

无机材料化学

上册

The Chemistry of Inorganic Materials

曾人杰 著

化学工业出版社

The Chemistry of Inorganic Materials

无机材料化学

责任编辑 陆 昕
宋文艳
封面设计 凌 点

ISBN 7-5615-1828-5



9 787561 518281 >

ISBN 7-5615-1828-5/0·112

定价：19.00 元

65

福建省自然科学基金著作出版基金资助出版

无机材料化学

·上册·

曾人杰 著



A0965148

厦门大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机材料化学:(上册)/曾人杰著. —厦门:厦门大学出版社,
2001.12

ISBN 7-5615-1828-5

I. 无… II. 曾… III. 无机材料-化学性质 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 02809 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门大学 邮编:361005)

<http://www.xmupress.com>

xmup@public.xm.fj.cn

沙县方圆印刷有限公司印刷

(地址:沙县城西后路 10 号 邮编:365500)

2001 年 12 月第 1 版 2001 年 12 月第 1 次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:10

字数:250 千字 印数:1—2 000 册

定价:19.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换

序 言

材料是国民经济的物质基础,材料应能满足人们对于物质文明和精神文明生活的需求,应能提供构筑社会各种工程所需要的物资。材料科学就是根据人们和社会的要求,研究把原料处理成适合于应用的材料的科学。材料科学是立足于物理学和化学这两门基础学科之上的。由于化学家对于物质结构和成键规律有深刻的认识,并掌握着精湛的化学反应实验技术,因此能够在探索 and 开发具有新组成、新结构和新功能的材料方面,在材料的加工、复合和集成以构制新的功能器件方面,发挥重要的作用;从而在近 20 年来,建立和发展起材料化学这门新的学科。材料化学家运用物理化学、固体化学以及固体物理的理论,研究和解决现代信息社会对材料的需求问题。材料化学的产生和迅速发展,生动地反映了现代科学技术各领域的互相交叉、渗透、融合和创新。

在我国许多高等院校中都设有材料化学系、专业或课程,有关材料化学的著作和研究论文也层出不穷,厦门大学在这方面是比较领先的。继唐小真教授等编著了《材料化学导论》(高等教育出版社,1997 年)之后,曾人杰博士又写了这本《无机材料化学》。这是他在多年讲授该门课程和进行研究所形成的讲义基础上,经过 3 次修改和试用写成的,其中的大部分章节曾分别约请有关专家审阅过。此书内容涉及到无机材料化学的大部分领域,内容翔实新颖。该书可以作为高等学校有关学科高年级本科生和研究生的教材,也可供有关科技人员参考。该

书的出版,对于传播材料化学知识将是一项有益的奉献。

苏勉曾

2000年9月于

北京大学化学与分子工程学院

北京,100871

前 言

正如本书绪论中所论述的,无机材料化学是无机材料科学中最核心的部分,主要研究无机非金属材料的制备、组成、结构、表征、性质和应用。它和固体化学的研究对象和范畴基本相同,但前者属于应用学科,后者则是基础学科之一。无机材料化学在国际上只有 30 多年、国内仅有近 20 年的历史。它正在蓬勃兴起,发展空间很大。无机材料化学,特别是其中关于精细陶瓷和纳米材料的内容,是目前材料科学和化学领域中最活跃的部分。

回国以来,我几乎是全力以赴地在写这本书。近 5 年的时间是在十分兴奋、紧张有时甚至是极度疲倦中度过的,现在终于付梓,心下欣喜与释然,不言而喻。

本书上册已两次成功地送审,重写的第三稿又经再审:胡盛志(厦门大学教授)第一、二章;张颖(厦门大学教授、博导)第二章的 § 2.5 节;陈楷(华南理工大学教授、博导)第三章;苏勉曾(北京大学教授、博导)第四、五章;陈文哲(福州大学教授、博导)第六章。厦门大学王发杨老师对第六章也提出了许多宝贵的意见。

本书下册文稿也已两次送审并获首肯,其中三章重写的第三稿也又经再审:赵景泰(中国科学院上海硅酸盐研究所教授、博导)第八章;朱世富(四川大学教授、博导)和胡盛志第九章;胡和芳(中国科学院上海精密光学机械研究所研究员、博导)和林凤英(中国科学院上海精密光学机械研究所研究员)第十章;胡先志(信息产业部武汉邮电科学研究院高级工程师)第十章的 § 10.8 节。下册

的内容有:第七章固体中的扩散过程,第八章相变(二):各种类型相变概述,第九章相变(三):成核与生长,第十章玻璃态,第十一章固相反应和第十二章烧结。

作者感谢福建省自然科学著作出版基金的资助和评审人员的中肯意见。正是由于这些评审结果,才使得作者下定决心,按照专著的形式,几乎重写了全书。

作者感谢厦门大学化学化工学院暨材料科学与工程系和化学系的领导及同仁对此书的支持和帮助。作者感谢蔡启瑞院士对该书的扶植。作者旁听过曾文臻副教授讲授与该书同名的课程一遍,受到过不少的启发。

作者感谢厦门大学出版社宋文艳副总编辑和眭蔚责任编辑,感谢二审、三审的编审们为该书付出的辛勤劳动。庞起、潘家鸿、张坚强、陈江溪、李珺、龚磊和赵雅青参加了本书的校核和制图。本书的格式遵循国家标准,在细节上参考了陈浩元主编的《科技书刊标准化 18 讲》(北京师范大学出版社,1998)。

作者希望此书能为从事固体化学、材料化学、材料科学、材料学、材料物理化学、材料工程、应用化学、金属学和半导体材料的师生以及研究人员提供一本教学科研参考书。如果读者能受益于此,作者将感到无比的欣慰。

曾人杰

2001 年 1 月于

厦门大学化学化工学院

厦门, 361005

E-mail: rjzeng@hotmail.com

目 录

序 言

前 言

第一章 绪论:无机材料化学学科探讨	(1)
§ 1.1 无机材料化学与材料科学和固体化学的关系 ...	(1)
§ 1.2 无机材料化学的定义和研究范围	(4)
§ 1.3 无机材料化学在材料科学中的地位	(8)
§ 1.4 与无机材料化学渊源有关的三个方面	(9)
§ 1.5 无机材料化学学科在我国的发展.....	(11)
§ 1.6 概述与展望.....	(15)
参考文献	(16)
第二章 相变(一):晶型转变及其控制方法.....	(19)
§ 2.1 可逆与不可逆晶型转变.....	(20)
§ 2.2 重构式与位移式晶型转变.....	(24)
§ 2.3 BaTiO_3 的晶型转变和烧结温度的控制	(28)
§ 2.4 SiO_2 的晶型转变和应用	(29)
§ 2.5 ZrO_2 的晶型转变和陶瓷增韧	(34)
§ 2.6 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{S})$ 和 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5(\text{C}_3\text{S})$ 的晶型转变和 水泥生产工艺控制.....	(39)
§ 2.7 晶型转变的其他控制方法.....	(41)
2.7.1 异相对晶型转变的阻滞作用.....	(41)
2.7.2 晶界对体积效应的缓冲作用.....	(42)
习题	(42)
参考文献	(44)

第三章 多元凝聚系统相图及其应用	(46)
§ 3.1 二元系统相图	(47)
3.1.1 KF - BaTiO ₃ 系统和提拉法低温制备 单晶	(47)
3.1.2 CaO - Al ₂ O ₃ 系统和转熔过程的包晶 反应	(48)
3.1.3 CaO - SiO ₂ 系统和二液分层及复杂的二 元系统相图	(50)
3.1.4 Na ₂ O - SiO ₂ 系统相图富硅部分和 BaB ₂ O ₄ 低温相的制备	(54)
3.1.5 MgO - NiO 和 CaAl ₂ Si ₂ O ₈ - NaAlSi ₃ O ₈ 系 统及分级结晶现象	(56)
3.1.6 Al ₂ O ₃ - Cr ₂ O ₃ 系统及 Li ₂ O - Nb ₂ O ₅ 系统 和同成分熔点	(58)
3.1.7 SiO ₂ - Al ₂ O ₃ 系统和 3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (A ₃ S ₂) 的性质	(60)
3.1.8 MgO - CaO 系统和共晶转变点	(63)
3.1.9 MgO - SiO ₂ 系统及其在耐火材料工业中 的应用	(65)
3.1.10 CaO - ZrO ₂ 系统相图富锆部分和 ZrO ₂ 晶型转变的控制	(67)
§ 3.2 三元系统相图	(69)
3.2.1 基本原理和基本类型	(69)
3.2.2 CaO - Al ₂ O ₃ - SiO ₂ 系统相图及其在水泥 工业中的应用	(93)
3.2.3 Na ₂ O - CaO - SiO ₂ 系统相图及其在玻璃 生产中的应用	(101)

3.2.4	$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图及其在瓷器生产中的应用	(106)
3.2.5	$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图及其在无机非金属材料制备中的应用	(111)
§ 3.3	四元系统相图	(116)
3.3.1	基本原理	(116)
3.3.2	$CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$ 系统相图及其在水泥生产中的应用	(127)
习题	(134)
参考文献	(138)
第四章	缺陷化学	(140)
§ 4.1	引言	(140)
4.1.1	理想晶体和实际晶体	(140)
4.1.2	缺陷分类及缺陷化学研究的对象和方法	(142)
§ 4.2	点缺陷的类型	(145)
4.2.1	热缺陷	(145)
4.2.2	杂质缺陷	(145)
4.2.3	非化学计量缺陷	(145)
4.2.4	电子缺陷和带电缺陷	(146)
§ 4.3	弗仑克尔缺陷	(147)
§ 4.4	肖特基缺陷	(149)
§ 4.5	杂质缺陷	(152)
§ 4.6	电子缺陷和带电缺陷	(154)
§ 4.7	点缺陷和缺陷反应表示法及点缺陷的研究方法	(155)
4.7.1	克罗格-明克符号	(156)

4.7.2	色心(colour centre)及点缺陷的研究 方法	(158)
4.7.3	缺陷反应及其书写原则	(161)
§ 4.8	材料超亲水或两憎(amphiphobic)表面的 研制	(164)
4.8.1	项目的由来;1997 年 Nature 上关于 高度两亲(amphiphilic)表面的论文	(165)
4.8.2	研发的热点:制作材料的超亲水或两憎 表面	(166)
4.8.3	作者的分析:制作材料超亲水或两憎 表面技术的关键和难点	(168)
§ 4.9	热缺陷的平衡和浓度	(171)
4.9.1	热缺陷浓度的计算	(171)
4.9.2	影响热缺陷浓度的因素	(175)
§ 4.10	缺陷的缔合和缺陷簇	(177)
	习题	(181)
	参考文献	(183)
第五章	固溶体和非化学计量化合物	(187)
§ 5.1	固溶体的定义和分类及固溶反应的书写 原则	(187)
5.1.1	固溶体的定义	(187)
5.1.2	固溶体的分类	(189)
5.1.3	固溶反应的书写原则	(191)
§ 5.2	影响置换型固溶体固溶度的因素及压电 陶瓷	(194)
5.2.1	影响固溶度的因素之一;离子尺寸	(194)
5.2.2	影响固溶度的因素之二;离子价	(200)
5.2.3	复合钙钛矿型固溶体,压电陶瓷	(201)

5.2.4	影响固溶度的因素之三:场强·····	(208)
5.2.5	影响固溶度的因素之四:电负性·····	(209)
5.2.6	影响固溶度的因素之五:晶体结构·····	(210)
§ 5.3	填隙型固溶体 ·····	(213)
§ 5.4	置换型固溶体生成机制 ·····	(215)
5.4.1	等价等数置换固溶体 ·····	(215)
5.4.2	异价不等数置换固溶体:空位机构·····	(216)
5.4.3	异价不等数置换固溶体:填隙机构·····	(216)
5.4.4	异价等数置换固溶体:变价机构·····	(217)
5.4.5	异价等数置换固溶体:补偿机构·····	(219)
5.4.6	组成和结构缺陷对晶格活性的影响 ·····	(220)
§ 5.5	非化学计量化合物 ·····	(221)
5.5.1	晶体的点缺陷和化学计量的关系, 基本的缺陷反应方程式 ·····	(222)
5.5.2	处理非化学计量化合物的两种途径 ·····	(226)
5.5.3	阴离子空位(M_aX_{b-y})型非化学计量 化合物 ·····	(229)
5.5.4	阳离子填隙($M_{a+y}X_b$)型非化学计量 化合物 ·····	(231)
5.5.5	氧化锌气敏材料的研制 ·····	(234)
5.5.6	阴离子填隙(M_aX_{b+y})型非化学计量 化合物 ·····	(235)
5.5.7	阳离子空位($M_{a-y}X_b$)型非化学计量 化合物 ·····	(236)
5.5.8	小结:非化学计量化合物的形成条件和 机理 ·····	(238)
5.5.9	固体中低浓度点缺陷的控制 ·····	(240)

§ 5.6 固溶体的性质	(243)
5.6.1 固溶体的电性能	(243)
5.6.2 固溶体的光学性能(一)及透明电光陶瓷	(245)
5.6.3 固溶体的光学性能(二)及人造宝石	(246)
§ 5.7 固溶体和非化学计量化合物的研究方法	(249)
5.7.1 微质量法	(250)
5.7.2 化学分析法	(251)
5.7.3 差热分析法	(252)
5.7.4 X射线粉末衍射法	(252)
5.7.5 密度法	(256)
5.7.6 由相均匀性判断塞龙(Sialon)陶瓷的结构	(262)
习题	(265)
参考文献	(270)
第六章 位错和面缺陷	(273)
§ 6.1 位错模型的提出	(274)
6.1.1 晶体的滑移现象	(274)
6.1.2 晶体的理论强度和实际强度	(275)
§ 6.2 位错的类型	(276)
6.2.1 刃位错	(276)
6.2.2 螺位错	(278)
6.2.3 混合型位错	(279)
§ 6.3 柏格斯矢量和位错的守恒及定义	(279)
6.3.1 柏格斯矢量	(279)
6.3.2 位错的守恒和密度	(283)
6.3.3 位错的定义	(284)

§ 6.4 位错的应变能	(285)
6.4.1 位错核心能	(285)
6.4.2 弹性应变能	(286)
6.4.3 位错的应变能在实际问题中的应用	(286)
§ 6.5 位错的运动和增殖	(287)
6.5.1 位错的滑移	(288)
6.5.2 位错的攀移	(291)
6.5.3 位错的增殖	(292)
§ 6.6 位错间及其与空位间的相互作用	(294)
6.6.1 平行螺位错间的相互作用	(294)
6.6.2 平行刃位错间的相互作用	(295)
6.6.3 位错与空位间的相互作用及蠕变	(296)
§ 6.7 小角度晶界	(299)
§ 6.8 大角度晶界	(301)
习题.....	(302)
参考文献.....	(304)

第一章 绪论:无机材料化学学科探讨

§ 1.1 无机材料化学与材料科学和固体化学的关系

由于历史的原因,主要是发展无机材料化学的渊源不同和研究者的角度差别,与无机材料化学研究对象接近的学科还有其他的名称^[1]。其中最典型的是美国 Kingery 等人著的《Introduction to Ceramics》^[2]。这本书名为《陶瓷导论》,研究对象却覆盖了几乎所有的无机非金属材料。实际上,美国英语中的“ceramics”一词,早已成为无机非金属材料的代名词。而这本《陶瓷导论》所叙述的理论原则,几乎涉及到包括金属材料在内的无机材料的化学方面所有内容。另一个有代表性的例子是 Cahn 主编的《物理冶金学》(Physical Metallurgy,此书出版时采用的译名是《物理金属学》)^[3]。虽然 Cahn 这本书是以金属材料为研究对象,Kingery 的书以无机非金属材料为例,但两者的基本内容十分相近。

与“无机材料化学”研究的基本内容相同的学科是“固体(固态)化学(solid state chemistry)”。有关著作有英国阿伯丁大学化学系 West 的专著《固体化学及其应用》^[4],还有印度学者 Rao 在剑桥大学化学系做访问教授期间写出的《固态化学的新方向》^[5],以及他后来主编的《Chemistry of Advanced Materials, a “Chemistry for the 21st Century” Monograph》^[6]等。

这种学科的基本内容相同但名称基本上不同的现象,是很有趣的。固体化学是无机化学的一个重要分支,是建立在固体物理、结构化学、物理化学等学科的基础上,为适应科技对材料科学的需要而成长起来的一门新学科。它与固体物理相对应,强调其学科的基础理论性^[7]。在其发展过程中,固体化学似乎更侧重于传统的化学概念。它往往以传统的化学方式来组织内容:从化学键,甚

至从量子化学入手,进而讨论结构问题。这样很自然会涉及无机材料化学的一些最重要问题,如缺陷化学及其相关的能带理论等。但至少到目前为止,这种演绎法并不能解决固体材料研究中有关化学的所有基本问题。例如相变过程,就很难包含在固体化学中,有些著作就没有相变的章节^[8]。固体化学还强调它的研究对象为固体。虽然它主要是讨论无机固体材料,但是自然会涉及部分有机固体材料方面的内容,不过后者所占的篇幅一般很小。如上述 West 的著作^[4],仅在正文最后一章叙述“有机固态化学”,占总篇幅的 2% 左右。Rao 的《固态化学的新方向》^[5]各个章节皆仅用少量篇幅提到有机材料。基于这一原因,习惯上常把固体化学理解为无机固体化学。

相对于固体化学而言,无机材料化学则是较新的名称。它基本上从属于材料科学,是材料化学的一个重要分支。它是材料化学家从材料科学、材料工艺和技术的角度出发,把固体物理、固体化学、相关理论(例如固体力学等)和工程方面有关无机材料研究的化学内容集中起来,加以分析、综合和提高,形成的一门独立学科。苏勉曾在为《材料化学导论》^[9]一书写的序言里,用一个正四面体很形象地表达了以上几个学科的关系:物理学、化学、理论(本书作者认为此处应指材料科学的相关理论,例如固体力学等)和工程学分别处在四面体的各个顶点,材料科学则处于四面体的中心,如图 1-1 所示。因此,材料科学应包括以下 4 个方面的内容:(与)材料(有关的)物理、材料化学、与材料有关的力学和材料工程。从研究对象来看,材料科学又可分为 3 个部分,包括金属材料、无机非金属材料以及有机小分子和高分子材料。

虽然无机材料化学和固体化学均讨论包括金属在内的无机材料,但是由于历史的原因和习惯,前者一般较少涉及金属材料,后者,例如 Rao 的书^[5],也仅是花了有限的篇幅来讨论金属材料。Rao 在同一本书里说:“固态化学家研究的材料大部分是陶瓷,把

较大的注意力集中在精细陶瓷领域是很重要的^[5]。” Rao 写这句话至今已 15 年,这期间精细陶瓷取得了巨大的进展,说明 Rao 当年所预示的“新方向”是正确的。与此同时,纳米陶瓷也取得了突破性的进展。即使从这个角度来看, Rao 的论断至今也

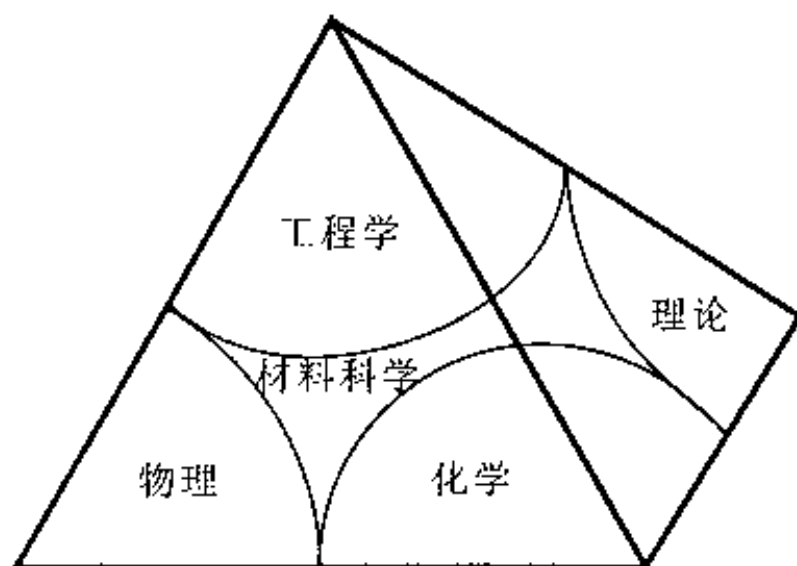


图 1-1 材料科学和物理、化学、相关理论及工程学的关系^[9]

仍然基本上是正确的。本书作者认为,在现在和将来相当长的一段时间里,固体(固态)化学家和无机材料化学家所研究的材料仍然大部分是陶瓷,把主要精力放在纳米材料和精细陶瓷上,应该是十分正确的。此外,一般来说,无机材料化学研究的对象也是固体,虽然它不可避免地要涉及熔体(高温、高粘度液体)及其性质。然而,在经典的固体化学著作^[4,5,8]里,一般极少或不讨论熔体或液体。因此,在学科分类学上,有的学者不是称无机材料化学,而是把它命名为无机固体材料化学。

综上所述,可以这样说,无机材料化学是固体化学等理论学科在无机材料,主要是在无机非金属材料领域里的应用。无机材料化学又是材料科学的一个极重要的分支,它是关于无机材料,特别是无机非金属材料研究中化学问题的概括、总结和理论提升。

迄今为止,材料研究所涉及的物理、化学和固体力学等其他理论问题,远不是理论学家(纯粹的固体物理学家、固体化学家和固体力学家等)所能全部解决的,需要材料科学工作者(材料物理学

家、材料化学家和固体力学家等)协同研究。两者有所分工、有所交叉,互相渗透又互相促进。正如固体物理学家和固体化学家尚未能解决高温超导电性的理论问题,但材料物理学家和材料化学家已经在大量地研究和制作高温超导体^[10],其结果必然会推动固体物理和固体化学的进一步发展,最终创立较为完善的高温超导电性理论。由于材料科学以及无机材料化学本身带有明显的应用理科性质^[7],所以无机材料化学对于一些固体化学似乎不太重视,但却与材料科学密切相关的基本过程,例如相变过程、固相反应、烧结和再结晶,以及材料在晶粒尺度层次上的亚微观结构等问题,往往给予足够的重视。

§ 1.2 无机材料化学的定义和研究范围

无机材料化学是研究无机材料的设计、制备、组成、结构、表征、性质和应用的一门学科^[1,7]。West^[4]和苏勉曾^[8]等人在探讨“固体化学”学科时,也得到了类似的结论。虽然材料科学是材料学家和物理学家探索得十分活跃的领域,但化学家(或在材料化学方面工作的材料学家)对此领域的贡献有自己的特点和风格^[5]。无机材料化学主要研究下述五个方面的问题:

一、无机材料的制备原理

粉末、单晶和薄膜的制备,水热法、溶胶-凝胶法、微波法等制作技术,都是常见的无机材料化学研究的内容。陶瓷等无机材料制备方法较为独特,因此,与之相关的固相反应和烧结也是本学科研究的重要课题。和传统化学不同,无机材料化学极少研究含水系统,而将注意力集中在复杂的多元(多组分)系统的凝聚态相图。这些多元系统往往与无机材料化学过程有直接的关系,例如

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的高 CaO 区,控制了水泥熟料的配料和烧成温度制度。在这些体系中,凝聚态相律是适用的,压力可以看做不是一个影响体系的变量,蒸气相也不重要,温度是仅有的外界条件。金属材料多采用熔炼法,因而在传统上,相变与冶金过程有重要联系,但实际上,相变还与众多的无机非金属材料及其制备过程有关。例如,气-固相变与制作精细陶瓷及其薄膜的化学气相沉积法密切相关。无机材料制备原理研究常见的工作,往往是通过相关相图的分析先确定配方,再用水热法或固相反应法制备,然后对制取的样品用 XRD 作结构分析,并进行表征。在许多情况下,正是新型化合物的制备成功,开辟了新的研究方向^[5]。例如,20 世纪 70 年代英国 New Castle Upon Tyne 大学 Jack 等合成的 Sialon 陶瓷(含 Al_2O_3 的 $\beta-\text{Si}_3\text{N}_4$ 固溶体)^[4],开辟了高温结构陶瓷的新方向。有时,制备技术成了整个研究方向的“控制步骤”。例如,国内外目前仅有少数厂家能在个别品种上制出无团聚的纳米粉。团聚问题不解决,就很难认为已成功地制成了纳米粉和纳米材料^[11]。

二、无机材料的成键本质和结构

无机固体材料的成键本质与固体材料的结构和性质密切相关。其中能带理论占有突出的地位,它涉及许多固体物理方面的内容。对无机材料结构的研究所涉及的层次,是许多学者探讨过的问题^[4,12]。作者与苏勉曾讨论后觉得,它应包括下述四个层次的问题。

(一)晶体结构

主要是研究非分子型的材料。在分子型物质中,物质的结构和性质属于单个分子,而研究分子结构则是量子化学和结晶化学的任务^[4]。

(二)晶态固体亚微观结构

和上述(一)不同,这个层次不是在研究结构化学中的结晶化学问题,而是在讨论陶瓷(一般为多晶)材料亚微观结构中晶粒的尺寸分布和形状、晶粒间的晶界以及晶体中的位错等问题。显然,(一)中的层次涉及到纳米尺度以下的问题;而(二)中的层次则是在几至几十纳米(与纳米陶瓷等纳米材料有关),以及零点几至几十微米(精细陶瓷或先进陶瓷, fine ceramics or advanced ceramics),甚至 100 微米以上(传统陶瓷)的尺度来讨论。

(三)纳米尺度结构

这个问题与上述第(二)个层次中关于纳米材料的问题有些联系,但前者的范畴比后者要宽广得多。凝聚态物理学的研究明确了一系列特征长度:例如电子的波长及平均自由路程、激子的半径、铁磁性向超顺磁性转变的临界尺寸等。跨越这些特征长度将导致新的物理效应出现^[13]。这些特征长度往往处于纳米尺度范围之内。从化学的角度来看,纳米材料最突出的特征在于其处在表面与界面上的原子数已足以与体内的原子数相抗衡,从而使其表面和界面化学性质表现得异常活泼。已有证据表明,在几个到几十个原子所构成的团簇中,增加或减少 1 个原子都能导致可觉察的化学性质的改变。实用高效的催化剂多是以纳米微粒形式存在的,这方面的研究提供了巨大的挑战 and 机遇。纳米晶粒结构的陶瓷材料除高强度外,由于晶界部分所占的体积大幅度提高,则具有显著改善了的塑性。

(四)非晶态结构、表面结构和晶体组成和结构缺陷

非晶态结构是对理想晶体结构的一种偏离。非晶态是物质的一种聚集状态,其重要性与(结晶)固态、液态和气态相同。“无机固体材料的相变或化学反应”,“如晶体的生长、凝聚、熔融、外延、区域规整反应等”,都是首先从“表面上开始的”^[14]。缺陷化学则是无机材料化学中最核心的内容之一^[7,15]。例如,这一理论最近

被应用到光诱导二氧化钛超亲水或两憎表面的研究,取得了极大的成功^[16,17]。

三、无机材料的表征

对于无机材料的组成和结构,往往可采用多种表征手段。中子衍射在非化学计量化合物(以及玻璃态物质)的组成和结构分析上得到了广泛应用^[4]。微区分析(microprobe analysis)在缺陷的研究中起了重要的作用。有意思的是,在传统化学上常用的光谱分析在无机材料化学中显得不那么重要,虽然它可用于测定杂质原子占据正常结点位置的情况,只要杂质以某种方式在光谱上是有活性的,但是这种光谱常常不包括扩展到一个特定原子直接配位的环境以外的信息^[4]。荧光 EXAFS(扩展 X 射线吸收精细结构)谱能提供材料中微区组成和结构的信息,即使对粉末样品(结晶或无定形的)也是如此^[6,18]。此外,光谱分析还可用来判断液相中表面活性剂对固体颗粒分散相的吸附情况等。无机材料化学特别重视包括上述中子衍射在内的各种衍射方法和显微技术。几乎所有晶体结构都是用 X 射线衍射测定的。晶态固体的亚微观结构,例如晶界、位错等,常用电子显微镜来观察。另外,热分析技术在无机材料化学上也得到了广泛的应用。

四、无机材料的物理性质及反应性能

这方面涉及无机材料的力、声、光、热、电、磁等性质,与材料的组成和结构密切相关;此外,无机固体反应性的研究^[5,19],主要是关于固相反应、多相催化和化学组装等问题。在材料科学与生命科学交叉地带,无机非金属材料表现出一种所谓的“边缘性质”。近年来,研究者对此极感兴趣,对探讨无生命材料参与有生命组织

的过程,例如研究羟基磷灰石(hydroxyapatite)纳米粒子抑制肿瘤细胞的机理,做了许多积极的工作^[20]。

五、无机材料的设计

无机材料化学具有浓郁的应用理科性质,或者说带有一定的工艺性^[15]。关于材料应用方面的研究,目前议论较多的是为某种应用目的而制造无机材料,即材料设计问题。郭景坤较准确地表达了这一概念,他指出,有理论指导的材料研究,“根据使用上的要求对材料的组成和结构进行设计以达到所要求的性能,这是发展新材料的必由之路”^[21]。例如,为改善陶瓷的力学性质,设计出二氧化锆增韧陶瓷、纳米或超细晶粒陶瓷和组成-结构-性能逐步变化的梯形材料等。此外,为改善材料的电学性质,设计出有机-无机复合材料。关于复合材料的设计,可参考吴人洁的一些文章^[22]。

上述五个方面的划分并不是绝对的,例如烧结和再结晶问题,既属于陶瓷材料制备原理的范畴,又涉及材料的亚微观结构。

§ 1.3 无机材料化学在材料科学中的地位

如上所述,在材料科学与工程领域里,有化学、物理、相关理论和工程 4 个方面的内容^[9]。由于研究的对象不同,化学方面的内容又分为高分子化学和无机材料化学等。无机材料化学是材料科学的一个极重要的分支,又可以是化学学科的一部分,呈明显的交叉、边缘学科的性质。

无机材料物理的情况则有所不同。除了典型的物理学科如固体物理、金属物理和半导体物理等以外,目前与无机材料物理学科直接相关的书往往主要仅涉及无机材料的物理性质,其代表作应

是关振铎等人的《无机材料物理性质》^[23]。另一方面,在无机材料化学类的著作和教材中,往往把材料的物理性质包括进去。如上述 Kingery 的书^[2],以及后来国内编写的教材^[24],都不乏此种例子。目前查到的命名与材料物理有关的两本书,是电子材料与元器件教材编审组组织编写的。在书的前言里,作者说^[25]：“热力学、统计物理、量子力学合并,称《材料物理基础》；将固体物理的内容与材料科学相结合,称《材料物理导论》。”显然,前者仍是典型的物理学科,后者是两部分内容的“相结合”,但还有待进一步发展。关于无机材料化学在无机材料科学中的地位,West 有一句名言:固体化学是“固体科学中最核心的部分”^[4]。由此我们可以大胆地说,无机材料化学是无机材料科学中最核心的部分^[1]。

§ 1.4 与无机材料化学渊源有关的三个方面

固体物理自 20 世纪 20 年代奠基以来,影响了材料学的各个分支,如陶瓷学、金属物理和电子材料学等。这些学科在充分发展的基础上,它们与化学有联系的内容形成了无机材料化学。具体地说,无机材料化学主要有以下三个渊源:

一、陶瓷学

上述 Kingery 的《Introduction to Ceramics》^[2]自 1960 年问世后,又于 1976 年再版,至今仍是国际上公认的无机材料科学最权威的著作。《电子陶瓷》^[26]一书的主要作者、具有物理背景的陶瓷学家 Moulson,在非正式场合曾对作者戏称 Kingery 的这本书是材料科学界的“Bible(圣经)”,还说他也不敢讲全看懂这本书。作者认为,无机材料化学是在 20 世纪 60 年代才明显形成,并重新迅速发展起来的学科。这应包括 Kingery 等人于此期间在这一领域所

做出的极重要的贡献。Kingery 的这本书在 20 世纪 70 年代末引入我国后,在当时的材料界学者中,几乎是言必称 Kingery。

二、金属物理

在斯宾那多(Spinodal)分相理论做出了贡献的著名材料学家 Cahn 主编的《物理金属学》^[3],在国际上有一定的影响。在我国,有冯端等的专著《金属物理学》^[27]。这本书自它的前身《金属物理》(上册)于 1964 年问世以来,哺育了我国几代材料科学工作者。20 世纪 90 年代, Cahn(卡恩)又主编了《材料科学与技术丛书》^[28],该丛书共 19 卷 23 分册。400 多名国际知名学者主持或参加了撰写工作,从而使得该丛书具有国际公认的学术权威性。这套巨著和 Cahn 早年主编的《物理金属学》^[3],都主要是以金属材料为例,进而覆盖整个材料科学(包括无机材料化学在内)的各个领域。

三、电子材料学

Moulson 和 Herbert(英国皇家化学学会成员)的《电子陶瓷》^[26]原著是 11 年前出版的。我国也有许多在电子陶瓷、电子材料和半导体材料方面相当出色的著作。在具体的研究课题中,无机材料化学和无机材料物理往往是互相交叉的。

有趣的是,与无机材料化学相对应,固体化学也是在 20 世纪 60 年代才明显形成,并重新迅速发展起来的^[15]。国际上已有了几本固体化学类的专著。West 在 1984 年出版的《固体化学及其应用》^[4]一书中,叙述了该学科的定义和范畴,并据此安排该书的内容,包括了该学科各个领域。Rao 在他的《固态化学的新方向》^[5]中,既“不落俗套”地介绍了该学科的一些基本问题,又注意

引导读者去关心有关领域里的研究动态、发展方向和新生长点(徐如人为 Rao 这本书中文译本写的序言^[5])。1993 年出版 Rao 编辑的《Chemistry of Advanced Materials, a “Chemistry for the 21st Century” Monograph》^[6],更是一部极具特色的优秀著作。

§ 1.5 无机材料化学学科在我国的发展

我国学者对无机材料化学学科的探索,已有 20 多年的历史。1980 年,由浙江大学丁子上主持编写了工科院校统编教材《硅酸盐物理化学》^[24]。该教材在我国较早地介绍了 Kingery 等人的专著^[2]。这时,传统的硅酸盐专业,明显地向无机非金属材料学科扩展;经典的硅酸盐物理化学,显然在向无机材料化学过渡。在我国,与硅酸盐专业有渊源的无机材料学科,从此进入了与国际接轨的、带有材料科学含义的较高层次。丁子上主编的这本书的历史地位是不容置疑的,但由于是开拓性的工作,又是多人合作写成的统编教材,在当时时间仓促的情况下,免不了要留下一些失误,后来又有新的教材来完善其不足^[29]。

几乎与此同时,张孝文等人为陶瓷专业编写了《固体材料结构基础》^[12]。该书从量子力学入手,进而讨论化学键的本质,介绍了能带理论;从理想完整的晶体结构、晶体的组成和结构缺陷、玻璃态结构和整体材料显微结构四个方面,讨论了固体材料的结构问题,明显地突出了能带理论和缺陷化学的问题。

20 世纪 70 年代末 80 年代初,武汉理工大学(原武汉工业大学)早先从事硅酸盐物理化学、固体物理、结构化学和固体力学等的人员一起,创办了材料科学专业,并于 1981 年招生,开创了我国工科院校办材料科学与工程专业之先河。该校后来又添置了材料化学等专业。

1985 年,经国家教委批准,厦门大学化学系着手组建我国综

合性大学的第一个材料化学(应用)理科专业,并于1987年正式招生。该专业强调了本科教育培养“通才”的思想,兼容了高分子、金属和无机非金属材料三个方向。

1986年,苏勉曾推出《固体化学导论》^[8],这是我国第一本固体化学的书,又是国内第一本与无机材料化学直接相关的书。从书的结构来看,这本书显然受到了West的书^[4]很深的影响;从内容上看,苏勉曾的书似比West的书^[4]更深入一些。苏勉曾主持过多次全国固体化学学术会议,为在我国创建和传播固体化学学科做出了积极的贡献。

1991年徐如人主编的《无机合成化学》^[30]出版。这本书系统地讨论了材料的制备原理、路线、方法、实验技术和设备。2001年,徐如人和庞文琴编著了《无机合成与制备化学》^[31],在对前一本书“推陈出新”的同时,大幅度地增加了制备化学的内容,系统地介绍了多孔材料、陶瓷、非晶态物质、无机膜与结晶固体的制备原理,其内容体现了该领域的前沿和发展方向。近年来,国内又出版了几本固体化学的书^[19,32]。这些书与上述丁子上主编的书以及张孝文等编著的书平行,分别从化学和硅酸盐(或陶瓷)两个领域,向新兴的材料科学(包括无机材料化学)推进。

近10年来,一些综合性大学从原来的化学系(或物理系)出发,陆续建立了材料化学专业(南京大学)、材料化学系(北京大学)或材料科学系(四川大学和中国科学技术大学,皆含材料化学和材料物理两个专业)。上海交通大学、西安交通大学、浙江大学、华东理工大学和中国纺织大学等则从原来的金属材料、硅酸盐、高分子材料等专业,先后扩展为材料科学与工程系。上述系或专业分别开设了无机材料化学或内容与之相近的课程^[29,32]。

1993年,中科院上海硅酸盐研究所田顺宝、林祖饒、祝炳和以及王本民共同编著了《无机材料化学》^[33]。这是我国第一本以此命名的书。该书写得很简明扼要。在基本理论方面,仅写了两章:

缺陷和扩散。在无机材料本身,却笔墨浓重地写了三章:关于快离子导体、关于铁电体和新材料探索。此书明显地表现出无机材料化学和固体化学的不同风格。此外,随着学科的宏观调控和大材料学科的进一步发展,一些同时包含高分子、金属和无机非金属材料内容的材料化学类的书陆续问世^[9,34]。

作者献给读者的这本书,是基于 9 轮以上对本科生和研究生讲授该学科课程全部内容的经验,和留英 8 年多的研究心得写成的。作者于 1996 年回国时,便动笔写此书。在对无机材料化学学科进行探索和对现有无机材料化学类著作和教材进行评述的基础上^[1,7,35],进行了艰苦的工作。在内容的取舍上,则考虑了学科之间的联系。例如,把无机非金属材料晶体结构的大部分内容,以及固体能带理论的几乎全部内容,留给相关的学科去讨论。涉及结晶固体的结构时,本书采用 West 的“描述性结晶化学(descriptive crystal chemistry)”方法^[4],避免使用经典结晶化学里的复杂的空间群、对称要素等术语,以及在固体物理里使用的、不易想像的矢量关系式等。作者认为,这种方法并不影响本书“涉足历来被认为是最艰深和抽象的理论领域(申泮文为 West 的书^[4]写的译序)”;使得本书既可以成为高年级本科生和研究生的教材,同时又可能是一部可供科技人员参考的专著。无机材料化学学科还有其他一些领域,例如纳米粉的制备和表征,以及材料制备过程所涉及的胶体及表面化学、流变学等方面的问题,本书也不作涉及,读者除可以参考《物理化学》教科书及相关的无机材料化学类文献外,还可以参阅与作者有关的几篇文章^[11,36~43]。除第一章外的各章后均附有相当数量的习题。这些习题部分参考了不同学科、范围广泛的文献,也有很多题目直接来源于作者多年的教学和科研心得。

在这近 20 年激动人心的进取中,一批国际知名的著作陆续被译成中文,其中最重要的译作之一应是 1982 年清华大学材料系(无机非金属材料教研组)李龙土、张孝文、黄勇和关振铎等一批著

名学者集体翻译的《陶瓷导论》^[2]。1985 年出版了北京科技大学(原北京钢铁学院)金属物理教研组翻译的 Cahn 的专著^[3]。1989 年,苏勉曾、谢高阳和申泮文把 West 的专著译成中文出版^[4]。这本书对我国固体化学(以及无机材料化学)界的影响,在某些方面不亚于上述的《陶瓷导论》^[2]对材料科学(包括无机材料化学)界的冲击。1990 年,刘新生译出了 Rao 等人的著作^[5]。1993 年出版了李世普等翻译的 Moulson 和 Herbert 合写的著作^[26]。1998 年,由师昌绪、柯俊以及 Cahn(英国皇家学会会员、中国科学院外籍院士)本人主持翻译的《材料科学与技术丛书》^[28]问世。这个中文版编委会的成员,几乎全部是我国在材料科学包括无机材料化学各个领域的权威学者和首席专家,例如郭景坤、干福熹、丁道云、叶恒强、吴人洁、徐僖、朱逢吾、詹文山、颜鸣皋和黄勇等,他们中许多人的著作或译作,被作者这本《无机材料化学》多处引用。

与上述教学体系和著译作相平行的是,我国在无机材料化学方面的科研取得了长足进展。例如,在非线形光学晶体材料的某些方向上,我国学者的研究处于世界领先的地位^[44];在纳米材料和纳米结构的领域,中国科学工作者也做出了突出的贡献^[45]。据师昌绪 1997 年在《自然科学进展》上发表的文章^[46],早在 1996 年, Science Citation Index (SCI) (CDE) 和 SCI Search 收录的我国 22 种期刊中,传统的科学、物理和化学刊物占了 9 种,例如 Science in China Series A & B、化学学报等。这些期刊自然会涉及材料的研究。此外,4 种专门刊登材料研究的期刊也被收录。它们是: Journal of Materials Science and Technology, Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition) 和 Chinese Journal of Polymer Science。许多刊物(同时)被 Engineering Index (EI) 收录。这说明,我国关于包括无机材料化学在内的材料科学与工程的研究,在总的学术活动中所占的比重已经相当大,并已引起了国际科学

界的足够重视。近 5 年来,我国又有一批与无机材料化学有关的优秀期刊由原先的 SCI Search 进入 SCI (CDE),如高等学校化学学报和 Chinese Journal of Chemistry 等。这标志着我国关于无机材料化学方面的研究,正在迅速地走向世界。

§ 1.6 概述与展望

无机材料化学是研究无机材料,主要是无机非金属材料制备、组成、结构、表征、性质和应用的一门学科。缺陷化学是其中很重要的部分。X 射线衍射和电子显微镜技术是其常用的分析技术。无机材料化学和固体化学的研究对象和范畴基本相同,但前者属于应用学科,后者则是基础学科之一,两者分工不同,但又互相渗透和互相促进。无机材料化学是材料科学的一个重要分支,又可以认为是化学学科的一部分,具有明显的交叉、边缘学科的性质。固体物理自 20 世纪 20 年代形成以来,有力地推动了陶瓷学、金属物理学和电子材料学等学科的发展。在这些学科充分发展的基础上,它们与化学有联系的内容,经过进一步交融、综合和提高,形成了无机材料化学。我国已形成了无机材料化学的教学和科研体系。

无机材料化学学科在国际上只有 30 多年、国内仅 20 多年的历史。它正在蓬勃兴起,发展空间很大。它是无机材料科学的最核心部分,又具有明显的应用理科性质,其在理论上和实践上的重要性不言而喻。无机材料化学,特别是其中有关精细陶瓷和纳米材料的内容,是材料科学和化学领域中目前最活跃的部分。近 10 年的时间里,其中的高温超导材料、纳米粉、纳米材料和 C_{60} 等,以其一次又一次的辉煌,震撼了整个学术界。可以预料,无机材料化学学科在最近和不久的将来,会有更大的发展。

参 考 文 献

- 1 曾人杰. 无机材料化学学科探讨. 大学化学, 1998, 13(4): 1~5
- 2 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1976. 陶瓷导论. 清华大学材料系译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982
- 3 Cahn R W. *Physical Metallurgy*. North-Holland, 1970. 物理金属学. 北京科技大学金属物理教研组译. 北京: 科学出版社, 1985
- 4 West A R. *Solid State Chemistry and its Applications*. New York: John Wiley and Sons, 1984. 固体化学及其应用. 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文译. 上海: 复旦大学出版社, 1989. 译序, 前言, 1, 253, 289, 502~513
- 5 Rao C N R, Gopalakrishnan J. *New Directions in Solid State Chemistry—Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design*. Cambridge: Cambridge Press, 1986. 固态化学的新方向. 刘新生译. 长春: 吉林大学出版社, 1990. 序言, 序, 1, 112, 388~389
- 6 Rao C N R. *Chemistry of Advanced Materials, a “Chemistry for the 21st Century” Monograph*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1993
- 7 Zeng Renjie. *The chemistry of inorganic materials: “state of the field”*. 武汉大学学报(自然科学版), 2000, 46(特刊): 294~295
- 8 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1986
- 9 唐小真, 杨宏秀, 丁马太. 材料化学导论. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 10 Zeng R J, Cable M, Harris E A. *The glass ceramics route to high- T_C superconductors in the Bi - Ca - Sr - Cu - O system*. Supercond. Sci. Technol., 1989, 2: 47~51
- 11 曾人杰, 陈立富. 掺杂氧化锆超细粉在聚丙烯中的分散. 厦门大学学报(自然科学版), 1998, 37(1): 88~93
- 12 张孝文, 薛万荣, 杨兆雄. 固体材料结构基础. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 1~3
- 13 冯端. 序. 见: 现代科学仪器, 纳米科技及其检测仪器专辑. 1998, 1~2: 3~4

- 14 聂圣哲, 周栓虎, 潘忠孝. 现代化学新学科. 合肥: 中国科技大学出版社, 1989. 代序, 17~24
- 15 苏勉曾. 材料化学展望. 大学化学, 1995, 10(3): 6~10, 16
- 16 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. *Light-induced amphiphilic surfaces*. Nature, 1997, 388(1): 431~432
- 17 曾人杰, 林仲华, 方智敏. 光诱导纳米二氧化钛超亲水薄膜 SPM 图像分析和氧空位浓度理论探讨. 电化学, 2001, 7(4): 413~420
- 18 Koningsberger D C. *X-ray Absorption: Principle, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. New York: John Wiley and Sons, 1988
- 19 崔秀山. 固体化学基础. 北京: 北京理工大学出版社, 1991
- 20 李世普. 生物医用材料导论. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2000. 84~123, 311~314
- 21 郭景坤. 对材料研究的一些看法. 高技术通讯, 1992, 2(7): 1~4
- 22 吴人洁. 聚合物金属复合材料研究进展. 高分子通报, 1999, 12
- 23 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性质. 北京: 清华大学出版社, 1992
- 24 浙江大学, 武汉理工大学, 华东理工大学, 等. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980
- 25 徐毓龙, 恽正中. 材料物理导论. 西安: 电子科技大学出版社, 1995. 1
- 26 Moulson A J, Herbert J M. *Electroceramics*. London: Chapman and Hall, 1990. 电子陶瓷. 李世普, 陈晓明, 樊东辉, 等译, 欧阳世翥校. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1993
- 27 冯端. 金属物理学: 第 1 卷, 结构与缺陷. 北京: 科学出版社, 1998
- 28 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书. 中文版主编师昌绪, 柯俊, 卡恩 R W. 北京: 科学出版社, 1998
- 29 陆佩文. 无机材料科学基础(硅酸盐物理化学). 武汉: 武汉理工大学出版社, 1996
- 30 徐如人. 无机合成化学. 北京: 高等教育出版社, 1991
- 31 徐如人, 庞文琴. 无机合成与制备化学. 北京: 高等教育出版社, 2001
- 32 吕孟凯. 固态化学. 济南: 山东大学出版社, 1996

- 33 田顺宝, 林祖纛, 祝炳和, 等. 无机材料化学. 北京: 科学出版社, 1993
- 34 刘光华. 现代材料化学. 潘际銮主审. 上海: 上海科学技术出版社, 2000
- 35 曾人杰. 无机材料化学研究. 见: 中国化学会 2000 年学术会议论文集, 下. 北京, 2000. 685~686
- 36 Zeng Renjie, Rand B. *Particle size distributions, praxler agglomerates and their effects on sinterability of ultrafine alumina powders*. J. Mater. Sci. Technol., 2000, 16(4): 393~396
- 37 Zeng Renjie, Wei Guang, Rand B. *pH value effects in shear rheology of concentrated alumina suspensions*. Ch. J. Chem. Eng., 2000, 8(2): 180~183
- 38 Zeng Renjie, Rand B. *Effects of Disper A40 on rheology and filter pressing behaviours of concentrated alumina suspensions*. J. Mater. Sci. Technol., 2001, 17(6): 664~666
- 39 Zeng Renjie, Rand B. *Filter pressing behaviours of alumina dispersions*. J. Wuhan Univ. Technol., Mater. Sci. Edn., 1998, 13(3): 1~8
- 40 Zeng Renjie. *Particle-Particle Interactions in the Processing of Alumina Ceramics*: [Ph.D. thesis]. Leeds; Leeds Univ., 1993
- 41 Zeng Renjie, Rand B. *Effects of PVA and PEG on pH dependent shear yield stress of concentrated alumina suspensions*. Ch. J. Chem. Eng., 2002, 10(1): 132~133
- 42 Zeng Renjie, Rand B. *Comparison of various particle sizing techniques*. J. Wuhan Univ. Technol., Mater. Sci. Edn., 2000, 15(2): 7~14
- 43 朱亚先, 曾人杰, 刘新锦, 等. MgO 纳米粉制备及表征. 厦门大学学报 (自然科学版), 2001, 40(6): 1 256~1 259
- 44 张克从, 王希敏. 非线性光学晶体材料科学. 北京: 科学出版社, 1996
- 45 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001
- 46 师昌绪, 田中卓, 黄孝瑛, 等. 什么是《科学引文索引》(《SCI》)及我国所处的地位. 自然科学进展, 1997, 7(4): 506~512

第二章 相变(一):晶型转变及其控制方法

系统中存在的相,可以是稳定、介稳或不稳定的。稳定态指的是系统处在最低的吉布斯自由能状态。在一定的热力学条件下,如果系统处在一个吉布斯自由能极小值状态,而不是处在一个最小值状态,它就有可能转变到这个最小值状态;但也可能会以原状态长期存在,因为在局部的自由能极小值与最小值之间,存在着一个势垒,这样的状态

称为介稳态,如图2-1所示。当系统的温度、压力或对系统的平衡产生影响

温度、压力和吉布斯自由能

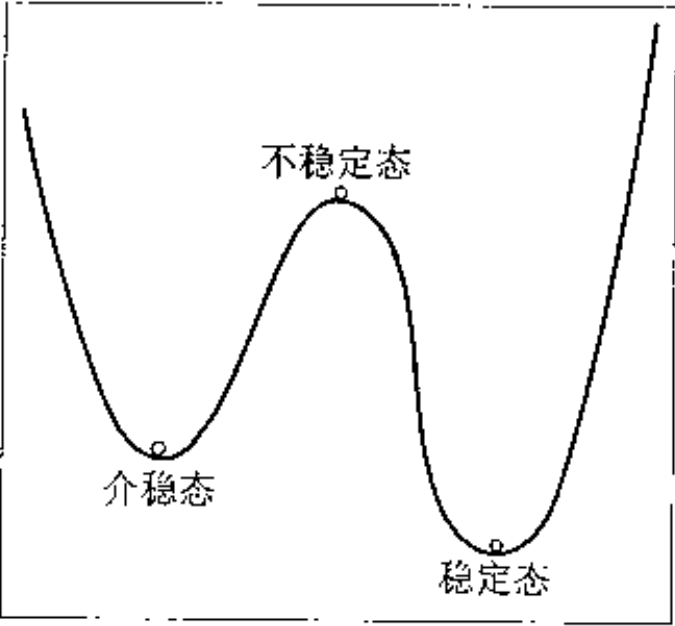


图 2-1 稳定态、介稳态和不稳定态

条件发生改变时,这种介稳或不稳定状态下的自由能会发生改变,相的结构(原子或电子分布)也相应地发生变化。对某一特定系统而言,这种相的自由能改变所

伴随的结构改变过程,叫做相转变或相变。英文 phase transition 和 transformation 都用于表述相变过程^[1]。

化学组成相同的固体,在不同的热力学条件下,常会形成晶体结构不同的同质异构体 (polymorph)^[1,2] 或称为变体 (modification),这种现象叫同质多晶或同质多相 (polymorphism)^[2] 现象。当温度和压力条件变化时,变体之间会发生相互转变,此称为晶型转变。显然,晶型转变是相变的一种,也是最常见的一种固-固相变形式。由于晶型转变,晶体材料的力学、电学、磁学等性能会发

生巨大的变化。例如,碳由石墨结构转变为金刚石结构后硬度超强, BaTiO_3 由立方结构转变为四方结构后具有铁电性。可见,通过相变改变结构可达到控制固体材料性质的目的。

相律的表达式是自由度 $f = C - \Phi + 2$, C 为独立组元(组分)数, Φ 为相数, 数字 2 代表温度和压力 2 个变量。对于凝聚系统来说, 压力的影响可以忽略不计, 于是温度成了惟一的外界条件。在这种情况下, 相律可写成 $f^* = C - \Phi + 1$, f^* 被称为条件自由度。对于单元(单组分)系统来说, $C = 1$, $f^* = 2 - \Phi$ 。由于我们所讨论的系统至少有 1 个相, 所以单元凝聚系统条件自由度数最多等于 1, 系统的状态仅仅由温度 1 个独立变量所决定。于是, 在许多情况下, 单元系统相图被画成一条线^[1]。在这些情况下, 往往用流程图来表示, 例如本章 § 2.3 节对 BaTiO_3 晶型转变所采用的表示法。在另一些场合下, 考虑压力变量的影响对讨论问题是有利的。由于凝聚系统的平衡蒸气压实际上仍比大气压低得多, 所以在讨论单元凝聚系统相图时, 往往把压力坐标(纵标)加以夸大, 画出来的相图中的曲线仅仅表示温度变化时系统中压力变化的大致趋势, 这种情况如在本章 § 2.4 ~ § 2.6 中所描述的 SiO_2 、 ZrO_2 和 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{S})$ 单元系统带有晶型转变的相图。

本章在大部分场合下假定读者已具备了足够的物理化学和结晶化学的知识。在这章将讨论晶型转变的热力学、动力学和结构变化的问题, 并以有巨大工业用途的 BaTiO_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 和 $\text{Ca}_2\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{S})$ 系统为例, 着重讨论晶型转变的控制和利用问题。

§ 2.1 可逆与不可逆晶型转变

从热力学的角度看, 一组同质多晶的变体中, 吉布斯自由能最低的晶型是稳定的。对于一个单元系统, 各种变体的吉布斯自由

能 G 均服从下列关系式:

$$G = U + pV - TS, \quad (2-1)$$

式中 U 为该变体的内能; p 是平衡蒸气压, 对于凝聚体系, p 一般很小; V 是体积, 晶型转变时, 体积变化一般不大; pV 项常可忽略不计^[2]; T 是绝对温度; S 是一定晶型的熵, 高温稳定型晶体的熵值比低温稳定型的大。绝对零度时, 吉布斯自由能 G 基本由内能项决定^[2]。随着温度增加, TS 这一项渐显重要, 不能再轻视。当温度足够高时, 一些具有较大熵值的晶型, 虽然内能也可能较高, 其自由能反而较低。

晶型转变有可逆转变与不可逆转变之分。图 2-2 表示具有可逆晶型转变的不同变体晶型 I 和晶型 II 以及其液相 L 之间的热力学关系。 T_{tr} 是 G_I 和 G_{II} 的交点, 因而是晶型 I 和晶型 II 之间的转变温度。内能和熵值由大到小的顺序均是液相 L、晶型 II 和晶型 I。在低温 ($< T_{tr}$) 时, 吉布斯自由能大小的顺序与此相同。但是在高温 ($> T_{mII}$) 下, 这个顺序正好倒了过来, 内能最高的液相的自由能反而最低。 T_{mII} 是 G_L 与 G_{II} 的交点, 所以是晶型 II 的熔点。晶型 II 的自由能在

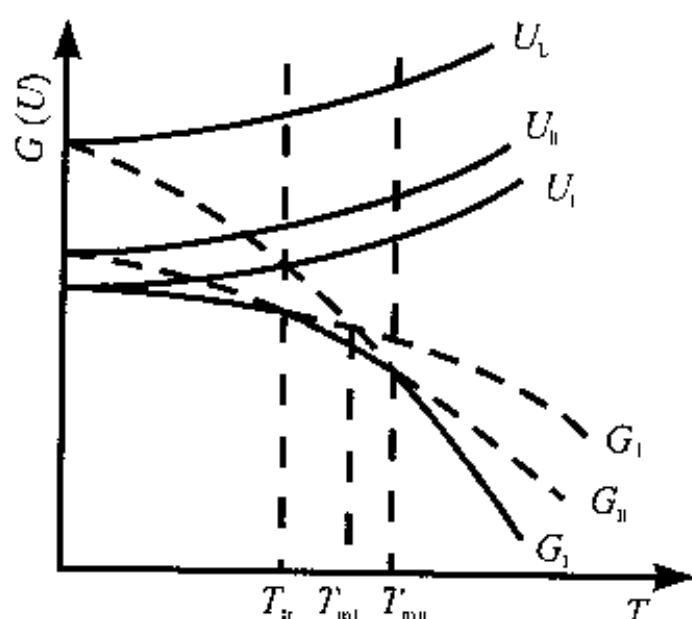
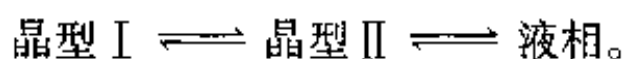


图 2-2 具有可逆晶型转变的某物质内能 U 与自由能 G 的关系^[2], 其中 $U_L > U_{II} > U_I$, $S_L > S_{II} > S_I$

T_{tr} 与 T_{mII} 间为最低, 此温度范围是晶型 II 的稳定区域。晶型 I 和晶型 II 之间的转变属于可逆晶型转变。晶型 I 稳定存在于晶型转变温度 T_{tr} 以下的温度区域。所以, 相对于晶型 II 来说, 晶型 I 是低温稳定晶型。对上述物质进行加热或冷却时, 发生了如下的晶型转变;



当晶型 I 过热(超过 T_{tr})而介稳存在时, 其自由能 G_I 的变化以虚线表示; 同时, 当液相过冷(低于 T_{mII})处于介稳态时, 其自由能 G_L 曲线也以虚线表示;

与 G_L 和 G_I 有关的两虚线交于 T_{mI} , T_{mI} 相当于晶型 I 的熔点。图 2-2 的特点是晶型转变温度 T_{tr} 低于两种变体的熔点(T_{mI} 和 T_{mII})。

也有一些晶体的变体之间不可能发生可逆晶型转变。图 2-3 表示具有不可逆晶型转变的不同变体晶型 I、晶型 II 及它们的液相 L 之间的热力学关系。 T_{mI} 为晶型 I 的熔点, T_{mII} 相当于晶型 II 的熔点。虽

然在温度轴上标出了晶型转变温度 T_{tr} , 但事实上是得不到的, 因为晶体不可能在超过其熔点的温度下发生晶型转变。此图的特点

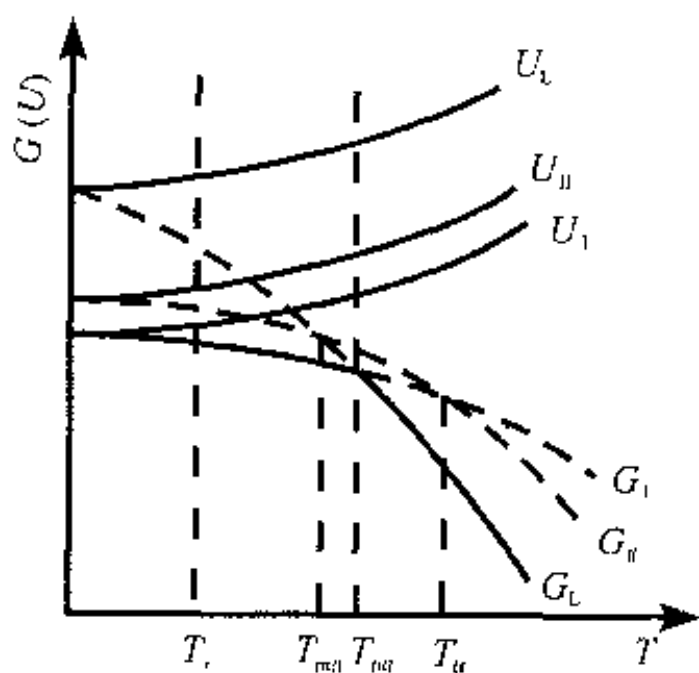
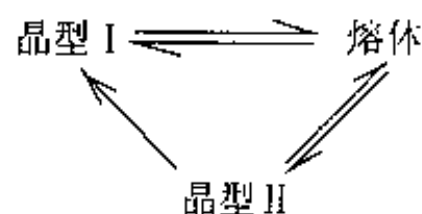


图 2-3 具有不可逆晶型转变的某物质的内能 U 与自由能 G 的关系, 其中 $U_L > U_{II} > U_I$, $S_L > S_{II} > S_I$

是, 晶型转变温度 T_{tr} 高于两种变体的熔点 (T_{mI} 和 T_{mII})。

从图 2-3 可看出, 晶型 II 的自由能在低于熔点的任何温度下均较晶型 I 高, 表明晶型 II 总是处于介稳状态, 随时都有转变成晶型 I 的可能。但晶型 I 要转变成晶型 II 则必须先加热到 T_{mI} 熔融, 然后使熔体过冷到一定的温度 (例如 T_x), 才能转变成晶型 II。在 T_x 温度时, 晶型 I 的自由能是 3 个相中最低的, 因而最稳定, 从过冷熔体中先结晶的是介稳的晶型 II, 然后由晶型 II 再转变成稳定晶型 I。这个过程可由式 (2-2) 表示。

这种介稳态 (如本例中的过冷熔体) 在一定的温度 (例如在本例中的 T_{mII}) 以下, 必须先经过中间的另一个介稳相 (如晶型 II), 才能最终转变成该温度下的稳定态 (晶型 I) 的规律, 称为阶段转变定律。中间介稳相晶型 II, 在一定的条件下, 可能在常温下长期保持其状态



不变。介稳态的概念常被进一步引申到无机材料相图中, 最典型的如本章后述的 SiO_2 相图。本来相平衡图是用图解方法来表达系统中的最小自由能状态, 如将相图扩展以包含介稳态, 就能够对可能的非平衡状态做出某些推断。读者在本书中会逐步遇到一些实例, 并可进一步理解; 可能的非平衡途径几乎总是有多种, 而平衡的可能却只有 1 种^[2]。本书通常用虚线表示相图中的介稳态 (以及下文所述的实验值不确定的情况), 用实线表示稳定态。

在实际单元系统相图中, 往往不必仔细地分析晶型转变温度与熔点的关系, 便可判断晶型转变是否可逆。无机固体单元系统相图中所示的蒸气压是不同相中该物质化学势的一种量度^[2]。因此, 无机固体蒸气压的高低往往与其吉布斯自由能的高低相联系。在某一温度范围内具有最低蒸气压的变体, 在相应的温度下都是最稳定的相^[2]。晶体可以自发地由蒸气压高的变体, 向蒸气

压低的变体转变,但相反过程一般不会发生。两种变体的固相线(或其延长线)在熔点以下的温度相交,意味着在与交点对应的温度下,两种变体的蒸气压相等,吉布斯自由能相同,会发生可逆转变。若两条固相线在熔点以下的温度不相交,则发生不可逆转变。具体例子很容易从下文图2-7的 SiO_2 相图中找到。

§ 2.2 重构式与位移式晶型转变

从动力学过程和相结构改变的特点来看,晶型转变还可分为位移式(displacive)转变和重构式(也称重建式, reconstructive)转变两种类型。这种分类是 Buerger^[1,3]最先提出来的。

图2-4示意性地表示位移式转变和重构式转变两种情况。该图以 MO_2 (M为金属离子)为例,其基本结构单元为 $[\text{MO}_4]$ 配位正四面体。一级配位是指最近邻原子之间的键,例如 $[\text{MO}_4]$ 中的M—O键。二级配位是指次近邻原子之间的相互作用(West等曾认为这种相互作用不宜再看成是键^[1])。常见的位移式转变是一级配位不发生变化,仅二级配位发生变化^[1,2]的情况。石英、鳞石英和方石英都是由共顶的 $[\text{SiO}_4]$ 构成的三维网络结构,结构的差别在于四面体连接的花样上,也就是差别在二级配位上。图2-5显示,高温型 α -方石英和低温型 β -石英的不同仅在于Si—O—Si键角的不同。 β -石英的Si—O—Si键角为 $2\pi/3$ (弧度),如果把它拉直,则与 α -方石英的键角相同。后者的Si—O—Si键角为 π 。由此可推知^[1,5],在同系列的高低温变体间发生的转变,不需要断开和重建化学键,仅发生键角的扭曲和晶格的畸变,属于位移式转变。这种相变前后,整体结构没有发生根本变化[见图2-4(a)→(b)或(c)]。图2-4中(a)→(b)和(c)的变化,仅是二级配位发生了变化,即M—O—M键角发生了变化,整体晶格变形。此时,二级配位的距离缩短了,整个系统的结构能也就降低了^[2]。

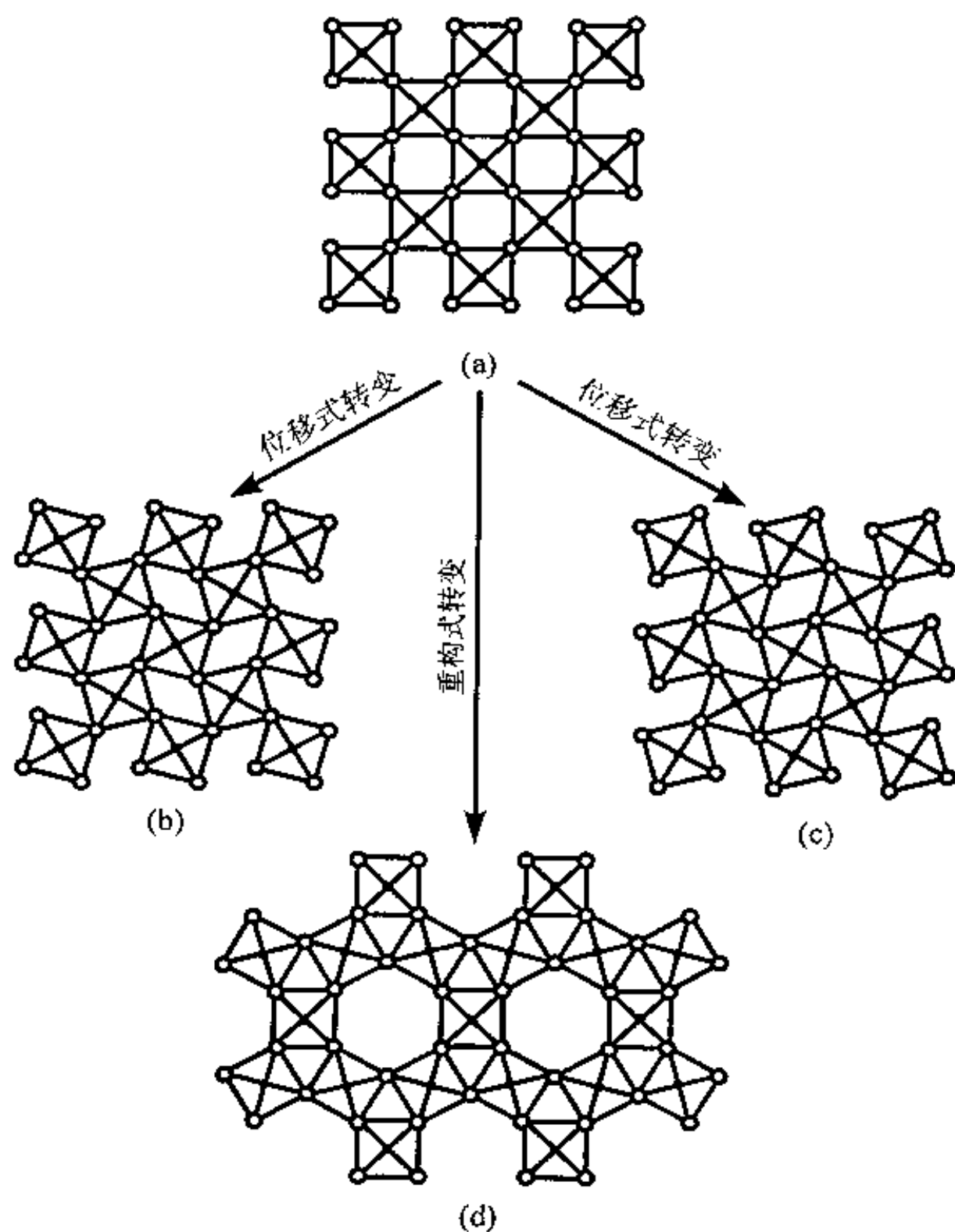


图 2-4 基本结构单元为 $[\text{MO}_4]$ 的金属氧化物 MO_2 的位移式转变与重构式转变的二维示意图^[2], 其中 $(a) \rightarrow (b)$ 和 $(a) \rightarrow (c)$ 为位移式转变, $(a) \rightarrow (d)$ 为重构式转变

这种相变方式因不必破坏和重建化学键,所以相变活化能较低,转变速度较快。位移式转变还有一种涉及到一级配位的相变,如马氏体相变,将在第八章各种类型相变概述中的马氏体相变一节里进行讨论。

晶型转变的另一种类型是重构式转变。这种相变是通过化学键的断开而重建新的结构,因此相变活化能较高,速度通常较为缓慢。由一级配位变化引起的重构式转变较易于理解。这方面的例子如石墨转变为金刚石,碳原子由原来3配位的六边形平面层结构,转变为4配位的三维网络。至于一级配位不变,仅二级配位发生变化的相变,除了上述以高低温型石英变体之间晶型转变为例的位移式转变外,还有一种重构式转变。例如若要使图2-5中的 α -方石英转变为 α -鳞石英,必须使 α -方石英中的 $[\text{SiO}_4]$ 绕着

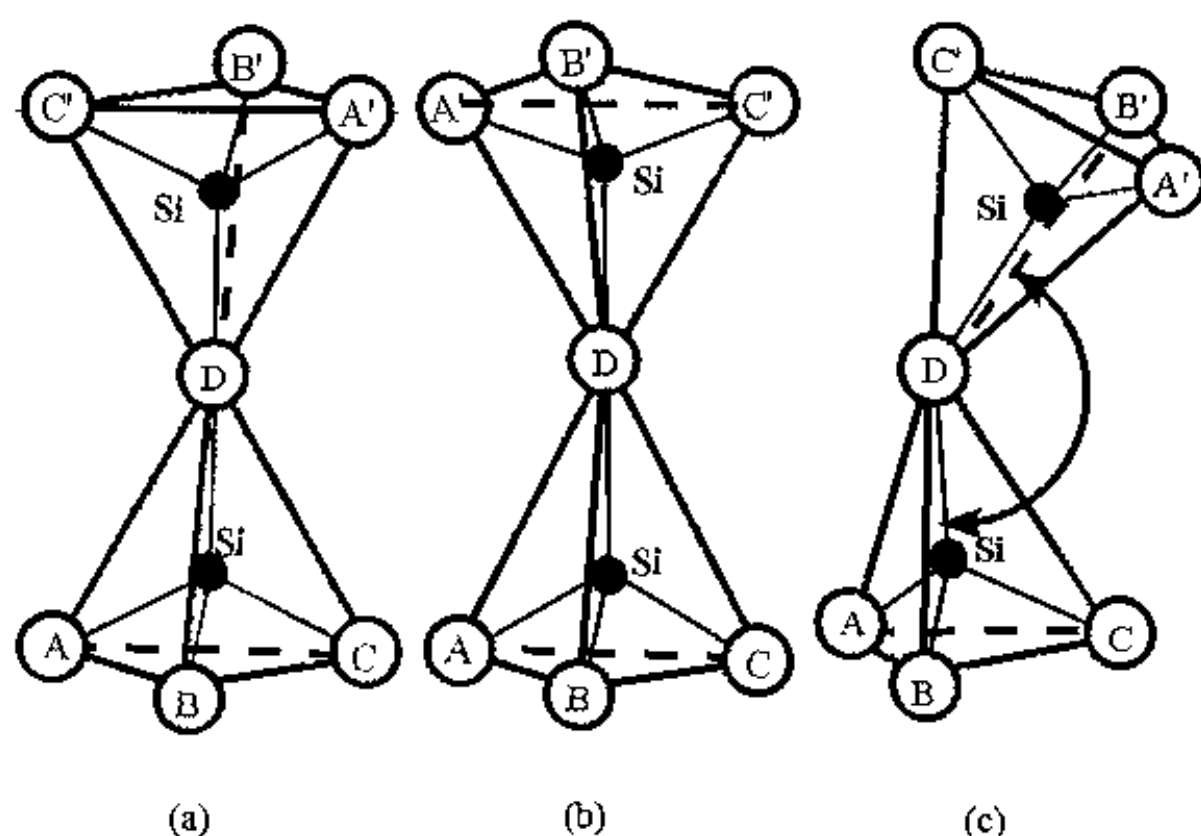


图 2-5 硅氧四面体的结合方式^[5]

(a) α -方石英; (b) α -鳞石英; (c) β -石英

对称轴相对于另一个四面体旋转一个 π 的角度^[5]。由于涉及到键的断开和生成,需要发生重构式转变。此类相变前后,两个变体的对称性及空间群通常没有什么关系^[1]。

关于重构式的转变,主要有以下三种可能的机理:

一、纯固相的晶型转变

在转变温度前后,由于热起伏,晶体的某些局部可能会有新相的核胚生成。如果生成的核胚半径超过某一临界值,核胚将继续长大,否则会重新“溶入”原有的晶型之中。这是所谓的“成核与生长”机理。此种相变和过冷液体结晶时的均匀成核情况相似,会在第八章各种类型相变概述中斯宾那多分解一节里的引言部分再次提及,并将在第九章成核与生长中详加讨论。但一般来说,晶型转变时的成核步骤决定了相变速度^[6]。

二、通过气相的晶型转变

若在相转变温度附近,新旧相间有较大的蒸气压差,当局部出现过冷度时,高温稳定相由于其蒸气压较高,难以凝成固相而保持较多的气相;而低温稳定相的蒸气压较低,易于冷凝。故通过“蒸发-冷凝”机理,低温稳定相不断生成和长大。当局部出现过热度时,情况则与此相反,有利于高温稳定相的生成和长大。

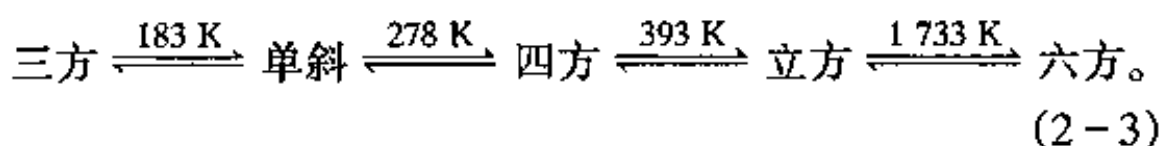
三、通过液相的晶型转变

若在相变温度附近,新旧相的溶解度不同,可通过“溶解-沉淀”过程,自液相中长出新相。这种机理,在随后讨论 SiO_2 晶型转变和控制时,会再次遇到。

不论哪种机理,要完成重构式相变,都需要具备一定的有利条件,如过冷度或过热度、新旧相蒸气压差或溶解度差,以及一定的时间等。所以,重构式转变的速度通常比较慢。若温度变化过快,在相变温度附近转变条件没有得到完全满足,将出现明显的热滞(即相变温度的推移,参见下文图 2-9)。特别是在降温过程中,某种高温稳定结构,可能以一种介稳的较高吉布斯自由能形式,长期保存下来。此种未转变的相虽在热力学上是介稳的,但在动力学上却完全可能是稳定的。一个典型的例子是常温常压下金刚石的存在。在 298 K 和 1.01×10^5 Pa 下时,碳的稳定变体应是石墨^[1],但基于动力学的原因,在通常条件下从金刚石到石墨的转变,不能以可检测到的速度发生。

§ 2.3 BaTiO₃ 的晶型转变和烧结温度的控制

最早的压电陶瓷是 BaTiO₃, 后来以它为基础衍生出一系列重要的压电材料。BaTiO₃ 在不同温度下的晶型转变如式(2-3)所示^[7~9]



从低温到高温,前 3 个相变属于位移式转变,其中有铁电性的三方^[9]在某些文献里被称为菱面三角。Kingery^[2]等指出,其中的四方(铁电) \rightleftharpoons 立方(非铁电)转变属于特殊的位移式转变——马氏体相变,此转变几乎在瞬时完成。这 3 个相变温度^[7]都很低,均与烧结无关。BaTiO₃ 在 1733 K^[8]时出现低温立方晶型向高温六方晶型的转变,这是一种重构式相变。因此,如果 BaTiO₃ 陶瓷的烧结

温度超过 1 733 K 时,它将经历重构式转变而具有六方结构。当降温速度较快时,这种非铁电的六方 BaTiO_3 往往不能再转变为立方结构,以致在 393 K 以下也不可能转变成有铁电性能的各种结构。所以, BaTiO_3 陶瓷的烧结切忌超过 1 733 K。

§ 2.4 SiO_2 的晶型转变和应用

晶态 SiO_2 有多种变体,它们可分为 3 个系列,即石英、鳞石英和方石英系列。在同系列中从高温到低温的不同变体通常分别用 α 、 β 和 γ 表示,如本书所采用的那样;但也有少数文献反过来以 γ 、 β 和 α 表示^[2]。它们之间的转化关系如图 2-6 所示。习惯上,把该图中的横向转变,即石英、鳞石英与方石英间的转变,称为一级变体间的转变^[5];把图中的纵向转变,即同系列的 α 、 β 和 γ 变体间的转变,称为二级变体间的转变^[5],也叫做高低温型转变。进一步分析可知, SiO_2 一级变体间的转变属重构式转变,而它的二级变体间的转变是位移式转变中的一种。

SiO_2 系统相图如图 2-7 所示。这个相图所标出的温度实际上都是在 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下的转变温度,也就是说实验是在常压下进行的。Schick 估计, SiO_2 在 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的空气中,于 2 000 K 时的分压为 $1.01 \times 10^{-1} \text{ Pa}$,在 3 600 K 高温时才能达到 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ^[5]。这说明 SiO_2 的蒸气压极小,相图中的纵轴并不表示实际数值,画出来的曲线仅表示温度改变时压力变化的大致趋势。有证据表明,在没有某些杂质存在时,石英实际上无法转变为鳞石英^[2]。Fenner 在研究 SiO_2 相图时,是用了少量钨酸钠作为催化剂或矿化剂(mineralizer)的^[5]。关于矿化剂的作用,读者可从本节后半部分中关于铁的氧化物促进 α -石英转变为 α -鳞石英的例子来进一步理解。

从 SiO_2 相图可看出,当温度达到 846 K 时, β -石英应转变为

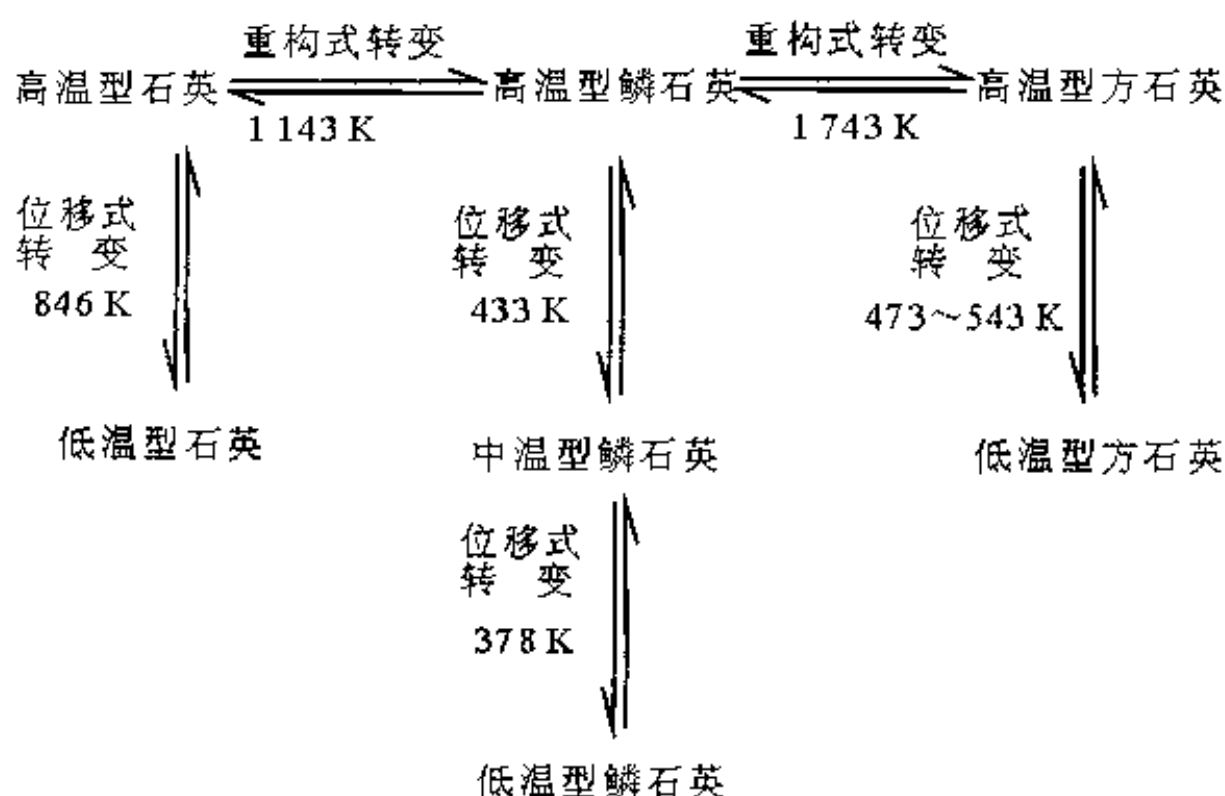


图 2-6 SiO_2 的晶型转变(本书作者对此图作了编辑)^[2]

α -石英。若将 α -石英继续加热, 到 1 143 K 时应转变为 α -鳞石英, 但是, 这一转变速度较慢。当加热速度较快时, α -石英可能过热, 直到 1 873 K 时熔融。如果加热速度较慢, 使其在平衡条件下转变, α -石英就可能转变为 α -鳞石英, 后者可稳定到 1 743 K。同样, 在平衡条件下, α -鳞石英在 1 743 K 会转变为 α -方石英, 否则也将过热, 在 1 943 K 下熔融。不论是 α -鳞石英还是 α -方石英, 当冷却速度不够慢时, 都会在不平衡条件下转化为它们自身的低温形态。这些低温形态(β -鳞石英、 γ -鳞石英和 β -方石英)虽处于介稳状态, 但由于它们转变为稳定状态的速度极慢, 实际上可长期保持不变。例如在耐火材料硅砖中, 就存在着 β -鳞石英和 γ -鳞石英^[2]。

联系到图 2-4, 由于发生位移式转变[(a)→(b)或(c)], 所形成的结构间隙变小; 再根据图 2-5, 可以想像到, 若发生石英由 α

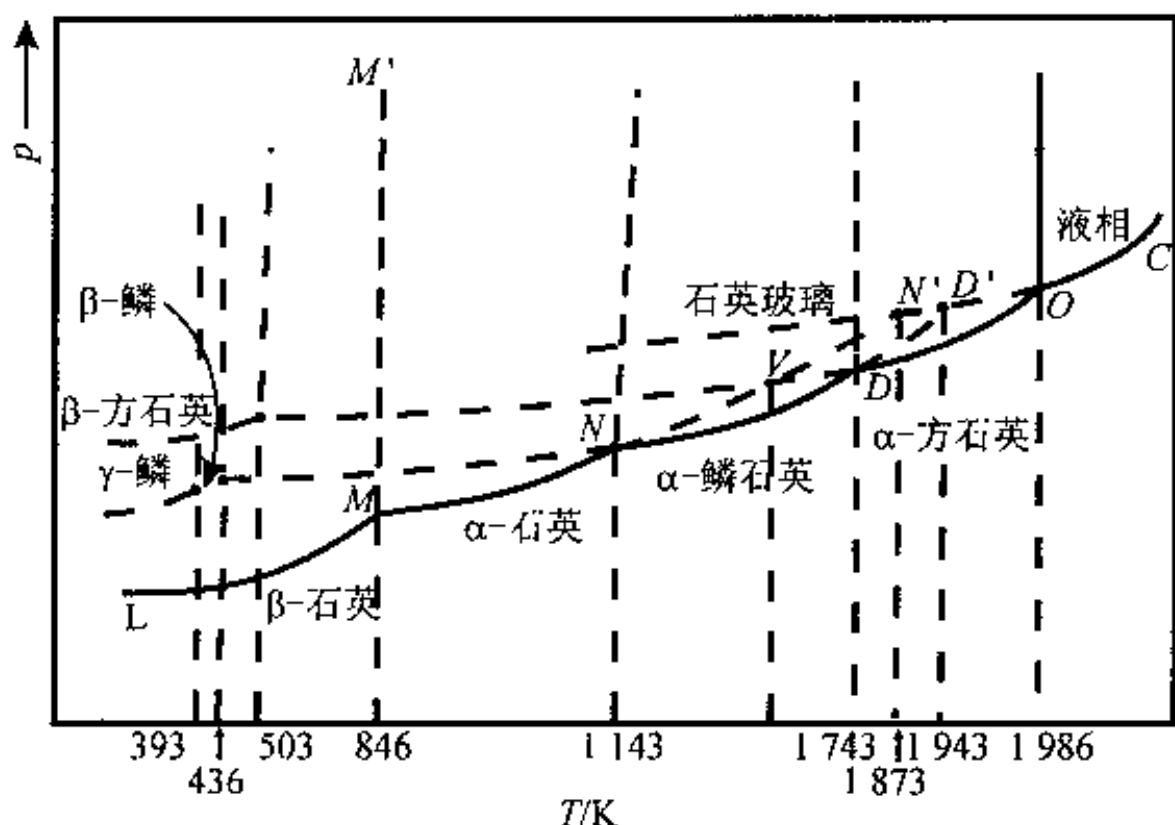


图 2-7 SiO_2 系统相图(Fenner, 1913;本书作者修订了此图)^[5]

型向 β 型[图 2-5(c)]的转变, 结构中多面体间的间隙越来越小, 即结构越来越紧凑。所以, 对于硅酸盐晶体来说, 通常都具有如下的规律: 高温稳定型的结构较开阔, 体积较大, 低温稳定型的情况正好与此相反。所以硅酸盐从低温稳定型向高温稳定型过渡时, 通常都会发生体积膨胀。不过这点对于其他晶体则并不一定适用。例如 ZrO_2 , 由低温稳定的单斜晶型过渡到高温稳定的四方晶型时, 体积却出现收缩(详见下文 § 2.5); 又如 BaTiO_3 , 由低温到高温, 自三方→单斜→四方晶型转变时, 也有少量的体积收缩。

相图上固相之间的界线斜率可由下述克劳修斯(Clausius) - 克拉珀龙(Clapeyron)方程决定^[2]。对于任意平衡的两相, 其蒸气压 p 与温度 T 的关系为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (2-4)$$

式中 ΔH 是摩尔熔化热、摩尔蒸发热或摩尔晶型转变热, ΔV 是摩尔体积变化, T 是绝对温度。由于从低温变体向高温变体转变时, ΔH 总是正的, 并且对于 SiO_2 来说, ΔV 也总是正的, 所以这些曲线的斜率通常是正值。关于单元系统相图上固相之间的界线斜率与相应两相转变时体积变化的关系, 有一种较为简易直观的判别法。观察图 2-7 中的 MM' 线, 设系统处于稍高于 846 K 的温度, 在一定的平衡蒸气压以上, 施加压力可使系统从 α -石英相区进入 β -石英相区。由此可见, 由 α -石英转变为 β -石英时体积收缩, 相反的过程则体积膨胀。凝聚态物质的晶型转变, 由于 ΔV 往往很小, 所以其固相之间的界线通常几乎是垂直的, 这些结论可从 SiO_2 相图(图 2-7)中看出。

SiO_2 是许多陶瓷材料的主要成分, 它还是除水之外在地壳中最常见的氧化物, 其晶型转变具有许多实际意义。下面先以硅砖的生产和使用为例来说明。硅砖是以质量分数为 97%~98% 的天然石英或砂岩(主要成分是 SiO_2)与质量分数为 2%~3% 的 CaO 为主要原料, 各种原料分别被粉碎后, 再经混合、成型、固相反应和烧结制成的^[5]。制造硅砖时, β -石英加热到 846 K 时, 会很快转变成 α -石英。但 α -石英加热到 1 143 K 时, 并不是按照相图所指示的那样, 先转变为 α -鳞石英, 再转变为 α -方石英; 而是过热到 1 473~1 623 K(图 2-7 中的 V 点附近)时, 直接转变为介稳的 α -方石英(称偏方石英)。这种实际转变过程与热力学平衡态相图的不同, 是由于 α -石英转变为 α -鳞石英的速度极慢引起的。由于石英与方石英的结构较之石英与鳞石英的结构更为相似(见图 2-5), 所以石英转变为方石英时, 只需要把 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键拉直, 不需要硅氧四面体围绕对称轴相对于另一个四面体回转; 而为

了获得鳞石英的结构,这种回转则是必须的^[5]。显然,前一种转变速度要快得多。因此,在 SiO_2 的多晶转变过程中,常有偏方石英产生。由此可知,相图中的规律是从热力学角度来推导和思考的,它只考虑到转变过程的方向和限度,而不顾及过程动力学的速度问题;而且纯粹的平衡态相图也不会考虑过程的机理问题。实际转变过程与热力学分析的差异正是由此引起的,这是在应用相图时必须注意的。

表 2-1 列出 SiO_2 晶型转变时体积变化的理论值,“+”号表

表 2-1 SiO_2 晶型转变时的体积变化^[5]

重构式转变	计算采 取的温 度/K	在该温度下 转变时的体 积效应/%	位移式转变	计算采 取的温 度/K	在该温度下 转变时的体 积效应/%
α -石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	1 273	+16.0	β -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英	846	+0.82
α -石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1 273	+15.4	γ -鳞石英 $\rightarrow\beta$ -鳞石英	390	+0.2
α -石英 \rightarrow 石英玻璃	1 273	+15.5	β -鳞石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	436	+0.2
石英玻璃 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1 273	-0.9	β -方石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	423	+2.8

示膨胀,“-”号表示收缩。从表中可见,一级变体间转变时的体积变化比二级变体间转变时大得多。必须指出,重构式转变的体积变化虽较大,但由于转变速度较慢,体积效应表现得并不明显,因而对于硅砖的生产和使用影响不大;而位移式转变的体积变化虽较小,但由于转变速度较快,而且无法阻止^[2],影响反而较大。

从表中还可看出,在 SiO_2 各变体的高低温型转变中,方石英变体之间的体积变化最为剧烈,石英变体次之,鳞石英最弱。因此,为了获得稳定致密的硅砖制品,就希望硅砖中含有尽可能多的鳞石英^[2]和尽可能少的方石英,这就是硅砖烧制过程的实质所

在。通常是加入少量矿化剂,如铁的氧化物等,使之在 1 273 K 左右先产生一定量的液相,以促进 α -石英转变为 α -鳞石英。铁的氧化物之所以能促进这一转变,是因为方石英在易熔的铁硅酸盐中的溶解度比鳞石英大,所以在硅砖的烧制过程中,石英和方石英不断溶解,鳞石英不断从液相中析出^[5]。这就是前述“溶解-沉淀”完成重构式转变的机理。

从相图上看,显然硅砖在 1 143~1 743 K(α -鳞石英稳定的温度范围)使用较为合适,所以硅砖常被用做传统的玻璃熔窑碯顶及胸墙的砌筑材料。硅砖若在 1 743 K 以上使用则会方石英化。此外,在制作过程中也会有少量的方石英残存于硅砖中,在窑炉大修时,由于温度降到室温左右,方石英的多晶转变,常会引起窑砌砖的炸裂^[10]。因此,新窑在点火时,应根据 SiO_2 相图来制订烤窑升温制度,实际上是在可能发生位移式相变的几个温度下长期保温,使此类相变充分进行,防止它们在其他温度下再发生。同时,在保温阶段采取工程上的措施,使相变产生的体积变化在力学上得到平衡。

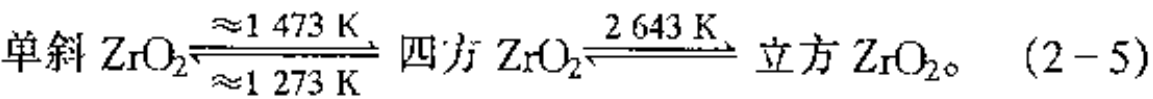
从相图上看, SiO_2 的高温稳定晶型冷却到室温时,也能以介稳态继续存在。如果采用提拉法,从熔融态石英中生长晶体时,只能得到方石英晶体。冷却时,由于相变时的体积效应,会造成晶体破裂,无法得到完整的 α -石英晶体。所以,为制备具有压电性质的 α -石英,一般是在 α -石英的相变温度 846 K 以下加助熔剂(如 Na_2CO_3)^[12],采用水热法来生长^[11](详见第三章的 3.1.4 节)。

§ 2.5 ZrO_2 的晶型转变和陶瓷增韧

ZrO_2 是最耐高温的氧化物之一,它的熔点高达 2 953 K。 ZrO_2 还具有良好的热稳定性和优良的高温导电性。烧结的 ZrO_2

陶瓷, 可以作为超高温耐火材料、高温发热元件、磁流体发电机电极材料以及熔炼某些金属(如钾、钠、铝和铁等)的坩埚等等。此外, 市场上见有添加 ZrO_2 超细粉的织物^[13], 据商家介绍其具有某些特殊功能。

ZrO_2 有 3 种变体, 常温稳定相为单斜晶型, 其晶胞参数为 $a = 5.312\ 9 \times 10^{-10}\text{ m}$, $b = 5.212\ 3 \times 10^{-10}\text{ m}$, $c = 5.147\ 1 \times 10^{-10}\text{ m}$, $\beta = 1.731\ 7\text{ rad}\ (99.218^\circ)$ (PDF, JCPDS, 1974)。各变体间的转变如下式所示^[5]



ZrO_2 的晶型转变也可用相图(图 2-8)来表示。当温度升高到接近 1 473 K 时, 单斜晶型会转变成四方晶型。该转变温度会受到 ZrO_2 中溶有的杂质(溶质)影响。例如, 加入摩尔分数为 1% 的 Y_2O_3 后, ZrO_2 的单斜晶型能在 1 133 K 下转变为四方晶型, 转变温度大约下降了 340 K^[5,6],

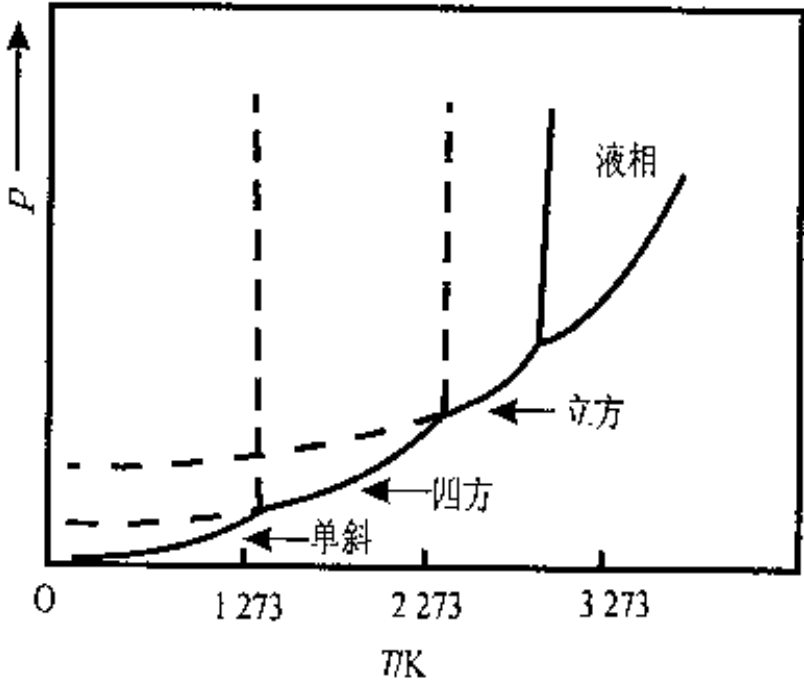


图 2-8 ZrO_2 系统相图的 $p-T$ 关系^[6]

此转变伴随有 7%~9% 的体积收缩和 $1.8 \times 10^4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的吸热效应^[6,14](参见图 2-9 及图 2-10)。此转变属于位移式转变中的马

氏体相变^[2], 转变速度很快。从热膨胀曲线及差热曲线可以发现, 在加热过程中由单斜转变成四方 ZrO_2 的温度 ($\approx 1\,473\text{ K}$), 和冷却过程中后者转化为前者的温度 ($\approx 1\,273\text{ K}$), 并不一致。也就是说, 出现了多晶转变中

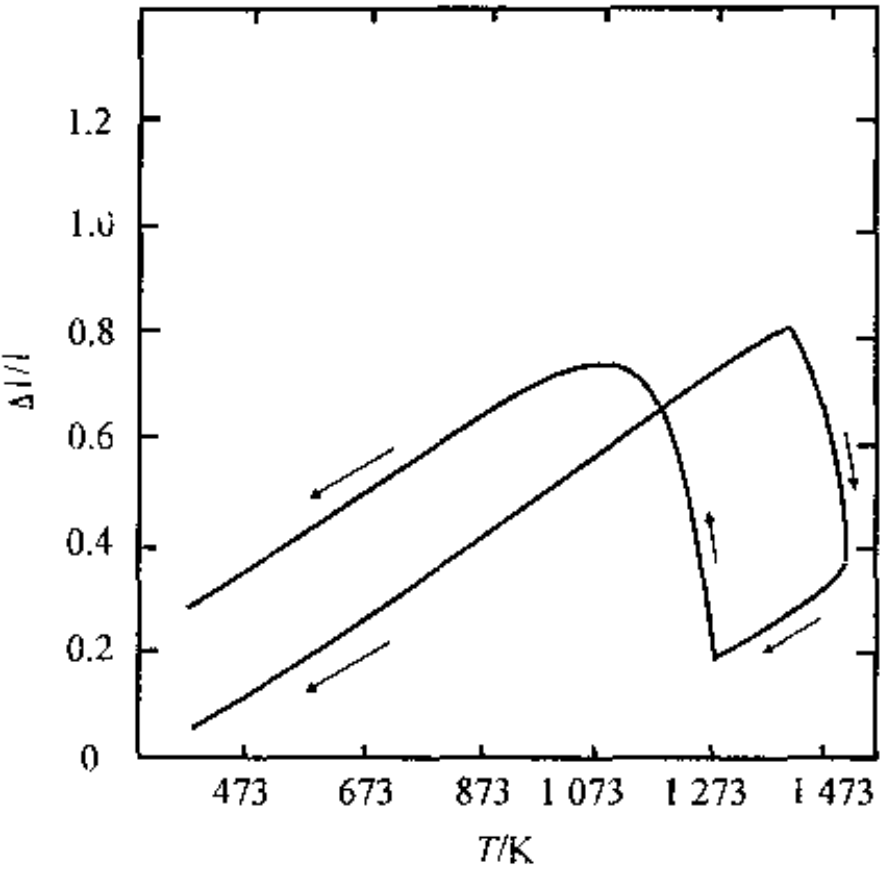


图 2-9 ZrO_2 的热膨胀曲线^[5], $\Delta l/l$ 为线膨胀率

常见的热滞现象。由此可知, 热滞现象不仅能在重构式转变中发生(这点似较易理解, 详见上文 § 2.2 中的机理三), 也可以在转变速度很快的位移式转变中观察到。

ZrO_2 在发生位移式相变时, 有较大的体积效应, 因此它不能 在高温下直接使用。可掺入一定量的 Y_2O_3 、 CaO 、 MgO 或其他立方晶系氧化物, 固相反应和烧结后, 使之固溶于 ZrO_2 中, 可使相变得到抑制, 以避免体积效应的发生。添加 CaO 的 ZrO_2 可作为耐高温材料; 添加 Y_2O_3 的 ZrO_2 可作为固体氧化物燃料电池, 在高温下使用。这是由于添加剂的引入, 使 ZrO_2 晶体出现微局部带电的组成和结构缺陷, 并在缺陷的附近, 出现了显著的晶格场畸变内应力。这种内应力一般是压应力, 会抑制品型转变。因此, 在降温过程中, 立方晶型便可能不再转变为四方或单斜晶型, 而成为介稳

的晶相保留下来,避免了体积效应的产生,生成了所谓立方晶型的稳定 ZrO_2 ^[6]。这种控制晶型转变的方法被称为应力抑制作用。关于立方晶系氧化物在 ZrO_2 中的固溶度和掺杂引进带电的组成和结构缺陷等问题,在第五章固溶体中会进一步讨论。

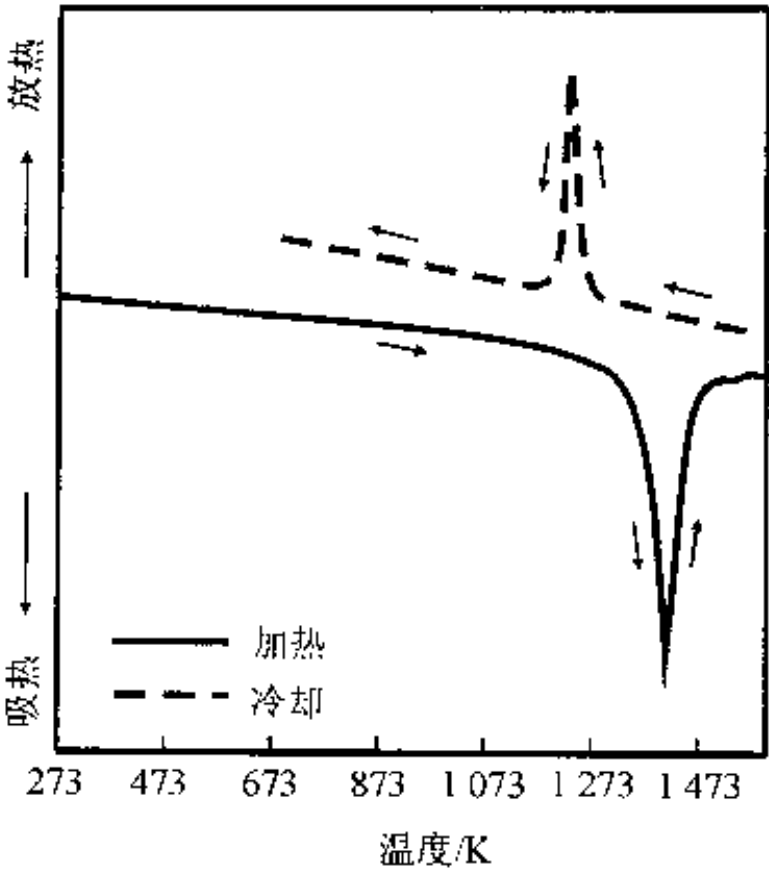


图 2-10 ZrO_2 的差热曲线^[5]

ZrO_2 的四方和单斜晶型之间的转化伴随有体积变化这一现象,是 ZrO_2 及含 ZrO_2 材料相变强化的基础。例如所谓的部分稳定 ZrO_2 (partially stabilized zirconia, PSZ),就是利用 ZrO_2 的部分相变,对整块材料起到增强和增韧的作用。Garvie^[6,15] 添加 CaO 到 ZrO_2 来制取 PSZ, Porter^[6,16] 则加入 MgO 来获得 PSZ,两者的方法和结果相似。Porter 是在 ZrO_2 中加入摩尔分数为 8.1% 的 MgO ,固相反应和烧结后,在 2 273 K 左右热处理,然后急冷到室温,此时 ZrO_2 为立方晶型固溶体。应该注意,由于杂质(溶质)的加入,固溶体的相变温度会发生改变(详见第五章)。具体来说, ZrO_2 四方晶型和立方晶型之间的转变温度会降低较大,此阶段所获材料的平面断裂韧性 K_{IC} 为 $2.8 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ 。将此材料再在 1 773 K 左右进行短时间的热处理,部分受到应力压制的立方晶型在加热条件下,会由

于应力松弛而转变成四方晶型,整个材料变为立方晶型固溶体与四方晶型固溶体共存。急冷到室温后,获得 $K_{IC} = 6 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$ 。

一般来说,陶瓷材料几乎不可避免地会存在着包括微裂纹在内的亚微观缺陷。制作无亚微观缺陷的陶瓷,仍是材料学家梦寐以求的目标。采用纳米粉,制作纳米晶粒显微结构的陶瓷,便是这个努力的一个极其重要的部分。纳米的粉末颗粒尺寸和纳米的晶粒尺寸,自然会降低陶瓷中包括微裂纹在内的亚微观缺陷长度。按照改进了的格里菲斯(Griffith)公式^[17]

$$\sigma = \frac{K_{IC}}{Y \sqrt{L}}, \quad (2-6)$$

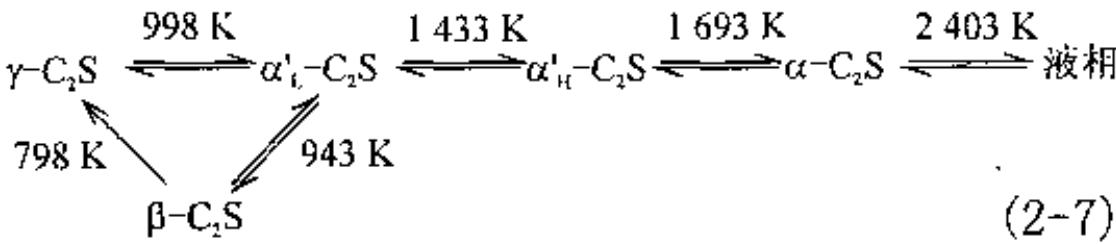
造成材料断裂所需要的临界应力 σ 与微裂纹的长度 $2L$ 有极大的关系,式中常数 Y 与微裂纹形态、加载方式、样品的几何形状和材料的种类有关。

在外力作用下,微裂纹尖端附近会造成张应力和应力集中。对一般陶瓷材料来说,这个裂纹会很快扩展并横越整块材料,造成所谓“灾难性”的断裂,这就是一般陶瓷材料的高脆性和低韧性^[18]。对 PSZ 材料来说,由于存在着上述的应力抑制作用,材料内部本来就存在着晶格场畸变应力。在裂纹尖端处,外力引起的张应力抵消了材料原有的压应力,应力松弛结果,发生了晶型转变。部分介稳的四方晶型转变为常温下稳定的单斜晶型,伴随着较大的体积膨胀,导致了基质对其产生一个新的压应力。结果不但由于重新引入应力抑制效应而阻止了继续相变,而且部分地抵消了外力引起的张应力,使裂缝尖端能量被吸收,裂缝难以进一步扩展。所以,除非增大或继续施加外力,裂纹的扩展就会停止。这样,PSZ有效地增加了使材料断裂所需要的临界外力和外力作用时间,从而提高了陶瓷材料的强度和断裂韧性。断裂韧性提高的

结果,大大改善了陶瓷材料的力学性能,使它在工程上获得了广阔的用途。在国际市场上,PSZ 陶瓷刀具已经商品化,但由于价格过高,在应用上仍受限制。

§ 2.6 Ca_2SiO_4 (C_2S)和 Ca_3SiO_5 (C_3S)的晶型转变和水泥生产工艺控制

Ca_2SiO_4 (可写成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 或简写为 C_2S)的晶型转变对硅酸盐水泥生产具有重要意义。现已发现 C_2S 有 α 、 α'_H 、 α'_L 、 β 和 γ 共 5 种晶型,其相平衡关系如式(2-7)^[5]和图 2-11 所示:



由上式和图 2-11 可以知道,平衡冷却时, $\alpha'_\text{L}\text{-C}_2\text{S}$ 可在 998 K 转变为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。但在实际过程中,它通常在 943 K 左右变为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 。这是由于 $\alpha'_\text{L}\text{-C}_2\text{S}$ 的结构与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 比较相近,而和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 相差较大的缘故(见表 2-2)。

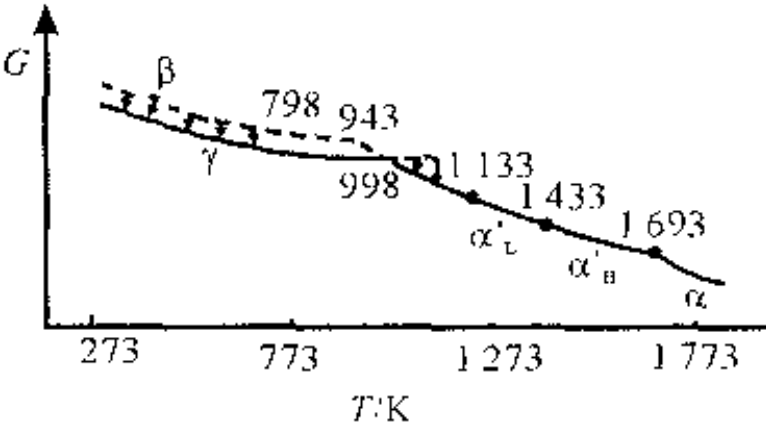


图 2-11 C_2S 的自由能-温度图^[5]

表 2-2 C_2S 变体的结构和性质比较^[5]

晶 型	结构类型	晶胞轴长 $\times 10^{-9}/m$	密 度 $\times 10^3/(kg \cdot m^{-3})$	N_q	N_p
$\alpha'_L - C_2S$	与低温型 K_2SO_4 结构相似	$a = 1.880$ $b = 1.107$ $c = 0.685$	3.14	1.737*	1.715*
$\beta - C_2S$	与低温型 K_2SO_4 结构相似	$a = 0.928$ $b = 0.548$ $c = 0.676$	3.20	1.735	1.717
$\gamma - C_2S$	橄榄石结构	$a = 0.509$ $b = 0.678$ $c = 1.137$	2.94	1.654	1.642

* 此处为 $\alpha' - C_2S$, 未细分高温型 $\alpha'_H - C_2S$ 和低温型 $\alpha'_L - C_2S$ 。

由相图可知, $\beta - C_2S$ 是介稳的, 在同一温度下, 其自由能大于 $\gamma - C_2S$, 可在 798 K 以下自发转变为 $\gamma - C_2S$ 。这一转变是不可逆、单向的。由于体积膨胀的结果, C_2S 晶体成粉碎状, 在生产上表现为水泥熟料粉化。此外, $\beta - C_2S$ 具有可贵的水泥性质——胶凝性, 它与水反应时变硬, 而 $\gamma - C_2S$ 没有胶凝性^[1]。熟料中若发生上述相变, 水泥质量会大大下降。为了防止这一转变的发生, 在硅酸盐水泥熟料烧成时, 必须采取急冷的工艺手段, 让这一转变来不及进行, 使 $\beta - C_2S$ 以介稳的形式保存下来。还可以采用添加少量稳定剂(如 P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 和 Mn_2O_3 等)的方法^[1]。稳定剂会与 $\beta - C_2S$ 形成固溶体, 由于应力抑制作用, 可阻止 $\beta - C_2S$ 转变为 $\gamma - C_2S$, 使 $\beta - C_2S$ 在常温下以介稳状态长期保存下来。

硅酸盐水泥中的 Ca_3SiO_5 (可写成 $3CaO \cdot SiO_2$ 或简写成 C_3S) 是保证水泥有高度水化活性的最重要矿物组成之一。 C_3S 的相图可在许多参考资料中找到^[5]。它只在 1 523 K ~ 2 423 K 之间稳定存在。低于 1 523 K 时, C_3S 可能分解成 C_2S 和 CaO , 但这种分解只有在靠近 1 523 K 时才会很快地进行。 C_3S 在较低温度时的

分解几乎可以忽略不计,可以认为,它在常温下能长期保持其介稳状态。从热力学的角度来看,这种介稳的 C_3S 具有较高的内能,这就是 C_3S 活性大、有高度反应能力的主要原因之一。因此需要把烧成后的高温水泥熟料急冷,以缩短 C_3S 在 1 523 K 附近的停留时间,避免 C_3S 分解,保证水泥的质量。

§ 2.7 晶型转变的其他控制方法

本章在分析 SiO_2 相图时,讨论了加入矿化剂,通过溶解-沉淀过程,来促进某个特定的重构式转变完成,以多晶转变时体积变化较小的鳞石英为主晶相来设计硅砖材料。此外,还提及控制升温 and 降温速率,使体积效应大的位移式晶型转变在受控的条件下完成。在讨论 ZrO_2 相图时,探讨了应力抑制效应。关于 C_2S 系统相图,讨论了用淬冷法来阻止和缓冲不利的相变发生。下面再介绍常见的用异相阻滞来控制晶型转变,以及晶界对晶型转变体积效应的缓冲作用。

2.7.1 异相对晶型转变的阻滞作用

在滑石瓷中,高温稳定晶型 β -顽火辉石(原顽火辉石, $\beta-MgO \cdot SiO_2$) 在冷却时会转变为 α -顽火辉石(斜顽火辉石),后者在整个温度范围内都是很不稳定的^[6]。这是一种位移式相变,将产生 2.6% 的体积收缩^[6],引起瓷件的炸裂或粉化。这种转变往往发生在烧结后的室温下储存或加工过程中,即所谓滑石瓷的“老化(ageing)”。如果能适当调整瓷料配方,使其在固相反应和烧结过程中出现少量的液相,一则带有适量液相的烧结,可在比纯固相的烧结低得多的温度下,仍然获得致密的陶瓷;二则由于玻璃相多存在于晶界中,会对晶界的运动起阻碍作用,即造成所谓的

“钉扎效应”，阻止 β -顽火辉石朝 α -顽火辉石转变，可避免体积效应的发生，亦即防止老化。关于固相反应、“液相烧结”和异相（除了玻璃相外，更常见的是杂质等）对晶界运动的阻滞作用，详见本书第十一章固相反应和第十二章烧结。还有其它方法可防止滑石瓷的老化，例如加入添加剂使原顽火辉石形成固溶体，阻止晶型转变的发生，其基本原理除了上述的异相对晶界运动的阻滞外，主要是 § 2.5 节所提到的应力抑制效应。

2.7.2 晶界对体积效应的缓冲作用

如果能使陶瓷制品形成细晶粒多晶界结构，那么即使出现体积效应较大的位移式相变，由于每一个细小晶粒膨胀或收缩的绝对线度小，且随机取向，大量的晶界可以使这种体积效应均匀地缓冲过来。这种措施本身虽不能阻止晶型转变的发生，但可使陶瓷制品免于炸裂。

习 题

1 图 2-12 是具有晶型转变的某物质相图，其中 DB 是液体的蒸发曲线，AB 是晶型 I 的升华曲线，GE 是晶型 II 的升华曲线，JG 是晶型 III 的升华曲线，EF 和 BC 分别为晶型 II 和 I 的熔化曲线。试回答：(1) 哪种(些)晶型是稳定的，哪些晶型是介稳的？(2) 各晶型之间的转变是单向还是双向？为什么？(3) 晶型 III \rightarrow 晶型 II 的转变，体积是膨胀还是收缩？为什么？(4) 请标明各相区的平衡性质，并注意分别说明相区 ABEGJ 和 FEBC 的性质。

2 请在 SiO_2 系统相图(图 2-7)中，分别找出 2 个可逆晶型转变和 2 个不可逆晶型转变的例子，并说明理由。

3 试根据 SiO_2 相图说明：(1) 为什么在自然界中最常见的 SiO_2 变体是 β -石英？(2) 为什么在火山口附近可以找到已经存在了几万年的鳞石英和

方石英?

4 制造石英玻璃时,常把天然水晶(主要成分是 SiO_2) 烧到一定温度,冷却时可发现其已破裂。试解释这一原料破碎的工艺原理,并说明应如何选择适当的热处理条件。

5 有硅砖的新窑开始使用时,在 846 K 的温度时应如何控制升温速率?为什么?

6 人造水晶(β -石英)能不能直接从纯石英熔体中生长出来?为什么?

7 以 SiO_2 相图为例,进一步分析本章中下面引出的两段话:“本来相平衡图是用图解方法来表达系统中的最小自由能状态。如将相图扩展以包含介稳状态,就能够对可能的非平衡状态做出某些推断。”“可能的非平衡途径几乎总是有多种,而平衡的可能却只有 1 种。”

8 以硅砖烧制过程中鳞石英的生成为例,试说明“溶解-沉淀”机理完成重构式相变的情况。

9 试解释晶型转变中的应力抑制作用和异相阻滞作用,指出它们的相同点和不同点。

10 生产水泥时,常把烧成后的熟料迅速冷却。试从晶型转变的角度来解释这一工艺原理。

11 水泥生产中有时会出现所谓的“黄心料”,料球或料块的外表为灰黑色,与正常的水泥熟料无甚区别。试运用所学的知识,分析此种劣质水泥熟料产生的原因,并提出解决的办法。

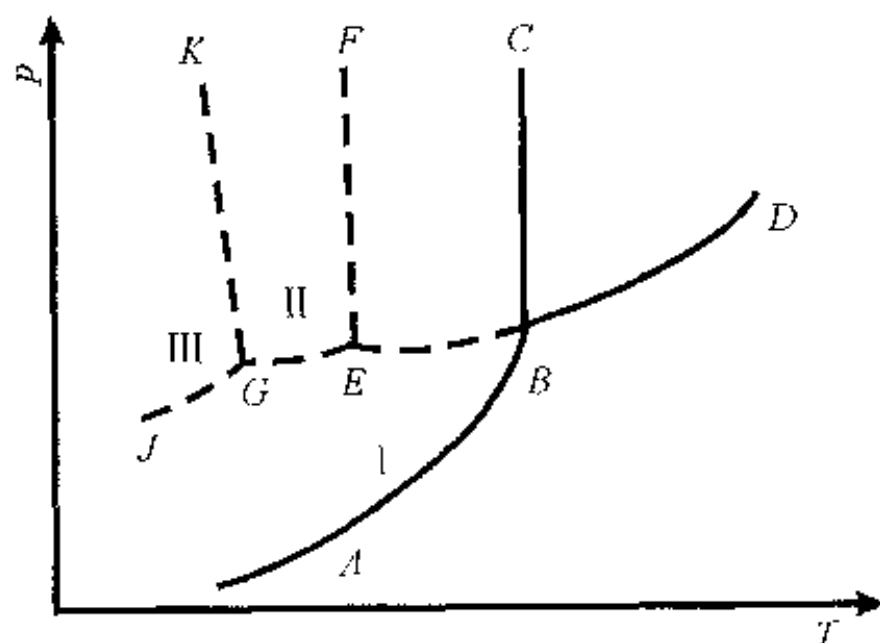


图 2-12 某单元系统相图

参 考 文 献

- 1 West A R. *Solid State Chemistry and its Applications*. New York: John Wiley and Sons, 1984. 固体化学及其应用. 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文译. 上海: 复旦大学出版社, 1989
- 2 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1976. 陶瓷导论. 清华大学材料系译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 80~87, 267~274
- 3 Buerger M J. *Polymorphism and phase transformations*. *Fortschr. Miner.*, 1961, 39(1): 9~24
- 4 Buerger M J. *Soviet Physics, Crystallography*, 1972, 16(6): 959~968
- 5 浙江大学, 武汉理工大学, 华东理工大学, 等. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 190~194, 196~199, 207~208
- 6 黄勇, 崔国文. 相律和相变. 北京: 清华大学出版社, 1987. 42~46
- 7 钟维烈. 铁电物理学. 北京: 科学出版社, 1998. 24
- 8 Jaff B, Cook W R Jr., Jaffe H. *Piezoelectric Ceramics*. New York: Academic Press, 1971. 压电陶瓷. 林声和译. 北京: 科学出版社, 1979. 50
- 9 Moulson A J, Herbert J M. *Electroceramics*. London: Chapman and Hall, 1990. 电子陶瓷. 李世普, 陈晓明, 樊东辉, 等译, 欧阳世翁校. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1993
- 10 周亚栋. 无机材料物理化学. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1994
- 11 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1986. 298
- 12 梁敬魁. 相图与相结构: 上册. 北京: 科学出版社, 1993. 76~77
- 13 曾人杰, 陈立富. 掺杂氧化锆超细粉在聚丙烯中的分散. 厦门大学学报(自然科学版), 1998, 37(1): 88~93
- 14 Curtis C E. *Development of zirconia resistant to thermal shock*. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1947, 80: 703~704
- 15 Garvie R C, Hannink R H, Pascoe R T. *Nature*, 1975, 258(5 537): 183~184

- 16 Porter D L, Heuer A H. J. Amer. Ceram. Soc., 1977, 60(3~4): 183 ~ 184
- 17 Paris P C, Sih G C. Stress analysis of ceramics. ASTM STP No. 381, 1965. 30
- 18 Rand B, Zeng R J. Fibre reinforced ceramic-matrix composites. In: Figueiredo J L, Bernardo C A, Baker R T K, et al, eds. *Carbon Fibers Filaments and Composites*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1990. 367 ~ 398

第三章 多元凝聚系统相图及其应用

相律及单元、二元和三元系统相图的一般原理,在《物理化学》教科书^[1,2]中,有着严谨的叙述。本书假定读者已经具备这方面的知识。其次,和传统化学不同,本书不讨论含水系统,而把注意力集中在凝聚态相图。第三,和金属物理或物理冶金学不同,本书主要是讨论金属氧化物系统相图。第四,本书按照无机材料化学界多年沿袭的习惯,使用单元系统(面不是化学界通常使用的单组分体系)、二元系统、三元系统等术语^[3]。第五,无机材料化学是一门应用学科,因此,本书除了介绍一些必要的基本原理外,重点放在解释如何分析相图,以及讨论相图对实际过程的指导意义。

凝聚系统相图的一般概念以及单元凝聚系统相图,已在第二章晶型转变及其控制方法里讨论过。本章将讨论多元凝聚系统相图,并着重分析一些有较大应用价值的系统。三元系统的大多数基本类型以及四元系统的基本原理,因《物理化学》教科书^[1,2]一般不会涉及,所以也在本章作介绍。

多元凝聚系统的相律表达式为 $f^* = C - \Phi + 1$, C 为独立组元数, Φ 为相数, f^* 为条件自由度,数字 1 代表温度变量。对于凝聚系统,其蒸气压很低,外压对相平衡体系影响不大,此时可以看做只有温度是影响平衡的外界条件^[1]。本书采用大多数无机材料化学类文献^[3~7]约定俗成的说法,在下文中把 f^* 称为自由度,并以通常代表自由度的符号 f 来表示。于是,凝聚系统相律便写成为

$$f = C - \Phi + 1. \quad (3-1)$$

对于二元凝聚系统, $C = 2$, 于是(3-1)式便成为 $f = 3 - \Phi$ 。

可见在二元凝聚系统中,平衡共存的相最多只有 3 个,最大自由度 $f=2$,是温度和任意 1 个浓度项这 2 个热力学强度因素。

§ 3.1 二元系统相图

3.1.1 $\text{KF}-\text{BaTiO}_3$ 系统和提拉法低温制备单晶

图 3-1 为 $\text{KF}-\text{BaTiO}_3$ 系统相图。这是一种最简单的具有一个低共熔点(eutectic point)的二元系统相图。本书相图(二元系统及下文的三元系统立体相图)纵标单位一般为绝对温度 T (个别相图仍保留摄氏温度 t),横标为摩尔分数 x 或质量分数 w 等。由图 3-1 可见,如欲将 BaTiO_3 熔融,用提拉法生长 BaTiO_3 单晶,温度要求高达

1 885 K。若加入一定量的 KF ,就可在比 1 106 K 略高一点的温度,提拉出质量合格的 BaTiO_3 单晶^[7],而使制备温度下降 700 K 左右。通常配料控制在靠近 BaTiO_3 的一侧。但 BaTiO_3 含量过高时,拉制温度会过高^[7],这是由于此种情况下在比 1 106 K 稍高

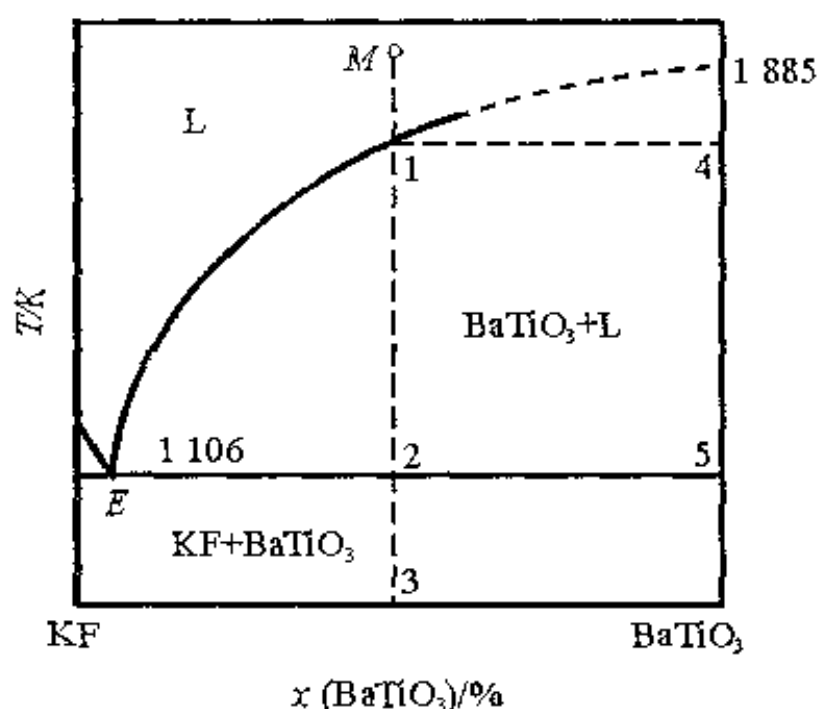


图 3-1 $\text{KF}-\text{BaTiO}_3$ 相图,纵标为温度 T ,
横标为 BaTiO_3 的摩尔分数 x ^[7]

参见 Karan C, Skinner B J. J. Chem. Phys., 1953, 21; 2 225^[8]

一点的温度时,系统的液相量过少。一般可通过实验确定最佳的原料配比和提拉温度。二元系统的冷却结晶和加热过程的表述,物理化学教科书已有规范^[1,2];作者参考了相关的无机材料化学文献,创造出一种较为简单明了的表达法。读者可按照下文式(3-3)和(3-6)的范例,反过来表达此相图中组成为M的熔体冷却结晶过程或组成为点3的二元固态混合物加热过程。

3.1.2 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统和转熔过程的包晶反应

一、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统

此系统的相图如图3-2所示。本书和大部分无机材料化学类文献^[3,7,8]一样,把分子式为 CaAl_2O_4 的化合物,写成 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$,简写为CA,其他以此类推。系统中CA、 CA_2 、六铝酸钙 CA_6 和铝酸三钙 C_3A 均为不一致熔融化合物(物理化学教科书往往称它们为不稳定化合物^[1,2]),它们各自的分解温度[或称为转熔温度(peritectic temperatures)]亦已在图中标出。七铝酸十二钙 C_{12}A_7 在通常的温度下为一致熔融化合物(或称为稳定化合物^[1,2]、同成分熔融化合物)。有的文献认为它的熔点为1665 K^[7,9],但较为经典的文献则认为它的熔点为1728 K^[10],后一个数据与图3-2中 C_{12}A_7 组成附近的两个低共熔点温度较为相符。 C_3A 和CA在完全干燥的空气中于1633 K时,能生成质量分数50.65%的 Al_2O_3 和49.35%的CaO两者的低共熔混合物(eutectic mixture)^[7],在此种情况下, C_{12}A_7 在相图中当然没有稳定的相区。

此相图的化合物与水泥密切相关。 C_{12}A_7 虽然在硅酸盐水泥和矾土水泥中均有存在,但它的水化活性较差,是水泥中不希望有的矿物组成。 C_3A 与水反应强烈,硅酸盐水泥中 C_3A 含量较高时,水化速度较快。CA是矾土水泥的主要矿物,CA和水化合时

反应较快,产物强度也较高,所以矾土水泥也称为快硬高强水泥。此外,CA₂常作为耐火水泥的主要矿物。

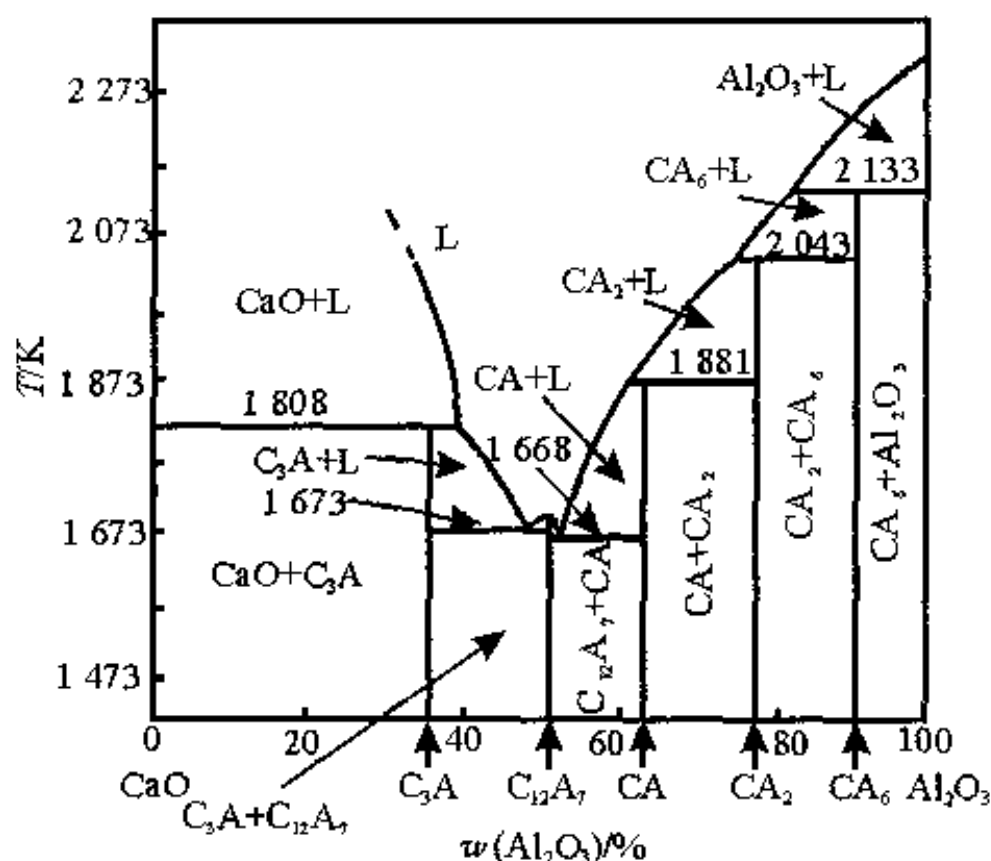


图 3-2 CaO-Al₂O₃ 系统相图,纵标为温度 T ,
横标为 Al₂O₃ 的质量分数 w ^[7]

转引自 Glasser F P. Application of the phase rule to cement chemistry. In: *Phase Diagrams: Materials Science and Technology*, 6 - II, 1970. 150
参见 Lea F M, Desch C H. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 2nd ed. London: Edward Arnold, 1956. 52 和 Auriol A, Hauser G, Wurm J G. Private communication, 1961. In: Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. *Phase Diagrams for Ceramics*, Vol. 1. Columbus: Amer. Ceram. Soc., 1964. 102^[10]

相图中两个纯组元的熔点都很高。据文献报道, CaO 的熔点为 2 873 K, Al_2O_3 的熔点为 2 318 K^[11]。图 3-2 显示, 相图两侧的液相线都很陡, 这提示了此两种材料不能混用, 否则会影响其高温性能。例如, 刚玉砖(其中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数几乎达 100%) 就不能用含 CaO 的碱性泥料来砌筑。

二、转熔过程的包晶反应

图 3-2 中出现了多个不一致熔融化合物。在它们相应的分解温度下, 不一致熔融化合物分解成一个一致熔融化合物和组成与转熔点(peritectic point)相同的液相, 所以这种不稳定化合物又常称为异成分化合物^[12]或异组成化合物^[4]。相反的过程则为转熔过程, 该平衡温度又称为转熔温度^[2]、异成分熔点(incongruent melting point)^[1]或不相合熔点^[2]。由于这种转熔过程是液相和某化合物晶体发生相互作用, 生成另一种化合物, 因此新生成的化合物就有可能包在原来的晶体外面, 所以又称为“包晶反应”。因此, 要制作这类化合物(如相图中的 C_3A) 的单相晶体, 熔体的配料组成就不应该是相当于 C_3A , 而是应比 C_3A 含更多一些 Al_2O_3 , 使它的 Al_2O_3 的含量处在对应的转熔点和低共熔点的组成之间, 但较靠近转熔点的组成。Fukuda 就是用这种方法成功地制取了不一致熔融化合物 KNbO_3 的大块单晶(30 mm×30 mm×15 mm)^[12]。

3.1.3 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统和二液分层及复杂的二元系统相图

图 3-3 为 Phillips 和 Muan 于 1959 年发表的 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图。这个系统有 4 个化合物, 其中 $\text{C}_3\text{S}_2(3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2)$ 和硅酸三钙 $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2)$ 是不一致熔融二元化合物, $\text{CS}(\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2)$ 和硅酸二钙 $\text{C}_2\text{S}(2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2)$ 是一致熔融二元化合物。图中的 SiO_2 、 CS 和 C_2S 都有晶型转变现象, 例如 CS 有 $\alpha\text{-CS}$ (假硅灰石)

和 β -CS(硅灰石)两种晶型,所以图中有一些横线是晶型转变等温线,线上标的数字是晶型转变温度。

在此相图的富 SiO_2 部分 AB 线上方,出现了一个二液(two liquids, 2L)分层圆拱区。组成位于 AB 上方的熔体,冷却至液相线时,会自动分离成相互平衡的两个液相^[11]。这两个平衡共存的液相,类似于物理化学教科书中所描述的部分互溶双液系统^[1,2]所造成的共轭溶液^[2](conjugate solution),本书把它们称为共轭液相或共轭熔体。二液分层问题可用来解释为何天然存在的多种火成岩,一类富含 SiO_2 , 另一类则 SiO_2 含量较贫,而基本上没有中间组成的火成岩存在。在发射到月球的阿波罗登月 2 号所获取的月球标本中,也发现了这种二液分层的证据^[4]。相图中各无变量点的性质列于表 3-1。

对复杂的二元系统相图,可用一致熔融化合物为边界,将系统分成若干个分二元系统,例如图 3-3 中的 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}-\text{CS}$ 和 $\text{CS}-\text{SiO}_2$ 分二元系统。 C_2S 有复杂的多晶转变现象(见上文 § 2.6 节),但由于相图是在平衡状态下做出的,一般只表示稳定态变体的晶型转变情况,所以在 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 相图中只出现了 $\alpha-\text{C}_2\text{S}$ 、 $\alpha'-\text{C}_2\text{S}$ (不再区分 α'_L 和 α'_H)和 $\gamma-\text{C}_2\text{S}$ 相区,没有与 $\beta-\text{C}_2\text{S}$ 有关的区域。 Wu 于 1990 年在其博士论文^[13]中提出修改后的 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图,指出 C_2S 会形成固溶体,而且温度愈高,其固溶相区越大。 Wu 修改后的相图没有在本书出示,读者可参阅有关文献^[14]。 C_3S 是不一致熔融化合物,如图 3-3 所示,它仅稳定存在于 1 523~2 423 K 的温度范围里。在 1 523 K 时, C_3S 分解成 $\alpha'_\text{L}-\text{C}_2\text{S}$ 和 CaO ,但这种分解只有在靠近 1 523 K 的温度范围里才能很快地进行。在较低的温度下, C_3S 的分解几乎可以忽略不计^[11],所以它能在常温下以介稳态长期存在。此外,上述 Wu 的相图^[13]还指出, C_3S 实际上在 2 063 K 时便已经分解,它只能在

表 3-1 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统中无变量点性质^[11]

图中 点号	相平衡关系	平衡温度/K	组成(质量分数 $w/\%$)	
			CaO	SiO_2
P	$\text{CaO} \rightleftharpoons \text{L}$	2 843	100	0
Q	$\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{L}$	1 996	0	100
A	$\alpha\text{-方石英} + \text{L}_B \rightleftharpoons \text{L}_A$	1 978	0.6	99.4
B	$\alpha\text{-方石英} + \text{L}_B \rightleftharpoons \text{L}_A$	1 978	28	72
C	$\alpha\text{-CS} + \alpha\text{-鳞石英} \rightleftharpoons \text{L}$	1 709	37	63
D	$\alpha\text{-CS} \rightleftharpoons \text{L}$	1 817	48.2	51.8
E	$\alpha\text{-CS} + \text{C}_3\text{S}_2 \rightleftharpoons \text{L}$	1 733	54.5	45.5
F	$\text{C}_3\text{S}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-C}_2\text{S} + \text{L}$	1 737	55.5	44.5
G	$\alpha\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{L}$	2 403	65	35
H	$\alpha\text{-C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{L}$	2 323	67.5	32.5
M	$\text{C}_3\text{S} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{L}$	2 423	73.6	26.4
N	$\alpha'\text{-C}_2\text{S} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{S}$	1 523	73.6	26.4
O	$\beta\text{-CS} \rightleftharpoons \alpha\text{-CS}$	1 398	51.8	48.2
R	$\alpha'\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons \alpha\text{-C}_2\text{S}$	1 723	65	35
T	$\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons \alpha'\text{-C}_2\text{S}$	998	65	35

1 523~2 062 K 之间稳定存在。 C_3S 是硅酸盐水泥中极宝贵的晶相,当水泥熟料烧成后,应采取急冷措施,减少 C_3S 在 1 523 K 附近的停留时间,使 C_3S 尽可能免于分解。从热力学的观点来看,这种常温下介稳的 C_3S 有较高的内能,这也是 C_3S 有较高水化活性的原因之一。 C_3S 是硅酸盐水泥的最重要矿物组成之一,它是保证水泥有高度水硬特性和强度的最重要的化合物之一。

由 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 相图还可求出,在 SiO_2 中加入少量的 CaO 时,在 1 709 K 时产生的液相量并不多,当配料中的 CaO 含量为

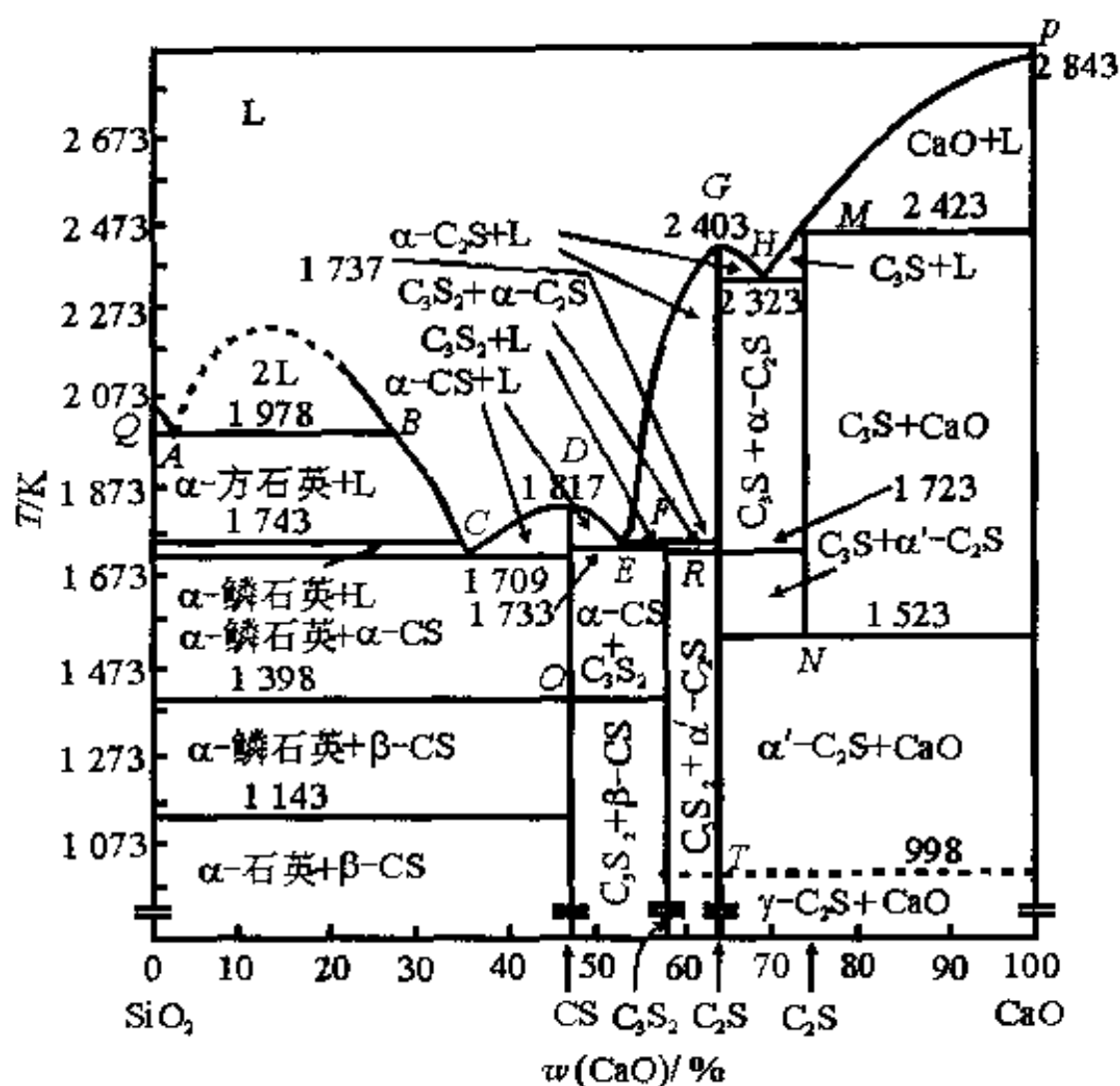


图 3-3 CaO-SiO₂ 系统相图^[7]

转引自 Phillips B, Muan A. J. Amer. Ceram. Soc., 1959, 42(9): 414^[10]

注:本书作者校核了图中 Q、A 和 B 点的温度^[11],并对图作了编辑。

1%(质量分数)时,液相量仅为 2.7%(质量分数)[C 点的 CaO 含量为 37%(质量分数)]。由于液相线从 C 点往左上升较陡,因此,当温度升高很多时,液相量增加并不多。由此可知,生产硅砖时使用 CaO 作为矿化剂(详见 § 2.4 节),并不会显著影响硅砖的高耐火度。

3.1.4 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统相图富硅部分和 BaB_2O_4 低温相的制备

在 Na_2O 含量高和高温的条件下, 由于熔融 Na_2O 的挥发和腐蚀作用, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 相图的高 Na_2O 含量部分很难作出。图 3-4 为部分 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统的相图, 其中 Na_2O 含量在大约 50% (质量分数) 以下。相图中有 3 个化合物, 分别为偏硅酸钠(NS)^[11], 二硅酸钠 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{NS}_2)$ 和 $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}(\text{N}_3\text{S}_8)$ 。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 相图中 Na_2O 含量较高的部分, 还出现 1 个化合物正硅酸钠 $\text{Na}_4\text{SiO}_4(\text{N}_2\text{S})$ ^[11]。不过 N_2S 已不在图 3-4 的组成范围里。上述 4 个化合物中, 前 2 个为一致熔融化合物, 后 2 个为不一致熔融化合物。其中 N_3S_8 在 1 081 K 时不一致熔融, 但在较低的温度 973 K 时, 它又发生分解^[11]。把 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统的熔融物冷却并粉碎后倒入水中, 加热加压搅拌, 可得到水玻璃。水玻璃的组成常有变动, 一般用硅碱率(模数 M)来表示:

$$M = \frac{\text{水玻璃中 } \text{SiO}_2 \text{ 的摩尔分数}}{\text{水玻璃中 } \text{Na}_2\text{O} \text{ 的摩尔分数}} \quad (3-2)$$

随着 M 的增大, 水玻璃的粘度提高, 可溶性变差。通常情况下, $M=3$ ^[11]。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 相图是硅酸盐玻璃的基础相图之一。有的文献认为, 最早的玻璃就是由埃及人把纯碱(Na_2CO_3)掺进砂子(主要成分是 SiO_2)里, 经高温熔融后, 自然冷却制成的。从图 3-4 可知, 少量 Na_2O 的加入, 会使 SiO_2 (α -方石英)熔点从 1 986 K^[3] 急剧下降到 1 083 K 左右, 降低了近 1 000 K。这就是 Na_2O 可作为硅酸盐玻璃助熔剂的原因。

在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统相图富 SiO_2 部分有一个介稳的二液分层区, 相图中以虚线表示。将组成在这范围内的透明玻璃重新加热

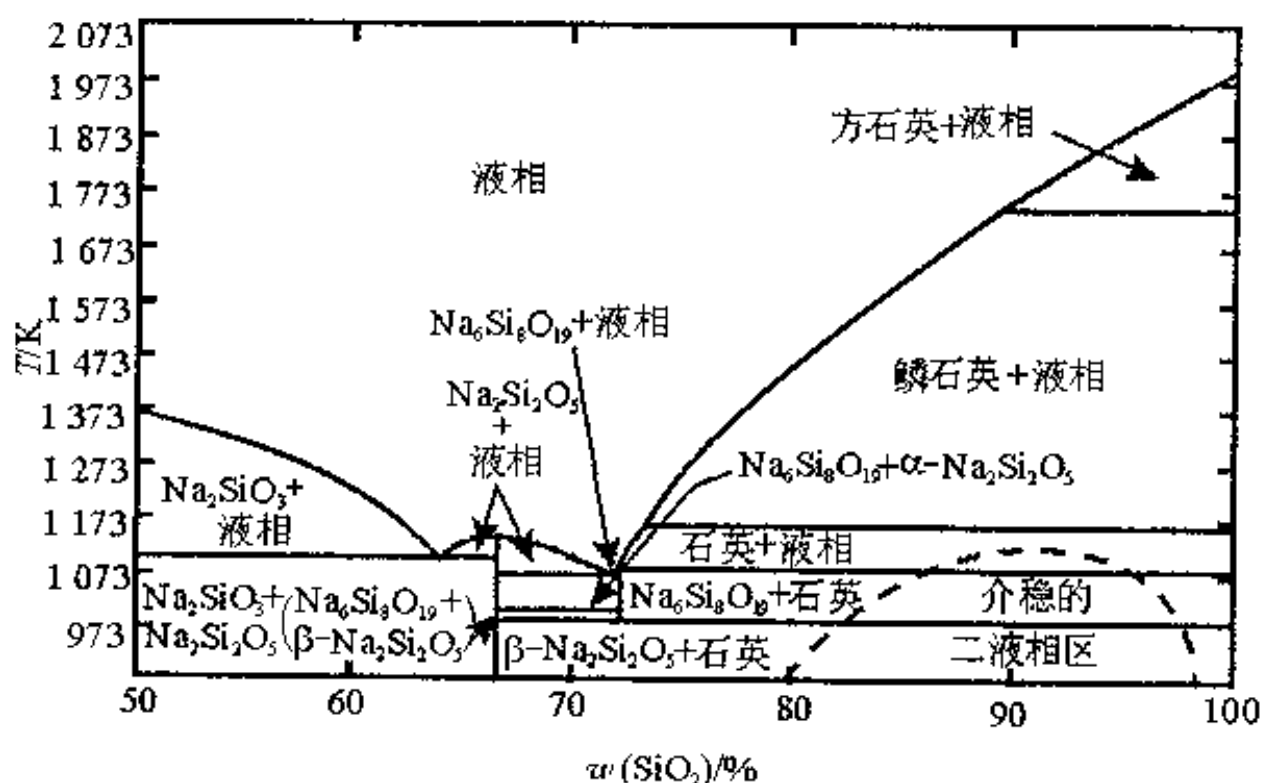


图 3-4 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统富硅部分相图(本书作者对此图作了编辑)^[3]

到853~1 023 K范围时,会变得混浊(失透)^[11],这是由于玻璃分相引起的。这个问题将在第八章中的斯宾那多分解(Spinodal decomposition)一节里进一步讨论。

相图的右上方是液相和 SiO_2 平衡相区,其中 SiO_2 会发生晶型转变,液相在其中仅起介质作用。此相图显示,有液相存在时,石英和鳞石英之间的晶型转变温度明显地高于相关的低共熔温度。由此可知,在少量 Na_2O 存在时,能从含 SiO_2 的液相中获得 SiO_2 的低温稳定晶型石英;而前述的 SiO_2 相图(图 2-7)表明,从纯 SiO_2 熔体中是不可能直接获得石英变体的。

上述这个原理有着广泛的应用,例如可用于指导制备 BaB_2O_4 低温相。 BaB_2O_4 的熔点为 1 368 K,其高低温变体间的晶型转变温度为 1 193 K。 BaB_2O_4 与 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的低共熔温度低于该晶型转

变温度,所以可在含少量 Na_2O 的 BaB_2O_4 熔体中,在低于 1 193 K 的温度下,生长出透明不开裂的 BaB_2O_4 低温变体^[15]。

3.1.5 $\text{MgO}-\text{NiO}$ 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 系统及分级结晶现象

图 3-5 和 3-6 给出了两个生成连续固溶体的例子。在图 3-5 所示的 $\text{MgO}-\text{NiO}$ 系统中,两个纯组元均具有岩盐结构。在天然的方镁石(MgO)矿中,杂质 Ni 的含量很高,便是由于 MgO 和 NiO 之间生成了连续固溶体的缘故。在图 3-6 所示的钙斜长石-钠长石($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)系统中,生成了连续固溶体斜长石。在有固溶体生成的体系中,通过一种所谓的“分级结晶”过程,常常会产生介稳的非平衡产物^[4]。冷却组成为 b 的熔体 M ,第 1 个析出的晶体组成为 a 。假如在进一步冷却中这些晶体来不及与液相重新建立

起平衡,它们将事实上脱离开体系,进一步结晶出来的晶体瞬时组成都将更富含钠长石。先析出的晶体往往成为核心,晶体从中心呈辐射状地向外变得越来越富含钠长石。要防止这种现象发

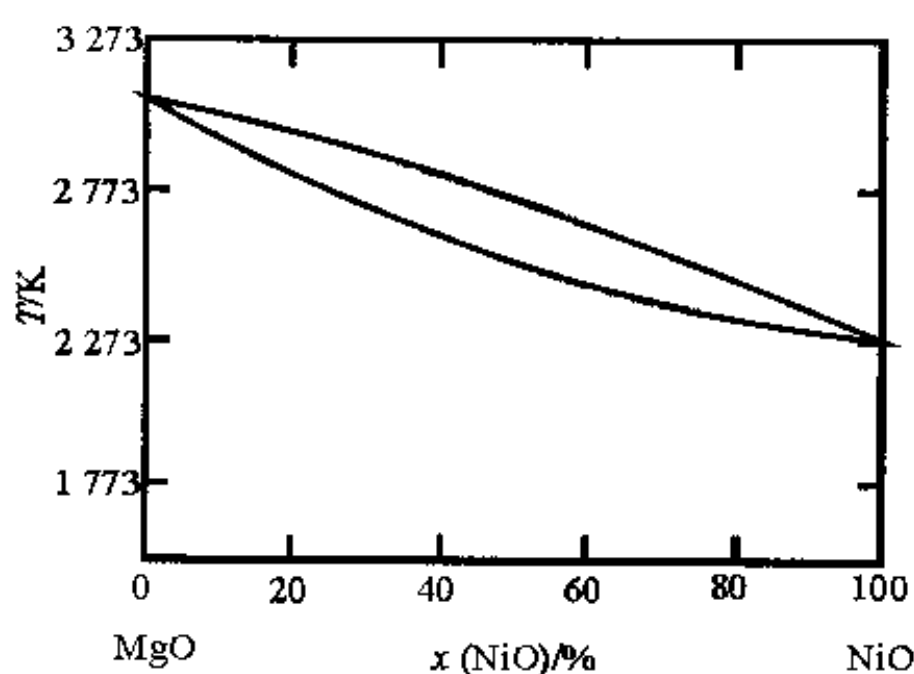


图 3-5 $\text{MgO}-\text{NiO}$ 系统相图^[3]

参见 Wartenberg H v, Prophet E. Z. anorg. u. allgem. Chem., 1932, 209: 379^[10]

生, 冷却速度必须很慢, 使得在每个温度下都几乎达到平衡, 但实际过程中一般做不到这一点。天然火成岩含的斜长石晶体, 常有富钙的中心和富钠的外层区^[4], 这很可能是由于天然熔体在冷却过程中, 由于温度降得较快, 系统未完全达到平衡, 以致造成了分级结晶。

对于理想的平衡结晶过程来说, 不会发生液相的过冷和过饱和现象, 当温度到达液相线时, 结晶过程立即开始。对于较快的冷却过程, 则可能造成液相的过冷, 并可能会有不同的产物。一个组成为 50% (摩尔分数) 钠长石和 50% (摩尔分数) 钙斜长石的液相, 如果迅速冷却至比其对应的固相线温度稍低一点的温度,

例如在 1 473 K 到 1 523 K 之间的某一温度, 并在此温度下保温一段时间, 组成相同的均相固溶体斜长石可能会析出^[4]。如果将此组成的液相快速冷却至室温, 则任何结晶过程都可能来不及发生而形成玻璃。玻璃的形成问题可详见本书第八章中的玻璃态转变热力学一节和第九章成核与成长以及第十章玻璃态。

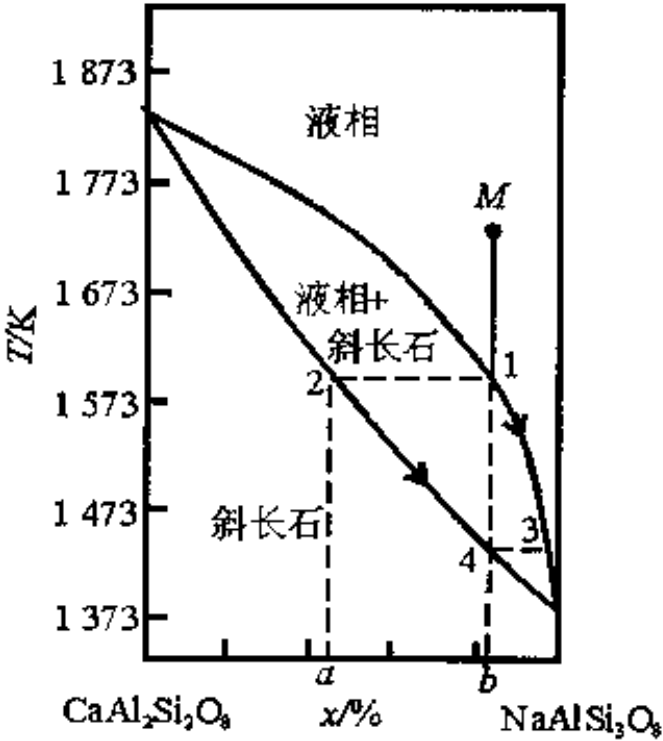


图 3-6 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 二元系统相图^[4]

3.1.6 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统及 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统和同成分熔点

一、 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统和固溶体分相

图 3-7(a) 和 (b) 给出形成固溶体的两种特殊情况。 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统的相图如图 3-7(a) 所示。 Cr_2O_3 的熔点由于 Al_2O_3 的加入而降低, Al_2O_3 的熔点则因为 Cr_2O_3 溶入晶格反而升高。由此看来, 通常所说的凝固点(熔点)下降原理, 并不完全适用于生成固溶体的所有情况。在固相线温度(最高约 2 320 K)以下至约 1 220 K 之间, 显示了生成连续固溶体。红宝石是一种富 Al_2O_3 的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体。在制备红宝石固溶体的过程中, 由于温度的波动, 会造成固溶体不同部分的组成差异。为此, 可在低于固相线温度 50~100 K 下长时间保温, 使 Cr^{3+} 通过扩散均匀地分布到 Al_2O_3 主晶体中。

由相图可见, 在温

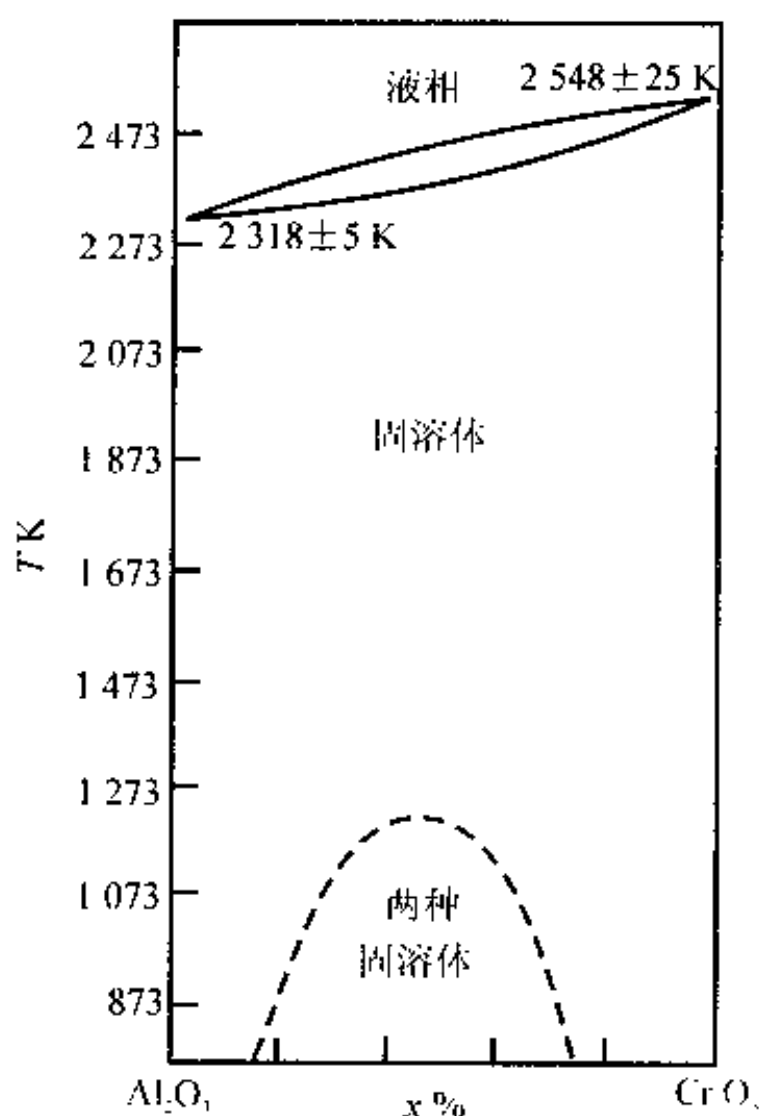


图 3-7(a) $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统相图^[4]

引自 Bunting E N. Bur. Standards J. Research, 1931, 6(6): 948 及 Roy D M, Barks R E. Nature Phys. Sci., 1972, 235: 118~119^[10]

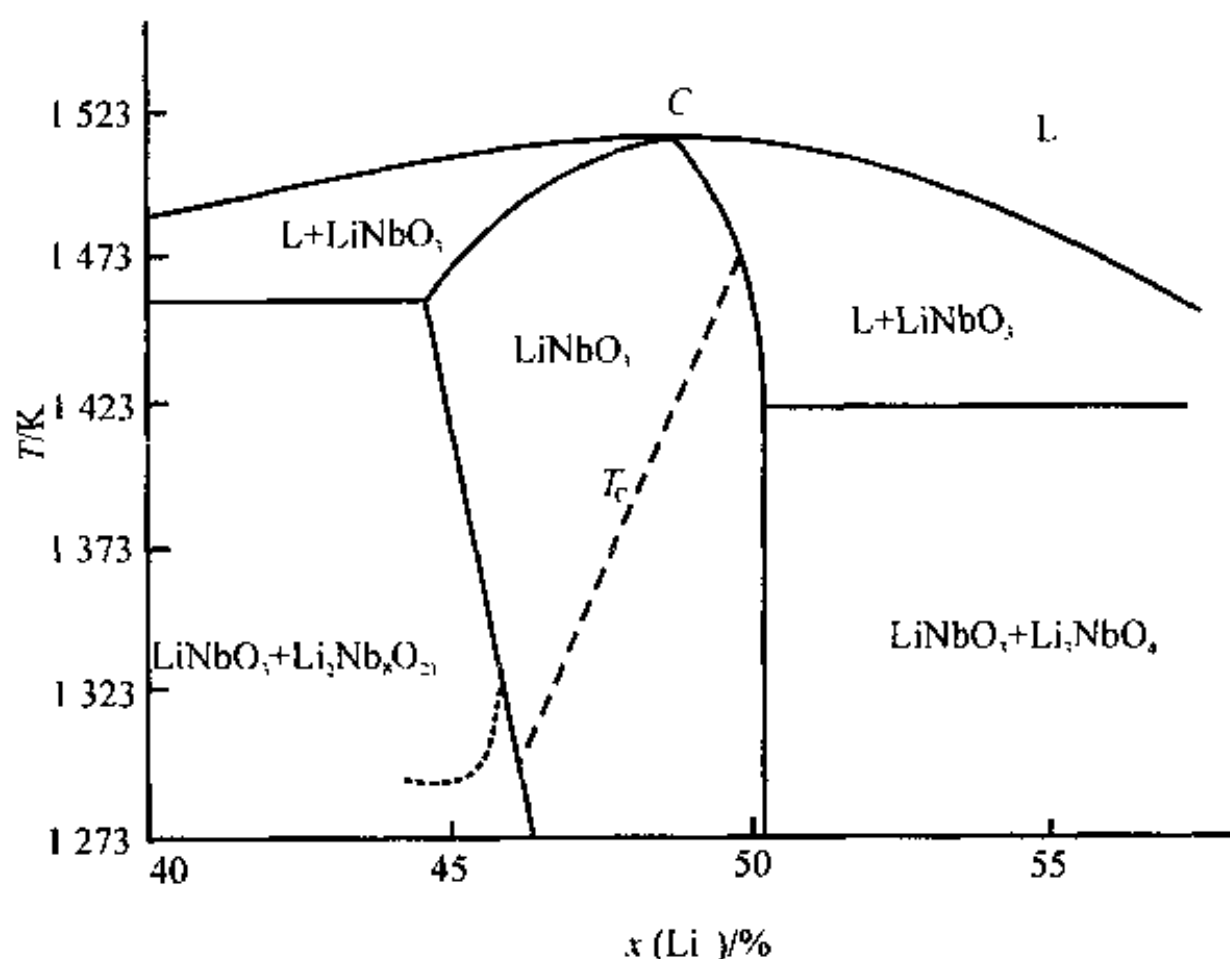


图 3-7(b) LiNbO_3 组成附近的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元系统部分相图^[15,24]

度低于 1 220 K 时, 出现了一个两种固溶体不互溶的介稳圆拱区。在固体状态下, 固溶体分成富铝和富铬两相。例如在 1 073 ~ 1 173 K 温度范围内, 此单相固溶体分解为两相的过程进行得十分缓慢, 但可用水热法或高压处理来加速这一过程^[4]。在通常条件下便很容易把 1 573 K 时制得的连续固溶体保持至室温。相图内出现这种介稳不相溶混区, 与无机非金属体系固溶体对 Vegard 定律的正偏离有关^[4], 具体可见本书 § 5.7 固溶体和非化学计量化合物的研究方法。

二、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系统和同成分熔点

图 3-7(b) 是 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 二元系统的部分相图。相图中铌酸锂以固溶体的形式存在。由于固溶度有一个范围, 所以, 此固溶体的组成不是条竖线, 而是一个范围(详见第五章关于固溶体的论述); 又由于固溶度与温度有关, 因此相图中固溶体组成线是倾斜的。该相图(温度-组成图)中有一个同成分熔点 $C^{[5,12]}$ 。用拉曼(Raman)光谱测得该点含 Li_2O 48.6% (摩尔分数)^[5,15]。有人仍把这类相图归到“形成同成分熔融化合物的系统”^[15]。整张相图可看成是此化合物分别与相关的两组元形成的两个独立相图。由相图可知, 如配料组成点偏离 C , 则由于固溶体的形成, 组成会随着温度的变化而连续地改变。这样, 在铌酸锂晶体的生长过程中, 温度的波动会引起晶体(固溶体)组成不均匀, 以致会在晶体内部出现无规则的生长条纹。如采用同成分熔点配料生长的晶体, 其光学均匀性比用化学计量配料所生长的晶体光学均匀性提高了 2 个数量级^[5] [化学计量的 LiNbO_3 中含 50% (摩尔分数) Li_2O]。实际上, 铌酸锂晶体的光学性能就是随着同成分熔点的准确测定而不断提高。 LiNbO_3 晶体生长时, 由于其熔点高及纯度要求高, 必须采用铂金坩埚, 但可在空气中使用^[24]。铂金坩埚常含金属铈以提高其高温强度, 但须注意铈在 LiNbO_3 中有一定的溶解度^[24]。

3.1.7 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统和 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2(\text{A}_3\text{S}_2)$ 的性质

一、相图简介和 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2(\text{A}_3\text{S}_2)$ 的性质

自 1909 年公布第一张 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 二元系统相图以来, 到目前为止, 历时 90 多年, 已经发表了十多张该系统相图, 但还没有统一的认识, 在许多方面仍存在着分歧^[7]。

图 3-8 是 Davis 和 Pask 1972 年修改后的 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相

图^[7,16]。作者提出的液相线如图中虚线所示。图中下方的虚线是因为发生了斯宾那多分解。此相图表明, SiO_2 和 Al_2O_3 形成了一个一致熔融的化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (简称为 A_3S_2 , 莫来石), 其组成是 72% (质量分数) 的 Al_2O_3 和 28% (质量分数) 的 SiO_2 。通常 A_3S_2 晶格中溶有少量的 Al_2O_3 , 形成了 A_3S_2 固溶体(莫来石 ss, 此处 ss 是英文 solid solution 的缩写)。溶入的 Al_2O_3 有一定的限度, 在图中相当于 63% (摩尔分数) 的位置上。

Aksay 和 Pask 先后于 1974 年和 1975 年在 Science 上发表了两张 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图。图 3-9 与此两图有关, 但直接转引自 Kingery 的《陶瓷导论》第 2 版^[3]。图中的虚线表明了相边界的介稳延伸, 它说明了实验技术的困难和时间的消耗,

以及研究人员的不同观点^[3]。有的学者认为, 图 3-9 说明, 在熔体缓慢冷却的条件下, 接近平衡状态下获得的莫来石是不一致熔融化合物, 其转熔点为 $(2101 \pm 10) \text{ K}$; 而图 3-8 显示, 当快速冷却时, 偏离平衡条件下得到的莫来石表现出一致熔融的特性^[7]。

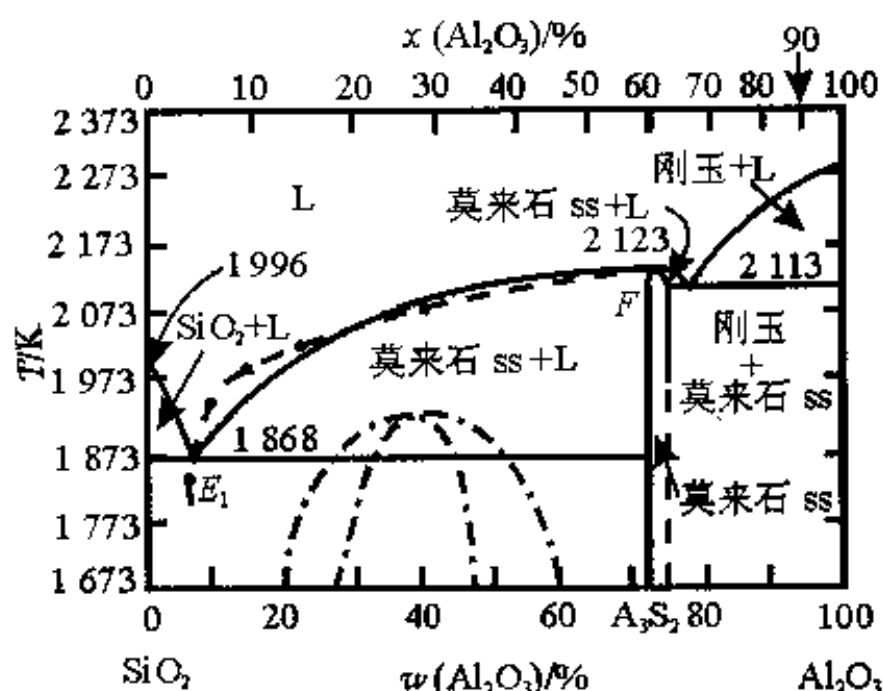


图 3-8 Davis 和 Pask 1972 年修改后的 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系统相图^[7,16]

引自 Davis R F, Pask J A. J. Amer. Ceram. Soc., 1972, 55(10): 525

按照这种观点, 图 3-9 似应更接近真正热力学平衡相图; 但也有研究人员报道过, 用火焰熔融法在 Al_2SiO_5 组成处可直接获得该晶体, 国内、外也有不少学者认为, Al_2SiO_5 是一致熔融的化合物^[11]。

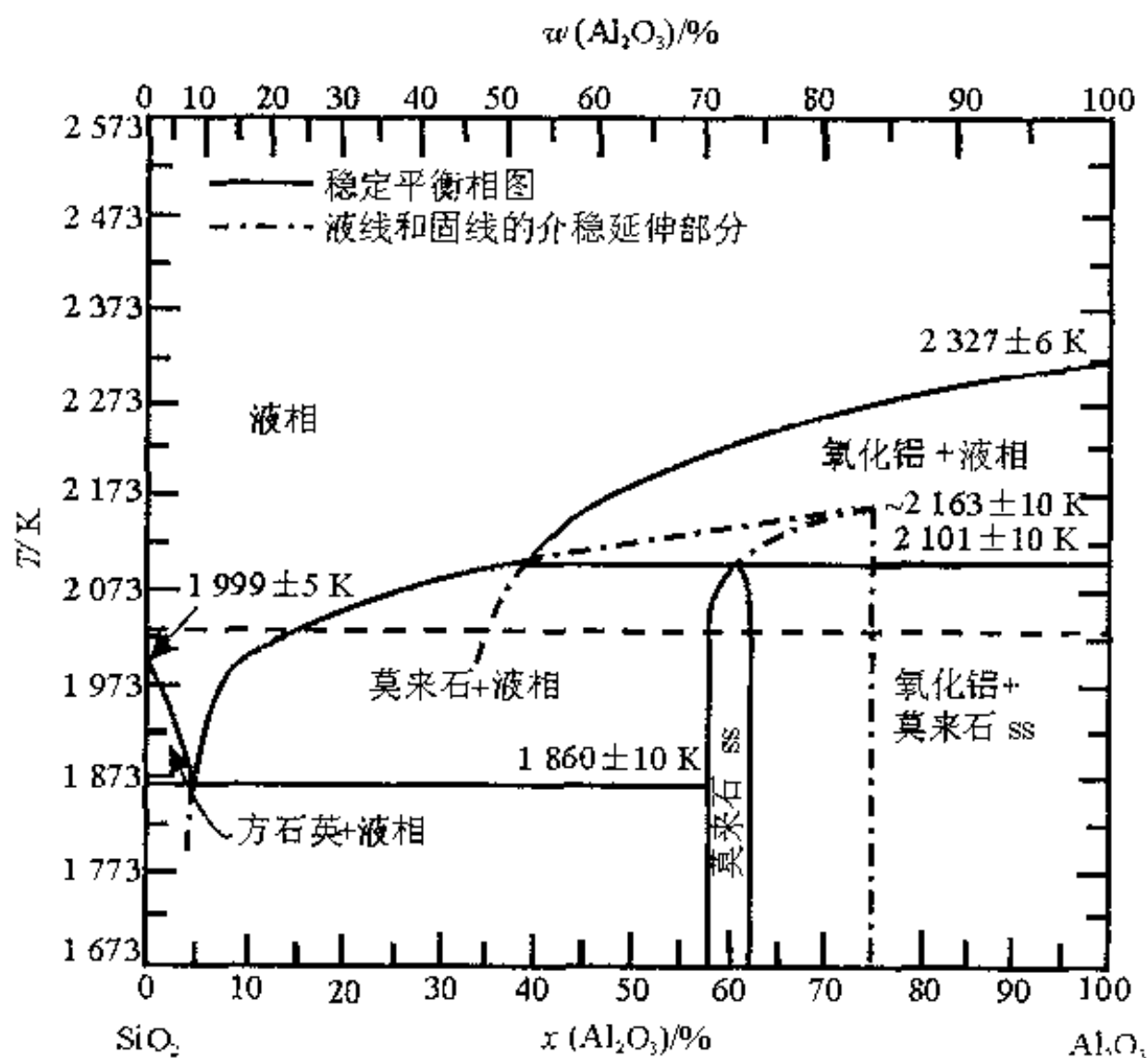


图 3-9 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系统相图(本书作者对此图作了编辑)^[3]

参见 Aksay I A, Pask J A. Science, 1974, 183: 69

二、相图在耐火材料工业中的应用

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图对陶瓷和耐火材料有很重要的实用价值,下面着重介绍它在耐火材料方面的应用。图 3-8 中 SiO_2 的液相线很陡。在 SiO_2 中加入少量的 Al_2O_3 后, SiO_2 的熔化温度会急剧下降。据有关资料^[11]介绍,图 3-8 中低共熔点 E_1 仅含 Al_2O_3 5.5%(质量分数)。如果在 SiO_2 中加入 1%(质量分数)的 Al_2O_3 , 由于相图中液相臂相对于固相臂的比值很大,在低共熔温度 1 868 K 时,由杠杆规则可算出,会产生 18.2%(质量分数)的液相,这将导致硅砖的耐火度大大下降。所以在制作硅砖时,要严防原料中混入 Al_2O_3 。

图 3-8 中莫来石的液相线 $E_1 F$ 左边的一段比较陡,而右边的部分较平坦,这说明当温度变化时,液相量变化有两种情况。设一粘土砖含有 33%(摩尔分数)的 Al_2O_3 和 67%(摩尔分数)的 SiO_2 ,从图 3-8 按杠杆规则计算可得知,当温度从 1 868 K 上升到 1 973 K 时,液相量增加并不多;在温度升到 1 973 K 以后,由于液相线很平坦,温度升高使液相量迅速增多,导致粘土砖(主要矿物组成是石英和莫来石)很快软化而不能安全使用。所以粘土砖要严格控制使用的温度范围。

从图 3-8 还可看出,在生产粘土砖时,如增加原料中 Al_2O_3 的含量,会导致配料点向右移动,使得液相线温度提高,同时使粘土砖中具有较高熔点的莫来石含量增加,但这样做会提高制造成本。

3.1.8 $\text{MgO} - \text{CaO}$ 系统和共晶转变点

图 3-10 为生成有限固溶体的 $\text{MgO} - \text{CaO}$ 系统相图。各相区的平衡相如图所注,其中 MgO ss 表示 CaO 为溶质 MgO 为溶剂

的固溶体, 以此可类推 CaO ss 的含义。在温度为 $2\,273\text{ K}$ 时, 约有 3% (质量分数) 的 CaO 溶入 MgO 中, 超过这一限度, 便会出现第二相 CaO ss 。图中出现了一个共晶转变点^[12] (或称为低共熔点^[1,2]) e , 该点的组成含 67% (质量分数) CaO , 温度为 $2\,643\text{ K}$ 。从相图可看出, 在低于 T_e 的范围, 随着温度的提高, 溶质的溶解度升高; 在高于

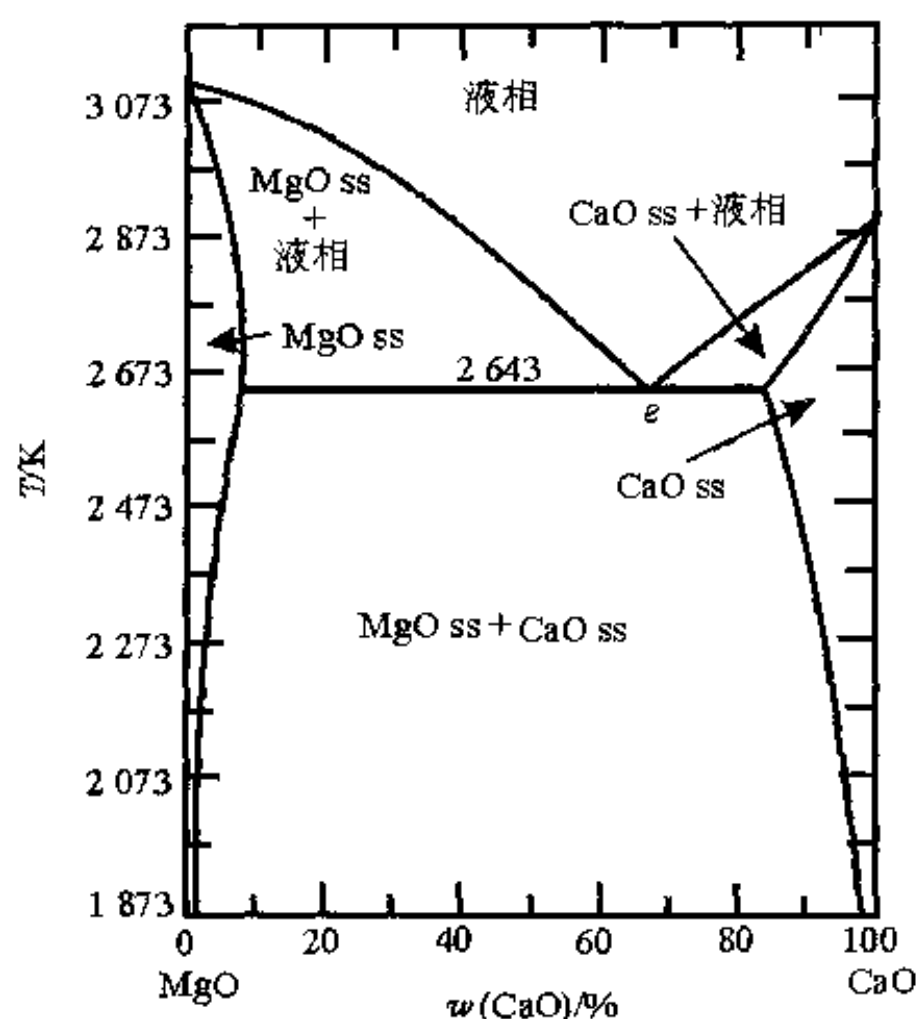


图 3-10 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 系统相图^[3]

参见 Doman R C, Barr J B, McNally R N, Alper A M. J. Amer. Ceram. Soc., 1963, 46(7): 314^[10]

T_e 的温度条件下, 溶质溶解度的变化出现了相反的结果; 在 T_e 温度时, 溶解度取得了最大值。共晶转变点周围界线的温度走向与简单的低共熔点相同。共晶转变点和一般的低共熔点不同之处在于, 在共晶转变点的两边, 与液相平衡的固相不是纯物质, 而是它们的固溶体。一般来说, 这种生成有限固溶体的相图远比生成连续固溶体的相图普遍^[4]。

用沥青粘结的 $\text{MgO}-\text{CaO}$ 系统耐火材料, 由于在高温时的固

溶性而形成了较强的结合,已被广泛地用于炼钢用的碱性氧气顶吹转炉中^[3]。一般镁砖含 MgO 在 80% (质量分数) 以上,白云石含 MgO 约为 35% (质量分数)^[7],因此,镁砖耐火度比白云石高。如果镁砖的原料配比选择控制不当, MgO 含量过低,会造成制品耐火度的下降,影响使用。

3.1.9 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系统及其在耐火材料工业中的应用

一、相图简介

图 3-11(a)和(b)为该系统的相图。图中有两个化合物:原顽火辉石 (β -) MgSiO_3 (MS) 是不一致熔融化合物,镁橄榄石 Mg_2SiO_4 (M_2S) 是一致熔融化合物。 M_2S 的一致熔融性质在 Kingery 书^[3]中的相图里比在其他文献中被表示得更明显。读者还可从表 3-2 中无变量点的性质来了解 M_2S 的性质。相图的左侧有 $\text{MgO}-\text{M}_2\text{S}$ 分二元系统,它属于生成有限固溶体的类型,类似于图 3-10, Mg_2SiO_4 的固溶体问题可由图 3-11(b) 看出。在图 3-11(a) 的右侧,出现了一个由液相部分互溶引起的二液分层区^[1,2]。

二、相图在耐火材料方面的应用

由相图可知,若固体材料组成处于 M_2S 右方(至转熔点 D 点前),加热时最高在 1 830 K 便会出现液相,所以,应使镁硅质耐火材料配方中的 MgO 含量比 M_2S 中的高一些^[7],否则耐火度会急剧下降。

此外,应注意到相图靠 SiO_2 一侧出现一个液相分层区,由此可推知炼钢炉等工业窑炉中硅砖和镁砖不能混用的原因;在平炉

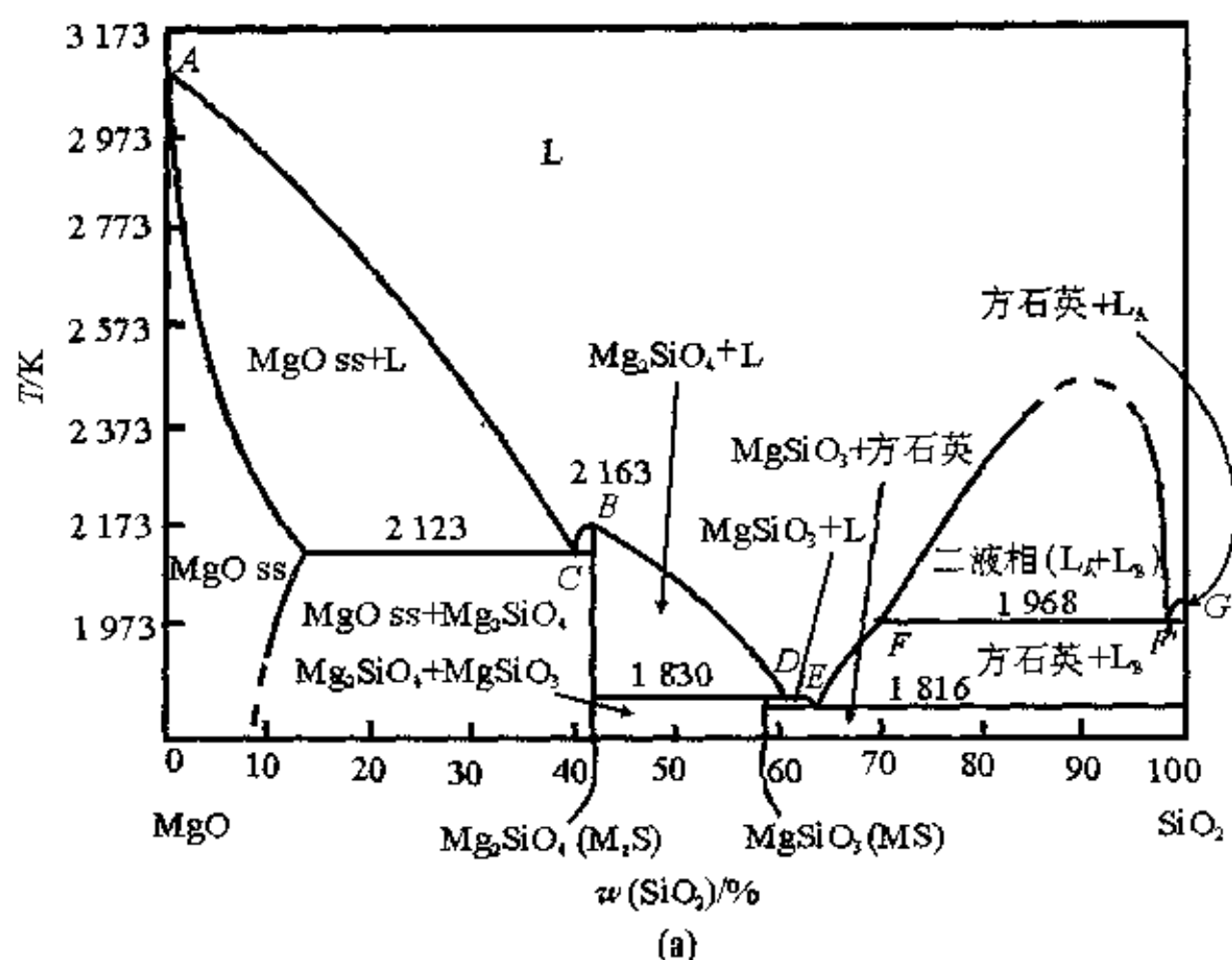


图 3-11(a) MgO-SiO₂ 系统相图(本书作者对此图作了编辑)^[3, 7, 10]

表 3-2 MgO-SiO₂ 系统中各无变量点性质^[7]

图中 点号	相 平 衡	平衡性质	温度/K	组成(质量分数 $w/\%$)	
				MgO	SiO ₂
A	$L \rightleftharpoons \text{MgO}$	熔点	3 073	100	0
B	$L \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S}$	熔点	2 163	57.2	42.8
C	$L \rightleftharpoons \text{MgO ss} + \text{M}_2\text{S}$	低共熔点	2 123	~57.7	~42.3
D	$L + \text{M}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{MS}$	转熔点	1 830	~38.5	~61.5
E	$L \rightleftharpoons \text{MS} + \alpha\text{-方石英}$	低共熔点	1 816	~35.5	~64.5
F	$L_F \rightleftharpoons L_F' + \alpha\text{-方石英}$	二液分层	1 968	30	70
F'	$L_F' \rightleftharpoons L_F + \alpha\text{-方石英}$	二液分层	1 968	0.8	99.2
G	$L \rightleftharpoons \alpha\text{-方石英}$	熔点	1 996	0	100

的冶炼温度附近, 硅砖中的 SiO_2 会和镁砖中的 MgO 发生反应[溶解的质量分数 $w(\text{MgO})$ 不大于 30%], 生成大量的液相, 虽然由于存在着二液分层区不会引起熔化温度的急剧下降(FF' 的平衡温度为 1 968 K), 但对硅砖的机械性能却有很大的影响^[11]。

3.1.10 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 系统相图富锆部分和 ZrO_2 晶型转变的控制

$\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 系统相图富锆部分如图 3-12 所示。在该系统中可观察到与四方晶系、立方晶系和单斜晶系二氧化锆有关的 3 种不同有限固溶体^[3]。Kingery 指出, 纯 ZrO_2 在 1 273 K 附近, 会出现了四方到单斜的相变[参见 § 2.5 中 (2-5) 式]^[3]。图 3-12 还显示出, 在 CaO (或 ZrCaO_3) 存在时, 此相变温度比 1 273 K 低一些。该系统虽然仅形成有限的固溶体, 但固溶区域相当大。其原因

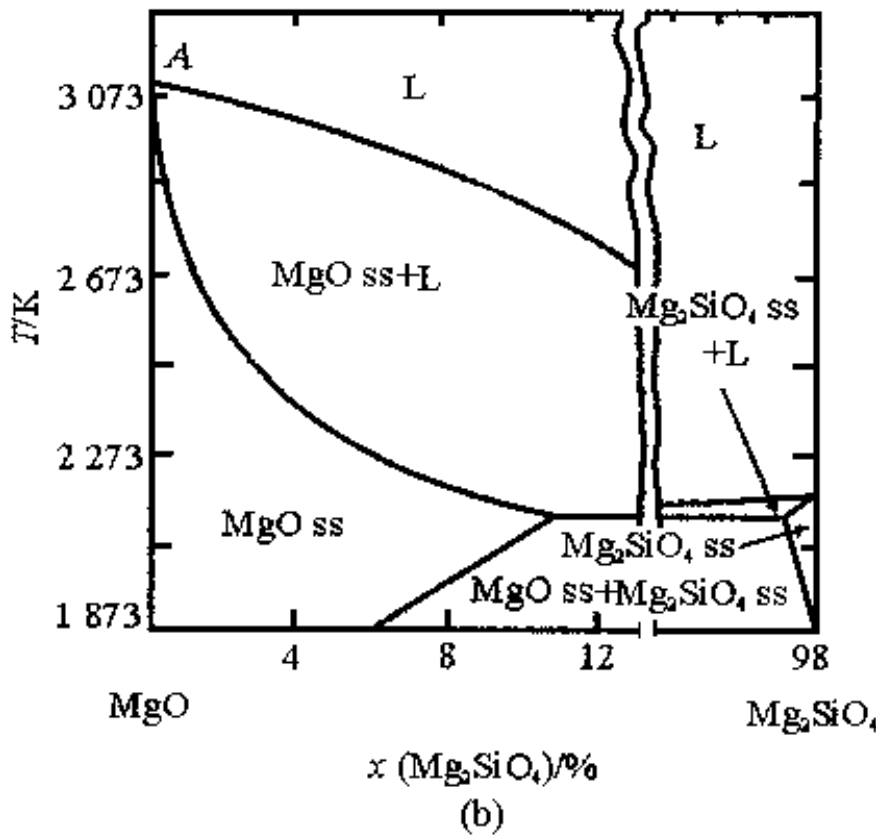


图 3-11(b) $\text{MgO}-\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 固溶体区放大图^[7,17]

因可从 ZrO_2 和 CaO 两组元的结构之间有一定的联系来讨论, 详见下文 5.2.6 小节。图 3-12 还表明, 在 CaO 含量超过约 16% (摩尔分数) 后, 二氧化锆固溶体就不再出现晶型转变。这个现象可与

§ 2.5节中所述的掺入CaO可抑制ZrO₂晶型转变的现象相联系。

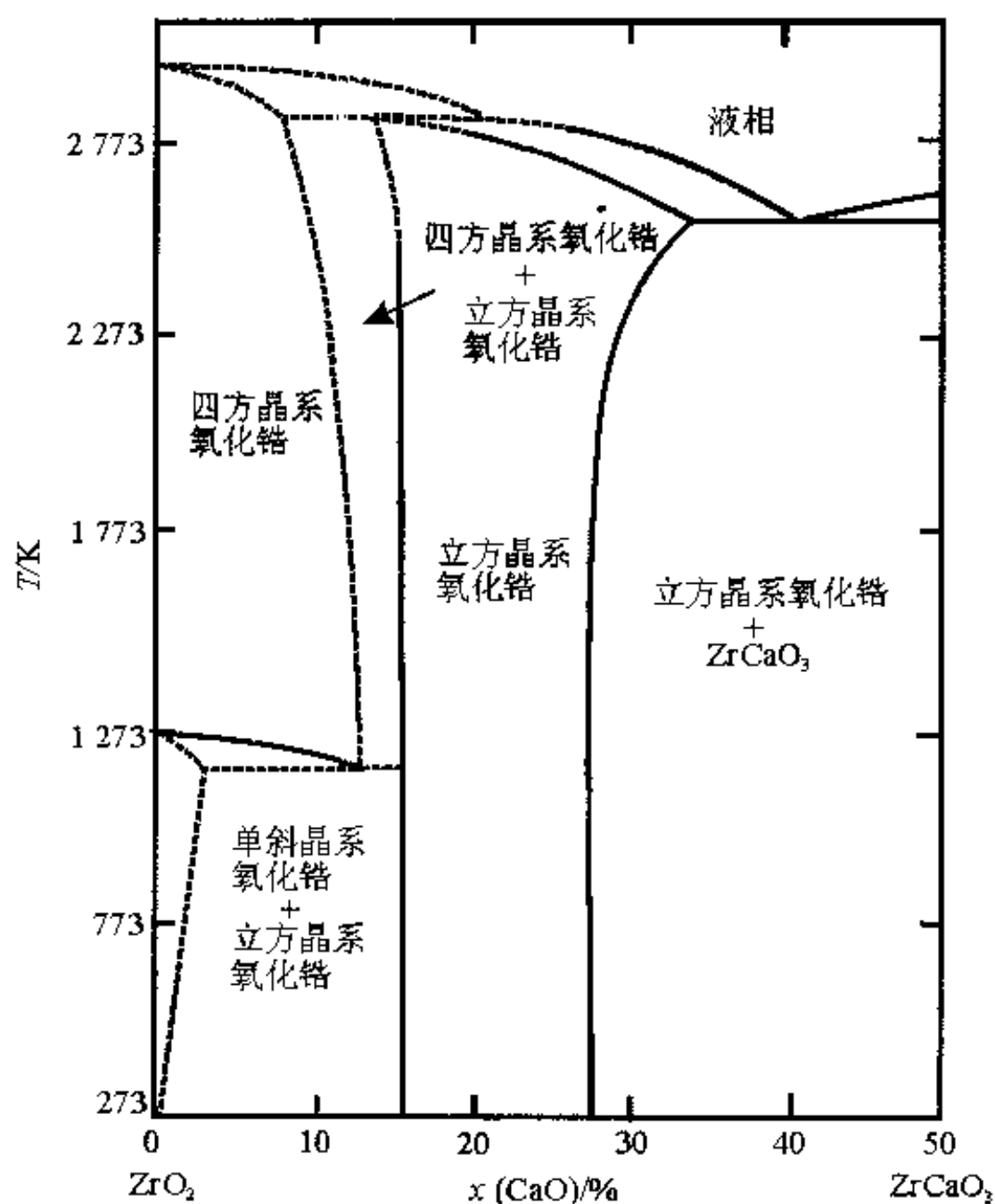


图 3-12 CaO-ZrO₂ 系统相图富锆部分^[3,10]

引自 Duwez P, Odell F, Brown Jr. F H. J. Amer. Ceram. Soc., 1952, 35(5): 109

§ 3.2 三元系统相图

3.2.1 基本原理和基本类型

对于三元系统, (3-1)式所表达的凝聚系统相律可写成为 $f=4-\Phi$ 。系统中平衡的相最多为 4 个, 最大自由度 $f=3$, 即系统的状态可由 3 个独立变量所决定, 它们为温度和任意 2 个浓度项。

三元系统相图的其他基本原理, 例如组成表示法、杠杆规则和结晶过程液相组成点运动的背向性法则等, 在《物理化学》教科书^[1,2]中已有许多论述, 本节将进一步补充其他一些基本原理。《物理化学》教科书一般只讨论具有一个三元低共熔点的最简单三元系统^[1], 本节将介绍其他常见的三元系统基本类型。

一、重心规则; 重心位置、交叉位置和共轭位置

图 3-13 的 3 个 A-B-C 三元系统中, 3 个混合物分别为 M、N 和 Q(此符号既代表量又表示组成), 将它们合在一起可构成一个新的混合物。如果新混合物的组成点落在 $\triangle MNQ$ 内部, 如图(a)所示, 根据杠杆规则很容易得出: $M+N=t$ 和 $t+Q=E$, 所以, $Q+M+N=E$, 并且 E 点是三角形 MNQ 的几何重心。E 点与相应 $\triangle MNQ$ 的位置和量的关系称为重心规则^[1]。重心规则还可推广到图 3-13(b)和(c)的两种情况。如果新混合物的组成点落在 $\triangle MNQ$ 外, 会处在此三角形的交叉位置或共轭位置。在图 3-13(b)的交叉位置时, 根据三元杠杆规则可知: $M+N=t$ 和 $t=P+Q$, 所以 $P=M+N-Q$ 。此式的含义是, 需要从 M 和 N 两者的混合物中取出 Q 后, 才能获得混合物 P。反之, 要使 P 分解出 M 和 N, 则必须加入 Q。同理可知, 对于共轭位置[图(c)], 有 $R=M-(N+Q)$ 。

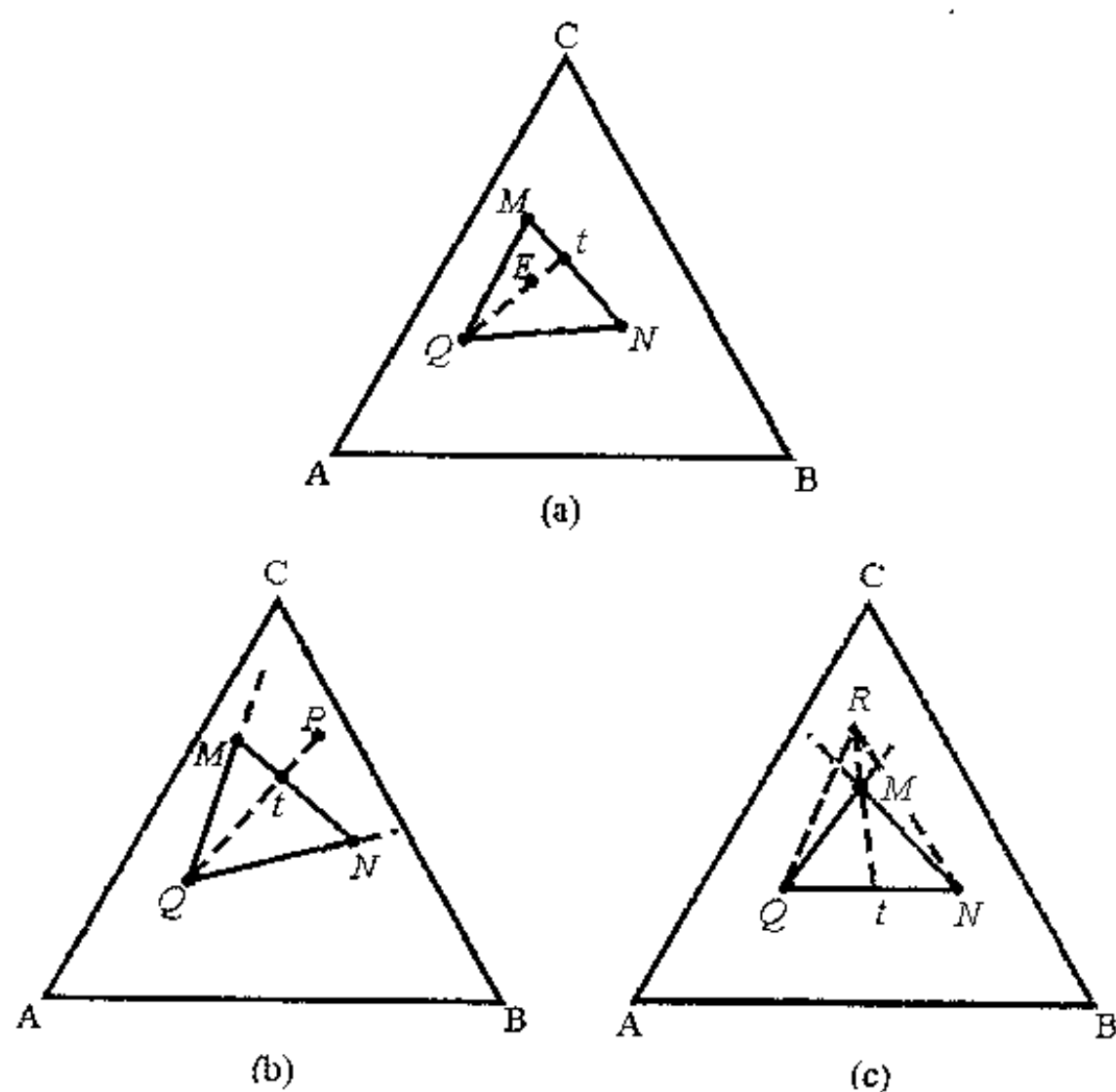


图 3-13 三元系统的重心规则

(a)重心位置;(b)交叉位置;(c)共轭位置

二、具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

(一) 相图的构成

这类相图如图3-14所示,该图为立体图在平面上的投影。三元系统相图立体图上的温度坐标和空间界线等在平面图上的表示方法,除参阅《物理化学》教科书^[1,2]外,还可参看下文的图3-24和图3-26等。显然,三元系统平面相图中的任意一点,既代表组成,又表示温度。在图3-14的A-B-C三元系统相图中,A和B

生成了一个一致熔融的二元化合物 $S(A_M B_N)$ 。相图下方以虚线表示的是与 $A-B$ 对应的具有一个一致熔融二元化合物的二元系统相图。组成点 S 对应于该二元化合物的液相线温度最高点 S' ， e_1 和 e_2 分别对应于两个分二元系统的二元低共熔点。由投影关系可判知 AB 边上的温度下降方向，如图中箭头所示。

(二) 联(结)线规则

一致熔融化合物 S 有自己的初晶区(或称为初级相区^[4])

⑤, 组成点 S 落在其初晶区⑤内(或边上)。若熔体组成点落在某初晶区(例如⑤)内, 冷却

碰到⑤相应的空间曲面时, 最初析出的晶相为 S , 此时液相和 S 固相两相平衡, $f=2$ 。CS 线称为联(结)线, 它是两个晶相组成点之间的连线。若与最简单的二元(如 $A-C$)系统相比较, 则不难看出, CS 连线实质上是一个以 C 和 S 为组元构成的二元系统。连线 CS 同分隔相应初晶区③和⑤的界线 $E_1 E_2$ 相交于 m 点。类比于 e_3 和 e_4 点可知, m 点为 $C-S$ 系统的低共熔点, 并且是 $E_1 E_2$ 界线上的温度最高点。进一步分析其他二元相图可以归纳出这样的结论: 连线与相应相区界线交点是连线上的温度最低点, 又是该界线上的温度最高点。这样的交点如同位于马鞍的中心位置, 所以又称为鞍心点、鞍形点或范雷恩点(Van Rign Ven point)。

图 3-15 表示三元系统中常见的连线 CS 与相应界线 1—2 相

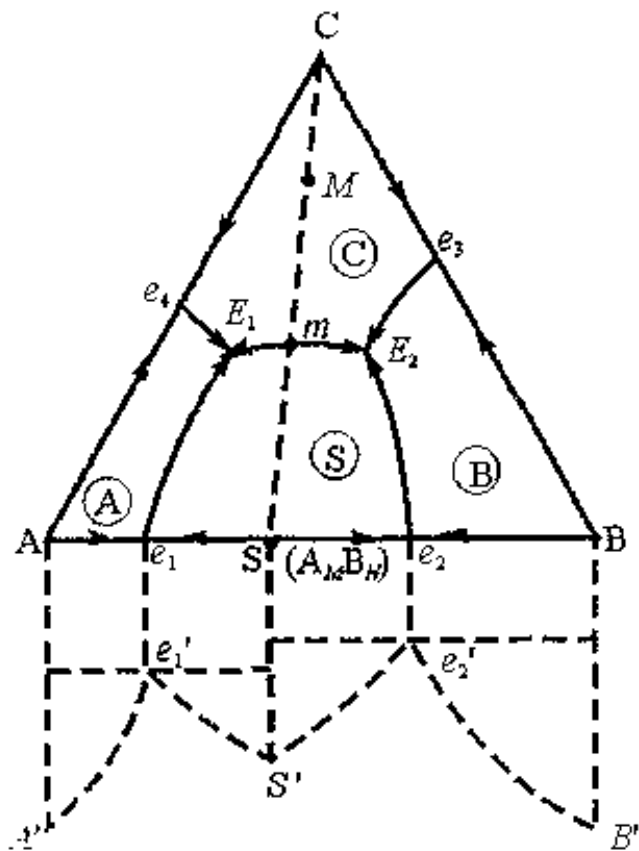


图 3-14 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

交的 3 种情况。由此可得出判断界线上温度变化方向的规则：在三元系统里，由两个晶相的初晶区相交而成的界线（或其延长线），如

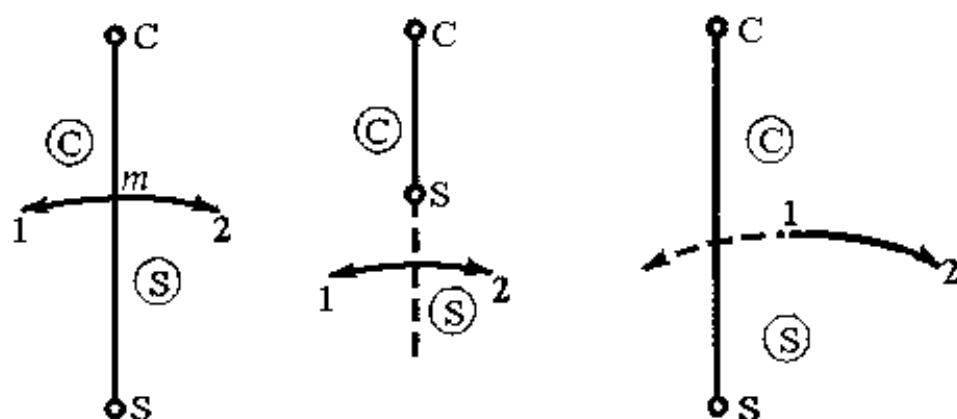


图 3-15 三元系统中常见的联线与相应界线几何关系的 3 种情况

果和这两个晶相组成点的联线（或其延长线）相交，则界线上的温度随着离开上述交点而下降。这个规则称为联（结）线规则、最高温度规则或 Alkemade 原理^[7,18]，对应的联线也可以称为 Alkemade 联线。显然，这个交点（或延长线的交点）也是联线上的温度最低点（或说联线上的温度朝着该点的方向下降）。必须指出，在应用联（结）线规则时，该联线应与所考虑的相区界线有对应关系。很容易看出，联线规则还可推广到三角形边上的任一个二元系统中。

（三）划分副三角形和三角形规则

由于 CS 线，可把 $\triangle ABC$ 划分成两个副三角形 ACS 和 BCS，每个副三角形分别对应一个三元低共熔点 E_1 或 E_2 。显然，在图 3-14 的情况下，每个副三角形均是一个分三元系统，分析它的方法和分析具有一个三元低共熔点的最简单三元系统完全一样。进一步分析其他二元相图很容易归纳出结晶产物和结晶结束点规则（又称三角形规则）：原始熔体组成点所在的副三角形的 3 个顶点所表示的物质即为其结晶产物，与这 3 个晶相对应的初晶区所包围的三元无变量点是其结晶结束点。

在复杂的相图中,划分副三角形有时似乎会出现多种选择。这时要注意对应关系,即副三角形 3 个顶点所代表的化合物(组元)应与某个三元无变量点周围的 3 个初晶区相关。正确划分副三角形的可能性只有 1 种。一般来说,副三角形的个数应与无变量点的数目相同。副三角形不仅可以判断结晶产物及结晶结束点,还可以判断对应的无变量点性质。本例的三元低共熔点处于相应的副三角形重心位置。无变量点也可能处在它对应的副三角形之外,这种情况出现于含有不一致熔融化合物的三元系统中。

三、具有一个不一致熔融的二元化合物的三元系统相图

(一) 相图的基本特征

这类相图如图 3-16 所示。下方虚线所表示的,是具有一个不一致熔融二元化合物 $S(A_M B_N)$ 的 $A-B$ 二元系统相图。与具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图(图 3-14)不同,在图 3-16 中,不一致熔融二元化合物 S 的组成点落在它自己的初晶区⑤之外;联线 CS 不再与对应的相区界线(在图 3-16 中为 EP 线)直接相交,而是与 $e_3 P$ 界线相交,所以此交点不是鞍形点, CS 联线也不代表真正的二元系统。 E 点处于相应三角形 ASC 的重心位置,它是低共熔点。 P 点处在相应三角形 BCS 的交叉位置,是单转熔点。相区界线 pP 与图中 4 条共熔线的性质不同,它是一条转熔线,以双箭头表示其上温度下降的方向,而共熔线则以单箭头表示^[18,19]。转熔线和单转熔点问题下文会逐个分析。

(二) 切线规则和转熔线 pP

切线规则可用于判断如 pP 线的相区界线性质,这个规则可表述如下:从界线上任意一点作该界线的切线与对应的联线(或其延长线)相交,若交点在相应的两个晶相组成点联线之间,则冷却时在切点处进行的是低共熔过程;若交点在联线之外,则在切点处

切线规则还可以用来确定结晶时的固相瞬时组成。如图3-17, 设某液相的组成 M 处在共熔界线 $E_1 E_2$ 上。经历一段结晶过程后, 液相组成点由 M 变化到 N 。连接 NM 并延长和 AB 线交于 P 。 P 点就是经历了一段结晶过程后的总固相组成点, 又称为平均固相组成点。此点代表了这一过程所析出固相的平均组成, 这很容易从杠杆规则来理解。由于涉及结晶过程中量关系的杠杆规则的限制, 原始组成点 M 、总固相组成点 P 和液相组成点 N 这3点必须在同一条直线上, 本书称之为“三点一线”。落在 AB 联线内。由此可知, 点上。

• 74 •

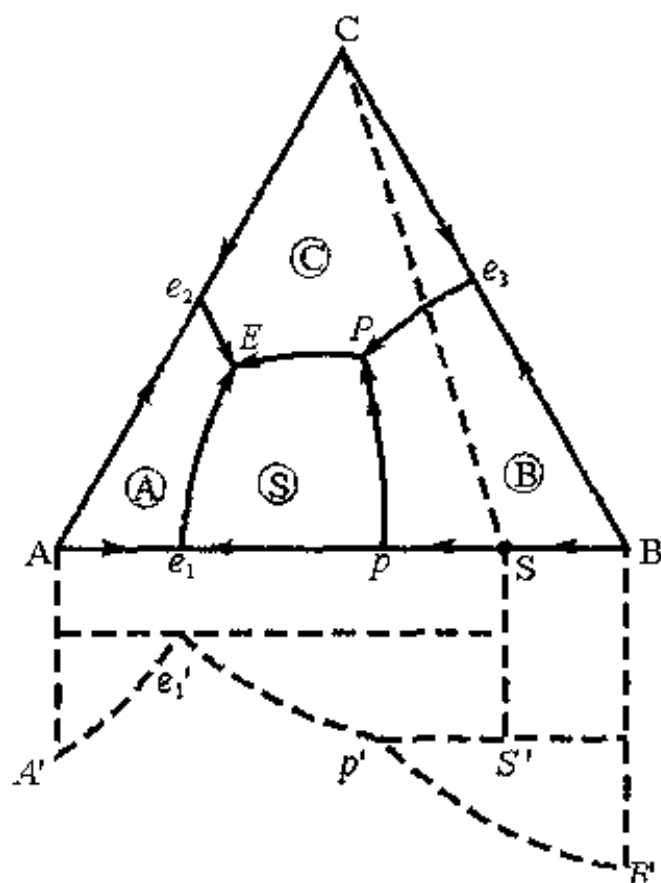


图 3-16 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

知, Q 点是组成为 N 的液相结晶时的固相瞬时组成点。读者如倒过来理解可能会更直观些, 即设想使 N 点逐渐向 M 点靠近, 使 NMP 杠杆绕着 M 点转动, 割线 NM(P) 的极限位置就是过 M 点的切线 MP' (P' 点未画出), P' 点就是组成为 M 的液相结晶时的固相瞬时组成点。这种理解法很容易求出在界线上任一点的液相析出固相的瞬时组成。

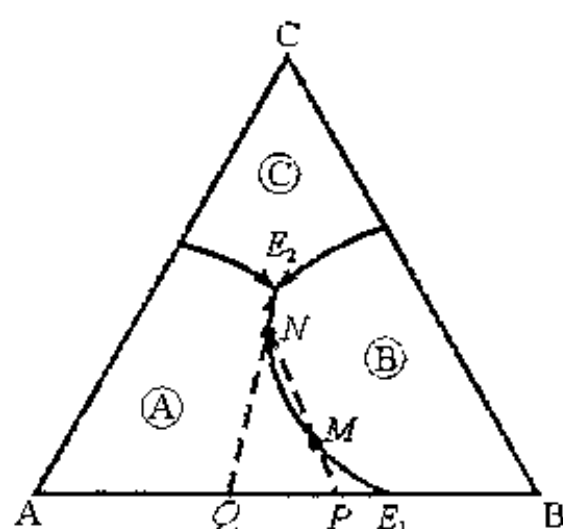


图 3-17 切线规则

必须指出, 当只析出 1 个晶相即固相是单一组元时, 并不存在瞬时组成和总固相组成的不同。但在一般情况下, 所析出的固相瞬时组成和总固相组成两者并不相同。瞬时组成并不考虑历史的情况, 总固相组成和由杠杆规则求得的量关系则包括了历史的过程。若液相在三元低共熔点处发生结晶, 会同时析出 3 种固相, 此时无变量点处的液相组成就是析出的固相瞬时组成^[7,11]。在本书和许多无机材料化学类文献中, 提到固相组成时, 如未特意说明, 便是默认为总固相组成。

(三) 单转熔点 P 和判断三元无变量点性质的方法

图 3-18 中的三元无变量点 P 处在其相应副三角形 BCS 的交叉位置。由杠杆规则可判知, 在 P 点发生的 4 相平衡过程只能是 $L_P + B \rightleftharpoons C + S$ 。冷却结晶时, 原先析出的 1 种晶相 B 被转熔(被熔化或回吸^[11])。因此, P 点被称为单转熔点, 但一般可和双转熔点一起统称为三元转熔点。在双转熔点发生的是双转熔过程, 2 种晶相被转熔, 析出第 3 种晶相。在单转熔点 P 和三元低共熔点 E 处, 3 条界线的温度指向并不相同: 3 条界线上的温度箭头都指向 E; 然而, 离开 P 点, 2 条界线温度上升, 1 条下降, 所以 P 点也

叫双升点。由下述组成为点 1 的熔体结晶过程可看出, 虽然转熔点 P 不在其对应的副三角形 BCS 内, 但若原始组成点落在 $\triangle BCS$ 内(包括在 CS 线上), 结晶必结束于该副三角形对应的三元无变量点 P , 此即本小节上文所述的结晶结束点规则或三角形规则。

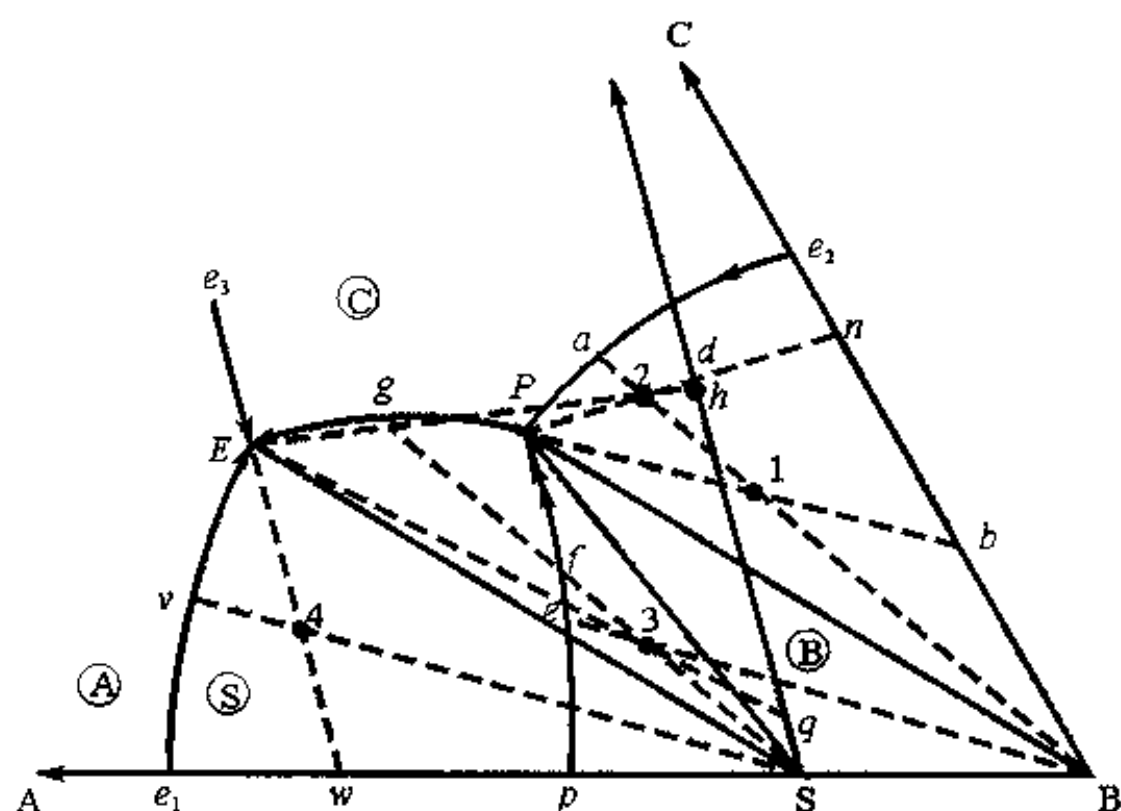
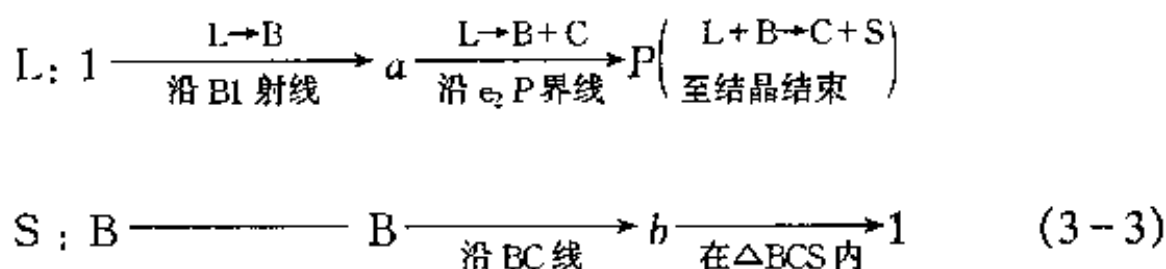


图 3-18 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图(局部)

对于各种三元无变量点的进一步分析可总结出判断它们性质的方法:处于相应副三角形之内(重心位置)的无变量点,是低共熔点;处于之外的,是转熔点,其中呈交叉位置的,是双升点或单转熔点;处于共轭位置的,则是双降点或双转熔点。此方法所涉及的双降点,详见下文图 3-22(b)中的 R 点。还有一种过渡点的情况,在其上虽也发生双转熔过程,但液相仅起介质的作用,所以它一定不是结晶结束点,也没有对应的副三角形,更不会处于相应三角形的共轭位置,此种双降形式过渡点详见下文图 3-19 中的 R 点,先把这两种情况归纳在此。

(四) 结晶过程

下面举例来说明此系统熔体的结晶过程。液相(L)和总固相(S)组成点的变化途径,已分别标在图3-18中。该图实际上是图3-16的局部放大图。组成为1的熔体的结晶过程可用下式表示

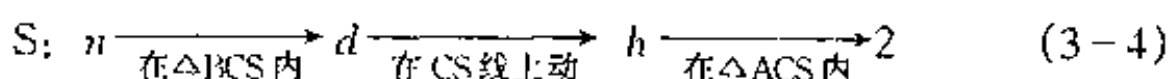
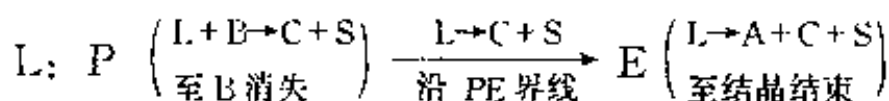
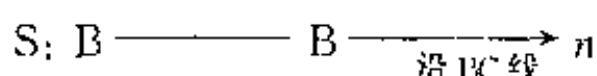
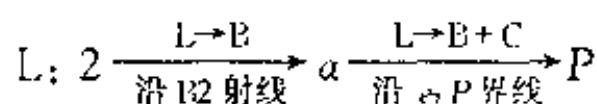


长(箭头)线的上方表示结晶过程。有的文献没有在长(箭头)线的上、下方再加注说明液相和总固相组成点的运动途径^[19],有的文献在长线的下方注明系统的自由度 f ^[19,20]。本书则改用在长(箭头)线的下方注明液相或总固相组成点的运动路线,读者可从液相组成点经过初晶区($f=2$),界线($f=1$)或无变量点($f=0$)的不同情况自行判断自由度。这样可增加信息量,又不会使上述表达式过于累赘。在上述表达式中,液相组成点所处的位置,应与总固相组成点所在的地方相对应,在排列时上下对齐。

上述过程还可用文字表达如下:组成为1的熔体到达结晶温度时,首先析出晶相B。随着结晶的进行,液相组成点沿着B1延长线背离B点而去^[2],此即所谓“背向性法则”。当液相组成点到达 $e_2 P$ 界线上的 a 点时,开始低共熔过程,晶相B和C同时析出。此时系统中相数 $\Phi=3$, $f=1$,温度可继续下降。液相组成点随后由 a 沿着 $e_2 P$ 界线逐渐向 P 点趋近,相应的总固相组成点从 B 点沿着 BC 线向 b 点移动。当系统的温度降到 T_P 、液相组成点刚到达 P 点时,总固相组成点到达 b 。注意此时 P 、1和 b 这3点在同一直线上,符合“三点一线”的原则。由于 P 是单转熔点,在其上发生的是单转熔过程 $L+B \rightarrow C+S$,平衡相数 $\Phi=4$, $f=0$,系

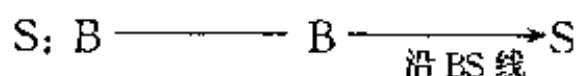
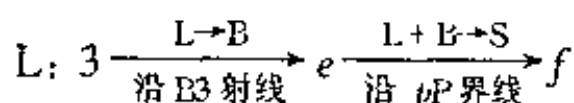
统的温度、液相的组成不再变化。随着转熔过程的进行,总固相组成点由 b 点进入 $\triangle BCS$ 中向 1 点移动。当总固相组成点到达 1 点时,系统中最后一滴液相消失,结晶结束,结晶产物为 B、C 和 S。

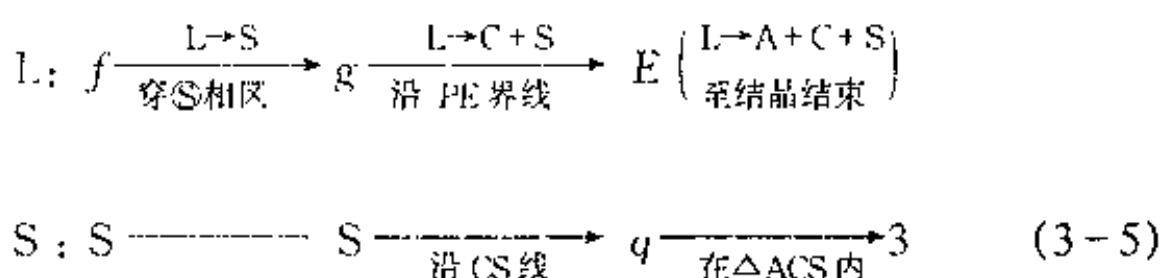
组成为 2 的熔体(简称熔体 2)的结晶过程如下



与熔体 1 不同,熔体 2 在 P 点发生转熔过程的结果是 B 先消失。 B 消失后,系统又获得 1 个自由度,温度继续从 $P \rightarrow E$ 下降,结晶结束在 E 点,产物为 A、C 和 S。

熔体 3 的结晶过程为





此熔体从 e 点沿 pP 界线到 f 的过程中, 发生了转熔。由三角形规则可推知, 其结果必然是 B 先消失。当液相组成点到达 f , 总固相组成点到达 S 时, 意味着 B 已耗尽, 系统恢复 $f=2$, 此时开始发生“穿相区”的过程。液相组成点于是离开 $f=1$ 的 pP 界线, 进入 $f=2$ 的相区⑤。由杠杆规则可推知, 原始组成点 3 、总固相组成点 S 和液相组成点 f 这 3 点必在同一直线上, 所以, 液相到达 f 点以后穿相区的路线, 必然在 $S3f$ 连接线的延长线上。可以分析出在图 3-18 中, 原始组成点在 $pPSp$ 区域内的任何熔体, 冷却结晶时都会出现穿相区的情况。液相从 g 沿着界线 PE 到 E 的过程中, 发生了 3 相平衡的共熔过程, 此时固相中因既含 S 又含 C , 所以总固相组成点必然落在 CS 线上。当液相组成点到达 E 点, 总固相组成点到达 q 点。 q 点是 CS 和 $E3$ 的延长线两条线的交点。在 E 点进行低共熔过程时, 固相因同时含 A 、 C 和 S , 总固相组成点必然会离开 CS 线进入 $\triangle ACS$ 中, 即由图中的 q 点向 3 点运动。

(五) 加热过程

三元固相混合物的加热过程, 实际上是三元系统熔体(液相)冷却结晶的逆过程, 两者的表达方式正好相反。例如组成为点 1 的三元固相混合物, 其加热过程可用下列式子表示



由于是加热过程,把反应式写在总固相组成点变化的过程式上更直观一些。此外,在加热过程的最后阶段,总固相组成点在 B 点停留了一段时间,用括号表示在 B 点发生的熔融过程。

用文字表达时,则应指出加热时首先发生固相反应(详见第十一章),然后第 1 滴液相在 T_P 温度下在 P 点出现。当总固相组成点到达 b 时,总固相中的 S 组元首先消失;刚到达 B 点时,固相 C 先消失。当液相组成点到达 1 点时,意味着最后 1 粒晶相 B 消失,此时相数 $\Phi=1$,系统获自由度 $f=3$,温度可继续上升。

四、具有一个高温分解低温稳定二元化合物的三元系统

图 3-19 中, A 和 B 两组元生成一个高温分解、低温稳定的二元化合物 S ($A_M B_N$)。图下方虚线表示 A-B 二元系统相图。把 S 加热到 T_R (低于 A、B 两组元低共熔点 e_3 的温度) 时,它就分解成两个纯组元 A 和 B。从图 3-19 下方的 A-B 二元系统相图可知,不可能从 A-B 二元熔体中直接得到化合物 S。但 A-B 二元系统由于第三组元 C 的加入,由液相线扩展而成的液相面温度向 C 方向倾斜下降,并降到化合物 S 的分解温度 T_R 以下,所以就有可能从三元液相中直接析出 S。于是在相图内部便出现了初晶区 ⑤,它不与三角形任一边相接触,且它的液相面温度在 T_R 之下;而化合物 S 的组成点落在三角形边上,不在其相应的相区 ⑤ 内。

该相图有 3 个三元无变量点 P、E 和 R,但只能划分出与 P (双升点) 和 E (低共熔点) 2 点对应的 2 个副三角形 ACS 和 BCS。与 R 点对应的 3 个晶相 A、B 和 S 的组成点同处在直线 ASB 上,不能形成一个相应的副三角形。根据三角形规则可判知,在此相图内的任一个三元配料,其结晶只能在 P 点或 E 点结束,而不能在 R 点结束。由此可推知,在无变量点 R 所进行的 4 相平衡过程中,液相仅起到介质的作用,而不发生量的变化,所以

R 是一种过渡点。从相图可知, 离开 R 点, 2 条界线 (RE 和 RP) 的温度下降, 1 条界线 (Re_3) 的温度上升, 所以 R 点具有双降点的形式, 一般称 R 点为双降形式的过渡点。冷却结晶时, 在 R 点发生的过程为



即冷却结晶时, 在 T_R 温度时, A 和 B 两固相在液相介质中化合生成固相 S。显然这也是一种双转熔过程^[7, 11, 20], 只是在这过程中, 液相仅起介质作用, 不存在着液相消失、结晶结束的情况。

图 3-19 标出了组成为 M 的熔体冷却结晶过程中, 液相和总固相组成点的变化路线。熔体 M 冷却到结晶温度时, 首先析出晶相 A。液相组成点到达 e_3 R 界线上时, A 和 B 两晶相同时析出。当液相组成点刚到达 R 点时, 总固相组成点落在 RM 与 AB 联线的交点 D 上, 此时开始发生上述的双转熔过程。由式 (3-7) 可知, 这一过程不管进行到什么程度, 总固相组成点总是停在 D 不动。在温度刚到达 T_R 和刚离开 T_R 的两个瞬时之间的整个过程中, 系统的液相量和总固相量是不变的。既然 R

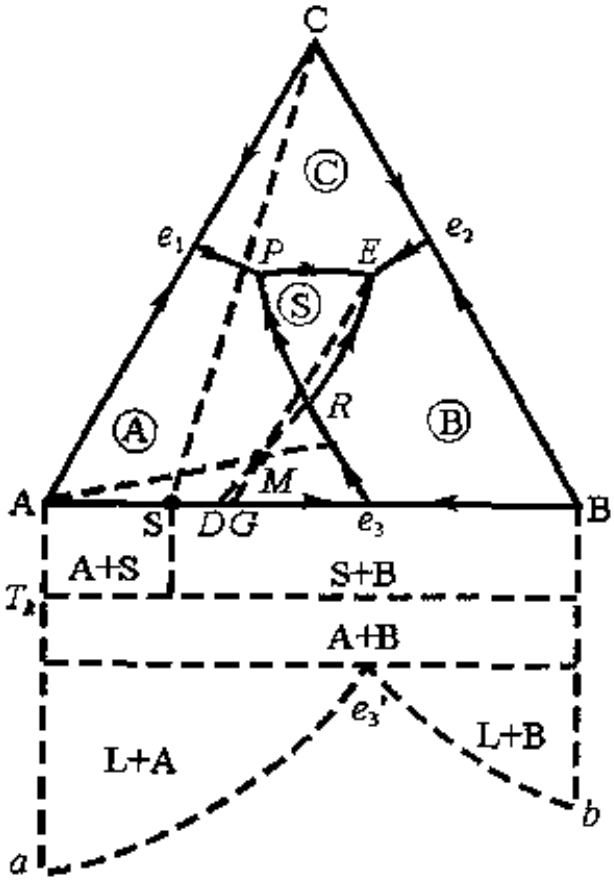


图 3-19 具有一个高温分解低温稳定二元化合物的三元系统相图

不可能是结晶结束点,由式(3-7)可分析出,双转熔过程的结果至少会有 1 个固相消失。由于新生成的固相 S 所含的 A 多于总固相组成点 D 所含的 A,这意味着双转熔过程的结果必然是 A 先耗尽。此外,还可从 A、B、D 和 S 这 4 点的几何关系来分析。由于双转熔过程造成的固相产物组成点在 S 点处,总固相组成点停留在 D 点不动,如果是 A 相先消失,反应物 B 过剩,则 $B + S = D$, 符合杠杆规则;若是 B 先消失而 A 过剩,显然不符合杠杆规则,因为 $A + S \neq D$ 。A 消失的结果,系统获得 1 个自由度,液相组成点沿着 B 和 S 两晶相所对应的界线 RE 变化,结晶结束于 E 点,结晶产物为 B、C 和 S 共 3 种晶相。

五、具有一个高温稳定低温分解二元化合物的三元系统相图

图 3-20 表示这类相图。与图 3-19 不同,二元化合物 D ($A_M B_N$) 的组成点落在其初晶区④范围内(包括边缘),具有高温稳定、低温不稳定的特性。但双升点 R 所对应的 A、B 和 D 这 3 个晶相组成点的连线亦是一条直线,在 R 点也是发生化合物分解或形成的过程,液相也仅起介质作用, R 也是过渡点。冷却结晶时,在 R 点发生的过程为

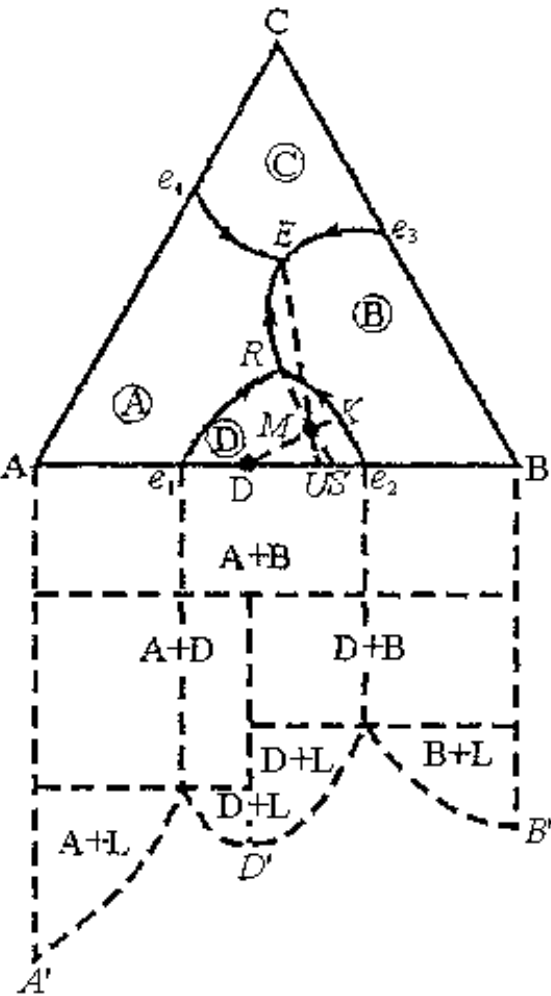
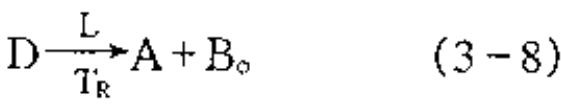


图 3-20 具有一个高温稳定低温分解二元化合物的三元系统相图

组成为 M 的熔体冷却结晶时,其液相和总固相组成点的变化路线已在图 3-20 中画出。在 R 点发生如式(3-8)所示的过程,其结果必然是 D 先消失,系统又获得 1 个自由度。于是液相组成离开 R 点沿 RE 界线变化,结晶结束在 E 点,结晶产物为 A 、 B 和 C 共 3 个晶相。系统加热时,在 R 点则发生相反的过程



六、具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

如图 3-21 所示,在三元系统内有 1 个一致熔融三元化合物 $S(A_M B_N C_Q)$,其组成点落在自己的初晶区⑤内, S 点也是该三元化合物液相面的温度最高点。划分副三角形后,图 3-21 简化成 3 个最简单的具有一个低共熔点的三元系统。

七、具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

如图 3-22(a)和(b)所示,在三元系统中,有 1 个不一致熔融三元化合物 $S(A_M B_N C_Q)$,其组成点 S 落在其初晶区⑤之外。根据其中无变量点性质的不同,这类相图又有图 3-22 所示的(a)和(b)两种类型。

图 3-22(a)为具有双升点的类型。划分副三角形后,相区界线上的温度下降方向如箭头所示。 P 点是对应于副三角形 ABS 的三元无变量点。离开 P 点界线的箭头方向说明 P 为双升点。根据重心规则可知,在 P 点进行的是单转熔过程 $L_P + A \rightleftharpoons B + S$,所以 P 点也称为单转熔点,并且不一定是结晶结束点,这 and 低共熔点不同。由联线规则可得出, m_1 点是 PE_2 界线上的温度最高

点。过S点作 $m_1 E_2$ 界线的切线,切点为 F。用切线规则可判知, $m_1 F$ 为转熔线,其上发生的转熔过程为 $L + A \rightleftharpoons S$, 双箭头表示转熔线 $m_1 F$ 温度下降的方向; FE_2 则为低共熔线,其上温度下降的方向用单箭头表示; F 为转折点。此外, $m_1 P$ 也是条转熔线,也用双箭头标注。

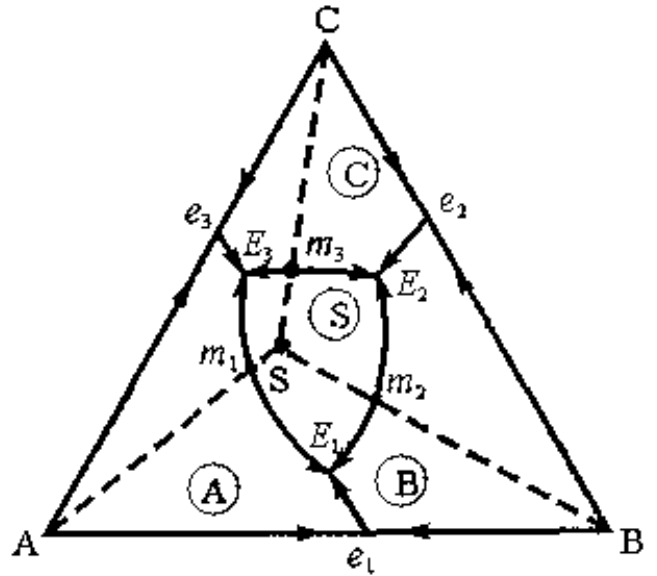


图 3-21 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

图 3-22(b) 为具有双降点的类型。根据重心规则, 在双降点 R 上进行的是双转熔过程 $L_R + A + B \rightleftharpoons S$, 所以 R 也称为双转熔点。类似图 3-22(a), 图 3-22(b) 中界线 RE_1 从转熔性质变为共熔性质时, 也具有一

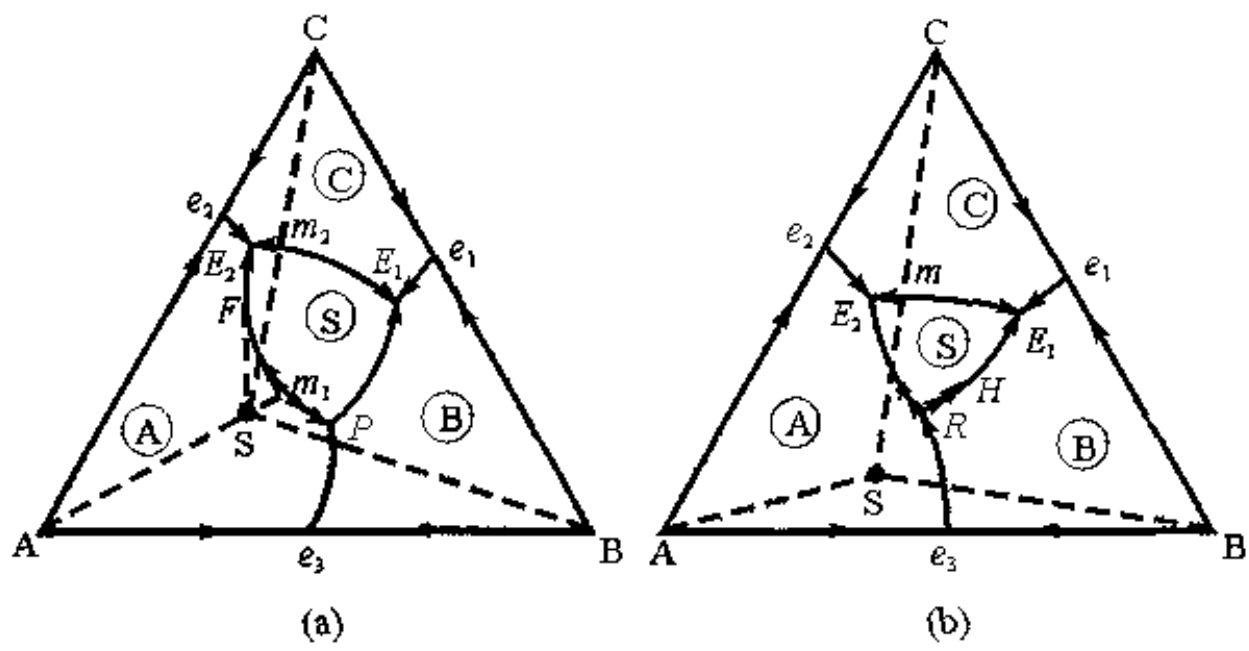


图 3-22 生成一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图
(a)有双升点的类型;(b)有双降点的类型

个转折点,它实际上是过S点作 RE_1 切线的切点H。

应该注意,图3-22中关于界线的共熔或转熔性质并不具有普遍规律,它仅反映了具体相图中具体的界线 PE_2 或 RE_1 的弯曲程度而已。

八、单组元有晶型转变的简单三元系统相图

设 $A-B-C$ 为具有一个三元低共熔点 E 的简单三元系统, A 组元有 A_α 和 A_β 两种晶型,它们间的转变温度为 t_n , 并且 $t_n > t_E$, 此处 t_E 代表三元低共熔点的温度。该三元系统的相图可有下述三种情况。

(一) $t_n > t_{e_1}, t_n > t_{e_3}$

在这种情况下,晶型转变温度高于与组元 A 有关的两个二元低共熔点温度。具体例子如图3-23(a)中的 $A-C$ 二元系统。

相图中的 $p_1 p_2$ 是晶型转变等温线,线上任一点既代表组成又代表 A_α 和 A_β 之间的转变温度 t_n , 所以 $p_1 p_2$ 又称为转变曲线。 A 的初晶区①被 $p_1 p_2$ 线分为两部分:①和②。

这类相图的特点是:晶型转变等温线不与三元系统相区界线相交,晶型转变发生在液相中,平衡式可写成 $A_\alpha \xrightleftharpoons[t_n]{L} A_\beta$, 此时液相 L 仅起介质作用。当熔体冷却到达 $p_1 p_2$ 线时,须等到 A_α 全部变为 A_β 后,系统的温度才会继续下降。

(二) $t_{e_1} > t_n > t_{e_3}$

此种情况如图3-23(b)所示。晶型转变等温线 $p_1 p$ 与1条界线 $e_1 E$ 交于 p 点。 p 是三元系统中的晶型转变点。界线 $e_1 E$ 通过 p 点时,温度下降的方向不会发生改变。在 p 点上进行的是4相平衡过程。当熔体冷却到 p 点时,须等到 A_α 全部变成 A_β 后, $f=1$, 系统的温度才会继续下降,液相组成点才能离开 p 。在 p

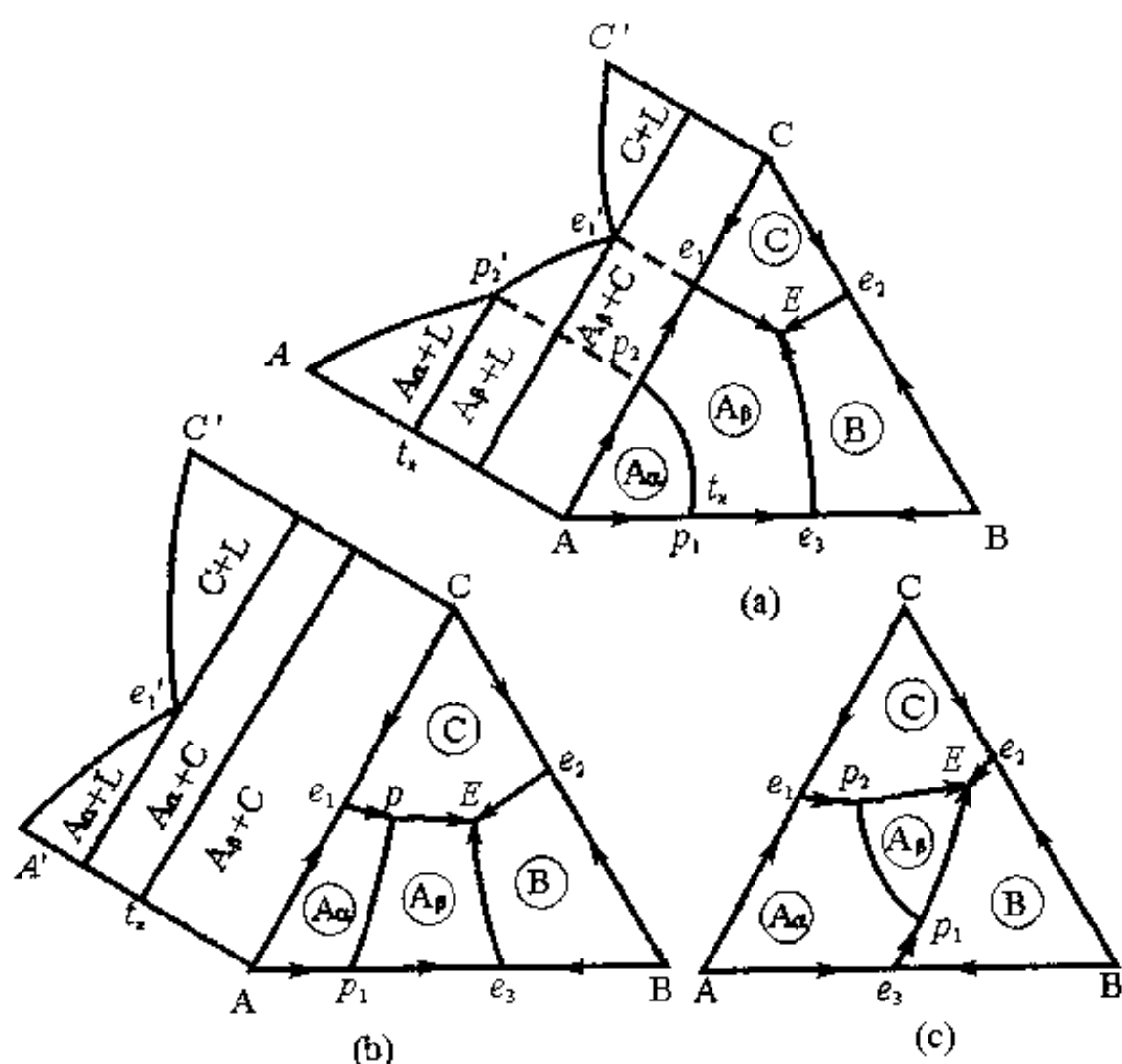


图 3-23 单组元有晶型转变的简单三元系统相图

(a) $t_n > t_{e1}, t_n > t_{e3}$; (b) $t_{e1} > t_n > t_{e3}$; (c) $t_n < t_{e1}, t_n < t_{e3}$

点进行的晶型转变过程中,液相和晶相 C 只起相变介质的作用,它们的量不变。所以, p 不会是结晶结束点。 p 虽是无变量点,但没有相应的副三角形,也说明它一定不会是结晶结束点。

(三) $t_n < t_{e1}, t_n < t_{e3}$

图 3-23(c)表示了这种情况:晶型转变等温线 $p_1 p_2$ 的温度在相应的两个二元共熔点 e_1 和 e_3 的温度以下。在这种情况下,晶型转变发生在固相中,晶型转变等温线与两条三元界线相交。

在读具有晶型转变的三元相图时,要注意区分晶型转变等温

线和三元系统相区界线。若曲线为同组元不同晶型的相区所共有,则为晶型转变等温线。

九、三组元生成连续固溶体的三元系统相图

这类系统如图 3-24 所示。相图中的每两个组元间均能形成连续固溶体, A、B 和 C 这三个组元之间,也能形成连续固溶体 S_{ABC} 。这种相图的立体图如图 3-24(a) 表示。立体图被一个凸起的液相面和下凹的固相面划分为 3 个空间,随着温度的降低,从上到下分别是液相区、液相与 S_{ABC} 两相平衡区和 S_{ABC} 相区。此种情况与二元系统很相似。

当熔体 M 冷却到液相面上的 l_1 点时,开始析出 S_{ABC} ,此时固相组成点在固相面上的 S_1 点, l_1 和 S_1 同在 T_1 等温面上^[11]。随着 S_{ABC} 的析出,液相组成点沿 $l_1 l_N$ 曲线(称为结晶线)变化,固相组成沿 $S_1 S_N$ 曲线变化。注意 $l_1 l_N$ 和 $S_1 S_N$ 并不在同一平面上,杠杆规则只保证在任一温度(例如 T_2)时, S_2 、 M_2 和 l_2 三点一线,

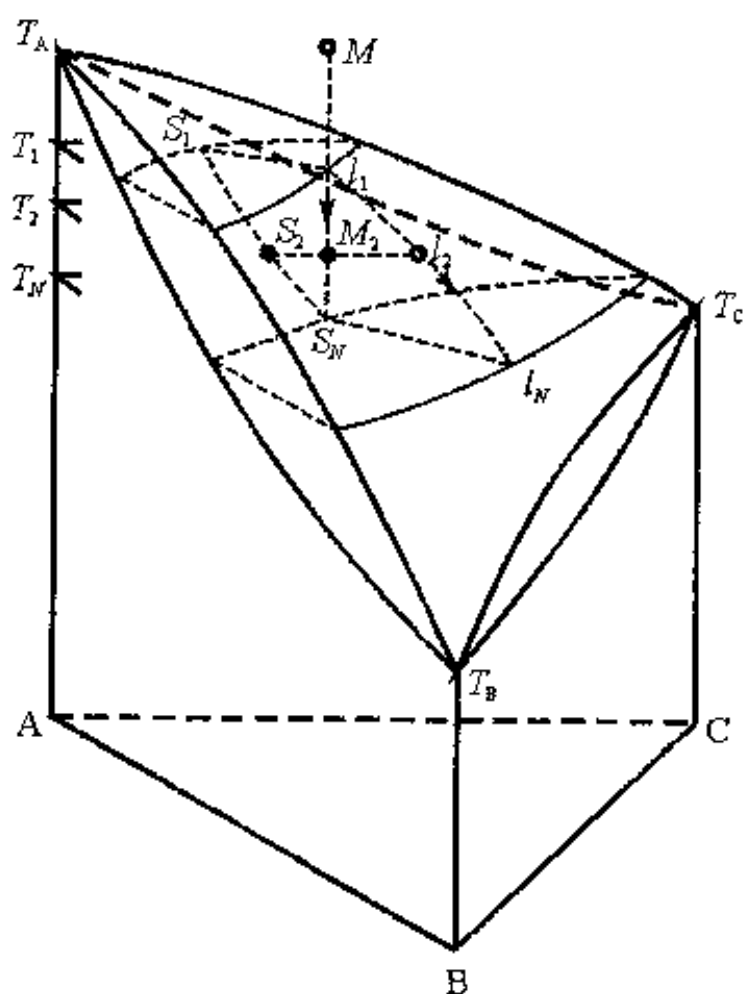


图 3-24 三组元生成连续固溶体的三元系统相图
(a)立体图

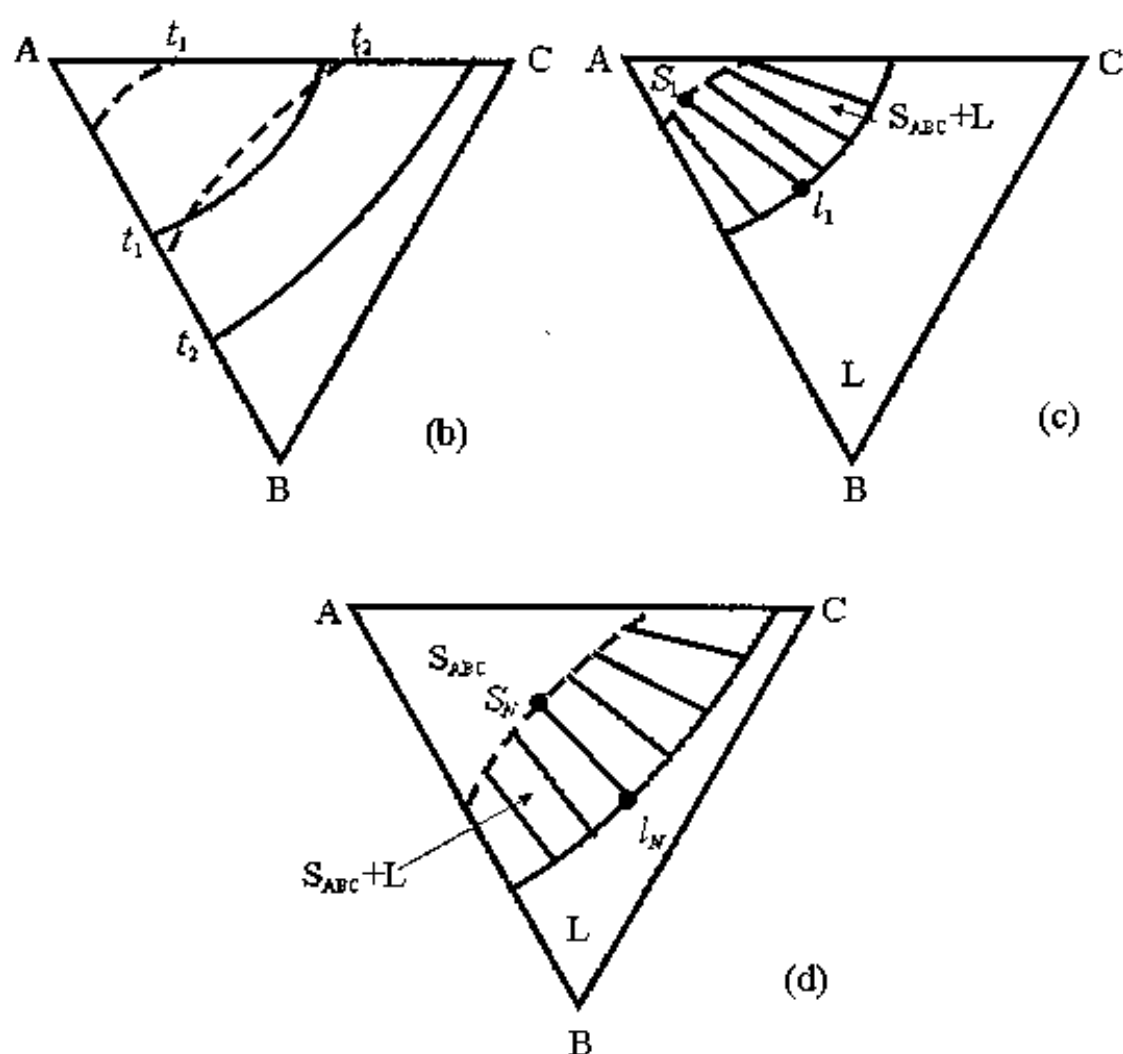


图 3-24 三组元生成连续固溶体的三元系统相图(续)
(b)投影图;(c) T_1 等温截面图;(d) T_N 等温截面图

$l_1 l_2 l_N S_N S_2 S_1 l_1$ 是个空间曲面,面不是个铅垂面。结晶线 $l_1 l_N$ 在底面上的投影是条曲线,已表示在图3-25的三角形中,线上的箭头表示温度下降的方向。随着结晶的进行,液相组成点逐渐远离了原始总组成 $MM_2 S_N$ 线,而固相组成点则逐渐向原始总组成线靠近。当固相组成点到达固相面上的 S_N 点时,液相组成点到达 l_N ,固相组成点与 M 点的组成相同,结晶结束。液、固相之间的相对数量可用杠杆规则计算。

图 3-24(b)是(a)图的投影。在图 3-24(c)和(d)等温截面图中,固、液相之间的连接线 $S_1 l_1$ 和 $S_N l_N$ 是由实验确定的,不能

随便改动^[7]。

十、只有一个二元系统生成连续固溶体的三元系统相图

(一) 相的构成

在 A - B - C 三元系统中, A - B 形成二元连续固溶体 S_{AB} , A - C 和 B - C 均为最简单的二元系统。这类相图的立体图如图 3-26(a) 所示。系统中没有无变量点, 只有 1 条低共熔线 $E'_1 E'_2$, 此低共熔线可看成是两个低共熔点 E'_1 和 E'_2 由于第三组元的加入

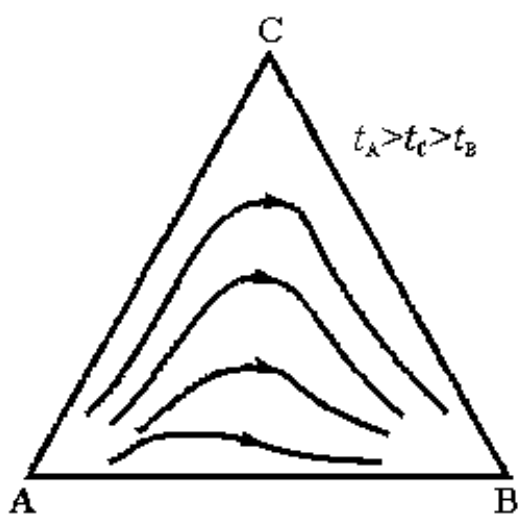


图 3-25 三组元生成连续固溶体的三元系统相图冷却结晶过程^[7]

扩展而成的。在线 $E'_1 E'_2$ 上, S_{AB} 、C 和液相 3 相平衡, $f=1$ 。随着温度的下降, 在线上的液相只能沿着这条线析出 S_{AB} 和 C, 一直到液相全部消失、结晶结束为止, 所以, 有的文献把 $E'_1 E'_2$ 称为单变曲线^[4]。此空间曲线 $E'_1 E'_2$ 在平面上的投影是曲线 $E_1 E_2$, 如图 3-26(b) 所示。液相面 $E'_1 C' E'_2 E'_1$ 是组元 C 的初晶区, 液相面 $E'_1 A' B' E'_2 E'_1$ 是 S_{AB} 的初晶区, 它们在平面上的投影分别为初晶区 \odot 和 $\odot_{S_{AB}}$, 详细情况见图 3-26(b)。当 T_1 和 T_2 等温面和立体相图分别相切时, 可获两个等温截面图, 如图 3-26(c) 和 (d) 所示, 图中细实线所围的各区域中的符号, 是指温度降到这个等温面时将存在的物相^[11]。

(二) 结晶过程分析

1. 原始组成点落在初晶区 \odot 内

图 3-27 中界线 $E_1 E_2$ 的温度走向和初晶区的位置已在图

3-26(b)中表示。其对应关系可由连接线 $L_1 S_1$ 和 $L_1 C$ 、 $L_2 S_2$ 和

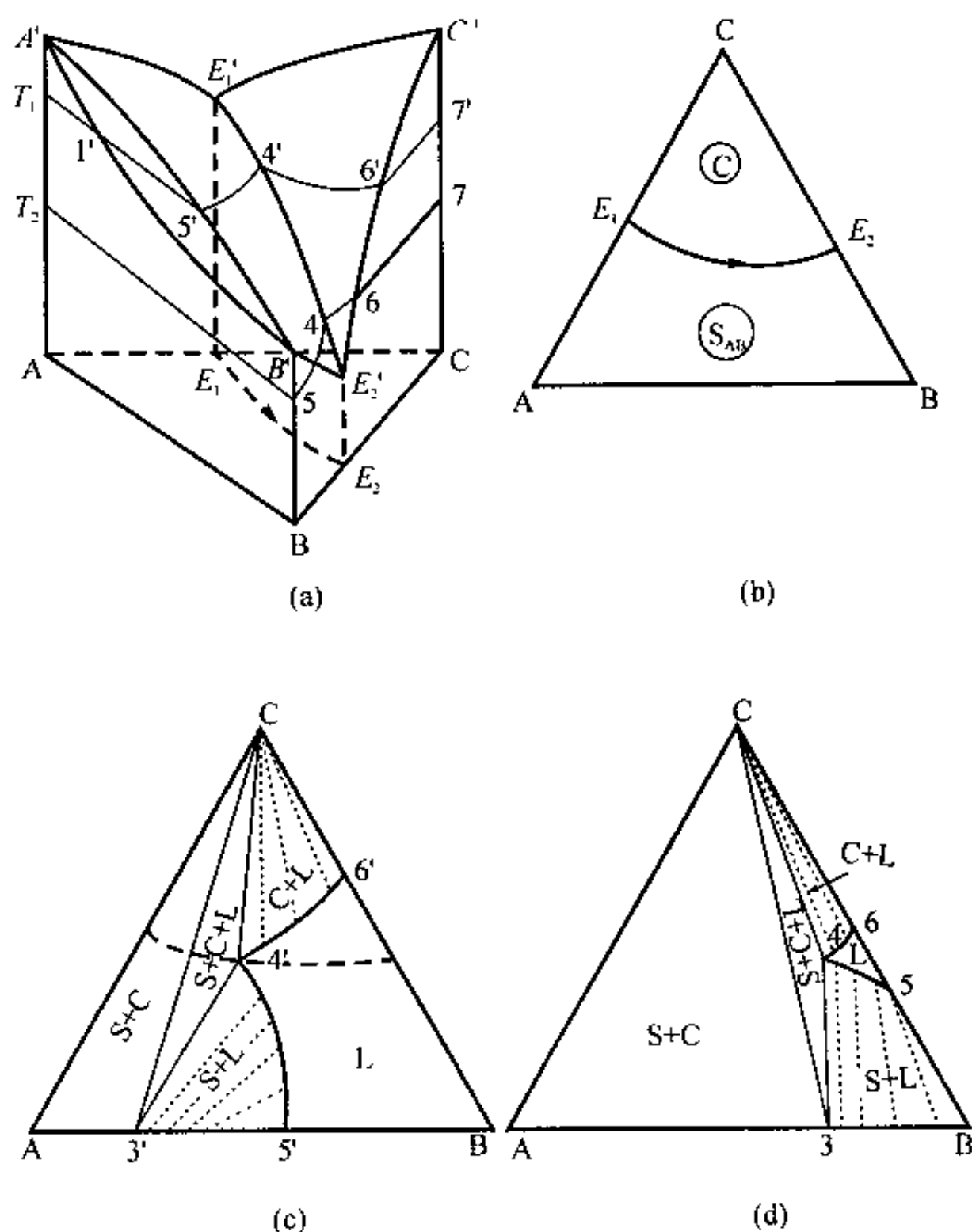


图 3-26 只有一个二元系统生成连续固溶体的三元系统相图
 (a) 立体图; (b) 投影图; (c) T_1 等温截面; (d) T_2 等温截面
 [注: (c) 和 (d) 中的 S 均指 S_{AB}]^[7, 11]

L_2C, \dots, L_nS_n 和 L_nC (除 L_1C 外, L_nC 系列连接线均未画出) 看出。有的文献把这些连接线称为亚固相线^[4]。以组成为 M_1 的熔体为例, 结晶过程液相和总固相组成点的运动路线如下所示

$$\begin{aligned}
 L: M_1 &\xrightarrow[\text{沿 } CM_1 \text{ 射线}]{L \rightarrow C} L_1 \xrightarrow[\text{沿 } E_1E_2 \text{ 线}]{L \rightarrow C + S_{AB}} L_2 \\
 S: C &\xrightarrow{\quad \quad \quad} C \xrightarrow[\text{沿 } CF \text{ 曲线}]{\quad \quad \quad} F \left(\begin{array}{l} CS_2 \text{ 和 } L_2M_1 \\ \text{两条线的交点} \end{array} \right) \\
 L: L_2 &\xrightarrow[\text{沿 } E_1E_2 \text{ 线}]{L \rightarrow C + S_{AB}} L_n (\text{结晶结束}) \\
 S: F &\xrightarrow[\text{沿 } FM_1 \text{ 曲线}]{\quad \quad \quad} M_1
 \end{aligned}
 \tag{3-10}$$

在熔体的冷却结晶过程中, 总固相组成点离开 C 经 F 至 M_1 的运动路线比较复杂, 仅用上面的式子似不易表达清楚, 一般还需辅以如下的文字说明。当液相组成点刚到达 L_1 时, 总固相组成点仍在 C , 但此时 C 和 S_{AB} 开始共析。继续冷却时, 液相组成点沿着 E_1E_2 曲线运动, 由 L_1 变化到 L_2, \dots, L_n , 析出 S_{AB} 的组成点由 S_1 变到 S_2, \dots, S_n 。由于 S_{AB} 的出现, 总固相组

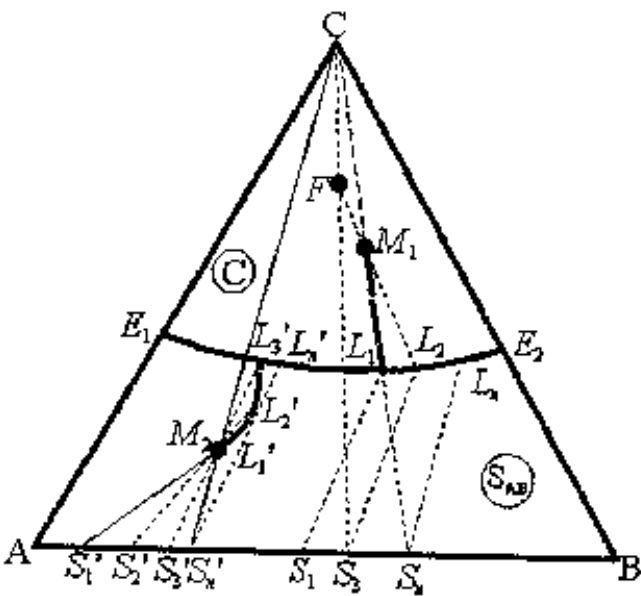


图 3-27 只有一个二元系统生成连续固溶体的三元系统的结晶过程^[11]

成点离开 C 进入浓度 $\triangle ABC$ 内, 而且必然落在固相 C 与固溶体 S_{AB} 组成点的连线(如 CS_1, CS_2, \dots, CS_n)上。杠杆规则的“三点一线”原则又决定了总固相组成点还要处在液相组成点与原始组成点 M_1 的连接线(如 $L_1M_1, L_2M_1, \dots, L_nM_1$)上。例如 F 点便是 CS_2 和 L_2M_1 两条线的交点。以 FM_1L_2 为杠杆, M_1 为支点, 可求得液相量和总固相量的比值。结晶结束于 L_n 点, 其确定方法是连接 C、 M_1 并延长与 AB 边交于 S_n , 与 S_n 相对应的 L_n 即为液相消失点, 此时总固相组成点和 M_1 重合。

2. 原始组成点落在 S_{AB} 的初晶区内

图 3-27 中组成点 M_2 落在 S_{AB} 的初晶区内, 其冷却结晶过程颇为复杂。在许多情况下, 液相组成点的变化途径必须用实验来确定, 而不能像 M_1 点那样, 用一定的几何规则来判断。然而, 在某些地方, M_2 的结晶过程仍可按类似 M_1 的方式来讨论^[11]。组成为 M_2 的熔体, 当温度下降到 S_{AB} 的初晶区所对应的液相面时, 首先析出固溶体 S_{AB} , 其组成为 S'_1 。此时, 相应的液相组成点 L'_1 应在 S'_1M_2 连接线的延长线上, 且紧挨着 M_2 点, 以致不易在相图上辨认出它的准确位置。随着温度下降, 液相组成点沿着 $L'_1L'_2L'_3$ 曲线变化, 析出固溶体的组成相应地由 S'_1 变化到 S'_2 和 S'_3 。应该注意, L'_1, L'_2 和 L'_3 的位置必须由实验来确定。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 S'_3 和晶相 C。液相组成沿着 E_1E_2 线到达 L'_n 时, 相应的固溶体为 S'_n 。 S'_n 在 CM_2 连接线的延长线上, 这意味着 M_2 处在 CS'_n 联线的重心位置, 总固相组成已到达 M_2 点, 液相消失, 结晶结束。

十一、具有液相分层的三元系统相图

图 3-28 中 A-C 和 B-C 均为最简单的二元系统, 而 A-B

二元系统中有液相分层现象。从二元发展到三元时, C 组元的加入使液相分层的范围逐渐缩小, 最后在 K 点消失。连接线 $L_1 L$ 以其两端表示某温度下相互平衡的两个液相的组成。这样的连接线有一组, 它们之间并不平行。这类相图与《物理化学》教科书里讨论的三液体中有一对部分互溶的体系^[1,2]较相似, K 点又可称为临界点^[2]或等温会溶点 (isothermal consolute point)^[1], 圆拱型曲线称为双结线 (binodal curve)^[1]。熔体 M 的结晶过程可按一定的几何规则推断出来。

3.2.2 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图及其在水泥工业中的应用

一、相图简介

图 3-29(a) 为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图, 它直接从原始相图扫描而来, 基本忠实于原图。例如, 在相界线上双转熔部分, 一般尊重原作者意见, 未像本书前面那样, 刻意添加双箭头。读者运用切线规则不难自行判断该界线的性质。本书作者仅对原图作了些简化处理, 例如把联线去掉、把组成点夸大和加黑。读者必要时可运用三角形规则自行连接相应的副三角形。此外, 本书作者把原图的等温线去掉, 但仍保留了一些必要的温度数据。在图中为无变量点编了号, 其平衡性质及温度在正

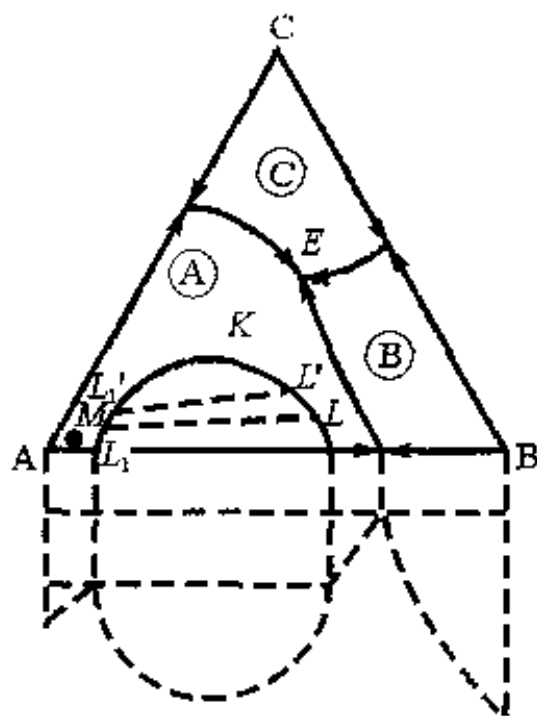


图 3-28 具有液相分层的三元系统相图

文里作了说明。图中的英文专业词汇也在正文中写出相应的中文术语。作者认为,这样既能保持原始相图的本来形貌,以供研究者使用,又由于作了简化编辑,便于学习。下文有几张复杂的相图,如图3-34、图3-36和图3-37,本书作者也都作了类似的处理。

图3-29(a)表明,连同纯组元一起,该系统共有15个化合物,它们都有各自对应的初晶区。这些化合物的性质和熔点或分解温度皆列于表3-3。表中把钙长石 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 简写为

表 3-3 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中化合物的性质和熔点或分解温度

图中标志 ^[10]	化合物	性 质	平衡温度/K
lime	CaO	纯组元	2 843 ^[10]
corundum	$\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$	纯组元	2 293 ^[10]
cristobalite	SiO_2 (方石英)	纯组元	1 996 ^[10]
tridymite	SiO_2 (鳞石英)	转变为方石英 的温度为	1 743 ^[10]
pseudowollastonite	$\alpha-\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	一致熔融	1 817 ^[10]
Ca_2SiO_4	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	一致熔融	2 403 ^[10]
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	一致熔融	1 728 ^[10]
mullite	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	一致熔融*	2 123 ^[10]
rankinite	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	不一致熔融	1 737 ^[7]
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	不一致熔融	1 812 ^[7]
CaAl_2O_4	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_2$	一致熔融	1 878 ^[10]
CaAl_4O_7	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	不一致熔 融 ^[7,10,21]	2 023 ^[10]
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	不一致熔融	2 103 ^[7]
Ca_3SiO_6	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	不一致熔融	2 423 ^[7]
anorthite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	一致熔融	1 826 ^[10]
gehlenite	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	一致熔融	1 866 ^[10]

* 有的资料认为是不一致熔融化合物,见 § 3.1 节。

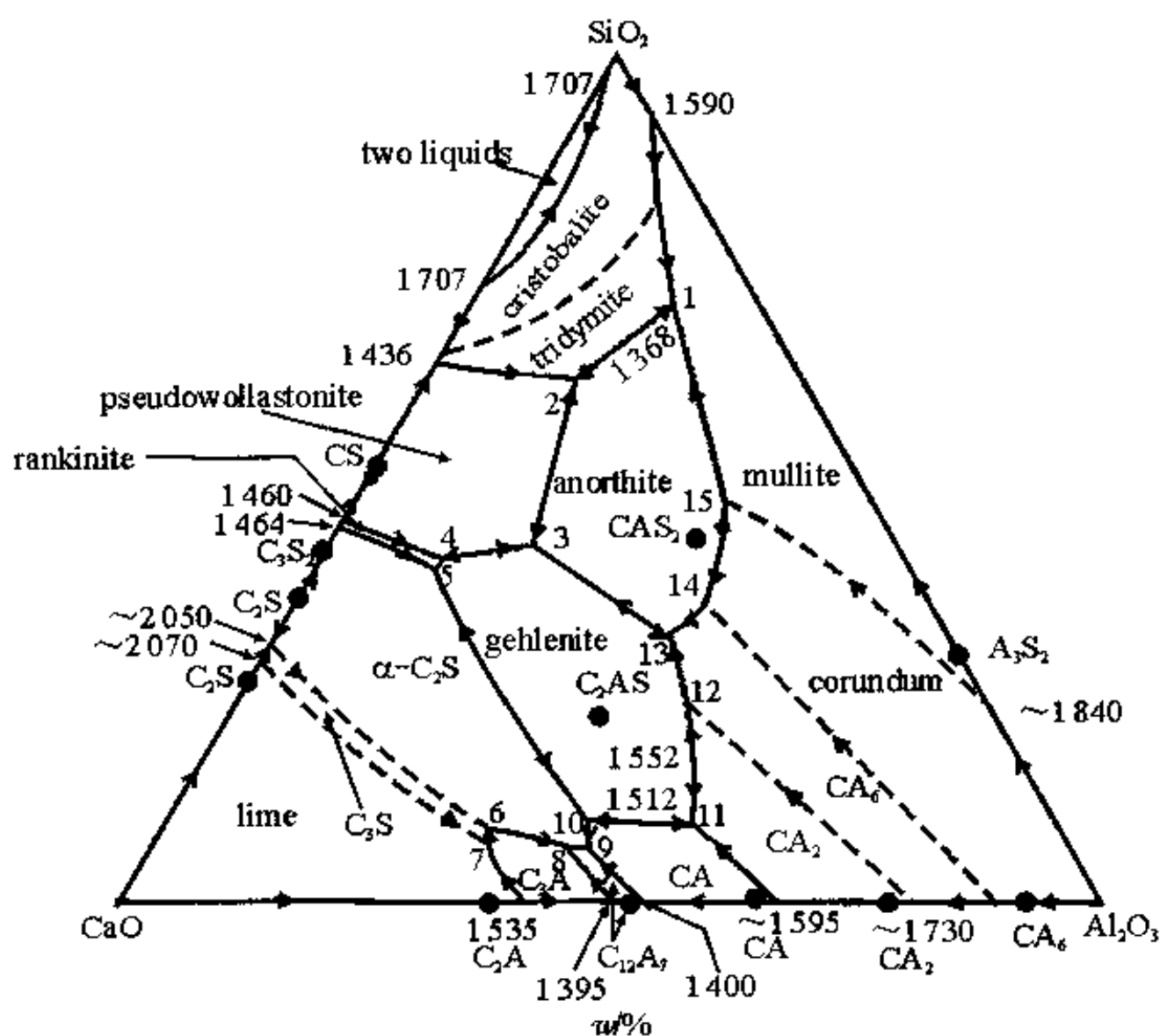


图 3-29(a) $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图(温度为 $^{\circ}\text{C}$,本书作者对此图作了编辑)^[10]

引自 Osborn E F, Muan A. *Phase Diagrams of Oxide Systems*, Plate 1. New York: Amer. Ceram. Soc. and the Edward Orton, Jr. Ceramic Foundation, 1960

CAS_2 , 把钙铝黄长石 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 简写成 C_2AS , 其余以此类推。相图中有关 Al_2O_3 的相区是其高温相刚玉 (corundum, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 的, 与 CS 相关的相区也是其高温相假硅灰石 (pseudowollastonite, $\alpha\text{-CS}$) 的。 SiO_2 则出现了高温相方石英 (cristobalite) 和中温相鳞石英 (tridymite) 两种变体的相区。在 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 联线旁靠近 SiO_2 组成点处还有一个狭长的二液分层区。图 3-29(b) 包括了 Gentile 和 Foster 于 1963 年发表的对 CA_6 相区形状的修改结果^[21], 以及对 CA_2 不一致熔融性质的确定。此外, 有研究表明, 该系统有 C_3S 固溶体生成, 位置约在 C_3S 组成点附近的 CaO 初晶区内^[11], 但具体细节尚需进一步研究, 因此没在此相图中体现出来^[7, 10, 20]。

图 3-29(a) 可分为 15 个副三角形, 与此相对应, 有 15 个三元无变量点, 它们的性质归纳在表 3-4。

表 3-4 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中三元无变量点的性质^[7]

图上 点号	相平衡关系	无变量 点性质	平衡温 度/K	组成(质量分数 $w/\%$)		
				CaO	Al_2O_3	SiO_2
1	$\text{L} \rightleftharpoons \text{鳞石英} + \text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	低共熔点	1 618	9.8	19.8	70.4
2	$\text{L} \rightleftharpoons \text{鳞石英} + \text{CAS}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1 443	23.3	14.7	62.0
3	$\text{L} \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1 538	38.0	20.0	42.0
4	$\text{L} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{C}_3\text{S}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1 583	47.2	11.8	41.0
5	$\text{L} + \alpha\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}_2 + \text{C}_2\text{AS}^*$	双升点	1 588	48.2	11.9	39.9
6	$\text{L} + \text{C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{A} + \alpha\text{-C}_2\text{S}$	双升点	1 728	58.3	33.0	8.7
7	$\text{L} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$	双升点	1 743	59.7	32.8	7.5
8	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{-C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1 608	52.0	41.2	6.8
9	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{-C}_2\text{S} + \text{CA} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1 608	49.5	43.7	6.8
10	$\text{L} + \text{C}_2\text{AS} \rightleftharpoons \alpha\text{-C}_2\text{S} + \text{CA}$	双升点	1 653	48.3	42.0	9.7
11	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha\text{-C}_2\text{AS} + \text{CA} + \text{CA}_2$	低共熔点	1 773	37.5	53.2	9.3
12	$\text{L} + \text{CA}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{AS} + \text{CA}_6$	双升点	1 748	31.2	44.5	24.3
13	$\text{L} \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \text{CA}_6$	低共熔点	1 653	29.2	39.0	31.8
14	$\text{L} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{CA}_6 + \text{CAS}_2$	双升点	1 768	23.0	41.0	36.0
15	$\text{L} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	双升点	1 785	15.6	36.5	47.9

* 此处原表有误——本书作者注。

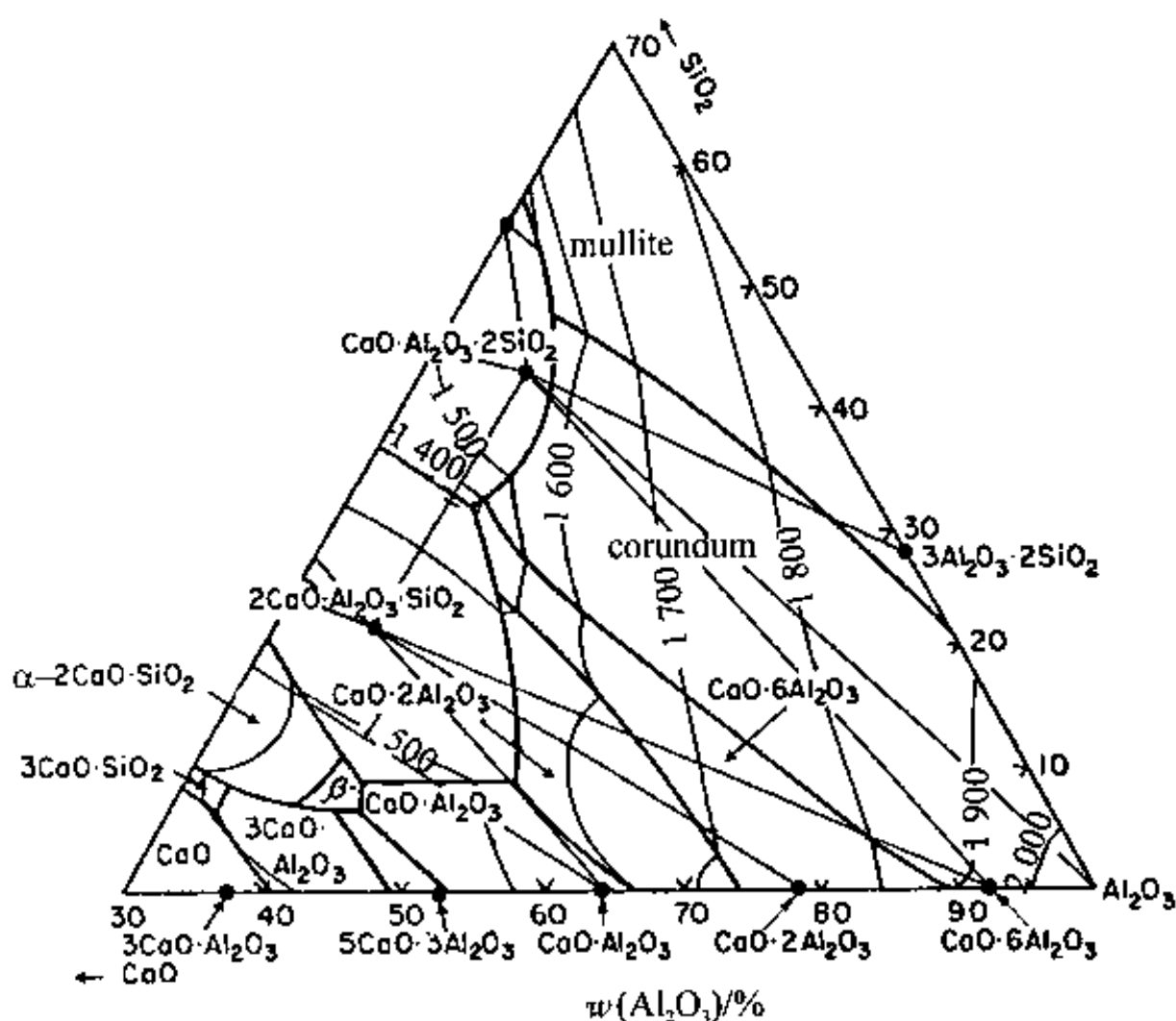


图 3-29(b) $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图高铝部分[其中 CA_6 相区已作修改, 本书作者对此图又进行了编辑(温度为 $^{\circ}\text{C}$)^[10]]

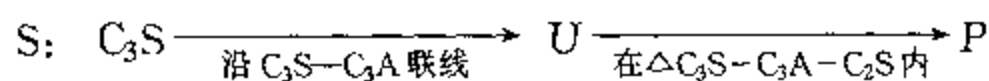
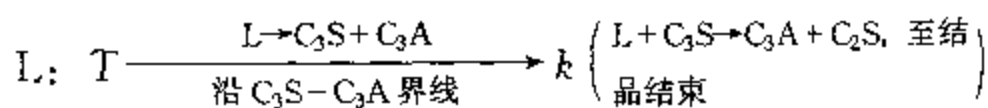
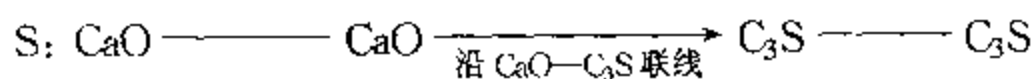
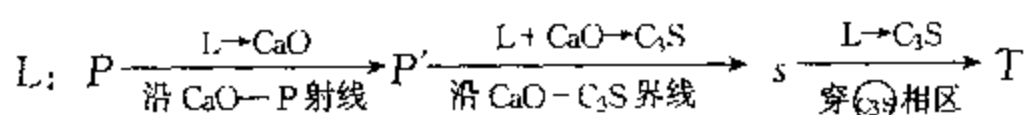
引自 Gentile A L, Foster W R. J. Amer. Ceram. Soc., 1963, 46(2): 76^[21]

二、相图中的高钙区 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$

这个区如图 3-30 所示。区内的 3 个副三角形分别对应着 3 个三元无变量点(h 、 k 和 f)。

(一) 熔体冷却结晶过程分析

以 P 点的熔体为例, 其液相和总固相组成点的运动路线如下式所示



(3-11)

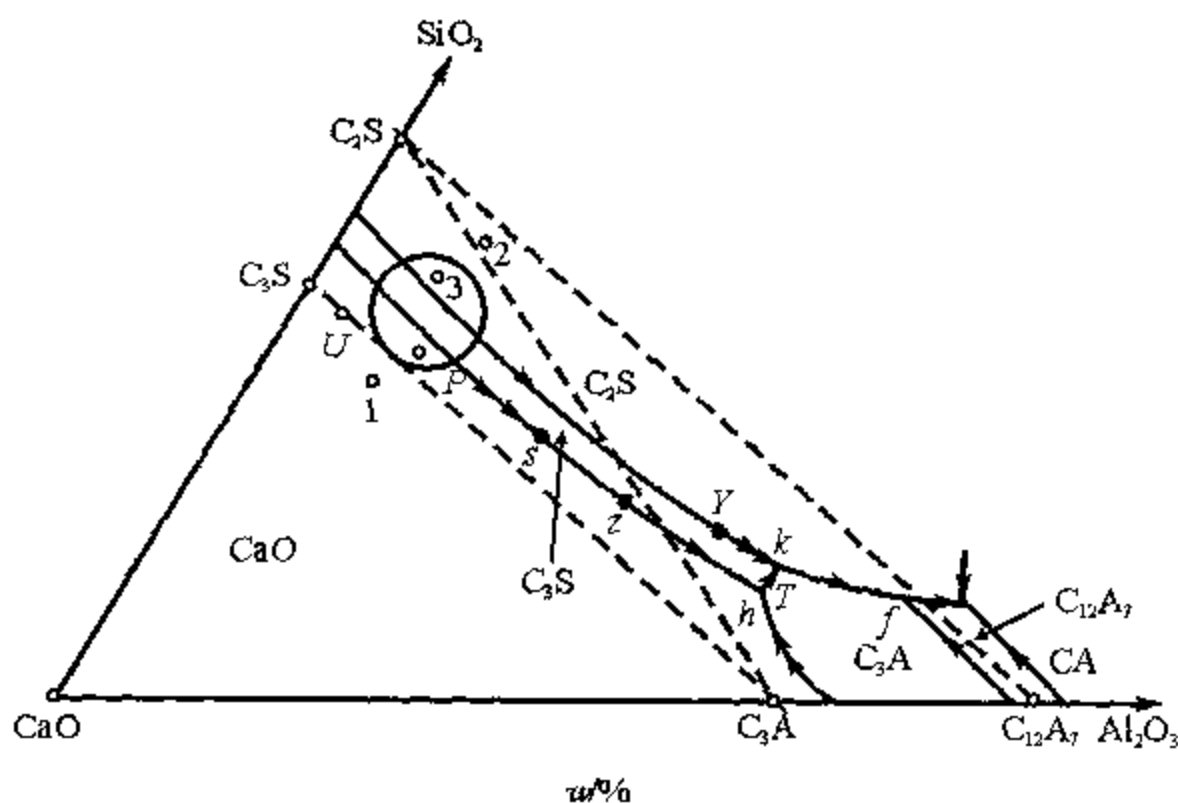


图 3-30 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中的高钙区^[7]

图中 P' 点未画出, 它在 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$ 界线与 $\text{CaO}-P$ 连接线的交点上。 s 点也在 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$ 界线上, 是该界线与 $\text{C}_3\text{S}-P$ 连接线延长线的交点。总固相组成点沿着 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$ 界线运动, 到达 s 点时, 总固相中 CaO 已经消失, 第 2 次结晶过程转熔的 CaO 已经耗完。此时系统只剩下 2 相, $f=2$, 液相组成点必然离开 $f=1$ 的界线进入 $f=2$ 的相区。又由于所谓的“三点一线”原则, 液相组成点必须沿着 $\text{C}_3\text{S}-P$ 射线方向、背离 C_3S 组成点穿入 (C_3S) 相区。当液相组成点到达 T 点后, 开始了 3 相平衡的低共熔过程。依照杠杆规则三点一线的原则, 由相图上的几何关系可得知, T 点又在 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 的界线上(不是在 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}$ 界线上), 此时 C_3S 和 C_3A 同时析出。总固相只含有 C_3S 和 C_3A , 所以其组成点只能沿着 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 连线向 U 点运动。 U 点在 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 连线与 kP 连接线延长线的交点上。因为 P 点处于副三角形 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$ 中, 结晶必结束于该副三角形所对应的双升点 k 上, 单转熔过程的结果, 结晶产物为 C_3S 、 C_2S 和 C_3A 。

(二) 相图在硅酸盐水泥生产中的应用

此相图可帮助选择合适的硅酸盐水泥熟料配方。水泥熟料的化学组成(质量分数 w)一般为: CaO , 60% ~ 67%; SiO_2 , 20% ~ 24%; Al_2O_3 , 5% ~ 7%; Fe_2O_3 , 4% ~ 6%。在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中, 可将 Fe_2O_3 的量包括在 Al_2O_3 部分内(可达质量分数 10%)来讨论^[11]。配料选择在靠近 C_3S 组成点附近, 可提高 C_3S 含量。熟料中过多的游离 CaO 会导致水泥安定性不良, 如配料组成点落在 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 的副三角形内(如组成点 1), 则结晶产物必含有 CaO 。若配料组成点选在 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 的副三角形中(如组成点 2), 则产物无 C_3S , 熟料中含有较多的水硬性差的 C_{12}A_7 。由此可知, 最佳的硅酸盐水泥熟料的配料, 应控制在 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 副三角形内。此种熔体结晶结束在 k 点(即表 3-4 中的 6 点), 平衡温度为 1728 K(实际系统不止 3 组元, 出现液相温度会更低一些), 结晶产物为 C_3S 、 C_2S 和 C_3A 。若熟料配料在 P

点,由杠杆规则可算出产物中 C_3S 占 63.9% (质量分数)^[11]。从动力学角度分析,一定的液相量对传质过程有益,因而有利于固相反应的进行。水泥生料在加热时首先发生固相反应,其一般原理可参阅本书第十一章“固相反应”。硅酸盐水泥熟料在 1 723 K 左右烧成时,一般应有 30% (质量分数)左右的液相量^[11],以利于 C_3S 的生成。所以实际上,熟料的配料点不是紧挨着 C_3S 组成点,而是处在图 3-30 中的小圆圈范围内,如点 3 或点 P。按照杠杆规则对图 3-30 进行计算的结果,处在小圆圈内的配料在 1 723 K 时,出现的液相量仅 20% (质量分数)左右。但因水泥熟料配料实际上远不止三元系统,而是四元(含 Fe_2O_3)以上的复杂多元系统,实际上出现的液相量可满足 30% (质量分数)的需要。

在实际生产中,水泥熟料是在部分熔融状态下烧成的,而且冷却速度不可能很慢,相图所指出的平衡过程无法全部完成。例如组成为点 P 的配料,冷却到 k 点时会发生单转熔过程: $L + C_3S \rightarrow \alpha - C_2S + C_3A$ 。由于动力学的原因,反应物 C_3S 很可能会被析出的 $\alpha - C_2S$ 和 C_3A 所包裹(造成所谓包晶现象),而不会被进一步回吸(转熔)。这时系统好像只有 3 个相,会发生下述所谓液相单独(或称为独立)结晶过程。由杠杆规则可以算出^[11],这个假设的三元系统组成(质量分数)为:液相占 16.2%;固相中 C_3S 占 74.0%, C_3A 占 9.8%。由于此时液相组成点已处在 k 点,位于三角形 $C_2S - C_3A - C_{12}A_7$ 内,对应于三元无变量点 f,因而液相也只能沿 $C_2S - C_3A$ 界线向 f 点运动,于是有可能出现 $C_{12}A_7$ 结晶的现象。如果在液相刚到达 k 点(1 728 K)时进行快速降温,那么此时系统中 16.2% (质量分数)的液相便有可能全部转化为玻璃体。在这种产品中, C_3S 含量约 74% (质量分数),比平衡结晶过程所获的 C_3S [63.9% (质量分数)]要高。由此可以体会到,液相单独结晶过程是一种介于平衡结晶和淬冷获得玻璃态两者之间的中间状态。它们的最终产物不同,产生的原因在于冷却的速度的不同。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统包含了硅酸盐水泥、矾土水泥、刚玉和其他一系列重要的无机非金属材料。各种材料的组成范围如图 3-31 所示。

3.2.3 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图及其在玻璃生产中的应用

一、相图简介

图 3-32 是 Shahid 和 Glasser 于 1971 年发表的该系统相图。由于 Na_2O 在高温下易挥发和实验技术上的困难, 以及该相图的富 SiO_2 部分较为实用, 图 3-32 实际上仅给出 SiO_2 含量大于 50% (质量分数) 的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统部分相图。

该系统中包括原始组元在内的化合物及其性质[(一致)熔融或分解(不一致熔融)的平衡温度]皆列于表 3-5。复杂的三元化合物, 除 NC_2S_3 (失透石) 等有特定的名称外, 可按其组成命名。例如 N_2CS_3 可称为

213 钠钙硅酸盐, 在相图上干脆以其简称 2:1:3 标注出^[22]。这个原则还可用于其他复杂的无机非金属材料相图。相图中在 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 连线靠近 SiO_2 组成点附近, 在 1980 K 温度以上, 出现了一个狭

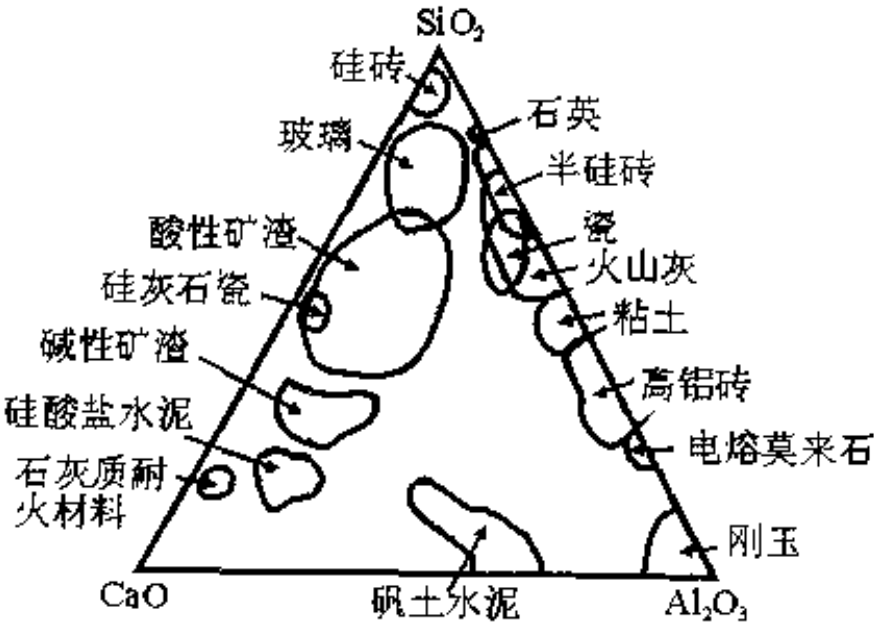


图 3-31 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统各种材料组成范围示意图^[7]

长的二液分层区。在 SiO_2 初晶区内有两条虚线表示 SiO_2 变体间的晶型转变。在 CS 初晶区也有一条虚线表示其 α 型和 β 型变体间的晶型转变。图 3-32 中的三元无变量点及其性质列于表 3-6。图 3-33 为该系统在 SiO_2 含量 80% (质量分数) 以上的相图。

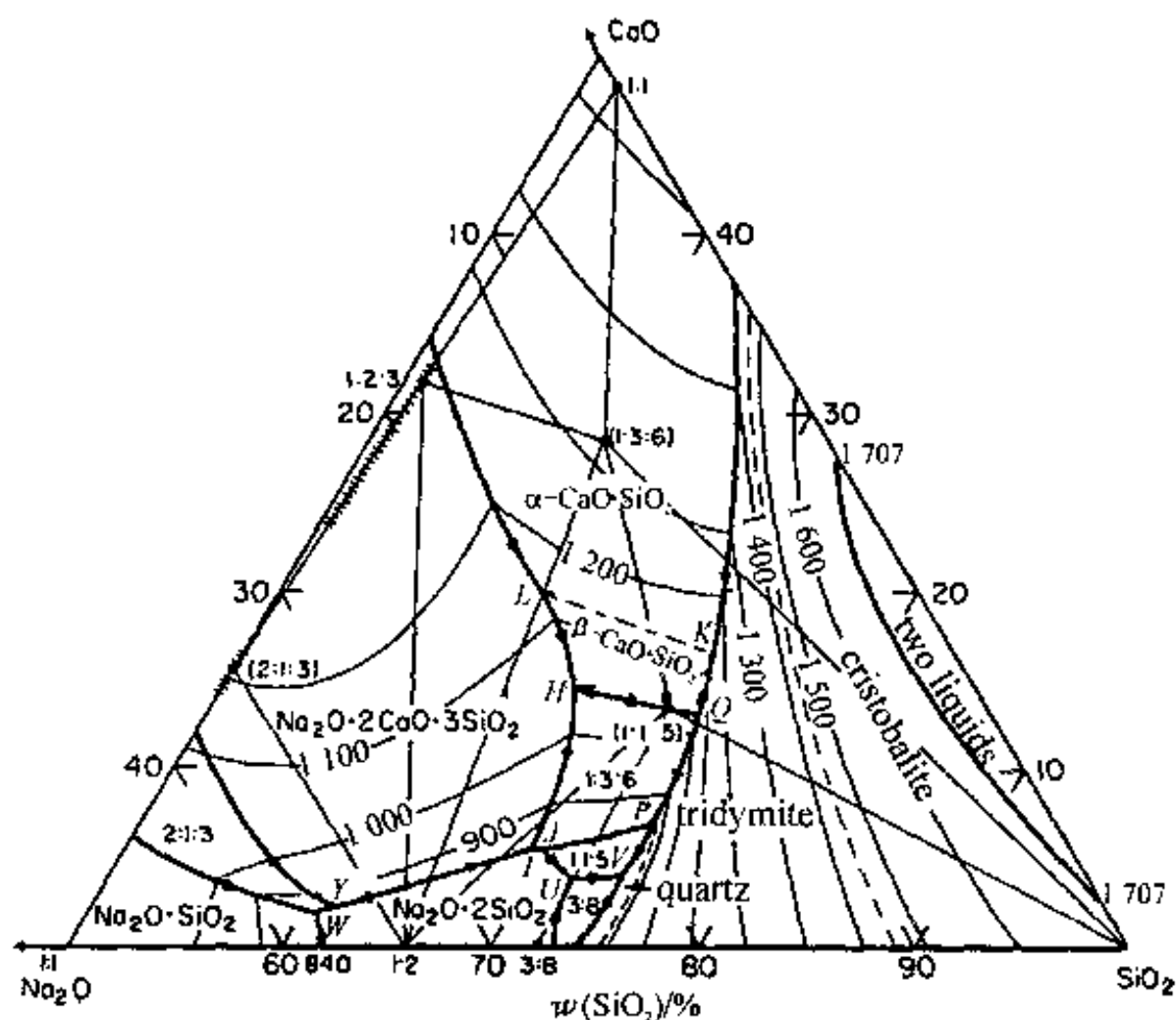


图 3-32 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统 SiO_2 含量大于 50% (质量分数) 的相图 (温度为 $^{\circ}\text{C}$, 本书作者对此图作了编辑)^[22]

引自 Shahid K A, Glasser F P. Phys. Chem. Glasses, 1971, 12(2): 50

表 3-5 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 相图中化合物及其性质

图中标志	中文名	化学式 或简写	平衡温度/K
cristobalite	方石英	SiO_2	2 000 熔融 ^[22]
tridymite	鳞石英	SiO_2	1 743 变方石英 ^[11]
quartz	石英	SiO_2	1 143 变鳞石英 ^[11]
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	偏硅酸钠	NS	1 361 熔融 ^[7]
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	二硅酸钠	NS_2	1 147 熔融 ^[7]
$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	硅灰石	CS	1 818 熔融 ^[22]
1:2:3	失透石	NC_2S_3	1 553 熔融 ^[22]
2:1:3	213 钠钙硅酸盐	N_2CS_3	1 414 分解 ^[7]
1:3:6		NC_3S_6	1 320 分解 ^[7]
3:8		N_3S_8	1 066 分解 ^[7]
1:1:5		NCS_5	1 100 分解 ^[7]

表 3-6 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统富硅部分中的三元无变量点性质

图中 点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度	组成(质量分数 $w/\%$) ^[20]		
			/K	Na_2O	CaO	SiO_2
W	$\text{L} \rightleftharpoons \text{NS} + \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	低共熔点	1 094 ^[20]	37.5	1.8	60.7
Y	$\text{L} + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	双升点	1 100 ^[20]	36.6	2.0	61.4
I	$\text{L} + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	1 058 ^[20]	25.4	5.4	69.2
J	$\text{L} + \text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{NCS}_5$	双升点	1 058 ^[20]	25.0	5.4	69.6
U	$\text{L} \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_3\text{S}_8 + \text{NCS}_5$	低共熔点	1 028 ^[20]	24.4	3.6	72.0
V	$\text{L} \rightleftharpoons \text{N}_3\text{S}_8 + \text{NCS}_5 + \text{S}(\text{石英})$	低共熔点	1 028 ^[20]	22.0	3.8	74.2
P	$\text{L} + \text{S}(\text{石英}) + \text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{NCS}_5$	双降点	1 100 ^[20]	19.0	6.8	74.2
Z	$\alpha\text{-石英} \xrightleftharpoons[\alpha\text{-鳞石英}]{\text{L} + \text{NC}_3\text{S}_6}$	晶型转变	1 143 ^[20]	18.7	7.0	74.3
Q	$\text{L} + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_3\text{S}_6 + \text{S}$	双升点	1 308 ^[22]	13.7	12.9	73.4
H	$\text{L} + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_2\text{S}_3 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	1 303 ^[22]	19.0	14.5	66.5
K	$\alpha\text{-CS} \xrightleftharpoons[\beta\text{-CS}]{\text{L} + \alpha\text{-鳞石英}}$	晶型转变	1 398 ^[22]	14.4	15.6	73.0
L	$\alpha\text{-CS} \xrightleftharpoons[\beta\text{-CS}]{\text{L} + \text{NC}_2\text{S}_3}$	晶型转变	1 398 ^[22]	17.7	16.5	62.8

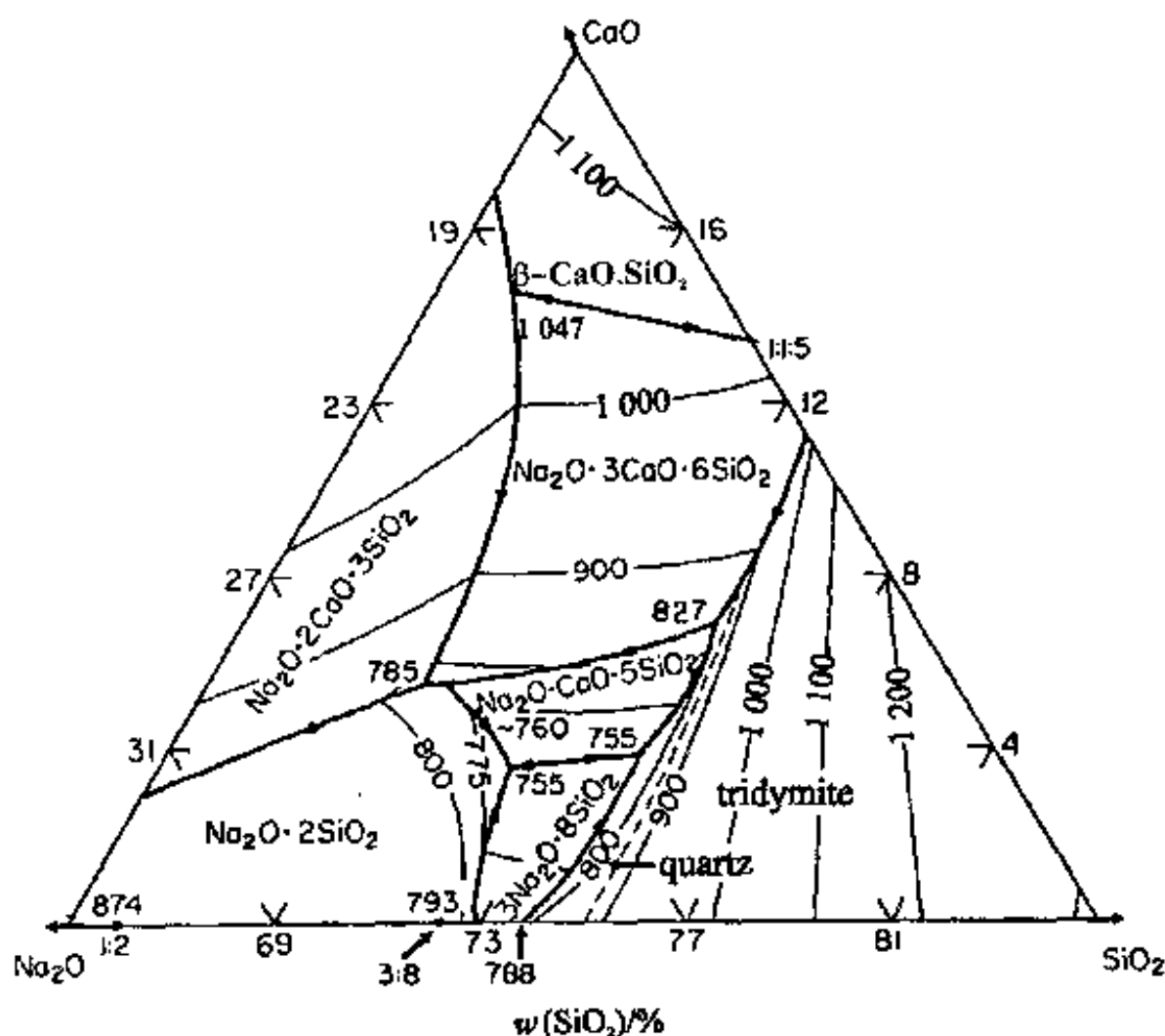


图 3-33 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统 SiO_2 含量大于 80% (质量分数) 的相图 (温度为 $^{\circ}\text{C}$)^[22]

璃透明均匀,如果出现结晶,则不仅会影响制品外观,而且会导致其机械强度严重下降。故通常希望所选的玻璃组成熔制温度低,而且不易于结晶。此外,还要求所制得的玻璃有一定的化学稳定性和强度。各种实用的钠钙硅酸盐玻璃的化学组成(质量分数 $w/\%$)一般处在下述范围内: Na_2O , 12~18; CaO , 6~16; SiO_2 , 68~82。联系到图 3-32, 这个玻璃组成实际上是位于相图中副三角形 $\text{N}_3\text{S}_8 - \text{NCS}_5 - \text{SiO}_2$ 内 PQ 线附近的一个狭小的范围里^[11]。处于界线(以及低共熔点)附近的组成,其熔化温度比较低。另外,由于存在几种晶相同时析出的倾向,不同结构晶体之间的互相干扰,会降低各种晶体独自の结晶能力。相图中的低共熔点 V 虽可在上述两个方面皆比 PQ 线有利一些,但这种组成的玻璃含 Na_2O 高达 22% (质量分数),其化学稳定性和强度都较低(参见第十章玻璃态)。

为降低玻璃的结晶能力,常同时用多种氧化物来代替该相图中的纯组元。例如钠钙硅酸盐玻璃常引入 K_2O 、 MgO 和少量的 Al_2O_3 , 它们在玻璃中的作用虽然分别和 Na_2O 、 CaO 和 SiO_2 相似,但由于它们的引入,造成了多元系统,从而不但降低了玻璃的熔制温度,而且抑制了玻璃的结晶能力。

(二) 玻璃结晶的原因及克服办法

利用相图可分析组成在 PQ 线附近的玻璃熔体冷却结晶过程、可能析出的晶相和可能的最终结晶产物。但玻璃形成本身不是一种热力学平衡过程(参见第八章中的玻璃态转变热力学一节)。由于熔体冷却速度快、粘度大、多种可能结晶的晶体不同结构之间的相互干扰等原因,使得玻璃一般不结晶。

玻璃配合料由于混合不均匀等原因,会造成在其局部某组元含量偏高,使其局部组成离开 PQ 线而落入某个相区,例如进入失透石相区。若熔制玻璃过程中温度在失透石相区的温度范围内停留过久,则可能从熔体中析出失透石晶体。总之,不管是什么原因

造成了玻璃结晶,在继续冷却甚至加热的过程中,由于动力学、结晶化学等诸方面的原因,所涉及的晶型转变、共熔或转熔反应,许多实际上是不可能进行或进行得不完全,要消除最初析出的晶体,几乎是不可能的。如果析出的晶体(工艺上称为结石)为鳞石英或方石英(而不是低温稳定的石英晶体)时,可适当降低配合料中 SiO_2 的含量;如结石为硅灰石,则可稍减少 CaO 的含量;如果结石是失透石,适当降低配合料中 Na_2O 的含量,一般可解决这种问题。实际的玻璃结石原因往往十分复杂。例如,玻璃熔窑中耐火材料的腐蚀,也会导致玻璃中出现结石。

3.2.4 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图及其在瓷器生产中的应用

一、相图简介

图 3-34 为该系统相图。由于 K_2O 在高温下易挥发和实验技术的困难,该相图是不完全的,仅给出了 K_2O 含量在 50% (质量分数) 以下的部分。系统中包括原始组元在内的化合物的性质和平衡温度列于表 3-7。钾长石 KAS_6 在较低的温度时 (1 423 K) 分解为白榴石 KAS_4 和富硅液相(液相量质量分数约为 50%^[20])。钾铝硅酸盐 KAS 的性质至今不明,其初晶区范围迄今也不清楚^[20]。

联系到 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统相图(图 3-9), $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统的低共熔点高达 1 860 K。若 1% (质量分数) 的 K_2O 加入,图 3-34 和图 3-35 显示,出现液相的温度可能会急剧降至三元低共熔点 M 的 1 258 K,下降了 600 多 K,显示了 K_2O 的助熔作用。

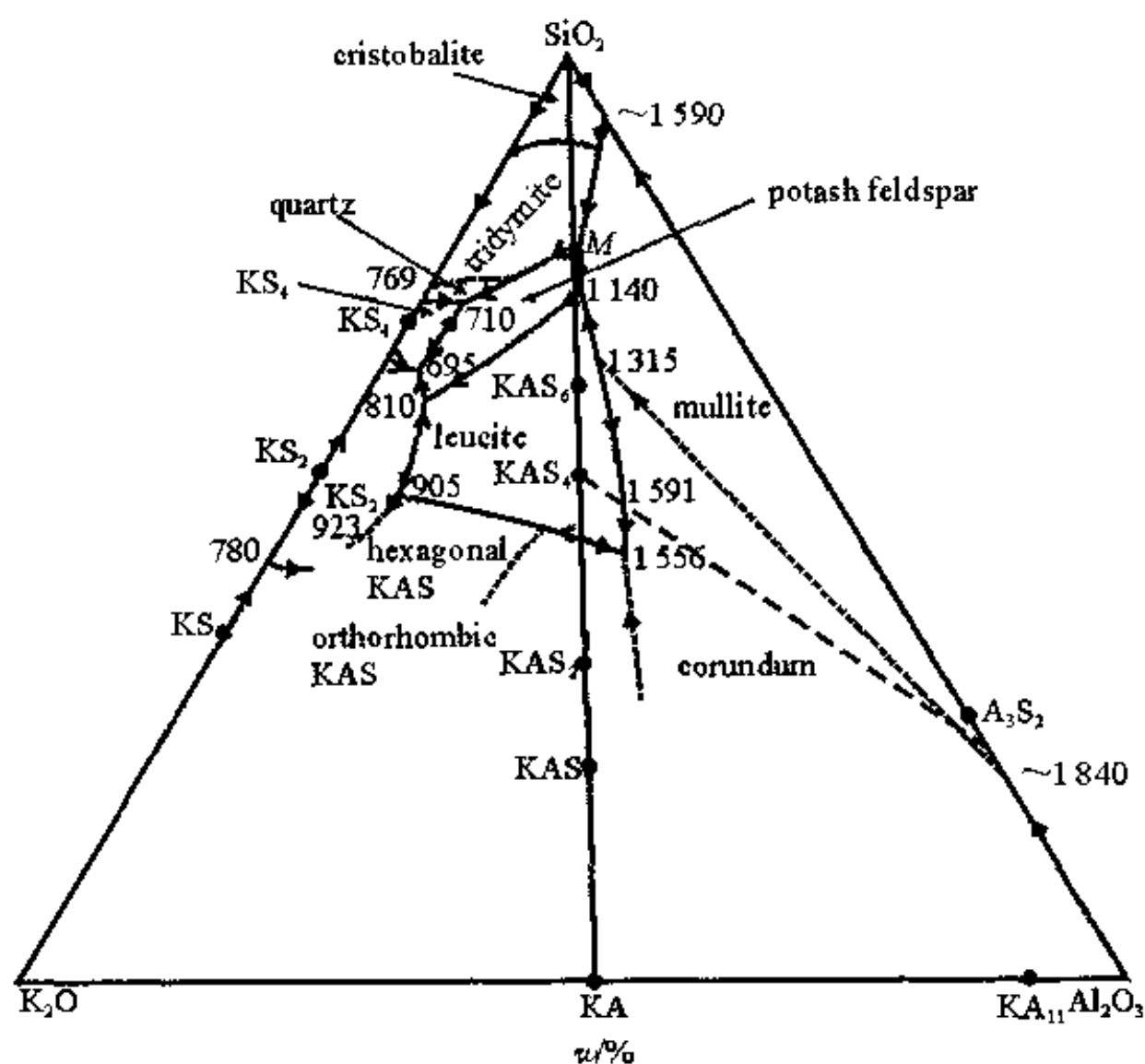


图 3-34 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 三元系统相图(温度为 $^{\circ}C$, 本书作者对此图作了编辑)^[10]

引自 Osborn E F, Muan A. *Phase Equilibrium Diagram of Oxide Systems*, Plate 5. New York: American Ceramic Society and Edward Orton, Jr. Ceramic Foundation, 1960

表 3-7 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 相图中的化合物及其性质

图中标志 ^[10]	中文名	化学式或简写	平衡温度/K
corundum	刚玉	$\alpha-Al_2O_3$	2 293 熔化 ^[10]
cristobalite	方石英	SiO_2	1 996 熔化 ^[10]
tridymite	鳞石英	SiO_2	1 743 转变成 方石英 ^[10]
quartz	石英	SiO_2	1 140 转变成 鳞石英 ^[10]
mullite	莫来石	A_3S_2	2 123 熔化 ^{[10]*}
potash feldspar	钾长石	KAS_6	1 423 分解 ^[11]
leucite	白榴石	KAS_6	1 959 一致熔 ^[11]
hexagonal KAS	六方钾铝 硅酸盐	六方 KAS	
orthorhombic KAS	斜方钾铝 硅酸盐	斜方 KAS	
$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	钾霞石	KAS_2	2 073 熔化 ^[11]
$K_2O \cdot Al_2O_3$	偏铝酸钾	KA	
$K_2O \cdot SiO_2$	偏硅酸钾	KS	1 249 熔化 ^[10]
$K_2O \cdot 2SiO_2$	二硅酸钾	KS_2	1 318 熔化 ^[10]
$K_2O \cdot 4SiO_2$	四硅酸钾	KS_4	1 043 熔化 ^[10]

* 对莫来石性质有不同的看法。

二、 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 相图在瓷器生产中的应用

图 3-35 为 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 相图中的 $SiO_2-KAS_6-A_3S_2$ 部分。制造瓷器的主要原料有 3 种：石英(组成为图 3-35 中 Q 点)、长石(一般为钾长石,矿物组成为图中 W 点的 KAS_6)和粘土(高岭土,主要矿物组成为 $AS_2 \cdot 2H_2O$)。高岭土煅烧脱水后变为 AS_2 (偏高岭土或烧高岭^[20],组成为图中 D 点)。由上述可知, $\triangle QWD$ 是与配料有关的三角形。联系到图 3-34 可知,配料三

角形内的原始组成点主要落在 A_3S_2 初晶区内,且处在副三角形 QW_m 内(m 为 A_3S_2 组成点),结晶结束于三元低共熔点 M (1 258 K)上,产物有 A_3S_2 、 KAS_6 和鳞石英。由此可知, $\triangle QW_m$ 是与产物有关的三角形。

作为结晶的逆过程——加热过程,最初出现液相的温度应为 T_M ,即 1 258 K 附近。图 3-34 的原图显示, M 点附近等温线相对密集,因此液相量随温度变化不很敏感,所以这类瓷器烧成温度范围较宽,工艺上较易掌握。

钾长石 KAS_6 熔体粘度较高。若从钾长石组成出发,加入石英以提高生料中 SiO_2 的含量,增加了硅酸盐网络结构中硅氧四面体骨架的含量,会提高粘度。可见,低共熔点 M 附近的熔体粘度很高。高粘度使得质点移动困难,妨碍了冷却时晶体的析出,导致液相形成玻璃态物质,从而使瓷质呈半透明。关于网络骨架、熔体粘度和结晶问题,读者可参阅本书第十章玻璃态以及有关熔体的结构和性质方面的文献^[3,11]。

工艺上一般总希望瓷器中有较多的 A_3S_2 。分析图 3-35 不难看出,配料中高岭土的加入量会影响产物中 A_3S_2 的含量。若高岭土用量一定时,则不管钾长石和石英的用量如何变化,产物中 A_3S_2 的含量是不变的。例如,在 $\triangle QWD$ 中,作 1—8 线平行于 QW 边,根据等含量规则^[1,11],所有处于该线上的配料,其中的 AS_2 含量相同;从 $\triangle QW_m$ 来看,产物中 A_3S_2 的含量也是不变的。

以高岭土、钾长石和石英来配料,加热到 1 258 K 附近会产生组成为 M 的液相。由于天然长石中除了钾长石 KAS_6 外,一般还含有钠长石 NAS_6 ,所以实际出现液相的温度还要低些。由 M 点作直线分别通过 1—8 线上的配料点 2~6 至 $\triangle QW_m$ 的边 Qm ,各个交点分别代表 T_M 温度下不同配料的总固相组成点。若配料点在 7 或 8 时,总固相组成分别落在点 15 或 16 上,固相中含有 A_3S_2 和 KAS_6 ,最终的瓷器除含玻璃相和 A_3S_2 外,还很可能有

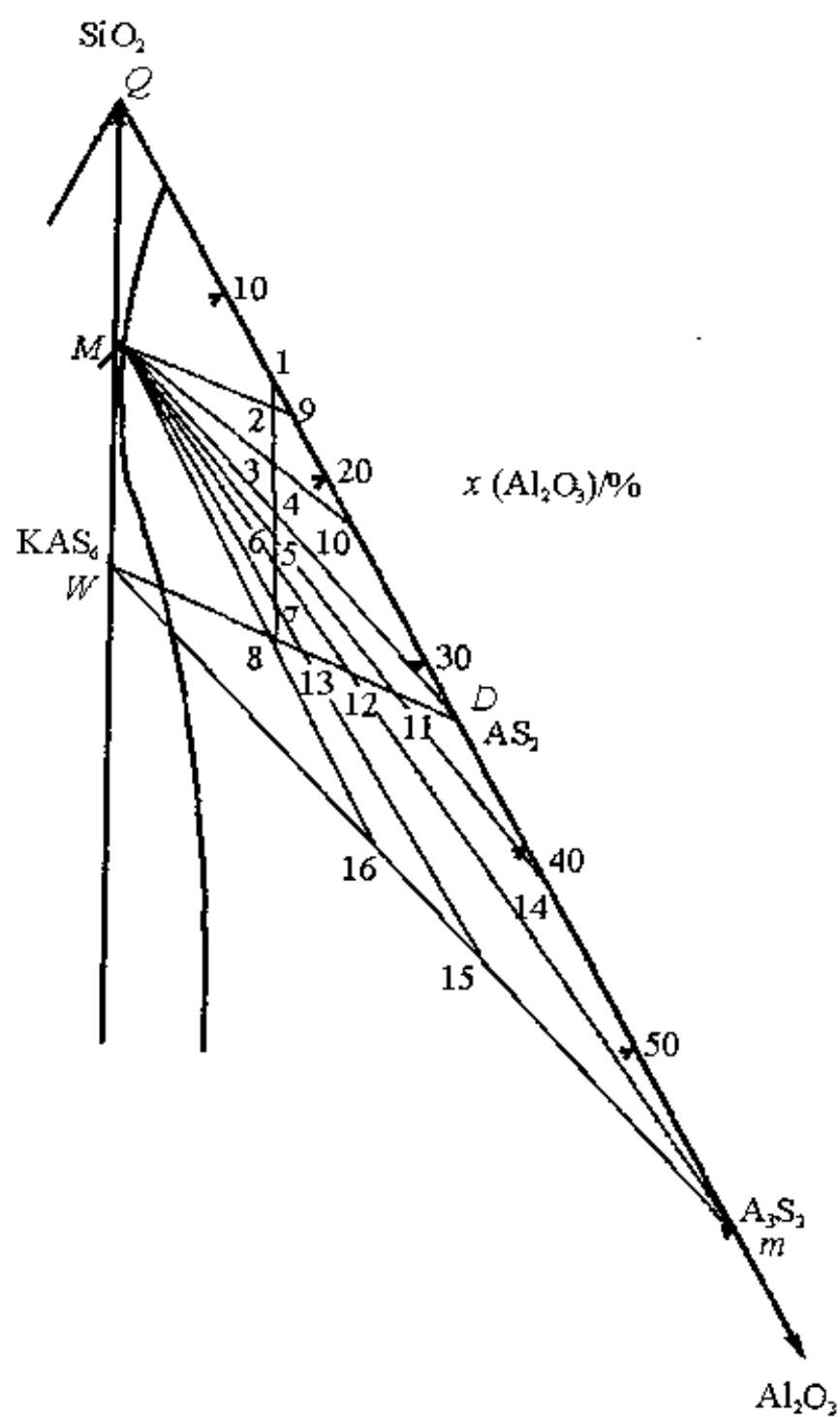


图 3-35 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 相图中的一部分, 以表示配料三角形和产物三角形^[11, 20]

KAS₆。在许多情况下,是不希望瓷器中有 KAS₆ 晶相的,所以配料中的长石含量不宜过高,以免组成点落在点 7 或点 8。

由杠杆规则可知,若配料组成线 1—8 往右移,即增加原料中 AS_2 含量,结果是产物中 A_3S_2 含量提高了;但从杠杆规则可知,液相量也随之减少。此外,随着配料组成点从 1 变化到 6,配料中长石含量越来越高, T_M 时的液相量也就越来越大。瓷坯烧结一般希望有适当多的液相量,以提高烧结速率(详见第十二章烧结)。液相过冷成玻璃相,会使瓷器透亮美观;但过多的液相存在会导致烧结时坯体变形并影响产品的高温强度,而且由于过多的液相转变成玻璃相,上述由于高岭土加入量增加而导致产物中 A_3S_2 含量的提高就无法实现。所以,一般电瓷的配料选择在图 3-35 中 1—8 线的 3~4 点之间^[11]。

3.2.5 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图及其在无机非金属材料制备中的应用

一、相图简介

图 3-36 是 Osborn 和 Muan 在 1960 年发表的修改过的该系统相图。系统中包括纯组元 MgO 在内的各化合物及其性质列于表 3-8。假蓝宝石 $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (简写为 $M_4A_5S_2$) 的初晶区很小,它的组成点位于尖晶石(MA)的初晶区内,两者相距很远。堇青石 $M_2A_2S_5$ 有高温(α)型、低温(β)型和 μ 型 3 种不同变体。陶瓷制品在烧成时生成的化合物 $M_2A_2S_5$ 是 α -堇青石,此种化合物与天然堇青石矿物相似,它的热膨胀系数很小。在 1373 K 下烧结的纯堇青石瓷,其膨胀系数为 $\alpha_{20/100} = 6.0 \times 10^{-7} K^{-1}$, $\alpha_{20/400} = 1.8 \times 10^{-6} K^{-1}$, 稳定性好,应用范围广^[7,23]。这个相图中的三元无变量点及其性质列于表 3-9。该表中,为书写方便,把 MgO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 分别简写成 M、A 和 S^[11]。无变量点的编号可在图 3-36 以及图 3-37 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统的富硅部

分相图中找到。

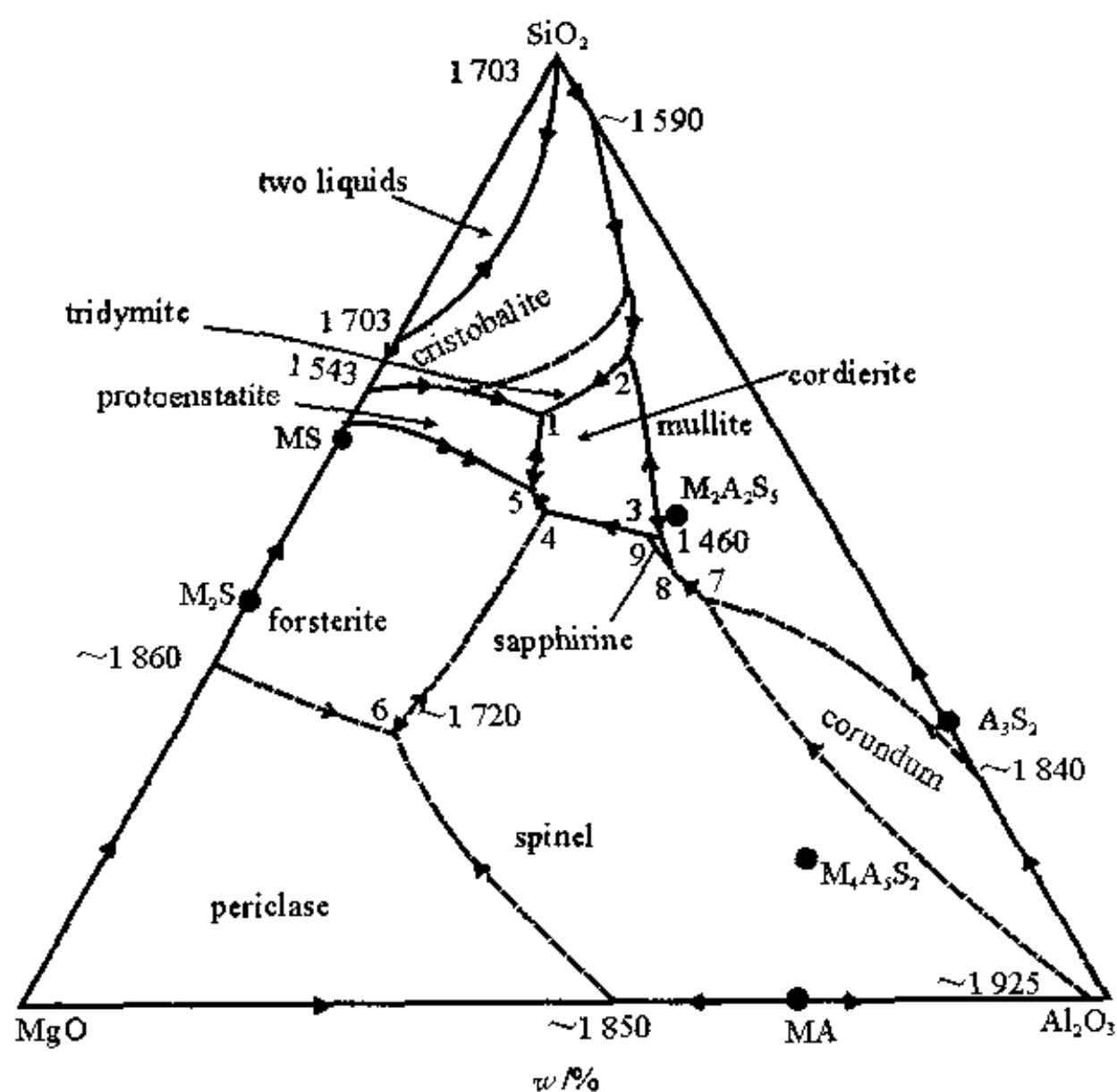


图 3-36 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图(温度为 $^\circ\text{C}$,本书作者对此图作了编辑)^[10]

引自 Osborn E F, Muan A. *Phase Equilibrium Diagram of Oxide Systems*, Plate 3. New York: American Ceramic Society and Edward Orton, Jr. Ceramic Foundation, 1960

表 3-8 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图中的化合物及其性质

图中标志	中文名	化学式或简写	平衡温度/K
periclase	方镁石	MgO	3 073 熔融 ^[10]
mullite	莫来石	Al_2SiO_5	2 123 熔融 ^[10]
forsterite	镁橄榄石	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	2 163 熔融 ^[10]
protoenstatite	原顽火辉石	$\beta-\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ^[7]	1 830 分解 ^[7]
cordierite	堇青石	$\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	1 738 分解 ^[20]
spinel	尖晶石	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2 408 熔融 ^[10]
sapphirine	假蓝宝石	$\text{M}_4\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_{20}$	1 755 分解 ^[20]

表 3-9 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图中的三元无变量点及其性质^[20]

图中 点号	相 间 平 衡	平衡 性质	平衡温度 /K	组成(质量分数 $w/\%$)		
				MgO	Al_2O_3	SiO_2
1	$\text{L} \rightleftharpoons \text{MS} + \text{S} + \text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	低共熔	1 628	20.5	17.5	62
2	$\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} + \text{S}$	双升点	1 713	9.5	22.5	68
3	$\text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} + \text{M}_4\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_{20}$	双升点	1 733	16.5	34.5	49
4	$\text{MA} + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} + \text{M}_2\text{S}$	双升点	1 643	26	23	51
5	$\text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MS} + \text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	低共熔	1 638	25	21	54
6	$\text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MA} + \text{M}$	低共熔	1 983	51.5	20	28.5
7	$\text{A} + \text{L} \rightleftharpoons \text{MA} + \text{Al}_2\text{SiO}_5$	双升点	1 851	15	42	43
8	$\text{MA} + \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_4\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_{20}$	双降点	1 755	17	37	46
9	$\text{M}_4\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_{20} + \text{L} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} + \text{MA}$	双升点	1 726	17.5	33.5	49

二、相图的应用

(一) 镁质和铝硅质耐火材料不宜混用的原因

$\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统都与耐火材料有关, 这两个二元系统相图中的方镁石 MgO 、镁橄榄石 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (M_2S) 和

莫来石 Al_2SiO_5 等 (参见表 3-8) 都是优质的耐火材料, 但 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统的低共熔点 1 (参见图 3-36, 图 3-37 和表 3-9) 只有 1 628 K 左右, 也就是说, 组成点位于此相图内与点 1 对应的副三角形中的材料, 最多在 1 628 K 时便要出现液相。实际的材料是更多元的系统, 出现液相的温度肯定要低于这个温度。这样的温度已不能认为是与耐火材料相联系的了。镁质和铝硅质耐火材料如果混用, 在它们的接触面会形成 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元系统, 高温时容易产生低共熔液相, 大大地降低了材料的耐火度。

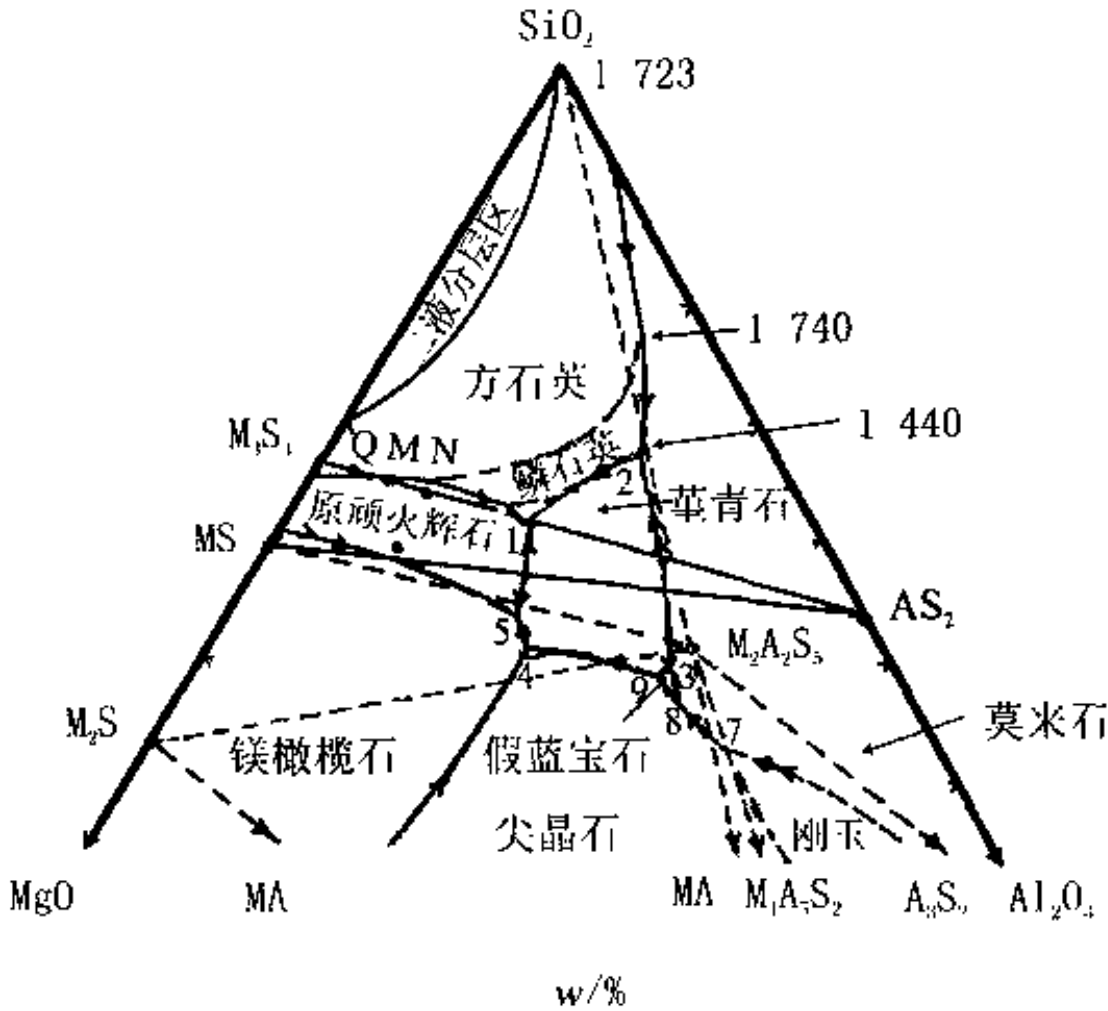


图 3-37 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图的富硅部分 (温度为℃, 本书作者对此图作了编辑)^[20]

(二) $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃熔融温度较高的原因

由该系统获得的玻璃,其组成也是处在相图中低共熔点 1 附近,结晶产物为堇青石 $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ 、原顽火辉石 $\beta-\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ (MS) 和石英 SiO_2 。这个纯三元系统出现液相的温度要高达 1 628 K (点 1 的平衡温度),所以这种玻璃的熔制温度要比常见的钠钙硅酸盐玻璃高得多(参见图 3-32 和图 3-33)。本系统可制得主晶相为堇青石的低膨胀的微晶玻璃,具体可参考本书第九章成核与生长中的微晶玻璃一节。

(三) 滑石瓷烧成温度范围较窄的原因

滑石瓷是一种重要的电子陶瓷,其原料主要是高岭土 ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和滑石 ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$),其组成一般处在 $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2$ (偏滑石,简写为 M_3S_4) 和偏高岭土 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (AS_2) 组成点的联线上,如图 3-37 所示。图中的 Q、M 和 N 各点含 AS_2 的质量分数分别为 5%、10% 和 15%。Q 和 M 点的配料以滑石为主,另加入少量高岭土,故称之为滑石瓷料。Q、M 和 N 组成点落在方石英或原顽火辉石 ($\beta-\text{MS}$) 的初晶区内,同时又处在 $\text{MS}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5-\text{SiO}_2$ 副三角形中,所以滑石瓷料加热时,将在此三角形对应的低共熔点 1 (1 628 K) 处出现液相。根据配料点 Q、M 和 N 的位置可以判断,低共熔过程结束时, $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ 首先消失,液相组成点将离开点 1,沿着 SiO_2-MS 界线向温度升高的方向移动。相应的总固相组成点可在 SiO_2-MS 边上找到,并且总固相组成点、原始组成点 (Q、M 或 N) 和液相组成点这 3 点应在同一条直线上。运用杠杆规则,可以计算出某原始配料在任一温度下出现的液相量。观察图 3-36 的原始相图,在 SiO_2-MS 界线靠近点 1 (参见图 3-37) 附近可发现 1 673 K (1 400 $^{\circ}\text{C}$)、1 743 K (1 470 $^{\circ}\text{C}$) 和 1 773 K (1 500 $^{\circ}\text{C}$) 这 3 条等温线。原图中显示出,此 3 条等温线分布较为宽疏,这意味着温度在此范围内升高时,液相点的位置迅速变化,固相臂很快变长,液相量急剧增加。一般滑

石瓷生坯在液相量达 35% (质量分数, 下同) 时便可以充分烧结, 但液相量多至 45% 时会变形, 发生所谓的“过烧”。根据相图进行的计算可得知, Q 和 M 点配料的烧成温度范围仅为 30~40 K, 十分狭窄, 而 N 点配料在低共熔点 1 的 1 628 K 时便已出现了 45% 的液相。因此, 滑石瓷的配料一般限制偏高岭土的含量在 10% 以下, 以避开图 3-37 中 N 点的组成。

堇青石瓷的热稳定性很好。它也是以滑石和粘土为原料, 但又另加入 MgCO_3 以补足所需的 MgO 量。其配料组成点在图 3-37 中的 P 点附近, 处在 $\text{MS}-\text{AS}_2$ 联线的上方。其烧成温度大致为 1 423~1 673 K^[24]。其熔体结晶也是结束于点 1, 产物除堇青石 $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ 外, 还有原顽火辉石 $\beta\text{-MS}$ 和少量的石英。用与对待滑石瓷同样的方法, 来分析堇青石瓷烧成过程中液相量随温度的变化, 不难发现, 它的烧成温度范围也很窄。

§ 3.3 四元系统相图

从实际应用的观点出发, 会认为四元系统比二元或三元系统有用得多, 至少在讨论硅酸盐水泥 ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$) 系统时, 不必先把 Fe_2O_3 折算成 Al_2O_3 , 然后再按三元系统来讨论。但不幸的是, 由于四元系统的复杂性, 至今还没有一张完整的四元系统相图^[6], 已发表的四元系统相图, 仅仅是局部的。

3.3.1 基本原理

(3-1) 式所表达的凝聚系统相律为 $f = C - \Phi + 1$, 四元系统则为 $f = 5 - \Phi$ 。当 $\Phi = 1$ 时, 自由度 f 取得最大值 4。4 个独立变量是温度和 4 个组元中任意 3 个组元的浓度。因此, 平面三角形已无法表达四元系统的浓度关系了。

一、四元系统组成表示法

四元系统的组成一般用正四面体来表示,如图 3-38,这种四面体称为浓度四面体。正四面体的 4 个顶角分别表示 4 个纯组元 A、B、C 和 D,6 条棱如 AB 等分别表示 6 个对应的二元系统,4 个侧面正三角形如 $\triangle ABC$ 等分别表示 4 个相应的三元系统,四面体内任意一点则表示 1 个四元系统的组成。

四面体内任意一点 P 的组成可用下述方式来确定。过 P 点分别作平行于四面体的 3 个侧面的 3 个平面,它们在相应的棱上截取的截距长度分别为 b 、 c 和 d ,如图 3-38 所示。这些截距分别表示 P 点所含的 3 个组元 B、C 和 D 的含量。若把每条棱分成 100 等份,截取的线段即表示 P 点所含的各组元的百分含量(可用质量分数或摩尔分数表示),即 $w(B) = b$, $w(C) = c$ 和 $w(D) = d$ 。第 4 个组元 A 的质量分数[$w(A) = a$]可按下式

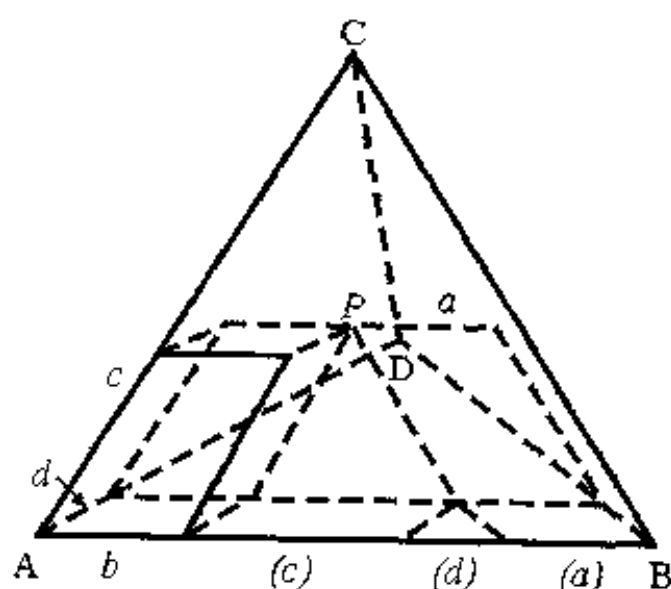


图 3-38 浓度四面体

$$a = 100 - (b + c + d) \quad (3-12)$$

求得。将代表 4 个组元含量的线段移到一条边(如 AB)上,便可较容易地读出 P 点所含的 A、B、C 和 D 的百分含量,如图 3-38 所示。

按照以上的规定,很容易得出下述用浓度四面体表示组成的

三条规则(参见图3-39):

(一)四面体内平行于任一侧面的平面(如 $\triangle A'B'C'$)上的任一点,其对面顶角组元(即D)的含量相同。

(二)通过四面体任一条棱(如AD)的平面(如 $\triangle ADE$)上的各点,其他2个组元(即B和C)的含量比例相同。

(三)通过四面体任一顶点(如D)的直线(如DM)上各点,其他3个组元(即A、B和C)的含量比例保持恒定。

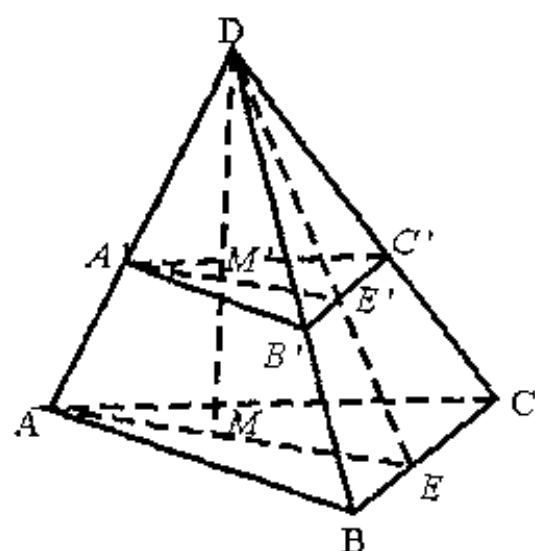


图 3-39 浓度四面体的性质

上述三条规则实际上是前述的三元系统的等含量规则^[1]和定比例规则^[1,2]的延伸。前述的三元系统的其他规则,如杠杆规则^[1,2]等,如加以适当的扩展,也可用于四元系统中。

二、具有一个四元低共熔点的四元系统相图

最简单的四元系统相图具有1个四元低共熔点,如图3-40所示。

(一) 相图的构成

该四面体的6条棱都是具有一个二元低共熔点的最简单二元系统,其4个侧面则均为具有一个三元低共熔点的最简单三元系统。相图中 e_1 到 e_6 分别代表6个二元低共熔点, E_1 到 E_4 则为4个三元低共熔点。四面体的4个顶点附近各有1个相应的初晶空间,例如初晶空间④,它实际上是由A点附近的3个三元系统的初晶区④扩展而成的。在此空间内,液相与该晶相2相平衡共存,

$f=3$ 。分隔 2 个初晶空间的曲面称为界面,例如 A-D 界面 $e_4 E_2 E E_4 e_4$, 它也可以看成是由 2 条三元系统界线 $e_4 E_2$ 和 $e_4 E_4$ 扩展衔接而成的。界面上的液相与相邻 2 个初晶空间所代表的 2 个晶相处于 3 相平衡, $f=2$ 。相邻的 2 个界面(或 3 个初晶空间)相交成

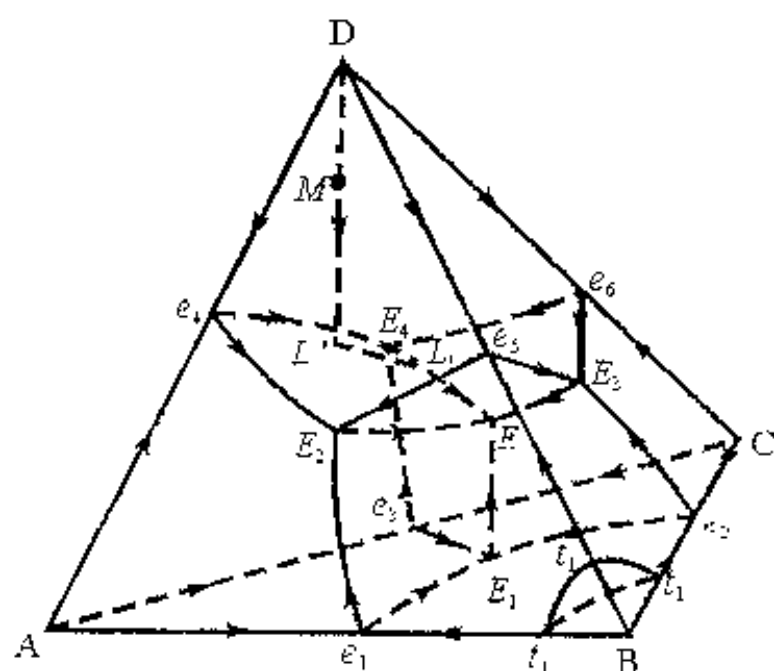


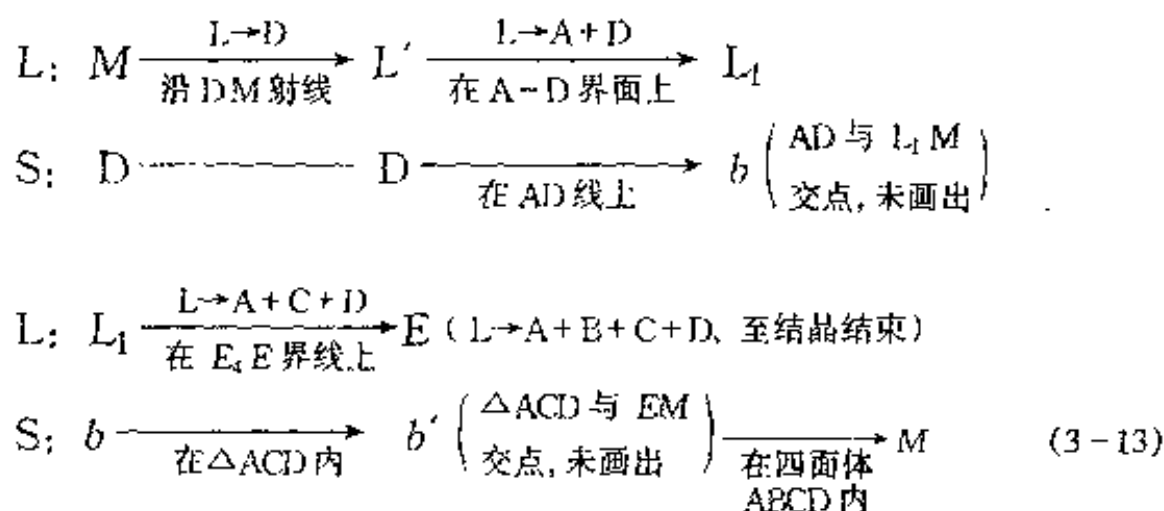
图 3-40 具有一个四元低共熔点的相图

1 条空间曲线——界线,如 $E_4 E$, 它也可看成是 A-C-D 三元系统的三元无变量点 E_4 由于第四组元 B 的加入而扩展成的。在界线上,液相与相邻的 3 个初晶空间①、③和④所代表的 3 个晶相 4 相平衡, $f=1$ 。最后,4 个初晶空间或 4 条界线相交于一点 E。E 点是四元低共熔点。熔体冷却到达 E 点时,同时析出 A、B、C 和 D 共 4 种晶相, $f=0$ 。

在四元系统的浓度四面体内已无法安置温度坐标,通常是采用每过一定的温度间隔作一个等温面的方法来表示温度。和三元系统不同,四元系统中的等温面是空间曲面,如图 3-40 中的 t_1 等温曲面。四元相图空间中任意一点既表示组成,也表示温度,这和三元系统平面投影图上每一点既表示组成又表示温度的情况是类似的。每个化合物的熔点或分解温度和无变量点的温度,往往在四元相图上直接标出或另外列表说明。此外,和三元系统一样,四元系统相图常在界线上标出箭头,以表示温度的下降方向。

(二) 结晶过程

图 3-40 中组成为 M 的熔体位于四面体 $ABCD$ 内, 且处于 D 的初晶空间里, 其冷却结晶过程可表述如下



熔体冷却到结晶温度时, 首先析出晶相 D , 固相组成点落在 D 上。此后, 液相组成点必沿着 DM 射线的方向背离 D 而去, 此即所谓四元系统相图的“背向性法则”, 它实际上是前述三元系统相图背向性法则^[1,2]的延伸, 又是上述浓度四面体的第三条规则的推论。当液相组成点从 L' 到 L_1 在 $A-D$ 界面上运动时, $L'L_1$ 线的位置又可由 $\triangle ADM$ 所在的平面确定, 只有这样才能满足杠杆规则对于液相组成点—原始组成点(M)—总固相组成点(在 AD 联线上)的“三点一线”原则。总固相组成点 b 和 b' 虽未在图中标出, 但它们的位置已注在(3-13)式中, 读者可参阅图 3-40 自行判断。

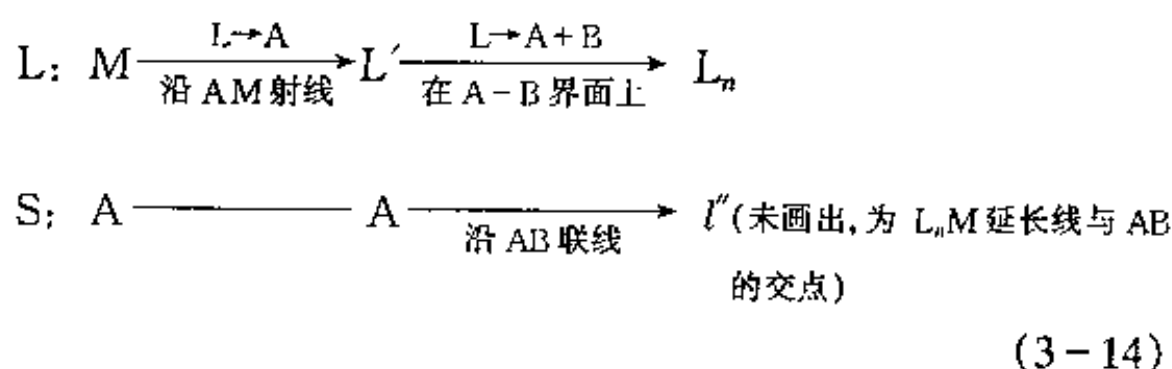
三、界面、界线和无变量点上的结晶过程

前述最简单的四元系统中, 在界面、界线和无变量点上进行的都是低共熔过程。四元系统中若组元之间生成化合物, 情况会变得很复杂。本书暂时撇开具体的四元系统, 先对各种情况下在界面、界线和无变量点上可能发生的结晶过程分别进行讨论, 然后再

进一步讨论具体的复杂四元系统。下文将表明,对四元系统相图的界面、界线和无变量点性质的分析,实际上是对前述的三元系统关于判断化合物的性质、分析初晶区温度变化的趋势、连线规则、切线规则、重心规则、三角形规则(结晶结束点和结晶产物规则)等一系列规则的引申和应用。

(一) 在界面上的结晶过程

在相区界面上发生的是液相和 2 个晶相的 3 相平衡过程, $f=2$ 。这种过程有两种可能:共熔和转熔,后者在转熔哪一种晶相上又可分为两种情况。图 3-41 表示在界面上发生的结晶过程,其中的图 3-41(a)代表低共熔的情况,一致熔融合合物 A 和 B 的组成点分别位于它们自己的初晶空间④和⑤内。类似于三元系统,Λ 点和 B 点分别是初晶区④和⑤的温度最高点。AB 是两个化合物组成点的连线,与 A-B 界面交于 l' 点(未画出)。参照上述的三元系统连线规则,可知 l' 点是 A-B 界面上的温度最高点和 AB 连线上的温度最低点,也是四元系统中 A-B 二元系统的二元低共熔点。熔体 M 处于初晶空间④内,到达结晶温度后,其液相组成点和总固相组成点变化的部分过程如下



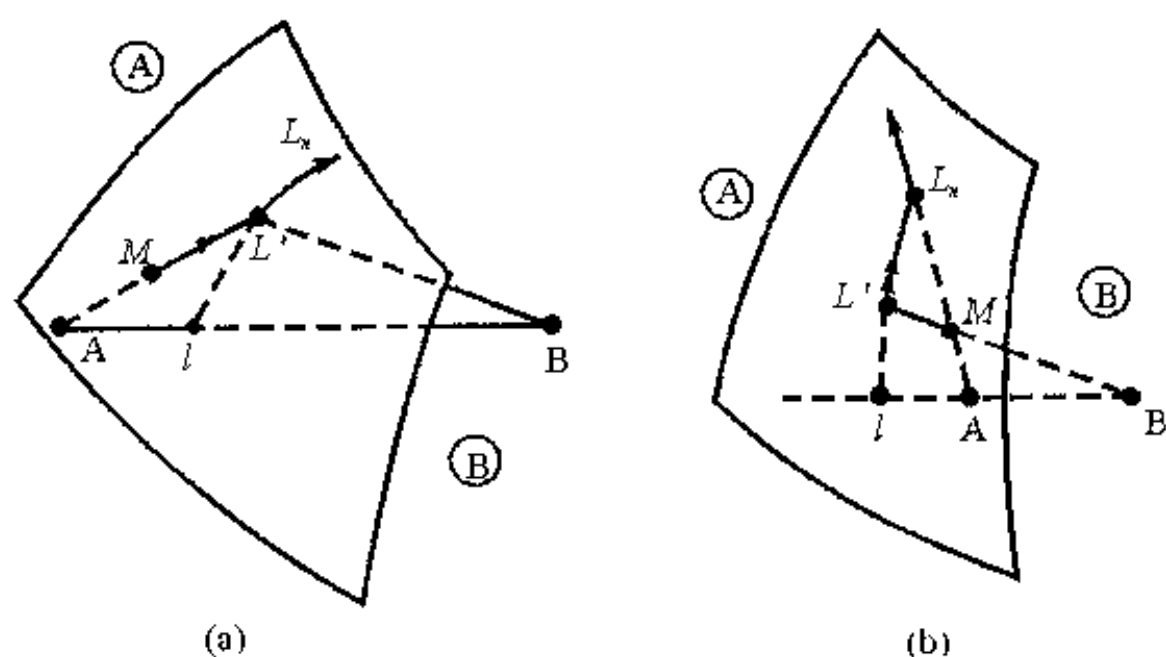
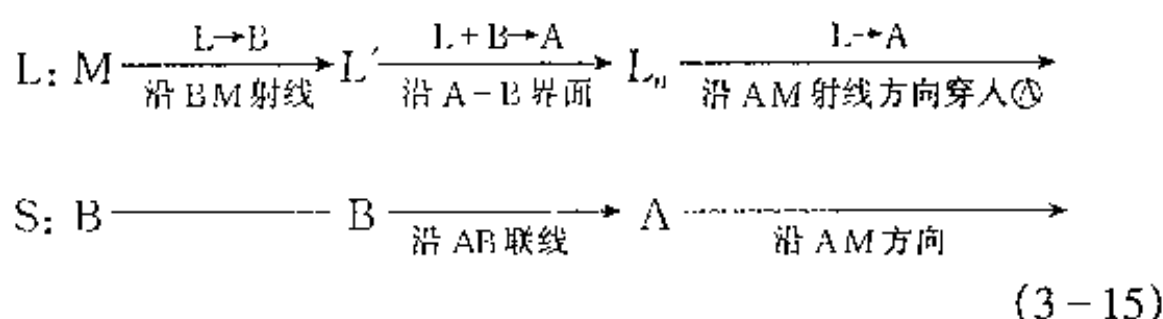


图 3-41 界面上的结晶过程

(a)低共熔界面；(b)转熔界面

和图 3-40 的 $L'I_1$ 线相似, $L'L_n$ 线是 $\triangle ABM$ 所在的平面与 A-B 界面的交线。因为 $L'L_n$ 线在 A-B 界面上, 所以温度从 L' 沿 L_n 方向下降。从 $L'L_n$ 线上任一点(如 L' 点)作 A-B 界面的切线, 可交在 AB 联线上。参照前述的三元系统切线规则, 可知该交点 l 代表相应 L_1 点液相析出的固相瞬时组成, 在 $L'L_n$ 线上发生的是低共熔过程。上述分析所运用的实际上就是四元系统的切线规则。

图 3-41(b)表示在界面上发生转熔的情况。化合物 A 组成点不在其初晶空间①内, 而是落在初晶空间②内。把前述的三元系统判断化合物性质的原则推广并运用于此, 可知 A 是不一致熔融化合物。熔体 M 处于初晶空间②内, 因此冷却时首先析出晶相 B。结晶过程的前半部分可表示如下



和图 3-41(a)的 $L'L_n$ 线相似,图 3-41(b)中的曲线 $L'L_n$ 线是 $\triangle ABM$ 所在的平面和 A-B 界面的交线。类比于图 3-41(a)的情况,运用四元系统的切线规则,通过 $L'L_n$ 上任一点 L' 作 A-B 界面的切线,与 AB 联线的延长线相交于 l 点,由此可知,在 $L'L_n$ 线上发生的是转熔过程,远离交点 l 的晶相 B 被转熔,靠近交点 l 的晶相 A 被析出,曲线 $L'L_n$ 因而被标以双箭头。当液相组成点到达 L_n 点时,固相组成点已变化到 A 点,说明被回吸的晶相 B 已经全部消失。此时 $\Phi=2$, $f=3$,液相组成点必然要脱离 $f=2$ 的相区界面,沿着原始组成点 M 与系统中仍然存在着的晶相 A 的连接线的射线方向,背离 A 穿入初晶空间 \textcircled{A} 。

(二) 在界线上的结晶过程

在相区界线上发生的是 4 相平衡过程,即液相与 3 个晶相平衡共存, $f=1$ 。设与液相平衡的 3 个晶相 A、B 和 C 的组成点构成 $\triangle ABC$,其所在的平面与其相应的 3 个初晶空间相交于界线 $L_1 L_2$ (称为 A-B-C 界线), L' 为 $L_1 L_2$ 上的任意一点。过 L' 作 $L_1 L_2$ 的切线,其与 $\triangle ABC$ 所在的平面交于 l 点, l 便是对应于液相 L' 的析出固相瞬时组成点。图 3-42 表示交点 l 与 $\triangle ABC$ 相对位置的 3 种情况。运用切线规则并把三元系统的重心规则加以推广后用于四元系统,可判断界线的性质。若析出固相的瞬时组成点 l 落在 $\triangle ABC$ 内[重心位置,如图 3-42(a)所示],则在界线 $L_1 L_2$ 上发生的是低共熔过程;若 l 点落在 $\triangle ABC$ 一条边的一侧[交叉

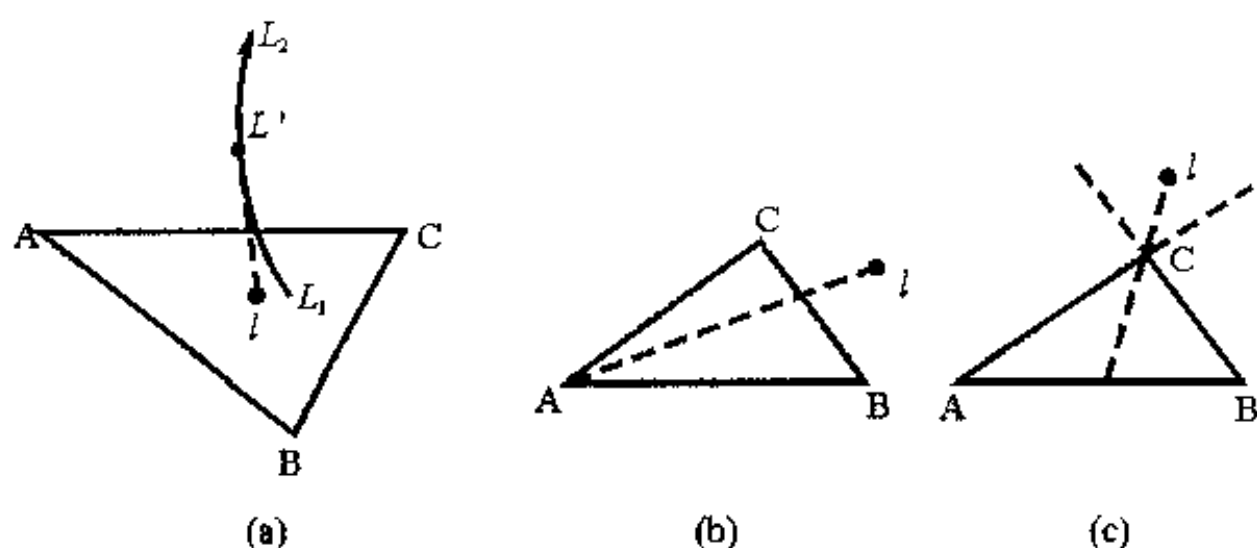


图 3-42 界线上的切线与相应晶相组成点所形成的三角形平面相交时，其交点的 3 种不同情况
(a)重心位置；(b)交叉位置；(c)共轭位置

位置,图 3-42(b)],则为单转熔过程,从熔体中回吸远离 l 点的晶相 A,析出 B 和 C;若 l 点在 $\triangle ABC$ 一个顶点的一侧,且在与该顶点相关的两条边延长线的范围内[共轭位置,图 3-42(c)],则发生双转熔过程,从熔体回吸离 l 点较远的两晶相 A 和 B,析出 C。

(三) 在无变量点上的结晶过程

如图 3-43 所示,在四元无变量点 L_1 上发生的是 5 相平衡过程,即组成为 L_1 的液相和 A、B、C 和 D 共 4 个晶相平衡共存, $f=0$ 。根据 L_1 点同 A、B、C 和 D 这 4 个组成点所形成的四面体的相对位置关系,有 4 种不同的情况,如图 3-43(a)到图 3-43(d)所示。其中图 3-43(a)的情况已在分析图 3-40 时讨论过。图 3-43(b)到 3-43(d)中的无变量点,有的文献又把它们分别称为一次转熔点、二次转熔点和三次转熔点^[11]。这 4 种无变量点的特点列于表 3-10 进行比较。

上述 4 种情况的相同点是, 如果原始组成处在与某无变量点相应的四面体内, 则无论在该无变量点上发生的是什么过程, 结晶都结束于此无变量点上, 而且产物皆是该四面体 4 个顶点(或该无变量点周围的 4 个初晶空间)所对应的 4 个晶相 A、B、C 和 D。显然, 这仍是前述的三元系统三角形规则, 即结晶结束点和结晶产物规则在四元系统中的引申而已。如果原始组成点不处在该四面体内, 则应对所讨论的相图进行具体分析。对于图 3-43(b)来说, 如果结晶在四面体 ABCD 对应的无变量点不结束, 单转熔过程的

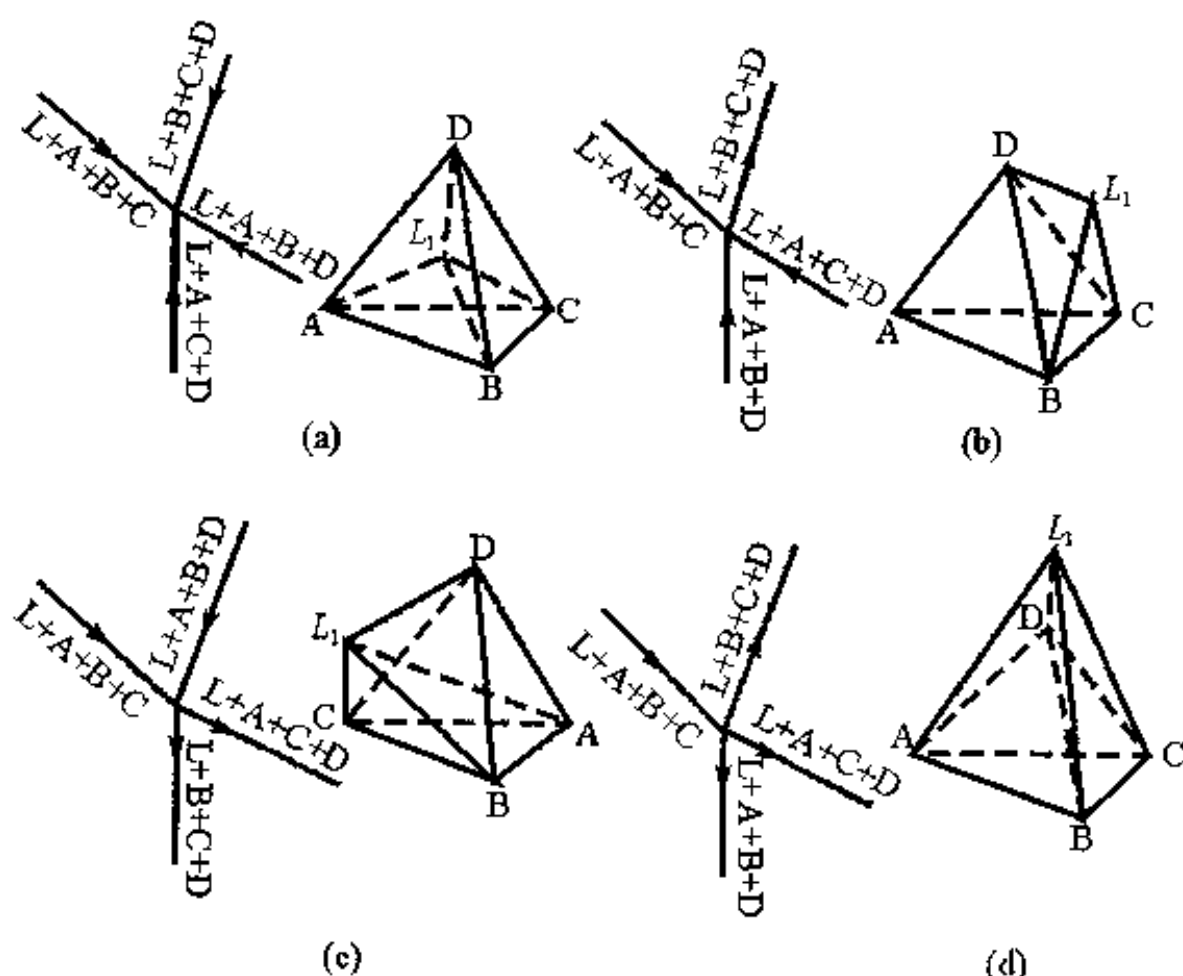


图 3-43 四元无变量点 L_1 的界线温度走向和其与相应四面体的位置关系^[11,20]

(a)低共熔点;(b)单转熔点;(c)双转熔点;(d)叁转熔点

结果必然是 A 先消失。液相在离开该无变量点的瞬间, 系统中有 L_1 、B、C 和 D 共 4 相。显然, 此种情况的原始组成点必落在四面体 L_1BCD 中^[11]。

表 3-10 4 种四元无变量点的比较

性质	无变量点附近 界线温度指向	点与相应四面 体的位置关系	结晶过程及被 转熔的晶相	液相离开该点 的几种情况
低共 熔点	离开该点没有 界线温度下降	重心位置	$L \rightarrow A+B+C+D$	无
单转 熔点	离开该点 1 条 界线温度下降	某个面的一侧	$L+A \rightarrow B+C+D$ 离开该点温度下 降的界线所没有 的晶相被转熔	A 消失; 原始组成 在 $BCDL_1$ 内, 液 相沿 $L+B+C+D$ 界线动
双转 熔点	离开该点 2 条 界线温度下降	某条棱的一侧	$L+A+B \rightarrow C+D$ 离开该点温度下 降的 2 条界线不 共有的 2 种晶相 被转熔	A 消失; 情况同上 B 消失; 原始组成 在 $ACDL_1$ 内, 液 相沿 $L+A+C+D$ 界线动 A 和 B 同时消失; 原始组成点在 $\triangle CDL_1$ 内, 液相 沿 C-D 界面动
叁转 熔点	离开该点 3 条 界线温度下降	某顶点的一侧	$L+A+B+C \rightarrow D$ 离开该点温度下 降的 3 条界线不 共有的 3 种晶相 被转熔	A(B 或 C) 消失; 同上(或类似) A 和 B(或 A 和 C, 或 B 和 C)同时消 失; 同上(或类似) A、B 和 C 同时消 失; 原始组成在 DL_1 线上, 液相沿 D—原始组成点 M 延长线穿入①

3.3.2 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图及其在水泥生产中的应用

图 3-44 为 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 四面体所代表的四元系统。三元系统相图的三角形规则可加以引申并应用于四元系统相图,以把它划分成多个分四元系统。相图中的高钙部分即 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) 分四面体(分四元系统)。早期的经典文献认为这个分四面体中的一个顶点是 C_5A_3 ^[25],而不是现在普遍认为的 C_{12}A_7 。硅酸盐水泥熟料中的主要矿物组成 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 皆处在这个分四元系统中。四元系统的各种规律均适用于分四元系统中。

一、相图简介

$\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 分四面体的 4 个侧面分别代表了 4 个三元系统,其相图可从图 3-45 看出。在这些侧面上有一些三元无变量点,其平衡温度、性质和组成在表 3-11 中列出。

系统中共有 6 个初晶空间,其中 CaO 、 C_2S 、 C_{12}A_7 、和 C_4AF 的初晶空间位于相应的顶角附

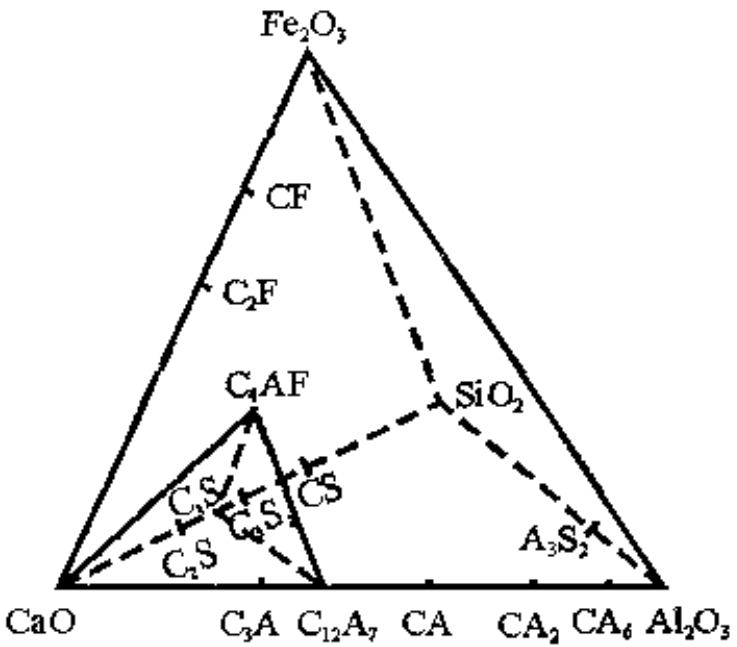


图 3-44 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 分四元系统在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系统中的位置^[11]

近。 C_3S 的初晶空间呈薄片状, 其前面是 CaO 初晶空间, 后面是 C_2S 初晶空间, 右上方是 C_4AF , 右下方为 C_3A (其初晶空间呈楔状)。 C_3A 是不一致熔融化合物, 组成点不在其初晶空间内。

表 3-11 $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$ 系统中的三元和四元无变量点^[11]

无变 量点	温度/K	相 间 平 衡	平衡性质	化学组成(质量分数 w/%)			
				CaO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
k	1 728	$L + C_3S \rightleftharpoons C_3A + C_2S$	双升点	58.3	33.0	8.7	
h	1 743	$L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A$	双升点	59.7	32.8	7.5	
X	1 620	$L \rightleftharpoons C_3S + CaO + C_4AF$	低共熔	52.8	16.2	5.6	25.4
W	1 621	$L + C_2S \rightleftharpoons C_3S + C_4AF$	双升点	52.4	16.3	5.8	25.2
R	1 553	$L \rightleftharpoons C_4AF + C_2S + C_{12}A_7$	低共熔	50.0	34.5	5.5	10.0
T_1	1 614	$L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A + C_4AF$	单转熔	55.0	22.7	5.8	16.5
T_2	1 611	$L \rightleftharpoons C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF$	低共熔	54.8	22.7	6.0	16.5

曲面 axT_1ha 是 CaO 和 C_3S 这两个初晶区的界面。通过该曲面上任意一点和此曲面相切的平面与相应的 $CaO-C_3S$ 连线延长相交。由切线规则可判知, 在该界面上发生的是单转熔过程:
 $L + CaO \rightleftharpoons C_3S$ 。

界线 T_2k 为 C_3S 、 C_2S 和 C_3A 这 3 个初晶空间的交线。 f 点在 T_2k 上, 其位置可同时参看图 3-45 和图 3-46(b)。过 f 作 T_2k 的切线, 其与相应的三角形 $C_3S-C_2S-C_3A$ 所在的平面相交于该三角形的交叉位置上, 并与 C_3S 的组成点相对应。由此可知, 在界线 T_2k 上的 f 点处, 相平衡关系为 $L + C_3S \rightleftharpoons C_2S + C_3A$, 发生单转熔过程。 T_2R 是一条共熔界线, 其上的相平衡关系为 $L \rightleftharpoons C_2S + C_3A + C_4AF$ 。 z 点为界线 T_2R 与其相应三角形 $C_2S-C_3A-C_4AF$ 的交点, 所以也是界线上的温度最高点。

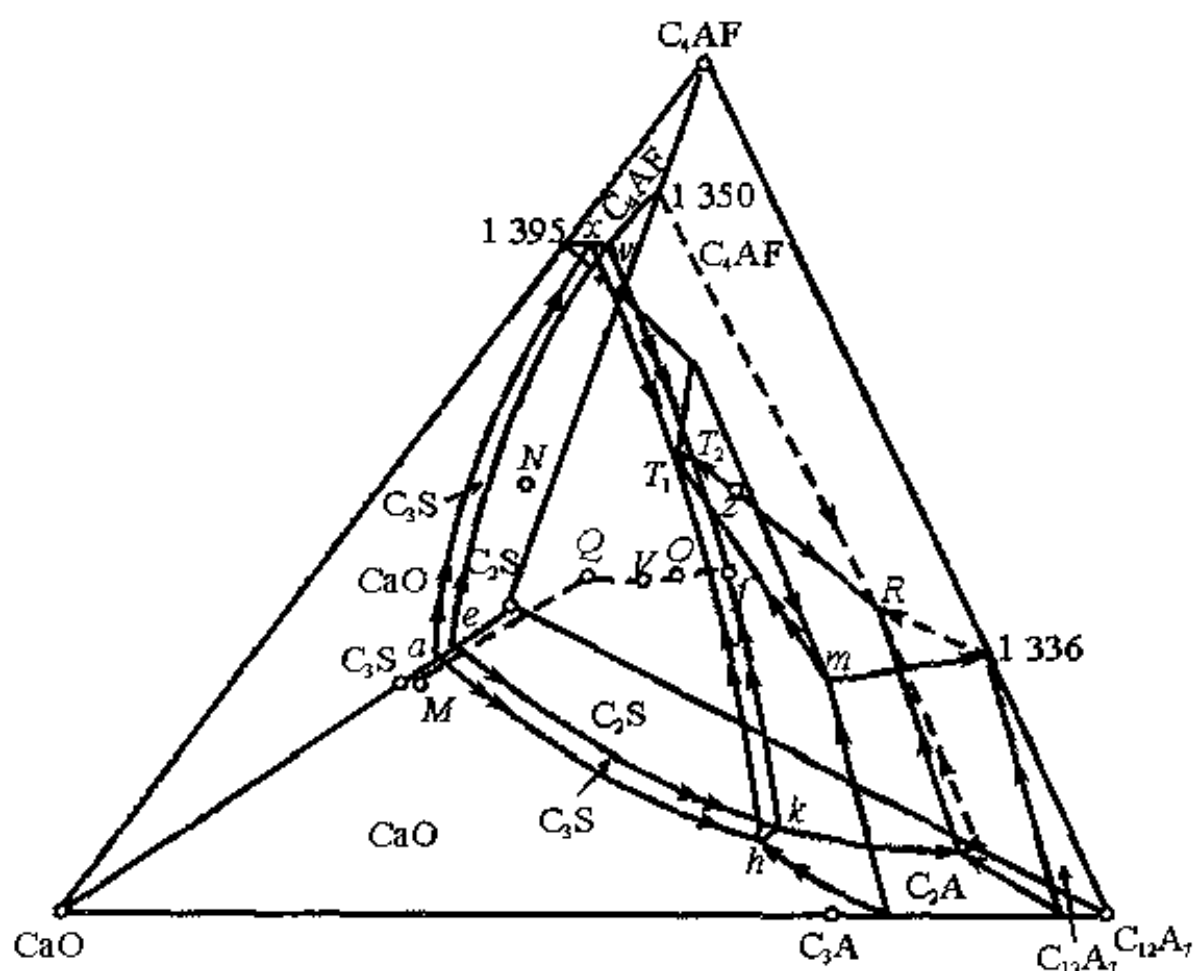


图 3-45 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{22}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图(温度为 $^{\circ}\text{C}$)^[11, 20]

无变量点 T_2 是一个低共熔点, 处于相应的分四面体 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 的重心位置。原始组成处于该分四面体内的任何熔体, 结晶均结束在 T_2 点, 结晶产物均为该分四面体 4 个顶点所代表的 4 个晶相。相图中其他三元和四元无变量点的详细资料也已列在表 3-11 中。

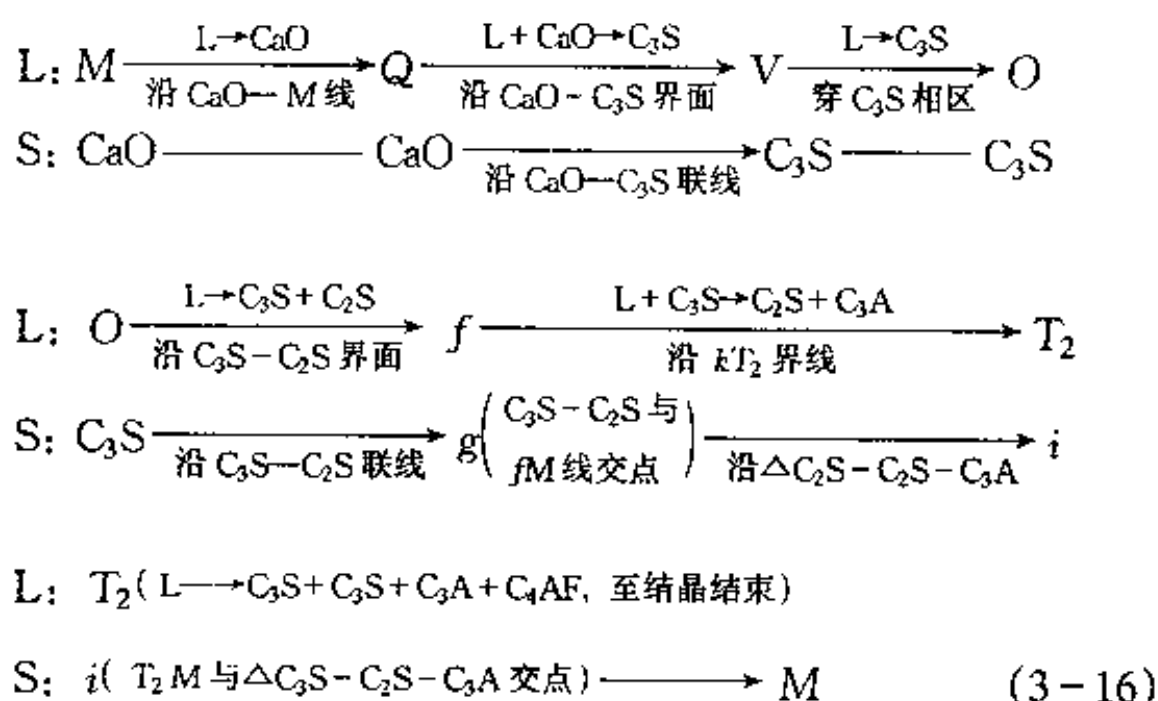
二、硅酸盐水泥熟料组成的结晶过程分析

硅酸盐水泥熟料的组成一般处在 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 分四面体内, 熔体结晶结束于 T_2 点。综合观察图 3-44 和图 3-45 可知, 过 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-T_2$ 的平面, 其上各点所含的 Al_2O_3 与 Fe_2O_3

的比值[铝(氧)率 P 值]为一定值[浓度四面体性质(二)]。由杠杆规则可求出, 对应于 $C_3S-C_2S-T_2$ 平面上的各组成点, $P=1.38$ 。工艺上把硅酸盐水泥生料的配料分为两种情况: 低铁配料(在 $C_3S-C_2S-T_2$ 平面下方, 靠近底面分三角形 $C_2S-C_3S-C_3A$, 如图 3-45 中 M 点, 此时 $P>1.38$) 和高铁配料(在 $C_3S-C_2S-T_2$ 平面上方, 如图中 N 点, 此时 $P<1.38$)。下面分别讨论这两种配料的结晶过程(设原始组成落在 CaO 的初晶空间内)。

(一) M 点(低铁配料, $P>1.38$)的结晶过程

这个过程中液相组成点和总固相组成点的变化如下(参见图 3-46)



液相组成点的运动路线及相应的结晶过程亦可用文字表达如下: M 点处在 CaO 的初晶空间内, 冷却时先析出 CaO 晶体。随着 CaO 的析出, 液相组成点沿着 $CaO-M$ 连接线背离 CaO 组成点的射线方向前进, 至 $CaO-C_3S$ 界面上的 Q 点。在 Q 点发生了单转熔过程 $L+CaO \rightarrow C_3S$, 自由度 $f=2$ 。随着转熔过程的进行, 液相

点沿着 CaO 、 C_3S 和 M 这 3 点所决定的平面与 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$ 界面的交线 QV 运动。
 V 点处于 $\text{C}_3\text{S}-M$ 连接线的延长线上。所以液相到达 V 点时， CaO 被回吸完，此时 $f=3$ 。这提示液相要在 V 点离开界面，进入 $f=3$ 的初晶空间。实际上，液相点将沿着 $\text{C}_3\text{S}-V$ 连接线背离 C_3S 点的射线方向进入 C_3S 相区，发生所谓“穿相区”现象。随着 C_3S 的不断析出，液相点到达 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}$ 界面上的 O 点。在 O 点开始了两种晶体同时结晶过程 $L \rightarrow \text{C}_3\text{S} + \text{C}_2\text{S}$ ，液相将沿着 C_3S 、 C_3S 和 M 这 3 点所决定的平面与 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}$ 界面的交线 Of 运动， f 点处于界线 T_2k 上。

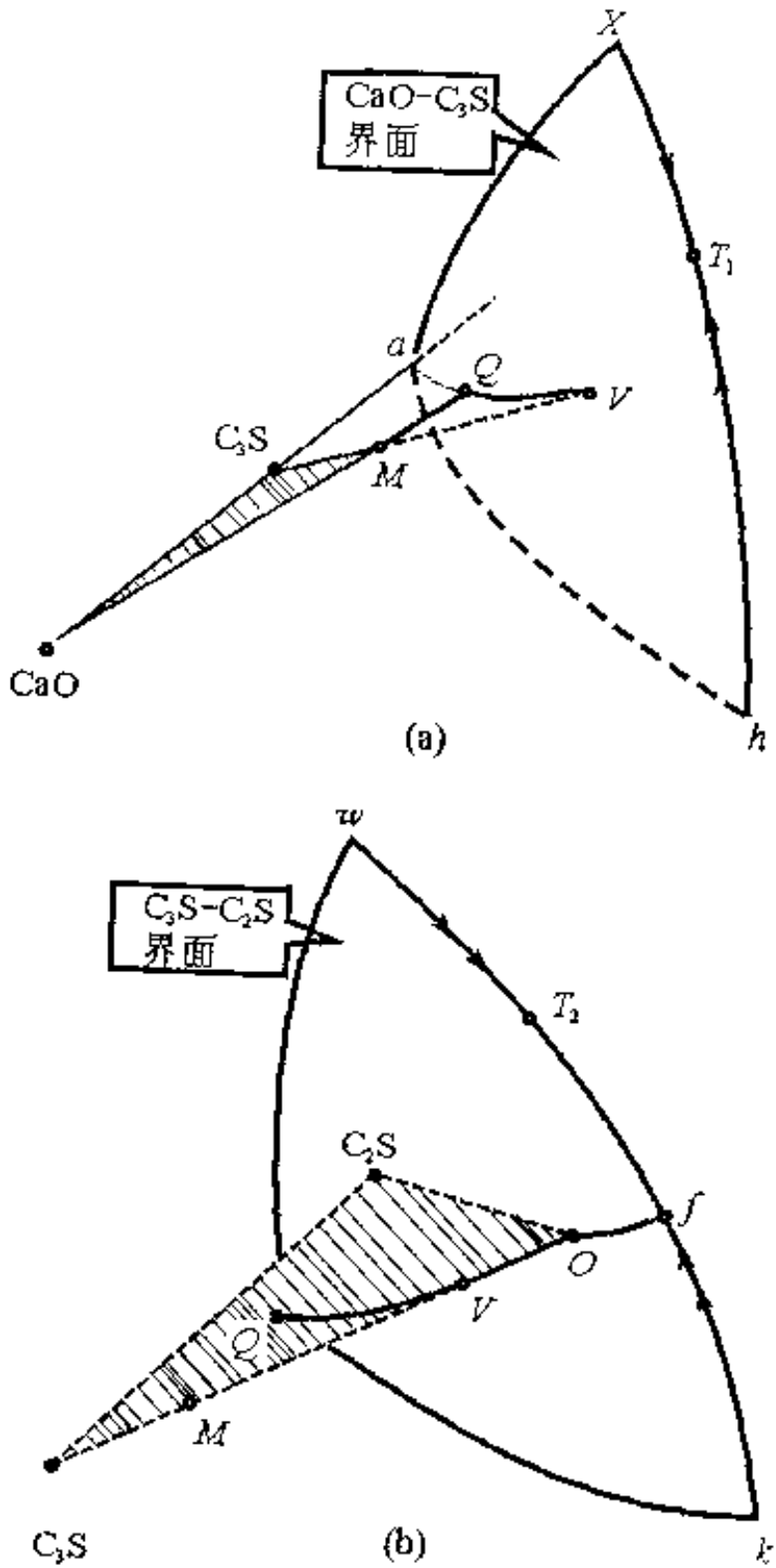


图 3-46 M 点配料的结晶过程^[11,20]
 (a) 与 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$ 界面有关;
 (b) 与 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}$ 界面有关

同时运用切线规则和重心规则可得知,在 f 点上发生的是单转熔过程 $L + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$, 自由度 $f = 1$ 。随着温度的下降,液相沿 T_2k 线从 f 点移到 T_2 。在 T_2 发生了低共熔 5 相平衡过程,自由度 $f = 0$,至结晶过程结束。结晶产物为 C_2S 、 C_3S 、 C_3A 和 C_4AF 共 4 种晶相。

(二) N 点(高铁配料, $P < 1.38$)的结晶过程

N 点结晶过程与 M 点相似,但温度下降到一定程度时,液相组成点不是落在 T_2k 线上,而是在 T_2w 线上。 T_2w 线的位置可同时观察图 3-45 和图 3-46 得出。 T_2w 界线与 T_2k 界线的性质相似,但在其上所发生的过程却不相同。过 T_2w 线上的任意一点作 T_2w 的切线,与其相应的三角形 $C_2S - C_3S - C_4AF$ 的交点虽也是落在该三角形的交叉位置上,但不是对应于 C_3S ,而是 C_2S ,所以单转熔过程不是 C_3S 而是 C_2S 被回吸,析出的是 C_3S 和 C_4AF 。结晶也是结束在 T_2 点,产物与 M 点的情况相同。

三、相图在硅酸盐水泥生产中的应用

讨论 $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ 三元相图时,是把水泥熟料所含的 Fe_2O_3 折算成 Al_2O_3 ,用该三元系统来研究 $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3$ 四元系统的水泥熟料,并得出了一些很重要的结论。这种方法经常在相图中应用。本小节(3.3.2)直接用上述四元相图来研究水泥熟料,所得的结论会更精确一些。

(一) 熟料组成的选择

如前所述, M 点处在 $CaO - C_2S - C_{12}A_7 - C_4AF$ 四面体内,位于 CaO 初晶空间中。若 M 点落在其中的 $CaO - C_3S - C_2A - C_4AF$ 分四面体内(参见图 3-45 和图 3-46),则结晶产物为包括 CaO 在内的该分四面体 4 个顶角所代表的晶相,结晶结束在 T_1

点。熟料中游离的 CaO 会导致水泥安定性不良, 所以, 水泥熟料组成点不应选择在 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 分四面体内。由于生产过程的不平衡性, 水泥生料配料中的 CaO 含量往往要比 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 平面所确定的极限含量低。某些国家水泥生产中所采用的 CaO 最大含量, 就是用 $\text{C}_3\text{S}-h(\text{点 } h \text{ 在底面上})-\text{C}_4\text{AF}$ 的平面来计算的^[20]。实际的熟料组成点常选择在 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 分四面体内且接近 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}$ 联线上, 这是根据各种矿物组成对水泥性能的贡献所做的选择, 以获得尽可能多的 C_3S 和较多的 C_2S 。

(二) 液相形成温度和液相量的分析

液相形成温度和液相量对水泥熟料的烧成十分重要。由于熟料的配料组成点选择在 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 分四面体内, 所以平衡加热时, 第 1 滴液相在 T_2 点出现, 温度为 1 611 K。在此温度下, C_2S 、 C_3S 、 C_3A 和 C_4AF 这 4 个晶相低共熔。当其中 1 个晶相完全熔融、系统至少消失 1 个相后, 系统温度才能继续上升, 此时的液相量便是在 1 611 K 下可能获得的最大液相量。把前述的二元和三元系统的杠杆规则^[1,2]加以扩展并应用到四元系统, 可以计算出此温度下液相的含量。例如 $P>1.38$ 的配料, 从 M 点的结晶过程逆向推算, 可知加热过程首先消失的晶相是 C_4AF 。在液相刚要离开 T_2 点(1 611 K)的瞬间, 系统中平衡的相是 C_2S 、 C_3S 、 C_3A 和液相, 此时液相组成点在 T_2 点, 原始组成点在 M 点, 总固相组成落在 T_2M 的延长线与 $\triangle(\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A})$ 所在平面的交点上。应用杠杆规则, 可计算出液相的相对含量。由此可知, 调整熟料配料点 M 的位置, 便可改变在 1 611 K 时的最大液相含量。

水泥生料配料在加热中发生了固相反应, 其一般原理可参见本书第十一章固相反应。由于 C_3S 生成较困难, 加热过程中首先生成的晶相除了 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 外, 并没有 C_3S , 但有 C_{12}A_7 ^[20]。

所以,系统加热时开始出现液相的温度实际上并不是上述平衡加热时的温度 T_2 ,而是与上述包括 $C_{12}A_7$ 在内的 4 个晶相平衡的低共熔点 R 的温度 1 553 K(见表 3-11)。工业上使用的生料必然会引入少量其他氧化物,实际系统是一个比四元复杂得多的多元系统。按照熔点(凝固点)下降的原理,生料配合料出现液相的温度会比 1 553 K 更低。

(三)熟料烧成制度的选择

前面在讨论结晶过程时曾提到,对于 $P > 1.38$ 的配料(例如 M 点),冷却时液相经过 kT_2 界线, C_3S 被回吸,生成 C_2S 和 C_3A 。而 $P < 1.38$ 的配料(N 点),冷却时液相经过 T_2w 线, C_2S 被回吸,生成 C_3S 和 C_4AF 。所以在水泥生产中,对于 $P > 1.38$ 的配料,当熟料在窑内烧成后降温时,应采用急冷措施,以确保熟料中有较多的 A 矿(阿利特,是 C_3S 与少量 MgO 、 Al_2O_3 等所形成的固溶体)和防止 C_3A 析出并长成过大的晶体(即粗晶,其一般原理见本书第九章成核与生长中关于晶体生长速度的部分)。相反,对于 $P < 1.38$ 的配料,采用慢冷则有利于增加 A 矿的含量,提高水泥的质量。在实际生产中,有时会因水泥窑设备结构的局限,不易实现熟料的快速冷却,在这种情况下,采用高铁配料会有利一些。

习 题

- 1 用提拉法制作 $BaTiO_3$ 单晶时,往往需要加入少量的 KF 。试解释为何可在比 1 106 K 稍高一点的温度,提拉出质量合格的 $BaTiO_3$ 单晶?
- 2 请举出两个不同类型的例子,说明一种物质随着第二种物质的加入,其熔化温度或分解温度会逐步上升或下降。
- 3 试从液相线温度走向、自由度数和相平衡关系等方面,列表比较二元系统低共熔点、转熔点和同成分熔点的异同。

4 本书第二章习题6的答案应是:石英不能直接从纯 SiO_2 熔体中生长出来。试设计一个多元系统以代替纯 SiO_2 , 使石英的析出成为可能。

5 试判断纯化合物、固溶体和低共熔物的相数。

6 根据 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相图, 试解释为获得 C_3A 单晶, 熔体的组成不应该是相当于 C_3A , 而应比 C_3A 含更多一些 Al_2O_3 , 使 Al_2O_3 含量在对应的转熔点至低共熔点的组成之间, 但较靠近转熔点处。

7 设耐火材料出现40% (质量分数) 的液相便软化不能使用, 试根据 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 相图(图3-8), 计算含65% (质量分数) Al_2O_3 的耐火材料(高铝砖)的最高使用温度。

8 粘土砖和高铝砖具有相似的配料及相同的晶相, 但后者配料中的 Al_2O_3 含量高于前者。试比较两种耐火材料的耐火度和生产成本。

9 在 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统和 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统的相图中, SiO_2 的液相线都很陡。试分析为什么在硅砖中掺入约2% (质量分数) 的 CaO 作矿化剂时不会降低硅砖耐火度, 但在硅砖中却要严格防止原料中混入 Al_2O_3 , 否则硅砖的耐火度会大大地下降。

10 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 相图(图3-12)显示, CaO 掺入量大约小于16% (摩尔分数) 时, ZrO_2 出现晶型转变; 大概超过16% 时, 观察不到这一现象。试解释其原因。

11 参考本书中式(3-3)的书写原则, 试写出图3-6中组成为M的熔体冷却结晶过程。

12 参考本书中式(3-3)和(3-6)的书写原则, 试分别写出图3-1中组成为M的熔体冷却结晶过程, 和组成为点3的固态混合物的加热过程。

13 试画出本书上图3-23(c)中的A-C二元系统相图。

14 根据本书中图3-47, 试完成下列问题: (1)说明化合物 S_1 和 S_2 的性质; (2)在图中划分副三角形并用箭头表示各界线的温度下降方向和性质; (3)指出各无变量点的性质并写出在各点可能发生的平衡过程; (4)加热组成为点 M_1 的三元固相混合物, 预计将在哪一温度时开始出现液相? 试分别用式子和文字表达点 M_1 的加热过程; (5)试计算熔体 M_2 结晶结束时的各晶相百分含量。若在第3次结晶过程开始前将其淬冷, 各晶相的百分含量又如何(用线段表示)?

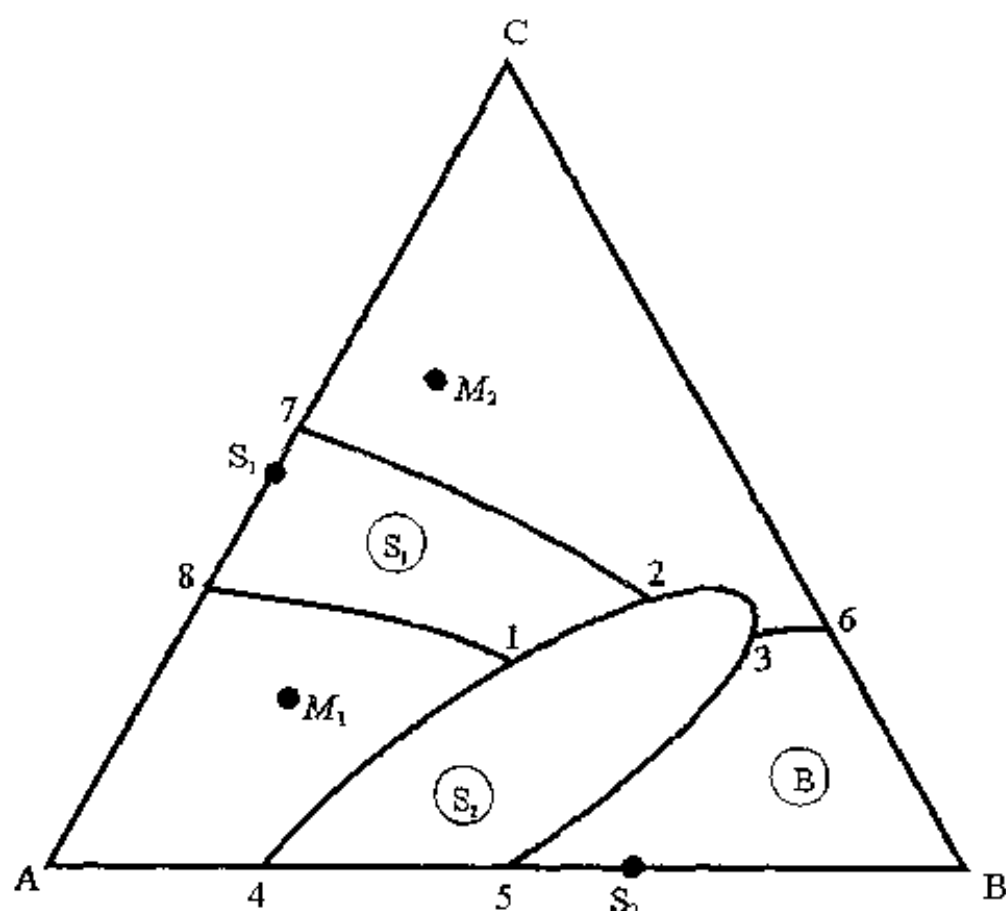


图 3-47 某三元系统相图

15 根据本书中具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统局部相图(图 3-18), 观察组成为点 1 的熔体, 当液相组成点从 a 点刚运动到 P 点时, 试计算这一过程中所析出的固相在系统中所占的百分数(用式子表示)。

16 参照本书里对图 3-18 中组成为点 1 的三元固相混合物加热过程的描述, 试分别用式子和文字表达图中组成为点 4 的固相混合物的加热熔融过程[设点 4 含 A、C 和 $S(A_M B_N)$ 这 3 种晶相]。

17 观察具有一个高温分解、低温稳定的二元化合物的三元系统相图(图 3-19)。设有原始组成为 N 点的熔体, 问当 N 点的组成点处在哪个范围内时, 双转熔过程结束后, 液相组成点会沿着 RP 界线变化?

18 观察具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图[有双升点的类型, 参见图 3-22(a)], 试分析原始组成点处于哪个范围内时, 熔体在结晶过程中会发生穿相区?

19 观察书中图 3-23(a), 试回答当液相组成点刚到达 $p_1 p_2$ 线时, 自由度等于多少? 温度可否立即下降?

20 观察只有一个二元系统生成连续固溶体 S_{AB} 的三元系统 A-B-C 相图(参见图 3-27), 设三元液相 M_2 的组成点落在固溶体 S_{AB} 的初晶区内, 试用式子表达 M_2 的冷却结晶过程。

21 试比较 A-B-C 三元系统中各种三元无变量点(低共熔点 E、双升点 P、双降点 R 和多晶转变点 p)的特点, 请分别写出它们的相平衡关系。

22 请把本书里图 3-29(a)中的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系统联线放大, 试用箭头标出联线上所有温度的下降方向。

23 观察 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图[图 3-29(a)和(b)]。高铝水泥的配料通常选择在 CA 相区内, 生产时常烧至熔融后冷却制得。高铝水泥主要矿物为 CA, 而 C_2AS 没有水硬性, 因此希望水泥中不含 C_2AS 。这样, 在 CA 相区内应选取什么范围的配料才好? 为什么?(注: 生产时不可能达到完全平衡, 而会出现所谓液相独立结晶过程)

24 参看 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图[图 3-29(a)和图 3-30], 如果只用高岭土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和石灰石(CaCO_3)配料, 能否得到图 3-30 中点 3 的熟料组成(含 CaO 的质量分数为 67%, SiO_2 25% 和 Al_2O_3 8%)的水泥配料? 为什么? 如若不能, 需加入何种天然原料? 试通过相图计算水泥熟料配料组成, 即所需的各种生料的百分含量。

25 运用本章所涉及的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃知识, 试对下列每种现象分别找出至少两条主要理由: (1)玻璃(原料)配合料必须混合均匀; (2)碎玻璃作为玻璃的主要原料之一。

26 观察 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图(图 3-34 和图 3-35), 试解释为何日用瓷和电瓷的配料通常被选在 $\triangle QWD$ 的范围内?

27 根据 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图(图 3-35)。如果要使瓷器中仅含质量分数为 40% 的莫来石晶相和 60% 的玻璃相, 原料中 K_2O 的含量应为多少? 若仅从钾长石中获得 K_2O , 原料中钾长石的配比应是多少?

28 设某堇青石瓷组成点在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 相图高硅区(图 3-37)的 AS_2-MS 线附近的 P 点处。试分析它烧成温度范围狭窄的原因。

29 在陶瓷生产中, 一般出现质量分数 35% 的液相就足以使瓷坯玻化; 当液相量达到 45% 时, 将使瓷坯变形, 造成过烧。根据 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

系统相图(图 3-36 和图 3-37), 试计算含质量分数 10% 偏高岭, 90% 偏滑石的配料的烧成温度范围。

30 设本书里图 3-43(c)中 CD 连线与 L_1AB 平面的交点为 S。若原始组成点落在四面体 ABDS 内, 当该系统的液相组成刚变化到 L_1 点时立刻快冷, 试分析在凝固的系统中有哪几种物相?

31 仿照本书里对 $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$ (图 3-45)分四元系统中组成为点 M 的熔体结晶过程的表述, 请分别用式子和文字表达组成为点 N 的熔体的结晶过程。

32 试从反应物在制备过程中的聚集状态、制备时的产物冷却速度和产物的聚集状态等方面, 分析水泥、玻璃和陶瓷这三种主要硅酸盐制品的差别。

参 考 文 献

- 1 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学: 上册. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1999. 306~365
- 2 宋世漠, 王正烈. 物理化学: 上册. 李文斌修订. 第 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1997. 324~380
- 3 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1976. 陶瓷导论. 清华大学材料系译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 276~309
- 4 West A R. *Solid State Chemistry and its Applications*. New York: John Wiley and Sons, 1984. 固体化学及其应用. 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文译. 上海: 复旦大学出版社, 1989. 289~310
- 5 梁敬魁. 相图与相结构: 上册. 北京: 科学出版社, 1993. 71~87
- 6 陆学善. 相图与相变. 合肥: 中国科技大学出版社, 1990. 290~297
- 7 黄勇, 崔国文. 相图与相变. 北京: 清华大学出版社, 1987. 30~53, 67~94, 102~103, 145~147
- 8 Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. *Phase Diagrams for Ceramics*, Supplement, Vol. 2. Columbus: Amer. Ceram. Soc., 1969. 448
- 9 Nurse R W, Helch J H, Majumbar A J. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1962, 138.

65(6): 264~267

- 10 Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. *Phase Diagrams for Ceramics*, Vol. 1. Columbus: Amer. Ceram. Soc., 1964. 102 ~ 105, 110, 112, 115, 121, 156, 246
- 11 浙江大学, 武汉理工大学, 华东理工大学, 等. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 206~259
- 12 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1986. 300~310
- 13 Wu P. [Ph. D. thesis]. Montreal: Ecole Polytechnique, 1990
- 14 Pelton A D. 热力学和材料的相图. 陈延峰译. 见: 哈森 P. 材料的相变. 北京: 科学出版社, 1998. 14~64. 见: 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书: 第 5 卷. 中文版主编师昌绪, 柯俊, 卡恩 R W. 北京: 科学出版社, 1998
- 15 朱世富. 材料制备工艺学. 成都: 四川大学出版社, 1993. 82~92
- 16 Davis R F, Pask J A. J. Amer. Ceram. Soc., 1972, 55(10): 525
- 17 Greig J W. Amer. J. Sci., 1927, 13(5): 133~154
- 18 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文. 无机材料物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 163~166
- 19 周亚栋. 无机材料物理化学. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1994. 83~87
- 20 陆佩文. 无机材料科学基础. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1996. 182~186, 189~222
- 21 Gentile A L, Foster W R. J. Amer. Ceram. Soc., 1963, 46(2): 76
- 22 Roth R S, Negas T, Cook L P. *Phase Diagrams for Ceramics*, Vol. 4. Columbus: Amer. Ceram. Soc., 1981. 170~171
- 23 舒尔兹 A. 陶瓷物理及化学原理. 黄照柏译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1975
- 24 Moulson A J, Herbert J M. *Electroceramics*. London: Chapman and Hall, 1990. 电子陶瓷. 李世普, 陈晓明, 樊东辉, 等译, 欧阳世翥校. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1993. 215~218
- 25 Lea F M, Desch C H. *The Chemistry of Cement and Concrete*. 2nd ed. London: Edward Arnold, 1956. 水泥和混凝土化学. 唐明述, 胡道和译, 黄大能校. 北京: 中国建筑工业出版社, 1966. 66

第四章 缺陷化学

§ 4.1 引言

4.1.1 理想晶体和实际晶体

理想晶体的完整点阵结构是一个理论上的概念,自然界的选擇是不完整的点阵结构^[1]。如果把一个理想的完整晶体看成是完全有序的结构,那么它的原子是静止不动的,并且电子处在最低能量状态(价带),导带中的能级全部空着。但是实际上,真实晶体即使冷却到接近绝对零度的温度,它们也很少达到完全有序的状态^[2]。至少可以说,在绝对零度时,原子仍在作零点振荡(zero-point oscillation at the absolute zero temperature)^[3],而这种振荡可以看做是缺陷的一种形式^[4]。在所有的现实温度下,晶体中有如下几种可能的对理想结构偏离和结构不完整性的情况。第一,当温度增加时,原子的振动频率也随着增加,其运动能量是量子化的,单位能量子 $h\nu$ 叫做声子(phonon)^[3]。电子可以被激发到较高的能级,而在通常是充满的电子能带(electronic energy-level bands)上留下空穴,称为电子空穴^[3]。如果这个被激发的电子仍然同电子空穴紧密结合在一起,这个电子-电子空穴对就叫做激子(exciton),也可以把激子看成是处于激发态的原子或离子^[3]。声子和激子问题,不在缺陷化学的讨论范围内。第二,还有很多种原子缺陷,包括外来的原子置换正常结点位置的原子、填隙原子、原子空位等,这些将详细列在本章中点缺陷的类型一节里。本章缺陷化学及第五章固溶体和非化学计量化合物,讨论的是上述包括电子和电子空穴在内的几何形状为点的几种缺陷,习惯上常简称为缺陷。第三,在本书第六章位错和面缺陷里,将讨论几何尺寸

为线(位错)和面(包括小角度晶界和大角度晶界)的缺陷。在第十二章烧结里,将会讨论位错和晶界对烧结的影响。最后,还应该把晶体的表面也看成是一种结构的不完整性,但这也不是本章所要讨论的内容。表面问题可参阅《物理化学》教科书。

在一定浓度范围内,缺陷的生成会导致吉布斯自由能 ΔG 下降,具体如下面所述。在一块完整晶体中生成 1 个正离子的空位缺陷需要一定的能量(焓) $\Delta H^{[4]}$ 。如果这块晶体中包含正离子的量(n)等于 1 摩尔,这个空位就有大约 10^{23} 个可能的位置。对位置的选择所引起的熵 S 被称为构型熵,并由波尔兹曼(Boltzmann)公式 $S = k \ln W$ 给出, k 为波尔兹曼常数,几率 W 正比于 10^{23} 。此外,由于晶体结构在缺陷附近受到扰动,还会产生较小的熵变。熵值的增大可能会足以补偿缺陷生成所需要的能量 $\Delta H^{[4]}$ 。由公式

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4-1)$$

可知,在一定温度 T 下, ΔS 的增大会导致 ΔG 降低。

如果考虑另一种极端,比方说有 10% 的正离子结点是空的,这时,引入更多的正离子空位时,与上例相比,由于 W 变小,熵的增大是较小的, ΔG 可能会出现正值,因此,这样一个高缺陷浓度的系统将是不稳定的。大多数实际材料是处在上述这两个极端之间。在某一缺陷浓度下,存在着一个自由能的极小值,如图 4-1 所示。这个浓度代表在热力学平衡条件下,晶体存在的缺陷值。

上述定性的分析可以用来说明为什么实际晶体中会存在有组成和结构缺陷。在某些晶体中,例如在高纯的金刚石和石英晶体中,存在的缺陷的格位浓度极小,远小于百分之一^[4];而在另一些晶体中,可能存在着极高的缺陷浓度,大于百分之一。在第五章固溶体和非化学计量化合物以及第六章位错和面缺陷的论述中,将

可以看到, 各种几何形状的缺陷, 实际上是普遍存在的。有时(例如在非化学计量缺陷和固溶体的情况下)它们应被看成是晶体结构的一种基本组成部分, 而不应再被看成是理想晶体结构中的某种不完整性^[4]。

晶体中因质点热运动所引起的缺陷(热缺陷)浓度是随着温度的升高而增大的, 这可用式(4-1)来解释。对固体材料而言, 一般可假定 ΔH 和 ΔS 都与温度

无关。随着温度的升高, $T\Delta S$ 这项相对于 ΔH 将表现为较大的值, 所以自由能的极小值将向较高的缺陷浓度方向移动^[4]。

在任一特定的材料中, 占优势的缺陷类型显然是最容易生成的那种缺陷, 它可能具有较小的 ΔH 和较大的 ΔS 。而且, 与 ΔG 极小值相联系的是较高缺陷浓度的那种缺陷。与线缺陷和面缺陷相比, 点缺陷的形成是最有利的, 因为形成它所增加的熵值较高^[1]。

4.1.2 缺陷分类及缺陷化学研究的对象和方法

有许多缺陷分类的方法, 虽然每一种都有其用途, 但是没有一

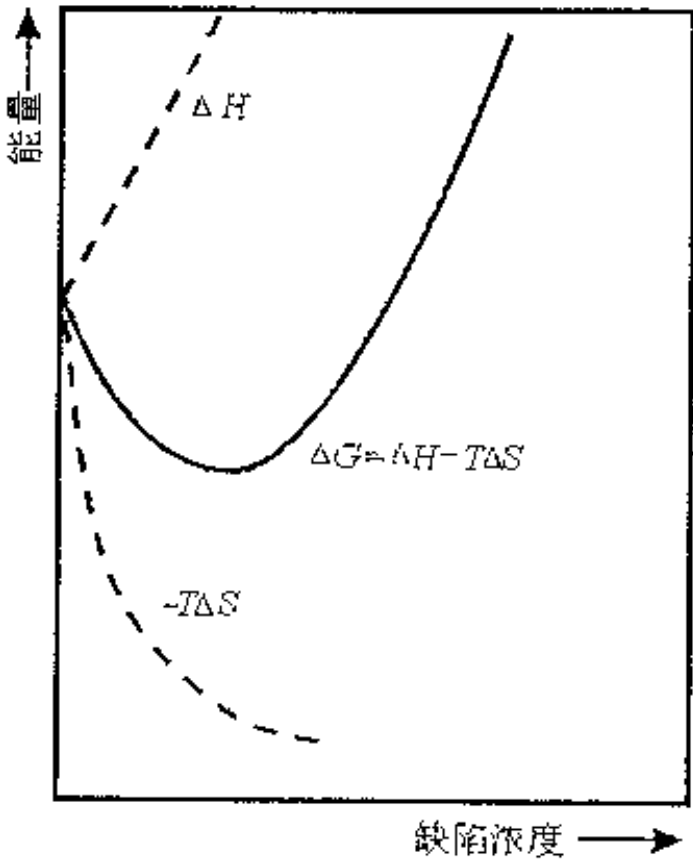


图 4-1 在完整点阵结构的晶体中引入缺陷后能量的变化^[4]

种完全令人满意。West 认为,缺陷可以大致分为两类:非化学计量缺陷和化学计量缺陷,后者如下文所要讨论的弗仑克尔缺陷和肖特基缺陷^[4]。晶体不会因引入后一类缺陷而改变组成,而前一类缺陷的存在意味着晶体的组成发生了变化。此外,缺陷的大小和形状也可用做分类的基础,由此可把晶体缺陷分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷^[2],本书采用的是这种分类法,并且在下一节按照点缺陷产生的原因进行讨论。点缺陷是结构中一种局部的错乱,它包括弗仑克尔缺陷、肖特基缺陷、导带中的电子和价带中的电子空穴等。包围着缺陷的原子也会受到某种程度的干扰,在某些情况下,讨论点缺陷时也要将它们包括进去^[4]。严格地说,电子缺陷并不属于点缺陷的讨论范围,点缺陷仅涉及点阵结点或空位以及原子或填隙子等^[4]。有的学者把电子缺陷(电子和电子空穴)另列一类讨论^[5],但本书未采用这种方法。

点缺陷及其浓度可用有关的生成能和其他热力学性质来描述,因而可在理论上定性和定量地把点缺陷当作实物,用化学的原理来研究它,此即所谓“缺陷化学”的方法。缺陷化学的研究对象是点缺陷,但不包括声子和激子。其研究内容涉及点缺陷的生成、点缺陷的平衡、点缺陷之间的反应、点缺陷的存在所引起的固体中载流子(电子和空穴)的变化、点缺陷对固体性质的影响以及如何控制固体中点缺陷的种类和浓度等^[5]。

缺陷化学具有重要的理论意义和实用价值。固体中的化学反应,只有通过缺陷的运动(扩散,见第七章)才能发生和进行(参阅第十一章)。陶瓷材料在高温时能正常烧结的基本条件是:材料中要有一定的缺陷机构与缺陷浓度^[3,6],以使许多传质过程能顺利进行(参阅第十二章烧结)。点缺陷对材料的性质也有重要的影响,例如,固体材料的导电性与缺陷关系极大(详见第七章)。可以说,缺陷化学及其相关的能带理论,是无机材料化学中最重要的内容^[7]。苏勉曾认为,缺陷化学是固态化学的核心^[5]。West 则指

出：“在固态科学中，晶体缺陷的研究是一个活跃和迅速发展的领域^[4]。”

缺陷化学的理论是在 20 世纪 30 年代由弗伦克尔(Frenkel)、肖特基(Schottky)和 Wagner 等创立的。到 50 年代末 60 年代初，克罗格(Kroger)和明克(Vink)使缺陷化学理论取得了可观的进展^[6]。最近 40 年多来，这一理论在材料科学领域内的成功应用，促使了它进一步地向前发展。

本章已讨论了理想的完整晶体和实际晶体的不同，还将详细讨论点缺陷的不同类型、点缺陷及其反应的表示法、与化学平衡相关的热缺陷浓度等。此外，点缺陷簇或聚集体也放在这一章讨论。本章还将介绍当前的研究热点之一——材料超亲水或两憎表面的研制，希望引起读者对缺陷化学重要性的注意。与杂质缺陷有关的固溶体及其特例——非化学计量化合物的问题，则另立一章详加讨论。缺陷化学研究的对象是点缺陷。除此以外，晶体中还常存在线缺陷(位错)和面缺陷两种结构不完整性。传统上，它们和金属材料的关系十分密切，但后来发现，无机非金属材料晶体以及精细陶瓷，特别是其中的工程陶瓷，也与之有很重要的联系(参见第九章成核与生长)。在随后的第六章将详细讨论位错和面缺陷。体缺陷是指三维尺寸上都比较大的缺陷，例如固体材料中包含的杂质团聚体、沉淀和空洞等，这些缺陷和主体材料明显地不属于同一物相，本书也不专门论述。本章不专门讨论半导体中的点缺陷，即使在下一章“固溶体和非化学计量化合物”中，对这些问题也仅作一般性的描述。

必须事先指出的是，在讨论无机非金属化合物的晶体结构时，一般是假定该化合物为离子晶体来讨论的，而不管此化合物的离子键成分有多大。在无机材料化学及其相关的文献中，在许多场合里，并不太注意元素是以离子或原子状态存在；相反，所采取的方法是，除非必要，尽可能不去涉及实际的键型^[3]。同一种键型

的元素,在某些场合或某些文献中,被说成是原子;在另一些场合或另一些文献中,则被称为离子。就所研究的问题范围而言,这两者并没有本质的不同。

§ 4.2 点缺陷的类型

按点缺陷产生的原因,可以把它分为 4 种类型。下面分别叙述。

4.2.1 热缺陷

处在晶格结点上的原子,由于热振动的能量起伏,有一部分会离开正常位置,造成缺陷,这种缺陷称为热缺陷。热缺陷是材料固有的缺陷,是本征缺陷(native defects 或 intrinsic defects)的主要形式。本征缺陷主要是指空位缺陷和填隙缺陷以及错位原子所造成的缺陷(见下文 4.7.1 小节),有人把非化学计量缺陷也归入此类^[5]。上述前两者与温度的关系十分密切。根据缺陷所处的位置,热缺陷又分为弗仑克尔缺陷(Frenkel defects)和肖特基缺陷(Schottky defects)两种。

4.2.2 杂质缺陷

外来杂质原子进入晶体会造成缺陷并可能会形成固溶体。顾名思义,固溶体是一种“固态溶液”,它可看成是杂质(溶质)在主晶体(溶剂或称为基质)中溶解的产物。

4.2.3 非化学计量缺陷

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

质和分压大小的变化而偏离化学计量组成,这是因为它们的晶格结点中带有空位(vacancies or vacant sites),或含有处于间隙位置的填隙原(离)子,存在着缺陷,在组成和结构两方面显示出非化学计量缺陷的特征。非化学计量缺陷也是某些固体材料所固有的,尽管它的浓度不仅会随温度而变化,而且会随着周围气氛性质及其分压大小的改变而改变。有的学者把严格意义上的非化学计量缺陷归类到本征缺陷^[5]。虽然还有学者^[4]认为,非化学计量的组成和结构缺陷可由化合物中所含的低浓度杂质引起,但一般来说,这已不是严格意义上的非化学计量缺陷(详见5.5.2小节)。

4.2.4 电子缺陷和带电缺陷

在实际晶体中,由于存在着点缺陷,导致在导带中有电子,在价带中有电子空穴(带正电)。本书和许多无机材料化学类文献在提到点缺陷时,除非特意指出,习惯上是指不包括电子缺陷在内的其他类型,如本节(§4.2)所讨论的前3种缺陷。这类电子和空穴也是一种缺陷,总称为电子缺陷。过剩电子或正电荷被束缚在缺陷位置上,形成一个附加电场,引起晶体中周期性势场畸变,所以称它们为带电缺陷。非化学计量缺陷也带有电荷(详见第五章§5.5),有人因此把它归类到带电缺陷中。

在很多情况下,无机非金属固体材料中的电子或电子空穴往往与某类缺陷相联系,并受到这类缺陷的一定束缚,这种情况与金属不同。但是它们又不专属于(或仅被束缚于)某个特定的点缺陷附近^[3]。它们在某种电、光、热等外力的作用下,可以在晶体中运动。这些电荷缺陷被称为准自由电子(quasifree electrons)或准自由电子空穴(quasifree holes)。详细分析可见下文4.7.1小节和5.5.3小节里对式(5-41)的讨论。

本章将按照缺陷产生的原因,依次介绍上述几种类型的缺陷。

对杂质缺陷仅简单介绍其概念,把其中最重要的内容留在与“固溶体”有关的一章里讨论。另外,非化学计量缺陷可看成是固溶体的一种特殊现象。这两部分的内容放在一起,在随后的第五章里详细讨论。

§ 4.3 弗仑克尔缺陷

在形成热缺陷时,晶体中具有足够高能量的原(离)子离开其平衡位置,挤入晶体中的间隙位置,造成微小的局部晶格畸变,成为所谓填隙原子,而在其原来的位置上形成空位,这种缺陷称为弗仑克尔缺陷,如图4-2所示。这种填隙原子是晶体本身所具有的,所以又称为自填隙原子,以区别于杂质原子^[1]。弗仑克尔缺陷的特点是填隙原子或离子与晶格结点空位成对出现,晶体内部局部晶格畸变,但总体积不发生可观察到的改变。

这些挤入晶格间隙的原子,从能量状态来分析,比处在点阵结点平衡位置上稳定态的原子能量要高,这种情况有点类似于图2-1所示的介稳态情况。所以,当弗仑克尔缺陷程度增加时,结构的能量增加,同时熵(结构无规度)也增加。由公式(4-1)可知,在较高的温度下,熵值较高的形式对于达到热力学稳定性所需要的极小自由能是有利的。从动力学角度分析,图2-1表明,原子一旦进入间隙位置,要离开这个新的位置需要克服周围原子对它束缚所造成的势垒。由于热起伏,填隙原子可能再获得足够的动能,返回原来稳定态的平衡位置,或者与其邻近的另一空位缔合,也可能跃迁到其他间隙中去。缺陷的产生和复合是一种动态平衡过程,即在一定的温度下,对一定的材料来说,弗仑克尔缺陷的数目是一定的,并且是无规则且统计均匀地分布在整个晶体中。

在不同晶体中,弗仑克尔缺陷浓度的大小与晶体结构有很大的关系。例如,在岩盐结构离子晶体(图4-3)中,由于仅有的四

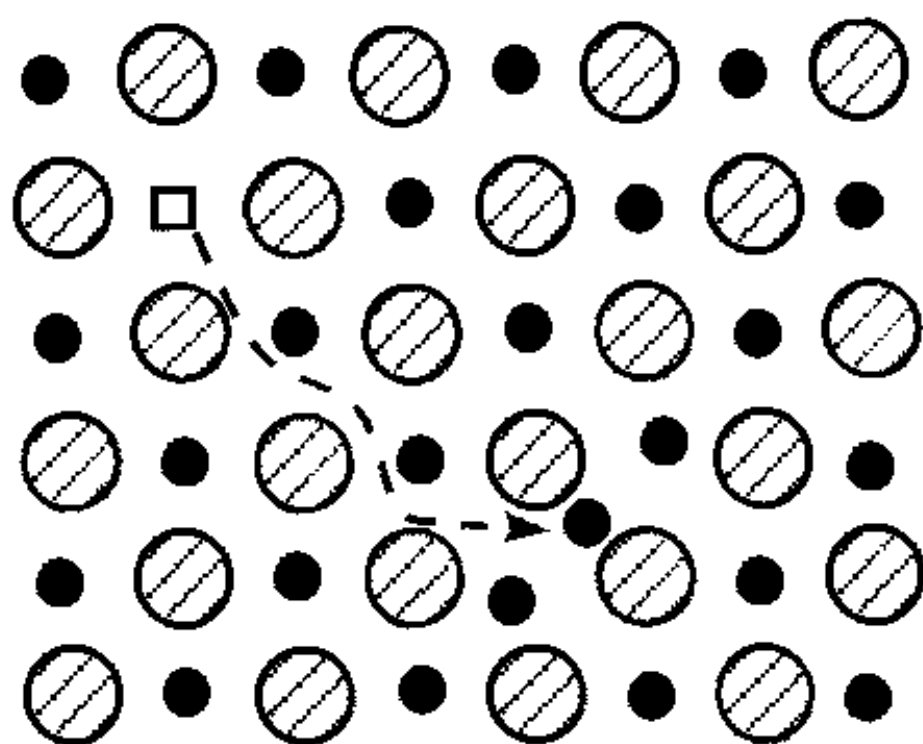


图 4-2 弗伦克尔缺陷^[3]

面体间隙位置较小,对于 NaCl 晶体本身而言,很难产生弗伦克尔缺陷。事实上,也没有在 NaCl 中观察到值得重视的弗伦克尔缺陷^[4]。然而在 AgBr 和 AgCl 晶体中,由于正负离子半径相差较大,小的质点容易填入由大的质点所围成的间隙中,形成弗氏缺陷。在填隙阳离子 Ag^+ 和 4 个相邻的 Br^- 或 Cl^- 之间大概有某种共价作用使缺陷稳定化,并且使 AgBr 和 AgCl 形成弗伦克尔缺陷要比形成肖特基缺陷更加有利^[4],以至于在 AgBr 和 AgCl 晶体中,占优势的是弗伦克尔缺陷。

然而,在氟化钙结构中,阳离子形成近似面心立方结构[图4-4(a)]。阳离子的配位数为 8,存在着 $[\text{CaF}_8]$ 配位多面体[图4-4(b)];阴离子的配位数仅为 4,存在着 $[\text{FCa}_4]$ 配位多面体[图4-4(c)]。每形成 1 个阴离子空位(同时造成填隙阴离子 F_i'),只要断开 4 个 $\text{Ca}-\text{F}$ 键。每形成 1 个阳离子空位,则要断开

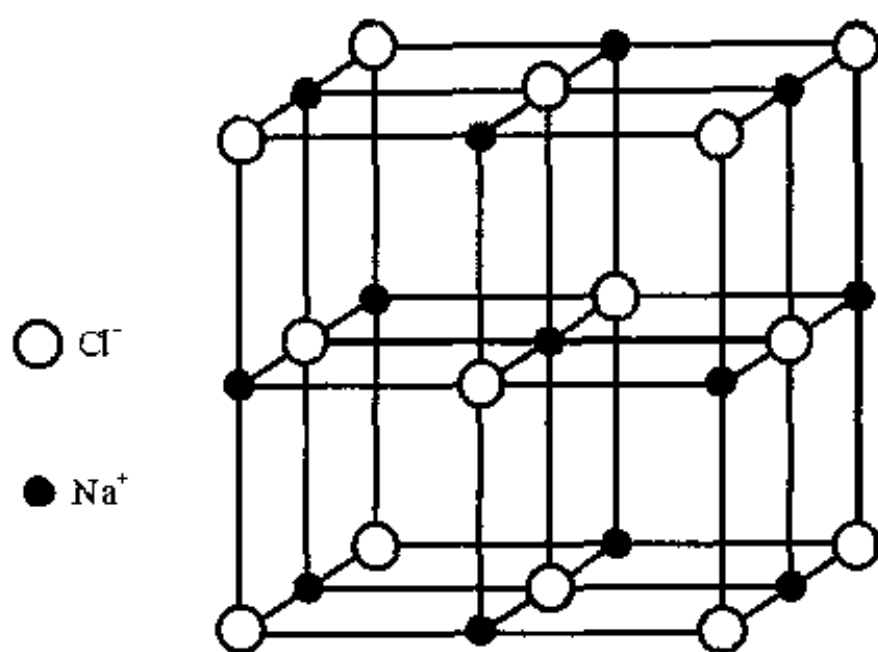


图 4-3 氯化钠的晶体结构^[3]

8 个 Ca—F 键, 需要的能量比较高。所以在萤石型结构中, 存在着填隙阴离子 F_i' 。具有萤石和反萤石型结构的另一些材料, 如 ZrO_2 (O^{2-} 填隙子) 和 Na_2O (Na^+ 填隙子), 也有类似的缺陷^[4]。但总的来说, 在离子晶体及其价晶体中形成弗仑克尔缺陷是比较困难的。

弗仑克尔缺陷的晶格结点空位和填隙离子带相反的电荷, 如果它们彼此接近时, 会互相吸引成对。虽然整个晶体表现出电中性, 但缺陷对带有偶极性, 它们可互相吸引形成较大的聚集体或缺陷簇。类似形式的缺陷簇在非化学计量化合物中也可能出现, 此时会起到第二相的晶核的作用^[4]。结晶问题可参见本书第九章成核与生长。

§ 4.4 肖特基缺陷

肖特基缺陷是由于晶体表面附近的原子热运动到表面, 在原

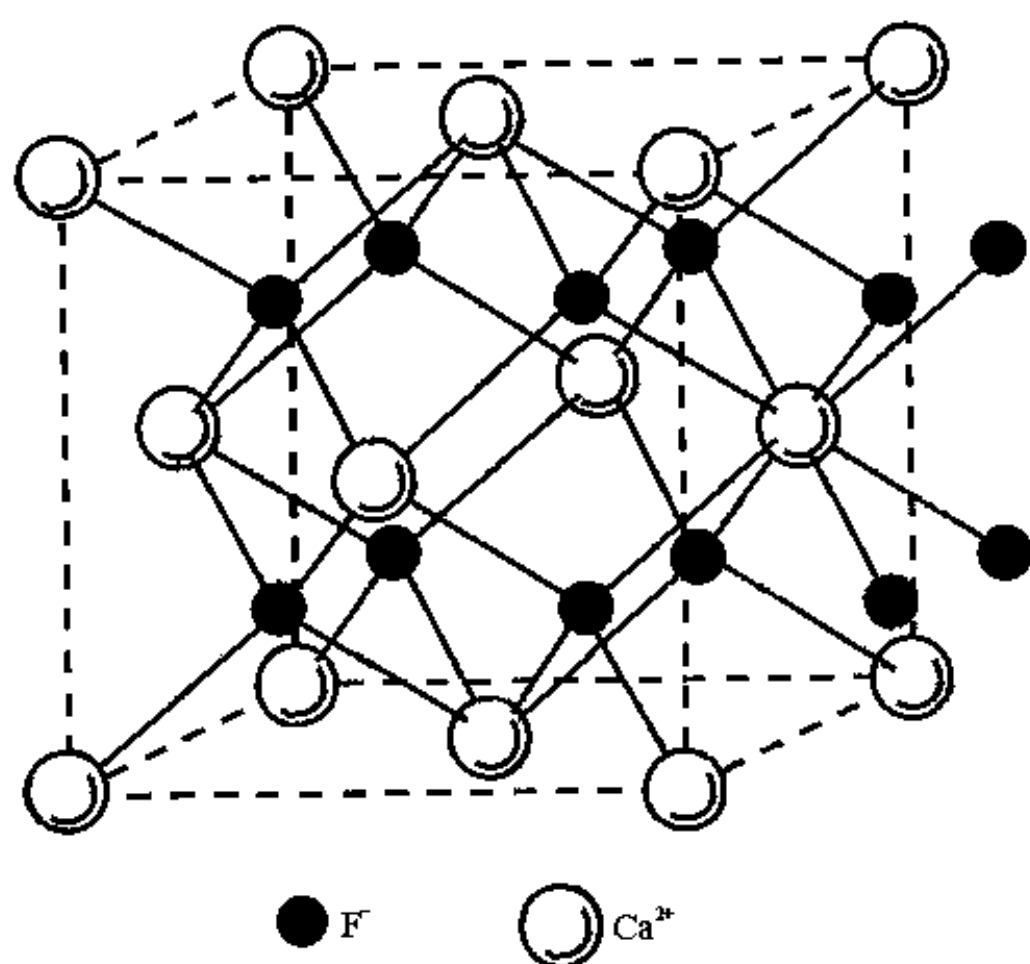


图 4-4 萤石(CaF_2)型结构

(a)晶胞图^[3]

来的原子位置留出空位, 然后内部邻近的原子再进入这个空位, 这样逐步进行而造成的, 看来就好像是晶体内部原子跑到晶体表面来了(图 4-5)。显然, 对于离子晶体, 阴阳离子空位总是成对出现; 但若是单质, 则无这种情况。除了表面外, 肖特基缺陷也可在

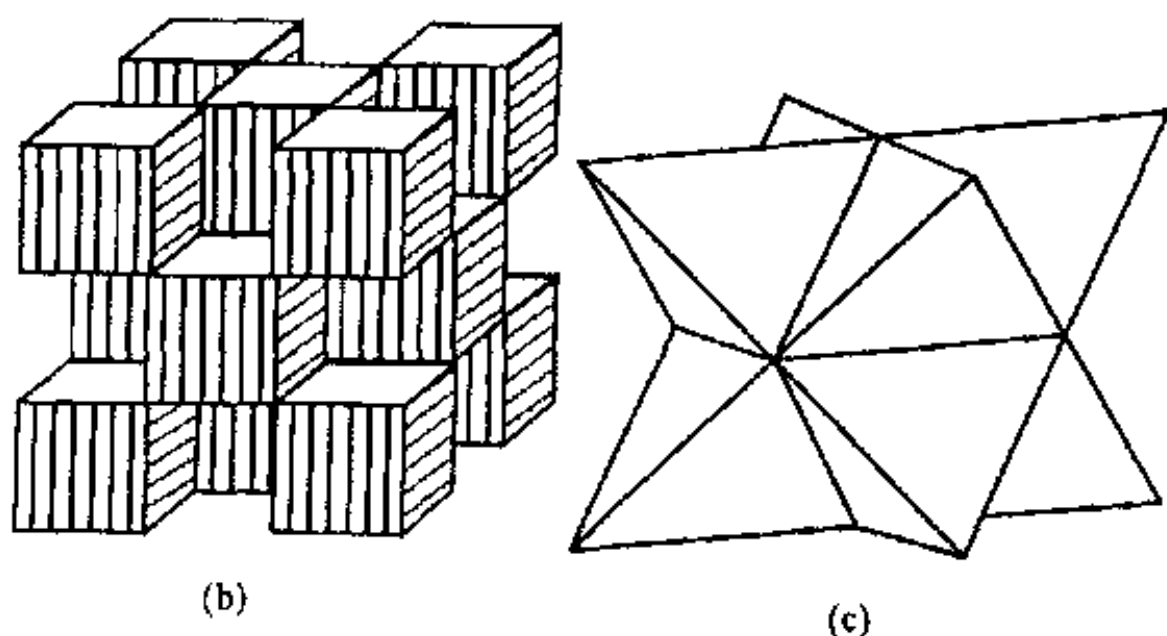


图 4-4 萤石(CaF_2)型结构(续)

(b) $[\text{CaF}_8]$ 多面体图^[4]; (c) $[\text{FCa}_4]$ 多面体图^[4]

位错或晶界上产生(详见第六章位错和面缺陷)。这种缺陷在晶体内部也能运动,也存在着产生和复合的动态平衡。对一定的晶体来说,在确定的温度下,缺陷的浓度也是一定的。空位缺陷的存在可用场离子显微镜直接观察到^[5]。

和弗伦克尔缺陷一样,形成肖特基缺陷必须消耗能量,而且熵值也增大。由前述对公式(4-1)的分析可知,在缺陷的浓度不高时,温度的升高有利于实现自由能的极小值。对于典型的离子晶体碱金属卤化物,其肖特基缺陷形成能较低,所以,肖特基缺陷主要存在于高温的碱金属卤化物中^[3],只有个别例外。对于氧化物而言,其离子性显然小于碱金属卤化物,所以它的肖特基缺陷形成能较高,只有在较高的温度下,它的肖特基缺陷才变得重要^[3]。这个问题会在§4.9 热缺陷的平衡和浓度一节里详加讨论。

肖特基缺陷和弗伦克尔缺陷之间的重要差别之一,在于前者

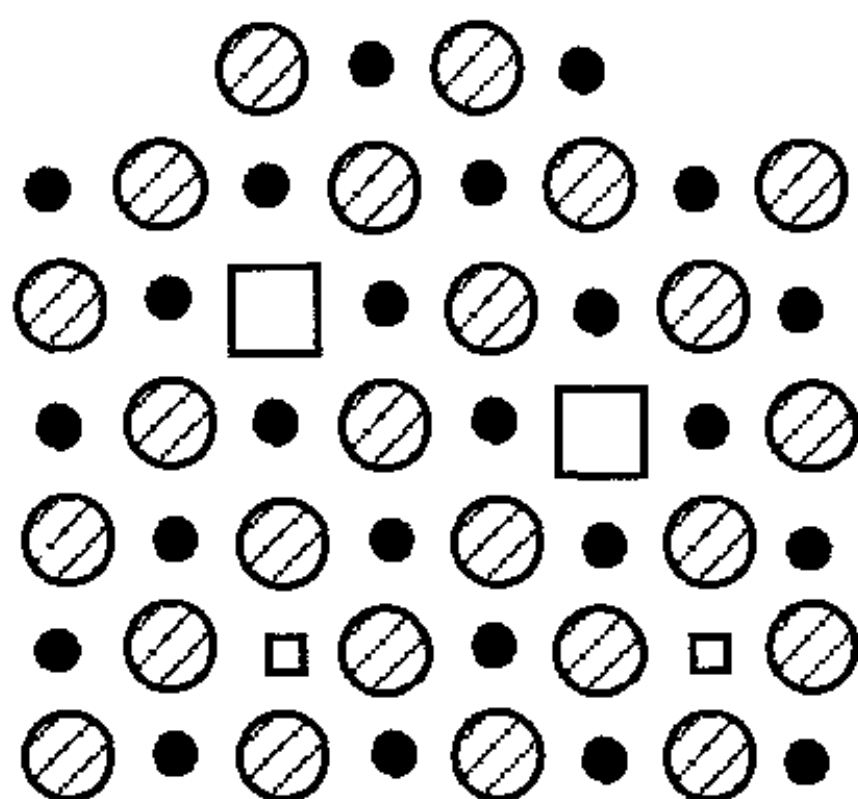


图 4-5 肖特基缺陷^[3]

的生成需要一个像晶界、位错或表面之类的晶格混乱区域,使得内部的质点能够逐步移到这些区域,并在原来的位置上留下空位,但弗氏缺陷的产生并无此限制。当肖特基缺陷的浓度较高时,用比重法所测得的固体密度显著地低于用 X 射线分析得出的晶胞大小数据计算所得的密度^[2],具体计算和比较的方法详见 5.7.5 节。

§ 4.5 杂质缺陷

杂质原子进入晶体时,可以置换晶格中的原子,进入正常结点位置,生成置换型杂(溶)质原子,也可能进入本来就没有原子的间隙位置,生成填隙型杂(溶)质原子。这些缺陷统称为杂质缺陷,如图 4-6 所示。杂质进入晶体可看做是溶解,杂质可看成是溶质,原晶体当成是溶剂(主晶体);把溶有杂质原子的晶体称为固溶体。

形成置换型固溶体的杂质原子要有一定的条件, 详见 § 5.2 节。如果这些条件不满足, 例如杂质和主晶体的离子尺寸差大于15%时, 一般就不会形成置换型固溶体, 如能生成固溶体的话, 很可能是填隙型的。如果杂质的含量不大, 并且温度的变化不会使它超过固溶体的溶解度极限的话, 杂质缺陷的浓度就与温度无关, 这点与热缺陷不同。杂质在主晶体中的固溶度问题详见第五章 § 5.2 和 § 5.3。

杂质原子进入晶体之后, 由于它和原有原子的性质不同, 故它不仅破坏了原有原子的有规则排列, 引起了晶体中周期性势场的改变, 而且使原有晶体的晶格发生局部畸变。如果杂质原子的价数与被取代的原子不同, 还会引入空位或引

起原有原子(离子)价态的变化(详见 § 5.4 节中关于异价置换固溶体生成机制的叙述)。图 4-7 表示晶格畸变的几种不同情况, 前 3 种可能直接和杂质缺陷有关; 后 1 种产生空位的情况, 也可能由杂质缺陷引起(见 5.4.2 异价不等数置换固溶体: 空位机构—

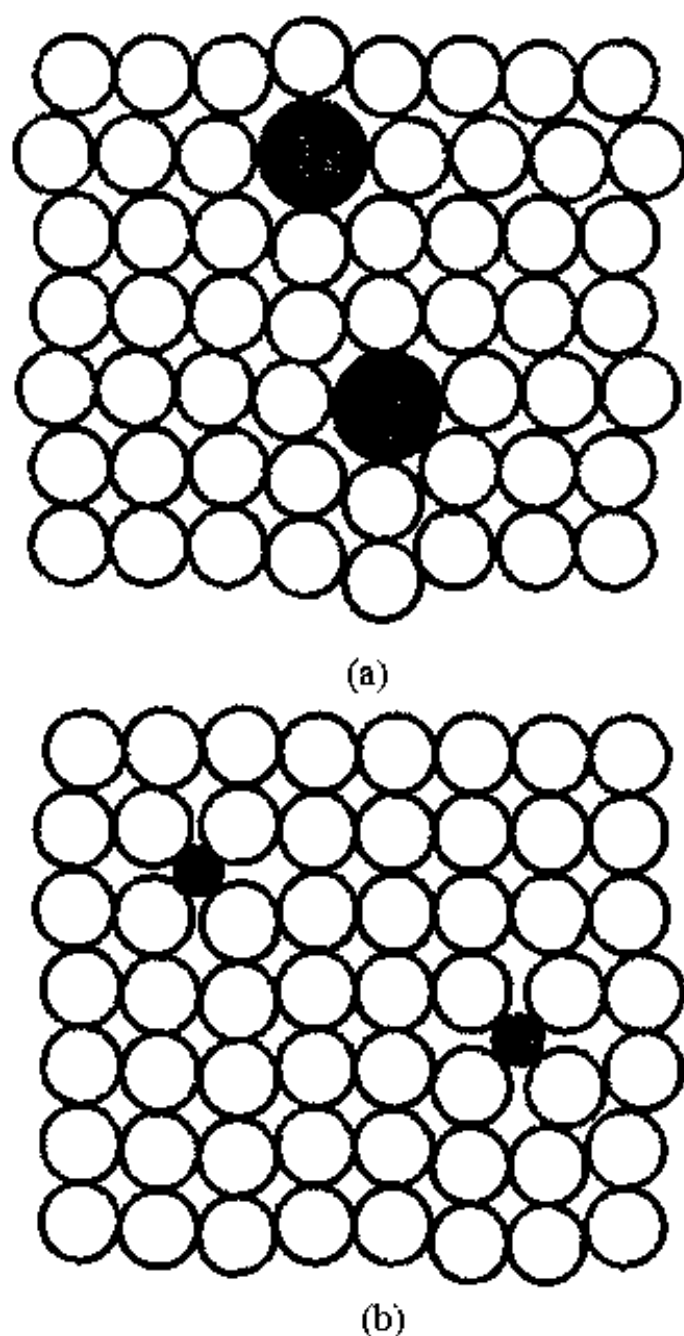


图 4-6 杂质缺陷
(a)置换型;(b)填隙型^[3]

小节)。杂质缺陷是一种重要的缺陷,对陶瓷材料及半导体材料的性质有重要的影响。

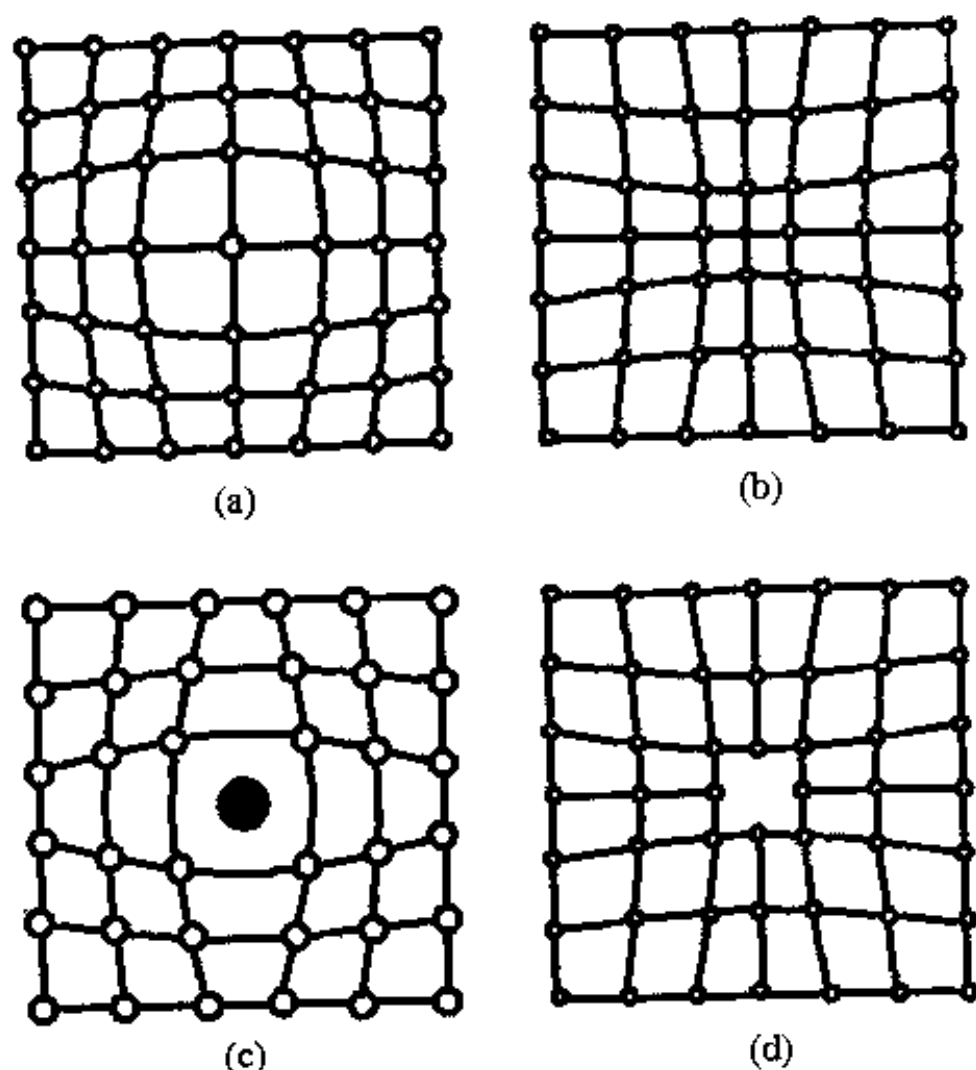


图 4-7 晶格畸变的几种情况

(a)、(b)置换型;(c)填隙型;(d)产生空位^[9]

§ 4.6 电子缺陷和带电缺陷

由能带理论可知,无机非金属固体具有价带、禁带和导带。绝缘体的禁带较宽,在一般情况下,价带里的电子是不能被激发到导带中去的,因此,不具有可观察到的导电性。对于不含杂质、晶体结构完整的本征半导体来说,在 0 K 时导带也是全空着,价带也是

全部被电子填满,表现出绝缘体的性质。它的禁带宽度比绝缘体窄,在热或光辐射等外界因素的作用下,其价带中的少数电子有可能被激发到导带中去,表现出不同程度的导电性。在这种情况下,价带里留下了空穴,在导带中存在着电子,产生了所谓电子-空穴对(electron-hole pair)^[5]。反之,导带的电子也可能返回价带空穴处,发生电子-空穴复合的过程(electron-hole recombination)。正常状态下的晶体,其电子-空穴对的产生和复合达到了平衡,导带中有处于平衡状态的一定浓度电子,价带中的空穴浓度也保持一定。

以上所说的是完全纯净和结构完整的绝缘体和本征半导体的情况。实际的晶体中总含有一些杂质或其他点缺陷,而且在研究和应用许多材料时,人们总是有控制地把一定量的杂质或缺陷引进到晶体中去。含量极微的杂质或其他点缺陷的存在,将明显地有利于这种电子和空穴缺陷的产生,并规定着晶体中电子和空穴缺陷的浓度及其运动状况。

杂质缺陷或其他点缺陷周围的电子能级不同于正常结点处原子的能级,因而在晶体的禁带中造成了能量高低不同的各种能级。这些缺陷通过和能带之间交换电荷而发生电离,从而使晶体具有不同于纯的完整晶体的导电性能。这些问题会在本章下文以及第五章里继续展开讨论。

§ 4.7 点缺陷和缺陷反应表示法及点缺陷的研究方法

晶体中点缺陷的种类很多,有必要采用统一的符号来表示。目前用得最多的是克罗格-明克(Kroger-Vink)符号。此外,还有瓦格那符号和肖特基符号等 13 套缺陷化学符号。实际使用结果表明,克罗格-明克缺陷符号最方便和最清楚,该套符号现在已经在国际上通用。

4.7.1 克罗格 - 明克符号

在这种符号中, 当在晶体中增加或减少某种元素的原子或离子时, 用增加或减少电中性原子的做法, 可避免涉及键型。为了适用于离子系统, 就要分别地增加或减少电子。设想有一个二元化合物 MX , 用下述方法可以表示可能存在的缺陷:

一、晶格结点空位

用 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。对于如 $NaCl$ 那样的离子晶体, V_{Na} 表示缺少 1 个 Na^+ 的同时又少了 1 个电子; 同理, V_{Cl} 表示缺少 1 个 Cl^- 的同时又增加了 1 个电子。

二、填隙原子

M_i 和 X_i 分别表示 M 和 X 原子处在间隙位置上, 英文字母 i 是 interstitial(间隙)一词的字首。

三、错位原子(misplaced atom)

M_X 表示 M 原子被错放到 X 位置上(参见下文 5.5.1 小节)。在克罗格 - 明克表示法中, 下标总是指晶格中某种特定原子的位置。

四、溶质原子

L_M 表示溶质原子 L 通过置换处在 M 的位置上, L_i 表示溶质原子 L 处在间隙位置上。例如, 在把 Cr_2O_3 掺入到 Al_2O_3 所形成

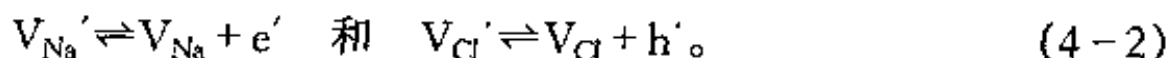
的固溶体(红宝石)中, Cr_{Al} 表示 Cr^{3+} 处在 Al^{3+} 的位置。又如, Zn_i 表示溶质的 Zn 原子处在间隙位置上。

五、电子和电子空穴

用符号 e' 表示电子, 上标“'”表示 1 个单位负有效电荷^[3]。电子空穴用符号 h' 表示, 上标“'”表示 1 个单位正有效电荷。

六、带电缺陷

在离子晶体 NaCl 中, 取走 1 个钠离子和取走 1 个钠原子相比, 少取走了 1 个电子, 因此, 钠离子空位必然和电子相联系。这种情况下, 钠离子空位可写成 V_{Na}' , 上标“'”表示 1 个单位的负有效电荷。同理, 取走 1 个 Cl^- , 相当于取走 1 个氯原子和 1 个电子, 因此, 氯离子空位会与电子空穴有关, 可记为 V_{Cl}' , 上标“'”表示 1 个单位的正有效电荷。这两种离子空位, 可用反应式表示成



在离子性不如 NaCl 强的材料中, 可能出现准自由电子或准自由电子空穴。这种情况仍可用(4-2)式表示。由于把原子符号同电荷记号分开, 就可避免不自觉地对键型做出事先既定的假设。

置换离子的带电缺陷, 可以用类似的方法表示。例如, Ca^{2+} 进入 NaCl 晶体置换 Na^+ , 与这个位置应有的正电荷相比, 多出 1 个有效正电荷, 写成 Ca_{Na}' 。如果 CaO 和 ZrO_2 生成固溶体, Ca^{2+} 占据 Zr^{4+} 的位置, 则写成 Ca_{Zr}'' , 带有 2 个有效负电荷。对于填隙原子带电缺陷, 可用 M_i 加上其在原点阵位置所带的电荷来表示, 例如 Zr_i''' 和 O_i'' 。注意上标“+”和“-”是用来表示实际的带电离子的电荷, 而上标“'”和“''”则分别表示相对于主晶体晶格位置上

的有效正、负电荷。在大部分情况下,实际电荷并不等于有效电荷,例如上述 Ca_{Na}' 的有效电荷为 +1,但 Ca^{2+} 的实际电荷是 +2。

非化学计量化合物往往与带电缺陷相联系。例如在非化学计量化合物氧化铁中,除了正常的 Fe^{2+} 外,还可能有部分的 Fe^{3+} 。在这种情况下, Fe^{3+} 可表示为 Fe_{Fe}' 。非化学计量化合物问题详见第五章。

七、缔合中心

除了上述单一的缺陷外,一种或多种晶格缺陷可能会相互缔合成一组或一群。通常把发生缔合的缺陷放在括号内来表示。例如在 NaCl 晶体中,最邻近的钠空位和氯空位就可能缔合成空位对,形成缔合中心,反应式为



对二元化合物 $\text{M}^{2+}\text{X}^{2-}$ 而言,各种点缺陷的克罗格 - 明克符号如表 4-1 所示,无缺陷状态等情况也一并列入。

4.7.2 色心(colour centre)及点缺陷的研究方法

固体物理和固体化学里的一个相当大的领域与研究碱金属卤化物晶体中的色心有关^[4],最典型例子是 F 色心。Pohl 和他的合作者于 20 世纪 20 年代,已经详细地研究了这种效应。Pohl 根据颜色的德文单词 Farbe 把这种缺陷称为 F 中心(F-centre)^[1],后人习惯上把它改称为 F 色心。 NaCl 晶体在 Na 蒸气中加热会变成浅绿黄色^[4]。在这种情况下,当 1 个 Na 原子扩散到 NaCl 晶体的内部时,是以过剩的 Na^+ 存在,同时引入 1 个电子。为了保持晶格

表 4-1 克罗格-明克符号(以 $M^{2+}X^{2-}$ 为例)^[3,6]

缺陷的类型	缺陷符号	缺陷的类型	缺陷符号
填隙阳离子	M_i^{\times}	电子	e'
填隙阴离子	X_i^{\times}	电子空穴	h'
阳离子空位	V_M^{\times}	溶质原子 L(置换型)	L_M
阴离子空位	V_X^{\times}	溶质原子 L(填隙型)	L_i
填隙金属原子	M_i	L^{3+} 在 M^{2+} 的亚晶格上	L_M'
填隙非金属原子	X_i	L^{2+} 在 M^{2+} 的亚晶格上	L_M
金属原子空位	V_M	L^+ 在 M^{2+} 的亚晶格上	L_M'
非金属原子空位	V_X	错位原子	M_X, X_M
M^{2+} 在正常结点上	M_M	缔合中心	$(V_M^{\times}V_X^{\times})$
X^{2-} 在正常结点上	X_X	无缺陷状态	0

注:原始的克罗格-明克符号中,上标“ \times ”号表示电中性,例如 M_i^{\times} 表示中性填隙金属原子,但目前习惯上常把上标“ \times ”省略^[10]。

中 Na^+ 和 Cl^- 之间的位置关系,会造成 1 个 Cl^- 空位,这种阴离子空位称为 α 中心,在本例中可写成 V_{Cl}' 。这个失去了负电荷的空位带正电,能捕获由 Na 所引入的 1 个价电子,形成了所谓的 F 色心和 1 个 Na^+ 。显然,F 色心是由 1 个阴离子空位和 1 个在此位置上的电子组成的,它是个陷落的电子中心(a trapped-electron centre),在本例的情况下,写成 $(V_{Cl}'e')$ 。一般来说,碱金属原子的价电子并不束缚在某个特定的原子或离子上,它可以迁移穿越过点阵,并最终束缚在卤素原子空位上。有人提出,电子主要分布在与空位配位的金属阳离子上^[1],它是靠晶体其余部分的静电力而保持在那里的。F 色心实际上是没有原子核的价电子,或称为类氢原子(a hydrogen-like atom)^[2]。

这个被 α 中心俘获的电子提供了“箱中电子”(an electron in a box) 的一个经典实例^[4]。这箱中电子有一系列能级可用, 约 1.60×10^{-18} J 的能带间隙可使色心电子在不同能级之间发生迁移^[1]。电子从一个能级跃迁到另一个能级, 所需的能量与电磁波谱的可见区有关, 形成了 F 色心的颜色。在许多情况下, 把经过辐照而呈某种颜色的晶体加热, 能使其失去颜色。这可能是由于辐照能造成与色心相联系的带电缺陷, 加热会使此种缺陷的扩散和反应过程加速, 从而使因辐照造成的破坏得以修复。关于辐照造成晶格缺陷问题, 读者可从 § 4.8 的叙述中去进一步体会。

由于非化学计量化合物总是和电荷缺陷有关, 因而和色心相联系, 所以这类化合物往往带有颜色。各能级的能量值和观察到的颜色取决于主晶体, 而与电子的来源无关。例如, 在钾蒸气中加热的 NaCl 与在钠蒸气中加热的 NaCl 具有相同的浅黄色, 而在钾蒸气中加热的 KCl 则成为紫色^[4]。此外, 观测到带色 NaCl 晶体的密度比不带色晶体的低(参见第五章关于掺杂固溶体和非化学计量化合物的形成及它们密度测定部分)。这些事实都可证明, 把与上述例子中有关的效应归因于与空位缺陷有关的假设是正确的。

F 色心有单个俘获的电子, 因为此电子自旋不配对, 所以 F 色心是顺磁的。研究 F 色心的最好办法是磁共振技术。例如 ESR (电子自旋共振波谱), 它能测未成对电子。此外, 用测量电子原子核双共振(ENDOR)的方法, 可得到 F 色心电子结构更精细的信息^[1,4]; 然而, 更复杂缺陷的结构细节仍有许多问题不清楚。荧光 EXAFS 谱可通过测量样品中吸收原子产生的荧光强度随 X 射线能量的变化得到^[3]。它对样品中微量元素的近邻化学环境较为敏感, 因而可进一步获得诸如置换型溶质原子、填隙子以及晶格结点空位等许多有用的信息(参见第一章参考文献 6 和文献 18)。这种方法对粉末样品也取得了良好的效果, 因而在点缺陷的研究

中,应用较广。非化学计量化合物均含有带电的结点空位或填隙离子,对它们的分析,中子衍射显然比X射线衍射优越得多(参见下文§4.10节)。

以碱金属卤化物MX为例。降低温度时,一个F色心被激发的电子又可能被另一个F色心所捕获,从而形成了一个 α 中心和一个所谓的F'色心($V_X'2e'$),反应式可表示如下^[5]:



电子空穴与阳离子空位之间会形成一种缺陷缔合中心,称为V色心。一般以($V_M'h'$)表示 V_1 色心,以($2V_M'2h'$)表示 V_2 色心。此外,1个置换式杂质离子与相邻的1个阴离子空位缔合(包括1个电子),可形成 F_A 色心^[5]。表4-2给出了West对 F_A 色心形成方式的另一种表述^[4]。

色心同离子晶体的导电性密切相关。例如,F和F'色心同n型半导体的电子导电相联系,V色心则同p型半导体的电子空穴导电有关。这两类半导体材料将在下一章的“非化学计量化合物”一节中进一步讨论。各类色心的名称、符号和形成方式归纳在表4-2。应注意此处以碱金属卤化物为例,并不意味着色心仅与碱金属卤化物有关。此外,表4-2中的色心符号显示出,这些色心均与空位缺陷有关。但也确有些色心,它们仅与填隙离子(和电子缺陷)有关(详见下文5.5.4小节)。

4.7.3 缺陷反应及其书写原则

如果把固体材料中的每种缺陷都当作化学物质来处理,那么材料中的缺陷反应就可以和一般的化学反应一样,用反应方程式

表 4-2 碱金属卤化物 MX 中的 α 中心和各类色心

色心名称	符 号	形 成 方 式
α 中心或 F^+	V_X'	阴离子空位 ^[2,5]
F 色心	$(V_X'e')$	1 个 α 中心缔合 1 个电子 ^[4]
F' 色心	$(V_X'2e')$	1 个 α 中心缔合 2 个电子 ^[4]
M 色心	$(2V_X'2e')$	相邻的 2 个 F 色心缔合 ^[4]
R 色心	$(3V_X'3e')$	以等边三角形出现在(111)晶面上的 3 个最邻近的 F 色心缔合 ^[2]
V_1 色心	$(V_M'h')$	1 个阳离子空位缔合 1 个电子空穴 ^[5]
V_2 色心	$(2V_M'2h')$	相邻的 2 个阳离子空位缔合 2 个电 子空穴 ^[5]
F_A 色心	$(K_M V_X'e')$	F 色心的 1 种, 1 个阴离子空位周围 的 6 个正离子之一是 1 个置换式的 1 价杂质正离子, 例如 NaCl 中的 K^+ ^[4]

来描述,并可以把质量作用定律之类的概念应用于缺陷的反应。下面以化合物 M_aX_b 为例分别介绍缺陷反应式书写的几个主要原则。

一、位置关系

在化合物 M_aX_b 中, M 的位置数必须与 X 的位置数保持 $a:b$ 的正确比例。例如在 MgO 中, Mg 的位置数:O 的位置数 = 1:1; 在 Al_2O_3 中, Al 的位置数与 O 的位置数比是 2:3。如果在实际晶体中, M 与 X 原子的比例不符合 $a:b$ 的关系, 就表明存在着缺陷。例如在理想的化学计量 TiO_2 中, Ti 与 O 位置数之比应为 1:2, 而实际晶体中是氧不足, 其分子式为 TiO_{2-y} (见下文 5.5.3 小

节),那么在晶体中就必然要生成氧空位,以保持位置关系。这里须注意,当杂质离子处于间隙位置时,不影响位置关系。

二、位置产生

由道尔顿(Daltan)的定比例规则和结晶化学的一般原理可推知,晶格点阵中阴阳离子结点的位置总数必须满足一定的比例关系。当缺陷产生和变化时,为保持一定的位置关系,有可能引入晶格空位,例如 V_M ;也可能把 V_M 消除,相当于增加或减少 M 的点阵位置数。此外,在 5.1.3 小节关于固溶反应书写原则的论述中,读者将体会到,引入与原有晶体相同的原子,例如引入 X ,除非生成填隙子,否则相当于增加 X 亚晶格的点阵位置数。归纳起来,与位置有关的缺陷有 V_M 、 V_X 、 M_M 、 M_X 、 X_M 和 X_X 等,此处 M_M 和 X_X 可由下文(4-5)式右边所示的表面位置来理解。与位置无关的缺陷有 c' 、 h' 、 M_i 和 L_i 等^[3]。

三、表面位置

在产生肖特基缺陷时,晶格中原子迁移到晶体表面,在晶体内部留下空位的同时,增加了晶格点阵结点的位置数目。由于跑到表面的正负离子及其引起的空位总是成对或按化学计量关系出现,所以位置关系保持不变。例如在 MgO 中,镁离子和氧离子离开各自所在的位置,迁移到晶体表面或晶界上,反应式如下^[3]:



此式左边表示离子都处在正常的位置上,不存在缺陷;反应之后,形成了表面离子和内部的空位。因为从晶体内部迁移到表面上的

镁离子和氧离子在表面生成一个新离子层,这一层和原来的表面离子层并没有本质的差别。因此,可把方程(4-5)左右两边消去同类项,写成



式中数字 0 指无缺陷状态。

四、质量平衡

和化学反应方程式一样,缺陷反应方程式两边的质量应平衡。这里必须注意,缺陷符号的下标只是表示缺陷的位置,对质量平衡并没有作用。缺陷反应方程式中的空位对质量平衡也不起作用。

五、电中性

晶体必须保持电中性。在晶体内部,虽然中性粒子能产生两个或更多的带异号电荷的缺陷,但是,电中性的条件要求缺陷反应式两边具有相同数量的总有效电荷,而不必分别等于零。

一般来说,上述五条原则中,以位置关系、质量平衡和电中性这三条最为重要。读者可运用这些原则,自行分析下节具体的缺陷反应式(4-7)。

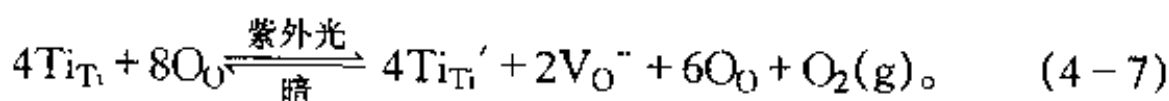
§ 4.8 材料超亲水或两憎(amphiphobic)表面的研制

已知在碱金属卤化物中,可以用能量接近或者低于其能带间隔值($8.01 \times 10^{-19} \sim 1.60 \times 10^{-18} \text{ J}$)的 X 射线或紫外线之类的电磁辐射,来产生空位和填隙原子^[1]。因为这类辐射只能直接影响

电子,所以必然存在电子向晶格激发的过程,最终造成带电的点缺陷。 TiO_2 等过渡金属氧化物的情况比这更加复杂。读者可从下述段落和(4-7)式理解紫外光照效应。作者正涉及二氧化钛及其他材料的超亲水及两憎表面的研制这一有趣的项目^[11,12]。该项目是运用缺陷化学理论来研究问题的典型例子,具体如下文所述。

4.8.1 项目的由来:1997 年 Nature 上关于高度两亲 (amphiphilic)表面的论文

1972 年,Hashimoto 和 Fujishima^[13]在 Nature 上发表文章,提到二氧化钛电极经紫外光照后,水会在其表面上迅速铺展,此即所谓的“超亲水”效应。1997 年,Fujishima 等^[14]在 Nature 上发表了紫外光辐照在二氧化钛薄膜上会造成高度两亲表面的论文。1998 年 Fujishima 等^[15]又发表文章,进一步阐述了如下产生这种独特两亲表面的机理。二氧化钛有锐钛矿、金红石和板钛矿 3 种不同变体。新制备的锐钛矿二氧化钛薄膜与水的接触角为 $15^\circ \pm 1^\circ$ 。把此种薄膜置于暗室中两个月,测得其与水的接触角为 $72^\circ \pm 1^\circ$ 。紫外光辐照后,该接触角降为 $0^\circ \pm 1^\circ$ 。未经紫外光辐照的二氧化钛与三油酸甘油酯(glycerol trioleate, GT,食用油的主要成分)的接触角为 $10^\circ \pm 1^\circ$,经紫外光辐照后,该接触角也降为 $0^\circ \pm 1^\circ$ 。上述实验事实^[15]表明,紫外光照导致二氧化钛薄膜表面呈高度两亲性质。究其原因可能是,紫外光促使 Ti^{4+} 转变为 Ti^{3+} ,形成额外的 Ti_{Ti}' 缺陷。为保持电中性,必然还要造成附加的氧空位 V_{O}'' 缺陷。作者认为,如下的光诱导二氧化钛产生额外氧空位的反应式,形式上与其作为非化学计量化合物的缺陷反应式相同^[11,12]:



金红石二氧化钛内部 Ti^{4+} 的配位数为 6, O^{2-} 的配位数是 3;然而在表面处, Ti^{4+} 的配位变为 5, O^{2-} 为 2(参见图 4-8)。表面处的 Ti^{4+} 和 O^{2-} 处于较高的能量状态, 活性较高。(4-7)式的 $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ 很可能是处于表面、配位数为 2、连接 2 个钛离子的“桥”的位置上[参见图 4-8(b)]^[15]。 $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ 通过吸附羟基进一步吸附水^[15~18], 从而造成表面的亲水微畴, 均匀分散在原来的亲油背景上。

摩擦力显微镜 (friction force microscope, FFM) 图像(图 4-9)^[15]表明, 经紫外光照过的二氧化钛单晶表面, 亲水微畴(亮点)与亲油微区(图像上的暗处)交叉均匀分布。矩形亲水微畴尺寸在 $3.0 \times 10^{-8} \sim 8.0 \times 10^{-8} \text{ m}$ 之间, 沿着(110)表面的[001]方向分布^[15]。显然, 表面处的亲水微畴和亲油微区相形成了纳米复合结构^[15]。本书作者认为, 对于多晶二氧化钛薄膜, 如果其晶粒尺寸大小合适、尺寸分布范围较窄、排列比较紧密, 其亲水微畴可能会在原来亲油的表面上随机出现并呈统计均匀的分布, 以至于仍可造成上述的表面处亲水微畴和亲油微区纳米复合结构, 导致独特的两亲表面特性。

4.8.2 研发的热点: 制作材料的超亲水或两憎表面

大约 1997 年以来, 一些研究开发人员在固体材料表面上制作纳米颗粒尺度的二氧化钛薄膜。在紫外光的辐照下, 此种薄膜可造成超亲水表面。这个结果可用于建筑物超亲水表面陶瓷面砖及平板玻璃幕墙的研制和开发, 具有极大的潜在商业价值。举例来说, 在紫外光的辐照下, 超亲水的玻璃表面防止了小液滴的形成, 使玻璃变得透明, 这是一种很值得重视的防雾效果^[15,19]。建筑物陶瓷面砖或玻璃幕墙表面的二氧化钛薄膜, 在阳光下可造成超亲水表面。由于超亲水效果, 面砖或玻璃幕墙表面因环境造成的亲水污物很容易被雨水冲洗去^[15], 造成所谓“自清洁”的效果。作者

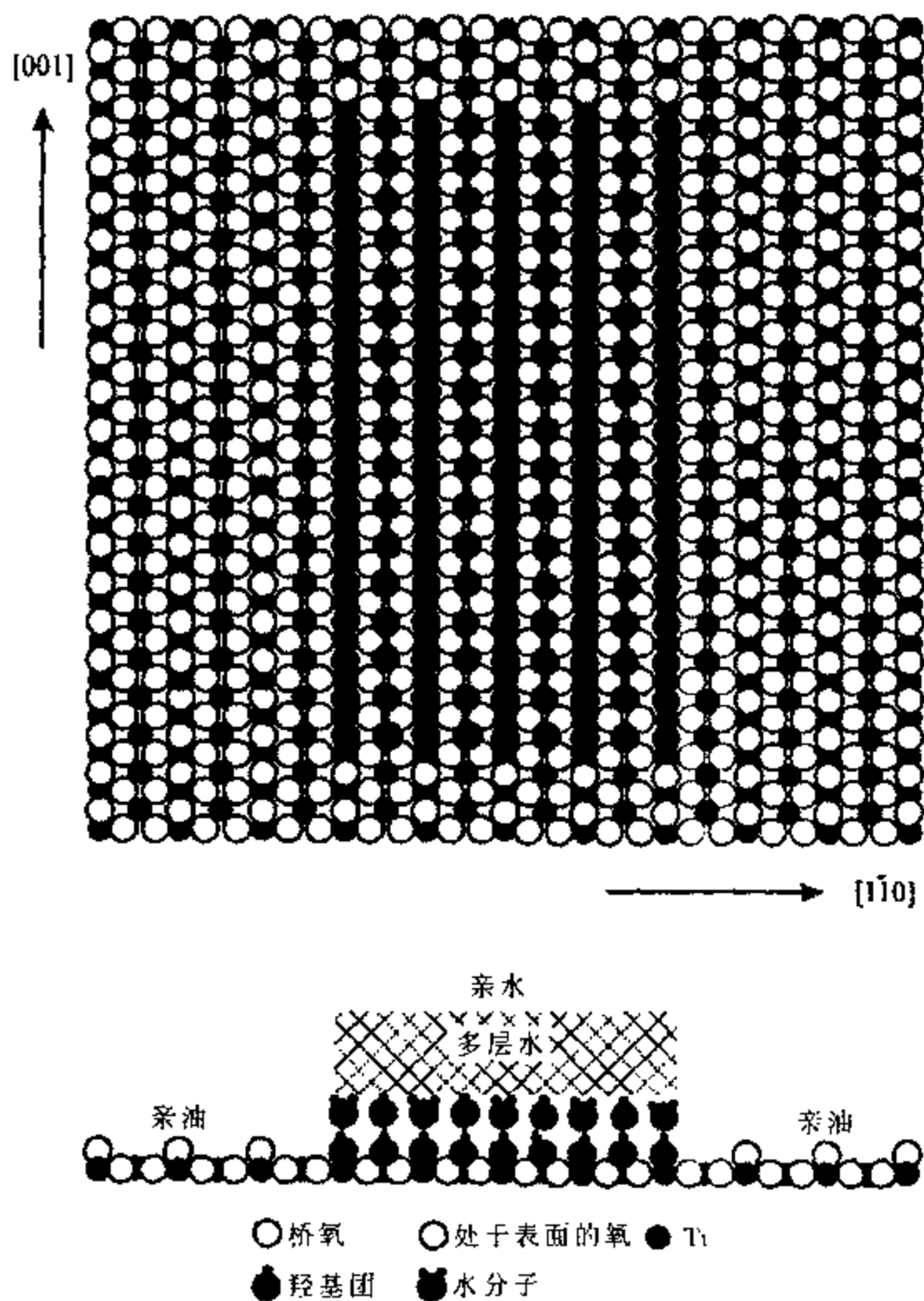


图 4-8 初始亲油金红石二氧化钛单晶表面的矩形亲水微畴的形成模型
(a)金红石二氧化钛(110)面俯视图(注:原图中桥氧和处于表面的氧分不太清);(b)侧视图^[15]

和合作者一起,通过独立的实验,也已经取得了此项结果^[11,12],并已基本实现了在普通室外条件下玻璃表面超亲水性能的稳定,使此项目显示了一定的开发价值。另外,在日照条件下,二氧化钛涂层玻璃可使有机物降解为简单的无机物^[20],以及表现出杀菌作

用[参见(4-7)式,由于存在着电子的转移,紫外光辐照使二氧化钛表现出氧化-还原效果]。这些已形成了新的研发热点^[11,12,19~20]。

4.8.3 作者的分析:制作材料超亲水或两憎表面技术的关键和难点

作者认为,紫外光辐照后的二氧化钛单晶表面微观结构(图4-9),可以简化为图4-10的普适表面纳米结构物理模型,并且

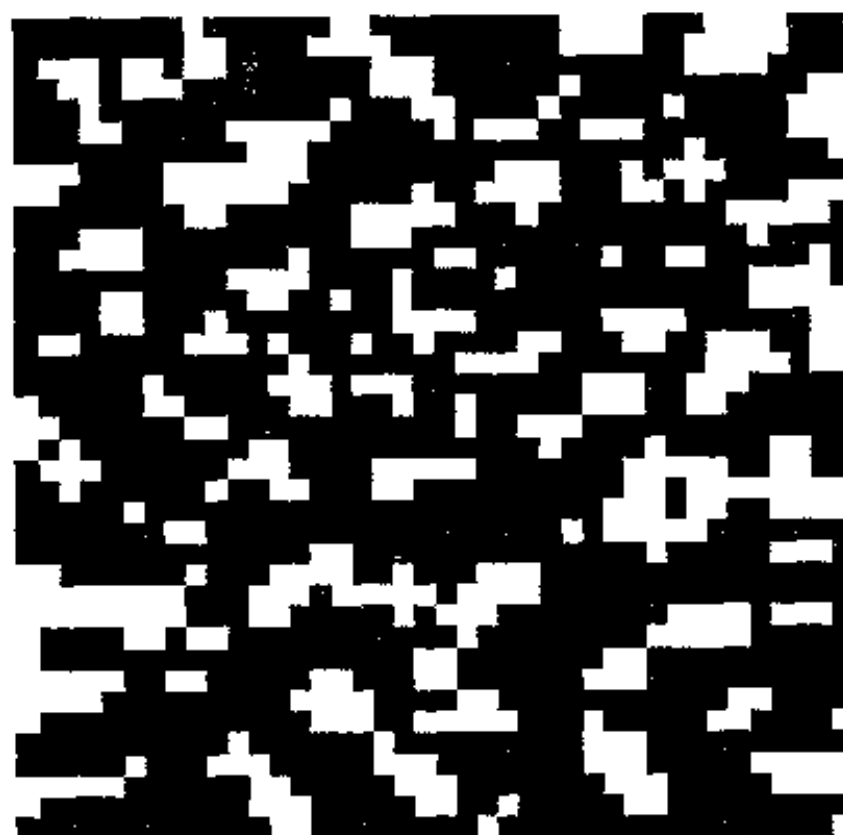


图4-9 1998年Fujishima等发表的经紫外光照后的二氧化钛单晶(110)面的摩擦力显微镜图像(原图^[15]经扫描后放大)

此模型不局限在紫外光照条件和二氧化钛及其单晶材料。当一滴油或水落到此种表面的瞬间,由于重力的作用,它会同时接触到许多亲水(憎油)微畴和亲油(憎水)的微区,因而会在接触面处同时受到吸附和排斥的两种力作用。这相互竞争的两种力综合作用的结果,会使材料表面在不同的条件下在宏观上表现出4种可能的特性:亲水(hydrophilic)或憎油(oleophobic)、亲油(oleophilic)或憎水

(hydrophobic)、两亲和两憎(见:曾人杰,林仲华,方智敏.材料的新型、高效、两憎表面的研制.给厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室的报告.2000年1月)。值得欣慰的是,现在已看到了对此观点的强有力理论支持^[21]和研究的突破^[22],甚至是商品化的进展[例如,2001年2月27日,英国皮尔金顿公司(Pilkington plc)在其Web址(www.pilkington.co.uk)上宣布制成超亲水、自清洁玻璃(商品名为 Pilkington Activ™);2001年2月以前,日本两憎涂液已商品化,并可通过中介(tmtldiao@ipc.shizuoka.ac.jp)购到]。最近的文献检索发现,早在20年前,普鲁特曼在其专

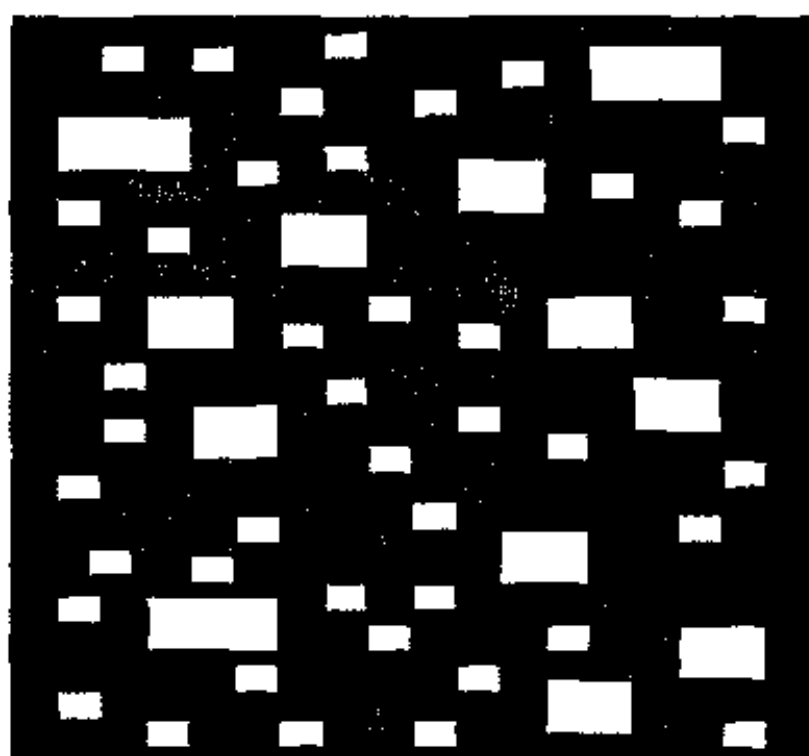


图4-10 作者和合作者于1999年底提出的普适亲水或两亲、两憎表面的物理模型。矩形白色亲水微畴尺寸在 $3.0 \times 10^{-8} \sim 8.0 \times 10^{-8} \text{ m}$ 之间,与黑色亲油微区形成表面纳米复合结构

著《硅烷和钛酸酯偶联剂》^[23]中,提到了以较高级的全氟烷烃酸中和氨基官能团硅烷,用此生成的硅烷处理后的表面会是既憎(疏)水又憎(疏)油的。两憎的英文单词(amphipobic)也早有文献记载。例如 1996 年至 1997 年期间美国 Uakron 大学的资料,见 www.uakron.edu/biology/londraville/99test/practive.pdf。近几年,我国用全氟硅烷对纺织物进行后整理,并也已开发出两憎织物。作者认为,小心地使图 4-10 物理模型中的白色矩形亲水(憎油)微畴和黑色背景亲油(憎水)微区的面积和分布控制在合适的范围,便可造成亲水或两憎表面。这可能是材料超亲水或两憎表面的研究于最近或稍早一些时候取得突破的关键之所在。为某一特定表面性能(例如超亲水或两亲、两憎)的需要所设计的表面亲水微畴和亲油微区的最佳尺寸和分布,应可以运用纳米力学的基本原理计算出来。有机或无机材料表面的化学键合或组装、有机-无机材料在纳米尺度上的复合等技术,应可实现所设计的表面结构,我们已在这一领域取得了突破,相关论文随后发表。此外,从上述的两种相互对抗力综合作用造成两亲表面或亲水表面这一点来看,两亲表面由于要兼顾憎水亲油的表面排斥力,其亲水性能应不如单纯的亲水表面,这个推想已被实验所证实,并且很可能是工业上实用的自清洁玻璃的研究集中在超亲水薄膜,而不太注意两亲表面的缘故^[20]。

从热力学角度来看,温度(详见下文 § 4.9)和气氛(参见第五章 5.5.3 小节)对式(4-7)右边的缺陷浓度有巨大的影响。掺杂既可造成杂质能级,又可引进有利的表面缺陷。这些都应是使此课题成功的关键。除了通过改变表面张力大小的途径外,还可以用同时改变表面张力和表面接触面积大小的方法(例如使材料具有仿莲花瓣的表面结构^[12])来实现表面的特殊润湿性质。

总之,作者认为材料超亲水及两憎表面的研究,有着宽阔的空间。关于这个课题的一些细节,读者还可以从下文 § 4.9 和第五

章中去进一步体会。

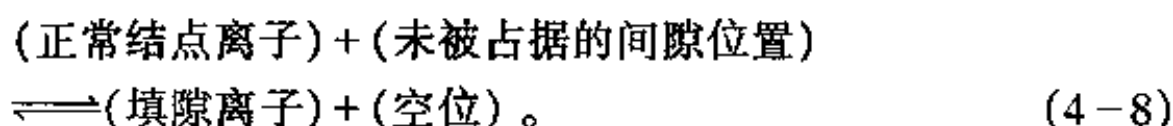
§ 4.9 热缺陷的平衡和浓度

在化学计量的晶体中,热缺陷是一种最基本的缺陷。在室温下的 NaCl,典型的仅有 10^{15} 分之一的负离子和正离子结点是的,这个数目是由 X 射线衍射测定的^[4]。 1.0×10^{-6} kg(1 毫克)的食盐晶粒因此含有大约 10^4 个肖特基缺陷,很难说这是一个无足轻重的数字!

4.9.1 热缺陷浓度的计算

热缺陷浓度可通过统计力学的途径计算而得,也可用化学反应平衡的质量作用定律来处理。上述两种方法结果一致,不过后一种方法比较简单,其结果虽为近似,但却很有价值^[10]。

以弗仑克尔缺陷的生成为例来说明。对于离子晶体,弗仑克尔缺陷的生成可以看做是正常结点离子和间隙位置反应生成填隙离子和空位的过程,如下式所示:



对溴化银已经做了很好的研究。在适当温度下, Ag^+ 亚晶格上会形成弗仑克尔缺陷空位:



平衡时,根据质量作用定律可知:

$$\frac{[Ag_i'] [V_{Ag}']}{[Ag_{Ag}] [V_i]} = K_F, \quad (4-10)$$

式中 K_F 表示弗伦克尔缺陷的平衡常数。 V_{Ag}' 为带电的银离子空位, $[V_{Ag}'] = n_v / N$, 其中 n_v 表示空位数, N 是 Ag^+ 亚晶格上正常的 Ag^+ 位置数或相等数目的间隙位置数^[3]。填隙银离子浓度 $[Ag_i'] = n_i / N$, 其中 n_i 为填隙银离子数。当缺陷浓度很小时, $[V_i] \approx 1$ 和 $[Ag_{Ag}] \approx 1$ ^[3]。所以, 在正常晶格中, 被占据的间隙位置浓度与 Ag^+ 的空位浓度有如下的关系:

$$[Ag_i'] [V_{Ag}'] = K_F. \quad (4-11)$$

对于弗伦克尔缺陷, $[Ag_i'] = [V_{Ag}']$, 所以

$$[Ag_i'] = \sqrt{K_F}. \quad (4-12)$$

设 ΔG_F 为生成弗伦克尔缺陷 1 个填隙离子和 1 个空位所必需的两项吉布斯自由能之和, 前一项与晶体结构中的间隙大小有关, 后一项与离子配位数有关, 即与离子离开正常位置, 造成空位所需要断开的化学键的数目和键的强度相关。实际上是以哪项为主, 与具体的结构有关, 一般可通过实验来判断。设在反应过程中晶体的体积不变, 则有

$$K_F = \exp\left(\frac{-\Delta G_F}{kT}\right), \quad (4-13)$$

式中 k 为波尔兹曼常数, T 为温度。由此可得

$$\frac{n_i}{N} = \exp\left(\frac{-\Delta G_F}{2kT}\right), \quad (4-14)$$

或

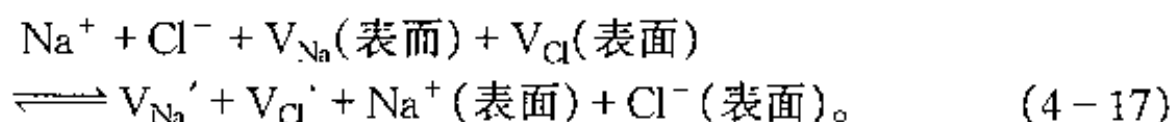
$$\frac{n_i}{N} = \exp\left(\frac{\Delta S_F}{2k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_F}{2kT}\right)。 \quad (4-15)$$

(4-14)式表示弗仑克尔缺陷浓度与空位和填隙子生成自由能及温度的关系。(4-15)式中 ΔS_F 和 ΔH_F 分别表示弗仑克尔缺陷生成熵及焓。对凝聚态固体材料而言, 在应用(4-15)式时, 有时认为除构型熵(configurational entropy)以外, 其他熵变是可以忽略的^[3]。因此

$$\frac{n_i}{N} \approx \exp\left(\frac{-\Delta H_F}{2kT}\right)。 \quad (4-16)$$

其他熵变主要是由于晶格变形以及伴随缺陷产生而发生的振动频率变化^[3]。对(4-15)式右边第1项的值在理论上的估计尚不完全一致。实验观测指出, 这个值通常在10到100之间, 但小于 1.0×10^{-4} 及大于 10^4 也有报道^[3]。

对于肖特基缺陷可用同样的方法来处理。设正离子和负离子与表面上“假定”的位置反应, 生成空位对和表面上的离子对, 如下式所示:



平衡时运用质量作用定律并把结果简化, 可得

$$K_S = [V_{\text{Na}}'] [V_{\text{Cl}}'], \quad (4-18)$$

其中 K_S 表示肖特基缺陷平衡浓度。设 ΔG_S 是肖特基缺陷生成自由能, 表示 1 个正离子和 1 个负离子移动到表面并留下 1 对空位所需的能量之和, n_v 为空位对数, N 是晶体中离子对数。缺陷浓度不大时,

$$\frac{n_v}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_S}{2kT}\right) \quad (4-19)$$

对于原子晶体, 式(4-19)应有新的解释。当形成 1 个肖特基缺陷时, 缺陷生成能仅与 1 个原子及其空位有关, 它在形式上应为式(4-19)中的 ΔG_S 的一半。所以对于原子晶体, 肖特基缺陷的浓度公式也可以写成

$$\frac{n_v}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_S'}{kT}\right), \quad (4-20)$$

式中 $\Delta G_S'$ 为 1 个原子移动到晶体表面并留下 1 个空位所需的能量之和。

请注意式(4-19)和(4-14)的形式相同, 所以一般而言, 这两个公式可合并成如下的通式:

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2kT}\right), \quad (4-21)$$

此处 n 为填隙子或空位的数目(弗仑克尔缺陷), 或空位的对数(肖特基缺陷)。 n/N 与晶格点阵中的位置有关, 称为格位浓度。 ΔG 为生成 1 个填隙子和 1 个空位所需的能量之和(弗仑克尔缺陷), 或 1 对正负离子移到晶体表面并留下 1 对空位总共所需要的能量(肖特基缺陷)。

4.9.2 影响热缺陷浓度的因素

表 4-3 列出了据式(4-21)算出的弗伦克尔缺陷浓度。当生成自由能从 $1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ 升到 $1.28 \times 10^{-18} \text{ J}$, 温度由 1 273 K 降到 373 K 时, 缺陷浓度可以从 10^{-2} 降到 10^{-54} 。在室温下, 缺陷的浓度通常是很小的。当缺陷的生成自由能不太大、温度比较高时, 则可能产生相当可观的缺陷浓度。上述是讨论平衡态的情况, 但是达到平衡要有足够的时间, 因为要经历一个扩散过程。对于通常为凝聚态的无机材料而言, 在低温时的平衡实际上永远不可能达到^[3]。如果冷却速度较快, 在高温时存在的缺陷是可以保存下来并以超过平衡浓度的数量存在的^[3,4]。

表 4-3 不同温度和生成自由能条件下的弗伦克尔

缺陷浓度 $\left[\frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{2kT}\right) \right]^{[3]}$

缺陷生成能 / J 温度 / K	1.60×10^{-19}	3.20×10^{-19}	6.40×10^{-19}	9.61×10^{-19}	1.28×10^{-18}
373	2×10^{-7}	3×10^{-14}	1×10^{-27}	3×10^{-41}	1×10^{-54}
773	6×10^{-4}	3×10^{-7}	1×10^{-13}	3×10^{-20}	8×10^{-37}
1 073	4×10^{-3}	2×10^{-5}	4×10^{-10}	8×10^{-15}	2×10^{-19}
1 273	1×10^{-2}	1×10^{-4}	1×10^{-8}	1×10^{-12}	$1 \times 10^{-16} *$
1 473	2×10^{-2}	4×10^{-4}	1×10^{-7}	5×10^{-11}	$2 \times 10^{-19} *$
1 773	4×10^{-2}	1×10^{-4}	2×10^{-6}	3×10^{-9}	4×10^{-12}
2 073	6×10^{-2}	4×10^{-3}	1×10^{-5}	5×10^{-8}	2×10^{-10}
2 273	8×10^{-2}	6×10^{-3}	4×10^{-5}	2×10^{-7}	1×10^{-9}

* 原文如此, 本书作者注。

由表 4-3 可见, 缺陷生成自由能的影响是很大的。在同一晶体中生成弗伦克尔缺陷和生成肖特基缺陷的自由能往往存在着很大的差别, 这造成了在特定的晶体中某一种缺陷占优势。对于岩盐结构的碱金属卤化物, 由于间隙位置较小, 生成 1 个填隙离子加上 1 个空位所需的自由能高达 $1.12 \times 10^{-18} \sim 1.28 \times 10^{-18} \text{ J}^{[3]}$ 。由表 4-3 可查出, 所生成的弗伦克尔缺陷的浓度小到难以测量的程度。与之相反, 岩盐结构碱金属卤化物的肖特基缺陷生成自由能 ΔG_S 较低。例如 NaCl 晶体, 其 ΔG_S 计算值为 $3.40 \times 10^{-19} \text{ J}$, 其实验结果为 $3.24 \times 10^{-19} \sim 3.50 \times 10^{-19} \text{ J}^{[3]}$ 。所以, 肖特基缺陷主要存在于高温的碱金属卤化物中。对于氧化物, 其离子键成分显然小于岩盐结构晶体, 而且其空位往往具有较大的有效电荷, 因此, 由于空位对的形成而增加的自由能是较大的。已知氧化物中空位对形成自由能是碱金属卤化物中的 2~3 倍^[3]。这说明, 在氧化物中要到很高的平衡温度时, 肖特基缺陷才变得重要。对于本书最后部分要讨论的烧结过程(第十二章), 氧化物中空位问题应比已经充分研究过的碱金属卤化物中的空位状况更加重要^[3]。在具有萤石型结构的晶体中, 阴离子的配位数仅为 4, 阳离子的配位数为 8[见图 4-4], 生成填隙阴离子所需要的自由能比较低。例如 CaF_2 , 虽然其形成弗伦克尔缺陷的生成自由能, 对 Ca^{2+} 来说高达 $1.12 \times 10^{-18} \text{ J}$, 但对 F^- 来说仅为 $4.49 \times 10^{-19} \text{ J}$, 而 CaF_2 形成肖特基缺陷的生成自由能是 $8.81 \times 10^{-19} \text{ J}^{[3]}$ 。因此对 CaF_2 来说, 由 F^- 形成的弗伦克尔缺陷是主要的。若干化合物的缺陷反应和缺陷生成自由能如表 4-4 所示。

肖特基缺陷浓度可由测定晶体的热膨胀来确定, 即测定整个晶体的热膨胀系数和晶胞参数的热膨胀系数。前者既包括晶格本身的热膨胀, 又包含肖特基空位的生成。两项测量值之差反映了肖特基缺陷的存在和浓度。此外, 晶体中的空位形成自由能 ΔG_S 与固体的气化潜热值很接近, 以此值代入式(4-19), 便可估算出

与同一温度下固体周围空间中饱和蒸气浓度相近时的空位浓度。

表 4-4 若干化合物的缺陷反应和缺陷生成自由能^[3]

化合物	反 应	生成能 $\times 10^{-19}/\text{J}$
AgBr	$\text{Ag}_{\text{Ag}} \rightleftharpoons \text{Ag}_{\text{Br}}' + \text{V}_{\text{Ag}}'$	1.76
BeO	$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Be}}'' + \text{V}_{\text{O}}''$	9.61
MgO	$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Mg}}'' + \text{V}_{\text{O}}''$	9.61
NaCl	$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Na}}' + \text{V}_{\text{Cl}}'$	3.52~3.84
LiF	$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Li}}' + \text{V}_{\text{F}}'$	3.84~4.33
CaO	$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Ca}}'' + \text{V}_{\text{O}}''$	9.61
CaF ₂	$\text{F}_{\text{F}} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{F}}' + \text{F}_{\text{i}}'$	3.68~4.49
	$\text{Ca}_{\text{Ca}} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Ca}}'' + \text{Ca}_{\text{i}}''$	11.2
	$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Ca}}'' + 2\text{V}_{\text{F}}'$	8.81
UO ₂	$\text{O}_{\text{O}} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{O}}'' + \text{O}_{\text{i}}''$	4.81
	$\text{U}_{\text{U}} \rightleftharpoons \text{V}_{\text{U}}''' + \text{U}_{\text{i}}'''$	15.2
	$0 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{U}}''' + 2\text{V}_{\text{O}}''$	10.3

§ 4.10 缺陷的缔合和缺陷簇

在本章的前几节里,讨论了各种孤立的缺陷(isolated defects),即置换式原子和填隙原子、杂质缺陷和本征缺陷、中性的和带电的缺陷,等等。如果这些缺陷在晶体中无序地分布,那么就存在着一定的机会,使得两个或更多的缺陷占据着相邻的位置,这样它们就可以互相缔合(association),形成缺陷的缔合体(associate)。可以生成二重缔合体、三重缔合体(double associate, triple associate)等^[5]。缺陷浓度低时,这种相邻缺陷的缔合体就少。用高分辨率电子显微镜和其他技术所进行的更详细研究,已经清楚地表

明,表观上简单的点缺陷如空位或填隙子,事实上常常是很复杂的。单一原子的缺陷往往会缔合或聚集成较大的缺陷簇。在West的书^[4]于1984年发表的过去几十年里的文献中,晶体缺陷是按照弗仑克尔和肖特基经典的点缺陷、空位和填隙子观点来处理的^[4]。但是,现在已经清楚,这些孤立的点缺陷只是例外而不是常规,晶体中通常存在的是较大的缺陷簇。

缺陷间最重要的相互作用力是库仑引力。例如,KCl中置换式的杂质缺陷 Ca_K' 和起平衡电荷作用的空位缺陷 V_K' 之间,就以库仑力互相吸引。另一方面,由于热运动,缔合起来的缺陷也可以再分解为单一的缺陷。因此,在温度不太高以及在动力学势垒较低的情况下,容易产生缔合缺陷;温度愈高,缔合缺陷的浓度愈小^[5]。缔合缺陷的生成和分解可用质量作用定律进行详细讨论。例如,在掺杂氯化钙的氯化钾[参见下文(5-5)式]中,缔合反应和平衡常数式如下^[3]:



$$K_{\text{缔合}} = \frac{[(\text{Ca}_K' V_K')]}{[\text{Ca}_K'] [V_K']} = Zf \exp\left(-\frac{q^2}{\epsilon r k T}\right), \quad (4-23)$$

式中 Z 是晶体中距 Ca_K' 最近的、可以被 V_K' 占据的 K^+ 亚晶格结点数(此例中 $Z=12$ ^[3]), f 反映出缺陷缔合引起的振动熵改变(有理由假定 $f \approx 1$ ^[3]), q 是电子电荷(1个电子所带的电荷 \times 原子价^[3]), r 是两个缺陷之间的距离(以 10^{-10} m 为单位), k 是波尔兹曼常数, ϵ 是该固体的静态介电常数^[3], T 为温度。从以上两式可导出温度对缔合缺陷浓度的影响,这对于掺杂和温度不太高的情况,一般都是适用的。

缔合缺陷的物理性质不等同于组成它的各种单一缺陷性质的

加和。因此,应该把缺陷缔合体看做是一种新的缺陷。缔合缺陷和单一缺陷一样,也可以在禁带中造成局域的电子能级。

根据缺陷缔合对电导和光化学效应的影响,可以用实验方法来测定缺陷之间的相互作用能(E)。实验值与计算值还是很接近的,如表 4-5 所示。

表 4-5 缺陷之间相互作用能^[5]

固体	缔 合 反 应	$E(\text{计算值})$ $\times 1.60 \times 10^{-19} / \text{J}$	$E(\text{实验值})$ $\times 1.60 \times 10^{-19} / \text{J}$
KCl	$\text{Ca}_K' + \text{V}_K' = (\text{Ca}_K' \text{V}_K')$	0.69	0.52
NaCl	$\text{Ca}_{\text{Na}}' + \text{V}_{\text{Na}}' = (\text{Ca}_{\text{Na}}' \text{V}_{\text{Na}}')$	0.60*	0.67
AgBr	$\text{Cd}_{\text{Ag}}' + \text{V}_{\text{Ag}}' = (\text{Cd}_{\text{Ag}}' \text{V}_{\text{Ag}}')$	0.22	0.16

* 此处 Kingery 给出的数据是 0.6^[3]。

缺陷缔合除了发生在置换式的杂质缺陷和空位缺陷之间外,还可能发生在空位缺陷与空位缺陷之间,等等。例如在 AgCl 中,存在着下述缺陷的缔合:



除了通过单一缺陷之间的库仑引力来实现缺陷的缔合外,也可以依靠缺陷缔合体内偶极矩的作用力、共价键的作用力^[5]以及晶体内可能存在着的压应力(苏勉曾在此处使用“弹性作用力”一词^[5])等的作用,而发生缺陷的缔合或缺陷缔合体之间的进一步缔合。缺陷形成的带电缔合中心,往往是偶极性的,可以吸引别的缺陷对以形成较大的缺陷簇。

以面心立方晶胞金属结构中的填隙金属原子为例,假定如填

隙原子那样的缺陷生成并不扰动金属主晶体结构,那么填隙原子有两种可能的位置:四面体和八面体。但研究表明,填隙原子确是要扰动主晶体结构的,特别是在填隙原子

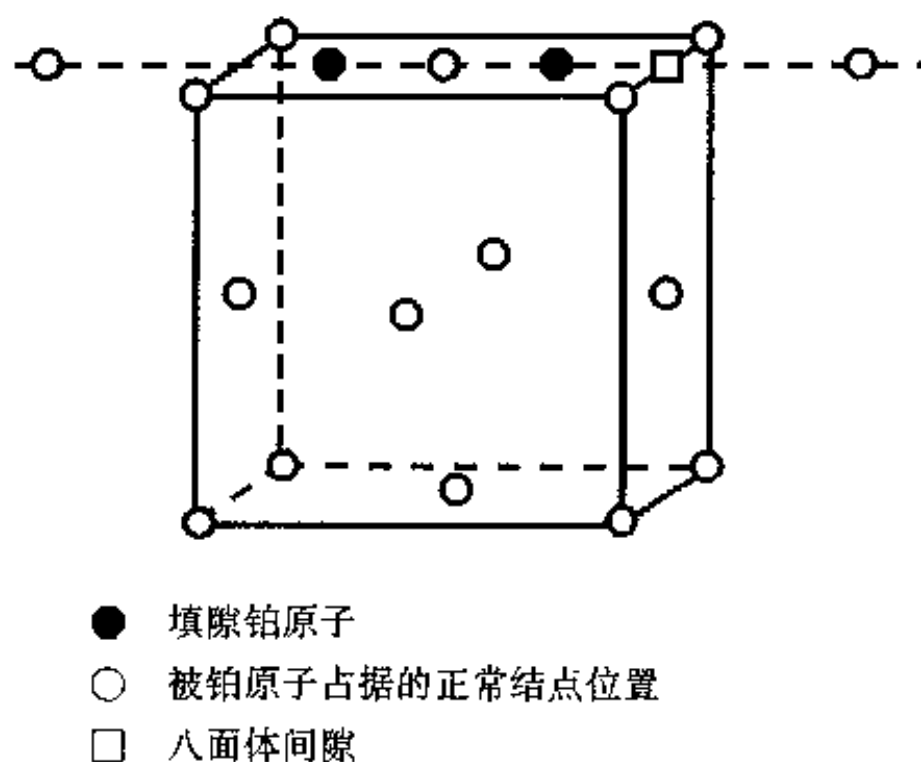


图 4-11 面心立方铂金属中的双瓣填隙子缺陷^[4]

直接近邻处。图 4-11 为含有填隙铂原子的面心立方铂金属结构示意图。实验表明,填隙铂原子不是占据晶格中用“□”表示的八面体间隙位置,而是要偏离这个格位中心大约 $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$, 并且是在朝着面心原子之一的方向上^[4]。这一面心位置处的铂原子也相应地在同一[100]方向上发生一个位移。这样,缺陷就涉及 2 个填隙原子,这 2 个填隙原子都处在不正常的间隙位置上。这种缺陷称为双瓣填隙子或哑铃形填隙子^[4]。

另一个经过很多研究的缺陷体系是氧离子填隙的非化学计量化合物二氧化铀。West 年轻时曾断言道:“X 射线衍射对研究这类材料实际上是无用的,因为有关氧位置的信息由于铀的强散射而损失掉了^[4]。”近 20 年 X 射线衍射技术的进展似乎比 West 当年所做出的论断要乐观些。但对非化学计量化合物而言,采用中子衍射技术似更有利^[2,4]。用这种方法测得的二氧化铀分子式通式是 UO_{2+x} ($0 < x \leq 0.25$)。非化学计量化合物的问题详见下一章。完整的萤石结构 UO_2 晶体中,间隙位置存在于以氧离子作为

顶角的立方体中心(参见上文图 4-4)。有人认为,在 UO_2+x 的缺陷簇中,一个填隙氧处在 $[110]$ 方向上偏离这个立方体中心的间隙位置,向立方体的 1 条边棱靠近;同时,2 个最近邻的处于顶角的氧沿 $[111]$ 方向移进相邻空的立方体内(图 4-12)^[4]。这样,代替单一填隙原子的是一个簇,它包含了 3 个填隙氧和 2 个空位^[4]。

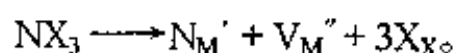
通常很难测定晶体中精确的缺陷结构,判断缺陷的缔合和聚集状态也很困难。各种衍射方法(X 射线、中子、电子等)应用于结晶学工作时,通常得到的是晶体的平均结构。对于相对不含缺陷的晶体,这种平均结构常常是完整结构的一种贴切的表示。但是,对于非化学计量的和明显带有缺陷的晶体,缺陷区的平均结构可能给出实际结构的一种极差的甚至是错误的表示。为了测定缺陷结构,真正需要的是那种对局部结构敏感的探测技术。研究局部结构是各种光谱技术的主要用途之一,例如前述研究色心常用的几种技术(见 4.7.2 小节)。

习 题

1 本章把质量作用定律用于分析低浓度的缺陷体系。如果这一方法被用于高浓度的缺陷体系,你估计会遇到什么样的困难^[4]?

2 MgO 晶体具有岩盐结构,其中 Mg^{2+} 和 O^{2-} 的半径分别为 $7.2 \times 10^{-11} \text{ m}$ 和 $1.4 \times 10^{-10} \text{ m}$ ^[24],试计算晶体中离子的空间占有率。

3 在晶体 MX_2 中存在着本征的弗伦克尔缺陷 M_i'' 和 V_M'' 。当少量 3 价离子 N^{3+} 的化合物 NX_3 掺杂到晶体中时,将产生置换型杂质缺陷 N_M' 。苏勉曾认为,反应式在某种意义上可表示如下^[5]:



试从晶体中弗伦克尔缺陷生成平衡关系和电中性的原则,讨论本征缺陷浓度

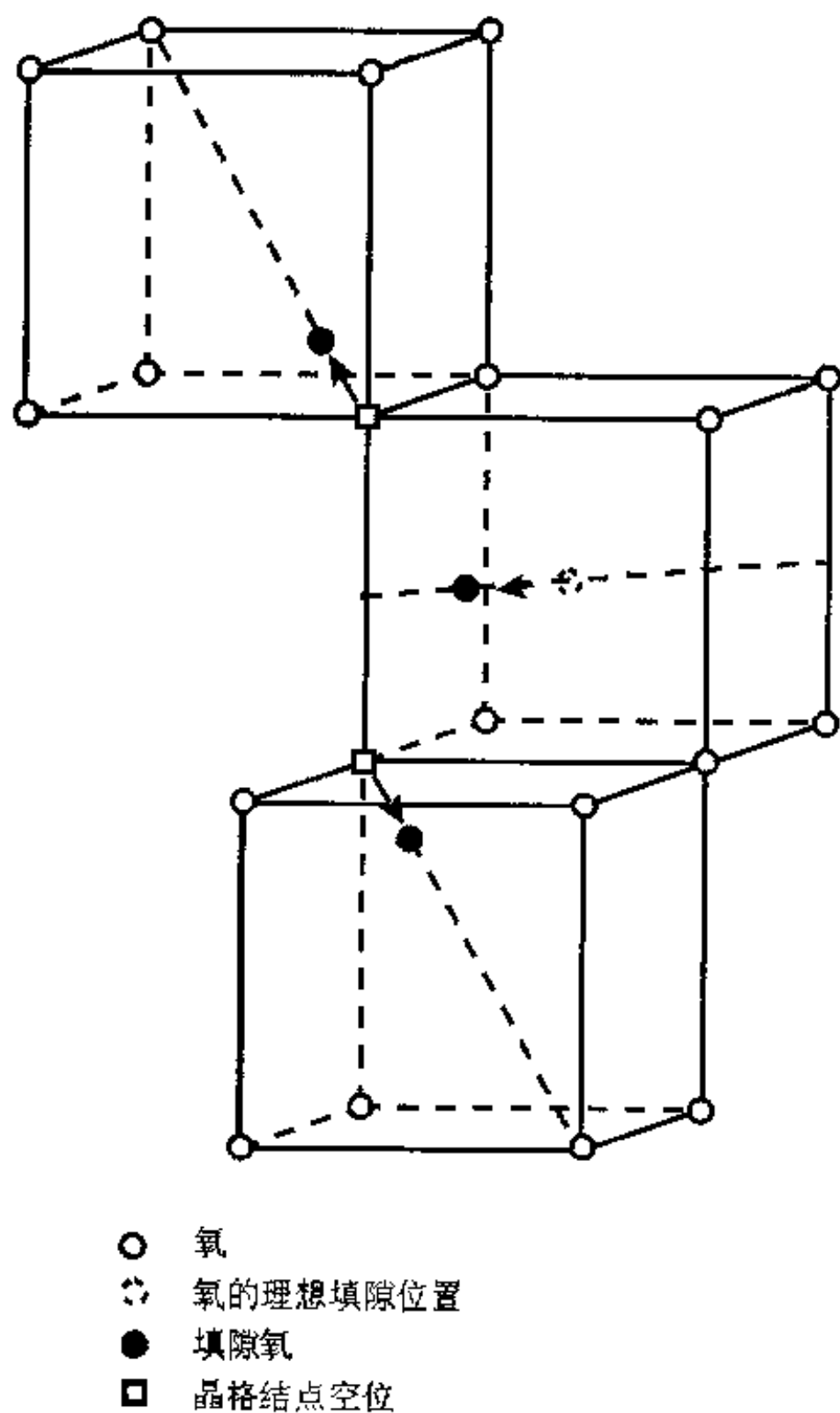


图 4-12 UO_{2+x} 中的填隙氧原子缺陷簇；
 未画出的立方体中心是铀原子的位置^[4]

随杂质浓度 $[N_M]$ 的变化。

- 4 已知在 1 173K 时, NaCl 晶体的肖特基缺陷生成自由能为 $2.0 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 Na^+ 的空位浓度。
- 5 假定 NaCl 晶体的肖特基缺陷生成自由能是 $3.84 \times 10^{-19} \text{ J}^{[23]}$, 试计算在(1)573 K; (2)298 K 时 NaCl 晶体中肖特基缺陷的平衡浓度。
- 6 假设把 1 个钠原子从钠晶体内部移到边界上所需的能量为 $1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$, 试计算在室温(300 K)时的肖特基空位浓度。
- 7 应用图 4-13 给出的数据, 试计算 AgCl 中弗仑克尔缺陷的生成焓。
- 8 根据表 4-6, 请指出各种晶体中存在的主要缺陷并写出缺陷反应方程式; 试解释 CaF_2 晶体的一种弗氏缺陷形成能远低于 NaCl 晶体的原因。

表 4-6 NaCl 和 CaF_2 晶体的缺陷形成能^[3]

晶体名称	弗仑克尔缺陷形成能 $\times 1.60 \times 10^{-19} / \text{J}$	肖特基缺陷形成能 $\times 1.60 \times 10^{-19} / \text{J}$
NaCl	7~8	2.2
CaF_2	2.8(F^- 空位形成能) 7(Ca^{2+} 空位形成能)	5.5

- 9 计算能够激发硅光生伏打电池^[5]使它产生光电流所需光的最长波长。有关数据可查阅相关文献^[5]。
- 10 按照缺陷反应的书写原则, 试分析(4-7)式的合理性; 并试用本书所提及的原理和方法设计有关实验, 来验证及进一步发展和完善(4-7)式。
- 11 按照图 4-10 的物理模型, 试建立相应的数学模型和计算模型, 并计算在什么条件下, 材料表面会分别呈现出亲水、亲油、两亲或两憎的特性?

参 考 文 献

1 Wollenberger H J. 晶体中的点缺陷. 褚幼义译, 朱逢吾校. 见: 杰罗德 V. 固体结构. 见: 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书;

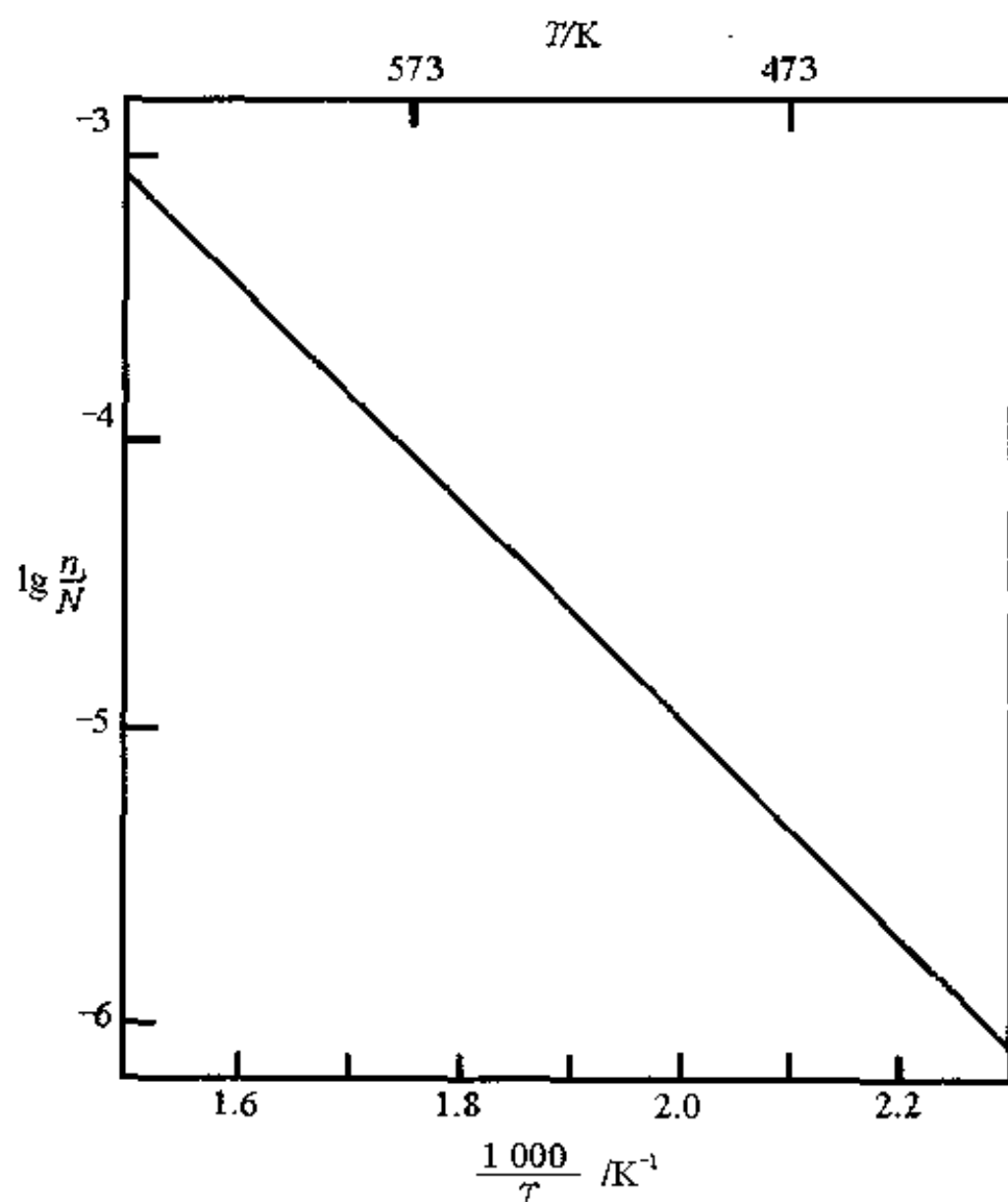


图 4-13 AgCl 中的弗伦克尔缺陷的填隙原子格位浓度对数与绝对温度倒数的关系^[4]

第一卷. 中文版主编师昌绪, 柯俊, 卡恩 R W. 北京: 科学出版社, 1998. 316~317, 344

- 2 Rao C N R, Gopalakrishnan J. *New Directions in Solid State Chemistry—Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design*. Cambridge: Cambridge Press, 1986. 固态化学的新方向. 刘新生译. 长春: 吉林大学出版社, 1990. 210~226

- 3 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1976. 陶瓷导论. 清华大学材料系译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982
- 4 West A R. *Solid State Chemistry and its Applications*. New York: John Wiley and Sons, 1984. 固体化学及其应用. 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文, 等译. 上海: 复旦大学出版社, 1989. 178, 243~253
- 5 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1986. 92~171
- 6 崔国文. 缺陷、扩散与烧结. 北京: 清华大学出版社, 1990. 1~6
- 7 曾人杰. 无机材料化学学科探讨. 大学化学, 1998, 13(4): 1~5
- 8 浙江大学, 武汉理工大学, 华东理工大学, 等著. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980
- 9 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文. 无机材料物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 24
- 10 Moulson A J, Herbert J M. *Electroceramics*. Chapman and Hall, 1990. 电子陶瓷. 李世普, 陈晓明, 樊东辉, 等译, 欧阳世翕校. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1993. 21~25, 233~237
- 11 Zeng Renjie, Zhang Linchun, Lin Zhonghua, et al. *Preparation, morphology, wetability and mechanism of nanometer titania film*. In: Kobayashi T, Wang Z G, eds. *Advances in Materials Engineering and Technology*, Vol.1. Geneva: Inderscience, 2001. 191~196
- 12 曾人杰, 张林春, 林仲华, 等. 光诱导纳米二氧化钛亲水薄膜的制备与表征. 见: 中国化学会二零零零年学术会议论文集, 下. 北京, 2000. 687~688
- 13 Fujishima A, Hashimoto K. *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Nature, 1972, 238: 37~38
- 14 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. *Light-induced amphiphilic surface*. Nature, 1997, 388(6 641): 431~433
- 15 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. *Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces*. Advanced Materials, 1998, 10(2): 135~138
- 16 Hugenschmidt M B, Gamble L, Campbell C T. *The interaction of H₂O with TiO₂(110) surface*. Surf. Sci., 1994, 302: 329~340

- 17 Henderson M A. *Structural sensitivity in the dissociation of water of TiO₂ single-crystal surfaces*. Langmuir, 1996, **12**: 5 093~5 098
- 18 Henderson M A. *An HREELS and TPD study of water on TiO₂(110): the extent of molecular versus dissociative adsorption*. Surf. Sci., 1996, **355**: 151~166
- 19 刘平, 凌岚, 林华香, 等. 光催化抗雾膜材料的制备及其亲水性研究. 高等学校化学学报, 2000, **21**(3): 462~465
- 20 余家国, 赵修建. 半导体多相光催化原理以及其在环境保护中的应用. 武汉理工大学学报, 2000, **22**(4): 12~15
- 21 江雷. 二元协同纳米界面材料的设计与研制. 见: 2000 年全国光催化学术会议(NCP 2000)论文集. 福州, 2000 年 10 月 8 日: 17~18
- 22 Li H J, Wang X B, Song Y L, et al. *Super-"amphiphobic" aligned carbon nanotube films*. Angewandte Chemie, International Edition, 2001, **40**(9): 1 743~1 746
- 23 普鲁特曼 E P. 硅烷和钛酸酯偶联剂. 梁发思, 谢世杰译, 吕沛铨校. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1987. 37~51
- 24 陆佩文, 黄勇. 硅酸盐物理化学习题指南. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1992. 12

第五章 固溶体和非化学计量化合物

固溶体也可归入杂质缺陷的范畴,它的一般概念在上文已介绍过(详见 4.2.2 小节和 § 4.5 节)。在这一章里,先就固溶体的定义、分类和固溶反应的书写原则进行讨论。接着详细分析影响置换型固溶体固溶度的因素,并着重讨论与其中的离子价因素有关的、而且有重要实际意义的例子:复合钙钛矿型固溶体压电陶瓷。然后再一般性地介绍填隙型固溶体。拟在深入地讨论置换型固溶体的各种生成机制之后,进而研究其中一类固溶体(异价不等数置换固溶体)的特例——非化学计量化合物,与此相类似的处理方法在其他文献中也有见到^[1]。本章的最后部分,将先介绍固溶体的性质,再讨论固溶体和非化学计量化合物的研究方法。

§ 5.1 固溶体的定义和分类及固溶反应的书写原则

5.1.1 固溶体的定义

固溶体是指在固态条件下一种组元(组分)因“溶解”了其他组元而形成的单相晶态固体。用放大倍数有限的金相显微镜来检查,结果显示它是均匀的^[2]。一般把固溶体中含量较高的组元称做主晶体、基质或溶剂,其他组元称为溶质。

固溶体和主晶体相同之处在于,两者皆是单相,而且基本结构相同。尽管大部分晶体或多或少带有一些杂质或组成和结构缺陷(后者如非化学计量化合物),人们在讨论无机化合物的晶体结构时,总是先假定它是不含杂质的所谓纯化合物,并且它的组成符合化学的定比例规则,它的结构是完整的。

固溶体和其主晶体不同主要在于下述几个方面:主晶体一般

被认为是单组元的,而固溶体是多组元的。以主晶体为基础的固溶体的晶体结构,由于其他组元(杂质)的加入而发生局部畸变,并且固溶体的晶胞参数随组成作连续的改变;其性质亦随组成发生持续的变化,与形成固溶体的主晶体的性质有很大的差别。例如,纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶(白宝石)是没有激光性能的,加入少量 Cr_2O_3 形成固溶体(红宝石)后,能产生受激辐射,成为一种性能稳定的固体激光材料。

固溶体和机械混合物有着本质的区别。组元 A 和 B 形成固溶体时, A 和 B 是以原子尺度相混合的, A 和 B 之间存在可混溶性(miscibility)。因此,固溶体是单相均匀的,并且它的结构和溶质的晶体结构往往没有直接的联系,它的性质和主晶体有着明显的区别。而 A 和 B 的机械混合不可能以原子尺度相混,这种混合物不是均匀的单相而是多相,混合物内各相分别保持着自身的结构与性能。

固溶体和(化学计量)化合物也不同。A 和 B 两组元形成固溶体时, A 和 B 之间并不存在确定的物质的量比,其组成可在一定的范围内波动,所以 West 说,“固溶体基本上是一种容许有可变组成的结晶相^[3]。”然而,当 A 和 B 形成化学计量化合物 A_mB_n 时, A 和 B 按确定的物质的量比值 $m:n$ 化合。例如, MgO (岩盐结构)和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉型结构)生成化合物尖晶石 MgAl_2O_4 (尖晶石型结构)时, MgO 和 Al_2O_3 摩尔分数比 $x(\text{MgO}):x(\text{Al}_2\text{O}_3)=1:1$ 。即使是生成非化学计量化合物(详见 § 5.5),其组成的可变范围一般很小,而固溶体的固溶度通常可在一个较大的区间内变动(见下文 § 5.2)。上述 MgAl_2O_4 在高温下还可和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成范围宽广的固溶体^[3]。在 4.2.2 小节和 § 4.5 节里已提到固溶体与杂质的联系,下文还将指出,这可能会导致组成和结构缺陷;然而,理想的化合物应不含杂质和不带结构缺陷。由于杂质的加入,可在主晶体的禁带上造成某些局域能级^[4](见下文 5.6.3 小节)。当 A

和 B 形成固溶体时,是以不破坏主晶体(A 或 B)的基本晶体结构为前提的,固溶体在结晶学意义上的晶体结构对称性和主晶体保持一致,上述红宝石和白宝石就具有相同的刚玉型结构。然而,如果 A 和 B 之间生成化合物 A_mB_n ,此化合物在晶体结构上既不同于 A,也不同于 B,而有其特定的结构。还有,固溶体结构中可以存在着局部的微不均匀性(详见 5.7.6 小节),但理想的化合物是严格意义上相均匀的。最后,由于固溶体的组成可改变,因而它的物理性质也会随之而发生变化。例如红宝石中 Cr_2O_3 的摩尔分数 $x(Cr_2O_3)$ 在 2% 以下变化时,其激光性能也有一定的改变。而理想、严格意义上的化学计量化合物,它的组成和性质是一定的。

5.1.2 固溶体的分类

固溶体的分类方法有两种:按溶质原子(或离子)在固溶体中的位置划分和按溶质原子(或离子)在固溶体中的溶解度划分,下面分别讨论。

一、按溶质原子在固溶体中的位置划分

溶质原子溶入主晶体后,可进入主晶体中正常结点位置,生成置换型(亦称为取代式^[4]或置换式^[5])固溶体。目前发现的固溶体,绝大部分属于这种类型。

在金属氧化物中,主要是发生在金属离子位置上的置换。 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 在高温下相互作用形成连续固溶体,是这种情况的一个典型的例子[见图 3-7(a)]。这两种物质均具有刚玉型的晶体结构(近似氧离子六方密堆积结构,三分之二的八面体间隙被 Al^{3+} 或 Cr^{3+} 所占据)^[5],所形成的固溶体可用固溶分子式(有的文献仍称为化学式^[4])表示为 $(Al_{2-y}Cr_y)O_3$,其中 $0 < y < 2$ 。在 y 取中间值时, Al^{3+} 和 Cr^{3+} 混乱地分布于原刚玉结构中正常情况下被

占据的八面体间隙位置。因此,虽然任何一个此种间隙位置必然含有一个 Cr^{3+} 或一个 Al^{3+} , 但究竟含有哪一种离子, 其几率则与 y 值有关。如果把结构作为一个整体看待且所有的此种间隙位置占有率被平均地处理时, 可以想像到, 每一个此种间隙位置似乎都被一个原子序数、尺寸大小等特性介乎于 Al^{3+} 和 Cr^{3+} 之间的“平均阳离子”所占有^[3]。

溶质原子也可能进入主晶体晶格中的间隙位置, 生成填隙型(或称填隙式^[2])固溶体, 此即填隙杂质原子的情况, 已在“缺陷化学”一章中遇到过。

有时很难判断所生成的固溶体是置换型还是填隙型, 这种情况如下文 § 5.3 里的(5-13)式和 § 5.4 中的(5-17)式。虽然本书把前一式生成物放在填隙型固溶体来讨论, 而把后一式归入置换型的固溶体, 但实际上, 上述两式的类型是很难严格界定的。

有些文献^[1, 2]还提到一种缺位(或空位)型固溶体。这一种固溶体通常是以化合物, 而不是如金属以单质为主晶体的^[2], 在它的点阵中某一类原子的结点处出现空位, 它的组成对理想化合物发生偏离。在本章 § 5.4 里, 将讨论到由于异价不等数的离子置换, 会同时形成空位结构。固溶反应的另一种可能是生成填隙子, 同时造成空位。这两种情况皆有可能生成固溶体。显然, 按本书的逻辑, 它们都不是独立的固溶体类型, 但也有文献把它们另列一类, 与填隙型固溶体对比来研究^[1]。然而, 在大部分情况下, 可把它们划归到置换型或填隙型固溶体来讨论, 本书除下文的5.4.6小节外, 均采取这种方法。

二、按溶质原子在主晶体中的溶解度(固溶度)划分

按溶质在主晶体中的溶解度(固溶度)划分, 固溶体可以分为连续固溶体和有限固溶体两个类型^[1]。连续固溶体是指溶质和

主晶体可以按任意比例无限制地相互溶解,例如在天然矿物方镁石中,常常含有相当数量的 NiO, Ni^{2+} 置换 MgO 中 Mg^{2+} , 生成连续固溶体, 此固溶分子式可写成 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 。MgO-NiO 系统相图已如图 3-5 所示, 其相界线是连续的曲线。显然, 在连续固溶体中, 主晶体和溶质是相对的。连续固溶体又称为无限固溶体^[6]或完全互溶固溶体^[7]。

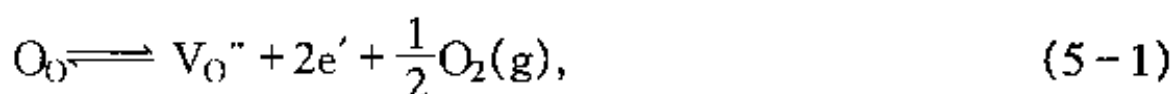
如果溶质原子在主晶体中的溶解度是有限的, 存在一个固溶度极限, 超过这个限度就会出现第二相, 这样的固溶体称为有限固溶体^[1,8], 也可称作不连续固溶体或部分互溶固溶体^[7]。例如 MgO-CaO 系统可生成有限固溶体, 其相图如图 3-10 所示。

半导体材料一般是连续固溶体^[9], 主要的主晶体有锗、硅等。

5.1.3 固溶反应的书写原则

如本章前几小节所分析的那样, 固溶反应的实质是在主晶体中掺入杂质, 造成杂质缺陷和其他缺陷。所以, 在缺陷化学一章中所叙述的缺陷反应书写原则(见 4.7.3 小节), 全部适用于固溶反应, 不同的只是后者的表达更复杂一些。下面以 Al_2O_3 掺杂到 SrTiO_3 为例, 来进一步说明上述表示法中的电中性原则。在一定的氧分压下, 这个固溶过程的全部缺陷反应和电中性关系式如下:

一、非化学计量缺陷



反应式右边所表示的缺陷属非化学计量缺陷(详见下文 § 5.5 节), 也有人把它归类到本征缺陷^[4]。它们是材料本身所固有的,

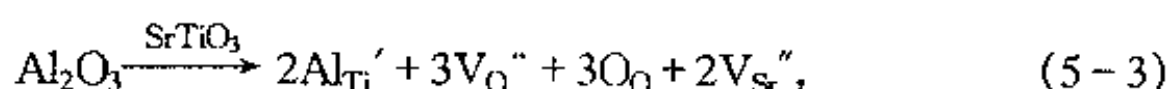
与气氛有关,但与掺杂或固溶情况无直接的关系。显然,(5-1)式符合电中性条件。电子的浓度一般不用 $[e']$ 表示,而采用符号 n (英文 negative 的词首)。

二、电子缺陷



电子空穴的浓度通常不用 $[h']$ 来代表,而用 p (英文 positive 的词首)来表示。上式右边 $n = p$, 反应式也符合电中性条件。

三、掺杂缺陷



一般来说,掺杂固溶反应仅指以上这个反应式。对于(5-1)和(5-2)式,因是动态平衡关系,所以许多文献均采用双箭头的平衡符号表示。对于(5-3)式的掺杂过程,大多数文献则用长的单箭头符号表示^[5],长单箭头符号上 $SrTiO_3$ 表示主晶体,反应式左边的 Al_2O_3 是作为溶质进入 $SrTiO_3$ 晶格的。对于(5-3)式来说,电中性原则是指反应式两边的总有效电荷相等(此例中都等于零)。质量平衡原则,是指反应式左边(溶质)和右边(不必考虑空位)保持物质守恒。位置关系原则则指的是反应式右边与主晶体 $SrTiO_3$ 各元素有关的位置满足 1:1:3 的关系。

另外,按缺陷反应表示法书写固溶反应时,往往可写出几个可能的式子,下面以 $CaCl_2$ 在 KCl 中的固溶过程为例来说明。

引入 1 个 $CaCl_2$ 分子到 KCl 主晶体中时,同时带进 2 个 Cl 原

子和 1 个 Ca 原子。2 个 Cl 原子处在 KCl 晶格中 Cl 亚晶格的位置上, 1 个 Ca 原子则处在 K 的位置上。此时, 新增加的 Cl 位置(参见 4.7.3 小节中关于“位置产生”的叙述)与被 Ca 占据的 K 的位置比值为 2:1。但在作为基体的 KCl 中, 根据位置关系, K 的位置与 Cl 的位置的比值应满足 1:1 的关系。因此, 对于主晶体 KCl 的晶格而言, 有 1 个 K 的位置是空的。所以, 把固溶过程的置换看做是原子置换时, 反应式可写成^[5]:

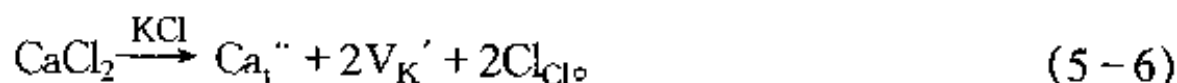


式中 Ca_K 、 V_K 和 Cl_Cl 都是不带电的。实际上, CaCl_2 和 KCl 都是典型的离子键晶体, 固溶反应写成下式更为合理:



上面两个式子都符合电中性及其他缺陷反应书写原则。

第 3 种可能是 Ca^{2+} 进入间隙位置, Cl^- 仍然处在 KCl 晶格中 Cl^- 亚晶格的位置, 为保持电中性和位置关系, 产生了 2 个带负电的 K^+ 空位 $2\text{V}_\text{K}'$:



上述 3 个式子都符合缺陷反应方程的书写原则。究竟哪一种是实际上存在的, 则需要根据固溶体的生成条件及具体情况加以判别(详见下文 5.7.5 小节)。

关于固溶反应式, 本章在绝大部分地方采用 § 4.7 节描述过的并在本节作了进一步说明的表示方法。只是在个别地方, 例如

在下述 5.5.9 小节的(5-72)式和(5-74)式中,在固溶产物的分子式中,把组成和结构缺陷也包括在其中^[3,13],因而固溶反应也采取了另一种写法。此外,常温下呈固态的化合物,在本书的固溶反应式中,如未特意标出其物态,便是默认为固态。

§ 5.2 影响置换型固溶体固溶度的因素及压电陶瓷

从热力学的角度来分析,如果杂质原子进入晶格,会使系统的熵值增大,并使吉布斯自由能下降(参见公式 4-1)。因此,在任何晶体中,外来的杂质原子都多少有一些溶解度。关于置换型固溶体的形成条件、影响置换型固溶体固溶度的因素和影响程度,到现在为止,还不能进行严格的定量计算,一般要通过实验来确定。目前已经有了若干的经验规律,如本节要分别讨论的影响固溶度的 5 个因素:离子尺寸、离子价、场强、电负性和晶体结构。本节在分析离子价对固溶度的影响之后,将详细地讨论由离子价相同或离子价总数相同的置换形成的一类固溶体:复合钙钛矿型固溶体。此类固溶体与有重要工业用途的压电陶瓷密切相关。

5.2.1 影响固溶度的因素之一:离子尺寸

休漠-罗斯里(Hume-Rothery)早就提出,当溶质和主晶体的原子半径相对差值超过 14%~15% 时,尺寸因素不利于固溶体的生成,两固体间的固溶度是很有限的。这主要是对金属二元系统而言,指的是金属原子的半径差值,已经被公认为所谓的 15% 规律。实验证明,它具有 90% 左右的准确性,基本上是正确的。将 15% 规律用于金属氧化物体系时,通常直接用离子半径代替原子半径,例如,Kingery 就是这样直接引用的^[5]。两种离子半径相对

差值是用下式计算出来的： $\frac{R_1 - R_2}{R_1}$ ，式中 R_1 为较大离子的半径， R_2 为较小离子的半径^[1,6]。在大部分无机材料化学文献中，上述离子半径相对差值习惯上称为离子半径差值或离子尺寸差值。

表 5-1 表明了离子尺寸差值对 MX 型二元化合物之间固溶度的影响。由表可见，离子尺寸相近时，生成连续固溶体。随着离子尺寸差值的增大，固溶度下降，生成化合物倾向增大。图 5-1 列出了二元系统相图的 4 个例子，阴影部分表示固溶体的相区。表 5-1 提到的 MgO-NiO 系统相图已如图 3-5 所示。图 5-1 相图很好地说明了表 5-1 的结论。不太严格地说，15% 规律是生成连续固溶体的必要条件，但不是充分条件。可以大致认为，离子尺寸是影响固溶度的最重要因素。下文 § 5.4 的后半部分将讨论到，影响固溶度的离子价因素，实际上常可通过多种途径来得到满足。纽英翰 (Newnham R E) 提出，当原子或离子尺寸及离子价

表 5-1 离子尺寸差值对固溶度的影响^[6]

系 统	离子	半径 /nm	半径差 /nm	$\frac{R_1 - R_2}{R_1}$ /%	固 溶 情 况
MgO-NiO	Mg ²⁺ Ni ²⁺	6.6 7.0	0.4	5.7	生成连续固溶体
NiO-CaO	Ca ²⁺	10.0	3.0	30.0	生成有限固溶体
MgO-BeO	Be ²⁺	2.7	3.9	59.0	生成很有限固溶体
BeO-CaO			7.3	73.0	固溶度可忽略，相图中 出现 1 个中间化合物
BaO-BeO	Ba ²⁺	13.6	10.9	80.0	不互溶，相图中有 3 个 中间化合物

相近时,会造成固溶体,不相近时,易形成新化合物。纽英翰所说的尺寸相近,是以15%为界限的。一般认为,离子半径差值在15%~30%时,可形成有限固溶体,此值大于30%时,固溶度很小或可忽略。

West 也指出,对于无机非金属固溶体体系,允许的离子尺寸差别的极限值可比15%稍大一些,这主要是因为难以定量地估计离子本身的大小^[3]。例如 KCl 和 NaCl 在高温下可形成置换型固溶体,但按 Pauling 半径计算, K^+ 比 Na^+ 尺寸大将近40%^[3]。假如使用 Shannon 和 Prewitt 半径来分析,仍能看到上例中碱金属阳离子半径差值符合15%的规律^[3]。

此外,对于15%规律,还应考虑具体(二元)相图两个终端物的晶体结构。例如, $PbTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 可以形成连续固溶体,其分子式可写成 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ ($0 < x < 1$)。这三者都具有 ABO_3 钙钛矿型结构,较大的 Pb^{2+} 占 A 位,6 个面心由 O^{2-} 占据,较小的 Ti^{4+} ($6.1 \times 10^{-11} m$) 或(和) Zr^{4+} ($7.2 \times 10^{-11} m$) 处于 B 位,占据氧八面体间隙。整个晶体可以看成是由氧八面体共顶连接而成,各氧八面体之间的间隙由 Pb^{2+} 占据。阳离子之间的半径差值为15.3%,已不符合15%原则,但仍可生成连续固溶体,这可能与相图的两个终端物同属于钙钛矿型结构有关。图 5-2 表示理想的钙钛矿结构^[5],8 个顶角的 Ca^{2+} 代表 ABO_3 型晶体的 A 位, Ti^{4+} 占 B 位。如果球形离子按照图 5-2 的结构作密堆积,则有;

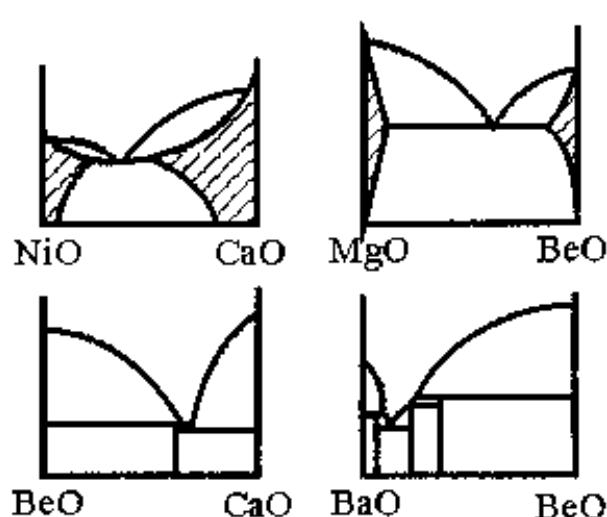


图 5-1 表示离子尺寸差值对固溶度影响的 4 个二元系统相图^[6]

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

式中 r_A 代表处于 A 位离子的半径, r_B 为 B 位离子半径, r_O 表示氧离子半径。但实际上, 在钙钛矿型晶体中, 有如下关系:

$$r_A + r_O = t \sqrt{2}(r_B + r_O), \quad (5-7)$$

式中 t 称为钙钛矿型结构的宽容系数或容差因子。Keith 和 Roy 提出, 在 ABO_3 型钙钛矿结构中, t 的最小值为 0.77。Goldschmidt 认为, t 应在 (0.8, 1.0) 的范围内。而 Zachariasen 提出, 考虑到离子之间配位数的变化, t 可以处在 (0.6, 1.1) 的范围^[6]。因此, r_B 值可以在一定范围内变化, 而不至于使结构发生变化。当 t 值大于上述范围时, 晶体结构变成方解石型, 小于时则成为刚玉型^[6]。

纽英翰用键长度代替离子半径^[6]。在图 3-5 和图 5-1 有关 MO 化合物的相图中可见: 在 NiO—MgO 系统中, Ni—O 键比 Mg—O 键长 1%,

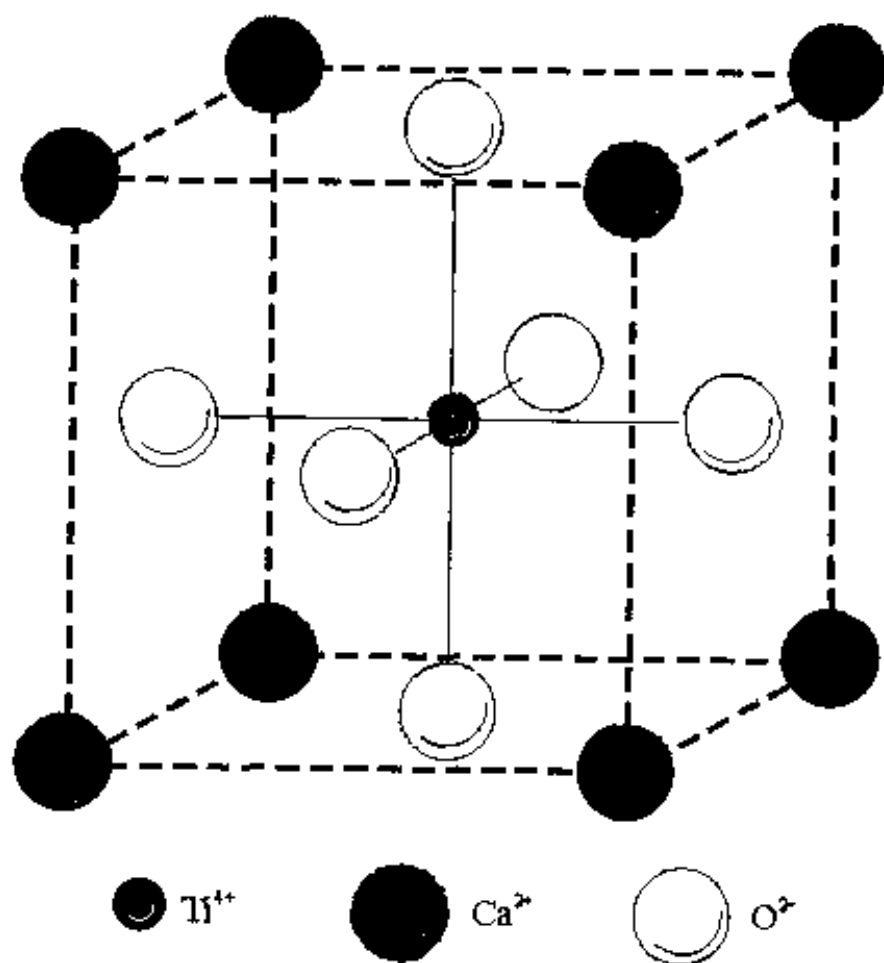


图 5-2 理想的钙钛矿结构^[5]

两组元生成连续固溶体;在 $\text{NiO}-\text{CaO}$ 系统中,键长差值为 15%,生成有限固溶体^[6];在其他键长差值更大的系统中,固溶度可以忽略。林德门(Lindemann)观察到,当热振动的振幅达到原子间距的 15%左右时,许多固体会熔化^[6]。这说明,当键的长度改变 10%~15%左右时,大多数的晶体会变得不稳定,这和 15% 规律有共同之处。

为了理解上述现象,现在来分析势能函数。对于离子晶体,波恩(Born)模型所得到的总晶格势能为^[5,6]:

$$E = -Ar^{-1} + Br^{-n}, \quad (5-8)$$

式中 A 是马德仑常数, r 是原子间距, B 是排斥系数, n 大约为 10。如图 5-3 所示,平衡时, $r = r_0$, 并且吸引能 $E_d = -Ar^{-1}$ 的绝对值是排斥能 $E_r = Br^{-n}$ 的 10 倍左右。但当原子间距减小时,因为 n 的值较大,排斥能会迅速增大到和吸引能一样大的程度,使晶体变得不稳定。因此,无论是由温度还是组成的变化引起的,只要原子间距改变了 10%~15%,就能引起结构的破坏。固溶体的生成是由于杂质原子的引入,造成晶格畸变。当原子间距的变化超过 15%时,原有的结构变得不稳定而被破坏,产生新相。由此,15% 规律从晶体结构上得到了解释。由此可以想像到,对于无机非金属固体材料,在应用 15% 规律时,用键长代替原子半径会更合理些。

此外,Cahn 认为按 Hume-Rothery 的原意,表 5-1 中的 R_1 和 R_2 对于二元合金体系来说,应分别是主晶体和溶质中的原子之间的最近距离^[25]。不过从金属氧化物氧原子密堆积、金属原子填充在其间隙的模型^[3]来看,Cahn 的说法和本书关于离子半径的提法并不会造成太大的差别。因而,把 15% 规律推广到金属氧化物体

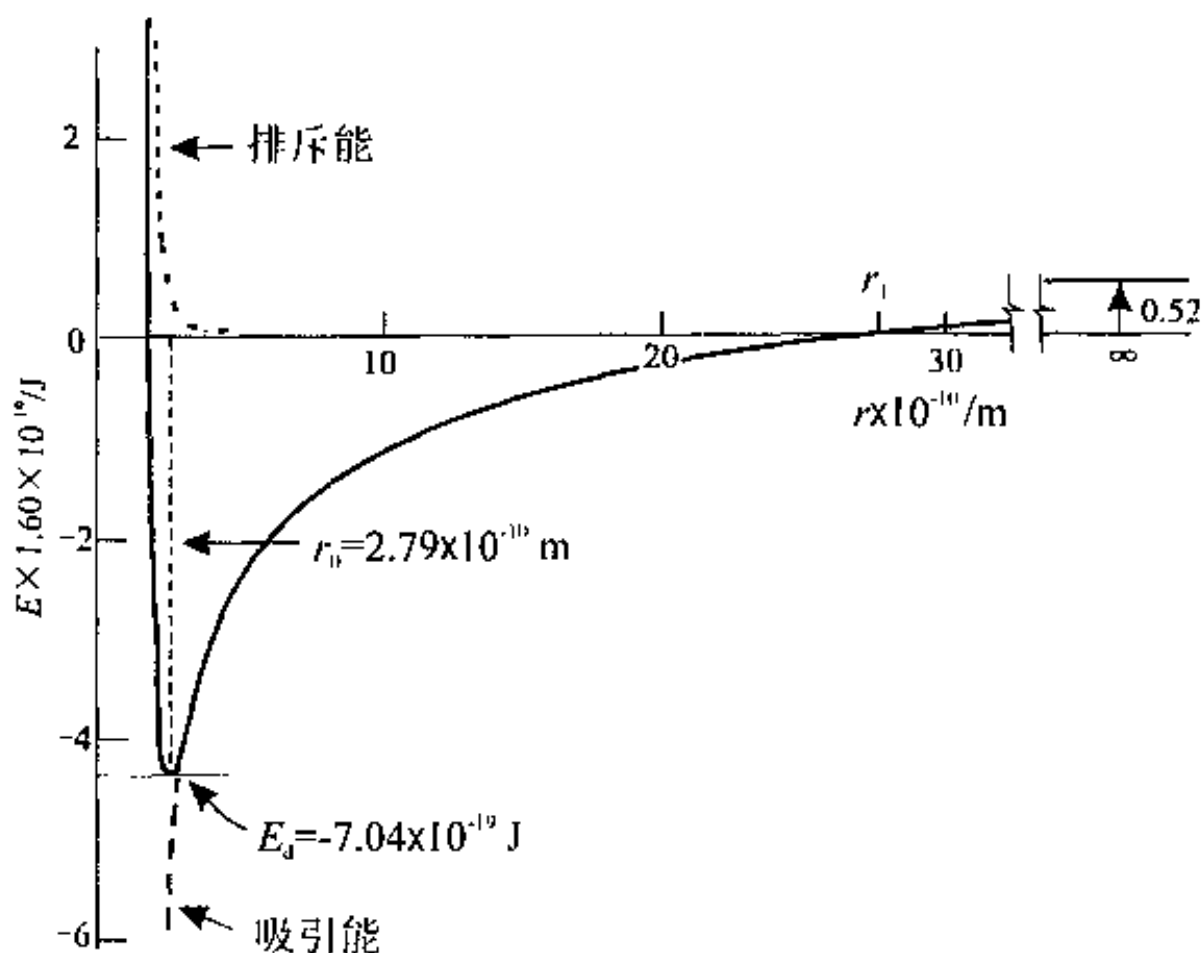


图 5-3 波恩模型实例: K^+ 和 Cl^- 的总势能 E 与核间距 r 的关系^[5]

参见 Sproull R. *Modern Physics; a Textbook for Engineers*. New York: John Wiley and Sons, 1956

系,应基本上是正确的。此外, Cahn 把 $\frac{R_1 - R_2}{R_2}$ 称为尺寸因子,并以此来解释 15% 规律^[25], 所得的数据应与表 5-1 稍有不同,但似对问题的结论不会产生影响。

离子尺寸和键长对晶体结构稳定性的影响,还可以从晶体制备的难易反映出来。例如,磷铋酸钾晶体早在 1985 年便由法国学者 Piffard 用固相反应法首次合成^[10]。随后,此种晶体由冯守华等用水热法制备出来^[11]。但至今 Li 和 Cs 的磷铋酸盐尚未见有文献报道。冯守华等认为这可能是由于前者离子半径过小,后者

离子半径过大,与晶体结构不匹配所致^[11]。

在阳离子半径相差很大而又发生相互置换的两种晶体中,常常发现较大的离子可以被较小的置换,但倒过来则很困难。这种现象在硅酸盐中较为常见。例如偏硅酸钠 Na_2SiO_3 中有 50% 以上的 Na^+ 可以在高温下(约 1 173 K)被 Li^+ 置换生成固溶体 $(\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x)\text{SiO}_3$,但在 Li_2SiO_3 中,仅 10% Li^+ 能被 Na^+ 置换^[3]。

5.2.2 影响固溶度的因素之二:离子价

离子价对固溶体的生成有明显的影响。两种固体只有在离子价相同或同号离子的离子价总和相同时,才可能满足电中性的要求,生成连续固溶体,因此,这也是生成连续固溶体的必要条件。例如,生成连续固溶体的 $\text{NiO} - \text{MgO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 和 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 等系统,它们相互置换的离子价数都相同。如果离子价不同,则要求用两种或两种以上的不同离子组合起来,以满足电中性置换的条件,造成所谓的复合置换,才能生成连续固溶体。例如,钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 能生成连续固溶体斜长石 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ (图 3-6),就是利用 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ 的复合置换,使结构中总的电中性得到满足。类似的置换在铝硅酸盐矿物中是很普遍的。

前面讨论的是相互置换的离子价数相同,或复合置换的离子总价数相同的情况。如果置换离子价不同,又不发生复合置换,为了保持电中性,必然在主晶体中产生带电的组成和结构缺陷(详见 § 5.4 节置换型固溶体生成机制),因而异价置换很少能生成固溶体,即使生成,固溶度一般也只有百分之几。

在异价置换的系统里,一般来说,随着离子价差别的增大,固溶度降低,中间化合物的数目增多。表 5-2 给出了异价置换的 3 个例子。异价置换固溶体的生成机制,在下文从 5.4.2 到 5.4.5

的 4 个小节里会详做分析。 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 通常是处在氧八面体间隙里。在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统中, $\text{Mg}-\text{O}$ 和 $\text{Al}-\text{O}$ 键长相差约 9%, 差别并不大; 但离子价相差 1 价, 结果只能生成有限固溶体, 有 1 个中间化合物(MgAl_2O_4)。在 $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ 系统中, 离子价相差 2 价, 不生成固溶体, 有 3 个中间化合物。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ 系统中, 尽管 Li^+ 和 Mo^{6+} 半径相差不太大, 但仍然无法生成固溶体, 而且至少存在 4 个中间化合物(Hoermann, 1928), 究其原因, 是离子价相差 5 之多。

表 5-2 离子价差对固溶度和生成中间化合物倾向的影响

系 统	离子	半径 /nm	半径 差/%	键长 差/%	离子 价差	固溶 情况	中间化 合物个数
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	Mg^{2+}	6.6	20	9	1	生成有限 固溶体	1
	Al^{3+}	5.3					
$\text{MgO}-\text{TiO}_2$	Ti^{4+}	6.1	6		2	不互溶	3
$\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$	Li^+	7.4	12		5	不互溶	4
	Mo^{6+}	6.5					

5.2.3 复合钙钛矿型固溶体, 压电陶瓷

当 BaTiO_3 中的 Ba 用 Pb、Sr、Ca、La 或 Na 等置换, Ti 用 Zr、Sn、La 或 Na 等代替时, 生成了复合钙钛矿型固溶体。这种固溶体是复合置换生成连续固溶体的极好例子, 它充分地体现了离子价的原则。

杰夫(Jaff B)考虑到 $\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ 能生成连续固溶体, 在 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 里再添加少量的 Nb、Cr、La 或 Fe 等, 制成了一系列

压电陶瓷材料,称为锆钛酸铅陶瓷,简称PZT。 PbTiO_3 和 PbZrO_3 都具有 ABO_3 钙钛矿型的结构,在B位的离子价数相同,尺寸相差不多,因此能生成连续固溶体。两种氟化物反应能形成 ABF_3 钙钛矿型结构^[12],不过它们不是铁电体,所以不在本书讨论。

一、 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 和 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统

图5-4是 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统在常温附近的相图。此系统在高温下具有均匀的立方(cubic)结构,没有铁电性。温度下降时,它要发生相变。随着组成的不同,它可能变成有铁电性的三方^[13][又称为菱面体三角(rhombohedral)]或四方(tetragonal)结构。它还可能变为正交(orthorhombic)结构的反铁电晶型。对于铁电相变,存在一个居里转变温度 T_c 。由图5-4可见,居里温度

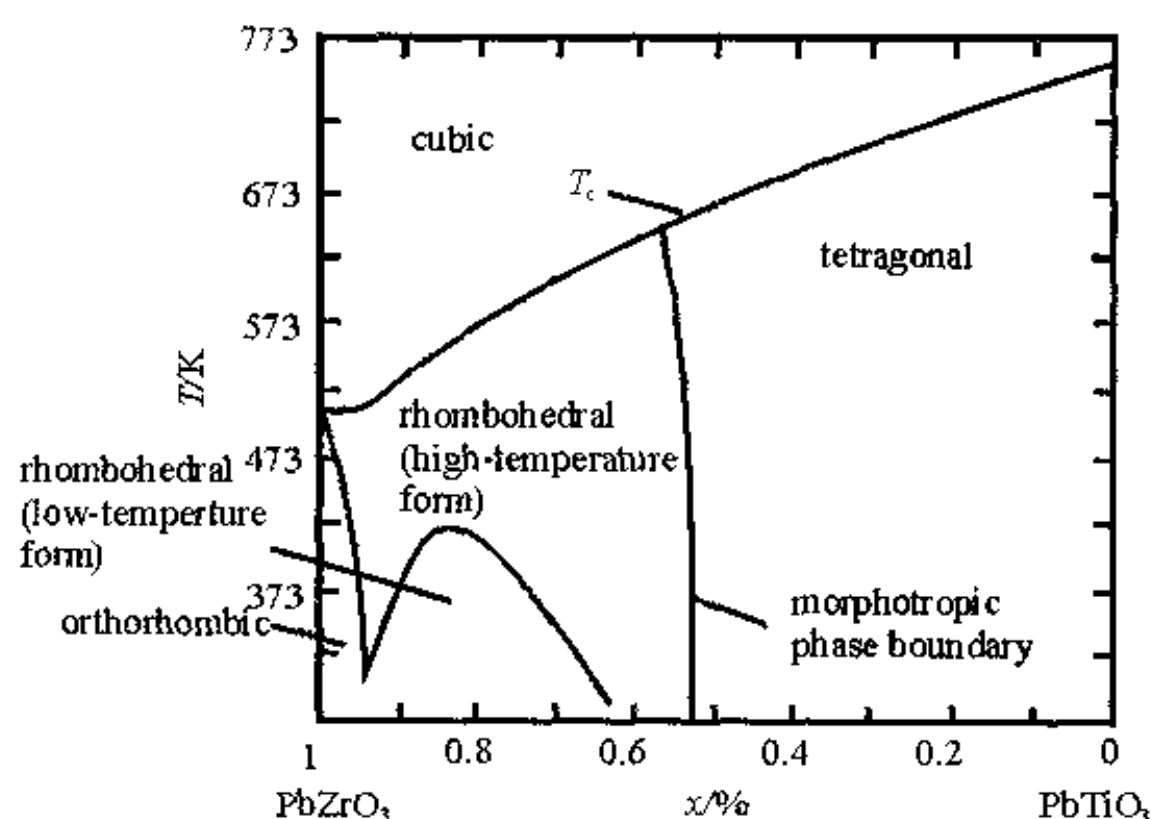


图5-4 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统在常温附近的相图^[13]

随组成而改变。在居里温度以上的立方晶型是非铁电体,不具有压电性;在居里温度以下的三方和四方两种晶型都是铁电体。高低温三方晶型之间的差别是由于氧八面体取向不同引起的^[12]。

二、准同型相界

在两种铁电相边界的组成具有较大的介电常数和最优越的压电性能。所以,一般压电陶瓷的组成都取在这种会发生晶型转变的相边界,即所谓的准同型相界(morphotropic phase boundary,简称MPB)^[12]附近。即便没有连续固溶体生成,MPB附近的组成一般也是落在固溶区内。在某一温度下

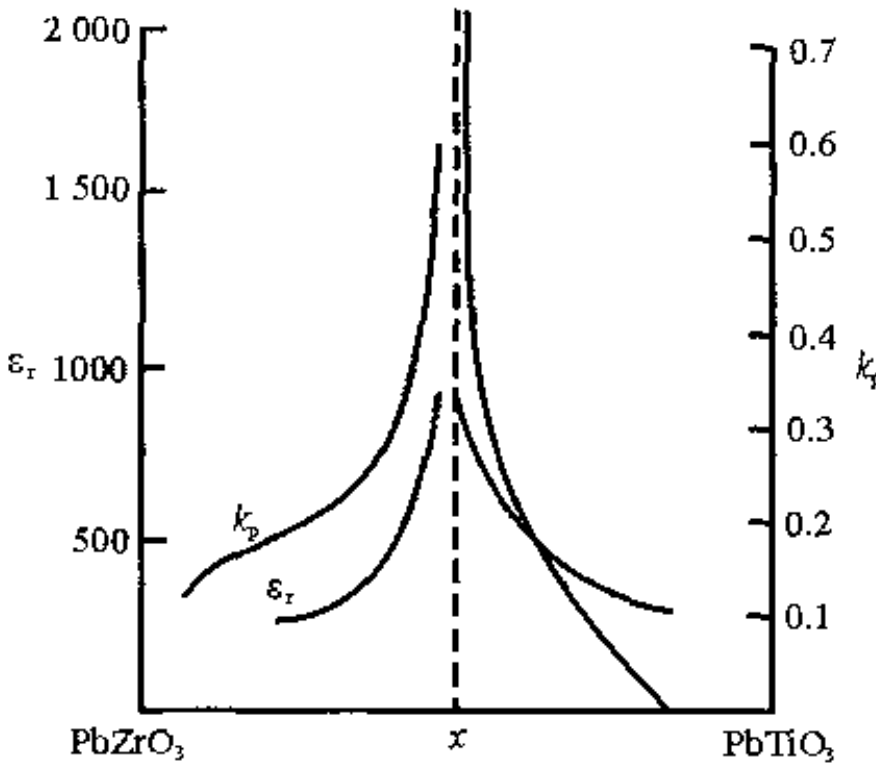


图 5-5 $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ 系统的介电常数 ϵ_r 及径向机电耦合系数 k_p (原图简写为 k) 在相界附近出现突变^[13]

恒温时,如果组成跨越 MPB,会产生不连续的结构变化。在 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统中,常温时,在三方铁电体和四方铁电体的边界组成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ 处,压电常数是 BaTiO_3 的两倍^[14]。图 5-5 表明,在 MPB 附近,平面机电耦合系数 k_p 和介电常数 ϵ_r 皆出现突变,均达到很大的值。

图 5-6 是 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统在常温附近的相图。从外观上看, 该系统的相图与 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统的相图(图 5-4)非常相似。图 5-6 显示, 这个系统在摩尔分数 $x(\text{PbTiO}_3) = 42.5\% \sim 45.0\%$ 时, 出现了 MPB, 该组成的居里温度大约为 523 K, 比 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统中 MPB 组成的居里温度(约 603 K, 详见图 5-4)要低。在许多文献里, 把 MPB 组成的居里温度直接称为居里点。上述两系统相图的 MPB 位置几乎相同。图 5-7 显示 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统的组成与材料的机电耦合系数 k_p 的关系。

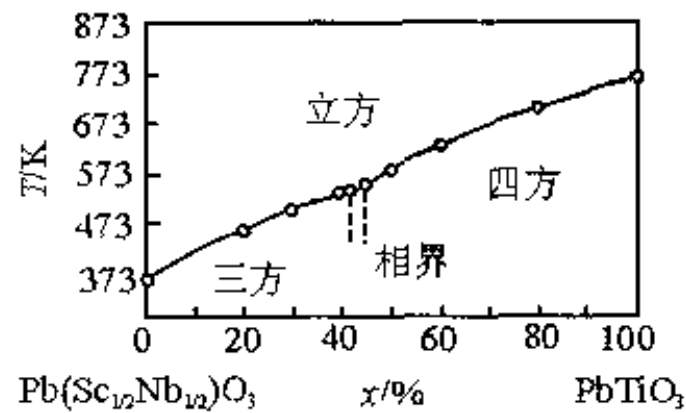


图 5-6 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统在常温附近的相图^[6]

三、复合钙钛矿型固溶体

复合钙钛矿型固溶体分子式为 $(\text{A}_1, \text{A}_2, \dots, \text{A}_K)(\text{B}_1, \text{B}_2, \dots, \text{B}_L)\text{O}_3$ 。若干具有复合钙钛矿结构的固溶体组成及居里点温度如表 5-3 所示。可以预料, 这些复合钙钛矿型固溶体还可再和 PbTiO_3 反应生成连续固溶体, 形成一系列复杂多元系统的压电陶瓷, 例

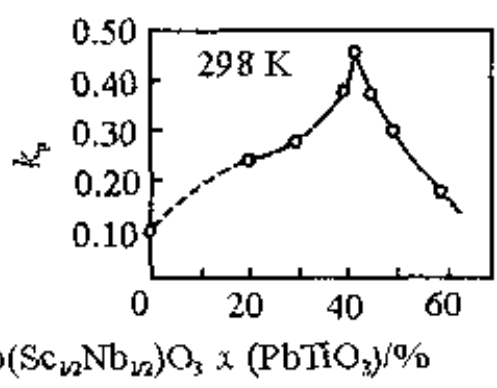


图 5-7 $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统相图摩尔分数 $x(\text{PbTiO}_3)$ 与机电耦合系数 k_p 的关系^[6]

如 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统和 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统等。

表 5-3 复合钙钛矿型固溶体的例子^[6]

一般式	固溶体	居里点/K
$A^{2+}(\text{B}_{1/3}^{2+}\text{B}_{2/3}^{5+})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	—
	$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	—
	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	265
	$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	413
$A^{2+}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3$	$\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	—
	$\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	385
	$\text{Pb}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$	553
$A^{2+}(\text{B}_{1/2}^{2+}\text{B}_{1/2}^{6+})\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Cd}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	673
	$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	473
	$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$	312
$A^{2+}(\text{B}_{2/3}^{3+}\text{B}_{1/3}^{6+})\text{O}_3$	$\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$	198
$(\text{A}_{1/2}^{+}\text{A}_{1/2}^{3+})\text{B}^{4+}\text{O}_3$	$(\text{Na}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$	—
	$(\text{K}_{1/2}\text{La}_{1/2})\text{TiO}_3$	—
	$(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$	593

注:原文献中有些物质的居里点没有标出。本文作者对此表作了编辑。

附注:几个电子陶瓷方面的术语

一、铁电(ferroelectric)、顺电(paraelectric)和反铁电(antiferroelectric)体

某些晶体,在居里温度或居里温度以上,其结构有对称中心,因而没有电

偶极矩;在居里温度以下,由于相变其结构发生变化,变成无对称中心的更复杂结构,无外场作用时,它仍具有电偶极矩,产生了所谓的自发极化(spontaneous polarization)。自发极化是铁电体物理学的核心问题^[12]。此外,某些晶体在温度变化时,也会造成晶体表面电荷量变化,与自发极化相当^[14]。在外电场作用下,自发的偶极矩的方向可以反转,也可以转到某些允许的方向。以上这两个性质加起来,才构成铁电性的必要条件^[12]。换句话说,如果晶体中存在着自发极化,并且这种极化的方向能随着外界电场而改变,这样的晶体就称为铁电体^[14]。铁电体这个名称是历史形成的,这是因为它们的电性能在物理上和铁磁体的磁性能相似,但这并不意味着铁电体一定要以铁作为它的一种成分。

多晶陶瓷铁电体是由许多铁电畴组成的,这些畴(domain)的极化方向不同。烧结后的陶瓷体,从宏观看是各向同性的,不具有压电效应。在低于居里温度和强外电场作用下,电畴将逐步按电场方向取向,呈一种较高的极化状态。移除电场后,由于阻尼势垒的影响,仍有很大一部分定向状态被保留下来,这一过程被称为剩余极化(remanent polarization)。这就使陶瓷表现出压电性。

铁电材料的一个极为特殊的性能是“老化”,即在没有外加机械应力和电场以及温度变化的情况下,其压电性能等会随时间而逐渐退化。这是由于它的结构逐渐变化使得铁电畴的边界迁移运动出现衰减。而引起这个衰减的原因在于:第一,铁电体中的晶格缺陷或杂质(溶质)离子形成的偶极子产生定向排列,而在内部产生局部的电场;第二,由于(杂质)缺陷会集中到畴界以降低能量。这些因素均会导致晶体内应力的重新分配,使畴界的运动受阻(参见上文§2.5和§2.7节)^[13]。

有些化合物没有自发极化,它们是具有较高的介电常数的普通晶体。相对于铁电体来说,它们被称为顺电体。如上所述,晶体的铁电性通常只存在于居里温度以下,超过这个温度,铁电体就变成顺电体。顺电体-铁电相的这种转变通常简称为铁电相变。有些文献^[15]还详细讨论了铁电相变在热力学分类上的相变级数。一级相变和二级相变问题,详见第八章各种类型相变概述。

还有些晶体虽然也有自发极化,但顺电相相邻晶胞的自发极化方向相反而且相互平行,因此晶体总的自发极化宏观上仍为零,这种晶体称为反铁电

体。显然,这种“晶胞”已不能作为反铁电体的结构重复单元。反铁电体晶胞的体积因而是顺电体晶胞的倍数。顺电体—反铁电体之间的转变称为反铁电相变。晶胞体积倍增是反铁电相变的特征之一,并且反铁电体的结构可由顺电体扩展和变化而来^[16]。

二、压电性

一般来说,某些固体电介质受到外加应力作用而发生应变时,在它的某些对应表面会产生大小相等、符号相反的束缚电荷,这一现象称为压电效应。电介质的压电性(piezoelectricity)是1980年居里兄弟(Jacques & Pierre Curie)在研究 α -石英晶体时首先发现的。

严格地说,当某些晶体受到机械力作用时,在一定方向的表面上产生束缚电荷,且其电荷密度大小与所加应力大小呈线性关系,这种由机械能转换成电能的现象,称为正压电效应,简称为压电效应。反过来,当晶体在外电场激励下,在某些方向上产生应变,且应变和场强之间存在着线性关系,这种由电效应转换为机械效应的现象,则称为逆压电效应。这些效应统称为压电性^[13]。

压电性对晶体结构的要求是,晶体中不存在着结构上的对称中心。这表明,所有铁电单晶都具有压电性。但具有多晶结构的铁电陶瓷,只有经强直流电场极化后,才具有压电效应。此外,还应注意压电体不一定是铁电体^[12],因为它不一定都能满足铁电体的两个必要条件。

三、机电耦合系数 k

机电耦合系数或称有效机电耦合系数,是压电材料的一个重要的参数,它反映了压电材料机械能与电能之间的耦合关系,其定义式为^[13]:

$$k^2 = \frac{\text{通过逆压电效应转换所得的机械能}}{\text{转换时贮入的总电能}},$$

或

$$k^2 = \frac{\text{通过正压电效应转换所得的电能}}{\text{转换时贮入的总机械能}}$$

即使是同一种压电材料,由于其振动方向和极化方向的相对关系不同,导致能量转换情况的不同,因而具有不同形式的 k 值,常见的有平面机电耦合系数 k_p 和径向机电耦合系数 k_r 。因为 k 是能量之比值,所以无量纲。

5.2.4 影响固溶度的因素之三:场强

离子晶体内的电场强度一般用 Z/d^2 表示, Z 是正离子的价数, d 代表离子间的距离,一般为正、负离子半径之和。1642 年弟特杰尔(Dietzel)指出,在二元系统中,生成中间化合物的数目与正离子场强差成正比,此即著名的弟特杰尔关系(Dietzel's correlation)。此关系指出,当 $\Delta(Z/d^2)$ 趋近于 0 时,能生成连续固溶体; $\Delta(Z/d^2)$ 小于 0.1 时,会生成连续固溶体或造成有较大固溶度的区域。随着 $\Delta(Z/d^2)$ 的增大,先生成具有一个低共熔点的最简单二元系统,再出现不一致熔融化合物,进一步产生具有 1 个一致熔融的中间化合物、2 个最简单的具有一个低共熔点的分二元系统,最后出现许多中间化合物。图 5-8 表示二元氧化物系统中正离子场强差与该系统生成化合物数目的关系。由图可见:总的趋势是,正离子场强差越大,生成的化合物数目愈多。从上述表 5-2 和此处图 5-8 所讨论的内容可以看出,对于固溶度而言,造成连续固溶体和生成化合物是两个不同的极端。因此,影响固溶度的其他因素也会造成生成化合物数目的不同,这应是图 5-8 数据有波动的原因。从场强的表达式来看,对于氧化物而言,影响固溶度的场强因素已在前文分别由尺寸因素和离子价因素(Kingery 称为化学价因素^[5])做了讨论,《陶瓷导论》没有单独列出影响固溶度的场强因素^[5],这可能是其中一个原因。

类似的原理也适用于硅酸盐三元系统,场强差按除 Si^{4+} 外的

其他两个正离子进行计算,当 $\Delta(Z/d^2)$ 不大于 0.05 或 0.07 时,不生成化合物;当 $\Delta(Z/d^2)$ 处于 0.7 和 0.8 之间时,生成 3 个或 4 个化合物^[6]。

5.2.5 影响固溶度的因素之四:电负性

两种元素电负性差值的大小标志了它们之间化学亲合力的强弱。电负性相近,有利于固溶体的生成;电负性差别大,两个元素的化学亲和力就强,它们的化合物之间往往会相互反应形成稳定的新化合物,另成一相,难形成固溶体。达肯 (Darken) 和久亚雷

(Gurry) 在 1953 年研究了电负性与固溶体生成关系的经验规律,得出了电负性差别大于 0.4 时,生成固溶体可能性很小的结论。但他们所做的工作主要与金属有关,而且所讨论的电负性因素,往往只适用于和典型的金属键相偏离的情况,例如一些带有明显离子键的合金^[2]。对于氧化物系统,由于氧原子是相同的,影响固溶度的电负性因素与前述的场强因素密切相关,这两个因素都与固体材料间的反应能力有关。Kingery 没有单独列出影响固溶度的电负性和场强因素,他强调的是化学亲合力因素^[5]。

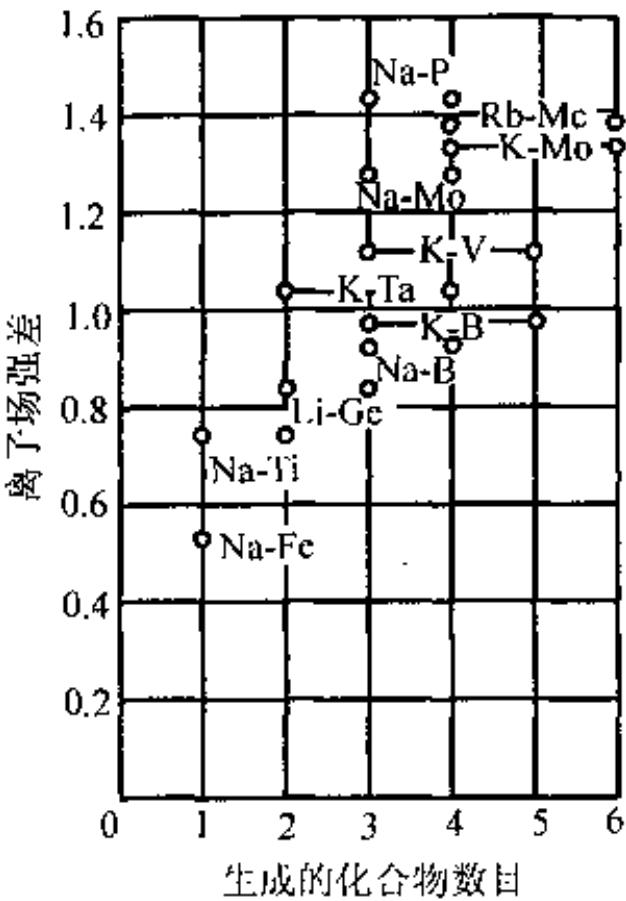


图 5-8 二元氧化物系统中正离子场强差与该系统生成的化合物数目的关系^[6]

注:本书作者修订了此图。

5.2.6 影响固溶度的因素之五:晶体结构

晶体结构因素是与离子尺寸和离子价等因素相联系的。可以说,是由于离子尺寸和离子价的差别等因素才引起了结构的不同。晶体结构作为影响固溶度的单独的因素来考虑是休谟-罗斯里(Hume-Rothery)首先提出来的。两固相晶体结构相同是生成连续固溶体的必要条件,结构不同最多只能生成有限固溶体。例如, $\text{NiO} - \text{MgO}$ 系统形成连续固溶体,两组元都具岩盐结构; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 生成连续固溶体,两组元都属于刚玉型结构; 镁橄榄石 Mg_2SiO_4 和硅锌矿 Zn_2SiO_4 的晶体结构大不相同,它们之间只能形成有限固溶体。许多晶体结构不同的两固相,则根本不能形成固溶体。

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 系统的相平衡关系可参见 $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ 相图(图 3-11)^[3]。此系统相图两端的物相中均含有硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$, 但镁是以 6 配位的镁氧八面体 $[\text{MgO}_6]$ 存在, 而锌则是以 $[\text{ZnO}_4]$ 存在。这点反映了如下的事实: 在氧化物晶体结构中, 由于阳离子大小不同的缘故, “镁稍稍优先采取八面体配位而锌似乎偏爱四面体配位^[3]”。这应与阳离子半径及间隙大小有关。然而, Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 由于尺寸大小的缘故, 它们都是可变通配位数的离子, 均有可能采取四面体或八面体配位。于是, 在镁橄榄石固溶体 $(\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x)\text{SiO}_4$ ss 中, Zn^{2+} 代替八面体配位上的 Mg^{2+} ; 在硅锌矿固溶体 $(\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{SiO}_4$ ss 中, Mg^{2+} 置换四面体间隙位置上的 Zn^{2+} 。正如第三章所说明的, 本书在分子式后加注 ss 以表示固溶体(solid solution)。

前面讲到, 异价离子化合物之间, 很少能生成固溶体。例如, LiF 和 CaO 具有相同的结构, 但相互间却不能形成固溶体。异价离子化合物之间, 即使能形成固溶体也只有百分之几的固溶度。

前述的 $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ 系统, 对这个规律是个例外。还有个例外是 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系统。这个系统虽不能生成连续固溶体, 但存在有较大的生成置换式固溶体的区域。究其原因, 其中之一可能与相图两端的两个纯组元晶体结构的相似性有关, $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 具有像镁铝尖晶石 MgAl_2O_4 那样的氧离子面心立方密堆积结构^[5]。这两个物质里, 共有两种元素相同。在 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 结构中, 有较多的阳离子位置是空的^[5]。在形成上述置换型固溶体时, 为了保持电中性, 每 2 个 Al^{3+} 必须置换 3 个 Mg^{2+} 离子, 并且留下 1 个晶格空位。Kingery 是在讨论固溶度时提到上述关于空位事实的, 但他没有提及这是否和固溶度有联系^[5]。

作者认为, 立方晶系氧化钙易固溶于二氧化锆中可能是基于结构相关的原理。二氧化锆具有萤石(CaF_2)型结构, 如图 4-4(a) 所示。在 CaF_2 结构中, Ca^{2+} 位于立方晶胞各个顶角及面的中心, 形成近似面心立方结构。如果把立方体等分成 8 块, 8 个 F^- 则分别处在每个小立方体的中心。 Ca^{2+} 的配位数是 8, 结构中存在者 $[\text{CaF}_8]$ 立方体配位体。从图 4-4(b) 可以看出, $[\text{CaF}_8]$ 立方体之间的面并不相连, 它们只是通过棱相连, 形成立方配位多面体和立方体间隙体依次交替排列的空间结构。 ZrO_2 的这种 CaF_2 萤石型结构, 应该会有利于立方晶系的氧化物(如 CaO , 岩盐结构)的溶入。

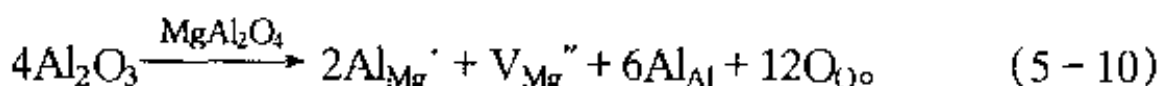
$\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ 系统相图见图 3-12, 两组元生成范围相当大的有限固溶区。纯 ZrO_2 的热膨胀行为已经在图 2-9 中表示过。在 § 2.5 节 ZrO_2 的晶型转变和陶瓷增韧里已经讨论过, 在 ZrO_2 中加入 CaO 等立方晶系氧化物, 可生成固溶体, 成为稳定的二氧化锆, 以抑制晶型转变和防止因体积效应而导致样品的开裂。

CaO 添加到 ZrO_2 中, Ca^{2+} 占据 Zr^{4+} 的位置, 由于价数不等, 产生了氧空位以保持晶体的电中性。固溶反应式如下:

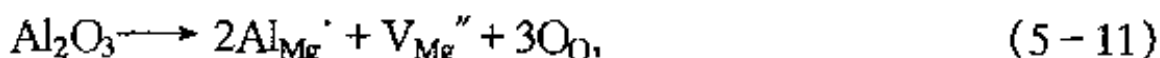


由此式可以看到,随着 CaO 的加入,造成置换型的带电溶质离子 Ca_{Zr}'' ,同时产生了氧空位 V_{O}'' 。随着这种氧空位的产生,必然增加 ZrO_2 中氧的扩散能力和 ZrO_2 的导电性。正是在这个基础上,发展了以 ZrO_2 为主体的高温发热体材料。此固溶体的分子式可以写为 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ 。显然,它是一种阴离子空位型的化合物(参见下文 § 5.5 节)。

在 $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系统中, $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 也具有和 MgAl_2O_4 相同的尖晶石型结构。这个系统生成固溶体,固溶反应式如下:



此式在某种意义上可写成^[6]



或^[6]



应该注意,后两个反应式虽在某种意义上等效于(5-10)式,但未显示生成固溶体的位置关系。所以,它们显然不是规范的固溶反应式,必须把箭头上方的主晶体分子式去掉。(5-12)式左边 Al 带有实际电荷,电中性原则指的是两边的总有效电荷相等。

综上所述,影响化合物固溶度的 5 个因素是:离子尺寸、离子价、场强、电负性和晶体结构。但也可以如 Kingery 所做过的那

样,另外归纳成4个因素,它们是:尺寸因素、化学价因素、化学亲和力因素和结构类型因素^[5]。应该注意到的是,这几个影响因素皆仅是经验的总结。虽然一般来说这几个因素的重要性与它们在本书中的排列顺序有关,但它们之间往往是通过互相干扰和制约来影响固溶度的。

§ 5.3 填隙型固溶体

当外来的杂质原子进入晶体的间隙位置时,就生成填隙型的固溶体。这种类型的固溶体,在金属系统中比较普遍,例如钢便是碳在铁中的填隙型固溶体^[2]。金属钚以“贮藏”大容积氢气而著名,其中氢原子占有面心立方结构的金属钚内部较大的间隙位置^[3]。

一般来说,当外加原子尺寸很小时,容易进入到晶体内部的间隙位置而形成填隙型固溶体^[5]。在无机非金属固体材料中,填隙型固溶体不是很普遍的。一般来说,形成填隙型固溶体的能力与形成置换型固溶体的能力取决于同样的因素——尺寸、化学价、化学亲和力和晶体结构;然而对于填隙型固溶体,尺寸效应与主晶体的晶体结构密切相关。例如在面心立方岩盐结构的 MgO 中,氧八面体间隙都已被 Mg^{2+} 占满,只有氧四面体间隙(其尺寸显然比八面体间隙小)空着。相反,在金红石结构中,如金红石结构的 TiO_2 中,有二分之一的八面体间隙是空的,最大间隙的尺寸达 $5.3 \times 10^{-11} \text{ m}$ 。在沸石[如方沸石 $\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$]类的具有架状结构的硅酸盐中,6个硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 或铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 组成六元环,结构中存在较大的六元环窗口,间隙就更大^[17]。因此可以预料,对于同样的杂质原子,形成弗仑克尔缺陷的可能性、形成填隙式固溶体的可能性和固溶度大小的顺序,将会是:沸石 $>$ 金红石 $\text{TiO}_2 > \text{MgO}$ ^[5],实际情况也是如此。实验结果表明,如果

在结构上只有四面体间隙是空的,可以基本上不考虑甚至可以排除生成填隙式固溶体的可能性。例如 NiO 、 NaCl 、 CaO 、 SrO 、 CoO 、 FeO 和 KCl 等都不会生成填隙式固溶体,这和岩盐结构的晶体一般只带有肖特基缺陷的事实是一致的。

杂质离子进入间隙位置时,必然引起晶体结构中局部电价的不平衡,这可以通过生成空位或产生部分置换来满足电中性条件。在形成填隙子的同时生成空位的例子已如(5-6)式所示。在生成填隙子的同时又造成部分置换的例子如下:



由此式可以看到,当 F^- 进入间隙时,引入了负电荷,由 Y^{3+} 占据原先 Ca^{2+} 的位置来保持质量和电荷的平衡。这类固溶体因填隙离子 F_i' 和主晶体 CaF_2 本身所具有的组成相同,所以又称为自填隙型,但一般仍笼统称为填隙型固溶体。填隙型固溶体的生成,一般都能使主晶体的晶胞参数增大,但增加到一定的程度时,固溶体会变得不稳定而造成分相。所以,填隙型固溶体不可能同时又是连续固溶体。

不论形成置换型或填隙型固溶体,均须使整个晶体在总体上保持电中性。在此限度内,并且在符合尺寸因素的前提下,引入不同电荷离子的余地往往很大,离子价因素常可通过多种途径得到满足。 Li_2TiO_3 是一个较为突出的例子。在高温下它具有岩盐结构,其中 Li^+ 和 Ti^{4+} 无序但统计均匀地分布在氧离子立方密堆积点阵的八面体间隙位置上。它能形成如下含过量 Li_2O 或 TiO_2 的两个系列固溶体^[3]:



和



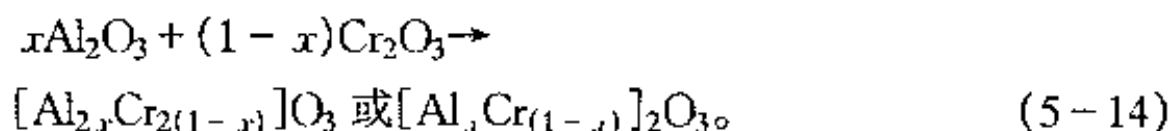
两者皆涉及 1 价和 4 价离子之间的置换。前一种情况产生填隙的 Li^+ , 后一种情况造成 Li^+ 空位, 但总的来说, 都保持了整体的电中性。 Li^+ 和 Ti^{4+} 在电荷上如此巨大的差别并没妨碍固溶体的形成, 原因之一可能是 Li^+ 和 Ti^{4+} 两者从尺寸的角度来看, 都能占据晶体中的八面体间隙位置。

§ 5.4 置换型固溶体生成机制

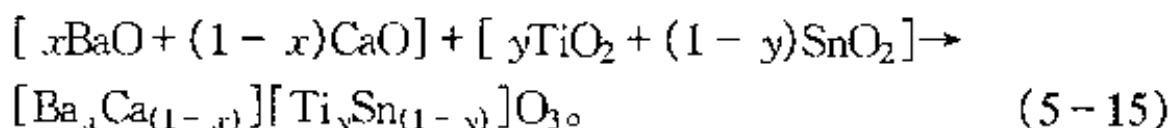
上文已陆续讨论过许多种置换型固溶体的生成机制, 但归纳起来, 主要有 5 种类型。下面以氧化物固溶体为例分别讨论。

5.4.1 等价等数置换固溶体

当化合价相等的氧化物以相同的离子数目相互置换形成固溶体时, 如果氧化物之间的离子尺寸、化学亲合力和晶体结构等都比较接近, 可形成连续固溶体。例如:



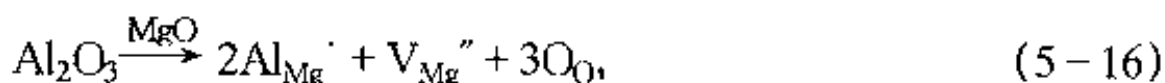
还有, 复合钙钛矿型固溶体也属于这种情况:



5.4.2 异价不等数置换固溶体:空位机构

当引入比主晶体低价的正离子时,由于它占据了主晶体中高价离子的结点,且它带入的氧离子与主晶体中阳离子数之比低于原先主晶体中的比值,会造成氧离子的不足。为满足位置和电中性关系,必然伴随着氧空位的出现。例如,在 ZrO_2 中引入 CaO 时,会造成氧空位,反应如式(5-9)所示。

当引入比主晶体高价的正离子时,与上述情况正好相反。由于它带入的氧与主晶体中阳离子的比值高于原先主晶体,会导致氧离子过剩和阳离子的不足,为满足位置和电中性关系,会造成阳离子空位。例如,将 Al_2O_3 溶入 MgO 晶格时,固溶反应如下:



也就是说,每溶入 2 个 Al^{3+} ,必将引起原先 Mg^{2+} 结点处出现 1 个八面体空位。显然,这里的“异价不等数置换”的结果,出现了组成和结构缺陷。

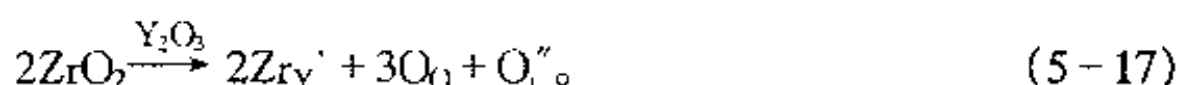
这种空位机构,其动力学势垒通常较高,而且使体系处于较高的吉布斯自由能状态。故异价不等数置换的空位机构仅在高温的情况下才较易出现和较常见,且所涉及的固溶体固溶度只能是有限的。

5.4.3 异价不等数置换固溶体:填隙机构

异价不等数置换的结果,除了出现上述的空位机构外,还有可能出现填隙机构,这两种情况均会出现组成和结构缺陷。在氧化物陶瓷中存在填隙机构的可能性,主要取决于主晶体中是否有较

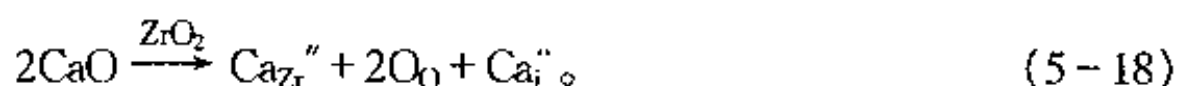
大的结构间隙。例如,在 MgO 中较难形成填隙子; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有刚玉型结构,有三分之一较大的八面体间隙未被填充,预示它有可能存在填隙机构。

出现填隙离子有两种情况。当高价阳离子置换低价时,氧阴离子会进入间隙位置。例如将 ZrO_2 溶入到 Y_2O_3 中,可形成氧离子填隙:



由于处于间隙位的氧不计入位置关系,所以在固溶反应式的右边, Y^{3+} 和 O^{2-} 位置数之比仍是 2:3,与主晶体 Y_2O_3 中的比值相同,满足位置关系。上式右边置换型缺陷的浓度是填隙型的 2 倍,所以通常认为生成的是置换型固溶体。

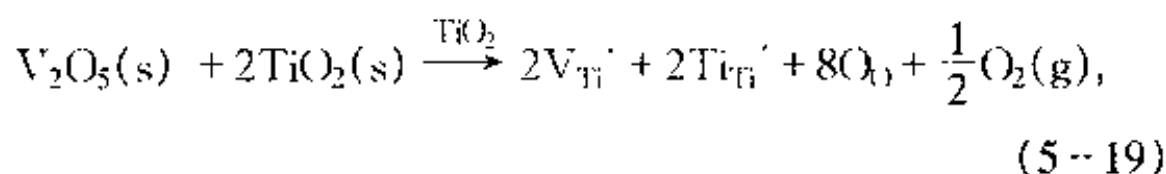
当低价阳离子置换高价时,则可能出现阳离子填隙。例如在高温(如 2 073 K)时把 CaO 加入到 ZrO_2 中,实验结果表明,在 CaO 掺入量很低时,可造成阳离子填隙^[5],反应式可书写如下:



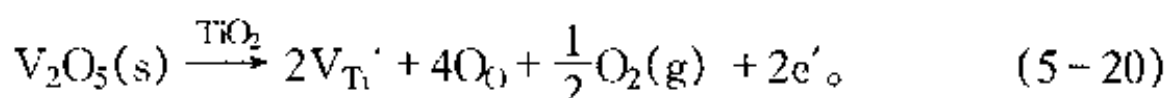
5.4.4 异价等数置换固溶体:变价机构

如果形成氧化物固溶体中的 2 种金属元素中,有 1 种或 2 种是可变价的(如具有未填满次外层 d 电子的过渡金属等),则可能通过变价的形式,来实现异价等数置换并满足电中性条件,而不出现填隙子或空位缺陷。

例如,在 TiO_2 中引入高价的 V_2O_5 时,可能出现降价的 Ti ,其变价方式为:

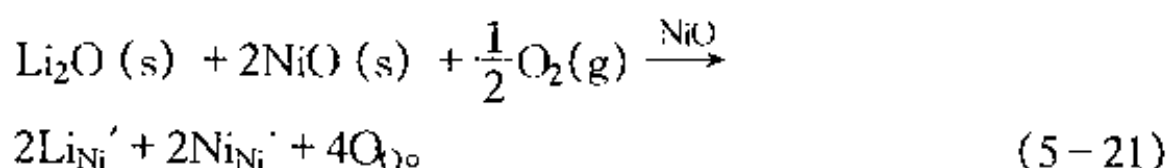


此式右边的符号 V 代表元素钒。一般地说, 如果高价离子置换低价离子, 如本例的 V_{Ti}' , 所形成的 V_{Ti}' 缺陷可通过 Ti 的 3d 电子 (即 Ti_{Ti}' 所带负电荷) 构成的导带来补偿, 所以上式又可简化成:

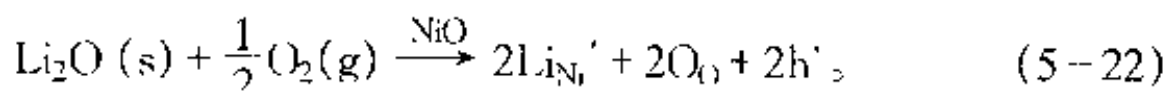


这种掺杂结果, 给出准自由电子, 所以是施主掺杂, 所得材料是 n 型半导体。

又如, 在 NiO 中引入低价的 Li_2O 时, 可能产生高价的 Ni^{3+} , 其变价方式可表达为:



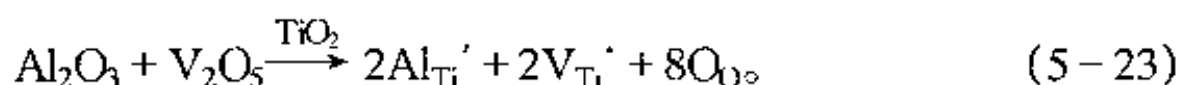
在普遍的情况下, 如果低价离子置换高价离子, 如本例的 Li_{Ni}' , 所形成的 Li_{Ni}' 具有 1 个有效负电荷, 由价带中的电子空穴 (即 Ni_{Ni}' 所带正电荷) 补偿; 在其他情况下, 还可由填隙阳离子或 V_{O}'' 来补偿。这种掺杂结果, 给出准自由电子空穴, 所以这一过程又称为受主掺杂, 所得的材料为 p 型半导体。上述反应式也可以写成:



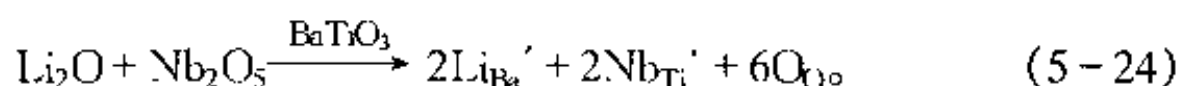
和下述的补偿机构比较起来,这种变价机构也是一种补偿形式,但是是一种通过主晶体本身的变价来达到的自我补偿。这种固溶体也可以称为异价等数置换主晶体变价固溶体。

5.4.5 异价等数置换固溶体:补偿机构

上述变价机构的两种情况,如果使主晶体中同时存在着施主掺杂和受主掺杂,此时出现的准自由电子和准自由电子空穴将相互补偿和复合,或者说施主给出的准自由电子直接为受主提供的准自由电子空穴所俘获,而不会出现明显的准自由电子或准自由电子空穴导电。故在半导体瓷中,经常通过这种方式的烧结来控制或减弱半导化过程,以提高绝缘电阻值。此时的主晶体氧化物,即使它本身是可变价的,只要同时溶入半径相当、化学价和数目相应的高价和低价的氧化物,即可形成补偿型异价等数置换固溶体,而不会出现变价、填隙或空位等现象。如在 TiO_2 主晶体中同时引入等数的 Al_2O_3 和 V_2O_5 , 则有:



异价等数置换固溶体的补偿方式,还可以通过置换主晶体中的两种不同的阳离子来实现,例如,在 BaTiO_3 中同时引入等数的 Li_2O 和 Nb_2O_5 时,反应式如下:



这种情况的另一个例子是钙长石(分子式为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)和钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)形成连续固溶体斜长石,其相图已如图 3-6 所示。斜长石的固溶分子式可写成 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x})\text{O}_8$, 其

中 $0 < x < 1$ 。生成斜长石时, Ca^{2+} 与 Na^+ 之间、 Al^{3+} 与 Si^{4+} 之间的相互置换必定同时发生并达到相同的程度, 以保持固溶体中总的电中性(见上文 5.2.2 小节)。这种固溶体生成机制也可称为双重置换(取代)^[3], 这类固溶体可称为异价等数双重置换固溶体。这个例子与(5-24)式的不同主要在于, 置换主晶体的两种不同阳离子只来自同一种物质, 而不是像(5-24)式左边所示的两种。

5.4.6 组成和结构缺陷对晶格活性的影响

本节(§5.4)已列举了几种异价置换固溶体的生成机制及可能出现的几种“组成和结构缺陷”, 现归纳如下:

表 5-4 异价置换固溶体中组成和结构缺陷的几种情况^[1]

固溶体生成机制	可能的组成和结构缺陷	固溶体的类型
高价金属离子置换低价金属离子 (施主掺杂)	(1) 金属离子出现空位 (2) 阴离子进入间隙位置	空位型固溶体 [可能的组成和结构缺陷中列的(1)和(3)两种情况]
低价金属离子置换高价金属离子 (受主掺杂)	(3) 阴离子出现空位 (4) 金属离子进入间隙位置	填隙型固溶体 [可能的组成和结构缺陷中列的(2)和(4)两种情况]
变价机构		
补偿机构		

表中把带有结点空位缺陷的固溶体称为空位型固溶体。变价机构和补偿机构两种情况也被列入此表, 它们虽没造成空位或填隙离子的组成和结构缺陷, 但也产生了带电的置换离子缺陷。

在一个具体的系统中,究竟出现哪种组成和结构缺陷,至少到目前为止,还无法直接用热力学的计算来判断,只能根据本章所提到的一般性原则做大致的分析。真正判断组成和结构缺陷的具体形式还要靠实验。不同掺杂及由此造成的不同组成和结构缺陷对材料的性能会造成巨大的影响。例如 PZT 材料,受主杂质使电容率升高,老化率增大;施主掺杂也能使电容率升高,但老化率改变不那么明显^[12]。老化影响压电陶瓷的许多性质,例如,大多数压电系数(piezoelectric coefficients)每 10 年下降百分之几^[13]。异价置换使固溶体产生的“组成和结构缺陷”,有两种不同的情况。§ 2.5 节已讨论过,把 CaO 固溶到 ZrO_2 中能造成组成和结构缺陷,产生晶格场畸变内应力,可抑制晶型转变。然而,在另一种场合,组成和结构缺陷会为晶格活化提供条件,最典型的例子是 Al_2O_3 掺杂摩尔分数 1%~2% 的 TiO_2 ^[1],可使烧结温度有很大的下降。关于烧结的一般概念和其中的传质机理,读者可进一步参考本书第十二章烧结。

§ 5.5 非化学计量化合物

道尔顿的定比定律圆满地解释了有机化学中分子晶体的许多现象,虽然它有时需要加以修正,才能用以说明单键、双键、叁键、链状或环状化合物的结构问题^[4]。后来研究发现,这种严格按化学计量形成的化合物其实是一种很特殊的情况,大多数原子或离子晶体化合物并不符合定比定律,其正负离子的比,并不是一个简单、固定的值。它们呈现范围很宽的组成,并且组成和具体结构之间没有简单的对应关系(或化学同一性)^[18],这些化合物被称为非化学计量化合物^[7,8,19,20]、非化学计量比化合物(见第一章参考文献 31)、非化学配比化合物^[5]或非整比化合物^[3,4](英文一般统称为 nonstoichiometric compounds),或被称为偏离整比的化合物^[4]

(compounds deviated from stoichiometry)。基于这些理由,苏勉曾指出^[4],非化学计量化合物可以从以下两个方面加以规定:

一、纯粹化学定义所规定的非化学计量化合物,是指用化学分析、X射线衍射分析和平衡蒸气压测定等手段能够确定的、组成偏离化学计量的、均匀的物相,例如 FeO_{1+y} 等。

二、从点阵结构上看,非化学计量化合物组成的偏离值也可能很小,以致不能用化学分析或X射线衍射分析等觉察出来,但可以由测量其光学、电学和磁学的性质来研究它们。这类低偏离化学计量的化合物具有重要的技术性能,是固体化学因而也是无机材料化学要重点讨论的对象。

自20世纪20年代起人们便已知道,化学计量 FeO 的组成并没有落在实际存在的 Fe^{2+} 氧化物的稳定范围 ($\text{FeO}_{1.05\sim 1.15}$) 内^[18]。传统的观点认为这是由于它存在着缺陷,导致组成偏离化学计量。 $\text{FeO}_{1.05\sim 1.15}$ 实际上是非化学计量氧化亚铁组成的稳定范围。对非化学计量化合物的进一步研究导致了这样一种相反的观点:既然“缺陷”之间会发生显著的相互作用(例如缔合)并使自己有序化,以至有时它们的存在甚至对固体的完整结构是必不可少的^[3](例如像超亲水 TiO_2 薄膜的氧离子空位 $\text{V}_\text{O}^\bullet$ 那样^[21-23],详见 §4.8);既然缺陷的存在有时会在很大的程度上决定了固体物质(例如半导体)的性质,那么又怎能把它们看成是一种“缺陷”^[3]?

5.5.1 晶体的点缺陷和化学计量的关系,基本的缺陷反应方程式

从第四章缺陷化学对点缺陷的描述中可以推论出,在化合物中如果只存在某类缺陷中的一种缺陷(例如弗仑克尔缺陷中的填隙原子),会导致一个成分过量或另一个成分短缺。因此,为保持化学计量的组成,必然要有两种或两种以上的缺陷同时存在^[4]。

这种保持晶体化学计量组成的倾向是很有趣的。这些缺陷成对出现,相互间具有一定的浓度关系,对化学计量产生相反的影响,被称为缺陷对或共轭缺陷^[4](参见本节后半部分及 5.5.9 小节)。

可以把原生本征缺陷(primary native defect)^[4](指不包括非化学计量缺陷的本征缺陷)的浓度,与化合物偏离化学计量值 Δ 联系起来讨论。设有一个纯的化学计量的二元化合物,其分子式为 M_aX_b ,处在正常晶格结点位置的 X 原子和 M 原子的浓度(格位浓度)比为

$$r_L = \frac{[X_X]}{[M_M]} = \frac{b}{a} \quad (5-25)$$

此化合物实际晶体的组成可用 $M_aX_{b(1+\delta)}$ 来表示, δ 是一个很小的正值或负值^[4],它与化合物偏离化学计量的程度有关。在实际晶体中, X 原子和 M 原子的浓度之比为

$$r_C = \frac{[X]}{[M]} = \frac{b(1+\delta)}{a} \quad (5-26)$$

所以,偏离化学计量的值为^[4]

$$\Delta = r_C - r_L = \frac{b(1+\delta)}{a} - \frac{b}{a} = \frac{b}{a}\delta \quad (5-27)$$

不难理解,虽然存在着原生本征点缺陷,化合物的组成仍符合化学计量^[4]。或者说,晶体的原生本征缺陷不会影响其化学计量。一般把生成原生本征缺陷的反应式连同非化学计量化合物的四种基本缺陷反应方程式一起,统称为基本缺陷反应式^[24]。下面以 M_aX_b 型化合物为例,列出并解释除了非化学计量缺陷以外的七种

基本缺陷反应方程式与化学计量的关系。为了简化表达,前四种方程式假定阴、阳离子分别为 -2 和 $+2$ 价。

一、弗伦克尔缺陷

缺陷反应式如下:

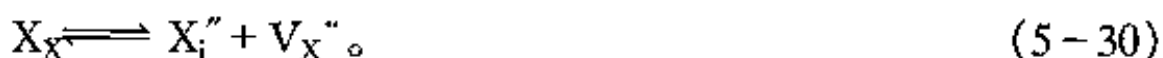


这表明晶体中存在着 V_M'' 和 M_i'' 的缺陷对。可以证明^[4],

$$[V_M''] = [M_i'']。 \quad (5-29)$$

此式表示:晶体中虽有填隙离子缺陷,但其组成仍符合化学计量。

二、反弗伦克尔缺陷



此式表明:弗伦克尔缺陷虽然一般是由半径较小的金属离子造成的,但仍然存在着一一种可能性,即由半径较大的非金属离子来形成^[24]。典型的例子如 CaF_2 晶体中的 F_i' 。但一般在不特指的情况下,这种缺陷也常简称为弗伦克尔缺陷。

三、肖特基缺陷



在晶体中 M^{2+} 和 X^{2-} 的格位上,除主要被 M^{2+} 和 X^{2-} 离子分别占据外,也还存在少量由空位 V_M'' 和 V_X'' 形成的缺陷对。可以证明^[4]:

$$[V_X''] = [V_M'']。 \quad (5-32)$$

此式的意义是:晶体虽有肖特基空位缺陷,但其组成也仍符合化学计量。

四、反肖特基缺陷

从形式上说,在同一晶体中存在的两种主要填隙缺陷可能是填隙离子 M_i'' 和 X_i'' ,此种情况的缺陷反应式可书写如下:



这种缺陷对又称为反肖特基缺陷^[24],但这种情况至今还未在实际中发现^[4]。

五、反结构缺陷 (antistructure disorder)

当同一晶体中主要缺陷是错位的 M_X 和 X_M 时,所形成的缺陷对称为反结构缺陷。可以预料,只有在两种原子尺寸相近和电负性相差不大的化合物中,才会出现这种组成和结构缺陷。这种缺陷主要存在于金属间化合物 (intermetallic compounds, 金属之间的固溶度局限在异常窄的化学计量化合物附近,又称为价键化合物, valence compounds^[25]) 中,例如 Bi_2Te_3 、 Mg_2Sn 和 $CdTe$ 等^[4], 这些化合物中的两种金属原子可易位。此外,在 $A^{2+}B_2^{3+}O_4$ 尖晶

石铁氧材料中, A 与部分 B 可以互调位置, 形成 $B^{3+}(A^{2+}B^{3+})O_4$ 反尖晶石结构^[7,24]。上述这两个例子, 与开始时对 MX 化合物的设定有所不同。此时, 应把 MX 的含义推广到代表一般的二元化合物。

六、错位原子和空位缺陷对

例如 M_X 和 V_M 或 X_M 和 V_X 同时存在, 造成两种错位原子和空位缺陷对。在 Ni 和 Al 的金属间化合物中就存在这种情况^[4]。

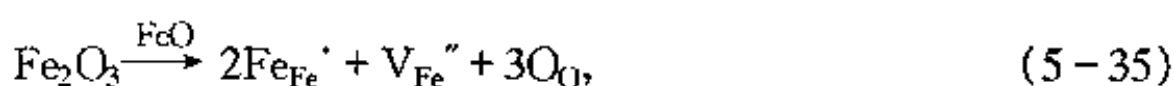
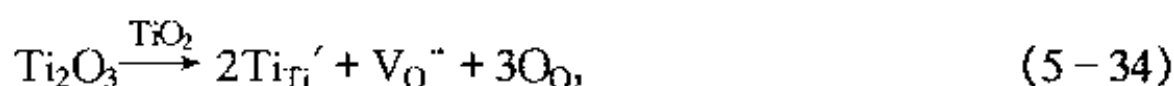
七、错位原子和填隙原子对

这种情况与上一种情况有联系, 例如 X_M 和 M_i 或 M_X 和 X_i 同时存在。但到目前为止, 尚未发现有此类实例^[4]。

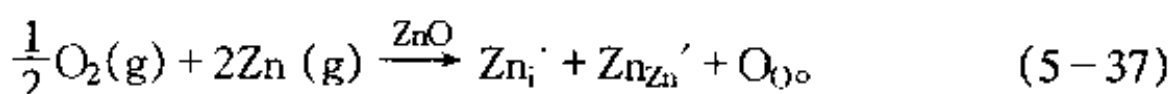
5.5.2 处理非化学计量化合物的两种途径

非化学计量化合物内部缺陷的产生和浓度往往与环境(气氛和温度等)有关。前一章描述的色心, 某些实际上是属于非化学计量缺陷^[3]。在本节的讨论中, 读者可以进一步体会到, 非化学计量化合物可以定义为一种与环境处于平衡的晶体化合物, 其行为类似于热力学上的双变量系统^[18]。虽然这类晶体的某些结构特性和性质(例如晶胞的大小及其他物理和化学性质)可随组成变化, 但结晶学意义上的晶体结构和对称性在整个稳定的组成范围内保持不变^[18]。按晶体中缺陷种类的不同, 非化学计量化合物可分为 4 种类型, 它们在本节(§ 5.5)里要逐一讨论。非化学计量化合物很类似于异价不等数置换固溶体中产生组成和结构缺陷的情况。实际上, 正是这种组成和结构缺陷, 才使化合物变成非化学计

量的,只是这种异价不等数置换是发生在同一种元素不同价态的离子间,例如3价钛对4价钛、3价铁对2价铁以及6价铀对4价铀的异价置换。有关缺陷反应(或固溶反应)式如下:



此外,把锌固溶到氧化锌中,可以生成阳离子填隙型的非化学计量化合物^[5,7],这应由第4个反应式表示:



第1个反应生成阴离子空位型的非化学计量化合物 TiO_{2-y} ,第2个反应生成阳离子空位型的非化学计量化合物 Fe_{1-y}O ,第3个反应生成阴离子填隙型的非化学计量化合物 UO_{2+y} ,第4个反应则生成阳离子填隙型的非化学计量化合物 Zn_{1+y}O 。因此可以认为,非化学计量化合物是异价不等数置换固溶体中的特例。这4个分子式中的 y 一般与上文5.5.1小节中所提到的 δ 有联系。非化学计量化合物的4种基本类型的生成机制,可由异价不等数置换固溶体的空位机构(两种情况)和填隙机构(另两种情况)来解释,只要把不同元素间的异价不等数置换改为同种元素即可。而这种同种元素异价置换现象,可看成是该元素的部分离子变价(升价或降价)的结果;同时,为满足位置关系、电中性和质量平衡等关系,

必然要伴随着组成和结构缺陷的生成。从下面几节关于 4 种非化学计量化合物的具体描述中还将看到,造成这一现象的根本原因是外界的气氛种类及其分压大小,而一般形成固溶体的原因则是由于杂质溶入主晶体中。

非化学计量化合物还可以由其他方法来制备。一般的异价不等数置换固溶反应是在不同的离子间进行的,此即提示了可用低浓度的异价杂质掺入纯晶体来制备非化学计量化合物。例如 NaCl 可用 CaCl_2 来掺杂,形成通式为 $\text{Na}_{1-2x}\text{Ca}_x(\text{V}_{\text{Na}})_{2x}\text{Cl}$ 的非化学计量化合物^[3]。在克罗格-明克符号里, V_{Na}' 代表正离子空位,但在上述这种非化学计量化合物的表示法中^[3,13], V_{Na}' 所带的电荷并不标在分子式上。虽然 West 在这里使用了非化学计量(非整比)晶体这个词,但它已不是 West 自己表达过的、严格意义上的非化学计量晶体(化合物)^[3],说它是一种含低浓度杂质的掺杂固溶体会更准确一些。在这类晶体中,立方密堆积的氯的排列是保持了的,但 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 V_{Na}' 则随机分布在八面体的正离子结点位置上。可见,这个掺杂的总效应是增大正离子空位数。这种由杂质水平控制的空位称为非本征缺陷(extrinsic defect)。由此也可知,用低浓度的异价杂质掺入纯晶体所获得的化合物已不是原始意义上的非化学计量化合物。这种非本征缺陷与质点热运动生成的原生本征缺陷(如弗伦克尔缺陷和肖特基缺陷)显然不同。对于低缺陷浓度(远远小于 1% 格位浓度)的掺杂晶体,质量作用定律仍然可用,可类似对待式(4-17)的方式来处理。于是已实际上假定,加入少量杂质如 Ca^{2+} 并不影响 NaCl 晶体的肖特基缺陷平衡常数 K_s 值,这可能是因为 $[\text{V}_{\text{Na}}']$ 随着 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的增大而增大,而 $[\text{V}_{\text{Cl}}']$ 必定随之减小^[3]。

一般来说,可以把非化学计量化合物看做是一种含有少量异价“杂质”的晶体,而不管这种“杂质”(其组成的元素与主晶体相同)是外来的(例如某些色心的情况)还是金属离子本身变价而成

的,因而可以把它归到“缺陷化学”一章来讨论,如 West 所做过的那样^[3];又可以把非化学计量化合物看做是以纯的完整晶体结构为基础、由与主晶体组成相同的异价“杂质”掺杂所得的固溶体,把它放在“固溶体”一章来研究^[7]。本书把“非化学计量化合物”这一节放在“固溶体”一章来讨论,然而,在该节内容的取舍上,又着重从“缺陷化学”的角度来分析。作者相信,这样做会更利于读者理解;用上述两种途径来处理非化学计量化合物,实际上是等效的^[5]。

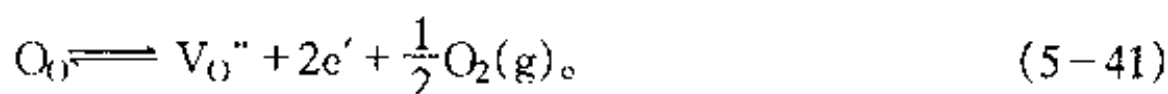
下面以 M_aX_b 化合物为例,分别叙述非化学计量化合物的 4 种类型。

5.5.3 阴离子空位(M_aX_{b-y})型非化学计量化合物

TiO_2 、 ZrO_2 、 CdO 、 CeO_2 和 Nb_2O_5 等是这类化合物常见的例子,它们的分子式又可以分别写为 TiO_{2-y} 和 ZrO_{2-y} 等。从化学计量的观点来看,在这类化合物中,阳离子与阴离子的比例本应是一个固定值,例如在 TiO_2 情况下的 1:2;但实际上由于氧离子不足,在晶体中存在氧空位。 TiO_2 的非化学计量范围比较大,可以从 TiO 到 TiO_2 连续变化,缺陷反应如下:



上述 3 式可合并为:



这个过程可描述如下：氧原子以气态逸出，为保持位置平衡，则同时产生氧空位；在形成氧离子空位的同时，有准自由电子产生，由此整个晶体的电中性得以保持。每个带 2 个正电荷的氧空位捕获 2 个准自由电子，成为 F' 色心。 F' 色心上的电子能吸收一定波长的光，使二氧化钛从白色或黄色变成蓝色直至灰黑色。二氧化钛在外电场作用下，其内部的准自由电子可以从一个氧空位迁移到另一个氧空位，形成准自由电子导电，因而它是一种 n 型半导体。

式(5-41)和式(5-9)在本质上是相同的。若把(5-41)式两边的氧去掉(此即不考虑氧的逸出和气氛的影响)，或把(5-9)式两边的钙和氧去掉(此即假定 CaO 固溶到一种所谓的 CaO_2 的晶格中，即假设钙有不同价态，异价不等数置换发生在同一种元素的不同价态离子中)，皆可得到下式：



这个结果从另一个角度说明，非化学计量化合物实际上是异价不等数置换固溶体的一个特例而已。

根据质量作用定律，平衡时由(5-41)式可得：

$$K = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}] p_{O_2}^{1/2} n^2}{[O_O]}。 \quad (5-43)$$

在一定温度下的平衡常数 K 为定值，晶体中氧离子的浓度基本不变，又 $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ ，于是(5-43)可简化为

$$[V_O^{\bullet}] \propto p_{O_2}^{-1/6}, \quad (5-44)$$

这说明在一定温度下, 氧空位的浓度和氧分压的 $1/6$ 次方成反比, 因而 TiO_2 的非化学计量对氧分压很敏感。在烧结含有 TiO_2 的材料例如金红石质电容器时, 如果在强氧化气氛中烧结, 可获金黄色电介质材料; 如果氧分压较低, $[V_O^{\bullet}]$ 增大, 烧结得到的是灰黑色非化学计量化合物^[6]。颜色的变化是由于生成氧空位缺陷, 因而造成了色心的缘故。

5.5.4 阳离子填隙($M_{a+y}X_b$)型非化学计量化合物

$Zn_{1+y}O$ 和 $Cd_{1+y}O$ 属于这种类型。过剩的金属离子进入间隙位置, 相应数目的准自由电子被束缚在处于间隙位置的金属离子周围, 以保持整个晶体的电中性, 形成了某种色心。例如 ZnO 在锌蒸气中加热, 颜色会逐渐加深, 就是形成这种色心的缘故。设锌蒸气进入晶体后, Zn 原子充分离解成 Zn^{2+} , 缺陷反应可写成:



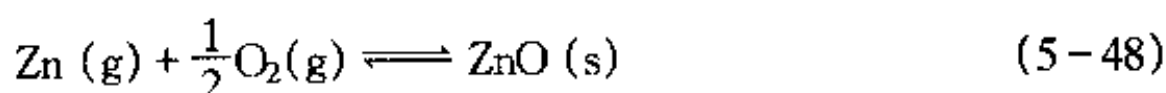
按质量作用定律,

$$K = \frac{[Zn_i^{\bullet\bullet}] n^2}{p_{Zn}}。 \quad (5-46)$$

因此, 填隙锌离子的浓度与锌蒸气压的关系为:

$$[Zn_i^{\bullet\bullet}] \propto p_{Zn}^{1/3}。 \quad (5-47)$$

锌蒸气压与氧分压的关系可由式



得

$$p_{\text{Zn}} \propto p_{\text{O}_2}^{-1/2}。 \quad (5-49)$$

把(5-49)代入(5-47), 得

$$[\text{Zn}_i''] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}。 \quad (5-50)$$

如果锌蒸气进入晶体后, Zn 原子的离子化程度不足, 可以有



按照(5-45)式至(5-47)和(5-48)至(5-50)的逻辑, 可得

$$[\text{Zn}_i'] \propto p_{\text{Zn}}^{1/2} \quad (5-52)$$

和

$$[\text{Zn}_i'] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4}。 \quad (5-53)$$

Zn 的离子化过程究竟是属(5-45)还是(5-51)式所表达的模式, 理论上与它的电离势有关, 但实际上要经过实验才能确定。对于单电荷填隙锌模型, 由(5-51)式可知, $[\text{Zn}_i'] = n$; 又由于电

导率 σ 与 n 成正比,把这两个关系代入(5-53)式,得

$$\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4}。 \quad (5-54)$$

这与图 5-9 的实验事实相符,说明选择单电荷填隙锌作为缺陷机理是正确的。

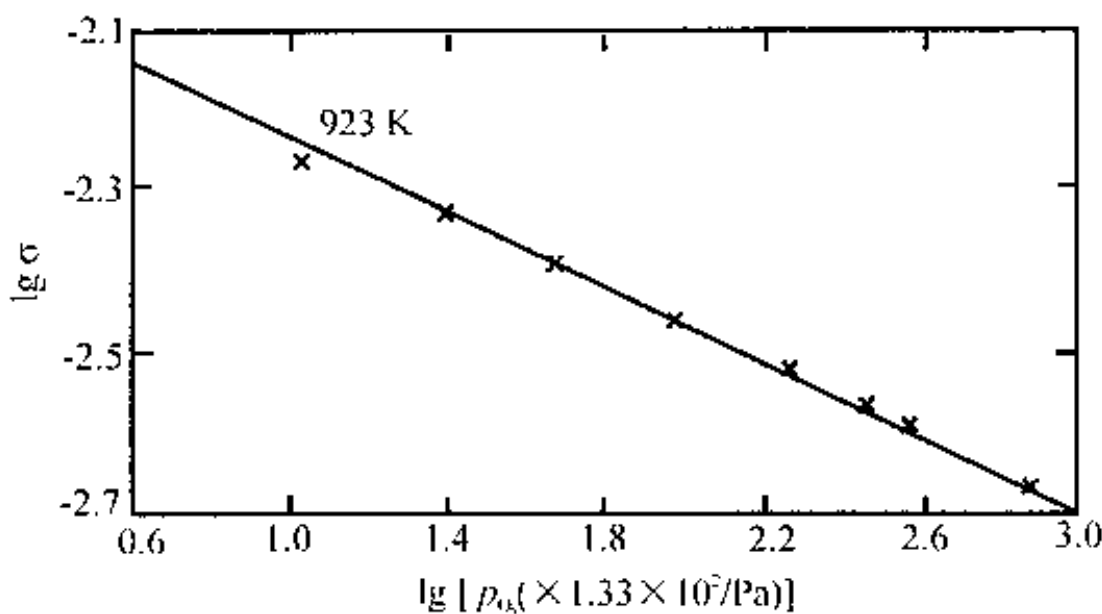
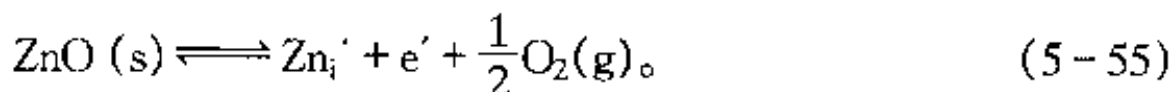


图 5-9 在 923 K 下, ZnO 的电导率的常用对数 $\lg \sigma$ 与氧分压的常用对数 $\lg p_{\text{O}_2}$ 的关系^[5]

引自 Baumbach H H, Wagner C Z. Phys. Chem., 1933, 22: 199

把(5-51)代入(5-48)式,得

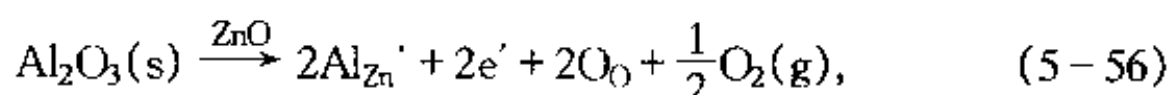


按此式, ZnO 形成非化学计量化合物的过程可描述如下: 每个从正常晶格位置跳到间隙位置的锌原子, 在生成 1 价填隙锌离子的同时, 产生了 1 个准自由电子, 使整个晶体的电中性得以保持; 由

于在正常晶格位置上锌的减少,为保持位置平衡,氧以气态逸出。

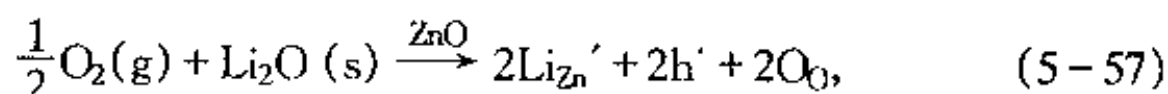
5.5.5 氧化锌气敏材料的研制

氧化锌是一种非化学计量化合物,其缺陷反应已如(5-55)式所示。它由于存在准自由电子而导电,因而是一种 n 型半导体。由(5-54)式可知,氧化锌电导率对氧分压极其敏感,随着氧分压增大,其电导率迅速减小,故氧化锌可用做气敏材料。通过施主掺杂产生准自由电子等方法来控制氧化锌的电导率,可获不同敏感度的气敏材料。例如,掺入少量氧化铝:



给出额外的准自由电子,使 n 型半导体的导电能力提高。此外,准自由电子浓度提高的结果,使(5-51)式平衡向左移动, $[\text{Zn}_i']$ 降低。氧化锌烧结过程中,传质是通过 Zn_i' 来实现的。 $[\text{Zn}_i']$ 降低的结果,使得因物质传递而引起的氧化锌烧结过程变慢,可防止晶粒生长过快和失控(参见第十二章烧结)。

为控制掺杂后的氧化锌电导率,可用受主掺杂产生准自由电子空穴来调节,例如加入 Li_2O , 其缺陷反应如下:



由于准自由电子空穴的产生,补偿了施主掺杂产生的 e' , 降低了 n 型半导体的电导率。

实际制作工艺通常分为两个步骤进行。第一步,加入微量的

Al_2O_3 , 以得到高电导率的氧化锌 n 型半导体; 同时使烧结速率得到控制, 获得具有小尺寸氧化锌晶粒的显微结构。第二步, 把烧结后的氧化锌晶粒浸入 LiNO_3 溶液, 或者通过真空喷涂把 Li_2O 覆盖在烧结后的氧化锌晶粒表面上, 再进行高温处理, 通过 (5-57) 式的反应, 可在较大范围内调节氧化锌的电导率。掺杂的结果, 常使材料在常温下出现以杂质缺陷为主、热缺陷为辅的情况。在本例中, 则使氧化锌气敏材料在常温下能正常工作。

5.5.6 阴离子填隙 (M_aX_{b+y}) 型非化学计量化合物

这类化合物的晶格中由于阴离子过剩形成填隙阴离子, 因而在其近邻引入正电荷(准自由电子空穴)以保持电中性。准自由电子空穴在电场的作用下会运动而导电, 所以这种材料是 p 型半导体。由于阴离子一般较大, 不易挤入间隙位置, 这种类型并不常见。 UO_{2+y} 具有这样的缺陷, 其缺陷反应可表示为:



即



这个过程可描述如下: 气氛中与阴离子成分相同的 O_2 溶入化合物, 占据间隙位置; 填隙氧原子在电离的同时, 产生准自由电子空

穴,使整个晶体的电中性得以保持。

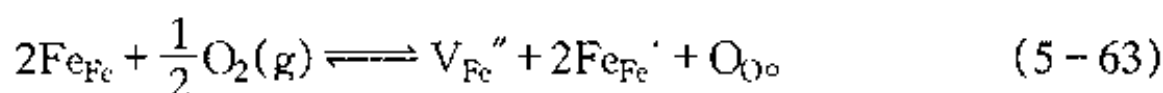
据(5-61)式可知,随着氧分压的增大,填隙氧离子浓度增大;同时由于准自由电子空穴浓度增大,p型半导体的导电能力增强。从(5-61)式可得:

$$[O_i''] \propto p_{O_2}^{1/6}, \quad (5-62)$$

所以在氧化气氛中烧结 UO_2 ,可得非化学计量材料。

5.5.7 阳离子空位($M_{a-y}X_b$)型非化学计量化合物

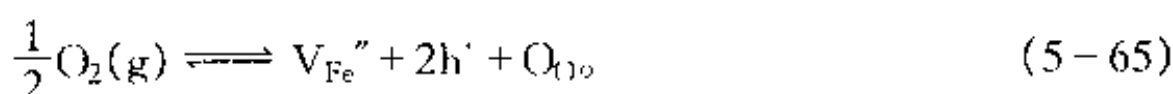
由于阳离子缺位,带负电的阳离子空位在其周围捕获带正电的准自由电子空穴,以保持电中性。这种材料属于 p 型半导体。能形成这类非化学计量化合物的有分子式为 NiO 、 CoO 、 MnO 、 Cu_2O 、 FeS 和 FeO 等的许多过渡金属化合物。以方铁矿(Wüstite, $Fe_{0.95}O$)^[5]为例,在气氛中的氧气作用下,它可以形成非化学计量化合物,其分子式又可写为 $Fe_{1-y}O$ 。每缺少 1 个 Fe^{2+} ,为保持位置关系,就出现 1 个 V_{Fe}'' 。为维持电中性,1 个 V_{Fe}'' 要捕获 2 个准自由电子空穴,相当于在晶体中 2 个 Fe^{2+} 转变成 Fe^{3+} ,来保持电中性。缺陷生成的反应式如下^[5]:



Fe_{Fe} 和 Fe_{Fe}' 相比,只相差 1 个正电荷,即

$$Fe_{Fe}' \rightleftharpoons Fe_{Fe} + h' \quad (5-64)$$

此式代入(5-63)式,得



另外,该缺陷反应式还可以写成:



上述3式合并得(5-65)式。

这个过程可以描述为:气氛中与FeO中的氧成分相同的 O_2 溶入到FeO,占据了 O^{2-} 的正常晶格结点位置。为保持位置平衡,产生 Fe^{2+} 空位 V_{Fe}'' 。在形成带负电的 V_{Fe}'' 的过程中,为保持电中性,导致带正电的准自由电子空穴 h' 的产生。

从式(5-65)中可见,铁离子空位本身带负电,为了保持电中性,2个准自由电子空穴被吸引到1个铁离子空位周围,形成一种V色心。根据质量作用定律,平衡时,由(5-65)式可得:

$$K = \frac{[\text{O}_{\text{O}}][\text{V}_{\text{Fe}}''] p^2}{p_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (5-69)$$

式中 p 表示 h' 的浓度。由此式可得:

$$[\text{V}_{\text{Fe}}''] \propto p_{\text{O}_2}^{1/6}。 \quad (5-70)$$

所以,氧分压增大的结果,带负电铁离子空位的浓度也增大;V色心浓度增大, Fe_{1-y}O 颜色随之变化;准自由电子空穴的浓度增大,

电导率也相应增大。

Fe_{1-y}O 由于存在着组成和结构缺陷 V_{Fe}'' 和准自由电子空穴, 其导电性能会大大增强。这个问题可用简单的方式来理解。可以认为 Fe_{1-y}O 中存在着满足电中性关系的 $2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$ 平衡。在结构上每一个离子都可以有 $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} - e'$ 的过程, 即对于每一个具体的铁离子, 都可以通过得失准自由电子(因而也是失去或获得准自由电子空穴)而使它既可表现出 +2 价, 又可表现出 +3 价^[5], 并使整个材料的导电性大大提高。此外, 由于天然方铁矿是非化学计量化合物, 铁离子同时以 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 存在, 所以在初级化学中, 往往把方铁矿的分子式简单地写成 Fe_3O_4 (或 $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)。现在我们理解, 它可以看成是 Fe_2O_3 溶入 FeO 主晶体的固溶体, 其中的 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的比值可在一定的范围内变动。

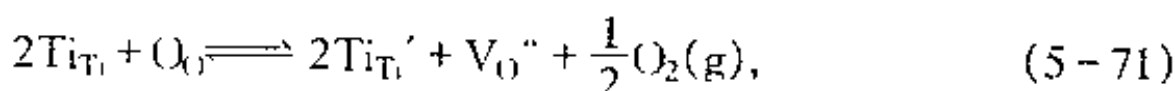
5.5.8 小结: 非化学计量化合物的形成条件和机理

从化学计量的观点来看问题, 世界上所有的化合物, 基本上都是非化学计量的, 只是非化学计量的程度不同而已。严格意义上的化学计量化合物, 应是十分罕见的特例。显然, 低电离势的金属离子易变价而形成非化学计量(氧)化合物; 高电离势的金属离子的氧化物, 例如 MgO 和 Al_2O_3 , 也有一个很狭小的非化学计量组成范围, 只是在一般情况下, 仍把它们看做稳定的化学计量化合物。

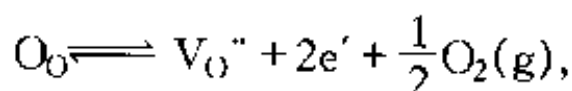
上述 4 种类型的非化学计量化合物, 它们简化了的缺陷形成反应式可分别由(5-41)、(5-55)、(5-61)和(5-65)式来表示。这 4 个式子的共同点是等式某一边均有气体, 例如氧气。由此可知, 非化学计量化合物的缺陷浓度与气氛的性质及其分压的大小有关, 这是它和别的缺陷的最大不同之处。一般来说, 只有在一定的氧分压条件下, 使产生的氧离子空位浓度和形成的氧离子填隙

浓度相等时,才能形成严格意义上的化学计量化合物^[1]。此外,非化学计量化合物的缺陷浓度也与温度有关,这可从平衡常数 K 和温度的关系式中反映出来[参见(4-13式)]。

对于第 1 种类型的非化学计量化合物,例如 TiO_{2-y} , 根据(5-34)式,可把它看成是 Ti_2O_3 在 TiO_2 中的固溶体。从化学计量的角度来看, TiO_{2-y} 中由于氧离子的不足,在晶体中产生带正电的氧空位 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 。为达到电中性而使部分 Ti^{4+} 降价为 Ti^{3+} ,从而产生带负电的 Ti_{Ti}' , Ti_{Ti}' 也可看做是正常晶格位置上的 Ti_{Ti} 捕获了 1 个准自由电子。 $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ 的形成与氧以气体形式从正常晶格结点位置逸出有关。仿照书写(5-63)式的思路, TiO_{2-y} 形成的缺陷反应式还可表示为^[5]:



此式在形式上与(4-7)式一致,它还可简化为:



此即(5-41)式,可适用于任何 M_aX_{b-y} 型($a=1, b=2$ 时)的非化学计量化合物。(5-41)或(5-71)式与(5-34)式右边的缺陷在本质上是相同的。

本章 § 5.4 节里已讨论过异价不等数置换固溶体的生成机制,从本节分析可看到,非化学计量化合物实际上只是这类固溶体的特例而已,只要把造成固溶体的置换看成是发生在同一种元素不同价态的离子之间,或把这种同一元素的不同价态看成是此元素变价的结果即可。

5.5.9 固体中低浓度点缺陷的控制

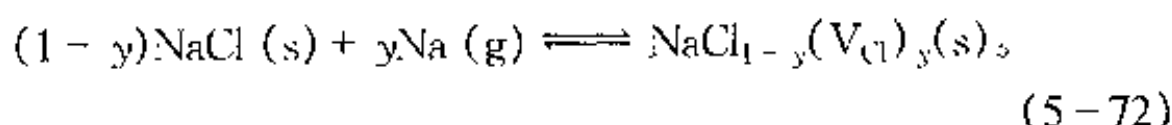
非化学计量化合物的本征缺陷浓度(或偏离化学计量值 Δ), 可以用热力学的方法来处理。由相律可知, 对于单质固体, 例如硅, 其自由度(此处不是本书第三章中所指的条件自由度)最大值 $f=2$ 。规定此体系状态的热力学变量有 2 个: 温度和压力。当温度和压力固定时, 硅的状态就完全被确定了。作为半导体材料硅的状态(以及由此规定的它的各种性质), 跟本征缺陷(往往带有不同的电荷)的浓度以及准自由电子和准自由电子空穴的浓度等因素有关。在给定的温度和压力条件下, 这些因素是完全被确定了。应该注意的是, 晶体中缺陷只有点缺陷、电子和空穴缺陷是热力学可逆并与体系的平衡状态有关的; 而固体中的位错和面缺陷等不属于热缺陷, 不是热力学可逆的, 不能用热力学的方法来处理。

本书第二章已指出, 对于固体来说, 压力并不是一个重要的热力学变量。因此, 在单质硅中, 硅的状态和性质主要取决于温度, 受压力的影响很小。温度对于非化学计量化合物本征缺陷浓度的影响, 可用类似于 § 4.9 热缺陷的平衡和浓度一节中所使用的方法进行讨论, 并参考(4-21)式。对于同种固体, 在一定温度范围内, (4-21)式中的 ΔG 可视为定值。 ΔG 仅对于不同的固体才明显表现出变量的性质。

对于 NaCl 这类固体二元化合物, 由于要涉及有关 Na 和 Cl 两种不同原子的缺陷, 要确定 NaCl 的状态(和性质), 除了温度外, 还应讨论另一个强度变量^[4], 最方便的是取 Na 或 Cl 的化学势作为这个强度变量, 因为化学势的量可以由保持一定的 Na 或 Cl 的分压来加以规定。

关于 NaCl 晶体中缺陷生成的化学平衡, 有如下两种情况。在 4.7.2 色心这一小节中, 讨论了 NaCl 在过量的 Na 蒸气中加热, 生成 F 色心的情况。1 个 Na 原子进入晶格, 在晶体中相应地

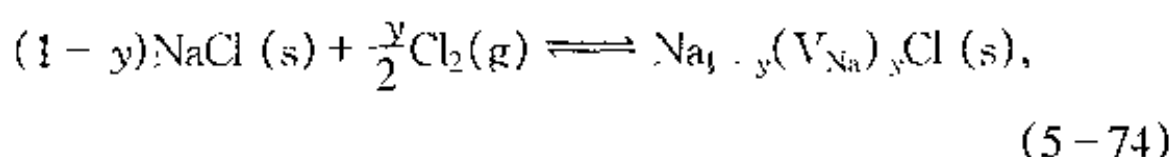
产生了 1 个 Cl 原子空位 V_{Cl} , 反应式可写为^[4]:



按质量作用定律, 平衡常数 K_1 可表示为^[4]:

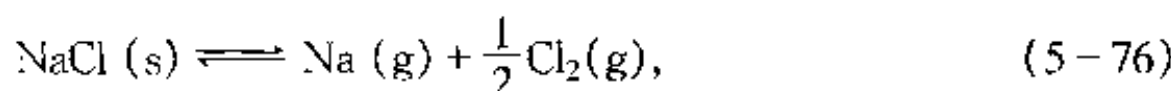
$$K_1 = [\text{V}_{\text{Cl}}] / p_{\text{Na}}. \quad (5-73)$$

同理, 可以写出 Cl 原子由气相进入晶格时的反应式及其平衡常数方程^[4]:



$$K_2 = [\text{V}_{\text{Na}}] / p_{\text{Cl}_2}^{1/2}. \quad (5-75)$$

请注意(5-72)和(5-74)式不是写成如 § 4.7 中所描述的缺陷反应式的形式。这两式的右边均有带缺陷的分子式, 类似于本章 5.5.2 小节中描述 CaCl_2 掺杂到 NaCl 中所形成固溶体的分子式。两式的左边则直接地表达了造成缺陷的原因。除上述两个平衡关系式外, NaCl 在高温下发生的离解反应及其平衡常数方程如下:



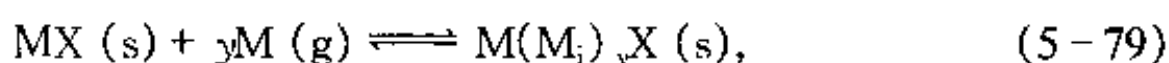
$$K_3 = p_{\text{Na}} \cdot p_{\text{Cl}_2}^{1/2}. \quad (5-77)$$

在(5-73)、(5-75)和(5-77)式中, p_{Na} 和 p_{Cl} 不是两个独立的变量, 只要确定其中一个的值, 另一个值也就确定了。在一定的温度下, K_1 、 K_2 和 K_3 均为定值。将上述 3 式相乘, 可得:

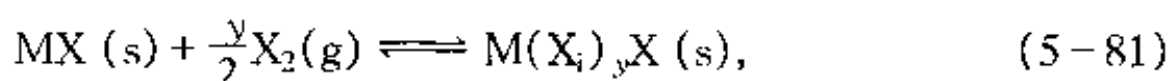
$$K_S = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = [V_{\text{Na}}][V_{\text{Cl}}]。 \quad (5-78)$$

此式说明, 在一定温度下, AB 晶体中两个空位浓度 $[V_A]$ 和 $[V_B]$ 之间的乘积是一个定值^[4], 增大其中一种缺陷的浓度, 会导致另一种缺陷浓度的减小。由(5-73)和(5-75)式又可知, 在一定温度下, 晶体中一种成分空位浓度和另一种成分的分压成正比。分析阳离子空位型的非化学计量化合物如 Fe_{1-y}O , 也很容易得出这个结论。在氧分压高的气氛中处理方铁矿, 会增加该处理温度下的 V_{Fe} 浓度。这样, 用较简单的方式获得了和(5-70)式相似的结论。

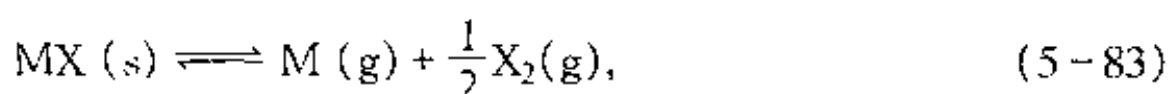
此外, 也可以用类似的方法来讨论二元化合物 MX 晶体中间隙原子所产生的化学平衡。有关的平衡式如下^[4]:



$$K_1 = [\text{M}_i] / p_{\text{M}}, \quad (5-80)$$



$$K_2 = [\text{X}_i] / p_{\text{X}_2}^{1/2}, \quad (5-82)$$



$$K_3 = p_M \cdot p_{X_2}^{1/2}。 \quad (5-84)$$

将上述 3 个有关平衡常数的式子相乘, 得

$$K_F = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = [M_i][X_i]。 \quad (5-85)$$

此式表明, 在一定的温度下, MX 固体化合物中两种填隙离子(属弗仑克尔缺陷)浓度的乘积也是一个定值^[4]。

最后, 正如本节前几部分所讨论的那样[参见式(5-70)等], 控制气氛, 可控制非化学计量化合物中缺陷的浓度。

§ 5.6 固溶体的性质

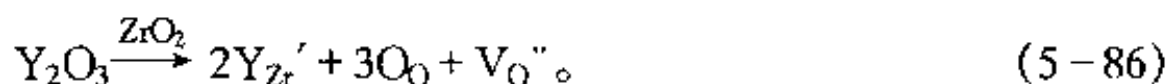
固溶体是含有杂质的晶体。少量杂质就可使主晶体的性质如密度、电性能、光学性能和机械性能等都发生很大的变化。

5.6.1 固溶体的电性能

固溶体的电性能随着杂质(溶质)浓度的变化, 一般出现连续的甚至是线性的变化; 然而, 在相界上往往出现突变。例如 PbTiO_3 和 PbZrO_3 都不是性能优良的压电陶瓷。 PbTiO_3 是铁电体, 相变时伴随着晶胞参数的剧烈变化, 冷却至室温时, 一般会发生开裂, 所以没有纯的 PbTiO_3 陶瓷。 PbZrO_3 是反铁电体。这两个化合物结构相同, Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 尺寸差不多, 可生成连续固溶体 $\text{Pb}(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$, 其中 $y=0\sim 1$ 。随着固溶体组成的不同, 常温下有不同的晶体结构, 参见图 5-4。在 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统中发生的是等价等数置换, 形成的固溶体结构完整, 电场基本均衡, 电

导没有显著变化, 一般情况下, 介电性能也改变不大。但在三方 (rhombohedral) 结构和四方 (tetragonal) 结构的晶型边界 (MPB) 处, 获得的固溶体 PZT 的介电常数和压电性能皆优于纯粹的 PbTiO_3 和 PbZrO_3 (详见上述 5.2.3 部分), 其烧结性能也很好。

异价置换会产生离子性缺陷, 引起材料导电性能的重大变化, 而且, 这个改变是与杂质缺陷浓度成比例的。例如纯的 ZrO_2 是一种绝缘体, 当加入 Y_2O_3 生成固溶体时, Y^{3+} 进入 Zr^{4+} 的位置, 在晶格中产生氧空位, 缺陷反应如下:



从此式可以看到, 每进入 1 个 Y^{3+} , 晶体中就产生 1 个准自由电子 e' 。电导率 σ 与准自由电子浓度 n 成正比, 因此它随着溶质浓度的增加而呈线性上升。材料中的电导率可以用下式计算^[3]:

$$\sigma = \sum_i n_i Z_i e B_i \quad (5-87)$$

式中 σ 为电导率 ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), n_i 为单位体积内载流子 i (某种缺陷, 如电子缺陷、空穴或填隙离子等) 的数目, Z_i 为载流子 i 的价数, e 为电子电荷, B_i 为载流子 i 的绝对迁移率。图 5-10 是若干陶瓷材料的电导率与温度的关系。从图中可见, 添加质量分数 $w(\text{Y}_2\text{O}_3) = 10\%$ 的 ZrO_2 , 在 1 000 K 下, 比纯 ZrO_2 的电导率约提高了 2 个数量级。 ZrO_2 固溶体已被用做高温发热体, 在空气中可在 2 073 K 以下使用^[6]。

5.6.2 固溶体的光学性能(一)及透明电光陶瓷

电光材料的理论在 Moulson 的书^[13]里有着详细的论述。透明单晶铁电体,例如磷酸二氢钾(KDP)、 BaTiO_3 和 $\text{Gd}(\text{MoO}_4)_3$ 等,长期以来被人们用做电光材料。但单晶的应用受到可获得的尺寸和制作成本的限制,KDP 还有对潮湿过于敏感的局限。虽然电光陶瓷不受此限制,但在大约 1960 年以前,人们还无法获得透明的电光陶瓷。例如 PZT 除采用热等静压(hot isopressing, HIP)外,是达不到透明的。20 世纪 60 年代,人们在 PZT 中加入少量的氧化镧 La_2O_3 ,生成所谓 PLZT(取其组成的各金属元素的第 1 个字母组合而成)陶瓷,成为一种透明的压电陶瓷材料,开辟了电光陶瓷的新领域。为什么 PZT 用一般烧结方法达不到透明,而 PLZT 能透明呢?原来使某种特定陶瓷材料达到透明的关键在于消除多晶体中超过可见光半波长尺度的气孔,如果能彻底消除此类气孔,就可使陶瓷做到透明或半透明。烧结过程中气孔的消除主要靠扩散。PZT 是等价等数置换的固溶体,其固溶反应本身并不会造成新的离子空位以利于扩散。在 PLZT 中,由于是异价不等数置换, La^{3+} 置换 Pb^{2+} ,为了保持电中性,则必须产生离子性空位 V_{Pb}'' ,反应式如下^[13]:

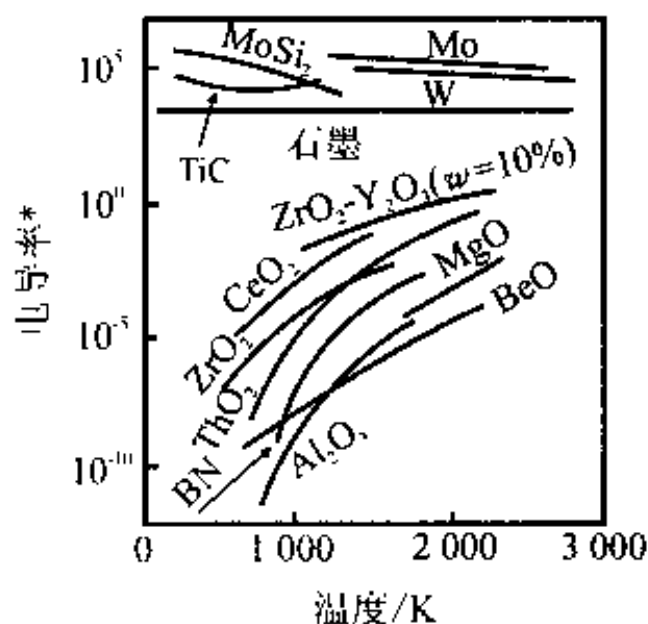
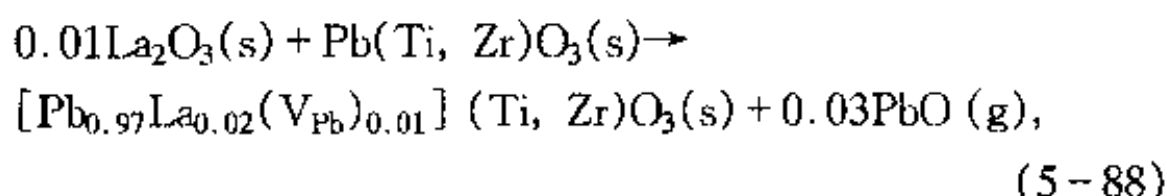
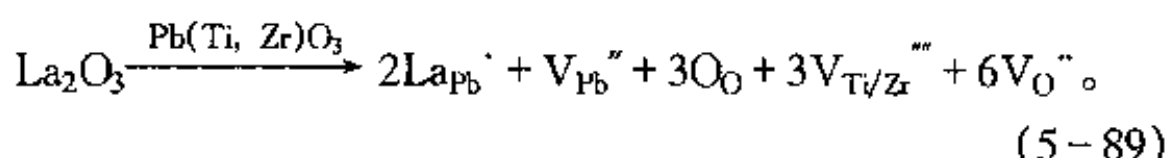


图 5-10 若干陶瓷的电导率随温度的变化^[6]

* 原图单位不详,作者注。



此化学式中的铅离子空位的负电荷不再标出。这个反应可理解为, PZT 烧结过程挥发损失的 PbO 被掺入的 La_2O_3 所代替^[13]。由于 La^{3+} 占据了 PZT 晶格中 Pb^{2+} 的位置, 造成 La_{Pb}' , 其过剩的正电荷被带负电的铅离子空位 V_{Pb}'' 所平衡。有人认为, PbO 的挥发损失所造成的 V_{O}'' , 其电荷是由 $\text{V}_{\text{Ti/Zr}}'''$ 来平衡的, 该固溶反应式可表示如下:



这样, PLZT 中的扩散将由于掺杂引入额外的空位而大大增强。在低温和很宽的温度范围内, 这种空位浓度要比热缺陷浓度高出许多个数量级。在第七章关于固体中的扩散过程里将讨论到, 扩散系数与相关的缺陷浓度成正比。由于扩散系数的增大, 加速了气孔的消除, 这就是在同样有液相存在的条件下, PZT 不能烧结至透明, 而 PLZT 能透明的根本原因。利用固溶体特性制造出的透明陶瓷除 PLZT 之外, 还有 MgO 加入到 Al_2O_3 中的透明氧化铝陶瓷(可作高压汞灯外罩), $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系统的透明氧化铝和氧化钇陶瓷等。

5.6.3 固溶体的光学性能(二)及人造宝石

本小节讨论由于固溶体的生成对单晶体光学性能的影响。表

5-5 列出了若干人造宝石的组成。可以看到,这些人造宝石几乎全部是固溶体,其中仅蓝钛宝石是非化学计量的。纯 Al_2O_3 单晶是无色透明的,称白宝石。添加不同的着色剂可以制出多种不同颜色的宝石来。 Cr_2O_3 能与 Al_2O_3 生成连续固溶体,可获得红宝石和淡红宝石。所用的 Al_2O_3 粉料,是以含 12 个结晶水的硫酸铝铵 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为原料,经过多次重结晶处理以提高纯度,并在 1 273 K 左右加热分解而成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,其粉末细度要求达到 $2.0 \times 10^{-7} \sim 8.0 \times 10^{-7} \text{ m}^{[6]}$ 。 Cr^{3+} 以离子状态引入,使其与 Al_2O_3 均匀混和,然后用氢氧焰在单晶炉中以火焰熔融法拉制^[6]。

表 5-5 各种人造宝石^[6]

宝石名称	主晶体	颜色	着色剂及其质量分数 w/%
淡红宝石	Al_2O_3	淡红色	Cr_2O_3 , 0.01~0.05
红 宝 石	Al_2O_3	红 色	Cr_2O_3 , 1~3
紫罗兰宝石	Al_2O_3	紫 色	TiO_2 , 0.5; Cr_2O_3 , 0.1; Fe_2O_3 , 1.5
黄玉宝石	Al_2O_3	金黄色	NiO , 0.5; Cr_2O_3 , 0.01~0.05
海蓝宝石 (蓝晶)	$\text{Mg}(\text{AlO}_3)_2$	蓝 色	CoO , 0.01~0.5
桔红钛宝石	TiO_2	桔红色	Cr_2O_3 , 0.05
蓝钛宝石	TiO_2	蓝 色	不添加,低氧分压气氛处理

在 Al_2O_3 中,用少量的 Ti^{4+} 置换 Al^{3+} ,可得到紫罗兰宝石。红宝石和紫罗兰宝石的透射率与光线波长 λ 的关系如图 5-11 所示。例如红宝石,它强烈地吸收蓝紫色光线及部分黄色光线。随着 Cr^{3+} 浓度的不同,它表现出由浅红到深红的色泽,形成所谓

的淡红宝石及红宝石。 Cr^{3+} 在红宝石中是点缺陷,它在 Al_2O_3 中所造成的介稳态能级位于价带与导带之间,如图 5-12 所示。1 个 Cr^{3+} 吸收 1 个蓝色光线的量子,使 1 个电子从基态(价带)跳到激发态(导带)。被激发的电子随后发生 1 次非辐射跃迁而降至图中的介稳态,其能量不是以光子形式再发射,而是被声子所吸收。介稳态的电子随后由于自发衰减而发生如图 5-12 所示的辐射跃迁返回基态,其能量以 1 个红色光线的量子发出。 Cr^{3+} 在 Al_2O_3 的禁带中所插入的介稳态能级间隔较小,由能量 $E = h\nu$ (h 为普朗克常量)的关系可知,其所发出的光的频率 ν 也较小,因而光波长 λ 较大。

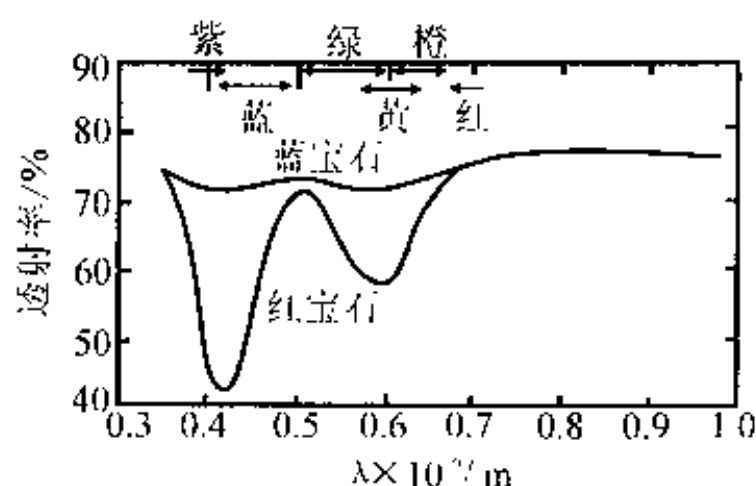


图 5-11 光通过紫罗兰宝石和红宝石的透射。紫罗兰宝石在可见光范围几乎是均匀透射的,因而基本上没有颜色;红宝石强烈吸收某些波长的光,呈现红色^[6]

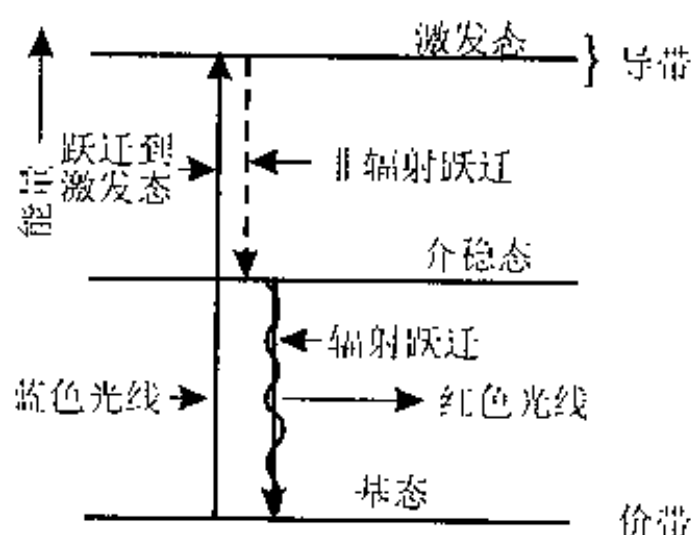


图 5-12 红宝石中铬离子能级示意图^[6]

§ 5.7 固溶体和非化学计量化合物的研究方法

固溶体和非化学计量化合物的问题,实质上都是点缺陷的问题,即缺陷化学的问题。它们的研究方法,本质上都是点缺陷的实验测定问题。点缺陷的研究方法,可参见上文 4.7.2 小节。本节再介绍几种固溶体和非化学计量化合物常用的研究方法,其中有些方法并不会涉及到复杂的微区分析技术。

非化学计量化合物的缺陷浓度与气氛有关。由气氛的改变引起的非化学计量化合物缺陷浓度的变化,可导致化合物密度的不同。因而,用微质量法可反过来判断晶体中缺陷的种类和浓度。

化学分析法虽无法精确到足以判断非化学计量化合物的组成,但可以用来测定晶体中非正常价态原子的存在及其浓度,从而推知晶体中金属原子是过量或是欠量^[4]。

晶体中由于生成空位、填隙原子或造成置换,会引起晶格尺寸的变化(参见图 4-7)。精确地测量晶格尺寸,可用于分析点缺陷的种类。固溶体的组成也可用 X 射线衍射分析(XRD)来确定。这是因为随着第二组元的加入,固溶体的晶胞参数(unit cell parameters)、甚至晶胞体积会随之变化。这个变化可由 XRD 分析测出,并反过来估算固溶体的组成。

固溶体能否形成,可根据前述的固溶体生成机制和影响固溶度的因素进行大略的估计,但要得到肯定的结果,需要通过实验做出它们的相图,才能判定是生成连续固溶体、有限固溶体或是不生成固溶体。用差热分析、淬冷法配合 XRD 或显微镜分析等,可以做出相当准确的相图,从而判断出与固溶度有关的固溶体性质。

然而,相图无法判断所生成的固溶体是置换型、填隙型或是两者的混合型。前文在介绍缺陷反应和固溶反应表示法时,讨论过位置关系、电中性、质量平衡等基本原则;但是往往发现这样的情况:当溶质进入晶体时,生成置换式固溶体符合上述原则,生成填

隙式固溶体也符合,生成既有置换又有填隙的固溶体还符合。由此可见,固溶反应式只能提供生成固溶体的可能形式,最后确定固溶体的类型还要借助于其他的方法,最常见的是下述的密度法。

此外,对点缺陷的实验测定还有标记物法(marker method)和电导率的测定等^[4]。关于这些实验方法,读者可从下述第七章关于固体中的扩散过程的相关小节里去进一步领会。

5.7.1 微质量法

微质量法是测定在给定温度(通常是高温)条件下,非化学计量化合物的质量随气氛改变所发生的变化。例如把 $M_{a-y}O_b$ (如 $Fe_{1-y}O$) 晶体试样周围的氧分压降低时,由(5-66)至(5-68)式可知,反应将向左方移动,使得 $M_{a-y}O_b$ 晶体部分地分解,有 O_2 逸出,试样质量减少,同时缺陷浓度降低^[4]。同理,参见(5-58)至(5-61)式可知,降低氧分压,相应地减少了 M_aX_{b+y} 晶体(例如 UO_{2+y}) 中填隙离子的浓度,导致偏离非化学计量值的降低和密度的改变。

对于 $M_{a+y}O_b$ 晶体(如 $Zn_{1+y}O$),由(5-55)式可知,降低 p_{O_2} 可使平衡向右移动,试样质量会改变,填隙离子浓度增大,偏离化学计量的程度增加。同理,把 M_aX_{b-y} (如 TiO_{2-y}) 试样周围的 p_{O_2} 降低时,参照(5-41)式可知,也会导致质量的改变。

因此,用微质量法精确地测定试样在给定的温度条件下质量随气氛的变化,便可反过来直接推知该晶体中主要的缺陷种类和缺陷浓度的信息。为此,可从纯金属试样开始,用一个可在恒温恒压下精确测定样品质量变化的石英弹簧微量热天平^[4]做实验。先使金属 M 的表面完全氧化成 MO (设 M 离子为 +2 价) 单分子层^[4],从试样 M 的质量增加可计算出表面层化合物 MO 中 M 和

O 的摩尔分数, 从而求出 y 值。在给定温度的不同氧分压 p_{O_2} 下做实验, 可得到一系列 y 值。对于 $M_{1-y}O$ 或 MX_{1+y} 型的氧化物, 存在下述关系[参见(5-62)和(5-70)式]:

$$y = C p_{O_2}^{1/n}, \quad (5-90)$$

式中 C 为常数。对上式两边取对数作图, 可得到一套 y 值随 p_{O_2} 变化的等温直线, 由其斜率可求出指数 $1/n$ 值, 从而确定缺陷的浓度。实验也可在等压变温条件下进行, 测得一套 $\lg y = f\left(\frac{1}{T}\right)$ 函数的等压直线, 由这些直线斜率和截矩求出缺陷生成焓和熵变^[4]。不过, 微质量法目前已不太常用了(苏勉曾语)。

5.7.2 化学分析法

用化学分析来直接确定非化学计量化合物的组成是不可能的, 因为普通的定量分析方法误差为 $\pm 1.0 \times 10^{-3}$, 而带有本征缺陷的晶体偏离化学计量的组成一般都在 1.0×10^{-3} 以下^[4]。但可用化学分析的方法来测定非化学计量化合物中的金属原子是过量或是欠量。一般是直接测定其中非正常价态原子的浓度, 便可确定其组成对化学计量的偏离值。例如, 非化学计量化合物 $Fe_{1-y}O$ [即 $Fe_2O_3 + \delta Fe(+2 \text{ 价})$ 或 $FeO_{1+\delta}$ (详见上文 5.5.7 部分)]^[4] 可看成是 Fe_2O_3 在 FeO 中的固溶体[参见(5-35)式]。在一定气氛条件下将其溶解, 可生成含有大量 Fe^{3+} 和少量 Fe^{2+} 的溶液[参见(5-63)式], 用 $Ce(SO_4)_2$ 可滴定其中 Fe^{2+} 的含量。

5.7.3 差热分析法

在超细粉特别是纳米粉的情况下,有时很难判断是杂质进入主晶体生成固溶体,还是两种粉末简单的机械混合^[26]。但一般来说,固溶体的生成会使主晶体的性质(例如相变温度)发生较大的变化。这种变化可能发生在居里温度时的铁电-顺电转变中,也可能与不同变体间的晶型转变有关。由于大多数相变具有可估量的转变热焓,因而很容易用差热分析(DTA)法来研究转变温度的变化^[4]。由于固溶体的生成造成组成的改变,有时可使相变温度在几十度到几百度的巨大范围内变化^[3],这就为确定固溶体是否形成提供了一种十分灵敏的方法。

5.7.4 X射线粉末衍射法

X射线粉末衍射用于研究非化学计量化合物和固溶体主要有以下两种方法:第一种是简单的指纹印法(fingerprint method),此法可进行定性的物相分析,可用以确定样品中存在的晶相而无需十分精确地测量衍射图;第二种方法是精确地测量粉末图,以得到有关晶格尺寸的信息。本小节便是讨论第二种方法。

对于非化学计量化合物来说,如果晶体中缺陷的浓度明显地随温度改变,那么将缺陷所引起的效果与晶体本身所产生的效应加以区别就比较容易。例如 AgBr、AgCl 和 AgI,在较高温度下晶胞参数显著地增大^[4],可以认为是由于生成弗伦克尔缺陷所引起的。精确地测定 ZnO 和 CdO 的晶胞参数,可以发现其中存在有过量的填隙金属离子。填隙型固溶体的晶胞参数总是增大,即使溶质原子半径小于主晶体原子半径也是如此;而置换则常会引起晶胞参数的缩减^[2](参见下文 5.7.5 小节中的图 5-16 和图 5-17)。

在固溶体中,晶胞参数会随着组成连续地变化。Vegard(译成卫格^[6]或费伽^[2])提出,对于立方结构的许多晶体来说,晶胞参数和组成存在着如下的线性关系^[2,9]:

$$a_{ss} = a_1 c_1 + a_2 c_2, \quad (5-91)$$

式中 a_{ss} 、 a_1 和 a_2 分别表示固溶体和形成它的两个组元的晶胞参数, c_1 和 c_2 分别表示两个组元的浓度。由于 a_1 和 a_2 之差大于 15% 就很难生成置换型固溶体, 所以通常 a_1 和 a_2 相差不大。虽然卫格定律在有些情况下不十分精确, 但在大多数的情况下仍能很好地与实验数据相吻合。图 5-13 表示在 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统中组成与晶胞参数及轴比 c/a 的关系。下半图中组成与相区的的关系应与图 5-6 相联系。在图 5-13 中, x 在 40% 附近的准同型相界 MPB 贯穿全图, 可见研究人员是在居里点温度附近做实验并获得固溶体的。对于立方晶胞 [$a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 1.57 \text{ rad } (\pi/2)$], 晶胞参数与组成呈线性关系, 图 5-13 下半部分左方呈近似线性关系, 符合卫格定

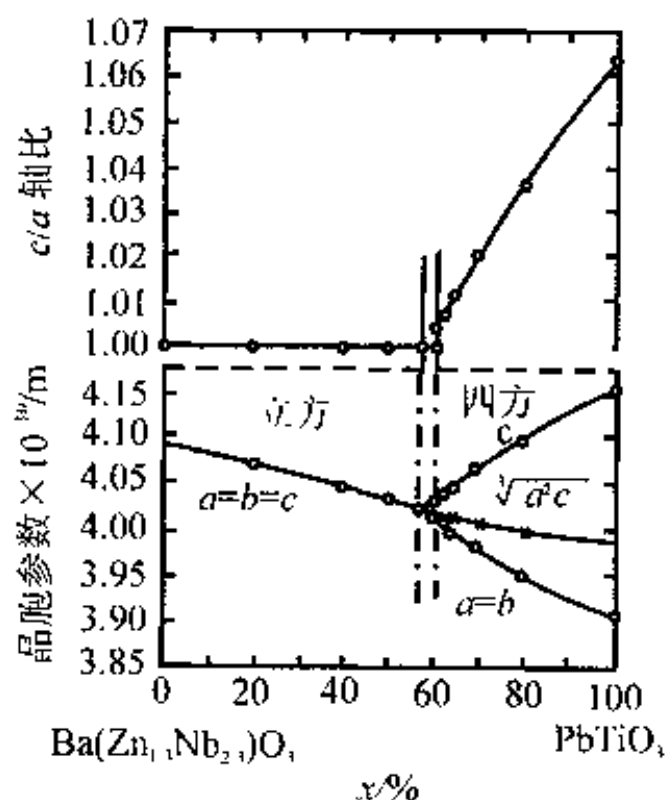


图 5-13 $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系统的晶胞参数及 c/a 轴比随摩尔分数 x (PbTiO_3) 的变化(本书作者对此图作了编辑)^[6]

律。对于四方晶胞($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 1.57 \text{ rad}$), 情况则较为复杂。下半图右上方的线代表四方晶胞的 c 轴, 下方的线则为 a (或 b) 轴, 中间的线代表平均晶胞参数 $d = \sqrt[3]{a^2 c}$, 显然, d^3 为四方晶胞的体积。在 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统中也得到类似的结果。

在另外一些场合下, 例如在 $\text{KCl} - \text{KBr}$ 系统中, 所显示的是组成与阴离子体积加和性的关系, 而不是与晶胞参数加和性的关系, 即^[6]

$$(a_{\text{ss}})^3 = (a_1)^3 c_1 + (a_2)^3 c_2, \quad (5-92)$$

这就是著名的雷特格(Retger)定律。

在盐类的二元系统中, 等价置换固溶体晶胞参数的变化较好地服从卫格定律^[1]。一旦作出了一张 d 间隔或晶胞体积对组成的校准图, 就可通过准确测量固溶体的晶胞参数或粉末 XRD 图上某些线的 d 值而得到固溶体的组成^[3], 这对于无损检测有实用意义。此外, 同一物质不同晶型的晶胞参数并不呈加和性, 因此转折点与相变边界相联系。如图 5-13 上半图, 在相变边界, 轴比 c/a 出现转折。应该注意, 该系统的 3 种晶型皆有 $a = b$ 关系, 所以轴比可用 c/a 代表。在相变边界以前, $c/a = 1$, 显然是立方晶型, 这也可证明实验者是在居里点温度附近获得固溶体的。当组成越过相界线时, 系统中出现四方晶型, c/a 急剧增大。不过, 常用于确定相界线的是定性的“指纹印法”, 比上述方法要简单得多。

实际上, 卫格定律仅是一条经验规律而已。对卫格定律的正偏离已在许多无机非金属固溶体中观察到。图 5-14 是 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体的六方晶胞参数 [$a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 1.57 \text{ rad}$ ($\pi/2$), $\gamma = 2.09 \text{ rad}$ ($2\pi/3$)] 的 a 和 c 随组成变化的曲线, 显示了对线性的卫格定律正偏离。 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 的相图如图 3-7(a) 所示。在相图下方的二液分层区, 存在着富 Cr 和富 Al 的两个相。

这种“同类相聚”的分离作用比起 Cr^{3+} 和 Al^{3+} 完全无序均匀地分布于固溶体的情况, 晶胞参数会有微小的增加, 此即图 5-14 的正偏离现象。其他固溶体系也大多同时显示对卫格定律的正偏离和具有二液分层的圆拱区^[3]。有时, 对卫格定律的正偏离可被用来作为预测未知的二液分层圆拱区出现的根据。在金属体系中, 对卫格定律的正或负偏离均有观察到, 但未观察到它们和固溶体结构特征的相关性^[3]。

至此, 本章已讨论了对卫格定律平缓偏离

的例子, 如图 5-14 的晶胞参数对组成图的曲线。若是在某处出现突变或不连续性, 则提示在该处固溶体在结晶学意义上的晶体结构和对称性产生了根本性的变化或固溶机理发生了改变。与后者有关的情况如异价不等数置换时的空位机构和填隙机构之间的转变。典型的如 Li_4SiO_4 和 Zn_2SiO_4 形成固溶体的例子, 晶胞参数 a 和 b 对组成的曲线斜率在组成为 $(\gamma-)\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 处发生突变, 如图 5-15 所示。对此图的解释是, 在组成为 $\text{Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 的两侧有不同的固溶体生成机制。对于富锌组成, 固溶体生成机制被认为

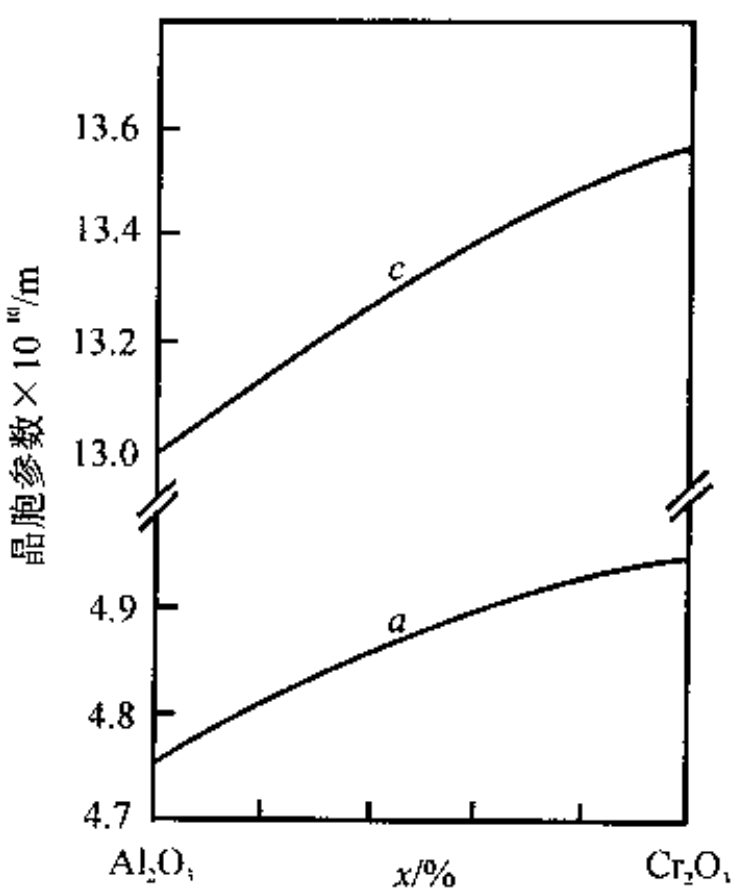


图 5-14 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体的晶胞参数随摩尔分数 x (Cr_2O_3) 的变化^[3]

引自 Graham J. J. Phys. Chem. Solids. 1960, 17(1-2): 18~25

与阳离子置换加上空位的产生有关,这种固溶体的分子式可写成 $(\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{1+x})\text{SiO}_4$ (其中 $0 < x \leq 0.5$)。对于富锂组成,发生阳离子置换作用的同时形成填隙 Li^+ , 具有分子式 $(\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x})\text{SiO}_4$ (其中 $0 < x \leq 0.5$)^[3]。

5.7.5 密度法

精确地测量密度可以获得许多关于缺陷的信息。当测量的密度精确值达到十万分之一时,可以用来证明 B 置换了 SiC 中的 Si^[4]。在 GaAs 中,密度的微小变化可能表明过量的 Ga 造成了 As 空位,或者说明过量的 As 以填隙缺陷的形式存在^[4]。

一般来说,填隙型固溶体的生成条件要比置换型苛刻得多,它在实际例子中究竟是否能生成还有待实验的判断。固溶体类型的实验判别有几种不同的方法,一般是对一系列不同组成的晶胞参数、晶胞体积和密度做联合测定。

对于金属氧化物系统,最可靠而简便的方法是先写出生成不同类型固溶体的缺陷反应方程,再根据缺陷方程计算出溶质

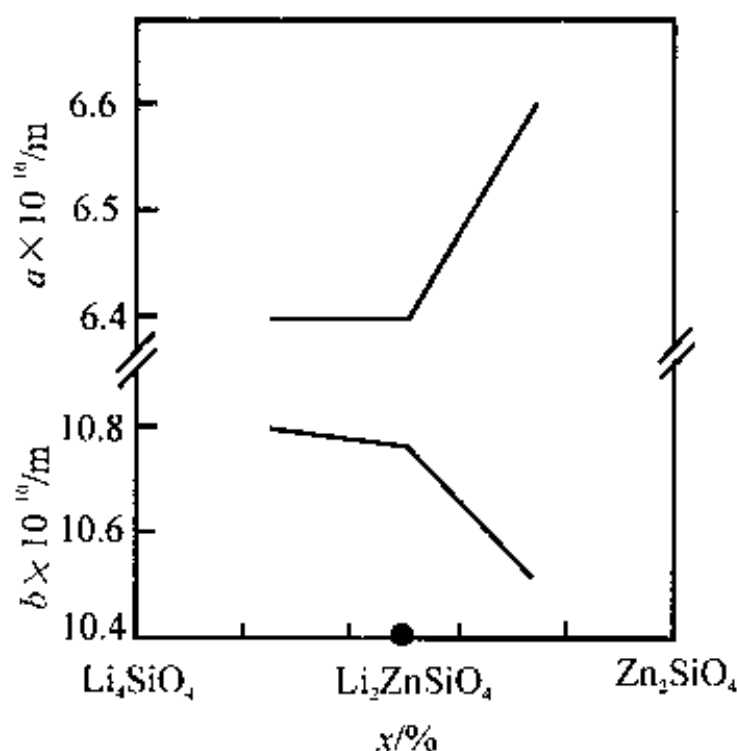


图 5-15 973 K 时基于 $\gamma\text{-Li}_2\text{ZnSiO}_4$ 的固溶体的晶胞参数 a 和 b 与摩尔分数 x (Zn_2SiO_4) 的关系图^[3]

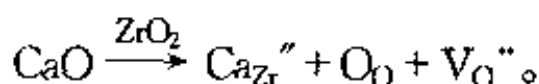
参见 West A R, Glasser F P. J. Materials Sci., 1970, 5: 676~688

浓度与固溶体密度的关系,并画出曲线,然后把这些数据与实验值相比较,看哪一种类型与实验相符合。下面举4个例子来说明,前两个例子的结果是生成置换型固溶体,后两个例子是形成填隙型固溶体。

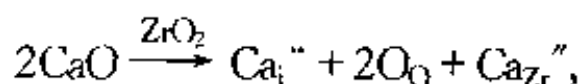
第1个例子是把CaO加入到ZrO₂中,生成的固溶体有下述两种可能的机理。

一、生成置换型固溶体——阴离子空位模型

如(5-9)式所示:



二、生成填隙型固溶体——阳离子填隙模型



此即(5-18)式。一般来说,机理一由于产生空位,会导致密度减小;机理二因为造成填隙离子,额外的离子加进了晶胞,即使是由于体积的微小增加引起密度的下降,其下降的幅度也会比机理一的情况小得多。根据(5-9)式可以写出置换型固溶体的分子式为Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x},式中x是Ca²⁺进入Zr⁴⁺位置的摩尔分数;根据(5-18)式可以写出填隙型固溶体的分子式为Zr_{1-x}Ca_{2x}O₂^[5]。按照这两种缺陷模型可以计算固溶体的理论密度与溶质CaO含量x的关系。理论密度d_t的计算,是先根据XRD分析得到晶胞参数,计算出晶胞体积V,再根据晶体结构和固溶体的缺陷模型,计算出含有一定杂质(溶质)的固溶体的晶胞质量m,然后按下式计算:

$$d_i = \frac{m}{V} \quad (5-93)$$

具体计算步骤如下:设晶胞中共有 n 种原子,于是

$$m = \sum_{i=1}^n m_i \quad (5-94)$$

晶胞中 i 原子的相对原子质量可表示为:

$$m_i = \frac{(\text{晶胞中 } i \text{ 原子的位置数})(i \text{ 原子实际占据分数})(i \text{ 原子相对质量})}{\text{阿伏加德罗常数}} \quad (5-95)$$

以添加摩尔分数 $x(\text{CaO}) = 0.15$ 的 ZrO_2 固溶体为例,根据生成置换型固溶体的(5-9)式,它的分子式可写为 $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ 。因为是萤石型结构,每个晶胞中有 4 个阳离子位置和 8 个阴离子位置,所以,

$$\begin{aligned} m &= \frac{4 \times 0.85 \times 91.22 + 4 \times 0.15 \times 40.08 + 8 \times (1.85/2) \times 16}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g} \\ &= 7.5 \times 10^{-25} \text{ kg} \quad (5-96) \end{aligned}$$

从分子式上看,每个 ZrO_2 分子应有两个 O^{2-} ,但由于是非化学计量化合物,实际上仅有 1.85 个 O^{2-} ,所以 O^{2-} 的实际占据分数为 $1.85/2$ 。 ZrO_2 属立方晶系,XRD 分析得到晶胞参数为 $5.13 \times 10^{-10} \text{ m}$,所以晶胞体积为 $1.35 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ 。求得 $d_i = 5.6 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。若按生成填隙型固溶体的(5-18)式及对应的固溶式

$\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 计算, 结果为 $d_t = 6.02 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。将样品预先抽真空, 采用已知某温度下密度的液体如 CCl_4 , 用密度瓶法可精确测定固溶体的密度^[5]。实验测得的固溶体密度^[6]为 $5.477 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 可见实际生成的是置换型固溶体。

严格的研究应作出 ZrO_2 固溶体密度与添加的 CaO 含量的关系图。图 5-16 表示立方晶型 $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ 固溶体分别在 1 873 K [图 5-16(a)] 和 2 073 K [图 5-16(b)] 下的等温线(isotherms)。图中上面一条线是按照阳离子填隙模型(cation interstitial model)的式(5-18)计算的, 下面一条线是根据置换型的阴离子空位模型(anion vacancy model)的式(5-9), 从 X 射线衍射数据

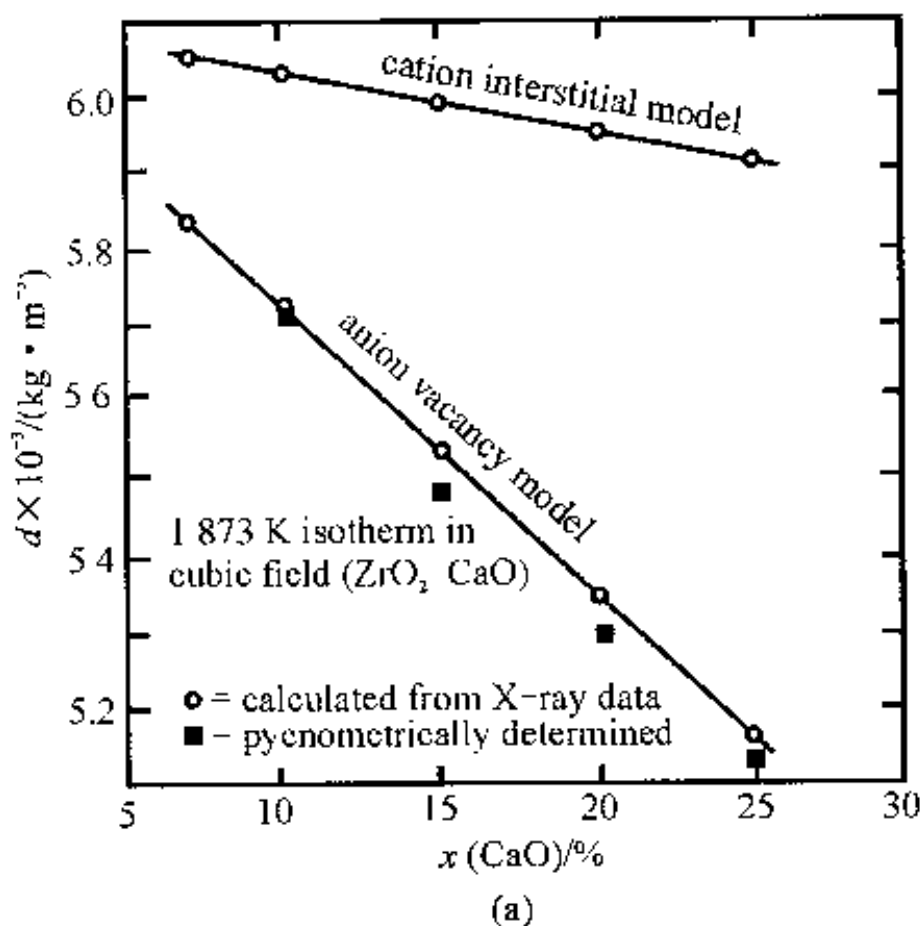


图 5-16(a) 立方晶型 $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ 固溶体的密度 d 与摩尔分数 x (CaO) 的关系

(a) 1 873 K 的淬冷试样^[5]; 白点表示从 XRD 数据计算的数值, 黑点表示用密度瓶法(pycnometrically)测定的数据, SI 单位由本书作者引入

参见 Diness A, Roy R. Solid State Communication, 1965, 3(123)

换算出来的。可以看出,在1 873 K下,固溶体符合置换型模型,生成阴离子空位,而且符合得相当好。在2 073 K [图 5- 16 (b)]下淬冷的试样,随着CaO含量的变化,逐渐由填隙型转变为置换型。这说明在同样的温度下,生成的固溶体类型可能随溶质含量而变化,而且固溶体在不同的温度下,可能有不同的缺陷类型。

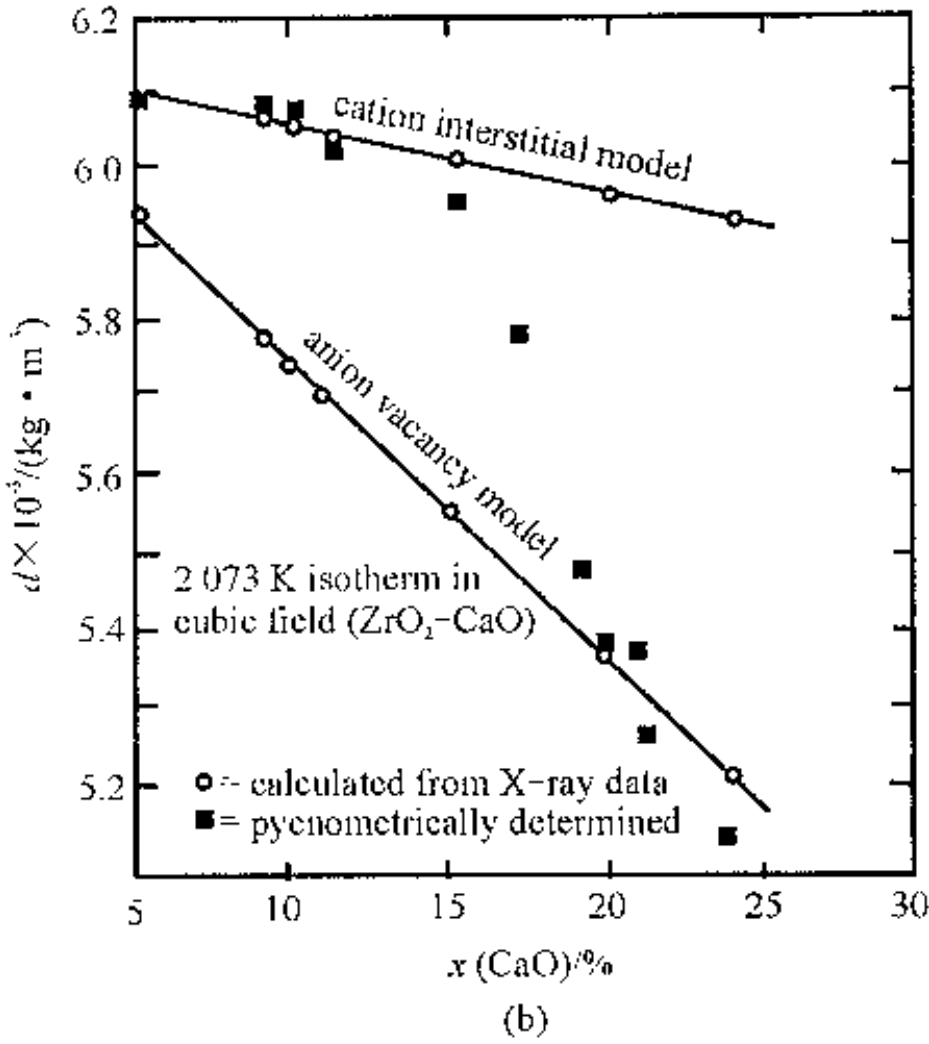


图 5- 16(b) 立方晶型 CaO - ZrO₂ 固溶体的密度 d 与摩尔分数 x (CaO) 的关系(续)
 (b) 2 073 K 的淬冷试样^[5]; 白点表示从 XRD 数据计算的数值, 黑点表示用密度瓶法 (pycnometrically) 测定的数据, SI 单位由本书作者引入

参见 Diness A, Roy R. Solid State Communication, 1965, 3(123)

如果回到该例子的最初出发点便可发现,在理论上还可以提出一些比上述的机理一和机理二更为复杂的情况。例如, Zr^{4+} 的格位浓度不变, Ca^{2+} 和 O^{2-} 同时填隙。但实验结果已证明,在低温下仅是机理一在起作用,而高温时机理二是正确的。West 曾批

评过研究方法上不必要的繁琐求证的方式。他指出,“通常是简单机理起作用而无需企求那些离题更远的可能性^[3]。”

第2个例子是 CaCl_2 添加到 KCl 生成的固溶体。可能的固溶反应式已经在 5.1.3 小节固溶反应的书写原则里讨论过。应该注意,当生成具有阳离子空位的置换型固溶体时,固溶体密度是随溶质含量增加而减小的(见图 5-17 最下方的一条线)。在本例中,若由于阳离子的加入而生成填隙型固溶体时,固溶体的密度会随着溶质含量的增加而增加。实验的结果如图 5-17 所示,与形成阳离子空位的置换型模型基本一致。

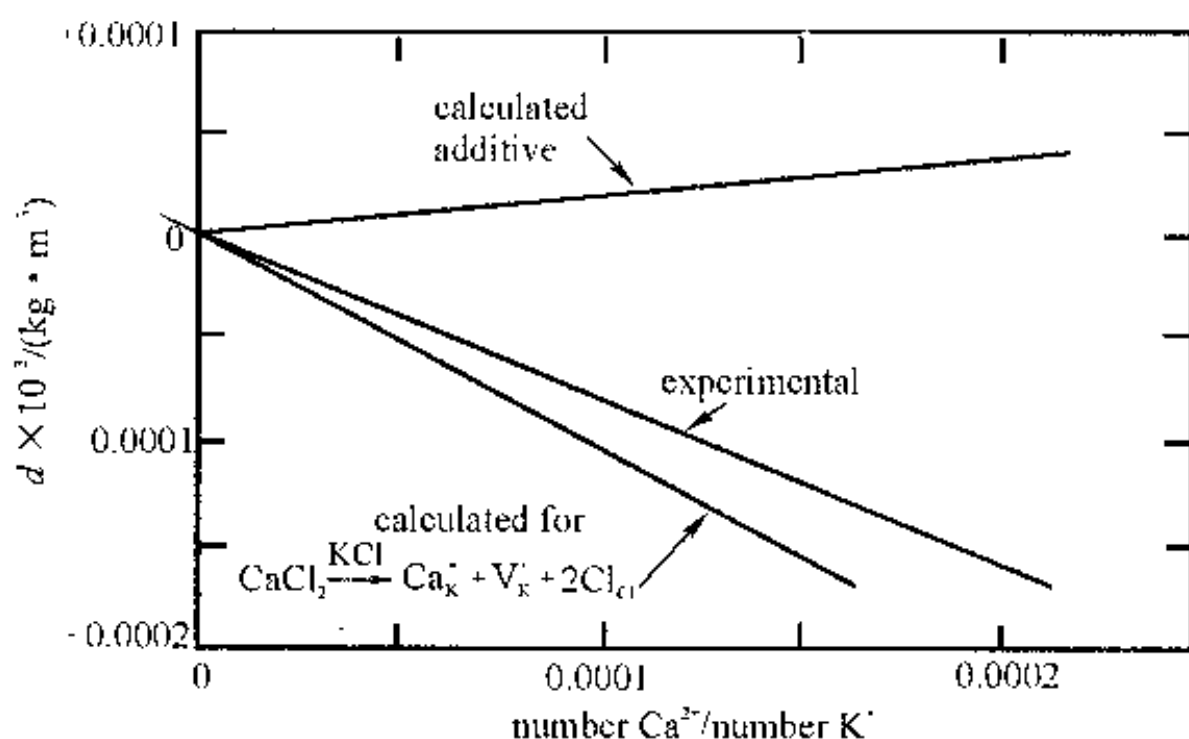
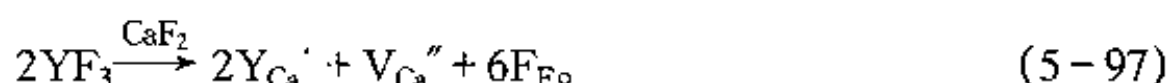


图 5-17 KCl 中添加 CaCl_2 时,生成钾空位^[5];横标为 Ca^{2+} 与 K^+ 离子数之比,纵标为固溶体的密度,SI 单位由本书作者引入

参见 Pick H, Weber H. Z. Physik, 1950, 128: 409

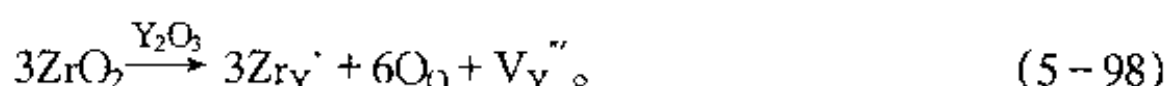
第3个例子是把 YF_3 加入到 CaF_2 , Y^{3+} 置换 Ca^{2+} 而形成的固溶体。为保持电中性、质量平衡和满足位置关系,有两种可能性;

生成填隙阴离子 F_i' 和形成阳离子空位。固溶反应式如(5-13)及下式所示:



测量的密度(measured density)数据支持了氟离子填隙模型(interstitial model), 计算的空位模型(calculated vacancy model)与实验值相差较大, 如图 5-18(a)所示。

第 4 个例子是把 ZrO_2 加到 Y_2O_3 , 形成 Zr^{4+} 置换 Y^{3+} 的固溶体。为保持位置关系、质量平衡和电中性, 有两种可能: 造成填隙氧离子和生成钇离子空位, 反应式如(5-17)及下式所示:



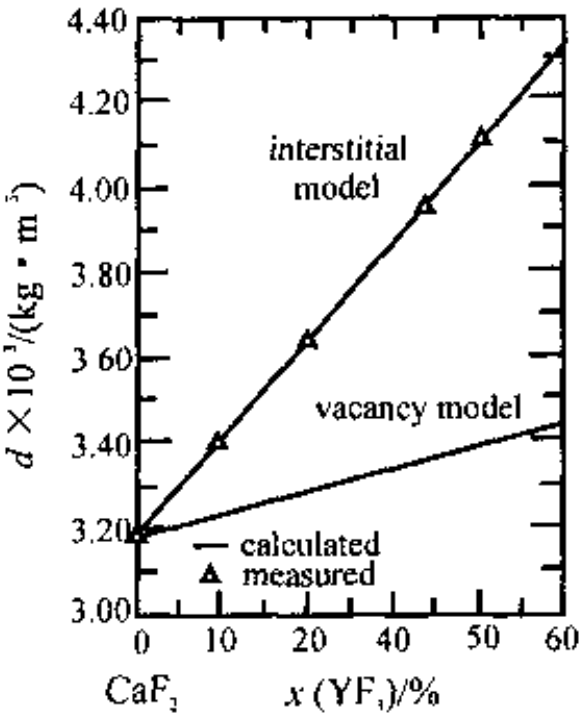
这两种机理对密度的影响是不同的。(5-17)式的机理会造成密度增加, (5-98)式[阳离子空位(anion vacancy)模型]会导致密度降低。图5-18(b)的实验数据支持了氧填隙(oxygen interstitials)模型。

5.7.6 由相均匀性判断塞龙(Sialon)陶瓷的结构

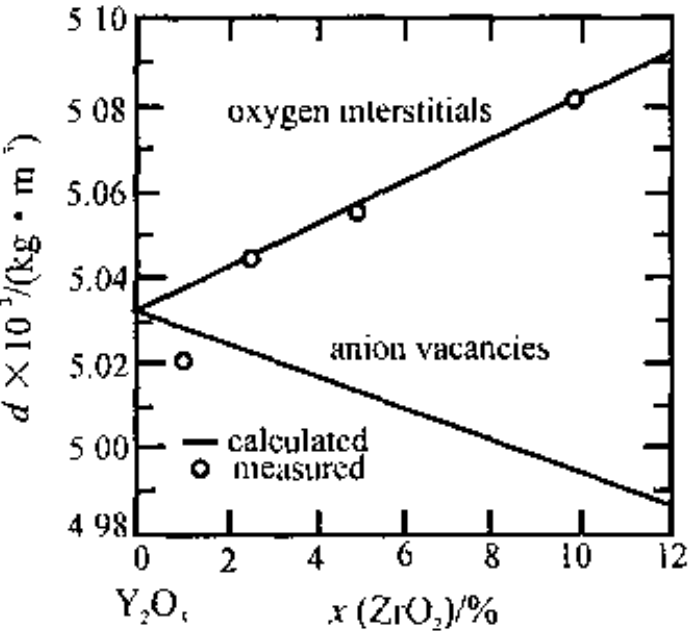
氮化硅具有各种优越的性能: 优于氧化铝的高温强度, 优良的导热性、耐火性和电绝缘性。它是一种很有发展前途的高温结构材料。但氮化硅属于共价晶体, 即使在很高的温度下, 扩散系数也很小, 难以进行固态烧结。从 20 世纪 50 年代开始, 材料学家就对 Si-Al-O-N 四元系统相图进行研究。20 世纪 70 年代初, 主要是 Jack 等在英国 New Castle Upon Tyne 大学所作的研究, 使这一

工作取得了突破^[3]。研究发现,在 β - Si_3N_4 与 Al_2O_3 之间,温度为1 973 K左右,存在着一个广阔的固溶区域^[6]。氮化硅在1 973~2 273 K之间与氧化铝反应热压烧结的产物,其中 Al_2O_3 含量高达70 % (质量分数)时,仍保持着 β - Si_3N_4 结构。XRD分析结果表明,含有 Al_2O_3 的 β - Si_3N_4 ,随着氧化铝含量的增加,只是布拉格角度(Bragg angles)稍微减小而已。这种含有 Al_2O_3 的 β - Si_3N_4 的均匀单相固态溶体被称为塞龙(英文名Sialon是取它结构中4种元素的化学符号拼写而成),其结构命名为 β' - Si_3N_4 。从满足固溶体的电中性条件等方面来考虑,组成可以有以下两种模型,具体分析如下^[6];

模型一,把 Al_2O_3 和 β - Si_3N_4 分子式分别写成 $\text{Al}_{5.33}^{16}\text{O}_8^{16}$ 和 β - $\text{Si}_6^{24}\text{N}_8^{24}$,上标16和24分别表示化学价总和为-16和-24。



(a)



(b)

图 5-18 (a) YF_3 加入到 CaF_2 和 (b) ZrO_2 添加到 Y_2O_3 导致填隙阴离子的形成^[5];横标为摩尔分数 x (YF_3 或 ZrO_2),纵标为密度

Al_2O_3 加到 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 生成 $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ 固溶体。设固溶体晶胞中引入 O^{2-} 的摩尔分数为 x ,则引入 Al^{3+} 的摩尔分数为 $(5.33/8)x=0.67x$ 。 x 摩尔分数的 O^{2-} 置换 x 摩尔分数的 N^{3-} ,所以 N^{3-} 在固溶体中的摩尔分数为 $(8-x)$ 。 x 摩尔分数的 N^{3-} 相对于 $0.75x$ 摩尔分数的 Si^{4+} ,因此 Si^{4+} 在固溶体中的摩尔分数为 $(6-0.75x)$ 。所以,塞龙陶瓷 $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ 固溶体的分子式可以写成 $\beta'\text{-Si}_{6-0.75x}^{24-3x}\text{Al}_{0.67x}^{2x}\text{O}_x^{2x}\text{N}_{8-x}^{24-3x}$ 。显然,模型一的固溶体是单相的。

模型二,设生成固溶体时是以 Al-O 整个基团置换 Si-N 。若置换的摩尔分数为 z ,按照与上面相同的原则,可把 $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ 写成 $\text{Si}_{6-z}^{24-4z}\text{Al}_z^{3z}\text{O}_z^{2z}\text{N}_{8-z}^{24-3z}$ 。按照模型二的假设,这种固溶体内存在着微小的不均匀的结构部分。

实验结果表明, $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ 是个均匀单相的晶体,这个结果与模型一相符。这样的结构是当今工业化的塞龙结构陶瓷的基础。它的烧结性能好,可以达到很高的机械强度和相当高的密度。

能生成这样固溶体的原因,与氮化硅的结构有关。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的结构和硅酸盐矿物很相似。后者是以硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 为基本的结构单元,以顶角、棱或面不同的连接方式作为骨架构成的^[5]。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 也有和硅氧四面体结构完全相同的硅氮四面体结构单元,其中 Si^{4+} 离子处于四面体的中心。以这样的四面体为基础,构成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶体结构(图5-19)。 Al_2O_3 也能构成四

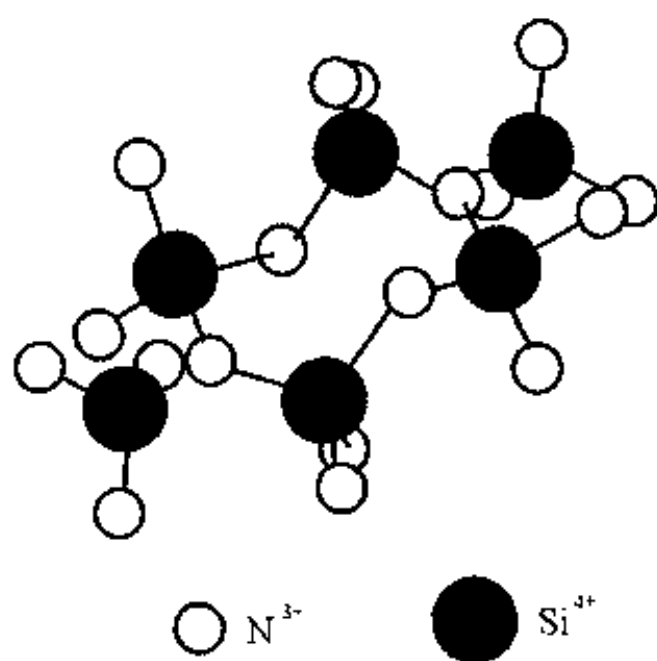


图5-19 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶体结构^[6]

面体结构 $[\text{AlO}_4]$ 。在硅酸盐中, $[\text{AlO}_4]$ 能置换 $[\text{SiO}_4]$,构成各种铝硅酸盐。只要保持电中性, $[\text{AlO}_4]$ 也能在氮化硅中发生类似的置换。在 Si_3N_4 中,如果部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换,有些 N^{3-} 被 O^{2-} 取代,即部分 Al—O 键以统计均匀方式置换 Si—N 键,电荷的补偿通过引进别的原子来达到,这样就可能出现以氮化硅结构为基体的各种材料。就像铝硅酸盐结构中的基本单元仍为 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体一样,塞龙结构中生成了 $[(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4]$ 四面体,它可以是孤立的单元,也可以组合成环状、链状、层状或架状的三维网络结构。显然,塞龙的结构基本上与硅酸盐或铝硅酸盐相同。在这个基础上,形成了各种塞龙,例如 Mg 塞龙(Mg—Si—Al—O—N 系统)和钇塞龙(Y—Si—Al—O—N 系统)等各种新材料。

习 题

1 试从组成、相数、独立组元数和性质的改变等方面出发,比较固溶体、化学计量化合物和低共熔物三者间的异同点,请列表说明。

2 MgO 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cr_2O_3 的阳离子半径分别为 $4.7 \times 10^{-11} \text{ m}$ 、 $3.6 \times 10^{-11} \text{ m}$ 和 $4.0 \times 10^{-11} \text{ m}$ 。请按可能的固溶反应式回答:(1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Cr_2O_3 能形成连续固溶体吗?为什么?(2) $\text{MgO—Cr}_2\text{O}_3$ 系统的固溶度如何?为什么?(3) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MgO—Cr}_2\text{O}_3$ 这两个系统所形成的固溶体在电性能(例如电导和电场均匀性)方面有何差别?为什么?

3 若把 Al_2O_3 加入到 MgO 主晶体中,试回答:(1) 形成何种类型的固溶体?固溶度大小如何?试解释之。(2) 请写出缺陷反应方程式,试说明固溶体的密度和电性能随着 Al_2O_3 加入的变化趋势。

4 简述固溶体常见的两种分类方法和不同类型。试分析填隙型固溶体有否可能同时又是连续固溶体?

5 在 Al_2O_3 中掺杂摩尔百分数分别为 0.5% 的 NiO 和 0.02% 的 Cr_2O_3 , 制成金黄色的人造黄玉,经分析是形成了置换型固溶体^[27]。试写出固溶反

应式和人造黄玉的固溶分子式。

6 举例说明由于生成异价置换固溶体,造成组成和结构缺陷,因而对品格活性产生影响的两种不同情况。

7 生成固溶体是否一定会同时产生“组成和结构缺陷”?此种缺陷与等价置换或异价置换有何关系?请按氧化物固溶体的不同生成机制逐一说明。

8 试阐明晶体本征缺陷、固溶体和非化学计量缺陷这三者之间的相同和不同点。不同点可从缺陷形成原因、缺陷分类、缺陷(固溶)反应式形式、影响缺陷浓度的因素(T 、 p 等)、缺陷形成条件等几个方面,列简表比较。固溶体请按连续固溶体和有限固溶体分别讨论。非化学计量化合物请以二氧化钛、氧化锌、二氧化铈和氧化铁为例分别说明。

9 试以固溶反应式表示非化学计量化合物的形成。请以氧化铁、二氧化铈、氧化锌和二氧化钛为例讨论。

10 如果只考虑气氛的影响,试分析在什么样的氧分压条件下,可以获得某种特定的化学计量化合物(请分别讨论4种类型)?

11 某些固体(如氧化镍、氧化钴等)能从气相中吸附与阴离子组成相同的气态分子 X_2 (如 O_2 、 Cl_2 等),随即这些气态分子又转变为化学吸附态原子^[4]。这样,在表面处便生成 X^- 和相应的阳离子空位,表面处的晶体分子式变为 $M_{1-y}X$ 。(1)试讨论这种晶体中的各种阳离子空位 V_M 、 V_M' 和 V_M'' 以及准自由电子空穴 h' 的生成机制;(2)试写出有关的缺陷反应方程式和相应的平衡常数方程;(3)试推导出晶体中各种空位的浓度随气相分压 p_{X_2} 变化的关系式;(4)请讨论当 p_{X_2} 逐渐增大时,空位和各类缺陷浓度的变化趋势。

12 试解释:(1)为什么非化学计量化合物一般都带有颜色?(2)为什么非化学计量化合物通常与过渡金属元素有关?

13 如果在 MgO 晶体中,有摩尔分数百万分之一的 Al_2O_3 ,在 1873 K 时, MgO 晶体中是以热缺陷为主呢还是杂质缺陷占优势?已知 MgO 的肖特基缺陷生成能是 $9.60 \times 10^{-19}\text{ J}$ ^[27]。

14 为获取非化学计量化合物 TiO_{2-y} 中的氧空位浓度 $[V_O^{\bullet}]$ 值,请从纯金属试样 Ti 出发,设计一个微质量法实验,并简述此实验的原理和方法。

15 把 YF_3 加入 CaF_2 主晶体中造成固溶体。(1)请写出可能的固溶反应式和对应的固溶分子式;(2)如 YF_3 的加入量为 20% (摩尔分数),实验测

出固溶体的晶胞参数 $a = 5.50 \times 10^{-10} \text{ m}$, 密度 $d = 3.64 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [27], 试根据计算说明固溶体的类型(相对原子质量: Y, 88.90; Ca, 40.08; F, 19.00)。

16 铁碳合金具有面心立方结构, 其晶胞参数为 $3.61 \times 10^{-10} \text{ m}$ [28]。设碳的质量分数为 1.7%, 试计算当碳以填隙式或置换式溶入时, 合金的密度各等于多少?

17 金属铝具有面心立方结构, 其晶胞参数为 $4.05 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。(1) 试从晶胞参数、晶胞分子数和相对原子质量出发, 计算其理论密度。(2) 实验测定密度值 [4] 为 $2.69 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 试分析其与理论值不同的原因。(3) 试求单位体积 ($1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) 晶体中的空位数。

18 对磁性硫化铁矿进行化学分析, 结果表明 Fe/S 之比值小于 1 [4], 因此可把它的分子式写成 Fe_{1-y}S 或 FeS_{1+y} 。试设计一个实验, 以确定磁性硫化铁的固溶分子式是哪一个。

19 氧化铁 Fe_{1-y}O 中, $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 0.1$ [4]。试计算氧化铁晶体中空位缺陷的百分数和 y 值。

20 某些陶瓷能透明的原因是什么? 请举例说明采用何种措施可使某种特定的陶瓷达到透明, 并写出相关的固溶反应式。

21 设有一个由极少量氧化镁溶入二氧化锆形成的固溶体, 又有一个纳米级的二氧化锆粉与极少量的纳米级氧化镁粉的混合物。试用实验方法来区别这两者, 并分析比较几种可能采用的实验方法的优缺点。

22 请预测在纯 NaCl 材料中掺入微量的 CaCl_2 后, 将产生何种缺陷(试写出固溶反应式)? 材料的介电损耗将如何变化? 提示: 介电损耗是电流进入介质材料后走漏电流大小的量度。离子空位引起的离子导电, 带电缺陷缔合过程引起的内部载流子运动, 均对走漏电流有贡献 [24]。

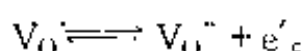
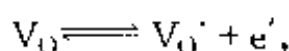
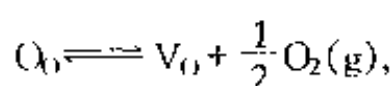
23 假定空位周围没有品格弛豫, 如何预测氧分压和绝对温度与下列物质密度之间的关系 [5]: (1) Fe_{1-y}O ; (2) UO_{2+y} 。

24 在一定的条件下, 氧化亚铜是典型的 p 型半导体材料, 其电导率 σ 正比于 (氧分压) $p_{\text{O}_2}^{1/8}$ [24]。试用缺陷化学原理阐明这一实验结果。提示: 非化学计量的氧化亚铜可看成是 CuO 在 Cu_2O 中的固溶体。

25 有人认为, 在 Co_{1-y}O 中的主要点缺陷为 $\text{V}_{\text{Co}}^{\bullet}$ 和 h^{\bullet} 。某实验表明,

Co_{1-y}O 在 $1\,273 \sim 1\,473\text{ K}$ 之间且处于 $10 \sim 10^5\text{ Pa}$ 氧分压时, 其电导率与氧分压关系为 $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{1/4}$ [24]。此人看法与实验结果一致吗? 请解释。

26 在高温和氧分压较低的情况下, ZrO_2 和 Nb_2O_5 这类氧化物也可以发生热分解反应, 分解出少量的氧, 分子式因而分别变成 ZrO_{2-x} 和 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 。从微观上看, 这是由于氧原子离开表面的晶格结点位置, 在原结点处留下空位 $\text{V}_\text{O}^\bullet$, 1 个带正电的氧空位捕获 2 个电子, 形成 F' 色心。表面处的氧空位和内部的 O_i 可以互相扩散。晶体中存在有下列缺陷平衡 [4]:



试讨论晶体中电子浓度和氧分压的关系

27 实验表明, MnO 材料在某种条件下呈 n 型半导体, 其电导率和氧分压的关系为 $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$; MnO 在另一种条件下呈 p 型半导体, 其电导率和氧分压的关系为 $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{1/6}$ (图 5-20)。试应用缺陷化学知识解释之。

28 参照本书第四章(4-7)式, 试分析为获得如该式右边所指出的额外的缺陷, 还有什么途径? 若欲获得较高的缺陷浓度, 至少可控制哪几个因素? 如何控制?

29 参照本书第四章(4-7)式, 试用固溶反应式来表达二氧化钛的光催化反应。

30 Walter [24, 29] 等的研究表明, 当 SrTiO_3 处在温度 $1\,173 \sim 1\,573\text{ K}$ 之间, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 压力为 $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-1}\text{ Pa}$ 的气氛中时, 其电导率 σ 与氧分压的关系为 $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 。Yamada [24, 30] 等人的实验表明, 当 SrTiO_3 在温度 $1\,473 \sim 1\,673\text{ K}$ 下, 处于氧分压 p_{O_2} 为 $10^{-6} \sim 10^{-2}\text{ Pa}$ 时急冷, 由材料的 Hall 效应测试, 知其电子密度 $n \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 。请根据实验数据确定 SrTiO_3 中的主要缺陷。

31 实验表明^[24], 掺微量 Al_2O_3 的 SrTiO_3 材料在氧分压 p_{O_2} 约 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 其电导率 $\sigma \propto p_{\text{O}_2}^{1/4}$ 。当氧分压逐渐下降时, 电导率随之下降并达到一极小值 (图 5-21 的 b 点); 此后电导率又上升并正比于 $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$; 当氧分压很低时, 电导率正比于 $p_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 。请用缺陷化学知识讨论这些实验现象。

提示: 在氧分压很低时, SrTiO_3 中的缺陷是由本征缺陷决定的; 当氧分压升高到一定值时, 杂质缺陷控制了材料的缺陷特征; 在氧分压升高到较高的值时, 材料由 n 型半导体变为 p 型半导体。

32 综合运用本书第二、三、五章的知识, 试从晶体结构、相平衡和对材料性质的影响等方面, 分析掺入 CaO 抑制 ZrO_2 晶型转变的原因。

33 试举出至少两个例子, 说明某些陶瓷材料发生“老化”的原因和结果。

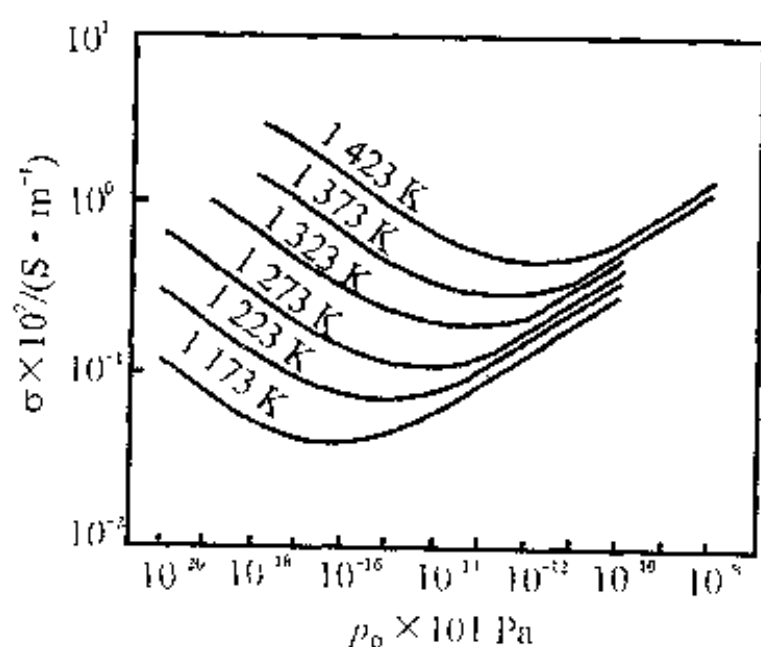


图 5-20 单晶 MnO 的电导率 σ 与氧分压的关系^[24]

注: 电导单位 S 读成西(门子)(Siemens)。

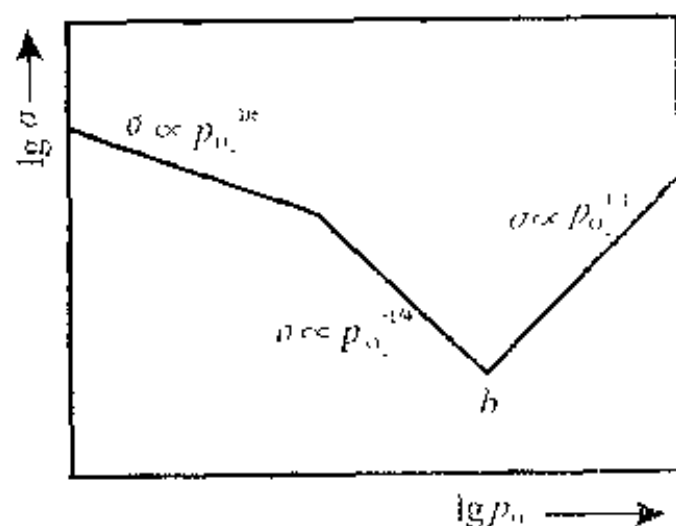


图 5-21 掺微量 Al_2O_3 的 SrTiO_3 固溶体的电导率 σ 与氧分压的关系^[24]

参 考 文 献

- 1 张孝文, 薛万荣, 杨兆雄. 固体材料结构基础. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 1~3, 177~187, 200~206
- 2 冯端. 金属物理学: 第1卷, 结构与缺陷. 北京: 科学出版社, 1998. 107~122, 215~225
- 3 West A R. *Solid State Chemistry and its Applications*. New York: John Wiley and Sons, 1984. 固体化学及其应用. 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文译. 上海: 复旦大学出版社, 1989. 243~282, 339
- 4 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1986. 99~171
- 5 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1976. 陶瓷导论. 清华大学材料系译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 124~163
- 6 叶瑞伦, 方永汉, 陆佩文. 无机材料物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986. 24~36, 42~61
- 7 浙江大学, 武汉理工大学, 华东理工大学, 等. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 55~59, 66~73, 229
- 8 陆佩文. 无机材料科学基础(硅酸盐物理化学). 武汉: 武汉理工大学出版社, 1996. 57~73
- 9 陈治明, 王建农. 半导体器件的材料物理学基础. 北京: 科学出版社, 1999. 214~228
- 10 Piffard Y, Lachgar A, Tournoux M. *Structure cristalline du phosphatoantimonate $K_3Sb_3P_2O_{14}$* . J. Solid State Chemistry, 1985, **58**: 253~256
- 11 安永林, 冯守华, 徐翊华, 等. $K_3Sb_3P_2O_{14} \cdot 5H_2O$ 的水热合成与表征. 高等学校化学学报, 1995, **16**(2): 168~171
- 12 钟维烈. 铁电物理学. 北京: 科学出版社, 1998. 1~7, 22~27, 95~106, 415~459
- 13 Moulson A J, Herbert J M. *Electroceramics*. London: Chapman and Hall, 1990. 电子陶瓷. 李世普, 陈晓明, 樊东辉, 等译, 欧阳世翥校. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1993. 71, 277, 289

- 14 Uchino K. 铁电陶瓷. 越梅瑜译, 祝炳和校. 见: 斯温 M V. 陶瓷的结构与性能 见: 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书, 第 11 卷. 中文版主编师昌绪, 柯俊, 卡恩 R W. 北京: 科学出版社, 1998. 550~557, 561~563
- 15 三井利夫, 达崎达, 中村英二. 铁电物理学导论. 北京: 科学出版社, 1983
- 16 Hyde B G, Thompson J G, Withers R L. 主要陶瓷材料的晶体结构. 田顺宝译, 郭景坤校. 见: 斯温 M V. 陶瓷的结构与性能. 见: 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书, 第 11 卷. 中文版主编师昌绪, 柯俊, 卡恩 R W. 北京: 科学出版社, 1998. 34
- 17 丁马太. 材料化学导论. 厦门: 厦门大学出版社, 1995. 140~143
- 18 Rao C N R, Gopalakrishnan J. *New Directions in Solid State Chemistry—Structure, Synthesis, Properties, Reactivity and Materials Design*. Cambridge: Cambridge Press, 1986. 固态化学的新方向. 刘新生译. 长春: 吉林大学出版社, 1990. 260~269
- 19 王培铭. 无机非金属材料学. 上海: 同济大学出版社, 1999. 18~20
- 20 清华大学. 英汉技术词典. 北京: 国防工业出版社, 1996. 1 087
- 21 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. *Light-induced amphiphilic surface*. *Nature*, 1997, **388**(6 641): 431~433
- 22 Wang R, Hashimoto K, Fujishima A, et al. *Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂(110) surface*. *Surf. Sci.*, 1994, **302**: 329~340
- 23 曾人杰, 林仲华, 方智敏. 光诱导纳米二氧化钛超亲水薄膜 SPM 图像分析和氧空位浓度理论探讨. *电化学*, 2001, **7**(4): 413~420
- 24 崔国文. 缺陷、扩散与烧结. 北京: 清华大学出版社, 1990. 4~6, 33~41
- 25 Callm R W. *Physical Metallurgy*. North-Holland, 1970. 物理金属学: 上册. 北京科技大学金属物理教研组译. 北京: 科学出版社, 1985. 184~263
- 26 曾人杰, 陈立富. 掺杂氧化锆超细粉在聚丙烯中的分散. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1998, **37**(1): 88 - 93
- 27 陆佩文, 黄勇. 硅酸盐物理化学习题指南. 武汉: 武汉理工大学出版

社, 1992 15 - 21

- 28 黄波, 赵永昌. 固体物理学问题和习题. 北京: 国防工业出版社, 1988.
209, 226
- 29 Walter L. C. L. Phys. Chem. Solids, 1967, **28**: 239
- 30 Yamada H. J. Solid State Chem., 1973, **6**: 169

第六章 位错和面缺陷

在第四章缺陷化学和与其相关的第五章固溶体和非化学计量化合物里,实际上讨论的是点缺陷。按缺陷几何形状划分,除了点缺陷外,还有线缺陷(即位错, dislocation)和面缺陷。与热缺陷不同,位错不是化学计量缺陷^[1],与其相关的绝大部分问题不能用热力学的方法来处理。

位错分为刃(edge)位错^[2](或称为刃型位错^[1]和棱位错^[3,4])和螺(screw)位错^[2](或称为螺型位错^[1])这两种极端的类型。但下文将提到,实际上还存在着中间状态,即混合型位错。本章还要讨论表示位错特征的柏格斯矢量(Burgers vector)、位错的应变能、位错的运动和增殖、位错之间以及其与空位的相互作用等问题。

从历史的角度看,位错是金属物理学家首先发现 and 研究的。位错理论很好地解释了金属材料实际强度大大低于理论强度的原因。位错理论的研究和应用,至今仍然集中在金属的领域^[2,5~10]。然而,在本书的后续章节将讨论到,位错对无机非金属晶体的生长及其性质、材料的烧结和固相反应等,有着巨大影响^[1,3]。晶体在溶液或蒸气中生长的机理也往往同位错有关。在第九章关于成核与生长的论述中,将讨论晶体的螺位错生长机构,并展示在普通光学显微镜下观察到的极完美的螺位错照片^[1]。固相反应(详见第十一章)往往发生在特定的表面活性位置,在这些地方,位错从晶体中显露出来^[3]。在第十二章关于陶瓷的烧结中将会讨论到,位错是扩散的快速通道,它对材料的烧结性能影响极大。但总的来说,本章的内容尽可能地简洁,以给读者一个关于位错的基本概念为限,便于读者进一步学习本书的后续章节,同时也为相关的课程和学科,留下了足够的空间。在大部分情况下,本章仅作定性的描述,不进行严格的物理、数学模型处理和公式推

导,而这后一种方法是凝聚态物理学或金属物理学常用的^[2,7,9-11]。

面缺陷包括堆垛层错、结晶切变面、孪晶界面、电磁畴界面、亚晶界、小角度晶界和大角度晶界等。本章仅讨论后两种,并安排在最后两节。

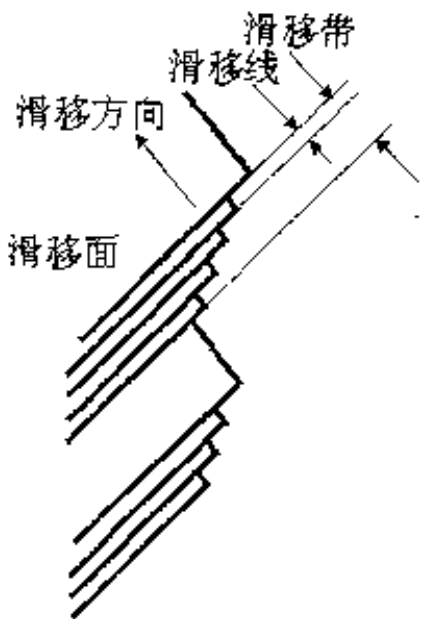
§ 6.1 位错模型的提出

6.1.1 晶体的滑移现象

早在位错作为一种晶体缺陷被认识之前,对晶体塑性变形规律已做了广泛的研究^[2]。当金属晶体受力发生塑性变形时,一般是通过滑移过程进行的,即晶体相邻两部分在切应力作用下沿着一定的晶面和晶向做相对滑动,在此过程中,发生滑动的面其两侧的晶体保持着原来的结构。滑移的结果在晶体表面上形成了许多小台阶,在光学显微镜下可见到许多平行的线条^[5,7],此称为滑移带。电子显微镜的观察表明,滑移带是由许多更细小的称为滑移线的平行线条所组成,如图 6-1 所示。测量和分析结果表明,滑移总是沿着原子排列较紧密的晶面和晶向发生,此即所谓滑移面和滑移方向。一般来说,滑移线的宽度约为 10^2 个原子间距,滑移带的宽度约为 10^3 个原子间距,滑移面(相邻两个滑移带)的宽度约为 10^4 个原子间距的数量级^[2]。只有当沿某个滑移面并且该面上某个滑移方向上的切应力分量达到一定临界值时,滑移才会发生。

滑移带现象表明,塑性变形在晶体中的分布是不均匀的,它们实际上只由部分晶面的滑移来承担。不仅如此,即使在同一滑移面上,滑移也是逐步进行的,即先从局部开始,然后再逐渐扩展开来,而不是在整个滑移面上同时发生的^[7]。一个滑移面和在这个平面上的一个滑移方向组成了一个滑移系统。铜、银和金等金属

晶体延展性好的原因,除了它们所具有的金属键的本性外,还与它们具有面心立方结构,因而有较多的滑移系统有关^[3]。在离子晶体中,情况往往比较复杂,因为在滑移过程中,同号离子相遇时会产生极大斥力,因此滑移方向具有选择性,滑移系统要比其相应结构的金属晶体少得多。这也是大多数无机非金属材料不易发生塑性变形而呈高脆性的原因之一。



6.1.2 晶体的理论强度和实际强度

图 6-1 滑移系统示意图^[2,6,12]

利用滑移来解释材料的塑性变形在一定程度上反映了实际情况,但在进行定量解释时则遇到了严重困难。按原子面与原子面之间刚性错开的模型,可计算出晶体发生滑移所需的临界分切变应力 τ_m , 并且^[2]

$$\tau_m = \frac{G}{2\pi}, \tag{6-1}$$

式中 G 为晶体的切变模量; τ_m 又称为理论切变强度,简称为理论强度。计算结果,金属的理论切变强度为 $6.985 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 左右,而许多金属的实际切变强度测量值却低到 $6.985 \times 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ^[3],两者相差 4 个数量级。这提示了实际晶体的结构并非完整和理想,在金属结构中必定存在某种弱的联结^[3],从而允许金属如此容易被切开。通过大量研究人们认识到,晶体的滑移并非是刚性的,滑移过程也不是原子面之间整体同步地发生相对位

移,而是一部分先发生位移,然后另一部分再发生位移,如此循序渐进。在滑移面上已滑移和未滑移部分的分界线,就是所谓的位错,此可作为位错的一般性定义^[7,9]。位错定义较为完整的表述将在6.3.3小节里给出。这样看来,晶体的滑移实际上是位错运动的结果。另一方面,由于位错附近有严重的原子错排以及由此引起的应力场,因此在位错附近的原子平均能量比其在理想晶格位置上要高,比较容易运动。所以,所需的实际临界分切变应力要比理论值低得多。位错的滑移运动在§6.5里还要进一步讨论。

West曾举过一个掀地毯的例子^[3],来形象地说明位错的存在可使得滑移变得容易。设想一条长地毯,一个人要独自拖动它是很困难的。但是,如果把地毯靠近人的一端弄出一个折皱,然后掀开地毯的这端并抖动地毯,重复这个动作,使折皱从一端滑移到另一端(Kingery称此为一种“波状运动”^[1]),这样便可很省劲地把地毯拖动一段距离。

§6.2 位错的类型

位错可分为刃位错、螺位错和混合(型)位错3种类型,下面分别讨论。

6.2.1 刃位错

图6-2是对一块单晶施加切应力造成刃位错的示意图。图6-2(a)中,晶体上半部分左方,相对于下半部分局部向右滑移。ABEF是滑移面,在它的上方,EFGH面的左边部分已滑移了一个原子间距[见图6-2(b)],而它的右边部分尚未动,这必然造成在EFGH处多挤进了一个半原子平面[图6-2(b)中的HE]。在滑移平面[图6-2(a)ABEF]上,已经滑移和尚未滑移部分的分界

线(EF), 就是位错^[7]。它的中心是一条垂直于晶面的直线, 处于多余的半原子平面的边缘处, 形状像刀刃。所以, 这类分界线被称为刃位错; 多余的半原子平面在滑移面上部的, 称为正刃位错, 用符号 \perp 表示; 半原子平面在滑移面下部的, 为负刃位错, 用 \downarrow 来表示^[6]。应该指出的是, 正、负刃位错是人为规定并且是相对的, 因为在实际晶体中, 并无法定出半平面是在滑移面的上部还是在滑移面的下部。不管是正或是负刃位错, 位错必然垂直于滑移方向, 这是刃位错区别于螺位错

的重要标志。在位错及其周围的过渡区, 由于晶格场畸变, 原子具有较大的平均能量。为了降低总能量, 该区一般缩小到只有几个原子宽^[2], 成了一条狭长的管道, 所以说刃位错是一种线缺陷。

值得注意的是, 刃位错的引入不一定非要按上述的在切应力作用下局部滑移的方式。通过填隙原子或空位的扩散等其他途径, 也能形成多余的半原子平面, 造成刃位错。

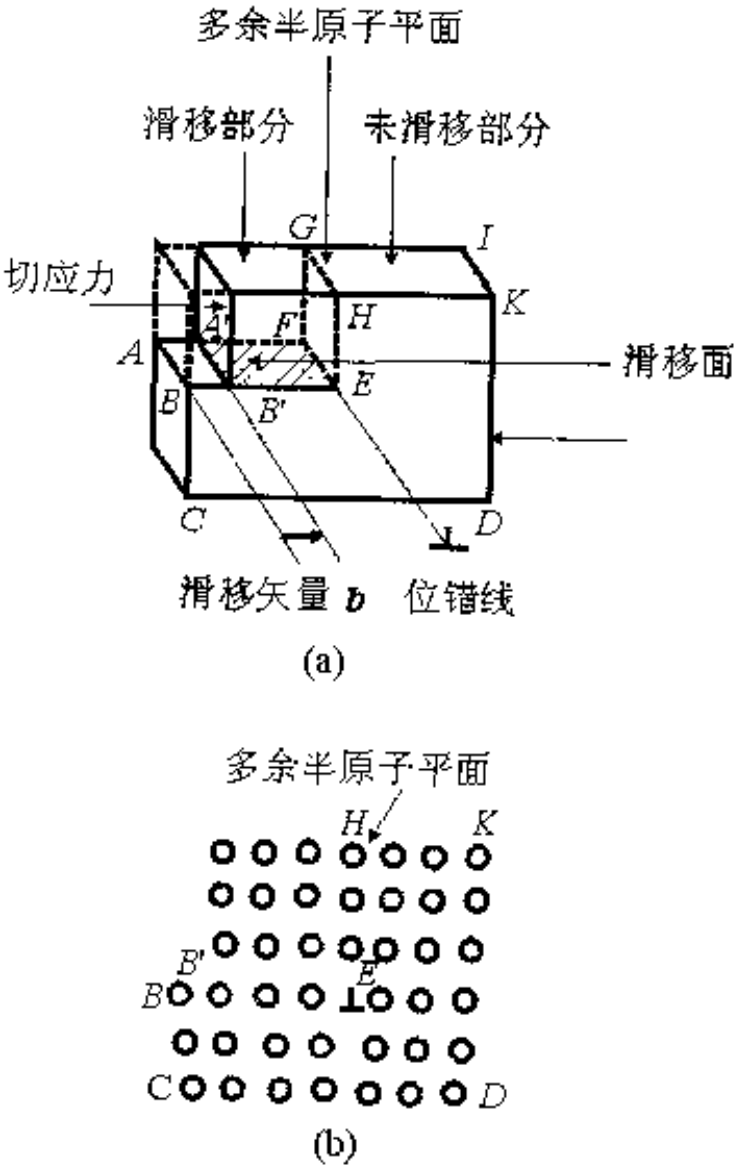


图 6-2 切应力造成刃位错的示意图^[2, 4, 11]

6.2.2 螺位错

图 6-3 是切应力造成螺位错示意图。设想把晶体沿某一端任一处切开, 并对相应的平面 $ABCD$ 两边的晶体施加切应力, 使两个切开面沿垂直晶面的方向相对滑移(1 个)晶格间距, 然后粘合起来, 得到如图 6-3 的情况。显然, 平面 $ABCD$ 或 $AB'C'D$ 是滑移面。滑移区边界 AD 称为螺位错。位错和滑移方向平行, 这是螺位错的一个显著特点。螺位错用图 6-3 中 AD 线上方的符号表示。该符号中心为一圆点, 表示位错的投影, 圆点外为

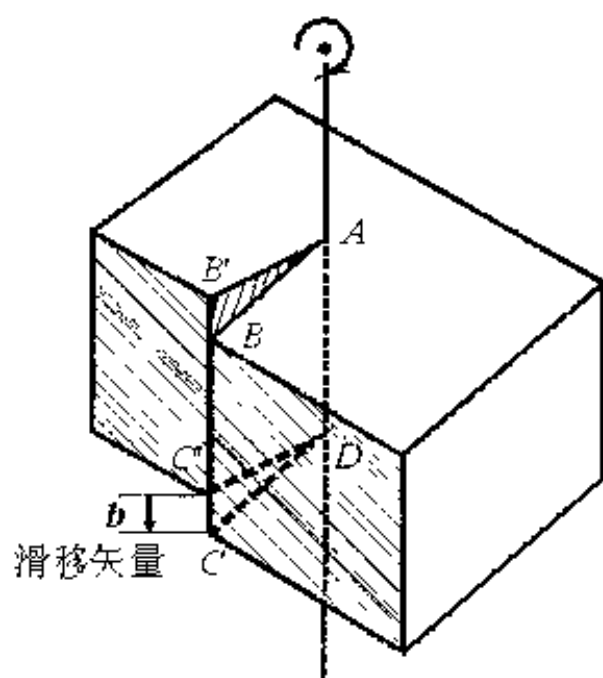


图 6-3 切应力造成螺位错的示意图 [4,9]

一个带箭头的半圆圈, 箭头指向所谓的柏格斯回路的方向, 其意义将在 § 6.3 节里详细讨论。下文在讨论柏格斯矢量时, 给出了螺位错的另一种表达法(见 6.3.1 小节中的图 6-6)。

完整晶体、带有刃位错和螺位错的晶体之间的区别, 可用密排平面法(如图 6-4)来形象地表示。设想晶体中有半个原子密排平面终止在晶体内部, 这个半原子平面终止处的边沿就是一个刃位错[图 6-4(b)]。对于螺位错, 如图 6-4(c) 的情况, 则没有原子平面中断在晶体内部, 而是原子面沿着一根近似和它垂直的轴, 盘旋上升。每绕轴线一周, 原子面就上升一个晶面间距。在中央轴线处即为一根螺位错。

对螺位错来说, 位错附近因原子错排也产生了应力场。螺位

错也是包含了几个原子宽度的线缺陷。显然,它也不是几何意义上的线,而是有一定直径的管道。在上述的这两个方面,螺位错和刃位错是相同的。

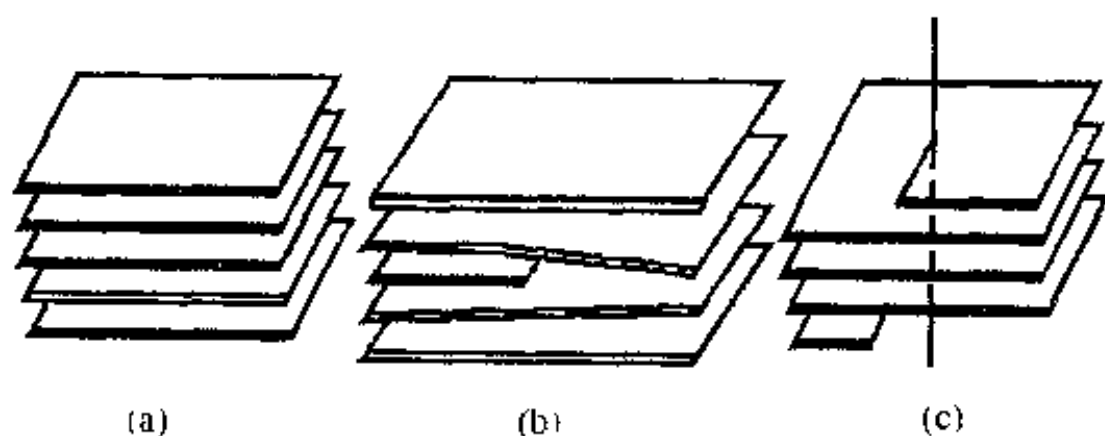


图 6-4 密排平面法表示

(a)完整晶体;(b)含刃位错的晶体;(c)含螺位错的晶体^[7]

6.2.3 混合型位错

按位错的几何关系来分,还应有一种混合型位错^[1]。这种位错的形状一般是弯曲的,与滑移方向既不平行也不垂直,其原子排列方式介乎于刃位错和螺位错之间,它们可以分解成刃位错和螺位错两个分量。读者可从下文 § 6.3 节在讨论图 6-7 时去进一步体会。

§ 6.3 柏格斯矢量和位错的守恒及定义

6.3.1 柏格斯矢量

研究位错中发现它具有两个特征:第一是方向,用单位矢量 ξ 表示^[1];第二是存在着与位错有关的晶体一侧的质点相对于另一侧质点的位移。这两点可用 Burgers 于 1939 年提出的柏格斯(或

译成伯格斯^[8]矢量 \mathbf{b} 来描述。

柏格斯矢量是用所谓的柏格斯回路来确定的,这一解决方案是由弗兰克(Frank)于 1951 年首先提出的^[8,13]。在实际应用中,一般采用里德(Read)方案^[14]较为方便^[7],下面先就刃位错的情况进行讨论。在完整晶格[图 6-5(a)]中,从 A 点开始,向右位移 4 步布拉维晶格矢量(Bravais lattice vectors),然后向下移 5 步,再向左 4 步,向上 5 步,刚好回到 A 点。而在含有刃位错的实际晶格[图 6-5(b)]中,从 A' 点开始,依照完整晶格中回路的顺序,用同样的布拉维晶格矢量步数,并不能回到起点 A',而是达到 B。由此可知,柏格斯回路实际上是一种人为想像出来的围绕着位错通过晶格结点的回路,此回路的大小与分析者的做法有关。对于完整晶体而言,柏氏回路是闭合的,它的始点和终点是吻合的。而在含有刃位错的实际晶体中,柏氏回路是不闭合的,它的起点和终点并不重合;为了使它形成闭合回路,只有作 B 到 A' 的矢量 \mathbf{b} ,这就是此位错的柏格斯矢量。它的方向从柏氏回路的终点指向起

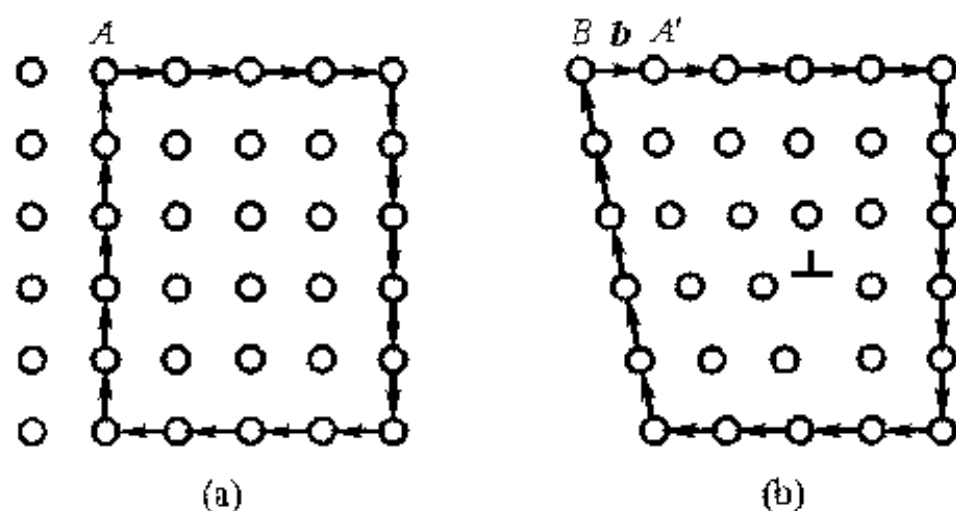


图 6-5 确定刃位错柏氏回路和柏氏矢量的里德方案(请注意,此图的柏氏回路转向未采用下文所述的“右手规则”)^[4,9]

(a)完整晶格;(b)含刃位错的实际晶格

点^[2,6,14](有些文献的规定与此相反^[1,7],本书未采用)。它的大小等于晶格间距[或其倍数,图6-5(b)给出了1个晶格间距的情况],但与柏氏回路的大小无关。应该注意,这个晶格间距并不简单地等于晶胞参数,它应是原子密排面间的距离。显然,柏氏矢量反映了位错周围点阵畸变积累的总和(包括大小和方向)。在某种意义上说,位错也可以定义为柏氏矢量不为零的线缺陷。对于滑移形成的位错,柏氏矢量即滑移矢量^[2],这已标在图6-2(a)上。

图6-6表示在螺位错情况下确定柏氏回路和柏氏矢量的方法。和刃位错的情况类似,螺位错的柏氏回路也是围绕着位错、沿着晶格完整的区域所作的(逆时针)闭合曲线。螺位错情况下柏氏矢量的大小和方向也与从终点到起点的矢量有关。

不同文献采用的柏氏回路转向是不一致的,由此会造成柏氏矢量方向的不同。本书中、图6-5和图6-6柏氏回路方向的不同,就是由于引用不同文献所引起的。但通常是规定出纸面的方向为位错的正向,并以右手大拇指指向位错的正向,其余4指的方向表示柏斯回路的转向(此即所谓的“右手规则”),由此导致柏氏回路的逆时针转向^[2](可称为左旋,如图6-6及本书和大部分文献所涉及的情况)。但混合位错会不可避免地造成某处柏氏回路为顺时针(或称为右旋)的情况,如

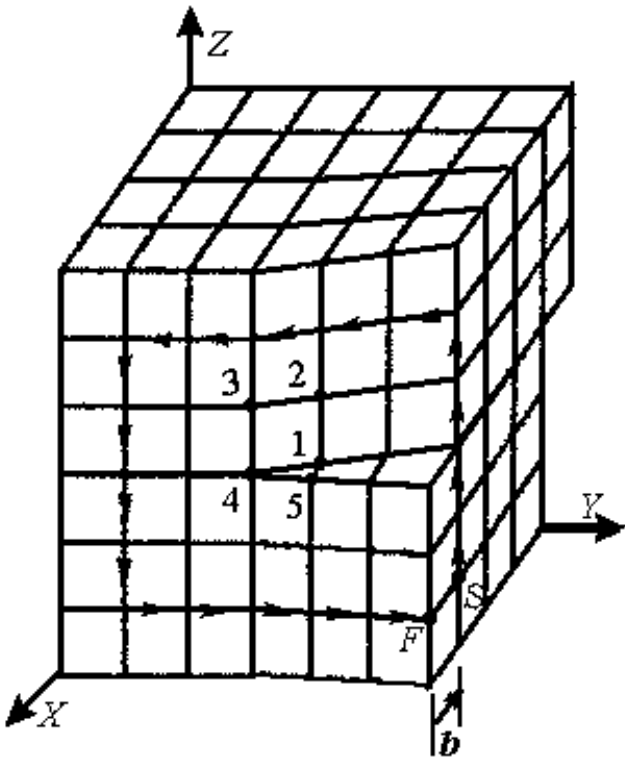


图 6-6 螺位错的柏氏回路、柏氏矢量和螺位错滑移时周围原子的动作^[1,2]

下文要讨论的图6-7中 A 点处的位错就是这样。

必须注意,对于同一根位错或同一个晶体内的各根位错,柏氏回路的转向要统一。例如图 6-7,晶体中存在着一弯曲的位错 AB,在线上各点的位错方向,是从该点所作的位错切

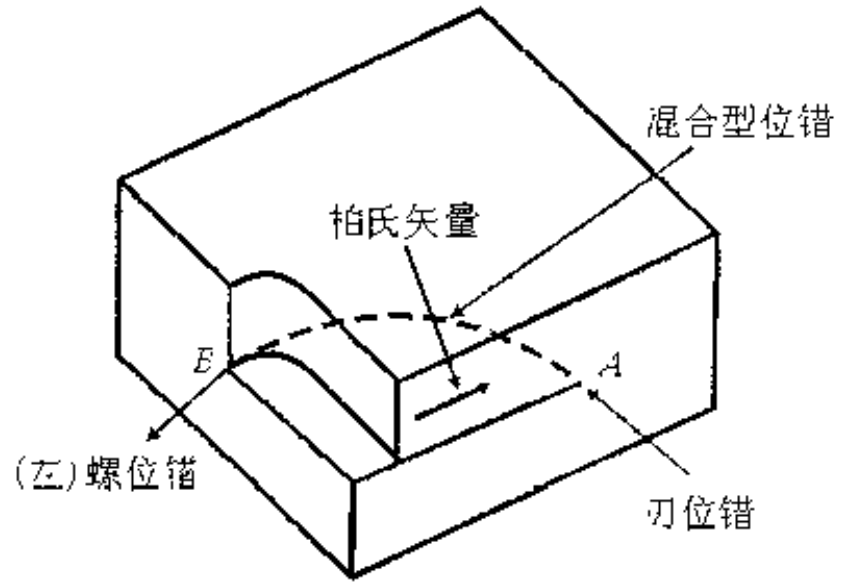


图 6-7 弯曲位错的柏氏矢量^[4,7]

线的方向,若规定在 A 点的位错正向朝晶面内,则 B 点处的位错正向必须朝晶面外。这样在 A 点处,位错方向和柏氏矢量互相垂直,因此 $b \cdot \xi = 0$, 此是纯刃位错的特征。在 B 点处,两者逆向平行,此即左螺位错情况^[2], $b \times \xi = 0$, $b \cdot \xi = -b$ 如果是同向平行,即对于右螺位错^[2], 其叉乘积仍为零,但点乘积(内积)是 $+b$ 。对于螺位错,柏氏矢量总是和位错平行,因此所有包含 b 的晶面都可以是滑移面(参见图 6-3)。A、B 两点之间的位错,其上各点的方向和柏氏矢量既不平行,也不垂直,具有混合的性质。它可分解成垂直和平行于柏氏矢量的两个分量,也就是说,它同时包含有刃位错和螺位错两种成分。对于混合位错, $b \cdot \xi \neq 0$, $b \times \xi \neq 0$ 。从柏氏回路的取法和柏氏矢量的定义可推知,尽管混合位错的方向逐点变化,但对于同一根位错来说,只能有一个柏氏矢量。当位错在晶体中运动时(详见下文 § 6.5 节关于位错的运动一节),其柏氏矢量的大小和方向保持不变^[2]。

Yoshinastu 报道过用透射电子显微镜测定位错柏氏矢量的方法^[15]。在电子束的波矢 g 和 b 满足 $g \cdot b = 0$ 的条件时,可观察到位

错的消失,因而可根据此原理测出柏氏矢量^[1]。波矢 g 表示波长为 λ 的电子波的人射方向和大小,后者等于 $2\pi/\lambda$ ^[4]。

6.3.2 位错的守恒和密度

从上文 6.1.2 小节所表述的位错一般性定义可推知,不管位错的形状如何,也就是说,无论已滑移部分和未滑移部分的形状如何,它们的分界线即位错可以在晶体的表面或晶界处结束,但绝不会在晶格内部终止^[9]。

如此一来,晶体内部某根位错就必须同其他位错端点相连,形成所谓位错网的节点^[1](或结点^[4]),或在晶体内部形成一个闭合环[参见下文图6-13(g)中的椭圆形闭合环]。图6-8本来是用来说明1根位错 L_1 在节点 M 处分成2根位错 L_2 和 L_3 ,其物理意义在本小节稍后会提到;但也可以把该图另看做是2根与 L_2 和 L_3 方向相反的位错,与第3根位错 L_1 在 M 点交汇, M 点即所谓的节点。这样的节点和位错环常可通过实验观察到^[1]。

如图6-8所示,位错 L_1 分岔前的柏氏矢量 b_1 和分岔后的2根位错 L_2 和 L_3 的柏氏矢量 b_2 和 b_3 存在着 $b_1 = b_2 + b_3$ 的关系。不难理解,如果在 M 点处3根位错皆走向该节点,则上式右

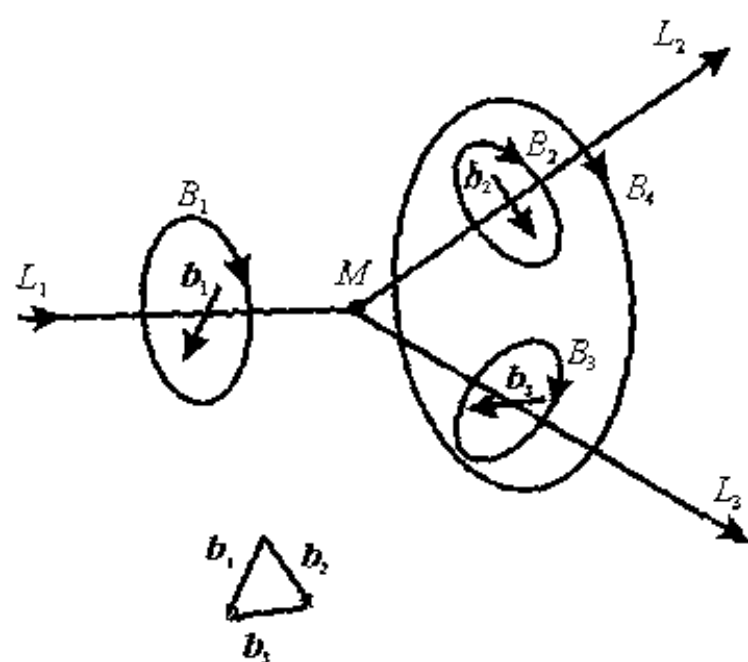


图6-8 位错节点 M ^[7-9]

边的 2 个柏氏矢量将反向, 即 $b_1 = -(b_2' + b_3')$, 或 $\sum_i b_i = 0$ 成立。这说明流向某节点位错的柏氏矢量之和等于流出该节点各位错的柏氏矢量之和, 在节点处的柏氏矢量的总和为零, 此即所谓位错守恒定律^[1,7]。位错的柏氏矢量守恒和位错不能终止于晶格内部, 是位错的两个基本特性; 位错在其运动中, 永远也不会失去这两个特性^[9]。

位错密度的定义有两种: 其一是单位体积材料中的位错总长度, 其二是穿过单位面积的位错根数^[6]。Cahn 认为前一种定义更可取一些, 因为它不会遇到由于位错方位混乱分布而引起的困难^[6]。但在实际运用中, 多数文献(包括本书)仍采用后者, 这可能是因为它较容易通过实验测定的缘故。仔细制备的晶体, 其位错的密度可能有 10^6 m^{-2} ^[1]。几乎没有位错的大块晶体或晶须(一种长宽比较大、总体尺寸极小的晶体, 用肉眼不容易把它和超细粉区分开来)的制备技术已经成熟。晶体塑性变形后, 位错的密度会大大增加, 有些文献认为某些强烈变形的金属可高达 10^{15} m^{-2} ^[1], 但一般认为在 $10^{14} \sim 10^{15} \text{ m}^{-2}$ 的范围内。

6.3.3 位错的定义

本章 6.1.2 小节里提到, 位错是晶体中已滑移的和未滑移的区域的分界线。在一般情况下, 实际晶体中的位错并非如此形成, 用这种方式来叙述位错, 仅是为了便于理解而已。上文 6.3.1 小节中, 又从柏格斯矢量的角度来定义位错。至此, 关于位错的定义, 可以做出如下的概括:

一、位错是晶体中原子排列的一种线缺陷, 它可以是任意的空间曲线^[16]。

二、晶体中的位错或者形成一条封闭的曲线, 或者终止在晶体

的表面或晶界上,但不会结束在晶体内部。

三、位错把晶体中已滑移和未滑移部分区分开来^[7]。但是,这两部分间的过渡不可能是突变式的,否则将产生无法填补的裂缝^[7]。在位错及其附近有原子错排,错排的程度距位错越远越小。位错并不是几何意义上的线,而是一种管道,其横截面宽约有几个原子的范围^[16]。

四、位错及其周围质点总的错排程度可用柏格斯矢量代表。每1根位错只有1个柏氏矢量(其模必不为零)。只要柏格斯矢量的性质相同,形成的就是相同类型的位错^[7]。

§ 6.4 位错的应变能

上文已提及,位错处原子的排列偏离了正常位置,引起了局部晶格畸变,产生了应力场。在几个原子间距以内的位错核心区,原子错排较严重,已超出线性弹性变形范围,胡克定律不再适用。但在位错的核心区以外,仍可认为原子只发生弹性畸变,形成弹性应力场,此称为长程应力场^[7]。对含位错的晶体的应力场研究通常是按连续介质模型来处理的。此模型把位错中心区几个原子间距内由于原子严重错排而使弹性理论失效的部分去掉,同时忽略晶体点阵结构中原子排列的不连续性,把晶体近似看成是各向同性的连续弹性体,用经典的弹性力学来处理。这种模型虽然和晶体中位错的情况并不完全相符,但已得出了比较符合实际的结果。

位错处的晶格点阵畸变,原子处于较高的能量状态。位错应变能可分为位错核心能和弹性应变能两部分^[2]。

6.4.1 位错核心能

在位错中心几个原子间距或在半径 r 约为 $2b$ (b 为柏氏矢

量的模)的长管道区域里, 滑移面两侧原子间的错排能即相当于位错核心能。此时, 需要借助于点阵模型来直接考虑晶体结构中原子间的相互作用。但据估算, 位错核心能约占位错总能量的十分之一^[2], 故常可忽略。

6.4.2 弹性应变能

不论是哪种类型的位错, 其单位长度弹性应变能可写成如下形式:

$$E = aGb^2, \quad (6-2)$$

式中 $a \approx 0.5 \sim 1.0$ ^[1], G 是切变模量, b 是柏氏矢量 \mathbf{b} 的模。此式说明单位长度位错的弹性应变能与柏氏矢量大小的平方成正比。显然, b 愈小弹性应变能愈低, 位错则愈稳定, 愈容易生成^[1]。因此, 材料中稳定的位错具有最小的柏氏矢量, 从而具有最低的弹性应变能。

6.4.3 位错的应变能在实际问题中的应用

位错的弹性应变能正比于位错的长度, 因而位错将自发地尽可能缩短其长度以减小弹性应变能, 使之处于较稳定状态。结果是环状位错将倾向于缩小其所包围的面积并最终消失, 弯曲的位错如果能自由运动, 就要伸直以减小其长度^[1], 这些和液体有尽可能缩小其表面积的倾向十分相似。液体是由于表面张力的存在, 晶体则是沿位错有线张力存在, 这些力都定义为单位长度的能量^[2,3]。由于变直了的位错仍将垂直于表面或界面, 所以在拉制单晶的过程中, 使生长中的晶体逐渐变细形成一个细颈, 有可能达到排除位错的目的。

当杂质(溶质)离子(或原子)进入主晶体时,因为它们和主晶体离子的半径可能不同,会在局部造成压应力或张应力,形成应力场。因而,杂质与位错之间会存在应力交互作用。在这样的系统中,杂质离子聚集在位错附近,其结果会比统计均匀分布在整个晶体内更为稳定。当杂质加入量超过固溶极限时,沿着位错将有沉淀物析出,这种情况对材料的力学性能会有影响。位错由于吸附了杂质离子而能量降低、可动性减少(也就是所谓的位错被杂质离子“钉扎”),使得其滑移变得困难,材料可塑性降低。在这种情况下,材料的脆性一般会增加并且硬度会提高^[3,4]。

这种聚集杂质离子的特性,还可以用来观察晶体位错的本身。方法之一是将银化合物加入到晶体内。在较高温度下,银离子扩散到位错附近。沉淀和还原后,金属银原子就聚集在位错周围。银原子是不透明的,因此可以观察到透明晶体的位错结构。这种检验位错的方法被称作“装饰法”或“杂质沉淀着色法”^[4]。由于位错周围的质点受到应力作用,处于能量较高的介稳状态,所以比正常晶格的质点更容易受浸蚀剂的浸蚀而出现小坑,据此发展出检验位错用的所谓“浸蚀坑法”^[2]。例如在硅单晶中的位错,用以硝酸和醋酸稀释的氢氟酸浸蚀数分钟,就可以显露出来^[4]。一般光学显微镜的分辨率可高达可见光的半波长,约为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ m}$ 。所以可在普通光学显微镜下对位错浸蚀坑进行观察,从而得到许多关于晶体中位错的密度和分布的信息^[3]。目前较先进的电子显微镜分辨率已达到 $2.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以上,用电子显微镜直接观察材料中的位错及其他晶体缺陷已很普遍,透射电镜显微分析是研究位错最重要的和有效的方法。

§ 6.5 位错的运动和增殖

在条件允许时,晶体中的位错总要从能量高的位置向能量低

的位置运动。位错的运动分为保守和非保守运动两种。前者是指在位错运动后,晶体不发生体积变化,如滑移^[2,6]等;后者意味着在位错运动前后晶体有体积变化,如攀移^[2,3,6](也有文献称为爬移^[4])等。

有的文献把位错的增殖也归入位错的运动来讨论^[6],但本书不是用这种方法,而是采用大多数学者使用的方法^[2,10],把两者稍分开来研究。

6.5.1 位错的滑移

图 6-9 中,对含刃位错(在位置 1)的晶体施加切应力 τ ,其方向平行于柏氏矢量。设该位错在此切应力作用下由位置 1 按理想状况平行移动到位置 2,虚线表示切变后晶格结点位置。仔细观察同一横行晶格结点的位置可发现,位置 2 和位置 1 的差别仅在中间的两列原子在同一行上稍稍移动而已,图中上部的原子稍向

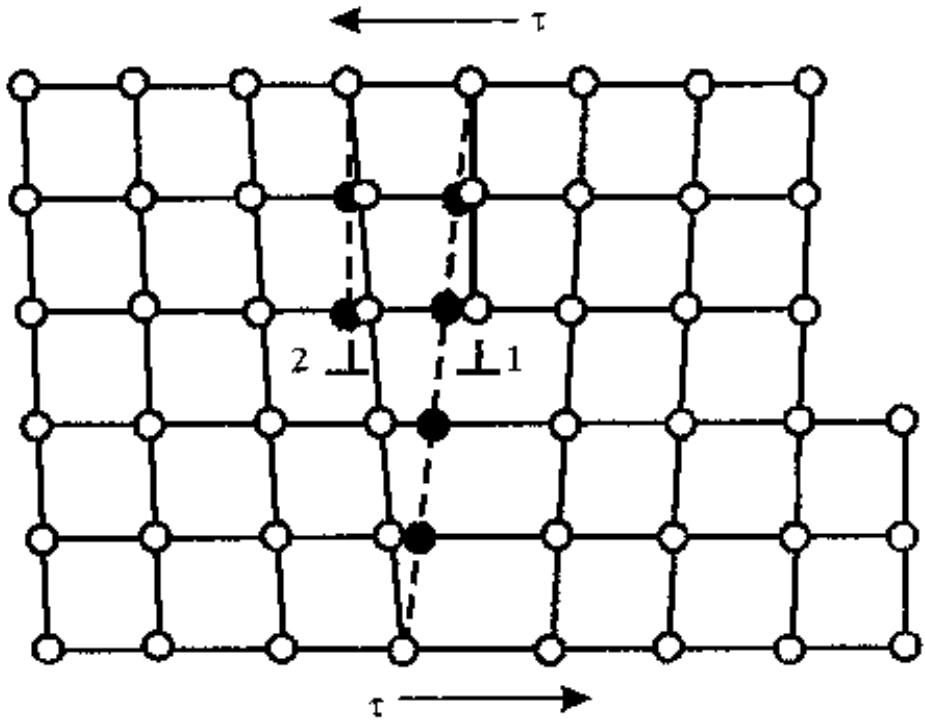


图 6-9 刃位错滑移时周围原子的动作^[2,7,9]

左移,下部的原子稍向右移,仅此而已。或者说,该位错周围的原子只要移动一个很小的距离,便能使此位错由位置1移到位置2。如果应力继续作用,位错将继续向前(如图6-9,向左方)移动。显然,位错运动是通过逐列(而不是同时全部)克服原子间的化学键力而一步步实现的。因此,使位错滑移所需要的临界分切应力要比通常预计的情况小得多,更接近于实际测量值。

虽然位错滑移1个原子间距时,只有少数原子作很小的位置移动,但在位错扫过的区域里,却积累起相当于柏氏矢量模 b 的整部分晶体的相对移动。当位错到达晶体表面时,整个晶体沿着滑移面相对移动了1个柏氏矢量,在晶体表面产生了高度(从另一角度看则为宽度)为 b 的台阶,如图6-10所示。此图(d)的涂黑部分宽度正好是 b 。若有 n 个柏氏矢量为 b 的位错扫过,表面会产生 nb 高的台阶,形成在普通光学显微镜下可以看得见的滑移线(参见图6-1)^[2]。

由此可见,刃位错的滑移造成了晶体的塑性变形。宏观观察到的晶体滑移面(见图6-1)即位错的滑移面,晶体的滑移方向就是位错的柏氏矢量方向。

螺位错和混合位

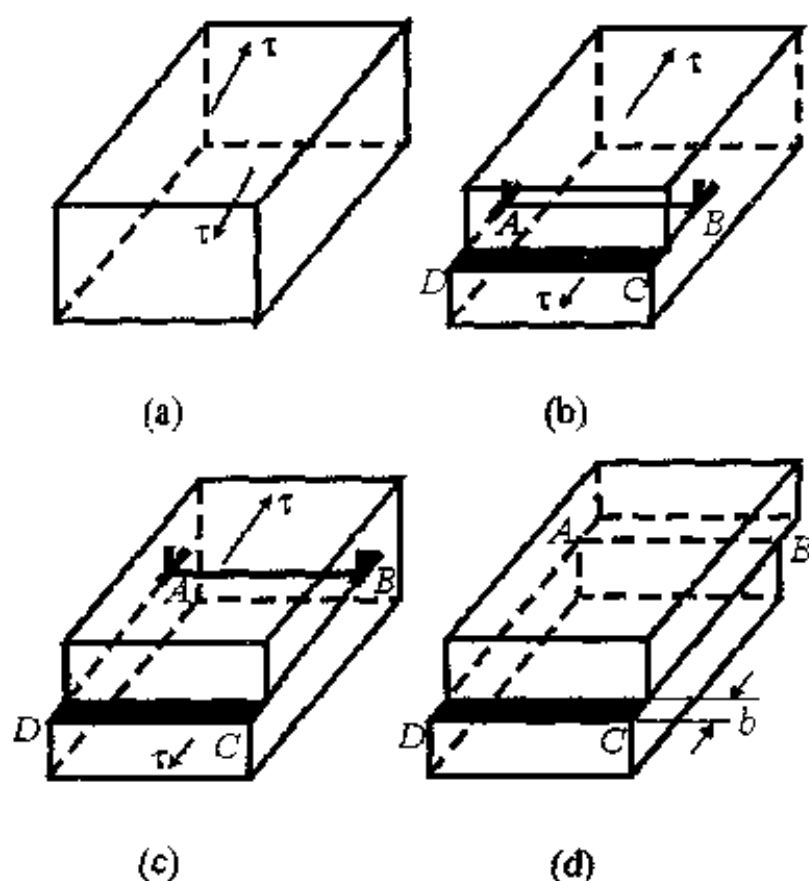


图6-10 刃位错滑移使晶体沿 b 方向产生塑性变形^[2]

错也可用类似的方法来分析^[3,4]。现在再回过头来考虑图 6-6 所示的螺位错情况。一根螺位错继续向前滑移所断开的键是不多的。图中原子 2 和 5 之间的键刚刚断开, 1 和 2 已经连接上了, 接着仅需要断开 3 和 4 之间的键。West 指出, 键的断开和形成是一种有用的分析方式, 虽然事实上不是这样的简单和明确; 在金属和离子型晶体(其中包括部分无机非金属材料)中, 键肯定不是共价型的^[3]。

归纳起来, 不论是哪种类型的位错, 在外应力作用下位错要移动 1 个原子间距, 只需周围原子做很小的动作。位错继续滑移只是依次向前传递一种特殊的原子组态; 对于刃位错, 它是一个多余的半原子平面; 对于螺位错, 则是一个如图 6-3 和图 6-4(c)所示的螺旋层面的轴线。位错与其柏氏矢量组成的面称为滑移面。只有平行于柏氏矢量, 并且作用在滑移面上的分切应力, 才能使位错发生滑移。对于刃位错, 由于位错与柏氏矢量垂直, 所以只有惟一的滑移面。螺位错则因与它的柏氏矢量平行, 所以通过螺位错且包含柏氏矢量的所有晶面都可以成为它的滑移面, 但是分切应力最大的面上的位错会优先滑移^[2]。不管位错如何运动, 晶体的滑移方向始终与位错的柏氏矢量方向平行^[2]。1 根位错移出晶体后, 在晶体表面会造成 1 个对应于其柏氏矢量模 b 高度的台阶。大量位错在滑移面上的运动会引起晶体的宏观滑移。

在金属晶体中, 位错的滑移方向常平行于晶体结构中的一个原子密排面方向^[3]。在图 6-11(a)中有两行原子球, 它们是密堆积的, 因为每个原子都和相邻原子相接触。设在切应力的作用下和位错(图中未画出)的帮助下, 上面一行原子相对于下面一行原子向右移动 1 个柏氏矢量模 b_1 的距离, $b_1 = d$, d 为原子直径。根据式(6-2)可知, 该移动所需的能量 E_1 与 d^2 成正比。在非密堆积方向上位错的运动如图 6-11(b)所示, 同一行中两个原子间的距离比图 6-11(a)中要大一些。可以证明, 在非密堆积方向

上,位错平移1个柏氏矢量模 b_2 的距离,存在着 $b_2 = \sqrt{2} b_1$ 的关系,所需的能量 E_2 与 $2d^2$ 成正比^[3]。由此可知,在密堆积方向上位错运动所需的能量只是在图6-11(b)中所表示的非密堆积方向上的一半。反过来还可以证明,如果滑移面在一个原子密排面的方向上,滑移就容易发生^[3]。

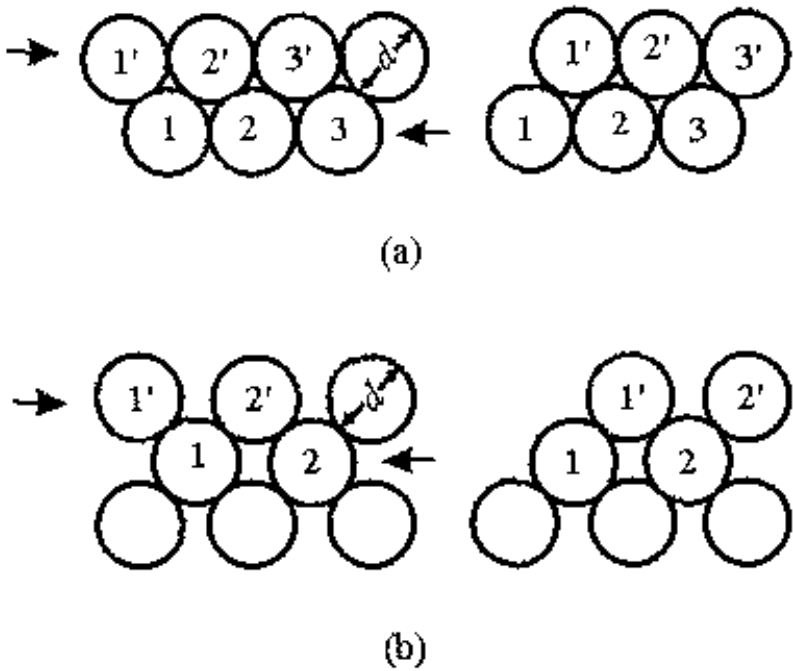


图6-11 晶体中发生滑移时的柏氏矢量
(a)密堆积方向;(b)非密堆积方向^[3]

6.5.2 位错的攀移

在第四章“缺陷化学”里曾指明,在一定温度下,由于热运动,晶体内存在着一定数量的空位和填隙原子。可以想像,在刃位错处的一排原子可因热运动而移去,成为填隙原子或者吸收空位,使位错向上移到另一个滑移面,如图6-12所示。也可在刃位错处的半原子平面端部,因其他地方的原子移入或空位被晶格吸收而增添1排原子,使位错向下移1个滑移面。这种位错在垂直于滑移面方向上的运动,称为位错的攀移,它实质上是多余半原子平面的伸长或缩短,并会因此而造成体积的变化^[6]。如图6-12所示的情况,由状态(a)到(b),位错向上攀移,半原子平面缩短,称为正

攀移。反之为负攀移^[2]。使位错做攀移运动的力可能来自两个方面,其一是化学攀移力,如前所述,它与晶体中空位和填隙原子的数目有关;另一个是弹性攀移力,它是在垂直于多余半原子平面的正应力分量作用下,刃位错所受到的应力^[2]。

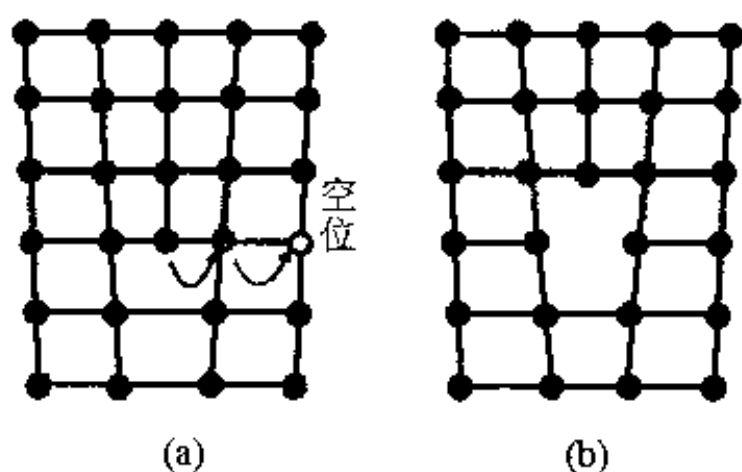


图 6-12 由于吸收空位而使位错向上攀移^[4]

螺位错的柏氏矢量平行于位错,因为没有多余的半原子平面,也就没有攀移运动^[2,9]。

在实际单晶生产中,可利用位错的攀移来消灭刃位错:使位错吸收扩散来的空位或填隙原子,移到表面而消失。例如,为拉制没有位错的硅单晶,往往先提高拉引速率,然后骤然冷却,使空位在晶体内过饱和,促使位错吸收空位并成为填隙原子而除去^[4]。

位错的运动可用前述的“浸蚀坑法”来观察。只有凹痕的底部显露一个静止的位错时,浸蚀坑才有尖锐的底。如果位错在移动,而浸蚀仍在继续,凹痕将向横向生长,产生的只能是平底的凹痕^[3]。所以可周期性地施加和撤去应力,重复地浸蚀晶体,从浸蚀凹痕形状的变化便可辨别新、老位错的位置,从而推知在外应力作用下位错的迁移情况。有趣的是,在按这种方式研究过的晶体中发现,刃位错的运动要比螺位错快得多^[3]。

6.5.3 位错的增殖

晶体内原本处在滑移面上的位错数目不会太多,不足以解释

塑性变形过程中必不可少的大量滑移现象。在完整的晶体中,产生位错所需的能量很高,接近于理论强度。因此,要用位错理论来解释塑性变形,需要有一个可以在低应力下源源不断产生位错的机制。被引用得最广泛的是所谓弗兰克- 里德(Frank-Read, 简称为F-R)源机制^[1,6,17]。这种理论认为新位错的产生是原有位错增殖的结果。设想晶体中有一段位错 AB, 它的两端被位错网的结点钉住。沿着图6-13(a)中 *b* 的方向对 AB 施加应力, AB 由于两端被固定不能移动, 只可能发生弯曲, 结果如图 6-13(b) 所示。由于位错所受的力恒与位错垂直, 所以弯曲后的位错每一微段将继续受到力的作用, 并沿着它的法线方向持续向外运动, 发展情况如图6-13(c)和(d)所示。当弯曲部分的位错互相靠近, 如图 6-13(e)所示的那样, 并最终相遇时, 根据柏氏矢量可判知, 在接触点的两根位错

方向相反(分别是左旋和右旋), 故它们相遇时会互相抵消(详见下节 § 6.6 关于位错相互作用的论述), 整根位错在该点处断开, 大致形成一个位错环和一根新的位错, 如图 6-13(f) 所示。最后, 在切应力的继续作用下, 成为一个圆滑的椭圆环和一根直线, 如图 6-13(g) 所示。

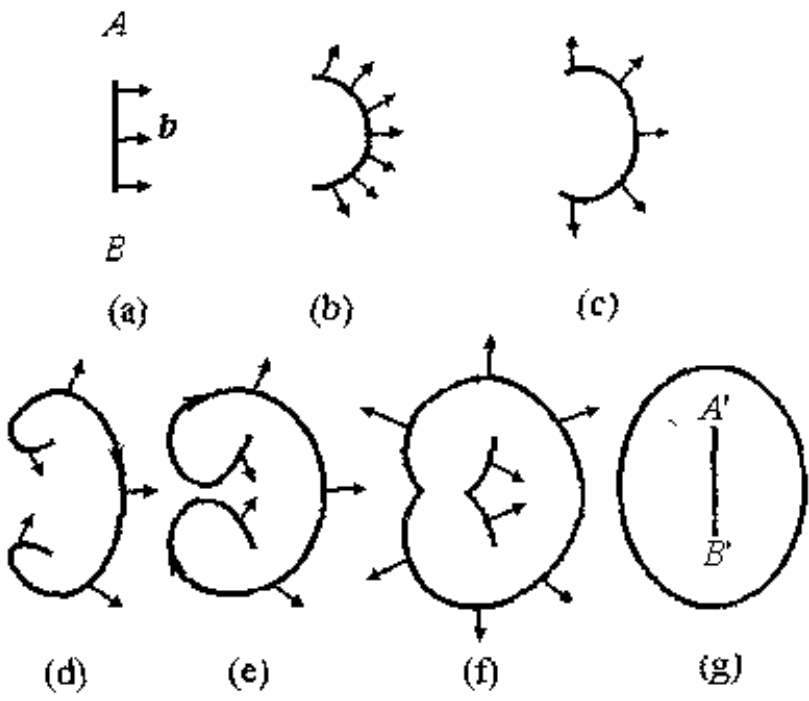


图 6-13 位错增殖的 F-R 源机制作过程, 其中 (g) 图中出现了一个椭圆形闭合的位错环^[6,7,9]

图6-13(g)所示。继续施加切应力时,上述的过程可以反复进行下去,源源不断地产生新的位错环。当位错环和晶面垂直时,便会产生台阶^[7]。上述 F-R 机理已被实验所证实。在电子显微镜下,可观察到晶体产生 F-R 机制的源和围绕此源台阶式分布的一圈位错环^[2]。

§ 6.6 位错间及其与空位间的相互作用

晶体中存在着 1 根位错时,在它的周围会产生 1 个应力场。如果在此位错的附近再产生(或引入)第 2 根位错,两者间会有相互作用,其结果必然是降低总的弹性应变能。反过来说,能量的变化意味着位错间有相互作用力。此外,位错与点缺陷(例如空位)之间的相互作用,也具有重要的意义。这些相互作用使得位错对于晶体物理性能的影响变得更为复杂了。

6.6.1 平行螺位错间的相互作用

如图 6-14,设沿着 Z 轴有 1 根螺位错,其柏氏矢量为 b_1 ,过 Z 轴外的点 M 有另 1 根与之平行、方向相反、大小相等、柏氏矢量为 b_2 的螺位错。可以证明^[4, 7, 18],螺位错 b_1 在 b_2 处产生的应力为:

$$\tau = \frac{Gb_1}{2\pi r}, \quad (6-3)$$

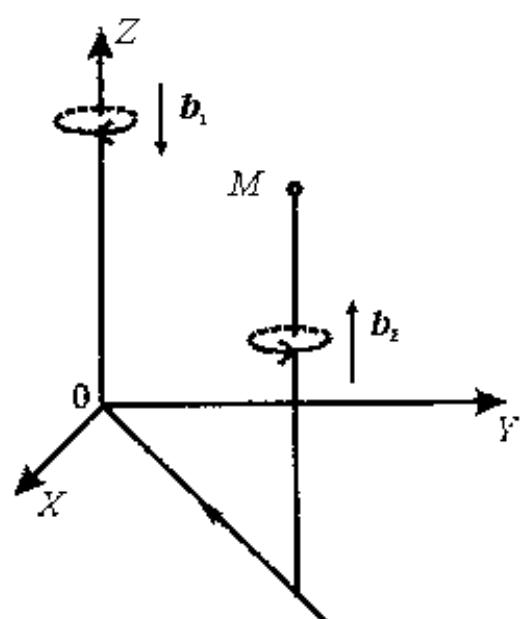
式中 G 为切变模量, r 为连续介质模型中位错核心的半径。因此, b_1 对 b_2 的作用力大小为:

$$F = -\tau b_2, \quad (6-4)$$

所以:

$$F = -\frac{Gb^2}{2\pi r^2} \quad (6-5)$$

在本例的情况下, 异号平行位错 (一个右旋, 另一个左旋) 相吸, F 取负值。若是同号平行位错则相斥, F 取正值。



6.6.2 平行刃位错间的相互作用 图 6-14 平行螺位错间的交互作用^[12]

图 6-15 表示同一平面上刃位错间的相互作用。从图 6-15(a) 可以看到, 符号相同的刃位错在同一个滑移面

上的应力场是相同的, 即在滑移面 (图中的水平线) 下方都是压应力 (用字母 c 表示), 在滑移面上方都是张应力 (t), 所以总效果是互相排斥的。而符号相反的刃位错, 在滑移面上、下方的应力

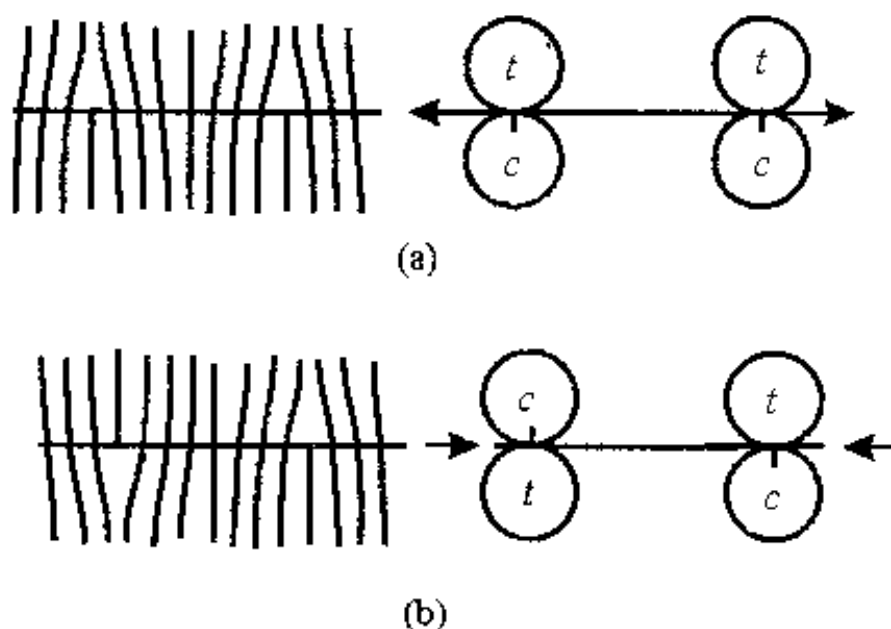


图 6-15 同一平面上刃位错间的相互作用
(a)排斥;(b)吸引^[4,12]

场正好分别相反, 所以互相吸引, 如图 6-15(b) 所示。如果此吸引力超过位错滑移的阻力时, 这两根位错就可能靠拢到一起, 两个半原子面合成一个, 两根位错消失, 晶格恢复正常。

在不同滑移面上, 符号相反的刃位错间仍有吸引力, 但合并后, 在两个半原子平面间形成一排空位(见图 6-16)。

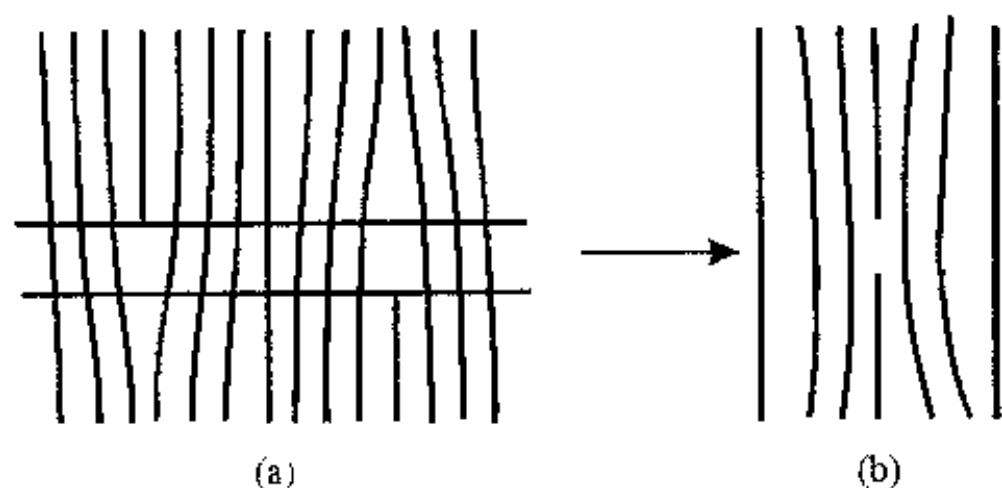


图 6-16 不同平面上符号相反的刃位错间的相互作用^[12]

(a)位错合并前; (b)位错合并后

不同平面上符号相同的位错, 情况会复杂些。如图 6-17(a), 当 θ 大于 $7.85 \times 10^{-1} \text{ rad}$ (45°) 时, 两根位错相互吸引。当 θ 小于 $7.85 \times 10^{-1} \text{ rad}$ 时[图 6-17(b)], 则表现为相互排斥。其结果将形成一系列等间距排列的同号刃型位错, 最终造成所谓多边形化^[6], 如图 6-18 所示。

6.6.3 位错与空位间的相互作用及蠕变

通常认为, 点缺陷和位错是完全不同的两类晶体缺陷。点缺陷可以认为是一种化学缺陷, 它对化学反应和质量传输是很重要的。本征点缺陷更是晶体结构的一个禀性。晶体中位错的起源还

不完全清楚,在平衡态时并不应该有位错存在,因为位错的能量比由它引起的熵的增大导致系统能量的增加值要大得多^[1][参见(2-1)式]。对常见位错的解释一般是:它是在晶体的固化、冷却或加工时,由于应力的作用以不平衡的方式引入的。位错基本上是一种物理缺陷,它与材料的力学性质关系更大^[3]。进一步研究发现,位错与点缺陷之间也有许多共同点,彼此间还存在着相互作用。有些文献把位错与点缺陷之间的相互作用称为“反应”。这种反应的一种重要类型——位错与空位之间的相互作用,主要有下述的几种形式^[6]:

一、空位凝集引起刃位错

这种位错可能是纯刃型的,也可以是部分混合型、部分刃型的位错环。Cahn 曾在他的著作^[6]中引用了一张 TEM 照片(放大 4 万倍),清楚地显示了在淬火的 Al-Mg 合金样品中观察到的所谓“空位凝集环”。徐怀中曾用图形表示品格排列的变化,来形象地

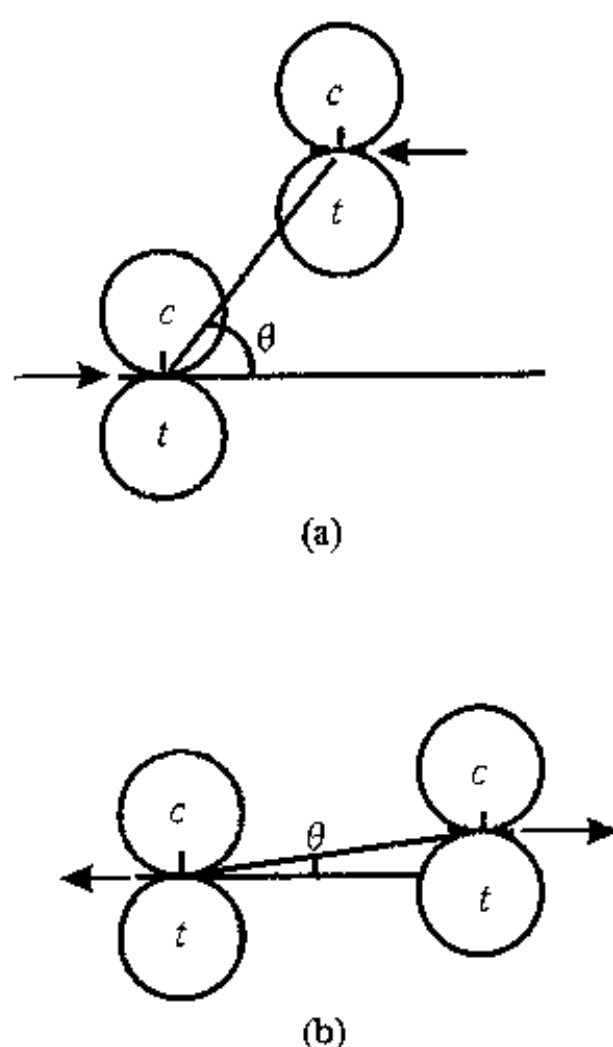


图 6-17 不同平面上同号位错的相互作用
(a)吸引;(b)排斥^[4,12]

说明空位(以及填隙原子)的凝集是如何形成刃位错的^[19]。

二、空位在位错上的凝集

这又可分为两种情况,空位在静止和运动位错上的凝集,它们均与位错攀移密切相关。过饱和点缺陷对位错攀移的驱动力被称为“渗透力”(osmotic force)^[17]。空位在静止位错上的凝集与前述杂质在位错上的聚集相似,均与位错处的能量较高有关。

三、空位沿位错的扩散

此即所谓空位沿位错管道快速扩散的问题。这个问题,还有上述的两个问题,将在第十二章烧结部分再进一步论述。

四、多边形化

这是一种位错间相互作用的结果,详见上文 6.6.2 小节里对图6-18的讨论。但位错要通过滑移与攀移两种运动组合,才能达

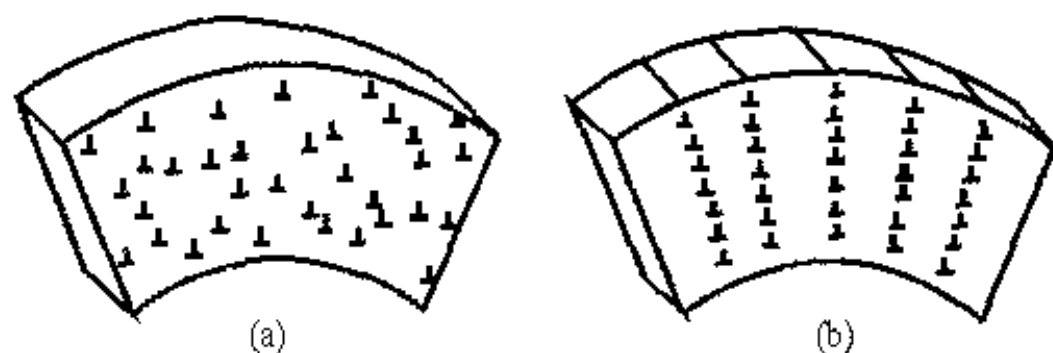


图 6-18 弯曲晶体中的刃位错
(a)多边形化之前;(b)多边形化之后^[6,7]

到这种多边形化的组态。位错的运动,特别是攀移,已被证实和位错与空位的反应有关。

五、蠕变

蠕变(creep)是指在恒定的应力作用下,材料的塑性变形与时间的关系。它一般是一种缓慢的持续过程,与温度密切相关,所以有些文献^[20]把它归到材料的高温力学性质部分来讨论。晶界滑移(grain boundary sliding)是它的一种重要的机理。这就是纳米晶粒结构陶瓷虽有许多优良的性能[例如比普通陶瓷材料好得多的塑性,参见§1.2中的第二(三)部分],但却容易发生高温蠕变的主要原因^[20]。此外,当位错被不能贯穿的障碍物挡在滑移面上时,如能以某种方式越过它们,也会引起缓慢的高温蠕变^[6]。这往往和位错与空位的反应有关,蠕变活化能与自扩散活化能大小相近,便是这种机制的有力证据^[6]。扩散问题详见本书第七章。

§6.7 小角度晶界

用X射线测定单晶晶面取向时,发现晶体摆动很小角度后仍能得到反射。也就是说,存在着一个取向差。其原因是由于实际的单晶不是完整晶体,而是由许多微小的晶粒构成的聚集体。这些小晶粒边长约 10^{-5} m,晶粒和晶粒之间不是共面,而是共棱相连,如图6-19(a)所示。图6-19(b)表明,两个晶粒A和B之间的边界可以看成是一种位错网,晶面之间以小于 8.73×10^{-3} rad (0.5°)的微小位向差^[2]或称为取向角度差^[3]倾斜着,故仍可以认为各晶粒的取向基本上是平行的。图6-19(b)显示了晶体在不同高度处的3个正刃位错。每增加1根位错,晶体的上半部分就变得比下半部分更宽些。这种结构的形成原因是晶体在成长过程

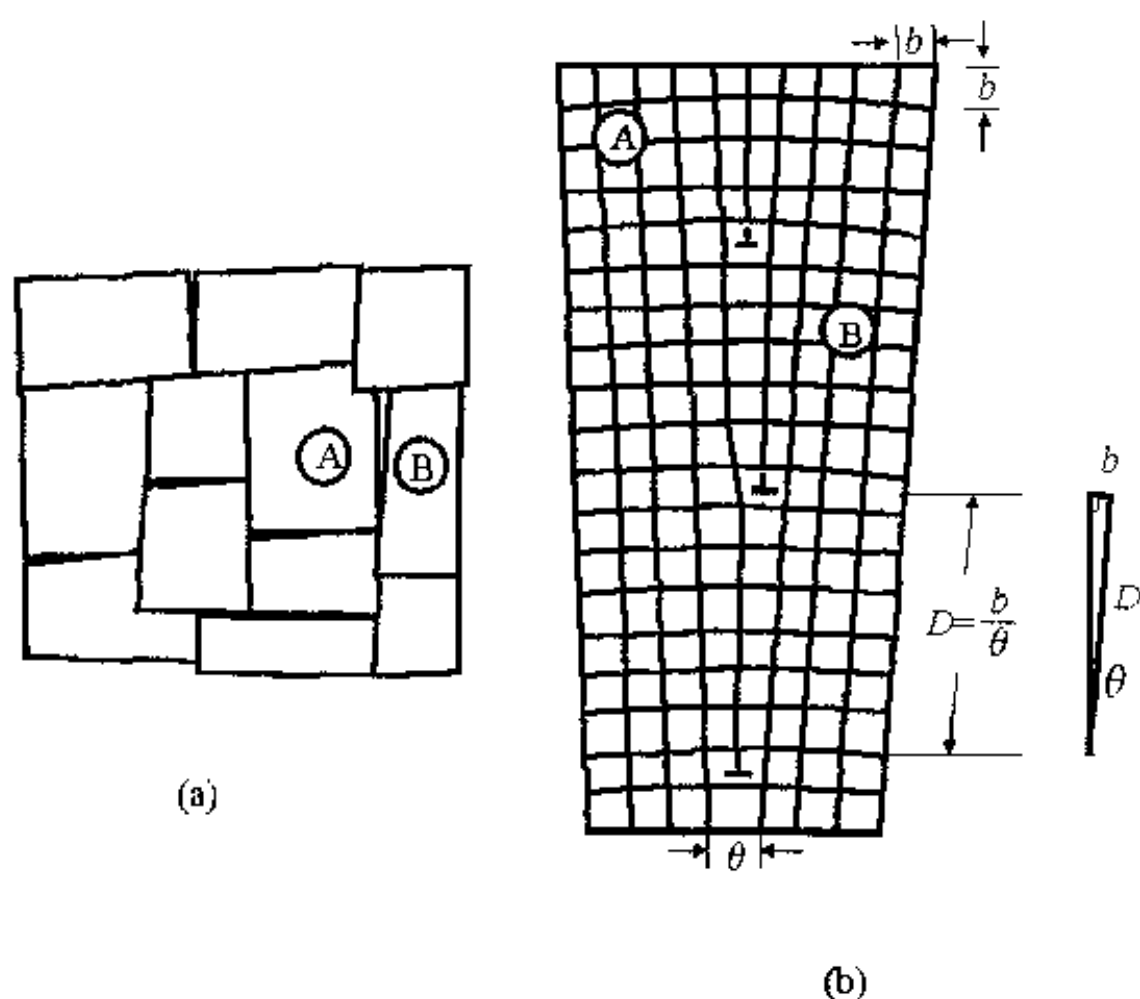


图 6-19 小角度对称倾斜晶间界

(a)镶嵌结构; (b)对称倾斜晶界^[4, 7, 9]

中受到热、机械应力或表面张力的作用。很明显, 这样的构造也是一种缺陷, 但和孤立的线缺陷不同。这种缺陷可以看成是由许多刃位错排列汇集成一个平面, 称为小角度晶界。单晶中的镶嵌结构^[4]可以用小角度晶界来描述^[3]。此外, 小角度晶界还适用于多晶体内两晶粒位向差较小[一般小于 $1.75 \times 10^{-1} \text{ rad} (10^\circ)$]时的情况。

图 6-19(b)显示的是最简单的小角度晶界之一——对称倾斜晶界^[2]。此倾斜晶界处在简单立方结构中的(100)面, 它两侧晶体的位向差为 θ , 相当于相邻的两个小晶粒[图 6-19(a)和(b)]

中的④和⑤]沿平行晶面的轴线反向各自转过 $\theta/2$ 而成。此时相邻的两个同号位错间距 D 是：

$$D = \frac{b}{\sin \theta} \approx \frac{b}{\theta}, \quad (6-6)$$

式中 b 是柏氏矢量的模, θ 是位向差。若用浸蚀坑法测出位错露头的间距 D , 用 XRD 测定相邻晶粒的位向差 θ , 则上述式子可由实验加以证实^[2]。不过对于大于 1.75×10^{-1} 或 3.49×10^{-1} rad (10° 或 20°) 的位向差, 这个模型不会再有意义了。在此情况下, 式 (6-6) 右边的约等号已不成立了。另外, 从公式 (6-6) 的等号可知, 此时刃位错将不得不靠得很近 (D 变很小), 并失去它们间隔的等同特性 (注: 此处英文原著的用词是 separate identify)^[3]。

用其他方式也可以造成小角度晶界。例如, 使晶粒的一个晶面绕着垂直于该晶面的旋转轴相对于该晶粒的其他部分转过一个微小的角度, 则可在整个晶面内造成原子错排, 形成由螺位错构成的扭转晶界小角度晶界。为了降低错排引起的能量增加, 晶面内的原子将会由于应力松弛 (stress relaxation) 效应而适当位移, 使较多的原子恢复平衡位置。

上述单纯的对称倾斜晶界和扭转晶界是小角度晶界的两种简单形式。实际上还有许多复杂的情况, 有兴趣的读者可进一步阅读有关文献^[2, 7~10, 18]。不过这些文献主要讨论金属晶体中的位错情况。但至少迄今为止, 有关无机非金属材料的著作和教材, 一般不会过多地涉及这些问题^[1, 3, 4, 12]。

§ 6.8 大角度晶界

如果在结晶开始时形成的许多晶核, 在其进一步长大的过程

中,成为相互接触的许多晶粒的聚集体,即多晶体,各晶粒晶面取向互不相同,就会形成所谓的大角度晶界。此时在晶界处,不同晶粒间的晶面夹角不像镶嵌结构那样微小。如从小角度倾斜晶界的(6-6)式出发可知,随着 θ 增大, D 值将减小,这好似位错相继靠得很近,以至可能达到原子数量级。场致离子显微镜研究表明,大角度晶界只是零点几个纳米很狭窄的过渡区^[2]。有人因此认为,不能用位错模型来描述大角度晶界^[2]。但也有人据此认定,界面处原子排列是带有无定形性质的,并设法测出晶界处物质的粘度,其结果和无定形液体很相似^[4]。

习 题

1 试分析一般陶瓷材料脆性较高的原因。

2 图6-20是张晶体点阵结构的二维图形,内含一根正刃位错和一根负刃位错。试回答:(1)若围绕着这两根位错作柏氏回路,最后所得的柏氏矢量如何?(2)若围绕着每根位错作柏氏回路,其结果又分别是怎样?

3 试分析NaCl晶体在什么方向上最容易发生滑移?

4 请判断在下述情况下位错的类型:(1)柏氏矢量平行于剪切方向并垂直于位错;(2)柏氏矢量垂直于剪切方向并平行于位错^[3]。

5 试证明柏氏矢量守恒定律:指向某节点位错的柏氏矢量之和等于离开该点位错的柏氏矢量之和。

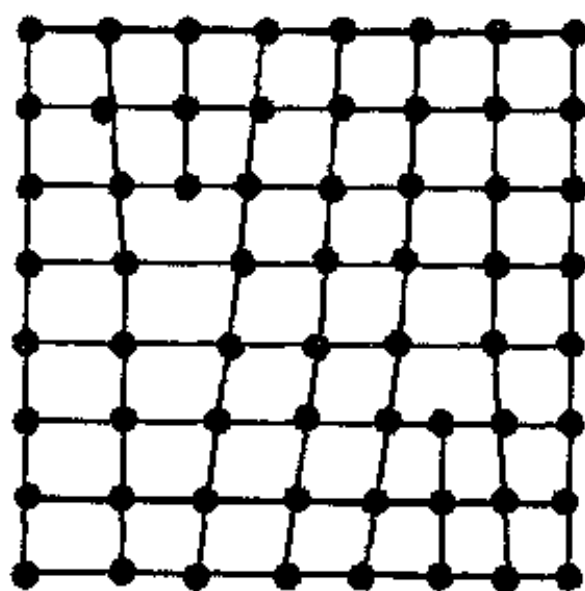


图6-20 同一晶体中不同平面上符号相反的两根刃位错的二维模型

6 请简述螺位错可能的运动方式及其特点。

7 试从位错与晶体的几何关系、位错的形成原因、引起位错的外加剪切应力分力与柏氏矢量方向的关系、柏氏矢量与位错和滑移面的关系、滑移面与密排面方向的关系等方面,分析刃位错与螺位错的异同点。

8 设晶体中有一根单位长度的位错,两端被钉扎住,在外加应力作用下,从直线段变为半径为 r 的圆弧段。试求此过程中外力所做功的大小^[19]。

9 试从与位错有关的一般原理出发,分析导致它产生和存在的可能原因。

10 试分析下述两种位错定义的不足之处:(1)滑移面上已滑移和未滑移部分的分界线;(2)位错是柏氏矢量不为零的线缺陷。

11 试分析在拉制单晶的过程中,在工艺上至少要控制哪两个参数,以尽可能地消除晶体中的位错?

12 试回答:(1)对结晶固体而言,哪种几何形状的缺陷最常见?为什么?(2)非化学计量缺陷可能以哪种几何形状的缺陷出现?为什么?

13 试解释纳米晶粒结构陶瓷高温蠕变性能较差的原因。

14 设某物质在其熔点时结晶,形成边长为 10^{-6} m 的立方体晶粒。试回答下述两个问题:(1)若晶体在高温时所形成的空位,降温到室温时,聚集在一个晶面上,形成一个空位圆片,以致引起晶体内部的崩塌^[2,19],结果将转变为何种形式的晶格缺陷?(2)若晶粒为边长为 10^{-6} m 的立方体,求此时每个晶粒中的位错密度。

15 试分析下述两种表面上看来似乎是相反的效应的成因和条件:(1)位错的存在对材料的延展性有利;(2)位错的存在大大地提高材料的强度和硬度。

16 无机非金属材料往往具有氧原子密堆积结构。在这些氧化物系统中,通常观察到滑移是沿着一个原子密排面的方向进行。试从位错的能量和柏氏矢量模的大小来解释上述现象。

17 对于(6-6)式,若 $\theta > 3.49 \times 10^{-1}$ rad (20°),该式还能成立吗?为什么?

18 设有晶胞参数为 3.61×10^{-10} m 的面心立方晶体,试计算 3.49×10^{-2} rad (2°) 的小角度对称倾斜晶界中的位错间距^[21]。

参 考 文 献

- 1 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1976. 陶瓷导论. 清华大学材料系译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 163~176
- 2 徐祖耀, 李鹏兴. 材料科学导论. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 313~384, 390~404
- 3 West A R. *Solid State Chemistry and its Applications*. New York: John Wiley and Sons, 1984. 固体化学及其应用. 苏勉曾, 谢高阳, 申泮文译. 上海: 复旦大学出版社, 1989. 262~271
- 4 浙江大学, 武汉理工大学, 华东理工大学, 等. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980. 59~66
- 5 Friedel F. *Dislocations*. New York: Pergamon Press, 1964. 位错. 修订版. 王煜译. 北京: 科学出版社, 1984. 5
- 6 Cahn R W. *Physical Metallurgy*. North-Holland, 1970. 物理金属学: 下册. 北京科技大学金属物理教研组译. 北京: 科学出版社, 1985. 913~989
- 7 冯端. 金属物理学: 第1卷, 结构与缺陷. 北京: 科学出版社, 1988. 248~351
- 8 Bacon D J. 晶体中的位错. 余永宁译, 朱逢吾校. 见: 杰罗德 V. 固体结构. 见: 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J. 材料科学与技术丛书: 第1卷. 中文版主编师昌绪, 柯俊, 卡恩 R W. 北京: 科学出版社, 1998. 363~396
- 9 杨顺华. 晶体位错理论基础: 第1卷. 北京: 科学出版社, 1998. 1~94, 115~164
- 10 杨顺华, 丁棣华. 晶体位错理论基础: 第2卷. 北京: 科学出版社, 1998. 1~102, 223~256
- 11 方俊鑫, 陆梅. 固体物理学: 上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 12 周亚栋. 无机材料物理化学. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1994. 201~218

- 13 Frank F C. *Phil. Mag.*, 1951, **42**: 809
- 14 Read W T. *Dislocations in Crystals*. McGraw-Hill, 1952
- 15 Yoshimastu M. J. *Japan. Phys. Soc.*, 1961, **16**: 1 405
- 16 陈继勤, 陈敏熊, 赵敬世. 晶体缺陷. 杭州: 浙江大学出版社, 1992. 27~37
- 17 Frank F C, Read W T. *Phys. Rev.*, 1950, **79**: 722
- 18 潘金牛, 全健民, 田长波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998. 207~319
- 19 徐至中. 固体物理学习题解答. 上海: 上海科技出版社, 1989. 196, 214~217, 220~221
- 20 冯端. 金属物理学; 第3卷, 金属力学性质. 北京: 科学出版社, 1999. 560~561, 568~572, 588~589
- 21 陆佩文, 黄勇. 硅酸盐物理化学习题指南. 武汉: 武汉理工大学出版社, 1992. 18~19

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 无机材料化学 · 上册

作者 =

页数 = 3 0 5

S S 号 = 1 0 9 3 3 6 8 5

出版日期 =