

 新世纪高等院校精品教材

WUJI FEIJINSHU CAILIAO

KEXUE JICHU

无机非金属材料 科学基础

樊先平 洪樟连 翁文剑 编著

浙江大学出版社

新世纪高等院校精品教材

无机非金属材料 科学基础

樊先平 洪樟连 翁文剑 编著

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机非金属材料科学基础 / 樊先平、洪樟连、翁文剑
编著. —杭州:浙江大学出版社, 2004. 8
新世纪高等院校精品教材
ISBN 7-308-03787-8

I. 无... II. ①樊... ②洪... ③翁... III. 无机材料: 非金属材料—高等学校—教材 N. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 071525 号

责任编辑 张 真

出版发行 浙江大学出版社

(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)

排 版 浙江大学出版社电脑排版中心

印 刷 浙江大学印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 19.5

字 数 500 千

版 印 次 2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷

印 数 0001—2000

书 号 ISBN 7-308-03787-8/TB·030

定 价 28.00 元



前 言

为适应高等教育按系设置宽口径专业的改革需要,实现加强基础、拓宽知识的大学本科教育培养目标,我们在原浙江大学等编写的《硅酸盐物理化学》教材内容基础上,结合无机非金属材料学科近年来的发展现状,编写了《无机非金属材料科学基础》一书。本书可取代原《硅酸盐物理化学》教材,作为材料科学与工程专业或无机非金属材料专业学生系统掌握与学习无机非金属材料学科相关基础知识的教材或教学参考书,也可供无机非金属材料科技工作者参考。

《无机非金属材料科学基础》是专门介绍无机非金属材料形成规律、微观结构和性能以及它们之间相互关系的一门重要基础理论课程。鉴于“材料的性能”已在相关的教材中进行了详细的介绍,本书主要涉及无机非金属材料形成规律和微观结构等相关内容,主要包括无机晶体的结构与缺陷,非晶态固体,材料表面与界面,无机非金属材料制备过程中的物质传递、相平衡、相与相之间的转变、固体与固体反应形成新的固体和粉末的烧结等。

本书由浙江大学无机非金属材料研究所的三位教师编写,由樊先平主编。全书共分七章,第一、二、四、五章由樊先平编写;第三章由翁文剑编写;第六、七章由洪樟连编写,浙江大学无机非金属材料研究所的张朋越博士生绘制了书中的部分图表。

本书各章节中的部分内容已在浙江大学材料系的本科教学中试用多年,在试用过程中学生提出了许多宝贵的意见与建议。本书在编写和出版过程中,参考和引用了一些文献和资料,并得到了浙江大学出版社的大力支持,在此一并致谢。

由于编者水平所限,书中难免存在错误和不妥之处,敬请使用本书的读者批评指正。

编 者

2003 年 12 月

目 录

第一章 晶体结构与晶体的结构缺陷	(1)
第一节 化学键	(1)
一、离子键	(1)
二、共价键	(1)
三、金属键	(2)
四、分子间作用力	(2)
五、氢键	(3)
第二节 晶体化学原理	(3)
一、电负性	(4)
二、晶格能	(5)
三、离子半径和原子半径	(7)
四、球体最紧密堆积原理	(7)
五、配位数和配位多面体	(9)
六、离子极化	(10)
七、离子晶体规则	(11)
第三节 典型的无机晶体结构	(13)
一、单质晶体	(13)
二、AB 型化合物晶体	(14)
三、AB ₂ 型化合物晶体	(15)
四、A ₂ B ₃ 型化合物晶体	(16)
五、ABO ₃ 型化合物晶体	(17)
六、A _i B _k C _m O _n 型化合物晶体	(18)
七、硅酸盐晶体	(20)
八、硼酸盐晶体	(29)
九、磷酸盐和锗酸盐晶体	(29)
第四节 晶体缺陷	(30)
一、点缺陷	(30)
二、线缺陷——位错	(42)
三、面缺陷	(48)

第二章 熔融态和玻璃态	(52)
第一节 熔体结构	(52)
一、硅酸盐熔体中的负离子团	(52)
二、硅酸盐熔体中负离子团的分布	(54)
三、熔体结构模型	(55)
第二节 熔体性质	(56)
一、粘度	(56)
二、电导性	(60)
三、表面张力(表面能)	(61)
第三节 玻璃形成	(62)
一、玻璃形成方法	(62)
二、形成玻璃的物质	(63)
三、形成玻璃的条件	(64)
第四节 玻璃转变和稳定化	(69)
一、玻璃的通性	(69)
二、玻璃的转变	(70)
三、玻璃的稳定化	(72)
第五节 玻璃结构理论	(73)
一、无规则网络学说	(73)
二、晶子学说	(75)
三、多面体的无规则堆积模型	(76)
第六节 典型玻璃的结构	(77)
一、玻璃基本结构参数	(77)
二、硅酸盐玻璃	(77)
三、硼酸盐玻璃	(78)
四、磷酸盐玻璃	(80)
五、锗酸盐玻璃	(80)
六、逆性玻璃	(81)
七、硫族化合物玻璃	(81)
八、卤化物玻璃	(83)
第三章 材料表面与界面	(86)
第一节 材料表面	(86)
一、清洁表面	(86)
二、实际表面	(86)
三、固体表面的自由能	(88)
四、玻璃的表面和界面	(90)

第二节 材料固-气界面	(95)
一、吸附	(95)
二、物理吸附	(98)
三、化学吸附	(107)
第三节 材料固-液界面	(115)
一、固-液接触角	(115)
二、固-液润湿	(117)
第四节 晶 界	(120)
一、晶界	(120)
二、相界	(121)
三、晶界构形	(122)
第四章 相平衡	(124)
第一节 相平衡特点	(124)
一、热力学平衡态与非平衡态	(124)
二、组分、相及相律	(125)
第二节 单元系统	(126)
一、水系统相图	(126)
二、具有同质多晶转变的单元系统相图	(127)
三、可逆的(双向的)与不可逆的(单向的)多晶转变	(127)
四、 SiO_2 系统相图	(128)
五、 C_2S 系统相图	(130)
六、 ZrO_2 系统相图	(130)
第三节 二元系统	(131)
一、二元凝聚系统相图的基本类型	(131)
二、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图	(137)
三、 CaO-SiO_2 系统相图	(138)
四、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系统相图	(139)
五、 MgO-SiO_2 系统相图	(140)
六、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系统相图	(141)
七、 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系统相图	(141)
八、 BaO-TiO_2 系统相图	(141)
九、 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 系统相图	(142)
十、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系统相图	(143)
十一、 $\text{Nd}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 系统相图	(143)
十二、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系统相图	(144)
第四节 三元系统	(144)

一、基本原理	(145)
二、具有一个低共熔点的三元系统相图	(147)
三、具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图	(150)
四、具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图	(151)
五、分析三元相图的几条重要规则	(154)
六、具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图	(156)
七、具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图	(156)
八、形成一个高温分解、低温稳定存在的二元化合物的三元系统相图	(158)
九、形成一个低温分解、高温稳定存在的二元化合物的三元系统相图	(159)
十、固相具有多晶转变的三元系统相图	(160)
十一、形成三元连续固溶体的三元系统相图	(160)
十二、形成有限固溶体的三元系统相图	(162)
十三、具有液相分层的三元系统相图	(163)
十四、分析复杂相图的主要步骤	(163)
十五、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图	(164)
十六、 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系统相图	(168)
十七、 $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图	(170)
十八、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图	(172)
第五节 四元系统	(174)
一、四元系统的组成表示法及四面体性质	(175)
二、具有四元低共熔点的最简单四元系统相图	(176)
三、界面,界线及无变量点性质的判别	(177)
四、具有化合物的四元系统相图	(180)
五、 $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_4\text{AF}$ 系统相图	(181)
第五章 相变过程	(185)
第一节 吉布斯自由能	(185)
第二节 相变分类	(188)
第三节 液相→固相转变	(190)
一、晶核形成过程	(190)
二、晶体生长速度	(194)
三、总的液-固相变速度	(195)
四、析晶过程	(196)
五、影响析晶速度的因素	(197)
六、微晶玻璃相变	(198)
第四节 液相→液相转变	(199)
一、液相的不混溶性(玻璃的分相)	(200)

二、分相本质	(201)
三、分相范围	(202)
四、分相机理	(202)
五、分相对玻璃性质的影响	(205)
第五节 固相→固相转变	(205)
一、固→固相变的成核过程	(205)
二、同质多晶转变	(207)
三、有序-无序转变	(207)
四、铁电相变	(209)
五、铁磁相变	(210)
六、多晶转变动力学	(210)
第六节 气相→固相(液相)转变	(212)
一、凝聚和蒸发平衡	(213)
二、蒸发	(213)
三、凝聚	(214)
四、物理气相沉积技术	(216)
五、化学气相沉积技术	(217)
第六章 固相反应	(219)
第一节 固相反应概述	(219)
一、固相反应定义及其研究对象	(219)
二、固相反应特点	(219)
三、固相反应类型	(222)
四、固相反应机理	(223)
第二节 固相缺陷与扩散	(225)
一、常见缺陷类型	(225)
二、点缺陷及其研究方法	(225)
三、固相扩散基础	(227)
四、扩散动力学	(228)
第三节 固相反应动力学	(234)
一、固相反应的一般动力学方程	(234)
二、化学动力学范围	(236)
三、扩散动力学范围	(238)
四、升华速度控制的动力学范围	(243)
五、反应条件改变对动力学控制过程的影响	(243)
六、过渡范围	(244)
第四节 影响固相反应的因素	(244)

一、反应物化学组成	(244)
二、反应物颗粒尺寸及均匀性	(245)
三、温度	(246)
四、压力和气氛	(247)
五、反应物活性	(247)
第七章 烧结过程	(248)
第一节 烧结概述	(248)
一、烧结定义及研究对象	(248)
二、现代烧结理论研究	(248)
三、烧结过程	(250)
四、烧结分类	(251)
五、烧结及其它一些概念	(252)
第二节 粉末烧结热力学与推动力	(253)
一、粉末烧结性	(253)
二、烧结特性评价指标	(254)
三、烧结热力学分析	(254)
四、粉末烧结机理	(258)
第三节 烧结动力学理论	(262)
一、烧结模型	(262)
二、烧结初期特征和烧结动力学	(263)
三、烧结机理的判断和实验研究	(274)
四、烧结中后期动力学	(274)
第四节 强化烧结	(276)
一、缺陷强化烧结	(276)
二、液相强化烧结	(280)
三、应力强化烧结	(283)
四、特殊烧结技术	(285)
第五节 烧结过程中的颗粒长大	(288)
一、初次再结晶	(288)
二、晶粒长大	(288)
三、二次再结晶	(290)
四、再结晶与晶粒长大对烧结质量的影响	(291)
五、晶界在烧结中的作用	(292)
第六节 烧结过程中的计算机模拟理论与实践	(294)
一、计算机模拟技术	(294)
二、烧结过程的计算机模拟	(295)

第七节 影响烧结的因素..... (296)

一、原料种类、烧结温度与保温时间..... (296)

二、粉末颗粒细度 (296)

三、物料活性 (296)

四、外加剂作用 (297)

五、烧结气氛的影响 (297)

六、成型压力的影响 (298)

参考文献..... (299)

第一章 晶体结构与晶体的结构缺陷

第一节 化学键

原子之间以什么力构成分子、构成物质是化学键理论的核心。在分子或晶体中,两个或多个原子(或离子)之间的强烈相互作用,称为化学键。元素原子依靠化学键结合而聚合成晶体。目前,已确知的化学键有离子键、共价键和金属键。其中,离子键是依靠静电库仑力作用形成的化学键。共价键由两个或多个电负性相差不大的原子依靠共有若干电子所构成。金属键由金属中的“自由电子”和金属正离子组成的晶格之间的相互作用力构成。另外,分子之间还普遍存在范德华引力,是一种较弱的相互作用,一般不把它归入化学键。有时分子间或分子内的某些F,O,N与H组成的基团之间还可形成氢键,氢键也是一种较弱的键,但比范德华键要强,并具有方向性与饱和性。

一、离子键

金属原子将其外层的一个或一个以上的价电子转移到非金属原子时,形成具有较稳定电子组态的正、负离子,正负离子之间由于库仑引力而相互吸引,但当它们充分靠近时,离子的核外电子云之间将产生斥力。当引力与斥力平衡时,就形成稳定的离子键。离子键既可存在于气态分子中,也可存在于晶体中,前者称离子型分子,后者称离子型晶体。离子键没有方向性及饱和性。每一个正离子容许几何上可能放置的最大数目的负离子包围在其周围;同样,每个负离子也将被最大数目的正离子所包围。

二、共价键

原子相互接近时,原子轨道相互重叠变成分子轨道,原子核之间的电子云密度增加,电子同时受到两个核的吸引,使体系能量降低,这样形成的化学键称共价键。共价键可由价键理论和分子轨道理论来描述。虽然这两个理论最终并不矛盾,但实际上它们从不同的观点处理化学键问题。

海特勒-伦敦用量子力学方法对氢分子的处理是价键理论的理论基础。将处理氢分子基态的结果推广到其它双原子或多原子分子体系,当这些分子的原子相互接近时,那些尚未配对且自旋相反的电子可两两配对形成共价键。价键理论认为:

(i)若A,B两原子的外层原子轨道(价电子轨道)各有一个未配对电子,则当A,B两原子接近时,这两个原子的电子以自旋反平行配对,而形成共价单键。当A,B两原子的外层原子轨道(价电子轨道)各有两个或三个未配对电子,则这些电子两两配对形成共价双键或共价三键;

(ii)若A原子的外层原子轨道有 n 个未配对电子,B原子的外层原子轨道只有一个未配

对电子,则一个 A 原子可与 n 个 B 原子化合形成 AB_n 型分子;

(iii)共价键具有饱和性:已配对的电子不能再与另外的电子配对;

(iv)共价键具有方向性:原子形成分子时,电子云重叠愈多,形成的共价键愈牢固,故共价键的形成将尽可能采用能实现电子云最大重叠的方向。

分子轨道理论是以变分法处理氢分子离子 H_2^+ 为基础发展起来的。分子轨道理论认为,一般分子中每个电子的轨道运动状态也可用适当的单电子波函数来描述。这种分子中描述单电子运动状态的波函数叫分子轨道。对某一分子,若能获得它的一系列分子轨道和相应的能级,就可像处理多电子原子一样,按电子排布原理,将分子中的电子填入分子轨道,得到分子的电子构型、分子中电子的几率分布以及能级的高低。

三、金属键

较早论述金属中的化学键理论为金属的自由电子模型。该理论认为金属都为电离能低,电负性小的元素,这些元素的原子内层电子受束缚较强,只能在较狭窄的区域内活动,称“定域电子”,而其外层电子则受束缚较弱,可以电离出来,并可在整个晶体中比较自由的运动,称“自由电子”或“离域电子”。这些脱离了原子的“自由电子”不属于个别原子,而是由所有原子所共有。同时,失去外层电子的金属原子形成金属离子。金属离子与“自由电子”相互吸引,形成金属晶体,金属的这种结合力称为金属键。金属键的特性是无方向性和饱和性。

四、分子间作用力

除了原子间强烈的相互作用——化学键(作用能在 $120\sim 600\text{kJ/mol}$)之外,分子间还存在较弱的相互作用,作用能在几十 kJ/mol 以下,比化学键小一、两个数量级,这种作用不需要电子云重叠,无方向性和饱和性,在分子间普遍存在。这种分子间较弱的相互作用,称为分子间作用力,又称范德华力。由于使用分子间势能比分子间作用力更方便,故通常用分子间势能来讨论分子间力。

分子间作用力的来源主要有三种。

(i)取向力:也称葛生(Keesom)力或静电力。极性分子有永久偶极矩,取向力由极性分子永久偶极矩间的静电引力作用引起,可根据静电理论计算这种平均静电作用能:

$$E_{\text{取}} = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3KTR^6} \quad (1-1)$$

式中, μ_1 、 μ_2 为两个相互作用分子的偶极矩; K 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; R 为两个分子重心间距离。

(ii)诱导力:又称德拜(Debye)力。极性分子的永久偶极矩将诱导邻近非极性分子发生电荷位移,产生诱导偶极矩,诱导力由永久偶极矩和诱导偶极矩的相互作用引起。

两个同种分子的相互平均诱导作用能:

$$E_{\text{诱}} = \frac{2\alpha\mu^2}{R^6} \quad (1-2)$$

两个异种分子的相互平均诱导作用能:

$$E_{\text{诱}} = \frac{\alpha_1\mu_2^2 + \alpha_2\mu_1^2}{R^6} \quad (1-3)$$

式中, μ 、 μ_1 、 μ_2 为分子的偶极矩; α 、 α_1 、 α_2 为分子极化率; R 为两个分子重心间距离。

(iii)色散力:也称伦敦(London)力。取向作用、诱导作用至少有一个分子是极性分子,但

许多非极性分子之间仍然存在吸引力,原因是非极性分子之间虽然无永久偶极矩,但电子与原子核的运动,其运动方向和位移大小在不断变化,可产生瞬时正、负电荷中心不重合,形成瞬时偶极矩,它可诱导另一个分子出现瞬时偶极矩,彼此发生瞬时吸引,其作用能大小为:

$$E_{\text{色}} = \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \quad (1-4)$$

式中, I_1 、 I_2 为两分子极化力; α_1 、 α_2 为两分子极化率; R 为两个分子重心间距离。

取向力和诱导力只存在于极性分子,色散力则在极性分子或非极性分子中都存在。这些作用力不仅存在于不同分子间,而且还存在于同一分子内的不同原子或基团之间。

五、氢键

分子中以共价键与电负性大的原子 X 相连的氢原子还可以与另一个电负性大的原子 Y 形成一种较弱的键: $X-H \cdots YR$, 这种键称氢键。X, Y 原子可以是 F, O, N 等电负性大而半径小的原子。如 $F-H \cdots F$; $O-H \cdots O$; $N-H \cdots N$; $N-H \cdots F$; $N-H \cdots O$ 等结构中的“ \cdots ”即表示氢键。特殊情况下,电负性大的 Cl(半径较大)和半径小的 C(电负性较小)也可有弱的氢键,如 $N-H \cdots Cl$; $C-H \cdots C$ 等。

一般认为, $X-H$ 基本上是共价键,而 $H \cdots Y$ 则是一种很强的范德华键。因为 X 电负性大, H 带部分正电荷而半径又特别小,可对另一个电负性大的 Y 原子产生强的静电吸引而形成氢键。由于 H 特别小, X, Y 相对较大,当 H 和 X, Y 接触后,第三个电负性大的原子就难再接近 H,故氢键又呈饱和性。为减少 X, Y 之间的斥力, $X-H \cdots Y$ 要尽可能在一条直线上,故氢键具有方向性。也可说氢键是种较强的、具有饱和性和方向性的范德华键。

氢键的强弱与 X, Y 的电负性大小有关,电负性愈大,氢键愈强。同时与 Y 的半径也有关,半径愈小,氢键愈强。

氢键这一名称有两层意义,一是指 $X-H \cdots Y$ 结构,如键长是指 $X \cdots Y$ 间的距离,通常比共价键长,但比范德华半径短;二是指 $H \cdots Y$ 的结合,如氢键的键能是指 $H \cdots Y$ 结合被破坏时所需要的能量。氢键的键能一般比共价键能小,但又比一般分子间相互作用力大,它的形成不像共价键那样需要严格的条件,它的结构参数如键长、键角和方向性等各方面都可在相当大的范围内变化,具有一定的适应性和灵活性。

大部分氢键 $X-H \cdots Y$ 中的 $X-H$ 与 Y 分别为两个分子中的组成部分,这种氢键称分子间氢键,如 H_2O 、 HCl 、 HF 等;但也有的氢键是在分子内形成,称为分子内氢键,如邻位硝基苯酚。

第二节 晶体化学原理

无机非金属材料多数是以结晶状态存在的物质——晶体。不同的晶体具有不同的性质,晶体所具有的性质是由晶体的内部结构决定的,如果内部结构发生了变化,性质也将产生变化。晶体的结构是由构成晶体的原子或离子在三维空间中的堆积方式所决定的,故晶体的结构又与晶体的化学组成相联系,化学组成的改变,意味着构成晶体的质点(原子或离子)在本质上存在差异,从而在结构中的排列组合方式也发生变化。因此,晶体化学的任务,主要就是研究晶体的组成、内部结构和性质之间的关系。

一、电负性

1. 原子电离能

原子的电离能用于衡量一个原子或离子丢失电子的难易程度。使一个处于能量最低状态的气态原子失去 1 个电子变成 1 价气态正离子所需要的能量称第一电离能 I_1 : $A(g) + I_1 \rightarrow A^+(g) + e$ 。气态一价正离子再失去 1 个电子变成 2 价正离子所需要的能量, 称第二电离能 I_2 : $A^+(g) + I_2 \rightarrow A^{2+}(g) + e$ 。第三、第四、……电离能依次类推。逐级电离时, 有效电荷越来越大, 故所需电离能也越来越大, 即: $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \cdots$ 。通常, 第一电离能 I_1 是重要的原子参数, 它反映了原子中价电子被联系及解离的难易(被氧化难易)、极化能力、非金属性及成酸性的强弱。 I_1 小的元素, 易离出电子, 易被氧化、极化力弱, 非金属性弱, 成酸性强。

2. 电子亲和能

一个处于能量最低状态的气态原子获得 1 个电子成为气态 1 价负离子时放出的能量, 称电子的亲和能 E_A : $A(g) + e \rightarrow A^-(g) + E_A$ 。电子亲和能的大小涉及核的吸引和核外电荷相斥两个因素, 一般随原子半径增大而减小。

3. 电负性

电负性用于量度化合物中原子对成键电子吸引力的大小, 用 χ 表示。当 A 和 B 两种原子结合成双原子分子 AB 时, 若 A 的电负性大, 则生成分子的极性是 $A^{\delta-}B^{\delta+}$, 即 A 带有较多的负电荷, B 带有较多的正电荷。反之, 若 B 的电负性大, 则生成分子的极性是 $A^{\delta+}B^{\delta-}$ 。分子极性愈大, 离子键成分愈高, 故电负性也可认为是原子形成负离子倾向相对大小的量度。

有多人进行过电负性的计算, 如马利肯根据原子电离能和电子亲和能得出: $\chi = (I_1 + E_A) / 125 (\text{kcal/mol})$; 奥瑞等提出: $\chi = 0.359Z^* / r^2 + 0.744$ (Z^* 为作用在价电子上的有效核电荷数, r 是原子共价半径)。鲍林(Pauling)提出电负性可用两元素形成化合物时的生成焓数值来计算, 他认为若 A 和 B 两个原子的电负性相同, A—B 键的键能应为 A—A 键和 B—B 键键能的几何平均值, 而多数 A—B 键的键能均超过此平均值, 此差值可用于测定 A 原子与 B 原子电负性的依据。根据一系列电负性数据拟合, 可得方程: $\chi_A - \chi_B = 0.102\Delta^{\frac{1}{2}}$, 如 H—F 键的键能为 565 kJ/mol, 而 H—H 和 F—F 键的键能分别为 436 kJ/mol 和 155 kJ/mol, 它们的几何平均值为 260 kJ/mol, 差值 Δ 为 305 kJ/mol, 而 F 的 χ 为 4.0, 这样 H 的电负性值为: $4.0 - 0.102 \times (305)^{\frac{1}{2}} = 2.2$ 。

电负性的一般规律为(见表 1-1):

(i) 金属元素电负性较小, 非金属元素电负性较大。电负性是判断元素金属性的重要参数, $\chi = 2$ 可作为近似标志金属元素和非金属元素的分界点。

(ii) 同一周期由左向右随族数增加, 元素的电负性也增加; 而同族元素随周期的增加其电负性减小。

(iii) 电负性相差大的元素之间生成离子键的倾向较大, 电负性相近的非金属元素之间以共价键结合, 金属元素相互以金属键结合。

(iv) 电负性数据也是研究过渡型键的主要参数。鲍林提出估计分子中离子键成分所占百分比公式为: 离子键百分比 = $\frac{\Delta}{D} (\Delta = 23(\chi_A - \chi_B)^2, D \text{ 为键的解离能})$ 。汉内等提出的离子键百分数的计算公式为: 离子键百分比 = $16(\Delta\chi) + 3.5(\Delta\chi)^2, \Delta\chi = \chi_A - \chi_B$ 。

表 1-1 元素电负性

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

二、晶格能

由正负离子靠静电作用力结合在三维空间有规则排列所构成的晶体称为离子晶体。在离子晶体中,由于把晶体结合在一起的力完全起因于静电力,因此离子晶体中表征离子键强度的晶格能可用晶体中所有静电吸引和排斥加起来计算来获得。

晶体晶格能的定义为:0K 时,1 摩尔化合物中的正、负离子由相互远离的气态离子结合成离子晶体时所释放的能量。它也等于将 1 摩尔晶体转化为气态离子所需要的能量。

假设晶体中键的作用力完全是离子键力,则可根据离子晶体中离子的电荷、离子的排布等结构数据计算晶格能。根据库仑定律,两个相距为 r 的正、负离子之间的吸引能为:

$$U_{\text{吸引}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad (1-5)$$

式中, e 为电子电荷; Z_1 、 Z_2 为正、负离子电价; r 为正、负离子间的平衡距离。

当 2 个离子相互接近时,电子云之间将产生排斥,排斥能可近似表示为:

$$U_{\text{排斥}} = \frac{B}{r^n} \quad (1-6)$$

式中, B 为比例系数, n 为玻恩指数,其数值大小与离子的电子层结构有关,见表 1-2。当正负离子属于不同类型时, n 取平均值,如 NaCl 晶体的 n 为 8。

表 1-2 玻恩指数

离子的电子层结构类型	He	Ne	Ar, Cu ⁺	Kr, Ag ⁺	Xe, Au ⁺
n	5	7	9	10	12

综合考虑吸引能和排斥能,一对正、负离子间的势能为:

$$U = U_{\text{吸引}} + U_{\text{排斥}} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (1-7)$$

很明显, U 随离子间距而变化,当离子的吸引力和排斥力相等时,总势能最低,此时达到了平衡,晶体相对稳定, r 为平衡距离 r_0 ,根据 $r=r_0$ 时 U 的一阶导数为零:

$$\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0 \quad (1-8)$$

可获得:

$$B = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{n}$$

因此,一对正、负离子在平衡距离时具有的势能为:

$$U = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1-9)$$

上式为—对正、负离子间的平衡势能,但还不是晶体的晶格能。在晶体中,正、负离子按一定规律排布,每个离子周围都有许多正、负离子和它作用,在计算晶格能时,这些相互作用都要加以考虑。如图 1-1 所示为 NaCl 晶体结构示意图,当 Na^+ 和 Cl^- 最近的距离为 r_0 时,每个 Na^+ 离子周围具有的离子为:6 个距离为 r_0 的 Cl^- 离子,12 个距离为 $\sqrt{2} r_0$ 的 Na^+ 离子,8 个距离为 $\sqrt{3} r_0$ 的 Cl^- 离子,6 个距离为 $\sqrt{4} r_0$ 的 Na^+ 离子……。

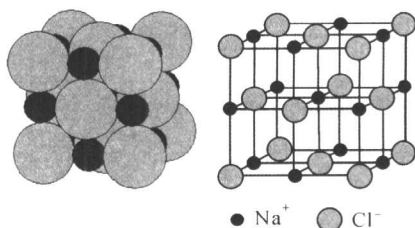


图 1-1 NaCl 晶体结构

这样,在 1 摩尔 NaCl 型晶体结构中,每个离子都处在势能为

$$U = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \left(\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right) \quad (1-10)$$

的势场中。

设马德隆(Madelung)常数: $A = \left(\frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \right)$, A 是与离子晶体构型有关的常数,如表 1-3 所示。

表 1-3 各类晶体的 Madelung 常数

晶体结构	配位数	晶系	Madelung 常数
氯化钠 NaCl	6 : 6	立方	1.7476
氯化铯 CsCl	8 : 8	立方	1.7627
闪锌矿 ZnS	4 : 4	立方	1.6381
纤锌矿 ZnS	4 : 4	立方	1.6413
萤石 CaF_2	8 : 4	立方	2.5194
金红石 TiO_2	6 : 3	四方	2.408
刚玉 Al_2O_3	6 : 4		4.1719

这样,式(1-10)可表示为:

$$U = -\frac{AZ_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1-11)$$

1 摩尔二元型晶体结构中有 N_0 (阿佛加德罗常数) 对正负离子,则晶体的总势能为:

$$U = -\frac{N_0 AZ_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1-12)$$

晶体的晶格能为:

$$U_{\text{晶}} = -U = \frac{N_0 AZ_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (1-13)$$

晶格能的大小反映了晶体中质点结合的强度及晶格的稳定性,离子晶体的许多性质如硬度、热膨胀系数、熔点、溶解度等都与晶格能密切相关。由(1-13)式所示的晶格能公式可知,由

于玻恩指数都比较大, $\left(1 - \frac{1}{n}\right)$ 对晶格能的影响比电价数、马德隆常数及正负离子之间的平衡距离的影响要小的多。因此,不同离子晶体间如果其电价数相同,离子构型也相同,则 r_0 (一般为正负离子半径之和) 大时,其晶格能较小,熔点较低,热膨胀系数较大。如同为 NaCl 构型的 MgO、CaO、SrO 和 BaO 晶体,随着碱土金属离子半径的增加,其晶格能由 MgO 到 BaO 逐渐降低,其硬度和熔点也逐渐下降。

三、离子半径和原子半径

一般最外层是惰性气体或 18 个电子结构型式的离子具有球形对称的电子分布,是无方向性的。在离子晶体中,相邻的正、负离子间存在静电吸引和离子外层电子云间的相互排斥力,平衡时离子间保持一定的接触距离,若不考虑正负离子的极化影响,可将具有球形对称电子分布的离子看作为是球形对称的,离子间的平衡距离就可视为两个离子的接触半径之和。这样就如同每个离子周围存在一个一定大小的球形的力的作用圈,在作用圈内,其它离子是不能进入的,该作用圈的半径就称为离子半径。

晶体中的离子一般可认为:(i)离子基本上是球体;(ii)离子可看作由两部分组成:集中大部分电子密度的一个中心原子实和易受影响的包含很少电子密度的外层球体;(iii)由于离子的电子密度不会在离核某一距离突然减为零,而是随半径增大逐渐减少,离子外层又易受外界影响,故离子可有一定的伸缩性,即离子半径不是固定不变的,而是与离子所处的特定环境有关,晶体构型不一样,正、负离子间的距离也不同,其半径就有差异。

离子半径随离子在周期表中的位置、电荷数和配位数的变化有以下趋势:(i)对于 s-和 p-区元素,离子半径随原子序数增加而增大;(ii)对于等电子系列的正离子,离子半径随电荷增加而减少,如 $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Si}^{4+}$;(iii)对可变氧化态的元素,正离子半径随氧化态升高而减少,如 $\text{V}^{2+} > \text{V}^{3+} > \text{V}^{4+} > \text{V}^{5+}$;(iv)整个镧系,相同电荷的离子随原子序数递增半径减少,原因是由于 d 特别是 f 电子对电荷的屏蔽不很有效,如 $\text{La}^{3+} (1.20 \text{ \AA}) \cdots \text{Eu}^{3+} (1.09 \text{ \AA}) \cdots \text{Lu}^{3+} (0.99 \text{ \AA})$;(v)过渡金属离子小于相应的主族离子,如 $\text{Ag}^+ (1.29 \text{ \AA})$ 离子小于 $\text{Rb}^+ (1.63 \text{ \AA})$ 离子、 $\text{Zn}^{2+} (0.89 \text{ \AA})$ 离子小于 $\text{Ca}^{2+} (1.14 \text{ \AA})$ 离子。

在研究离子晶体结构时,离子半径常作为衡量键性、键强、配位关系以及离子极化力和极化率的重要数据,它不仅决定了离子的相互结合关系,而且对晶体的性质也有很大的影响。

与离子晶体中的离子半径类似,在共价化合物晶体中,两个相邻键合原子的中心距离(称为共价键长)即为这两个原子的共价半径之和。共价半径按其键级数,可分为单键共价半径,双键共价半径和三键共价半径,未注明时,一般指单键共价半径。同样,在金属单质晶体中,两个相邻原子中心距的一半,就是金属原子半径。

四、球体最紧密堆积原理

原子和离子都具有一定的半径,故可看成是具有一定尺寸的球体。在由无方向性和饱和性的金属键、离子键、范德华键等构成的晶体结构中,为使晶体具有最小的内能而构成稳定的结构,原子、离子或分子总是倾向于密堆积结构。这样的堆积结构可用球体的密堆积规律来描述。

1. 等径球体的最紧密堆积

等径球体的最紧密堆积可从密堆积层来了解。如图 1-2 所示,将许多等径球最紧密排在一起,就构成密堆积层。在每层密堆积层中,每个球周围有六个球与其接触,此时,每三个彼此相

接触的球之间存在呈弧线三角形的空隙,每个球周围有六个这样的空隙,其中半数空隙的尖角指向图的下方(其中心位置标为B),半数空隙的尖角指向图的上方(其中心位置标为C)。将第二层球堆上去时,为保证最紧密堆积,就要将球放在B或C位置,即第二层球应放在第一层的空隙上,但空隙只用去一半。当第三层球放上去时,为保持密堆积,有两种放法,一是每个球正好堆在第一层A球位置上面,即第三层球

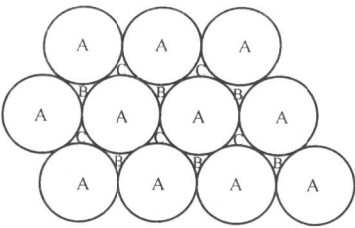


图 1-2 密堆积层的结构

与第一层球的位置正对着,依次堆上去成为 ABABAB……堆积,这种堆积可取出一个六方晶胞,故又称六方最紧密堆积,如图 1-3 所示。另一种是将第三层球放在正对第一层未被占用的空隙上方,即第一层在 A 位,第二层在 B 位,而第三层在 C 位上,并依次按 ABCABC……规律重复,这种堆积可取出一个面心立方晶胞,这种堆积称面心立方最紧密堆积,如图 1-4 所示。在这两种堆积方式中,每个球体所接触到的同种球体的个数均为 12 个。

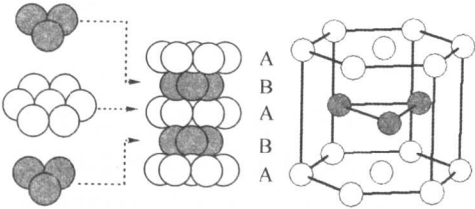


图 1-3 六方最紧密堆积

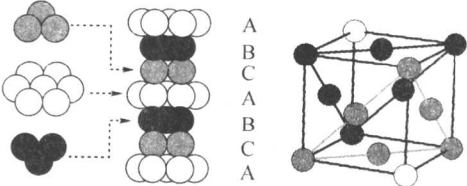


图 1-4 立方最紧密堆积

2. 密堆积中的空隙

尽管以上的两种堆积方式都为最紧密堆积,但球体之间仍存在一定的空隙。等径球体的各种最紧密堆积形式具有相同的堆积密度。如果用空间利用率,即一定空间中圆球所占体积的百分数表示球堆积的紧密程度,则六方最紧密堆积和面心立方最紧密堆积的空间利用率都是 74.05%。

在各种最紧密堆积中,球间的空隙数目和大小也相同。根据包围空隙的球体配位情况,可将空隙分成两种类型,一为四面体空隙,一为八面体空隙。四面体空隙由四个球体环围而成,如图 1-5 所示,第二层的一个球放在第一层的三个球围成的空隙之上,这四个球就构成了四面体空隙。八面体空隙由六个球环围而成,球体中心连线构成八面体形,见图 1-5。在体积上,八面体空隙稍大于四面体空隙。

由图 1-2 可见,每个球的周围有八个四面体空隙和六个八面体空隙。而每个八面体空隙由六个球组成,每个四面体空隙由四个球组成,因此一个球体周围的八面体空隙不是都属于它,只有 1 个($6 \times \frac{1}{6}$)八面体空隙属于一个球体,

类似的,只有 2 个($8 \times \frac{1}{4}$)四面体空隙属于一个球体。因此,对于由 n 个等径球堆积成的体系,共有 $2n$ 个四面体空隙和 n 个八面体空隙。

3. 不等径球体的最紧密堆积

在不等径球的堆积中,球体有大有小,通常可认为由较大的球体作为等径球的最紧密堆

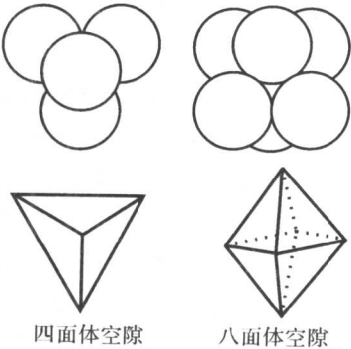


图 1-5 四面体空隙和八面体空隙

积,然后较小的球体填入由大球紧密堆积形成的空隙之中,其中小球填入四面体空隙,稍大的球填入八面体空隙,如果八面体空隙还不够大,则作紧密堆积的大球的堆积方式稍加改变,使空隙增大,较小的球便于填放,此时,大球的堆积方式就不是最紧密堆积。

五、配位数和配位多面体

一个原子或离子临近周围同种原子或异种离子的个数,称为原子配位数或离子配位数。如 NaCl 晶体结构中, Cl^- 按面心立方最紧密堆积方式排列,而 Na^+ 就填充在 Cl^- 所形成的八面体空隙中,每个 Na^+ 周围有六个 Cl^- , 因此 Na^+ 的配位数为 6。

配位多面体是指在晶体结构与某一个正离子(或原子)成配位关系而相邻结合的各个负离子中心连线所构成的多面体。正离子处于配位多面体的中心,各个配位负离子处于配位多面体的顶角上。图 1-6 分别为配位数为 3,4,6,8,12 时的负离子配位多面体形状。

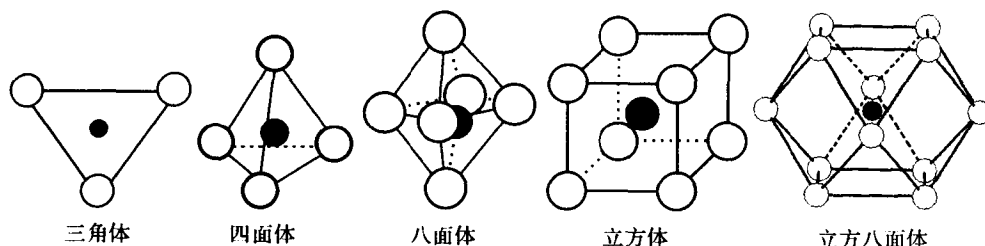


图 1-6 常见负离子配位多面体形状

通常,负离子半径较大,倾向于最紧密堆积,较小的正离子填入空隙中。而配位数的大小与正离子半径和负离子半径的比值有关。例如,当正离子填入负离子形成的八面体空隙中时,正、负离子的相对位置有三种不同的情况(见图 1-7):

(i) 负离子与负离子相接触,正离子与负离子相脱离(正离子在负离子堆积的空隙中可自由移动),如图 1-7(a)所示。这种情况下,彼此接触的负离子之间的斥力,因平衡它的正离子远离而增大,能量增加,使体系处于非稳定状态。故这样的堆积结构并不能稳定存在,即使在晶体的形成过程中出现了这样一种状态,体系也将根据能量最低原理,改变排列状态,以保证正、负离子接触而成稳定结构。

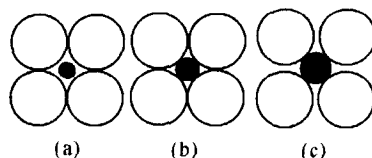


图 1-7 八面体配位中正负离子接触情况

(ii) 负离子与负离子相接触,正离子与负离子也接触,如图 1-7(b)所示。这种情况,体系处于平衡状态,结构稳定。

(iii) 正离子与负离子相接触,负离子之间脱离接触,如图 1-7(c)所示。这种情况下,正离子半径大于空隙临界值而将空隙撑大,负离子不是最紧密堆积,导致静电力不平衡,引力大于斥力,但过剩的引力可由更远的离子作用来平衡。故这种状态并不影响结构的稳定性及正离子配位数。但在晶体中,每个正离子的周围总是要尽可能紧密地围满负离子,每个负离子的周围也要尽可能紧密地围满正离子,否则这个系统便不稳定。因此,当正离子半径达到一定程度后,原来有六个负离子围着的正离子,要被八个负离子所包围,即配位数由 6 上升到了 8。

在图 1-7(b)所示的情况下,由几何关系:

$$(2r_+)^2 + (2r_-)^2 = (2r_+ + 2r_-)^2, \text{可计算出: } \frac{r_+}{r_-} = 0.414$$

在图 1-7(a)所示的情况下, $\frac{r_+}{r_-} < 0.414$, 正离子的配位数将由 6 变为 4 或更小。

由类似的几何关系, 当正离子周围有八个负离子并正好负离子与负离子相接触, 正离子与负离子也相互接触时, 可计算出: $\frac{r_+}{r_-} = 0.732$

因此, 当 $0.414 \leq \frac{r_+}{r_-} < 0.732$ 时, 正离子的配位数为 6。而当 $\frac{r_+}{r_-} \geq 0.732$ 时, 正离子的配位数为 8 或更多。

用类似的几何关系可以计算出形成不同配位结构时 r_+ 与 r_- 之比的极限值, 如表 1-4 所示。

表 1-4 配位数和离子半径比关系

离子半径比 r_+/r_-	0.155~0.225	0.225~0.414	0.414~0.732	0.732~1.00	≥ 1.00
配位数	3	4	6	8	12
配位多面体 形状	三角体	四面体	八面体	立方体	立方八面体或 复七面体

因此, 在离子晶体的密堆积结构中, 离子总是根据其半径大小来选择配位数或配位多面体。即在一个确定的负离子密堆积结构中, 只能被具有一定半径范围的正离子填充, 才不会改变原来的结构类型。一旦知道晶体由什么离子组成, 从 r_+/r_- 比值就可确定正离子的配位数和所形成的负离子配位多面体的结构。但实际上, 除了正、负离子半径比, 还有许多因素影响离子的配位数, 如温度、压力、极化性能等。在许多复杂的晶体中, 配位多面体的几何形状并不像理想的那样有规则, 有时甚至会出现较大的偏差。

六、离子极化

在前面的讨论中, 从几何堆积角度是将离子作为刚性小球处理的, 在电学上则将离子作为点电荷处理。实际上, 在外电场作用下, 离子的正、负电荷中心将离开原子核而不再重合, 正电荷向外电场的阴极方向偏转, 负电荷向外电场的阳极方向偏转, 使核外电子云变形而产生偶极矩, 这样, 整个离子就不再是个球体, 大小也产生变化, 这种现象称为极化, 如图 1-8 所示。在晶体中, 带电离子在其周围形成一定的电场, 必然要对其周围离子产生吸引或排斥作用, 使周围离子的电子云变形, 正负电荷中心不再重合, 产生离子极化。

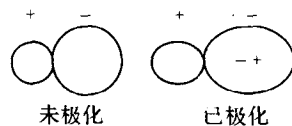


图 1-8 离子极化作用示意图

离子晶体中, 每个离子都具有双重作用, 即自身被其它离子极化和极化周围另一个离子。前者称为极化率, 后者称为极化力。

离子的极化率表征的是离子的可极化性。离子在单位强度的电场中产生的偶极矩为: $\mu = \alpha E$ (μ —诱导偶极矩, α —极化率, E —电场强度), 则离子极化率 $\alpha = \frac{\mu}{E}$ ($\mu = l \times e$, l 为正负电荷中心距), 一般有以下规律: (i) 离子半径愈大, 极化率愈大; (ii) 负离子的极化率一般比正离子大; (iii) 正离子价数愈高一般极化率愈小; (iv) 负离子价数愈高极化率愈大; (v) 正离子最外层为 18 电子构型时 (如 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+}), 极化率也较大。

离子的极化力表征的是一个离子极化别的离子的能力。可用 $f \propto \frac{Z}{r}$ (Z 为离子所带电荷, r 为离子半径) 表示, 一般有如下规律: (i) 高价正离子有较强的极化力; (ii) 同价正离子, 半径愈小极化力愈大; (iii) 负离子的极化力一般小于正离子极化力。复杂负离子(络合负离子)的极化力更小; (iv) 正离子最外层为 18 电子构型时, 极化力较小。

一般来说, 正离子半径小, 电价较高, 极化力表现明显, 不易被极化, 而负离子则正好相反, 常显示出被极化的现象。

正负离子相互极化的结果是电子云产生变形和重叠, 使离子间的距离缩短, 离子键中出现共价键成分。随着极化的逐渐增强, 离子键中的共价键成分逐渐增多, 使无方向性和饱和性的离子键逐渐变成有方向性和饱和性的共价键, 导致晶体结构对称性降低, 使原来高度对称的密堆积结构转向链状、层状或架状结构, 同时配位数降低。因此, 离子极化也是决定晶型的重要因素之一。

七、离子晶体规则

1. 哥希密特(Goldschmidt)离子晶体规则

哥希密特于 1927 年总结出晶体的构造规则: “晶体的结构取决于其组成质点的数量关系、大小关系和极化性能”。该规则一般称为哥希密特结晶化学定律, 简称结晶化学定律。

结晶化学定律定性概括了影响离子晶体结构的三个主要因素:

(i) 无机化合物晶体一般按化学式类型如 AX 、 AX_2 、 A_2X_3 等分类, 类型不同, 表明组成晶体的离子间的数量关系不一样, 如 AX 晶体, 其正负离子在结构中各占 50% 的位置, 而 A_2X_3 晶体中, 正负离子在结构中所占位置的比例为 2 : 3。如 TiO_2 和 Ti_2O_3 , 正负离子同为钛和氧, 但由于离子之间的数量比不同, 前者为金红石型结构, 后者为刚玉型结构。

(ii) 晶体中离子大小不同, 反映了离子半径不同, 则正负离子的配位数和晶体结构也不同。

(iii) 晶体中离子的极化性能不同, 由此将产生不同的晶体结构。

实际上, 组成晶体质点的数量关系、大小关系和极化性能, 很大程度上都由晶体的化学组成决定, 因此, 根据晶体的化学组成, 一般能有效确定晶体的结构。

2. 鲍林(Pauling)离子晶体规则

1928—1929 年间, 鲍林在哥希密特结晶化学定律基础上, 结合大量的研究工作总结了关于离子型晶体结构的一整套规则, 即所谓的鲍林规则, 共有五条。

(1) 鲍林第一规则: 关于正离子配位多面体和正负离子半径比规则。

在离子化合物结构中, 每个正离子被包围在负离子所形成的多面体中, 每个负离子占据多面体的一个顶角, 其中正离子与负离子之间的距离由它们的半径之和决定, 而正离子的配位数取决于正负离子半径之比, 与离子的价数无关。

鲍林第一规则表明, 正离子的配位数并非取决于正负离子的半径, 而是取决于它们的比值。如果负离子作最紧密堆积, 则可从理论上计算出正离子配位数与正负离子半径比之间的关系。

(2) 鲍林第二规则: 关于离子电价的规则。

在一个稳定的离子化合物中, 每一个负离子的电价等于或近似等于从相邻正离子至该负离子的各静电键强度的总和。

设正离子的电荷数为 Z^+ , n 为其配位数, 则从正离子到配位多面体上每个负离子的静电键强度为: $S = \frac{Z^+}{n}$ 。若某一负离子的电荷数为 Z^- , 则鲍林第二规则可表示为:

$$Z^- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{Z_i^+}{n_i} \quad (1-14)$$

利用鲍林第二规则可分析离子晶体结构的稳定性, 通过计算每个负离子所得到的静电键强度的总和, 如果与其电价相等, 则表明电价平衡, 结构稳定。例如, NaCl 结构中, Na^+ 处于六个 Cl^- 所形成的八面体中, 则 Cl^- 从一个 Na^+ 处获得的静电键强度为 $\frac{1}{6}$, 而每个 Cl^- 又与六个 Na^+ 配位, 故每个 Cl^- 从 Na^+ 处获得的总静电键强度为 $6 \times \frac{1}{6} = 1$, 与 Cl^- 的负 1 价相等。

此外, 鲍林第二规则也可用来确定共用同一个负离子的配位多面体的数目。例如, 在 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中, Si^{4+} 位于由四个 O^{2-} 构成的四面体中央, 从 Si^{4+} 分配给每个 O^{2-} 的静电键强度为 $4 \times \frac{1}{4} = 1$, 而 O^{2-} 的电价为 2, 这样, O^{2-} 还可和其它的 Si^{4+} 或金属离子配位。在 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中, Al^{3+} 分配给每个 O^{2-} 的静电键强度为 $3 \times \frac{1}{6} = \frac{1}{2}$ 。 $[\text{MgO}_6]$ 八面体中, Mg^{2+} 分配给每个 O^{2-} 的静电键强度为 $2 \times \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$ 。因此, $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的每个 O^{2-} 还可同时与另一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 Si^{4+} 配位 (两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共用一个 O^{2-}), 或同时与两个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中的 Al^{3+} 配位 (一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和两个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体共用一个 O^{2-}), 或同时与三个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体中的 Mg^{2+} 配位 (一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和三个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体共用一个 O^{2-})。

(3) 鲍林第三规则: 关于配位多面体共用棱、共用面的规则。

在离子晶体结构中, 配位多面体之间共用棱、特别是共用面的存在将降低该结构的稳定性。对于高电价和低配位数的正离子, 这个效应特别巨大。

图 1-9 所示为两个四面体和两个八面体相互连接的情况, 两个四面体或两个八面体之间共用的顶点数可以为 1 (共顶连接), 也可以为 2 (共棱连接) 或 3 (共面连接)。由图可见, 随着多面体间共用顶点数的增多, 两个多面体中心的正离子之间的距离迅速缩短, 正离子之间的斥力将显著增加, 这样将导致晶体结构的不稳定。设两个四面体中心的距离在共顶连接时为 1, 则共用棱时的距离为 0.58, 共用面时为 0.33。对于八面体, 这三个值分别为 1, 0.71 和 0.58。故四面体时共用棱、共用面导

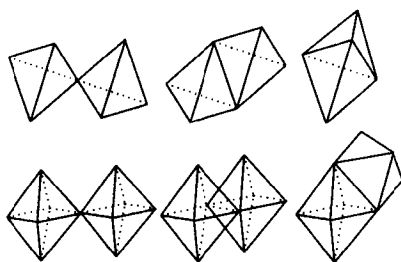


图 1-9 两个四面体(上)或两个八面体(下)之间相互连接的情况

致的结构稳定降低效应更加突出。同样, 正离子之间的静电斥力还与正离子的电价有关, 电价越高, 斥力越大, 共用棱、共用面产生的结构稳定性的降低更加明显。因此, $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间只能以共顶方式连接, 而 $[\text{AlO}_6]$ 八面体之间则可以共棱连接。

(4) 鲍林第四规则: 关于配位多面体尽量互不结合的规则。

若晶体中有一种以上正离子, 那么电价较高配位数较低的正离子配位多面体之间有尽量彼此互不结合的趋势。

当晶体中存在一种以上的正离子时, 会产生一种以上的配位化合物, 这些正离子的电价有高低, 配位数有多有少。而配位多面体中心离子之间的静电斥力是随配位多面体之间的距离减小而增大, 因此电价较高配位数较低的正离子配位多面体之间尽量互不结合而相互远离, 将

减少配位多面体中心离子之间的静电斥力,使晶体结构稳定性增加。

(5)鲍林第五规则:关于构造单元数目的规则(节约规则)。

同一晶体中,本质上不同组成的构造单元的数目趋向于最少。

鲍林第五规则表明,参与晶体结构的正负离子种类应尽可能少,否则各种各样的多面体很难形成一个有规律排布的、统一的晶体骨架。该规则还表明,结构中所有化学性质相似的原子,其周围环境应尽可能相同。

第三节 典型的无机晶体结构

一、单质晶体

1. 金刚石结构

金刚石是已知最佳的超硬材料,显微硬度达 $10000\sim 11000$ 千克/毫米²。它具有优良的热敏、热传导、透红外和半导体性,在现代国防、科技、工业等各个领域都有广泛的用途。

金刚石的化学式为 C,晶体结构如图 1-10 所示,为立方晶系 $Fd3m$ 空间群,面心立方格子。结构中碳原子位于面心立方的所有结点位置和交替分布在立方体内的四个小立方体中心。碳原子的价电子沿四个 sp^3 杂化轨道相互作用,以四面体结构成键,每个碳原子与 4 个相邻的碳原子结合成 4 个共价键。与金刚石结构相同的有硅、锗等晶体。

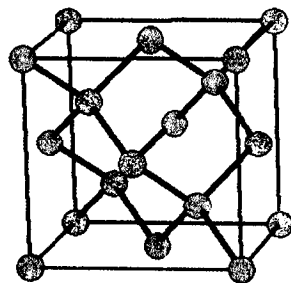


图 1-10 金刚石晶体结构

2. 石墨结构

石墨是墨灰色有金属光泽的固体,晶体是六角形鳞片状的,它像云母一样,可一层一层揭开,与它的同质异构体金刚石完全不同,石墨具有硬度小、易加工、熔点高、不透明,有良好的传热性与导电性等特性。

石墨的化学式也为 C。晶体结构为六方晶系 $P6_3/mmc$ 空间群。石墨晶体有两种不同的结构形式,即三方石墨和六方石墨。六方石墨为层状结构,如图 1-11 所示,六方晶胞常数为 $a=0.246\text{nm}$, $c=0.671\text{nm}$ 。层状分子内部,每个 C 原子通过 sp^2 杂化轨道以共价单键与其它 3 个 C 原子相连,形成六元环形的蜂窝式层状结构, C—C 键的键长为 0.14210nm ,层状分子间的距离为 0.33545nm ,比同层内 C—C 的距离大的多,靠范德华力结合。由于这种层间结合力比层内的化学键弱得多,故石墨层之间易于滑动。另外,在每一层中 C 原子的配位数为 3,每个 C 原子只用去

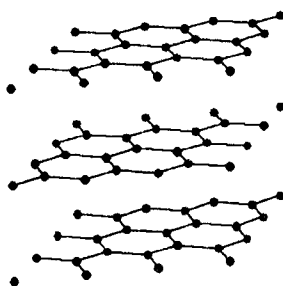


图 1-11 石墨晶体结构

一个 s 轨道、两个 p 轨道和 3 个价电子,还剩一个垂直于层平面的 p 轨道和一个 p 电子,满足形成大 π 键条件,故可形成贯穿全层的多电子大 π 键。原来每个 C 原子中的 p 电子成为大 π 键中的离域电子可沿层平面自由运动,因此使 C 原子层中的化学键具有金属键的某些特性。由于石墨晶体结构中同时含有共价键、范德华键和金属键 3 种键型,故它是一种混合键型晶体。

3. C_{60} 结构

当石墨微晶的尺寸很小时,只有有限数目的碳原子,具有悬挂键的碳原子的数目很大,这时

石墨的层状结构就会弯曲封闭,使边缘具有悬挂键的碳原子相互结合以获得最低的系统能量,这种由石墨原子层弯曲构成的闭合壳层结构就是富勒烯碳分子和碳纳米管。富勒烯碳分子的典型代表是 C_{60} ,其结构如图1-12所示,由60个碳原子组成具有类似足球形状的截面二十面体的对称结构,结构中每个碳原子处于由12个正五边形和20个正六边形组成的球的顶点上。在该笼状形的结构中,碳原子没有悬挂键,各个碳原子成键情况完全相同,因而能量低,结构稳定。除了 C_{60} 外, C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{80} , C_{84} , C_{120} , C_{240} 等分子也具有封闭的圆球形或椭球形外形和对称性。由于这类结构很像建筑师 Buckminster Fuller 设计出来的圆形屋顶,故这类碳分子常被称为富勒烯(Fullerenes)。 C_{60} 是最小、最稳定、对称性最高的富勒烯分子。

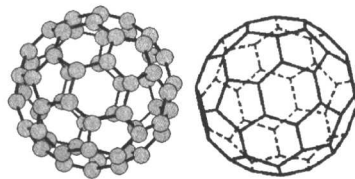


图 1-12 C_{60} 结构

C_{60} 等富勒烯分子由于其独特的结构而呈现出独特的性质。现已发现 C_{60} 等富勒烯分子及其衍生物在光、电、磁等方面有一系列优异的性质,尤其是由 C_{60} 制备出来的碳纳米管,具有广阔的应用前景。如应用碳纳米管制造记忆元件、光学器件、磁学器件及逻辑电路等。目前,在化学、材料学、电子学、生物学、医学等方面,富勒烯研究已成为一大热点。

4. 氯、溴、碘结构

以共价键结合成的有限分子,可靠分子间的范德华力形成晶体,这类晶体称分子晶体。分子晶体中分子间的结合能较弱,故熔点低、硬度小,又范德华力无方向性及饱和性,故晶体中分子呈密堆积状态。 Cl_2 , Br_2 , I_2 晶体为线形分子晶体,属正交晶系,分子的轴向为晶体的 c 轴方向。如图 1-13 所示。

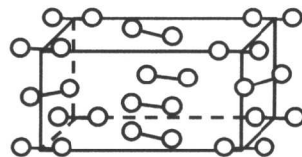


图 1-13 氯、溴、碘晶体结构

二、AB 型化合物晶体

1. NaCl 型结构

NaCl 晶体结构如图 1-1 所示,属于立方晶系,面心立方格子,晶胞常数 $a=0.568\text{nm}$,空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。其中负离子按面心立方最紧密方式堆积,正离子填充在全部的八面体空隙中,正、负离子的配位数都为 6,每个晶胞中有 4 个 Na^+ $\left(6 \times \frac{1}{2} + 1 = 4\right)$ 和 4 个 Cl^- $\left(12 \times \frac{1}{4} + 8 \times \frac{1}{8} = 4\right)$ 。

NaCl 型结构是 AB 型化合物中较常见的晶体构型,碱金属的卤化物、氢化物以及碱土金属氧化物、硫化物、硒化物、碲化物等大多都是 NaCl 型结构。

2. CsCl 型结构

CsCl 晶体结构如图 1-14 所示,属于立方晶系,简单立方格子,晶胞常数 $a=0.411\text{nm}$,空间群为 $Pm\bar{3}m$ 。每个晶胞中有 1 个 Cs^+ $\left(8 \times \frac{1}{8} = 1\right)$ 和一个 Cl^- ,结构中的 Cs^+ (或 Cl^-) 作简单立方堆积, Cl^- (或 Cs^+) 则填充在全部立方体空隙中, Cs^+ 和 Cl^- 的配位数都为 8。二元化合物晶体 CsBr、CsI、TlCl 等都为 CsCl 型结构。

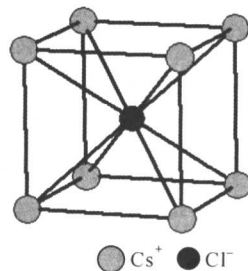


图 1-14 CsCl 型结构

3. 闪锌矿(β -ZnS)型结构

闪锌矿晶体结构如图 1-15 所示,属于立方晶系,面心立方格子,晶胞常数 $a=0.540\text{nm}$,空间群为 $F\bar{4}3m$ 。结构中 Zn-S 间的化学键性质偏向于共价键,具有一定的方向性,其中 S^{2-} 作面心立方最紧密堆积, Zn^{2+} 则交错地处于立方体内的 $1/8$ 小立方体中心,即占据四面体空隙的一半, Zn^{2+} 和 S^{2-} 的配位数都为 4。Be、Cd、Hg 的硫化物、硒化物和碲化物以及 Cu 的卤化物, β -SiC、GaAs、InSb 等都属于闪锌矿型结构。

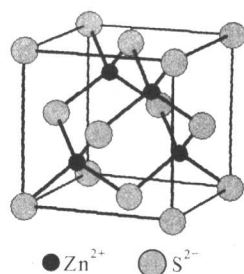


图 1-15 闪锌矿型结构

4. 纤锌矿(α -ZnS)型结构

纤锌矿晶体结构如图 1-16 所示,属于六方晶系,六方原始格子(或底心格子),晶胞常数 $a=0.382\text{nm}$, $c=0.625\text{nm}$,空间群为 $P6_3mc$ 。结构中 S^{2-} 位于整个六方柱大晶胞的各个顶角和底心,以及由六方柱划分出的六个三方柱中相间的三个三方柱的体中心, Zn^{2+} 则处于各个三方柱的棱上以及相同的三个三方柱的轴线上,即 S^{2-} 作六方最紧密堆积, Zn^{2+} 则占据半数的四面体空隙, Zn^{2+} 和 S^{2-} 的配位数都为 4。BeO、ZnO、AgI 等都属于该结构。

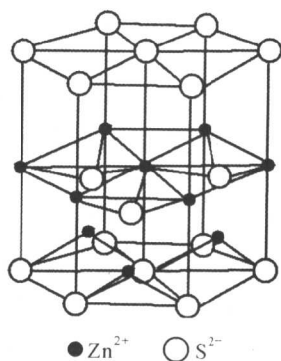


图 1-16 纤锌矿型结构

三、 AB_2 型化合物晶体

1. 金红石(TiO_2)型结构

金红石型结构如图 1-17 所示,属于四方晶系,四方原始格子,晶胞常数 $a=0.459\text{nm}$, $c=0.296\text{nm}$,空间群为 $P4/mnm$ 。 Ti^{4+} 离子处于四方晶胞的顶点和中心,但 Ti^{4+} 实际上在晶体中是按四方原始格子排列的,晶胞中心的 Ti^{4+} 属于另一套原始格子所有,因为这两个 Ti^{4+} 的周围环境是不相同的,不能成为一个四方体心格子。而 O^{2-} 离子中的两对,各在正方柱顶部和底部的两条平行的对角线上,其余的两个 O^{2-} 离子,则是在相反方向通过中心 Ti^{4+} 的对角线上。在这两条对角线上共有 6 个 O^{2-} 离子,它们排列在近似正八面体的顶点上包围着 Ti^{4+} 离子。另一方面, O^{2-} 离子则是由位于三角形顶点上的三个 Ti^{4+} 包围起来,每个 O^{2-} 同时为三个钛氧八面体所共有。 Ti^{4+} 的配位数为 6, O^{2-} 的配位数为 3。

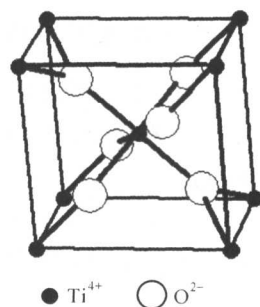


图 1-17 金红石型结构

属于金红石型结构的晶体有 GeO_2 、 SnO_2 、 PbO_2 、 MnO_2 、 MoO_2 、 WO_2 、 NbO_2 、 VO_2 等。

2. 萤石(CaF_2)型结构

萤石型结构如图 1-18 所示,属于立方晶系,面心立方格子,晶胞常数 $a=0.545\text{nm}$,空间群为 $Fm\bar{3}m$ 。 Ca^{2+} 分布在晶胞的顶点与中心。若将晶胞分成 8 个小立方体,则在每个小立方体的中心都被 F^- 所占据,即 F^- 处于 4 个 Ca^{2+} 所形成的四面体中。 Ca^{2+} 的配位数为 8, F^- 的配位数为 4。

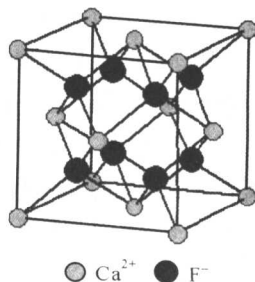


图 1-18 萤石型结构

由图可见, CaF_2 结构的 $\{111\}$ 面网方向上存在着相互毗邻的同号离子层,因同号离子的静电斥力,将导致晶体平行于 $\{111\}$ 方向发生解理。另外,在以 Ca^{2+} 形成的紧密堆积中,四面体空隙被全部填满

而八面体空隙完全空着,因此结构中 8 个 F^- 离子之间存在一个“空洞”,这些“空洞”为 F^- 离子的扩散提供了条件。故在萤石型结构中,往往存在负离子扩散的机制。

属于萤石型结构的晶体有 BaF_2 、 PbF_2 、 SnF_2 、 CeO_2 、 ThO_2 、 UO_2 等。碱金属氧化物 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 等晶体结构则属于反萤石型结构,即它们的正离子占据的是 F^- 离子的位置,而负离子占据的是 Ca^{2+} 离子的位置。

3. 碘化镉(CdI_2)型结构

碘化镉型结构如图 1-19 所示,属于三方晶系,面心立方格子,晶胞常数 $a=0.424nm$, $c=0.684nm$,空间群为 $P\bar{3}m$ 。碘化镉为具有层状结构的晶体, Cd^{2+} 分布在六方柱大晶胞的 6 个顶角和底心位置。 I^- 位于 Cd^{2+} 三角形重心的上方和下方,每个 Cd^{2+} 位于 6 个 I^- 组成的八面体中央,3 个 I^- 在上,3 个 I^- 在下,每个 I^- 与 3 个在同一边的 Cd^{2+} 相连。 Cd^{2+} 的配位数为 6, I^- 的配位数为 3。

从另一角度看, I^- 在结构中作(变形的)六方最紧密堆积, Cd^{2+} 填充半数的八面体空隙,但 Cd^{2+} 的填充并不是均匀进行的,而是按层进行,在某一层中, Cd^{2+} 把所有的八面体空隙填满,在相邻层的八面体空隙中则不填入 Cd^{2+} ,接下去的一层中 Cd^{2+} 又将八面体空隙全部填满,结果就构成了平行于 $\{0001\}$ 的层状结构,每一层由二片 I^- 和一片 Cd^{2+} 构成。由于极化,层内质点间存在明显的共价键,而层与层之间已不存在化学键,仅仅靠分子间力结合。这样,每层内各个离子结合牢固,而层与层之间结合力很弱,呈现(0001)解理。

具有碘化镉型结构的晶体有 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ 、 CaI_2 、 MgI_2 等。

四、 A_2B_3 型化合物晶体

A_2B_3 型的金属氧化物大多为离子化合物,按半径比不同,这类化合物可分成:(1)刚玉型(如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 V_2O_3 、 Ti_2O_3 、 Rh_2O_3 等,半径比 $r_+/r_- = 0.43 \sim 0.52$);(2)立方 C 型(如 Mn_2O_3 、 In_2O_3 、 Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Tm_2O_3 等,半径比 $r_+/r_- = 0.53 \sim 0.86$);(3)B 型(如 Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 等的变体,半径比 $r_+/r_- = 0.81(0.89)$);(4)三方 A 型(如 Sm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_2O_3 、 Ce_2O_3 、 La_2O_3 等,半径比 $r_+/r_- = 0.86 \sim 0.92$)。

刚玉($\alpha-Al_2O_3$)型结构如图 1-20 所示,属于三方晶系,晶胞常数 $a=0.514nm$, $\alpha=55^\circ 17'$,空间群为 $R\bar{3}c$ 。刚玉结构中, O^{2-} 作近似六方最紧密堆积, Al^{3+} 填充在 6 个 O^{2-} 所形成的八面体空隙中,八面体中 3 个 $Al-O$ 距离为 $0.189nm$,其余 3 个 $Al-O$ 距离为 $0.193nm$, Al^{3+} 的配位数为 6。由于 Al^{3+} 与 O^{2-} 之比为 $2:3$,故只有 $\frac{2}{3}$ 的八面体空隙被填充。结构中 $[AlO_6]$ 八面体之间既有共顶连接也有共棱或共面连

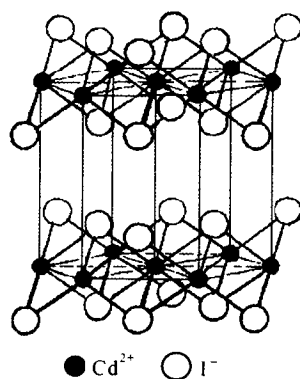


图 1-19 碘化镉型结构

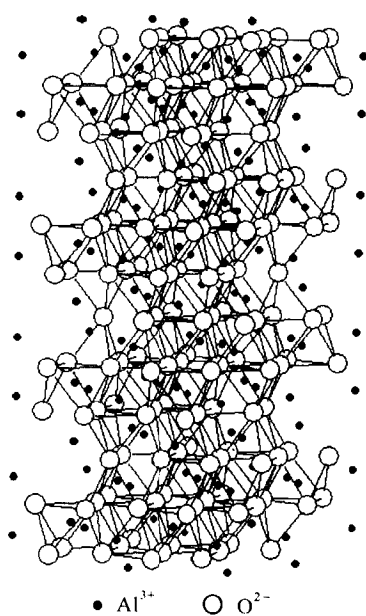


图 1-20 刚玉型结构

接。图1-21示出了刚玉中两片连续堆积的 Al—O 层，这两片 Al—O 层以 ABAB……方式堆积在一起构成刚玉结构。

刚玉中的 Al—O 键较强，故刚玉的硬度很高，为莫氏硬度 9 级，熔点高达 2050℃，是高温耐火材料和高绝缘电子陶瓷中的主要物相。

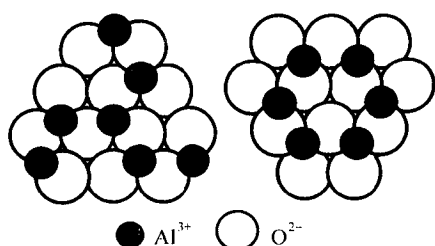


图 1-21 刚玉结构中连续堆积的两层 Al—O 层，右边的堆积在左边之上

五、ABO₃ 型化合物晶体

1. 方解石(CaCO₃)型结构

方解石属于三方晶系，晶胞常数 $a = 0.641\text{nm}$ ， $\alpha = 101^\circ 55'$ ，空间群为 $R\bar{3}c$ ，其结构如图 1-22 所示。方解石结构可归之为变形了的 NaCl 结构。将 NaCl 构造沿三次轴 L^3 方向压缩，直至将边间角从 90° 压缩到 $101^\circ 55'$ ，然后以 Ca^{2+} 代替 Na^+ ， CO_3^{2-} 代替 Cl^- ，就可得到方解石型结构。 CO_3^{2-} 中的 C^{4+} 在中心，3 个 O^{2-} 围绕 C^{4+} 在一平面上成一等边三角形。结构中的三角平面是平行的， Ca^{2+} 的配位数为 6。

具有方解石型结构的晶体有 LiNO_3 、 NaNO_3 、 MgCO_3 等。如果将方解石结构中的一半 Ca^{2+} 用 Mg^{2+} 代替，就构成了白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 结构。

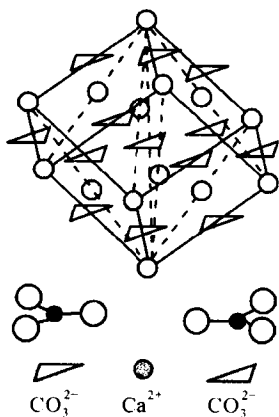


图 1-22 方解石型结构

2. 钙钛矿(CaTiO₃)型结构

钙钛矿型结构如图 1-23 所示。高温时 CaTiO_3 属于立方晶系 $Pm\bar{3}m$ 空间群，晶胞常数 $a = 0.385\text{nm}$ ，600℃ 以下为正交晶系 $PCmm$ 空间群， $a = 0.357\text{nm}$ ， $b = 0.764\text{nm}$ ， $c = 0.544\text{nm}$ 。结构中 O^{2-} 和 Ca^{2+} 共同形成面心立方紧密堆积，其中 Ca^{2+} 处于面心立方的顶角位置，而 O^{2-} 处于面心立方的面心位置， Ti^{4+} 处于立方体中心（即立方体 6 个面中心的 O^{2-} 形成的八面体空隙中），构成 $[\text{TiO}_6]$ 八面体。这些 $[\text{TiO}_6]$ 八面体群互相以顶角相连形成三维的空间结构，填充在 $[\text{TiO}_6]$ 八面体形成的空隙内的 Ca^{2+} ，被 12 个 O^{2-} 所

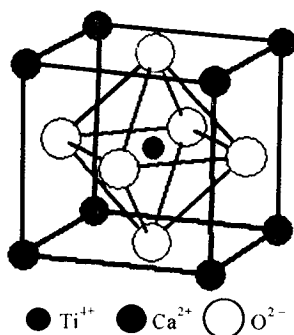


图 1-23 CaTiO_3 晶体结构

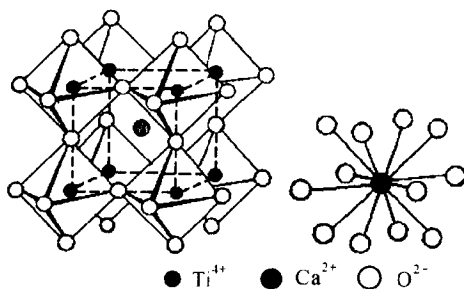


图 1-24 CaTiO_3 晶体结构中配位多面体连接和 Ca^{2+} 配位为 12 的情况

包围,如图 1-24 所示。因此, Ca^{2+} 和 Ti^{4+} 的配位数分别为 12 和 6。

在钙钛矿 ABO_3 型结构中,离子 A、B、O 的半径 r_A 、 r_B 、 r_O 之间存在如下关系:

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

但实际上 A、B 的半径可在一定范围内波动,只要满足

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

即可,式中的 t 称为容忍因子,其值在 0.8~1.1 范围时,钙钛矿结构都是稳定的。由于钙钛矿结构存在容忍因子,且 A、B 的价数不局限在二价和四价,故钙钛矿结构所包含的晶体种类非常丰富。

钙钛矿结构在高温时为立方晶系。在降温通过某个特定温度后会产生结构畸变使对称性下降。若在一个轴向发生畸变(C 轴略伸长或缩短),将由立方晶系变为四方晶系;若在两个轴向发生畸变,则变为正交晶系;若在体对角线[111]方向发生畸变,就成为三方晶系菱面体格子。由于这些畸变,许多钙钛矿结构的晶体会产生自发偶极矩,成为铁电体和反铁电体而具有介电和压电性能。如目前广泛研究的铁电晶体 BaTiO_3 ,高温时为立方结构,具有铁电性质。当温度低于 120℃ 时转变为四方晶系,此时无铁电性。当温度降到 0℃ 时,晶体结构转变为正交晶系,此时又具有铁电性。而当温度降低到 -80℃ 附近时,晶体结构变为三方晶系,此时晶体仍具有铁电性。

钇酸钕(YAlO_3 ,简称 YAP)是一种很有发展前途的激光晶体,也具有钙钛矿结构,与目前广泛使用的钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$,简称 YAG)晶体相比,具有几个特点:

- (i) YAP: Nd^{3+} 的增益随棒轴的取向而变化,故其增益可调。
- (ii) 能掺入较高浓度的稀土离子,转变效率高。
- (iii) 连续激光输出的是偏振光。
- (iv) 晶体生长速度比 YAG 快 5 倍,成本低,易拉出掺杂均匀的大型单晶。
- (v) YAP 较 YAG 的阈值高,连续激光输出不太稳定,还需进一步研究。

YAlO_3 晶体属于正交晶系,晶胞内含有 4 个畸变了钙钛矿单位。晶胞常数 $a=0.518\text{nm}$, $b=0.533\text{nm}$, $c=0.737\text{nm}$ 。 YAlO_3 结构中, Al^{3+} 占据钙钛矿结构中 B 的位置,配位数为 6。 Y^{3+} 占据 A 的位置,配位数为 12。由于 Y^{3+} 位置有较大空隙,因此, Nd^{3+} 比较容易掺入到 YAlO_3 晶体中。结构中 Y—O 键的距离为 0.626nm,Al—O 键的距离为 0.184nm,Y—Al 键的距离为 0.318nm。

六、 $\text{A}_2\text{B}_2\text{C}_m\text{O}_n$ 型化合物晶体

1. 锆英石(ZrSiO_4)型结构

锆英石晶体结构如图 1-25 所示,属于四方晶系 $I41/amd$ 空间群, $a=0.661\text{nm}$, $c=0.601\text{nm}$ 。结构中孤立的硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 靠 Zr^{4+} 连接构成四方体心晶胞, Zr^{4+} 为 8 个 O^{2-} 所包围,即 Zr^{4+} 的配位数为 8。锆英石晶体结构也可归入硅酸盐晶体的岛状结构。

YVO_4 也具有锆英石型结构,是一种很好的激光晶体,可与 YAG 晶体相比。这种晶体的熔点为 1635~1730℃,莫氏硬度 4.6~5.0,密度 4.22g/cm^3 ,其物化性能不如 YAG 晶体。

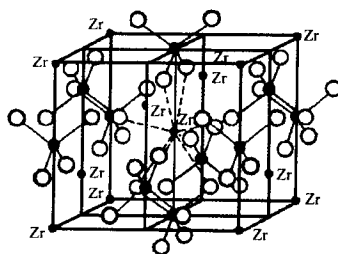


图 1-25 锆英石型结构

2. 尖晶石(MgAl_2O_4)型结构

尖晶石型结构如图 1-26 所示,属立方晶系 $Fd3m$ 空间群, $a=0.808\text{nm}$ 。结构中 O^{2-} 作面心立方最紧密堆积,2 价正离子 Mg^{2+} 填充在 $1/8$ 的四面体空隙中,3 价正离子 Al^{3+} 填充在 $1/2$ 的八面体空隙中,每个尖晶石晶胞中有 8 个“分子”,即 $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ 。如图 1-27(a)所示的晶胞可看作由 8 个小块拼合而成,小块中离子的排布有两种情况,分别以 A 块和 B 块标注,如图 1-27(b)所示,将 A 块和 B 块按(a)图中的位置堆砌起来就可得到如图 1-26 所示的尖晶石完整晶胞。镁铝尖晶石构造中 $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Mg}-\text{O}$ 之间都是较强的离子键,且静电键强度相等,结构牢固,故尖晶石晶体硬度大,熔点高,化学稳定性好,比重也较大。

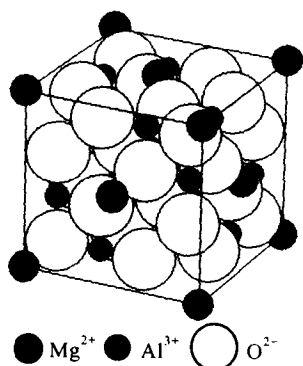


图 1-26 尖晶石型结构

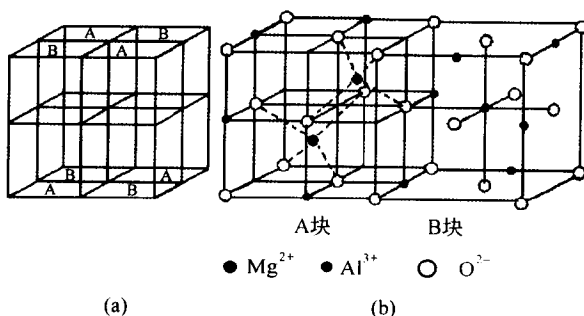


图 1-27 尖晶石型结构堆砌方式

尖晶石型结构包括许多 AB_2O_4 型化合物,2 价离子 A 除了 Mg^{2+} 外,还可以是 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等;3 价离子 B 除了 Al^{3+} 外,还可以是 Ga^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 等。当所有 2 价离子 A 都填充在四面体空隙,而所有 3 价离子 B 都填充在八面体空隙时,这样形成的结构称为正尖晶石。此外,原来 A^{2+} 占据的 8 个四面体可被 8 个 B^{3+} 填充,而另外 8 个 B^{3+} 则和 8 个 A^{2+} 填充在 16 个八面体空隙中,这样形成的结构称为反尖晶石,结构式可写成 $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ 。反尖晶石型是构成铁氧体材料的重要结构。

3. 钇铝石榴石($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)型结构

钇铝石榴石简称为 YAG,是一种性能优异正在广泛使用的激光基质,YAG 结构如图 1-28 所示。石榴石原指一系列天然矿物,这些矿物颗粒外形很像石榴子,故称石榴石。石榴石的化学成分可用 $\text{A}_3^{2+}\text{B}_3^{3+}(\text{SiO}_4)_3$ 表示, A^{2+} 可以是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等, B^{3+} 可以是 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Gd^{3+} 等。在石榴石中, Al^{3+} 可以完全取代 Si^{4+} ,当 Al^{3+} 取代 Si^{4+} 后,为保持电价平衡,要求原来的 A_3^{2+} 变为 A_3^{3+} ,并可用化学式 $\text{A}_3\text{B}_2(\text{AlO}_4)_3$ 表示。在 YAG 中,A 是 Y^{3+} ,B 是 Al^{3+} ,其化学式为 $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3=\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

在 YAG 结构中,取代 Si^{4+} 的 Al^{3+} 周围共有 4 个 O^{2-} ,这 4 个 O^{2-} 各处在此四面体的顶角上。每个 B 位置的 Al^{3+} 周围共有 6 个 O^{2-} ,这 6 个 O^{2-} 各处在此八面体的顶角上。这些正四面体和正八面体之间形成一些十二面体空隙,这些十二面体空隙是畸变的立方体,立方体每个顶点由 O^{2-} 占据,十二面体中心位置是 Y^{3+} , Y^{3+} 的配位数为 8。因此,YAG 结构是由一些相互连接的正四面体和正八面体组

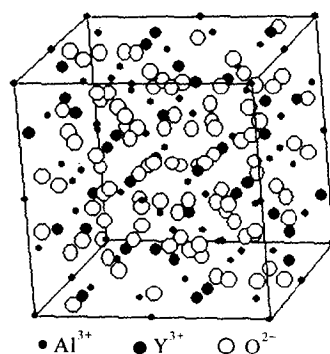


图 1-28 钇铝石榴石型结构

成,这些正四面体和正八面体的顶点都是 O^{2-} ,其中心为 Al^{3+} 。而正四面体和正八面体连接起来构成较大的空隙,这些空隙呈畸变立方形,中心由 Y^{3+} 占据。

YAG 晶体中可掺入 Nd^{3+} 等稀土离子,也可掺入 $Nd^{3+}+Cr^{3+}$ 离子。 Nd^{3+} 或其它稀土离子进入 YAG 晶格是取代 Y^{3+} 而处于畸变立方形的中心位置。在 $Nd^{3+}+Cr^{3+}$ 离子的双掺杂中, Cr^{3+} 或其它过渡金属离子则进入 YAG 的正八面体中的中心位置,取代 B 位置上的 Al^{3+} 。一般正四面体中心的 Al^{3+} 不能被取代。由于 Nd^{3+} 的半径较 Y^{3+} 的半径大,YAG 晶体中 Nd^{3+} 的浓度有一定限量。

4. $YBa_2Cu_3O_7$ 超导体结构

氧化物高温超导材料研究是近 20 年来材料研究的一大热点。 $Y-Ba-Cu-O$ 体系是一类重要的高温超导材料。 $YBa_2Cu_3O_7$ 超导体结构由 3 个钙钛矿单元堆积而成,属于正交结构,如图 1-29 所示。结构中 $2/3$ 的铜离子周围有 4 个氧而形成 CuO_4 平面团 $1/3$ 的铜离子形成一维链。顶角相连的 CuO_4 原子团形成了一个二维的 $a-b$ 平面,而一维的 $Cu-O$ 链仅存在于平行于 b 的方向。通常认为这类超导体的高温超导性是由结构中的 $Cu-O$ 层所决定,结构中相对靠近的 $Cu-O$ 层数越多, $Cu-O$ 层之间的距离越短,超导温度 T_c 越高。

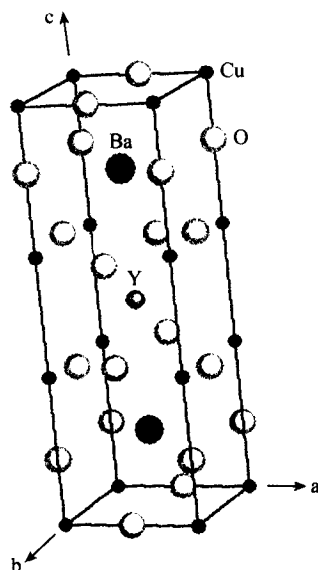


图 1-29 $YBa_2Cu_3O_7$ 超导体结构

七、硅酸盐晶体

1. 硅酸盐晶体结构特点

硅和氧是地壳中分布最广的两种元素,分布量各为约 26% 和 49%。硅在地壳中的主要存在形式是硅酸盐和硅石 (SiO_2)。硅酸盐和硅石是岩石中最主要的成分,硅酸盐和硅石制品也在工业产品中占据重要地位。

硅酸盐晶体构造已进行过详细研究。在硅酸盐结构中,硅与氧之间的结合力起着主要作用。结构中每个 Si^{4+} 都被 4 个 O^{2-} 所包围,构成四面体,称为硅氧四面体 $[SiO_4]$,其中 4 个 O^{2-} 分布于正四面体的顶点,而 Si^{4+} 处于四面体的中心。硅氧四面体 $[SiO_4]$ 是硅酸盐晶体中的基本结构单元。

硅酸盐结构一般具有以下几个特点:

(i) Si^{4+} 之间不存在直接的键,它们之间的连接通过 O^{2-} 来实现。 Si^{4+} 与 O^{2-} 的结合比其它离子与 O^{2-} 的结合要强的多。在不同硅酸盐结构中, $[SiO_4]$ 四面体基本上保持不变, $Si-O$ 间的距离约为 0.16nm, $O-O$ 间的距离约为 0.26nm。 $Si-O$ 间的化学键介于离子键和共价键之间。

(ii) Si^{4+} 为 4 价,其配位数也为 4, Si^{4+} 分配给每个与之配位的 O^{2-} 的静电键强度为 1,根据鲍林第二规则, O^{2-} 还有剩余的另一半电价可以与另外的离子配位。如果是与另外的 Si^{4+} 相连,这样就可使硅酸盐构造中的 $[SiO_4]$ 四面体按共顶方式连接起来。 $[SiO_4]$ 四面体每个顶点上的 O^{2-} 只能由两个 $[SiO_4]$ 四面体所共用,而根据鲍林第三规则,两个 $[SiO_4]$ 四面体之间也只能有一个共用顶点。当 $[SiO_4]$ 四面体按共用顶点方式连时,两个 $[SiO_4]$ 四面体之间的角度愈接近 180° ,结构愈稳定。

(iii) $[SiO_4]$ 四面体可以有共用顶点,每个 $[SiO_4]$ 四面体可通过共用顶点与另外的一个、两

个、三个或四个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相连,形成各种形式的硅氧负离子团。硅酸盐晶体中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的结合有岛状、组群状、链状、层状和架状等形式,表 1-5 列出了它们在结构和组成上的一些特征。各种不同结合方式的硅氧结构单元之间通过其它金属离子联系起来而构成硅酸盐晶体。

表 1-5 硅酸盐晶体的结构类型

结构类型	$[\text{SiO}_4]$ 共用 O^{2-} 数目	形 状	负离子团	Si : O	实 例
岛 状	0	四面体	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	1 : 4	镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$
组群状	1	双四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	2 : 7	硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
	2	三节环	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	1 : 3	蓝锥矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
		四节环	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$		
		六节环	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$		绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
链 状	2	单链	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	1 : 3	透辉石 $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$
	2,3	双链	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	4 : 11	透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$
层 状	3	平面层	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$	4 : 10	白云母 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
架 状	4	骨架	$[\text{SiO}_2]$	1 : 2	石英 SiO_2
			$[\text{Al}_7\text{Si}_4\text{O}_{38}]^{7-}$		钾长石 KAlSi_3O_8

2. 岛状结构

这类结构中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体以孤立状态存在,即 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的各顶角之间不相互连接,每个 O^{2-} 除与一个 Si^{4+} 相连外,不再与其它 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 Si^{4+} 相连。这样,每个 O^{2-} 剩下的 1 价可与其它金属离子配位, $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间通过其它金属离子相联系。除前面已介绍过的锆英石结构外,镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 、硅线石、红柱石、以及水泥熟料中的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 C_3S 等都属于这类结构。现具体介绍镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 结构。

镁橄榄石属于斜方晶系 $Pbnm$ 空间群,晶胞常数 $a=0.476\text{nm}$, $b=1.021\text{nm}$, $c=0.599\text{nm}$,每个单位晶胞中有 4 个“分子”。图 1-30 为镁橄榄石结构在(100)面的投影图。结构中 O^{2-} 作近似六方最紧密堆积, Si^{4+} 填充在 1/8 的四面体空隙中, Mg^{2+} 填充在 1/2 的八面体空隙中,即存在 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体。由于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 Si^{4+} 与 O^{2-} 的静电键强度为 1, $[\text{MgO}_6]$ 八面体中 Si^{4+} 与 O^{2-} 的静电键强度为 1/3,故每个 O^{2-} 为 1 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 3 个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体所共用。每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体被 $[\text{MgO}_6]$ 八面体隔开,呈孤立的岛状结构,即 $[\text{SiO}_4]$ 四面体是通过 Mg^{2+} 联系起来的。

镁橄榄石中的 Mg^{2+} 可被 Fe^{2+} 任意取代形成橄榄石 $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$, Mg^{2+} 也可被半数 Ca^{2+} 取代形成钙镁橄榄石 CaMgSiO_4 或全部取代形成水泥熟料中的 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ($\gamma\text{-C}_2\text{S}$)。

3. 组群状结构

两个、三个、四个或六个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过共用氧连接成双四面体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 或三节环 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 、四节环 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ 、六节环 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 的环状 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,如图 1-31 所示。这类结构亦称为孤立的有限硅氧四面体群。连接两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的共用氧的电价已经饱和,一般不

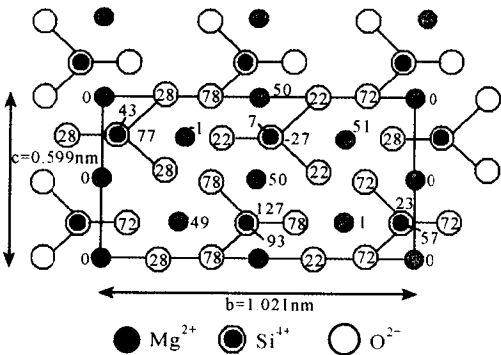


图 1-30 镁橄榄石结构在(100)面的投影图

再与别的金属正离子配位,这样的共用氧称为非活性氧。而只与一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体配位的氧只
 用去 1 价,还可与另外的金属正离子配位,这样的氧称为活性氧。现介绍具有六节环的绿宝石
 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 结构。

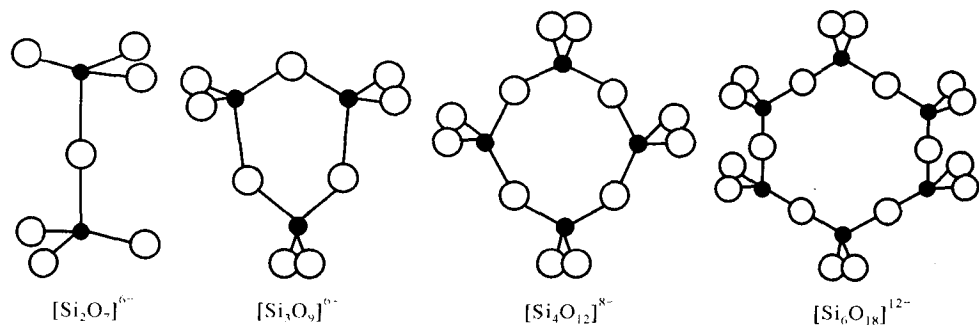


图 1-31 孤立的有限硅氧四面体群的各种形状

绿宝石属于六方晶系 $P6/mcc$
 空间群,晶胞常数 $a=0.921\text{nm}, c=0.917\text{nm}$,每个单位晶胞中有 2 个
 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ “分子”。图 1-32 为绿
 宝石结构在(0001)面上的投影,表示
 绿宝石的半个晶胞,在 c 轴高度上还有
 对称的一半没有画出。绿宝石中的
 基本结构单元是由 6 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面
 体形成的六节环。六节环的 $[\text{SiO}_4]$ 四
 面体中有 2 个氧是非活性氧,这两个
 非活性的 O^{2-} 与 Si^{4+} 处在同一高度。
 环与环相叠,图中粗黑线的六节环是
 上面一层,细黑线是下面一层,上下
 两层交叉 30° ,投影并不重叠,环与环

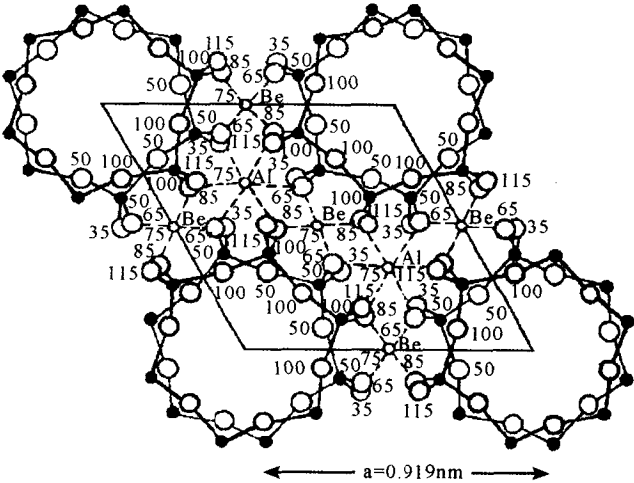


图 1-32 绿宝石结构在(0001)面上的投影

之间靠 $[\text{BeO}_4]$ 四面体中的 Be^{2+} 和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体中的 Al^{3+} 来连接。图中的 Al^{3+} 处于以 c 轴为
 100 等分的 75 高度,分别与 3 个处于 85 高度的 O^{2-} 和 3 个处于 65 高度的 O^{2-} 构成 $[\text{AlO}_6]$ 八
 面体。 Be^{2+} 也处于 75 高度,分别与 2 个处于 85 高度 O^{2-} 和 2 个处于 65 高度的 O^{2-} 构成
 $[\text{BeO}_4]$ 四面体。与 Al^{3+} 配位的 O^{2-} 同时也与 Be^{2+} 配位。根据图 1-32 所示的配位情况,活性氧
 除了从 Si^{4+} 处获得 1 价外,还分别从 Al^{3+} 和 Be^{2+} 处各获得 1/2 价,故 O^{2-} 的电价是饱和的。

绿宝石常呈六方或复六方柱外形。由于绿宝石结构中存在大的环形孔隙,当存在电价低半
 径小的离子时,将呈现显著的离子电导,而且有较大的介电损耗。

4. 链状结构

$[\text{SiO}_4]$ 四面体可通过共用氧连接成在一维方向无限延伸的链状,分为无限的单链(图
 1-33)和双链(图 1-34)。链中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键要比链之间的 $\text{R}-\text{O}$ 键强得多(R 一般为配位数为 6
 或 8 的正离子)。因此,链状硅酸盐晶体很容易沿键间结合较弱处劈裂成柱体或纤维。

斜方角闪石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 、透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 等角闪石类硅酸盐
 晶体含有 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ 双链。而顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_3]_2$ 、硅灰石 $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ 、透辉石 $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$ 等

5. 层状结构

层状硅酸盐结构中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过 3 个共用氧构成向二维空间无限延伸的一个硅氧层,如图 1-36 所示,这种层本身具有六方对称性,并可取出一个 $a=0.52\text{nm}$, $b=0.90\text{nm}$ 的矩形单位 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 。这类硅酸盐晶体中,层内的 Si-O 键比层之间的结合力要强很多,因此,层状硅酸盐晶体很容易沿层间结合较弱处劈裂成薄片。云母类和粘土类硅酸盐是层状硅酸盐中分布最广的类型。

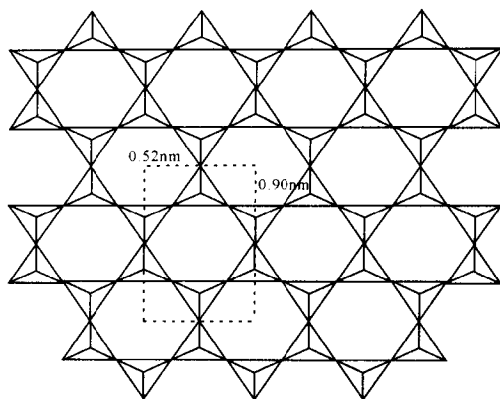


图 1-36 $[\text{SiO}_4]$ 四面体形成的层状结构

硅氧层可分为两类,一类是所有活性氧都指向同一个方向,另一类是活性氧更迭地指向硅氧层的上方和下方。这些活性氧和处于层之间的其它金属离子如 Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} 等配位,层与层之间则通过这些金属离子相连接。结构中 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等与 O^{2-} 构成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体,由于硅氧层中的活性氧形成六边形网络,故 $[\text{AlO}_6]$ 八面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体等也连成六边形网络。 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与 $[\text{MgO}_6]$ 八面体都以共棱方式相连, $[\text{AlO}_6]$ 八面体的 O^{2-} 只被 2 个 Al^{3+} 所共用,这种八面体称为二八面体,这些 O^{2-} 除与 2 个 Al^{3+} 配位外,还与 1 个 Si^{4+} 相连,故其电价是平衡的。而 $[\text{MgO}_6]$ 八面体中的 O^{2-} 被 3 个 Mg^{2+} 所共用,这种八面体称为三八面体,这些 O^{2-} 除与 3 个 Mg^{2+} 配位外,还与 1 个 Si^{4+} 相连,故其电价也是平衡的。但无论是二八面体还是三八面体,在形成六边形网络时总有一些 O^{2-} 不能被 Si^{4+} 所共用,此时 O^{2-} 多余的 1 价就要由 H^+ 来平衡。所以层状硅酸盐晶体组成中都有 OH^- 出现。

层状硅酸盐晶体中,硅氧四面体层和铝氧八面体层或镁氧八面体层连接有两种情况。一种是两层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层中间夹着一层 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体层或 $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体层,构成所谓的复网层,复网层内部电荷已经平衡,复网层之间主要靠分子间作用力或氢键等相联系。

如果 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层中的 Si^{4+} 部分被 Al^{3+} 取代或 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体层中的 Al^{3+} 部分被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等取代而导致结构单元中电价不平衡,也可以有 K^+ 、 Na^+ 等进入复网层之间而将复网层联系起来。另一种是一层硅氧四面体层加上一层铝氧八面体或镁氧八面体层构成所谓的“单网层”,这种“单网层”中的电价也是平衡的,层与层之间也只靠分子间作用力或氢键等相联系。

(1) 白云母 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 结构

白云母结构在(100)面上的投影如图 1-37 所示,属单斜晶系 $C2/c$ 空间群, $a=0.519\text{nm}$,

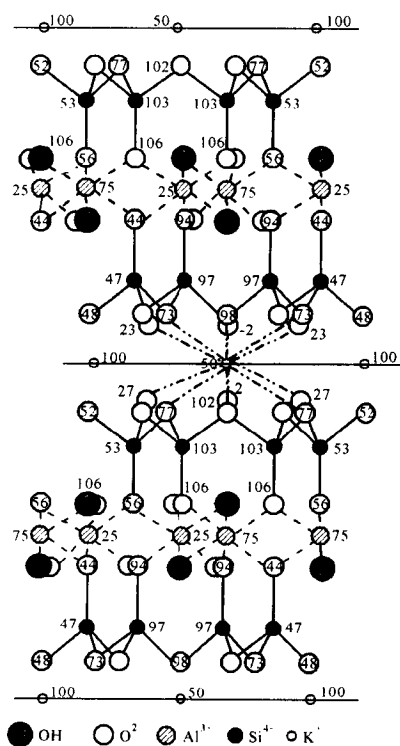


图 1-37 白云母结构

$b=0.900\text{nm}$, $c=2.010\text{nm}$, $\beta=95^\circ11'$ 。结构中两层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层通过 Al^{3+} 连接起来构成复网层, Al^{3+} 的配位数为 6, 分别与 4 个 O^{2-} 和 2 个 OH^- 配位, 构成 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体。白云母结构的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层中有 $1/4$ 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所取代, 故复网层中不呈电中性, 复网层之间有 K^+ 进入来平衡负电荷。 K^+ 的配位数为 12, 处于两层复网层的六节环的空隙中。

钠云母 $\text{NaAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 、锂云母 $\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 、金云母 $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 、黑云母 $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 和珍珠云母 $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 等都有与白云母类似的结构。

(2) 蒙脱石 $\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 结构

蒙脱石结构如图 1-38 所示, 属单斜晶系 $C2/c$ 空间群, $a=0.515\text{nm}$, $b=0.894\text{nm}$, $c \approx 1.520\text{nm}$, $\beta=90^\circ$ 。蒙脱石中存在复网层, 由两层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层和夹在中间的 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体层构成。 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体层中约有 $1/3$ 的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 所取代, 使每一复网层不呈电中性, 而有少量过剩的负电荷。由于复网层之间有斥力, 而使略带正电的水化正离子易于进入复网层之间, 故水很容易进入复网层之间而导致蒙脱石产生遇水膨胀现象, 其 c 轴可随水含量不同而从 0.96nm 变化到 2.14nm , 因此蒙脱石又称为膨润土。此外, 由于水化正离子与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 O^{2-} 作用较弱, 这种水化正离子在一定条件下很容易被交换出来, 使这类矿物具有很高的离子交换能力。

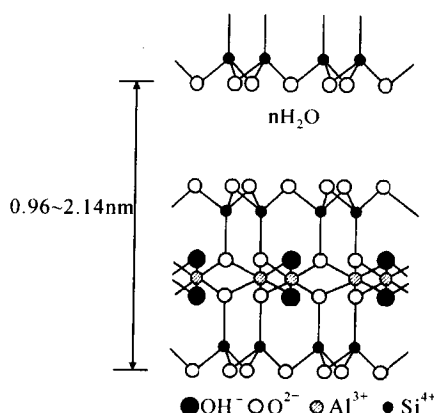


图 1-38 蒙脱石结构

(3) 滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 结构

滑石结构如图 1-39 所示, 属单斜晶系 $C2/c$ 空间群, $a=0.526\text{nm}$, $b=0.910\text{nm}$, $c=1.881\text{nm}$, $\beta=100^\circ$ 。滑石的复网层由两层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层和夹在中间的 $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体层构成。复网层呈电中性, 层与层之间靠分子间作用力联系。所以滑石晶体具有良好的片状解理, 并有滑腻感。

如果滑石复网层中间的 3 个 Mg^{2+} 被 2 个 Al^{3+} 取代, 就构成了叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 结构。滑石和叶蜡石都含有 OH^- , 在加热过程中会产生脱水效应。滑石脱水后变成斜顽火辉石 $\alpha\text{-Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, 叶蜡石脱水后变成莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。

(4) 高岭石 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 结构

高岭石结构在(100)面上的投影如图 1-40 所示, 属于三斜晶系 $C1$ 空间群, $a=0.514\text{nm}$, $b=0.893\text{nm}$, $c=0.732\text{nm}$, $\beta=100^\circ42'$, $\gamma=90^\circ$ 。高岭石结构中没有复网层, 只有一层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体层加上一层 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体层构成的“单网层”, “单网层”之间主要靠氢键联系起来。因结合力较弱, 故高岭土矿物容易解离成片状小晶体, 但由于 $\text{OH}-\text{O}$ 之间仍有一定吸引力, “单网层”之间水分子不易进去, 不会因水含量增加而膨胀, 可以交换的离子容量也较小。

6. 架状结构

在石英及其变体、长石、沸石等架状硅酸盐晶体中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体的 4 个顶角都相互连接形成三维骨架, $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 O^{2-} 都为非活性氧。除了石英及其变体外, 各种架状硅酸盐晶体中均有 Al^{3+} 置换 Si^{4+} , 使骨架带有一定的负电荷, 需要在骨架外引入若干正离子来平衡电价。

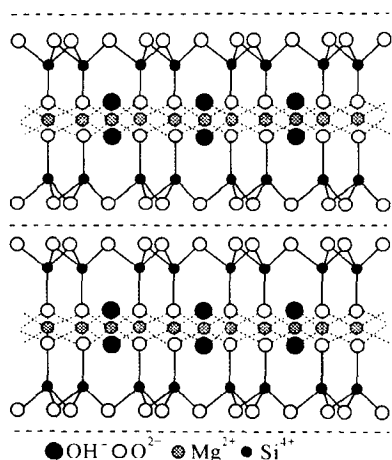


图 1-39 滑石结构

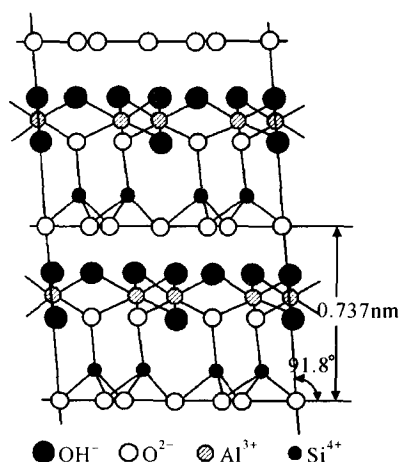
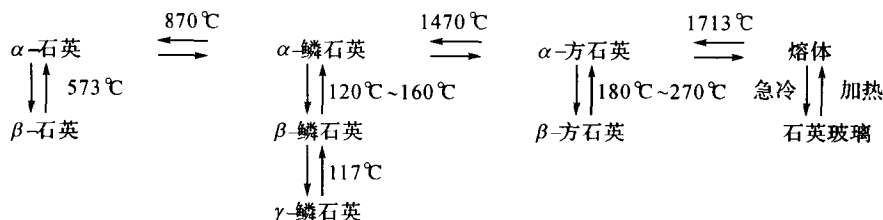


图 1-40 高岭石结构

(1) 石英及其变体(SiO_2)的结构

SiO_2 晶体有多种变体,可分为石英、鳞石英和方石英系列,每一系列中又有 α, β 等系列。当加热 SiO_2 晶体时,会产生一系列多晶转变:



在上述的多晶转变中,纵向 α, β 和 γ 系列之间的变化仅仅使结构产生畸变,并不打开任何键或改变最近邻的配位数,只是原子从原来的位置发生少许位移,使次级配位有所改变,并且转变过程快速而可逆,这种转变称为位移性转变。而在横向不同系列之间的转变如石英与鳞石英、方石英之间的转变都涉及晶体中键的破裂和重建,过程相当缓慢,这样的转变称为重建性转变。

SiO_2 的各种变体中,晶格基元都是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所组成,只是由于两个四面体之间结合方式的不同,才造成了各变体结构间的差异。如图 1-41 为 β -石英、 α -鳞石英和 α -方石英晶体结构中两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结合的形式。由图可见, α -方石英的双四面体以 D 为对称中心, α -鳞石英则有一对称面。但不论 α -鳞石英还是 α -方石英,两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结合后高度相同, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 之间呈 180° 连接。对于 β -石英,两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间以 150° 连接,但键拉直后,则与 α -方石英的结合方式相同。很明显,当不同系列变体之间发生转变时(如 α -石英向 α -鳞石英转变),由于结构中 Si^{4+} 与 O^{2-} 排列方式区别较大,必须将 $\text{Si}-\text{O}$ 键拆开并重新组合形成新的骨架,故转化缓慢并需要足够的能量。

α -石英在 (0001) 面上的投影如图 1-42 所示,属于六方晶系 $P6_42$ 或 P_622 空间群, $a = 0.496\text{nm}$, $c = 0.545\text{nm}$ 。结构中相邻两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角为 150° 。每个 Si^{4+} 周围的 4 个 O^{2-} 中, 2 个 O^{2-} 稍处于 Si^{4+} 的上方, 2 个 O^{2-} 稍处于 Si^{4+} 的下方,各四面体中的离子,排列在高度不同的三层。 α -石英晶体结构中存在六次螺旋轴,围绕螺旋轴的 Si^{4+} 在 (0001) 面上的投影可连接成正六边形,如图 1-43(a) 所示。由于 α -石英有左形和右形之分,故分别有 P_642 和 P_622 空间群。

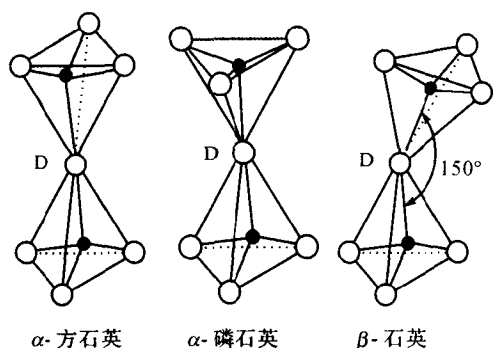


图 1-41 SiO_2 各种变体中两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体结构形式

β -石英属于三方晶系 $P3_12$ 或 $P3_22$ 空间群, $a=0.491\text{nm}$, $c=0.540\text{nm}$ 。 β -石英中的 Si^{4+} 只是从 α -石英中的位置发生位移, 使六次螺旋轴转变为三次螺旋轴, 而处于四面体离子团之间的各环节并未破坏, 晶体仍保持左形或右形。围绕三次螺旋轴的 Si^{4+} 在(0001)面上的投影已不是正六边形, 而是复三角形, 如图 1-43(b)所示。

α -磷石英结构如图 1-44 所示, 属于六方晶系 $P6_3/mmc$ 空间群, $a=0.503\text{nm}$, $c=0.822\text{nm}$ 。 α -磷石英晶格由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成六方片状网络, 六方网层平行于(0001)面, 四面体之间以顶角对顶角连接, 而且顶角交替地向上和向下, 组成结构网架。

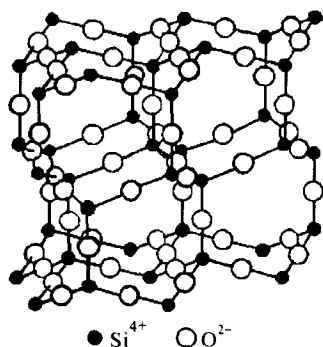


图 1-44 α -磷石英结构

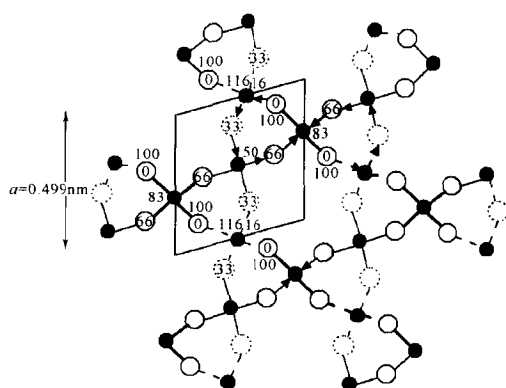
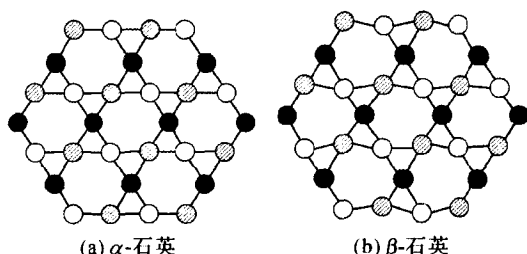


图 1-42 α -石英在(0001)面上的投影



○ 处于 0.1 位置的 Si^{4+} ⊙ 处于 1/3 位置的 Si^{4+} ● 处于 2/3 位置的 Si^{4+}

图 1-43 α -石英与 β -石英间的关系

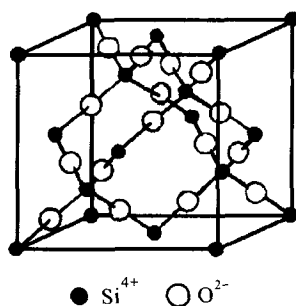


图 1-45 α -方石英结构

α -方石英结构如图 1-45 所示, 属于立方晶系 $Fd3m$ 空间群, $a=0.705\text{nm}$ 。硅在立方晶胞中占据的位置与碳在金刚石中的位置相同, O^{2-} 位于 2 个 Si^{4+} 之间。将 α -方石英冷却到 270°C 以下就转化为四方晶系的 β -方石英, 其 $a=0.497\text{nm}$, $c=0.692\text{nm}$ 。

(2)长石结构

在所有的硅酸盐中, 长石是分布最广泛的。长石类硅酸盐可分为正长石系(如钾长石 KAlSi_3O_8 和钡长石 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 等)和斜长石系(如钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 和钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 等), 前者属于单斜晶系, 后者属于三斜晶系。

长石的基本结构单元是由 4 个 $[\text{SiO}_4]$ 或 $[\text{AlO}_4]$ 四面体构成的环组成的特别的链, 图 1-46 (a) 所示的是 2 个环, 由图 1-46 (b) 可见, 每个环中 2 个四面体指向下, 另 2 个指向上, 中间的 4 个 O^{2-} (分别在标高 2.1 Å 和 6.3 Å 处) 为共用氧。若将 (a) 图中的 B 环放落在 A 环上, 共用 2 个在 4.2 Å 处的 O^{2-} , A 环又落在 B 环上, 再共用 2 个在 8.4 Å 处的 O^{2-} , 如此重复, 就形成了图 1-46 (b) 所示的链, 链与链之间再通过共用氧相连, 这样就构成了三维架状结构。

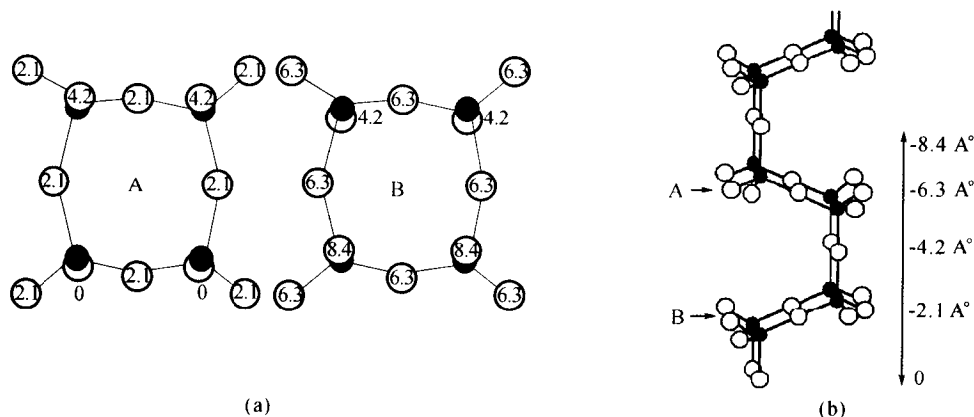


图 1-46 长石类结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接方式

长石结构中由于部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代, 故有剩余负电荷存在, 为平衡电价, 一些金属离子如 Na^+ 、 K^+ 等将填充在结构中。如图 1-47 所示的钠长石结构中, Na^+ 填充在空隙中与 6 个 O^{2-} 配位。

在长石结构的四节环链中, 环的结合是由 2 个共用氧连接, 结合牢固, 所以在链的延长方向很难分开。但在 b 轴和 c 轴方向, 虽然链与链之间的结合也通过硅氧键, 但其余的作用力来自金属离子与 O^{2-} 之间的键, 结合力相对较弱。因此, 长石在平行于链的方向上有较好的解理。

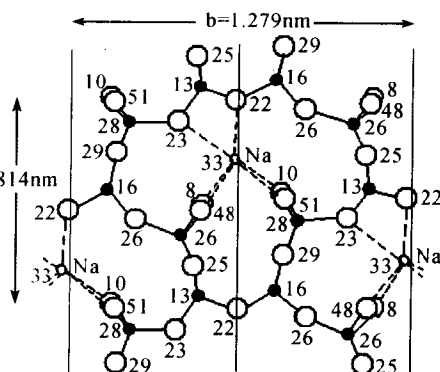


图 1-47 钠长石结构

(3) 沸石结构

沸石是含水的骨架型铝硅酸盐, 当它们受到灼烧时, 晶体内的水被驱出, 产生类似沸腾的现象, 故称为沸石。沸石类硅铝酸盐具有比长石结构要空旷的多的硅氧骨架, 有许多孔径均匀的孔道和内表面积很大的孔穴, 能吸入或放出水分子, 也能交换溶液中的正离子, 故可用作分子筛、干燥剂、吸附剂、分离剂和催化剂等, 具有广泛的应用领域。除了天然沸石外, 还根据沸石的组成和形成条件, 合成了百余种人造沸石分子筛。常见的有 A 型、X 型、Y 型等, 这些分子筛都可看成是由立方八面体笼构成。立方八面体笼是由 24 个硅(铝)氧四面体连接而成的孔穴, 为一个十四面体, 该十四面体有 6 个四边形的面和 8 个六边形的面, 如图 1-48 所示。

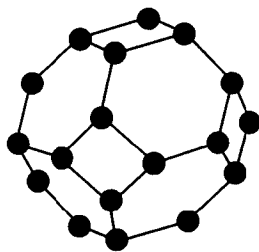


图 1-48 立方八面体笼的结构

将 8 个立方八面体笼放在立方体的 8 个顶点上, 在立方八面体笼的四边形面之间通过 8 个小立方体连接, 就构成了 A 型分子筛的骨架, 如图 1-49 所示。8 个立方八面体笼连接后, 在

中心形成一个大的笼,该笼为二十六面体,各个笼之间通过八元环互相连通,这些八元环是A型分子筛的主要通道。

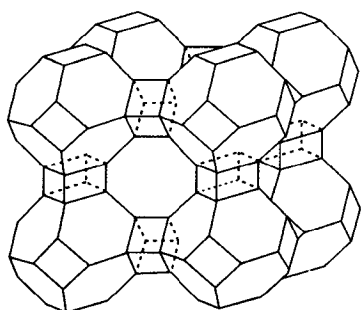


图 1-49 A 型分子筛结构示意图

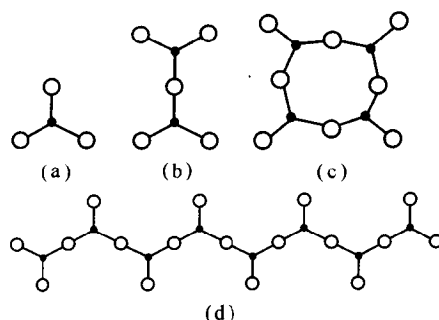


图 1-50 硼酸盐中的硼氧离子团

八、硼酸盐晶体

硼通常为 3 价,所涉及的键是在一平面内指向等边三角形顶角的 sp^2 杂化键,与氧配位的最简单的离子团是 $[BO_3]^{3-}$ 三角体,如图 1-50(a)所示。两个 $[BO_3]^{3-}$ 三角体也可通过共用一个氧形成 $[B_2O_5]^{4-}$ 离子团,如图 1-50(b)所示,或通过共用氧形成多个 $[BO_3]^{3-}$ 三角体相连接的封闭环甚至敞开链 $[BO_2]_n^{n-}$,如图 1-50(c)、(d)所示。

图 1-50(a)表示的孤立 $[BO_3]^{3-}$,通常出现在氧:硼=3:1 的原硼酸盐中,结构上类似于硝酸盐和碳酸盐。例如 $ScBO_3$ 、 $InBO_3$ 、 YBO_3 等具有方解石结构。图 1-50(b)表示 2 个 $[BO_3]^{3-}$ 三角体共用一个氧形成的 $[B_2O_5]^{4-}$ 离子团,通常出现在焦硼酸盐晶体中,例如在 $Mg_2B_2O_5$ 、 $Co_2B_2O_5$ 中已发现这种离子团。对于 3 个及 3 个以上的 $[BO_3]^{3-}$ 三角体连接起来形成的离子团,通常总出现在氧:硼=2:1 的偏硼酸盐中,例如偏硼酸钾中存在的 $[B_3O_6]^{3-}$ 。

在硼与氧的配位中,除了硼与 3 个氧进行配位形成 $[BO_3]^{3-}$ 三角体外,也存在硼与 4 个氧进行配位形成 $[BO_4]^{4-}$ 四面体。例如在硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 中,有 2 个硼是与氧三配位的,而另 2 个硼是与氧四配位的。

九、磷酸盐和锆酸盐晶体

与 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体类似,磷通常与氧配位构成 $[PO_4]^{3-}$ 四面体。这些孤立的 $[PO_4]^{3-}$ 四面体存在于许多原磷酸盐中,当原子价容许有适当差别时,一些原磷酸盐的结构与原硅酸盐结构密切相关。此外, $[PO_4]^{3-}$ 四面体也可通过共用氧连接成多核配合物,例如焦磷酸盐中存在的 $[P_2O_7]^{4-}$ 离子团(类似于硅酸盐结构中的 $[Si_2O_7]^{6-}$ 离子团),偏磷酸盐中存在的 $[P_4O_{12}]^{4-}$ 四元环离子团(类似于硅酸盐结构中的 $[Si_3O_9]^{6-}$ 和 $[Si_6O_{18}]^{12-}$ 等离子团),如图 1-51 所示。但在磷酸盐中尚未确认有类似于硅酸盐晶体中链状结构的无限链存在。

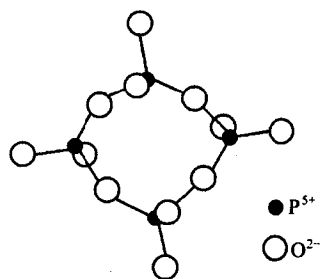


图 1-51 $[P_4O_{12}]^{4-}$

由于 Ge^{4+} 的半径与 Si^{4+} 十分相近,锆很容易与氧配位形成 $[GeO_4]^{4-}$ 四面体。 GeO_2 具有石英结构,而一些锆酸盐也具有类似于硅酸盐的结构。

第四节 晶体缺陷

在前面的讨论中,我们把晶体看作是由原子、分子、离子在空间完全有规则地排列构成的,这种具有完整点阵结构的晶体是理想化的,称为理想晶体。但在任何一个实际晶体中,其原子、分子或离子的排列总是或多或少的与理想点阵结构有所偏离。那些偏离理想点阵结构的部位叫做晶体的缺陷或晶体的不完整性。固体中物质的迁移、固相间微粒的扩散、固体中的化学反应等的发生都可归因于晶体结构中存在缺陷。晶体缺陷的存在破坏了晶体的周期势场,影响了电子的结构、分布与运动,改变了缺陷附近的能态分布,对固体的许多物理和化学性质如晶体的光学、电学、磁学、声学、力学和热学等各种性质都有重要的影响。固体中的缺陷可包括从原子、电子水平的缺陷到亚微观缺陷以至显微缺陷等各个层次的缺陷。严格地说,造成晶体点阵结构的周期势场畸变的一切因素,都可称为晶体的不完整性或晶体缺陷。

根据缺陷在空间分布的几何形状和尺寸大小,可将晶体缺陷分为如下几类:

(i)点缺陷:偏离理想点阵结构的部位仅为一个或几个原子范围,在所有的方向上尺度都很小,也称为零维缺陷,如空位、间隙原子、杂质原子、色心等。

(ii)线缺陷:偏离理想点阵的部位为一条线,在其它两个方向上尺寸比较小,也称一维缺陷,如各种类型的位错。

(iii)面缺陷:偏离理想点阵结构的部位为二维尺寸比较大的面,也称二维缺陷,如晶界、相界(表面、界面)、堆垛层错等。

(iv)体缺陷:在晶体中三维尺寸都比较大的缺陷,也称三维缺陷,如孔洞、夹杂物、沉淀物等。

晶体缺陷可在晶体生长中产生,也可在晶体加工、热处理过程以及高能粒子的辐射或轰击过程中产生,前者称“原生缺陷”,后者称“二次缺陷”。

一、点缺陷

理想晶体中的一些原子被另外的原子所取代,或在晶格间隙中掺入杂质原子,或者由于热振动、冷加工、辐照等导致晶体中产生空位或间隙原子,破坏了有规则的周期性排列,引起质点间周期势场的畸变,这样造成的晶体结构不完整性,仅仅局限在原子位置,称作点缺陷。

1. 点缺陷的类型

晶体中的点缺陷包括空位、间隙原子和杂质原子,以及由它们组成的复杂缺陷(如空位团、空位-杂质复合体等)。没有外来杂质时,由组成晶体的基体原子的排列错误形成的点缺陷称为本征缺陷,又称晶格位置缺陷。如由于温度升高,晶格原子的热振动起伏产生的空位和间隙原子是典型的本征缺陷,它们的数目依赖于温度,故又称热缺陷。而由外来杂质原子引起的各种缺陷,称杂质缺陷。

(1)晶格位置缺陷

晶体中,原子以格点平衡位置为中心振动,但这种振动不是简谐运动,一个原子的振动和周围原子的振动密切相关,这使原子振动的能量服从麦克斯韦-波尔兹曼分布而呈涨落现象。当某一原子能量达到一定程度后,就能脱离正常平衡位置,跑到邻近的间隙位置,这样就产生了一个空位和一个间隙原子。常见的热缺陷有:

(i) 弗兰克尔(Frenkel)缺陷:晶体中的某一原子,由于温度升高,振动加剧,脱离了其平衡结构,就在某一点形成空位而在另一位置出现间隙原子,即空位和间隙原子成对出现,故晶体中空位数和间隙原子数目相等,这种缺陷称弗兰克尔缺陷,如图 1-52 所示,由于空位和间隙原子靠得很近,当间隙原子具有足够能量时,有可能返回空位位置,这种过程称为复合。

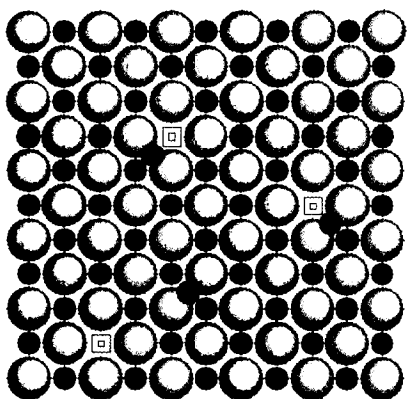


图 1-52 弗兰克尔缺陷

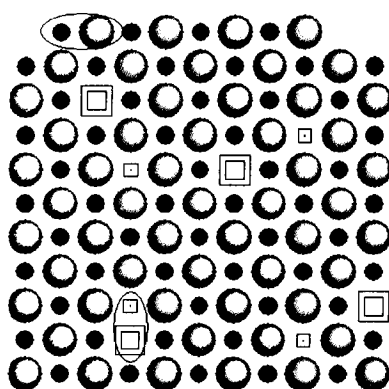


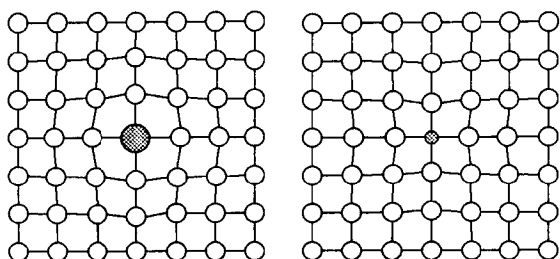
图 1-53 肖特基缺陷

(ii) 肖特基(Schottky)缺陷:开始在晶体表面上有某个原子聚集了足够大的动能,由原来的位置迁移到表面上另一个新的正常晶格位置上去,而在表面上形成空位,这个空位又由于热运动逐步扩散到晶体内部,形成内部的空位,这种在晶体中只有空位而没有间隙原子的缺陷称为肖特基缺陷。如图 1-53 所示。肖特基缺陷由晶体内部的空位组成,它可存在于同一种原子组成的晶体中,也可存在于离子晶体、共价晶体和分子晶体中。在符合化学计量的离子晶体中,必须使正负离子的空位数之比与正负离子数之比相等以保持整个晶体的电中性。

(2) 杂质缺陷

与基体原子不同的外部杂质原子进入晶体体内也构成一种点缺陷,即杂质缺陷。进入晶体后,由于杂质原子与原有的原子性质不同,它不仅破坏了原子有规律的排布,而且引起杂质原子周围周期势场的畸变。按杂质原子在晶体内所占据的位置不同,可将其分成两类。

(i) 置换型杂质原子:杂质原子或离子进入原晶体中正常的点阵结构位置上,被束缚在杂质原子处的电子或空穴取决于杂质原子与被取代的原子的价电子的相对数目。一种杂质原子能否进入某种晶体中取代其中的某个原子取决于这种过程在能量上是否有利。能量效应包括离子之间的静电作用能、键合能及相应的体积效应等因素。离子型晶体中,正、负离子的电负性差别较大,杂质原子以离子形式即以失去电子或束缚电子的状态,进入与它的电负性相近的离子位置上,在能量上较为有利。故金属杂质离子将占据晶体中原来金属离子的位置,非金属杂质离子占据晶体中原来非金属离子的位置。在金属间化合物和共价型化合物晶体中,当晶体中组成元素间的电负性相差不大时,或杂质元素的电负性介于它们的电负性之间时,原子或离子的大小等几何因素就成为决定掺杂过程能否进行的主要因素。一般原子半径不大于 15% 的元素之间可相互取代,形成置换型杂质原子。置换型杂质原子的存在将会造成其附近的晶格畸变,造成的晶格畸变有两种,如果杂质原子的半径比基体原子半径小,晶格倾向于收缩,测量它的晶格常数将是减小的;如果杂质原子的半径比基体原子半径大,晶格倾向膨胀,晶格常数变大,如图 1-54 所示。



左：杂质原子半径比基质原子半径大
右：杂质原子半径比基质原子半径小

图 1-54 置换型杂质原子

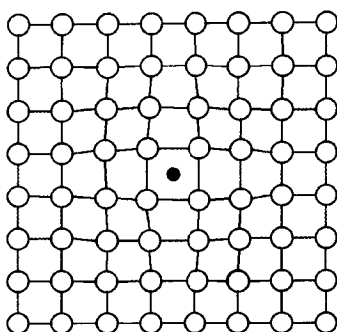


图 1-55 间隙型杂质原子

(ii)间隙型杂质原子:外来杂质原子进入晶体中的间隙位置,这种杂质原子称为间隙型杂质原子。外来杂质原子能否进入晶体间隙位置,主要取决于体积效应,只有那些半径较小的原子或离子才能成为间隙型杂质原子,产生杂质缺陷。间隙型杂质原子的存在也造成其附近的晶格畸变,如图 1-55 所示,整个晶体倾向膨胀。

(3)电荷缺陷

根据固体的能带理论,非金属固体具有价带、禁带和导带,如图 1-56 所示。半导体与绝缘体的区别仅在于半导体的禁带宽度较小。在 0K 时,导带全部空着而价带全部被电子填满。但在一定温度下,价带中的部分电子将受热运动的影响有可能被激发而越过禁带,进入到上面的导带中成为自由电子,导带获得电子后参与导电过程。温度越高,电子越过禁带的几率越大,导电性越好。当价带中的电子越过禁带进入导带后,就在价带中留下一些空的电子能级,这些空轨道称空穴,由于价带中其他较高能级的电子也可跃迁到这种空穴上,故价带中的电子也能参与导电过程。电子在外电场作用下定向移动,相当于空穴向相反方向移动,即这种空穴的移动,相当于正电荷的移动,可称为空穴电流。一个电子由价带进入导带,同时在价带中产生一个空穴,即产生一个电子-空穴对。相反,导带中的电子也可能返回价带,使价带中减少一个空穴,即产生一个电子与空穴复合的过程。一定温度下,电子-空穴对的产生与复合过程会达到平衡,即导带中有一定浓度的自由电子,价带中也有相同浓度的空穴。这样的过程虽然未破坏原子排列的周期性,但由于空穴和电子分别带正电荷和负电荷,因此在它们附近形成了一个附加电场,引起周期势场畸变,造成了晶体的不完整性,称电荷缺陷。

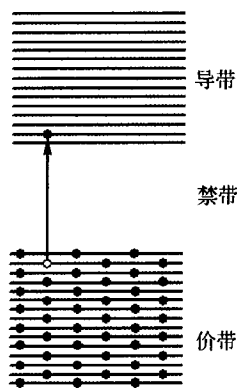


图 1-56 电荷缺陷示意图

2. 点缺陷的克留格-乌因克(Kröger-Vink)符号表示法

为表示晶体中各类点缺陷,克留格-乌因克提出了一套描述缺陷的记号,并发展了应用质量作用定律处理晶体缺陷间关系的缺陷化学。这套记号的形式为:

× 中性
• 正电荷
' 负电荷

点缺陷名称 → ← 点缺陷所带电荷

□ ← 点缺陷在晶体中的位置

其中缺陷的名称用以下各种符号表示:

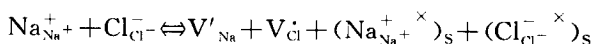
空位缺陷——用 V 表示;

杂质缺陷——用该杂质的元素符号表示；

电子缺陷——用 e 表示；

空穴缺陷——用 h 表示。

缺陷符号的右下角标志缺陷在晶体中所占的位置,其中用被取代的原子的元素符号表示缺陷是处在该原子所在的点阵结构位置上,用字母 i 表示缺陷处在晶体点阵结构的间隙位置上。缺陷符号的右上角标志缺陷所带有效电荷,其中符号“ \times ”表示缺陷是中性的,符号“ \cdot ”表示缺陷带有一个单位正电荷,“ $'$ ”表示缺陷带有一个单位负电荷。若一个缺陷总共带 n 个单位电荷,则用 n 个这样的符号标出。这里的有效电荷是指缺陷及其周围的总电荷减去理想晶体中同一区域处的电荷后所得的电荷,对于电子和空穴,它们的有效电荷与实际电荷相等,在原子晶体中,由于原子不带电荷,故带电的置换型杂质缺陷的有效电荷与该杂质离子的实际电荷相等。在化合物晶体中,缺陷的有效电荷与实际电荷一般是不相等的。例如空位缺陷:对 AB 化合物晶体,若晶体中存在正离子 A 的空位,则用 V'_A 表示,它表示在 A^+ 的位置上出现了一个 A^+ 空位,原来这个位置上是带一个单位正电荷的 A^+ 离子,而现在出现不带电的空位,所以有效电荷为一个单位负电荷;若存在负离子 B 的空位,则用 V_B 表示,它表示在 B^- 离子的位置上出现了一个 B^- 离子空位,由于原来在这个位置上是带一个单位负电荷的 B^- 离子,而现在是不带电的空位,故缺陷的有效电荷是一个单位正电荷。类似地, A_i' 和 B_i 分别表示间隙 A 原子和间隙 B 原子缺陷;如果在 AB 化合物晶体中掺杂少量外来原子 L 时,原子 L 若占据 A 原子位置,则用 L_A 表示,占据 B 原子位置,用 L_B 表示,占据间隙位置,用 L_i 表示。例如 Ca^{2+} 进入 NaCl 晶体中时, Ca^{2+} 取代了 Na^+ , 由于 Ca^{2+} 比 Na^+ 多一价,因此与这个位置应有的电价相比, Ca^{2+} 多一个正电荷,故可写成 Ca_{Na}^+ 。如果 Ca^{2+} 取代了 ZrO_2 晶体中的 Zr^{4+} , 则为 Ca''_{Zr} , 表示 Ca^{2+} 在 Zr^{4+} 位置上同时带两个单位有效负电荷;对于电子缺陷,若电子并不局域在特定的原子位置上,即所谓的准自由电子,可以用 e' 来表示,对于不局域在特定的原子位置上的准自由空穴用 h' 表示;对于弗兰克尔缺陷,如 AgBr 离子晶体,若银离子形成间隙离子,留下的电子局域在空位上使空位带负电荷,则可用 $Ag_{Ag} \rightleftharpoons Ag_i' + V'_{Ag}$ 表示;对于肖特基缺陷,如 NaCl 离子晶体,形成肖特基缺陷时,成对的 Na^+ 离子和 Cl^- 离子迁移到晶体表面上,则可用下式表示(下标 S 表示表面位置):



3. 缺陷化学反应表示法

如果将每个缺陷看作化学物质,那么材料中缺陷的形成就可类似化学反应方程式一样的缺陷反应方程式来表示。在写缺陷反应方程式时,与化学反应式一样,必须遵守一些基本原则:

(i) 位置关系:在化合物 M_aX_b 中, M 位置的数目必须与 X 位置的数目保持确定的比例关系(化学计量比)。如果在实际晶体中, M 与 X 的比例,不符合原有的位置比例关系,就表明晶体中存在缺陷。例如 TiO_2 中, $Ti:O=1:2$, 当处于还原气氛中时,由于晶体中氧不足而生成氧空位,用 TiO_{2-x} 表示,因而 $Ti:O=1:2-x$ 。

(ii) 位置增殖:当缺陷发生变化时,有可能引入 M 空位 V_M , 也可能把 V_M 消除。当引入或消除空位时,相当于增加或减少 M 的点阵位置数。但发生这种变化时,要服从位置关系。能引起位置增殖的缺陷有: V_M 、 V_X 、 M_M 、 M_X 、 X_M 、 X_X 等。不发生位置增殖的缺陷有: e' 、 h' 、 M_i 、 X_i 等。例如产生肖特基缺陷时,晶体中离子迁移到晶体表面,在晶体内留下空位,增加了位置数目。这种迁移到表面的离子是成对出现的,因而它是服从位置关系的。

(iii)质量平衡:与化学反应一样,缺陷方程的两边必须保持质量平衡。

(iv)电荷平衡:在缺陷反应前后晶体必须保持电中性,即缺陷反应式两边必须具有相同数目的总有效电荷。

缺陷反应式在描述材料的掺杂、固溶体的生成与非化学计量化合物的反应等方面都有重要作用。现举例说明如下:

(a)肖特基缺陷:单质晶体 M 形成肖特基缺陷时,其缺陷方程为: $M_M = M_M + V_M$ 或 $0 = V_M$; 化合物 MX 形成肖特基缺陷时,其缺陷方程为: $M_M + X_X \rightleftharpoons V'_M + V''_X + M_S + X_S$

(b)弗兰克尔缺陷:晶体 M 形成弗兰克尔缺陷时,其缺陷方程为: $M_M = M'_i + V'_M$

(c) ZrO_2 晶体中添加 CaO : $CaO \xrightarrow{ZrO_2} Ca''_{Zr} + V_{O}'' + O_O^\times$

(d) MgO 溶解到 Al_2O_3 晶格中: $2MgO \xrightarrow{Al_2O_3} 2Mg'_{Al} + V_{O}'' + 2O_O^\times$

4. 点缺陷的热力学平衡

热缺陷是由热起伏引起的,在热平衡条件下,热缺陷的多少仅与晶体所处的温度有关。温度一定时,热缺陷处于不断产生和复合消失的过程中,如果单位时间内产生和消失的热缺陷数目相等,晶体内的热缺陷数目将保持不变,应用热力学统计物理方法,就可根据体系在平衡时应满足的热力学条件,对平衡过程作出重要的结论。

(1)晶体中肖特基缺陷的热力学平衡

设一晶体单质,共有 N 个原子,有 N_h 个空位,在该晶体中形成一个肖特基缺陷时所需要的能量为 E_s 。由热力学第二定律,在恒温恒压下进行的一个自发过程,反应体系的自由能降低,即 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$; 式中, ΔG 、 ΔH 、 ΔS 分别为体系的自由能、焓、熵的变化量。由于固体中点缺陷的生成对晶体的体积影响很小,即晶体体积基本上不变,故有 $\Delta V \approx 0$, 则有: $\Delta H = \Delta v + P\Delta V \approx \Delta v$, 则: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta v - T\Delta S$, 其中 Δv 表示体系内能的变化量。

晶体中存在肖特基缺陷时,其内能增加,同时熵也增加。内能增加使自由能增加,但熵的增加则使自由能减少,在一定温度下达到平衡时,体系的自由能达到最小值。按统计热力学,熵 $S = K \ln \Omega$, 式中, Ω 为体系的微观状态; K 为波尔兹曼常数。设没有缺陷时单质晶体的熵值为 S_0 , 有 N_h 个空位缺陷时的晶体熵值为 S_1 , 则有: $S_0 = K \ln \Omega_0$; $S_1 = K \ln \Omega_1$ 。式中 Ω_0 表示没有缺陷时体系的微观状态数,由原子热振动状态决定; Ω_1 为晶体中有肖特基缺陷时,由空位在晶体中的无序分布所决定的微观状态数。

通常,空位的产生不引起振动微观状态的改变,可不考虑 Ω_0 的具体值。而 Ω_1 则相当于晶体中 N 个同类原子和 N_h 个空位分布在 $(N + N_h)$ 个点阵结构所确定的位置上的排列方式的总数,即构型数,故有: $\Omega_1 = \frac{(N + N_h)!}{N! N_h!}$, 以 Ω 表示有缺陷时体系的微观状态总数,则: $\Omega = \Omega_0 \times \Omega_1$, 故体系的熵变为:

$$\Delta S = K \ln (\Omega_0 \times \Omega_1) - K \ln \Omega_0 = K \ln \frac{(N + N_h)!}{N! N_h!} \quad (1-15)$$

相应的晶体中自由能的改变为:

$$\Delta G = N_h E_s - K T \ln \frac{(N + N_h)!}{N! N_h!} \quad (1-16)$$

体系达平衡时,体系的自由能为最小值,即在一定温度下体系自由能的变化量对变量的一阶偏导数等于零,即: $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial N_h} \right)_T = 0$ 。

利用斯特林(Stirling)近似公式: $\ln N! = N \ln N - N (N \gg 1)$, 有:

$$\ln \frac{(N+N_h)!}{N! N_h!} = (N+N_h) \ln(N+N_h) - (N+N_h) - N \ln N + N - N_h \ln N_h + N_h \quad (1-17)$$

则: $\Delta G = N_h E_s - KT[(N+N_h) \ln(N+N_h) - N \ln N - N_h \ln N_h]$

故: $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial N_h}\right)_T = E_s - KT \ln \frac{(N+N_h)}{N_h} = 0$, 由此可得:

$$\frac{N_h}{N+N_h} = \exp\left(-\frac{E_s}{KT}\right) \quad (1-18)$$

在一般晶体中, $N_h \ll N$, 则上式可简化为:

$$N_h = N \exp\left(-\frac{E_s}{KT}\right) \quad (1-19)$$

由上式知, 晶体中点缺陷的浓度随温度升高而急剧增大, 故可用温度来控制晶体中肖特基缺陷的浓度。

(2) 晶体中弗兰克尔缺陷的热力学平衡

设一单质晶体, 共有 N 个原子, 其中有 N_i 个原子为间隙原子, 同时在晶体的点阵结构中产生 N_i 个空位, 再设每个结构单元即每个点阵点平均有 m 个间隙, 则整个晶体共有 mN 个间隙位置。在晶体中 $(N-N_i)$ 个原子或 N_i 个空位分布在 N 个点阵结构位置上的方式或构型数为: $\frac{N!}{(N-N_i)! N_i!}$, 而晶体中 N_i 个间隙原子分布在 mN 个间隙位置上的方式或构型数为: $\frac{(mN)!}{N_i! (mN-N_i)!}$, 故由于间隙原子和空位的无序排列所产生的构型总数为:

$$\left[\frac{N!}{(N-N_i)! N_i!}\right] \left[\frac{(mN)!}{N_i! (mN-N_i)!}\right] \quad (1-20)$$

相应的构型熵变为:

$$\Delta S_k = K \ln \left[\frac{N!}{(N-N_i)! N_i!}\right] \left[\frac{(mN)!}{N_i! (mN-N_i)!}\right] \quad (1-21)$$

由于空位和间隙原子的产生并不影响体系的振动微观状态, 故在整个过程中, 振动熵变 $\Delta S_v \approx 0$, 故体系的总熵变 $\Delta S = \Delta S_k + \Delta S_v \approx \Delta S_k$ 。

设每产生一个弗兰克尔缺陷所需的能量为 E_f , 则产生弗兰克尔缺陷过程所引起的自由能变化为:

$$\Delta G = N_i E_f - KT \ln \left[\frac{N!}{(N-N_i)! N_i!}\right] \left[\frac{(mN)!}{N_i! (mN-N_i)!}\right] \quad (1-22)$$

一定温度下, 体系达到平衡时, 自由能取最小值, 并有: $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial N_i}\right) = 0$, 利用斯特林(Stirling)

近似公式可得: $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial N_i}\right)_T = E_f - KT \ln \frac{N_i^2}{(N-N_i)(mN-N_i)} = 0$, 即有:

$$\frac{N_i^2}{(N-N_i)(mN-N_i)} = \exp\left(-\frac{E_f}{KT}\right) \quad (1-23)$$

对一般晶体, $N_i \ll N$, 有:

$$N_i = m^{\frac{1}{2}} N \exp\left(-\frac{E_f}{2KT}\right) \quad (1-24)$$

5. 固溶体

当有外来的组分(原子、离子或分子)分布在基质晶体晶格中, 这些组分在基质中的含量可

以变化,但不破坏基质晶体的结构,仍然保持一个晶相,类似溶液中溶质溶解在溶剂中一样,这样所形成的由外来组分与基质晶体共同组成的单一、均匀的晶态固体称为固溶体。在固溶体中,外来组分占据晶体中的一些晶格结点或间隙位置,破坏了基质点阵排列的有序性,引起周期势场畸变,导致结构不完整,可归类于杂质缺陷。

固溶体在无机固态材料中所占比例很大,常常可利用固溶原理制备各种新型的无机非金属材料。固溶体既可在晶体生长过程中产生,也可从溶液或熔体中析晶时形成,甚至可在烧结过程中由原子扩散而形成。按外来组分在基质晶体晶格中的位置不同,可将固溶体划分为置换型固溶体和间隙型固溶体。前者是外来组分进入基质晶体后,置换基质原子(离子、分子)而处于原来晶体中的正常晶格位置;后者则是外来组分进入基质晶体晶格中的间隙位置。

(1) 置换型固溶体

在无机固态材料的形成过程中,常常会产生一种离子被另一种离子所取代的情况。例如 MgO 晶体中常含有 FeO 或 NiO ,即 Fe^{2+} 或 Ni^{2+} 置换了晶体中的 Mg^{2+} ,并无序地分布在晶格中的位置上,其组成甚至可写为 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$),相关的相图如图 1-57(a)所示。这种固溶体中,离子之间的置换量是无限的,称为完全互溶固溶体(又称连续置换型固溶体)。 Al_2O_3 - Cr_2O_3 、 ThO_2 - UO_2 、 PbZrO_3 - PbTiO_3 等二元系统都可以形成完全互溶固溶体。另外,有一些系统中,离子之间的置换量是有一定限度的,如 CaO - MgO 和 MgO - Al_2O_3 系统,这样的固溶体称为部分互溶固溶体(又称有限置换型固溶体),如图 1-57(b)所示。一些系统的离子之间则不能相互置换,即不能形成固溶体,如图 1-57(c)所示。

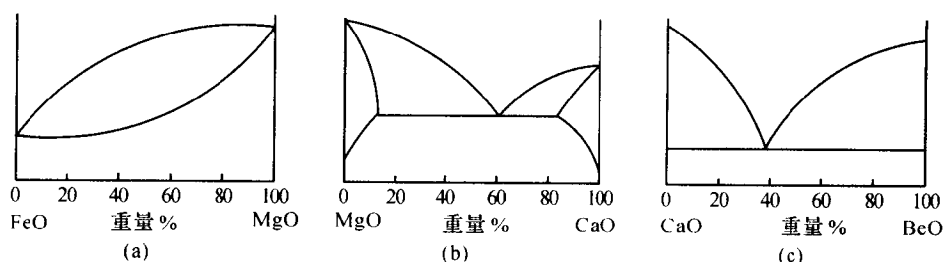


图 1-57 MgO - FeO 、 CaO - MgO 和 BeO - CaO 二元系统相图

影响形成置换型固溶体的主要因素有:

(i) 离子尺寸:置换型固溶体中,离子的尺寸对形成完全互溶还是部分互溶固溶体有重要影响。从晶体稳定观点看,相互置换的离子半径差别越小,固溶体就越稳定。如果两种晶体的结构类型相同,两种离子的半径相差又不超过 15%,则它们之间能形成完全互溶固溶体。如都具有 NaCl 结构的 MgO 和 FeO , Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 的半径差小于 15%,它们之间能形成完全互溶固溶体。而当两种离子的半径差在 15%和 40%之间时,置换量就有限了,只能形成部分互溶固溶体。

(ii) 晶体的结构类型及晶胞大小:两种组分的晶体结构类型相同是形成完全互溶固溶体的重要条件。如 MgO 和 FeO 、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 、 ThO_2 和 UO_2 、 PbZrO_3 和 PbTiO_3 等能形成完全互溶固溶体,它们之间的晶体结构类型都是相同的。此外,晶胞越大,形成完全互溶固溶体的可能性越大。

(iii) 键的性质:当键的性质趋向共价键时,离子之间不易相互置换形成固溶体。

(iv) 离子电价:形成固溶体时,除了上述因素外,固溶体中保持电价平衡也很重要。除了相同电价的离子之间相互置换能保持电价平衡外,不同电价离子之间的置换,也可通过其他离子补足

电价,使固溶体保持电中性。例如钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ 和钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 形成完全互溶固溶体,其中一个 Al^{3+} 代替一个 Si^{4+} , 同时一个 Ca^{2+} 取代一个 Na^+ , 即 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$, 使结构保持电中性。此外,也可通过形成空位缺陷的方式保持不等价置换固溶体中的电中性。例如用熔融法制备尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 单晶时,往往不易得到纯尖晶石,而是获得富铝尖晶石,即含有多余铝的尖晶石。这是由于 Al_2O_3 熔入尖晶石形成固溶体的缘故,相当于 Al^{3+} 置换 Mg^{2+} , 但置换时为保持电中性,必须用 2 个 Al^{3+} 置换 3 个 Mg^{2+} , 这样就在原来 Mg^{2+} 的位置留下一个正离子空位,其缺陷反应式为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgO}} 2\text{Al}_{\text{Mg}}^{\bullet} + \text{V}_{\text{Mg}}'' + 3\text{O}_{\text{O}}^{\times}$

(2) 间隙型固溶体

若外来组分的原子比较小,它们能进入基质晶体晶格中的间隙位置,这样形成的固溶体称为间隙型固溶体。如许多金属晶体中添加的 H, C, B 等原子很容易进入金属晶体晶格的间隙位置而形成金属间隙化合物。由于金属间隙化合物中金属原子可与加入的非金属原子形成部分共价键,增强了原子间的结合力,故与原来纯金属晶体相比,金属间隙化合物的熔点更高,硬度更大。

影响形成间隙型固溶体的因素有:

(i) 添加原子的大小和晶格结构密切相关。例如,面心立方结构的 MgO 中只有四面体空隙可以利用,而在 TiO_2 晶格中则有八面体空隙可以利用,在 CaF_2 晶格中有配位为 8 的较大空隙存在,在架状硅酸盐片沸石结构中的空隙则更大。因此形成间隙型固溶体的次序依次为片沸石 $> \text{CaF}_2 > \text{TiO}_2 > \text{MgO}$ 。

(ii) 添加到间隙位置中的离子,需要有一定的电荷来平衡,以保证整个晶体的电中性。可以通过形成空位或产生置换型固溶体来平衡电价。例如,将 YF_3 添加到 CaF_2 中形成 $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ 固溶体中, F^- 进入晶格的间隙位置,同时 Y^{3+} 置换了 Ca^{2+} , 仍然保持电中性,其缺陷反应为: $\text{YF}_3 \xrightarrow{\text{CaF}_2} \text{Y}_{\text{Ca}}^{\bullet} + \text{F}_{\text{I}}^{\cdot} + 2\text{F}_{\text{F}}^{\times}$

6. 非化学计量化合物

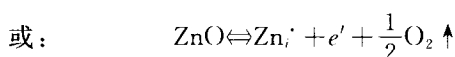
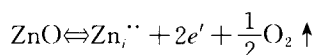
定比定律是化学的基本定律之一,即化合物中各元素按一定的简单整数比结合,这种组分比称为化学计量比。如在 III-V 族或 II-VI 族化合物 MX 中,组分 M 与 X 的原子比为 1:1。但实验表明几乎所有的无机化合物或多或少都有与化学计量比偏离的现象,当化学计量比偏离不大时,材料的化学性质与化学计量比化合物差别不大,但对材料的许多物理性质,如电学、光学、磁学等性质却有显著的影响。这种偏离化学计量比化合物的产生与晶体中点缺陷的存在有关。例如,当 NaCl 晶体中存在大量的 Cl 原子空位 V_{Cl} 时,就意味着晶体中 Cl 的原子总数少于 Na 的原子总数,故它偏离了 1:1 的化学计量比。

非化学计量的固体物质可分成两类:一类是由纯粹化学定义规定的非化学计量化合物,它们用化学分析、X 射线衍射及平衡蒸汽压测定等手段能确定其组成偏离化学计量比的均一物相,如 FeO_{1+x} 、 FeS_{1+x} 和 PdH_x 等,它们的组成明显偏离化学计量比。另一类是用化学分析和 X 射线衍射都测不出,但可由测量其光学、电学或磁学性能确定其组成稍微偏离化学计量的固体化合物,从晶体的点阵结构看,这类化合物是由于存在少量缺陷才使其组成稍微偏离化学计量比。

绝大多数非化学计量化合物实际上是由同一金属不同价态氧化物之间所形成的固溶体,可分成 4 种类型:

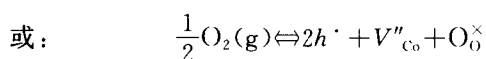
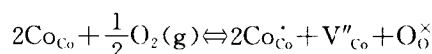
(1) 金属过剩氧化物

Zn_{1+x}O 、 Cd_{1+x}O 等属于这种类型。过剩的金属离子进入间隙位置,其带正电,为保持电中性,等价的电子被束缚在间隙正离子周围。如 ZnO 在锌蒸汽中加热,颜色会逐渐加深,其缺陷反应式为:



(2) 缺金属氧化物

Fe_{1-x}O 、 Cu_{2-x}O 和 Co_{1-x}O 等属于这种类型。 Co_{1-x}O 可看作是 Co_2O_3 在 CoO 中的固溶体,为保持电中性,3 个 Co^{2+} 要被 2 个 Co^{3+} 和 1 个空位所置换,其缺陷反应式为:



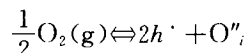
根据质量作用定律,平衡常数
$$K = \frac{[\text{O}_0^{\times}][V''_{\text{Co}}][h^{\cdot}]^2}{P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

因此有:
$$[h^{\cdot}] \propto P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}}$$

表明随着氧分压的增加,空穴浓度增大,电导率等相应提高。

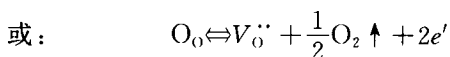
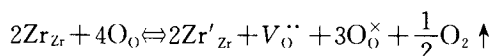
(3) 氧过剩氧化物

UO_{2+x} 属于这种类型。可看作是 U_3O_8 在 UO_2 中的固溶体,其缺陷反应式为:



(4) 缺氧氧化物

TiO_{2-x} 、 ZrO_{2-x} 等属于这种类型。如果环境中氧不足, ZrO_2 晶体中的氧可逸出到大气中,使晶体中出现氧空位。 ZrO_{2-x} 可看作是 4 价锆和 3 价锆氧化物的固溶体,其缺陷反应式为:



由质量作用定律可得: $[V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] \propto P_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}}$, 表明氧空位的浓度与氧分压的 $\frac{1}{6}$ 次方成反比。

7. 点缺陷与电子-空穴对

实际的晶体总含有一些杂质或各种缺陷,特别是在研究和制备半导体材料时,往往要将一定量的杂质或点缺陷引入到晶体中,因为引入微量杂质或点缺陷,能改变晶体的能带结构,控制晶体中电子与空穴的浓度及其运动,对晶体的各种性能产生决定性的影响。缺陷的存在破坏了晶体点阵结构的周期性,点缺陷周围的电子能级也不同于正常晶格点阵中原子处的能级,可在晶体的禁带中造成能量高低不等的各种局域能级。

(1) 锗晶体中掺入杂质原子

纯净的结构完整的锗晶体为本征半导体,即其半导体性质由电子从价带被激发到导带所产生的电子-空穴对所引起,其禁带宽度 $E_g = 0.71\text{eV}$ 。

(i) 砷原子掺入锗晶体: 砷原子掺入锗晶体时形成置换杂质缺陷 $\text{As}_{\text{Ge}}^{\times}$, 由于砷原子的外层

电子数比锗原子多一个,这样电子不仅填满了价带,而且还多出一些电子,多出的电子数目与杂质缺陷的数目相同,即每有一个置换杂质缺陷就会多出一个电子,这个电子虽然受到砷原子实的束缚,但缺陷处的势场比正常的点阵结构中锗原子处的势场弱,故对这个额外电子的束缚较弱,则该电子的能量要高于价带中的其它电子。这个与缺陷相联系电子能级实际上并不在价带中,而是在介于价带和导带之间的禁带中,如图 1-58(a)所示。

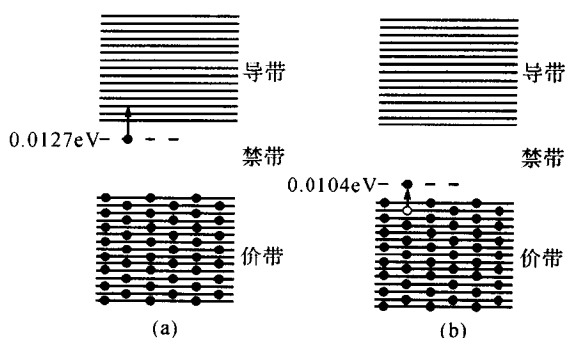


图 1-58 施主能级(a)和受主能级(b)示意图

该电子能级位于导带底以下靠近导带底的地方,与导带底相距仅 0.0127eV ,故缺陷上的该电子很易受激发跃迁到导带中,成为准自由电子,同时在缺陷处形成一个正电中心 $\text{As}_{\text{Ge}}^{\times}$,该过程可用 $\text{As}_{\text{Ge}}^{\times} + E_D \rightleftharpoons \text{As}_{\text{Ge}}^{\cdot} + e'$ 表示,其中 E_D 表示从缺陷 $\text{As}_{\text{Ge}}^{\times}$ 激发出一个电子所需要的能量,显然此处 $E_D = 0.0127\text{eV}$ 。由于 $\text{As}_{\text{Ge}}^{\times}$ 是一个给出电子的缺陷,故叫施主缺陷,其所在的能级叫施主能级, E_D 叫施主电离能。由于 E_D 比禁带宽度 E_g 小得多,故使电子脱离 $\text{As}_{\text{Ge}}^{\times}$ 的束缚激发到导带所需的能量远小于使电子从价带激发到导带所需的能量。因此,温度不高时,导带中的电子主要来自杂质。这种含有施主缺陷的半导体称为 n 型(电子型)半导体。

(ii) 硼原子掺入锗晶体: 硼原子掺入锗晶体时,形成置换杂质缺陷 $\text{B}_{\text{Ge}}^{\times}$,由于硼原子的外层电子数比锗原子少一个,从整个晶体看,价带不能完全充满而缺少一些电子,数目与 $\text{B}_{\text{Ge}}^{\times}$ 相同,即每有一个置换杂质缺陷就缺少一个电子,或者说每个置换杂质缺陷附近的价带中出现一个空穴。由于硼原子实比锗原子少一个正电荷,即相当于在这个杂质缺陷处存在一个负电荷中心。空穴被缺陷的负电荷中心松弛地束缚,使缺陷的能级位于价带顶上不远处的禁带中,如图 1-58(b)所示。束缚空穴的缺陷也可吸收一定能量而给出一个空穴到价带中,该过程相当于从价带中激发一个电子到价带顶上的缺陷所形成的局域能级上与被束缚的空穴复合,同时在价带中产生一个空穴。该过程可用 $\text{B}_{\text{Ge}}^{\times} + E_A \rightleftharpoons \text{B}_{\text{Ge}}^{\cdot} + h'$ 表示, E_A 表示把一个束缚在缺陷上的空穴电离到价带中成为准自由空穴时所需的能量,该能量值也叫空穴电离能。由于这类置换杂质缺陷具有接受电子的作用,故这种缺陷叫受主缺陷,其所在的能级叫受主能级。 $\text{B}_{\text{Ge}}^{\times}$ 缺陷的 $E_A = 0.0104\text{eV}$,即 $\text{B}_{\text{Ge}}^{\cdot}$ 的局域能级位于价带顶上约 0.0104eV 处的禁带中。由于空穴电离能 E_A 比禁带宽度 E_g 小得多,故温度不高时,价带中的电子很容易激发到价带顶上的禁带中 $\text{B}_{\text{Ge}}^{\times}$ 缺陷的空电子能级上,而在价带中留下能参与导电的准自由空穴。这种主要靠空穴导电的半导体称为 P 型(空穴型)半导体。

(iii) 锂原子掺入锗晶体: 锂原子掺入锗晶体后,锂原子将进入点阵结构的间隙位置,形成间隙型杂质原子缺陷,这是一正电荷中心,束缚着一个电子,该电子能级远远高于价带中其它电子的能级,位于禁带最上边,靠近导带底的地方,缺陷的电离过程为: $\text{Li}_i^{\times} + E_D \rightleftharpoons \text{Li}_i^{\cdot} + e'$,其中 $E_D = 0.0093\text{eV}$ 。

(2) 在晶体中产生电子与空穴的空位缺陷

(i) 在真空中加热 CdS 晶体时形成 V_s^{\times} : 在真空中加热 CdS 晶体时,有少量中性硫原子从点阵结构中失去而形成硫离子的空位,即在硫离子正常位置留下两个被松弛地束缚着的电子。空位符号 V_s^{\times} ,相当于 $(V_s^{\cdot\cdot} + 2e')$ 。这两个电子能级位于导带底下接近导带底的位置,故很容易

激发到导带中,显然, V_S^\times 是一个施主缺陷。这种半导体是电子型半导体。

(ii)在硫蒸汽中加热 CdS 晶体形成 V_{Cd}^\times :在硫蒸汽中加热 CdS 晶体,将使晶体中硫含量高于化学计量,产生一定的镉离子空位。该过程中有两个电子被过量的硫原子夺去,在镉离子空位处留下两个空穴,这两个空穴被束缚在镉离子的空位上,缺陷符号 V_{Cd}^\times ,相当于 $(V_{Cd}'' + 2h^\cdot)$ 。 V_{Cd}^\times 可从价带中接受一个或两个电子,形成 V_{Cd}^\cdot 和 V_{Cd}'' 两种缺陷,显然, V_{Cd}^\times 是一个受主缺陷。这种半导体是空穴型半导体。

(3)离子晶体中掺入杂质原子

当离子晶体中的正离子被比它电价高的正离子取代时,就会有电子被松弛地束缚在杂质原子处。如 Al^{3+} 离子取代 ZnS 晶体中的 Zn^{2+} 离子,生成缺陷为 Al_{Zn}^\times ,相当于一价正离子上束缚着一个电子,即 $(Al_{Zn}^\cdot e')$,缺陷的电离过程为: $Al_{Zn}^\times + E_D \rightleftharpoons Al_{Zn}^\cdot + e'$ 。

由上述实例可以发现,点缺陷周围的电子能级与其它地方不同,它们可在禁带中形成高低不同的能级,这些能级只局限于点缺陷附近,故称局域能级。局域能级指束缚着电子的缺陷的能量状态,即无论是施主能级还是受主能级,都指它带电子时的能量状态,其位置根据一个电子从这个能级转移到准自由状态时所需要的能量决定,即根据缺陷从带电子的状态转变为不带电子的状态所需要的电子电离能所决定。

(i)二级电离施主 D 的电子能级:二级电离施主 D 可电离出一个或两个电子。电离出第一个电子所需能量为第一电离能,用 E_{D_1} 表示,电离出第二个电子需要的能量为第二电离能,用 E_{D_2} 表示,电离过程可表示为 $D^\times + E_{D_1} \rightleftharpoons D^\cdot + e'$ 及 $D^\cdot + E_{D_2} \rightleftharpoons D'' + e'$ 。对应于束缚两个电子的施主缺陷 D^\times 的局域能级的位置在导带底下面 E_{D_1} 处,束缚着一个电子的施主缺陷 D^\cdot 的局域能级的位置在导带底下面 E_{D_2} 处,如图 1-59(a)所示。

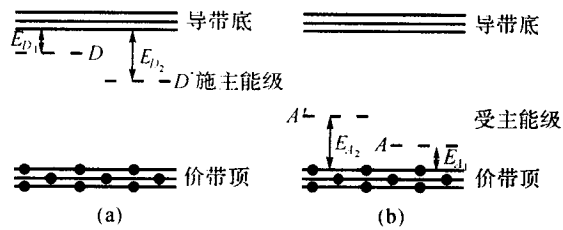


图 1-59 二级电离施主 D 的电子能(a)和二级电离受主 A 的电子能级(b)示意图

(ii)二级电离受主 A 的电子能级:二级电离受主缺陷 A 的局域能级也指被电子占据时的能量状态。 A 电离出第一个空穴后的状态就是被一个电子占据的状态,缺陷符号 A' ,相应的局域能级位于价带顶上的 E_{A_1} 处。 A 电离出第二个空穴后的状态,其缺陷符号 A'' ,相应的局域能级在价带顶上的 E_{A_2} 处。 E_{A_1} 相当从价带顶激发出第一个电子到缺陷 A' 的局域能级上所需的能量; E_{A_2} 相当从价带顶激发出第二个电子到缺陷 A'' 的局域能级上所需能量。其过程可表示为 $A^\times + E_{A_1} \rightleftharpoons A' + h^\cdot$ 及 $A' + E_{A_2} \rightleftharpoons A'' + h^\cdot$,如图 1-59(b)所示。

8. 晶体色心

晶体中,杂质原子、间隙原子、空位以及它们电离后荷电的点缺陷,并不是完全杂乱无序地分布的,当几个缺陷占据相邻的格点时,带有相反电荷的缺陷之间可通过库仑引力相互缔合,形成缺陷的缔合体。如置换杂质缺陷和空位缺陷之间、空位缺陷与空位缺陷之间、杂质原子与间隙原子之间都可发生缺陷的缔合。

缺陷的缔合除靠库仑引力引起外,还可由偶极距作用、共价键作用等而产生。对同一种晶体,缔合缺陷的数目与温度及单个缺陷的浓度有关。由于热运动,缔合缺陷可分解为单个缺陷。故温度升高,缔合缺陷浓度减少。另外,单个缺陷的浓度越高,它们之间成为相邻缺陷并缔合的几率越大,缔合缺陷的浓度就越大。

例如:在 KCl 中: $\text{Ca}_K + V_K' \rightleftharpoons (\text{Ca}_K V_K)^{\times} + E$

在 AgCl 中: $V_{Cl} + V_{Ag}' \rightleftharpoons (V_{Ag} V_{Cl})^{\times} + E$

在 CdF₂ 中: $\text{Sm}_{Cd} + F_i' \rightleftharpoons (\text{Sm}_{Cd} F_i)^{\times} + E$

在 ZnS 中: $\text{Al}_{Zn} + V_{Zn}'' \rightleftharpoons (\text{Al}_{Zn} V_{Zn})' + E$

在 $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ 中: $V_F + O_F' \rightleftharpoons (V_F O_F)^{\times} + E$

式中, E 是单个缺陷间的相互作用能。对于具有相反电荷的缺陷之间库仑引力形成的缔合缺陷, 相互作用能为:

$$E = \frac{q^2}{\epsilon r} \text{ (eV)} \quad (1-25)$$

式中, q 为电子电荷; r 为两个缺陷间距离; ϵ 为该固体的介电常数。

晶体中的缺陷缔合体与晶体的光电特性有密切关系。如将 KCl 在钾蒸汽中加热, 则晶体呈紫色, 将 NaCl 晶体在钠蒸汽中加热, 快速冷却后晶体变成褐色, 这是由于晶体中原来的肖特基负离子空位 V_{Cl} 与附着在晶体表面上的钠原子电离后释放的电子缔合, 生成 $(V_{Cl} + e')$ 缺陷缔合物, 这个与 V_{Cl} 缔合的电子像类氢原子中的 1s 电子, 在光照射时, 它可吸收可见光而激发到 2p 状态, 从而产生颜色。故这种缺陷缔合物称为色心。

卤化碱晶体中的导带能级和价带能级之间的带隙一般为 9~10eV。具有适当能量的光子可使卤离子释放出电子, 同时产生空穴。此过程对应于一个电子从价带移入导带。能量较低的光子不能使负离子电离, 而是将负离子激发到较高的受激发态, 这些激发引起价电子向激子状态跃迁, 在靠近晶体的基本吸收边外形成吸收带。激子可看作是由一个正空穴束缚一个处于受激发态的电子组成的可移动的不带电的粒子, 如图 1-60 所示, 激子状态在导带的下面, 紧靠导带。

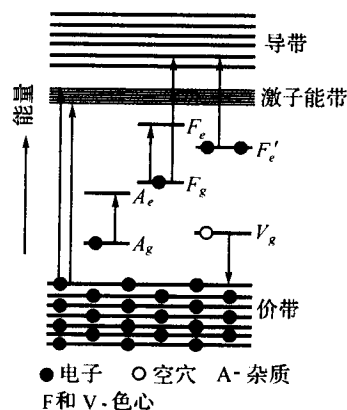


图 1-60 卤化碱晶体能带结构示意图, 下标 g 表示基态, e 表示受激发态

离子晶体中的空位具有有效电荷, 在辐射过程中释放出的正空穴和电子都可被带适当电荷的空位场所俘获。电子被负离子空位所俘获形成 F 心, F 心的能级位于带隙中, 如图 1-60 所示。 F 心再俘获一个电子形成 F' 心; 两个最近邻的 F 心组成 F_2 心, 三个最近邻的 F 心组成 F_3 心。当一个相邻的正离子与基质晶格的正离子不同时, 形成 F_A 心。同样, 如果在晶体中存在正离子空位, 正空穴也可被俘获, 形成自陷空穴或 V 心。表 1-6 示出了碱金属卤化物 MX 中的各类色心, 图 1-61 示出了碱金属卤化物 MX 中几种常见色心的模型。

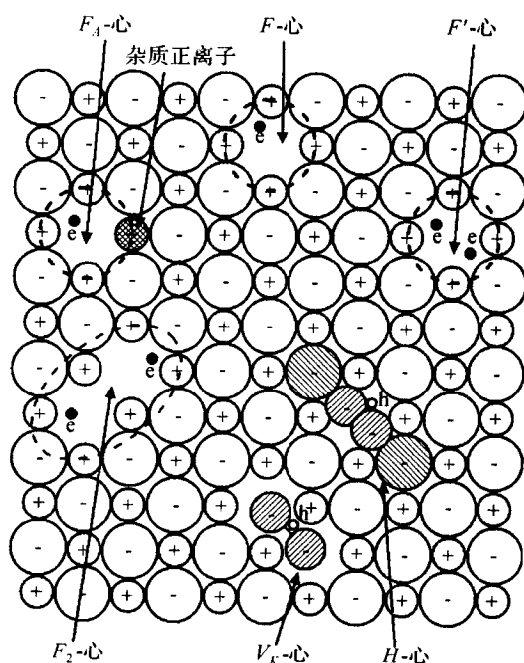


图 1-61 碱金属卤化物中几种常见色心的模型

表 1-6 碱金属卤化物 MX 中的各类色心

色心	符号	说 明
F^- -心	$V_X^+ + e'$	负离子空位缔合一个电子
F'^- -心	$V_X^+ + 2e'$	F^- 心缔合一个电子
F_A^- -心	$T_M^+ + V_X^+$	杂质正离子缔合负离子空位
F_2^- -心	$2V_X^+ + 2e'$	由沿 $\langle 110 \rangle$ 晶向两个最近邻 F^- 心组成
$V_K(X_2^-)$ -心	$X_2'^+ + h^+$	由一个自陷空穴局域在两个相邻卤素离子之间形成
$H(X_4^{3-})$ -心		X_2^- 中的空穴与 X_2^- 两侧的两个相邻卤素离子作用,形成含四个卤素核的线性分子离子
R_1^- -心	$2V_X^+ + e'$	两个相邻负离子空位缔合一个电子
R_2^- -心	$2V_X^+ + 2e'$	两个相邻负离子空位缔合两个电子
α^- -心	V_X^+	负离子空位

二、线缺陷——位错

位错模型的提出与位错理论的发展是从研究固体材料强度的微观理论开始的。位错不仅影响晶体的力学强度,而且还对半导体材料、电子材料的电学性质有明显的影响。

1. 位错的定义

当晶体受到应力时,如果应力没有超过晶体的屈服强度,晶体保持弹性形变特征,应力解除后晶体恢复原状。当应力超过晶体的屈服强度后,晶体的一部分相对另一部分将产生滑移,应力解除后晶体不能恢复原状。实验表明,晶体的滑移是各向异性的,沿某些晶面和晶向方向较其它晶面和晶向方向更容易发生滑移,通常,滑移总是沿原子最密集方向进行,滑移面是原子面密度最大的晶面。

滑移过程中,在滑移面两侧的晶体将发生相对位移,设 τ 为切应力,在该应力作用下晶格的相对位移为 x ,由于滑移面两侧的晶格原子排列的周期性,滑移面两侧原子间的结合力和势能将是位移 x 的周期函数。切应力与晶面间原子的结合力相平衡,故 τ 应是 x 的周期函数,若设 τ 是 x 的正弦函数: $\tau = \tau_m \sin \frac{2\pi x}{b}$ (τ_m -正弦曲线的振幅,即最大切应力或屈服强度值, b -周期,即 x 方向上晶格原子间距)。在位移 x 很小时,上式可简化为: $\tau = \tau_m \frac{2\pi x}{b}$ 。

根据虎克定律,晶体在弹性变形时,应力与应变有关系: $\tau = G \frac{x}{a}$ (G 为晶体的切变模量; a 为相邻两层原子平面的间距)。因此,由 $\tau_m \frac{2\pi x}{b} = G \frac{x}{a}$,有 $\tau_m = \frac{Gb}{2\pi a}$,若 $a=b$,则 $\tau_m = \frac{G}{2\pi}$ 。一般金属材料的 $G = 10^{10} \sim 10^{11} \text{Pa}$,则理论屈服强度应为 $10^9 \sim 10^{10} \text{Pa}$,但实验测得的屈服强度仅为 10^6Pa 左右。

为解释这一偏差,1934 年 Taylor 等人提出了晶体中存在位错的模型。晶体受到应力时,上下两层晶体不是同时发生滑移,而是先在很小区域产生滑移,滑移后在滑移区与未滑移区之间产生一个位错,如图 1-62 所示,在应力作用下通过位错处原子进一步滑移使位错线逐渐向前移动,使滑移区逐渐扩大,最后使整个面上的原子实现滑移一个原子间距。由该模型,原子间的滑移仅在位错线附近进行,需要的应力比晶体上下层之间同时滑移所需的应力小的多。

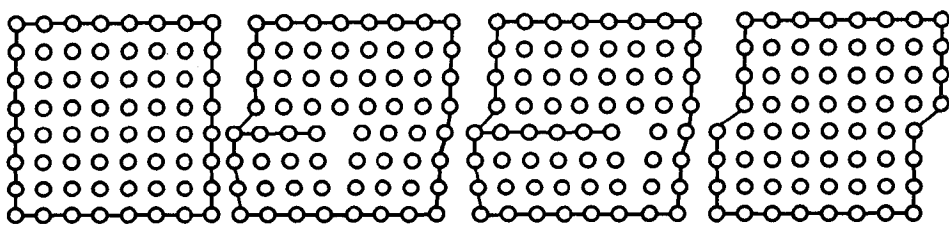


图 1-62 位错线的产生及移动

位错定义:位错就是晶体中已滑移区和未滑移区的交界线,显然,位错线上的原子偏离了原来完整晶格的位置,即原子排列发生了畸变。这种排列畸变将涉及到位错线附近的若干层原子,距位错中心越远,畸变量越小,但它的直径与位错线比较是很小的,故位错是晶体中的线缺陷。

2. 位错的基本类型

由滑移造成的位错,随滑移方向与位错线间的取向不同,位错线附近原子的排列方式也不同,据此,可将位错分成棱(刃)位错、螺旋位错和混合位错。

(1) 棱(刃)位错

如图 1-63 所示,晶体在外力作用下发生滑移,滑移方向和滑移距离可用滑移矢量 \vec{b} 表示,图中 \vec{b} 表示晶体右上角部分沿 $ADFE$ 滑移面向左滑移一个原子间距,此时, AD 为已滑移区与未滑移区的交界线,即位错线。位错线 AD 与 \vec{b} 滑移矢量垂直,这种位错称棱(刃)位错。在棱(刃)位错的位错线之上出现一额外的半原子平面 $ABCD$,像刀刃一样劈伸到滑移面的上方,通常将刀刃状半原子面落在滑移面上方的叫正棱(刃)位错,落于下方的叫负棱(刃)位错。晶体中棱(刃)位错常用符号“ \perp ”表示,其指向是多余的半原子面所在的位置。

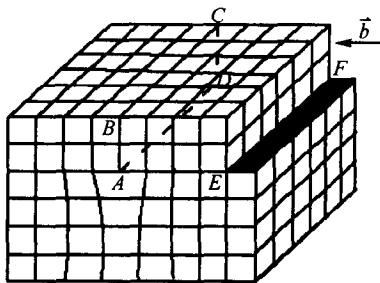


图 1-63 棱(刃)位错示意图

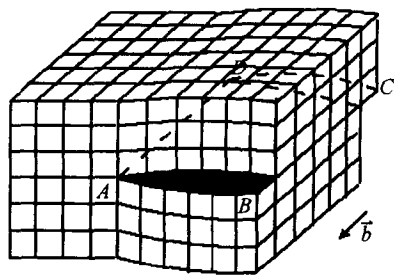


图 1-64 螺旋位错示意图

(2) 螺旋位错

如图 1-64 所示,如果滑移区与未滑移区的交界线 AD 与滑移矢量 \vec{b} 平行,则在 AD 处将产生另一种位错,由于和位错线 AD 垂直的平行面不是水平的,而是像螺旋形,故这种位错称为螺旋位错,根据形成的螺旋方向不同,可将螺旋位错分成左螺旋位错和右螺旋位错。螺旋位错与棱位错不同,它没有多余的半个原子面,故它的运动比较自由。

(3) 混合位错

当滑移区与未滑移区的交界线与滑移矢量 \vec{b} 的方向既不垂直又不平行时,将产生棱位错与螺旋位错的混合型式,称为混合位错。如图 1-65 为形成一段弯曲位错线 ABC 上、下两层原子排列情况, ABC 曲线右下方部位是滑移区,滑移矢量 \vec{b} , 曲线左上方为未滑移区, ABC 位错线的 A 段与 \vec{b} 平行纯螺旋位错, C 段与 \vec{b} 垂直为纯棱位错,中间 B 段为混合位错,该位错与滑移矢量的交角越接近垂直,其棱型成分越大,交角越接近平行,其螺旋成分越大。

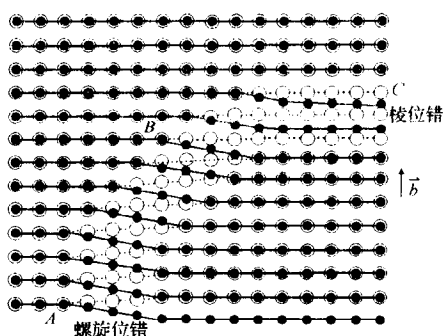


图 1-65 混合位错示意图

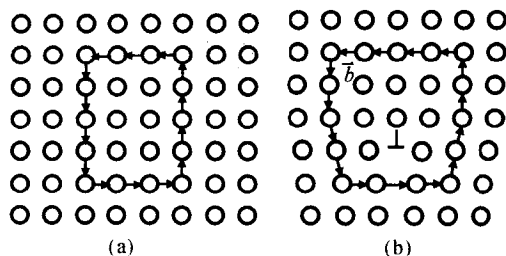


图 1-66 柏格斯回路与柏格斯矢量

3. 位错的柏格斯(Burgers)矢量

滑移矢量 \vec{b} 可用于描述晶体产生滑移的距离和方向,而滑移产生位错,故滑移矢量可反映位错的某些特征。为更准确的描述位错的特征,柏格斯建议采用一种矢量来描述位错,这种矢量现已广泛使用,并被称为柏格斯矢量,用 \vec{b} 表示。

(1) 柏格斯回路

在晶体中选择三个初基矢量 $\vec{\alpha}$ 、 $\vec{\beta}$ 、 $\vec{\gamma}$ 它们的长度分别为 α 、 β 、 γ ,用这三个矢量作成的平行六面体,沿各初基矢量的方向在空间顺序堆积就得到整个晶体。从晶体某点出发,以走一个初基矢量长度为一歩,沿初基矢量方向逐步走,最后回到出发点,这样所走的回路叫柏格斯回路。

设在回路中在 α 方向走了 n_α 步,在 β 方向走了 n_β 步,在 γ 方向走了 n_γ 步,则(i)若回路中及回路所围绕的区域中的原子都是按理想晶格排列,如图 1-66(a)所示,则有关系: $n_\alpha \vec{\alpha} + n_\beta \vec{\beta} + n_\gamma \vec{\gamma} = 0$,其中 $n_\alpha, n_\beta, n_\gamma$ 都是整数;(ii)若回路所围绕的区域是一个线缺陷,如图 1-66(b)所示,则有: $n_\alpha \vec{\alpha} + n_\beta \vec{\beta} + n_\gamma \vec{\gamma} = \vec{b}$,式中, \vec{b} 矢量的长度是晶体在某一方向上两原子间的距离或其整数倍。

(2) 柏格斯矢量

在柏格斯回路中,回路沿各个方向所走的矢量之和,称为柏格斯矢量。具体求一个系统的柏格斯矢量方向作如下规定:(i)位错线方向与柏格斯矢量的方向是相对的,位错的方向一般人为规定,如设从纸面出来指向人的方向;(ii)用右手螺旋法则,拇指指向位错方向,四指所指方向即逆时针方向为柏格斯回路的行走方向;(iii)在晶体理想排布的区域,从某一原子出发,围绕位错,沿逆时针方向作柏格斯回路,且回路所经过的区域须是原子按理想晶格排列的;(iv)当柏格斯回路成为闭回路时,计算它在三个初基矢量方向上所走的步数,获得矢量和,即为描述回路内位错的柏格斯矢量。

如图 1-66(b)所示的棱位错,从左上角一原子出发,作逆时针方向的柏格斯回路,设初基矢量分别为 $\vec{\alpha}$ 、 $\vec{\beta}$ 、 $\vec{\gamma}$,则 $n_\beta = 0$;而 $-4\vec{\gamma} + 3\vec{\alpha} + 4\vec{\gamma} - 4\vec{\alpha} = -\vec{\alpha}$,则 $\vec{b} = -\vec{\alpha}$ 。

(3) 柏格斯矢量的物理意义

在位错附近,原子经过滑移处于非正常位置,原子排布规则被破坏,即产生相对位置的畸变,这种畸变在位错中心最严重,在离开位错中心较远的地方,畸变仍然存在,但由于已向四周逐渐分散,故显得不很明显。但当围绕位错作柏格斯回路时,就将这些分散的畸变叠加起来,其总结果由柏格斯矢量表达出来,畸变越严重,柏格斯矢量的值越大。而对于点缺陷,它们虽然也造成畸变,但这种畸变向周围的分散具有对称性,故作柏格斯回路时,各个方向所走路径正负抵消,柏格斯矢量为零。位错的畸变是由原子面沿某一方向滑移一定距离造成,这种畸变是非对称的,故作柏格斯回路时,各个方向所走的路径正负不能完全抵消,柏格斯矢量不为零,它是

某一方向原子间距的整数倍。

因此,更普遍性的位错定义为:一个柏格斯回路绕着一个晶体缺陷作一闭路,其所走步数矢量和不为零,该晶体缺陷就叫位错。柏格斯回路在各个方向所走步数矢量之和就是表征该位错特点的柏格斯矢量。

(4) 柏格斯矢量的守恒性

柏格斯矢量是表征位错的一个物理量,对于一个确定的位错,围绕其作柏格斯回路时,不论回路大小、形状、位置如何,其所得的柏格斯矢量是一定的,即一个位错的柏格斯矢量是固定不变的,该特性称为位错柏格斯矢量的守恒性。该特性表现在以下几方面:

(i) 设有一位错线 1, 柏格斯矢量为 \vec{b}_1 , 指向结点 0, 由结点 0 又分叉成两条(或两条以上)位错线, 其柏格斯矢量分别为 \vec{b}_2 、 \vec{b}_3 , 如图 1-67(a) 所示, 围绕位错 1 的柏格斯回路为 B , 当它移动扩散后可成为围绕位错 2 和 3 的回路 B' 。由于 B 和 B' 围绕的位错的柏格斯矢量是恒定的, 则必有 $\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$, 即一条位错线的柏格斯矢量等于它分叉后许多位错的柏格斯矢量之和。

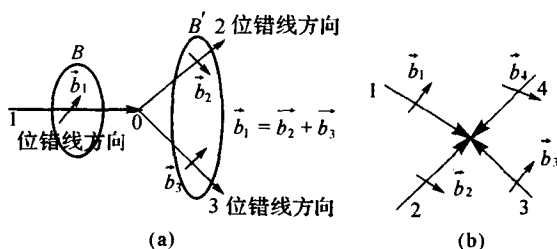


图 1-67 柏格斯矢量的守恒性

因此,方向指向结点的位错线的柏格斯矢量之和应等于方向离开结点的位错线的柏格斯矢量之和。或者,相交于一个结点的各个位错,同时指向结点或同时离开结点时,如图 1-67(b) 所示,各位错的柏格斯矢量之和为零,即 $\sum \vec{b}_i = 0$, \vec{b}_i 为各个位错的柏格斯矢量。

(ii) 一条位错线,只有一个柏格斯矢量。或:一条位错线,无论其形状如何变化,其各处的柏格斯矢量相同。

(5) 柏格斯矢量的一种符号表示法

作为一个矢量,柏格斯矢量应包括长度和方向两个部分。如图 1-68 所示为一面心立方晶胞,晶胞常数为 a , 有一矢量 \vec{b} , 由原点出发到一面心原子处为止,其方向指向 $[110]$, 长度应为 $[110]$ 方向上一个原子的间距,即 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ 。矢量 \vec{b} 在 x, y, z 三个方向的投影分别为 $[\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0]$, 即 $\frac{a}{2}[110]$, 符号中的指数刚好表示矢量 \vec{b} 的方向,故可由此表示矢量 \vec{b} , 即 $\vec{b} = \frac{a}{2}[110]$ 。它表示矢量的方向为 $[110]$, 其在三个轴向上的投影分别为 $[\frac{a}{2}, \frac{a}{2}, 0]$, 其长度为 $\sqrt{(\frac{a}{2})^2 + (\frac{a}{2})^2 + 0} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ 。有时将晶胞参数 a 作为一个单位长度, 即 $a=1$, 则矢量 $\vec{b} = \frac{1}{2}[110]$ 。如柏格斯矢量 $\vec{b} = \frac{a}{6}[112]$, 就表示该矢量方向指向 $[112]$, 它在三个方向的投影为 $[\frac{a}{6}, \frac{a}{6}, 2 \times \frac{a}{6}]$, 其长度为:

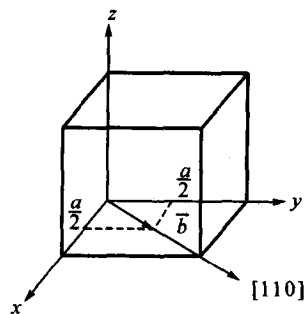


图 1-68 面心立方晶胞中柏格斯矢量 \vec{b} 的方向与长度

0], 其长度为 $\sqrt{(\frac{a}{2})^2 + (\frac{a}{2})^2 + 0} = \frac{\sqrt{2}}{2}a$ 。有时将晶胞参数 a

作为一个单位长度, 即 $a=1$, 则矢量 $\vec{b} = \frac{1}{2}[110]$ 。如柏格斯矢量 $\vec{b} = \frac{a}{6}[112]$, 就表示该矢量方向指向 $[112]$, 它在三个方向的投影为 $[\frac{a}{6}, \frac{a}{6}, 2 \times \frac{a}{6}]$, 其长度为:

$$|\vec{b}| = \sqrt{(\frac{a}{6})^2 + (\frac{a}{6})^2 + (2 \times \frac{a}{6})^2} = \frac{\sqrt{6}}{6}a$$

通常, $\vec{b} = \frac{a}{n}[u, v, w]$ 表示矢量的方向为 $[uvw]$, 其在三个方向的投影分别为 $[\frac{a}{n}u, \frac{a}{n}v, \frac{a}{n}w]$, 矢量长度为: $|\vec{b}| = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ 。

4. 位错周围的应力场与应变能

由于位错是一种晶体缺陷, 它的存在使其周围的晶格发生扭曲, 故在没有外力的作用下, 其内部亦存在内应力。在位错附近区域内, 在不同位置上应力的性质不同, 构成了一个应力场。位错周围的应力场和其它缺陷相互作用, 决定了位错在晶体中的许多行为。

(1) 棱位错的应力场

设有一沿 Z 轴的棱位错, 其柏格斯矢量 \vec{b} 沿 X 方向, 如图 1-69 所示, 以 Z 轴为中心轴, 作一空心圆柱体, 沿 $X-Z$ 切开半个晶面, 使上半部沿切开的面向圆柱中心轴推移一个原子间距 b , 则 Z 轴就变成一根棱(刃)位错线, 圆柱体在 Z 轴方向无形变, 只需考虑 $X-Y$ 截面上的应力分布。

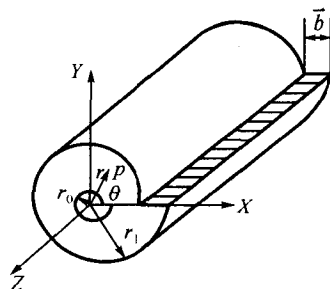


图 1-69 棱(刃)位错应力计算示意图

在 $X-Y$ 截面上, 某点 $P(x, y)$ 处的应力沿各方向分量的计算结果为:

$$\sigma_{xx} = -Dy \frac{3x^2 + y^2}{(x^2 + y^2)^2} \quad (1-26)$$

$$\sigma_{yy} = -Dy \frac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2} \quad (1-27)$$

$$\tau_{xy} = Dx \frac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2} \quad (1-28)$$

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) = -\frac{2D\nu y}{x^2 + y^2} \quad (1-29)$$

用极坐标表示 $P(r, \alpha)$ 处的应力分量为:

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = -\frac{D}{r} \sin\theta \quad (1-30)$$

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \frac{D}{r} \cos\theta \quad (1-31)$$

式中, $D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$, G 为切变模量; ν 为泊松比; b 为柏格斯矢量长度。

上面各式中, σ_{xx} 表示在 $P(x, y)$ 处作用在垂直 X 平面上沿 X 方向的应力, σ_{yy} 表示作用于垂直 Y 的平面上沿 Y 方向的应力, 它们都属正应力, 拉伸时为正, 压缩为负。 τ_{xy} 表示作用在垂直 X 平面上沿 Y 方向的应力, τ_{yx} 表示作用于垂直 Y 的平面上沿 X 方向的应力, 它们都属剪切应力。

由上面的结果可知: (i) 正应力 σ_{xx} 最大, 且当 $P(x, y)$ 点位于滑移面上方 ($y > 0$) 时, σ_{xx} 为负值表示为压应力, 在滑移面下方 ($y < 0$) 时, σ_{xx} 为正值表示为拉伸应力; (ii) 切应力 τ_{xy} 及 τ_{yx} 在滑移面上 ($y = 0$) 取最大值, 即 $\tau_{xy} = \tau_{yx} = Dx \frac{y^2 - x^2}{(x^2 + y^2)^2} = -\frac{D}{x}$; (iii) 应力与 r 成反比关系, 即应力场按 $\frac{1}{r}$ 衰减, 距位错中心愈远, 应力愈弱。

(2) 螺旋位错的应力场

如图 1-70 所示, 一个沿 Z 轴的螺旋位错, 沿 XZ 面将空心圆柱剖开, 使剖开的晶面沿 Z 轴

产生相对位移 b , 然后胶合起来, 则在 $P(x, y)$ 点处应力沿各方向的分量为:

$$\tau_{xx} = \tau_{xx} = -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (1-32)$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = -\frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \quad (1-33)$$

使用极坐标则为:

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (1-34)$$

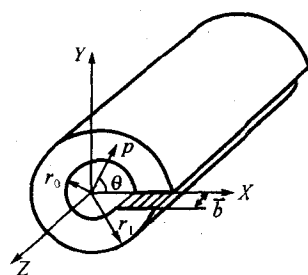


图 1-70 螺旋位错应力计算示意图

螺旋位错应力场只有切应力, 没有正应力, 故其无拉伸和压缩效应, 晶体体积不变。同时, 应力与 θ 角无关, 表明螺旋位错应力沿 Z 轴对称分布, 应力场与 r 成反比衰减。

(3) 位错的应变能

在外力作用下位错附近发生畸变, 产生应力场, 在应力场中储存的能量称为应变能, 应变能的大小可反映位错在晶体中的稳定性。

如图 1-63, 在一单位长度的晶体上, 当有一外力作用到 $ADEF$ 滑移面上时将引起滑移, 滑移引起的位移 x 从 0 到 b 时, 外力 $f(x)$ 从 $f(0)=0$ 增加到 $f(b)=F$ 。按虎克定律, 弹性位移与外力成正比, 即: $f(x)=kx$, 则晶体在外力 $f(x)$ 作用下移动 dx 距离所作的功为:

$$dW = f(x)dx = kx dx \quad (1-35)$$

形成柏格斯矢量为 \vec{b} 的单位长度位错所作的功为:

$$W = \int_0^b kx dx = \frac{kb^2}{2} \quad (1-36)$$

而 $f(b) = kb = F$, 则 $W = \frac{Fb}{2}$ 。

对于棱(刃)位错, 如图 1-69 所示, 作用在单位长度滑移面上一小面积 $dr \times 1$ 上的外力: $dF = \tau_{\theta} dr$, 而在滑移面上 $\theta = 0, \cos\theta = 1$, 作用在从 r_0 到 r_1 的全部滑移面上的外力:

$$F = \int_{r_0}^{r_1} \tau_{\theta} dr = \int_{r_0}^{r_1} \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{\cos\theta}{r} dr = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \int_{r_0}^{r_1} \frac{1}{r} dr = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (1-37)$$

形成棱(刃)位错外力所作的功:

$$W = \frac{Fb}{2} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (1-38)$$

类似地, 形成螺旋位错时, 外力所作的功为:

$$W = \frac{Fb}{2} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (1-39)$$

这里的 W 实际上表示单位长度位错的弹性应变能, 显然该能量与柏格斯矢量的平方成正比。因此, 可以利用柏格斯矢量的大小来判断晶体中哪些地方容易形成位错。柏格斯矢量最小的地方, 弹性应变能最小, 也最容易形成位错。

由于位错存在弹性应变能, 故其应处于一种介稳状态。对于整个位错而言, 如同表面张力一样, 有尽可能使自己缩小的趋势, 以便降低这种能量。这样, 弯曲的位错线有变直的趋势, 环形位错线则有逐步收缩甚至消失的可能。此外, 位错周围存在应变将促使晶体中的杂质离子(或原子)聚集在位错线周围。因为杂质离子的半径与晶体基质离子不同, 进入理想基质晶格中会造成局部压应力或张应力。实际晶体中沿位错线上的受压应力的基质离子要和小的杂质离

The diagram illustrates a crystal lattice with a dislocation. It consists of a regular grid of atoms (represented by circles) connected by lines. A half-plane of extra atoms is inserted on the right side of the lattice. A dislocation core is marked with a shaded circle labeled 'B' and a line ending in an arrow labeled 'A'.

5. 位错的运动

Figure 1 consists of two diagrams, (a) and (b), showing a hexagonal lattice of atoms. In (a), a central atom is bonded to six neighbors, forming a regular hexagon. In (b), the central atom is bonded to five neighbors, forming a pentagon, with one additional bond extending from the center to a sixth neighbor.

棱位错在垂直于滑移面方向的运动称为攀移。如图 1-73 所示,在棱位错处的一列原子可由热运动移去而成为间隙原子或吸收空穴而移去,这样就使位错线上移一个滑移面而产生位错的攀移。

面缺陷是指两个方向尺寸较大,一个方向尺寸较小的缺陷。晶界、相界、堆垛层错等都属于晶体中的面缺陷。

(1) 堆垛层错

堆垛层错(简称层错)表示正常的堆垛次序中发生了错误。如面心立方晶体中,正常的堆垛次序为 $\cdots\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\cdots$,若有一个 ∇ 代替了 Δ ,就产生了层错,其次序变成了 $\cdots\Delta\Delta\nabla\Delta\Delta\cdots$ 。六方结构中正常的堆垛次序为 $\cdots\Delta\nabla\Delta\nabla\Delta\cdots$,若变成了 $\cdots\Delta\nabla\Delta\Delta\Delta\nabla\cdots$,就产生了层错。

• 48 •

所示为往正常层序中插入一层 B 层,相当于从正常层序中抽走一层 A 层和一层 C 层,堆垛次序变成了 $\cdots\Delta\Delta\nabla\nabla\cdots$ 。

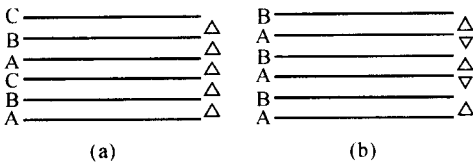


图 1-74 面心立方(a)和六方(b)密堆积点阵中
(111)面的堆垛

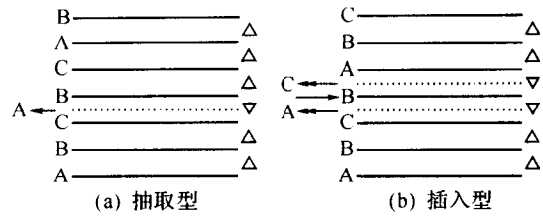


图 1-75 抽取型及插入型层错的形成过程

(2)不全位错

在面心立方晶体中产生抽取型或插入型堆垛层错时,其产生的过程是在(111)面上将上下两半晶体作相对滑移,或抽出一层,或插入一层。若使这种滑移中止在晶体的内部,即抽去的或插入的不是完整的一层,这样所造成的堆垛层错只在晶体中的部分区域存在,这就在晶体中具有堆垛层错的部分与完整部分的交界处造成了不全位错,即层错的周界就是不全位错。

位错是滑移区和未滑移区的交界,其柏格斯矢量长度等于一个原子间距,故也可称为全位错。造成堆垛层错的滑移则只是一个原子间距的一部分,不全位错的柏格斯矢量小于一个原子排列发生一定的畸变,但畸变程度较全位错小,故不全位错上每个原子的最大失调能量比全位错小,但比层错大。

由滑移产生的层错与完整晶体的边界称为肖克莱(Shockley)不全位错。如图 1-76 为肖克莱不全位错形成示意图。图面为 $(10\bar{1})$ 面,图的右边密排面(111)排列完整,A 层在 C 层之上,堆垛顺序为 ABCABC……。图的左边 A 层沿 LM 在 $[\bar{1}21]$ 方向滑移到 B 层位置,堆垛顺序变为 ABCBCABC……,产生了一个堆垛层错和一个不全位错,后者的柏格斯矢量在(111)面上,

$\vec{b} = \frac{a}{6}[\bar{1}21]$, (111)面为滑移面,矢量大小 $\frac{a}{\sqrt{6}}$ 。

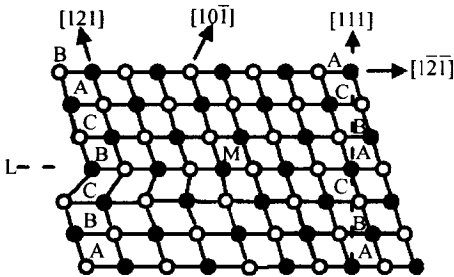


图 1-76 沿 LM 滑移面在 M 处形成的

$\vec{b} = \frac{a}{6}[\bar{1}21]$ 肖克莱不全位错

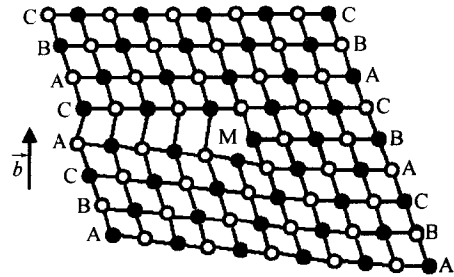


图 1-77 弗兰克位错

在完整晶体原子层间插入或抽出一层半原子面而形成的层错边界称为弗兰克(Frank)不全位错。如图 1-77 所示,在正常堆垛顺序中抽去一层密排面 B 层的右半部,而将上面的 C 层垂直落下,则抽出部分的左端附近原子排列发生较大畸变,该处即为不全位错所在部位,这种由于抽出一层原子一部分造成的不全位错称负的弗兰克位错。而插入一层密排层的一部分造成的不全位错叫正的弗兰克位错。

2. 晶界

许多无机非金属材料都以多晶状态存在,与理想晶体相比,晶粒间界即晶界也是晶体中的一种缺陷,晶界对多晶材料的物理和化学性质有重要影响。晶粒间界分为大角度晶界和小角度晶界,一般,晶粒间的取向差小于 10° 的可称为小角度晶界。

(1) 小角度晶界的位错模型

如图 1-78 所示由两个简单立方晶体以 (100) 面为交界面构成的小角度晶界,两晶体间的取向差为 θ ,交界面两侧的晶体是对称配置的,故称对称倾斜晶界,这种晶界可看作是由一系列位错构成,位错的柏格斯矢量就等于晶格常数 b 。由图知: $\frac{b}{D} = \sin \frac{\theta}{2}$, 即 $\frac{b}{D} = 2 \sin \frac{\theta}{2}$, θ 角很小时, $\sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$, 则 $D = \frac{b}{\theta}$ 。式中 D 为位错间距离, b 为柏格斯矢量长度, θ 为两晶粒间的取向差。显然, θ 角愈大, D 愈小,位错列阵密度愈大。

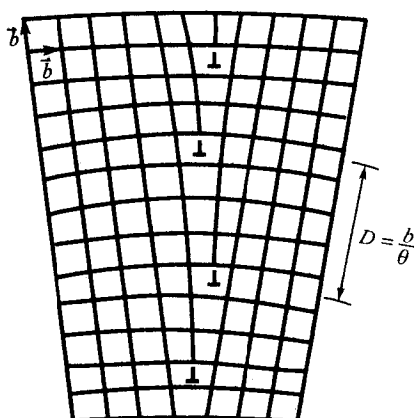


图 1-78 对称倾斜晶界

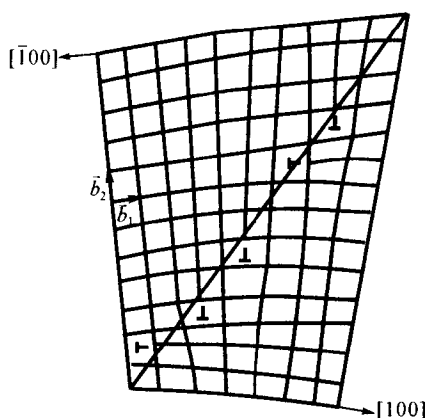


图 1-79 不对称倾斜晶界

如果倾斜晶界的交界面不是 (100) 面,而是任意的 (hkl) 面,则这种晶界称为非对称的倾斜晶界,如图 1-79 所示,这种晶界需用柏格斯矢量分别为 $\vec{b}_1 = [100]$ 和 $\vec{b}_2 = [010]$ 的两组平行的棱(刃)位错来表示。

(2) 大角度晶界的重位点阵模型

随着两晶粒间位向差的增大,位错间距减少,当位向差超过 $10^\circ \sim 15^\circ$ 后,相邻位错的核心实际上重叠在一起,失去了单根位错的物理意义,因此,大角度晶界的结构很难用位错模型描述。

若将可无限延伸的两个具有相同点阵的晶体中的一个相对另一个作平移或旋转,当平移到某个位置或旋转到某些特殊角度时,这两个晶体点阵中的一些阵点会重合起来,这些重合位置的阵点在空间构成三维空间格子的超点阵,称为重合位置点阵,简称重位点阵。如图 1-80 所示为面心立方晶体绕 $\langle 001 \rangle$ 轴旋转 38° 的重合位置点阵倾斜晶界示意图。图中黑点为重合位置点阵原子。

经较大角度旋转的两个晶体,由于有很大位向差,它们的交接处就是大角度晶界。晶界上包含的重合位置越多,晶界上原子排列畸变的程度就越小,晶界能越低。因此,晶界总力求将尽可能多的区域和重合位置点阵密排面重合,在不重合部分则出现台阶。

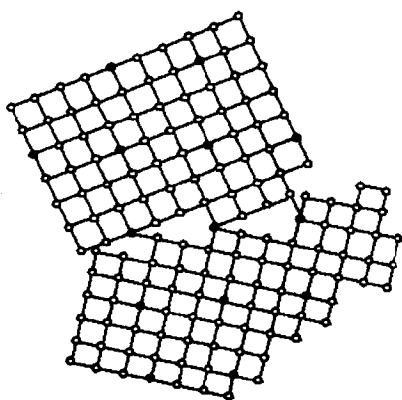


图 1-80 面心立方晶体绕 $\langle 001 \rangle$ 轴
旋转 38° 的重合位置点阵倾斜晶界

(3) 孪生晶界

除了一般的晶界,还存在一种特殊的晶界,界面上原子正好处于两个不同的晶体的正常点阵的结点位置上,这种晶界称共格晶界,由于界面上没有显著的原子错排,它的晶界能比一般晶界低的多,最常见的共格晶界为共格孪生晶界,界面两侧的晶体位向满足反映对称关系,反映面称为孪生面。

如图 1-81 所示,面心立方晶体中 $\{111\}$ 面按 ABCABCABC 次序堆垛起来,可用堆垛符号 $\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta$ 表示。如果从某一层起,堆垛层次颠倒过来,成为 ABCACBA 或 $\Delta\Delta\Delta\nabla\nabla\nabla$,上下两部分晶体就形成了孪晶关系,由图可见,所有原子的第一近邻的数目和距离都和完整晶体相同,变化的只是孪晶界面上的第二近邻关系。显然,共格孪晶晶界和堆垛层错有密切关系,后者具有 ABCACABC($\Delta\Delta\Delta\nabla\Delta\Delta\Delta$)层序,相当于单原子层的孪生。

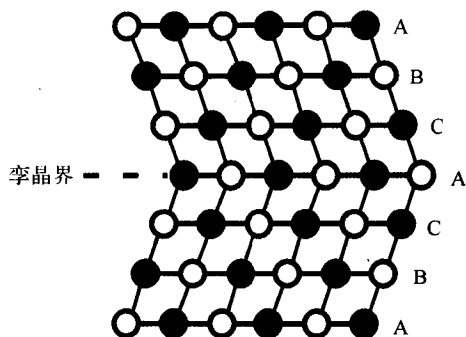


图 1-81 面心立方晶体孪生晶界

(4) 镶嵌组织、亚晶界

实验表明,实际晶体中各个部位在位向上有小的差异,即晶体内存在许多在方位上有一定偏差的小区域,故可认为晶体中存在镶嵌组织。如图 1-82 所示,实际晶体中这些位向差很小的镶嵌块也称亚晶或亚结构,这些亚结构之间的边界也称亚晶界。通常认为造成晶体中各个部位间产生位向差的原因是在晶体中存在不规则排布的三维位错网络或者规则排布的位错形成的小角晶界。

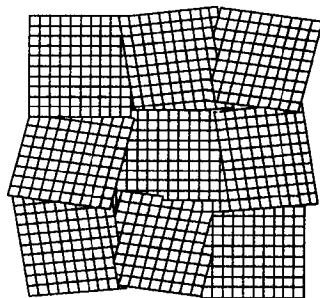


图 1-82 镶嵌块式亚结构示意图

第二章 熔融态和玻璃态

自然界中,物质通常以气态、液态和固态三种聚集状态存在。这些物质状态在空间的有限部分则称为气体、液体和固体。其中固体又有晶体和非晶体两种形式。晶体的结构特点是构成晶体的质点在三维空间作有规则的周期性排列,即呈现远程有序。而非晶态固体的结构特点是近程有序而远程无序。非晶态固体又包括玻璃体和高聚体(如橡胶、沥青等)。无机玻璃是脆性材料而橡胶则有很大的弹性,两者在宏观性质上差异较大,但微观结构上都呈现远程无序的结构特征。

现代玻璃包括用熔体过冷而制备的传统玻璃和用非熔融法(如气相沉积、真空蒸发和溅射、离子注入、凝胶热处理、激光处理等)所获得的新型玻璃。其中,用熔融法制备的无机玻璃(典型的如硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃、氟化物玻璃等)是现代玻璃中的重要一类。

第一节 熔体结构

无机玻璃通常由玻璃原料加热到熔融态然后再冷却而形成。故熔融态的性质和结构极大地影响玻璃的制备过程。同时,其他晶态材料中,熔融相常存在于各晶相之间,对材料的形成与性能也有相当大的作用。因此,研究和掌握熔体的结构和性质有重要意义。由于硅酸盐玻璃是应用最广泛的一类玻璃,故本章介绍的内容主要以硅酸盐玻璃为主。

一、硅酸盐熔体中的负离子团

由图 2-1 所示的 X-射线衍射结果可以发现,熔体既不像晶体一样有尖锐的衍射峰,也不像气体一样随 θ 角减少而散射强度变得很大。熔体的散射强度分布曲线与玻璃相近,它们都无显著的散射现象,但在对应于石英晶体的衍射峰位置,熔体和玻璃体均呈弥散状的散射强度最高值。这说明熔体和玻璃体的结构相近,它们的结构中存在近程有序的区域。

图 2-2 为 $-198 \sim 2000^\circ\text{C}$ 温度范围内 SiO_2 玻璃与熔体的红外反射光谱。在 21°C 时观察到两个反射峰分别在 $8.9\mu(1120\text{cm}^{-1})$ 与 $12.7\mu(788\text{cm}^{-1})$ 附近。当温度逐渐升高时,第一反射峰逐渐向较低波数方向移动,到 2000°C 时,这种移动可达 66cm^{-1} ,而第二反射峰则随温度升高逐渐消失,这是由于温度升高,质点热运动加剧,原子间距加大, $\text{Si}-\text{O}$ 键的松弛与断裂所导致的。

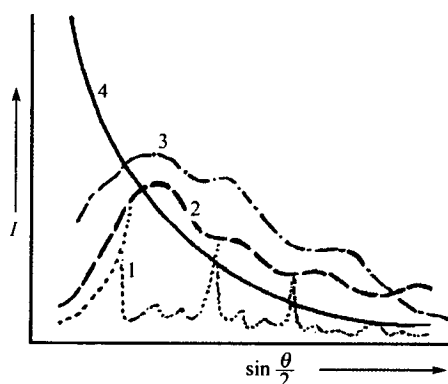
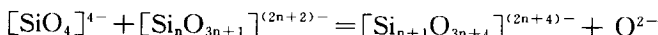
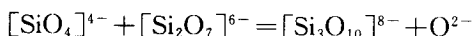
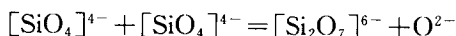


图 2-1 不同介质对 X 射线散射强度分布曲线
1-晶体;2-玻璃体;3-熔体;4-气体

根据金属氧化物在熔体中的作用不同,可将其分为三类:网络形成体,网络中间体和网络改变体。

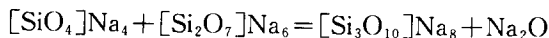
SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 等称为网络形成体。 Si^{4+} 电荷高,半径小, $\text{Si}-\text{O}$ 间电负性差值 $\Delta x=1.7$,所以 $\text{Si}-\text{O}$ 键既有离子键成分又有共价键成分(52%为共价键)。 Si^{4+} 位于 4 个 sp^3 杂化轨道构成的四面体中心,当硅与氧结合时,可与氧原子形成 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化轨道,从而形成 σ 键,同时氧原子已充满电子的 p 轨道可作为施主与硅原子全空着的 d 轨道形成 $\text{d}_\pi-\text{p}_\pi$ 键,这时 π 键迭加在 σ 键上,使 $\text{Si}-\text{O}$ 键的键强增强和距离缩短。 $\text{Si}-\text{O}$ 键这样的键合方式,使其具有高键能、方向性和低配位等特点。由 $\text{Si}-\text{O}$ 键中的离子键性,根据配位多面体的几何分析, Si^{4+} 与 4 个 O^{2-} 配位,而其共价键性,又使 $\text{Si}-\text{O}$ 键形成的键角和四面体的夹角相符(约 109°),使之带有方向性,故 Si^{4+} 有很强的形成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的能力,当 O/Si 小时,要达到硅氧四面体的形成,只能通过共用氧(桥氧),即四面体的聚合,才能实现。 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 单体聚合为“二聚体” $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、“三聚体” $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ 等的聚合反应如下:



核磁共振光谱等实验结果表明,硅酸盐熔体中存在许多聚合程度不等的硅氧负离子团,负离子团的种类、大小和复杂程度随熔体的组成和温度不同而变化。

R_2O (碱金属氧化物), RO (碱土金属氧化物)称为网络改变体。熔体中 $\text{R}-\text{O}$ 键的键型以离子键为主,当 R_2O , RO 引入硅酸盐熔体时,由于 $\text{R}-\text{O}$ 键的键强比 $\text{Si}-\text{O}$ 键弱得多, Si^{4+} 将把 $\text{R}-\text{O}$ 上的氧离子拉在自己的周围,结果使熔体中与两个 Si^{4+} 相连的桥氧断裂,如图 2-3 所示。使硅氧键的键强,键长、键角都发生变化,同时,熔体中负离子团的聚合程度也发生变化。

例如,熔融石英中, O/Si 为 2:1, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连接成架状,若在熔融石英中加入 Na_2O ,则使 O/Si 比例升高,随 Na_2O 加入量增加, O/Si 由原来的 2:1 逐渐升高到 4:1,此时 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连接方式可由架状,层状,链状,环状逐渐变化,最后桥氧全部断裂形成 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体岛状。因此, R_2O , RO 的作用就像提供 O^{2-} ,同时,剩下的 R^+ 或 R^{2+} 则以一定的方式分布在网络之间。由此产生的聚合物不是一成不变的,它们可相互作用形成级次较高的聚合物,同时释放出部分 Na_2O ,如:



由此释放出的 Na_2O 又能使硅氧聚合体解体,如此循环,体系会出现解体=缩聚平衡,这样,熔体中就有各种不同聚合程度的负离子团同时并存。熔体温度不变时,聚合物的种类,数量与组成有关,当 O/Si 比增加时,由于 O^{2-} 的增多,将促使低聚合负离子团增多。

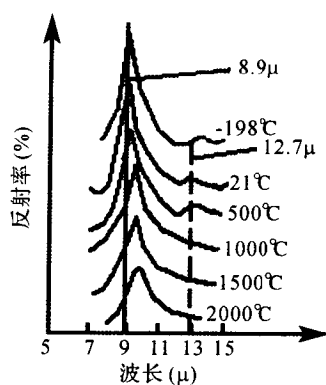


图 2-2 -198~2000°C 温度范围内 SiO_2 玻璃与熔体的红外反射光谱

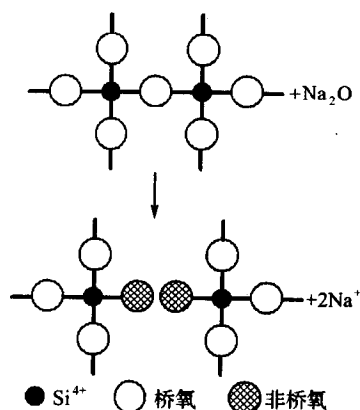


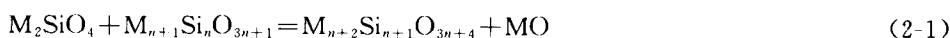
图 2-3 Na_2O 和 $\text{Si}-\text{O}$ 网络反应示意图
($[\text{SiO}_4]$ 只示出二维模型)

Al_2O_3 称网络中间体。 Al_2O_3 不能与 SiO_2 一样独立形成硅酸盐类型的网络,但 Al^{3+} 能与 Si^{4+} 置换,置换后的熔体结构中形成 $[\text{AlO}_4]$ 四面体,与纯 SiO_2 熔体的结构相近,这种情况下, Al_2O_3 可作为网络形成体。但在另外的情况下, Al_2O_3 也可如 R_2O 和 RO 一样,提供 O^{2-} ,使硅氧聚合体解体,即作为网络改变体。

二、硅酸盐熔体中负离子团的分布

熔体根据不同的 O/Si 比将形成硅氧离子团“单体” $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、“二聚体” $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、或“三聚体” $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ 等。这些负离子团可以呈直线链状、树枝状、环状或网状等,它们与氧离子平衡共存于熔体中。随着聚合物理论的诞生,从 20 世纪 60 年代起,更进一步利用有机高分子理论,定量计算无机氧化物熔体中各种负离子团的分布。

以 M 代表二价金属离子,用 $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{2(n+1)-}$ 代表负硅氧离子团, n 是从 1 到 ∞ 的整数,则熔体中聚合反应方程式为:



对于含有正离子 M^{2+} 和负离子 O^{2-} 、 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 等的二元系统熔体 MO-SiO_2 ,在 SiO_2 含量一定时,熔体的聚合程度可用反应式的平衡常数 K_{1n} 表示:

$$K_{1n} = \frac{a_{M_{n+2}\text{Si}_{n+1}\text{O}_{3n+4}} \cdot a_{\text{MO}}}{a_{M_2\text{SiO}_4} \cdot a_{M_{n+1}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}}} \quad (2-2)$$

式中, a 是各组元的活度,根据捷姆金法求得。该方法是各组元的活度等于正离子活度和负离子活度的乘积,而正离子活度等于该正离子占有所有正离子的摩尔分数,负离子活度等于该负离子占有所有负离子的摩尔分数。故有 $a_{\text{MO}} = N_{M^{2+}} \cdot N_{\text{O}^{2-}}$ (N 表示摩尔分数)。由于系统中仅有一种正离子,则 $N_{M^{2+}} = 1$,故 $a_{\text{MO}} = N_{\text{O}^{2-}}$ 。其它组元的活度也可由类似方法获得,这样,式(2-2)可改写为:

$$\frac{N_{\text{Si}_{n+1}\text{O}_{3n+4}}}{N_{\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}}} = K_{1n} \frac{N_{\text{SiO}_4}}{N_{\text{O}^{2-}}} = r \quad (2-3)$$

式中, r 是该比例式的公比,为一常数。该式表明系统中不同聚合体的摩尔分数是按公比为 r 的几何级数分布。根据聚合物化学原理, K_{1n} 随 n 增大(即链的增长)而很快变成常数。这样就可将 n 个聚合反应的 n 个平衡常数都等于 K_{11} (即 $2[\text{SiO}_4]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-} + \text{O}^{2-}$ 反应的平衡常数)。由此可推导出熔体结构呈链状聚合体的分布公式(2-4)及活度 a_{MO} 与熔体中 SiO_2 摩尔分数的关系式(2-5):

$$N_n = \left[\frac{1}{1 + \frac{a_{\text{MO}}}{K_{11}(1-a_{\text{MO}})}} \right]^{n+1} \left[\frac{1}{\frac{K_{11}}{a_{\text{MO}}} + \frac{1}{1-a_{\text{MO}}}} \right] \quad (2-4)$$

$$\frac{1}{N_{\text{SiO}_2}} = 2 + \frac{1}{1-a_{\text{MO}}} - \frac{1}{1+a_{\text{MO}}(\frac{1}{K_{11}}-1)} \quad (2-5)$$

式中, N_n 是有 n 个硅原子的聚合体的摩尔分数。

呈树枝链的聚合体分布是:

$$N_n = \frac{(3n)!}{(2n+1)! n!} \left[\frac{1}{1 + \frac{3a_{\text{MO}}}{K_{11}(1-a_{\text{MO}})}} \right]^{n+1} \left[\frac{1}{1 + \frac{K_{11}(1-a_{\text{MO}})}{3a_{\text{MO}}}} \right]^{2n+1} (1-a_{\text{MO}}) \quad (2-6)$$

如图 2-4 所示为 FeO-SiO_2 、 PbO-SiO_2 、 CaO-SiO_2 、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 等二元系统中聚合体的分布。

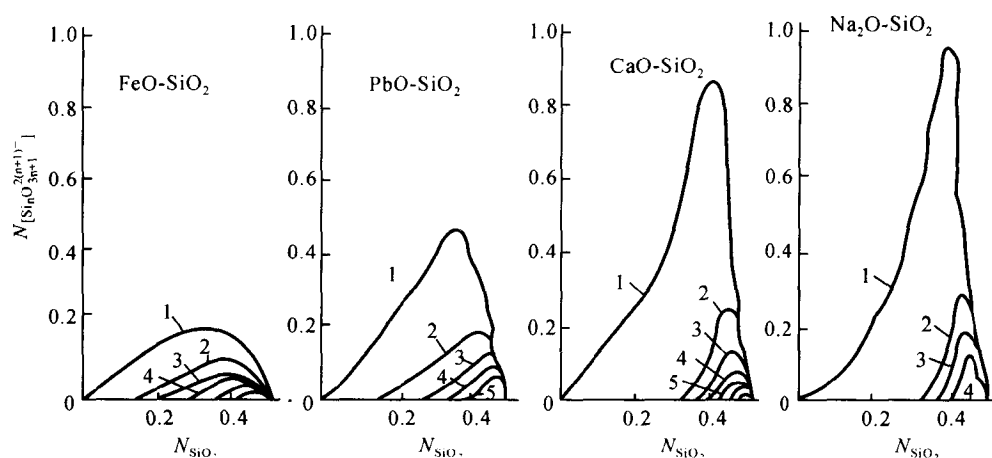


图 2-4 FeO-SiO₂、PbO-SiO₂、CaO-SiO₂、Na₂O-SiO₂ 等二元系统中聚合体的分布 $N_{\text{SiO}_2} < 0.5$;

1-单体; 2-二聚体; 3-三聚体; 4-四聚体

三、熔体结构模型

P. Balta 根据上述计算方法,对偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $N_{\text{SiO}_2} = 0.5, r = 3$)熔体进行聚合体分布数量计算,并绘制了熔体结构模型。计算结果见表 2-1,熔体结构模型如图 2-5 所示。

表 2-1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 熔体结构的计算值

n	N_n		化学式	模型上表示的分子数
	计算值	摩尔 %		
1	0.0296	19.3	SiO_2Na_4	9
2	0.0239	15.5	$\text{Si}_2\text{O}_7\text{Na}_6$	8
3	0.0194	12.6	$\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Na}_8$	6
4	0.0157	10.2	$\text{Si}_4\text{O}_{13}\text{Na}_{10}$	5
5	0.0127	8.2	$\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{Na}_{12}$	4
6	0.0130	6.7	$\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Na}_{14}$	3
7	0.0083	5.4	$\text{Si}_7\text{O}_{21}\text{Na}_{14}$	2
8	0.0068	4.4	$\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{Na}_{16}$	2
9	0.0055	3.6	$\text{Si}_9\text{O}_{26}\text{Na}_{16}$	2
10	0.0044	2.9	$\text{Si}_{10}\text{O}_{29}\text{Na}_{16}$	1
11	0.0035	2.3	$\text{Si}_{11}\text{O}_{31}\text{Na}_{18}$	1
12	0.0028	1.8	$\text{Si}_{12}\text{O}_{33}\text{Na}_{18}$	1
13	0.0023	1.5	$\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\text{Na}_{20}$	—
14	0.0018	1.2	$\text{Si}_{14}\text{O}_{38}\text{Na}_{20}$	1
15	0.0014	0.9	$\text{Si}_{15}\text{O}_{41}\text{Na}_{22}$	—
16	0.0011	0.7	$\text{Si}_{16}\text{O}_{43}\text{Na}_{22}$	1

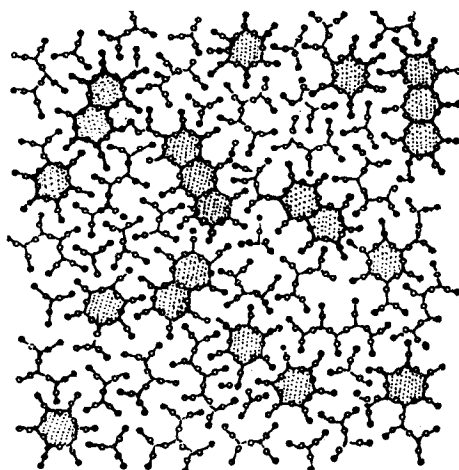


图 2-5 偏硅酸钠熔体结构模型
(二维示意图)

表中所列各种聚合物中,当 $n \leq 5$ 时,用通式 $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{2(n+1)-}$ 表示链状聚合物。但当 $n \geq 6$ 时,通式变成 $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}] \cdot m\text{SiO}_2$,其电价为 $(2n+2)^-$,结构为链状和架状的混合物,有时为环状。新的通式中总 Si 数 $= n + m$ 。如 Si_6O_{18} (六节环) $= \text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot \text{SiO}_2$ (五节环 + 架); $\text{Si}_9\text{O}_{26} = \text{Si}_7\text{O}_{22} \cdot 2\text{SiO}_2$; $\text{Si}_{16}\text{O}_{43} = \text{Si}_{10}\text{O}_{31} \cdot 6\text{SiO}_2$ 。当聚合物含 Si^{4+} 数增大时,“架状”结构愈来愈多。由于表 2-1 只计算到 $n=16$ 。当 $n > 16$ 时,聚合体的构型以架状为主。由于熔体的化学组成是偏硅酸钠,从表 2-1 计算知, $n > 16$ 的高聚合体所占摩尔数是很小的。根据计算结果绘制如图 2-5 所示的结构模型时,作了一些简化。环状聚合体只采用 $n=6$ 的一种,略去了 $n=5, 4, 3$; 又将摩尔 % < 2 的聚合体 ($n > 13$) 略去。目的是使低聚合体为主的结构更为清晰。

从图 2-5 所示的模型,可看出结构的复杂性,这是由于存在大量不同类型的聚合体而造成的。从图可见,大的分子被小分子所包围,小分子起着“润滑剂”的作用,使熔体具有良好的流动性。模型也表示属于不同分子的 $-\text{O}-\text{Na}^+$ 偶极子相互交错相互作用,随着温度下降,由于这种相互作用在冷却过程中原子重新分布使不同尺寸的相邻链相互固定下来,从而引起偏硅酸盐迅速有序排列和结晶。

第二节 熔体性质

一、粘度

粘度是液体的一种性质,表示液体一部分对另一部分作相对移动的阻力。粘度的定义为:面积为 S 的两平行液体,在流动时,一层液体将受到另一层液体的牵制,即一层对另一层有作用力 F (称为内磨擦力), F 的大小与 S 及垂直到流动方向的速度梯度 $\frac{dv}{dx}$ 成正比,即 $F = \eta S \frac{dv}{dx}$,式中比例系数 η 就称为粘度或内磨擦力。因此,粘度是指单位接触面积,单位速度梯度下两层液体间的内磨擦力,粘度单位为泊,或 $\text{g}/\text{cm} \cdot \text{s}$,粘度的倒数 $\varphi = \frac{1}{\eta}$ 称流动度。

粘度是玻璃的重要性质之一,玻璃生产的各个阶段,如熔制、澄清、均化、成形、加工、退火等都与粘度密切相关。此外,熔体的粘度还关系到材料的烧结温度和烧结速率;瓷釉的熔化;耐火材料的使用等。例如熔制玻璃时,粘度小,熔体中气泡容易逸出;玻璃制品的加工范围和加工方法的选择也和熔体粘度及其随温度变化的速率密切相关。

硅酸盐熔体的粘度差别很大,从十分之几泊到 10^{16} 泊。因此,在不同的粘度范围要用不同的方法测定。范围在 $10^7 \sim 10^8$ 泊的高粘度用拉丝法,由玻璃丝受力作用后的伸长速度确定;范围在 $10^2 \sim 10^3$ 泊的粘度用转筒法,用细铂丝悬挂的转筒浸在液体中转动,转动时受熔体粘度的阻力作用而扭成一定的角度,根据扭转角的大小确定粘度;范围在 $10^{1.5} \sim 1.3 \times 10^6$ 泊的粘度用落球法,通过测定铂球在熔体中下降速度求得粘度;很低的粘度可用振荡阻滞法测定,利用铂摆在熔体中振荡时,振幅受阻逐渐衰减的原理测定。

玻璃熔体的粘度与熔体结构密切相关。而在硅酸盐熔体中存在着大小不同的硅氧离子团“单体” $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、“二聚体” $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、或“三聚体” $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ 等,这些负离子团可以呈直线链状、树枝状、环状或网状等。熔体中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的聚集程度越高,粘度就越大。随着熔体组成和温度的变化,硅氧离子团的聚集和解体不断产生变化,熔体的粘度随之改变。因此,影响熔体粘度的主要因素是其化学组成和温度。

1. 粘度产生原因

液体流动时会产生粘滞阻力,目前主要有以下几种解释:

(1) 绝对速度理论

液体粘滞流动受到阻碍与其内部结构有关。由于熔体中每个质点的移动都要受到周围质点的作用键力,即每个质点均落在一定大小的势垒 ΔU 之间,要使这些质点移动,只有获得足以克服周围质点对其束缚的能量时,即质点活化后,它的移动才有效。这样的活化质点愈多,流动性愈大。按照波尔兹曼能量分布,活化质点数目与 $\exp\left(-\frac{\Delta U}{KT}\right)$ 成正比,即流动度:

$$\varphi = \varphi_0 \exp\left(-\frac{\Delta U}{KT}\right) \quad (2-7)$$

故有:

$$\eta = \frac{1}{\varphi} = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta U}{KT}\right) \quad (2-8)$$

式中, ΔU 为质点移动活化能; η_0 为与熔体组成有关的常数; K 为波尔兹曼常数; T —绝对温度。

(2) 自由体积理论

自由体积理论认为,液体移动需打开一些蕴藏在液体内部的空隙以允许液体分子的运动。即液体中分布着不规则的、大小不等的“空洞”,这些空洞为液体分子运动及流动提供了空间。这些空隙(空洞)被认为是由系统中自由体积(V_f)的再分布所形成的。而自由体积是指温度 T 时液体分子体积 V 减去 T_0 时液体分子的有效硬核体积(紧密堆积的最小体积) V_0 。在 T_0 时,液体分子不运动,温度升高,体积膨胀至 V ,由此形成自由体积 V_f , V_f 越大,液体越易移动,粘度越小。故根据自由体积理论获得的粘度表达式为:

$$\eta = B \exp\left(\frac{KV_0}{V_f}\right) \quad (2-9)$$

式中, B 为常数, K 为约等于 1 的常数。粘度对温度的相依性可以由自由体积与温度的相依性表示。若液体体积 V , V_0 , V_f 所对应的温度分别为 T , T_0 , T_f 。则有 $V_f = V - V_0 = \alpha(T - T_0)$,代入式(2-9)可得:

$$\eta = B \exp\left[\frac{KV_0}{\alpha(T - T_0)}\right] = B \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right) \quad (2-10)$$

上式为常用的粘度与温度的 VFT(vogel-fulcher-tammann)关系式。式中, A 、 B 为与熔体组成有关的常数。 T_0 为温度常数。按 VFT 式获得的 η - T 曲线与许多玻璃在 T_g 温度以上的粘度数据相符合,故其在实际生产中使用较广。

如果在玻璃转变温度 T_g 附近, V_f 降为某一微小数值,就可获得 WLF(Williams-Labdel-Fdrry)方程:

$$\eta = B \exp\left[\frac{b}{f_g + \Delta\alpha(T - T_0)}\right] \quad (2-11)$$

式中, f_g 为玻璃转变时的自由体积,大多数材料取 0.025; b 为常数可取 ≈ 1 ; $\Delta\alpha$ 为熔体与玻璃体的热膨胀系数之差。当 T_0 温度时, $V_f = 0$,此时 $f_g = 0$,式(2-11)就变成 VFT 公式了。

(3) 过剩熵理论

过剩熵理论认为液体由许多结构单元(如离子、原子或质点等)构成,液体的流动就是这些结构单元的再排列过程。结构单元由于热运动,其能量有起伏,如果它们具有足够克服势垒的活化能就会再排列。这些结构单元的大小是温度的函数,由组态熵(configuration entropy)决

定。当这种熵减少时,结构单元增大。熵等于零时,它的尺寸就变得无限大,此时液体就不能再排列,即不流动。粘度与结构熵的关系为:

$$\eta = C \exp \left(\frac{D}{TS_c} \right) \quad (2-12)$$

式中, C 是常数, D 近似于常数, 与分子重排的能量势垒有关, S_c 是结构熵。

2. 粘度与温度关系

当式(2-8)中的质点移动活化能 ΔU 为常数时, 将式(2-8)取对数可得:

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T} \quad (2-13)$$

故当 $\ln \eta$ 与 T^{-1} 作图时应得到一条直线, 从直线的斜率可计算出活化能 ΔU 。但通常 $\ln \eta$ 与 T^{-1} 的关系曲线并非简单直线关系, 如图 2-6 所示, 高温区域 ab 段和低温区域 cd 段都近似直线, 而中温区域 bc 段则不呈线性。 B 作为粘滞活化能, 不仅与熔体的组成有关, 还与熔体中分子的缔合程度有关。温度较高时, 熔体基本上不发生缔和, 低温时, 缔合已趋向完成, 故 B 为常数, ab 和 cd 段都呈线性关系。但在中间的某一温度范围, 对粘度起重要作用的负离子团不断发生缔合, 即在中间段温度范围, 熔体结构发生变化, 粘滞活化能也要改变, 故 B 不是常数。

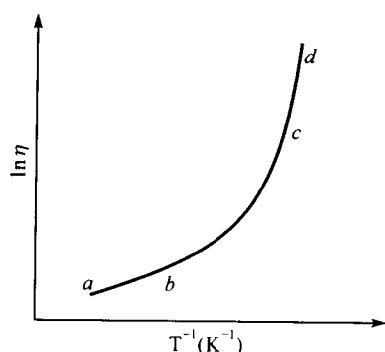


图 2-6 $\ln \eta$ 与 T^{-1} 的关系曲线示意图

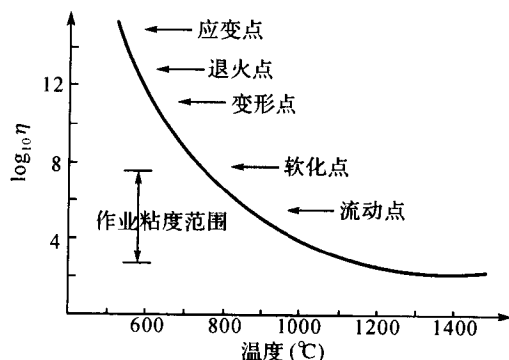


图 2-7 硅酸盐玻璃的粘度-温度曲线

由于温度对玻璃熔体粘度影响很大, 在玻璃成形和退火工艺中, 温度稍有变化就会造成粘度的较大变化, 导致控制上的困难。为此提出了用特定粘度所对应的温度来反映玻璃熔体的性质差异。如图 2-7 所示硅酸盐玻璃的粘度-温度曲线。图中的应变点是指粘度相当于 4×10^{14} 泊所对应的温度, 在该温度, 粘性流动实际上已不复存在, 玻璃在该温度退火时不能除去应力。退火点是指粘度相当于 10^{13} 泊的温度, 该温度是消除玻璃中应力的上限温度, 在此温度应力可在 15 分钟内除去。软化点是指用直径为 0.55~0.75mm, 长为 23cm 纤维在特制炉中以 5°C/分钟速率加热, 在自重下达到每分钟伸长 1mm 时的温度。流动点是指粘度相当于 10^5 泊时的温度, 也是玻璃成形的温度。

3. 粘度与组成关系

组成通过改变熔体结构而影响粘度, 组成不同, 质点间作用力不等, 影响粘度的活化能有差别。硅酸盐熔体的粘度主要取决于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的连接程度, 其随 O/Si 比的上升而下降。故可从 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接程度与组成的关系讨论粘度与组成的关系。

(i) 引入网络形成体 SiO_2 , ThO_2 和 ZrO_2 等氧化物时, 由于这些正离子电价高, 半径小, 作用力大, 熔体中总是倾向形成巨大而复杂的负离子团, 使熔体粘度增加。

(ii) 碱金属氧化物 R_2O 总的作用是提供“自由氧”, 使 O/Si 比增加, 熔体中原来的硅氧负

离子团解聚为较简单的结构单元,使活化能降低,粘度变小。但不同碱金属氧化物对粘度的影响程度的大小,还与熔体中的 O/Si 比有关。当 O/Si 比较低时,熔体中硅氧负离子团较大,对粘度起主要作用的是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体内 Si—O 之间的作用键力。此时, R^+ 除提供“游离氧”打断硅氧网络外,在网络中还对 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 Si—O 键有削弱作用:Si—O $\cdots\text{R}^+$,O $\cdots\text{R}^+$ 间的键能越大,这种削弱作用越强, Si—O 键越易断裂,由于 Li^+ 的离子电势 Z/r 最大,故 Li^+ 降低粘度的作用最大。这样,降低粘度的作用次序是: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ 。而当 O/Si 比较高时,由于硅氧负离子团接近孤岛状结构, $[\text{SiO}_4]$ 四面体间主要靠 R^+ 与 O^{2-} 的作用键力连接,键强最大的连接作用最强,粘度最大,故降低粘度的作用次序: $\text{Cs}_2\text{O} > \text{Rb}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{O}$ 。如图 2-9 所示为 1400 C 时 R_2O 含量对 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统熔体粘度的影响。

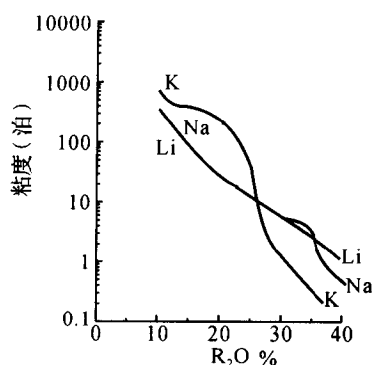


图 2-9 1400 C 时 R_2O 含量对 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统粘度的影响

(iii) 碱土金属氧化物 RO 对硅酸盐熔体的粘度作用较复杂。一方面,与碱金属一样,使负离子团解聚,引起粘度减小,另一方面,由于 R^{2+} 键强较大,有可能夺取硅氧负离子团中的氧来包围自己,使负离子团“缔合”而增大粘度。综合之,降低粘度的顺序为: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。如图 2-10 所示。

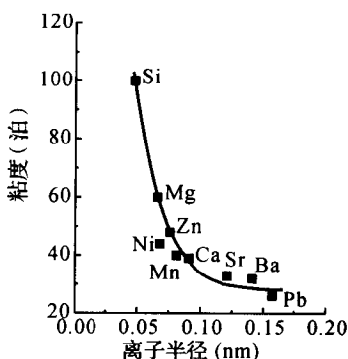


图 2-10 二价正离子对硅酸盐熔体粘度的影响

(iv) 三价正离子氧化物 B_2O_3 的作用由于硼氧之间的连接方式不同而有不同的影响。在钠硼硅酸盐玻璃中, B_2O_3 含量较小时,硼离子处于 $[\text{BO}_4]$ 四面体状态,使熔体的网络结构紧密,粘度随 B_2O_3 含量升高而升高,但当 B_2O_3 含量和 Na_2O 含量比例为 1:1 时,粘度达到最高点,然后随 B_2O_3 含量升高逐渐下降,原因是较多 B_2O_3 的引入,使部分 $[\text{BO}_4]$ 四面体变为 $[\text{BO}_3]$ 三角体,结构趋向疏松,粘度下降。如图 2-11 所示为 $16\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (84-x)\text{SiO}_2$ 系统玻璃的粘度随 B_2O_3 含量的变化规律,在 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} > 1$ 后,增加的硼开始处于 $[\text{BO}_3]$ 三角体中,使结构疏松,粘度下降。

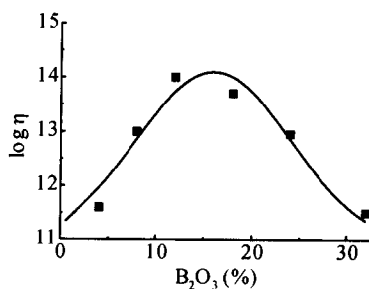


图 2-11 $16\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (84-x)\text{SiO}_2$ 系统玻璃在 560 C 粘度随 B_2O_3 含量的变化规律

(v) Al_2O_3 对粘度的影响很复杂, Al^{3+} 配位数在熔体中不固定,可为 4 或 6,一般以 $[\text{AlO}_6]$ 八面体存在,但有碱金属或碱土金属氧化物存在时, Al_2O_3 可呈 $[\text{AlO}_4]$ 配位而与 $[\text{SiO}_4]$ 连成复杂的铝硅氧负离子团而使粘度迅速增加,但 $[\text{AlO}_4]$ 四面体形成取决于 RO, R_2O 提供的“自由氧”。

(vi) 离子间的相互极化对粘度也有显著影响,正离子的极化力大,对(硅氧键中的)氧离子极化,使离子变形,共价键成分增加,这样将减弱 Si—O 键力,使粘度下降。故含 18 电子层的离子如 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} 等的玻璃熔体比 8 电子层的碱土金属离子具有更低的粘度。

二、电导性

普通玻璃常温下是电绝缘材料,但随着温度的升高,玻璃的电导性迅速增加,到熔融状态就变成了良导体。例如普通玻璃的电阻率在常温下是 $10^{11} \sim 10^{12}$ 欧姆·米,在熔融状态下就降至 $10^{-2} \sim 3 \times 10^{-3}$ 欧姆·米。玻璃电熔就是利用了熔体的导电性能。

普通玻璃是离子导电的,但一些半导体玻璃(主要是不含氧的硫化物玻璃)则是电子导电的。离子导电是以离子为载电体,在外电场作用下,带电离子长程迁移贯穿整个玻璃体而显示导电性。玻璃中的电流主要由流动性最高的带电碱金属离子传递。这些离子的迁移能力远比网络形成离子大。

碱金属离子既能降低粘度,又能增加电导率,故粘度与电导率间有一定对应关系:

$$\sigma^n \cdot \eta = \text{常数} \quad (2-14)$$

式中, n 是和熔体组成有关的常数。故可从熔体电导率获得熔体粘度。

1. 电导率与温度关系

玻璃的电导率随温度升高迅速增加。在低温时(一般低于玻璃转变温度 T_g),电导率与温度有下列关系:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2-15)$$

式中, E 为电导活化能。高温时,熔体电导率与温度的关系可进一步表示为:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-AT + BT^2 + \dots) \quad (2-16)$$

如图 2-12 所示为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的 $\ln \sigma$ 与 T^{-1} 的关系曲线。在较低温度下, $\ln \sigma$ 与 T^{-1} 为线性关系,符合(2-15)式表示的关系,其中的 σ_0 和 E 不随温度而变,表明在低温下玻璃结构相对稳定。但在高温区, $\ln \sigma$ 与 T^{-1} 的关系由直线变为曲线,表明玻璃(熔体)结构随温度产生了较大变化, Na^+ 的扩散受到干扰, E 值变大,符合(2-16)式表示的关系。

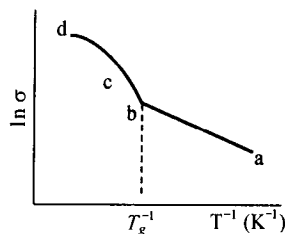


图 2-12 $\ln \sigma$ 与 T^{-1} 关系曲线

2. 电导率与组成关系

熔体的电导率主要取决于网络改变体种类和数量,特别是碱金属氧化物,其中 Na_2O 的影响比 K_2O 大, Li_2O 居中。在石英玻璃中只要加入几个 ppm 的 Na^+ ,就可大大增加电导率。。

混合碱效应(mixed-alkali effect, 又称为双碱效应或中和效应):当熔体中一种碱金属离子被另一种置换时,电阻率并不随置换量而线性变化,而是当两种 R_2O 的摩尔数接近相等时,电阻率达最大值,如图 2-13 所示的 Na^+ 置换 Li^+ 的硅酸盐熔体电阻率的变化。这一现象的出现,与不同离子间的相互作用有关。不同离子半径差别越大,混合碱效应也越大。同时,这种效应随总碱量的降低而减小,因为总碱量减少,离子间距相对就大,相互作用力就小,效应就不明显。

由于二价金属离子将阻碍碱金属离子的迁移导电,且离子半径越大,阻碍效果越明显,因此,二价金属离子对玻璃电阻率的影响一般随离子半径的增大而增大: $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Be}^{2+}$ 。

B^{3+} 配位数的改变也会对玻璃的电阻有影响,当 $[\text{BO}_3]$ 转变为 $[\text{BO}_4]$ 时,玻璃的电阻率随之增加。

在含碱玻璃中加入 Al_2O_3 时电阻率的变化比较特别。如图 2-14 所示为 Al_2O_3 含量对 $\text{Na}_2\text{O}-$

SiO₂ 系统玻璃电阻率的影响规律。加入少量 Al₂O₃ 时,玻璃的电阻率随之增加,到 Al₂O₃/Na₂O \approx 0.2 时达到最大,进一步增加导致电阻率降低,当 Al₂O₃/Na₂O=1 时电阻率最小。

因此,玻璃电导的变化规律可归纳为以下几点:

(i)玻璃电导与碱金属离子浓度及特性(如离子半径等)有关,随着离子半径的降低,浓度的提高,玻璃的电导率随之增大。

(ii)玻璃电导与结构状态,网络空隙有关,碱金属离子越多,玻璃结构网络断键越多,结构疏松,空隙增多,玻璃电导率增大。

(iii)玻璃中加入除碱金属以外的网络改变体离子(如碱土金属离子 R²⁺)时,这些离子填充于网络空隙,阻碍了碱金属离子的运动而使玻璃电导率下降。

(iv)添加 B₂O₃, Al₂O₃, Ga₂O₃ 时,由于 [BO₄] 四面体体积小于 [SiO₄] 四面体体积,使玻璃结构趋于紧密,空隙减小,使电导率降低。而 [AlO₄] 四面体和 [GaO₄] 四面体体积比 [SiO₄] 四面体大,使网络空隙增大,便于碱金属离子运动,故使电导率上升。

(v)随温度升高,玻璃电导率增大。

三、表面张力(表面能)

物质表面质点比内部质点的能量更高,这个比内部质点多余的能量称表面能。而作用于表面单位长度上的力即为表面张力。它与表面能的数值是相同的,它们的单位分别是牛顿/米或焦/米²。

与其它液体一样,熔体表面的质点受到内部质点的作用而趋向于熔体内部,使表面有收缩的趋势,故熔体表面质点间亦存在作用力-表面张力。硅酸盐熔体的表面张力一般为 (220~380) $\times 10^{-3}$ 牛顿/米,比水的表面张力大 3~4 倍。

表面张力在玻璃制备与再加工过程中有重要意义。例如,在玻璃熔制过程中,表面张力在一定程度上决定了玻璃熔体中气泡的长大和排除;浮法玻璃的生产则是基于玻璃液和熔融锡液表面张力相互作用和重力作用,从而制备出可与磨光玻璃表面质量相近的优质平板玻璃;此外,玻璃制品的圆口、火抛光等也是使玻璃表面软化时借助表面张力的作用使粗糙表面恢复光滑透明。

1. 表面张力与温度关系

一般玻璃熔体表面张力随温度升高而下降,两者几乎成直线关系。原因是温度升高,质点运动加剧,质点间距离增大,相互作用力减弱,使内部质点能量与表面质点能量差距减少。但某些系统,如 PbO-SiO₂, 会出现反常现象,即表面张力随着温度升高而变大,具有正的表面张力系数,这可能与 Pb²⁺ 具有较大的极化率有关。一般含有表面活性物质的系统均有类似的现象。

2. 表面张力与组成和结构关系

由于表面张力是排列在表面层的质点受力不均衡造成的,故这个力场相差越大,表面张力也越大。因此,影响熔体质点间相互作用力的因素,都将直接影响表面张力的大小。硅酸盐熔体随组成变化,其复合负离子团的大小,形状和作用力矩 Z/r 大小发生变化(Z 为负离子团所带电荷)。一般 O/Si 越小,复合负离子团越大,因其 Z/r 值变小,相互作用力变小。这些复合负

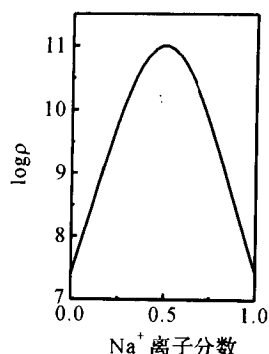


图 2-13 含 26% 总碱金属氧化物的硅酸盐玻璃中 Na⁺ 置换 Li⁺ 的电阻率变化

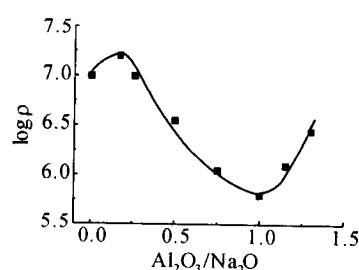


图 2-14 Al₂O₃ 含量对 Na₂O-SiO₂ 系统玻璃电阻率的影响

离子团被排挤到熔体表面,使表面张力下降。如碱金属氧化物在熔体中析出自由氧使硅氧负离子团解聚而增加表面张力,故一般随着碱金属氧化物含量的增多,表面张力变大。对于 R_2O-SiO_2 系统,随着 R^+ 半径的增大这种作用依次减少,其顺序为: $\sigma_{Li_2O \cdot SiO_2} > \sigma_{Na_2O \cdot SiO_2} > \sigma_{K_2O \cdot SiO_2} > \sigma_{Cs_2O \cdot SiO_2}$ 。实际上到 K_2O 时已经起降低表面张力的作用了,如图 2-15 所示。

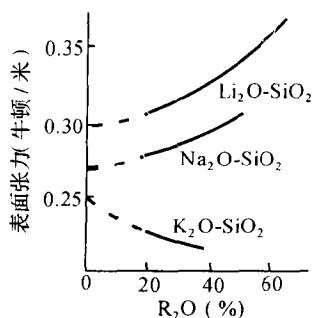


图 2-15 300 °C 时 R_2O-SiO_2 系统表面张力与组成关系

熔体内原子(离子或分子)的化学键性对表面张力也有很大影响。其规律是:具有金属键的熔体,表面张力最大,共价键次之,离子键再次之,分子键最小。二元硅酸盐熔体表面张力处于离子键和共价键之间,表明熔体中两种类型键都存在。

各种氧化物对表面张力的影响是不同的, $SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, Li_2O$ 等无表面活性,它们增加表面活性,而 $B_2O_3, P_2O_5, K_2O, PbO$ 等具有表面活性,则会富集在表面层而降低表面张力。 $Cr_2O_3, V_2O_5, MoO_3, WO_3$ 等氧化物即使加入量较少也可剧烈降低表面张力。

从能量观点看,当一种组分加入另一种组分中时,其分布总是要使系统的表面张力最小。因此,极少量低表面张力的物质加入到熔体中时,这些物质总会自动聚集在表面使熔体的表面张力下降。相反,表面张力大的物质加入到熔体中时,这些物质则分布在熔体内部,而把原来表面张力小的组分挤到表面上。这样常常会导致熔体表面的组成与内部组成之间存在差异。

第三节 玻璃形成

玻璃态是物质的一种状态,从目前所能达到的技术角度看,并不是所有物质都能形成玻璃。究竟怎样的物质能够形成玻璃,形成玻璃的规律和条件如何以及玻璃是怎样形成的,这些都是玻璃研究中的重要方向。

一、玻璃形成方法

目前制备玻璃态物质的方法很多。除传统的熔体冷却法以外,还可通过液相析出法、气相凝聚法和晶体能量泵入法等手段制备玻璃态物质。

1. 熔体冷却法

将玻璃原料加热、熔融、冷却而形成玻璃态物质。在熔体冷却到常温的过程中能否保持其远程无序的结构取决于熔点以下熔体过冷而不引起成核与结晶的能力。传统玻璃通常在常规条件下冷却,不需要复杂的冷却设备,目前玻璃工业中普遍采用这种方法,世界上绝大多数玻璃产品都是这种方法生产的。但对于一些很容易析晶的玻璃体系,如金属玻璃,常规的冷却速度尚无法保证冷却过程中不析晶,故目前发展了一些超快速冷却方法。如喷枪法是在一个冲击喷管中通以高压氦气把一小滴熔融金属喷射到冷却的铜衬底上而形成玻璃态薄箔。轧辊急冷法是在两个高速旋转的旋转轮之间滴入熔液轧平并急冷成均匀的长试样,可获得玻璃态的连续带材。此外,等离子喷射法、滚筒急冷法、激光自旋熔化和自由落下冷却法等都可达到 $10^6 K/s$ 的冷却速度。

2. 液相析出法

溶胶-凝胶技术是近十多年来发展非常迅速的一种低温制备玻璃态物质的新方法。这种方法将含有组成玻璃所必须的金属和非金属原子的液体有机物(通常为金属醇盐),用乙醇等作溶剂,加水后通过水解-缩聚过程形成透明凝胶,再经过远低于熔融温度的热处理而形成单元或多元系统玻璃。用该方法不仅能在较低的温度制备出难熔玻璃(包括熔点温度高和高温下易挥发组分的系统)和高温下不稳定玻璃,还能制备出许多熔融法难以获得的玻璃制品。同时,该方法除了能制备块状体玻璃外,也能很方便制备粉体、薄膜与纤维。由于是在低温下制备玻璃态物质,一些具有特殊光、电性能的有机物可以均匀的与凝胶玻璃混合,制备出性能优异的有机/无机复合光、电功能材料。

此外,通过处理化学反应得到的沉淀物获得玻璃态物质、利用电解质溶液的电解反应并在阳极上析出非晶态单质或氧化物薄膜以及利用电解中氧离子给出阳极电子而析出氧气并与阳极反应生成氧化物无定形薄膜等方法,也可获得一些特定的玻璃态物质。

3. 气相凝聚法

化学气相沉积(CVD)法已被广泛应用于制备各种薄膜与涂层,如半导体薄膜、介电薄膜、光波导薄膜、太阳能转换薄膜等,是现代材料科学技术中不可或却的薄膜制备技术。CVD 法除了用于制备晶态薄膜外,现也被广泛用于非晶态薄膜的制备。如在半导体工业中应用的玻璃态电绝缘材料 Si_3N_4 和导电的 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiN}$ 等复合玻璃态材料以及非晶硅太阳能电池等。

此外,热蒸发技术(真空镀膜技术)、辉光放电技术、磁控溅射技术等也是制备非晶态薄膜的有效手段。

4. 晶体能量泵入法

用高速中子束或 α 粒子束轰击晶体材料使其无定形化(辐照法),将晶体用爆炸法或放在夹板中施加瞬时冲击波,在极大压力和随之而来的高温作用下形成玻璃态(冲击波法)以及用离子束轰击晶体表面,使晶体表面非晶化(离子注入法)等技术,也可制备出一些特殊的玻璃态物质。

二、形成玻璃的物质

由于技术条件限制,不是任何物质都可形成玻璃。对于氧化物玻璃系统而言,能形成玻璃的氧化物可分成二类:一类是能单独形成玻璃的氧化物,如 SiO_2 、 B_2O_3 。另一类是本身不能形成玻璃,但能与另一些氧化物一起形成玻璃,如 MoO_3 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 。另外还有硫系玻璃,卤化物玻璃等。

对于 A_xB_y 型化合物形成的玻璃,Stanworth 从离子半径、电负性及化合物的结构等提出了以下几个准则:(i)正离子化合价必须大于或等于 3;(ii)玻璃的形成与正离子尺寸有关,玻璃形成能力随正离子尺寸减少而增强;(iii)正离子的电负性最好介于 1.5 与 2.1 之间;(iv)能形成玻璃的化合物应具有足够空旷、以共价键结合的网络结构。

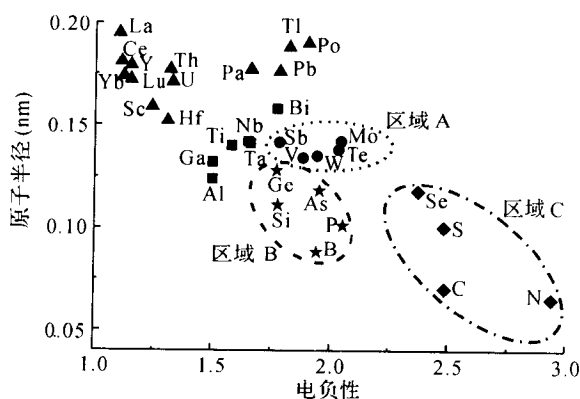


图 2-16 原子半径对电负性图

- 为超快速冷却法也不能形成玻璃的氧化物
- 为超快速冷却法能形成玻璃的氧化物

原子半径对其电负性值及玻璃形成情况如图 2-16 所示,由图可得出如下结论:

(i)半径大于 0.15nm 的原子组成的氧化物,不能形成玻璃;

(ii)由半径小于 0.13nm 和电负性介于 1.8~2.1 的原子(Ge,Si,As,P,B,区域 B)组成的氧化物是典型的玻璃形成物,这些氧化物的晶体结构都具有扩展的四面体三维网络或层状结构;

(iii)电负性范围(1.8~2.1)相同,但原子半径比 B 区域内原子稍大的那些原子(Sb,V,W,Mo,Te,区域 A),它们的氧化物从其熔体常规冷却不能形成玻璃,但可用超快速冷却方法形成玻璃。如果添加其它氧化物(如 PbO 或 BaO 等)使稍过大的原子尺寸得到调节,则这些氧化物从其熔体常规冷却时也能形成玻璃。

(iv)电负性小于 1.8 的原子组成的氧化物即使用超快速冷却方法也不能形成玻璃。但这些不能形成玻璃的氧化物与一些合适的非玻璃形成氧化物组成二元或三元系统,则有可能形成玻璃;

(v)电负性大于 2.1(Se,S,C,N,区域 C)的氧化物未发现能形成玻璃,这与这些原子所具有的高电负性相一致,因在它们的氧化物中,强的共价键产生形成氧化物分子的强烈倾向,而不是形成扩展的三维氧化物。但某些硒化物、硫化物、碳化物和氮化物系统能形成玻璃,如 BeF_2 , ZnCl_2 , GeS_2 , As_2S_3 , 从它们的熔体容易形成玻璃。 BeF_2 , ZnCl_2 , GeS_2 具有 SiO_2 的四面体结构,而 As_2S_3 具有层状结构。

三、形成玻璃的条件

1. 热力学条件

熔体的结构存在一定程度的近程有序性,其有序度随熔体的组成和温度而变,但在熔点以上,这种有序区域尚不能成为晶核,形成新相。随着熔体温度的下降,若熔体产生析晶,则会释放出全部多余的能量(熔融热),其熵值迅速减小。若熔体在冷却过程中转变成玻璃,则由于熔体过冷而影响熵值变小以及能量释放的速度,即没有释放出全部多余的能量。从热力学角度看,玻璃态物质的内能比相应的晶态物质内能高,处介稳态,它总是有降低内能向晶态转变倾向。但由于玻璃与晶体的内能差值不大,如表 2-2 所示,故其析晶动力较小。从热力学角度,很难判断形成玻璃的条件。

表 2-2 几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成热

组 成	状 态	$-\Delta H(\text{kJ/mol})$
PbSiO_3	铅辉石	1083
	玻璃态	1084
Pb_2SiO_4	晶 态	1309
	玻璃态	1294
KAlSi_2O_6	石榴石	2888
	玻璃态	2864
KAlSi_3O_8	钾长石	3790
	玻璃态	3657
SiO_2	β -磷石英	854
	β -方石英	858
Na_2SiO_3	晶 态	1528
	玻璃态	1507

2. 动力学条件

玻璃处于介稳态,有自发向晶态转化的趋势,但由于动力学条件限制,转变异常缓慢,日常无法感觉。这表明玻璃的析晶过程必须克服一定的势垒(析晶活化能)。如果析晶势垒大,当熔体冷却速度较快时,熔体粘度就迅速增加,熔体中质点的扩散就受到限制,来不及进行有规则的排列而形成玻璃。实际上,如果将熔体缓慢冷却,即使是很容易形成玻璃的体系,如 SiO_2 、 B_2O_3 ,也会析晶;相反,若熔体超快速冷却,使冷却速度大于质点排列成晶体的速度,则即使不易玻璃化的物质,如金属合金,也能形成玻璃。因此,讨论玻璃的形成条件,主要就是研究应使熔体以多快速度冷却,可避免产生可探测到的晶体。

玻璃化和结晶化是一对矛盾,如果熔体易析晶,就不易形成玻璃,故研究了晶体形成的动力学条件,确定了不形成晶体的条件,就了解了形成玻璃的动力学条件。

塔曼(Tamman)最先提出熔体能否结晶取决于熔体过冷后能否形成晶核以及晶核能否长大两个过程,前者用晶核形成速率(一定温度下,单位时间单位体积中形成的晶核数)表征,后者用晶体生长速度(一定温度下,单位时间内晶体的线增长速度)表征,并研究了晶核形成速率、晶体生长速度与过冷度的关系。其中形成晶核的过程分为两类,一是熔体内部自发成核,称均态成核,另一是由表面效应,杂质,或引入晶核剂等因素支配的成核,称非均态成核。而整个结晶过程由晶核形成速率(I)和晶体生长速度(U)所决定。

如图 2-17 所示为典型的晶核形成速率(I)、晶体生长速度(U)与过冷度 ΔT 的关系曲线。由图可见,这两个过程各自都需要有适当的过冷度,它们的大小受到两个相反的因素所影响。过冷度增加,熔体粘度增大,质点扩散困难,不利于成核与生长。但过冷度增加后,熔体质点动能降低,使质点间吸引力相对增大,质点容易被聚集和吸附在晶核表面,有利于成核与生长。因此,过冷度对晶核形成速率和晶体生长速度的影响都有一个极值。

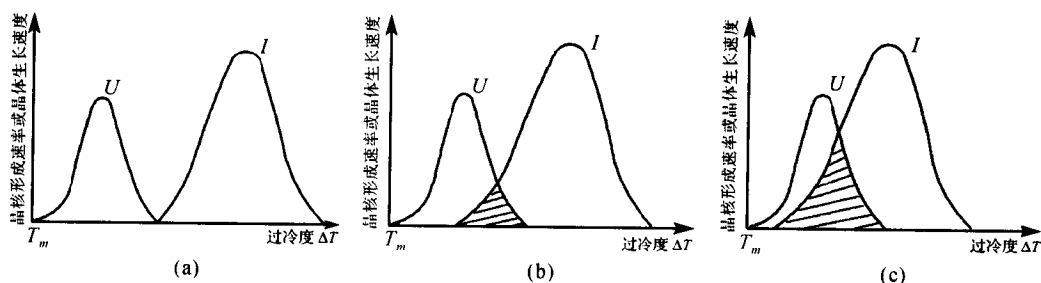


图 2-17 晶核形成速率、晶体生长速度与过冷度的关系曲线

晶核形成速率和晶体生长速度两曲线的峰值通常并不重叠,晶核形成速率曲线的峰值一般处于较大过冷度(较低温度)处。但两曲线往往有部分区域重叠,这部分重叠的区域通常称为“析晶区”,当过冷度处于这一区域时,晶核形成速率和晶体生长速度都较大,熔体中容易析出晶体。晶核形成速率和晶体生长速度两曲线的相对位置(曲线重叠部分面积大小)、峰值大小等都由熔体本身的性质所决定。两曲线的相对位置可有如图 2-17 所示的三种不同的分布关系。图 2-17(a)中,两曲线不重叠,熔体冷却时,温度先经过晶体生长区域,由于未形成晶核,晶体无法长大。继续冷却,晶体生长速度变得很小,尽管此时晶核形成速率较大,系统中有晶核形成,但已过晶体长大区,这些晶核不能长大成晶体,故系统易形成玻璃。图 2-17(b)中,两曲线在某一小区域有重叠,在该区域缓慢降温,将有晶体析出,故要形成玻璃,需要在该区域快速冷却,由于重叠区域小,故也易形成玻璃。图 2-17(c)中,两曲线重叠很大,在重叠区,晶核形成速率和晶体生长速度都较大,熔体冷却通过这一区域时极易形成晶体,故这样的系统不易形成玻

璃。

实际上,熔体的析晶是一从无到有逐渐增多的过程。对于玻璃体,能容许存在多少晶体浓度是有效划分形成玻璃的重要条件。1969年乌尔曼(Uhlmann)将贝恩(Bain)等人1930年研究过冷奥氏体等温转变时提出的三T(time-temperature-transformation)图应用于玻璃转变研究,并取得很大成功,现已成为玻璃形成动力学研究的重要方法。

要判断一种物质能否成为玻璃态,首先必须确定玻璃中能被检测到的晶体最小体积,然后再分析熔体究竟需要以怎样的冷却速度才能防止这一结晶量的产生,即确定临界冷却速度。研究表明,当晶体杂乱无章的分布于熔体中时,玻璃中可检测到的最小的晶体体积分数(晶体体积/玻璃总体积 V_c/V)约为 10^{-6} 。假设所研究的物质是单一组分的简单物质或是组分复杂但都是同成分熔融,并且其晶核形成速率和晶体生长速度都不随时间变化,则可应用相变动力学理论中的JMA(Johnson-Mehl-Avrami)方程来描述玻璃析晶过程:

$$x = \frac{V_c}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I U^3 t^4\right) \quad (2-17)$$

式中, x 为结晶出的晶体体积分数; I 为晶核形成速率; U 为晶体生长速度; t 为时间。

当 x 较小时,将(2-17)式展开成级数并取一级近似,可得到:

$$x = \frac{V_c}{V} \approx \frac{\pi}{3} I U^3 t^4 \quad (2-18)$$

通常,晶核形成速率 I 和晶体生长速度 U 都随时间变化,但在研究玻璃析晶时,结晶体积分数 $x=10^{-6}$,属于析晶初始阶段,(2-18)式基本符合析晶的实际情况。

借助(2-18)式,可绘出给定晶体体积分数的三T图,并估计出避免产生给定结晶体积分数所必须的冷却速度。三T图的绘制方法为:

选择一特定结晶体积分数(如 $x=10^{-6}$),计算温度 T 时晶核形成速率 I 和晶体生长速度 U ,由方程(2-18)求得 t ,以温度 T 或过冷度 $\Delta T(=T_m-T)$ 作纵坐标,时间 t 作横坐标作出三T图。如图2-18为 $x=10^{-6}$ 时 SiO_2 的三T曲线。

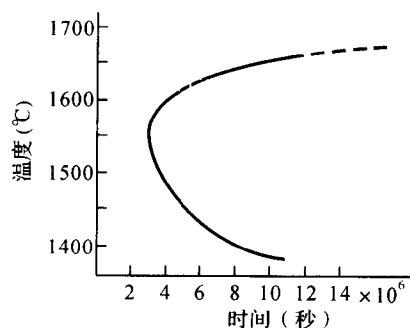


图 2-18 $x=10^{-6}$ 时 SiO_2 的三T曲线

为避免生成给定的结晶体积分数,所需的临界冷却速度可根据下式进行估算:

$$\frac{dT}{dt} \approx \frac{\Delta T_n}{\tau_n} \quad (2-19)$$

式中, $\Delta T_n = T_m - T_n$, T_m 为熔点温度, T_n 为曲线头部的温度, τ_n 为头部时间。

3. 结晶化学条件

玻璃中化学键性质、质点堆积、单质和化合物结构类型以及它们在玻璃形成过程中的作用一直是玻璃形成理论中研究最广泛的领域。有许多观点和理论对玻璃形成的结晶化学条件进行了研究和总结。如斯坦沃思(Stanworth)的电负性判据、笛采尔(Dietzel)的正离子静电势观点、孙观汉的单键强度理论、斯梅克尔(Smekal)的混合键观点、贝尔塔兄弟(P. Balta and E. Balta)的化学键理论等。归纳起来,影响玻璃形成的结晶化学因素主要有键强、键性和熔体结构等。

(1) 键强

由于熔体中存在着大量有一定聚合程度的负离子团,熔体在冷却过程中要析晶,熔体中的

原子或离子就要按晶格周期性排布的规律进行重排,结构中原子或离子间原有的化学键就要被破坏并组合成新键,从不规则熔体变成周期排列有序晶格是结晶的重要过程。显然,化学键愈强,原有化学键的破坏愈困难,则质点就不易进行周期性排列,形成玻璃的趋势就愈大;反之则容易析晶。因此,可通过熔体中原子或离子之间化学键的键强分析,判断熔体形成玻璃的倾向。

孙观汉于1947年从键能角度提出了键强和玻璃形成之间的关系。他首先假定所有与氧形成的化学键都是等同的(这种近似对大多数氧化物都是适用的),然后再测定(计算)出各种氧化物 MO_x 的离解能(1摩尔 MO_x 离解为气态原子时所需要的总能量),将离解能除以该氧化物正离子 M 的配位数,就可获得 $M-O$ 的单键能或单键强度(单位是 kcal/mol)。表 2-3 列出了玻璃中常见氧化物的离解能和据此计算的单键强度。

表 2-3 玻璃中常见氧化物的离解能和单键强度

元素	原子价	MO_x 的离解能 (kcal/mol)	配位数	$M-O$ 单键强度 (kcal/mol)	单键强度/熔点 (kcal/mol · K)	类型
B	3	356	3	119	0.164	网络形成体
Si	4	423	4	106	0.053	
Ge	4	431	4	108	0.078	
P	5	442	4	88~111	0.104~0.131	
V	5	449	4	90~112	0.095~0.119	
As	5	349	4	70~87		
Sb	5	339	4	68~85		
Zr	4	485	6	81		
Al	3	317~402	4	79~101		网络中间体
			6	53~67		
Ti	4	435	6	73		
Zn	2	144	2	72		
Pb	2	145	2	73		
Cd	2	119	2	60		
Sc	3	362	6	60		
Be	2	250	4	63		
Sn	4	278	6	46		网络改变体
Mg	2	222	6	37		
Ba	2	260	8	33		
Ca	2	254	8	32		
Li	1	144	4	36		
Na	1	120	6	20		
K	1	115	8	13		
Rb	1	115	10	12		
Cs	1	114	12	10		

根据单键强度的大小,可将氧化物分成三类:

- (i)网络形成体(网络形成离子):单键强度 $>80\text{kcal/mol}$ 的氧化物能单独形成玻璃。
- (ii)网络改变体(网络改变离子):单键强度 $<60\text{kcal/mol}$ 的氧化物不能单独形成玻璃,但能改变网络结构,使玻璃性质改变。
- (iii)网络中间体(网络中间离子):单键强度处于 $60\sim80\text{kcal/mol}$ 之间的氧化物,其作用

介于网络形成体和网络改变体之间。

由于网络形成体中正离子和氧的键强大,相对强度高,熔融后正离子与氧离子形成的配位多面体稳定,故熔体中可存在各种由配位多面体聚合构成的负离子团,一定温度和组成下,键强越高,熔体中负离子团越稳固,形成玻璃的倾向越大。相反,键强弱的氧化物,熔融后配位多面体不稳定,甚至可能被完全解离成单个离子。由于熔体在结晶过程中原子或离子要进行位移重排,解离成单个离子的熔体粘度低,又不需破坏原有键,所以很容易析晶。

罗生(Rawson)进一步发展了孙观汉的观点,他认为玻璃形成能力除了与单键强度有关外,还与破坏原有键使之析晶需要的热能密切相关,这可用单键强度除以各氧化物的熔点来衡量形成玻璃的倾向。单键强度大,熔点低的氧化物更易形成玻璃。例如 B_2O_3 的单键强度/熔点比值在所有氧化物中是最高的(见表 2-3),故 B_2O_3 玻璃析晶很困难,稳定性非常好。这一观点也可解释在二元或多元系统中处于低共熔点或低共熔界线附近的组成比较容易形成玻璃态。

(2) 键性

化学键的特性是决定物质结构的主要因素,其对玻璃的形成也有重要影响。斯坦沃思利用鲍林提出的电负性概念,研究了元素电负性与玻璃形成能力的关系,总结出了玻璃形成能力的电负性判据:网络形成体元素的电负性大于或等于 1.8;网络改变体元素的电负性小于 1.2;网络中间体元素电负性处于两者之间。

化学键表示原子之间的作用力,一般分为离子键、共价键和金属键,此外还有氢键、分子键(范德华键)等。除了单纯的离子键、共价键、金属键、氢键和分子键外,实际上还存在许多离子键与共价键、共价键与金属键等之间的过渡键(混合键)。不同键性氧化物对玻璃形成过程的影响规律为:

(i) 离子键:在熔融态以单独离子存在,流动性大,在凝固点靠库仑力迅速组成晶格。由于离子键作用范围大,无方向性,且一般的离子化合物具有较高配位数,因此熔体冷却时正、负离子很容易依靠库仑力迅速结合而排列组成有序晶格。即离子化合物的析晶活化能很小,很难形成玻璃。

(ii) 共价键:共价键的键长和键角不易改变,具有一定的方向性和饱和性,且作用范围较小,属于短程作用力。纯共价键单质或化合物,大多为分子结构,在分子内部以共价键相联系,而分子之间则靠分子键连接。由于分子键无方向性,组成晶格几率较大,在冷却过程中易形成分子晶体,故纯共价键物质也不易形成玻璃。

(iii) 金属键:金属键物质熔融时失去联系较弱的电子后,以正离子状态存在,金属键无方向性和饱和性,结构倾向最紧密堆积,并在金属晶格内出现晶体的最高配位数,熔体中原子相遇组成晶格的几率最大,也不易形成玻璃。

因此,只有当离子键和金属键向共价键过渡,或极性过渡键具有离子键和共价键双重性质时,才易形成玻璃。这种混合键既具有离子键易改变键角、易形成无对称变形的趋势,又具有共价键的方向性和饱和性、不易改变键长与键角的倾向。前者促使熔体中的配位多面体不按一定方向连接,导致变形,构成远程无序的网络结构,而后者促进生成具有固定结构的配位多面体,构成近程有序性。例如 SiO_2 玻璃中, $[SiO_4]$ 四面体内表现为共价键特性,其 $O-Si-O$ 键角符合理论值 109.4° ,而 $[SiO_4]$ 四面体共顶连接时, $Si-O-Si$ 键角能在较大范围内无方向性的连接起来,呈现离子键的特性。

几种易形成玻璃的氧化物的化学键性为: $Si-O$ 键含 50% 离子键和 50% 共价键, $B-O$ 键含 44% 离子键和 56% 共价键, $P-O$ 键含 39% 离子键和 61% 共价键。故通常易形成玻璃的氧化

物,其键性都既有离子键的成分又有共价键的成分。即具有混合键的氧化物才容易形成玻璃。

(3)熔体结构

硅酸盐熔体中含有多种负离子团(如 $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ 等),当熔体转变成玻璃时,这些负离子团时分时合,随着温度下降,聚合过程占优势,逐渐形成大的负离子团。这些负离子团可看作是由不等数目的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 以不同连接方式歪扭地聚合而成,如歪扭的链状或网络结构。故形成玻璃的难易与熔体中负离子团的聚合程度有关,聚合程度低,不易形成玻璃。特别是当熔体具有三维网络或歪扭链状结构时,网络或链错杂交织,质点作空间位置调整以析出对称良好,远程有序的晶体较困难,就易形成玻璃。例如,硅酸盐玻璃中,O/Si 比对应一定的聚集负离子团,O/Si=2 时,熔体中含有大小不等的 $[\text{SiO}_2]_n$ 歪扭聚集团,随 O/Si 比增加,断键增多,硅氧负离子团不断减小,O/Si=4 时,硅氧负离子团全部拆散成分立的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$,这样就很难形成玻璃。因此,应用 O/Si, O/B, O/Ge, O/P 等数值可估计熔体中负离子团的大小及形成玻璃的难易。

负离子团的对称性对玻璃形成也有影响。熔体转变为玻璃体的过程中,负离子团重新排列为晶格所要克服的势垒,除了决定于化学键强度外,也与负离子团的对称性有关。因为晶体结构具有对称性,如果熔体中的负离子团较大偏离这种对称性,析晶时就需要进行较大的位移、转动或重排,更易形成玻璃。

从相平衡角度也可判断玻璃形成过程的难易。当熔体组成在平坦液面(三元)和液相线(二元)上时,较其它界面或界线的组成易形成玻璃。同时,组成在界线或低共熔点时,也较其它组成易形成玻璃。因为在界线或低共熔点附近,熔体中要同时形成几种晶格,交错影响大,组成晶格的几率也比单纯排列为一种晶格的几率小。

第四节 玻璃转变和稳定化

一、玻璃的通性

传统玻璃由熔体冷却形成,其在结构上有相似之处,故也有一些类同的性质。

1. 各向同性

如果没有机械应力存在,均质玻璃体内部任何方向的性质,如折射率,导电性,硬度,热膨胀系数等都相同。这与非等轴晶系晶体的各向异性有显著不同,却与液体相似。玻璃的各向同性是其内部质点无序排列而呈现统计均质结构的外在表现。

2. 介稳性

熔体冷却形成玻璃体时,其状态不是处于最低能量状态,它能较长时间在低温下保留高温结构而不变化,故称玻璃处于介稳状态。它含有过剩的内能,有析晶的可能性。如图 2-19 所示为熔体冷却形成晶体和玻璃时内能与体积的变化。在结晶情况下,内能与体积随温度变化如折线 ABCD 所示。而过冷却形成玻璃时的情况如折线 ABKFE(或 ABKM)所示。由图可见,玻璃态内能大于晶态。从热力学观点看,玻璃体有自发放热转变为晶体的内在条件。但由于常温下玻璃的粘度很大,从动力学观点看,由玻璃态变为晶态的过程是十分缓慢的。

3. 由熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的与渐变的

如图 2-19 所示,由熔体冷却向固体转化时,若是结晶,当温度降至熔点 T_m 时,由于出现新

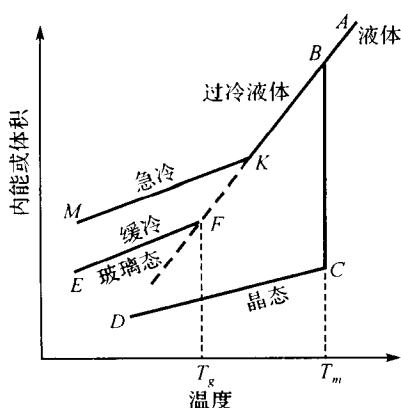


图 2-19 物质内能与体积随温度变化

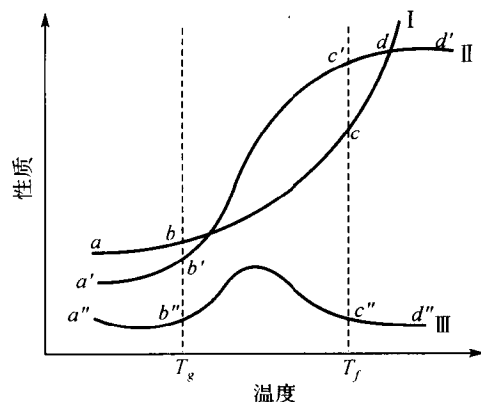


图 2-20 玻璃性质随温度的变化

相,体积,内能突然下降,即曲线在结晶温度 T_m 处出现不连续变化,其它许多性质也发生类似的突变。若熔体冷却凝固成玻璃,开始时体积与内能曲线以与 T_m 以上大致相同的速率下降到 F 点(对应温度 T_g),伴随温度降低,熔体逐渐固化。一般将 T_g 称为玻璃转变温度(或脆性温度,通常定义粘度 $\eta=10^{13}$ 泊所对应的温度)。继续冷却时,内能和体积降低程度较熔体小,因此曲线在 F 点转折。当玻璃组成相同时,此转折点与冷却速度有关。因此,对于组成一定的玻璃,随着冷却速度的不同,其玻璃转化温度 T_g 在一定的范围内变化。低于此温度范围,体系就呈现出固态玻璃的行为。同样,由固态玻璃加热变为熔体的过程也是渐变的,故玻璃体无固定熔点,而只有熔体-玻璃体之间的可逆转变温度范围。

4. 熔融态向玻璃态转变时,物理、化学性质连续变化

由熔融态冷却转变为玻璃态或加热从玻璃态转变为熔融态的过程中,玻璃的性质随温度变化是连续的。图 2-20 所示为玻璃性质随温度的变化曲线。由图可见,玻璃性质随温度变化可分成三类。第一类如玻璃电导、比容、粘度、离子扩散系数、化学稳定性等按图中曲线 I 变化;第二类如密度、热容、折射率、热膨胀系数等按曲线 II 变化。第三类如导热系数和一些机械性质等按曲线 III 变化。

在低温段或高温段,各性质随温度变化基本上呈线性关系,而在如图所示的 $T_g \sim T_f$ 温度范围内,三类性质都随温度急剧变化,故 T_g 和 T_f 对控制玻璃性质有十分重要作用。其中, T_f 称为玻璃软化温度,一般定义为粘度 $\eta=10^9$ 泊所对应的温度。由 T_g 和 T_f ,就较易理解熔体与玻璃体的转化过程。温度小于 T_g ,熔体已固化,体积与内能降低程度较熔体小,呈现固态玻璃的性质。温度大于 T_f ,开始呈现液体状态典型性质。而在 T_g 和 T_f 之间,称玻璃转变温度范围,它是玻璃特有的过渡温度范围。

二、玻璃的转变

与液态 \rightleftharpoons 晶态转化过程中具有一个固定的熔点温度完全不一样,从熔融态向玻璃态的转化过程或其相反的过程中,存在一个玻璃转变温度范围。在该转变温度范围,玻璃性质随温度急剧变化,表明在该温度范围内,玻璃的内部结构也随温度急剧变化。因此,可通过玻璃转变温度范围内工艺条件的变化来调整玻璃的微观结构,改善玻璃的性能。

熔体冷却过程中内部结构的变化可考虑为:

(i)任何状态物质,根据能量最低原理,在某一温度 T_1 下,都有其相对应的平衡结构,该结

构使系统能量最低;在另一温度 T_2 , 则有另一对应于 T_2 的平衡结构。

(ii) 当熔体温度从 $T_1 \rightarrow T_2$ 冷却时, 系统结构就要从对应于 T_1 的平衡结构, 经相应的结构调整和重排, 转变到 T_2 对应的平衡结构, 同时放出能量, 这一过程称结构松弛, 体积随之缩小。

(iii) 当系统冷却到 T_2 时, 结构能否调整到 T_2 对应的平衡结构, 由两个因素决定: (a) 结构调整速率。从一个平衡结构变化到另一个平衡结构, 不是瞬间完成的, 总有一个过程, 即结构松弛需要一定的时间。该时间与熔体粘度有关, 粘度小, 松弛时间短, 结构调整速率快, 易达到相应的平衡结构; (b) 冷却速度。若冷却速度快, 就没有足够的时间进行结构调整, 不易达到 T_2 所对应的平衡结构。

(iv) 综合考虑以上两个因素, 若结构调整速率大于冷却速率, 熔体冷却时能达到相应的平衡结构。反之, 结构调整来不及, 就偏离平衡结构而呈玻璃态。

(v) 由于粘度随温度下降而升高, 故结构调整速率随温度下降而变小。熔体冷却速度通常是恒定不变的, 故任何熔体的冷却过程都会出现这样的情况: 设结构调整速率为 v_1 , 冷却速度为 v_2 , 则必存在某一温度 T_g , 在 $T > T_g$ 时, $v_1 > v_2$, 即熔体冷却过程中能及时调整到相应的平衡结构。而在 $T < T_g$ 时, $v_1 < v_2$, 即结构来不及调整, 就偏离了平衡结构而成为玻璃态, 故 T_g 随冷却速度变化, 因为 v_2 变化, 与 $v_1 = v_2$ 相对应的 T_g 当然也要产生变化。

(vi) 由上可知, 在 $T_g \sim T_f$ 之间, 熔体结构不断随温度的变化而变化, 故在 $T_g \sim T_f$ 之间, 玻璃的性质随温度急剧变化。因此, T_g 由熔体结构调整和熔体冷却的相对速率决定, 不是固定值。

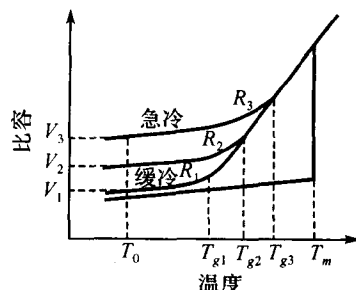


图 2-21 不同冷却速度时玻璃的比容-温度曲线

如图 2-21 所示为不同冷却速度时玻璃的比容-温度曲线。随着熔体冷却速度的不同, 比容-温度曲线形状也不一样, 冷却速度快时转变温度 T_g 较高(称为急冷玻璃或淬冷玻璃); 冷却速度慢时转变温度 T_g 较低(称为缓冷玻璃或退火玻璃)。故 T_g 随不同的冷却速度形成一个变化范围。但实际上, 传统熔体冷却法的冷却速度变化并不大, 而且往往冷却速度变化数倍后 T_g 才移动几度。

玻璃的转变温度 T_g 可在一定温度范围变化。对于熔体冷却法制备的玻璃, 其熔化温度 T_m 都大于 T_g , 并且 T_g 愈接近 T_m , 其形成玻璃的倾向愈大, 故一般将 T_m 看作为 T_g 的上限。 T_g 的下限则可由(2-10)式所示的 VFT 关系式获得。当熔体粘度 $\eta \rightarrow \infty$ 时, 熔体的结构调整速率趋近于零, 由(2-10)式可知 $T - T_0$ 也趋于零, 故 T_0 可看作是 T_g 的理论下限。为确定 T_0 的确切含义, 在粘度自由体积理论和过剩熵理论的基础上, 发展了两种玻璃转变学说, 即自由体积学说(Free Volume Theory)和熵学说(Entropy Theory)。自由体积学说认为, 所谓 T_0 就是熔体达到无序紧密排列时的温度或者说是熔体自由体积 V_f 等于零时的温度值。这个温度称为理想温度, 在 T_0 时转变的玻璃称为理想玻璃。熵学说认为, 熔体的结构调整是由于热起伏即熵变引起的。当熔体冷却时, 熔体的结构调整或重排使结构单元尺寸增大, 结果结构熵 S_c 不断减小, 当 S_c 趋近零时, 粘度趋于无穷大, 此时即为固化玻璃。如果冷却速度无限慢而始终保持熔体的平衡结构, 那么可以使液态和晶态的熵差(过剩熵)达到最小(理论上趋于零)时转变为玻璃, 此时的转变温度即为理想温度 T_0 , 所获得的玻璃为理想玻璃。

三、玻璃的稳定化

上已述及,玻璃转变温度随冷却速度变化。在玻璃转变温度范围里,熔体在每一个温度都有其对应的平衡结构。玻璃的稳定化就是指玻璃在转变温度范围中接近过冷熔体平衡结构的变化过程,也就是玻璃从介稳程度高的结构状态转变为平衡结构的结构弛豫过程。这种弛豫过程的结果使玻璃的物理化学性质随保温时间而变,并逐步趋向其平衡终值。

玻璃的各项性质(密度、粘度、折射率等)很大程度取决于其结构调整的程度,而结构调整又与冷却速度有关,冷却速度快,熔体在较高温度 T_{K1} 就偏离平衡结构,即把对应较高温度 T_{K1} 的平衡结构在系统中保存下来。冷却速率慢,熔体在较低温度 T_{K2} 偏离平衡结构,这样,系统中就保留较低温度 T_{K2} 所对应的平衡结构。前者结构疏松,后者紧密,对应的各种性质就不相同。因此,某种意义上,玻璃的各种物理性质不是常数,其对“急冷”“缓冷”“急热”“缓热”等非常敏感。故可用该特性调整玻璃的结构与性质。

玻璃在转变温度范围内的每个温度下达到其平衡结构都需要一定的时间,即结构弛豫时间。这一时间的长短或者说稳定化速度(趋于平衡结构的速度)的快慢,取决于稳定化驱动力,即实际结构与平衡结构的自由能差。冷却速度愈慢,转变温度愈低,该玻璃结构与同温度下过冷液体的自由能差愈小,稳定化驱动力亦愈小。显然,玻璃转变温度 T_K 愈低,结构弛豫时间愈长。

如图 2-22 所示为玻璃熔体在转变温度附近的比容随温度变化曲线。若将过冷液体急冷,由于结构不能以足够快的速度调整,比容的变化,仅仅由原子热振动频率造成,使曲线沿 BC 变化。若缓慢冷却,则熔体的结构将进行调整,此时结构因素和热振动因素同时起作用,曲线沿过冷曲线变化到 D 点,从 D 点开始,结构调整来不及进行,又只有热振动起作用,但此时熔体结构已调整到较低温度对应的较紧密的结构。故淬火玻璃的比容比退火玻璃的大。

将玻璃进行加热时,如果淬火玻璃 C 的加热速度比淬火时的冷却速度慢,当加热到转变温度时,有足够时间使熔体进行结构调整,使之向相应的平衡结构靠近,这样就偏离了原先的比容-温度曲线 CB ,而要沿虚线 CFH 变化,即先向比容小的平衡状态接近,通过平衡曲线 BD 后,再向比容大的平衡状态接近。而如果将退火玻璃 E 再加热,由于加热速度比原先退火时的冷却速度快,结构来不及调整,结果比容-温度曲线沿 DGH 曲线上升,向比容大的平衡曲线变化(膨胀),到 H 和 B 附近再沿 BA 曲线变化。

在玻璃转变温度范围内,每个温度都对对应过冷熔体的一个平衡结构,已处于平衡态的熔体结构将不再随时间而变,故其性质也不随时间变化。但对于未处于平衡态的熔体,其结构与性质都要随时间而变化,即宏观性质上都有逐渐向最终值(平衡结构对应的性质)接近的趋势。因此,“玻璃的稳定化”实际上是表征非平衡态玻璃接近平衡态玻璃结构的过程。从宏观性质随时间的变化上可以来描述玻璃的稳定化过程中。如图 2-23 所示为相同组成的急冷和缓冷玻璃在

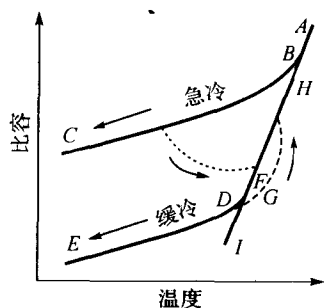


图 2-22 玻璃熔体在转变温度附近的比容-温度曲线

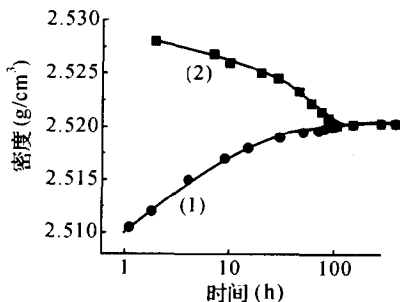


图 2-23 同组成的急冷(1)和缓冷(2)玻璃密度平衡过程

520℃恒温下其密度随时间趋向平衡的情况。急冷玻璃在520℃前已偏离平衡结构,结构疏松,其密度比520℃对应的平衡结构的密度低,在520℃恒温时,结构向520℃对应的平衡结构调整,故随时间延长,密度逐渐增加,时间足够长,则可达到520℃对应的平衡结构,相应地密度也变化到520℃平衡结构对应的密度。缓冷玻璃在小于520℃温度下偏离平衡,即保留的结构比520℃对应的平衡结构紧密,密度比520℃对应的平衡结构的密度高,在520℃恒温时,结构向520℃对应的平衡结构调整,密度逐步下降,最后到达520℃对应的平衡结构的密度。

第五节 玻璃结构理论

物质的各种物理性质与它们的微观结构密切相关。由X射线通过晶体发生的衍射现象,人们证实了原子在晶体内是有规则排列的,目前晶态物质的结构可应用各种近代研究方法正确的了解。玻璃态物质结构的研究虽已进行了近百年,但人们对玻璃态材料结构的认识,远不如对晶体结构的认识那样深入,迄今还不能应用直接的研究手段对玻璃态结构用几何模型准确完整地加以描述。对玻璃态结构的测定,主要采用分析晶体的衍射分析技术,现有的方法和技术尚不能完全满足玻璃态结构研究的需要,故玻璃态结构研究从手段到方法都还在不断发展之中。

“玻璃结构”的概念是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度以及它们之间的结合状态等。玻璃结构理论是随研究物质结构的技术的发展而发展的,但目前仍无完整一致的结论可将玻璃结构的本质论述清楚。有关玻璃结构的学说已不下十几种,如门捷列夫(Менделеев)认为玻璃是无定型物质,无固定化学组成;塔曼(Tammann)认为玻璃是过冷的液体;索斯曼(Socman)认为玻璃基本结构单元是具有一定化学组成的分子聚合物。但最主要、最有影响的玻璃结构学说是无规则网络学说和晶子学说。

一、无规则网络学说

无规则网络学说是由查哈里阿森(Zachariasen)于1932年借助哥希密特(Goldschmidt)结晶化学原则提出的。该学说的基本观点是:成为玻璃态的物质与相应的晶体结构一样,也是由一个三度空间网络组成,这种网络由离子多面体(四面体或三角体)构筑而成,晶体结构网由多面体无数次有规则重复构成,而玻璃体结构中多面体重复没有规律性。

对于氧化物玻璃中网络的形成:

(i)网络由氧离子的多面体构成,多面体中心被多电荷离子即网络形成离子(Si^{4+} , B^{3+} , P^{5+} 等)所占据,正离子配位数为3~4,且氧离子最多与两个形成网络的正离子连接;

(ii)氧多面体通过顶角上的公共氧依不规则方向相连,但不能以氧多面体的边或面相连,通过公共氧搭成向三度空间发展的无规则连续网络;

(iii)若玻璃中有 R^+ , R^{2+} 等网络改变离子,则会引入一定数量的氧离子,使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 网络中的桥氧被切断而出现非桥氧,即产生 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}^- \cdots 2\text{Na}^+ \cdots ^-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 的变化,而 Na^+ 位于被切断的桥氧离子附近的网络外间隙中,相对整体玻璃是统计分布。但也有观点认为 R^+ , R^{2+} 在网络中具有一定的配位数。

如图2-24所示为无规则网络学说钠硅玻璃结构模型的二维示意图。

熔体结构中, O/Si 比不同,负离子团聚集程度也不同,而玻璃是由熔体经快速冷却而形成

的,其结构对熔体结构有一定的继承性,故玻璃中的网络结构也随玻璃组成不同而变化,可以是三维网络骨架,也可以是二维层状结构或一维链状结构。

玻璃的许多性质,如各向同性,物理性质随组成连续变化,无固定熔点,及玻璃中一些网络改变离子在网络间隙中统计分布,表明玻璃中离子的排列总的说没有规律。但另一方面,由于网络形成离子具有一定的共价键性,由离子配位关系,它们形成的氧多面体相互之间的连续排列,在有限范围里可有有一定程度规则区域,故无规则网络学说反映了玻璃内部结构近程有序,远程无序的特点。

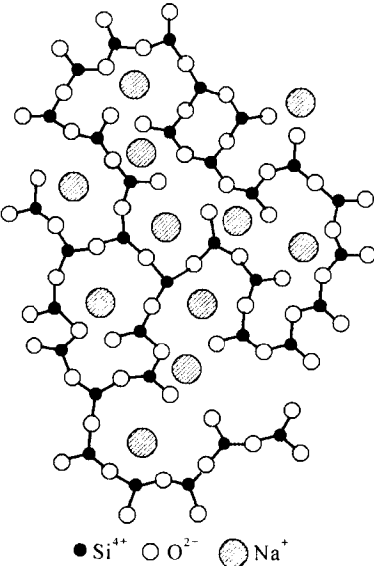


图 2-24 无规则网络学说钠硅玻璃结构模型的二维示意图

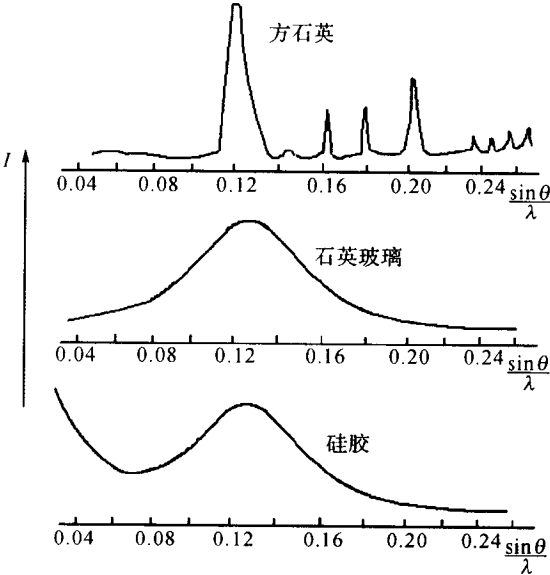


图 2-25 方石英晶体,石英玻璃和硅胶 X-射线衍射曲线

根据无规则网络模型的假设,查哈里阿森提出了形成氧化物玻璃必须满足的四个条件:

- (i)每个氧离子不与超过两个正离子相联。
- (ii)氧多面体中,正离子配位数必须是小的,即为 4 或更小。
- (iii)氧多面体相互共顶而不共棱或共面。
- (iv)形成连续的空间结构网要求每个多面体至少有三个顶与相邻多面体共用。

瓦伦(B. E. Warren)在玻璃 X-射线衍射方面的研究成果,使无规则网络学说获得了一定的实验证实。如图 2-25 所示为石英玻璃,方石英晶体和硅胶的 X-射线衍射曲线。由于硅胶中存在大小约 1~10nm 的不连续颗粒,硅胶的 X-射线衍射曲线上具有非常明显的小角散射。而玻璃中并不存在这种小角散射,表明石英玻璃的结构是连续的。石英玻璃的衍射带是一条很宽的峰,而方石英则有清晰的衍射峰。同时,石英玻璃的衍射带和方石英晶体的主谱线相一致,说明石英玻璃与方石英中的原子间距近似相等。

图 2-26 是根据 X-射线衍射强度测定结果计算出的石英玻璃的径向分布函数。所谓径向分布函数 $P(r)$ 是指以玻璃中任一原子为中心, r 为半径的

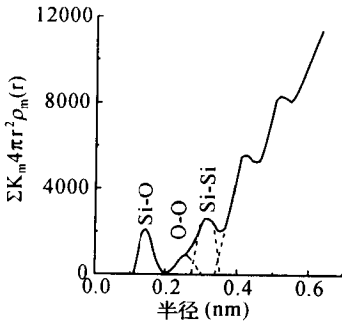


图 2-26 石英玻璃的径向分布函数

球壳内的原子平均密度。作出 $4\pi r^2 \rho(r)$ 对 r 的曲线,该曲线就叫径向分布函数曲线。径向分布函数曲线上第一个极大值对应原子核间距离 r 值,由极大值曲线下面积可计算出该距离中相邻原子的数目(即配位数)。对于图 2-26 所示的石英玻璃径向分布函数,由第一极大值可获得 Si-O 距离为 1.62 Å,与硅酸盐晶体中的 Si-O 平均距离 1.60 Å 很接近,由第一极大值曲线下的面积可知配位数为 4.3,接近硅原子配位数 4。由第二个峰可获得 O—O 距离为 2.56 Å。并且随原子径向距离增加,径向分布曲线中的极大值变得逐渐模糊,说明离开一定距离后,质点的排列逐渐无序化。

二、晶子学说

玻璃态结构的主要特征是没有长程有序性,但玻璃态结构是短程有序的。这种有序结构的范围以及在有序范围中原子的排布与晶体是否相同,目前还没有一致的结论。

晶子学说由列别捷夫(A. A. Лебедев)于 1921 年提出,并经过瓦连柯夫(Валенков)、波拉依-柯雪茨(Пораи-Кошниц)等人逐渐完善,其基本观点是:

- (i) 硅酸盐玻璃的结构是由各种不同的硅酸盐和二氧化硅的微晶体(晶子)所组成的;
- (ii) 晶子的化学性质取决于玻璃的化学组成。这些晶子可以是组成一定的化合物,也可以是固体;
- (iii) 晶子是带有晶格极度变形的有序区域,不具有正常晶格的构造;
- (iv) 晶子分散在无定形介质中,从“晶子”部分到无定形部分的过渡是逐渐完成的,两者之间无明显界限。

晶子学说强调玻璃结构的一个结构特性,即微不均匀性及近程有序性。但对“晶子”尺寸,“晶子”含量,“晶子”化学组成,“晶子”之间无序过渡层的作用等一些重要的原则问题并未得到合理的确定。

一些实验结果能从晶子学说获得较好的解释。例如硅酸盐玻璃的温度达到 573°C 时,一些性质会发生反常变化。玻璃折射率与温度关系的研究发现,玻璃在温度 T 时的折射率和室温测得的折射率之差 Δn 随温度 T 的上升而增加,在 500°C 之前, Δn 与 T 几乎呈线性关系,但在 520~590°C 之间,折射率突然变小,如图 2-27 所示。因为 573°C 为 α -石英转变为 β -石英的晶型转变温度,故可推断玻璃中存在高分散石英微晶(晶子)的聚集体。

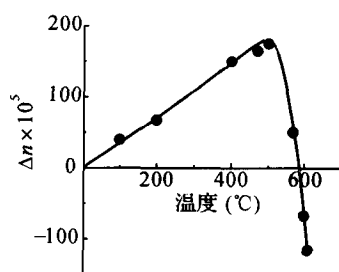


图 2-27 折射率之差 Δn 随温度的变化

无规则网络学说和晶子学说这两种玻璃结构理论在最初

提出的时候,都各自强调玻璃结构的某一方面。无规则网络学说强调玻璃结构的无序,连续,均匀和统计性,晶子学说着重玻璃结构的微不均匀性和有序性。但随实验技术的发展及玻璃结构与性质的深入研究,两者都对各自的缺陷作了补充,如无规网络学说也注意到近程范围离子堆积的有序性,认为正离子在玻璃网络中所处位置不是任意的,而是有一定配位关系,多面体排列也有一定规律,并且在玻璃中可能不只存在一种网络。晶子学说也逐渐认识到玻璃结构中除有极度变形的较有规则排列的晶子外,还有无定形中间层存在,最规则结构大约在晶子的中心部分,通过有序程度逐渐降低,相邻两个晶子将熔融在无定形之中。目前,对于传统玻璃结构比较统一的看法是,玻璃具有近程有序,远程无序的结构特点。但在有序,无序的比例和结构上还有争论。

三、多面体的无规则堆积模型

无规则网络学说和晶子学说都是针对传统氧化物玻璃提出的玻璃结构理论。但随着玻璃科学技术的发展,新的玻璃种类不断出现,对于许多与传统氧化物玻璃性质完全不同的玻璃体系,其结构就很难用无规则网络学说或晶子学说加以描述。

当氧化物玻璃中玻璃形成体含量少于 50% 时,一般称“反常”玻璃(Inversion Glass)或“逆性”玻璃,这类玻璃通常不能形成三度或二度空间的结构网络。其它如快速冷却获得的铝酸盐、钽酸盐和铌酸盐等氧化物玻璃,大部分是形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体、 $[\text{TaO}_6]$ 八面体和 $[\text{NbO}_6]$ 八面体等。此外,重金属氟化物玻璃中, ZrF_4 、 ThF_4 、 HfF_4 等都形成配位数大于六的多面体。这些氧化物和氟化物的单质本身很难形成玻璃,往往需要多元组分才能形成玻璃,这类玻璃的结构与传统氧化物玻璃差异很大,往往不能用无规则网络学说和晶子学说来描述。

Poulain 曾用离子堆积模型(Ionic Model)描述重金属氟化物玻璃。这类玻璃的结构中,氟离子和半径大的金属正离子作无序堆积,其它正离子处于无序堆积的空隙中。为形成远程无序,离子堆积要避免形成最紧密堆积,降低负离子的配位数。上述氧化物和氟化物玻璃虽然有较高的离子键成分,但都有电场强度高的类金属和金属离子,它们能组成氧(氟)多面体,故可用多面体的无规则堆积模型来描述这类玻璃,其要点为:

(i) 类金属和高电场强度的金属离子组成氧(氟)多面体,如氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 、 $[\text{TaO}_6]$ 、 $[\text{NbO}_6]$ 等和氟多面体 $[\text{ZrF}_7]$ 、 $[\text{ZrF}_8]$ 、 $[\text{ThF}_8]$ 、 $[\text{YF}_7]$ 、 $[\text{AlF}_6]$ 等。多面体之间大部分以顶点相连,也有边相连,组成三度空间的无规则堆积的结构骨架,多面体的堆积在 1.0nm 以上的范围是无序的,最近邻的多面体间的连接有一定有序性;

(ii) 碱金属和碱土金属离子位于多面体堆积的骨架间隙中,围绕带负电的多面体。碱金属和碱土金属氧化物或氟化物给出“游离”氧或“游离”氟,使多面体的一、两个顶点形成“非桥氧”或“非桥氟”,这增加了多面体无序连接的自由度,故组成多面体的氧化物 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 和氟化物 ZrF_4 、 ThF_4 、 AlF_3 本身不形成玻璃,但二元系统如 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{BaF}_2-\text{ZrF}_4$ 、 $\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$ 则易形成玻璃态;

(iii) 高场强的氧化物或氟化物(组成多面体)与低场强的氧化物或氟化物(在多面体以外)之间有一定匹配,才能使玻璃态结构趋于稳定,多种形式的多面体和多面体外的离子存在,更容易达到一定的匹配条件,故多元系统更趋稳定;

(iv) 如果玻璃中存在氧四面体 $[\text{MgO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$ 、 $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{GeO}_4]$ 和氟四面体 $[\text{AlF}_4]$ 、 $[\text{MgF}_4]$ 、 $[\text{BeF}_4]$ 等,且间隔于上述多面体的堆积中,使多面体更多的顶点相连而避免边连接,则玻璃更稳定。

如图 2-28 所示为 $\text{BaF}_2-\text{ZrF}_2\text{Cl}_2$ 二元系统的玻璃结构模型,多面体由 $[\text{ZrF}_4\text{Cl}_2]$ 组成, Ba^{2+} 处于多面体空隙中。

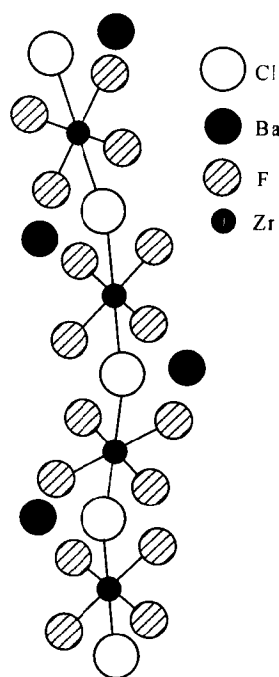


图 2-28 $\text{BaF}_2-\text{ZrF}_2\text{Cl}_2$ 玻璃结构模型

第六节 典型玻璃的结构

一、玻璃基本结构参数

为表征硅酸盐及其它氧化物系统玻璃的网络结构特征,考虑玻璃中各原子或离子的相互依存关系,以及便于比较玻璃的各种物理性质,通常可应用 4 个玻璃基本结构参数来描述玻璃的网络特性。这 4 个玻璃基本结构参数分别为:

X ——每个多面体中非桥氧离子的平均数。

Y ——每个多面体中桥氧离子的平均数。

Z ——每个多面体中氧离子的平均总数。

R ——玻璃中氧离子总数与网络形成离子总数之比。

X, Y, Z, R 之间的关系为:

$$X + Y = Z$$

$$X + \frac{1}{2}Y = R$$

即: $X = 2R - Z$

$$Y = 2Z - 2R$$

例如,对于石英玻璃(SiO_2):

$Z = 4, R = \frac{2}{1} = 2$, 则每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的非桥氧数 $X = 2R - Z = 2 \times 2 - 4 = 0$, 桥氧数 $Y = 2Z - 2R = 2 \times 4 - 2 \times 2 = 4$, 表明所有的氧都为桥氧,四面体所有顶角都共有,网络的连接非常完整。

对于 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃:

$Z = 4, R = \frac{2+1}{1} = 3$, 则 $X = 2R - Z = 6 - 4 = 2, Y = 2Z - 2R = 8 - 4 = 4$ 。故一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体上只有 2 个氧是桥氧,另两个氧为非桥氧,网络有些是断开的。

但对于含有 $\text{Al}^{3+}, \text{Pb}^{2+}$ 等中间离子的玻璃,其 R 值就不能精确确定。

Y 值又称结构参数。玻璃的许多性质取决于 Y 值, $Y < 2$ 的硅酸盐玻璃中,就不能构成三维网络,因为四面体间共用的桥氧少于 2,结构多半是不同长度的四面体链。 Y 值越小,网络的聚集程度越低,结构也变得较松,并随之出现较大的空隙,使网络改变离子易在网络中移动,故随 Y 值减少,玻璃的热膨胀系数增加,电导增加,粘度减小。

二、硅酸盐玻璃

硅酸盐玻璃中,最简单的结构是石英玻璃。 SiO_2 是典型的玻璃形成体,石英玻璃中以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体顶角相连成连续的三维网络。

石英晶体中, $\text{Si}-\text{O}$ 键之间的距离是 1.61 Å,而石英玻璃中, $\text{Si}-\text{O}$ 键之间的距离是 1.62 Å。石英玻璃中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角的分布与石英晶体亦有差异。如图 2-29 为石英玻璃和石英晶体中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角分布范围,中心约在 145° ,与石英晶体相比,石英玻璃中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角分布比晶体中宽。由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角变动范围大,使石英玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体排列成无

规则网络,但石英玻璃中 Si—O—Si 键角分布,与键角从 90°~180°完全无规则分布相比,还是窄的,说明石英玻璃结构具有近程有序性。

由于石英玻璃中的 O/Si 比为 2:1,结构中所有的氧都为桥氧,[SiO₄]四面体所有顶角都共有,故石英玻璃中的三维无规则网络非常完整。表现在宏观性质上,石英玻璃具有机械强度高、透紫外性能好、热膨胀系数低、化学稳定性好等特点。

在石英玻璃基础上引入一些碱金属氧化物 R₂O 或碱土金属氧化物 RO 就构成二元硅酸盐系统玻璃。这类玻璃中,SiO₂ 是网络形成体,R₂O 和 RO 是网络改变体。R₂O 和 RO 引入的自由氧使 Si—O 网络断裂,出现非桥氧,使玻璃粘度降低,可大规模降低玻璃的熔制温度。但 Si—O 网络断裂也使玻璃的一系列物理、化学性质变差,如热膨胀系数上升,机械强度、透紫外性能和化学稳定性下降等。因此,二元硅酸盐玻璃由于性能不佳,一般无实用价值。此外,R₂O 或 RO 的加入到 SiO₂/RO(R₂O)=1:1 之前,玻璃结构中硅氧网络仍然存在,这时每个硅氧四面体至少仍与其它三个硅氧四面体相连,故仍能形成玻璃。而加入的 R₂O 或 RO 越多,网络破坏越甚,玻璃的核化,晶化速率越大,形成玻璃越困难。

在二元 R₂O—SiO₂ 系统玻璃的基础上,再加入碱土金属氧化物时,玻璃的性能可获得很大的改善。例如在二元钠硅玻璃中再加入一定的 CaO,就可使玻璃的结构与性能产生显著的变化,玻璃的一系列物理、化学性质可获得很好的改善。Na₂O—CaO—SiO₂ 玻璃系统是目前日常生活中应用最广泛的平板玻璃系统。这类玻璃中,通常 SiO₂ 含量为 65%~75%,作为形成玻璃中硅氧网络的骨架;Na₂O 含量约为 12%~18%,作为助熔剂,能大大降低玻璃的熔制温度;CaO 含量约为 6%~9%,其主要作用是改善玻璃性能,如提高化学稳定性,因为 Ca²⁺ 在结构中连接非桥氧比较牢固,可提高网络紧密性,阻碍碱金属离子 Na⁺ 从网络间隙中渗漏出去。实际使用的 Na₂O—CaO—SiO₂ 系统中,还加入了少量 K₂O,MgO 和 Al₂O₃ 等。在玻璃中,K₂O 的作用与 Na₂O 的作用类似,MgO 的作用与 CaO 的作用类似。而 Al₂O₃ 有些特别,结构中 Al³⁺ 和 Si⁴⁺ 可互相替换,当 Al₂O₃ 量少时,大都以 [AlO₄] 四面体进入网络和 [SiO₄] 四面体一起形成网络骨架,[AlO₄] 与 [SiO₄] 配位体相似,但有多余负电荷,故要吸引一价或二价正离子来保持平衡,当 Na⁺ 更多被网络吸引时,一定程度能增加网络致密性,提高化学稳定性。

三、硼酸盐玻璃

B₂O₃ 也是很好的网络形成体,也能单独形成玻璃。根据 B₂O₃ 的径向分布函数,B—O 间距是 1.37 Å,O—O 间距为 2.40 Å,相邻每个硼原子的氧数目是 3,故可确定每个硼原子平均由三个氧原子以 1.37 Å 距离所围绕。X-射线衍射和核磁共振研究表明,B₂O₃ 玻璃由 [BO₃] 三角体构成,[BO₃] 三角体为硼酸盐玻璃的基本结构单元。但这些 [BO₃] 三角体在结构中如何连接还不是很清楚。B₂O₃ 玻璃的基本结构参数为:

$$Z=3$$

$$R=\frac{2}{3}=1.5$$

$$X=2R-Z=3-3=0$$

$$Y=2Z-2R=6-2=3$$

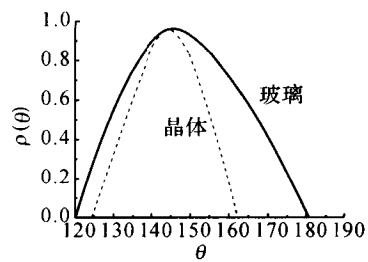


图 2-29 石英晶体和石英玻璃中 Si—O—Si 键角的分布

故 $[\text{BO}_3]$ 三角体的三个顶角也都是共有的。按照无规则网络学说, B_2O_3 玻璃的结构可看作是由 $[\text{BO}_3]$ 三角体无序地连接而组成的向两度空间发展的网络。尽管硼氧键能比硅氧键能略大,但因为 B_2O_3 玻璃结构中除了同一层内有较强的 $\text{B}-\text{O}$ 键外,层与层(或链与链)之间是由较弱的范德华力维系在一起的,所以 B_2O_3 玻璃的一系列性能比 SiO_2 玻璃差很多。

在 B_2O_3 玻璃中加入碱金属氧化物 R_2O 或碱土金属氧化物 RO 后,碱金属氧化物提供的自由氧,不像在石英玻璃中一样作为非桥氧出现在结构中使网络断裂,而是使结构中的 $[\text{BO}_3]$ 三角体转变为全部由桥氧组成的 $[\text{BO}_4]$ 四面体,结果使 B_2O_3 玻璃从原来两度空间的层状结构部分转变为三度空间的架状结构,加强了网络完整性,使玻璃的各种性能都有所改善。这与相同条件下的硅酸盐玻璃性质随碱金属或碱土金属氧化物加入量的增加而变差的规律相反。这种现象通常称为“硼反常”现象。如图2-30所示为钠硼玻璃热膨胀系数 α 与 Na_2O 含量的关系曲线,随 Na_2O 含量增加,膨胀系数开始随之下降,到约16%后又随之上升,其它如粘度,电导率等性质也有类似变化。原因就是在 B_2O_3 中开始加 Na_2O 时,一部分 $[\text{BO}_3]$ 三角体变成了 $[\text{BO}_4]$ 四面体,而另一部分仍为三角体配位。但 $[\text{BO}_3]$ 三角体变为 $[\text{BO}_4]$ 四面体是有一定限制的,因为 $[\text{BO}_4]$ 四面体带负电,四面体之间不能直接相连,须通过不带电的 $[\text{BO}_3]$ 三角体相连,才能使结构稳定,故当结构中 $\frac{1}{5}$ 硼原子成为四面体配位, $\frac{4}{5}$ 硼原子保留三角体配位时就达到饱和。在 $\frac{1}{5}$ 硼原子成为四面体配位后,再增加 Na_2O 含量,不仅不能增加 $[\text{BO}_4]$ 四面体数量,反而破坏桥氧,使网络断裂,使性质变化又产生转折。

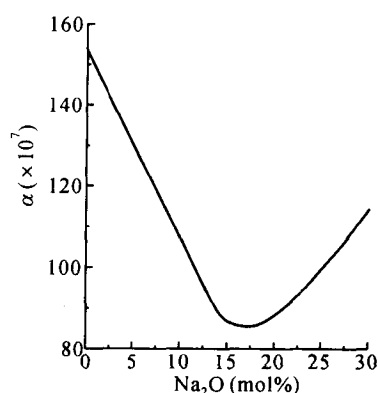


图2-30 钠硼玻璃热膨胀系数 α 与 Na_2O 量的关系曲线

仅含有 B_2O_3 和 SiO_2 的熔体,由于两者的结构不同(前者为层状结构,后者为架状结构),很难形成均匀一致的熔体,是不可混溶的。这样的熔体由高温冷却时,将各自富集成相互独立的体系,形成互不相溶的两个相(分相)。但如果加入 Na_2O ,则可形成用途广泛的 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃,如高硅氧玻璃(Vycor)和派来克斯玻璃(Pyrex)都属于 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃。引入 Na_2O 后, $[\text{BO}_3]$ 三角体就变为 $[\text{BO}_4]$ 四面体,使硼的结构从层状结构向架状结构转变,这样就能使 B_2O_3 与 SiO_2 形成均一的玻璃。在钠硅酸盐玻璃中加入 B_2O_3 时,往往会在性质变化曲线中产生极大值或极小值,这种现象也称为硼反常现象。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中,当以 B_2O_3 取代 SiO_2 时,玻璃的折射率、密度、硬度、化学稳定性将出现极大值,热膨胀系数出现极小值,而电导、介电损耗、表面张力则不出现硼反常现象。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中,极大值或极小值通常出现在 $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3=1$ 的位置。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中出现的硼反常现象也是由于玻璃中 $[\text{BO}_3]$ 三角体与 $[\text{BO}_4]$ 四面体之间的量变引起玻璃性质突变的结果。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃中,由于 B_2O_3 和 SiO_2 都为玻璃形成体,故该系统玻璃很容易产生分相现象。通常,分相后的两个相,一个是富钠硼相,另一个是富硅相。在高硅氧玻璃的制备中,将 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃在一定温度下热处理,使之产生分相,然后用无机酸将富钠硼相浸析掉,这样就在原来的玻璃中产生许多微孔,形成多孔玻璃。同时,浸析掉富钠硼相的玻璃中只留下富含 SiO_2 的骨架。如果再将只富含 SiO_2 骨架的多孔玻璃在 1000°C 左右烧结,使之收缩形成均匀的玻璃,就可制备出热膨胀系数很低的高硅氧玻璃。

四、磷酸盐玻璃

磷酸盐玻璃常用于制造光学玻璃、透紫外线玻璃、吸热玻璃和耐氢氟酸玻璃等。磷的氧化物 P_2O_3 、 P_2O_4 、 P_2O_5 中,只有 P_2O_5 能形成玻璃。与硅酸盐玻璃类似,磷酸盐玻璃中,磷氧四面体 $[PO_4]^{3-}$ 是玻璃网络的基本构成单位,但 P 是五价离子,故 $[PO_4]$ 四面体中有一个键是双键,如图 2-31 所示。结构中 P-O 键长约为 1.6 Å, P-O-P 键角约 115° , $[PO_4]$ 四面体以顶角相连接成网络。由于 $[PO_4]$ 四面体有一个双键,这一双键无法与其它四面体产生键合,故每个 $[PO_4]$ 四面体最多只与其它三个四面体连接,这导致了磷酸盐玻璃软化温度及化学稳定性较低。

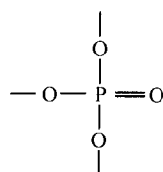


图 2-31 $[PO_4]$ 四面体结构示意图

与硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃相比,对磷酸盐玻璃的研究还很不够。通常将 P_2O_5 玻璃看成是层状结构,层与层之间由范德华力维系在一起。但也有观点认为 P_2O_5 玻璃是由许多链互相交织而成的链状结构。在 P_2O_5 玻璃中添加其它氧化物时,可能使层状或交织的链状结构趋向架状结构,也可能使层状或链状结构继续断裂。前者使磷酸盐玻璃的一系列性能改善(如化学稳定性提高、热膨胀系数下降等),后者则正好相反。

正磷酸铝($Al_2O_3 \cdot P_2O_5$)和正磷酸硼($B_2O_3 \cdot P_2O_5$)中的 $[Al(P)O_4]$ 和 $[B(P)O_4]$ 结构与 $[SiO_4]$ 结构类似。因此,引入一定量的 Al_2O_3 或 B_2O_3 ,将在磷酸盐玻璃中形成 $[Al(P)O_4]$ 或 $[B(P)O_4]$ 组团,使 P_2O_5 玻璃中原来的层状(或链状)结构转变为架状结构,导致磷酸盐玻璃的一系列性能获得改善。但正磷酸铝和正磷酸硼都不能单独形成玻璃,只有 $AlPO_4$ - BPO_4 - SiO_2 系统才能制成玻璃。

几乎所有的磷酸盐玻璃都有一些严重的缺陷,如析晶倾向大、化学稳定性差、熔制时强烈挥发,成本高等。但由磷酸盐系统可制备出折射率高、阿贝数也比较高的光学玻璃。在折射率相同的情况下,磷酸盐玻璃比硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃有更低的平均色散和相应更高的色散系数。氟磷酸盐玻璃是一类重要的激光基质玻璃,它除了色散系数大外,还具有较特殊(即短波方向)的相对部分色散,故可作为消除二级光谱的特殊色散玻璃用,代替 CaF_2 晶体,同时它在光谱的红外部分也有较好的透过性能。

五、锗酸盐玻璃

锗酸盐系统玻璃具有很高的红外透射性能,透过极限大部分在 $7 \sim 8\mu$ 左右。透过率较其它红外玻璃都高。这种玻璃还具有较好的化学稳定性,较高的机械强度和较高的软化温度。但这种玻璃粘度太大,不易澄清,熔制困难,并由于锗稀少而价格昂贵,使其应用受到限制。

与石英玻璃类似,二氧化锗(GeO_2)玻璃也是由 $[GeO_4]$ 四面体构成不规则网络。Ge-O 键比 Si-O 键约长 8%。中子衍射获得 GeO_2 玻璃中的 Ge-O 键长为 1.73 Å(平均配位数 3.9), O-O 键长 2.83 Å, Ge-Ge 键长 3.45 Å。Ge-O-Ge 平均键角为 133° ,并且键角的分布范围很小。由于 $[GeO_4]$ 四面体以 4 个顶角相互连接,故其结构较 B_2O_3 玻璃牢固,但 Ge-O 键比 Si-O 键弱,故 GeO_2 玻璃比 SiO_2 玻璃的性能稍差。

锗酸盐玻璃中, Ge^{4+} 有时会产生配位数的变化。例如 GeO_2 玻璃中加入碱金属氧化物 R_2O 后,由于有“自由氧”,锗的配位数可由 4 变为 6,形成 $[GeO_6]$ 八面体。由于 $[GeO_6]$ 八面体带负电,其在锗酸盐玻璃中是不稳定的,它需要 $[GeO_4]$ 四面体隔离,当 R_2O/GeO_2 比达到一定量

($R_2O/GeO_2 \approx 0.2$)后,将不再形成 $[GeO_6]$ 八面体,继续增加 R_2O 提供的“自由氧”将使 $O \equiv Ge-O-Ge \equiv O$ 键断裂,而使网络完整性降低。因此,锗酸盐玻璃性质的变化规律类似于硼酸盐玻璃。当锗酸盐玻璃中含有 Al_2O_3 、 B_2O_3 或 BeO 时, Al^{3+} 、 B^{3+} 或 Be^{2+} 将优先于 Ge^{4+} 夺取“自由氧”而形成四面体,使锗配位不再向 $[GeO_6]$ 八面体转变。

六、逆性玻璃

对于普通的氧化物玻璃,桥氧在结构中起着重要的作用。桥氧愈多,网络结构愈完整,玻璃的许多性能就愈好。反之,桥氧愈少,结构和性能就愈差。应用玻璃基本结构参数中桥氧离子的平均数 Y 值,大致可判断玻璃结构与性质发生显著转变的玻璃组成点。当 $Y=3$ 时,玻璃网络结构将从三维的架状结构转变为层状和链状结构。而当 $Y<2$ 后,桥氧太少,网络断裂严重,熔体很容易调整到排列规则的晶体,就很难形成玻璃。

如果玻璃中同时存在两种以上金属离子,并且它们的大小和所带电荷也不相同,有些情况就可能不一样,即使 $Y<2$ 时也能制成玻璃,并且玻璃的一些性能会随金属离子的增加而变好。通常将这类玻璃称为“逆性”玻璃。

“逆性”玻璃在结构上与通常的玻璃是逆性的。一般玻璃的结构以玻璃形成体为主,其它金属离子处于网络的空穴中。逆性玻璃则恰恰相反,网络多面体的断链被大量的金属离子所包围,靠金属离子将网络多面体连结起来,如图2-32所示。因此,这类玻璃中,决定玻璃聚积程度的不是多面体之间的连结,而是金属离子与多面体短链中氧离子之间的结合。与此对应,逆性玻璃在性质上也发生逆性。一般玻璃的性质是随 SiO_2 含量的减少(即 Y 值减少)而变差。逆性玻璃则是其它金属离子含量愈多(即 Y 值愈少),结构愈牢固,性质愈好。很明显,“逆性玻璃”用无规则网络学说等传统的玻璃结构理论很难加以解释。

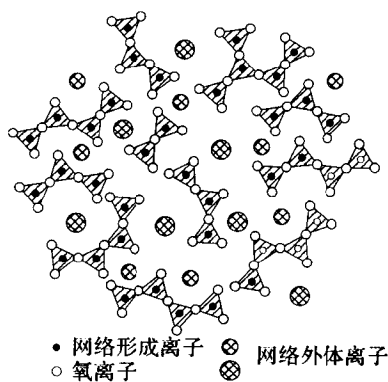


图 2-32 逆性玻璃结构示意图

七、硫族化合物玻璃

硫族化合物材料包括第VI(B)元素(除氧以外)硫S、硒Se、碲Te的化合物。氧也属于第VI(B)元素,但氧化物的物理性质与硫族化合物是很不相同的,前者的化学键中有更多的离子键成分,而后者则完全是共价键。氧化物通常为绝缘体,其能隙较大(如在 SiO_2 中约为10eV),而硫族化合物则要小得多(约为1~3eV),故它们为半导体材料。

通常可用多种方法将硫族化合物制成材料,如用气相沉积法制成无定形薄膜,或用熔体淬冷法获得玻璃。通常它们形成玻璃的组成范围较宽,并具有独特的、能连续变化的物理性质。无定形硫族化合物材料可按表2-4来分类。除了硫族单质或两种硫族元素或化合物所形成的玻璃外,一般的硫族化合物玻璃系统主要有两类:一类为V-VI族,另一类为IV-VI族。另外与III(B)族元素也能形成III-VI族无定形材料。当然上面的每一类中都可形成三元及三元以上的无定形硫族化合物材料(如As-S-Se),同样各类型之间也能形成三元及三元以上的无定形硫族化合物材料。此外,部分硫族元素和金属相结合的玻璃也能够形成,如 MoS_3 、 WS_3 玻璃等。硫族化合物玻璃是重要的半导体材料、透红外材料和易熔封接材料,在透红外光学器件、静电印刷、平板印刷、固态电解质、阈值和记忆开关等方面存在许多现实和潜在的应用。

表 2-4 硫族化合物无定形系统分类

类 别	实 例
1. 纯硫族化合物	S、Se、Te、S _x Se _{1-x}
2. V - VI 族	As ₂ S ₃ 、P ₂ Se ₃
3. IV - VI 族	SiSe ₂ 、GeS ₂
4. III - VI 族	B ₂ S ₃ 、In ₂ Se _{1-x}
5. 金属硫族化合物	MoS ₃ 、WS ₃ 、Ag ₂ S-GeS ₂
6. 卤素硫族化合物	As-Se-I、Ge-S-Br、Te-Cl

单质硫和硒都能形成玻璃态物质。已知硫有几种晶态同素异形体,每种都是以 S₈ 环(环辛硫)的堆积为基础,它具有环状结构,每个硫原子采取 sp³ 杂化,硫原子之间形成共价单键。在 388K 下熔化形成由单个 S₈ 环组成的低粘度液体;在 λ 转变点(433K),环开始断裂,形成由长聚合链(10⁵~10⁶ 个原子)组成的高粘度液体,玻璃态硫可由从 λ 点以上的熔体淬冷得到,玻璃态硫的 T_g 温度很低,仅为 246K。对玻璃态硫先后进行了三种结构模型的研究:自由旋转链模型(Malaurent 和 Dixmier, 1977)、链的松堆积和 S₈ 环堆积(Popescu, 1987)。淬冷玻璃的结构与熔体结构非常相似,其键长都为 2.06 Å,表明玻璃的结构是由相当大比例的链所组成。

硫族化合物玻璃中最主要的是砷-硫体系,如 As₂S₃、As₂Se₃、As₂Te₃ 等。无定形 As₂S₃ 中,As-S 的键长为 2.28 Å,As 和 S 原子的夹角分别为 102°和 99.5°。玻璃态 As₂Se₃ 的结构或多或少与玻璃态 As₂S₃ 类似,只

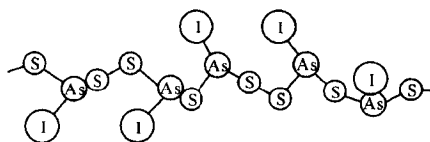


图 2-33 含碘硫砷玻璃的链状结构

是 As-Se 键长(2.43 Å)比 As-S 的键长大一些,As 和 Se 的夹角比 As 和 S 的夹角要小一些,分别为 100°和 95°。玻璃态 As₂Te₃ 中主要含 AsTe_{3/2} 锥单元,其中 As-Te 键长为 2.65 Å。砷的键角为 98°,碲的键角在 95°~98°之间。X 射线衍射和红外光谱结构表明,由 As₂S₃ 所组成的玻璃很接近于线状有机聚合物(链状结构),当引入卤素(如碘)时,链状结构被破坏,形成如图 2-33 所示的结构。一般认为由 As₂Se₃ 以及由 As₂Se₃ - As₂Te₃ 组成的玻璃也具有链状结构。

玻璃态 GeS₂ 中,Ge-S 的键长约为 2.23 Å,Ge-S-Ge 键角分布在 115°附近。而玻璃态 Ge₂S₃ 的结构单元可用类乙烷的[Ge₂O₆]基团来描述,其中所有的硫族元素都是二配位的,并以共角连接。玻璃态 GeSe₂ 中,Ge-Se 的键长为 2.37 Å,并且玻璃态 GeSe₂ 结构中的 GeSe_{4/2} 四面体有较大比例的共边连接。晶态 SiS₂ 和 SiSe₂ 都是由共边连接的 SiX_{4/2} (X=S, Se)四面体所组成的链状结构,许多实验表明,玻璃态 SiS₂ 和 SiSe₂ 中也保持着这种形式的中程有序。

在许多情况下,金属作为网络改变体存在于三元或三元以上的无定形硫族化合物材料中。这种改变体对结构的影响主要是在某些方面改变网络形成母体的结构,它们或是改变网络形成正离子的配位数,或是改变网络形成负离子的配位数。这种结构改变往往引起网络的解聚和非桥硫族原子的产生。二元金属硫族化合物系统较少,在这些系统中,金属原子起着重要的结构作用。无定形 MoS₃ 中,钼原子被 8 个硫原子所配位,Mo-S 键长为 2.47 Å,并存在键长约为 2.9 Å 的 Mo-Mo 二聚体。

为避免氧化,制备硫族化合物玻璃时,通常是将配合料加入到透明石英玻璃管中,进行真空密封,然后置于电炉中加热熔融,再按一定的工艺过程将容器急冷(淬冷)而得到所需的玻璃。几乎所有硫族化合物玻璃都是易熔玻璃,熔制温度很低。如硫化砷在 212°C 软化,硒化砷在

187℃软化。表 2-5 列出了几种典型硫族化合物玻璃的主要性质。

表 2-5 几种典型硫族化合物玻璃的主要性质

编号	玻璃组成	透过区 (μm)	折射率 ($\lambda=5\mu\text{m}$)	软化温度 ($^{\circ}\text{C}$)	热膨胀系数 ($\times 10^{-7}$)
1	$\text{As}_{40}\text{S}_{60}$	1~11	2.41	210	250
2	$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	0.9~12	2.3	420	140
3	$\text{Ge}_{30}\text{P}_{10}\text{S}_{60}$	2~8	2.15	520	150
4	$\text{As}_8\text{Se}_{92}$	1~19	2.48	70	340
5	$\text{As}_{50}\text{S}_{20}\text{Se}_{30}$	1~13	2.53	218	200
6	$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	1~15	2.62	326	150
7	$\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$	2~20	3.55	178	180
8	$\text{Si}_{15}\text{Ge}_{10}\text{As}_{25}\text{Te}_{50}$	2~12.5	3.06	320	100
9	$\text{As}_{35}\text{S}_{10}\text{Se}_{35}\text{Te}_{20}$	1~12	2.7	176	250

由表 2-5 可见,硫族化合物玻璃的热膨胀系数和折射率都较高,软化温度较低,在红外区都有很好的透过率。同时,硫族化合物玻璃的硬度和弹性模量仅为硅酸盐玻璃硬度和弹性模量的几分之一。

八、卤化物玻璃

卤化物玻璃是指负离子由第 VIIA 族元素,即 F、Cl、Br 和 I 组成的一类非晶态材料。对卤化物玻璃进行研究的主要原因是有可能得到一种红外透光区向长波扩展,并且在中红外区有超透光性的新材料。近几十年来,已有大量有关卤化物玻璃组成的报道,但其中只有少数组成具备实际应用价值。如氟化物玻璃中以 ZrF_4 为基的多组分玻璃(重金属氟化物玻璃)等。

卤化物玻璃由金属卤化物(主要为氟化物)组成。该类玻璃的结构特点是通过第 VII 族元素的“桥联”作用,将结构单元连接成架状、层状或链状结构。 BeF_2 玻璃是较早被制备成的氟化物玻璃。 BeF_2 玻璃中, $[\text{BeF}_4]$ 四面体是其结构单元, $[\text{BeF}_4]$ 四面体构成三维空间的架状结构,类似于硅酸盐玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的结构排列。玻璃态 BeF_2 的原子径向分布函数表明,玻璃中的 $[\text{BeF}_4]$ 四面体也很稳定,而在次近邻及更远的配位中出现无序化。 BeF_2 熔体的粘度较高,粘度随温度的变化与 SiO_2 玻璃类似,呈阿累尼乌斯型。利德贝尓(Leadbetter)等人利用非弹性冷中子散射和 X 射线及中子衍射法测得了 $[\text{BeF}_4]$ 四面体中的 Be—F 距离为 1.54 Å。短程有序范围内的结构与 α -方石英相似。有序性开始消失时的距离是 11 Å。Be—F—Be 夹角约为 140° ,F—Be—F 的夹角是 $109.5 \pm 5^{\circ}$ 。由于 BeF_2 很容易吸潮,为提高化学稳定性,常常需增加其它组分形成氟铍酸盐玻璃。氟铍酸盐玻璃中, BeF_2 含量一般限制在 30%~40mol,其它氟化物通常为铝、镁、钙、锶、钡的氟化物以及碱金属氟化物。例如 BeF_2 - AlF_3 -NaF 系统某些组成的熔体急冷可形成玻璃。 BeF_2 - AlF_3 -KF 系统形成玻璃的范围也较大。

除了氟铍酸盐玻璃,以 MF_3 (AlF_3 , FeF_3 , CrF_3 , GaF_3 等), ZrF_4 为基的氟化物玻璃以及多元无铍重金属氟化物玻璃等也相继研制成功。 MF_3 基氟化物玻璃是通过 $[\text{MF}_6]$ 八面体构成三维无规则网络而形成的。其它氟化物如 ZnF_2 , MnF_2 , PbF_2 等作为改性剂在 MF_3 基氟化物玻璃中起重要作用。在 AlF_3 基玻璃中加入 ZrF_4 则能大大提高玻璃的形成能力。 ZrF_4 为基的氟化物玻璃称为“重金属氟化物玻璃”。尽管 ZrF_4 本身不能形成玻璃,但在加入适当的改性剂如

BaF₂ 后,通过快速冷却,就能制成玻璃。再加入第三种氟化物如 ThF₄ 或 LaF₃ 后,玻璃的抗析晶的稳定性就大大改善,这种玻璃称为 ZBL,如 60ZrF₄ · 33BaF₂ · 7LaF₃ 玻璃是相当稳定的。在 ZBL 玻璃中再加入少 AlF₃ 后,玻璃的析晶性能也能被大大降低。例如被称为 ZBLA 的玻璃,其最佳摩尔组成是 55ZrF₄ · 35BaF₂ · 6LaF₃ · 4AlF₃。为降低核化速率,减少光纤中的散射损耗,还制备了许多其它组成的 ZrF₄ 基玻璃,如最适宜拉制光纤的一种多组分氟化物玻璃为 ZBLAN,其组成为 53ZrF₄ · 20BaF₂ · 4LaF₃ · 3AlF₃ · 20NaF。

氟钨酸盐玻璃的透光范围由于受 Zr—F 键,特别是 Al—F 键振动模式的影响,其多声子吸收边限制在 7μm 左右。对光学窗口更宽玻璃的需求促进了无钨氟化物玻璃的研究,现无钨氟化物玻璃已研制成功,但这类玻璃的制备更困难,并且组成中至少需要含有 3 种不同的氟化物才能满足玻璃形成条件。如用快速淬冷能从下列三元熔体中制得玻璃:BaF₂-ZnF₂-LnF₃, BaF₂-ZnF₂-ThF₄, BaF₂-ZnF₂-CdF₂ 和 YF₃-ZnF₂-ThF₄。

通过 X 射线衍射、中子衍射、分子动力学模拟以及微区探针光谱学的研究,建立了 2ZrF₄-1BaF₂ 玻璃的三维无周期网络结构模型,如图 2-34 所示,它是由 [ZrF₇] 和 [ZrF₈] 多面体共边形成的 [Zr₂F₁₃] 双多面体相互连接而构成, Ba²⁺ 离子在结构中起网络改变剂的作用,填充在骨架中,主要与非桥负离子相连接。

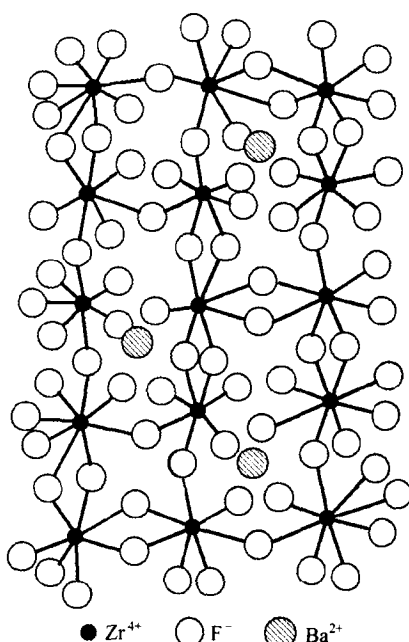


图 2-34 2ZrF₄-1BaF₂ 玻璃的结构模型

从与正离子键合的负离子质量角度看,氯化物、溴化物和碘化物玻璃在红外区的透光性能要比氟化物玻璃更好。但这类由 Cl、Br 和 I 组成的重卤化物玻璃大多数都存在易于水解、软化温度低、析晶倾向大等缺点。二价金属卤化物 MX₂ (M 为 Zn²⁺、Cd²⁺, X 为 Cl⁻、Br⁻、I⁻) 玻璃已经被制备出来。ZnCl₂ 是最好的、也是人们了解最多的一种玻璃形成体,其配位状态类似于铍、硅、锗,为四面体配位。它的红外吸收边位于 12~13μm,可作为工作在大气窗口 12~13μm 的光学元件。但 ZnCl₂ 玻璃非常容易吸潮,也极易析晶(析晶温度约 200℃),在空气中就能自行失透和迅速潮解,故 ZnCl₂ 玻璃在实际应用中都需要采用外套技术加以保护。也有人曾试图通过加入其它卤化物如 KBr 或 PbBr₂ 等来增强它的抗水侵蚀和抗失透能力,但它们仍然很容易水解并严重影响其在红外区的透光性能。与 ZnCl₂ 等价的 ZnBr₂ 也可单独形成无色玻璃,与 ZnCl₂ 玻璃一样, ZnBr₂ 中的锌也是 4 配位, Zn—Br 键长为 2.346 Å,网络中也是顶角相连,电价平衡。ZnBr₂ 玻璃的红外截止波长约为 20μm,但它的化学稳定性和玻璃形成能力都很差。CdCl₂ 与其它卤化物如 PbI₂ 或 PbCl₂ 一起也可以形成玻璃。这类玻璃的红外透光区可达 20μm。此外,也有报道在 AgCl-AgI-CsCl 和 CuCl-PbCl₂-RbCl 系统中存在一个很大的玻璃形成区,甚至在二元系统中,如 AgX—CsX (X=Br, I),通过快速冷却熔体也能获得玻璃。1986 年由 Lucas 和章向华等人发现了一种由碲和氯、溴、碘相结合而形成的一种新的卤化物玻璃。这类被称为 TeX 玻璃的碲卤化物玻璃已在下列的二元或三元系统中获得: Te-Cl、Te-Br、Te-Cl-S、Te-Br-S、Te-Br-Se、Te-I-S、Te-I-Se。把 S 和 Se 加入到二元 TeX 玻璃中可降低它们反玻璃化的速率,所以一些三元组成的碲卤化物玻璃的抗失透性能很强。含有 S 和 Cl 等轻元素的轻

TeX 玻璃,其红外截止区波长为 $13\mu\text{m}$,重 TeX 玻璃的多声子吸收边为 $20\mu\text{m}$ 。

由于卤化物玻璃具有优异的红外透过性能和极低的损耗,其声子能远比氧化物玻璃要低,故可广泛用作为低损耗红外光导材料、红外窗口材料和激光介质等。现代的光通信是以石英光纤为基础的,目前广泛使用的石英光纤在波长 $1.55\mu\text{m}$ 的最小本征损耗约为 0.16dB/km ,这意味着要得到损耗更低的光纤,就必须采用工作中红外区的新光纤材料。氟化物玻璃的最低本征损耗约为 0.01dB/km ,至少优于石英光纤 10 倍。因此,氟化物玻璃被普遍认为是一种具有超低光损耗的优良材料,可用在无中继长距离通信网络中。但要实现氟化物玻璃光纤在长距离通信中的应用,还需要进一步研究,特别是原料的化学提纯。目前氟化物玻璃光纤的实际透光率已能满足许多短长度波导器件的需要。如波长 $5\mu\text{m}$ 的远距离传感和热成像,用于外科手术、工作波长为 $2.9\mu\text{m}$ 的 $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ 激光器的传能光纤。用氟化物玻璃制造的低损耗块状光学元件可作为工作中红外波段的棱镜和透镜,也可作为高能激光器如 HF 激光器的光学窗口。此外,氟化物玻璃除了具有较长的红外截止波长,较好的稳定性外,还很容易掺入稀土激活离子,这些特性使它们成为优良的激光材料。在多模氟钨酸盐玻璃光纤中,已有效获得的激光跃迁有: Nd^{3+} 的 $1.05\mu\text{m}$ 和 $1.3\mu\text{m}$ 发射, Ho^{3+} 的 $1.38\mu\text{m}$ 和 $2.08\mu\text{m}$ 的发射, Er^{3+} 的 $2.71\mu\text{m}$ 和 $1.00\mu\text{m}$ 发射。这些结果表明了氟钨酸盐玻璃光纤激光器的可行性。

第三章 材料表面与界面

材料的表面和界面与其内部本体,无论在结构上还是在化学组成上都可能明显的差别,这种差别引起了材料表面与外界、界面间有特殊的响应,从而能赋予材料特殊性质。因此,对材料表面和界面的基本特性认识,以及对物理化学变化规律掌握,将会对材料制备、性能提高和新材料开发有着重要的意义。本章从固相材料表面、固相-气相界面、固相-液相界面和固相-固相界面层次,系统地介绍材料表面和界面的一些基本原理和变化规律。

第一节 材料表面

材料或固体内部原子或分子间是紧密结合的,在室温下它们只能在相对固定的位置上振动。因此要形成固体表面常是体相首先被分开,露出新表面,分子或原子仍保持在原来的体相位置;然后表面的分子或原子重排,迁移到平衡位置,形成清洁表面。但在一般的条件下与体相比,不仅表面原子排列结构产生变化,组成上和显微结构等方面都会产生改变,而形成实际表面。

一、清洁表面

由于表面排列突然发生中断,如果在该处原子仍按照内部方式排列,则势必增大系统的自由能。为此,表面附近原子的排列必须进行调整。调整的方式有两种:(1)自行调整,表面处原子排列与内部有明显不同;(2)靠外来因素,如吸附杂质,生成新相等。从热力学角度来看,调整之后能减小表面能,使系统稳定。几种清洁表面结构示意图如图 3-1 所示。清洁表面要在非常特殊的条件下获得和保持,因此,形成清洁表面后的任务主要是从原子排列的角度上研究材料表面的变化规律和特性。和体晶一样,表面也会形成缺陷。许多单晶体的表面上有平台(Terrance),台阶(Ledge)和扭折(Kink)缺陷、点缺陷和线缺陷,如图 3-2 所示。

二、实际表面

如前所述,一般条件下材料研究所涉及的表面都是通过一定加工处理(切割、研磨、抛光、滑洗等),保持在常温常压(也可能在低真空或高温)下的实际表面。这种表面常表现出在组成、显微结构方面与材料内部有很大差别,并且这些差别是与表面形成过程有关。一般实际表面最主要关心的是表面层结构特征和表面平整度。

1. 表面层结构特征

一般经过机械加工形成的表面层结构特征如图 3-3 所示。这主要经过切、磨、挤压、抛光等机械加工过的表面,在距表面相当宽的区域内,晶粒尺寸与体内有较大差别。实验中发现,一个经过研磨抛光的金属,在距表面 $1\mu\text{m}$ 内,晶粒尺寸与体内显著不同。特别在离表面 $0.3\mu\text{m}$ 的

范围,晶粒尺寸很细,而且有非晶态存在(表面层上)。一般认为,因研磨、抛光过程中的局部升温,使该区域局部熔化,强烈形变和再结晶,致使晶粒变细。

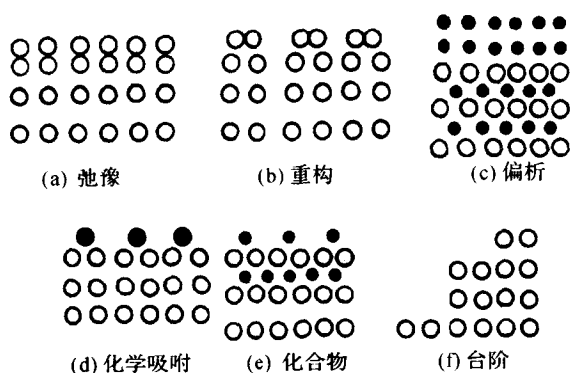


图 3-1 几种清洁表面结构示意图

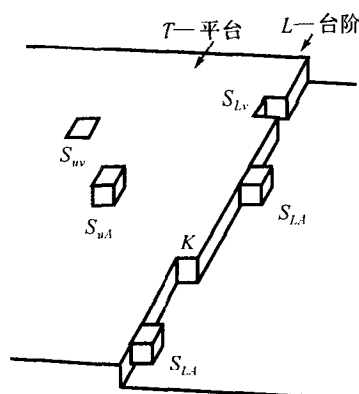


图 3-2 L ——台级, T ——平台构, K ——台级处的扭折, S_{uv} ——表面空位, S_{Lv} ——台级处空位, S_{uA} ——表面自吸附原子, S_{LA} ——台级处自吸附原子

在离开表面 $1\sim 2\mu\text{m}$ 范围,除了 Beilby 层外,就是严重的形变区。虽然晶格结构与内部差不多,但原子偏离平衡位置非常明显;在 $20\sim 50\mu\text{m}$ 范围内则为微小形变区。图 3-3 是经过抛光加工后金属表面附近组织示意图。

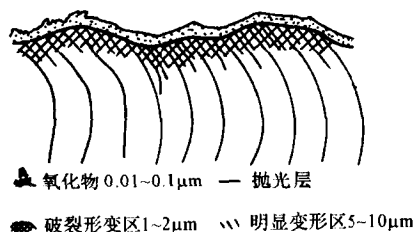


图 3-3 抛光金属表面附近的组织

表面畸变区的原子处于高能不稳定状态,它们的活动性强,在固相反应和烧结过程中,是主要的反应活性中心。为此在陶瓷或粉末冶金等工艺中,常用球磨或振荡等方法,使粉体细化增加比表面,而且其表面形成一定厚度的表面畸变区,有助于加速烧结和固相反应的发生。

在另外的场合,表面畸变区会产生不良影响。例如在集成电路中使用的硅片,要经过切割、研磨、抛光等工序。这些工序是为了除去切割时留下的损伤层或 Beilby 层,很可能在外延、氧化和扩散等工序中感生出位错、层错等二次缺陷,严重影响器件的电气特性和成品率。为此在进行主要工序之前要把抛光硅片进行腐蚀,以除去 Beilby 层和明显畸变区。

2. 表面平整度

固体表面不均一性的原因之一是固体表面的凹凸不平。从微观水平看,即使宏观看来非常光滑平整的表面实际上也是凹凸不平的,即表面是粗糙的。

固体表面粗糙度的定量表示有多种方法,如图 3-4, xy 表示实际表面, AB 则是具有在分子水平上光滑表面的相同体积假想固体表面。 xy 在 AB 以下的面积与 AB 以上的面积相等,用探针测量真实表面上不同点离开 AB 面的距离为 h 就可以从下式求出平均高度 h_{av} 。

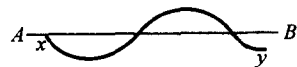


图 3-4 固体表面的不均一性

$$h_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n |h_i|}{n} \quad (3-1)$$

或用均方根平均高度 h_{rms}

$$h_{rms} = \left[\sum_{i=1}^n h_i^2 / n \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-2)$$

定义表面粗糙度(为实际表面积 A_y 与假想表面积 AB 之比值,一些典型的固体表面 h_{av} 与 γ 值如表 3-1。

表 3-1 一些典型 H_{av} 与 γ 值

各种机械加工金属表面的 H_{av} (mm)		一些固体的表面粗糙度 Γ	
抛光	0.02~0.25	玻璃珠,一次清洗	1.6
挤压成形	0.25~4	玻璃珠,二次清洗	2.2
压铸	0.4~4	玻璃珠,清洗干净	5.4
研磨	0.5~2.5	银箔	5
钻	2.5~5	银精,酸洗过	15
切削	3~6	铜,电抛光	1.12

三、固体表面的自由能

1. 固体的表面能和表面应力

如前所述,固体表面上的原子和分子受到的力是不平衡的,使固体表面具有表面自由能,简称表面能。固体的表面能代表了产生 1cm^2 新表面需消耗的等温可逆功。

新表面上的分子和原子因受力不均,有自动调整其间距达到表面平衡构型的倾向,于是产生了表面应力。定义 τ 为单位长度上的表面应力,则沿着相互垂直的两个表面上的表面应力与表面张力有如下关系:

$$\sigma = (\tau_1 + \tau_2) / 2 \quad (3-3)$$

此式可理解为表面张力的力学定义。对各向同性的固体,由于 $\tau_1 = \tau_2 = \tau$,所以 $\sigma = \tau$ 。对各向异性固体,则 $\tau_1 \neq \tau_2$ 。若各向异性固体在两个方向上的面积增量各为 dA_1 和 dA_2 ,如图 3-5 所示,则总的表面自由能增加可表示为:

$$d(A_1 G') = \tau_1 dA_1$$

$$d(A_2 G') = \tau_2 dA_2$$

全微分:

$$A_1 dG' + G' dA_1 = \tau_1 dA_1$$

$$A_2 dG' + G' dA_2 = \tau_2 dA_2$$

$$\text{即: } [ZK(\tau_1 = G' + A_1 (dG'/dA_1)]$$

$$\tau_2 = G' + A_2 (dG'/dA_2) [ZK]$$

式中, G' 为单位面积表面自由能, $d(AG')$ 为总的表面自由能变化。

对于各向同性固体 $\tau_1 = \tau_2$, 则(3-4)式简化为:

$$\tau = \frac{d(AG')}{dA} = G' + A \left(\frac{dG'}{dA} \right) \quad (3-5)$$

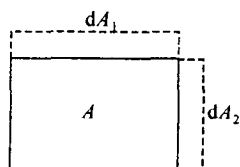


图 3-5 面积增加量

如果某种固体,在发生面积变化 dA 时,始终保持着平衡的表面构型,则如同液体,也有 $\tau = G' = \sigma$ 。但是,如果不能保持表面的平衡构型,则会出现表面应力不等于表面自由能 G' ,相差的决定于 $A \left(\frac{dG'}{dA} \right)$ 一项,并且与时间有关,当新产生表面上的原子逐渐达到平衡构型位置时,表面自由能与表面应力的数值相等。

2. 固体表面能的实验测定

由于固体表面分子的流动性差,固体的形状不是决定于表面张力而主要决定于材料形成的加工过程,因此固体表面能的测定是比较困难的。用不同方法制备的同一物质可能得到不同的表面能测量值,用同一方法制备的物质由于测试方法的不同也可能得到不同的测量值。

下面介绍几种测定固体表面自由能的测试方法。

(1) 从应变速率与应力的关系估算

固体分子相对液体分子的活动性较小,但不是绝对的。当固体颗粒温度接近熔点时,适当加热或加压,会发生颗粒熔融成团现象,称为烧结。可把表面能的减小当作烧结的推动力。这表明固体中分子在一定条件下仍具有一定流动性,此时的固体行为与粘性液体极为相似,即应变速率正比于所承受的压力。如图 3-6 所示是一根细金丝在温度近 1000 C 时应力与应变速率(单位时间内的延伸率)之间的关系。在载荷小时,两者几乎是直线关系。若将所得直线外推到应变速率为零时的应力,应恰好等于沿金属丝同界的表面张力。有人用这样的方法,测得 1000 C 时金的表面能为 $1300 \sim 1700 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$ 。

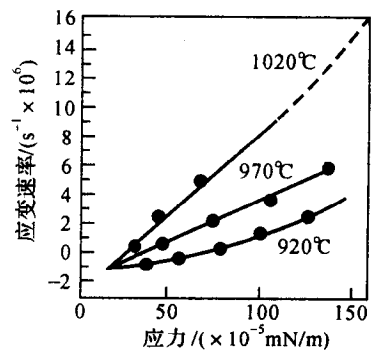


图 3-6 各种温度下应力与应变速率的关系

(2) 从溶解热测定估算

固体溶解时表面能以热形式释放出来,所以测定具有不同比表面的同一固体的溶解热,从其差值可估算表面能。以 1 克某固体为例,其密度为 2.2g/cm^3 ,假定其表面能为 $150 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$,则表 3-2 列出了将该晶体细分成小立方体时总面积和总表面能的变化。

表 3-2 总表面能和总表面积随粒径的变化

边长(cm)	总面积(cm^2)	总表面能($\times 10^{-7} \text{J/cm}^2$)
0.77	3.6	540
0.1	28	4.2×10^3
0.01	280	4.2×10^4
0.001	2.8×10^3	4.2×10^5
10^{-4}	2.8×10^4	4.2×10^6
10^{-6}	2.8×10^5	4.2×10^7

可见,只有当立方体边长小于 $1 \mu\text{m}$,表面积每克达到几百平方米时,才具有较大的总表面能。

Lipsett 等用升华法制取 NaCl 晶体后,其颗粒尺寸约为 $1 \mu\text{m}$,实验测得细颗粒的溶解热比粗颗粒大 66.9J/mol 。因此,NaCl 的表面总能量为:

$$E_s = \frac{66.9}{58.5 \times 2.8 \times 10^4} = 408 \times 10^{-7} (\text{J/cm}^2)$$

其中 58.5 为 NaCl 的摩尔质量, 2.8×10^4 为每克颗粒 $1\mu\text{m}$ 的 NaCl 晶体的总表面积 (cm^2), 由表 3-2 得到。如果表面积用更可靠的 BET 气体吸附法测定, 可得到较好的结果为 $E_s = 276 \times 10^{-7} \text{J/cm}^2$ 。

用熔解热法测定表面能必须十分注意量热计的设计, 要考虑因搅拌产生热量及对它其它热量损失的修正。

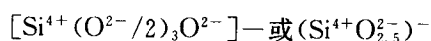
四、玻璃的表面和界面

同其它材料一样, 无机非金属材料的性质主要取决于材料整体的化学组成和微观结构。然而, 应用现代研究方法研究表面和界面区域, 发现表、界面区的化学组成和微观结构都与本体有较大的差异, 并具有一些本体没有的特殊性。正是这种差异对材料的表观性质产生了显著的影响。正确选用研究方法, 可以深入了解与掌握表面, 界面, 相界处的化学组成, 化学环境, 晶相分析与其它微观结构。在此基础上可以有的放矢地进行材料改性和新材料开发, 可以发扬无机非金属材料的长处, 例如进一步提高陶瓷的硬度和玻璃的透过率; 克服它们的缺点, 例如陶瓷和玻璃的增强和增韧; 或者赋予材料新的功能, 例如使陶瓷与玻璃表面导电。通过调节组成和控制工艺得到因由于不同界面状态而具有不同性能的新型材料, 例如主要组成均为 BaTiO_3 的 PTC 热敏电阻陶瓷和粒面层陶瓷电容器。

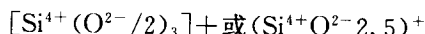
1. 玻璃的表界面

(1) 玻璃表界面的结构

当玻璃从高温成形冷却到室温, 或断裂而出现新表面时, 表面就会存在不饱和键, 或称断键。Weyl 等人假定二氧化硅和石英玻璃断裂或二氧化硅凝胶脱水时, 表面形成 D 单元和 E 单元, 如图 3-7 所示。E 中心(过剩氧单元), 即 Si^{4+} 仅由四面体中三个氧离子键合, 还与一个未与其他正离子键合的氧离子相连, 因而造成此基团氧过剩, 带负电荷, 即:



D 中心(不足氧单元), 即 Si^{4+} 仅与四面体中三个氧离子键合, 造成氧不足(缺氧), 此基团带正电荷, 即:



为保持表面中性和化学计量组成, 破碎的二氧化硅玻璃新鲜表面保持相等数量的 E 和 D 单元(基团)。

玻璃表面的不饱和键, 能吸附大气中的水, 并和吸附的水分子反应, 形成各种羟基团。根据红外光谱测定, 硅酸盐玻璃表面存在: 单羟基, 双羟基, 闭合羟基团等。

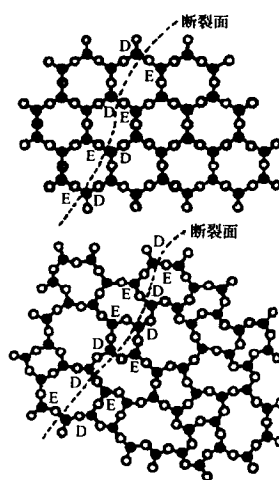
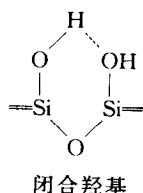
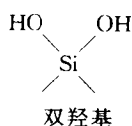
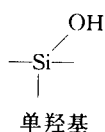
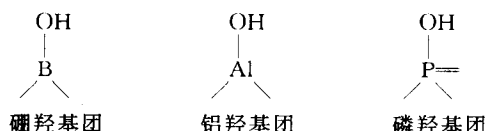


图 3-7 石英玻璃断裂面



单羟基在红外光谱的吸收带宽位于 3747cm^{-1} 处,双羟基在 3743cm^{-1} 和 3751cm^{-1} 处,由两个单羟基通过氢键闭合,形成的闭合型羟基团位于红外谱上 3660cm^{-1} 处。铝、磷、硼等成分吸附水,形成铝、磷、硼羟基团:



Weyl 又将固体的表面理论引伸到玻璃方面来,提出了玻璃的亚表面(subsurface)理论。固体的表面通常是不平坦的,即使完整解理的云母表面,也存在 $2\sim 100\text{nm}$,甚至 200nm 不等的台阶。从原子角度来看,这就很粗糙了。实质上,固体表面上是凹凸不平的,有裂缝、台阶等,玻璃也一样,肉眼上看起来很光滑,实质上也不平坦。Weyl 把这部分都包括在亚表面层内,亚表面层厚度为胶体粒子($10^{-4}\sim 10^{-3}\text{cm}$)大小,不完全对称,配位不全,有缺陷,其模型见示意图 3-8。此亚表面层有以下特点:(a)几何表面熵值最高,向内部成梯度降低;(b)原子或质点表面不对称,缺陷多,空隙大,成为微多孔性;(c)表面的无序性高于内部;(d)表面易析晶。

用亚表面层理论可以解释下列现象:

(a)玻璃的断裂强度比理论强度低很多,这是由亚表面层的不对称性,热振动的非谐性造成的。亚表面层很容易生成 Griffith 裂纹,所以玻璃表面的脆性大于内部,裂纹受力扩展而开裂。

(b)石英玻璃的高强度是由于其膨胀系数低,亚表面层的热振动非谐性小,使亚表面层与主体玻璃之间差别小,不易产生 Griffith 裂纹。此外,玻璃在液氮温度下测定的强度很高,也是由于低温时热振动很小,亚表面层不易产生 Griffith 裂纹之故。

(c)由于玻璃亚表面层的微多孔性,故易与 O_2 , SO_2 , HCl , H_2O 等反应,反应表面积大。

(d)亚表面层的微多孔性和非谐热振动,有利于离子迁移和扩散,所以玻璃表面可进行离子交换。

(e)玻璃抛光时,在抛光盘压力下,磨料 Fe_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 等,由于热振动的非谐性,使玻璃表层有流变性,而使玻璃表面平坦。

(f)玻璃与金属封接时,由于亚表面层起流变作用,所以焊接后应力小。

(g)玻璃对耐火材料的侵蚀是不均匀的,在玻璃、耐火材料、炉气(或气泡)三相界面上侵蚀最严重,这也是亚表面层在起作用,此处熵最大,自然反应最强烈,再加上玻璃液表面能的作用, R^+ 及其它赋予表面能低的氧化物富集到表面,而这些物质都是加速耐火材料侵蚀的,从而造成三相界面上的严重侵蚀。

(2)玻璃表、界面的化学组成与化学反应

玻璃表面的化学组成与玻璃本体的化学组成有一定差异,即沿着玻璃截面方向(深度)的各组成含量不是恒值,也就是说组成随深度而变化。

造成玻璃表面与主体组成上的差异,主要是由熔制、成形、热加工以及玻璃表面受大气水和其他溶液侵蚀等不同原因造成的。

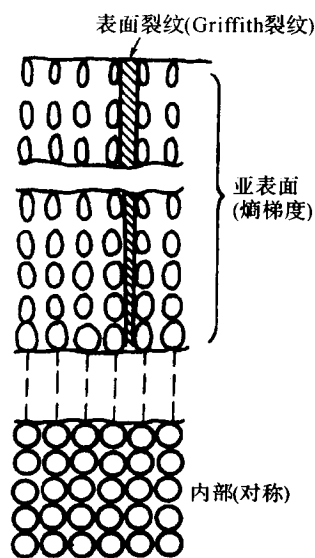


图 3-8 亚表面层结构模型

在熔制、成形和热加工过程中,由于高温时一些组成的挥发,或各组成对表面能的贡献大小不同,而造成表面中某些成分的富集,某些成分的减少。当玻璃处在粘滞状态下,使表面能减小的组分,就会富集到玻璃表面,以使玻璃表面能尽可能低;相反,赋予表面能高的组分,会远离玻璃表面向内部移动,所以这些组分在表面比较少。常用的玻璃成分中, Na^+ , B^{3+} 是容易挥发的。Lyon 认为 Na^+ 在成形温度范围内, Na^+ 自表面向周围介质挥发的速度,大于 Na^+ 从玻璃内部向表面迁移的速度,故用拉制法或吹制法成形玻璃的表面还是少碱的。

只有在退火温度下, Na^+ 从内部迁移到表面的速度大于 Na^+ 从表面挥发的速度。但实际生产中,退火时迁移到表面的高 Na^+ 层与炉气中 SO_2 结合生成 Na_2SO_4 白霜。而这层白霜很容易洗去,结果表面层还是少碱。

对各品种玻璃的表面组成,各国学者用各种表面测试技术所得到的数据,有些是不一致的,甚至相差很大,这可能是样品所处条件的不同以及测试技术条件也不完全一致所造成的。此外测试中所用的电子束、离子束与玻璃样品表面作用,引起静电场,使 R^+ 和 R^{2+} 离子发生位移,或由于受热面产生蒸发以及还原等也会引起误差。在测试中,特别是 R^+ 易受测试条件的影响, R^{2+} 次之,其他组成也有影响。

玻璃和大气的作用称为风化,风化后玻璃表面出现雾状薄膜,或点线状模糊物,甚至彩虹。严重时表面形成白霜,甚至产生平板玻璃粘片现象。国内也有把玻璃风化称为霉变。

玻璃在大气中风化时,首先吸附大气中的水,和水发生反应,形成对玻璃的侵蚀。但是由于风化时表面形成的碱分保留在玻璃表面,玻璃表面继续受到侵蚀,风化随时间延长变得越来越严重。

2. 玻璃表界面的性能及其改进

(1) 玻璃表界面的性能

(i) 玻璃表面的光学特性

玻璃表面粗糙度对光反射透射的影响:玻璃表面凸凹不平将导致光的漫反射,从物理学得知,要获得镜面反射,表面不平整引起的光程差不得超过光波长的 $1/8$,即不平整度不要超过光波长的 $1/16$ 。经过分析,Brand 认为透射时,要得到清晰的像,粗糙引起的光程差不得超过光波长的 $4/15$,大于反射时的 $1/8$,光透射玻璃对表面粗糙度要求宽些。

(ii) 玻璃表面的电学性质

玻璃表面吸附水,水膜中的 H^+ 与玻璃表面的碱离子进行离子交换,碱离子进入水膜,使玻璃表面的电导率大大升高,含碱量高的玻璃会形成一层连续的导电膜。玻璃的表面电导率与周围环境的温度、湿度以及玻璃的化学组成、化学状态密切相关。

在低于 100°C 时,随环境温度和湿度的升高,玻璃表面电导率升高。超过 100°C 时,水分子蒸发速度快,水膜难形成,表面电导率下降,甚至接近体电导率。

一般说来,化学稳定性好的玻璃,表面电导率低,按高碱玻璃,乳浊玻璃,pyrex 玻璃,石英玻璃的次序下降。

表面状态对表面电导率的影响:表面电导率按磨光玻璃,火抛光,酸处理次序下降。火抛光表面的微裂纹较少,而酸处理过后,表面碱溶解,电导率下降。淬火玻璃的表面电导率高于退火玻璃,表面微晶化后,表面电导率也会下降,因为结构致密化限制了碱离子的迁移。

(iii) 玻璃表面的力学性能

众所周知,玻璃的实际强度要比理论强度低几个数量级,这是因为实际玻璃存在着微观和宏观缺陷,特别是表面微裂纹,使实际强度大大降低,玻璃表面和大气及水分的反应也影响着

玻璃的力学性质。

(iv)玻璃表面的微裂纹及其对力学性能的影响

1920年 Griffith 就提出玻璃表面可能存在许多细微裂纹,使玻璃在低应力下发生断裂,他的假设在 1936 和 1960 年分别被实验证实。实验证实,即使是新鲜的玻璃表面也存在 Griffith 微裂纹,然而随着玻璃和水气的反应,以及存放,运输,使用过程中的碰撞,擦伤,微裂纹的数量,长度,强度均增加,导致玻璃的硬度和强度明显下降。断裂应力与裂纹长度关系为:

$$\sigma = \sqrt{2E\gamma/\pi C} \quad (3-6)$$

式中, σ 为断裂应力; E 为弹性模量; γ 为表面能; C 为裂纹长度的一半。

由上式可知,表面裂纹越长,越易断裂。弹性模量和表面能越大,扩展裂纹所需能量越大,断裂越困难。

玻璃的静疲劳是指在强度与活性介质作用下,表面裂纹扩展,导致荷重时间越长,玻璃强度越低。

活性介质与裂纹作用包括两方面,第一作用为活性介质渗透入裂纹,降低表面张力,使裂纹扩展;第二作用是在裂纹尖端由于应力集中,加快了活性介质与玻璃的反应速率,玻璃被它溶解,裂纹扩张。故真空中玻璃不会疲劳,低温时疲劳不明显。

(2)玻璃的表面改性

(i)玻璃的表面涂膜

(a)减反膜

光通过玻璃时,会发生反射,空气折射率为 1.0,玻璃折射率为 1.5~1.9,相应的反射率 R 为 0.04~0.105。表明光线每通过一次玻璃与空气的界面,透过光是入射光的 90%~96%,不仅降低了光强,更严重的是光学系统产生幻象和光晕,使它失效。表面涂膜可以减少反射,基本原理是利用光的相干现象:当空气与薄膜界面反射光与薄膜玻璃界面反射光的光程差恰好为光波长一半的奇数倍时,两光相干后光强最小。要使反射率为 0,膜的折射率 n_f 与空气及玻璃折射率之间应符合以下关系:

$$n_f = \sqrt{n_0 \times n_g} \quad (3-7)$$

式中 n_0 是空气折射率,约为 1,则 $n_f = \sqrt{n_g}$ 。薄膜的厚度 $d = (2n+1)\lambda/4n_f$,其中 n 为自然数。

玻璃折射率为 1.5~1.9,相应 n_f 应为 1.22~1.38,折射率为 1.22 的透明无机材料尚未找到, MgF_2 薄膜折射率为 1.38,假如 $n_g = 1.52$,涂 MgF_2 以后,反射率也从 4.52%降到 1.26%,为改进增透效果,可先在玻璃表面涂一层高折射率材料,再涂一层低折射率材料,效果更好;也可以多层涂膜,高低折射率交替使用,可以在较宽波长的范围内减反射,称宽带减反射,此外,可以通过改变涂膜材料,厚度和组合,制得各种特殊光性能的遮阳玻璃,热反射玻璃,防眩目玻璃。

(b)导电膜

导电膜涂在玻璃表面,使具有导电性能,用于汽车,飞机等交通工具的风挡,还可用于荧光场致发光显示装置等方面,常用的导电膜有 SnO_2 , In_2O_3 , CdO 等氧化物,金,银等金属。为提高氧化物的电导率,可进行掺杂,如在 SnO_2 中掺 Sb, F, 在 In_2O_3 中掺 Sn。

(ii)玻璃的表面增强:

表面增强可归纳为:物理钢化,化学钢化,化学处理和表面涂层四类。

(a)物理钢化

高于玻璃转变温度但低于软化温度的玻璃制品的表面快速均匀的冷却,由于内外存在温度梯度,在玻璃表面形成均匀的压应力层,内部存在一个张应力层。当外力作用使表面微裂纹扩展到张应力层时,裂纹就在内张应力的作用下迅速扩展,瞬时玻璃成为大小均匀的细粒,所以物理钢化玻璃不能切割和钻孔,最早使用压缩空气淬冷,故又称风钢化。近年来作了一系列的改进,采用油液淬冷,有机硅液淬冷,低熔点金属液淬冷,多次淬冷液淬冷新工艺,目的是提高淬冷速率,提高表面压应力,压应力可从风淬冷的 100~150MPa 增加到 400MPa(低熔点金属液淬冷)。

(b)化学钢化(离子交换增强)

高温型离子交换:基本原理为在高于转变温度低于软化温度时,经离子交换在玻璃表面形成一层低膨胀的微晶玻璃,冷却到室温时由于内外膨胀系数的不同,在玻璃表面形成压应力层。高温型离子交换的基础成分为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-TiO}_2$ 系统,熔盐为 95% Li_2SO_4 , 5% Na_2SO_4 , 处理温度 860℃, 时间为 15min。如成分为 57.02% SiO_2 , 23.07% Al_2O_3 , 11.00% Na_2O , 1.010% Li_2O , 6.020% TiO_2 , 0.05% As_2O_3 , 的玻璃软化点 703℃, 应变点 652℃, 经 $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ 交换后强度达到 638MPa, 线膨胀系数 72×10^{-7} , 表面层的结晶相为 β 锂霞石 ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 和石英。

低温型离子交换:略低于玻璃的转变温度下,经离子交换用盐溶液中的大离子置换玻璃中的小离子,产生挤塞效应,使玻璃表面形成压应力层。

低温型离子交换的基础成分为 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO-R}_2\text{O}$ 系统,熔盐为 KNO_3 , 处理温度 440~460℃, 时间从几小时到十几小时。以平板玻璃为例,成分为 72.3% SiO_2 , 1.5% Al_2O_3 , 7.6% CaO , 4.1% MgO , 13.4% Na_2O , 经 350℃ 预热后放入 460℃ 的 KNO_3 熔盐中 3.5h, 交换层深度为 20 μm , 交换后的弯曲强度为 80MPa(未交换的抗压强度为 50MPa)。

高温型与低温型相比,高温型交换时间短,强度高,应力不易松弛,但成本高,大量的锂盐来源也有困难;低温型虽然强度不如高温型高,但熔盐可大量供应,成本较低。近年来着重研究改进低温型的工艺条件,缩短了离子交换的时间,提高了强度。

(c)玻璃表面化学处理

玻璃表面化学增强处理主要是指表面酸洗和表面脱碱。表面酸洗法的原理是,通过酸侵蚀除去表面裂纹层或使裂纹形状变钝,减少应力集中,以达到增强的目的。表面脱碱处理通过 SO_2 等与玻璃反应,除去表面的碱,能提高玻璃的化学稳定性。

(d)玻璃表面涂层

可分为热端涂层和冷端涂层,前者是指成型后的制品在 500~700℃ 进行热喷涂 SnCl_4 , TiCl_4 , 在表面形成 SnO_2 与 TiO_2 等涂层,它的作用是愈合玻璃的微裂纹,可预防擦伤,提高强度。后者是指制品出退火炉进行喷涂,主要目的是增加瓶罐间的润滑性,减少摩擦,从而提高强度,使用材料有硬脂酸,聚乙烯,油酸,硅烷,丙酮,环氧树脂,聚丙烯等等。热冷端涂膜可同时使用,效果更好。

(iii)离子注入法玻璃表面改性

当用一定能量的离子轰击玻璃时,其中一部分由于玻璃的反射作用离开玻璃,成溅射离子,另一部分射入玻璃表面,成为注入离子。注入离子后,玻璃的各种性质都有所改变,所以可用离子注入进行玻璃改性。

玻璃中离子注入方法和金属及半导体中注入方法相同,使用离子注入机。绝大部分离子都

可用注入机注入到玻璃中,并可得到其他方法不能得到的浓度和浓度分布(高斯分布)。

已有人研究,光导纤维表面注入 Li^+ 离子,使表面形成厚 $1\mu\text{m}$,折射率为 1.505 的薄层,比 SiO_2 玻璃提高 3%。石英玻璃表面注入 N^+ 离子,也使其折射率提高,但没有注入 Li^+ 明显,折射率升高的原因,除了注入离子本身的性质外,主要是离子注入后,玻璃更致密,折射率提高。

离子注入后对硬度也有影响,石英玻璃,钠钙铝镁窗玻璃注入 N^+ 后,开始时硬度随注入剂量的增加而提高,达到极限后,反而下降。

经研究发现,注入一定剂量的 Ar^+ 或 P^+ 离子,可使光学部件增强,注入 N^+ 可以达到防雾的目的, $\text{SiO}_2\text{-PbO-K}_2\text{O}$ 玻璃中注入 N^+ 离子,可以减少玻璃风化时的析钾量。另外还发现注入 N^+ 离子可以影响玻璃结晶性能,改变晶体形貌,也可增加或遏制表面析晶。

第二节 材料固-气界面

材料在实际应用中,常处在大气中或有气体存在的环境中,这时材料的表面会与周围的气体相互作用,即产生吸附和脱附等现象,固体表面的这种特性可用于对化学反应的催化作用,以及借助于这种特性可对材料本身进行微观孔结构进行表征。

一、吸附

气体分子在固体表面上发生的浓集现象称为气体在固体表面的吸附。吸附作用使固体表面能降低,吸附过程是自发过程,因而真正干净的固体难以获得。固-气界面的吸附现象普遍存在。

以固体表面和吸附分子间作用力的性质区分,吸附作用大致可分为物理吸附与化学吸附两类。发生物理吸附的吸附力主要是 Van der Waals 力,发生物理吸附时吸附分子和固体表面组成都不会改变。发生化学吸附时吸附分子与固体表面间有某种化学作用,即它们之间有电子的交换、转移或共有,从而可导致原子的重排、化学键的形成与破坏。

由于吸附力本质不同,物理吸附和化学吸附在吸附热、吸附速度、吸附的选择性、吸附层数、发生吸附的温度、解吸状态等方面都有明显的差异。

物理吸附通常进行得很快,并且可逆,被吸附了的气体在一定条件下,在不改变气体和固体表面性质的状况下定量脱附(Desorption)。物理吸附是放热过程,吸附热(Heat of adsorption)与气体的液化热相近。物理吸附可以在任何固气界面上发生,即物理吸附无选择性。当因吸附剂孔径的大小限制某些分子进入时,也可呈现选择性吸附,但这种性质并非因气体分子与固体表面的特殊要求所决定。物理吸附可以是单层的(monolayer),也可以是多层的(multilayer),这是因为在一层吸附分子之上仍有 Van der Waals 力的作用。

化学吸附速度与化学反应类似,需要活化能(activation energy)的化学吸附常需在较高温度下才能以较快的速度进行。化学吸附常是不可逆的,解吸困难,并常伴有化学变化的产物析出。化学吸附的吸附热与化学反应热相似,大多仍为放热过程,个别情况为吸热过程。化学吸附是单层吸附,且有明显的选择性。

物理吸附与化学吸附的基本区别见表 3-3。

表 3-3 物理吸附与化学吸附的基本区别

性质	物理吸附	化学吸附
吸附力	Van der waals 力	化学键力
吸附热	近于液化热($<40\text{kJ/mol}$)	近于化学反应热(约 $80\sim400\text{kJ/mol}$)
吸附温度	较低(低于临界温度)	相当高(远高于沸点)
吸附速度	快	有时较慢
选择性	无	有
吸附层数	单层或多层	单层
脱附性质	完全脱附	脱附困难,常伴有化学变化

在实际的吸附过程中,两类吸附有时会交替进行,如先发生单层的化学吸附,而后在化学吸附层上再进行物理吸附。因此,欲了解一个吸附过程的性质,常要根据多种性质进行综合判断。

物理吸附常用于脱水、脱气、气体的净化与分离等;化学吸附是发生多相催化反应的前提,并且在多种学科中有广泛的应用。

1. 吸附势能曲线

当吸附质分子逐渐接近吸附剂表面时,它们之间的作用势能随其间距离的大小而变化。以双原子分子 H_2 在吸附剂 Ni 上的吸附为例,其物理吸附和化学吸附的势能曲线如图 3-9 所示。

图中曲线 I 是 H_2 分子被 Ni 物理吸附的势能曲线。在 P 点发生物理吸附能槽的深度即为物理吸附热 Q_p ,此时 H_2 与表面距离相当大,尚未发生电子云的重叠。曲线 II 是 H_2 分子发生解离,被 Ni 化学吸附的势能曲线,在 C 点发生化学吸附,能槽深度为化学吸附热 Q_c 。化学吸附热 Q_c 比物理吸附热大得多、化学吸附时被吸附物与固体表面的距离比物理吸附时近。发生物理吸附的分子继续靠近固体表面,因电子云重叠而使势能急剧升高,能量达 N 点时有可能发生化学吸附。能垒 E_a 是与表面形成化学键所需的能量,即为化学吸附活化能。当 E_a 为零或为负值时,为非活化吸附,需活化能的吸附为活化吸附。从化学吸附状态变为物理吸附状态需翻越能垒 $E_d(E_d = E_a + Q_c)$, E_d 为脱附活化能。

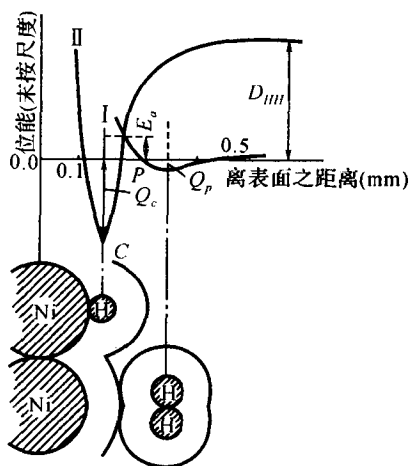


图 3-9 物理吸附和化学吸附的势能曲线

显然吸附量是吸附质、吸附剂的性质及其相互作用、吸附平衡时的压力和温度的函数。当吸附质、吸附剂固定后,吸附量只与温度和压力有关。在吸附量、温度、压力三个参数中,为了不同的研究目的,常恒定其中某个参数,考察其它两个参数间的关系,它们的关系曲线称为吸附曲线。

吸附量(amount adsorbed)是吸附研究中最重要数量,通常以 \lg 吸附剂(adsorbent)(或 lm^2 吸附剂表面积)上吸附物质的量(质量、体积、物质的量等)来表示,有时也称为比吸附量。显然吸附量是吸附质、吸附剂的性质及其相互作用、吸附平衡时的压力和温度的函数。当吸附质、吸附剂固定后,吸附量只与温度和压力有关。在吸附量、温度、压力三个参数中,为了不同的研究目的,常恒定其中某个参数,考察其它两个参数间的关系,它们的关系曲线称为吸附曲线。

2. 气体吸附等温线的基本类型

当温度一定时,吸附量与平衡压力的关系曲线为吸附等温线(adsorption isotherm)。气体吸附等温线可分为五种基本类型,如图 3-10,图中纵坐标吸附量用 a 表示,横坐标为相对压力 P/P_0 , P_0 是气体在吸附温度时的饱和蒸气压, P 是吸附平衡时气体的压力。

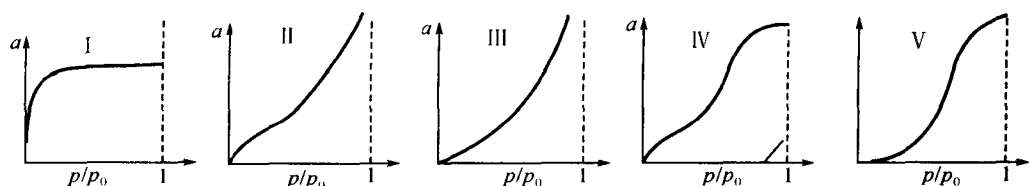


图 3-10 气体吸附等温线的五种基本类型

第 I 类型吸附等温线的特征是,在较低相对压力时吸附量迅速增加,达到一定相对压力后吸附量趋于恒定的数值,称为极限吸附量。极限吸附量有时表示单分子层饱和吸附量,对于微孔吸附剂则可能是将微孔填满的量。

第 II-V 类等温线是发生多分子层吸附和毛细凝结的结果。当吸附剂为非孔的或孔径很大可近似看作是非孔时,吸附层数原则上可认为不受限制,等温线为 II、III 型。当吸附剂为孔性的时(不是微孔或不全是微孔),吸附层数受孔大小限制。在 $P/P_0 \rightarrow 1$ 时的吸附量近于将各种孔填满所需液态吸附质的量,吸附等温线为 IV、V 型。II 和 III, IV 和 V 类型等温线的区别在于起始段曲线的斜率,II 和 IV 型是由大变小,III 和 V 型是由小变大;在形状上,II 和 IV 型在低压区曲线凸向吸附量轴,III 和 V 型则凸向压力轴。这些区别反映了吸附质与吸附剂表面作用的强弱。

因此,从吸附等温线可以得到吸附质与吸附剂作用大小,吸附剂表面和孔的大小及孔径分布和形状的信息。

3. 吸附等压线和吸附等量线

在压力恒定时,吸附量与吸附温度的关系曲线为吸附等压线(adsorption isobar)见图 3-11。由图可知,当吸附达到平衡时,无论是物理吸附或是化学吸附,在一定温度范围内吸附量皆随温度升高而下降。但是,若气体在固体表面上低温时发生物理吸附,高温时发生化学吸附,等压线可能出现最低点和最高点。图 3-12 是氢在镍上的吸附等压线。对这一现象的解释是,在最低点前是物理吸附,最高点后是化学吸附,在最低点和最高点间为物理吸附向化学吸附的转变区域,为非平衡吸附。

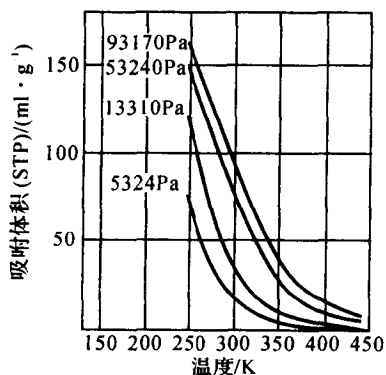


图 3-11 氮在木炭上的吸附等压线

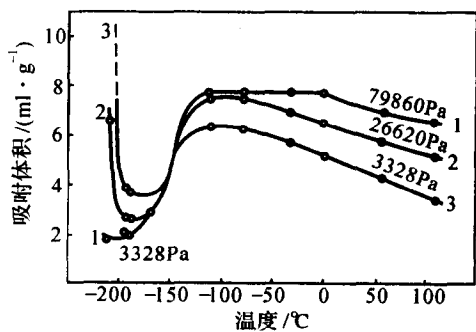


图 3-12 氢在镍上的吸附等压线

若吸附量固定时,吸附温度与平衡压力的关系曲线为吸附等量线(adsorption isostere)。

三种吸附曲线可以互相换算。在研究物理吸附时,吸附等温线是最基本的吸附曲线。测定吸附等温线,寻求描述吸附等温线的方程式是吸附理论研究的主要内容。

二、物理吸附

1. 物理吸附力的本质

根据物理吸附的许多实验结果,物理吸附的力被认为是 Van der Waals 力,因为只有这种力普遍存在于各种原子和分子之间。Van der Waals 力来源于原子和分子间的色散力、静电力和诱导力三种作用,它无方向性和饱和性。在非极性和极性不大的分子间主要是色散力的作用。色散力产生的原因是原子或分子中的电子在轨道上运动时产生瞬间偶极矩,它又引起邻近原子或分子的极化,这种极化作用反过来又使瞬间偶极矩变化幅度增大。色散力就是在这样的反复作用下产生的。色散力是产生物理吸附的主要原因。

2. 物理吸附的理论模型

从某种理论模型出发,对一种或几种类型的吸附等温线作出合理的解释,并给出描述等温线的方程式是物理吸附研究的重要内容。由于吸附质气体和固体表面的复杂性,欲得到统一的能说明各种等温线的理论是困难的。至今还没有一个简单的定量理论能由吸附质和吸附剂的某些物理化学常数来预测吸附等温线。但是,对某种吸附剂测定了有限数量的气体吸附等温线之后,依照一定的模型处理预示其它气体或其它温度的吸附等温线已成为现实。

现时流行的物理吸附模型大致可分为以下四类:第一类模型理论是从吸附引起固气界面能的降低出发,考察单位表面上的吸附量与平衡压力的关系。这种模型实际上是认为吸附分子在表面上只失去一个垂直平动自由度,可以进行二维运动(非定位吸附)。第二类吸附模型的出发点是认为吸附过程是气相中的分子与处于吸附层中的分子的交换过程。吸附分子横向间的相互作用可以忽略,不能在表面做二维运动(定位吸附),但可以有垂直向的相互作用,因而吸附可以是单层或多层的。第三类模型认为固体表面存在吸附势场,气相中的分子一旦落入此势场中即被吸附。这一模型未对吸附图像给出明确的假设。第四类模型是对多孔固体而言的,即毛细凝结理论,这一理论的基础是在毛细孔中已被吸附的气体分子形成的液态吸附质凹液面上,因毛细凝结作用而使气体分子继续凝聚。应当指出,定位吸附和非定位吸附常可因吸附条件的改变而变化。每种理论模型都有大量的实验根据,但实验结果可用某种理论处理并不意味着实验体系一定符合该理论的前提假设。

3. 二维吸附膜模型及相应的吸附等温式

被吸附的气体可看作是在固体表面上的二维吸附膜。设固体在真空中的表面自由能为 γ_0 , 吸附气体后是 γ , 因二维气体吸附膜的存在团体表面自由能的改变为:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

在吸附温度 T 达到吸附平衡时, Gibbs 公式可表述为:

$$d\pi = -d\gamma = RT\Gamma d\ln p \quad (3-8)$$

式中, T 为气体平衡压力为 p 时 1cm^2 上吸附气体的量 (mol), Γ 也称为表面浓度或表面吸附量, R 为气体常数。

当 p 很低时, Γ 很小, 分子间相互作用可以忽略, 吸附分子可看作是自由运动的二维气体, 吸附膜的状态可用二维理想气体状态方程和非理想气体状态方程描述。

若服从二维理想气体状态方程:

$$\pi A = RT \quad (3-9)$$

A 为每 1mol 吸附分子所占据的面积。微分上式可得:

$$-\pi dA = A d\pi = -RT d\ln A \quad (3-10)$$

又根据 Γ 及 A 的定义可知:

$$A = l/\Gamma \quad (3-11)$$

故式(3-8)可写作:

$$A d\pi = RT d\ln p \quad (3-12)$$

由式(3-10)和(3-12)得:

$$-RT d\ln A = RT d\ln p$$

积分上式得:

$$-\ln A = \ln p + \text{常数}$$

$$1/A = H_p$$

$$\Gamma = H_p \quad (3-13)$$

由于表面覆盖度 $\theta = \Gamma_m / (\Gamma_m \text{ 为饱和吸附量})$, 因而

$$\theta = H' P \quad (3-14)$$

式(3-13)和(3-14)称为气体吸附的 Henry 定律或 Henry 吸附等温式。它表示在吸附气体覆盖度很低时吸附量与平衡压力间有直线关系。式中 H 及 H' 称为 Henry 常数, 由吸附剂和吸附质的结构性性质所决定。

定温下, 当气体的压力远低于 101kPa 时, 氢、氮、氧气在活性炭、硅胶和粘土上的吸附等温线为直线型的, 图 3-13 是 0°C 时 O_2 和 N_2 在硅胶上的吸附等温线。

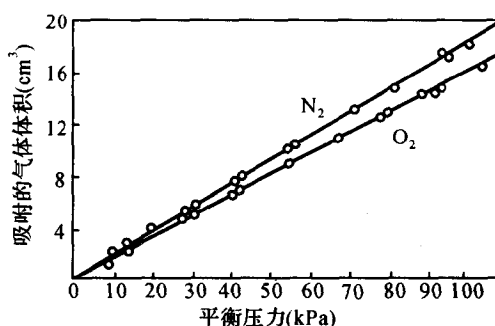


图 3-13 O_2 和 N_2 在硅胶上的吸附等温线(0°C)

许多情况下, 即使在覆盖度很低时, 吸附气体也不能看作是二维理想气体, 必须考虑吸附分子本身的面积和它们之间的相互作用。

若考虑吸附分子本身面积, 则有:

$$\pi = (A - A_0) = RT \quad (3-15)$$

A_0 为 1mol 被吸附气体分子的协面积。

用与上述类似的方法可得:

$$P = k \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (3-16)$$

此式称为 Volmer 方程或吸附等温式。

若对吸附分子的协面积及吸附分子横向间的相互作用均予以考虑, 则二维气体方程可写作

$$(\pi + a/A^2)(A - A_0) = RT \quad (3-17)$$

从而可得到下述的吸附等温式:

$$P = k' \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a}{A_0 RT} \theta\right) \quad (3-18)$$

式中, k' 、 a 为常数, 此式称为 Hill-de Boer 方程。

当覆盖度大时, π 与吸附分子的摩尔面积 A 间有下述关系

$$\pi = b - qA$$

式中, b 和 q 为常数, 微分得:

$$d\pi = -q dA$$

代入(3-8)式得:

$$\begin{aligned} -q dA &= RT \Gamma d \ln p \\ d \ln p &= -\frac{A_q}{RT} dA = -\frac{q}{RT} dA^2 \end{aligned} \quad (3-19)$$

积分上式得:

$$\ln \frac{p}{p_0} = B' - \frac{q}{2RT} \cdot \frac{1}{r^2} \quad (3-20)$$

式中, B' 为常数; Γ 为单位表面上吸附气体的量 (mol), 将其换算成每 1g 吸附剂吸附气体的体积 V , 则(2-19)式变为:

$$\ln \frac{p}{p_0} = B' - \frac{qS^2V_0^2}{2RTV^2} \quad (3-21)$$

式中, S 为吸附剂的比表面; V_0 为吸附气体的摩尔体积。上式也可写作

$$\ln \frac{p}{p_0} = B - \frac{C}{V^2} \quad (3-22)$$

式中, $B = \frac{B'}{2.303}; \quad C = \frac{qS^2V_0^2}{4.606RT}.$

式(3-20)、(3-21)称为 Harkins-Jura 方程。由该方程可知, 以 p/p_0 的对数对 $1/V^2$ 作图应得直线, 直线的斜率与吸附剂的比表面有关。

4. Langmuir 单分子层吸附模型及吸附等温式

Langmuir 在 1916 年从动力学模型出发得到吸附等温式。其基本假设是: ①表面是均匀的, 所有吸附位置具有同等吸附性能; ②吸附只能在吸附位上达到单分子层饱和为止; ③每一吸附分子的能量与其他分子的存在无关, 因此, 吸附热与覆盖度无关。

当体系达到吸附的动态平衡时, 吸附和脱附速率相等。设吸附平衡时气相压力为 p , 固体表面被吸附了的气体分子占据的分数为 θ (空白表面的分数则应为 $1-\theta$), 则吸附速度为 $Kp(1-\theta)$, 其中 K 为吸附速度常数。根据气体分子运动论可知 $K = N/(2\pi MRT)^{1/2}$, 式中 N 为 Avogadro 数, M 为气体的相对分子质量, R 为气体常数, T 为吸附温度。脱附速度与 θ 及被吸附分子中具有脱离表面逃回气相之能量的分子所占分数成正比, 即脱附速度为 $K_0\theta e^{-Q/RT}$ 。其中, $-Q$ 为解吸所需的最低能量, Q 为吸附热。 K_0 为脱附速度常数。

吸附达到平衡时:

$$K_p(1-\theta) = K_0\theta e^{\frac{Q}{RT}}$$

化简得:

$$\theta = \frac{bp}{1+bp} \quad (3-23)$$

式中, $b = \frac{K}{K_0} e^{\frac{Q}{RT}}$ 称为吸附常数。

若以 V 表示为 p 时之吸附量, V_m 表示单层饱和吸附量, 则 $\theta = \frac{V}{V_m}$ 。故式(3-23)可写作

$$V = \frac{V_m bp}{1+bp} \quad (3-24)$$

或
$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (3-25)$$

式(3-23)、(3-24)、(3-25)称为 Langmuir 吸附等温式。由式(3-25)可知, 以 p/V 对 p 作图可得一直线, 由直线的斜率和截距可求出单层饱和吸附量 V_m 和吸附常数 b 。 b 与吸附热有关,

它反映了吸附质分子与固体表面作用的强弱。 b 值增加意味着吸附热增加,等温线的形状也有相应的变化。图 3-14 是将不同的 b 值代入式(3-23)所得到的覆盖度 θ 与平衡压力 p 的关系。由图可见, b 值越大等温线起始段斜率越大,转折更加尖锐。

Langmuir 等温式代表第 I 类型的等温线。这种等温线的特点是低压时吸附量与平衡压力为直线关系,当平衡压力很大时吸附量趋于饱和值。

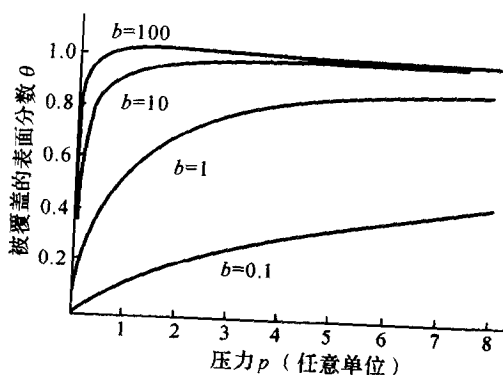


图 3-14 b 值大小对 Langmuir 等温线形态的影响

5. BET 多分子层吸附模型及吸附等温式

1938 年 Brunauer, Emmett, Teller 将 Langmuir 单分子层吸附理论加以发展和推广,提出了多分子层吸附模型,并推导出相应的吸附等温式。

BET 多分子层吸附模型保留了 Langmuir 模型中吸附热与表面覆盖度无关,即吸附热是一常数的假设,补充了以下三条假设:①吸附可以是多分子层的;②第一层的吸附热与以后各层的不同,第二层以上各层的吸附热为相同值,为吸附质的液化热 E_L ;③吸附质的吸附与脱附只发生在直接暴露于气相的表面上。

图 3-15 为 BET 模型的一种示意图。图中空白吸附位置以 S_0 表示,发生了单分子层吸附的吸附位置为 S_1 ,发生了两分子层吸附的吸附位置为 S_2 ,以此类推。显然,吸附剂总表面积为各吸附位置数之和,总吸附量为各吸附位置上吸附分子数之和。

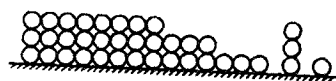


图 3-15 BET 吸附模型示意图

根据假设,达到吸附平衡时 S_0, S_1, S_2, \dots 都是固定的。因此,吸附到空白吸附位 S_0 上的吸附速度应等于单分子层吸附位 S_1 上的脱附速度,而在 S_0 上的吸附速度与气体平衡压力 P 及空白吸附位置数成正比, S_1 上的脱附速度与第一层的吸附热 E_1 有关,所以

$$a_1 p S_0 = b_1 S_1 e^{-E_1/RT} \quad (3-26)$$

式中, a_1, b_1 是常数(由于假设吸附分子间无相互作用); R 为气体常数; T 为吸附温度。

吸附平衡对 S_1 也是固定的,故第一层吸附分子上再发生吸附的吸附速度与第二层吸附分子的脱附速度相等,即

$$a_2 p S_1 = b_2 S_2 e^{-E_2/RT}$$

式中, E_2 是第二层的吸附热。

同理类推,得:

$$a_3 p S_2 = b_3 S_3 e^{-E_3/RT}$$

.....

$$a_i p S_{i-1} = b_i S_i e^{-E_i/RT}$$

如前所述。吸附剂的总面积 A 是各吸附位数之总和,当吸附剂为平面(无孔)时,原则上吸附尾数可达无穷多,故

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i$$

被吸附了的气体总体积(吸附量) U 是

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i$$

V_0 是单位表面上覆盖满单分子层所需气体的体积。

若以 V_m 表示单分子饱和吸附体积, 显然有 $V_m = AV_0$ 。因而

$$\frac{V}{V_m} = \frac{V}{AV_0} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (3-27)$$

根据 BET 模型的假设, 第二层以上的吸附热相等, 且等于吸附质的液化热 E_L 。这就是说第二层以上的吸附、脱附性质和液态吸附质的凝聚、蒸发是相同的, 即

$$E_2 = E_3 = \cdots = E_L$$

$$b_2/a_2 = b_3/a_3 = \cdots = b_i/a_i = l/g$$

式中, l, g 为常数。考虑到只有第一层吸附分子才与固体表面直接接触, 第二层以上的吸附分子只与同类分子相接触。而 van der Waals 力有效作用距离很短, 第二层以上的分子实际上不受吸附剂表面的影响, 故上述假设是合理的。此外, V/V_m 为表面覆盖度, 在 Langmuir 模型中 θ 最大为 1, 而 BET 模型认为吸附可以是多分子层的, 故 θ 可以大于 1。

$$\text{设: } y = \frac{a_1}{b_1} p e^{E_1/RT}, \quad X = \frac{1}{g} p e^{E_L/RT}$$

则有:

$$S_1 = y S_0 = C_1 C_0$$

$$S_2 = x S_1 = x y C_0 = C x^2 S_0$$

$$S_i = x^{i-1} S_1 = y x^{i-1} S_0 = C x^i S_0 \quad (3-28)$$

将(3-28)式代入(3-27)式, 可得:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{C S_0 \sum_{i=0}^{\infty} i x^i}{S_0 \left(1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i \right)} = \frac{C \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{1 + C \sum_{i=1}^{\infty} x^i}$$

由于

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = x^1 + x^2 + \cdots = \frac{x}{1-x}$$

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

故式(3-27)可简化为:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C x}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (3-29)$$

若在平面固体上进行吸附, 其层数不受限制, 吸附量可达无穷大。由 I、II 类型等温线可知, 只有当 $P/P_0 \rightarrow 1$ 时, $V \rightarrow \infty$ 。由式(3-29)可知, 只有当 $x=1$ 时, $V \rightarrow \infty$ 。故由 x 的定义可得:

$$\frac{p_0}{g} e^{E/RT} = 1$$

因而

$$x = p/p_0$$

x 的物理意义是吸附平衡时气体的相对压力 p/p_0 , 将式(3-29)中的 x 以 p/p_0 取代, 可得:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_p}{(p_0 - p) \left[1 + (C - 1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (3-30)$$

亦可化作：

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (3-31)$$

式(3-27)、(3-29)、(3-31)即为著名的 BET 二常数公式。根据式(3-31)，以 $p/[V(p_0 - p)]$ 对 p/p_0 作图可得直线，由直线的截距与斜率可求得二常数 V_m 和 C_0 。

6. Langmuir 单分子层吸附模型的应用

气体或蒸气在固体表面上的吸附已得到广泛应用。例如，从气体混合物中除去某种气体，回收有机溶剂等。至于色层分析方法的发展更直接与吸附作用有关。

(1) 求算固体比表面

固体吸附剂的表面积是表征吸附性能的重要物理量之一，但测量较困难。可用气体吸附法测定和计算比表面积。例如，采用“BET 二常数式法”进行测定和计算，根据“BET 二常数公式”

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{p}{p_0}$$

测定一系列吸附量 V 和平衡压力 p ，以 $p/[V(p_0 - p)]$ 对 p/p_0 作图得一直线，求截距与斜率，显然，

$$V_m = \frac{1}{\text{斜率} + \text{截距}}$$

即可求得比表面 S

$$S = \frac{V_m}{22400} N \sigma_m$$

式中， N 为 Avogadro 数， σ_m 为分子截面积。

(2) 平均孔径及孔径分布的计算

吸附剂孔体积可有许多方法测定。对于 IV 和 V 类等温线，当 $p/p_0 = 1$ 时饱和吸附量是一定的。假定吸附质以正常的液体（密度为 ρ_L ）充满孔隙，lg 吸附剂上的饱和吸附量为 $X_s(g)$ ，则比孔容 V_p 为

$$V_p = X_s / \rho_L$$

如果测得该吸附剂比表面为 S ，并假设该吸附剂的孔是半径为 r 的圆筒状，则

$$\frac{V_p}{S} = \frac{r}{2}$$

对于大小相等，但有其他形式截面的孔， r 可视为平均半径。

当然，实际上孔隙有大有小，但平均孔径对实际孔大小分布能做粗略的推断。例如， S 大， V_p 小，则 r 必定小，即使孔径分布很宽，也必定大部分孔是细孔。

对于孔径分布的进一步计算可按下面的方法进行。

如果吸附剂等温线是 IV 型的，并且所有的孔隙都是圆柱状的，可应用 Kelvin 公式，从吸附等温线计算孔隙大小分布曲线。前已知 Kelvin 公式为：

$$r = - \frac{2V_L}{RT \ln(p/p_0)} \gamma \cdot \cos \theta$$

式中， r 是孔半径； γ 是表面张力； θ 是孔壁上吸附膜的接触角； p 是在半径为 r 的孔隙中刚发生毛细凝结时的压力， p_0 是液态吸附质在 T 温度时的饱和蒸气压； V_L 是液态吸附质的摩尔体

积。

孔隙大小分布曲线的计算如下:沿等温脱附线,以合适的间距选定一些点,用 Kelvin 公式计算各点 r 值,通常假设 $\theta=0^\circ$ 。如果吸附量 x 是在某点的每 lg 吸附剂吸附蒸气的量(g),则 $Vx=x/p$ 是所有半径大到 r 的孔隙的总体积,作 V_r 对 r 曲线。孔隙大小分布曲线是 dV_r/dr 对 r 的微分曲线。导数 dV_r/dr 可在 V_r 对 r 曲线的合适 r 间距中求出曲线的斜率得到。

当然,以上所述只是原则,实际计算要复杂得多,还要做一些校正。如在发生毛细凝结时孔壁上有吸附层,真实半径应为 r_k 与吸附层厚度 t 之和。Halsey 提出计算 t 的经验公式:

$$t = - \left[\frac{S}{\ln(p/p_0)} \right]^{\frac{1}{3}} t_m$$

式中, t_m 是单分子吸附层平均厚度,对于氮此值为 0.43nm。

7. 多孔团体的吸附性质

(1) 毛细凝结现象

一定温度 T 时多孔固体孔壁上发生气体吸附,形成有一定厚度的吸附膜。由于孔小,此液态吸附膜是弯月形液面,与此弯月液面呈平衡的蒸气压力 p 的大小服从 Kelvin 公式

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2V_L \gamma \cos \theta}{rRT} \quad (3-32)$$

式中, p_0 是在 T 温度时平液面上的饱和蒸气压; γ 是液态吸附质的表面张力; V_L 是液态吸附质的摩尔体积; θ 是液态吸附质与孔隙的接触角,当完全润湿时 $\theta=0^\circ$, r 是弯月液面的曲率半径。根据此式可知,与毛细孔中弯月液面上呈平衡的蒸气压力小于相同温度时平液面上的蒸气压。因此,在尚未达到平液面上的饱和蒸气压 p_0 时,气体就可以在一些毛细孔的弯月液面上凝结,随着气体压力的增加,能发生气体凝结的毛细孔越来越大。这种现象称为毛细凝结现象(capillary condensation),是孔性固体特殊的吸附现象。

应当说明的是,根据 Kelvin 公式,在一定平衡压力 p 下吸附质气体在与其相应的半径和比此半径值小的毛细孔中发生毛细凝结,在比此半径值大的孔中虽不发生毛细凝结,但仍有一定厚度的吸附层。此外,式(3-32)中之 r 严格来说是弯月波面的曲率半径,只有当 $\theta=0^\circ$ 时, r 才是有吸附层时之孔半径(称为 Kelvin 半径 r_k)。因此, r_k 与其实孔半径 $r_{真}$ 间相差一吸附层厚度 t ,即 $r_{真}=r_k+t$,吸附层厚度 t 是气体平衡压力的函数。还应当提及的是, Kelvin 公式对微孔和大孔应用起来有困难,因为微孔的孔径与一般分子大小为同数量级。吸附质表面曲率半径的含义就很不清楚了。大孔的 r 很大,吸附膜表面可视为平表面。

毛细凝结的发生常使吸附等温线在某一压力范围内吸附量有较快增加。若多孔固体的孔大小分布不宽(大多数多孔固体都如此),当所有孔为液态吸附质充满后吸附量基本不再增加,此为第 IV、V 类等温线的特点。毛细凝结的有力证据之一是几种不同蒸气在饱和蒸气压时在同一多孔固体上吸附总体积(按液态体积计)相等。表 3-4 中列出了一种自制硅胶在 20°C 和 $p=p_0$ 时之吸附体积。

表 3-4 不同吸附质 $p=p_0$ 时在一硅胶上的吸附体积 (20°C)

吸附质	甲酸	乙酸	丙酸	乙醇	四氧化碳
$V(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.961	0.956	0.984	0.958	0.961

(2) 吸附滞后现象

多孔固体的吸附等温线在某一压力范围内吸附曲线大多与脱附曲线分离。这种现象称为

吸附滞后。吸附曲线与脱附曲线分离部分构成的循环称为吸附滞后圈(环)(hysteresis loop)。对于吸附滞后现象有多种解释。

一种解释是,假设吸附和脱附时吸附质在孔壁上的接触角不同。吸附时孔隙是液态吸附质填充的过程,接触角是前进角;吸附时则是将孔隙中的吸附质抽去的过程,接触角是后返角。前进角总大于后退角,故根据 Kelvin 公式,对与同一半径的孔相平衡的压力在脱附时比吸附时小。

另一种解释是,假设孔为口小腔大的墨水瓶形,当吸附质气体的压力大到相应于孔隙半径的平衡压力值时,气体在腔体内凝结。压力增大、腔体逐渐充满,直至孔口。脱附是从孔口开始的,孔口半径小于腔体半径,故只有在低压力时方能开始脱附,因而形成吸附滞后圈。

第三种解释是,假设孔是直径均匀的两端开口圆筒状的,开始发生的毛细凝结是在孔壁上的环状吸附膜液面上进行的,此弯月液面的一个主曲率半径为 ∞ ,若设 $\infty=0^\circ$,吸附时 Kelvin 公式可写作

$$\ln \frac{p_{\text{吸}}}{p_0} = -\frac{V_L \gamma}{rRT}$$

而开始脱附时孔已被液态吸附质充满,脱附是从孔口的球形弯月液面开始的,故与孔口半径 r 相应的脱附平衡压力 $p_{\text{脱}}$ 应服从正常的 Kelvin 公式,即:

$$\ln \frac{p_{\text{脱}}}{p_0} = \frac{2V_L \gamma}{rRT}$$

比较以上二式;得

$$\frac{p_{\text{脱}}}{p_0} = \left(\frac{p_{\text{吸}}}{p_0} \right)^2$$

这就是说,实验结果与上式相符,多孔固体的孔可视为两端开口均匀的圆筒状孔。一种自制硅胶就可得到这样的结果,见表 3-5。

表 3-5 一种自制硅胶对多种蒸气有吸附与脱附相对压力比较(20℃)

吸附质	甲酸	乙酸	丙酸	四氧化碳
$p_{\text{吸}}/p_0$	0.75	0.70	0.60	0.67
$(p_{\text{吸}}/p_0)^2$	0.77	0.71	0.61	0.61

(3) 吸附滞后圈的形状与孔结构

孔的形状、孔径大小及分布不同,随气体平衡压力的变化吸附量的增减情况也不相同,因而滞后圈的形状及位置能反映孔的结构特点。de Boer 将吸附滞后圈分为五种类型,它们代表不同形状的孔(见图 3-16)。

A 类滞后圈的特点是吸附和脱附线在中等相对压力区域,且变化都很陡。两端开口的毛细孔是此类滞后圈反映的孔的典型代表。其他如两端开口不规则筒形、棱柱形的孔也可出现此类滞后圈。这类孔的半径均匀,当平衡压力上升到与孔半径相应要求的压力值时发生毛细凝结,并使所有的孔迅速充满,吸附量急剧增加;脱附则也由于半径均匀很快使孔中吸附质排出。

B 类滞后圈的特点是在压力近于 P_0 时吸附线急剧上升,而脱附线在中等相对压力时迅速下降。与其相应的典型孔结构是平行板狭缝。这些孔隙难以形成弯月液面,故只有在相对压力近于 1 时才发生毛细凝结。脱附时压力只有与狭缝宽度相应的弯月液面有效半径所要求的数值相符合,液态吸附质才可从缝隙中逸出。

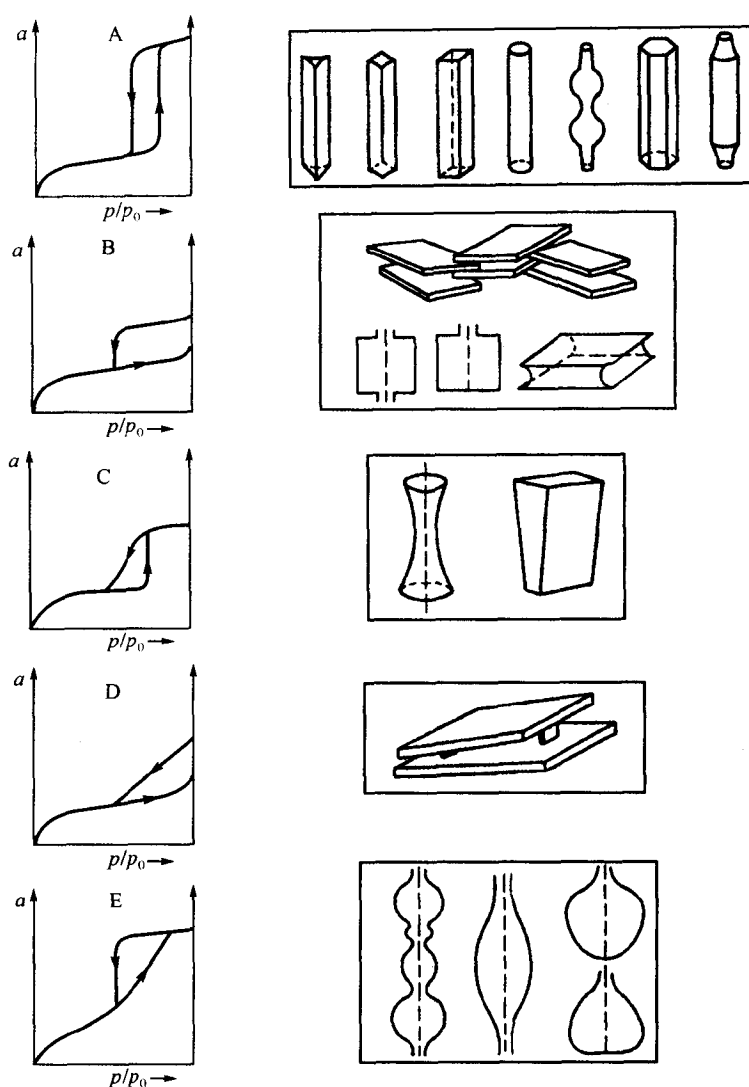


图 3-16 五种滞后圈类型及相应孔结构

C 类滞后圈的吸附线在中等相对压力时很陡，而脱附线平缓变化。它反映的典型孔结构是锥型或双锥形孔，这是因为吸附时类似于 A 类孔，而减压时则从大口处连续脱附，故曲线变化缓慢。

D 类滞后圈的吸附线与 B 类的相似，而脱附线一直平缓下降。其相应的孔结构是四面开放的倾斜板交错重叠的缝隙。这类孔吸附时与 B 类相似，因无弯月液面形成，只有当 P 近于 P_0 时才发生毛细凝结，故此时吸附量陡增。脱附时因板壁不平行，吸附量不会陡然下降，而是缓慢变化。

E 类滞后圈的吸附线变化缓慢而脱附线陡直下降，其相应的典型孔结构是口小腔大。吸附时弯月液面曲率半径逐渐变化，故吸附线变化缓慢。而脱附是从曲率半径最小的孔口开始，一旦此处脱附，腔体内的吸附质必然骤然逸出。以上五种滞后圈类型，A, B, E 类最重要，C, D 类很少见。

实际上多孔固体的孔十分复杂，不大可能是单一的某种形状和大小，因而滞后圈的形状很

难是上述五种类型中确定的某一种,而是综合结果。即使有时实际所得滞后圈的形状大致与某种类型的接近,除非有其他确切的证据,否则很可能也是复合结果,只能认为孔可视为某种形状。

三、化学吸附

化学吸附区别于物理吸附的本质在于被吸附分子与固体表面形成化学吸附键,即发生电子的交换、转移或共有。因而化学吸附有吸附热大(与化学反应热同数量级)、单层吸附、有选择性、不可逆吸附、吸附速度较物理吸附慢,常需在一定高温下方可显著进行等特点。

化学吸附理论不及物理吸附理论系统成熟。本节仅对化学吸附的部分基础知识予以介绍。

1. 化学吸附等温式

化学吸附的吸附热随吸附量的增加而变化。吸附热与覆盖度的关系大致有三种情况:①吸附热与覆盖度无关,即吸附热保持常数;②吸附热随覆盖度的增加而线性下降;③吸附热随覆盖度的增加而呈指数下降,见图 3-17。

(1) Langmuir 吸附等温式:

若吸附热与覆盖度无关,即任何覆盖度时吸附热为定值,则可按第(3-23)式得到 Langmuir 吸附等温式:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1+bp} \quad (3-33)$$

式中, V 为平衡压力为 p 时的吸附量; V_m 为单层饱和吸附量; θ 为覆盖度; b 与吸附热有关,因已假设吸附热不随覆盖度变化,故 b 是常数。

若吸附质分子在进行化学吸附时解离为二,且各占一个吸附中心,则 Langmuir 等温式可写作:

$$\theta = \frac{(bp)^{\frac{1}{2}}}{1 + (bp)^{\frac{1}{2}}} \quad (3-34)$$

以上两式的直线式为:

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{p}{V_m} \quad (3-35)$$

$$\frac{p^{\frac{1}{2}}}{V} = \frac{1}{b^{\frac{1}{2}}V_m} + \frac{p^{\frac{1}{2}}}{V_m} \quad (3-36)$$

若发生解离的化学吸附,即解离部分争占一个吸附中心,则需应用混合气体吸附的 Langmuir 公式。

(2) Temkin 等温式

若吸附热 Q 随覆盖度 θ 的增加而是直线下降,即:

$$Q = Q_0(1 - \beta\theta)$$

式中, Q_0 为 $\theta=0$ 时的微分吸附热; β 为常数。依上面 Langmuir 式之推导方法,将上式中之 Q 代入并化简。在中等覆盖度,即 $\theta=0.5$ 时,可得:

$$\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{1}{\alpha} \ln(Ap) \quad (3-37)$$

式中, α 和 A 是与温度和吸附体系有关的常数。此即为 Temkin 等温式,应当注意的是此式在 θ 近于 1 或 0 的不适用。

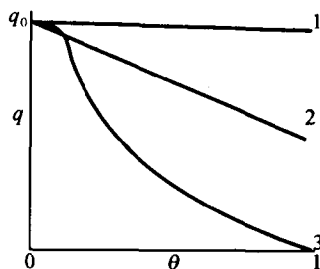


图 3-17 吸附热与覆盖度的关系

Temkin 等温式的应用不涉及固体表面是否均匀和吸附时吸附分子是否解离等。显然,若此式适用, θ 或吸附量 V 对 $\ln p$ 作图应得直线,图 3-18 是按此式处理的在七个不同温度值时氢在铁膜上的吸附结果。

(3) Freundlich 等温式

若吸附热 Q 与覆盖度间有对数关系:

$$Q = Q_0 - a \ln \theta$$

用与前类似的方法可得

$$\theta = \frac{V}{V_m} = A p^{\frac{1}{n}} \quad (3-38)$$

式中, A 为与温度、吸附剂性质有关的常数, n 为与温度有关的常数, 通常 $1 < n < \infty$ 。此式称为 Freundlich 等温式。为应用方便, 上式可变化为

$$\lg V = \lg K + \frac{1}{n} \lg p \quad (3-39)$$

式中, $K = V_m A$ 。在压力很大时 Freundlich 式不适用, 因为依式 (3-39), 随压力增大吸附量可达 ∞ , 这是不可能的。

Lanpouir 和 Freundlich 等温式对物理吸附和化学吸附都适用, Temkin 式只适用于化学吸附。在确定实际体系的实验结果服从哪一个等温式时必须十分小心, 因为有时在某一覆盖度范围内 (特别是中等覆盖度) 实验结果可能满足两个或多个等温式的要求。实际上, 如果不是相对压力在很大范围内的实验结果, 上述三种等温线常难以区分, 都与 I 型等温线相似。为了最有效地区别实验结果适合于哪种等温式, 应研究其吸附热与覆盖度的关系。此外, 由于发生化学吸附时吸附剂与吸附质之间作用强烈, 在低压时吸附等温线几乎与吸附量重合, 即等温线起始段很陡。

2. 化学吸附速度

虽然吸附是自发过程, 但若吸附速度太慢就会影响其实际应用, 特别是对那些吸附和脱附速度是控制步骤的催化反应尤其如此。因此, 研究影响吸附速度的各种因素及了解描述吸附、脱附速度的方程是十分必要的。

吸附是通过吸附质分子碰撞吸附剂表面而实现的, 因此, 吸附速度与吸附质分子在单位时间内对单位表面的碰撞数 $[p/(2\pi mkT)^{1/2}]$ 、表面覆盖度 (θ)、吸附活化能 (E_a) 有关。即吸附速度 V_a 为:

$$V_a = \alpha \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} f(\theta) e^{-E_a(\theta)/RT}$$

式中, p 是气体压力; m 是吸附质分子质量; k 是 Boltzmann 常数; T 是绝对温度; $f(\theta)$ 表示覆盖度的函数; $E_a(\theta)$ 表示与覆盖度有关的吸附活化能; α 是吸附系数, 表示具有 E_a 能量的分子碰撞到空白吸附中心上能被吸附的分子分数。

脱附速度与覆盖度成正比, 与脱附活化能 E_d 有关。因此脱附速度为:

$$V_d = b f(\theta) e^{-\frac{E_d(\theta)}{RT}}$$

式中, $f(\theta)$ 表示覆盖度的函数; $E_d(\theta)$ 表示与覆盖度 θ 有关的脱附活化能; b 是脱附系数。原则上, 测定两相邻温度的吸附速度并且应用 Arrhenius 关系式可以估计吸附活化能, 但是由于表面的不均匀性, 要使在两个温度下测定的过程完全相同是很困难的。为使解吸的影响达到能够

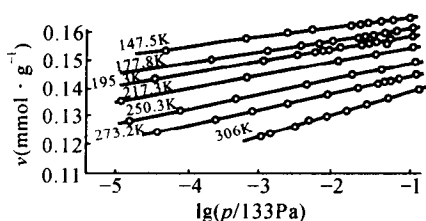


图 3-18 氢在铁膜上的吸附等温线

忽略,就必须在很低的 θ 下测定,这就更困难。此外,诸如向吸附剂孔中扩散,固体表面杂质的影响,都使得测定变得复杂化,因此,利用这种方法得到的活化能只能是估计值。

上面得到的是吸附速度、脱附速度的一般表示式,欲得其具体形式需知 $f(\theta)$ 、 $E_a(\theta)$ 、 $E_d(\theta)$ 各函数关系。

当 E_a 、 E_d 与 θ 无关时,吸附是一位的,即一个吸附位又吸附一个分子,则 $f(\theta)=1-\theta$, $f'(\theta)=\theta$,即得到 Langmuir 速度方程:

$$V_a = a \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}} (1-\theta) e^{-\frac{E_a}{RT}} = ap(1-\theta) e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$V_d = b\theta e^{-\frac{E_d}{RT}}$$

当 $E_a(\theta)$ 、 $E_d(\theta)$ 随 θ 线性变化时:

$$E_a = E_a^0 - \gamma\theta$$

$$E_d = E_d^0 - \eta\theta$$

因此

$$V_a = apf(\theta) e^{-\frac{E_a^0}{RT}} \cdot e^{-\frac{\gamma\theta}{RT}}$$

$$V_d = bf'(\theta) e^{-\frac{E_d^0}{RT}} \cdot e^{-\frac{\eta\theta}{RT}} \quad (3-40)$$

当 θ 不太大和不太小时, V_a 和 V_d 主要由 θ 的指数项决定,所以

$$V_a = k_a p e^{-\frac{\gamma\theta}{RT}} \quad (3-41)$$

$$V_d = k_d p e^{-\frac{\eta\theta}{RT}} \quad (3-42)$$

现只考虑吸附速度 V_a , 且将 θ 换为吸附量 V , 当 P 保持不变时显然

$$V_a = \frac{dV}{dt} = Ae^{-\alpha V} \quad (3-43)$$

积分之,得:

$$V = \frac{1}{\alpha} \ln(t+t_0) - \frac{1}{\alpha} \ln t_0 \quad (3-44)$$

式中, $t_0=1/(A\alpha)$, 积分过程中 A 作为常数, A 是当 $V \rightarrow 0$ 时的吸附速度,即起始吸附速度。

由式(3-44)可知,当 $t=0$ 时, $V=0$,即开始计时时无吸附。若当 $t=0$ 时,已有吸附量 V_0 ,式(3-44)应修改为:

$$V = \frac{1}{\alpha} \ln(t+t_0) - \frac{1}{\alpha} \ln t_0 + V_0 \quad (3-45)$$

式(3-43)、(3-44)、(3-45)均称为 Elovich 方程。由式(3-44)、(3-45)可知,若服从此方程,则以 V 对 $\ln(t+t_0)$ 作图应得直线。

3. 一些体系化学吸附机制的说明

如前所述,化学吸附是吸附质与吸附剂间形成化学吸附键,即有电子的转移、交换或共有。化学键本身就十分复杂,涉及吸附质、吸附剂各自本性和它们之间相互作用的化学吸附机制就更为复杂。原则上,化学吸附可有三种极端情况:①吸附质失去电子,吸附剂得到电子,吸附质正离子吸附到带负电的吸附剂上;②吸附质得到电子,吸附剂失去电子,吸附质负离子在带正电的吸附剂上吸附;③吸附质与吸附剂共有电子呈配价键或共价键。

(1) 一些气体在金属上的吸附

各种金属的蒸发膜室温下对多种气体的吸附情况列于表 3-6 中,表中“+”号表示发生化

学吸附，“—”号则为不吸附。根据吸附情况这些金属可分为若干类,对多种气体吸附能力强的是 A、B、C 三类,这三类多是过渡元素,吸附热的顺序大致为 A 类,B 类,C 类,一些体系的初始吸附热测定值列于表 3-7 中。吸附热的大小反映形成吸附键的强弱,因此这些气体在金属上形成的吸附键强弱的顺序是 A 类,B 类,C 类。当然,吸附键强对催化反应不一定就有利,吸附热为何值时最佳,视具体催化反应体系而定。

表 3-6 金属的化学吸附性质

类别	金属	N ₂	CO ₂	H ₂	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	O ₂
A	Ca、Ba、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Ru、Os	+	+	+	+	+	+	+
B ₁	Co、Ni	—	+	+	+	+	+	+
B ₂	Rh、Pd、Pt、Ir	—	—	—	+	+	+	+
C	Al、Mn、Cu、Au	—	—	—	—	+	+	+
D	Li、Na、K	—	—	—	—	—	+	+
E	Hg、Ag、Zn、Cd、In、Si、Ge、Sn、pb、As、Sb、Bi	—	—	—	—	—	—	+
F	Se、Te	—	—	—	—	—	—	—

表 3-7 气体在金属上初始使吸附热(测定值)(kJ/mol)

类别	金属	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂
A	Ta	887		577	561	188	703
	W	811		426	343	188	456
B1	Ni	543	280	242	176	130	184
B2	Pt	293		209	201	125	
	Rh	493			192	117	
C	Cu		79	75	38		

一般认为,过渡金属对气体有良好的吸附能力是由于它们有未结合的 d 电子,而且其表面原子还可能有空余杂化轨道。例如,Ni 是 6 价的,在 Ni 原子形成金属时,原子间有金属键。Ni 原子的最外层电子结构为 3d⁸4s²,当形成金属时是用 d²sp³6 个杂化轨道成金属键,最外层的 10 个电子有 6 个形成了杂化轨道,余下的 4 个电子称为未结合电子。在金属表面的原子和内部的原于不同,至少可以空余一个杂化轨道。因此,当被吸附的分子接近此金属表面时,金属的表面原子既可以用其空余的杂化轨道,也可以用其未结合的 d 电子与被吸附分子形成吸附键。未结合电子的电子能级比杂化轨道高,故未结合电子较活泼,因而易形成吸附键,当金属中无未结合电子时,则可由空余的杂化轨道形成吸附键。杂化轨道形成的吸附键电子云重叠较多,而未结合电子形成的吸附键电子云重叠较少,故而前者的吸附键较强。表 3-8 中列出 A、B 类中一些金属原子的未结合电子数和杂化轨道。由表可知,A 类金属大多无未结合电子,故吸附时主要用空余的 dsp 杂化轨道成键,因而吸附热较大,其中 Ca、Sr、Be 用 sp 轨道成键,吸附键最强。B 类金属中都有未结合电子,故其只能形成较弱的吸附键,吸附热也较小。

表 3-8 一些金属中的未结合 d 电子数和成键轨道

A 类	W	Ta	Mo	Ti	Zr	Fe	Ca	Sr	Ba
未结合 d 电子数	0	0	0	0	0	2.20	0	0	0
成键轨道	dsp	dsp	dsp	dsp	dsp	dsp	dsp	dsp	dsp
B 类	Ni		Pd		Rh		Pt		
未结合 d 电子数	4		4		3		4		
成键轨道	dsp		dsp		dsp		dsp		

(2) 在金属氧化物上的吸附

金属氧化物许多是半导体, 半导体电子的能带结构理论能较好地说明金属氧化物与外来分子间电子的传递, 故可用能带理论来解释金属氧化物上的吸附作用。但是金属氧化物比纯金属要复杂得多。因它的表面上除有金属离子外还有氧负离子、空位等。

当外来气体分子在金属氧化物上发生化学吸附时, 在二者之间就会有电子的转移或共有。因此, 若气体分子的电子亲合势(获得电子所放出的能量)大于金属氧化物的电子逸出功时, 则金属氧化物将给气体分子电子, 后者以负离子的形式吸附在金属氧化物表面上。反之, 若气体分子的电离势比金属氧化物的电子逸出功小, 则会有气体的正离子吸附发生。

常用的气体可分为失电子气体(易失电子成正离子, 如 H_2 、 CO 等)和得电子气体(易得电子成负离子, 如 O_2 等)。两类气体在相同的金属氧化物上吸附时可有不同的结果。由于吸附作用的发生也会使金属氧化物的某些物理性质有所变化, 如失电子气体在 N 型的半导体上吸附时将电子给了半导体, 自己以正离子形式吸附, 而 N 型半导体电子增多, 其电导率和表面电荷都会增加。若失电子气体在 P 型半导体上吸附, 半导体得到电子, 空穴减少, 电导反而降低, 而表面电荷由于电子的增加而增加。得电子气体的吸附比较复杂, 因为得电子后这些气体可能有多种吸附状态, 如氧可以有 O_3 、 O_2 、 O^- 、 O^{2-} 等形式的吸附。

由于吸附作用可使金属氧化物的某些物理性质发生改变, 因此反过来可根据金属氧化物物理性质的改变来推断气体以何种形式吸附。

(3) 在氧化物固体酸碱上的吸附

某些纯的氧化物, 如 Al_2O_3 、 SiO_2 等没有明显的化学吸附性能, 但若在制备 SiO_2 时加入一定量的 Al_2O_3 , 则活性大大提高, 这是因为形成硅酸铝时有酸性中心出现。

一般认为, 在硅酸铝上有两种酸性中心: 质子酸和非质子酸性中心。由于 3 价的铝取代硅氧四面体中 4 价的硅, 为保持电中性, 铝带有一个负电荷, 故可和一个 H^+ 相连, 这就是质子酸中心。在硅铝胶骨架的边棱, 铝取代硅, 因取代是同晶的, 所以铝和硅的配位数都是 4。Al—O 键是由铝原子把外层电子给氧而形成的, 在此键中电子对偏向于氧原子, 因此铝可以接受孤对电子, 这就是非质子酸中心。质子酸和非质子酸在一定条件下可以互相变换。

为检验哪种酸性中心起作用, 有人向 500℃ 真空灼烧过的硅酸铝上通过 NH_3 , 做红外光谱分析, 得到了 1620 、 $1432cm^{-1}$ 的吸收峰, 而此位置正是质子酸与非质子酸与 NH_3 作用的吸附峰。

4. 常用吸附剂的结构与性质

能有效地自气相或液相中吸附某一种或几种组分的固体物质称为吸附剂。吸附剂通常有下述特点: ①大的比表面, 丰富的孔和适宜的孔结构, 有利于吸附作用进行的表面基团; ②不与吸附质和介质发生化学反应, 在吸附条件下不蒸发、升华和溶解; ③有良好的热稳定性和机械

强度。依表面性质,吸附剂大致可分为极性和非极性的两大类,前者以硅胶、分子筛、活性氧化铝为主,后者以碳质物质(如活性炭、炭墨等)为主。现仅对最常用的活性炭、硅胶和分子筛予以简要介绍。

(1)活性炭(activated carbon)

活性炭是常用的碳质吸附剂,由无定形碳和少量无机物灰分组成。活性炭的比表面很大,一般在 $500\sim1500\text{m}^2/\text{g}$ 。活性炭对气体和溶液中的某些组分有强烈的吸附能力。由于碳元素的特点,活性炭有良好的化学稳定性、热稳定性和机械强度,广泛用于气体和液体的精制、分离和净化,也常用作催化剂载体。

(a)活性炭的孔结构

活性炭为含二维有序石墨微晶区和不规则交联碳六角形空间晶格的无定形结构,其孔结构非常复杂,孔径从小于 1nm 的直到很大的孔都有,孔的形状更是多种多样。国际纯粹与应用化学会建议将孔隙分为三类:孔隙大于 50nm 的为 大孔 (macropores), $2\sim50\text{nm}$ 为中孔 (mesopores), 小于 2nm 的为微孔 (micropores)。常用活性炭的孔大部分为微孔,它们在吸附作用中起主要作用,中孔和大孔是吸附质分子进入微孔的门户和通道,决定吸附和脱附速度的快慢。一般活性炭各类孔在比表面和比孔容中所占份额列于表 3-9 中。

表 3-9 活性炭孔结构分析

孔类型	大孔	中孔	微孔
比表面 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.5~2.0	20~70	>1000
比孔容 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.2~0.8	0.02~0.1	0.2~0.6

(b)活性炭的表面基团

活性炭除主要含碳元意外,还有少量的非碳元素,如氧、氢、氮、硫等金属和非金属元素。活性炭表面有多种官能团,它们主要以含氧基团的形式存在。一般认为在低于 100C 时氧与碳表面反应生成氧的络合物;在 $300\sim500\text{C}$ 形成的表面氧化物能与水反应生成表面酸基团; $800\sim1000\text{C}$ 在真空或惰性气体中热处理,在空气中冷却形成表面碱性基团。表面含氧基团主要有羰基、内酯基、羧基、酚羟基、醌基等。

(c)活性炭的吸附性质

当气体的相对压力适宜时,在活性炭的中孔中可发生毛细凝结,大孔中则是单层或多层吸附。对活性炭吸附起主要作用的是微孔,其机制可用微孔填充解释。因此,评价以微孔吸附为主的活性炭孔结构指标不仅要知其比表面,微孔容积是更重要的参数。活性炭上的吸附等温线大多为 I 型的,即可用 Langmuir 方程处理实验结果。一般而言活性炭属非极性吸附剂,故对非极性物质及长链极性有机物都有良好的吸附能力。但是,由于活性炭表面含氧基团存在,对某些极性物质也有吸附能力,并且当吸附质主要依靠分子与表面极性基团的作用而吸附时,提高活性炭表面极性基团的浓度将有利于吸附。

(2)硅胶(silica gel)

硅胶是无定形氧化硅水合物,化学组成可写作 $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 是典型的极性吸附剂,主要用作干燥剂、催化剂载体,可自非极性溶剂中吸附极性物质。硅胶的孔结构取决于形成硅胶的 SiO_2 粒子的大小和堆积密度。硅胶工业生产工艺简单,成本低廉,再生温度低,有良好的机械强度和热稳定性。常见硅胶的孔结构性质见表 3-10。

表 3-10 常见硅胶的孔结构性质

硅 胶	堆积密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	比孔容 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔半径 (nm)
大孔硅胶	0.42~0.50	0.9~1.25	300~450	4~10
中孔硅胶	0.50~0.65	0.6~0.85	500~650	2~4
细孔硅胶	0.65~0.80	0.25~0.60	400~750	0.8~2

硅胶表面的硅原子为保持氧的四面体配位,可与外界的水作用形成硅羟基,同时由于表面的吸附作用可存在物理吸附的水,这些物理吸附的水在升温或抽真空时可全部或部分除去。硅胶表面羟基的多少常用 1nm^2 表面上羟基的个数表示,称为表面羟基浓度。当升温处理硅胶时,首先使物理吸附的水脱去,继而表面羟基浓度逐渐减少。不同实验室对不同硅胶用不同方法测定的结果表明,表面羟基浓度随温度的变化与样品的来源、比表面的大小无关,都落在图 3-19 所示斜线区内。用多种表面化学反应的方法

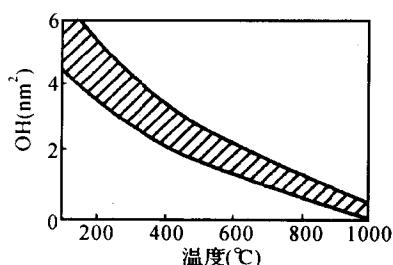


图 3-19 硅胶表面羟基浓度与热处理

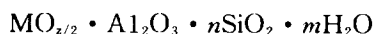
证明表面羟基有不同的类型,一般认为主要有两类:自由羟基和缔合羟基。有人认为,当表面羟基相距大于 0.3nm 时,它们均为自由羟基;距离再近得彼此形成氢键而形成缔合羟基。

一些研究结果表明,在 750°C 以下处理时减少的主要是缔合羟基,自由羟基在 900°C 时还不消失。

许多研究工作证明,表面自由羟基是对气体吸附的吸附中心,在自溶液中吸附时自由羟基也起主要作用。

(3) 分子筛(molecular sieves)

分子筛是一种天然或人工合成的沸石型硅铝酸盐,天然的分子筛也称沸石,人工合成的则多称分子筛。分子筛的化学组成通式为:



其中, z 是金属离子 M^{z+} 的价数; n 为相应于 $1\text{mol Al}_2\text{O}_3$ 的 SiO_2 的量(mol),通称硅铝比; m 为结合水的量(mol)。

(a) 分子筛的结构特点

分子筛的基本结构单元是硅氧四面体和铝氧四面体,在这些四面体中硅和铝原子处于中心位置,氧原子位于四面体顶角。由于硅是 4 价的,硅氧四面体是电中性的;铝是 3 价的,铝氧四面体带负电,为保持电中性,必存在可交换的金属离子。通过共用四面体顶角的氧原子使多个四面体形成多元环,根据形成多元环的四面体数目可以有四元环、六元环、八元环等,其中最常见的是四元环和六元环。多元

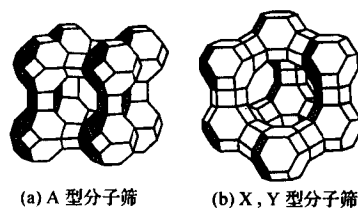


图 3-20 分子筛的晶体结构

环的元数越多,围成的孔径越大,多元环的孔径是吸附分子进入分子筛的“窗口”,它起到筛分子的作用,只有比“窗口”直径小的分子才能进入分子筛。多元环上的四面体还可通过顶点的氧原子做三维连接成多面体空腔,通称“笼”。笼的形式很多,其中最重要的是笼,它由 8 个十六元环和 6 个四元环构成。8 个 β 笼相互用四元环连接,围起来的空腔为 α 笼,图 3-20(a)为 A 型

分子筛的晶体结构,它由 β 笼、 α 笼和立方体笼构成。X和Y型分子筛的骨架结构是(笼按金刚石结构中碳原子的连接方式连接而成,相邻 β 笼以六方柱笼相通,这种结构类型称八面沸石型,见图3-20(b)),X,Y型分子筛晶体结构相同,只是硅铝比不同。分子筛为保持电中性而含有的其他金属离子不参与形成骨架,但影响“窗口”的大小,即影响进入分子筛的有效孔径的大小。分子筛的硅铝比除直接与其晶体结构有关外,还影响其对酸和热的稳定性,硅铝比越高稳定性越好。

分子筛的类型极多,现已有数十种,它们各有其特定的结构、性质和用途。常用的几种分子筛的类型、化学组成、结构特性等列于表3-11中。

表 3-11 几种常用分子筛的性质

类型	组 成	晶系	孔容积 ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径 (nm)	硅铝比	耐酸耐 热性
3A	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	立方		0.3	~2	一般
4A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	立方	0.33	0.42	~2	一般
5A	$0.66\text{CaO} \cdot 0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	立方		0.5	~2	一般
13X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	立方	0.36	0.8~ 0.9	2.2~ 3.3	中强
Y	$\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.5\text{SiO}_2 \cdot 9.4\text{H}_2\text{O}$	立方	0.35	0.8~ 0.9	3.1~ 6.0	强
丝光沸石	$\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	正交	0.14	0.66	8.3~ 10.7	很强

(b)分子筛的吸附性质

分子筛的孔径均匀,孔径大小属微孔范围,吸附分子在腔体内受到孔壁四周的叠加作用,因而分子筛有独特的吸附选择性和极强的吸附能力。

表 3-12 一些分子的临界直径 d 和分子长度 l (nm)

物质	d	l	物质	d	T
氢	0.2		乙烯	0.40	0.46
氫	0.39		丙烯	0.40	0.65
氦	0.44		乙炔	0.24	
氨	0.37	0.41	苯	0.60	
氢	0.24	0.31	甲苯	0.67	
氧	0.34	0.39	甲醇	0.40	
一氧化碳	0.28	0.41	乙醇	0.47	0.59
二氧化碳	0.31	0.41	正丁醇	0.58	
氮	0.36		乙酸	0.51	
	0.27		乙醚	0.51	
甲烷	0.38		环氧乙烷	0.42	
乙烷	0.40	0.46	四氯化碳	0.69	0.71
丙烷	0.49	0.65	氯	0.82	0.85
正丁烷	0.49	0.78	1,3,5-三乙苯	0.82	
正戊烷	0.49	0.90	三丙胺	0.87	
异丁烷	0.56	—	六乙苯	1.00	
异戊烷	0.56	—			

分子筛的优良吸附性能主要表现在以下几个方面。①选择吸附临界直径比分子筛孔径小的分子。例如,5 A分子筛的孔径为 0.5nm,在正丁烷和异丁烷中只吸附正丁烷(临界直径 0.49nm),而异丁烷(临界直径 5~6nm)的吸附量很小。一些常见分子的临界直径和分子长度列于表 3-12 中。②分子筛是极性吸附剂,对极性分子和不饱和有机分子有强烈的选择吸附能力,在非极性分子中选择吸附极化率大的分子,如乙烷、乙烯、乙炔分子的临界直径均为 0.4nm,可被 4 A 分子筛吸附,但吸附量的顺序是乙炔>乙烯>乙烷,即不饱和性强的吸附量大;乙烷、甲烷、氟、氧均为非极性分子,它们的极化率依次降低,其吸附能力也依次降低。③具有优于其他吸附剂的吸附性能,特别是在高温、高流速和低蒸气压时仍有良好的吸附能力。

表 3-13 中列出了实验室常用干燥剂除水气效力的比较。由表可知,4A 分子筛的去水能力远大于活性氧化铝和硅胶,超过浓硫酸,接近五氧化二磷的水平。此外,因分子筛的热稳定性好、孔径均匀,并有可交换阳离子,故也常用作多相催化反应的催化剂,称为分子筛催化剂。

表 3-13 几种实验室常用干燥剂除水效力的比较

作用类型	干燥剂	1L 干燥空气中残余水量(mg)
化学吸附 (或反应)	五氧化二磷	0.02×10^{-3}
	浓硫酸	3×10^{-3}
	氧化钙	0.2
物理吸附	4A 分子筛	0.1×10^{-3}
	活性氧化铝	1.8×10^{-3}
	硅胶	6×10^{-3}

第三节 材料固-液界面

材料无论是在应用过程中还是在本身形成过程中,常涉及到固-液界面的问题,如易洁功能薄膜就是因为薄膜与水有非常好的润湿性所致,胶体法处理原料或制备材料就是应用了固-液界面产生的特殊性质。本节介绍液体对固体表面的润湿作用。

一、固-液接触角

1. Young 方程和接触角

润湿作用实际上涉及气、液、固三相。因为固体表面的不均匀性及固体表面能不能直接测量,加上液体分子结构与固态比没有那么整齐,与气体比分子间距又很小,分子间作用力不可不考虑,这就使得固-液-气三相界面十分复杂。

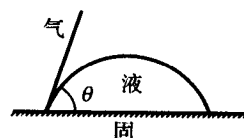


图 3-21 接触角

将一液滴滴在固体表面上,形成图 3-21 的形状。设在固-液-气三相界面上,固-气的界面张力为 σ_{SG} ,固液的界面张力为 σ_{SL} ,气液的界面张力为 σ_{LG} 。在三相交界处自固-液界面经过液体内部到气-液界面的夹角叫接触角,以 θ 表示。则三相界面张力, σ_{SG} , σ_{LG} , σ_{SL} ,一般服从下面的 Young 方程:

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos \theta \quad (3-46)$$

Young 方程是研究液-固润湿作用的基础。一般地,接触角 θ 的大小是判定润湿性好坏的判据。

若

$\theta=0; \cos\theta=1$ 完全润湿, 液体在固体表面铺展。

$0<\theta<90^\circ$ 液体可润湿固体, 且 θ 越小, 润湿性越好。

$90^\circ<\theta<180^\circ$ 液体不润湿固体。

$\theta=180^\circ$ 完全不润湿, 液体在固体表面凝聚成小球。

用力学方法导出的 Young 方程虽是完全正确的, 但仍有不少争议。Adam 等从能量观点导出 Young 方程。液体放在固体表面上, 并形成如图 3-22 所示的形状, 这时系统达到最小自由焓状态。假定液滴足够小, 重力影响可以忽略。现液体发生一个小的位移, 使各相界面的面积变化分别为 dA_{SL} , dA_{SG} , dA_{LG} , 则系统自由焓的变化为:

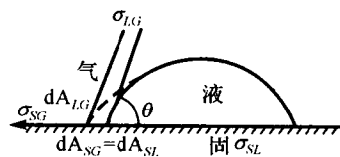


图 3-22 Young 方程的推导接触角

$$dG = \sigma_{LG} dA_{LG} + \sigma_{SG} dA_{SG} + \sigma_{SL} dA_{SL} \quad (3-47)$$

由图 3-22 可知, 在液体滑动时, 应有:

$$dA_{SL} = -dA_{SG}$$

$$dA_{LG} = \cos\theta dA_{SL}$$

代入式(3-47)可得:

$$dG = (\sigma_{LG} \cos\theta - \sigma_{SG} + \sigma_{SL}) dA_{SL} \quad (3-48)$$

平衡时, $dG=0$, 故

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} \cos\theta \quad (3-49)$$

上式即为 Young 方程。

在上面的推导中, 忽略了重力的影响, 也未考虑 σ_{LG} 的垂直分力 $\sigma_{LG} \sin\theta$, 这也是引起非议的原因。但事实证明, 在一般情况下, 重力和 σ_{LG} 的垂直分力的忽略, 是可以允许的。

2. 粘附功和内聚能

设有 α - β 两相, 其相界面张力为 $\sigma_{\alpha\beta}$, 如图 3-23 所示, 在外力的作用下分离为独立的 α 和 β 相, 表面张力分别为 σ_α 和 σ_β 。在这一过程中, 外界所做的功 W_a 为:

$$W_a = \alpha_\alpha + \sigma_\beta - \sigma_{\alpha\beta} \quad (3-50)$$

W_a 是将结合在一起的两相分离成独立的两相时外界所做的功, 称作粘附功。

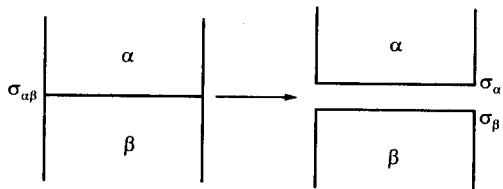


图 3-23 α - β 相的分离

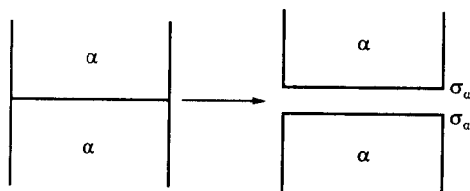


图 3-24 均相物质的分离

若将均相物质分离成两部分, 产生两个新界面, 如图 3-24 所示。则式(3-50)中, $\sigma_\alpha = \sigma_\beta$, $\sigma_{\alpha\beta} = 0$ 。式(3-50)成为:

$$W_c = 2\sigma \quad (3-51)$$

这里 W_c 称作内聚功或内聚能。物体的内聚能越大, 将其分离产生新表面所需的功也越大。粘附功和内聚能是表面化学中的两个重要物理量。

3. Young-Dupre 公式

现在, 我们将润湿现象与粘附功结合起来考虑。对固-液界面, 我们有:

$$W_{SL} = \sigma_S + \sigma_{LG} - \sigma_{SL} \quad (3-52)$$

式(3-46)中 σ_{SG} 和式(3-52)中 σ_S 是有区别的。严格地讲, σ_S 是固体处在真空中的表面张力, σ_{SG} 则是固体表面为液体蒸汽饱和时的表面张力。一般有:

$$\sigma_S - \sigma_{SG} = \pi \quad (3-53)$$

π 称为扩展压(spreading pressure)。因为在气-液-固三相系统中, 固-气, 液-气均达到平衡, 即固、液表面都吸附了气体, 因此式(3-52)写成:

$$W_{SL} = \sigma_{SG} + \sigma_{LG} - \sigma_{SL} \quad (3-54)$$

与 Young 方程结合可得:

$$W_{SL} = \sigma_{LG}(1 + \cos\theta) \quad (3-55)$$

上式称为 Young-Dupre 方程, 它将固-液之间的粘附功与接触角联系起来。在式(3-55)中, 如果 $\theta=0$, 则有:

$$W_{SL} = 2\sigma_{LG} \quad (3-56)$$

也即粘附功等于液体的内聚功, 固-液分子间的吸引力等于液体分子与液体分子的吸引力, 因此固体被液体完全润湿。当 $\theta=180^\circ$ 时,

$$W_{SL} = 0 \quad (3-57)$$

即液-固分子之间没有吸引力, 分开固-液界面不需做功。此时固体完全不为液体润湿。实际上, 固-液之间多少总存在吸引力, 接触角 θ 在 $0^\circ \sim 180^\circ$ 之间。接触角越小, 粘附功越大, 润湿性越好。

二、固-液润湿

润湿过程有三种类型: 粘附润湿(adhesion wetting), 浸湿(immersional wetting)和铺展润湿(spreading wetting)。现分别讨论如下:

1. 粘附润湿过程

这是液体直接接触固体, 变气-液表面和气-固表面为液-固界面的过程。例如, 树脂是否能粘附在玻璃纤维上成为玻璃钢, 照相乳剂是否能均匀地粘附在基片上, 这些问题均涉及粘附润湿能否自发进行, 即是否 $\Delta G < 0$? 如图 3-25 所示, 液体粘附在固体上的面积为 a , 在等温等压条件下, 由热力学可得过程的表面自由焓降低为:

$$-\Delta G_a = a(\sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG}) \quad (3-58)$$

或

$$-\Delta G_a/a = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \quad (3-59)$$

式中, σ_{SG} 、 σ_{SL} 、 σ_{LG} 分别为气-固、液-固与气-液界面的自由焓。上式表明, 粘附润湿过程的“推动力”为 $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG})$, 它等于系统在粘附过程中形成单位液-固界面时自由焓的降低值, 此值又称粘附功 W_a , 即:

$$W_a = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \quad (3-60)$$

粘附功可理解为将单位液-固界面分开为单位气-固与气-液表面时所需的可逆功。显然 W_a 越大则液-固界面的粘附越牢固。由式(3-60)可知, 任何使 σ_{SL} 减小的作用都可增大发生粘附的倾向与增加粘附的牢度。但任何使 σ_{SG} 或 σ_{LG} 减小的因素都产生减弱粘附倾向并降低其牢度。



图 3-25 粘附润湿

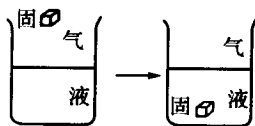


图 3-26 浸湿过程

2. 浸湿过程

在固体直接浸入液体的过程中,原来的气-固表面为液-固界面所代替,见图 3-26。若固体面积为 a ,则浸湿过程中系统自由焓降低为

$$\Delta G_i = -a(\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) \quad (3-61)$$

或

$$-\Delta G_i/a = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} = -W_i \quad (3-62)$$

W_i 称为浸湿功,它的大小可以反映液体在固体表面上取代气体的能力。由式(3-62)可知, $-W_i = \sigma_{SG} - \sigma_{SL}$ 。令 $A = -W_i$, A 称为粘附张力。由热力学平衡准则可知,只有 $A > 0$ 的过程才能发生浸湿。 $A < 0$ 为不能浸湿。这时密度小于液体的固体将浮在液面上,而密度大于液体的固体虽可沉入液体中,但取出时可发现没有被浸润。这是因为粘附张力 A 为负值,液体分子与固体表面上分子的粘附力小于液体分子自身的内聚力之故。

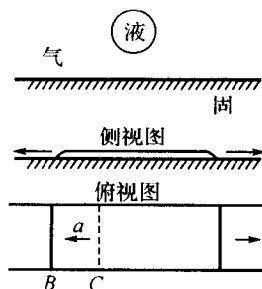


图 3-27 铺展润湿过程

3. 铺展润湿过程

如图 3-27 所示,铺展润湿是液体与固体表面接触后,在固体表面上排除空气而自行铺展的过程,亦即一个以液-固界面取代气-固表面同时液体表面也随之扩展的过程。若液体从 C 自发铺展至 B ,覆盖面积为 a ,则相应的自由焓下降为:

$$-\Delta G_s = a[\sigma_{SG} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LG})] \quad (3-63)$$

或

$$-\Delta G_s/a = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} - \sigma_{LG} \quad (3-64)$$

若 $\sigma_{SG} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LG}) > 0$,则 $\Delta G_s/a$ 为负,液体能在表面上自行铺展。反之,若: $\sigma_{SG} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LG}) < 0$,则 $\Delta G_s/a$ 为正,液体不能在表面上自行铺展。故 $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL} - \sigma_{LG})$ 为铺展过程的推动力,定义为铺展系数,符号为 $S_{L/S}$ 。在恒温恒压下, $S_{L/S} \gg 0$ 时,液体取代固体表面上的空气而自由铺展,只要液量足够,可以铺满整个表面。

式(3-64)还可改写为:

$$S_{L/S} = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG}) - 2\sigma_{LG} = W_a - W_c \quad (3-65)$$

式中, $W_c = 2\sigma_{LG}$ 为液体的内聚功。若 $S_{L/S} \gg 0$,则 $W_a \gg W_c$ 。换言之,当固-液的粘附功大于液体的内聚功时,液体可以自行铺展在固体表面上。

若应用粘附张力 $A = \sigma_{SG} - \sigma_{SL}$ 的概念,则铺展系数 $S_{L/S}$ 可表示为:

$$S_{L/S} = A - \sigma_{LG} \quad (3-66)$$

即当粘附张力大于液体表面张力时,可以发生铺展。

4. 润湿过程的比较

以上三种润湿发生的条件可归纳如下:

粘附润湿 $W_a = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \gg 0$

浸湿 $A = -W_i = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} \gg 0$

铺展润湿 $S_{L/S} = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} - \sigma_{LG} \gg 0$

(3-67)

显然对于同一系统,三种润湿可依次表示为 $W_a > A > S_{L/S}$ 。换言之,若 $S_{L/S} \gg 0$,必有 $W_a > A > 0$,即凡能铺展的必定能粘附润湿与浸湿,反之则未必。因此,铺展是润湿程度最高的一种润湿,通常可用 S 作为系统润湿程度的指标。

在上列三式中都涉及粘附张力 $A (= \sigma_{SG} - \sigma_{SL})$ 。显然, σ_{SG} 越大, σ_{SL} 越小, $(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})$ 差值就

越大,越有利于润湿。

液体表面张力对三种润湿贡献是不同的。对于粘附润湿来说,增大 σ_{LG} 有利;对于浸湿来说, Q_{LG} 的大小不起作用;对铺展润湿来说,减少 σ_{LG} 是有利的。

尽管原则上式(3-67)可用来判别润湿进行的程度,但是由于 σ_{SG} 与 σ_{SL} 测定的困难,使该式在应用上颇感不便。借助 Young 方程,将它代入式(3-67)中,可得

$$W_a = \sigma_{LG}(1 + \cos\theta) \quad (3-68)$$

$$A = \sigma_{LG}\cos\theta \quad (3-69)$$

$$S_{L/S} = \sigma_{LG}(\cos\theta - 1) \quad (3-70)$$

以上三式表明,只要已知液体的表面张力与接触角 θ 即可算 W_a , A 和 $S_{L/S}$ 。上面三式为我们提供了利用接触角 θ 判别润湿的依据。一般说,接触角 θ 越小,润湿性越好。如果将它们与式(3-67)所示的能量判别式结合起来,可得到如下表所示的对应关系:

类 型	能量判据式	接触角判据
粘附润湿	$W_a = \sigma_{LG}(\cos\theta + 1) \geq 0$	$\theta \leq 180^\circ$
浸湿	$A = \sigma_{LG}\cos\theta \geq 0$	$\theta \leq 90^\circ$
铺展润湿	$S_{L/S} = \sigma_{LG}(\cos\theta - 1) \geq 0$	$\theta = 0^\circ$ 或不存在

因此,在以接触角表示润湿性时,习惯上规定 $\theta = 90^\circ$ 为润湿与否的标准,即 $\theta > 90^\circ$ 为不润湿, $\theta < 90^\circ$ 为润湿, θ 越小润湿越好。当平衡接触角 $\theta = 0^\circ$ 或不存在时为铺展。对一定液体, $\theta > 90^\circ$ 的固体叫做憎液固体, $\theta < 90^\circ$ 的固体叫做亲液固体。

以上诸式对改变表面润湿性能亦有指导意义。对三类润湿,降低 σ_{SG} , 增加 σ_{SL} , 均对润湿不利,反之则有利。因此,使固体表面改性往往可达到预期的目的。例如用表面活性剂可使玻璃表面 σ_{SG} 下降,达到憎水目的。其次, σ_{LG} 增大对润湿有利,然而润湿后往往使接触角增加,但这不一定是减弱了粘附倾向。由 Young 润湿方程可知:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (3-71)$$

若接触角 θ 增大来自 σ_{LG} 增大,无疑对粘附有利,若来自 σ_{SL} 增大,则对粘附不利。对浸湿来说, σ_{LG} 的增大或降低,仅改变 $\cos\theta$ 的大小,但 $\sigma_{LG}\cos\theta$ 即 $(\sigma_{LG} - \sigma_{SL})$ 值不受影响,因此加入的表面活性剂必须能吸附在固体表面上影响 σ_{SG} 或 σ_{SL} 才能对浸湿发生影响。对铺展来说,降低 σ_{LG} 总是有利。应该指出的是, $S_{L/S} = \sigma_{LG}(\cos\theta - 1)$ 应用范围是 $S_{L/S} \leq 0$, 应用此式对选择表面活性剂改善润湿性能是比较方便的。

5. 固体表面的润湿性质

固体的表面张力 σ_{SG} 越大,越易被一些液体所润湿。但 σ_{SG} 的测定比较困难。对液体来说,一般液体的表面张力除液汞外都在 100mN/m 以下。以此为界可把固体分为两类:一类是高能表面,例如常见的金属及其氧化物、硫化物、无机盐等,有较高的表面自由焓,大致在几百至几千 mJ/m^2 之间,它们易为一般液体润湿;另一类是低能表面,包括一般的有机固体及高聚物,它们的表面自由焓与液体大致相当,约在 100~25 mJ/m^2 左右,它们的润湿性能与液固两相的表面组成与性质密切相关。

(1) 低能表面的润湿性质

Zisman 等对同系有机液在高聚物上的接触角进行了广泛研究,发现对于同系液体, $\cos\theta$ 通常是 σ_{LG} 的单调函数,并提出了下列经验式:

$$\cos\theta = a - b\sigma_{LG} \quad (3-72)$$

上式表明,同系物液体对同一固体的接触角随液体表面张力降低而变小。如以 $\cos\theta$ 对 σ_{LG} 作图可得一直线,将直线延长 $\cos\theta = 1$ 处,可得一个 σ_{LG} 值,如图 3-28 所示。这个 σ_{LG} 值称之为临界表面张力 σ_c 。 σ_c 是固体的一个特征量,它的物理意义是,在该同系物液体中,凡表面张力大于 σ_c 的都不能在固体表面上铺展,只有 $\sigma_{LG} < \sigma_c$ 的液体才能在固体表面上铺展。若用非同系物液体, $\cos\alpha$ 对 σ_{LG} 的图通常也是一直线或窄带,其下限为 σ_c ,见图 3-28。显然, σ_c 越小,能在此固体表面上铺展的液体就越少,这种固体的润湿性也越差。

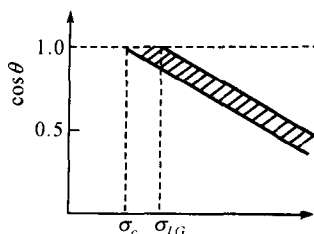


图 3-28 临界表面张力

(2) 高能表面的润湿现象

高能表面原则上能被一般液体润湿或铺展。水、油类液体滴在干净的玻璃或金属表面上就是如此。但若这些表面被污染,却又呈现很差的润湿性;更有甚者,有些有机液体,尽管表面张力不高,在金属与玻璃等高能表面上也不铺展,其原因是这些有机液体在表面发生吸附,形成烃基朝向空气的吸附膜,使得高能表面改变为低能表面,使其临界表面张力比液体的表面张力还低,以致这类液体不能在自身的吸附膜上铺展。这一现象通常称之为自憎现象。

固体表面形成了液体的吸附膜时,其表面自由焓 σ_{SG} 与固体在真空中的表面自由焓 σ_s 不同,相差一个表面压 π :

$$\pi = \sigma_s - \sigma_{SG} \quad (3-73)$$

代入 Young 方程,可得

$$\cos\theta = \frac{(\sigma_s - \pi) - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (3-74)$$

由上式可见,固体表面的吸附膜产生的表面压使接触角变大,润湿性变差。

第四节 晶 界

在无机非金属材料中除了单晶和玻璃材料,基本上是由众多晶粒构成的多晶材料。因此,在这些材料中存在着大量的晶粒与晶粒的界面。这些界面结构和组成与晶粒差异,决定了整个材料的性能。本节以陶瓷中晶粒间界面为例,介绍固-固界面的特征和变化规律。

一、晶界

陶瓷体是把细的粉末状氧化物或非氧化物颗粒,经过成型在高温下烧结而成的多晶集合体。由于陶瓷多晶体中,晶粒的大小、形状是毫无规则的,因此,晶粒与晶粒之间由于取向不同就出现了边界,通常称为晶界(grain boundary)。如果陶瓷中不存在气孔,陶瓷多晶体可以看成是由无数的晶粒及晶界组成的。晶界的形状、性质对材料的各种性能:电性、光性、磁性及机械性能,都有巨大的影响。因此,了解晶界的结构及其性质是极其重要的。

晶界的结构有两种不同的分类方法:一种是简单地把它分为小角度晶界和大角度晶界两种类型。晶界是多晶体中由于晶粒取向不同而形成的。根据相邻两个晶粒取向角度偏差的大小,可以这样分类。图 3-29 是小角度晶界的示意图,图中 θ 角是倾斜角,通常是 $2^\circ \sim 3^\circ$ 。可以看出,小角度晶界可以看作是由一系列刃型位错排列而成的。为了填补相邻两个晶粒取向之间的

偏差,使原子的排列尽量接近原来的完整晶格,每隔几行就插入一片原子,这样小角度晶界就成为一系列平行排列的刃位错。如果原子间距为 b ,则每隔 $h=b/\theta$,就可以插入一片原子,因此小角度晶界上位错的间距应当是 h 。

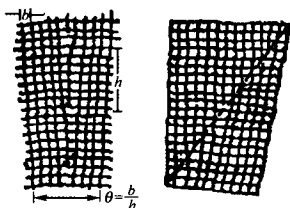


图 3-29 小角度晶界

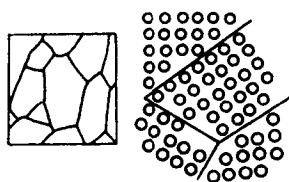


图 3-30 大角度晶界

一般认为,多晶体中,晶粒完全无序的排列就可能生成大角度晶界。在这种晶界中,原子的排列近于无序的状态。如果同样认为是一种刃位错的排列,那末在这种排列中位错的间距只有一、两个原子的大小,这种模型已经失去意义。图 3-30 是大角度晶界的示意图。另外一种晶界结构,是两相邻晶粒,在某些方向上,共有部分晶格位置形成共格晶界。在这种共格晶界两边的原子,作镜像对称排列,实际上是一种双晶。当金属镁在空气中燃烧生成氧化镁时,就会出现这种双晶。对于 MgO 和 NaCl 这样的离子晶体,可能的共格晶界倾斜角为 $36.8(310)$ 孪晶。图 3-31 是这种晶界的结构。

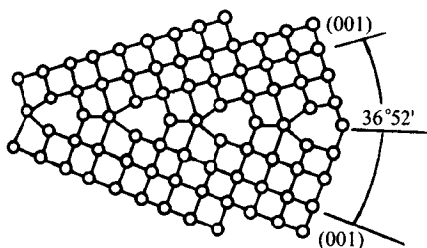


图 3-31 NaCl 或 MgO 中可能的 36.8 倾斜晶界

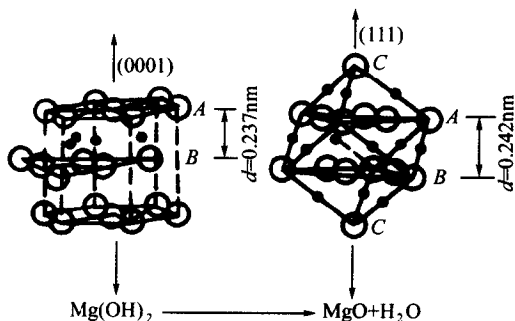


图 3-32 氧化镁和氢氧化镁之间的结晶学关系

另一种分类是根据晶界两边原子排列的连贯性来划分的,第一种叫做连贯晶界(coherent boundary)。如果两个晶体结构相似,方向也接近,两个晶体之间的界面容易属于这种连贯晶界,在这种界面上的原子连续地越过边界。例如当氢氧化镁热分解生成氧化镁时($\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$)就生成了这种边界。在这种氧化物的生成过程中,氧的密堆积晶面是由与其相似的氢氧晶面演化来的,如图 3-32 所示。因为当从原来的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结构的区域转变到 MgO 结构的区域时,阳离子晶面是连续的。可是,两个类型的区域中的面间距 C_1 和 C_2 是不同的。晶面间距的不相配度用 $(C_2 - C_1)/C_1 = \theta$ 来定义。两个区域的晶面间隔不同,为了保持晶面的连续,必须有其中的一个相或两个相发生弹性应变,或通过引入位错而达到。这样两个相的相邻区域的尺寸大小才能变得一致起来。不相配度是弹性应变的一个量度。我们称它为弹性应变。由于弹性应变的存在,使系统的能量增大。

二、相界

在热力学平衡条件下,不同相间的交界区称为相界。相界有以下几种:

非共格相界。两相不同时,相界两侧晶体结构不同,晶格常数不同,即原子排列方式不同,

没有固定的相位关系。这种晶界里必然有一个过渡区,原子排列方式复杂。例如, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$,靠近 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 处接近刚玉结构,靠近 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 区时,原子排列又接近于尖晶石结构,中间逐步变形。更多情况是杂质在晶界的偏析会使过渡区形成一个新晶界相,它不同于 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 相。这种不同晶体结构的相界称为非共格相界,相界处原子排列复杂,同时有杂质空位等缺陷。

共格相界。对照非共格相界的讨论可以知道,如果相界处两相具有相同或相近晶体结构,晶格常数也比较接近,那么相界面的原子通过一定变形,使两侧的原子排列保持一定相位关系,这种相界称为共格相界。

相界面附近的原子变形是指如果两相结构相同,晶格常数大的相在相界处稍作收缩,晶格常数小的稍作扩张,其结果在相界处基本上仍能保持原晶体结构,但相界处产生弹性附加变形能,它是相界能的主要部分。

准共格相界。两相具有相同或相近的晶体结构,但晶格常数或晶向小于10%的偏差,这时靠交界处的原子变形来形成相界,会产生过大的弹性畸变,使相界不稳定。但在界面上形成有一定规则的位错,界面能会变低,这种界面称为准共格相界面,当一种材料的晶格常数大于另一种材料时,两相界面上位错会平行排列,称为失配位错。位错间距:

$$D=ab/(b-a) \quad (3-75)$$

如果 a, b 差别很大, D 就很小,失配位错密度大,畸变能也大,这时会引发出其他类型位错和缺陷,有时能使相界面处开裂。

在超晶格材料中和异质外延生长时容易出现这种失配位错。

三、晶界构形

在陶瓷系统中,晶界的形状也是由表面张力的相互关系决定的,这里有固-固-气、固-固-液、固-固-固三种体系。

(1) 固-固-气

两个固体颗粒间的界面在高压下,经过充足时间的原子迁移或固相传质,体系能达到平衡。固-液体系达到平衡构形状态取决于表面能,两个固体颗粒间的界面在高温下经过充分的时间使原子迁移或气相传质以后也能达到平衡。晶界能和表面能的平衡如图3-33(a)所示。在平衡时

$$\gamma_{ss}=2\gamma_{sv}\cos\phi \quad (3-76)$$

这种类型的沟槽通常是多晶样品于高温下加热时形成的,而且在许多体系中曾观察到热腐蚀现象。通过测量热蚀角可以决定晶界能与表面能之比。

(2) 固-固-液

在没有气相存在时,如果固相和液相处于平衡状态,则平衡条件如图3-33(b)所示,

$$\gamma_{ss}=2\gamma_{sl}\cos\phi \quad (3-76)$$

式中, ϕ 为二面角。对于两相体系,二面角取决于界面能与晶界能的关系:

$$\cos\left(\frac{\phi}{2}\right)=\frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}} \quad (3-77)$$

若界面能 γ_{sl} 大于晶界能, ϕ 就大于 120° 而在晶粒交界处形成孤立的袋状的第二相。若 γ_{ss}/γ_{sl} 比值介于1和 $\sqrt{3}$ 之间, ϕ 就介于 60° 与 120° 之间,而第二相在三晶粒交角处沿晶粒相

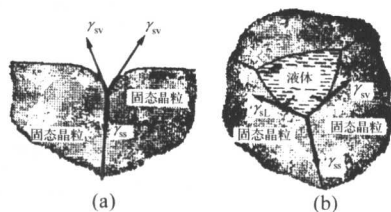


图 3-33 (a)热蚀角

(b)固-固-液平衡的两面角

交线部分地渗透进去。若这个比值大于 $\sqrt{3}$, ϕ 就小于 60° , 第二相就稳定地沿着各个晶粒边长方向延伸, 在三晶粒交界处形成三角棱柱体。当这个比值等于或大于 2 时, ϕ 等于零, 则平衡时各晶粒的表面完全被第二相所隔开。上述结构示于图 3-34。

(3) 固-固-固

在多晶体中, 三个晶粒间的夹角由晶界能的数值决定。

$$\gamma_{23}/\sin\phi_1 = \gamma_{31}/\sin\phi_2 = \gamma_{12}/\sin\phi_3 \quad (3-78)$$

式中, ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 分别是两晶粒间的二面角, γ 是晶界界面能。

多晶体中晶粒的形态主要满足两个基本条件, 充塞空间条件和自由能极小条件。根据这两个条件, 多晶材料的二维截面上两个晶粒相交或三个以上的晶粒相交于一点的情况是不稳定的, 经常出现的是三个晶粒交于一点, 其二面角的关系由式(3-78)决定。当晶界交角为 120° , 晶粒的截面都是六边形。这时晶界是平直的。但实际晶粒并非都是正六边形的, 会出现弯曲晶界。从界面能量考虑, 弯曲晶界是不稳定的, 如果温度足够高, 多晶体会发生传质过程, 这时弯曲的晶界会沿着曲率运动, 使界面减小, 以降低系统的自由能, 这个过程要通过消耗周围的小晶粒来使多边形晶粒长大。再结晶中的少数晶粒异常长大并吞食周围的小晶粒就是这种传质过程。

陶瓷是一种多晶或微晶体系, 因此陶瓷晶界具有特殊重要的意义。一般来说, 陶瓷的晶界要比金属和合金的晶界宽, 结构和成分都非常复杂, 除具有一般晶界的特性外, 还具有如下一些特征:

陶瓷主要由带电单元(离子), 以离子键为主体构成, 带电结构单元要影响晶界的稳定性。例如氧化物、碳化物和氮化物形成的陶瓷, 离子键在晶界处形成静电势, 静电势强烈受缺陷类型、杂质和温度的影响, 会对陶瓷的电学和光学性质产生主要的影响。

陶瓷中的少量掺杂对晶粒尺寸和晶界性质起到决定性的作用。例如掺杂 MgO 的氧化陶瓷, 晶界性质有明显变化。有人将陶瓷晶界分为特殊晶界和一般晶界。特殊晶界由小角晶界, 重合位置点阵晶界和重合转轴晶界组成, 属于重合晶界, 这些晶界都是低能晶界。一般晶界由失配位错构成, 属于接近重合晶界, 它的晶界能略高于特殊晶界。例如掺杂 Mg 的氧化物陶瓷由很多特殊晶界组成, 这种材料具有很好的稳定性, 在高温下, 晶粒不会明显增大, 晶界也不易移动。因此能在高温下, 承受大的压应力。掺杂对陶瓷材料中特殊晶界的比例和分布有很大的影响, 在功能设计时非常有用。

陶瓷晶界处往往有大量杂质凝聚, 当凝聚到一定程度时会形成新相, 称为晶界相, 杂质的偏析和生成晶界相对陶瓷的物理性质和化学性质都有重要影响。杂质在晶界的分布如图 3-35 所示。

通常认为氧化物陶瓷的脆性也与晶界有关。研究表明, 吸附在晶界的水汽感生堆垛层错, 是微裂纹源, 它会逐渐发展成宏观裂纹, 使陶瓷出现脆性。

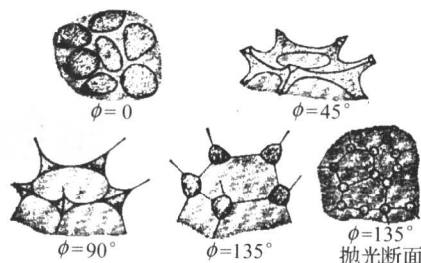


图 3-34 不同两面角度情况下的第二相分布

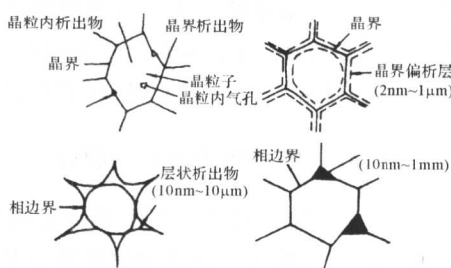


图 3-35 杂质在陶瓷晶界的分布

第四章 相平衡

相平衡是研究物质在多相体系中相的平衡问题,即研究多相系统的状态(如固态、液态、气态等)随温度、压力、组分浓度、电场、磁场等变量变化而变化的规律。液体的蒸发、蒸汽的凝结、固体的溶解、液体和熔体的结晶、晶体的熔融以及不同晶型之间的转变都是人们熟悉的相变化过程。在一个多相系统中,平衡时,系统对组成、温度、压力及其它施加的条件而言处于最低自由能状态。随着温度、压力和浓度的变化,相的种类、数量和含量都要发生相应的变化。根据多相平衡的实验结果,可绘制成一定的几何图形来描述在平衡状态下多相系统状态的变化关系,这样的几何图形反映了该系统在一定组成、温度、压力的条件下,达到平衡所处的状态,这种图称为相图(状态图)。从相图可以确定某个组成的系统,在指定条件下达到平衡时存在的相的数目、每个相的组成和每个相的相对含量。相图在许多科技领域已成为解决问题不可缺少的工具。例如控制金属的冶炼过程、对物质的高度提纯、确定材料配方、选择陶瓷烧结温度等都要应用相图。

第一节 相平衡特点

多相平衡理论是以美国学者吉布斯(Gibbs)于1876年首先提出的相律为基础的。经过长期实践检验,相律被证明是自然界最普遍的规律之一。无机非金属材料系统的相平衡当然也符合一般的相律。但由于无机非金属材料是一种固体材料,其相平衡与以气、液为主的一般化工过程所涉及的平衡体系不同,具有自己的特殊性。

一、热力学平衡态与非平衡态

相图上所表示的一个体系所处的状态是一种热力学平衡态,即一个不再随时间而发生变化的状态。体系在一定热力学条件下从原来的非平衡态变化到该条件下的平衡态,需要通过相与相之间的物质传递,故需要一定的时间,该时间的长短,依系统的性质而定,即由相变过程的动力学因素决定。但这种动力学因素在相图中并不能反映出来,因为相图仅指在一定条件下体系所处的平衡状态(即其中所包括的相数、各相的形态、组成和数量),而不涉及达到这个平衡状态所需要的时间。

无机非金属材料是一种固体材料,与气体、液体相比,固体中的质点由于受近邻粒子的紧密束缚,其活动能力很小,即使处于高温熔融状态,由于熔体的粘度很大,其扩散能力仍然有限。这样,无机非金属材料体系的高温物理化学过程要达到一定条件下的热力学平衡态,所需要的时间往往比较久,而工业生产的生产周期是有一定限制的,因此,生产上实际进行的过程常常达不到相图上所示的平衡状态。这样,在许多无机非金属材料系统中,常常出现热力学非平衡态,即介稳态。例如,方石英从高温冷却时,如果冷却速度不是特别慢,由于晶型转变的困

难,往往不是转变为低温下稳定的鳞石英和石英,而是转变为介稳态的 β -方石英。

二、组分、相及相律

吉布斯用热力学定律作为平衡理论基础,提出了相律,指出只有满足下面关系式,系统才能出现平衡:

$$F=C-P+n$$

式中, F 为自由度,即在温度、压力、组分浓度等可能影响系统平衡状态的变量中,可以在一定范围内任意改变而不引起旧相消失或新相产生的独立变量的数目;

C 为独立组分数,即构成平衡物系所有各相组成所需要的最少组分数;

P 为相数;

n 为影响系统平衡的外界因素,如温度、压力、电场、磁场等。

在通常的相平衡研究中,影响系统平衡的外界因素主要为温度和压力,则相律可表示为:

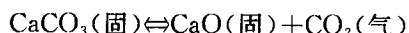
$$F=C-P+2$$

1. 系统

选择的研究对象称为系统。系统以外的一切物质称为环境。当外界条件不变时,如果系统的各种性质不随时间变化,则该系统处于平衡状态。

2. 组分

组分是指系统中每一个可以独立分离出来,并能独立存在的化学纯物质。组分的数目称为组分数。而足以表示形成平衡系统中各相组成所需要的最少数目的化学纯物质称为独立组分,其数目称为独立组分数,以符号 C 表示。例如,由 CaCO_3 、 CaO 、 CO_2 组成的系统,在高温时,三组分发生以下反应:



此时系统由三种物质构成,但独立组分只有两个,因为系统中的三个组分之间存在化学反应,达到平衡时,只要系统中有两个组分的数量已知,第三个组分的数量就可由反应式确定。显然,若系统中各组分之间有化学反应,则独立组分数少于组分数。一般系统的独立组分数等于组分数减去所进行的独立的化学反应数。

按独立组分数目的不同,可将系统分成单元系统、二元系统、三元系统等。

3. 相

系统内部物理和化学性质相同且完全均匀的一部分称为相。一个系统中所含相的数目,称为相数,用符号 P 表示。

相与相之间有分界面,可用机械的方法将它们分离,在界面上,从宏观角度看,性质的改变是突变的。一个相在物理和化学性质上必须是均匀的,但不一定只含一种物质。如不同气体能够以任何比例相互均匀混合,故若不是高压下,则系统内不论有多少种气体,只能有一个气相。而如食盐水溶液,虽然有二种物质,但它是真溶液,整个系统也只是一个液相。对于无机非金属材料系统中经常遇到的一些情况,现讨论如下:

(i)形成机械混合物:不管粉磨得多细,都不能达到相所要求的微观均匀,故都不能视为单相,有几种物质就有几个相。在无机非金属材料系统中,在低共熔温度下从具有低共熔组成的液相中析出的低共熔混合物是几种晶体的混合物。因而从液相中析出几种晶体,即产生几种新相。

(ii)生成化合物:组分间每形成一个化合物,即形成一种新相。但根据独立组分的定义,新

化合物的形成,不会增加系统的独立组分数。

(iii)形成固溶体:由于在固溶体晶格上各组分的化学质点是随机均匀分布的,其物理性质和化学性质符合相的均匀性要求,故几个组分间形成的固溶体为一个相。

(iv)同质多晶现象:同一物质的不同晶型(变体)虽然化学组成相同,但由于其晶体结构和物理性质不同,故分别各自成相,有几个变体就有几个相。

(v)高温熔体:组分在高温下熔融形成的熔体一般为单相,但如发生液相分层,则在熔体中有两个相。

(vi)介稳变体:介稳变体是一种热力学非平衡态,一般不出现在相图中。但在无机非金属材料系统中,介稳变体常常会产生,故为实用化,在一些相图中,也可能将介稳变体及由此产生的介稳平衡的界线标示在相图上,但这种界线一般用虚线表示。

4. 自由度

在相平衡系统中可以独立改变的变量(如温度、压力、组分浓度等)称为自由度。这些变量在一定范围内任意改变,而不引起旧相消失或新相产生的数目,称自由度数,用符号 F 表示。按自由度数也可对系统分类,如自由度为零的系统,称为无变量系统;自由度为一的系统,称为单变量系统等。

5. 凝聚态系统的相律

不含气相或气相可忽略的系统称为凝聚系统。在温度和压力这两个影响系统平衡的外界因素中,压力对不含气相的固液相之间的平衡影响很小,变化不大的压力基本上不影响凝聚系统的平衡状态。由于通常是在常压下研究多数系统的相图,故相律在凝聚系统中具有如下形式:

$$F=C-P+1$$

本章在讨论二元以上系统时均采用上述相律表达式。即如果无特别标明,应看作是外压为一个大气压下的等压相图。

第二节 单元系统

单元系统中只有一种组分,不存在浓度问题,影响系统平衡的因素为温度和压力,因此,单元系统相图用温度和压力两个坐标表示。

单元系统的 $C=1$,根据相律有:

$$F=C-P+2=3-P$$

系统中的相数不可能少于一个,故单元系统的最大自由度为 2,这两个自由度即为温度和压力。自由度最少为零,故系统中平衡共存的相数最多为 3 个,不可能出现四相或五相共存的状态。单元系统中,系统的平衡状态取决于温度和压力,只要这两个参数确定,系统中平衡共存的相数和各相的形态,就可根据其相图确定。因此,相图上的任意一点都表示系统一定的平衡状态,可将它称为“状态点”。

一、水系统相图

水系统相图如图 4-1 所示,整个系统相图被三条曲线划分为三个相区 cob 、 coa 和 boa ,分别表示冰、水、气的单相区。在三个单相区内,温度和压力都可在相区范围内独立变化而不会引起

旧相的消失或新相的产生,故自由度为2,这时的系统称为双变量系统。将三个单相区分开的三条界线代表了系统中的二相平衡状态, oa 表示水气二相平衡共存,故 oa 线实际上是水的饱和蒸气压曲线(蒸发曲线); ob 表示冰气二相平衡共存,故 ob 线是冰的饱和蒸气压曲线(升华曲线); oc 表示冰水二相共存,故 oc 线是冰的熔融曲线。在这三条界线上,温度和压力只有一个独立变量,当一个参数独立变化时,另一个参数必须沿曲线指示的数值变化,而不能任意改变,才能维持原有的二相平衡,否则就要造成某一相的消失,故此时系统的自由度为1,是单变量系统。三个单相区,三条相界线会聚于 o 点, o 点为三相点,反映了系统中冰、水、气的三相平衡共存状态。三相点的温度和压力都是固定的,要保持系统的三相平衡共存状态,系统的温度和压力都不能有任何变化,否则系统的状态点就会离开三相点,进入单相区或界线,从三相平衡状态变为单相或二相平衡,即从系统中消失一个或两个旧相。

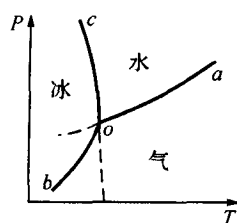


图 4-1 水的相图

二、具有同质多晶转变的单元系统相图

图 4-2 为具有同质多晶转变的单元系统相图。图中的实线将相图分为四个单相区: ABF 为低温稳定的晶型 I 的单相区; $FBCE$ 为高温稳定的晶型 II 的单相区; ECD 是液相(熔体)区; $ABCD$ 是气相区。将两个单相区划分开来的曲线代表系统中的二相平衡状态: AB , BC 分别是晶型 I 和晶型 II 的升华曲线; CD 是熔体的蒸气压曲线; BF 是晶型 I 和晶型 II 之间的晶型转变线; CE 是晶型 II 的熔融曲线。表示系统中三相平衡状态的三相点有两个: B 代表晶型 I、晶型 II 和气相的三相平衡; C 代表晶型 II、液体和气相的三相平衡。

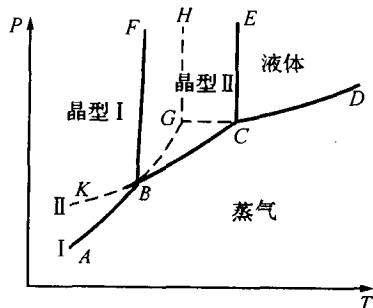


图 4-2 具有同质多晶转变的单元系统相图

图中的虚线表示系统中可能出现的各种介稳平衡状态。 $FBGH$ 是过热晶型 I 的介稳单相区, $HGCE$ 是过冷液体的介稳单相区, BGC 和 ABK 是过冷蒸气的介稳单相区, KBF 是过冷晶型 II 的介稳单相区。把两个介稳单相区分开来的虚线表示的曲线,代表了相应的介稳二相平衡状态: BG 和 GH 分别为过热晶型 I 的升华曲线和熔融曲线; GC 是过冷液体的蒸气压曲线; KB 是过冷晶型 II 的蒸气压曲线。三个介稳单相区会聚的 G 点代表过热晶型 I、过冷液体和气相之间的三相介稳平衡状态,是一个介稳三相点。

三、可逆的(双向的)与不可逆的(单向的)多晶转变

从热力学观点分析,多晶转变可分为可逆的(双向的)与不可逆的(单向的)转变等两种类型。图 4-2 即为具有可逆的(双向的)多晶转变物质的单元系统相图,为方便分析,将该相图简化成用图 4-3 来表示。

图 4-3 中的点 2 是过热晶型 I 的蒸气压曲线与过冷液体的蒸气压曲线的交点,相当于晶型 I 的熔点,点 1 为晶型 I 转变为晶型 II 的多晶转变点,点 3 为晶型 II 的熔点。如果忽略压力对熔点和转变点的影响,将晶型 I 加热到 T_1 时,转变为晶型 II。从高温冷却时,晶型 II 又将在 T_1 转变为晶型 I。若晶型 I 转变为晶型 II 后继续升高温度,到 T_3 后晶相将熔化为熔液,即相互间可表示为:

晶型 I \rightleftharpoons 晶型 II \rightleftharpoons 熔液

晶型 I 和晶型 II 都各自有稳定的温度范围,如果要判断给定温度下哪个晶型是稳定的,可由同一温度下蒸气压的大小来决定,即蒸气压较小的晶型是稳定的,而蒸气压较大的晶型是介稳的。如图 4-3 中所示,当温度高于 T_1 时晶型 I 是介稳的,而低于 T_1 时晶型 II 是介稳的。由热力学观点,介稳的晶型要自发转化为稳定的晶型。

具有可逆的(双向的)多晶转变物质的单元系统相图的特点是:多晶转变的温度低于两种晶型的熔点。

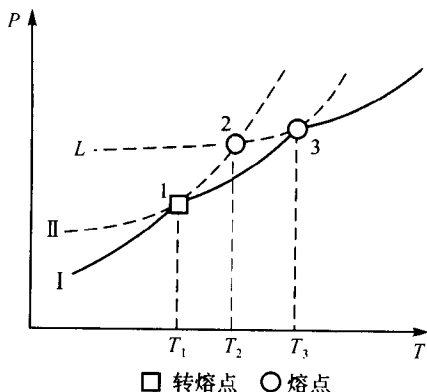


图 4-3 可逆多晶转变物质单元系统相图

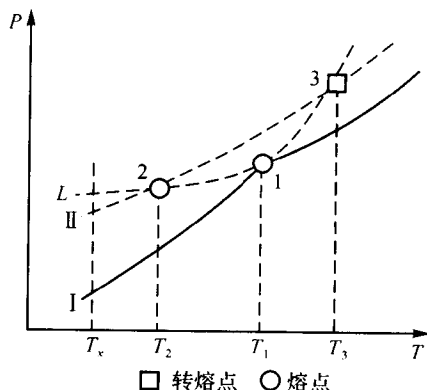
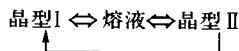


图 4-4 不可逆多晶转变物质单元系统相图

图 4-4 是具有不可逆的(单向的)多晶转变物质的单元系统相图。图中点 1 为晶型 I 的熔点,点 2 为晶型 II 的熔点。点 3 为多晶转变点,但这个三相点实际上是得不到的,因为晶体不能过热而超过其熔点。由图可见,晶型 II 的蒸气压无论在高温或低温都比晶型 I 高,故晶型 II 始终处于介稳状态,随时都有向晶型 I 转化的倾向。要获得晶型 II,须将晶型 I 熔融,然后使它过冷,而不能直接加热晶型 I 来获得,其相互关系可用下式表示:



具有不可逆的(单向的)多晶转变物质的单元系统相图的特点是:多晶转变的温度高于两种晶型的熔点。

实验表明,系统由介稳态转变为稳定态的过程常常不是直接完成的,它往往要依次经过若干中间的介稳状态,最后才变为该温度下的稳定状态。如图 4-4 所示的任一温度 T_x ,其稳定态应是具有最小蒸气压的晶型 I,但在 T_x 温度结晶时,并不是直接从过冷液体中结晶出晶型 I,而是先结晶出处于介稳状态的晶型 II,然后再由晶型 II 转变为稳定的晶型 I。如果晶型 II 变为晶型 I 的速度很快,则可立刻形成真正稳定的晶型 I。反之,若转变速度很慢,则晶型 II 就可能来不及在冷却过程中转变为晶型 I 而被过冷,并在常温下保持介稳状态。

四、 SiO_2 系统相图

SiO_2 在加热或冷却过程中存在复杂的多晶转变。图 4-5 所示的 SiO_2 相图给出了 SiO_2 各变体的稳定范围以及它们之间的晶型转化关系。相图中的实线部分将相图分成六个单相区,分别表示 β -石英、 α -石英、 α -鳞石英、 α -方石英、 SiO_2 高温熔体以及 SiO_2 蒸气等六个热力学稳定态存在的相区。每两个相区之间的界线代表了系统中的二相平衡状态。如 LM 代表了 β -石英和 SiO_2 蒸气之间的二相平衡,实际上是 β -石英的饱和蒸气压曲线。OC 代表了 SiO_2 高温熔体

和 SiO_2 蒸气之间的二相平衡,是 SiO_2 高温熔体的饱和蒸气压曲线。过 M, N, D 点的直线是晶型转变线,反映了相应的两种变体之间的平衡共存,如过 M 点直线表示 β -石英与 α -石英之间相互转变的温度随压力的变化。每三个相区交汇的点是三相点,图中有四个三相点,如 M 点表示 β -石英、 α -石英和 SiO_2 蒸气三相平衡共存的三相点, O 点为 α -方石英、 SiO_2 高温熔体与 SiO_2 蒸气三相点等。

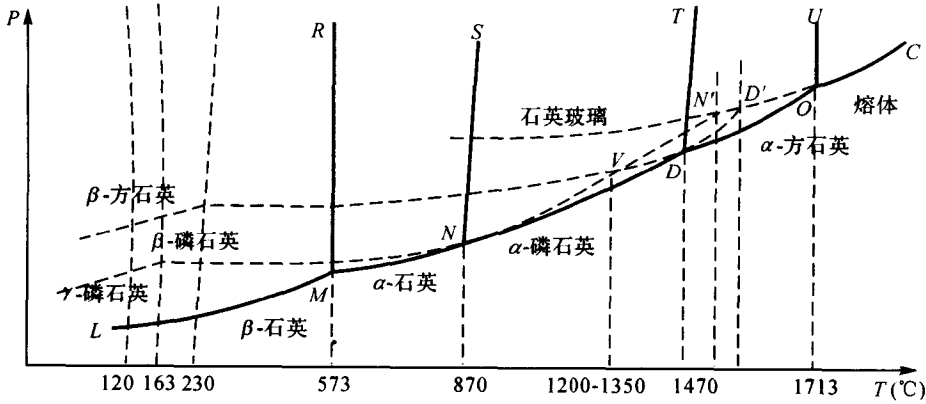


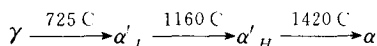
图 4-5 SiO_2 系统相图

根据多晶转变时的速度和晶体结构产生的变化不同,可将 SiO_2 变体之间的转变分成两类: α -石英、 α -鳞石英、 α -方石英之间的结构差异较大,转变时形成新的结构,转变速度慢,称为一级变体之间的转变;而同系列中的高低温型即 α, β, γ 形态之间的转变,各变体之间的结构差异小转变速度快,称为二级变体之间的转变。对于加热或冷却不是特别缓慢的平衡加热或冷却,则往往在 α -石英、 α -鳞石英、 α -方石英之间的转变就来不及完成,此时就可能产生一系列的介稳状态,这些可能发生的介稳状态都用虚线表示在相图上。例如,当 α -石英加热到 870°C 时,如果加热速度足够慢, α -石英应转变为 α -鳞石英,但如果加热速度不够慢,就有可能成为 α -石英的过热晶体,这种处于介稳态的 α -石英可一直保持到 1600°C (N' 点)直接熔融为过冷的 SiO_2 熔体,故 NN' 实际上是过热 α -石英的饱和蒸气压曲线,反映了过热 α -石英与 SiO_2 蒸气二相之间的介稳平衡状态。类似的, DD' 是过热 α -鳞石英的饱和蒸气压。在冷却过程中,如果冷却速度不是非常慢,高温 SiO_2 熔体就可能不在 1713°C 结晶出 α -方石英,而是成为过冷熔体。虚线 ON' 在 CO 的延长线上,是过冷 SiO_2 熔体的饱和蒸气压曲线,表示过冷 SiO_2 熔体与 SiO_2 蒸气二相之间的介稳平衡状态。如果冷却速度足够慢, α -方石英冷却到 1470°C 应转变为 α -鳞石英,但实际过程中却往往会过冷到 230°C 转变为与 α -方石英结构相近的 β -方石英。同样, α -鳞石英也往往不在 870°C 转变为 α -石英,而是过冷到 163°C 转变为 β -鳞石英, β -鳞石英又在 120°C 转变为 γ -鳞石英。 β -方石英、 β -鳞石英、 γ -鳞石英虽然在低温下是不稳定的,但由于它们转变为热力学稳定态的速度很慢,实际上可长期保持自己的形态。 α -石英和 β -石英在 573°C 相互转变,由于结构相近,转变速度很快,一般不出现过热或过冷现象。

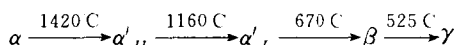
由 SiO_2 系统相图可见,所有处于介稳状态的变体的饱和蒸气压都比相同温度范围内处于热力学稳定态的变体的饱和蒸气压高,这表明介稳态处于一种较高的能量状态,它有自发转变为热力学稳定态的趋势,而处于较低能量状态的热力学稳定态则不能自发转变为介稳态。很显然,在给定的温度范围,具有最小蒸气压的相一定是最稳定的相,而如果两个相处于平衡状态,其蒸气压肯定相同。

五、C₂S 系统相图

β -C₂S(2CaO · SiO₂)是水泥熟料中几种主要的矿物之一。现发现 C₂S 共有 α 、 α'_H 、 α'_L 、 β 和 γ 等五种晶型,这五种晶型的相互转化在加热时与冷却时的转化次序有一些差异。如图 4-6 所示,加热时,其转变次序是:



冷却时,转变次序为:



由图可知, α'_L -C₂S 平衡冷却时,在 725 °C 可转变为 γ -C₂S,但通常是过冷到 670 °C 左右转变为 β -C₂S,这是因为 α'_L -C₂S 与 β -C₂S 结构和性质相近,而 α'_L -C₂S 与 γ -C₂S 则差别较大。

β -C₂S 与 γ -C₂S 的转变是不可逆转变,而且 β -C₂S 是介稳物质,能量大于 γ -C₂S,从 525 °C 开始转变为 γ -C₂S,同时发生体积膨胀(约增大 9%),使 C₂S 晶体粉碎,生产中就会出现水泥熟料的粉化。另外, β -C₂S 具有胶凝性,而 γ -C₂S 则没有。因此,如果水泥熟料中发生 β -C₂S 向 γ -C₂S 的转变,水泥质量就要下降。为防止这样的转变,水泥生产中往往必须采用急冷,使 β -C₂S 向 γ -C₂S 的转变来不及进行,将 C₂S 以 β -C₂S 晶型保留下来。另外也可采用加入少量稳定剂(如 P₂O₅、Cr₂O₃、BaO 等)的方法,使之与介稳状态的 β -C₂S 形成固溶体,使其结构稳定,将 β -C₂S 晶型在常温下保持稳定。

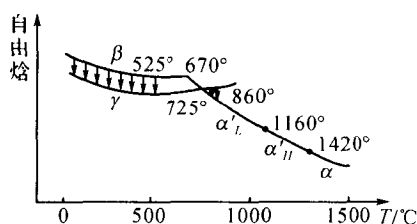


图 4-6 C₂S 多晶转变图

六、ZrO₂ 系统相图

氧化锆(ZrO₂)是最耐高温的氧化物之一,其熔点高达 2680 °C,具有良好的热化学稳定性,优良的高温导电性能,在实际应用中非常广泛。烧结氧化锆制品,可用作超高温耐火材料、高温发热元件、电极材料以及特殊用途的坩埚等。

ZrO₂ 系统相图如图 4-7 所示。ZrO₂ 有三种晶型:单斜 ZrO₂、四方 ZrO₂ 和立方 ZrO₂。它们之间有以下转变关系:

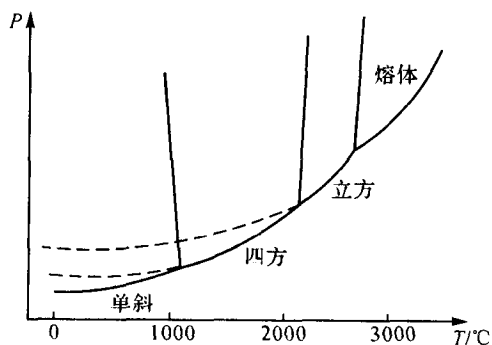
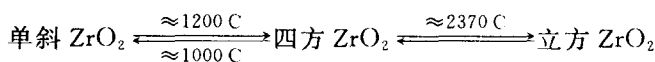


图 4-7 ZrO₂ 系统相图

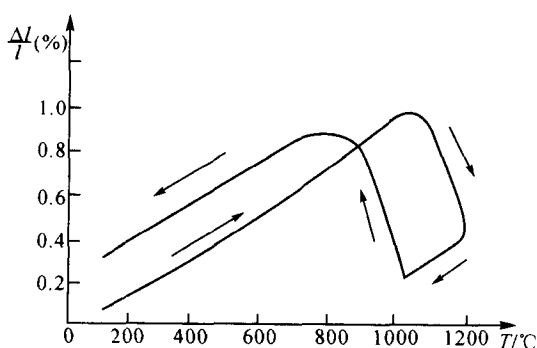


图 4-8 ZrO₂ 的热膨胀曲线

单斜 ZrO₂ 加热到 1200 °C 时转变为四方 ZrO₂,这个转变是可逆的,而且转变速度很快。从图 4-8 所示的 ZrO₂ 热膨胀曲线可发现,加热过程中由单斜 ZrO₂ 转变为四方 ZrO₂ 的温度是 1200 °C,而冷却过程中从四方 ZrO₂ 转变为单斜 ZrO₂ 的温度是 1000 °C,两者并不相同,表明出

现了多晶转变中常见的滞后现象。

由于单斜晶型和四方晶型之间的晶型转变伴随显著的体积变化,故在加热或冷却过程中容易引起 ZrO_2 制品开裂,这样就限制了 ZrO_2 制品的应用。为抑制其晶型转变,防止制品开裂,须向 ZrO_2 中添加外加剂,使其稳定成立方 ZrO_2 。通常用的稳定剂是 CaO 和 Y_2O_3 ,如在纯 ZrO_2 ($>99\%$) 中加入 $6\%\sim 8\%\text{CaO}$ 或 $15\%\text{Y}_2\text{O}_3$,就可使其完全稳定成立方 ZrO_2 。

第三节 二元系统

二元系统存在两个独立组分,由于两个组分之间存在各种可能的物理作用和化学作用,故二元系统相图的类型比单元系统要多得多。分析二元系统相图,重要的是了解相图所表示的系统中所发生的物理化学过程的性质以及相图如何通过不同的几何要素一点、线、面来表达系统不同的平衡状态。

对于二元凝聚系统, $C=2$, 则相律可表示为:

$$F=C-P+1=2-P+1=3-P$$

由上可知,当 $F=0$ 时, $P=3$, 即二元凝聚系统平衡共存的相最多为 3 个。当 $P=1$ 时, $F=2$, 即系统的最大自由度为 2。由于凝聚系统不考虑压力,故这两个自由度分别为温度和浓度。二元凝聚系统相图是以温度为纵坐标,系统中任一组分浓度为横坐标来绘制的。

根据系统中二组分之间的相互作用不同,二元凝聚系统相图可分成若干基本类型,掌握了这些基本类型的相图后,就不难理解更复杂的专业相图了。

一、二元凝聚系统相图的基本类型

1. 最简单(具有一个低共熔点)二元系统相图

这类相图的特点是:两个组分在液态时能以任何比例互溶,形成单相溶液,但在固态则完全不互溶,两个组分各自从液相分别结晶,组分间无化学作用,不生成新的化合物。

具有一个低共熔点的二元系统相图如图 4-9 所示。图中 a 点是组分 A 的熔点, b 点是组分 B 的熔点, E 点是组分 A 和组分 B 的二元低共熔点(二元无变量点)。相图由液相线 aE , bE 和固相线 GH 分成四个相区。液相线 aE , bE 以上的 L (液)相区是高温熔体的单相区,固相线 GH 以下的 $A+B$ 相区是由晶体 A 和晶体 B 组成的二相区。液相线与固相线之间的两个相区, aEG 代表液相与组分 A 的晶体平衡共存区($L+A$), bEH 代表液相与组分 B 的晶体平衡共存区($L+B$)。

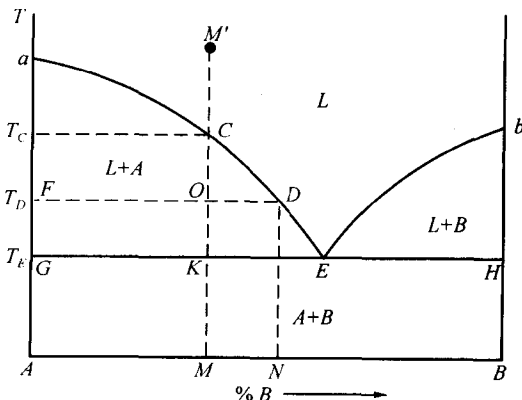


图 4-9 具有一个低共熔点的简单二元系统相图

液相线 aE 实质上是一条饱和曲线,任何富 A 高温熔体冷却到 aE 线上的温度时,就开始对组分 A 饱和而析出 A 晶体;同样,液相线 bE 是组分 B 的饱和曲线,任何富 B 高温熔体冷却到 bE 线上的温度时,就开始对组分 B 饱和而析出 B 晶体。 E 点处于这两条饱和曲线的交点,表明 E 点同时对组分 A 和组分 B 饱和,故

在 E 点将同时析出 A 晶体和 B 晶体,此时系统中三相平衡, $F=0$,即系统处于无变量平衡状态,因此低共熔点 E 是此二元系统中的无变量点, E 点组成称低共熔组成, E 点温度称低共熔温度。

组成为 M 的熔体在平衡冷却结晶过程中固液相组成的变化如下:

(i)当温度 $T > T_c$ 时: $F=2-1+1=2$,双变量,改变系统温度不会出现新相,即只存在单相的高温熔体,但由于系统组成已定,故当温度逐渐降低时,系统状态点只能沿组成线 MM' 变化。

(ii)温度处于 $T_c \geq T > T_E$ 之间时:当系统冷却到 T_c 时,液相开始对组分 A 饱和, A 晶相开始析出,同时, A 相的析出,使液相组成开始变化,此时系统的 $P=2, F=1$,系统变成单变量。当温度从 T_c 逐渐冷却至 T_E 时, A 相逐渐增多,同时液相组成必定沿着 A 晶体的饱和曲线 aE 从 C 点向 E 点变化,并且液相量逐渐减少。

(iii)当系统冷却到低共熔温度 $T=T_E$ 时,液相组成到达低共熔点 E 点,此时,液相同时对晶相 A 与 B 饱和,故同时析出晶体 A 与晶体 B ,系统从二相平衡状态进入三相平衡状态。此时 $P=3, F=0$,系统无变量,系统温度维持 T_E 不变,液相组成也只能保持在 E 点的低共熔组成不变,同时从 E 点液相中不断按 E 点的组成中 A 与 B 的比例析出晶体 A 与晶体 B ,固相组成从 A 点向 M 点变化,直到液相全部析出,固相组成到达 M 点,结晶过程结束。

(iv)当 $T < T_E$ 后,系统从三相平衡状态回到二相平衡状态, $P=2, F=1$ 系统变为单变量,温度可继续下降。

通过对熔体的结晶分析可以发现,对于给定组成的系统,从相图可以确定其开始析出晶体和结晶结束的温度。反之,也可确定系统开始出现液相和完全熔融的温度。此外,从相图还可确定,在指定的状态下,系统达到平衡时含哪些相,以及各相的组成等。而各相的相对数量则可由杠杆规则计算。如图 4-9 所示相图中,当温度为 T_D 时,系统中固相与液相的含量分别为:

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}(A)} = \frac{FO}{OD}$$

$$\text{液相量} = \frac{FO}{OD+FO} \times 100\%$$

$$\text{固相量} = \frac{OD}{OD+FO} \times 100\%$$

平衡加热过程为上述平衡冷却析晶过程的逆过程。若将组分 A 和组分 B 的配料 M 加热,则该晶体混合物在 T_E 温度下低共熔形成 E 组成的液相,由于三相平衡,系统温度保持不变,随着低共熔过程的进行, A 、 B 晶相量不断减少, E 点液相量不断增加。当固相点从 K 点到达 G 点后,意味着 B 晶相已全部熔完,系统进入二相平衡状态,温度可继续升高,随着 A 晶体继续熔入液相,液相点沿液相线从 E 点向 C 点变化。加热到 T_c 温度,液相点到达 C 点,与系统组成点重合,表示最后的 A 晶体消失, A 晶体与 B 晶体全部从固相转入液相,液相组成回到原始配料组成。

2. 生成一个一致熔融合化合物的二元系统相图

一致熔融合合物是一种稳定的化合物,它与正常的纯物质一样具有固定熔点,熔融时,所产生的液相组成与化合物组成相同,故称一致熔融。这类系统的相图示于图 4-10。组分 A 与组分 B 生成一个一致熔融合合物 A_mB_n , M 点是该化合物的熔点。曲线 aE_1 是组分 A 的液相线, bE_2 是组分 B 的液相线, E_1ME_2 则为 A_mB_n 的液相线。这类相图的特点是,化合物组成点位于其液相线的组成范围内,即表示晶相的 A_mB_n-M 线直接与液相线相交,交点 M (化合物熔点)

是液相线的温度最高点,因此 A_mB_n-M 线将此相图划分成两个简单的分二元系统相图(具有一个低共熔点的简单相图)。 E_1 是 $A-A_mB_n$ 分二元相图的低共熔点, E_2 是 A_mB_n-B 分二元相图的低共熔点。讨论任一配料的结晶过程与上述讨论的简单二元系统的结晶过程完全相同。原始配料在 $A-A_mB_n$ 范围的,最终产物是 A 和 A_mB_n 两个晶相,原始配料在 A_mB_n-B 范围的,最终产物是 B 和 A_mB_n 两个晶相。

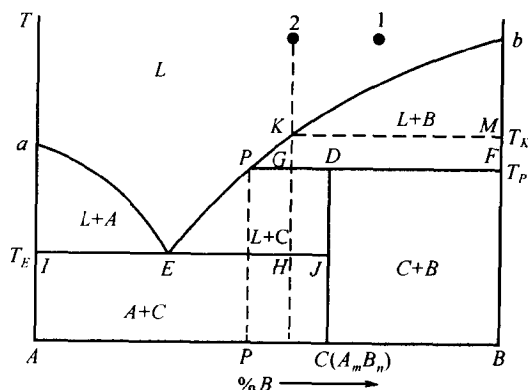
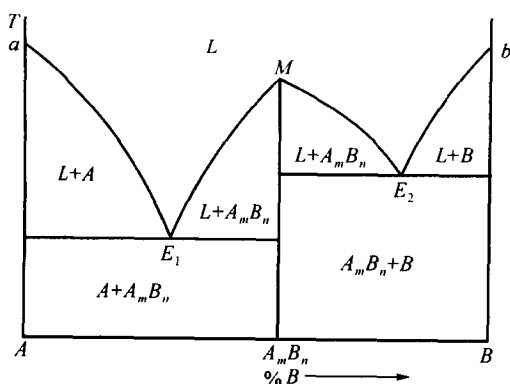


图 4-10 具有一个一致熔融合化合物的二元系统相图

图 4-11 具有一个不一致熔融合化合物的二元系统相图

3. 生成一个不一致熔融合化合物的二元系统相图

不一致熔融合合物是一种不稳定化合物,加热这种化合物到某一温度就发生分解,分解产物是一种液相和一种晶相,这两种分解产物的组成与原化合物的组成都不相同,故称不一致熔融。如图 4-11 所示为此类二元系统的典型相图。加热化合物 $C(A_mB_n)$ 到分解温度 T_P ,化合物 C 分解为 P 点组成的液相和组分 B 的晶体。在分解过程中,系统处于三相(晶相 C 、液相和晶相 B)平衡的无变量状态($F=0$),故 P 点也是一个无变量,称为转熔点(又称回吸点或反应点)。

相图中曲线 aE 是与晶相 A 平衡的液相线, EP 是与晶相 $C(A_mB_n)$ 平衡的液相线, bP 是与晶相 B 平衡的液相线。无变量点 E 是三相低共熔点,冷却时,在 E 点发生如下相变化: $L_E \rightarrow A+C$ 。但由于 P 点是转熔点,故冷却时,在 P 点发生的相变化是: $L_P+B \rightarrow C$,即析出晶相 C ,而原先析出的晶相 B 重新溶解回液相(即被回吸),此时,三相共存, $F=0$,系统的温度恒定不变,这种过程称为转熔过程,这时的温度称转熔温度,即化合物的分解温度。

由相图可见,转熔点 P 位于与 P 点液相平衡的两个晶相 C 和 B 的组成点 D 、 F 同一侧,这与低共熔点 E 不同。显然,不一致熔融合合物在相图上的特点,是化合物 C 的组成点位于其液相线 PE 的组成范围之外,即 CD 线偏在 PE 的一边,而不与其直接相交。因此,表示化合物的 CD 线不能将整个相图划分为两个分二元系统。

以图中熔体 2 为例分析结晶过程:

(i) $T > T_K$: 双变量,温度变化不产生新相。

(ii) $T_K \geq T > T_P$: 当温度冷却到 T_K 时,从液相中开始析出晶相 B ,随温度进一步下降,液相点沿液相线 KP 向 P 点变化,从液相中不断析出晶相 B ,固相点则从 M 点向 F 点变化。

(iii) $T = T_P$: 温度刚到 T_P 时,固:液 = $PG:GF$, P 点为转熔点,发生 $L_P+B \rightarrow A_mB_n$ 的转熔过程,即原先析出的晶相 B 重又熔入 L_P 液相(或称被液相回吸,本质上是与液相起反应)而结晶出化合物 A_mB_n ,此时三相共存, $F=0$,在转熔进行时,温度 T_P 保持不变,液相组成保持在 P 点不变,但液相量和晶相 B 不断减少,晶相 A_mB_n 不断增加,固相点离开 F 点向 D 点移动,

当固相点到达 D 点后,晶相 B 全部转熔完,转熔过程结束。

(iv) $T_E < T < T_P$: 固相组成到 D 时,转熔过程结束,此时仍有多余液相,固:液 = $PG:DG$,系统从三相平衡回复到二相平衡状态, $P=2, F=1$, 温度可继续下降,析出 A_mB_n ,直到温度到达 T_E ,在该过程中,液相点沿液相线从 PE 向 E 变化,固相点从 D 点向 J 点变化。

(v) $T = T_E$: 到低共熔点后, A 晶相与 A_mB_n 晶相同时析出, $P=3, F=0$, 保持温度不变,直到液相消失,结晶过程结束,固相点从 J 点到达 H 点,与系统点重合。 A 晶相与 A_mB_n 晶相的量可从 I, H, J 三点的相对位置计算。

(vi) $T < T_E$: 液相全部析出, $P=2, F=1$, 温度可继续下降。

上述讨论的结晶过程可用以下的式子表示:

液相点: $2 \rightarrow K \rightarrow P(L_P + B \rightarrow C) \rightarrow E(L_E \rightarrow A + C)$

固相点: $M \rightarrow F \rightarrow D \rightarrow J \rightarrow H$

熔体 1 的结晶过程与熔体 2 的有所不同,其在转熔过程中 P 点液相先消失,故结晶结束点在 P 点,而不是在 E 点。

对于具有一个不一致熔融合化合物的二元系统相图,可得出如下结论:低共熔点一定是结晶结束点。而转熔点则不一定是结晶结束点,要根据系统的组成而定,对于图中组成在 CB 之间的熔体(包括 C 点),在 P 点结晶结束;而组成在 PC 之间的熔体(包括 P 点,但不包括 C 点),则不能在 P 点结晶结束,而是在 E 点结晶结束。

4. 低共熔点温度以下有化合物生成与分解的二元系统相图

化合物 A_mB_n 加热到低共熔温度 T_E 以下的 T_D 温度就分解为组分 A 和组分 B ,没有液相生成,如图 4-12 所示。相图上没有与化合物平衡的液相线,表明从液相中不能直接析出。只能通过 A 晶体和 B 晶体之间的固相反应生成。由于固态物质间的反应速度很慢,故达到平衡状态需要很长时间,如果反应时间不是充分长,要想获得 $A + A_mB_n$ 或 $A_mB_n + B$ 是很困难的,系统往往处于 A, A_mB_n, B 三种晶体同时存在的非平衡状态。

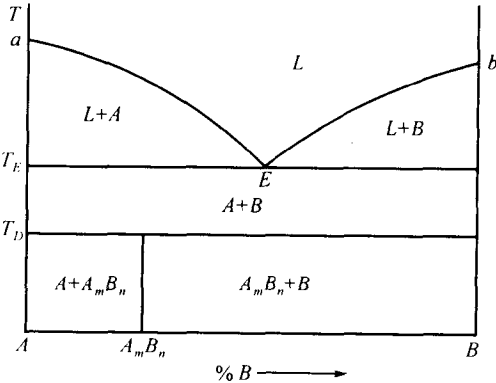


图 4-12 在低共熔点以下有化合物生成的二元系统相图

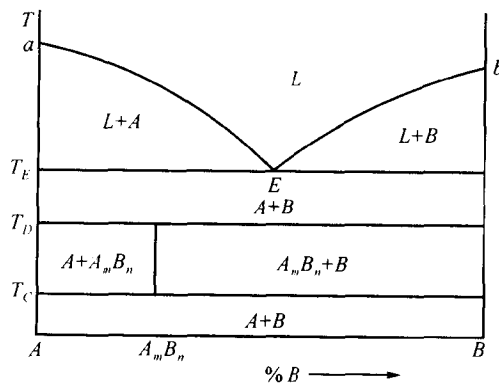


图 4-13 在低共熔点以下有化合物生成和分解的二元系统相图

若化合物只在某个温度区间存在,即在低于某一温度又分解成 A 与 B ,则其相图如图 4-13 所示。

5. 具有多晶转变二元系统相图。

当二元系统中组分或化合物有多晶转变时,在图上就要出现一些补充线,把同一物质各个晶型稳定范围区分开。根据晶型转变温度(T_P)相对于低共熔点(T_E)的高低,可分成两类:

(1) $T_P < T_E$: 多晶转变温度发生在低共熔点以下, 即 A_α 和 A_β 之间的多晶转变在固相中发生, 如图 4-14 所示。图中的 P 点为组分 A 的多晶转变点, 通过转变点 P 的水平线, 称为多晶转变等温线。显然在 $A-B$ 二元系统中的纯 A 晶体在温度 T_P 下都会发生这一转变。

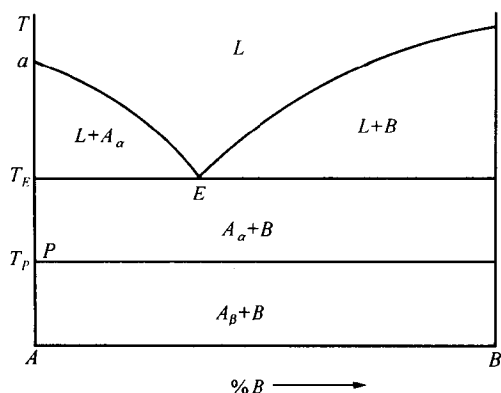


图 4-14 在低共熔点以下有多晶转变的二元系统相图

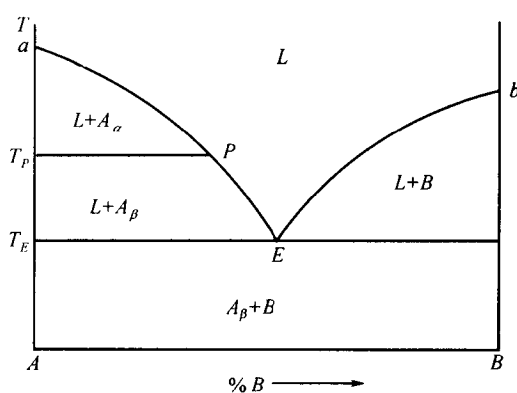


图 4-15 在低共熔点以上有多晶转变的二元系统相图

(2) $T_P > T_E$: 多晶转变温度高于低共熔温度, 则在有 P 组成液相的条件下发生 A_α 和 A_β 之间的多晶转变, 如图 4-15 所示。

上述的两种类型中, P 点都为多晶转变点, 在 P 点也都是三相共存, $F=0$, 故二元多晶转变点, 亦为无变量点。

6. 形成连续固溶体的二元系统相图

如图 4-16 所示, 整个系统相图由二条曲线(液、固相线)构成, 把图分成三个相区。液相线 aL_2b 以上的相区为高温熔体单相区, 固相线 aS_3b 以下的相区是固溶体单相区, 处于液相线与固相线之间的相区则是液态溶液与固态溶液平衡的固液二相区。固液二相区的结线 L_1S_1 , L_2S_2 , L_3S_3 分别表示不同温度下互相平衡的固液二相的组成。该相图的特点是没有一般二元相图中常出现的二元无变量点, 因为该系统内只存在液态溶液和固态溶液两个相, 不会出现三相平衡状态。

M 点析晶: $T > T_1$ 时, 不出现新相, 液相点沿 MM' 变化, 当 $T_3 \leq T < T_1$ 时, 液相组成沿液相线从 L_1 向 L_3 变化, 固相组成则沿固相线从 S_1 向 S_3 变化。冷却到 T_2 时, 液相点到达 L_2 , 固相点到达 S_2 , 系统点则在 O 点, 此时, 根据杠杆规则, 液相量: 固相量 = $OS_2 : OL_2$, 冷却到 T_3 温度, 固相点 S_3 与系统点重合, 表示最后的一滴液相在 L_3 消失, 结晶过程结束。

在液相从 L_1 到 L_3 的析晶过程中, 固溶体组成从原先析出的 S_1 相应变化到最终与 L_3 平衡的 S_3 , 即在析晶过程中固溶体需时时调整组成以便与液相保持平衡。固溶体是晶体, 原子的扩散速度相对较慢, 不像液态溶液那样容易调节组成, 故冷却速度较快时, 不平衡析晶很容易发生。

7. 形成有限固溶体的二元系统相图

组分 A 、 B 可以形成固溶体, 但相互之间的溶解度是有限的, 不能以任意比例互溶。如图 4-17 所示为形成低共熔型的有限固溶体的二元系统相图。 $S_{A(B)}$ 和 $S_{B(A)}$ 分别表示组分 B 在组分 A 中的固溶体及组分 A 在组分 B 中的固溶体。 aE 为与 $S_{A(B)}$ 固溶体平衡的液相线, bE 是与 $S_{B(A)}$ 固溶体平衡的液相线, 从液相线上的液相中析出的固溶体组成可通过等温结线在相应的固相线 aC 和 bD 上找到, 如结线 L_1S_1 表示从 L_1 液相中析出的固溶体组成是 S_1 。 E 点为低共

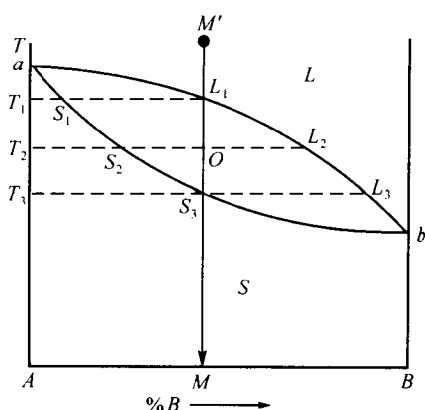


图 4-16 形成连续固溶体的二元系统相图

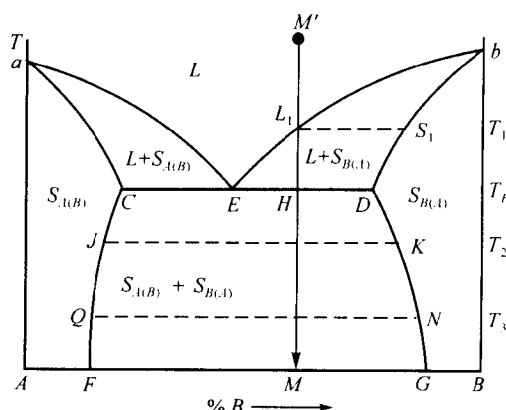


图 4-17 形成低共熔型有限固溶体的二元系统相图

熔点,从 E 点将同时析出组成为 C 的 $S_{A(B)}$ 和组成为 D 的 $S_{B(A)}$ 固溶体。 C 点表示组分 B 在组分 A 中的最大固溶度, D 点表示组分 A 在组分 B 中的最大固溶度。

相图中 M 点的析晶过程为:

(i) $T > T_1$: 随温度下降, 组分沿 $M'M$ 变化。

(ii) $T_E < T \leq T_1$: 系统开始析出固溶体 $S_{B(A)}$, T_1 时组成为 S_1 , 随着温度从 T_1 向 T_E 变化, 液相点沿液相线从 L_1 向 E 变化, 固相点从 S_1 沿固相线向 D 变化。同时其液固含量也不断变化, 可用杠杆规则计算。

(iii) $T = T_E$: E 点为低共熔点, 温度到达 T_E 时, 开始析出组成为 C 的 $S_{A(B)}$ 固溶体, $F = 3 - 3 = 0$, 温度保持不变, 但液相量不断减少, 组成为 C 的 $S_{A(B)}$ 与组成为 D 的 $S_{B(A)}$ 不断析出, 液相组成保持在 E 点不变, 固相总组成点由 D 点向 H 点移动, 直到液相全部析出, 固相组成点与系统点在 H 重合。

(iv) $T < T_E$: $P = 2$, $F = 1$, 温度可继续下降, 固溶体 $S_{A(B)}$ 与 $S_{B(A)}$ 组成不断变化, 其中 $S_{A(B)}$ 组成沿 CF 线从 C 向 J 及 Q 变化, $S_{B(A)}$ 组成沿 DG 线从 D 向 K 及 N 变化, 但总组成仍保持在 M 。

图 4-18 为形成转熔型有限固溶体二元系统相图, $S_{A(B)}$ 与 $S_{B(A)}$ 之间没有低共熔点, 而有一转熔点 P , 冷却时, 当温度冷却到 T_p 时, 液相组成变化到 P 点, 此时发生转熔过程: $L_P + D(S_{B(A)}) \rightarrow C(S_{A(B)})$ 。组成在 pd 范围的熔体, 冷却到 T_p 时都要发生上述的转熔过程, 转熔结束后的结晶过程与图 4-17 中的情况相同。

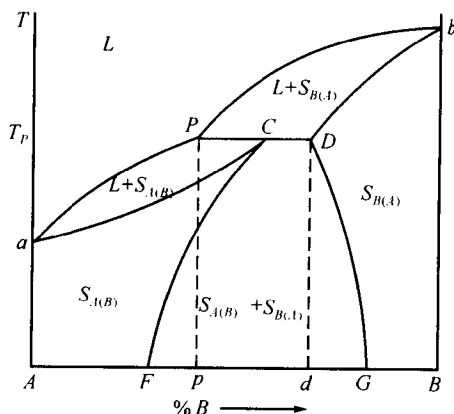


图 4-18 形成转熔型有限固溶体的二元系统相图

8. 具有液相分层二元系统相图。

前面所讨论的二元系统中两个组分在液相都是完全互溶的, 但也有些系统的两个组分在液相时并不完全互溶。系统中的液相在一定温度范围内会分离成组成不同的两个部分, 并可用机械的或物理化学的方法加以分离。这时, 两部分液相的一部分可看作是组分 B 在组分 A 中的饱和溶液 (L_1), 另一部分可看作是组分 A 在组分 B 中的饱和溶液 (L_2)。

如图 4-19 所示, 这类相图可视为是在具有低共熔点相图上插入一个液体分相区域 CKD ,

等温结线 $L'_1L'_2, L''_1L''_2$ 表示不同温度下相互平衡的两个液相的组成, 温度升高, 两种液相的溶解度增大, 因而其组成越来越接近, 直到临界溶解点 K 点。而在 CKD 之外为单液相区。

组成为 M 的熔体析晶过程如下:

(i) $T > T_1$: 单液区, 沿 $M'M$ 变化。

(ii) $T_2 < T \leq T_1$: 产生分相, 一相从 L_1 向 L_C 变化。另一相从 L_2 向 L_D 变化。

(iii) $T = T_2$: 开始析出晶相 A , 且因 L_C 中含组分 A 较多, 故发生: $L_C \rightarrow L_D + A$, 此时, 三相共存, $F = 0$, 温度 $T = T_2$ 保持不变, 晶相 A 开始析出后, 液相组成从 G 向 D 变化, 直到 L_D , 此时 L_C 消失, 系统又变成单变量。

(iv) $T_E < T < T_2$: 晶相 A 析出, 液相从 D 向 E 变化。

(v) $T = T_E$: 低共熔点, $F = 0$, 同时析出晶相 A 和晶相 B 直到结晶结束。

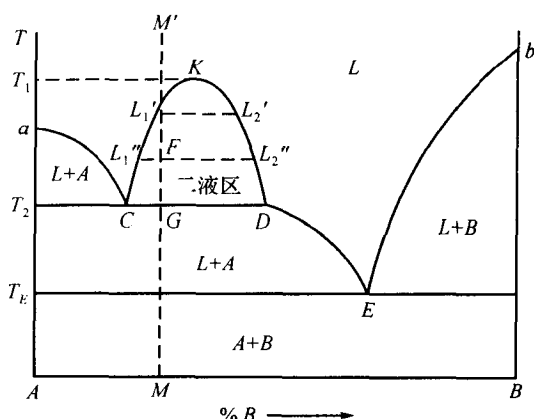


图 4-19 具有液相分层的二元系统相图

二、 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图

图 4-20 为 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图。在该二元系统相图中, 只生成有一个一致熔化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (A_3S_2 , 称莫来石)。 A_3S_2 中可固溶少量 Al_2O_3 , 固溶体组成在 60mol% 到 63mol% Al_2O_3 之间。莫来石是普通陶瓷、粘土质耐火材料的重要组成部分。几种常见耐火材料的制备和使用, 都与该相图有关。

以 A_3S_2 为界, 可以将 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图划分成两个分二元系统。在 SiO_2 - A_3S_2 分二元系统中, 纯 SiO_2 熔点为 1723 C, 在低共熔点 E_1 靠近 SiO_2 一侧, 液相线很陡, 故加入 Al_2O_3 到 SiO_2 后, 熔点将急剧下降, 因此, 在生产被广泛用于炉顶及在高温时要求具有高强度地方的硅砖(含 0.2%~1.0% Al_2O_3)时, 就要严格防止原料中混入 Al_2O_3 , 否则会使硅砖耐火度大大降低。同样道理, 硅砖在使用时也要避免与 Al_2O_3 类物质接触。

相图中莫来石的液相线左面一段比较陡, 而后面一段很平坦, 说明当温度变化时, 液相数量变化有两种不同情况。如普通粘土质耐火砖(粘土砖: 含 Al_2O_3 35%~55%), 在 1700 C 以下, 液相线很陡, 故温度变化时, 液相量增加不多, 超过 1700 C 后, 液相线变平坦, 温度略有升高, 液相量就增加很多, 使粘土砖软化而不能完全使用。而当 Al_2O_3 超过 72% 后, 耐火材料中的主要晶相是莫来石与 Al_2O_3 , 其耐火性得到显著改善, 在 1840 C 以下不出现液相, 若 Al_2O_3 含量更高, 则耐火性更好。

在 A_3S_2 - Al_2O_3 分二元系统中, A_3S_2 熔点(1850 C), Al_2O_3 熔点(2050 C)以及低共熔点 E_2 (1840 C)都很高, 故莫来石质及刚玉质耐火砖都是性能优异的耐火材料。

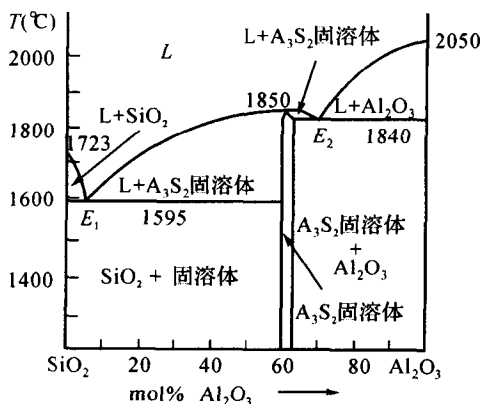


图 4-20 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图

三、CaO-SiO₂ 系统相图

图 4-21 为 CaO-SiO₂ 系统相图。在分析这类比较复杂的二元相图时,首先看系统中生成几个化合物以及各化合物的性质,根据一致熔融化合物可将系统划分成若干个二元系统,然后再对这些分二元系统逐一进行分析。

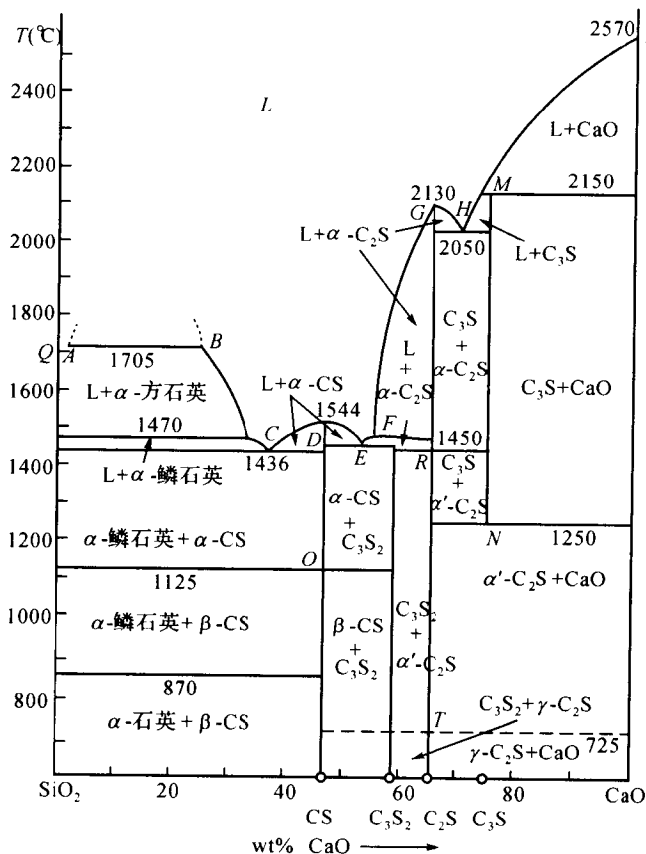
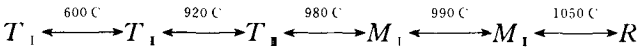


图 4-21 CaO-SiO₂ 系统相图

该系统有四个化合物,其中 CS(CaO · SiO₂) 和 C₂S(2CaO · SiO₂) 是一致熔融化合物, C₃S₂ (3CaO · 2SiO₂) 和 C₃S(3CaO · SiO₂) 为不一致熔融化合物。故可将相图划分成 SiO₂-CS, CS-C₂S 及 C₂S-CaO 三个分系统。然后对这三个分二元系统分别分析各液相线,相区,无变量点的性质,判断各无变量点所表示的具体平衡关系。相图上的每一条横线都是一根三相线,当系统的状态点到达这些线上时,系统都处于三相平衡的状态。其中有低共熔线、转熔线、化合物分解线、液相分解线以及多晶转变线等。各无变量点的性质列于表 4-1。在 C₂S-CaO 分系统中,存在 C₂S 和 C₃S 化合物,它们是水泥熟料中的重要成分,二者在 2050 °C 形成低共熔物,低共熔点为 H。C₂S 熔点 2130 °C,具有复杂多晶转变, C₃S 仅稳定存在于 1250~2150 °C 之间,在 2150 °C 分解为 CaO 和液相,在 1250 °C 时, C₃S 分解为 α'-C₂S 和 CaO,但这时的分解只在靠近 1250 °C 范围才很快进行,在较低温度时的分解几乎可忽略不计,故其在很长的时间内可以介稳的状态存在于常温下,这种介稳状态的 C₃S 具有较高的内能,所以 C₃S 活性大,有高度反应活性。C₃S 是硅酸盐水泥中最重要的保证水泥有高度水硬活性的组成部分,故需要把水泥熟料在冷却机中急

冷,以缩短 C_3S 在 1250 C 附近的停留时间,尽量使 C_3S 减少分解。 C_3S 在 1250 C 以上无多晶转变现象,但在 1100 C 到室温范围有六种多晶形式: $T_I, T_{II}, T_{III}, M_I, M_{II}$ 和 R ,其晶型转变温度如下:



第二个分二元系统 C_2S - CS 中,有一不一致熔融化合物 C_3S_2 ,在自然界中以硅钙石形式存在,并常出现在各种高炉矿渣内, C_3S_2 在 1464 C 分解为 α - C_2S 和液相, CS 和 α - C_2S 在 1460 C 形成低共熔物,低共熔点 E, CS 具有 α 和 β 两种晶型,转变温度 1125 C。

第三个分二元系统 CS - SiO_2 中, SiO_2 有复杂的多晶转变和一个两液相区。当 CaO 在 0.6%~28% 组成范围时,若温度在 1705 C 以上,液相分为二相,一相是 CaO 溶于 SiO_2 中形成的富硅液相,另一相 SiO_2 是溶于 CaO 中形成的富钙液相。当温度达到 2100 C, CaO 含量为 10% 左右时,两液相消失,成为单液相区。

表 4-1 CaO - SiO_2 系统中无变量点的性质

图上标注	相 间 平 衡	平衡性质	组 成		温度 (C)
			CaO	SiO_2	
P	$CaO \rightleftharpoons \text{液体}$	熔化	100	0	2570
Q	$SiO_2 \rightleftharpoons \text{液体}$	熔化	0	100	1723
A	α -方石英 + 液体 B \rightleftharpoons 液体 A	熔化分解	0.6	99.4	1705
B	α -方石英 + 液体 B \rightleftharpoons 液体 A	熔化分解	28	72	1705
C	α - CS + α -鳞石英 \rightleftharpoons 液体	低共熔	37	63	1436
D	α - $CS \rightleftharpoons$ 液体	熔化	48.2	51.8	1544
E	α - CS + α - $C_2S \rightleftharpoons$ 液体	低共熔	54.5	45.5	1460
F	$C_3S_2 \rightleftharpoons \alpha$ - C_2S + 液体	转熔	55.5	44.5	1464
G	α - $C_2S \rightleftharpoons$ 液体	熔化	65	35	2130
H	α - C_2S + $C_3S \rightleftharpoons$ 液体	低共熔	67.5	32.5	2050
M	$C_3S \rightleftharpoons CaO$ + 液体	转熔	73.6	26.4	2150
N	α' - C_2S + $CaO \rightleftharpoons C_3S$	固相反应	73.6	26.4	1250
O	β - $CS \rightleftharpoons \alpha$ - CS	多晶转变	51.8	48.2	1125
R	α' - $C_2S \rightleftharpoons \alpha$ - C_2S	多晶转变	65	35	1450
T	γ - $C_2S \rightleftharpoons \alpha'$ - C_2S	多晶转变	65	35	725

四、 CaO - Al_2O_3 系统相图

CaO - Al_2O_3 系统相图如图 4-22 所示。系统中有五个化合物 $C_3A, C_{12}A_7, CA, CA_2, CA_6$, 除 $C_{12}A_7$ 为一致熔融化合物外,其余化合物均为不一致熔融化合物。

C_3A 与 CA 都具有与水反应强烈,迅速凝固,高强度的特性。 C_3A 是水泥熟料中的重要矿物组成,它在加热时在 1539 C 分解为游离石灰和液相。 CA 是矾土水泥熟料中的主要成分,加热时于 1602 C 分解为 CA_2 和液相。 CA_2 也属于具有与水作用而能发挥强度的水硬性材料,且在 1762 C 才开始分解为 CA_6 和液相,具有高耐火性,是耐火水泥中不可缺少的主要成分。 CA_6 在熔制的工业刚玉内存在,加热时于 1830 C 分解为 Al_2O_3 和液相。 $C_{12}A_7$ 存在于硅酸盐水泥和矾土水泥中,熔点 1392 C。

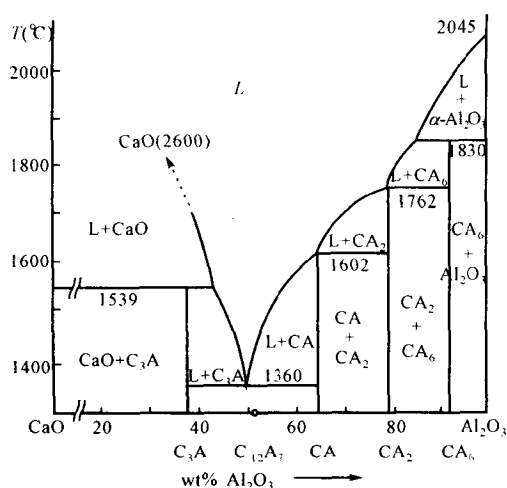


图 4-22 CaO-Al₂O₃ 系统相图

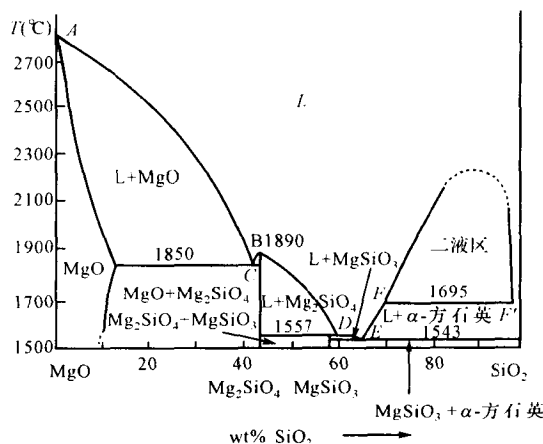


图 4-23 MgO-SiO₂ 系统相图

五、MgO-SiO₂ 系统相图

MgO-SiO₂ 系统与镁质耐火材料(如方镁石砖、镁橄榄石砖)以及镁质陶瓷生产有密切关系。

MgO-SiO₂ 系统相图如图 4-23 所示,各无变量点性质列于表 4-2。系统中有一个一致熔融化合物 M₂S(Mg₂SiO₄, 镁橄榄石)和一个不一致熔融化合物 MS(MgSiO₃, 顽火辉石)。镁橄榄石的熔点很高,达 1890℃。顽火辉石约在 1260℃转化为高温稳定的原顽火辉石,并在 1557℃不一致熔融分解为镁橄榄石和组成为 D 的液相。在 MgO-Mg₂SiO₄ 分二元系统中,有一个熔有少量 SiO₂ 的 MgO 有限固溶体单相区,此固溶体与镁橄榄石形成低共熔点 C,低共熔温度 1850℃。

表 4-2 MgO-SiO₂ 系统中无变量点的性质

图上标注	相 间 平 衡	平衡性质	组 成		温度(℃)
			MgO	SiO ₂	
A	液体⇌MgO	熔化	100	0	2800
B	液体⇌Mg ₂ SiO ₄	熔化	≈57.2	≈42.8	1890
C	液体⇌MgO+Mg ₂ SiO ₄	低共熔	≈57.7	≈42.3	1850
D	Mg ₂ SiO ₄ +液体⇌MgSiO ₃	转熔	≈38.5	≈61.5	1557
E	液体⇌MgSiO ₃ +α-方石英	低共熔	≈35.5	≈64.5	1543
F	液体 _F ⇌液体 _F +α-方石英	分解	≈30	≈70	1695
F'	液体 _F ⇌液体 _F +α-方石英	分解	≈0.8	≈99.2	1695

在 Mg₂SiO₄-SiO₂ 分二元系统中,有一低共熔点 E 和一个转熔点 D,在富硅的液相部分出现液相分层。MgSiO₃ 有几种结构较接近的晶型,室温下稳定的晶型是顽火辉石,高温稳定的是原顽火辉石,将原顽火辉石冷却时,如果不加入矿化剂,它将不转化为顽火辉石而介稳存在,或转化为斜顽火辉石,而后者在所有温度都是不稳定的,但在 700℃以下,其能量低于原顽火辉石,将斜顽火辉石加热到 1100℃后又可转化为原顽火辉石。另外也有观点认为顽火辉石在 1180℃可逆转变为斜顽火辉石,而在 1260℃以上,斜顽火辉石与原顽火辉石形成与温度有关

的平衡状态。故在 1180℃ 与 1260℃ 之间,斜顽火辉石是稳定的。斜顽火辉石与原顽火辉石在滑石瓷中都为明显的晶相,由于原顽火辉石转化为斜顽火辉石时,密度由 3.10 增大为 3.18,相当于体积缩小 2.6%,故为防止瓷器机械强度下降需要阻止斜顽火辉石的生成。

由图可见,在 $\text{MgO}-\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 分二元系统中的液相线温度很高(在低共熔温度 1850℃ 以上),而在 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{SiO}_2$ 分二元系统中液相线温度要低得多。因此镁质耐火材料配料中 MgO 含量应大于 Mg_2SiO_4 中 MgO 含量,否则配料点进入 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{SiO}_2$ 分二元系统,将出现液相温度和全熔温度的急剧下降,使耐火性能大大降低。

六、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统相图

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统相图如图 4-24 所示。本系统中形成一个化合物-由 MgO 与 Al_2O_3 生成的尖晶石 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (MA), $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 组成中含 71.8wt% Al_2O_3 (即 0.5mol Al_2O_3),尖晶石又与组分 MgO , Al_2O_3 形成固溶体 (MA_{ss})。系统划分成 $\text{MgO}-\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 两个分系统,两个低共熔温度分别为 E_1 (1995℃) 和 E_2 (1925℃)。

由于 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 有较高的熔点(2105℃)及其低共熔点,故镁铝尖晶石与镁铬尖晶石(熔点约 2350℃)相似,具有许多优良性质,高温下又与 MgO 等形成有限固溶体,故 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 是种很有价值的高温相组成。用作为方镁石的陶瓷结合相,可显著改善镁质制品的热震稳定性,制得性能优良的镁铝制品。方镁石 MgO 和刚玉 Al_2O_3 ,尖晶石 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等都是高级耐火材料。

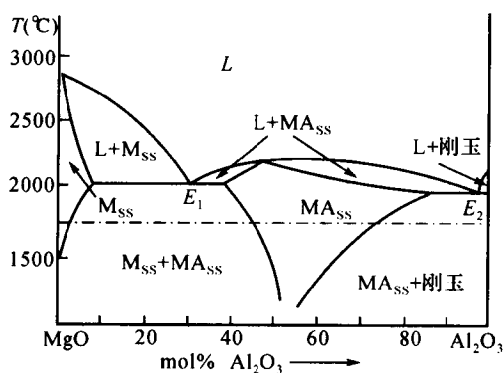


图 4-24 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统相图

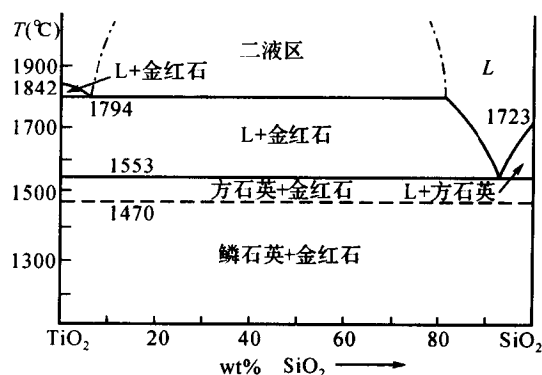


图 4-25 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系统相图

七、 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系统相图如图 4-25 所示, TiO_2 与 SiO_2 形成很大的二液区,该区不是偏于 SiO_2 一侧,而是靠近 TiO_2 一侧。由图可见,在 SiO_2 中加入 5.5% TiO_2 会使液相线温度迅速下降到 1640℃, TiO_2 为 10% 左右时就下降到 $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系统的低共熔温度 1550℃ 左右。因此,在硅砖等硅质耐火材料中 TiO_2 不能单独作为添加物。

八、 $\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 系统相图

$\text{BaO}-\text{TiO}_2$ 系统相图如图 4-26 所示。各无变量点性质列于表 4-3。系统中存在 BaTi_4O_9 , BaTi_3O_7 , BaTi_2O_5 , BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 等五个化合物,其中 BaTi_4O_9 , BaTi_3O_7 , BaTi_2O_5 为不一致熔融化合物, BaTiO_3 , Ba_2TiO_4 为一致熔融化合物。

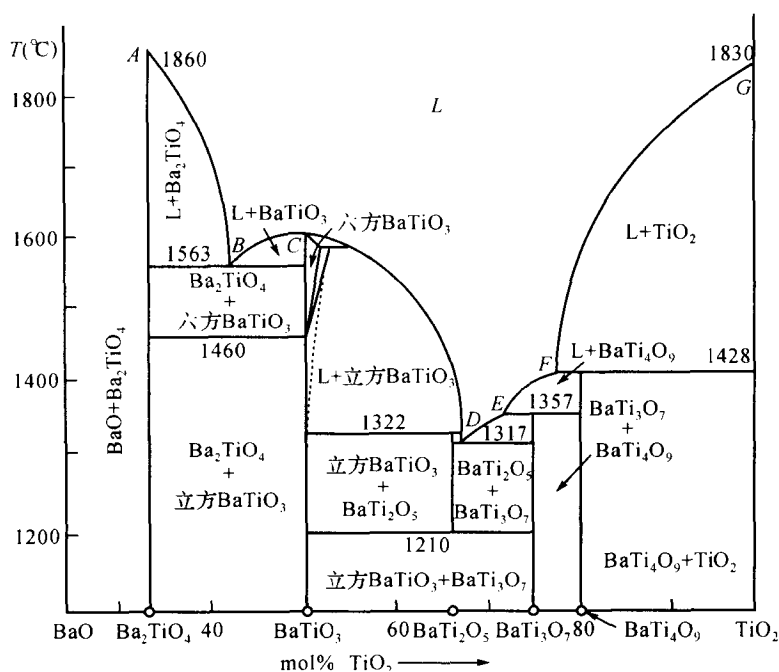


图 4-26 BaO-TiO₂ 系统相图

BaTiO₃ 是重要的铁电材料,分六方 BaTiO₃ 和立方 BaTiO₃,这两者在高温下都含有一些过量固溶的 TiO₂。而 BaTi₄O₉ 则为微波通讯的介质材料。

表 4-3 BaO-TiO₂ 系统中无变量点的性质

图上标注	相 间 平 衡	平衡性质	组成 (%)		温度 (°C)
			BaO	TiO ₂	
A	液体 ⇌ Ba ₂ TiO ₄	熔化	≈ 33.3	≈ 66.7	1860
B	液体 ⇌ Ba ₂ TiO ₄ + BaTiO ₃	低共熔	≈ 42.5	≈ 57.5	1563
C	液体 ⇌ BaTiO ₃	熔化	50	50	1612
D	液体 ⇌ BaTi ₂ O ₅ + BaTi ₃ O ₇	低共熔	≈ 68.5	≈ 31.5	1317
E	液体 + BaTi ₄ O ₉ ⇌ BaTi ₃ O ₇	转熔	≈ 72	≈ 28	1357
F	液体 + TiO ₂ ⇌ BaTi ₄ O ₉	转熔	≈ 78.5	≈ 21.5	1428
G	液体 ⇌ TiO ₂	熔化	0	100	1830

九、ZrO₂-CaO 系统相图

如图 4-27 所示为 ZrO₂-CaO 系统相图中二元系位于 ZrO₂ 与一致熔融合合物 CaZrO₃ 之间的区域。ZrO₂ 有四方、立方及单斜等多种晶型,每种晶型的相对稳定型都受到掺杂物和温度的影响。常用的稳定添加剂有 CaO, MgO, Y₂O₃, Gd₂O₃, ThO₂, CeO₂ 和 HfO₂ 等,这些添加剂扩大了四方相和立方相的平衡相区,降低了相变点温度,故它们常常能作为亚稳相被保留到室温。图中的立方_{ss}、四方_{ss}、单斜_{ss}分别表示立方 ZrO₂ 固溶体、四方 ZrO₂ 固溶体、单斜 ZrO₂ 固溶体。

由图可见,立方 ZrO₂ 固溶体与 CaZrO₃ 在 2250°C 出现低共熔。而四方 ZrO₂ 固溶体、立方

ZrO₂ 固溶体及单斜 ZrO₂ 固溶体呈现较复杂的平衡共存现象。在低温时,有一个亚固相线平衡区域,在含 17%CaO 处,1140℃ 左右时四方 ZrO₂ 固溶体、立方 ZrO₂ 固溶体和 CaZrO₃ 达到了平衡,如果冷却时的动力学过程足够快,立方 ZrO₂ 固溶体就会分解成四方 ZrO₂ 固溶体和 CaZrO₃。

十、ZrO₂-Y₂O₃ 系统相图

ZrO₂-Y₂O₃ 系统相图如图 4-28 所示。富含 ZrO₂ 的陶瓷材料具有比常规陶瓷高的多的韧性和强度。具有萤石 (CaF₂) 结构的立方 ZrO₂ 在高温下具有优良的离子传导率。利用立方 ZrO₂ 良好的离子传导性,再加入适量的立方 ZrO₂ 稳定剂,可在室温下获得立方 ZrO₂ 单相材料,即所谓的全稳定氧化锆 (fully stabilized zirconia, FSZ),常用于制作各种氧探测器。将稳定剂的含量减少,使四方 ZrO₂ 部分亚稳到室温,就可得到部分稳定氧化锆 (partially stabilized zirconia, PSZ),或使四方 ZrO₂ 全部亚稳到室温得到单相四方多晶氧化锆 (tetragonal zirconia polycrystals, TZP),TZP 在氧化物陶瓷中室温下强度和韧性最高。

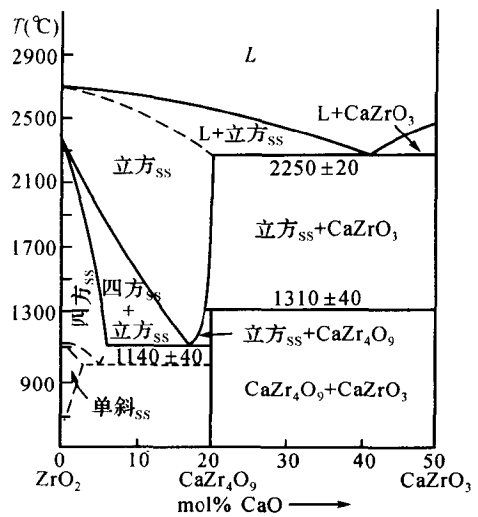


图 4-27 ZrO₂-CaO 系统富 ZrO₂ 一侧相图

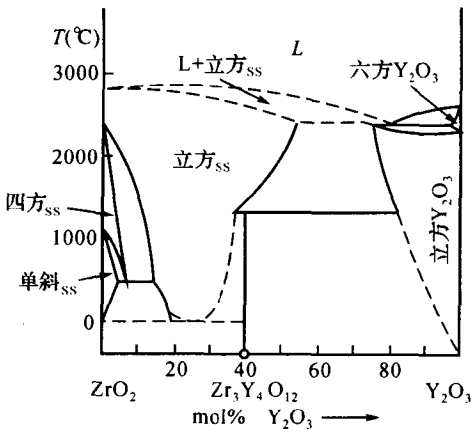


图 4-28 ZrO₂-Y₂O₃ 系统图

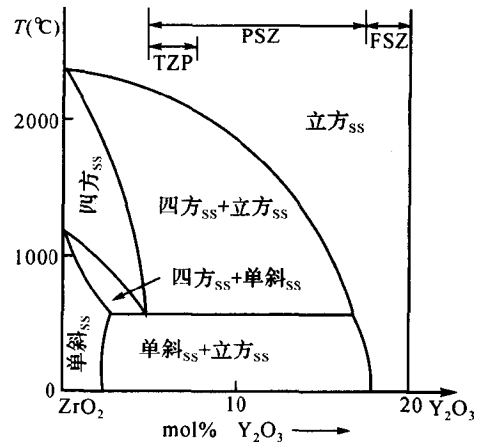


图 4-29 ZrO₂-Y₂O₃ 系统富 ZrO₂ 一侧相图

图 4-29 示出了 ZrO₂-Y₂O₃ 系统中富 ZrO₂ 一侧相图。由图可见,在 ZrO₂ 中加入 Y₂O₃ 后,使 ZrO₂ 相变温度降低,并变成一个温度区间,即起到了稳定高温相的作用,因此,Y₂O₃ 常被称为 ZrO₂ 的稳定剂。

十一、Nd₂O₃-Li₂O 系统相图

Nd₂O₃-Li₂O 系统靠近 Nd₂O₃ 一侧的相图如图 4-30 所示。系统中存在两个不一致熔融化合物 Li₂Nb₂₈O₇₁ 和 LiNb₃O₈,而另两个化合物 LiNbO₃ 和 Li₃NbO₄ 则为一致熔融化合物。LiNbO₃ 单晶目前已在激光技术和声表面波技术中得到广泛应用。由图可见,LiNbO₃ 实际上是一个固溶体,熔化时 Li₂O : Nd₂O₃ 并不是 1 : 1,而是 0.486 : 0.514。LiNbO₃ 单晶一般由直

拉法制备, 既将配料熔化后温度降至熔点附近, 加入籽晶, 然后借助液面上的温度梯度通过逐渐提拉使单晶生长。配料为 m 点时获得的晶体能使组成保持均匀, 单晶光学质量良好。而如果原料按 $\text{Li}_2\text{O} : \text{Nd}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ 配料, 经熔融后拉制出来的 LiNbO_3 单晶的光学质量反而不好。

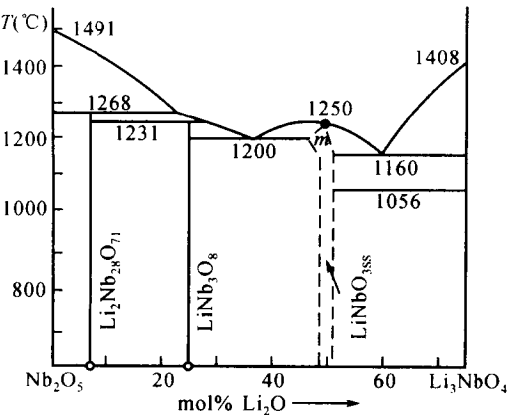


图 4-30 Nd_2O_3 - Li_2O 系统富 Nd_2O_3 一侧相图

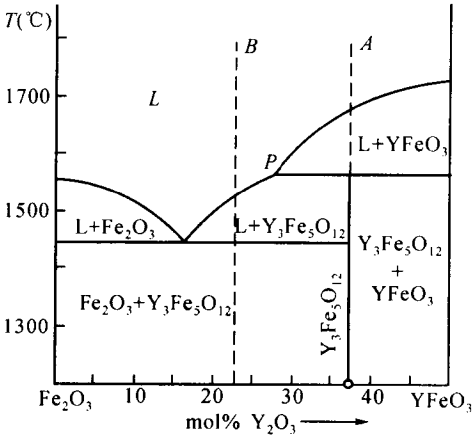


图 4-31 Fe_2O_3 - Y_2O_3 系统富 Fe_2O_3 一侧相图

十二、 Fe_2O_3 - Y_2O_3 系统相图

Fe_2O_3 - Y_2O_3 系统富 Fe_2O_3 一侧相图如图 4-31 所示。化合物 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (称为钇铁石榴石) 为不一致熔融合合物。制备钇铁石榴石这类晶体时, 往往较难生长出满意的单晶材料。如果没有考虑到这类化合物和一致熔融合合物不一样, 用常规方法按化合物的组成来配料, 获得的单晶往往不能令人满意。

制备 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 单晶时, 如果按图中不一致熔融合合物的组成点 (A 点) 来配料, 在转熔温度下将会得到 P 组成的熔体和另一个熔点更高的化合物 YFeO_3 。若继续升高温度直至全部变成液体后再冷却也得不到 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 单晶, 因为冷却中要发生转熔过程 $\text{L} + \text{YFeO}_3 \rightarrow \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 制备中很难使转熔过程进行完全。如果将配料点移向左边 (如 B 点), 就能避开转熔过程, 但 B 点熔体组成偏离晶体成分很远, 又会使晶体生长非常缓慢。

第四节 三元系统

对于三元凝聚系统 (不考虑压力), 其相律的表示方法为:

$$F = C - P + 1 = 4 - P$$

故三元系统中, 可能存在的平衡共存相最多为四个, 当 $P=1$ 时为单相区, $F=3$, 即系统的最大自由度为 3, 这三个独立的变量是指温度与三个组分中任意两个的组成。 $P=2$ 时为两相区, $F=2$, 独立变量为温度和一个浓度 (或两个浓度变量但温度恒定)。 $P=3$ 时为三相区, $F=1$, 独立变量或者为温度或者为一个浓度变量。 $P=4$ 时为四相共存, $F=0$, 为无变量点。由于描述三元系统的状态需要三个独立的变量, 故完整的三元系统状态相图为由三个独立变量构成的立体图, 但这样的立体图应用很不方便, 实际适用的是其平面投影图。

一、基本原理

1. 三元系统组成表示方法

三元系统与二元系统一样,可以用重量百分数,也可用浓度百分数表示组成。由于增加了一个组分,其组成已不能用一条直线表示,通常是使用一个每条边被均分成一百等分的等边三角形(称浓度三角形)来表示三元系统,如图 4-32 所示,其中,浓度三角形的三个顶点代表三个组分 A, B, C ,含量分别为 100%,三条边表示三个二元系统 $A-B, B-C, C-A$ 的组成,三角形内任意一点都表示含有 A, B, C 三个组分的三元系统。

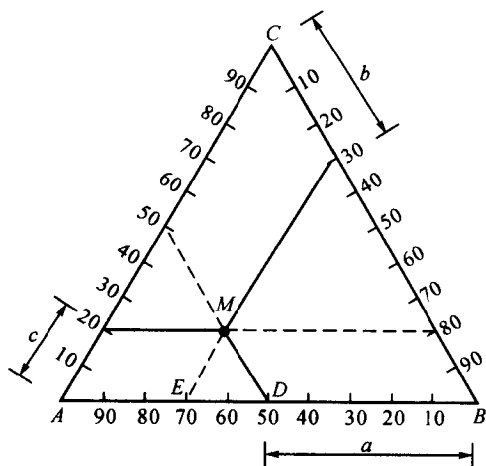


图 4-32 三元系统组成的表示法

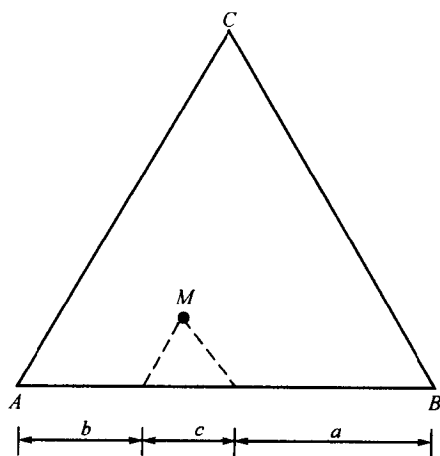


图 4-33 三元系统组成的表示法
(组成在一条边上)

设一个三元系统的组成点在 M 点,则该点表示的三个组分的含量可用以下的方法计算:过 M 点作平行于 BC 的平行线,在 AB 边上得到截距 $a = A\% = 50\%$,过 M 点作 AC 边的平行线,在 BC 边上得到截距 $b = B\% = 30\%$,过 M 点作 AB 边的平行线,在 AC 边上得到截距 $c = C\% = 20\%$ 。根据等边三角形性质,不难证明: $a + b + c = BD + AE + ED = AB = 100\%$ 。实际上, M 点的组成也可用双线法获得,即过 M 点作平行于三角形两条边的直线,然后根据它们在第三条边上的截线来表示,如 4-33 所示。

相反,若要确定一给定组成的系统(如 $50\%A, 30\%B, 20\%C$)在三角形内的位置,则可在三角形的任一边上,如在 AB 边上(图 4-32),由 B 点起截取线段 $BD = 50\%$ 的 A ,由 A 点起截取线段 $AE = 30\%$ 的 B ,然后过 D, E 两点作平行于其它两边 BC 和 AC 的直线,其交点 M 即为所求的组成点。

浓度三角形另有两个重要的性质,有助于分析相图:

(1) 等含量规则:平行三角形一边的直线,线上任一组成点所含对面顶点组分的含量不变,如图 4-34 所示,如果图中的 MN 平行 AB ,则 MN 线上任一点中组分 C 的含量不变。

(2) 定比例规则:三角形一顶点与其对边任意点连线,线上任一组成点中,其余两组分含量的比例不变,如图 4-34 所示,由顶点 C 作射线 CD ,则 CD 连线上任一点处,组分 A 与 B 含量的比例不变,且有 $a/b = DB/AD$ 。

证明:经 CD 连线上任一点 O ,作 $MN \parallel AB, OE \parallel AC, OF \parallel BC$,则对 O 点表示的系统来说,截线 BF 表示其中组分 A 的含量 a ,截线 AE 表示组分 B 的含量 b ,则 $a/b = BF/AE$,因为

$BF=ON$ 、 $AE=MO$ 。故有 $a/b=ON/MO$ 。又因为 $CO/CD=ON/DB=MO/AD$ ，即 $ON/MO=DB/AD$ ，故 $a/b=DB/AD$

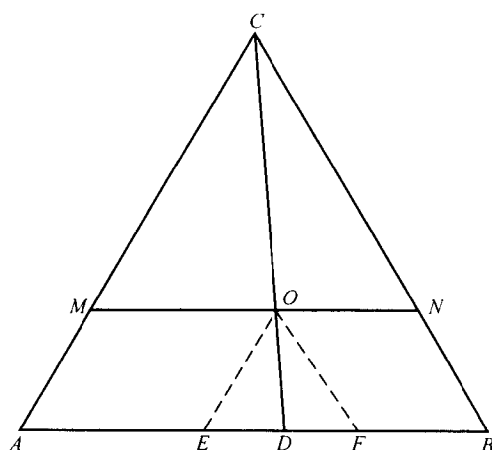


图 4-34 浓度三角形的性质

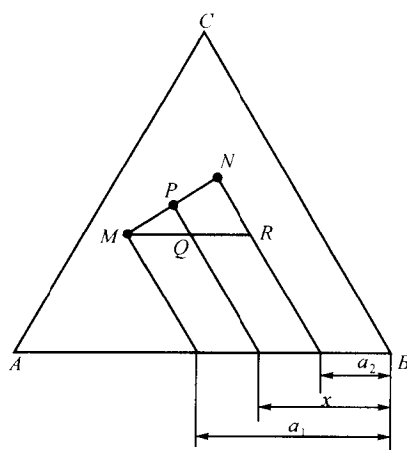


图 4-35 三元系统的杠杆规则

2. 杠杆规则

二元系统的杠杆规则在多元系统中同样适用。三元系统的杠杆规则包含两层意思：①在多元系统中，由两个相(或混合物)合成一个新相(或新的合成物)时，新相的组成必在原来二相组成点的连线上；②二相重量比例与连接二相组成点至新相组成点线段长度成反比。如图 4-35 所示，设有两相组成为 M 和 N ，其含量为 m ， n ，混合后新相组成点 P ，一定落在 MN 连线上，且有：

$$\frac{MP}{PN} = \frac{n}{m}$$

证明：过 M 点作 AB 边平行线，再过 M 、 N 及 P 点作 BC 平行线，则 AB 边上对应的截线为各相中组分 A 的含量，即 M 中 A 含量 a_1 ， P 中 A 含量 x ， N 中 A 含量 a_2 。根据物料平衡原理，混合前后 A 的总量不变，则 $a_1m + a_2n = x(m+n)$ ，故有 $\frac{n}{m} = \frac{a_1 - x}{x - a_2}$ ，又 $a_1 - x = MQ$ ， $x - a_2 = QR$ ，故 $\frac{n}{m} = \frac{MQ}{QR}$ ，而在三角形 MNR 中， $PQ \parallel NR$ ，故 $\frac{MQ}{QR} = \frac{MP}{PN}$ ，则可得 $\frac{MP}{PN} = \frac{n}{m}$ 。

因此，三元系统的杠杆规则可描述为：“两种混合物(或相)的重量比例，与连结两混合物组成点至新(总)混合物组成点线段长度成反比”。

3. 重心原理

二相的混合与分解可直接用杠杆原理，但三相混合形成新相的组成，须用杠杆规则分两步来确定。如图 4-36 所示，如果有三个原物系 M 、 N 、 Q ，混合成一新物系 P ，则新物系组成点必在三个原物系组成点连成的三角形($\triangle MNQ$)内的重心位置，并且可通过下述方法求得新物系的组成：先用杠杆规则求得 M 、 N 的混合物，组成点为 S ，再将 Q 与 S 混合得总的新相组成 P 点，即 $M+N=S$ ， $Q+S=P$ ，故有： $M+N+Q=P$

P 点在 $\triangle MNQ$ 内，且位于该三角形重心，故称“重心原理”。若在 $\triangle MNQ$ 内，组成 P 分解，则可得组成为 M 、 N 、 Q 及相当量的三个三元相， P 当然也可分解为另外成分的三个相，此时各个相的相应含量也将改变。

必须注意的是，组成点三角形的重心(P)与其三角形的几何重心是有区别的。组成三角形

的重心(P)取决于各原物系的组成及相对数量比例。由于各原物系的重量往往是不相等的,它不像均匀薄板的重心那样与其几何重心重合。即不在三个中线的交点处(几何重心),而是靠近重量大的原物系组成点。只有三个原物系重量都相等时,组成点三角形的重心(P)才与几何重心重合。

应用重心原理可以判断:若有一原物系(如某液相组成点)在某三个晶相组分构成的三角形内,则该物系可以分解(或析晶)出这三个组分的晶相,其组成及数量比例关系可用重心原理确定。

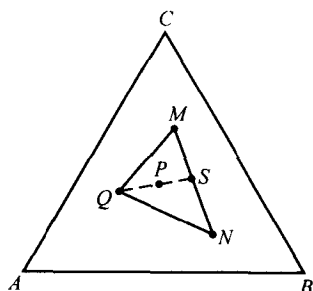


图 4-36 重心位置

4. 交叉位

如图 4-37 所示,若要从三种原物系 M, N, Q 中得到新物系 P ,而 P 点在 $\triangle MNQ$ 外面,且在 QM, QN 延长线范围内,则有: $M+N=t, Q+P=t$,即 $M+N=Q+P$,故有 $P=M+N-Q$ 。

所以,为了得到新物系 P ,必须从两个旧物系 $M+N$ 中取出若干量的 Q 才能得到,这类似二元系统中的转熔,即当 P 分解时需要部分 Q 回吸以形成 M 和 N ,即 $P+Q=M+N$ 。

P 点的位置称为交叉位置。

5. 共轭位

如图 4-38 所示,若要从三种原物系 M, N, Q 中得到新物系 P ,而 P 点在 $\triangle MNQ$ 外,且在 QM 与 NM 延长线包围的范围,则有: $N+Q+P=M$,故 $P=M-(N+Q)$ 。

所以,为了得到新物系 P ,必须从旧物系 M 中取出若干量的 Q 和 N 。而当 P 分解时,要回吸 N, Q ,才能得到 M 。

P 点的位置称为共轭位置。

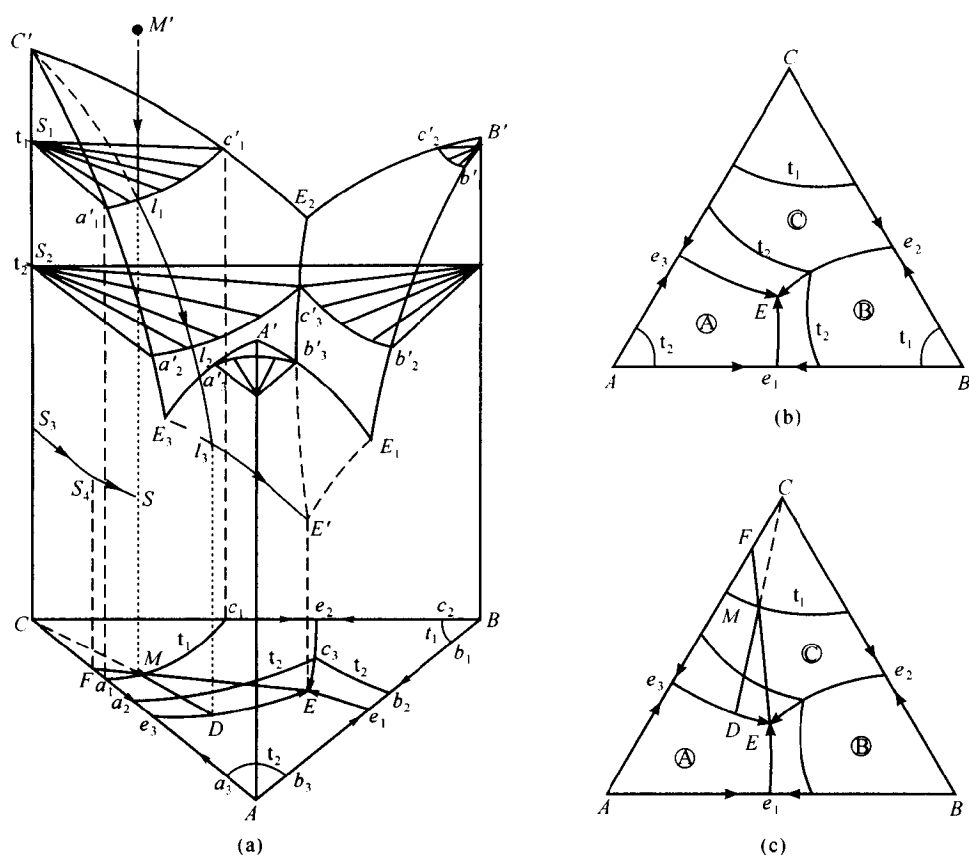
二、具有一个低共熔点的三元系统相图

这个系统的特点是各组分在液态时完全互溶,而在固态时完全不互溶,不生成化合物,只有一个三元低共熔点,是三元系统中最简单的类型。

1. 立体状态图的构成

完全的三元系统相图是一个以浓度三角形为底面,垂直三角形平面的纵坐标表示温度的三角棱柱体。如图 4-39(a)所示。棱边 AA', BB', CC' 分别表示纯 A, B, C 状态,最高点 $A'B'C'$ 即为其熔点,每一侧面分别表示三个最简单的二元系统 $A-B, B-C, C-A, E_1, E_2, E_3$ 为相应的二元低共熔点。

连接不同组成的三元混合物恰好完全熔融的温度,可得到由三个向下弯曲如花瓣状的曲面(分别为 $A'E_1E'E_3, B'E_1E'E_2$ 和 $C'E_2E'E_3$)。在液相面上为固、液两相平衡共存,面上每一点的温度也表示开始析出晶体的温度。在三个液相曲面上,首先析出的晶相分别是 A, B, C ,故也分别称为 A 初晶相、 B 初晶相和 C 初晶相。



(a) 立体状态图 (b) 平面投影图 (c) 结晶路程

图 4-39 具有一个低共熔点三元系统相图

根据熔点降低原理,当二元系统中加入第三元组分时,随加入量增加,二元低共熔点不断下降,从而形成三条低共熔曲线: E_1E' , E_2E' , E_3E' , 它们分别是三个液相面中任意两个液相面的交界线,称为界限曲线(或界线),在界线上液相与两个晶相平衡共存。

三条界线在空中交汇于三曲面交汇 E' 点,它是液相面和界线上的最低温度点,即为三元系统低共熔点。在 E' 点上液相与三个晶相平衡共存。

因此,三元系统中,是将二元系统的液相线引申为液相面。液相面是两相平衡面,面上点表示和一种晶相成平衡的三元系统状态点,当成分处于该液相面与某一纯固相物质 A 之间时, $F=2$,将析出 A ,由该液相面包围的区域就称为 A 的初晶相。而两个液相面相交得一条界线(共熔线,转熔线等),界线上的点表示同时与两种晶相处于平衡的三元液体的状态点,即在界线上液相同时对二种组分晶相达到饱和,冷却时有二种晶相同时析出,为三相共存, $F=1$ 。三条界线相交于 E' 点,即为低共熔点,在该点,液相同时对三种组分晶相都达到饱和,冷却时有三种晶相同时析出,四相共存, $F=0$ 。

三元立体相图上点、线、面、体等几何要素的意义列于表 4-4

表 4-4 三元立体相图上几何要素的意义

分 类	符号(或部位)	名 称	平 衡 关 系	相 律
点	A', B', C'	纯组分熔点	$L \rightleftharpoons \text{单固相}$	单元
	E_1, E_2, E_3	二元低共熔点	$L \rightleftharpoons \text{双固相}$	二元
	E'	三元低共熔点	$L \rightleftharpoons A+B+C$	$P=4, F=0$
线	E_1E', E_2E', E_3E'	低共熔线(界线)	$L \rightleftharpoons \text{双固相}$	$P=3, F=1$
面	$A'E_1E'E_3$	A 初晶相	$L \rightleftharpoons A$	$P=2, F=2$
	$B'E_1E'E_2$	B 初晶相	$L \rightleftharpoons B$	$P=2, F=2$
	$C'E_2E'E_3$	C 初晶相	$L \rightleftharpoons C$	$P=2, F=2$
体(空间)	液相面以上	液相空间	(L)	$P=1, F=3$
	液相面以下	固相空间	(A+B+C)	$P=3, F=1$
	液相面与固相面之间	单固相空间	$L \rightleftharpoons \text{单固相}$	$P=2, F=2$
		双固相空间	$L \rightleftharpoons \text{双固相}$	$P=3, F=1$

2. 平面投影图

三元系统的立体状态图易于建立三元相图的立体概念,但不便于实际应用。为方便应用,一般将三维透视图投影到平面上,即将立体图上所有点、线、面均垂直投影到浓度三角形底面上,三角形坐标标出组成,温度用等温线(常省略),界线上温度下降方向用箭头表示。

如图 4-39(b)所示,在平面投影图上,立体图上的空间曲面(液相面)投影为初晶区①、②、③,空间界线投影为平面界线 e_1E, e_2E, e_3E , e_1, e_2, e_3 分别为三个二元低共熔点 E_1, E_2, E_3 在平面上的投影, E 是三元低共熔点 E' 的投影。

为了能在平面投影图上表示温度,采取截取等温线的方法(类似地图上的等高线)。在立体图上每隔一定温度间隔作平行于浓度三角形底面的等温截面,这些等温截面与液相面相交即得到许多等温线,然后将其投影到底面并在投影线上标上相应的温度值。图 4-39(a)底面上的 a_1c_1 即为空间等温线 $a'_1c'_1$ 的投影,其温度为 t_1 , a_2c_3 即为空间等温线 $a'_2c'_3$ 的投影,其温度为 t_2 。所有组成在 a_1c_1 上的高温熔体冷却到 t_1 时开始析出 C 晶体,而组成在 $a'_2c'_3$ 上的高温熔体则要冷却到比 t_1 温度低的 t_2 温度时才开始析出 C 晶体。由于等温线使相图图面变得复杂,故在一些相图上等温线往往被省略不画。

除了等温线,三元相图上的一元、二元、三元无变量点温度也直接在图上无变量点附近注明(或另列表说明)。二元液相线或三元界线的温度下降方向则用箭头在线上表示。

3. 析晶过程

以图 4-39(c)中物系组成点 M 为例。 M 位于 C 初晶区,并处于 t_1 等温线上,完全熔融后,系统状态点由图 4-39(a)上的 M' 点表示。冷却到温度 t_1 时,系统状态点沿 MM' 线变化到 $C'E_2E'E_3$ 上的 l_1 点,此时晶相 C 开始析出,由于无晶相 A 和晶相 B 析出,则液相中 A 与 B 的比例保持不变,根据等含量规则,投影图上液相组成沿 CM 射线向离开 C 方向变化,直到 D,同时不断析出 C 晶相。液相面上液相状态点从 l_1 向 l_3 变化,这条曲线是通过 CM 和 CC' 作的平面与液相面的交线。此时系统中 $P=2, F=2$,但受液相中 A 与 B 比例不变限制,系统表现为单变量性质,投影图上,液相组成沿 MD 由 M 到 D ,固相状态从 S_1 向 S_3 变化。

当结晶过程到达界线 E_3E' 上的 l_3 点,即投影图上界线 e_3E 上的 D 点时,晶相 A 与晶相 C 同时析出, E_3E' 是 C 和 A 的液相面相交的界线,液相对晶相 A 与晶相 C 都饱和,故三相共存, $P=3, F=1$,温度继续下降时,液相状态点沿着 E_3E' 向 E' 变化,在投影图上液相线沿 DE 向 E

变化,即从 D 向 E 变化,固相状态点从 S_3 向 S_4 变化,由于固相中只有晶相 A 和晶相 C ,故其组成点只能在投影图中的 CA 二元系统上,从 C 向 F 点变化,当液相组成刚变化到 E 点时,相应的固相组成点到达 F 点。

当结晶过程到达三元低共熔点 E' ,即投影图上的 E 点时,晶体 C, A, B 将同时析出,此时四相共存, $P=4, F=0$, 系统为无变量平衡,温度保持不变,此过程中,液相组成在 E 点不变,但液相量不断减少,相应的固相组成从 F 点向 M 点变化,直到液相量全部变成固相量,固相组成到达 M 点(即原始组成点)。这时结晶过程结束,结晶产物为晶相 A, B 和 C 。因此时 $P=3, F=1$, 系统温度可继续下降直到室温。

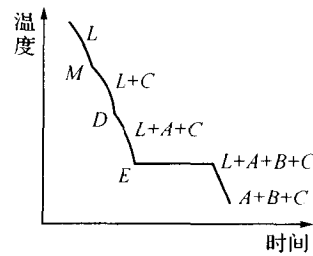


图 4-40 熔体 M 结晶过程的冷却曲线

熔体 M 结晶过程的冷却曲线如图 4-40 所示。

根据以上对 M 点结晶过程的分析,可得出以下结论:

(i) 从原始组成点位置可判断最初晶相产物,根据三角形性质,可决定初晶区内析晶后液相组成变化的方向。

(ii) 结晶过程中,总组成点在投影图上位置不动,由杠杆原理,结晶过程中液相组成点,原始组成点和固相组成点三点必定在一条直线上,此杠杆随液相组成点变化,以原始组成点为支点而旋转。相应的固相组成,若只有一种晶相,则在三角形顶点上;有两种晶相,则在三角形边上;有三种晶相时,则在三角形内。

(iii) 由重心规则,这样的系统中,不论原始组成在三角形 ABC 内哪个位置,其最终产物必定是三个组分 A, B, C 的晶相,但比例不同。结晶结束点必定在三个组分初晶相相交的无变量点上。

4. 结晶过程中各相量的计算

根据杠杆原理,在三元系统投影图上,可以确定结晶过程中每一时刻内成平衡的液相和固相组成,以及计算系统中各相的相对含量。以上面 M 点的结晶过程为例:

(i) 在晶体 C 的结晶过程结束时,即当液相组成点刚到 D 点时,系统中存在组成为 D 的液相和晶体 C 这两个相。根据杠杆规则,它们的相对含量为:

$$\text{液相量/固相}_{(C)}\text{量} = CM/MD, \text{即: 液相}\% = \frac{CM}{CD} \times 100; \text{固相}_{(C)}\text{量}\% = \frac{MD}{CD} \times 100$$

(ii) 当 A, C 共同析晶过程结束,即液相组成点刚到 E 点时,系统中有液相和固相(晶体 A 和晶体 C),则:液相量/固相 $_{(A+C)}$ 量 = FM/ME ,则有:

$$\text{液相}\% = \frac{FM}{FE} \times 100; \text{固相}_{(A+C)}\text{量}\% = \frac{ME}{FE} \times 100$$

$$\text{而: 固}_{(A)}\text{/固}_{(C)} = CF/AF, \text{则有: 固}_{(A)}\% = \frac{ME}{FE} \times \frac{CF}{AC} \times 100; \text{固}_{(C)}\% = \frac{ME}{FE} \times \frac{AF}{AC} \times 100$$

(iii) 全部结晶结束,系统中只有 A, B, C 三种晶相,固相组成回到原始组成点 M ,作三角形 ABC 任意二边平行线,在第三条边上即可得到它们的相对含量。

三、具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图如图 4-41 所示,其特点是在 $A-B$ 二元系统中形成一个一致熔融二元化合物 $S(A_mB_n)$,点划线为与 AB 对应的具有一致熔融化化合物的二元系统相图, S 点相当于化合物液相曲线温度最高点, e_1, e_2 为对应的二元低共熔点。 S 具有自己的初晶区 \textcircled{S} ,组成点位于其初晶区内。如果将化合物 S 看作为一个纯组分,则连结 $C-S$ 就

可构成一个独立的二元系统, $C-S$ 与 E_1E_2 界线的交点 m 是该二元系统的低共熔点。由图可见, 连线 CS 把相图分成两个副(分)三角形: $\triangle ASC$ 和 $\triangle SBC$, 则每个副三角形相当于一个具有一个低共熔点的简单三元系统相图, 图中 E_1 和 E_2 分别是这两个三元相图的低共熔点, 其中温度较低者为该系统的最低共熔点。

因此, 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图共有四个初晶区, 五条界线, 两个三元无变量点, 另有一条 CS 连线。

判断相图上化合物性质的原则是, 若化合物组成点在其初晶区内, 则该化合物为一致熔融化合物; 若化合物组成点在其初晶区外, 则该化合物为不一致熔融化合物。如图 4-41 中的化合物 A_mB_n 的组成点 S 在 S 的初晶区内, 则 A_mB_n 为一致熔融化合物。

相图中的 m 点有其特殊性。 m 点是 $C-S$ 二元系统的低共熔点, 故是 CS 线上的温度最低点。而从 E_1E_2 界线上看, 其温度下降方向由 m 点分别指向 E_1 和 E_2 , 所以 m 点又是界线 E_1E_2 上的温度最高点, 故称 m 点为鞍形点(范雷恩点)。

图 4-41 中组成点 M 和 N 的结晶过程列于表 4-5。由表可见析晶过程的起点和终点有以下规律: 物系组成点在哪个初晶区, 则先析出那种晶相; 它在哪个副三角形内, 则在该副三角形对应的无变量点析晶结束; 最终析晶产物是副三角形三个顶点代表的晶相(即在无变量点平衡共存的三个固相)。

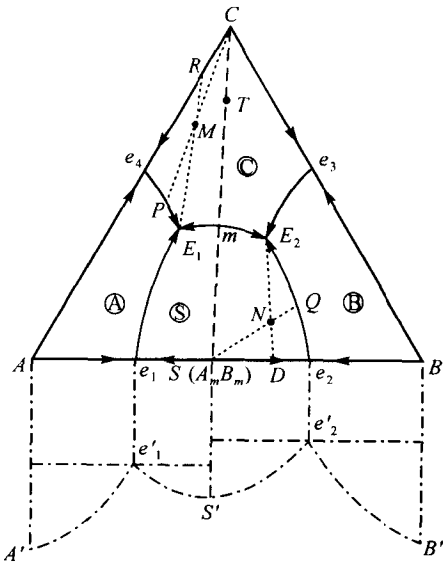


图 4-41 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

表 4-5 图 4-41 中组成点 M, N 的析晶过程

物系点	液相组成点	固相组成点	固相组成
M	M
在 C 初晶区内	$M \rightarrow P$	C	C
先析出 C	P	C	C
	$P \rightarrow E_1$	$C \rightarrow R$	$C + A$
在 $\triangle ASC$ 内 E_1 点	$E_1 \rightarrow$ 消失	$R \rightarrow M$	$C + A + S$
析晶结束	M	$C + A + S$
N	N
在 S 初晶区内	$N \rightarrow Q$	S	S
先析出 S	Q	S	S
	$Q \rightarrow E_2$	$S \rightarrow D$	$S + B$
在 $\triangle BSC$ 内 E_2 点	$E_2 \rightarrow$ 消失	$D \rightarrow N$	$S + B + C$
析晶结束	...	N	$S + B + C$

四、具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

图 4-42 为具有一个不一致熔融二元化合物 $S(A_mB_n)$ 的三元系统相图。下方的点划线表示与 AB 对应的具有一个不一致熔融化合物的二元系统相图。 AB 边就是该二元系统相图的投影。在这个二元系统中液相线没有最高点, 温度由纯组分熔点下降到低共熔点 e_1 , 由图中 AB

线上的箭头表示出来。

与具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图一样,具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图共有四个初晶区,五条界线和两个三元无变量点,差别在于一致熔融时,其化合物的组成点在其初晶区内,而一致熔融时,化合物组成点 S 在其初晶区之外。由于化合物性质的变化,图 4-42 中的一些无变量点,连线及界线的分布与性质也产生了变化,如 CS 不与 \textcircled{S} 和 \textcircled{C} 的界线 EP 相交,而是与界线 Pe_2 相交, ASC 三相区交点 E 位于 $\triangle ASC$ 内,而 BSC 三相区交点 P 则位于 $\triangle BSC$ 之外, P 点性质与 E 点不同,称为转熔点,在转熔点的析晶过程与低共熔点的析晶过程是不同的。同样,相区界线 pP 与其它几条低共熔线如 e_1E 、 e_3E 等的性质也不同,它是一条转熔线。在转熔线上的析晶过程与低共熔线上的析晶过程也有较大差异。

图中两个无变量点 E 与 P 所处位置不同,性质不同。 E 点在 $\triangle ASC$ 内,处于重心位置,是三元低共熔点,冷却时在 E 点产生的变化是低共熔过程: $L \rightarrow A + S + C$,即系统同时析出晶相 A 、晶相 S 和晶相 C 。而 P 点在 $\triangle BSC$ 之外,处于交叉位,冷却时在 P 点进行的是转熔过程: $L + B \rightarrow C + S$,即冷却时,晶相 C 与晶相 S 结晶析出,而原先已析出的晶相 B 将溶解(被回吸), P 点为转熔点,且是一种晶相被转熔,称单转熔点。由图中还可发现,在 E 点与 P 点上,三条界线温度变化是不同的,在 E 点,三条界线上箭头都指向 E 点,而在 P 点,有两条界线上的箭头指向 P ,但一条界线上的箭头离开 P 。此时的 P 也叫双升点。确定一个无变量点是低共熔点还是转熔点,可用重心规则来判断。

冷却时,在 e_1E 线上进行的是低共熔过程: $L = A + S$,即系统同时析出晶相 A 和晶相 S 。而在 pP 线上进行的是转熔过程: $L + B = S$,即冷却时,晶相 S 结晶析出,而原先已析出的晶相 B 将溶解(被回吸)。判断界线性质的可用下面要介绍的切线规则。在相图上,进行转熔过程的界线用两个箭头来表示温度下降方向,以区别于低共熔线。

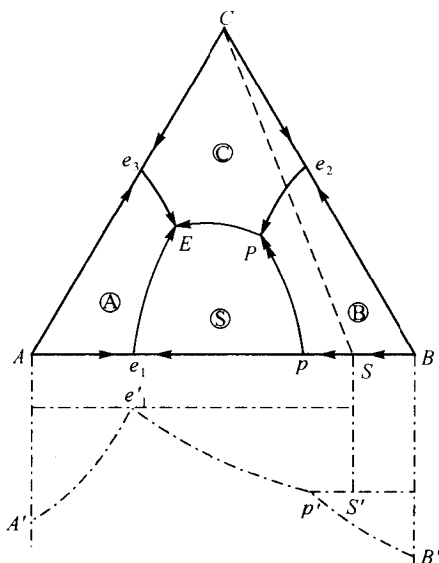


图 4-42 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

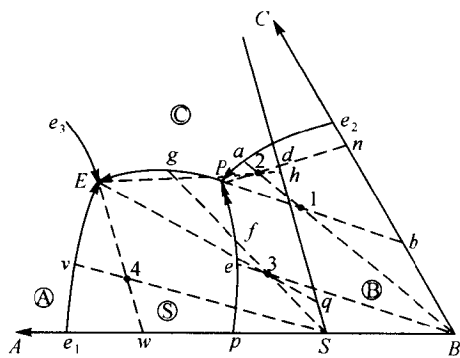


图 4-43 图 4-42 所示相图的局部区域放大图

将图 4-42 所示相图的局部区域放大,见图 4-43,组成点 1、2、3 的结晶过程分析如下:

组成点 1 点:组成点在 $\triangle BSC$ 内,故结晶产物必为 B, S, C ,结晶结束点在初晶区 \textcircled{B} 、 \textcircled{S} 和 \textcircled{C} 所包围的无变量点 P 点结束。由于组成点位于初晶区 \textcircled{B} ,故当冷却到析晶温度时,先析出 B ,随后液相组成点沿 $B1$ 延长线从 1 点向低共熔线 e_2P 上的 a 点变化,到 a 点后,液相同时对晶相 C 和晶相 B 饱和,故除了晶相 B 之外,晶相 C 也开始析出,此时, $P=3, F=1$,系统温度可继续下降,液相组成点沿 e_2P 线逐渐向 P 点变化,相应的固相组成沿 BC 线从 B 点向 b 点变化。系统温度下降到 T_P 后,液相组成刚到 P 点,固相组成到达 b 点,由于 P 为转熔点,故液相到 P

点后,产生 $L+B \rightarrow C+S$,四相平衡共存, $F=0$,温度保持不变,液相组成也不变化,但液相量逐渐减少。随着转熔的进行,固相组成沿 $b1$ 线从 b 点向 1 点,直到液相消失,固相组成到达 1 点,转熔结束,结晶过程结束,获得 B, S, C 三种晶体。

组成点 2 点:组成点在 $\triangle ASC$ 内,故结晶产物必为 A, S, C ,结晶结束点在初晶区①、⑤和⑥所包围的无变量点 E 点结束。当冷却到析晶温度 T_2 时,晶相 B 析出,液相组成从 2 点向 a 点变化,到 a 点后,晶相 C 和晶相 B 同时析出,液相组成从 a 点向 P 点变化,固相组成从 B 点向 n 点变化,液相组成点到 P 点后,发生转熔过程: $L+B \rightarrow C+S$,随着转熔过程的进行,固相组成从 n 点向 2 点变化,当晶相 B 全部回吸完后,固相组成到达 SC 线上的 d 点,转熔结束,但仍有多余液相存在,结晶并未结束,此时 $P=3, F=1$,温度可继续下降,液相组成沿 PE 线从 P 点到向 E 点变化,固相组成从 d 点向 h 点变化,液相组成到达 E 点后,产生低共熔过程: $L \rightarrow A+C+S$,即同时析出晶相 A, S 和 C ,此时,四相平衡, $F=0$,在该过程中,固相组成从 h 点向 2 点变化,直到液相消失。

组成点 3 点:组成点在 $\triangle ASC$ 内,由于组成点位于初晶区⑥,故当冷却到析晶温度时,仍先析出晶相 B ,随后液相组成点沿 $B3$ 延长线从 3 点向转熔线 pP 上的 e 点变化,到 pP 界线上的 e 点后,产生单变量转熔过程: $L+B \rightarrow S$,即晶相 S 析出,已析出的晶相 B 溶解(回吸),此时 $P=3, F=1$,温度可继续下降,液相组成沿 pP 界线从 e 点向 P 点变化,固相组成从 B 点向 S 点变化,当固相组成到达 S 点时,晶相 B 全部被回吸完,此时液相组成到达 f 点,这样,系统的 $P=2, F=2$,液相组成点开始离开 pP 界线发生“穿相区”,即液相组成从 f 点沿 $S3$ 射线穿过 S 相区向 g 点变化,从液相中析出 S 晶体,到 g 点后,系统又同时对晶相 C 和晶相 S 饱和,故同时析出晶相 C 和晶相 S ,此时 $P=3, F=1$,液相沿 PE 线从 g 点向 E 点变化,固相组成点从 S 点向 q 点变化,液相组成到达低共熔点 E 点后,产生低共熔过程: $L \rightarrow A+S+C$,四相平衡共存, $F=0$,即 A, S, C 同时析出,固相组成点从 q 点向 3 点变化,直到液相消失,结晶结束。

从以上结晶过程的分析可以得到以下结论:

(i)熔体结晶,一定在与熔体组成点所在副三角形相对应的无变量点结束,与此无变量点是否在该三角形内无关。

(ii)低共熔点 E 点一定是结晶结束点,转熔点 P 点可以是结晶结束点,也可以不是。在 P 点进行的转熔过程中,除了组成点 1(液相比被转熔的晶相 B 先消失)和组成点 2(晶相 B 比液相先消失)这两者情况外,还有一种液相和晶相 B 同时消失的情况,此时转熔过程与结晶过程同时结束。凡组成点在 CS 连线上的系统结晶过程都按第三种方式进行。

(iii)在转熔线上,有些熔体的结晶过程要进行“穿相区”。凡组成点在 pPS 区域内的系统都会出现这种情况。

组成点 4 点的加热过程:组成点 4 点在副三角形 ASC 内,假设系统中的 B 组分在低于低共熔温度 E 时已通过固相反应按 $S(A_mB_n)$ 中的比例完全与组分 A 化合形成了 S 。则加热到低共熔点 E 时开始出现组成为 E 的液相,并进行四相无变量的低共熔过程: $A+S+C \rightarrow L$ 。当一种晶相消失时,因为 $P=3, F=1$,系统温度可继续升高,液相组成将离开 E 点到界线上。若是两种晶相同时消失,则因为 $P=2, F=2$,液相组成将到初晶区去。作 $E4$ 连线并延长与 AS 连线交于 w 点,说明上述四相无变量的低共熔过程将以 C 晶相的消失而结束,系统自由度由 $F=0$ 变为 $F=1$,液相组成由 E 点沿 e_1E 界线向 e_1 变化,进行单变量的低共熔过程: $A+S \rightarrow L$,同时,固相组成由 w 点沿 AS 连线向 S 点变化,当液相组成到 v 点时,固相组成到达 S 点,表明系统中晶相 A 已熔完,此时 $F=2$,液相组成沿 $v4$ 线向 4 点变化,到 4 点时晶相 S 消失,至此

组成点 4 的混合物全部都熔融完。

五、分析三元相图的几条重要规则

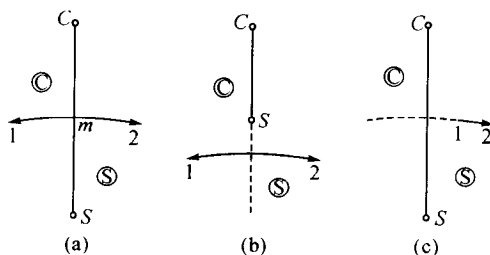
根据以上对几个三元相图的分析可以发现,一个复杂的三元相图往往有许多界线和无变量点,只有首先判明这些界线和无变量点的性质,才能讨论系统中任一配料在加热或冷外过程中发生的相变化。而界线和无变量点的性质的判断可应用以下介绍的几条规则。

1. 连(结)线规则

连线规则被用来判断界线上温度的走向。

如图 4-41 中一致熔融化合物 $S(A_mB_n)$ 组成点 S 与纯组分 C 的组成点 C 之间的连线 CS 所构成的 CS 连线就称为连(结)线。 CS 连线的实质是由 C 和 S 为组分构成的二元系统, E_1E_2 界线为划分 C 与 S 初晶区的界线, CS 与 E_1E_2 线交于 m 点, m 为 CS 的低共熔点, 此时 m 为 CS 连线上温度最低点, 在 CS 连线上任一点, 最后结晶都在 m 点结束。如图中的 T 点, 开始析出组分 C 的晶体, 液相组成由 T 向 m 移动, 到 m 点后, 液相同时对 C, S 饱和, 共同析出 C, S 相, 直到液相消失。若向 m 点组成的熔体中引入组分 A 或 B , 则 m 点将变为 mE_1 或 mE_2 界线, 温度由 m 向 E_1 或 E_2 降低而去, 故 m 点又是界线 E_1E_2 上的温度最高点。因此, 连线与相应相区界线的交点是连线上的温度最低点, 界线上的温度最高点。

三元系统中常见的连线与界线相交情况有三种, 如图 4-44 所示。图中 C 和 S 表示两个相的组成点, CS 为组成点的连线。⊙和⊗表示 C 和 S 的初晶区, 1—2 表示相区界线, 箭头表示温度下降方向。在(a)(连线与界线相交)和(b)(连线的延长线与界线相交)这两种情况下, 界线上的交点为温度最高点, 界线上的温度, 由此交点向两侧下降。



在(c)(界线的延长线与连线相交)中温度由 1 向 2 图 4-44 三元系统中常见的连线与界线相交情况下降。一致熔融化合物相图中会出现(a)的情况, 而不一致熔融化合物则会出现(b)或(c)的情况。

判断界线上温度变化方向规则(连接直线规则):

三元系统两个晶相初晶区相交的界线(或其延长线), 如果和这两个晶相组成点的连线(或其延长线)相交, 则界线上的温度随离开上述交点而下降。

2. 三角形规则

三角形规则被用来确定结晶产物和结晶结束点。

由图 4-41 可见, 连接 CS 线后, 将原 ABC 划分成两个独立的最简单三元系统 ASC 和 BSC , 这两个三角形称副三角形, 每个副三角形也称分三元系统, 其都有对应的三元低共熔点 E_1 和 E_2 , 每个副三角形内熔体结晶过程与具有一个低共熔点的简单三元系统一样, 其最终产物由重心规则确定。原始组成点在 $\triangle ASC$ 中时, 其最终产物为 A, S, C 晶体, 并在 E_1 点结晶结束, 若在 $\triangle BSC$ 内, 则在 E_2 点结束, 得到 B, S, C 晶体。

副三角形划分:

划分副三角形对于分析、使用复杂的三元系统相图是非常重要的。若要划分出有意义的副三角形, 则其划出的副三角形应有相对应的三元无变量点。将与无变量点周围三个初晶区相应的晶相组成点连接起来, 即可获得与该三元无变量点对应的副三角形。与副三角形相对应的

无变量点可在三角形内,也可在三角形外。后者出现于有不一致熔融合化合物的系统中。

三角形规则(确定结晶产物和结晶结束点的规则):

原始熔体组成点所在三角形的三个顶点表示的物质为其结晶产物,与这三个物质相应的初晶区所包围的三元无变量点是其结晶结束点。

很明显,通过划分副三角形,再由三角形规则,就可判断结晶产物及结晶结束点,即可判断那些物质可同时获得,那些不能同时获得。

3. 切线规则

切线规则被用来判断相区界线的性质。

如图 4-45 所示,设图中 S_1 和 S_2 为两种晶相组成点, $ABCD$ 是和它们相应的界线,根据连线规则, B 点是该界线上的温度最高点,即温度沿界线由 B 向 D 降低。现设有一组成为 L 的液相,稍稍冷却,此时液相组成点变化到 L_1 ,用直线将 L_1 点分别和 S_1, S_2 两点连起来,就得到一个 $\triangle L_1 S_1 S_2$ 。因为 L 在 $\triangle L_1 S_1 S_2$ 内,呈重心位置,故冷却时,原来的液相 L 消失,变成 S_1 和 S_2 两个晶相,同时生成液相 L_1 ,这是一个低共熔过程。但假如由 S_2 点对界线引一切线 $S_2 C$,在切点 C 之外的界线上任

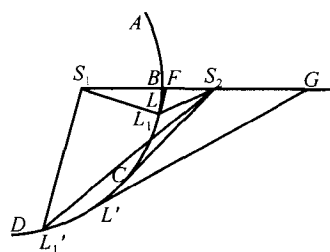


图 4-45 切线规则示意图

选一点作为原始熔液的组成点,如选择组成 L' 的熔液,稍加冷却,液相组成点变化到 L'_1 ,将 L'_1 和 S_1, S_2 两点连起来,就可发现 L' 点落在 $\triangle L'_1 S_1 S_2$ 之外,且呈交叉位置。故在 L' 点进行的不是低共熔过程,而是一个 S_2 相析出 S_1 相溶解(回吸)的转熔过程: $L' + S_1 \rightarrow L'_1 + S_2$ 。显然,在液相组成点到达切点 C 之前,进行的是低共熔过程,当液相组成点到达 C 之后,就变为转熔过程。若通过界线 L 作切线,则此切线交于 $S_1 S_2$ 连线之间的 F 点(此点是组成为 L 的熔体刚析晶时的瞬时产物的组成点,即熔体 L 析晶的瞬时组成)。而通过 L' 点作切线时,此切线却与 $S_1 S_2$ 连线的延长线相交于 G 点。

切线规则:

作界线上任意一点的切线,若切线与界线相应的两晶相组成点连线的延长线相交,则冷却时,进行的是转熔过程,且是远离交点的那个晶相被转熔,如交点在两组成之间,则进行的是低共熔过程。

有时,一条相区界线性质会发生变化,其中一段为低共熔,另一段为转熔。

4. 重心规则

重心规则被用来判断三元无变量点性质。

如图 4-42 中,两个无变量点 E 与 P 所处位置不同, E 点在 $\triangle ASC$ 内,处于重心位置,冷却时在 E 点产生的变化是低共熔过程: $L \rightarrow A + S + C$,即系统同时析出晶相 A, S 和 C , E 点为低共熔点。而 P 点在 $\triangle BSC$ 之外,处于交叉位,冷却时在 P 点进行的是转熔过程: $L + B \rightarrow C + S$, P 点为转熔点。

重心规则(判断三元无变量点性质):

如果三元无变量点处于相应的副三角形之内,则该无变量点为低共熔点;如果无变量点处于相应副三角形之外的交叉位,则该无变量点是单转熔点,并且是远离该点的那个组分被转熔;如果无变量点处于相应副三角形之外的共轭位,则该无变量点是双转熔点,并且是远离该点的那两个组分被转熔。

六、具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图如图 4-46 所示。系统中生成一个一致熔融三元化合物 $S(A_mB_nC_q)$ ，三元化合物 S 的组成点落在它的初晶相区内， S 点是三元化合物液相面的最高点。

根据副三角形划分规则，可将相图划分成 ACS, ASB, BSC 三个副三角形， E_1, E_2, E_3 分别是三个副三角形对应的低共熔点， m_1, m_2, m_3 分别是对应的鞍形点。实际上每个副三角形都相当于一个最简单三元系统。

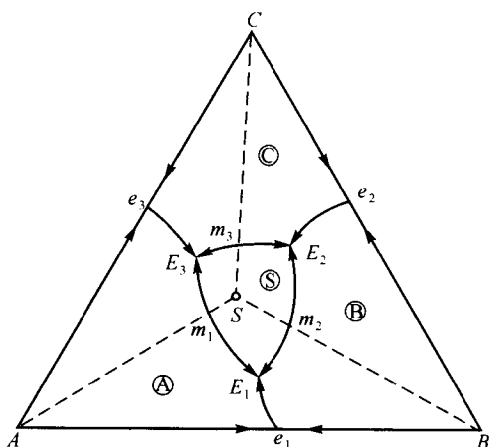


图 4-46 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

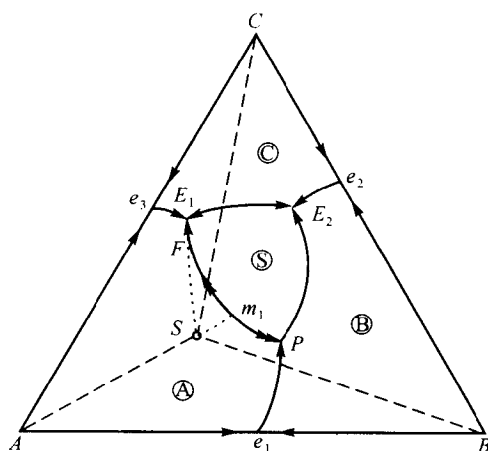


图 4-47 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图—有双升点的

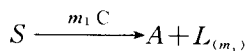
七、具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统中形成一个不一致熔融三元化合物 $S(A_mB_nC_q)$ ，该化合物的组成点 S 在其初晶区之外，根据组成点 S 在其初晶区之外的位置不同，这类相图又可分成两类：一为有双升点的，另一为有双降点的。

1. 具有双升点的相图

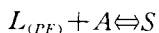
这类相图如图 4-47 所示。将该相图划分为几个副三角形后，可看出三个无变量点的性质： E_1, E_2 是低共熔点，而 P 是双升点（单转熔点），其对应的副三角形分别是 $\triangle ASC, \triangle BSC$ 和 $\triangle ASB$ 。

根据连线规则延长 AS 交 PE_1 界线于 m_1 点，则 m_1 点是该界线上的温度最高点，也是化合物 S 加热熔融分解的温度点。化合物的分解反应是：

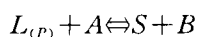


因为化合物为不一致熔融，故它的温度最高点在立体图上被液相曲面所掩蔽。

根据切线规则判断， PE_1 界线上的 PF 界线是转熔线（ FE_1 为低共熔性质， F 点为转折点），线上的平衡关系为：

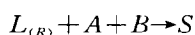


该相图的特点是 P 是在对应 $\triangle ASB$ 之外的交叉位，故 P 点为双升点。在 P 点上的转熔平衡关系为：



2. 具有双降点的相图

如图 4-48 所示,该相图的特点是无变量点 R 与对应的 $\triangle ASB$ 构成共轭关系: $R + A + B \rightleftharpoons S$ 。如果 R 点是液相组成,则 R 点的冷却析晶过程为:



它表明 A 、 B 两种晶相同时发生转熔而析出化合物 S 。由于在 R 点进行双转熔反应,故称 R 为双转熔点。又从图可见,在汇交 R 点的三条界线中,有两条界线上的温度是下降的,故又称 R 点为双降点。

图 4-48 中的 m 点、图 4-49 中的 n 点的析晶过程列于表 4-6。

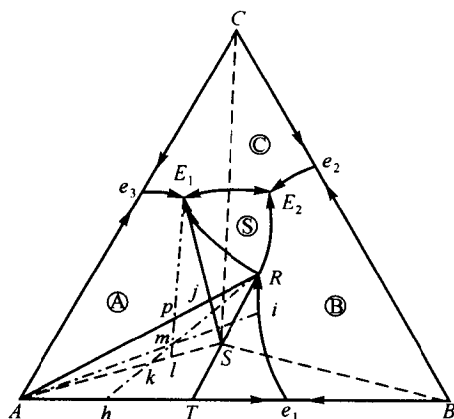


图 4-48 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图—有双降点的

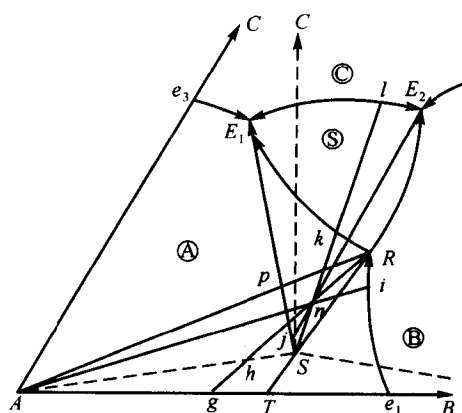


图 4-49 图 4-48 中有穿相区析晶过程放大图

表 4-6 图 4-48 中的 m 点、图 4-49 中的 n 点的析晶过程

物系点	液相组成点	固相组成点	固相组成	备 注
图 4-48	m	—	—	
m	$m \rightarrow i$	A	A	
在 A 初晶区内先析出 A	$i \rightarrow R$	A	$A + B$ 开始出现	
	R	$A \rightarrow h$	$A + B$	
在 $\triangle ASC$ 中, E_1 点析晶结束	$R \rightarrow E_1$	$h \rightarrow k$	$(A + B)_{\text{转熔}} + S$ 开始出现	双转熔过程
	$E_1 \rightarrow$ 消失	$k \rightarrow l$	$A_{\text{转熔}} + S$	B 消失, A 剩余
	—	$l \rightarrow m$	$A_{\text{转熔}} + S$	
	—	m	$A + S + C$ 开始出现	
	—	—	$A + S + C$	
图 4-49	n	—	—	
n	$n \rightarrow i$	A	A	
在 A 初晶区内先析出 A	$i \rightarrow R$	A	$A + B$ 开始出现	
	R	$A \rightarrow g$	$A + B$	
	R	$g \rightarrow h$	$(A + B)_{\text{转熔}} + S$ 开始出现	双转熔过程
	$R \rightarrow k$	$h \rightarrow S$	$A_{\text{转熔}} + S$	B 消失, A 剩余
在 $\triangle BSC$ 中, E_2 点析晶结束	$k \rightarrow l$	S	$A_{\text{转熔}} + S$	
	$l \rightarrow E_2$	S	S	A 消失
	$E_2 \rightarrow$ 消失	S	S	穿相区
	—	S	$S + C$ 开始出现	
	—	$S \rightarrow j$	$S + C$	
	—	$j \rightarrow n$	$S + C + B$ 开始出现	共析晶过程
	—	n	$S + C + B$	

由图 4-48 可以看出,在 $\triangle ARB$ 内的组成点,其结晶过程较复杂,它们都要经过或到达双熔点 R ,根据位置不同,在 R 点双转熔的结果可能出现以下几种情况:

(i)液相先消失, A 相、 B 相有剩余,在 R 点析晶结束。在 $\triangle ASB$ 中的组成点都属于这种情况。

(ii)固相 A 和 B 同时转熔完,液相有剩余。成为液相和 S 相两相平衡共存,则液相组成将从 R 点开始穿相区 $S_{\text{相}}$ 。随后的析晶路线是液相组成沿 RE_2 界线继续变化。这种特殊的情况只有在 RS 连线上的组成点才出现。

(iii) A 相先转熔完, B 相和液相有剩余。则 B 相、液相和 S 相三相平衡共存,液相组成沿 RE_2 界线继续变化,到 E_2 点析晶结束。在 $\triangle RSB$ 中的组成点属于这种情况。

(iv) B 相先转熔完, A 相和液相有剩余。则 A 相、液相和 S 相三相平衡共存,液相组成沿 RE_1 界线继续变化,在 $\triangle RSA$ 中的组成点属于这种情况。由于 RE_1 界线是转熔线,其中 $\triangle RSj$ 中的组成点还会出现穿相区 $S_{\text{相}}$ 的现象,所以其结晶结束点可能在 E_1 点,也可能在 E_2 点。在 $\triangle ASj$ 中的组成点在 E_1 点析晶结束。

对于某一组成点的析晶过程,在 R 点的双转熔结果,具体属于上述哪种情况,可根据杠杆定律及相关的析晶规律来判断。但对于较复杂的析晶过程,常需要选择一种特殊的析晶情况,作为比较和判别其它析晶情况的基准。如图 4-48 中,化合物组成点 S 的熔体在 R 点发生双转熔时所具有的相量关系,可作为判断其它组成点双转熔结果的判断基础:

组成点 S 的析晶过程中,在 R 点发生双转熔的结果是:液相、 A 相和 B 相三相同消失,只剩下 S 相。这是由于在这种特殊情况下,在 R 点平衡共存的液相、 A 相和 B 相之间的数量关系,刚好是形成化合物 $S(A_mB_nC_q)$ (即物系 S 中 $A:B:C=m:n:q$)。由 RST 直线(T 为 RS 延长线和 AB 的交点)可知具有以下相量关系:

$$\frac{A}{B} = \frac{TB}{TA}, \quad \frac{L_{(R)}}{A+B} = \frac{ST}{SR}$$

以此数量关系为基准,判断物系 m 点在 R 点的双转熔结果:

$$\frac{A}{B} = \frac{hB}{hA} > \frac{TB}{TA}$$

故 A 相剩余, B 相消失。而同时又有:

$$\frac{L_{(R)}}{A+B} = \frac{mh}{mR} > \frac{ST}{SR}$$

故液相剩余,固相(B)消失。因此,在 R 点双转熔之后,液相组成应沿 RE_1 界线继续变化,而不应沿 RE_2 界线变化。

八、形成一个高温分解、低温稳定存在的二元化合物的三元系统相图

具有这种类型二元化合物的三元系统相图如图 4-50 所示。这种二元化合物 $S(A_mB_n)$ 在加热到温度 T_R 时(低于二元低共熔点 e_3)就分别分解为纯组分 A 与 B , AB 二元系统的液相线未受化合物影响,即从二元熔液中得不到这种二元化合物。但在含第三元组分 C 的液相中,若温度降低到 T_R ,则化合物 S 可直接从液相中析出,故这种二元化合物 S 要从三元系统熔液中或二元系统固相反应中才能获得。反映在三元相图中,化合物 S 的组成点在三角形边上,但其初晶区进入相图内部,不与任何边缘接触,故其组成点不在其相应的相区内。

如图所示的相图中有三个三元无变量点,但只划出与 P (双升点)和 E (低共熔点)两点相

却时)或形成(加热时)的温度点。

该相图中, t_m 点如同双升点,但在 t_m 点并不发生单转熔过程,而是化合物的分解过程。 t_m 点的液相不参与化合物的分解反应,只作为介质存在,当无液相时,化合物的分解仍然进行。

冷却时在 t_m 点产生的平衡过程为:

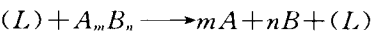


表 4-7 图 4-51 中 M 点的析晶过程

液相组成点	固相组成点	固相组成
M	—	—
$M \rightarrow N$	S	S
N	S	$S + A_{\text{出现}}$
$N \rightarrow t_m$	$S \rightarrow r$	$S + A$
t_m	r	$A + B_{\text{出现}} + S_{\text{分解}}$
$t_m \rightarrow E$	$r \rightarrow i$	$A + B$
$E \rightarrow$ 消失	$i \rightarrow M$	$A + B + C_{\text{出现}}$
—	M	$A + B + C$

图中无变量点 t_m 无对应的副三角形,在该点上平衡共存的 A, B 和 S 三个晶相的组成点在同一条直线上。 t_m 点不能成为析晶结束点,而只是析晶过程中经过的点,故 t_m 点也称为过渡点。

图中组成点 M 点的析晶过程列于表 4-7。

十、固相具有多晶转变的三元系统相图

当二元系统中某组分有多晶转变时,可有两种形式:(i)转变温度高于低共熔温度,如图 4-52(a)中的 AC 系统。(ii)转变温度低于低共熔温度,如图 4-52(b)中的 AC 系统。

在最简单三元系统中, A 组分有多晶转变且转变温度(t_n)高于三元低共熔点时,分三种情况:

- (1)如图 4-52(a)所示,由图可见 $t_n > e_1, t_n > e_3$ 。图中 $p_1 p_2$ 为等温线,线上任一点都代表 α 型和 β 型之间的转变温度,也称转变曲线。组分 A 的液相面被 $p_1 p_2$ 分成 A_α 和 A_β 两个相区。
- (2)如图 4-52(b)所示,由图可见 $t_n < e_1, t_n > e_3$ 。由于 $t_n < e_1$,故图中 pP 线与 $e_1 E$ 界线相交,交点 P 是三元系统内的多晶转变点。在 P 点进行的是无变量的四相(A_α, A_β, C 相和液相)平衡过程,若熔体冷却析晶经过 P 点时,须等到全部 A_α 转变为 A_β 后,系统温度才能继续下降,液相组成点才离开 P 点,沿 PE 向 E 点方向变化。由于在 P 点进行晶型转变的过程中,液相量没有变化,故三元多晶转变点一定不是结晶结束点,相图中也没有与 P 点对应的副三角形。

(3)如图 4-52(c)所示,由图可见 $t_n < e_1, t_n < e_3$ 。

在固相有多晶转变的三元相图中要区分转变曲线与一般曲线,可由相区中的标注决定。若是同一组分由不同晶型相区所共有,则为转变曲线。转变曲线与界线的交点则为三元系统中的多晶转变点。

十一、形成三元连续固溶体的三元系统相图

这类相图的立体图如图 4-53 所示。立体图被一个凸起的液相面和向下凹的固相面划分为三个空间。液相面以上的为液相区,固相面以下的为固溶体 S_{ABC} 固相区,两个曲面间所包围的

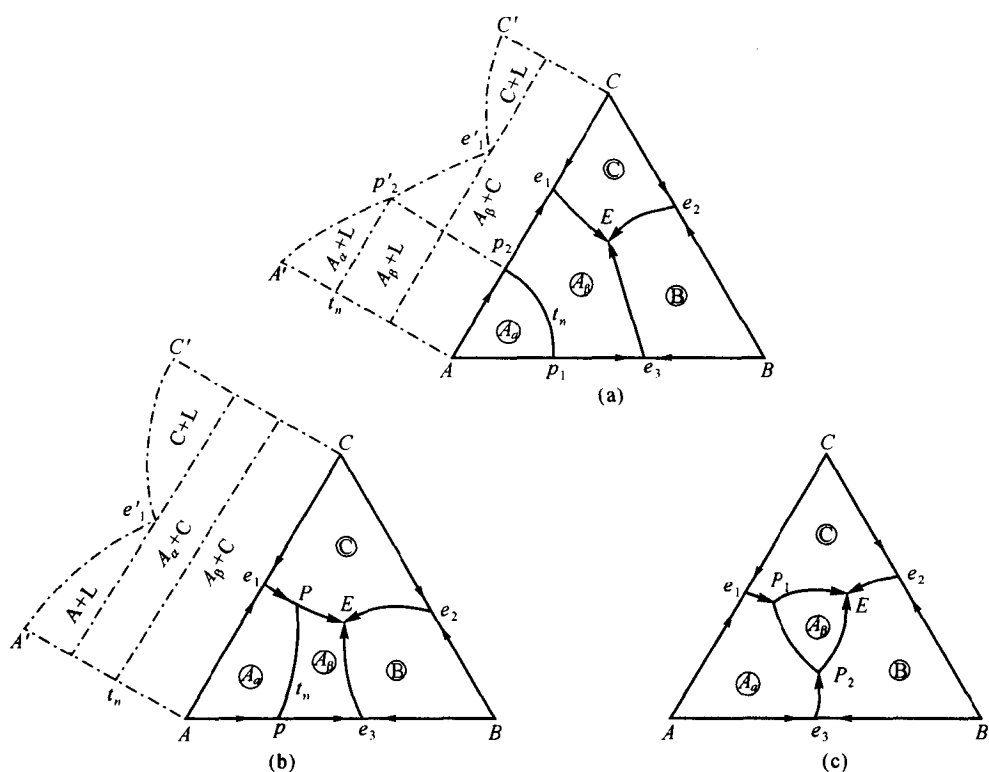


图 4-52 固相具有多晶转变的三元系统相图

空间则为固溶体 S_{ABC} 和液相平衡共存区。图中 s_1l_1 和 s_nl_n 是固溶体和液相在等温平衡时(组成)的连接线。 l_1l_n 是熔体 M 在结晶过程中液相组成沿液相面变化的途径,称为结晶线。 s_1s_n 为相应固溶体组成的变化途径。

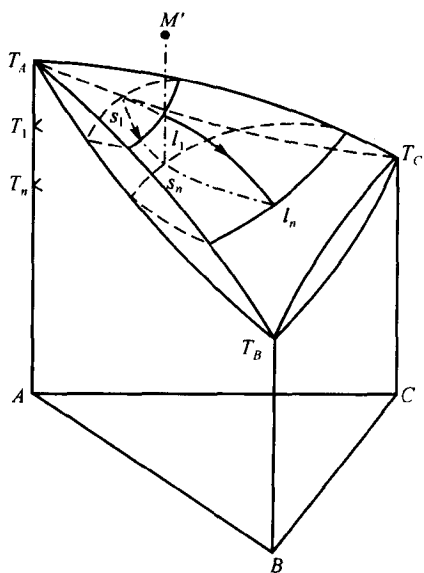


图 4-53 形成三元连续固溶体的三元系统相图

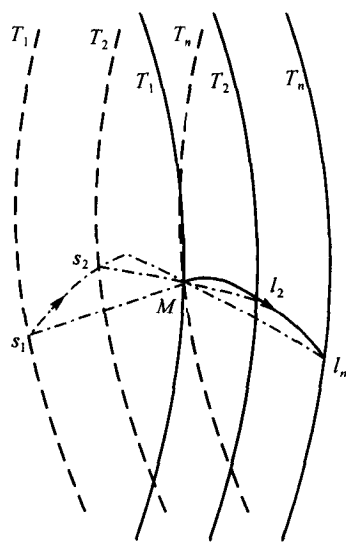


图 4-54 图 4-53 相图在其底部的投影

图 4-54 为图 4-53 在其底部的投影。图中表示了各等温面(T_1, T_2, T_n)与液相面和固相面

相交得到的等温液相线(实线)和固相线(虚线),以及组成为 M 的熔体结晶过程中固液相组成的变化途径。由图可见熔体 M 冷却到温度 T_1 时开始析出固溶体,而在温度 T_n 时结晶结束。

熔体 M 的结晶过程:

当熔体由 M' 点变化到 l_1 点时,从熔体中开始析出组成为 s_1 的固溶体。在图 4-54 中根据切线规则通过 M 点作切线,与 T_1 固相等温线交于 s_1 点。继续冷却时,液相组成沿曲线 $l_1 l_n$ 从 l_1 点向 l_n 点变化,固相组成沿曲线 $s_1 s_n$ 从 s_1 点向 s_n 点变化。图 4-54 中的投影 $M(l_1) l_n$ 和 $sM(s_n)$ 说明 $l_1 l_n$ 和 $s_1 s_n$ 并不在同一垂直面上。液相组成在结晶过程中逐渐离开原来的组成,而固溶体 S_{ABC} 的组成则向原始组成靠近。当液相消失时,固溶体组成点到达 s_n 点(图 4-54 中 T_n 上的 M 点),结晶结束。

十二、形成有限固溶体的三元系统相图

如图 4-55 为形成有限固溶体的三元系统立体图。在该图的顶部有两个液相面: α 初晶相 $A'e'_1e'_2C'$,投影为 Ae_1e_2C (α 初晶区), β 初晶相 $B'e'_1e'_2B'$,投影为 Be_1e_2B (β 初晶区)。两个初晶面的交界线 $e'_1e'_2$ 投影为 e_1e_2 ,是 α, β 两个固溶体的共熔线。 e_1e_2 线上的平衡关系为: $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ 。

图中有三个固相面: α 固相面 $A'f_1g_1C'$,该面下面是 α 固相空间,投影为 $AfgC$ 区。 β 固相面 $B'i_1h_1$,该面下面是 β 固相空间,投影为 Bih 区。 α 和 β 共存的固相面为 $f_1g_1h_1i_1$,该面以下为 α, β 的双固相空间,投影为 $fghi$ 区。各面相交成三条曲线,曲线上表示的箭头,表示温度下降方向,也表示了这些面是倾斜而不是水平的。

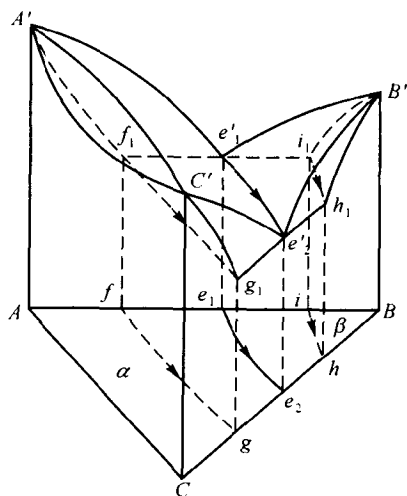


图 4-55 形成有限固溶体的三元系统相图

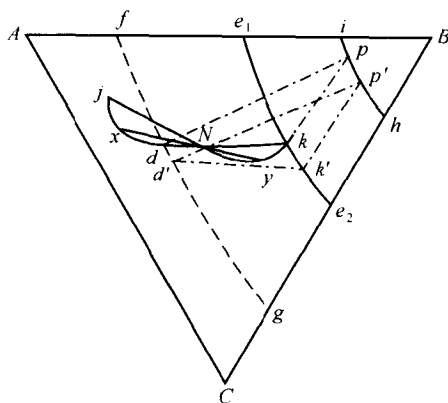


图 4-56 组成点 N 的析晶过程

如图 4-56,当熔体温度冷却至液相面 N 点时,开始析出 α 固溶体的组成为 j 点,随温度下降, α 固溶体组成沿 jxd 曲线变化,液相组成沿 Nyk 曲线变化。在这一变化中 N 点与其两端的固液相组成始终在一条直线上,如 xNy 结线。当固相组成由 $j \rightarrow x \rightarrow d$ 时,液相组成从 $N \rightarrow y \rightarrow k$ 变化。 k 点在 e_1e_2 界线上,故当液相组成到达 k 点时, β 固溶体开始析出,其组成为 ih 线上的 p 点。此时, dNk 在一直线上,且为结线三角形 dpk 的一条短边。温度继续下降,液相组成沿线从 k 点变化到 k' 点,相应地 α 组成从 d 点变化到 d' 点, β 组成从 p 点变化到 p' 点。由图可见 $d'Np'$ 已在一条直线上,且成为结线三角形 $d'k'p'$ 的长边,因此析晶过程在 k' 点结束。最终产物为 α 相和 β 相,其数量关系为: $\alpha : \beta = Np' : Nd'$ 。

十三、具有液相分层的三元系统相图

图 4-57 所示的是具有二液分层区的三元系统立体图。分层是由二元系统 AB 的分层区开始的,在三元系统中该分层区的界线是一条封闭的曲线 $F'K'G'$ 。从空间上看两个液相共存的区域是一个体积,它的上方是一个经过二元系统二液区 $F'K''G'$ 的曲面。

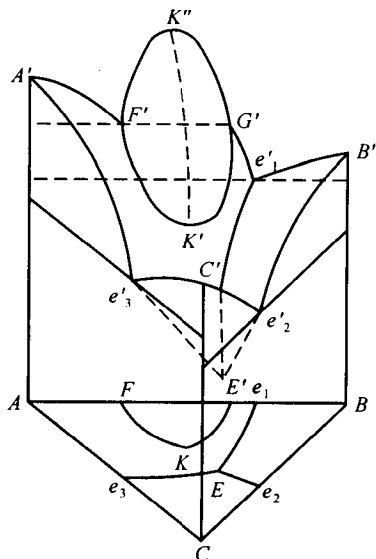


图 4-57 具有液相分层的三元系统相图

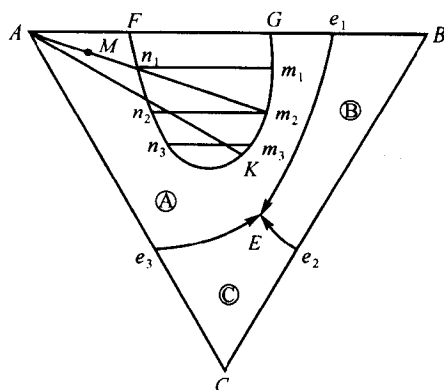


图 4-58 图 4-57 在底面三角形上的投影

曲线 $F'K'G'$ 是由于三元系统的分层区和组分 A 的液相面相交而得到。该曲线在 K' 点处有一最低点, K' 点是三元系统内部溶解度的临界点, 曲线的两段支线 $F'K'$ 和 $K'G'$ 彼此是共轭的, 它们表示两个成平衡的液体的组成。 $K''K'$ 则为临界混溶曲线。

图 4-58 是图 4-57 在底面三角形上的投影图。液相面上曲线 $F'K'G'$ 投影为 FKG 。临界点 K 是曲线上的温度最低点, 在 K 点两个液体层的组成相一致。结线 n_1m_1 、 n_2m_2 、 n_3m_3 等各以其两端表示各种温度下相互平衡的两个液体层的组成。

组成点 M 点的结晶过程:

组成点处于组分 A 的初晶区内, 首先析出组分 A 的晶相。继续冷却, 液相的组成点将沿通过顶点 A 的结晶射线移动。当液相组成到达 FK 线上的 n_1 点时, 液相除对组分 A 的晶体饱和外, 对另外一个液体(组成为 m_1)也饱和, 原来存在的液体(液体₁)分解为组分为 A 的晶体和另一组成的液体(液体₂), 同时参加该过程的一对液体的组成也在逐渐变化。

三相的结线三角形 An_1m_1 的顶点 n_1 和 m_1 两点分别沿 FK 和 GK 向 K 点方向变化。与结线三角形移动的同时, 参加过程的各个相的量也发生变化, 即液体₁ 的量逐渐减少, 液体₂ 的量逐渐增加。当结线三角形移到 An_2m_2 时, 即当结线三角形的一边(顶点 A 与液体₂ 组成点的连线)到达原熔体的组成点 M 时, 液体₁ 已完全用完, 此时系统只有晶体 A 和组成为 m_2 的液体, 三相平衡结束, 继续冷却, 就是析出晶体 A 的一般过程了。

十四、分析复杂相图的主要步骤

以上讨论了几种三元系统相图的基本类型、分析方法和主要规律, 它们是分析复杂相图的基础。与专业相关的实际相图, 经常包含多种化合物, 大多比较复杂。为了判读和分析复杂的

相图,常常需要对复杂系统进行基本分析。现将其主要步骤概括如下:

(i)判断化合物的性质:根据化合物组成点是否在其初晶区内,判断化合物性质属一致熔融或不一致熔融。

(ii)划分副三角形:按照三角形化的原则和方法划分副三角形,使复杂相图简单化。

(iii)标出结线上温度下降方向:应用连线规则判断或标出界线上的温度箭头。

(iv)判断界线性质:应用切线规则判断界线的性质,是低共熔线(标单箭头)还是转熔线(标双箭头)或是有性质转变点的界线。

(v)确定无变量点的性质:根据三元无变量点与其对应三角形的相对位置关系,或者根据汇交无变量点的三条界线上的温度下降方向,来确定无变量点的性质。

(vi)分析冷却析晶过程(或加热熔融过程):按照冷却(或加热)过程相变规律,选择一些组成点分析析晶(或熔融)过程,用杠杆原理计算各相的相对含量。

十五、CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

1. 一般介绍

CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图与许多无机非金属材料产品的生产与使用有关,如其富钙部分的相图与硅酸盐水泥生产密切相关,其富铝部分则为高铝质耐火材料的组成范围。如图 4-59 为 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系统相图。相图中有 15 个化合物,其中 3 个纯组分:CaO(2575 C), Al₂O₃(2045 C), SiO₂(1723 C); 10 个二元化合物:硅灰石 CS, 硅酸二钙 C₂S, 七铝酸十二钙 C₁₂A₇, 莫来石 A₃S₂ 为一致熔融合合物, 二硅酸三钙 C₃S₂, 铝酸三钙 C₃A, 铝酸钙 CA, 二铝酸钙 CA₂,

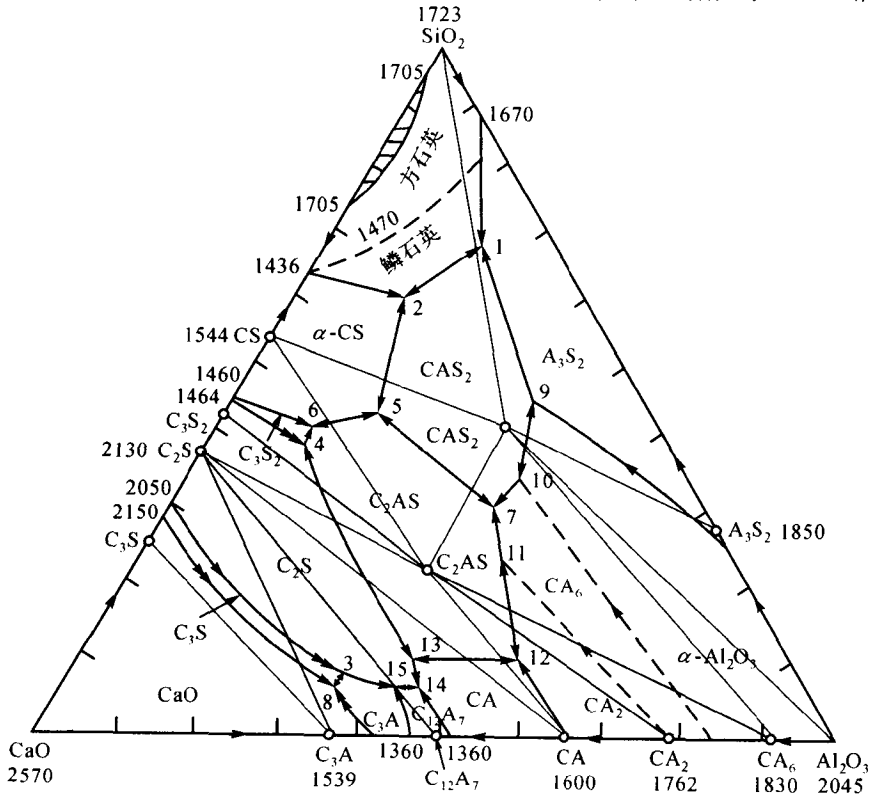


图 4-59 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系统相图

六铝酸钙 CA_6 , 硅酸三钙 C_3S 为不一致熔融化合物; 两个一致熔融三元化合物, 钙斜长石 CAS_2 和铝方柱石 C_2AS 。这 15 个化合物都有其对应的初晶区。靠近 SiO_2 处还有一个二液分层区。将相图中所有可以共同析出的化合物有关组成点连接起来, 可以获得 15 个副三角形, 与此对应, 有 15 个相对应的无变量点, 见表 4-8。

表 4-8 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统中的无变量点及其性质

图上 点号	相 间 平 衡	平衡性质	平衡温度 ($^{\circ}C$)	组 成 (%)		
				CaO	Al_2O_3	SiO_2
1	液 \rightleftharpoons 磷石英+ CAS_2 + A_3S_2	低共熔点	1345	9.8	19.8	70.4
2	液 \rightleftharpoons 磷石英+ CAS_2 + α -CS	低共熔点	1170	23.3	14.7	62.0
3	C_3S +液 \rightleftharpoons C_3A + α - C_2S	双升点	1455	58.3	33.0	8.7
4	α' - C_2S +液 \rightleftharpoons C_3S_2 + C_2AS	双升点	1315	48.2	11.9	39.9
5	液 \rightleftharpoons CAS_2 + C_2AS + α -CS	低共熔点	1265	38.0	20.0	42.0
6	液 \rightleftharpoons C_2AS + C_3S_2 + α -CS	低共熔点	1310	47.2	11.8	41.0
7	液 \rightleftharpoons CAS_2 + C_2AS + CA_6	低共熔点	1380	29.2	39.0	31.8
8	CaO +液 \rightleftharpoons C_3S + C_3A	双升点	1470	59.7	32.8	7.5
9	Al_2O_3 +液 \rightleftharpoons CAS_2 + A_3S_2	双升点	1512	15.6	36.5	47.9
10	Al_2O_3 +液 \rightleftharpoons CA_6 + CAS_2	双升点	1495	23.0	41.0	36.0
11	CA_2 +液 \rightleftharpoons C_2AS + CA_6	双升点	1475	31.2	44.5	24.3
12	液 \rightleftharpoons C_2AS + CA + CA_2	低共熔点	1500	37.5	53.2	9.3
13	C_2AS +液 \rightleftharpoons α' - C_2S + CA	双升点	1380	48.3	42.0	9.7
14	液 \rightleftharpoons α' - C_2S + CA + $C_{12}A_7$	低共熔点	1335	49.5	43.7	6.8
15	液 \rightleftharpoons α' - C_2S + C_3A + $C_{12}A_7$	低共熔点	1335	52.0	41.2	6.8

2. 相图中的高钙区: $CaO-C_2S-C_{12}A_7$ 系统

如图 4-60 所示, 在该区域中, 可按共同析出化合物的组成点连接成三个副三角形, 即 $CaO-C_3S-C_3A$, $C_3S-C_3A-C_2S$ 和 $C_2S-C_3A-C_{12}A_7$, 相应的无变量点分别为 h ($1470^{\circ}C$), k ($1455^{\circ}C$), F ($1335^{\circ}C$), 其中前二者为双升点, 后者为低共熔点。相图中 P 点、1 点、2 点和 3 点的析晶过程如下:

P 点位于 CaO 初晶区内, 冷却时先析出 CaO 晶体, 液相组成沿 $CaO-P$ 连线方向变化, 当到达 $CaO-C_3S$ 相界线时, 产生转熔过程: $L+CaO \rightarrow C_3S$, 回吸 CaO 而析出 C_3S , 到达 C_3S-P 延长线与 $CaO-C_3S$ 相界线的交点 S 时, CaO 回吸完全, 这时液相与 C_3S 晶体两相共存, 自由度 $F=2$, 液相组成点开始越区进入 C_3S 初晶区内, 沿 C_3S-P-S 延长线方向变化, 到与 C_3S-C_3A 相界线 (hk) 相交于 T 点, 此时发生共析晶: $L \rightarrow C_3S+C_3A$, 液相组成点继续沿 Tk 线变化, 当到达双升点 k 时发生 C_3S 转熔: $L+C_3S \rightarrow C_3A+C_2S$, 直到液相消失, 剩下 C_3S , C_3A 和 C_2S 三个晶相, 析晶在 k 点结束。此时, 固相组成点与原始组成点 P 点重合。

3 点是大多数硅酸盐水泥熟料的组成点, 此点在 C_2S 初晶区内, 首先析出 C_2S , 液相组成沿 C_2S-3 连线方向变化, 到达 C_2S-C_3S 相界线时, 产生共析晶: $L \rightarrow C_3S+C_2S$, 液相组成点沿相界线向 k 点变化, 到达 Y 点后, 相界线从一致熔融变为不一致熔融, 产生转熔: $L+C_2S \rightarrow C_3S$, 液相组成点到达 k 点时, 进行无变量过程: $L+C_3S \rightarrow C_3A+C_2S$, 直至液相消失, 析晶过程结束, 产物为 C_3S , C_3A 和 C_2S 三个晶相, 其固相组成点则与原始组成点 3 点重合。

2 点位于 $C_2S-C_3A-C_{12}A_7$ 三角形内, 故其析晶产物为 C_2S , C_3A 和 $C_{12}A_7$, 析晶结束点为该三角形对应的无变量点 F 。1 点位于 $CaO-C_3S-C_3A$ 三角形内, 故其析晶产物为 CaO , C_3S 和

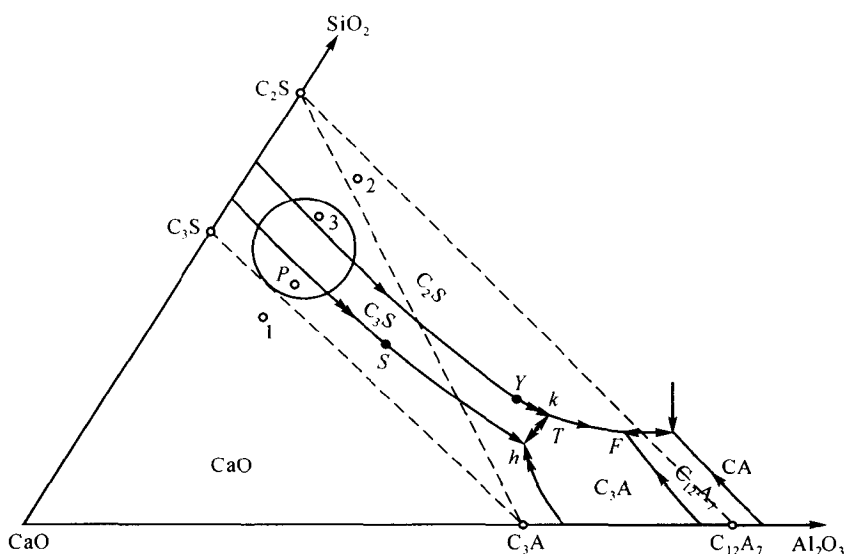


图 4-60 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系统相图中 CaO-C₂S-C₃A

C₃A,析晶结束点为该三角形对应的无变量点 h 。

硅酸盐水泥的配料:硅酸盐水泥中含有 C₃S、C₂S、C₃A 和 C₄AF 四种矿物,相应的氧化物为 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 和 Fe₂O₃。由于 Fe₂O₃ 含量较低(2%~5%),可并入 Al₂O₃ 一起考虑,C₄AF 则计入 C₃A,这样就可利用 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统来表示硅酸盐水泥的配料组成。

根据三角形规则,配料点落在哪个副三角形,最终析晶产物就是这个副三角形三个顶角所表示的三种晶相,图中 1 点配料处于三角形 CaO-C₃A-C₃S 中,平衡析晶中有游离 CaO。2 点配料处于三角形 C₂S-C₃A-C₁₂A₇ 内,平衡析晶产物将有 C₁₂A₇,而没有 C₃S,前者的水硬活性很差,而后者是水泥中最最重要的水硬矿物。因此,这两种配料都不符合硅酸盐水泥矿物组成的要求。硅酸盐水泥生产中熟料的实际组成是 CaO 含量 62%~67%、SiO₂ 含量 20%~24%、Al₂O₃ + Fe₂O₃ 含量 6.5%~13%,即在三角形 C₃S-C₂S-C₃A 内的小圆圈内波动,这样产生的析晶矿物都是水硬性能良好的胶凝矿物。

硅酸盐水泥的烧成:

工艺上不能将配料加热到 2000℃ 左右完全熔融,然后再平衡冷却析晶,实际上是采用部分熔融的烧结法生产熟料。因此,熟料矿物的形成并不是完全来自液相析晶,固态组分之间的固相反应起着更为重要的作用。为加速组分间的固相反应,液相开始出现的温度及液相量是非常重要的。如果是非常缓慢的平衡加热,则加热熔融过程应是缓慢冷却平衡析晶的逆过程,且在同一温度下,应具有完全相同的平衡状态。以配料 3 为例,其结晶终点是 k 点,则平衡加热时应在 k 点出现与 C₃S、C₂S、C₃A 平衡的 L_k 液相。但很难通过纯固相反应生成 C₃S,在 1200℃ 以下组分通过固相反应生成的是反应速度较快的 C₁₂A₇、C₃A、C₂S。因此,液相出现的温度不是 k 点的 1445℃,而是与这三个晶相平衡的 F 点温度 1335℃。 F 点是一个低共熔点,加热时 C₂S + C₃A + C₁₂A₇ → L_F ,即 C₂S、C₃A、C₁₂A₇ 低共熔形成 F 点液相。当 C₁₂A₇ 熔完后,液相组成沿 Fk 界线变化,升温过程中,C₂S 和 C₃A 继续熔入液相中,液相量随温度升高不断增加。而系统中一旦形成液相,生成 C₃S 的固相反应 C₂S + CaO → C₃S 的反应速度大大增加。从某种意义上看,水泥熟料烧成的主要问题是创造条件促进 C₃S 的大量形成。

水泥生产工艺中的冷却过程:

水泥配料达到烧成温度时所获得的液相量约为 20%~30%。在随后的降温过程中,为防止 C_3S 分解及 $\alpha-C_2S$ 发生晶型转变,工艺上采用快速冷却措施,而不是缓慢冷却,故冷却过程中也是不平衡的。这种不平衡过程可有两种方式:

(i)急冷:此时冷却速度超过熔体的临界冷却速度,液相完全失去析晶能力,全部转变为低温下的玻璃体。

(ii)液相独立析晶:如果冷却速度不是快到使液相完全失去析晶能力,但也不是慢到足以使它能够和系统中其它晶相保持相平衡关系,则此时液相如同一个原始配料高温熔体那样独立析晶,重新建立一个新的平衡体系,不受系统中已存在的其它晶相的约束。这种现象特别容易发生在转熔点上的液相。如在 k 点, $L_k + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$, 生成的 C_2S 和 C_3A 往往包裹在表面,阻止了 L_k 与 C_3S 的进一步反应,此时液相将作为一个原始熔体开始独立析晶,沿 kF 界线析出 C_2S 和 C_3A ,到 F 点后又有 $C_{12}A_7$ 析出。由于 k 点在三角形 $C_2S-C_3A-C_{12}A_7$ 内,独立析晶的析晶终点必在与其相应的无变量点 F 。因此,发生独立析晶时,尽管原始配料点处于三角形 $C_3S-C_2S-C_3A$ 内,但最终获得的产物中可能有四个晶相,除 C_3S, C_2S, C_3A 外,还可能有 $C_{12}A_7$ 。由于冷却时在 k 点发生 $L_k + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$ 的转熔过程,要消耗 C_3S ,如在 k 点发生液相独立析晶或急冷成玻璃,就可阻止这一转熔过程。

3. 相图中的高铝质耐火材料区

高铝质耐火材料的化学组成范围如表 4-9 所示

表 4-9 高铝质耐火材料的化学组成

	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)	Fe_2O_3 (%)
A 级	70~80	1~16	0.1~0.2	4~1
B 级	60~70	17~25	0.1~0.2	4~1
C 级	50~60	25~35	0.1~0.2	4~1

如果不考虑 Fe_2O_3 等杂质影响,则该系统属于 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统。其工艺组成范围靠近 $Al_2O_3-SiO_2$ 二元边,如图 4-61 所示的斜线区域。该图表明高铝耐火材料处于 $Al_2O_3-CAS_2-SiO_2$ 系统内,跨越两个副三角形。配料组成点在三角形 $SiO_2-CAS_2-A_3S_2$ 内,制品的矿物组成主要是莫来石和石英;配料组成点在三角形 $Al_2O_3-CAS_2-A_3S_2$ 内,制品的矿物组成主要是莫来石和刚玉。在前一三角形中开始出现液相的理论温度是 1345℃ (1 点),后一三角形中开始出现液相的理论温度是 1512℃ (9 点)。但由于存在其它杂质,实际出现液相的温度要低于理论温度(高铝制品一般在 1100~1300℃ 开始出现液相)。

组成点 a 点的加热过程:

组成点在三角形 $SiO_2-CAS_2-A_3S_2$ 内,加热到 1 点时出现液相,随温度升高,液相组成沿 1-e 界线从 1 点向 e 点变化,同时固相组成从 d 点向 A_3S_2 点变化。当液相组成到达 b 点后,对应的固相组成变化到 A_3S_2 点。由杠杆原理,这时固相中的石英已全部熔为液相而趋近于零,即成为液相和莫来石平衡共

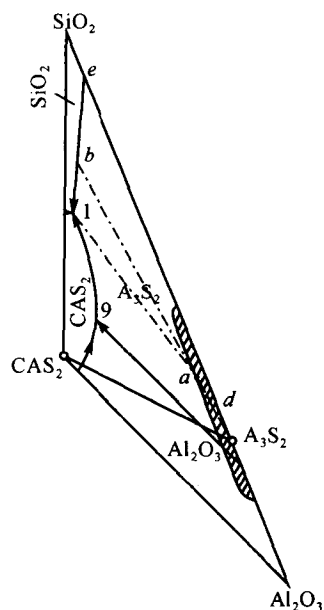


图 4-61 高铝质耐火材料区

存： $L_{(b)} \rightleftharpoons A_3S_2$ 。再继续升高温度，液相组成沿 ba 线由 b 向 a 变化，而固相组成仍在 A_3S_2 不变。 b 点的温度约为 1430°C 。该温度已很接近一般高铝制品的烧成温度（约 1450°C 左右）。从相图可以理解，在这个温度下进行烧成和保温，有利于莫来石形成，制品中可望获得较多的莫来石相。 b 点温度时固液相之间的数量关系为：

$$L_{(b)} = \frac{a - A_3S_2}{b - A_3S_2} \times 100\% \approx 13.5\%$$

$$A_3S_2 = \frac{a - b}{b - A_3S_2} \times 100\% \approx 86.5\%$$

十六、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图

Na_2O 、 CaO 、 SiO_2 是大多数玻璃，如建筑平板玻璃、中碱和高碱玻璃纤维、器皿玻璃和瓶罐玻璃等的基本化学成分。应用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图可以确定合理的玻璃组成和熔制温度以及解决析晶等问题。故该系统对钠钙硅玻璃的生产具有重要的意义。由于有实用意义的玻璃组成处于 SiO_2 含量较高的部分，并且 Na_2O 含量高的熔体，化学活性很大，研究很困难，故已经详细研究过的相图仅仅为图 4-62 所示的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$ 部分。

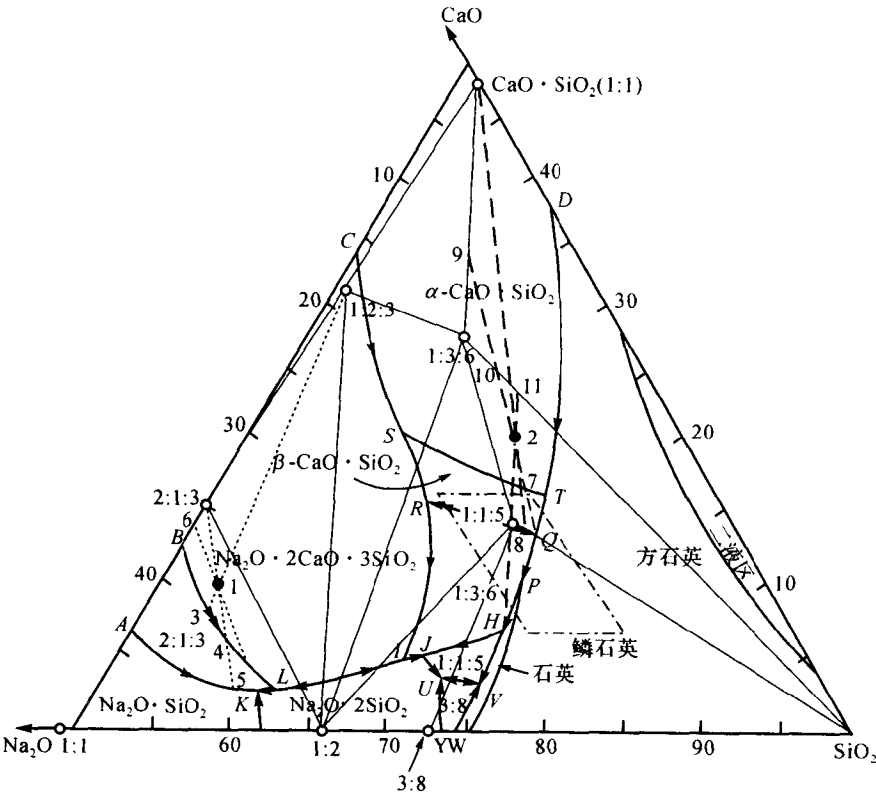


图 4-62 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$ 系统相图

1. 相图的一般介绍

如图 4-62 所示为 K. A. Shahid 和 F. P. Glasser 于 1971 年发表的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2-\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-\text{SiO}_2$ 系统相图，共有四个二元化合物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ (NS)， $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (NS₂)， $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS)， $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$ (N₃S₈)，四个三元化合物 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (NC₂S₃)， $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ (N₂CS₃)， $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ (NC₃S₆)， $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ (NCS₅)。其中 N₂CS₃ 于

1141 C 不一致熔融分解为 NC_2S_3 和液体, NC_3S_6 于 1047 C 不一致熔融分解为 $\beta\text{-CS}$ 和液体, NCS_5 于 827 C 不一致熔融分解为 NC_3S_6 、石英和液体, N_3S_8 在 793 C 不一致熔融分解为 NS_2 和液体, 其它化合物则都为一致熔融化合物。相图中各无变量点的性质列于表 4-10。

2. 结晶过程

组成点 1 点处于 NC_2S_3 的初晶区内, 同时位于三角形 $\text{NS-NS}_2\text{-N}_2\text{CS}_3$ 中。当熔体冷却到结晶温度时, 首先析出 NC_2S_3 晶相, 随后相应的液相组成沿 NC_2S_3 组成点与 1 点的连线, 向背离 NC_2S_3 的方向变化, 当液相组成到达 BL 界线上的 3 点时, 开始产生转熔过程: $\text{L} + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{CS}_3$, 组成则由 NC_2S_3 向 N_2CS_3 组成点变化。液相组成点由 3 点变化到 4 点时, 固相组成变化到 N_2CS_3 组成点, 说明 NC_2S_3 晶相已回吸完, 系统中只剩下 N_2CS_3 和液相, $F=2$ 。继续冷却, 液相进入 N_2CS_3 初晶区, 随 N_2CS_3 不断析出, 液相组成由 4 点向 5 点变化。到 5 点后, 由于界线 AK 是共熔线, 故 NS 晶相和 N_2CS_3 晶相同时析出, 液相组成沿 AK 线向 K 点变化。由于 K 点为低共熔点, 液相组成到 K 点时, 将产生 N_2CS_3 、NS 和 NS_2 晶相同时析出的低共熔过程, 最后结晶过程在 K 点结束, 结晶产物为 N_2CS_3 、NS 和 NS_2 晶相。

表 4-10 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-SiO}_2$ 系统相图中各无变量点的性质

图上 点号	相 间 平 衡	平衡性质	平衡温度 (C)	组 成 (%)		
				NaO	CaO	SiO ₂
H	液 + $\text{NC}_3\text{S}_6 + \alpha\text{-石英} \rightleftharpoons \text{NCS}_5$	双降点	827±5	19.0	6.8	74.2
I	液 + $\text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NC}_3\text{S}_6 + \text{NS}_2$	双升点	785±5	25.4	5.4	69.2
J	液 + $\text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{NCS}_5$	双升点	785±5	25.0	5.4	69.6
U	液 $\rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_3\text{S}_8 + \text{NCS}_5$	低共熔点	755±5	24.4	3.6	72.0
V	液 $\rightleftharpoons \text{N}_3\text{S}_8 + \text{NCS}_5 + \alpha\text{-石英}$	低共熔点	755±5	22.0	3.8	74.2
W	液 $\rightleftharpoons \text{N}_3\text{S}_8 + \alpha\text{-石英}$	低共熔点	788±5	27.2	0.0	72.8
Y	液 + $\text{NS}_2 \rightleftharpoons \text{N}_3\text{S}_8$	转熔点	793±5	26.2	0.0	73.8
K	液 $\rightleftharpoons \text{NS} + \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	低共熔点	821	37.5	1.8	60.7
L	液 + $\text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	双升点	827	36.6	2.0	61.4
P	液相 P 和固相 NC_3S_6 存在时, $\alpha\text{-石英} \rightleftharpoons \beta\text{-石英}$	多晶转变 点	870	18.7	7.0	74.3
Q	液 + $\beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	1035	13.7	12.9	73.4
R	液 + $\beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_2\text{S}_3 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	1030	19.0	14.5	66.5
S	液相 S 和固相 NC_2S_3 存在时 $\alpha\text{-CS} \rightleftharpoons \beta\text{-CS}$	多晶转变 点	1110	17.7	19.5	62.8
T	液相 T 和 $\alpha\text{-鳞石英}$ 存在时 $\alpha\text{-CS} \rightleftharpoons \beta\text{-CS}$	多晶转变 点	1110	11.4	15.6	73.0

组成点 2 点处于 $\alpha\text{-CS}$ 的初晶区内, 同时位于三角形 $\text{NC}_3\text{S}_6\text{-NCS}_5\text{-SiO}_2$ 中。当熔体冷却到结晶温度时, 首先析出 $\alpha\text{-CS}$ 晶相, 随后相应的液相组成沿 CS-2 连线, 向背离 CS 的方向变化, 当液相组成到达 ST 转变曲线上的 7 点时, $\alpha\text{-CS}$ 转变为 $\beta\text{-CS}$, 直到所有 $\alpha\text{-CS}$ 转变为 $\beta\text{-CS}$ 后, 液相组成才离开 7 点进入 $\beta\text{-CS}$ 的初晶区, 向 8 点变化, 并从液相中不断析出 $\beta\text{-CS}$ 。液相组成到达 RQ 界线上的 8 点后, 发生转熔过程: $\text{L} + \beta\text{-CS} \rightarrow \text{NC}_3\text{S}_6$ 。在转熔进行的过程中, 液相组成沿 RQ 界线向 Q 点变化, 相应的固相组成则沿 CS- NC_3S_6 连线向 NC_3S_6 变化。当系统温度降低到 T_Q 后, 液相组成到达 Q 点, 固相组成到达 9 点。由于 Q 为双升点, 在该点发生单转熔过

程: $L + \beta\text{-CS} \rightarrow \text{NC}_3\text{S}_6 + \text{SiO}_2$, 该过程一直到 $\beta\text{-CS}$ 被回吸完, 固相组成从 9 点向 2 点方向变化, 当 $\beta\text{-CS}$ 回吸完时, 固相组成到达 NC_3S_6 和 SiO_2 组成点连线上的 10 点, 此时系统中还有液相, 固相中存在 NC_3S_6 和 SiO_2 晶相, $F=1$ 。继续冷却, 液相组成将离开 Q 点, 沿 QH 界线变化, 同时析出 NC_3S_6 和 α -磷石英晶体。经过 P 点时, 则在 NC_3S_6 和液相存在下发生 α -磷石英转变为 α -石英的无变量过程, 在全部转变完后, 液相组成离开 P 点向 H 点变化, 同时析出 NC_3S_6 和 α -石英。当系统温度降低到 T_H , 液相组成到达 H 点时, 固相组成到达 NC_3S_6 和 SiO_2 连线上的 11 点。在 H 点发生双转熔过程: $L + \text{NC}_3\text{S}_6 + \text{SiO}_2(\alpha\text{-石英}) \rightarrow \text{NCS}_5$, 固相组成由 11 点向 2 点变化, 直到液相消失, 析晶结束, 最后的结晶产物为 NC_3S_6 、 NCS_5 和 SiO_2 晶相。

3. $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图在玻璃生产中的意义

玻璃是一种非晶态均质体。玻璃中的析晶会破坏玻璃的均一性, 是玻璃中的主要缺陷, 称为失透。玻璃的析晶不仅会影响玻璃的透光性, 还会影响其机械强度和热稳定性。因此, 在选择玻璃配方时, 析晶性能是必须考虑的一个重要因素, 而相图可帮助来选择不易析晶的玻璃组成。研究表明, 组成位于低共熔点的熔体比组成位于界线上的熔体析晶能力小, 而组成位于界线上的熔体又比组成位于初晶区内的熔体析晶能力小。其原因是组成位于低共熔点或界线上的熔体中时, 有几种晶体同时析出的倾向, 而不同晶体结构之间的相互干扰, 会降低每种晶体的析晶能力。除了析晶能力较小, 低共熔点附近组成的配合料的熔化温度也较低, 有利玻璃的生产。综合考虑玻璃的生产工艺性能和实用性能。各种实用的钠钙硅玻璃的化学组成范围为: Na_2O : 12%~18%, CaO : 6%~16%, SiO_2 : 68%~82%。即组成点位于图 4-62 上用点划线画出的平行四边形区域内。

研究还表明, 析晶能力最小的玻璃是 Na_2O 与 CaO 含量之和等于 26%, SiO_2 含量 74% 的玻璃, 即配料组成位于 $Q-P$ 界线附近的玻璃。如果配料中 SiO_2 含量增加, 组成点离开界线进入初晶区, 则从熔体中析出鳞石英或方石英的可能性增加; 配料中增加 CaO 含量, 则容易出现硅灰石(CS)析晶; Na_2O 含量增加, 则容易析出失透石(NC_3S_6)晶体。当然除了参照相图选择不易析晶又符合性能要求的配料组成外, 玻璃生产中严格控制工艺条件也是十分重要的。高温熔体在析晶温度范围停留时间过长, 或混料不均匀而使局部熔体组成偏离配料组成, 都易造成玻璃析晶。

十七、 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中有五个二元化合物和四个三元化合物, 四个三元化合物中, K_2O 含量和 Al_2O_3 含量的比值是相同的, 分别为钾长石 KAS_6 , 石榴石 KAS_4 , 钾霞石 KAS_2 以及化合物 KAS , 故它们的组成点都在 $\text{SiO}_2-\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 直线上。其中, KAS_4 在 1680℃ 一致熔融, KAS_2 在 1800℃ 一致熔融, KAS_6 为不一致熔融合合物, 在 1150℃ 分解为 KAS_4 和富硅液相。而化合物 KAS 研究很少, 其性质迄今未明, 初晶相的范围也未确定。由于 K_2O 高温下易于挥发等实验上的困难, 本系统的相图仅能给出 K_2O 含量在 50% 以下部分的相图, 如图 4-63 所示。图中的 M 点和 E 点是两个不同的无变量点。 M 点处于莫来石、鳞石英和钾长石三个初晶区的交点, 是一个三元无变量点, 按重心规则, 这是一个低共熔点(985℃)。 M 点左侧的 E 点是鳞石英和钾长石初晶区界线与相应连线 SiO_2-W 的交点, 是该界线上的温度最高点, 也是鳞石英和钾长石的低共熔点(990℃)。该系统与日用陶瓷及普通电瓷的生产密切相关。日用陶瓷及普通电瓷一般用粘土(高岭土), 长石和石英配料。高岭土主要矿物组成是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 煅烧脱水后的化学组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 称为偏高岭土。图 4-64 上的 D 点即为偏高岭

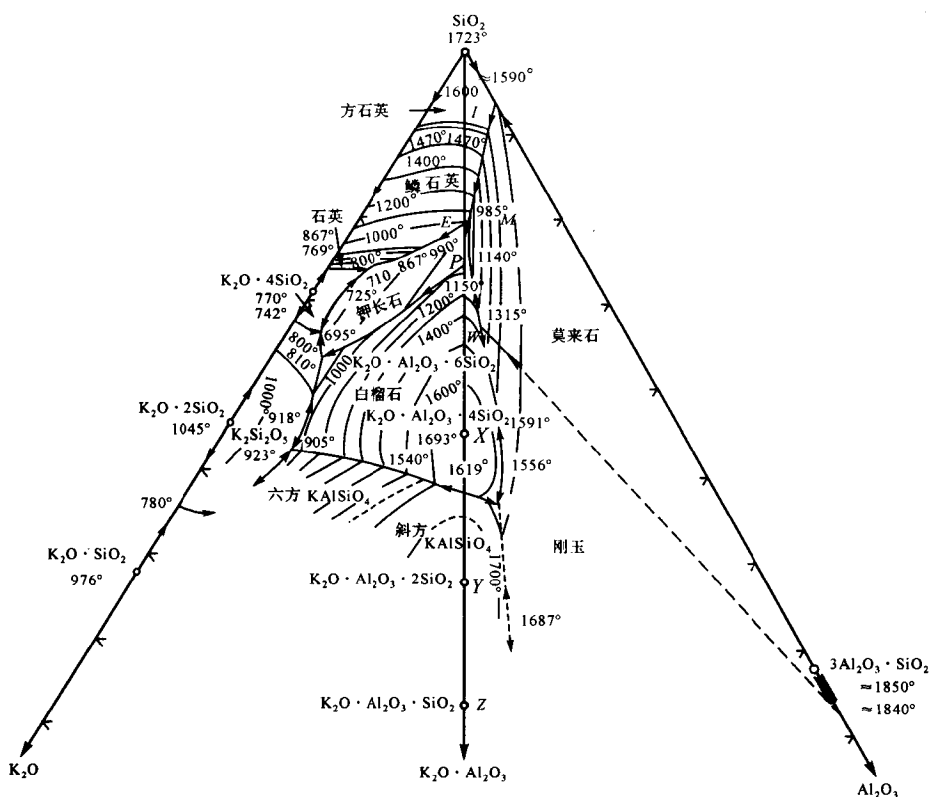


图 4-63 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

土的组成点。 D 点不是相图上原有的二元化合物组成点, 而是一个附加的辅助点, 用以表示配料中的一种原料组成。用高岭土, 长石和石英三种原料配制的陶瓷坯料组成点处于三角形 QWD (常称配料三角形) 内, 而 QWm 则是与产物有关的三角形。这样获得的制品中晶相为莫来石、石英和长石。

在配料三角形 QWD 中, 1~8 线平行于 QW 边, 则根据等含量规则, 所有处于该线上的配料中偏高岭土的含量是相等的。而在产物三角形 QWm 中, 1~8 线平行于 QW 边, 意味着在平衡析晶时从 1~8 线上各配料所获得的产品中莫来石量是相等的。故产品中莫来石量取决于配料中的粘土量。

组成点 3 点的冷却析晶过程:

系统冷却到析晶温度时, 首先析出莫来石, 液相组成点沿 A_3S_2-3 连线的延长线方向变化到石英与莫来石初晶区的界线后, 从液相中同时析出莫来石和石英, 液相组成点沿此界线到达 $985^\circ C$ 的低共熔点 M 后, 同时析出莫来石, 石英和长石, 析晶过程在 M 点结束。

组成点 3 点的平衡加热过程:

随温度升高, 长石、石英和通过固相反应生成的莫来石将在 $985^\circ C$ 下低共熔形成 M 组成液相, 即 $A_3S_2 + KAS_6 + S \rightarrow L_M$, 此时 $F=0$, 液相组成保持在 M 点不变, 固相点则从 M 点沿 $M-3$ 连线延长线变化, 当固相组成点到达 Qm 边上的 10 点时, 固相中 KAS_6 已首先用完, 固相中

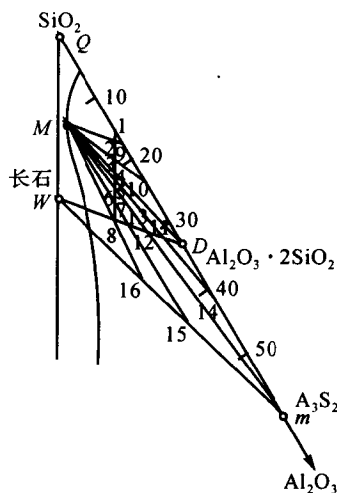


图 4-64 配料三角形和产物三角形

留下的晶相是莫来石和石英。此时 $F=1$, 可继续升温, 液相沿与莫来石和石英平衡的界线向温度升高方向变化, 莫来石与石英继续熔入液相, 固相点则从 10 点沿 Qm 边向 A_3S_2 变化。由于 M 点附近界线上的等温线很紧密, 说明此阶段液相组成及液相量随温度升高变化不大, 日用瓷的烧成温度大致处于这一区间。当固相组成到达 A_3S_2 后, 意味着固相中的石英已完全熔解到液相中。此后液相组成将离开与莫来石、石英平衡的界线 A_3S_2-3 连线的延长线进入莫来石初晶区, 最后液相组成点回到配料点 3 点。

配料在 985 C 下低共熔过程结束时首先消失的晶相取决于配料点的位置。如组成点 7 点, 因 $M-7$ 连线的延长线交 Wm 边于 15 点, 则首先熔解完的晶相是石英, 固相中保留的是莫来石和长石。

日用瓷的实际烧成温度在 1250~1450 C, 系统中要求形成适宜数量的液相, 以保证坯体的良好烧结, 液相量不能过小, 也不能过大, 由于 M 点附近等温线密集, 液相量随温度变化不敏感, 使这类瓷的烧成温度范围较宽, 工艺上易于控制。此外, 因 M 点及临近界线均接近顶角, 熔体中 SiO_2 的含量较高, 液相粘度大, 结晶困难, 在冷却时系统中的液相往往形成玻璃相, 从而使瓷质呈半透明状。

十八、MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统与陶瓷和耐火材料的生产和使用密切相关, 特别是与该系统有关的 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统微晶玻璃, 在高强度、高绝缘性方面具有独特的优点。

该系统相图如图 4-65 所示。各三元无变量点列于表 4-11。系统中共有四个二元化合物原顽火辉石 $MgO \cdot SiO_2$ 、镁橄榄石 $2MgO \cdot SiO_2$ 、尖晶石 $MgO \cdot Al_2O_3$ 、莫来石 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 和两个不一致三元熔融合合物: 假蓝宝石 $4MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 及堇青石 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ 。其中, 前者在 1482 C 不一致熔融分解为尖晶石、莫来石和液体。而后者在 1465 C 不一致熔融分解为莫来石和液体。

表 4-11 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统三元无变量点的性质

图上 点号	相 间 平 衡	平衡性质	平衡温度	组 成 (%)		
			(C)	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	液 \rightleftharpoons MS+S+M ₂ A ₂ S ₅	低共熔点	1355	20.5	17.5	62
2	液+A ₃ S ₂ \rightleftharpoons M ₂ A ₂ S ₅ +S	双升点	1440	9.5	22.5	68
3	液+A ₃ S ₂ \rightleftharpoons M ₂ A ₂ S ₅ +M ₄ A ₅ S ₂	双升点	1460	16.5	34.5	49
4	液+MA \rightleftharpoons M ₂ A ₂ S ₅ +M ₂ S	双升点	1370	26	23	51
5	液 \rightleftharpoons M ₂ S+MS+M ₂ A ₂ S ₅	低共熔点	1365	25	21	54
6	液 \rightleftharpoons M ₂ S+MA+M	低共熔点	\approx 1710	51.5	20	28.5
7	液+A \rightleftharpoons MA+A ₃ S ₂	双升点	1578	15	42	43
8	液+MA+A ₃ S ₂ \rightleftharpoons M ₄ A ₅ S ₂	双降点	1482	17	37	46
9	液+M ₄ A ₅ S ₂ \rightleftharpoons M ₂ A ₂ S ₅ +MA	双升点	1453	17.5	33.5	49

堇青石的热膨胀系数很小($\alpha=2.3 \times 10^{-6}$), 其热稳定性好。堇青石有三种型式, 陶瓷生产中合成出的 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ 化合物是高温型(α 型), 它相当于天然产的堇青石。由成分与堇青石相同的玻璃中在 925 C 析晶得到的一种纤维状晶体, 称为 μ 型, 它在 1025 C 转变为 α 型, 并伴随巨大的体积变化, 将纯 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ 组成的玻璃在 655 C、10000 磅/平方英寸的水热条件下结晶出的晶体是低温型(β 型), 它在 830 C 转变为高温型, α 和 β 型之间

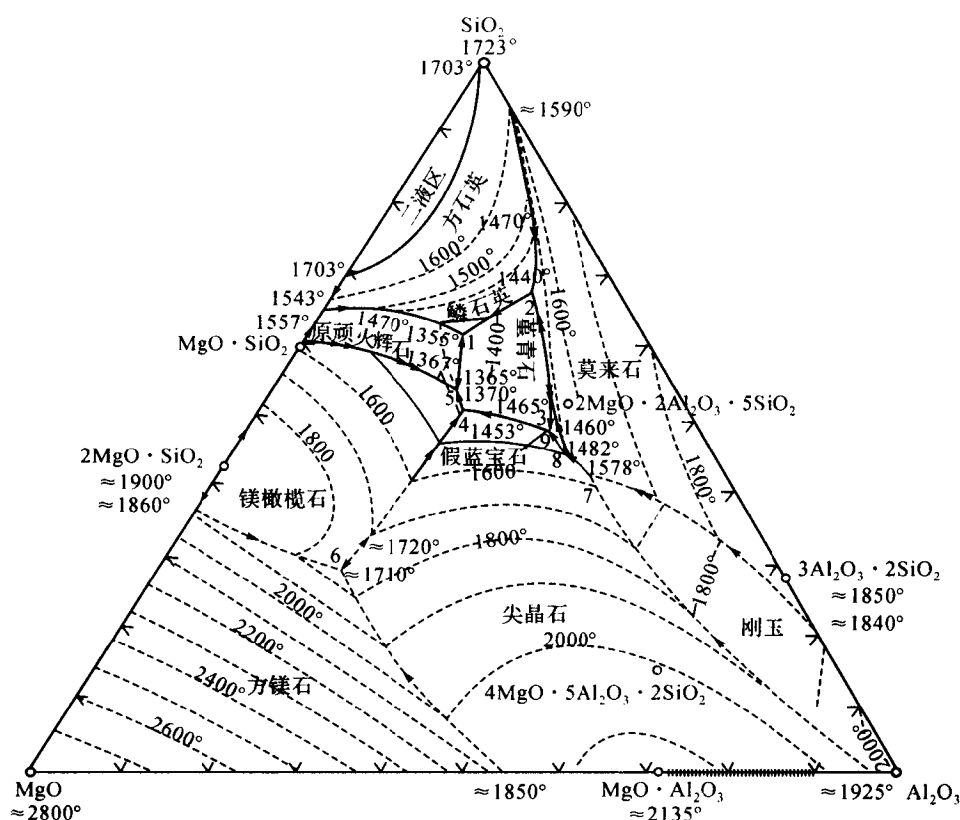


图 4-65 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

的转变是可逆的。

本系统中,每个氧化物及大部分二元化合物具有良好耐火性,如氧化镁,镁橄榄石,莫来石等都为高级耐火材料,但三元混合物的最低共熔点为 1358 C,这样的温度已失去耐火性,故镁质耐火材料与铝硅质耐火材料不能相互接触,以避免降低它们出现液相的温度。

由 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统所制备的陶瓷为镁质陶瓷范围,是一种用于电子工业的高频瓷料,其热膨胀系数非常小,介电损失也很小。镁质陶瓷以滑石和粘土配料,可分为堇青石瓷和滑石瓷。图 4-66 上画出了经煅烧脱水后的偏高岭土及偏滑石的组成点位置,镁质陶瓷配料点大致在这两点连线上或其附近区域。L,M,N 各配料以滑石为主仅加入少量粘土,故称为滑石瓷,其配料点接近 MS 顶角,瓷中的主要晶相是原顽火辉石和鳞石英。如果在配料中增加粘土含量,即把配料点拉向靠近 M₂A₂S₅ 一侧(有时在配料中还加入 Al₂O₃ 粉),制品中以堇青石晶相为主,这种瓷称为堇青石瓷。在滑石瓷配料中加入 MgO,把配料点移向接近顽火辉石和镁橄榄石初晶区的界线(如图中 P 点),可改善瓷料的电学性能,制成低损耗滑石瓷。如果加入的 MgO 足够多,使坯料组成点到达 M₂S 组成点附近,则可制得以镁橄榄石为主晶相的镁橄榄石瓷。

滑石瓷的烧成温度范围狭窄。见图 4-66,滑石瓷配料点处于三角形 SiO₂-MS-M₂A₂S₅ 内,与该副三角形相对应的无变量点是 1 点,1 点是一个低共熔点,平衡加热时,滑石瓷坯料将在 1 点的 1355 C 出现液相,低共熔过程结束时消失的晶相是 M₂A₂S₅,随后液相组成点将离开 1 点沿与石英和顽火辉石平衡的界线向温度升高的方向变化,相应的固相组成点则可在 SiO₂-MS

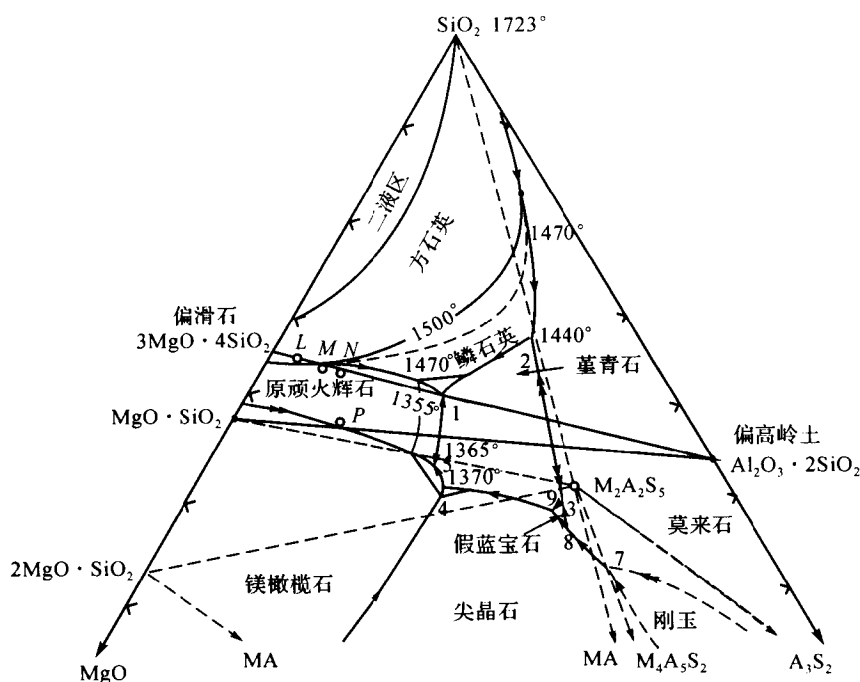


图 4-66 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图的富硅部分

边上找到。利用杠杆规则,可计算出任一温度下系统出现的液相量。在石英和顽火辉石初晶区的界线上画出了 1440 C、1470 C、1500 C 三条等温线,这些等温线分布宽疏,表明温度升高时,液相点位置变化迅速,液相量将随温度升高迅速增加。滑石瓷坯在液相量 35% 时可充分烧结,但液相量 45% 时则已过烧变形。根据相图进行的计算表明,L,M 配料(分别含偏高岭土 5%,10%)的烧成范围仅为 30~40 C,而 N 配料(含偏高岭土 15%)则在低共熔点 1355 C 已出现 45% 的液相。故在滑石瓷中一般限制粘土用量在 10% 以下。在低损耗滑石及堇青石瓷配料中用类似的方法计算其液相量随温度的变化,发现它们的烧成温度范围都很窄,工艺上常需要加入助烧结剂以改善烧结性能。

由 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统得到的玻璃,其组成大多靠近原顽火辉石、堇青石、石英三相低共熔处,因此要到 1355 C 才能出现液相。故这种玻璃的熔制温度要比 Na₂O-CaO-SiO₂ 系统玻璃高。而且这种玻璃的粘度在一定范围内发生急剧变化(料性短)。由于 Mg²⁺ 场强较大,故玻璃的析晶倾向也大,正是由于这种玻璃容易析晶,当玻璃系统中加入 TiO₂、ZrO₂ 等晶核剂时,该系统玻璃能制备出性能优异的微晶玻璃(glass-ceramic),其中主要晶相是堇青石,这种微晶玻璃具有较低的膨胀系数,也可用于电子技术和特种工程上。

第五节 四元系统

在三元系统基础上,四元系统把相平衡研究对象扩大为四个独立组分。四元凝聚系统的相律为: $F=C-P+1=4-P+1=5-P$, $F=0$ 时, $P=5$,即在无变量点,共有五相共存,四个晶相加一个液相, $P=1$ 时, $F=4$,有四个自由度,即温度与三个组分浓度。四元相图已无法在平面上表示,必须是空间立体图。

一、四元系统的组成表示法及四面体性质

通常用正四面体作为浓度四面体表示四元系统组成,如图 4-67 所示,四面体的四个顶角 A, B, C, D 分别表示四个组成,六条棱分别表示六个二元系统,四个三角形分别表示四个三元系统,四面体内任一点表示四元系统组成点。

四面体内某一组成点中各组分的含量可用以下方法计算:设 $ABCD$ 四元系统内有一组成点 P (见图 4-67),通过 P 点作三个平面分别平行于四面体的三个面(如平行于 ACD, ABD 及 ABC),这三个平面在各自对应的棱上,如 AB, AC, AD 截取线段 b, c, d ,就表示三个组分 B, C, D 的含量,即 $B\% = b, C\% = c, D\% = d$,而第四个组分 $A\% = 100 - (b + c + d) = a$ 。将代表四个组分含量的线段移到一条边(AB)上,即可读出 P 点 A, B, C, D 的百分含量。

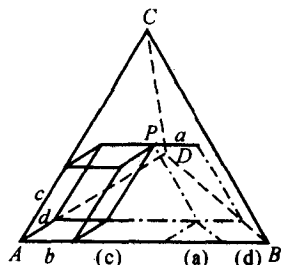


图 4-67 浓度四面体

与浓度三角形类似,浓度四面体中也有一些性质,有助于分析四元系统相图:

(i)在正四面体中作一平行于底面的平面,则在该平面上任意一点所代表的组成,其对面顶角组分的含量相同。如图 4-68(a)中,平面 $A'B'C'$ 平行于底面 ABC ,则在平面 $A'B'C'$ 上的任何一点,均含有等量的 $d\%$ 。

(ii)通过正四面体一条棱作任何一平面,则在该平面上的所有各点组成中,其它两个顶点组分的含量之比相同。如图 4-68(b)中平面 ADF 过 AD 棱,则平面 ADF 上所有各点的组成中, $b\%$ 和 $c\%$ 的数量比相等。

(iii)通过正四面体一个顶点作任一直线,则在该直线上所有点的组成中,其它三个组分的含量之比相同。如图 4-68(c)中,在直线 DG 上的任一点,其 $a\%, b\%$ 和 $c\%$ 三者的数量比例保持一定。

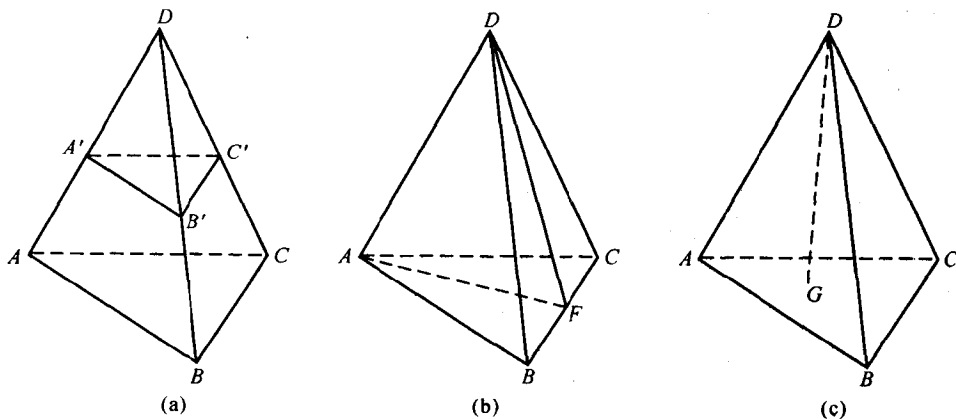


图 4-68 四面体的性质

(iv)三元系统的杠杆规则和重心规则,在四元系统中同样可应用。

以正四面体表示的四元系统状态图,其温度(变量)是以状态图中的化合物(或混合物)的熔点数据和等温线表示。图中包含的点、线、面和体积等几何图形,它们各代表无变量、单变量、双变量和三变量的平衡关系。

二、具有四元低共熔点的最简单四元系统相图

1. 相图的构成

如图 4-69 所示为具有四元低共熔点的最简单四元系统相图,四面体的四个顶角 A, B, C, D 分别表示四个纯组分,六条棱分别表示六个二元系统,四个等边三角形分别表示四个三元系统,四面体内部表示 $A-B-C-D$ 四元系统。 e_1, e_2, \dots, e_6 为六个二元系统的低共熔点; E_1, \dots, E_4 为四个三元系统的低共熔点; E 为四元系统的低共熔点。

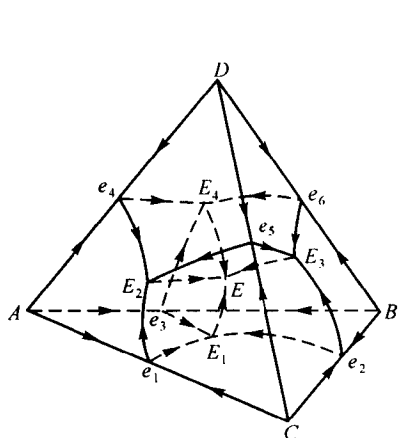


图 4-69 具有最低共熔点的四元系统相图

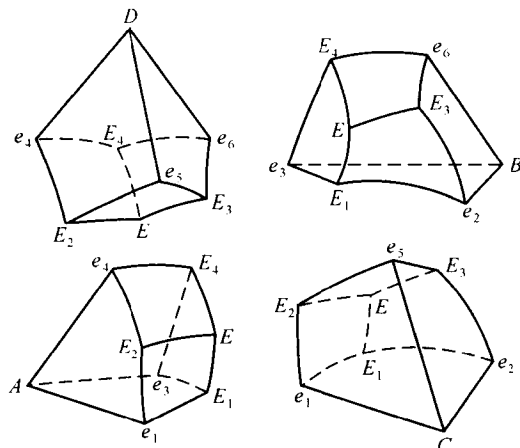


图 4-70 初晶空间分割图

整个四面体可分割为四个初晶空间。如图 4-70 所示,分别称为 A, B, C, D 的初晶空间,组成点落在某一初晶空间内,则首先析出该初晶空间的晶相。初晶空间分别由三个平面和三个曲面所围定,如 A 初晶空间由三个平面 $Ae_3E_1e_1, Ae_1E_2e_1, Ae_4E_1e_3$ 与三个曲面 $e_1E_1EE_2, e_3E_1EE_4, e_4E_2EE_4$ 所围定。在初晶空间内液相与初晶相两相平衡共存。

每个初晶空间交界处的曲面称为相区界面。如 D 与 A 的初晶空间相交的曲面 $e_4E_2EE_4$ 称为 $D-A$ 界面。相图中共有六个四元系统的界面,界面表示液相与两种晶相三相平衡。

各个界面彼此相交(三个初晶空间交界)而成的曲线称为相区界线,即三元低共熔线。如 $D-A$ 界面与 $A-C$ 界面(曲面 $e_1E_1EE_2$)相交,获得 EE_2 界线,或称为 $D-A-C$ 界线。相图中共有四条四元系统的界线,界线上液相与三种晶相平衡共存。

四条界线(四个初晶相区)交于一点 E 点,为四元低共熔点。在 E 点上液相与四个固相平衡共存,自由度为零。

四面体中的三度空间无温度轴,在四元相图的界线上,同样用箭头表示温度下降方向。三元系统的连线规则仍然适用,只是作了推广,由界线推广到界面。对于界面:使界面(或其延长部分)与对应的两个固相组成点(或其延长部分)相交,则此交点即为界面上的温度最高点。如图 4-69 中 $D-A$ 界面与 DA 连线交于 e_4 点, e_4 点即为 $D-A$ 界面上的温度最高点。对于界线:使界线(或其延长线)与其对应的三个固相组成点所决定的平面(或其延长部分)相交,则此交点即为该界线上的温度最高点。如图 4-69 中 EE_2 界线(即 $D-A-C$ 界线)与 A, C, D 三点所决定的平面相交于 E_2 点, E_2 点即为 EE_2 界线上的温度最高点。温度随离开最高点而下降。

2. 冷却结晶过程

如图 4-71 所示,组成点 M 位于 A 初晶空间,当温度下降到析晶温度 T_M 时,先析出晶相

A, 温度继续下降, 晶相 A 不断析出, 液相中 A 的量不断减少, 但液相中 B, C, D 的含量不变, 故液相组成点沿 AM 延长线变化, 从 M 点逐渐移向 P 点, 当液相组成点达到 D-A 相区界面上的 P 点后, 开始出现晶相 D, 此时在 D-A 相区界面上的 P 点上, 为液相与两个固相平衡共存。温度继续下降, 液相组成点从 P 点沿 PQ 线逐渐移向 Q 点, 同时析出晶相 A 和 D。固相组成从 A 点逐渐移向 F 点, 很明显, F 点必在 DA 棱上。在界面上的相平衡关系为: $L \rightarrow A + D$ 。此时, 原始组成点 M、固相组成点 F、液相组成点 Q 三点必在一条直线上, 并可用杠杆规则进行定量计算。而 PQ 线是液相组成点在 A-D 面上移动的路线, 它是通过 AD 棱与 M 点所定的平面与 A-D 界面两者相交而得到的。当液相组成到达界线 E_4E 上的 Q 点时, 液相中同时析出晶相 A, D, C, 即固相中开始出现晶相 C。随温度继续下降, 液相组成从 Q 点沿界线 E_4E 逐渐移向 E 点, 同时析出晶相 A, D, C。固相组成从 F 点逐渐移向三角形 ADC 面上的 G 点, 在界线上的相平衡关系为: $L \rightarrow A + D + C$ 。液相组成刚到 E 点时, 原始组成点 M, 固相组成点 G 和液相组成点 E 处于同一直线上。液相组成到 E 点后, 其相平衡为 $L \rightarrow A + B + C + D$, 同时析出 A, B, C, D, 自由度 $F = 0$, 直到液相消失, 结晶结束, 固相组成从 G 点移到 M 点。

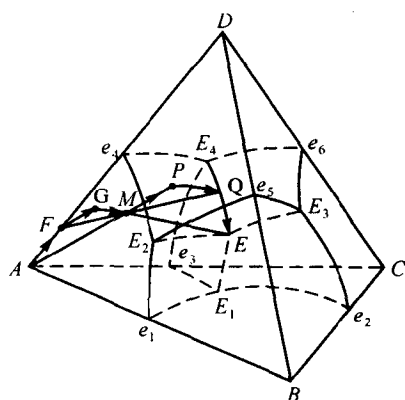


图 4-71 组成点 M 点的冷却过程

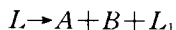
三、界面、界线及无变量点性质的判别

在最简单四元系统中的界面、界线和无变量点上进行的都是低共熔过程, 但实际的四元系统相图要复杂的多, 其中可能有很多化合物, 化合物又有一致熔融和不一致熔融, 转熔也有一次转熔、二次转熔或三次转熔等。

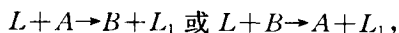
1. 界面性质的判别

在界面上进行的是三相(液相与两种固相)平衡过程, 同时有两种晶相(如 A 相和 B 相)与液相平衡。当液相组成点在界面上时, 可能出现两种析晶情况:

(1) 低共熔(一致熔融): 液相中两种晶相同时析出:



(2) 转熔(不一致熔融): 一种晶相析出, 原先析出的一种晶相被回吸:



要判断在界面上某点的析晶性质以及转熔时哪种晶相被回吸, 可根据三元系统中的切线规则来确定。

如图 4-72 所示, 为界面上的结晶过程为低共熔时的情况。AB 是两个固相组成的连线。点 L 是连线与 A-B 界面的交点, 为界面上的最高温度点, 连线上的最低温度点, 也是四元系统内两个化合物所形成的最简单二元系统的二元低共熔点。熔体 M 的原始组成点位于组分 A 的初晶空间内, 在结晶到界面之前析出的是晶相 A, 液相组成沿 AM 射线方向从 M 点向 L 点变化, 到 L 点后, 产生三相平衡过程, 液相组成沿 ABM 平面与 A-B 界面相交的曲线 LL_n 从 L 点向 L_n 点变化, 在 L 点处作切线交在 AB 连线上, 故在 L 点进行的是低共熔过程, 从液相中同时析出晶相 A 和晶相 B: $L \rightarrow A + B + L_1$ 。

如图 4-73 所示, 为界面上的结晶过程为转熔时的情况。组分 A 的组成点在其初晶空间之

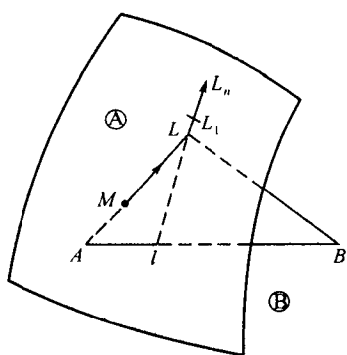


图 4-72 界面上的结晶过程为低共熔时

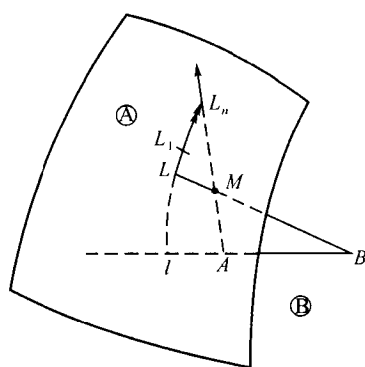


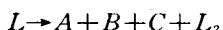
图 4-73 界面上的结晶过程为转熔时

外,而位于 B 的初晶空间内,是一个不一致熔融合合物。熔体 M 的原始组成点位于组分 B 的初晶空间内,冷却时,先析出晶相 B ,然后液相组成沿 BM 射线方向变化,一直到达 $A-B$ 界面上的 L 点。在 $A-B$ 界面上液相组成沿曲线 LL_n 变化,通过曲线上任一点作切线,只与 BA 连线的延长线相交,故在这一段曲线上进行的结晶过程是转熔过程(曲线 LL_n 以双箭头表示),液相组成到达 L 点后,原先析出的晶相 B 被转熔而析出晶相 A ,当液相组成到达 L_n 后,固相组成变化到 A 点,说明晶相 B 已全部被回吸,此时, $P=2, F=3$,液相组成脱离相区界面,沿原始组成点与 A 组成点连线的延长线方向穿入 A 的初晶空间。

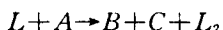
2. 界线性质的判别

在相区界线上进行的是四相平衡,三种晶相与液相平衡共存,若 A, B, C 为平衡的三种共存晶相, L 与 L_2 为结晶前后液相组成,则有三种情况:

(1)低共熔过程:冷却时,三种晶相同时析出:



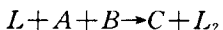
(2)一次转熔:冷却时,二种晶相析出,一种晶相被转熔:



或 $L+B \rightarrow A+C+L_2$

或 $L+C \rightarrow A+B+L_2$

(3)二次转熔:冷却时,一种晶相析出,二种晶相被转熔:



或 $L+A+C \rightarrow B+L_2$

或 $L+B+C \rightarrow A+L_2$

过程性质以及转熔时哪种晶相被转熔,可应用切线规则与重心规则判断。

如图 4-74 所示, A, B, C 三个初晶空间相交的界线 L_1L_n 上一点 L 的性质, 可通过 L 点作 L_1L_n 曲线的切线, 使之与 A, B, C 晶相组成点所构成的平面相交于 l 点, 若 l 点在 $\triangle ABC$ 内 (重心位置, 见图 4-75(a)), 则过程是低共熔的: $L \rightarrow A + B + C + L_2$, 若 l 点在 $\triangle ABC$ 一条边的一侧 (交叉位, 如图 4-75(b) 所示), 则为一次转熔过程, 回吸的是远离 l 点的那个组成 A : $L + A \rightarrow B + C + L_2$, 若 l 点在 $\triangle ABC$ 一个顶点一侧且在相交两边延长线范围内 (共轭位, 见图 4-75(c)), 则过程为两次转熔过程, 而且是远离 l 点的两个成分 A 和 B 被回吸: $L + A + B \rightarrow C + L_2$ 。

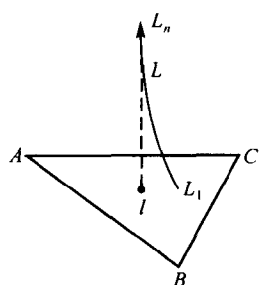
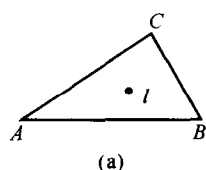
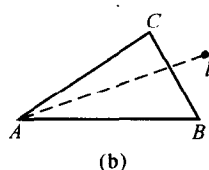


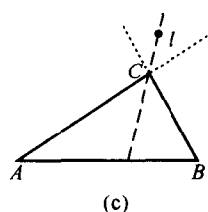
图 4-74 低共熔的相区界线



(a)



(b)



(c)

图 4-75 相区界线上的切线与三个平衡晶相的组成点所形成三角形平面相交,其交点的三种不同情况

3. 无变量点性质的判别

在无变量点 L_1 的析晶过程

程为五相平衡过程,四个晶相 A, B, C, D 与液相 L_1 平衡共存,冷却时,可能有四种情况:

(1)低共熔过程: $L_1 \rightarrow A+B+C+D$, 对应的是四元低熔融合点。

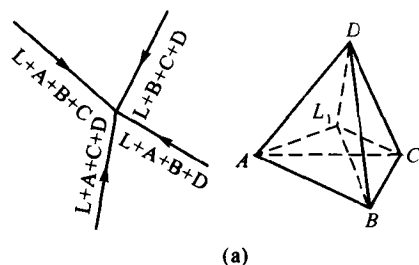
(2)一次转熔: $L_1 + A \rightarrow B+C+D$, 对应的是二次转熔点。

(3)二次转熔: $L_1 + A+B \rightarrow C+D$, 对应的是二次转熔点。

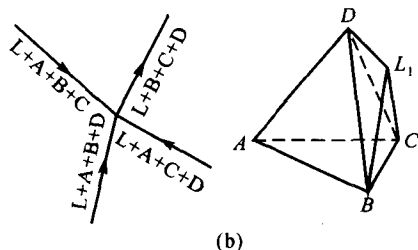
(4)三次转熔: $L_1 + A+B+C \rightarrow D$, 对应的是三次转熔点。

判断四元无变量点上的性质,类似于三元系统中的重心规则,根据无变量点与对应的四个晶相组成点构成的相对位置,或由交于无变量点的四条相界线温度下降方向判断。

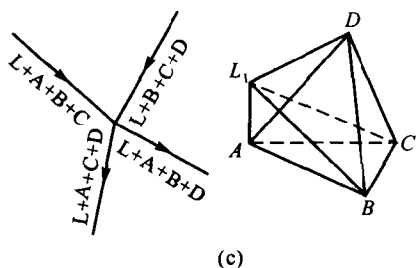
图 4-76 列出了四元系统无变量点 L_1 的四种类型,以及它们与四个平衡晶相的组成点构成的四面体之间的相对位置。



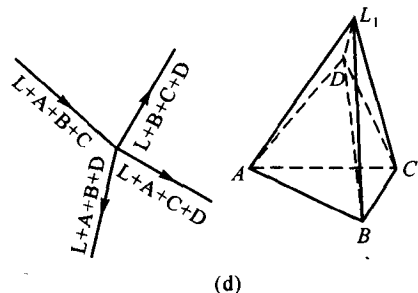
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4-76 四元无变量点四种类型及与四个平衡晶相组成点构成的四面体之间的相对位置

图(a)所示为四元低共熔点。 L_1 在四面体 $ABCD$ 的重心位置,相交的四条相区界线上温度下降方向全部指向低共熔点。

图(b)所示为一次转熔点, L_1 位于四面体一个面 BCD 的一侧,故是一次转熔点,其中 B, C, D 晶相被析出,而 A 晶相被转熔,相交的四条相区界线中,有三条界线上温度下降方向指向该点,而其中界线中无晶相 A (回吸了 A)的一条界线上温度是离开该点继续下降的。若原始组

成点在 $ABCD$ 内,则此点为结晶结束点,即液相在晶相 A 全部被回吸完之前就被消耗完。若原始组成点在 $BCDL$ 内,则晶相 A 全部回吸完后仍有液相存在,液相组成将离开此点沿 $L+B+C+D$ 界线变化。

图(c)所示为二次转熔点, L_1 在 AD 棱一侧,在 L_1 点有晶相 A 和晶相 D 析出,而晶相 C 和晶相 B 被回吸。四条相区界线中,有两条界线上的温度是离开该点下降。若原始组成点 M 在四面体 $ABCD$ 内,则当系统温度降到 T_{L_1} ,液相组成到达 L_1 点后,产生 $L_1+C+B \rightarrow A+D$ 的过程,该转熔过程中,液相先用完,结晶结束。若原始组成点在四面体 $ABDL_1$ 内,产生的转熔过程中,晶相 C 先消耗完,此时 $F=1$,液相组成沿 $L+A+B+D$ 界线继续下降,若原始组成点在四面体 $ACDL_1$ 内,晶相 B 先用完,此时 $F=1$,液相组成沿 $L+A+C+D$ 界线继续下降。而原始组成点 M 在 $\triangle ADL_1$ 内时,晶相 C 和晶相 B 同时用完,液相组成将沿 MAD 与 $A-D$ 界面相交的曲线变化。

图(d)所示为三次转熔点, L_1 点位于四面体一个顶角 D 的一侧,则是三次转熔点,在该点上晶相 D 析出,而晶相 A, B 和 C 被转熔。在相交的四个相区界线中,有三条离开此点后温度继续下降。若原始组成点 M 点在四面体 $ABCD$ 内,则转熔过程中液相先用完,结晶在该点结束。若原始组成点在 L_1D 及另两个顶点构成的四面体内(如 $ABDL_1$),则另一相(晶相 C)先用完,液相组成沿不包含此相的一条相区界线 $L+A+B+D$ 变化(此种情况有三种)。若原始组成点在 L_1D 及另一顶点构成的三角形内(如 $\triangle ADL_1$),则另二相(晶相 B 和晶相 C)同时消耗完,随后液相组成点沿此三角形决定的平面与 AD 的相区界面的交线继续变化(此种情况也有三种)。若原始组成点 M 在 L_1D 线上,并在线段内,则晶相 A, B 和 C 同时用完,液相组成沿 MD 连线的延长线变化,穿入 D 初晶空间。

四、具有化合物的四元系统相图

在四元系统中,经常有多种性质不同的二元、三元或四元化合物。在分析形成化合物的四元系统时,可以应用三元系统中副三角形的原理,对复杂的四元系统相图先划分成简单的分四面体(即分四元系统)再对分四面体中的析晶过程分别进行讨论。

如图 4-77 为 $A-B-C-D$ 四元系统中,组分 A, B 之间生成一个二元化合物 F 。化合物组成点位于其初晶空间内,故是一个一致熔融二元化合物。相图中有五个初晶空间,九个界面,七条界线和两个四元无变量点 E 和 E' 。应用连线规则可获得各条界线的温度下降方向。应用界面、界线性质的判别方法可确定本系统相图上所有界面界线都是共熔性质的。与无变量点 E 平衡的晶相是 B, C, D, F 。 E 点位于相应的四面体 $BCDF$ 内,故是一个低共熔点。无变量点 E' 也位于其相应的四面体 $AFCD$ 内,因而也是一个低共熔点。这样,以 $\triangle FCD$ 为界, $A-B-C-D$ 四元系统被划分成两个简单分四元系统。组成在四面体 $BCDF$ 内的高温溶体必定在 E 点结晶结束,而组成点在四面体 $AFCD$ 内的高温溶体必定在 E' 点结晶结束。

如图 4-78 中,在 $B-C-D$ 三元系统中生成一个一致熔融三元化合物 $K(B_2C_2D_2)$, 连线 KA, KB, KC 和 KD , 则将整个系统划分成三个分四面体: $ABDK, ABCK$ 和 $ACDK$ 。各分四面体均对应一个无变量点。原始组成点落在那个分四面体内,则在该四面体对应的无变量点析晶结束,最后产物为该四面体四个顶角组分的固相。同样,若生成一个四元化合物,其组成点应在四面体内部,将四元化合物组成点与正四面体四个顶角相连,则可划分为四个分四面体。

图 4-79 是具有不一致熔融二元化合物的四元系统相图。即在 $B-D$ 二元系统中形成不一致熔融二元化合物 $S(B_mD_n)$, 当 S 熔融时分解为液相和晶相 B 。四元系统被 $A-C-S$ 平面划分

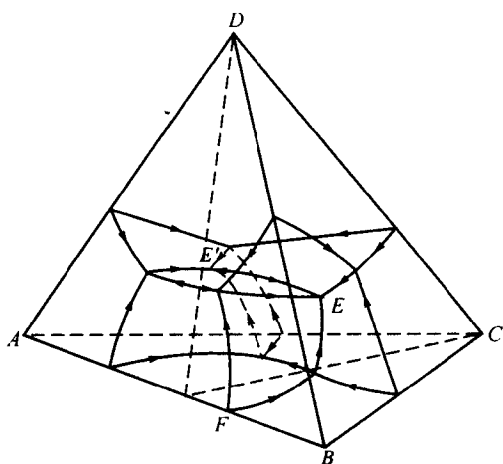


图 4-77 生成一个一致熔融二元化合物的四元系统相图

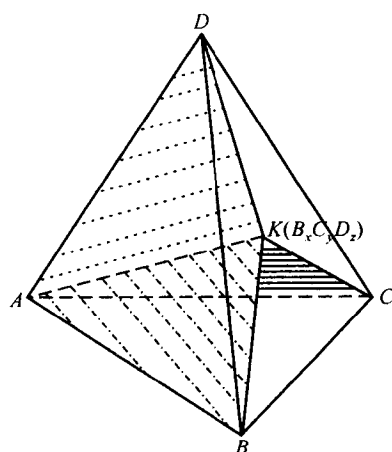


图 4-78 生成一个一致熔融三元化合物的四元系统相图

成两个分系统: $A-B-C-S$ 和 $A-D-C-S$ 。无变量点 E 在分四面体 $A-D-C-S$ 的重心位置,故 E 点为最低共熔点。而无变量点 P 在分四面体 $ABCS$ 外面的交叉位置,故 P 为一次转熔点。化合物 S 的初晶空间,是由 $E_1-e_3-E_2-E-P-P_2-u-P_1-E_1$ 所包围, S 点在其初晶空间之外,故 S 为不一致熔融化合物。 $B-S$ 界面 P_1uP_2P 具有双变量转熔性质: $L+B \rightleftharpoons S$ 。 $B-S-C$ 界线 P_1P 具有单变量一次转熔性质: $L+B \rightleftharpoons C+S$ 。 $A-S-B$ 界线 P_2P 也具有同样性质: $L+B \rightleftharpoons A+S$ 。 P_1 、 P_2 分别为两条界线上的最高温度点,故线上温度均向 P 降落。

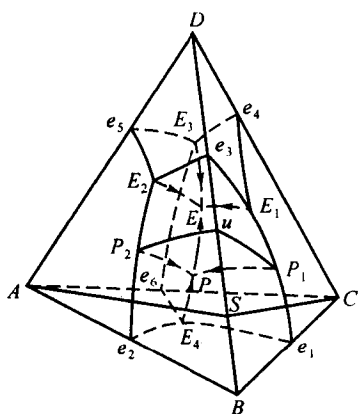


图 4-79 生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统相图

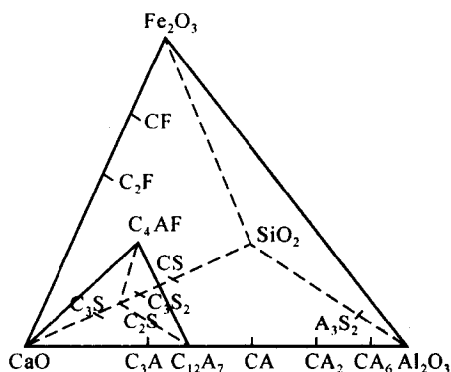


图 4-80 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中的位置

五、 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图

该系统是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 四元系统富钙部分的一个分四元系统,如图 4-80 所示,与硅酸盐水泥熟料的煅烧密切相关。

1. $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图概况

$\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图如图 4-81 所示。系统中存在的化合物,除了 C_4AF 外,其它都已在三元系统相图的讨论中接触过。硅酸盐水泥熟料中的 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 等四个主

要矿物,都在该四元系统中。

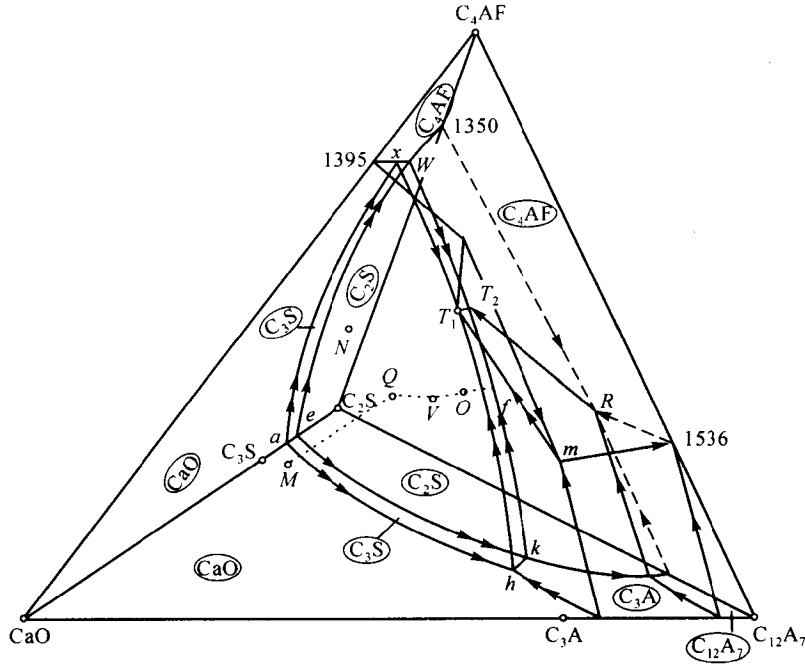


图 4-81 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图

图 4-81 中,四面体的四个面分别代表四个三元系统: $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$, $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$, $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 和 $\text{CaO}-\text{C}_4\text{AF}-\text{C}_{12}\text{A}_7$,其中 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 已在三元系统的相图中介绍过,其余的三个三元系统分别如图 4-82(a)、(b)、(c)所示。

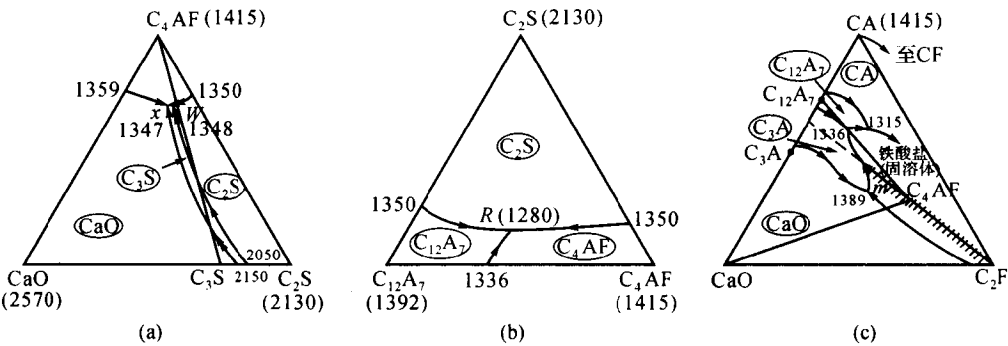


图 4-82 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$ (a), $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ (b)和 $\text{CaO}-\text{C}_4\text{AF}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ (c)系统相图

图 4-82(a)所示的 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$ 中,有一不一致熔融化合物 C_3S 。相图可划分为两个分三角形。三角形 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$ 对应的无变量点 $x(1347^\circ\text{C})$ 是一个低共熔点: $\text{L}\rightleftharpoons\text{CaO}+\text{C}_3\text{S}+\text{C}_4\text{AF}$ 。三角形 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$ 对应的无变量点 $W(1348^\circ\text{C})$ 是一个双升点: $\text{L}+\text{C}_2\text{S}\rightleftharpoons\text{C}_3\text{S}+\text{C}_4\text{AF}$ 。

图 4-82(b)所示的 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统中,三组分形成一个低共熔点 R ,温度为 1280°C 。

图 4-82(c)所示的 $\text{CaO}-\text{C}_4\text{AF}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 系统是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系统的一部分,其中 C_4AF 与 C_2F 形成铁酸盐固溶体,而 C_4AF 与 C_{12}A_7 形成低共熔混合物,低共熔点为 1336°C 。它与 $\text{C}_3\text{A}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 相应的三元低共熔点几乎重合。三角形 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 相应的无变量点为

1389 C, 是一个双升点: $L + CaO \rightleftharpoons C_3A + C_4AF$ 。

四元系统中, 有 $CaO, C_3S, C_2S, C_{12}A_7, C_3A, C_4AF$ 六个初晶空间, 每个初晶空间为一个晶相与液相平衡共存。 C_3S 初晶空间为一长窄空间, 两边与 $CaO-C_2S-C_4AF$ 和 $CaO-C_2S-C_{12}A_7$ 两个三元系统面相交, 该空间前面是 $CaO-C_3S$ 界面, 后面是 C_3S-C_2S 界面, 右上为 C_3S-C_4AF 界面, 右下为 C_3S-C_3A 界面。组成点 C_3S 不在其初晶空间内, 是一个不一致熔融合合物。 CaO 的初晶空间最大, 靠近 CaO 顶角。 C_3A 初晶空间与另外五个化合物的初晶空间均相交有界面, C_3A 的组成点也不在其初晶空间内, 是一个不一致熔融合合物。 $C_{12}A_7$ 初晶空间呈菱形, 与 $C_{12}A_7$ 顶角相连。 C_2S 初晶空间在 C_4AF 初晶空间下面, 与 C_2S 顶角相连。 C_4AF 初晶空间在四面体上角, 与 C_4AF 顶角相连。

两个初晶空间相交为相区界面, 在界面上有两个晶相与液相平衡, 如 C_3S 与 CaO 两个初晶空间相交为 C_3S-CaO 界面 ($haxT_1h$), C_3S 与 C_2S 两个初晶空间相交为 C_3S-C_2S 界面 ($keWT_2k$), C_3S 与 C_3A 相交为 C_3S-C_3A 界面 (hkt_2T_1h), C_3S 和 C_4AF 相交为 C_3S-C_4AF 界面 ($T_1xWT_2T_1$)。

三个初晶空间相交为界线, 在界线上三个晶相与液相四相平衡, 自由度 $F=1$, 如: C_3S, C_2S 与 C_4AF 三个初晶空间相交的 T_2W 界线, 在 T_2W 界线上 C_3S, C_2S, C_4AF 与液相四相平衡。 T_2k 界线为 C_3S, C_2S, C_3A 和液相平衡等。

四个初晶相区相交为无变量点, 在无变量点上四个晶相与液相呈五相平衡共存, 自由度 $F=0$, 如 T_2 点为 C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF 与液相平衡共存。表 4-12 列出了 $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$ 四元系统各无变量点的性质。

表 4-12 $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$ 四元系统中无变量点的性质

无变量点	温度 (C)	相间平衡	平衡性质	化学组成(%)			
				CaO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
k	1455	$L + C_3S \rightleftharpoons C_3A + C_2S$	双升点	58.3	33.0	8.7	
h	1470	$L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A$	双升点	59.7	32.8	7.5	
x	1347	$L \rightleftharpoons C_3S + CaO + C_4AF$	低共熔点	52.8	16.2	5.6	25.4
W	1348	$L + C_2S \rightleftharpoons C_3S + C_4AF$	双升点	52.4	16.3	5.8	25.2
R	1280	$L \rightleftharpoons C_4AF + C_2S + C_{12}A_7$	低共熔点	50.0	34.5	5.5	10.0
T_1	1341	$L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A + C_4AF$	一次转熔点	55.0	22.7	5.8	16.5
T_2	1338	$L \rightleftharpoons C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF$	低共熔点	54.8	22.7	6.0	16.5

2. 结晶过程

在 $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$ 四元系统中, 硅酸盐水泥熟料的组成点在 $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ 四面体内, 大部分水泥熟料的实际组成都在靠近 C_3S-C_2S 连线稍离底面分三角形 $C_3S-C_3A-C_2S$ 的小空间内, 如图中的 M 点, 由于处于 $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ 四面体内, 则析晶产物为 C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF , 结晶结束点为四面体 $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ 对应的无变量点 T_2 。

M 点在 CaO 初晶空间, 冷却过程中, 先析出 CaO , 液相组成点沿 $CaO-M$ 连线延长线向 $CaO-C_3S$ 界面方向移动。当到达 $CaO-C_3S$ 界面的交点 Q 时, 产生转熔过程: $L + CaO = C_3S$ (见图 4-83(a) 示意图), 即析出 C_3S 晶相, 而原先析出的 CaO 晶相被回吸。随后液相组成沿 $CaO-C_3S-M$ 平面与 $CaO-C_3S$ 界面的交线 QV 变化, 到 V 点后, CaO 回吸完, 由 V 点开始穿晶相进入 C_3S 初晶空间, 沿 VO 线析出 C_3S , 当到达 C_3S-C_2S 界面上的 O 点时 (见图 4-83(b) 示意图), 对 C_2S 也饱和, 产生 $L \rightarrow C_3S + C_2S$, 即 C_3S 和 C_2S 共析晶, 液相组成从 O 点向 f 点变化, 固相组

成从 C_3S 向 C_2S 变化。此后液相组成点又转向不一致熔融的 kT_2 线(与 kT_2 线交于 f 点),在 kT_2 线上 C_3S 被回吸,同时到 f 点后对 C_3A 饱和,故在 fT_2 上产生转熔过程: $L+C_3S=C_2S+C_3A$,液相组成点从 f 变化到 T_2 后,开始析出 C_4AF ,直到液相在 T_2 消失,固相组成点与原始组成点 M 点重合,最后产物为 C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF 。

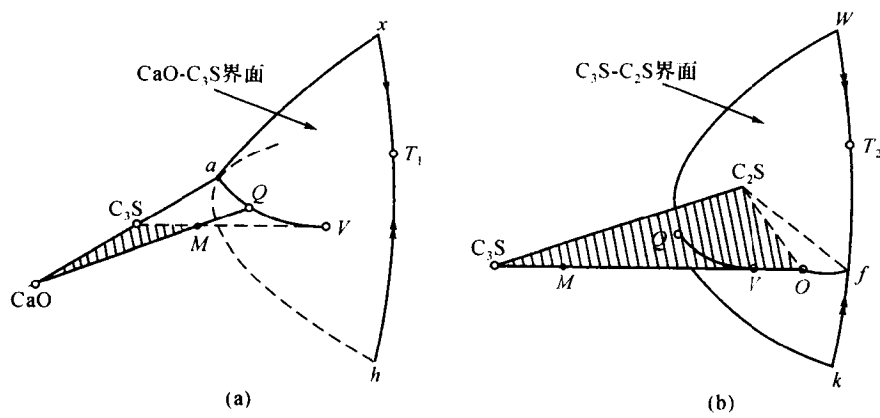
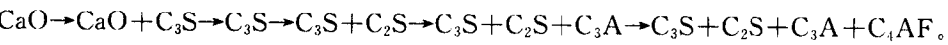


图 4-83

上述析晶过程液相点的变化为：

$$M \rightarrow Q \rightarrow V \rightarrow O \rightarrow f \rightarrow T_2。$$

析晶各阶段晶相的变化是：



第五章 相变过程

体系中某部分具有同一性质和组成并与其它部分可用物理界限区分的区域称之为“相”。相变过程是指物质从一个相转变为另一个相的过程,是控制固相材料性质、结构的重要组成部分。通常,相变前后的化学组成不变,即相变是一个物理过程,不涉及化学反应。狭义上的定义,相变仅限于同组成的两个固相之间的结构变化,即限于单元系统,如晶型转变: $A[\text{结构 X}] \rightleftharpoons A[\text{结构 Y}]$ 。但通常如固相 \rightleftharpoons 固相(晶型转变),固相 \rightleftharpoons 液相(结晶、熔融或溶解),液相 \rightleftharpoons 气相(蒸发、凝聚),固相 \rightleftharpoons 气相(升华、冷凝)等都是相变。甚至二元组分或多元组分中的一些反应,如 $A[\text{结构 X}] \rightarrow B[\text{结构 Y}] + C[\text{结构 Z}]$,以及不稳分解(spinodal decomposition)等过程,也可归入相变。

相变过程中涉及的基本理论对获得特定性能的材料和确定合理的工艺过程具有极为重要的意义。例如陶瓷的烧结和重结晶,或引入矿化剂控制其晶型转化;玻璃中防止失透或控制结晶来制造微晶玻璃;单晶、多晶和晶须制备中采用的液相或气相外延生长;瓷釉、搪瓷和各种复合材料的熔融和析晶;新型铁电材料中由自发极化产生的压电、热释电、电光效应等都可归于相变的过程。

第一节 吉布斯自由能

相变的产生是因为与相变后的最终状态相比,相变前的体系初始状态处于较高的能量状态,即热力学不稳定态。当体系从较高能态的初始相向能量最低的相发生转变时,就产生了相变。对于在恒温恒压下发生的相变,体系的相对稳定性可由吉布斯(Gibbs)自由能(G)来确定。产生相变时,体系的吉布斯自由能就要降低,降低的这部分自由能 ΔG 就提供了相变产生的推动力。

一个体系的吉布斯自由能可定义为:

$$G = H - TS \quad (5-1)$$

这里 H 和 S 分别是体系的焓和熵, T 为绝对温度。其中熵是体系“混乱程度”的量度,对以原子为组态的体系来说,组成体系的粒子愈混乱,其熵值愈大。而焓则是体系热含量的表征,可由下式计算:

$$H = E + PV \quad (5-2)$$

式中, E 是体系的内能, P 是压力, V 是体积。体系的内能取决于体系中原子的总势能和总动能。其中势能来自原子之间的相互作用或化学键(包括氢键、分子键),而动能则来自固体和液体中的原子振动能以及液体和气体中的原子和分子的平移能和转动能。

对于一个恒温恒压的封闭体系,其稳定的平衡态应具有最低的吉布斯自由能,即 $dG=0$ 。由方程(5-1)可知,低焓和高熵的状态具有较高的稳定性。低温下方程(5-1)中的 H 项占主导,

因为固相具有最强的原子结合即最低的内能(焓),故固相是最稳定的。而在高温下,方程(5-1)中的 $-TS$ 项开始占主导,这样,原子“混乱程度”大的液相和气相就更稳定。因此,低温时稳定存在的是固相,而高温时稳定存在的往往是液相或气相。

因此,相变的产生将导致系统吉布斯自由能的降低。对于具有 α 和 β 两种结构(或相)的物质,当产生 α 相 $\rightarrow\beta$ 相的相变时,则有:

$$\Delta G = G_{\beta} - G_{\alpha} < 0 \quad (5-3)$$

式中, G_{α} 为 α 相的自由能, G_{β} 为 β 相的自由能。

多数物质的比热是比较容易测量的。比热可定义为物质升高1K温度所需要的热量。在恒压条件下,比热可表示为:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5-4)$$

由于在热力学范畴一般仅考虑内能(能量)和焓的相对值,故常定义物质在298K(25℃)的最稳定态时的 $H=0$,这样 H 随温度 T 的变化可由下式计算:

$$H = \int_{298}^T C_p dT \quad (5-5)$$

H 随 T 的变化曲线如图5-1(a)所示, H - T 曲线的斜率为 C_p 。

熵 S 随温度的变化也可由 C_p 获得:

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5-6)$$

由于绝对温度为零度时熵为零,由(5-6)式可得:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (5-7)$$

S 随 T 的变化曲线如图5-1(b)所示。这样,由方程(5-1)可获得吉布斯自由能(G)与温度(T)的关系曲线如图5-2所示。

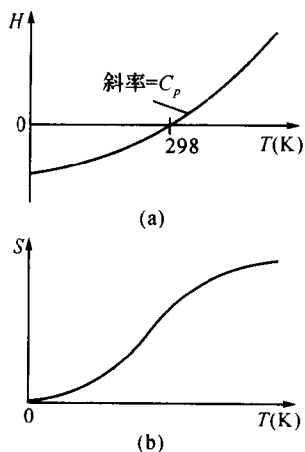


图 5-1 焓(a)和熵(b)随绝对温度的变化

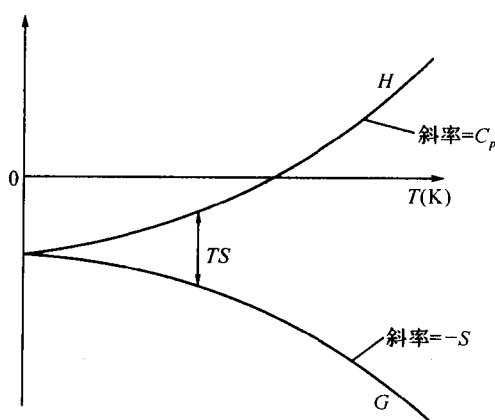


图 5-2 吉布斯自由能随绝对温度的变化

固相与液相的吉布斯自由能(G)和焓(H)随温度(T)的变化曲线如图5-3所示。在任何温度,液相的 H 都比固相的 H 要高,低温时 $G^L > G^S$,稳定存在的是固相。但液相的熵(S)也比固相的熵高,这样,随着温度的增加,液相的吉布斯自由能由于方程(5-1)中 $-TS$ 项的迅速增加而比固相的吉布斯自由能减小的更快。故在超过 T_m 后的高温时 $G^L < G^S$,此时稳定存在的是液相。

现考虑偏离平衡温度的情况下产生相变的两个相的自由能之差。当熔体冷却到熔点(液相温度)以下的某个温度 T (过冷度 ΔT) 时,将产生熔体向固体的转化,并伴随自由能降低,如图 5-4 所示,降低的自由能 $\Delta G(\text{J/mol})$ 就提供了从熔体向固体相变的推动力。

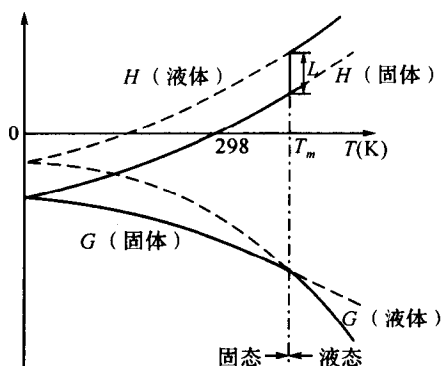


图 5-3 固体和液体的焓和自由能随绝对温度的变化

在温度 T 时,液体和固体的自由能分别为:

$$G^L = H^L - TS^L \quad (5-8)$$

$$G^S = H^S - TS^S \quad (5-9)$$

自由能的降低为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5-10)$$

式中, $\Delta H = H^L - H^S$, $\Delta S = S^L - S^S$ 。而在平衡熔融温度 T_m , 液态与固态的自由能是相等的, 即 $\Delta G = \Delta H - T_m \Delta S = 0$, 故在 T_m 有:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_m} \quad (5-11)$$

该值称为熔融熵。当过冷度 $\Delta T = T_m - T$ 较小时, 液体和固体的比热差异可忽略不计, ΔH 和 ΔS 值可近似认为与温度无关, 结合 (5-10) 和 (5-11) 式可获得:

$$\Delta G \approx \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_m} = \frac{\Delta H \Delta T}{T_m} \quad (5-12)$$

对于单元体系, 所有相的组成都是相同的, 相变过程中的变量仅仅为温度和压力 (考虑到与材料研究的相关系统常常为不含气相或气相可忽略的系统即凝聚系统。在温度和压力这两个影响系统相平衡的外界因素中, 压力对不含气相的固液相之间的平衡影响很小, 故主要考虑温度对相变过程的影响)。但对于多元体系, 各相的吉布斯自由能除了受温度和压力影响外, 还与相的组成密切相关。

现考虑二元固溶体的情况。假设纯 A 和纯 B 具有相同的晶体结构, 它们能以任何比例混合形成完全固溶的固溶体。将 X_A 的纯 A 和 X_B 的纯 B (X_A 和 X_B 分别为 A 和 B 的摩尔分数) 混合形成固溶体。形成固溶体之前, 系统的自由能为:

$$G_1 = X_A G_A + X_B G_B \quad (5-13)$$

式中, G_A 和 G_B 分别为纯 A 和纯 B 的摩尔自由能。

当 A 与 B 混合产生固溶体后, 自由能为

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{\text{mix}} \quad (5-14)$$

式中的 ΔG_{mix} 表示由于混合引起的自由能变化。由于 $G_1 = H_1 - TS_1$, $G_2 = H_2 - TS_2$, 则有 $\Delta H_{\text{mix}} = H_2 - H_1$, $\Delta S_{\text{mix}} = S_2 - S_1$, 这样就又有:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (5-15)$$

这里的 ΔH_{mix} 为 A 与 B 混合后吸收或放出的热, 表示混合前后内能的差异, 而 ΔS_{mix} 则表示混合状态与未混合状态熵的差别。

对于理想溶液, $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, 混合自由能的变化为 $\Delta G_{\text{mix}} = -T\Delta S_{\text{mix}}$, 即只由熵的变化决定。

在统计热力学中, 熵可由波尔兹曼(Boltzmann)方程确定:

$$S = K \ln \Omega \quad (5-16)$$

式中, K 为波尔兹曼常数, Ω 为混乱度。上式表达了体系的熵值和它内部粒子混乱度之间的定量关系。

有两个因素影响一个固溶体的熵变, 一个是由于体系的吸热或放热导致内部粒子的能级分布改变(Ω 的改变)引起的熵的改变 $\Delta S_{\text{热}}$, 另一个是由于体系内部粒子在空间有效位置间进行不同配置(混合)导致组态改变(Ω 的改变)引起熵的变化 $\Delta S_{\text{配置}}$ 。

假设在一定温度和压力下, 一个由 N_A 个 A 原子所组成的晶体和 N_B 个 B 原子所组成的晶体相互接触形成一个体系, 则不同晶体内的原子会自发进行扩散, A 原子将进入 B 晶体, B 原子进入 A 晶体。由于该过程是自发不可逆地进行, 则体系的熵值应增加。不考虑混合热(溶解热)时, 这部分熵值的增加是由体系内部粒子在空间有效位置间进行不同配置(混合)导致组态改变所引起($\Delta S_{\text{配置}}$)。如果 A 原子和 B 原子的配置几率相同, 则体系中总的可能排列组态数 Ω 为:

$$\Omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (5-17)$$

由方程(5-16), A 原子和 B 原子混合接触后引起的熵变为:

$$\Delta S_{\text{配置}} = S_{\text{配置}(2)} - S_{\text{配置}(1)} = K \ln \Omega_{\text{配置}(2)} - K \ln \Omega_{\text{配置}(1)} \quad (5-18)$$

式中, $S_{\text{配置}(1)}$ 和 $S_{\text{配置}(2)}$ 分别为混合前后体系的熵值, 其中混合前的原始态时 $\Omega_{\text{配置}(1)} = 1$, 而

$\Omega_{\text{配置}(2)} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$, 则有:

$$\Delta S_{\text{配置}} = S_{\text{配置}(2)} - S_{\text{配置}(1)} = K \ln \Omega_{\text{配置}(2)} = K \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (5-19)$$

如果考虑 1mol 的理想溶液, 即 $N_A = X_A N_0$ (N_0 —阿佛加德罗常数)和 $N_B = X_B N_0$ 。利用 Stirling 近似 ($\ln N! \approx N \ln N - N$) 以及关系 $N_0 K = R$, 可获得:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (5-20)$$

由方程(5-16), 可获得:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} = -T\Delta S_{\text{mix}} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (5-21)$$

第二节 相变分类

物质相变的种类和方式很多。各种不同相变可以按热力学分类, 归属一级相变和高级(二级, 三级, ……)相变, 各有其热力学参数改变的特征; 也可按不同相变方式分为成核-生长相变和连续型相变; 按相变时质点迁移方式分类分为扩散型相变和无扩散型相变等。

1. 按热力学分类

根据热力学理论, 系统平衡时总是处于自由能最小的状态。当外界条件(温度、压力、组分等)变化时, 系统将向自由能减小的方向变化。当系统由一相变成另一相时, 两相的化学势相等

但化学势的一阶导数不相等的相变称为一级相变,即:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (5-22)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P \quad (5-23)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T \quad (5-24)$$

而 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S$, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V$, 则有 $S_1 \neq S_2$, $V_1 \neq V_2$, 故一级相变时, 会产生体积和熵的突变, 如图 5-5 所示。

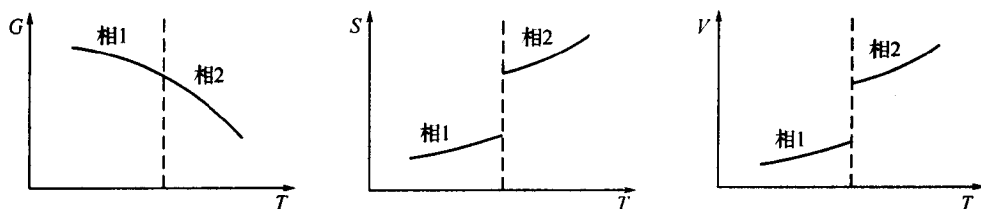


图 5-5 一级相变时两相的自由能、熵及体积的变化

固相-液相之间的相变;晶体的熔化、升华;液体的气化;气体的凝聚和晶体中多数晶型转变等都属于一级相变。

相变时,两相化学势相等,化学势的一阶导数相等但二阶导数不相等的,称为二级相变,即:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (5-25)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P; \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P} \right)_T \quad (5-26)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_P \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_P; \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} \right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2} \right)_T; \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P} \right) \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial P} \right) \quad (5-27)$$

而 $\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_P = \left(-\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -\frac{C_P}{T} \quad (5-28)$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} \right)_T = \frac{V}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V\beta \quad (5-29)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial P} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{V}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = V\alpha \quad (5-30)$$

式中, $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 称为材料的压缩系数, $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ 称为材料的热膨胀系数。由式(5-25)、(5-26)和(5-27)可知,二级相变时,两相化学势、体积及熵均无突变,如图 5-6 所示。但比热 C_P 、热膨胀系数 α 和压缩系数 β 均要产生突变,如图 5-7 所示为比热随温度的变化。

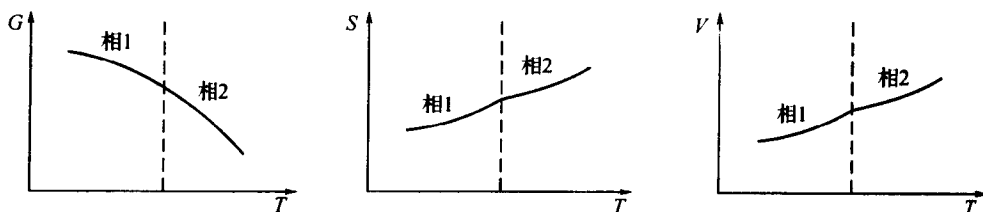


图 5-6 二级相变时两相的自由能、熵及体积的变化

合金的有序-无序转变;铁磁性、顺磁性转变、超导态转变等都属于二级相变。

当相变时两相化学势相等,化学势的一阶导数和二阶导数也相等,但三阶导数不相等时称为三

级相变。依次类推,化学势的 $(n-1)$ 阶导数相等, n 阶导数不相等时称 n 级相变。但二级以上的高级相变并不常见。

2. 按相变方式分类

Gibbs 将相变过程分成两种不同方式:一种是由程度大但范围小的浓度起伏开始相变,并形成新相核心,这称为成核-生长相变;另一种是由程度小但范围广的浓度起伏连续长大形成新相,称为连续型相变,如 Spinodal(不稳)分解。如图 5-8 所示。

3. 按质点迁移特征分类

母相和新相结构只是对称性的改变、相变过程以有序参数表征的称为有序-无序相变;相变过程中原子需经位移的称为位移型相变;相变过程只涉及电子旋转方向的称为磁性相变。

相变过程中,相变依靠原子(或离子)的扩散来进行,称为扩散型相变。晶型转变;熔体中的析晶;气-固、液-固相变;有序-无序转变等都属于这类相变。相变过程中不存在原子(或离子)的扩散,或虽存在扩散,但不是相变所必需的或主要过程无扩散的,称为无扩散型相变。低温下进行的纯金属同素异构转变以及一些合金中的马氏体(Martensite)转变等都属于无扩散型相变。

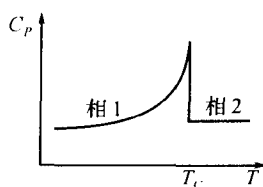


图 5-7 二级相变时比热的变化

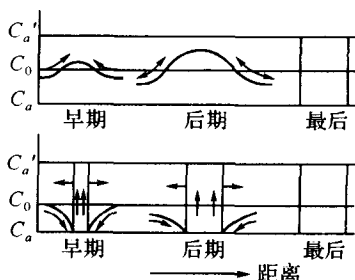


图 5-8 不稳分解(上)与成核-生长(下)示意图

第三节 液相→固相转变

根据热力学理论,当熔体温度处于熔点以下时,溶体的自由焓高于稳定的晶相(固相),因此,当熔体冷却到熔点(液相温度)或更低温度时,会产生析晶,最后变成晶粒大小不同的多晶体。但事实上,在熔点时结晶往往并不发生,要产生固相,必须使温度降低到比熔点低的某一温度。该温度至熔点的温度范围为亚稳范围,即液相以亚稳态存在,固相还不能产生,只有越过亚稳范围,结晶过程才能发生,这表明相变的发生需要推动力。由本章第一节可知,相变发生时必须使相变前后的吉布斯自由能变化 ΔG 小于零,由式(5-12)可知,只有当过冷度 $\Delta T > 0$ 时,才能使 $\Delta G < 0$,结晶过程才能进行。因此,过冷度为液相→固相相变的推动力。

只有在一定过冷度下,液相才开始析晶。析晶过程通常包括晶核形成(成核)和晶体长大两个步骤。

一、晶核形成过程

1. 晶核形成的起因

处于过冷状态的液体或熔体,由于热运动将引起组成和结构上的种种起伏,起伏形成后,部分粒子从高的自由能转变为低的自由能而形成新相,使系统的体积自由能 ΔG_v 减少,即 ΔG_v 为负值。同时,形成的新相(固相)和液相之间要产生新的界面,需要做功,使系统的界面自由能 ΔG_s 增加,即 ΔG_s 为正值。对于整个系统而言,自由能的变化为这两项的代数和:

$$\Delta G = V\Delta G_v + S\Delta G_s \quad (5-31)$$

式中, V 为所形成新相的体积; S 为新相(固相)和液相之间形成新界面的面积。当起伏小, 形成的颗粒很小时, 新界面面积对新相体积的比例大, $S\Delta G_s$ 项在式(5-31)中占主导地位, 结果导致系统总的自由能增加, 这种新生相(固相)的饱和蒸气压和溶解度都很大, 会自发地蒸发或溶解而消失于母相(液相)中, 这种较小的不能稳定长大成新相的固相颗粒称为核胚(embryo)。随着起伏的增加, 新界面面积对新相体积的比例逐渐减少, 当起伏达到一定尺寸(临界尺寸)后, $V\Delta G_v$ 项在式(5-31)中占主导地位, 系统的自由能由正值变为负值, 这部分起伏就有可能稳定成长成新相, 这种能稳定成长的新相称为晶核(nucleus)。

因此, 当熔体或液体转变为晶体时, 首先是产生晶核, 然后是晶核的进一步长大, 故析晶过程分两步进行, 第一步是形成稳定的晶核(核化过程), 第二步是晶核成长为晶体(晶化过程)。整个析晶的速度取决于晶核的生成速率和晶体的长大速度。

核化过程又可分为均态核化和非均态核化。均态核化在均匀的单相介质中进行, 在整个介质中的核化几率处处相同。非均态核化在异相界面上发生, 如容器壁、气泡界面、杂质和晶核剂等处。

2. 均态核化速率

从液相中形成晶核时, 系统从一相变成两相, 这使系统的能量出现两个变化, 一是系统中部分原子(或离子)从高自由能状态(液态)转变为低自由能的另一状态(晶态), 这使系统的自由能减少 ΔG_1 , 另一是产生新相所形成的新界面(固-液界面)需要做功, 这使系统的自由能增加 ΔG_2 , 故系统产生相变的总自由能变化为:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = V\Delta G_v + S\gamma_{LS} \quad (5-32)$$

式中, V 为新相体积; ΔG_v 为单位体积的新相(晶相)和旧相(液相)之间自由能之差 $G_{\text{固}} - G_{\text{液}}$; S 为新相的总表面积; γ_{LS} 为液固相之间的界面能。

假设生成的新相为半径为 r 的球体, 当不考虑应变能时, (5-32)式可写成:

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{LS} \quad (5-33)$$

式(5-33)中右边第一项表示液-固相变时自由能的变化, 在液相温度以下是负值, 核胚越大, 自由能减少越多。第二项代表形成液-固界面所需要的能量, 始终为正值, 核胚越大, 形成表面积越大, 表面能增加也越多。这两项的大小与新相颗粒半径的关系如图 5-9 所示(图中虚线), 图中实线表示系统自由能总的变化规律。由图可见, 颗粒很小的新相, 颗粒比表面积对体积的比率大, 第二项占优势, 形成新相所需的自由能随这些小颗粒的增大而增加, 总自由能变化为正值。对颗粒较大的新相, 第一项占优势, 总自由能变化是负值。显然, 必定存在一临界半径 r^* 。临界半径 r^* 值可通过求曲线的极值来确定:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = \frac{12}{3}\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma_{LS} = 0 \quad (5-34)$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v} \quad (5-35)$$

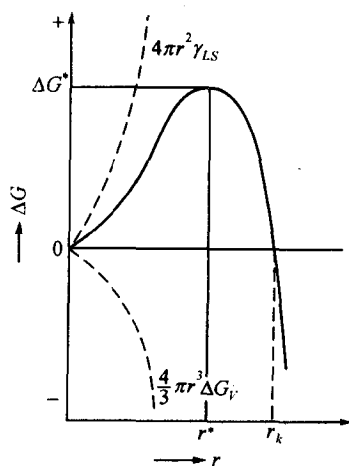


图 5-9 球形核胚自由能随半径的变化

很明显, 并不是所有瞬间出现的新相区都能稳定存在和长大。颗粒半径比 r^* 小的核胚是不稳定的, 因为它的尺寸减小时, 自由能降低。只有颗粒尺寸大于 r^* 的超临界晶核才能稳定存

在并长大,因为此时晶核长大时,系统的自由能减小。

r^* 是新相可以长大而不消失的最小晶核半径, r^* 愈小, 表示新相形成愈容易。在式(5-35)中, γ_{LS} 基本上不随温度变化, 故其与过冷度无关, 而 ΔG_V 则随过冷度的减少而减小。因此, r^* 将随过冷度的减小而增大。系统温度接近相变温度时, 过冷度 $\Delta T \rightarrow 0$, 则 $\Delta G_V \rightarrow 0$, $r^* \rightarrow \infty$ 。表明在析晶相变温度时, 要求 r^* 无限大, 即析晶还不可能发生。

由图 5-9 可知, 形成临界晶核时, 系统自由能变化在过程中要经历极大值, 该值称为临界自由能或成核势垒, 可将式(5-35)代入式(5-33)求得:

$$\Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (5-36)$$

通常, 描述系统的能量均为平均值, 从微观角度看, 系统内不同部位由于质点运动的不均衡而存在能量起伏, 动能低的质点偶尔会较为集中, 这样就会引起系统局部温度的降低, 为临界晶核的产生创造了条件。系统中形成半径为 r 的粒子的数目可用下式描述:

$$n_r = n \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{KT}\right) \quad (5-37)$$

式中, n 为单位体积中原子或分子数目。则具有临界晶核半径的晶核数目为:

$$n_r^* = n \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{KT}\right) \quad (5-38)$$

当母相中产生临界晶核之后, 要使其成为稳定的晶核, 就必须从母相中将原子或分子一个个逐步加到晶核上去。故核化速率除了和单位体积中临界晶核的数目有关外, 还取决于母相中原子或分子加到晶核上的速率, 可表示为:

$$I = \nu n_i \cdot n_r^* \quad (5-39)$$

式中, I 为核化速率, 指单位时间、单位体积中所生成的晶核数目; ν 为单个原子或分子与临界晶核碰撞的频率; n_i 为临界晶核周界上的原子或分子数。

碰撞频率 ν 可表示为:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) \quad (5-40)$$

式中, ν_0 为原子或分子的振动频率; ΔG_a 为原子或分子从液相中迁移到晶核上所需的活化能。故核化速率可写成:

$$I = n_i \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) n \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{KT}\right) = n_i \nu_0 n \exp\left[-\frac{\Delta G_a + \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_V)^2}}{KT}\right] \quad (5-41)$$

由于原子或分子从液相中迁移到晶核上的过程就是一扩散过程, 故也可用扩散系数公式来表示:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) \quad (5-42)$$

代入式(5-41), 可得:

$$I = k_0 D \exp\left[-\frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_V)^2 KT}\right] \quad (5-43)$$

图 5-10 表示了核化速率随温度的变化, 核化速率先随过冷度的增加而增加, 到达最大值后继续冷却时, 核化速率下降, 原因是在很大过冷度时, 扩散过程变缓, $\exp(-\Delta G_a/KT)$ 项占优势。

3. 非均态核化速率

熔体过冷或液体过饱和后不能立即成核的主要障碍是晶核

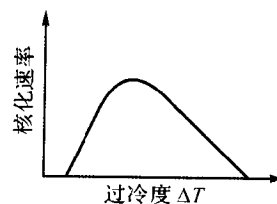


图 5-10 均态核化速率
随过冷度变化

形成固-液界面需要做功。如果晶核依附在已有的界面上,如容器壁、异物物质(杂质颗粒)、内部气泡等处,则高能量的晶核与液体的界面可被低能量的晶核与成核基体之间的界面所取代,这种界面的代换比界面的创生所需要的能量要小,故异相界面的存在可降低成核的界面能。这种核化发生在异相的成核过程称为非均态核化。多数相变都是非均态核化的。

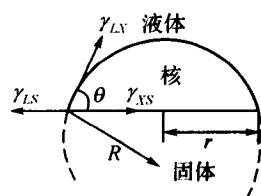


图 5-11 液-固界面非均态核的生成

非均态核化示意图(见图 5-11),假设:(i)核在和液体相接触的固体界面上形成;(ii)核的形状为球体的一部分,其曲率半径为 R ,核在固体界面上的半径为 r ;(iii)液体-核(LX)的界面能为 γ_{LX} ,核-固为 γ_{XS} ,液-固为 γ_{LS} ;(iv)液体-核界面的面积为 A_{LX} 。则形成新界面所需的界面能(类似前面的 $4\pi r^2 \gamma_{LS}$)为:

$$\Delta G_s = \gamma_{LX} A_{LX} + \pi r^2 (\gamma_{XS} - \gamma_{LS}) \quad (5-44)$$

假设 $\gamma_{LS} > \gamma_{XS}$,则 ΔG_s 小于 $\gamma_{LX} A_{LX}$,即在固体上形成晶核所需的总表面能小于均态核化所需要的能量。

由图 5-11 可知: $\gamma_{LS} = \gamma_{LX} \cos \theta + \gamma_{XS}$,即 $\gamma_{XS} - \gamma_{LS} = -\gamma_{LX} \cos \theta$,故有:

$$\Delta G_s = \gamma_{LX} A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LX} \cos \theta \quad (5-45)$$

由几何关系,图中晶核(球形圆帽)的体积为:

$$V = \pi R^3 \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \quad (5-46)$$

$$\text{表面积: } A_{LX} = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \quad (5-47)$$

$$\text{接触面半径: } r = R \sin \theta \quad (5-48)$$

非均态晶核形成时,系统自由能的变化为: $\Delta G_h = \Delta G_s + V \Delta G_v$,即:

$$\Delta G_h = \gamma_{LX} A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LX} \cos \theta + V \Delta G_v \quad (5-49)$$

将式(5-46)、(5-47)、(5-48)代入并设 $\frac{d\Delta G_h}{dR} = 0$,就可获得非均态晶核的临界半径:

$$R^* = -\frac{2\gamma_{LX}}{\Delta G_v} \quad (5-50)$$

把 R^* 代入式(5-49),有:

$$\Delta G_h^* = \frac{16\pi\gamma_{LX}^3}{3(\Delta G_v)} \left[\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (5-51)$$

$$\text{设: } f(\theta) = \left[\frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (5-52)$$

$$\text{则: } \Delta G_h^* = \Delta G_v^* f(\theta) \quad (5-53)$$

由上可见,非均态核化只不过是均态核化的式子中附加上一个因子 $f(\theta)$ 。当接触角 $\theta = 0^\circ$ 时(液相存在时,固体被晶核完全润湿), $\cos \theta = 1$,则 $f(\theta) = 0$, $\Delta G_h^* = 0$;表明不存在核化势垒, $\theta = 90^\circ$ 时, $\cos \theta = 0$, $f(\theta) = 1/2$,核化势垒降低一半; $\theta = 180^\circ$ 时,不润湿, $\cos \theta = -1$, $f(\theta) = 1$,变成均态核化,此时,异相不起作用。因此,接触角越小的非均态核化剂,越有利于核的生成。

非均态核化的速率可表示为:

$$I_s = K_s \exp\left(-\frac{\Delta G_h^*}{K^*T}\right) \quad (5-54)$$

式中, $K_s = N_s^0 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_s^*}{K^*T}\right)$, N_s^0 为接触固体单位面积分子数。

该式与均态核化的公式(5-43)相似,只是在指数中以 ΔG_h^* 代替 ΔG_v^* ,接触固体单位面积

的分子数 N^0 代替液体单位体积的分子数。

二、晶体生长速度

当稳定晶核形成后,在一定的温度和过饱和条件下,晶体将按一定速度生长,原子或分子加到晶核上去的速度取决于熔体和界面条件,即晶体-熔体之间的界面对结晶动力学和结晶形态有决定性影响。

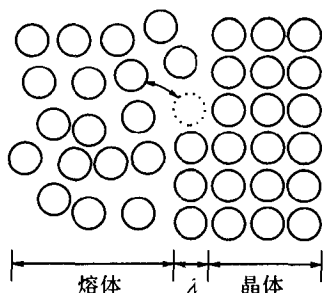


图 5-12 晶体-熔体界面的晶体生长

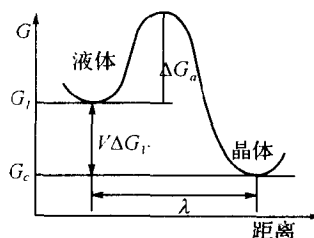


图 5-13 从液相迁移一个原子到固相时的自由能变化

如图 5-12 所示为一致熔融晶体的晶体-熔体界面质点的排列情况,晶体生长类似扩散过程,它取决于分子或原子从熔体(液相)中分出向界面扩散和其反方向扩散之差。如图 5-13 所示,界面上液体一侧中一个粒子(原子或分子)的自由能为 G_l ,晶体一侧中一个粒子(原子或分子)的自由能为 G_c ,则液体变为晶体的自由能变化为: $G_c - G_l = V\Delta G_v$,同时,一个原子或分子从液体通过界面移到晶体所需活化能为 ΔG_a 。这样,原子或分子从液相向晶相的迁移速率等于界面的原子数 S 乘以跃迁频率 ν_0 ,再乘以具有跃迁所需热能的原子的分数:

$$\frac{dn_{l \rightarrow c}}{dt} = fS\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) \quad (5-55)$$

从晶相到液相的反方向迁移速率为:

$$\frac{dn_{c \rightarrow l}}{dt} = fS\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a + V|\Delta G_v|}{KT}\right) \quad (5-56)$$

式中, f 为附加因子,指当晶体界面的所有位置不能都有效附上分子时,能够附上分子的位置所占的分数。

从液相到晶相迁移的净速率为:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{l \rightarrow c}}{dt} - \frac{dn_{c \rightarrow l}}{dt} = fS\nu_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G_a + V|\Delta G_v|}{KT}\right) \right] \quad (5-57)$$

$$\frac{dn}{dt} = fS\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V|\Delta G_v|}{KT}\right) \right] \quad (5-58)$$

晶体的线生长速度 U 等于单位时间迁移的原子数目除以界面的原子数,再乘以原子间距 λ 。即:

$$\begin{aligned} U &= f \frac{\lambda}{S} S\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V|\Delta G_v|}{KT}\right) \right] \\ &= f\lambda\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V|\Delta G_v|}{KT}\right) \right] \end{aligned} \quad (5-59)$$

由于 $e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \dots$, 当 x 很小,即过冷度较小时,可取前二项,则:

$$\left[1 - \exp\left(-\frac{V|\Delta G_v|}{KT}\right) \right] = 1 - 1 - \left(-\frac{V|\Delta G_v|}{KT}\right) = \frac{V|\Delta G_v|}{KT} \quad (5-60)$$

这样,在过冷度很小的情况下,生长速度为:

$$U = f\lambda\nu_0 \frac{V|\Delta G_v|}{KT} \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) = f\lambda\nu_0 \left(-\frac{V\Delta G_v}{KT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) \quad (5-61)$$

如果 $V\Delta G_v$ 采用粒子从液相迁移到固相时的摩尔自由能变化,在恒温下: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,在熔融温度 T_m 时, $\Delta G = 0$, $\Delta H = T_m\Delta S$,故有 $\Delta G = \Delta S(T_m - T) = \Delta S\Delta T$,则:

$$U = f\lambda\nu_0 \left(-\frac{\Delta S\Delta T}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) \quad (5-62)$$

当过冷度较大时,从液相迁移到晶相的 ΔG_v 变大, $1 - \exp\left(-\frac{V|\Delta G_v|}{KT}\right) \approx 1$,此时晶体生长速度受到原子通过界面扩散速度的控制,而通过界面的扩散系数可写成:

$$D = \lambda^2\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{KT}\right) \quad (5-63)$$

故有:

$$U = \frac{fD}{\lambda} \quad (5-64)$$

因此,在大的过冷度下,生长速度按 $\frac{1}{T}$ 的指数变化,生长速度 U 随温度的变化情况如图 5-14 所示,式中的 f 值随生长机制不同而变化:

(i) 过冷度大时,热力学推动力大,二维空间晶核的临界尺寸十分小,晶体表面任何部分都能生长, $f \approx 1$;

(ii) 过冷度小时, f 是 ΔT 的函数,且随生长机构变化。

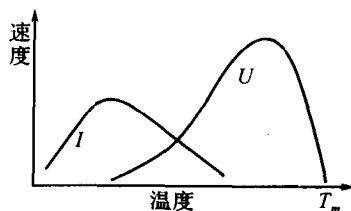


图 5-14 成核速率 I 和晶体生长速度 U 随温度的变化, T_m 为熔点

三、总的液-固相变速度

结晶过程包括成核和晶体长大二部分,总的液-固相变速度就必须将这两个过程结合起来。总速度通常用给定时间(t)内试样已发生相变部分的体系分数(x)来描述。

假设:(i)结晶前的液体体积为 V ;(ii)时间 t 后已结晶成为固相的液体体积为 V' ;(iii)时间 t 后残留的液体体积为 V'' 。则在 dt 时间里形成新相结晶颗粒的数目为:

$$N_i = IV' dt \quad (5-65)$$

式中, I 为核化速率,即单位时间单位体积中形成的晶核数目。

再假设:(i)单个晶粒界面的晶体生长速度为 U ,且晶粒是球形的,各向生长速度相同;(ii)经时间 τ 后,晶体开始生长(在时间 $< \tau$ 时,系统只形成晶核,而没有生长)。则在总时间 t 内结晶出一个晶粒的晶体体积为:

$$V_i' = \frac{4\pi}{3} U^3 (t - \tau)^3 \quad (5-66)$$

在结晶初期,晶粒很小, $V' \approx V$,故在 dt 时间内,结晶出的体积为:

$$dV' = N_i V_i' \approx \frac{4\pi}{3} V I U^3 (t - \tau)^3 dt \quad (5-67)$$

$$\text{则:} \quad dx = \frac{dV'}{V} \approx \frac{4\pi}{3} I U^3 (t - \tau)^3 dt \quad (5-68)$$

考虑到粒子间的冲撞及母液的减少,引入修正因子 $1 - x$,则:

$$dx = (1 - x) \frac{4\pi}{3} I U^3 (t - \tau)^3 dt \quad (5-69)$$

故有：
$$\frac{dx}{1-x} = \frac{4\pi}{3}IU^3(t-\tau)^3dt \tag{5-70}$$

设 I, U 与时间无关, 且 $t \gg \tau$, 对上式两边积分:

$$\int_0^x \frac{1}{1-x} dx = \int_0^t \frac{4\pi}{3}IU^3(t-\tau)^3dt \tag{5-71}$$

即有：
$$x = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}IU^3t^4\right) \tag{5-72}$$

上式称为 jMA (Johnson-Mehl-Avrami) 方程。

克拉斯汀 (I. W. Christion) 对上述的相变动力学方程进一步进行了修正, 考虑相变时间对成核速率和晶体生长速度的影响, 可得出一个通用公式:

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{5-73}$$

式中, K 是与新相核化速率和新相生长速度有关的常数, n 通常称为阿弗拉米 (Avrami) 指数。

当 I 随 t 减少时, Avrami 指数 n 可取 $3 \leq n \leq 4$ 之间, I 随 t 增大时, 可取 $n > 4$ 。图 5-15 为转变率 x 随时间 t 的典型变化曲线, 其中 n 和 K 值是通过 对式 (5-73) 取两次对数后由 $\ln \ln [1/(1-x)]$ 对 $\ln t$ 求得。由图可知, 当 $n=1$ 时, JMA 方程表现出类似于一级动力学方程的情况。对于较高的 n , $x \sim t$ 曲线具有中心区域为最大长大速度的 S 形状。JMA 方程可用来研究两类相变, 一是属于扩散控制的转变, 二是蜂窝状转变, 其典型代表为多晶转变。表 5-2 给出各种析晶机构的 n 值。

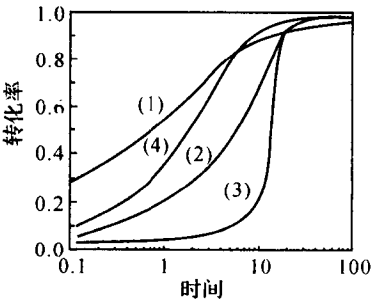


图 5-15 根据 JMA 方程计算的转变动力学曲线 (1)(2) 和 (3), K 值相同, n 值分别为 $1/2, 1$ 和 4 。曲线 (4) 的 n 值为 $1, K$ 值为前面几条曲线 K 的一半

由图 5-15 可见, 转变曲线以 $x=1.0$ 的水平线为渐近线。开始阶段, 新相形成的核化速率 I 的影响较大, 新相长大速度 U 的影响较小, 曲线平缓, 该阶段主要为进一步相变创造条件, 称为“诱导期”。中间阶段由于大量新相的核已存在, 故可在这些核上生长, 此时 U 较大, 且是以 U^3 对 x 产生影响, 所以转化率迅速增大, 曲线变陡, 类似加入催化剂使化学反应加快那样, 故称“自动催化期”。相变后期, 相变已接近结束, 新相大量形成, 过饱和度减少, 故转化率减慢, 曲线趋于平滑并接近 100% 转化率。

表 5-2 各种析晶机构的 n 值

相转变条件	n	相转变条件	n
非扩散控制转变(蜂窝状转变):		扩散控制转变:	
仅结晶开始时成核	3	结晶开始就在成核粒子上开始晶体长大	1.5
恒速成核	4	成核粒子开始晶体长大就以恒速进行	2.5
加速成核	>4	有限大小的孤立板片状或针状晶体长大	1
结晶开始时成核及在晶粒棱上继续成核	2	板片状晶体在晶棱接触后厚度才增厚	0.5
结晶开始时成核及在晶粒界面继续成核	1		

四、析晶过程

当熔体冷却到析晶温度时, 由于粒子动能降低, 液体中粒子的有序排列程度增加, 在一定条件下, 核胚数量一定, 一些核胚消失, 另一些核胚又会出现。如果温度回升, 核胚就要解体, 而

如果继续冷却,则可形成稳定的晶核,并逐渐长大成晶体,故析晶过程由晶核形成与晶体长大过程共同构成。这两个过程都需要有合适的过冷度,但不是过冷度越大,温度越低越有利于这两个过程。成核与生长都受两个相互制约的因素影响。过冷度增大,温度下降,熔体质点动能降低,粒子间吸引力相对增大,故较容易聚集和附在晶核表面上,有利于晶核形成。但过冷度增大后,熔体粘度增加,粒子不易移动,从熔体中扩散到晶核表面不易,对成核与长大都不利。由图 5-14 所示的核化与生长速率与过冷度的关系可见,过冷度过大或过小对核化和生长速率都不利,只有在一定过冷度时才能有最大核化速率和生长速度,而且核化速率和生长速度两曲线的最大值往往不重叠,核化速率的峰值一般处于较低温度处。

通常,核化速率和晶体生长速度两曲线的重叠区称为“析晶区”,在这一区域,两个速率都有一个较大值,所以最有利析晶。而核化速率和生长速度两曲线峰值大小、它们的相对位置(曲线重叠面积大小)等都是由系统本身性质所决定。如果核化与生长曲线的重叠面积大,则析晶区宽,可通过控制过冷度大小来获得数量和尺寸不等的晶体。若过冷度大,即控制在核化速率较大处析晶,则往往获得晶粒多而尺寸小的细晶,若过冷度小,即控制在生长速度较大处析晶,则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶。如果核化与生长两曲线完全分开而不重叠,则无析晶区,该熔体就易形成玻璃而不析晶。

熔体形成玻璃是由于过冷熔体中晶核形成最大速率所对应的温度低于晶体生长最大速度对应的温度,当熔体冷却到生长速度最大处时,核化速率很小,没有很多晶核可供生长,而当温度降到最大核化率时,生长速度又很小,故两曲线重叠区越小,越易形成玻璃,反之则易析晶而不易玻璃化。而要使自发析晶能力大的熔体形成玻璃,则只有增加冷却速度以迅速通过析晶区,使熔体来不及析晶而玻璃化。

五、影响析晶速度的因素

前面的讨论只考虑系统中只有一种原子的熔体结构,但一般的熔体结构都比较复杂,往往含有多种离子,化学键也各不相同,故实际情况要复杂的多,要求一个能定量表示一种已知晶体的成长速度和温度的函数关系还比较困难,目前只能定性讨论影响析晶速度的一些因素。

(i) 界面情况

在玻璃表面比在内部析晶容易,有时甚至表面层和内部析出的晶体都不一样,同时,表面核生成能力还和周围气氛有关。

(ii) 熔体组成

不同组成的熔体其析晶能力各不相同,析晶机制也不一样。从相平衡角度看,熔体组成愈简单,当熔体冷却到液相温度时,化合物各组成部分相互碰撞排列成有序晶格的几率愈大,这种熔体也愈容易析晶。如果熔体成分选择在相界线上或低共熔点,将同时析出一种以上晶体,由于晶核的结构不同,相互干扰,使析晶倾向降低,这样就容易形成玻璃。故为防止析晶,玻璃组分应考虑多组分且其组成应尽量选择相在相界线或低共熔点附近。

(iii) 熔体结构

熔体结构对结晶性能影响在宏观上可通过晶体的溶解熵来考察,如果溶解熵小,说明熔体与晶体的结构比较接近,这样,从熔体到晶体所需重排的结构单元数量较少,晶体在熔体中的生长就较容易。此外,研究熔体结构对析晶性能的影响,还应考虑熔体中不同质点间的排列状态及其相互作用的化学键强度和性质。干福熹认为熔体的析晶能力主要取决于两方面的因素:

(a) 熔体结构网络的断裂程度。网络断裂愈多,愈容易析晶。当碱金属氧化物相同时,正离子对

熔体结构的网络断裂作用大小决定于其离子半径,如一价离子随半径增大而析晶能力增加。而在熔体结构破坏较严重时,加入中间体氧化物可使断裂的硅氧四面体重新修复,使熔体析晶能力下降;(b)熔体中所含网络改变体及中间体氧化物的作用。电场强度较大的网络改变体离子由于对硅氧四面体的配位要求,使近程有序范围增加,容易产生局部聚集现象,故含有电场强度较大的($Z/r^2 > 1.5$)网络改变离子(如 Li^+ , Mg^{2+} , Zr^{4+})的熔体容易析晶。当正离子电场强度相同时,加入易极化的阳离子(如 Pb^{2+} , Bi^{3+})将使熔体的析晶能力降低。添加中间体氧化物如 Al_2O_3 等时,由于四面体 $[\text{AlO}_4]$ 带负电,吸引了部分网络改变离子,使聚集程度下降,其析晶能力也减弱。

(iv)非化学计量

如果熔体和自熔体生长的晶体组成不同,则界面附近的熔体组成将不同于主熔体,组成的不同会减少这些成分构成晶体的有效性,减小生长速度。例如当熔体中 SiO_2 含量超过二硅酸盐晶体的化学计量时,最大生长速度减少,原因是富硅熔体的粘度增大。而在一致熔融合合物中,由于非化学计量的液相温度较低,析晶推动力减小,界面的有效过冷度也变小。

(v)外加剂

微量外加剂或杂质会促进晶体的生长,原因是外加剂在晶体表面上引起的不规则性如同晶核的作用,同时,熔体中杂质还会增加界面处的流动度,使晶格更快定向,另外,引入玻璃中的添加物往往富集在分相玻璃中的一相中,富集到一定程度,也会促进这些微相区由非晶相转化为晶相。

(vi)分相

分相与结晶之间的关系已进行过大量的研究,但还没有获得完全满意的确定关系。一般的看法是:(a)分相为析晶的成核提供了一种驱动力;(b)分相所产生的界面为晶相的成核提供了有效的成核位;(c)分相导致两液相中有一相具有比母相(均匀相)明显大的原子迁移率,这种高的迁移率能够促使系统均匀成核;(d)分相使作为晶核剂加入的成分富集在两相中的一相,然后由它从液相转变为晶相,而起晶核的作用。

Tomozaawa 等用小角 X-射线散射和光学显微镜对 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃分相和析晶进行了研究,观察到分相初期,晶核生成速率很大,原因是在分相颗粒周围,由于 Li_2O 而产生富集的扩散层,使核容易生成。此外,分相也促进不均相核的生成,在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 玻璃中,由于 TiO_2 富集在很多分相界面附近,析出亚稳的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$ 晶体,它引起主晶相 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 晶核的生成。

六、微晶玻璃相变

微晶玻璃的形成过程是一个典型的从玻璃态转变为晶态的例子。微晶玻璃是玻璃通过析晶相变得到的一类类似陶瓷的材料,又称玻璃陶瓷,多数情况下,析晶过程几乎可以全部完成,仅存在小部分的剩余玻璃相。在微晶玻璃中,晶相是全部从一个均匀玻璃相中通过晶体生长而产生,这与传统陶瓷材料不同。在陶瓷材料中,虽然由于固相反应可能会出现某些重结晶或新晶体,但大部分结晶物质是在陶瓷原料中引入的。微晶玻璃和玻璃的不同之处是其大部分为晶体,而玻璃则是非晶态的。

微晶玻璃的制备过程,首先是玻璃的熔制(与普通玻璃的熔制过程类似),通过玻璃熔制获得一定形状的制品。然后将玻璃制品经过一个可控制的热处理过程,促使制品中各种相的成核与晶化,使最终产品成为多晶陶瓷。这种陶瓷材料的制备方法明显与传统陶瓷材料的制备方法

不同,由于熔融玻璃可以得到均匀的状态,因此极易获得化学组成均匀的微晶玻璃。原始玻璃的均匀性,连同可控制的析晶方法,使微晶玻璃具有极细晶粒且没有空隙的结构,这样的结构使它很容易获得高机械强度和良好电绝缘性等特性。微晶玻璃生产工艺的一个重要特点是它可适用于广阔的组成范围,这一特点连同可以变化的热处理过程,使得各种类型的晶体都可按控制的比例产生出来。这样,微晶玻璃的性能可以有控制的改变,例如微晶玻璃的热膨胀系数可以在很大的一个范围里改变,使它可能具有极低的热膨胀系数和良好的抗热震性,也可能具有和普通金属相匹配的很高的热膨胀系数。此外,由于玻璃制备适合于使用高速度的自动化机械,所以玻璃加工方法,如压制、吹制或拉制等方法的使用提供了超过通常的陶瓷成型工艺的若干优点。

微晶玻璃的一个显著特点是它的可控的极细的晶粒尺寸,这一特征在很大程度上决定着材料的优异性质。通过控制主晶相、晶粒形状与尺寸、晶相和残余玻璃相比比例,可获得优异的化学稳定性、良好的力学性能和电学性能以及在很大范围内可调的热学性能等。微晶玻璃优异的多种性能的结合,不仅适合于较好经济效益和改善工作的应用中替代传统材料,而且也开辟了没有代用材料可以满足其技术要求的全新应用领域。在机械工程应用方面,由于微晶玻璃的高机械强度、良好的尺寸稳定性和耐磨性,现已用于轴承、泵、阀门、管道、热交换器、建筑微晶玻璃、家用电器用微晶玻璃、器皿微晶玻璃等。在电力工程和电子技术方面,已有微晶玻璃与金属的封接、绝缘套管、高温电绝缘、微晶玻璃印刷电路板、微电子技术用基板、电容器、计算机硬盘等产品。此外,微晶玻璃在激光器元件、望远镜镜坯、雷达天线罩、核废料处理、生物材料等方面也获得了广泛应用。

玻璃的核化与晶化等相变过程是在高粘度的玻璃态中进行的,故与粘度小的液态中的析晶不完全相同,但其析晶速度的变化规律仍与在液态中的一样,先随温度的升高而增大,达最大值后又随温度升高而降低。在微晶玻璃的制备中往往要引入晶核剂(如 TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5),在这样的系统中析晶,核化速率较快,常以晶体长大速度控制析晶,依据不同的要求,可获得细小均匀的微晶,也可获得较大的微晶。

如果将析晶过程中单位时间线收缩(析晶速率)的对数对相应的绝对温度的倒数作图,可得线性关系,由图中直线斜率可计算出析晶活化能。析晶活化能包括正离子迁移到平衡位置所需能量和硅氧四面体中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角和 $\text{Si}-\text{O}$ 键长调整到相应晶体结构中硅氧四面体排列状态所需的能量,故其大小与析出晶体结构及原始玻璃中已存在的近程有序排列有关。

第四节 液相→液相转变

一个均匀的玻璃相(或液相)在一定的温度和组成范围内有可能分成两个互不相溶或部分溶解的玻璃相(或液相),并且这两个互不相溶或部分溶解的玻璃相相互共存,这种现象称为玻璃的分相(或称液相不混溶现象)。

玻璃一直以来都被认为是均匀的单相结构。随着结构测试技术的发展,尤其是 X-射线衍射技术和电子显微镜技术的出现,人们逐渐发现了一些玻璃内部的不均匀性。如 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃,当在 $500\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 范围热处理后,会使玻璃分成完全不同的两个相,其中一相富含 SiO_2 而另一相富含 Na_2O 和 B_2O_3 ,在某些条件下, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃甚至可分成三个相。目前已发现在几纳米到几十纳米范围内的亚微观结构的不均匀性是许多玻璃系统的特

征,已在硅酸盐、硼酸盐等系统的玻璃中观察到这种结构。因此,分相是玻璃形成过程中的普遍现象,其对玻璃结构和性质有重要影响。

分相现象对玻璃影响的有利方面是:可以利用分相制成多孔高硅氧玻璃,也可利用微分相所起的异相成核和富集析晶组成的作用,制成微晶玻璃、感光玻璃和光色玻璃等新材料。但分相区通常存在于高硼高硅区,正是处于玻璃形成区,故分相将引起玻璃失透,对光学玻璃和其它含硼硅量较高的玻璃是个严重的威胁。

一、液相的不混溶性(玻璃的分相)

根据自由能-组成曲线,可分析分相产生的原因。如图 5-16(a)为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统在某一温度的自由能-组成曲线。曲线由两条正曲率曲线和一条负曲率曲线组成,自由能-组成曲线存在一条公切线 $\alpha\beta$ 。根据 Gibbs 自由能-组成曲线推导相图的两条基本原理:(a)在温度、压力、组成不变的条件下,具有最小 Gibbs 自由能的状态最稳定;(b)当两相平衡时,两相的自由能-组成曲线具有公切线,切线上的切点分别表示两平衡相的成分。则有:

(i)当组成处于 75% SiO_2 与 C_α 之间时,由于 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{P,T} > 0$,富 Na_2O 单相均匀熔体在热力学上有最低自由能。同样,组成处于 C_β 与 100% SiO_2 之间时,富 SiO_2 相均匀熔体单相最稳定。

(ii)组成处于 C_α 和 C_E 或 C_F 和 C_β 之间时,虽然有 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{P,T} > 0$,但由于公切线 $\alpha\beta$ 的存在,这时分成 C_α 和 C_β 两相比均匀单相有更低的自由能,故分相比单相更稳定。两相的组成分别在 C_α 和 C_β ,两相的比例由原始组成在公切线 $\alpha\beta$ 上的位置,根据杠杆原理获得。但在这两个区域,均匀溶液对极小的组成波动是介稳的(组成的微小波动都使系统的自由能增加),故需要一定的波动来克服一定的热力学势垒,使原始相成为不稳定,这种组成波动叫核,即通过先形成核,再由核生长的机制(成核-生长机理)进行分相。

(iii)组成点在 E 或 F 时,为两条正曲率曲线与负曲率曲线相交的点,称为拐点,此时有 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{P,T} = 0$,即组成发生起伏时系统的化学位不发生变化,此点为介稳分相区和不稳分相区的转折点。

(iv)组成在 C_E 和 C_F 之间时,由于 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{P,T} < 0$,故为热力学不稳定区,组成的微小波动都使系统的自由能减少,均匀溶液对无限小的密度或组成波动是不稳定的,即 C_E 和 C_F 之间分相时不需克服任何热力学势垒,分相由扩散过程控制(不稳分解机理)。

由上可知,一个均一相对于组成微小起伏的稳定性或介稳性的必要条件之一是相应的化学位随组分的变化应为正值,至少为零。故 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{P,T} \geq 0$ 可作为一种判据来判断由于过冷所形

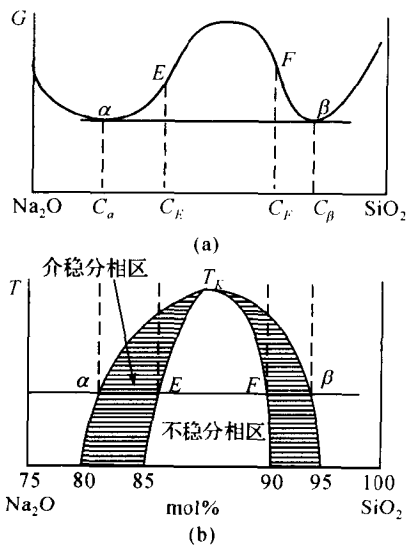


图 5-16 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统自由能-组成曲线(a)和分相区(b)

成的液相(熔融体)对分相是介稳的还是不稳的。当 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{P,T} > 0$ 时,系统对微小组成起伏是介稳的,分相需要克服一定的成核势垒才能形成稳定的核,然后新相再得到扩大。如果系统不足以提供此势垒,系统不分相而呈介稳态。当 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{P,T} < 0$ 时,系统对微小起伏是不稳定的,组成起伏由小变大,初期新相界面弥散,故不需克服任何势垒,分相必然发生。如果将 T_K 温度以下每个温度的自由能-组成曲线的各个切点轨迹相连即可得出介稳分相区(成核-生长)的范围,把各个曲线的拐点轨迹相连即可得出不稳分相区(不稳分解)的范围,如图 5-16(b)所示。

二、分相本质

硅酸盐熔体的原子键大多是离子性的,相互间的作用程度与静电键能 E 的大小有关。离子 1 和 2 之间的静电键能为:

$$E = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R_{12}} \quad (5-74)$$

式中, Z_1, Z_2 为离子 1, 2 的电价; e 为电荷; R_{12} 为离子 1 和 2 之间的距离。

如果除 Si-O 键以外的第二类氧化物的键能也相当高,就易导致不混溶,故分相结构决定于二者之间键的竞争。即如果另外的正离子 R 在熔体中与氧形成强健,以致氧很难被硅夺去,在熔体中就表现为独立的离子聚集体。这样就出现了两个液相共存,一个是含少量 Si 的富 R-O 相,另一个是含少量 R 的富 Si-O 相,导致熔体的不混溶。对于氧化物系统,静电键能公式可简化为离子电势 Z/r ,随着第二类氧化物中正离子的离子电势 Z/r 的增加,不混溶的范围逐渐增加。如 $\text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 的 Z/r 较大,故 RO-SiO_2 系统的熔体易产生分相,而 $\text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Rd}^+$ 的 Z/r 较小, $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ 系统不易分相,对于同属于 $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$ 系统的碱金属氧化物,由于 Li^+ 的半径较小而 Z/r 较大,故含锂的硅酸盐熔体易产生分相。同样,也可用静电键强度 $Z/C.N.$ (离子电荷/配位数)来比较玻璃的不混溶性,键强较小的网络改变体形成完全混溶系统,而键强较高的网络形成体具有不混溶性。

Vogel 根据对玻璃分相的大量实验结果得出了如下结论:

(i)包含简单组成($\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{BeF}_2, \text{GeO}_2$ 等),即只含有玻璃形成体的玻璃熔体只形成均匀的玻璃,不发生分相。

(ii)成分对应于一定的稳定化合物的玻璃形成熔体,即只含一种简单结构单元的组分的玻璃熔体将形成均匀的玻璃,不发生分相。

(iii)所有在两个稳定化合物之间的成分的玻璃熔体都或多或少趋向分相,这种趋势主要取决于熔体中正离子场强之差,不同组成微相间的界面能以及不同结构单元所占有的体积。

(iv)根据它们在总体积中所占的分数,两个初相的任一个都可以是液滴相或基体相,只要熔体具有相等的过冷程度,在达到最大分相时都可形成连通结构。

(v)二元系统的微相成分趋向于稳定的化合物,趋向的程度取决于过冷度或结构单元的稳定性,故分别取决于化学键。

(vi)在分相玻璃系统中,所加低浓度的组分(第三元素)在所存在的微相中的分布不是统计的。根据过冷度,所加组分差不多 100%富集在微相中。

三、分相范围

1. 二元系统

当碱金属和碱土金属氧化物等网络改变体加入到 SiO_2 或 B_2O_3 玻璃中时,往往发生分相现象。对于 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统, $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 中, Li_2O 在约 31% (mol%) 下分相,不稳分解温度 $T_K=1000^\circ\text{C}$ (在 Li_2O 约 10mol% 处); $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 中, Na_2O 在约 20% (mol%) 下分相,不稳分解温度 $T_K=850^\circ\text{C}$ (在 Na_2O 约 8mol% 处); $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 中,分相程度很低; $\text{Rb}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 及 $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 中,则未见到分相。对于 $\text{RO}-\text{SiO}_2$ 系统, MgO , FeO , ZnO , CaO , SrO , BaO 等加入 SiO_2 时都发现有不混溶区,如 $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 的 $T_K=2200^\circ\text{C}$; $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 的 $T_K=2110^\circ\text{C}$; $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ 的 $T_K=1900^\circ\text{C}$, 以上系统 T_K 均高于液相温度,形成稳定不混溶区。只有 $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 的不混溶区是介稳的,其 $T_K=1460^\circ\text{C}$ 。

2. 三元系统

二元系统中加入第三组分后,如果第三组分能提高混溶温度,则能助长分相;如果第三组分能提高系统粘度,则有抑制分相的倾向。

第三组分对 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二元系统分相的影响,按以下顺序抑制分相: $\text{Li}_2\text{O}<\text{Na}_2\text{O}<\text{K}_2\text{O}<\text{Rb}_2\text{O}<\text{Cs}_2\text{O}$,使熔点 T_m 降低越多,抑制分相的效果越大,如 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统中,若以 Li_2O 置换 Na_2O ,使 T_m 上升,分相倾向也增大。

另外, P_2O_5 , TiO_2 促进分相, Al_2O_3 , ZrO_2 , PbO , MgO 则抑制分相。少量 B_2O_3 加入能抑制分相,但加入量增加后则促进分相。

四、分相机理

当从一相转变到另一相时,有两种类型,一是起始变化程度很小,但空间弥散范围很大,最终达到分相,这样的分解即为不稳分解;二是起始变化的程度大,但空间范围小,最终达到分相,这样的分解称为成核-生长,如图 5-8 所示。

1. 不稳分解机理

(1) 不稳分解热力学

在不稳定区,当组成有微小波动时,系统是不稳定的,它不需要克服热力学势垒就可分成两种液相。现考虑存在一个非均匀溶液,其各处的组成和平均组成差别很小,只有很小的组成梯度,则它的自由能由两部分组成:一是组成为 c 的溶液的自由能 $g(c)$,另一是溶液存在浓度梯度时附加的自由能 $k(\nabla c)^2$,式中 k 为与自由能对组成的导数有关的常数, $\nabla c = \partial c / \partial x + \partial c / \partial y + \partial c / \partial z$,即:

$$G = N_v \int [g(c) + k(\nabla c)^2] dV \quad (5-75)$$

式中, N_v ——单位容积溶液中的分子数,将 $g(c)$ 用泰勒(Taylor)级数对 c_0 展开:

$$g(c) = g(c_0) + (c - c_0) \left(\frac{\partial g}{\partial c} \right)_{c_0} + \frac{1}{2} (c - c_0)^2 \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{c_0} + \dots \quad (5-76)$$

而 $\int (c - c_0) dV = 0$, (c 为某点组成, c_0 为平均组成),则非均匀溶液和均匀溶液自由能之差为(即成分有起伏时与无起伏时的自由能变化):

$$\Delta G = N_v \int [g(c) + k(\nabla c)^2] dV - N_v \int g(c_0) dV = N_v \int \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{c_0} (c - c_0)^2 + k(\nabla c)^2 \right] dV \quad (5-77)$$

由上式可知:(a)当平均组成 c_0 在图 5-16 所示的拐点迹线之外时, $\partial^2 g / \partial c^2 > 0$, ΔG 为正,当组成微量波动时,系统是稳定的;(b)当 c_0 在拐点迹线之内时, $\partial^2 g / \partial c^2 < 0$,则当:

$$\frac{1}{2} \left| \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{c_0} \right| (c - c_0)^2 > k(\nabla c)^2 \quad (5-78)$$

时, ΔG 为负,此时,系统对某些无限小的浓度起伏总是不稳的。

现考虑波动是余弦波形式:

$$c - c_0 = A \cos \beta x \quad (5-79)$$

式中, A 为振幅, $\beta = 2\pi/\lambda$ 为波数,将(5-79)式代入(5-77)式并积分,可获得:

$$\frac{\Delta G}{V} = \frac{A^2}{4} \left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{c_0} + 2k\beta^2 \right] \quad (5-80)$$

因此,溶液不稳定的条件是波动的波矢 β 必须小于临界波矢 β_c :

$$\beta_c = \left[-\frac{1}{2k} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{c_0} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5-81)$$

即 $\beta < \beta_c$ 时, $\Delta G \leq 0$, 由于 $\lambda = 2\pi/\beta$, 故相应的临界波长为:

$$\lambda_c = \left[-\frac{8\pi^2 k}{\left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{c_0}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5-82)$$

即当 $\lambda > \lambda_c$ 时,溶液是不稳定的。

由方程(5-78)可见, $\partial^2 g / \partial c^2$ 在 c_0 处越负,相应的梯度越大, ΔG 仍然是负的,故能发生更小尺度的连续分解。但如果分解尺度小于 λ_c , ΔG 就成为正值,溶液对组成产生的波动就是稳定的。当然,这种情况下,系统仍然会产生分相,但不按不稳分解机理,而是由成核生长过程产生分相。

因此,在拐点迹线之内,系统并不是对任何的组成波动都是不稳定的,只有当组成起伏的波长超过临界波长 λ_c 后,系统才是不稳定的,此时才能由不稳分解机理产生分相。

(2) 不稳分解动力学

在和平均组成 c_0 不同的非均匀溶液中,若组成波动为 $A \cos \beta x$,则这种溶液中的不稳分解初始阶段的速度可由扩散方程获得。

$$J = -M \frac{\partial \mu}{\partial x} \quad (5-83)$$

式中, M 为质点迁移率, μ 为化学位。化学位变化值 $\partial \mu$ 可表示为:

$$\partial \mu = \partial \left(\frac{\partial g}{\partial c} - 2k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \dots \right) \quad (5-84)$$

对于分相初始阶段,可略去高次项,则有:

$$J = -M \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial g}{\partial c} - 2k \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) = -M \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - 2k \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \quad (5-85)$$

由不稳定扩散条件可得:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = M \left(\frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - 2k \frac{\partial^4 c}{\partial x^4} \right) \quad (5-86)$$

将 $c - c_0 = A \cos \beta x$ 关系代入有:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -A\beta^2 \cos \beta x = -\beta^2 (c - c_0) \quad (5-87)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = A\beta^3 \cos \beta x = \beta^3 (c - c_0) \quad (5-88)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -M\beta^2 \left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{c_0} + 2k\beta^2 \right] (c - c_0) \quad (5-89)$$

设振幅因子 $R(\beta) = -M\beta^2 \left[\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{c_0} + 2k\beta^2 \right]$, 则有:

$$\frac{\partial (c - c_0)}{\partial t} - R(\beta) (c - c_0) = 0 \quad (5-90)$$

应用傅立叶法求解上式可得通解:

$$c - c_0 = \exp[R(\beta) \cdot t] \cos(\vec{\beta} \cdot \vec{r}) \quad (5-91)$$

式中, $\vec{\beta}$ 为波数矢量; \vec{r} 为位置矢量

方程(5-91)式表明:(i)组成波动是余弦函数 $\cos(\vec{\beta} \cdot \vec{r})$, $\exp[R(\beta) \cdot t]$ 是该函数的振幅,随 $R(\beta)$ 和时间 t 而变化,故称 $R(\beta)$ 为浓度起伏 $c - c_0$ 的振幅因子,而振幅因子又随波矢 β 变化;(ii)在介稳区, $\left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{c_0} > 0$, 则 $R(\beta) < 0$, 随 t 增加, $\exp[R(\beta) \cdot t] \rightarrow 0$, 即 $c \rightarrow c_0$, 则波动随时间消失,即溶液对成分波动是稳定的;(iii)在不稳区,若 $\beta > \beta_c$, $R(\beta) < 0$, 则与介稳区一样,溶液对成分波动是稳定的,若 $\beta < \beta_c$, $R(\beta) > 0$, 则波动随时间迅速增加,溶液对成分的波动是不稳定的。

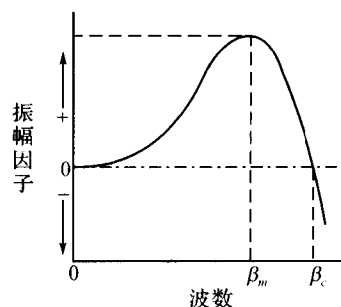


图 5-17 振幅因子和波数关系

在不稳区,振幅因子 $R(\beta)$ 随波数的变化如图 5-17 所示,

显然,振幅因子 β_m 对应的 $R(\beta_m)$ 极大值处,成分起伏随时间的变化最大。

2. 核化-生长机理

要在介稳区内进行分相,必须使组成和浓度有较大的起伏,此时,分相靠成核和生长机理来完成,分相核化速率 I_x 与液-固相变中的类似,也与粒子的扩散及形成界面能等因素有关。

$$I_x = k \exp \left(-\frac{\Delta G + W^*}{KT} \right) = k \exp \left[-\frac{\Delta G + \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta S_v)^2 (\Delta T_m)^2}}{KT} \right] \quad (5-92)$$

式中: ΔG 为扩散活化能; W 为成核热力学势垒; γ 为核-液间的表面张力; ΔS_v 为单位体积熵的变化; $\Delta T_m = T_m - T$ 为离开混溶温度 T_m 的过冷度。

由方程式(5-92)可见,在介稳区,如果单相液体不存在界面,要形成一个核,生成新界面,必须做功,此功为温度的函数, $\Delta T_m = 0$ 时, W^* 为无穷大,即不能形成新相,当 ΔT_m 增大,即过冷度增加时, W^* 迅速下降,有利于新核的形成。如果单相液体中有界面且该界面能被液体所润湿并具有一定的接触角,则 W^* 将下降,有利于新相核的形成。但这些新相核呈液滴状,就其组成而言是非化学计量的玻璃体,而不是化学计量的晶体,这与析晶过程是有区别的。

通过成核-生长机理发生分相的动力学可借用析晶相变动力学理论,其分相速率取决于成核的数目和分布情况,并由扩散控制新相的生长。通过这种机理产生的分相形貌是母相中出现一些球形颗粒,当这些离子相的体积分数达到一定值之前,粒子直径按时间的 $1/2$ 次方增加,体积分数达到一定值后,粒子直径按时间的 $1/3$ 次方增加,粒子随时间长大,最终可能相互结合。

五、分相对玻璃性质的影响

玻璃分相对玻璃性质有重要的作用。分相对具有迁移特性的性能如粘度、电阻、化学稳定性、玻璃转化温度等的影响较为敏感,这些性能都与氧化物玻璃的分相分离及其分相形貌有很大关系。当分相形貌为球形液滴状时,则整个玻璃呈现较低的粘度、低的电阻或化学不稳定。而当这种分散的液滴相逐渐过渡到连通相时,玻璃的性能就逐渐转变为高粘度、高电阻或化学稳定。分相对具有相加特性的性能如密度、折射指数、热膨胀系数、弹性模量及强度的影响并不敏感,也不像前一类那样有一个简单的规律。

分相对玻璃析晶的影响较大。分相主要通过以下几个方面影响玻璃的析晶:(i)玻璃分相增加了相之间的界面,而析晶过程中的成核总是优先产生于相的界面上,故分相为成核提供了界面;(ii)分相导致两相之中的某一相具有比分相前的均匀相明显大的原子迁移率,这种高的迁移率能够促进析晶;(iii)分相使加入的成核剂组分富集在两相中的一相,因而起晶核作用。

此外,分相对玻璃着色也有重要影响。对于含有过渡金属元素(如 Fe、Co、Ni、Cu 等)的玻璃,在分相过程中,过渡金属元素几乎都富集在分相产生的微相液滴中,而不是在基体玻璃中。过渡金属元素这种有选择的富集特性,对颜色玻璃、激光玻璃、光敏玻璃、光色玻璃的制备都有重要意义。如陶瓷铁红釉大红花,就是利用铁在玻璃分相过程中有选择的富集特性形成的。

第五节 固相→固相转变

对于化学组成相同但具有几种结构的某类物质,通常在某一温度范围内,总有一种结构的自由能最低,结构最稳定,而在另一温度范围内,则是另一种结构的自由能最低,结构最稳定,故随着温度变化,晶体就有可能从一种晶型转变为另一种晶型,这样的固相→固相之间的转变也称为同质多晶转变。如: α -方石英 $\leftrightarrow\beta$ -方石英转变,单斜 $\text{ZrO}_2 \leftrightarrow$ 四方 ZrO_2 转变等,这些固相→固相之间的转变,往往会引起材料力学、电学、磁学等特性的变化。如碳由石墨结构转变为金刚石结构后具有超硬的性质;BaTiO₃ 材料由立方结构转变为四方结构后具有压电性等。

一、固→固相变的成核过程

固→固相变时,如果母相与新生相的比体积一样,即界面无失配、晶格无应变,则成核时材料总的自由能变化仍可用固-液相变中的式(5-31)表示。但大多数固→固相变都伴随有体积的变化,产生晶格应变,此时应在式(5-31)中增加一应变能 W ,即:

$$\Delta G = V\Delta G_V + S\Delta G_S + W \quad (5-93)$$

固体材料中的晶界、位错与杂质等也会显著影响成核速率。新相核在晶界上形成时的相变势垒要低于其均相成核时的相变势垒。当新相核在两晶粒交界处、三晶粒交界处与四晶粒交界处形成时,其几何构态如图 5-18 所示。对于如图 5-18(a)所示的在两晶粒 α 交界处形成晶界相晶核 β , β 为双球冠形,这两个球冠是两个半径为 R 的球体的一部分。设晶核 β 的底面半径为 r ,晶粒 α 之间的晶界能为 $\gamma_{\alpha\alpha}$ 、晶粒 α 与晶粒 β 之间的界面能为 $\gamma_{\alpha\beta}$,晶粒与晶粒的两面角为 $\phi(\phi=2\theta)$,如果忽略应变能,则一个晶核 β 形成时自由能的变化为:

$$\Delta G_{2gr} = -V\Delta G_V + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (5-94)$$

式中, V 为晶核 β 的体积, $A_{\alpha\beta}$ 为 α 与 β 之间的界面面积, $A_{\alpha\alpha}$ 是被晶核 β 占据的原晶界面积,它

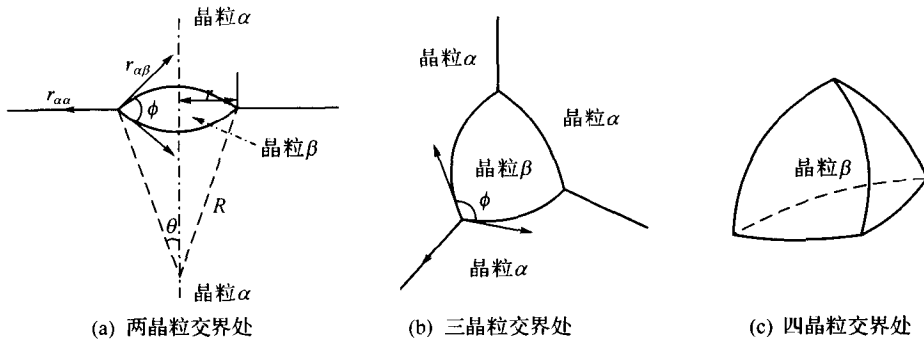


图 5-18 晶界处成核示意图

们的值分别为：

$$V = 2\pi R \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3} \right) \quad (5-95)$$

$$A_{a\beta} = 4\pi R (1 - \cos\theta) \quad (5-96)$$

$$A_{aa} = \pi R^2 (1 - \cos^2\theta) \quad (5-97)$$

而 γ_{aa} 与 $\gamma_{a\beta}$ 的关系为： $\gamma_{aa} = 2\gamma_{a\beta} \cos \frac{\phi}{2} = 2\gamma_{a\beta} \cos\theta$

将上述几式代入式(5-94)，并求极值，可获得：

$$R_{2gr}^* = -\frac{2\gamma_{a\beta}}{\Delta G_V} \quad (5-98)$$

$$\Delta G_{2gr}^* = \frac{16\pi\gamma_{a\beta}^3}{3(\Delta G_V)^2} \cdot \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{2} \quad (5-99)$$

均相成核时的相变势垒为 $\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{a\beta}^3}{3(\Delta G_V)^2}$ ，故有：

$$\frac{\Delta G_{2gr}^*}{\Delta G^*} = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{2} \quad (5-100)$$

式中， $\theta = \frac{\phi}{2}$ ， θ 值为 $0 \sim \pi/2$ ， $\cos\theta$ 值为 $1 \sim 0$ ， $\frac{\Delta G_{2gr}^*}{\Delta G^*}$ 值为 $0 \sim 1$ ，即 $\Delta G_{2gr}^* \leq \Delta G^*$ 。因此，在两晶粒交界处成核的势垒低于均相成核的势垒。

类似地，三晶粒交界处成核(图 5-18(b))的势垒 ΔG_{3gr}^* 和四晶粒交界处成核(图 5-18(c))的势垒 ΔG_{4gr}^* 与均相成核时的相变势垒 ΔG^* 有如下关系：

$$\frac{\Delta G_{3gr}^*}{\Delta G^*} = \frac{3}{2\pi} \left[\pi - 2\arcsin\left(\frac{1}{2}\csc\theta\right) + \frac{1}{3}\cos^2\theta(4\sin^2\theta - 1)^{\frac{1}{2}} - \arccos(\operatorname{ctg} \frac{\theta}{\sqrt{3}})\cos\theta(3 - \cos^2\theta) \right]$$

$$\frac{\Delta G_{4gr}^*}{\Delta G^*} = \frac{3}{4\pi} \left\{ 8 \left[\frac{\pi}{3} - \arccos \frac{\sqrt{2 - \cos\theta(3 - c^2)}^{\frac{1}{2}}}{c\sin\theta} \right] + c\cos\theta \left[(4\sin^2\theta - c^2)^{\frac{1}{2}} - \frac{c^2}{\sqrt{2}} \right] - 4\cos\theta(3 - \cos^2\theta) \arccos\left(\frac{c}{2\sin\theta}\right) \right\}$$

式中， $c = \frac{2}{3} \left[\sqrt{2}(4\sin^2\theta - 1)^{\frac{1}{2}} - \cos\theta \right]$

将 θ 值代入上几式，可计算得到 ($\theta < \pi/2$)：

$$\Delta G_{4gr}^* < \Delta G_{3gr}^* < \Delta G_{2gr}^* < \Delta G^*$$

因此，晶界上成核的势垒较低，有利于新晶核的形成。

二、同质多晶转变

从动力学角度看,根据转变时的速度和晶体结构发生变化时的不同,可将同质多晶转变分为两种类型,即位移性转变和重建性转变。

位移性转变是通过原子的协调移动而实现的固相结构转变,如通过晶格畸变或原子重新堆垛产生的多晶转变。这种转变不需要破坏化学键,相变势垒低,速度快,并且在一个确定的温度下完成。如图 5-19 所示,若从图(a)所示的高对称性结构转变为图(b)所示的结构,这种转变仅仅使结构产生一定畸变,并不打开任何键或改变最邻近的配位数,只是原子从原来的位置发生少许位移,使次级配位数有所改变。如 α -石英 $\leftrightarrow\beta$ -石英之间的转变即为位移性转变。

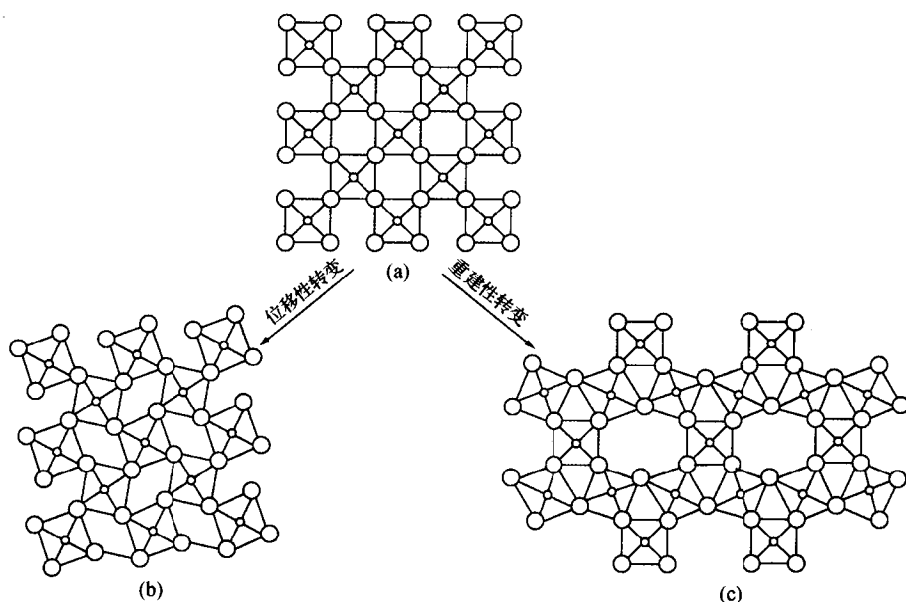


图 5-19 位移性转变和重建性转变示意图

重建性转变通常不能简单通过原子位移来实现,而是要引起化学键的破坏而重建新的结构,故其相变势垒较高,转变速度缓慢。高温型的结构常可被冷却到室温而处于介稳状态。如由图 5-19(a)所示的高对称性结构转变为图(c)所示的结构。 α -石英 $\leftrightarrow\alpha$ -磷石英之间的转变就属于重建性转变。

三、有序-无序转变

1. 有序参数

由 A, B 原子组成的晶体特征是原子在三维空间作有规则的周期性排列,晶体中原子(或复合离子团)之间的相对位置和方向是一定的,各种原子或离子都有使自己周围成为异种原子或离子排列的趋势,这样的晶体排列称完全有序。这样的完全有序排列,只有在绝对温度为零时才能存在。在一定温度下,晶体中的质点由于热运动,总有部分原子或复合离子的位置和方向发生变化而破坏其有序性,当两种离子相互间随机分布时,则称为无序,处于二者之间则称部分有序。一般用一个有序参数 ξ 表示材料中的有序无序程度,完全有序时, $\xi=1$, 完全无序时, $\xi=0$ 。

设晶体中存在 A、B 两种原子,有两种位置 α 晶格和 β 晶格。(a)如果 A 原子一定占据 α 位置(或 β 位置),B 原子一定占有另一特定位置 β (或 α 位置),则这种排列相当于完全有序;(b)如果 A 占据 α 、 β 位置的几率一样,无规则地随机分布,则相当于晶体无序;(c)如果 A 属于 α 晶格,B 属于 β 晶格,但在一定温度下,有部分 A 原子错误地占据了 β 晶格,相应地,B 原子错占了 α 晶格位置,则这种部分质点有选择地占有特定晶格,而另部分质点无规则地分布,就称为部分有序。

假设 R 表示正确位置的原子数目, W 表示错误位置的原子数目, $R+W$ 表示原子总数目,则有序参数为:

$$\xi = \frac{R-W}{R+W} \tag{5-101}$$

根据上式,有序程度最高时, $W=0$,有序参数 $\xi=1$,完全有序。当完全无序时, $W=R$,相应的有序参数 $\xi=0$ 。

由于 ξ 取决于晶格整体的平均占领几率,不涉及正确或错误位置的间距,故可认为是长程有序参数。所谓的长程有序是指原子有规则排列的范围较长,是整体性的有序,即质点的有序部分涉及整个晶体。相对应地,短程有序是指原子的有规则排列只在较短范围内存在,是局部的有序现象,即质点有序部分限于局部区域。短程有序也可表述为:如果晶格中所有 A(或 B)原子的最近邻原子是 B(或 A)原子,就是完全有序状态,若以 R_1 表示最近邻正确位置的原子数目, W_1 表示最近邻错误位置的原子数目,则最近邻有序参数为:

$$\xi_1 = \frac{R_1 - W_1}{R_1 + W_1} \tag{5-102}$$

2. 有序-无序转变类型

(1)位置无序:原子或离子占据了不合适的亚晶格位置或占据了比所需位置更多。如 β -黄铜(CuZn 合金),如图 5-20 所示,有序的低温结构相应于两种相互贯穿的简单立方结构,每种都是被 Cu 和 Zn 占有。当温度升高时,Cu 或 Zn 开始易位,在两种亚晶格中出现了错误的原子,当完全变为无序时,Cu 或 Zn 原子占据晶格位置的几率相等。

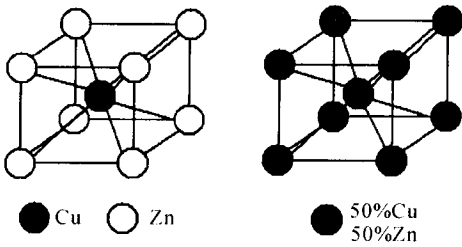


图 5-20 CuZn 有序无序结构

(2)方向无序:发生在占据晶格位置的是离子或不止一个原子的情况,此时结晶中的离子可有多于一个方向,如果这些方向中相应的能量差很小,则热振动能导致方向上的无序性,这样,在低温相中可能没有无序性,但在高温经过一级转变会成为高度无序性。

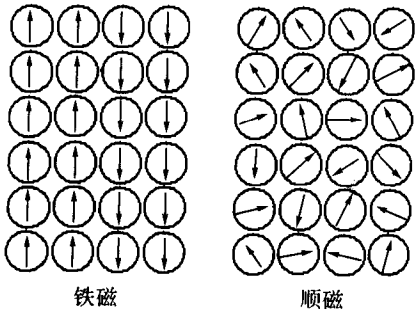


图 5-21 铁磁-顺磁转变示意图

(3)电子和核自旋状态无序:如果原子或离子中存在不成对电子或自旋子,则它们就如同一个小磁极子,当其以平行有序的状态出现时(见图 5-21),晶体就具有磁性,材料中这种具有自发的磁性极化作用称铁磁体,当温度升高,晶格中这些磁极子滑到其它方向时,磁性就减弱,完全无序时就变成顺磁性(见图 5-21)。铁电-顺电转变也属此类有序-无序转变。

无机非金属材料中,一个重要的有序-无序转变发生于正离子具有两种不同位置的晶体中,如尖晶石结构中,正离子可在八面体配位,也可以在四面体配位,正离子位置的有序程度决定于不同的热处理条件,当高于某一临界温度时,有序结构将变为无序结构,而低于临界温度,无序结构又变为有序,这种有序-无序转变的临界温度 T_c 称居里点,具有尖晶石结构的铁氧体都具有这种转变。例如磁铁矿 Fe_3O_4 在室温时 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 呈无序排列,低于 120K 时,产生无序 \rightarrow 有序转变, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 有序地分布在八面体位置上。

四、铁电相变

BaTiO_3 一类的铁电晶体具有很大介电常数,其总偶极矩随电场强度变化,在交流电作用下,会形成如同磁滞回线一样的电滞回线,如图 5-22 所示。许多铁电现象都能从相变理论中得到解释,其中最重要的是自发极化的产生和变化,在相变过程中某些力学、电学、热学参数会发生突变。现已利用相变过程中参数的变化获得了许多新应用,目前铁电体已成为能将机、电、光、热性质联系起来的重要材料,如压电材料、声电材料、热释电材料等。

由于铁电现象最重要的是自发极化的产生及变化,故铁电材料相变的研究重点就是探讨相变时的自发极化及变化。从内部结构看,这类晶体就像铁磁体中存在磁畴一样,内部存在一个一个电畴,每个电畴由许多永久电偶极矩构成(这些电偶极矩由自发极化产生),它们之间相互作用,沿一定方向自发极化排列成行,形成电畴。如图 5-23 所示。当无外电场存在时,电畴在晶体中分布杂乱无章,使整个晶体表现为电中性,从宏观上看,不产生极化。当外加电场作用于晶体时,由于沿电场方向极化畴长大,逆电场方向极化畴消失,其它方向分布的电畴转到电场方向,一直到整个晶体成为一个单一极化畴,此时极化变化到图 5-22 所示的 B 点,继续增加电场,就只有电子和离子的极化效应,与一般电介质一样, P 和 E 成直线关系,如图 5-22 中的 BC 段,如果将外电场撤去,整个晶体仍保留极化,即饱和偶极矩,图 5-22 中的 P_r ,就是原来无外电场时,所有极化畴的偶极矩之和,称自发极化偶极矩。故铁电体性是指许多电偶极矩相互作用自发排列成行的性质。

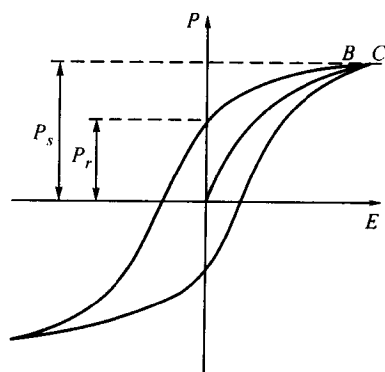


图 5-22 铁电体电滞回线示意图

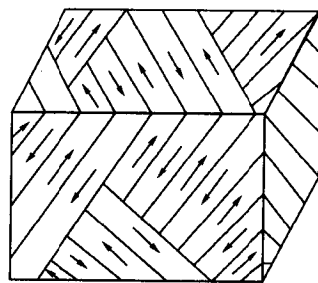


图 5-23 单晶中铁电畴示意图

晶格振动是无数离子或原子在晶格上作简谐振动,从晶体对称性、离子或原子排列的周期性以及近程、远程相互作用力的相对平衡看,相变是由于晶格振动的不稳定性造成的,即晶格振动在某些特定条件下变得不稳定时就产生了相变。20 世纪 50 年代末,Anderson 和 Cochran 在晶格动力学理论上首先提出了用来解释铁电体相变的软模理论。组成晶格离子之间的相互作用,近程和远程力的相互平衡,建立了晶格振动的稳定性,并可简化为晶格在平衡位置作简谐振动。但一旦所讨论的简正坐标系统中,某种离子沿某一坐标轴作简谐振动的恢复力变小,晶格振动就变得不稳定起来,这种离子就有可能位移到新的平衡位置,这样就发生了相变。相变时,低温相(低对称相)自发地出现非零的有序参数而破坏高温相(高对称性)固有的对称性。因此,低于转变温度(居里温度)时,材料转变为铁电体。例如,在 BaTiO_3 晶体中,氧八面体

中心为一尺寸较小的钛离子占据,钛氧离子间的中心距离为 2.005Å,而它们的半径之和为 1.95Å.故在≤0.045Å 的范围内,钛离子能方便地位移,这样,在特定温度下,钛离子就可能由一个平衡位置移到另一个平衡位置而产生相变。

五、铁磁相变

在铁、镍、钴、钕等金属和 CrO_2 、 EuO 、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 等氧化物中,其原子或离子内有未被抵消的自旋磁矩存在,它们相互间作用强烈,即使外加磁场为零,在 0.01 毫米线尺度数量级的微小区域范围(称为磁畴)内,自旋磁矩沿一个方向平行排列,称自发磁化。如图 5-24 所示为自旋电子的有序排列,其中除反铁磁体外均具有自发磁矩,称为饱和磁矩。铁磁-顺磁相变即为由有序的铁磁相转变为无序的顺磁相,相变温度为铁磁性居里温度 T_c ,高于此温度,自发磁化消失,就变成顺磁性了,此时磁化率 $\chi = \frac{c}{T - T_c}$ (c -居里常数)。温度降到居里温度以下,就产生自发磁化。如图 5-25 所示为镍的饱和磁化强度和温度的关系,其中,圆点为实验值,实线为计算值,由图可见,磁化强度随温度上升而平滑地减小, $T = T_c$ 时,磁化强度降为零。

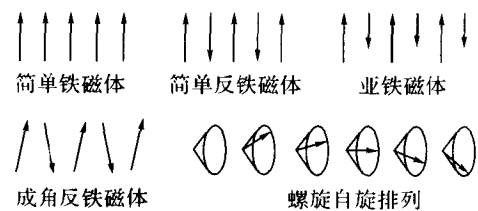


图 5-24 铁磁体、反铁磁体和亚铁磁体的自旋电子排列

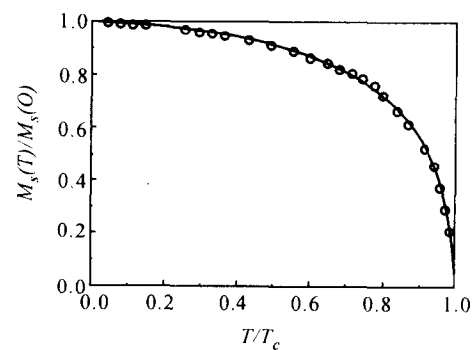


图 5-25 镍的饱和磁化强度和温度的关系

六、多晶转变动力学

1. Al_2O_3 的相变动力学过程

Al_2O_3 的相变过程为:熔体→ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ → $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

Al_2O_3 相变研究对以刚玉为主晶相的氧化铝瓷具有重要意义。 Al_2O_3 相变动力学研究与其制品的烧结、晶粒长大、蠕变、离子自扩散等现象密切相关。 Al_2O_3 相变过程与一般相变一样,分晶核生成和晶体长大两个步骤进行。相变初期,由于核化速率小于晶体长大速率,故相变速率取决于前者。相变一段时间后,新相体积已发育到相当程度,新相的表面积也相对变大,这时成核所提供的相变量相对较小,相变速率就取决于晶体长大了。

现考虑 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变。 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比重相差较大(分别为 3.60 和 3.80),故可利用比重的测定来定量确定 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变程度。

设生成物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的浓度为 $y(\text{mol}\%)$;则反应物 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浓度为 $1-y(\text{mol}\%)$ 。由于 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 之间的相变在 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相界面上发生,故相变速率正比于两相的界面面积,而此界面面积既正比于 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 母相的量 $(1-y)$,又和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 新相的表面积 s 成正比。因为新相体积 $v \propto y$,则新相半径 $r \propto y^{1/3}$,表面积 $s = 4\pi r^2 \propto y^{2/3}$ 。故在一定温度下的相变速率为:

$$\frac{dy}{dt} = k(1-y)y^{2/3} \quad (5-103)$$

式中, k 为取决于温度的常数, $k = 1.0 \times 10^{22} \exp(-\frac{153000}{RT})$, 即 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 需要 153 千卡/摩尔的活化能。

通常, 加入少量 TiO_2 能提高 Al_2O_3 的相变速率, 主要通过晶界作用加快晶粒长大。

2. 石英的相变动力学过程

石英的转变: $\alpha\text{-石英} \rightleftharpoons \beta\text{-石英}$; $\alpha\text{-鳞石英} \rightleftharpoons \beta\text{-鳞石英}$ 等, 均属于一级相变。纯石英相变速率也由晶核形成和晶体长大两个过程控制:

(1) 晶核形成: 晶核往往在石英颗粒的表面缺陷处形成, 形成速率按波尔兹曼分布定律计算, 服从一级反应动力学方程式:

$$\ln \alpha = -k_1 t \quad (5-104)$$

式中, α 为未转化石英的百分数; t 为转变时间; k_1 为晶核形成速率常数。

(2) 晶体长大: 晶核形成后, 就要向周围延伸, 形成一片连续的新晶相, 并向颗粒内部扩散, 新的晶相不断长大。晶体长大速度也服从一级反应动力学方程式:

$$\ln \alpha = -k_2 t \quad (5-105)$$

式中, k_2 为晶体长大速度常数。

显然, 石英转变过程中, 开始阶段, 通常是核化速率起控制作用, 而在转变后期, 则是晶体长大起决定作用。由于晶核形成速率和晶体长大速度都服从一级反应动力学方程式, 故可作出不同温度下未转变石英的百分数对数 $\ln \alpha$ 对煅烧时间 t 的关系曲线, 如果是核化速率控制, 则可从 $\ln \alpha \sim t$ 关系曲线求得晶核形成速率常数 k_1 , 若是晶体长大控制, 可由斜率求得 k_2 。如果将不同温度下的 k_1 或 k_2 作出 $\ln k_1 \sim 1/T$ 或 $\ln k_2 \sim 1/T$ 的关系曲线, 则可从斜率求得晶核形成活化能 E_1 和晶体长大活化能 E_2 。

石英的相变速率除与温度密切相关外, 也与石英颗粒大小、杂质有关, 颗粒越小, 比表面积越大, 表面缺陷越多, 核化速率就越快。

3. 人造金刚石的相变动力学过程

金刚石是已知最佳的超硬材料, 显微硬度达 10000~11000 千克力/毫米²。它具有优良的热敏、热传导、透红外和半导体性, 在现代国防、科技、工业等各个领域都有广泛的用途。金刚石在自然界非常稀少, 但它与石墨的化学成分相同, 只是结构不同, 如果能方便进行石墨 \rightleftharpoons 金刚石的转变, 则是件很有意义的事, 但石墨 \rightleftharpoons 金刚石的转变过程须在高温(1000~2000 °C)和高压(500~1000 kPa)并在触媒下进行, 如不用触媒, 则温度和压力分别为 2700 °C 和 2.5×10^6 kPa。

温度, 压力, 触媒催化剂都影响石墨与金刚石之间的转变, 其相变过程中的晶核形成和晶体长大两个过程的计算公式与石英转变相同。金刚石晶粒形成速率随温度、压力变化的关系, 同样可用热力学统计规律表示:

$$W = C \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{KT}\right) = C \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_V)^2 KT}\right) \quad (5-106)$$

式中, W 为临界晶核形成速率; K 为波尔兹曼常数; ΔG_r^* 为形成临界晶核的活化能; C 为常数; T 为温度; γ_{LS} 为界面能; ΔG_V 为单位体积自由能变化。

图 5-26 所示为金刚石晶粒形成速率随温度压力变化的

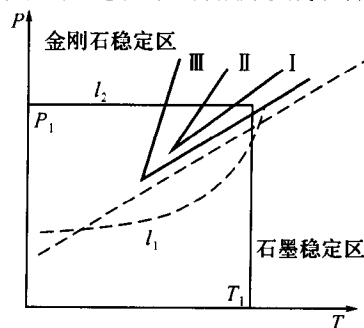


图 5-26 金刚石晶粒形成速率随温度压力变化的关系图

关系。为获得大晶粒,核化速率一般控制在图中的 I 区,因为该区生长速度慢,形成晶粒少,由于靠近相分界线, ΔG 小,临界半径 r_k 较大,可生长大的颗粒。因为只有那些转变后半径超过 r_k 的石墨晶粒才能转变为金刚石,比 r_k 小的就不能转变。在远离相边界线时 ΔG 较大,则临界半径 r_k 较小,就可能使较小的颗粒转变为金刚石,这样生长的金刚石颗粒就较小。实际生产中不能先升压到 P_1 ,再沿 l_2 线升温到 T_1 到达 I 区,因为该过程要经过 II 区(晶核形成很快的区),会得到缺陷多强度低的细晶。合适的过程是沿 l_1 线升温升压,才能获得晶型完整、杂质少、强度高的粗晶。

4. TiO₂ 相变动力学过程

从热力学看,TiO₂ 的转变是不可逆(单向)转变:锐钛矿型(完全结晶)→锐钛矿型(不完全结晶)→金红石型(不完全结晶)→金红石型(完全结晶)。

用 X 射线衍射法能测得转化率,用锐钛矿型的浓度对数 $\ln c$ 与转化时间 t 作图可得如图 5-27 所示的转化曲线,转化符合一级反应方程式:

$$c=c_0\exp(-kt) \tag{5-107}$$

即 $\ln c=\ln c_0-kt \tag{5-108}$

式中, c 、 c_0 —分别在 t 时间内和 0 时间内锐钛矿型含量 (wt %),而反应速度常数:

$$k=\beta_v\exp(-\frac{\Delta E}{RT}) \tag{5-109}$$

式中, ΔE 为活化能, β_v 为频率因素。影响金红石型在 760 C 转化的三个动力学参数—诱导时间、频率因素和活化能见表 5-2。

表 5-2 金红石在 760 C 转化动力学特性参数

样品	诱导时间(小时)	k (小时) ⁻¹	频率因素(小时) ⁻¹	活化能(kCal/mol)
A	10	0.280	6.3×10^{22}	111
B	0.4	0.823	9.6×10^{20}	100
C	3.2	0.303	3.2×10^{22}	105
D	0.8	0.320	2.0×10^{20}	103

影响 TiO₂ 转变速率的因素:(a)外加剂:CuO,CoO,CrO₂ 促进转变,WO₂,Na₂O 减缓。一般,使 TiO₂ 晶格缺陷增大的外加剂能促进扩散和相变;(b)气氛:TiO₂ 为 N 型半导体,氧分压越小,生成晶格缺陷越多,越能促进金红石转变。

第六节 气相→固相(液相)转变

传统的无机非金属材料,通常采用烧结(如陶瓷)、熔融(如玻璃)等方法来制备,但随着新材料制备的要求越来越高,直接用气相的凝聚或沉积的方法来制备材料已越来越广泛地得到了应用。气相中各组分能够充分的均匀混合,制备的材料组分均匀,易于掺杂,制备温度低,适合大尺寸薄膜的制备,并能在形状不规则的衬底上生长薄膜,故在某些材料的制备中,气相沉

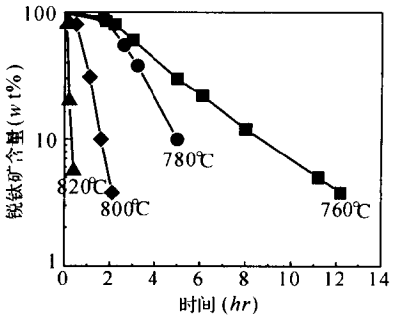


图 5-27 锐钛矿型向金红石型的转化

积的方法具有无可替代的作用。基于气相-固相转变的薄膜制备方法分为物理气相沉积和化学气相沉积两大类,其中,分子束外延(MBE)、激光脉冲沉积(PLD)、溅射(sputtering)和金属有机化学气相沉积(MOCVD)等技术在应用中有重要意义。另外,固-气的蒸发损失(如玻璃、耐火材料在还原气氛中的 SiO_2 蒸发)等也很有研究价值。

一、凝聚和蒸发平衡

固体内质点之间具有很大的作用力,故原子须具备一定动能才能克服原子间作用力离开固体表面而蒸发,同时,固体表面的蒸气相原子也能落回固体表面产生和蒸发相反的凝聚过程,一定条件下,这两个过程将达到动态平衡。

1. 固相和其蒸气相平衡压力 P_e 的动力学关系

根据牛顿第二定律 $F = d(MV)/dt$, 简单的气体动力学理论, 平均速度 $V = (3KT/M)^{1/2}$ (式中, T 为温度, M 为分子量, K 为波尔兹曼常数), 从一个壁反射回来的粒子的动量变化为 $+MV - (-MV) = 2MV$, 可推导出颗粒流:

$$J = \frac{1}{2} (3MKT)^{-\frac{1}{2}} P_e \quad (5-110)$$

式中, J 的单位为: 分子数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。而更严格的推导可得:

$$J = (2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}} P_e = \chi P_e \quad (5-111)$$

式中, $\chi = (2\pi MRT)^{-\frac{1}{2}}$

在动态平衡下, 一种是从固相蒸发进入气相的颗粒流 J_v , 一种是从气相凝聚到固相的颗粒流 J_c , 一般, $J = 10^{18}$ 分子数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, 在这个数量级, 二种颗粒流互不干扰。

如果气体压力是 P , 而且在来到固体表面的原子中有部分原子(假设为 $1-\beta$)并不凝聚到固体表面而重新回到气相(可考虑为凝聚效率), 则在压力 P 下, 凝聚原子流的数量为 $J_1 = \beta\chi P$ 。而如果固相的一部分凝聚原子在其本身的平衡蒸气压 P_e 下又蒸发回气相, 则蒸发的原子流 $J_2 = \beta\chi P_e$ 。当 $P > P_e$ 时, 凝聚的原子数大于蒸发的原子数, 则净凝聚的原子数是:

$$\Delta J = J_1 - J_2 = \beta\chi P - \beta\chi P_e = \beta\chi(P - P_e) \quad (5-112)$$

但也不是所有被吸附在晶体(固体)上的原子(凝聚的原子)都能结合到晶体上, 故有: $\Delta J = \alpha\chi(P - P_e)$; $\alpha \leq \beta$, 表示吸附原子结合到晶体上的比率, 其大小决定于气-固界面的完整性。

有时, 两种颗粒流速率可用以下式子直接表示:

$$J_v = \alpha_v \chi (P - P_e) \quad (5-113)$$

$$J_c = \alpha_c \chi (P - P_e) \quad (5-114)$$

式中, α_v 为蒸发系数; α_c 为凝聚系数, 可由实验测定。

2. 蒸发与凝聚步骤

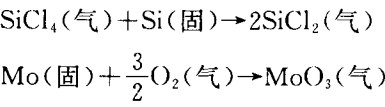
蒸发与凝聚过程的步骤反方向进行, 可根据台阶-凸起-扭角模型来阐明。如图 5-28 所示。表面吸附原子大致根据四个步骤进行蒸发: ①原子沿扭角位置逸出, 沿凸起移动; ②原子从凸起脱出, 变成表面吸附原子; ③吸附原子沿表面扩散到台阶; ④由表面进入气相(解吸作用)。第 4 阶段是决定蒸发速率的重要步骤。凝聚时, 上述步骤反方向进行。凝聚和蒸发速率取决于实际压力 P 和平衡压力 P_e 的差值 ΔP 。

二、蒸发

固体或液体材料中的蒸发主要用来获得原子或分子颗粒流, 然后使其沉积在一些固体基

质上,如硅的蒸发。

在半导体工艺中,使硅在真空中达到一定的蒸发速率,蒸气压须到达大约 10^{-5}atm 左右,故须将硅加热到熔点(1410C)以上。通常为 1558C ,达到有效蒸发后,蒸发速率是 $7\times 10^{-5}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 。同样,如果用化学蒸发,也能达到物理蒸发的同样效果,在化学蒸发中,借助化学反应,化学蒸气将原子从材料表面移出,如硅和钼的蒸发:



蒸发速率可用不同方法控制,如升高温度能提高蒸发速率,而引入杂质则降低蒸发系数 α_v ,有时可降低几个数量积,如灯泡中充入 N_2 代替真空可阻止钨丝蒸发, α_v 从 1 减少到 10^{-3} 。

三、凝聚

1. 物理凝聚

当蒸气温度低于物质熔点及系统压力比固体饱和蒸气压大时,可从蒸气相直接析出固相,但在许多情况下,晶体从气相生长时,会出现液相的过渡层。蒸气相转变为固相时,若推动力 ΔP 很大,则 $\alpha_v=1$,蒸气相转变为固相表现为在固体表面上简单的迭加原子。若推动力小,则基体上会产生新相的核化过程,达到临界晶核后,原子再自发结合上去,使凝聚相逐渐长大。当纯物质气→固转变时的推动力增加时,核化步骤也将产生变化。如图 5-29 所示。若要定量描述气→固转变的推动力,可将热力学基本公式 $G_i=G_i^0+RT\ln a_i$ 中的活度 a_i 用压力 P 代入,则当蒸气压 P 变到固体蒸气压 P_c (温度 T)时,摩尔自由能的变化为:

$$\Delta G=RT\ln P_c-RT\ln P=RT\ln \frac{P_c}{P} \tag{5-115}$$

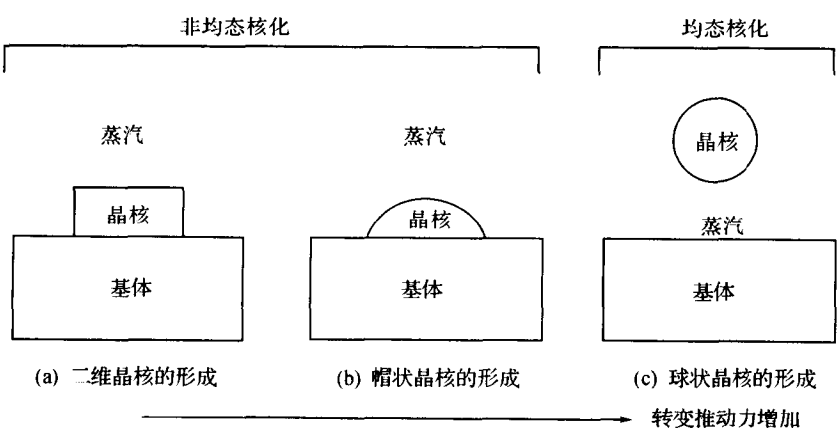


图 5-29 气-固转变推动力增加时,核化机理的变化

则单位体积推动力为:

$$\Delta G_v=\frac{RT}{V}\ln \frac{P_c}{P} \tag{5-116}$$

式中, V 为固体的摩尔体积; P/P_c 为过饱和率。

对于如图 5-29(b)所示的具有半球帽异相的晶核,从气相转变为固相的总推动力为:

$$\Delta G_b = \frac{4}{3}\pi r^3 f(\theta) \Delta G_v \quad (5-117)$$

$$\text{而: } f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (5-118)$$

再考虑形成半径为 r 的帽状晶核的表面能,则仍可得到与液-固相变中异相核化的表示式相同的关系式:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} f(\theta) \quad (5-119)$$

形成三种不同形状晶核所需活化能如图 5-30 所示。而临界晶核形成速率:

$$J^* = \omega n^* \quad (5-120)$$

式中, ω 为每秒内加于已知晶胚的原子数目; n^* 为临界晶核平衡浓度:

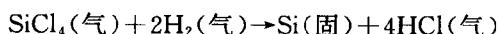
$$n^* = n \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right) \quad (5-121)$$

式中, n 为气相中原子浓度。

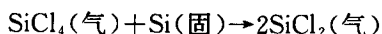
显然, ΔG^* 与 ΔG_v^2 成反比, 而 ΔG_v 与过饱和度 P/P_s 呈对数关系, 故 P/P_s 稍有变化, 对过程影响很大。

2. 化学凝聚

物理蒸气凝聚机理也适用于化学蒸气沉积。如 SiCl_4 在 H_2 气中加热到足够高温, 可使反应活化而得到硅薄膜沉积:



化学沉积与物理沉积的主要区别在于硅的物理蒸发要求较高的温度, 温度高时, 硅蒸气较活泼, 常在室温的基体上直接沉积而成。硅的化学沉积是 SiCl_4 的稳定化合物在较低温度就能自发反应而形成硅蒸气, 其蒸发的产物能储藏, 且控制气相很方便。反应速度不仅由温度控制, 而且也由蒸气组成决定。增加气相中浓度将增大初始的沉积速率, 但 SiCl_4 浓度大时也会发生下面的反应:



故沉积的生长速率随 SiCl_4 浓度而变化, 有一个生长速率最大值。

蒸气沉积材料的晶体结构和形态变化范围很大, 低温沉积可能是无定形或小的不完整颗粒, 高温沉积可能是定向或柱状晶体。如图 5-31 所示为过饱和度和温度对沉积材料晶体形态的影响。过饱和度小时, 晶体可能沿一维方向生长, 形成 SiC 晶须和针状 SiC 晶体。

四、物理气相沉积技术

目前物理气相沉积(Physical Vapor Deposition-PVD)技术主要有真空蒸镀、溅射、离子

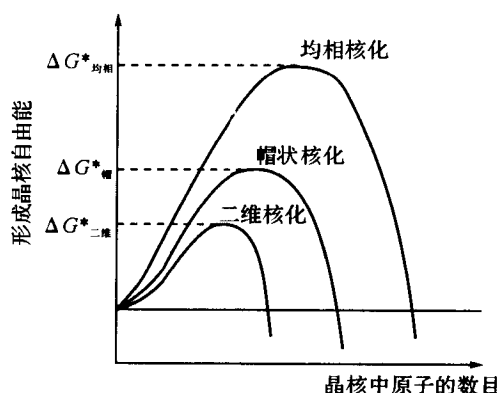


图 5-30 气-固转变中三种核化形成
临界晶核的自由能 ΔG^*

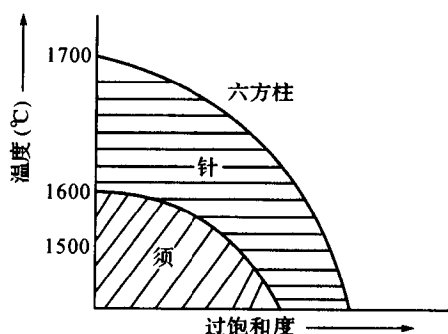


图 5-31 SiCl_4 在 H_2 气相中作用于
石墨所得单晶

镀、分子束外延(MBE)、脉冲激光沉积(PLD)等。

1. 真空蒸镀

在真空环境中把镀膜材料加热熔化后蒸发(或升华),使大量原子、分子等在衬底表面凝结而形成镀膜层。真空蒸发制备的薄膜具有材料纯、多样、质量高等特点,在光电元件、磁性元件、装饰、防腐等方面有广泛应用。该方法设备可靠、价格便宜、工艺简单、可进行大规模生产。

2. 溅射法

溅射是指荷能粒子轰击固体表面(靶)使固体原子(或分子)从表面射出现象。被溅射出来的原子有一定的动能,且具有方向性。利用溅射出来的物质沉积到基板或工作表面形成薄膜的方法称为溅射法。用于轰击靶的荷能离子可以是电子、离子或中性粒子。由于离子在电场作用下容易加速并获得所需能量,故大多采用离子作为轰击粒子。辉光放电沉积、磁控溅射和离子束溅射等方法现已广泛应用于各种薄膜的制备之中。如用于制备金属、合金、半导体、氧化物、绝缘介质薄膜,以及化合物半导体、碳化物及氮化物,甚至高温超导薄膜等。

3. 离子镀

离子镀是在真空条件下,利用气体放电使气体或被蒸发物质离子化,在气体离子或被蒸发物质离子轰击作用的同时,把蒸发物或其反应物蒸镀在基板上。离子镀将辉光放电、等离子体技术与真空蒸发技术结合在一起,不仅明显提高了镀层的各种性能而且还大大扩充了镀膜技术的应用范围。离子镀除了兼具有真空溅射优点外,还具有膜层的附着力强、绕射性好、可镀材料广泛等优点。利用离子镀技术可在金属、塑料、陶瓷、玻璃、纸张等材料上涂覆具有不同性能的单一镀层、化合物镀层、合金镀层、各种复合镀层以及电子学、光学等所需的特殊功能薄膜,并具有沉积速度快、镀前清洗工艺简单、对环境无污染等特点。

4. 分子束外延

分子束外延技术主要是一种可在原子尺度上精确控制外延厚度、掺杂和界面平整度的超薄薄膜制备技术。外延是指在一定的单晶体材料衬底上,沿衬底的某个指数晶面向外延伸生长一层单晶薄膜。外延单晶薄膜在纯度和性能上有可能比体单晶材料有更明显的改善,而且用外延技术可以制备难以用其它方法制造的大面积或特殊材料的单晶薄膜。同时,外延技术可将材料制备与器件制造工艺统一安排,有利于提高器件的成品率与稳定性,并为研制电子器件提供了新的途径。分子束外延是在超高真空条件下精确控制原材料的中性分子细流即分子束强度,把分子束射入被加热的底板上而进行外延生长。分子束外延生长是按动力学方式进行的。从分子束喷射出的分子达到衬底表面时,由于受到表面力场的作用而被吸附于衬底表面,经过在表面上的迁移、再排列等若干过程,最后在适当的位置上释放出汽化热,形成晶核或嫁接到晶格结点上,形成外延薄膜。分子束外延技术目前在固态微波器件、光电器件、超大规模集成电路、光通讯和制备超晶格结构新材料以及纳米材料等领域有着广泛的应用。

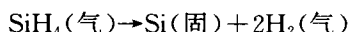
5. 脉冲激光沉积

脉冲激光沉积是将准分子脉冲激光器所产生的高功率脉冲激光束聚焦作用于靶材表面,使靶材表面产生高温和熔融,并进一步产生高温、高压等离子体,这种等离子体定向局域膨胀发射并在衬底上沉积而形成薄膜。脉冲激光沉积技术已被广泛应用于制备微电子和光电子用多元氧化物薄膜及异质结、氮化物、碳化物、硅化物、有机薄膜等,甚至可用于制备金刚石薄膜、立方氮化硼薄膜、纳米颗粒等。

五、化学气相沉积技术

利用含有薄膜元素的一种或几种气相化合物、单质气体,在衬底表面上进行化学反应生成固体薄膜,称为化学气相沉积(chemical vapor deposition-CVD)技术。利用化学气相沉积技术,可以沉积出玻璃态薄膜,也能制备出纯度高、结构完整的结晶薄膜。化学气相沉积技术可沉积纯金属膜、合金膜、金属间化合物膜,也可制备出氮化物、碳化物、硼化物、金刚石薄膜等,并具有设备简单、能大批量生产等特点。

如图 5-32 所示为利用化学气相沉积技术沉积二氧化硅、氮化硅、多晶硅等薄膜的负压反应器示意图。反应器温度可加热到 300~900℃,进入反应器的气体流量为 100~1000mL/min.,从排气端用真空系统可将反应室抽真空到 65~133Pa,衬底可直立放在石英管中。如以气相硅烷沉积多晶硅薄膜:

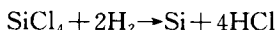
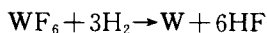


利用硅烷(SiH_4)热分解,在硅衬底上得到多晶硅薄膜 $\text{Si}(\text{固})$,沉积时控制条件为衬底加热到 600~700℃,硅烷进气量约 300mL/min. 时,膜沉积率可达到 4~7nm/min.

化学气相沉积技术中主要利用以下的化学反应:

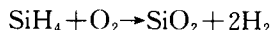
(i)热分解:气相化合物与高温衬底表面接触时,化合物分解沉积而形成薄膜,如上述的气相硅烷沉积形成多晶硅薄膜;

(ii)还原:最常用的还原气体为氢气,如:

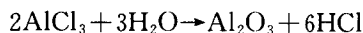


在衬底上沉积形成金属钨或多晶硅膜;

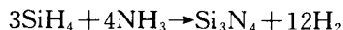
(iii)氧化:含薄膜元素的化合物与氧气一起进入反应器,产生氧化反应在衬底上沉积薄膜,如:



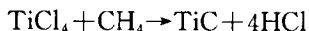
(iv)水解反应:



(v)生成氮化物反应:由氨分解、化合,可在衬底上生成氮化物薄膜:



(vi)形成碳化物反应:



此外,还有合成反应、综合反应等。

金属有机化学气相沉积(MOCVD)是利用有机金属热分解进行气相外延生长的先进技术。该技术用氢气将金属有机物蒸气和气态非金属氢化物送入反应室,然后利用热来分解化合物,其原理与利用硅烷热分解得到硅外延生长技术相同,目前主要用于化合物半导体(Ⅲ-V族、Ⅱ-V族化合物)薄膜的气相生长。MOCVD的显著特点是:①可以合成组分按任意比例组成的人工合成材料,形成厚度精确控制到原子级的薄膜,从而可以制成各种薄膜结构型材料,

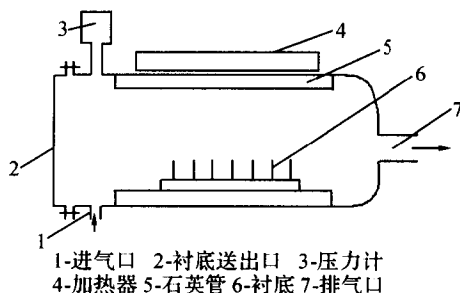


图 5-32 CVD 反应器示意图

如量子阱、超晶格材料；②可以制成大面积均匀薄膜，是典型的容易产业化的技术；③是一种纯净的材料生长技术，有机源特有的提纯技术使 MOCVD 技术比采用其它半导体技术生长的材料纯度提高一个数量级。

第六章 固相反应

固相反应是高温条件下固体材料制备过程中的一个普遍的物理化学现象。它是一系列材料(包括各种传统的、新型的金属材料 and 无机非金属材料)制备所涉及的基本过程之一。狭义地说,固相反应是固相和固相之间发生化学反应,生成新的固相产物的过程。广义地说,凡是有固相物质参与的化学反应都可称为固相反应。

本章所讨论的固相反应采用后一种定义,指固相物质为主要物相参与的化学反应过程。因此,固相反应的研究范围,包括了固相与固相、固相与液相、固相与气相之间三大类的反应现象和反应过程。相应地,除了传统的固相-固相之间的反应类型外,固相反应还应包括固相-液相之间,以及固相-气相之间进行化学反应的类型。

从反应过程分析,固相反应的最大特征是先在两相界面上(固-固界面、固-液界面、固-气界面等)进行化学反应,形成一定厚度的反应产物层;然后经扩散等物质迁移机制,反应物通过产物层进行传质,使得反应继续进行。同时,在上述化学反应过程中还常常伴随一些物理变化过程,有些固相反应的速度也不完全由反应物本身在界面上的化学反应速度所控制,而是由其中的某一物理过程所决定。下面就对固相反应的相关问题进行较为详细的论述。

第一节 固相反应概述

一、固相反应定义及其研究对象

广义的、较为普遍接受的固相反应定义是:固相物质作为反应物直接参与化学反应的动力学过程,同时在此过程中,在固相内部或外部存在使反应得以持续进行的传质过程。从反应的控制过程及影响因素来分析,控制固相反应速度的不仅有界面上的化学反应,而且还包括反应物和产物的扩散迁移等过程。

固相反应的研究对象则包括了所涉及的化学反应热力学、过程动力学、传质机理与途径、反应进行条件与影响控制因素等等。

二、固相反应特点

较早时期,对固相反应的研究侧重于单纯的固相体系。研究发现,固相质点在较低温度下也会进行扩散,但因扩散速度很小,所以其反应过程也无法观测;随着反应温度的升高,扩散速度以指数规律增大,并在某些特定条件下,出现了明显的化学反应现象。泰曼发现纯固态物质之间可直接进行反应,并对反应进行了详细研究,总结出以下主要结论:

- (i) 固态物质间的反应是直接进行的,气相、液相没有或基本不起重要作用。
- (ii) 固相反应开始温度比反应物的熔融温度或系统低共熔温度要低得多。通常与一种反

应物开始呈现显著扩散作用的温度相接近,且与熔点 T_m 之间存在一定的关系,如硅酸盐中约为 $0.8 \sim 0.9T_m$ 。

(iii)当反应物之一存在多晶转变时,则多晶转变温度常是反应开始变为显著的温度。

以上结论主要建立在对单纯固相体系研究基础上。后来,金斯特林格等人揭示了不同的反应规律。他们通过研究多元、复杂体系发现:在进行固相反应的高温条件下,部分固相物质与液相或气相物质之间存在相平衡,导致某一固相反应物可转为气相或液相;然后通过颗粒外部扩散到另一固相的非接触表面上,完成固相反应过程。因此,液相或气相也可作为固相反应的一部分参与反应过程,并对固相反应过程起重要作用。金斯特林格等人的研究工作拓展了固相反应的理论。

从反应体系特征分析,通常的液相、气相反应是均相体系,研究所进行化学反应时主要考虑热力学条件与反应动力学速度;而固相反应是一种非均相的反应过程,反应进行过程明显不同于均相反应。除了对其反应热力学和动力学理论进行研究外,还要考虑固相反应在反应条件、反应机理、反应过程、反应速度和反应产物等方面的特点,这可从以下几个方面进行概括:

(i)非均相反应体系

固相反应是固相与固相、固相与液相、或者固相与气相之间进行的反应。固相体系大都由微米、亚微米大小尺寸的固体颗粒组成,固相颗粒之间,以及固相颗粒与液相,或者气相之间存在明显的界面,因此,固相反应体系属非均相反应体系。

参与固相反应的固相颗粒必须和固相颗粒、液相、气相等进行相互接触,这是固相反应的反应物之间发生化学反应作用和进行物质运输的前提条件。此外,当反应物之一存在多晶转变时,此多晶转变温度往往也是固相反应开始明显加速的温度,这一规律也称为海得华定律。

(ii)反应开始温度

固相反应的反应开始温度与体系主要固相物质的物理化学特性有关。固体质点间具有很大的作用键力,导致固态物质的反应活性通常较低,反应速度也较慢。因此,低温时固体在化学上一般是不活泼的。固相反应一般需要在高温下才能进行。反应开始温度与反应物内部开始明显扩散作用的温度是相一致的,通常被称为泰曼温度或烧结温度(见第七章相关内容)。烧结温度通常远低于固相反应物熔点 T_m 或反应体系的低共熔点温度。并且,不同物质的泰曼温度与体系特性有关,即与体系熔点之间存在一定的对应关系。例如,金属的泰曼温度较低,为 $0.3 \sim 0.5T_m$;而硅酸盐的则较高,一般为 $0.8 \sim 0.9T_m$ 。

(iii)反应过程复杂性

基于固相反应大都为发生在两相界面上的非均相反应的特性,固相反应至少应包括界面上的化学反应和物质的扩散迁移两个过程。首先,在两相界面上发生化学反应(如属纯固相颗粒体系,则在颗粒间的接触点或面上进行化学反应),形成一定的产物层;然后,反应物通过产物层进行扩散迁移,使得固相反应继续进行,直到体系达到平衡状态。因此,固相反应往往涉及多个物相体系,其中的化学反应过程和扩散过程同时进行,反应过程的控制因素较为复杂,不同阶段的控制因素也千变万化。固相反应可认为是一种多相、多过程、多因素控制的复杂反应过程。

(iv)固相反应的速度

和一般的化学反应一样,影响固相反应速度最重要因素是反应温度。其次,由于反应发生在非均一体系内,传质与传热过程都对反应速度有重要影响。另外,当反应进行时,反应物和产物的物理化学性质将会发生变化,并导致反应体系温度和反应物浓度分布及物性的变化。因

此,固相反应的热力学参数和动力学速度将随反应的进行程度的不同,会不断地发生变化。

(v) 反应中间产物

固相反应的另一个显著特点是固相反应产物的阶段性。反应开始生成的最初反应产物,随着反应的进行,会不断地发生演变,最后达到高温下系统平衡态的最终反应产物,两者可能不相同。

一般地,最初反应产物可以与原始反应物继续反应,生成中间产物。中间产物也可以与最初产物进行反应,或者是不同阶段的中间产物之间继续发生一系列反应,最后才形成平衡状态的最终产物。即固相反应的产物不是一次生成的,而是经过最初产物、中间产物、最终产物等几个阶段,而这几个阶段又是相互交叉和连续进行的。

例如,CaO 与 SiO_2 二元体系的固相反应,取原始配料比为 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ (摩尔比),在 1200°C 加热条件下,最初形成的反应产物是 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (2 : 1),中间产物是 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (3 : 2),最终产物是 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (1 : 1)。1200 $^\circ\text{C}$ 时各反应产物的形成量与反应进行时间的关系如图 6-1 所示,由图可见:反应开始时 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 很快形成,而 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 量很少;继续进行反应,则 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 量急剧下降, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 量达到一定量后基本上保持不变;经过高温长时间反应后, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 量进一步下降,而 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 量则迅速上升。

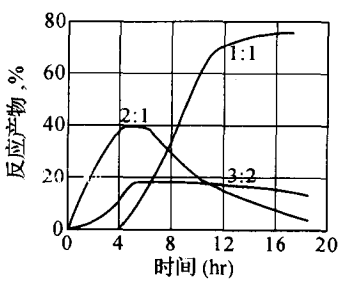


图 6-1 CaO 与 SiO_2 按 1 : 1 比例混合进行反应的各反应产物量与反应时间的关系图

当以不同比例的 CaO 与 SiO_2 (如 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ 或 3 : 1 等)进行上述实验时,结果基本相同,最初产物仍是 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。以上反应也是硅酸盐水泥熟料生产的基本反应,可用来指导水泥熟料生产工艺的调整。一般地, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 具有较高活性,可提高水泥品质。因此,生产上为获得最大量的 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$,高温煅烧时间不宜太长。

理论上,可以从相图出发分析固相反应的中间产物种类和出现的顺序。大量实验研究结果表明,固相反应最初产物大多数是结构比较简单的化合物。以碱土金属氧化物与 SiO_2 的固相反应为例,无论原始配料比如何,反应首先生成的是摩尔比为 2 : 1 的孤岛状结构的正硅酸盐。而碱土金属氧化物与 Al_2O_3 的反应,首先生成的是摩尔比为 1 : 1 的简单化合物。表 6-1 和 6-2 列出了某些体系固相反应可能生成的最初产物及可能生成的一些中间产物种类,而其最终产物则取决于原始配料的摩尔比。

表 6-1 碱土金属氧化物与 $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ 反应形成的最初产物

固相反应体系	混合物摩尔比	反应初期生成化合物
$\text{MgO}-\text{SiO}_2$	2 : 1, 1 : 1	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
$\text{CaO}-\text{SiO}_2$	3 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
$\text{SrO}-\text{SiO}_2$	2 : 1, 1 : 1	$2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$
$\text{BaO}-\text{SiO}_2$	2 : 1, 1 : 1, 2 : 3, 1 : 2	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$
$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	1 : 1	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	3 : 1, 5 : 2, 3 : 5, 1 : 1	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	3 : 1, 2 : 1, 1 : 1	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

表 6-2 某些体系固相反应中可能形成的化合物

固相反应体系	最初反应产物	可能生成的化合物	最终产物
MgO-Al ₂ O ₃	1 : 1	1 : 1	决定于原始 配料的摩尔比
CaO-Al ₂ O ₃	1 : 1	3 : 1, 5 : 1, 3 : 5	
BeO-Al ₂ O ₃	1 : 1	3 : 1, 2 : 1	
MgO-SiO ₂	2 : 1	2 : 1	
CaO-SiO ₂	2 : 1	3 : 1, 2 : 1, 3 : 2, 1 : 1	
BeO-SiO ₂	2 : 1	1 : 2, 1 : 1, 2 : 3	

三、固相反应类型

固相反应的反应物体系涉及两个或两个以上的物相种类,其反应类型包括化学合成、分解、融化、升华、结晶等,反应过程又包括化学反应、扩散传质等过程。根据分类依据的不同,固相反应可以有如下不同的分类:

第一、按照参与固相反应的原始反应物的物相状态,可以将固相反应大致分成固-固反应、固-液反应、固-气反应等三大类型。

第二、按照固相反应涉及的化学反应类型不同,可以将固相反应分成合成反应、分解反应、置换反应、氧化还原反应等类型。

第三、按照固相反应的产物空间分布尺度,可以将固相反应分为(界面)成层反应、(体相)非成层反应等两大类型。

第四、按照固相反应的反应控制速度步骤,可以将固相反应分成化学反应控制的固相反应、扩散控制的固相反应、过渡范围控制的固相反应等类型。

1. 固-液反应

固相-液相体系的反应,指至少一种固相物质和液相物质组成的体系发生化学反应的固相反应。其中的液相物质从广义上可分为以下两大类:

(i)液相为溶液或溶剂物质。固体物质在其中进行的转化、溶解、析出(析晶)等的反应。液相包括水、无机和有机溶剂等。

(ii)液相为高温加热条件下的熔融液相。固相物质在其中发生转化、溶解、析出(析晶)等反应。一般熔融液相包括熔融的金属、非金属以及化合物等。

实际的材料制备过程中,常用的液相物质包括(a)水溶液、(b)部分非水溶剂和(c)熔融液相等三大类。其中,固体-水溶液体系的反应是工业上最常用的反应。而采用高温与加压条件下的水热(溶液)反应则是目前新材料研究中较有特色的一种反应途径。在常温条件下受到固相溶解度,反应速度等的限制,有些反应不易进行。因此,采用高温的水溶液,并施加一定的压力条件的高温水热反应,因其具有特殊的物理化学性质和反应活性,受到了重视。

水热反应进行的温度可以在较宽范围内调节,相应地,化学反应速度变化较大,对整个反应过程的影响也不同。因此按反应速度的控制因素可将水热反应分为两种情况:(a)化学反应支配反应速度的反应情况。此时,固-液相之间的化学反应速度较慢,是整个反应进行的控制步骤,反应速度可通过调节反应体系的温度,压力和气氛等进行控制。(b)扩散过程支配反应速度的反应情况。支配反应速度的扩散过程可以是反应初期的液相内溶质成分的扩散,也可以是在固相表面的液相膜内的扩散,或者是在后期的固相-液相接触表面处反应生成物层内的扩

散过程。对应的控制调节条件也不相同。

2. 固-气反应

固相-气相反应的原始反应物要求至少有一种固相物质和气相物质,由它们组成的体系发生的化学反应称为固-气反应。按照气相物质在反应过程是否进行化学传输过程,可将固-气反应分为无化学传输的蒸发反应和涉及化学传输过程的气相生长反应两大类。

(1) 蒸发反应

蒸发反应的起因是固相物质的饱和蒸汽压,当饱和蒸汽压大于固相表面处的平衡蒸汽压时,固相物质就不断地离开固相表面。相反的过程就是表面处的蒸汽原子落回到表面处,产生凝聚过程。利用这种蒸发-凝聚过程,控制其热力学、动力学条件,就可以制备出各种新型的薄膜类材料。

(2) 气相生长反应

气相生长反应是一种非常有效的制备具有高纯、高分散性和高均匀性要求的材料的方法,可用来制备特种薄膜、单晶材料、高纯物质等。

3. 固-固反应

固相-固相反应只涉及两个或以上的固相物质之间的化学反应以及物质的扩散等过程。按照反应进行的形式,固相反应又包括相变反应、固溶反应、离溶反应、析晶反应、化合与分解反应等种类。其中,相变反应是最基本的反应类型,在第五章中已经有详尽介绍,在此只作一些补充。

一般地,固体材料在一定的温度、压力范围内具有一种热力学稳定的晶体结构,随着温度、压力条件的变化,其晶体结构会发生变化,并伴随着材料的力学、电学、磁学性能等的变化。不同的固体结构之间的关联规律可以通过相图进行分析和判读。一般地,这种化学组成不变、晶型发生转变的固相-固相转变反应称为固态相变反应。

从热力学角度分析,按照相变发生点(临界压力、临界温度、临界组分等)的自由能及其导数变化特征,可将相变分为一级相变(自由能的一阶导数不连续)和二级相变(自由能的二阶导数不连续)。

动力学理论上,固-固相变反应过程可按成核与生长理论分析其变化速率,其成核速率与生长速度的处理方法类似液-固相变,两者的表达方式相似。一般地,固态相变时的成核步骤的速率决定了整体相变速率。

另外,从动力学过程来分析固态相变的结构变化特征时,可将固态相变分为位移式相变和重建式相变两大类。位移式相变的特点是在不破坏化学键的前提下,通过原子的协调移动而实现。这类协调移动包括晶格畸变和原子重新堆积等方式,因此相变的位垒低、速度快。常见的位移式相变有金属中的马氏体相变, ZrO_2 的四方-单斜相变, BaTiO_3 陶瓷在 120°C 左右的立方-四方相变等。而重建式相变是在破坏化学键的基础上,重新建立新的晶体结构,因此相变位垒高、速度较为缓慢。

四、固相反应机理

如上所述,固相反应种类繁多,其反应机理也有较大差异,但不同类型的固相反应也有共同点。从反应的过程看,固相反应一般包括扩散、生成新化合物、化合物晶体长大和晶体结构缺陷校正等反应阶段,这些阶段是连续进行的,并有交叉。在这些阶段进行的同时,还伴随体系物理化学性质的变化。实际研究中,可通过观测并测量这些变化,对其反应过程进行详细的研究。

1. 相界面上的化学反应机理

以 ZnO 加 Fe_2O_3 反应生成尖晶石的反应过程为例, 根据反应体系 XRD 图谱、显微结构、以及物化特性等的变化数据, 可将整个反应过程大致分为如图 6-2 所示的六个阶段:

隐蔽期(图 6-2a): 约低于 300°C , 反应物在混合时已相互接触, 随温度升高, 反应物活性增加。此时在界面上质点间形成了某些弱的键, 试样的吸附能力和催化能力都有所降低, 但晶格和物相基本上无变化。

第一活化期(图 6-2b): 约在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 之间。此时, 试样吸湿性增大, 催化活性增强, 但 X 射线衍射强度没有明显变化, 无新相形成。表明此时的活化仅仅是一种表面效应, 反应产物估计是分子表面膜, 且有严重缺陷, 并不具有化学计量产物的晶格结构, 故存在很大活性。

第一脱活期(图 6-2c): $400\sim 500^\circ\text{C}$ 之间。此时试样的催化活性和吸附能力下降。估计是先前形成的分子表面膜得到了发展和加强, 在一定程度上对质点扩散起阻碍作用。

二次活化期(图 6-2d): 约 $500\sim 620^\circ\text{C}$ 。试样的催化活性再次增强, 密度减少, X 射线衍射强度开始有明显变化, ZnO 谱线呈弥散现象, 但 X 射线谱线仍未显示新相谱线。在该阶段, Fe_2O_3 已渗入 ZnO 晶格, 反应在颗粒内部进行, 常伴随颗粒表面层的疏松和活化。此时虽未出现新化合物, 但可认为新相的晶核已经生成。

二次脱活期或晶体生成期(图 6-2e): $620\sim 750^\circ\text{C}$ 。试样的催化活性再次下降, X 射线谱开始出现 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 的谱线, 并由弱变强, 密度逐渐增大。表明晶核正逐渐成长为晶体, 但此时生成的反应产物结构还不够完整, 存在一定的晶体缺陷。

反应物晶格校正(图 6-2f): 约高于 750°C 。随着温度升高, X 射线谱的 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 谱线增强, 并接近于正常晶格图谱, 试样的催化活性和吸附能力迅速下降。由于形成的晶体还存在结构上的缺陷, 故具有使缺陷校正而达到热力学上稳定状态的趋势。继续升高温度将导致缺陷的消除, 晶体逐渐长大, 形成正常的尖晶石结构。

以上六个阶段并不是截然分开的, 而是连续地相互交错进行。另外, 并不是所有的固相反应都具有以上的六个阶段。对于不同的反应系统, 尽管由于条件不同会各有差别, 但一般都包括以下三个最基本的反应过程:

(i) 反应物之间的混合接触并产生表面效应。

(ii) 进行化学反应和生成新物相。

(iii) 晶体生长和结构缺陷校正。

如果有液相或气相参与, 则反应不局限于物料直接接触的界面, 而可能沿整个反应物颗粒的自由表面同时进行。此时, 固相与气体、液体间的吸附和润湿作用的影响就很重要。

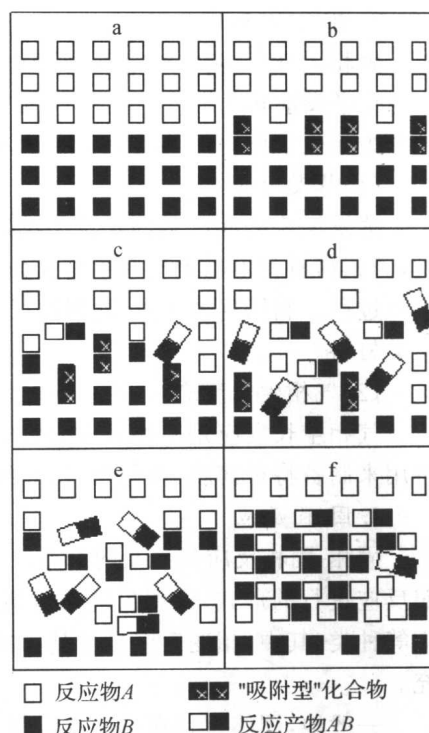


图 6-2 A 与 B 合成 AB
反应过程示意图

2. 反应物通过产物层的扩散

当反应物之间形成一层产物后,则需要有一种或几种反应物通过产物层的扩散,反应才能继续进行,固相反应中的扩散规律与一般的扩散规律相同。因此,为了便于对固相反应的动力学过程有较深入的理解,在下面的第二节中,将对固相反应中的扩散现象和规律进行简单描述。

第二节 固相缺陷与扩散

第一章介绍的有关化学键、晶体化学基本原理、以及基本的晶体结构类型等基本理论是针对理想晶体而言的,实际的材料中往往存在着质点单元(原子或分子等)的不规则排列,即存在一定的晶体结构缺陷。第一章中已介绍了一些基本的缺陷类型,如点缺陷、线缺陷和面缺陷等,并着重对固溶体这种最基础、常见和非常重要的点缺陷类型作了专门论述。

实际晶体中存在的各种缺陷不仅影响着材料的结构与性能行为,对材料制备过程也有着非常明显、甚至是决定性的作用。前述扩散传质是固相反应过程中的一个非常重要的过程,而晶体结构中的各种点阵缺陷则是影响扩散过程的最重要的因素之一。考虑到各种缺陷及其物理化学行为在固相反应、以及烧结中的重要作用,因此,在第一章介绍的有关缺陷理论基础上,现对涉及固相反应和烧结的缺陷与扩散现象再做进一步的阐述。

一、常见缺陷类型

如第一章所述,固相的晶体缺陷按几何维数和组合形态,可以分成三大类,即:点缺陷、线缺陷和面缺陷。

1. 点缺陷

点缺陷一般发生在组成晶体结构最基本的点阵格点位置或邻近空隙,几乎没有三维尺度,又称为零维缺陷。常见的有空位、间隙原子、置换原子(固溶)等;另外,由它们组成的空位对等也称为点缺陷。

2. 线缺陷

线缺陷沿一维方向分布,有时可以看作是点缺陷在一维方向上的连接与延伸,也称为一维缺陷。最常见的就是位错。

3. 面缺陷

面缺陷是一种在二维方向上分布的缺陷,又称二维缺陷。常见的有:晶体表面、晶界、相界和堆垛层错等。

二、点缺陷及其研究方法

1. 点缺陷的产生

从热力学角度分析,点缺陷可分成两种:热力学平衡点缺陷和非平衡点缺陷。相应地,点缺陷产生一般有两种途径:热力学平衡途径与非平衡途径(施加一定的外场作用力)。

(1) 热力学平衡途径。

根据其产生的原因,热力学平衡的点缺陷形成可分为热振动(物理途径)缺陷、非化学计量缺陷、以及杂质掺杂(化学途径)三种基本途径。其中,热振动是最基本的缺陷产生途径。在理

想配比(化学计量)晶体或者非理想配比(非化学计量)晶体中,热振动均可产生“空位”、“自间隙原子”等平衡点缺陷。

一般地,在不为绝对零度的条件下,晶体的所有原子总是以其平衡位置为中心进行热振动。温度越高,原子热振动的平均能量越大;并且,同一瞬间各原子的热振动能量并不相同,围绕此温度下的平均能量有一个分布,总是处于不断起伏变化之中,被称为能量起伏。能量起伏导致部分原子能量较大,当起伏能量大到足以克服周围原子对它的束缚时,就有可能迁移到别处,导致在原来的平衡位置上出现空结点,称为“空位”。根据离位原子的去向,空位又可分为肖特基空位和弗兰克尔空位两大类型。迁移到外表面或内界面(如晶界等)处留下的空位,称为肖特基空位。如果离位原子迁移到晶体点阵的间隙中,则为弗兰克尔空位,形成弗兰克尔空位的同时将形成等量的间隙原子。

除了“空位”之外,还有被称为“自间隙原子”的平衡点缺陷。在热振动机理作用下,晶体本身固有的同类原子,从外表面、内界面处迁移到晶体内部间隙位置而形成“自间隙原子”。一般地,间隙原子来源有两种:一种是上述的固有同类原子(自间隙原子);另一种是外来的异类间隙原子,将在下面进行论述。

通过杂质掺杂(化学途径)手段,可以引入种类繁多、浓度可控的平衡状态点缺陷。一般地,经由杂质掺杂途径引入的缺陷(如空位、间隙原子等)种类、浓度等的变化规律,可通过分析掺杂质的半径、电价、晶体结构,并用缺陷反应方程式的形式研究和表述。

以上分析的平衡点缺陷在离子晶体、共价晶体、金属晶体等晶体结构中均可存在。但是,缺陷的类型和浓度规律根据材料的不同有较大差异,原因在于不同类型晶体结构的键性不同,还有对电中性的要求也不同。如,金属晶体没有电中性要求;而离子晶体不仅要求整体上的电中性,而且要求局部的电中性。因此,离子晶体的肖特基点缺陷要求等量的正离子空位和负离子空位。另外,基于离子晶体负离子半径较正离子大得多的原因,离子晶体的弗兰克尔缺陷只能是等量的正离子空位和正离子间隙原子。

(2)热力学非平衡状态的途径。

室温下,热振动导致的晶体中热力学平衡的点缺陷浓度很小。通过某些特殊工艺,在热力学非平衡条件下,使晶体具有超过平衡浓度的点缺陷浓度,称之热力学非平衡的点缺陷(又称过饱和点缺陷)。下面就介绍几种获得热力学非平衡点缺陷的方法。

(i)高温淬火法。一般地,随着温度升高,热力学平衡点缺陷浓度也增加。因此,将晶体加热到高温,晶体中便形成较多的空位,然后用快速急冷的实验手段(称淬火)将晶体从高温快速冷却到低温,使空位在冷却过程来不及消失,便可在低温形成过饱和空位。这种淬火方法,也是一种常见的在室温条件下,研究高温状态晶体缺陷的有效手段。

(ii)高能辐照法。辐照法利用的高能粒子主要有快中子、重粒子、电子等。例如,在原子反应堆中,由裂变产生的高速中子,它的平均能量达到 2MeV。当具有极高能量的辐射粒子辐照晶体时,其高的能量将原子从晶格结点上撞出,而这些离位的原子还以很大的速度继续撞击其他原子,使更多的原子离位,同时形成数量相等的空位和间隙原子。高能粒子辐照法也是材料研究中一种非常有效的改性手段。

(iii)塑性加工法。塑性加工利用一定的外力,对材料施加一定的外作用力后,使得晶体材料发生塑性变形,这种塑性变形常伴随位错的相互作用,部分外作用力的能量变成缺陷形成的能量,从而产生过饱和的点缺陷。一般地,塑性加工法常用于金属材料的加工,通过引入过饱和缺陷来提高金属材料的强度。陶瓷材料与金属材料不同,在常温或低温下一般没有塑性变形能

力。但在高温下,部分陶瓷材料具有一定的塑性加工能力,高温条件下的陶瓷塑性加工也称“高温锻造”。

总之,这些过饱和点缺陷是热力学非平衡条件下的点缺陷,热力学上是不稳定的。可以通过再次加热,在加热过程中经由热振动使它们消失,最后趋于热力学条件下的平衡点缺陷浓度。

2. 点缺陷的运动

空位和间隙原子都将使理想晶体中的周围原子间作用力失去平衡,晶格点阵产生弹性畸变,形成应力场,引起晶体内能的升高。因此,缺陷本身就是非常活泼的。热振动导致它在不断地运动着,其轨迹没有一定的方向规律,发生自扩散运动。另外,在一定的外场(对应一种化学位)作用下,点缺陷会发生向一定方向运动的物质流,即有规律的扩散迁移。因此,点缺陷的运动一般可分为两种:无规热运动和有规律扩散迁移。

(1) 点缺陷的无规热运动(自扩散)。

点缺陷是不断运动着的,下面以空位为例来说明点缺陷的运动规律。热振动条件下,空位通过与周围原子不断地换位来实现其无规则的热运动。其中,空位运动时需要克服一定的势垒(相当于所引起的点阵畸变能量),为此所需要的额外的能量称为迁移能。空位在运动过程中如遇到间隙原子,空位便消失,这种现象称为复合。空位运动到位错、晶界及外表面等晶体缺陷时,也将发生消失现象。

这样点缺陷在能量起伏的支配下,不断产生、运动和消亡。点缺陷的运动实际上是原子迁移的结果,其迁移能力可以通过自扩散系数表示。这种点缺陷运动所对应的原子迁移能力正是固体中扩散现象的基础。

(2) 点缺陷在外场作用下的规则运动(扩散传质)。

在一定的化学位(如浓度梯度、应力梯度、电场梯度等)作用下,热运动对应的无规则扩散则变成了具有一定的流量和方向的物质流,这种有规律的物质迁移运动被称为有规则运动,也是扩散传质的基础。

3. 点缺陷的研究方法

一般地,点缺陷对材料的物理、化学等性能都产生一定的影响。不同点缺陷的类型与浓度变化可导致材料诸多物理和化学性质的变化,常见的有材料密度、膨胀系数、输运性质(如金属材料的电阻、无机材料离子迁移率等)等。另外,点缺陷也会影响材料的其他性质,如与扩散有关的相变速度变化、化学热处理性质、机械强度、以及高温下塑性变形能力等。因此,研究不同材料在不同条件下的点缺陷时,可采用如下的研究思路与步骤:

(i)分析材料晶体结构单元的键性、晶体结构类型,并根据具体的材料列出可能的点缺陷反应类型;

(ii)测定研究材料物理和化学性质(材料密度、膨胀系数、输运性质)的变化规律;

(iii)根据点缺陷与材料性能之间的关联规律,分析确定材料中发生的点缺陷类型,并根据材料物理和化学性质(材料密度、膨胀系数、输运性质)的变化数据来确定所发生的点缺陷浓度,及其与材料结构、制备条件等因素的关联规律。

三、固相扩散基础

1. 固体质点扩散的特点

气相或液相等流体中的质点间的作用力较弱,且没有固定的周期结构。因此,气相与液相

中质点的传质过程较为简单,质点可以在三维方向任意进行迁移,且质点的迁移的平均行程(又称自由程)与流体的密度成反比。因此,气相或液相中的物质迁移过程具有各向同性和速率较大的特点。

与此相反,固体中质点的物质迁移就明显不同。固体中质点被束缚在由三维质点有序结构决定的三维结构势阱中。此三维结构决定了固体中质点迁移的特点:

第一,三维结构的势阱能量较大,质点之间相互作用力较强,质点迁移需要克服较大的势阱能量束缚。

第二,三维结构中质点在空间三维方向上的有序排布,决定了质点迁移的路线和自由程大小:质点要么沿格点空位进行扩散,要么沿格点的间隙处进行扩散;此外,质点迁移自由程与晶格常数相当。

因此,固体中质点的扩散具有各向异性和扩散速度低的特点。

2. 扩散机制

在固体中质点的扩散机制大致可分为三大类,即:空位机制、间隙机制和填隙机制。

(1)空位机制

位于点阵格点位置的质点通过邻近的格点空位交换位置而迁移,这个过程相当于空位向相反方向移动,因此被称为空位扩散。空位扩散的速率取决于邻近空位的质点是否具有越过势垒的自由能,同时也与空位浓度的分布有关。

(2)间隙机制(直接间隙机制)

在间隙固溶体中,位于格点间隙处的溶质质点沿晶格间隙移动,即从一个格点间隙位置移到相邻的格点间隙位置。迁移时,质点需要将相邻点阵位置的质点挤开,即晶格发生了瞬时的局部畸变,这部分畸变能量相当于溶质质点迁移时所需克服的势垒能量。

(3)填隙机制(间接间隙机制)

此机制经常在离子晶体中出现。有两个质点同时发生迁移运动,其中一个为间隙处质点,另一个是处于点阵位置的质点。质点迁移时,间隙位置的质点将点阵位置质点挤入间隙位置,自己则进入点阵位置处。氟石结构中的阴离子就通过填隙机制进行迁移。

(4)其他机制

除了上述的三种机制外,质点的迁移还有其他机制:如直接交换机制和环形换位机制等。直接交换机制中,两个相邻位置质点通过直接交换位置而发生迁移;而环形换位机制指相邻的数个同类质点发生连续的位置交换过程,实现物质质点的迁移运动。

在以上各种扩散机制中,直接交换机制所需的能量最大,尤其是对离子晶体,因为正、负离子的尺寸、电荷和配位情况不同,理论上几乎不可能发生直接交换机制的迁移。另外,同类质点的环形换位机制发生的可能性也较小。

从能量角度考虑,在晶格点阵结构中,格点位置的质点具有最低的能量,处于间隙位置和空位处的能量较高,因此空位扩散所需的能量最小,其次是间隙扩散和填隙扩散机制。由以上分析可知,空位扩散机制是最常见的扩散过程和机构。

四、扩散动力学

1. 菲克定律

微观上,流体与固体中的物质扩散存在明显差异,但在宏观上,作为一种物质的传递过程,介质中质点的扩散行为都遵循相同的统计规律。对此,1855年,德国物理学家 A. Fick (Adolf

Fick)在总结大量扩散现象的基础上,首先对这种质点扩散过程作出了定量的描述,并提出了浓度场作用下,物质扩散的动力学方程,即菲克第一和第二定律。

(1)菲克第一定律与稳态扩散

在高于绝对零度的温度时,固体中质点可发生迁移运动。在一定的浓度场作用下,固相中质点将发生具有一定方向性和一定扩散通量(流量)的扩散,菲克第一定律就描述了这种宏观可测量的扩散通量和浓度梯度之间的关联规律。

其表达式为:

$$J = -D \vec{\nabla} C = -D \left(i \frac{\partial C}{\partial x} + j \frac{\partial C}{\partial y} + k \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (6-1)$$

式中, J 是单位时间内通过单位扩散截面的质点数目(又称扩散通量或流量); D 是扩散系数,量纲为 $L^2 T^{-1}$,在SI和CGS单位制中,扩散系数单位分别为 m^2/s 和 cm^2/s ; C 是浓度,浓度 C 是位置坐标 x, y, z 及时间 t 的函数,负号表示质点从浓度高向浓度低的方向扩散,即沿逆浓度梯度的方向进行扩散。

因为三维质点的有序结构存在各向异性,所以,实际晶体中的扩散系数 D 一般是一个二阶张量,与扩散方向有关。立方晶体的对称结构则可以简化。

对于一维的简单情况,则上式可简化为:

$$H = -D_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6-2)$$

式中, C 是扩散质点的体积浓度,单位为 kg/m^3 ; x 是质点扩散方向的距离。

以上两个方程均给出了稳态扩散时,扩散通量 J 与扩散浓度 C 在扩散距离 x, y, z 方向上的关联规律,这就是菲克第一定律对稳态扩散的数学定义和描述。所谓稳态扩散,是指在扩散系统中,任一体积单元在任一时刻,流入的物质质量与流出的物质质量相等,也就是指任一点的浓度不随时间变化而变化,用数学式表示就是: $\partial C / \partial t = 0$ 。

(2)菲克第二定律与非稳态扩散

在现实的材料研究中,稳态扩散非常少,绝大多数扩散过程均属于非稳态扩散,即在扩散过程中,任意一点的浓度随时间而变化($\partial C / \partial t \neq 0$)。

以一维方向的非稳态扩散为例,取扩散体积单元为 $A \Delta x$ (A 为扩散截面面积),用 J_x 和 $J_{x+\Delta x}$ 分别表示流入扩散体积单元和流出扩散体积单元的扩散通量,则在 Δt 的单位时间内,扩散体积单元中的扩散物质的变化量 Δm 为:

$$\Delta m = (J_x A - J_{x+\Delta x} A) \Delta t \quad (6-3)$$

上式变换得到:

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x} \quad (6-4)$$

取 $\Delta x, \Delta t$ 为无限小,则得到如下的连续性方程:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} \quad (6-5)$$

将式(6-2)代入上式,得到:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (6-6)$$

上式就是非稳态扩散的数学表达式,即菲克第二定律,也被称为第二扩散方程。在各种条件下,上式可以变换成实际应用较方便的形式。如果扩散系数 D_x 与扩散物质的浓度无关,则菲克第二定律变为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_r \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6-7)$$

以上讨论的是一维方向扩散,对于三维扩散,则上述的非克第二定律为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D_x \frac{\partial C}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D_y \frac{\partial C}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (D_z \frac{\partial C}{\partial z}) = D (\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}) \quad (6-8)$$

对于球形扩散,也就是扩散物质浓度梯度呈球形对称时,则上述的三维直角坐标系可以转换成球坐标表达式:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D (\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r}) \quad (6-9)$$

以上四式均是菲克第二定律的表述方程式。

2. 扩散系数

应该指出的是,菲克定律只是定量地描述了物质扩散的宏观行为,它将除了扩散物质浓度之外的一切影响扩散过程的因素都包括在扩散系数 D 之中,而没有给予其明确的物理意义。

1905年,爱因斯坦在研究大量质点做无规则布朗运动时,用统计力学的方法得到了扩散方程,并在表述宏观现象的扩散系数 D 和质点扩散的微观运动之间建立了联系。假设质点扩散过程中,在极短时间 τ 内扩散的位移距离为 ξ ,则爱因斯坦的一维扩散方程为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\bar{\xi}^2}{2\tau} (\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}) \quad (6-10)$$

式中:

$$\bar{\xi}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 f(\xi, t) d\xi \quad (6-11)$$

$\bar{\xi}^2$ 为扩散质点在时间 τ 内位移平方的平均值。三维的扩散方程为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\bar{\xi}^2}{6\tau} (\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}) \quad (6-12)$$

将上式与菲克定律比较,可以得到菲克定律中的扩散系数为:

$$D = \frac{\bar{\xi}^2}{6\tau} \quad (6-13)$$

对于固相扩散介质,假设质点迁移的自由程为 r ,质点的有效跃迁频率为 f ,则有关系式 $\bar{\xi}^2 = f \cdot \tau \cdot \bar{r}^2$ 。因此得到:

$$D = \frac{\bar{\xi}^2}{6\tau} = \frac{f \cdot \bar{r}^2}{6} \quad (6-14)$$

上式表明,质点扩散的布朗运动理论决定了菲克定律中扩散系数的物理含义。在固相介质中,做无规则布朗运动的大量质点的扩散系数决定于质点的有效跃迁频率 f 和迁移自由程平方的乘积。考虑到 f 与 r 等反映了晶体结构、扩散机制以及扩散质点性质等微观结构特征,因此可以认为,扩散系数既是反映质点扩散的宏观性质的参数,又是反映了扩散介质的微观结构、扩散质点性质等的微观性质的参数。

前述 f 和 r 数值与若干因素有关。对 f 而言,首要的影响因子是扩散机制。例如空位扩散的情况,则只有当质点邻近有空位时才能发生跃迁,进入到该空位内。因此,这种空位跃迁的几率是由晶体中空位或者缺陷的浓度 N_D 决定的。其次, f 还和质点跃迁到邻近空位的跃迁频率 ν 以及和质点相邻的可供跃迁的结点数目 Z 有关。因此,这种扩散机制的有效跃迁频率 f 可表示为:

$$f = Z N_D \nu \quad (6-15)$$

另外, r 是质点跃迁距离或自由行程。 r 是由晶体结构决定的,可用晶格常数 a_0 来表示。例

如,体心立方晶体中 $r = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0$, $Z=8$,则可得到:

$$D = a_0^2 \cdot N_D \cdot \nu \quad (6-16)$$

将上式改写成对各种晶体结构和扩散机制普遍适用的一般关系:

$$D = \alpha \cdot a_0^2 \cdot N_D \cdot \nu \quad (6-17)$$

式中, α 是决定于晶体结构的几何因子,对于体心和面心立方结构,则 $\alpha=1$ 。

需要指出的是,上述讨论的扩散系数 D 是指系统中没有定向扩散推动力(扩散物质的浓度差等)下的扩散系数,也就是无序的、热振动条件下的无规扩散过程。在此条件下,每一次质点的迁移都和前一次迁移无关,且不能产生宏观的定向扩散现象,因此 D 也称为无序游动扩散系数。一般晶体中的空位扩散符合这种条件,但是对处于晶格格点位置的原子的扩散,则有不同,原子的每次跃迁都和前次跃迁有关,需要考虑相关因子系数 k_c ,并有 $D' = k_c D$ 。此扩散系数 D' 称为原子的自扩散系数,对面心立方结构,相关因子 $k_c = 0.78$ 。

另外,对处于晶格格点位置的原子跃迁来说,跃迁频率 ν 就是在给定的温度下,在单位时间内,每一个原子成功地克服势垒束缚,跳出原来所在格点位置的跃迁次数。且有:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (6-18)$$

式中, ν_0 是原子在晶格平衡位置上的振动频率(大约在 10^{13} /秒数量级), ΔS^* 和 ΔH^* 分别是原子从处于晶格格点位置的平衡状态转变到发生跃迁后的活化状态的熵和焓的变化值。

扩散系数与温度的关系,可用下式表示:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6-19)$$

式中, D_0 为扩散常数, Q 为扩散活化能或称扩散激活能。上式取对数,得:

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (6-20)$$

上式表明,在扩散机制不变,扩散活化能 Q 不变的条件下, $\ln D$ 与 $1/T$ 成直线关系。实验中,可以通过测定不同温度条件下的扩散系数,获得扩散活化能的数值。

3. 扩散系数的测定

所有扩散系数的测定方法,都是基于研究被测材料体系中扩散物质的浓度分布规律,以及浓度分布与扩散退火温度、扩散时间的依从关系。通常可以通过物理的、化学的或者是物理化学方法来研究扩散浓度,因此发展了许多扩散系数的测定方法和手段。例如示踪原子扩散方法、化学扩散方法、弛豫方法和核方法等。其中,利用同位素进行示踪原子扩散的方法,具有灵敏度高、适用性广和方法简单等优点,已经得到了广泛的应用。

示踪原子扩散方法测定时,一般通过如下步骤确定扩散系数:(a)先用各种沉积方法,如蒸发法、电化学法和溅射法等,在被研究试样的表面沉积一层非常薄的放射性示踪原子作为扩散源;(b)在某一温度下热处理,让放射性示踪原子在试样内进行扩散;(c)扩散结束后,取出试样,在垂直于扩散通量的方向上,等厚度地分层切割试样;(d)利用计数器,分别测定依序切下的各薄层的同位素放射性强度,根据放射性强度正比于各层中扩散物质的浓度的原理,确定扩散物质的浓度分布;(e)根据相应的扩散物质浓度分布方程式,确定扩散系数。下面简单地介绍有关扩散物质的浓度分布规律。

以一维方向的非稳态扩散过程为例,假设经过 t 的扩散时间后,在任意一点 x 处的浓度为 $C(x,t)$,则根据菲克第二定律,式(6-7)变为:

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C_{(x,t)}}{\partial x^2} \quad (6-21)$$

一般, 扩散系数 D_x 非常小, 因此可以将沿 x 方向的扩散, 看作是在一个有限的单位截面内, 沿 x 方向上无限长的柱体内的扩散过程。扩散距离从 0 到无穷大, 扩散物质总量 m 为:

$$m = \int_0^\infty C_{(x,t)} dx \quad (6-22)$$

此方程的一个常用解为:

$$C_{(x,t)} = \frac{m}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6-23)$$

此方程给出了在给定的扩散时间 t , 在任意一点 x 处的浓度分布方程式, 上式取对数, 得到:

$$\ln C_{(x,t)} = \ln \frac{m}{2\sqrt{\pi Dt}} - \frac{1}{4Dt} x^2 \quad (6-24)$$

此方程给出了 $\ln C_{(x,t)}$ 与 x^2 成正比的关系。

将通过实验得到的浓度分布规律, 以此关系式作图, 可以获得相应扩散过程的扩散系数。

另外, 对一些特殊的材料体系。扩散物质浓度关系可以通过电阻率或电导率得到。例如, 研究锗、硅半导体材料中的三族元素(硼、铝、镓)、五族元素(磷、砷、锑)等杂质的扩散过程时, 因为杂质的浓度与电阻率存在对应关系, 所以可以通过测定各扩散层的电阻率, 从而来确定各层的杂质扩散浓度。

4. 扩散影响与控制因素

扩散系数是决定扩散速度的最重要参数。根据式(6-19), 影响扩散系数的参数包括扩散常数大小、活化能和温度。其中, 扩散常数和活化能受多种材料因素影响, 如扩散物质、扩散介质结构、杂质等等。

(1) 温度的影响

晶体结构中的扩散属于热振动激活过程, 一般包括各种缺陷的产生和缺陷的迁移运动两部分。其扩散系数可用式(6-19)所示的阿累尼乌斯方程描述。由式可见, 温度对扩散系数的影响关系是指数关系, 可见温度对扩散系数的影响之大。

因为扩散活化能 Q 是正的, 所以温度越高, 扩散系数越大, 扩散速率也越大。这一点不难理解, 温度升高, 一方面增加了热缺陷的数目, 另一方面使得更多的质点具有高的热振动能量, 可以克服势垒的束缚而发生迁移运动。因此在实验研究和生产中, 各种受扩散控制的过程都必须严格考虑温度的影响。

此外, 在低温与高温两种条件下, 缺陷的种类和扩散机理会有所不同。一般地, 在低温条件下, 热缺陷数量较少, 晶体结构中的杂质缺陷为主要缺陷类型, 其浓度更多地依赖于杂质的含量, 受温度的影响相对较小。此时, 扩散活化能为杂质缺陷(如间隙离子或者空位)克服势垒束缚, 发生迁移运动的能量。

相反地, 高温时热缺陷为主要缺陷类型, 因此扩散活化能包括热缺陷产生和热缺陷迁移两部分能量。就高、低温均为空位扩散机制控制的过程而言, 在扩散系数与温度倒数的双对数图上, 可以观测到一条有转折点的折线, 转折点的两侧分别为高温区与低温区的两条斜率不同的直线, 由斜率差值可以求出空位的形成能。

(2) 晶体结构的影响

不同的晶体结构, 其致密程度不同, 无论是空位扩散还是间隙扩散机制, 在致密度较小, 即结构较宽敞的晶体结构中的扩散激活能较小, 扩散就容易进行; 反之亦然。

晶体结构具有的各向异性特点对扩散也有明显作用,在对称性较低的晶体结构中,扩散系数的各向异性相差较大,高的可相差 5~6 个数量级。

(3) 固溶体(外来杂质)的影响

杂质对扩散的影响作用较为复杂,与杂质的种类、数量以及杂质在晶体结构中的分布状况等均有关。较小半径的杂质,往往形成间隙型固溶体。位于间隙位置杂质的扩散以间隙扩散方式进行,因此对主晶相结构中原有质点的扩散影响程度不大。如果杂质与主晶相形成有限的格位替代固溶体,加上部分不等价的杂质替代产生的大量缺陷,则对主晶相原有质点的扩散有相当大的影响作用。另外还有一种情况,即杂质进入主晶相后,与空位结合形成了扩散速度较快的复合体(又称缔合体),则可以有效地影响扩散速度。

(4) 气氛的影响

非化学计量的氧化物材料中,氧缺陷浓度随气氛改变而改变,这一点与热振动缺陷明显不同。气氛对非化学计量的氧化物材料中离子扩散的影响也比较复杂。一般地,如为正离子缺位的非化学计量氧化物,则其正离子空位浓度、正离子扩散系数与周围气氛中氧分压的 $1/6$ 次方成正比。而负离子缺位的非化学计量氧化物,则其负离子空位浓度、负离子扩散系数与周围气氛中氧分压的 $1/6$ 次方成反比。 TiO_{2-x} 是最具代表性的负离子缺位的非化学计量氧化物,在与其相关的固相反应或烧结过程中,要非常注意并控制气氛中的氧分压。

(5) 扩散介质粘度的影响

在一定的条件下,可以将扩散介质(如固相物质等)当作是具有粘度系数为 η 的均一性介质,则其中半径为 r 的质点或者微粒在介质中进行扩散时,其扩散系数可用司托克斯-爱因斯坦关系式表示:

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (6-25)$$

式中, K 为波尔兹曼常数。上式表明,扩散系数与扩散介质的粘度 η 有关,即具有一定扩散系数的扩散过程,可以看作是扩散物质在具有一定粘度的均一性扩散介质中进行扩散,其中扩散介质的粘度由司托克斯-爱因斯坦关系式决定。因此,扩散介质的粘度越大,则扩散系数越小,扩散速度也就越小。

以上关系式可以应用于玻璃、非晶态介质(如晶界处)等扩散介质中的扩散过程。而对发生在氧化物等各向异性较为显著的晶体结构中的扩散过程,其应用则有限制,物理意义也较为模糊。

(6) 晶体缺陷的影响

以上内容仅仅讨论了在晶体内部发生的扩散过程,对单晶材料比较适用。实际材料中多晶材料往往较多,材料组织结构中存在大量的位错、晶界以及表面等材料缺陷,扩散除了在晶格点阵内部进行之外,也会在这些缺陷部位进行。基于这些缺陷处的点阵畸变较大,甚至点阵完全消失的事实,其中的原子等质点一直处于高能量状态,与晶格内部相比,这些缺陷处的原子等质点更易克服势垒的束缚,发生迁移等扩散行为。因而,通常沿位错、晶界和表面迁移的扩散系数大于经过点阵内部的体扩散系数。

沿位错管道进行的扩散活化能较小,约为体扩散活化能的 $1/2$,扩散系数较大,对扩散起到加速作用。同样地,沿晶界或者表面的扩散活化能均小于体扩散活化能,其中,晶界还富集了杂质,对扩散具有促进作用。表面的扩散作用最大,以金属表面的自扩散为例,扩散活化能约为蒸发热的 $2/3$ 左右。可见,表面扩散对传质过程更具重要意义。沿表面进行的扩散在氧化、催

化、气相沉积和烧结反应等过程中均起非常重要的作用。通常地,沿表面的表面扩散系数比沿界面的界面扩散系数约大2~3个数量级范围,而沿界面的界面扩散系数约比沿晶格进行的体扩散系数大3~4个数量级范围。

由以上讨论可见,扩散是一个比较复杂的问题,它不仅取决于扩散物质种类与性质以及扩散介质的结构、扩散途径和扩散机制等扩散的内在因素,还与外界条件,如扩散温度、扩散气氛、杂质种类与浓度等有关。以离子晶体中的扩散物质种类为例,除了正离子和负离子外,还有电子、空穴、甚至电中性的原子和分子也可参与扩散过程,不同种类扩散物质的扩散机制、扩散系数和扩散速度各不相同,需要结合具体情况进行分析。

第三节 固相反应动力学

固相反应动力学是化学反应动力学的一个组成部分,它的任务是研究固相之间反应的速度、机理和影响反应速度的因素。固相反应本身很复杂,一个固相反应的过程,除了界面上的化学反应、反应物通过产物层的扩散等方面之外,还可能包括升华、蒸发、熔融、结晶、吸附等化学反应以及物理变化等过程。因此,研究特定的固相反应时,一般认为其反应速度由构成的反应及其过程的各种反应速度组成。在不同的固相反应中(或同一固相反应的不同阶段),往往只是某个反应速度最慢的过程起控制作用。从反应机理的研究和实际应用角度考虑,对控制整个反应速度及进程快慢的反应控制速度的研究往往是固相反应动力学研究的重点。

动力学研究的任务之一是把反应量和时间的关系用数学公式表示出来,以便可以定量地了解和掌握在某个反应温度与反应时间的条件下,反应进行到什么程度,反应要经过多少时间完成等重要数据。对于不同的反应机理,其动力学公式是不一样的。因此,研究未知的固相反应时,可以通过实验测定不同温度、不同时间条件下的反应速度,并与具体的动力学方程进行对比分析,以便发现被研究体系的反应规律与机理,进而寻找反应的控制因素。

通常,反应速度是以单位时间内、单位体积中反应物的减少(或产物的增加)来表示的,对于最简单的反应 $A \rightarrow B$,反应速度可表示为:

$$V = \frac{dC_B}{dt} \text{ 或 } V = -\frac{dC_A}{dt} \quad (6-26)$$

式中, C 为反应物浓度。

对于 $mA + nB = xD + yE$ 的反应,反应速度为:

$$V = -\frac{dC}{dt} = KC_A^m C_B^n \quad (6-27)$$

式中, K 为反应速度常数。 K 可表示为:

$$K = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (6-28)$$

式中, ΔG^* 为反应活化能。

一、固相反应的一般动力学方程

固相反应通常由若干简单的物理和化学过程,如化学反应、扩散、结晶、熔融和升华等步骤结合而成,整个过程速度由其中最慢的步骤所控制。

以简单的金属氧化反应为例,其反应式为:



图 6-3 给出了该氧化反应的简单示意图。反应首先在 M-O 界面上进行,形成了一层 MO 氧化膜,然后 O_2 通过 MO 层扩散到 M-MO 界面并继续进行氧化。则化学反应速度为:

$$V_p = \frac{dQ_p}{dt} = KC \quad (6-30)$$

扩散速度为:

$$V_D = \frac{dQ_D}{dt} = D \frac{dC}{dx} = D \frac{(C_0 - C)}{\delta} \quad (6-31)$$

式中, $\frac{dQ_p}{dt}$ 为单位时间内反应消耗的氧气量; $\frac{dQ_D}{dt}$ 为单位时间内扩散到 M-O 界面的氧气量; C_0 和 C 分别为金属介质和 M-O 界面上的 O_2 浓度。

对于任何固相反应,经过一段时间后,只可能出现如下三种情况:

(i) 反应速度等于扩散速度, $V_p = V_D$ 。此时,反应量等于扩散量,在反应界面上反应物浓度保持不变;

(ii) 反应速度远远大于扩散速度,反应物扩散到反应界面上就立刻被反应掉,这样在反应界面上,就有 $C=0$;

(iii) 扩散速度远远大于反应速度,最终会使反应界面上的浓度 C 趋近于 C_0 。

一般,当反应速度与扩散速度大致相当时,反应可以达到一个平衡状态。因为,若 $V_p \geq V_D$,则 C 逐渐减少,到一定程度后, $C_0 - C$ 增加, V_D 增加,最终使得 $V_p = V_D$;反之,若 $V_p \leq V_D$,则 C 逐渐增加,到一定程度后, $C_0 - C$ 减少, V_D 减少,使得 $V_p = V_D$ 。当反应过程达到平衡,即反应量等于扩散量的时候, $V_p = V_D$,则有:

$$KC = D \frac{(C_0 - C)}{\delta} \quad (6-32)$$

$$\text{即: } C = \frac{C_0}{(1 + \frac{K\delta}{D})} \quad (6-33)$$

则固相反应速度为:

$$V = KC = \frac{1}{(\frac{1}{KC_0} + \frac{\delta}{DC_0})} \quad (6-34)$$

由方程式(6-34)可以发现影响固相反应速度大小的关键步骤有如下三种情况:

(i) 当扩散速度远大于化学反应速度时, $K \ll D/\delta$, 则反应速度为:

$$V = KC_0 = V_{p(\max)}, (C = C_0) \quad (6-35)$$

此时,整个固相反应过程速度由界面上的化学反应速度控制,称为化学动力学范围;

(ii) 当扩散速度远小于化学反应速度时, $K \gg D/\delta$, 则 $C=0$,

$$V = \frac{D(C_0 - C)}{\delta} = D \frac{C_0}{\delta} = V_{D(\max)} \quad (6-36)$$

此时,整个固相反应过程由通过产物层的扩散速度控制,称为扩散范围;

(iii) 当扩散速度和化学反应速度可比拟时:

$$V = KC = \frac{1}{(\frac{1}{KC_0} + \frac{\delta}{DC_0})} = \frac{1}{(\frac{1}{V_{p(\max)}} + \frac{1}{V_{D(\max)}})} \quad (6-37)$$

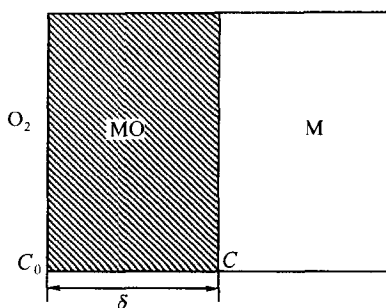


图 6-3 金属氧化反应示意图

则称为过渡范围。

对于由许多物理或化学步骤综合而成的固相反应,其反应过程的一般动力学关系为:

$$V = \frac{1}{\left(\frac{1}{V_{1(\max)}} + \frac{1}{V_{2(\max)}} + \frac{1}{V_{3(\max)}} + \cdots\right)} \quad (6-38)$$

式中, $V_{1(\max)}$ 、 $V_{2(\max)}$ 、 $V_{3(\max)}$ 、 \cdots 等分别相应于扩散、化学反应、结晶、熔化、升华等步骤的最大可能速度。

二、化学动力学范围

如果在某一固相反应中,扩散、升华等过程的速度非常快,而界面上的反应速度很慢,则此时的整个固相反应速度主要由接触界面上的化学反应速度所控制,称为化学动力学范围。

1. 化学反应速度通式

对于一个均相的二元系统,假设反应式为 $mA + nB = xD + yE$ 的反应,则如式(6-27)所示,其化学反应速度为 $V = KC_A^m C_B^n$ 。式中, C_A 为反应物 A 的浓度; C_B 为反应物 B 的浓度; K 为反应速度常数。

若反应过程中只有一个反应物浓度可变,则:

$$V = K_n C^n \quad (6-39)$$

假设经过时间 t 的反应后,有 X 部分反应物已被反应掉,剩下未反应的反应物应为 $(C-X)$,则化学反应速度:

$$V = -\frac{d(C-X)}{dt} = K_n (C-X)^n \quad (6-40)$$

根据初始条件: $t=0$ 时; $X=0$, 对上述方程(6-40)积分:

$$\int_0^X \frac{dX}{(C-X)^n} = \int_0^t K_n dt \quad (6-41)$$

得到:

$$\frac{1}{(n-1)} \left[\frac{1}{(C-X)^{n-1}} - \frac{1}{C^{n-1}} \right] = K_n t \quad (6-42)$$

式中, n 为反应级数

2. 反应级数及反应速度公式

由方程(6-42),结合不同反应级数(取 0、1、2 时分别对应零级反应、一级反应和二级反应)讨论相应的反应速度式。

(1) 零级反应的情形

对于零级反应, $n=0$ 。则有:

$$X = K_0 t \quad (6-43)$$

(2) 一级反应的情形

对于一级反应, $n=1$ 。直接根据方程(6-41)中 $n=1$ 积分:

$$\int_0^X \frac{dX}{C-X} = \int_0^t K_1 dt \quad (6-44)$$

可得:

$$\ln \frac{C-X}{C} = -K_1 t, \text{即: } C-X = C \exp(-K_1 t) \quad (6-45)$$

(3) 二级反应的情形

对于二级反应, $n=2$ 。则有:

$$\frac{1}{(C-X)} - \frac{1}{C} = K_2 t, \text{即: } \frac{X}{C(C-X)} = K_2 t \quad (6-46)$$

3. 转化率为变量的反应速度公式

(1) 简化模型

前述指出, 多数的固相反应都是在界面上进行的非均相反应, 故反应颗粒之间的接触面积 F 在描述固相反应速度时也要考虑进去。对于二元系统的非均相反应, 考虑接触面积 F 后的反应速度方程为: $V = K_n F C_A^m C_B^n$ 。当只有一个反应物可变时, 反应式简化为 $V = K_n F C^n$ 。式中的接触面积 F 将随反应进程的进行而不断地变化。

材料制备过程中所用的原料大多为颗粒状, 大小不一, 形状复杂, 其结构的简要示意图如图 6-4 所示。随着反应的进行, 反应物的接触面积也将不断变化, 所以要准确求出接触面积及其随反应过程的变化是很困难的。

为简化起见, 设反应物颗粒是半径为 R_0 的球体或半棱长为 R_0 的立方体粉体, 经时间 t 后, 每个颗粒表面形成的产物层厚度为 x , 反应物与反应产物数量的变化用重量百分比(%)表示。假设反应物与反应产物间体积密度相近, 则反应物与反应产物数量的重量变化可以用体积变化(体积百分比)表示。并定义转化率 G 为:

$$G = \text{反应产物量} / \text{反应物总量}$$

则有:

$$G = \frac{V - V_1}{V} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3 - \frac{4}{3}\pi (R_0 - x)^3}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} \quad (6-47)$$

式中, V 为反应物总体积; V_1 为反应后残余体积。由方程(6-47)可得:

$$R_0 - x = R_0(1 - G)^{1/3}, \text{即: } x = R_0[1 - (1 - G)^{1/3}] \quad (6-48)$$

(2) 反应速度通式

对于半径为 R_0 的球体, 相应于每个颗粒的反应表面积 F' 与转化率 G 的关系为:

$$F' = 4\pi R_0^2(1 - G)^{2/3} \quad (6-49)$$

若系统中有 N 个颗粒, 则总表面积 F :

$$F = NF' = N4\pi R_0^2(1 - G)^{2/3} \quad (6-50)$$

由于 $N = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \gamma}$, 其中 γ 为反应物的表观密度。则有:

$$F = \frac{3}{\gamma R_0} (1 - G)^{2/3} = A(1 - G)^{2/3} \quad (6-51)$$

其中, 常数 $A = \frac{3}{\gamma R_0}$ 。对于半棱长为 R_0 的立方体, $F' = 24R_0^2(1 - G)^{2/3}$ 。

考虑反应接触界面面积的变化, 化学反应速度可表示为:

$$-\frac{d(C-X)}{dt} = FK_n(C-X)^n \quad (6-52)$$

将该式作一定的变换得到:

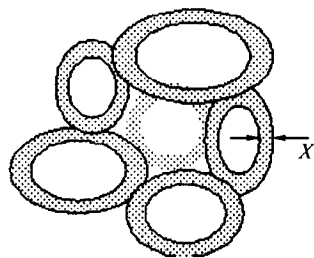


图 6-4 粉料混合物中, 颗粒表面反应产物层示意图

$$-\frac{dC(1-\frac{X}{C})}{dt} = FK_n C^n (1-\frac{X}{C})^n \quad (6-53)$$

而 $G = X/C$, 则:

$$\frac{dG}{dt} = FK'_n (1-G)^n \quad (6-54)$$

式中, $K'_n = K_n C^n$ 。

(3) 零级反应的速度

(a) 球状颗粒的情形

对于零级反应, $n=0$, 则有:

$$\frac{dG}{dt} = FK'_0 = K'_0 A (1-G)^{\frac{2}{3}} = K''_0 (1-G)^{\frac{2}{3}} \quad (6-55)$$

由初始条件: $t=0$ 时, $G=0$, 则对式(6-55) 积分: $\int_0^G \frac{dG}{(1-G)^{\frac{2}{3}}} = \int_0^t K''_0 dt$, 解得:

$$F_0(G) = 1 - (1-G)^{\frac{1}{3}} = K''_0 t \quad (6-56)$$

(b) 圆柱状颗粒的情形

若是圆柱状颗粒, 则有关系式:

$$F_0(G) = 1 - (1-G)^{\frac{1}{2}} = K''_0 t \quad (6-57)$$

(c) 平板状颗粒的情形

若是平板状颗粒, 则有关系式:

$$F_0(G) = G = K''_0 t \quad (6-58)$$

(4) 一级反应的速度

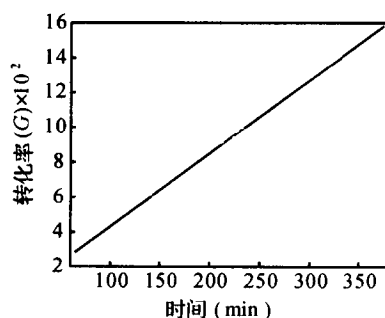
对于一级反应, $n=1$, 则有:

$$\frac{dG}{dt} = K''_1 F(1-G) = K'_1 A (1-G)^{\frac{5}{3}} = K''_1 (1-G)^{\frac{5}{3}} \quad (6-59)$$

积分可得:

$$F_1(G) = [(1-G)^{-\frac{2}{3}} - 1] = K''_1 t \quad (6-60)$$

上式已被一些固相反应的实验结果所证实。例如, Na_2CO_3 与 SiO_2 按摩尔比 1:1 进行的反应, 在一定的条件下, 测得不同反应时间的转化率 G , 获得 $F(G)$, 以 $F(G)$ 对反应时间 t 作图, 可获得一条直线, 结果如图 6-5 所示。



三、扩散动力学范围

固相反应中, 与化学反应速度相比, 一般都是扩散速度较慢。尤其是反应进行一段时间后, 反应产物层逐渐增厚, 扩散阻力增大, 使扩散速度减慢。因此, 在许多情况下, 通过反应产物层的扩散过程往往在固相反应中起控制作用。相应地, 对固相反应而言, 对扩散速度的研究也就显得非常重要。

菲克(Fick)定律是描述固相反应扩散动力学的基础理论。因为缺陷的扩散速度较快, 因此固体中的扩散通常是通过缺陷进行的。所以, 凡是能够影响晶体缺陷状态的因素, 如晶体中的本征缺陷状态, 物料颗粒分散度、形状与界面特性等因素都会对扩散动力学有本质影响。

从材料科学角度, 对由扩散控制的固相反应动力学问题已进行过较多的研究。理论上, 往

往先建立不同的扩散结构模型,并根据不同的前提假设,推导出多种扩散动力学方程。下面对几种较为经典的扩散模型和动力学速度方程进行讨论。

1. 抛物线型速度方程

此方程由平板扩散模型导出。图 6-6 给出了一个平板模型的示意图。如图所示,假设平板状物质相互接触和扩散,形成了厚度为 x 的 AB 化合物层。随后 A 质点通过 AB 层扩散到 $AB-B$ 界面继续反应。此时,若界面处的化学反应速度远大于 A 通过 AB 产物层的扩散速度,则此固相反应的速度由扩散过程控制。

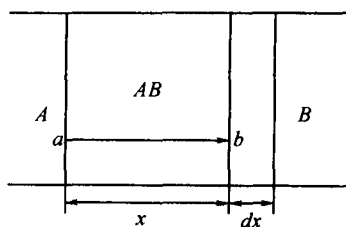


图 6-6 平板扩散模型

如图所示,假设经过时间 dt 后,通过 AB 层迁移的 A 物质量为 dm ,平板间接触面积为 S ,浓度梯度为 dc/dx ,根据菲克定律,则:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{dc}{dx} \quad (6-61)$$

由图可知, a 点处 A 浓度为 100%, b 点处 A 浓度为 0%, 式(6-61)可写成:

$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{1}{x} \quad (6-62)$$

考虑到 dm 物质流扩散到 $AB-B$ 界面后,形成了体积为 Sdx 的 AB 层,因此 A 物质迁移量 dm 比例于 Sdx ,故有:

$$\frac{dx}{dt} = K'_p D \frac{1}{x} \quad (6-63)$$

其中, K'_p 为一常数。积分后可得:

$$F_p(G) = x^2 = 2K'_p D t = K_p t \quad (6-64)$$

上式即为抛物线速度方程的积分式,表明反应产物厚度(x)与反应时间(t)的平方根成比例。然而,该方程假设了平板间的接触面积(S)是一个常数,没有变化。因此,它一个最大的缺陷是忽略了反应物间接触面积是随时间变化的,使方程的准确性和适用性受到了限制。

2. 杨德方程

许多材料的生产中通常采用粉状物料作原料。这时,反应过程中的颗粒间接触面积往往是不断地在变化的。因此,用简单的平板模型来分析大量粉状颗粒上反应层厚度变化是很困难的。为此,杨德在抛物线方程的基础上采用了“球体模型”,推导出了改进的动力学方程。其采用的扩散结构模型如图 6-7 所示,杨德在推导动力学方程时采取了以下的假设:

- (i) 反应物 B 是半径为 R_0 的等径球粒;
- (ii) 反应物 A 是扩散相, A 成分总是包围着 B 颗粒,且 A 、 B 与产物 C 完全接触,反应自表面向中心进行;
- (iii) A 在产物层中的浓度梯度是线性的,其扩散截面一样。

根据上述假设,可获得如下的各种参数:

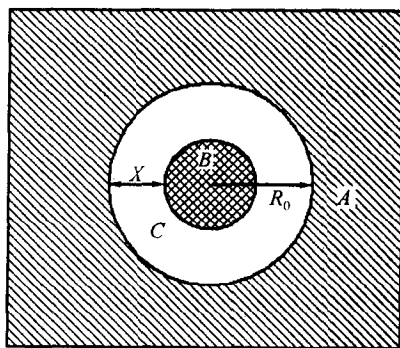


图 6-7 杨德方程的扩散模型

反应物颗粒初始体积为 $V_1 = \frac{4}{3}\pi R_0^3$;

未反应部分体积为 $V_2 = \frac{4}{3}\pi(R_0 - x)^3$;

产物体积为 $V = \frac{4}{3}\pi[R_0^3 - (R_0 - x)^3]$ 。其中, x 为产物层厚度。

令以 B 物质为基准的转化程度为 G , 则:

$$G = \frac{V}{V_1} = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R_0}\right)^3 \quad (6-65)$$

可得: $\frac{x}{R_0} = 1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}$,

即: $x = R_0[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]$ (6-66)

代入抛物线方程(6-64), 得:

$$x^2 = R_0^2[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = K_p t \quad (6-67)$$

则: $F_y(G) = [1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}]^2 = \frac{K_p}{R_0^2} t = K'_y t \quad (6-68)$

将上式微分, 可获得: $\frac{dG}{dt} = \frac{K_y(1 - G)^{\frac{2}{3}}}{1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}}} \quad (6-69)$

式中, $K'_y = \frac{3DK_p}{R_0^2} = c \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$, 其中 Q 为活化能。

以反应 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ 为例, 其反应物的转化率结果用式(6-68)进行整理, 得到如图 6-8 所示的关系曲线。图中的关系曲线为一条直线。反应温度不同, 直线的斜率不同, 温度越高, 斜率越大。直线斜率即为表示扩散动力学速度的常数 K'_y , 作出不同温度下的 $\ln K'_y \sim 1/T$ 关系曲线, 则可由曲线的斜率求得该反应的活化能 Q 值。

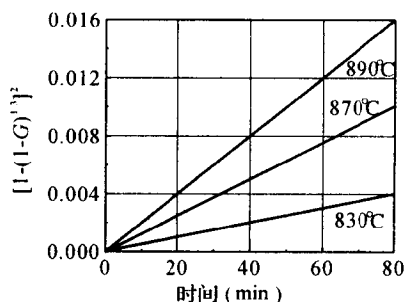


图 6-8 不同温度下 BaCO_3 与 SiO_2 的反应情况

杨德方程仍是在应用抛物线型方程的基础上, 假设扩散截面积一定的条件下推导出的。因此, 由方程给出的结果与实际反应情况有较大的出入。实际的反应中, 反应产物的球形外壳的增厚速率与其外表面对内表面的比率

大小有关: 只有当转化率 G 很小, 外表面对内表面的比率才接近于 1, 此时的产物层表面才可近似处理为平面。另外, 该方程还假设 A 、 B 与产物 C 完全接触, 但如果形成的产物体积比消耗掉的反应物体积要小时, 就不能满足这一条件, 这也要求只有 G 很小时, 才能近似满足。故只有当反应转化率 G 较小, 即 x/R_0 比值很小时, 杨德方程才能较好符合实际反应。而随着反应的继续, 杨德方程与实验结果的偏差程度就会增大, 基于此原因, 后来人们对杨德方程进行了各种修正。

3. 卡特(Carter)方程

卡特方程的扩散结构模型如图 6-9 所示, 原始半径为 r_0 的 A 组分球状颗粒, 在表面上与很细的粉末反应, 此反应的速度由扩散过程控制。

r_1 为反应一段时间后组分 A 的半径, 当 G 从 $0 \rightarrow 1$ 时, r_1 从 $r_0 \rightarrow 0$; r_2 为反应一段时间后, 未反应的组分加上反应产物层的球半径; r_c 为 $G=1$ 时, 即组分 A 全部反应后的全部产物的半

径。显然,产物体积与反应物 A 的体积不一样;Z 为消耗一个单位体积的组分 A 所生成的产物的体积,即等价体积比。这样有如下的关系式:

$$r_2^3 = r_1^3 + Z(r_0^3 - r_1^3) = Zr_0^3 + r_1^3(1-Z) \quad (6-70)$$

因为 $G = \frac{r_0^3 - r_1^3}{r_0^3}$, 则有:

$$r_1 = (1-G)^{\frac{1}{3}} r_0 \quad (6-71)$$

时间 t 时,剩余 A 的数量 Q_A 为:

$$Q_A = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \quad (6-72)$$

则有: $\frac{dQ_A}{dt} = \frac{4}{3} \pi 3r_1^2 \frac{dr_1}{dt}$ (6-73)

而 Q_A 的变化速度又等于以扩散方式通过厚度为 $r_2 - r_1$ 的球外壳的流量,则:

$$\frac{dQ_A}{dt} = \frac{4\pi K r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad (6-74)$$

式中, K 为反应速度常数。该式适用于稳态扩散。

上述讨论的情况下,扩散层中通过半径不同的每一个球壳的物质流量是相等的,即反应物 A 的变化量 dQ_A/dt 等于扩散通过产物层的量,故有:

$$4\pi r_1^2 \frac{dr_1}{dt} = -\frac{4\pi K r_1 r_2}{r_2 - r_1} \quad (6-75)$$

即有: $r_1 \frac{dr_1}{dt} = -\frac{K r_2}{r_2 - r_1}$ (6-76)

则: $r_1(1 - \frac{r_1}{r_2}) dr_1 = -K dt$, 把 r_2 值代入有:

$$\left\{ r_1 - \frac{r_1^2}{[Zr_0^3 + r_1^3(1-Z)]^{\frac{1}{3}}} \right\} dr_1 = -K dt \quad (6-77)$$

将上式从 $r_0 \rightarrow r_1$ 积分,得到:

$$[(1-Z)r_1^3 + Zr_0^3]^{\frac{2}{3}} - (1-Z)r_1^2 = Zr_0^2 + 2(1-Z)Kt \quad (6-78)$$

将式(6-71)代入,得到:

$$F_c(G) = [1 + (Z-1)G]^{\frac{2}{3}} + (Z-1)(1-G)^{\frac{2}{3}} - Z = K_c t \quad (6-79)$$

式中, $K_c = \frac{2(1-Z)K}{r_0}$ 。

卡特方程的特点是考虑了反应面积的变化及产物与反应物间体积密度的变化,因此比前述的杨德方程具有更好的适用性。卡特将镍球的氧化过程用该方程式处理,发现一直到 100% 的转化率为止,仍能符合得很好。而用杨德方程,则在转化率 $G > 0.5$ 时就不相符了。

4. 金斯特林格方程

除了卡特之外,金斯特林格也针对杨德方程的缺陷进行了修正。他认为实际上反应开始后生成产物层是一球面,而不是平面,因此杨德方程不能适用于反应程度大、转化率高的情况。因此,在金斯特林格方程中,放弃了杨德假设中截面积不变的假设,其简要的扩散模型示意图如图 6-10 所示。

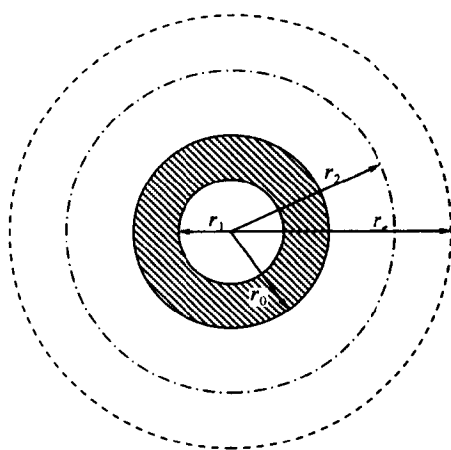


图 6-9 卡特方程模型

图 6-10 表示了 A 与 B 反应生成 AB 的反应体系结构。A 是扩散相; B 是平均半径为 R_0 的球形颗粒, 反应沿整个表面同时进行。A 与 B 先形成产物 AB, 其厚度 x 随反应进行不断增厚, 若 A 扩散到 A-AB 界面的阻力远小于通过 AB 层的扩散阻力, 则 A-AB 界面上的浓度可认为不变, 即等于 C_0 ; 而整个反应过程的速度则由通过 AB 的扩散速度控制, 故 A 在 B-AB 界面上的浓度为零。即有如下的边界条件:

A-AB 界面: A 浓度 $C=C_0$ (保持不变);

B-AB 界面: A 浓度 $C=0$;

引入比例系数: $\epsilon = \rho n / \mu$, 其中, ρ 为产物 AB 的比重; μ 为产物 AB 的分子量; n 是按化学计量计算的反应系数, 表示与 1 mol B 反应所需的 A 的 mol 数。(ρ / μ 表示产物 AB 单位体积的 mol 数, ϵ 表示生成单位体积 AB 所需的 A 的 mol 数)。

根据体积 $dx \cdot S$ (S 为界面面积) 中 A 的原子数目应该等于时间 dt 中扩散经过面积为 S 的界面的原子数, 有:

$$dx \cdot S \cdot \epsilon = J \cdot S \cdot dt \quad (6-80)$$

即:
$$\frac{dx}{dt} = \frac{J}{\epsilon} = \frac{D}{\epsilon} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x} \quad (6-81)$$

由于粒子是球形的, 产物两侧界面上 A 浓度不变, 故随产物层增厚, A 在层内的浓度分布分别是 r 和时间 t 的函数, 其过程为一不稳定的扩散:

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (6-82)$$

该反应具有如下的初始及边界条件:

$$r=R_0, t>0, C_{(R_0,t)}=C_0$$

$$r=R_0-x, t>0, C_{(R_0-x,t)}=0$$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{J}{\epsilon} = \frac{D}{\epsilon} \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x} \quad (6-83)$$

$$t=0, x=0$$

为简化起见, 可考虑近似地将不稳定球形扩散问题归结为一个等效的稳定扩散。在等效稳定扩散条件下, 球表面 A 的浓度为 C_0 , AB 层厚度为任意 x 时, 单位时间内通过该层的 A 物质质量 $M(x)$ 不随时间变化, 而只与 A 有关。

则:
$$D \frac{\partial C}{\partial r} 4\pi r^2 = M(x)$$

即:
$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{M(x)}{4\pi r^2 D} \quad (6-84)$$

在 $r=R_0-x$ 和 $r=R_0$ 之间积分:

$$C'_0 = - \frac{M(x)}{4\pi D} \frac{1}{r} \Big|_{R_0-x}^{R_0} = \frac{M(x)}{4\pi D} \frac{x}{R_0(R_0-x)} \quad (6-85)$$

故有:
$$M(x) = \frac{C'_0 R_0 (R_0 - x) \cdot 4\pi D}{x} \quad (6-86)$$

则得到:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x} = \frac{C'_0 R_0 (R_0 - x)}{C r^2} = \frac{C'_0 R_0 (R_0 - x)}{x (R_0 - x)^2} = \frac{C'_0 R_0}{x (R_0 - x)} \quad (6-87)$$

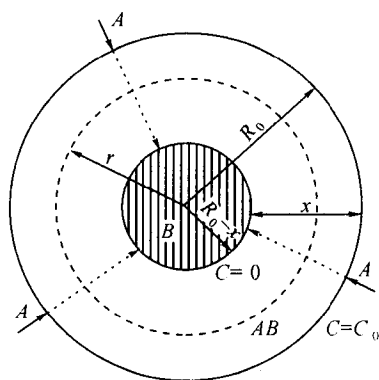


图 6-10 金斯特林格方程模型

将上式代入(6-83)式可得到:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K'_J R_0}{x(R_0 - x)} \quad (6-88)$$

式中, $K'_J = DC'_0/\epsilon$ 。积分后可得:

$$x^2(1 - \frac{2}{3} \frac{x}{R_0}) = K_J t \quad (6-89)$$

而 $x = R_0[1 - (1-G)^{\frac{1}{3}}]$, 则有:

$$\frac{dG}{dt} = K_J \frac{(1-G)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1-G)^{\frac{1}{3}}} \quad (6-90)$$

积分后可得:

$$F_J(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = K_J t \quad (6-91)$$

许多实验研究的结果表明, 金斯特林格方程具有很好的适用性。图 6-11 是在 $\text{SiO}_2 : \text{CaCO}_3 = 1 : 2$ 、反应温度 1350°C 时, C_2S 合成反应的 $F_J(G)$ 与 t 的关系曲线。由图可见, 在反应进行了相当长的时间内, 即在较高的转化程度下, 方程(6-91)仍然适用, 而用杨德方程处理这些实验数据则有很大的偏差。

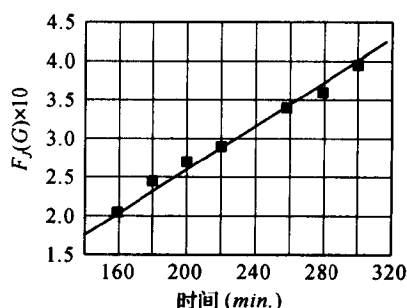


图 6-11 C_2S 合成反应 $F_J(G)$ 与 t 关系

四、升华速度控制的动力学范围

以上讨论的均是纯固态物质的固相反应过程。对某一涉及升华过程的固相反应, 若化学反应速度与扩散速度都较快, 而反应物之一的升华速度很慢, 则该反应过程由反应物升华速度所控制, 其动力学方程为:

$$\frac{dG}{dt} = K_S(1-G)^{\frac{1}{3}} \quad (6-92)$$

式中, K_S 为反应常数。

对上式积分后可得:

$$F_S(G) = 1 - (1-G)^{\frac{2}{3}} = K_S t \quad (6-93)$$

五、反应条件改变对动力学控制过程的影响

固态物质间反应动力学与反应机理和条件密切相关, 当反应条件变化时, 控制速度的机制可能发生变化。

例如, 在 $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2$ 反应中, 选择不同反应条件(如温度、反应物颗粒尺寸、反应物间数量比等)研究反应速度的动力学控制过程与影响因素。实验发现, 反应速度应该由不同的动力学方程式表示。

反应条件一(较短的反应时间): $\text{CaCO}_3 : \text{MoO}_3 = 1 : 5$, CaCO_3 为 0.03mm 的细颗粒, MoO_3 为 $0.05 \sim 0.15\text{mm}$ 的粗颗粒, 反应温度在 620°C 时, 实验结果如图 6-12 所示。可看出 $F_S(G)$ 与 t 的关系为一条直线。这表明在该条件下, 固相反应速度由升华速度控制。这与反应时间较短, 扩散层很薄有关: 这时的扩散阻力小, 而升华阻力大, 因此固相反应速度主要由升华速度所决定。

反应条件二(较长的反应时间): $\text{CaCO}_3 : \text{MoO}_3 = 1 : 1$, MoO_3 为 0.036mm 的细颗粒,

CaCO_3 为 0.13~0.15mm 的粗颗粒,反应温度选择在 600℃ 时,实验结果如图 6-13 所示。可看出 $F_s(G)$ 与 t 的关系为一条直线,这表明在该条件下,固相反应速度由扩散速度控制。

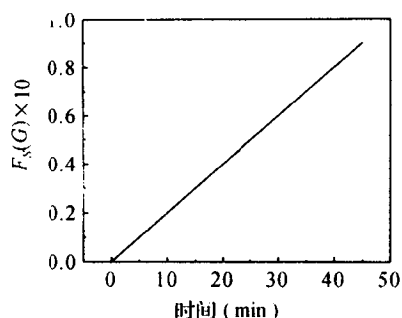


图 6-12 CaCO_3 与 MoO_3 反应的 $F_s(G)$ 与 t 的关系

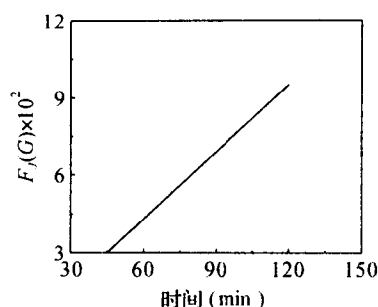


图 6-13 CaCO_3 与 MoO_3 反应的 $F_s(G)$ 与 t 的关系

六、过渡范围

当整个反应中各种过程的速度都可相比拟而不能忽略时,情况就较复杂。这时很难用一个简单的方程对反应过程进行描述,只能根据不同情况,用一些近似式表示。

如当化学反应速度和扩散速度都不能忽略时,可用下列的经验公式估计:

$$\frac{dx}{dt} = K_c t \quad (6-94)$$

积分后得:

$$x = K_c \ln t \quad (6-95)$$

在许多情况下,随着反应条件的改变,某一固相反应可能从一个速度控制范围转变到由另一个速度控制范围。如果用速度或速度常数对固相反应温度倒数($1/T$)作图,所得的直线若在某处出现转折,则此转折就意味着控制速度的机制发生改变。相应地,某段直线对应区间属于一种特定的动力学速度控制范围。

第四节 影响固相反应的因素

固相反应是一种非均相体系的化学反应与物理变化过程,为了有效调控固态物质间反应的进行,除掌握其反应过程和动力学方程相关的基础理论之外,还应进一步了解影响固态物质间反应的各种因素。

影响固相反应的因素很多,也很复杂。根据以上讨论,由于固相反应过程主要包括相界面的化学反应和固相物质内部的物质传递两个步骤。因此,凡是能够影响化学反应的因素,包括最常见及基本的温度、压力、反应时间等反应参数,以及反应物化学组成、特性和结构状态等因素,都会影响固相反应的进行方向与程度。另一方面,从扩散过程考虑,凡是能活化晶格,促进物质的内外扩散作用的因素都会对固相反应的进行程度与速度等起明显的作用。常见的反应类型,如多晶转变、脱水、分解、固溶体形成等的过程中常伴随反应产物的晶格活化,一般地,这些都会对固相反应有一定的促进作用。

一、反应物化学组成

化学组成是影响固相反应的内因,是决定反应方向和速度的重要条件。从热力学角度看,

在一定温度、压力条件下,反应可能进行的方向是自由能减少($\Delta G < 0$)的过程,而且 ΔG 负值越大,该过程的推动力也越大,沿该方向反应的几率也大。由热力学理论与实验研究可获得各种物相-组分关系的相图,利用这种相图可分析与判断随着化学组成变化,固相反应进行的方向与程度,较为简洁和实用。另外,从物质的原子键合结构角度分析,反应物中质点间的作用键强越大,则可动性与反应能力越小;反之亦然。

在同一反应系统中,固相反应速度还与各反应物间的比例有关。如果颗粒相同的 A 与 B 反应形成产物 AB,若改变 A 与 B 比例,则会改变产物层厚度、反应物表面积和扩散截面积的大小,从而影响反应速度。

矿化剂是固相反应中常用的物质。一般地,将在反应过程中起到加速或减缓反应速度、或者控制反应方向的物质称矿化剂。当在反应混合物中加入少量矿化剂,常会对反应产生特殊的作用。表 6-3 列出了少量 NaCl 对 Na_2CO_3 与 Fe_2O_3 反应的加速作用。实验表明,在一定温度下,添加少量 NaCl 可使不同颗粒尺寸 Na_2CO_3 的转化率提高约 0.5~6 倍,并且颗粒越大,作用越明显。

表 6-3 NaCl 对 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应的作用

NaCl 添加量 (相对于 Na_2CO_3 的 %)	不同颗粒尺寸 Na_2CO_3 转化百分率(%)		
	0.06~0.088mm	0.27~0.35mm	0.6~2mm
0	53.2	18.9	9.2
0.8	88.6	36.8	22.5
2.2	88.6	73.8	60.1

矿化剂对固相反应影响的作用机理有以下几种可能性:

- (i) 与反应物形成固熔体,使其晶格活化;
- (ii) 与反应物形成低共熔物,使物系在较低温度下出现液相,加速扩散和对固相的溶解作用;
- (iii) 与反应物形成某种活性中间体而处于活化状态;
- (iv) 通过矿化剂离子对反应物离子的极化作用,促使其晶格畸变和活化。

二、反应物颗粒尺寸及均匀性

固相反应一般是非均相体系的反应,扩散过程是其中非常关键的步骤。因此,能够影响扩散过程的颗粒尺寸大小也会对固相反应产生较大影响。

(i) 物料颗粒尺寸越小,比表面积越大,反应界面和扩散界面增加,反应产物层厚度减小,反应速度越快。

(ii) 随粒度减小,键强分布曲线变平,弱键比例增加,反应和扩散能力增强,此现象可用威尔表面学说解释。因此,粒径愈小,反应速度愈快,反之亦然。

(iii) 颗粒尺寸的影响已直接反映在各动力学方程中的速度常数上,杨德方程中反应速度常数 K 与颗粒半径 R_0 的平方成反比关系,即颗粒半径减少,反应速度常数以平方级关系而增大。例如,当 CaCO_3 与石英在 840℃ 进行反应时,石英颗粒大小对反应速度常数 K_y 的影响如表 6-4 所示。以 K_y 为纵坐标作图为一一直线,如图 6-14 所示。

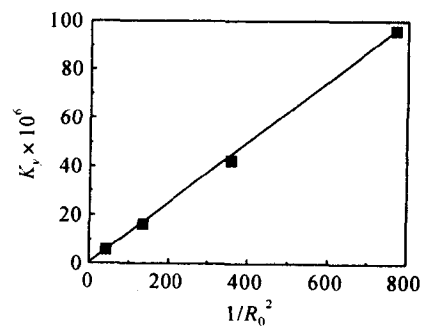


图 6-14 K_y 与 $1/R_0^2$ 的关系

表 6-4 石英颗粒尺寸对反应常数 K_y 的影响

石英颗粒半径 (mm)	$1/R_0^2$	$K_y \times 10^6$
0.153	43	5.7
0.086	135	16.2
0.053	357	42.3
0.036	770	96.0

研究表明,上述关系只有当颗粒半径小于 0.153 毫米时才正确。当石英颗粒较粗时, K_y 与 $1/R_0^2$ 的关系就不是一条直线,表明杨德方程应用于细颗粒反应物比较正确,而对粗颗粒则较差。由于颗粒大小对反应速度影响极大,故将物料进行细粉碎,以提高比表面积,并使晶粒表面及内部产生严重缺陷,是增加反应活性和扩散能力,促进固相反应的有效途径。

另一方面,同一反应物系由于物料颗粒尺寸不同,反应速度可能会属于不同动力学范围控制。例如上面讨论过的 $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2$ 反应中,当反应物摩尔比相同并在较高温度(600℃)下反应时,若 CaCO_3 颗粒大于 MoO_3 ,反应速度由扩散控制,并随 CaCO_3 颗粒尺寸的减少而加快。若 CaCO_3 颗粒尺寸小于 MoO_3 ,由于产物层厚度减薄,扩散阻力很小,则反应由 MoO_3 的升华过程控制,并随 MoO_3 粒径的减小而加剧。

最后,反应物料的颗粒级配,对反应速度也有影响,因颗粒大小对反应速度是平方关系,故少量大尺寸颗粒的存在,能显著延缓反应过程的完成。因此,生产上应将物料颗粒粒径分布控制在较窄范围之内。

三、温度

温度对固相反应速度的影响很大。根据控制固相反应机制的不同,固相反应速度常数 K 与温度 T 的关系呈现如下不同的变化规律:

(i)当固相反应过程由化学反应速度控制时,根据阿累尼乌斯方程式,反应速度常数与温度之间有如下关系:

$$K = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6-96)$$

式中,碰撞系数 A 是几率因子 ρ 和反应物质点碰撞数目 Z_0 的乘积, Q 是反应活化能。

(ii)若固相反应过程由扩散速度控制,由各扩散公式可知,反应速度常数 K 与扩散系数 D 成正比。已知扩散系数 D 与温度 T 之间关系如下:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6-97)$$

式中, Q 为扩散活化能。并且 $D_0 = \alpha v a_0$,即决定于质点在晶格位置上的本征振动频率 v 和质点间平均距离 a_0 。故随温度升高,扩散系数 D 增大。

因此,固相反应速度常数与温度的关系可统一写成:

$$K = C \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6-98)$$

式中,常数 C 与 Q 根据反应的控制过程不同而有不同的物理意义及数值。

对式(6-96)两端取对数,以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图,应为一直线关系。类似地,由式(6-97)出发,得到的 $\ln D \sim 1/T$ 关系图,也应是直线关系。由上述各直线的斜率可求得相应化学反应活化能与扩散活化能。

一般地,活化能越大,表明温度对反应速度的影响越大。通常情况下,扩散活化能比化学反

应活化能要小,故由扩散速度控制的反应阶段,温度对反应速度的影响相对较小。

四、压力和气氛

对于不同的反应类型,压力的影响是不一样的。在一个没有气相和液相参与反应的纯固相反应过程中,增大压力有助于颗粒间接触,增大接触面积,加速物质传递过程,使反应速度增加。但对于有液、气相参与的固相反应,由于传质过程主要不是通过颗粒的接触,故提高压力对传质过程的作用不大,有时甚至会降低反应速度。例如粘土矿物脱水反应和伴随有气相产物的热分解反应以及某些由升华控制的固相反应等,增加压力会使反应速度下降。

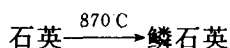
除压力外,气氛对某些固相反应也有重要影响。一般地,气氛主要通过改变固体吸附特性而影响其表面反应活性。对于一系列形成非化学计量的化合物,如 ZnO 、 CuO 等,气氛能直接影响晶体表面缺陷的浓度和扩散机制及速度。

五、反应物活性

研究证实,同一物质处于不同结构状态时,其反应活性差别很大。通常,晶格能越高、结构越完整和稳定,则其质点可动性小,相应地反应活性越低。故难熔氧化物间的反应或者烧结往往是比较困难的,通常需要采用具有高活性的活性固体作原料。例如, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} \rightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ 反应,用轻烧 Al_2O_3 和用较高温度死烧 Al_2O_3 作原料相比较,其反应速度相差近十倍。

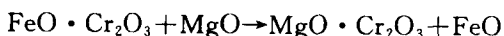
另外,根据海德华定律,在相变温度附近时,物质质点可动性显著增加,晶格松懈和活化。工艺上可利用多晶转变伴随的晶格重排来活化晶格,因为发生多晶转变时,晶体由一种结构类型转变为另一种结构类型,原来稳定的结构被破坏,晶格中质点的位置发生重排,此时质点间的结合力大大削弱,处于一种晶格的活化状态。

研究表明,反应物的多晶转变温度,往往是反应急剧进行的温度。例如, SiO_2 与 Co_2O_3 的反应中,当温度低于 900°C 时,反应进行很慢, Co_2O_3 的转化率为 2%;当反应进行到 900°C 时,由于存在以下多晶转变:



使反应速度大大加快, Co_2O_3 的转化率增加 19%。

另外,采用热分解反应和脱水反应,形成具有较大比表面积和晶格缺陷的初生态或无定形物质等措施,可以提高反应活性,这也是促进固相反应进行的一个有效手段。例如,合成铬镁尖晶石时,采用不同的原料,反应速度不同。图 6-15 给出相应反应过程中,合成或天然的铬铁矿与 MgCO_3 (图中曲线 1 和 2) 以及与烧结 MgO (曲线 3 和 4) 间的反应速度与温度的变化曲线。结果表明,当与 MgCO_3 反应时,新生态的 MgO 与铬铁矿的反应非常活跃,反应产物(合成尖晶石 $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)量较高,其反应过程按如下两式进行:



相反地,当选用 MgO 作为原料时,由于 MgO 已结晶良好,晶格活性低,相应的固相反应产物量则大大减少。

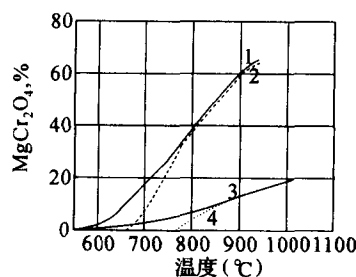


图 6-15 不同原料合成尖晶石时,尖晶石生成量

第七章 烧结过程

一种或多种固体(金属、氧化物、氮化物、粘土等)粉末经过压制成型成坯体后,坯体中通常含有大量气孔,颗粒之间的接触面积也较小,强度较低。将坯体加热到一定温度后,坯体中的颗粒将开始相互作用,气孔逐渐收缩,气孔率逐渐减少,颗粒接触界面逐渐扩大为晶界,最后数个晶粒相互结合,产生再结晶和晶粒长大,坯体在低于熔点温度下变成致密、坚硬的烧结体,这种过程称为烧结。烧结过程是一个粉状物料在高温作用下排除气孔、体积收缩而逐渐变成坚硬固体的过程。通常用线收缩率、强度、容重及气孔率等物理指标来衡量物料的烧结过程。

烧结是粉末冶金、陶瓷、耐火材料、超高温材料等生产过程的一个重要工序。材料性能不仅与材料的组成(化学组成和矿物组成)有关,还与材料的显微结构密切相关。当某种材料的配方、原料颗粒、混合与成型工艺确定后,烧结过程是材料获得预期显微结构的关键工序。因此,了解烧结过程的现象及机理,掌握烧结过程动力学对材料显微结构的影响规律,对材料制备和应用具有十分重要的指导意义。

第一节 烧结概述

一、烧结定义及研究对象

人类在远古时代就利用烧结技术制备了现在世界各地不断出土的各种文物,如各种陶瓷制品和铁器。英文中烧结用“sintering”一词,国际标准组织(international organization for standardization,简称 ISO)将其定义为“加热至粉体主成分的熔点以下温度,通过粉体颗粒间粘结使粉体或其压坯产生强度的热处理过程”;理化学词典(日本)将烧结定义为“将粉体加热到熔点以下或生成部分液相的温度时,成为具有烧紧程度固体的现象”;材料大词典对烧结的定义为“通过加热使粉体产生颗粒粘结,经过物质的迁移使粉体产生强度并导致致密化的再结晶过程”。虽然各种定义之间存在若干区别,但烧结过程有两个共性的基本特征:一是需要高温加热;二是烧结的目的是为了使粉体致密,产生相当的机械强度。

人类很早就利用烧结工艺来制备陶瓷、水泥、耐火材料等传统无机材料,因此烧结是一个具有古老历史的工艺。随着材料科学技术的发展,现代烧结技术的对象已经从传统陶瓷、耐火材料、水泥等拓展到了金属或合金、工程陶瓷材料、功能陶瓷材料以及各种复合材料等。

二、现代烧结理论研究

烧结是一个比较古老的工艺过程,其历史可以追溯到远古时代。然而,烧结机理及动力学的系统研究是从 20 世纪才开始的。

1910 年,Coolidge 成功地实现了钨的粉末冶金工作代表了近代烧结技术的开始,此后陆

续开展了单元体系(单元氧化物如 Al_2O_3 , MgO , 单元金属等)的烧结研究。20 世纪二三十年代以 Sauerward 和 Trzebiatowski 等人的研究代表了烧结理论研究的开始,奠定了粉末烧结理论的基础性研究工作。如 1922 年 Sauerward 对粉末多孔体的研究发现烧结开始温度明显高于再结晶温度,并定义了金属粉末有效烧结的起始温度(Sauerward 温度原理);20 世纪 30 年代初期,Trzebiatowski 对金属粉末的烧结进行了较为详细的研究,并提出了烧结的定义,认为烧结是“金属粉末颗粒粘结和长大的过程”。此后,1938 年,Price 等人第一次研究了液相烧结的溶解-析出现象,并提出了解释大颗粒长大的理论模型。这个时期发展起来的烧结理论模型大多建立在对烧结过程中颗粒长大现象的维象解释上,因此可以称是最初期和原始的烧结理论。

第二次世界大战期间军工业繁荣极大地促进了金属材料制备技术与相关科学理论的发展,烧结理论的研究也进入了新的阶段。原苏联学者 Frenkel 发表的两篇具有里程碑意义的论文,揭开了现代烧结理论的新阶段:论文“结晶体中的粘性流动”(The Viscous Flow in Crystal Bodies)第一次建立了基于两个圆球粘结简化模型,提出由空位流动进行传质的烧结机制;第二篇论文“结晶体表面蠕变与晶体表面粗糙度”(On the Surface Creep of Particles in Crystal and Natural Roughness of the Crystal Faces)考虑了颗粒表面微粒子的迁移对烧结传质过程的重要作用。以上两篇论文第一次将烧结理论的研究深入到了原子水平,即考虑晶体内的空位和晶体表面原子迁移等现象,代表了烧结理论的第一次突破。此后,Kuczynski 于 1949 年发表了“金属颗粒烧结过程中的自扩散”(Self-diffusion in Sintering of Metallic Particles),基于各种扩散与蒸发-凝聚机制,在板-球模型上建立了烧结初期的较为系统的物质传质与迁移理论。

进入 20 世纪 70 年代以后,以量子力学等为代表的新兴物理学理论以及计算机科学技术在材料科学,包括烧结理论的研究中得到广泛应用,烧结理论也进入到了新的阶段。Samsonov 用电子稳定组态理论对活化烧结现象进行了解释;Rhines 和 Kuczynski 分别提出了烧结拓扑理论和统计理论;Ashby 提出了热压、热等静压等加压烧结条件下的蠕变模型。这些理论建立在新兴物理学和现代烧结技术发展的基础上,反过来又极大地促进了烧结理论在金属、陶瓷及复合材料等先进材料的研究和开发。

计算机模拟技术研究烧结现象的研究最早可追溯到 1965 年,Nichols 用计算机模拟技术对烧结颈演化过程进行了模拟研究。此后,1974 年 Ashby 将计算机模拟用于压力-烧结图的预报,但这一时期相关研究并不多,没有受到重视。直到 20 世纪 80 年代后期多个研究小组开始用计算机模拟了烧结过程中晶粒生长问题以后,计算机模拟烧结过程的相关研究进入了快速发展的阶段,且计算机模拟烧结过程的对象经历了从简单烧结物理模型到接近实际过程的复杂烧结物理模型的变化。1990 年 Ku 等人针对经反应烧结制备氮化硅陶瓷过程建立了晶粒模型(Grain Model)和尖锐界面模型(Sharp Interface Model)。计算机模拟技术在烧结理论和技术中的应用是一个前沿研究领域,期望可实现对多因素、多过程和机理制约的复杂烧结过程的认识、预测和性能控制等目的。

目前对烧结过程的机理以及动力学研究已经比较完善。这些研究结果对解决各类材料的烧结技术与工艺,有效控制材料制品的显微结构与性能,以及发展各类新型的材料都有极为重要的意义。但由于烧结过程是一个复杂的工艺过程,影响因素很多,已有的烧结动力学方程都是在相当理想和简化的物理模型条件下获得的,对真正定量地解决复杂多变的实际烧结问题还有相当的距离,尚有待进一步研究。

三、烧结过程

被烧结的对象是一种或多种固体(金属、氧化物、非氧化物类、粘土等)松散粉末,它们经加压等成型方法加工成坯体(又称粉末压块,compact),坯体中通常含有大量气孔,一般约在35%~60%,颗粒之间虽有接触,但接触面积小且没有形成粘结,因而强度较低。将坯体放入烧成设备中,在一定的气氛条件下,以一定的加热速度将坯体加热,到设定温度(低于主成分的熔点温度)并保温一定时间后,取出样品即可。上述烧结过程中使用的气氛条件称为烧结气氛,使用的设定温度称为烧结温度,所用的保温时间称为烧结时间。

在烧结过程中,坯体内部发生一系列物理变化过程,主要包括:(i)颗粒之间首先在接触部分开始相互作用,颗粒接触界面逐渐扩大并形成晶界(有效粘结,即 Bonding);(ii)同时气孔形状逐渐发生变化、由连通气孔变成孤立气孔并伴随体积的缩小,气孔率逐渐减少;(iii)发生数个晶粒相互结合,产生再结晶和晶粒长大等现象。伴随着上述烧结过程中发生的物理变化过程,坯体出现体积收缩、气孔率下降、致密度与强度增加、电阻率下降等宏观性能的变化,最后变成致密、坚硬并具有相当强度的烧结体,这种在高温加热条件下发生的一系列物理变化过程称为烧结过程。

烧结过程是一个粉状物料在高温作用下排除气孔、经历体积收缩而逐渐变成具有明显机械强度的烧结体的过程。因此,从宏观物性角度分析,通常可用线收缩率、机械强度、电阻率、容重、气孔率、吸水率、相对密度(烧结体密度与理论密度比值)以及晶粒尺寸等宏观物理指标来衡量和分析粉料的烧结过程。这也是早期烧结理论研究的实验观测指标和主要内容。但是这些宏观物理指标尚不能揭示烧结过程的本质。在后来的烧结理论研究中,建立各种烧结的物理模型,利用物理学等基础学科的最新研究成果,对颗粒表面的粘结发展过程、伴随的表面与内部发生的物质输运和迁移过程,发生的热力学条件和动力学规律,以及烧结控制等进行了大量的研究,现代的烧结理论的研究也得以不断向前发展。

下面以一个具体的金属粉末烧结实验为例说明烧结过程。选取铜粉经高压成型,在氢保护气氛中(防止金属粉末氧化)以不同温度烧结2小时后,取出烧结样品测试密度、比电导和拉力等指标来探讨烧结进程和变化规律,得出的实验结果如下:

(i)随烧结温度提高,比电导和拉力迅速增高,但在约600℃以前,密度几乎无变化,密度基本不变说明颗粒间隙没有被填充,而比电导和拉力的迅速增加表明此阶段的颗粒接触处应已产生某种接触并有键合现象(Bonding)。

(ii)继续提高温度,密度增大,说明除键合增加外,物质开始向间隙传递,导致密度的增大。

(iii)当密度达到一定程度后(90%~95%理论密度),其增长速度显著放慢,且在通常情况下很难达到理论密度。

根据以上结果可将铜粉的烧结过程分成以下几个阶段:

(i)烧结前颗粒的堆积阶段:颗粒间彼此以点接触,部分相互分开,有较多的空隙(见图7-1a);

(ii)颗粒间相互靠拢、键合和重排阶段:随温度升高和保温时间延长,如图7-1a所示,其中的大孔隙逐渐消失,气孔的总体积迅速减少,但颗粒间仍以点接触为主,其总表面积没有明显缩小(图7-1a到7-1b的变化阶段);

(iii)颗粒间发生明显传质的过程:颗粒间由点接触逐渐扩大为面接触,粒界增加,固-气表

面积相应减少,但空隙仍连通(图 7-1b 到 7-1c 的变化阶段);

(iv)气孔收缩并孤立化阶段:随传质继续进行,粒界进一步扩大,气孔则逐渐缩小和变形,最终变成孤立的闭气孔;

(v)粒子长大阶段:颗粒间的粒界开始移动,粒子长大,气孔逐渐迁移到粒界上消失,致密度进一步提高(见图 7-1d)。

根据烧结过程发生的各种物理变化指标及其控制因素,烧结进行的各阶段过程有许多分类。以扩散传质控制的烧结过程为例,考虑烧结温度和扩散进行度,可粗略地将烧结过程大致分为烧结初期、烧结中期和烧结后期三个过程。烧结初期表面扩散显著,其作用超过体积扩散并占主导地位,颗粒之间形成接触和烧结颈部长大,体积收缩很小(仅为 1% 左右)。烧结中期以晶界和晶格扩散为主,经历颗粒粘结和颈部不断扩大过程,此时的连通孔洞发生闭合、孔洞圆滑和收缩,导致气孔率明显下降、体积明显收缩。烧结后期的扩散机制与中期相似,此时气孔完全孤立,发生孔洞粗化和晶粒长大,体积进一步收缩,实际密度接近理论密度。

也有学者将烧结过程更加细分,如 Hirschhorn 将烧结分成七个阶段,分别为(i)颗粒之间形成接触;(ii)烧结颈长大;(iii)连通孔闭合;(iv)孔洞圆化;(v)孔洞收缩与坯体致密化;(vi)孔洞粗化;(vii)晶粒长大等。

从以上简单分类可以看出,各烧结阶段发生的物理变化过程不尽相同,其热力学和动力学控制因素更为复杂,这也是为什么到目前为止还没有一个能够完整地描述烧结各阶段的烧结理论的原因。目前,绝大部分的烧结理论都是根据不同烧结阶段的不同条件和特点而提出来的,因此在其使用的适用性上也有一定的限制。

四、烧结分类

根据烧结系统、烧结条件等的不同,烧结过程和控制因素也发生变化,烧结分类的标准也不同。一般来说,有如下几种主要的分类方法:

1. 根据烧结过程是否施加压力分类

烧结可分成不施加外部压力的无压烧结(*pressureless sintering*)和施加额外的外部压力的加压烧结(*applied pressure or pressure-assisted sintering*)两大类。

2. 根据烧结过程中主要传质媒介的物相种类分类

烧结可分为固相烧结(*solid state sintering*)和液相烧结(*liquid phase sintering*)两大类。一般将无液相参与的烧结即只在单纯固相颗粒之间进行的烧结称为固相烧结,而有部分液相参与的烧结过程称为液相烧结。此外,也有学者将通过蒸发-凝聚机理进行传质的烧结称为气相烧结。反应烧结法制备碳化硅(RBSC)和氮化硅(RBSN),以及物理气相沉积等都是气相烧结的例子。

3. 根据烧结体系的组元多少分类

烧结可分为单组元系统烧结、二组元系统烧结和多组元系统烧结。单组元系统烧结在烧结

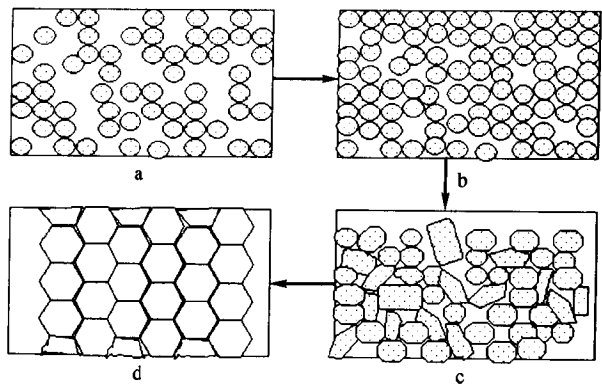


图 7-1 烧结过程致密示意图

a—烧结前颗粒聚集; b—颗粒键合与重排;
c—颗粒面接触; d—晶界形成,粒子长大,气孔消失

理论的研究中非常有用。而实际的粉末材料烧结大都是二组元系统或多组元系统的烧结。

4. 根据烧结是否采用强化手段分类

烧结可以分为常规烧结和强化烧结两大类。不施加外加烧结推动力、仅靠被烧结组元的扩散传质进行的烧结称为常规烧结；相反，通过各种手段，施加额外的烧结推动力的烧结称为强化烧结或特种烧结。强化烧结的种类非常多，主要有：

(i) 添加第二相粉末作为烧结活化剂（又称烧结添加剂或烧结助剂等）的活化烧结（activated sintering）；

(ii) 利用部分组元在烧结温度形成液相，促进扩散传质的液相烧结（liquid phase sintering）；

(iii) 施加额外外部压力的加压烧结（applied pressure or pressure-assisted sintering），包括热压烧结（hot pressing sintering）和热等静压烧结（hot isostatic pressing sintering）等；

(iv) 反应烧结（reaction sintering）；

(v) 微波烧结（microwave sintering）；

(vi) 电弧等离子烧结（spark plasma sintering）；

(vii) 自蔓延烧结（self-propagating high-temperature sintering）。

可以预见，随着烧结理论和实验科学技术的发展，新的烧结技术还将不断涌现。

五、烧结及其它一些概念

在材料制备科学与技术中经常会碰到与烧结或多或少有关联但又有区别的一些概念，如烧成、熔融、固相反应等，在此做简单的对比说明。

1. 烧结与烧成

烧成包括多种物理和化学变化，例如脱水、坯体内气体分解、多相反应和熔融、溶解、烧结等。烧结一般仅指粉料在加热条件下，经历一系列较为简单的物理变化、最终达到粉末（坯体）致密化的过程，准确地说，它仅是烧成过程的一个重要组成部分。而烧成的含义及包括的范围更广，如普通陶瓷制备过程中从坯体进入隧道窑到制品离开隧道窑的整个过程可称为陶瓷的烧成。

2. 烧结与熔融

熔融过程和烧结过程都是由于原子热振动引起的，即由晶格中原子的振幅在温度升高的影响下增大，使原子间联系减弱而引起。熔融要在熔融温度以上的高温条件下进行，而烧结却是在远低于主要固态物质成分的熔融温度下进行。

泰曼发现烧结温度（ T_s ）和熔融温度（ T_m ）之间的关系有一定的规律，如对于不同的金属和盐类体系有如下的关系：

金属粉末： $T_s \approx (0.3 \sim 0.5) T_m$

盐类： $T_s \approx 0.57 T_m$

硅酸盐： $T_s \approx (0.8 \sim 0.9) T_m$

此外，熔融时系统中全部组元都转变为液相，而烧结时则至少有一种组元处于固态。

3. 烧结与固相反应

两者均在低于材料主成分的熔点或体系的熔融温度下进行，且在过程中自始至终都至少有一相处于固态。不同之处是固相反应必须至少有两个组元参加（如 A 与 B ）并且两者发生化学反应，生成化合物 AB ；最终形成的化合物 AB 的结构与性能不同于 A 与 B 。而烧结可以是

仅有单组元、或者两组元及多组元参加,但组元之间不发生化学反应,仅仅在毛细管力、表面能等烧结推动力的驱动下由粉状聚集体变为致密烧结体。

从结晶化学角度看,烧结体除了出现较大体积收缩、结晶程度变化(如结晶度更加完善等)外,其晶相组成并没有产生变化。另外,原有晶相的微观组织排列发生了变化并导致致密化。当然,在烧结过程中也可能伴随有某些化学反应的发生,如在特种烧结中,添加的第二相烧结助剂可能会参与化学反应过程,但烧结过程与化学反应之间并没有直接关系。整个烧结过程完全可以没有任何化学反应参与,而仅仅是一个粉末聚集体的致密化过程。固相反应则不同,原有物相的晶体结构被破坏,形成了新物相的晶体结构和新的显微组织结构。在实际的生产过程中,烧结和固相反应往往同时发生,没有明确的时间和空间的分界线。

第二节 粉末烧结热力学与推动力

一、粉末烧结性

近代烧结理论开拓者 Kuczynski 将烧结过程描述为“相互接触的粉末颗粒因其具有大的表面能量而处于热力学非平衡状态,当加热到粉末体系熔点以下温度时,粉末体系便向表面能量减少的方向移动,即通过物质移动减少体系的表面积,从而发生颗粒间的结合”。Kuczynski 指出烧结粉末表面能量减少是烧结得以进行的关键因素,烧结时颗粒间的物质输运导致表面积减少,降低了体系表面能量,推动了烧结的进行。

考虑最简单的没有化学反应能量变化而仅有物理变化的烧结过程,从热力学原理可知,烧结过程中伴随表面积的减少(开始仅为相互点接触的粉末颗粒球经传质、粘结,最终长大为完全整体的一个球),体系表面能不断地降低,直到体系总的自由能达到最小的烧结终点的理想状态(实际烧结过程比较难达到,一般认为烧结体也是一种热力学上的亚稳状态,或者是材料在常温使用的时间周期内,体系向自由能最小转变的动力学速度可以忽略不计的冻结状态)。因此从热力学上讲,烧结是一个不可逆的变化过程。

为什么粉末颗粒的表面能量对烧结具有这么大的决定作用?分析烧结使用的粉末的特性可对此有一些大概的了解。烧结使用的粉末可通过多种方法制备,如破碎球磨法等固相方法和溶胶-凝胶法、湿化学法等液相方法。以通过固相破碎研磨法获得的粉末颗粒为例,粉料在粉碎与研磨过程中消耗的机械能,以表面能的形式储存在粉体中,使粉状物料与同质量的块体材料相比具有极大的比表面积,相应地粉料也具有很高的比表面的过剩能量。另外,粉碎与研磨也会导入晶格缺陷,使得粉体具有较高的活性,因此烧结使用的粉末颗粒具有非常大的表面能量和反应活性。

另一方面,实际获得的烧结体为大量颗粒(其尺寸比烧结前的粉末颗粒要大)和部分气孔(完全烧结致密时,气孔率接近为零)的集合体,颗粒之间存在许多颗粒间界(又称晶界),其特性对烧结体性质具有非常大的影响。可以认为,烧结体是一种具有复杂微观组织的多晶材料,由于气孔的消除和颗粒的长大,烧结体的自由能比粉末坯体要远小得多。由于任何系统都有向最低能量状态转化以降低体系的自由能的稳定趋势,所以在将粉末加热到烧结温度保温时,颗粒间就发生了由减少表面积、降低表面能量驱动的物质传递和迁移现象,最终变成体系能量更低的烧结体。因此,可以认为表面能的降低是烧结过程的推动力。

因此,在一般的烧结中,由于粉状物料的表面能大于多晶烧结体的界面能,其表面能量就是烧结的推动力。更简单地讲,就是系统表面能的降低,导致了烧结能够自发地进行。

实际研究表明,相同细度粉末状物料,如金属、离子键无机物和共价键无机物等之间的比表面过剩能量相差不大,但是其烧结所需条件和速度却相差很大,所需粉末的烧结方式、烧结条件和烧结特点也不同。一般地,共价键无机物大都属于难烧结材料。金属烧结性最好,是易烧结材料;而离子键无机物的烧结性居中。这种不同粉末烧结的难易特性也称为粉末烧结性。

实际烧结过程中,粉末状物料经过压制成型后,在颗粒之间仅仅存在着点接触。在烧结所需的高温条件下可不经化学反应,而仅仅靠物质的传递和迁移来实现致密化成为坚硬的烧结体。因此,在分析具体烧结材料体系和过程中,可将这种推动物质输运迁移并实现坯体的致密化的化学位梯度,包括质点离子与空位浓度梯度、压力梯度视作烧结的推动力。下面来具体分析粉末烧结过程热力学条件即体系表面能量减少,以及影响粉末颗粒表面积减少、实现烧结过程的内在和外在条件,即动力学因素。

二、烧结特性评价指标

目前常用晶界能 γ_{GB} 和表面能 γ_{SV} 之比值来衡量烧结的难易,某材料的 γ_{GB}/γ_{SV} 越小,则越易烧结,反之难烧结。为促进烧结,须使 $\gamma_{SV} \gg \gamma_{GB}$, γ_{SV} 越大,烧结越易。如一般 Al_2O_3 粉的表面能为 1 焦耳/米²,而晶界能为 0.4 焦耳/米²,两者差别较大,烧结容易进行。但一些共价键化合物如 Si_3N_4 、 SiC 、 AlN 等,它们的 γ_{GB}/γ_{SV} 较大,故其烧结推动力小而不易烧结。

三、烧结热力学分析

如前所述,烧结是一个表面自由能减少的过程,故烧结的能量因素是表面能减少,烧结推动力则是化学位,如浓度、压力等变量。

1. 表面自由能的作用

考虑固体粉末坯体的烧结体系,其中的单个粉末颗粒与完整晶体的 Gibbs 自由能 G 相比,其表面原子不同程度地偏离完整晶体结构平衡位置条件,由此额外增加的界面能量称为表面能。一般用单位面积表面能(比表面能) γ 表示,主要来源于表面原子的断键等键合结构变化增加的化学能,以及表面原子结构变形等引起的应变能。

忽略颗粒内部和颗粒间各种界面的影响,仅考虑固-气表面能(γ_{SV})的作用时,烧结用细颗粒在比表面能作用下可以自发地收缩,在外界向体系做功时发生扩展。则在一定温度 T 和表面能 γ_{SV} 下,表面可逆地扩展 dA 时,外部向体系做功 $\gamma_{SV}dA$ 。由热力学定理可知,在等温等压条件下,粉末体系的 Gibbs 自由能增加 dG 。忽略此时体系的体积变化,则 $dG=dF$, F 为等温等容条件下的热力学参数,即 Helmholtz 自由能。并有:

$$dG=dF=\gamma_{SV}dA \quad (7-1)$$

因此, $\gamma_{SV}=dG/dA=dF/dA$, 按热力学定义, γ 为单位面积表面自由能,简称为表面自由能。

烧结过程一般在高温加热条件下进行,因此粉末体系由外部获得热量 ΔQ , 在温度一定条件下,有:

$$\Delta Q=TdS=-T \frac{d\gamma_{SV}}{dT}dA \quad (7-2)$$

单位面积获得的热量 Q 为

$$Q=-T \frac{d\gamma_{SV}}{dT} \quad (7-3)$$

与热力学的 $H=U+PV$ 相对应,定义体系表面的总能量为表面自由能与单位面积获得热量之和 $H=\gamma_{sv}+Q$,并将式(7-3)代入,得到

$$H=\gamma_{sv}-T\frac{d\gamma_{sv}}{dT} \quad (7-4)$$

一般地,固体表面自由能 γ_{sv} 的数值,与晶体种类、取向有关。除了固-气表面能 γ_{sv} 之外,粉末颗粒的表面能还包括各种界面能量,因此实际粉末体系总的表面能为所有界面能量之和 $\Sigma\gamma_{sv}$,简写为 γ 。

假设各向同性的晶体,如图 7-2 所示,由四个较小的单一球(a)开始,烧结过程按(a)→(b)→(c)→(d)进行,最后完成 100%的烧结变成单一个球(d)。此过程的 Gibbs 表面自由能变化为 $\Delta G_{a \rightarrow d} = -8\pi\gamma(2-2^{\frac{1}{3}})R^2$ 。考虑一般情况,取球半径 R 为 1μ ,固-气表面自由能为 $1\text{J}/\text{m}^2$,则表面总能量变化值约为 $-2 \times 10^{-11}\text{J}$,这是一个相对较小的数值。考虑由(c)向(d)的变化过程, $\Delta G_{c \rightarrow d}$ 由表面积减少(ΔG_{sv})和颗粒之间界面消失(ΔG_{gb})两部分能量变化构成,在假定 $\gamma_{gb} = \gamma_{sv}/2$ 及(c)的气孔率为 10%时, $\Delta G_{c \rightarrow d}$ 和 ΔG_{gb} 分别为 $-0.9 \times 10^{-11}\text{J}$ 和 $-3.2 \times 10^{-11}\text{J}$,可见颗粒间晶界界面消失带来能量变化比单纯气孔减少引起表面积减少的要大。此外,平均直径为 1μ 的 1 摩尔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒变成单一个球时,表面积减少带来的表面自由能变化为 $-79.5\text{J}/\text{mol}$ 左右,这种能量变化与一般的化学反应的 ΔH 、 ΔG (一般在 $10^4 \sim 10^5\text{J}/\text{mol}$ 数量级)相比显得较小。

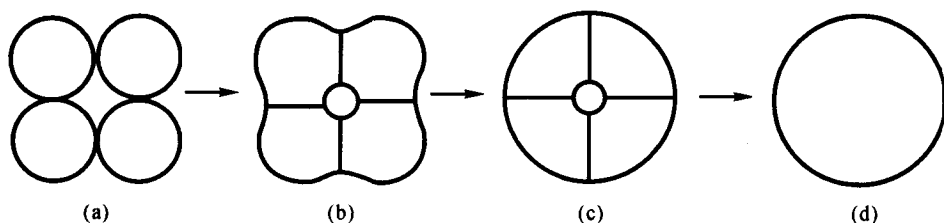


图 7-2 四个较小球烧结变成较大单一球过程的示意图

根据热力学理论,在室温条件下,随着颗粒结合导致表面积减少的过程中体系自由能减少,这个过程能够自发进行,表面自由能的减少起到烧结推动力的作用。但是,室温条件下细颗粒之间仅发生团聚现象,而不能进一步地出现烧结过程,烧结必须在高温条件下进行。而且,从能量变化大小考虑,过剩比表面能不如晶界界面能的减少,更无法和化学作用导致的自由能变化相比较。结合不同种类粉末颗粒的表面能相近,而烧结性能差别却很大的研究事实,表明在烧结过程中,除了单纯的比表面积减少的对应的能量因素(即热力学判据)之外,还需要考虑比表面积减少过程所需的扩散、传质等物质输运过程的热力学和动力学条件等的作用因素(实际烧结过程的推动力),这些因素能够促进颗粒之间形成接触、以及保证粉末体系实现有效物质的输运作用,使得比表面积减少的烧结过程能够顺利进行。

2. 烧结过程的推动力

根据最小能量原理,体系将自发地向最低能量状态变化。松散的粉末细颗粒具有的过剩表面自由能将随比表面积的减少而降低,因此,伴随表面积减少的烧结过程是一个自发的不可逆过程,而推动系统表面积减少的自由颗粒表面的表面张力则是本征的或基本的烧结推动力。虽然热力学理论分析暗示,室温条件下的烧结可以自发进行,但是烧结仍然要在高温下才能以明显的速度进行。实际的烧结体系中,除了上述的本征烧结推动力之外,还存在着毛细管表面张力和化学位等的烧结推动力。

(1) 自由表面的表面张力

先分析不同颗粒细度、不同种类物质的过剩比表面自由能的量值大小。考虑比表面积为 S (cm^2/g)，松散的无接触粉末颗粒，经烧结变成一个完全致密的、密度为 d (g/cm^3) 烧结体的烧结过程。粉末颗粒对应晶体的摩尔质量为 M (g/mol)，在忽略其它种类界面能量的变化和体系吸热量 $Q=0$ 的条件下，则烧结前后总能量的变化为：

$$\Delta G = G_p - G_d = \gamma_{sv} [MS - 6(\frac{M}{d})^{\frac{2}{3}}] \quad (7-5)$$

一般地， MS 数值远大于 $6(\frac{M}{d})^{\frac{2}{3}}$ ，则上式可简化近似为：

$$\Delta G = MS\gamma_{sv} \quad (7-6)$$

由上式可大致计算出仅由颗粒自由表面完全消失相对应的体系总的过剩固-气表面自由能 $MS\gamma_{sv}$ ，并可用来分析由颗粒表面的表面张力 γ_{sv} 推动烧结进行的本征烧结推动力的大小。表 7-1 给出了几种较为典型粉末参数及由此计算的过剩表面自由能。表 7-2 给出了 Al_2O_3 粉末不同颗粒对应的过剩表面自由能。

表 7-1 几种典型粉末参数及计算的过剩表面自由能

粉末	粒度/ μm	比表面积/ $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	固相密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	摩尔质量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\gamma_{sv}/$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	烧结驱动力 $\Delta E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Cu	150	5×10^2	8.9	63.55	1.6	5.1
Ni	10	4×10^3	8.9	58.69	1.9	45
W	0.3	1×10^4	19.3	183.85	2.9	530
Al_2O_3	0.2	1×10^5	4.0	102.0	1.5	1500

表 7-1 的粉末参数表明，不同种类材料的本征烧结推动力 γ_{sv} 相差不大。从表 7-1 和表 7-2 的数据均说明粉末粒度对烧结的影响：粉末粒度越粗，比表面越小，过剩比表面能量越小；相反地，粒度越细，比表面越大，过剩比表面能量越大。因此，提高粉末的细度可以改善烧结特性。

表 7-2 Al_2O_3 粉末不同颗粒对应的过剩表面自由能

粉末	粒度/ μm	比表面积/ $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	固相密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	摩尔质量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\gamma_{sv}/$ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$	烧结驱动力 $\Delta E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Al_2O_3	150	$\approx 1 \times 10^2$	4.0	102.0	1.5	2
Al_2O_3	10	$\approx 2 \times 10^3$	4.0	102.0	1.5	330
Al_2O_3	0.3	$\approx 6 \times 10^4$	4.0	102.0	1.5	1000
Al_2O_3	0.2	1×10^5	4.0	102.0	1.5	1500

从表 7-1 的结果无法判断不同种类粉末烧结性能的差别，实际上这几种粉末的烧结特性和难易程度相差很大，并不能单纯地从表 7-1 给出的本征烧结推动力，既固-气表面的表面张力 γ_{sv} 的数据判断。另外，表中给出的粉末表面的过剩表面自由能约在数百~数千卡/摩尔，与一般化学反应过程的能量变化的几万卡/摩尔相比，非常的小。这表明，在颗粒表面的表面张力作用下，导致过剩表面自由能减少而直接推动烧结进行的烧结推动力很小，相应地，推动烧结自发进行的热力学程度和动力学速度也将比较有限。这就需要考虑烧结粉末体系中的其他可能的因素及烧结推动力。

(2) 接触部的毛细管力

以上考虑的松散无接触的粉末体系是最简单、理想的情况。在实际烧结体系中，松散颗粒的过剩表面自由能使得颗粒之间自发产生团聚；另外，烧结粉末经成型后在颗粒之间形成了大

量的有效的点接触,并在相互接触的颗粒之间形成“空隙”或“孔洞”结构。一般地,这些“空隙”或“孔洞”结构形状并非球形,而是呈现尖角形、圆滑菱形或近似球形,并随烧结进行逐渐向球形过渡。相互接触的颗粒粒间形成与毛细管类似的几何结构。因此,除颗粒自由表面的表面张力之外,在颗粒接触处还存在与液相相似的毛细管表面张力。在它的作用下,直接导致“空隙”或“孔洞”的收缩,并使得粉末系统的比表面积不断减少。

先考虑液相情况,表面张力会使弯曲液面引起毛细孔表面张力或在该曲面上的附加压强差 ΔP 。对于半径为 r 的球形液滴, Laplace 与 Young 给出了表面的曲率半径 r , 自由表面的表面张力 γ 与该压强差的关系式为:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (7-7)$$

对于表面上相互垂直的两个曲率半径分别为 r_1 和 r_2 球接触的球形曲面,则可近似为:

$$\Delta P \approx \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-8)$$

对固相颗粒相互接触的情况,一般接触处不是理想的点接触,而是一个有一定面积的接触区域,称桥或颈(Neck),颈部的结构和可能作用力分布如图 7-3 所示。图中, r_n 为颈部接触面的半径, r 为颈部外表面的曲率半径。则颗粒接触颈部的毛细管作用力 σ 为:

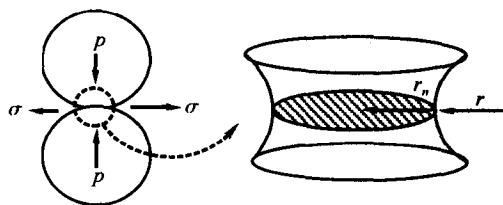


图 7-3 烧结颈部结构图

$$\sigma = \Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r} \right) \quad (7-9)$$

式中的负号表示从“孔洞”内出发计算。凹的颈部表面存在着向外,即向“孔洞”方向的拉伸应力 σ , 相当于在两球接触面的垂直中心线方向存在使两球靠近的压应力。这种接触面毛细管力 σ 使得“孔洞”承受一个指向各“孔洞”中心的压应力。

烧结研究中,这种作用于接触面颈部的应力有多种称呼,如毛细管力(capillary force),或 Laplace 拉应力(laplace tension stress),或表面张力导致的力(force due to surface tension),甚至也称为表面张力的力(surface tension force)。考虑这种力与表面张力作用产生的毛细现象有关,在这里统一称为毛细管力。需特别注意的是,这种作用在固体颗粒接触颈部的毛细管力虽然起源于表面张力,但是如式(7-9)所示,它的大小主要取决于颈部表面与接触面的曲率半径。

对于表面能为 1000 尔格/厘米² 的氧化物,按式(7-8)计算,当颗粒半径为 1 μ m 时,附加的压强差亦称毛细管力为 20 个大气压。显然这种毛细管力非常地大。

(3) 化学位梯度

另一方面,不同结构特征的表面,其表面处的物性也不同。在高温下,固体表面存在一个平衡的蒸气压,而固体表面张力对不同曲率半径的弯曲表面处的蒸气压有较大影响。也就是说,平衡蒸汽压与表面形状相关。表面张力使凹表面处的蒸气压 P 低于平表面处的蒸气压 P_0 ,而凸表面处的蒸气压 P 则高于平面处的 P_0 ,并可用 Kelven(开尔文)公式表示:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2M\gamma}{dRT r} \quad (7-10)$$

或

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{M\gamma}{dRT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-11)$$

式中 γ 为表面张力, M 为分子量, d 为密度。

式(7-11)表明在一定温度下,表面张力对不同曲率半径的弯曲表面上平衡蒸气压的影响。如图 7-4 所示,对于有连续凹凸不平表面的固体颗粒,则按上述公式,其凸表面处呈正蒸汽压,凹表面处呈负压,在凸表面与凹表面之间出现了蒸汽压差,由此产生了一个压差化学位梯度。当固体在高温下具有较高蒸气压时,此压差化学位通过气相传质使物质从凸表面向凹表面传递:物质在凸表面蒸发,向颈部(凹表面处)移动,在颈部凝聚。故存在使物质自凸表面处向凹表面处的迁移,或使空位反向迁移的传质运动,物质迁移的推动力是 ΔP_1 与 ΔP_2 之和,这也是由蒸发-凝聚传质机理引起的烧结推动力。

若考虑固相颗粒表面被高温熔体(液相)包围与浸润的情形。与蒸汽压类似,固相在液相中的溶解度与固相表面形状有关。用平面处固体溶解度 c 和弯曲表面处溶解度 c_0 分别代替式(7-11)中的蒸气压 P 和 P_0 ,得到:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{M\gamma}{dRT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-12)$$

此关系式给出的溶解度差值 Δc ,在液相中产生浓度差化学位梯度,使得物质在凸表面处溶解,进入液相并向颈部(凹表面处)移动,在颈部沉积。这种通过液相传质使物质从凸表面向凹表面传递的物质迁移机理称为溶解-沉积机制,它的推动力是溶解度差 Δc ,这也是由溶解-沉积传质机理引起的烧结推动力。

此外,对于表面处的空位浓度也存在相类似的关系式。因此,作为烧结动力的表面张力在颗粒接触部分通过毛细管作用产生了不同弯曲表面之间的压力差、溶解度差、空位浓度差,导致了传质单元在不同弯曲表面之间的化学位梯度,分别通过流动、扩散,液相途径或气相途径传递等物质传递途径,实现了烧结过程所必需的物质迁移。当然,由于固体颗粒内部原子间强的键合作用和巨大的内聚力,只有当固体质点或传质单元具有明显可动性时,烧结才能以可度量的速度进行,故温度条件对烧结速度也有本质的影响。

四、粉末烧结机理

烧结包括颗粒间的接触、粘附及在烧结推动作用下的物质传递过程,故烧结机理也涉及到颗粒间怎样粘附,以及物质经什么途径传递等两个问题。

1. 颗粒间的粘附作用

实验表明,只要两固体表面是新鲜或清洁的,且其中有一个足够细小或薄,粘附总会发生。如将两根新鲜的玻纤叠放在一起,然后沿水平方向轻轻相互拉过,则可发现其运动是粘滞的,这就说明它们在接触处发生了粘附作用。当然,如果相对来说固体尺度较大,这种粘附作用就不易被觉察。因为一般固体表面从分子尺度看总是很粗糙,接触面很小,粘附力比起两者的重量就显得很小。

若两固体粒子相互靠近,发生点接触,在式(7-7)所示的压差(粘附力)作用下,接触点处产生微小塑性变形,点接触变大,成为与接触颈部类似的接触区。然后,在式(7-9)所示接触颈部

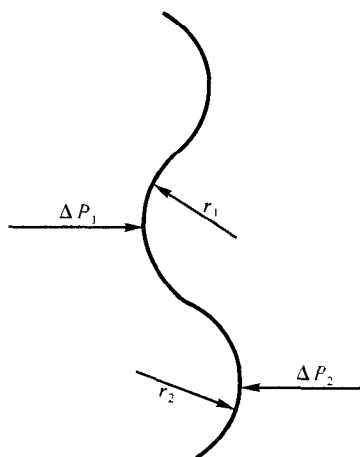


图 7-4 凹凸不平的固体颗粒
表面压力示意图

的拉伸应力作用下,接触颈部的塑性变形加剧,接触面积增大,而扩大了接触面,又会使粘附力进一步增加,并获得更大的变形,依次循环和叠加就使固体颗粒间产生类似于图 7-5 所示变形接触颈部区域。

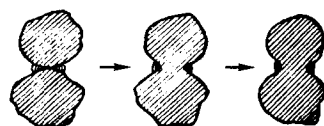


图 7-5 固相颗粒粘附导致的接触面扩展变形

若两个表面均匀地被液态膜润湿,当它们相互靠近时,则液相表面张力作为粘附作用力,使得液态膜在表面变形,导致颗粒靠拢和聚积。如图 7-6 的(a)→(b)所示,水膜总表面积减少了 ΔS ,总表面能降低了 $\gamma\Delta S$,并在两个颗粒间形成了一个曲率半径为 ρ 的透镜状接触区(称为颈部)。

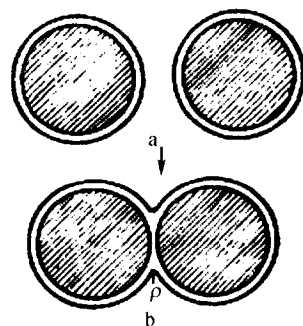


图 7-6 被水膜包裹的两固体球的粘附

可见,粘附实际上是固体表面的普遍现象,它起因于固体表面力(或浸润液相的表面张力),当两表面靠近到表面作用力场时,就会发生粘附并导致界面的键合,粘附力的大小完全取决于物质的表面张力和接触面积。颗粒越细,表面张力引起的粘附作用力越大,相应的粘附作用也越显著。这也是超细粉体颗粒粘附作用特别明显的原因。总之,粘附作用是烧结初期颗粒间键合、重排的一个重要作用。

2. 粉末烧结的传质机理

如上所述,烧结是粉末体系在高温加热条件下进行的表面积减少、排除气孔、进而达到致密化的过程。从原子水平的微观机制分析,实现烧结致密化的关键是仅有点接触的粉末颗粒之间,在高温条件下的物质迁移的传质过程。只有保证颗粒之间在烧结推动力的作用下进行有效的物质传递,才能使得颗粒的比表面积不断减少,气孔不断消除,最后达到完全致密化的烧结目的。虽然烧结过程的传质过程和途径多种多样,但大都可以归入到粘性流动传质、固相扩散传质、固-气之间的气相传质(又称蒸发-凝聚传质)以及固-液之间的溶解-沉淀传质等四大类过程。

(1) 流动传质机理

高温条件下,颗粒接触部分在毛细管力和烧结应力等的作用下变形,并发生以原子团、空位团和部分烧结体的流动,按粘性流动、蠕变流动和塑性流动等方式进行,并对应于不同的流动传质机制。

烧结的流动模型的提出要早于扩散传质模型。1945 年,Frenkel 采用微观的液态粘性流动假设分析了空位团的迁移行为,指出空位团在毛细管表面张力等外力作用下沿表面张力的作用方向移动,产生了与表面张力大小成比例的物质迁移(物质流),被称为著名的 Frenkel 经典粘性流动模型。

1966 年,Lenel 等将蠕变概念引入到烧结过程研究中,并用幂指数蠕变规律描述了烧结颈部长大,提出了物质迁移的蠕变流动模型,对加压烧结的研究具有重要意义。此外,在高温和加压烧结条件下,当烧结颗粒接触处的应力足够大,超过极限应力时发生了应力屈服,导致大量原子团簇滑移等的物质迁移行为,称为烧结的塑性流动。其过程行为可以通过将烧结体视作粘弹性体,用流变学理论进行分析和讨论。需要指出的是,与粘性流动不同,塑性流动只有当接触处的外作用力超过固体的屈服应力时才能发生,因此,塑性流动机理大多用来解释加压的烧结行为。

(2) 扩散传质机理

扩散是最基本的材料传质途径,有不同的形式及机制。例如,扩散可以通过晶格点阵进行,也可以沿材料内部的各种缺陷如点缺陷、线缺陷和面缺陷进行,还有沿材料表面进行的扩散。一般可认为,晶格点阵位置的原子自扩散能力决定了材料扩散的本征能力和扩散特性,同时,材料中的各种缺陷对扩散过程有着巨大的影响作用。下面按缺陷类型来分析讨论通过扩散作用进行传质的过程和机理。

第一种是通过晶格格点位置上原子(或离子)进行的扩散传质过程。在无化学位梯度条件下,格点上原子具有无规行走的本征扩散能力,其强度可用自扩散系数(或本征扩散系数) D 表示,按自扩散进行途径又可细分为三大类:晶格内扩散的体扩散(晶格扩散)系数;在晶界扩散的晶界扩散系数;沿各种表面扩散的表面扩散系数。另外,存在化学位梯度时发生的扩散,其强度用原子(离子)的互扩散系数表示,如离子晶体的负、正离子在化学位梯度作用下的化学扩散系数。

原子(离子)的自扩散系数可表示为:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (7-13)$$

式中 D 在纯固体中为自扩散系数, D_0 为扩散常数, ΔG 为自扩散激活能, R 为气体常数, T 为热力学温度。由上式可见,烧结温度提高,原子自扩散系数按指数规律迅速增大。物质传递的能力和速度与原子扩散系数正相关,因此,在给定烧结温度条件下,晶体粉末的自扩散系数大小,可用来表示粉末烧结的本征烧结特性和能力。如共价键的 SiC 和 Si_3N_4 材料,其自扩散系数远小于离子键的 Al_2O_3 中的扩散系数,因此,共价键材料一般是难烧结材料。

第二种是通过晶格内点缺陷进行的扩散传质过程。点缺陷可分为结构性点缺陷和化学点缺陷两大类。晶体本身热运动产生的点阵空位和间隙原子两种点缺陷属于结构性点缺陷,它发生的扩散称为本征扩散。另外,通过掺杂手段产生的格位取代(通常称为固溶)杂质和间隙杂质等称为化学点缺陷,通过它们进行的扩散称为非本征扩散,一般较容易进行。

对烧结的传质来说,空位是一种最重要的点缺陷,在扩散过程中起至关重要的作用。空位扩散可以看作是同时出现了空位扩散和相反方向的原子扩散,因此在处于平衡条件的未掺杂本征材料中,原子的自扩散系数 D 可以与空位扩散系数及空位的平衡浓度相关联:

$$D = D' N_v = D' A \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right) \quad (7-14)$$

式中, D' 为空位扩散系数, N_v 为平衡空位摩尔浓度, A 为常数, Q_v 是空位形成能。上式表明,原子扩散能力大小与空位浓度有关。因此,可以将空位浓度的大小作为烧结活性的一个重要判据。

从金属铜粉参数 $Q_v = 117 \text{ kJ/mol}$, $R = 1.987$ 和 $T = 1356 \text{ K}$ 可以计算出,接近熔点的平衡空位摩尔浓度 $N_{v,\text{Cu}}$ 约为 10^{-3} , 作为对比,共价键的 SiC 粉末的 $N_{v,\text{Si}}$ 非常小,近似为零。因此,金属粉末的空位浓度大,扩散能力大,烧结活性也高,称为易烧结粉末;而共价键陶瓷粉末空位浓度非常小,扩散能力低,几乎没有烧结活性,称为难烧结粉末,在早期的研究中甚至被称为不可烧结物质。

上述讨论的是平衡空位浓度,反映了材料的本征属性。实际材料中,往往通过物理、化学和力学手段在晶体内部引入非平衡空位浓度,提高粉末的烧结能力。掺杂条件下,引入的过剩空位浓度与所掺杂的杂质浓度相关。离子键结合的晶体材料中,掺杂范围和浓度较大,导入的过剩空位浓度可远远高于平衡空位浓度,对烧结的促进作用较大,因此引入杂质是一种非常有效

的提高烧结活性的途径。

第三种,通过晶格内线缺陷进行的扩散传质过程。由晶体内部质点排列变形导致的原子行列间相互滑移产生的位错是最常见的线缺陷,按其走向分为刃型位错和螺旋位错两种。位错易移动,可发生滑移和攀移运动。位错运动过程中,位错之间、位错与其他晶体缺陷之间,如空位、间隙原子、杂质原子、自由表面等面缺陷之间,可以通过位错的弹性场或静电场发生交互作用,并伴随着物质的传递过程。

第四种,通过面缺陷进行的传质过程。与理想晶体具有的周期性和对称性相比,实际晶体都存在各种类型的缺陷,除了零维的点缺陷和一维的位错之外,最重要的缺陷就是二维的面缺陷。面缺陷通常包括表面和界面两种。表面是有限尺寸晶体平移对称性的终止处,是一大类表面缺陷,如固-气表面、固-液表面等。界面一般指有限尺寸晶体内部的面缺陷,如通常所指的晶界、固-固相界面等。

与点缺陷和线缺陷相比,实际研究的表面和界面种类繁多,从起因分析包括与理想点阵结构偏离的,化学组分或相差异造成的,还有的是对应于电磁结构的有序转变造成的面缺陷等。其特性对烧结过程的传质有非常大的影响。

第五种是通过三维体缺陷的传质过程。实际烧结体中存在大量的三维体缺陷,如气孔等孔洞、包裹体等。在特定的烧结过程中,颗粒的烧结速度与过剩空位从空位源到空位阱的流动速度有关。研究表明,颗粒内部的晶界、位错和孔洞既可以作为空位源,也可以起空位阱的作用。其中,晶界起到有效的空位阱的条件是晶粒尺寸远远小于孔洞尺寸。而位错作为空位阱的必要条件是位错间的平均距离(\bar{L}_D)应远小于晶粒尺寸(\bar{d}_G),即:

$$\bar{L}_D \leq \bar{d}_G \quad (7-15)$$

其中位错间距与位错密度存在 $\bar{L}_D \approx N^{-1/2}$ 的关系,取位错密度值为 10^8cm^{-2} ,得到 $\bar{L}_D \leq 1 \mu\text{m}$,因此可以认为,只有当晶粒尺寸大于 $1 \mu\text{m}$ 尺度时,位错才能起到空位阱的作用,促进烧结的进行。

空位进入位错阱的空位区域,相当于位错向上的攀移运动,两者作用起到一个扩散的促进作用,可用一个强化的有效扩散系数(D_{eff})表示:

$$\left(\frac{2d}{\bar{L}}\right)^2 \geq \left(\frac{D_{eff}}{D}\right) \geq 1 \quad (7-16)$$

其中 d 为粉末的平均颗粒度, \bar{L} 为空位源和空位阱之间平均距离, D_{eff} 为有效扩散系数, D 为原子自扩散系数。上式表示,位错对烧结的扩散传质有促进作用。一般条件下,考虑烧结体孔洞尺寸较烧结粉末颗粒较大,过剩空位进入晶界的机会较进入位错的机会大,晶界对烧结的促进作用更明显。

(3) 蒸发-凝聚传质机理

固-气相间的蒸发-凝聚传质产生的原因是粉末体球形颗粒凸表面与颗粒接触点颈部之间的蒸汽压差。

一般,烧结体中烧结颗粒平均细度较小,而且实际颗粒表面各处的曲率半径变化较大。Kelven 公式表明不同曲率半径处的蒸汽压不同。因此,物质将从正蒸汽压的凸表面处蒸发,通过气相传质到呈负蒸汽压的凹处表面(如烧结颗粒的颈部)处凝聚,从而颈部逐渐被填充,导致颈部逐渐长大。这样,颗粒间的接触面增加,并伴随颗粒和孔隙形状的改变,导致表面积减少,促进了烧结体的致密化过程。

(4)溶解-沉积传质机理

以上讨论的都是固相颗粒间的传质行为,但在高温条件下,许多烧结体内部出现部分的液相,也就是所谓的液相参与的烧结。此时,固相-液相间存在溶解-沉积传质机理。当液相润湿固相颗粒表面,并使得固相颗粒溶解时,溶解度与颗粒尺寸存在如下的关系式:

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2\gamma_{SL}M}{\rho RTd} \quad (7-17)$$

式中, c 是小颗粒的溶解度, \bar{c}_0 是颗粒的平均溶解度, γ_{SL} 是固-液界面张力, d 是小颗粒的半径。

由上式可见,溶解度随颗粒半径减小而增大。小颗粒具有大表面能,在液相中的溶解度也较大,会优先溶解进入液相,在液相中产生被溶解物质的浓度梯度,并向周围扩散。当被溶解物质浓度达到并超过大颗粒表面处的饱和浓度时,就会在其表面析出或沉淀。这样,在液相的参与下,使得烧结颗粒之间发生物质迁移,导致颗粒间界面移动,颗粒形状和孔隙发生改变,导致烧结体的致密化。这种通过高温液相进行物质传递的机理被称为溶解-沉积传质机理。

综上所述,烧结致密化所需的物质传递机制非常复杂。在实际烧结过程中,往往多个机理同时起作用。在不同的烧结体系、烧结条件和烧结的不同阶段,这些烧结机理的贡献也不尽相同。在特定条件下,往往是某一种或数种机理起主导作用,需要根据具体的情况,结合实验研究数据和烧结理论进行分析。

第三节 烧结动力学理论

一、烧结模型

烧结是从粉状集合体转变为致密烧结体的过程,故颗粒形状和大小直接决定了颗粒间堆积状态和相互接触情况,并最终影响烧结。早期的研究以复杂粉末团块为研究对象。后来,为了定量地进行烧结理论分析,在对复杂烧结粉体结构特征进行分析的基础上,经简化处理,建立了各种简化而有效的烧结理论模型。1949年库津斯基(G. C. Kuczynski)在这方面的研究工作具有开创性意义,他提出了由两个孤立的颗粒或者颗粒与平板组成的简单烧结体系,并进行了烧结机理和理论研究。

烧结之前的样品一般为粉末颗粒的成型体(通常含有 25%~60% 的气孔),从数学计算和颗粒堆积模型的简化角度考虑,圆球状颗粒最为简单,也便于建立数学模型进行计算。因此,库津斯基(G. C. Kuczynski)提出可将烧结初期的粉末颗粒的烧结模型简化为:粉末颗粒是等径圆球体,经成型后的粉末颗粒按球紧密堆积原理进行堆积。一般,球堆积大致有简单立方、体心立方和面心立方三种方式。在平面上,每个球分别与四个(图

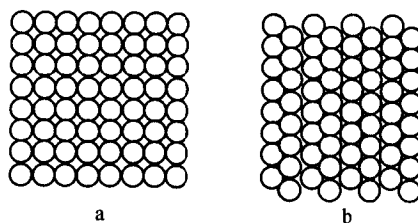


图 7-7 成型体中颗粒的平面排列示意图

7-7a)或六个球(图 7-7b)接触,在立体堆积中,则最多与 12 个球相接。

随着烧结的进行,各接触点处开始形成颈部并逐渐扩大,最后彼此烧结成一个整体,整个烧结过程可看作是通过每一个接触区的颈部成长加和而成。由于各个接触点所处的环境和几何条件相同,所以最后可以用一个接触点处的颈部成长速度来近似描述整个成型体的烧结动

力学。根据上述简化模型,各颈部所处的环境和几何条件相同,故只需确定两个颗粒形成的颈部成长速率,就基本上代表了整个烧结初期的动力学。

对颗粒接触点颈部通常采用两个等径球,或者球-平面(相当于较大半径的球)两种简化模型处理,即所谓的(等径)双球模型和平面-球模型。双球模型中,则有两种情况,一种是颈部增长不引起两球间中心距离的缩短,另一种则是两球之间中心距离随着颈部增长而缩短,如图 7-8 所示。

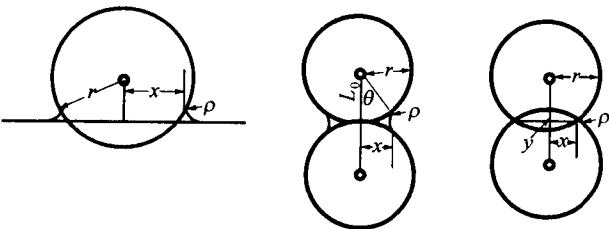


图 7-8 烧结模型

假设烧结初期,粒径 r 变化很小,仍为球形,颈部半径 x 很小。则颈部体积 V 、表面积 S 和表面曲率 ρ 与 r, x 的关系如表 7-3 所示。

表 7-3 颈部体积 V 、表面积 A 和表面曲率 ρ 与 r, x 的关系

	ρ	A	V
平面-球	$x^2/2r$	$\pi x^3/r$	$\pi x^4/2r$
双球(中心距不变)	$x^2/2r$	$\pi^2 x^3/r$	$\pi x^4/2r$
双球(中心距变)	$x^2/4r$	$\pi^2 x^3/2r$	$\pi x^4/2r$

烧结引起宏观尺寸收缩,致密度增加,故可用收缩率来度量烧结程度,对于中心距的变化情况,如图 7-8 所示,烧结收缩是由于随着颈部长大,双球间距离缩短所引起的。设烧结后中心距从 L_0 收缩了 ΔL ,则有:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{[r - (r + \rho)\cos\theta]}{r} \tag{7-18}$$

在烧结初期 θ 很小, $\cos\theta \approx 1$, 故有:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{\rho}{r} \tag{7-19}$$

$$\text{因为 } \rho = \frac{x^2}{4r}, \text{ 故有 } \frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{\rho}{r} = -\frac{x^2}{4r^2} \tag{7-20}$$

因此,烧结时物质的迁移速度等于颈部体积的增长,故可由此推导出各种传质机理的动力学方程。需要指出,以上的三个烧结模型仅仅对烧结初期是适用的。随着烧结进行,原先的球形颗粒将会变形,故在烧结中、后期,需要用另外的模型来描述烧结过程。

二、烧结初期特征和烧结动力学

1. 烧结初期特征

固相粉末颗粒的成型体在开始烧结后,现颗粒间接触面的逐渐扩展,颗粒中心距离的不断减小,导致成型体明显收缩。一般地,当成型体的线收缩率在 $0\% \sim 5\%$ 范围内,颗粒和空隙形状未发生明显变化的烧结阶段称为烧结初期,此时, $x/r \leq 0.3$, 线收缩率 $< 5\%$ 。烧结初期,相

互接触的粉末颗粒,在表面能和曲面压力等烧结推动力作用下,主要在接触颈部区域发生物质的迁移和输运过程。迁移方式和传质单元各有不同,相应的烧结机理也不同。主要的迁移机理有:扩散传质机理、液态粘性流动机理(包括粘滞流动、塑性流动机理及滑移机理等),蒸发-凝聚传质机理和溶解-沉淀传质机理等。

一般地,固相球形颗粒表面与接触面区域之间存在化学位梯度,并导致了在颈部周围区域内物质发生迁移。在高温条件下,固相具有较高的蒸汽压,则在颗粒表面与颈部之间存在蒸汽压差。此时,经由气相进行的蒸发-凝聚传质过程速度较快,对烧结初期的传质贡献较大。如果烧结温度条件下,材料的蒸汽压较低,则通过晶格、界面或固相表面的物质迁移对物质传输贡献较大。

2. 流动传质烧结动力学

前述在高温条件下,粉末颗粒的接触部分在表面张力、毛细管力等烧结应力的作用下,会发生变形、伴随以原子团、空位团和部分烧结体流动为特征的流动传质过程。流动传质又可细分为粘性流动、蠕变流动和塑性流动等方式,它们统称为流动传质烧结模型,这些烧结模型提出要早于扩散传质模型。

(1) Frenkel 经典粘性流动模型

不同温度下,晶体中存在的热平衡空位数不同。温度升高,空位数增加,离子的热振动也变大,离子通过空位进行迁移的数目也增加。迁移的结果是引起相邻空位与离子的依次移动,这样的移动只有靠近空位附近的离子比较容易进行。

1945 年, Frenkel 采用液态粘性流动的观点来分析和解释了晶体粉末颗粒表面接触处的微观粘结过程,这就是著名的 Frenkel 经典粘性流动模型。他认为晶体中存在大量称为空穴或空位团的特定意义的空位,这些处在接触表面处的空穴或空位团在毛细管力作用下,沿表面张力的作用方向移动。当没有外力时,离子的移动方向是随机的,但如果晶体受到外力作用,

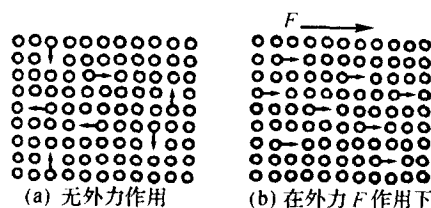


图 7-9 晶体内部空位移动情况

如表面张力,则离子就要沿外力作用方向,依次占据晶格中的空位而进行移动,如图 7-9 所示。这样的移动类似液体的粘性流动。此过程可按类似于液态粘性流动规律,从而产生了与表面张力大小成比例的物质迁移(物质流)。固体由于这种粘性移动而达到烧结的机理称为粘性流动机理。

根据 Frenkel 经典粘性流动模型,晶体的自扩散系数与晶体宏观粘度之间存在一种对应关系,可用下式表示:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{D\delta}{kT} \quad (7-21)$$

式中, η 为晶体宏观粘度, D 为晶体自扩散系数, δ 为晶格常数。

此种接触面的粘性流动可分为两个阶段,首先是颗粒接触面的增大过程,并逐渐导致“孔隙”闭合,对应烧结的初期阶段。然后是封闭气孔受压,开始粘性收缩变小,气孔率明显降低,对应于烧结的中后期阶段。

Frenkel 认为实际粉末颗粒形状和接触面形态异常复杂,不可能准确地计算颗粒间的“粘结”速率。为此, Frenkel 从等球液滴的简化模型出发,通过计算两液滴的对心运动,获得颗粒接触面“粘结”速率方程,该方程就是粉末颗粒在粘性流动机制下的颈长方程,这也是早期烧结

科学方面的开创性理论工作。

当在两液滴开始接触,形成图 7-8 所示两“中心距”缩短的双球结构模型时,粘度作为运动阻力所做的体积功 W_v 为:

$$W_v = \frac{16}{3} \pi r^3 \eta \dot{\epsilon} \quad (7-22)$$

式中, r 为液滴球半径, $\dot{\epsilon}$ 为对心运动速率。上式表明两液滴的对心靠近运动符合牛顿粘性流动行为,即 η 与对心靠近运动的速率 $\dot{\epsilon}$ 无关。

假设烧结导致表面能量的减少等于用于颈部变形的变形摩擦力做的功,通过计算可得到建立在接触面的空位团粘性流动机制的 Frenkel 接触颈部长大方程:

$$\frac{x^2}{r} = \frac{3}{2\pi} \times \frac{\gamma}{r\eta} t \quad (7-23)$$

其中, x 为接触面形成的颈部半径, r 为球半径, γ 为表面张力, t 为时间。这表明,对于粘性流动传质机理,烧结时接触颈部半径的平方与烧结时间成比例,即 $x^2 \propto t$ 。

以上粘性流动模型建立的颈长速率方程已经被许多玻璃粉的烧结实验所证实。如 Kingery 等在 725°C 与 750°C 下烧结 49 微米的玻璃粉,作 $\lg(x/r)$ 对 $\lg t$ 的关系图,得到斜率为 2.1 的直线,这与式(7-23)两边求对数得到的指数 2 非常相近,表明玻璃粉的烧结机制是粘性流动。

(2) German 流动烧结模型

1990 年, German 直接用 Frenkel 粘性流动颈长方程研究了含固相颗粒的液相烧结,得到了粘性流动机制下的线收缩方程:

$$\frac{\Delta L}{L} = 0.75 \times \frac{\gamma_{LV}}{R\eta} t \quad (7-24)$$

式中, r 为颗粒直径。与式(7-21)给出的 Frenkel 扩散粘度不同,上式中的 η 为固-液相体系的宏观粘度:

$$\eta = \eta_0 \left[1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m} \right)^2 \right] \quad (7-25)$$

式中, η_0 为基准粘度,按流变学理论的非线性应变关系,则 $\eta_0 = K_1 (\dot{\gamma})^n$ 。

假设烧结体相对密度为 ρ_s , 生坯的相对密度为 ρ_k , 线收缩与坯体参数的关系为 $\rho_s = \frac{\rho_k}{(1 - \frac{\Delta L}{L_0})^3}$, 则可得粘性流动烧结致密化方程:

$$\rho_s = \rho_k \left[1 - \frac{0.75 \gamma_{LV}}{R\eta_0} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^2 t \right]^{-3} \quad (7-26)$$

应该指出, Frenkel 的粘性流动是基于能量平衡前提下导出的颈长方程, 粘度系数指的是扩散过程的粘性流动系数。而 German 的粘性流动则不同, 采用了流变学理论中的非牛顿流动概念。

(3) Ristic 伪热激活流动模型

非晶态材料烧结适用流动传质机制, 并可用具有一定粘度关系的连续介质进行描述和解释。而晶态固体材料中的扩散, 则是一种热激活过程。两者似乎并不相关, 然而, 将非晶态和晶态材料的处理方法关联起来, 即用热激活的观点来研究非晶态材料中物质运动, 就是 1989 年由 Ristic 提出的伪热激活烧结模型的基础。

Ristic 认为, 非晶态材料烧结过程的粘性流动, 本质上也应是一种物质质点(分子、原子)

在一定的高温条件下,热运动作用下被连续地热激活,随后,发生了在物质内部的位置跳跃与迁移运动。他将这种非晶态材料经热激活机制传质、进而发生的烧结过程称为粘性流动传质的伪激活烧结过程(Pseudoactivation Process of a Viscous Flow),以区别于晶体材料中的热缺陷激活过程。

根据此模型,将非晶态材料看成是由处于平衡位置的物质节点构成。物质节点由大小不一的、相互紧密作用的物质质点群(分子团、原子团)构成,此节点没有晶体材料中质点的晶体学对称性。在热激活时,节点在平衡位置点之间发生跳跃,导致非晶态材料的粘性流动。

热激活后的物质分子具有自由体积 V_f ,它是热膨胀引起的体积膨胀的一部分,称为激活体积:

$$V_f = V - V_0 \quad (7-27)$$

式中 V_0 、 V 分别为热膨胀前、热膨胀后的一个分子体积(或称分子的比体积)。这个激活体积可以在非晶体内变化调整,而系统的能量则不发生变化。理论上,流动性 f 为:

$$f = \frac{1}{\eta} = A \exp\left(-\frac{qV_0}{V_f}\right) \quad (7-28)$$

式中, A , q 为常数。

分子间具有一定的间隙与微孔,因此分子的体积是一个具有统计起伏的量值。分子间在内压 P 和外压 P_i 作用下发生相互作用,并形成了具有紧密作用的分子团(物质节点)。分子团的形成能 $E(R)$ 与比体积 V_f 分别为:

$$E(R) = (P + P_i)V_f \quad (7-29)$$

$$V_{fs} = \frac{V_f}{V} = \exp\left(-\frac{E_h + V_h P}{kT}\right) \quad (7-30)$$

式中, E_h 为内压 $P=0$ 时最小的分子团形成能, $E_h = P_i V_h$, V_h 为最小的分子间微孔体积。

最小激活体积决定了非晶态物质粘度的大小:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{U + (E_h + V_h P)}{kT}\right) \quad (7-31)$$

$P=0$ 时,即为:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{U + E_h}{kT}\right) \quad (7-32)$$

式中, U 为分子团跳离平衡位置所需的能量。

由式(7-30)~(7-32)变换得到激活体积 V_f 的表达式:

$$V_f = V \exp\left(\frac{U}{kT} - \ln \frac{\eta}{\eta_0}\right) \quad (7-33)$$

而非晶态材料的粘度可写成:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (7-34)$$

式中, E 为内压有效能,若 γ 为表面张力,则有:

$$E = E_0 + P_i V \gamma / 3 \quad (7-35)$$

由式(7-33)、(7-34)得到:

$$V_f = V \exp\left(\frac{U - E}{kT}\right) \quad (7-36)$$

上式表明了 Ristic 提出的粘性流动是分子团的伪激活过程。其激活体积与分子团跳离能量和内压有效能量大小有关。

Ristic 指出,若烧结及烧结开始时的试样孔隙度分别为 θ 、 θ_0 ,颗粒半径为 R ,则有如下的粘

性流动方程式：

$$\theta = \theta_0 \exp\left(-\frac{8}{9} \times \frac{\gamma}{\eta R} t\right) \quad (7-37)$$

而用激活体积表达的非晶体流动力学则有关系式：

$$f = \frac{1}{\eta} = \frac{V}{V_f^{1/3} \sqrt{2\pi n k}} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (7-38)$$

式中, m 为分子质量, 上述两式比较可得到：

$$\ln \frac{\theta}{\theta_0} = -F \frac{V}{V_f^{1/3}} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) t \quad (7-39)$$

式中, $F = \frac{8}{9} \times \frac{\gamma}{R \sqrt{2\pi n k}}$

将式(7-36)代入式(7-39)得到用激活体积 V_f 表示的烧结动力学方程：

$$\ln \frac{\theta}{\theta_0} = -F V_f^{2/3} \exp\left(-\frac{E-2U}{kT}\right) t \quad (7-40)$$

上式是伪激活粘性流动的烧结方程。这不同于式(7-23)和(7-26)用粘度系数 η 表示的粘性流动方程。

(4) 塑性流动机理

与上述粘性流动机理相似的是塑性流动传质烧结机理, 物质所受的表面张力是其流动的推动力。区别在于粘性流动是由结构基元(原子或离子)依次占据晶格中的空位而产生的, 而塑性流动主要是通过晶面的滑移, 即晶格中结构基元间产生位错来进行的。固体受外力时一般变形较小, 只有当外力足够大并到一定程度后, 固体变形超过一定范围, 固体中的结构基元排列被破坏, 当应力超过极限应力之后, 才发生由晶面产生相对位移所产生的塑性流动。

3. 扩散传质烧结动力学

陶瓷材料在高温下挥发性一般都很小, 而高温条件保证了物质的有效扩散。故一般烧结过程的物质迁移都是靠扩散迁移来实现的。

在一定温度下, 晶体中经常会出现热缺陷(如空位等), 这种缺陷的浓度随温度升高而成指数规律增加。在接近烧结温度时, 这样的热缺陷数量是很多的。借助于浓度梯度的推动, 空位等热缺陷就能在颗粒表面或内部产生扩散迁移。同时, 在粉末颗粒的各个部位, 空位浓度是有差异的。在颗粒表面和晶粒交界上的原子或离子排列不规则, 它们的活性比晶粒内的原子或离子大, 故在表面与晶界上的空位浓度较晶粒内部大。在晶粒交界的颈部与任何细孔一样, 可看作空位的发源地。这样就在颈部、晶界、表面和晶粒内部存在一个空位由多到少的空位浓度梯度。颗粒愈细, 表面能愈大, 空位浓度愈大, 烧结推动力愈大。

(1) 颈部应力

烧结初期, 由于粘附作用使粒子间的接触界面逐渐扩大并形成具有负曲率的接触区-颈部, 如图 7-10 所示。而任一弯曲表面, 在表面张力作用下将产生一压力, 曲率半径愈小, 压力愈大。这种压力不论在液体曲面或固体曲面上都存在。固体粉末聚集体中的气孔为一弯曲表面, 两个颗粒间的颈部, 如图 7-11 所示, 为一环状弯曲表面。弯曲表面上将产生曲面压力, 压力方向指向曲率中心。

如图 7-11 所示为颈部曲面上的作用力示意图。取颈部曲面上 $ABCD$ 单元曲面, 该单元曲面可用 ρ 与 x 两个曲率半径及曲面圆内角 θ 表示, 曲率半径为 ρ 的圆内角与曲率半径为 x 的圆内角大小相等(θ)方向相反, 设 x 为正值, ρ 则为负值。由表面张力产生的作用于 $ABCD$ 表

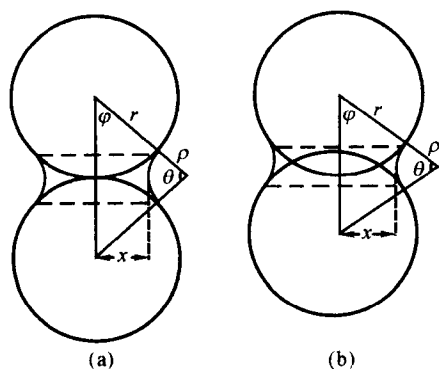


图 7-10 两球颈部生长示意图

(a) 两球间距不变 (b) 两球间距变化

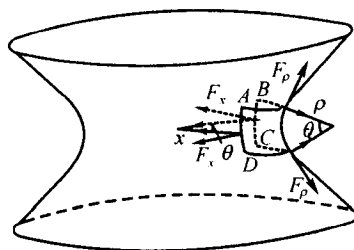


图 7-11 颈部曲面上的作用力

面上切线方向的力,可由表面张力定义求出:

$$F_x = \gamma AD = \gamma BC; F_\rho = \gamma AB = \gamma CD \quad (7-41)$$

上式中 γ 为表面张力, $AD = \rho \sin \theta$, $AB = x \sin \theta$ 。

当 θ 很小时, $\sin \theta \approx \theta$, 则有:

$$F_x = \gamma \rho \sin \theta = \gamma \rho \theta; F_\rho = -\gamma x \theta \quad (7-42)$$

垂直于 $ABCD$ 面的作用力总和 F 等于:

$$F = 2[F_x \sin(\frac{\theta}{2}) + F_\rho \sin(\frac{\theta}{2})] \quad (7-43)$$

将 F_x 和 F_ρ 值代入上式,并取 $\sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$, 则有:

$$F = \gamma \theta^2 (\rho - x) \quad (7-44)$$

作用于单元面积 $ABCD (= x \rho \theta^2)$ 上的应力 σ ,可由式(7-44)除以面积获得:

$$\sigma = \gamma (\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho}) \quad (7-45)$$

而通常有 $x \gg \rho$, 故有:

$$\sigma \approx -\frac{\gamma}{\rho} \quad (7-46)$$

式(7-46)表明作用在颈部的应力主要由 F_ρ 产生, F_x 可忽略不计。并且 σ_ρ 是张应力,从颈部表面沿半径指向外部。若有两颗粒直径均为 $2\mu\text{m}$,接触颈部半径 x 为 $0.2\mu\text{m}$,此时颈部表面的曲率半径约为 $0.01 \sim 0.001\mu\text{m}$ 。若表面张力为 $72\text{J}/\text{cm}^2$,则根据式(7-46)可计算得 $\sigma_\rho \approx 10^7\text{N}/\text{m}^2$ 。

在烧结前的粉末聚集体如果是由尺寸相同的颗粒堆积成的理想密堆积,颗粒接触点上的压应力相当于外加静压力。但在实际系统中,由于颗粒尺寸大小不一、颈部形状不规则和堆积方式不相同等因素,颗粒之间接触点上应力分布将产生局部剪应力。在剪应力的作用下可能出现晶粒彼此之间沿晶界剪切滑移,滑移方向由不平衡的剪切力方向确定。在烧结开始阶段,在局部剪应力和静压力的作用下,颗粒间出现重新排列而使坯体堆积密度提高、气孔率降低,但晶粒形状没有变化,故颗粒重排不能导致气孔完全消除。

(2) 曲面过剩空位浓度

由于凹面上及气孔内曲面压力为负值,故在这一负压的作用下,凹面上的蒸气压比平面上低,凹面与气孔表面附近含有的空位浓度也比平面处大,即在凹面与气孔表面附近存在过剩的

空位浓度 ΔC 。

在不受应力的晶体中,空位浓度 C_0 是温度的函数,并可写作:

$$C_0 = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{KT}\right) \quad (7-47)$$

式中, N ——晶体内原子总数; n ——晶体内空位数; G_f ——空位形成能。

在颈部由于曲面特性引起的应力(毛细孔力):

$$\sigma = \gamma\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right) \quad (7-48)$$

若质点(原子或离子)直径为 δ , 则空位浓度可近似看作 δ^3 , 这样, 在颈部区域形成一个空位时, 毛细孔所作的功为:

$$\Delta w = \gamma\delta^3\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right) \quad (7-49)$$

则在颈部表面形成一个空位所需的能量为: $\Delta G_f = \gamma\delta^3\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)$, 在颈部表面的空位浓度则为:

$$C = \exp\left[-\frac{\Delta G_f}{KT} + \frac{\gamma\delta^3}{KT}\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)\right] \quad (7-50)$$

颈部表面相对其它部位的过剩空位浓度为:

$$\frac{C - C_0}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0} = \exp\left[\frac{\gamma\delta^3}{KT}\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)\right] - 1 \approx \frac{\gamma\delta^3}{KT}\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right) \quad (7-51)$$

$$\text{即: } \Delta C = \frac{\gamma\delta^3}{KT}\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)C_0 \quad (7-52)$$

(i) 当曲面为一球形时, $\rho_1 = \rho_2 = r$, 则 $\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} = \frac{2}{r}$, r 为球半径。

(ii) 当曲面为一圆筒形时, $\rho_1 = r$, r 为圆筒半径, $\rho_2 = \infty$, 则 $\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} = \frac{1}{r}$ 。

(iii) 当曲面为一马鞍形时, $\rho_1 = -\rho_2$, 则 $\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} = 0$ 。

(iv) 当曲面为一凹面环时, ρ_1 为凹面曲率半径, ρ_2 为环的曲率半径, 当 $\rho_2 \gg \rho_1$, 则 $\frac{1}{\rho_1} = \frac{1}{\rho}$, $\rho_1 = \rho$ 。

由式(7-52)可知, 一定温度下, 空位浓度差与表面张力成比例。这样, 在空位浓度差推动下, 空位即从颈部表面不断向颗粒的其它部分扩散, 而固体质点则向颈部逆向扩散。此时, 颈部起着提供空位源作用。当然, 迁移出去的空位最终肯定要在颗粒的其它部位消失, 实际上消失的部位就成了提供颈部原子或粒子物质源。空位在扩散传质中主要在自由表面、内表面(晶界)和位错等三个部位消失。

(3) 体积扩散传质烧结

以图 7-8 中的中心距缩短的双球模型为烧结模型, 物质由晶界通过体积扩散到颈部表面(也可看作是空位由颈部表面空位源通过体积扩散至晶界处消失)。故烧结速度可用颈部体积生长速度表示。而颈部体积生长速度又是空位扩散速度的函数。因此, 要获得动力学方程, 需先获得两个参数, 一是空位(或物质)的扩散速度, 另一个是颈部体积的增长速度 dV/dt 。即单位时间内通过颈部表面积 A 的空位扩散量应等于颈部体积增长速度, 由 Fick 扩散定律可得:

$$\frac{dV}{dt} = AD_v \frac{\Delta C}{\rho} \quad (7-53)$$

式中, D_v 为空位扩散系数; A 为扩散截面积; ρ 为颈部表面曲率半径; ΔC 为颈部表面与平面间空位浓度差。假设扩散距离为 ρ , 则 $\Delta C/\rho$ 为空位浓度梯度。

烧结初期, ΔC 可根据式(7-52)的第四种情况求得, 即 $\rho_1 = \rho$; $\rho_2 = x$, 当 $x \gg \rho$ 时, ΔC 为:

$$\Delta C = \frac{\gamma \delta^3}{KT} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot C_0 \quad (7-54)$$

空位扩散系数 D_v 与原子自扩散系数(体积扩散系数) D_s 的关系为:

$$D_s = D_v \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{KT}\right) \quad (7-55)$$

另外, 平表面空位浓度 c_0 等于平衡空位浓度 $\exp(-\Delta G_f/KT)$, 则:

$$\Delta C = \frac{\gamma \delta^3}{KT} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{KT}\right) \quad (7-56)$$

故有:

$$\frac{dV}{dt} = A \cdot D_v \cdot \frac{\gamma \delta^3}{KT} \cdot \frac{1}{\rho^2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{KT}\right) = A \cdot \frac{\gamma \delta^3}{KT \rho^2} \cdot D_s \quad (7-57)$$

将表 7-3 中颈部体积 V 、表面积 A 和表面曲率 ρ 与 r, x 的关系代入并积分:

$$x^5 = \frac{40\gamma \delta^3}{KT} D_s r^2 t \quad (7-58)$$

$$\text{即: } \frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma \delta^3}{KT} D_s\right)^{\frac{1}{5}} r^{-\frac{3}{5}} t^{\frac{1}{5}} \quad (7-59)$$

由此可见, x/r 与时间 t 的 $1/5$ 次成比例。以 $\ln \frac{x}{r}$ 对 $\ln t$ 作图, 可得一斜率为 $1/5$ 的直线。

将式(7-59)代入式(7-20), 可得烧结过程线收缩率与时间的关系为:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{\rho}{r} = \frac{x^2}{4r^2} = \left(\frac{20\gamma \delta^3 D}{\sqrt{2} KT}\right)^{\frac{2}{5}} r^{\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (7-60)$$

上式表明烧结过程线收缩率与时间 t 的 $2/5$ 次方成正比。收缩率大小可用于判断烧结程度, 而收缩过程又由颗粒半径决定, 颗粒愈细, 收缩愈大。此外, 尽管上式中温度处于分母上, 似乎收缩率将随温度升高而下降, 但实际上随温度升高, 扩散系数迅速增大, 故随温度升高, 烧结速度加快。

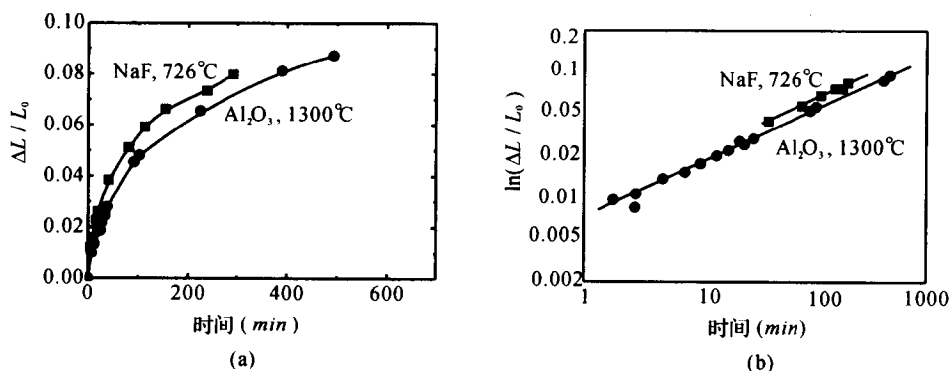


图 7-12 NaF 和 Al₂O₃ 烧结线收缩率对时间的对数图和线性图

图 7-12 给出了 NaF 和 Al₂O₃ 在烧结初期 $\Delta L/L_0$ 与 t 及 $\ln(\Delta L/L_0)$ 与 $\ln t$ 的关系图, 可见与上式能较好的符合, 而由图 a 的 $\Delta L/L_0 \sim t$ 关系知, 随时间增加, 线收缩率变小, 原因是随烧结进行, 颈部扩大, 曲率变小, 由毛细孔引力引起的空位浓度差减少。因此, 用延长烧结时间来最终提高烧结体致密度的方法并非有效。图 7-13 是在一定温度下保持一定烧结时间后, 颗粒

尺寸对 Al_2O_3 烧结的影响。随粒度减少,烧结速度增加,并符合式(7-59)的关系式,说明控制颗粒尺寸对烧结是非常重要的。

(4)表面扩散传质烧结

以图 7-8 中的中心距不变双球模型为烧结模型。离子沿颗粒表面迁移至颈部表面,迁移过程中,离子没有离开固体表面,既没有进入气相,也没有进入固体内部。表面扩散的结果,改变了固体表面的形状,促使气孔闭合,表面积减少,表面能降低。但气孔封闭后,仅靠表面扩散很难排除。

经过类似的推导,可获得表面扩散速度方程为:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{56\gamma\delta^4}{KT} D'_s \right)^{\frac{1}{7}} r^{\frac{1}{7}} t^{\frac{1}{7}} \quad (7-61)$$

式中, D'_s 为表面扩散系数。显然,若以 $\ln \frac{x}{r}$ 对 $\ln t$ 作图,可得一斜率为 $1/7$ 的直线。通常表面扩散作用比体积扩散作用开始的温度低,当颗粒较细时,在烧结开始阶段,表面扩散可能对烧结起很大促进作用。

除了体积扩散和表面扩散外,质点(或空位)还可沿界面或位错等处进行扩散,这样,烧结动力学方程显然会有所不同,但无论如何,都可用下面的通式描述:

$$x^n = \frac{k_1\gamma\delta^3 D}{KT} r^m t \quad (7-62)$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^q = \frac{k_2\gamma\delta^3 D}{KT} r^s t \quad (7-63)$$

式中, n, m, s, q, k_1, k_2 值随不同的扩散机理而变,详见表 7-4。

表 7-4 式(7-62)、(7-63)中各指数、系数值

烧 结 机 理	n	m	q	s	k_1	k_2
表面扩散	7	3	—	—	$56 \times a$	—
体积扩散	4	1	2	-3	32	2
体积扩散	5	2	2.5	-3	14	10
体积扩散	4.5	1.7	2.18	-3	43	17.5
界面扩散	6	2	3	-4	96	3
界面扩散	7	3	3.22	-4	$115 \times b$	$2.27 \times b$
从晶体内位错等缺陷开始的扩散	3	0	1.5	-3	—	—

注: b 为边界层厚度。

在推导动力学方程时,都采用了简化模型及几何参数取近似值,而同时,烧结时往往又是几种机理在起作用,故这样推导出的方程与实际往往是有偏差的。

为进一步说明问题,给出进一步的近似:在给定的系统和烧结条件下,方程式(7-63)中的 γ, T, D 及 r 变化很小,则式(7-63)可近似表示为:

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0} \right)^q = \frac{k_2\gamma\delta^3 D}{KT} r^s t \approx k' t \quad (7-64)$$

$$\ln \left(\frac{\Delta L}{L_0} \right) = A + \frac{1}{q} \ln t \quad (7-65)$$

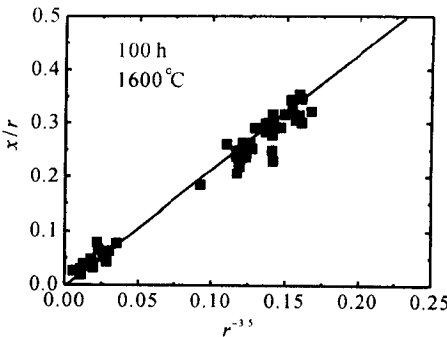


图 7-13 粒度对 Al_2O_3 烧结的影响

由上式知,对于以扩散传质为机理的烧结过程,其初始烧结收缩率的对数与烧结时间的对数成线性关系,且斜率 $1/q$ 随扩散而异。由此可来判断烧结机理,只要作出 $\ln(\Delta L/L_0) \sim \ln t$ 的关系曲线,由斜率求得 q 值,则对照表 7-4,就可得出所属的烧结机理。

显然,方程中的 A 值与烧结速度常数有关,有 $\ln A = B + \frac{Q}{RT}$,将不同温度下的 A 值与温度值作图,可求得烧结活化能 Q 。

4. 蒸发-凝聚(气相)传质

在高温中由于表面曲率不同,在系统的不同部位有不同的蒸气压,物质就会从蒸气压高的凸处蒸发,然后通过气相传递而凝聚到蒸气压低的部位。这种传质过程大多见于在高温下蒸气压较大的系统中,如氧化铅、氧化铍和氧化铁的烧结。

蒸发-凝聚传质的模型如图 7-14 所示。在球形颗粒表面有正曲率半径,而在两个颗粒联接处则有一个小的负曲率半径的颈部,根据开尔文公式,物质将在蒸气压高的凸形颗粒表面蒸发,通过气相传递而在蒸气压低的凹形颈部凝聚下来,使颈部逐渐被填充。

图 7-14 所示球形凸面与颈部之间蒸气压差与颗粒半径 ρ 和颈部半径 x 之间的开尔文关系为:

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \frac{\gamma M}{dRT} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x} \right) \tag{7-66}$$

式中, P_1 是曲率半径为 ρ 处的蒸气压; P_0 为球形颗粒表面蒸气压; γ 为表面张力; d 为密度。

式(7-66)反映了蒸发-凝聚传质产生的原因(曲率半径差异)和条件(颗粒要足够小、压差显著)。同时该式也显示了相对蒸气压差与颗粒曲率半径的定量关系。几种物质的曲率半径、蒸气压差关系如表 7-5 所示,由表可见只有当颗粒半径在 $10\mu\text{m}$ 以下时,蒸气压差才较明显表现出来,在约 $5\mu\text{m}$ 以下时,由曲率半径差异引起的压差已非常显著,故一般粉末的烧结过程要求粉料的粒度至少要在 $10\mu\text{m}$ 以下。

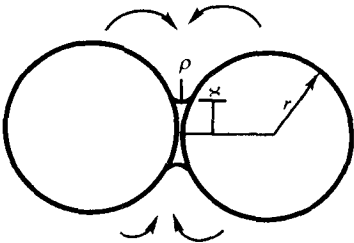


图 7-14 蒸发-凝聚传质模型

表 7-5 弯曲表面的压力差

物 质	表面张力(mN/m)	曲率半径(μm)	压力差(MPa)
石英玻璃	300	0.1	12.3
		1.0	1.23
		10.0	0.123
液态钴 (1500 C)	1935	0.1	7.8
		1.0	0.78
		10.0	0.078
水 (15 C)	72	0.1	2.94
		1.0	0.294
		10.0	0.0294
Al ₂ O ₃ 固体 (1850 C)	905	0.1	7.4
		1.0	0.74
		10.0	0.074
硅酸盐熔体	300	100	0.006

由于 $x \gg \rho$, $(P_0 - P_1)$ 非常小,故有:

$$\ln \frac{P_1}{P_0} = \ln \left(\frac{P_0 - P_0 + P_1}{P_0} \right) = \ln \left(1 + \frac{\Delta P}{P_0} \right) \approx \frac{\Delta P}{P_0} \quad (7-67)$$

式中, ΔP 为负曲率半径颈部和接近于平面的颗粒表面上的饱和蒸气压之间的压差, 故式(7-66)可写作为:

$$\Delta P = \frac{\gamma M P_0}{d \rho R T} \quad (7-68)$$

根据气体分子运动论可推导出物质在单位面积上凝聚速度正比于平衡气压和大气压差的郎格缪尔(Langmuir)公式:

$$U_m = \alpha \Delta P \left[\sqrt{\frac{M}{2\pi R T}} \right] \quad (7-69)$$

式中, U_m 为凝聚速率, 即单位时间单位面积上凝聚的物质质量; α 为调节系数, 其值接近于 1; ΔP 为凹面与平面之间的蒸气压差。

在蒸发-凝聚传质过程中, 颈部体积增加的量应等于通过凝聚传质而获得的量:

$$\frac{dV}{dt} = U_m \cdot \frac{A}{d} \quad (7-70)$$

将烧结模型中相应的颈部曲率半径 ρ 、颈部表面积 A 和体积 V 代入式(7-70), 并将式(7-69)代入式(7-70)可得:

$$\frac{d\left(\frac{\pi x^4}{2r}\right)}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{\gamma M P_0}{d \rho R T} \sqrt{\frac{M}{2\pi R T}} \cdot \frac{\pi^2 x^3}{r} \cdot \frac{1}{d} \quad (7-71)$$

将上式移项并积分后, 就可获得球形颗粒接触界面颈部生长速率:

$$\frac{x}{r} = \left[\frac{3 \sqrt{\pi} \gamma M^{\frac{3}{2}} P_0}{\sqrt{2} R^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}} d^2} \right]^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (7-72)$$

上述方程得出了颈部半径(x)与影响生长速率的其它变量(r, P_0, t)之间的关系。

因此, 当物质以蒸发-凝聚方式迁移时, 烧结速度方程式特征是 x/r 与时间 t 的 $1/3$ 次方成正比, 若以对 $\lg t$ 作图, 则为一条直线, 其斜率为 $1/3$ 。如图 7-15 所示为氯化钠烧结时球形颗粒间颈部生长的 $\lg \frac{x}{r}$ 与 $\lg t$ 关系图, 该图是一斜率为 $1/3$ 的直线, 与蒸发-凝聚传质获得的关系能很好符合。

5. 溶解-析出传质烧结

溶解-析出传质烧结不同于前几种烧结机理, 是一种液相烧结过程。根据液相数量的不同主要分两种烧结机理, 即 Kingery 模型或 LSW 模型, 其原理都是由于颗粒接触点处(或小晶粒)在液相中的溶解度大于自由表面(或大晶粒)处的溶解度。从本质上讲, 液相中物质迁移比固相中物质扩散速度快得多, 故液相烧结致密化速率高, 可使坯体在比固相烧结温度低得多的情况下获得致密烧结体。此外, 液相烧结过程的速率与液相数量、液相质量(粘度和表面张力)、液相和固相润湿情况、固相在液相中的溶解度等有密切关系, 故比固相烧结更复杂。具体的烧结动力学推导将在后续的强化烧结一节中进行描述。

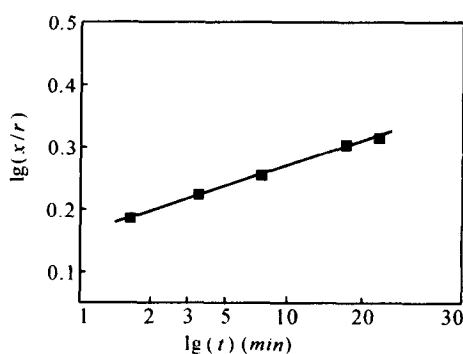


图 7-15 氯化钠烧结时球形颗粒间颈部成长

三、烧结机理的判断和实验研究

根据以上介绍的烧结初期各烧结机理的速率方程式,如按颈部半径 x 与时间 t 的关系 $x^n \propto t$ 看,各烧结机理的 n 值如表 7-6 所示:

表 7-6 n 值与各烧结机理的对应关系

烧结机理	粘性流动	蒸发-凝聚	体积扩散	表面扩散
n 值	2	3	4~5	7

按各机理推导的线收缩率与时间的对数关系均为一直线。由直线斜率 m 值的大小可划分各烧结机理范围:当 $\Delta L/L_0 = 0$,即烧结时不发生收缩,则为蒸发-凝聚机理;如果直线斜率为 $m = 1$,则为粘滞流动机理;直线斜率 m 在 $0.4 \sim 0.5$ 范围,则为体积扩散机理;在 $0.25 \sim 0.31$ 范围则属晶界扩散机理。

四、烧结中后期动力学

1. 组织显微结构特征

由烧结初期进入烧结中期,各颗粒间边界已相互交接组成晶界的网络,气孔处于晶界上,空隙进一步变形和缩小,但仍然相互连通。烧结中期与烧结后期不能截然分开,有时是交叉进行的。烧结中期晶界已开始移动,晶粒正常长大。烧结中期的传质过程以晶界扩散和体积扩散为主。

2. 烧结中期动力学

考虑到烧结中期以后颗粒接触处均已形成一定尺寸的颈部,使球形颗粒变成多面体形,空位形状也随之变化。故 Coble 提出了如图 7-16 所示的十四面体简化模型,每个十四面体是由正八面体沿着它的顶点在边长为 $1/3$ 处截去一段而成,这样的十四面体有六个四边形和八个六边形的面,按体心立方的方式完全紧密地堆在一起,每个边是三个颗粒(三个十四面体)的交界线,相当于一个圆柱形气孔通道,而每个顶点是四个颗粒的交汇点。这样,就可将圆柱形空隙表面作为空位源,空位从这里向颗粒界面中心扩散,质点则逆向扩散,使坯体致密化。

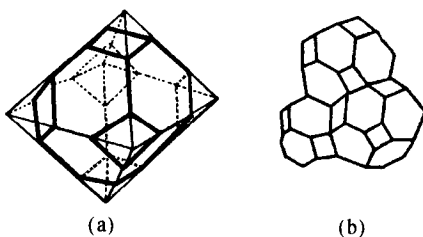


图 7-16 十四面体模型

令十四面体边长为 l ,圆柱半径为 r ,则十四面体体积为:

$$V = 2 \times \frac{1}{3} \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times 3l \times (3l)^2 - 6 \times \frac{1}{3} \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times l \times l^2 = 9 \times \sqrt{2} \times l^3 - \sqrt{2} \times l^3 = 8 \sqrt{2} l^3 \quad (7-73)$$

考虑到每个边棱(空隙)为三个十四面体所共有,则十四面体空隙体积为:

$$\nu = \frac{36\pi r^2 l}{3} = 12\pi r^2 l \quad (7-74)$$

则坯体气孔率为:

$$P_c = \frac{\nu}{V} = 3.24 \frac{r^2}{l^2} \quad (7-75)$$

假设空位从圆柱体空隙表面向颗粒界面扩散是呈放射状的,则单位圆柱体长度的空位扩散流为:

$$\frac{J}{l'} = 4\pi D_v \delta^3 \Delta C \quad (7-76)$$

式中, δ^3 为空位体积; D_v 为空位扩散系数; ΔC 为空位浓度差; l' 是圆柱体空隙的长度, 相当于扩散流宽度。为了简化, 假设 $l' = 2r$, 同时, 考虑到从空位源出发的每个空位扩散流分岔, 则有:

$$\frac{J}{l'} = \frac{J}{2r} = 2 \times 4\pi D_v \delta^3 \Delta C \quad (7-77)$$

$$\text{即: } J = 16\pi D_v R \delta^3 \Delta C \quad (7-78)$$

另外, 因为每个十四面体有 14 个面, 而每个面又为两个十四面体所共有, 故单位时间内每个十四面体中空位的体积流动速度为:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{14J}{2} = 112\pi D_v \delta^3 \Delta C \quad (7-79)$$

而空位扩散系数 D_v 与原子自扩散系数(体积扩散系数) D_s 的关系为:

$$D_s = D_v \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{KT}\right) \quad (7-80)$$

空位浓度差为:

$$\Delta C = \frac{\gamma \delta^3}{KT} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{KT}\right) \quad (7-81)$$

$$\text{则有: } \frac{dv}{dt} = \frac{112\pi D_s \gamma \delta^3}{KT} \quad (7-82)$$

积分后有:

$$P_c = \frac{v}{V} = \frac{32.4\gamma D_s \delta^3}{l^3 KT} (t_f - t) \quad (7-83)$$

式中, t_f 为空隙完全消失时所需的时间。

如果是界面扩散, 用类似方法可获得:

$$P_c = \left(\frac{2D_b W \gamma \delta^3}{l^4 KT} \right)^{\frac{2}{3}} (t_f - t)^{\frac{2}{3}} \quad (7-84)$$

式中, D_b 为界面扩散系数, W 为晶面宽度。

3. 烧结后期动力学

在烧结后期, 坯体密度一般已达 95% 以上, 多数空隙已变成孤立的闭气孔。烧结模型仍为十四面体, 烧结过程可看作是相邻的三个圆柱形空隙向顶点收缩, 则形成的闭气孔分布在十四面体的 24 个顶点处。

设孤立气孔半径为 r_s , 且每个气孔属于四个十四面体, 则每个十四面体中的气孔体积为 $V = 8\pi r_s^3$, 气孔率则为:

$$P_s = \frac{v}{V} = \frac{8\pi r_s^3}{8\sqrt{2}l^3} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \frac{r_s^3}{l^3} \quad (7-85)$$

若以球形气孔表面作空位源, 则空位向外扩散是球形对称的, 用类似的方法可获得烧结后期的动力学方程:

$$P_s = \frac{6\pi D_s \gamma \delta^3}{\sqrt{2}l^3 KT} (t_f - t) \quad (7-86)$$

上式结果与式(7-83)类似, 表明在烧结后期时, 当空位和颗粒尺寸不变, 则气孔率随烧结时间线性减少, 坯体致密度增高。

第四节 强化烧结

凡是能够加速烧结速率,促进致密化进程的烧结过程统称为强化烧结,其核心是强化物质质点(原子、离子等)的扩散过程,扩散过程的强化可以通过以下途径实现:

- (i)提高烧结温度及使用高的温度梯度,进行高温烧结;
- (ii)使用烧结助剂或者烧结活化剂;
- (iii)使用特种烧结手段,如加压烧结、反应烧结、等离子体放电烧结等;
- (iv)以上各种手段的综合运用等。

高温烧结是最简单的强化烧结手段,其原理非常简单,烧结温度越高,原子的扩散系数越大,烧结速率也越大,但这种强化手段往往受到烧结设备及经济成本的限制,因而实用并不广泛。

加入添加剂(或称烧结助剂)进行烧结是目前最简便、研究及实际运用最广泛的扩散强化烧结手段。一般地,将少量的添加剂粉末加入到烧结粉末中,通过在晶格内部改变点缺陷浓度,或者在颗粒表面及晶界等处形成液相层、提供原子扩散的快速通道等方面的机理,达到增加烧结体系物质质点的扩散性、降低烧结温度的作用。

某些烧结助剂还可以起抑制晶粒生长的作用,部分添加剂,如化学掺杂剂(Chemical Dopant)还可以起改善材料韧性等性能的作用。至于特种烧结手段,在目前新材料的开发和研究中应用越来越广。

一、缺陷强化烧结

1. 点缺陷活化烧结

前述通过烧结助剂(烧结活化剂)进行烧结是目前最简便、研究及实际运用最广泛的扩散强化烧结手段。烧结助剂加入后一般有两大类分布途径,第一是进入晶格内部,改变点缺陷浓度;第二类是在颗粒表面及晶界等处形成液相层、提供原子扩散的快速通道。下面以烧结助剂进入晶格的途径为主线,探讨烧结助剂所起的点缺陷活化烧结作用。至于烧结助剂形成液相、提供扩散快速通道的作用,则归入液相强化烧结机理讨论。

(1) 烧结活化剂选择基本依据

German 针对金属粉末烧结,提出了选择烧结活化剂的三个基本依据,即扩散判据、溶解度判据和偏析判据。

以二元组成体系为例,从对应的二元相图分析,当烧结温度低于低共熔温度时,则是固相活化烧结;如果烧结温度高于活化剂与基体材料的低共熔温度,则为液相活化烧结。

烧结活化剂的扩散判据要求,基体原子在颗粒间界面偏析层内的扩散系数 D_E 应大于基体原子的自扩散系数 D_B ,即 $D_E > D_B$ 。如果颗粒间界面偏析层长时间地维持液相状态,则因为原子在液相中的扩散系数大于固相中的原子自扩散系数,上述扩散自然就容易满足。

液相强化烧结的溶解度判据则是指当添加剂加入出现液相时,应保证固相在液相中的溶解度必须大于液相在固相中的溶解度。只有这样,才能阻止反致密化(又称烧结膨胀)的现象,保证烧结体的快速致密化。

烧结活化剂的偏析判据是指烧结开始后烧结活化剂应在烧结颈部区域偏析,并且这种偏析应当保证足够长的时间,以便为基体原子提供一个在烧结致密化过程中一直稳定维持的、高

扩散速度的快速扩散通道。从相图分析,具有较陡的液相线和固相线的物质,有利于在基体材料颗粒表面或界面处偏聚,因此较适合作为活化剂。

以上三个判据主要应用于金属粉末的烧结。对陶瓷粉末以及复合材料的烧结,反应过程更为复杂,因此烧结助剂的选择还应当考虑其相应离子的化合价态、离子半径大小和添加剂加入量。

纯陶瓷材料的本征空位形成能量很高,通常即使在烧结温度下,空位浓度也只有 10^{-8} /格点,比金属的空位浓度(10^{-4} /格点)要低四个数量级,因此纯陶瓷的本征点缺陷对烧结的贡献非常低,几乎可以忽略。绝大多数陶瓷材料的物质迁移速率往往取决于晶格缺陷的类型以及材料微量杂质和添加剂(有时又称化学掺杂剂)。从这方面考虑,加入烧结活化剂的主要目的,就是增加新的点缺陷,提高烧结颗粒内部和表面与界面处的缺陷浓度。所以,选择陶瓷材料的烧结助剂时,要求其活化剂离子的化合价与主晶相离子的化合价相同,同时其离子尺寸尽可能地相接近,且添加剂的加入量尽可能地要大一些。上述条件可以保证在主晶相中大量地形成点缺陷,提高其浓度。

在陶瓷中,对添加剂还有另外一种要求,即通过添加剂控制陶瓷烧结过程的晶粒生长,改善陶瓷材料包括机械力学性能在内的材料性能。而这一要求与添加剂物质提高迁移速率的主要目的是有矛盾的。因此,最理想的情况是,通过添加剂的选择和其在晶界偏析层内的点缺陷分布控制,一方面提高离子在晶粒内部、平行于晶界方向的迁移率(促进烧结致密化);另一方面减缓离子在垂直于晶界方向的迁移运动速率(阻止晶粒长大)。从热力学原理来说,就是通过改变晶界能量和自由表面的表面能的比值,影响和调整烧结过程的驱动力,同时通过降低质点跨晶界方向的扩散系数,减缓晶界的本征运动速率。

(2)离子氧化物陶瓷的点缺陷强化烧结

离子氧化物 MO 晶格点阵是保持整体电中性条件下,金属正离子 M_{\times}^{\bullet} 和氧负离子 O_{\times}^{\bullet} 的周期排布。在一定温度条件下,形成了各种点缺陷,表 7-7 给出了 Kroger-Vink 提出的一套点缺陷的表示方法,氧化物中氧是慢扩散单元,这是绝大多数简单氧化物的点缺陷扩散主要特征。 ZrO_2 则是例外, ZrO_2 中氧离子空位扩散比正离子空位扩散速率要快。因此,从扩散控制过程分析,氧化物的扩散速率通常是指氧扩散单元的速率。从这点来分析,氧化物陶瓷固相活化烧结需要通过适当途径增加氧缺陷浓度,加快氧化物的整体扩散速率。

表 7-7 氧化物点缺陷的原子符号表示法

电子	e'
空穴	h'
空位	V
空位在 M 亚格点位置(MO 化合物)	V_M
空位在 O 亚格点位置(MO 化合物)	V_O
电荷化空位	$V_M^{\bullet}, V_O^{\bullet}, V_M^{\prime}, V_O^{\prime}$
中性空位	$V_O^{\times}, V_O^{\times}$
M, O 处于间隙位置	M_i, O_i
电荷化间隙离子	$M_i^{\bullet}, O_i^{\bullet}, M_i^{\prime}, O_i^{\prime}$
外来原子 L 取代负离子位置	L_M
外来原子 L 在间隙位置	L_i
缺陷复合体	$V_M V_O$
正常格点位置	$M_M^{\times}, O_O^{\times}$

能够影响氧缺陷浓度的因素主要有两个：改变氧分压和外来杂质掺杂。氧分压的改变可以明显改变氧化物中氧空位的浓度；而杂质的引入，则可以出现空位或者间隙缺陷。杂质在氧化物烧结中的作用非常重要。杂质的引入，破坏了原有缺陷之间的平衡关系，使烧结速率增大；然而，间隙缺陷浓度的增加则常常抑制烧结的进行。因此，杂质引起的正、负离子的非化学计量配比，是影响烧结中点缺陷组成、烧结速率高低的关键问题。表 7-8 给出了由配比系数(c/a 或 c'/a')判定的因杂质存在可能会出现缺陷种类。

表 7-8 杂质存在时配比系数的不同与产生缺陷种类的关系

杂质 $M_{c'}O_{a'}$ 溶解在氧化物 M_cO_a 中		
配比系数	产生空位 $V_M^{\bullet} \quad V_O^{\bullet}$	产生间隙离子 $M_i^{n+} \quad O_i$
$c/a < c'/a'$	✓	✓
$c/a > c'/a'$	✓	✓
$c/a = c'/a'$	无缺陷性	

如表 7-8 所示， c, a, c' 和 a' 广义地构成阴正离子配比系数。当配比系数 $c/a < c'/a'$ 时，可能出现金属空位和间隙金属离子；当 $c/a > c'/a'$ 时，可能出现金属空位和间隙离子；当 $c/a = c'/a'$ 时，则没有新的杂质缺陷产生。

由以上的分析可以看出，氧分压和杂质是控制氧化物中点缺陷种类、浓度与化学配比变化的关键因素，也是氧化物点缺陷强化烧结的关键控制因素。

(3)共价键陶瓷点缺陷强化烧结

Si_3N_4 、 SiC 、立方 BN 和 AlN 等材料在接近熔点的高温下仍然具有高的强度，因此在现代的工程结构中，如高温轴承、高温发动机部件等方面具有广泛的应用前景，又被称为高温结构陶瓷。这些共价键陶瓷材料在烧结上具有一个共性，即非常难于烧结。例如，在不加压的固相烧结过程中，即使在足够高的温度下，微米粗细的粉末之间也就仅仅发生微量的颈部长大，而没有明显的体积收缩致密化。

这些材料优异的高温特性，以及难烧结性均源于其结构单元的键性，它们的共价键份额均大于 70%，因此，又被称为共价键陶瓷材料。共价键化合物具有两个特点，一是非化学计量范围非常狭窄，如氮化物几乎可以忽略点缺陷的存在；二是自扩散系数远比氧化物的自扩散系数低。这两方面特点决定了共价键陶瓷在烧结方面的特殊性。

一般地，上述共价键化合物要在特殊的条件下(如热压、热等静压等)，才能达到致密烧结效果。只有 SiC 是例外， SiC 能够在烧结添加剂(常见的是碳与硼双掺)的活化下，不加压固相烧结致密化。其中一个典型的烧结配方条件为：加入 0.5%B(大多用 B_4C 形式引入)和 3.0% 石墨(均为质量百分数)的助剂，粒度为 0.77 微米和 1.7 微米的 α - SiC 在 2150℃ 烧结，可获得 99% 的理论致密度。

根据本章第二节关于粉末颗粒本征表面自由能的烧结驱动力分析，亚微米的粉末系统具有烧结致密化所需要的能量。单从这一方面考虑，对于亚微米的共价键陶瓷粉末来说，只要烧结过程中有效地抑制粉末颗粒的长大，则能够保持系统的烧结动力。反之，则由于烧结过程中，亚微米粉末颗粒特性的消失，会导致了巨大比表面积对应的烧结热力学驱动力的降低，甚至快速消失。

通过对单掺 C，以及双掺适量 C 和 B 的两种 β - SiC 粉末体系的烧结过程研究表明：单掺 C

的粉末体系烧结致密化程度差,且颗粒在烧结过程中发生了快速长大现象。相反地,双掺杂的粉末体系在烧结过程中,可在没有明显颗粒长大的同时,达到高于95%的烧结体致密度。这表明,助剂B抑制了 β -SiC的表面扩散,减缓了比表面积的降低,保持了较大的本征表面自由能驱动力,因而双掺C和B抑制了颗粒长大,强化烧结达到了烧结的致密化。

对另外一种重要的 Si_3N_4 陶瓷材料的研究发现,在烧结过程中伴随等轴 α - Si_3N_4 到长柱状 β - Si_3N_4 的相转变反应,此相变导致的晶粒形状变化阻止了致密化进程。同时,在烧结温度条件下,存在由于 Si_3N_4 热分解而导致的失重现象。这两方面因素,使得致密化的 Si_3N_4 陶瓷材料的烧结都需要在加压条件下进行。

2. 位错活化烧结

自1971年Lenel提出了蠕变-塑性流动机制后,位错在烧结颈部的聚集、形核对物质迁移是否有作用,作用有多大等问题就引起了广泛的注意。而Schatt等在1982~1988年间对这一问题进行了详细研究,主要的研究结论有:在Cu板-球模型中发现了烧结初期接触区的位错密度增加现象;确认了颗粒间的晶界对物质迁移的决定性作用,而颗粒内部的晶界作用可以忽略;证实了烧结中,最大应变速率的出现随位错密度减少而出现的规律;另外还提出了位错蠕变导致的颗粒滑动机制。鉴于位错在烧结过程中的重要作用,现就烧结条件下位错的密度变化(称为位错增殖或者位错消失)现象和主要规律进行分析。

(1) 颈部位错增殖

对于不加压条件下颈部的位错行为,一般地,晶体点阵三维结构决定了晶体结构的各向异性特征,而位错总是容易在特定晶面上发生,并与施加在其上的剪切应力大小有关。如前所述,在接触的颗粒间形成了曲率半径为 ρ 的烧结颈部,沿接触区半径 x 有一个不均匀分布的切应力 $\tau_{(\sigma)}$, $\tau_{(\sigma)}$ 与颈部的Laplace应力 σ 有关:

$$\tau_{(\sigma)} = \sigma \sin\theta \times \cos\theta \quad (7-87)$$

式中, θ 为接触面与位错滑移面的夹角。

据此分析,不同方向上的切应力大小变化较大,而位错又与切应力分布直接相关,因此,位错增殖具有明显的方向性。实验研究表明,平行于烧结颈部长大方向的位错密度比垂直于烧结颈部长大方向增加得要快。可以说,即使不加压烧结,位错在烧结颈部也会发生增殖和扩散,并促进烧结致密化进程。

在施加压力条件下,往往会使得烧结坯体的内部应力增大,导致烧结颈部额外的应力,会大幅度地增加位错密度。

(2) 位错运动与传质

位错运动可分为保守运动和非保守运动(如位错攀移)两大类,Schatt等人指出,只有位错滑移才能有效地进行烧结颈部的物质传递和促进烧结颈部长大。

烧结颈部的物质流动速率可用下式表示:

$$\dot{\epsilon} \approx N_v \bar{v} \bar{b} \quad (7-88)$$

式中, N_v 为可运动的位错密度, \bar{v} 为可运动位错的运动平均速率, \bar{b} 则为柏格斯矢量。其中,位错运动的平均速率可近似表示为:

$$\bar{v} \approx \frac{D\Omega P}{\bar{b}kT} \quad (7-89)$$

式中, P 为等效外静水压力:

$$P \approx A \frac{2(\gamma_s - \gamma_g)}{L} \theta \quad (7-90)$$

式中, A 为表征颗粒几何形状的常数(在 $1 \sim 4$ 之间), γ_s, γ_G 分别为表面和晶界张力, θ 为孔隙度。将式(7-89)代入式(7-88)中, 得到物质的流动速率为:

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{N_v D \Omega P}{kT} \quad (7-91)$$

上式可用来估计应变速率和烧结体的平均线收缩速率。

二、液相强化烧结

1. 液相烧定义

由于粉末中或多或少含有少量杂质, 因而大多数情况下烧结时会出现一些液相。即使在没有任何杂质的纯固相体系中, 高温下也会出现“接触”熔融现象, 因此, 纯粹的固相烧结是很难实现的。一般地, 将凡有液相参与的烧结过程称为液相烧结。

在传统陶瓷的烧结中, 一般都有液相参加, 故液相烧结的应用范围很广泛。如长石瓷、滑石瓷、低氧化铝瓷、水泥熟料等都采用液相烧结过程。在现代陶瓷中液相烧结也具有广泛的应用, 主要利用了液相烧结的强化机制, 来制备各种特殊用途的材料, 如氮化物、碳化物等高温结构材料。

液相烧结与固相烧结共同之处在于两种烧结的推动力都是表面能, 烧结过程都是由颗粒重排、气孔填充和晶粒长大等阶段组成。其不同点在于: 由于流动传质比扩散传质速度快, 故液相烧结致密化速率高, 可使坯体在比固相烧结温度低得多的情况下获得致密烧结体。此外, 液相烧结过程的速率与液相数量、液相质量(粘度和表面张力)、液相和固相润湿情况、固相在液相中的溶解度等有密切关系, 故比固相烧结更复杂。

液相烧结时, 坯体的致密化是在液体参与下进行的, 若液相粘度不太大并能润湿和溶解固相, 则液相烧结过程中, 可通过溶解-析出机理导致致密化和晶粒长大。

2. 液相烧结特点

通常, 固体表面能 γ_{sv} 比液体表面能 γ_{lv} 大, 当 $(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) > \gamma_{lv}$ 时, 液相将润湿固相, 如图 7-17 所示, 达到平衡时, 将有如下关系:

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sl} \cos \frac{\Phi}{2} \quad (7-92)$$

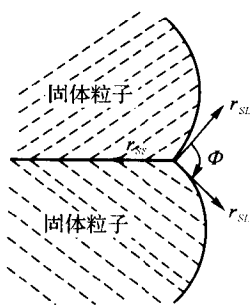


图 7-17 液相对固相颗粒的润湿

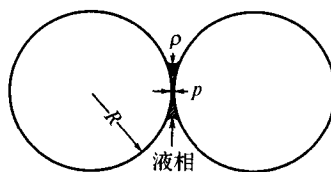


图 7-18 固相颗粒颈部液相

若 $2\gamma_{sl} > \gamma_{ss}$, 则 $\Phi > 0$, 不能完全润湿。若 $2\gamma_{sl} < \gamma_{ss}$, 液相将沿颗粒间界自由渗透使颗粒被分隔, 故当 $\gamma_{sv} > \gamma_{lv} > \gamma_{ss} > 2\gamma_{sl}$ 时, 固相颗粒将被润湿并相互拉紧, 中间形成一层液膜, 并在相互接触的颗粒之间形成颈部, 液体表面呈凹面, 如图 7-18 所示。对于曲率半径为 ρ 的凹面, 将产生一个负压, 即 γ/ρ , γ 为液相表面张力。曲率半径愈小, 产生的负压愈大, 这个力是指向凹面中心的, 使液面向曲率中心移动。因此, 在毛细孔引力作用下, 固相颗粒发生滑移, 重排而趋于最

紧密排列。最后,颗粒间的斥力和表面引力引起的拉力达到平衡,并在接触点处受到很大压力。该压力将引起接触点处固相化学位或活度的增加,并可用下式表示:

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \frac{a}{a_0} = \Delta PV_0 \quad (7-93)$$

或

$$\ln \frac{a}{a_0} = \frac{2K\gamma_{LV}V_0}{r_pRT} \quad (7-94)$$

式中, K 为常数; V_0 为摩尔体积; r_p 为气孔半径; a, a_0 分别为接触点处与平面处的离子活度。显然,接触点处活度增加可提供物质传递迁移的推动力。

因此,液相烧结过程也是以表面张力为动力,通过颗粒的重排、溶解-沉淀以及颗粒长大等步骤来完成的。但要通过溶解-沉淀传质来实现液相烧结,必须满足以下的条件:(a)必须有显著数量的液相和合适的液相粘度,才能有效促进烧结;(b)固相在液相中有显著的可溶性,否则,在表面张力的作用下,物质的传递就与固相烧结时类似;(c)液体能完全润湿固相,否则相互接触的两个固相颗粒就会直接粘附,这样就只有通过固体内部的传质才能进一步致密化,而液相的存在对这些过程就没有实质的影响。

3. 液相烧结过程与致密化

液相烧结过程推动力与固相烧结相似,仍为表面张力。烧结过程大致可分为三个阶段:颗粒重排、溶解-析出与颗粒长大。

(1) 颗粒重排

颗粒重排是在表面张力作用下,通过粘性流动,或在一些接触点上由于局部应力的作用而进行重新排列,结果得到了更紧密的堆积。在该阶段可大致认为:致密化速度与粘性流动相对应,线收缩与时间成线性关系:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\Delta V}{3V_0} \propto t^{1-y} \quad (7-95)$$

上式指数中的 $y < 1$,这是考虑到烧结进行时,被包裹的小孔尺寸减少,作为烧结推动力的毛细孔压力增大,故指数应略大于 1。

颗粒重排对坯体致密度的影响取决于液体的数量。如果液体数量不足,则液体既不能完全包围颗粒,也不能充分填充颗粒间空隙。当液体从一个地方流到另一个地方后,就在原来的地方留下空隙,这时虽能产生颗粒重排,但不足以消除气孔。当液相数量超过颗粒边界薄层变形所需要的量时,在重排完成后,固体颗粒约占总体积的 60%~70%,多余液相可通过流动传质、溶解-沉淀传质进一步填充气孔。这样可使坯体在这一阶段的烧结收缩达到总收缩率的 60%以上。

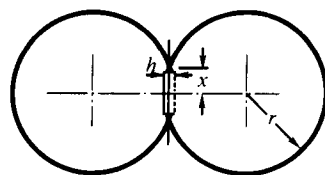
2. 溶解-沉淀传质

溶解-沉淀传质根据液相数量不同可以有 Kingery 模型或 LSW 模型,其原理都是由于颗粒接触点处(或小晶粒)在液相中的溶解度大于自由表面(或大晶粒)处的溶解度。Kingery 模型认为,在重排过程之后,紧密堆积的颗粒就被一层薄的液膜分开,由于颗粒经过重排,接触紧密,所以颗粒间的液膜厚度是很薄的。液膜越薄,颗粒受压力越大。由于这个压力作用,颗粒接触处的溶解度增加,接触处的物质不断溶解,然后迁移到其它表面上沉积下来。而 LSW 模型的观点是:小颗粒的溶解度比大颗粒大,因而对大颗粒是饱和的溶液,对于小颗粒而言就不一定饱和,结果是小颗粒不断溶解,然后沉积在大颗粒上,使大颗粒不断增大,由此导致晶粒的长大和致密化。

由于表面张力作用,使颗粒接触处受到压应力,并按式(7-94)关系引起该处活度增加。故接触点处首先溶解,两颗粒中心相互靠近,如图 7-19 所示。在双球中心连线方向,每个球溶解量为 h ,且形成半径为 x 的接触面,当 $h \ll x$ 时,被溶解的高度 h 与接触圆的半径有如下关系:

$$h = \frac{x^2}{2r}$$

图 7-19 溶解-沉淀过程烧结模型



已溶解的体积约为:

$$V = \frac{1}{2} \pi x^2 h = \frac{\pi x^4}{4r} \quad (7-97)$$

设物质迁移速度是自接触圆出发,由沿其周围扩散的扩散流所决定,则此扩散流流量可和一个圆柱状的热电固体,自中心向周围的冷却表面所辐射的辐射热流相比拟,则每一单位厚度的界面扩散流为:

$$J = 4\pi D \Delta C \quad (7-98)$$

令边界厚度为 δ ,则有:

$$\frac{dV}{dt} = \delta J = 4\pi D \delta (C - C_0) \quad (7-99)$$

根据式(7-93),接触区溶解度增加是由该处的压力所决定,但接触区所受压力不能单纯从表面张力推导。为此,Kingery 假设,在球状颗粒堆积中,每个颗粒都对应一个空隙,若每个这样的空隙都形成一个气孔,则颗粒半径与气孔半径之间存在简单关系:

$$r_p = K_1 r \quad (7-100)$$

式中, r_p, r 分别是气孔和颗粒半径; K_1 是比例常数,在烧结过程中可近似认为不变。

烧结初期,因表面张力引起的接触区应力及分布,可看作如同球状颗粒间的弹性应力。但溶解作用开始后可以认为,加在接触区上的压力 $\Delta P'$ 与接触面积 (πx^2) 和颗粒投影面积 (πr^2) 之比成反比:

$$\Delta P' = \frac{K_2}{x^2/r^2} \Delta P = \frac{K_2 r^2 2\gamma_{LV}}{x^2 r_p} = \frac{2K_2 \gamma_{LV} r}{K_1 x^2} \quad (7-101)$$

式中, K_2 为比例常数,代入式(7-93),可获得浓度差 ΔC :

$$\Delta C = C - C_0 = C_0 \left[\exp\left(\frac{2K_2 \gamma_{LV} r V_0}{K_1 x^2 RT}\right) - 1 \right] \quad (7-102)$$

式中, C, C_0 分别是接触点处和其它表面处的溶解度。由于接触处溶解的体积与通过圆形接触区周围扩散的物质流量相当,考虑式(7-98)、(7-99),则:

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi \delta D (C - C_0) = 4\pi \delta D C_0 \left[\exp\left(\frac{2K_2 \gamma_{LV} r V_0}{K_1 x^2 RT}\right) - 1 \right] = \frac{\pi x^3}{r} \frac{dx}{dt} \quad (7-103)$$

将上式中指数部分展开成级数,取第一项并整理得:

$$\frac{x^5}{r^2} dx = \left[\frac{8K_2 \delta D C_0 \gamma_{LV} V_0}{K_1 RT} \right] dt \quad (7-104)$$

积分得:

$$\frac{x^6}{r^2} = \left[\frac{48K_2 \delta D C_0 \gamma_{LV} V_0}{K_1 RT} \right] t \quad (7-105)$$

或:

$$h = \left[\frac{6K_2 \delta D C_0 \gamma_{LV} V_0}{K_1 RT} \right]^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (7-106)$$

则烧结收缩为:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{h}{r} = \left[\frac{6K_s \delta D C_0 \gamma_{LV} V_0}{K_l RT} \right]^{\frac{1}{3}} r^{-\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (7-107)$$

式中, γ_{LV} , δ , D , C_0 , V_0 均是与温度有关的物理量, 故当温度和起始粘度固定后, 上式可简化为:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = K' t^{\frac{1}{3}} \quad (7-108)$$

可见, 在溶解-沉淀阶段, 相对收缩率与时间的 $1/3$ 次方成比例, 而在重排阶段, 则收缩率近似与时间一次方成比例, 说明致密化速度减慢了。

与固相烧结相比较, 溶解-析出烧结致密化方程具有两方面特点: 第一, 液相中的烧结扩散系数是固相物质在液相中的扩散系数, 与固相烧结的体扩散、晶界扩散系数等相比, 前者数值明显较大。第二, 液相烧结中的表面张力为液-气表面张力, 而固相烧结中的表面张力为固-气表面张力, 前者数值一般也比后者大。从这两方面因素考虑, 以溶解-析出传质为代表的液相烧结过程是一种“加速”、或者称为“强化”的烧结过程, 这种“强化”烧结机理在后续章节中还要进行阐述。

应该指出的是, 颗粒重排、液相分布与溶解-析出过程可能同时发生; 在实际的粉末烧结体系中还有其他过程, 因此情形更为复杂; 加上陶瓷等材料没有可靠的固-液相扩散系数和界面反应常数, 所以在确定液相烧结的速度控制过程方面存在较大问题。目前还很难有一个统一的液相烧结理论。

3. 颗粒长大

烧结继续进行时, 由于封闭气孔的影响, 使烧结速度下降。但如果继续在高温下焙烧, 则物料的显微结构还会继续变化, 即颗粒粘结长大、液相在气孔中的填充、不同曲面间溶解沉析等现象仍会继续进行, 只是比较缓慢。此阶段颗粒成长可按下式计算:

$$r^3 - r_0^3 = 6 \frac{\gamma_{SL} DCM}{\rho^2 RT} t \quad (7-109)$$

式中, γ_{SL} 为固相与液相之间的界面能; M 为固体物质的分子量; ρ 为固体物质的密度; r_0 为开始时颗粒半径; r 为长大后颗粒半径。

三、应力强化烧结

1. 加压烧结种类与特点

普通不加压烧结的陶瓷制品一般都还存在小于 5% 的气孔。这是因为一方面随着气孔的收缩, 气孔中气压逐渐增大, 抵消了作为烧结推动力的表面能作用; 另一方面, 远离晶界闭气孔只能通过晶体内的体积扩散进行迁移, 而体积扩散比界面扩散慢得多。如前所述, 其烧结机理可用扩散传质 (包括体积扩散、表面扩散和晶界扩散等)、蒸发-凝聚传质以及流动传质等烧结模型进行描述。

随着科学技术的发展, 对在各种极限条件下材料的机械力学、耐高温性能等提出了越来越高的要求。为此, 必须采用高纯原料、或者使用新型特殊原料, 这样必然降低材料的烧结特性, 为了获得这些材料的致密化烧结体, 可采用施加外部压力 (获得足够的烧结推动力) 的办法, 使得陶瓷进行良好的烧结, 获得体积致密、性能优异的制品。此时, 物质传输的推动力是表面张力和外部施加应力两部分之和。这种施加额外的外部应力的应力强化烧结 (加压烧结) 是一种有效地促进烧结速率、达到烧结致密化的手段, 可用来制备现代陶瓷、高温合金等高性能、难烧结材料。

一般地,加压烧结包括施加单轴应力(热压)和等静压力(冷、热等静压)两大类。在加压烧结过程中,烧结粉末在应力和温度的作用下发生变形。物质的迁移可以通过位错滑移、攀移、扩散、扩散蠕变等多种机制完成。同时,烧结阶段的显微结构变化也与不加压烧结不同,后者以孔洞缓慢的形状变化为特征。

按 Ashby 的研究,可将加压烧结过程分成两大阶段:孔隙连通阶段和孤立孔洞阶段。在加压烧结的第一阶段,也称为烧结初期,在应力作用下颗粒接触区发生塑性屈服;而后,接触区变大形成了幂指数蠕变区,由各类蠕变机制控制物质的迁移。同时,原子或空位也照样进行体积扩散和晶界扩散;晶界处的位错也可沿晶界攀移,导致晶界滑动。此阶段的主要特征是孔洞仍然连通。

在加压烧结的第二阶段,也称为烧结末期,上述机理仍然起作用,只不过孔洞变成了孤立的闭孔,并大多位于晶界相交处(晶界三重点)。同时,也会有部分镶嵌在晶粒内部的孤立微孔。

下面以热压烧结为例分析其烧结动力学过程。

2. 热压烧结强化动力学

热压烧结对提高材料的致密度和降低烧结温度有显著的效果。以 BeO 材料的烧结为例,热压烧结与普通烧结时的体积密度变化如图 7-20 所示。由图可见,热压烧结具有在较低温度下较短时间内达到最大密度的优点。采用热压后制品的密度可达理论密度的 99% 甚至 100%。尤其对以共价键结合为主的材料如碳化物、硼化物、氮化物等,由于它们在烧结温度下有高的分解压力和低的原子迁移率,用普通烧结很难使其致密化。例如 BN 粉末,用等静压在 200MPa 压力下成型后,在 2500℃ 下无压烧结相对密度为 0.66,而采用压力为 25MPa 在 1700℃ 下热压烧结能制得相对密度为 0.97 的 BN 材料。

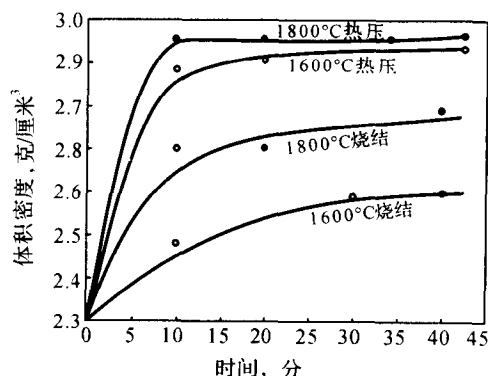


图 7-20 BeO 普通烧结与热压烧结体积密度比较

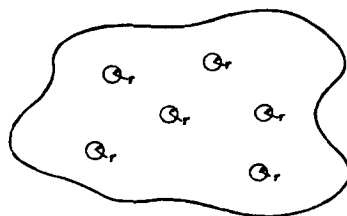


图 7-21 烧结体内孤立气孔分布示意图

热压烧结工艺的主要参数是最高烧结温度、最大压制压力和加压时间。热压烧结的机理通常有塑性流动机理、颗粒重排机理、增强扩散机理和综合烧结机理等四种。这里只讨论有代表性的塑性流动机理,即高温加压时,粉料的传质过程变成以流动为主,物质沿外力作用方向移动,使空隙填充以致消失,从而导致烧结体的致密化。

热压烧结初期,塑性流动机理可应用烧结初期粘性流动与塑性流动机理来推导。当烧结进行一段时间后,由于很快形成了互相孤立的气孔,从而改变了动力学条件,但机理仍不变。大量球形孤立气孔,被包裹在物体内部,如图 7-21 所示。设气孔大小相等,半径为 r ,在表面张力作用下,每个球形气孔内受的负压等于 $2\gamma/r$,相当于作用在压块外面使其致密化的一个相等的正压。Mackenzie 等对含有较多孤立且大小相近球形气孔的塑性物体,推导出以下近似的致密

化公式：

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \frac{\gamma}{\eta} (1-\rho)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} \quad (7-110)$$

式中, ρ 为烧结体的相对密度(实际密度与理论密度之比); n 为烧结体单位体积内气孔数。而气孔数与相对密度间的关系为：

$$n \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{V_p}{V_s} = \frac{1-\rho}{\rho} \quad (7-111)$$

$$n^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r} \quad (7-112)$$

代入式(7-110)得：

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2r\eta} (1-\rho) \quad (7-113)$$

上式表明, 粘度 η 愈小, 物料粒度愈细, 烧结愈快。

对于含有一定数量液相的固体物料而言, 不能看成是纯牛顿型流体。只有当作用力超过一定大小 f 后, 流动速度才与作用的剪切应力成比例(宾汉型流体), 此时式(7-113)变成：

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3\gamma}{2r\eta} (1-\rho) \left[1 - \frac{fr}{\sqrt{2}\gamma} \ln\left(\frac{1}{1-\rho}\right) \right] \quad (7-114)$$

上式表示含一定液相物料进行塑性流动时烧结体的相对密度变化率。当进行热压烧结时, 粉料已成为紧密堆积的固体物质, 此时也具有宾汉型流动性质, 当剪切力超过临界限度时也会发生流动, 相当于有液相存在下的烧结。热压时有一个外压力 P , 则此时闭气孔受到的压力为 $P + 2\gamma/r$, 此时式(7-114)中的 $2\gamma/r$ 一项应由 $P + 2\gamma/r$ 所代替：

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3}{4\eta} \left(\frac{2\gamma}{r} + P \right) (1-\rho) \left[1 - \frac{\sqrt{2}f}{\frac{2\gamma}{r} + P} \ln\left(\frac{1}{1-\rho}\right) \right] \quad (7-115)$$

当外压力 P 远远大于 $2\gamma/r$ 时, 上式可简化为：

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{3P}{4\eta} (1-\rho) \quad (7-116)$$

上式即是 Murray 提出的热压烧结塑性流动方程式。进一步积分后有：

$$\ln(1-\rho) = \frac{3P}{4\eta} t + C \quad (7-117)$$

式中, t 为热压时间; C 为积分常数。当 $t=0$ 时, $C = \ln(1-\rho_0)$; ρ_0 为 $t=0$ 时的相对密度。温度已知时, 粘度已知, 在某一压力下, 将 $\ln(1-\rho)$ 对 t 作图可得一直线。压力不同, 直线斜率不同。如图 7-22 为不同压力下 Al_2O_3 的 $\ln(1-\rho)$ 对 t 的关系曲线。由直线斜率可获得要达到某一密度时所需的条件(压力与时间)。

四、特殊烧结技术

随着现代科学技术的发展, 各种新兴技术在无机材料的合成制备领域内也得到了广泛的应用。现在将几种主要的特殊烧结技术作一简单的介绍。

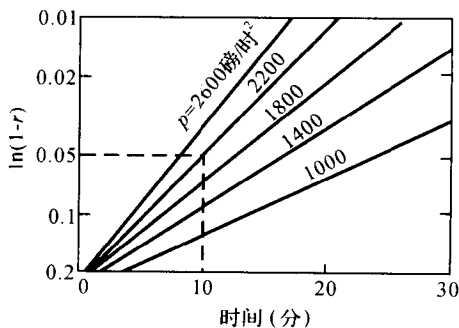


图 7-22 氧化铝在 1600°C 热压时, 不同压力下 $\ln(1-\rho)$ 与时间 t 的关系曲线

1. 微波与等离子体烧结技术

微波是指波长在 $1\text{mm}\sim 0.1\text{m}$ 范围内的电磁波,对应频率范围为 $30\sim 300\text{MHz}$ 。微波作为一种安全的能源,在民用领域获得了广泛应用,如民用微波炉;微波可在短时间内将无机物质加热到 $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温,因此微波可用于无机材料的合成与烧结。

随着温度、压力等条件的变化,物质将转化为气相状态。当满足一定的能量条件时,气相分子的原子核和电子的结合被破坏,气体电离成为自由电子和正离子组成的电离气体,即等离子体。因此,等离子体是一种高度电离的气体,被称为是除了固态、液态、气态之外的物质第四态。等离子体可通过放电方法获得,也可以通过微波加热、激光加热、高能粒子束轰击等方法产生。

与前面三种物质状态相比,等离子体本身具有极高的能量,因此在一定条件下,由能量最低原理驱动,等离子体可发生各种反应和变化。这些变化可用来合成各种需要特殊反应条件的无机物合成,如合成金刚石薄膜、太阳能电池材料、半导体芯片的微波等离子体注入、光导纤维合成等材料制备领域。

图 7-23 是一种微波等离子辅助 CVD(MPCVD)反应器,利用此反应器可成功地在非常低的基片温度(约 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)条件下,沉积出高质量的氮化硅薄膜,并可用于其它类型材料的制备和反应。

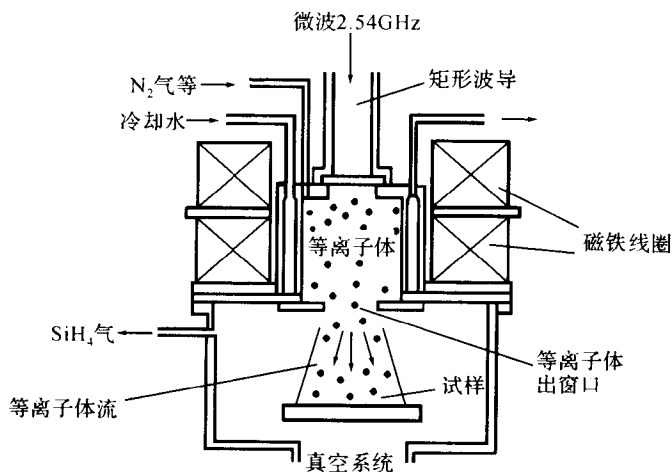


图 7-23 微波等离子辅助 CVD 反应器

微波烧结应用广泛,不仅可应用于结构陶瓷和电子陶瓷材料制备,而且可用于金刚石薄膜沉积和光导纤维棒的气相沉积。微波烧结具有降低烧结温度、缩短烧结时间的优点,同时可获得致密、显微组织均匀的制品。另外,微波烧结非常重要的一个优势是微波加热可使所发生的反应远离化学平衡态。因此,可以利用微波烧结获得许多用通常的高温烧结与固相反应无法获得的反应产物。需要特别指出的是,远离化学平衡态的物质合成制备技术也是最近新材料研究和开发的热点领域。

2. 超重力及微重力烧结技术

一般地,我们讨论的物质过程都受到地球的重力场作用。在重力场作用下,流体的温度和浓度等的不均匀性,将产生浮力对流现象,从而影响材料加工的质量。因此,创造远离地球的重力场作用的环境,进行物质合成就具有独特的技术优势。其中,又可分为超重力和微重力材料合成技术两大类。

微重力指的是 $g < 10^{-2}g_0$ 的重力环境,其中 g 和 g_0 分别是微重力环境和地球表面的重力加速度。严格地说,微重力应指 $g < 10^{-5}g_0$ 。微重力条件下具有如下特点:(i)浮力引起的对流减弱或消失;(ii)沉淀或斯托克斯沉降消失,可保持悬浮状态;(iii)静压力消失,液体外形仅受表面张力控制,可使液体桥或熔融悬浮区扩展到瑞利极限,有利于晶体生长等过程;(iv)重力消失时,可进行无容器加工。因此,基于以上技术优势,微重力环境条件下,可进行玻璃的融化、高温氧化物晶体生长、砷化镓单晶的等效微重力生长等。获得在地球重力环境条件下,无法获得的制品性能。

超重重力技术的源头是离心技术。20 世纪 70 年代,ICI(英国帝国化学工业公司)连续提出被称为“Higee”的技术,将离心力场(超重重力场)技术用于特定的传质过程强化,进行物质分离、高质量纳米材料生产等领域。其中,用超重重力技术可生产纳米碳酸钙、纳米氢氧化铝、纳米碳酸钡和纳米碳酸锶等产品。

3. 电弧等离子烧结技术

电弧等离子烧结技术(Spark Plasma Sintering,SPS)是一种 20 世纪 90 年代发展起来的新型烧结技术,其具体的作用原理至今仍然没有明确。它与热压一样,都在被烧结粉末上施加应力,但与热压不同的是,在施加应力的同时,还在样品上施加一个脉冲电源。图 7-24 给出了其原理图。一种 SPS 烧结机理的初步解释是,整个烧结体系就像一个电容器,粉末材料在被极化的同时发生烧结致密化过程。

尽管 SPS 烧结机理不明,但是它对材料的致密化确实非常有利,不少研究表明,SPS 具有快速烧结、细晶、高致密等特点。另外,SPS 对纳米材料烧结更为有利。如沈志坚博士利用 SPS 烧结技术,在仅仅数分钟时间内将氮化硅粉末烧结成致密的、织构可控的高强高韧氮化硅陶瓷,图 7-25 给出了部分样品的显微组织照片。他将这种烧结技术称为“非平衡化学态烧结技术”,这种新技术能更加简便、精确地控制反应过程,以一种所谓“动力学成熟”法来控制氮化硅颗粒的形态与大小,使精确控制陶瓷微观结构与性能成为可能。

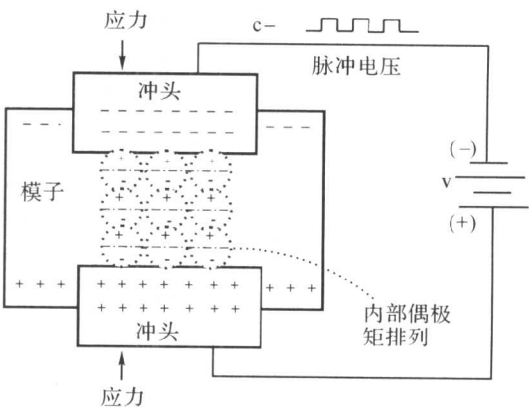


图 7-24 电弧等离子烧结原理图

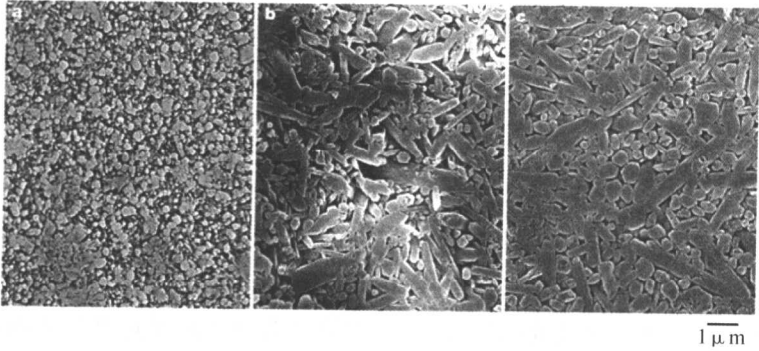


图 7-25 部分氮化硅样品的几种典型显微组织照片

第五节 烧结过程中的颗粒长大

颗粒长大包括再(重)结晶和晶粒长大,它们是烧结中、后期与传质过程同时进行的高温动力学过程。再(重)结晶和晶粒长大这两个词,常常在文献中出现,其意义较广,有时还包括相变化、烧结、沉淀、溶蚀以及其它使显微结构发生变化的现象。初次再结晶、晶粒长大和二次再结晶等几个过程在烧结过程中都会影响晶粒的大小,而且本身的性质也不一样。

一、初次再结晶

初次再结晶是指从塑性变形的,具有应变的基质中,产生出新的无变形晶粒的成核和长大过程。此过程的推动力是基质塑性变形所增加的能量。储存在形变基质中的能量约为 $0.5 \sim 1 \text{ cal/g}$ 的数量级,该值与熔融热相比是很小的,但它足以使晶界移动和晶粒长大。

例如,NaCl 晶体在 400°C 受力 (4000 g/mm^2) 变形后,再在 470°C 退火,可观察到在棱角上首先生成晶核,然后晶核长大,如图 7-26 是受力后的 NaCl 晶体在 470°C 退火时的晶粒长大情况。图中开始一段为诱导期,相当于不稳定晶核长大成稳定晶核所需的时间。其成核速率为:

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_N}{KT}\right) \quad (7-118)$$

式中, N_0 为常数, ΔG_N 为成核活化能。因此,诱导期 t_0 取决于成核速率且随退火温度升高而很快下降。

晶粒长大时,原子的迁移过程和晶粒界面上原子的扩散跃迁一样,故晶粒生长速度 U 和温度的关系为:

$$U = U_0 \exp\left(-\frac{E_U}{RT}\right) \quad (7-119)$$

式中, E_U 为活化能。若晶粒长大而不相互碰接,则晶粒长大速度 U 是恒定的,而晶粒尺寸 d 随时间 t 的变化为:

$$d = U(t - t_0) \quad (7-120)$$

因此,最终晶粒的大小决定于成核和长大的相对速度。由于两者都与温度密切相关,故总的结晶速度随温度迅速变化。

二、晶粒长大

在烧结中、后期,随着烧结的进行,坯体中的细晶粒要逐渐长大,而一些晶粒的生长过程也是另一部分晶粒缩小或消失的过程,其结果是平均颗粒尺寸都增大了,这种晶粒长大,不是小晶粒的相互粘结,而是晶界移动的结果,这一过程的推动力是晶界过剩的表面能,小晶粒生长为大晶粒,则使界面面积减少和界面能降低,晶粒尺寸由 $1\mu\text{m}$ 变为 1cm 时,对应的能量变化为 $0.1 \sim 5 \text{ cal/g}$ 。

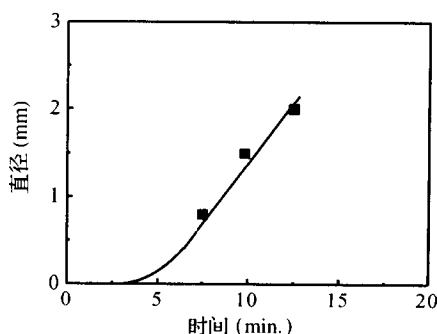


图 7-26 在 400°C 受应力 (4000 g/mm^2) 作用的 NaCl 晶体,置于 470°C 再结晶情况

如图 7-27 表示了两个晶粒之间的晶界结构,弯曲晶界两边各为一晶粒,小圆代表各个晶粒中的原子,对 A 粒子,晶粒表面为凸表面,而对 B 粒子则为凹表面,对凸面晶粒表面 A 处与凹面晶粒表面 B 处而言,曲率较大的 A 点自由能要高于曲率较小的 B 点,位于 A 点晶粒内的原子势必要向能量低的位置跃迁。如图 7-28 为晶界两侧原子位置的自由能图,当 A 点原子到达 B 点并释放出 ΔG 的能量后就稳定在 B 晶粒中。随着这种跃迁不断发生,晶界就向着 A 晶粒曲率中心不断推移,导致 B 晶粒长大而 A 晶粒缩小,直到晶界平直化,晶界两侧自由能相等为止。因此,晶粒生长是由晶界移动所造成的。

如图 7-27 中, A 与 B 晶粒之间由于曲率不同而产生的压差为:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-121)$$

式中, γ 为表面能; r_1, r_2 为主曲率半径。由热力学可知,当系统只做膨胀功时, $\Delta G = -S\Delta T + V\Delta P$, 则当温度不变时,晶界两侧晶粒的自由能变化为:

$$\Delta G = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-122)$$

式中, V 为分子体积。上式的自由能差 ΔG 即是该晶界移向曲率中心的推动力。而晶界移动的速度是和界面的曲率及原子跃迁界面的速度成比例的。

如图 7-28 所示晶界两侧原子位置自由能图,原子从 A 向 B 跃迁频率 f_{AB} 为:

$$f_{AB} = \nu \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad (7-123)$$

式中, ν 为原子振动频率。而可跃迁的原子能量是量子化的: $E = h\nu$; 一个原子平均振动能量: $E \approx kT$, 故有:

$$\nu = \frac{E}{h} = \frac{KT}{h} = \frac{RT}{Nh} \quad (7-124)$$

则:

$$f_{AB} = \frac{RT}{Nh} \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{RT} \right) \quad (7-125)$$

原子反向迁移频率(从 B→A 跃迁频率):

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh} \exp \left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G}{RT} \right) \quad (7-126)$$

令原子每次跃迁距离为 λ , 则晶界移动速度 $U = \lambda f$, 故有:

$$U = \lambda (f_{AB} - f_{BA}) = \frac{\lambda RT}{Nh} \exp \left(-\frac{\Delta G^*}{RT} \right) [1 - \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right)] \quad (7-127)$$

又: $1 - \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) \approx \frac{\Delta G}{RT}$, 而 $\Delta G = \gamma V \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$, $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$, 故有:

$$U = \frac{\lambda RT}{Nh} \exp \left(\frac{\Delta S^*}{R} \right) \exp \left(-\frac{\Delta H^*}{RT} \right) \left[\frac{\gamma V}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \quad (7-128)$$

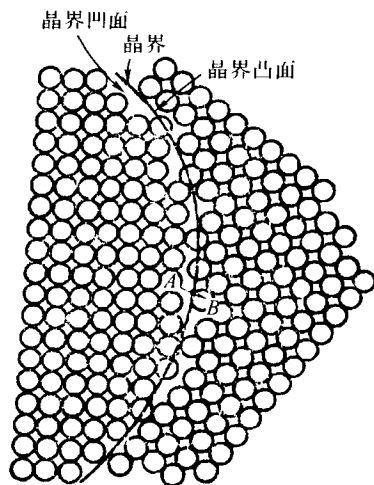


图 7-27 两个晶粒之间的晶界结构

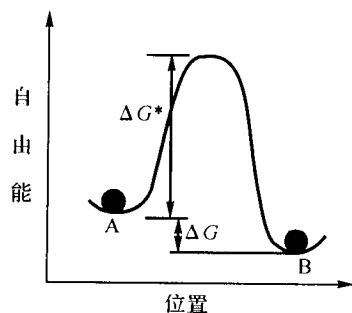


图 7-28 晶界两侧原子位置自由能图

$$\text{即: } U = \frac{\gamma\gamma V}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (7-129)$$

由此可见,晶粒长大速度随温度呈指数关系变化。由于原子是跃过界面的跃迁,故其活化能和界面扩散的活化能近似。

在烧结中、后期,坯体通常是大小不等的晶粒聚集体。三个晶界在空间相遇,如果晶界上各表面张力相等,则平衡时将成 120° 角,如图 7-29 所示。此时,晶粒应呈正六边形,但实际多晶系统中,多数晶粒间界面能不等,故从一个三界汇合点延伸至另一个三界汇合点的晶界都有一定曲率。在二度空间截面上边数大于六的多面体,晶界是向外弯曲的凹面,而少于六边形时,则是向外凸的,同时,由前述可知,晶界要向凸面曲率中心移动,故小于六条边的晶粒缩小,甚至消失,而大于六条边的晶粒长大,结果使平均粒径增大。

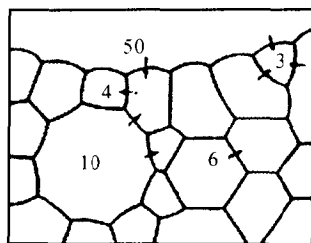


图 7-29 多晶体中晶粒长大示意图

晶界移动速度与弯曲晶界的半径成反比,而对于任一晶粒,每条边的曲率半径与晶粒直径成正比,故由表面能引起的晶粒生长速率与晶粒直径成反比:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k'}{D} \quad (7-130)$$

积分后得:

$$D_2 - D_0^2 = kt \quad (7-131)$$

其中, D_0 为 $t=0$ 时的平均直径。到烧结后期, $D \gg D_0$,故有:

$$D = kt^{1/2} \quad (7-132)$$

显然,以 $\lg D$ 对 $\lg t$ 作图应可得到斜率为 $1/2$ 的直线,但实验结果通常偏小,约在 $0.1 \sim 0.5$ 之间,其原因或是 D_0 与 D 相近,或是晶界移动时遇到杂质、气孔等的阻碍,使正常晶粒长大停止。坯体中包含的杂质、气孔越多,晶粒长大过程结束的越快,最终获得的晶粒平均直径也越小。

三、二次再结晶

晶粒长大伴随的晶界移动,可能被夹杂物或气孔阻碍而停止,当正常的晶粒长大由于夹杂物或气孔阻碍而停止以后,如果在均匀成长的基相中存在某些边数特别多,晶界能量特别大的大晶粒,如图 7-29 中有一个 50 个边的颗粒,其边数比邻近颗粒的边界数多的多,晶界曲率也较大,此时它仍有可能越过气孔或夹杂物而进一步反常长大。这时就以这些大晶粒为核,发生二次再结晶现象。当这些大晶粒向邻近小晶粒曲率中心推进,不断将周围邻近小晶粒吞没后,它们将迅速长大为更大的晶粒,晶面更多,这样又增加了晶面曲率,长大趋势更明显。这样就在一般晶粒尺寸比较均匀的基相中出现少量大晶粒,这些大晶粒甚至可以长大至相互接触为止。

二次再结晶的推动力是大晶粒的表面能,与邻近高表面能和小的曲率半径的晶面相比,大晶粒有较低表面能。在表面能驱动下,大晶粒晶面向曲率半径小的晶粒中心推进,以致造成大晶粒进一步长大和小晶粒的消失。

晶粒长大与二次再结晶的区别在于前者坯体内晶粒尺寸均匀长大,并不存在晶核,最后界面处于平衡状态,界面上没有应力;而后者是以某几个大晶粒为晶核,不断吞并周围的小晶粒而产生晶粒异常长大,其结果是大晶粒直径远比基相晶粒平均直径大。大晶粒晶界处于不平衡状态,故有应力存在。另一个明显的区别是前者的气孔和杂质在界面上而后者在颗粒内部。由

于大晶粒界面移动速度很快,结果往往将原来处于界面上的气孔包裹到晶粒内部。而气孔一旦离开晶界,气孔的排除就要依靠扩散系数小的多的体积扩散,这时气孔排除就很困难。

二次再结晶的晶粒长大速度是由晶粒成核速度和晶粒生长速度所决定的。气孔和夹杂物等对大晶粒的成核和生长都有阻碍作用,而更重要的是基相的平均颗粒尺寸。在细晶粒基相中,少数晶粒比平均晶粒尺寸大,这些大晶粒就成为二次再结晶的晶核。基相平均晶粒尺寸愈小,二次再结晶成核愈容易。反之,基相平均尺寸愈大,成核愈困难。二次再结晶晶粒生长速率在初期是与晶粒的边界数目成正比,即与基相平均晶粒直径成反比,亦与气孔半径成反比。这样,式(7-130)就变成:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K'}{r} \times \frac{K''}{r_p} = \frac{K'''}{r^2} \quad (7-133)$$

式中, r_c 为晶粒半径, r_p 为气孔半径。可认为 r_p 与 r_c 成比例。积分后可得:

$$r^3 - r_0^3 = Kt \quad (7-134)$$

式中, r_0 为起始晶粒半径。由此可见起始颗粒尺寸与气孔尺寸对二次再结晶的速率影响很大。起始原料愈细,二次再结晶过程进行的也愈快。

从工艺角度看,造成二次再结晶的原因主要是原始粒度不均匀和烧结温度偏高,其它还有坯体成型压力不均匀,局部有不均匀液相等。原始粒度不均匀,易在小晶粒基相中出现大晶粒核;而温度过高将导致晶界迅速移动,使处于晶界上的闭气孔包裹进大晶粒内。若延长保温时间,由于小气孔压力大,就容易并入低压的大气孔中,使大气孔愈来愈大,烧结体出现膨胀现象,并使气孔率升高。

为控制二次再结晶的发生,一般都加入适当添加物使晶界移动速度减慢而达到坯体致密化的目的。另外采用热压烧结可以使烧结在低于二次再结晶开始的温度下进行,这样就能把烧结的致密化过程与二次再结晶过程分开,避免反常大晶粒出现。

四、再结晶与晶粒长大对烧结质量的影响

再结晶与晶粒长大,对烧结进程和最终产品的显微结构与性能都有重要影响。烧结初期,物料中存在许多气孔,晶粒间界处于能量较低位置,故晶粒不会长大,烧结中期,晶界形成,开始晶粒长大过程。从理论上讲,经过相当长时间烧结后,应当从多晶材料烧结至一个单晶。但实际上由于存在第二相夹杂物如杂质、气孔等的阻碍作用,将使晶粒长大受到阻止。晶界移动时遇到夹杂物的情况如图 7-30 所示。晶界通过夹杂物,界面能就被降低,降低的量正比于夹杂物的横截面积。通过障碍后,弥补截面又要付出能量,结果使界面继续前进能力削弱,界面变得平直,晶粒生长就逐渐停止。

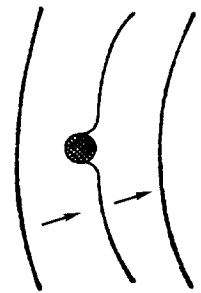


图 7-30 界面通过夹杂物时形状的变化

随着烧结的进行,气孔往往位于晶界上或三个晶粒交汇点上。气孔

在晶界上是随晶界移动还是阻止晶界移动,取决于晶界曲率,也与气孔直径、数量、气孔作为空位源向晶界扩散的速度、气孔内压力大小以及包围气孔的晶粒数等因素有关。当气孔汇集在晶界上时,晶界移动将出现如图 7-31 所示的三种情况。烧结初期,晶界上气孔数目很多,晶界移动将被气孔阻碍,使正常晶粒长大终止。若设晶界移动速度为 V_b ,气孔移动速度为 V_p ,则此时 $V_b = 0$,如图 7-31a。烧结中、后期,温度控制适当,气孔逐渐减少,可以出现 $V_b = V_p$,此时晶界带动气孔继续以正常速度移动,使气孔保持在晶界上,如图 7-31b,并可利用晶界上的快速通道

排除,坯体继续致密化。

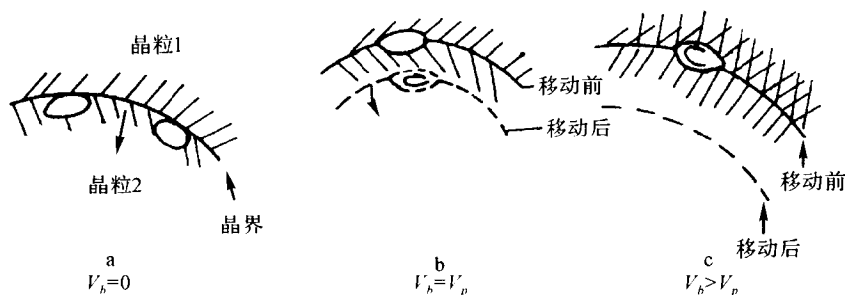


图 7-31 晶界移动遇到气孔时的情况

当烧结达到 $V_b = V_p$ 时,烧结过程已接近完成。此时,严格控制温度是非常重要的。继续维持 $V_b = V_p$,气孔易迅速排除而实现致密化,如图 7-32 所示。但此时若继续升高温度,由于晶界移动速率随温度呈指数增加,必然导致 $V_b \gg V_p$,晶界就可能越过气孔或杂质产生二次再结晶,把气孔等包入晶体内部,如图 7-31c。气孔离开晶界时,不再能利用晶界的快速通道,扩散途径增大而不易排除,使烧结停顿,致密度不再提高。

以上这三种情况的产生决定于晶界能量,杂质和气孔含量及尺寸,即由晶界移动的推动力与第二相对晶界移动的阻力间的相对关系来决定。

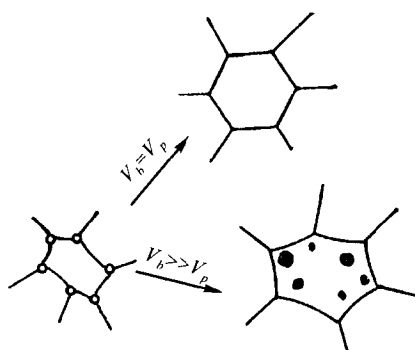


图 7-32 晶界移动与坯体致密化关系

五、晶界在烧结中的作用

晶界是多晶体中不同晶粒之间的交界面,其宽度约为 $50 \sim 600 \text{ \AA}$ 。由于各晶粒的位向不同,处于晶界上的原子只能取与邻近两晶粒接近的某种过渡排列方式或折衷位置,如图 7-33 所示,故在晶界上形成一种位置缺陷。由于在晶界上晶格畸变较大,故晶界上原子的平均能量高于晶粒内部原子的平均能量,此高出的能量称为晶界能。因此,晶界在烧结时有一系列重要作用。

1. 排除气孔

在一个由几个颗粒包围的粒界上,假设有一个气孔如图 7-34 所示,气孔与粒界相交角为 θ ,其几何关系为:

$$\gamma_{GB} = 2\gamma_{SV} \cos \frac{\theta}{2} \quad (7-135)$$

式中, γ_{GB} 为晶界的界面能, γ_{SV} 为固-气界面的平均界面能。

假设气孔收缩,粒界将延长一个长度 l ,气孔-粒界周长每边缩短 $2d$,此时 $\cos \frac{\theta}{2} = \frac{d}{l}$,则 $\gamma_{GB} = 2\gamma_{SV} \frac{d}{l}$,即 $l\gamma_{GB} = 2d\gamma_{SV}$ 。

该式表明气孔收缩获得的能量与粒界扩展失去的能量相等。图 7-34 晶界-气孔收缩的几何关系

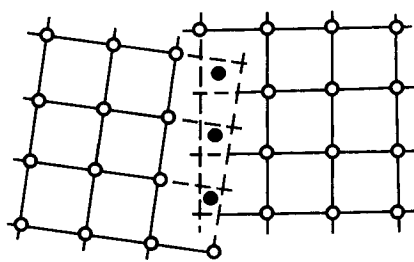
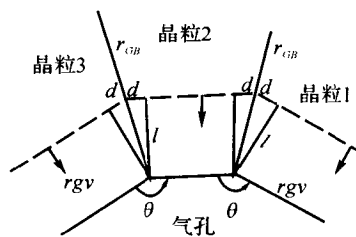


图 7-33 晶界内原子排列的折衷位置



如果粒界移动一定距离后与气孔平衡,此时气孔阻止粒界进一步移动。只有当 $17\gamma_{GB} > 2d\gamma_{SV}$ 时,粒界才能进一步向前推移,气孔收缩。

气孔在晶界上排除和坯体收缩示意图如图 7-35 所示。由于晶界上缺陷较多,空位流与原子流利用晶界作为快速交流的通道而相对扩散,空位经过多次晶界的传递过程最后在表面消失,同时导致坯体的收缩。

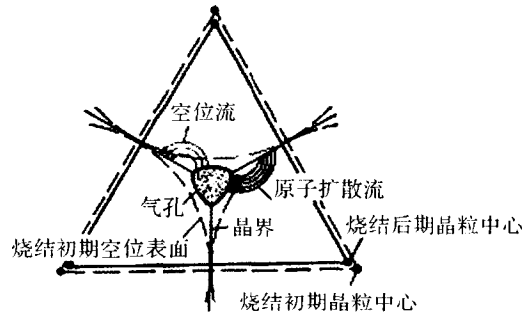


图 7-35 气孔在晶界上排除和收缩模型

2. 晶界受载荷时空位的扩散

在烧结过程中,由于非球形颗粒之间,尺寸不等颗粒之间以及气孔分布不均匀等,而引起晶界局部应力。这时处于受压的区域其空位浓度比受张力区域要少,因此晶界上的空位是从受力表面向自由表面(试样外表面、晶粒边界)进行扩散,或空位从受张力方向向压缩方向的晶界扩散。如图 7-36 为多晶试样受载荷时空位和原子扩散示意图。由于体积扩散是由空位定向迁移和相应原子的反向运动形成的,这样空位浓度差能够通过晶界快速定向扩散,导致烧结体致密化和均匀化。

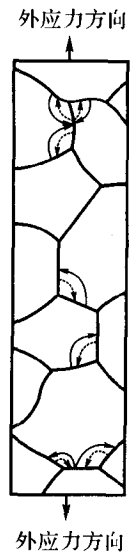


图 7-36 多晶体试样受载荷时空位和原子扩散示意图

3. 溶质凝阻

为从烧结体中完全排除气体,在晶界上的空位扩散必须保持足够的速率。控制晶界移动,以便使气孔和晶界保持相当小的距离,是保持气孔高度扩散的一种方法。由于气孔大小和晶界迁移率不同,气孔可能沿晶界被排除,也可能被晶界绕过。这时可用加入能阻止晶粒生长的第二相物质或者加入溶质使其凝固在晶界上来延缓晶界的移动,使气孔在烧结过程中始终处于晶界上,避免了晶粒的不连续生长,从而达到理论密度。

4. 负离子快速扩散通道

晶界对离子晶体的扩散过程有更重要的作用。因为离子晶体(高熔点氧化物等基本上属于离子晶体)烧结时,阴、阳离子必须同时扩散才能导致物质传递和烧结。通常认为负离子体积大,扩散总是比正离子慢,故烧结由负离子的扩散速度控制。但一些实验表明,在晶界周围约相当于直径 200Å 的区域是负离子的快速扩散通道,而正离子的扩散则与晶界无关。

综上所述,烧结过程中可能出现的情况为:烧结初期,气孔率很大,晶粒一般不长大,随烧结进行,气孔迅速减少,晶粒开始缓慢均匀长大,并推动气孔移动,促使其沿晶界通道排除,坯体继续致密化。如果有较多杂质,则可能使正常的晶粒长大终止,若坯体中存在少量尺寸大得多,晶面也多得多的晶粒,它们就有可能越过杂质或气孔继续长大,开始出现二次再结晶,而二次再结晶一旦出现,大晶粒兼并周围小晶粒而变得更大,晶面更多,长大的趋势就更明显,这样,在颗粒尺寸较均匀的基质中,出现少量大晶粒,直至它们完全接触。同时,气孔将脱离晶界进入内部变成孤立气孔,烧结速率减缓甚至停止。另外,孤立气孔中气体压力较大,它们也可能扩散或迁移到气压较低的大气孔中。

第六节 烧结过程中的计算机模拟理论与实践

现代计算机模拟技术在许多学科,如数学、力学等领域取得了成功,在材料科学研究和产品开发中也取得了长足进步,发展了一门称为“计算材料学”的新兴学科。其中,一个重要方面是应用计算机技术模拟复杂的烧结过程,了解烧结的内在规律,建立可控的烧结过程模型,为理论研究和实际生产过程提供指导。

一、计算机模拟技术

计算机模拟烧结技术首先需要解决两方面问题,一方面是材料烧结过程的模型化,这可以借鉴相关烧结理论研究结果以及其相关过程的模型化理论,通过模型化建立起烧结各过程的微观数学公式;另一方面,则是计算机模拟方法,这需要根据具体物理化学过程和相关模型,并根据过程涉及的空间尺度,选择合适的模拟方法。

1. 纳观至微观尺度的模拟方法

属于纳观至微观的材料过程有如下几种情况:第一种是由晶格动力学决定的性质,包括声传播、热膨胀、比热容的非电子贡献部分、半导体及陶瓷的热导率、结构缺陷等。第二种是由电子体系决定的材料性质,如电导率、金属热导率以及超导电性等现象。上述情况因为涉及到的原子数目较少,可以直接由薛定谔方程进行模拟求解。所用到的模拟方法主要有:

(i)蒙特卡罗(Monte Carlo)积分法,可应用于表面偏析、相变过程以及薄膜沉积生长过程等的模拟。

(ii)分子动力学法:可应用于位错与晶界相互作用、脆性断裂、晶片硅键界面、薄膜沉积过程中空隙形成等的模拟。

2. 微观至介观尺度的模拟方法

在微观至介观尺度上,通过对微结构变化及其与性质关联的研究,几乎可以建立起全面性的材料学特性。另外,在微观至介观尺度上的微结构变化,从热力学角度分析是一个典型的热力学非平衡过程,因此主要由动力学控制。

另外,此尺度范围性质涉及的原子数目巨大($\approx 10^{23}$ 个/ cm^3),不能通过求解薛定谔方程、或者用唯象原子论方法进行计算,需要建立一种覆盖较宽尺度范围的介观尺度模拟方法,一个基本的思路是引入连续体模型。主要的模拟方法有:

(i)离散位错静力学和动力学法:主要应用于位错过程。

(ii)金兹堡-朗道相场动力学法:主要应用于相变过程,如亚稳态分解、晶粒生长等过程。

(iii)元胞自动机(CA)法:用于再结晶、晶粒粗化等过程。

其它的还有拓扑网格和顶点模型以及几何及组分元模型。

3. 介观至宏观尺度的模拟方法

介观至宏观尺度材料现象包括晶粒和亚晶粒范围到整个样品范围的材料过程和现象。所用到的方法主要有以下几种:

(i)有限元(FE)法:是一种获得边值和初值问题的近似解的常用方法。其基本原理是将研究样品分成许多小区域,然后在每个子区域上用多项式函数近似地表示由分段方式确定的真正态函数。可用于模拟晶体塑性和凝固现象。

(ii)有限差分(FD)法:应用于与时间有关的问题,如没有边值限制、只有一个初值条件和时间参数的情况。可利用有限差分法求解含有时间导数的数值化积分方程。

(iii)多晶弹性和塑性法:这是一种经典的均匀化方法。考虑特定结晶结构的前提下,在宏观和介观尺度上用于模拟多晶体和多相材料的弹性和塑性响应。这种方法在钢的弹性、铁铝合金织构模拟等方面获得了成功。

二、烧结过程的计算机模拟

随着烧结理论的不断发展和成熟,对烧结物理本质的了解也逐步深入。就如烧结初期机理来说,烧结初期主要发生的物质迁移机制已经被大量实验所证实。这些烧结理论和实验工作积累,为烧结过程的计算机模拟提供了可靠的物理模型。

烧结过程的计算机模拟方法有许多,针对具体问题不同则采取相应的物理与数学模型,并用合适的模拟方法进行计算。

1. 关于颗粒重排的模拟。

相关的模拟方法有 1988 年 Leu 等人提出的拓扑约束模型(Topological Constraints Model);1993 年 Jagota 等提出的准静力学平衡模型。

2. 关于晶粒生长方面的模拟。

蒙特卡罗(Monte Carlo)法是一种最常用的方法。1984 年 Anderson 等人用该法模拟了致密多晶体的正常晶粒生长过程;同年,Srolovitz 等对有弥散第二相颗粒存在的晶粒生长过程进行了模拟;随后,Hassold 等发展了前人的工作,对烧结后期晶粒生长与孔洞形态变化进行了模拟。

1989 年 Nikolic 发展了一种名为 SIMTFS 的模拟程序,应用扩散方程的有限差分数值处理建立模型,模拟了 W-Ni 系统液相烧结的晶粒生长过程。

另外,Chen 等于 1996 年提出了场变量模型的概念,对 Al_2O_3 - ZrO_2 二元材料烧结过程中, Al_2O_3 颗粒随 ZrO_2 颗粒溶解而长大的显微组织变化进行了模拟。

3. 加压烧结的模拟

20 世纪后半叶在结构陶瓷方面的研究热潮,促进了加压烧结计算机模拟的迅速发展,并且在理论研究和实际应用方面都取得了重要进展。

在热压的数值模拟工作方面,热等静压有限元分析中需要用的单元应力-应变关系曲线,大都采用描述多孔粉末热压力变形的弹性-粘塑性理论和建立在金属流动理论上的粘塑性理论。而在解析的模拟工作方面,从加压烧结颈部屈服、蠕变、扩散等微观机制出发,构造出了热等静压图,对粉末材料在较宽温度和压力范围内的烧结致密化规律进行了详细描述,并可应用于实际的热等静压过程控制。

1985 年,Helle 等人提出的热等静压图是具有重要意义的研究工作。他们首先分别给出塑性屈服、幂指数蠕变和扩散致密化三种物质迁移机制作用下的致密化方程,然后将上述三个方程一起考虑,加和后建立恒温下相对温度与归一化压力,或恒压下相对密度与归一化温度的图示曲线关系,由此构成了两种类型的热等静压图。

另外,从 20 世纪 80 年代中期开始,有限元(FE)法被引入到加压烧结特别是热压烧结的理论研究中,并从密度变化和形状变化两方面,试图对热压烧结进行模拟。加压烧结的有限元法模拟大致包括三个过程:将烧结体划分成有限个单元;对各单元建立单元节点的作用力、位移及其速率的本构方程;随后,用数学中矩阵的方法对划分的各单元进行合成,获得关于整体

参数变化的规律。

第七节 影响烧结的因素

影响烧结的因素是多方面的,概括起来主要有原料种类、烧结温度、烧结时间、物料粒度、物料活性、外加剂、烧结气氛、成型方法和成型压力等。

一、原料种类、烧结温度与保温时间

原料种类差别主要体现在晶体结构中,晶体的晶格能越大,离子结合越牢固,离子的扩散越困难,所需要的烧结温度越高。各种晶体离子结合情况不同,烧结温度也相差很大,即使是同样的晶体,用活化的晶体粉末或有外加剂,也会使烧结速度差别很大。

很显然,烧结温度是影响烧结的重要因素。因为随着温度升高,物料蒸气压增高、扩散系数增大、粘度降低,从而促进了蒸发-冷凝、离子和空位的扩散、颗粒重排、粘性、塑性流动等过程,使烧结加速。但单纯提高烧结温度不仅浪费能源,很不经济,而且还会给制品带来性能的恶化。过高的温度会促使二次再结晶,使制品强度降低。并且,在有液相参与的烧结中,温度过高使液相量增加、粘度下降而导致制品变形。

另一方面,延长烧结时间一般都会不同程度促使烧结完成。然而,这种效果在粘性流动机理控制的烧结中较明显,而对体积扩散和表面扩散机理控制的烧结影响则较小。另外,在烧结后期,不合理延长烧结时间有可能加剧二次再结晶作用。

二、粉末颗粒细度

无论在固相或液相烧结中,细颗粒由于增加了烧结推动力、缩短原子扩散距离以及提高颗粒在液相中的溶解度而导致烧结过程的加速。同时,为防止二次再结晶的出现,要求细小而均匀的原料粉末颗粒,以避免细颗粒基相中出现大晶粒成核而导致晶粒异常长大。

用化学方法制备的粉末粒度在 100~1000 Å 范围内,晶粒愈细,则愈能促进烧结。但晶粒愈细,由于表面键活性很强,常吸附大量气体或离子,被吸附的气体将不利于颗粒间的接触而起阻碍烧结的作用。故颗粒的原始粒度须根据烧结条件进行合适的选择。

三、物料活性

烧结是通过在表面张力作用下的物质迁移而实现的。高温氧化物较难烧结,主要原因就是它们具有较大的晶格能和较稳定的结构状态,质点迁移需要较高的活化能,故提高活性有利于烧结进行。其中通过降低物料粒度来提高活性是一个常用的方法,但单纯靠机械粉碎来提高物料粒度是有限的,而且能耗太高,故也用化学方法来提高物料活性和加速烧结。如利用草酸镍在 450℃ 轻烧制成的活性 NiO 很容易制得致密的烧结体,其烧结致密化时所需的活化能仅为非活性 NiO 的 1/3。

活性氧化物通常用其相应的盐类热分解制成,采用不同形式的母盐以及热分解条件,对所得的氧化物活性有重要影响。如在 300~400℃ 低温分解 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 制得的 MgO,比高温分解制得的具有更高的热容量、溶解度和酸溶解度,并呈现很高的烧结活性。

四、外加剂作用

在固相烧结中,少量外加剂可与烧结相生成固溶体等增加缺陷,加速扩散过程而活化或强化烧结。在有液相参与的烧结中,外加剂则能改变液相的性质从而促进烧结。一般认为少量外加剂的加入在烧结过程起以下几种可能的作用:

1. 与烧结物形成固溶体

当外加剂与烧结物的离子尺寸、晶格类型以及电价数相近时,外加剂能与烧结物形成固溶体,因而引起主晶相晶格的畸变,导致缺陷增加,因此物质迁移更易进行,从而促进了烧结过程。

一般说来,外加剂与烧结相形成有限固溶体比形成连续固溶体更能促进烧结的进行。这是因为当外加剂离子电价数和离子半径与烧结物离子的电价、离子半径相差愈大时,愈能使晶格畸变程度增大,促进烧结程度也愈显著。例如在 Al_2O_3 烧结中,通常加入少量 Cr_2O_3 或 TiO_2 ,以促进烧结,因为 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 的正离子半径相近,能形成连续固溶体。而当加入 TiO_2 时,烧结温度可以更低。这是因为除了 Ti^{4+} 离子与 Cr^{3+} 大小相同,能与 Al_2O_3 固溶外,还由于 Ti^{3+} 与 Al^{3+} 电价不同,置换后将伴随正离子空位产生,加上在高温下 Ti^{4+} 可能转化为半径较大的 Ti^{3+} 而加剧晶格畸变,使活性更高,能更有效促进烧结。

2. 阻止晶型转变

有些氧化物在烧结时发生晶型转变并伴随较大的体积效应,会使烧结致密化发生困难,并易引起坯体开裂,若选用适宜的添加剂加以抑制,则可促进烧结。例如,在 1200°C 左右时,稳定的单斜 ZrO_2 要转变为正方并伴随约 10% 的体积收缩,使制品稳定性变差。当引入电价比 Zr^{4+} 低的 Ca^{2+} (或 Mg^{2+}) 离子时,就会形成立方型的 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 稳定固溶体。这样既可防止制品开裂,又增加了晶体中空位浓度,使烧结加速。

3. 抑制晶粒长大

烧结后期晶粒长大,对烧结致密化有重要作用。但若产生二次再结晶或间断性晶粒长大过快,就会因颗粒变粗、晶界变宽而出现反致密化现象并影响制品的显微结构,此时可通过加入能抑制晶粒异常长大的外加剂来促进致密化过程。如烧结 Al_2O_3 时,为了阻止晶粒长大及防止二次再结晶,一般加入 MgO 或 MgF_2 ,它们与 Al_2O_3 形成镁铝尖晶石 ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) 而包裹在晶粒表面上,抑制了再结晶作用,对促进烧结物致密化有显著作用。

4. 产生液相

烧结时若有适宜液相,往往会大大促进颗粒重排和传质过程,外加剂的另一个作用就是在较低温度下产生液相以促进烧结。液相的出现,可能是外加剂本身熔点较低,也可能与烧结物形成多元低共熔物。例如,在生产“九五瓷”(95% Al_2O_3) 时,一般要加入 CaO 、 SiO_2 ,在 $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$ 时,95% Al_2O_3 瓷在 1813K 就烧结了。这是由于烧成时生成了 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃(液相),物质在液相中迁移容易,降低了烧结温度。

五、烧结气氛的影响

实验发现,有些物料的烧结过程对气体介质十分敏感,气氛不仅影响物料本身的烧结,也影响外加剂的效果。气氛对烧结的影响是复杂的,同一种气体介质对于不同物料的烧结,常会表现出不同甚至截然相反的效果。烧结气氛一般分氧化、还原和中性三种。

一般而言,对于由扩散控制的氧化物烧结中,气氛的影响与控制扩散的因素有关,与气孔

内气体的扩散和溶解能力有关。例如 Al_2O_3 是由负离子(O^{2-})扩散速率控制烧结过程,当它在还原气氛中烧结时,晶体中的氧从表面脱离,从而在晶格表面产生许多氧空位,使扩散系数增大而导致烧结过程加速。相反,若氧化物的烧结是由正离子扩散速率控制,则在氧化气氛中烧结时,表面积聚了大量氧,使正离子空位增加,则有利于正离子扩散的加速而促进烧结。

进入封闭气孔内气体的原子尺寸愈小愈易于扩散,气孔的消除也愈容易。如氩或氮这样的大分子气体,在氧化物晶格中不易扩散而最终残留在坯体中。但若是氢或氦这样的小分子气体,扩散容易,可以在晶格内自由扩散,故烧结与这些气体的存在无关。

此外,若气体介质与烧结物之间产生化学反应,则对烧结过程也有影响。如在氧气氛中,由于氧被烧结物表面吸附或发生化学反应,使晶体表面形成正离子缺位型的非化学计量化合物,正离子空位增加,扩散和烧结被加速,同时使闭气孔中的氧,可以直接进入晶格,并和 O^{2-} 空位一样沿表面进行扩散。故凡是正离子扩散起控制作用的烧结过程,氧气氛或氧分压较高是有利于烧结的。

如图 7-37 为 Al_2O_3 瓷在不同气氛中的烧结情况。由图可见,氢气氛对促进 Al_2O_3 材料烧结是有利的。

六、成型压力的影响

粉料成型时必须加一定的压力,除了使其有一定形状和一定强度外,同时也给烧结创造了颗粒间紧密接触的条件,使其烧结时扩散阻力减小。通常,成型压力愈大,颗粒间接触愈紧密,对烧结愈有利。但若压力过大使粉料超过塑性变形限度,就会发生脆性断裂。适当的成型压力可以提高生坯的密度,而生坯的密度与烧结体的致密化程度成正比关系。

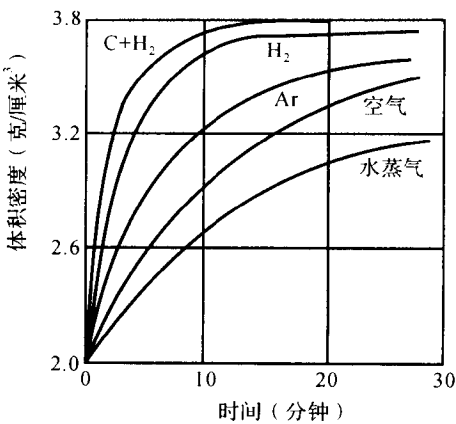


图 7-37 气氛对 Al_2O_3 烧结的影响(1923K)

参 考 文 献

1. 浙江大学, 武汉工业大学, 上海化工学院, 华南工学院. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1979
2. 叶瑞伦等. 无机材料物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986
3. 陆佩文等. 硅酸盐物理化学. 南京: 东南大学出版社, 1991
4. 金格瑞 W D 等著. 陶瓷导论. 清华大学无机非金属材料教研组译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982
5. Bodner G M, Pardue H L. Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1989
6. 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1986
7. Schulman J H, Compton W D. Colour Centres in Solids. Oxford: Pergamon Press, 1962
8. Henderson B 著, 范印哲译. 晶体缺陷. 北京: 高等教育出版社, 1983
9. 方书淦, 张启仁. 晶体色心学. 上海: 上海交通大学出版社, 1989
10. 陈继勤, 陈敏熊, 赵敬世. 晶体缺陷. 杭州: 浙江大学出版社, 1992
11. 林栋梁. 晶体缺陷. 上海: 上海交通大学出版社, 1996
12. 弗里埃德尔 J 著, 王煜译. 位错. 北京: 科学出版社, 1984
13. McLellan G W, Shand E B. Glass Engineering Handbook. New York: McGraw Hill Book Company, 1981
14. 干福熹. 现代玻璃科学技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1988
15. 郭贻诚, 王震西. 非晶态物理学. 北京: 科学出版社, 1984
16. 西北轻工业学院. 玻璃工艺学. 北京: 轻工业出版社, 1982
17. 贝尔塔 P, 贝尔塔 E 著, 侯立松, 孙洪维, 朱从善, 李锡善译. 玻璃物理化学导论. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983
18. 阿本 A A 著, 谢于深, 许超译. 玻璃化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
19. 邱关明, 黄良钊. 玻璃形成学. 北京: 兵器工业出版社, 1987
20. 上海化工学院, 武汉建筑材料工业学院, 浙江大学. 玻璃工艺原理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
21. 西北轻工学院主编. 玻璃工艺学. 北京: 轻工业出版社, 1982
22. 潘守芹. 新型玻璃. 上海: 同济大学出版社, 1992
23. 扎齐斯基 J 主编, 干福熹, 侯立松等译. 玻璃与非晶态材料. 北京: 科学出版社, 2001
24. 胡福增, 陈国荣, 杜永娟. 材料表界面. 上海: 华东理工大学出版社, 2001
25. 姜兆华, 孙德智, 邵光杰, 刘志刚, 李文旭. 应用表面化学与技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000
26. Porter D A, Easterling K E. Phase Transformations in Metals and Alloys. New

- York; Van Nostrand Reinhold Company, 1981
27. Cullity B D. Introduction to Magnetic Materials. California: Addison-Wesley Publishing Company, 1972
28. 黄勇等. 相图与相变. 北京: 清华大学出版社, 1987
29. Sundarshan T S 著, 范玉殿等译. 表面改性技术工程师手册. 北京: 清华大学出版社, 1992
30. 董允, 张延森, 林晓婷. 现代表面工程技术. 北京: 机械工业出版社, 2000
31. 陈光华, 邓金祥等. 新型电子薄膜材料. 北京: 化学工业出版社, 2002
32. Hirschhorn J S. Introduction to Powder Metallurgy. Amer Powd Metall Inst, 1969
33. Lenel F V et al. Modern Development in Powder Metallurgy, Vol 4. New York: Plenum Press, 1971
34. German R M. Liquid Phase Sintering. New York: Plenum Press, 1985
35. Raabe D 编著, 项金钟, 吴兴惠译. 计算材料学. 北京: 化学出版社, 2002
36. 果世驹编著. 粉末烧结理论. 北京: 冶金工业出版社, 2002
37. 高瑞平等编著. 先进陶瓷物理与化学原理及技术. 北京: 科学出版社, 2001
38. 洪广言编著. 无机固体化学. 北京: 科学出版社, 2002
39. 崔秀山编著. 固体化学基础. 北京: 北京理工大学出版社, 1991
40. 周公度, 段连运编著. 结构化学基础. 北京: 北京大学出版社, 1995
41. 饶东生主编. 硅酸盐物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 1980
42. Callister W D Jr. Materials Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, 1985



新世纪高等院校精品教材

ISBN 7-308-03787-8



9 787308 037877 >

ISBN 7-308-03787-8/TB • 030 定价: 28.00元

[General Information]

书名=新世纪高等院校精品教材 无机非金属材料科学基础

作者=樊先平 洪樟连 翁文剑编著

页数=300

SS号=11322425

出版日期=2004年08月第1版

出版社=浙江大学出版社

封面
书名
版权
前言

目录

第一章 晶体结构与晶体的结构缺陷

第一节 化学键

- 一、离子键
- 二、共价键
- 三、金属键
- 四、分子间作用力
- 五、氢键

第二节 晶体化学原理

- 一、电负性
- 二、晶格能
- 三、离子半径和原子半径
- 四、球体最紧密堆积原理
- 五、配位数和配位多面体
- 六、离子极化
- 七、离子晶体规则

第三节 典型的无机晶体结构

- 一、单质晶体
- 二、AB型化合物晶体
- 三、AB₂型化合物晶体
- 四、A₂B₃型化合物晶体
- 五、ABO₃型化合物晶体
- 六、A_iB_kC_mO_n型化合物晶体
- 七、硅酸盐晶体
- 八、硼酸盐晶体
- 九、磷酸盐和锆酸盐晶体

第四节 晶体缺陷

- 一、点缺陷
- 二、线缺陷——位错
- 三、面缺陷

第二章 熔融态和玻璃态

第一节 熔体结构

- 一、硅酸盐熔体中的负离子团
- 二、硅酸盐熔体中负离子团的分布
- 三、熔体结构模型

第二节 熔体性质

- 一、粘度
- 二、电导性
- 三、表面张力（表面能）

第三节 玻璃形成

- 一、玻璃形成方法
- 二、形成玻璃的物质
- 三、形成玻璃的条件

第四节 玻璃转变和稳定化

- 一、玻璃的通性
- 二、玻璃的转变
- 三、玻璃的稳定化

第五节 玻璃结构理论

- 一、无规则网络学说
- 二、晶子学说
- 三、多面体的无规则堆积模型

第六节 典型玻璃的结构

- 一、玻璃基本结构参数
- 二、硅酸盐玻璃
- 三、硼酸盐玻璃
- 四、磷酸盐玻璃
- 五、锗酸盐玻璃
- 六、逆性玻璃
- 七、硫族化合物玻璃
- 八、卤化物玻璃

第三章 材料表面与界面

第一节 材料表面

- 一、清洁表面
- 二、实际表面
- 三、固体表面的自由能
- 四、玻璃的表面和界面

第二节 材料固-气界面

- 一、吸附
- 二、物理吸附
- 三、化学吸附

第三节 材料固-液界面

- 一、固-液接触角
- 二、固-液润湿

第四节 晶界

- 一、晶界
- 二、相界
- 三、晶界构形

第四章 相平衡

第一节 相平衡特点

- 一、热力学平衡态与非平衡态
- 二、组分、相及相律

第二节 单元系统

- 一、水系统相图& (1)
- 二、具有同质多晶转变的单元系统相图
- 三、可逆的(双向的)与不可逆的(单向的)多晶转变
- 四、SiO₂系统相图
- 五、C₂S系统相图
- 六、ZrO₂系统相图

第三节 二元系统

- 一、二元凝聚系统相图的基本类型
- 二、Al₂O₃-SiO₂系统相图
- 三、CaO-SiO₂系统相图
- 四、CaO-Al₂O₃系统相图
- 五、MgO-SiO₂系统相图
- 六、MgO-Al₂O₃系统相图
- 七、TiO₂-SiO₂系统相图
- 八、BaO-TiO₂系统相图
- 九、ZrO₂-CaO系统相图
- 十、ZrO₂-Y₂O₃系统相图
- 十一、Nd₂O₃-Li₂O系统相图
- 十二、Fe₂O₃-Y₂O₃系统相图

第四节 三元系统

- 一、基本原理
- 二、具有一个低共熔点的三元系统相图
- 三、具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图
- 四、具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图
- 五、分析三元相图的几条重要规则
- 六、具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图
- 七、具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图
- 八、形成一个高温分解、低温稳定存在的二元化合物的三元系统相图
- 九、形成一个低温分解、高温稳定存在的二元化合物的三元系统相图
- 十、固相具有多晶转变的三元系统相图& (1)
- 十一、形成三元连续固溶体的三元系统相图
- 十二、形成有限固溶体的三元系统相图
- 十三、具有液相分层的三元系统相图
- 十四、分析复杂相图的主要步骤
- 十五、CaO-Al₂O₃-SiO₂系统相图
- 十六、Na₂O-CaO-SiO₂系统相图
- 十七、K₂O-Al₂O₃-SiO₂系统相图
- 十八、MgO-Al₂O₃-SiO₂系统相图

第五节 四元系统

- 一、四元系统的组成表示法及四面体性质& (1)
- 二、具有四元低共熔点的最简单四元系统相图
- 三、界面, 界线及无变量点性质的判别
- 四、具有化合物的四元系统相图

五、CaO-C₂S-C₁₂A₇-C₄AF系统相图

第五章 相变过程

第一节 吉布斯自由能

第二节 相变分类

第三节 液相 固相转变

一、晶核形成过程

二、晶体生长速度

三、总的液-固相变速度

四、析晶过程

五、影响析晶速度的因素

六、微晶玻璃相变

第四节 液相 液相转变

一、液相的不混溶性（玻璃的分相）

二、分相本质

三、分相范围

四、分相机理

五、分相对玻璃性质的影响

第五节 固相 固相转变

一、固 固相变的成核过程

二、同质多晶转变

三、有序-无序转变

四、铁电相变

五、铁磁相变

六、多晶转变动力学

第六节 气相 固相（液相）转变

一、凝聚和蒸发平衡

二、蒸发

三、凝聚

四、物理气相沉积技术

五、化学气相沉积技术

第六章 固相反应

第一节 固相反应概述

一、固相反应定义及其研究对象

二、固相反应特点

三、固相反应类型

四、固相反应机理

第二节 固相缺陷与扩散

一、常见缺陷类型

二、点缺陷及其研究方法

三、固相扩散基础

四、扩散动力学

第三节 固相反应动力学

一、固相反应的一般动力学方程

- 二、化学动力学范围
- 三、扩散动力学范围
- 四、升华速度控制的动力学范围
- 五、反应条件改变对动力学控制过程的影响
- 六、过渡范围

第四节 影响固相反应的因素

- 一、反应物化学组成
- 二、反应物颗粒尺寸及均匀性
- 三、温度
- 四、压力和气氛
- 五、反应物活性

第七章 烧结过程

第一节 烧结概述

- 一、烧结定义及研究对象
 - 二、现代烧结理论研究
 - 三、烧结过程
 - 四、烧结分类
 - 五、烧结及其它一些概念
- #### 第二节 粉末烧结热力学与推动力

- 一、粉末烧结性
- 二、烧结特性评价指标
- 三、烧结热力学分析
- 四、粉末烧结机理

第三节 烧结动力学理论

- 一、烧结模型
- 二、烧结初期特征和烧结动力学
- 三、烧结机理的判断和实验研究
- 四、烧结中后期动力学

第四节 强化烧结

- 一、缺陷强化烧结
- 二、液相强化烧结
- 三、应力强化烧结
- 四、特殊烧结技术

第五节 烧结过程中的颗粒长大

- 一、初次再结晶
- 二、晶粒长大
- 三、二次再结晶
- 四、再结晶与晶粒长大对烧结质量的影响
- 五、晶界在烧结中的作用

第六节 烧结过程中的计算机模拟理论与实践

- 一、计算机模拟技术
- 二、烧结过程的计算机模拟

第七节 影响烧结的因素

一、原料种类、烧结温度与保温时间

二、粉末颗粒细度

三、物料活性

四、外加剂作用

五、烧结气氛的影响

六、成型压力的影响

参考文献