在其初晶空间内,因而是一个不一致熔融二元化合物。相图上也有 5 个初晶区, 9 个界面, 7 条界线和 2 个无变量点  $E, P$ 。

与  $EP$  界线上的液相平衡的晶相是  $G, C, D$ 。延长  $EP$  界线与相应的  $\triangle GCD$  平面相交, 根据交点位置可判定该界线上的温度下降方向是从  $P$  点指向  $E$  点。

根据界面性质的判别法判定, 界面  $P_1P_2PP_3$  是转熔界面, 冷却时在界面上发生  $L + B \rightarrow G$  的转熔过程。其他界面均为共熔界面。

此外还可根据界线性质的判别法判定界线  $P_3P$  及  $P_2P$  具有一次转熔性质。冷却时, 在  $P_3P$  界线上发生  $L + B \rightarrow D + G$  的一次转熔过程, 在  $P_2P$  界线上发生  $L + B \rightarrow G + C$  的一次转熔过程。其他界线均为共熔界线。共熔界线的温度下降方向用单箭头表示, 转熔界线的温度下降方向用双箭头表示。

无变量点  $E$  是一个低共熔点, 这是根据无变量点性质判别法判定的。冷却时, 从  $E$  点液相中同时析出  $A, G, C, D$  晶体。 $P$  点是一个一次转熔点, 冷却时发生  $L_P + B \rightarrow G + C + D$  的一次转熔过程。

因为化合物  $G$  是一个不一致熔融化合物, 所以  $\triangle GCD$  不能将  $A-B-C-D$  四元系统划分成二个简单分四元系统。但  $\triangle GCD$  把浓度四面体划分成两个分四面体, 对判断析晶产物和析晶终

点仍有帮助。任何组成点位于分四面体  $AGCD$  内的熔体,其最终析晶产物是  $A, G, C, D$  四种晶体,析晶终点则是与该分四面体相应的无变量点  $E$ ;任何组成点位于分四面体  $BCDG$  内的熔体,其最终析晶产物是  $B, C, D, G$  晶体,而析晶终点则是与该分四面体相应的无变量点  $P$ 。

7.6.4  $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$  四元系统

本系统是  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  四元系统富钙部分的一个分四元系统,它与硅酸盐水泥熟料的煅烧密切相关。

(1) 状态图

图 7.70 是  $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$  系统的状态图。四面体的四个侧面代表了四个三元系统  $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_4\text{AF}$ ,  $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CaO-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$  和  $\text{C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$  在这些侧面上的  $h, k, X, W$  等是一些三元无变量点,其温度、性质及组成见表 7.6。

表 7.6  $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$  系统中的无变量点

图上 点号	平衡温度 /℃	相间平衡	平衡性质	化学组成/%			
				CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
$k$	1 455	$\text{L} + \text{C}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{A} + \text{C}_2\text{S}$	双升点	58.3	33.0	8.7	—
$h$	1 470	$\text{L} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$	双升点	59.7	32.8	7.5	—
$X$	1 374	$\text{L} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{CaO} + \text{C}_4\text{AF}$	低共熔点	52.8	16.2	5.6	25.4
$W$	1 348	$\text{L} + \text{C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_4\text{AF}$	双升点	52.4	16.3	5.8	25.2
$R$	1 280	$\text{L} \rightleftharpoons \text{C}_4\text{AF} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_{12}\text{A}_7 + \text{C}_3\text{A}$	低共熔点	50.0	34.5	5.5	10.0
$T_1$	1 341	$\text{L} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$	一次转熔点	55.0	22.7	5.8	16.5
$T_2$	1 338	$\text{L} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$	低共熔点	54.8	22.7	6.0	16.5

系统中有六个初晶空间  $\text{CaO}, \text{C}_3\text{S}, \text{C}_2\text{S}, \text{C}_4\text{AF}, \text{C}_3\text{A}$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , 它们都是从三元系统中相应的初晶区发展而来的。 $\text{CaO}, \text{C}_2\text{S}, \text{C}_4\text{AF}, \text{C}_{12}\text{A}_7$  的初晶空间位于其相应的角顶。 $\text{C}_3\text{S}$  的初晶空间呈薄片状,前面是  $\text{CaO}$  初晶空间,后面是  $\text{C}_2\text{S}$  初晶空间,右上方是  $\text{C}_4\text{AF}$  初晶空间,右下方是  $\text{C}_3\text{A}$  初晶空间。因  $\text{C}_3\text{S}$  是不一致熔化合物, $\text{C}_3\text{S}$  组成点不位于其初晶空间内。 $\text{C}_3\text{A}$  同样是一个不一致熔化合物,其组成点也不在其初晶空间内。熔体在初晶空间内析晶时,从液相中析出一种晶体,系统处于二相平衡状态。

把二个初晶空间分开的是界面,界面上的液相与二种晶相平衡。如  $\text{C}_3\text{S}$  初晶空间与其他四个初晶空间紧邻,故有四个界面。 $a\text{XT}_1\text{ha}$  是  $\text{CaO}$  和  $\text{C}_3\text{S}$  初晶空间的界面; $e\text{WT}_2\text{ke}$  是  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$  初晶空间的界面; $\text{T}_1\text{XWT}_2\text{T}_1$  是  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_4\text{AF}$  初晶空间的界面; $h\text{T}_1\text{T}_2\text{kh}$  是  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{A}$  初晶空间的界面。界面上的液相分别和相应的二种晶相平衡。

三个相邻的初晶空间相交于界线。如  $\text{T}_2\text{W}$  是  $\text{C}_3\text{S}, \text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_4\text{AF}$  三初晶空间的一条一次转熔界线,液相回吸  $\text{C}_2\text{S}$ ,析出  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_4\text{AF}$ 。 $\text{T}_2\text{k}$  是  $\text{C}_3\text{S}, \text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{A}$  三初晶空间的一条转熔界线,液相回吸  $\text{C}_3\text{S}$ ,析出  $\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{A}$ 。 $\text{T}_2\text{R}$  是  $\text{C}_2\text{S}, \text{C}_3\text{A}$  和  $\text{C}_4\text{AF}$  三初晶空间的一条共熔界线,因为  $Z$  点是  $\text{T}_2\text{R}$  与相应三角形  $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{A-C}_4\text{AF}$  平面的交点,所以它是  $\text{T}_2\text{R}$  界线上的温度最高点。

四个初晶空间(或四条界线)相交于无变量点。本系统共有三个四元无变量点  $\text{T}_1, \text{T}_2$  及  $\text{R}$ 。 $\text{T}_1$  是  $\text{CaO}, \text{C}_3\text{S}, \text{C}_4\text{AF}$  及  $\text{C}_3\text{A}$  四初晶空间的交汇点,它位于相应的分四面体  $\text{CaO-C}_3\text{S-C}_4\text{AF-C}_3\text{A}$



的某一面  $C_3S$ - $C_4AF$ - $C_3A$  的外侧,是一个一次转熔点,冷却时  $T_1$  点液相回吸  $CaO$ ,生成  $C_3S$ ,  $C_4AF$  及  $C_3A$ ,  $L_{T_1} + CaO \rightarrow C_3S + C_3A + C_4AF$ 。  $T_2$  位于相应分四面体  $C_3S$ - $C_2S$ - $C_4AF$ - $C_3A$  的内部,是一个低共熔点,冷却时从  $T_2$  点液相中同时析出  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_4AF$ ,  $C_3A$  晶体。与  $R$  点液相平衡的晶相是  $C_2S$ ,  $C_4AF$ ,  $C_3A$  和  $C_{12}A_7$ ,它是一个低共熔点。与这三个四元无变量点相应,整个  $CaO$ - $C_2S$ - $C_4AF$ - $C_{12}A_7$  四元系统可划分为三个分四元系统。  $T_1$ ,  $T_2$  及  $R$  点的温度、组成和性质也见表 7.6。

(2) 结晶路程

硅酸盐水泥熟料的主要矿物组成是  $C_2S$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$  和  $C_4AF$ ,其配料组成是在分四面体  $C_3S$ - $C_2S$ - $C_3A$ - $C_4AF$  内,配料的析晶终点是  $T_2$  点。  $T_2$  点的组成以氧化物计为  $CaO$ 54.8%,  $Al_2O_3$ 22.7%,  $Fe_2O_3$ 16.5%,  $SiO_2$ 6%,以化合物计为  $C_3S$ 1.6%,  $C_2S$ 16.0%,  $C_3A$ 32.3%,  $C_4AF$ 50.1%。  $T_2$  点铝氧率  $P = Al_2O_3 / Fe_2O_3 = 1.38$ 。

硅酸盐水泥生料分为高铁配料和高铁配料。高铁配料的铝氧率  $P > 1.38$ ,高铁配料的铝氧率  $< 1.38$ 。下面分别讨论这两种配料的结晶路程。

1) 铝氧率  $P > 1.38$  的配料的结晶路程

由于配料中  $Fe_2O_3$  含量低,配料点接近  $CaO$ - $C_2S$ - $C_{12}A_7$  底面(如  $M$  点)。  $M$  点位于初晶空间,液相中最先析出的是  $CaO$  晶体,液相点沿  $CaO$ - $M$  连线的延长线变化到  $CaO$ - $C_3S$  界面上的  $Q$  点时(图 7.70 和图 7.71),发生  $L + CaO \rightarrow C_3S$  转熔过程。随后液相点在界面上将沿由  $CaO$ ,  $C_3S$  和  $M$  三点决定的平面与  $CaO$ - $C_3S$  界面的交线  $QV$  运动。因为在  $QV$  上任一点所作的切线都交于  $CaO$ - $C_3S$  连线的延长线上,在这一冷却阶段,  $CaO$  不断被回吸,  $C_3S$  不断析出。到达  $V$  点,  $CaO$  被回吸完,液相点穿过界面进入  $C_3S$  初晶空间,沿  $VO$  线向  $C_3S$ - $C_2S$  界面前进,同时液相中不断结晶出  $C_3S$ 。等到液相点到达  $C_3S$ - $C_2S$  界面上  $O$  点,开始  $L \rightarrow C_3S + C_2S$  共析晶过程,随后液相点将在界面上沿由  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $M$  三点决定的平面与  $C_3S$ - $C_2S$  界面的交线  $Of$  运动,液

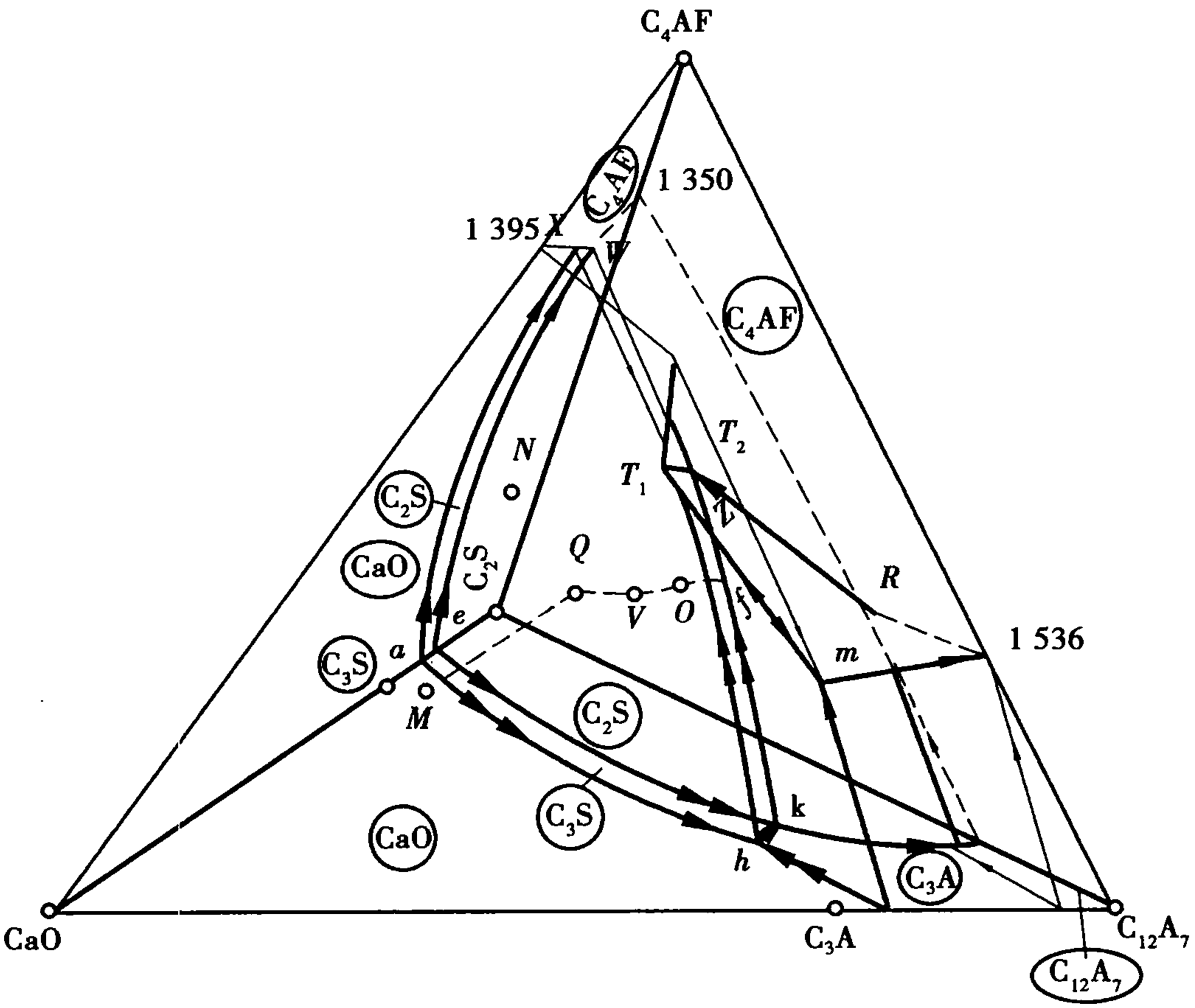


图 7.70  $CaO$ - $C_2S$ - $C_{12}A_7$ - $C_4AF$  系统相图

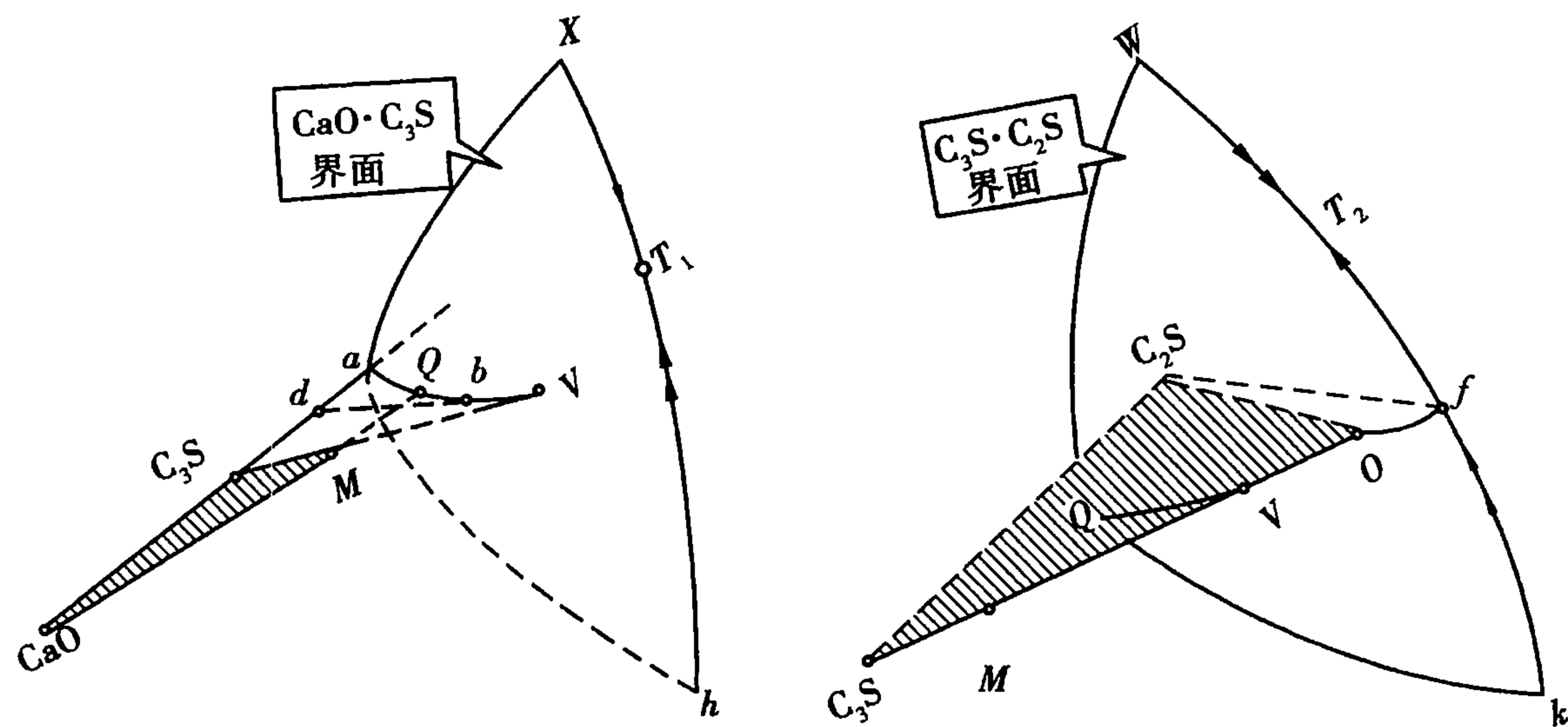
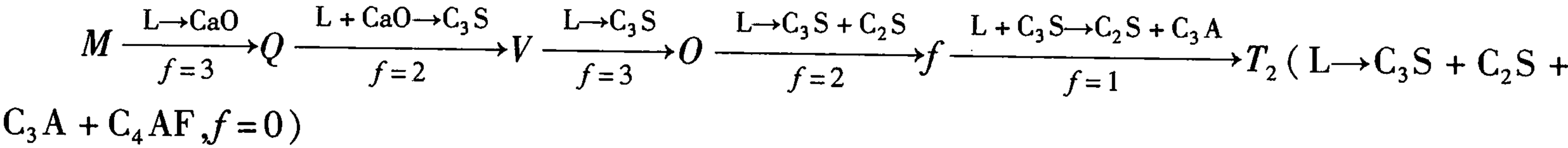


图 7.71 M 配料的结晶路程

相中不断析出  $C_3S, C_2S$ 。当液相点到达  $T_2k$  界线上的  $f$  点,开始回吸  $C_3S$ ,析出  $C_2S$  和  $C_3A$ ,伴随温度下降,沿  $T_2k$  界线到达低共熔点  $T_2$ 。在  $T_2$  点从液相中同时析出  $C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF$  晶体,析晶过程结束。

上述结晶路程液相点的变化是



2) 铝氧率  $P < 1.38$  的配料的结晶路程

由于配料中  $Fe_2O_3$  含量较高,配料点位于  $M$  配料的上方(如  $N$  点)。 $N$  点也位于  $CaO$  初晶空间,其开始的析晶路程,相似于  $M$  点,当在  $CaO-C_3S$  界面上  $CaO$  被回吸完,液相穿过  $C_3S$  初晶空间到达  $C_3S-C_2S$  界面时,液相点位于界面上部,故继续降温时,液相点沿  $C_3S-C_2S$  界面运动到  $T_2W$  界线,而不是  $T_2k$  界线。在  $T_2W$  线上,液相回吸  $C_2S$ ,析出  $C_3S$  和  $C_4AF$ 。到达  $T_2$  点,从液相中同时析出  $C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF$  晶体,析晶过程结束。

(3) 在水泥生产中的应用

1) 配料

硅酸盐水泥生料的配料中  $CaO$  含量增加,一般会提高熟料中  $C_3S$  的含量。但如果  $CaO$  含量过高,配料点就会进入  $CaO-C_3A-C_3S-C_4AF$  分四面体,那么即使在平衡加热平衡析晶的条件下  $CaO$  也不可能被完全吸收,熟料中一定残留游离  $CaO$ ,导致水泥安定性不良。从实际上说,由于生产过程的不平衡,配料中  $CaO$  含量往往比  $C_3S-C_3A-C_4AF$  平面所确定的极限含量要低。如在某些国家水泥生产中所采用的  $CaO$  最大含量,就是用  $C_3S-C_4AF-h$  平面计算的。

2) 烧成

液相形成的温度及液相量对水泥熟料的燃烧十分重要。由于水泥生料的配料组成在  $C_3S-C_2S-C_4AF-C_3A$  分四面体内,在平衡加热条件下,液相开始出现的温度应为  $T_2$  点的  $1338^\circ C$ 。在这个温度下,  $C_3S, C_2S, C_4AF, C_3A$  四晶相低共熔形成  $T_2$  组成的液相。当其中某一晶相完全熔融,系统消失一相后,系统温度就可以继续上升,此时的液相量是在  $T_2$  下可能获得的最大液相量。显然,  $P > 1.38$  的配料首先消失的晶相是  $C_4AF$ ,而  $P < 1.38$  的配料首先消失的晶相则是  $C_3A$ 。在  $T_2$  温度下系统可能获得的液相量,运用杠杆规则容易计算。

如同在  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  三元系统中曾讨论过的,实际生产的加热过程一般是非平衡的。

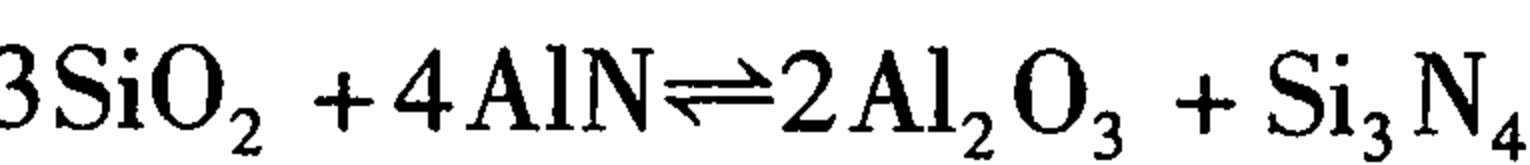
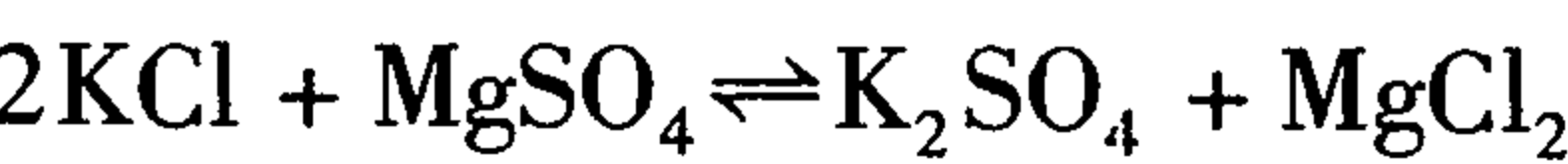
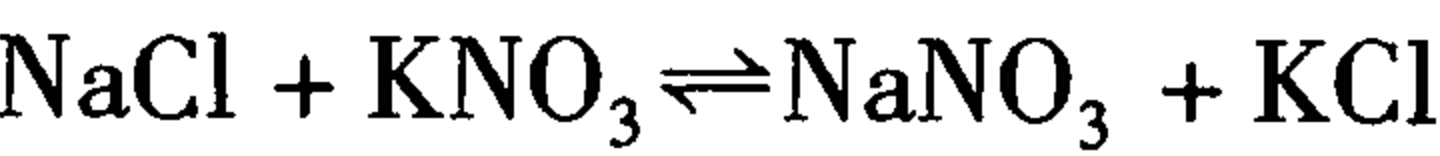
由于  $C_3S$  生成困难,在加热过程中首先生成的是  $C_{12}A_7$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  和  $C_2S$ 。因此,系统开始出现液相的温度不是平衡加热时的  $T_2$  点温度,而是与上述四矿物平衡的低共熔点  $R$  的温度。实际上,由于配料中还有其他微量氧化物组分,出现液相的温度比  $R$  的  $1\ 280\ ^\circ\text{C}$  更低。液相在较低的温度下形成,将促进  $C_2S + CaO \rightarrow C_3S$  的反应,利于熟料的烧成。

3) 冷却

$P > 1.38$  的配料冷却时液相点首先到达  $T_2k$  界线,  $C_3S$  被回吸,生成  $C_2S$  和  $C_3A$ 。而  $P < 1.38$  的配料冷却时液相点首先到达  $T_2W$  界线,  $C_2S$  被回吸,生成  $C_3S$  和  $C_4AF$ 。因此,水泥生产中采取急冷措施利于  $P > 1.38$  的配料,可以抑制  $C_3S$  被回吸,使熟料有较高的  $C_3S$  含量。而对于  $P < 1.38$  的配料,慢冷却有利于  $C_2S$  的回吸和  $C_3S$  含量的增加。因此,对于铝氧率值不同的生料,在烧成带内的降温速度应注意有所区别。

7.7 三元交互系统

还有些组分间存在离子交换反应的系统我们称之为交互系统。



上述体系中虽然存在四种化学物质,但由于彼此间被一个离子交换反应联系着,其独立组分数为 3,因而是一个三元系统,称为三元交互系统。

7.7.1 组成表示方法

三元交互系统的组成不用三角形,而用正方形表示。在正方形的四个角顶分别表示系统中的四种纯化学物质,而且在反应方程式同一边的二种物质必须置于正方形同一对角线的二个角顶。

在三元交互系统中,阳离子总当量数与阴离子总当量数必定相等。因此,三元交互系统的组成经常用离子当量百分数来表示。例如由  $0.1\ \text{molKNO}_3$ ,  $0.7\ \text{molKCl}$  和  $0.8\ \text{mol-NaNO}_3$  构成的熔盐,其组成点可根据各离子的当量百分数确定。在此熔体中,各离子的当量数分别为  $K^+ \text{——} 0.8$ ,  $Na^+ \text{——} 0.8$ ,  $Cl^- \text{——} 0.7$ ,  $NO_3^- \text{——} 0.9$ 。则各离子的当量百分数为

$Na^+ \text{——} \frac{0.8}{0.8 + 0.8} = 50\%, K^+ \text{——} 50\%$   
 $Cl^- \text{——} \frac{0.7}{0.7 + 0.9} = 43.75\%, NO_3^- \text{——} 56.25\%$

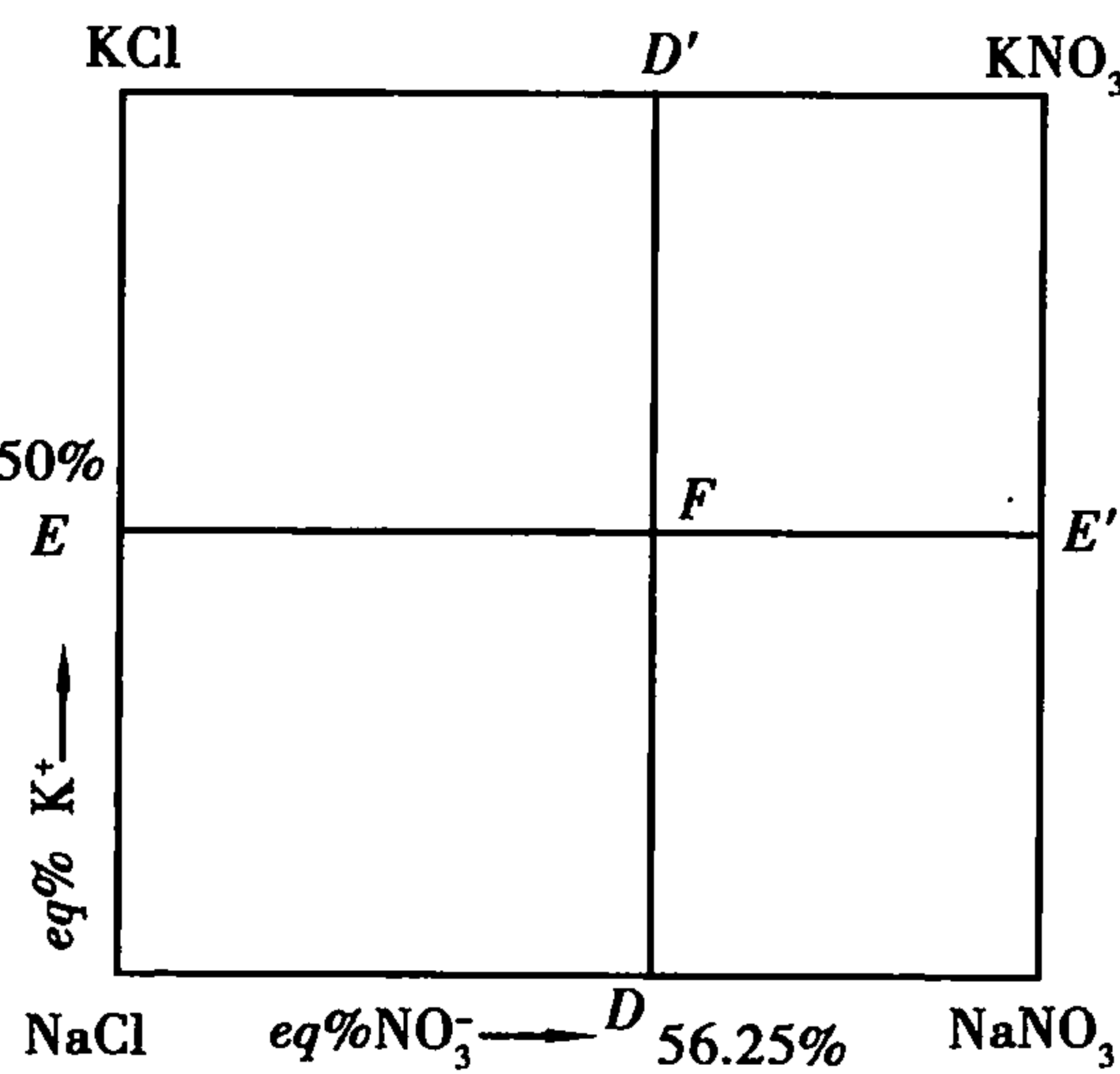
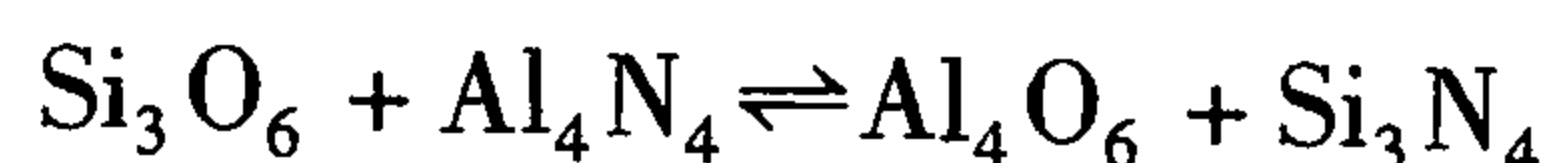
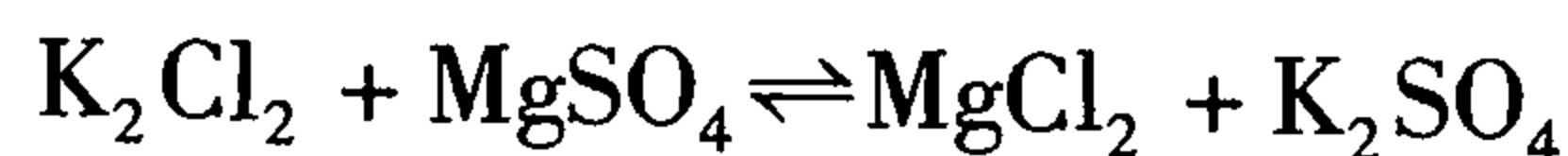


图 7.72 浓度正方形

在浓度正方形上,把此三元交互系统的四种盐按图 7.72 放置于四个角顶。正方形每条对角线两端角顶的盐一定处于反应方程式同一边。从  $NaCl$  角顶出发,具有相同阴离子的  $NaCl$ - $KCl$  边表示阳离子的离子当量百分数,而具有相同阳离子的  $NaCl$ - $NaNO_3$  边则表示阴离子的离

子当量百分数。在 NaCl-KCl 边上根据  $K^+$  的离子当量百分数为 50% 得到  $E$  点。在 NaCl- $NaNO_3$  边上根据  $NO_3^-$  离子的当量百分数为 56.25% 得到  $D$  点。过  $E$  点、 $D$  点分别作平行线  $EE'$ 、 $DD'$ ，使之平行于正方形相应的边。 $EE'$  和  $DD'$  相交  $F$  点， $F$  点即该系统的组成点。

对于价数不等的离子互换反应（例如上述例举的第二个和第三个三元交互系统），一般是采用等电价百分数来表示其组成。此时把反应式改写成如下形式：



在浓度正方形角顶分别标注  $(KCl)_2$ 、 $(SiO_2)_3$ 、 $(AlN)_4$ 、 $(Al_2O_3)_2$  等。各离子百分数则分别以离子基  $K_2$ 、 $Si_3$ 、 $Al_4$ 、 $O_6$ 、 $N_4$  作为计算基准。

不用离子当量百分数，直接用各物质摩尔百分数或质量百分数也是可以的。如上例中已知  $KNO_3$ 、 $KCl$  及  $NaNO_3$  的摩尔数，换算成各物质的摩尔百分含量，将  $KCl$ - $KNO_3$ - $NaNO_3$  作为一个浓度三角形，按浓度三角形表示组成的方法同样可以确定  $F$  点。

### 7.7.2 状态图

三元交互系统的立体状态图是一个正方柱体。温度采用垂直于浓度正方形底面的坐标来表示。类似于一般三元相图，实际应用的不是立体图，而是空间液相面、界线及无变量点在底面的投影图。在这种投影图上，温度也用等温线或界线上的温降箭头表示，界线和无变量点也有共熔和转熔之分，判读一般三元系统相图的基本规则（杠杆规则，连线规则，切线规则，重心规则等）也都能适用。

图 7.73 是一个三元交互系统的平面投影图。图中有  $BY$ 、 $AX$ 、 $BX$ 、 $AY$  四种物质的初晶区，五条界线及二个三元无变量点  $E_1$ 、 $E_2$ 。对角线  $AY$ - $BX$  将系统划分为二个简单三元  $AY$ - $BY$ - $BX$  和  $BX$ - $AY$ - $AX$ 。根据重心规则  $E_1$  和  $E_2$  分别是这二个分三元系统的低共熔点。 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$ 、 $E_4$  则是各相应二元系统的低共熔点。

界线  $E_1E_2$  与相应连线  $AY$ - $BX$  相交的  $e$  点是界线上的温度最高点，也是  $AY$ - $BX$  这个二元系统的二元低共熔点。任何  $AY$  和  $BX$  的配料，即组成点落在  $AY$ - $BX$  线上的配料，其高温熔体都在  $e$  点结束析晶，析晶产物是  $AY$  和  $BX$ 。而另一条对角线  $BY$ - $AX$  情况就不同了。例如将  $BY$  和  $AX$  配料，加热到高温完全熔融获得熔体  $D$ ，冷却时首先析出  $BX$ ，液相点到达界线后析出  $BX$  和  $AY$ ，最后在低共熔点  $E_2$  析出  $BX$ 、 $AY$  和  $AX$ 。其析晶产物不是  $BY$  和  $AX$ ，可判定  $BY$ - $AX$  并不能构成一个真正的二元系统。由于  $AY$ - $BX$  这条对角线二端的二个盐的混合物是稳定的，所以我们称这条对角线为稳定对角线。 $BY$ - $AX$  则称为不稳定对角线。稳定对角线不但有其相应的界线，而且与相应界线直接相交。

如图 7.74 是具有单转熔点  $P$  的三元交互系统相图。在这张相图上，对角线  $BY$ - $AX$  没有相应的界线，对角线  $AY$ - $BX$  虽然有相应的界线，但它并不和相应界线直接相交，因而系统中不存在稳定对角线，不能把系统划分成二个分三元系统。 $P$  点是一个单转熔点，不同于  $E$  点，它不能同时系出三种晶相，而是回吸  $AX$  晶体，析出  $AY$  和  $BX$  晶体。

三元交互系统中是否具有稳定对角线是由系统中离子互换反应的方向所决定的。在不可逆交互系统中，平衡显著偏向反应的某一方。在反应  $AX + BY \rightarrow AY + BX$  中，如果平衡强烈偏向  $AY + BX$  一方，则在相图中会出现稳定对角线。这条稳定对角线就是  $AY$ - $BX$ ，它只与  $AY$ 、 $BX$  二个初晶区相截（图 7.73）。反之，在可逆交互系统中，平衡并不显著偏向反应的某一方，这时



在相图上就不会出现稳定对角线。在可逆交互系统的相图上,两条对角线所穿过的相区中,至少有一个属于反应方程式右边某个盐,一个属于反应方程式左边某个盐(图 7.74)。

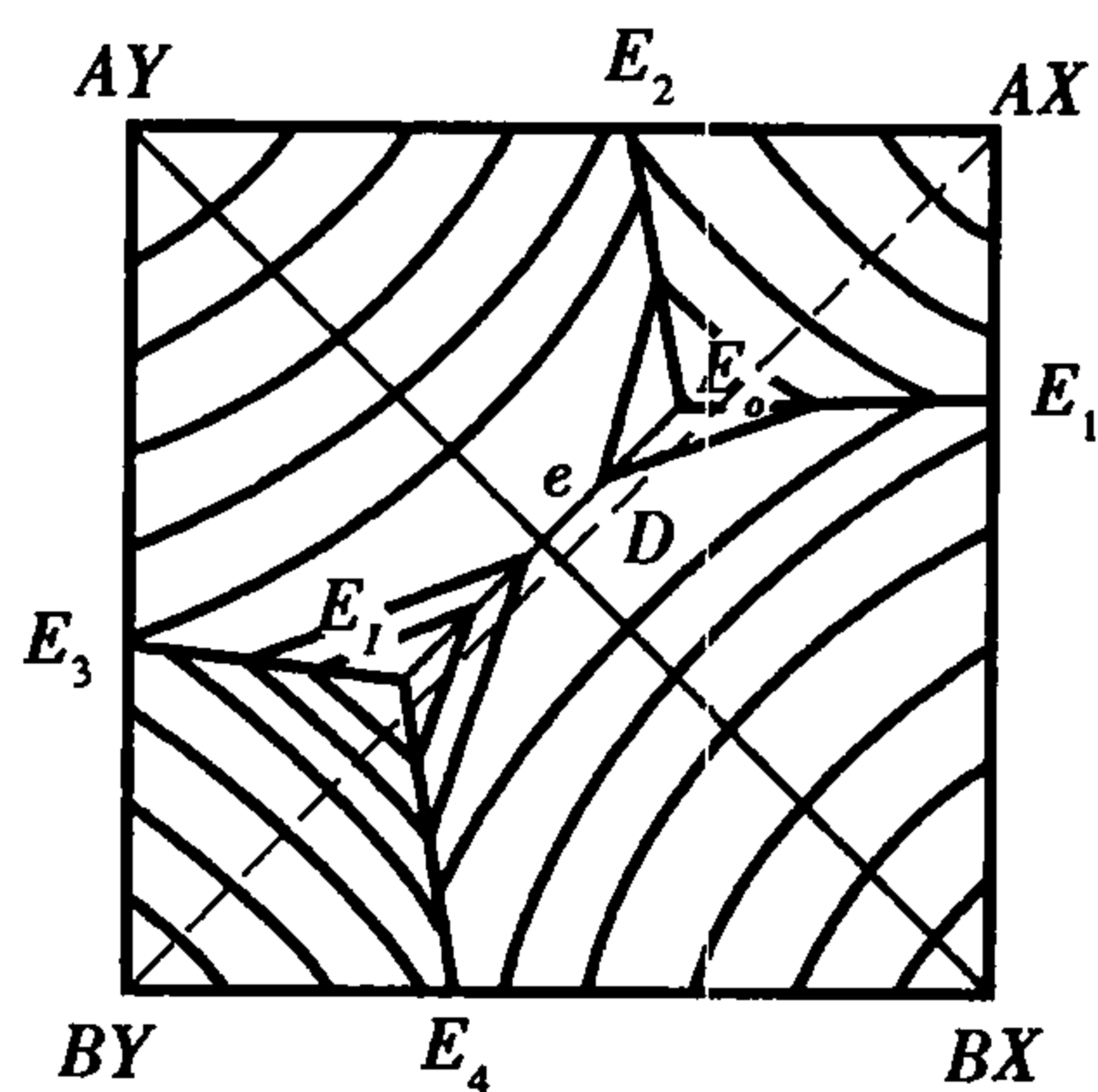


图 7.73 不可逆交互系统

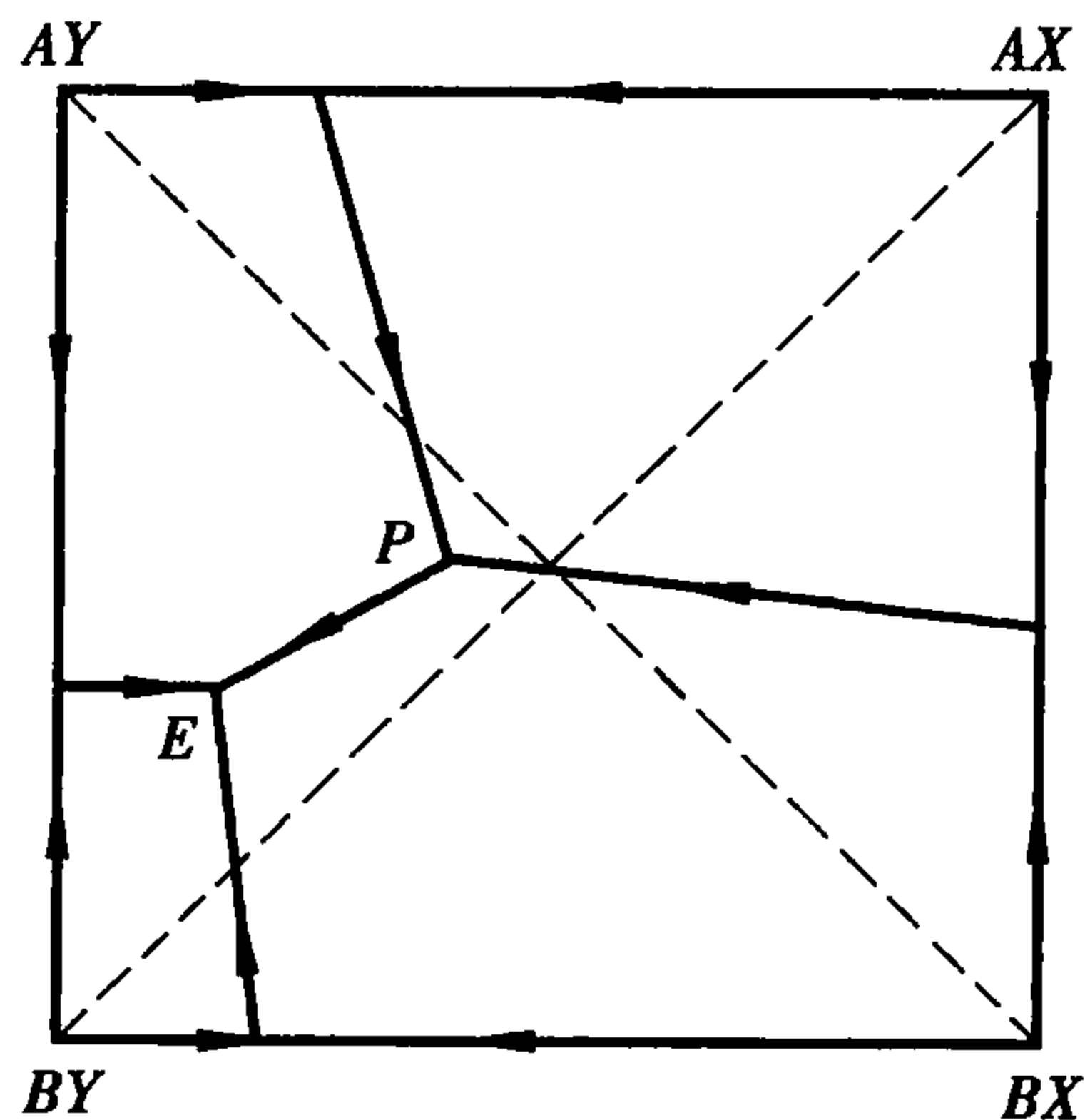


图 7.74 可逆交互系统

三元交互系统的组分间同样可能有各种不同的物理、化学作用(形成固溶体,生成化合物),其相图图形因而会具有不同的形态。

分析三元交互系统的结晶路程,与分析一般三元系统的结晶路程完全相同。根据无变量点划分出分三角形后,配料点落在哪个分三角形内,与此分三角形相应的无变量点即为其析晶终点,而此分三角形的顶点所表示的三种晶相物质即为其结晶产物。

习 题 7

1. 名词解释

凝聚系统,介稳平衡,无变量点,一致熔融化合物与不一致熔融化合物,共熔界线与转熔界线,连线规则与切线规则,低共熔点,单转熔点(双升点)与双转熔点(双降点),液相独立析晶

2. 比较各种三元无变量点(低共熔点、双升点、双降点、过渡点和多晶转变点)的特点。写出它们的相平衡关系。

3. 请用相律说明下列结论是否严谨,为什么?

- (1) 纯物质在一定压力下的熔点是一定值;
- (2) 纯物质在一定温度下的蒸气压为定值;
- (3) 纯物质在一定温度下,固、气、液三相可以平衡共存。

4. 固体硫有两种晶型(单斜硫、斜方硫),因此硫系统可能有四个相,如果某人实验得到这四个相平衡共存,试判断这个实验有无问题。

5. 如图 7.75 所示是具有多晶转变的某物质的相图,其中 DEF 线是熔体的蒸发曲线。KE 是晶型 I 的升华曲线;GF 是晶型 II 的升华曲线;JG 是晶型 III 的升华曲线,回答下列问题:

(1) 在图中标明各相的相区,并把图中各无变点的平衡特征用式子表示出来。

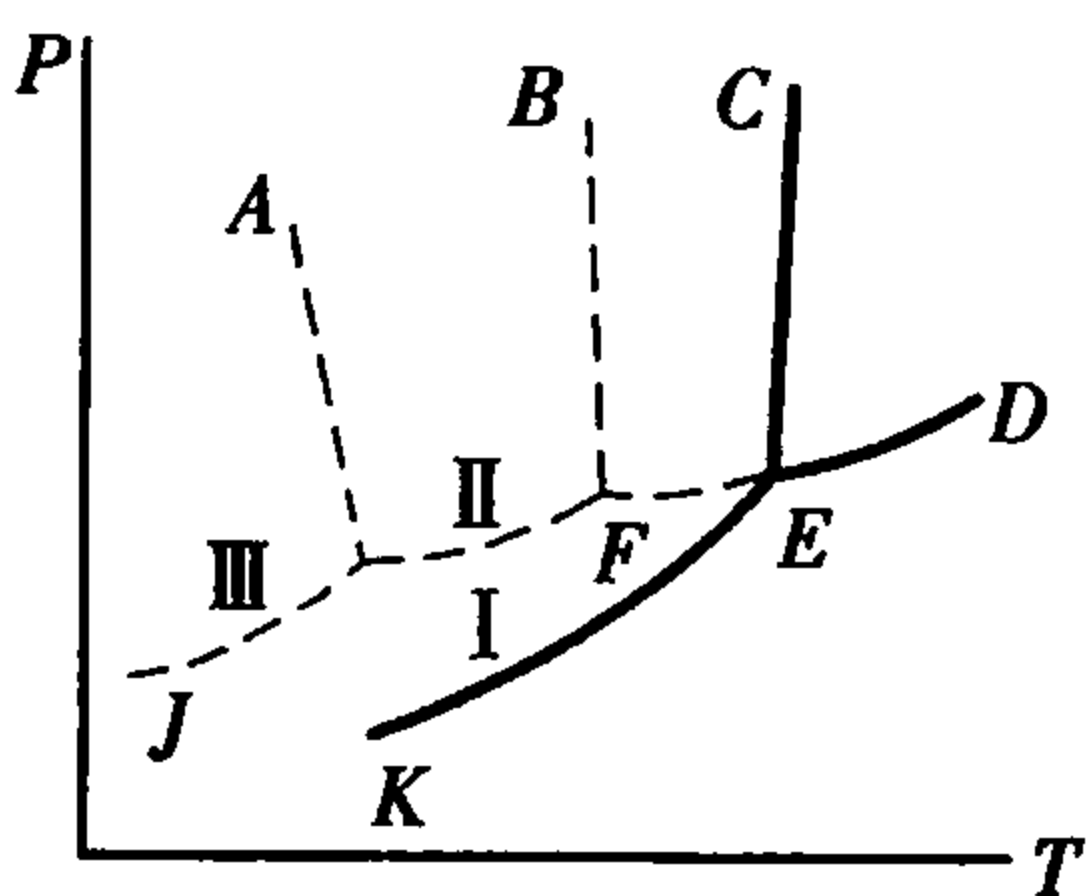


图 7.75

- (2) 系统中哪种晶型为稳定相？哪种晶型为介稳相？
- (3) 各晶型之间的转变是单向转变还是双向转变？
6. 在  $\text{SiO}_2$  系统相图中, 找出两个可逆多晶转变和两个不可逆多晶转变的例子。
7. 在  $\text{CaO-SiO}_2$  系统与  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统中  $\text{SiO}_2$  的液相线都很陡, 为什么在硅砖中可掺入约 2% 的  $\text{CaO}$  作矿化剂而不会降低硅砖的耐火度, 但在硅砖中却要严格防止原料中混入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 否则会使硅砖耐火度大大下降？
8. 简述  $\text{SiO}_2$  的多晶转变现象, 说明为什么在硅酸盐产品中  $\text{SiO}_2$  经常以介稳状态存在。
9. 根据  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统相图说明:
- (1) 为什么不能选  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在 2.5wt% ~ 15wt% 范围作耐火材料？
- (2) 为了保持较高的耐火度, 在生产和使用硅砖时应注意什么？
- (3) 若耐火材料出现 40wt% 液相使软化不能使用, 试计算含 40 mol% 黏土砖的最高使用温度(在相图上作图求出)。
10. 请根据下列实验数据画出  $\text{KF-BaTiO}_3$  二元相图。

温度/℃	833	1 000	1 050	1 100	1 150	1 200	1 250	1 300
液相中 $\text{BaTiO}_3$ (摩尔百分含量)	2	4	6	9	12.5	17	22.5	28.5

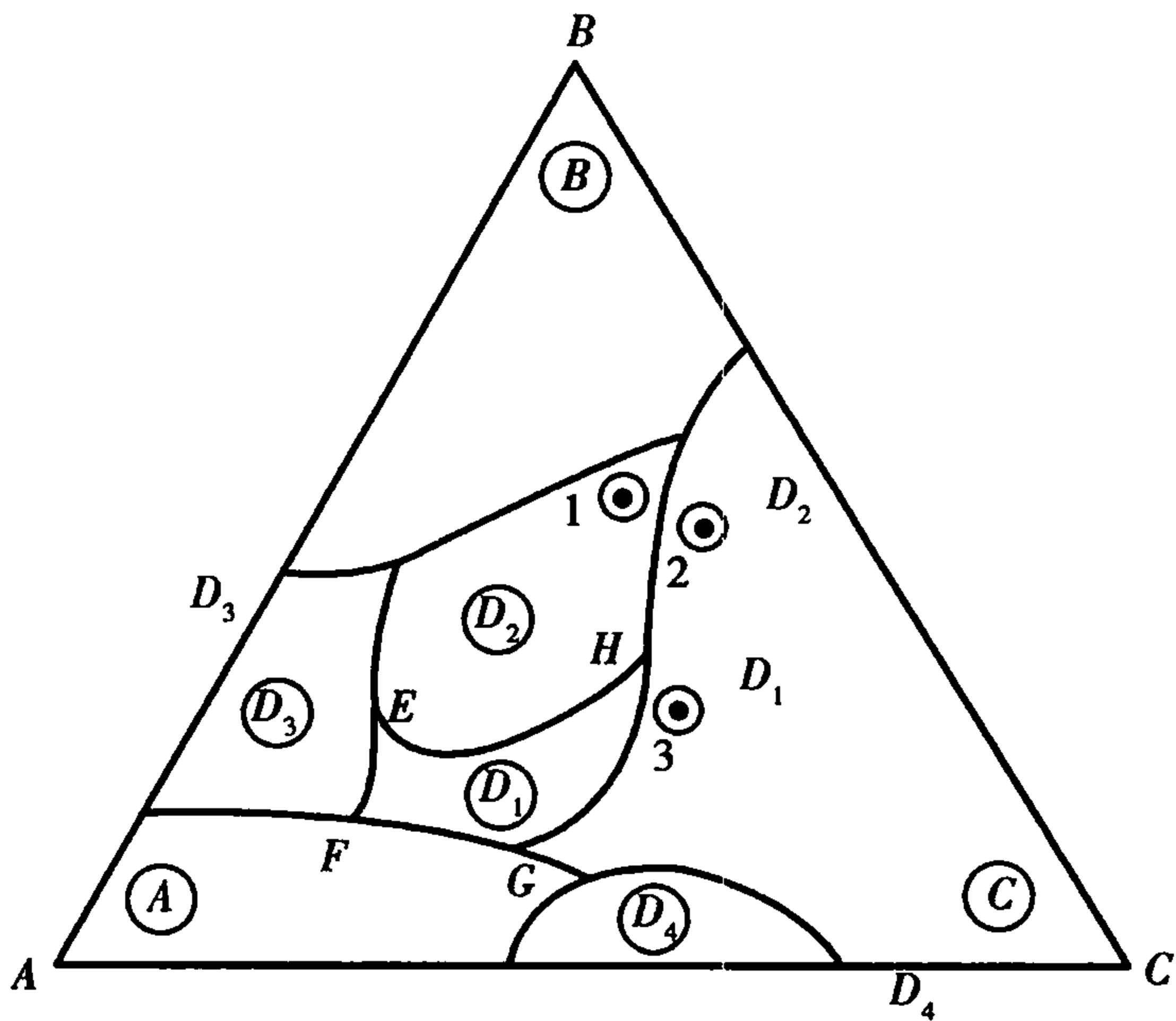


图 7.76

- KF 的熔点为 850 ℃,  $\text{BaTiO}_3$  的熔点为 1 612 ℃, 低共熔点温度为 833 ℃。
- (1) 画出下列各组成熔体的步冷曲线: 0, 2, 9 mol%  $\text{BaTiO}_3$ 。
- (2) 已知一熔体是由 60 g  $\text{BaTiO}_3$  和 135 g KF 配成。若用此熔体生长单晶  $\text{BaTiO}_3$ , 应如何控制温度？最多能生长出多少  $\text{BaTiO}_3$  单晶？
11. 对照课本, 为  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统和  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统相图划分副三角形。
12. 如图 7.76 所示, 有一个三元相图  $A\text{-}B\text{-}C$ , 在  $\triangle ABC$  内有  $D_1, D_2, D_3, D_4$  四个化合物。
- (1) 说明四个化合物的性质。
- (2) 分析  $E, F, G, H$  点的性质, 并写出相变式。

- (3) 分析点 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup> 的配料点从高温冷却至低温的平衡析晶过程。
13. 如图 7.77 是最简单的三元系统投影图, 图中等温线从高温到低温的次序是  $t_6 > t_5 > t_4 > t_3 > t_2 > t_1$  根据此图 7.77 投影图回答:

- (1) 三个组分  $A, B, C$  熔点的高低次序是怎样排列的？
- (2) 各液相面下降的陡势如何？哪一个最陡？哪一个最平坦？
- (3) 指出组成为 65%  $A$ , 15%  $B$ , 20%  $C$  的系统的相组成点, 此系统在什么温度下开始结晶？结晶过程怎样？(表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段中发生的变化过程)

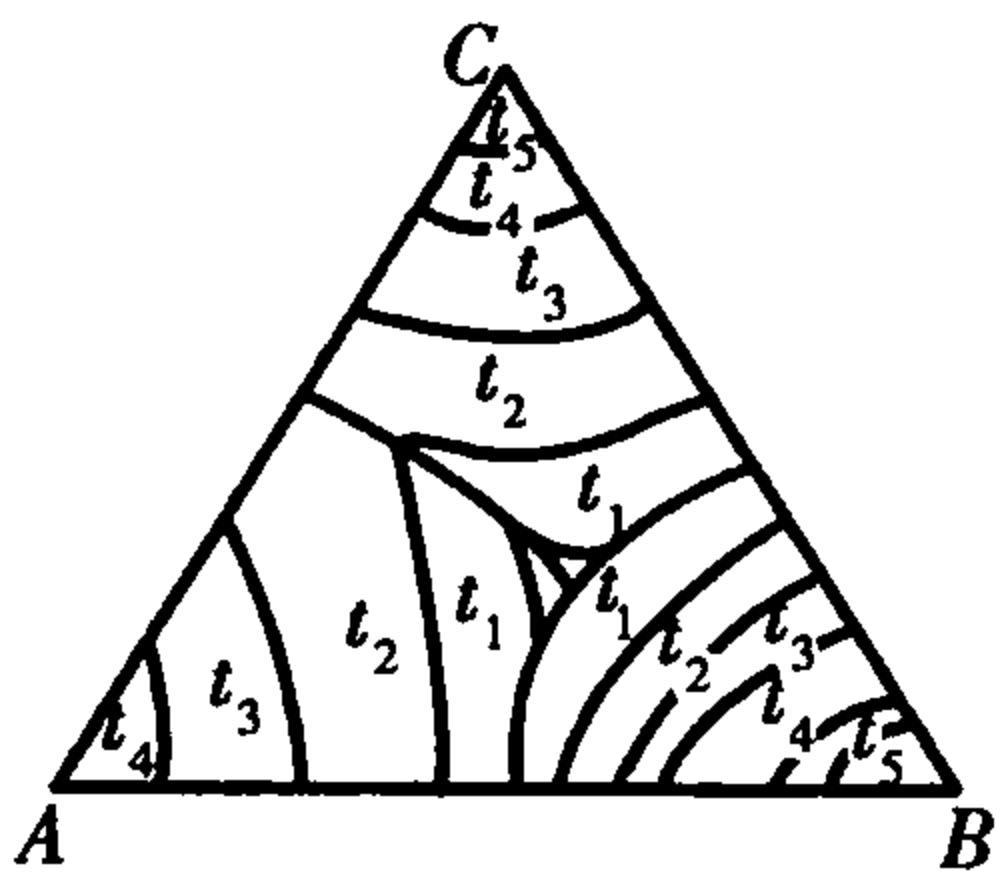


图 7.77

- (4) 计算第一次析晶过程析出晶相的百分数是多少？第二次析晶过程结束时, 系统的相

组成如何？结晶结束时系统的相组成又如何？

14. 如图 7.78 所示为生成两个一致熔融二元化合物的三元系统,据图回答下列问题:

- (1)可将其划分为几个简单的三元系统?
- (2)标出图中各边界及相区界线上温度下降方向。
- (3)判断各无变量点的性质,并将它们的平衡特征式子表示出来。

15. 如图 7.79 是生成一致熔融二元化合物(BC)的三元系统投影图。设有组成为:A:35%,B:35%,C:30%的熔体,试确定其在图中的位置。冷却时该熔体在何温度下开始析出晶体。

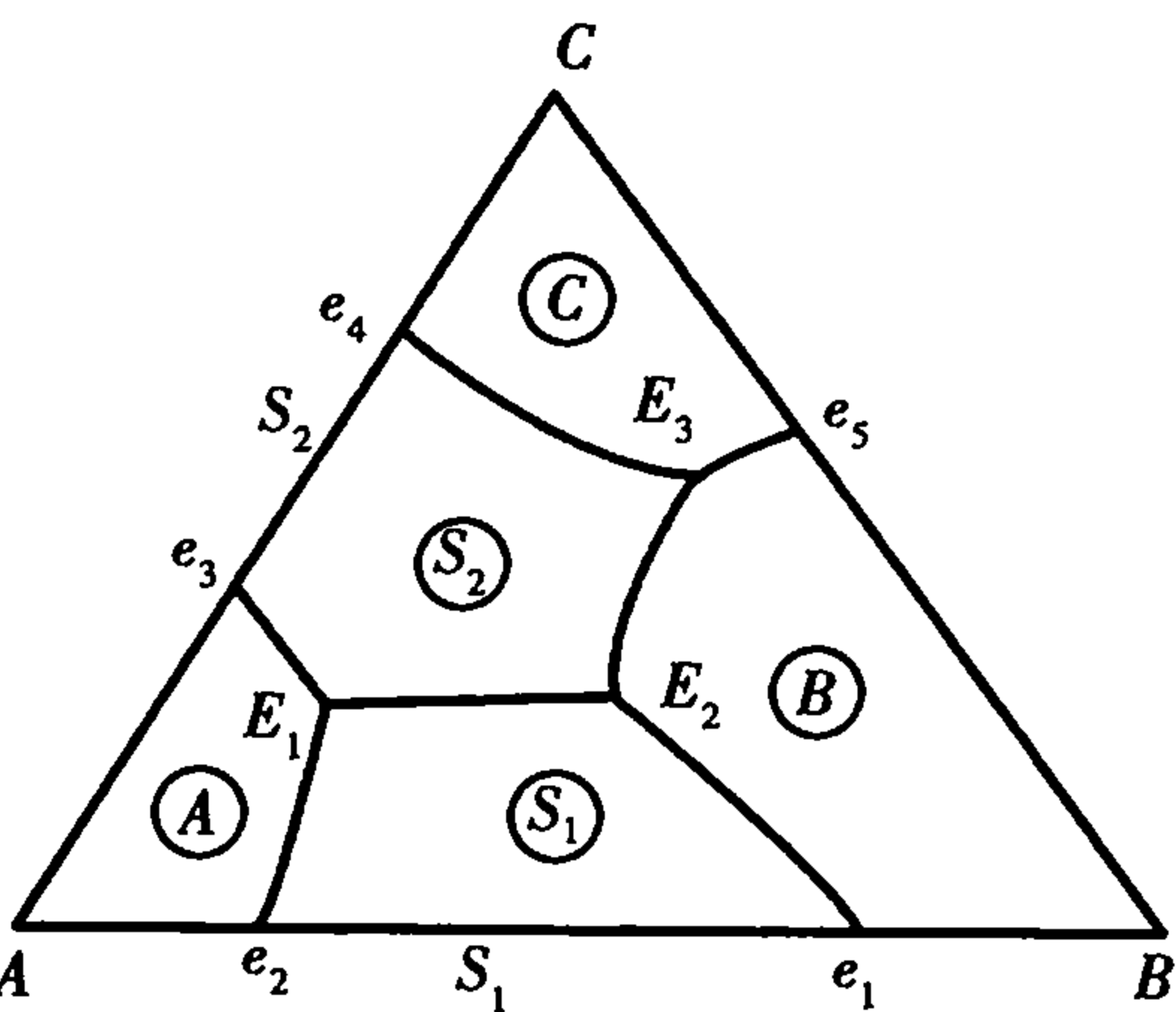


图 7.78

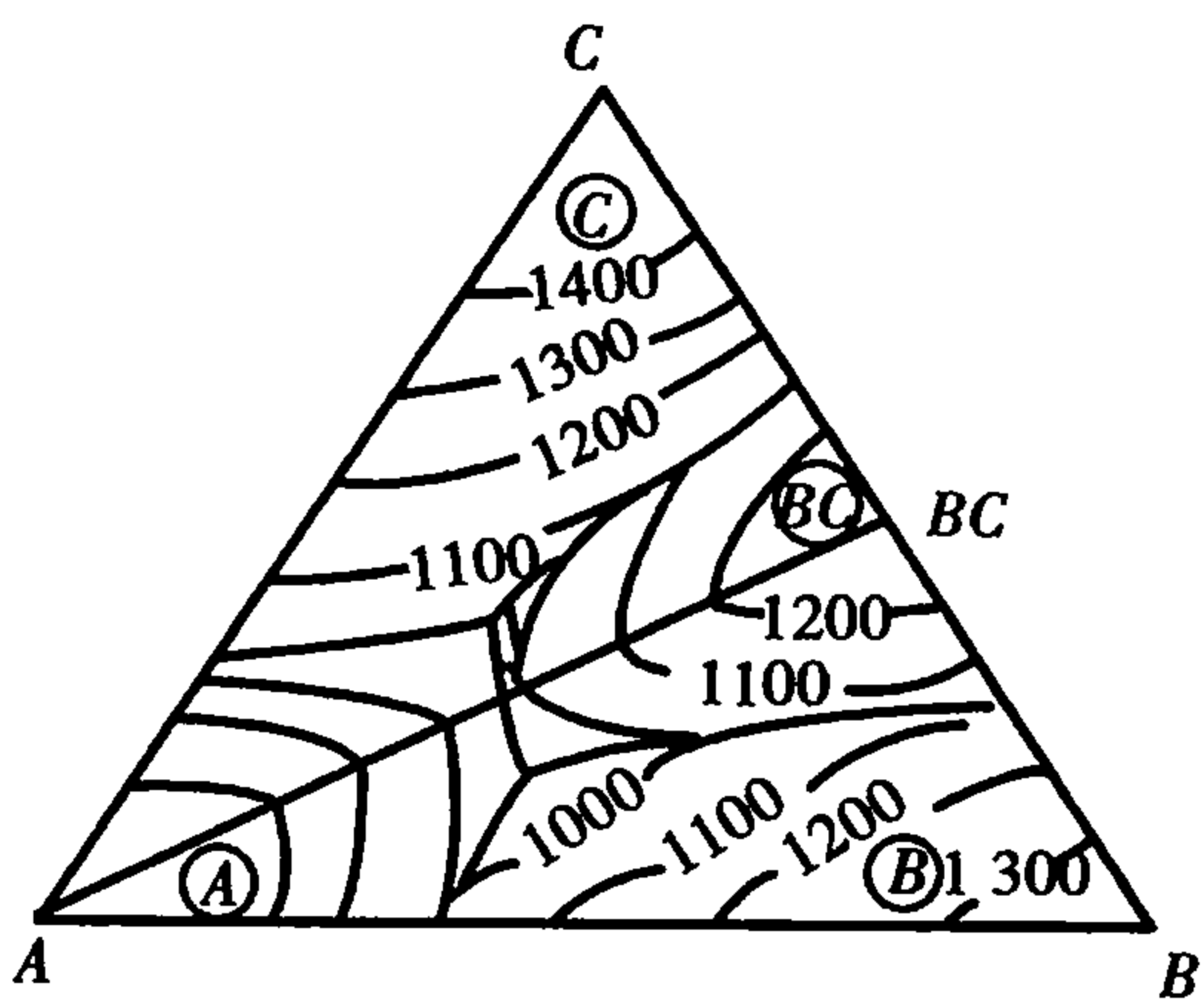


图 7.79

16. 根据相图 7.80 回答下列问题:

- (1)用箭头标出各界线的温度下降方向及性质;
- (2)指出各无变点的性质,并写出其平衡关系;
- (3)写出熔体 M 的结晶过程,说明液相离开 R 点的原因;
- (4)画出 AB,BC 二元系统相图。

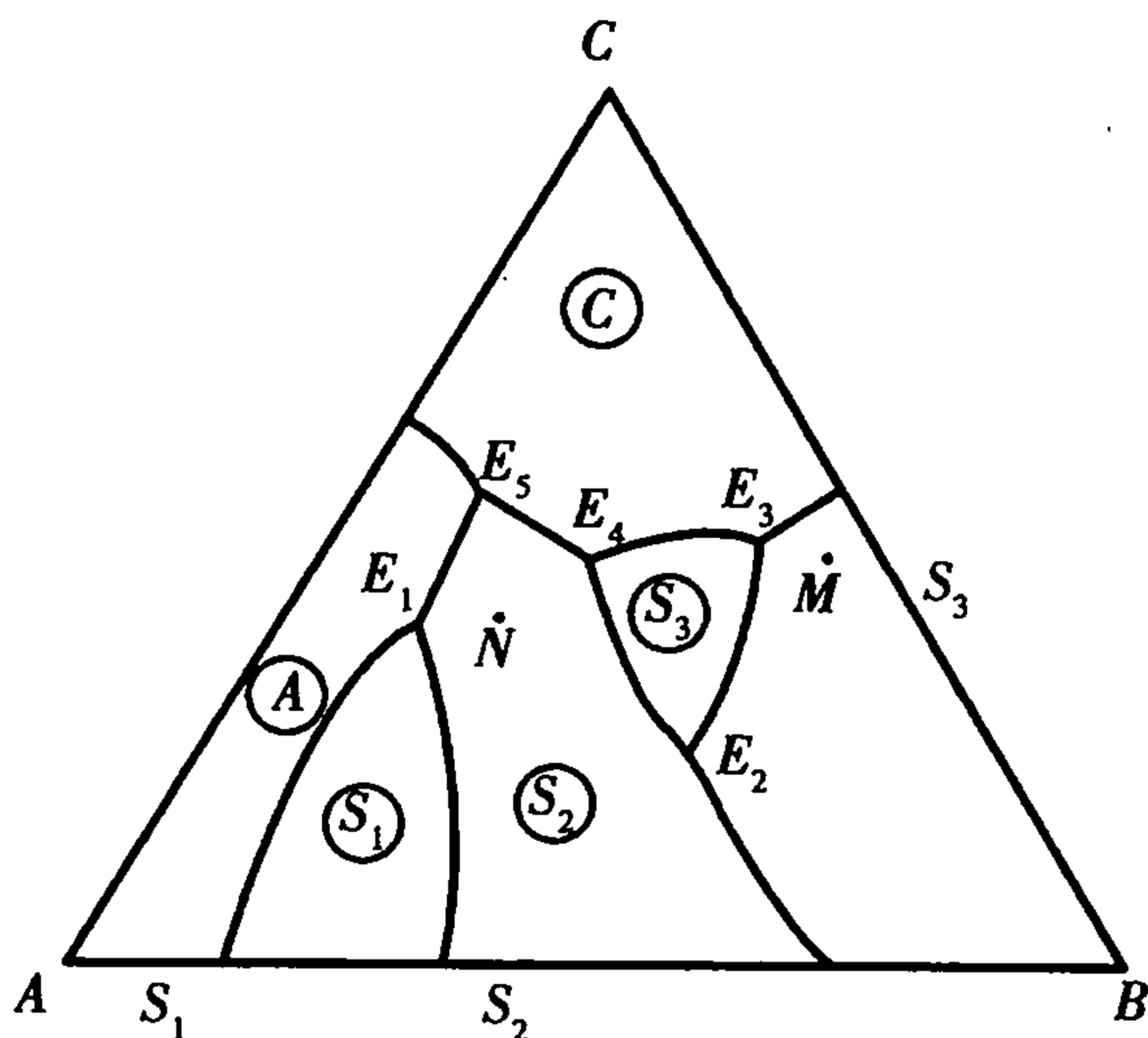


图 7.80

17. 图 7.81 是 A-B-C 三元系统相图,根据相图回答下列问题:

- (1)在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质;
- (2)判断化合物 D,M 的性质;
- (3)写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式;

- (4) 写出组成点  $G$  在完全平衡条件下的冷却结晶过程;
- (5) 写出组成点  $H$  在完全平衡条件下进行加热时, 开始出现液相的温度和完全熔融的温度; 写出完全平衡条件下进行冷却, 结晶结束时各物质的百分含量(用线段比表示)。

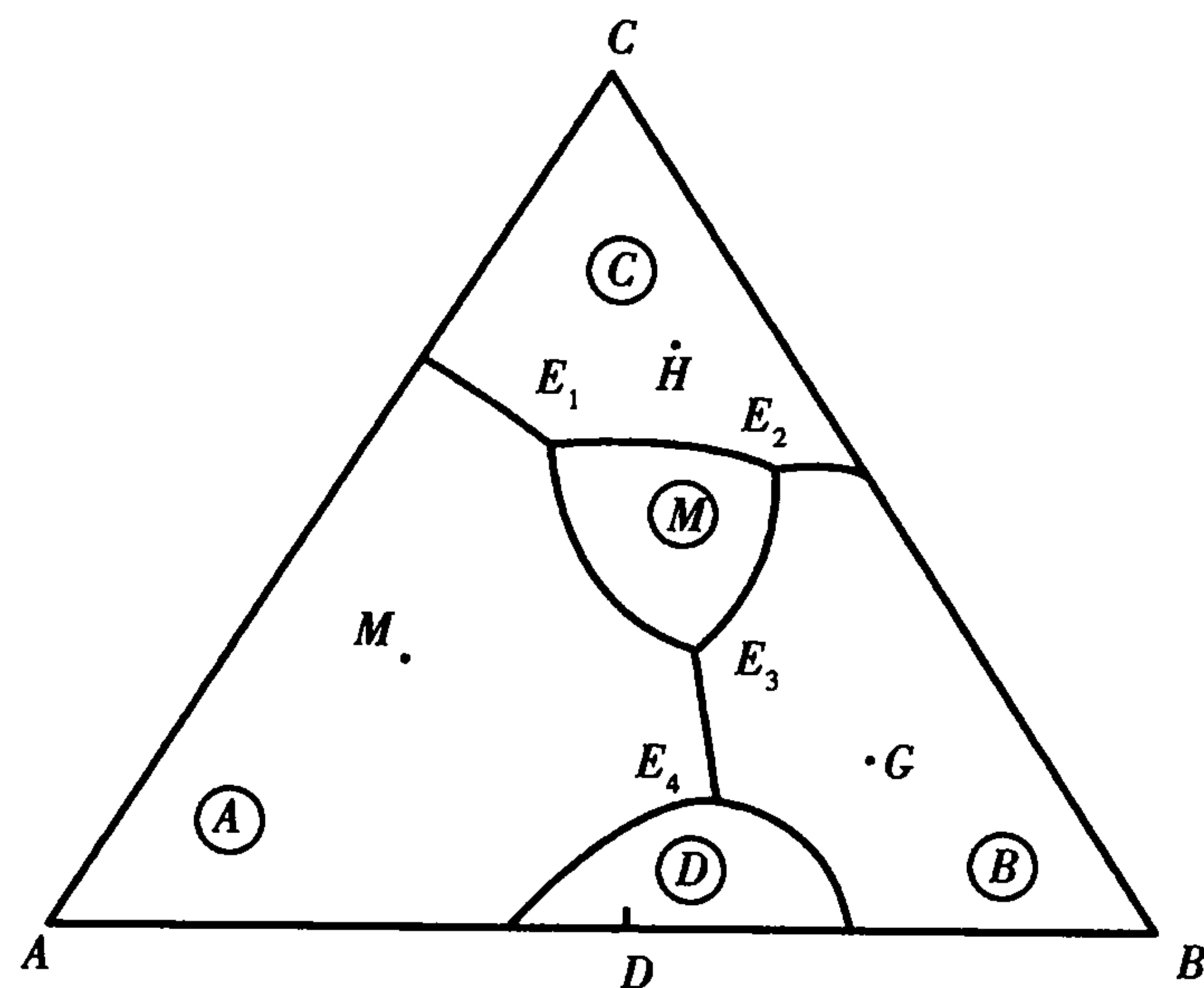


图 7.81

18. 如图 7.82 所示是  $A-B-C$  三元系统相图, 根据相图回答下列问题:
- (1) 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质;
  - (2) 判断化合物  $F, G, H$  的性质;
  - (3) 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式;
  - (4) 写出组成点  $M_1$  在完全平衡条件下的冷却结晶过程;
  - (5) 写出组成点  $M_2$  在完全平衡条件下进行加热时, 开始出现液相的温度和完全熔融的温度; 写出完全平衡条件下进行冷却, 结晶结束时各物质的百分含量(用线段比表示)。

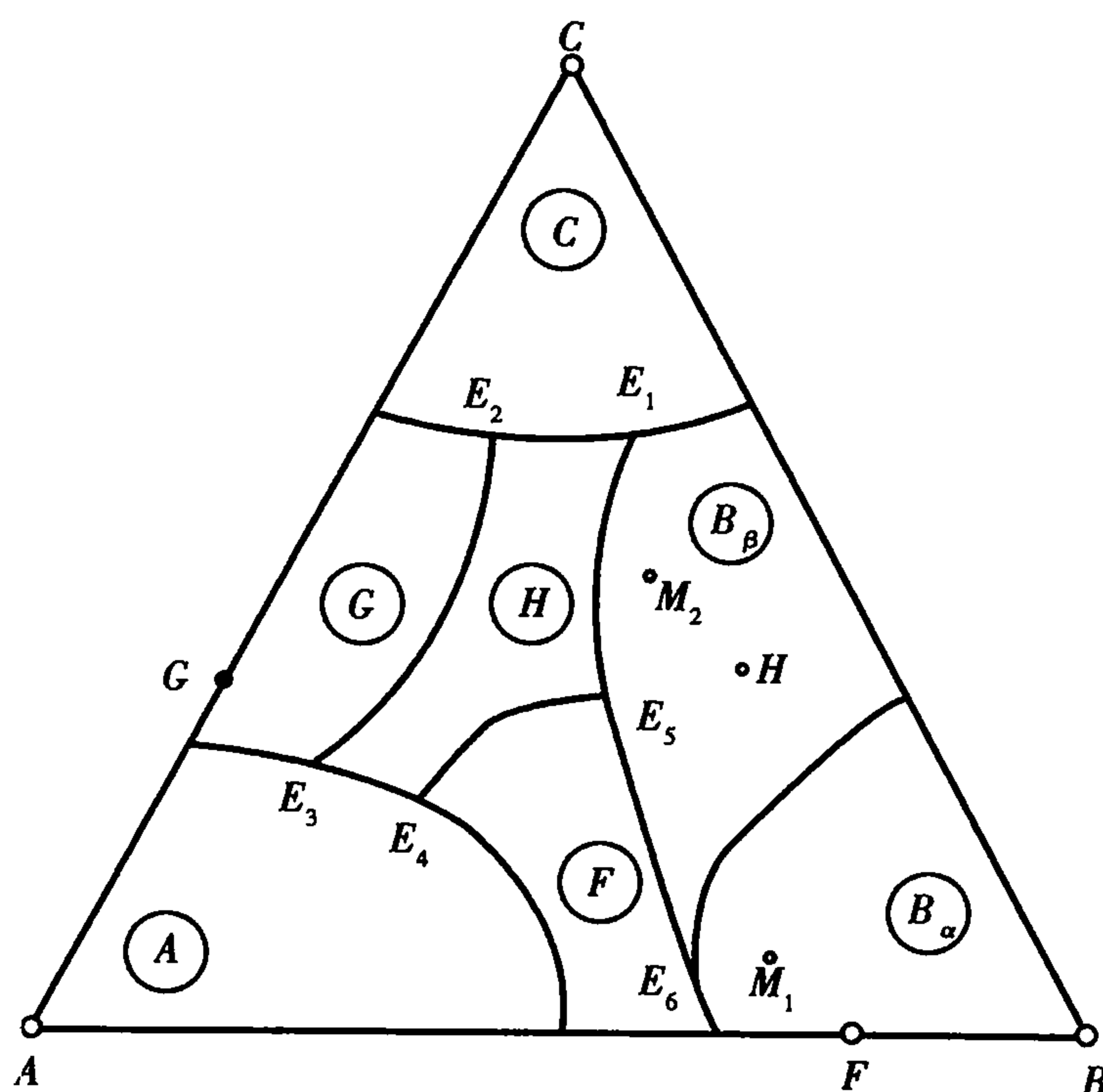


图 7.82

19. 如图 7.83 是  $A-B-C$  三元系统相图, 根据相图回答下列问题:
- (1) 在图上划分副三角形、用箭头表示各条线上温度下降方向及界线的性质;
  - (2) 判断化合物  $D, F$  的性质;



- (3) 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式；
- (4) 写出组成点  $G$  在完全平衡条件下的冷却结晶过程；
- (5) 写出组成点  $H$  在完全平衡条件下的冷却结晶过程, 写出当液相组成点刚刚到达  $E_4$  点和结晶结束时各物质的百分含量(用线段比表示)。

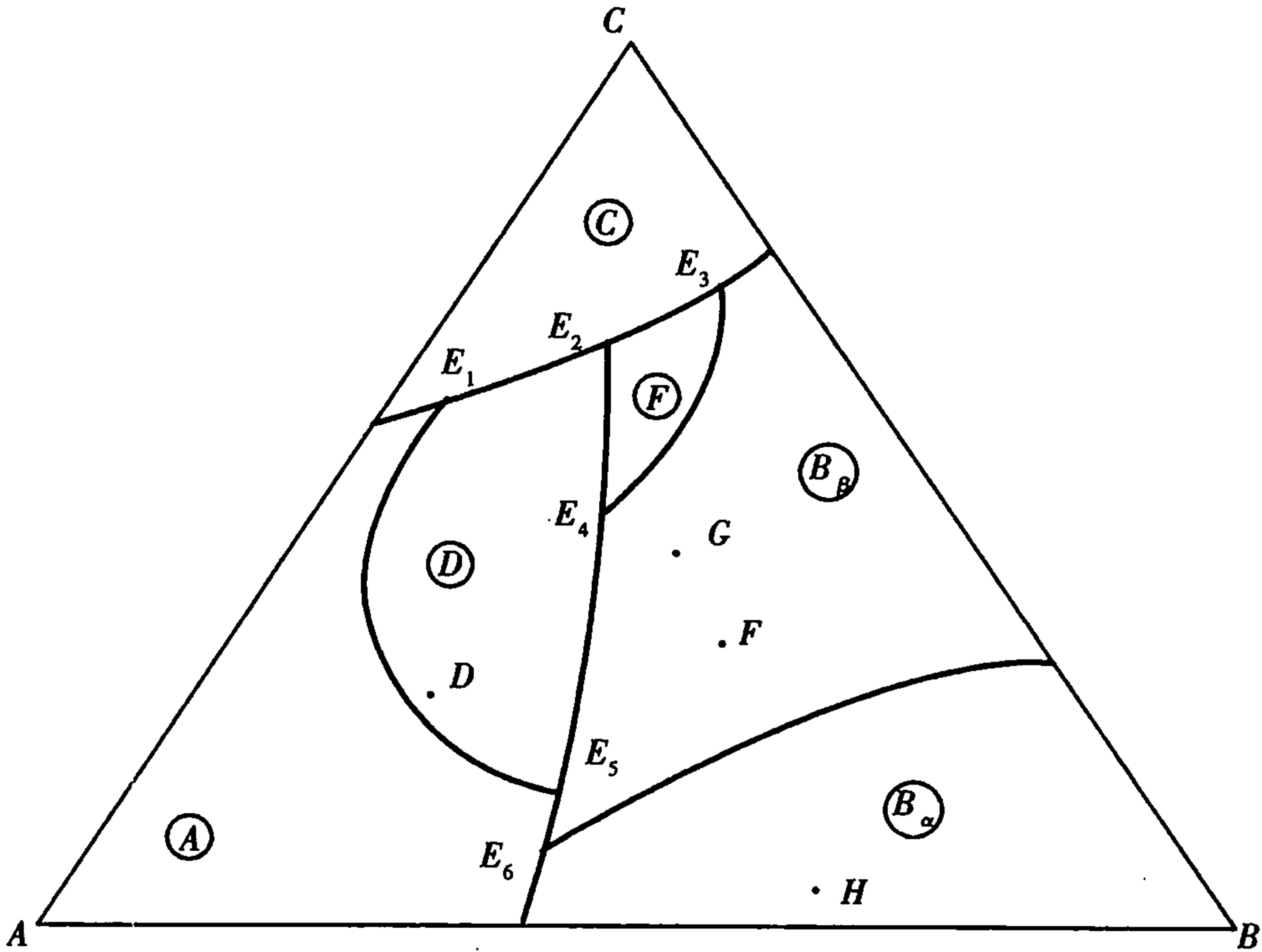


图 7.83

20. 如图 7.84 是  $A-B-C$  三元系统相图, 根据相图回答下列问题:

- (1) 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质；
- (2) 判断化合物  $S_1, S_2, S_3$  的性质；
- (3) 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式；
- (4) 写出组成点  $G$  在完全平衡条件下的冷却结晶过程；
- (5) 写出组成为  $H$  的混合物在完全平衡条件下进行加热时, 开始出现液相的温度和完全熔融的温度; 写出组成  $H$  的混合物在完全平衡条件下进行冷却, 结晶结束时各物质的百分含量(用线段比表示)。

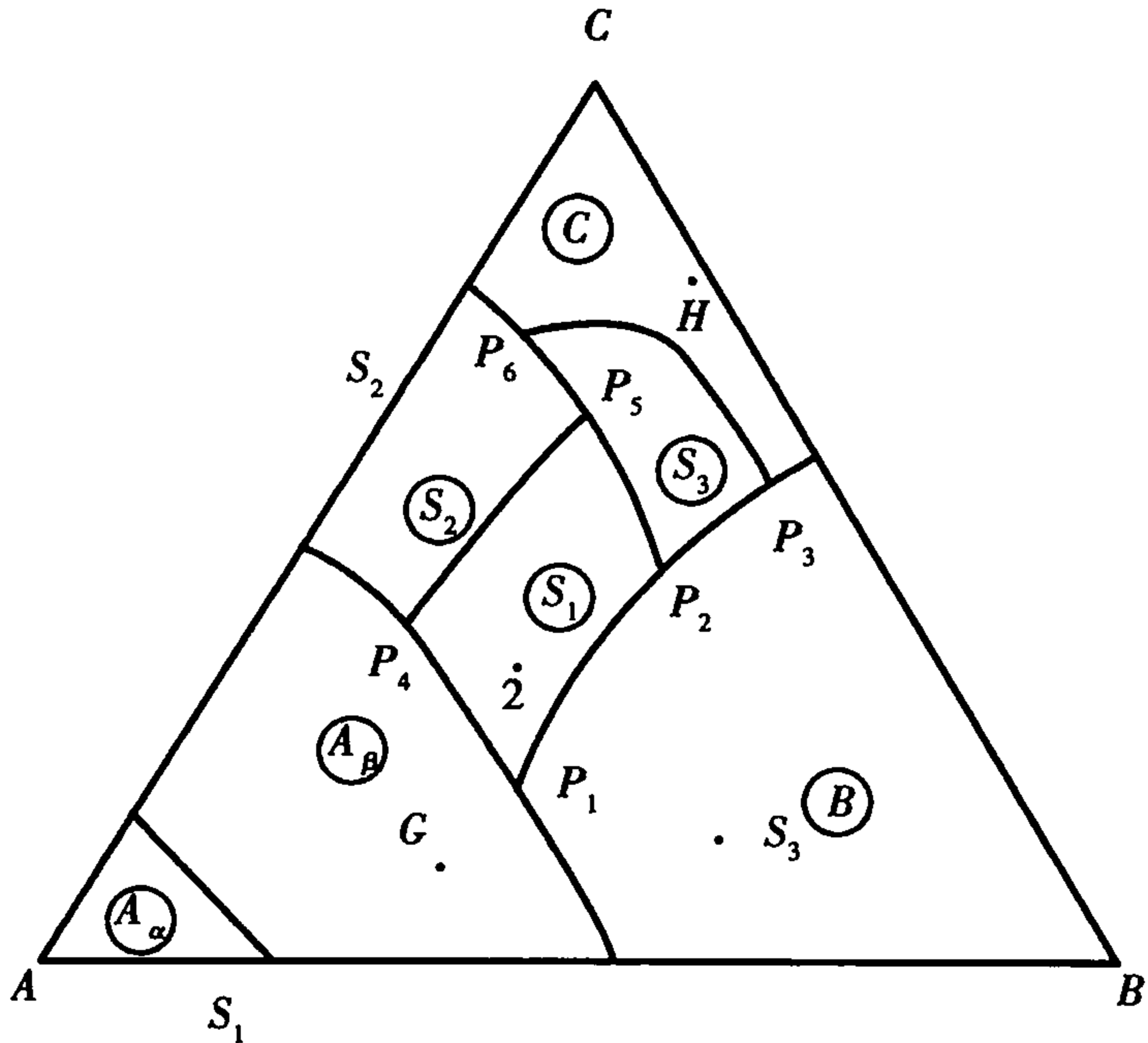


图 7.84

21. 根据相图 7.85 回答下列问题:
- (1) 说明化合物  $S_1, S_2$  的性质;
  - (2) 在图中划分三元系统及用箭头指示出各界线的温度下降方向及性质;
  - (3) 指出各无变点的性质并写出各点的平衡关系;
  - (4) 写出 1,3 组成的熔体的冷却结晶过程(表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段系统中发生的变化过程),并总结判断结晶产物和结晶过程结束点的规律;
  - (5) 计算熔体 1 结晶结束时各相百分含量,若在第三次结晶过程开始前将其急冷却(这时液相凝固成为玻璃相),各相的百分含量又如何?(用线段表示即可)
  - (6) 加热组成 2 的三元混合物将于哪一点温度开始出现液相?在该温度下生成的最大液相量是多少?在什么温度下完全熔融?写出它的加热过程。

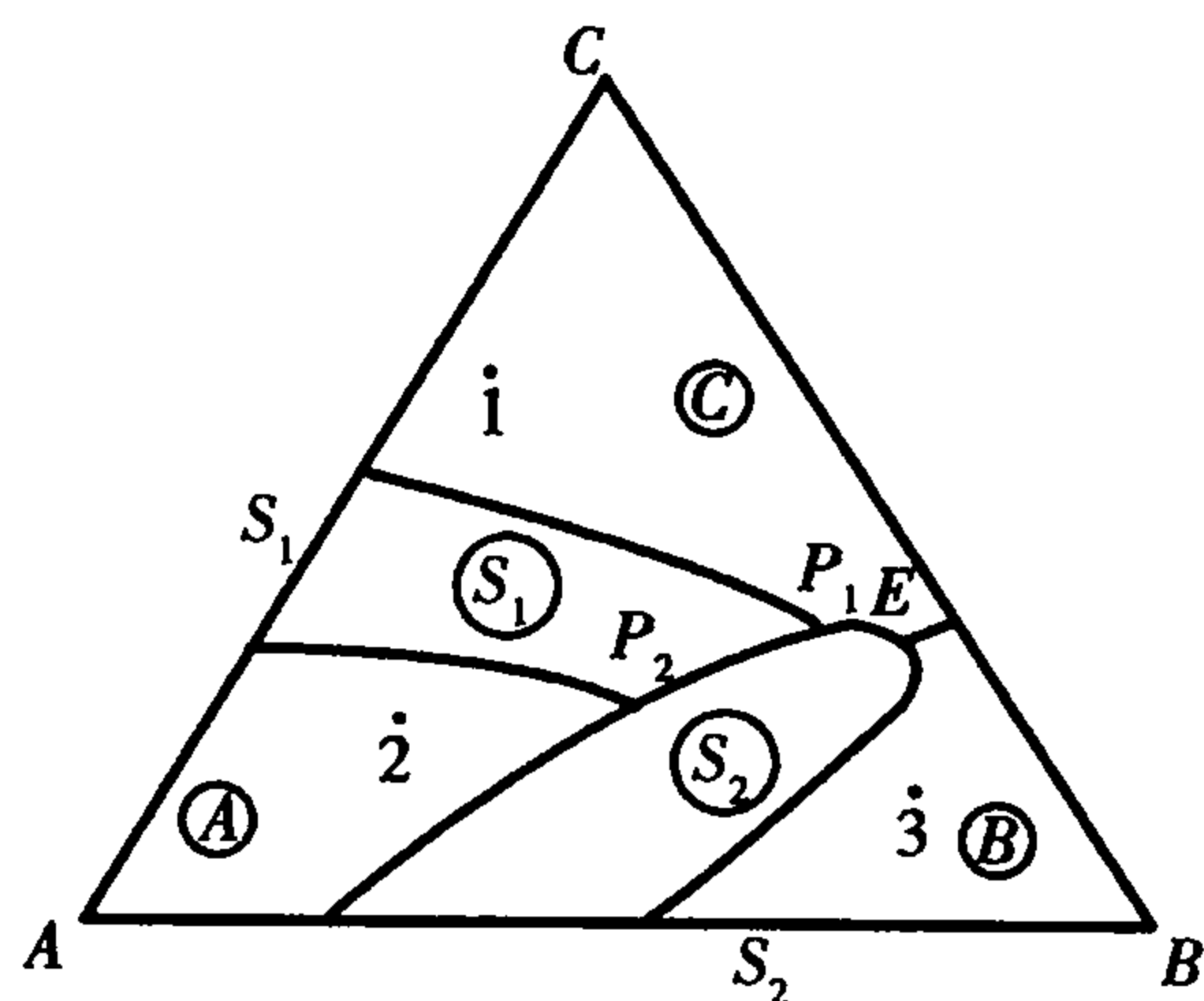


图 7.85

22. 参看  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统相图,回答下列问题:
- (1) 组成为 66%  $\text{CaO}$ , 26%  $\text{SiO}_2$ , 8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 即书中 3 点的水泥配料将于什么温度开始出现液相?这时生成的最大液相量是多少?
  - (2) 为了得到较高的  $\text{C}_2\text{S}$  含量,题(1)组成的水泥烧成后急冷好,还是缓冷让其充分结晶好?
  - (3) 欲得到题(1)组成的水泥,若只用高岭土和石灰石( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCO}_3$ )配料,能否得到该水泥的组成点?为什么?若不能,需要加入何种原料?并计算出所需各种原料的百分含量。
23. 参看  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统的高钙区的相图。
- (1) 写出  $h, k, F$  点的性质,并写出其平衡关系式。
  - (2) 分析熔体 1,2 的冷却析晶过程。
  - (3) 组成点在点 3 的水泥配料将在何点温度开始出现液相?在此点生成的最大液相量与总量的比值是多少?(用线段表示)
24. 根据  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系统相图回答:
- (1) 组成为 13%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 13%  $\text{CaO}$ , 74%  $\text{SiO}_2$  玻璃配合料将于什么温度熔化?在什么温度完全熔融?
  - (2) 上述组成的玻璃,当加热到 1 050  $^{\circ}\text{C}$ , 1 000  $^{\circ}\text{C}$ , 900  $^{\circ}\text{C}$ , 800  $^{\circ}\text{C}$  时,可能会析出什么晶体?
  - (3)  $\text{NC}_3\text{S}_6$  晶体加热时是否会不一致熔化?将分解出什么晶体,熔化温度如何?

# 第 8 章

## 扩散与固相反应

扩散是物质内质点运动的基本方式,当温度高于绝对零度时,任何物质内的质点都在做热运动。晶体中质点(原子或离子)在热起伏的过程中随机获取能量,加剧振动,不断地改变位置而出现由一处向另一处的无规则迁移运动,称为晶格中原子或离子的扩散。当物质内有梯度(浓度、应力、化学位梯度等)存在时,原子或离子的这种扩散迁移成为定向,宏观上表现为物质的传输,因此扩散是固体中的重要传递过程。在气体和液体中,物质的传递方式除扩散外还可以通过对流等方式进行;在固体中,扩散往往是物质传递的唯一方式。

固体材料中发生的许多变化及无机非金属材料制备、使用中很多重要的物理化学过程都与扩散有着密切的联系。例如离子晶体的导电、固溶体的形成、相变过程、固相反应、烧结、金属材料的涂搪或陶瓷材料的封接、耐火材料的侵蚀性等。因此研究固体中扩散的基本规律对认识材料的性质、制备、加工及应用具有重要的理论及实际意义。

### 8.1 扩散动力学方程

#### 8.1.1 菲克第一定律

扩散过程可以分为稳态和非稳态。

在稳态扩散中,单位时间内通过垂直于给定方向的单位面积的净原子数(称为通量)不随时间变化,即任一点的浓度不随时间变化。在非稳态扩散中,通量随时间而变化。

德国物理学家 A·菲克(A. Fick)在 1855 年提出了菲克第一定律,将扩散通量和浓度梯度联系起来。菲克第一定律指出,在稳态扩散(即  $dC/dx = 0$ )的条件下,单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积的扩散物质量(通称扩散通量)与该截面处的浓度梯度成正比。为简便起见,仅考虑单向扩散问题。设扩散沿  $x$  轴方向进行,如图 8.1 所示,菲克第一定律的表达式为

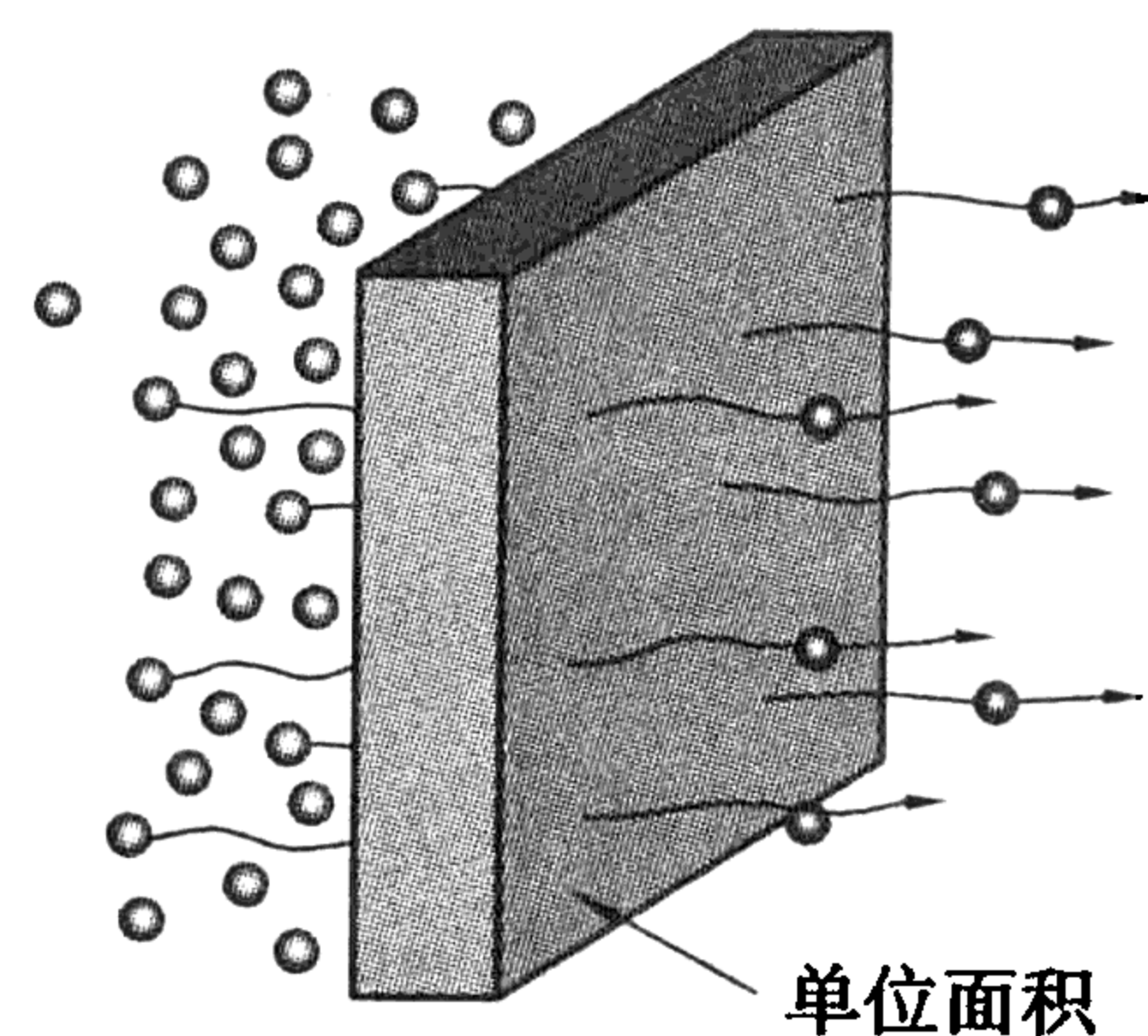


图 8.1 扩散通过单位面积的情况

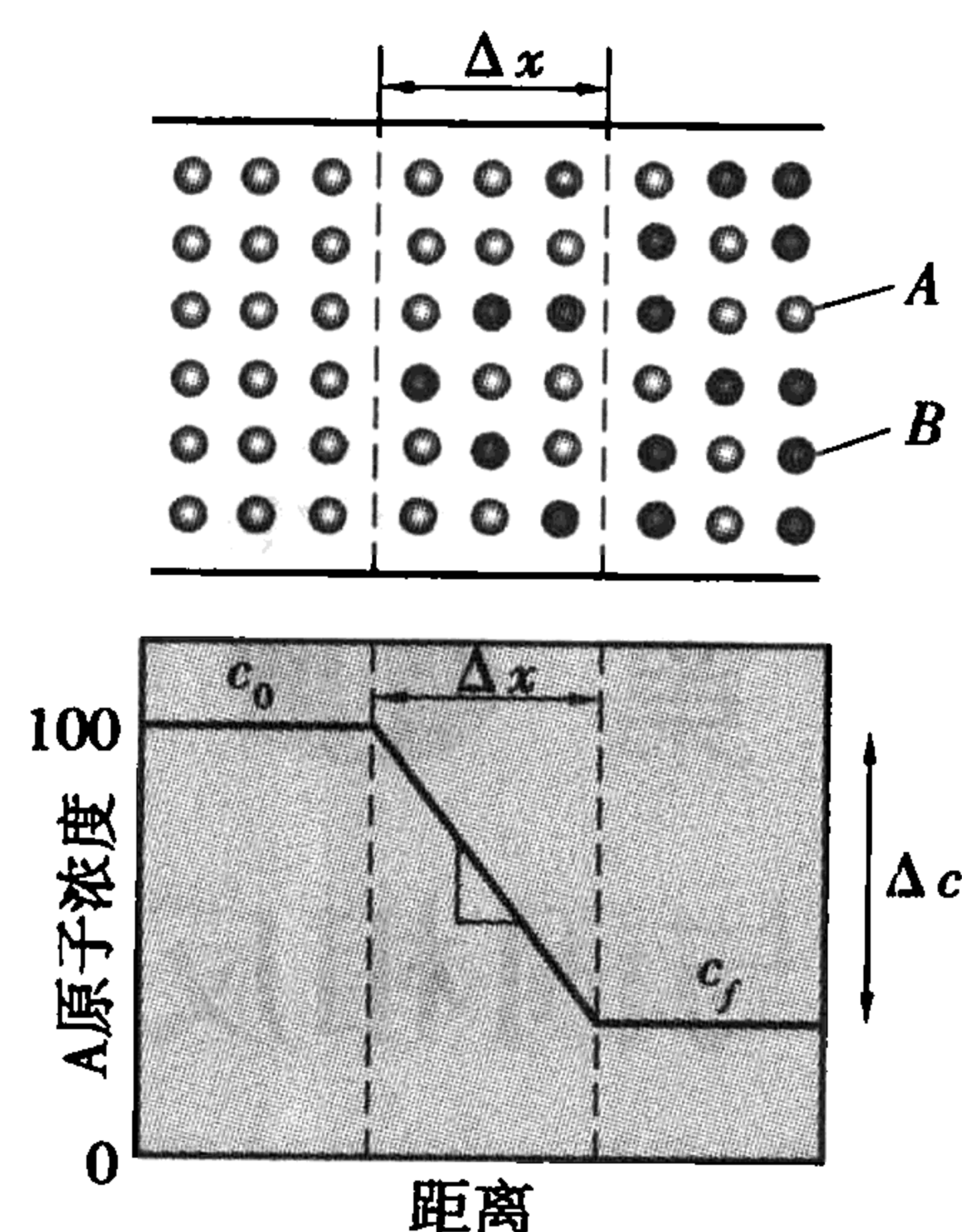


图 8.2 浓度梯度示意图

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (8.1)$$

式中,  $J$  为扩散通量 (atoms/(m<sup>2</sup>·s) 或 kg/(m<sup>2</sup>·s));  $D$  为扩散系数 (m<sup>2</sup>/s);  $\frac{dC}{dx}$  为浓度梯度 (atoms/(m<sup>3</sup>·m) 或 kg/(m<sup>3</sup>·m)), 图 8.2 为浓度梯度示意图; “-”号表示扩散方向为浓度梯度的反方向, 即扩散由高浓度向低浓度区进行。此方程又称为扩散第一方程。

菲克第一定律是质点扩散定量描述的基本方程。它可以直接用于求解稳态扩散问题, 但同时又是非稳态扩散动力学方程建立的基础。

### 8.1.2 菲克第二定律

实际上, 大多数重要的扩散是非稳态的, 在扩散过程中扩散物质的浓度随时间而变化, 即  $dc/dx \neq 0$ 。为了研究这种情况, 根据扩散物质的质量平衡, 在菲克第一定律的基础上推导出了菲克第二定律, 用以分析非稳态扩散。在一维情况下, 菲克第二定律的表达式为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (8.2)$$

式中,  $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  为扩散物质的体积浓度 (atoms/m<sup>3</sup> 或 kg/m<sup>3</sup>);  $t$  为扩散时间 (s);  $x$  为扩散距离 (m)。

式(8.2)给出  $c=f(t, x)$  函数关系。式(8.2)又称为扩散第二方程。由扩散过程的初始条件和边界条件可求出式(8.2)的通解。利用通解可解决包括非稳态扩散的具体扩散问题。

### 8.1.3 扩散的布朗运动理论

菲克第一、第二定律定量地描述了质点扩散的宏观行为, 在人们认识和掌握扩散规律过程中起到了重要的作用。然而, 菲克定律仅仅是一种现象的描述, 它将除浓度以外的一切影响扩散的因素都包括在扩散系数之中, 而又未能赋予其明确的物理意义。

1905 年爱因斯坦 (Einstein) 在研究大量质点作无规则布朗运动的过程中, 首先用统计的方法得到扩散方程, 并使宏观扩散系数与扩散质点的微观运动得到联系。

爱因斯坦最初得到的一维扩散方程为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{2\tau} \bar{\xi}^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8.3)$$

式中,  $\tau$  为扩散经历时间 (s),  $\bar{\xi}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 f(\xi, \tau) d\xi$ ,  $\xi$  为质点相应的位移量 (m),  $\bar{\xi}^2$  为扩散质点在时间  $\tau$  内位移平方的平均值。

若质点可同时沿空间三维方向跃迁, 且具有各向同性, 则其相应扩散方程应为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{6\tau} \bar{\xi}^2 \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (8.4)$$



菲克扩散定律中的扩散系数可记为

$$D = \frac{\bar{\xi}^2}{6\tau} \quad (8.5)$$

对于固态扩散介质,设原子迁移的自由程为 $r$ ,原子的有效跃迁频率为 $f$ ,于是有 $\bar{\xi}^2 = f \cdot \tau \cdot \bar{r}^2$ 。将此关系代入式(8.5)中,便有

$$D = \frac{\bar{\xi}^2}{6\tau} = \frac{1}{6} f \cdot \bar{r}^2 \quad (8.6)$$

由此可见,扩散的布朗运动理论确定了菲克定律中扩散系数的物理含义。在固体介质中,作无规则布朗运动的大量质点的扩散系数决定于质点的有效跃迁频率 $f$ 和迁移自由程 $r$ 平方的乘积。显然,对于不同的晶体结构和不同的扩散机构,质点的有效跃迁频率 $f$ 和迁移自由程 $r$ 将具有不同的数值。因此,扩散系数既反映扩散介质微观结构,又是反映质点扩散机构的一个物性参数。

#### 8.1.4 扩散动力学方程的应用

在实际固体材料的研制和生产过程中,经常会遇到众多与原子或离子扩散有关的实际问题。因此,求解不同边界条件的扩散动力学方程式往往是解决这类问题的基本途径。一般情况下,所有的扩散问题可归结成稳态扩散与非稳态扩散两大类。

##### (1) 稳态扩散

如图8.3所示,一个内外径分别为 $r_1$ 和 $r_2$ 的球罐中储存有高压氧气,罐内气压为 $P_1$ ,罐外大气中氧分压为 $P_2$ 。由于氧气泄漏量极微,故可认为 $P_1$ 不随时间变化。达到稳态后,氧气将以一恒定速率泄漏。由菲克第一定律,氧气在球罐壁内的扩散通量为



图 8.3 高压球罐示意图

$$J = -D \frac{dC}{dr}$$

则通过整个球罐壁单位时间泄漏的氧气量为

$$\frac{dG}{dt} = -4\pi r^2 D \frac{\partial C}{\partial r} \quad (8.7)$$

式中, $D$ 和 $\frac{dC}{dr}$ 分别为氧分子在钢罐壁内的扩散系数和浓度梯度。对上式积分得

$$\frac{dG}{dt} = -4\pi D \frac{c_2 - c_1}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} = -4\pi D r_1 r_2 \frac{c_2 - c_1}{r_2 - r_1} \quad (8.8)$$

式中, $c_1$ 和 $c_2$ 分别为氧分子在球罐内、外壁的溶解度。根据西弗尔特(Sievert)定律:双原子分

子气体在固体中的溶解度通常与压力的平方根成正比,即  $C = K \sqrt{P}$ 。因此,单位时间内氧气泄漏量为

$$\frac{dG}{dt} = -4\pi D r_1 r_2 K \frac{\sqrt{P_2} - \sqrt{P_1}}{r_2 - r_1} \tag{8.9}$$

(2) 非稳态扩散

1) 高斯解

把总量为  $M$  的扩散元素沉淀成非常薄的薄层,夹在两个无限厚的相同试样之间进行扩散。这里的无限厚是指试样的厚度或长度远大于点阵扩散长度时的情况。这时近似取沉淀层的厚度为零,则方程(8.2)的初始条件和边界条件分别为

$$\begin{aligned} t = 0 \quad x = 0 \quad C &= \infty \\ x \neq 0 \quad C &= 0 \\ t \geq 0 \quad x = \pm \infty \quad C &= 0 \end{aligned}$$

满足方程(8.2)及上述条件的解为

$$C(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{Dt\pi}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\} \tag{8.10}$$

此解称为高斯函数解。若沉淀物是置于试样表面的薄层,即扩散只向  $x > 0$  扩散,则方程的解应为

$$C(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{Dt\pi}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\} \tag{8.11}$$

利用此解可以通过示踪原子法测定固体材料中的扩散系数,以及解决半导体掺杂过程中的扩散问题。

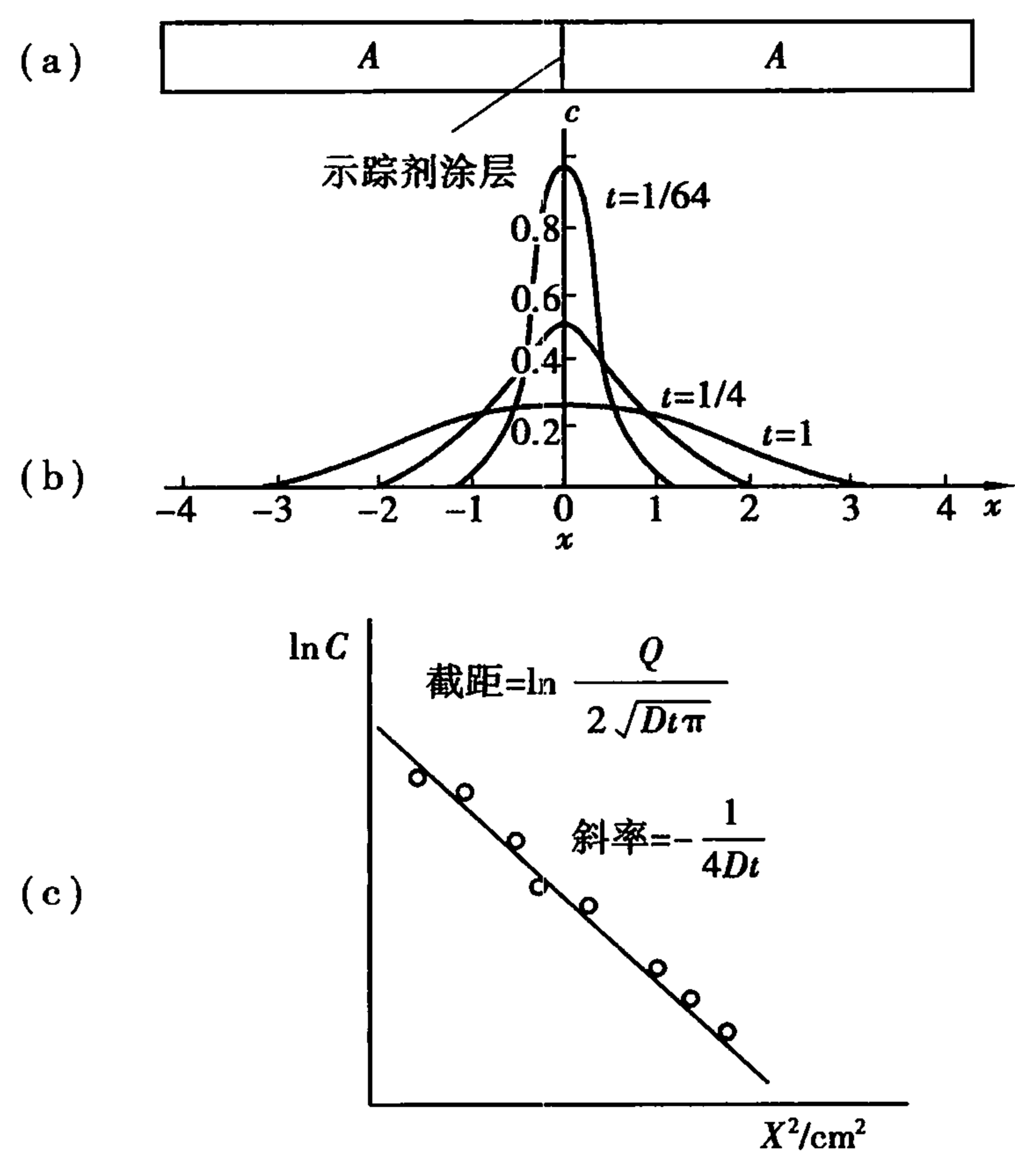


图 8.4 定量扩散质  $Q$  由晶体表面 ( $x = 0$ ) 向内部扩散的过程

将一定量放射性示踪剂涂于固体长棒的一个端面上。测量经历一定的时间后不同深度处放射性原子的浓度,便可利用式(8.10)求得扩散系数  $D$ ,其数据处理步骤如下:

将式(8.10)两边取对数:

$$\ln C(x,t) = \ln \frac{Q}{2\sqrt{Dt\pi}} - \frac{x^2}{4Dt} \tag{8.12}$$

用  $\ln C(x,t) \sim x^2$  作图得一直线,其斜率为  $-\frac{1}{4Dt}$ ,截距为  $\ln \frac{Q}{2\sqrt{Dt\pi}}$ ,由此即可求出扩散系数  $D$ ,如图 8.4 所示。

2) 误差函数解

在  $t$  时间内,试样表面扩散组元  $i$  的浓度  $C_s$  被维持为常数,试样中  $i$  组元的原始浓度为  $C_0$ ,试样的厚度认为是无限厚,则此问题称为半无限长物体的扩散问题。此时,方程(8.2)的初始条件和边界条件应为:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad x > 0 \quad C &= C_0 \\ t \geq 0 \quad x = 0 \quad C &= C_s \\ x = \infty \quad C &= C_0 \end{aligned}$$

满足方程(8.2)及上述条件的解为

$$C(x,t) = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{8.13}$$

上式称为误差函数解,其曲线如图 8.5 所示。

式中,  $\operatorname{erf}(\beta)$  ( $\beta = x/(2\sqrt{Dt})$ ) 为高斯误差函数:

$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\xi^2} d\xi \tag{8.14}$$

与给定  $\beta$  值相对应的误差函数值可由表 8.1 查得。

表 8.1  $\operatorname{erf}(\beta)$  误差函数表 (部分)

$\beta$	$\operatorname{erf}(\beta)$	$\beta$	$\operatorname{erf}(\beta)$	$\beta$	$\operatorname{erf}(\beta)$
0	0	0.55	0.563	1.10	0.880
0.05	0.056	0.60	0.604	1.15	0.896
0.10	0.113	0.65	0.642	1.20	0.910
0.15	0.168	0.70	0.678	1.25	0.923
0.20	0.223	0.75	0.711	1.30	0.934
0.25	0.276	0.80	0.742	1.35	0.944
0.30	0.329	0.85	0.771	1.40	0.952
0.35	0.379	0.90	0.797	1.45	0.960
0.40	0.428	0.95	0.821	1.50	0.966
0.45	0.476	1.00	0.843	1.70	0.984
0.50	0.521	1.05	0.862	1.90	0.993

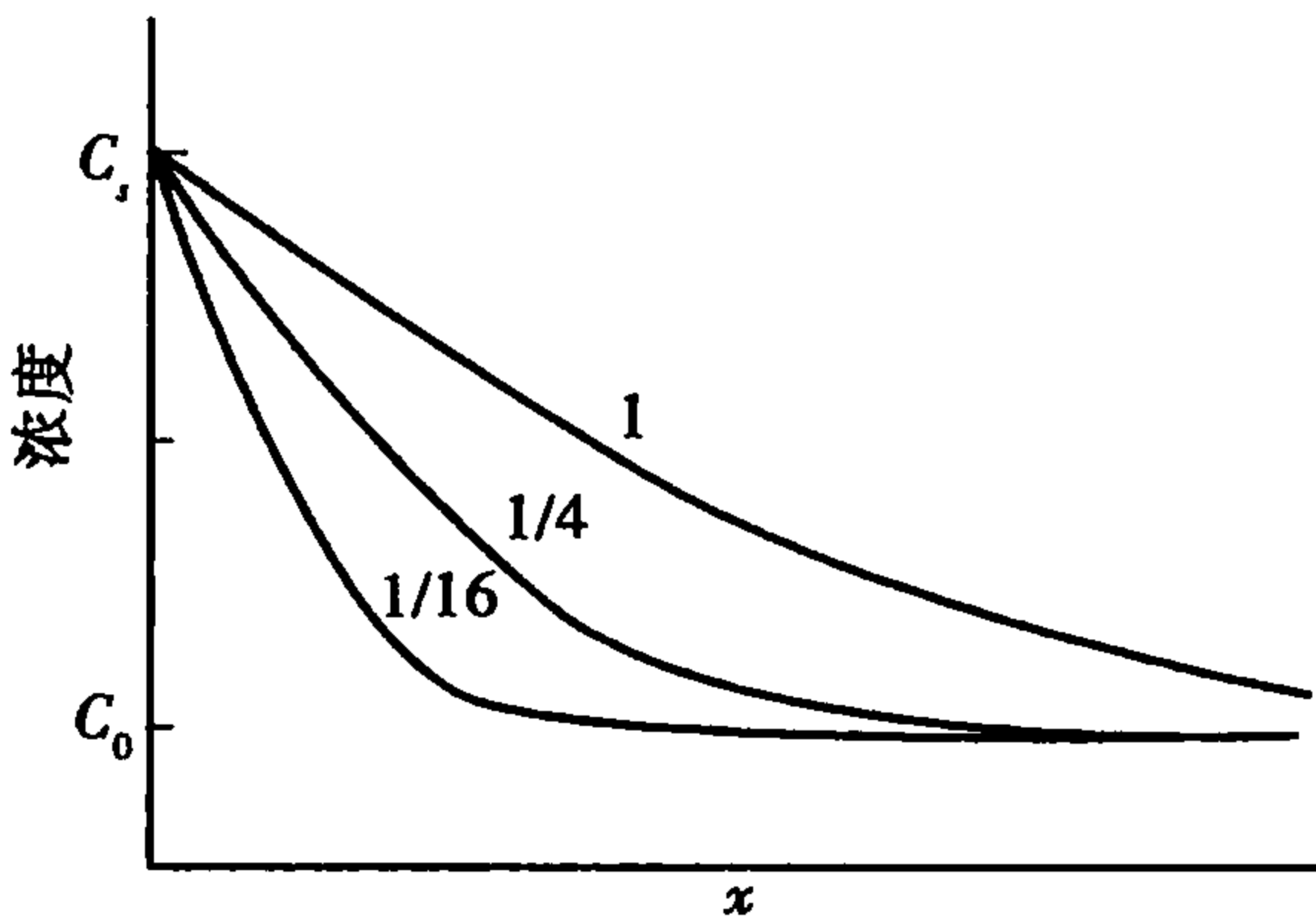


图 8.5 试样中的浓度分布  
(数字表示不同的  $D_t$  值)

8.2 扩散系数

8.2.1 扩散过程的推动力

扩散动力学方程式建立在大量扩散质点作无规则布朗运动的统计基础之上,描述了扩散过程中扩散质点所遵循的基本规律。但是在扩散动力学方程式中并没有明确地指出扩散的推动力是什么,而仅仅表明在扩散体系中出现定向宏观物质流是存在浓度梯度条件下大量扩散质点无规则布朗运动(非质点定向运动)的必然结果。显然,经验告诉人们,即使体系不存在浓度梯度而当扩散质点受到某一力场的作用时也将出现定向物质流。因此浓度梯度显然不能作为扩散推动力的确切表征。根据广泛适用的热力学理论,扩散过程的发生与否将与体系中

化学位有根本的关系。物质从高化学位流向低化学位是一普遍规律。因此表征扩散推动力的应是化学位梯度。一切影响扩散的外场(电场、磁场、应力场等)都可统一于化学位梯度之中,且仅当化学位梯度为零时,系统扩散方可达到平衡。下面将以化学位梯度概念建立扩散系数的热力学关系。

设一多组分体系中, $i$ 组分的质点沿 $x$ 方向扩散所受到的力应等于该组分化学位( $\mu_i$ )在 $x$ 方向上梯度的负值:

$$F_i = - \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (8.15)$$

相应的质点运动平均速度  $V_i$  正比于作用力  $F_i$ :

$$V_i = B_i F_i = - B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (8.16)$$

式中,比例系数  $B_i$  为单位力作用下,组分  $i$  质点的平均速率或称淌度。显然此时组分  $i$  的扩散通量  $J_i$  等于单位体积中该组成质点数  $C_i$  和质点移动平均速度的乘积:

$$J_i = C_i V_i \quad (8.17)$$

将式(8.16)代入式(8.17),便可得用化学位梯度概念描述扩散的一般方程式:

$$J_i = - C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (8.18)$$

若所研究体系不受外场作用,化学位为系统组成活度和温度的函数,则式(8.18)可写为

$$J_i = - C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

将上式与菲克第一定律比较得扩散系数  $D_i$ :

$$D_i = C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} = B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln C_i}$$

因  $C_i/C = N_i$ ,  $d \ln C_i = d \ln N_i$

故有

$$D_i = B_i \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln N_i} \quad (8.19)$$

又因

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT(\ln N_i + \ln \gamma_i)$$

则

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln N_i} = RT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right) \quad (8.20)$$

将式(8.20)代入式(8.19)得

$$D_i = RT B_i \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right) \quad (8.21)$$

式(8.21)便是扩散系数的一般热力学关系。

式中,  $\left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right)$  称为扩散系数的热力学因子。对于理想混合体系活度系数  $\gamma_i = 1$ , 此时

$D_i = D_i^* = RT B_i$ 。通常称  $D_i^*$  为自扩散系数, 而  $D_i$  为本征扩散系数。对于非理想混合体系存



在两种情况:①当 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right) > 0$ ,此时  $D_i > 0$ ,称为正常扩散,在这种情况下物质流将由高浓度处流向低浓度处,扩散的结果使溶质趋于均匀化。②当 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i}\right) < 0$  此时  $D_i < 0$ ,称为反常扩散或逆扩散。与上述情况相反,扩散结果使溶质偏聚或分相。逆扩散在无机非金属材料领域中也是经常可见的。如固溶体中有序-无序相变、玻璃在旋节区(Spinodal range)分相以及晶界上选择性吸附过程、某些质点通过扩散而富集于晶界上等过程都与质点的逆扩散相关。

### 8.2.2 扩散系数

#### (1) 空位机构扩散系数

所谓空位机构的原子或离子迁移过程如图 8.6 所示,晶格中由于本征热缺陷或杂质离子不等价取代而存在空位,于是空位周围格点上的原子或离子就可能跳入空位,此时空位与跳入空位的原子分别作了相反方向的迁移。因此在晶体结构中,空位的移动意味着结构中原子或离子的相反方向移动。这种以空位迁移作为媒介的质点扩散方式就称为空位

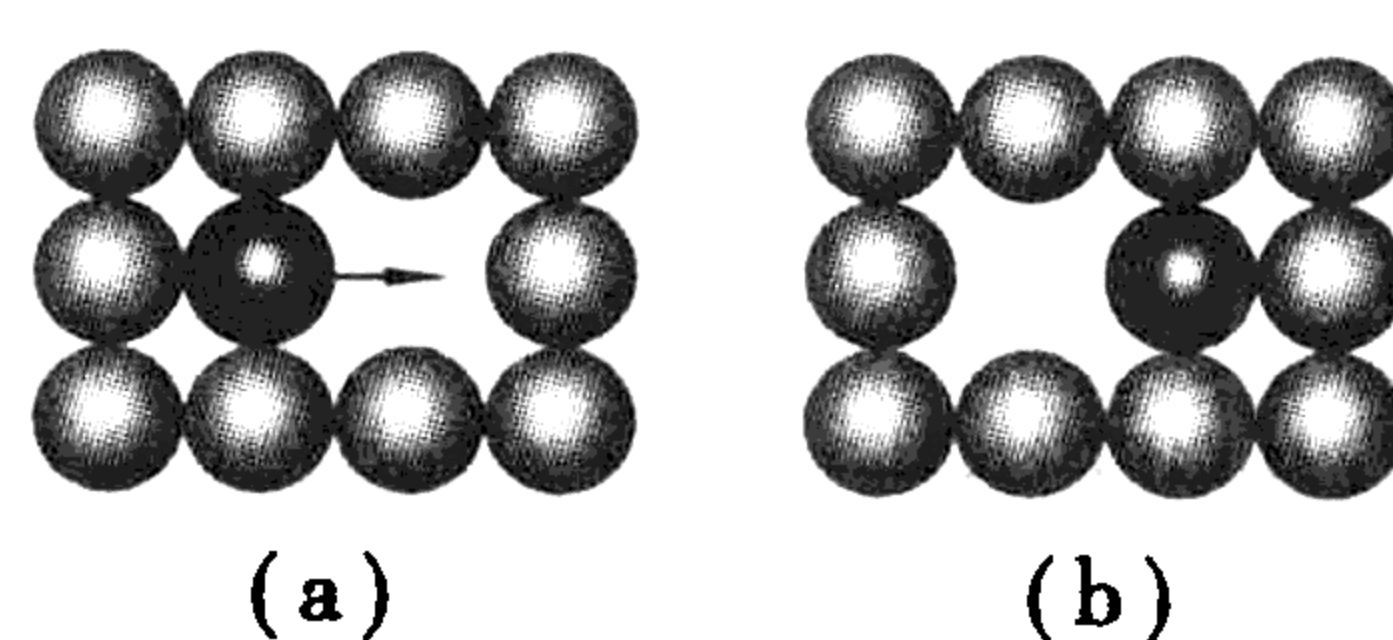


图 8.6 空位机构

机构。无论金属体系或离子化合物体系,空位机构是固体材料中质点扩散的主要机构。在一般情况下离子晶体可由离子半径不同的阴、阳离子构成晶格,而较大离子的扩散多半是通过空位机构进行的。

在空位机构中, $r$  为空位与邻近结点原子的距离,结点原子成功跃迁到空位中的频率  $f$  应为原子成功跃过能垒  $\Delta G_M$  的次数和该原子周围出现空位的几率的乘积所决定:

$$f = A v_0 N_v \exp\left(-\frac{\Delta G_M}{RT}\right) \quad (8.22)$$

式中, $v_0$  为格点原子振动频率(约  $10^{13}/s$ );  $N_v$  为空位浓度; $A$  为比例系数。

显然若考虑空位来源于晶体结构中本征热缺陷(例如 Schottky 缺陷),则式(8.22)中  $N_v = \exp\{-\Delta G_f/2RT\}$ ,此处  $\Delta G_f$  为空位形成能。将该关系式与式(8.22)一起代入式(8.6),便得空位机构扩散系数:

$$D = \frac{A}{6} \bar{r}^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_M}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right) \quad (8.23)$$

因空位来源于本征热缺陷,故该扩散系数称为本征扩散系数或自扩散系数。考虑  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  热力学关系以及空位跃迁距离  $r$  与晶胞参数  $a_0$  成正比  $r = K a_0$ ,式(8.23)可改写为

$$D = \gamma a_0^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f/2 + \Delta S_M}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_M}{RT}\right) \quad (8.24)$$

式中, $\gamma$  为新引进的常数, $\gamma = \frac{A}{6} K^2$ ,它因晶体的结构不同而不同,故常称为几何因子。

#### (2) 间隙机构扩散系数

处于间隙位置的质点从一间隙位置跳到另一邻近间隙位置则发生间隙扩散,如图 8.7 所示。此过程必引起其周围晶格的变形。与空位机构相比,间隙机构引起的晶格变形大。因此间隙原子相对晶格位上原子尺寸越小,间隙机构越容易发生,反之间隙原子越大,间隙机构越难发生。

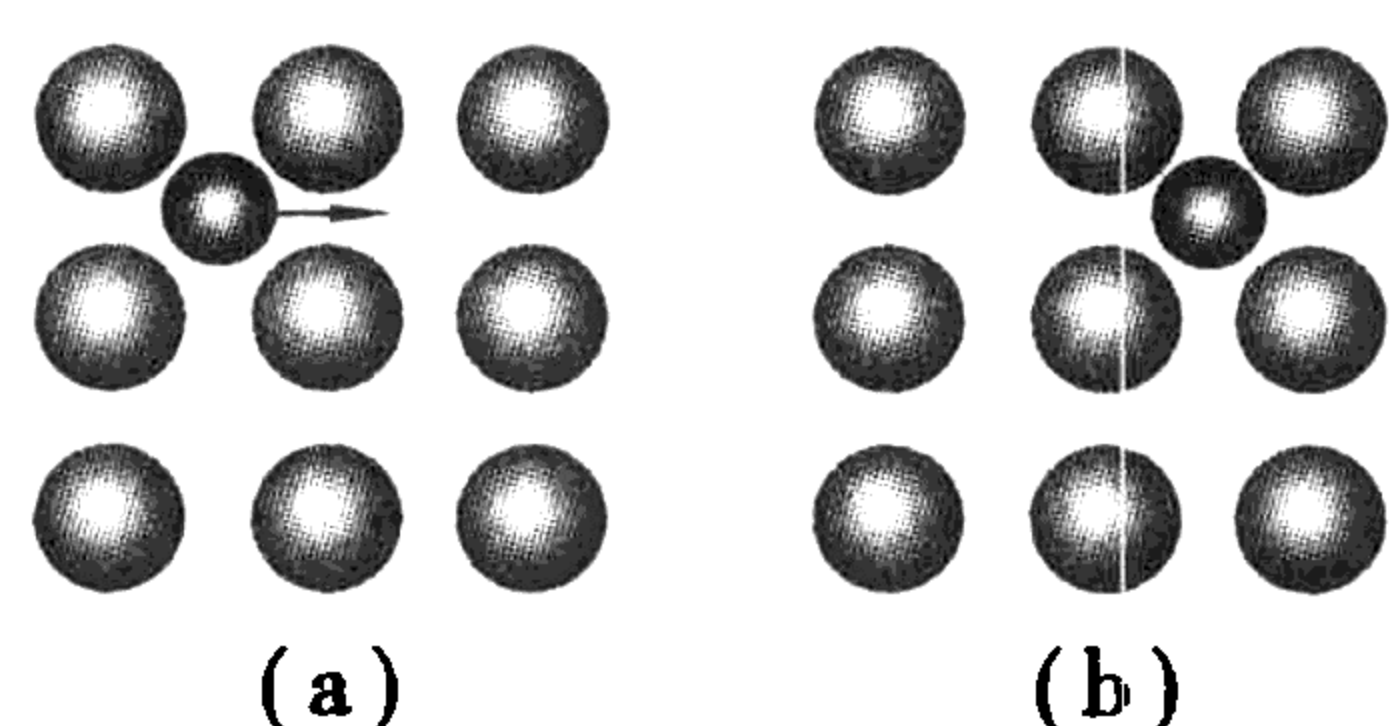


图 8.7 间隙机构

(a) 溶质原子的原始位置

(b) 跳动后的位置

间隙机构扩散时,由于晶体中间隙原子浓度往往很小,所以实际上间隙原子所有邻近的间隙位都是空着的。因此间隙机构扩散时可供间隙原子跃迁的位置几率可近似地看成为 1。故依与上述同样的考虑可写出间隙机构扩散系数:

$$D = \gamma a_0^2 v_0 \exp\left(\frac{\Delta S_M}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{RT}\right) \quad (8.25)$$

比较式(8.24)和式(8.25)容易得出它们均具有相同的形式。为方便起见,习惯上将各种晶体结构中空位、间隙扩散系数统一于如下表达式:

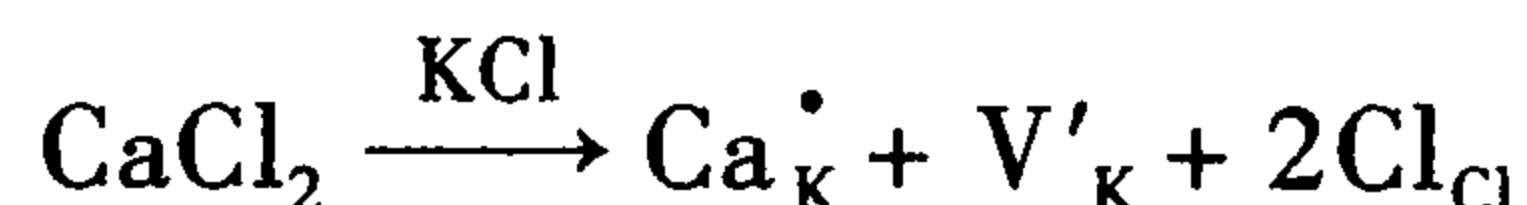
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (8.26)$$

式中,  $D_0$  为式(8.24)或式(8.25)中非温度显函数项,称为频率因子;  $Q$  称为扩散活化能。空位扩散活化能由形成能和空位迁移能两部分组成,而间隙扩散活化能只包括间隙原子迁移能。

### 8.2.3 固体氧化物中的扩散

#### (1) 化学计量氧化物中的扩散

对于实际晶体材料结构中空位的来源,除热缺陷提供的以外还往往包括杂质离子固溶所引入的空位。例如在 KCl 晶体中引入  $\text{CaCl}_2$  中,则关系式为



因此,空位扩散系数中应考虑晶体结构中总空位浓度  $N_V = N'_V + N_I$ 。其中  $N'_V$  和  $N_I$  分别为本征空位浓度和杂质空位浓度。此时扩散系数应为

$$D = \gamma a_0^2 v_0 (N'_V + N_I) \exp\left(\frac{\Delta S_M}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{RT}\right) \quad (8.27)$$

在温度足够高的情况下,结构中来自于本征缺陷的空位浓度  $N'_V$  可远大于  $N_I$ ,此时扩散为本征缺陷所控制,式(8.27)完全等价于式(8.24),扩散活化能  $Q$  和频率因子  $D_0$  分别为

$$Q = \Delta H_f/2 + \Delta H_M$$

$$D_0 = \gamma a_0^2 v_0 \exp\left(\left(\frac{\Delta S_f}{2} + \Delta S_M\right)/R\right)$$

当温度足够低时,结构中本征缺陷提供的空位浓度  $N'_V$  可远小于  $N_I$ ,从而式(8.27)变为

$$D = \gamma a_0^2 v_0 N_I \exp\left(\frac{\Delta S_M}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{RT}\right) \quad (8.28)$$

因扩散受固溶引入的杂质离子的电价和浓度等外界因素所控制,故称之为非本征扩散。相应的  $D$  则称为非本征扩散系数,此时扩散活化能  $Q$  与频率因子  $D_0$  为

$$Q = \Delta H_M$$

$$D_0 = \gamma a_0^2 v_0 N_I \exp(\Delta S_M/R)$$

图 8.8 表示了含微量  $\text{CaCl}_2$  的 NaCl 晶体中,  $\text{Na}^+$  的自扩散系数  $D$  与温度  $T$  的关系。在高温区活化能较大的应为本征扩散。在低温区活化能较小的则相应于非本征扩散。Patterson 等人测量了单晶  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子两者的本征扩散系数并得到了活化能数据,如表 8.2 所示。

(2) 非化学计量氧化物中的扩散

除掺杂点缺陷引起非本征扩散外,非本征扩散亦发生于一些非化学计量氧化物晶体材料中,特别是过渡金属元素氧化物。例如 FeO, NiO, CoO 或 MnO 等,在这些氧化物晶体中,金属离子的价态常因环境中的气氛变化而改变,从而引起结构中出现阳离子空位或阴离子空位并导致扩散系数明显地依赖于环境中的气氛。在这类氧化物中典型的非化学计量空位形成可分成如下两类情况:

1) 金属离子空位型,造成这种非化学计量空位的原因往往是环境中氧分压升高迫使部分  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  等二价过渡金属离子变成三价金属离子:

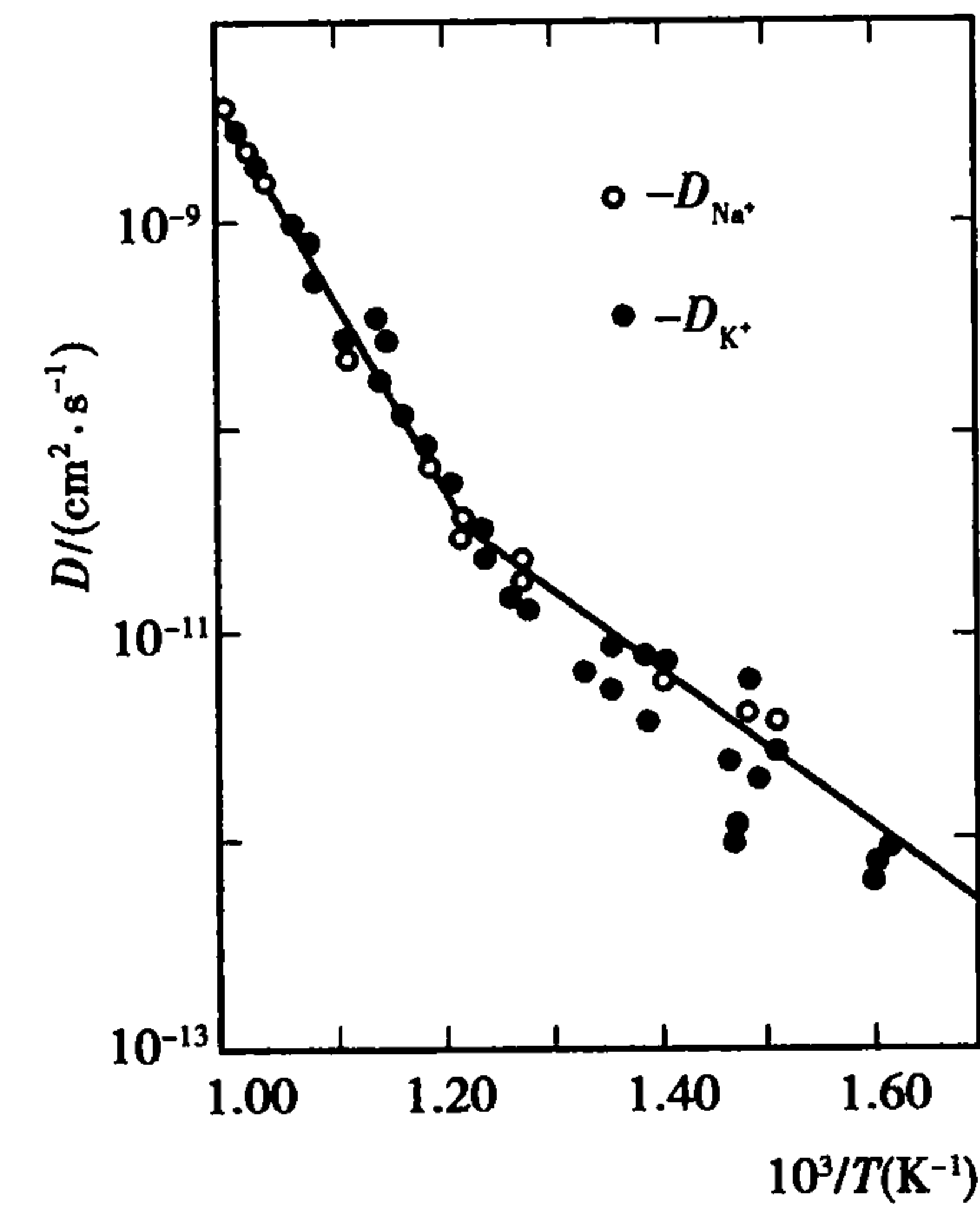
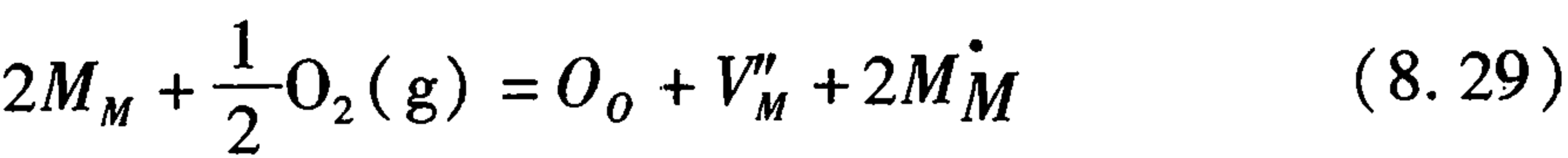


图 8.8 NaCl 单晶中  $\text{Na}^+$  的自扩散系数

表 8.2 NaCl 单晶中自扩散活化能

	活化能 $Q/(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	$\Delta H_M + \Delta H_f/2$	$\Delta H_M$	$\Delta H_f$
$\text{Na}^+$	174	74	199
$\text{Cl}^-$	261	161	199

当缺陷反应平衡时,平衡常数  $K_P$  由反应自由能  $\Delta G_0$  控制:

$$K_P = \frac{[V_M''] [M_M^\bullet]^2}{P_{O_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$$

考虑平衡时  $[M_M^\bullet] = 2[V_M'']$ , 因此非化学计量空位浓度  $[V_M'']$ :

$$[V_M''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot P_{O_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right) \quad (8.30)$$

将式(8.30)代入式(8.27)空位浓度项,则非化学计量空位对金属离子空位扩散系数的贡献为

$$D_M = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \gamma a_0^2 v_0 P_{O_2}^{1/6} \exp\left(\frac{\Delta S_0}{3} + \Delta S_M\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_0/3 + \Delta H_M}{RT}\right) \quad (8.31)$$

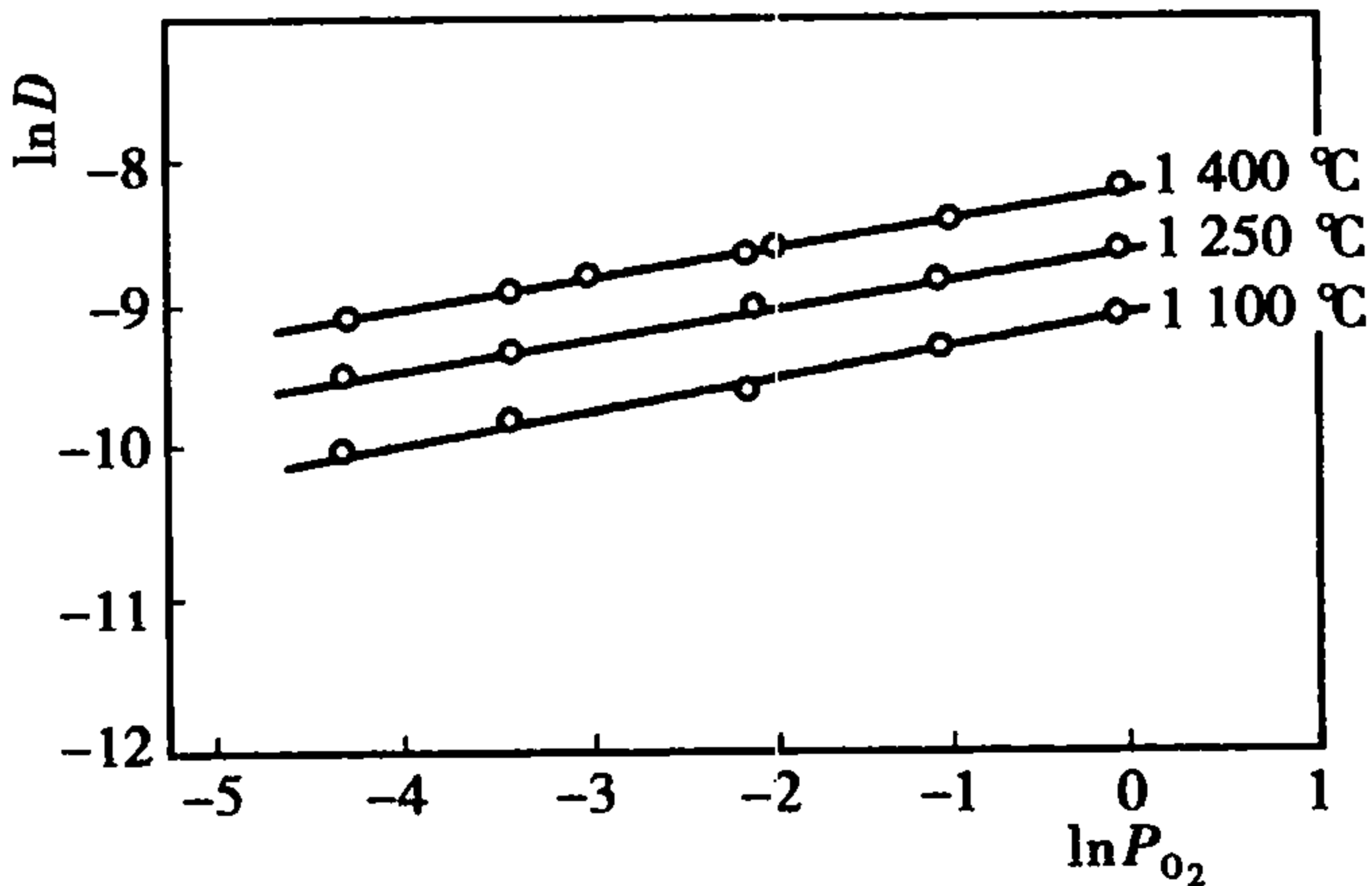
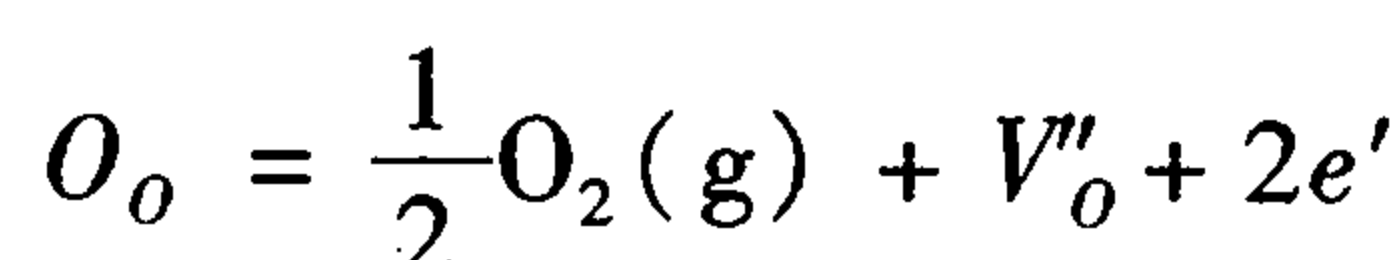


图 8.9 氧分压对 CoO 中  $\text{Co}^{2+}$  扩散系数的影响

显然若温度不变,根据式(8.31)用  $\ln D$  与  $\ln P_{O_2}$  作图所得直线斜率为  $1/6$ , 若氧分压  $P_{O_2}$  不变,  $\ln D \sim 1/T$  图直线斜率负值为  $(\Delta H_M + \Delta H_0/3)/R$ 。图 8.9 为实验测得氧分压对 CoO 中钴离子空位扩散系数影响关系。其直线斜率为  $1/6$ 。因而理论分析与实验结果是一致的。

2) 氧离子空位型。以  $\text{ZrO}_2$  为例,高温氧分压的降低将导致如下缺陷反应发生:



同理反应平衡常数:

$$K_p = P_{O_2}^{1/2} [V_o''] [e']^2 = \exp\left(\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$$

考虑平衡的 $[e'] = 2[V_o'']$ , 故

$$[V_o''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{-1/3} \cdot P_{O_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right) \quad (8.32)$$

于是非化学计量空位对氧离子的空位扩散系数贡献为

$$D_o = \left(\frac{1}{4}\right)^{-1/3} \gamma a_o^2 v_o P_{O_2}^{-1/6} \exp\left(\frac{\frac{\Delta S_0}{3} + \Delta S_M}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\frac{\Delta H_0}{3} + \Delta H_M}{RT}\right) \quad (8.33)$$

比较式(8.33)和式(8.31), 可以看出, 对过渡金属非化学计量氧化物, 氧分压  $P_{O_2}$  的增加将有利于金属离子的扩散而不利氧离子的扩散。

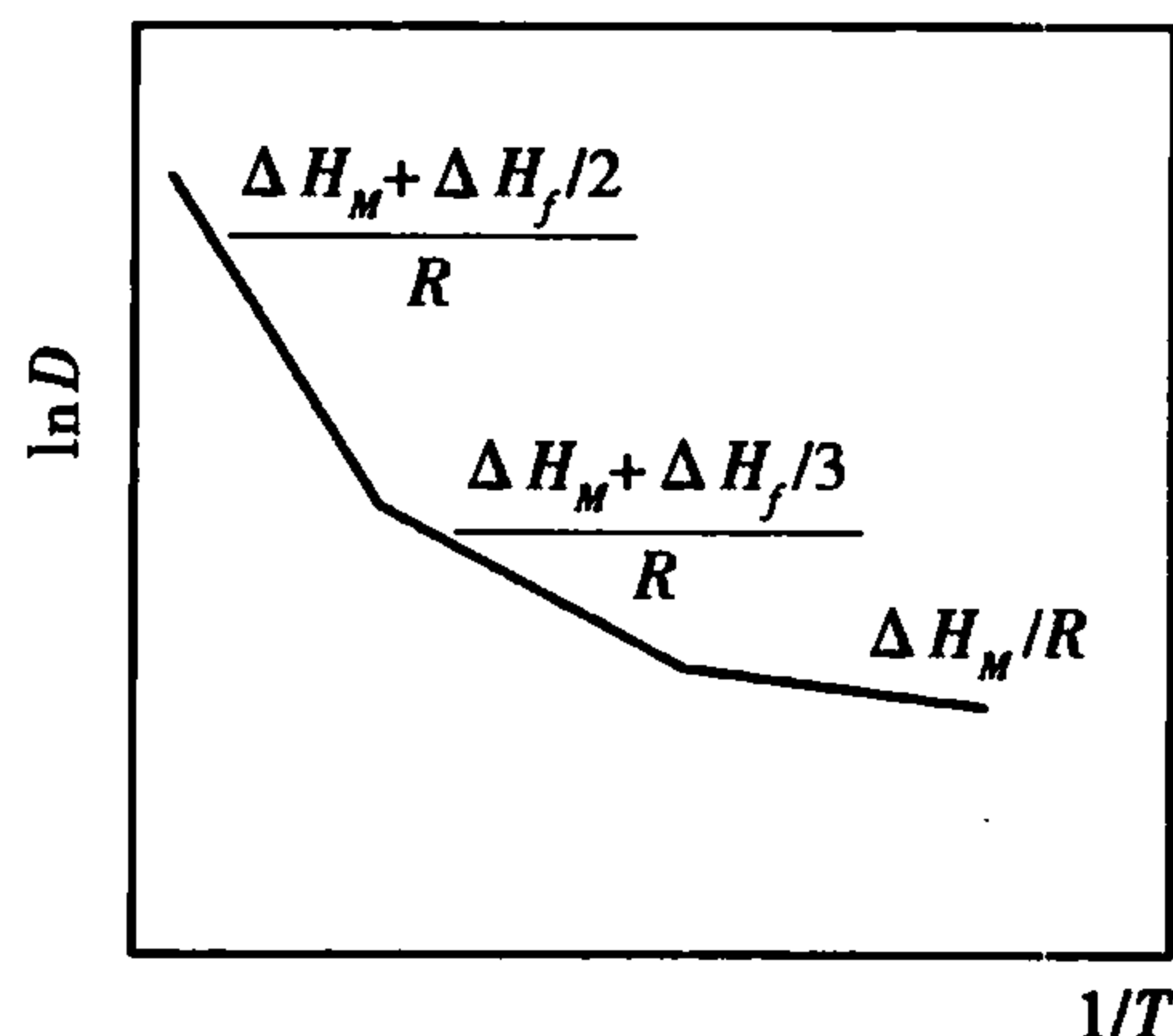


图 8.10 在缺氧的氧化物中, 扩散与温度关系示意图

但无论是金属离子或氧离子其扩散系数的温度依赖关系在  $\ln D \sim 1/T$  直线中均有相同的斜率负值表达式  $\frac{\Delta H_0/3 + \Delta H_M}{R}$ 。

倘若在非化学计量氧化物中同时考虑本征缺陷空位、杂质缺陷空位以及由于气氛改变所引起的非化学计量空位对扩散系数的贡献, 其  $\ln D \sim 1/T$  图由含两个转折点的直线段构成。高温段与低温段分别为本征空位和杂质空位所致, 而中温段则为非化学计量空位所致。如图 8.10 所示给出了这一关系的图像。

## 8.3 扩散的影响因素

### 8.3.1 内在因素

#### (1) 晶体组成的复杂性

在大多数实际固体材料中, 往往具有多种化学成分。因而一般情况下整个扩散并不局限于某一种原子或离子的迁移, 而可能是两种或两种以上的原子或离子同时参与的集体行为, 所以实测得到的相应扩散系数已不再是自扩散系数(一种原子或离子通过由该种原子或离子所构成的晶体中的扩散)而应是互扩散系数。互扩散系统不仅要考虑每一种扩散组分与扩散介质的相互作用。同时要考虑各种扩散组分本身彼此间的相互作用。对于多元合金或有机溶液体系, 尽管每一扩散组分具有不同的自扩散系数  $D_i$ , 但它们均具有相同的互扩散系数  $\tilde{D}$ , 并且各扩散系数间的关系为

$$\tilde{D} = (N_1 D_2 + N_2 D_1) \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln N_1}\right) \quad (8.34)$$



式中,  $N, D$  分别表示二元体系各组成摩尔分数浓度和自扩散系数,  $\gamma$  表示体系活度系数。

式(8.34)已在金属材料的扩散实验中得到了证实,但对于离子化合物的固溶体,上式不能直接用于描述离子的互扩散过程,而应进一步考虑体系电中性等复杂因素。

(2) 化学键的影响

不同的固体材料构成晶体的化学键性质不同,因而扩散系数也就不同。经验告诉我们,尽管在金属键、离子键或共价键材料中,空位扩散机构始终是晶粒内部质点迁移的主导方式,且因空位扩散活化能由空位形成能  $\Delta H_f$  和原子迁移能  $\Delta H_m$  构成,故激活能常随材料熔点升高而增加。但当间隙原子比格点原子小得多或晶格结构比较开放时,间隙机构将占优势。例如氢、碳、氮、氧等原子在多数金属材料中依间隙机构扩散。又如在萤石  $\text{CaF}_2$  结构中的  $\text{F}^-$  和  $\text{UO}_2$  中的  $\text{O}^{2-}$  也依间隙机构进行迁移。而且在这种情况下原子迁移的活化能与材料的熔点无明显关系。

在共价键晶体中,由于成键的方向性和饱和性,它较金属和离子型晶体是较开放的晶体结构。但正因为成键方向性的限制,间隙扩散不利于体系能量的降低,而且表现出自扩散活化能通常高于熔点相近金属的活化能。例如,虽然  $\text{Ag}$  和  $\text{Ge}$  的熔点仅相差几度,但  $\text{Ge}$  的自扩散活化能为  $289 \text{ kJ/mol}$ ,而  $\text{Ag}$  的活化能却只有  $184 \text{ kJ/mol}$ 。显然共价键的方向性和饱和性对空位的迁移是有强烈影响的。一些离子型晶体材料中扩散活化能见表 8.3。

表 8.3 一些离子材料中离子扩散活化能

扩散离子	活化能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	扩散离子	活化能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\text{Fe}^{2+}/\text{FeO}$	96	$\text{O}^{2-}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$	326
$\text{O}^{2-}/\text{UO}_2$	151	$\text{Mg}^{2+}/\text{MgO}$	348
$\text{U}^{4+}/\text{UO}_2$	318	$\text{Ca}^{2+}/\text{CaO}$	322
$\text{Co}^{2+}/\text{CoO}$	105	$\text{Be}^{2+}/\text{BeO}$	477
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	201	$\text{Ti}^{4+}/\text{TiO}_2$	276
$\text{Cr}^{3+}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$	318	$\text{Zr}^{4+}/\text{ZrO}_2$	389
$\text{Ni}^{2+}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$	272	$\text{O}^{2-}/\text{ZrO}_2$	130

(3) 结构缺陷的影响

多晶材料由不同取向的晶粒相接合而构成,于是晶粒与晶粒之间存在原子排列非常紊乱、结构非常开放的晶界区域。实验表明在金属材料、离子晶体中,原子或离子在晶界上的扩散远比在晶粒内部扩散来得快。有实验证明,某些氧化物晶体材料的晶界对离子的扩散有选择性的增强作用。例如在  $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CoO}, \text{SrTiO}_3$  材料中晶界或位错有增强  $\text{O}^{2-}$  离子扩散的作用;而在  $\text{BeO}, \text{UO}_2, \text{Cu}_2\text{O}$  等材料中则无此效应。这种晶界对离子扩散的选择性增强作用和晶界区域内电荷分布密切相关。

图 8.11 表示了金属银中  $\text{Ag}$  原子在晶粒内部扩散系数  $D_b$ ,晶界区域扩散系数  $D_g$ ,和表面区域扩散系数  $D_s$  的比较。其活化能数值大小各为  $193 \text{ kJ/mol}, 85 \text{ kJ/mol}$  和  $43 \text{ kJ/mol}$ 。显然活化能的差异与结构缺陷之间的差别是相对应的。在离子型化合物中,一般规律为

$Q_s = 0.5Q_b; Q_g = 0.6 \sim 0.7Q_b$  ( $Q_s, Q_g$  和  $Q_b$  分别为表面扩散、晶界扩散和晶格内扩散的活

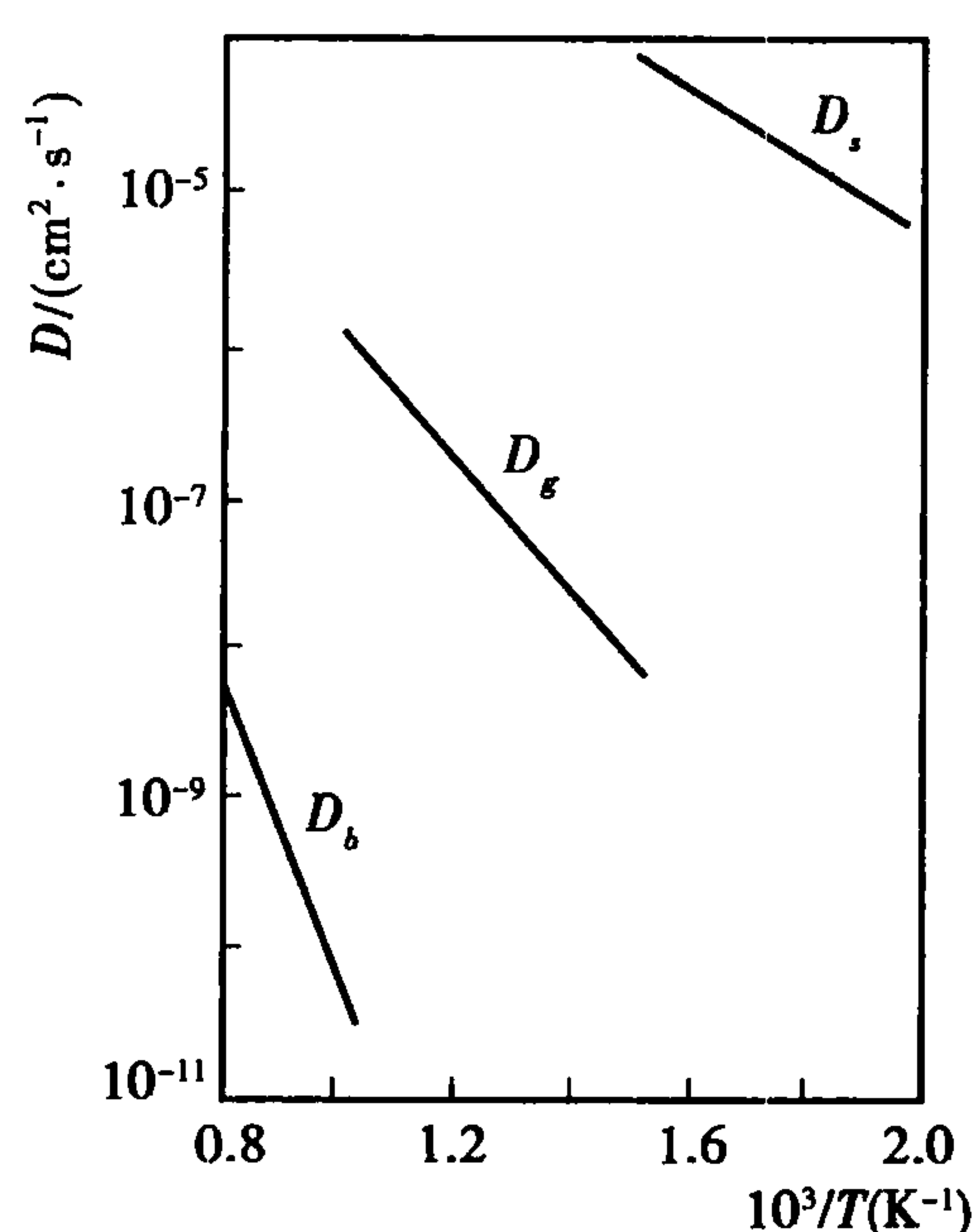


图 8.11 Ag 的自扩散系数  $D_b$ 、表面扩散系数  $D_s$  和晶界扩散系数  $D_g$

化能)。

$$D_b : D_g : D_s = 10^{-14} : 10^{-10} : 10^{-7}$$

除晶界以外,晶粒内部存在的各种位错也往往是原子容易移动的途径。结构中位错密度越高,位错对原子(或离子)扩散的贡献越大。

### 8.3.2 外在因素

#### (1) 温度的影响

固体中原子或离子的迁移实质是一个热激活过程。因此,温度对于扩散的影响具有特别重要的意义。一般而言,扩散系数与温度的依赖关系服从式(8.35):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (8.35)$$

扩散活化能  $Q$  值越大,说明温度对扩散系数的影响越敏感。图 8.12 给出了一些常见氧化物中参与构成氧化物的阳离子或阴离子的扩散系数随温度的变化关系。应该指出,对于大多数实用晶体材料,由于其或多或少地含有一定量的杂质以及具有一定的热历史,因而温度对其扩散系数的影响往往不完全像图 8.12 所示的那样,  $\ln D \sim 1/T$  间均呈直线关系,而可能出现曲线或在不同温度区间出现不同斜率的直线段。显然,这一差别主要是由于活化能随温度变化所引起的。

温度和热过程对扩散影响的另一种方式是通过改变物质结构来达成的。例如在硅酸盐玻璃中网络变性离子  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等在玻璃中的扩散系数,随玻璃的热历史不同有明显差别。在急冷的玻璃中扩散系数一般高于同组成充分退火的玻璃中的扩散系数,两者可相差一个数量级或更多,这可能与玻璃中网络结构疏密程度有关。图 8.13 给出硅酸盐玻璃中  $\text{Na}^+$  随温度升高而变化的规律。中间的转折应与玻璃在反常区间结构变化相关。对于晶体材料、温度和热历史对扩散也可以引起类似的影响。如晶体从高温急冷时,高温时所出现的高浓度 Schottky 空位将在低温下保留下来,并在较低温度范围内显示出本征扩散。

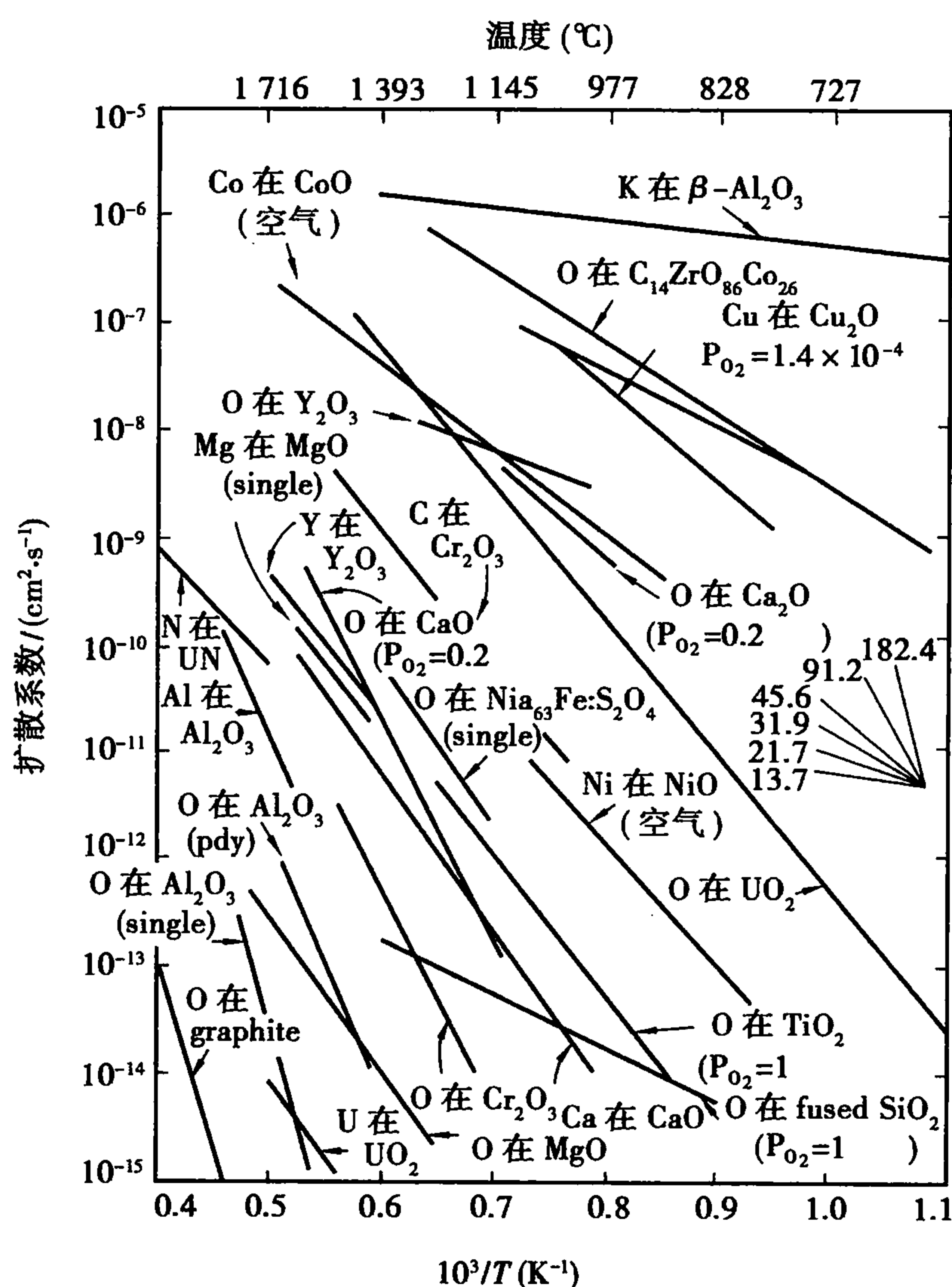


图 8.12 一些氧化物中离子扩散系数与温度的关系

## (2) 杂质的影响

利用杂质对扩散的影响是人们改善扩散的主要途径。一般而言,高价阳离子的引入可造成晶格中出现阳离子空位并产生晶格畸变,从而使阳离子扩散系数增大。且当杂质含量增加,非本征扩散与本征扩散温度转折点升高。这表明在较高温度时杂质扩散仍超过本征扩散。然而,必须注意的是,若所引入的杂质与扩散介质形成化合物,或发生淀析则将导致扩散活化能升高,使扩散速率下降,反之当杂质原子与结构中部分空位发生缔合,往往会使结构中总空位浓度增加而有利于扩散。如KCl中引入CaCl<sub>2</sub>,倘若结构中 $Ca_K^\bullet$ 和部分 $V_K'$ 之间发生缔合,则总的空位浓度 $[V_K']_\Sigma$ 应为

$$[V_K']_\Sigma = [V_K'] + (Ca_K^\bullet V_K')$$

总之,杂质对扩散的影响,必须考虑晶体结构缺陷缔合、晶格畸变等众多因素,情况较为复杂。

## (3) 气氛的影响

气氛不仅对扩散系数的大小有影响,更主要的是对扩散机制产生影响。它的途径仍是通过造成缺陷来进行的。氧化气氛将产生阳离子过剩及阳离子空位,使扩散按阳离子空位机制进行;而还原气氛(缺氧),常造成阳离子过剩和氧离子空位,扩散会按氧离子空位扩散机制进行。如果气氛造成了间隙离子,间隙扩散必定优先。

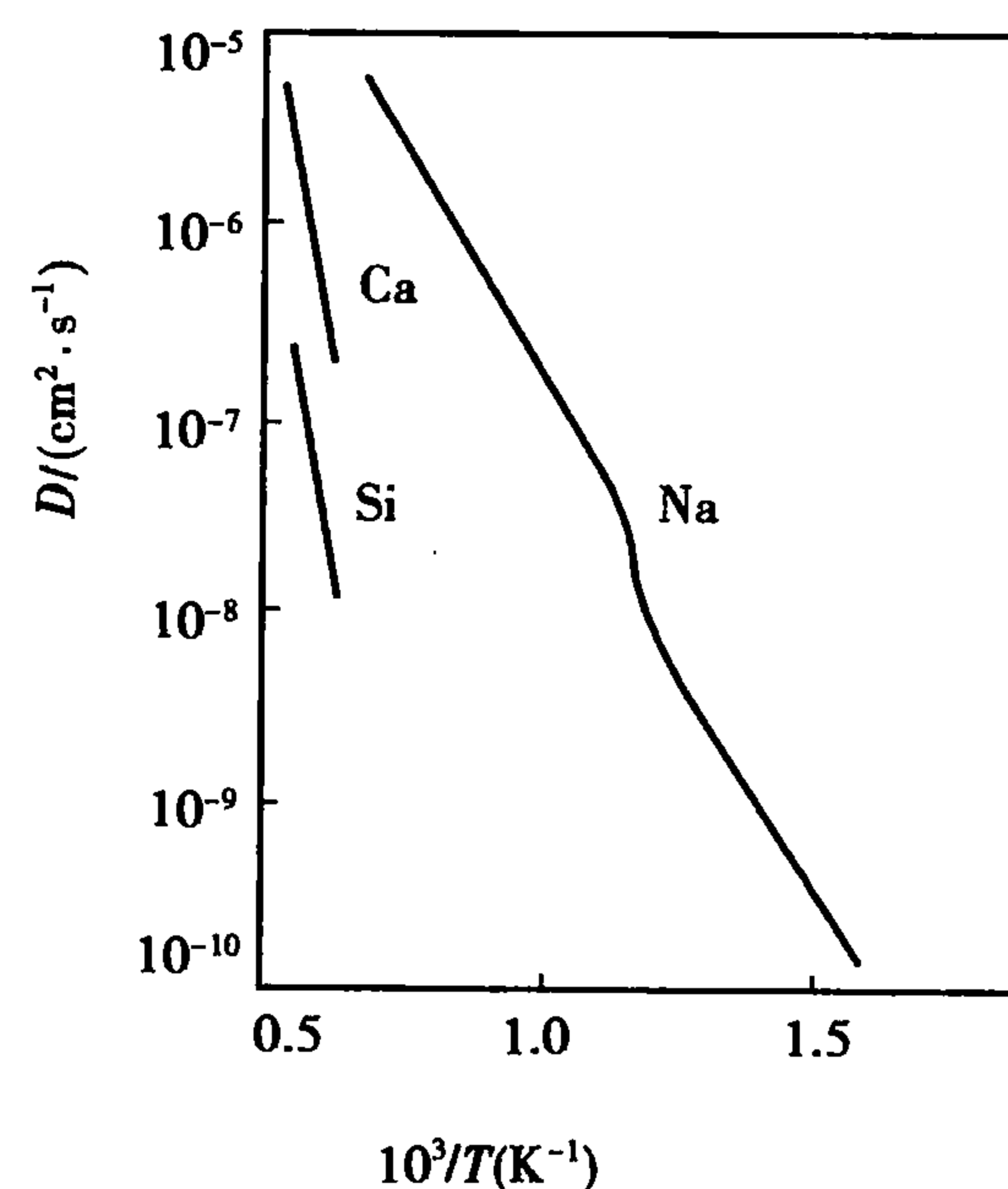


图 8.13 硅酸盐玻璃中阳离子的扩散系数

# 8.4 固相反应机理

## 8.4.1 固相反应的含义及特征

固相反应在无机非金属固体材料的高温过程中是一个普遍的物理化学现象,它是一系列合金、传统硅酸盐材料以及各种新型无机材料生产所涉及到的基本过程之一。广义地讲,凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应。例如固体热分解,氧化以及固体与固体、固体与液体之间的化学反应等都属于固相反应范畴之内。但在狭义上,固相反应常指固体与同体间发生化学反应生成新的固体产物的过程。

固相反应与一般气、液反应相比在反应机构、反应速度等方面有其自己的特点:①与大多数气、液反应不同,固相反应属非均相反应。因此参与反应的固相相互接触是反应物间发生化学作用和物质输送的先决条件。②固相反应开始温度常远低于反应物的熔点或系统低共熔温度。这一温度与反应物内部开始呈现明显扩散作用的温度相一致,常称为泰曼温度或烧结开始温度。对于不同物质的泰曼温度与其熔点( $T_m$ )间存在一定的关系。例如,对于金属为 $0.3 \sim 0.4 T_m$ ;盐类和硅酸盐则分别为 $0.57 T_m$ 和 $0.8 \sim 0.9 T_m$ 。此外,当反应物之一存在有多晶转变时,则此转变温度也往往是反应开始变得显著的温度,这一规律常称为海德华定律。

8.4.2 固相反应的分类

固相反应的实际研究常将固相反应按参加反应物质聚集状态、反应的性质或反应进行的机理进行分类。按参加反应的物质聚集状态分,固相反应可分为纯固相反应、有液相参与的反应及有气相参与的反应 3 类;按反应机理划分,固相反应可分成化学反应速度控制过程、晶体长大控制过程、扩散控制过程等。依据反应的性质划分,固相反应可分成如表 8.4 所示的不同类型。

表 8.4 固相反应依性质分类

名 称	反 应 式	例 子
氧化反应	$A(s) + B(g) \rightarrow AB(s)$	$Zn(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$
还原反应	$AB(s) + C(g) \rightarrow A(s) + BC(s)$	$Cr_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightarrow 2Cr(s) + H_2O$
加成反应	$A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$	$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4(s)$
置换反应	$A(s) + BC(s) \rightarrow AC(s) + B(s)$ $AC(s) + BD(s) \rightarrow AB(s) + CD(s)$	$Cu(s) + AgCl(s) \rightarrow CuCl(s) + Ag(s)$ $AgCl(s) + NaI(s) \rightarrow AgI(s) + NaCl(s)$
分解反应	$AB(s) \rightarrow A(s) + B(g)$	$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

8.4.3 固相反应的机理

在典型的固相反应中,一般有 3 个步骤:①扩散传质——反应物扩散迁移到相界面上;②相界面反应——反应物在相界面处接触并发生化学反应生成产物;③ 晶核形成及增长——刚生成的产物是无定形的,通过结构基元的位移和重排而形成产物晶体。

(1) 扩散传质

要发生固相反应,反应物分子必须相互接触,而扩散正好可以提供这样一个机会。例如, A, B 两种粉末颗粒接触,若 A 物质的扩散系数远大于 B 物质的,则被迁移的 A 物质通过颗粒之间的接触点沿着 B 颗粒表面进行表面扩散,把 B 颗粒表面覆盖并发生化学反应,生成产物 AB。然后, A 物质继续沿着表面进行扩散,再通过产物层 AB 向 B 颗粒扩散,此时发生体积扩散。如果两反应物都具有较大的扩散能力,也可相互扩散。

扩散能够进行必须有两个要素,一是参与反应的晶体中有可供扩散进行的通道,即晶体中存在各种缺陷,如点缺陷、位错、界面等;另一个是有扩散进行所需的化学位梯度,如浓度梯度和温度,温度对原子获得越过迁移势垒所需的能量至关重要,因此固相反应常常需要一定的高温。

(2) 相界面反应机理

相界面发生的化学反应机理像均相反应那样包括旧化学键的断裂和新化学键的形成,可以用均相反应的理论来处理。

(3) 晶核形成及增长机理

在固相反应中反应物分子经接触、反应而生成产物分子。产物分子经位移、重排而形成晶核,晶核增长而发展成为新晶相。晶核的形成和增长都与温度有关,且随温度变化有一个最大速率,成核速率最大值出现在低温处,生长速率最大处出现在高温处,高温对晶体成长有利,低温对成核有利。当晶核的形成和增长速率很慢时就成为固相反应的控制步骤。



## 8.5 固相反应动力学方程

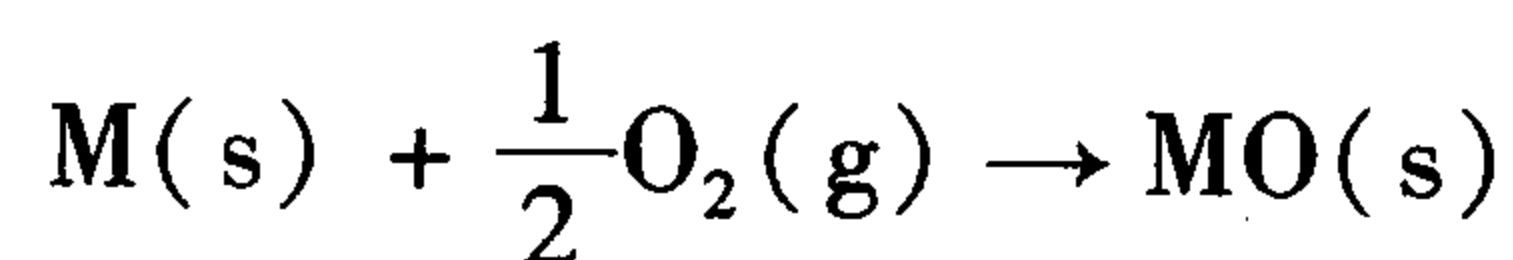
由于固相反应的种类和机理可以是多样的,对于不同的反应,乃至同一反应的不同阶段,其动力学关系也往往不同。因此,在实际研究中应注意加以判断与区别。

### 8.5.1 一般动力学关系

固相反应通常由几个简单的物理化学过程,如化学反应、扩散、结晶、熔融、升华等步骤构成。因此,整个反应的速度将受到其所涉及的各动力学阶段所进行速度的影响。显然所有环节中速度最慢的一环,将对整体反应速度有着决定性的影响。

现以金属氧化过程为例,建立整体反应速度与各阶段反应速度间的定量关系。

设反应按图 8.14 所示模式进行,其反应方程式为



反应经过  $t$  时间后,金属  $\text{M}$  表面已形成厚度为  $\delta$  的产物层  $\text{MO}$ 。进一步的反应将由氧气  $\text{O}_2$  通过产物层  $\text{MO}$  扩散到  $\text{M-MO}$  界面和金属氧化两个过程所组成。根据化学反应动力学一般原理和菲克第一定律,单位面积界面上金属氧化速度  $V_R$  和氧气扩散速度  $V_D$ ,关系为

$$V_R = KC \quad (8.36)$$

$$V_D = D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=\delta} \quad (8.37)$$

式中, $K$  为化学反应速率常数, $C$  为界面处氧气浓度; $D$  为氧气在产物层中的扩散系数。显然,当整个反应过程达到稳定时整体反应速率  $V$  为

$$V = V_R = V_D \quad (8.38)$$

由  $KC = D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=\delta} = D \frac{C_0 - C}{\delta}$ , 界面氧浓度为

$$C = C_0 / \left(1 + \frac{K\delta}{D}\right)$$

故

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{KC_0} + \frac{1}{DC_0/\delta} \quad (8.39)$$

由式(8.39)可知,由扩散和化学反应环节构成的固相反应,其整体反应速度的倒数为扩散最大速率倒数和化学反应最大速率倒数之和。若将反应速率的倒数理解成反应的阻力,则式(8.39)将具有与串联电路欧姆定律所完全类似的内容:反应的总阻力等于各环节分阻力之和。这对于研究复杂反应过程有着很大的方便。例如当固相反应不仅包括化学反应物质扩散还包括结晶、熔融升华等物理化学过程,而这些过程以串联模式依次进行时,那么固相反应总速度为

$$V = 1 / \left( \frac{1}{V_{1\max}} + \frac{1}{V_{2\max}} + \frac{1}{V_{3\max}} + \cdots + \frac{1}{V_{n\max}} \right) \quad (8.40)$$

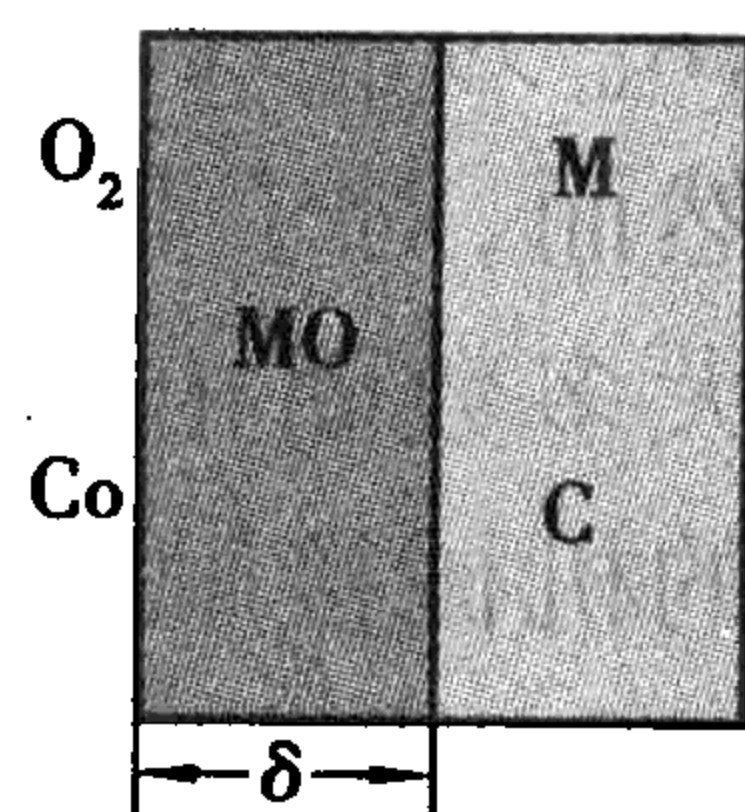


图 8.14 金属  $\text{M}$  表面氧化反应模型

式中,  $V_{1\max}, V_{2\max}, \dots, V_{n\max}$  分别代表构成反应过程各环节的最大可能速率。

因此, 为了确定过程总的动力学速率, 应首先确定整个过程中各个基本步骤的具体动力学关系。

### 8.5.2 化学反应动力学范围

化学反应是固相反应过程的基本环节。由物理化学知识, 对于均相二元反应系统, 若化学反应依反应式  $mA + nB \rightarrow pC$  进行, 则化学反应速率的一般表达式为

$$V_R = \frac{dC_C}{dt} = KC_A^m C_B^n \quad (8.41)$$

式中,  $C_A, C_B, C_C$  分别代表反应物  $A, B$  和  $C$  的浓度;  $K$  为反应速率常数。它与温度间存在阿累尼乌斯 (Svante August Arrhenius) 关系为

$$K = K_0 \exp \{ -\Delta G_R / RT \}$$

其中,  $K_0$  为常数,  $\Delta G_R$  为反应活化能。

然而, 对于非均相的固相反应, 式 (8.41) 不能直接用于描述化学反应动力学关系。首先对于大多数固相反应, 浓度的概念对反应整体已失去了意义。其次多数固相反应以固相反应物间的机械接触为基本条件。因此取代式 (8.41) 中的浓度, 在固相反应中将引入转化率  $G$  的概念, 同时考虑反应过程中反应物间接触面积。

转化率一般定义为参与反应的一种反应物, 在反应过程中被反应了的体积分数。设反应物颗粒呈球状, 半径为  $R_0$ 。则经  $t$  时间反应后, 反应物颗粒外层  $x$  厚度已被反应, 则定义转化率  $G$  为

$$G = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R_0}\right)^3 \quad (8.42)$$

根据式 (8.41) 的含意, 固相化学反应中动力学一般方程式可写为

$$\frac{dG}{dt} = KF(1 - G)^n \quad (8.43)$$

式中,  $n$  为反应级数,  $K$  为反应速率常数;  $F$  为反应截面。当反应物颗粒为球形时,  $F = 4\pi R_0^2 \cdot (1 - G)^{2/3}$ 。不难看出式 (8.42) 与式 (8.40) 具有完全类同的形式和含义。在式 (8.41) 中, 浓度  $C$  既反映了反应物的多少又反映了反应物之中接触或碰撞的几率。而这两个因素在式 (8.43) 中则用反应截面  $F$  和剩余转化率  $(1 - G)$  得到了充分的反映。

考虑一级反应 ( $n = 1$ ), 由式 (8.43) 则动力学方程式为

$$\frac{dG}{dt} = KF(1 - G) \quad (8.44)$$

当反应物颗粒为球形时:

$$\frac{dG}{dt} = 4K\pi R_0^2 (1 - G)^{2/3} \cdot (1 - G) = K_1 (1 - G)^{5/3} \quad (8.45a)$$

若反应截面在反应过程中不变 (例如金属平板的氧化过程) 则有

$$\frac{dG}{dt} = K'_1 (1 - G) \quad (8.45b)$$

积分式 (8.45a) 和 (8.45b) 并考虑到初始条件:  $t = 0, G = 0$ , 得

$$F_1(G) = (1 - G)^{-2/3} - 1 = K_1 t \quad (8.46a)$$

$$F'_1(G) = \ln(1 - G) = K'_1 t \quad (8.46b)$$

式(8.46a)和式(8.46b)便是反应截面分别依球形和平板模型变化时,固相反应转化率或反应度与时间的函数关系。

碳酸钠  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和二氧化硅  $\text{SiO}_2$  在  $740^\circ\text{C}$  下进行固相反应:

$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   
当颗粒  $R_0 = 0.036 \text{ mm}$ , 并加入少许  $\text{NaCl}$  作溶剂时, 整个反应动力学过程完全符合式(8.46a)的关系, 如图 8.15 所示。这说明该反应体系在该反应条件下, 反应总速率为化学反应动力学过程所控制, 而扩散的阻力已小到可忽略不计, 且反应属于一级化学反应。

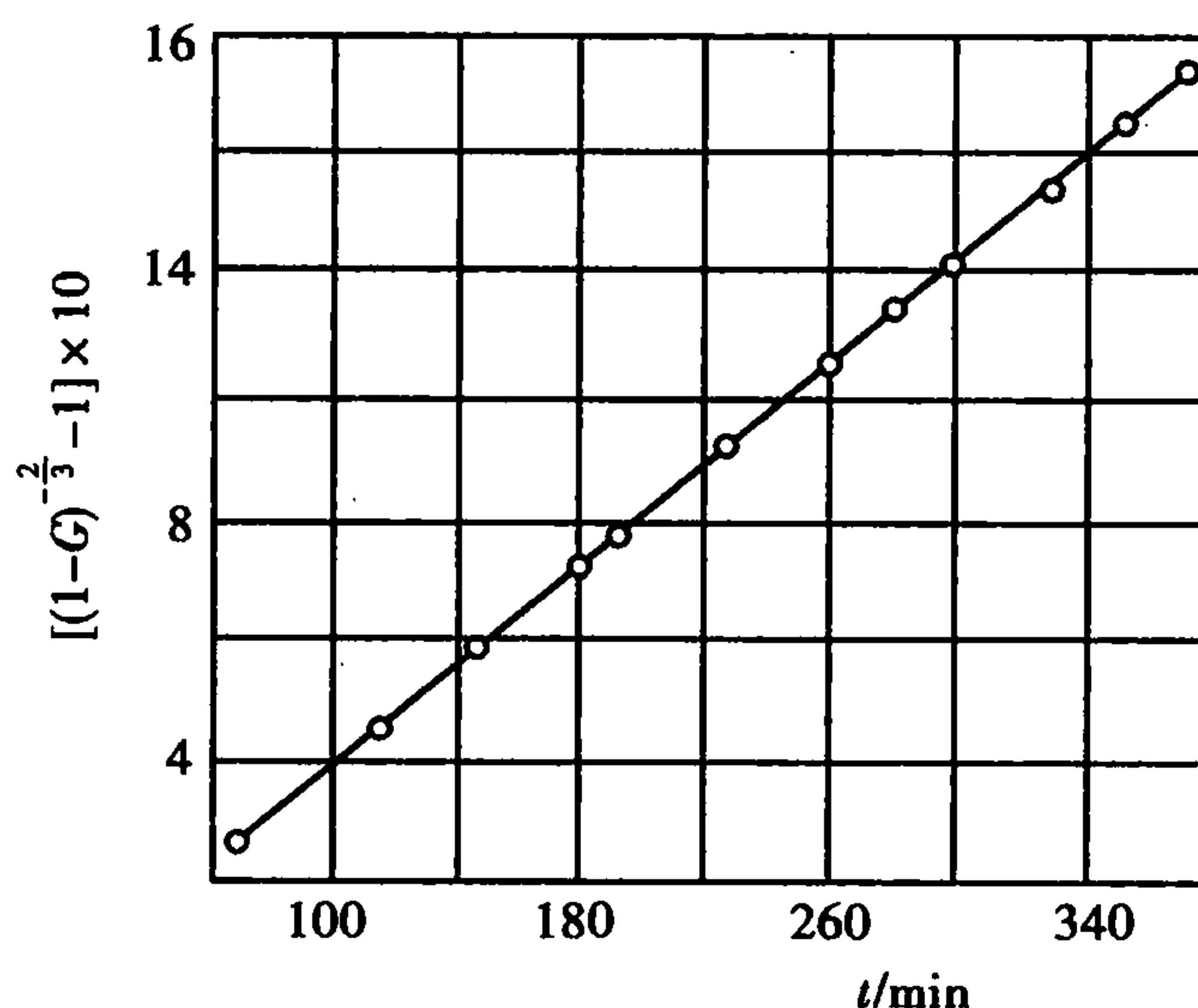


图 8.15 在  $\text{NaCl}$  参与下  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$   
反应动力学曲线 ( $T = 740^\circ\text{C}$ )

### 8.5.3 扩散动力学范围

固相反应一般都伴随着物质的迁移。由于在固相中的扩散速度通常较为缓慢, 因而在多数情况下, 扩散速度控制整个反应的速度往往很常见。根据反应截面的变化情况, 扩散控制的反应动力学方程也将不同。在众多的反应动力学方程式中, 基于平行板模型和球体模型所导出的杨德尔和金斯特林格方程具有一定的代表性。

#### (1) 杨德尔 (Jander) 方程

如图 8.16(a) 所示, 设反应物  $A$  和  $B$  以平板模式相互接触反应和扩散, 并形成厚度为  $x$  的产物  $AB$  层, 随后  $A$  质点通过  $AB$  层扩散到  $B$ - $AB$  界面继续反应。若界面化学反应速度远大于扩散速率, 则过程由扩散控制。经  $dt$  时间通过  $AB$  层单位截面的  $A$  质量为  $dm$ 。显然, 在反应过程中的任一时刻, 反应界面处  $A$  物质浓度为零。而界面  $A$ - $AB$  处  $A$  物质浓度为  $C_0$ 。由菲克第一定律得:

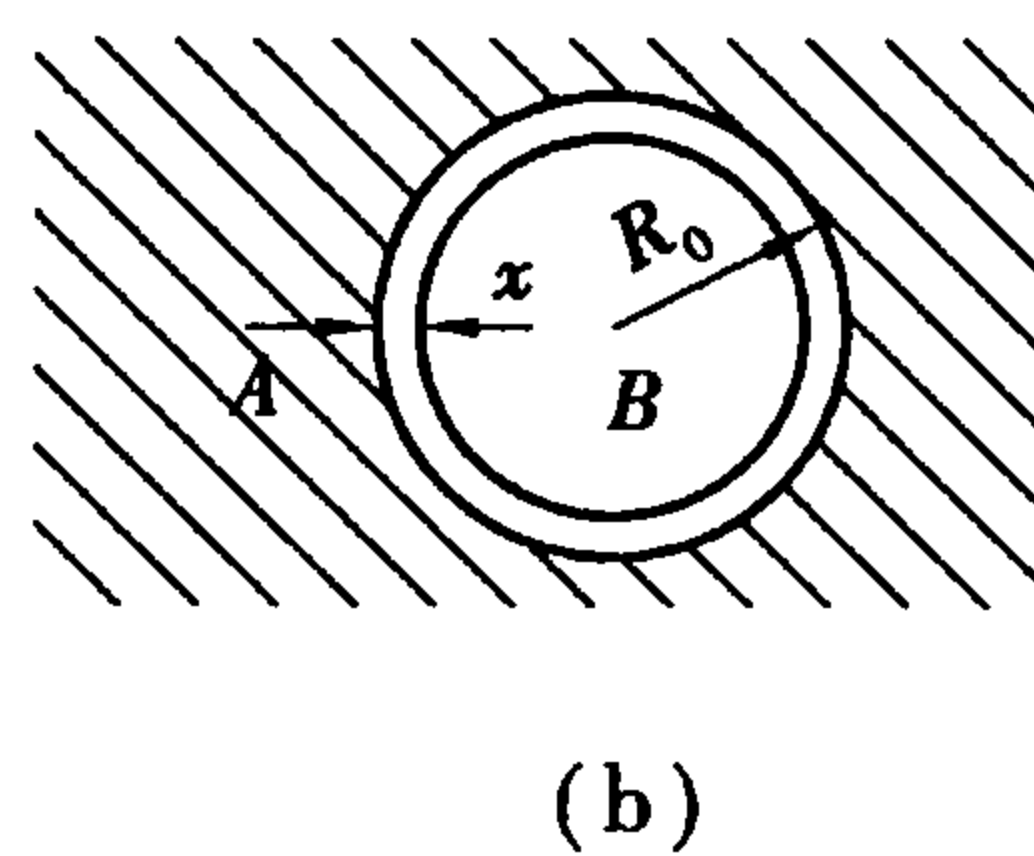
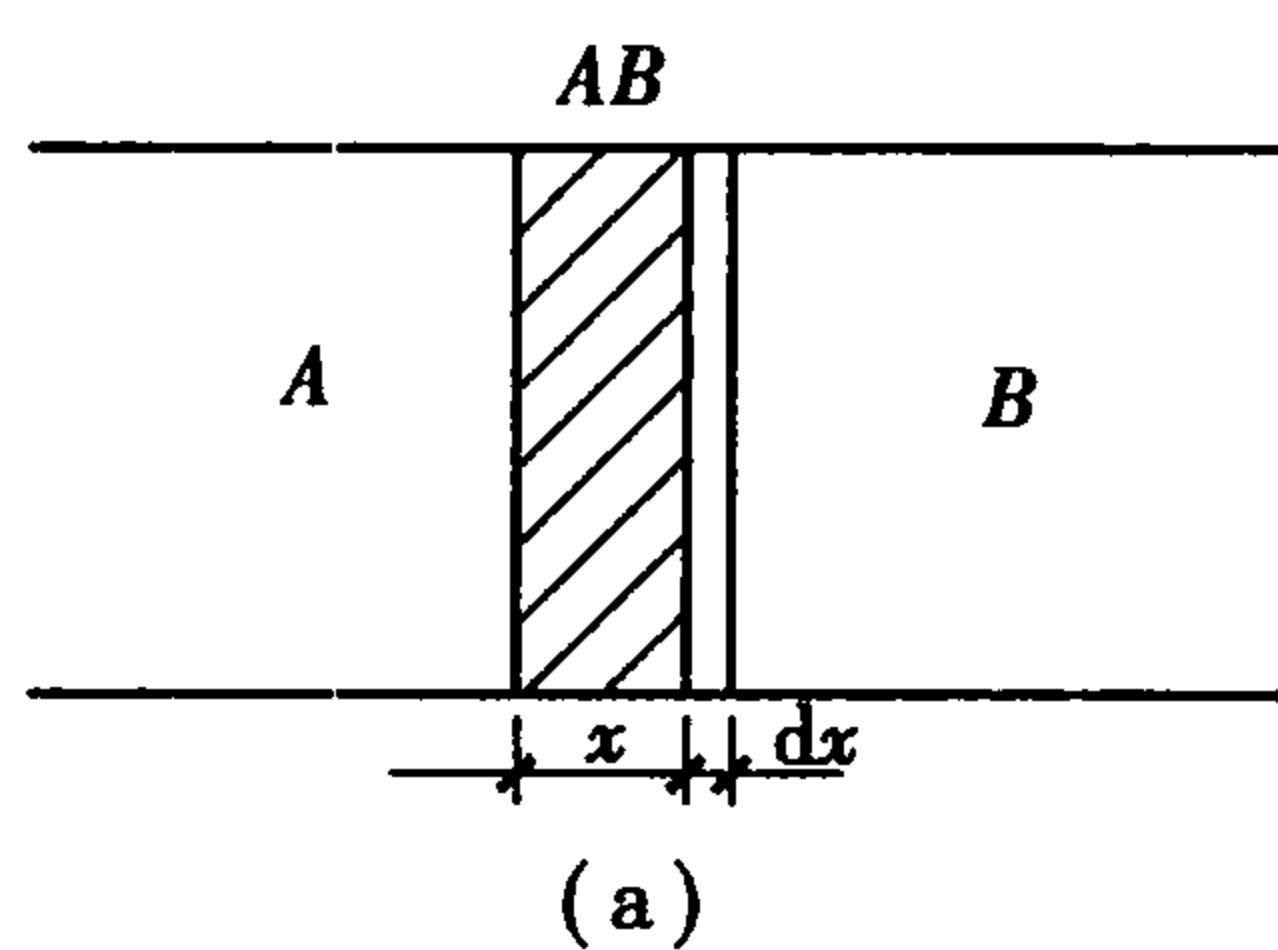


图 8.16 固相反应杨德尔模型

$$\frac{dm}{dt} = D \left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=x}$$

设反应产物  $AB$  密度为  $\rho$ , 分子量为  $\mu$ , 则  $dm = \frac{\rho dx}{\mu}$ ; 又考虑扩散属稳态扩散, 因此有

$$\left( \frac{dC}{dx} \right)_{x=x} = \frac{C_0}{x}$$

且

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\mu D C_0}{\rho x} \quad (8.47)$$

积分上式并考虑边界条件  $t=0; x=0$  得

$$x^2 = \frac{2\mu DC_0}{\rho} t = Kt \quad (8.48)$$

式(8.48)说明,反应物以平行板模式接触时,反应产物层厚度与时间的平方根成正比。式(8.48)也常称之为抛物线速度方程式。

考虑实际情况中,固相反应通常以粉状物料为原料。为此杨德尔假设:①反应物是半径为  $R_0$  的等径球粒。②反应物  $A$  是扩散相,即  $A$  成分总是包围着  $B$  的颗粒,而且  $A, B$  与产物是完全接触,反应自球面向中心进行如图 8.17(b)所示。于是由式(8.42)得

$$x = R_0 [1 - (1 - G)^{1/3}]$$

将上式代入式(8.48)得杨德尔方程积分式:

$$x^2 = R_0^2 [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = Kt \quad (8.49a)$$

或

$$F_J(G) = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = \frac{K}{R^2} t = K_J t \quad (8.49b)$$

对式(8.49b)微分得杨德尔方程微分式:

$$\frac{dG}{dt} = K_J \frac{(1 - G)^{2/3}}{1 - (1 - G)^{1/3}} \quad (8.50)$$

杨德尔方程较长时间以来一直作为一个较经典的固相反应动力学方程而被广泛地接受。但杨德尔方程在推导过程中,将圆球模型的转化率公式(8.42)代入平板模型的抛物线速度方程的积分式(8.48)中,这本身就限制了杨德尔方程只能用于反应初期,反应转化率较小(或  $x/R_0$  比值很小)的情况。因为此时反应截面  $F$  可近似地看成不变。

杨德尔方程在反应初期的正确性在许多固相反应的实例中都得到证实。图 8.17 和图 8.18 分别表示了反应  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$  和  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , 在不同温度下  $F_J(G) \sim t$  关系。显然温度的变化所引起直线斜率的变化完全由反应速率常数  $K_J$  变化所致。由此变化可求得反应的活化能:

$$\Delta G_R = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_J(T_2)}{K_J(T_1)} \quad (8.51)$$

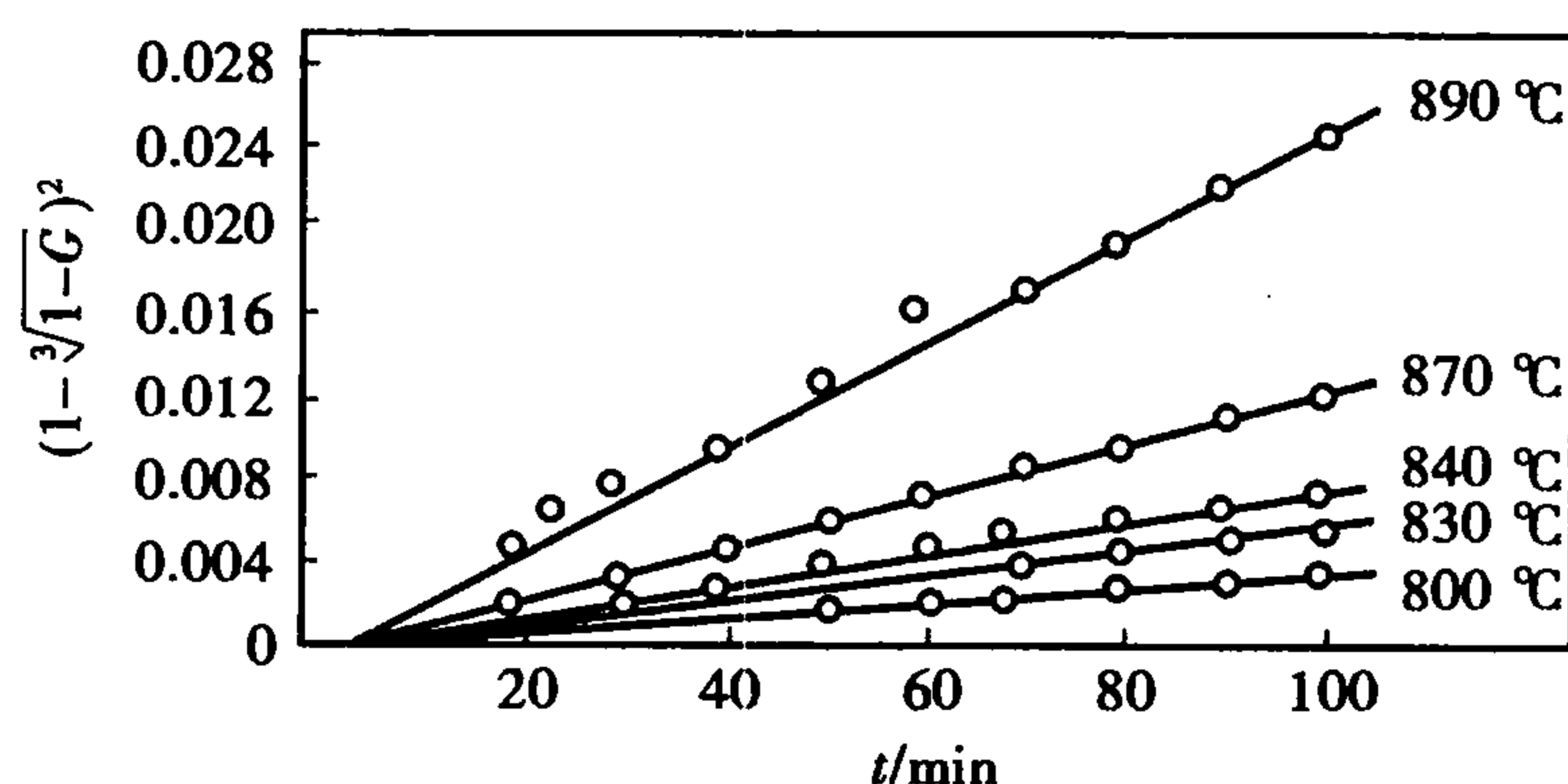


图 8.17 在不同温度下  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$  的反应(按杨德尔方程)

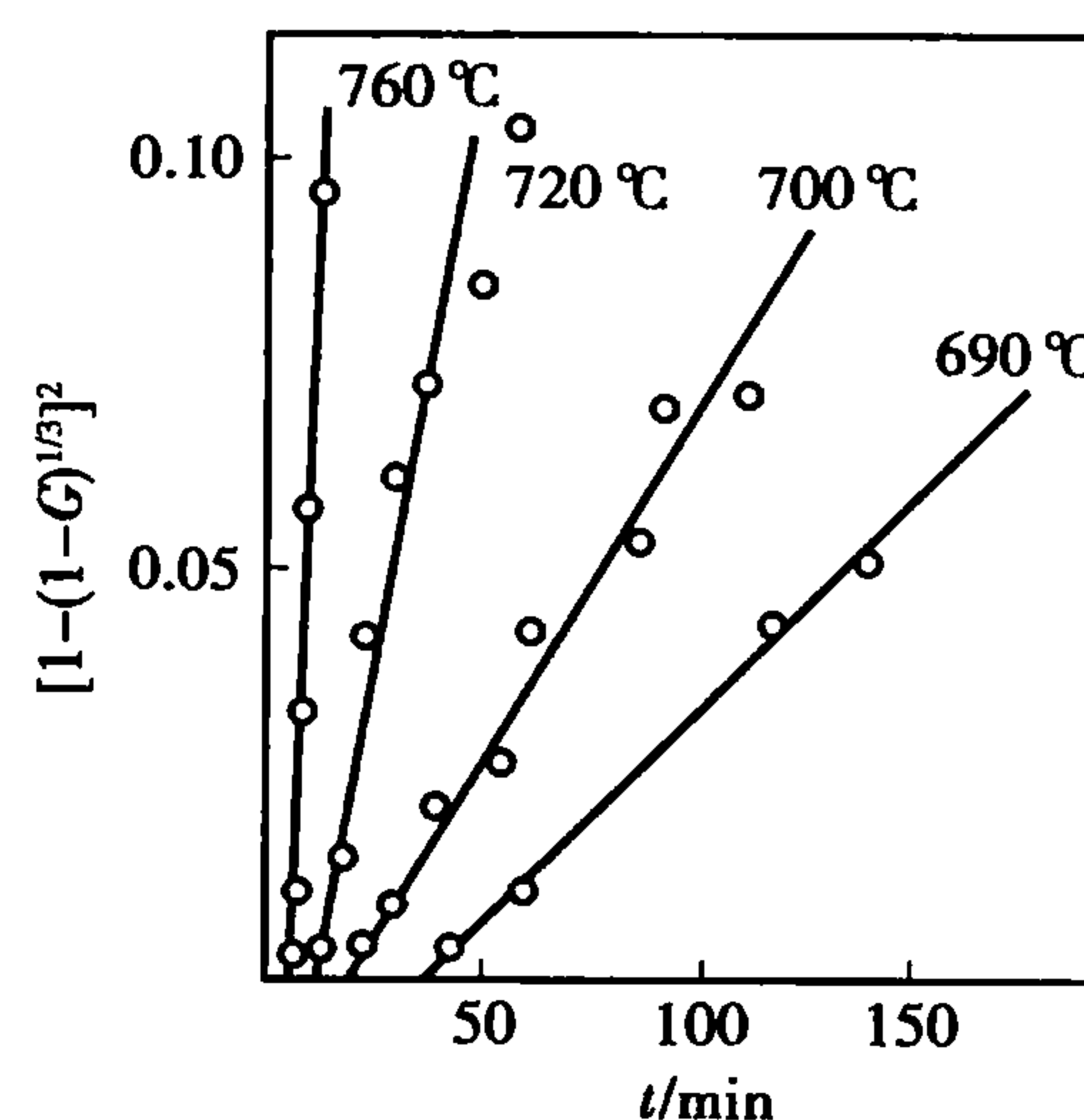


图 8.18  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的生成反应动力学



## (2) 金斯特林格方程

金斯特林格针对杨德尔方程只能适用于转化率不大的情况,采用了杨德尔的球状模形,但放弃了扩散截面不变的假设从而导出了更有普遍性的新动力学关系。

因此,金斯特林格提出了如图 8.19 所示的反应扩散模型。当反应物 A 和 B 混合均匀后,若 A 熔点低于 B, A 可以通过表面扩散或通过气相扩散而布满整个 B 的表面。在产物层 AB 生成之后,反应物 A 在产物层中扩散速率远大于 B,并且在整个反应过程中,反应生成物球壳外壁(即 A 界面)上,扩散相 A 浓度恒为  $C_0$ ,而生成物球壳内壁(即 B 界面)上,由于化学反应速率远大于扩散速率,扩散到 B 界面的反应物 A 可马上与 B 反应生成 AB,其扩散相 A 浓度恒为零,故整个反应速度完全由 A 在生成物球壳 AB 中的扩散速率所决定。设单位时间内通过  $4\pi r^2$  球面扩散入产物层 AB 中 A 的量为  $dm_A/dt$ ,由菲克第一定律得

$$dm_A/dt = D4\pi r^2 (\partial C/\partial r)_{r=R-x} = M_{(x)} \quad (8.52)$$

假设这是稳态扩散过程,故单位时间内将有相同数量的 A 扩散通过任一指定的  $r$  球面,其量为  $M(x)$ 。若反应生成物 AB 密度为  $\rho$ ,分子量为  $\mu$ ,AB 中 A 的分子数为  $n$ ,令  $\rho \cdot n / \mu = \varepsilon$ 。这时产物层  $4\pi r^2 \cdot dx$  体积中积聚 A 的量为

$$4\pi r^2 \cdot dx \cdot \varepsilon = D4\pi r^2 (\partial C/\partial r)_{r=R-x} dt$$

因此

$$dx/dt = \frac{D}{\varepsilon} (\partial C/\partial r)_{r=R-x} \quad (8.53)$$

由式(8.52)移项并积分可得

$$(\partial C/\partial r)_{r=R-x} = \frac{C_0 R (R-x)}{r^2 x} \quad (8.54)$$

式(8.54)代入式(8.53)令  $K_0 = D/\varepsilon \cdot C_0$  得

$$\frac{dx}{dt} = K_0 \frac{R}{x(R-x)} \quad (8.55a)$$

积分上式得

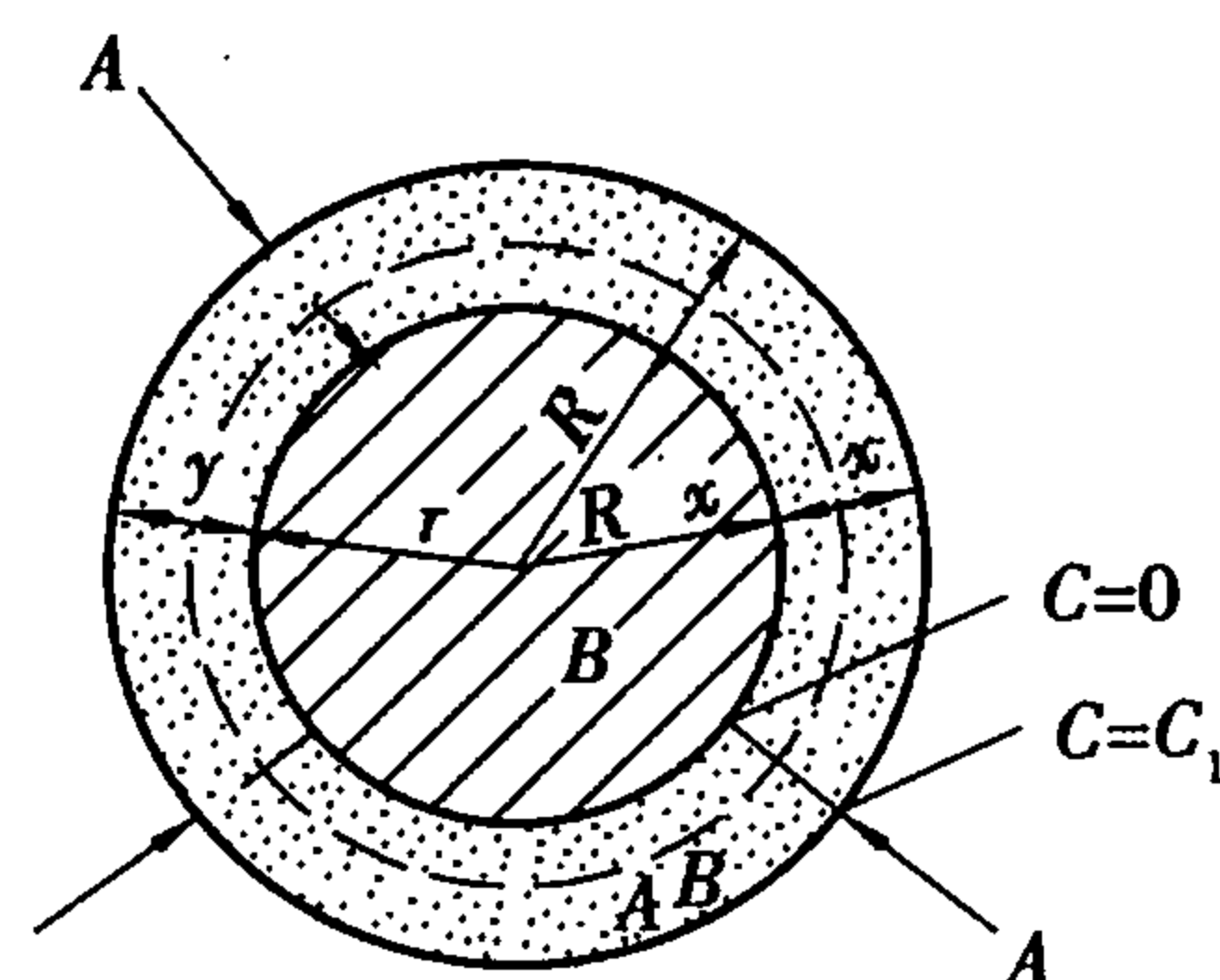
$$x^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{x}{R}\right) = 2K_0 t \quad (8.55b)$$

将球形颗粒转化率关系式(8.42)代入式(8.55)并整理,得出以转化率  $G$  表示的金斯特林格动力学方程的积分和微分式为

$$F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = \frac{2D\mu C_0}{R_0^2 \rho n} \cdot t = K_K t \quad (8.56)$$

$$\frac{dG}{dt} = K'_K \frac{(1-G)^{1/3}}{1 - (1-G)^{1/3}} \quad (8.57)$$

式中,  $K'_K = \frac{1}{3}K_K$ , 均称为金斯特林格动力方程速率常数。



C—在产物层中 A 的浓度;  
 $C_1$ —在 A-AB 界面上 A 的浓度;  
 $D$ —A 在 BA 中的扩散系数;  
 $r$ —在扩散方向上产物层中任意时刻的球面的半径

图 8.19 金斯特林格反应模型

许多实验研究表明,金斯特林格方程比杨德尔方程能适用于更大的反应程度。例如,碳酸钠与二氧化硅在 820 ℃ 下的固相反应,测定不同反应时间的二氧化硅转化率  $G$  得如表 8.5 的实验数据。根据金斯特林格方程拟合实验结果,在转化率从 0.246 变到 0.616 区间内, $F_K(G)$  关于  $t$  有相当好的线性关系,其速率常数  $K_K$  恒等于 1.83。但若以杨德尔方程处理实验结果, $F_J(G)$  与  $t$  线性很差, $K_K$  值从 1.81 偏离到 2.25。图8.20给出了这一结果实验图线。

表 8.5 二氧化硅-碳酸钠反应动力学数据( $R_0 = 0.036\text{ mm}, T = 820\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

时间/min	SiO <sub>2</sub> 转化率 $G$	$K_K \times 10^4$	$K_J \times 10^4$
41.5	0.245 8	1.83	1.81
49.0	0.266 6	1.83	1.96
77.0	0.328 0	1.83	2.00
99.5	0.368 5	1.83	2.02
168.0	0.464 0	1.83	2.10
193.0	0.492 0	1.83	2.12
222.0	0.519 6	1.83	2.14
263.5	0.560 0	1.83	2.18
296.0	0.587 6	1.83	2.20
312.0	0.601 0	1.83	2.24
332.0	0.615 6	1.83	2.25

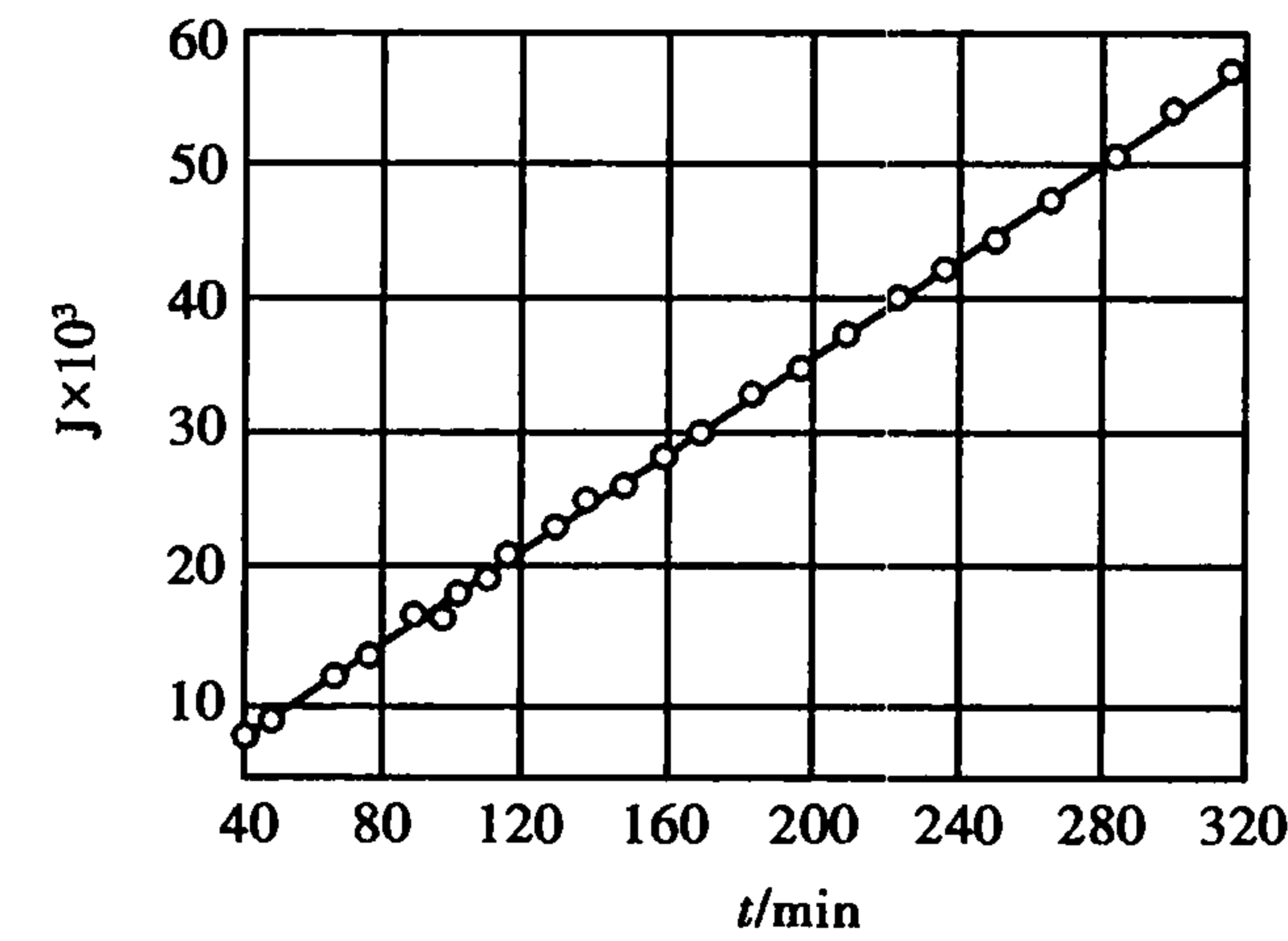


图 8.20 碳酸钠和二氧化硅的反应动力学  
[SiO<sub>2</sub>]:[Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] = 1  
 $r = 0.036\text{ mm}\quad T = 820\text{ }^{\circ}\text{C}$

此外,金斯特林格方程式有更好的普遍性,从其方程本身可以得到进一步的说明。

令  $\xi = \frac{x}{R}$ , 由式(8.55a)得

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{R_0}{x(R_0 - x)} = \frac{K}{R_0} \frac{1}{\xi(1 - \xi)} = \frac{K'}{\xi(1 - \xi)} \tag{8.58}$$

作  $\frac{1}{K'} \frac{dx}{dt} \sim \xi$  关系曲线,如图 8.21 所示,得产物层增

厚速率  $\frac{dx}{dt}$  随  $\xi$  变化规律。

当  $\xi$  很小即转化率很低时,  $\frac{dx}{dt} = K/x$ , 方程转为抛

物线速度方程。此时金斯特林格方程等价于杨德尔方程。随着  $\xi$  增大,  $\frac{dx}{dt}$  很快下降并经历一最小值( $\xi = 0.5$ )后逐渐上升。当  $\xi \rightarrow 1$  (或  $\xi \rightarrow 0$ ) 时,  $\frac{dx}{dt} \rightarrow \infty$ , 这说明在反应的初期或终期扩散速率极快,故而反应进入化学反应动力学范围,其速率由化学反应速率控制。

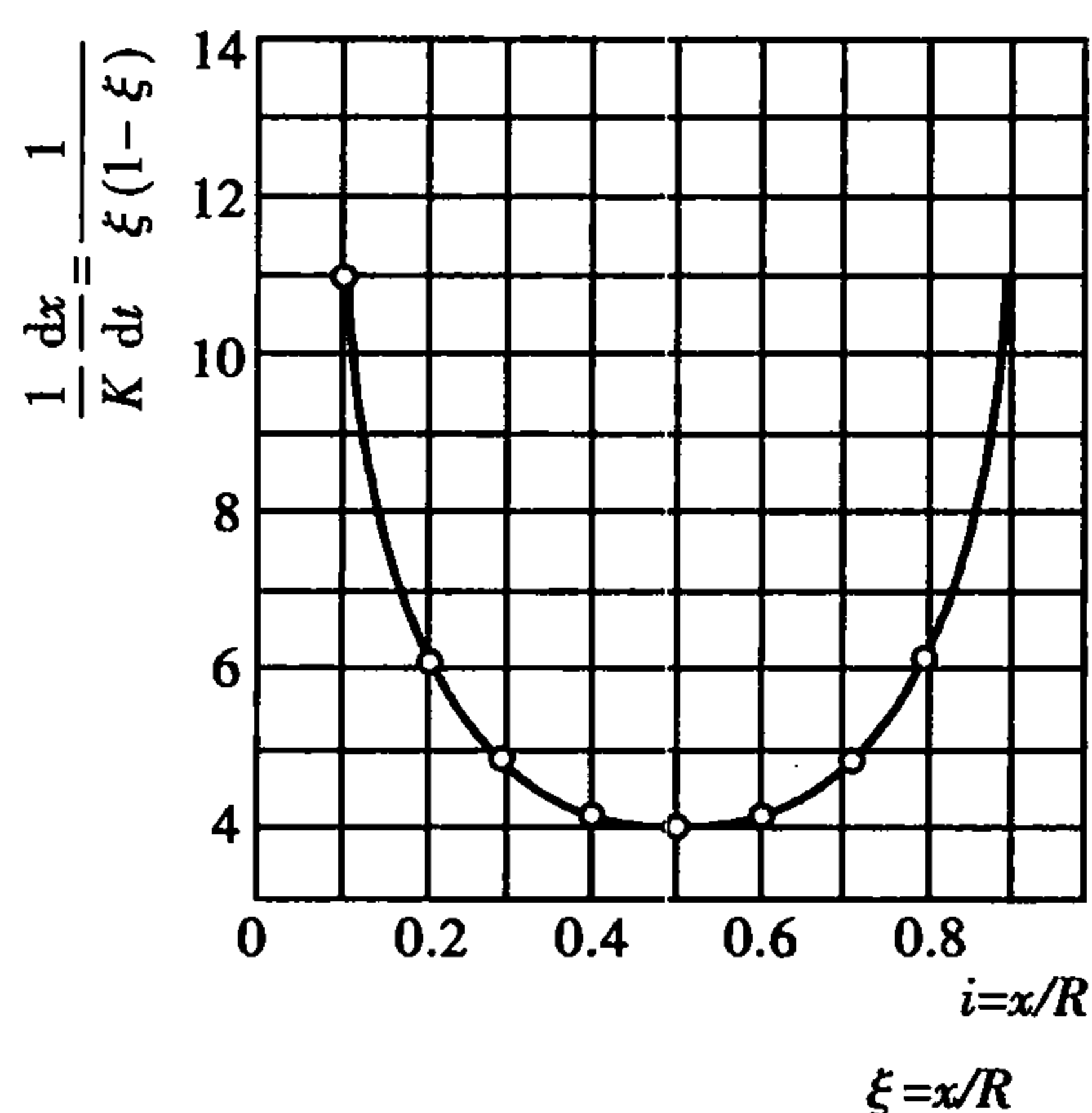
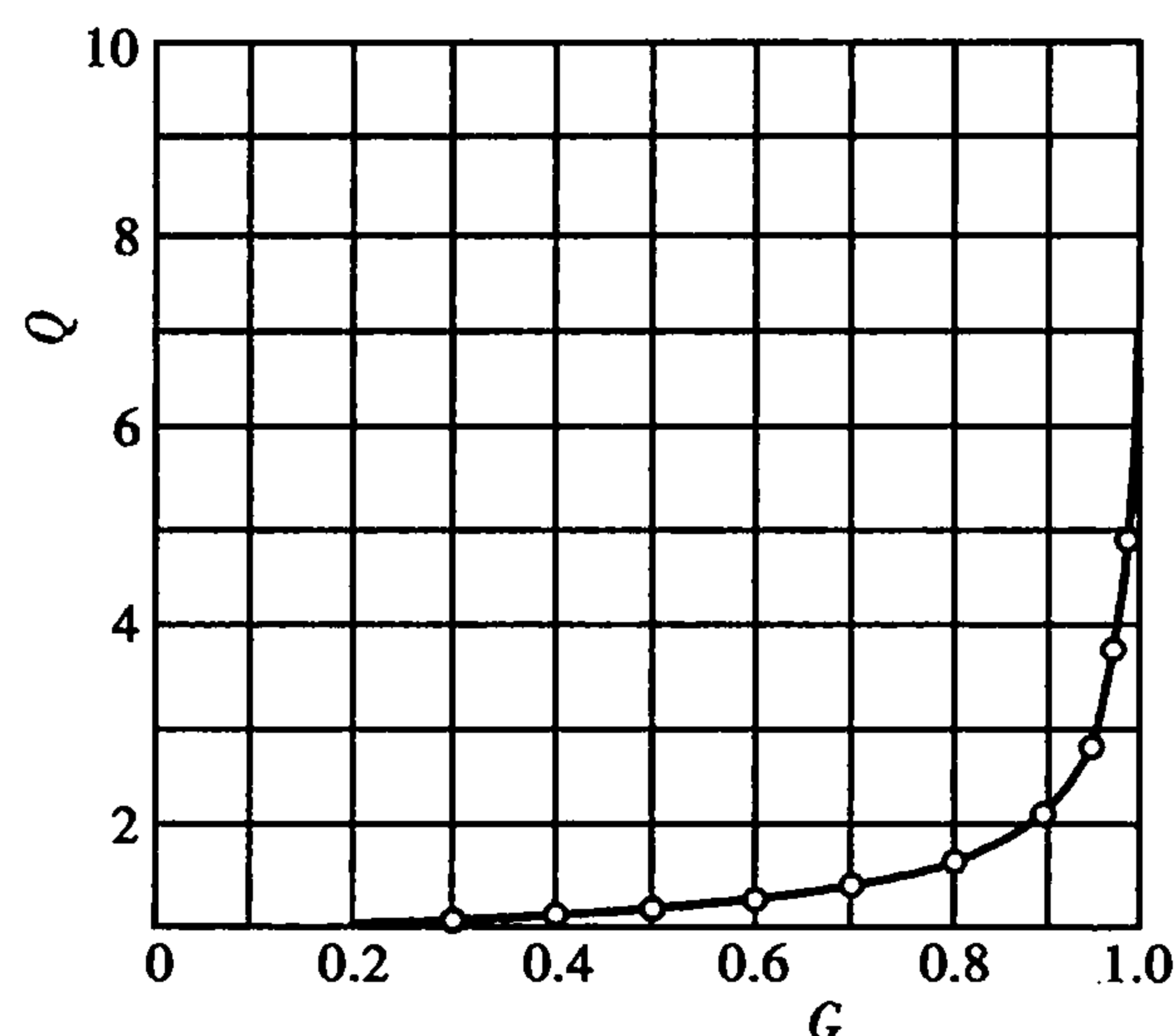
图 8.21 反应产物层增厚速率与  $\xi$  的关系

图 8.22 金斯特林格方程与杨德尔方程比较

比较式(8.49)和式(8.56)令  $Q = \left(\frac{dG}{dt}\right)_K / \left(\frac{dG}{dt}\right)_J$  得

$$Q = \frac{K_K(1-G)^{1/3}}{K_J(1-G)^{2/3}} = K(1-G)^{-1/3}$$

按上式作关于转化率  $G$  图线,如图 8.22 所示,当  $G$  值较小时,  $Q=1$ ,两方程一致。随着  $G$  逐渐增加,  $Q$  值不断增大,尤其到反应后期  $Q$  值随  $G$  陡然上升。两方程偏差越来越大。因此,如果说金斯特林格方程能够描述转化率很大情况下的固相反应,那么杨德尔方程只能在转化率较小时才适用。

然而,金斯特林格方程并不是对所有扩散控制的固相反应都能适用。由于杨德尔方程和金斯特林格方程均以稳定扩散为基本假设,它们之间所不同的仅在于其几何模型的差别。因此,不同的颗粒形状的反应物必然对应着不同形式的动力学方程。例如,对于半径为  $R$  的圆柱状颗粒,当反应物沿圆柱表面形成的产物层扩散的过程起控制作用时,其反应动力学过程符合按轴对称稳定扩散模式推得的动力学方程式:

$$F_0(G) = (1-G)\ln(1-G) + G = Kt \quad (8.59)$$

此外金斯特林格动力学方程中没有考虑反应物与生成物密度不同所带来的体积效应。由于反应物与生成物密度差异,扩散相  $A$  在生成物  $C$  中扩散路程并非  $R_0 \rightarrow r$ ,而是  $r_0 \rightarrow r$  (此处  $r_0 \neq R_0$ ,为未反应的  $B$  加上产物层厚的临时半径),并且  $|R_0 - r_0|$  随着反应进一步进行而增大。为此卡特

(Carter)对金斯特林格方程进行了修正,得卡特动力学方程式为

$$F_{ca}(G) = [1 + (Z-1)G]^{2/3} + (Z-1)(1-G)^{2/3} = Z + 2(1-Z)Kt \quad (8.60)$$

式中,  $Z$  为消耗单位体积  $B$  组分所生成产物  $C$  组分的体积。

卡特将该方程用于镍球氧化过程的动力学数据处理,发现一直进行到 100%,方程仍然与

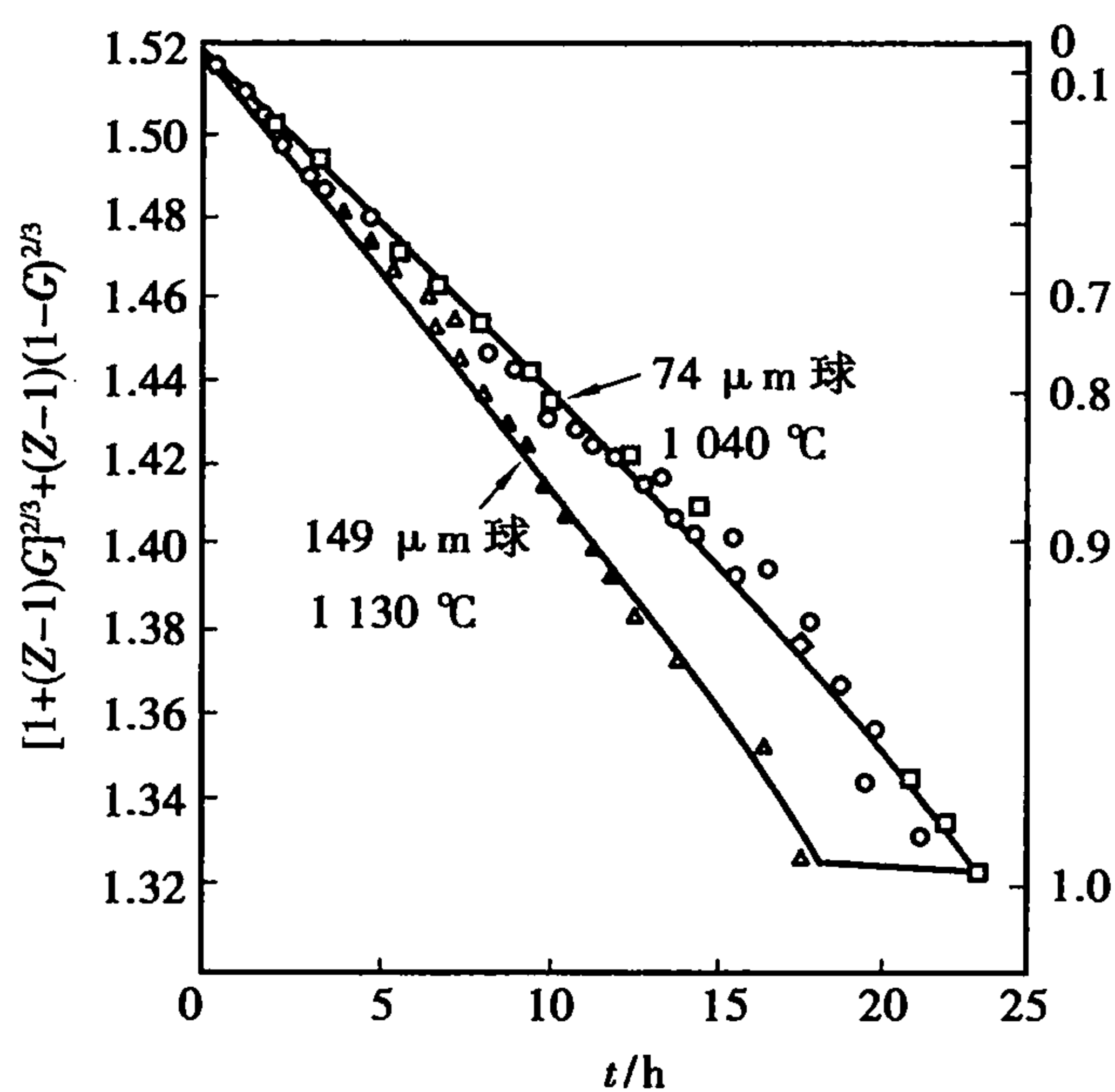


图 8.23 在空气中镍球氧化的  
 $[1 + (Z-1)G]^{2/3} + (Z-1)(1-G)^{2/3}$   
 对时间的关系

事实结果符合得很好。如图 8.23 所示。H. O. Schmalzyrieel 也在  $\text{ZnO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  实验中,证实卡特方程在反应度为 100% 时仍然有效。

## 8.6 影响固相反应的因素

### 8.6.1 内在因素

#### (1) 反应物化学组成与结构的影响

反应物化学组成与结构是影响固相反应的内因,是决定反应方向和反应速率的重要条件。从热力学角度看,在一定温度、压力条件下,反应可能进行的方向是自由能减少( $\Delta G < 0$ )的方向。而且  $\Delta G$  的负值越大,反应的热力学推动力也越大。从结构的观点看,反应物的结构状态、质点间的化学键性质以及各种缺陷的多寡都将对反应速率产生影响。事实表明,同组成反应物,其结晶状态、晶型由于其热历史的不同容易出现很大差别,从而影响到这种物质的反应活性。例如用氧化铝和氧化钴生成钴铝尖晶石( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ )的反应中,若分别采用轻烧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和在较高温度下死烧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  做原料,其反应速度可相差近 10 倍。研究表明轻烧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是由于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变,而大大提高了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的反应活性。即物质在相转变温度附近质点可动性显著增大。晶格松解、结构内部缺陷增多,故而反应和扩散能力增加。因此在生产实践中往往可利用多晶转变、热分解和脱水反应等过程引起的晶格活化效应来选择反应原料和设计反应工艺条件以达到高的生产效率。

另外,在同一反应系统中,固相反应速度还与各反应物间的比例有关,如果颗粒尺寸相同的 A 和 B 反应形成产物 AB,若改变 A 与 B 的比例就会影响到反应物表面积和反应截面积的大小,从而改变产物层的厚度和影响反应速率。

例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量,则反应物接触机会和反应截面就会增加,产物层变薄,相应的反应速度就会增加。

#### (2) 反应物颗粒尺寸及均匀性的影响

反应物颗粒尺寸对反应速率的影响,首先在杨德尔、金斯特林格动力学方程式中明显地得到反映。反应速率常数  $K$  值是反比于颗粒半径平方。因此,在其他条件不变的情况下反应速率受到颗粒尺寸大小的强烈影响。图 8.24 表示出不同颗粒尺寸对  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  在  $600^\circ\text{C}$  反应生成  $\text{CaMoO}_4$  的影响,比较曲线 1 和 2 可以看出颗粒尺寸的微小差别对反应速率有明显的影

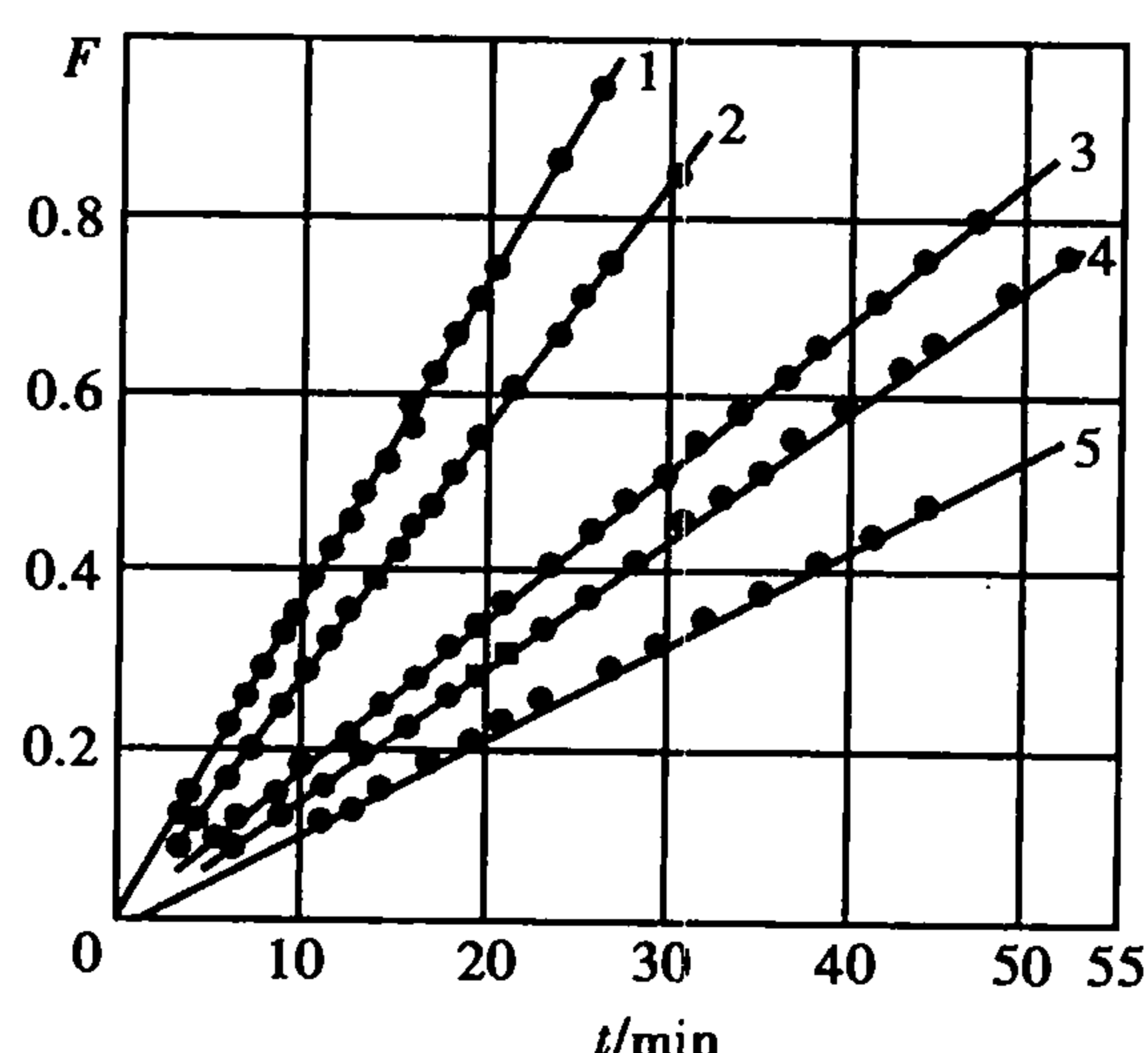


图 8.24 碳酸钙与氧化钼的反应动力学

$\text{MoO}_3 : \text{CaCO}_3 = 1 : 1, r_{\text{MoO}_3} = 0.036 \text{ mm};$

1 -  $r_{\text{CaCO}_3} = 0.13 \text{ mm}, T = 600^\circ\text{C};$

2 -  $r_{\text{CaCO}_3} = 0.135 \text{ mm}, T = 600^\circ\text{C};$

3 -  $r_{\text{CaCO}_3} = 0.13 \text{ mm}, T = 580^\circ\text{C};$

颗粒尺寸大小对反应速率影响的另一方面是通过改变反应界面和扩散截面以及改变颗粒表面结构等效应来完成的,颗粒尺寸越小,反应体系比表面积越大,反应界面和扩散截面也相应增加,因此反应速率增大。同时按威尔表面学说,随颗粒尺寸减小,键强分布曲线变平,弱键



比例增加,故而使反应和扩散能力增强。

此外,同一反应体系由于物料颗粒尺寸不同其反应机理也可能会发生变化,而属不同动力学范围控制。例如  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  反应,当取等分子比并在较高 ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下反应时,若颗粒  $\text{CaCO}_3$  大于  $\text{MoO}_3$  则反应由扩散控制,反应速率随  $\text{CaCO}_3$  颗粒度减少而加速,倘若  $\text{CaCO}_3$  颗粒尺寸减少到小于  $\text{MoO}_3$  并且体系中存在过量的  $\text{CaCO}_3$  时,则由于产物层变薄,扩散阻力减少,反应由  $\text{MoO}_3$  的升华过程所控制,并随  $\text{MoO}_3$  粒径减少而加强。图 8.25 展现了  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{MoO}_3$  反应受  $\text{MoO}_3$  升华所控制的动力学情况,其动力学规律符合由布特尼柯夫和金斯特林格推导的升华控制动力学方程:

$$F(G) = 1 - (1 - G)^{2/3} = Kt \quad (8.61)$$

最后应该指出,在实际生产中往往不可能控制均等的物料粒径。这时反应物料粒径的分布对反应速率的影响同样是重要的。理论分析表明由于物料颗粒大小以平方关系影响着反应速率,颗粒尺寸分布越是集中对反应速率越是有利。因此缩小颗粒尺寸分布范围,以避免少量较大尺寸的颗粒存在,而显著延缓反应进程,是生产工艺在减少颗粒尺寸的同时应注意的另一问题。

### 8.6.2 外在因素

#### (1) 反应温度的影响

温度是影响固相反应速度的重要外部条件之一。一般认为温度升高均有利于反应进行。这是由于温度升高,固体结构中质点热振动动能增大、反应能力和扩散能力均得到增强的原因所致。对于化学反应,其速率常数  $K = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$ , 式中  $\Delta G_R$  为化学反应活化能,  $A$  是与质

点活化机构相关的指前因子。对于扩散,其扩散系数  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 。因此无论是扩散控制或化学反应控制的固相反应,温度的升高都将提高扩散系数或反应速率常数。而且由于扩散活化能  $Q$  通常比反应活化能  $\Delta G_R$  小,而使温度的变化对化学反应影响远大于对扩散的影响。

#### (2) 压力与气氛的影响

压力是影响固相反应的另一外部因素。对于纯固相反应,压力的提高可显著地改善粉料颗粒之间的接触状态,如缩短颗粒之间的距离,增加接触面积等并提高固相反应速率。但对于有液相、气相参与的固相反应中,扩散过程主要不是通过固相粒子直接接触进行的。因此提高压力有时并不表现出积极作用,甚至会适得其反。例如黏土矿物脱水反应和伴有气相产物的热分解反应以及某些由升华控制的固相反应等等,增加压力会使反应速率下降,由表 8.6 所列数据可见随着水蒸气压的增高,高岭土的脱水温度和活化能明显提高,脱水速度降低。

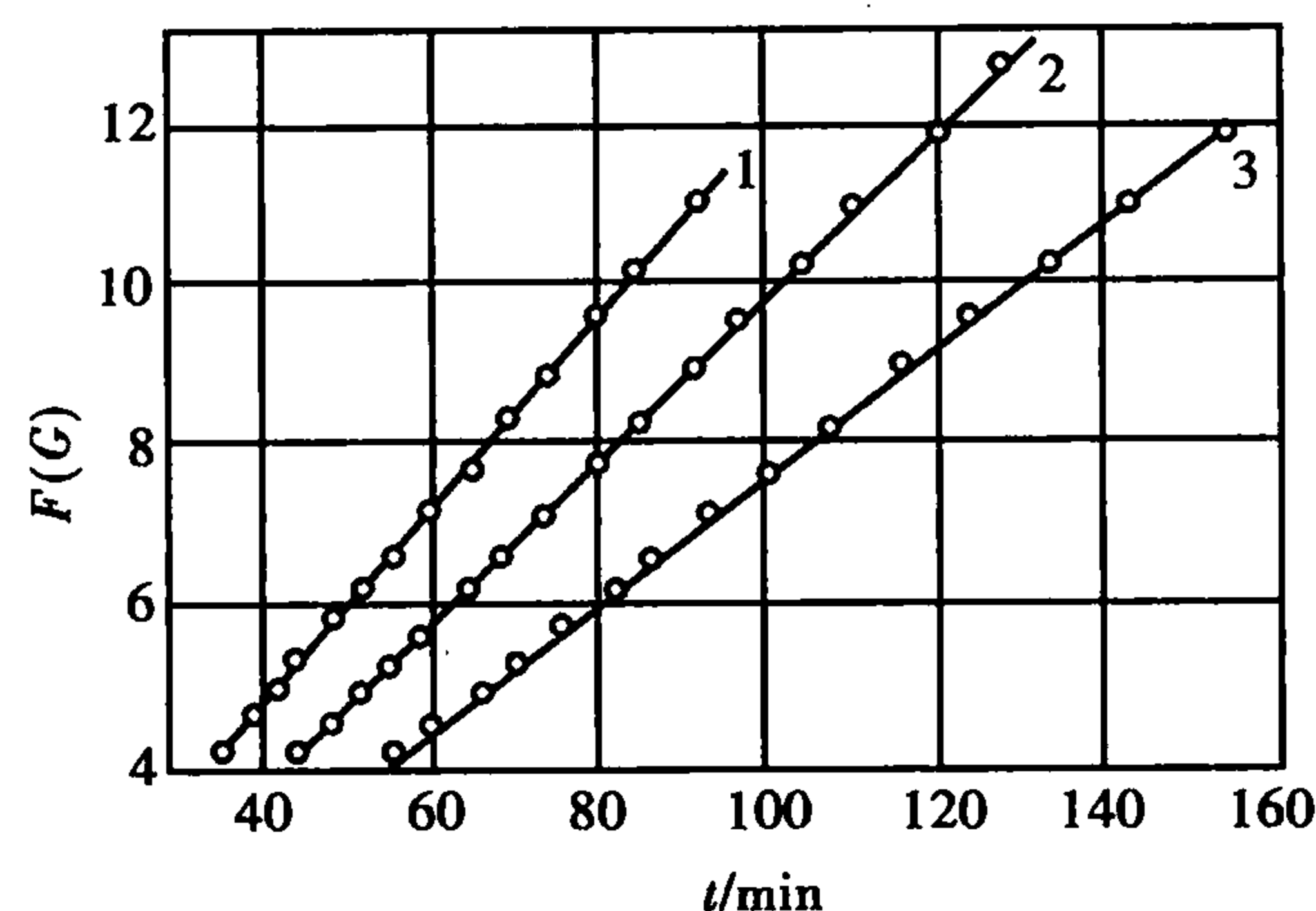


图 8.25 碳酸钙与氧化钼的反应动力学

$r_{\text{CaCO}_3} < 0.030\text{ mm}$ ,  $[\text{CaCO}_3] : [\text{MoO}_3] = 15$

( $T = 620\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\text{MoO}_3$  颗粒尺寸/mm;

1—0.052; 2—0.064; 3—0.119;

4—0.13; 5—0.153

表 8.6 不同水蒸气压力下高岭土的脱水活化能

水蒸气压 $P_{H_2O}/Pa$	温度 $T/^\circ C$	活化能 $\Delta G_R/(KJ \cdot mol^{-1})$
<0. 10	390 ~ 450	214
613	435 ~ 475	352
1 867	450 ~ 480	377
6 265	470 ~ 495	469

此外,气氛对固相反应也有重要影响。它可以通过改变固体吸附特性而影响表面反应活性。对于一系列能形成非化学计量的化合物 ZnO,CuO 等,气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度和扩散机构与速度。

(3)矿化剂及其他影响因素

在固相反应体系中加入少量非反应物物质或由于某些可能存在于原料中的杂质,则常会对反应产生特殊的作用(这些物质常被称为矿化剂,它们在反应过程中不与反应物或反应产物起化学反应,但它们以不同的方式和程度影响着反应的某些环节)。实验表明矿化剂可以产生如下作用:① 影响晶核的生成速率;② 影响结晶速率及晶格结构;③ 降低体系共熔点,改善液相性质等。例如在  $Na_2CO_3$  和  $Fe_2O_3$  反应体系加入 NaCl,可使反应转化率提高 0. 5 ~ 0. 6 倍之多。而且当颗粒尺寸越大,这种矿化效果越明显。又如在硅砖中加入 1% ~ 3% [ $Fe_2O_3 + Ca(OH)_2$ ]作为矿化剂,能使其大部分  $\alpha$ -石英不断熔解而同时不断析出  $\alpha$ -鳞石英,从而促使  $\alpha$ -石英向鳞石英的转化。关于矿化剂的一般矿化机理则是复杂多样的,可因反应体系的不同而完全不同,但可以认为矿化剂总是以某种方式参与到固相反应过程中去的。

以上从物理化学角度对影响固相反应速率的诸因素进行了分析讨论,但实际生产、科研过程中遇到的各种影响因素可能会更多更复杂。对于工业性的固相反应除了有物理化学因素外,还有工程方面的因素。尤其是硅酸盐材料,生产通常都要求高温条件,此时传热速率对反应进行的影响极为显著,因此从反应工程的角度考虑传质传热效率对固相反应的影响具有同样的重要性。例如把石英砂压成直径为 50 mm 的球,约以 8  $^\circ C/min$  的速度进行加热使之进行  $\beta \rightleftharpoons \alpha$  相变,约需 75 min 完成。而在同样加热速度下,用相同直径的石英单晶球做实验,则相变所需时间仅为 13 min。产生这种差异的原因除两者的传热系数不同外(单晶体约为 5. 23  $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ,而石英砂球约为 0. 58  $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ,还由于石英单晶是透辐射的。其传热方式不同于石英砂球。即不是传导机构连续传热而可以直接进行透射传热。因此相变反应不是在依序向球中心推进的界面上进行,而是在具有一定厚度范围内甚至在整个体积内同时进行,从而大大加速了相变反应的速度。

习 题 8

- 1. 名词解释。
  - (1)稳态扩散和非稳态扩散
  - (2)本征扩散和非本征扩散

(3) 自扩散和互扩散

(4) 空位机构和间隙机构

(5) 固相反应和矿化剂

2. 说明固相反应的特点。

3. 说明影响扩散的因素,影响固相反应的因素。

4. 已知 Al 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中扩散常数  $D_0 = 2.8 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ , 激活能  $477 \text{ kJ/mol}$ , 而 O(氧) 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的  $D_0 = 0.19 \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q = 636 \text{ kJ/mol}$  分别计算两者在  $2000 \text{ K}$  温度下的扩散系数  $D$ 。

5.  $\text{MgO}$  和  $\text{SiO}_2$  固相反应生成  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , 反应时什么离子是扩散离子? 请写出界面反应方程。

6.  $\text{MoO}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  反应时, 反应机理受到  $\text{CaCO}_3$  颗粒大小的影响。当  $\text{MoO}_3 : \text{CaCO}_3 = 1:1$ ,  $r_{\text{MoO}_3} = 0.036 \text{ mm}$ ,  $r_{\text{CaCO}_3} = 0.13 \text{ mm}$  时, 反应是扩散控制的; 当  $\text{MoO}_3 : \text{CaCO}_3 = 1:5$ ,  $r_{\text{CaCO}_3} < 0.03 \text{ mm}$  时, 反应是升华控制的, 试解释这种现象。

7. 钠钙硅酸盐玻璃中阳离子的扩散系数如图 8.13 所示, 试问:

(1) 为什么  $\text{Na}^+$  比  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  扩散得快?

(2)  $\text{Na}^+$  扩散曲线的非线性部分产生的原因是什么?

(3) 将玻璃淬火, 其曲线将如何变化?

(4)  $\text{Na}^+$  在液态玻璃中扩散的活化能约为多少?

8. 试比较抛物线方程、杨德方程、金斯特林格方程的优缺点及其适用条件。

9. 粒径为  $1 \mu\text{m}$  的球状  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 由过量的  $\text{MgO}$  微粒包围, 观察尖晶石的形成, 在恒定温度下, 第一小时有 20% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  起反应, 计算完全反应的时间。(1) 用杨德方程; (2) 用金斯特林格方程计算。

10. 由  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  (分子比 2:1) 形成  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。反应在  $1440 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1500 \text{ }^\circ\text{C}$  的活化能  $E = 547.58 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  时反应速度常数  $K = 2.29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

求: (1)  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$  时反应的半衰期。(2)  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  时反应速度常数。

11. 非化学计量化合物  $\text{TiO}_{2-x}$ , 其晶格缺陷属于负离子缺位而使金属离子过剩的类型, 分别说明氧分压和温度与晶格中空位浓度的数学关系; 并画出晶体密度随氧分压和温度而改变的示意图。

12. 设体积扩散与晶界扩散活化能间关系为  $Q_{gb} = Q_v/2$  ( $Q_{gb}$ ,  $Q_v$  分别为晶界扩散与体积扩散活化能), 试画出  $\ln D \sim 1/T$  曲线, 并分析在哪个温度范围内, 晶界扩散超过体积扩散?

# 第 9 章

## 相 变

在一定条件下,物质将以一种与外界条件相适应的聚集状态或结构形式存在,这种形式就是相。

相变在无机材料中十分重要,例如陶瓷、耐火材料的烧成和重结晶,或引入矿化剂控制其晶型转化;玻璃中防止失透或控制结晶来制造各种微晶玻璃;单晶、多晶和晶须中采用的液相或气相外延生长;瓷釉、搪瓷和各种复合材料的熔融、析晶;新型铁电材料中由自发极化产生的压电、热释电、电光效应等。相变过程中涉及的基本理论对获得特定性能的材料和制定合理的工艺过程是极为重要的。

### 9.1 相变的分类

相变种类和方式很多,特征各异,很难将其归类。通常可以根据物态变化、热力学特征、动力学特征、结构变化和相变机理等特点进行分类。

#### 9.1.1 按物态变化分类

相变按物态变化可分为狭义相变和广义相变。从狭义上讲,相变仅限于同组成的两相之间的结构变化,即相变前后相的化学组成不变,相变仅是物理过程,不涉及化学反应。例如单元系统中的晶型转变  $A(\text{结构 } \alpha) \leftrightarrow A(\text{结构 } \beta)$ ;从广义上讲,相变应包括过程前后相组成发生变化的情况,包括多组分系统的反应。类型很多,例如  $S \leftrightarrow L, L \leftrightarrow G, S \leftrightarrow G$  ( $S, L, G$  分别表示固相、液相和气相)。在二组分或多组分系统中的反应,如  $A[\text{结构 } X] \rightarrow B[\text{结构 } Y] + C[\text{结构 } Z]$ ,以及亚稳分相等过程,通常也都归之于相变。

#### 9.1.2 按热力学分类

从热力学观点看,当外界条件(包括温度、压力等因素)发生变化时,系统向自由能减小的方向进行。两相能够共存的条件是化学位相等,此时的温度和压力分别称为临界温度和临界压力。根据温度和压力对自由能的偏导函数在相变点的数学特征——连续或非连续,将相变分为一级相变、二级相变或更高级的相变。 $n$  级相变被定义为,在相变点系统的化学势的第



$(n-1)$ 阶导数保持连续,而其 $n$ 阶导数不连续。

一级相变的特点是,体系由一相变为另一相时,两平衡相的化学势相等但化学势的一阶偏微分(一级导数)不相等,即:

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P; \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T$$

由于 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S$ ,  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$ ,所以一级相变发生时,熵和体积的变化是不连续的,即相变时有相变潜热,并伴随有体积改变,如图9.1所示。晶体的熔化、升华;液体的凝固、气化;气体的凝聚以及晶体中的大多数晶型转变都属于一级相变。

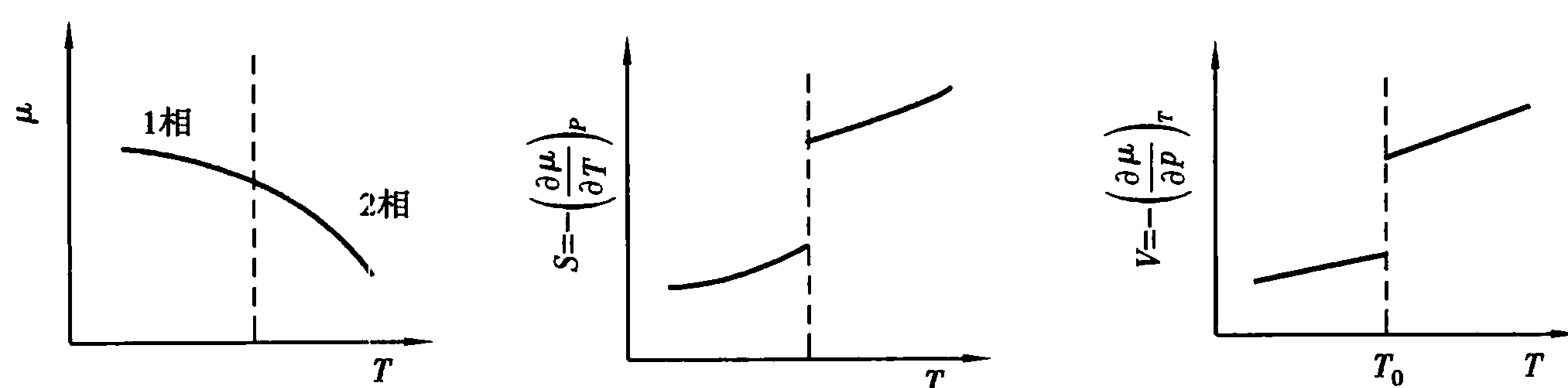


图9.1 一级相变时两相的自由能、熵及体积的变化

二级相变的特点是,相变时两平衡相的化学势相等,化学势的一阶偏微分也相等,但二阶偏微分不相等,即

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P; \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}\right)_P \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}\right)_P; \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2}\right)_T; \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial P}\right)$$

由热力学可知, $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = C_P$ 为等压热容; $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = K$ 为压缩系数; $\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial P}\right) = \alpha$ 为膨胀系数。因此二级相变时,两相的化学势、熵和体积相等,但热容、压缩系数和膨胀系数不相等,即无相变潜热,无体积的突变,只有热容、压缩系数和膨胀系数的不连续变化,如图9.2所示。由于这类相变中热容随温度的变化在相变温度 $T_0$ 时趋于无穷大,因此可根据 $C_P$ - $T$ 曲线具有 $\lambda$ 形状而称二级相变为 $\lambda$ 相变,其相变点可称 $\lambda$ 点或居里点。

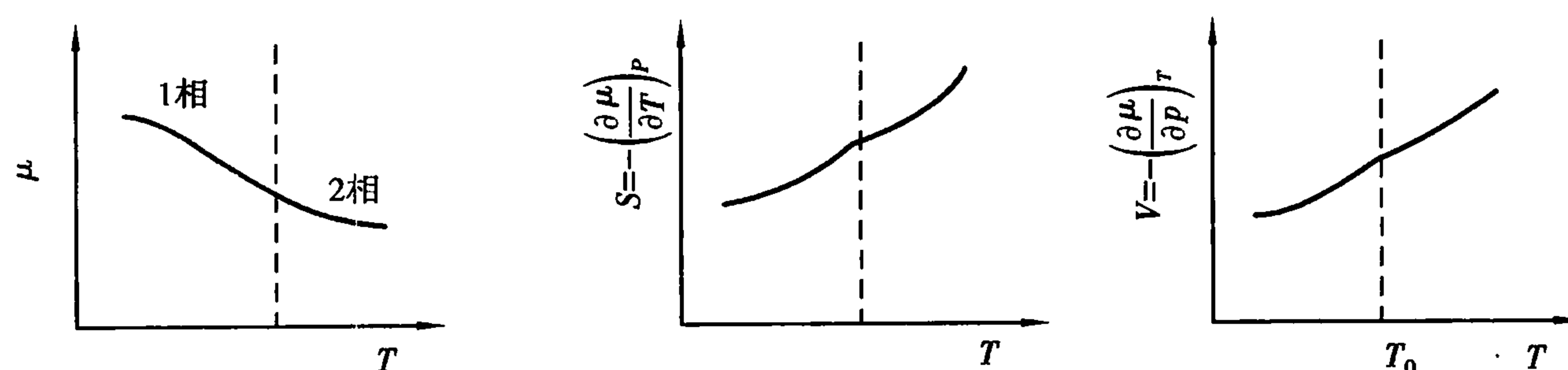


图9.2 二级相变时两相的自由能、熵及体积的变化

一般合金的有序-无序转变、铁磁体-顺磁体转变、超导态转变等属于二级相变。无机材料中的液相-玻璃态转变可近似认为二级相变。

9.1.3 按结构变化分类

按发生相变时结构的变化及转变速度快慢,可以将相变分为重构型相变、位移型相变和有序-无序型相变。重构型相变中,相变前后发生大量的旧化学键被破坏和新键的形成,新相和母相在晶体学上没有明确的位向关系,相变过程需要的能量高、速度慢。位移型相变过程不涉及化学键的破坏,只是原子间键长、键角发生变化,新相和母相之间存在明显的晶体学位向关系,相变过程需要的能量低、速度快。有序-无序相变在结构上往往涉及多组元固溶体中两种或多种原子在晶格点阵上排列的有序化。

9.1.4 按相变机理分类

Gibbs(吉布斯)将相变过程分为两种不同方式:一种是由组成波动程度大、但空间范围小的浓度起伏开始发生相变并形成新相核心,称为成核-长大型相变;另一种由组成波动程度小、空间范围广的浓度起伏连续地长大形成新相,称为连续型相变,如 Spinodal 分解。

9.1.5 按质点迁移特征分类

根据相变过程中质点运动的情况,可以将相变分为扩散型相变和无扩散型相变。  
扩散型相变的特点是在相变过程中,存在着原子(或离子)的扩散运动。扩散型相变是通过热激活原子运动而产生的,要求温度足够高,原子活动能力足够强。如晶型转变、熔体中析晶、气-固、液-固相变和有序-无序转变都属于扩散型相变。  
无扩散型相变则在相变过程中不存在原子(或离子)的扩散运动。无扩散型相变的特点是相变中原子不发生扩散,原子作有规则的近程迁移,以使点阵改组;相变中参加转变的原子运动是协调一致的,相邻原子的相互位置不变,因此也被称为“协同性”转变。如在低温下进行的纯金属同素异构转变以及一些合金中的马氏体转变等。

9.2 液-固相变

9.2.1 相变过程的不平衡态与亚稳区

从热力学平衡的观点来看,任何物体在升温或降温过程中达到其相转变温度时,则会发生相变而形成新相,只要温度维持在该转变温度,物系中两相平衡共存。但实际上,当温度到达相变温度时,系统并不会自发产生相变,也不会有新相生成,而要冷却或者过热到比相变温度更低或者更高的某一温度,相变才能真正发生。  
以水凝固成冰为例,在热力学上,水-冰平衡温度是 0℃,但实际观察到的水凝固成冰的温度要略微低于 0℃。如图 9.3 所示,我们把这种理论上应该发生相变而实际上不能发生相变的区域,称为亚稳区。在亚稳区内,母相从热力学上不应存在而实际上仍能存在,这种物质状态称为亚稳态。在亚稳区内,新相是不能生成的。其原因是当新相形成时,它是以一个微小液滴或者微小固体颗粒出现,一旦新相出现,便会增加新相与母相之间的界面能;另外,新相粒径很小,其饱和蒸汽压和溶解度远远高于平面状态的蒸汽压和溶解度,在相平衡温度下,这些微

粒还未达到饱和而重新蒸发或溶解。

由此得出:①亚稳区具有不平衡状态的特征,是物相在理论上不能稳定存在,而实际上却能稳定存在的区域;②在亚稳区内,物系不能自发产生新相,要产生新相,必然要越过亚稳区,这就是需要过冷却或者过热的原因;③在亚稳区内虽然不能自发产生新相,但是当有外来杂质存在时,或在外界影响下,也有可能在亚稳区内形成新相,此时亚稳区缩小。

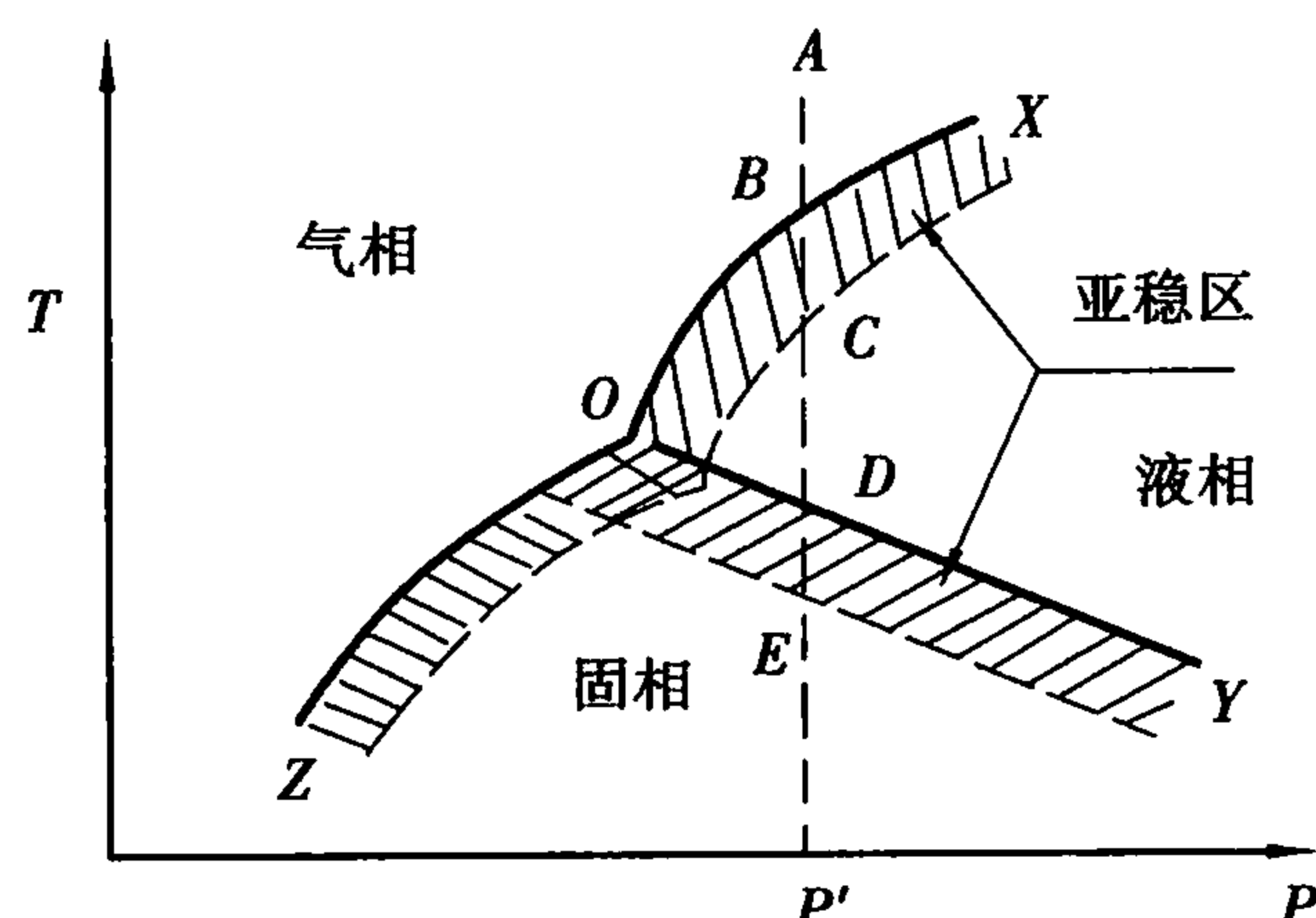


图 9.3 单元系统相变过程图

### 9.2.2 相变过程热力学

相变过程热力学主要是推导相变过程的推动力,或者说针对不同的相变过程的具体推动力条件。根据热力学理论,相变过程前后自由能的差值是相变过程的推动力。

$$\Delta G_{T,P} \begin{cases} = 0 & \text{过程达到平衡} \\ < 0 & \text{过程自发进行} \end{cases} \quad (9.1)$$

根据这个热力学条件,可以推导不同情况下的具体条件。

#### (1) 相变过程的温度条件

由热力学可知,对于任何物系在等压条件下,随着温度变化,体系自由能变化表达为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9.2)$$

在平衡条件下,  $\Delta G = 0$ , 则有

$$\begin{aligned} \Delta H - T_0\Delta S &= 0 \\ \Delta S &= \frac{\Delta H}{T_0} \end{aligned} \quad (9.3)$$

式中,  $T_0$  为相变的平衡温度,  $\Delta H$  为相变潜热,  $\Delta S$  为相变熵。

在  $T_0$  附近的某个温度的不平衡条件下,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0$$

假设在  $T_0$  附近的这个温度范围内,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  不随温度而变化, 则有

$$\Delta G = \Delta H - T\frac{\Delta H}{T_0} = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} \quad (9.4)$$

相变过程自发进行时, 必须有  $\Delta G < 0$ , 所以

$$\Delta H \frac{\Delta T}{T_0} < 0 \quad (9.5)$$

因此,若相变过程是放热过程(如凝聚、析晶等),则  $\Delta H < 0$ ,为使  $\Delta G < 0$ ,则必须有  $\Delta T > 0$ ,即  $T_0 - T > 0$ ,  $T < T_0$ 。表明该过程系统必须“过冷却”,即系统实际温度比理论相变温度要低,才能使相变过程自发进行。若相变过程是吸热过程(如蒸发、熔融等),则  $\Delta H > 0$ ,为使  $\Delta G < 0$ ,则必须有  $\Delta T < 0$ ,即  $T_0 - T < 0$ ,  $T > T_0$ 。表明该过程系统必须“过热”,即系统实际温度比理论相变温度要高,才能使相变过程自发进行。

由此可以得出结论:从相变过程的热效应出发,相变驱动力可以表示为过冷度或者过热度,即相平衡理论温度与系统实际温度之差即为该相变过程的推动力。

### (2) 相变过程的压力条件

从热力学可知,对于气-固或气-液体系,在恒温可逆不做有用功时,有

$$dG = VdP \quad (9.6)$$

对理想气体而言

$$\Delta G = \int VdP = \int \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (9.7)$$

当过饱和蒸气压为  $P$  的气相凝聚成液相或者固相(平衡蒸气压为  $P_0$ )时,有

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (9.8)$$

要使相变能自发进行,必须  $\Delta G < 0$ ,即  $P > P_0$ ,  $P - P_0 > 0$ ,也就是要使凝聚相变自发进行,系统的饱和蒸气压应大于平衡蒸气压,这种过饱和蒸气压差  $P - P_0$  即为凝聚相变过程的推动力。

### (3) 相变过程的浓度条件

对于溶液中析出固体的相变而言,用浓度  $c$  代替蒸气压  $P$ ,根据上述推导可以得

$$\Delta G = RT \ln \frac{c_0}{c} \quad (9.9)$$

若是电解质溶液还要考虑电离度  $a$ ,上式改写为

$$\Delta G = aRT \ln \frac{c_0}{c} = aRT \ln \left( 1 + \frac{\Delta c}{c} \right) \approx aRT \frac{\Delta c}{c} \quad (9.10)$$

式中,  $c_0$  为饱和溶液浓度,  $c$  为过饱和溶液浓度。

为使相变过程自发进行,应使  $\Delta G < 0$ ,因为上式中  $a, R, T, c$  都为正值,要满足这一条件,必须  $\Delta c < 0$ ,即  $c > c_0$ ,即溶液要有过饱和浓度,它们之间的差值  $c - c_0$  为这一相变过程的推动力。

综上所述,各类相变根据具体的过程不同,其相变推动力或者表现为过冷度,或者表现为过饱和浓度,或者表现为过饱和蒸气压,相变时系统的实际温度、浓度、压力与相平衡时的平衡温度、浓度、压力之差即为相变过程推动力。

### 9.2.3 晶核形成条件

均匀单相且处于稳定条件下的熔体或溶液,进入过冷却或过饱和状态时,系统就具有结晶的趋向,但此时所形成的新相的晶胚十分微小,其溶解度很大,很容易溶入母相溶液(熔体)中,只有当新相的晶核形成足够大时,它才不会消失而继续长大形成新相。因此要形成结晶,需要经历两个过程:一是形成晶核(成核过程),一是晶核长大(生长过程)。下面来考察能够形成新相的最小晶核尺寸。

处于过冷状态的液体或熔体,由于热运动引起组成和结构的种种变化,起伏形成后部分微粒从高自由能转变为低自由能而形成新相(例如析晶),此过程的自由能由  $\Delta G_1$  表示,为负值。同时,新相和母相之间形成新的界面,为此需要做功,造成系统的自由能增加,此过程的自由能由  $\Delta G_2$  表示,为正值,即界面能。整个系统自由能变化为这两项之代数和:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad (9.11)$$

当起伏很小时,形成微粒尺寸太小,新相界面面积对体积的比例大,界面能增加一项很大,



使系统的自由能增加。新相的饱和蒸气压和溶解度都很大,会蒸发或溶解而消失于母相中。这种较小的不能稳定长大成新相的晶核称为晶胚。但是,热起伏总是遵循波尔兹曼分布,总有某个局部区域起伏较大,形成新相的尺寸较大,界面对体积的比例减小。此时  $\Delta G_1$  的降低可能超过  $\Delta G_2$  的增加,从而使体系自由能变化为负值,对于这样一种新相成核从能量角度看是有利的,能够自发进行,这一部分起伏就有可能稳定成长出新相。这种能稳定成长的新相晶核称为临界晶核。尺寸小于临界晶核的就是晶胚。因此,要在液体中析出晶体,首先必须通过热起伏等途径产生临界晶核,然后临界晶核进一步长大。

假设在恒温恒压条件下,成核过程中不考虑应变能,系统能量变化只有  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$  两项,并且假设形成的新相为球状,那么系统自由能的变化为

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = V\Delta G_v + A\gamma = \frac{4}{3}\pi r^3 n\Delta G_v + 4\pi r^2 n\gamma \quad (9.12)$$

式中,  $V$  为新相的体积,  $\Delta G_v$  为单位体积中母相和新相之间的自由能差 ( $G_{\text{液}} - G_{\text{固}}$ ),  $A$  为新相总表面积,  $\gamma$  为新相-母相间的界面能(假设没有方向性),  $r$  为球形晶核半径,  $n$  为单位体积中半径为  $r$  的晶核的数目。

将式(9.4)代入式(9.12),得

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 n\Delta H \frac{\Delta T}{T_0} + 4\pi r^2 n\gamma \quad (9.13)$$

上式表明了  $\Delta G$  随晶核半径  $r$  和过冷度  $\Delta T$  变化的函数关系。其中第一项表示液-固相变自由能的变化,在相变温度以下始终是负值,且随着形成的晶核越多越大,自由能减小越多。第二项代表形成固-液界面需要的能量,始终为正值,且随着晶核越多越大,表面积越大,自由能增大越多。

图 9.4 表示  $\Delta G$  与晶核半径  $r$  的关系。从图可见,对颗粒很小的新相区来说,颗粒的表面对体积的比率高,第二相占优势,形成新相的自由焓变化随着这些小颗粒的增大而增加,总的自由焓变化为正值。对颗粒较大的新相区而言,第一项占优势,总的自由焓变化是负的,即不是所有瞬间出现的新相区都能稳定存在和长大。因此,存在一个临界半径  $r_k$ ,当颗粒半径比  $r_k$  小的核胚是不稳定的,因为它的尺寸减小时,自由焓降低,称为亚临界核胚。只有颗粒半径大于  $r_k$  的超临界晶核才能稳定存在,因为晶核长大时,自由焓将减小。从图 9.4 还可以看到,在低于熔点的温度下  $r_k$  才能存在,而且温度愈低  $r_k$  值愈小。图中  $T_3 > T_2 > T_1$ ,  $r_{k2} > r_k$ 。通过  $\Delta G$  对  $r$  求导,令导数为 0,即可求出与极值对应的临界半径  $r_k$  及相变位垒  $\Delta G_k$ 。

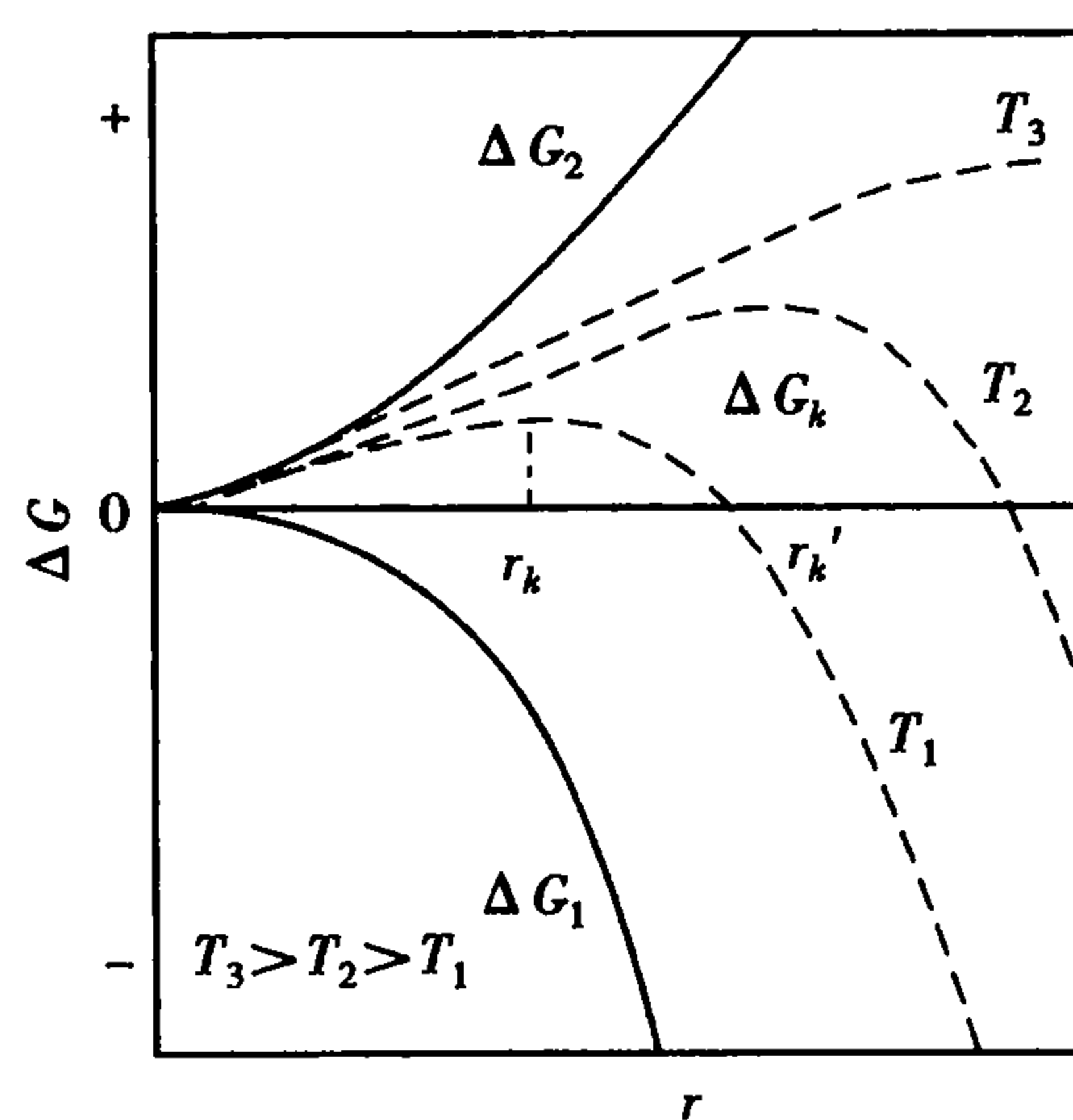


图 9.4 晶核大小与体系自由能的关系

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi n \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} r^2 + 8\pi n \gamma r = 0 \quad (9.14)$$

$$r_k = -\frac{2\gamma T_0}{\Delta H \Delta T} = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (9.15)$$

$$\Delta G_k = -\frac{32\pi n\gamma^3}{3\Delta G_v^2} + 16\frac{\pi n\gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{1}{3}\left(16\frac{\pi n\gamma^3}{\Delta G_v^2}\right) \quad (9.16)$$

从上面公式可以看出:

①  $r_k$  是新相可以长大而不消失的最小晶核半径,  $r_k$  值越小, 表示新相越容易生成。  $r_k$  与温度的关系是系统温度接近相变温度时,  $\Delta T \rightarrow 0$ , 则  $r_k \rightarrow \infty$ 。这表示析晶相变在熔融温度时, 要求  $r_k$  无限大, 显然析晶是不可能发生的。  $\Delta T$  愈大则  $r_k$  愈小, 相变愈易进行。

② 当  $r < r_k$  时, 在  $\Delta G$  表达式中  $\Delta G_2$  项占优势,  $\Delta G$  随  $r$  增大而增大; 当  $r > r_k$  时, 在  $\Delta G$  表达式中  $\Delta G_1$  项占优势,  $\Delta G$  随  $r$  增大而减小。

③ 在相变过程中,  $\gamma$  和  $T_0$  均为正值。如相变过程为放热过程, 即  $\Delta H < 0$ , 若要式(9.15)成立( $r_k$  永为正值), 则必  $\Delta T > 0$ , 也即  $T_0 > T$ , 这表明系统需要过冷, 而且过冷度愈大,  $r_k$  值就愈小。对于从铁液中析出金属铁, 当  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  时,  $r_k = 0.04\text{ mm}$ , 临界晶核由 1 700 万个晶胞所组成; 而当  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$  时,  $r_k = 0.004\text{ mm}$ , 即由 1.7 万个晶胞就可以构成一个临界晶核。从熔体中析晶,  $r_k$  值一般在 10 ~ 100 nm 的范围内。

由式(9.15)可知, 影响  $r_k$  的因素有物系本身的性质如  $\gamma$  和  $\Delta H$  和外界条件如  $\Delta T$ , 晶核的界面能降低和相变潜热  $\Delta H$  增加均可使  $r_k$  变小, 有利于新相形成。

设式(9.16)式中第二项为

$$A_k = 4\pi r_k^2 n = 16\frac{\pi n\gamma^2}{\Delta G_v^2} \quad (9.17)$$

因此可得

$$\Delta G_k = \frac{1}{3}A_k\gamma \quad (9.18)$$

此式表明, 要形成临界半径大小的新相, 需要对系统做功, 其值等于新相界面能的 1/3。这个能量( $\Delta G_k$ )称为成核位垒, 也称为形核功, 它表示相变发生时所必需克服的位垒, 其值越低, 相变过程越容易进行。式(9.18)还表明, 液-固相之间的自由能差只能提供形成临界晶核所需表面能的 2/3, 而另外的 1/3 是依靠系统内部存在的能量起伏来供给的, 因为系统内的能量分布是按照波尔兹曼分布, 总有一部分能量较高的质点可以克服相变位垒, 为临界晶核产生创造了必要条件, 因而发生相变。

系统内能形成  $r_k$  大小的粒子数  $n_k$  可用下式描述为

$$\frac{n_k}{n} = \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right) \quad (9.19)$$

式中,  $\frac{n_k}{n}$  表示半径大于和等于尺寸为  $r_k$  粒子的分数。由此式可见,  $\Delta G_k$  愈小, 具有临界半径  $r_k$  的粒子数愈多。

## 9.3 液-固相变过程动力学

### 9.3.1 晶核形成过程动力学

晶核形成过程分为均匀成核和非均匀成核两类。所谓均匀成核是指晶核从均匀的单相熔

体中产生的几率处处相同。非均匀成核是指借助于表面、界面、微粒裂纹、器壁以及各种催化位置等形成晶核的过程。

### (1) 均匀成核

母相中产生的临界晶核并不是稳定的晶核,必须从母相中将原子或分子一个一个迁移到临界晶核表面,并逐个加到晶核上,使其生长成稳定的晶核。可以用成核速率来描述从临界晶核到稳定晶核的生长。成核速率不仅取决于单位体积母相中临界晶核的数目,还取决于母相中原子或分子加到临界晶核上的速率,可以表示为

$$I_v = \nu n_i n_k \quad (9.20)$$

式中,  $I_v$  为成核速率,指单位时间、单位体积中所生成的晶核数目,其单位通常是晶核个数/( $\text{s} \cdot \text{cm}^3$ );  $\nu$  为单个原子或分子同临界晶核碰撞的频率;  $n_i$  为临界晶核周边的原子或分子数。

碰撞频率  $\nu$  表示为

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (9.21)$$

式中,  $\nu_0$  为原子或分子的跃迁频率;  $\Delta G_m$  为原子或分子跃迁新旧界面的迁移活化能。

因此,成核速率可以写为

$$\begin{aligned} I_v &= \nu_0 n_i n_k \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= B \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= P \cdot D \end{aligned} \quad (9.22)$$

式中,  $P = B \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right)$ , 为受成核位垒影响的成核速率因子;  $D = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$ , 为受原子扩散影响的成核速率因子;  $B$  为常数。

式(9.22)表示成核速率随温度变化的关系。当温度降低,过冷度增大,由于  $\Delta G_k \propto 1/\Delta T^2$  (将式(9.4)代入式(9.16)可得),因而成核位垒下降,成核速率增大,直至达到最大值。若温度继续下降,液相黏度增加,原子或分子扩散速率下降,  $\Delta G_m$  增大,使  $D$  因子剧烈下降,致使  $I_v$  降低。成核速率  $I_v$  与温度的关系应是曲线  $P$  和  $D$  的综合结果,如图9.5中  $I_v$  曲线所示。在温度低时,  $D$  项因子抑制了  $I_v$  的增长。温度高时,  $P$  项因子抑制了  $I_v$  的增长,只有在合适的过冷度下,  $P$  和  $D$  因子的综合结果使  $I_v$  有最大值。

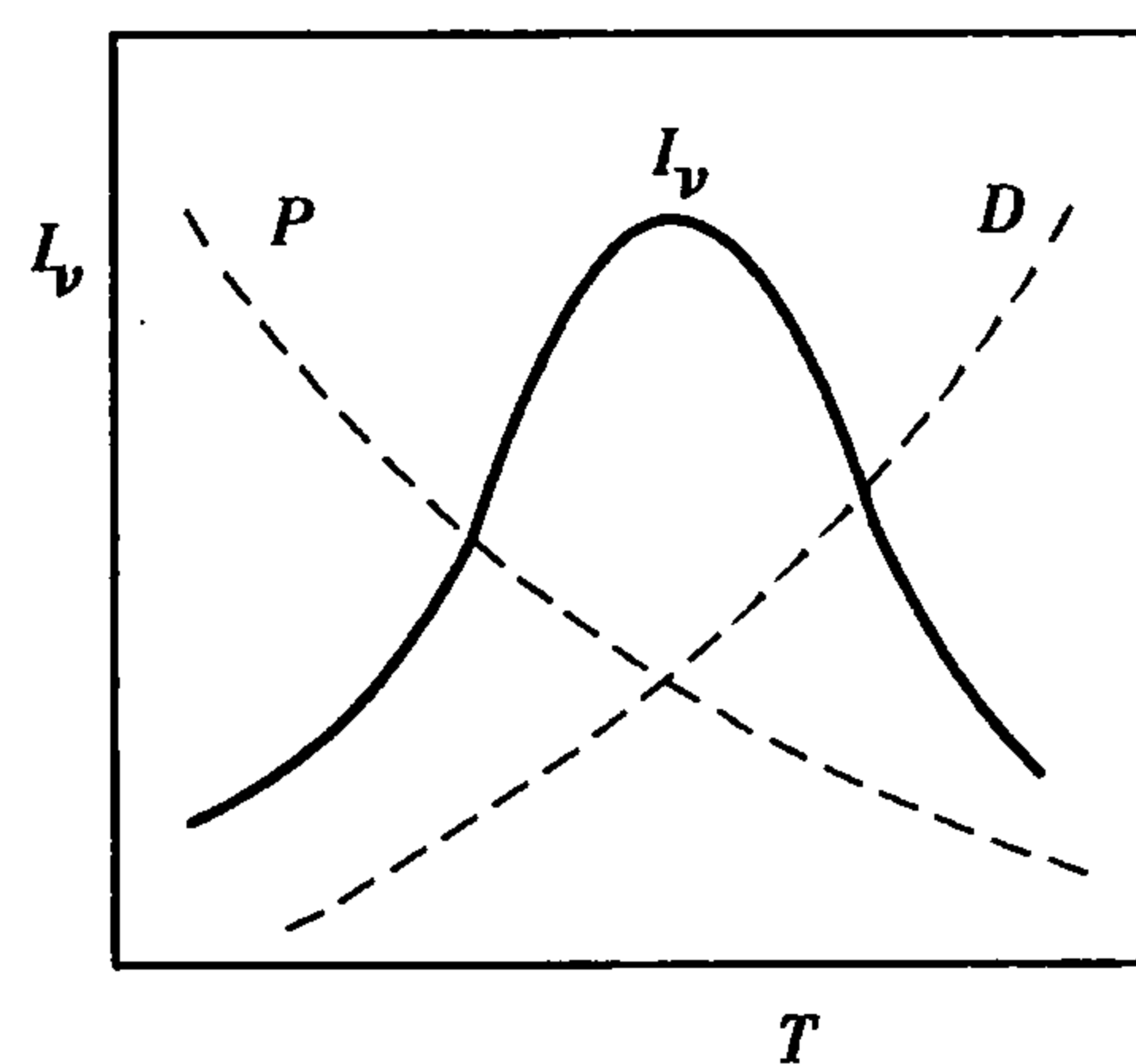


图9.5 成核速率与温度关系图

### (2) 非均匀成核

熔体过冷或者溶液过饱和后不能立即成核的主要障碍是晶核生成时要形成液-固相界面,为此需要提供界面能。如果成核依附于已有的界面上(如容器壁、杂质颗粒、结构缺陷、气泡、成核剂等)形成,则高能量的固-液(晶核与液体)界面被低能量的固-固(晶核与成核基体)界面所取代。显然,这种界面代换比界面的生成所需要的能量要少。因此,成核基体的存在可大大降低成核位垒,使成核能在较小的过冷度下进行。这种情况下,成核过程将不再均匀地分布在系统内,因此被称为非均匀成核。

非均匀成核的临界位垒  $\Delta G_k^*$  在很大程度上取决于接触角  $\theta$  的大小。当新相的晶核与平面成核基体接触时,形成接触角  $\theta$  如图 5.42 所示。晶核形成一个具有临界大小的球冠粒子,这时成核位垒为

$$\Delta G_k^* = \Delta G_k \cdot f(\theta) \tag{9.23}$$

式中, $\Delta G_k^*$  为非均匀成核时自由能变化(临界成核位垒); $\Delta G_k$  为均匀成核时自由能变化; $f(\theta)$  为与接触角有关的几何因子,对于球冠模型,从简单的几何关系可求得

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \leq 1 \tag{9.24}$$

由式(9.23)可见,在成核基体上形成晶核时,成核位垒应随着接触角  $\theta$  的减小而下降。若  $\theta = 180^\circ$ ,则  $\Delta G_k^* = \Delta G_k$ ,若  $\theta = 0^\circ$ ,则  $\Delta G_k^* = 0$ 。表 9.1 表示出了  $\theta$  角对  $\Delta G_k^*$  的影响。

表 9.1 接触角对非均匀成核位垒的影响

	$\theta / (^\circ)$	$\cos \theta$	$f(\theta)$	$\Delta G_k^*$
润湿	0 ~ 90	1 ~ 0	$0 \sim \frac{1}{2}$	$(0 \sim \frac{1}{2})\Delta G_k$
不润湿	90 ~ 180	0 ~ (-1)	$\frac{1}{2} \sim 1$	$(\frac{1}{2} \sim 1)\Delta G_k$

由表 9.1 可见,由于  $f(\theta) \leq 1$ ,所以非均匀成核比均匀成核的位垒低,析晶过程容易进行,而润湿的非均匀成核又比不润湿的位垒更低,更易形成晶核。因此在生产实际中,为了在制品中获得晶体,往往选定某种成核基体加入到熔体中去。例如在铸石生产中,一般用铬铁砂作为成核基体。在陶瓷结晶釉中,常加入硅酸锌和氧化锌作为核化剂。

非均匀品核形成速率为:

$$I_s = B_s \exp\left(-\frac{\Delta G_k^* + \Delta G_m}{RT}\right) \tag{9.25}$$

式中, $B_s$  为常数; $\Delta G_k^*$  为非均匀成核位垒。

$I_s$  与均匀成核速率  $I_v$  公式极为相似,只是以  $\Delta G_k^*$  代替  $\Delta G_k$ ,用  $B_s$  代替  $B$  而已。

9.3.2 晶体生长过程动力学

在稳定的晶核形成后,母相中的质点按照晶体格子构造不断堆积到晶核上去,使晶体得以生长。晶体生长速率  $u$  受温度(过冷度)和浓度(过饱和度)等条件所控制。它可以用物质扩散到晶核表面的速率和物质由液相中转移到晶粒上来的速率来确定。下面讨论理想生长过程的晶体生长速率。

晶体生长过程包括物质扩散到晶核表面和扩散到晶核表面的质点按照点阵结构堆积到晶粒上两个过程,前者需要扩散活化能  $\Delta G_d$ ,后者实现质点从液相转移到固相后,存在液-固之间的自由能差  $\Delta G$ 。图 9.6 表示析晶时液-固界面的能垒图。设液-固界面层厚度为  $\lambda$ ,扩散到界面的质点数目  $n$ ,质点由液相向固相堆积的跃迁频率  $\nu_0$ 。质点由液相向固相迁移的速率应等于界面的质点数目  $n$  乘以跃迁频率  $\nu_0$ ,并应符合波尔兹曼能量分布定律,即

$$Q_{L \rightarrow S} = n\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right) \tag{9.26}$$



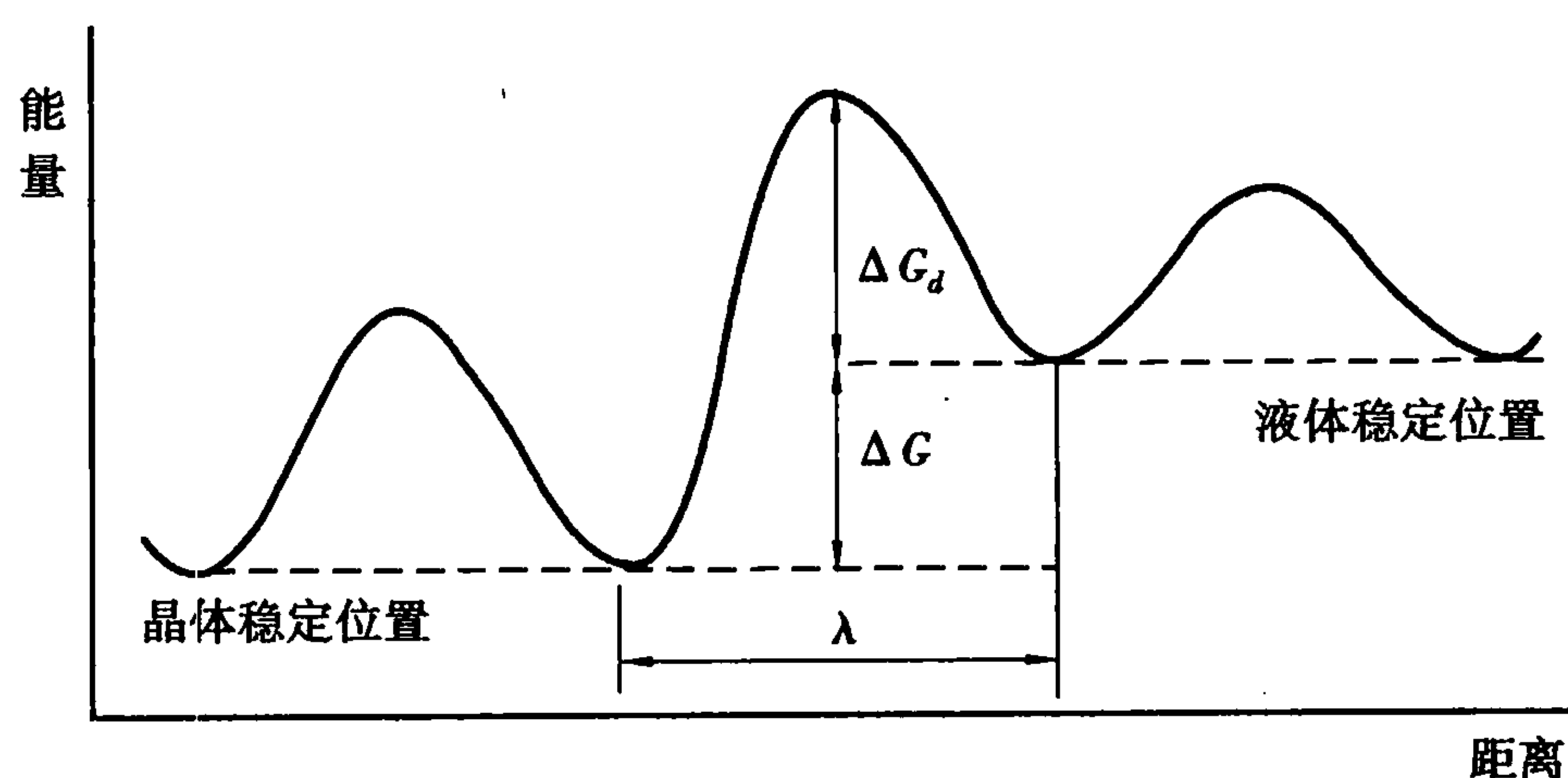


图 9.6 液-固相界面能垒示意图

质点从固相到液相的迁移率应为

$$Q_{S \rightarrow L} = n\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G + \Delta G_d}{RT}\right) \quad (9.27)$$

所以,质点从液相到固相迁移的净速率为

$$Q = Q_{S \rightarrow L} - Q_{L \rightarrow S} = n\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \quad (9.28)$$

晶体生长速率是以单位时间内晶体长大的线性长度来表示的,因此也称为线性生长速率,用  $u$  表示。

$$u = Q\lambda = n\nu_0\lambda \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right] \quad (9.29)$$

式中,  $\lambda$  为界面层厚度,约为分子直径大小。

又因为  $\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_0}$ ,  $T_0$  为晶体熔点。  $\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{RT}\right)$  为液-固相界面迁移的频率因子,可用  $\nu$  表示。令  $B = n\lambda$ , 则式(9.29)可表示为

$$u = B\nu \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H \Delta T}{RTT_0}\right)\right] \quad (9.30)$$

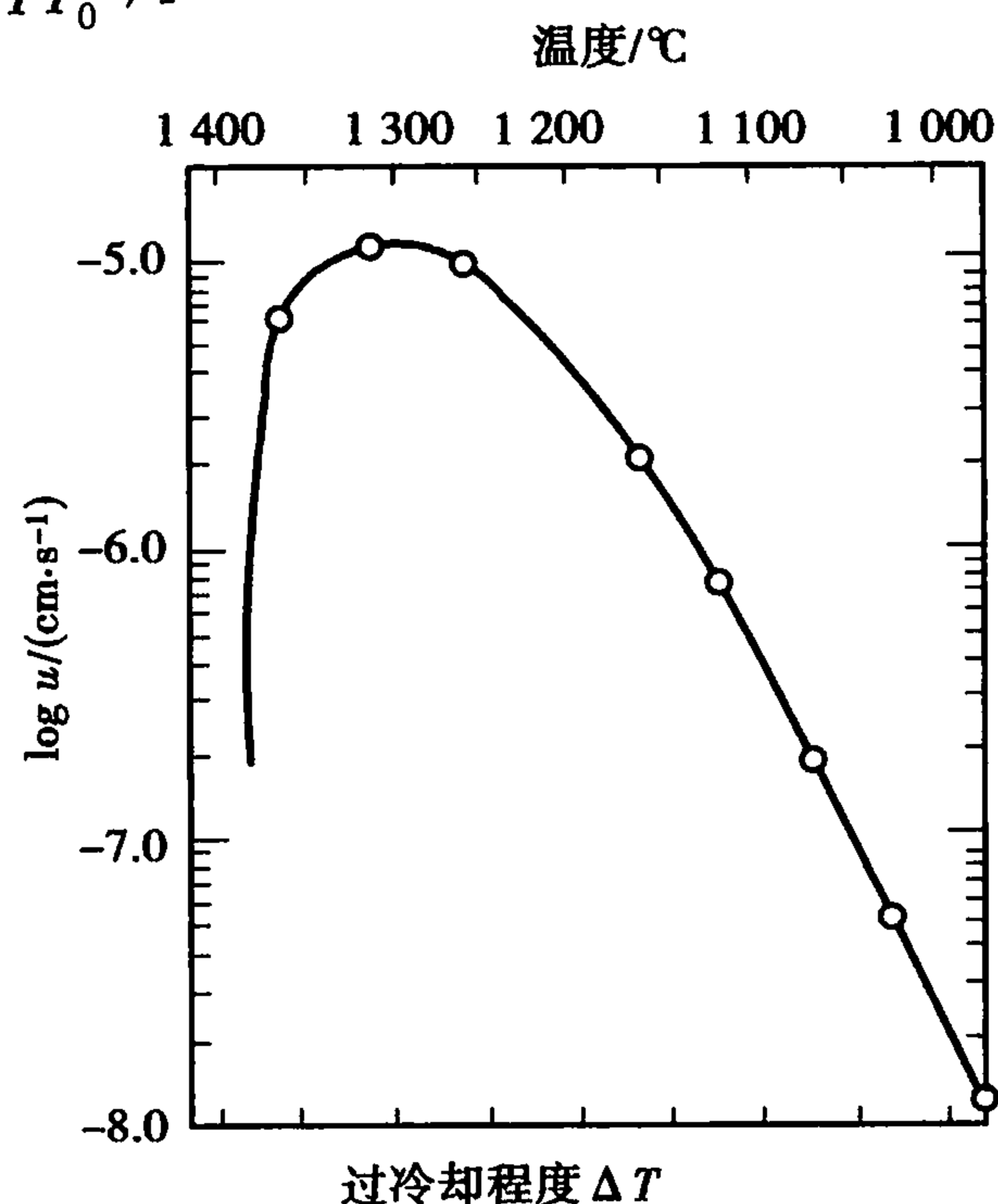
当过程离开平衡态很近时,即  $T \rightarrow T_0$ ,  $\Delta G \ll RT$ , 根据  $e^{-x} = 1 - x$  ( $x$  很小时), 则式(9.30)可改写为

$$u \approx B\nu \left(\frac{\Delta H \Delta T}{RTT_0}\right) \approx B\nu \frac{\Delta H}{RT_0^2} \Delta T \quad (9.31)$$

此式说明,晶体生长速率与过冷度  $\Delta T$  呈线性关系,  $T$  升高,  $u$  降低。

当过程离平衡态很远,即  $T \ll T_0$ , 则  $\Delta G \gg RT$ , 方程(9.30)可写为  $u \approx B\nu(1 - 0) = B\nu$ 。即此时晶体生长速率达到了极限值,约为  $10^{-5} \text{ cm/s}$ 。

乌尔曼曾对  $\text{GeO}_2$  晶体研究时,作出生长速率与过冷度关系图,如图 9.7 所示,在熔点时生长速率为零。开始时它随着过冷度增加而增加,并成直线关系增至最大值后,由于进一步过冷,黏度增加使相界面迁移的频率因子  $\nu$  下降,故导致生长速率下降。 $u$ -

图 9.7  $\text{GeO}_2$  生长速率与过冷度的关系

$\Delta T$  曲线所以出现峰值是由于在高温阶段主要由液相变成晶相的速率控制,增大过冷度,对该过程有利,故生长速率增加;在低温阶段,过程主要由相界面扩散所控制,低温对扩散不利,故生长速率减慢,这与图 9.5 的晶核形成速率与过冷度的关系相似,只是其最大值较晶核形成速率的最大值对应的过冷度更小而已。

### 9.3.3 总的结晶速率

结晶过程包括成核和长大两个过程,这两个过程分别有其极值对应的温度,这两个温度也许离得很近甚至重合,也许相差很远,不同的情况势必对析晶过程造成很大影响。因此,若考虑总的相变速度,则必须将这两个过程结合起来。总的结晶速率,取决于这两个过程的综合结果。

总的结晶速率常用结晶过程中已经结晶出晶体体积占原来液体体积的分数和结晶时间的关系来表示。假设液相  $L$  经快速冷却或实现过饱和度而达到析晶区域,便会开始析出晶相  $S$ 。液相原始体积为  $V_L^0$ ,在此条件下维持一定的时间  $t$ ,则生成新相的体积为  $V_S$ ,液相剩余体积变为  $V_L^0 - V_S$ 。

$$\begin{array}{ccc} & L \rightarrow S & \\ t = 0 & V_L^0 & 0 \\ t = \tau & V_L = V_L^0 - V_S & V_S \end{array}$$

在  $dt$  时间内形成新相的粒子数  $N_\tau$  为

$$N_\tau = I_v V_L dt = I_v (V_L^0 - V_S) dt \quad (9.32)$$

式中  $I_v$ ——形成新相核的速度,即单位时间、单位体积内形成新相的颗粒数。

又假设形成新相为球状颗粒,其生长速率  $u$  (即单位时间内球形半径的增长)为常数,不随时间而变化。在  $dt$  时间内,新相生成的速率  $dV_S$  等于在  $dt$  时间内生成新相的粒子数  $N_\tau$  与一个新相颗粒体积  $V_p$  的乘积,即

$$dV_S = V_p N_\tau \quad (9.33)$$

若假设形成的新相为半径相等的球状颗粒,半径为  $r$ ,经过  $t$  时间,则

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (ut)^3 = \frac{4}{3}\pi u^3 t^3 \quad (9.34)$$

将式(9.32)和式(9.34)代入式(9.33)中得

$$dV_S = \frac{4}{3}\pi u^3 t^3 I_v (V_L^0 - V_S) dt \quad (9.35)$$

在相变最初  $V_L \approx V_L^0$ ,结晶体积分数  $V_S$  很小,所以

$$dV_S = \frac{4}{3}\pi u^3 t^3 I_v V_L^0 dt \quad (9.36)$$

在  $t$  时间内产生新相的体积分数为

$$\frac{V_S}{V_L^0} = \frac{4}{3}\pi \int_0^t I_v u^3 t^3 dt \quad (9.37)$$

在相变初期,可设  $I_v$  和  $u$  为常数,与  $t$  无关,则有

$$\frac{V_S}{V_L^0} = \frac{4}{3}\pi I_v u^3 \int_0^t t^3 dt = \frac{1}{3}\pi I_v u^3 t^4 \quad (9.38)$$

上式是析晶相变初期的近似速率方程,随着相变过程的进行, $I_v$  与  $u$  并非都是常数,而且  $V_L$  也

不近似等于  $V_L^0$ , 所以该方程会产生偏差。

阿弗拉米 (M. Avrami) 在 1939 年对相变动力学方程作了适当的校正, 导出公式为

$$\frac{V_s}{V_L^0} = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3}\pi I_v u^3 t^4\right) \quad (9.39)$$

在相变初期, 转化率较小时则上式可写为

$$\frac{V_s}{V_L^0} \approx \frac{1}{3}\pi I_v u^3 t^4 \quad (9.40)$$

克拉斯汀 (I. W. Christion) 在 1965 年对相变动力学方程做了进一步修正, 考虑到时间  $t$  对新相核的形成速率  $I_v$  及新相的生长速率  $u$  的影响, 导出下面公式为

$$\frac{V_s}{V_L^0} \approx 1 - \exp(-Kt^n) \quad (9.41)$$

上式为阿弗拉米方程。式中,  $V_s/V_L^0$  为相转变的转变率;  $K$  为包括新相核形成速率及新相生长速率的系数;  $n$  通常称为阿弗拉米指数, 在不同情况下取不同的值。

当  $I_v$  随  $t$  减少时, 阿弗拉米指数  $3 \leq n \leq 4$ ; 而  $I_v$  随  $t$  增大时,  $n > 4$ 。图 9.8 是伯克 (Burke) 所作的转变率  $V_s/V_L^0$  随时间  $t$  的典型变化曲线, 其中  $n$  和  $K$  的值是通过式 (9.41) 取两次对数后由  $\lg \lg[1/(1-x)]$  对  $\lg t$  求得的 ( $x$  为  $V_s/V_L^0$ )。由图可见, 当  $n=1$ , 阿弗拉米方程表示出类似于一级动力学方程的情况, 而对较高数值的  $n$ ,  $V_s/V_L^0-t$  曲线具有中心区域为最大长大速度的 S 形状。阿弗拉米方程可用来研究两类相变, 其一是属于扩散控制的转变, 另一类是蜂窝状转变, 其典型代表为多晶转变。

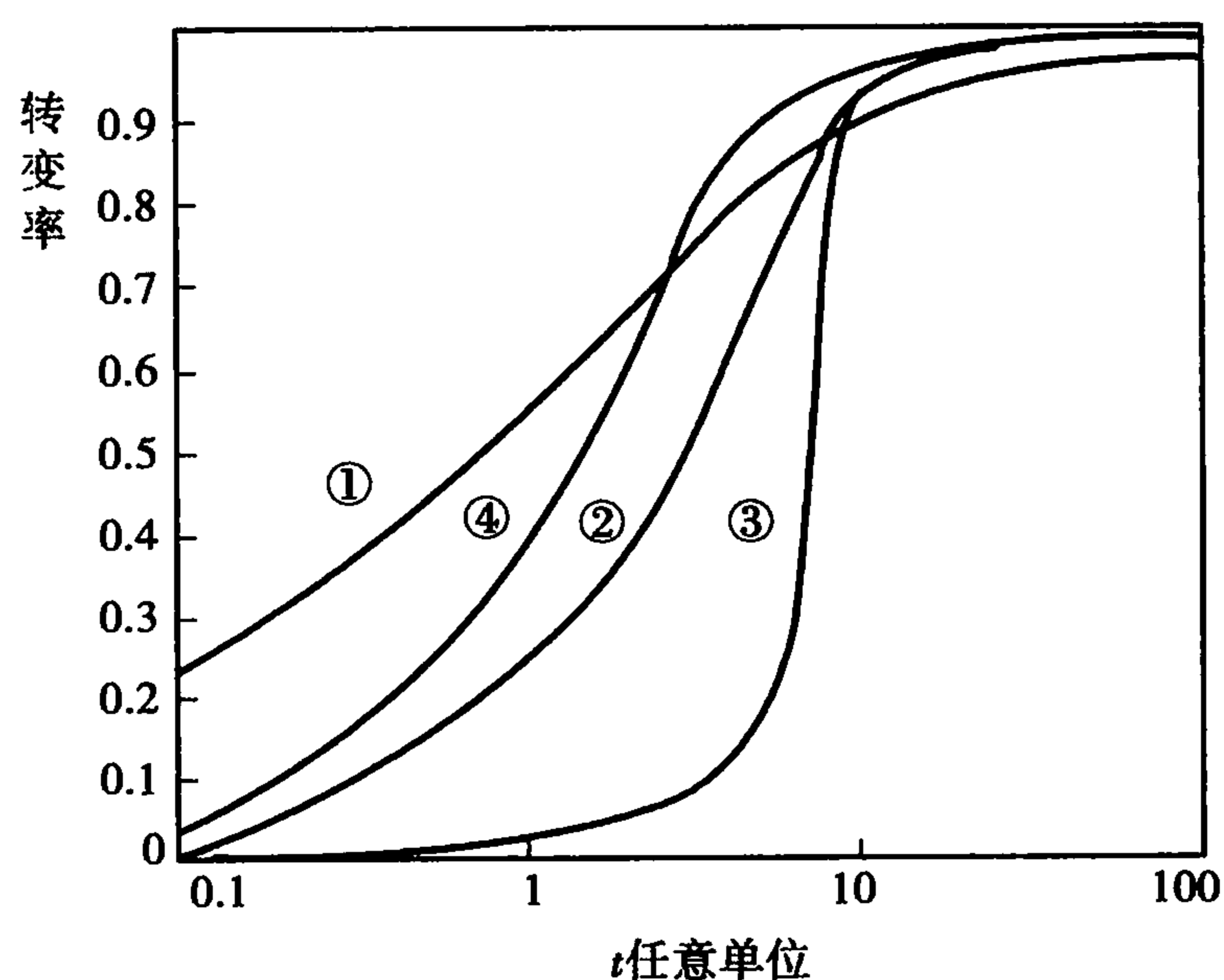


图 9.8 根据阿弗拉米方程计算的转变动力学曲线

①, ②和③  $K$  值相同,  $n$  值分别为  $1/2$ ,  $1$  和  $4$

④  $n=1$ ,  $K$  值是前面几条曲线  $K$  值的一半

如图 9.8 所示, 转变曲线均以  $V_s/V_L^0 = 100\%$  的水平线为渐近线。开始阶段, 形成新相核的速率  $I_v$  的影响较大, 新相长大速度  $u$  的影响稍次, 曲线平缓, 这阶段主要为进一步相变创造条件, 故称为“诱导期”。中间阶段由于大量新相核已存在, 故可以在这些大量核上长大, 此时  $u$  较大, 而它是以  $u^3$  形式对  $V_s/V_L^0$  产生影响, 所以转化率迅速增长, 曲线变陡, 类似加入催化剂使化学反应速度加快那样, 故称为“自动催化期”。相变的后期, 相变已接近结束, 新相大量形成, 过饱和度减少, 故转化率减慢, 曲线趋于平滑并接近于  $100\%$  转化率。

## 9.3.4 析晶过程

当熔体过冷却到析晶温度时,由于粒子动能的降低,液体中粒子的“近程有序”排列得到了延伸,为进一步形成稳定的晶核准备了条件,这就是“核胚”,也有人称之为“核前群”。在一定条件下,核胚数量一定,一些核胚消失,另一些核胚又会出现。温度回升,核胚解体。如果继续冷却,可以形成稳定的晶核,并不断长大形成晶体。因而析晶过程是由晶核形成过程和晶粒长大过程共同构成的。这两个过程都各自需要有适当的过冷却程度。但并非过冷度愈大、温度愈低愈有利于这两个过程的进行。因为成核与生长都受两个互相制约的因素共同的影响。一方面当过冷度增大,温度下降,熔体质点动能降低,粒子间吸引力相对增大,因而容易聚结和附在晶核表面上,有利晶核形成。另一方面,由于过冷度增大,熔体黏度增加,粒子不易移动,从熔体中扩散到晶核表面也困难。对晶核形成和长大过程都不利,尤其对晶粒长大过程影响更甚。由此可见,过冷却程度  $\Delta T$  对晶核形成和长大速率的影响必有一最佳值。若以

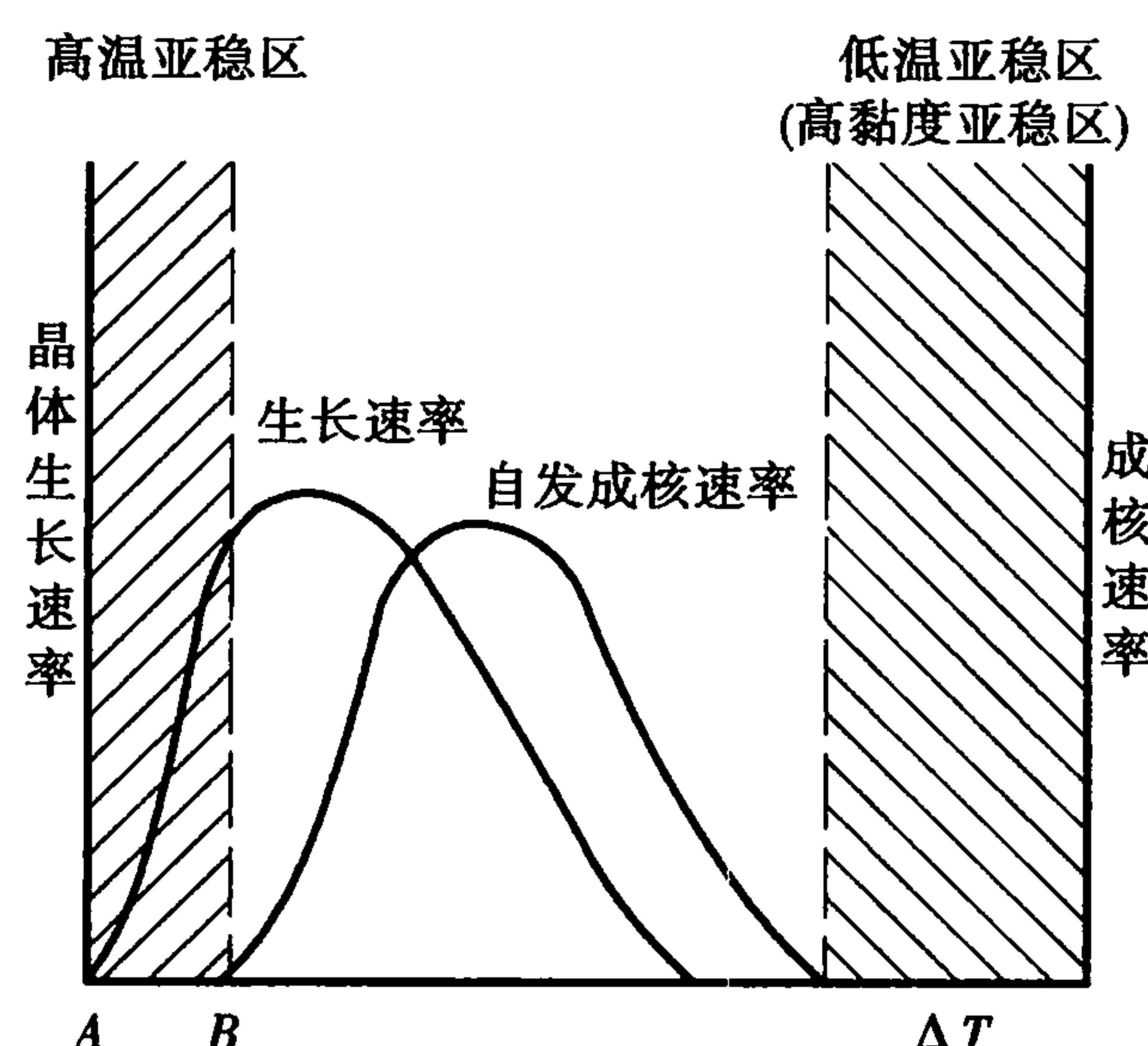


图 9.9 冷却程度对晶核生成及晶体生长速率的影响

$\Delta T$  对成核和生长速率作图,如图 9.9 所示。

从图 9.9 中可以看出:

①过冷度过大或过小对成核与生长速率均不利,只有在一定过冷度下才能有最大成核和生长速率。图中对应有  $I_v$  和  $u$  的两个峰值。从理论上峰值的过冷度可以用  $\partial I_v / \partial T = 0$  和  $\partial u / \partial T = 0$  来求得。由于  $I_v = f_1(T)$ ,  $u = f_2(T)$ ,  $f_1(T) \neq f_2(T)$ , 因此成核速率和生长速率两曲线峰值往往不重叠。而且成核速率曲线的峰值一般位于较低温度处。

②成核速率与晶体生长速率两曲线的重叠区通常称为“析晶区”。在这一区域内,两个速率都有一个较大的数值。所以最有利于析晶。

③图中  $T_M$  (相当于图中 A 点) 为熔融温度,两侧阴影区是亚稳区。高温亚稳区表示理论上应该析出晶体,而实际上却不能析晶的区域。B 点对应的温度为初始析晶温度。在  $T_M$  温度,  $\Delta T \rightarrow 0$  而  $r_k \rightarrow \infty$ , 此时无晶核产生。而此时如有外加成核剂,晶体仍能在成核剂上成长,因此晶体生长速率在高温亚稳区内不为零,其曲线起始于 A 点。图中右侧为低温亚稳区。在此区域内,由于速率太低,黏度过大,以致质点难以移动而无法成核与生长。在此区域内不能析晶而只能形成过冷液体——玻璃体。

④成核速率与晶体生长速率两曲线峰值的大小、相对位置(即曲线重叠面积的大小)、亚稳区的宽狭等都是由系统本身性质所决定的,而它们又直接影响析晶过程及制品的性质。如果成核与生长曲线重叠面积大,析晶区宽则可以用控制过冷度大小来获得数量和尺寸不等的晶体。若  $\Delta T$  大,控制在成核率较大处析晶,则往往容易获得晶粒多而尺寸小的细晶,如搪瓷中  $\text{TiO}_2$  析晶;若  $\Delta T$  小,控制在生长速率较大处析晶,则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶,如陶瓷结晶釉中的大晶花。如果成核与生长两曲线完全分开而不重叠,则无析晶区,该熔体易形成玻璃而不易析晶;若要使其在一定过冷度下析晶,一般采用移动成核曲线的位置,使它向生长



曲线靠拢。可以用加入适当的核化剂,使成核位垒降低,用非均匀成核代替均匀成核,使两曲线重叠而容易析晶。

熔体形成玻璃正是由于过冷熔体中晶核形成最大速率所对应的温度低于晶体生长最大速率所对应的温度所致。当熔体冷却到生长速率最大处,成核率很小;当温度降到最大成核速率时,生长速率又很小,因此。两曲线重叠区愈小,愈易形成玻璃;反之,重叠区愈大,则容易析晶而难于玻璃化。由此可见,要使自发析晶能力大的熔体形成玻璃,只有采取增加冷却速度以迅速越过析晶区的方法,使熔体来不及析晶而玻璃化。

9.3.5 影响析晶能力的因素

(1) 熔体组成

不同组成的熔体其析晶本领各异,析晶机理也有所不同。从相平衡观点出发,熔体系统中组成愈简单,则当熔体冷却到液相线温度时,化合物各组成部分相互碰撞排列成一定晶格的几率愈大,这种熔体也愈容易析晶。同理,相应于相图中一定化合物组成的玻璃也较易析晶。当熔体组成位于相图中的相界线上,特别是在低共熔点时。因系统要同时析出两种以上的晶体,在初期形成晶核结构时相互产生干扰,从而降低玻璃的析晶能力。因此从降低熔制温度和防止析晶的角度出发,玻璃的组分应考虑多组分并且其组成应尽量选择相界线或共熔点附近。

(2) 熔体的结构

从熔体结构分析,还应考虑熔体中不同质点间的排列状态及其相互作用的化学键强度和性质。干福熹认为熔体的析晶能力主要决定于两方面因素:

1) 熔体结构网络的断裂程度

网络断裂越多,熔体愈易析晶。表 9.2 列举了不同组成二元系统硅酸盐玻璃  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  析晶能力的变化。

表 9.2  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统熔体的析晶能力

玻璃成分	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
$R = \text{O}/\text{Si}$	2	2.5	3	4
相应晶体结构状态	骨架	层状	链状	岛状
结晶能力	难	易析晶,保温 1 h 表面结晶	极易析晶,保温 1 h 全结晶	不成玻璃

在碱金属氧化物含量相同时,阳离子对熔体结构网络的断裂作用大小决定于其离子半径。例如一价离子中随半径增大而析晶本领增加,即  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 。而在熔体结构网络破坏比较严重时,加入中间体氧化物可使断裂的硅氧四面体重新相连接,从而熔体析晶能力下降。例如含钡硼酸盐玻璃  $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{R}_m\text{O}_n \cdot 20\text{BaO}$  中添加网络外氧化物如  $\text{K}_2\text{O}, \text{CaO}, \text{SrO}$  等促使熔体析晶能力增加,而添加中间体氧化物如  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{BeO}$  等则使析晶能力减弱。

2) 熔体中所含网络变性体及中间体氧化物的作用

电场强度较大的网络变性体离子由于对硅氧四面体的配位要求,使近程有序范围增加,容易产生局部积聚现象,因此含有电场强度较大的 ( $Z/r^2 > 1.5$ ) 网络变性离子 (如  $\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{La}^{2+}, \text{Zr}^{4+}$  等) 的熔体皆易析晶。当阳离子的电场强度相同时,加入易极化的阳离子 (如  $\text{Pd}^{2+}$

及  $\text{Bi}^{3+}$  等)使熔体析晶能力降低。添加中间体氧化物如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  等时,由于四面体  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ,  $[\text{GaO}_4]^{4-}$  等带有负电,吸引了部分网络变性离子,使积聚程度下降,因而熔体析晶能力也减弱。

以上两种因素应全面考虑。当熔体中碱金属氧化物含量高时,前一因素对析晶起主要作用;当碱金属氧化物含量不多时,则后一因素影响较大。

### (3) 界面情况

虽然晶态比玻璃态更稳定,具有更低的自由能,但由过冷熔体变为晶态的相变过程却不会自发进行。如要使此过程得以进行,必须消耗一定的能量以克服由亚稳的玻璃态转变为稳定的晶态所须越过的势垒。从这个观点看,各相的分界面对析晶最有利。在它上面较易形成晶核。所以存在相分界面是熔体析晶的必要条件。又如微分相液滴、微小杂质、坩埚壁、玻璃-空气界面等均可以是相分界面。

### (4) 外加剂

微量外加剂或杂质会促进晶体的生长,因为外加剂在晶体表面上引起的不规则性犹如晶核的作用。熔体中杂质还会增加界面处的流动度,使晶格更快地定向。

## 9.4 液-液相变过程

长期以来,人们都认为玻璃是均匀的单相物质。随着结构分析技术的发展,积累了愈来愈多的关于玻璃内部不均匀性的资料。例如分相现象首先在硼硅酸盐玻璃中发现,用 75%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  和 5%  $\text{Na}_2\text{O}$  熔融并形成玻璃,再在 500 ~ 600 °C 范围内进行热处理。结果使玻璃分成两个截然不同的相。一相几乎是纯  $\text{SiO}_2$ , 而另一相富含  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。这种玻璃经酸处理除去  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  后,可以制得包含 4 ~ 15 nm 微孔的纯  $\text{SiO}_2$  多孔玻璃。目前已发现在三十到几十纳米范围内的亚微观结构是很多玻璃系统的特征,并已在硅酸盐、硼酸盐、硫族化合物和熔盐玻璃中观察到这种结构。因此,分相是玻璃形成过程中的普遍现象,它对玻璃结构和性质有重大影响。

### 9.4.1 液相的不混溶现象——玻璃的分相

一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内分成两个互不溶解或部分溶解的玻璃相(或液相)并相互共存的现象,称为玻璃的分相(或称液相不混溶现象)。

对于不同体系,相图中一般有三种形状的液相线:直线形、鼓包形和倒 S 形,如图 9.10 所示。很多低共熔体系具有直线形的液相线;在液相线上出现液相分相时,液相线呈鼓包形;在液相线以下出现液相不混溶区时,液相线呈倒 S 形。

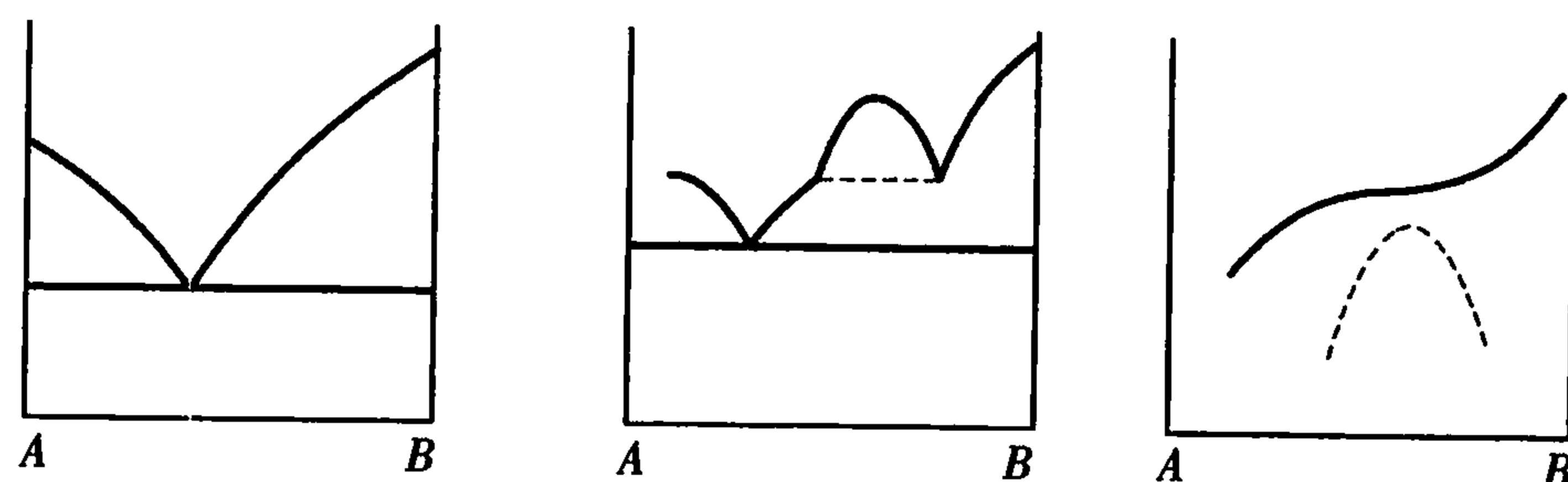


图 9.10 3 种液相线形状

在硅酸盐和硼酸盐熔体中,发现在液相线以上及以下有两类液相的不混溶区。

如在  $\text{MgO-SiO}_2$  系统中,在液相线以上液相出现分相现象,液相线呈现一鼓包形(如图9.11)。在  $T_1$  温度时,任何组成都是均匀熔体,当温度降至  $T_2$  时,原始组分  $c_0$  分相为  $c_1$  和  $c_2$  两个熔融相,这种液相分相是热力学稳定分相。

另一类液相的不混溶区是在液相线以下出现,显著特征是液相线常常呈倒 S 形。这类分相不是在热力学平衡状态下稳定分相,故称介稳分相或亚稳分相,在相图上用虚线表示。在  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2$  的二元系统中常见此类分相。图 9.12 给出了  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  二元系统液相线以下的分相区,在  $T_K$  温度以上(约  $850^\circ\text{C}$ ),任何组成都是单一均匀的液相,在  $T_K$  温度以下则出现介稳分相。

在介稳分相区域,存在两种分相机理:成核-长大机理和 Spinodal 机理。前者所对应区域称为成核-生长区,也称亚稳定区,如图中剖面线所示的区域。后者所对应的区域称为 Spinodal 分相区,也称为失稳分解。

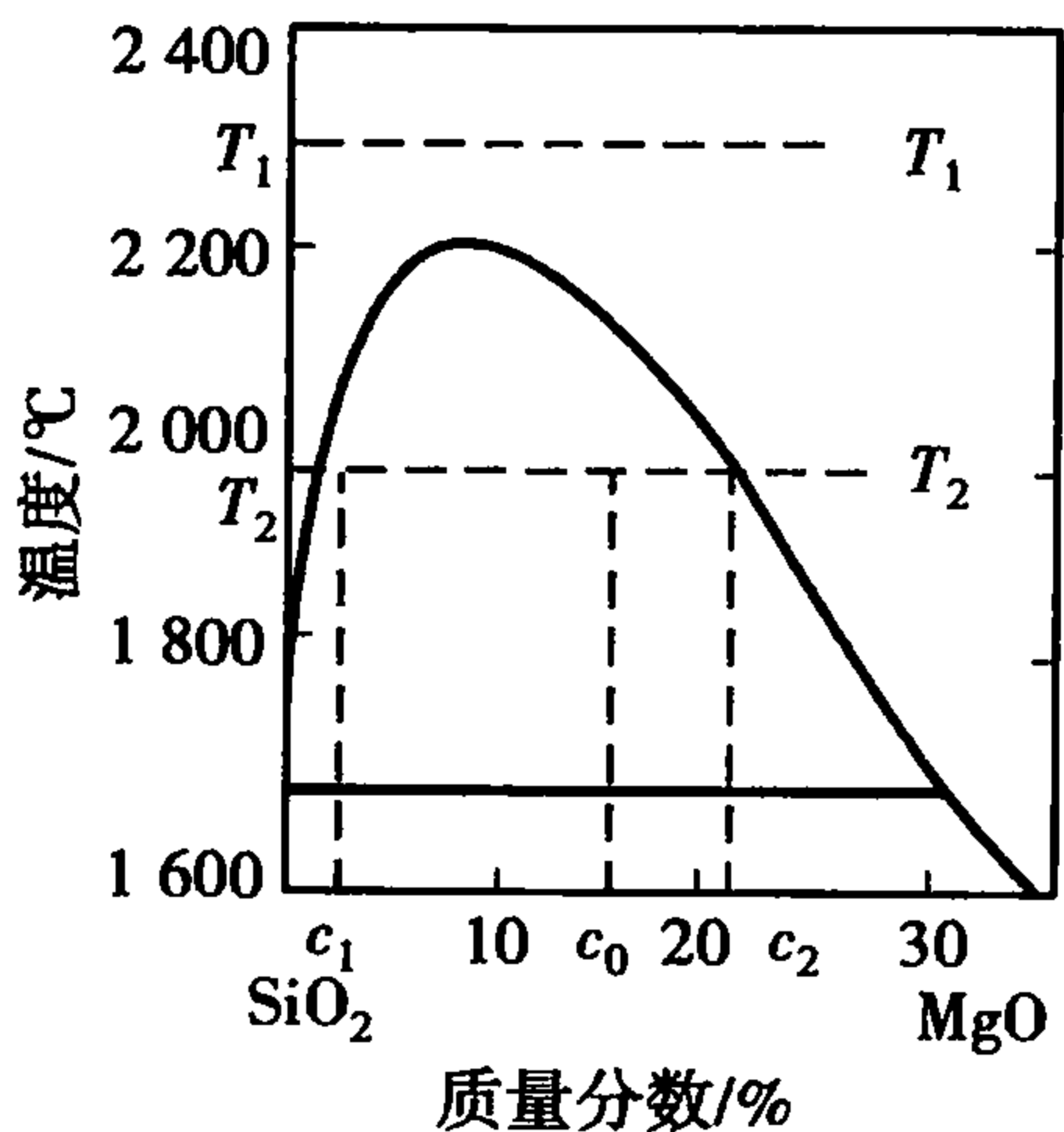


图 9.11  $\text{MgO-SiO}_2$  系统相图中,富  $\text{SiO}_2$  部分的不混溶区

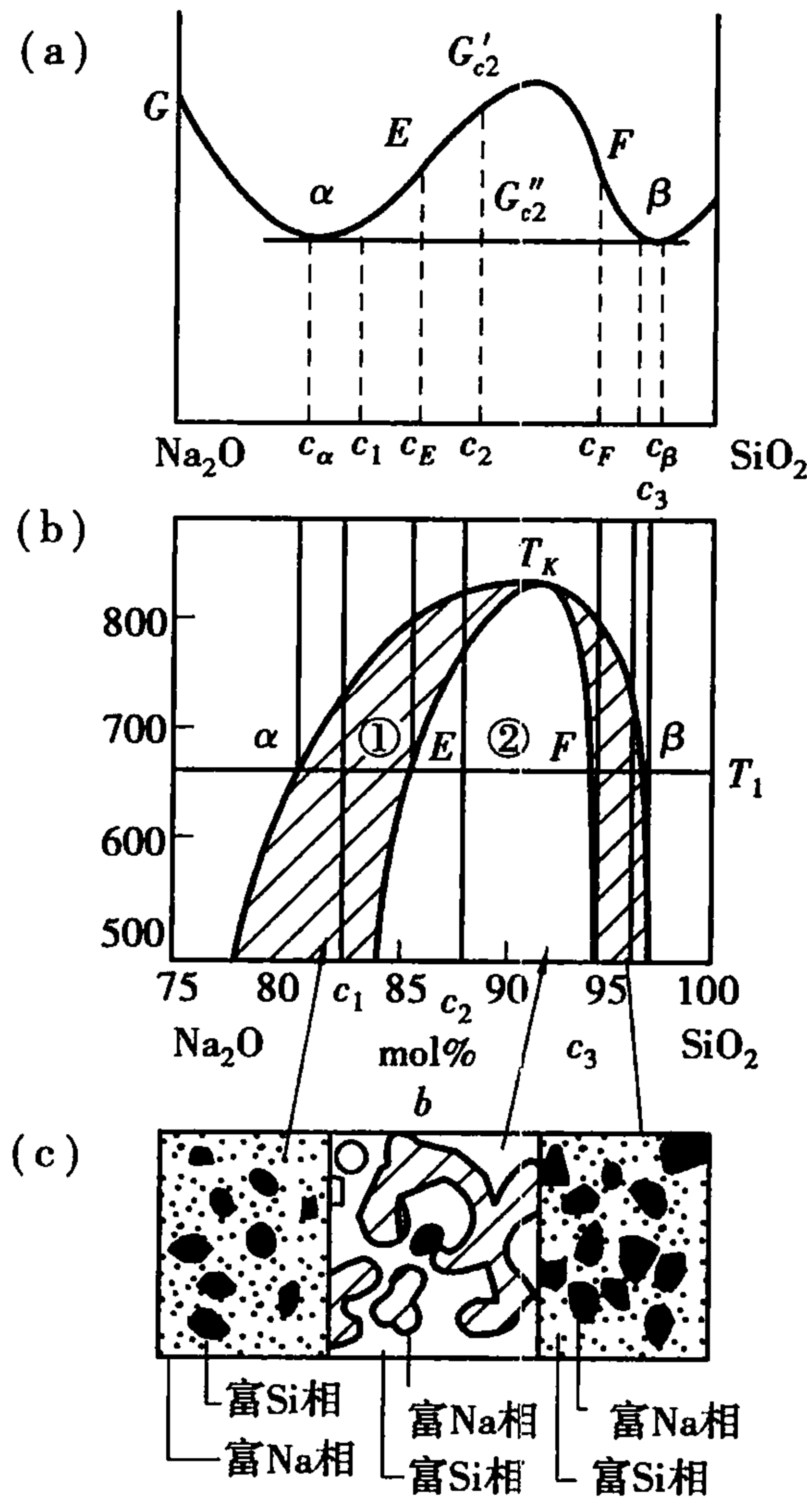


图 9.12  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  二元系统液相线以下的分相

图 9.13 给出了 3 种典型情况下(对应于特定的温度)的  $G-c$  曲线(自由能-组成)。在  $T_1$  温度,  $G-c$  曲线向上凹形状,表明系统为均匀单相。在  $T_c$  温度,  $G-c$  曲线在中间部位出现平台(俗称锅底状),此为分相的临界点。在  $T_2$  温度,  $G-c$  曲线出现驼峰状,在其两个凹底可画出公切线,切点分别为  $a$  和  $d$ ,表明当系统组成位于  $a, d$  之间时,就要出现分相,分相后的平衡组成为  $a$  和  $d$ ,此时这两相化学位相等。

9.4.2 亚稳和失稳分解过程

当在一定条件下,系统的  $G-c$  曲线如图 9.14 所示,作出公切线,切点为  $a$  和  $d$ ,再根据曲线凹凸方向改变确定出曲线的拐点  $b$  和  $c$ 。由  $a, b, c, d$  点为界将曲线分成五段,分别记为:1,2,3,4 和 5 段。

在相应的  $T-c$  (温度-组成) 图上,与相应温度下的横线上,根据  $a, b, c, d$  点所对应的组成位置,作出相应点。再选取不同温度,由  $G-c$  曲线,仿照上述过程,分别在  $T-c$  图上作出另外的一系列点  $a', b', c', d'$  及点  $a'', b'', c'', d''$ 。分别连接切点轨迹

( $a$  系列和  $d$  系列)和拐点轨迹( $b$  系列和  $c$  系列),即得到介稳分相区。其中又分成 3 个区域,左右两个区域对应于成核-生长机理,中间区域对应于 Spinodal 机理。

设系统原始平均组成为  $c_0$ 。如系统要发生分相,必有组成发生微小变化  $\Delta c$  (组成起伏),对于此组成起伏,系统的自由能变化为

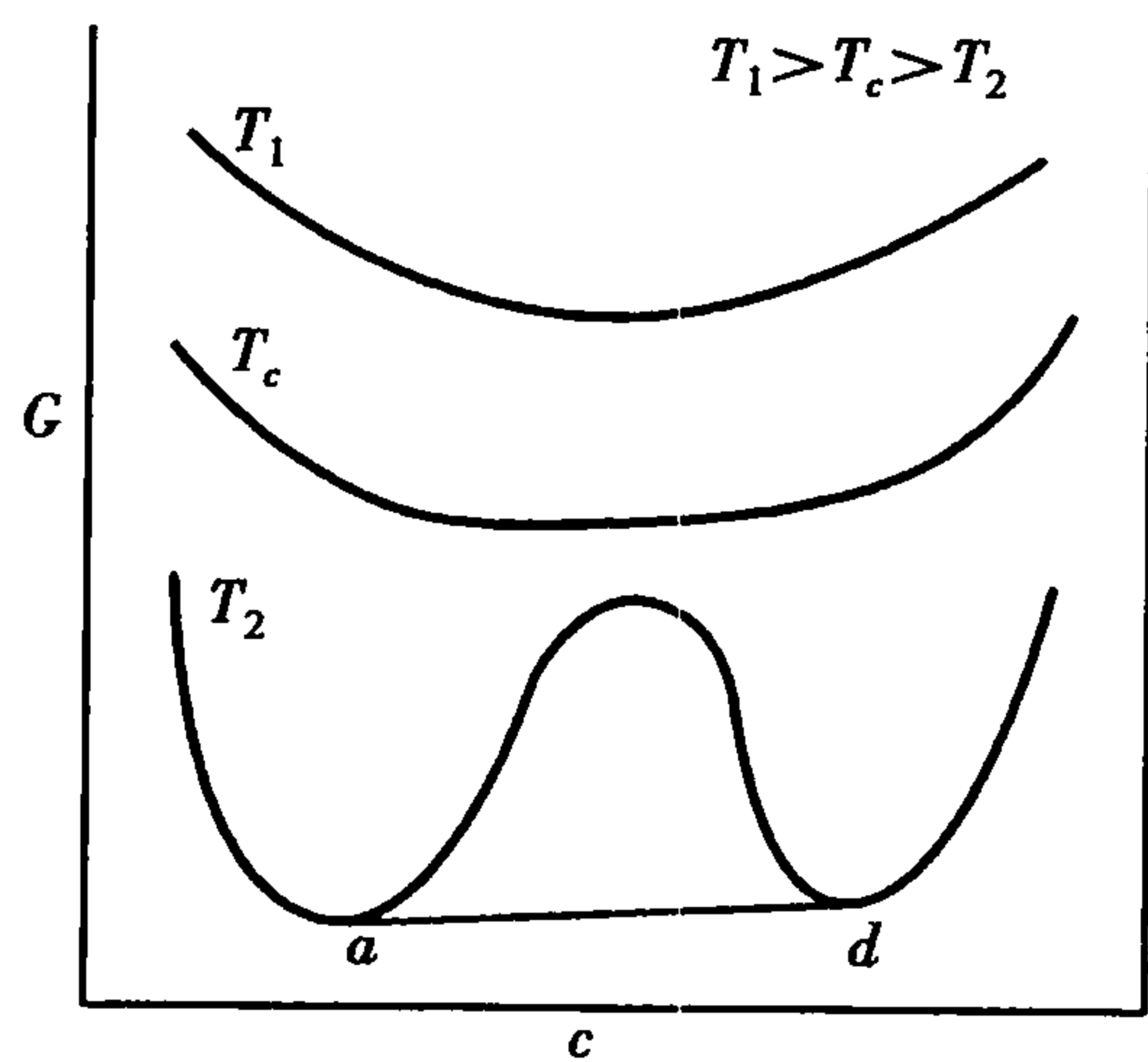


图 9.13 不同温度下 G-c 曲线

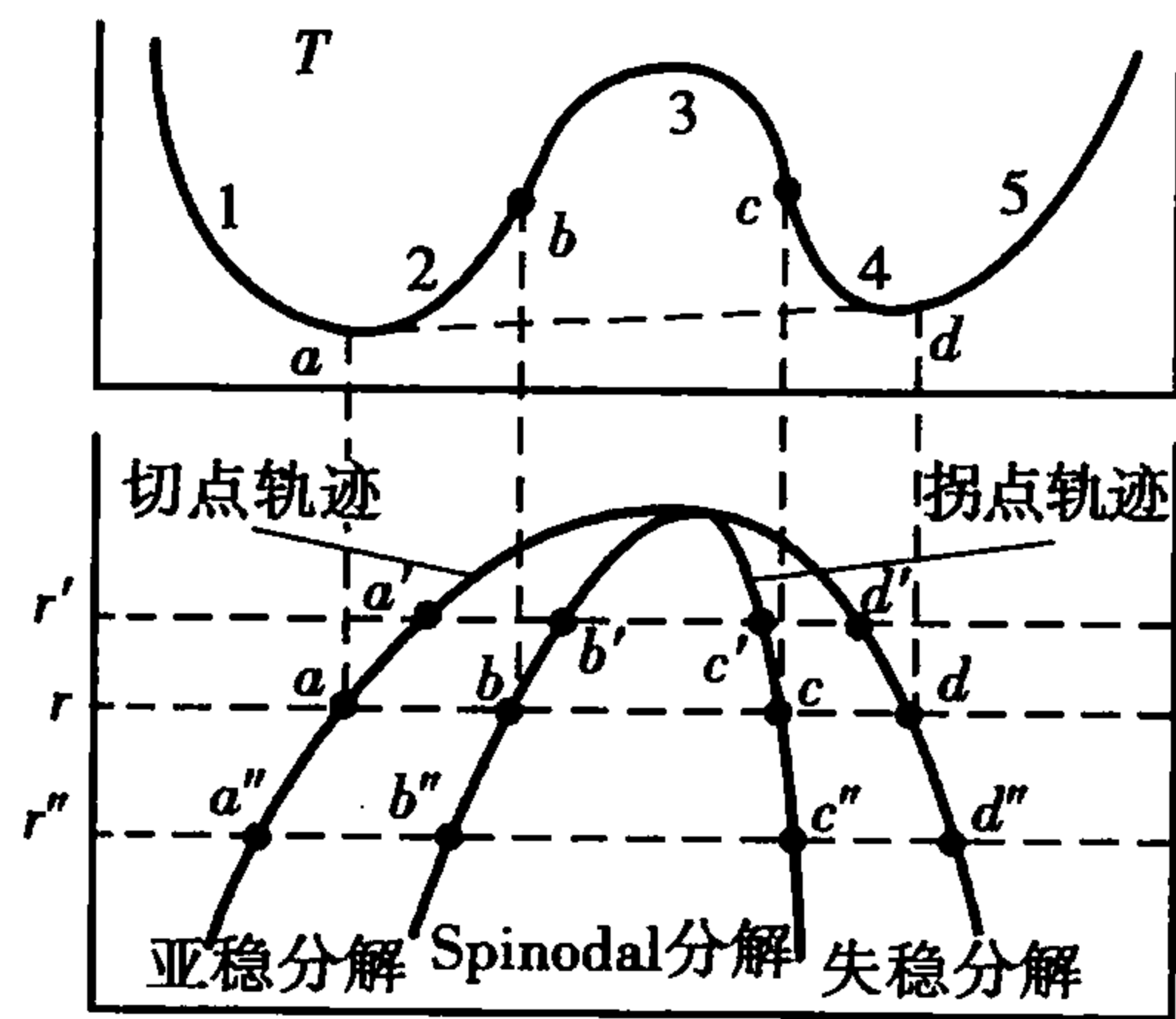


图 9.14 由 G-c 曲线推导相图中的不混溶区

$$\Delta G = G(c_0 + \Delta c) + G(c_0 - \Delta c) - 2G(c_0) \tag{9.42}$$

将前两项按泰勒级数展开：

$$G(c_0 + \Delta c) = G(c_0) + \Delta c \cdot G'(c_0) + \frac{(\Delta c)^2}{2} \cdot G''(c_0) + \dots \tag{9.43}$$

$$G(c_0 - \Delta c) = G(c_0) - \Delta c \cdot G'(c_0) + \frac{(\Delta c)^2}{2} \cdot G''(c_0) + \dots \tag{9.44}$$

因为  $\Delta c$  很小，在上述展开式中忽略了高次项。将式(9.43)和式(9.44)代入式(9.42)中，得

$$\Delta G = (\Delta c)^2 \cdot G''(c_0) \tag{9.45}$$

因为  $(\Delta c)^2$  项始终为正，所以  $\Delta G$  的正负号由  $G''(c_0)$  的符号决定。

在 1 和 5 段：当组成点  $c_0$  落在 1 和 5 两个区域（即组成分别小于  $a$  和大于  $d$ ）， $G''(c_0) > 0$ ，分相将造成系统自由能升高，所以不能分相，必为稳定单相。

在 2 和 4 段：当组成点  $c_0$  落在 2 和 4 两个区域（即组成分别在  $a \sim b$  和  $c \sim d$  之间），由于可以作出公切线，系统应该会出现分相。但由于  $G''(c_0) > 0$ ， $\Delta G > 0$ ，所以对于小的组成波动（ $\Delta c$  小），将导致系统自由能升高；只有当组成波动达到比较大的程度时（ $\Delta c$  足够大），此时式(9.45)已不再成立，我们可从上述两个基本原理出发，同时参考图 9.13 的分析讨论，断定该区域内的组成。当组成存在起伏时必然要出现分相，从能量角度来看，分相过程是有利的，使体系的自由能降低。在图 9.12 中，组成点  $c_1$  处于温度  $T_1$  时，便落在了该区域，形成第二相不混溶相（富  $\text{SiO}_2$  相），就是通过成核-长大机理而从母液（富  $\text{Na}_2\text{O}$  相）中析出，颗粒状的富  $\text{SiO}_2$  相在母液中是不连续的。在同一温度下，组成点  $c_3$  同样通过成核-长大从富  $\text{SiO}_2$  母液中析出富  $\text{Na}_2\text{O}$  第二相。

在 3 段：当组成点  $c_0$  落在 3 区域时（即组成在  $b \sim c$  之间），由于  $G''(c_0) < 0$ ， $\Delta G < 0$ ，所以对于任何组成波动（ $\Delta c$  无论大小），都将导致系统自由能降低，分相必然发生，即体系对于任何组成波动都是不稳定的。只要有组成波动，便出现分相，故称失稳分解。在图 9.12 中，组成点  $c_2$  处于温度  $T_1$  时，便落在了该区域，熔体迅速分解为两个不混溶的液相，相的分离不是通过成核-长大，而是通过浓度的波形起伏，相界面开始时呈弥散状，不清晰，到了分相后期逐渐出现明显的界面轮廓。相的成分在不断变化，直到最后平衡为止。析出的第二相（富  $\text{Na}_2\text{O}$  相）在母液中互相贯通、连续，并与母液交织而成为两种成分不同的玻璃。两种分相的组成变化及分



相微观结构特征示意如图 9.15 所示。

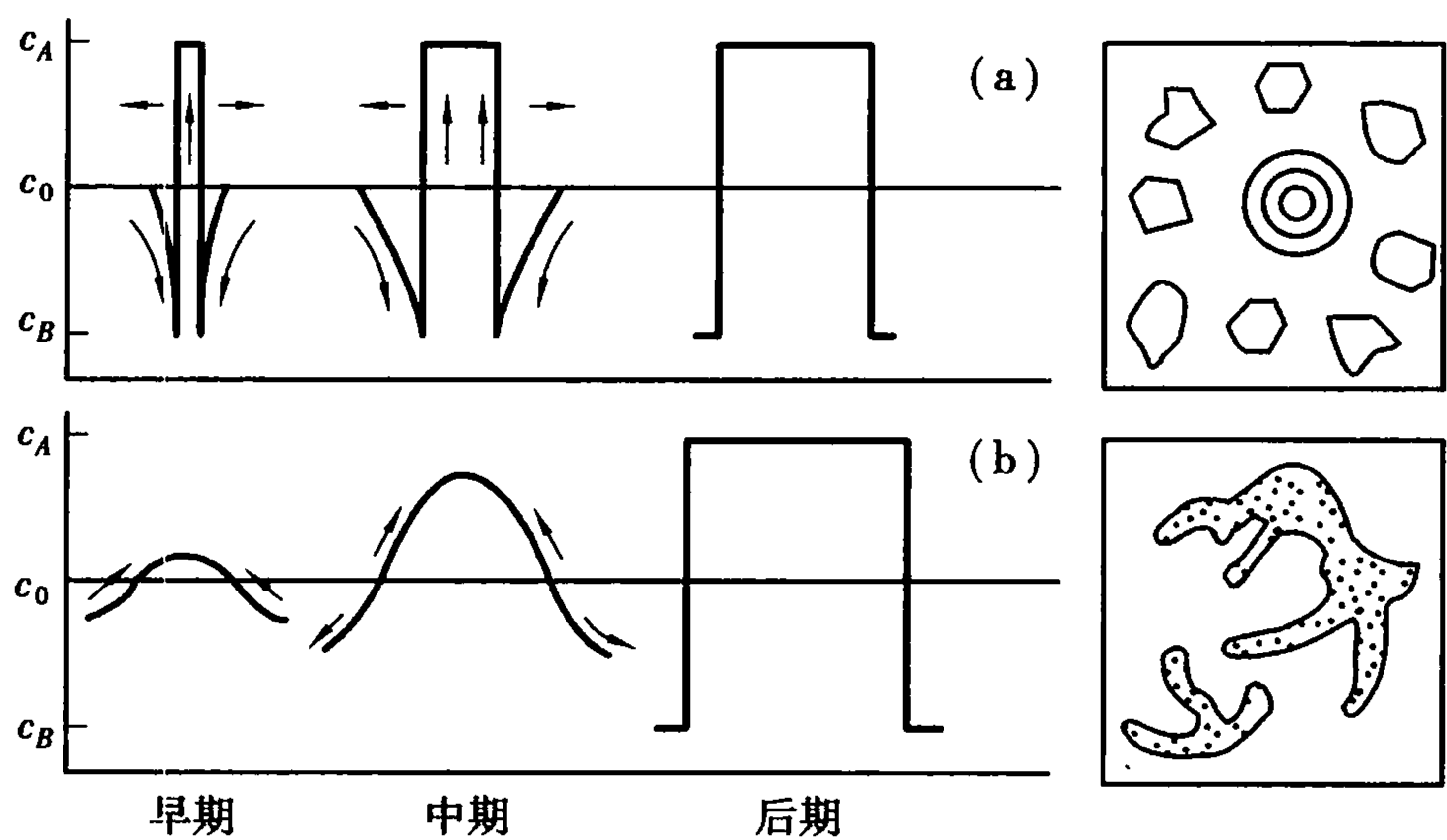


图 9.15 两种分相的浓度剖面示意图及分相微观结构特征图

图 9.15(a)表示亚稳区内第二相成核-长大的浓度变化,开始时系统平均浓度为  $c_0$ ,分相开始后使局部区域的浓度降为  $c_B$ ,同时形成了浓度为  $c_A$  的晶核。这是一种由高浓度  $c_0$  向低浓度  $c_B$  的正扩散过程,其结果是导致第二相核长大。这种分相的特点是起始时浓度变化程度大,而涉及的空间范围较小。随着分相的进行,空间范围逐渐变大,但第二相成分始终不随时间而变化,两相之间始终有显著的界面。图 9.15(b)表示失稳分解的浓度变化,分相开始时浓度变化程度很小,但空间范围较大,它是发生在平均浓度为  $c_0$  的母液中瞬间的浓度波形起伏,它出现了由低浓度  $c_0$  向高浓度  $c_A$  的负扩散(上坡扩散),第二相浓度随时间作持续变化直至达到平衡浓度。两相之间的界面开始时是模糊的、弥散的,直到最后才形成清晰的界面。新相产物呈蚯蚓状连续分布,范围大。图 9.16 给出了计算机模拟的失稳分解成分剖面图,清楚地展示了分相的特征。

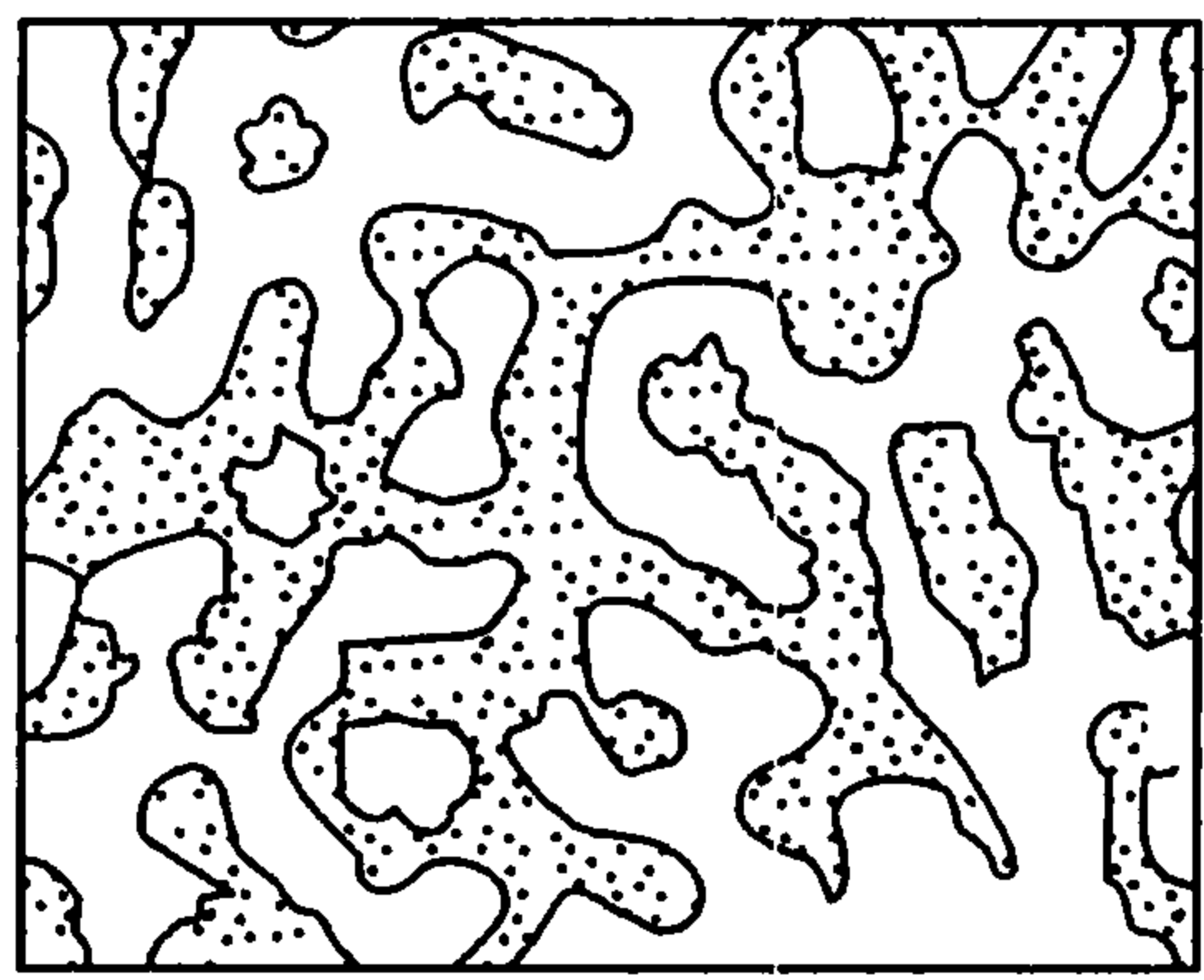


图 9.16 计算机模拟的不稳分解组成剖面图

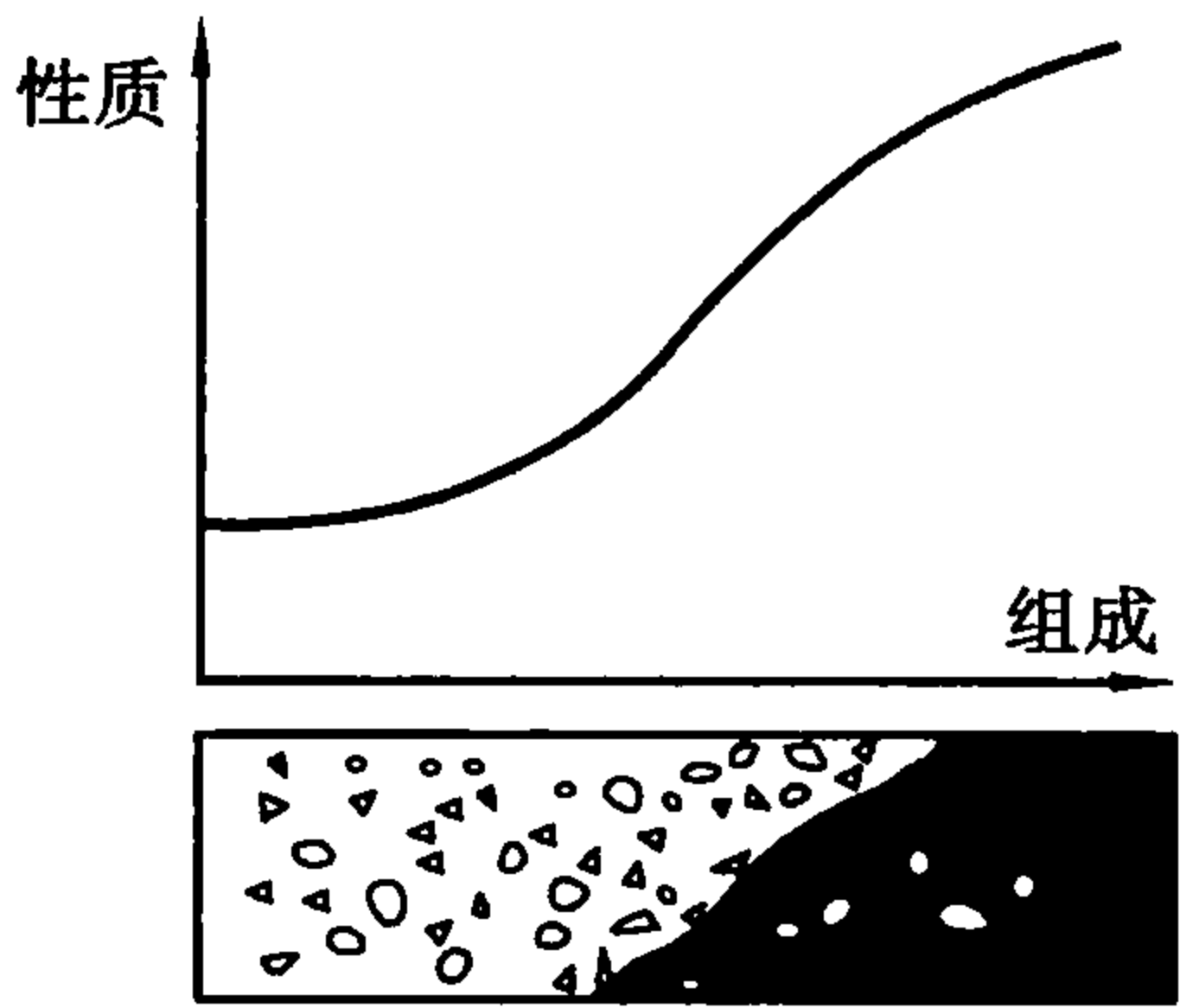


图 9.17 玻璃性质与分相形貌的关系

玻璃分相及其形貌几乎对玻璃的所有性质都会发生或大或小的影响。图 9.17 表示出黏度、电导、化学稳定性等性能随分相形貌的变化。图中横坐标表示分相形貌变化情况,黑色部分表示高黏度相、高电阻或化学稳定相部分。当这些相成为液滴状,则整个玻璃呈现较低的黏度、低电阻和化学不稳定性。

9.5 固-固相变

固体材料的组织、结构在温度、压力、成分改变时所发生的转变称为固态相变。材料科学研究中的固态相变主要是指温度发生改变而产生的相变。固态相变主要包括下列 3 种基本变化:①晶体结构的变化,如纯金属的同素异构转变、固溶体的多形性转变、马氏体相变;②化学成分的变化,如单相固溶体的调幅分解,其特点是只有成分转变而无相结构的变化;③有序程度的变化,如合金的有序化转变,即点阵中原子的配位数发生变化,以及与电子结构变化相关的转变(磁性转变、超导转变)。

固态相变与液体凝固过程一样,也符合最小自由能差原理。相变的驱动力也是新相与母相间的体积自由能差,大多数固态相变也包括成核和生长(成长、长大)两个阶段,而且驱动力也是靠过冷度来获得。过冷温度对成核、生长的机制和速率都会发生重要影响,但是,与液-固相变、气-液相变、气-固相变相比,固态母相相变时的母相是晶体,其原子呈一定规则排列,而且原子的键合比液态时牢固,同时母相中还存在着空位、位错和晶界等一系列晶体缺陷,新相-母相之间存在界面。

9.5.1 固态相变的特点

大多数固态相变与结晶过程一样,是通过成核和长大完成的,固态相变的驱动力是新相和母相的自由能差。由于新相和母相都是晶体,所以表现出有别于液体结晶的一系列特点。

(1) 相界面

固态相变中,新旧两相之间总是要形成界面的。按界面原子的排列特点可分为以下几种界面,即共格界面、半共格界面和非共格界面,如图 9.18 所示。界面结构对相变时的成核、长大过程以及相变后的组织形态都有很大影响。

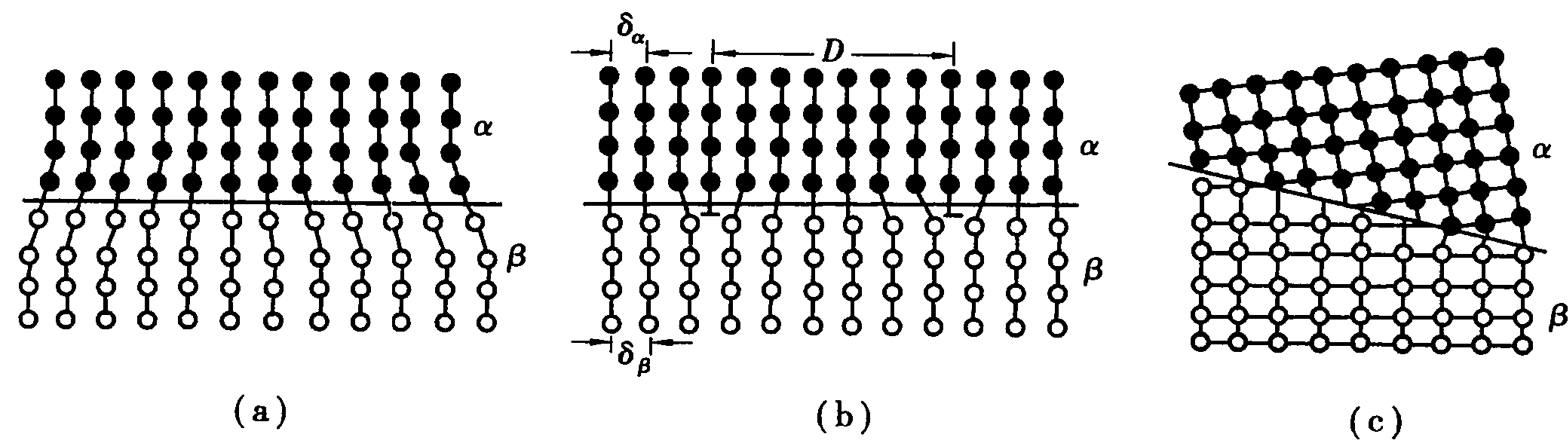


图 9.18 固态相变时界面结构示意图  
(a)共格界面 (b)半共格界面 (c)非共格界面

1) 共格界面

如果界面上的原子同时属于两相,即两相晶格在界面上彼此完全衔接,界面上的原子为两相共有,便可形成如图 9.18(a)所示的共格界面。由于两相晶体结构(至少在点阵常数上)总会有所差异,因此在共格界面两侧必然存在一定的弹性应力场,其大小取决于相邻两相界面原子间距的相对差值  $\delta = (\alpha_\beta - \alpha_\alpha) / \alpha_\alpha$ 。 $\delta$  越大,弹性应变能也越大。但是,共格界面的界面能很低。

## 2) 半共格界面

$\delta$  增大到一定程度时,相界面不可能继续维持完全共格。为了使界面上的原子大部分仍为两相共有,必须由一系列调配位错调节,形成如图 9.18(b) 所示的半共格(或部分共格)界面。半共格界面的界面能和弹性应变能介于共格界面和非共格界面之间。

## 3) 非共格界面

当  $\delta$  很大时,界面处两相原子根本无法匹配,只能形成如图 9.18(c) 所示的非共格界面。这种界面由不规则排列的原子构成,厚度为 3~4 个原子层,其性质与大角度晶界相似,界面能较高而弹性应变能很小。

## (2) 界面能

相界面的形成需要界面能,固-固两相界面能高,一部分是形成新相界面时,因同类键、异类键的结合强度和数量变化引起的化学能,另一部分是由界面原子的不匹配产生的点阵畸变能。界面能按共格界面、半共格界面和非共格界面的顺序而递增。

## (3) 位向关系

固态相变时,为了降低新相与母相之间的界面能,新相的某些低指数晶向与母相的某些低指数晶向平行。例如铁发生由面心立方结构到体心立方结构的同素异构转变时,形成了  $(111)_\gamma // (110)_\alpha$ 、 $[\bar{1}10]_\gamma // [\bar{1}11]_\alpha$  的晶体学取向关系。

界面结构为共格或半共格时,新相与母相之间必须存在一定的晶体学取向关系。然而,存在一定晶体学取向关系的新相和母相,界面却不一定共格或半共格。

## (4) 惯习面

固态相变时,为了降低界面能和维持共格关系,新相往往在母相的一定晶面上开始形成。这个与所生成新相的主平面或主轴平行的母相晶面称为惯习面。例如,共析碳素钢中的透镜片状马氏体的主平面恒与奥氏体的  $\{225\}$  或  $\{259\}$  晶面平行。由于一个晶面族包括若干在空间互成一定角度的晶面。故沿惯习面生成的片状新相将互成一定角度或相互平行。

## (5) 晶体缺陷

晶态固体中的空位、位错、晶界等缺陷周围因点阵畸变而储存一定的畸变能。新相极易在这些位置非均匀成核。它们对晶核的长大过程也有一定的影响。

## (6) 应变能

新相与母相建立界面时,由于相界面原子排列的差异引起弹性应变能。这种弹性应变能以共格界面最大,半共格界面次之,非共格界面为零。但非共格界面的表面能最大。更为重要的是,由于新相和母相比体积往往不同,新相形成时的体积变化会受到周围母相的约束,也会引起弹性应变能。这种由比体积引起的应变能的大小还与新相几何形状有关,图 9.19 表示出在非共格界面情况下,由新、旧两相比体积差引起的应变能(相对值)与新相几何形状的关系。可见,圆盘形新相引起的比体积差应变能最小( $c/a \ll 1$ ),针状次之( $c/a \gg 1$ ),而球状最大( $c/a = 1$ )。

综上所述,固态相变时的应变能和表面能均为相变的阻力。共格和半共格新相晶核形成时的相变阻力主要是应变能。而非共格新相晶核形成时的相变阻力主要是表面能。与液态物质结晶时的阻力相比较,固态相变阻力较大,因此要在较大的过冷度下提供足够的相变驱动力才能使相变成核。

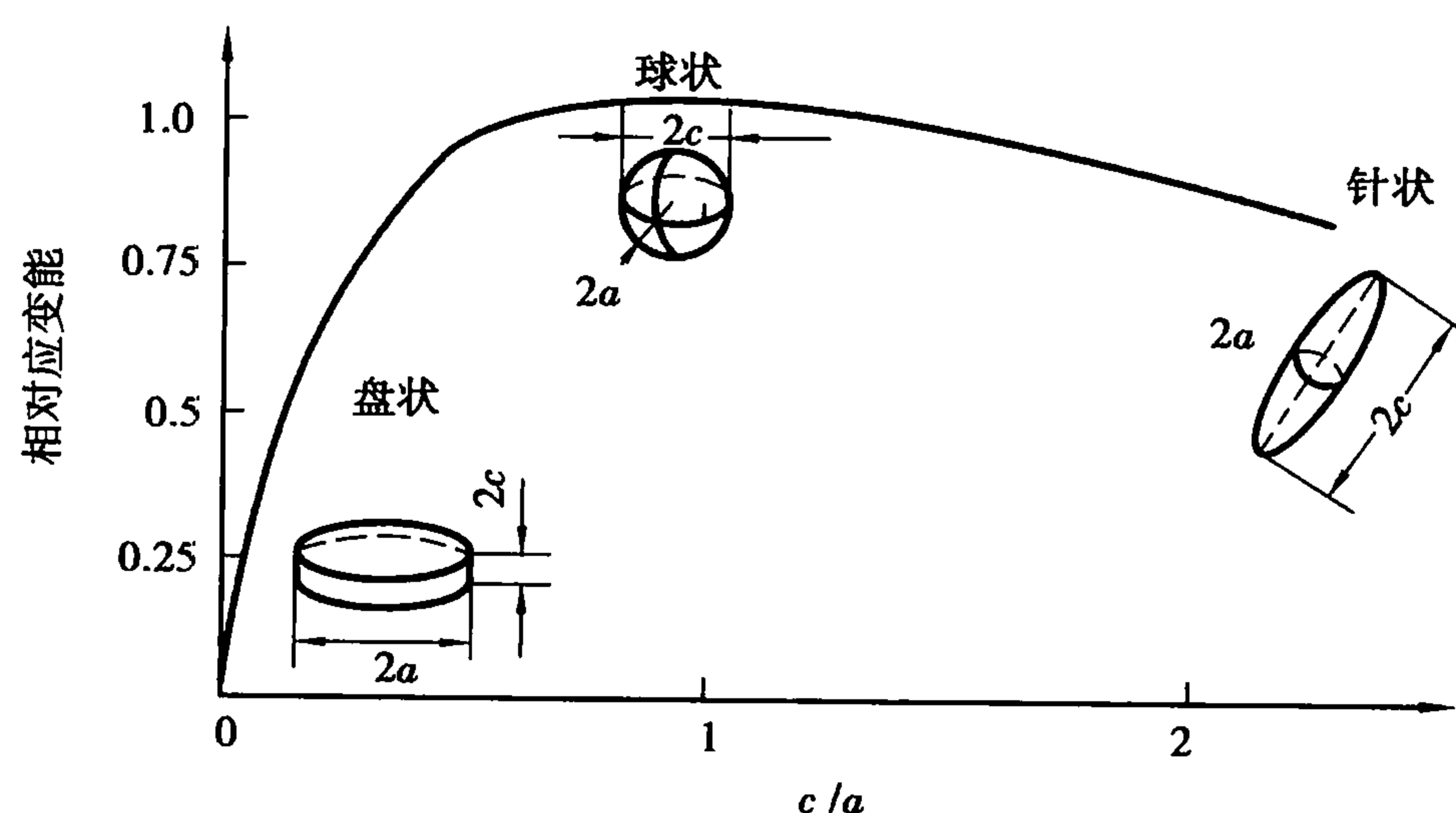


图 9.19 新相粒子的几何形状对应变能相对值的影响  
 $a$ —椭圆形球体的赤道半径  $2c$ —两极之间的距离

### 9.5.2 固态相变时的成核

大多数固态相变都需经历成核和长大两个阶段。在无扩散型相变中为非激活成核,称作非热成核或变温成核,即通过快冷使过冷度突然增大时,使那些已经存在于母相中的晶胚成为晶核。扩散型相变的成核与凝固类似,符合经典的成核方式,即其晶核的形成是靠热激活使晶胚达到临界成核尺寸,还有极个别的无核转变,例如调幅分解。固态相变的成核可分为均匀成核和非均匀成核。

#### (1) 均匀成核

固态相变成核的驱动力仍是新相与母相间的自由能差,大多数固态相变伴随有体积的变化,因此阻力除了包括界面能外还包括应变能。形成半径为  $r$  的球形晶核时,系统自由能的变化为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha\beta} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_E = \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_V + \Delta G_E) + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha\beta} \quad (9.46)$$

式中,  $\Delta G_V$  和  $\Delta G_E$  分别为析出单位体积新相所引起的自由能和应变能的变化值(此时  $\Delta G_V < 0$ );  $\gamma_{\alpha\beta}$  是新相  $\beta$  与母相  $\alpha$  交界面的单位面积界面能。

由式(9.46)可导出  $\Delta G$  在  $r = r^*$  时达到极大值,则

$$r^* = -2\gamma_{\alpha\beta} / (\Delta G_V + \Delta G_E) \quad (9.47)$$

与液-固转变相同,半径为  $r = r^*$  的新相与母相处于不稳定平衡,即晶核尺寸大于或小于  $r^*$  时,系统的自由能都将下降,  $r^*$  称为临界晶核半径。只有半径大于  $r^*$  的晶核才会继续长大。形成临界晶核必须首先克服成核势垒称为临界晶核的成核功。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma_{\alpha\beta}^3}{(\Delta G_V + \Delta G_E)^2} \quad (9.48)$$

式(9.48)表明  $\gamma_{\alpha\beta}$ ,  $\Delta G_E$  减小,  $\Delta G^*$  均可降低。而成核势垒的降低,有利于新相成核。

与液-固转变相似,固态相变均匀成核时,成核率与临界晶核的成核功、相变温度之间的函数关系式可表示为

$$I = \eta N \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (9.49)$$



式中,  $I$  为成核率;  $\eta$  为临界晶核被单个原子撞击而成为超临界晶核 ( $r > r^*$ ) 的速率;  $N$  为单位体积母相中的原子数。

由于固相中原子扩散激活能较大, 应变能又抵消了一部分相变驱动力, 因此在过冷度相同的条件下, 固态相变中的成核率比凝固时小得多, 亦即固态相变的均匀成核更难实现。

## (2) 非均匀成核

正因为均匀成核难于实现, 固态相变中以非均匀成核为主。因为固态晶体结构中存在大量晶体缺陷可供成核。非均匀成核就是指在母相中的晶界、位错、空位等晶体缺陷处的成核, 晶体缺陷造成的能量升高可使晶核形成能降低, 因而比均匀成核要容易得多。

### 1) 晶界成核

大角晶界具有高的界面能, 在晶界成核时可使界面能释放出来作为相变驱动力, 以降低成核功。因此, 固态相变时晶界往往是成核的重要基地。晶界成核时, 新相与母相的某一个晶粒有可能形成共格或半共格界面, 以降低界面能, 减少成核功。这时共格的一侧往往呈平直界面, 新相与母相间具有一定的取向关系。但大角晶界两侧的晶粒通常无对称关系, 故晶核一般不可能同时与两侧晶粒都保持共格关系, 而是一侧为共格, 另一侧为非共格。为了降低界面能, 非共格一侧往往呈球冠状, 如图 9.20 所示。

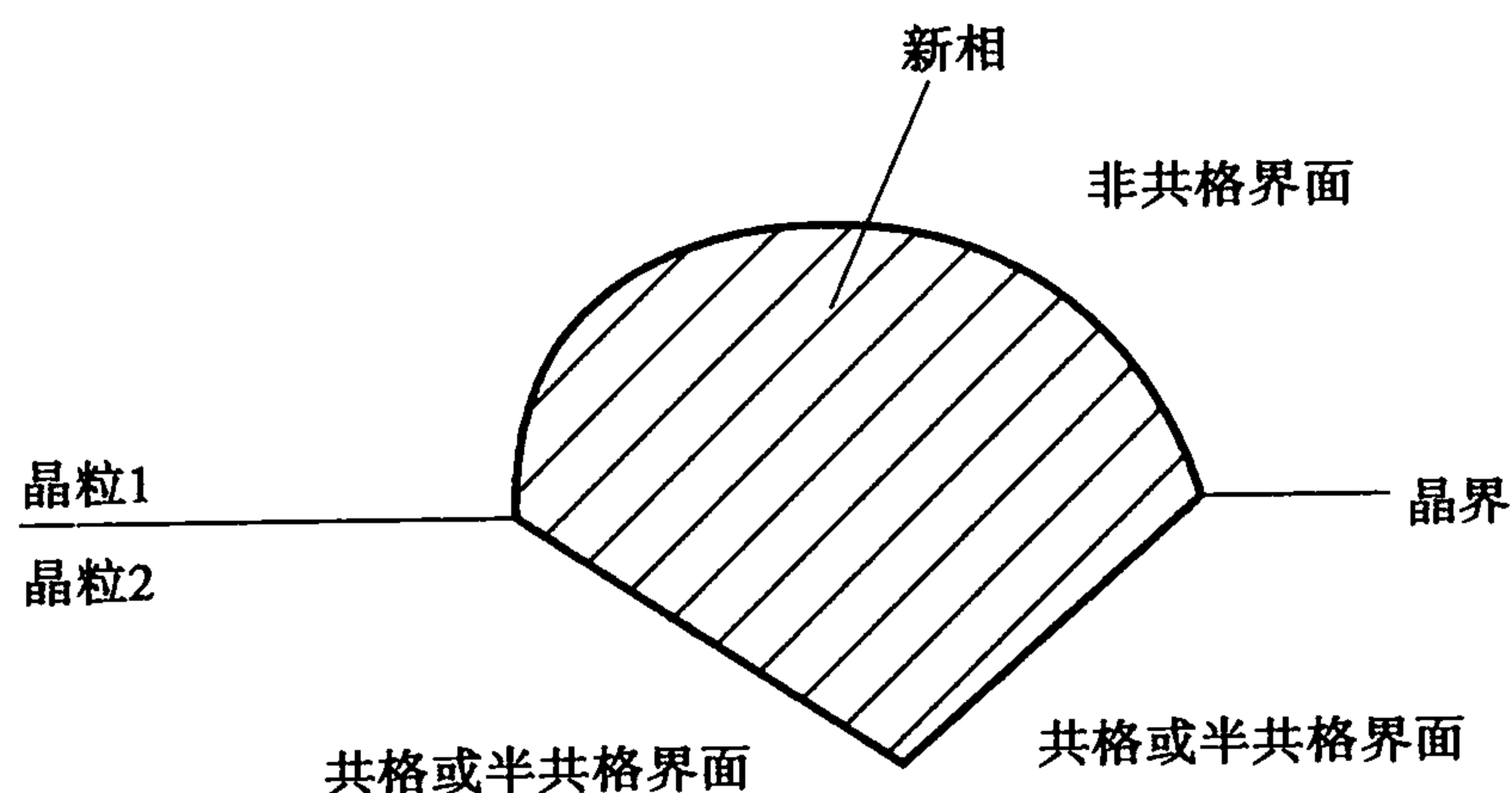


图 9.20 晶界成核时晶核的成核

### 2) 位错成核

位错可以通过多种形式促进成核: ①新相在位错线上成核, 可借助于成核位置处位错线消失时所释放出来的能量作相变驱动力, 以降低成核功; ②新相成核时位错不消失, 而是依附在新相界面上, 成为半共格界面中的位错部分, 补偿了错配, 因而降低了界面能, 故使成核功降低; ③溶质原子在位错线上偏聚, 使溶质含量增高, 便于满足新相形成时所需的组成条件, 使新相晶核易于形成; ④位错线可作为扩散的短路通道, 降低扩散激活能, 从而加速成核过程; ⑤位错可分解形成由两个分位错与其间的层错组成的扩展位错, 使其层错部分作为新相的核胚而有利于成核。有人估计, 当相变驱动力很小, 而新、母相之间的界面能约为  $2 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$  时, 均匀成核的成核率仅为  $10^{-7}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ ; 如果位错密度为  $10^8/\text{cm}^2$ , 则由位错促成的成核率可达约  $10^8/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ , 可见, 当晶体中存在较高的位错密度时, 以均匀成核进行的固态相变是十分罕见的。

### (3) 空位对成核的促进作用

空位可通过加速扩散过程或释放自身能量提供成核驱动力而促进成核。此外, 空位群也可凝聚成位错而促进成核。空位对成核的促进作用已为很多实验所证实。例如, 在过饱和固溶体脱溶分解的情况下, 当固溶体从高温快速冷却下来。与溶质原子被过饱和地保留在固溶

体的同时,大量的过饱和空位也被保留下来。它们一方面促进溶质原子扩散,同时又作为沉淀相的成核位置而促进非均匀成核,使沉淀相弥散分布于整个基体中。

9.5.3 晶核长大

(1) 生长机制

如果新相晶核与母相之间存在着一定的晶体学位向关系,则生长时此位向关系仍保持不变,以便降低表面能。新相的生长机制也与晶核的界面结构有密切关系,具有共格、半共格或非共格界面的晶核,其长大方式也各不相同,不过完全共格情况很少,大都是非共格和半共格界面。

1) 非共格界面的迁移

一般非共格界面的迁移方式有两种,如图 9.21 所示。一种是母相原子通过热激活越过界面不断地短程迁入新相,界面随之向母相中迁移,新相长大。由于这种界面是点阵畸变的薄层,界面处原子排列不规则,所以长大过程在界面的任何位置都可以接受原子和输出原子,即界面上各点都可以连续地生长。另一种是非共格界面呈台阶状结构,台阶的高度为一个原子的尺度。母相原子从台阶端部上转移,由于台阶平面是原子密排面,原子加入到台阶端部后能牢固结合。新相台阶不断侧向移动,而界面则向法线方向迁移。这种迁移实际上是靠原子的短路扩散完成。

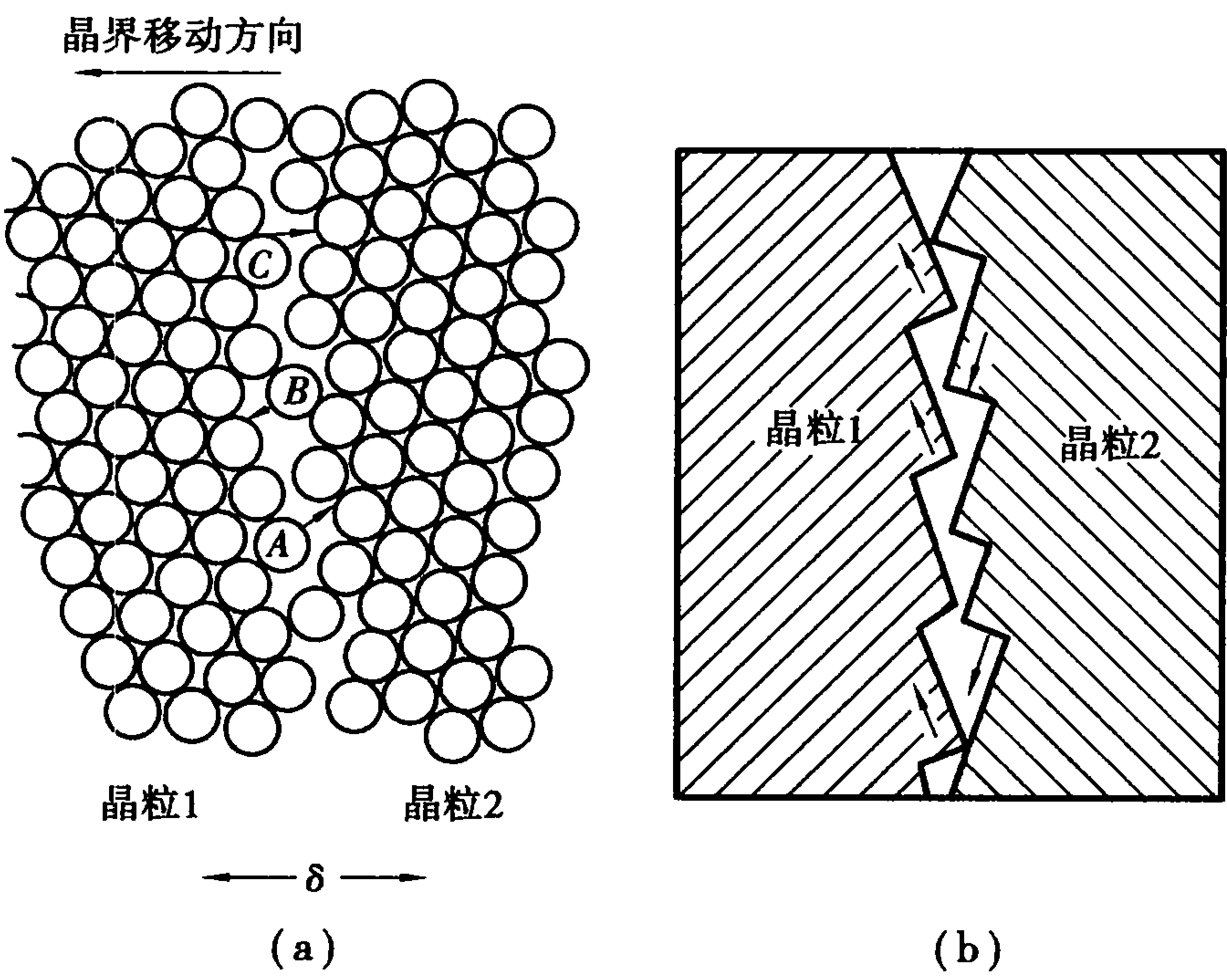


图 9.21 非共格界面的可能结构

(a) 原子不规则排列的过渡薄层 (b) 台阶式非共格界面

2) 半共格界面的迁移

半共格界面上存在着界面位错。柏氏矢量与界面平行的刃型位错必须靠攀移才能随界面移动,而攀移是较难实现的,因而位错会牵制界面移动,对晶核生长有一定阻碍作用。但若界面呈阶梯状,界面位错只需侧向滑移就能导致界面法向的移动。柏氏矢量与界面成一定角度的界面位错在界面上是可以滑移的,因此不会牵制新相生长。

(2) 新相长大速度

新相长大速度决定于界面迁移速度。对于无扩散型相变如马氏体转变,由于界面迁移是

通过点阵切变完成的,不需要原子扩散,故其长大激活能为零,因此具有很高的长大速度。对于扩散型相变来说,由于界面迁移需借助于原子的短程扩散或长程扩散,故新相的长大速度相对较低,这其中又可分为两种情况,一是新相长大时无成分的变化,如同素异构转变等,二是新相长大时有成分变化。

### 1) 受相界面控制的生长速率

界面控制的晶核生长仅涉及到原子的短程输送,生长过程中新、旧两相成分相同。新相长大速度为

$$u = \delta \nu_0 e^{-\frac{Q}{kT}} [1 - e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}}] \quad (9.50)$$

式中,  $\delta$  为原子跳动一次的距离;  $\nu_0$  为原子振动频率;  $Q$  为原子越过界面的激活能;  $\Delta G_v$  为相变驱动力(新、旧两相原子自由能差)。

从式中可知,界面控制的新相长大速度与原子越过界面的激活能  $Q$  和相变驱动力  $\Delta G_v$  关系密切。随温度变化,在两者的共同影响下会出现如图 9.22 中两头小中间大的现象。过冷度较小时,  $\Delta G_v$  对生长速率起主导作用,而当过冷度较大时,由于  $D$  值减小,扩散困难,动力学因素占主导地位。

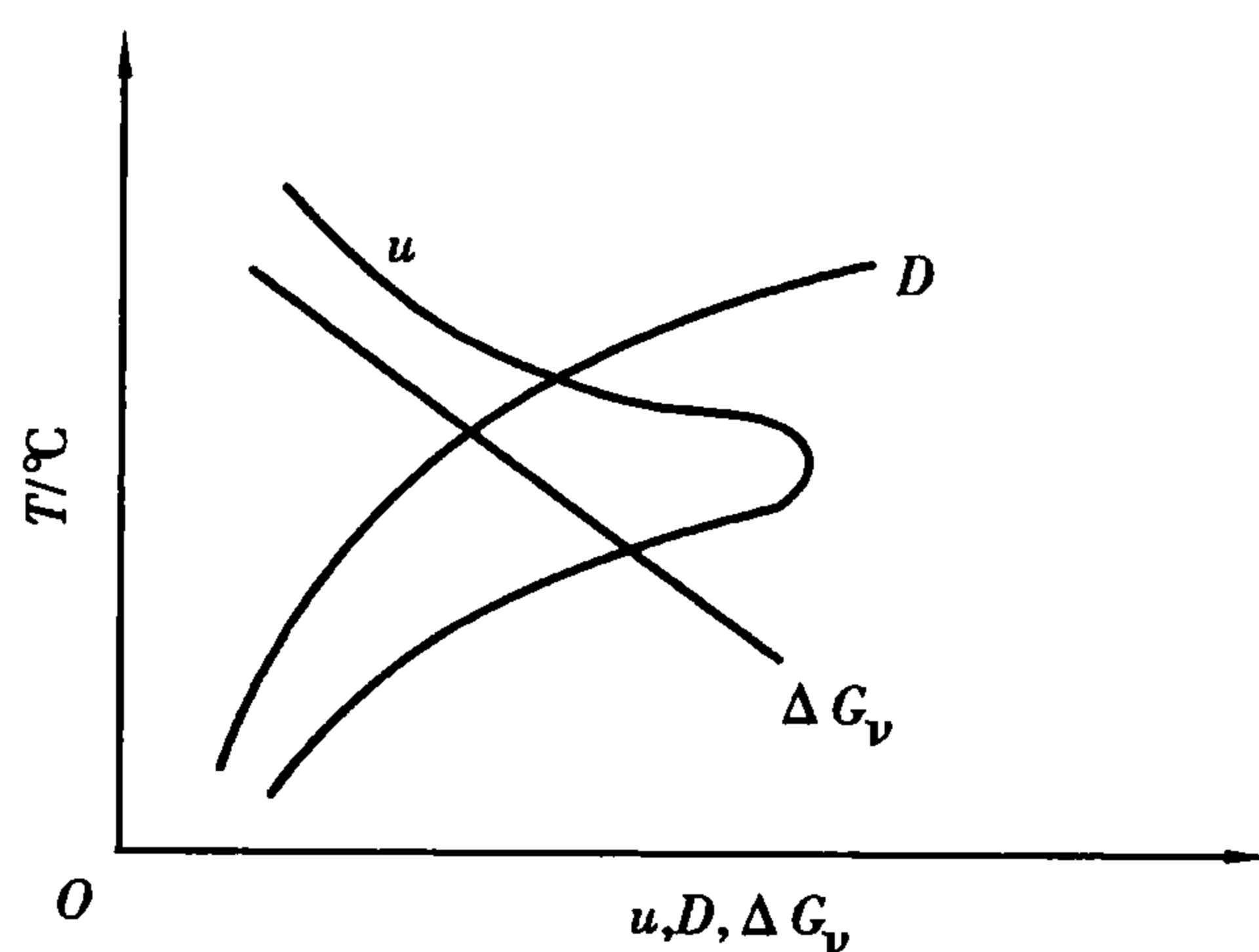


图 9.22 新相长大速度与温度的关系

对于共格界面,  $Q$  值等于晶界扩散激活能;而对于半共格界面可认为大致等于原子在母相中的激活能。因此,原子越过非共格界面的激活能远小于越过共格界面的激活能,非共格新相生长速率远大于共格新相的生长速率。

### 2) 受扩散控制的长大速率

当新相与母相两相组成不同时,新相的生长需要溶质原子的远程扩散,其晶核的生长速率受扩散控制。不难求得新相的长大速率,即

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{|c_\beta - c_\alpha|} \left( \frac{\partial c_\beta}{\partial x} \right) \quad (9.51)$$

式中  $x$  为界面的位置;  $D$  为原子扩散系数;  $c_\alpha, c_\beta$  分别为界面处新相与母相组成。

这表明新相长大速率与扩散系数和界面附近母相浓度梯度成正比,而与两相在界面上的浓度之差成反比。

### (3) 固态相变的速度与过冷度的关系

从上述讨论可知,固态相变的成核和成核率与晶核长大速率都是转变温度的函数,而固态相变的速率则又是成核率和长大速率的函数,因此固态相变的速率必然是温度的函数。

对于扩散相变,若成核率和长大速率都随时间而变化,则在一定过冷度下的等温转变动力学可用 Avrami 方程来表示,即

$$\varphi_i = 1 - \exp(-bt^n) \quad (9.52)$$

式中  $\varphi_i$  为转变量(体积分数);  $t$  为时间;  $b, n$  为常数。

若成核率随时间增加,则  $n > 4$ ;若成核率随时间而减小,则取  $3 \leq n < 4$ 。具体的表达式取决于成核率的关系式。

固态相变转变速率和凝固与再结晶的规律一样。所测定的不同温度下的恒温转变量与时间的转变量-时间曲线表明,在不同温度下转变开始前都有一段孕育期,相变开始后的转变速

率是先慢后快,最后又减慢的规律。若作成“*TTT*”曲线,即“温度-时间-转变量”的*C*型曲线(见图9.23)。可清楚地看出,高温转变和低温转变孕育期都很长,而中温范围转变孕育期最短,转变速度最快,当温度很低时扩散型相变可能被抑制,而转化为无扩散型相变。

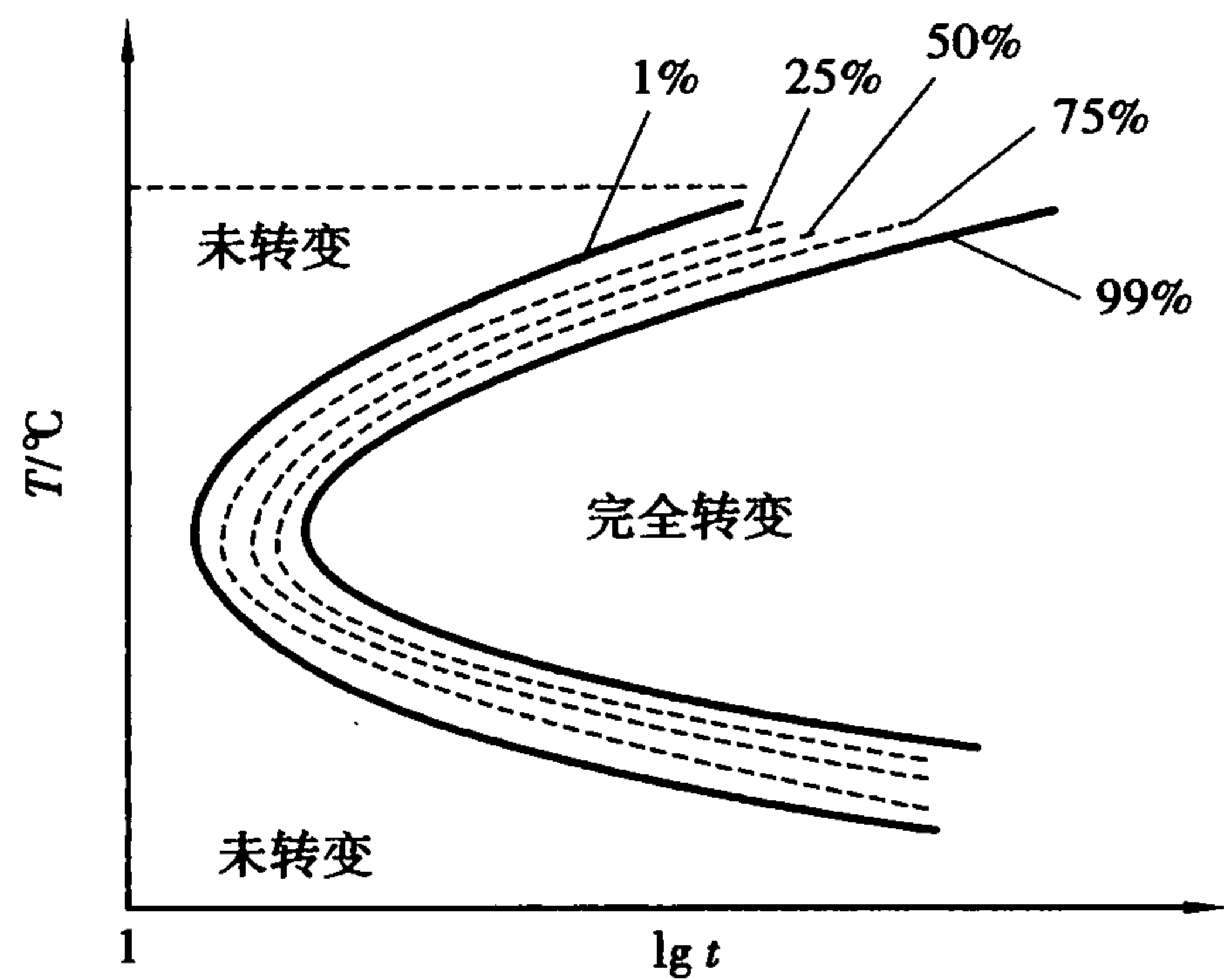


图 9.23 扩散型相变的等温转变曲线

9.5.4 固态相变的基本结构特征

(1) 重构型相变和位移型相变

涉及晶体结构变化的相变可分成重构型相变和位移型相变两种基本类型。如图9.24所示,重构型相变表现为在相变过程中物相的结构单元间发生化学键的断裂和重组,形成一种崭新的结构,其形式与母相在晶体学上没有明确的位向关系。位移型相变则与此完全不同,在相变过程中不涉及母相晶体结构中化学键的断裂和重建,而只涉及原子或离子位置的微小位移,或其键角的微小转动。碳的石墨-金刚石转变是典型的重构型转变的例子。石墨和金刚石同是由碳元素所组成,石墨具有层状结构,其特点为层内每个碳原子与周围3个碳原子形成共价键,而层间则由脆弱的分子键相连。但在高温高压下石墨可转变成结构完全不同的金刚石相,结构中每个碳原子均由共价键与其配位的4个碳原子相连,从而使金刚石具有完全不同于石墨的力学和电学性能。石英的众多变体间的转变既有重构型相变又有位移型相变。其中石英、鳞石英和方石英本身 $\alpha, \beta$ 或 $\gamma$ 变体间的转变在结构上仅表现为Si-O-Si键角的微小变化。

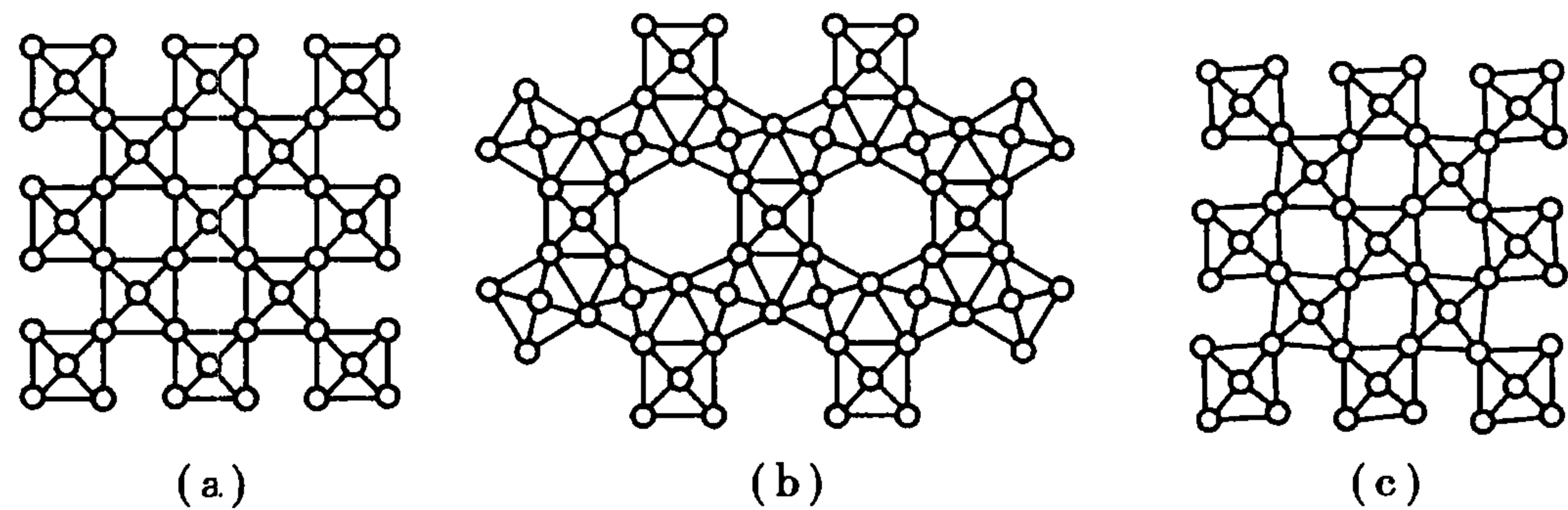


图 9.24 重构型和位移型相变结构变化示意图

(a) 高温相 (b) 重构机制相变 (c) 位移机制相变

重构型相变不仅涉及到大量晶态材料不同晶相间的转化,实际上大量物质的气相-液相-固相间的相互转变也应属于这一类型的相变。一般来说,一种物质的液相与固相在结构上均具有显著的差异。液相原子呈无规则排列,每个原子周围均可被其他原子以等几率的方式所



配位,从而使液相的内部结构具有很高的对称性和不规则性。相反,晶相原子的排列具有严格的规则性和周期性。因而,液-固相间的转变总涉及原子间键的断裂和重组,并伴随着较大的热效应。而位移型相变虽不及重构型相变那样广泛地存在,但由于它和一些重要物理性质的变化联系在一起,已成为现代物理学和材料科学有关分支的研究热点。

(2) 马氏体型相变

马氏体(Martensite)是钢在淬火时得到的一种高硬度产物的名称,马氏体转变是固态相变的基本形式之一。马氏体转变发生在很大的过冷情况下,转变速率极高,原子间的相邻关系保持不变,故称作切变型无扩散相变,即“协同型”转变。在过去几十年的研究中,人们发现在一些超导体、纯金属(Zr, Li, Co)、有色金属(如 Ni-Ti, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni 等)、聚合物、陶瓷( $\text{ZrO}_2$ )和生物材料中也有马氏体相变。这种转变在热力学和动力学上都有其特点,但最重要的特征体现在结晶学上。

马氏体转变与相变孪生有相似之处。当一片马氏体与基体的自由表面交截时,表面会产生浮凸,如图 9.25 所示,这是马氏体转变的重要特征。若在任意截取的抛光表面上划一直线标记,这一直线在相变时的变形可能有 3 种情况,如图 9.26 所示。图 9.26(a)中是经常能观察到的,而图 9.26(b)和图 9.26(c)未能观察到。由直线标记观察结果可知,在相界面处划痕改变方向,但仍然保持连续,而不发生弯曲。由此可以肯定,母相中任一直线在转变后仍为直线,平面仍保持为平面,这种性质反映了转变产生的形变是均匀的。产生一个具有不变平面的均匀形变的应变为不变平面应变,这种类型的应变中,任一点的位移与该点距离此不变平面(惯习面)的距离成正比,孪生变形的简单切变就是不变平面应变的简单例子。而马氏体转变

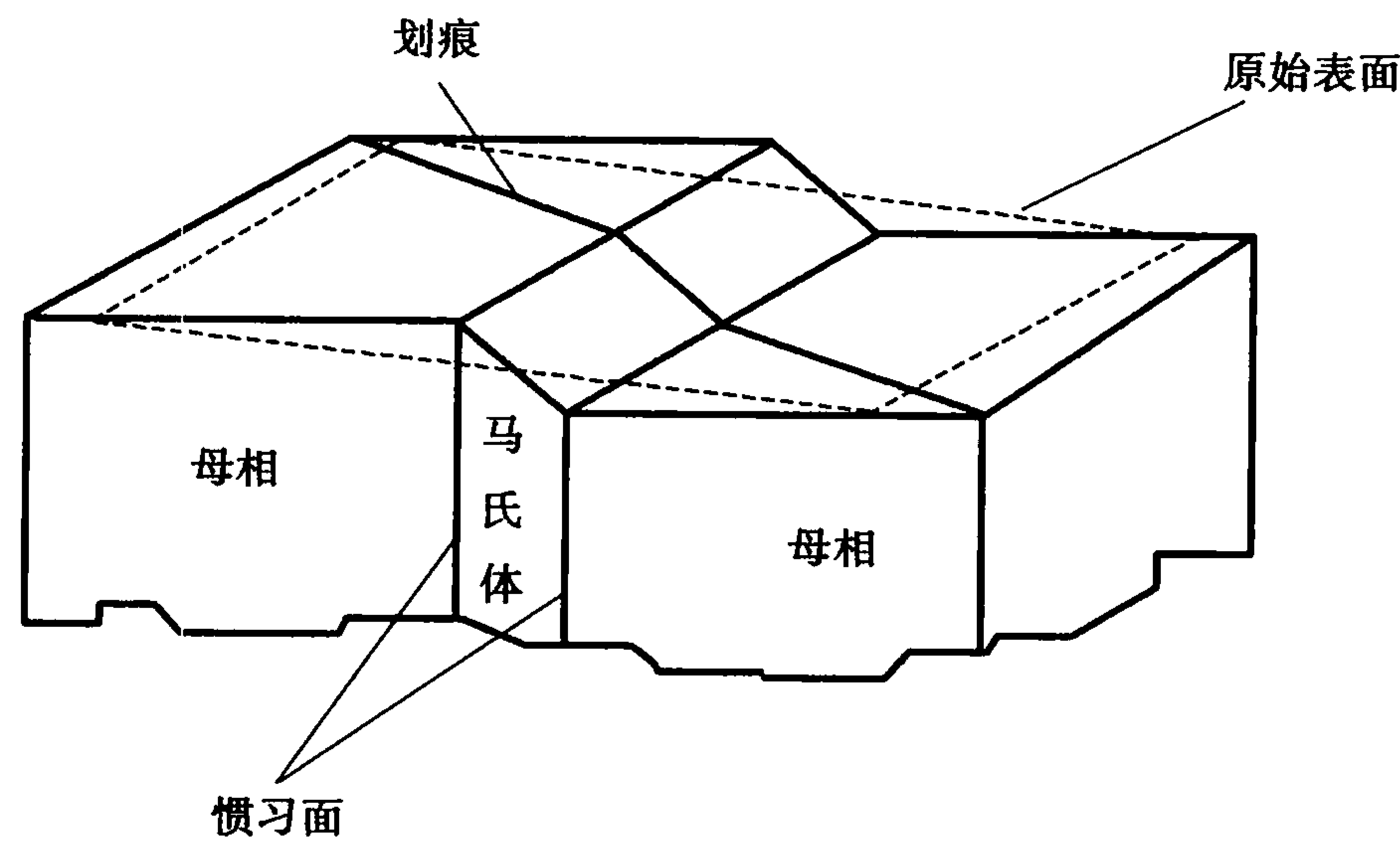


图 9.25 马氏体转变引起的表面浮凸

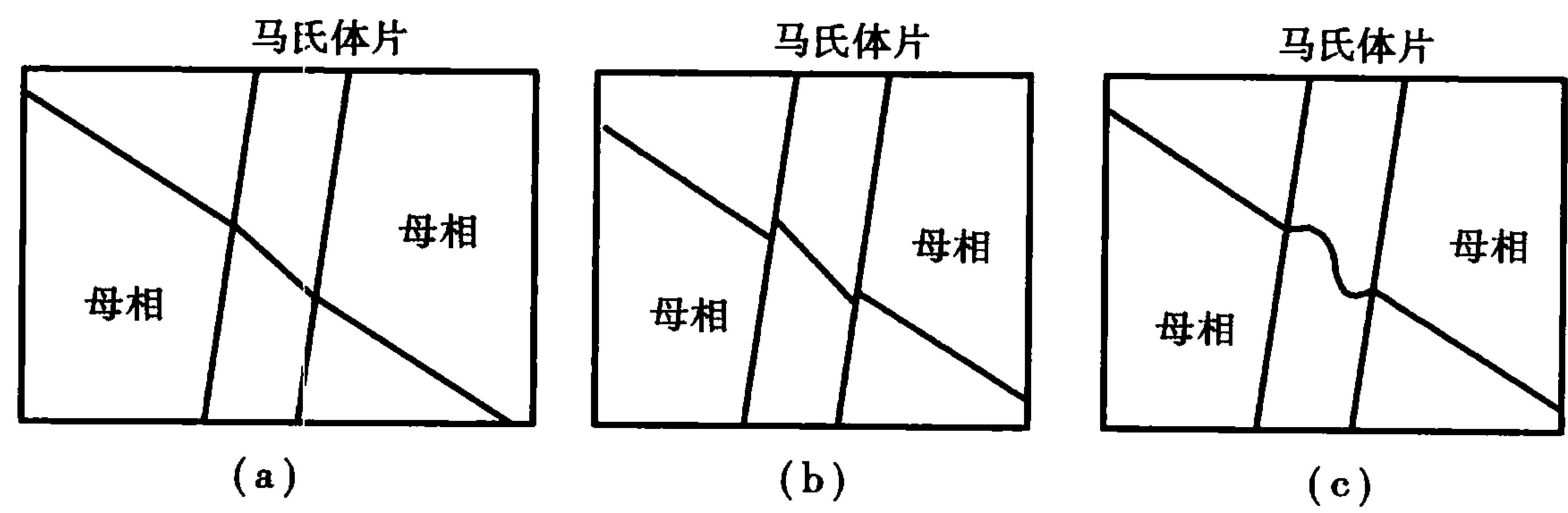


图 9.26 划痕标记可能的变形方式

(a) 观察结果 (b) 界面处失去共格 (c) 标记线扭曲

涉及更为复杂的不变平面应变,如图 9.27 所示。它的位移与不变平面成一定角度,可把它分解成为一个简单切变叠加上一个垂直于不变平面的单向拉伸和压缩。

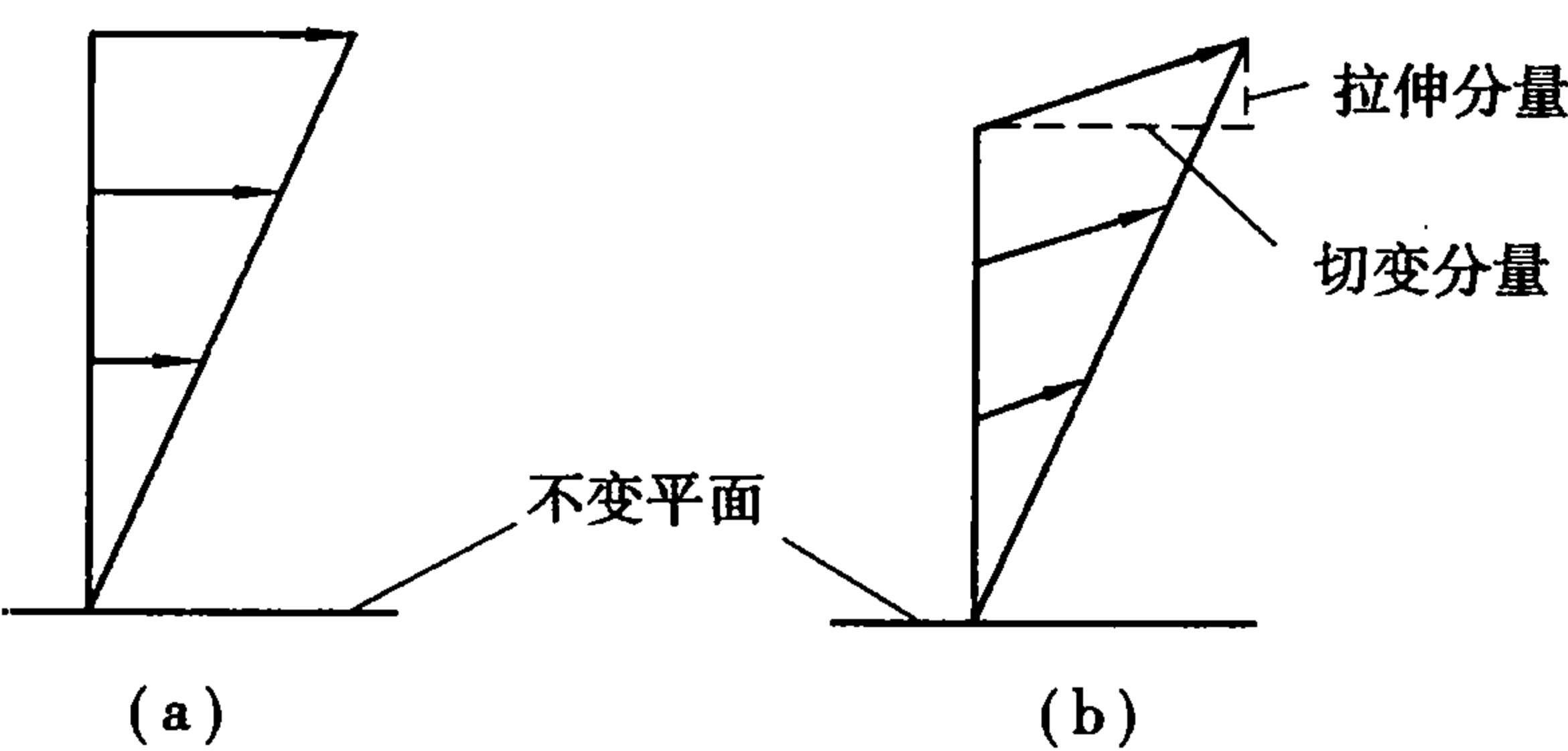


图 9.27 孪生与马氏体转变不变平面应变  
(a)孪生简单切变 (b)马氏体不变平面

ZrO<sub>2</sub> 基陶瓷中的 *t-m* 转变也是马氏体相变,四方相到单斜相是通过无扩散剪切变形实现的,这种马氏体相变具有前述马氏体相变的一般特征,其晶体学位向关系为(100)<sub>m</sub>//(110)<sub>t</sub>, [010]<sub>m</sub>//[001]<sub>t</sub>。

(3)有序-无序相变

某些合金在高温状态时溶质、溶剂原子在点阵中无规分布,而在低温时会出现有序分布,溶质、溶剂原子各自分布在特定的点阵位置上。由无序状态变到有序状态是一个原子交换位置的过程,被称为有序化转变。有序化的推动力是固溶体中原子混合能参量 *E<sub>m</sub>*,即要求

$$E_m = E_{AB} - \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) < 0 \tag{9.53}$$

式中,*E<sub>AB</sub>*,*E<sub>AA</sub>*,*E<sub>BB</sub>*分别表示 *AB*,*AA*,*BB* 原子间的交互作用能。

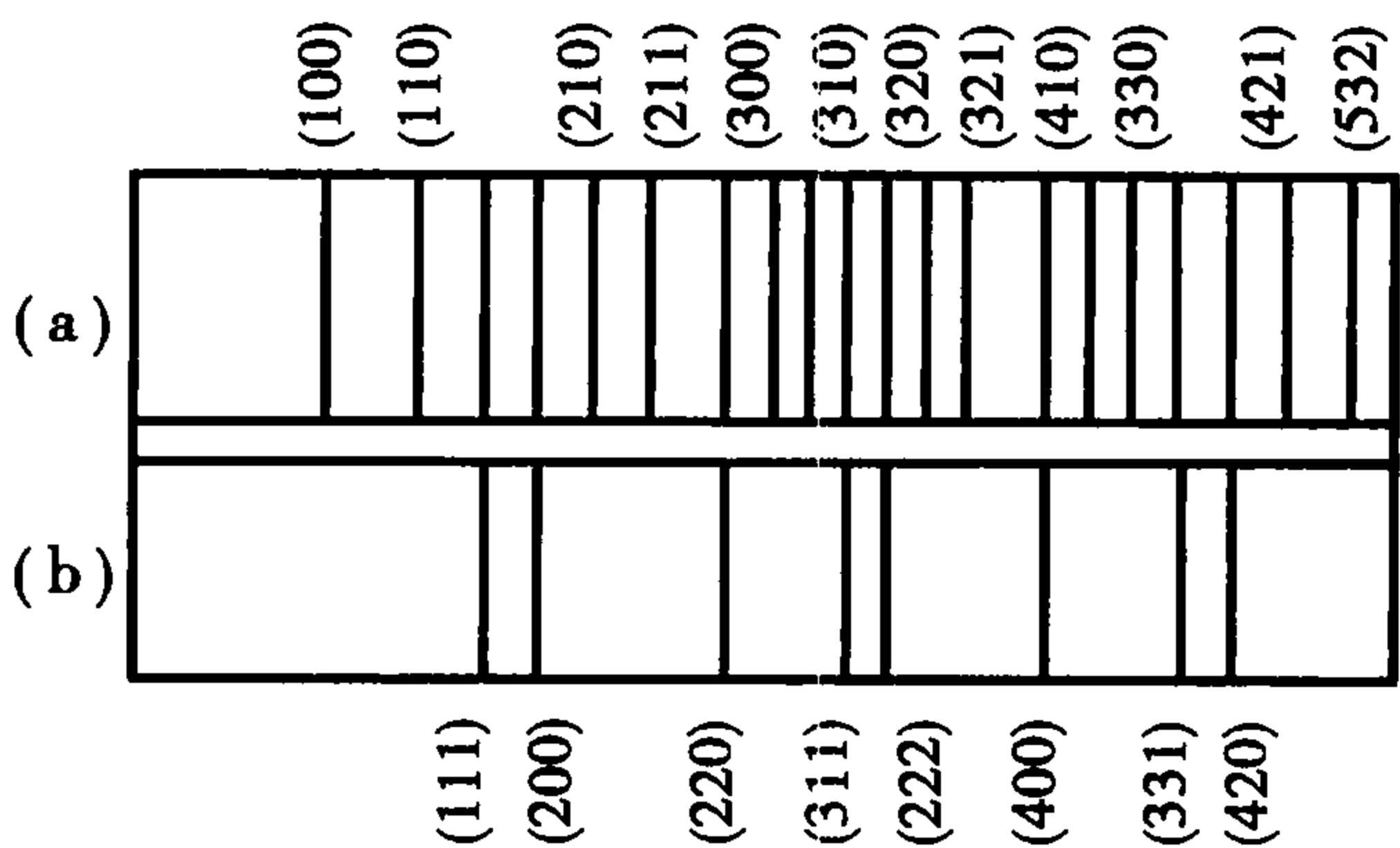


图 9.28 Cu<sub>3</sub>Au 的德拜相示意图  
(a)有序 (b)无序

要达到稳定的有序化,必须是异类原子间的吸引力大于同类原子原子间的吸引力,以便降低系统的自由能。有序化的阻力是组态熵,升温使其对自由能下降的贡献( - *TΔS*)增加,当达到某个临界温度以后,紊乱无序的固溶体更为稳定,有序固溶体消失。具有短程有序的固溶体,当其成分接近于一定的原子比且从高温缓冷至某一临界温度以下时,两种原子就可能在较大范围内呈规则排列,亦即转变为长程有序结构。这便是有序固溶体。有序固溶体在 X 射线衍射图上会出现附加的线条,称为超结构,见图 9.28。所以有序固溶体又称为超结构或超点阵。

9.6 气-固相变

硅酸盐材料除了用烧结,熔融等典型方法来制备外,也可以通过气相凝聚来制备。例如从气相沉积制得结构完整的单晶、晶须和薄膜等。这类硅酸盐材料具有独特的电学、力学和光学性能,对半导体材料和新工艺的发展有重大贡献。此外,固→气的蒸发损失(例如玻璃和耐火

材料的还原气氛中的  $\text{SiO}_2$  蒸发),也是重要的研究课题。

### 9.6.1 蒸发

固体或液体材料中蒸发主要用来获得原子或分子颗粒流,使其沉积在一些固体基物上。所有金属几乎都能作此处理,但硅的蒸发在半导体工艺中有特殊应用。使硅在真空中达到一定的蒸发速率,蒸气压必须达到  $10^{-5}$  atm 左右。因此把硅加热到熔点( $1410^\circ\text{C}$ )以上,通常是  $1558^\circ\text{C}$ ,达到有效蒸发,蒸发速率是  $7 \times 10^{-5} \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。凝聚所用的基体可以是热的或冷的任何材料。

用化学蒸发也可达到物理蒸发的同样效果。在化学蒸发中借化学反应,化学蒸气将原子从材料表面移出,例如钼和硅的蒸发。



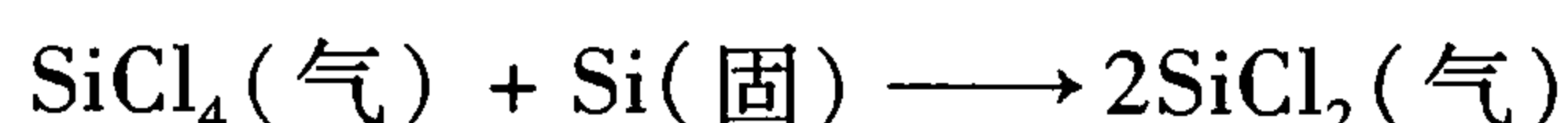
蒸发速率可用不同方法控制。采用高温和保持  $\alpha_v = 1$  能提高蒸发速率。通常比较困难的是要在高温操作时减小蒸发,引入杂质可以降低  $\alpha_v$ ,有时可以降低几个数量级。

例如灯泡中以  $\text{N}_2$  代替真空可以阻止钨丝蒸发, $\alpha_v$  从 1 减到  $10^{-3}$ 。少数材料自身能抑制蒸发,例如磷,其蒸气中含有多聚物  $P_4$ , $\alpha_v$  低到  $10^{-4}$ 。物质的可分离性也能导致同样效应,如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  蒸气中含  $\text{Al}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时  $\alpha_v$  约  $10^{-4}$ 。

### 9.6.2 凝聚

当蒸气温度低于物质熔点,以及系统压力中固相的饱和蒸气压大时,可从蒸气相直接析出固相。在许多情况下,晶体从气相生长时会出现液相的过渡薄层,这对晶须生长特别重要。

许多高温陶瓷和电子薄膜材料是由化学蒸气沉积而得。两者沉积硅的主要差别是:硅的物理蒸发要求供应蒸发热,温度高时,硅蒸气较活泼,常在室温的基体上直接沉积而成;而硅的化学蒸气是  $\text{SiCl}_4$  的稳定化合物在较低温度就能自发反应而形成硅蒸气,其蒸发的产物能贮藏,而且控制气相很方便。化学反应的速度不仅由温度决定,也由蒸气的组成决定。增加气相中  $\text{SiCl}_4$  浓度将增大沉积初始速率,但浓度大时会发生下面过程:



因此沉积膜的生长速率随  $\text{SiCl}_4$  浓度而变化,有一个速率最大值。蒸气沉积材料的晶体结构和形态变化范围很大,低温沉积的可能是无定形或小的不完整颗粒;高温沉积的可能是定向或柱状晶体。过饱和度小时,晶体可能沿一维方向生长。

## 习 题 9

### 1. 名词解释:

一级相变、二级相变、玻璃析晶、玻璃分相、均态成核、非均态成核、马氏体相变、亚稳分解、不稳分解、固态相变。

### 2. 什么叫相变,相变如何分类?

### 3. 为什么成核生长机理的相变过程需要有一定的过冷或过热,相变才能发生,在什么情况

下需要过冷,什么情况下需要过热?一般物质具有的最大成核速率的过冷度应该如何求得?

4. 如果液态中形成一个边长为  $a$  的立方体晶核时,其自由能  $\Delta G$  将写出什么形式? 求出此时晶核的临界立方体边长  $a_k$  和临界核化自由能  $\Delta G_k$ , 并比较球状晶核时,哪一种形状的  $\Delta G$  值更大,为什么?

5. 当一个球形晶核在液态中形成时,其自由能的变化为

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$$

式中,  $r$  为球形晶核的半径;  $\gamma$  为液态中晶核的表面能;  $\Delta G_v$  单位体积中母相和新相之间的自由能差。求临界半径和临界核化自由能  $\Delta G_k$ 。

6. 由  $A$  向  $B$  转变的相变过程中,单位体积能变化  $\Delta G_v$  在  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  时为  $-419\text{ J/cm}^3$ , 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时为  $-2\,093\text{ J/cm}^3$ , 设  $A$ - $B$  间界面能为  $5 \times 10^{-5}\text{ J/cm}^2$ , 求:

(1) 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  时的临界半径;

(2) 在  $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$  进行相变时所需的能量。

7. 试从热力学、动力学和形貌等方面比较亚稳分解和不稳分解这两种分相过程的特点。

8. 如果直径为  $20\text{ }\mu\text{m}$  的液滴,测得成核速率  $I_v = 10^{-1}\text{ s}^{-1}\text{cm}^{-3}$ , 如果锆能够过冷  $227\text{ }^\circ\text{C}$ , 试计算锆的晶-液界面能? ( $T_M = 1\,231\text{ K}$ ,  $\Delta H = 34.8\text{ kJ/mol}$ ,  $\rho = 5.35\text{ g/cm}^3$ )

9. 试述过冷度对成核和晶体生长的关系,画出示意图,并说明影响析晶能力的因素有哪些?

10. 对比不稳分解和均匀成核成长这两种相变过程。①讨论热力学和动力学特性以及过冷度和时间对产物组织的影响。②如何用实验方法区分这两种过程? ③在玻璃工业中,分相有何作用?

11. 什么是均匀成核和非均匀成核,为何非均匀成核可以降低位垒?

12. 为什么产生玻璃分相?

13. 马氏体相变具有什么特征? 它和成核生长机理有何差别?



# 第 10 章

## 烧 结

烧结是粉末冶金、陶瓷、耐火材料、超高温材料、金属陶瓷等生产过程中一个极为关键的工序。烧结的实质就是粉状物料在适当的环境或气氛下受热,通过一系列的物理、化学变化,变成致密体。材料的性能不仅与材料的组成(化学组成和矿物组成)有关,还与材料的显微结构密切相关。烧结过程直接影响显微结构中晶粒尺寸和分布、气孔尺寸和分布以及晶界体积分数、形状和分布,是材料获得预期的显微结构以使材料性能充分发挥的关键工序。因此,了解烧结过程的现象及机理,掌握烧结过程动力学对显微结构的影响规律,对控制和改进材料的性能有非常重要的指导意义。

### 10.1 概 述

#### 10.1.1 烧结定义

人类很早就利用烧结技术制备了陶瓷、水泥、耐火材料等传统无机非金属材料。随着材料科学技术的发展,现代烧结技术的应用已拓展到了金属、合金、工程陶瓷材料、功能陶瓷材料以及复合材料等。国际标准组织将烧结定义为,加热至粉体主成分的熔点以下温度,通过粉体颗粒间黏结使粉体或其压坯产生强度的热处理过程;日本理化学词典将烧结定义为,将粉末加热到熔点以下或生成部分液相的温度时,成为具有烧结程度固体的现象;中国的材料大词典对烧结的定义为,通过加热使粉体产生颗粒黏结,经过物质的迁移使粉体产生强度并导致致密化的再结晶过程。这些定义虽然存在若干区别,但都认为烧结过程有两个共性的基本特征,一是需要高温加热,二是烧结的目的是为了使粉体致密,产生相应的机械强度。总之,从宏观上讲,烧结是一种或多种固体(金属、氧化物、氮化物、黏土等)粉末原料经过压制成型、加热收缩,在低于熔点的某温度下发生气孔率下降、收缩加大、致密度提高、晶粒增大,最终变成致密、坚硬的烧结体的过程。从微观上来讲,烧结是由于固态中分子(或原子)间的相互吸引,通过加热,使粉末体产生颗粒黏结,经过物质迁移,使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶的过程。烧结的宏观定义,仅仅描述了坯体宏观上的变化,而微观定义才真正揭示了烧结的本质。

10.1.2 烧结过程

松散的粉末原料先要经过加压等成型方法加工成坯体( 又称粉末压块, compact), 坯体内含有大量气孔, 一般约占坯体表观体积的 35% ~ 60%, 颗粒之间只有点接触, 没形成黏结, 因此强度较低。将坯体放入烧成设备中, 在一定气氛条件下, 以一定的加热速度将坯体加热到设定温度( 低于主成分的熔点温度) 并保温一定时间后, 取出样品, 此时烧结完成。在烧结过程中, 坯体内部发生一系列物理变化, 主要包括: 颗粒之间首先在接触部分开始相互作用, 颗粒接触界面逐渐扩大, 颗粒中心距逼近, 并形成晶界( 有效黏结, Bonding); 同时气孔逐渐由连通气孔变成孤立气孔并伴随体积收缩, 气孔率降低; 然后发生数个晶粒相互结合, 产生再结晶和晶粒长大等现象, 在此过程中大部分甚至全部气孔从晶体中排除。烧结过程如图 10.1 所示。

伴随着上述发生的物理变化, 坯体的宏观性能也发生了变化, 主要包括体积收缩、气孔率下降、致密度与强度增加、电阻率下降等, 因此烧结程度可以用坯体收缩率、气孔率、吸水率、相对密度、电阻率、强度等物理量来表示。如图 10.2 所示, 随着烧结温度的升高, 气孔率下降、烧结体密度增大、电阻下降、强度升高、晶粒尺寸增大。这也是早期烧结理论研究的实验观测指标和主要内容。但这些宏观物理指标尚不能揭示烧结过程的本质。在后来的烧结理论研究中, 通过建立各种烧结物理模型, 利用物理学等基础学科的最新研究成果, 对颗粒表面黏结的发展过程、伴随的表面与内部发生的物质输运和迁移过程, 发生的热力学条件和动力学规律, 以及烧结控制等进行了大量的研究, 从本质上揭示了烧结过程。

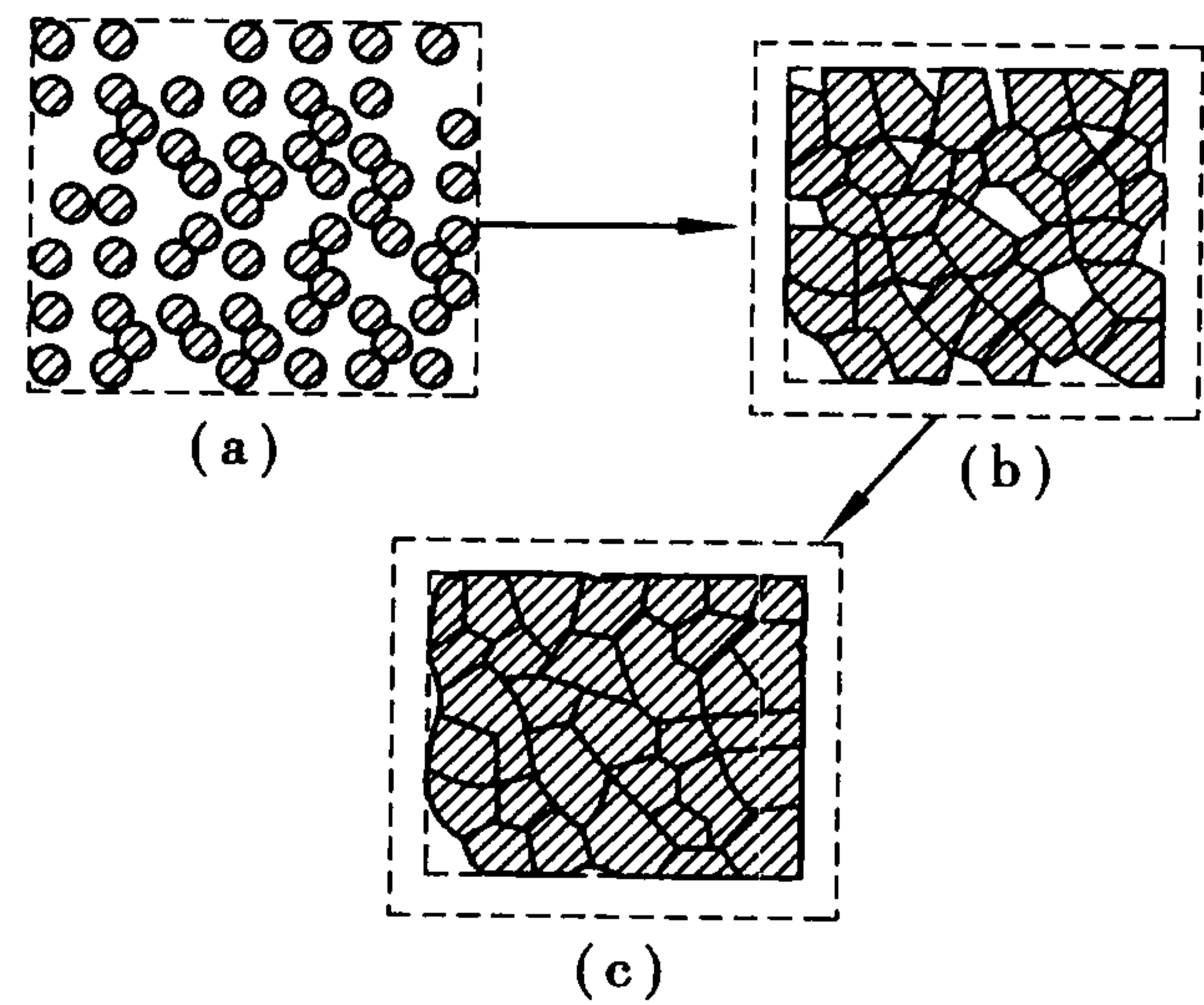


图 10.1 烧结过程示意图  
(a) 烧结前颗粒聚集 (b) 颗粒面接触  
(c) 晶界形成、颗粒长大、气孔消失

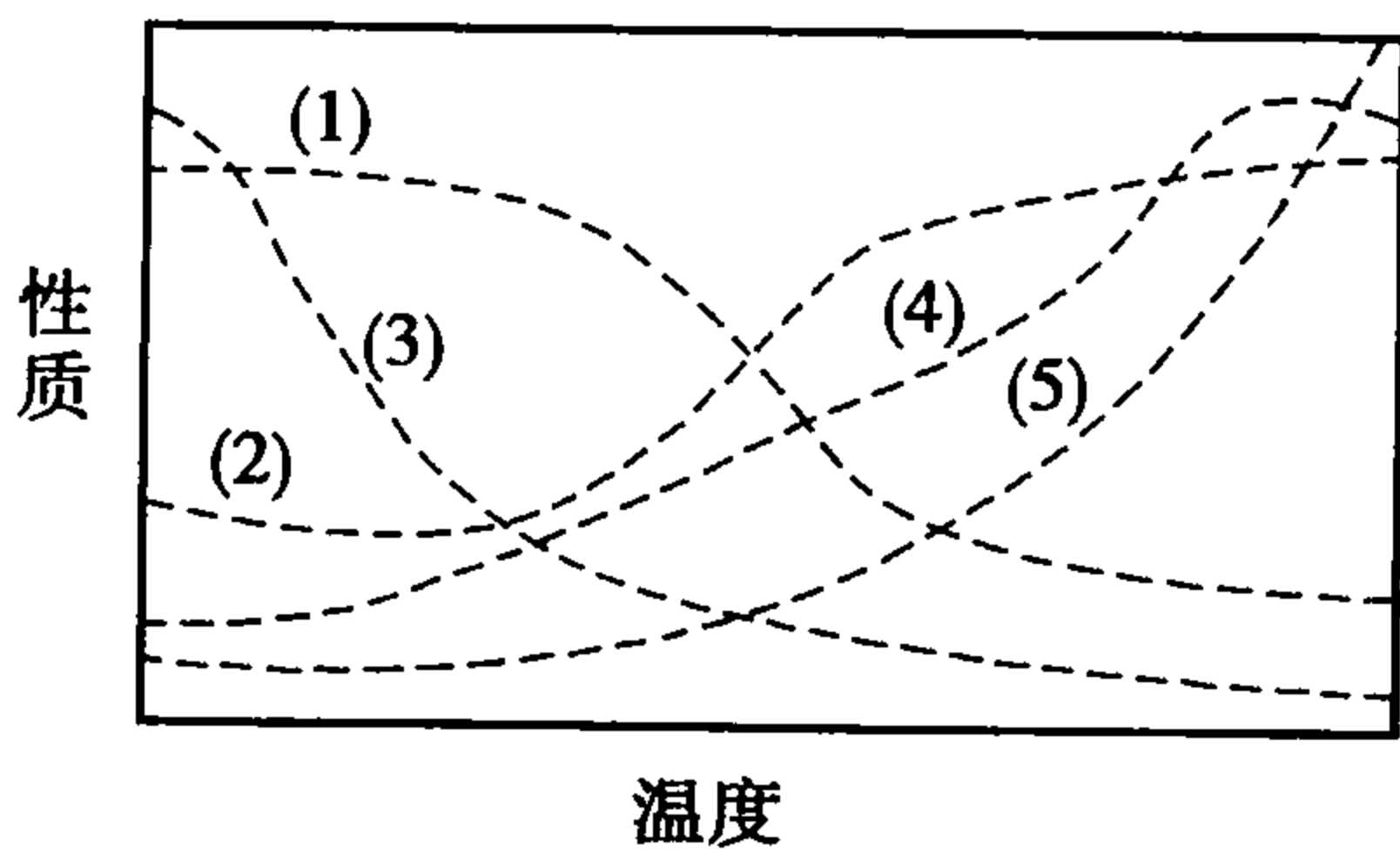


图 10.2 烧结温度对气孔率(1)、密度(2)、电阻(3)、强度(4)、颗粒尺寸(5)的影响

根据烧结过程发生的各种物理变化指标及其控制因素, 烧结进行的各阶段过程有许多分类。以扩散传质控制的烧结过程为例, 考虑烧结温度和扩散进行度, 可粗略地将烧结过程分为烧结初期、烧结中期和烧结后期 3 个过程。烧结初期表面扩散显著, 其作用超过体积扩散并占主导地位, 颗粒之间形成接触, 颈部长大, 体积收缩很小( 仅为 1% 左右)。烧结中期以晶界和晶格扩散为主, 颗粒黏结和颈部不断扩大, 此时连通气孔发生闭合、孔洞圆滑并收缩, 导致气孔率明显下降、体积明显收缩。烧结后期的扩散机制与中期相似, 此时气孔完全孤立, 发生孔洞粗化和晶粒长大, 体积进一步收缩, 实际密度接近理论密度。也有学者将烧结过程更加细分, 如 Hirschhorn 将烧结分成 7 个阶段, 分别为颗粒之间接触, 颈部长大, 连通气孔闭合, 孔洞圆化,

孔洞收缩与坯体致密化,孔洞粗化以及晶粒长大等。从以上简单分类可以看出,各烧结阶段发生的物理变化过程不尽相同,其热力学和动力学控制因素更为复杂,这也是为什么到目前为止还没有一个能够完整地描述烧结各阶段的烧结理论的原因。目前,绝大部分的烧结理论都是根据不同烧结阶段的不同条件和特点提出来的,因此在适用性上也有一定的限制。

### 10.1.3 与烧结相关的概念

在材料制备科学与技术中经常会遇到与烧结有关联但又有区别的一些概念,如烧成、熔融、固相反应等,这里对此做简单的对比说明。

#### (1) 烧结与烧成

烧成包括多种物理和化学变化,如脱水、或脱脂、坯体内气体分解、多晶转变、多相反应、熔融、溶解和烧结等。烧成包括的范围很广,如普通陶瓷制备过程中从坯体进入隧道窑到制品离开隧道窑的整个过程可称为陶瓷的烧成。而烧结指粉料经加热而致密化的简单物理过程。它仅仅是烧成过程的一个重要部分。

#### (2) 烧结与熔融

熔融过程和烧结过程都是由于原子热振动引起的,即由晶体中原子的振幅在温度升高的影响下增大,使原子间联系减弱而引起。熔融要在熔融温度以上的高温条件下进行,而烧结是在远低于主要固态物质成分的熔融温度下进行的。熔融时全部组元都转变为液相,而烧结时至少有一组元处于固态。

泰曼发现纯物质的烧结温度( $T_s$ )和熔融温度( $T_m$ )间的关系有一近似关系:

金属粉末:  $T_s \approx (0.3 \sim 0.4) T_m$

盐类:  $T_s \approx 0.57 T_m$

硅酸盐:  $T_s \approx (0.8 \sim 0.9) T_m$

#### (3) 烧结与固相反应

烧结与固相反应均在低于材料主成分的熔点或体系的熔融温度下进行,且在过程中始终至少有一相处于固态。但不同的是:固相反应必须至少有两个组元参加,且不同组元间发生化学反应,生成新的化合物。而烧结仅有单组元、或者两组元及多组元参加,但组元之间不发生化学反应,仅仅在毛细管力、表面能等烧结推动力的驱动下由粉状聚集体变为致密烧结体。烧结体除可见的收缩外,微观晶相组成并未变化,仅是晶相显微组织上排列致密和结晶程度更完善。

实际生产中,往往不可能是纯物质的烧结。烧结、固相反应往往是同时穿插进行的。

### 10.1.4 烧结推动力

近代烧结理论开拓者 Kuczynski 将烧结过程描述为“相互接触的粉末颗粒因具有很大的表面能而处于热力学非稳定状态,当加热到粉末体系熔点以下温度时,粉末体系便向表面能减少的方向移动,即通过物质移动减少体系的表面积,从而发生颗粒间的结合”。指出烧结粉末表面能的减少是烧结得以进行的关键,烧结时颗粒间的物质输运导致表面积减少,降低了体系表面能,推动了烧结的进行。从热力学原理可知,烧结过程中伴随表面积的减少(相互间点接触的粉末颗粒经传质、黏结,最终长大为完全整体的一个球),体系表面能不断降低,直到体系



总的自由能达到烧结终点时的最小(此终点是理想状态,实际上比较难达到,一般认为烧结体是一种热力学上的亚稳状态,或者是材料在常温使用的时间周期内,体系向自由能最小转变的动力学速度小的可以忽略不计的冻结状态)。因此从热力学上讲,烧结是一个不可逆的变化过程。

为什么粉末颗粒的表面能对烧结具有这么大的决定作用? 主要因为烧结所用粉末可通过破碎球磨、溶胶-凝胶、湿化学等多种固相或液相方法制备。以破碎球磨法获得的粉末颗粒为例,粉料在粉碎与研磨过程中消耗的机械能,以表面能的形式储存在粉体中,粉状物料与同质量的块体材料相比具有极大的比表面积,相应的粉料也具有很高的比表面过剩能量。此外,粉碎与研磨也会引起晶格缺陷,促使晶格活化,使粉体具有较高的活性,质点易于迁移。因此制备的粉末颗粒具有非常大的表面能和反应活性。另一方面,实际获得的烧结体为大量颗粒(其尺寸比烧结前的粉末颗粒要大)和部分气孔(完全烧结致密时,气孔率接近于零)的集合体,颗粒之间存在许多颗粒间界(又称晶界),其特性对烧结体性质具有非常大的影响。可以认为,烧结体是一种具有复杂微观组织的多晶材料,由于气孔的消除和颗粒的长大,晶界的形成(晶界能小于表面能,且晶界面积小于烧结前粉末堆积体的表面积),因此烧结体的自由能远小于粉末坯体。根据最小能量原理,任何系统都有自发向最低能量状态转化以降低体系自由能的稳定趋势。所以在将粉末加热到烧结温度并保温时,颗粒间就发生了由减少表面积、降低表面能量而驱动的物质传递和迁移现象。最终变成体系能量更低的烧结体。因此颗粒自由表面的表面能是推动系统表面积减少的本征烧结推动力。虽然从热力学分析,烧结可以在室温条件下自发进行,但实际上烧结需要在高温下才能以明显的速度顺利进行。这是因为在实际的烧结体系中,除了本征烧结推动力之外,还存在着颗粒接触部的毛细管力和化学位梯度等烧结推动力。

### (1) 表面自由能

先分析不同颗粒细度、不同种类物质的过剩比表面自由能的大小。考虑比表面积为  $S$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ),松散的无接触粉末颗粒,经烧结变成一个完全致密的、密度为  $d$  ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )的烧结体(假设烧结体为立方体的单晶颗粒)的烧结过程。粉末颗粒对应晶体的摩尔质量为  $M$  ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),在忽略其他种类界面能的变化和体系吸热量  $Q=0$  的条件下,则烧结前后总能量的变化为

$$\Delta G = \gamma_{sv} \left[ MS - 6 \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3} \right] \quad (10.1)$$

一般,  $MS \gg 6 \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3}$ , 因此上式可简化为

$$\Delta G = \gamma_{sv} MS \quad (10.2)$$

即可用烧结前颗粒的表面自由能  $\gamma_{sv} MS$  来近似表示烧结前后体系总能量的变化  $\Delta G$ 。可用式(10.2)大致计算出的  $\gamma_{sv} MS$  的数值来分析由颗粒的比表面自由能  $\gamma_{sv}$  推动烧结进行的本征烧结推动力的大小。表 10.1 给出了几种典型粉末的物理性能参数以及由式(10.2)计算出的表面自由能。



表 10.1 几种典型粉末的物理性能参数以及计算的表面自由能

参数 粉末种类	粒度 / $\mu\text{m}$	比表面积 / $(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	固相密度 / $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	摩尔质量 / $(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\gamma_{sv}$ / $(\text{J} \cdot \text{cm}^{-2})$	计算得的表面自由能 / $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
Cu	150	$5 \times 10^2$	8.9	63.55	$1.6 \times 10^{-4}$	5.1
Ni	10	$4 \times 10^3$	8.9	58.69	$1.9 \times 10^{-4}$	45
W	0.3	$1 \times 10^4$	19.3	183.85	$2.9 \times 10^{-4}$	533
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2	$1 \times 10^5$	4.0	102.0	$1.5 \times 10^{-4}$	1 530

由表 10.1 可看出,不同种类材料的本征烧结推动力  $\gamma_{sv}$  相差不大,但粉末粒度对烧结有较大的影响,粒度越细,表面积越大,表面自由能越大,因此,提高粉末的细度可以改善粉末的烧结特性。另外,表中给出的粉末的表面自由能约在数百至数千  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,与一般化学反应过程的能量变化(几十万  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )相比,非常的小。这表明,由表面自由能直接推动烧结进行的烧结推动力很小,相应的,推动烧结进行的热力学程度和动力学速度也比较有限。

(2) 接触部的毛细管力

以上考虑的松散无接触的粉末体系是最简单的、理想的情况。在实际烧结体系中,松散颗粒的表面自由能使得颗粒之间自发产生团聚;另外,烧结粉末经成型后在颗粒之间形成了大量的有效点接触,并在相互接触的颗粒之间形成“空隙”或“孔洞”结构,与毛细管的几何结构类似,因此在颗粒接触处还存在与液相类似的毛细管力,在此力的作用下,直接导致“空隙”或“孔洞”的收缩,并使粉末体系的比表面积不断减少。

表面张力会在颗粒间形成的“空隙”或“孔洞”的弯曲表面上引起压强差  $\Delta P$ ,当弯曲表面存在一个主曲率半径  $r$  时,有

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$$

(10.3)

式中  $\gamma$ ——粉末表面张力。

当弯曲表面存在两个主曲率半径  $r_1$  和  $r_2$  时,有

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

(10.4)

式(10.3)和式(10.4)中的主曲率半径  $r, r_1$  和  $r_2$ ,当弯曲表面为凸面时,它们为正号;当弯曲表面为凹面时,它们为负号。相应的,当压强差  $\Delta P$  为正值时,产生的毛细管力指向凸面的曲率中心,反之,指向凹面的曲率中心。这两式表明,弯曲表面附加压力与球形颗粒(或曲面)曲率半径成反比,与表面张力成正比。可见,粉料愈细,烧结动力愈大。

两颗粒的接触处一般不是理想的点接触,而是有一定接触面积的桥或颈,颈部结构和可能的作用力如图 10.3 所示,  $r_n$  为颈部接触面的半径,为正值,  $r$  为颈部外表面的曲率半径,为负值,则颗粒接触颈部的毛细管力  $\sigma$  为

$$\sigma = \Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_n} + \frac{1}{r} \right)$$

(10.5)

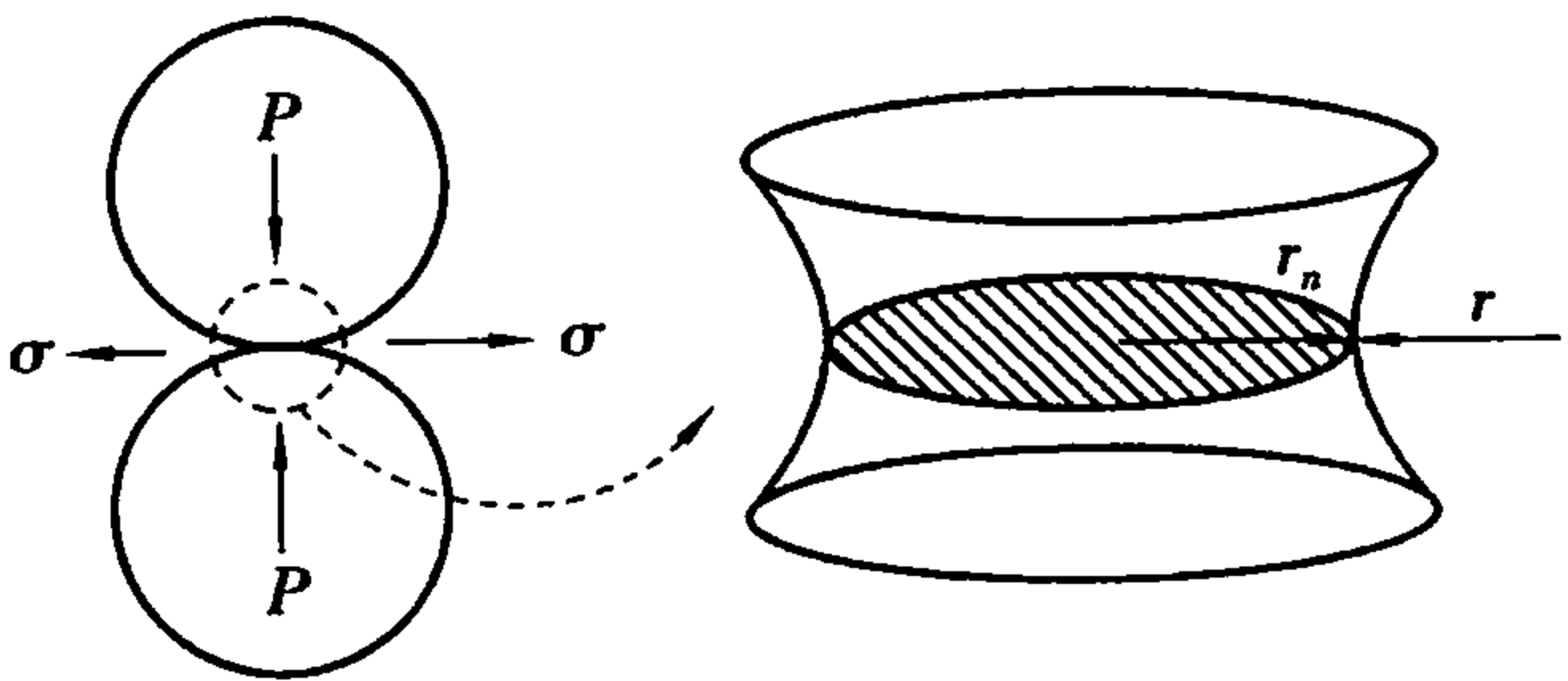


图 10.3 烧结颈部示意图

在烧结初期,  $r \ll r_n$ , 因此在颗粒接触的颈部表面存在着向外, 即向“孔洞”方向的拉应力  $\sigma$ , 相当于在接触面的垂直中心线方向存在使两球靠近的压应力。这种接触面毛细管力使“孔洞”承受一个指向“孔洞”中心的压应力。

这种毛细管力虽然起源于表面张力, 但大小主要取决于颈部接触面的半径和颈部外表面的曲率半径。

对于表面能为  $1 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$  的氧化物, 按式(10.3)计算, 当颗粒半径为  $1 \text{ } \mu\text{m}$  时, 附加的压强差亦称毛细管力为 20 个大气压, 显然这种毛细管力非常大。

### (3) 化学位梯度

不同结构特征的表面, 其表面处的物性也不同。在高温下, 固体表面存在一个平衡的蒸气压, 而表面张力对不同曲率半径的弯曲表面处的蒸气压有较大影响。即平衡蒸气压与表面形状相关。凹面处的蒸气压  $P$  低于平面处的蒸气压  $P_0$ , 而凸面处的蒸气压  $P$  则高于平面处的蒸气压  $P_0$ , 并可用 Kelven(开尔文)公式表示为

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{M\gamma}{dRT} \quad (10.6)$$

式中  $\gamma$ ——粉末表面张力;

$M$ ——相对分子质量;

$d$ ——密度;

$R$ ——气体常数;

$T$ ——温度。

或

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{M\gamma}{dRT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10.7)$$

对于表面凹凸不平的固体颗粒, 按上述公式, 凸面处呈正蒸气压, 凹面处呈负蒸气压, 这样在凸面与凹面间出现蒸气压差, 由此产生了一个蒸气压差化学位梯度。当固体在高温下具有较高蒸气压时, 蒸气压差化学位梯度就使得物质通过气相传质从凸面向凹面传递, 即从颗粒表面(凸面)向颗粒接触处(凹面)传递。

若固相表面被高温熔体(液相)包围或浸润。与蒸气压类似, 固相在液相中的溶解度与固相表面形状有关。弯曲表面处的固相溶解度  $C$  与平面处的固相溶解度  $C_0$  之间的关系为

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{M\gamma}{dRT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10.8)$$

上式给出的溶解度差就会在液相中产生浓度差化学位梯度, 使得物质从凸面溶解, 通过液相在凹面沉积。

此外, 对于表面处的空位浓度也存在类似的关系。因此, 粉末表面张力通过毛细管作用使不同弯曲表面之间产生蒸气压差、溶解度差、空位浓度差等化学位梯度, 通过相应的途径进行物质传递。当然, 只有当固体质点具有明显可动性时, 烧结才能以可度量的速度进行, 故温度对烧结速度也有本质的影响。

#### 10.1.5 烧结模型

从 1922 年才开始研究烧结现象和烧结机理, 当时是以复杂的粉末团块为研究对象。1949 年, 库津斯基(G. C. Kuczynski)提出孤立的双球颗粒或球颗粒与平板烧结模型, 如图 10.4 所

示。在烧结时,由于传质机理的不同而引起颈部增长方式的不同,因此双球模型的中心距可以有不变(如图 10.4(b))和缩短(如图 10.4(c))两种情况。

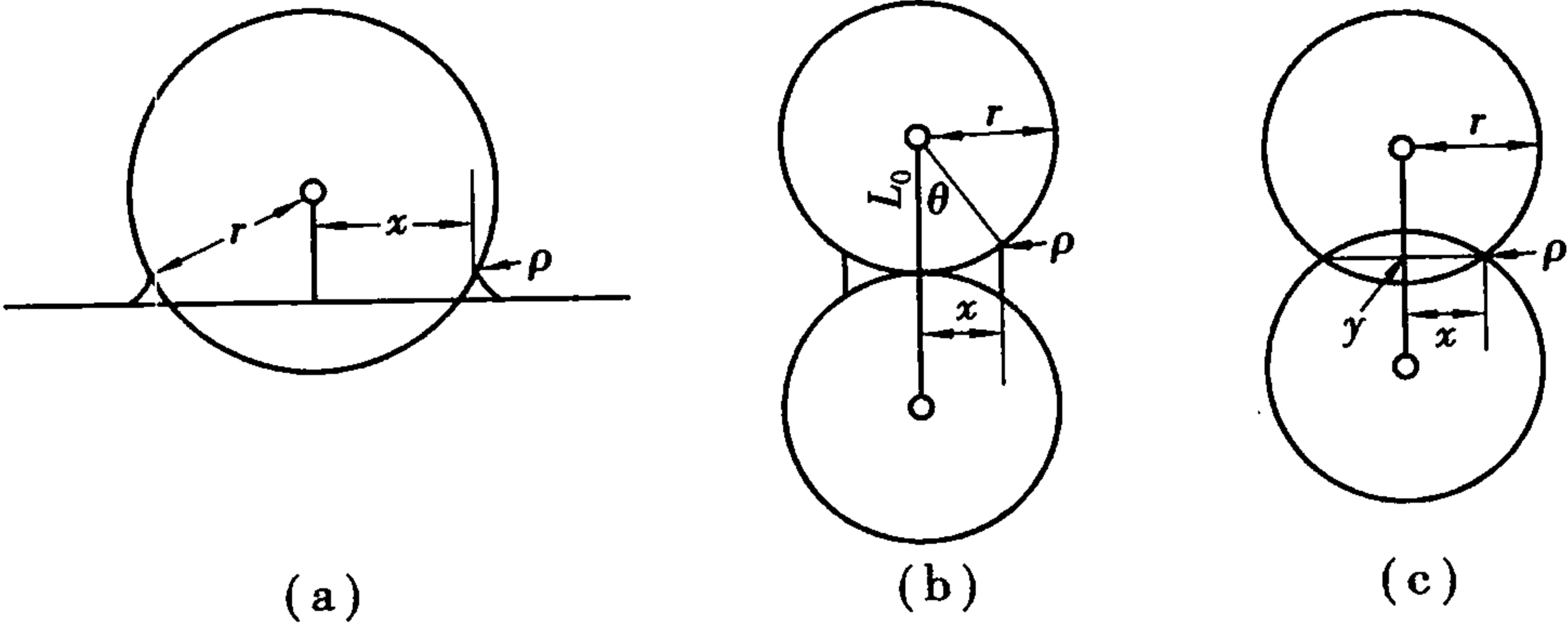


图 10.4 烧结模型

假设烧结初期,颗粒直径  $r$  变化很小,仍为球形,颗粒接触颈部半径  $x$  很小,则颈部体积  $V$ 、表面积  $A$  和曲率半径  $\rho$  与  $r, x$  的关系图如表 10.2 所示。

表 10.2 颈部体积  $V$ 、表面积  $A$  和曲率半径  $\rho$  与  $r, x$  的关系

项目 \ 参数	$\rho$	$A$	$V$
平面-球	$x^2/2r$	$\pi x^3/r$	$\pi x^4/2r$
双球(中心距不变)	$x^2/2r$	$\pi^2 x^3/r$	$\pi x^4/2r$
双球(中心距缩短)	$x^2/4r$	$\pi^2 x^3/2r$	$\pi x^4/4r$

由于粉体压块是由很多大小、形状不一的细粉颗粒紧密堆积起来的,且堆积程度不一,因此无法进行复杂压块的定量化研究。而双球模型便于测量原子的迁移量,从而更易定量地掌握烧结过程,并为研究物质迁移的各种机理奠定基础。

烧结开始时颗粒间的接触可看成球形颗粒的点接触,因此以上 3 种模型对烧结初期一般是适用的,但随着烧结的进行,球形颗粒逐渐变形,因而烧结中、后期应采用其他模型。

10.2 固 态 烧 结

固态烧结是指没有液相参与(或液相量极少)的烧结。单一粉体的烧结常属于典型的固态烧结。固态烧结的主要传质方式有:蒸发-凝聚传质、扩散传质和塑性流变。

10.2.1 蒸发-凝聚传质(气相传质)

在高温过程中,固体颗粒表面产生的蒸气压差化学位梯度使质点容易从蒸气压高的凸处(如颗粒表面)通过气相传递到蒸气压低的凹处(如颗粒接触的颈部)凝聚,使颗粒接触面积逐渐增大,颗粒和气孔形状发生变化而导致逐渐致密,这一过程就称蒸发-凝聚传质。这种传质过程仅仅在高温下蒸气压较大的系统内进行,如:氧化铅、氧化铍和氧化铁的烧结。这是烧结中定量计算最简单的一种传质方式,也是了解复杂烧结过程的基础。

## (1) 烧结模型

蒸发-凝聚传质采用的模型如图 10.5 所示。在球形颗粒表面有正曲率半径  $r$ , 该处的蒸气压为  $P_1$ , 在两球形颗粒接触处(颈部)具有两个主曲率半径  $x$  和  $\rho$ , 其中  $x$  为正,  $\rho$  为负, 该处的蒸气压为  $P_2$ 。则球形颗粒表面和颈部的 Kelvin(开尔文)关系式为

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \frac{2\gamma M}{dRT r} \quad (10.9)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_0} = \frac{\gamma M}{dRT} \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{\rho} \right) \quad (10.10)$$

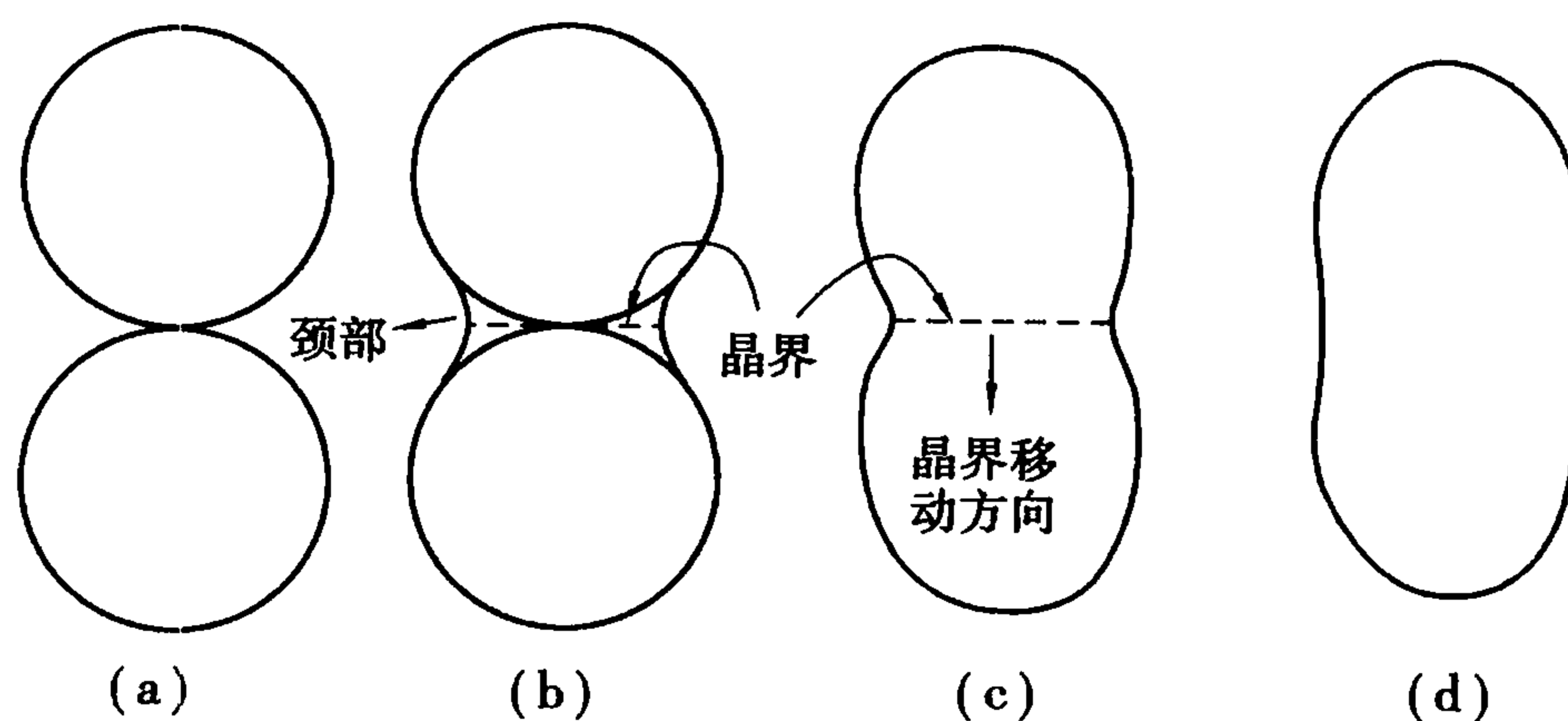


图 10.5 颗粒烧结示意图

(a) 烧结开始 (b) 晶界形成 (c) 晶界移动 (d) 形成一大晶粒

式中  $P_0$ ——平面处的蒸气压。

式(10.9)和式(10.10)反映了蒸发-凝聚产生的原因(曲率半径差异)和条件(颗粒足够小时压差才显著)。从表 5.4 可看出只有当颗粒半径在  $10 \mu\text{m}$  以下时蒸气压差才较明显地表现出来, 因此一般粉末烧结较合适的粒度至少为  $10 \mu\text{m}$ 。

由于蒸气压差  $P_1 - P_0 = \Delta P_1$  和  $P_0 - P_2 = \Delta P_2$  是很小的, 由高等数学可知, 当  $x$  充分小时,  $\ln(1+x) \approx x$ ,  $\ln(1-x) \approx -x$ , 因此,

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \ln \left( 1 + \frac{\Delta P_1}{P_0} \right) \approx \frac{\Delta P_1}{P_0}, \ln \frac{P_2}{P_0} = \ln \left( 1 - \frac{\Delta P_2}{P_0} \right) \approx -\frac{\Delta P_2}{P_0}, \text{由式(10.9)和式(10.10)可得}$$

$$\Delta P = \frac{P_0 \gamma M}{dRT} \left[ \frac{2}{r} - \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{\rho} \right) \right] \quad (10.11)$$

式中,  $\Delta P = P_1 - P_2 = \Delta P_1 + \Delta P_2$ , 即球形颗粒表面的蒸气压与颗粒接触颈部的蒸气压之差。

又由于, 在烧结初期,  $|x| \gg |\rho|$  且  $|r| \gg |\rho|$ , 所以(10.11)式可简化为

$$\Delta P = -\frac{\gamma M P_0}{d\rho RT} \quad (10.12)$$

根据气体分子运动论可以推出物质在单位面积上凝聚速率  $U_m$  与压差  $\Delta P$  间的朗格缪尔(Langmuir)公式为

$$U_m = \alpha \cdot \Delta P \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \quad (10.13)$$

式中,  $U_m$  为凝聚速率;  $\alpha$  为调节系数, 其值接近于 1;  $\Delta P$  为凸面与凹面间蒸气压差。

当物质凝聚量等于颈部物质增加量时, 有

$$U_m \cdot A \cdot dt = dV \cdot d \quad \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (10.14)$$

将表 10.2 中双球(中心距不变)的相应颈部曲率半径  $\rho$ 、颈部表面积  $A$  和体积  $V$  代入式



(10.14), 并将式(10.13)代入式(10.14), 得

$$-\frac{\gamma MP_0}{d\left(-\frac{x^2}{2r}\right)RT}\left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\pi^2 x^3}{r} \cdot \frac{1}{d} = \frac{d\left(\frac{\pi x^4}{2r}\right)}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (10.15)$$

将式(10.7)移项并积分, 可以得出球形颗粒接触面积颈部生长速率关系式为

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{\frac{3}{2}} P_0}{\sqrt{2}R^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} d^2}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot r^{-\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (10.16)$$

从式(10.16)式可见, 接触颈部的生长速率 $\frac{x}{r}$ 随时间的 $\frac{1}{3}$ 次方变化, 即颈部增长只在开始时比较显著, 随着烧结的进行, 颈部增长很快就停止了。因此对这类传质过程用延长烧结时间达不到促进烧结的效果。

从工艺控制考虑, 两个重要的变量是原料起始粒度( $r$ )和烧结温度( $T$ )。 $r$ 愈小, 烧结速率愈大。由于蒸气压( $P_0$ )随温度而呈指数增加, 因而提高温度对烧结有利。

## (2) 蒸发-凝聚传质的特点

烧结时颈部区域扩大, 球形颗粒变成椭圆, 气孔形状变化, 但球与球之间中心距不变, 即坯体不发生收缩, 坯体密度不变。

这种传质要求把物质加热到可以产生足够蒸气压的温度。对于几微米的粉末体要求蒸气压最低为  $10 \sim 1$  Pa, 才可看出传质效果。而氧化物烧结往往达不到这么高蒸气压, 如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $1200^\circ\text{C}$  时蒸气压只有  $10^{-41}$  Pa, 因而硅酸盐材料的烧结中这种传质并不多见。

## 10.2.2 扩散传质

如果被烧结的物质挥发性极小, 在高温下的蒸气压很小, 那么在烧结过程中虽然存在蒸发-凝聚传质, 但其数量是微不足道的。实际上这类陶瓷(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷)烧结时物质的传质更易通过固态内质点扩散过程来进行。准确地说扩散传质就是固体表面的离子(或原子), 在较低的温度下即发生移动, 其可移动性随温度的升高而变大, 离子在迁移时, 如前方有空位可供占据, 则扩散较容易, 空位越多, 移动越容易, 即空位浓度梯度促进质点在固态内发生迁移。下面比较详细地讨论此过程是如何进行的。

### (1) 颈部应力分布的不均匀性

假定晶体是各向同性的。图 10.6 表示两颗粒接触处的颈部, 从其上取一个弯曲的曲颈基元  $ABCD$ , 其主曲率半径为  $\rho$  (为负值) 和  $x$  (为正值, 指向接触面颈部中心)。假设  $x$  与  $\rho$  各自间的夹角均为  $\theta$ 。作用在曲颈基元上的表面张力  $\vec{F}_x$  和  $\vec{F}_\rho$  通过表面张力的定义来计算。由图可见:

$$\vec{F}_x = -\gamma\rho\theta; \quad \vec{F}_\rho = -\gamma x\theta$$

垂直于  $ABCD$  曲面的合力  $\vec{F}$  应为

$$\vec{F} = 2\left(\vec{F}_\rho \sin \frac{\theta}{2} + \vec{F}_x \sin \frac{\theta}{2}\right)$$

由于  $\theta$  很小时,  $\sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$ , 于是有

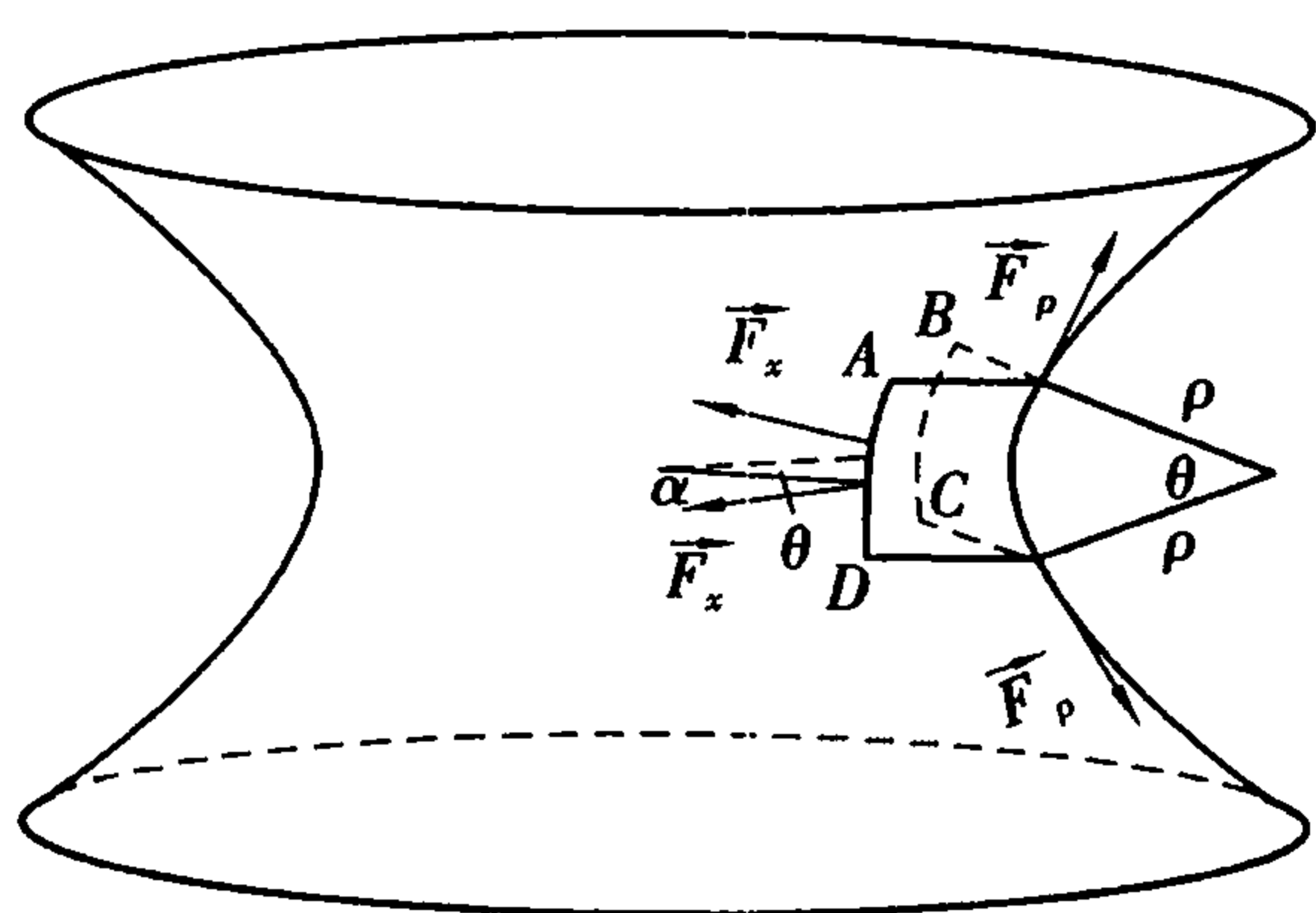


图 10.6 作用在颈部弯曲表面上的力

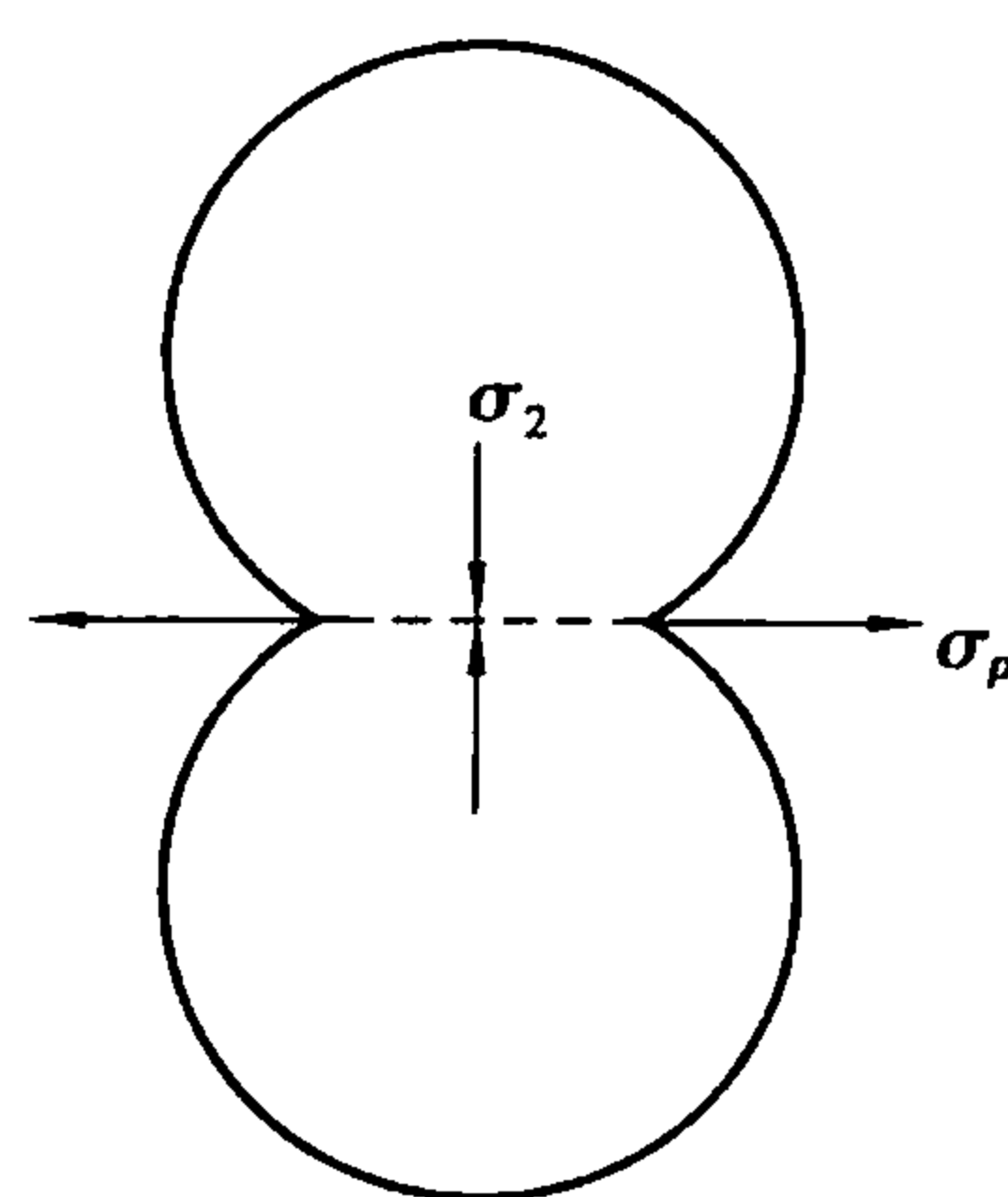


图 10.7 作用在颈部表面的最大应力

$$\vec{F} = \vec{F}_\rho \theta + \vec{F}_x \theta = -\gamma \theta^2 (\rho + x)$$

力除以其作用的面积即得应力。 $ABCD$  元的面积:  $A_{ABCD} = \overline{AB} \times \overline{BC} = \rho \theta \cdot x \theta = \rho x \theta^2$ 。作用在面积元上的应力  $\sigma$  为

$$\sigma = \frac{F}{A_{ABCD}} = \frac{-\gamma \theta^2 (\rho + x)}{-\rho x \theta^2} = \gamma \left( \frac{1}{x} + \frac{1}{\rho} \right)$$

由于  $x \gg \rho$ , 所以

$$\sigma \approx \frac{\gamma}{\rho} = \sigma_\rho \quad (10.17)$$

式(10.17)表明作用在颈部的应力主要由  $\vec{F}_\rho$  产生,  $\vec{F}_x$  可以忽略不计。由图 10.6 和式(10.17)可得, 此应力为从颈部表面沿半径向外部的张应力  $\sigma_\rho$ 。两个相互接触的晶粒系统处于平衡, 若将两晶粒看作弹性球模型, 根据应力分布分析可以预料, 颈部的张应力  $\sigma_\rho$  由两个晶粒接触中心处的同样大小的压应力  $\sigma_2$  来平衡, 这种应力分布如图 10.7 所示。

如果两晶粒直径  $r = 2 \mu\text{m}$ ,  $x = 0.2 \mu\text{m}$ ,  $\rho = -0.01 \mu\text{m}$ ,  $\gamma = 72 \text{ J/m}^2$ , 由式(10.17)可计算得  $|\sigma_\rho| = 7.2 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ , 当  $\rho = -0.001 \mu\text{m}$  时,  $|\sigma_\rho| = 72 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ , 由此可见颈部的张应力是相当大的, 也可以想到两颗粒接触中心处的压应力也很大。

## (2) 空位浓度梯度

在扩散传质中要达到颗粒中心距缩短必须有物质向气孔的迁移, 气孔作为空位源, 空位进行反向迁移。颗粒点接触处的应力促使扩散传质中物质的定向迁移。下面通过晶粒内不同部位空位浓度的计算来说明晶粒中心靠近的机理。

在无应力的晶体内, 空位浓度  $C_0$  是温度的函数, 并符合波尔兹曼分布, 可写为

$$C_0 = \frac{n_0}{N} = \exp\left(-\frac{E_v}{KT}\right) \quad (10.18)$$

式中,  $N$  为晶体内原子总数;  $n_0$  为晶体内空位数;  $E_v$  为空位生成能,  $K$  为波尔兹曼常数。

如果一个晶体受压应力, 显然空位形成能就会增加, 也即在相同温度下空位浓度将减少。相反, 如果一个晶体受张应力, 则空位形成能就会减少, 这样在相同温度下空位浓度将增加。这样在颈部表面和颗粒接触中心处由于分别存在张应力和压应力, 使空位形成所做的附加功为

$$\text{颈部表面} \quad E_i = -\frac{\gamma}{\rho} \cdot \Omega \quad (10.19a)$$

颗粒接触中心处

$$E_c = -\frac{\gamma}{\rho} \cdot \Omega \quad (10.19b)$$

因而分别形成不同的空位浓度  $C_i$  (受张应力的颈部表面) 和  $C_c$  (受压应力的颗粒接触中心), 可写为

$$C_i = \frac{n_1}{N} = \exp\left(-\frac{E_v + \frac{\gamma}{\rho} \cdot \Omega}{KT}\right) = \exp\left(-\frac{E_v}{KT} - \frac{\gamma \cdot \Omega}{\rho KT}\right) = C_0 \exp\left(-\frac{\gamma \cdot \Omega}{\rho KT}\right) \quad (10.20)$$

$$C_c = \frac{n_2}{N} = \exp\left(-\frac{E_v - \frac{\gamma}{\rho} \cdot \Omega}{KT}\right) = \exp\left(-\frac{E_v}{KT} + \frac{\gamma \cdot \Omega}{\rho KT}\right) = C_0 \exp\left(\frac{\gamma \cdot \Omega}{\rho KT}\right) \quad (10.21)$$

式中,  $\Omega$  为一个空位的体积。对金属来说,  $\Omega = a_0^3$ , 其中  $a_0$  为原子间距。但对氧化物而言, 这样考虑是不恰当的, 在氧化物中不同的原子有不同的半径和扩散速度, 例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内  $\text{O}^{2-}$  离子半径较大, 扩散速度较慢,  $\Omega$  应由氧离子移动腾出的空位来求。已知一个分子  $\text{Al}_2\text{O}_3$  内有三个  $\text{O}^{2-}$  离子,  $\Omega$  近似值可由下式求得

$$\Omega_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{1}{3} \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 分子量}}{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 密度} \times \text{阿佛加得罗常数}} = \frac{101.9}{3 \times 3.79 \times 6.02 \times 10^{23}} = 1.48 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

若  $\frac{\gamma \cdot \Omega}{\rho KT} \ll 1$ , 当  $x \rightarrow 0$  时,  $e^{-x} \approx 1 - x$ , 则式(10.20)和式(10.21)可以简化为

$$C_i = C_0 \left(1 - \frac{\gamma \cdot \Omega}{\rho KT}\right) \quad (10.22)$$

$$C_c = C_0 \left(1 + \frac{\gamma \cdot \Omega}{\rho KT}\right) \quad (10.23)$$

从式(10.18)、式(10.22)、式(10.23)可见, 在不同部位由于所受应力的不同造成空位形成能的不同, 进而造成空位浓度梯度。即有  $C_i > C_0 > C_c$ 。另外, 通过此三式, 还可以得到不同部位之间的空位浓度差。若用  $\Delta_1 C$  表示颈部表面与颗粒接触中心处之间的空位浓度差, 用  $\Delta_2 C$  表示颈部表面与颗粒内无应力区之间的空位浓度差, 其计算结果如下:

$$\Delta_1 C = C_i - C_c = -2C_0 \frac{\gamma \cdot \Omega}{\rho KT} \quad (10.24)$$

$$\Delta_2 C = C_i - C_0 = -C_0 \frac{\gamma \cdot \Omega}{\rho KT} \quad (10.25)$$

显然,  $\Delta_1 C > \Delta_2 C$ 。由以上计算可得出以下4点结论:

- ①空位浓度在颈部表面最大, 其次是颗粒内无应力区, 颗粒接触中心处最小。
- ②空位浓度差是自颈部表面到颗粒接触中心处大于颈部表面到颗粒内无应力区。
- ③扩散首先从颈部表面向颗粒接触中心处迁移, 其次从颈部表面向颗粒内无应力区扩散。
- ④空位扩散即原子或离子的反向扩散, 因此扩散传质时, 原子或离子由颗粒接触中心处向颈部迁移, 达到气孔充填的目的。

图10.8所示为扩散传质途径。从图中可以看出, 扩散可以沿着颗粒表面进行, 也可沿着颗粒间的界面进行, 也可在颗粒内部进行, 我们分别称为表面扩散、界面扩散和体积扩散。不论扩散途径如何, 扩散终点都是颈部。烧结初期物质迁移路线见表10.3所示。

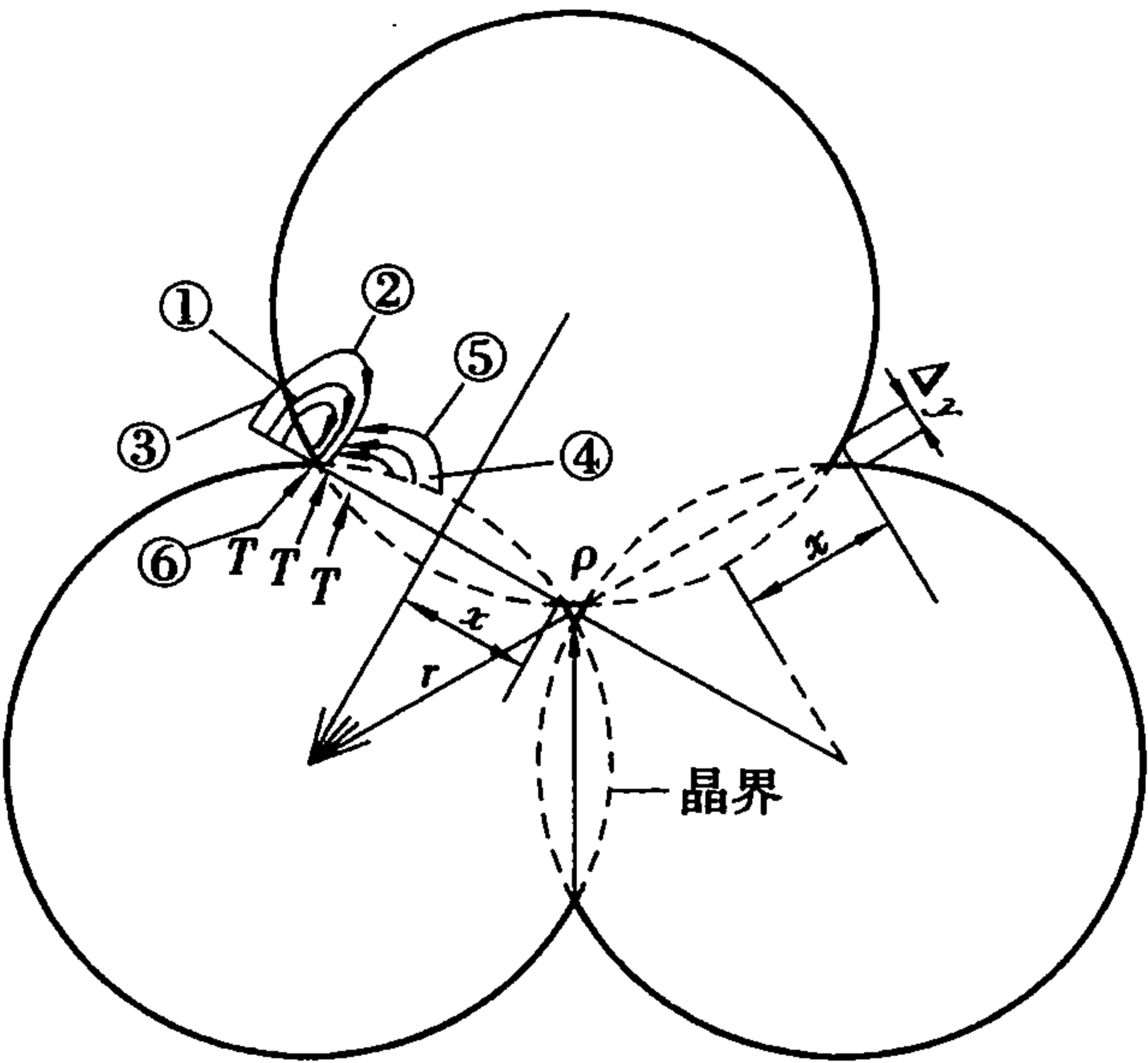


图 10.8 烧结初期物质的迁移路线  
(箭头表示物质扩散的方向)

表 10.3 烧结初期物质迁移路线

编号	线 路	物质来源	物质沉积
1	表面扩散	表面	颈
2	晶格扩散	表面	颈
3	气相扩散	表面	颈
4	晶界扩散	晶界	颈
5	晶格扩散	晶界	颈
6	晶格扩散	位错	颈

当晶格内结构基元(原子或离子)迁移到颈部,就在晶格内此处留下空位,晶格内的其他结构基元补充新空位,这样物质就向内部传递而空位向外部转移。空位在传质过程中可以在以下 3 个部位消失:自由表面、晶界和位错。随着烧结的进行,晶界上的原子或离子活动频繁,排列很不规则,因此晶格内的空位一旦移动到晶界上,结构基元的排列只需稍加调整空位即可消失。随着颈部的填充和颗粒接触处结构基元的迁移出现了气孔的缩小和颗粒中心距的减小。宏观上表现为气孔率下降和坯体收缩。

(3) 扩散传质的 3 个阶段

扩散传质过程按烧结温度和扩散进行的程度可分为烧结初期、中期和后期 3 个阶段。

1) 初期

在烧结初期,表面扩散较显著。表面扩散开始的温度远低于体积扩散。如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的体积扩散开始温度约为  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (即  $0.5T_m$ ),表面扩散开始温度为  $330\text{ }^\circ\text{C}$  (即  $0.26T_m$ )。烧结初期坯体内有大量连通气孔,表面扩散使颈部填充(此阶段  $x/r < 0.3$ )、孔隙表面光滑和气孔球形化,但对孔隙的消失和烧结体的收缩无显著影响,因而此阶段坯体的气孔率较大,坯体收缩率约在 1% 左右。

在式(10.25)空位浓度差下,每秒钟从每厘米周长上扩散离开颈部的空位扩散流量  $J$ ,可以用图解法确定并由下式给出:



$$J = 4D_v \Delta_2 C \quad (10.26)$$

式中,  $D_v$  为空位扩散系数,  $D_v = \frac{D^*}{\Omega \cdot C_0}$ , 其中  $D^*$  为离子自扩散系数。

每秒钟从颈部周长上扩散出去的总体积为:  $J \cdot 2\pi x \cdot \Omega$ , 由于空位扩散速度等于颈部体积增长速度, 即

$$J \cdot 2\pi x \cdot \Omega = dV/dt \quad (\text{cm}^3/\text{s}) \quad (10.27)$$

将式(10.25)、式(10.26)和表 10.2 中双球(中心距缩短)的关系式代入式(10.27), 然后积分得

$$x/r = \left( \frac{160\gamma \cdot \Omega D^*}{KT} \right)^{1/5} \cdot r^{-3/5} \cdot t^{1/5} \quad (10.28)$$

在扩散传质时除颗粒间接触面积增加外, 颗粒中心距逼近的速率为

$$\frac{d(2\rho)}{dt} = \frac{d(x^2/2r)}{dt}$$

$$\text{计算后得} \quad \frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta L}{L} = 3 \left( \frac{5\gamma \cdot \Omega D^*}{KT} \right)^{2/5} \cdot r^{-6/5} \cdot t^{2/5} \quad (10.29)$$

由于实际测量  $x/r$  值比较困难, 故常用线收缩率表示其烧结速率。式(10.28)和式(10.29)是扩散传质初期动力学公式。这两个公式的正确性已由实验所证实。

从式(10.28)和式(10.29)出发, 从工艺角度考虑, 在以扩散传质为主的烧结初期, 影响烧结的因素主要有以下几方面:

①烧结时间。由于接触颈部半径( $x/r$ )与时间的  $1/5$  次方成正比, 颗粒中心距逼近( $\Delta L/L$ )与时间的  $2/5$  次方成正比, 即致密化速率随时间增长而稳定下来, 并产生一个明显的终点密度。这两个关系可由 NaF 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  试块烧结的线收缩与时间关系的实验来证实(如图 10.9 所示)。从扩散传质的机理可知, 随颈部的扩大, 曲率半径增大, 传质的动力——空位浓度差逐渐减小。因此, 在以扩散传质为主的烧结中, 用延长烧结时间来达到坯体致密化的目的是不妥当的, 易采用较短的保温时间, 如 99.99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷的保温时间约 1~2 h。

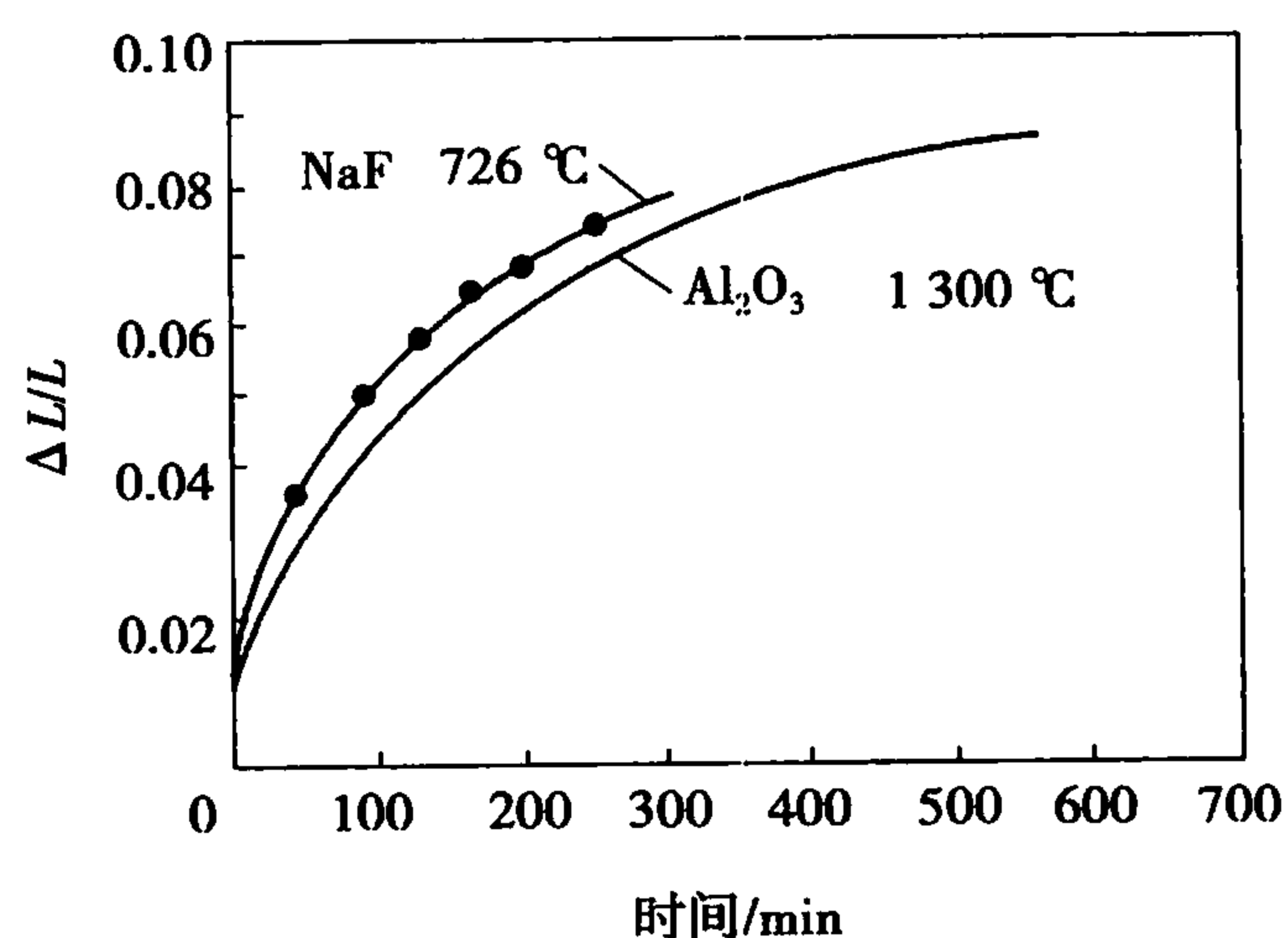


图 10.9 NaF 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  试块的烧结收缩曲线

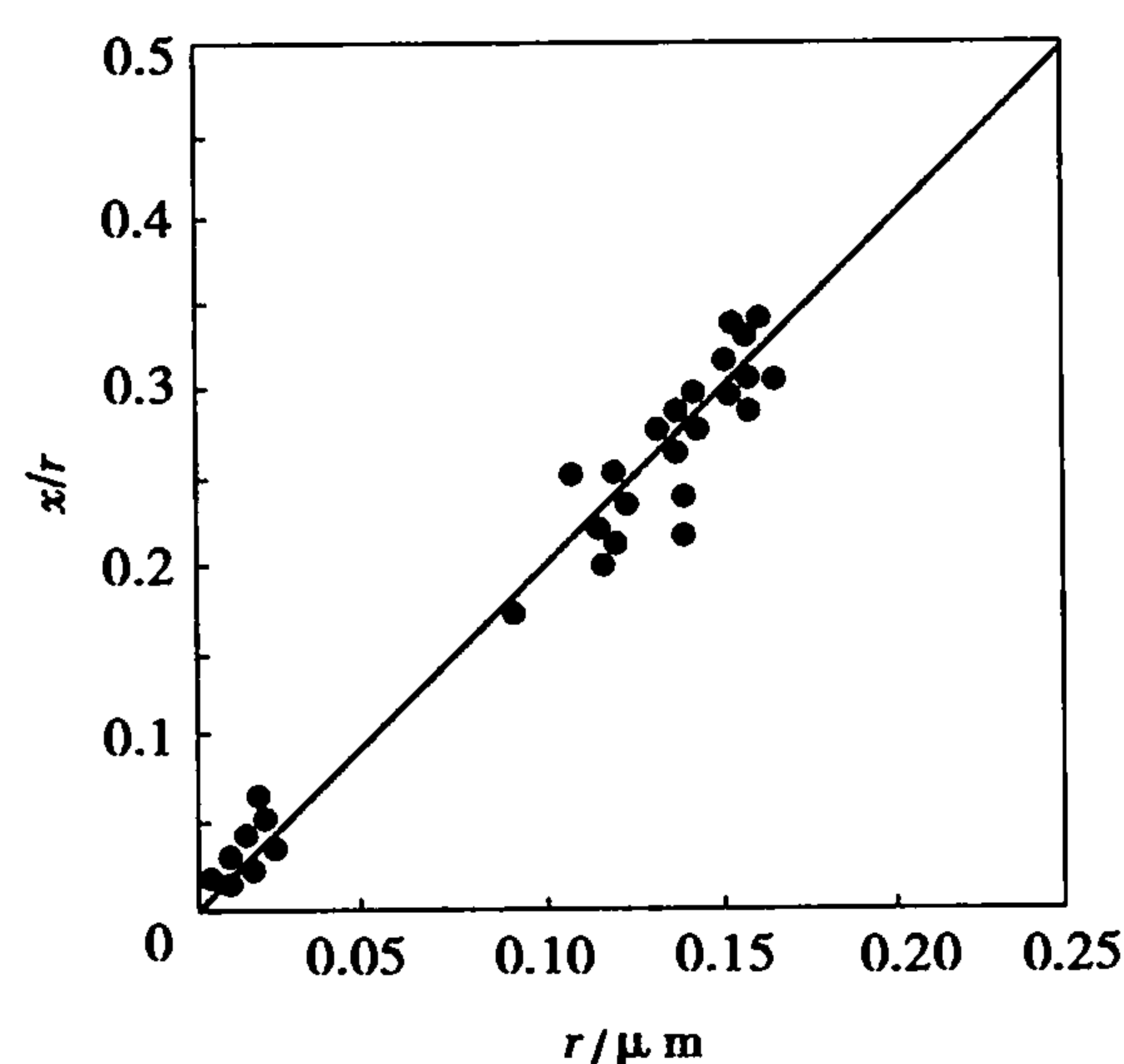


图 10.10 颗粒尺寸对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结的影响  
在 1600 °C 下烧结 100 h

②原料的起始粒度。颈部增长约与粒度的  $3/5$  次方成反比。图 10.10 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在 1600 °C 下烧结 100 h 时颗粒尺寸与接触颈部增长的函数关系。大颗粒原料在很长时间内也

不能充分烧结( $x/r$  始终  $<0.1$ ), 而小颗粒原料在相同时间内致密化速率很高( $x/r \rightarrow 0.4$ ), 因此, 在扩散传质的烧结中对原料起始粒度的控制是非常重要的。

③烧结温度。它对烧结过程起决定性的作用。从这两公式看, 似乎温度升高,  $x/r$  和  $\Delta L/L$  会减小, 但实际上温度升高自扩散系数  $D^*$  ( $D^* = D_0 e^{-Q/KT}$ , 其中  $D_0$  为一常数,  $Q$  为扩散活化能) 明显增大, 因此升高温度必然加速烧结的进行。

2) 中期

烧结进入中期, 颗粒开始黏结, 颈部扩大, 气孔由不规则形状逐渐变成由 3 个颗粒包围的圆柱形管道, 气孔相互连通, 晶界开始移动, 晶粒正常生长。这一阶段以晶界扩散和体积扩散为主, 坯体的气孔率降低为 5% 左右, 收缩达 80 ~ 90%。

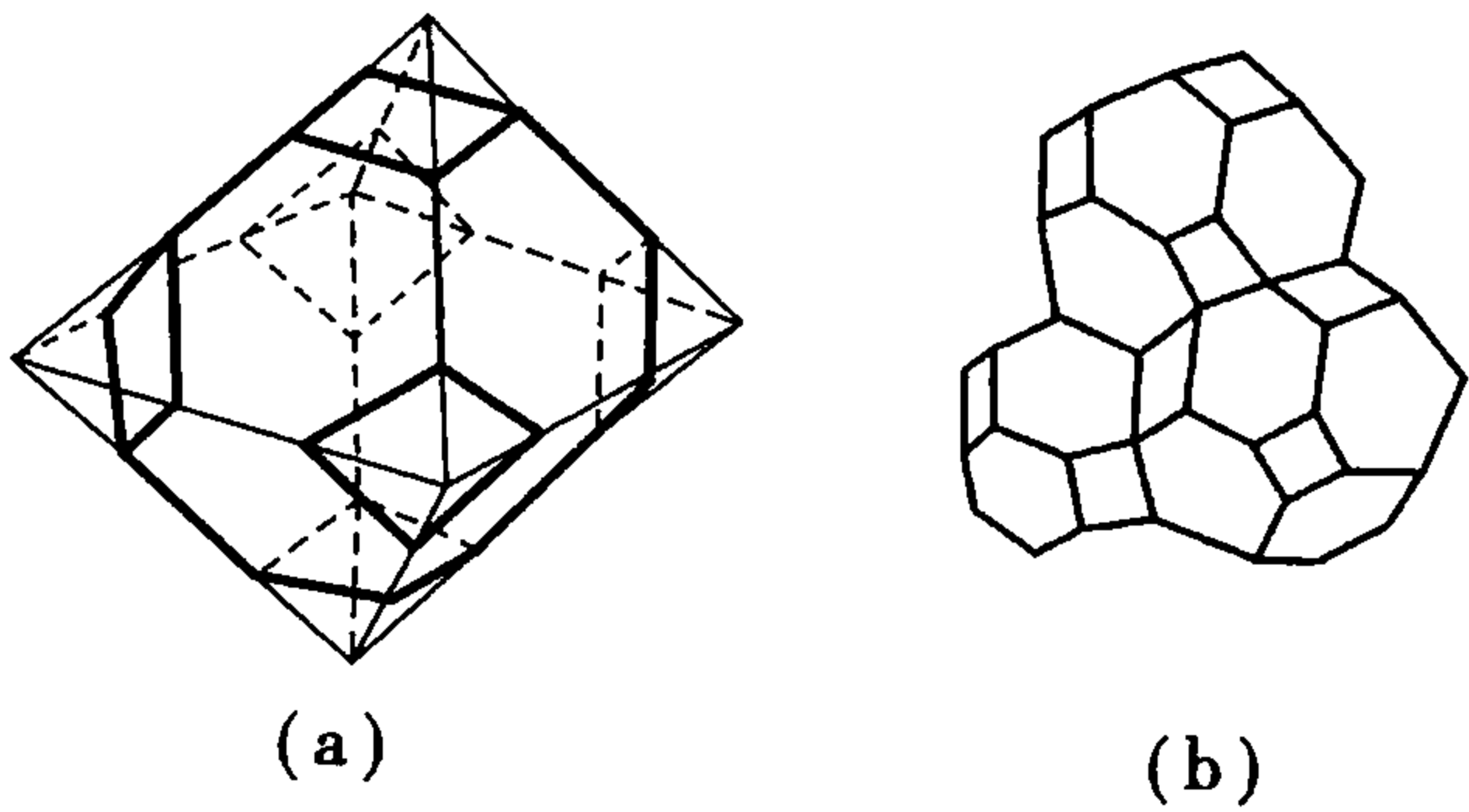


图 10.11 十四面体模型

经过初期烧结后, 球形颗粒逐渐变成多面体形, 此时晶粒分布和空间堆积方式等均很复杂, 使定量描述更为困难。科布尔 (Coble) 提出一个简单的多面体模型, 十四面体模型, 如图 10.11(a) 所示。每个十四面体是由正八面体沿着它的顶点在边长为  $1/3$  处截去一段而成, 这样的十四面体有 6 个四边形和 8 个六边形的面。他假设烧结体是由众多十四面体按体心立方的方式完全紧密堆积而成, 如图 10.11(b)

所示。十四面体的顶点是 4 个晶粒交汇处, 每个边是 3 个颗粒 (3 个十四面体) 交界线, 它相当于圆柱形气孔通道, 成为烧结时的空位源。空位从圆柱形空隙向晶粒接触面扩散, 而原子反向扩散使坯体致密。

Coble 根据十四面体模型确定烧结中期坯体气孔率 ( $P_c$ ) 随烧结时间 ( $t$ ) 变化的关系式为

体积扩散公式 
$$P_c = \frac{10\pi D^* \Omega \gamma}{KTL^3} (t_f - t) \tag{10.30}$$

晶界扩散公式 
$$P_c = \left( 2 \frac{D_b W \Omega \gamma}{KTL^4} t \right)^{2/3} \tag{10.31}$$

式中,  $L$  为圆柱形空隙的长度;  $t$  为烧结时间;  $t_f$  为烧结进入中期的时间;  $D_b$  为晶界扩散系数;  $W$  为晶界宽度。

由式 (10.30) 和式 (10.31) 可见, 在烧结中期, 以体积扩散为主时, 气孔率与时间成一次方关系, 以晶界扩散为主时, 气孔率随时间的  $2/3$  次方变化。因而烧结中期致密化速率很快。

3) 后期

烧结进入后期, 气孔已封闭, 互相孤立, 气孔位于 4 个颗粒包围的顶点, 晶粒已明显长大, 坯体收缩率达 90% ~ 100%。

由十四面体模型来看, 气孔已由圆柱形孔道收缩成位于十四面体的 24 个顶点处的孤立气孔。Coble 导出后期孔隙率为

体积扩散公式 
$$P_t = \frac{6\pi D^* \Omega \gamma}{\sqrt{2} KTL^3} (t_f - t) \tag{10.32}$$

上式表明, 烧结中期和后期并无显著差异, 当温度和晶粒尺寸不变时, 气孔率随烧结时间线性减少。

固态烧结中的塑性流动传质在液态烧结中介绍。

10.3 液态烧结

凡是有液相参加的烧结过程称为液态烧结。由于粉末中总含有少量的杂质,因而大多数材料在烧结时都会或多或少的出现液相,即使在高纯固相系统中高温时还会出现“接触”熔融现象。因而纯粹的固态烧结实际不易实现。在无机材料制造过程中,液相烧结应用范围很广泛,如长石质瓷、水泥熟料、高温材料(氮化物、碳化物)等。

10.3.1 液态烧结的特点

液态烧结和固态烧结的推动力都是表面能,烧结过程也是由颗粒重排、气孔充填和晶粒生长等阶段组成。但由于物质质点在液相中的传质速率比在固相中的传质速率快,因而液态烧结致密化速率高,可使坯体在比固态烧结温度低的多的温度下获得致密的烧结体。另外,液态烧结速率与液相数量、液相性质(黏度和表面张力)、液相与固相的润湿情况、固相在液相中的溶解度等有密切关系。因此液态烧结的因素更复杂,为定量计算带来困难。

10.3.2 液相烧结模型

液态烧结根据液相数量和液相的性质可分为两类 3 种情况如表 10.4。

表 10.4 液相烧结类型

类型	条 件	液相数量	烧结模型	传质方式
I	$\theta_{LS} > 90^\circ$ $C = 0$	0.01 mol% ~ 0.5 mol%	双球	扩散
II	$\theta_{LS} < 90^\circ$ $C > 0$	少	Kingery	溶解-沉淀
		多	LSW	

注: $\theta_{LS}$ 为固液润湿角; $C$ 为固相在液相中的溶解度。

Kingery 液态烧结模型:在液相量较少时,固相在晶粒接触界面处溶解,通过液相传递扩散到球形晶粒自由表面上沉积,这种传质过程称为溶解-沉淀传质。

LSW 模型:当坯体内有大量液相且晶粒大小不等时,由于晶粒间曲率差导致小晶粒溶解通过液相传递到大晶粒上沉积。

10.3.3 流动传质

在液态烧结中,由于液相的存在,质点的传递可以以流动的方式进行。有黏性流动和塑性流动两种传质机理。

(1) 黏滞流动传质

在液相烧结时,由于高温下黏性液体(熔融体)出现牛顿型流动而产生的传质称为黏滞流动传质(或称黏性蠕变传质)。这种传质是大多数硅酸盐材料烧结的主要传质过程。

黏滞流动的机理是 1945 年由弗伦克尔(Frenker)首先提出的,他认为:当有液相存在时,

由于固体物质的质点在液相中的扩散系数比在结晶体中大几个数量级,因而整排原子的移动甚至整个颗粒的形变是能发生的,即高温的固体物质在表面张力的作用下会发生类似液体物质的黏滞流动。这种宏观的物质流动是物质迁移的主要方式。黏滞流动与扩散迁移不同,后者仅是一个质点的迁移,而且一定要有空位的反向扩散,而黏滞流动不强调空位的反向扩散,是整排原子沿着应力方向移动,流动时服从牛顿型黏性流体的一般关系:

$$\varepsilon = \sigma / \eta \quad (10.33)$$

式中,  $\varepsilon$  为黏滞流动速率;  $\sigma$  为应力;  $\eta$  为宏观黏度系数。由计算可得,在烧结晶粒系统中  $\eta = KTd^2/8D^*\Omega$ , 其中  $d$  为晶粒尺寸,因而  $\varepsilon$  又可写为

$$\varepsilon = 8D^*\Omega\sigma/KTd^2 \quad (10.34)$$

由于相近两颗粒的颈部有凹的曲面,因此有一个负的附加压强,二者之间产生了压力差,这个压力差推动了物质进行黏性流动。

弗伦克尔以图 10.4(c) 为具有液相的黏性流动烧结模型,模拟了两个晶体粉末颗粒烧结的早期黏结过程。在高温下物质的黏性流动可分为两个阶段:首先是相邻颗粒接触面增大,颗粒黏结直至孔隙封闭。然后是封闭气孔的黏性压紧,残余闭气孔逐渐缩小。

对于无机材料的烧结,通过典型数据的计算可推测,在烧结时黏滞流动传质起决定性作用的仅是限于路程为  $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$  量级的扩散,即通常限于晶界区域或位错区域,尤其是在无外力作用下烧结晶态物质形变只限于局部区域。

#### 1) 黏滞流动烧结初期动力学

由于颗粒表面与颗粒接触颈部间的压力差引起物质的黏滞流动,从表面积减小的能量变化等于黏性流动消耗的能量出发,弗伦克尔导出颈部增长公式:

$$\frac{x}{r} = \left( \frac{3\gamma}{2\eta} \right)^{1/2} \cdot r^{-1/2} \cdot t^{1/2} \quad (10.35)$$

式中  $r$ ——颗粒半径;

$x$ ——颈部半径;

$\eta$ ——液体黏度;

$\gamma$ ——液-气表面张力;

$t$ ——烧结时间。

由颗粒中心距逼近引起的收缩为

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta L}{L} = \frac{9\gamma}{4\eta r} \cdot t \quad (10.36)$$

上式说明收缩率正比于表面张力、反比于黏度和颗粒尺寸。式(10.35)和式(10.36)仅适用于黏性流动初期的情况。

#### 2) 黏滞流动传质全过程的烧结速率

随着烧结进行,坯体中的小气孔经过长时间烧结后,会逐渐缩小形成半径为  $r$  的封闭气孔。这时,每个闭口孤立气孔内部有一个负压力等于  $-2\gamma/r$ ,相当于作用在坯体外面使其致密的一个相等的正压。麦肯基(J. K. Mackenzie)等推导了带有相等尺寸的孤立气孔的黏滞流动坯体内的收缩率关系式。利用近似法得出的方程式为

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{r\eta} (1 - \theta) \quad (10.37)$$



式中  $\theta$ ——相对密度,即体积密度  $d$  与理论密度  $d_0$  之比;

$r$ ——颗粒起始半径;

$\gamma$ ——液-气表面张力;

$\eta$ ——液体黏度。

有试验数据表明式(10.37)能用于黏滞流动的致密化全过程。从此式还可看出,决定烧结速率的3个主要参数是:颗粒起始粒度  $r$ 、黏度  $\eta$  和表面张力  $\gamma$ 。颗粒从  $10\text{ }\mu\text{m}$  减小至  $1\text{ }\mu\text{m}$  烧结速率增大10倍。黏度和黏度随温度的迅速变化是需要控制的最重要因素。一个典型的钠钙硅玻璃,若温度变化  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,则黏度约变化1000倍。如果某坯体烧结速率太低,可以采用加入液相黏度较低的组分来提高,对常见的硅酸盐玻璃不会因组分变化,其表面张力有很大的变化。

## (2) 塑性流动传质

当坯体中液相含量很少时,流动过程主要是通过晶体的晶面滑移进行的,此时,高温下流动传质不能看成是纯牛顿型流动,而是属于塑性流动型。也即只有作用力超过屈服值( $f$ )时,流动速度才与作用剪切力成正比,也就是流动状态属于宾汉型流动,即

$$\sigma - \tau = \varepsilon \cdot \eta \quad (10.38)$$

$\tau$  为烧结晶体的极限剪切应力。

此时式(10.37)改变为

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{r\eta} (1 - \theta) \left[ 1 - \frac{f \cdot r}{\sqrt{2}\gamma} \ln\left(\frac{1}{1 - \theta}\right) \right] \quad (10.39)$$

式中  $\eta$ ——作用力超过  $f$  时液体的黏度;

$r$ ——颗粒原始半径。

$f$  值愈大,烧结速率愈低。当  $f=0$  时,式(10.39)即为式(10.37)。当方括号中的值为零时,  $\frac{d\theta}{dt}$  也趋于零,此时即为终点密度。为了尽可能达到致密烧结,应选择最小的  $r$ ,  $\eta$  和较大的  $\gamma$ 。

在烧结初期,表面张力较大,塑性流动可以靠位错的运动来实现;而烧结后期,靠位错的滑移或攀移来完成。塑性流动机理目前应用在热压烧结的动力学过程是很成功的。

### 10.3.4 溶解-沉淀传质

在有固液两相的烧结系统中,当固相可溶于液相时,就会产生由溶解度差引起的浓度差化学位梯度,使部分固相在液相中溶解而在另一部分固相上沉积,即物质从凸面溶解,通过液相传质在凹面沉积,直到晶粒长大,形成致密的烧结体。研究表明,发生溶解-沉淀传质的条件有:①显著数量的液相;②固相在液相中有显著的可溶性;③液相润湿固相。

与单纯的固相烧结相比,具有液相的烧结是一个更为复杂的过程,在溶解-沉淀传质过程要发生以下4种情况:

①随着烧结温度的升高,出现足够液相,分散在液相中的固体颗粒在毛细管力的作用下,相对移动,重排,颗粒堆积更紧密。液相充足,颗粒重排和液相充填就可使陶瓷完全致密化。

②表面附有薄液膜的颗粒间的接触点处有很高的局部应力,导致颗粒塑性变形和蠕变,从而引起颗粒进一步重排。

①和②两种情况统称为颗粒重排。

颗粒重排的动力学:颗粒重排首先是在表面张力的作用下,通过黏滞流动和塑性流动进行的,因此,在此阶段可认为致密化速率与黏滞流动相应。即线收缩与时间略呈线型关系,为

$$\frac{\Delta L}{L} \propto t^{1+x} \quad (10.40)$$

式中,  $x < 1$ ,  $1+x$  约大于 1, 这是因为随着烧结的进行, 颗粒靠近, 颗粒间的液相量减少, 因此毛细管力增大。

在这一阶段, 液相的数量对坯体致密化影响很大。若液相数量不足, 则液相不能完全填充颗粒间的空隙, 当液相从一处流动到另一处时, 在原处留下空隙, 这样难以消除气孔。当液相量超过颗粒间空隙时, 颗粒重排后多余的液相通过流动传质和溶解-沉淀传质填充气孔。这样, 此阶段的烧结收缩率达到总收缩率的 60% 以上。另外, 液相对固相的润湿性越差, 对致密化不利。

③小颗粒的溶解和大颗粒的生长, 即所谓的重结晶过程。

④在颗粒接触点处, 由于表面张力的作用, 使得此处压力增加, 从而增加此处的溶解度, 使物质在该处溶解, 在颗粒自由表面上沉淀, 出现晶粒形状的变化, 同时颗粒不断重排而致密化。

③和④都属于溶解-沉淀, 但机理不同, 动力学公式也不同。③这种情况在等颗粒的烧结中是很少量, 因此重点讨论④这种情况。

溶解-沉淀动力学: 颗粒接触点处的压力增加引起此处化学位的增加, 这样就会在相应部位产生化学位梯度  $\Delta\mu$  ( $\Delta\mu = RT \ln a/a_0$ ,  $a$  为凸面处或小晶粒处的离子活度,  $a_0$  为平面或大晶粒处的离子活度), 于是固体物质就要向液相中去, 即造成接触点的溶解度增加, 致使颗粒接触点溶解, 通过液相传质, 在较大的颗粒自由表面上沉积, 促进烧结系统致密度的增加。

Kingery 运用与固相烧结动力学公式类似的方法, 作了合理的分析导出溶解-沉淀过程的收缩率为(按图 10.4(c)模型)

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta\rho}{r} = \left( \frac{K\gamma_{LV}\delta DC_0 V_0}{RT} \right)^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{4}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (10.41)$$

式中  $\Delta\rho$ ——中心距的收缩量;

$K$ ——常数;

$\gamma_{LV}$ ——液-气表面张力;

$D$ ——被溶解物质在液相中的扩散系数;

$\delta$ ——颗粒间薄膜厚度;

$C_0$ ——固相在液相中的溶解度;

$V_0$ ——液相体积;

$r$ ——颗粒起始粒度;

$t$ ——烧结时间。

当烧结温度固定后, 则  $\gamma_{LV}, \delta, D, C_0, V_0$  这些与温度有关的物理量均固定, 另外, 起始粒度若固定, 则式(10.41)可表示为

$$\frac{\Delta L}{L} = Kt^{\frac{1}{3}} \quad (10.42)$$

从上面的分析可看出: 颗粒重排阶段的相对收缩与时间的 1 次方近似成比例, 溶解-沉淀

阶段的相对收缩与时间的  $1/3$  次方成比例。从整个液相烧结系统来看,颗粒重排在前,溶解-沉淀稍后些,颗粒重排和溶解-沉淀进行后达到了烧结中期,溶解-沉淀结束后,进入烧结末期,此时形成一个含许多闭气孔的烧结体,此时只有靠扩散传质填充气孔,才能进一步致密化,若气孔内气体不溶于液相,则当温度升高,气泡内气压抵消了表面张力的作用时,烧结就停止了。影响溶解-沉淀传质的因素还有:颗粒起始粒度、粉末特性(溶解度、润湿性)、液相数量、烧结温度等。由于固相在液相中的溶解度、扩散系数及固液润湿性等目前几乎没有确切数据可以利用,因此液相烧结的研究远比固相烧结更为复杂。

式(10.40)和式(10.42)在许多典型的液相烧结中得到证实。图 10.12 是添加 2% (质量含量)  $\text{MgO}$  的高岭土混合粉末试样在  $1730\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烧结收缩与时间的关系。由图可明显看出:液相烧结 3 个不同的传质阶段,开始阶段即颗粒重排阶段直线斜率接近于 1,符合式(10.40);中间阶段即溶解-沉淀阶段直线斜率接近于  $1/3$ ,符合式(10.42);最后阶段曲线趋于水平,说明坯体已接近终点密度。近年来,一些共价键材料添加少量烧结助剂之后的烧结也存在颗粒重排、溶解-沉淀等过程。

从图中还可看出,在液相烧结中,起始粒度对烧结有明显的促进作用。

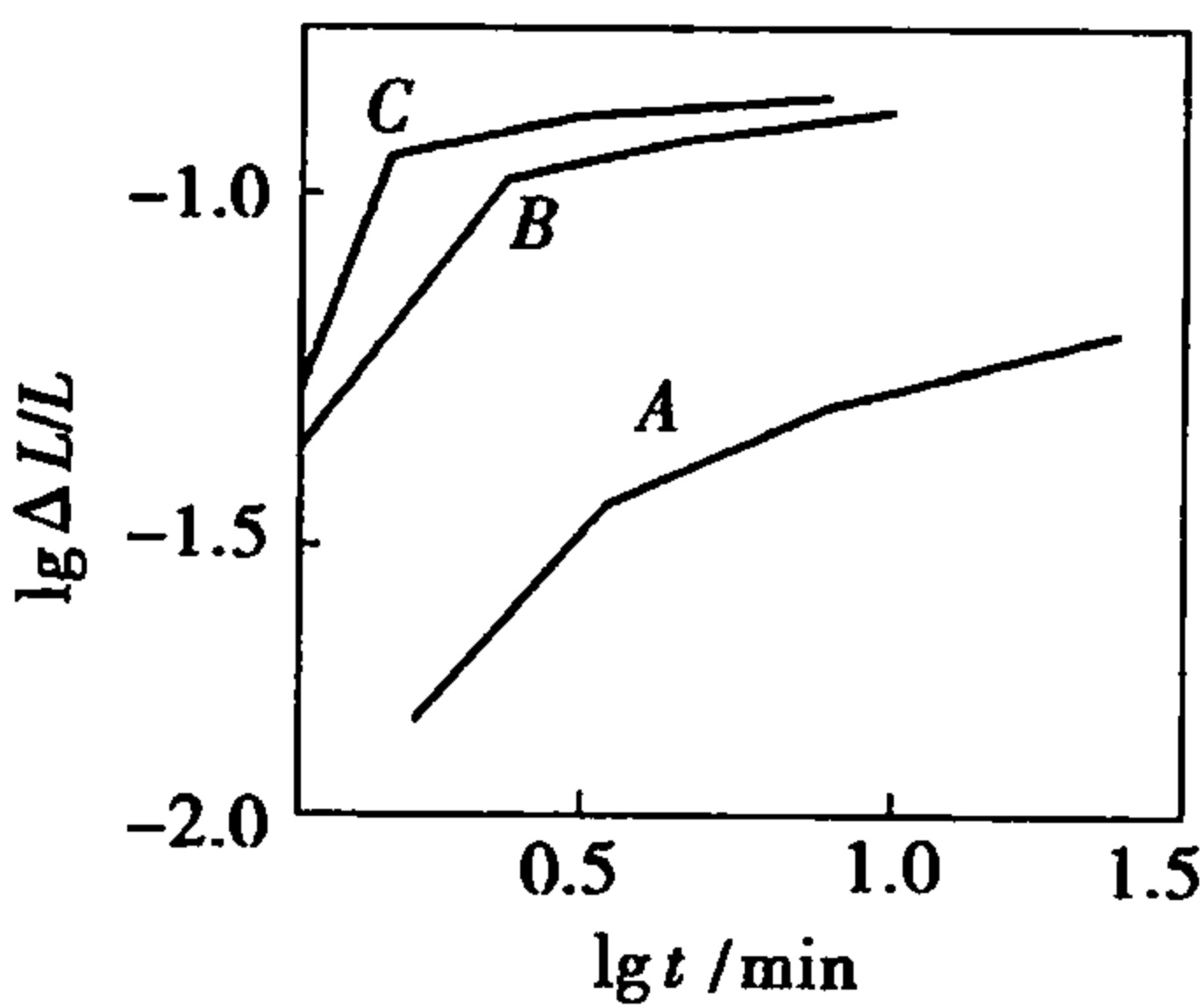


图 10.12 添加 2% (质量含量)  $\text{MgO}$  的高岭土混合粉末试样在  $1730\text{ }^{\circ}\text{C}$  下烧结收缩与时间的关系烧结前  $\text{MgO}$  的粒度  $A = 3\text{ }\mu\text{m}, B = 1\text{ }\mu\text{m}, C = 0.52\text{ }\mu\text{m}$

10.3.5 各种传质机理分析比较

在本章第 2,3 节中分别讨论了 4 种烧结传质过程,在实际的烧结中,这 4 种过程可以单独进行,也可以几种传质同时进行。但每种传质的进行都有其特有的条件,它们之间的综合比较见表 10.5。

表 10.5 各种传质产生的原因、条件、特点等综合比较表

传质方式	蒸发-凝聚	扩 散	流 动	溶解-沉淀
原因	压力差 $\Delta P$	空位浓度差 $\Delta C$	应力-应变	溶解度 $\Delta C$
条件	$\Delta P > 1 \sim 10\text{ Pa}$ $r < 10\text{ }\mu\text{m}$	空位浓度 $\Delta C > \frac{n_0}{N}$ $r < 5\text{ }\mu\text{m}$	黏性流动 $\eta$ 小, 塑性流动 $\tau > f$	①可观的液相量 ②固相在液相中溶解度大 ③固-液润湿
特点	①凸面蒸发,凹面凝聚 ② $\Delta L/L = 0$	①空位与结构基元相对扩散 ②中心距缩短	①流动同时引起颗粒重排 ② $\Delta L/L \propto t$ 致密化速度最高	①接触点溶解到平面上沉积,小晶粒处溶解到大晶粒沉积 ②传质同时又是晶粒生长过程
公式	$x/r = Kr^{-2/3}t^{1/3}$	$x/r = Kr^{-3/5}t^{1/5}$ $\Delta L/L = Kr^{-6/5}t^{2/5}$	$\Delta L/L = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta r} t$ $d\theta/dt = K(1 - \theta)/\gamma$	$\Delta L/L = Kr^{-4/3}t^{1/3}$ $x/r = Kr^{-2/3}t^{1/6}$
工艺控制	温度(蒸气压) 粒度	温度(扩散系数) 粒度	黏度 粒度	粒度 温度(溶解度) 黏度 液相数量

前面的讨论主要是限于单元纯固态烧结或纯液态烧结,并假设在高温下不发生固相反应,纯固态烧结时不出现液相,而且在作烧结动力学分析时是以简单的两颗粒球模型为基础,这样就把问题简单化。这对于纯固态烧结的氧化物材料和纯液态烧结的玻璃料来说,情况还是比较接近的。从科学的角度看,把复杂的问题简单化是必要的,但从制造材料的角度看,问题常常复杂得多,就烧结而论,实际是几种烧结机理在互相起作用,而且随着烧结条件的变化和烧结过程的进行,起主导作用的烧结机理也发生变化。例如 BeO 材料的烧结,在干燥气氛下,扩散是主导传质方式,而当气氛中水蒸汽的压力很高时,蒸发-凝聚为主导传质方式。又例如长石瓷或滑石瓷都是有液相参与的烧结,随着烧结的进行,往往是流动、溶解-沉淀和扩散传质交替进行。

总之,烧结体在高温下的变化是很复杂的,影响烧结体致密化的因素很多,因此必须对烧结全过程的各个方面(原料、粒度、粒度分布、杂质、成型条件、烧结气氛、温度、时间等)有充分的了解,才能真正掌握和控制整个烧结过程。

## 10.4 烧结过程中的结晶与晶粒长大

晶粒生长与二次再结晶往往与烧结中、后期的传质过程同时进行。

### 10.4.1 初次再结晶

初次再结晶是在已发生塑性变形的、具有应变的基质中,出现新生的无应变晶粒的成核和长大过程。此过程的推动力是基质塑性变形所增加的能量,该能量足够提供晶界移动和晶粒长大所需的能量。初次再结晶在金属中较为重要,硅酸盐材料由于原料烧结前都要破碎研磨成粉料,这使颗粒内有残余应变,烧结时也会出现初次再结晶现象。

初次再结晶包括成核和长大两个步骤。晶粒长大通常需要一个诱导期  $t_0$ ,它相当于不稳定的核胚长大成稳定晶核所需要的时间。按照成核理论,其成核速率为

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{RT}\right) \quad (10.43)$$

式中  $N_0$ ——常数,

$\Delta G_N$ ——成核势垒。

诱导期  $t_0$  与成核速率及温度有关,温度升高,  $t_0$  减小。

晶粒长大的实质是质点通过晶界的扩散跃迁,故晶粒长大速率与温度的关系为

$$u = u_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_u}{RT}\right) \quad (10.44)$$

只要各晶粒长大而不互相碰撞时,则晶粒长大速率  $u$  应该是恒定的,于是晶粒尺寸  $d$  随时间的变化可由下式决定:

$$d = u(t - t_0) \quad (10.45)$$

因此,最终晶粒大小取决于成核和晶粒长大的相对速率。由于两者都与温度有关,故总的结晶速率随温度而迅速变化,提高再结晶温度,最终的晶粒尺寸增加,这是因为晶粒长大速率比成核速率增加得更快。



## 10.4.2 晶粒长大

晶粒长大是指在烧结的中、后期,一些细小晶粒逐渐长大,伴随着一部分晶粒缩小或消失,其结果是平均晶粒尺寸增加了。这一过程并不依赖于初次再结晶过程。这种晶粒长大,不是小晶粒的相互黏结,而是晶界移动的结果。

晶粒长大的推动力是晶界两侧物质的自由焓之差。晶粒长大使界面面积减小,晶面自由能降低。

## (1) 晶粒长大的过程

图 10.13 表示了两个晶粒之间的晶界结构,弯曲晶界两边各为一晶粒,小圆代表各晶粒中的原子。对  $a$  晶粒,弯曲晶界为凸表面,而对  $b$  晶粒,弯曲晶界则为凹表面,对  $a$  晶粒的  $A$  点与  $b$  晶粒的  $B$  点而言,曲率较大的  $A$  点(曲率为正)的自由能要高于曲率较小的  $B$  点(曲率为负),因此  $A$  点晶粒内的原子势必有向能量低的  $B$  点跃迁的自发趋势。如图 10.14 所示,当  $A$  点原子到达  $B$  点并释放出  $\Delta G$  的能量后就稳定在  $B$  点,随着这种跃迁的不断发生,晶界就向着  $A$  晶粒曲率中心不断推移,导致  $B$  晶粒长大而  $A$  晶粒缩小,直到晶界平直化,晶界两侧自由能相等为止。因此,晶粒长大是晶界移动的结果。

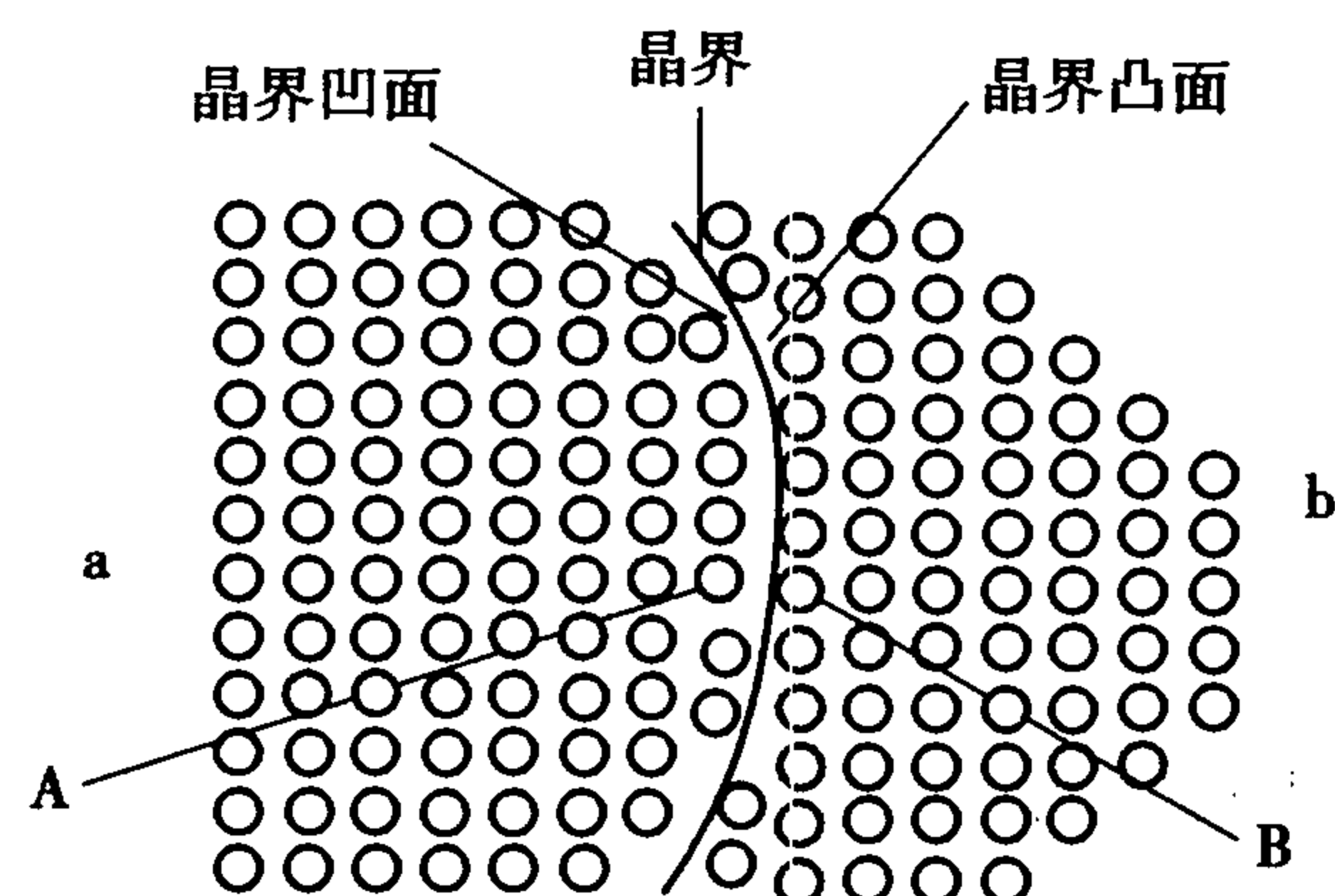


图 10.13 两个晶粒之间的晶界结构

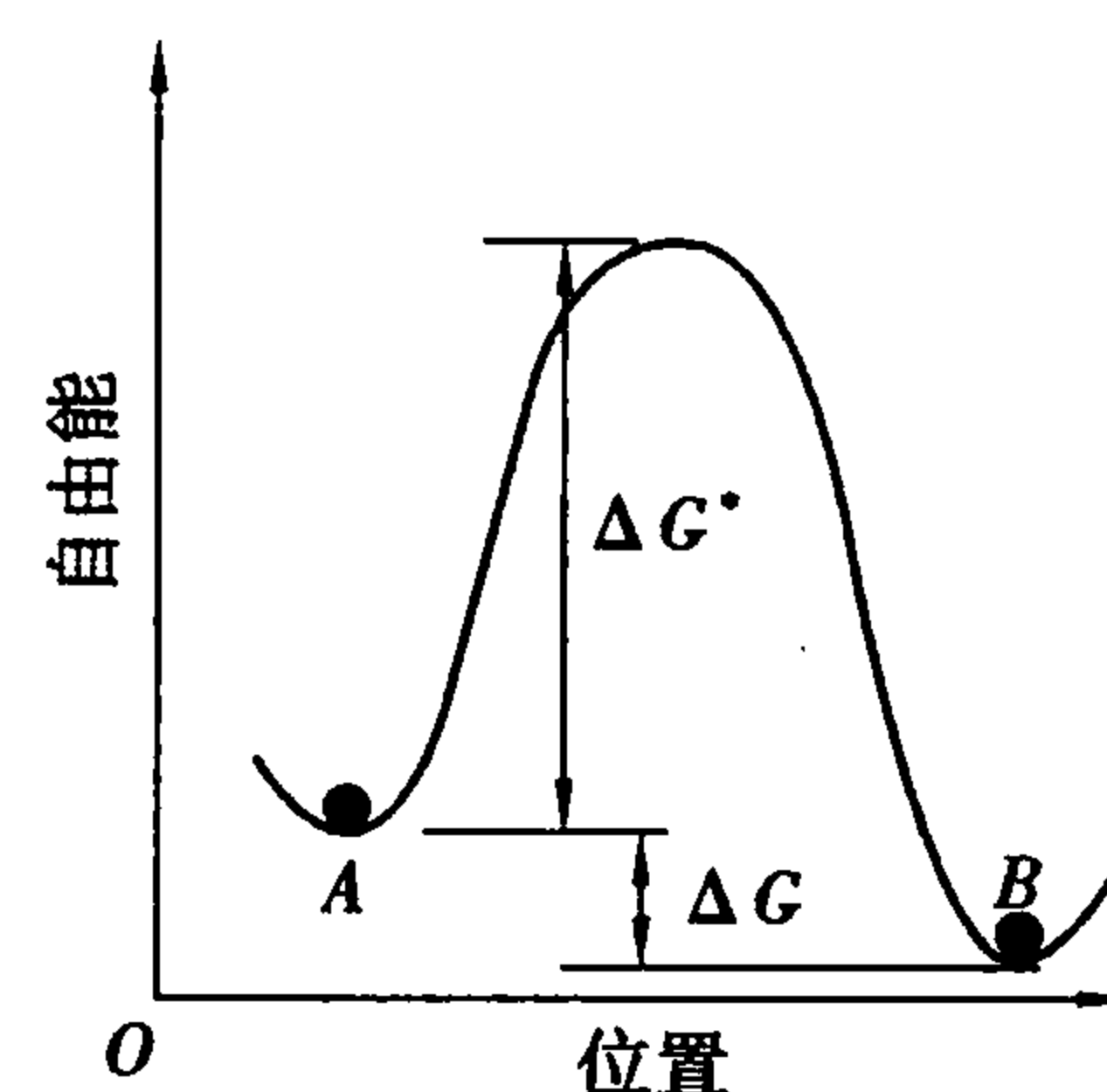


图 10.14 晶界两侧原子位置自由能图

## (2) 晶粒长大的速率

晶粒长大的速率取决于晶界移动速率。

如图 10.13 所示,  $a$  与  $b$  晶粒之间由于曲率不同而产生的压差为

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10.46)$$

式中  $\gamma$ ——表面能;

$r_1, r_2$ ——曲面的主曲率半径。

由热力学可知,当系统只做膨胀功,且温度不变时:

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta P = V\Delta P = \gamma \bar{V} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10.47)$$

式中  $\Delta G$ ——原子跃迁一个弯曲界面的自由能变化;

$\bar{V}$ ——摩尔体积。

晶界移动速率还与原子跃过晶界的速率有关。

原子由  $A$  向  $B$  跃迁频率为

$$f_{AB} = \frac{RT}{Nh} \exp \left( -\frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad (10.48)$$

原子由  $B$  向  $A$  跃迁频率为

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G}{RT}\right) \quad (10.49)$$

式中  $R$ ——气体常数；  
 $N$ ——阿伏加德罗常数；  
 $h$ ——普朗克常数。

令原子每次跃迁距离为  $\lambda$ ，则晶界移动速率为

$$v = \lambda f = \lambda (f_{AB} - f_{BA})$$

代入式(10.47)、式(10.48)、式(10.49)和  $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$ ，并经数学简化可得

$$v = \frac{RT}{Nh} \lambda \left[ \frac{r_1 \bar{V}}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \exp \frac{\Delta S^*}{R} \left( -\frac{\Delta H^*}{RT} \right) \quad (10.50)$$

由式(10.50)可见，晶界移动速率随系统温度的升高呈指数增加，而与晶界的曲率半径成反比，因而晶粒长大的平均速率与晶粒的直径成反比。晶粒长大定律为

$$\frac{dD}{dt} = \frac{K}{D} \quad (10.51)$$

式中  $D$ ——时间  $t$  时的晶粒直径；  
 $K$ ——常数。

积分得

$$D^2 - D_0^2 = Kt \quad (10.52)$$

式中， $D_0$  为时间  $t=0$  时的晶粒平均尺寸。

到烧结后期， $D \gg D_0$ ，此时式(10.52)为  $D = Kt^{1/2}$ 。

以对数作图可得到斜率为  $1/2$  的直线，但实验结果通常偏小，约为  $1/2 \sim 1/3$ ，主要原因是晶界移动时遇到杂质、气孔等的阻碍，限制了晶粒的长大。

随着烧结的进行，气孔往往位于晶界上或三晶粒交汇点。气孔随晶界移动还是阻止晶界移动，主要与晶界移动速率有关，还与气孔直径、数量、气孔向晶界扩散的速度、气孔内气体压力大小、包围气孔的晶粒数等因素有关。当气孔汇集在晶界上时，晶界移动会出现以下3种情况。若晶界移动速率为  $V_b$ ，气孔移动速率为  $V_p$ 。①  $V_b = 0$  在烧结初期，晶界上气孔数量很多时，气孔阻止了晶界的移动，因此  $V_b = 0$ 。②  $V_b = V_p$  在烧结中、后期，温度控制适当，气孔逐渐减少，可出现  $V_b = V_p$ ，此时气孔随晶界移动，保持在晶界上，并利用晶界作为空位传递的快速通道而迅速汇集或消失。因此，当  $V_b = V_p$ ，即烧结过程接近完成时，严格控制温度，即适当保温，以继续维持  $V_b = V_p$ ，使气孔易迅速排除而实现坯体致密化。③  $V_b > V_p$ ，当  $V_b = V_p$ ，即烧结过程接近完成时，如果继续升温，由于晶界移动速率随温度呈指数增加，必然导致  $V_b \gg V_p$ ，此时晶界越过气孔而向曲率中心移动，气孔被包裹在晶体内，这时气孔的排除只能靠体积扩散来进行，这是十分困难的。

在烧结初期，当晶界曲率很大和晶界移动驱动力也大时，气孔常被留在晶体内，结果在个别大晶粒中心会留下小气孔群。烧结后期，如果局部温度过高或以个别晶粒为核出现二次再结晶，由于晶界移动速率太快，也会使气孔包在晶体内。因此，在烧结过程中控制晶界移动速率是十分重要的。除此之外，气孔在烧结过程中能否排除，还与气孔内气体压力的大小有关。随着烧结的进行，气孔逐渐缩小，气孔内的气压不断增高，当气压等于  $2\gamma/r$  时，气压等于烧结

推动力, 烧结就停止了。此时如果继续升高温度, 气压就大于  $2\gamma/r$ , 这时气孔膨胀, 对致密化不利。如果不采用特殊措施, 烧结是不可能达到完全致密化的。要获得接近理论密度的制品, 必须采用气氛、真空或热压烧结等方法。

在烧结过程中, 由于夹杂物会牵制晶界的移动, 因此会限制晶粒的生长, 使晶粒大小不能超过某一极限尺寸。采纳 (Zener) 对极限晶粒直径  $D_l$  作了粗略的估计。  $D_l$  由下式决定:

$$D_l = \frac{d}{f} \tag{10.53}$$

式中  $d$ ——杂质或气孔的平均直径;  
 $f$ ——杂质或气孔的体积分数。

由上式可见,  $f$  越大,  $D_l$  越小; 当  $f$  一定时,  $d$  越大, 晶界移动时与夹杂物相遇的几率越小, 因此  $D_l$  越大。在烧结初期, 坯体内气孔小而多, 即  $f$  相当大, 此时晶粒的起始尺寸  $D_0$  大于  $D_l$ , 晶粒不会长大。随着烧结的进行, 气孔不断排除和聚集长大,  $d$  增大,  $f$  减小, 因而  $D_l$  增大, 当  $D_l > D_0$  时, 晶粒开始均匀生长。到烧结后期, 一般可以认为气孔尺寸为晶粒初期平均尺寸的  $1/10$ , 此时  $f = d/D_l = d/10d = 0.1$ , 表示当气孔体积分数为 10% 时, 晶粒长大就停止了, 这也是普通烧结中坯体终点密度小于理论密度的原因。

晶界上少量液相的出现, 会使晶界上出现两个新的固-液界面, 从而降低晶界移动的推动力和增加晶界扩散的距离, 起到抑制晶粒长大的作用。但如果出现大量液相时, 反而会促进晶粒生长和二次再结晶。

### (3) 晶粒长大的一般原则

晶界上有晶界能的作用, 因此晶粒形成一个在几何学上与肥皂泡沫相似的三维阵列。

如果晶界上具有基本相同的表面张力, 则晶界间交成  $120^\circ$  角, 如图 10.15 所示。此时, 晶粒呈正六边形。但实际多晶系统中, 多数晶粒间界面能不等, 故从一个三界汇合点延伸至另一个三界汇合点的晶界都有一定曲率, 表面张力将使晶界移向其曲率中心。

在晶界上的第二相夹杂物 (杂质或气泡), 如果它们在烧结温度下不与主晶相形成液相, 则将阻碍晶界移动。

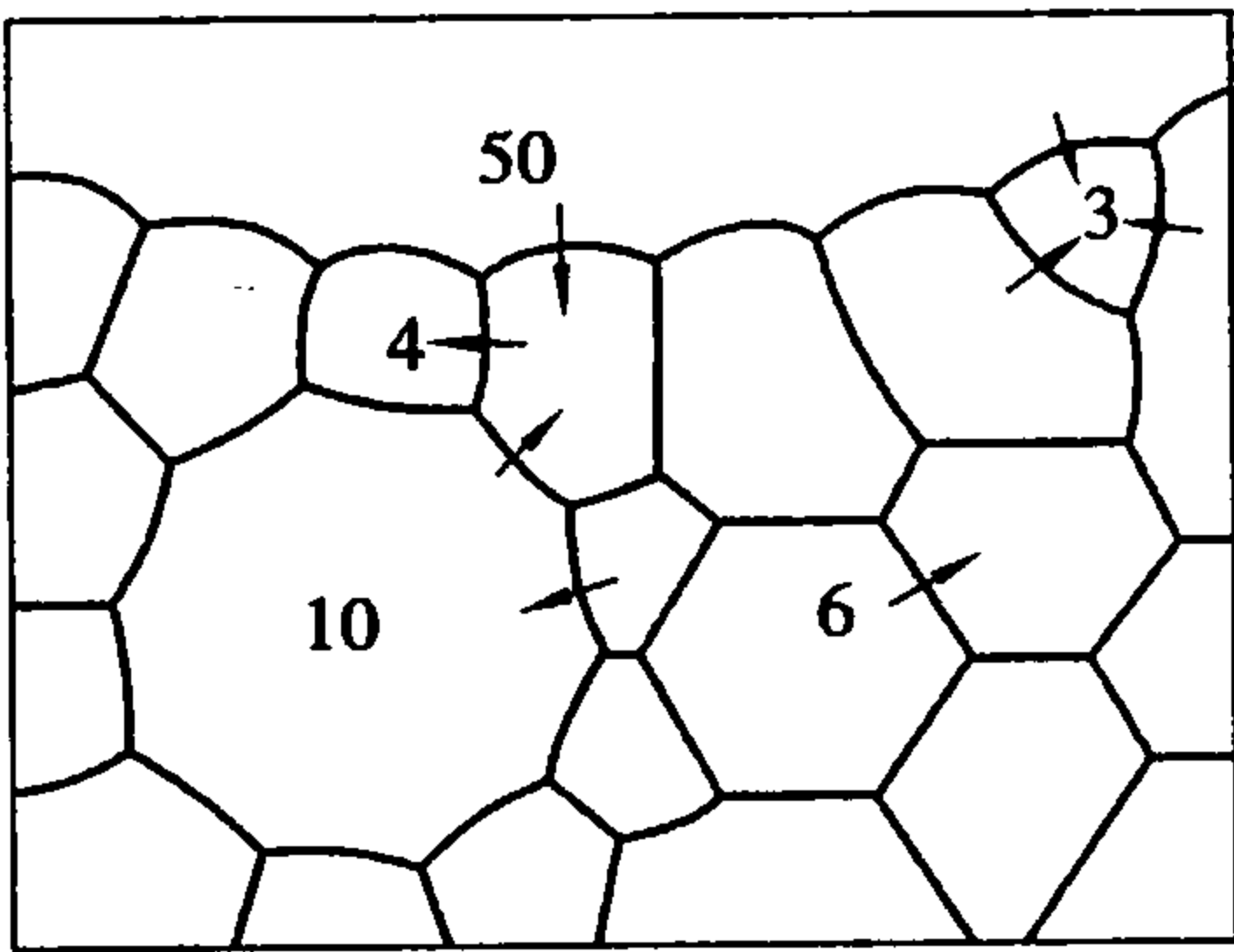


图 10.15 多晶体中晶粒长大示意图

从图 10.15 看出, 大多数晶界都是弯曲的。从晶粒中心向外看, 大于六条边时, 晶界向内凹, 而少于六边形时, 则是向外凸的, 由于凸面界面能大于凹面, 因此, 晶界向凸面曲率中心移动, 结果小于 6 条边的晶粒缩小, 甚至消失, 而大于 6 条边的晶粒长大, 结果使平均晶粒尺寸增加。

从理论上说, 经足够长时间的烧结后, 材料烧结成单晶。但实际由于存在杂质、气孔等夹杂物, 当晶界移动经过夹杂物时, 界面能就被降低, 界面继续前进的能力减弱, 界面变得平直, 晶粒生长逐渐停止, 因此, 材料烧结后通常为多晶。

### 10.4.3 二次再结晶

当正常的晶粒长大停止以后, 如果在均匀基相中存在某些边数特别多, 晶界能特别大的大晶粒, 如图 10.15 中有一个 50 个边的颗粒, 此时晶界仍有可能越过气孔或夹杂物而进一步向

小晶粒曲率中心推动,以大晶粒为二次再结晶的核心,不断将周围邻近小晶粒吞没,而反常长大,直至与邻近大晶粒接触为止。这样就在一般晶粒尺寸比较均匀的基相中出现少量大晶粒。

二次再结晶的推动力是大晶粒的晶面与邻近高表面能和小曲率半径的晶面相比,有较低表面能。

晶粒长大与二次再结晶的区别在于前者是坯体内晶粒尺寸均匀长大,并不存在晶核,最后界面处于平衡状态,界面上没有应力,气孔或杂质维持在界面上或晶界交汇处;而后者是以个别大晶粒为晶核的晶粒的异常长大,大晶粒晶面处于不平衡状态,有应力存在,由于界面移动速度很快,结果往往将原来处于界面上的气孔或杂质包裹在晶粒内部,这时气孔的排除就要依靠扩散系数小得多的体积扩散,因此排除很困难。

从工艺来看,造成二次再结晶的原因主要是原始粒度不均匀、烧结温度偏高和烧结速度过快,另外成型压力不均匀,局部有不均匀液相等。如果坯体中原始晶粒尺寸是均匀的,在烧结时,晶粒正常长大,直至达极限尺寸为至。此时每个晶粒的晶界数为3~7或3~8个,晶界曲率都小,不能越过夹杂物,晶粒长大就停止了。图10.16表明原始颗粒尺寸分布对多晶结构的影响。从图中可看出,夹杂个别大颗粒的细原料烧结后的最终晶粒尺寸比颗粒粗而均匀的原料烧结后的晶粒尺寸要粗大得多。为避免气孔封闭在晶粒内和晶粒异常长大,应防止致密化速率太快,在烧结体达到一定的体积密度以前,应通过控制温度来抑制晶界移动速率。防止二次再结晶的最好方法是引入适当的添加剂,来抑制晶界移动,有效地加速气孔的排除。如MgO加入 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中可制成达理论密度的制品。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 加入 $\text{ThO}_2$ 中或 $\text{ThO}_2$ 加入CaO中等。

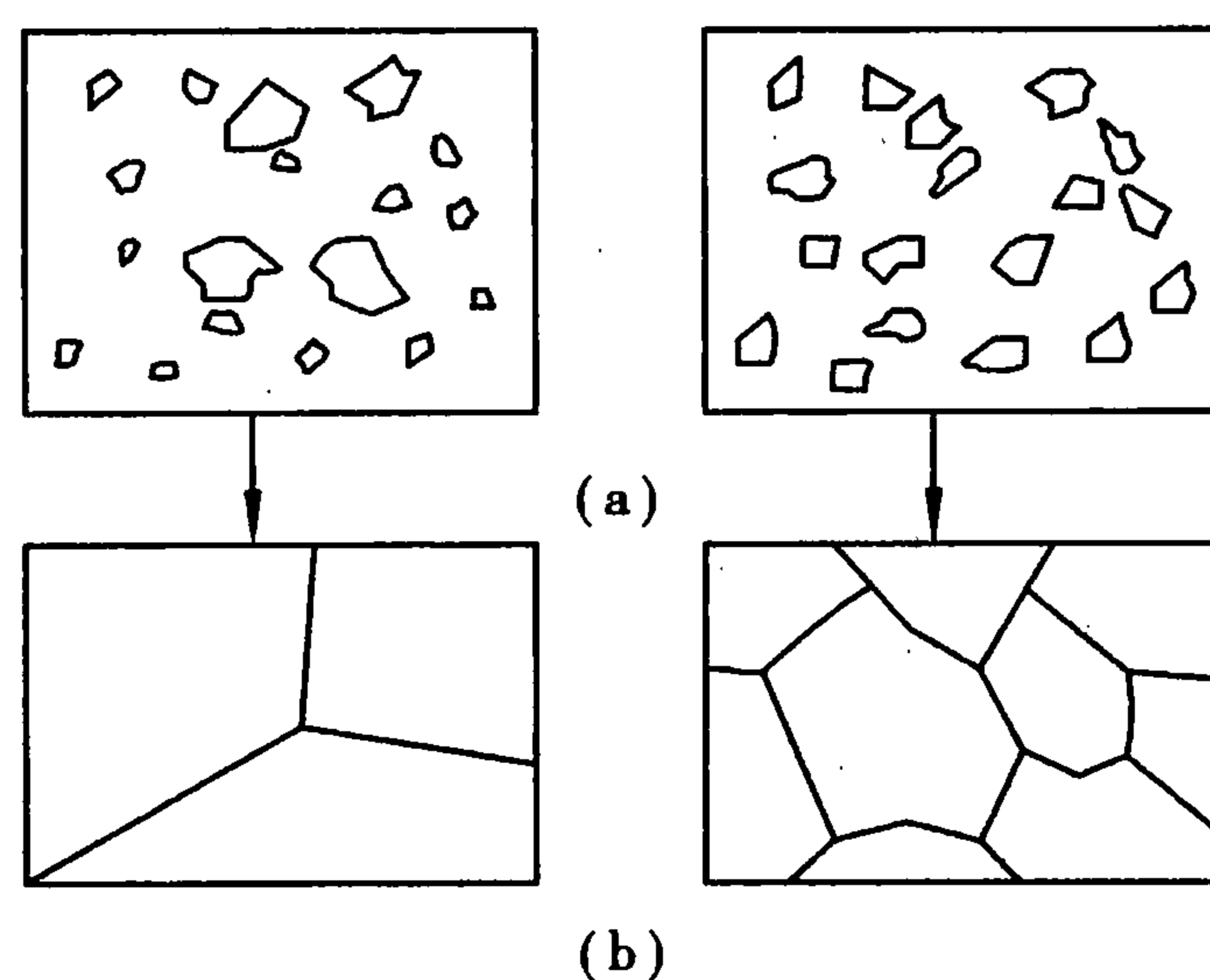


图 10.16 原始颗粒尺寸分布对多晶结构的影响

(a) 烧结前 (b) 烧结后

当采用晶界迁移抑制剂时,晶粒生长公式(10.52)应写成以下形式:

$$G^3 - G_0^3 = Kt \quad (10.54)$$

二次再结晶的大晶粒由于受到周围晶界应力的作用或由于本身产生缺陷,其内部出现隐裂纹,导致材料机械性能和电性能的恶化,因此工艺上常采用适当措施防止其发生。但在硬磁铁氧体 $\text{BaF}_{12}\text{O}_{14}$ 的烧结中,二次再结晶是有益的,在成型时通过高强磁场的作用使颗粒取向,在烧结时控制大晶粒为二次再结晶的核,从而得到高度取向、高导磁率的材料。

#### 10.4.4 晶界在烧结中的作用

晶界是多晶体中不同晶粒间的交界面,据估计其宽度为5~60 nm。晶界上原子排列疏松



混乱,在烧结中对坯体致密化起着十分重要的作用。

晶界是气孔(空位源)通向烧结体外的主要扩散通道。在烧结过程中,空位流和原子流利用晶界作相对扩散,空位经过无数个晶界传递最后排出表面,同时体积收缩,如图 10.17 所示。为了从坯体中完全排除气孔,获得致密烧结体,空位扩散必须在晶界上保持相当高的速率。利用溶质易在晶界上偏聚的特征,在坯体中添加少量溶质(烧结助剂),就能抑制晶界的移动,使气孔在烧结的始终都保持在晶界上,避免晶粒的不连续生长。

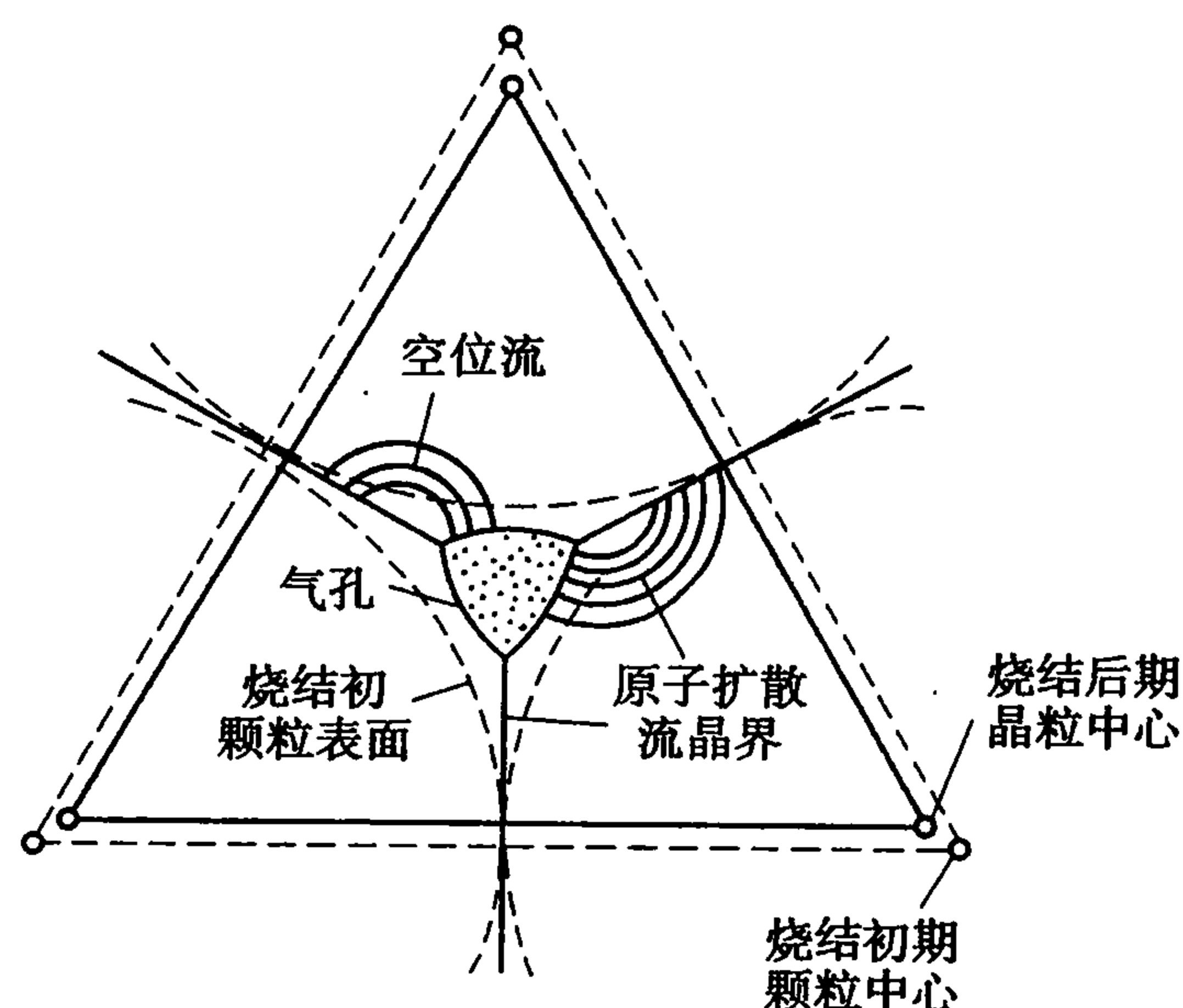


图 10.17 气孔在晶界上排除和收缩模型

在离子晶体中,晶界是阴离子快速扩散的通道。与金属材料不同,离子晶体的烧结,阴、阳离子必须同时扩散才能导致物质的传递与烧结。究竟何种离子的扩散控制烧结速率?目前还不能肯定回答。一般认为阴离子体积大,扩散总比阳离子慢,烧结速率一般由阴离子扩散速率控制。一些实验证明,在氧化铝中, $O^{2-}$ 离子在  $20 \sim 30 \mu\text{m}$  多晶体中的自扩散系数比在单晶体中约大两个数量级,而  $Al^{3+}$  自扩散系数与晶粒尺寸无关。Coble 等提出在晶粒尺寸很小的多晶体中, $O^{2-}$ 离子依靠晶界这种扩散通道大大加速了其扩散速率,并有可能  $Al^{3+}$  离子的体积扩散成为控制因素。

晶界对扩散传质烧结过程是有利的,但对位错滑移传质不利,因在多晶体中晶界阻碍位错滑移。

由于晶界的组成、结构和特征是一个很复杂的问题,晶界宽度仅几十个原子间距,因研究手段的限制,其特征有待进一步探索。

## 10.5 影响烧结的因素

影响烧结的因素是多方面的。概括起来主要有原料性质(种类、粒度)、外加剂、成型工艺(成型方法、成型压力)、烧结工艺(烧结温度和保温时间、烧结气氛)等。

### 10.5.1 原始粉末性质

#### (1) 原始粉末粒度

从理论(烧结模型推导出的烧结速率公式)和实验都说明,原料粒度越细,烧结性越好,越

有利于烧结的进行。这是由于无论在固相或液相烧结中,颗粒越细,烧结推动力越大、原子扩散的距离越短以及颗粒在液相中的溶解度越高,因而烧结速率越快、烧结温度越低。如果烧结速率与起始粒度的  $1/3$  次方成比例,从理论计算,当起始粒度从  $2\ \mu\text{m}$  缩小到  $0.5\ \mu\text{m}$ ,烧结速率增加 64 倍,相当于小颗粒粉料烧结温度降低  $150\sim 300\ ^\circ\text{C}$ 。一般物料烧结时,最细颗粒在几微米范围内,烧结动力学可用前述的方程式来描述,但当粒度小于  $100\ \text{nm}$  时,前述方程就不完全适用了,因为其性质发生了根本的变化。实验表明,一般微米级纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的烧结温度为  $1700\sim 1900\ ^\circ\text{C}$ ,而纳米级纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $1400\ ^\circ\text{C}$  就能烧结,晶界呈  $120^\circ$ ,没有气孔,烧结温度比普通粉末低  $300\sim 400\ ^\circ\text{C}$ 。有报道, $\text{MgO}$  的起始粒度大于  $20\ \mu\text{m}$  时,即使在  $1400\ ^\circ\text{C}$  保温很长时间,相对密度也仅能达 70% 而不能进一步致密化;若粒度小于  $20\ \mu\text{m}$ ,温度为  $1400\ ^\circ\text{C}$  或粒度小于  $1\ \mu\text{m}$ ,温度为  $1000\ ^\circ\text{C}$  时,烧结速率很快;当粒度小于  $100\ \text{nm}$  时,其烧结速率与热压烧结相差无几。但纳米级颗粒由于表面键活性很强,常吸附大量气体或离子,被吸附的气体将不利于颗粒间的接触而起了阻碍烧结的作用。故颗粒的原始粒度须根据烧结条件进行合适的选择。另外,超细粉末颗粒易互相黏结成一种集结体,此集结体结构疏松,如不采取措施,将严重影响烧结速率和烧结致密度。因此在提高粉末细度的同时,必须注意细颗粒的集结及排除问题。

为防止二次再结晶的出现,原始粉末粒度必须细而均匀,以避免细颗粒基相中出现大晶粒成核而导致晶粒异常长大。

## (2) 原始粉末活性

烧结是通过在表面张力作用下的物质迁移而实现的。高纯(高温)氧化物较难烧结,主要原因就是它们具有较大的晶格能和较稳定的结构状态,质点迁移需要较高的活化能,故提高原始粉末活性有利于烧结进行。实际上,减小原始粉末粒度是提高活性的一种常用方法,但这里强调的是通过改变原始粉末的结构来提高粉末的活性。水泥、玻璃、陶瓷所用活性原料通常用其相应的盐类热分解制成,采用不同形式的母盐以及煅烧条件,对所得的氧化物活性有重要影响。

### 1) 母盐的种类

母盐的种类不同,其结构性能有很大的差别,煅烧后虽可得到同一成分物质,但由于结构改变过程中发生的物理化学变化不同,产生结构缺陷的情况不同,因此其所具有的活性也就不同,对烧结的影响也不同。

各类镁化合物,在各自适宜温度下煅烧成型后,再在  $1400\ ^\circ\text{C}$  下煅烧 3 h,煅烧后获得的  $\text{MgO}$  性质和烧结体密度的关系列于表 10.6。从表中可看出,由碱式碳酸镁、醋酸镁、草酸镁、氢氧化镁得到的  $\text{MgO}$  烧结体的密度达理论密度的  $93\%\sim 82\%$ ,而由氯化镁、硝酸镁、硫酸镁得到的  $\text{MgO}$  烧结体的密度仅达理论密度的  $66\%\sim 50\%$ 。分析表中煅烧后  $\text{MgO}$  的性质可看出,由前者分解获得的  $\text{MgO}$  的颗粒尺寸小、晶格常数大、微晶尺寸小、结构疏松,因此活性高,烧结活性良好;而由后者获得的  $\text{MgO}$  的颗粒尺寸大、晶格常数小(即结晶度较高)、微晶尺寸较大,因此活性低,烧结活性差。

表 10.6 煅烧后获得的 MgO 性质和烧结体密度的关系

镁化合物	最佳预烧温度 /℃	颗粒尺寸 /nm	所得 MgO/nm		1 400 ℃ 3 h 烧结体	
			晶格常数	微晶尺寸	体积密度 /(g · cm <sup>-3</sup> )	达理论密度 /%
碱式碳酸镁	900	50 ~ 60	0.421 2	50	3.33	93
醋酸镁	900	50 ~ 60	0.421 2	60	3.09	87
草酸镁	700	20 ~ 30	0.421 6	25	3.03	85
氢氧化镁	900	50 ~ 60	0.421 3	60	2.92	82
氯化镁	900	200	0.421 1	80	2.36	66
硝酸镁	700	600	0.421 1	90	2.03	58
硫酸镁	1 200 ~ 1 500	106	0.421 1	30	1.76	50

利用草酸镍在 450 ℃ 轻烧制成的活性 NiO 很容易制得致密的烧结体,其烧结致密化时所需的活化能仅为非活性 NiO 的 1/3。

2)煅烧条件

煅烧温度和煅烧时间都会影响生成物的烧结性。煅烧温度过低,常残留有原块的外形,又称假象。残存假象的原料,成型时充填性不好,不易压制致密,要得到致密的烧结体比较困难;但煅烧温度过高,会降低生成物的活性,故应选择适宜的煅烧温度。关于母盐煅烧温度与生成氧化物性质之间的关系有大量研究报导。Mg(OH)<sub>2</sub> 分解温度与生成 MgO 性质间的关系如图 10.18 所示。由图可见,较低温下煅烧获得的 MgO 晶格常数较大,结构缺陷较多,随着煅烧温度的升高,结晶性较好,烧结温度相应提高。

煅烧时间对生成物性质的影响虽不像温度那么明显,但也十分重要。小诗等人研究指出,分解氢氧化镁和天然水镁石所得到的 MgO,其晶粒大小与时间的 *n* 次方成比例增大,煅烧时间延长,所得 MgO 的结晶程度完好。图 10.19 指出,Mg(OH)<sub>2</sub> 在不同温度下预烧时预烧时间对晶格常数的影响。由图可看出,晶格常数在很短时间内急剧降低,很快达到或接近正常值,结果降低了 MgO 的活性,因此对煅烧时间应严格加以控制。

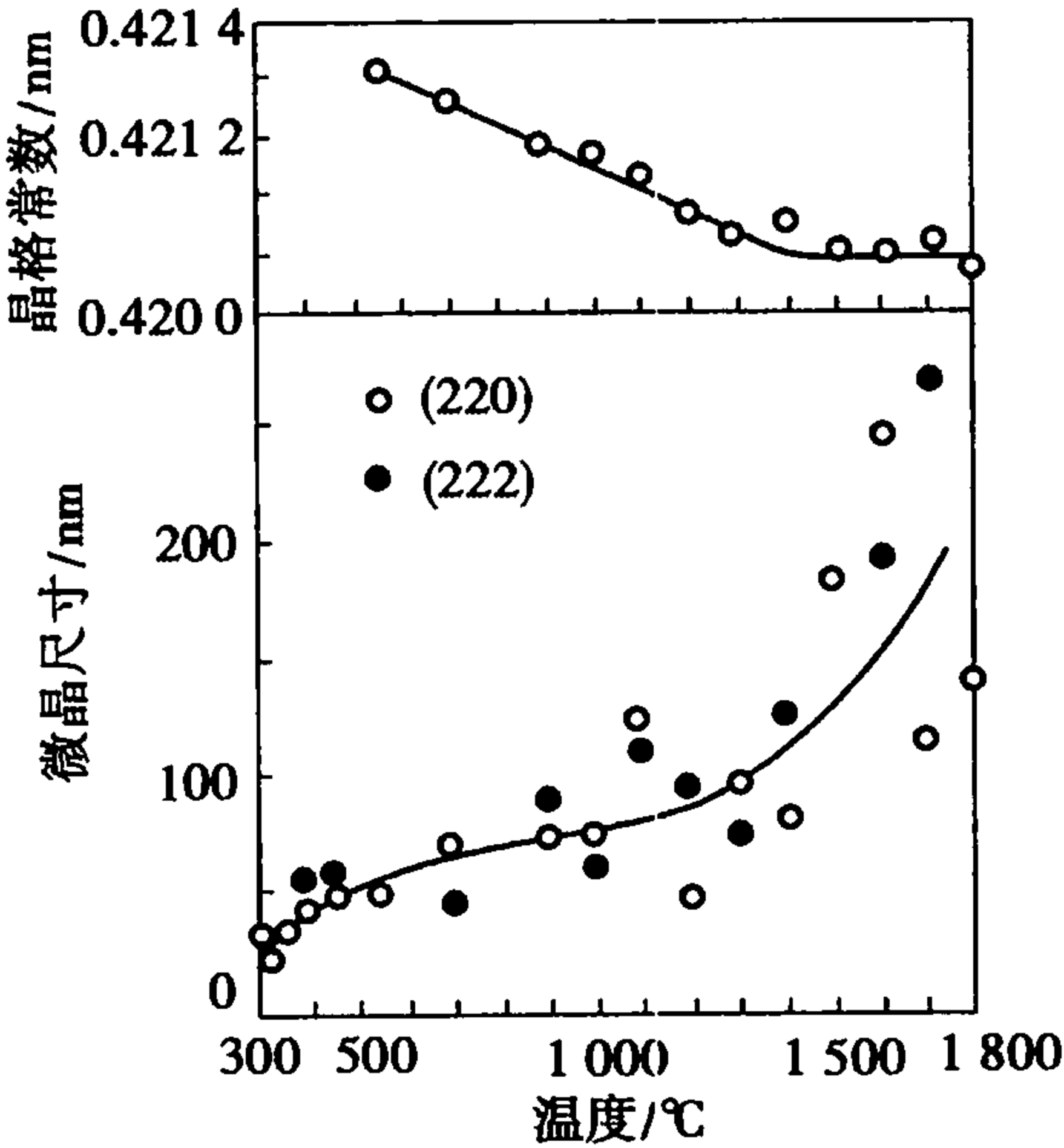


图 10.18 Mg(OH)<sub>2</sub> 分解温度与生成 MgO 性质间的关系

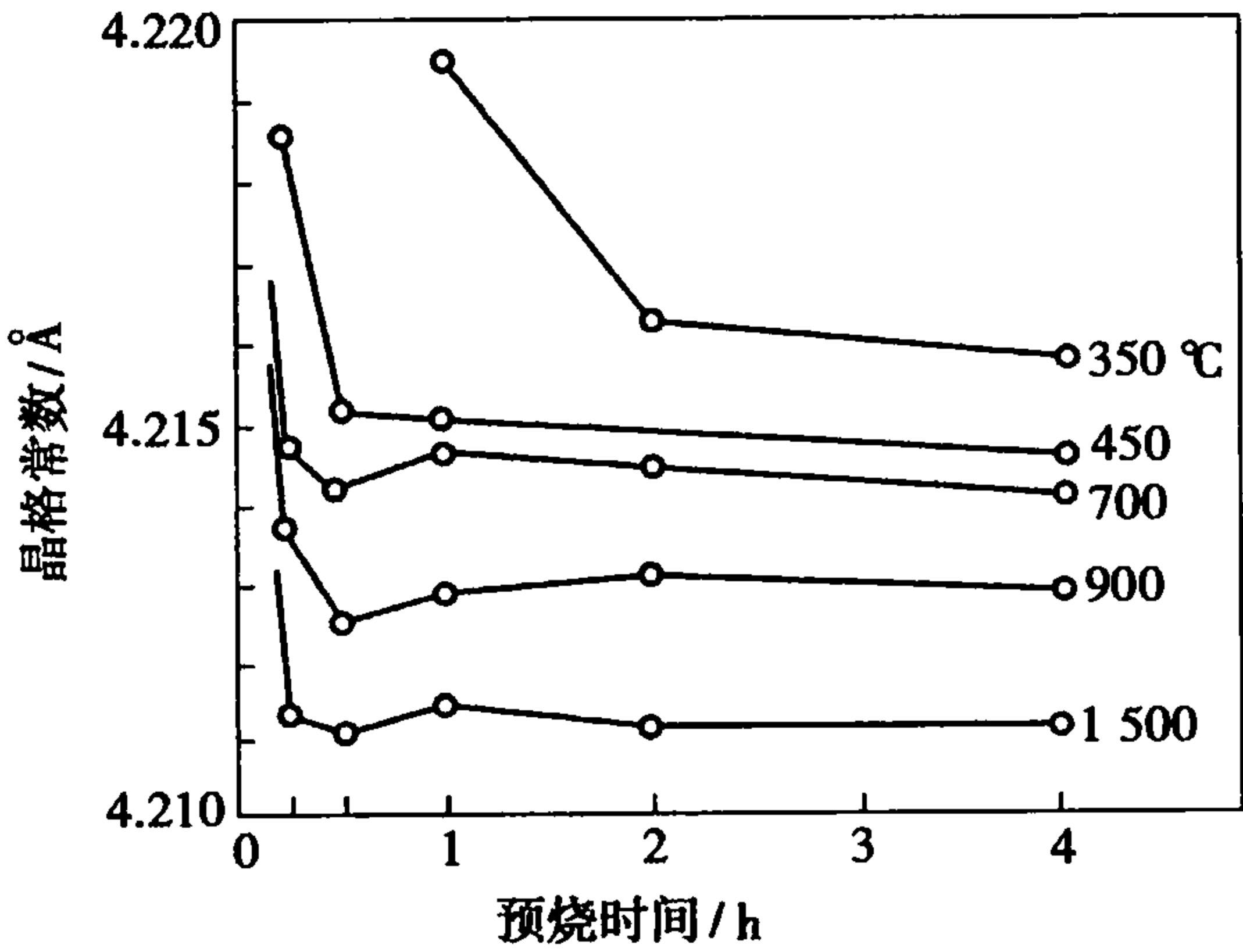


图 10.19 Mg(OH)<sub>2</sub> 在不同温度下预烧时预烧时间对晶格常数的影响



### 10.5.2 外加剂

在固相烧结中,少量外加剂可与烧结相生成固溶体等增加缺陷、加速扩散过程而活化或强化烧结。在有液相参与的烧结中,外加剂则能改变液相的性质从而促进烧结。一般认为少量外加剂的加入在烧结过程起以下几种可能的作用:

#### (1) 引起主晶相晶格畸变

当外加剂与烧结物的离子尺寸、晶格类型以及电价数相近时,它们能互溶形成固溶体,而引起主晶相晶格的畸变,导致缺陷增加,便于结构基元迁移而促进烧结。一般说来,它们形成有限固溶体比形成连续固溶体更能促进烧结的进行,这是因为外加剂与烧结物的离子电价数和离子半径相差愈大,晶格畸变程度愈大,促进烧结程度也愈显著。例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在烧结时,通常加入少量  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  或  $\text{TiO}_2$  以促进烧结, $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的正离子半径相近,电价相等,能形成连续固溶体,当加入 3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  时, $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以在 1 860 °C 烧结。而当加入 1% ~ 2%  $\text{TiO}_2$  时,只需在 1 600 °C 左右就能烧结。这是因为除了  $\text{Ti}^{4+}$  离子与  $\text{Cr}^{3+}$  大小相同,能与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固溶外,还由于  $\text{Ti}^{4+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  电价不同,置换后将伴随正离子空位产生,另外在高温下  $\text{Ti}^{4+}$  可能转化为半径较大的  $\text{Ti}^{3+}$  而加剧晶格畸变,使活性更高,更有效促进烧结。

#### (2) 阻止晶型转变

有些物质在烧结时发生晶型转变并伴随较大的体积变化,会使烧结致密化发生困难,并易引起坯体开裂,若选用适宜的外加剂加以抑制,则可促进烧结。例如,在 1 200 °C 左右时,稳定的单斜  $\text{ZrO}_2$  要转变为正方并伴随约 9% 的体积收缩,使制品稳定性变差。当引入电价比  $\text{Zr}^{4+}$  低的  $\text{Ca}^{2+}$  (或  $\text{Mg}^{2+}$ ) 离子时, $\text{Ca}^{2+}$  就会进入晶格置换  $\text{Zr}^{4+}$  离子,由于电价不等而生成阴离子空位固溶体,此固溶体为立方型的  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$  稳定固溶体。这样既可防止制品开裂,又增加了晶体中空位浓度,加速烧结。

#### (3) 抑制晶粒长大

烧结后期,若产生二次再结晶或间断性晶粒长大过快,就会因颗粒变粗、晶界变宽、气孔包裹在晶粒内而出现反致密化现象并影响制品的显微结构,此时可通过加入外加剂来抑制晶粒异常长大而促进致密化过程。如烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时,为了抑制二次再结晶,消除晶界上的气孔,一般加入  $\text{MgO}$  或  $\text{MgF}_2$ ,它们与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成镁铝尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) 而包裹在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒表面,抑制晶界移动速率,抑制二次再结晶,充分消除晶界上的气孔,对促进坯体致密化有显著作用。

#### (4) 产生液相

烧结时若有适宜液相,往往会大大促进颗粒重排和传质过程以促进烧结,另外,外加剂可使坯体在较低温度下产生液相,降低烧结温度。液相的出现,可能是外加剂本身熔点较低,也可能是与烧结物形成多元低共熔物。例如,在制造“九五瓷”(95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 时,一般要加入  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ , 当  $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1:1$  时,此瓷在 1 813 K 就能烧结,这是由于生成了  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  玻璃(液相),物质在液相中迁移容易,降低了烧结温度。

#### (5) 扩大烧结范围

加入适当外加剂能扩大烧结温度范围,给工艺控制带来方便。如锆钛酸铅材料的烧结范围只有 20 ~ 40 °C,加入适量的  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  后,烧结温度范围可扩大到 80 °C。

这里必须强调的是只有加入适宜的外加剂和加入量适当时才能促进烧结,否则会阻碍烧结,因为加入量过多会妨碍烧结相颗粒的直接接触,影响传质过程。但烧结加入何种外加剂,



加入量多少较合适,目前尚不能从理论上解释或计算,还应根据材料性能要求通过实验来决定。

### 10.5.3 成型压力

粉料成型时必须施加一定的压力,除了使其具有一定形状和强度外,也使颗粒间紧密接触,减小了烧结时的扩散阻力,利于烧结的进行。一般,成型压力愈大,颗粒间接触愈紧密,对烧结愈有利,但若压力过大使粉料超过塑性变形限度,就会发生脆性断裂。因此适当的成型压力可以提高生坯的密度,而生坯的密度与烧结体的致密化程度成正比关系。

### 10.5.4 烧结工艺

#### (1) 烧结温度与保温时间

原料种类差别主要体现在晶体结构中,各种晶体的离子键合情况不同,烧结温度相差很大。晶体的晶格能越大,离子结合越牢固,离子的扩散越困难,烧结温度越高,即使是同一种晶体,用不同的活化原始粉末或外加剂,也会使烧结温度相差很多。提高烧结温度,对扩散和传质过程都是非常有利的,但单纯提高烧结温度不仅浪费能源,还会使制品性能恶化。过高的温度会促使二次再结晶,使制品强度降低;在有液相参与的烧结中,温度过高使液相量增加、黏度下降而导致制品变形。因此不同制品的烧结温度必须仔细做实验来确定。

由烧结机理可知,只有体积扩散导致坯体致密化,表面扩散只能改变气孔形状而不能引起颗粒中心距的逼近,坯体不出现致密化。图 10.20 表示表面扩散、体积扩散与温度的关系。在高温阶段以体积扩散为主,在低温阶段以表面扩散为主,因此如果在低温时间较长,不仅不引起材料的致密化反而会因改变了气孔的形状给制品性能带来损害。因此从理论分析应尽可能快地从低温升到高温给体积扩散创造条件。另一方面,延长保温时间一般都会不同程度地促进烧结完成。然而,这种效果在黏性流动机理控制的烧结中较明显,而对体积扩散和表面扩散机理控制的烧结影响则较小。另外,在烧结后期,不合理延长保温时间有可能加剧二次再结晶。

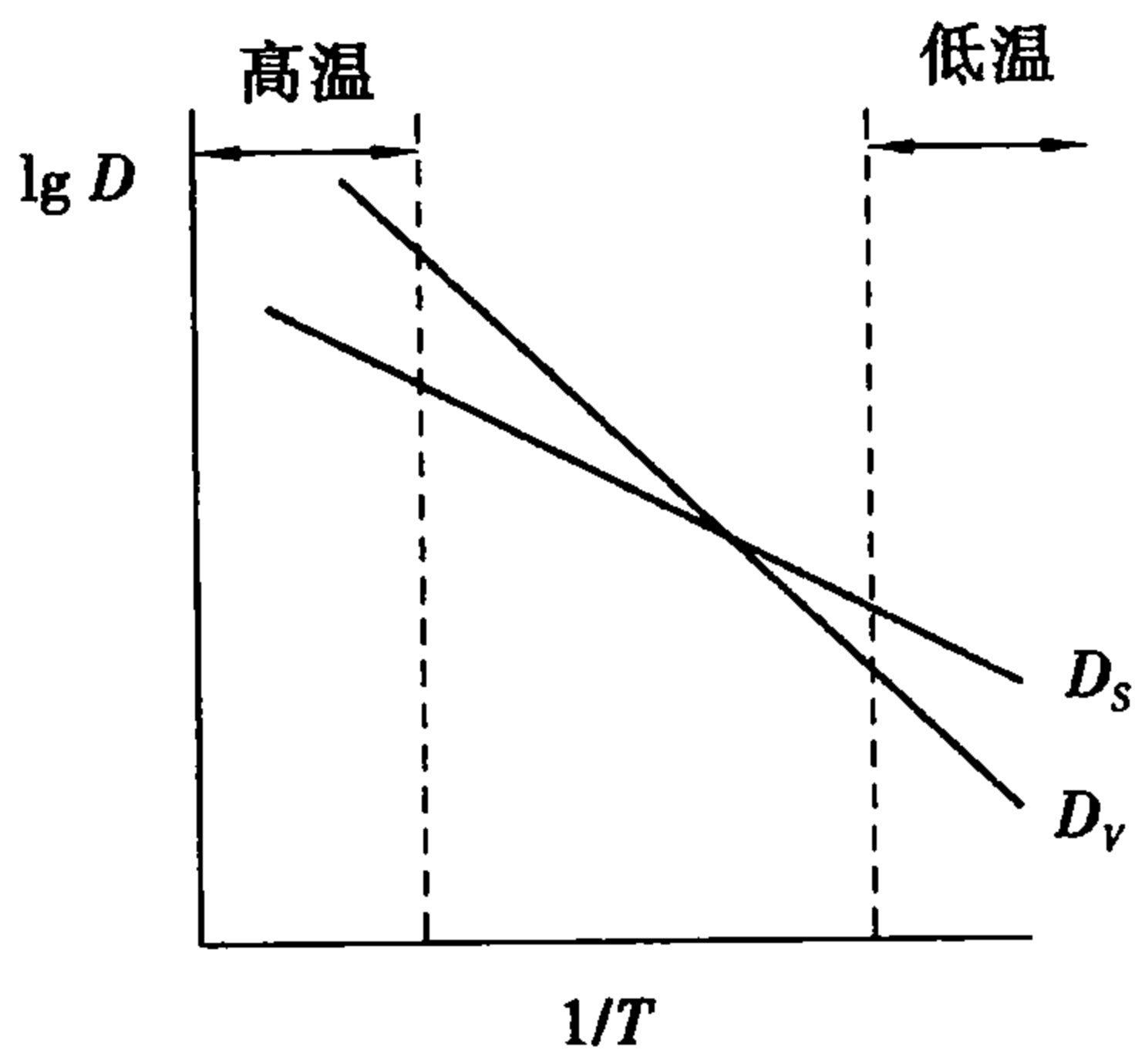


图 10.20 表面扩散系数  $D_s$ 、  
体积扩散系数  $D_v$  与温度的关系

#### (2) 气氛

实验发现,气氛对烧结的影响是复杂的,气氛不仅影响物料本身的烧结,也影响外加剂的效果,同一种气氛对于不同物料的烧结,常会表现出不同甚至截然相反的效果。有些物料的烧结对气氛十分敏感,烧结气氛一般分氧化、还原和中性三种。一般来说,对于由扩散控制的氧化物烧结中,气氛的影响与控制扩散的因素有关,与气孔内气体的扩散和溶解能力有关。例如  $Al_2O_3$  材料的烧结过程是由负离子( $O^{2-}$ )的扩散速率来控制,当它在还原气氛中烧结时,氧从晶体表面脱离,在晶格表面产生许多氧空位,增大了  $O^{2-}$  的扩散系数,从而加速了烧结过程。相反,若氧化物的烧结过程是由正离子的扩散速率来控制,当它在氧化气氛中烧结时,由于氧被烧结物表面吸附或发生化学反应,使晶体表面形成正离子缺位型的非化学计量化合物,正离子空位增加,扩散和烧结被加速,同时封闭气孔中的氧可以直接进入晶格,并和  $O^{2-}$  空位一样

沿表面进行扩散。故凡是正离子扩散起控制作用的烧结过程,氧气氛或氧分压较高是有利于烧结的。另外,气体介质的原子尺寸越小,即进入封闭气孔内气体的原子尺寸愈小愈易于扩散,气孔的消除也愈容易,像氢或氦这样的小分子气体,扩散容易,可以在晶格内自由扩散,故烧结与这些气体的存在无关;但像氩或氮这样的大分子气体,在氧化物晶格中不易扩散而最终残留在坯体中。

此外,当样品中含有铅、锂、铋等易挥发物质时,控制烧结气氛更为重要。如钛酸铅材料烧结时,必须控制一定分压的铅气氛,以抑制坯体中铅的大量逸出,保持坯体严格的化学组成,否则影响材料的性能。

关于气氛的影响常会出现不同的结论,这与材料组成、烧结条件、外加剂种类和数量等因素有关,必须根据具体情况慎重选择。

## 习 题 10

### 1. 名词解释(比较)

(1) 熔融温度,烧结温度,泰曼温度

(2) 液相烧结,固相烧结

(3) 初次再结晶,晶粒生长,二次再结晶

(4) 晶粒极限尺寸,晶粒平均尺寸

2. 烧结过程是怎样产生的? 各阶段的特征是什么?

3. 烧结推动力是什么? 某氧化物粉末的表面能是  $1.5 \text{ J/m}^2$ , 烧结后晶界能是  $0.55 \text{ J/m}^2$ , 若用粒径为  $1 \mu\text{m}$  的粉料压成  $1 \text{ cm}^3$  的压块进行烧结,试计算烧结时的推动力。

4. 下列过程中哪一个能使烧结体强度增大,而不产生坯体宏观上的收缩? 试说明之。

(a) 蒸发冷凝; (b) 体积扩散; (c) 黏性流动; (d) 表面扩散; (e) 溶解沉淀

5. 有人试图用延长烧结时间来提高产品致密度,你以为此法是否可行,为什么?

6. 设有粉料粒度为  $5 \mu\text{m}$ , 若经  $2 \text{ h}$  烧结后,  $x/r = 0.1$ 。如不考虑晶粒生长,若烧结至  $x/r = 0.2$ , 并分别通过蒸发-凝聚,体积扩散,黏性流动,溶解-沉淀传质,各需多少时间? 若烧结  $8 \text{ h}$ , 各传质过程的颈部增长  $x/r$  又是多少?

7. 晶界遇到夹杂物时会出现哪几种情况? 从实现致密化目的考虑,晶界应如何移动? 怎样控制?

8. 试分析二次再结晶过程对材料性能有何种效应?

9. 影响烧结的因素有哪些? 若烧结  $\text{MgO}$  时加入少量  $\text{FeO}$ , 在氢气氛和氧分压低时都不能促进烧结,只有在氧分压高的气氛下才促进烧结; 又若烧结  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时,氢气易促进致密化而氮气妨碍致密化。试分析其原因。

10. 材料的许多性能如强度、光学性能等要求其晶粒尺寸微小且分布均匀,工艺上应如何控制烧结过程以达到此目的?

## 参考文献

---

- [1] 杨久俊. 无机材料科学[M]. 河南:河南科学技术出版社,1998.
- [2] 陆配文. 无机材料科学基础[M]. 武汉:理工大学出版社,1996.
- [3] 宋晓岚,黄学辉. 无机材料科学基础[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [4] 张其土. 无机材料科学基础[M]. 上海:华东理工大学出版社,2007.
- [5] 刘文西,黄孝瑛,陈玉如. 材料结构电子显微分析[M]. 天津:天津大学出版社,1989.
- [6] 靳正国,郭瑞松,师春生,等. 材料科学基础[M]. 天津:宝坻区第二印刷厂,2005.
- [7] 潘金生,仝健民,田民波. 材料科学基础[M]. 北京:清华大学出版社,1998.
- [8] 郑昌琼,冉均国. 新型无机材料[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [9] 冯端,师昌绪,刘治国. 材料科学导论——融贯的论述[M]. 北京:化学工业出版社材料科学与工程出版中心,2002.
- [10] 曹立礼. 材料表面科学[M]. 北京:清华大学出版社,2007.
- [11] 季惠明. 无机材料化学[M]. 天津:天津大学出版社,2007.
- [12] 浙江大学,武汉建筑材料工业学院,上海化工学院,等. 硅酸盐物理化学[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1980.
- [13] 周亚栋. 无机材料物理化学[M]. 武昌:武汉理工大学出版社,1994.
- [14] 邵国有. 硅酸盐岩相学[M]. 武昌:武汉理工大学出版社,1991.
- [15] 郭瑞松,蔡舒,季惠明. 工程机构陶瓷[M]. 天津:天津大学出版社,2001.
- [16] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [17] 张联盟,黄学辉,宋晓岚. 材料科学基础[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,2004.
- [18] 冯端,冯步云. 晶态面面观[M]. 长沙:湖南教育出版社,1992.
- [19] 黄孝瑛,侯耀永,李理. 电子衍射——分析原理与图谱[M]. 济南:山东科学技术出版社,2000.
- [20] 崔国文,等. 缺陷扩散与烧结[M]. 北京:清华大学出版社,1990.
- [21] 张钧林,等. 材料科学基础[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [22] 谢希文,过梅丽. 材料科学基础[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,2005.
- [23] 胡赓祥,蔡珣. 材料科学基础[M]. 2版. 上海:上海交通大学出版社,2000.
- [24] 贺蕴秋,王德平,徐振平. 无机材料物理化学[M]. 北京:化学工业出版社,2005.

- [25] 胡志强. 无机材料科学基础教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [26] 张联盟. 材料科学基础[M]. 武昌: 武汉理工大学出版社, 2003.
- [27] 杜丕一, 潘颐. 材料科学基础[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2002.
- [28] 徐恒钧. 材料科学基础[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2001.
- [29] 张圣弼, 李道子. 相图——原理、计算及其冶金中的应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986.
- [30] 陆学善. 相图与相变[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1990.
- [31] 顾菡珍, 叶子蒲. 相平衡与相图基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991.
- [32] 梁敬魁. 相图与相结构[M]. 北京: 北京大学出版社, 1993.
- [33] 邓永瑞, 等. 固态相变[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- [34] 徐祖耀, 李鹏兴. 材料科学导论[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [35] 杨华明, 宋晓岚, 金胜明. 新型无机材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [36] 徐恒均. 材料科学基础[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2001.
- [37] 杜丕一, 潘颐. 材料科学基础[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2002.
- [38] 石德河. 材料科学基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
- [39] P. 贝尔塔, 等. 玻璃物理化学导论[M]. 侯立松, 等, 译. 北京: 中国建筑工程出版社, 1983.
- [40] 徐祖耀. 相变原理[M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [41] 黄勇, 崔国文. 相图与相变[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.
- [42] 樊先平, 洪樟连, 翁文剑. 无机非金属材料科学基础[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2004.
- [43] 饶东生. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980.
- [44] 叶瑞伦, 等. 无机材料物理化学[M]. 北京: 中国建筑工程出版社, 1986.
- [45] Allen S M, Thomas E. The Structure of Materials[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [46] Vainstein B K, 等. 现代晶体学: 第一卷及第二卷[M]. 吴自勤, 译. 合肥: 中国科技大学出版社, 1992.
- [47] Elliot S R. The Physics and Chemistry of Solid[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [48] Hahn T. International Tables for Crystallography, vol. A[M]. 4th ed. Kluwer, Dordrecht, 1996.
- [49] Ziman J M. Models of disorder[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1978.
- [50] Crawford J H Jr, Slifkin L M. Point Defects in Solid. Vols. 1, 2[M]. New York: Plenum Press, 1972.
- [51] Leibfried G, Breuer N. Point Defects in Metals. Vols. 1, 2[M]. Berlin: Springer, 1978; 1980.
- [52] Hillert. Materials Phase Equilibrium Phase Diagrams and Phase Transformation—Their Thermodynamic Basis[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [53] Mrowec S. Defects and Diffusion in Solids [M]. An Introduction, Amsterdam:



- Elsevier, 1980.
- [54] Khachaturyan A G. Theory of Structural Transformations in Solids[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1983.
- [55] Rao C N R, et al. Phase Transitions in Solids[M]. New York: MacGraw-Hill, 1978.
- [56] Somorjai G A. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc. , 1994.
- [57] Admas A W, Gost A P. Physical Chemistry of Solid Surface[M]. New York: John Wiley Sons Inc. , 1997.
- [58] Morison S R. Chemical Physics of Solid Surface[M]. London: Plenum Press, 1990.
- [59] Monch W. Semiconductor Surfaces and Interfaces[M]. 3rd edition. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- [60] Duke C B. Frontiers in Surface & Interfaces[M]. North-Holland: Elsevier, 2003.
- [61] Whitehouse D J. Handbook of Surface and Nanotechnology[M]. New York: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [62] Gupta D, Ho P S. Diffusion Phenomena in Thin Film and Microelectronic Materials [M]. NY: No Yes Publication, 1998.
- [63] Nakahara H, Ichikawa M, Ichimiya A. Surface Diffusion and Surface Structure[M] // In: Fisher D J, ed. NY: Scitee Publications Ltd. , 1998: 6-73.
- [64] Wilkison D S. Mass Transfer in Solids and Fluids[M]. London: Cambridge University Press, 2000.
- [65] Glicksman M. Diffusion in Solids[M]. NY: John Wiley Sons Inc. , 2000.
- [66] Davison G S, Steslicka M. Basic Theory of Surface State [M]. Oxford: Clarendon Press, 1992.
- [67] Monch W. Semiconductor Surfaces and Interfaces [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2001: 1-31.



封面设计/杨古月

# 材料科学与工程专业

本科系列教材

无机材料科学基础

化学建材

材料概念

材料科学基础

无机非金属材料科学基础

混凝土工程与技术

混凝土外加剂

建筑材料质量控制与检测

建筑材料学

建筑装饰材料

金属材料学

材料加工工程

复合材料

工程设计基础

材料力学性能

计算机在材料工程中的应用

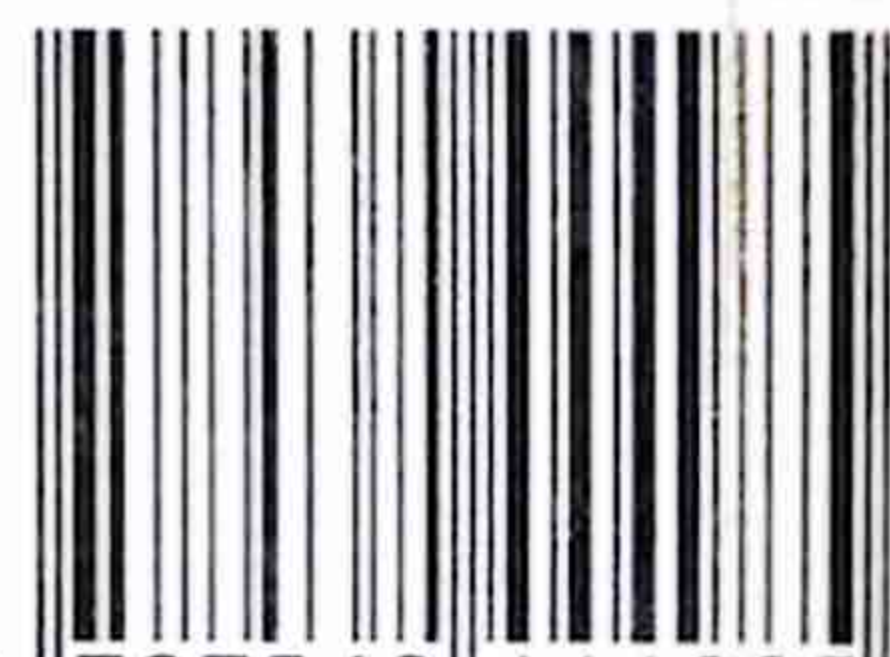
工程结构材料

现代功能材料

现代分析测试技术

材料科学与工程综合实验

ISBN 978-7-5624-4498-5



9 787562 444985 >

定价: 35.00元