

## 前 言

当今世界经济的腾飞和高科学技术的崛起是以信息科学、生命科学和材料科学为三大支柱,将人类的物质文明推向崭新的 21 世纪。材料是一切技术发展的物质基础,材料也是人类进化的重要里程碑。人类文明的发展也是以石器时代、青铜器时代、铁器时代来划分,即以材料进化为主要标志的。材料的制造由简单到复杂,由以经验为主到以科学知识为基础的发展过程,逐渐形成了一门新兴的边缘学科——材料科学。

材料科学是研究材料的组分、结构与性能之间相互关系和变化规律的一门应用基础科学。它所包含的内容组成了一个以固体的“结构”、“化学反应”、“物理性能”及“材料工艺”为顶点的四面体,因而它是具有立体性质的一个科学领域。材料科学的发展对金属、有机高分子和无机非金属材料的研制与生产起了巨大的推进作用。它是研究材料共性规律的一门学科。

金属、有机和无机三大材料,由于其各自分子或原子键合方式不同,它们既有相同的基础理论和规律,也有各自独特的结构组织和性质之间的变化规律。无机材料是各种非金属无机物固体材料的统称。无机材料中最传统的基础是硅酸盐制品。随着工业水平提高和高科技的发展,硅酸盐工艺已不局限于仅仅制造陶瓷、玻璃、水泥和耐火制品而发展了一系列不含硅的氧化物、氮化物、非晶态薄膜、碳硼纤维……等无机新型材料。为此,将本教材原有名称“硅酸盐物理化学”更名为“无机材料科学基础”,既是适应新型无机材料飞速发展的需要,又能使本专业基础理论知识与“材料科学”这门学科相对应。

无机材料科学基础是无机非金属材料与工程专业的一门重要基础理论课程。本专业的学生是未来的材料研究与制备的工程技术人才,掌握材料的结构、物性和化学反应的规律及相互间的联系,无疑对今后从事复杂的技术工作和开发新型材料是十分有益的。

本教材是编者在 1991 年出版的“硅酸盐物理化学”教材基础上修订的,教材在内容取材上力求既能反映本学科的近代水平,又能适合作为专业基础课教学的要求,少而精且重点突出,并适当留有可供不同院校教学选择和扩展的余地(教材内用 \* 号表示)。在文字叙述上力求概念确切严谨,资料、数据正确可靠,图、表、实例与内容叙述紧密配合,使读者易于理解和便于自学。为加深学生对基本概念的理解和提高解决实际问题的能力,各章后附有习题。

本书由南京化工大学无机材料科学教研室四位教师编写,由陆佩文主编。编写分工:薛万荣第一、二章;陆佩文第三、四、八、九章;余桂郁第六章;曾燕伟第五、七章。

本书由浙江大学材料系王民权审稿。我们根据审稿中提出的意见作了修改。但限于编者水平,书中错误和不当之处在所难免,殷切希望使用本书的教师、学生、读者给予批评与指正。

编 者

1996 年 6 月于南京

# 目 录

## 第一章 结晶学基础 ..... 1

### § 1-1 晶体的基本概念与性质 ..... 1

一、晶体的基本概念 ..... 1

二、晶体的基本性质 ..... 3

### § 1-2 晶体的宏观对称 ..... 3

一、对称的概念 ..... 3

二、晶体的对称要素 ..... 4

三、对称要素的组合及对称型 ..... 6

### § 1-3 晶体的对称分类 ..... 7

### § 1-4 晶体定向和结晶符号 ..... 7

一、晶体定向和整数定律 ..... 7

二、各晶系晶体的定向法则 ..... 9

三、结晶符号 ..... 10

### § 1-5 晶体的理想形状 ..... 13

一、单形的概念 ..... 13

二、聚形的概念 ..... 14

### § 1-6 晶体结构的基本特征 ..... 14

一、单位平行六面体的划分 ..... 14

二、十四种布拉维格子 ..... 16

三、晶胞的概念 ..... 18

四、晶体的微观对称要素 ..... 18

五、空间群的概念 ..... 20

### § 1-7 晶体化学基本原理 ..... 22

一、原子半径和离子半径 ..... 22

二、球体紧密堆积原理 ..... 22

三、配位数和配位多面体 ..... 24

四、离子的极化 ..... 24

五、电负性 ..... 25

六、鲍林规则 ..... 26

七、晶体场理论和配位场理论 ..... 29

习题 ..... 37

## 第二章 晶体结构与晶体中的缺陷 ..... 38

### § 2-1 典型结构类型 ..... 38

一、金刚石结构 ..... 38

二、石墨结构 ..... 38

三、NaCl 型结构 ..... 39

四、CsCl 型结构 ..... 39

五、 $\beta$ -ZnS(闪锌矿)型结构 ..... 40

六、 $\alpha$ -ZnS(纤锌矿)型结构 ..... 40

七、CaF<sub>2</sub>(萤石)型结构 ..... 41

八、TiO<sub>2</sub>(金红石)型结构 ..... 42

九、CdI<sub>2</sub> 型结构 ..... 42

十、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(刚玉)型结构 ..... 43

十一、CaTiO<sub>3</sub>(钙钛矿)型结构 ..... 43

十二、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(尖晶石)型结构 ..... 45

### § 2-2 硅酸盐晶体结构 ..... 47

一、岛状结构 ..... 48

二、组群状结构 ..... 48

三、链状结构 ..... 49

四、层状结构 ..... 50

五、架状结构 ..... 53

### § 2-3 晶体结构缺陷 ..... 57

一、点缺陷 ..... 58

二、固溶体 ..... 65

三、非化学计量化合物 ..... 69

四、固溶体的研究方法 ..... 71

五、线缺陷(位错) ..... 72

习题 ..... 74

## 第三章 熔体和玻璃体 ..... 77

### § 3-1 熔体的结构——聚合物理论 ..... 77

一、聚合物的形成 ..... 78

二、聚合物浓度计算法 ..... 80

三、聚合物结构模型 ..... 84

### § 3-2 熔体的性质 ..... 85

一、粘度 ..... 85

二、表面张力-表面能 ..... 89

### § 3-3 玻璃的通性 ..... 90

一、各向同性 ..... 90

二、介稳性 ..... 90

三、熔融态向玻璃态转化的可逆  
与渐变 ..... 91

四、熔融态向玻璃态转化时物理化学  
性质随温度变化的连续性 ..... 91

### § 3-4 玻璃的形成 ..... 91

一、玻璃态物质形成方法简介 ..... 91

二、玻璃形成的热力学观点 ..... 92

三、形成玻璃的动力学手段 ..... 92

四、玻璃形成的结晶化学条件 ..... 94

### § 3-5 玻璃的结构 ..... 96

一、晶子假说 ..... 97

二、无规则网络假说 .....	98	一、自由能-组成曲线 .....	159
§ 3-6 常见玻璃类型 .....	101	二、自由能-组成曲线相互关系的确定 .....	162
一、硅酸盐玻璃 .....	101	三、从自由能-组成曲线推导相图举例 .....	163
二、硼酸盐玻璃 .....	103	习题 .....	165
习题 .....	104	<b>第六章 相平衡</b> .....	167
<b>第四章 表面与界面</b> .....	106	§ 6-1 硅酸盐系统相平衡特点 .....	167
§ 4-1 固体的表面 .....	106	一、热力学平衡态与非平衡态 .....	167
一、固体表面的特征 .....	106	二、硅酸盐系统中的组分、相及相律 .....	168
二、晶体表面结构 .....	107	§ 6-2 单元系统 .....	170
三、固体的表面能 .....	110	一、水型物质与硫型物质 .....	170
§ 4-2 界面行动 .....	112	二、具有同质多晶转变的单元系统相图 .....	171
一、弯曲表面效应 .....	112	三、 $\text{SiO}_2$ 系统 .....	171
二、润湿与粘附 .....	114	四、 $\text{ZrO}_2$ 系统 .....	173
三、吸附与表面改性 .....	117	§ 6-3 二元系统 .....	174
§ 4-3 晶界 .....	118	一、二元凝聚系统相图的基本类型 .....	175
一、晶界结构与分类 .....	119	二、具体二元系统相图举例 .....	182
二、多晶体的组织 .....	121	三、凝聚系统相图测定方法 .....	186
三、晶界应力 .....	122	§ 6-4 三元系统 .....	188
四、晶界电荷 .....	124	一、三元系统相图概述 .....	188
§ 4-4 粘土-水系统胶体化学 .....	125	二、其它三元凝聚系统相图基本类型 .....	194
一、粘土的荷电性 .....	125	三、三元系统相图举例 .....	202
二、粘土的离子吸附与交换 .....	127	§ 6-5 四元系统 .....	213
三、粘土胶体的电动性质 .....	128	一、四元系统组成表示方法 .....	213
四、粘土-水系统的胶体性质 .....	130	二、简单四元系统 .....	214
五、瘠性料的悬浮与塑化 .....	137	三、生成化合物的四元系统 .....	215
习题 .....	139	四、 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统 .....	219
<b>第五章 热力学应用</b> .....	141	§ 6-6 交互三元系统 .....	222
§ 5-1 热力学在凝聚态体系中应用 .....	141	一、组成表示法 .....	222
的特点 .....	141	二、状态图 .....	223
一、化学反应过程的方向性 .....	141	习题 .....	225
二、过程产物的稳定性和生成序 .....	142	<b>第七章 扩散与固相反应</b> .....	229
三、经典热力学应用的局限性 .....	142	§ 7-1 晶体中扩散的基本特点与宏观 .....	229
§ 5-2 热力学应用计算方法 .....	143	动力学方程 .....	229
一、经典法 .....	143	一、基本特点 .....	229
二、 $\Phi$ 函数法 .....	145	二、扩散动力学方程 .....	230
三、 $\Delta G$ 计算法举例 .....	145	三、扩散动力学方程的应用举例 .....	232
§ 5-3 热力学应用实例 .....	148	§ 7-2 扩散过程的推动力、微观机构 .....	232
一、纯固相参与的固相反应 .....	148		
二、伴有气相参与的固相反应 .....	152		
三、伴有熔体参与的固相反应 .....	151		
四、反应热平衡计算 .....	155		
五、金属氧化物的高温稳定性 .....	156		
§ 5-4 相图热力学的基本原理 .....	159		

与扩散系数 .....	235	三、分相的动力学 .....	276
一、扩散的一般推动力 .....	235	四、分相的结晶化学观点 .....	278
二、质点迁移的微观机构与扩散系数 .....	236	习题 .....	280
三、非化学计量氧化物中的扩散 .....	238	<b>第九章 烧结</b> .....	281
§ 7-3 固体材料中的扩散及影响扩散的诸因素 .....	239	§ 9-1 概述 .....	281
一、晶体组成的复杂性 .....	240	一、烧结定义 .....	281
二、化学键的影响 .....	240	二、与烧结有关的一些概念 .....	282
三、结构缺陷的影响 .....	240	三、烧结过程推动力 .....	283
四、温度与杂质对扩散的影响 .....	242	四、烧结模型 .....	283
§ 7-4 固相反应及其动力学特征 .....	242	§ 9-2 固态烧结 .....	284
§ 7-5 固相反应的动力学方程 .....	243	一、蒸发-凝聚传质 .....	284
一、固相反应一般动力学关系 .....	243	二、扩散传质 .....	286
二、化学反应动力学范围 .....	244	§ 9-3 液相参与的烧结 .....	292
三、扩散动力学范围 .....	246	一、特点和类型 .....	292
§ 7-6 影响固相反应的因素 .....	250	二、流动传质 .....	293
一、反应物化学组成与结构的影响 .....	250	三、溶解-沉淀传质 .....	295
二、反应物颗粒尺寸及分布的影响 .....	251	四、各种传质机理分析比较 .....	297
三、反应温度、压力 and 气氛的影响 .....	252	§ 9-4 晶粒生长与二次再结晶 .....	298
四、矿化剂及其它因素的影响 .....	252	一、晶粒生长 .....	298
习题 .....	253	二、二次再结晶 .....	302
<b>第八章 相变</b> .....	255	三、晶界在烧结中的作用 .....	304
§ 8-1 相变的分类 .....	255	§ 9-5 影响烧结的因素 .....	304
一、按热力学分类 .....	255	一、原始粉料的粒度 .....	304
二、按相变方式分类 .....	257	二、外加剂的作用 .....	305
三、按质点迁移特征分类 .....	257	三、烧结温度和保温时间 .....	306
§ 8-2 液-固相变过程热力学 .....	259	四、盐类的选择及其煅烧条件 .....	306
一、相变过程的不平衡状态及亚稳区 .....	259	五、气氛的影响 .....	308
二、相变过程推动力 .....	260	六、成型压力的影响 .....	308
三、晶核形成条件 .....	261	§ 9-6 * 特种烧结原理 .....	309
§ 8-3 液-固相变过程动力学 .....	263	一、热压烧结 .....	309
一、晶核形成过程动力学 .....	263	二、活化烧结 .....	312
二、晶核生长过程动力学 .....	255	习题 .....	313
三、总的结晶速率 .....	266	<b>附 录</b> .....	315
四、析晶过程 .....	268	附录一 晶体的 47 种单形 .....	315
五、影响析晶能力的因素 .....	269	附录二 晶体结构的 230 种空间群 .....	317
§ 8-4 液-液相变过程 .....	270	附录三 有效离子半径 .....	320
一、液相的不混溶现象 .....	270	附录四 无机物热力学性质数据 .....	325
二、分相的热力学理论 .....	273	附录五 氧化物标准自由能与温度的函数关系 .....	329
		附录六 单位换算和基本物理常数 .....	330
		附录七 国际单位制(SI)中基本常数的值 .....	330
		参考文献 .....	332



## 第一章 结晶学基础

结晶学是以晶体为研究对象的自然科学。随着生产和科学技术的发展,人们对晶体的认识不断深化。晶体最本质的特点是在其内部的原子或离子,以一定周期性重复方式在三维空间作有规则的排列。从这一观点考虑,不论在自然界还是人工合成的材料中,晶体实际上是分布极为广泛的一类物体。结晶学对晶体的研究首先是从研究晶体几何外形的特征开始的。随着科学技术的发展,新的实验仪器和方法得到应用。1912年,X射线晶体衍射实验的成功,使人们对晶体的研究从晶体的外部进入到晶体的内部。使人们对晶体的认识有了质的变化并使结晶学进入一个崭新的发展阶段。目前,结晶学的发展,从其研究内容看主要包括以下几个方面:

(1)晶体生成学:研究天然及人工晶体的形成、生长和变化的过程与机理以及控制和影响它们的因素。

(2)几何结晶学:研究晶体外表几何多面体的形状及其间的规律。

(3)晶体结构学:研究晶体内部结构中质点排列的规律性以及晶体结构的不完整性。

(4)晶体化学:研究晶体的化学组成以及晶体结构与性质之间关系及其规律。

(5)晶体物理学:研究晶体的各项物理性质及其产生的机理。

本章所涉及的结晶学基础是学习以后章节如几何结晶学、晶体结构学和晶体化学所必须的最基本的内容。

### § 1-1 晶体的基本概念与性质

#### 一、晶体的基本概念

人们最早对晶体的认识是从晶体的规则几何多面体外形开始的。例如食盐( $\text{NaCl}$ )具有规则的立方体外形。但是,实践证明,仅从是否具有规则的几何外形来区分晶体是不正确的。很多晶体由于受到生长条件的限制而不具有规则的几何外形。例如有的食盐晶粒就不具有规则立方体外形。但是,如果把这种食盐晶粒放在饱和的 $\text{NaCl}$ 溶液中继续生长,那么它也能长成规则的立方体外形。因此,规则的几何外形并不是晶体的本质,而是由其内部结构所决定的外部现象。

1912年,X射线晶体衍射实验证明了晶体内部质点在三维空间排列的规律性,从而揭示了晶体结构的本质。图1-1是实际测定的 $\text{NaCl}$ 晶体结构。图中大球代表 $\text{Cl}^-$ 离子,小球代表 $\text{Na}^+$ 离子。 $\text{Cl}^-$ 离子和 $\text{Na}^+$ 离子以相同的间隔交替排列。这种规则的交替排列在三维空间是完全相同的。 $\text{Cl}^-$ 离子和 $\text{Na}^+$ 离子在三维空间周期性重复的规则就形成了一种格子状的构造。因此,晶体的正确的定义应当是:晶体是内部质点在三维空间按周期性重复排列的固体;或者说晶体是具有格子构造的固体。晶体的这一定义表明,不论晶体的组成如何不同,也不论其是否具有规则的几何外形,晶体的共同特征是内部质点在三维空间按周期性的重复排列。不具备这一特征的物体就不是晶体。

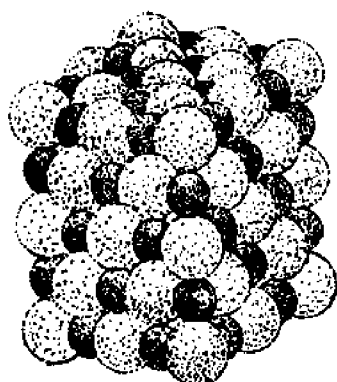
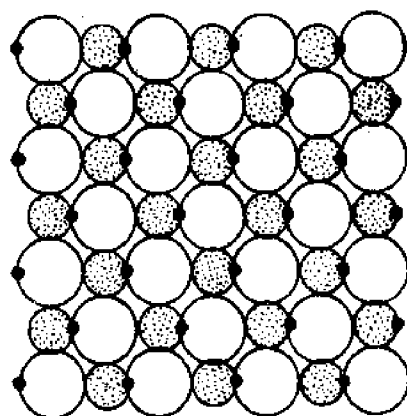


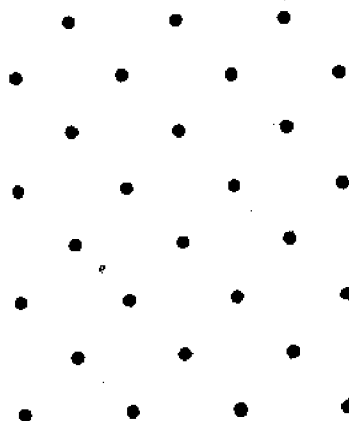
图 1-1 NaCl 的晶体结构  
大球— $\text{Cl}^-$ ；小球— $\text{Na}^+$

根据图 1-2 所给出的 NaCl 结构可以进一步理解晶体的空间格子构造。如果我们在 NaCl 结构中任意选一个几何点(如选在  $\text{Cl}^-$  离子或  $\text{Na}^+$  离子中心,也可选在  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{Na}^+$  离子的交界处)。显然,一定可以在整个结构中找出所有这样的点,这些点称为等同点。因为它们在晶体结构中占据相同的位置和具有相同的环境。按晶体的定义可知,从晶体结构中找出一系列等同点,必定在三维空间成周期性重复排列。我们把由一系列在三维空间按周期性排列的几何点称为一个空间点阵,把空间点阵中的几何点或等同点称为阵点或结点。因此,对应于每种晶体结构都可以作出一个相应的空间点阵,点阵中的结点在空间的排列则体现了相应结构中质点

排列的重复规律(图 1-2)。不同的晶体可以具有不同的结构,对应的空间点阵也可有所不同。但是,它们的差别仅在于结点产生重复的方向和间距不同而已。



(A)



(B)

图 1-2 NaCl 晶体结构中等同点的分布(A)及由此导出的点阵(B)  
大球— $\text{Cl}^-$ ；小球— $\text{Na}^+$ ；黑点—等同点

在空间点阵中,分布在同一直线上的结点构成一个行列。很显然,任意两个结点就可以决定一个行列。行列中两个相邻结点间的距离称为结点间距。联结分布在同一平面内的结点即构成一个面网。当然,由任意两个相交的行列也可以决定一个面网。联结分布在三维空间内的结点就构成了空间格子。同理,由三个不共面的行列就可以决定一个空间格子(图 1-3)。由图 1-3 可以看出,空间格子是由一系列平行叠置的平行六面体所构成。结点分布在平行六面体的角顶上,平行六面体的三组棱长恰好就是三个相应行列的结点间距。

以上叙述使我们对晶体的格子构造有了较明确的认识。空间格子或者说空间点阵实际上是由晶体结构抽象而得到的几何图形。空间格子中的结点只是几何点,并非具体的质点(离子或原子)。空间格子或空间点阵是几何上的无限图形。而对于实际晶体来说,构成晶体的内部质点是具有实际内容的原子或离子,晶体的宏观形态也是有限的。但是,空间格子中结点在空间分布的规律性表征了晶体格子构造中具体质点在空间排列的规律性。

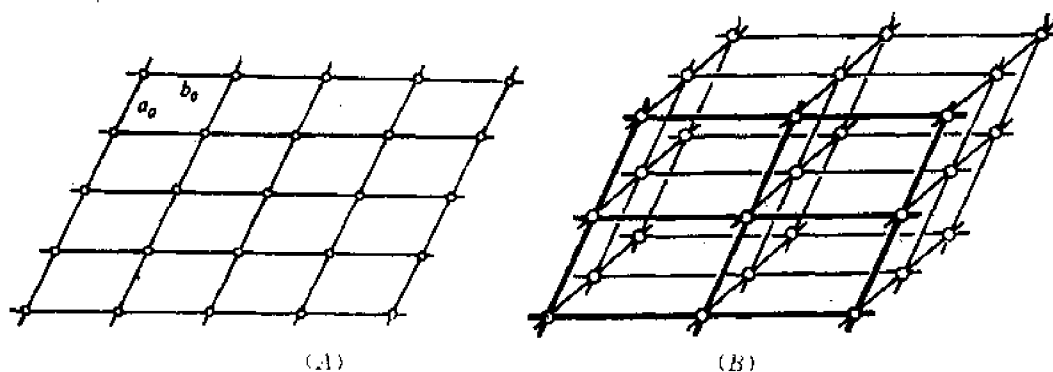


图 1-3 面网(A)及空间格子(B)

## 二、晶体的基本性质

晶体的基本性质是指一切晶体所共有的,而与其它状态的物体相区别的性质。它是由晶体所具有的格子构造所决定的。晶体的基本性质主要有以下五项。

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

(2) 各向异性:晶体在不同的方向上表现出性质的差异称为晶体的各向异性。例如晶体的刻划硬度,在不同的方向上是不相同的。这也是由于晶体的格子构造所决定的。因为在晶体的不同方向上,质点的排列方式和距离可以是不同的,所以反映在晶体的性能上,不同方向就有差别。

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

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

(5) 最小内能性:在相同的热力学条件下,晶体与同组成的气体、液体及非晶质固体相比其内能为最小。因此,晶体是最稳定的。

## § 1-2 晶体的宏观对称性

### 一、对称的概念

对称是指物体中相同部分之间的有规律重复。例如家庭中使用的吊扇,其叶片即每隔  $120^\circ$  重复一次。又如人的左右手(图 1-4),可以设想在两手之间有一面镜子,通过镜子的反映,左右手正好重复。因此,对称的条件是物体必须有若干个相同的部分以及这些相同的部分能借助于某种特定的动作发生有规律的重复。如吊扇中的叶片以转子中心线成对称分布。三个叶片之间可以借助于这根中心线每旋转  $120^\circ$  重复一次。

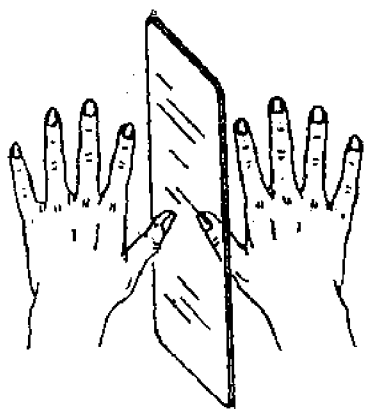


图 1-4 双手的反映对称

在讨论晶体的宏观对称时需要用到对称变换和对称要素的概念。对称变换又称对称操作是指能使对称物体中各相同部分作有规律重复的变换动作。如吊扇叶片旋转一定角度的动作。双手之间的反映动作。在对称变换中有的可以通过实际动作具体进行,如旋转。有的则无法具体进行,如反映。但是,这种对称变换仍然是存在的。物体经过对称变换后和变换前完全相同,如同没有进行过变换一样。

对称要素是指在进行对称变换时所凭借的几何要素——点、线、面等。如吊扇叶片旋转的对称变换所凭借的是与转子中心线重合的直线。反映的对称变换则是借助于两手之间的平面。因此,上述旋转所围绕的直线(称为旋转轴)和反映的平面(称为对称面)都是对称要素。可以看出一定的对称要素都与一定的对称变换相对应。

## 二、晶体的对称要素

宏观晶体中所可能出现的对称要素有以下几种:

(1) 对称中心(符号  $C$ ): 它是一个假想的几何点,其相应的对称变换是对于这个点的倒反(反伸)。图 1-5 中(A)图形具有对称中心,并可理解倒反对称变换的具体操作。很显然,通过对称中心作任意直线,在此直线上位于对称中心两侧等距离的两点是性质完全相同的对应点。在晶体中,如有对称中心存在必位于晶体的几何中心。

(2) 对称面(符号  $P$ ): 它是一个假想的平面,相应的对称变换为对此平面的反映。对称面就象一面镜子,把物体的两个相同部分以互成镜象反映的关系联系起来。图 1-5 中(B)图具有对称面。可以看出,垂直于对称面作任意直线,位于直线两侧等距离的两点是性质完全相同的对应点。晶体中如有对称面存在时,必定通过晶体的几何中心并将晶体分成互成镜象反映的两个相同部分。

(3) 对称轴(符号  $L^n$ ): 它是一根假想的直线,相应的对称变换是绕此直线的旋转。物体在旋转一周的过程中复原的次数称为该对称轴的轴次。如吊扇叶片转一周重复三次。该对称轴就称为三次对称轴,使物体复原所需的最小旋转角称为基转角  $\alpha$ 。显然,  $360^\circ$  必然能被  $\alpha$  整除。因此,轴次  $n$  可写成:

$$n = \frac{360^\circ}{\alpha} \quad (1-1)$$

在晶体的宏观对称中,  $n$  的数值不能是任意的。晶体对称定律证明,在晶体中只可能出现一次、二次、三次、四次和六次轴,而不可能存在五次及高于六次的对称轴。这一结论实际上是由晶体内部的格子构造所决定的。晶体中如存在对称轴,必定通过晶体的几何中心。图 1-5 中(C)图表示具有垂直图面的二次对称轴  $L^2$ 。凡轴次  $n$  大于 2 的称高次轴。

(4) 倒转轴(符号  $L_i^n$ ): 它是一种复合对称要素,由两个几何要素构成——一根假想的直线和在此直线上的一个定点。相应的对称变换是绕此直线旋转一定角度以及对此定点的倒反。对倒转轴而言,这两个对称变换缺一不可,但与对称变换的次序无关。可以先旋转后倒反,也可以先倒反后旋转,两者效果完全相同。因此,倒转轴也称为旋转反伸轴或反轴。与对称轴一样,倒

转轴也有一定的轴次  $n$  和基转角  $\alpha$ ; 也没有五次和高于六次的倒转轴。但是, 在晶体宏观对称中可能出现的  $L_1^1, L_2^2, L_3^3, L_4^4$  和  $L_6^6$  中, 仅有  $L_1^1$  是独立的复合对称要素。其余四种倒转轴都和一个或两个简单的对称要素的联合相等效。通过对称变换, 可以得到如下的等效关系:

$$\begin{aligned} L_1^1 &= L^1 + C = C; & L_2^2 &= L^2 + C(L^3 // L_2^2); \\ L_2^2 &= L^1 + P = P(P \perp L_2^2); & L_4^4 &= L^3 + P(L^3 // L_4^4, P \perp L^3). \end{aligned}$$

因此, 在晶体宏观对称中只有  $L_1^1$  独立存在。另外, 在下面讲到的晶体分类中  $L_1^1$  还被采用, 其它倒转轴都由简单对称要素或它们的联合来代表。图 1-5 中(D)图即可看到具有四次倒转轴。

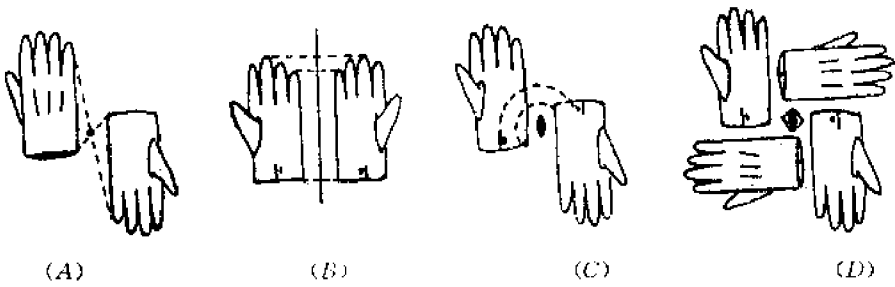


图 1-5 具有某几种对称要素的图案

(A) 具有对称中心; (B) 具有对称面; (C) 具有二次对称轴; (D) 具有四次倒转轴

(5) 映转轴(符号  $L_i^n$ ): 它也是一种复合对称要素。由一根假想的直线和垂直此直线的一个平面构成。相应的对称变换是绕此直线旋转一定角度以及对此平面的反映。同样, 映转轴也可以由其他对称要素等效, 它们之间的等效关系为:

$$\begin{aligned} L_2^2 &= L^1 + P = L_2^2; & L_1^1 &= L_1^1 \\ L_2^2 &= L^1 + C = L_2^2; & L_6^6 &= L^3 + C = L_6^6; \\ L_3^3 &= L^3 + P = L_6^6; \end{aligned}$$

表 1-1 宏观晶体的对称要素

对称要素	对 称 轴					对称中心	对称面	倒转轴		
	一次	二次	三次	四次	六次			三次	四次	六次
辅助几何要素	直线					点	平 面	直线和直线上的定点		
对称变换	围绕直线的旋转					对于点的倒反	对于平面的反映	围绕直线的旋转及对于定点的倒反		
基转角	360°	180°	120°	90°	60°			120°	90°	60°
习惯符号	$L^1$	$L^2$	$L^3$	$L^4$	$L^6$	$C$	$P$	$L_3^3$	$L_4^4$	$L_6^6$
国际符号	1	2	3	4	6	1	$m$	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
等效的对称要素						$L_1^1$	$L_1^1$	$L_3^3 + C$		$L_3^3 + P$
图示记号						) 或 $C$	双线或粗线			

所以, 实际上映转轴都可以由等效的倒转轴代替。因此, 在晶体的宏观对称中不存在独立的映转轴。在描述晶体的宏观对称性时将不使用映转轴这种对称要素。

根据以上的讨论, 可以把宏观晶体中可能存在的对称要素以及所用的符号和图示记号归纳于表 1-1。

### 三、对称要素的组合及对称型

宏观晶体的几何外形可以是多种多样的,晶体中所存在的对称要素也是不同的。有的晶体可以只有一个对称要素,而多数晶体却具有不止一个对称要素。晶体中有几个对称要素共存时,它们在空间的分布也必符合于整体的对称关系。因此,对称要素的组合是有一定规律的而不是任意的。例如,在一个几何图形中存在两个相交为  $60^\circ$  的对称面时,这两个对称面的组合就会出现新的对称要素——三次旋转轴。这个  $L^3$  位于两个对称面的交线。这个新出现的  $L^3$  又可以和原来的对称面分别组合,其结果是又得出一个新的对称要素——第三个对称面。它和原有的两个对称面也成  $60^\circ$  夹角。图 1-6 为对称要素组合合成的图解。 $P_1$ 、 $P_2$  为原对称要素。图中小三角锥 1 经  $P_1$  和  $P_2$  的对称变换到 3 位。但小三角锥 1 也可以通过  $P_1$ 、 $P_2$  的交线所产生的新对称要素  $L^3$  的变换而到达 3 位。因此, $P_1$ 、 $P_2$  两者连续作用的效果,等于  $L^3$  的单独作用。数学上认为  $L^3$  等于  $P_1$ 、 $P_2$  两者的乘积。同理,可以推出第四个对称要素  $P_3$ 。此外就没有更多的对称要素产生。因此,对称要素的组合不是任意的。根据数学上群论的理论,可以推导出两个对称要素组合所遵循的普遍规律——对称要素组合定理。有关对称要素组合定理的具体内容,可参考结晶学中的有关章节。

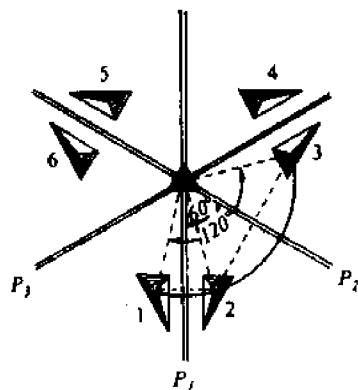


图 1-6 对称要素组合合成图解

对称型是指宏观晶体中对称要素的集合。它包含了宏观晶体中全部对称要素的总和以及它们相互间的组合关系。在宏观晶体中所存在的对称要素都必定通过晶体的中心(如果不通过

表 1-2 宏观晶体的三十二种对称型

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

晶体中心,那么这个对称要素不可能在宏观晶体中存在)。因此,不论对称变换如何,晶体中至少有一个点是不变的,故对称型也称为点群。根据宏观晶体中可能出现的对称要素种类以及它们的组合规律,从数学推导可以得出,在一切宏观晶体中,总共只能有三十二种不同的对称要素组合方式,即三十二种对称型。这表明,宏观晶体的几何外形可以变化多端,但是从对称型的角度去认识,它们只可能有三十二种,表 1-2 中列出了宏观晶体中可能存在的三十二种对称型。

## § 1-3 晶体的对称分类

宏观晶体中可能存在的对称型只有三十二种。因此,可以用晶体的对称性对晶体分类。首先是把晶体中是否存在高次轴及其数目将晶体划分成三个晶族。高级晶族——高次轴( $n > 2$ )多于一个。中级晶族——高次轴只有一个。低级晶族——无高次轴。在每个晶族下又可按旋转轴和倒转轴的轴次和数目把晶体划分成七个晶系。高级晶族中仅有等轴(立方)晶系一个。中级晶族中有六方晶系,四方晶系和三方晶系三个。低级晶族中有正交(斜方)晶系、单斜晶系和三斜晶系三个。表 1-3 中列出了晶体的对称分类。如六方晶系的晶体,它唯一的高次轴为六次轴。正交晶系的晶体中,必须是对称轴(没有高次轴仅为二次轴)和对称面之和不少于三个。可以看出:等轴晶系的晶体对称性最高,而三斜晶系的晶体对称性最低。

## § 1-4 晶体定向和结晶符号

宏观晶体的几何外形是由晶面、晶棱和角顶组成的。由于它们在晶体外形上按一定的对称分布,因而可以确定晶体的对称型。但是,知道了晶体的对称型并不能知道晶体的具体形状。为了确定晶面、晶棱等在空间的具体取向,可以在晶体中按一定的规则选定一个坐标系。然后用一定的数学符号来表征晶面、晶棱的空间方位。这就是晶体定向和结晶符号所要解决的内容。

### 一、晶体定向和整数定律

所谓晶体定向就是在晶体中选定一个三维坐标系。它包含两方面的内容。首先是在晶体中选择三根直线作为结晶轴,也就是晶体中的坐标轴。选作坐标轴的四根直线不是任意的,一般选对称轴或平行于晶棱的直线等。对于不同晶系的晶体,下面将会给出结晶轴的具体选择方法。

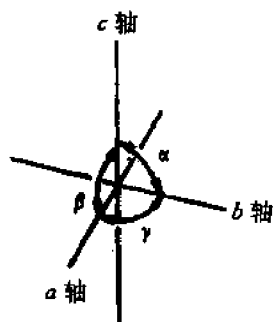


图 1-7 坐标轴与轴角

作为晶体的坐标轴,一般标记为  $X$  (或  $a$ ) 轴、 $Y$  (或  $b$ ) 轴、 $Z$  (或  $c$ ) 轴。三个坐标轴的交点应位于晶体的中心。坐标轴的安置方式是  $c$  轴上下直立,上正下负; $b$  轴左右方向,右正左负; $a$  轴前后方向,前正后负。每两个坐标轴之间的交角称为轴角,通常用  $\alpha, \beta, \gamma$  表示。从图 1-7 中可以看出轴角与相交的坐标轴之间的关系为: $\alpha = b \text{ 轴} \wedge c \text{ 轴}$ ,  $\beta = c \text{ 轴} \wedge a \text{ 轴}$ ,  $\gamma = a \text{ 轴} \wedge b \text{ 轴}$ 。

坐标轴选好后,第二步是决定坐标轴的轴单位。所谓轴单位就是在结晶轴(坐标轴)上作为长度计量单位的线段。但是,在讨论晶体外形几何特征时只涉及晶面、晶棱的方向问题,并不考虑它们的具体位置和大小。因而不需知道三个轴单位的绝对长度,只需求得三个轴单位之间的比值即可。为此,把  $a$  轴、 $b$  轴、 $c$  轴的轴单位的连比( $a : b : c$ )称为轴率。通常都以  $b$  为单位长度写成连比式  $A : 1 : C$  的形式。其中  $A = a/b$ ,  $C = c/b$ 。在晶体定向中,轴率  $a : b : c$  和轴角  $\alpha, \beta, \gamma$  合称为晶体几何常数。它是表示晶体坐标系特征的一组参数。

表 1-3 晶体的对称分类

晶族	晶系	对 称 特 点			对 称 型		晶体实例
					对称要素总和	国际符号	
低 级	三斜	无	无 $L^2$ 和 $P$	所有的对称要素必定互相垂直或平行	$L^1$ $* * C$	1 $\bar{1}$	高岭石 钙长石
	单斜	高次轴	$L^2$ 和 $P$ 均不多于一个		$L^2$ $P$ $* * L^2PC$	2 $m$ $2/m$	镁铅矾 斜晶石 石膏
	正交(斜方)	轴	$L^2$ 和 $P$ 的总数不少于三个		$3L^2$ $L^22P$ $* * 3L^23PC$	222 $mn2$ $mmm$	泻利盐 异极矿 重晶石
中 级	三方	必定有且只有一个高次轴	唯一的高次轴为三次轴	除高次轴外如有其他对称要素存在时,它们必定与唯一的高次轴垂直或平行	$L^3$ $* L^3C$ $* L^33L^2$ $L^33P$ $* * L^33L^23PC$	3 $\bar{3}$ 32 $3m$ $\bar{3}m$	细硫砷铅矿 白云石 $\alpha$ -石英 电气石 方解石
	四方(正方)	轴	唯一的高次轴为四次轴		$L^4$ $L^2$ $* L^4PC$ $L^44L^2$ $L^44P$ $L^42L^22P$ $* * L^44L^25PC$	4 $\bar{4}$ $4/m$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$	彩铅铅矿 砷碲钙石 白钨矿 镍矾 羟铜铅矿 黄铜矿 锆石
	六方	轴	唯一的高次轴为六次轴		$L^6$ $+L^3$ $* L^6PC$ $L^66L^2$ $L^66P$ $L^63L^23P$ $* * L^66L^27PC$	6 $\bar{6}$ $6/m$ 622 $6mm$ $\bar{6}m2$ $6/mmm$	霞石 磷酸氢二银 磷灰石 $\beta$ -石英 红锌矿 蓝锥矿 绿柱石
高 级	等轴(立方)	高次轴多于一个	必定有四个 $L^3$	除 $4L^3$ 外,必定还有三个相互垂直的二次轴或四次轴,它们与每一个 $L^3$ 均以等角度相交	$3L^24L^3$ $* 3L^24L^33PC$ $3L^44L^36L^2$ $* 3L^44L^36P$ $* * 3L^44L^36L^29PC$	23 $m\bar{3}$ 432 $\bar{4}3m$ $m\bar{3}m$	香花石 黄铁矿 赤铜矿(?) 黝铜矿 方铜矿

\* \* 矿物中常见的对称型; \* 矿物中较常见的对称型; + 矿物中尚未发现的对称型



在研究晶体定向时如何正确选择坐标轴及轴率,如何用数学方法来表达晶体中的晶面、晶棱的方位并在此基础上建立结晶符号,很重要的条件是这些用于描述晶体几何外形的数学表达式必须和晶体内部的格子构造相一致。否则,这种数学表达式就是错误的。法国学者阿羽依在进行了大量晶体测量工作的基础上总结出—条整数定律,为正确建立晶体定向和结晶符号奠定了基础。

整数定律的具体内容是:若以平行于三根不共面晶棱的直线为坐标轴,则晶体上任意二个晶面在三个坐标轴上截距的比值之比为—简单整数比。如果设晶面  $A_1B_1C_1$  和  $A_2B_2C_2$  在三个坐标轴上的截距分别为  $\overline{OA_1}$ 、 $\overline{OB_1}$ 、 $\overline{OC_1}$  和  $\overline{OA_2}$ 、 $\overline{OB_2}$ 、 $\overline{OC_2}$  则可根据整数规律有如下关系:

$$\frac{\overline{OA_1}}{\overline{OA_2}} : \frac{\overline{OB_1}}{\overline{OB_2}} : \frac{\overline{OC_1}}{\overline{OC_2}} = e : f : g \quad (1-2)$$

式中  $e : f : g$  必为简单的整数比。

整数定律虽然是从晶体测量工作总结出来的,但从晶体内部的格子构造看,整数定律是完全正确的。在晶体的格子构造中,晶面相当于最外层的面网,晶棱则为最外层面网的交线,也即是行列。整数定律中的三根坐标轴即为交于公共结点上的三个不共面的行列。因此,晶面在坐标轴上的截距必然是相应行列结点间距的整数倍。其中:

$$\begin{aligned} \overline{OA_1} &= ma, & \overline{OB_1} &= pb, & \overline{OC_1} &= sc \\ \overline{OA_2} &= na, & \overline{OB_2} &= qb, & \overline{OC_2} &= tc \end{aligned}$$

$a, b, c$  分别为三个坐标轴对应行列的结点间距,相当于轴单位。 $m, n, p, q, s, t$  则相当于截距系数,它们均为整数。将  $\overline{OA_1} = ma, \overline{OB_1} = pb \dots\dots$  代入(1-2)式,则  $e : f : g$  必为整数比。

## 二、各晶系晶体的定向法则

从整数定律可知,当结晶轴(或坐标轴)为行列方向时,晶体中的晶棱、晶面就可以用简单整数形式的数学符号来表征它们的方位。因此在选择坐标轴时必须选行列方向。晶棱肯定是行列方向;此外,从晶体格子构造理论可知,晶体中的对称轴、倒转轴也都是行列方向,因为对称轴、倒转轴都通过晶体中心,如果它们不是行列方向,就不可能是对称轴和倒转轴。同理,对称面的法线方向也是行列方向。而且,它们都是格子构造中结点间距较小的行列。因此,晶体定向时都优先选择这些对称要素作为坐标轴。这样不但符合整数定理,而且,也能更好地反映晶体的对称性。按上述原则选好坐标轴后,其轴率应该与三个相应行列的结点间距之比一致。正确的晶体定向,其晶体几何常数将与晶体内部结构中的晶胞参数(见§1-6)是一致的。下面根据以上所述的晶体定向原则对各个晶系规定具体的定向法则。

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

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

(3)三方晶系:晶体中只有一个 $L^3$ ,围绕三次轴,晶体中存在着三个性质相同的方向,它们与 $L^3$ 的交角相同,相互之间的交角也相等(互成 $60^\circ$ 角)。三方晶系的三轴定向,就是选择与三次轴成相同交角,且本身相互间交角相等,而不在一个平面内的三个显著晶棱方向作为 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $c$ 轴。结晶轴安置时,使三次轴直立,三个结晶轴围绕三次轴分布,它们以借助于三次轴的作用而相互重复。这种三轴定向称为米勒定向。用米勒定向时三方晶系的晶体几何常数为 $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ, a=b\neq c, a:b:c=1:1:1$ 。 $a$ 值随不同晶体而异。由于三方以及六方晶系的对称

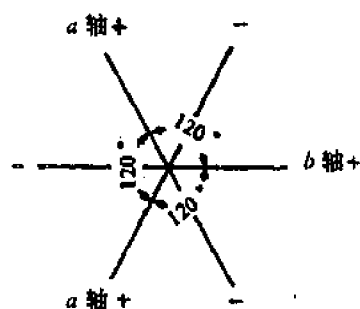


图 1-8 六方和三方晶系中三个水平结晶轴的安置

特点,一般在晶体定向时不用三轴定向而用四轴定向。选 $L^3$ 为 $c$ 轴。再选与 $c$ 轴垂直的平面内互成 $60^\circ$ 交角的 $L^2$ 或对称面的法线方向为水平坐标轴: $a$ 轴、 $b$ 轴和 $d$ 轴。三个水平轴的具体排列和正负端方向列于图 1-8。对于六方晶系晶体,由于存在 $L^6$ ,它的轴次高于 $L^3$ 。也即 $L^6$ 中必然包含一个 $L^3$ 。因此,六方晶系的晶体定向完全和三方晶系一样。 $L^6$ 就选作 $c$ 轴,另外选三个水平轴 $a, b, d$ 。对于三方和六方晶系而言, $a=b\neq c$ 。轴率可用 $a:c$ 表示。其晶体几何常数为 $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ, a:c\neq 1$ 。对不同的晶体, $a:c$ 可大于或小于 1。

(4)正交晶系:晶体中有三个 $L^2$ 时,选三个相互垂直的 $L^2$ 为坐标轴。若只有一个 $L^2$ 时则选此 $L^2$ 为 $c$ 轴,另选两个对称面的法线为 $a$ 轴和 $b$ 轴。在正交晶系中,三个坐标轴之间没有对称联系。因而,正交晶系的晶体几何常数为: $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ, a\neq b\neq c, a:b:c$ 之值随晶体不同而变化,一般以 $b$ 为 1,  $a$ 和 $c$ 可大于或小于 1。

(5)单斜晶系:晶体中只有一个 $L^2$ 和 $P$ 。选 $L^2$ 或 $P$ 的法线为 $b$ 轴。另选与 $b$ 轴垂直的,显著的晶棱方向为 $a$ 轴和 $c$ 轴。一般 $a$ 轴和 $c$ 轴不可能正交,但应接近于 $90^\circ$ 。单斜晶系的晶体几何常数是: $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq 90^\circ, a\neq b\neq c$ 。轴率 $a:b:c$ 中以 $b$ 为 1, 则 $a$ 和 $c$ 可大于或小于 1。在单斜晶系中,由于 $\beta\neq 90^\circ$ ,一般使 $a$ 轴向前下方倾斜,使 $\beta>90^\circ$ 。

(6)三斜晶系:晶体中只可能有对称要素 $c$ 或 $L^1$ ,不存在可被选为坐标轴的对称要素。一般选三个显著的,相互间较接近于 $90^\circ$ 的晶棱方向作为坐标轴。很明显,轴角 $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$ ,且 $a\neq b\neq c$ 。三斜晶系的晶体几何常数是 $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ, a\neq b\neq c$ 。轴率 $a:b:c$ 中以 $b$ 为 1, 则随晶体不同 $a$ 和 $c$ 可大于或小于 1。轴角也因晶体不同而不同。但在具体定向时使 $b$ 轴向右下方倾斜, $a$ 轴向前下方倾斜。因而, $\alpha>90^\circ, \beta>90^\circ, \gamma$ 则可为钝角或锐角。表 1-4 列出了各晶系的晶体定向和晶体几何常数。

### 三、结晶符号

表示晶面、晶棱等在晶体上方位的简单的数字符号称为结晶符号。根据晶面与各结晶轴的交截关系,用简单数字符号来表达晶面在晶体上的方位称为晶面符号。同理,用简单数字符号来表达晶棱或其他直线(如坐标轴)在晶体上的方向的结晶学符号称为晶棱符号。

#### 1. 晶面符号

晶面符号的表示方法有多种,目前国际上通用的是米氏符号。晶面的米氏符号,简称晶面符号。由晶面在三个坐标轴的截距系数 $p, q, r$ 的倒数比 $\frac{1}{p}:\frac{1}{q}:\frac{1}{r}$ ,经简化后按 $a, b, c$ 轴次序连写在一起,再加小括号而得。其通式 $(hkl)$ ,其中 $h, k, l$ 称为晶面的米氏指数。

表 1-4 各晶系的晶体定向和晶体几何常数

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

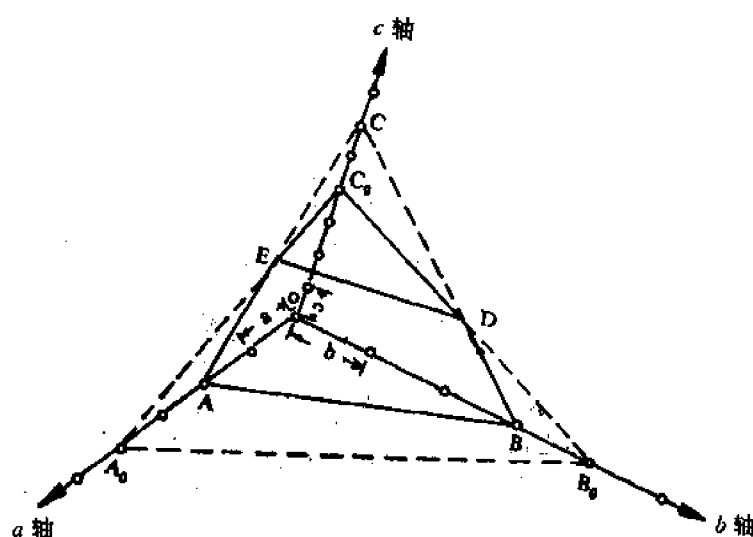


图 1-9 求晶面米氏符号的图解

图 1-9 中有两个晶面:  $ABDE$  和  $C_1DE$ , 现分别用米氏符号表示: 晶面  $ABDE$  与  $a$  轴交于  $A$  点, 与  $b$  轴交于  $B$  点, 与  $c$  轴经延长后交于  $C$  点。它们的截距分别为  $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$ 。截距系数为  $2$ 、 $3$ 、 $6$ 。倒数比为  $\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{6}$ 。简化后为  $3 : 2 : 1$ 。则米氏符号为  $(321)$ 。同理, 晶面  $C_1DE$  的米氏符号为  $(111)$ 。因此, 对于晶面  $ABDE$  和  $C_1DE$  可分别用  $(321)$  和  $(111)$  作为它们的晶面符号。从这个例子看出: 在对晶体进

行正确定向以后,可以用很简单的数字符号,表示出晶面在晶体上的空间方位。从晶面符号可以知道,晶面在晶轴上的截距系数愈大,其晶面符号中与该轴相应的米氏指数愈小。当晶面平行于某坐标轴时,由于截距系数为 $\infty$ ,而 $\frac{1}{\infty}=0$ ,所以其米氏指数为0。根据晶体定向可知,坐标轴有正、负之分,因此,凡晶面与某一坐标轴的负端相交时,应在相应的米氏指数上方加一负号“-”。图1-10给出了一个立方体的晶体上各晶面的米氏符号。

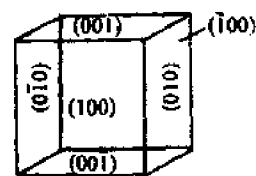


图1-10 立方体各晶面的米氏符号

## 2. 晶棱符号

晶棱符号只规定晶棱等直线在晶体上的方向而不涉及它们具体的位置。因而,任何晶棱都可以假设平移到坐标轴的交点(图1-11中O点);然后在此晶棱上任取一点M,它在三个坐标轴上的坐标分别为X、Y、Z。若以相应的轴单位来度量该坐标值,取它们的比值后连写并加以方括号,即为晶棱符号。设:

$$\frac{OX}{a} : \frac{OY}{b} : \frac{OZ}{c} = u : v : w \quad (1-3)$$

则 $[uvw]$ 即为该晶棱的晶棱符号。因此晶棱符号的通式为 $[uvw]$ 。

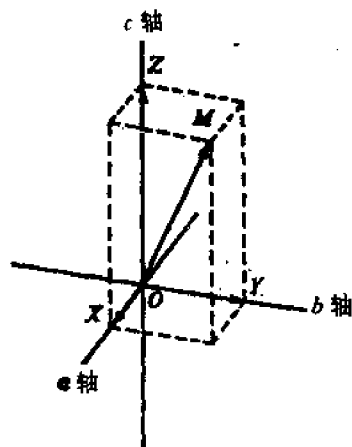


图1-11 晶棱符号的图解

与晶面符号的情况相似,晶棱符号也有正负之分。负值的表示方法和晶面符号相同,例如 $[u\bar{v}w]$ 。但是,由于任何晶棱方向都是同时指向两端的,上述的M点可取在坐标轴原点的任一侧,它们所得到的晶棱符号的正负号正好相反。因此,对晶棱符号而言,对应指数的绝对值相等而正负号完全相反的两个晶棱符号只代表同一晶棱方向。例如 $[102]$ 与 $[\bar{1}0\bar{2}]$ 是同一晶棱方向。此外,根据晶棱符号的表示法,系数0并不表示晶棱与相应的坐标轴平行。在直角坐标系中,系数0则表示晶棱垂直于相应的坐标轴。例如,平行于a轴的晶棱符号为 $[100]$ ,平行于b轴的晶棱符号为 $[010]$ ,平行于c轴的晶棱符号为 $[001]$ 。

以上在讨论晶面符号和晶棱符号时都以三轴定向为准。对于三方和六方晶系,一般采用四轴定向,其晶面符号的通式可写为 $(hkil)$ 。指数和坐标轴的对应关系,除i对应于d轴外,其它的和三轴定向相同。故晶面指数可由下式求得:

$$\frac{a}{OX} : \frac{b}{OY} : \frac{d}{OU} : \frac{c}{OZ} = h : k : i : l \quad (1-4)$$

式中:OX、OY、OU、OZ 分别为晶面在a、b、d和c轴上的截距。通过数学可以证明,三个水平轴的指数间存在下列关系:

$$h + k + i = 0 \quad (1-5)$$

因此,h、k、i中只有两个是独立的。所以,在四轴定向的晶面符号中,也有将 $(hkil)$ 写成

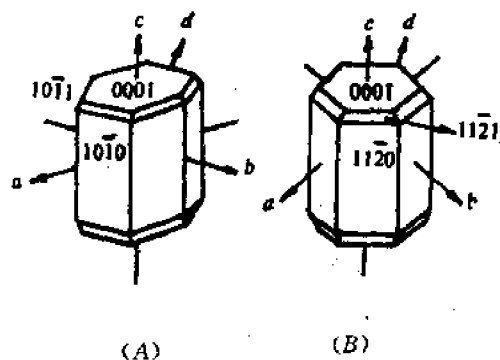


图1-12 四轴定向时晶体的晶面符号

$(hk \cdot l)$ , 表示是四轴定向。例如, 晶面符号  $(11\bar{2}0)$  可写为  $(11 \cdot 0)$ 。图 1-12 给出了四轴定向时的晶面符号。

四轴定向时的晶棱符号: 为避免晶棱在三根水平轴上可以有多种不同的矢量分解方式, 只考虑晶棱与  $a, b, c$  轴之间的关系, 而不考虑  $d$  轴的关系。这样, 四轴定向的晶棱符号就和其它晶系的三轴定向的情况完全相同。如平行于  $b$  轴的晶棱, 其晶棱符号也是  $[010]$ 。但是, 为了区别于三轴定向, 四轴定向的晶棱符号的通式为  $[uv \cdot w]$ 。

## § 1-5 晶体的理想形状

以上讨论了晶体几何外形所具有的对称性和用以描述晶体上晶棱、晶面等在空间方位的晶体定向和结晶符号。但是, 这些讨论还不能建立起晶体在理想生长条件下可能具有的各种晶体形状, 以及正确描述这些晶体形态的方法。因此, 必须应用晶体所具有的对称性, 以及晶面与对称要素(往往是被选作坐标轴的对称轴)之间的方位来研究晶体可能具有的理想形态。这就是单形和聚形的概念。

### 一、单形的概念

单形是指能借助于对称型之全部对称要素的作用而相互联系起来的一组晶面的组合。显然, 同一单形的各个晶面必须相互对称重复, 它们与对称要素间的取向关系也都相互一致。在理想生长的情况下, 同一单形中各晶面的形状、大小完全相同。晶体上相互间不能对称重复的晶面, 则属于不同的单形。图 1-13 是正交晶系属于  $3L^23PC$  对称型的晶体。八个晶面同形等大、均可借助于该对称型的对称要素的作用而相互联系起来。因此这八个晶面组成一个单形, 称为菱方双锥单形。图 1-14 是正交晶系中也属于  $3L^23PC$  对称型的晶体。其中六个晶面分属于三个不同的单形, 每个单形由相互平行的一对晶面所组成。因此, 它是由三个平行双面单形组成的一个聚形。

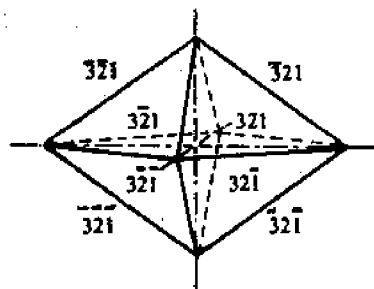


图 1-13 正交晶系  $3L^23PC$  对称型的菱方双锥单形

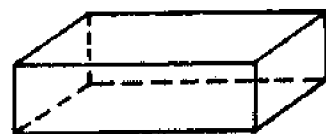


图 1-14 正交晶系  $3L^23PC$  对称型的由三个平行双面单形组成的聚形

从上述的例子可以看出, 同属于  $3L^23PC$  对称型却可以得到不同的单形。其原因是由于晶面与对称要素之间的方位不同。在菱方双锥单形中, 晶面与对称要素是斜交的, 而在图 1-14 中三个单形的晶面都与对称要素平行。因此, 可以利用晶面与对称要素相对空间位置的不同, 推导出每个对称型所可能存在的单形。在 32 个对称型中, 经推导只能存在 47 种几何上不同的单形, 称为 47 种单形。它们分属于不同的晶系。其中高级晶族 15 种, 中级晶族 25 种, 低级晶族 7 种。47 种单形在各晶族中的分布见附表 1。

在单形中有左形与右形之分。它们是形状完全相同而在空间的取向正好彼此相反的两个形体。人的双手就是左形和右形的一个实例。 $\alpha$ -石英晶体也有左、右形之分。此外,47种单形中又有开形和闭形之别。由一个单形体本身的全部晶面不能围成封闭空间的称开形。如图1-14中的平行双面单形。而图1-13中的菱方双锥单形则围成闭合的凸多面体,这种单形属于闭形。单形可以用单形符号表示,具体内容可参考结晶学有关章节。

## 二、聚形的概念

聚形就是指两个或两个以上单形的聚合。晶体是一个封闭的凸几何多面体,单独一个开形单形不能构成封闭的几何多面体。因此,要成为一个晶体,必然由两个或两个以上的单形聚合成聚形。图1-14中的晶体是由三个单形聚合而成的聚形。单形中的闭形,可以在晶体上单独存在,也可以参与组成聚形。单形在聚合成聚形时不是随意的,它们必须遵循对称性一致的原则。只有属于同一对称型的单形才会相聚。这实际上是由晶体内部结构所决定的。

以上讨论的单形和聚形是晶体的理想形状,它们必须在理想的晶体生长条件下才会出现。实际晶体的形貌则由晶体结构和生长时的环境决定。同一种晶体,在不同的生长条件下可以出现不同的晶体形态。这在研究晶体几何外形时,必须充分注意。

## § 1-6 晶体结构的基本特征

前面几节所讨论的是晶体外形的几何特征,其中心是晶体的宏观对称性。晶体几何外形的这一特性,实际上是由其内部结构所决定的。也就是由晶体内部的格子构造所决定的。对于不同的晶体,其格子构造的形状、质点的种类和数目,以及质点在空间分布的对称性等是各有区别的。但是,它们又有共同的规律性,这就是这节所要讨论的晶体结构的基本特征。

对应于每一个晶体结构,可以抽象出一个相应的空间点阵,这在本章第一节已经讨论过了。而且,从空间格子的规律可知,三组不共面的行列就可以决定一个空间格子,空间格子被划分成无数平行叠置的平行六面体,而上述的三组行列就是这些平行六面体的棱。不难理解,对于同一个空间点阵,如果所取的三组不共面的行列不同,就可以划分出不同的平行六面体。由于不同的晶体可以抽象出不同的空间点阵,为了更好地研究晶体结构的基本特征,使所划分出来的平行六面体具有充分的代表性,因而,规定了选择平行六面体时所应遵循的原则。

### 一、单位平行六面体的划分

划分平行六面体时规定以下四条原则:

(1)所选平行六面体的对称性应符合整个空间点阵的对称性。

(2)在不违反对称的条件下,应选择棱与棱之间的直角关系为最多的平行六面体。

(3)在遵循前二条的前提下,所选的平行六面体之体积应为最小。

(4)当对称性规定棱间交角不为直角时,在遵循前三条的前提下,应选择结点间距小的行列作为平行六面体的棱,且棱间交角接近于直角的平行六面体。

现以平面点阵为例来说明以上划分原则。当然,平面点阵只能划分出平行四边形,如果向垂直图面的方向扩展成三维空间,就是平行六面体的划分。

图1-15(A)为具有 $L^4P$ 对称的一个平面点阵。共取六种不同的平行四边形划分方式。显然,其中4、5、6与 $L^4P$ 的对称不符。3的外形虽符合 $L^4P$ 的对称,但从内部结点一起考虑,则不符合 $L^4P$ 的对称。最后在1与2中选择,因为1的面积最小,所以应选择平行四边形1作为

划分这一平面点阵的基本单位。

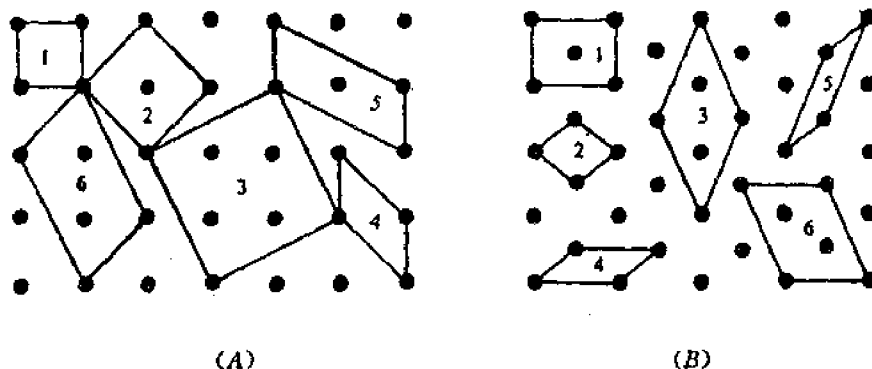


图 1-15 平面点阵划分平行四边形的几种不同方式  
(A) 具  $L^4P$  的平面点阵; (B) 具  $L^32P$  的平面点阵

同理,在图 1-15(B)中也有六种划分方式。4、5、6 不符合对称特点,2、3 符合对称性且 2 的面积最小,但却不具有直角关系。符合对称又具有最多直角关系的应是 1。因此,选择平行四边形 1 作为这一平面点阵的基本单位。

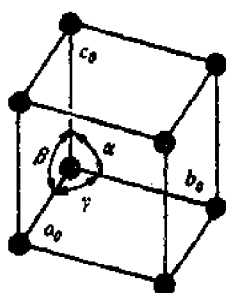


图 1-16 单位平行六面体参数的图解

在空间格子中,按选择原则选取的平行六面体称为单位平行六面体。它的三根棱长  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$  以及三者相互间的交角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  是表征它本身形状、大小的一组参数,称为单位平行六面体参数或点阵参数(图 1-16)。

选择了单位平行六面体,实际上也就确定了空间格子的坐标系。单位平行六面体的三根棱便是三根坐标轴的方向,棱的交角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  也就是坐标轴之间的夹角,棱长  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$  则是坐标系的轴单位。所以,单位平行六面体参数也是表征空间格子中坐标系性质的一组参数。在晶体定向中,曾经给出了晶体几何常数,如果晶体定向正确,那么,晶体几何常数应和单位平行六面体参数一致。轴角应当就是单位平行六面体的  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ,轴率就等于棱长  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$  之比。所不同的是单位平行六面体的三根棱长  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$  都具有一定数值的绝对长度,而晶体几何常数中的轴率只是相对比值,不具有具体长度数值。

由于单位平行六面体的对称性符合于整个空间点阵的对称性,因此,它与相应晶体结构和外形上的对称性相关联。对应于七个晶系,单位平行六面体的形状也有七种不同的类型:

(1)等轴晶系:对应于等轴晶系的空间格子是一个立方格子;其单位平行六面体是一个立方体。单位平行六面体参数为:

$$a_0 = b_0 = c_0, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

(2)四方晶系:对应于四方晶系的空间格子是四方格子,单位平行六面体为横截面为正方形的四方柱。规定柱面相交的棱为  $c_0$ ,单位平行六面体参数为:

$$a_0 = b_0 \neq c_0, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

(3)正交晶系:对应于正交晶系的空间格子是正交格子,单位平行六面体为长、宽、高都不

等的长方体。单位平行六面体参数为：

$$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

(4)单斜晶系：对应于单斜晶系的空间格子是单斜格子。单位平行六面体的三对面中有两对是矩形，另一对是非矩形。两对矩形平面都垂直于非矩形平面，而它们之间的夹角为 $\beta$ ，但 $\angle\beta \neq 90^\circ$ 。两矩形面相交的棱为二次轴方向，规定此相交棱为 $b_0$ 。单位平行六面体参数为：

$$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \quad \alpha = \gamma = 90^\circ, \quad \beta \neq 90^\circ$$

(5)三斜晶系：对应于三斜晶系的空间格子是三斜格子。单位平行六面体是三条棱不相等，三对面相互间不垂直的斜平行六面体。单位平行六面体参数为：

$$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$$

(6)六方晶系：对应于六方晶系的空间格子是六方格子。单位平行六面体底面为菱形的柱体。菱形交角为 $60^\circ$ 和 $120^\circ$ ，六方晶系应有 $L^6$ 存在，但单位平行六面体中不存在六次轴。如果把三个单位平行六面体拼起来，底面就成六边形，柱面的交棱就是六次轴方向。符合六方晶系的对称。当然，由三个平行六面体拼成的六方柱已不是一个平行六面体。从空间格子构造理论考虑，作为单位平行六面体，仍然应该是菱方柱形的平行六面体。其柱面的交棱规定为 $c_0$ ，是唯一六次轴的方向，单位平行六面体参数为：

$$a_0 \neq b_0 \neq c_0, \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \quad \gamma = 120^\circ$$

(7)三方晶系：对应于三方晶系的空间格子是三方格子。单位平行六面体的形式与六方格子相同。由于菱方柱的菱形交角为 $60^\circ$ 和 $120^\circ$ ，相当于由两个等边三角形的正三方柱所拼成，三次轴就处在这个等边三角形的中心。三方格子的单位平行六面体参数和六方格子完全相同。

三方晶系中的另一个格子是菱面体格子。单位平行六面体相当于立方体在 $4L^3$ 中的一个 $L^3$ 方向被拉长或压缩，使立方体变成菱面体。此时， $L^3$ 只剩下一个，它与三方晶系的对称特点相适应。单位平行六面体参数为：

$$a_0 = b_0 = c_0, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, 60^\circ, 109^\circ 28' 16''$$

如果 $\alpha = 90^\circ, 60^\circ$ ，或 $109^\circ 28' 16''$ ，那么菱面体格子的对称性就会提高，成为立方格子的对称。因而， $\alpha$ 只要不等于以上三个角度，即为菱面体格子。

## 二、十四种布拉维格子

以上在讨论划分单位平行六面体时，结点都处于平行六面体的八个角顶上。这些结点都分布在平行六面体角顶上的空间格子称为原始格子。用字母 $P$ 来代表。三方菱面体格子不用 $P$ 代表而用 $R$ 来代表。空间格子的种类除原始格子外还可以有其他类型格子存在。在图1-15B中所选择的平行四边形中心就有一个结点。这种选择非原始格子的结果完全满足单位平行六面体的选择原则。因此，单位平行六面体除原始格子外还有以下三种格子：

体心格子：在单位平行六面体中心还有一个结点时即构成体心格子。用符号 $I$ 代表。

面心格子：在单位平行六面体所有三对面对面的中心都有结点时即为面心格子，或称全面心格子。用符号 $F$ 表示。

单面心格子：在单位平行六面体的某一对面的中心各有一个结点称为单面心格子。由于单位平行六面体有三对面，因而单面心格子由于结点所在的面不同而分为底心格子，或称 $C$ 心格子，代表 $(001)$ 面上有心的格子，用符号 $C$ 表示； $A$ 心格子，代表 $(100)$ 面上有心的格子，用符号 $A$ 表示； $B$ 心格子，代表 $(010)$ 面上有心的格子，用符号 $B$ 表示。

在单位平行六面体中，除上述三种非原始格子外，其他位置上存在结点的情况是不可能



的。因为它们或是不符合单位平行六面体选择原则,或是违反空间格子规律。此外,对应于七个晶系,并非每个晶系中都同时存在以上四种格子。因为,有的可能不满足对称特点;有的则不符合选择原则。例如,立方底心格子就不能存在。因为从结点分布看,它不符合于立方格子所固有的  $4L^3$  的对称特点。这样,去掉了不符合对称特点和不符合选择原则的格子后,对应于七个晶系,共有 14 种不同形式的空间格子,即通常所称的十四种布拉维格子(图 1-17)。

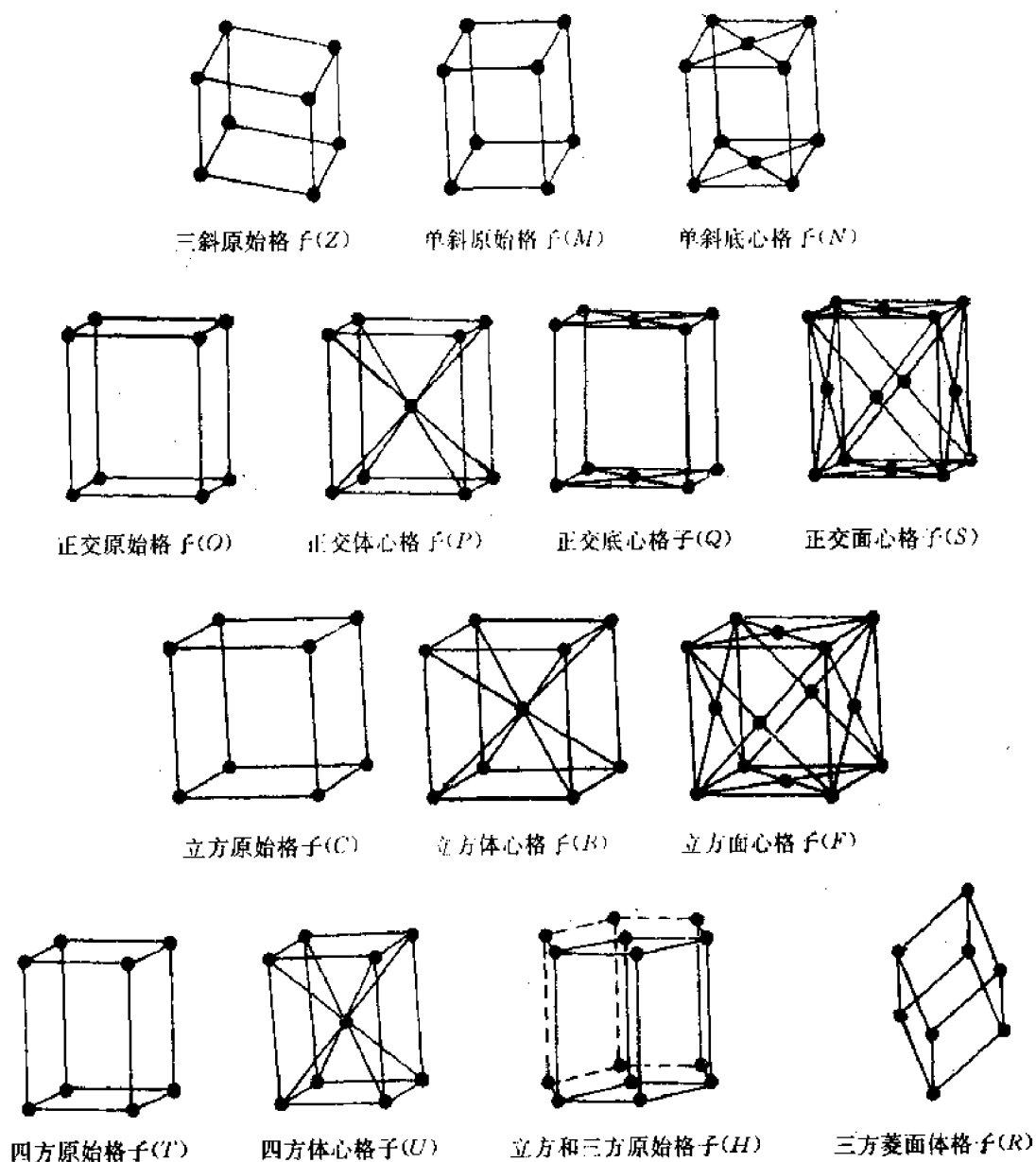


图 1-17 十四种布拉维格子

各格子右下角括弧内的大写拉丁字母,是粉晶衍射标准联合委员会(JCPDS)  
在《Powder Diffraction File》中采用的各布拉维格子的符号

布拉维格子是空间格子的基本组成单位。只要知道了格子形式和单位平行六面体参数,就能确定整个空间格子的一切特征。

### 三、晶胞的概念

晶胞是指晶体结构中的平行六面体单位,其形状大小与对应的空间格子中的平行六面体一致。晶胞与平行六面体的区别在于,空间格子由晶体结构抽象而得,空间格子中的平行六面体是由不具有任何物理、化学特性的几何点构成;而晶体结构中的晶胞则由实在的具体质点所组成。

如果晶体结构中划分晶胞的平行六面体单位是对应的空间格子中的单位平行六面体时,这样的晶胞称为单位晶胞。显然,从单位平行六面体的特性可知:单位晶胞是指能够充分反映整个晶体结构特征的最小结构单位,其形状大小与对应的单位平行六面体完全一致;并可用晶胞参数来表征,其数值等同于对应的单位平行六面体参数。有时,还会使用大晶胞这个名词。例如相应于图 1-17 中六方原始格子(由三个菱方柱拼起来)形式的晶胞,就是常见的大晶胞。它是相对于单位晶胞而言的。一般未加说明的晶胞一词,是指单位晶胞。图 1-18 中给出了由 NaCl 晶格抽象而得的立方面心格子(A)、晶胞(B)以及晶胞的绘制图(C)。可以看出,立方面心格子的棱长和单位晶胞中两个相邻角顶上 Cl<sup>-</sup> 离子中心的间距是相等的。都是 0.563nm。但晶胞包含有实在的内容,即由 4 个 Na<sup>+</sup> 和 4 个 Cl<sup>-</sup> 按立方面心格子形式排列而成。

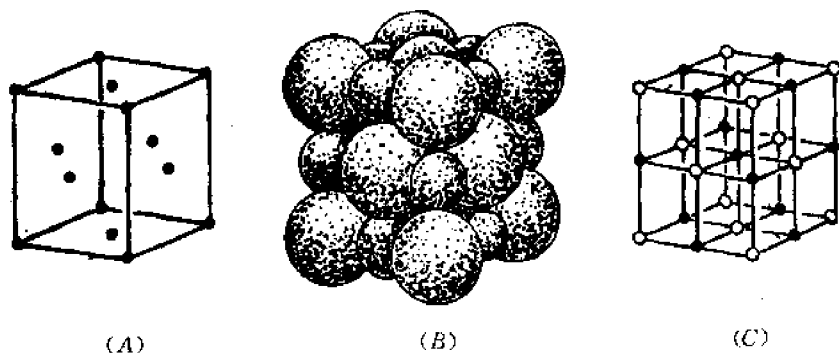


图 1-18 NaCl 晶体结构的立方面心格子(A)、晶胞(B)和晶胞绘制图(C)

### 四、晶体的微观对称要素

晶体结构中可能出现的对称要素包括两部分:一是在宏观晶体中也能出现的对称要素,即对称中心、对称面、对称轴及倒转轴;另一部分是只能在作为无限图形的晶体结构中才能出现的微观对称要素。在微观对称要素中,其对称变换都包含有平移动作。显然,这在有限图形中是不能存在的。所以,微观对称要素不可能直接在宏观晶体中出现,它只存在于晶体结构中。微观对称要素主要有以下三种:

(1) 平移轴:是一直线方向,相应的对称变换为沿此直线方向平移一定的距离。具有平移轴的图形,经平移对称变换后,整个图形复原。能使图形复原的最小平移距离,称为平移轴的移距。

(2) 象移面:是一种复合的对称要素,其辅助几何要素有两个,一个假想的平面和平行此平面的某一直线方向。相应的对称变换是对此平面的反映和沿此直线方向平移的联合。当然,相应的对称变换也可以是先平移后反映,其效果完全相同(图 1-19A)。象移面可按其平移方向与距离的不同分为轴向滑移的,对角线滑移的和金刚石型滑移的共五种象移面(表 1-5)。

表 1-5 象移对称面

滑移面	平移方向	平 移 距 离	说 明
$m$		0	
轴 向 滑 移	$a$	$\frac{1}{2} \vec{a}$	$\vec{a}$ : 沿 $x$ 轴方向的结点间距
	$b$	$\frac{1}{2} \vec{b}$	$\vec{b}$ : 沿 $y$ 轴方向的结点间距
	$c$	$\frac{1}{2} \vec{c}$	$\vec{c}$ : 沿 $z$ 轴方向的结点间距
对 角 线 滑 移	$n$	$\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$ 或 $\frac{1}{2}(\vec{b} + \vec{c})$ 或 $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{c})$	$(\vec{a} + \vec{b})$ 、 $(\vec{b} + \vec{c})$ 、 $(\vec{a} + \vec{c})$ 分别是沿着 $x$ 轴和 $y$ 轴、 $y$ 轴和 $z$ 轴、 $x$ 轴和 $z$ 轴三个轴单位的矢量和
金 刚 石 型 滑 移	$d$	$\frac{1}{4}(\vec{a} + \vec{b})$ 或 $\frac{1}{4}(\vec{b} + \vec{c})$ 或 $\frac{1}{4}(\vec{a} + \vec{c})$	

(3)螺旋轴:也是一种复合的对称要素,其辅助几何要素为一根假想的直线及与之平行的直线方向。相应的对称变换是绕此直线旋转一定角度和沿此直线方向平移的结合。与对称轴一样。螺旋轴也有基转角和轴次之分,轴次  $n$  也只能等于 1、2、3、4、6 没有五次螺旋轴。若沿螺旋轴方向行列的结点间距为  $T$ ,则螺旋轴中平移变换的移距应为  $\frac{s}{n}T$ 。 $n$  为轴次, $s$  为小于  $n$  的自然数。如对于 2 次螺旋轴来说,只能有  $2_1$ 。这表示其基转角为  $180^\circ$ ,而移距为螺旋轴方向行列结点间距的  $1/2$ 。对于三次螺旋轴而言,则有  $3_1$ 、 $3_2$  两种。其基转角为  $120^\circ$ ,移距为结点间距的  $1/3$  和  $2/3$ 。写螺旋轴的符号时,大自然数相当于轴次  $n$ ,右下脚小字相当于  $s$ ;因此,该符号既表示了轴次,也表示了平移的移距。螺旋轴根据其轴次和平移距离的大小,可分为  $2_1$ 、 $3_1$ 、 $3_2$ 、 $4_1$ 、 $4_2$ 、 $4_3$ 、 $6_1$ 、 $6_2$ 、 $6_3$ 、 $6_4$ 、 $6_5$  共 11 种。图 1-19(B)为  $2_1$ 。一次螺旋轴因  $s$  值无意义而不能成立。

在以上讨论中,在确定螺旋轴时,其对称变换以“右旋”方式为标准。即将右手大拇指伸直,四指并拢弯曲,则四指弯曲所指方向为旋转方向,大拇指所指方向即为平移方向。如果,在螺旋轴的对称变换中不以右旋方式为准,而以左旋方式为准,即按左手四指弯曲的方向旋转,那么,对于一个螺旋轴  $n_s$  而言,其对称变换应为旋转基转角  $\alpha$  后,平移的移距不是  $\frac{s}{n}T$ ,而是  $(1 - \frac{s}{n})T$  (图 1-20)。因为,只有按照这样的移距,才能使按左旋和右旋时的对称变换等效。

对于螺旋轴,有左旋和右旋之分。一般规定当  $0 < s < \frac{n}{2}$  时属于右旋螺旋轴,它包括  $3_1$ 、 $4_1$ 、 $6_1$ 、 $6_2$ 。当  $\frac{n}{2} < s < n$  时属于左旋螺旋轴,它包括  $3_2$ 、 $4_3$ 、 $6_3$ 、 $6_4$ 。如果  $s = \frac{n}{2}$ ,称为中性螺旋轴,包括  $2_1$ 、 $4_2$ 、 $6_3$ 。若  $s = 0$ ,则螺旋轴不存在平移动作。因此,它已不是螺旋轴,而是同轴次的对称轴。必须说明,在对螺旋轴分为左旋和右旋时,不要误认为螺旋轴命名时就是按左旋和右旋的方式进行的,以上的讨论已很明确地说明,螺旋轴的命名都是按右旋方式进行对称变换的。分左、右旋,只是为便于研究和表达。

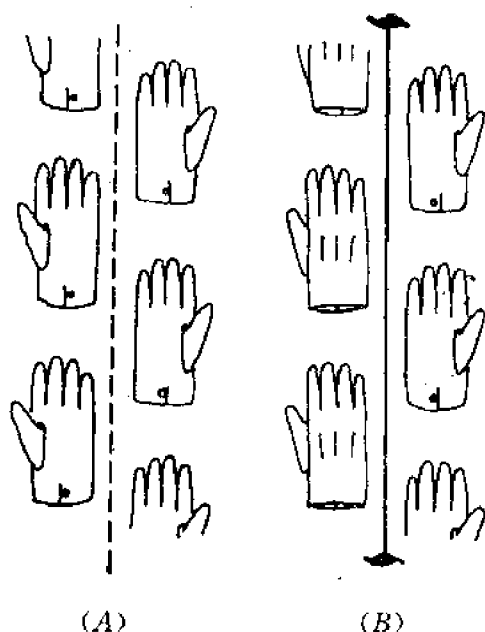


图 1-19 具有象移面(A)和螺旋轴  $2_1$  (B)的几何图象

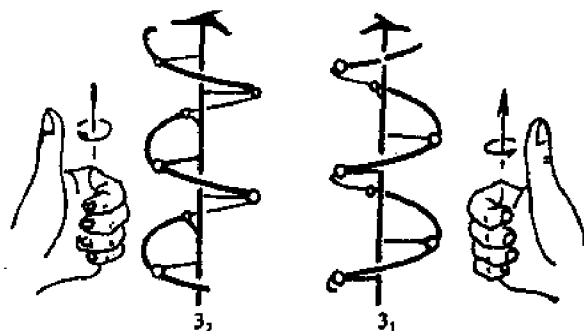


图 1-20 左旋三次螺旋轴  $3_2$  和右旋三次螺旋轴  $3_1$

## 五、空间群的概念

上面已经讲到,在晶体结构中可能出现的对称要素包括在宏观晶体中出现的对称要素,以及只有在晶体结构中出现的微观对称要素。微观对称要素的核心是平移轴。因为,我们可以把由晶体结构抽象而得的空间格子构造看成是一个无限图形。例如 NaCl 晶体,  $\text{Cl}^-$  离子和  $\text{Na}^+$  离子之间的距离都是 0.563nm,即使在  $1\text{mm}^3$  的 NaCl 晶体中,就包含了大约  $7 \times 10^{17}$  个相当于一个晶胞的小立方体。对于这样的图形,完全可以把它看成是无限的。在无限的图形中,平移轴才能存在。而对于有限的宏观晶体来说,平移这个对称变换显然是不能存在的。

在晶体结构中,正由于存在平移对称变换,当它们和对称轴、对称面联合就构成了螺旋轴和象移面,使晶体结构中可能存在的对称要素增加到 41 种,除去相互重复或等效的,具有独立存在意义的共有 27 种(表 1-6)。

表 1-6 晶体结构中可能出现的对称要素

类 型	名 称	国 际 符 号
平 移 轴	平移格子	$P, C, I, F$
轴对称要素	对称轴	$1 (= \text{平移格子}), 2, 3, 4, 6$
	倒转轴	$\bar{1} (= \text{对称中心}), \bar{2} (= m), \bar{3} (= 3 + \bar{1}), \bar{4}, \bar{6} (= 3 + m)$
	螺旋轴	$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$
面对称要素	对称面	$m$
	象移面	$a, b, c, n, d$

在讲晶体宏观对称性时,介绍了对称型的概念。尽管宏观晶体的外形可以千姿百态,但从对称特点来分,它们只有 32 种。即 32 种对称型或 32 种点群。在晶体结构中首先出现的新对称要素是平移轴。从平移轴的概念来看,任何一个行列方向都是一个平移轴,行列的结点间距

即为平移轴的移距。因此,在晶体结构中,或在空间格子构造中可以有无穷多的平移轴。但是,从空间格子的性质可以知道,任何一个平移矢量都可由三个不共面的基本平移矢量来规定。如设三个基本矢量为  $a, b$  和  $c$ , 则任一平移矢量  $\lambda$  可表达为:

$$\lambda = Xa + Yb + Zc \quad (1-6)$$

式中  $X, Y, Z$  均为整数。现在,我们引入平移群的概念。平移群是指在晶体结构中,所有平移轴的集合。由于任何平移轴可以用三个不共面的基本矢量来表征,因此,一个平移群也只要用三个不共面的基本平移轴来表征。这样三个不共面的平移轴实际上就构成了一个三维的平移格子,即空间格子。由此可知,平移群的图形就是相应的空间格子。对于空间格子,我们可以用单位平行六面体及其参数来表征。那么,在晶体结构中,由于三个基本平移矢量的大小和夹角不同,以及结点在空间格子中分布位置的不同,可能存在的平移群的种类只有十四种。这就是十四种布拉维格子。或者说,由晶体结构中抽象出来的空间格子的类型只有十四种。

有了对称型(点群)和平移群的概念,就能较容易理解空间群的概念。所谓空间群是指在一个晶体结构中所存在的一切对称要素的集合。实际上,一切对称要素的集合可以由两部分组成。一是平移轴的集合,也就是平移群;另外是除平移轴之外的所有其他对称要素的集合(和对称型相对应)。与对称型相似,晶体结构中的空间群的种类也是有限的。经推导,晶体结构中只能有 230 种不同的空间群。现在,自然界和人工合成的晶体有成千上万种,但从晶体结构中所能存在的对称要素的集合看,却只有 230 种。因此,尽管晶体的组成和结构千变万化,但晶体结构中的原子、离子、离子团或分子在空间的分布,必定符合于该晶体的空间群。关于 230 种空间群的推导实例可参阅结晶学中有关章节。230 种空间群见附表 2。

## § 1-7 晶体化学基本原理

晶体的性质是由晶体的组成和结构决定的。而组成与结构之间又存在着密切的内在关系。研究晶体的对称性,为研究晶体的结构提供了条件。此外,从晶体结构中质点的几何关系和质点间的物理、化学作用考虑,还存在一些决定晶体结构的基本原理。

### 一、原子半径和离子半径

根据波动力学的观点,在原子或离子中,围绕核运动的电子在空间形成一个电磁场,其作用范围可看成是球形的。这个球的范围被认为是原子或离子的体积,球的半径即为原子半径或离子半径。

但是,在晶体结构中,都采用原子或离子的有效半径。有效半径的概念是指离子或原子在晶体结构中处于相接触时的半径。在这种状态下,离子或原子间的静电吸引和排斥作用达到平衡。在离子晶体中,一对相邻接触的阴、阳离子的中心距,即为该阴、阳离子的离子半径之和。在共价化合物晶体中,两个相邻键合原子的中心距,即为这两个原子的共价半径之和。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。原子或离子的有效半径能最大限度地与晶体中的实测键长相一致。

在晶体结构中,原子和离子半径具有重要的几何意义,它是晶体化学中最基本的参数之一,在以后的章节及其它课程中,经常会遇到这个概念,并将发现,它对晶体结构有重要影响。附表 3 分别列出了由 Shannon 于 1976 年给出的各种元素与氧或氟结合时,在不同价态时不同配位情况下的离子半径。由于所列的都是有效半径值,所以,附表中的数据也能适用于非典

型离子键的情况。

离子半径是晶体化学中的重要参数,但必须注意,离子半径这个概念不是十分严格的。在晶体结构中,总有极化的影响,往往是电子云向正离子方向移动,其结果是正离子的作用范围比所列的正常离子半径值要大些,而负离子作用范围要小些。但即使这样,原子和离子半径仍不失为晶体化学中的重要参数之一。

## 二、球体紧密堆积原理

原子和离子都具有一定的有效半径,因而可看成是具有一定大小的球体。在金属晶体和离子晶体中,金属键和离子键是没有方向性和饱和性的。因而,从几何角度看,金属原子之间或离子之间的相互结合,在形式上可看成是球体间的相互堆积。晶体具有最小的内能性,原子和离子相互结合时,相互间的引力和斥力处于平衡状态,这就相当于要求球体间作紧密堆积。

### 1. 等大球体的最紧密堆积及其空隙

等大球体的最紧密排列,从直线上看,是一个个紧靠着的串珠状长链。从平面内看,则形成图 1-21 的排列形式。在 A 球的周围有六个球相邻接触,每三个球围成一个空隙。其中一半是尖角向下的 B 空隙,另一半是尖角向上的 C 空隙。两种空隙相间分布。当紧密堆积向空间发展时,应首先将第二层紧密堆积叠加到第一层上去。从图 1-22 可看出,第二层的每个球均与第一层中的三个球体相邻接触,且落在同一种三角形空隙的位置上。图中是 B 空隙位置上。若都落在 C 空隙位置上,其结果并无本质差别。此时,两层间存在两类不同的空隙,一种是连续穿透两层的空隙(图 1-22 中 C 位置),另一种是未穿透两层的空隙(图 1-22 中 A 和 B 位置)。再叠置第三层球体时,将有两种完全不同的堆积方式。一种是第三层球的球体落在未穿透的空隙 A 的位置上。从垂直于图面方向观察,第三层球的位置正好与第一层相重复(图 1-23);此时,如果继续堆第四层,可以与第二层重复,第五层又与第三层重复,如此等等。这种紧密堆积方式可用 ABABAB……的顺序来表示。

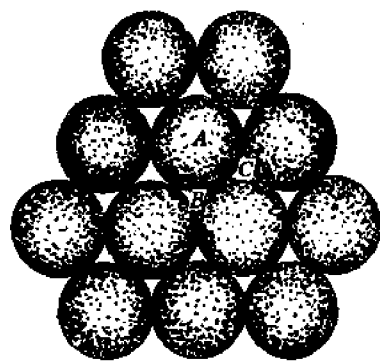


图 1-21 等大球体在平面内的最紧密排列及其空隙

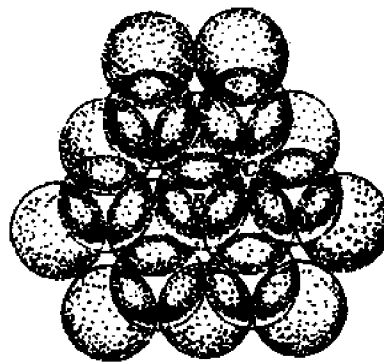


图 1-22 两层球体的最紧密堆积方式

另一种堆积方式是第三层球的球体落在连续穿透两层的空隙 C 的位置上。这样,第三层和第一,第二层都不同。在叠置第四层时,才与第一层重复(图 1-24),第五层和第二层重复,第六层与第三层重复,如此等等。这种紧密堆积方式可用 ABCABC……的顺序表示。

对于第一种 ABAB……紧密堆积方式,其球体在空间的分布与空间格子中的六方格子相对应,因此称为六方最紧密堆积。其最紧密排列层平行于(0001)。上述的第二种 ABCABC……

的紧密堆积方式,其球体在空间的分布与空间格子中的立方面心格子相一致,因此称为立方最紧密堆积。其最紧密排列层平行于(111)(图 1-25)。此外,从上述的球体堆积方式看,还可能有  $ABCBABCB\cdots$  和  $ABCACBABCACB\cdots$  等不同方式,但在晶体结构中出现较少。六方最紧密堆积和立方最紧密堆积是晶体结构中最常见的两种方式。如金属钼、铌等晶体结构属六方紧密堆积;铜、金、铂等晶体结构则属于立方紧密堆积。

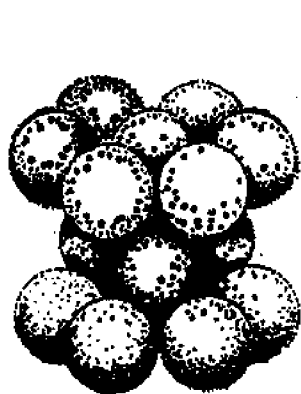


图 1-23 六方紧密堆积

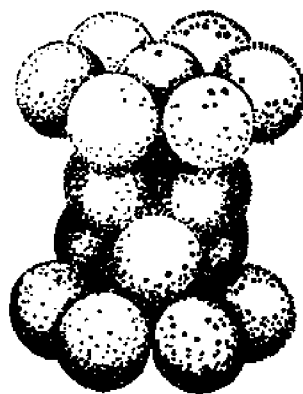


图 1-24 立方紧密堆积

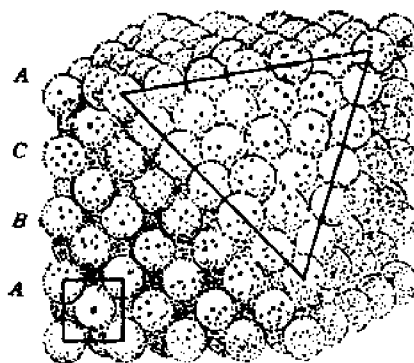


图 1-25 立方紧密堆积中  
(111)最紧密排列层

在上述的等大球体紧密堆积中,存在着两种空隙。一种是处于四个球体包围之中的空隙,四个球体中心之连线恰好成一个四面体的形状,称为四面体空隙。这种空隙就是上面所述的未穿透两层的空隙  $A$  和  $B$ 。另一种是处于六个球体包围之中的空隙,六个球体中心之连线恰好联成一个八面体的形状,称为八面体空隙。这种空隙就是上面所述的连续穿透两层的空隙  $C$ 。八面体空隙的空间大于四面体空隙的空间。

现在来讨论一下紧密堆积中球数和两种空隙数量之间的关系。若以图 1-22 中  $B$  空隙上面的一个球为例,在该球下面紧靠它的有 3 个八面体空隙(包括  $C$  空隙在内的三角对称分布的 3 个八面体空隙),以及 4 个四面体空隙(包括  $A$  空隙在内的三角对称分布的 3 个四面体空隙和球正下方的  $B$  四面体空隙)。如果按六方紧密堆积排,第三层和第一层相同,那么,在该球的上部也有紧靠它的 3 个八面体空隙和 4 个四面体空隙。这样,在六方紧密堆积中,每一个球的周围共有 6 个八面体空隙和 8 个四面体空隙。但是,八面体空隙由 6 个球组成,四面体空隙由 4 个球组成,因此一个球体周围的八面体空隙不能都属于它,而只有  $6 \times \frac{1}{6} = 1$  个八面体和  $8 \times \frac{1}{4} = 2$  个四面体是属于一个球体的。所以,若有  $n$  个等大球体作最紧密堆积时,就必定有  $n$  个八面体空隙和  $2n$  个四面体空隙。对于  $ABC\cdots$  型的立方紧密堆积,这一结果同样正确。

## 2. 不等大球体的紧密堆积

在不等大球体堆积时,可以看成较大的球体成等大球体紧密堆积方式,较小的球则按其本身的大小,充填在八面体或四面体空隙中,形成不等大球体的紧密堆积。这种堆积方式,在离子晶体结构中相当于半径较大的阴离子作最紧密堆积,半径较小的阳离子则充填于空隙中。在实际晶体结构中,阳离子的大小不一定能无间隙地充填在空隙中,往往是阳离子的尺寸稍大于空隙,而将阴离子略微“撑开”;或在某些晶体结构中,阳离子的尺寸较小,在阴离子形成的空隙中可以有一定的位移。所以,在离子晶体结构中,阴离子通常只是近似地作最紧密堆积,或出现某

种程度的变形。

### 三、配位数和配位多面体

#### 1. 配位数(符号 $CN$ )

一个原子或离子的配位数是指在晶体结构中,该原子或离子的周围,与它直接相邻结合的原子个数或所有异号离子的个数。在单质晶体中,如果原子作最紧密堆积,则相当于等大球体的紧密堆积,不论是六方还是立方紧密堆积,每个原子的配位数均为 12。若不是紧密堆积,那么,配位数将小于 12。在共价键晶体结构中,由于共价键有方向性和饱和性,因此其配位数不受球体紧密堆积规则支配。其配位数一般较低,且不大可能超过 4。在离子晶体结构中,阳离子一般处于阴离子紧密堆积的空隙中,其配位数一般为 4 和 6。若阴离子不作紧密堆积,阳离子还可能出现其他的配位数。

#### 2. 配位多面体

配位多面体是指在晶体结构中,与某一个阳离子(或原子)成配位关系而相邻结合的各个阴离子(或原子),它们的中心连线所构成的多面体。阳离子(或中心原子)位于配位多面体的中心,各个配位阴离子(或原子)的中心则处于配位多面体的角顶上。图 1-26 给出了阳离子最常见的几种配位方式及相应的配位多面体。图中是较理想的阴阳离子正好接触的情况。需要注意的是阳离子在配位数相同的情况下,其配位多面体的形状可能完全不同。如配位数为 6 时( $CN=6$ ),配位多面体可以是八面体,也可以是三方柱。

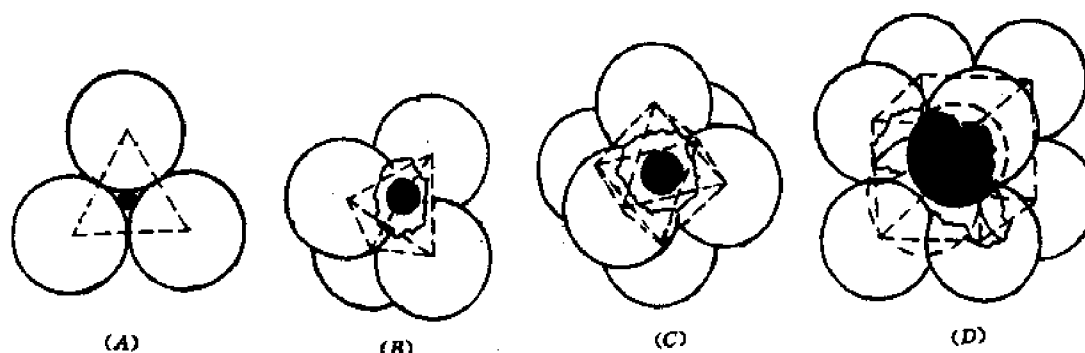


图 1-26 阳离子的几种典型的配位形式及其相应的配位多面体  
(A)三角形配位 (B)四面体配位 (C)八面体配位 (D)立方体配位

### 四、离子的极化

在讨论离子半径时,实际是把离子作为点电荷来考虑,就是认为离子的正负电荷的重心是重合的且位于离子的中心。但是,离子在外电场的作用下,其正负电荷的重心不再是重合的,就会产生偶极现象(图 1-27)。此时离子的形状不再是球形,其大小也发生变化。因此,离子的极化是指离子在外电场作用下,改变其形状和大小的现象。

在离子晶体结构中,阴、阳离子都受到相邻异号离子电场的作用而被极化;同时,它们本身的电场又对邻近异号离子起极化作用。因此,极化过程包括两个方面:

- (1) 一个离子在其他离子所产生的外电场的作用下发生极化,即被极化。
- (2) 一个离子以其本身的电场作用于周围离子,使其他离子极化,即主极化。

对于被极化程度的大小,可以用极化率  $\alpha$  来表示:



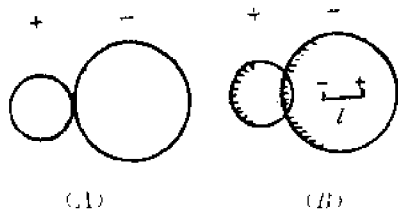


图 1-27 离子极化作用示意图  
(A) 未极化 (B) 已极化

$$\alpha = \bar{\mu}/F \quad (1-7)$$

式中  $F$  为离子所在位置的有效电场强度,  $\bar{\mu}$  为诱导偶极矩;  $\bar{\mu} = e \cdot l$ ,  $e$  为电荷,  $l$  为极化后正负电荷中心的距离。表 1-7 给出一些离子的离子半径和  $\alpha$  值。

主极化能力的大小, 可用极化力  $\beta$  来表示:

$$\beta = W/r^2 \quad (1-8)$$

式中  $W$  为离子的电价,  $r$  为离子半径。

在离子晶体中, 一般阴离子半径较大, 易于变形而被极化, 而主极化能力较低。阳离子半径相对较小, 当电价较高时其主极化作用大, 而被极化程度较低。

表 1-7 一些主要离子的半径和  $\alpha$  值

离子	离子半径 (nm)	极化率 $\alpha$ $\times 10^{-23}(\text{nm})^3$	离子	离子半径 (nm)	极化率 $\alpha$ $\times 10^{-23}(\text{nm})^3$	离子	离子半径 (nm)	极化率 $\alpha$ $\times 10^{-23}(\text{nm})^3$
$\text{Li}^+$	0.059	0.031	$\text{B}^{3+}$	0.011	0.003	$\text{F}^-$	0.133	1.04
$\text{Na}^+$	0.099	0.179	$\text{Al}^{3+}$	0.039	0.052	$\text{Cl}^-$	0.181	3.66
$\text{K}^+$	0.137	0.83	$\text{Y}^{3+}$	0.090	0.35	$\text{Br}^-$	0.196	4.77
$\text{Ca}^{2+}$	0.100	0.47	$\text{Cr}^{3+}$	0.015	0.0013	$\text{I}^-$	0.220	7.10
$\text{Sr}^{2+}$	0.118	0.86	$\text{Si}^{4+}$	0.026	0.0165	$\text{O}^{2-}$	0.140	3.88
$\text{Ba}^{2+}$	0.135	1.55	$\text{Ti}^{4+}$	0.061	0.185	$\text{S}^{2-}$	0.184	10.20

表 1-8 离子极化对卤化银晶体结构的影响

	AgCl	AgBr	AgI
$\text{Ag}^+$ 和 $\text{X}^-$ 的半径之和(nm)	$0.115 + 0.181 = 0.296$	$0.115 + 0.196 = 0.311$	$0.115 + 0.220 = 0.335$
$\text{Ag}^+ - \text{X}^-$ 的实测距离(nm)	0.277	0.288	0.299
极化靠近值	0.019	0.023	0.036
$r_+/r_-$ 值	0.635	0.587	0.523
实际配位数	6	6	4
理论结构类型	NaCl	NaCl	NaCl
实际结构类型	NaCl	NaCl	立方 ZnS

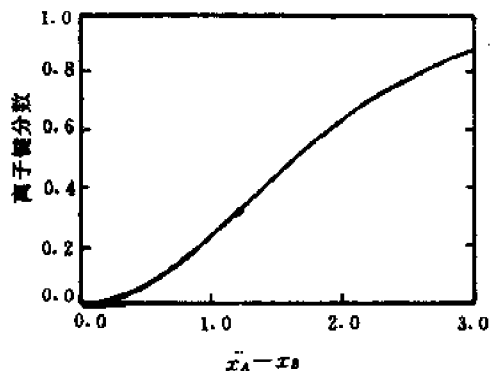


图 1-28  $A-B$  键的离子键分数与原子电负性差值  $\Delta X = X_A - X_B$  的关系

离子晶体中, 由于离子极化, 电子云互相穿插, 缩小了阴、阳离子之间的距离, 使离子的配位数, 离子键的键性以至晶体的结构类型发生变化。表 1-8 是银的三个卤化物由于阴离子不同,  $\alpha$  值也不同, 它们在晶体结构中的极化也不同, 以至在离子的配位数、键性和结构类型上发生的变化。

### 五、电负性

在晶体结构中, 质点(原子或离子)固定在一定的位置上作有规则的排列, 质点之间都具有一定的结合力, 这种结合力, 在晶体结构中称为键。键的型式有四种, 即金属键、离子键、共价键和分子键。前三种称为化学键。

在硅酸盐晶体中,除金属键外,其它三种键都可以存在,而且存在着离子键向共价键的过渡。鲍林曾指出用元素电负性的差值  $\Delta X = X_A - X_B$  来计算化合物中离子键的成分。表 1-9 和图 1-28 列出了元素的电负性值以及电负性差值与离子键分数的关系。如  $\text{NaCl}$ ,  $\Delta X = 3.0 - 0.9 = 2.1$ , 以离子键为主。 $\text{SiC}$ ,  $\Delta X = 2.5 - 1.8 = 0.7$ , 以共价键为主。而  $\text{SiO}_2$  中,  $\Delta X = 3.5 - 1.8 = 1.7$ ,  $\text{Si-O}$  键既有离子性也有共价性。因此,可以看出,两个元素电负性的差值越大,结合时离子键的成分越高。反之,共价键的成分为主。在硅酸盐晶体结构中,纯粹的离子键或共价键是不多的,而是存在着键的过渡形式。键性对晶体结构的影响前面已有实例。但是,必须说明,以电负性差值判断离子键的分数仅有定性的参考价值。因为,对电负性这一概念还有争议。

表 1-9 元素的电负性值(X)

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-Nd 1.3										

## 六、鲍林规则

哥尔德希密特在研究晶体结构时,从以上几个影响晶体结构的因素考虑,提出了哥尔德希密特定律,其内容为:一个晶体的结构,取决于其组成单位的数目、相对大小以及极化性质。在此基础上,鲍林对离子晶体的结构归纳出五条规则。现分别叙述如下:

(1)围绕每一阳离子,形成一个阴离子配位多面体,阴、阳离子的间距决定于它们的半径之和,阳离子的配位数则取决于它们的半径之比。

鲍林第一规则表明,阳离子的配位数并非决定于它本身或阴离子半径,而是决定于它们的比值。如果阴离子作紧密堆积排列,则可以从几何关系上计算出阳离子配位数与阴阳离子半径比值之间的关系。图 1-29 为阴离子成最紧密堆积,阳离子处于八面体空隙中,且相互间正好接触的情况(图中为八面体垂直四次轴的截面)。设阳离子半径为  $r_+$ , 阴

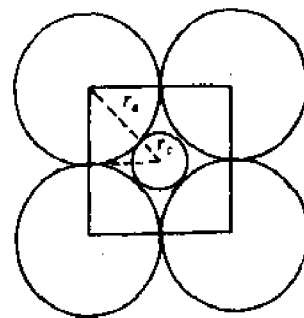








图 1-29 阴离子成最紧密堆积,且相互接触,阳离子则无间隙地充填八面体空隙时,计算两者半径比之图解  
(图面为垂直配位八面体的任一  $111$  且通过其中心的切面。)

离子半径为  $r_a$ , 从图可得到如下关系:

$$\frac{r_c}{r_a} = \frac{(\sqrt{2} - 1)r_a}{r_a} = 0.414$$

显然, 当  $\frac{r_c}{r_a}$  小于 0.414 时, 那么阴离子相互接触而阴、阳离子之间不接触, 这种状态是不稳定的。阴离子之间的相互排斥将使离子的配位数下降。因此,  $r_c/r_a$  小于 0.414 时, 6 次配位就不能稳定存在, 所以  $\frac{r_c}{r_a} = 0.414$  可以看作是六次配位的下限。当  $r_c/r_a$  大于 0.414 时, 阴、阳离子仍相互接触, 但阴离子被撑开了。随着  $r_c/r_a$  的增大, 则阴离子间被撑开得越大。这时, 从结构的稳定性出发, 阳离子需要更多的阴离子与之配位。同样, 根据几何关系可计算出配位数为 8 时, 阴、阳离子正好接触,  $r_c/r_a = 0.732$ 。因此,  $r_c/r_a = 0.414$  是 6 次配位的下限, 而  $r_c/r_a = 0.732$  则是 6 次配位的上限。根据离子晶体中阳离子经常出现的配位数: 2、3、4、6、8、12, 按几何关系分别计算出  $r_c/r_a$  值以及相应的配位多面体列于表 1-10 中。

表 1-10 阴阳离子半径比与阳离子的配位数

$r_c/r_a^{①}$	0	0.155	0.225	0.414	0.732	1	1
阳离子配位数	2	3	4	6	8	12	
阳离子配位多面体的形状	哑铃状						
		等边三角形	四面体	八面体	立方体	截角立方体 (立方最紧密堆积)	截顶的两个三方双锥的聚形 (六方最紧密堆积)
实例			闪锌矿 $\beta\text{-ZnS}$	食盐 NaCl	萤石 $\text{CaF}_2$	自然金 Au	自然钨 Os

①  $r_c$  和  $r_a$  分别代表阳离子和阴离子的半径

上述根据阴、阳离子半径比决定阳离子的配位数的规则, 在稳定的离子晶体结构中还比较符合晶体结构中的实际情况。但是, 晶体结构往往受多种因素的影响, 在实际晶体结构中会出现不符合这一规则的情况。特别在阴离子不成紧密堆积排列时, 还可能出现 5、7、9、11 等配位数。此外, 当  $r_c/r_a$  值处于边界值附近(如 0.414、0.732 等), 同一阳离子的配位数可以有不相同的几个。如  $\text{Al}^{3+}$  离子, 它和氧离子配位时, 既可以是 4 个氧离子包围一个铝离子成为铝氧四面体, 也可以是 6 个氧离子包围一个铝离子成为铝氧八面体。表 1-11 列出了氧离子对一些常见阳离子的配位数, 可以看出, 大多数的阳离子是处于配位数为 4 到 8 之间。

(2) 静电价规则。在一个稳定的晶体结构中, 从所有相邻接的阳离子到达一个阴离子的静电键的总强度, 等于阴离子的电荷数。对于一个规则的配位多面体而言, 中心阳离子到达每一配位阴离子的静电键强度  $S$ , 等于该阳离子的电荷数  $Z$  除以它的配位数  $n$ , 即  $S = Z/n$ 。以萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) 为例,  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 8, 则  $\text{Ca}-\text{F}$  键的静电强度为  $S = 2/8 = 1/4$ 。  $\text{F}^-$  的电荷数为 1, 因此, 每一个  $\text{F}^-$  是四个  $\text{Ca}-\text{F}$  配位立方体的公有角顶。或者说  $\text{F}^-$  离子的配位数是 4。静电价规则, 对于规则多面体配位结构是比较严格的规则, 因为, 它必须满足静电平衡的原理。

表 1-11 氧离子对一些常见阳离子的配位数

配位数	阳 离 子
3	$B^{3+}, Cl^{-}, N^{3-}$
4	$Be^{2+}, B^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}, Cl^{-}, V^{5+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Ge^{4+}, As^{5+}, Se^{6+}$
6	$Li^{+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Se^{6+}, Ti^{4+}, Cr^{6+}, Mn^{7+}, Fe^{6+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Sn^{4+}$
6~8	$Na^{+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Ce^{4+}, Sm^{3+}, Lu^{3+}, Hf^{4+}, Th^{4+}, U^{4+}$
8~12	$Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Rb^{+}, Sr^{2+}, Cs^{2+}, Ba^{2+}, La^{3+}, Ce^{4+} - Sm^{3+}, Pb^{2+}$

(3)在配位结构中,两个阴离子多面体以共棱,特别是共面方式存在时,结构的稳定性便降低。对于电价高而配位数小的阳离子此效应显著;当阴、阳离子的半径比接近于该配位多面体稳定的下限值时,此效应更为显著。表 1-12 给出了三种多面体以顶角、棱和面共用时,两个多面体中心的距离,并以共用顶角时的距离为 1。可以看出对于四面体而言,共面时两个中心阳离子的距离仅为共顶时的 33%。因此,中心阳离子之间的斥力很大,这种共面方式是很不稳定的。所以,在 Si—O 四面体中,一般只有共顶方式相连。没有发现有共棱和共面的连接方式。

表 1-12 两个多面体以不同方式相连时中心阳离子之间的距离关系<sup>①</sup>

	配位三角形	配位四面体	配位八面体	配位立方体
共棱连接	0.50	0.58	0.71	0.82
共面连接		0.33	0.58	0.58

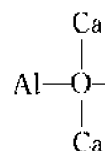
①均以共角顶联接时的最大间距为 1 进行对比

(4)在一个含有不同阳离子的晶体中,电价高而配位数小的那些阳离子,不趋向于相互共有配位多面体的要素。

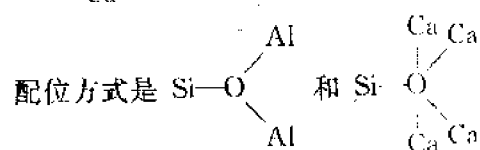
这条规则实际上是第三条规则的延伸,所谓共有配位多面体的要素,是指共顶、共棱和共面。如果,在一个晶体结构中,有多种阳离子存在,则高价、低配位数阳离子的配位多面体趋于尽可能互不相连,它们中间由其它阳离子的配位多面体隔开,至多也只可能以共顶方式相连。下一章讲到  $CaTiO_3$  结构时,可以用这一规则进行分析。

(5)在一个晶体中,本质不同的结构组元的种类,倾向于为数最少。这一规则也称为节省规则。

本质不同的结构组元是指在性质上有明显差别的不同配位方式。如在石榴石的结构中,化学式为  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ ,其中  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$  离子的配位数分别为 8、6、4,阴离子为氧离子。按静电价规则计算静电键强度:  $Ca-O, S = \frac{2}{8} = \frac{1}{4}$ ;  $Al-O, S = 3/6 = 1/2$ ;  $Si-O, S = 4/4 = 1$ 。  $O^{2-}$  离子的电荷数为 2,根据第二条规则可以求得  $O^{2-}$  离子和那些阳离子相连。一种配位方式是



,实验证明在石榴石结构中就是这种配位方式。此外,满足静电价规则的另一种



配位方式是。但这样的一种配位关系在结构中就出现了在性质上有显著差别的不同配位方式,这不符合节省规则。因此,事实上石榴石结构中为第一种配位方

式。这说明,在一晶体结构中,晶体化学性质相似的不同离子,将尽可能采取相同的配位方式。从而使本质不同的结构组元种类的数目尽可能少。

鲍林规则由离子晶体结构中归纳出来,符合于大多数离子晶体的结构情况,对理想晶体结构有用。但它不完全适用于过渡元素化合物的离子晶体,更不适用于非离子晶格的晶体,对于这些晶体的结构,还需要用晶体场、配位场等理论来说明。

## \* 七、晶体场理论和配位场理论

### 1. 晶体场理论的基本概念

晶体场理论是一种推广了的离子成键模式。它虽然仍属于静电理论的范畴,但是它能够阐明在一系列过渡元素化合物晶格中,用经典的静电理论所无法解释的许多现象。

晶体场理论认为,晶体结构中的每个阳离子都处于一个晶体场之中。晶体场是指:晶格中由阳离子周围的配位体——与阳离子配位的阴离子或负极朝向中心阳离子的偶极分子——所形成的一个静电势场,中心阳离子就处于该势场之中。在这里,中心阳离子与周围配位体之间被认为只存在纯粹的静电相互作用,且配位体都被作为点电荷来看待。

已知过渡元素离子的核外电子排布为:

$$\cdots \cdots (n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{0-10}$$

其特点是一般具有未填满的d电子层。d电子层中的五个d轨道,它们的电子云在空间的分布如图1-30所示,其中 $d_{z^2}$ 和 $d_{xy}$ 轨道沿坐标轴方向伸展; $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$ 轨道则沿坐标轴的对角线方向伸展。每个轨道都可容纳自旋相反的一对电子。因此,当五个d轨道全满时,其电子云在空间叠合呈 $O_h$ 对称(即 $m3m$ 的对称)。但是当d电子层的电子未填满时,它们的叠合一般不符合 $O_h$ 对称(半满时除外)。

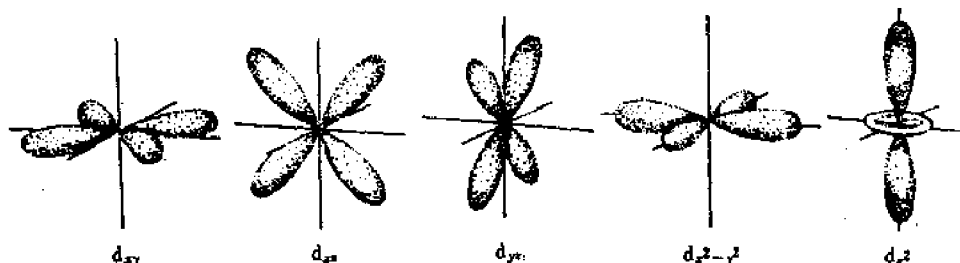


图 1-30 五个d轨道的空间分布

此外我们还已知,一个过渡元素离子,当它处于球形对称的势场中时,五个d轨道具有相同的能量,即是所谓五重简并的。电子占据任一轨道的几率均相同,但按洪特规则分布,亦即在等价轨道(能量状态相同的轨道)上排布的电子,将尽可能分占不同的轨道,且自旋平行,以使整个体系处于最低的能量状态。

但是,与通常的极化效应有所不同,当一个过渡元素离子进入晶格中的配位位置,亦即处于一个晶体场中时,它与周围的配位体相互作用的结果,一方面,过渡元素离子本身的电子层结构将受到配位体的影响而发生变化,使得原来能量状态相同的五个d轨道发生分裂,导致部分d轨道的能量状态降低而另部分d轨道的能量增高,其分裂的具体情况将随晶体场的性质——配位体的种类和配位多面体形状的不同而异。另一方面,配位体的配置也将受到中心过渡元素离子的影响而发生变化,引起配位多面体的畸变。一般情况下,周围配位体对中心过渡元素离子的影响是主要的,相反的影响只在某些离子的情况下才较为显著。

## 2. d 轨道的晶体场分裂

我们首先考虑一个过渡元素离子在正八面体晶体场中的情况。例如,当六个带负电荷的配位体(例如  $O^{2-}$  等阴离子或者例如  $H_2O$  等偶极分子的负端)分别沿三个坐标轴  $\pm x$ 、 $\pm y$  和  $\pm z$  的方向向中心过渡金属阳离子接近,最终形成正八面体配合物时,中心离子中沿坐标轴方向伸展的  $d_z^2$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道便与配位体处于迎头相碰的位置,这两个轨道上的电子,将受到带负电荷的配位体的排斥作用,因而能量增高;而沿着坐标轴对角线方向伸展的  $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道,它们因正好插入配位体的间隙之中,因而能量较低。这样,原来能量相等的五个 d 轨道,在晶体场中便分裂成为两组:一组是能量较高的  $d_z^2$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道组,称为  $e_g$  组轨道;另一组是能量较低的  $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道组,称为  $t_{2g}$  组轨道<sup>①</sup>。对于晶格中位于配位八面体中的过渡金属离子来说,它所处的情况就是如此(图 1-31)。过渡元素离子中原来是五重简并的 d 轨道,在晶体场中发生能量上的变化而分裂的现象,称为晶体场分裂。

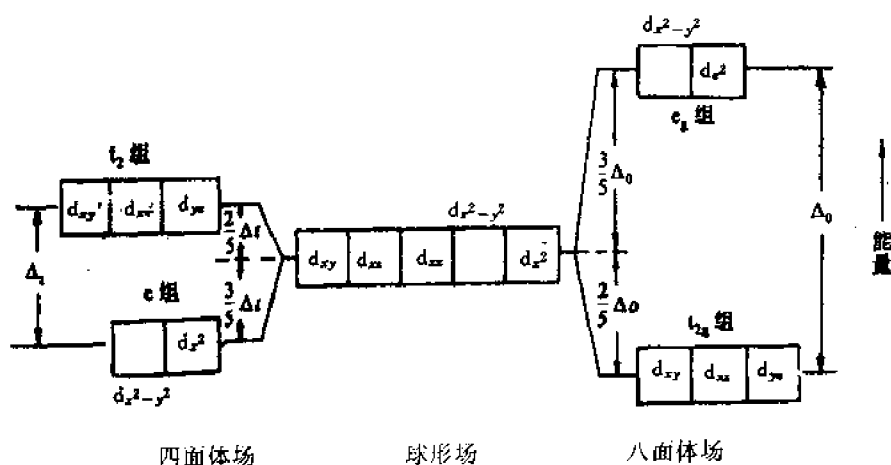


图 1-31 d 轨道能量在正八面体和正四面体晶体场中的分裂

在此,  $e_g$  轨道中的每个电子所具有的能量  $E(e_g)$  与  $t_{2g}$  轨道中每个电子的能量  $E(t_{2g})$  两者的差,称为晶体场分裂参数。在正八面体场中,将它记为  $\Delta_o$  (或  $10D_q$ )。

$$\Delta_o = E(e_g) - E(t_{2g}) \quad (1-9)$$

d 轨道在晶体场中能量上的分离,服从于所谓的“重心”规则。亦即 d 轨道在晶体场的作用下发生分裂的过程中,其总能量保持不变。如果以未分裂时的 d 轨道的能量,也就是说以离子处于球形场中时 d 轨道的能量作为 0 (由于晶体场理论只涉及到能量相对大小的问题,因此完全可以不必考虑其绝对能量值到底是多少),则应有:

$$4E(e_g) + 6E(t_{2g}) = 0 \quad (1-10)$$

由(1-9)和(1-10)式可得:

$$E(e_g) = \frac{3}{5}\Delta_o, E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_o \quad (1-11)$$

如果不是在一个八面体场中而是在一个四面体配位的晶体场中,此时  $d_z^2$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道恰好插入在配位体的间隙之中,而  $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  轨道与配位体靠得较近,结果产生了与正八面体晶

<sup>①</sup>  $e_g$  和  $t_{2g}$  等符号是根据轨道的简并性和对称性来规定的。文献中相当于  $e_g$  和  $t_{2g}$  轨道的其他符号分别为  $E_g$  和  $T_g$ ;  $g$  和  $g'$ ;  $d\gamma$  和  $d\epsilon$ 。

体场中的能量状态正好相反的变化,即  $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  三个轨道(此时称为  $t_2$  组轨道)的能量增高,而  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  两个轨道(称为  $e$  组轨道)则能量降低(图 1-31)。相应的晶体场分裂参数记为  $\Delta_0$ 。

$$\Delta_0 = E(t_2) - E(e) \quad (1-12)$$

式中的  $E(t_2)$  和  $E(e)$  分别为  $t_2$  组轨道和  $e$  组轨道中电子的能量。同样,基于“重心”规则,可得:

$$E(e) = -\frac{3}{5}\Delta_0, \quad E(t_2) = \frac{2}{5}\Delta_0 \quad (1-13)$$

根据静电模型的量子学计算表明:

$$\Delta_0 = \frac{4}{9}\Delta_o = 4.45D_q \quad (1-14)$$

实际晶体中阳离子位置的对称性,或者说它的配位多面体的对称性,往往低于正八面体或正四面体的对称。在这样的晶体场中,原来是五重简并的五个  $d$  轨道,在能量上可以被分裂成为三组、四组以至五个彼此分开的轨道。

### 3. 晶体场稳定化能

从(1-11)式可知,与处于球形场中的离子相比,在八面体晶体场中, $t_{2g}$ 组轨道中的每一个电子将使离子的总静电能降低  $\frac{2}{5}\Delta_0$ ,即使离子的稳定程度增加  $\frac{2}{5}\Delta_0$ ;而  $e_g$  组轨道中的每一个电子,使离子的总能量增高  $\frac{3}{5}\Delta_0$ ,从而使稳定程度减少  $\frac{3}{5}\Delta_0$ 。因此,当一个过渡元素离子从  $d$  轨道未分裂的状态进入到八面体配位位置中时,它的总静电能将改变  $\epsilon_0$ :

$$\epsilon_0 = -\frac{2}{5}\Delta_0 \cdot N(t_{2g}) + \frac{3}{5}\Delta_0 \cdot N(e_g) \quad (1-15)$$

式中  $N(t_{2g})$  和  $N(e_g)$  分别为  $t_{2g}$  组和  $e_g$  组轨道内的电子数。对于四面体场来说,基于完全相同的原理,根据(1-13)式的关系,其离子总静电能的改变  $\epsilon_t$  将为:

$$\epsilon_0 = -\frac{2}{5}\Delta_0 \cdot N(t_2) - \frac{3}{5}\Delta_0 \cdot N_e \quad (1-16)$$

式中  $N(t_2)$  和  $N(e)$  分别为  $t_2$  组和  $e$  组轨道内的电子数。对于任何其他的晶体场,都可按此原理类推。根据电子排布的规则, $\epsilon$  永远不可能出现正值。

在此,我们把过渡元素离子从  $d$  轨道未分裂的球形场中进入到晶体场中时,其总静电能改变的负值称为晶体场稳定化能,缩写为(CFSE)。在数值上,  $CFSE = |\epsilon|$ 。它代表位于配位多面体中的离子,与处于球形场中的同种离子相比,在能量上的降低,也就是代表晶体场所给予离子的一种额外稳定化作用。

过渡元素离子在一个给定的晶体场中,其晶体稳定化能的具体数值,将取决于两个因素,一是离子本身的电子构型,二是晶体场分裂参数  $\Delta_0$  的大小。

不同的过渡元素离子,它们在电子构型上的差别,主要表现在  $d$  电子的数目及其排布方式的不同上。对于一个给定的离子而言, $d$  电子数是确定的,但  $d$  电子的排布方式在不同的晶体场中可能有差别。当离子处于球形场中时,其电子的排布遵循洪特规则,将尽可能多地分别占据空的轨道,且自旋平行;只有当五个  $d$  轨道全为半满时,才开始自旋成对地充填。当两个电子处于同一轨道中时,静电斥力将增大,因此,要迫使电子在同一个轨道中成对自旋,必须给予一定的能量,来克服所增加的这部分静电斥力,这一能量称为电子成对能,记为  $P$ (气态的自由离子的  $P$  值可由理论计算得出)。当离子处于一个晶体场中,例如某个八面体场中时, $d$  轨道便分裂成能量差为  $\Delta_0$  的  $t_{2g}$  和  $e_g$  两组轨道。此时, $d$  电子的排布将受到两种相反倾向的影响;为了尽可能地降低体系的总能量, $\Delta_0$  的影响要求电子尽先充填能量较低的  $t_{2g}$  轨道,但  $P$  的影响则

要求电子尽可能多地分占一切空的轨道。在  $\Delta_0 < P$  时,是为弱场条件,电子只有在自旋平行地分占了全部五个 d 轨道之后,才开始在能量较低的  $t_{2g}$  轨道中再次充填而形成自旋成对,因而离子具有尽可能多的、自旋平行的不成对电子,处于所谓的高自旋状态。反之,在强场条件下,  $\Delta_0 > P$ ,电子只有在  $t_{2g}$  轨道全被自旋成对的电子填满之后,才开始充填  $e_g$  轨道,此时,离子处于所谓的低自旋状态。

于是,例如  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$  离子,在八面体场的弱场条件下,其 7 个 d 电子中首先有 3 个电子分占  $t_{2g}$  组的三个轨道,且自旋平行;然后因  $\Delta_0 < P$ ,故又有 2 个电子自旋平行地分占  $e_g$  组的两个轨道,从而使 d 轨道达到半满;这时最后的 2 个电子才再次充填  $t_{2g}$  组中的两个轨道而自旋成对;从而构成高自旋态的  $(t_{2g})^5(e_g)^2$  的电子排布,按(1-15)计算,其  $CFSE$  为  $(4/5)\Delta_0$ 。但如果是在八面体场的强场条件下,当  $t_{2g}$  组的三个轨道半满,由于此时  $\Delta_0 > P$ ,故接着不是充填  $e_g$  组轨道,而是再次充填  $t_{2g}$  组轨道,使之自旋成对地达到全满;然后剩下的一个电子最后才充填  $e_g$  组轨道,构成低自旋态的  $(t_{2g})^6(e_g)^1$  的 d 电子排布,此时相应的  $CFSE$  为  $(9/5)\Delta_0$ 。对于四面体而言,弱场条件下  $\text{Co}^{2+}$  的 7 个 d 电子的充填顺序应当是:  $e$  组半满,然后  $t_2$  组半满,最后  $e$  组全满。强场条件下的顺序则是:  $e$  组半满,然后  $e$  组全满,最后  $t_2$  组半满。显然,这两种充填顺序的最终结果并无差别,都得出  $(e)^4(t_2)^3$  的 d 电子排布方式,相应地两者的  $CFSE$  均为  $(6/5)\Delta_0$ 。表 1-13 列出了过渡元素离子在八面体场中的电子排布和由式(1-15)计算所得的总静电能的变化,不论 d 电子数为 1 或 9,其总静电能的变化都为负值。表中  $CFSE$  取绝对值。

表 1-13 过渡元素离子在八面体场中的电子排布和晶体场稳定化能

离 子	d 电子数	弱场(高自旋) d 电子排布	$CFSE$	强场(低自旋) d 电子排布	$CFSE$
$\text{Sc}^{3+}$	0	$(t_{2g})^0(e_g)^0$	0	$(t_{2g})^0(e_g)^0$	0
$\text{Ti}^{3+}$	1	$(t_{2g})^1(e_g)^0 \uparrow$	$\frac{2}{5}\Delta_0$	$(t_{2g})^1(e_g)^0 \uparrow$	$\frac{2}{5}\Delta_0$
$\text{V}^{3+}$	2	$(t_{2g})^2(e_g)^0 \uparrow \uparrow$	$\frac{4}{5}\Delta_0$	$(t_{2g})^2(e_g)^0 \uparrow \uparrow$	$\frac{4}{5}\Delta_0$
$\text{V}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$	3	$(t_{2g})^3(e_g)^0 \uparrow \uparrow \uparrow$	$\frac{6}{5}\Delta_0$	$(t_{2g})^3(e_g)^0 \uparrow \uparrow \uparrow$	$\frac{6}{5}\Delta_0$
$\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{3+}$	4	$(t_{2g})^3(e_g)^1 \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\frac{3}{5}\Delta_0$	$(t_{2g})^4(e_g)^0 \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$\frac{8}{5}\Delta_0$
$\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	5	$(t_{2g})^3(e_g)^2 \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	0	$(t_{2g})^5(e_g)^0 \uparrow \uparrow \downarrow \downarrow \uparrow$	$\frac{10}{5}\Delta_0$
$\text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	6	$(t_{2g})^4(e_g)^2 \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\frac{2}{5}\Delta_0$	$(t_{2g})^6(e_g)^0 \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\frac{12}{5}\Delta_0$
$\text{Co}^{2+}$	7	$(t_{2g})^5(e_g)^2 \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	$\frac{4}{5}\Delta_0$	$(t_{2g})^6(e_g)^1 \uparrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\frac{9}{5}\Delta_0$
$\text{Ni}^{2+}$	8	$(t_{2g})^6(e_g)^2 \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$\frac{6}{5}\Delta_0$	$(t_{2g})^6(e_g)^2 \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$\frac{6}{5}\Delta_0$
$\text{Cu}^{2+}$	9	$(t_{2g})^6(e_g)^3 \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\frac{3}{5}\Delta_0$	$(t_{2g})^6(e_g)^3 \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\frac{3}{5}\Delta_0$
$\text{Zn}^{2+}$	10	$(t_{2g})^6(e_g)^4 \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	0	$(t_{2g})^6(e_g)^4 \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	0

至于晶体场分裂参数  $\Delta$  的具体数值,通常是根椐对吸收光谱的研究来测定的。

显然,将所测得的  $\Delta$  值乘以相应的系数,即可得出离子的晶体场稳定化能  $CFSE$  的具体数值。对于常见的第一过渡系列的离子而言,在硫化物中一般都是低自旋的,在氧化物和硅酸盐中,除  $\text{Co}^{3+}$  外,都是高自旋的。适用于氧化物和硅酸盐的一些  $CFSE$  值列于表 1-14 中。

表中两组不同来源的数据是很近于一致的,仅有一二处实质性的差异。但对于晶体场稳定化能变化的总趋向而言,它们并没有什么大的影响。



#### 4. 八面体择位能

从表 1-14 可见,对于任一给定的过渡元素离子来说,它们在八面体场中的晶体场稳定化能总是比在四面体场中时大。我们把某一过渡元素离子在这两种晶体场中的  $CFSE$  的差值,称为该过渡元素离子的八面体择位能,缩写为  $OSPE$ , (亦称八面体位置优先能)。它代表了该离子位于八面体晶体场中时,与它处于四面体场中时的情况相比,在能量上降低的程度,或者说稳定性增高的程度。显然,离子的  $OSPE$  值越大,它优先选择进入晶格中八面体配位位置的趋势便越强,常见的第一过渡系列离子的八面体择位能的数值列于表 1-14 中。

表 1-14 氧化物中过渡金属离子在配位八面体和配位四面体位置中的晶体场稳定化能( $CFSE$ )与八面体择位能( $OSPE$ )

离 子	d 电子数	$CFSE$				$OSPE$ (J/mol)	
		八面体场(J/mol)		四面体场(J/mol)		A	B
		A	B	A	B		
$Sc^{3+}$	0	0	0	0	0	0	
$Ti^{3+}$	1	96.72	87.51	61.48	58.62	32.34	28.54
$V^{3+}$	2	128.54	160.36	120.17	106.77	8.37	52.34
$V^{2+}$	3	168.32	—	36.43	—	131.89	—
$Cr^{3+}$	3	251.22	224.84	55.69	66.99	195.53	157.85
$Cr^{2+}$	4	102.26	—	29.31	—	71.18	—
$Mn^{3+}$	4	150.31	135.66	44.38	40.20	105.93	95.46
$Mn^{2+}$	5	0	0	0	0	0	0
$Fe^{3+}$	5	0	0	0	0	0	0
$Fe^{2+}$	6	47.73	49.83	31.40	33.08	16.33	16.75
$Co^{3+}$	6	188.42	—	108.86	—	79.55	
$Co^{2+}$	7	71.60	92.93	62.81	61.97	8.79	30.99
$Ni^{2+}$	8	122.68	122.26	27.22	36.01	95.46	86.25
$Cu^{2+}$	9	92.95	90.44	27.63	36.80	65.32	63.64
$Zn^{2+}$	10	0	0	0	0	0	0

注:数据取自:A—McClure(1957);B—Dunitz 和 Orgel(1957)。

#### 5. 姜-泰勒效应

对于具有六次配位的过渡金属离子来说,其中  $d^0$ 、 $d^3$ 、 $d^5$ 、 $d^{10}$  以及高自旋的  $d^5$  和低自旋的  $d^8$  离子,它们之中被电子所占据的各个轨道叠合在一起时,由此所表现出来的整个 d 壳层电子云在空间的分布,将符合于  $O_h$  对称,因此,它们在正八面体配位位置中是稳定的;但其他离子,特别是  $d^9$  和  $d^4$  离子,它们 d 壳层电子云的空间分布不符合  $O_h$  对称,因此,它们在正八面体配位位置中是不稳定的,从而将导致 d 轨道的进一步分裂,并使配位位置发生偏离  $O_h$  对称的某种畸变,以便使中心离子稳定。这种由于中心过渡金属离子之 d 电子云分布的对称性和配位体的几何构型不相协调,因而导致后者发生畸变,并使中心阳离子本身的 d 轨道的简并度降低,以便达到稳定的效应,称为姜-泰勒效应,或称畸变效应。

上述效应可以用  $Cu^{2+}(3d^9)$  离子为例来说明。 $Cu^{2+}$  离子在八面体晶体场中的电子构型为  $(t_{2g})^6(e_g)^3$ ,与呈  $O_h$  对称的  $d^{10}$  壳层相比,它缺少一个  $e_g$  电子。如所缺的为  $d_{x^2-y^2}$  轨道中的一个电子,那么,与  $d^{10}$  壳层的电子云密度相比, $d^9$  离子在  $xy$  平面内的电子云密度就要显得小一些,于是,有效核正电荷对位于  $xy$  平面内的四个带负电荷的配位体的吸引力,便大于对  $z$  轴上的两个配位体的吸引力,从而形成  $xy$  平面内的四个短键和  $z$  轴方向上的两个长键,使配位正八

面体畸变成沿  $z$  轴拉长了的配位四方双锥体。这种情况就相当于,在八面体晶体场中,位于  $xy$  平面内的四个配位体向着中心的  $\text{Cu}^{2+}$  离子靠近,同时  $z$  轴方向的两个配位体则背离了中心离子向外移动,此时按照相同于图 1-31 中所考虑的因素,原来是双重简并的  $e_g$  轨道,便将分裂为两个能级;同时,三重简并的  $t_{2g}$  轨道也将发生相应的进一步分裂,最终导致如图 1-32 中所示的情况。此时,由于能级最高的  $d_{x^2-y^2}$  轨道中只有一个电子,因而与在正八面体场中的情况相比,中心阳离子将额外得到  $(1/2)\beta$  的稳定化能,从而得以在此畸变了的四方双锥形配位位置中稳定下来。如果上述所缺少的一个  $e_g$  电子不是  $d_{x^2-y^2}$  轨道而是  $d_{z^2}$  轨道中的电子时,则畸变的结果将形成由四个长键和两个短键所构成的扁四方双锥形配位。

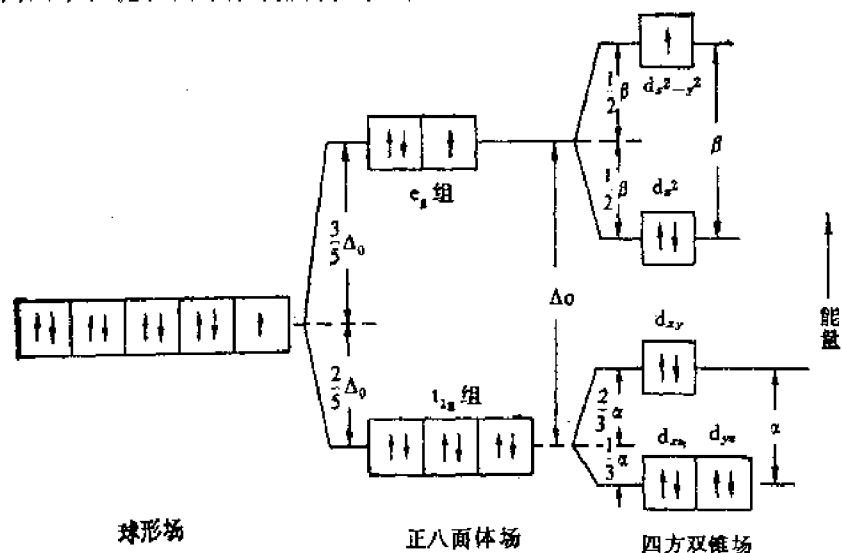


图 1-32 正八面体配位位置发生四方畸变( $c/a > 1$ )时  
 $\text{Cu}^{2+}$  离子  $d$  轨道能级的进一步分裂

其他形式的畸变,它们的具体情况虽然各不相同,但机理都是一样的。

#### 6. 过渡元素离子有效半径的晶体场效应

业已知道,对于同一周期中的同价阳离子而言,它们的价层电子都是相同的,但随着原子序数  $Z$  的增长,离子的核正电荷与核外电子数都随之而增加,相应地核正电荷对电子的吸引力以及电子本身相互间的斥力也都随之而增大。在通常情况下,上述吸引力增大的幅度要超过斥力的增加幅度,因而同周期中同价阳离子的有效离子半径,将随着原子序数  $Z$  的增大而单调地减小。镧系收缩就是这方面的一个典型实例。

但是在过渡金属离子中,其有效半径的变化趋势明显地不符合上述的模式。图 1-33 示出了第一过渡系列的六配位二价阳离子的有效半径,随原子序数的增大而变化的曲线。其中高自旋态离子的这一曲线呈  $W$  形,两个鞍点分别在  $\text{V}^{2+}(\text{d}^3)$  和  $\text{Ni}^{2+}(\text{d}^8)$  处,峰点则在  $\text{Mn}^{2+}(\text{d}^5)$  处;低自旋态离子的曲线则呈  $V$  形,鞍点在  $\text{Fe}^{2+}(\text{d}^6)$  处。这样一种变化特性,显然不能用自由离子的波函数来进行解释。

运用晶体场理论可以对此现象作出合理的解释。这是因为,过渡金属离子的  $d$  轨道,在六次配位的八面体晶体场中分裂成为  $t_{2g}$  和  $e_g$  两组轨道,其中  $t_{2g}$  的电子云插入在配位体的间隙中,因此,对于配位体来说,当中心阳离子随着核电荷的增加而增加  $t_{2g}$  轨道中的电子时,后者所起的屏蔽作用较弱,而有效核电荷的增加将占优势;于是中心阳离子便吸引配位体向自己靠

拢,从而导致中心阳离子本身的有效半径减小,但是, $e_g$  轨道由于它与带负电荷的配位体处于

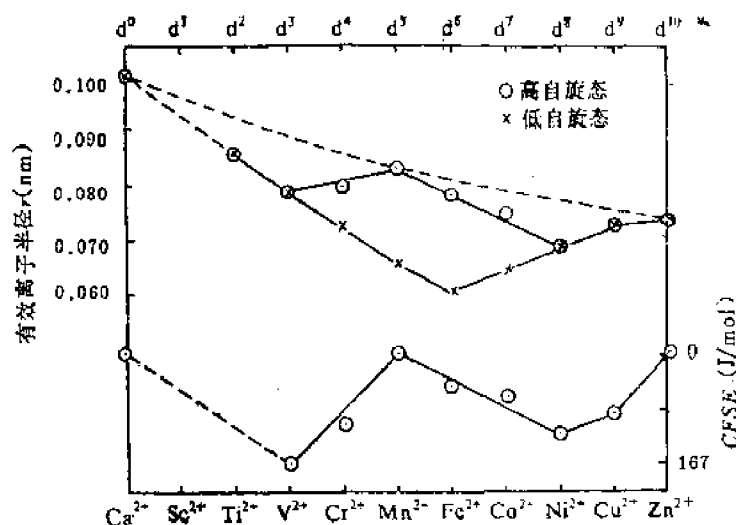


图 1-33 第一过渡系列二价金属阳离子八面体配位时的有效离子半径及其 CFSE

细虚线代表电荷呈对称分布时,离子半径随原子序数的增大而变化的趋势

迎头相碰的地位,因而增加它的电子时,中心阳离子的电子云对配位体的排斥作用将占优势,从而增大了中心阳离子本身的有效半径。这样,结合具体离子的电子构型,就能圆满地解释过渡金属离子有效半径的前述变化趋势。

在八面体晶体场中,由于  $t_{2g}$  电子的增加同时还将使离子的晶体场稳定化能增加。而  $e_g$  电子的增加则产生相反的效果,因此,在离子半径的变化与晶体场稳定化能 CFSE 的变化之间,肯定会存在有良好的相关性(图 1-33)。所以,过渡金属离子有效半径的变化,

是在由于原子序数的增大而半径正常地趋于减小(就象镧系收缩那样)的基础上,再加上由于晶体场稳定化作用所引起的半径的额外收缩,这两者叠加在一起的最终结果。

## 7. 配位场理论的基本概念

在晶体场理论中,它所假定的前提是:在中心阳离子与配位体之间的化学键是离子键,彼此间不存在电子轨道的重叠,亦即没有共价键的形成;同时,配位体则被作为点电荷来处理。但这种假设的前提在共价性强的化合物,例如硫化物,含硫盐及其类似化合物中,显然是不能适用的。

为了克服上述缺陷,在晶体场理论的基础上发展了配位场理论。后者除了考虑到由配位体所引起的纯粹静电效应以外,还考虑了共价成键的效应。它引用了分子轨道理论来考虑中心过渡金属原子与配位体原子之间的轨道重叠对于配合物能级的影响,但基本上仍采用晶体场理论的计算方式。

分子轨道理论强调分子是一个整体,其中的所有电子都属于整个分子。分子中电子的运动状态则由分子轨道来描述。分子轨道不仅与金属原子的电子轨道相关,而且还与配位体原子的电子轨道相关,由它们按一定的规则共同组合而成,组合的具体方式则取决于这些电子轨道的空间分布及其对称性质。

图 1-34 是由一个过渡金属原子与六个配位体所构成的八面体配合物的分子轨道能级图。对于第一过渡系列的金属原子而言,其参与组成分子轨道的有五个 3d 轨道,一个 4s 轨道及三个 4p 轨道。其中沿坐标轴方向伸展的  $d_{z^2}$  与  $d_{x^2-y^2}(e_g$  组)以及 s、 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  六个轨道,与处在八面体配位位置上的六个配位体之  $\sigma$  轨道发生重叠。它们共同组成六个成键  $\sigma$  分子轨道和六个反键  $\sigma^*$  分子轨道。成键分子轨道代表了发生重叠的两个原子轨道的相加,它的能量比后两者单独存在时的能量都要低,因而电子充填成键分子轨道可使分子趋于稳定。反键分子轨道则

代表了原子轨道间的相减,其能量相应地比原来都要高,因而不如组成它的原子轨道稳定。至于金属原子中  $t_{2g}$  组的  $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道,因它们都是沿着坐标轴的对角线方向伸展的。不可能参与组成  $\sigma$  分子轨道,因而它们有可能保持非键状态,或者与配位体的  $\pi$  轨道共同组成  $\pi$  分子轨道。图 1-34 是不形成  $\pi$  键时的情况

按照量子力学的原理,一个分子轨道如果其能级较接近于构成它的某一方原子轨道的能级,则此分子轨道就具有与该原子轨道之特性相近的性质。因此在图 1-34 中,六个成键  $\sigma$  分子轨道应具有较多的配位体原子轨道的特性;而反键  $\sigma^*$  分子轨道则主要具有金属原子轨道的特性;至于非键的  $t_{2g}$  分子轨道将保持原金属原子轨道的特性。于是,反键的  $e_g^*$  分子轨道与非键的  $t_{2g}$  分子轨道间的能量间距  $\Delta_0$ ,便相当于晶体场理论中金属原子 d 轨道的晶体场分裂参数。但在此由于  $e_g^*$  分子轨道已掺杂有配位体原子轨道的特性,其能级已不同于金属原子中  $e_g$  原子轨道的能级,因而  $\Delta_0$  的数值也与相应的晶体场分裂参数不同。它的大小将取决于金属—配位体键的强度,而不是仅仅取决于金属原子中各 d 轨道电子与配位体间排斥能的相对大小。但它对于电子在  $e_g^*$  和  $t_{2g}$  分子轨道上的排布所起的控制作用,则与晶体场理论中的情况完全类同,且同样也有弱场和强场以及高自旋态和低自旋态的区分,并基本上仍采用晶体场理论中的相应计算方式。此外,与晶体场理论中的 CFSE 相对应的稳定化能,在此称为配位场稳定化能,缩写为 LFSE。

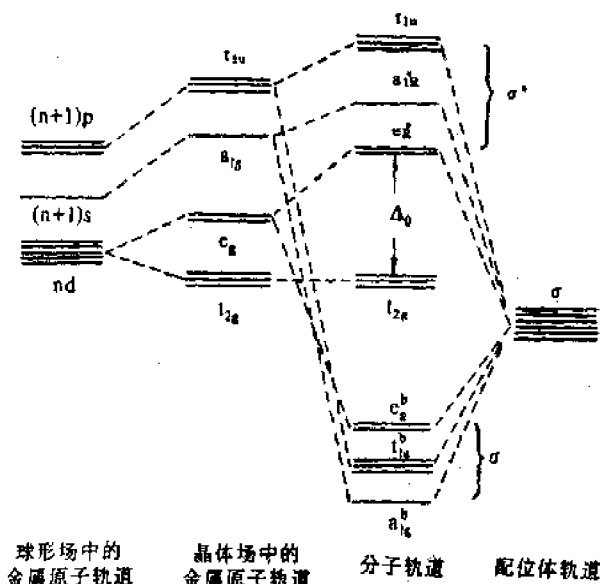


图 1-34 八面体配合物的分子轨道能级的示意图无键

如果金属原子的  $t_{2g}$  轨道与配位体的  $\pi$  轨道发生重叠而形成  $\pi$  分子轨道,此时  $t_{2g}$  轨道便不再是非键的,它参与组成成键的  $t_{2g}^b$  和反键  $t_{2g}^*$  两组能级不同的分子轨道。在配位体为 S、Se、Te、P、As、Sb 等原子的情况下,配位体的  $\pi$  轨道是空的,且不如金属原子的  $t_{2g}$  轨道稳定。此时  $\pi$  键的形成使成键的  $t_{2g}^b$  轨道的能量比非键时下降。导致  $\Delta_0$  的值增大。所以绝大多数硫化物、砷化物等晶体中的配位场都是强场。相反,当配位体为 O、F 时,它们的  $\pi$  轨道是满的且比金属原子的  $t_{2g}$  轨道稳定,此时  $\pi$  键的形成将使  $\Delta_0$  比  $t_{2g}$  轨道为非键状态时有所减少。至于其他情况以及相应的计算方式等则与无  $\pi$  键时的相同。

所以,配位场理论实际上相当于分子轨道理论与晶体场理论两者的结合,但它比晶体场理论有更广泛的适应性。

## 习 题

- 1-1 名词解释: 等同点, 空间格子, 单位平行六面体, 点群, 平移群, 空间群, 晶胞。
- 1-2 试述晶体的本质及其与性能的关系。
- 1-3 试从晶体的空间格子构造说明晶体中不可能存在  $L^5$  和大于  $L^6$  的对称轴。
- 1-4 说明七个晶系的对称特点及与晶体几何常数的关系。
- 1-5 试说明在等轴晶系中,  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(222)$ 、 $(110)$  与  $(111)$  面之间的几何关系。
- 1-6 以六方原始格子为单位, 画出相应的空间格子构造的  $(0001)$  面投影图。
- 1-7 何为离子的有效半径? 举例说明它对晶体结构的影响。
- 1-8 叙述周期表中金属离子半径的变化规律。
- 1-9 以 NaCl 晶胞为例, 说明面心立方紧密堆积中的八面体和四面体空隙的位置和数量。
- 1-10 计算立方体配位、八面体配位、四面体配位、三角形配位的临界半径比。

## 第二章 晶体结构与晶体中的缺陷

第一章讨论了晶体几何外形的特征——对称性,以及讨论了晶体结构的特征和决定晶体结构的一些基本原理。在1912年以前,对晶体内部结构的研究还没有实验手段。1912年,由于X射线晶体衍射实验的成功,使测定晶体内部的具体结构成为现实。这不仅解决了晶体结构的测定,而且在晶体结构与晶体性质之间的相互关系的研究领域中,取得了巨大的进展。在这一章,将要讨论晶体的化学组成,晶体的结构以及它们与性能的关系。同时,在实际晶体中,和理想晶体不同,存在着各种不同的结构缺陷,它们将在组成、结构和性能方面对晶体产生影响。

### § 2-1 典型结构类型

晶体的结构虽然与它的化学组成、质点的相对大小和极化性质有关,但是,并非所有化学组成不同的晶体,都有不同的结构。从空间群的概念可知,从晶体结构的对称性考虑,只可能存在230种不同的类型,晶体结构的对称性决定于晶体中质点的排列方式,也就是由晶体结构决定的。因此,化学组成不同的晶体,可以有相同的结构类型。而同一种化学组成,也可以出现不同的结构类型。在这一节中,将通过讨论一些有代表性的晶体结构,来认识部分与无机非金属材料专业有关的晶体结构类型。

#### 一、金刚石结构

金刚石的化学式为C,晶体结构为立方晶系 $Fd\bar{3}m$ , $a_0=0.356\text{nm}$ 。从图2-1中可以看出,金刚石结构是立方面心格子。碳原子位于立方面心的所有结点位置和交替分布在立方体内的四个小立方体的中心。每个碳原子周围都有四个碳,碳原子之间形成共价键。

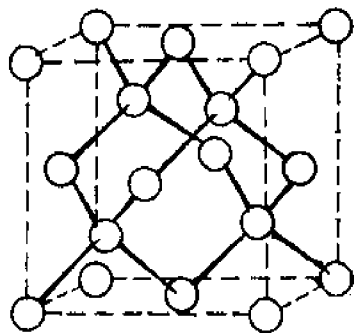


图 2-1 金刚石晶体结构

金刚石中几乎都有Si、Al、Ca、Mg、Mn等杂质元素。还常发现有N、Na、B、Fe、Ti等杂质。除了天然产出的金刚石外,可以在高温高压下用石墨合成金刚石。

金刚石是目前所知的硬度最高的材料。纯净的金刚石具有极好的导热性。金刚石还具有半导体性能。因而金刚石可作为高硬切割材料和磨料以及钻井用钻头、集成电路中散热片和高温半导体材料。与金刚石结构相同的有硅、锗、灰锡( $\alpha\text{-Sn}$ ),以及人工合成的立方氮化硼(BN)等。

#### 二、石墨结构

石墨的化学式也为C,晶体结构为立方晶系, $P6_3/mmc$ 空间群, $a_0=0.146\text{nm}$ , $c_0=0.670\text{nm}$ 。石墨结构表现为碳原子成层状排列。每一层中碳原子成六方环状排列(图2-2),每个碳原子与三个相邻的碳原子之间的距离相等,都为 $0.142\text{nm}$ 。但是,层与层之间碳原子的距离为 $0.335\text{nm}$ 。石墨的这种结构,表现为同一层内的碳原子之间是共价键,而层之间的碳原子则以分子键相连。C原子的四个外层电子,在层内形成三个共价键,多余的一个电子可以在层内部移动,类似于金属中的自由电子。因而,在平行于碳原子层的方

向具有良好的导电性。

石墨硬度低,易加工;熔点高;有润滑感;导电性能良好。可以用于制作高温坩锅,发热体和电极,机械工业上可做润滑剂等。人工合成的六方氮化硼和石墨结构相同。

金刚石和石墨的化学组成是相同的,但它们在结构上却有很大差别。这是由于它们在形成晶体时的热力学条件不同所造成的。金刚石是碳在高压高温下结晶而成,而石墨仅在高温下形成。因此,我们把化学组成相同的物质,在不同的热力学条件下结晶成结构不同的晶体的现象,称为同质多晶现象。

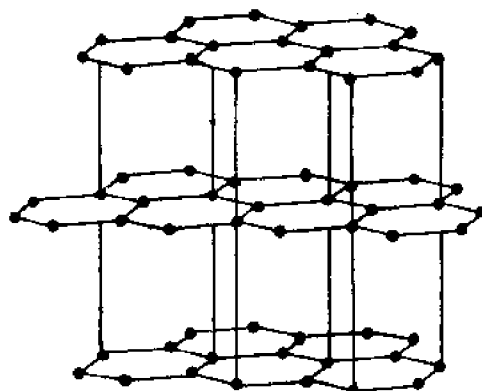


图 2-2 石墨晶体结构

### 三、NaCl 型结构

氯化钠晶体,其化学式为  $\text{NaCl}$ ,晶体结构为立方晶系  $Fm\bar{3}m$ 。 $\text{NaCl}$  是一种立方面心格子。 $a_0=0.563\text{nm}$ 。其中阴离子按立方最紧密方式堆积,阳离子充填于全部的八面体空隙中,阴、阳离子的配位数都为 6(图 1-18)。若以  $Z$  表示单位晶胞中的“分子”数(即相当于单位晶胞中含  $\text{NaCl}$  的个数),在  $\text{NaCl}$  晶体中, $Z=4$ 。

对于晶体结构的描述通常有三种方法,一是用坐标系的方法,给出单位晶胞中各个质点的空间坐标,就能清楚地了解晶体的结构。对于  $\text{NaCl}$  晶胞而言,分别标出 4 个  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  离子的坐标即可(图 1-18C)。其中  $\text{Cl}^-:000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;  $\text{Na}^+:00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 。这种方法描述晶体结构是最规范的。但有时为了比较直观地理解晶体结构,还可采用以下两种描述晶体结构的方法。

以球体紧密堆积的方法描述晶体结构。这对于金属晶体和一些离子晶体的结构描述很有用。金属原子往往按紧密堆积排列,离子晶体中的阴离子也常按紧密堆积排列,而阳离子处于空隙之中。例如  $\text{NaCl}$  晶体,可以用  $\text{Cl}^-$  离子按立方紧密堆积和  $\text{Na}^+$  离子处于全部八面体空隙之中来描述。如果对球体紧密堆积方式比较熟悉,那么,用这种方法描述晶体结构就很直观。

以配位多面体及其连接方式描述晶体结构。对结构比较复杂的晶体,使用这种方法,是利于认识和理解晶体结构的。例如,在硅酸盐晶体结构中,经常使用配位多面体和它们的连接方式来描述。而对于结构简单的晶体,这种方法并不一定感到很方便。如  $\text{NaCl}$  晶体结构中,  $\text{Na}^+$  离子的配位数是 6,构成  $\text{Na-Cl}$  八面体。 $\text{NaCl}$  结构就是由  $\text{Na-Cl}$  八面体以共棱的方式相连而成。以上三种描述晶体结构的方法,在下面讨论晶体结构时都会用到。 $\text{NaCl}$  型结构是离子晶体中很典型的一种结构。属于  $\text{NaCl}$  型结构的晶体很多(表 2-1)。在这些晶体结构中,阳离子即处于  $\text{NaCl}$  结构中  $\text{Na}^+$  离子的位置,而阴离子处于  $\text{Cl}^-$  的位置,所不同的是晶胞参数有别。

### 四、CsCl 型结构

氯化铯晶体结构为立方晶系  $Pm\bar{3}m$  空间群。 $a_0=0.411\text{nm}$ ,  $Z=1$ 。 $\text{CsCl}$  是立方原始格子,  $\text{Cl}^-$  离子处于立方原始格子的八个角顶上,  $\text{Cs}^+$  位于立方体中心。 $\text{Cs}^+$  离子的配位数是 8,同样,  $\text{Cl}^-$  离子的配位数也是 8。用坐标表示单位晶胞中质点的位置时,只须写出一个  $\text{Cl}^-$  和一个

表 2-1 NaCl 型结构晶体举例

化合物	晶胞参数(nm)	化合物	晶胞参数(nm)	化合物	晶胞参数(nm)	化合物	晶胞参数(nm)
NaCl	0.5628	BaO	0.5523	NiO	0.4168	CrN	0.414
NaI	0.6462	CdO	0.470	TiN	0.4235	ZrN	0.461
MgO	0.4203	CoO	0.425	LaN	0.5275		
CaO	0.4797	MnO	0.4435	TiC	0.4320		
SrO	0.515	FeO	0.4332	ScN	0.444		

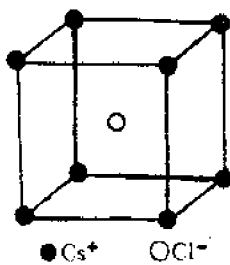


图 2-3 CsCl 晶体结构

Cs<sup>+</sup> 离子的坐标即可: Cl<sup>-</sup>: 000, Cs<sup>+</sup>:  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ 。如果取单位晶胞时把坐标原点取在 Cs<sup>+</sup> 离子的位置, 那么, 离子坐标可写成 Cl<sup>-</sup>:  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ , Cs<sup>+</sup>: 000; 这和上面写法完全等效。属于 CsCl 结构的晶体有 CsBr, CsI, TlCl, NH<sub>4</sub>Cl 等。

### 五、β-ZnS(闪锌矿)型结构

闪锌矿晶体结构为立方晶系  $F\bar{4}3m$  空间群,  $a_0 = 0.540\text{nm}$ ,  $Z = 4$ 。ZnS 是立方面心格子, S<sup>2-</sup> 离子位于立方面心的结点位置, 而 Zn<sup>2+</sup> 离子交错地分布于立方体内的 1/8 小立方体的中心(图 2-4A)。Zn<sup>2+</sup> 离子的配位数是 4, S<sup>2-</sup> 离子的配位数也是 4。若把 S<sup>2-</sup> 离子看成立方最紧密堆积, 则 Zn<sup>2+</sup> 离子充填于  $\frac{1}{2}$  的四面体空隙之中。ZnS 晶胞中质点的坐标是 S<sup>2-</sup>: 000,  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ ; Zn<sup>2+</sup>:  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ 。

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

属于闪锌矿结构的晶体有 β-SiC, GaAs, AlP, InSb 等。

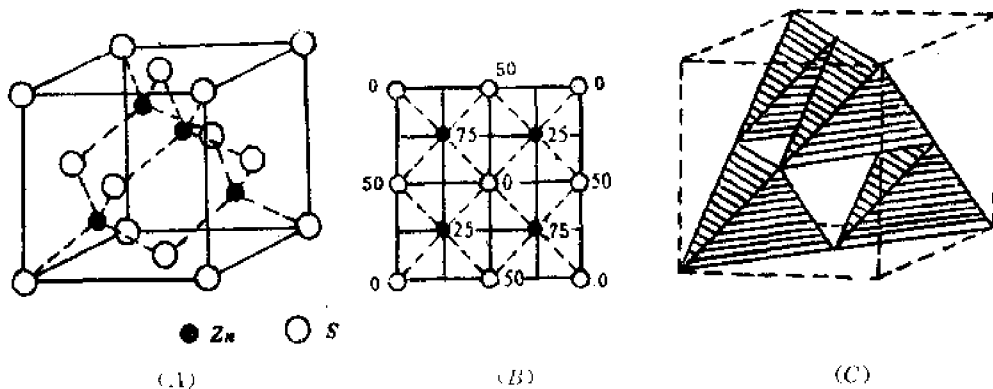


图 2-4 闪锌矿晶体结构

### 六、α-ZnS(纤锌矿)型结构

纤锌矿晶体结构为立方晶系  $P6_3mc$  空间群, 晶胞参数为  $a_0 = 0.382\text{nm}$ ,  $c_0 = 0.625\text{nm}$ ,  $Z =$



2. 六方 ZnS 晶胞中质点的坐标是  $S^{2-}: 000, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}; Zn^{2+}: 00u, \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, (u - \frac{1}{2})$ 。其中  $u=0.875$ 。图 2-5 是六方 ZnS 的晶胞,  $Zn^{2+}$  离子的配位数为 4,  $S^{2-}$  离子的配位数也是 4。在纤锌矿结构中,  $S^{2-}$  离子按六方紧密堆积排列,  $Zn^{2+}$  离子充填于  $\frac{1}{2}$  的四面体空隙中。属于纤锌矿结构的晶体有 BeO, ZnO, 和 AlN 等。

以上讨论了 AX 型二元化合物的几种晶体结构类型。从 CsCl、NaCl 和 ZnS 中阴、阳离子半径的比值看,  $r^+/r^-$  是逐步下降的。对于 CsCl 和 NaCl 而言, 是较典型的离子晶体, 离子的配位关系是符合于鲍林规则的。但是, 在 ZnS 晶体结构中, 已不完全是离子键, 而是由离子键向共价键过渡。这是因为  $Zn^{2+}$  是铜型离子, 最外层有 18 个电子, 而  $S^{2-}$  离子的  $\alpha$  值又高达  $10.2 \times 10^{-3} (nm)^3$ , 所以在 ZnS 晶体结构中, 离子极化是很明显的。从而改变了阴、阳离子之间的距离和键的性质。这在 ZnO 的结构中也可以明显看到。按 ZnO 的  $r^+/r^-$  值,  $Zn^{2+}$  离子的配位数应为 6, 应属于 NaCl 型结构。而实际上 ZnO 是纤锌矿结构,  $Zn^{2+}$  离子的配位数为 4。其原因是 ZnO 中的离子极化, 使  $r^+/r^-$  值下降, 从而导致配位数和键性的变化。

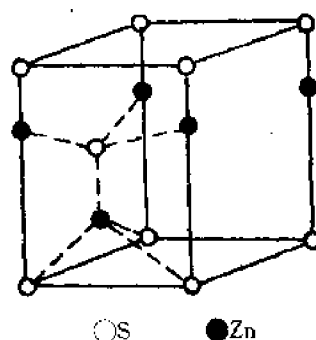


图 2-5 纤锌矿晶体结构

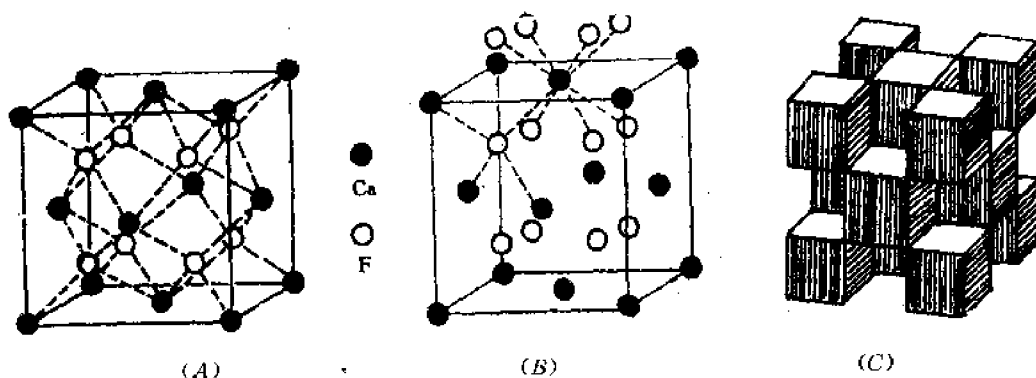


图 2-6  $CaF_2$  (萤石) 晶体结构

萤石晶体结构为立方晶系  $Fm\bar{3}m$  空间群,  $a_0=0.545nm$ ,  $Z=4$ 。从图 2-6(A) 可以看出,  $Ca^{2+}$  位于立方面心的结点位置上,  $F^-$  则位于立方体内八个小立方体的中心。  $Ca^{2+}$  的配位数为 8, 而  $F^-$  的配位数是 4。  $CaF_2$  晶胞中质点的坐标可表示为  $Ca^{2+}: 000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ;  $F^-: \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ 。如果用紧密堆积排列方式考虑, 可以看作由  $Ca^{2+}$  按立方紧密堆积排列, 而  $F^-$  离子充填于全部四面体空隙之中。此外, 图 2-6(C) 还给出了  $CaF_2$  晶体结构以配位多面体相连的方式。图中立方体是 Ca-F 立方体,  $Ca^{2+}$  离子位于立方体中心,  $F^-$  离子位于立方体的角顶, 立方体之间是以共棱关系相连。在  $CaF_2$  晶体结构中, 由于以  $Ca^{2+}$  离子形成的紧密堆积中, 全部八面体空隙都没有被充填, 因此, 在结构中, 八个  $F^-$  离子之间就形成一个“空洞”, 这些“空洞”为  $F^-$  离子的扩散提供了条件。所以, 在萤石

型结构之中,往往存在着负离子扩散的机制。

属于萤石型结构的晶体有  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  等。低温型  $\text{ZrO}_2$  (单斜晶系) 的结构也类似于萤石型结构。其晶胞参数为  $a_0=0.517\text{nm}$ ,  $b_0=0.523\text{nm}$ ,  $c_0=0.534\text{nm}$ ,  $\beta=99^\circ15'$ 。在  $\text{ZrO}_2$  结构中  $r^{+}/r^{-}=0.6087$ , 因此,  $\text{Zr}^{4+}$  的配位数为 8 是不稳定的。实验证明,  $\text{ZrO}_2$  中  $\text{Zr}^{4+}$  的配位数为 7。因而, 低温型  $\text{ZrO}_2$  的结构, 相当于是扭曲和变形的萤石结构。

此外, 还存在着一种结构与萤石完全相同, 只是阴、阳离子的位置完全互换的晶体, 如  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  等。其中  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$  离子占有萤石结构中  $\text{F}^{-}$  的位置, 而  $\text{O}^{2-}$  离子占  $\text{Ca}^{2+}$  的位置, 这种结构称为反萤石结构。

#### 八、 $\text{TiO}_2$ (金红石) 型结构

金红石结构为四方晶系  $P4_2/mnm$  空间群。 $a_0=0.459\text{nm}$ ,  $c_0=0.296\text{nm}$ ,  $Z=2$ 。金红石为四方原始格子,  $\text{Ti}^{4+}$  离子位于四方原始格子的结点位置, 体中心的  $\text{Ti}^{4+}$  离子不属于这个四方原始格子, 而自成另一套四方原始格子, 因为这两个  $\text{Ti}^{4+}$  离子的周围环境是不相同的, 所以, 不能成为一个四方体心格子 (图 2-7),  $\text{O}^{2-}$  离子在晶胞中处于一些特定位置上。晶胞中质点的坐标为  $\text{Ti}^{4+}: 000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \text{O}^{2-}: uu0, (1-u)(1-u)0, (\frac{1}{2}+u), (\frac{1}{2}-u)$

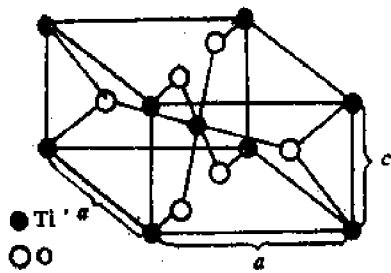


图 2-7 金红石晶体结构

$\frac{1}{2}, (\frac{1}{2}-u)(\frac{1}{2}+u)\frac{1}{2}$ 。其中  $u=0.31$ 。从图 2-7 中可以看出,  $\text{Ti}^{4+}$  离子的配位数是 6,  $\text{O}^{2-}$  的配位数是 3。如果以  $\text{Ti}-\text{O}$  八面体的排列看, 金红石结构由  $\text{Ti}-\text{O}$  八面体以共棱的方式排成链状, 晶胞中心的链和四角的  $\text{Ti}-\text{O}$  八面体链的排列方向相差  $90^\circ$ 。链与链之间是  $\text{Ti}-\text{O}$  八面体以共顶相连 (图 2-8)。此外, 还可以把  $\text{O}^{2-}$  离子看成近似于六方紧密堆积, 而  $\text{Ti}^{4+}$  离子位于  $1/2$  的八面体空隙之中。

属于金红石型结构的晶体有  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  等。

#### 九、 $\text{CdI}_2$ (碘化镉) 型结构

$\text{CdI}_2$  晶体结构属于三方晶系  $P\bar{3}m$  空间群,

$a_0=0.424\text{nm}$ ,  $c_0=0.684\text{nm}$ ,  $Z=1$ 。晶胞中质点的坐标为  $\text{Cd}^{2+}: 000; \text{I}^{-}: \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, u, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, (u-\frac{1}{2})$ , 其中  $u=0.75$  (图 2-9)。 $\text{CdI}_2$  晶体结构按单位晶胞看,  $\text{Cd}^{2+}$  占有六方原始格子的结点位置,  $\text{I}^{-}$  离子交叉分布于三个  $\text{Cd}^{2+}$  离子的三角形中心的上、下方。 $\text{Cd}^{2+}$  的配位数是 6; 上下各三个  $\text{I}^{-}$  离子。 $\text{I}^{-}$  离子的配位数是 3, 三个  $\text{Cd}^{2+}$  离子处于同一边。因此,  $\text{CdI}_2$  结构相当于两层  $\text{I}^{-}$  离子中间夹一层  $\text{Cd}^{2+}$  离子。如果以这三层作为一个单位, 那么, 三层与三层之间是由范德华力相连。这

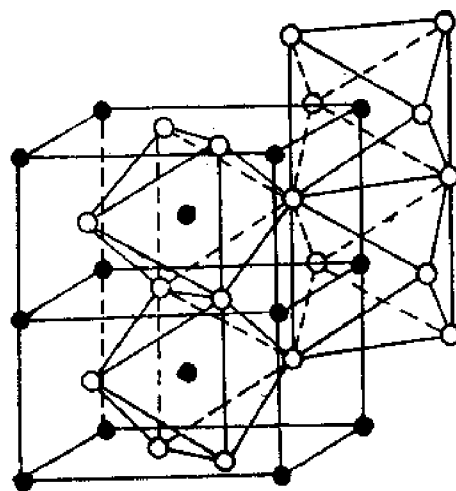
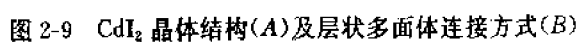
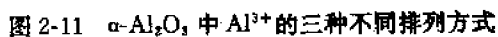


图 2-8 金红石晶体结构中  $\text{Ti}-\text{O}$  八面体链的排列



刚玉晶体结构属三方晶系  $R\bar{3}c$  空间群,  $a_0 = 0.514\text{nm}$ ,  $\alpha = 55^\circ 17'$ ,  $Z = 2$  (图 2-10)。如果用六方大晶胞表示, 则  $a_0 = 0.475\text{nm}$ ,  $c_0 = 1.297\text{nm}$ ,  $Z = 6$ 。  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的结构可以看成  $\text{O}^{2-}$  离子按六方紧密堆积排列, 即  $ABAB\cdots$  二层重复型, 而  $\text{Al}^{3+}$  填充于  $2/3$  的八面体空隙, 使化学

从排列次序看,只有当排列第十三层时才出现重复。



钙钛矿结构的通式为  $ABO_3$ ，其中 A 代表二价金属离子，B 代表四价金属离子。它是一种复合氧化物结构，这种结构也可以是 A 为一价金属离子，而 B 为五价金属离子。现以  $CaTiO_3$

为例讨论其结构。

$\text{CaTiO}_3$  在高温时为立方晶系  $Pm\bar{3}m$  空间群,  $a_0 = 0.385\text{nm}$ ,  $Z = 1$ 。600°C 以下为正交晶系  $PCmm$  空间群,  $a_0 = 0.537\text{nm}$ ,  $b_0 = 0.764\text{nm}$ ,  $c_0 = 0.541\text{nm}$ ,  $Z = 4$ 。图 2-12 和图 2-13 列出了  $\text{CaTiO}_3$  的结构。从图 2-12 中可看出,  $\text{Ca}^{2+}$  离子占有立方面心的角顶位置,  $\text{O}^{2-}$  离子则占有立方面心的面心位置。因此,  $\text{CaTiO}_3$  结构可看成由  $\text{O}^{2-}$  和半径较大的  $\text{Ca}^{2+}$  离子共同组成立方紧密堆积,  $\text{Ti}^{4+}$  离子充填于 1/4 的八面体空隙之中。图中  $\text{Ti}^{4+}$  离子位于立方体的中心,  $\text{Ti}^{4+}$  离子的配位数为 6,  $\text{Ca}^{2+}$  离子的配位数为 12 (图 2-13)。

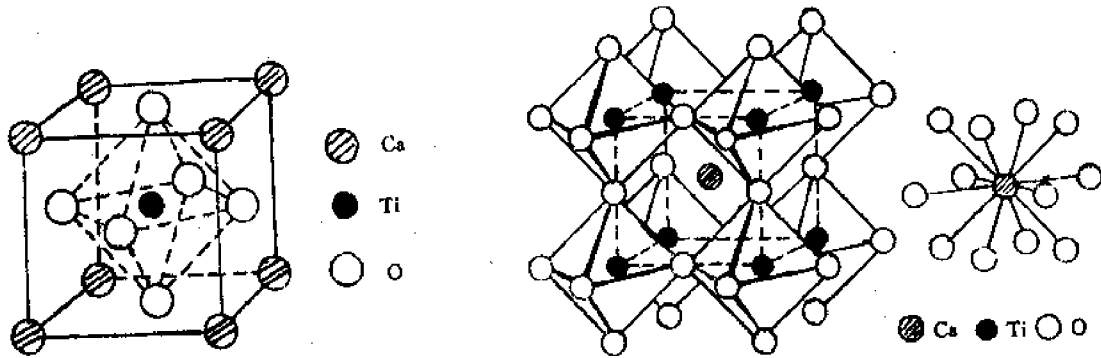


图 2-12  $\text{CaTiO}_3$  晶体结构 图 2-13  $\text{CaTiO}_3$  晶体结构中配位多面体的联接和  $\text{Ca}^{2+}$  配位数为 12 的情况

若以  $r_A$  代表  $\text{ABO}_3$  型结构中离子半径较大的 A 离子半径,  $r_B$  代表离子半径较小的 B 离子半径,  $r_O$  代表氧离子半径, 在钙钛矿结构中, 这三种离子半径之间存在如下的几何关系:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (2-1)$$

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

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

其中  $t$  为容差因子, 其值为  $0.77 \sim 1.10$ , 钙钛矿结构都能稳定。由于钙钛矿结构中存在这个容差因子, 加上 A、B 离子的价数不一定局限于二价和四价, 因此, 钙钛矿结构所包含的晶体种类十分丰富, 表 2-2 列出一些属于钙钛矿型结构的主要晶体。

表 2-2 钙钛矿型结构晶体举例

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

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

## 十二、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (尖晶石)型结构

尖晶石晶体结构属于立方晶系  $Fd3m$  空间群。 $a_0=0.808\text{nm}$ ,  $Z=8$ 。图 2-14 给出了尖晶石型晶体结构的晶胞。其中氧离子可看成是按立方紧密堆积排列。二价阳离子 A 充填于  $1/8$  的四面体空隙中, 三价阳离子 B 充填于  $1/2$  的八面体空隙中, 图 2-15 是单位晶胞中配位多面体的连接方式。其中八面体之间是共棱相连, 八面体与四面体之间是共顶相连。若图中 A 为  $\text{Mg}^{2+}$  离子, B 为  $\text{Al}^{3+}$  离子, 图 2-14 即为镁铝尖晶石结构。对于这种二价阳离子分布在  $1/8$  四面体空隙中, 三价阳离子分布在  $1/2$  八面体空隙的尖晶石, 称为正型尖晶石。如果二价阳离子分布在八面体空隙中, 而三价阳离子一半在四面体空隙中, 另一半在八面体空隙中的尖晶石, 称为反型尖晶石。例如  $\text{MgFeO}_4$ (镁铁尖晶石), 其中  $\text{Mg}^{2+}$  离子不在四面体中, 而在八面体空隙中,  $\text{Fe}^{3+}$  离子一半在四面体, 一半在八面体空隙中。究竟哪些尖晶石是正型, 哪些是反型, 这主要从晶体场理论来解释, 即决定于 A、B 离子的八面体择位能的大小。若 A 离子的八面体择位能小于 B 离子的八面体择位能, 则生成正型尖晶石, 反之为反型尖晶石结构。

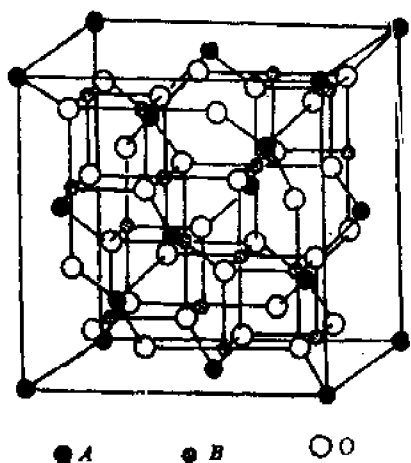


图 2-14 尖晶石型晶体结构

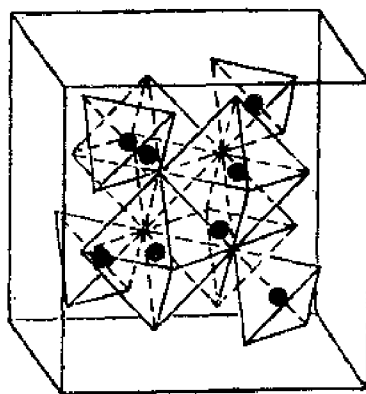


图 2-15 尖晶石型晶体结构中多面体连接方式

的连接方式。其中八面体之间是共棱相连, 八面体与四面体之间是共顶相连。若图中 A 为  $\text{Mg}^{2+}$  离子, B 为  $\text{Al}^{3+}$  离子, 图 2-14 即为镁铝尖晶石结构。对于这种二价阳离子分布在  $1/8$  四面体空隙中, 三价阳离子分布在  $1/2$  八面体空隙的尖晶石, 称为正型尖晶石。如果二价阳离子分布在八面体空隙中, 而三价阳离子一半在四面体空隙中, 另一半在八面体空隙中的尖晶石, 称为反型尖晶石。例如  $\text{MgFeO}_4$ (镁铁尖晶石), 其中  $\text{Mg}^{2+}$  离子不在四面体中, 而在八面体空隙中,  $\text{Fe}^{3+}$  离子一半在四面体, 一半在八面体空隙中。究竟哪些尖晶石是正型, 哪些是反型, 这主要从晶体场理论来解释, 即决定于 A、B 离子的八面体择位能的大小。若 A 离子的八面体择位能小于 B 离子的八面体择位能, 则生成正型尖晶石, 反之为反型尖晶石结构。

在尖晶石结构中, 一般 A 离子为二价, B 离子为三价, 但这并非是尖晶石型结构的决定条件。也可以有 A 离子为四价, B 离子为二价的结构。主要应满足  $\text{AB}_2\text{O}_4$  通式中 A、B 离子的总价数为 8。尖晶石型结构所包含的晶体有一百多种, 其中用途最广的是铁氧体磁性材料, 表 2-3 列出一些主要的尖晶石型结构晶体。

以上讨论了十二种典型结构, 现根据阴离子的堆积方式和阴、阳离子的配位关系归纳成表 2-4。在叙述典型结构时, 运用了决定晶体结构的一些因素进行讨论, 但仍然缺乏定量的关系来分析决定晶体结构的因素。对此, 一些晶体化学家提出了使用键参数函数的方法来判断晶体的结构。主要用电荷、半径比之和  $\sum \frac{Z}{r_K}$  与电负性的差值和正、负离子半径比的乘积  $\Delta X \left( \frac{r_c}{r_a} \right)$  为坐标, 分别算出 AB 型和  $\text{AB}_2$  型晶体的键参数值后作图。图 2-16 为 AB 型化合物的晶体结构, 图 2-17 为  $\text{AB}_2$  型化合物的晶体结构。从图中可看出, 按键参数对晶体结构分类, 可得到较好的规律性。虽然还不能给出精确的定量关系, 但对于理解晶体结构和决定晶体结构的因素是有帮助的。

表 2-3 尖晶石型结构晶体举例

氟、氰化合物	氧 化 物				硫化物
BeLi <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	TiMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
MoNa <sub>3</sub> F <sub>4</sub>	VMg <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
ZnK <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub>	MgV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnMnO <sub>4</sub>	FeNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
CdK <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub>	ZnV <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MnMnO <sub>4</sub>	GeNi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
MgK <sub>2</sub> (CN) <sub>4</sub>	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	TiZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CaGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeNi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
	FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SnZn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
	NiCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		FeIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
		ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			

表 2-4 负离子堆积方式与晶体结构类型

负离子堆积方式	正负离子的配位数	正离子占据的空隙位置	结构类型	实 例
立方紧密堆积	6:6 AX	全部八面体	NaCl 型	NaCl, MgO, CaO, SrO, BaO, MnO, FeO, CoO, NiO
立方紧密堆积	4:4 AX	$\frac{1}{2}$ 四面体	闪 锌 矿	ZnS, CdS, HgS, BeO, SiC
立方紧密堆积	4:8 A <sub>2</sub> X	全部四面体	反萤石型	Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Rb <sub>2</sub> O
立方紧密堆积	(4+4):4 AX <sub>2</sub>	$\frac{1}{4}$ 四面体	萤石型	CaF <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>
扭曲了的立方紧密堆积	6:3 AX <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ 八面体	金红石型	TiO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , PbO <sub>2</sub> , VO <sub>2</sub> , NbO <sub>2</sub> , MnO <sub>2</sub>
六方紧密堆积	12:6:6 ABO <sub>3</sub>	$\frac{1}{4}$ 八面体(B)	钙钛矿型	CaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , PbTiO <sub>3</sub> , PbZrO <sub>3</sub> , SrZrO <sub>3</sub>
立方紧密堆积	4:6:4 AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\frac{1}{8}$ 四面体(A) $\frac{1}{2}$ 八面体(B)	尖晶石型	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
立方紧密堆积	4:6:4 B(AB) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\frac{1}{8}$ 四面体(B) $\frac{1}{2}$ 八面体(AB)	反尖晶石型	FeMgFeO <sub>4</sub> , Fe <sup>3+</sup> [(Fe <sup>2+</sup> +Fe <sup>3+</sup> )]O <sub>4</sub>
六方紧密堆积	4:4 AX	$\frac{1}{2}$ 四面体	纤锌矿型	ZnS, BeO, ZnO, SiC
扭曲了的六方紧密堆积	6:3 AX <sub>2</sub>	$\frac{1}{2}$ 八面体	碘化镉型	CdI <sub>2</sub> , Mg(OH) <sub>2</sub> , Ca(OH) <sub>2</sub>
六方紧密堆积	6:4 A <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	$\frac{2}{3}$ 八面体	刚 玉 型	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
简单立方	8:8 AX	全部立方体空隙	CsCl 型	CsCl, CsBr, CsI

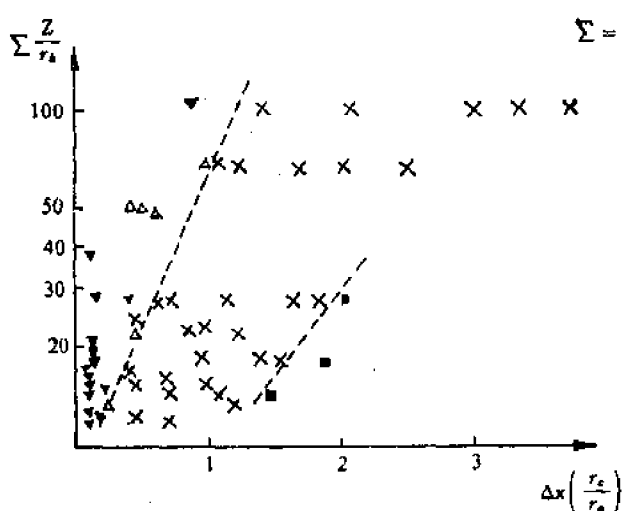


图 2-16 AB 型化合物的键参数与晶体结构

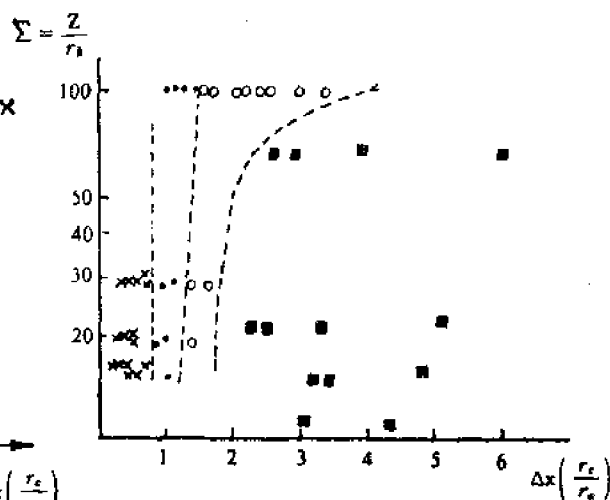


图 2-17 AB<sub>2</sub> 型化合物的键参数与晶体结构

## § 2-2 硅酸盐晶体结构

硅酸盐晶体种类繁多,它们是构成地壳的主要矿物,也是水泥、陶瓷、玻璃、耐火材料等硅酸盐工业的主要原料。在硅酸盐晶体中,除了硅和氧以外,组成中的各种阳离子多达 50 多种。因此,硅酸盐晶体结构十分复杂。但是,在仔细研究了各种硅酸盐晶体结构后,发现其共同的特点是结构中具有硅氧四面体。硅氧之间的平均距离为 0.160nm。根据元素的电负性与键性的关系可知:Si—O 键由于元素电负性的差仅为 1.7 而具有较强的共价键成分,一般认为 Si—O 键为离子键和共价键各占一半。所以硅氧四面体中硅氧的平均距离比硅氧离子半径之和小一些。硅氧四面体中,硅离子是一种高电价低配位数的阳离子,因此,在硅酸盐晶体中,硅氧四面体之间如果相连,只能是共顶方式相连。而不可能以共棱和共面的方式相连,否则结构是极不

表 2-5 硅酸盐晶体的结构类型

结构类型	[SiO <sub>4</sub> ] 共用 O <sup>2-</sup> 数	形 状	络 阴 离 子	Si <sub>2</sub> O	实 例
岛 状	0	四面体	[SiO <sub>4</sub> ] <sup>4-</sup>	1:4	镁橄榄石 Mg <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]
组 群 状	1	双四面体	[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>6-</sup>	2:7	硅钙石 Ca <sub>3</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]
	2	三节环	[Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ] <sup>6-</sup>	1:3	蓝锥矿 BaTi[Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ]
		四节环	[Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>8-</sup>		
		六节环	[Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ] <sup>12-</sup>		绿宝石 Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> ]
链 状	2	单 链	[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	1:3	透辉石 CaMg[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]
	2,3	双 链	[Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sup>8-</sup>	4:11	透闪石 Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ] <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
层 状	3	平面层	[Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	4:10	滑石 Mg <sub>3</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>
架 状	4	骨 架	[SiO <sub>2</sub> ]	1:2	石英 SiO <sub>2</sub>
			[(Al <sub>x</sub> Si <sub>4-x</sub> )O <sub>8</sub> ] <sup>4-2x</sup>		钠长石 Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]

稳定的。硅酸盐虽然种类繁多,但是,可以根据结构中硅氧四面体的连接方式,分成岛状、组群状、链状、层状和架状五种。表 2-5 列出了它们在结构和组成上的一些特征。

### 一、岛状结构

所谓岛状结构硅酸盐晶体是指结构中的硅氧四面体以孤立状态存在。硅氧四面体之间没有共用的氧。硅氧四面体中的氧离子,除了和硅离子相连外,剩下的一价将与其它金属阳离子相连。现具体讨论镁橄榄石结构。

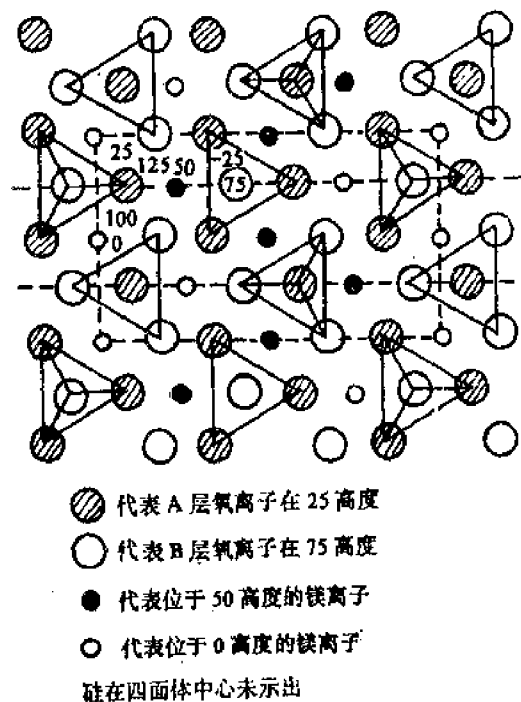


图 2-18 镁橄榄石晶体理想结构

镁橄榄石的化学式为  $Mg_2SiO_4$ , 其晶体结构属于正交晶系  $Pbmm$  空间群。 $a_0=0.476nm$ ,  $b_0=1.021nm$ ,  $c_0=0.598nm$ ,  $Z=4$ 。图 2-18 是镁橄榄石的结构。从(100)面投影图看,氧离子近似于六方紧密堆积,硅离子充填于四面体空隙,镁离子充填于八面体空隙。可以看出硅氧四面体是孤立的,它们之间并没有共同的氧离子,硅氧四面体之间是由镁离子按镁氧八面体的方式相连的。从图中还可以清楚地看到每一个  $O^{2-}$  离子和三个  $Mg^{2+}$  离子以及一个  $Si^{4+}$  离子相连,电价是平衡的。很显然,在镁橄榄石结构中,四面体空隙仅有  $1/8$  被硅充填,因此,硅氧四面体能以孤立状态存在。

镁橄榄石结构中的  $Mg^{2+}$  离子位置换成  $Ca^{2+}$  离子,就是水泥熟料中  $\gamma-Ca_2SiO_4$  的结构。 $\beta-Ca_2SiO_4$  的结构则不同,虽然化学组成和  $\gamma-Ca_2SiO_4$  一样,但是它属于单斜晶系,其中  $Ca^{2+}$  的配位数有 8 和 6 两种,而不是全部为 6。正是由于

$Ca^{2+}$  离子的不规则配位,使  $\beta-Ca_2SiO_4$  的活性增大,能与水起水化反应。

### 二、组群状结构

硅氧四面体以两个、三个、四个或六个,通过共用氧相连成硅氧四面体群体,这些群体之间由其它阳离子按一定的配位形式把它们连接。如果把这些群体看成一个单元,那么,这些单元就象岛状结构中的硅氧四面体一样,是以孤立的状态存在的。绿宝石就属于这种结构。

绿宝石的化学式是  $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 。其晶体结构属于六方晶系  $P6/mcc$  空间群。 $a_0=0.921nm$ ,  $c_0=0.917nm$ ,  $Z=2$ 。图 2-19 是绿宝石结构在(0001)面上的投影图,它是  $1/2$  晶胞的投影,在  $c$  轴高度上还有对称的一半未画出。绿宝石中的基本结构单元是六个硅氧四面体形成的六节环。六节环中的四面体有两个氧是共同的,它们与硅氧四面体中的  $Si^{4+}$  处于同一高度。这样的六节环在图中是八个,上面四个和下面四个在排列时错开  $30^\circ$ 。这些六节环之间是靠  $Al^{3+}$  和  $Be^{2+}$  离子相连的。 $Al^{3+}$  离子的配位数为 6,构成  $Al-O$  八面体, $Be^{2+}$  离子的配位数 4,构成  $Be-O$  四面体。图中一共是 2 个  $Al^{3+}$  和 3 个  $Be^{2+}$  离子。图中标出  $Al^{3+}$  离子处于 75 高度,分别由三个处于 85 和三个处于 65 高度的  $O^{2-}$  离子构成  $Al-O$  八面体。 $Be^{2+}$  离子也处于 75 高度,分别由二个处于 85 和二处于 65 高度的  $O^{2-}$  离子构成  $Be-O$  四面体。在绿宝石结构中,在上下叠置的六节环内,形成了一个巨大的通道,一些大的阳离子,如  $K^+$ 、 $Cs^+$  和  $H_2O$  分子即



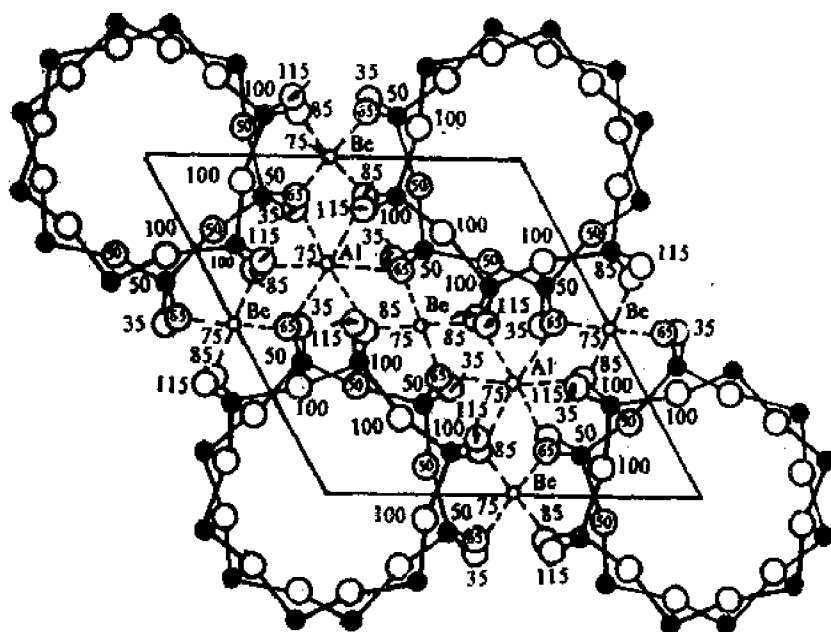


图 2-19 绿宝石晶体结构

可赋存其中。

堇青石  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$  的结构和绿宝石相同。但六节环中有一个硅氧四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  所替代。而绿宝石中的  $(\text{Be}_3\text{Al}_2)$  则被堇青石中的  $(\text{Mg}_2\text{Al}_3)$  所代替, 这样, 电价是平衡的。

### 三、链状结构

硅氧四面体通过共用氧离子相连, 在一维方向延伸成链状, 这种链又可分为单链和双链 (图 2-20), 链与链之间是通过其他阳离子按一定的配位关系连接起来。这种硅酸盐结构称为链状结构。现举透辉石为例。

透辉石的化学式是  $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , 其结构属单斜晶系  $C2/c$  空间群。  $a_0=0.9746\text{nm}$ ,  $b_0=0.8899\text{nm}$ ,  $c_0=0.5250\text{nm}$ ,  $\beta=105^\circ 37'$ ;  $Z=4$ 。图 2-21 为透辉石的结构。它是由沿  $c$  轴方向延伸的单链为基本单元。链的排列正好交叉。如图(A)中(1)(2)两条, (1)的顶角向左, (2)的顶角向右。在  $A$  轴方向也如此, (1)和(3)为顶角相背, 而(2)和(4)则顶角相对。链之间则由  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子相连,  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数是 8,  $\text{Mg}^{2+}$  的配位数是 6, 图 2-21(B)中画出了阳离子的配位关系。

### 四、层状结构

硅氧四面体通过三个共同氧在二维平面内延伸成一个硅氧四面体层。图 2-22 为硅氧四面体层的结构图。在硅氧层中, 处于同一平面的三个氧离子都被硅离子共用而形成一个无限延伸的六节环层, 这三个氧都是桥氧, 电荷已达到平衡。另一个顶角向上的氧、负电荷尚未平衡, 称为自由氧。它将与硅氧层以外的阳离子相连。这种自由氧在空间排列也形成六边形网络。从图 2-22 可看出, 层状结构中络阴离子的基本单元是  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ , 其  $a$ 、 $b$  轴的方向分别为  $a=0.52\text{nm}$ ,  $b=0.90\text{nm}$ 。在各种层状硅酸盐晶体结构中, 其晶胞参数中  $a_0$  和  $b_0$  的值大致与此值

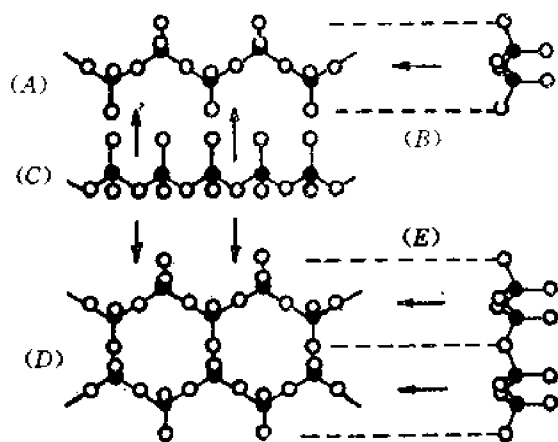


图 2-20 硅氧四面体构成的链  
(A)为单链;(D)为双链;  
(B)(E)(C)为不同观察方向的投影

相近。

在层状结构硅酸盐晶体结构中,自由氧一般和  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等阳离子相连,它们的配位数为 6,构成  $\text{Al}-\text{O}$ 、 $\text{Mg}-\text{O}$  等八面体。由于硅氧层中自由氧形成六边形网络,因此  $\text{Al}-\text{O}$  或  $\text{Mg}-\text{O}$  八面体也连成六边形网络,它们之间有两种连接方式。一种是八面体以共棱方式相连,但八面体中的  $\text{O}^{2-}$  离子只被两个阳离子所共用,这种八面体称为二八面体。 $\text{Al}-\text{O}$  八面体即是二八面体,因为  $\text{Al}^{3+}$  离子配位数为 6 时,每个  $\text{Al}^{3+}$  离子从  $\text{O}^{2-}$  中分得  $1/2$  价,两个  $\text{Al}^{3+}$  离子共用一个  $\text{O}^{2-}$  离子时占去一价,另一价则由硅氧四面体的硅离子所占有,达到了电荷平衡。另一种,八面体仍以

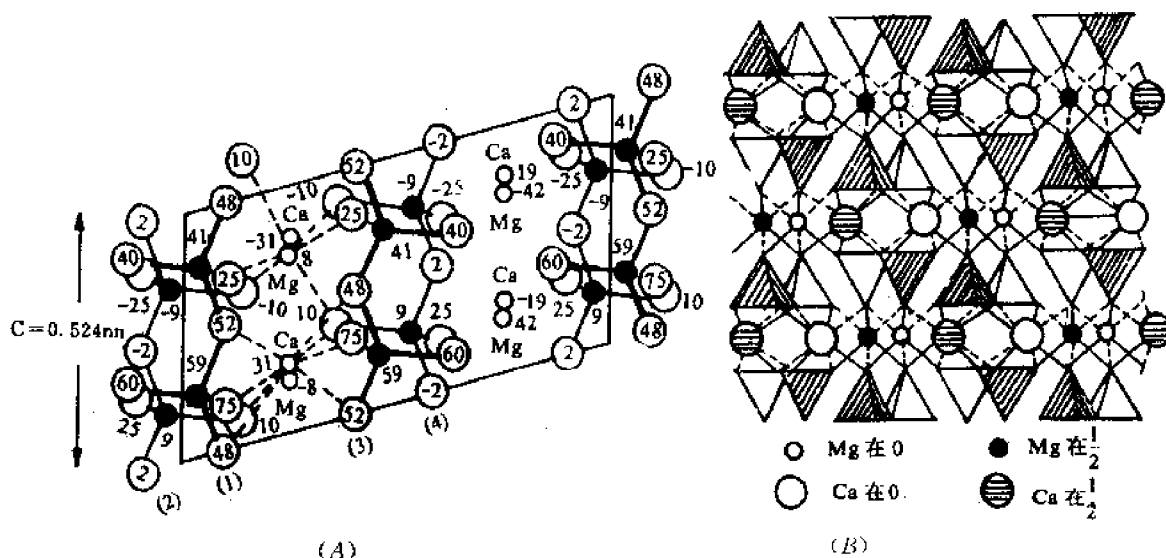


图 2-21 透辉石晶体结构

(A)(010)面;(B)(001)面投影

共棱方式相连,但八面体中的  $\text{O}^{2-}$  离子被三个阳离子所共用,称为三八面体。 $\text{Mg}-\text{O}$  八面体即是,因为  $\text{Mg}^{2+}$  离子配位数为 6 时,每个  $\text{Mg}^{2+}$  离子从  $\text{O}^{2-}$  中分得  $1/3$  价。三个  $\text{Mg}^{2+}$  离子共用一个  $\text{O}^{2-}$  离子时占去一价,另一价被硅氧四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  所占有,保持电荷平衡。但是,不论二八面体还是三八面体,在形成六边形网络时总有一些  $\text{O}^{2-}$  离子不能被  $\text{Si}^{4+}$  离子所共用,因此,  $\text{O}^{2-}$  离子多余的一价由  $\text{H}^+$  离子来平衡。所以,在层状硅酸盐晶体的化学组成中,都有  $(\text{OH})^-$  离子出现(图 2-23)。从上面的讨论可知,在层状硅酸盐晶体结构中,硅氧四面体层和含有氢氧的铝氧和镁氧八面体层,是结构的基本单元。

在层状硅酸盐晶体结构中,硅氧四面体层和铝氧或镁氧八面体层的连接方式有两种,一种是由一层四面体层和一层八面体层相连,称为 1:1 型或两层型层状结构。另一种是由两层四

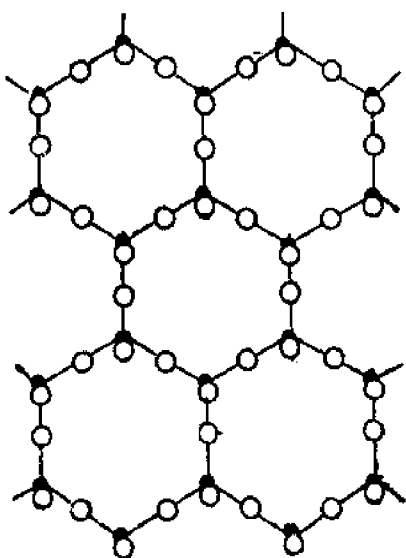


图 2-22 硅氧四面体层结构

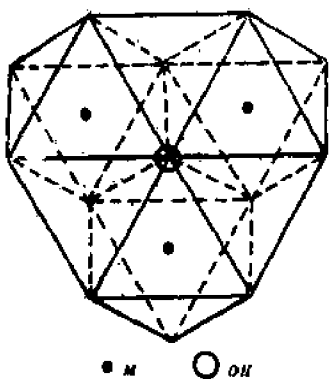


图 2-23 三八面体结构中  $\text{OH}^-$  的位置

面体层夹一层八面体层,称为 2:1 型或三层型层状结构(图 2-24)。不论是两层还是三层,从这样的结构单位来看,电荷已经平衡。因此层状结构中,二层与二层或三层与三层之间只能以微弱的分子键或  $\text{OH}^-$  离子产生的氢键来联系。由于这种键力很弱,所以,在二层或三层的结构单位之间可以有水分子存在。但是,如果在  $\text{Si}-\text{O}$  四面体层中,部分  $\text{Si}^{4+}$  离子被  $\text{Al}^{3+}$  离子代替,或  $\text{Al}-\text{O}$  八面体层中,部分  $\text{Al}^{3+}$  离子被  $\text{Mg}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{2+}$  离子代替时,则结构单位中电荷就不平衡,有多余的负电价出现。这时,在结构层中就可以进入一些电价低而离子半径大的阳离子(如  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  等)来平衡多余的负电荷,而且可以水化阳离子的形式进入。如果结构中取代主要发生在  $\text{Al}-\text{O}$  八面体中,进入层间的阳离子与层的结合并不很牢固,在一定条件下可以被其它阳离子交换。可交换量的大小即称为阳离子交换容量。如果取代发生在  $\text{Si}-\text{O}$  四面体中,且量较多时,进入层间的阳离子与层之间有离子键作用,则结合较牢固。

#### 1. 高岭石结构

高岭石的化学式为  $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  或写成  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。其结构属于三斜晶系,  $C1$  空间群。 $a_0 = 0.5139\text{nm}$ ,  $b_0 = 0.8932\text{nm}$ ,  $c_0 = 0.7371\text{nm}$ ,  $\alpha = 91^\circ 36'$ ,  $\beta = 104^\circ 48'$ ,  $\gamma = 89^\circ 54'$ ;  $Z = 1$ 。高岭石结构是 1:1 型(图 2-25),是一层硅氧四面体和一层铝氧八面体相连。在铝氧八面体层中,每一个  $\text{Al}^{3+}$  离子和四个  $\text{OH}^-$  离子以及二个  $\text{O}^{2-}$  离子相连。这种两层型结构单位在  $ab$  平面内无限伸展,在  $c$  轴方向是两层的结构单位重复排列。高岭石结构中,离子的取代很少,化学组成较纯净。由于是 1:1 型结构,因此,在组成中氧化铝和氧化硅

含量的比值较高,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 39.50/46.50$ 。结构中,每两层与两层之间的联系主要是氢键,因为在  $\text{Al}-\text{O}$  八面体层中有一层是  $\text{OH}^-$  离子。由于氢键较分子键强,因此,高岭石结构中,结构单位层之间的水分子不易进入,可以交换的阳离子容量也小。

#### 2. 蒙脱石结构

蒙脱石的化学式为  $(\text{M}_x\text{nH}_2\text{O})(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。其结构属于单斜晶系  $C2/m$  空间群;  $a_0 \approx 0.523\text{nm}$ ,  $b_0 \approx 0.906\text{nm}$ ,  $c_0$  值可变,当结构单位层之间无水时  $c_0 \approx 0.960\text{nm}$ ;如果结构单位层之间有水分子存在,则  $c_0$  值将随水分子的多少以及层间可交换的阳离子不同而不同。单位晶胞中  $Z = 2$ 。蒙脱石是 2:1 型结构(图 2-26),即两层硅氧四面体中间夹一层铝氧八面体层。在铝氧八面体层中,大约有  $1/3$  的  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  离子所取代,为了平衡多余的负电价,在结构单位层之间有其它阳离子进入。化学式中的  $\text{M}$  即为其它阳离子,在蒙脱石中,一般是  $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  离子。而且以水化阳离子的形式进入结构。蒙脱石中,硅氧四面体的  $\text{Si}^{4+}$  很少被取代,水化阳离子和硅氧四面体中  $\text{O}^{2-}$  离子的作用力较弱,因而,这种水化阳离子在一定条件下

容易被交换出来。 $c$ 轴可膨胀以及阳离子交换容量大,是蒙脱石结构上的特征。此外,与高岭石相比,三层型结构中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 值要小得多。

滑石结构和蒙脱石相近。将蒙脱石中 $\text{Al}-\text{O}$ 八面体换成 $\text{Mg}-\text{O}$ 八面体,由于镁离子是二价,因而三个镁离子共用一个氧离子成为三八面体。滑石结构即为两层硅氧四面体中间夹

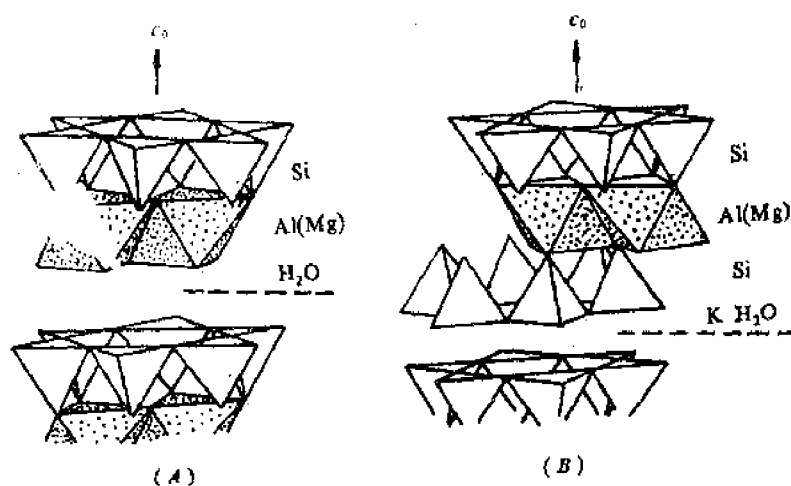


图 2-24 层状结构硅酸盐晶体中硅氧四面体层和铝氧或镁氧八面体层的连接方式  
(A)1:1型;(B)2:1型

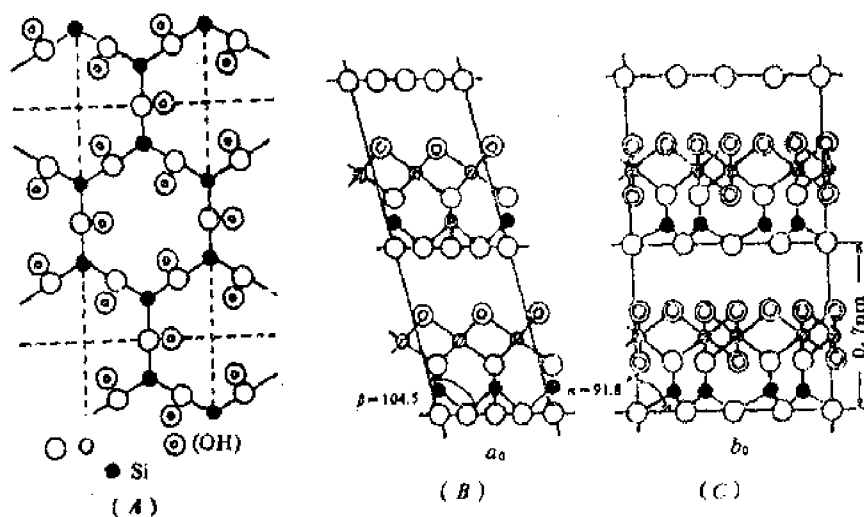


图 2-25 高岭石结构的迭置情况

- (A)相邻的高岭石结构单元层中,底面上的 $\text{O}^{2-}$ 与顶部的 $\text{OH}^-$ 在(001)面上的投影;  
(B)高岭石中相邻结构单元层的迭置情形,沿 $b$ 轴方向的投影;  
(C)高岭石中相邻结构单元层的迭置情况,沿 $a$ 轴方向的投影

一层镁氧(氢氧)三八面体而成。滑石的化学式为 $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。属单斜晶系 $C2/c$ 空间群; $a_0=0.526\text{nm}$ , $b_0=0.910\text{nm}$ , $c_0=1.881\text{nm}$ , $\beta=100^\circ$ (图 2-27)。

### 3. 伊利石结构

伊利石的化学式为 $\text{K}_{1-1.5}\text{Al}_4[\text{Si}_{7-8.5}\text{Al}_{1-1.5}\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ ,晶体结构属于单斜晶系 $C2/c$ 空间群, $a_0=0.520\text{nm}$ , $b_0=0.900\text{nm}$ , $c_0=1.000\text{nm}$ , $\beta$ 角无确切值, $Z=2$ 。伊利石也是三层结构,和蒙脱石不同的是 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体中大约 $1/6$ 的 $\text{Si}^{4+}$ 被 $\text{Al}^{3+}$ 离子所取代。为平衡多余的负电荷,结构中将近有 $1\sim 1.5$ 个 $\text{K}^+$ 离子进入结构单位层之间。 $\text{K}^+$ 离子处于上下两个硅氧四面体六节环的中心,相当于结合成配位数为12的 $\text{K}-\text{O}$ 配位多面体。因此层间的结合力较牢固。这种

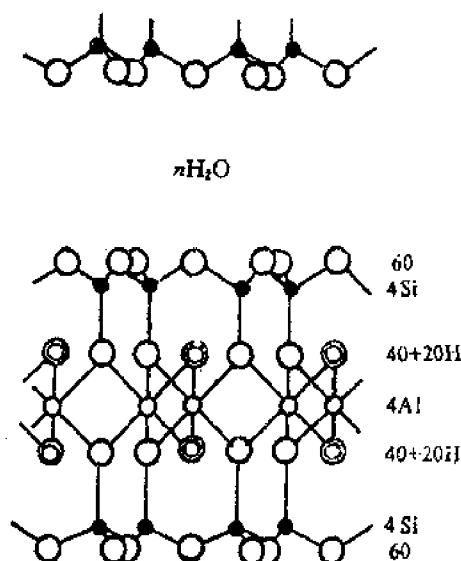


图 2-26 蒙脱石晶体结构

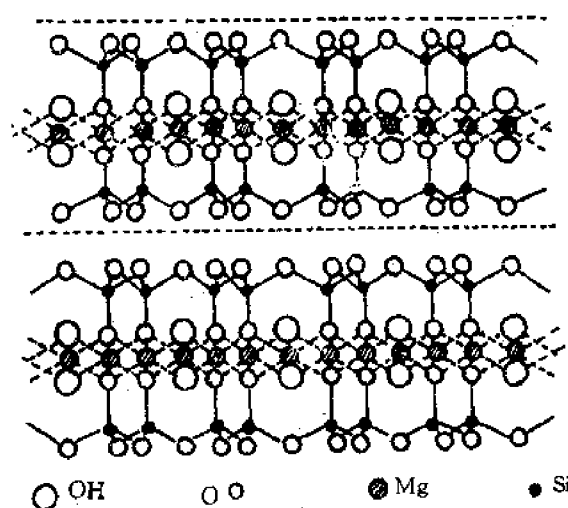
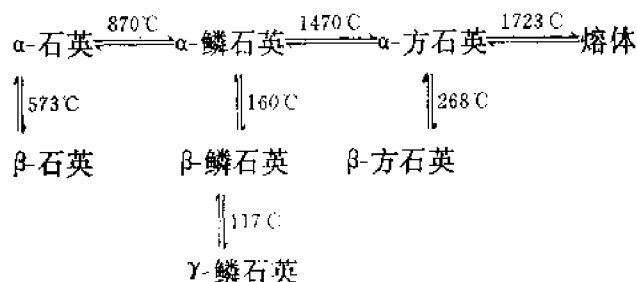


图 2-27 滑石晶体结构

### 1. 石英晶体结构

石英在不同的热力学条件下有不同的变体,如果只考虑在常压的情况下,石英的变体可表达如下:



在上述的各种石英变体中,纵向之间的变化均不涉及晶体结构中键的断裂和重建,转变过

阳离子不易被交换。

白云母的晶体结构和伊利石相似(图 2-28),其化学式为  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ,也属于单斜晶系  $C2/c$  空间群; $a_0=0.519\text{nm}$ , $b_0=0.900\text{nm}$ , $c_0=2.000\text{nm}$ , $\beta=95^\circ47'$ , $Z=2$ 。和伊利石不同的是白云母中的  $\text{Si}^{4+}$  离子有  $\frac{1}{4}$  被  $\text{Al}^{3+}$  所取代。因此,在结构中用于平衡剩余负电荷的  $\text{K}^+$  离子量也增多,从伊利石的 1~1.5 上升为 2.0。这从伊利石和白云母的化学式中也可以清楚地看出。在白云母结构中,由于  $\text{K}^+$  离子增多,结构单位之间的结合比较牢固。当然,不论哪一种层状硅酸盐晶体,其单位层之间的结合力远比层内的硅氧键和铝氧键弱,因此在平行于  $ab$  面的方向容易解理。

### 五、架状结构

架状硅酸盐晶体其结构特征是每个硅氧四面体的四个角顶,都与相邻的硅氧四面体共顶。硅氧四面体排列成具有三维空间的“架”。如果,硅氧四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  不被其它阳离子取代,则结构是电性中和的, $\text{Si}/\text{O}=1/2$ 。石英及其变体就属于架状硅酸盐结构。

当结构中出现  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Si}^{4+}$  离子时,就会有剩余负电荷,这时将有其他阳离子进入结构。一般是离子半径大而电荷较低的阳离子,如  $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$  离子等。长石族晶体就属于这一类。在架状结构中,主要讨论石英族和长石族晶体结构。

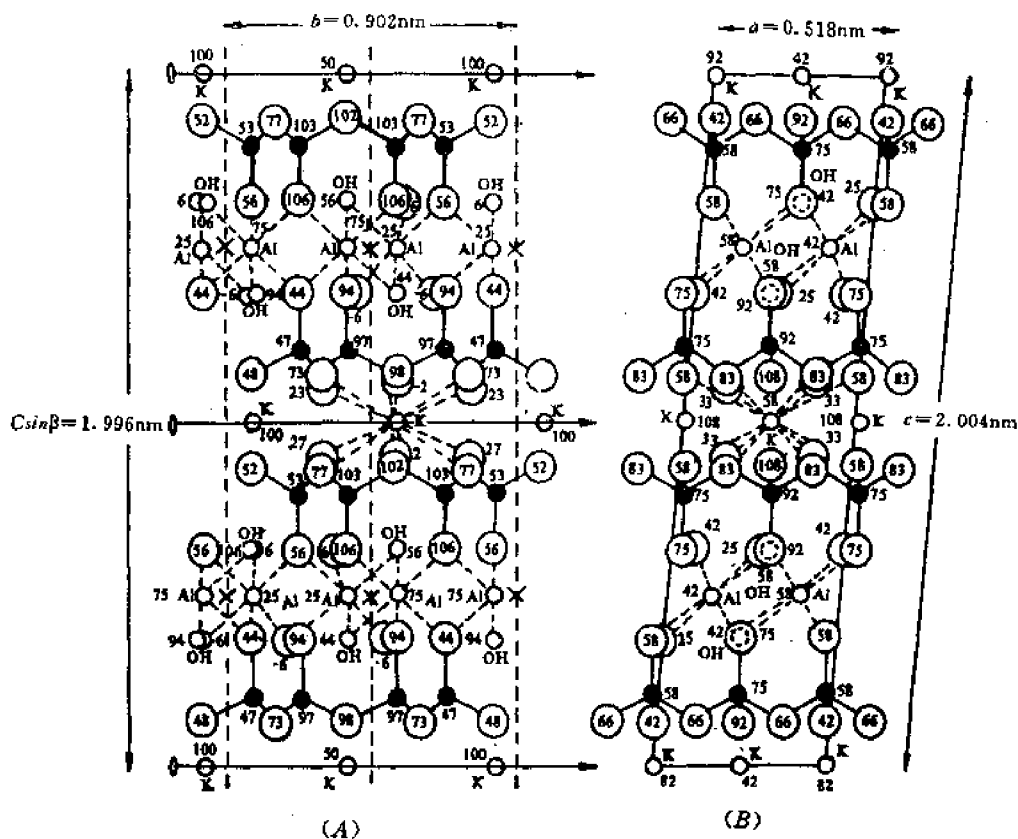


图 2-28 白云母晶体结构  
(A) (100)面投影;(B) (010)面投影

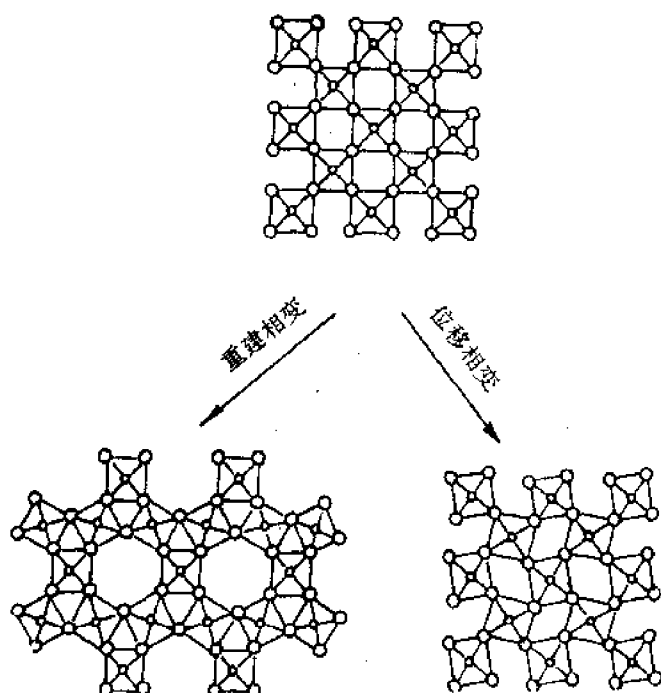


图 2-29 位移性和重建性转变示意图

程迅速而可逆,往往是键之间的角度稍作变动而已。这种转变称为位移型转变。横向之间的转变,如石英与鳞石英、方石英之间的转变都涉及键的断裂和重建,其过程相当缓慢,这种转变称为重建型转变。图 2-29 画出了这两种转变的示意图。

石英的三个主要变体: $\alpha$ -石英,  $\alpha$ -鳞石英,  $\alpha$ -方石英在结构上的主要差别,在于硅氧四面体之间的连接方式不同(图 2-30)。在  $\alpha$ -石英中,相当于以共用氧为对称中心的两个硅氧四面体中,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键由  $180^\circ$  转变为  $150^\circ$ 。在  $\alpha$ -鳞石英中,两个共顶的硅氧四面体的连接方式相当于中间有一个

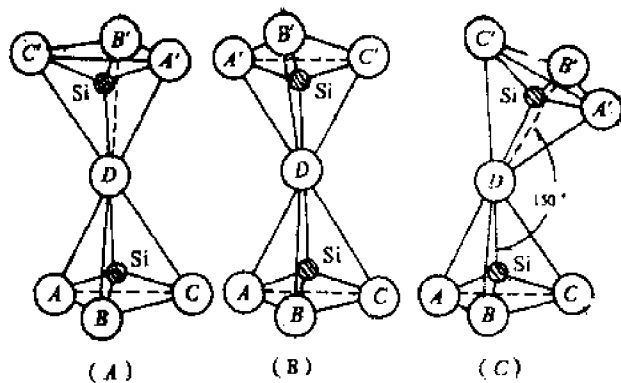


图 2-30 硅氧四面体的连接方式  
(A) $\alpha$ -方石英; (B) $\alpha$ -鳞石英; (C) $\alpha$ -石英

$\beta$ -石英属于三方晶系  $P3_12$  或  $P3_22$  空间群。 $a_0 = 0.491\text{nm}$ ,  $c_0 = 0.540\text{nm}$ ;  $Z=3$ 。 $\beta$ -石英和  $\alpha$ -石英的区别在于  $\beta$ -石英中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角不是  $150^\circ$ , 而是  $137^\circ$ 。由于这一角度的变化, 使  $\alpha$ -石英中的六次螺旋轴蜕变为三次螺旋轴。围绕三次螺旋轴的硅离子在  $(0001)$  投影图上已不再是正六边形, 而是复三角形(图 2-32)。 $\beta$ -石英也有左、右形之分。

#### (2) $\alpha$ -鳞石英结构

$\alpha$ -鳞石英属六方晶系  $P6_3/mmc$  空间群; $a_0 = 0.504\text{nm}$ ,  $c_0 = 0.825\text{nm}$ ;  $Z=4$ 。其结构可看成平行于  $(0001)$  面, 硅氧四面体按六节环的连接方式构成四面体

种石英的硅氧四面体的连接方式不同, 因此, 它们之间的转变将拆开  $\text{Si}-\text{O}$  键, 重新组合成新的骨架。

#### (1) $\alpha$ -石英

$\alpha$ -石英属于六方晶系  $P6_12$  或  $P6_22$  空间群。 $a_0 = 0.501\text{nm}$ ,  $c_0 = 0.547\text{nm}$ ;  $Z=3$ 。图 2-31 是  $\alpha$ -石英的结构在  $(0001)$  面上的投影, 在  $\alpha$ -石英晶体结构中存在六次螺旋轴, 围绕螺旋轴的硅离子, 在  $(0001)$  投影图上可连接成正六边形。因为  $\alpha$ -石英有左形和右形之分, 因而分别为  $P6_12$  和  $P6_22$  空间群。

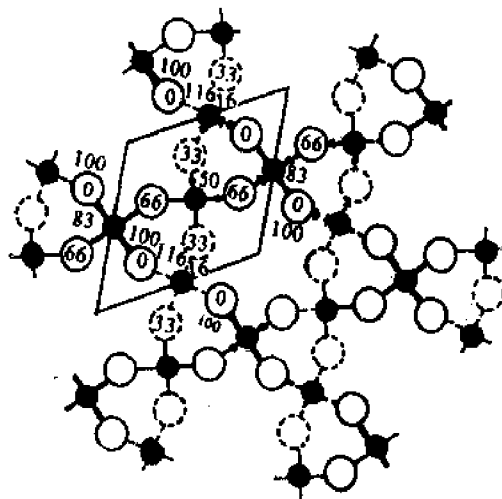


图 2-31  $\alpha$ -石英晶体结构

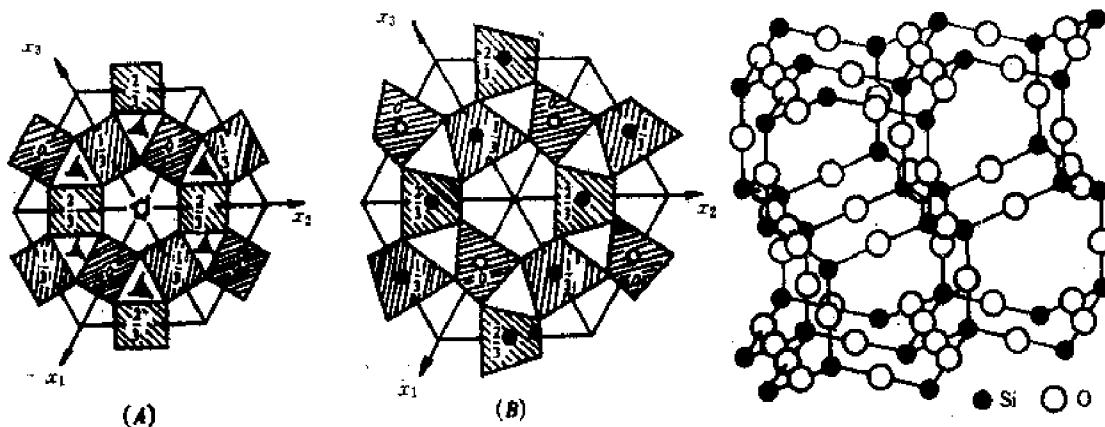


图 2-32  $\alpha$ -石英与  $\beta$ -石英间的关系  
(A) $\alpha$ -石英; (B) $\beta$ -石英

图 2-33  $\alpha$ -鳞石英晶体结构

层,和层状结构中的四面体层不同, $\alpha$ -鳞石英中,硅氧四面体层中任何两个相邻的四面体的角顶,指向相反方向。然后上下层之间再以角顶相连而成架状结构(图 2-33、2-36)。

$\gamma$ -鳞石英属正交晶系  $C222$  空间群。 $a_0=0.874\text{nm}$ ,  $b_0=0.504\text{nm}$ ,  $c_0=0.824\text{nm}$ ,  $Z=8$ 。但有资料报导,认为  $\gamma$ -鳞石英属单斜晶系。

### (3) $\alpha$ -方石英结构

$\alpha$ -方石英属于立方晶系  $Fd3m$  空间群。 $a_0=0.713\text{nm}$ ,  $Z=8$ 。图 2-34 是  $\alpha$  方石英的晶胞,其中  $\text{Si}^{4+}$  占有全部面心立方结点的位置和立方体内相当于八个小立方体中心的四个。每个  $\text{Si}^{4+}$  都和四个  $\text{O}^{2-}$  离子相连。如果以  $\text{Si}-\text{O}$  四面体的排列看, $\alpha$ -方石英中也由硅氧四面体连接成象  $\alpha$ -鳞石英中的硅氧四面体层,层与层之间以顶角相连(图 2-35、2-36)。所不同的是,在  $\alpha$ -方石英中,若以硅的排列看,它们成三层重复的方式堆积。这从图 2-34 的三次轴方向(即  $[111]$  方向)观察和图 2-35 中,就很容易明白了。现在有资料报导,认为在  $\alpha$ -方石英中, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键并非直线,而稍有偏离。因此, $\alpha$ -方石英的空间群应为  $P2_13$ 。

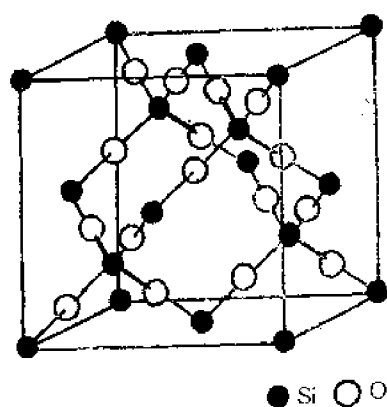


图 2-34  $\alpha$ -方石英晶体结构

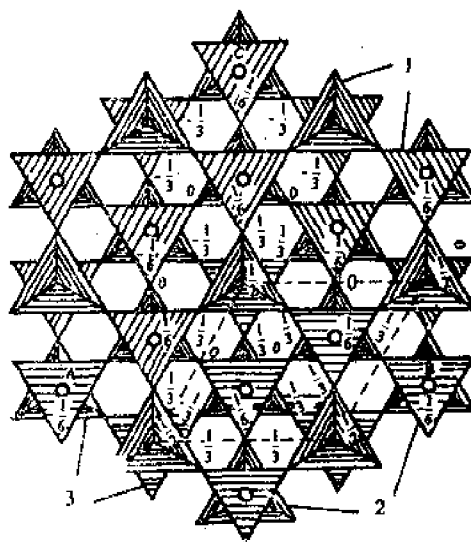
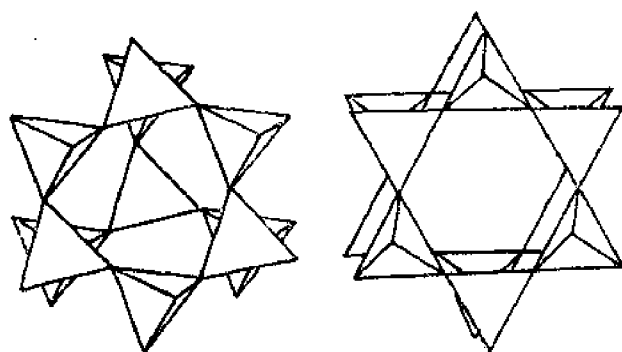


图 2-35  $\alpha$ -方石英中硅氧四面体连接方式



$\alpha$ -方石英

$\alpha$ -鳞石英

图 2-36  $\alpha$ -方石英, $\alpha$ -鳞石英中硅氧四面体的不同连接方式

### 2. 长石晶体结构

长石的主要组分有四种:

钾长石  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  符号 Or

钠长石  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  Ab

钙长石  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  An

钡长石  $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  Cn

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

在固溶体的含量从 0~67mol% 时,晶体结构为单斜晶系,称为透长石,它是长石族晶体结构中



对称性最高的。长石结构即以透长石为例。

透长石的化学式为  $K[AlSi_3O_8]$ ，属单斜晶系  $C2/m$  空间群。 $a_0=0.856\text{nm}$ ,  $b_0=1.303\text{nm}$ ,  $c_0=0.718\text{nm}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=115^\circ59'$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $Z=4$ 。透长石结构中的基本单位是四个四面体(硅氧或铝氧四面体)相互共顶形成一个四联环,其中两个四面体的尖顶朝上,另两个尖顶向下。这样,它们又可以分别与上下的四联环共顶相连,成为曲轴状的链,其方向平行于  $a$  轴。链与链之

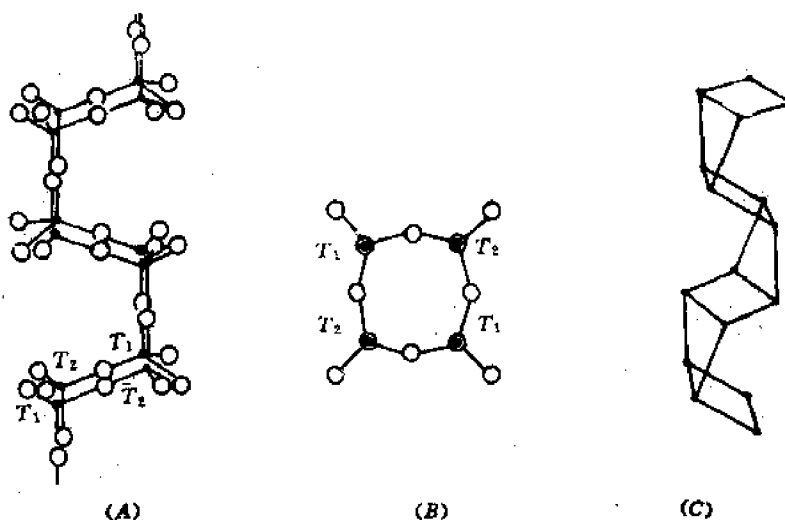


图 2-37 长石结构中的四联环和曲轴状链

(A)理想的曲轴状链;(B)四联环;(C)实际的曲轴状链

间又以氧桥相连,形成三维架状结构。图 2-37 画出了四联环和曲轴状链。但在实际晶体结构中,这个链是有些扭曲的[图 2-37(C)]。因此,在垂直  $a$  轴的投影图上,上下四联环的投影不是重合的,而是错开一个角度。

透长石结构中由于  $Si^{4+}$  被  $Al^{3+}$  离子部分取代,因而负电荷有剩余, $K^+$  离子填充于结构中,达到平衡电荷的作用。图 2-38 是透长石的结构图,投影图近于垂直  $a$  轴。图中画出四条曲轴状链的投影图。它们相互连接时在图正中形成一个八联环, $K^+$  离子就位于八联环的空隙中,且处于对称面的位置上(图中  $m$  的位置)。 $K^+$  的配位数是 9。图中还标出了二次对称轴的位置,图中四面体标有  $T_1, T_2$  符号,相同符号的四面体之间存在着对称关系。透长石的四面体中  $Si^{4+}$  和  $Al^{3+}$  的分布是无序的。图中四条曲轴状链,都只画了两个四联环,如果它们各自向上下发展形成曲轴状链,便构成整个透长石结构。若八联环中的阳离子是  $Na^+, Ca^{2+}$  时,即为斜长石。因  $Na^+, Ca^{2+}$  在八联环中将偏向一侧,不处于图 2-34 的对称面位置,这就使结构的对称性下降,由透长石的单斜晶系变成斜长石的三斜晶系。长石是陶瓷的重要原料之一。

## § 2-3 晶体结构缺陷

固体在热力学上最稳定的状态是处于 0 K 温度时的完整晶体状态,此时,其内部能量最低。晶体中的原子按理想的晶格点阵排列。实际的真实晶体中,在高于 0 K 的任何温度下,都或多或少地存在着对理想晶体结构的偏离,即存在着结构缺陷。

结构缺陷的存在及其运动规律,对固体的电学性质、机械强度、扩散、烧结、化学反应性、非

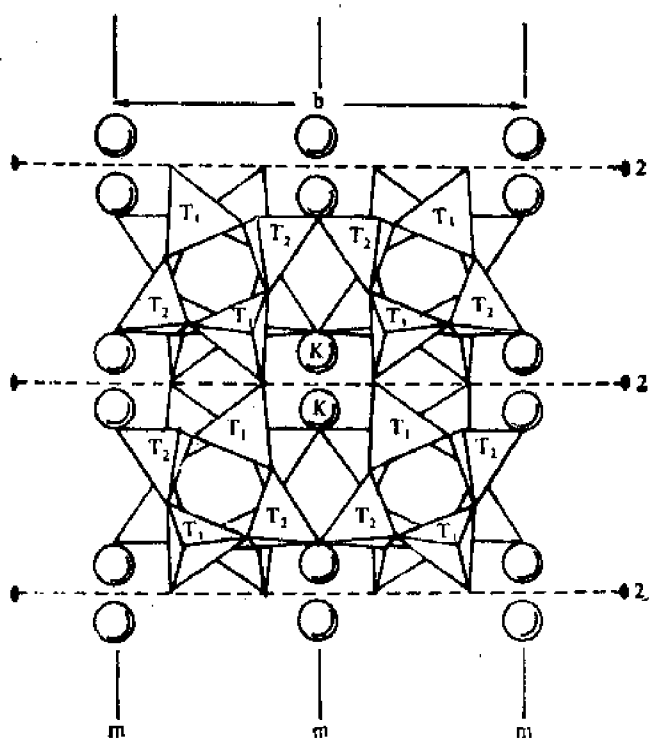


图 2-38 透长石晶体结构图(一部分)

表 2-6 结构缺陷类型

种 类	名 称
瞬变缺陷	声子
电子缺陷	电子 空穴
点 缺 陷	空位 间隙原子 杂质 替代原 缔合中心
复合缺陷	簇 切变结构 块结构
线 缺 陷	位错
面 缺 陷	晶体表面 晶粒间界

化学计量组成以及材料的物理化学性能都密切相关。只有在理解了晶体结构缺陷的基础上,才能阐明涉及到质点迁移的速度过程。因而掌握晶体缺陷的知识是掌握材料科学的基础。

### 一、点缺陷

#### 1. 点缺陷的类型

晶体的结构缺陷主要类型如表 2-6 所示。这些缺陷类型,在无机非金属材料中最基本和最重要的是点缺陷,也是本节的重点。

在点缺陷中,根据其对理想晶格偏离的几何位置及成分来划分,可以分为三种类型:

(1)填隙原子:原子进入晶体中正常结点之间的间隙位置,成为填隙原子或称间隙原子。

(2)空位:正常结点没有被原子或离子所占据,成为空结点,称为空位。

(3)杂质原子:外来原子进入晶格就成为晶体中的杂质。这种杂质原子可以取代原来晶格中的原子而进入正常结点的位置,这称为取代原子;也可以进入本来就没有原子的间隙位置,生成间隙式杂质原子。杂质进入晶体可以看作是一个溶解的过程,杂质为溶质,原晶体为溶剂,这种溶解了杂质原子的晶体称为固体溶液(简称固溶体)。

根据产生缺陷的原因,也可以把点缺陷分为下列三种类型:

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

热缺陷有两种基本形式:弗伦克尔

(Frenker)缺陷和肖特基(Schttky)缺陷。

在晶格热振动时,一些能量足够大的原子离开平衡位置后,挤到晶格点的间隙中,形成间隙原子,而原来位置上形成空位,这种缺陷称为弗伦克尔缺陷,如图 2-39 所示。如果正常格点上的原子,热起伏过程中获得能量离开平衡位置迁移到晶体的表面,在晶体内正常格点上留下

空位,这即是肖特基缺陷,如图 2-40 所示。

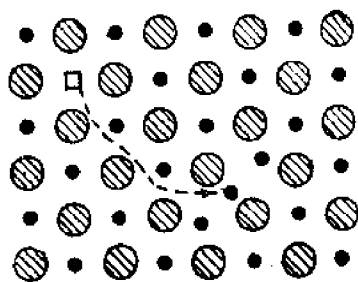


图 2-39 弗伦克尔缺陷

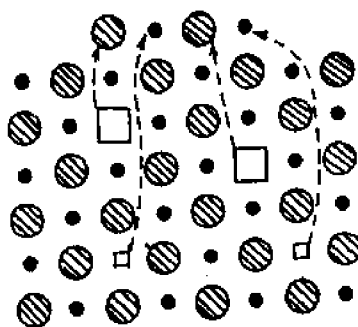


图 2-40 肖特基缺陷

离子晶体生成肖特基缺陷时,为了保持晶体电中性,正离子空位和负离子空位是同时成对产生的。同时伴随晶体体积的增加,这是肖特基缺陷的特点。例如 NaCl 晶体中,产生一个  $\text{Na}^+$  空位时,同时要产生一个  $\text{Cl}^-$  空位。如晶体产生弗伦克尔缺陷时,间隙原子与空格点是成对产生的,晶体的体积不发生改变,热缺陷的浓度随温度的上升而呈指数地上升,对于某一种特定材料,在一定温度下,热缺陷浓度是恒定的。

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

杂质原子又可分为间隙杂质原子及置换杂质原子两种。前者是杂质原子进入固有原子点阵的间隙中;后者是杂质原子替代了固有原子。晶体中杂质原子含量在未超过其固溶度时,杂质缺陷的浓度与温度无关,这与热缺陷是不同的。

(3) 非化学计量结构缺陷:有一些化合物,它们的化学组成会明显地随着周围气氛的性质和压力的大小的变化而发生组成偏离化学计量的现象,由此产生的晶体缺陷称为非化学计量缺陷,它是生成 n 型或 p 型半导体的重要基础。例如  $\text{TiO}_2$  在还原气氛下形成  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0\sim 1$ ),这是一种 n 型半导体。

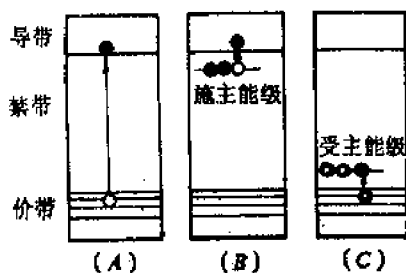


图 2-41 电荷缺陷示意图

非化学计量结构缺陷也称为电荷缺陷,从能带理论来看,非金属固体具有价带、禁带或导带。当在 0 K 时导带全部空着,价带全部被电子填满。由于热能作用或其它能量传递过程,价带中电子得到能量而被激发到导带中,此时在价带留一空穴,在导带中存在一个电子,见图 2-41(A)。这样虽然未破坏原子排列的周期性,但由于空穴和电子带正和负电荷,因此在它们周围形成了一个附加电场,引起周期性势场的畸变,造成晶体的不完整性,称电荷缺陷。

## 2. 缺陷化学反应表示法

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

缺陷化学所研究的对象主要是晶体缺陷中的点缺陷。而且仅在点缺陷的浓度不超过某一临界值(约为 0.1at% 左右)为限。这是因为缺陷浓度过高,会导致复合缺陷和缺陷簇的生成,

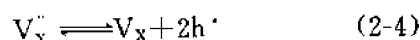
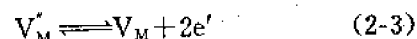
以致形成超结构和分离的中间相。这就超出点缺陷的范围。实际上,在大多数氧化物、硫化物和卤化物中,即使在高温下点缺陷浓度也不会超出上述临界限度。所以,点缺陷理论仍然是解释固体的许多物理化学性质的重要基础。

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

在 Kröger-Vink 符号系统中,用一个主要符号来表明缺陷的种类,而用一个下标来表示这个缺陷的位置。缺陷的有效电荷在符号的上标表示。如用上标“·”表示有效正电荷,用“-”表示有效负电荷,用“×”表示有效零电荷。如用 MX 离子晶体(M 为二价阳离子、X 为二价阴离子)为例来说明缺陷化学符号的表示方法。

(1)空位:用  $V_M$  和  $V_X$  分别表示 M 原子空位和 X 原子空位,V 表示缺陷种类,下标 M、X 表示原子空位所在的位置。必须注意,这种不带电的空位是表示原子空位。如 MX 离子晶体,当  $M^{2+}$  被取走时,二个电子同时被取走,留下一个不带电的 M 原子空位。

在 MX 离子晶体中,如果取走一个  $M^{2+}$  离子如图 2-42(a)所示,这时原有晶格中多余了二个负电荷。或者说这个  $V_M$  必然和二个带有负电荷的附加电子相联系。此时附加电子写成  $e'$ 。如果这个附加电子被束缚在 M 空位上,用“-”表示一个有效负电荷,这时空位写成  $V_M''$ 。同样,如果取走一个 X,即相当于取走一个 X 原子加上二个带正电的电子-空穴。如果这两个电子-空穴被束缚在 X 空位上,用“·”表示有一个有效正电荷,这个空位写成  $V_X^{\cdot}$ 。用缺陷反应式表示为:



式中  $h^{\cdot}$  表示带正电的电子空穴。

(2)填隙原子: $M_i$  和  $X_i$  分别表示 M 及 X 原子处在间隙位置上。

(3)错放位置: $M_X$  表示 M 原子被错放在 X 位置上如图 2-42(c)所示。

(4)溶质原子: $L_M$  表示 L 溶质处在 M 位置  $S_X$  表示 S 溶质处在 X 位置。例如 Ca 取代了 MgO 晶格中的 Mg 写作  $Ca_{Mg}$ 。Ca 若填隙在 MgO 晶格中写作  $Ca_i$ 。

(5)自由电子及电子空穴:在强离子性材料中,通常电子是局限在特定的原子位置上,这可以用离子价来表示。但在有些情况下,有的电子并不一定属于某一个特定位置的原子,在某种光、电、热的作用下,可以在晶体中运动,这些电子用符号  $e'$  表示。同样也可能在某些缺陷上缺少电子,这就是电子空穴用  $h^{\cdot}$  表示。它们都不属于某一个特定的原子所有,也不固定在某个特定的原子位置。

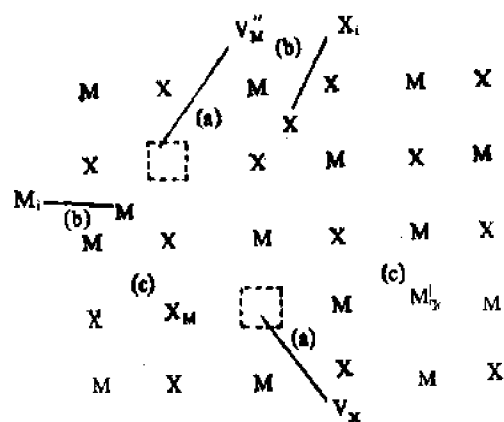


图 2-42 MX 化合物基本点缺陷

(a) M 离子空位	$V_M$
X 离子空位	$V_X$
(b) M 离子填隙	$M_i$
X 离子填隙	$X_i$
(c) M 原子错位	$M_X$
X 原子错位	$X_M$

(6)带电缺陷:不同价离子之间的替代就出现除离子空位以外的又一种带电缺陷。如  $\text{Ca}^{2+}$  进入  $\text{NaCl}$  晶体,  $\text{Ca}^{2+}$  取代了  $\text{Na}^+$ , 因为  $\text{Ca}^{2+}$  比  $\text{Na}^+$  高一价, 因此与这个位置应有的电价相比,  $\text{Ca}^{2+}$  高出一个正电荷, 所以写成  $\text{Ca}_{\text{Na}}^+$ 。如果  $\text{Ca}^{2+}$  取代了  $\text{ZrO}_2$  晶体中的  $\text{Zr}^{4+}$  则写成  $\text{Ca}_{\text{Zr}}^{2-}$ , 表示  $\text{Ca}^{2+}$  在  $\text{Zr}^{4+}$  位置上同时带有二个单位负电荷。

(7)缔合中心:一个带电的点缺陷也可能与另一个带有相反符号的点缺陷相互缔合成一组或一群, 这种缺陷把发生缔合的缺陷放在括号内来表示。例如  $V_{\text{M}}^+$  和  $V_{\text{X}}^-$  发生缔合可以记作:  $(V_{\text{M}}^+ V_{\text{X}}^-)$ 。在有肖特基缺陷和弗伦克尔缺陷的晶体中, 有效电荷符号相反的点缺陷之间, 存在着一种库伦力, 当它们靠得足够近时, 在库伦力作用下, 就会产生一种缔合作用。在  $\text{NaCl}$  晶体中, 最邻近的钠空位和氯空位就可能缔合成空位对, 形成缔合中心, 反应可以表示如下:



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

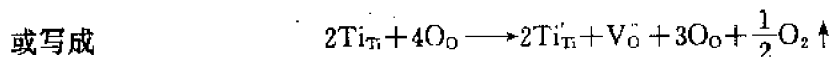
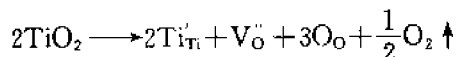
在写缺陷反应方程式时, 也与化学反应式一样, 必须遵守一些基本原则, 点缺陷反应式的规则如下:

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

(2)位置增殖:当缺陷发生变化时, 有可能引入  $\text{M}$  空位  $V_{\text{M}}$ , 也可能把  $V_{\text{M}}$  消除。当引入空位或消除空位时, 相当于增加或减少  $\text{M}$  的点阵位置数。但发生这种变化时, 要服从位置关系。能引起位置增殖的缺陷有:  $V_{\text{M}}, V_{\text{X}}, \text{M}_{\text{M}}, \text{M}_{\text{X}}, \text{X}_{\text{M}}, \text{X}_{\text{X}}$  等。不发生位置增殖的缺陷有:  $e', h', \text{M}_i, \text{X}_i$  等。例如发生肖特基缺陷时, 晶体中原子迁移到晶体表面, 在晶体内留下空位, 增加了位置数目。当然这种增殖在离子晶体中是成对出现的, 因而它是服从位置关系的。

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

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



方程表示, 晶体中的氧以电中性的氧分子的形式从  $\text{TiO}_2$  中逸出, 同时在晶体中产生带正电荷的氧空位和与其符号相反的带负电荷的  $\text{Ti}_{\text{Tl}}^+$  来保持电中性, 方程两边总有效电荷都等于零。  $\text{Ti}_{\text{Tl}}^+$  可以看成是  $\text{Ti}^{4+}$  被还原为  $\text{Ti}^{3+}$ , 三价  $\text{Ti}$  占据了四价  $\text{Ti}$  的位置, 因而带一个有效负电

荷。而二个  $\text{Ti}^{3+}$  替代了二个  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ti} : \text{O}$  由原来  $2 : 4$  变成  $2 : 3$ , 因而晶体中出现一个氧空位。

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

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

①  $\text{CaCl}_2$  溶解在  $\text{KCl}$  中。

当  $\text{CaCl}_2$  溶解在  $\text{KCl}$  中, 每引进一个  $\text{CaCl}_2$  分子, 同时带进二个  $\text{Cl}^-$  和一个  $\text{Ca}^{2+}$ 。一个  $\text{Ca}^{2+}$  置换一个  $\text{K}^+$ , 但由于引入两个  $\text{Cl}^-$ , 为保持原有晶格  $\text{K} : \text{Cl} = 1 : 1$ , 必然出现一个钾空位。



除上式以外, 还可以考虑一个  $\text{Ca}^{2+}$  置换一个  $\text{K}^+$ , 而多一个  $\text{Cl}^-$  进入填隙位。

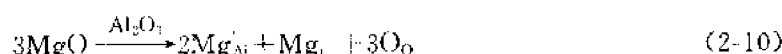
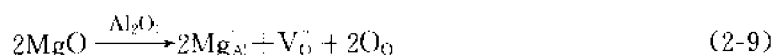


当然, 也可以考虑  $\text{Ca}$  进入填隙位而  $\text{Cl}$  仍然在  $\text{Cl}$  位置, 为了保持电中性和位置关系, 必须同时产生两个钾空位。写作:



在上面三个缺陷反应式中, 箭头  $\longrightarrow$  上面的  $\text{KCl}$  表示溶剂, 溶质写在箭头左边。以上三个反应式均符合缺陷反应规则, 反应式两边质量平衡, 电荷守恒, 位置关系正确。但是否三个反应式都实际存在呢? 正确、严格判断它们的合理性需根据固溶体生成条件及固溶体研究方法用实验证实。但是可以根据离子晶格结构的一些基本知识, 粗略地分析判断它们的正确性。(2-8)式的不合理性在于离子晶体是以负离子作密堆, 正离子位于密堆空隙内。既然有两个钾离子空位存在, 一般  $\text{Ca}^{2+}$  首先填充空位, 而不会挤到间隙位置使晶体不稳定因素增加。(2-7)式由于氯离子半径大, 离子晶体的密堆中一般不可能挤进间隙离子, 因而上面三个反应式以(2-6)式最合理。

②  $\text{MgO}$  溶解到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶格内形成有限置换型固溶体。此时可以写出以下两个反应式。



以上两个反应式以前一个为合理, 因为后一反应式中  $\text{Mg}^{2+}$  离子进入晶格填隙位置, 这在刚玉型的离子晶体中不易发生。

### 3. 热缺陷浓度计算

热缺陷是由于热起伏引起的, 在热平衡条件下, 热缺陷多少仅和晶体所处的温度有关。故在某一温度下, 热缺陷的数目可以用热力学中自由能最小原理来进行计算。现举肖特基缺陷为例。

设构成完整的单质晶体的原子数为  $N$ , 在  $T$  K 温度时形成  $n$  个孤立空位, 每个空位形成能是  $\Delta h\nu$ 。相应这个过程自由能变化为  $\Delta G$ , 热焓的变化为  $\Delta H$ , 熵的变化为  $\Delta S$ , 则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\Delta h\nu - T\Delta S \quad (2-11)$$

其中熵的变化分为两部分: 一部分是由于晶体中产生缺陷所引起的微观状态数的增加而造成的, 称组态熵或混和熵  $\Delta S_c$ 。根据统计热力学  $\Delta S_c$  与热力学几率  $W$  的对数关系成正比即:  $\Delta S_c$

$=k\ln W$ , 式中  $k$  是波兹曼常数, 热力学几率是指  $n$  个空位在  $n+N$  个晶格位置不同分布时排列总数目, 即

$$W = C_{N+n}^n = \frac{(N+n)!}{N! n!} \quad (2-12)$$

另一部分熵是振动熵  $\Delta S_v$ , 是由于缺陷产生后引起周围原子振动状态的改变而造成的, 它和空位相邻的晶格原子的振动状态有关, 这样(2-11)式写作

$$\Delta G = n\Delta h\nu - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \quad (2-13)$$

当平衡时,  $\partial\Delta G/\partial n = 0$

$$\partial\Delta G/\partial n = \Delta h\nu - T\Delta S_v - \frac{d\ln \frac{(N+n)!}{N! n!}}{dn} \cdot kT$$

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

$$\partial\Delta G/\partial n = \Delta h\nu - T\Delta S_v - \left[ \frac{d\ln(N+n)!}{dn} - \frac{d\ln N!}{dn} - \frac{d\ln n!}{dn} \right] kT$$

若将括号内第一项  $dn$  改为  $d(N+n)$  再用斯特令公式得:

$$\begin{aligned} \partial\Delta G/\partial n &= \Delta h\nu - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0 \\ \frac{n}{N+n} &= \exp\left[-\frac{(\Delta h\nu - T\Delta S_v)}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{\Delta G_f}{kT}\right] \end{aligned} \quad (2-14)$$

当  $n \ll N$  时

$$\frac{n}{N} = \exp(-\Delta G_f/kT) \quad (2-15)$$

式中  $\Delta G_f$  是缺陷形成自由能。在此近似地将其作为不随温度变化的常数看待。

在离子晶体内若考虑正、负离子空位成对出现, 此时推导(2-15)时还需考虑正离子空位数  $n_M$  和负离子空位数  $n_X$ 。这种情况下, 微观状态数由于  $n_M, n_X$  同时出现, 根据乘法原理(从概率论得知, 两个独立事件同时发生的几率等于每个事件发生几率的乘积)

$$W = W_M \cdot W_X \quad (2-16)$$

用(2-16)式代入(2-12)式计算可得:

$$n/N = \exp(-\Delta G_f/2kT) \quad (2-17)$$

(2-17)式即为热缺陷浓度与温度的关系式, 同理弗伦克尔缺陷也推得(2-17)的结果。在此式中  $n/N$  表示热缺陷在总结点中所占分数, 即热缺陷浓度。 $\Delta G_f$  分别代表空位形成自由能或填隙缺陷形成自由能。(2-17)式表明, 热缺陷浓度随温度升高而呈指数增加; 热缺陷浓度随缺陷形成自由能升高而下降。表 2-7 根据(2-17)式计算的缺陷浓度。当  $\Delta G_f$  从 1eV 升到 8eV, 温度由 1800℃ 降到 100℃ 时, 缺陷浓度可以从百分之几降到  $1/10^{54}$ 。但当缺陷的生成能不太大, 而温度比较高, 就有可能产生相当可观的缺陷浓度。

在同一晶体中生成弗伦克尔缺陷与肖特基缺陷的能量往往存在着很大的差别, 这样就使得在某种特定的晶体中, 某一种缺陷占优势, 到目前为止, 尚不能对缺陷形成自由能进行精确的计算。然而, 形成能的大小和晶体结构、离子极化率等有关, 对于具有氯化钠结构的碱金属卤化物, 生成一个间隙离子加上一个空位的缺陷形成能约需 7~8eV。由此可见在这类离子晶体中, 即使温度高达 2000℃, 间隙离子缺陷浓度小到难以测量的程度。但在具有萤石结构的晶体中, 有一个比较大的间隙位置, 生成填隙离子所需要的能量比较低, 如对于  $\text{CaF}_2$  晶体, F 离子

生成弗伦克尔缺陷的形成能为 2.8eV, 而生成肖特基缺陷的形成能是 5.5eV, 因此在这类晶体中, 弗伦克尔缺陷是主要的。若干化合物中, 缺陷的形成能如表 2-8 所示。

表 2-7 不同温度下的缺陷浓度表:  $\frac{n}{N} = \exp(-\frac{E}{2kT})$

缺陷浓度	1eV	2eV	4eV	6eV	8eV
$n/N$ 在 100℃	$2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-14}$	$1 \times 10^{-17}$	$3 \times 10^{-21}$	$1 \times 10^{-24}$
$n/N$ 在 500℃	$6 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-13}$	$3 \times 10^{-19}$	$8 \times 10^{-27}$
$n/N$ 在 800℃	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-10}$	$8 \times 10^{-16}$	$2 \times 10^{-19}$
$n/N$ 在 1000℃	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-16}$
$n/N$ 在 1200℃	$2 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-15}$
$n/N$ 在 1500℃	$4 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-8}$	$3 \times 10^{-10}$	$4 \times 10^{-12}$
$n/N$ 在 1800℃	$6 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-10}$
$n/N$ 在 2000℃	$8 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-4}$	$4 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-9}$

表 2-8 若干缺陷的生成能

化合物	反 应	生成能 $E(\text{eV})$	化合物	反 应	生成能 $E(\text{eV})$
AgBr	$\text{Ag}_{\text{Ag}} \rightleftharpoons \text{Ag}_i^+ + \text{V}_{\text{Ag}}^-$	1.1	$\text{CaF}_2$	$\text{F}_F \rightleftharpoons \text{V}_F^- + \text{F}_i^+$	2.3~2.8
BeO	无缺陷态 $\rightleftharpoons \text{V}_{\text{Be}}^+ + \text{V}_{\text{O}}^{2-}$	~6		$\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{V}_{\text{Ca}}^{2+} + \text{Ca}_i^{2+}$	~7
MgO	无缺陷态 $\rightleftharpoons \text{V}_{\text{Mg}}^+ + \text{V}_{\text{O}}^{2-}$	~6		无缺陷态 $\rightleftharpoons \text{V}_{\text{Ca}}^{2+} + 2\text{V}_F^-$	~5.5
NaCl	无缺陷态 $\rightleftharpoons \text{V}_{\text{Na}}^+ + \text{V}_{\text{Cl}}^-$	2.2~2.4	$\text{UO}_2$	$\text{O}_\text{O} \rightleftharpoons \text{V}_\text{O}^{2-} + \text{O}_i^{2+}$	3.0
LiF	无缺陷态 $\rightleftharpoons \text{V}_{\text{Li}}^+ + \text{V}_F^-$	2.4~2.7		$\text{Uu} \rightleftharpoons \text{V}_\text{u}^{4+} + \text{U}_i^{4+}$	~9.5
CaO	无缺陷态 $\rightleftharpoons \text{V}_{\text{Ca}}^{2+} + \text{V}_{\text{O}}^{2-}$	~6		无缺陷态 $\rightleftharpoons \text{V}_\text{u}^{4+} + 2\text{V}_\text{O}^{2-}$	~6.4

#### 4. 点缺陷的化学平衡

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

##### (1) 弗伦克尔缺陷

弗伦克尔缺陷可以看作是正常格点离子和间隙位置反应生成间隙离子和空位的过程。

正常格点离子 + 未被占据的间隙位置  $\rightleftharpoons$  间隙离子 + 空位

例如在 AgBr 中, 弗伦克尔缺陷的生成可写成:



式中  $\text{Ag}_{\text{Ag}}$  表示 Ag 在 Ag 位置上,  $\text{V}_i$  表示未被占据的间隙,  $\text{Ag}_i^+$  表示 Ag 在间隙位置, 并带一价正电荷, 根据质量作用定律

$$K_F = \frac{[\text{Ag}_i^+][\text{V}_{\text{Ag}}^-]}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}][\text{V}_i]} \quad (2-19)$$

式中  $K_F$  为弗伦克尔缺陷反应平衡常数。  $[\text{Ag}_i^+]$  表示间隙银离子浓度。

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

$$K_F = [\text{Ag}_i^+][\text{V}_{\text{Ag}}^-] \quad (2-20)$$

因为  $[\text{Ag}_i^+] = [\text{V}_{\text{Ag}}^-]$  所以  $[\text{Ag}_i^+] = \sqrt{K_F}$

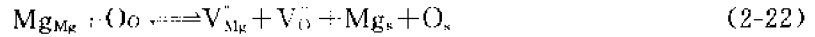
缺陷反应平衡常数与温度关系为:  $K_F = K_0 \exp(-\Delta G_i/kT)$

$$\text{所以 } [\text{Ag}_i^+] = K_0 \exp(-\Delta G_i/2kT) \quad (2-21)$$

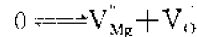


## (2) 肖特基缺陷

肖特基缺陷和弗伦克尔缺陷之间的一个重要差别,在于肖特基缺陷的生成需要一个象晶界、位错或表面之类的晶格上混乱的区域,例如在  $\text{MgO}$  中,镁离子和氧离子必须离开各自的位置,迁移到表面或晶界上,反应如下:



上式  $\text{Mg}_{\text{s}}$  和  $\text{O}_{\text{s}}$  表示它们位于表面或界面上。方程(2-22)左边表示离子都在正常位置上,是没有缺陷的。反应以后,变成表面离子和内部空位。在缺陷反应规则中表面位置在反应式内可以不加表示,上式可写成



0 表示无缺陷状态。

肖特基缺陷平衡常数是

$$K_s = [\text{V}_{\text{Mg}}^+][\text{V}_{\text{O}}^-]$$

因为

$$[\text{V}_{\text{Mg}}^+] = [\text{V}_{\text{O}}^-]$$

所以

$$[\text{V}_{\text{O}}^-] = K_s^{1/2}$$

$$K_s = K \exp(-\Delta G_f/kT)$$

所以

$$[\text{V}_{\text{O}}^-] = K \exp(-\Delta G_f/2kT) \quad (2-24)$$

上式中  $\Delta G_f$  为肖特基缺陷形成自由能。 $K$  为常数, $k$  为波尔兹曼常数,也可用气体常数  $R$  表示

上式,此时公式形式相同,但需将缺陷浓度  $[\text{V}_{\text{O}}^-] = \frac{n}{N}$  中  $N$  取  $1\text{mol}$ ,此时写成

$$[\text{V}_{\text{O}}^-] = K \exp(-\Delta G_f/2RT) \quad (2-25)$$

## 二、固溶体

液体有纯溶剂和含有溶质的溶液之分。固体中也有纯晶体和含有杂质原子的固体溶液之分,我们把含有外来杂质原子的晶体称为固体溶液,简称固溶体。

凡在固态条件下,一种组分(溶剂)内“溶解”了其它组分(溶质)而形成的单一、均匀的晶态固体称为固溶体。如果固溶体是由 A 物质溶解在 B 物质中形成的,一般将原组分 B 或含量较高的组分称为溶剂(或称主晶相、基质),把掺杂原子或杂质称为溶质。在固溶体中不同组分的结构基元之间是以原子尺度相互混合的,这种混合并不破坏原有晶体的结构。如以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体中溶入  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为例, $\text{Al}_2\text{O}_3$  为溶剂, $\text{Cr}^{3+}$  溶解在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中以后,并不破坏  $\text{Al}_2\text{O}_3$  原有晶格构造,但少量  $\text{Cr}^{3+}$  (约  $0.5\text{wt}\% \sim 2\text{wt}\%$ ) 的溶入, $\text{Cr}^{3+}$  能产生受激辐射,使原来没有激光性能的白宝石( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )变为有激光性能的红宝石。

固溶体可以在晶体生长过程中生成,也可以从溶液或熔体中析晶时形成,还可以通过烧结过程由原子扩散而形成。

固溶体、机械混合物和化合物三者之间是有本质区别的。若晶体 A、B 形成固溶体,A 和 B 之间以原子尺度混合成为单相均匀晶态物质。机械混合物 AB 是 A 和 B 以颗粒态混合,A 和 B 分别保持本身原有的结构和性能,AB 混合物不是均匀的单相而是两相或多相。若 A 和 B 形成化合物  $\text{A}_m\text{B}_n$ , $\text{A}:\text{B}=m:n$  有固定的比例, $\text{A}_m\text{B}_n$  化合物的结构不同于 A 和 B。若 AC 与 BC 两种晶体形成固溶体  $(\text{A}_x\text{B}_{1-x})\text{C}$ ,A 与 B 可以任意比例混合, $x=0 \sim 1$  范围内变动,该固溶体的结构仍与主晶相 AC 相同。

固溶体中由于杂质原子占据正常格点的位置,破坏了基质晶体中质点排列的有序性,引起

晶体内周期性势场的畸变,这也是一种点缺陷范围的晶体结构缺陷。

固溶体在无机固体材料中所占比重很大,人们常常采用固溶原理来制造各种新型的无机材料。例如  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{PbZrO}_3$  生成的锆钛酸铅压电陶瓷  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  广泛应用于电子、无损检测、医疗等技术领域。又如  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间形成 Sialon 固溶体应用于高温结构材料……等等。

### 1. 固溶体的分类

#### (1) 按溶质原子在溶剂晶格中的位置划分

溶质原子进入晶体后,可以进入原来晶体中正常格点位置,生成取代(置换)型的固溶体,在无机固体材料中所形成的固溶体绝大多数都属这种类型。在金属氧化物中,主要发生在金属离子位置上的置换。例如:  $\text{MgO-CoO}$ ;  $\text{MgO-CaO}$ ;  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  等都属于此类。

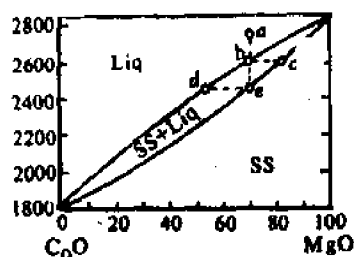


图 2-43  $\text{MgO-CoO}$  系统相图

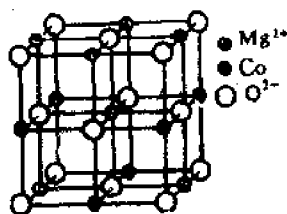


图 2-44  $\text{MgO-CoO}$  系固溶体结构

$\text{MgO}$  和  $\text{CoO}$  都是 NaCl 型结构,  $\text{Mg}^{2+}$  半径为  $0.072\text{nm}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  为  $0.074\text{nm}$ 。这两种晶体结构相同,离子半径接近,  $\text{MgO}$  中的  $\text{Mg}^{2+}$  位置可以无限地被  $\text{Co}^{2+}$  取代,生成无限互溶的置换型固溶体,图 2-43 和

图 2-44 为  $\text{MgO-CoO}$  相图及固溶体结构图。

杂质原子如果进入溶剂晶格中的间隙位置就生成填隙型固溶体。在无机固体材料中,间隙固溶体一般发生在阴离子或阴离子团所形成的间隙中。

#### (2) 按溶质原子在溶剂晶体中的溶解度分类

分为连续固溶体和有限固溶体两类。连续固溶体是指溶质和溶剂可以按任意比例相互溶解。因此,在连续固溶体中溶剂和溶质都是相对的。在二元系统中连续固溶体的相平衡图是连续的曲线如图 2-43 是  $\text{MgO-CoO}$  的相图。有限固溶体则表示溶质只能以一定的限量溶入溶剂,超过这一限度即出现第二相。例如  $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$  形成有限固溶体如图 2-45。在  $2000^\circ\text{C}$  时,约有  $3\text{wt}\%$   $\text{CaO}$  溶入  $\text{MgO}$  中。超过这一限量,便出现第二相——氧化钙固溶体。从相图可以看出,溶质的溶解度和温度有关,温度升高,溶解度增加。

### 2. 置换型固溶体

在天然矿物方镁石( $\text{MgO}$ )中常常含有相当数量的  $\text{NiO}$  或  $\text{FeO}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  离子置换晶体中  $\text{Mg}^{2+}$  离子,生成连续固溶体。固溶体组成可以写成  $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ,  $x=0\sim 1$ 。能生成连续固溶体的实例还有:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ ;  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  等。除此以外,还有很多二元系统可以形成有限置换型固溶体。例如  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{MgO-CaO}$ ;  $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ ……等等。

置换型固溶体既然有连续置换和有限置换之分,那么影响置换固溶体中溶质原子(离子)溶解度的因素是什么呢? 根据热力学参数分析,根据自由能与组成关系,可以定量计算。但是由于热力学函数不易正确获得,目前严格定量计算仍是十分困难。然而实践经验的积累,已归纳了一些重要的影响因素,现分述如下。

### (1) 离子尺寸因素

在置换固溶体中,离子的大小对形成连续或有限置换型固溶体有直接的影响。从晶体稳定的观点看,相互替代的离子尺寸愈相近,则固溶体愈稳定。若以  $r_1$  和  $r_2$  分别代表半径大和半径小的溶剂或溶质离子的半径,经验证明一般规律如下:

$$\left| \frac{r_1 - r_2}{r_1} \right| < 15\% \quad (2-26)$$

当符合上式,溶质和溶剂之间有可能形成连续固溶体,若此值在 15%~30% 时,可以形成有限置换型固溶体,而此值大于 30% 时,不能形成固溶体。例如  $\text{MgO}-\text{NiO}$  之间,  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072\text{nm}$ ,  $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.070\text{nm}$ , 计算(2-26)式得 2.8%, 因而它们可以形成连续固溶体。而  $\text{CaO}-\text{MgO}$  之间, 计算离子半径差别近于 30%, 它们不易生成固溶体(仅在高温下有少量固溶)。在硅酸盐材料中多数离子晶体是金属氧化物,形成固溶体主要是阳离子之间取代。因此,阳离子半径的大小直接影响了离子晶体中正负离子的结合能。从而,对固溶的程度和固溶体的稳定性产生影响。

### (2) 晶体的结构类型

能否形成连续固溶体,晶体结构类型是十分重要的。在下列二元系统中,  $\text{MgO}-\text{NiO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ;  $\text{ThO}_2-\text{UO}_2$  等,都能形成连续固溶体,其主要原因之一是这些二元系统中两个组分具有相同的晶体结构类型。又如  $\text{PbZrO}_3-\text{PbTiO}_3$  系统中,  $\text{Zr}^{4+}$  与  $\text{Ti}^{4+}$  计算半径之差,  $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.072\text{nm}$ ,  $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.061\text{nm}$ ,  $(0.072 - 0.061)/0.072 = 15.28\%$ , 但由于相变温度以上,任何锆钛比下,立方晶系的结构是稳定的,虽然半径之差略大于 15%,但它们之间仍能形成连续置换型固溶体  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 。

又如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  两者的半径差计算为 18.4%, 显然它们都有刚玉型结构,但它们也只能形成有限置换型固溶体。但是在复杂构造的石榴子石  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  和  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  中,它们的晶胞比氧化物大八倍,对离子半径差的宽容性就提高,因而在石榴子石中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  能连续置换。

### (3) 离子的电价影响

只有离子价相同或离子价总和相等时才能生成连续置换型固溶体。如前面已列举的  $\text{MgO}-\text{NiO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ ……等都是单一离子电价相等相互取代以后形成连续固溶体。如果取代离子价不同,则要求用两种以上不同离子组合起来,满足电中性取代的条件也能生成连续固溶体。典型的实例有天然矿物如钙长石  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  和钠长石  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  所形成的固溶体,其中一个  $\text{Al}^{3+}$  离子代替一个  $\text{Si}^{4+}$  离子,同时有一个  $\text{Ca}^{2+}$  离子取代一个  $\text{Na}^{+}$  离子,即  $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Na}^{+} + \text{Si}^{4+}$ , 使结构内总的电中性得到满足。又如  $\text{PbZrO}_3$  和  $\text{PbTiO}_3$  是  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构,可以用众多离子价相等而半径相差不大的离子去取代 A 位上的 Pb 或 B 位上的 Zr、Ti。从而制备一系列具有不同性能的复合钙钛矿型压电陶瓷材料。例如  $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3-\text{PbZrO}_3$  是发生在 B 位取代的铌铁酸铅和锆酸铅,  $\text{Fe}^{3+} + \text{Nb}^{5+} \rightleftharpoons 2\text{Zr}^{4+}$  满足电中性要求。A 位替代如  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-\text{PbTiO}_3$ 。

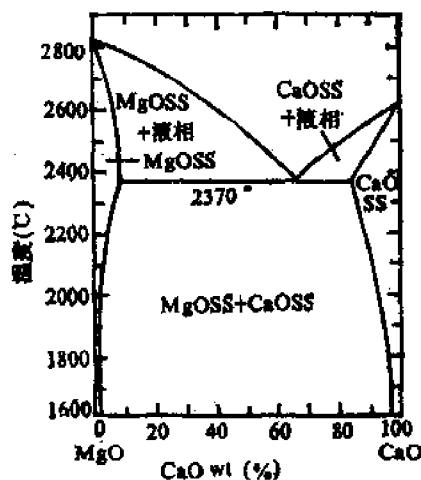


图 2-15  $\text{MgO}-\text{CaO}$  系统相图  
(有限固溶体)

#### (4) 电负性

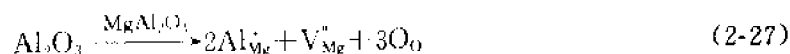
离子电负性对固溶体及化合物的生成有一定的影响。电负性相近,有利于固溶体的生成,电负性差别大,倾向于生成化合物。

达肯(Darkon)等曾将电负性和离子半径分别作坐标轴,取溶质与溶剂半径之差为 $\pm 15\%$ 作为椭圆的一个横轴,又取电负性差 $\pm 0.4$ 为椭圆的另一个轴,画一个椭圆。发现这个椭圆之内的系统,65%是具有很大的固溶度,而椭圆外的有85%系统固溶度小于5%。因此,电负性之差 $\pm 0.4$ 也是衡量固溶度大小的边界。

#### 3. 置换型固溶体中的“组分缺陷”

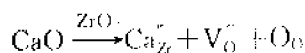
置换型固溶体可以有等价置换和不等价置换之分,在不等价置换的固溶体中,为了保持晶体的电中性,必然会在晶体结构中产生“组分缺陷”。即在原来结构的结点位置产生空位,也可能在原来没有结点的位置嵌入新的质点。这种组分缺陷与热缺陷是不同的。热缺陷浓度是温度的函数,在晶体中具有普遍意义。而“组分缺陷”仅发生在不等价置换固溶体中,其缺陷浓度取决于掺杂量(溶质数量)和固溶度。不等价离子化合物之间只能形成有限置换型固溶体,由于它们的晶格类型及电价均不同,因此它们之间的固溶度一般仅百分之几。

现在以焰熔法制备尖晶石单晶为例,用  $\text{MgO}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔融拉制镁铝尖晶石单晶往往得不到纯尖晶石,而生成“富铝尖晶石”,此时尖晶石中  $\text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 \neq 1 : 1$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比例大于 1 即“富铝”,由于尖晶石与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成固溶体时存在着  $2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{Mg}^{2+}$ , 其缺陷反应式如下:

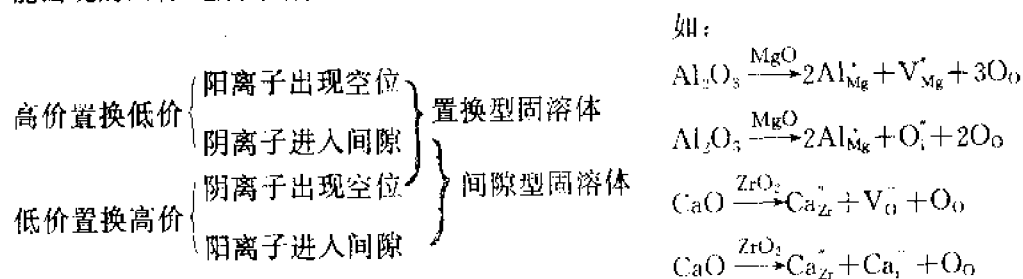


为保持晶体电中性,结构中出现镁离子空位。如果把  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的化学式改写为尖晶石形式,则应为  $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4 = \text{Al}_{2/3}\text{Al}_2\text{O}_4$ 。可以将富铝尖晶石固溶体的化学式表示为  $[\text{Mg}_{1-x}(\text{V}_{\text{Mg}})_{\frac{1}{3}x}\text{Al}_{\frac{2}{3}x}]\text{Al}_2\text{O}_4$  或写作  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_{\frac{2}{3}x})\text{Al}_2\text{O}_4$ 。当  $x=0$  时,上式即为尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ; 若  $x=1$ ,  $\text{Al}_{2/3}\text{Al}_2\text{O}_4$  即为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; 若  $x=0.3$ ,  $(\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.2})\text{Al}_2\text{O}_4$ , 这时结构中阳离子空位占全部阳离子  $0.1/3$ ,  $0=1/30$ 。即每 30 个阳离子位置中有一个是空位。类似这种固溶的情况还有  $\text{MgCl}_2$  固溶到  $\text{LiCl}$  中、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  固溶到  $\text{FeO}$  中及  $\text{CaCl}_2$  固溶到  $\text{KCl}$  中等。

不等价置换固溶体中,还可以出现阴离子空位。例如,  $\text{CaO}$  加入到  $\text{ZrO}_2$  中,其缺陷反应表示为:



此外,不等价置换还可以形成阳离子或阴离子填隙的情况,现将不等价置换固溶体中,可能出现的四种“组分缺陷”归纳如下:



在具体的系统中,究竟出现哪一种“组分缺陷”,目前尚无法从热力学计算来判断。上述四种情况中,阴离子进入间隙位置一般较少,因其半径大,形成填隙使晶体内能增大而不稳定。只

有萤石结构是例外,组分缺陷的形式一般必须通过实验测定来确证。

不等价置换产生“组分缺陷”其目的是为了制造不同材料的需要,由于产生空位或间隙使晶格显著畸变,使晶格活化,材料制造工艺上常用来降低难熔氧化物的烧结温度。如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外加 1%~2%  $\text{TiO}_2$  使烧结温度降低近 300℃。又如  $\text{ZrO}_2$  材料中加入少量  $\text{CaO}$  作为晶型转变稳定剂,使  $\text{ZrO}_2$  晶型转化时体积效应减少,提高了  $\text{ZrO}_2$  材料的热稳定性。

#### 4. 间隙型固溶体

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

形成间隙固溶体的条件有:

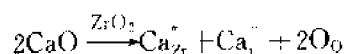
(1)溶质原子的半径小和溶剂晶格结构空隙大容易形成间隙型固溶体。例如面心立方格子结构的  $\text{MgO}$ ,只有四面体空隙可以利用;而在  $\text{TiO}_2$  晶格中还有八面体空隙可以利用;在  $\text{CaF}_2$  型结构中则有配位数为 8 的较大空隙存在;再如架状硅酸盐片沸石结构中的空隙就更大。所以在以上这几类晶体中形成间隙型固溶体的次序必然是片沸石  $> \text{CaF}_2 > \text{TiO}_2 > \text{MgO}$ 。

(2)形成间隙型固溶体也必须保持结构中的电中性,一般可以通过形成空位,复合阳离子置换和改变电子云结构来达到。例如硅酸盐结构中嵌入  $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  等离子时,正电荷的增加往往被结构中  $\text{Al}^{3+}$  替代  $\text{Si}^{4+}$  平衡。 $\text{Be}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} \rightleftharpoons 2\text{Si}^{4+}$ 。

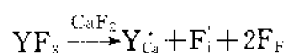
现举常见的填隙型固溶体实例:

(1)原子填隙:金属晶体中,原子半径较小的 H、C、B 元素易进入晶格间隙中形成间隙型固溶体。钢就是碳在铁中的填隙型固溶体。

(2)阳离子填隙:当  $\text{CaO}$  加入  $\text{ZrO}_2$  中,当  $\text{CaO}$  加入量小于 0.15 时,在 1800℃ 高温下发生下列反应:



(3)阴离子填隙:将  $\text{YF}_3$  加入到  $\text{CaF}_2$  中,形成  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{F}_{2+x}$  固溶体,其缺陷反应式为:



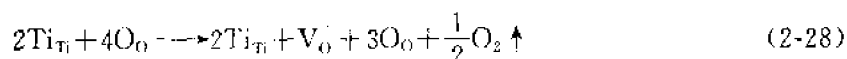
在矿物学中,固溶体常被看作为类质同象的同义词。类质同象(类质同晶)的定义是:物质结晶时,其晶体结构中原有离子或原子的配位位置被介质中部分性质相似的它种离子或原子所占有,共同结晶成均匀的、呈单一相的混合晶体,但不引起键性和晶体结构发生质变的现象。显然,与类质同晶概念相同的只是固溶体中的置换型,而并不包括填隙式固溶体。因此,严格地说,类质同象只是与置换型固溶体同义。

#### 三、非化学计量化合物

在普通化学中,定比定律认为,化合物中不同原子的数量要保持固定的比例。但在实际的化合物,有一些并不符合定比定律,正、负离子的比例并不是一个简单的固定比例关系。这些化合物称为非化学计量化合物(Nonstoichiometric Compounds)。这是一种由于在化学组成上偏离化学计量而产生的缺陷。这种晶体缺陷,可分为四种类型:

##### 1. 阴离子缺位型(如 $\text{TiO}_{2-x}$ ; $\text{ZrO}_{2-x}$ )

从化学计量观点看,在  $\text{TiO}_2$  晶体中,  $\text{Ti}:\text{O}=1:2$ 。但由于环境中氧不足。晶体中的氧可以逸出到大气中,这时晶体中出现氧空位,使金属离子与化学式比较显得过剩。从化学观点看,缺氧的  $\text{TiO}_2$  可以看作是四价钛和三价钛氧化物的固溶体,其缺陷反应如下:



式中  $\text{Ti}_{\text{Ti}}$  是三价钛位于四价钛位置, 这种离子变价现象总是和电子相联系的。 $\text{Ti}^{3+}$  获得电子而变成  $\text{Ti}^{3+}$ 。此电子并不是固定在一个特定的钛离子上, 而是容易从一个位置迁移到另一个位置。更确切地说, 可把这个电子看作是在氧离子空位的周围, 束缚了过剩电子, 以保持电中

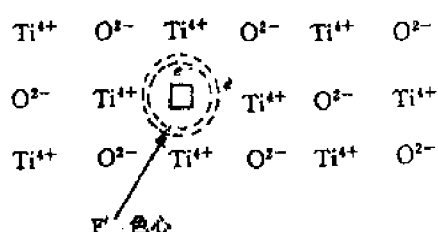


图 2-46  $\text{TiO}_{2-x}$  结构缺陷示意

性, 如图 2-46 所示。因为氧空位是带正电的, 在氧空位上束缚了二个自由电子, 这种电子如果与附近的  $\text{Ti}^{3+}$  离子相联系,  $\text{Ti}^{3+}$  就变成  $\text{Ti}^{3+}$ 。这些电子并不属于某一个具体固定的  $\text{Ti}^{3+}$  离子, 在电场作用下, 它可以从这个  $\text{Ti}^{3+}$  离子迁移到邻近的另一个  $\text{Ti}^{3+}$  上, 而形成电子导电, 所以具有这种缺陷的材料, 是一种 n 型半导体。

凡是自由电子陷落在阴离子缺位中而形成的一种缺陷又称为 F-色心。它是由一个负离子空位和一个在此位置上的电子组成的, 由于陷落电子能吸收一定波长的光, 因而使晶体着色而得名。例如  $\text{TiO}_2$  在还原气氛下由黄色变为灰黑色,  $\text{NaCl}$  在  $\text{Na}$  蒸气中加热, 呈黄棕色等。

(2-28) 反应式又能简化为下列形式



式中  $e' = \text{Ti}_{\text{Ti}}$ 。根据质量作用定律, 平衡时:

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}][P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}[e']^2}{[\text{O}_{\text{O}}]} \quad (2-30)$$

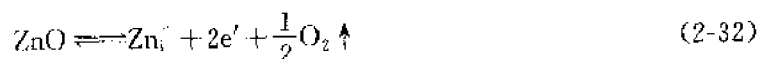
如果晶体中氧离子的浓度基本不变,  $2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] = [e']$

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}] \propto P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2-31)$$

这说明氧空位的浓度和氧分压的  $\frac{1}{6}$  次方成反比。所以  $\text{TiO}_2$  材料如金红石质电容器在烧结时对氧分压是十分敏感的, 如在强氧化气氛中烧结, 获得金黄色介质材料。如氧分压不足,  $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet}]$  增大, 烧结得到灰黑色的 n 型半导体。

## 2. 阳离子填隙型

具有这种缺陷的结构如图 2-47 所示。 $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$  和  $\text{Cd}_{1+x}\text{O}$  属于这种类型。过剩的金属离子进入间隙位置, 它是带正电的, 为了保持电中性, 等价的电子被束缚在间隙正离子周围, 这也是一种色心, 如  $\text{ZnO}$  在锌蒸气中加热, 颜色会逐渐加深, 缺陷反应式如下:



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

## 3. 阴离子间隙型

具有这种缺陷的结构如图 2-48 所示。目前只发现  $\text{UO}_{2+x}$  有这种缺陷产生。它可以看作是  $\text{U}_2\text{O}_5$  在  $\text{UO}_2$  中的固溶体。为了保持电中性, 结构中引入电子空穴, 相应的正离子升价。电子空

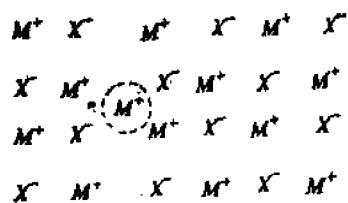


图 2-47 间隙正离子存在而形成金属离子过剩型结构

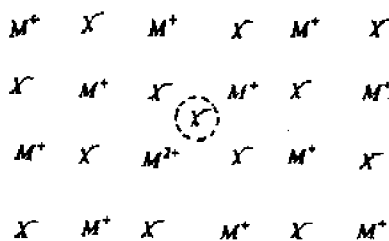
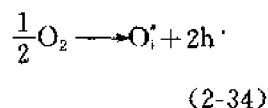


图 2-48 间隙负离子存在而形成使负离子过剩型结构

穴也不局限于特定的正离子,它在电场作用下会运动。因此这种材料为 p 型半导体。对于  $\text{UO}_{2+x}$  中缺陷反应可以表示为:



由上式可得:

$$[\text{O}_i^+] \propto P_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (2-35)$$

随着氧分压的提高,间隙氧浓度增大。

#### 4. 阳离子空位型

图 2-49 是这种缺陷的示意图。如  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  和  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  属于这种类型。为了保持电中性,在正离子空位周围捕获电子空穴。因此,它也属 p 型半导体。 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  也可以看作是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在  $\text{FeO}$  中的固溶体,为了保持电中性,三个  $\text{Fe}^{2+}$  被二个  $\text{Fe}^{3+}$  和一个空位所代替,可写成固溶式为  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_{\frac{2}{3}x})\text{O}$ 。其缺陷反应如下:

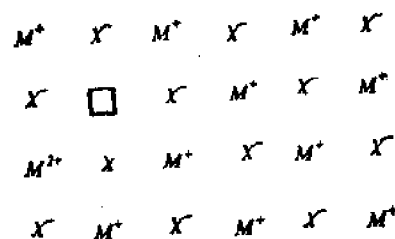
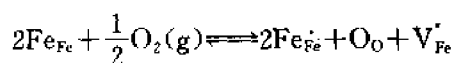


图 2-49 由于正离子空位,使负离子过剩型缺陷结构示意图



从方程(2-36)可见,铁离子空位带负电,为了保持电中性,两个电子空穴被吸引到  $\text{V}_{\text{Fe}}^+$  周围,形成一种 V-色心。

根据质量作用定律可得:

$$K = \frac{[\text{O}_{\text{O}}][\text{V}_{\text{Fe}}^+][\text{h}^+]^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$[\text{h}^+] \propto P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (2-37)$$

随着氧分压增加,电子空穴浓度增大,电导率也相应升高。

综上所述,非化学计量化合物的产生及其缺陷的浓度与气氛的性质及气压的大小有密切的关系。这是它与其它缺陷不同点之一。非化学计量化合物与前述的不等价置换固溶体中所产生的“组分缺陷”很类似。实际上,正是由于这种“组分缺陷”才使化学计量的化合物变成了非化学计量,只是这种不等价置换是发生在同一种离子中的高价态与低价态之间的相互置换,而一般不等价置换固溶体可以在不同离子之间进行。因此非化学计量化合物可以看成是变价元素中的高价态与低价态氧化物之间由于环境中氧分压的变化而形成的固溶体。它是不等价置换固溶体中的一个特例。

#### 四、固溶体的研究方法

固溶体的生成可以用各种相分析手段和结构分析方法进行研究。因为,不论何种类型的固溶体,都将引起结构上的某些变化及反映在性质上的相应变化(如密度和光学性能等)。但是,最本质的方法是用X射线结构分析测定晶胞参数,并辅以有关的物性测试。以此来测定固溶体及其组分、鉴别固溶体的类型等。

在盐类的二元系统中,等价置换固溶体晶胞参数的变化服从维加(Vegard)定律,即固溶体的晶胞参数 $a$ 和外加溶质的浓度 $c$ 成线性关系: $a=a_1+(a_2-a_1)c$ 。但是,在不少无机非金属材料中,并不能很好符合维加定律。因此,固溶体类型主要通过测定晶胞参数并计算出固溶体的密度,和由实验精确测定的密度数据对比来判断。

若 $D$ 表示实验测定的密度值; $D_0$ 表示计算的密度值,则

$$D_0 = \frac{\sum_{i=1}^n g_i}{V} \quad (2-38)$$

式中  $g_i$  表示单位晶胞内,第 $i$ 种原子(离子)的质量(g)。

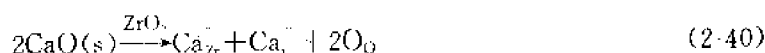
$$g_i = \frac{(\text{原子数目})_i (\text{占有因子})_i (\text{原子质量})_i}{\text{阿佛加德罗常数}}$$

$$\sum_{i=1}^n g_i = g_1 + g_2 + g_3 + \cdots + g_n$$

式中  $V$  表示单位晶胞内的体积( $\text{cm}^3$ )。

对于立方晶系, $V=a^3$ ;六方晶系 $V=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$ 等。现举例说明。

$\text{CaO}$  外加到  $\text{ZrO}_2$  中生成置换型固溶体。在  $1600^\circ\text{C}$ , 该固溶体具有萤石结构,属立方晶系。经X射线分析测定,当溶入 0.15 分子  $\text{CaO}$  时,晶胞参数  $a=0.513\text{nm}$ ,实验测定的密度值为  $D=5.447\text{g/cm}^3$ 。对于  $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$  固溶体,从满足电中性要求看,可以写出两个固溶方程:



究竟上两式哪一种正确,它们之间形成何种组分缺陷,可从计算和实测固溶体密度的对比来决定。

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

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n g_i &= \frac{4 \times 0.85 \times 91.22 + 4 \times 0.15 \times 40.08 + 8 \times \frac{1.85}{2} \times 16}{6.02 \times 10^{23}} \\ &= 75.18 \times 10^{-23} \text{g} \\ V &= a^3 = (0.513 \times 10^{-7})^3 = 135.1 \times 10^{-24} \text{cm}^3 \\ D_0 &= \frac{75.18 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 5.564 \text{g/cm}^3 \end{aligned}$$

和实验值  $D=5.477\text{g/cm}^3$  相比,仅差  $0.087\text{g/cm}^3$ ,是相当一致的。这说明在  $1600^\circ\text{C}$  时,方程(2-39)是合理的。化学式  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$  是正确的。图 2-50(A)表示了按不同固溶体类型计算和实测的结果。曲线表明:在  $1600^\circ\text{C}$  时形成缺位固溶体。但当温度升高到  $1800^\circ\text{C}$  急冷后所测得的密度和计算值比较,发现该固溶体是阳离子填隙的形式,从图 2-50(B)可以看出,两种不同类型的固溶体,密度值有很大不同,用对比密度值的方法可以很准确地定出固溶体的类型。



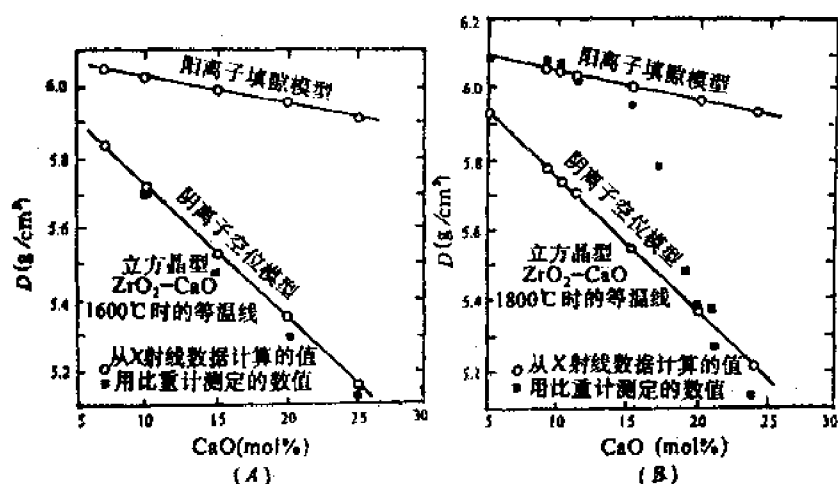


图 2-50 添加 CaO 的  $ZrO_2$  固溶体的密度与 CaO 含量的关系

(A) 1600°C 的淬冷试样；(B) 1800°C 的淬冷试样（在 1600°C 时，每添加一个  $Ca^{2+}$  就引入一个氧空位；在 1800°C 时，缺陷的类型随着组成而发生明显的变化）

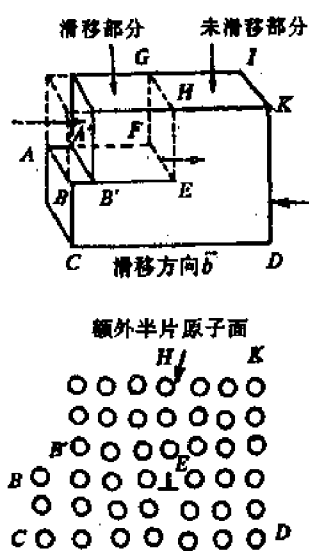


图 2-51 螺位错示意图

## 五、线缺陷(位错)

实际晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动产生的应力作用，或由于晶体受到打击、切削、研磨等机械应力的作用，使晶体内部质点排列变形。原子行列间相互滑移，而不再符合理想晶格的有秩序的排列，形成线状的缺陷称位错。如图 2-51 所示。晶体受到压缩作用后，使  $A'B'EFGH$  滑移了一个原子间距时，造成质点滑移面和未滑移面的交界是一条  $EF$  线，称位错线，在这条线上的原子配位就和其它原子不同，位错的上部原子间距密，下部疏。原子间距出现疏密不均匀现象，因此它是一种缺陷。位错的特点之一是具有柏格斯矢量  $b$ ，它的方向表示滑移方向，其大小一般是一个原子间距。柏格斯矢量  $b$  与位错线垂直的位错称为刃型位错用符号  $\perp$  表示。垂线指向额外平面。在位错线的周围引起晶格的弹性畸变，在刃位错之上，晶格受压缩，在它之下，晶格受伸张，这说明在位错线四周存在一个弹性应力场。

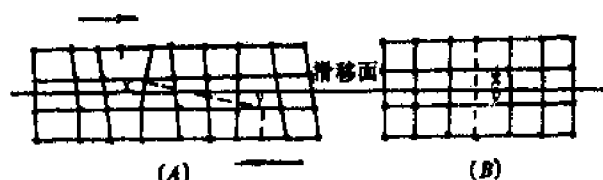
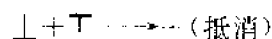
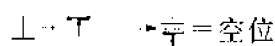


图 2-52 滑移面平行的正负两个刃位错的相遇  
相遇时，它们将相互抵消如图 2-52，因为这两个半原子面将合并为一个完整的原子面，如果两

刃型位错有正负之分，当晶体的上半部向右滑移，多余的半个原子面自左向右推移时，相应的刃位错称为正刃位错，用  $\perp$  表示。当晶体的下半部被压缩，多余的半个晶面自右向左推移时，称为负刃位错，用  $\Gamma$  表示。当这样的一对位错，在同一滑移面上

个相反符号刃位错的滑移面之间间距为两个原子距,相遇时生成一个空位。反应式可用下式表示:



位错的另一种基本类型为螺位错。其特点是位错线和滑移方向(柏格斯矢量 $\vec{b}$ )相互平行如图2-53所示,由于和位错线 $AD$ 垂直的平行面,不是水平的,而是象螺旋形的,故称螺旋位错,用符号 $\odot$ 表示。在滑移面上质点的排列如图2-53(B)所示,实圆点和空圆圈代替同一质点在滑移面的左右侧。

在实际晶体中,很可能是同时产生刃位错和螺位错。图2-54所示的晶体,其滑移部分和未滑移部分的边界线是一条曲线;图中 $\vec{b}$ 表示柏格斯矢量。可以注意到在位错线与晶面的交点 $a$ 上,位错线具有纯的刃位错的特征;而在 $a'$ 点上,位错线具有螺位错的特征,但在这两点之间,柏格斯矢量既不平行于位错线也不垂直于位错线。这种位错称为混合位错。

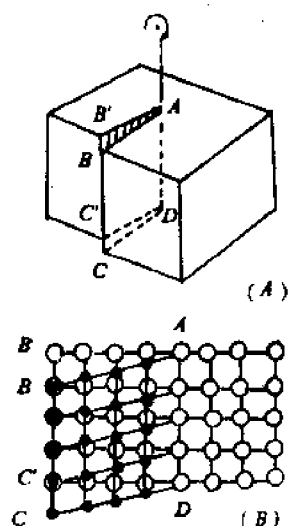


图2-53 螺旋位错示意图

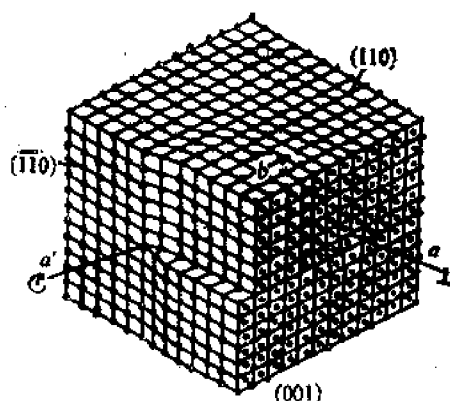


图2-54 混合位错

晶体位错的研究方法,通常用光学显微镜、X射线衍射、电子衍射和电子显微镜等技术进行直接观察或间接测定。例如衡量单晶质量好坏的位错密度(它是指单位体积内全部位错线的总长),通常就是用简便方法测定的。设一个长度 $l$ ,截面为 $A$ 的单晶,其中有 $n$ 条位错线,如果每条位错长度和 $l$ 相当,则位错密度等于 $\frac{nl}{Al} = \frac{n}{A}$ 。这就是说,位错密度可以用单位截面上的位错线露头的数目表示。因此用光学显微镜观察晶体位错的腐蚀坑数目,再除以视场的面积,就可以求出位错的密度。一般单晶生产中,位错密度约为 $10^3 \sim 10^4/\text{cm}^2$ 以下,较差的达 $10^8 \sim 10^9/\text{cm}^2$ 。

利用位错缺陷可以说明许多现象和晶体的有关性质。例如材料的塑性变形就是位错移动的结果,晶体生长快的原因之一就是晶体中有螺旋位错存在。其次由于位错地区原子活动性较大故能加速物质在固体中的扩散过程,这对烧结和固相反应有很大意义。

## 习 题

### 2-1 名词解释

- (a) 类质同晶和同质多晶
- (b) 弗伦克尔缺陷与肖特基缺陷
- (c) 刃位错和螺位错
- (d) 正尖晶石和反尖晶石。

2-2  $\text{ThO}_2$  具有萤石结构,  $\text{Th}^{4+}$  离子半径为  $0.100\text{nm}$ ,  $\text{O}^{2-}$  离子半径为  $0.140\text{nm}$ 。试问(a) 实际结构中的  $\text{Th}^{4+}$  正离子配位数与预计配位数是否一致? (b) 结构满足鲍林规则否?

2-3 在萤石晶体中  $\text{Ca}^{2+}$  半径为  $0.112\text{nm}$ ,  $\text{F}^-$  半径为  $0.131\text{nm}$ , 求萤石晶体中离子堆积系数? 萤石晶体  $a=0.547\text{nm}$ , 求萤石的密度?

2-4 简述硅酸盐结构分类的原则和各类结构中硅氧四面体的形状, 各类结构中硅与氧的比例是多少, 并对每类结构举一实例说明之。

2-5 (a) 在氧离子立方密堆中, 画出适合阳离子位置的间隙类型及位置, 八面体间隙位置数与氧离子数之比若干? 四面体间隙位置数与氧离子数之比又为若干?

(b) 用键强度及鲍林规则来解释, 对于获得稳定的结构各需要何种价离子, 其中:

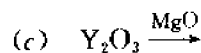
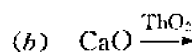
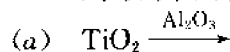
- (1) 所有八面体间隙位置均填满,
- (2) 所有四面体间隙位置均填满,
- (3) 填满一半八面体间隙位置,
- (4) 填满一半四面体间隙位置。

并对每一种堆积方式举一晶体实例说明之。

2-6 (a) 在  $\text{CaF}_2$  晶体中, 弗伦克尔缺陷形成能为  $2.8\text{eV}$ , 肖特基缺陷的生成能为  $5.5\text{eV}$ , 计算在  $25^\circ\text{C}$  和  $1600^\circ\text{C}$  时热缺陷的浓度?

(b) 如果  $\text{CaF}_2$  晶体中, 含有百万分之一的  $\text{YF}_3$  杂质, 则在  $1600^\circ\text{C}$  时,  $\text{CaF}_2$  晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势? 说明原因。

2-7 试写出下列缺陷方程:



2-8 查出  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  四种氧化物的正离子半径, 电负性及晶体结构类型。

(a) 按离子大小、离子价、结构类型等因素预计下列各个二元系统, 生成固溶体还是化合物。  $\text{MgO}-\text{CaO}$ ;  $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ ;  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 。

(b) 查阅二元相图, 校核预计结果的正确性。

2-9 高温结构材料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可以用  $\text{ZrO}_2$  来实现增韧, 也可以用  $\text{MgO}$  来促进  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的烧结。

(a) 如加入  $0.2\text{mol}\%\text{ZrO}_2$  试写出缺陷反应式和固溶分子式。

(b) 如加入  $0.3\text{mol}\%\text{ZrO}_2$  和  $X\text{mol}\%\text{MgO}$  对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行复合取代, 试写出缺陷反应式、固溶分子式及求出  $X$  值。

2-10 ZnO 是六方晶系,  $a=0.3242\text{nm}$ ,  $c=0.5195\text{nm}$ , 每个晶胞中含有 2 个 ZnO 分子, 测得晶体密度分别为  $5.74$ 、 $5.606\text{g/cm}^3$ , 求这两种情况下各产生什么型式的固溶体?

2-11 非化学计量化合物  $\text{Fe}_x\text{O}$  中,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=0.1$ , 求  $\text{Fe}_x\text{O}$  中空位浓度及  $x$  值?

2-12 试阐明机械混合物、固溶体、化合物和非化学计量化合物之间的异同点, 并列出简明表格比较之。

### 第三章 熔体和玻璃体

在自然界中,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。固体又有晶体和非晶体两种形式。前两章所述大多数天然或人造的固体都属于晶体。其结构特点是质点在三维空间有规则的排列,即远程有序。而非晶态固体如玻璃、树脂、橡胶……等,其结构特点是近程有序而远程无序。用能量曲线可以形象地描述这两类固体材料结构的有序程度如图 3-1 所示。理想晶体的能量( $a$ )在内部是均一的,只是在接近表面时才有所增加。玻璃体的位能高于晶体,而非晶体( $e$ )由于有无数的内表面,所以能量断面分布很不规则。

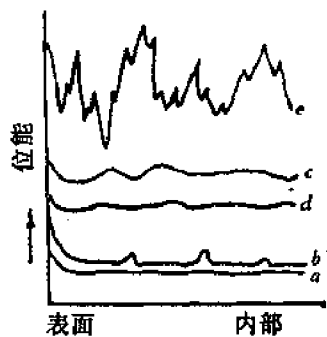


图 3-1 固体的能量曲线

- (a) 理想晶体
- (b) 具有缺陷的真实晶体
- (c) 由淬冷得到的玻璃
- (d) 退火玻璃
- (e) 气相冷凝获得的无定形物质

非晶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却有很大的弹性,尽管在宏观性质上两者有很大差别,但它们内部均有远程无序的结构特征。

近代玻璃包括用熔体过冷而制得的传统玻璃和用非熔融法(如气相沉积、真空蒸发和溅射、离子注入和激光……等)所获得的新型玻璃。用特殊方法制得的玻璃其过剩内能较大,有很容易析晶的趋向,所以有些人习惯将这类玻璃称为无定形体或非晶体,以区别传统玻璃。由于玻璃体、非晶体和无定形体的结构都是具有“远程无序”的特征,这三个概念均是相对于晶体而言的。因此常将它们看作同义词而混用。

用熔融硅酸盐过冷而制得的无机玻璃是硅酸盐材料中的重要一类。在各种无机非金属材料中一般都含有一定数量的玻璃相。本章主要叙述硅酸盐熔体与玻璃体的结构及其性能。这些基本知识对控制材料的制造过程和改善材料性能都是很重要的。

#### § 3-1 熔体的结构——聚合物理论

人们对物质各种状态的认识在气态和固态方面比较完善。例如在理论上存在理想气体和理想晶体的概念,在此基础上来讨论真实气体或真实晶体的结构。而理想液体的定律是理论物理学家的一个研究对象。液态是介于气态和晶态之间的一种物质状态。关于它的结构有“近程有序”理论和“核前群”理论等。硅酸盐熔体由于组成复杂、粘度大,研究其结构更为困难。

根据二氧化硅的晶体、熔体等四种不同状态物质的 X-射线衍射试验结果(如图 3-2),当  $\theta$  角很小时,气体的散射强度极大,熔体和玻璃并无显著散射现象;当  $\theta$  角增大时,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结构很相似,它们的结构中存在着近程有序的区域。

近年来随着结构检测方法和计算技术的发展,熔体的聚合物理论正日益完善地用来解释

熔体的结构及熔体组成-结构-性能之间的关系。

### 一、聚合物的形成

在硅酸盐熔体中最基本的离子是硅、氧和碱土或碱金属离子。由于  $\text{Si}^{4+}$  电荷高、半径小，它有着很强的形成硅氧四面体的能力。根据鲍林电负性计算， $\text{Si}-\text{O}$  间电负性差值  $\Delta x = 1.7$ ，所以  $\text{Si}-\text{O}$  键既有离子键又有共价键成分（其中 52% 为共价键）。 $\text{Si}$  原子位于 4 个  $\text{SP}^3$  杂化轨道构成的四面体中心。当  $\text{Si}$  与  $\text{O}$  结合时，可与氧原子形成  $\text{sp}^3$ 、 $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}$  三种杂化轨道。从而形成  $\sigma$  键，同时氧原子已充满的  $\text{P}$  轨道可以作为施主与  $\text{Si}$  原子全空着的  $\text{d}$  轨道形成  $\text{d}_\pi - \text{p}_\pi$  键，这时  $\pi$  键叠加在  $\sigma$  键上，使  $\text{Si}-\text{O}$  键增强和距离缩短。 $\text{Si}-\text{O}$  键有这样的键合方式，因此它具有高键能、方向性和低配位等特点。

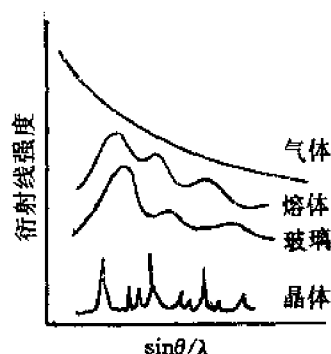


图 3-2 气体、熔体、玻璃体、白硅石的 X 射线图

熔体中的  $\text{R}-\text{O}$  键 ( $\text{R}$  指碱或碱土金属) 的键型是以离子键为主。当  $\text{R}_2\text{O}$ 、 $\text{RO}$  引入硅酸盐熔体中时，由于  $\text{R}-\text{O}$  键的键强比  $\text{Si}-\text{O}$  键弱得多。 $\text{Si}^{4+}$  能把  $\text{R}-\text{O}$  上的氧离子拉在自己周围，在熔体中与二个  $\text{Si}^{4+}$  相连的氧称为桥氧 ( $\text{O}_b$ )，与一个  $\text{Si}^{4+}$  相连的氧称为非桥氧 ( $\text{O}_{nb}$ )。在  $\text{SiO}_2$  熔体中，由于  $\text{RO}$  的加入使桥氧断裂如图 3-3 所示。结果使  $\text{Si}-\text{O}$  键的键强、键长、键角都发生变动。

在熔融  $\text{SiO}_2$  中， $\text{O}/\text{Si}$  比为 2:1， $[\text{SiO}_4]$  连接成架状。若加入  $\text{Na}_2\text{O}$ ，则使  $\text{O}/\text{Si}$  比例升高，随着加入量增加， $\text{O}/\text{Si}$  比可由原来 2:1 逐步升高至 4:1，此时  $[\text{SiO}_4]$  连接方式可从架状变为层状、带状、链状、环状直至最后桥氧全部断裂而形成  $[\text{SiO}_4]$  岛状。

这种架状  $[\text{SiO}_4]$  断裂称为熔融石英的分化过程。图 3-4 为分化过程示意图。图中 (A) 是  $\text{SiO}_2$  颗粒的表面层，为了简化图面上只画出四面体的三个氧原子。在石英熔体中，部分石英颗粒表面带有断键，这些断键与空气中

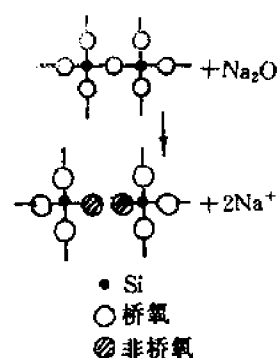


图 3-3  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{O}$  网络反应示意图

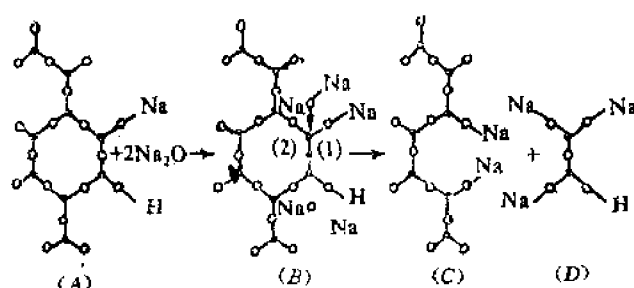


图 3-4 四面体网络被碱分化

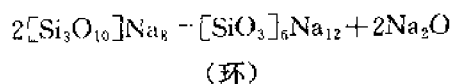
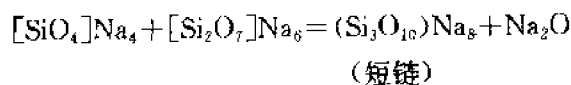
的水汽作用生成  $\text{Si}-\text{OH}$  键。若加入  $\text{Na}_2\text{O}$ ，则断键处发生离子交换，大部分  $\text{Si}-\text{OH}$  键变成  $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$  键，由于  $\text{Na}^+$  在硅氧四面体中存在而使  $\text{Si}-\text{O}$  键的键强发生变化。在含有一个非桥氧 ( $\text{O}_{nb}$ ) 的二元硅酸盐中， $\text{Si}-\text{O}$  键的共价键成分由原来四个全部桥氧的 52% 下降为 47%。因而在有一个非桥氧的硅氧四面体中，由于  $\text{Si}-\text{O}_{nb}-\text{Na}$  的存在，使  $\text{Si}-\text{O}_{nb}$  相对增强 (因为  $\text{O}_{nb}$  的配位数为 1)。

—Na 连接较弱)而相应的三个  $\text{Si}-\text{O}_{(2)}$  相对削弱,此弱键很容易受碱的侵蚀而迅速断裂。对弱键的侵蚀相当于中间阶段(B),结果两个四面体剥离并且形成化合物(D)。如果碱金属离子饱和程度较高,剥离下来的碎片实际上是由两个四面体组成的二聚体短链。

在熔制的最初阶段,熔体外观开始均匀透明,逐渐形成一种复杂的阴离子混合物。其中包括三维结构碎片(未被侵蚀的残留石英骨架)用  $(\text{SiO}_2)_n$  表示,还包括二维结构的二元硅酸盐碎片直至长短不一的各种低聚物。

在熔融过程中随时间延长,温度上升,不同聚合程度的聚合物发生变形。一般链状聚合物易发生围绕  $\text{Si}-\text{O}$  轴转动同时弯曲;层状聚合物使层本身发生褶皱、翘曲;架状  $[\text{SiO}_2]_n$  由于热振动使许多桥氧键断裂(缺陷数目增多),同时  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角发生变化。

由分化过程产生的低聚合物不是一成不变的,它可以相互发生作用,形成级次较高的聚合物,同时释放出部分  $\text{Na}_2\text{O}$ 。这过程称为缩聚。例如:



缩聚释放的  $\text{Na}_2\text{O}$  又能进一步侵蚀石英骨架而使其分化出低聚物,如此循环,最后体系出现分化 $\rightleftharpoons$ 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,有  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (单体)、 $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$  (二聚体)、 $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$  (三聚体)  $\cdots (\text{Si}_n\text{O}_{3n+1})^{(2n+1)-}$  ( $n$  聚体)  $n=1, 2, 3 \cdots \infty$ 。此外还有三维晶格碎片  $(\text{SiO}_2)_n$ , 其边缘有断键,内部有缺陷。这些硅氧团除  $[\text{SiO}_4]$  是单体外,统称聚硅酸离子或简称聚离子。多种聚合物同时并存而不是一种独存这就是熔体结构远程无序的实质。

在熔体组成不变时,各级聚合物的数量还与温度有关。熔体中的“三维碎片”随温度变化还

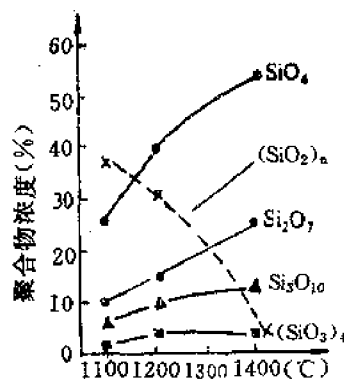


图 3-5 某一硼硅酸盐熔体中聚合物的分布随温度的变化

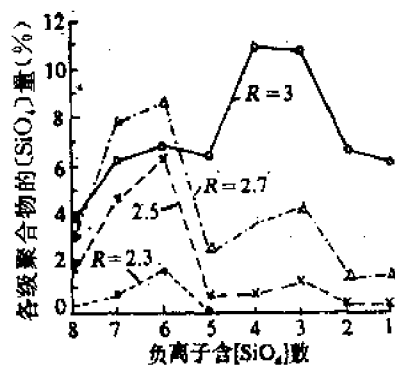


图 3-6  $[\text{SiO}_4]$ 四面体在各种聚合物中的分布与  $R$  的关系

存在聚合 $\rightleftharpoons$ 解聚的平衡。在高温时,低聚合物以分立状态存在,当温度降低时有一部分附着在“三维碎片”上,被碎片表面的断键所固定,形成“毛刺”。如果温度再升高,低聚物又脱离。图 3-5 指出某一硼硅酸盐熔体中聚合物的分布与温度的关系。由图可见,温度升高,低聚物浓度增加;反之,低聚物浓度降低。

当熔体温度不变时,聚合物的种类、数量与组成有关。若  $R$  表示熔体的  $\text{O}/\text{Si}$  比,  $R$  高即表

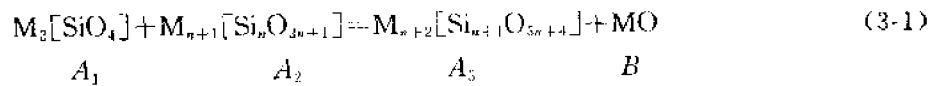
示碱性氧化物含量上升,非桥氧由于分化作用而增加,低聚物也随之增多。图 3-6 显示了各种聚合物中 $[\text{SiO}_4]$ 含量与  $R$  的关系。由图可见,随  $R$  增大,1~8 聚合体生成量增多。如  $R=2.3$  时,1~8 聚体总量仅占 4%,其余均为级次大于 8 的聚合体(图中未表示大于 8 的聚合体数量)。而当  $R=3$  时,1~8 聚体总量达 63%。大于 8 的高聚合体总量约占 37%。

综上所述,聚合物的形成可分为三个阶段。初期:主要是石英颗粒分化;中期:缩聚并伴随变形;后期:在一定时间和一定温度下,聚合 $\rightleftharpoons$ 解聚达到平衡。产物中有低聚物、高聚物、“三维碎片”及吸附物、游离碱。最后得到的熔体是不同聚合程度的各种聚合体的混合物。聚合体的种类、大小和数量随熔体的组成和温度而变化。

## 二、聚合物浓度计算法

随着聚合物理论的诞生,梅逊(C·R·Masson)更进一步用有机高分子理论来定量计算无机氧化物熔体中各种聚合物的分布

如果以  $M$  代表两价金属离子,用  $[\text{O}_{3n-1}]^{2n+1-}$  代表带负电的硅氧聚合离子团。 $n$  是从 1 至 $\infty$ 的整数,这样就可将硅酸盐熔体中聚合反应通式写作:



为方便讨论用  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $B$  分别代表上式中的四个项, $n$  代表聚合物中含 Si 数目。 $A_2$  是聚合物的通式。当  $A_2$  中  $n=1$  时即为单体  $A_1(M_2[\text{SiO}_4])$ 。 $A_3$  是比  $A_2$  高一级的聚合物。

由(3-1)式表明  $A_1$ 、 $A_2$  相互聚合而形成聚合程度更高一级的  $A_3$ ,同时释放出不含 Si 的游离碱 MO。

缩聚反应的平衡常数  $K_{1n}$  可以写作:

$$K_{1n} = \frac{N_{A_3} \cdot N_B}{N_{A_1} \cdot N_{A_2}} \quad (3-2)$$

式中  $1n$  表示反应物  $A_1$  和  $A_2$  分别含一个和  $n$  个 Si,  $N$  为各聚合物的摩尔分数。根据聚合物化学原理, $K_{1n}$  随  $n$  增大而很快变成常数。为计算简单起见近似地把缩聚反应  $n$  个平衡常数都等于  $K_{11}$ ,即  $2[\text{SiO}_4]^{4-} \rightleftharpoons [\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-} + \text{O}^{2-}$  两个单体缩聚为二聚体的平衡常数。如用活度  $a$  代替摩尔分数  $N$ ,则得:

$$K_{11} = \frac{a_{A_3} \cdot a_B}{a_{A_1} \cdot a_{A_2}} = \frac{a_{A_3} \cdot a_{\text{MO}}}{a_{A_2} \cdot a_1}$$

$$\frac{a_{A_3}}{a_{A_2}} = K_{11} \cdot \frac{a_1}{a_{\text{MO}}}$$

令

$$r = K_{11} \cdot \frac{a_1}{a_{\text{MO}}}$$

则

$$a_{A_3}/a_{A_2} = r \quad (3-3)$$

当熔体达到平衡时, $r$  为定值。因此,熔体中任何两个级次相邻的聚合物的活度之比为定值  $r$ ,即:

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{a_3}{a_2} = \frac{a_4}{a_3} = \dots = \frac{a_{n+1}}{a_n} = r \quad (3-4)$$

(3-4)式说明在达到平衡的熔体中,各级聚合物是按公比为  $r$  的几何级数分布的。若以  $a_1$  为基准,则

$$\frac{a_3}{a_1} = \frac{a_3}{a_2} \cdot \frac{a_2}{a_1} = r^2$$



$$\frac{a_1}{a_1} = \frac{a_1}{a_1} \cdot \frac{a_3}{a_2} \cdot \frac{a_2}{a_1} = r^3$$

$$\text{所以 } \frac{a_n}{a_1} = r^{n-1}$$

$$a_n = a_1 r^{n-1} \quad (3-5)$$

由(3-5)式就可用  $a_1$  (单体的活度) 表达任一级聚合体的活度。  $a_1$  可由如下计算求得:

$$\sum a_n = a_1 + a_2 + a_3 + \cdots + a_n$$

$$\sum a_n = a_1 + a_1 r + a_1 r^2 + a_1 r^3 + \cdots + a_1 r^{n-1}$$

由几何级数求和公式得

$$\sum a_n = \frac{a_1}{1-r} \quad (3-6)$$

在  $\text{MO-SiO}_2$  二元熔体中:

$$\sum a_n + a_{\text{MO}} = 1 \quad (3-7)$$

(3-6)式与(3-7)式联解,得:

$$a_1 = (1-r)(1-a_{\text{MO}}) \quad (3-8)$$

将(3-4)式代入(3-8)式并整理得:

$$a_n = \left[ \frac{1-a_{\text{MO}}}{1+a_{\text{MO}}\left(\frac{1}{K_{11}}-1\right)} \right]^n \frac{a_{\text{MO}}}{K_{11}} \quad (3-9)$$

令

$$F = \frac{1-a_{\text{MO}}}{1+a_{\text{MO}}\left(\frac{1}{K_{11}}-1\right)}; \quad f = \frac{a_{\text{MO}}}{K_{11}}$$

则(3-9)式为:

$$a_n = F^n \cdot f \quad (3-10)$$

由(3-9)式可以计算任一级聚合物的活度。但在实际计算中,当  $\text{MO-SiO}_2$  系统的组成已知时,总  $\text{SiO}_2$  的摩尔分数就是已知值。 $a_{\text{MO}}$  是可以计算或直接测定的值。因此必需求出  $N_{\text{SiO}_2}$ 、 $a_{\text{MO}}$ 、 $K_{11}$  之间的关系式。

设  $\text{MO-SiO}_2$  系统的化学组成为  $\text{MO} : \text{SiO}_2 = 1 : m (\text{mol})$ , 则:

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{m}{1+m} \quad (3-11)$$

在梅逊法中,采用  $(1+2m)$  作分母,以便与实测所得曲线相一致。

$$\frac{1}{N_{\text{SiO}_2}} = \frac{1+2m}{m} = 2 + \frac{1}{m} \quad (3-12)$$

由(3-12)式可知,将分母写作  $1+2m$  后,仅差一个常数,并不影响曲线的形状,即聚合物分布不因此而改变。

如  $m$  用  $a$  表示,可写作:

$$m = a_1 + 2a_2 + 3a_3 + \cdots + (n+1)a_{n+1} \quad (3-13)$$

由于  $m$  是对系统总 Si 含量进行计算,每个二聚体含有 2 个 Si、三聚体含三个 Si…… $(n+1)$  聚合体含有  $(n+1)$  个 Si,故上式各项有系数。

用(3-10)式代入(3-13)式得:

$$m = Ff + 2F^2 \cdot f + 3F^3 \cdot f + \cdots + (n+1)F^{n+1} \cdot f$$

这是几何级数(公比  $F$ )和算术级数(公差 1)的混合级数。应用一般求和法可得:

$$m = \frac{Ff}{(1-F)^2}$$

用  $F$  和  $f$  值代入上式,并整理后得:

$$m = \frac{K_{11}}{a_{MO}} (1 - a_{MO}) [1 + a_{MO} (\frac{1}{K_{11}} - 1)] \quad (3-14)$$

将(3-14)代入(3-12),整理并进行配分,得:

$$\frac{1}{N_{SiO_2}} = 2 + \frac{1}{1 - a_{MO}} - \frac{1}{[1 + a_{MO} (\frac{1}{K_{11}} - 1)]} \quad (3-15)$$

当  $a_{MO}$ 、 $N_{SiO_2}$  已知时,可用此式计算  $K_{11}$ 。

根据捷姆金(Темкин)法可以求出  $a_{MO}$ 。该法将各组元的活度等于正、负离子活度的乘积。正、负离子的活度各自等于该离子占有所有的正或负离子的摩尔分数。所以有

$$a_{MO} = N_{M^{2+}} \cdot N_{O^{2-}}$$

$$a_n = N_{M^{2+}} \cdot N_{(SiO_{3n+1})^{2-n}}$$

$a_n$  为第  $n$  级聚合物的活度。由于二元系统  $MO-SiO_2$  中仅有一种正离子,即  $N_{M^{2+}} = 1$ ,故有:  $a_{MO} = N_{O^{2-}}$ ;

$$a_n = N_{(SiO_{3n+1})^{2-n}}$$

由此可得出熔体中各个呈链状聚合物的分布公式:

$$N = \left( \frac{1}{1 + \frac{a_{MO}}{K_{11}(1 - a_{MO})}} \right)^{n-1} \left( \frac{1}{\frac{K_{11}}{a_{MO}} + \frac{1}{1 - a_{MO}}} \right) \quad (3-16)$$

$N_n$ ——第  $n$  级聚合体的摩尔分数。

根据(3-15)式计算出  $CoO-SiO_2$  和  $NiO-SiO_2$  系统熔体中  $CoO$  和  $NiO$  浓度与实际测定的活度值非常接近(如图3-7示)。由此也证实了梅逊聚合物浓度计算的正确性。

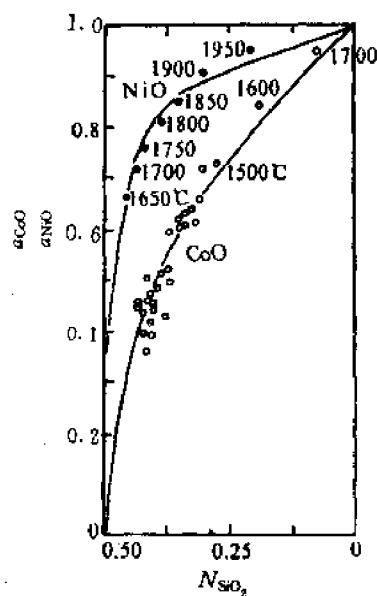


图 3-7  $CoO-SiO_2$  和  $NiO-SiO_2$  熔体中  $CoO$  (1500~1700 °C) 和  $NiO$  (1650~1950 °C) 的活度  
○ 为实测值,光滑曲线为计算值

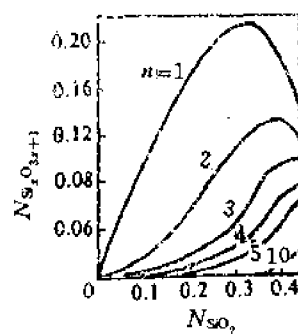


图 3-8 计算所得  $FeO-SiO_2$  熔体中各级硅氧聚合物分布  
1- $SiO_4^{4-}$ ; 2- $Si_2O_7^{6-}$ ;  
3- $Si_3O_{10}^{8-}$ ; 4- $Si_4O_{13}^{10-}$ ;  
5- $Si_5O_{16}^{12-}$

由  $N_{\text{SiO}_2}$  (熔体中  $\text{SiO}_2$  的摩尔分数) 和  $N_n$  (第  $n$  级聚合物摩尔分数) 的计算式得出  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$  熔体在  $N_{\text{SiO}_2} = 0 \sim 0.43$  范围内聚合物的分布如图 3-8 示。又计算了几种  $\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$  熔体的贫  $\text{SiO}_2$  区域 ( $N_{\text{SiO}_2} = 0 \sim 0.50$ ) 中聚合物的分布如图 3-9 示。由这两张聚合物分布图可说明以下几点:

(1)  $N_{\text{SiO}_2}$  在  $0 \sim 0.50$  时, 熔体所含聚合物数量由多至少的次序是:

单体 > 二聚体 > 三聚体 > ... > 10 聚体

$n = 1 \quad n = 2 \quad n = 3 \quad n = 10$

$\text{SiO}_4^{4-} \quad \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} \quad \text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-} \quad \text{Si}_{10}\text{O}_{31}^{22-}$

(2) 在确定  $N_{\text{SiO}_2}$  值的情况下, 各种共存聚合物数量成几何级数。如  $N_{\text{SiO}_2} = 0.33$  时, 各级数量比是:

$\text{SiO}_4^{4-} \quad \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} \quad \text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-} \quad \cdots \quad \text{Si}_{10}\text{O}_{31}^{22-}$

0.2098 0.1137 0.0616 ... 0.0008

(3) 各条曲线的峰值位置在相应聚合物的组成上。例如  $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$  的峰值对应于  $\text{M}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{M}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{M}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$  的组成位置。图 3-8 中,  $n=1$  曲线峰值  $N_{\text{SiO}_2} = 0.33$ , 与  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  组成对应,  $n=2$  的峰值  $N_{\text{SiO}_2} = 0.4$ , 与  $\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_7$  组成对应。

(4) 由图 3-9 得出: 低聚合物总生成量取决于熔体的总化学组成。低聚合物生成量按下列次序递减:  $\text{Na 盐} > \text{Ca 盐} > \text{Pb 盐} > \text{Fe 盐}$ 。游离  $\text{MO}$  量:  $\text{Na}_2\text{O} < \text{CaO} < \text{PbO} < \text{FeO}$ 。

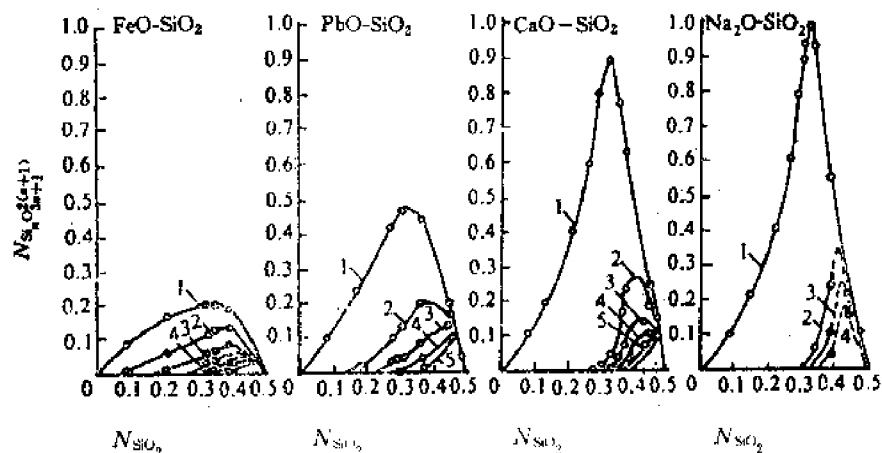


图 3-9 几种  $\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$  系统贫  $\text{SiO}_2$  ( $N_{\text{SiO}_2} = 0 \sim 0.5$ ) 部分的聚合物分布 (1、2、3……分别表示单体、二聚体、三聚体)

图 3-10 是二硅酸钠 ( $N_{\text{SiO}_2} = 0.67, R = 2.5$ ) 和钠-钙-硅 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  三元系统  $N_{\text{SiO}_2} = 0.84, R = 2.38$ ) 熔体中的聚合物分布图。图 3-11 是偏硅酸盐 ( $N_{\text{SiO}_2} = 0.33, R = 3.0$ ) 熔体的聚合物分布。纵坐标  $nM_n$  表示  $n$  级聚合物的摩尔数与分子量的乘积。两图相比, 可以看出二硅酸钠熔体中, 峰值向高  $n$  值方向移动, 少数聚合物含  $\text{Si}$  数达 300 之多。在三元系统中峰值在  $n = 100$  处, 高聚物占优势。这些高聚物主要是三维结构。致使熔体具有高粘度、低析晶能力。而偏硅酸钠的聚合物峰值在  $x = 5$  处, 熔体中以低聚合物为主, 其粘度低、析晶能力增加。由以上两图说明熔体化学组成、结构与性能关系是十分密切的。分布图中的峰值仅表明熔体中某级聚合物占多数, 而任何熔体均是多种聚合物同时并存的。

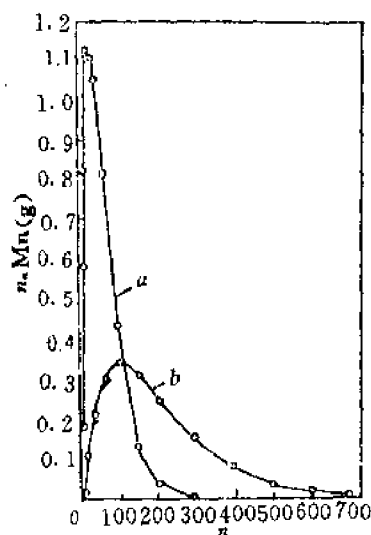


图 3-10 熔体中聚合物的分布  
a-硅酸钠; b- $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

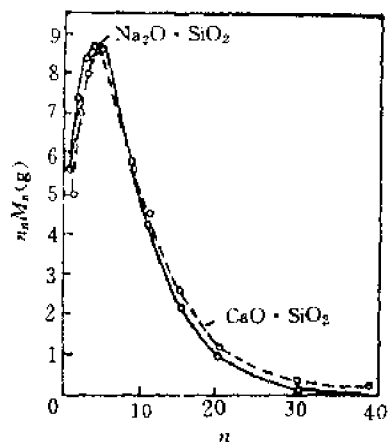


图 3-11 偏硅酸钠和偏硅酸钙熔体中聚合物的分布(峰值在  $n=4$  处)

### 三、聚合物结构模型

白尔泰(P. Balta)等运用梅逊计算法,对偏硅酸钠( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $N_{\text{SiO}_2}=0.5$ ,  $R=3$ )熔体进行聚合物分布数量的计算,并绘制了熔体结构模型。计算结果见表 3-1。熔体结构模型见图 3-12。

表 3-1  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  熔体结构的计算值

n	$N_x$		化 学 式	模型上表示的分子数
	计算值	mol%		
1	0.0296	19.3	$\text{SiO}_4 \text{Na}_4$	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	0.0103	6.7	$\text{Si}_6\text{O}_{18} \text{Na}_{14}$	3
7	0.0083	5.4	$\text{Si}_7\text{O}_{21} \text{Na}_{16}$	2
8	0.0068	4.4	$\text{Si}_8\text{O}_{24} \text{Na}_{18}$	2
9	0.0055	3.6	$\text{Si}_9\text{O}_{26} \text{Na}_{18}$	2
10	0.0044	2.9	$\text{Si}_{10}\text{O}_{29} \text{Na}_{18}$	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

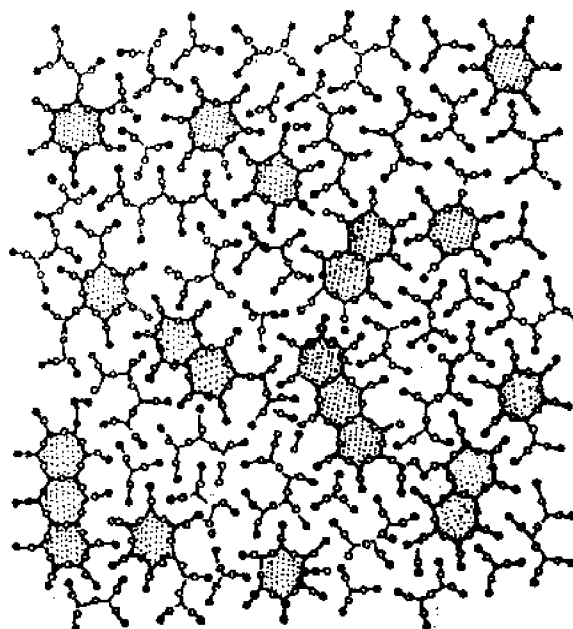


图 3-12 偏硅酸钠熔体结构模型(二维示意图)

表中所列各种聚合物,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,则通式变为  $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}] \cdot m\text{SiO}_2$ ,其电价为  $(2n'+2)^-$ ,结构为链和架状的混合物,有时为环状。新的通式中总硅数  $n=n'+m$ 。例如:  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (六节环)  $\equiv \text{Si}_5\text{O}_{16} \cdot \text{SiO}_2$  (五节环+架);  $\text{Si}_9\text{O}_{26} \equiv$

$\text{Si}_7\text{O}_{22} \cdot 2\text{SiO}_2; \text{Si}_{16}\text{O}_{43} \equiv \text{Si}_{15}\text{O}_{31} \cdot 6\text{SiO}_2$ 。当聚合物含硅数( $n$ )增大时,“架状”结构愈来愈多。由于表 3-1 只计算到  $n=16$ 。当  $n>16$  时,聚合物的构型以架状为主。因为熔体的化学组成是偏硅酸钠,从表 3-1 计算可知, $n>16$  的高聚合物的所占摩尔数是很小的。

在根据计算结果绘制结构模型时,作了一些简化。环状聚合物只采取  $n=6$  的一种,略去了  $n=5,4,3$ ;又将  $\text{mol}\%<2$  的聚合物( $n>13$ )略去。目的是为了使以低聚物为主的结构更为清晰。

图 3-12 显示了偏硅酸钠熔体结构既形象又直观的图形。从图中可以看出结构的复杂性,这是由于存在大量不同类型的聚合物而造成的。从图中还可以看出: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的分子的一  $\text{O}-\text{Na}^+$  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得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。

聚合物结构模型有助于理解熔体结构中聚合物的多样性和复杂性。从而得出熔体结构特点是近程有序而远程无序的结论。

## § 3-2 熔体的性质

### 一、粘度

粘度是关系到玻璃的制造和加工的一种重要性质。在硅酸盐工业中,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。因此熔体的粘度是材料制造过程中需要控制的一个重要工艺参数。

玻璃熔体类似于流变模型中的简单牛顿型流体(粘性体)。其特点是在切向力的作用下产生的剪切速度  $dv/dx$  与剪切应力  $\sigma$  成正比例。即  $\sigma = \eta dv/dx$ 。式中  $\eta$  为粘度。 $\eta$  的定义是使相距一定距离的两个平行平面以一定速度相对移动所需的力。粘度单位为帕秒( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ),它表示相距  $1\text{m}$  的两个面积为  $1\text{m}^2$  的平行平面相对移动所需的力为  $1\text{N}$ 。因此  $1\text{Pa} \cdot \text{s} = 1\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ 。换算成以前所用的单位 P(泊)时:

$$1\text{Pa} \cdot \text{s} = 10^5 \text{dyne} \cdot \text{s} \times 10^{-4} \text{cm}^2 = 10\text{P}$$

或  $1\text{dPa} \cdot \text{s} (1 \text{分帕秒}) = 1\text{P}(\text{泊})$ 。

液体流动时会产生粘滞阻力,目前有以下几种解释:

#### 1. 绝对速度理论

液体的粘滞流动受到阻碍是与它的内部结构有关。由于熔体质点都处在相邻质点的键力作用之下,即每个质点均落在一定大小的位垒  $\Delta E$  之间,因此要使这些质点移动,就得使它们具有克服此位垒的足够能量。若这种活化质点数愈多,则流动性愈大;反之则流动性愈小。按照玻尔兹曼能量分布定律,活化质点数目是与  $\exp(-\Delta E/kT)$  成比例,即流动度  $\Phi = \phi_0 \exp(-\Delta E/kT)$ ,流动度为粘度的倒数  $\Phi = \frac{1}{\eta}$ 。因此粘滞流动的粘度随温度升高而剧烈地下降。

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta E/kT) \quad (3-17)$$

式中  $\Delta E$ ——质点移动的活化能;

$\eta_0$ ——与熔体组成有关的常数;

$k$ ——波尔兹曼常数;

$T$ ——绝对温度。

式(3-17)表明熔体粘度主要决定于活化能与温度。随温度降低,熔体粘度按指数关系递增。当活化能为常数时,将(3-17)式取对数可得:

$$\log \eta = A + B/T \quad (3-18)$$

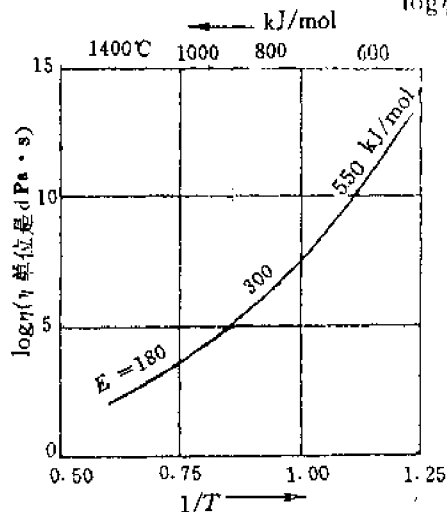


图 3-13 钠钙硅酸盐玻璃的  $\log \eta - 1/T$  关系曲线

式中  $A = \log \eta_0$ ;  $B = (\Delta E/k) \log e$ ,  $A$  和  $B$  均为常数。以  $\log \eta$  与  $1/T$  为坐标作图应得出一条直线,从直线的斜率可算出  $\Delta E$ 。图 3-13 是钠钙硅酸盐玻璃熔体粘度与温度的关系。图中显示  $\log \eta \sim \frac{1}{T}$  并非呈直线,这说明  $\Delta E$  不是常数。据报导大多数氧化物熔体的活化能在低温时为高温时的 2~3 倍。这说明不能把流动看成象绝对速度理论所假定的那种简单的质点激活过程。活化能不仅与熔体组成有关,还与熔体中  $[\text{SiO}_4]$  聚合程度有关。当温度高时以低聚物为主,而温度低时高聚物明显增多。在高温区或低温区域  $\log \eta \sim \frac{1}{T}$  关系还可以近似看作为直线。但在玻璃转变温度范围 ( $T_g \sim T_f$ ) 内,由于熔体内结构发生突变也就是聚合物分布随温度变化而剧烈改变从而导致活化能随温度而变化。

硅酸盐熔体是由聚合程度不同的多种聚合物交织而成的网络,因而增加了质点之间移动困难,使得硅酸盐熔体的粘度比一般液体高得多,如表 3-2 所示。

## 2. 自由体积理论

该理论认为液体要能够流动必须打开一些蕴藏在液体内部的空隙以允许液体分子的运动。也就是说,液体中分布着不规则的、大小不等的“空洞”。这种空洞为液体分子运动

及流动提供了空间。这些空洞(空隙)是由系统中自由体积( $V_f$ )的再分布形成的。自由体积是指温度为  $T$  时,液体分子体积  $V$  减去  $T_0$  温度时液体分子的有效硬核体积  $V_0$  (紧密堆积的最小体积)。即  $V_f = V - V_0$ 。在  $T_0$  时液体分子是不运动的。温度升高,体积膨胀至  $V$ ,由此形成自由体积  $V_f$ ,为液体分子运动提供空隙。 $V_f$  愈大,液体愈易流动,粘度也愈小。由自由体积理论得出粘度表达式为:

$$\eta = B \exp \left( \frac{KV_0}{V_f} \right) \quad (3-19)$$

式中  $B$  为常数,  $K$  为约等于 1 的常数。粘度对温度的相依性在此由自由体积与温度的相依性来表示。若液体体积  $V$ 、 $V_0$ 、 $V_f$  所对应的温度分别用  $T$ 、 $T_0$ 、 $T_f$  来表示。那么  $V_f = V - V_0 = \alpha(T - T_0)$ , 代入(3-19)式得:

$$\eta = B \exp \left[ \frac{KV_0}{\alpha(T - T_0)} \right] = A \exp \left( \frac{B}{T - T_0} \right) \quad (3-20)$$

由这个理论推导的(3-20)式即为目前常用的粘度与温度的 VFT (Vogel-Fulcher-Tammann) 关系式。(3-20)式中  $A$ 、 $B$  均为与熔体组成有关的常数。 $T_0$  为温度常数。按照 VFT 式得出的

表 3-2 一些熔体的粘度

熔体	温度(°C)	粘度(Pa·s)
水	20	0.001006
熔融 NaCl	800	0.00149
钠长石	1400	17780
80% 钠长石 + 20% 钙长石	1400	4365
瓷釉	1400	1585

$\eta$ - $T$  曲线与许多玻璃在  $T_g$  温度以上的粘度数据相符,因此它在实际生产中使用较广泛。 $VFT$  式有三个任意常数,是一个三参数方程,它比前述二参数方程适用面更宽。确定三参数值可以用若干次(三次以上)粘度实验的测定结果来求得。图 3-15 是按照  $VFT$  公式得出的几种熔体粘度-温度曲线。由图可见,各种组成的熔体粘度对温度的依赖关系差别很大。

如果在玻璃转变点  $T_g$  附近,  $V_f$  降为某一微小数值,就可以获得  $WLF$  (Williams-Landel-Ferry) 方程。

$$\eta = B \exp \left[ \frac{b}{f_g + \Delta \alpha (T - T_g)} \right] \quad (3-21)$$

式中  $f_g$  为玻璃转变时的自由体积数,大多数材料取 0.025;  $b$  为常数可取  $\sim 1$ ;  $\Delta \alpha$  为熔体与玻璃的热膨胀系数之差(对许多有机物  $\Delta \alpha$  取  $\sim 5 \times 10^{-4}/K$ ,氧化物  $\Delta \alpha$  通常很小)。当  $T_g$  温度时  $V_f = 0$ , 此时  $f_g = 0$ , (3-21) 式也变为  $VFT$  公式。

### 3. 过剩熵理论

该理论认为液体由许多结构单元(离子、原子或质点集团)构成,液体的流动是这些结构单元的再排列过程。结构单元由于能量起伏而获得具有足够克服势垒的活化能时就可以再排列。这些结构单元的大小是温度的函数,并且由结构位形熵  $S_e$  决定的。粘度与  $S_e$  关系为:

$$\eta = C \exp D / TS_e \quad (3-22)$$

式中  $C$  为常数,  $D$  与分子重新排列的势垒成比例,应接近常数。当  $S_e = \Delta C_p (T - T_g) / T$  时,式 (3-22) 即为:

$$\eta = C \exp \left[ \frac{D}{\Delta C_p (T - T_g)} \right] = C \exp \left( \frac{B}{T - T_g} \right)$$

上式与 (3-20) 式相同,这说明过剩熵理论同样可以推导出  $VFT$  公式。

以上三种理论都是以简单流动过程为基础来描述粘度与温度的关系。而实际上粘度与温度关系的复杂性远超出任何标准理论的范围。

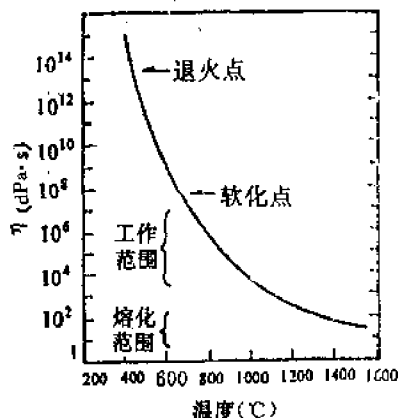


图 3-14 钠-钙硅酸盐玻璃粘度随温度而变化

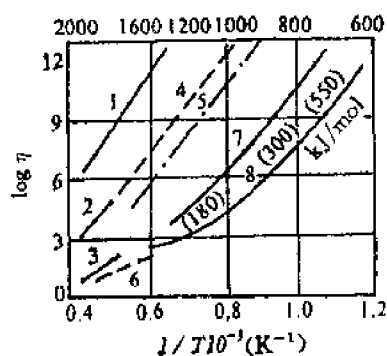


图 3-15 不同熔体的粘度与温度关系

- 1—石英玻璃; 2—90%SiO<sub>2</sub>+10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
3—50%SiO<sub>2</sub>+50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—钾长石; 5—钠长石;  
6—钙长石; 7—硬质瓷釉; 8—钠钙玻璃

硅酸盐熔体粘度随温度的变化是玻璃加工工艺的基础之一。图 3-14 列出钠钙硅酸盐熔体

粘度与温度的关系。在熔融温度范围内,粘度是在  $50 \sim 500 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ ; 在工作温度范围粘度较高, 约在  $10^3 \sim 10^7 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 。而退火温度范围粘度更高, 约为  $10^{12.5} \sim 10^{13.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 。

大多数无机氧化物的熔体粘度与组成有直接的关系。图 3-15 是几种不同组成熔体的粘度曲线。在硅酸盐熔体中, 粘度随碱性氧化物含量增加而剧烈降低。引起这种变化的原因是粘度的大小是由熔体中硅氧四面体网络连接程度决定的, 即粘度随 O/Si 比值的上升而下降。

表 3-3 在  $1400^\circ\text{C}$  时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

系统玻璃粘度表

分子式	O/Si	$[\text{SiO}_4]$ 连接程度	粘度 ( $\text{dPa} \cdot \text{s}$ )
$\text{SiO}_2$	2/1	骨架	$10^{10}$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	5/2	层状	280
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	3/1	链状	1.6
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	4/1	岛状	<1

如表 3-3 列出了不同成分的二元系统  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  玻璃在  $1400^\circ\text{C}$  时的粘度值。在石英熔体中四面体网络结构没有断裂, 加入碱或碱土金属使石英熔体产生分化作用, 结果非桥氧离子增加, 低聚物不断产生, 网络断裂程度增加。因此一般加入  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{BaO}$ 、 $\text{PbO}$  等到熔体中, 随加入量增加, 粘

度显著下降。但在含碱金属的硅酸盐熔体中, 当  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} \leq 1$  时, 用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  代替  $\text{SiO}_2$  可以起“补网”作用, 从而产生提高粘度的效果。一般加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  都有这样的作用。图 3-16 示出在硅酸钠熔体中用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  代  $\text{SiO}_2$  的示意图。因此决定硅酸盐熔体粘度大小的主要因素是硅氧四面体网络连接程度。

在简单碱金属硅酸盐熔体  $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  中, 阳离子  $\text{R}^+$  对粘度的影响与它本身含量有关。当 O/Si 比值低时, 对粘度起主要作用的是四面体间 Si-O 的键力, 此时  $\text{R}_2\text{O}$  中随  $\text{R}^+$  半径减小, 键强增加, 它对  $[\text{SiO}_4]$  间 Si-O 键削弱能力增加, 因此粘度按  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  次序增加。当 O/Si 比值高时, 硅氧四面体间连接方式已接近岛状。四面体在很大程度上依靠键力  $\text{R}-\text{O}$  相连。故键力最大的  $\text{Li}^+$  具有很高的粘度, 并按  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  而递减。一价碱金属离子含量对  $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  熔体粘度影响如图 3-17 所示。

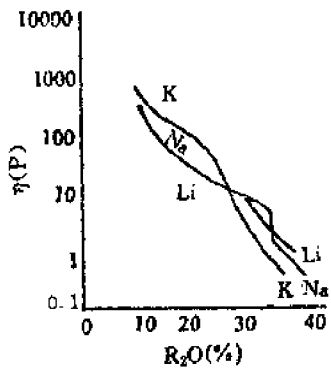
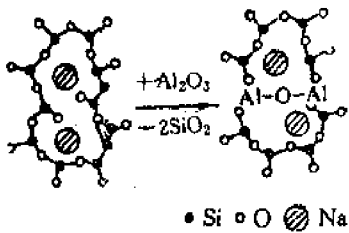


图 3-16 硅酸钠熔体中用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  代  $\text{SiO}_2$  结构示意图 图 3-17  $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  熔体在  $1400^\circ\text{C}$  时粘度的变化

各种二价阳离子在降低硅酸盐熔体粘度上的作用与离子半径有关。除了  $\text{R}^{2+}$  对 O/Si 比例影响与一价离子相同外, 还由于离子间的相互极化对粘度也有显著影响。极化使离子变形, 共价键成分增加, 减弱了 Si-O 键力, 因此包含 18 个电子层的离子  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等的熔体比含 8 个电子层的碱土金属离子具有更低的粘度 ( $\text{Ca}^{2+}$  有些例外), 一般  $\text{R}^{2+}$  对粘度降低次序为  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。图 3-18 表示出  $74\text{SiO}_2-10\text{CaO}-16\text{Na}_2\text{O}$  熔体内, 用



不同的二价氧化物替代  $\text{SiO}_2$  后对粘度的影响。

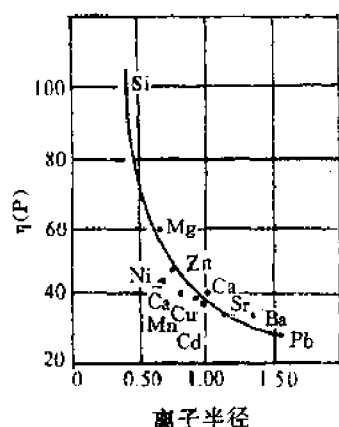


图 3-18 二价阳离子对硅酸盐熔体粘度的影响

有些氧化物对硅酸盐熔体粘度的影响关系比较复杂。例如  $\text{B}_2\text{O}_3$  加入硅酸盐熔体时,最初加入的  $\text{B}_2\text{O}_3$  由于硼处于三度空间连接的硼氧四面体  $[\text{BO}_4]$  中,使结构网聚集紧密,粘度上升。随着硼含量增加,硼开始处于三角体中,使结构网疏松,粘度下降。

总之,玻璃组成的变化会产生结构的改变,因而导致粘度的变化,这种变化关系极为复杂,很难对所有元素在各种熔体中的变化规律作出简单的解释。

## 二、表面张力-表面能

表面能即将表面增大一个单位面积所需要作的功。液体的表面能和表面张力的数值是相同的,它们的单位分别是  $\text{N/m}$  或  $\text{J/m}^2$ 。

熔体的表面张力对于玻璃的熔制以及加工工序有重要的作用。在硅酸盐材料中熔体表面张力的大小会影响液、固表面润湿程度和影响陶瓷材料坯、釉结合程度。

硅酸盐熔体的表面张力比一般液体高,它随其组成而变化,一般波动在  $220 \sim 380 \text{ mN/m}$  之间。一些熔体的表面张力数值列于表 3-4。其中  $\text{B}_2\text{O}_3$  熔体的表面张力很小。这是由于硼熔体中硼氧三角体平面可以按平行于表面的方向排列,这样熔体内部和表面之间能量差别就较小。 $\text{B}_2\text{O}_3$  是瓷釉中常用的降低表面张力的组分,各种氧化物添加剂对硅酸盐熔体表面张力影响很不相同。如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等提高表面张力;而  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等引入量较大时能显著降低熔体表面张力。

熔体内原子(离子或分子)的化学键型对其表面张力有很大影响,其规律是:具有金属键的熔体表面张力  $>$  共价键  $>$  离子键  $>$  分子键。硅酸盐熔体中既具有共价键合又有离子键合,因此

表 3-4 熔体的表面张力  $\gamma$  ( $\text{mN/m}$ )

熔体温度	$\gamma$	熔体	温度	$\gamma$
$\text{H}_2\text{O}$ 0	70	$\text{SiO}_2$ 1300	290	
$\text{B}_2\text{O}_3$ 900	80		1800	307
$\text{P}_2\text{O}_5$ 100	60	$\text{FeO}$ 1400	585	
$\text{PbO}$ 1000	128	钠钙熔体 1000	316	
$\text{Na}_2\text{O}$ 1300	450	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$		
$\text{Li}_2\text{O}$ 1300	450	$= 16 \quad 10 \quad 70$		
$\text{Al}_2\text{O}_3$ 2150	550	钠硼酸盐熔体		
	380	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 1000	265	
$\text{ZrO}_2$ 1300	350	$= 20 \quad 10 \quad 70$		
$\text{CeO}_2$ 1150	250	瓷器中玻璃相 1000	320	
		瓷 釉 1000	250~280	

其表面张力介于典型共价键熔体与离子键熔体之间。

当两种熔体混合时,一般不能单纯将它们各自的表面张力值用加和法计算。由于表面张力小的熔体在混合后会聚集在表面上,它加入少量也可以显著降低混合熔体的表面张力。

大多数硅酸盐熔体的表面张力都是随温度升高而降低(负的温度系数),一般当温度提高  $100^\circ\text{C}$  时,表面张力减少 1%。

一般无机玻璃的宏观特征是在常温下能保持一定的外形,具有较高的硬度,脆性大,破碎时具有贝壳状断面。玻璃对可见光透明度良好。

玻璃的通性可以归纳为以下四点：

### 一、各向同性

均质玻璃体其各个方向的性质如折射率、硬度、弹性模量、热膨胀系数等性能都是相同的。这与非等轴晶系晶体的各向异性有显著的不同,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。如果在非均质玻璃中存在有应力,则可显示出各向异性。

## 二、介穩性

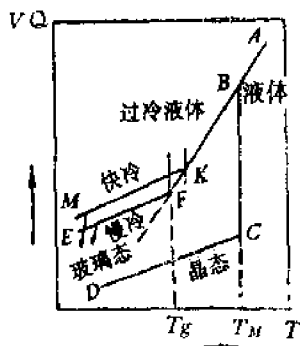


图 3-19 物质内能与体积  
随温度的变化

当熔体冷却成玻璃体时,这种状态并不是处于最低的能量状态。它能较长时间在低温下保留了高温时的结构而不变化。因而称为介稳态。它含有过剩内能,有析晶的可能,熔体冷却过程中物质内能( $Q$ )与体积( $V$ )变化如图 3-19 所示。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  $ABKFE$  所示的过程变化。由图中可见,玻璃态内能大于晶态。

从热力学观点看,玻璃态是一种高能量状态,它必然有向低能量状态转化的趋势,也即有析晶的可能。然而从动力学观点看,由于常温下玻璃粘度很大,由玻璃态转变为晶态的速率是十分小的。因此它又是稳定的。

### 三、熔融态向玻璃态转化的可逆与渐变性质

当熔体向固体转变时,若是析晶过程,当温度降至 $T_M$ (熔点)时,随着新相的出现,会同时伴随体积、内能的突然下降与粘度的剧烈上升。若熔融物凝固成玻璃的过程,开始时熔体体积和内能曲线以与 $T_M$ 以上大致相同的速率下降直至 $F$ 点(对应温度 $T_g$ ),熔体开始固化。这时的温度称为玻璃形成温度 $T_g$ (或称脆性温度)。继续冷却时,体积和内能降低程度较熔体小。因此曲线在 $F$ 点出现转折。当玻璃组成不变时,此转折与冷却速度有关。冷却愈快, $T_g$ 也愈高。例如曲线 $ABKM$ 由于冷却速度快, $K$ 点比 $F$ 点提前。因此当玻璃组成一定时其形成温度 $T_g$ 应该是一个随冷却速度而变化的温度范围。低于此温度范围体系呈现如固体的行为称为玻璃,而高于此温度范围它就是熔体。因而玻璃无固定的熔点。而只有熔体 $\rightleftharpoons$ 玻璃体可逆转变的温度范围。各种玻璃的转变范围有多宽取决于玻璃的组成,它一般波动在几十至几百度之间。如石英玻璃在 $1150^{\circ}\text{C}$ 左右,而钠硅酸盐玻璃在 $500\sim 550^{\circ}\text{C}$ 左右。虽然不同组成的玻璃其转变温度相差可达几百度,但不论何种玻璃与 $T_g$ 温度对应的粘度均为 $10^{12}\sim 10^{13}\text{dPa}\cdot\text{s}$ 左右。

玻璃形成温度  $T_g$  是区分玻璃与其它非晶态固体(如硅胶、树脂、非熔融法制得新型玻璃)的重要特征。一些非传统玻璃往往不存在这种可逆性。它们不象传统玻璃那样是析晶温度  $T_M$  高于转变温度  $T_g$ , 而是  $T_g > T_M$ 。例如许多用气相沉积等方法制备的 Si, Ge 等无定形薄膜其  $T_M$  低于  $T_g$ , 即加热到  $T_g$  之前就会产生析晶的相变。虽然它们在结构上也属于玻璃态, 但在宏

观特性上与传统玻璃有一定的差别。故而习惯上称这类物质为无定形物。

#### 四、熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性

玻璃体由熔融状态冷却转变为机械固体或加热的相反转变过程,其物理和化学性质的变化是连续的。图3-20表示玻璃性质随温度变化的关系。由图可见,玻璃性质随温度的变化可分为三类。第一类性质如玻璃的电导、比容、热函等是按I曲线变化。第二类性质如热容、膨胀系数、密度、折射率等是按曲线II变化。第三类性质如导热系数和一些机械性质(弹性常数等)如曲线III所示,它们在 $T_g \sim T_f$ 转变范围内有极大值的变化。

在玻璃性质随温度逐渐变化的曲线上特别要指出二个特征温度: $T_g$ 与 $T_f$ 。 $T_g$ 温度相应于性质与温度曲线上低温直线部分开始转向弯曲部分的温度(即图中 $b$ ,  $b'$ ,  $b''$ 点); $T_f$ 温度相应于曲线弯曲部分开始转向高温直线部分的温度(即图中 $c$ ,  $c'$ ,  $c''$ 点)。

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

$T_f$ 又称软化温度,它是玻璃开始出现液体状态典型性质的温度。无论玻璃组成如何,在 $T_f$ 时相应的玻璃粘度约为 $10^9 \text{dPa} \cdot \text{s}$ 。 $T_f$ 也是玻璃可拉成丝的最低温度。

由图3-20可知,性质—温度曲线 $T_g$ 以下的低温段和 $T_f$ 以上的高温段其变化几乎成直线关系,这是因为前者的玻璃为固体状态,而后者则为熔体状态,它们的结构随温度是逐渐变化的。而在 $T_g$ 和 $T_f$ 温度范围内(称为转化温度范围或“反常间距”)是固态玻璃向玻璃熔体转变的区域,由于结构随温度急速的变化,因而性质随之突变。由此可见 $T_g \sim T_f$ ,对于控制玻璃的性质有着重要的意义。

任何物质不论其化学组成如何,只要具有上述四个特性都称为玻璃。

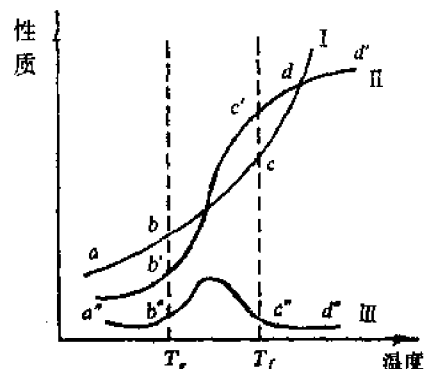


图3-20 玻璃性质随温度的变化

### § 3-4 玻璃的形成

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

#### 一、玻璃态物质的形成方法简介

传统玻璃是玻璃原料经加热、熔融和在常规条件下进行冷却而形成的玻璃态物质。这是目前玻璃工业生产所大量采用的方法。此法的不足之处是冷却速度比较慢。工业生产一般 $40 \sim 60 \text{K/h}$ ,实验室样品急冷达 $1 \sim 10 \text{K/s}$ 。这种冷却速度是不能使金属、合金或一些离子化合物形成玻璃态的,目前除传统冷却法以外还出现了许多非熔融法,而且冷却法本身在冷却速率上也有很大的突破。这样使用传统法不能得到玻璃态的物质,也可以制备成玻璃。图3-21用一组同心圆来归纳各种不同聚集状态的物质向玻璃态转变的方法。图中最外圈是原料的聚集状态,最里圈是产物名称。习惯上把气相转变所得的玻璃态物质称为无定形薄膜;晶相转变所得的玻璃态物质称为无定形固体;液相转变所得的玻璃态物质称为玻璃固体,它们的差别在于形状和近

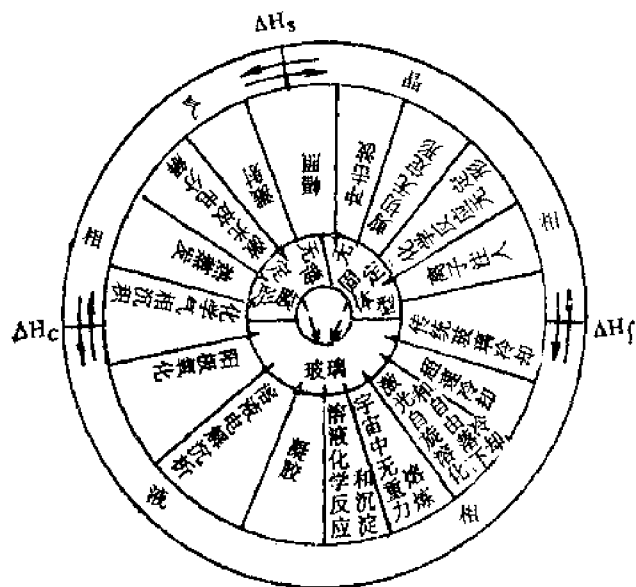


图 3-21 玻璃态物质制备方法的归类

程有序程度不同。图中原料和产物之间的转变用实箭头表示，而无定形态产物聚合成玻璃固体用虚箭头表示。外圈各聚集状态之间的箭头表示各相变热，即升华热、蒸发热和熔解热。

## 二、玻璃形成的热力学观点

熔融体是物质在熔融温度以上存在的一种高能量状态。随着温度降低，熔体释放能量大小不同，可以有三种冷却途径：

1. 结晶化，即有序度不断增加，直到释放全部多余能量而使整个熔体晶化为止。
2. 玻璃化，即过冷熔体在转变温度  $T_g$  硬化为固态玻璃的过程。
3. 分相，即质点迁移使熔体内某些组成偏聚，从而形成互不混溶而组成不同的两个玻璃相。

不同的两个玻璃相。

玻璃化和分相过程均没有释放出全部多余的能量，因此与晶化相比这两个状态都处于能量的介稳状态。大部分玻璃熔体在过冷时，这三种过程总是程度不等地发生的。

从热力学观点分析，玻璃态物质总有降低内能向晶态转变的趋势，在一定条件下通过析晶

表 3-5 几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成热

组 成	状 态	$-\Delta H_f(\text{kJ/mol})$
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4$	晶 态	1309
	玻璃态	1294
$\text{SiO}_2$	$\beta$ -石英	860
	$\beta$ -鳞石英	854
	$\beta$ -方石英	858
	玻璃态	818
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	晶 态	1528
	玻璃态	1507

或分相放出能量使其处于低能量稳定状态。然而由于玻璃与晶体的内能差值不大，故析晶动力较小，因此玻璃这种能量的亚稳态在实际上能够长时间稳定存在。表 3-5 列出了几种硅酸盐晶体和相应组成玻璃体内能的比较。由表可见玻璃体和晶体两种状态的内能差始终很小，以此来判断玻璃形成能力是困难的。

## 三、形成玻璃的动力学手段

从塔曼(Tamman)开始，把物质的结晶过程归纳为两个速率所决定，即晶核生成速率(成核速率  $I_n$ )和晶核生长速率( $u$ )。而  $I_n$  与  $u$  均与过冷度( $\Delta T = T_M - T$ )有关( $T_M$  为熔点)。如果成核速率与生长速率的极大值所处的温度范围很靠近(如图 3-22A)熔体易析晶而不易形成玻璃。反之，熔体就不易析晶而易形成玻璃(如图 3-22B)。如果熔体在玻璃形成温度( $T_g$ )附近粘度很大，这时晶核产生和晶体生长阻力均很大。此类熔体易形成过冷液体而不易析晶。因此熔体是析晶还是形成玻璃与过冷度、粘度、成核速率、生长速率均有关。

近代研究证实如果冷却速率足够快时，在各类材料中都发现有玻璃形成体。因而从动力学

角度研究各类不同组成的熔体以多快的速度冷却才能避免产生可以探测到的晶体而形成玻璃,这是很有实际意义的研究内容。

乌尔曼(Uhlmann)在1969年将冶金工业中使用的3T图即T-T-T图(Time-Temperature-Transformation)方法应用于玻璃转变并取得很大成功,目前已成为玻璃形成动力学理论中的重要方法之一。

乌尔曼认为判断一种物质能否形成玻璃,首先必须确定玻璃中可以检测到的晶体的最小体积,然后再考虑熔体究竟需要多快的冷却速率才能防止这一结晶量的产生从而获得检测上合格的玻璃。实验证明:当晶体混乱地分布于熔体中时,晶体的体积分数(晶体体积/玻璃总体积  $V^2/V$ )为  $10^{-6}$  时,刚好为仪器可探测出来的浓度。根据相变动力学理论,通过式(3-23)估计防止一定的体

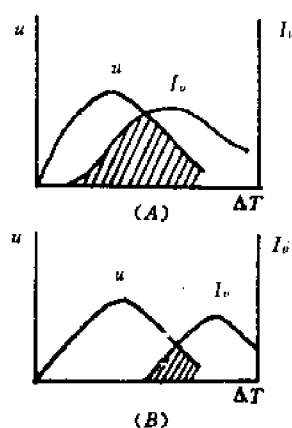


图 3-22 成核、生长速率与过冷度的关系

$$\frac{V^2}{V} = \frac{\pi}{3} I_n u t^3 \quad (3-23)$$

式中  $V^2$ ——析出晶体体积; $V$ ——熔体体积; $I_n$ ——成核速率(单位时间、单位体积内所形成的晶核数); $u$ ——生长速率(界面的单位表面积上固、液界面的扩展速率); $t$ ——时间。

如果只考虑均匀成核,为避免得到  $10^{-6}$  体积分数的晶体,可从方程(3-23)通过绘制3T曲线来估算必须采用的冷却速率。绘制这种曲线首先选择一个特定的结晶分数,在一系列温度下计算成核速率  $I_n$  (由方程8-17)、生长速率  $u$  (方程8-21)。把计算得到的  $I_n$ 、 $u$  代入(3-23)式求出对应的时间  $t$ 。用过冷度 ( $\Delta T = T_M - T$ ) 为纵坐标,冷却时间  $t$  为横坐标作出3T图。图3-23列出了这类图的实例。由于结晶驱动力(过冷度)随温度降低而增加,原子迁移率随温度降低而降低,因而造成3T曲线弯曲而出现头部突出点。在图中3T曲线凸面部分为该熔

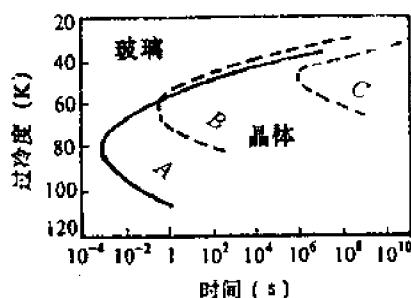


图 3-23 析晶体积分数为  $10^{-6}$  时具有不同熔点物质的 T-T-T 曲线

A— $T_M=356.6\text{K}$ ;

B— $T_M=316.6\text{K}$ ;

C— $T_M=276.6\text{K}$ ;

点的物质在一定过冷度下形成晶体的区域,而3T曲线凸面部分外围是一定过冷度下形成玻璃体的区域。3T曲线头部的顶点对应了析出晶体体积分数为  $10^{-6}$  时的最短时间。

为避免形成给定的晶体分数,所需要的冷却速率可由下式粗略地计算出来。

$$(dT/dt)_c \approx \Delta T_n / \tau_n \quad (3-24)$$

式中  $\Delta T_n$  为过冷度 ( $\Delta T_n = T_M - T_n$ );  $T_n$  和  $\tau_n$  分别为3T曲线头部之点的温度和时间。

对于不同的系统,在同样的晶体体积分下其曲线位置不同,由(3-24)式计算出的临界速率也不同。因此可以用晶体体积分数为  $10^{-6}$  时计算得到临界冷却速率来比较不同物质形成玻璃的能力,若临界冷却速率大,则形成玻璃困难,而析晶容易。

由方程(3-23)可以看出,3T曲线上任何温度下的时间仅仅随  $(V^2/V)$  的  $\frac{1}{4}$  次方变化。因此形成玻璃的临界冷却速率对析晶晶体的体积分是不敏感的。这样有了某熔体的3T图,对

该熔体求冷却速率才有普遍意义。

形成玻璃的临界冷却速率是随熔体组成而变化的。表 3-6 列举了几种化合物的冷却速率和熔融温度时的粘度。

表 3-6 几种化合物生成玻璃的性能

性 能	化 合 物									
	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeF <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	LiCl	Ni	Se
$T_M(^{\circ}\text{C})$	1710	1115	450	2050	280	540	320	613	1380	225
$\eta(T_M)(\text{dPa} \cdot \text{s})$	$10^7$	$10^7$	$10^6$	$0.6$	$10^5$	$10^6$	30	0.02	0.01	$10^5$
$T_g/T_M$	0.74	0.67	0.72	0.5	0.75	0.67	0.58	0.3	0.3	0.65
$dT/dt(^{\circ}\text{C/s})$	$10^{-6}$	$10^{-2}$	$10^{-6}$	13	$10^{-5}$	$10^{-8}$	$10^{-4}$	106	107	$10^{-3}$

由表 3-6 可以看出,凡是熔体在熔点时具有高的粘度,并且粘度随温度降低而剧烈地增高,这就使析晶位垒升高。这类熔体易形成玻璃。而一些在熔点附近粘度很小的熔体如 LiCl、金属 Ni 等易析晶而不易形成玻璃。 $\text{Li}_2\text{O}$  只有在快速冷却条件下才生成玻璃。

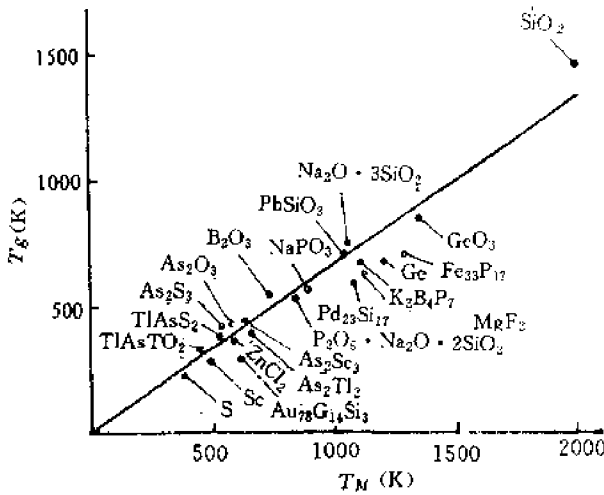


图 3-24 一些化合物的熔点( $T_M$ )和转变点温度( $T_g$ )的关系

从表 3-6 还可以看出,玻璃转变温度  $T_g$  与熔点  $T_M$  之间的相关性 ( $T_g/T_M$ ) 也是判别能否形成玻璃的标志。转变温度  $T_g$  是和动力学有关的参数,它由冷却速率和结构调整速率的相对大小确定的,对于同一种物质,其转变温度愈高,表明冷却速率愈快,愈有利于生成玻璃,对于不同物质,则应综合考虑  $T_g/T_M$  值。图 3-24 列出一些化合物的熔点与转变点的关系。图中直线为  $T_g/T_M=2/3$ 。由图可知,易生成玻璃的氧化物位于直线的上方,而较难生成玻璃的非氧化物,特别是金属合金位于直线的下方。当  $T_g/T_M=0.5$  时,形成玻璃的临界冷却速率约要

10K/s。

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

四、玻璃形成的结晶化学条件

1. 键强

氧化物的键强是决定它能否形成玻璃的重要条件。孙光汉首先于 1947 年提出可以用元素与氧结合的单键能大小来判断氧化物能否生成玻璃。他首先计算出各种化合物的分解能,并认为以该种化合物的配位数除之,得出的商数即为单键能。各种氧化物的单键能数值列于表 3-7。

根据单键能的大小,可将不同氧化物分为以下三类:

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

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

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

孙光汉提出的键强因素揭示了化学键性质的一个重要方面。从表 3-7 可见,氧化物熔体中配位多面体能否以负离子团存在而不分解成相应的个别离子,主要与正离子和氧形成键的键强密切相关。键强愈强的氧化物熔融后负离子团也愈牢固,因此键的破坏和重新组合也愈困难,成核位垒也愈高,故不易析晶而易形成玻璃。

表 3-7 氧化物的单键能

元素	每个 $\text{MO}_x$ 的 分解能 $E$ (kJ)	配位数	M-O 单键能 (kJ)	$E_{\text{M-O}}/T_M$	类型	元素	每个 $\text{MO}_x$ 的 分解能 $E$ (kJ)	配位数	M-O 单键能 (kJ)	$E_{\text{M-O}}/T_M$	类型
B	1490	3	498	1.36	网络 形成 体	Na	502	6	84	0.10 0.11 0.13	网 络 变 性 体
		4	373			K	482	9	54		
Si	1775	4	444	0.44		Ca	1076	8	134		
Ge	1805	4	452	0.65		Mg	930	6	155		
P	1850	4	465~369	0.87		Ba	1089	8	136		
V	1880	4	469~377	0.79		Zn	603	4	151		
As	1461	4	364~293			Pb	607	4	151		
Sb	1420	4	356~360			Li	603	4	151		
Zr	2030	6	339			Sc	1516	6	253		
Zn	603	2	302	0.28	中 间 体	La	1696	7	242		
Pb	607	2	306			Y	1670	8	209		
Al	1505	6	250			Sn	1164	6	193		
Be	1047	4	264			Ga	1122	6	188		
Zr	2031	8	255			Rh	482	10	48		
Cd	498	2	251			Cs	477	12	40		

劳森认为玻璃形成能力不仅与单键能有关,还与破坏原有键使之析晶所需的热能有关。从而进一步发展了孙光汉的理论,劳森提出用单键能除以熔点的比值来作为衡量玻璃形成能力的参数。表 3-7 列出了部分氧化物的这一数值。由表可见,单键能愈高,熔点愈低的氧化物愈易形成玻璃。凡氧化物的单键能/熔点 $>0.42\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ 者称为网络形成体;单键能/熔点 $<0.125\text{kJ/mol} \cdot \text{K}$ 者称为网络变性体;数值介于两者之间者称为网络中间体。此判据把物质的结构与其性质结合起来考虑,有其独特之处。同时也使网络形成体与网络变性体之间的差别

更为悬殊地反映出来。劳森用此判据解释  $B_2O_3$  易形成稳定的玻璃而难以析晶的原因是由于  $B_2O_3$  的单键能/熔点比值在所有氧化物中最高的缘故。劳森的判据有助于我们理解在二元或多元系统中组成落在低共熔点或共熔界线附近时,易形成玻璃的原因。

## 2. 键型

化学键的特性是决定物质结构的主要因素,因而它对玻璃形成也有重要的影响。一般地说具有极性共价键和半金属共价键的离子才能生成玻璃。

离子键化合物(如  $NaCl$ 、 $CaF_2$  等)在熔融状态以正、负离子形式单独存在,流动性很大,在凝固点靠库仑力迅速组成晶格。离子键作用范围大,且无方向性,并且一般离子键化合物具有较高的配位数(6,8),离子相遇组成晶格的几率也较高。所以一般离子键化合物析晶活化能小,在凝固点粘度很低,很难形成玻璃。

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

纯粹共价键化合物大部分为分子结构。在分子内部原子以共价键相联系,而作用于分子间的是范德华力,由于范氏键无方向性,一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成分子晶格。因此以上三种键型都不易形成玻璃。

当离子键和金属键向共价键过渡时,通过强烈的极化作用,化学键具有方向性和饱和性趋势,在能量上有利于形成一种低配位数(3,4)或一种非等轴式构造。离子键向共价键过渡的混合键称为极性共价键,它主要在于有  $sp$  电子形成杂化轨道,并构成  $\sigma$  键和  $\pi$  键。这种混合键既具有离子键易改变键角、易形成无对称变形的趋势,又具有共价键的方向性和饱和性、不易改变键长和键角的倾向,前者有利于造成玻璃的远程无序、后者则造成玻璃的近程有序,因此极性共价键的物质比较易形成玻璃态。同样,金属键向共价键过渡的混合键称为金属共价键,在金属中加入半径小电荷高的半金属离子( $Si^{4+}$ 、 $P^{3+}$ 、 $B^{3+}$  等)或加入场强大的过渡元素,它们能对金属原子产生强烈的极化作用,从而形成  $spd$  或  $spdf$  杂化轨道,形成金属和加入元素组成的原子团,这种原子团类似于  $[SiO_4]^{4-}$  四面体,也可形成金属玻璃的近程有序,但金属键的无方向性和无饱和性则使这些原子团之间可以自由连接,形成无对称变形的趋势从而产生金属玻璃的远程无序。

综上所述,形成玻璃必须具有极性共价键或金属共价键型;一般地说,阴、阳离子的电负性差  $\Delta X$  约在 1.5~2.5 之间;其中阳离子具有较强的极化本领;单键强度  $(M-O) > 335 kJ/mol$ ;成键时出现  $sp$  电子形成杂化轨道,这样的键型在能量上有利于形成一种低配位数负离子团构造如  $[SiO_4]^{4-}$ 、 $[BO_3]^{3-}$  或结构键  $[Se-Se-Se]$ 、 $[S-As-S]$ ,它们互成层状、链状和架状,在熔融时粘度很大,冷却时分子团聚集形成无规则的网络,因而形成玻璃倾向很大。

玻璃形成能力是与组成、结构、热力学和动力学条件……均有关的一个复杂因素,近年来,人们正试图从结构化学、量子化学和聚物理理论等去探讨玻璃的形成规律,因而玻璃形成理论将进一步深入和完善。

## § 3-5 玻璃的结构

研究玻璃态物质的结构,不仅可以丰富物质结构理论,而且对于探索玻璃态物质的组成、



结构、缺陷和性能之间的关系,进而指导工业生产及制备预计性能的玻璃都有重要的实际意义。

玻璃结构是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度及它们彼此间的结合状态。由于玻璃结构具有远程无序的特点以及影响玻璃结构的因素众多,与晶体结构相比,玻璃结构理论发展缓慢,目前人们还不能直接观察到玻璃的微观结构,关于玻璃结构的信息是通过特定条件下某种性质的测量而间接获得的。往往用一种研究方法根据一种性质只能从一个方面得到玻璃结构的局部认识,而且很难把这些局部认识相互联系起来。一般对晶体结构研究十分有效的研究方法在玻璃结构研究中则显得力不从心。由于玻璃结构的复杂性,人们虽然运用众多的研究方法试图揭示出玻璃的结构本质,从而获得完整的、不失真的结构信息,但至今尚未提出一个统一和完善的玻璃结构理论。

玻璃结构理论最早由门捷列夫提出,他认为玻璃是无定形物质,没有固定化学组成与合金类似。塔曼把玻璃看成过冷液体。索克曼(Sockman)等提出玻璃基本结构单元是具有一定化学组成的分子聚合物。蒂尔顿(Tilton)在1975年提出玻子理论,玻子是由二十个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的一个单元。这种在晶体中不可能存在的五角对称是 $\text{SiO}_2$ 形成玻璃的原因,他根据这一论点成功地计算出石英玻璃的密度。

此外,提出玻璃结构假说的还有依肯(Eckh)的核前群理论、阿本(Амнен)的离子配位假说等等。但目前最主要的玻璃结构学说是晶子假说和无规则网络假说。

### 一、晶子假说

苏联学者列别捷夫(А. А. Лебедев)1921年提出晶子假说。他在研究硅酸盐玻璃时发现,无论从高温还是从低温当温度达到 $573^\circ\text{C}$ 时,性质必然发生反常变化。而 $573^\circ\text{C}$ 正是石英由 $\alpha \rightarrow \beta$ 型晶型转变的温度。他认为玻璃是分散晶体(晶子)的集合体。

瓦连可夫(Н. Н. Ваенков)和波拉依-柯希茨(Е. А. Лоран-Кошцу)研究了成分递变的钠硅双组分玻璃的X射线散射强度曲线。他们发现第一峰石英玻璃衍射的主峰与晶体石英的特征峰相等。第二峰是 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃的衍射线主峰与偏硅酸钠晶体的特征峰一致。在钠硅玻璃中上述两个峰均同时出现。随着钠硅玻璃中 $\text{SiO}_2$ 含量增加,第一峰愈明显,而第二峰愈模糊。他们认为钠硅玻璃中同时存在方石英晶子和偏硅酸钠晶子,这是X射线强度曲线上有二个极大值的原因。他们又研究了升温到 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 再淬火、退火和保温几小时的玻璃,结果表明:玻璃的X射线衍射图不仅与成分有关,而且与玻璃制备条件有关。提高温度,延长加热时间,主峰陡度增加,衍射图也愈清晰(图3-25示)。他们认为这是晶子长大所致。由实验数据推论,普通石英玻璃中的方石英晶子平均尺寸为 $1\text{nm}$ 。

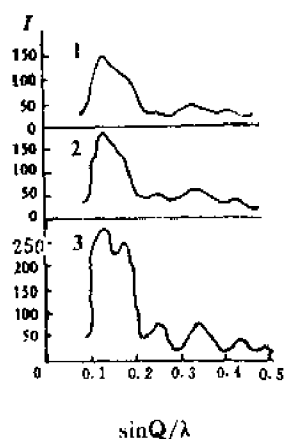


图3-25  $27\text{Na}_2\text{O} \cdot 73\text{SiO}_2$  玻璃的X射线散射强度曲线  
1—未加热;2—在 $618^\circ\text{C}$ 保温1h;  
3—在 $800^\circ\text{C}$ 保温10min和 $670^\circ\text{C}$ 保温20h

结晶物质和相应玻璃态物质虽然强度曲线极大值的位置大体相似,但不相一致的地方也是明显的。很多学者认为这是玻璃中晶子点阵图有变形所致。并估计玻璃中方石英晶子的固定点阵比方石英晶体的固定点阵大 $6.6\%$ 。

马托西(G. Matassi)等研究了结晶氧化硅和玻璃态氧化硅在 $3 \sim 26\mu\text{m}$ 的波长范围内的红外反射光谱。结果表明:玻璃态石

英和晶态石英的反射光谱在  $12.4\mu\text{m}$  处具有同样的最大值。这种现象可以解释为反射物质的结构相同。

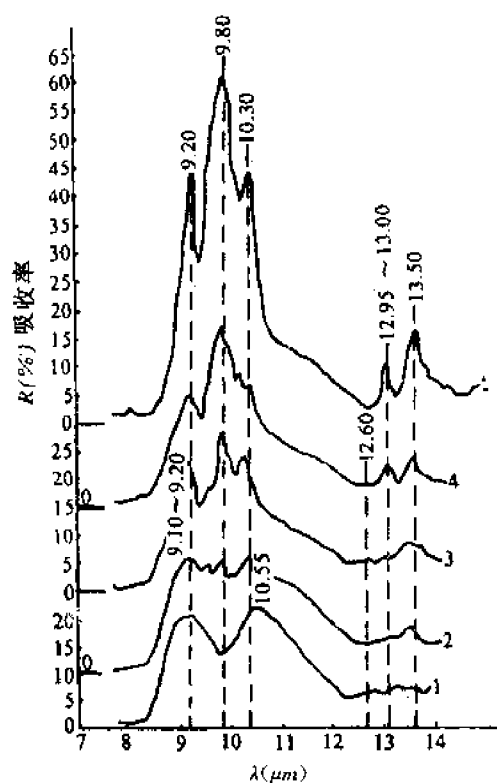


图 3-26  $33.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$  玻

璃的反射光谱

1—原始玻璃；2—玻璃表层部分，在  $620^\circ\text{C}$  保温 1h；3—同上，有间断薄雾析晶，保温 3h；4—同上，连续薄雾析晶，保温 3h；5—同上，析晶玻璃，保温 6h

弗洛林斯卡娅 (В. А. Флоринская) 的工作表明，在许多情况下，观察到玻璃和析晶时以初晶析出的晶体的红外反射和吸收光谱极大值是一致的。这就是说，玻璃中有局部不均匀区，该区原子排列与相应晶体的原子排列大体一致。图 3-26 比较了  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统在原始玻璃态和析晶态的红外反射光谱。由研究结果得出结论：结构的不均匀性和有序性是所有硅酸盐玻璃的共性。

根据很多实验的研究得出晶子假说其要点为：硅酸盐玻璃是由无数“晶子”组成，“晶子”的化学性质取决于玻璃的化学组成。所谓“晶子”不同于一般微晶，而是带有晶格变形的有序区域，在“晶子”中心质点排列较有规律，愈远离中心则变形程度愈大。“晶子”分散在无定形介质中，并从“晶子”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界线。

晶子假说揭开了玻璃的一个结构特征，即微不均匀性及近程有序性。这是它成功之处。但是至今晶子假说尚有一系列重要的原则问题未得到解决。晶子理论的首倡者列别捷夫承认，由于有序区尺寸太小，晶格变形严重，采用 X 射线、电子射线和中子射线衍射法，未能取得令人信服的结果。除晶子尺寸外，还有晶子含量、晶子的化学组成等都还未得到合理的确定。

## 二、无规则网络假说

无规则网络假说是由德国学者扎哈里阿森 (Zachariasen) 在 1932 年提出的。以后逐渐发展成为玻璃结构理论的一种学派。

扎哈里阿森认为：凡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所构成。这种网络是离子多面体 (四面体或三角体) 构筑起来的。晶体结构网是由多面体无数次有规律重复而构成，而玻璃中结构多面体重复没有规律性。

在无机氧化物所组成的玻璃中，网络是由氧离子多面体构筑起来的。多面体中心总是被多电荷离子——网络形成离子 ( $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 、 $\text{P}^{5+}$ ) 所占有。氧离子有两种类型，凡属两个多面体的称为桥氧离子，凡属一个多面体的称为非桥氧离子。网络中过剩的负电荷则由处于网络间隙中的网络变性离子来补偿。这些离子一般都是低正电荷、半径大的金属离子 (如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等)。无机氧化物玻璃结构的二度空间示意图如图 3-27 所示。显然，多面体的结合程度甚至整个网络结合程度都取决于桥氧离子的百分数。而网络变性离子均匀而有序地分布在四面体骨架空隙中。

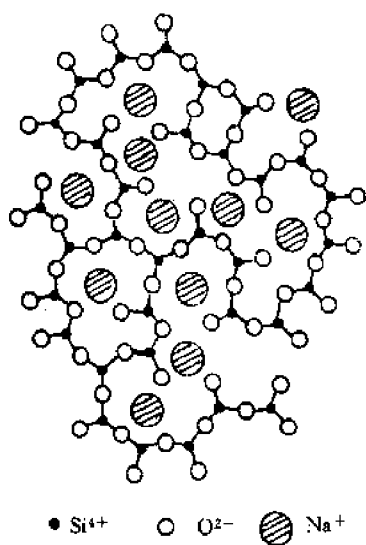


图 3-27 钠硅玻璃结构示意图

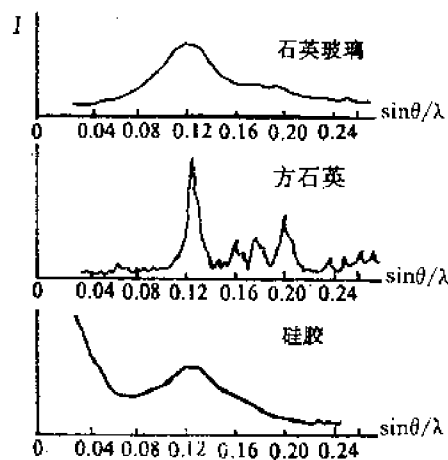


图 3-28 石英等物的 X 射线衍射图

扎哈里阿森认为玻璃和其相应的晶体具有相似的内能。并提出形成氧化物玻璃四条规则：

- (1) 每个氧离子最多与两个网络形成离子相联。
- (2) 多面体中阳离子的配位数必须是小的，即为 4 或更小。
- (3) 氧多面体相互共角而不共棱或共面。
- (4) 形成连续的空间结构网要求每个多面体至少有三个角是与相邻多面体公共的。

瓦伦(B. E. Warren)对玻璃的 X 射线衍射光谱的一系列卓越的研究，使扎哈里阿森的理论获得有力的实验证明。瓦伦的石英玻璃、方石英和硅胶的 X 射线图列于图 3-28。玻璃的衍射线与方石英的特征谱线重合，这使一些学者把石英玻璃联想为含有极小的方石英晶体，同时将漫射归结于晶体的微小尺寸。然而瓦伦认为这只能说明石英玻璃与方石英中原子间距离大体上是一致的。他按强度-角度曲线半高处的宽度计算出石英玻璃内如有晶体其大小也只有 0.77nm。这与石英单位晶胞尺寸 0.7nm 相似。晶体必须是由晶胞在空间有规则地重复，因此“晶子”此名称在石英玻璃中失去意义。由图 3-28 还可以看到，硅胶有显著的小角度散射而玻璃中没有。这是由于硅胶是由尺寸为 1~10nm 不连续粒子组成。粒子间有间距和空隙，强烈的散射是由于物质具有不均匀性的缘故。但石英玻璃小角度没有散射，这说明玻璃是一种密实体，其中没有不连续的粒子或粒子间没有很大空隙。这结果与晶子假说的微不均匀性又有矛盾。

瓦伦又用傅立叶分析法将实验获得的玻璃衍射强度曲线在傅立叶积分公式基础上换算成围绕某一原子的径向分布曲线<sup>\*</sup>，再利用该物质的晶体结构数据，即可以得到近距离内原子排

<sup>\*</sup> 原子径向分布函数的含义是：取固体中任意一个原子中心为原点，计算在离开这个原点距离为  $r+dr$  的球壳内原子的数目若为  $C_i$ ，固体中每个原子都可作为原点，对试样中所有原子取平均值即得  $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i$ 。定义  $\rho(r)$  为距离等于  $r$  的球壳上原子的平均密度，则  $4\pi r^2 \cdot \rho(r) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i$ ，把  $4\pi r^2 \cdot \rho(r)$  称为径向分布函数，其含义是以  $i$  原子为原点的体积为  $4\pi r^2 dr$  球壳内  $i$  类原子数目的平均值。径向分布函数可以描述固体中原子排列的有序程度。

列的大致图形。在原子径向分布曲线上第一个极大值是该原子与邻近原子间的距离,而极大值曲线下的面积是该原子的配位数。图 3-29 表示  $\text{SiO}_2$  玻璃径向原子分布曲线。第一个极大值表示  $\text{Si}-\text{O}$  距离为  $0.162\text{nm}$ 。这与晶体硅酸盐中发现的  $\text{Si}-\text{O}$  平均间距( $0.160\text{nm}$ )非常符合。

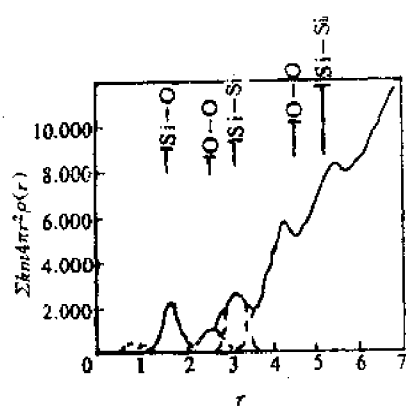


图 3-29 石英玻璃的径向分布曲线

按第一个极大值曲线下的面积计算得配位数为 4.3,接近硅原子配位数 4。因此,X 射线分析的结果直接指出,在石英玻璃中的每一个硅原子,平均约为四个氧原子以大致  $0.162\text{nm}$  的距离所围绕。利用傅立叶法,瓦伦研究  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ;  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ;  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ;  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  等系统的玻璃结构。发现随着原子径向距离增加,分布曲线中极大值逐渐模糊。从瓦伦数据得出,玻璃结构有序部分距离在  $1.0\sim 1.2\text{nm}$  附近即接近晶胞大小。

综上所述,瓦伦的实验证明:玻璃物质主要部分不可能以方石英晶体的形式存在。而每个原子的周围原子配位,对玻璃和方石英来说都是一样的。

网络学说强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面。这些结构特征可以在玻璃的各向同性、内部性质的均匀性和随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性上得到反映。因此网络假说能解释一系列玻璃性质的变化,长期以来是玻璃结构的主要学派。

近年来,随着实验技术的进展和玻璃结构与性质的深入研究,积累了愈来愈多的关于玻璃内部不均匀的资料。例如首先在硼硅酸盐玻璃中发现分相与不均匀现象。以后又在光学玻璃和氟化物与磷酸盐玻璃中均发现有分相现象。用高倍电子显微镜观察玻璃时发现,在肉眼看来似乎是均匀一致的玻璃,实际上都是由许多从  $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$  的各不相同的微观区域构成的。所以现代玻璃结构理论必须能够反映出玻璃内部结构的另一方面即近程有序和化学组成上不均匀性。

随着研究的日趋深入,这两种假说都力图克服本身的局限,彼此都有进展。无规则网络学派认为,阳离子在玻璃结构网络中所处的位置不是任意的,而是有一定配位关系。多面体的排列也有一定的规律,并且在玻璃中可能不止存在一种网络(骨架)。因而承认了玻璃结构的近程有序和微不均匀性。同时,晶子学派代表者也适当地估计了晶子在玻璃中的大小、数量以及晶子与无序部分的玻璃中的作用,即认为玻璃是具有近程有序(晶子)区域的无定形物质。这表明,上述两种假说的观点正在逐步靠近,二者比较统一的看法是:玻璃是具有近程有序、远程无序结构特点的无定形物质。目前双方对于无序与有序区大小、比例和结构等仍有分歧。

至今玻璃结构的研究还在继续进行,随着实验技术及数据处理方法的进步为玻璃结构的研究提供了良好的条件,但是对于复杂多组分玻璃的具体结构模型的研究即使最好的实验技术也无济于事。玻璃结构远比晶体复杂,为了避免玻璃结构因组成、工艺条件等不同而引入人为误差,一些学者提出研究玻璃应与研究气体和晶体结构一样,应首先研究“理想玻璃”,只有这种无缺陷的玻璃试样才具有玻璃态固有的内在属性。按照“理想玻璃”到实际玻璃的途径来研究玻璃结构,将给人们带来简便和崭新的启示。

## § 3-6 常见玻璃类型

通过氧桥形成网络结构的玻璃称为氧化物玻璃。这类玻璃在实际运用和理论研究上均很重要,本节简述无机材料中最广泛应用和研究的硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃。

### 一、硅酸盐玻璃

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

石英玻璃是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连而组成的三维架状网络。石英玻璃的径向原子分布曲线如图 3-29 所示。由第一峰位置指出硅原子与氧原子的距离为 0.162nm,第二峰近似为氧与氧距离 0.265nm,这两个峰与石英晶体中硅氧距离很接近。熔融石英玻璃与晶体石英在二个硅氧四面体之间键角的差别如图 3-30 所示。石英玻璃  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角分布在  $120^\circ \sim 180^\circ$  的范围内,中心在  $144^\circ$ 。与石英晶体相比,石英玻璃  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角范围比晶体中宽。而  $\text{Si}-\text{O}$  和  $\text{O}-\text{O}$  距离在玻璃中的均匀性几乎与相应的晶体中一样。由于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  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结构而不象方石英晶体中四面体有良好的对称性。

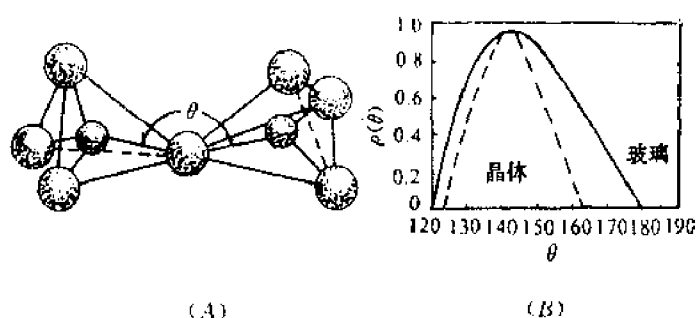


图 3-30

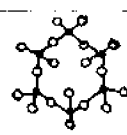
(A) 硅氧四面体中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角 $\theta$ , 大球为氧, 小球为硅;  
(B) 石英玻璃和方石英晶体里  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角 $\theta$ 分布曲线

二氧化硅是硅酸盐玻璃中的主体氧化物,它在玻璃中的结构状态对硅酸盐玻璃的性质起决定性的影响。当  $\text{R}_2\text{O}$  或  $\text{RO}$  等氧化物加入到石英玻璃中,形成二元、三元甚至多元硅酸盐玻璃时,由于增加了  $\text{O}/\text{Si}$  比例,使原来  $\text{O}/\text{Si}$  比为 2 的三维架状结构破坏,随之玻璃性质也发生变化。尤其从连续三个方向发展的硅氧骨架结构向二个方向层状结构变化以及由层状结构向只有一个方向发展的硅氧链结构变化时,性质变化更大。表 3-8 列举了随  $\text{O}/\text{Si}$  比例而变化的硅氧四面体结构。硅酸盐玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的网络结构与加入  $\text{R}^+$  或  $\text{R}^{2+}$  金属阳离子本性与

数量有关。在  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R}^+$  结构单元中的  $\text{Si}-\text{O}$  化学键随着  $\text{R}^+$  离子极化力增强而减弱。尤

其是使用半径小的离子时  $\text{Si}-\text{O}$  键发生松弛。图 3-31 表明随连接在四面体上  $\text{R}^+$  原子数的

表 3-8 O/Si 比例对硅酸盐网络结构的影响

O/Si	硅氧结构	四面体[SiO <sub>4</sub> ]状态	O/Si	硅氧结构	四面体[SiO <sub>4</sub> ]状态
2	网络(SiO <sub>2</sub> )	$\begin{array}{c} \vdots \\ )-\text{Si}- ( \\ \vdots \end{array}$	3.0	链或环	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ )-\text{Si}- ( \\   \\ \text{O} \end{array}$ 
2~2.5	网 络	$\begin{array}{c} \vdots \\ )-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- ( \\ \vdots \end{array}$	3.5	群状硅酸盐离子团	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
2.5	网 络	$\begin{array}{c} \vdots \\ )-\text{Si}- ( \\   \\ \text{O} \end{array}$	4.0	岛状硅酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$
2.5~3.0	网络和链或环	$\begin{array}{c} \vdots \quad \text{O} \\ )-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- ( \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$			

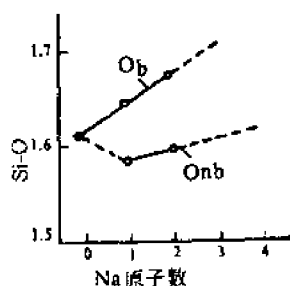


图 3-31 Si—O 距离随连于四面体的钠原子数目的变化

增加而使 Si—O—Si 桥变弱,同时 Si—O<sub>nb</sub>(O<sub>nb</sub>为非桥氧,O<sub>b</sub>为桥氧)键变得更为松弛(相应距离增加)。随着 RO 或 R<sub>2</sub>O 加入量增加,连续网状 SiO<sub>2</sub> 骨架可以从松弛一个顶角发展到二个直至四个。Si—O—Si 键合状况的变化,明显影响到玻璃粘度和其它性质的变化。在 Na<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub> 系统中,当 O/Si 比由 2 增加到 2.5 时,玻璃粘度降低 8 个数量级。

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

X——每个多面体中非桥氧离子的平均数。

Y——每个多面体中桥氧离子平均数。

Z——每个多面体中氧离子平均总数。

R——玻璃中氧离子总数与网络形成离子总数之比。

这些参数之间存在着两个简单的关系:

$$X+Y=Z \text{ 和 } X+\frac{1}{2}Y=R \text{ 或 } X=2R-Z \quad Y=2Z-2R$$

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

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

(2) 10mol%Na<sub>2</sub>O·18mol%CaO·72mol%SiO<sub>2</sub> 玻璃:  $Z=4$ ;

$$R=\frac{10+18+72 \times 2}{72}=2.39; X=2R-Z=2 \times 2.39-4=0.78; Y=4-X=4-0.78=3.22。$$

但是,并不是所有玻璃都能简单地计算四个参数,因为有些玻璃中的离子并不属典型的网络形成离子或网络变性离子,如 Al<sup>3+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 等属于所谓中间离子,这时就不能准确地确定 R 值。在硅酸盐玻璃中,若组成中 R<sub>2</sub>O+RO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>1,则 Al<sup>3+</sup> 被认为是占据[AlO<sub>4</sub>]四面体的中心位置,Al<sup>3+</sup> 作为网络形成离子计算。若 R<sub>2</sub>O+RO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><1,则把 Al<sup>3+</sup> 作为网络变性离子计

算。但这样计算出来的  $Y$  值比真正  $Y$  值要小。一些玻璃的网络参数列于表 3-9。

组 成	$R$	$X$	$Y$
$\text{SiO}_2$	2	0	4
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	2.5	1	3
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	2.25	0.5	3.5
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	2	0	4
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	3	2	2
$\text{P}_2\text{O}_5$	2.5	1	3

从表 3-10 可以看出  $Y$  对玻璃一些性质的影响。表中每一对玻璃的两种化学组成完全不同,但它们都具有相同的  $Y$  值,因而具有几乎相同的物理性质。

在多种釉和搪瓷中氧和网络形成体之比一般在 2.25~2.75。通常钠钙硅玻璃中  $R$  值约为 2.4。

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

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

## 二、硼酸盐玻璃

硼酸盐玻璃具有某些优异的特性而使它成为不可取代的一种玻璃材料已愈来愈引起人们的重视。例如硼酐是唯一能用以制造有效吸收慢中子的氧化物玻璃。硼酸盐玻璃对  $X$  射线透过率高,电绝缘性能比硅酸盐玻璃优越等等。

$\text{B}_2\text{O}_3$  是硼酸盐玻璃中的主要玻璃形成剂。 $\text{B}-\text{O}$  之间形成  $\text{sp}^2$  三角形杂化轨道,它们之间形成三个  $\sigma$  键还有  $\pi$  键成分。 $X$  射线谱证实在  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃中,存在以三角形相互连结的硼氧组基团。图 3-32 是将  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的径向分布曲线对硼氧组环中的距离作图。横坐标上竖线的长度正比于散射强度,字母表示相应模型中原子间距离。在 800  $^{\circ}\text{C}$  时这些峰趋于消失或发生变化,说明这种环在高温下是不稳定的。按无规则网络学说,纯氧化硼玻璃的结构可以看成是由硼氧三角体无序地相连接而组成的向两度空间发展的网络,虽然硼氧键能略大于硅氧键能(见表 3-7),但因为  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的层状(或链状)结构的特性,即其同一层内  $\text{B}-\text{O}$  键很强,而层与层之间却由分子引力相连,这是一种弱键,所以  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃的一些性能比  $\text{SiO}_2$  玻璃要差。例如  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃软化温度低(约 450  $^{\circ}\text{C}$ ),化学稳定性差(易在空气中潮解)、热膨胀系数高,因而纯  $\text{B}_2\text{O}_3$  玻

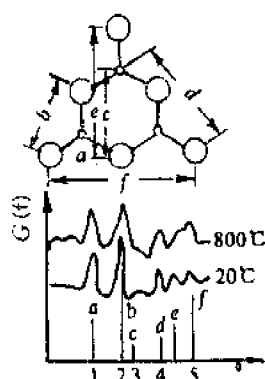


图 3-32 X 射线谱数据证明存在硼氧环

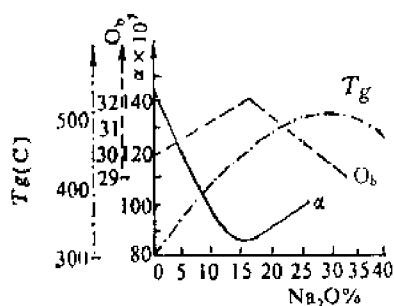


图 3-33 含  $B_2O_3$  二元玻璃中桥氧原子数量  $O_b$ 、热膨胀系数  $\alpha$  和软化温度  $T_g$  随碱金属氧化物含量的变化

璃实用价值小。它只有与  $R_2O$ 、 $RO$  等氧化物组合才能制成稳定的有实用价值的硼酸盐玻璃。

瓦伦研究了  $Na_2O-B_2O_3$  玻璃的径向分布曲线,发现当  $Na_2O$  含量由 10.3mol% 增至 30.8mol% 时,  $B-O$  间距由 0.137nm 增至 0.148nm。B 原子配位数随  $Na_2O$  含量增加而由 3 配位数转变为 4 配位。瓦伦这个观点又得到红外光谱和核磁共振数据的证实。实验证明当数量不多的碱金属氧化物同  $B_2O_3$  一起熔融时,碱金属所提供的氧不象熔融  $SiO_2$  玻璃中作为非桥氧出现在结构中,而是使硼氧三角体转变为由桥氧组成的硼氧四面体,致使  $B_2O_3$  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,从而加强了网络结构,并使玻璃的各种物理性能变好。这与相同条件下的硅酸盐玻璃相比,其性能随碱金属或碱土金属加入量的变化规律相反,所以称之为硼反常性。图 3-33 所示为含  $B_2O_3$  的二元玻璃中桥氧数目  $O_b$ 、热膨胀系数

$\alpha$  和软化温度  $T_g$  随  $R_2O$  含量的变化。由图可见,随  $Na_2O$  含量的增加,  $O_b$  的平均数逐渐增大,热膨胀系数逐渐下降。当  $Na_2O$  含量达到 15%~16% 时,桥氧又开始减少,热膨胀系数重新上升,这说明  $Na_2O$  含量高于 15%~16% 时结构发生变化。一般认为此时  $Na_2O$  提供的氧不是用于形成硼氧四面体,而是以非桥氧形式出现于三角体之中,从而使结构网络连接减弱,导致一系列性能变坏。实验数据证明,由于硼氧四面体之间本身带有负电荷不能直接相连,而通常是由硼氧三角体或另一种偶合存在的多面体来相隔,因此,四配位硼原子的数目不能超过由玻璃组成所决定的某一限度。

硼反常现象也可以出现在硼硅酸盐玻璃中,连续增加氧化硼加入量时,往往在性质变化曲线上出现极大值和极小值。这是由于硼加入量超过一定限度时,硼氧四面体与硼氧三角体相对含量变化而导致结构和性质发生逆转现象。

在熔制硼酸盐玻璃时常发生分相现象,这往往是由于硼氧三角体的相对数量很大,并进一步富集成一定区域而造成的。一般是分成互不相溶的富硅氧相和富碱硼酸盐相。 $B_2O_3$  含量愈高,分相倾向愈大。通过一定的热处理可使分相更加剧烈,甚至可使玻璃发生乳浊。

氧化硼玻璃的转变温度约 300℃,比  $SiO_2$  玻璃(1200℃)低得多,利用这一特点,硼酸盐玻璃广泛用作焊接玻璃、易熔玻璃和涂层物质的防潮和抗氧化。硼对中子射线的灵敏度高,硼酸盐玻璃作为原子反应堆的窗口对材料起到屏蔽中子射线的作用。

## 习 题

- 3-1 试简述硅酸盐熔体聚合物结构形成的过程和结构特点。
- 3-2 试分析影响熔体粘度的因素有哪些?
- 3-3 名词解释(并比较其异同)。



- 3-6 有两种不同配比的玻璃其组成如下:

序 号	Na <sub>2</sub> O(wt %)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt %)	SiO <sub>2</sub> (wt %)
1	8	12	80
2	12	8	80

3-11 有一组二元硅酸盐熔体,其  $R$  值变化规律如下,写出熔体一系列性质的变化规律(用箭头表示)

—————→ 增大

- (1) 游离碱含量
- (2) O/Si 比
- (3) 低聚物数量
- (4) 熔体粘度
- (5) 形成玻璃能力
- (6) 析晶能力

3-12 试比较硅酸盐玻璃与硼酸盐玻璃在结构与性能上的差异。

## 第四章 表面与界面

在讨论晶体和玻璃体时,我们假定物体中任意一个质点(原子或离子)都是处在三维无限连续的空间之中,周围对它的作用状况是完全相同的,而实际上处在物体表面的质点,其境遇和内部是不同的,表面的质点由于受力不均衡而处于较高的能阶。这就使物体表面呈现一系列特殊的性质。制备硅酸盐材料采用细分散的粉料,例如 1kg 石英砂从直径为  $10^{-2}\text{m}$  粉碎到  $10^{-9}\text{m}$ ,表面积与表面能的变化如表 4-1 示。从表中看出仅仅由于分散度的变化而使细粉石英表面能增加 1 千万倍。相当于 650kg 水升高  $1^\circ\text{C}$  需要的能量。粉碎石英的机械能转化为表面能贮存在石英粉内。由于高分散度物系比低分散度物系能量高得多,必然使物系由于分散度的变化而使两者在物理性质(如熔点、沸点、蒸气压、溶解度、吸附、润湿和烧结等)和化学性质(化学活性、催化、固相反应)方面有很大的差别。随着材料科学的发展,固体表面的结构和性能日益受到科学界的重视。随着近年来表面微区分析、超高真空技术以及低能电子衍射等研究手段的发展,使固体表面的组态、构型、能量和特性等方面的研究逐渐发展和深入,并逐渐形成一门独

表 4-1 石英粉表面积与表面能

直径(m)	表面积 $A(\text{m}^2/\text{g})$	表面能 $(\text{J}/\text{m}^2)$
$10^{-2}$	0.26	0.27
$10^{-9}$	$2.6 \times 10^6$	$2.7 \times 10^6$

立学科——表面化学和表面物理。

本章将讨论固体表面原子或分子的构型、能量等方面参数以及表面、界面行为和粘土-水系统的一系列胶体化学问题。

### § 4-1 固体的表面

固体的表面现象与液体相似,通常把一个相和它本身蒸气(或真空)接触的分界面称为表面。一个相与另一相(结构不同)接触的分界面称为界面。

固体表面上的原子(离子)与液体表面上一样,其受力是不对称的,但固体表面原子(离子)通常是定位的不象液体中那样可以自由流动。因此固体表面有其独特的物理化学特征,由于固体表面结构的复杂性,使研究固体表面比液体困难得多,也难以定量描述。

#### 一、固体表面的特征

##### 1. 固体表面的不均一性

绝大多数晶体是各向异性的,因而同一个晶体可以有許多性能不同的表面。同一种固体物质,制备或加工条件不同也会有不同的表面性质。实际晶体的表面由于晶格缺陷、空位或位错而造成表面的不均一性。另外,只要固体暴露在空气中,其表面总是被外来物质所污染,被吸附的外来原子可占据不同的表面位置,形成有序或无序排列,也引起了固体表面的不均一性。实际固体表面无论如何加工,从原子尺度衡量,即使宏观看来很光滑的表面,实际上也是凹凸不平的。总之,实际固体表面的不均一性,使固体表面的性质悬殊较大,从而增加了固体表面结构和性质研究的难度。

## 2. 固体表面力场

晶体中每个质点周围都存在着一个力场,在晶体内部,质点力场是对称的。但在固体表面,质点排列的周期重复性中断,使处于表面边界上的质点力场对称性破坏,表现出剩余的键力,这就是固体表面力。

固体表面和表面附近的分子或原子之间的作用力与分子间的作用力是不同的,分子间作用力的范围只有几个分子直径的距离,大约  $0.3 \sim 0.5 \text{ nm}$ 。而宏观尺寸的物质之间相互作用力的作用范围较通常的范德华力大得多,称之为长程力。长程力实际上是两相之间的分子引力,通过某种方式加合和传递产生的。其本质仍属范德华力。

### (1) 范德华力

范氏力又称为分子引力,它是固体表面产生物理吸附和气体凝聚的原因,分子引力与液体内压、表面张力、蒸气压、蒸发热等性质密切相关。

范氏力主要来源于三种不同的力。

①定向作用力(静电力)。主要发生在极性分子(离子)之间。相邻两个极化电矩因极性不同而发生作用的力称为定向作用力。

②诱导作用力。发生在极性分子与非极性分子之间。诱导,是指在极性分子作用下,非极性分子被极化诱导出一个暂时的极化电矩,随后与原来的极性分子产生定向作用。

③分散作用力(色散力)。主要发生在非极性分子之间。非极性分子是指其核外电子云呈球形对称而不显示永久的偶极矩。但就电子在绕核运动的某一瞬间,在空间各个位置上,电子分布并非严格相同,这样就将呈现出瞬间的极化电矩。许多瞬间极化电矩之间以及它对相邻分子的诱导作用都会引起相互作用效应,这称为色散力。

应该指出,对于不同物质,上述三种作用并非均等。例如对于非极性分子,定向作用和诱导作用力很小而主要是色散力。但范氏力是普遍存在于分子或原子之间的一种力。范氏力是三种力的合力,它与分子间距离的七次方成反比,这说明分子间引力的作用范围极小,一般约为  $0.3 \sim 0.5 \text{ nm}$  以内。当两个分子过份靠近而引起电子层间斥力约等于  $B/r^3$ ,可见与上述分子引力相比,这种斥力随距离的递减速率要大  $10^3$  倍,故范氏力通常只表现出引力作用。

### (2) 长程力

按作用原理不同,长程力分为两类,一类是依靠粒子间的电场传播的,如色散力,它可以简单加和,一个原子和一块面积无限、厚度无限的平板之间总的作用力,可以通过这块板上每一个原子色散力的总和来求得。当要求不太严格,并且原子到平板之间的距离远大于原子直径时,这种加和可以近似地用积分代替。另一类是通过一个分子到另一个分子逐个传播而达到长距离的,如诱导力,偶极矩。诱导偶极矩在传播时,相互作用能随层数的增加而以指数衰减,且只与被吸附物质的极化率有关,而与固体表面的极化率已无关。

## 二、晶体表面结构

### 1. 离子晶体的表面

固体表面结构可以从微观质点的排列状态和表面几何状态两方面来描述。前者属于原子尺寸范围的超细结构;后者属于一般的显微结构。

表面力的存在使固体表面处于较高的能量状态。液体总是力图形成球形表面来降低系统的表面能,而晶体由于质点不能自由流动,只能借助离子极化、变形、重排并引起晶格畸变来降低表面能,这样就造成表面层与内部结构差异,对于不同结构的物质,其表面力的大小和影响

不同,因而表面结构状态也不相同。

离子晶体(MX型)在表面力作用下,离子的极化与重排过程如图4-1所示。处于表面层的负离子( $X^-$ )只受到上下和内侧正离子( $M^+$ )的作用,而外侧是不饱和的,电子云将被拉向内侧的正离子一方而发生极化变形,该负离子诱导成偶极子如图4-1(B),表面质点通过电子云极化变形来降低表面能的这一过程称为松弛。松弛在瞬间即可完成,其结果改变了表面层的键性。接着是发生离子重排过程。从晶格点阵排列的稳定性考虑,作用力较大、极化率小的正离子应处于稳定的晶格位置。为降低表面能,各离子周围作用能应尽量趋于对称,因而 $M^+$ 在内部质点作用下向晶体内部靠拢,而易极化的 $X^-$ 受诱导极化偶极子排斥而被推向外侧。从而形成表面双电层如图4-1(C)。随着重排过程的进行,表面层中离子间键性逐渐过渡为共价键性,固体表面好象被一层负离子所屏蔽并导致表面层在组成上为非化学计量的。重排的结果使晶体表面能量上趋于稳定。图4-2是维尔威(Verwey)以氯化钠晶体为例所作的计算结果。由图可见在NaCl晶体表面,最外层和次层质点面网之间 $Na^+$ 离子的距离为0.266nm,而 $Cl^-$ 离子间距离为0.286nm,因而形成一个厚度为0.020nm的表面双电层。这样的表面结构已被间接地由表面对Kr的吸附和同位素交换反应所证实。此外,在真空中分解 $MgCO_3$ 所制得的MgO粒子呈现相互排斥的现象也是一个例证。可以预料,对于其它由半径大的负离子与半径小的正离子组成的化合物,特别是金属氧化物如 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 等也会有相应的效应,也就是在这些氧化物的表面,大部分由氧离子组成,正离子则被氧离子所屏蔽。而产生这种变化的程度主要取决于离子极化性能。由表4-2所示数据可见,所列化合物中, $PbI_2$ 表面能最小, $PbF_2$ 次之, $CaF_2$ 最大。这是因为 $Pb^{2+}$ 和 $I^-$ 都具有最大的极化性能,双电层厚导致表面能和硬度都降低。如用极化性能小的 $Ca^{2+}$ 和 $F^-$ 依次置换 $Pb^{2+}$ 和 $I^-$ ,表面能和硬度迅速增加,可以预料相应的双电层厚度将减小。

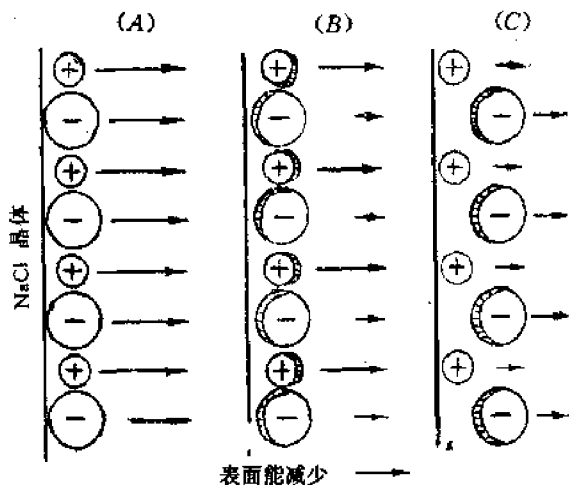


图4-1 离子晶体表面的电子云变形和离子重排

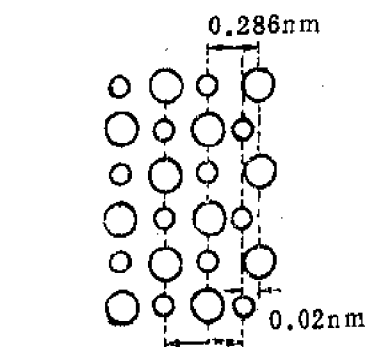


图4-2 在NaCl晶体中,阳离子从(100)面缩进去,在表面层中形成一个0.02nm厚度的双电层

当晶体表面最外层形成双电层以后,它将对次内层发生作用,并引起内层离子的极化与重排,这种作用随着向晶体的纵深推移而逐步衰减。表面效应所能达到的深度,与阴、阳离子的半径差有关,如NaCl那样半径差大时,大约延伸到第五层,半径差小者,大约到2~3层。

表 4-2 某些晶体中极化性能与表面能关系

化 合 物	表面能(N/m)	硬 度
PbI <sub>2</sub>	0.13	1
PbF <sub>2</sub>	0.90	2
BaSO <sub>4</sub>	1.25	2.5~3.5
SrSO <sub>4</sub>	1.40	3~3.5
CaF <sub>2</sub>	2.50	4

不断向纵深扩展,结果使粉体表面结构趋于无定形化。不仅增加粉体活性,由于双电层结构使表面荷电而容易引起磨细的粉体又重新团聚。因而在微细粉体提高表面活性的同时又防止粉体团聚将又是一个与表面化学与物理有关的研究课题。

## 2. 晶体表面的几何结构

图 4-3 是一个具有面心立方结构的晶体表面构造。详细描述了(100)、(110)、(111)三个低指数面上原子的分布。可以看到,随着结晶面的不同,表面上原子的密度也不同。各个晶面上原子的密度如表 4-3 所示。(100)、(110)、(111)三个晶面上原子的密度存在着很大的差别,这也是不同结晶面上吸附性、晶体生长、溶解度及反应活性不同的原因。

实验观测表明,固体实际表面通常不是平坦的。应用精密干涉仪检查发现,即使是完整解理的云母表面也存在着从 2~100nm,甚至达到 200nm 的不同高度的台阶。从原子尺度看,这无疑是很粗糙的。因此,固体的实际表面是不规则 and 粗糙的,存在着无数台阶、裂缝和凹凸不平的山峰谷。这些不同的几何状态必然会对表面性质产生影响,其中最重要的是表面粗糙度和微裂纹。

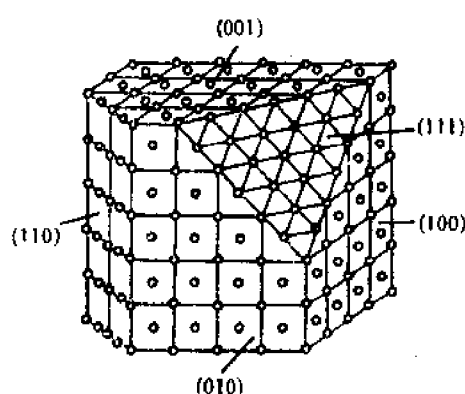


图 4-3 面心立方晶格的低指数面

表 4-3 结晶面、表面原子密度及邻近原子数

构 造	结晶面	表面密度	最邻近原子	次邻近原子
简立方	(100)	0.785	4	4
	(110)	0.555	2	2
	(111)	0.453	6	6
体心立方	(110)	0.833	4	4
	(100)	0.589	4	4
	(111)	0.340	6	6
面心立方	(111)	0.907	6	6
	(100)	0.785	4	4
	(110)	0.555	2	2

表面粗糙度会引起表面力场的变化,进而影响其表面结构。从色散力的本质可见,位于凹谷深处的质点,其色散力最大,凹谷面上和平面上次之,位于峰顶处则最小。反之,对于静电力,则位于孤立峰顶处应最大,而凹谷深处最小。这样,表面粗糙度将使表面力场变得不均匀,其活

性及其它表面性质也随之发生变化。其次,粗糙度还直接影响固体比表面积,内、外表面积比值以及与之相关的属性,如强度、密度、润湿、孔隙率、透气性……等。此外,粗糙度还关系到两种材料间的封接和结合界面间的啮合和结合强度。

表面微裂纹可以因晶体缺陷或外力而产生。微裂纹对脆性材料的强度尤为重要。表面微裂纹在材料中起着应力倍增器的作用,使位于裂纹尖端的实际应力远远大于所施加的应力。根据格里菲斯(Griffith)材料断裂应力( $\sigma_c$ )与微裂纹长度( $c$ )的关系式:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (4-1)$$

式中  $E$  为弹性模量, $\gamma$  是表面能,由(4-1)式可以看出:高强度材料, $E$  和  $\gamma$  应大而裂纹尺寸应小。格里菲斯用刚拉制的玻璃棒做试验,弯曲强度为  $6 \times 10^8 \text{N/m}^2$ ,该棒在空气中放置几小时后强度下降为  $4 \times 10^8 \text{N/m}^2$ ,他发现强度下降的原因是由于大气腐蚀而形成表面微裂纹。由此可见,控制表面裂纹的大小、数目和扩展,就能更充分地利用材料固有的强度。例如,玻璃的钢化 and 预应力混凝土制品的增强原理就是使外层通过表面处理而处于压应力状态,从而闭合表面微裂纹。

固体表面的各种性质不是其内部性质的延续。由于表面吸附的缘故,使内外性质相差较大。一般的金属,表面上都被一层氧化膜所覆盖。如铁在  $570^\circ\text{C}$  以下形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  的表面结构,表面层氧化物为高价、次价和低价,最里层才是金属。一些非氧化物材料,如  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面上也有一层氧化物。而氧化铝之类的氧化物表面则被  $(\text{OH})^-$  基所覆盖。为了研究真实晶体表面结构或一些高技术材料制备的需要,欲获得洁净的表面,一般可以用真空镀膜、真空劈裂、离子冲击、电解脱离及蒸发或其它物理化学方法来清洁被污染的表面。

### 三、固体的表面能

表面能的含义是每增加单位表面积时,体系自由能的增量。表面张力是扩张表面单位长度所需要的力。单位面积的能量和单位长度的力是等因次的( $\text{J/m}^2 = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}}$ )。在液体中,原子和原子团易于移动,拉伸表面时,液体原子间距离并不改变,附加原子几乎立即迁移到表面。所以,与最初状态相比,表面结构保持不变。因此液体表面张力和表面能在数值上是相等的。只是同一事物从不同角度提出的物理量。在考虑界面性质的热力学问题时,用表面能恰当,而在分析各种界面交接时的相互作用以及它们的平衡关系时,则采用表面张力较方便。在液体中这两个概念常交替使用。然而,对于固体,仅仅当缓慢的扩散过程引起表面或界面面积发生变化时,例如晶粒生长过程中晶界运动时,上述两个量在数值上相等。如果引起表面变形过程比原子迁移率快得多,则表面结构受拉伸或压缩而与正常结构不同,在这种情况下,表面能与表面张力在数值上不相等。

固体的表面能可以通过实验测定或理论计算法来确定。较普遍采用的实验方法是将固体熔化测定液态表面张力与温度的关系,作图外推到凝固点以下来估算固体的表面张力。理论计算比较复杂,下面介绍两种近似的计算方法。

#### 1. 共价键晶体表面能

共价键晶体不必考虑长程力的作用,表面能( $u_s$ )即是破坏单位面积上的全部键所需能量之一半。

$$u_s = \frac{1}{2} u_i \quad (4-2)$$

式中  $u_b$  为破坏化学键所需能量。

以金刚石的表面能计算为例,若解理面平行于(111)面,则 $\sqrt{3}$ 面出每  $\text{m}^2$  上有  $1.83 \times 10^{19}$  个键,若取键能为  $376.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,则可算出表面能为

$$u_s = \frac{1}{2} \times 1.83 \times 10^{19} \times \frac{376.6 \times 10^3}{6.022 \times 10^{23}} = 5.72 \text{ J/m}^2$$

## 2. 离子晶体的表面能

每一个晶体的自由能都是由两部分组成:体积自由能和一个附加的过剩界面自由能。为了计算固体的表面自由能,我们取真空中绝对零度下一个晶体的表面模型,并计算晶体中一个原子(离子)移到晶体表面时自由能的变化。在  $0\text{K}$  时,这个变化等于一个原子在这两种状态下的内能之差  $(\Delta U)_{s,v}$ 。以  $u_{ib}$  和  $u_{is}$  分别表示第  $i$  个原子(离子)在晶体内部与在晶体表面上时,和最邻近的原子(离子)的作用能,用  $n_{ib}$  和  $n_{is}$  分别表示第  $i$  个原子在晶体体积内和表面上时,最邻近的原子(离子)的数目(配位数)。无论从体积内或从表面上拆除第  $i$  个原子都必须切断与最邻近原子的键。对于晶体中每取走一个原子所需能量为  $u_{ib} \cdot n_{ib}/2$ ,在晶体表面则为  $n_{is} \cdot u_{is}/2$ 。这里除 2 是因为每一根键是同时属于两个原子的,因为  $n_{ib} > n_{is}$ ,而  $u_{ib} \approx u_{is}$ ,所以,从晶体内取走一个原子比从晶体表面取走一个原子所需能量大。这表明表面原子具有较高的能量。以  $u_{ib} = u_{is}$ ,我们得到第  $i$  个原子在体积内和表面上两个不同状态下内能之差为:

$$(\Delta U)_{s,v} = \left[ \frac{n_{ib} u_{ib}}{2} - \frac{n_{is} u_{is}}{2} \right] = \frac{n_{ib} u_{ib}}{2} \left[ 1 - \frac{n_{is}}{n_{ib}} \right] = \frac{U_a}{N} \left[ 1 - \frac{n_{is}}{n_{ib}} \right] \quad (4-3)$$

$U_a$  为晶格能,  $N$  为阿伏加德罗常数。

如果  $L_s$  表示  $1\text{m}^2$  表面上的原子数,我们从(4-3)式得到

$$\frac{L_s U_a}{N} \left( 1 - \frac{n_{is}}{n_{ib}} \right) = (\Delta U)_{s,v} \cdot L_s = \gamma_a \quad (4-4)$$

$\gamma_a$  是  $0\text{K}$  时的表面能(单位面积的附加自由能)。

在推导方程(4-4)时,我们没有考虑表面层结构与晶体内部结构相比的变化。为了估计这些因素的作用,我们计算  $\text{MgO}$  的(100)面的  $\gamma_a$  并与实验测得的  $\gamma$  进行比较。

$\text{MgO}$  晶体  $U_a = 3.93 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ,  $L_s = 2.26 \times 10^{19}/\text{m}^2$ ,  $N = 6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$  和  $n_{is}/n_{ib} = 5/6$ 。由方程(4-4)计算得到  $\gamma_a = 24.5 \text{ J/m}^2$ 。在  $77\text{K}$  下,真空中测得  $\text{MgO}$  的  $\gamma$  为  $1.28 \text{ J/m}^2$ 。由

表 4-4 一些材料在真空或惰性

气氛中表面能值

材 料	温度( $^{\circ}\text{C}$ )	表面能 ( $\text{mN/m}$ )
水	25	72
$\text{NaCl}$ (液)	801	114
$\text{NaCl}$ (晶)	25	300
硅酸钠(液)	1000	250
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (液)	2080	700
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (固)	1850	905
$\text{MgO}$ (固)	25	1000
$\text{TiC}$ (固)	1100	1190
$0.13\text{Na}_2\text{O}-0.13\text{CaO}$	1350	350
$-0.74\text{SiO}_2$ (液)		

此可见,计算值约是实验值的 20 倍。

实测表面能的值比理想表面能的值低的原因之一,可能是表面层的结构与晶体内部相比发生了改变,在包含有大阴离子和小阳离子的  $\text{MgO}$  晶体与  $\text{NaCl}$  类似,  $\text{Mg}^{2+}$  从表面向内缩进,表面将由可极化的氧离子所屏蔽,实际上等于减少了表面上的原子数。根据方程(4-4)这就导致  $\gamma_a$  降低。另一个原因可能是自由表面不是理想的平面,而是由许多原子尺度的阶梯构成,这在计算中没有考虑。这样使实验数据中的真实面积实际上比理论计算所考虑的面积大,这也使计算  $\gamma_a$  偏大。

固体和液体的表面能与周围环境条件,如温度、气压、第二相的性质等条件有关。随着温度上升,表面能是下降的。一些物质在真空中或惰性气体中的表面能值如表 4-4 所示。

## § 4-2 界面行为

固体的表面总是与气相、液相或其它固相接触的,在表面力的作用下,接触界面上将发生一系列物理或化学过程。界面化学是以多相体系为研究对象,研究在相界面发生的各种物理化学过程的一门科学。硅酸盐材料制造的技术领域中,有很多涉及相界面间的物理变化和化学变化的问题,如果应用界面化学的规律就可以改变界面的物性,改善工艺条件和开拓新的技术领域。

### 一、弯曲表面效应

由于表面张力的存在,使弯曲表面上产生一个附加压力。如果平面的压力为  $P_0$ ,弯曲表面产生的压力差为  $\Delta P$ ,则总压力为  $P = P_0 + \Delta P$ 。附加压力  $\Delta P$  有正负,它的符号取决于  $r$  (曲面的曲率)。凸面时,  $r$  为正值;凹面时  $r$  为负值。图 4-4 表示不同曲率表面的情况,如果液面取小

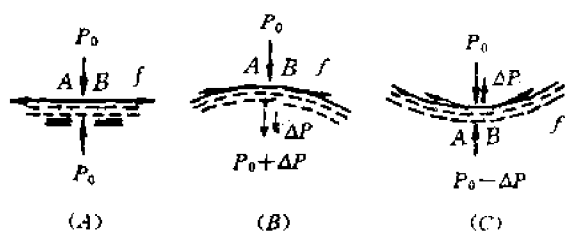


图 4-4 弯曲表面上的附加压力的产生

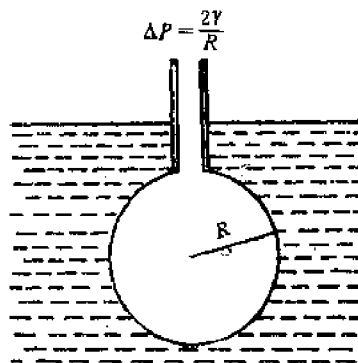


图 4-5 液体中气泡的形成

面积  $AB$ ,  $AB$  面上受表面张力的作用,力的方向与表面相切。如果是平面,沿四周表面张力抵消,液体表面内外压力相等。如果液面是弯曲的,凸面的表面张力合力指向液体内部,与外压力  $P_0$  方向相同,因此凸面上所受到的压力比外部压力  $P_0$  大,  $P = P_0 + \Delta P$ , 这个附加压力  $\Delta P$  是正的。在凹面时,表面张力的合力指向液体表面的外部,与外压力  $P_0$  方向相反,这个附加压力  $\Delta P$  有把液面往外拉的趋向,凹面所受到的压力  $P$  比平面的  $P_0$  小,  $P = P_0 - \Delta P$ 。由此可见,弯曲表面的附加压力  $\Delta P$  总是指向曲面的曲率中心,当曲面为凸面时,  $\Delta P$  为正值;当凹面时  $\Delta P$  为负值。

附加压力与表面张力的关系可以用如下方法求得:把一根毛细管插入液体中,向毛细管吹气,在管端形成一个半径为  $R$  的气泡(如图 4-5 所示)。如果管内压力增加,气泡体积增加  $dV$ ,相应表面积也增加  $dA$ 。如果液体密度是均匀的,不计重力的作用,那么阻碍气泡体积增加的唯一阻力是由于扩大表面积所需要的总表面能。为了克服表面张力,环境所做的功为  $(P - P_0)dV$ ,平衡时这个功应等于系统表面能的增加:

$$(P - P_0)dV = \gamma dA$$

$$\Delta P dV = \gamma dA$$



因为  $dv = 4\pi R^2 dR$ ;  $dA = 8\pi R dR$

$$\text{得 } \Delta P = 2\gamma/R \quad (4-5)$$

对于非球面的曲面可以导出

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4-6)$$

式中  $r_1$  和  $r_2$  为曲面的主曲率半径。当  $r_1 = r_2$  时, (4-6) 式即为 (4-5) 式。(4-6) 式是著名的拉普拉斯(Laplace)公式, 此式对固体表面也同样适用。若为两块相互平行的平板间的液体液面上附加压力(因为  $r_2 = \infty$ ) 为  $\Delta P = \gamma/r_1$ , 当  $r_1$  很小时, 这种压力称为毛细管力。

表 4-5 弯曲表面的压力差

物 质	表面张力 (mN/m)	曲率半径 ( $\mu\text{m}$ )	压力差 (MPa)
石英玻璃	300	0.1	12.3
		1.0	1.23
		10.0	0.123
液态钴 1550℃	1935	0.1	7.80
		1.0	0.70
		10.0	0.078
水 15℃	72	0.1	2.94
		1.0	0.294
		10.0	0.0294
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 固 1850℃	905	0.1	7.4
		1.0	0.74
		10.0	0.074
硅酸盐熔体	300	100	0.006

当曲率半径很小时, 由于表面张力引起的压力差可以达到每平方厘米几十公斤的压力。正是这个附加压力推动了烧结过程的进行。一些物质的曲面所造成的压力差如表 4-5 所示。由表中可见, 附加压力与曲面半径成反比而与表面张力成正比。

将一杯液体分散成微小液滴时, 液面就由平面变成凸面, 凸形曲面对液滴所施加的附加压力使液体的化学位增加, 从而使液滴的蒸气压随之增大。所以, 液滴的蒸气压必然大于同温度下平面液体的蒸气压。它们之间的关系可以用开尔文(Kelvin)方程描述。

$$\ln P/P_0 = \frac{2M\gamma}{\rho RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (4-7)$$

$$\text{或} \quad \ln P/P_0 = \frac{M\gamma}{\rho RT} \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4-8)$$

式中  $P$  为曲面上蒸气压,  $P_0$  为平面上蒸气压,  $r$  为球形液滴之半径,  $P_1$  和  $P_2$  分别为曲率半径为  $r_1$  和  $r_2$  曲面上的饱和蒸气压,  $\rho$  为液体密度,  $M$  为分子量,  $R$  为气体常数。

开尔文公式的结论是凸面蒸气压 > 平面 > 凹面。球形液滴表面蒸气压随半径减小而增大。由表 4-5 可以看出, 当表面曲率在  $1\mu\text{m}$  时, 由曲率半径差异而引起的压差已十分显著。这种蒸气压差, 在高温下足以引起微细粉体表面上出现由凸面蒸发而向凹面凝聚的气相传质过程, 这是粉体烧结传质的一种方式。

开尔文公式也可应用于毛细管内液体的蒸气压变化。如液体对管壁润湿, 开尔文式写成

$$\ln P/P_0 = -\frac{2\gamma M}{\rho RT} \cdot \frac{1}{r} \cdot \cos\theta \quad (4-9)$$

式中  $r$  为毛细管半径。若  $\theta \approx 0^\circ$ , 表示液体对毛细管壁完全润湿, 液面在毛细管中呈半球形凹面, 则

$$\ln P/P_0 = -\frac{2\gamma M}{\rho RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (4-10)$$

即凹面上蒸气压低于平面上蒸气压。如果在指定温度下, 环境蒸气压为  $P_0$  时 ( $P_{\text{凹}} < P_0 < P_{\text{平}}$ ), 则该蒸气压对平面液体未达饱和, 但对管内凹面液体已呈过饱和, 此蒸气在毛细管内会凝聚成

液体。这个现象称为毛细管凝聚。

毛细管凝聚现象在生活和生产中常可遇到。例如,陶瓷生坯中有很多毛细孔,从而有许多毛细管凝聚水,这些水由于蒸气压低而不易被排除,若不预先充分干燥,入窑将易炸裂。又如水泥地面在冬天易冻裂也与毛细管凝聚水的存在有关。

开尔文公式用于固体的溶解度,可以导出类似的关系:

$$\ln C/C_0 = \frac{2\gamma_{LS}M}{dRT\bar{r}} \quad (4-11)$$

式中  $\gamma_{LS}$  为固液界面张力,  $C$ 、 $C_0$  分别为半径为  $r$  的小晶体与大晶体的溶解度,  $d$  为固体密度。(4-11)式含义是微小晶粒溶解度大于普通颗粒的溶解度。

综上所述,表面曲率对其蒸气压,溶解度和熔化温度等物理性质有着重要的影响。固体颗粒愈小,表面曲率愈大,则蒸气压和溶解度增高而熔化温度降低。弯曲表面的这些效应在以微细粉体作原料的硅酸盐工业中,无疑将会影响一系列工艺过程和最终产品的性能。

## 二、润湿与粘附

润湿是固液界面上的重要行为。润湿是近代很多工业技术的基础。例如:机械的润滑,注水采油,油漆涂布,金属焊接,陶瓷、搪瓷的坯釉结合,陶瓷与金属的封接等工艺和理论都与润湿作用有密切关系。

润湿的热力学定义是:固体与液体接触后,体系(固体+液体)的吉布斯自由能降低时,就称润湿。

根据润湿程度不同可分为附着润湿、铺展润湿及浸渍润湿三种,如图4-6所示。

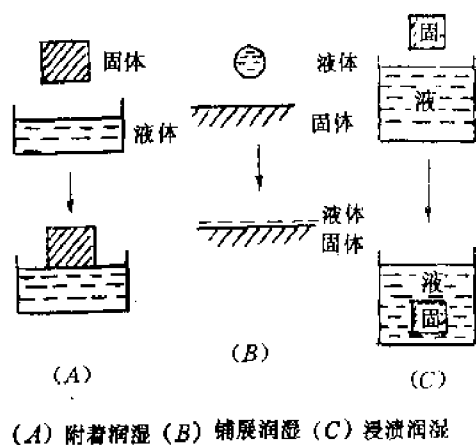


图4-6 润湿的三种形式

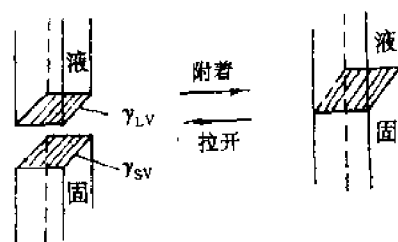


图4-7 附着功示意图

### 1. 附着润湿

这是指液体和固体接触后,变液-气界面和固-气界面为固-液界面。设这三种界面的面积均为单位值(如 $1\text{cm}^2$ ),比表面吉布斯自由能分别为  $\gamma_{LV}$ 、 $\gamma_{SV}$ 、 $\gamma_{SL}$ ,则上述过程的吉布斯自由能变化为:

$$\Delta G_1 = \gamma_{SL} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SV}) \quad (4-12)$$

对此种润湿的逆过程,  $\Delta G_2 = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ ,此时外界对体系所做的功为  $W$ ,如图4-7所示。

$$W = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4-13)$$

$W$  称为附着功或粘附功。它表示将单位截面积的液-固界面拉开所作的功。显然,此值愈大表示固液界面结合愈牢,也即附着润湿愈强。

在陶瓷和搪瓷生产中釉和珐琅在坯体上牢固附着是很重要的。一般  $\gamma_{LV}$  和  $\gamma_{SV}$  均是固定的。在实际生产中为了使液相扩散和达到较高的附着功。一般采用化学性能相近的两相系统,这样可以降低  $\gamma_{SL}$ ,由(4-13)式可知这样可以提高粘附功  $W$ 。另外,在高温煅烧时两相之间如发生化学反应,这样会使坯体表面变粗糙,熔质填充在高低不平的表面上,互相啮合,增加两相之间的机械附着力。

## 2. 铺展润湿

从热力学观点看,液滴落在清洁平滑的固体表面上,当忽略液体的重力和粘度影响时,则液滴在固体表面上的铺展是由固-气(SV)、固-液(SL)和液-气(LV)三个界面张力所决定的,其平衡关系可由图4-8和下式确定。

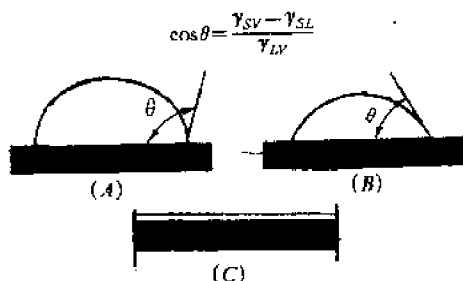


图4-8 润湿与液滴的形状

(A) 不润湿,  $\theta > 90^\circ$ ; (B) 润湿,  $\theta < 90^\circ$ ;

(C) 完全润湿,  $\theta = 0^\circ$ , 液体铺开

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4-14)$$

$$F = \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4-15)$$

式中  $\theta$  是润湿角,  $F$  是润湿张力。显然,当  $\theta > 90^\circ$  则因润湿张力小而不润湿;  $\theta < 90^\circ$  则润湿;而  $\theta = 0^\circ$ , 润湿张力  $F$  最大,可以完全润湿,即液体在固体表面上自由铺展。

从(4-15)式得出,润湿的先决条件是  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ , 或者  $\gamma_{SL}$  十分微小。当固-液两相的化学性能或化学结合方式很接近时,是可以满足这一要求的。因此,硅酸盐熔质在氧化物固体上一般会形成小的润湿角,甚至完全将固体润湿。而在金属熔质与氧化物之间,由于结构不同,界面能  $\gamma_{SL}$  很大,  $\gamma_{SV}$

$< \gamma_{SL}$ , 按(4-14)式算得  $\theta > 90^\circ$ 。

从(4-14)式还可以看到  $\gamma_{LV}$  的作用是多方面的,在润湿的系统中( $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ ),  $\gamma_{LV}$  减小会使  $\theta$  缩小,而在不润湿的系统中( $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ )  $\gamma_{LV}$  减小使  $\theta$  增大。

## 3. 浸渍润湿

这是指固体浸入液体中的过程。如将陶瓷生坯浸入釉中。在此过程中,固-气界面为固-液界面所代替,而液体表面没有变化。一种固体浸渍到液体中的自由能变化可由下式表示。

$$-\Delta G = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (4-16)$$

若  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ , 则  $\theta < 90^\circ$ , 于是浸渍润湿过程将自发进行。倘若  $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ , 则  $\theta > 90^\circ$ , 要将固体浸于液体之中必须做功。

综上所述,可以看出三种润湿的共同点是:液体将气体从固体表面排挤开,使原有的固-气(或液-气)界面消失。而代之以固-液界面。铺展是润湿的最高标准,能铺展则必能附着和浸渍。

润湿是人们生产实践和日常生活中经常遇到的现象。很多工业技术中要求改善固-液界面的润湿性,但也有很多场合要求固-液界面不润湿。如矿物浮选,要求分离去的杂质为水润湿,而有用的矿石不为水所润湿。又如防雨布、防水涂层等。如何改变固-液润湿性以适应生产技术的要求呢?下面讨论影响润湿的因素。

从公式(4-14)可以看出,改善润湿性主要取决于  $\gamma_{SV}$ 、 $\gamma_{LV}$  和  $\gamma_{SL}$  的相对大小。而这三者中,

改变  $\gamma_{SV}$  是不可能的, 只能从改变  $\gamma_{SL}$  和  $\gamma_{LV}$  方面考虑。在陶瓷生产中常采用使固液两相组成尽量接近来降低  $\gamma_{SL}$  和通过在玻璃相中加入  $B_2O_3$  和  $PbO$  来降低  $\gamma_{LV}$ 。又例如金属陶瓷中, 纯铜与碳化锆 ( $ZrC$ ) 之间接触角  $\theta = 135^\circ$  ( $1100^\circ C$ )。当铜中加入少量镍 (0.25%)。  $\theta$  降为  $54^\circ$ , Ni 的作用是降低  $\gamma_{SL}$ , 这样就使铜-碳化锆结合性能得到改善。

当液相铺展在固相上时, 真实固体表面是粗糙的和被污染的。这些因素对润湿过程会发生重要的影响。

从热力学考虑当系统处于平衡时, 界面位置的少许移动所产生的界面能净变化应等于零。于是, 假设界面在固体表面上从图4-9(A)中的 A 点推进到 B 点。这时固液界面积扩大  $\delta s$ , 而固体表面减小了  $\delta s$ , 液气界面积则增加了  $\delta s \cdot \cos \theta$ 。平衡时有:

$$\gamma_{SL} \cdot \delta s + \gamma_{LV} \cdot \delta s \cos \theta - \gamma_{SV} \cdot \delta s = 0$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (4-17)$$

而实际表面具有一定的粗糙度如图4-9(B), 因此真正表面积较表观面积为大 (设大  $n$  倍)。如图4-9(B), 界面位置同样由 A' 点移到 B' 点, 使固液界面的表观面积仍增大  $\delta s$ 。但此时真实表

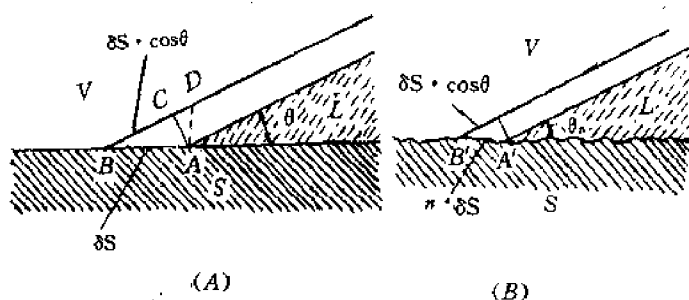


图4-9 表面粗糙度对润湿的影响

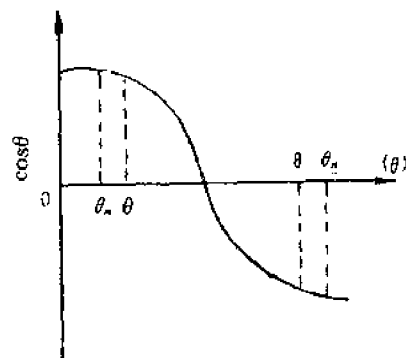


图4-10  $\theta$  与  $\theta_n$  的关系

面积增大了  $n\delta s$ , 固气界面实际上也减小了  $n\delta s$ , 而液气界面积则净增大了  $\delta s \cdot \cos \theta$ , 于是

$$\gamma_{SL} \cdot n\delta s + \gamma_{LV} \cdot \delta s \cos \theta_n - \gamma_{SV} \cdot n\delta s = 0$$

$$\cos \theta_n = \frac{n(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = n \cdot \cos \theta$$

$$\frac{\cos \theta_n}{\cos \theta} = n \quad (4-18)$$

式中  $n$  是表面粗糙度系数,  $\cos \theta_n$  是对粗糙表面的表观接触角。由于  $n$  值总是大于1的, 故  $\theta$  和  $\theta_n$  的相对关系将按图4-10所示的余弦曲线变化, 即  $\theta < 90^\circ$ ,  $\theta > \theta_n$ ; 当  $\theta = 90^\circ$ ,  $\theta = \theta_n$ ; 当  $\theta > 90^\circ$  时,  $\theta < \theta_n$ 。由此得出结论: 当真实接触角  $\theta$  小于  $90^\circ$  时, 粗糙度愈大, 表观接触角愈小, 就容易润湿。当  $\theta$  大于  $90^\circ$  时, 则粗糙度愈大, 愈不利于润湿。

粗糙度对改善润湿与粘附强度的实例生活中随时可见, 如水泥与混凝土之间, 表面愈粗糙, 润湿性愈好, 而陶瓷元件表面被银, 必须先将瓷件表面磨平并抛光, 才能提高瓷件与银层之间润湿性。

前面所提及的  $\gamma_{SV}$  都是指固体置于蒸气或真空中的表面张力, 而真实固体表面都有吸附膜, 吸附是降低表面能的, 由(4-15)式可见,  $\gamma_{SL}$  降低, 对润湿不利。在陶瓷生坯上釉前和金属与

陶瓷封接等工艺中,都要使坯体或工件保持清洁,其目的是去除吸附膜,提高 $\gamma_{sv}$ 以改善润湿性。

润湿现象的实际情况比理论分析要复杂得多,有些固相与液相之间在润湿的同时还有溶解现象,这样就造成相组成在润湿过程中逐渐改变,随之出现界面张力的变化,如果固液之间还发生化学反应,就远超出润湿所讨论的范围。

### 三、吸附与表面改性

固体表面如未受到特别的处理,其表面总是被吸附膜所覆盖。这是因为新鲜表面具有较强的表面力,能迅速地从空气中吸附气体或其它物质来满足它的结合要求。

吸附是一种物质的原子或分子附着在另一物质表面的现象。由于吸附膜的形成改变了表面原来的结构和性质,从而达到表面改性的目的。

表面改性是利用固体表面吸附特性通过各种表面处理改变固体表面的结构和性质,以适应各种预期的要求,例如,在用无机填料制备复合材料时,经过表面改性,使无机填料由原来的亲水性改为疏水性和亲油性,这样就提高该物对有机物质的润湿性和结合强度,从而改善复合材料的各种理化性能。因此,表面改性对材料的制造工艺和材料性能都有很重要的作用。

表面改性实质上是通过改变固体表面结构状态和官能团来实现的。其中最常用的是各种有机表面活性物质(表面活性剂)。

能够降低体系的表面(或界面)张力的物质称为表面活性物质。表面活性剂必须指明对象,而不是对任何表面都适用的。如:钠皂是水的表面活性剂。对液态铁就不是;反之,硫、碳对液态铁是表面活性剂,对水就不是。一般来说,非特别指明,表面活性剂都对水而言,表面活性剂分子由两部分组成:一端是具有亲水性的极性基,如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 等基团;另一端具有憎水性(亦称亲油性)的非极性基,如碳氢基团、烷基丙烯基等。适当地选择表面活性剂的这两个原子团的比例就可以控制其油溶性和水溶性的程度,制得符合要求的表面活性剂。

下面举表面活性剂在硅酸盐工业中应用的实例,来简要说明表面改性的原理。在陶瓷工业中经常用表面活性剂来对粉料进行改性,以适应成型工艺的需要。例如,氧化铝瓷在成型时, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉用石蜡作定型剂。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉表面是亲水的。而石蜡是亲油的。为了降低坯体收缩应尽量

减少石蜡用量。生产中加入油酸来使 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉表面由亲水性变为亲油性。油酸分子为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ ,其亲水基向着 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面而憎水基团向着石蜡。由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面改为亲油性,可以减少用蜡量并提高浆料的流动性,使成型性能改善。用于制造高频电容器瓷的化合物 $\text{CaTiO}_3$ ,其表面是亲油的(如图4-11示),而成型工艺需要其与水混合。此时加入烷基苯磺酸钠,使憎水基吸在 $\text{CaTiO}_3$ 表面而亲水基向着水溶液,此时 $\text{CaTiO}_3$ 表面由憎水改为亲水。又例如水泥工业中,为提高混凝土的力学性能在新拌和混凝土中要加入减水剂。目前常用的减水剂是阴离子型表面活性物质,在水泥加水搅拌及凝结硬化时,由于水化过程中水泥矿物( $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,

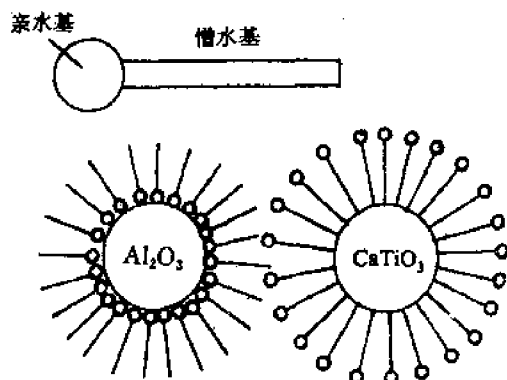


图4-11 粉料的表面改性

$C_3S$ ,  $C_2S$ ) 所带电荷不同, 引起静电吸引; 或由于水泥颗粒某些边棱角互相碰撞吸附, 范德华力作用等都会形成絮凝状结构如图4-12(A)。这些絮凝状结构中, 包裹着很多拌和水, 因而降低了新拌混凝土和易性。如用再增加用水量来保持所需的和易性, 结果使水泥石结构中形成过多的孔隙而降低强度。加入减水剂的作用是将包裹在絮凝物中的水释放如图4-12(B); 减水剂憎水基团定向吸附于水泥质点表面, 亲水基团指向水溶液, 组成单分子吸附膜, 由于表面活性剂分子的定向吸附使水泥质点表面上带有相同电荷, 在静电斥力作用下, 使水泥-水体系处于稳定的悬浮状态, 水泥加水初期形成的絮凝结构瓦解, 游离水释放, 从而达到既减水又保持所需和易性的目的。

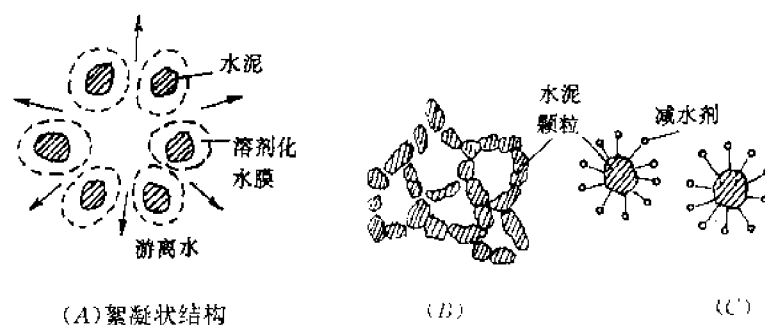


图4-12 减水剂作用简图

通过紫外光谱分析及抽滤分析可测得减水剂在混合5min内, 已有80%被水泥表面吸附, 因此可以认为由于吸附而引起的分散是减水的主要机理。

目前表面活性剂的应用已很广泛, 常用的有油酸、硬脂酸钠……, 但选择合理的表面活性剂尚不能从理论上解决, 还要通过多次反复试验。

### § 4-3 晶 界

无机非金属材料是由微细粉料烧结而成的。在烧结时, 众多的微细颗粒形成大量的结晶中心, 当它们发育成晶粒并逐渐长大到相遇时就形成晶界。因无机非金属材料是由形状不规则和取向不同的晶粒构成的多晶体, 多晶体的性质不仅由晶粒内部结构和它们的缺陷结构所决定, 而且还与晶界结构、数量等因素有关。尤其在高技术领域内, 要求材料具有细晶交织的多晶结构以提高机电性能。此时晶界在材料中所起的作用就更为突出。图4-13表示多晶体中晶粒尺寸与晶界所占晶体中体积百分数的关系。由图可见, 当多晶体中晶粒平均尺寸为 $1\mu m$ 时, 晶界占晶体总体积的1/2。显然在细晶材料中, 晶界对材料的机、电、热、光等性质都有不可忽视的作用。

凡结构相同而取向不同的晶体相互接触, 其接触界面称为晶界。如果相邻晶粒不仅位向不同, 而且结构、组成也不相同, 即它们代表不同的两个相, 则其间界称为相界面或界面。由于原子(离子)间结合键的变化及结构畸变, 相界面同样具有特殊的界面能, 可以与晶界类同看待。

由于晶界上两个晶粒的质点排列取向有一定的差异, 两者都力图使晶界上的质点排列符合于自己的取向。当达到平衡时, 晶界上的原子就形成某种过渡的排列, 其方式如图4-14所示。显然, 晶界上由于原子排列不规则而造成结构比较疏松, 因而也使晶界具有一些不同于晶粒的

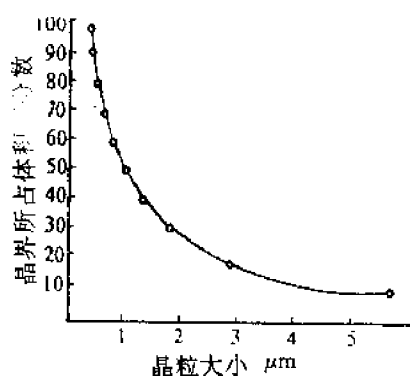


图4-13 晶粒大小与晶界所占体积百分比的关系

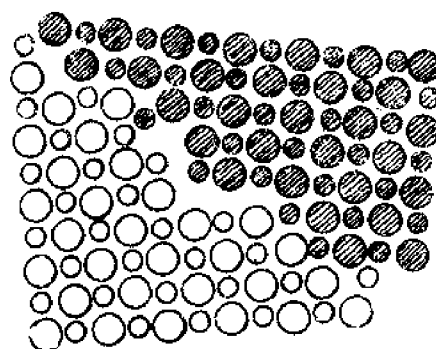


图4-14 晶界结构示意图(两晶面彼此相对转 $10^\circ$ )

特性。晶界上原子排列较晶粒内疏松,因而晶界易受腐蚀(热浸蚀、化学腐蚀)后,很易显露出来;由于晶界上结构疏松,在多晶体中,晶界是原子(离子)快速扩散的通道,并容易引起杂质原子(离子)偏聚,同时也使晶界处熔点低于晶粒;晶界上原子排列混乱,存在着许多空位、位错和键变形等缺陷,使之处于应力畸变状态。故能阶较高,使得晶界成为固态相变时优先成核的区域。利用晶界的一系列特性,通过控制晶界组成、结构和相态等来制造新型无机材料是材料科学工作者很感兴趣的研究领域。但是多晶体晶界尺度仅在 $0.1\mu\text{m}$ 以下,并非一般显微工具所能研究的。而要采用俄歇谱仪及离子探针等,由于晶界上成分复杂,因此对晶界的研究还有待深入。

### 一、晶界结构与分类

晶界的结构,有二种不同的分类方法,一种简单地按两个晶粒之间夹角的大小来分类。分成小角度晶界和大角度晶界。小角度晶界是相邻两个晶粒的原子排列错合的角度很小,约 $2^\circ\sim 3^\circ$ ,两个晶粒间晶界由完全配合部分与失配部分组成,界面处质点排列着一系列棱位错如图2-47。当一颗晶粒绕垂直晶粒界面的轴旋转微小角度,也能形成由螺旋位错构成的扭转小角度晶界。大角度晶界在多晶体中占多数,这时晶界上质点的排列已接近无序状态。另一种分类是根据晶界两边原子排列的连贯性来划分的。当界面两侧的晶体具有非常相似的结构和类似的取向,越过界面原子面是连续的。这样的界面称为共格晶界。例如,氢氧化镁加热分解成氧化镁, $\text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ ,就形成这样的晶界(见图4-15)。这种氧化物的形成方式是,其中氧离子密堆平面通过类似堆积的氢氧化物的平面脱氢而直接得到。因此当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结构内有转变为 $\text{MgO}$ 结构的畴出现时,则阴离子面是连续的。然而,两种结构的晶面间距彼此不同,分别为 $c_1$ 和 $c_2$ , $\frac{c_2 - c_1}{c_1} = \delta$ 被定义为晶面间距的失配度,为了保持晶面的连续性,必须有其中的一个相或二个相发生弹性应变,或通过引入位错来达到。失配度 $\delta$ 是弹性应变的一个量度。由于弹性应变的存在,使系统的能量增大,系统能量与 $c\delta^2$ 成正比, $c$ 为常数,系统能量与 $\delta$ 关系列于图4-16。另一种类型的晶界称做半共格晶界如图4-17所示。在这种结构中,最简单的看法是只有晶面间距 $c_1$ 比较小的一个相发生应变。弹性应变可以由引入半个原子晶面进入应变相而下降,这样就生成所谓界面位错。位错的引入,使在位错线附近发生局部的晶格畸变,显然晶体的能量也增加。根据布鲁克(Brooks)的理论,这个能量 $W$ 可用下式表示。

$$W = \frac{G b \delta}{4\pi(1-\mu)} [A_0 - \ln r_0] \quad (4-19)$$

式中  $\delta$  为失配度,  $\vec{b}$  是柏氏矢量,  $G$  是剪切模量,  $\mu$  是泊松比,  $\mu = \frac{\Delta d/d}{\Delta L/L}$ , 它表示当一个样品受到张力作用而伸长时, 厚度( $d$ )减小与长度( $L$ )增加之比。  $A_0 = 1 + \ln(\frac{b}{2\pi r_0})$ ,  $r_0$  是与位错线有关的一个长度。

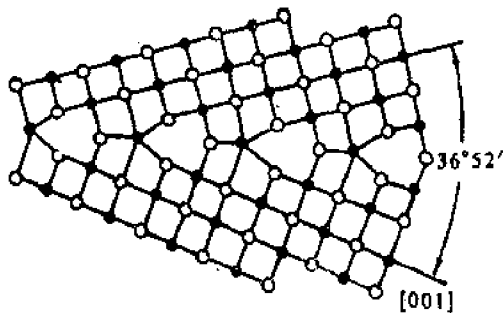


图4-15 在 MgO(或 NaCl)中(310)孪生面形成的取向差为36.8°的共格晶界

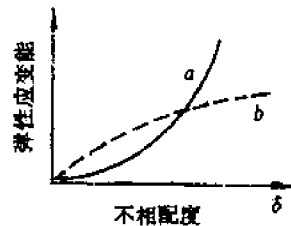


图4-16 贮藏的应变能  $W$  与两个相邻晶相的结构不相配度  $\delta$  的函数关系

a—连贯边界; b—含有界面位错的半连贯边界

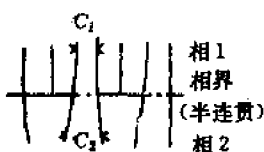


图4-17 半连贯晶界的相界位错模型

根据(4-19)式计算的晶界能与  $\delta$  的关系如图4-16中的虚线所示。由图可见, 当形成共格晶界所产生的  $\delta$  增加到一定程度(如图中  $a$  与  $b$  的交点), 如再共格相连, 所产生的弹性应变能将大于引入界面位错所引起的能量增加, 这时以半共格晶界相连比共格在能量上更趋于稳定。

但是上述种种界面位错的数目, 不能无限制地增加, 在图4-17中, 晶体上部, 每单位长度需要的附加半晶面数等于  $\rho = \frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2}$ , 位

错间的距离  $d = \rho^{-1}$ , 故  $d = \frac{c_1 c_2}{c_2 - c_1}$ , 因此

$$d = c_2 / \delta \quad (4-20)$$

如果  $\delta = 0.04$ , 则每隔  $d = 25c_2$  就必须插入一个附加半晶面, 才能消除应变。当  $\delta = 0.1$  时, 每10个晶面就要插一个附加半晶面。在这样或有更大失配度的情况下, 界面位错数大大超过了在典型陶瓷晶体中观察到的位错密度。因此, 结构上相差很大的固相间的界面不可能是共格晶界, 而与相邻晶体间必有畸变的原子排列。这样的界面称为非共格晶界。通过烧结得到的多晶体, 绝大多数为这类晶界。在烧结过程中, 有相同成分和相同结构的晶粒彼此取向不同, 在这种情况下, 所呈现的晶粒间界如图4-18所示。由于这种晶界的“非晶态”特性, 因此很难估算它们的能量。

如果假设相邻晶粒的原子(离子)彼此无作用, 那么, 每单位面积晶界的晶界能将等于两晶粒的表面能之和。但是实际上两个相邻晶粒的表面层上的原子间的相互作用是很强的, 并且可以认为在每个表面上的原子(离子)周围形成了一个完全的配位球, 其差别在于此处的配位多



面体是变了形的,并在某种程度上,这种配位多面体周围情况与内部结构是不相同的。由于变形和环境的变化,晶界上原子比晶体内部相同原子有较高的能量,但一般来说,单位面积的晶界能比两个相邻晶粒表面能之和低。例如 NaCl 和 LiF 表面能分别为  $0.3\text{J/m}^2$  和  $0.34\text{J/m}^2$ ,而它们各自晶界能为  $0.27\text{J/m}^2$  和  $0.40\text{J/m}^2$ 。由于杂质原子(离子)容易聚集在晶界上,因而晶界能的大小是可以发生变化的。在晶体内杂质原子周围形成一个很强的弹性应变场,所以化学势较高,而晶界处结构疏松,应变场较弱,故化学势较低。当温度升高时,原子迁移率增加,使杂质原子从晶体自发向晶界扩散。

## 二、多晶体的组织

在硅酸盐材料中,多晶体的组织变化发生在晶粒接触处即晶界上,晶界形状是由表面张力的相互关系决定的,晶界在多晶体中的形状、构造和分布称为晶界构形。为了便于讨论,我们仅仅分析二维的多晶截面,并假定晶界能是各向同性的。如果两个颗粒间的界面在高温下经过充分的时间

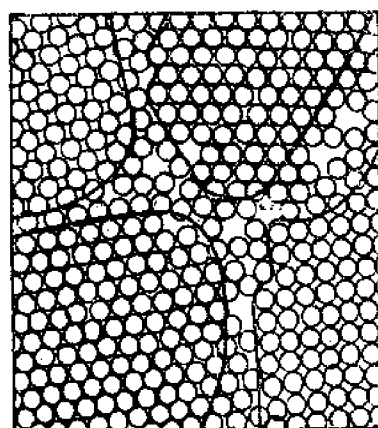


图4-18 在多晶界面上的原子(粗线包围的面积为相应的多晶晶粒的面积)

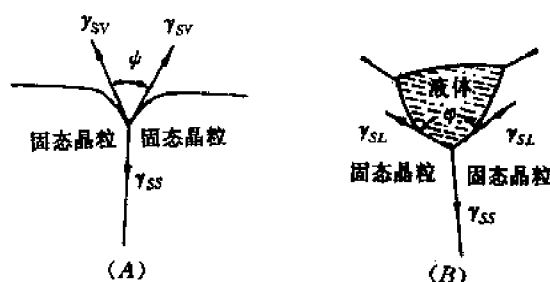


图4-19

(A) 热腐蚀角; (B) 固-固-液平衡的二面角

使原子迁移或气相传质而达到平衡,形成了固-固-气界面如图4-19(A),根据界面张力平衡关系:

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SV}\cos\frac{\phi}{2} \quad (4-21)$$

经过抛光的陶瓷表面在高温下进行热处理,在界面能的作用下,就符合(4-21)式的平衡关系。式中  $\phi$  角称为槽角。

如果是固-固-液系统,这在由液相烧结而得的多晶体是十分普遍的。如传统长石质瓷,镁质瓷等,这时晶界构形可以用图4-19(B)表示。此时界面张力平衡可以写成:

$$\cos\frac{\phi}{2} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_{SS}}{\gamma_{SL}} \quad (4-22)$$

由(4-22)式可见,二面角  $\phi$  大小取决于  $\gamma_{SS}$ (固-固界面张力)与  $\gamma_{SL}$ (固-液界面张力)的相对大小。如果  $\gamma_{SS}/\gamma_{SL} \geq 2$ ,则  $\phi$  等于零,液相穿过晶界,晶粒完全被液相浸润,相分布如图4-20(A)和图4-21(D)。如果  $\gamma_{SL} > \gamma_{SS}$ , $\phi$  就大于  $120^\circ$ ,这时三晶粒处形成孤岛状液滴如图4-20(D)和图4-21(A)。如果  $\gamma_{SS}/\gamma_{SL} > \sqrt{3}$ , $\phi < 60^\circ$ ,液相沿晶界渗开如图4-21(B)。 $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}$  比值与  $\phi$  角关系见表4-6。

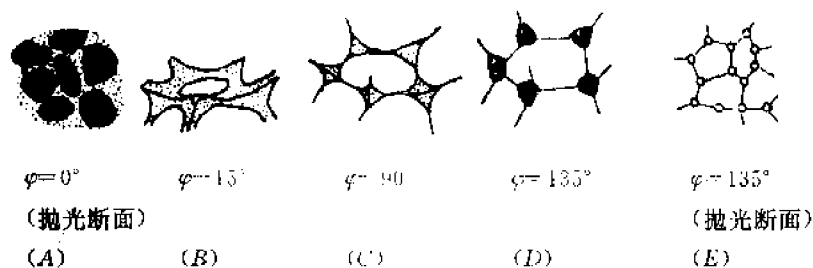


图4-20 不同二面角时的第二相分布

表4-6 二面角  $\varphi$  与润湿关系

$\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$	$\cos \frac{\varphi}{2}$	$\varphi$	润湿性	相分布 (图4-21实例)
$<1$	$<1/2$	$>120$	不	(A)孤立液滴
$1 \sim \sqrt{3}$	$\frac{1}{2} \sim \frac{\sqrt{3}}{2}$	$120 \sim 60^\circ$	局部	(B)开始渗透晶界
$>\sqrt{3}$	$>\frac{\sqrt{3}}{2}$	$<60$	润湿	(C)在晶界渗开
$>2$	1	0	全润湿	(D)浸湿整个材料

过程和化学反应,溶解和反应过程改变了固-液相比比例和固-液相的界面张力,因此多晶体组织的形成是一个很复杂的过程。图4-21示出由于这些因素影响而形成的多相组织的复杂性。一般硅酸盐熔体对硅酸盐晶体或氧化物晶粒的润湿性很好,玻璃相伸展到整个材料中如图4-21(B)表示两个不同组成和结构的固相与硅质玻璃共存,这两种固相(相A—白色区域和相B—斜线部分)是由固相反应形成的(例如由原来化合物热分解形成等),而硅质玻璃相是在较高温度下由A、B相生成的液态低共熔体,在很多玻璃相含量少的陶瓷材料中都有这样的结构,如镁质瓷和高铝瓷。图4-21(C)示出由于固体或熔体过饱和而导致第二固相析出时的结构。晶粒是由主晶相A及在其中析出的B晶相所组成。例如FeO固溶在MgO中,通过 $MgFe_2O_4$ 的析出其晶粒就形成这种组织形态。在许多陶瓷中次级晶相B的形成是从过饱和富硅熔体中结晶的结果,如图4-21(D)。如传统长石质瓷中次级晶相B是针状莫来石晶体。

### 三、晶界应力

在多晶材料中,如果有两种不同热膨胀系数的晶相组成,在高温烧结时,这二个相之间完全密合接触处于一种无应力状态,但当它们冷却至室温时,有可能在晶界上出现裂纹,甚至使多晶体破裂。对于单相材料,例如石英、氧化铝、石墨等,由于不同结晶方向上的热膨胀系数不

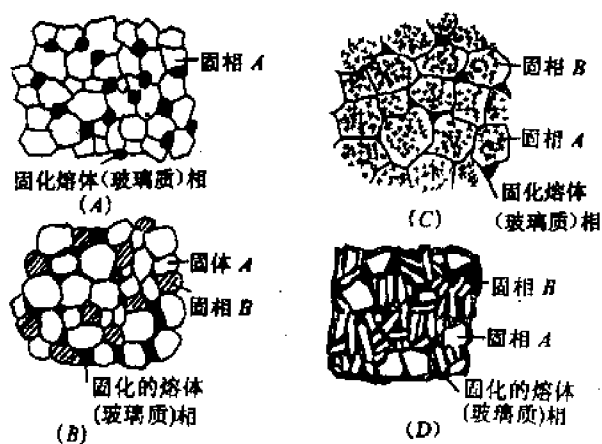


图4-21 热处理时形成的多相材料组织(举例)

同,也会产生类似的现象,石英岩是制玻璃的原料,为了易于粉碎,先将其高温煅烧,利用相变及热膨胀而产生的晶界应力,使其晶粒之间裂开而便于粉碎。

现在用一个由两种膨胀系数不同的材料组成的层状复合体来说明晶界应力的产生。设两种材料的膨胀系数为  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$ ; 弹性模量为  $E_1$  和  $E_2$ ; 泊松比为  $\mu_1$  和  $\mu_2$ 。按图4-22模型组合。(A)

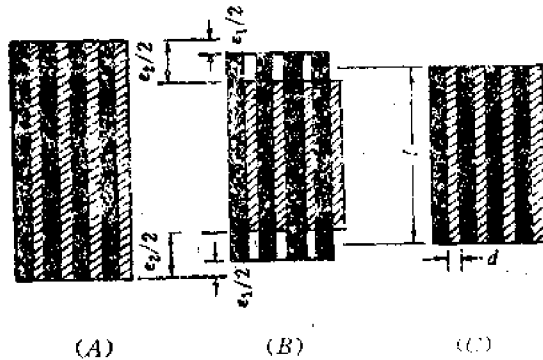


图4-22 层状复合体中晶界应力的形成

(A) 高温下; (B) 冷却后无应力状态; (C) 冷却后层与层仍然结合在一起

图表示在高温  $T_0$  下的一种状态,此时两种材料密合长短相同。假设此时是一种无应力状态,冷却后,有两种情况,(B)图表示在低于  $T_0$  的某  $T$  温度下,两个相自由收缩到各自平衡状态。因为有一个无应力状态,晶界发生完全分离。(C)图表示同样低于  $T_0$  的某  $T$  温度下,两个相都发生收缩,但晶界应力不足以使晶界发生分离。晶界处于应力的平衡状态。当温度由  $T_0$  变到  $T$ ,温差  $\Delta = T - T_0$ ,第一种材料在此温度下膨胀变形  $\epsilon_1 = \alpha_1 \Delta T$ ,第二种材料膨胀变形  $\epsilon_2 = \alpha_2 \Delta T$ ,而  $\epsilon_1 \neq \epsilon_2$ 。因此,如果不发生分离,即

处于(C)状态,复合体必须取一个中间膨胀的数值,在复合体中一种材料的净压力等于另一种材料的净拉力,二者平衡,设  $\sigma_1$  和  $\sigma_2$  为二个相的线膨胀引起的应力,  $V_1$  和  $V_2$  为体积分数(等于截面积分数)。如果  $E_1 = E_2$ ,  $\mu_1 = \mu_2$  而  $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ ,则二种材料的热应变差为

$$\epsilon_2 - \epsilon_1 = \Delta\alpha \cdot \Delta T$$

$$\text{第一相的应力 } \sigma_1 = \left( \frac{E}{1-\mu} \right) V_2 \Delta\alpha \Delta T$$

上述应力是令合力(等于每相应力乘以每相的截面积之和)等于零而算得的,因为在个别材料中正力和负力是平衡的。这种力可经过晶界传给一个单层的力为  $\sigma_1 A_1 = -\sigma_2 A_2$ , 式中  $A_1$ ,  $A_2$  分别为第一、二的晶界面积,合力  $\sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2$  产生一个平均晶界剪应力( $\tau_{\text{平均}}$ )。

$$\tau_{\text{平均}} = \frac{(\sigma_1 A_1)_{\text{平均}}}{\text{局部的晶界面积}}$$

对于层状复合体的晶界面积与  $v/d$  成正比,  $d$  为箔片的厚度,  $v$  为箔片的体积,层状复合体的剪切应力:

$$\tau \sim \frac{\left( \frac{V_1 E_1}{1-\mu_1} \right) \left( \frac{v_2 E_2}{1-\mu_2} \right)}{\left( \frac{E_1 v_1}{1-\mu_1} \right) \left( \frac{E_2 v_2}{1-\mu_2} \right)} \Delta\alpha \cdot \Delta T \cdot \frac{d}{L}$$

式中  $L$  为层状物的长度见图4-22(C)。因为对于具体系统,  $E$ 、 $\mu$ 、 $V$  是一定的,上式改写为

$$\tau = K \Delta\alpha \Delta T d / L \quad (4-23)$$

从(4-23)式可以看到,晶界应力与热膨胀系数差、温度变化及厚度成正比。如果晶体热膨胀是各向同性的  $\Delta\alpha = 0$ , 晶界应力不会发生。如果产生晶界应力,则复合层愈厚,应力也愈大。所以在多晶材料中,晶粒愈粗大,材料强度差,抗冲击性也愈差,反之则强度与抗冲击性好,这与晶界应力的存在有关。

复合材料是目前很有发展前途的一种多相材料,其性能优于其中任一组元材料的单独性能。很重要的一条就是避免产生过大的晶界应力。复合材料可以有弥散强化和纤维增强两种,

弥散强化的复合材料结构是由基体和基体中均匀分布的直径在0.01和0.1 $\mu\text{m}$ ,含量从1%~15%很细的等径颗粒组成。如图4-23(A)。由 $\text{ZrO}_2$ 增韧 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的材料就属此类。复合材料中的纤维,其最短长度和最大直径之比等于或大于10:1(即(4-23)式中 $L/d \geq 10/1$ ),纤维的直径一般在不到1 $\mu\text{m}$ 和数百 $\mu\text{m}$ 之间波动。纤维增强复合材料有平行取向如图4-23(B)和紊乱取向(C)两种,复合材料基体通常用高分子材料或金属,常用的纤维为石墨、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 和玻璃。这些材料具有很好的力学性能,它们掺合到复合材料中还能充分保持其原有性能。弥散强化复合材料是金属相基体中有细小的陶瓷颗粒(如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 细微粒分散在金属中),或者反之,用陶瓷作基体,金属细微粒分散其中。

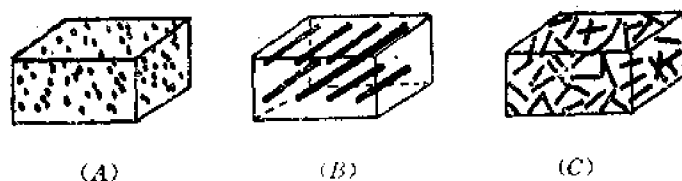


图4-23 多相复合材料的几种类型

#### 四、晶界电荷\*

弗仑克尔等曾指出,在热力学平衡时离子晶体的表面和晶界由于有过剩的同号离子而带有一种电荷。这种电荷正好被晶界邻近的异号空间电荷云所抵销。对于纯材料而言,若在晶界上形成阳离子和阴离子的空位或填隙离子的能量不同,就会产生这种电荷;如果有不等价溶质存在,它会改变晶体的点阵缺陷浓度,那末晶界电荷的数量和符号也会改变,对于有肖特基缺陷的理想纯净材料,在晶界上阴离子空位和阳离子空位的生成自由能常不相同。对于 $\text{NaCl}$ 晶体,形成阳离子空位所需的能量大约是形成阴离子空位所需能量的2/3。可以把这一结果看成一种倾向,就是加热时,在晶界或其它空位源的地方(表面、位错)会产生带有有效负电荷的过剩阳离子空位,所产生的空间电荷会减慢阳离子空位的进一步形成而加速阴离子空位的发生。平衡时在晶体内部是电中性的,但在晶界上带正电荷,这种正电被电量相同而符号相反的空间负电子云平衡,后者渗入到晶体内部某个深度。

$\text{NaCl}$ 晶格上离子和界面作用形成空位可写成:

$$\text{Na}_{\text{Na}} = \text{Na}_B + V_{\text{Na}}' \quad (4-24)$$

$$\text{Cl}_{\text{Cl}} = \text{Cl}_B' + V_{\text{Cl}} \quad (4-25)$$

此处下脚注 $B$ 表示晶界上位置。在晶体内部单位晶格点的阳离子空位与阴离子空位数由生成能( $g_{V_{\text{M}}}$ 、 $g_{V_{\text{X}}}$ )、有效电荷 $Z$ 及静电势 $\varphi$ 决定,即:

$$[V_{\text{M}}'] = \exp\left[-\frac{g_{V_{\text{M}}} - Ze\varphi}{kT}\right] \quad (4-26)$$

$$[V_{\text{X}}] = \exp\left[-\frac{g_{V_{\text{X}}} + Ze\varphi}{kT}\right] \quad (4-27)$$

在远离表面的地方,电中性要求 $[V_{\text{M}}']_{\infty} = [V_{\text{X}}]_{\infty}$ ,其空位浓度由总的生成能决定。

$$[V_{\text{M}}'] = [V_{\text{X}}] = \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(g_{V_{\text{M}}} + g_{V_{\text{X}}})}{kT}\right] \quad (4-28)$$

$$[V_{\text{M}}']_{\infty} = \exp\left[-\frac{g_{V_{\text{M}}} - Ze\varphi}{kT}\right] \quad (4-29)$$

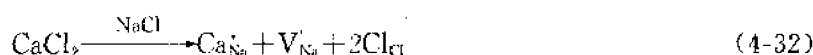
$$[V_X]_0 = \exp\left[-\frac{g_{V_X} + Ze\varphi}{kT}\right] \quad (4-30)$$

因而晶体内的静电势是

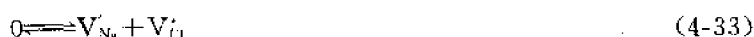
$$Ze\varphi = \frac{1}{2}(g_{V_M} - g_{V_X}) \quad (4-31)$$

对 NaCl 作一个粗略估计  $g_{V_M} = 0.65\text{eV}$ ,  $g_{V_X} = 1.21\text{eV}$ , 则  $\varphi_0 = -0.28\text{eV}$ 。估计 MgO 的  $\varphi_0 \approx -0.7\text{eV}$ 。如果介电常数已知, 则可求出空间电荷伸入晶体的深度。一般离晶界面约  $2 \sim 10\text{nm}$ 。

如果在 NaCl 晶体内含有异价杂质  $\text{CaCl}_2$ , 则有:



而肖特基平衡:



这样, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  的引入使  $[V_{\text{Na}}]$  增加, 按 (4-33) 式它必须使  $[V_{\text{Cl}}]$  减少。因此按 (4-24) 和 (4-25) 式, 使  $[\text{Na}_b]$  减少而  $[\text{Cl}_b]$  增加, 导致负的晶界电势 (正的  $\varphi_0$ ), 改变了晶界电荷的数量和符号。

由于氧化物中热激发的晶格缺陷的浓度较低, 在界面上的电荷及其相联系的空间电荷是由异价溶质浓度决定的。含有溶质 MgO 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶界是正电性的, 而含有  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$  溶质的 MgO 晶界是负电性的。

## § 4-4 粘土-水系统胶体化学

粘土(蒙脱石、伊利石、高岭石等)矿物粒度很细, 一般约在  $0.1 \sim 10\mu\text{m}$  范围内, 它具有很大的表面积, 高岭石约在  $20\text{m}^2/\text{g}$ , 蒙脱石在  $100\text{m}^2/\text{g}$ 。因而它们表现出一系列表面化学的性质。粘土又有荷电与水化等性质, 粘土粒子分散在水介质中所形成的泥浆系统是介于溶胶-悬浮液-粗分散体系之间的一种特殊状态。泥浆在适量电解质作用下具有溶胶稳定的特性。而泥浆粒度分布范围宽, 细分散粒子有聚结降低表面能的趋势和粗颗粒有重力沉降作用。因此, 聚结不稳定性(聚沉)是泥浆存放后的必然结果。分散和聚沉这两方面除了与粘土本性有关外, 还与电解质数量及种类、温度、泥浆浓度……等因素有关。这就构成了粘土-水系统胶体化学性质的复杂性。这些性质是无机材料制备工艺的重要理论基础。

### 一、粘土的荷电性

1809年卢斯发现分散在水中的粘土粒子可以在电流的影响下向阳极移动, 可见粘土粒子是带负电的。

粘土电荷的80%以上集中在小于  $2\mu\text{m}$  的胶体品质粘土矿物中。除此以外粘土表面的有机质等也带有一部分电荷。粘土的电荷可分为下列几种。

#### 1. 负电荷

负电荷主要是由于粘土晶格内离子的同晶置换所产生的。如果硅氧四面体中四价的硅被三价铝所置换, 或者铝氧八面体中三价的铝被二价的镁、铁等取代, 就产生了过剩的负电荷, 这种电荷的数量取决于晶格内同晶置换的多少。

蒙脱石其负电荷主要是由铝氧八面体中  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  等二价阳离子取代而引起的。除此以外, 还有总负电荷的5%是由  $\text{Al}^{3+}$  置换硅氧四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  而产生的。蒙脱石的负电荷除部分由内部补偿(包括其它层片中所产生的置换以及八面体层中 O 原子被 OH 基的取代)外, 每

单位晶胞还约有0.66个剩余负电子。

伊利石中主要由于硅氧四面体中的硅离子约有1/6被铝离子所取代。使单位晶胞中约有1.3~1.5个剩余负电荷。这些负电荷大部分被层间非交换性的  $K^+$  和部分  $Ca^{2+}$ 、 $H^+$  等所平衡,只有少部分负电荷对外表现出来。

高岭石中,根据化学组成推算其构造式,其晶胞内电荷是平衡的。一般认为高岭石内不存在类质同晶置换。但近来根据化学分析、X 射线分析和阳离子交换量测定等综合分析结果,证明高岭石中存在少量铝对硅的同晶置换现象。其量约为每百克土有2毫克当量。

粘土内由同晶置换所产生的负电荷大部分分布在层状硅酸盐的板面(垂直于  $c$  轴的面)上。因此在粘土的板面上可以依靠静电引力吸引一些介质中的阳离子以平衡其负电荷。

粘土的负电荷还可以由吸附在粘土表面的腐殖质离解而产生。这主要是由于腐殖质的羧基和酚羧基的氢解离而引起的。这部分负电荷的数量是随介质的 pH 而改变,在碱性介质中有利  $H^+$  离解而产生更多的负电荷。

## 2. 两性电荷

1942年西森(Thiessen)在电子显微镜中看到带负电荷的胶体金粒被片状高岭石的棱边所吸附如图4-24,这足以证明粘土也能带正电。近来不少学者应用化学或物理化学的方法证明高岭石的边面(平行于  $c$  轴的面)在酸性条件下,由于从介质中接受质子而使边面带正电荷。

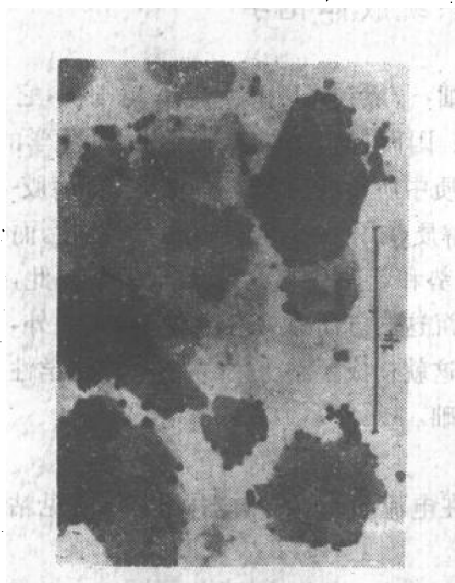


图4-24 高岭石与金溶胶

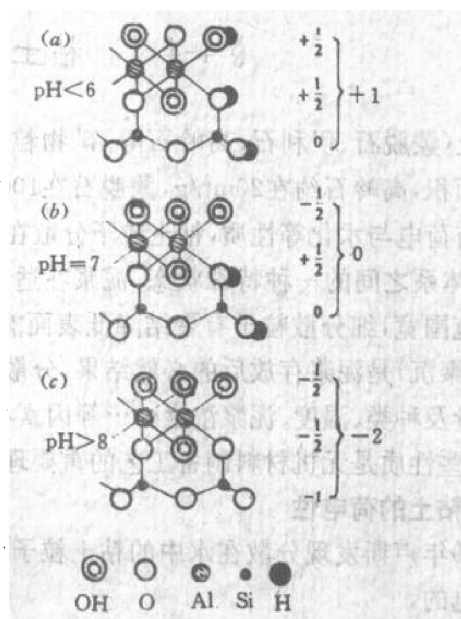


图4-25 高岭石边面上的电荷

高岭石在中性或极弱的碱性条件下(图4-25b),边缘的硅氧四面体中的两个氧各与一个氢相连接,同时各自以半个键与铝结合。由于其中一个氧同时与硅相连,所以这个氧带有1/2个正电荷。

高岭石在酸性介质中(图4-25a)与铝连接的原来带有1/2个负电荷的氧接受一个质子而变成带有1/2个正电荷,这样就使边面( $0.33nm^2$ )共带有一个正电荷。

高岭石在强碱性条件下(图4-25c),由于与硅连接的两个 OH 基中的 H 解离,而使边面( $0.33nm^2$ )共带2个负电荷,这也就是高岭石的可随介质 pH 值而变化的负电荷。蒙脱石和伊利

石的边面也可能出现正电荷。由于高岭石中同晶置换现象较少,因此高岭石结晶构造断裂而呈现的活性边表面上的破键是高岭石带电的主要原因。

### 3. 净电荷

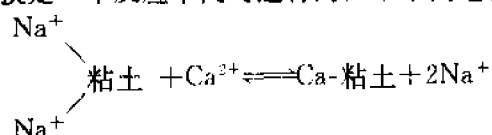
粘土的正电荷和负电荷的代数和就是粘土的净电荷。由于粘土的负电荷一般都远大于正电荷,因此粘土是带有负电荷的。

粘土胶粒的电荷是粘土-水系统具有一系列胶体化学性质的主要原因之一。

## 二、粘土的离子吸附与交换

粘土颗粒由于破键、晶格内类质同晶替代和吸附在粘土表面腐殖质离解等原因而带负电,因此,它必然要吸附介质中的阳离子来中和其所带的负电荷,被吸附的阳离子又能被溶液中其它浓度大价数高的阳离子所交换,这就是粘土的阳离子交换性质。这种粘土的离子交换反应具有同号离子相互交换、离子以等当量交换、交换和吸附是可逆过程和离子交换并不影响粘土本身结构等特点。

离子吸附和离子交换是一个反应中同时进行的两个不同过程,例如一个交换反应如下:



在这个反应中,为满足粘土与离子之间的电中性,必须一个  $\text{Ca}^{2+}$  交换两个  $\text{Na}^+$ 。而对  $\text{Ca}^{2+}$  而言是由溶液转移到胶体上,这是离子的吸附过程。但对被粘土吸附的  $\text{Na}^+$  转入溶液而言,则是解吸过程。吸附和解吸的结果,使钙、钠离子相互换位即进行交换。由此可见,离子吸附是粘土胶体与离子之间相互作用。而离子交换则是离子之间的相互作用。

利用粘土的阳离子交换性质可以提纯粘土及制备吸附单一离子的粘土。例如将带有各种阳离子的粘土通过一个带一种离子的交换树脂发生如下反应:



X 为单一离子, Y 为各种离子混合。因为任何一个树脂的交换容量是很高的(250~500毫克当量/百克土),在溶液中 X 离子浓度远大于 Y,因此能保证交换反应完全。

粘土的阳离子交换容量(cation exchange capacity 简称  $\text{c.e.c}$ )用100克干粘土所吸附离子的毫克当量数来表示。

不同类型的粘土矿物其交换容量相差很大。在蒙脱石中同晶置换的数量较多(约占80%)晶格层间结合疏松,遇水易膨胀而分裂成细片,颗粒分散度高,交换容量大。在伊利石中,层状晶胞间结合很牢固,遇水不易膨胀,晶格中同晶置换只有  $\text{Al}^{3+}$  取代  $\text{Si}^{4+}$ ,结构中  $\text{K}^+$  位于破裂面时,才成为可交换阳离子的一部分,所以其交换量比蒙脱石小。高岭石中同晶置换极少,只有破键是吸附交换阳离子的主要原因,因此其交换容量最小。几种粘土矿物的阳离子交换量列于表4-7。

表4-7 粘土的阳离子交换容量

矿 物	高岭石	多水高岭石	伊利石	蒙脱石	蛭石
阳离子交换容量(毫克当量/百克土)	3~15	20~40	10~40	75~150	100~150

粘土的阳离子交换容量除与矿物组成有关外,还与粘土的细度、含腐殖质数量、溶液的 pH 值、离子浓度等很多其它影响因素有关,在此,同一种矿物组成的粘土其交换容量不是固定在

一个数值,而是波动在一定范围内。粘土的阳离子交换容量通常代表粘土在一定 pH 条件下的净负电荷数,由于各种粘土矿物的交换容量数值差距较大,因此测定粘土的阳离子交换容量也是鉴定粘土矿物组成的方法之一。

粘土吸附的阳离子的电荷数及其水化半径都直接影响粘土与离子间作用力的大小。当环境条件相同时,离子价数愈高则与粘土之间吸力愈强。粘土对不同价阳离子的吸附能力次序为  $M^{3+} > M^{2+} > M^{+}$  ( $M$  为阳离子)。如果  $M^{3+}$  被粘土吸附则在相同浓度下  $M^{+}$ 、 $M^{2+}$  不能将它交换下来。而  $M^{3+}$  能把已被粘土吸附的  $M^{2+}$ 、 $M^{+}$  交换出来。 $H^{+}$  是特殊的,由于它的容积小,电荷密度高,粘土对它吸力最强。

离子水化膜的厚度与离子半径大小有关。对于同价离子,半径愈小则水膜愈厚。如一价离子水膜厚度  $Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$ 。如表4-8所示。这是由于半径小的离子对水分子偶极子所表现的

表4-8 离子半径与水化离子半径

离子	正常半径 (nm)	水化分子数	水化半径 (nm)
$Li^{+}$	0.078	14	0.73
$Na^{+}$	0.098	10	0.56
$K^{+}$	0.133	6	0.38
$NH_4^{+}$	0.143	3	/
$Rb^{+}$	0.149	0.5	0.36
$Cs^{+}$	0.165	0.2	0.36
$Mg^{2+}$	0.078	22	1.08
$Ca^{2+}$	0.106	20	0.96
$Ba^{2+}$	0.143	19	0.88

电场强度大所致。水化半径较大的离子与粘土表面的距离增大。因而根据库仑定律它们之间吸力就小。对于不同价离子,情况就较复杂。一般高价离子的水化分子数大于低价离子,但由于高价离子具有较高的表面电荷密度,它的电场强度将比低价离子大,此时高价离子与粘土颗粒表面的静电引力的影响可以超过水化膜厚度的影响。

根据离子价效应及离子水化半径,可将粘土的阳离子交换序排列如下:

$$H^{+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+} \quad (4-34)$$

氢离子由于离子半径小,电荷密度大,占据交换吸附序首位。在离子浓度相等的水溶液里,位于序列前面的离子能交换出序列后面的离子。

三、粘土胶体的电动性质

1. 粘土与水的作用

粘土晶粒表面上氧与氢氧基可以与靠近表面的水分子通过氢键而键合;粘土表面负电荷

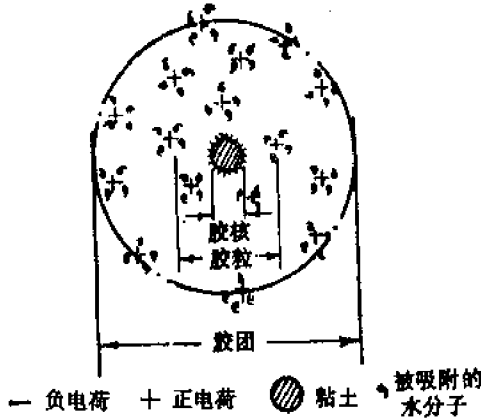


图4-26 粘土胶团结构示意图

在粘土附近存在一个静电场,使极性水分子定向排列;粘土表面吸附着水化阳离子,由于以上原因使粘土表面吸附着一层层定向排列的水分子层,极性分子依次重叠,直至水分子的热运动足以克服上述引力作用时,水分子逐渐过渡到不规则的排列。

水在粘土胶粒周围随着距离增大结合力的减弱而分成牢固的结合水、疏松结合水和自由水,粘土颗粒(又称胶核)吸附着完全定向的水分子层和水化阳离子,这部分与胶核形成一个整体,一起在介质中移动(称为胶粒),其中的水称为牢固结合水(又称吸附水膜)。其厚度约为3~10个水分子厚。在牢固结合水周围一部分定向程度较差的水称为松结合水(又称



扩散水膜)。在松结合水以外的水为自由水。粘土胶团结构示意图如4-26图所示。

结合水(包括牢固的与松结合水)的密度大、热容小、介电常数小、冰点低等在物理性质上与自由水是不相同的。粘土与水结合的数量可以用测量润湿热来判断。粘土与这三种水结合的状态与数量将会影响粘土-水系统的工艺性能。

影响粘土结合水量的因素有粘土矿物组成、粘土分散度、粘土吸附阳离子种类等。粘土的结合水量一般与粘土阳离子交换量成正比。对于含同一种交换性阳离子的粘土,蒙脱石的结合水量要比高岭石大。高岭石结合水量随粒度减小而增高,而蒙脱与蛭石的结合水量与颗粒细度无关。

关于粘土不同价的阳离子吸附后的结合水量通过实验证明(表4-9),粘土与一价阳离子结合水量>与二价阳离子结合的水量>与三价阳离子结合的水量。同价离子与粘土结合水量是随着离子半径增大,结合水量减少。如Li-粘土结合水量>Na-粘土>K-粘土。

表4-9 被粘土吸附的Na和Ca的水化值

粘 土	吸附容量		结合水量(克/百克土)	每个阳离子水化分子数	Na 与 Ca 的水化值比
	Ca	Na			
Na-粘土	/	23.7	75	175	23
Ca-粘土	18.0		24.5	76.2	

## 2. 粘土胶体的电动电位

带电荷的粘土胶体分散在水中时,在胶体颗粒和液相的界面上会有扩散双电层出现。在电场或其它力场作用下,带电粘土与双电层的运动部分之间发生剪切运动而表现出来的电学性质称为电动性质。

粘土胶粒分散在水中时,粘土颗粒对水化阳离子的吸附随着粘土与阳离子之间距离增大而减弱,又由于水化阳离子本身的热运动,因此粘土表面阳离子的吸附不可能整齐地排列在一个面上,而是随着与粘土表面距离增大,阳离子分布由多到少如图4-27示。到达P点平衡了粘

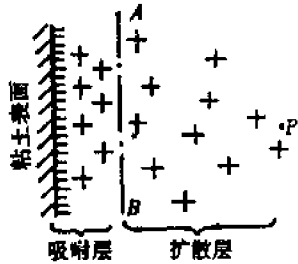


图4-27 粘土表面的吸附层的扩散层

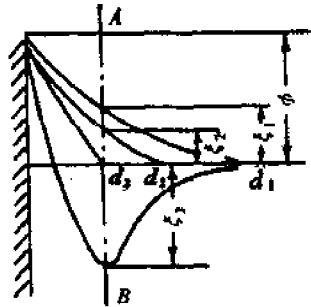


图4-28 粘土的电动电位

土表面全部负电荷,P点与粘土质点距离的大小则决定于介质中离子的浓度、离子电价及离子热运动的强弱等。在外电场作用下,粘土质点与一部分吸附牢固的水化阳离子(如AB面以内)随粘土质点向正极移动,这一层称为吸附层,而另一部分水化阳离子不随粘土质点移动,却向负极移动,这层称为扩散层(由AB面至P点)。因为吸附层与扩散层各带有相反的电荷,所以相对移动时两者之间就存在着电位差,这个电位差称电动电位或 $\zeta$ -电位。

粘土质点表面与扩散层之间的总电位差称为热力学电位差(用 $\psi$ 表示), $\zeta$ -电位则是吸附

层与扩散层之间的电位差。显然  $\psi > \zeta$  图(4-28)。

$\zeta$ -电位的高低与阳离子的电价和浓度有关。如图4-28中, $\zeta$ -电位随扩散层增厚而增高如  $\zeta_1 > \zeta_2, d_1 > d_2$ 。这是由于溶液中离子浓度较低,阳离子容易扩散而使扩散层增厚。当离子浓度增加,致使扩散层压缩,即  $P$  点向粘土表面靠近, $\zeta$ -电位也随之下降。当阳离子浓度进一步增加直至扩散层中的阳离子全部压缩至吸附层内,此时  $P$  点与  $AB$  面重合, $\zeta$ -电位等于零也即等电态。如果阳离子浓度进一步增加,甚至可达到改变  $\zeta$ -电位符号如图4-28中的  $\zeta_3$  与  $\zeta_1, \zeta_2$  符号相反。一般有高价阳离子或某些大的有机离子存在时,往往会出现  $\zeta$ -电位改变符号的现象。

根据静电学基本原理可以推导出电动电位的公式如下:

$$\zeta = 4\pi\sigma d/D \quad (4-35)$$

式中  $\zeta$ ——电动电位; $\sigma$ ——表面电荷密度; $d$ ——双电层厚度; $D$ ——介质的介电常数。

从式(4-35)可见  $\zeta$ -电位与粘土表面的电荷密度、双电层厚度成正比,与介质介电常数成反比。 $\zeta$ -电位数值对粘土泥浆的稳定性有重要的作用。

粘土胶体的电动电位受到粘土的静电荷和电动电荷的控制,因此凡是影响粘土这些带电性能的因素都会对电动电位产生作用。

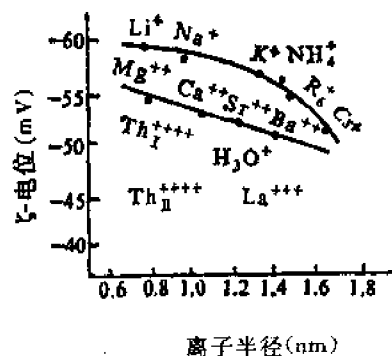


图4-29 由不同的阳离子所饱和的粘土的  $\zeta$ -电位数

粘土吸附了不同阳离子后对  $\zeta$ -电位的影响可由图4-29看出,由不同阳离子所饱和的粘土其  $\zeta$ -电位值与阳离子半径、阳离子电价有关。用不同价阳离子饱和的粘土其  $\zeta$ -电位次序为:  $M^{n+}-土 > M^{2+}-土 > M^{3+}-土$  (其中吸附  $H_3O^+$  为例外)。而同价离子饱和的粘土其  $\zeta$ -电位次序随着离子半径增大, $\zeta$ -电位降低。这些规律主要与离子水化度及离子同粘土吸引力强弱有关。

瓦雷尔(W. E. Worrall)测定了各种阳离子所饱和的高岭土  $\zeta$ -电位值如表4-10示。同时他还指出一个稳定的泥浆悬浮液,粘土胶粒的  $\zeta$ -电位值

大约必须在-50mV 以上。

由于一般粘土内腐殖质都带有大量负电荷,因为它起了加强粘土胶粒表面净负电荷的作用。显然粘土内有机质对粘土  $\zeta$ -电位有影响。如果粘土内有机质含量增加,则导致粘土  $\zeta$ -电位

表4-10 各种阳离子饱和的高岭土的  $\zeta$ -电位值

粘土性质	$\zeta$ -电位(mV)
Ca-土	-10
H-土	-20
Na-土	-80
天然土	-30
用 $(NaPO_3)_6$ 饱和的土	-135
Mg-土	-40

升高。例如河北唐山紫木节土含有机质1.53%,测定原土的  $\zeta$ -电位为-53.75mV。如果用适当方法去除其有机质后测得  $\zeta$ -电位为-47.30mV。

影响粘土  $\zeta$ -电位值的因素还有:粘土矿物组成、电解质阴离子的作用、粘土胶粒形状和大小、表面光滑程度等。

#### 四、粘土-水系统的胶体性质

##### 1. 流变学基础

流变学是研究物体流动和变形的一门科学。

在阐明熔体粘度时曾提到粘度公式  $\sigma = \eta dv/dx$ , 此式表示在切向力作用下流体产生剪切速度  $dv/dx$  与剪切应力  $\sigma$  成正比例, 比例系数为粘度  $\eta$ 。凡符合这个规律的物质称为理想流体或牛顿型流体。若用应力与速度梯度作图, 如图4-30(A)所示。当在物体上加以剪切应力, 则物体即开始流动, 剪切速度与剪应力成正比。当应力消除后, 变形不再复原。属于这类流动的物质有水、甘油、低分子量化合物溶液。

在许多工业中应用的液体并不具有牛顿流体的行为, 它们常常显示出比较复杂的流动性质。亦即应力对剪切速度作图为曲线, 曲线可以凸向或凹向剪应力轴, 在这些系统中剪切力与剪切速度不成正比。为了与牛顿流动有所区别, 常常称之为不正常流动或非牛顿流动。这类流动可以有如图4-30(B)所示的几种。

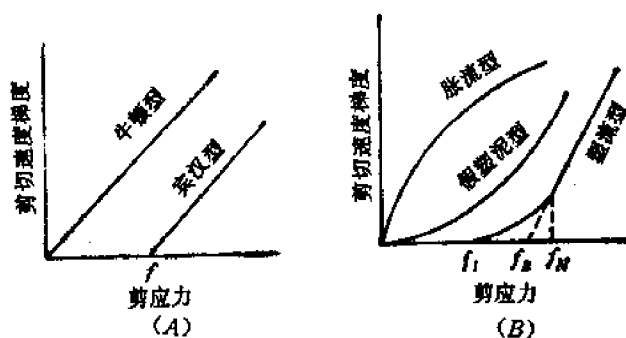


图1 30 流动曲线

宾汉流动:

这类流体流动特点是应力必须大于流动极限值  $f$  后才开始流动, 一旦流动后, 又与牛顿型相同。表现出流动曲线形式如图4-30(A)。这种流动可写成

$$F - f = \eta dv/dx \quad (4-36)$$

$f$  为屈服值, 若  $D = dv/dx$ , 上式写成  $F/D = \eta + f/D$

$$\eta_a = \eta + f/D \quad (4-37)$$

当  $D \rightarrow \infty, f/D \rightarrow 0$  此时  $\eta_a = \eta$ ,  $\eta_a$  称为宾汉流动粘度。通常又称为表观粘度,  $\eta$  为牛顿粘度。新拌混凝土接近于宾汉流动, 这类流动是塑性变形的简例。

塑性流动:

这类流动的特点是施加的剪应力必须超过某一最低值——屈服值以后才开始流动, 随剪切应力的增加, 物料由紊流变为层流, 直至剪应力达到一定值, 物料也发生牛顿流动。流动曲线如图(4-30B), 属于这类流动的物体有: 泥浆、油漆、油墨, 硅酸盐材料在高温烧结时, 晶粒界面间的滑移也属于这类流动。粘土泥浆的流动只有较小的屈服值, 而可塑泥团屈服值较大, 它是粘土坯体保持形状的重要因素。

假塑性流动:

这一类型的流动曲线类似于塑性流动, 但它没有屈服值。也即曲线通过原点并凸向应力轴如图4-30(B)。它的流动特点是表观粘度随切变速率增加而降低。属于这一类流动的主要有高分子聚合物的溶液、乳浊液、淀粉、甲基纤维素等。

膨胀流动:

这一类型的流动曲线是假塑性的相反过程。流动曲线通过原点并凹向剪应力轴如图4-30(B)。这些高浓度的细粒悬浮液在搅动时好象变得比较粘稠,而停止搅动后又恢复原来的流动状态,它的特点是粘度随切变速率增加而增加。属于这一类流动的一般是非塑性原料如氧化铝、石英粉的浆料等。

## 2. 泥浆的流动性和稳定性

在硅酸盐材料制造过程中,为了适应工艺的需要,希望获得含水量低,又同时具有良好的流动性(流动度 $=1/\eta$ )、稳定性的泥浆(如粘上加水、水泥拌水)。为达到此要求,一般都在泥浆中加入适量的稀释剂(或称减水剂)如水玻璃、纯碱、纸浆废液、木质素磺酸钠……等。图4-31和图4-32为泥浆加入减水剂后的流变曲线和泥浆稀释曲线。这是生产与科研中经常用于表示泥浆流动性变化的曲线。

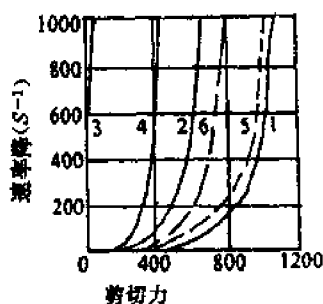


图4-31 H-高岭土的流变曲线(200g土在500mL液液中)

- 1- 未加碱; 2- 0.002N NaOH;  
3- 0.02N NaOH; 4- 0.2N NaOH;  
5- 0.002N  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 6- 0.02N  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;

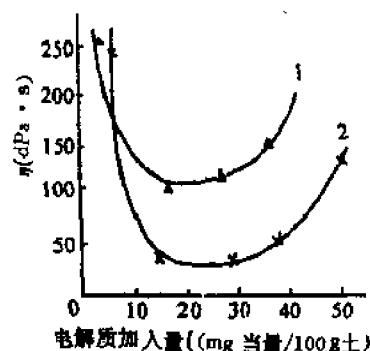


图4-32 粘土泥浆稀释曲线

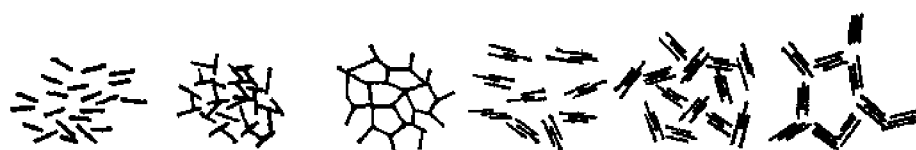
- 1- 高岭土加 NaOH; 2- 高岭土加  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$

图4-31通过剪切应力改变时,剪切速度的变化来描述泥浆流动状况。泥浆未加碱(曲线1)显示高的屈服值。随着加入碱量增加,流动曲线是平行曲线1向着屈服值降低方向移动得到曲线2、3。同时泥浆粘度下降,尤其以曲线3为最低,当在泥浆中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 时曲线又向着屈服值增加方向移动(曲线5、6)。

图4-32是表示粘土在加水量相同时,随电解质加入量增加而引起的泥浆粘度变化。从图可见当电解质加入量在0.015~0.025N/100g土范围内泥浆粘度显著下降,粘土在水介质中充分分散,这种现象称为泥浆的胶溶或泥浆稀释。继续增加电解质,泥浆内粘土粒子相互聚集粘度增加,此时称为泥浆的絮凝或泥浆增稠。

从流变学观点看,要制备流动性好的泥浆必须拆开粘土泥浆内原有的一切结构。由于片状粘土颗粒表面是带静电荷的。粘土的边面随介质pH值的变化而既能带负电,又能带正电。而粘土板面上始终带负电。因此粘土片状颗粒在介质中,由于板面、边面带同号或异号电荷而必然产生如图4-33所示的几种结合方式。

很显然这几种结合方式只有面-面排列能使泥浆粘度降低,而边-面或边-边结合方式在泥浆内形成一定结构使流动阻力增加,屈服值提高。所以泥浆胶溶过程实际上是拆开泥浆的内部结构,使边-边、边-面结合转变成面-面排列的过程。这种转变进行得愈彻底,粘度降低也愈显著。从拆开泥浆内部结构来考虑,泥浆胶溶必须具备以下几个条件:



(A)面-面 (B)边-面 (C)边-边 (D)面-面 (E)边-面 (F)边-边

图4-33 粘土颗粒在介质中聚集方式

(A)、(B)、(C)分别表示在低浓度泥浆内面-面分散;边-面结合;边-边结合;

(D)、(E)、(F)分别表示在高浓度泥浆内面-面分散;边-面结合;边-边结合

### (1) 介质呈碱性

欲使粘土泥浆内边-面、边-边结构拆开必须首先消除边-面、边-边结合的力。粘土在酸性介质边面带正电,因而引起粘土边面与带负电的板面之间强烈的静电吸引而结合成边-面或边-边结构。粘土在自然条件下或多或少带少量边面正电荷,尤其高岭土在酸性介质中成矿,断键又是高岭土带电的主要原因,因此在高岭土中边-面或边-边吸引更为显著。

在碱性介质中,粘土边面和板面均带负电,这样就消除边-面或边-边的静电吸力,同时增加了粘土表面净负电荷,使粘土颗粒间静电斥力增加,为泥浆胶溶创造了条件。

### (2) 必须有一价碱金属阳离子交换粘土原来吸附的离子

粘土胶粒在介质中充分分散必须使粘土颗粒间有足够的静电斥力及溶剂化膜。这种排斥力由爱脱(Eiter)提出:

$$f \propto \zeta^2/k$$

$f$ ——粘土胶粒间的斥力; $\zeta$ ——电动电位; $1/k$  扩散层厚度。

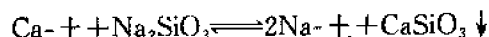
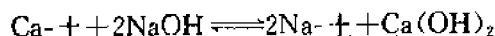
天然粘土一般都吸附大量  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$  等阳离子,也就是自然界粘土以 Ca-土、Mg-土或 H-土形式存在。这类粘土的  $\zeta$ -电位较低。因此用  $\text{Na}^+$  交换  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等使之转变为  $\zeta$ -电位高及扩散层厚的 Na-土。这样 Na-土具备了溶胶稳定的条件。

### (3) 阴离子的作用

不同阴离子的 Na 盐电解质对粘土胶溶效果是不相同的。阴离子的作用概括起来有两方面:

① 阴离子与原土上吸附的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  形成不可溶物或形成稳定的络合物,因而促进了  $\text{Na}^+$  对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等离子交换反应更趋完全。

从阳离子交换序可以知道在相同浓度下  $\text{Na}^+$  无法交换出  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ ,用过量的钠盐虽交换反应能够进行,但同时会引起泥浆絮凝。如果钠盐中阴离子与  $\text{Ca}^{2+}$  形成的盐溶解度愈小或形成的络合物愈稳定,就愈能促进  $\text{Na}^+$  对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  交换反应的进行。例如  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  与 Ca-土交换反应如下:



由于  $\text{CaSiO}_3$  的溶解度比  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  低得多,因此后一反应比前一反应更易进行。

### ② 聚合阴离子在胶溶过程中的特殊作用。

选用10种钠盐电解质(其中阴离子都能与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  形成不同程度的沉淀或络合物),将其适量加入苏州高岭土,并测得其对应的  $\zeta$ -电位值列表4-11。由表中可见仅四种含有聚合阴离

子的钠盐能使苏州土的 $\zeta$ -电位值升至 $-60\text{mV}$ 以上。

表4-11 苏州土加入10种电解质后的 $\zeta$ -电位值(mV)

编号	电 解 质	$\zeta$ -电位
0	原土	-39.41
1	NaOH	-55.00
2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	-60.60
3	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	-50.40
4	$(\text{NaPO}_3)_6$	-79.70
5	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-48.30
6	NaCl	-50.40
7	NaF	-45.50
8	丹宁酸钠盐	-87.60
9	蛋白质钠盐	-73.90
10	$\text{CH}_3\text{COONa}$	-43.00

近来很多学者用实验证实硅酸盐、磷酸盐和有机阴离子在水中发生聚合,这些聚合阴离子由于几何位置上与粘土边表面相适应,因此被牢固地吸附在边面上或吸附在OH面上。当粘土边面带正电时,它能有效地中和边正电荷;当粘土边面不带电,它能够物理吸附在边面上建立新的负电荷位置。这些吸附和交换的结果导致原来粘土颗粒间边-面、边-边结合转变为面-面排列,原来颗粒间面-面排列进一步增加颗粒间的斥力,因此泥浆得到充分的胶溶。

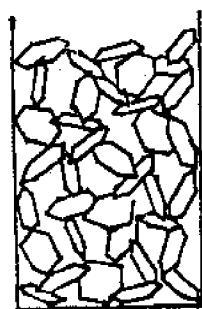
目前根据这些原理在硅酸盐工业中除采用硅酸钠、丹宁酸钠盐等作为胶溶剂外,还广泛采用多种有机或无机-有机复合胶溶剂等取得泥浆胶溶的良好效果。如采用木质素磺酸钠、聚丙烯酸酯、芳香醛磺酸盐等。

胶溶剂种类的选择和数量的控制对泥浆胶溶有重要的作用。粘土是天然原料,胶溶过程还与粘土本性(矿物组成、颗粒形状尺寸、结晶完整程度)有关,还与环境因素和操作条件(温度、湿度、模型、陈腐时间)等有关。因此泥浆胶溶是受多种因素影响的复杂过程。所以胶溶剂(稀释剂)种类和数量的确定往往不能单凭理论推测,而应根据具体原料和操作条件通过试验来决定。

### 3. 泥浆的触变性

泥浆从稀释流动状态到稠化的凝聚状态之间往往还有一个介于二者之间的中间状态,这就是触变状态。所谓触变就是泥浆静止不动时似凝固体,一经扰动或摇动,凝固的泥浆又重新获得流动性。如再静止又重新凝固,这样可以重复无数次。泥浆从流动状态过渡到触变状态是逐渐的、非突变的并伴随着粘度的增高。

在胶体化学中,固态胶质称为凝胶体,胶质悬浮液称为溶胶体。触变就是一种凝胶体与溶胶体之间的可逆转化过程。



4-31 高岭石触变结构示意图

泥浆具有触变性是与泥浆胶体的结构有关。霍夫曼作了许多实验提出如图4-34的触变结构示意图,这种结构称为“纸牌结构”或“卡片结构”。

触变状态是介于分散和凝聚之间的中间状态。在不完全胶溶的粘土片状颗粒的活性边面上尚残留少量正电荷未被完全中和或边面负电荷还不足以排斥板面负电荷,以致形成局部边-面或边-边结合,组成三维网状架构,直至充满整个容器,并将大量自由水包裹在网状空隙中,形成疏松而不活动的空间架构,由于结构仅存在部分边-面吸引,又有另一部分仍保持边-面相斥的情况,因此这种结构是很不稳定的。只要稍加剪切应力就能破坏这种结构,而使包裹的大量“自由水”释放。泥浆流动性又恢复。但由于存在部分边-面吸引,一旦静

止三维网状架构又重新建立。

粘土泥浆只有在一定条件下才能表现出触变性,它与下列因素有关。

(1)粘土泥浆含水量:泥浆愈稀,粘土胶粒间距离愈远,边-面静电引力小,胶粒定向性弱,不易形成触变结构。

(2)粘土矿物组成,粘土触变效应与矿物结构遇水膨胀有关。水化膨胀有二种方式,一种是溶剂分子渗入颗粒间;另一种是溶剂分子渗入单位晶格之间。高岭石和伊利石仅有第一种水化,蒙脱石与拜来石两种水化方式都存在,因此蒙脱石比高岭石易具有触变性。

(3)粘土胶粒大小与形状:粘土颗粒愈细,活性边表面愈多,易形成触变结构。呈平板状、条状等颗粒形状不对称,形成“卡片结构”所需要的胶粒数目愈小,也即形成触变结构浓度愈小。

(4)电解质种类与数量:触变效应与吸附的阳离子及吸附离子的水化密切相关。粘土吸附阳离子价数愈小,或价数相同而离子半径愈小者,触变效应愈小。如前所述,加入适量电解质可以使泥浆稳定,加入过量电解质又能使泥浆聚沉,而在泥浆稳定到聚沉之间有一个过渡区域,在此区域内触变性由小增大。

(5)温度的影响:温度升高,质点热运动剧烈,颗粒间联系减弱,触变不易建立。

#### 4. 粘土的可塑性

当粘土与适当比例的水混合均匀制成泥团,该泥团受到高于某一个数值剪应力作用后,可以塑造成任何形状,当去除应力泥团能保持其形状,这种性质称为可塑性。

塑性泥团在加压过程中的变化如图4-35所示。当开始在泥团上施加小于A点应力时,泥团仅发生微小变形,外力撤除后泥团能够恢复原状。这种变形称为弹性变形,此时泥团服从虎克定律。当应力超过A点以后直至B点,泥团发生明显变形,当应力超过B点,泥团出现裂纹。A点处的应力即为泥团开始塑性形变的最低应力称为屈服应力。粘土可塑性可用泥团的屈服值乘以最大应变(B点)来表示。

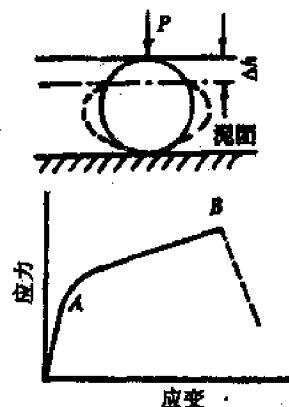


图4-35 塑性泥料的应力-应变图

粘土可塑泥团与粘土泥浆的差别仅在于固液之间比例不同,由此而引起粘土颗粒之间、颗粒与介质之间作用力的变化。据分析,粘土颗粒之间存在两种力:

(1)吸力:主要有范德华力、局部边-面静电引力和毛细管力。吸力作用范围约离表面2nm。

毛细管力是塑性泥团中颗粒之间主要吸力。在塑性泥团含水量下,堆聚的粒子表面形成一层水膜,在水的表面张力作用下紧紧吸引。

(2)斥力:是由带电粘土表面的离子间引起的静电斥力。在水介质中这种作用范围约距粘土表面20nm左右。

由于粘土颗粒间存在这两种力,随着粘土中水含量的高低,粘土颗粒之间表现出这两种力的不同作用。塑性泥料中粘土颗粒处于吸力与斥力的平衡之中。吸力主要是毛细管力,粒子间毛细管力愈大,相对位移或使泥团变形所加的应力也愈大,也即泥团的屈服值愈高。

毛细管力( $\rho$ )的数值是与介质表面张力( $\gamma$ )成正比,而与毛细管半径( $r$ )成反比,计算式如下:

$$p = \frac{2\gamma}{r} \cos\theta$$

式中  $\theta$  为润湿角。

毛细管直径与毛细管力数值关系如表4-12。

表4-12 毛细管力与毛细管直径

毛细管直径( $\mu\text{m}$ )	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0	8.0
毛细管力(N/m)	0.420	0.210	0.105	0.52	0.26	0.13

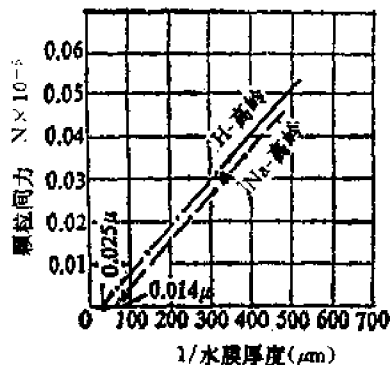


图4-36 颗粒间力与水膜厚度的关系

诺顿(Norton)曾测定了H-粘土与Na-粘土颗粒间水膜厚度与作用力的关系如图4-36示。图中显示水膜愈薄,粒子间作用力增加。无论H-上和Na-土作用力线都交于横轴,表明水膜厚度增至一定值,粒子间作用力等于零,毛细管力随粘土颗粒间距离增大而显著减弱直至为零。H-土水膜厚度在0.025 $\mu\text{m}$ 时截断于力轴零处,计算可得此时H-高岭颗粒间水膜厚度为80水分子层。Na-高岭截面断于力轴零处水膜厚0.014 $\mu\text{m}$ ,约为48水分子层。从图4-36还可得出,在相同水膜厚度时,H-土颗粒间吸力大于Na-土。因此H-土颗粒间相对位移必须施加的力也大于Na-土。结果H-土屈服值高,可塑性强。如果Na-土与H-土颗粒间作用力相等,那么Na-土水膜厚度

小于H-高岭土。也就是说,达到相同程度的可塑性,需要加入的水量是H-土比Na-土多。

各种阳离子所饱和的粘土,颗粒间距离仪在一定范围内才显示出粒子间的吸力。水量过少,不能维持颗粒间水膜的连续性,在外力作用下颗粒位移到新的位置,由于水膜中断,导致毛细管力下降,斥力增强,此时破坏了力的平衡,泥团就出现裂纹而破坏,如果加水量过多,水膜太厚,致使颗粒间距离过大而无毛细管引力作用,塑性破坏。

吸附不同阳离子的粘土塑性的变化主要是由粘土颗粒之间吸力和粘土颗粒间水膜厚度的改变而引起的。

吸附不同阳离子的粘土颗粒之间吸力大小次序是与粘土阳离子交换序相同。因此其屈服值和塑性强弱次序也与阳离子交换序相同。

吸附不同阳离子的粘土颗粒之间吸力的强弱决定了它们之间水膜的厚度。粘土胶体表面阳离子浓度愈大,吸附水也愈牢。粘土吸附离子半径小、价数高的阳离子(如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{H}^{+}$ )与吸附半径大、价数低的阳离子粘土相比,前者颗粒间水膜厚而后者薄。这是由在一定含水量下颗粒间吸力所允许的最大间距所决定的。这与胶溶状态含水量时,吸附离子的粘土颗粒间水膜情况是不相同的。据测定在相同含水量下,Na-土屈服值约70kPa,Ca-土约490kPa,Ca-土屈服值高于Na-土,这是与两种土的塑性泥团中内部结构有关。

粘土矿物组成不同,由于比面积的悬殊,如蒙脱石比表面积约为810 $\text{m}^2/\text{g}$ ,而高岭石仅7~30 $\text{m}^2/\text{g}$ ,这样导致两种矿物的毛细管力相差甚大,显然,蒙脱石颗粒间毛细管力大,吸力增强,因而塑性亦高。

粘土只在相当狭窄的含水量范围(约18%~25%)内才显示可塑性。塑性最高时,每颗粒周



围的水膜厚度有各种不同估计,厚度可能要10nm,约30个水分子层。不同粘土的含水量范围,由粘土矿物组成、胶粒数量、吸附离子等情况而定。

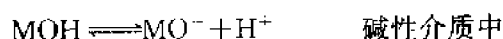
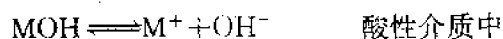
影响粘土可塑性因素除以上一些外,还有粘土中腐殖质含量、介质表面张力、泥料陈腐、添加塑化剂、泥料真空处理……等。

## 五、瘠性料的悬浮与塑化

粘土是天然原料,由于它在水介质中荷电和水化以及有可塑性,因此它具有使无机材料可以塑造成各种所需要的形状的良好性能。但天然原料成分波动大,影响材料的性能。因而使用一些瘠性料如氧化物或其它化学试剂来制备材料是提高材料的机、电、热、光性能的必由之路,而解决瘠性料的悬浮和塑化又是获得性能优异的材料的重要方面。

无机材料生产中常遇到的瘠性材料有氧化物、氮化物粉末、水泥、混凝土浆体……等,由于瘠性料种类繁多,性质各异,因此要区别对待。一般常用两种方法使瘠性料泥浆悬浮。一种是控制料浆的 pH 值;另一种是通过有机表面活性物质的吸附,使粉料悬浮。

采用控制料浆 pH 值使泥浆悬浮方法时,制备料浆所用的粉料一般都属两性氧化物,如氧化铝、氧化铬、氧化铁等。它们在酸性或碱性介质中均能胶溶,而在中性时反而絮凝。两性氧化物在酸性或碱性介质中,发生以下的离解过程:



离解程度决定于介质的 pH。随介质 pH 值变化的同时又引起胶粒  $\zeta$ -电位的增减甚至变号,而  $\zeta$ -电位的变化又引起胶粒表面吸力与斥力平衡的改变,以致使这些氧化物泥浆胶溶或絮凝。

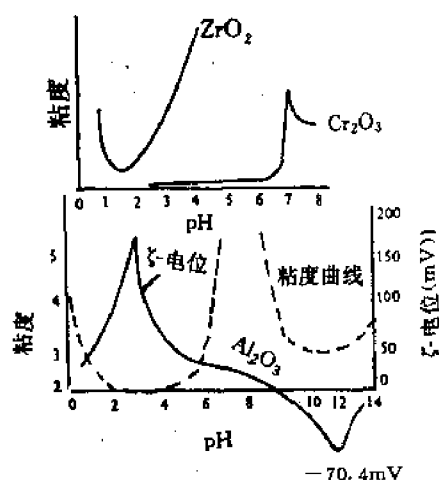


图4-37 氧化物料浆 pH 值与粘度和  $\zeta$ -电位关系

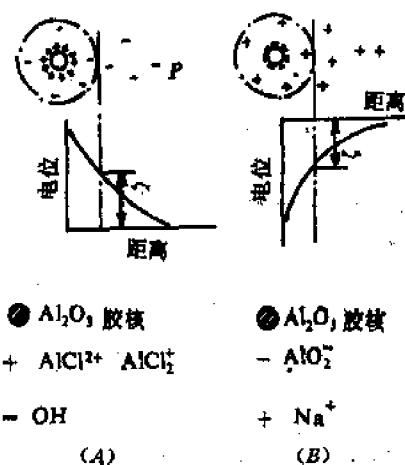
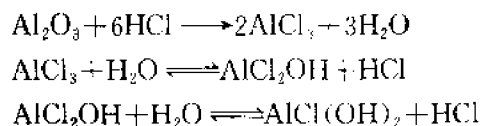


图4-38  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶粒在酸性和碱性介质中双电层结构

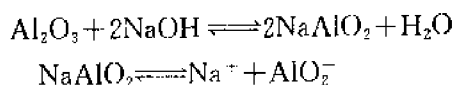
以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆为例,从图4-37可见,当 pH 从1→15时,料浆  $\zeta$ -电位出现两次最大值。pH=3时, $\zeta$ -电位=+183mV;pH=12时, $\zeta$ -电位=-70.4mV。对应于  $\zeta$ -电位最大值时,料浆粘度最低。而且在酸性介质中料浆粘度更低。例如一个密度为2.8g/cm<sup>3</sup>的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浇注泥浆,当介质 pH 从4.5增至6.5时,料浆粘度从6.5dPa·s 增至300dPa·s。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  泥浆如是酸性介质,反应如下:



由于  $\text{AlCl}_3$  是水溶性的, 在水中生成  $\text{AlCl}_2^+$ 、 $\text{AlCl}^{2+}$  和  $\text{OH}^-$  离子,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶粒优先吸附含铝的  $\text{AlCl}^{2+}$  和  $\text{AlCl}_2^+$  离子, 使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成为一个带正电的胶粒, 然后吸附  $\text{OH}^-$  而形成一个庞大的胶团如图4-38(A)示。当 pH 较低时, 即 HCl 浓度增加, 液体中  $\text{Cl}^-$  增多而逐渐进入吸附层取代  $\text{OH}^-$ 。由于  $\text{Cl}^-$  的水化能力比  $\text{OH}^-$  强,  $\text{Cl}^-$  水化膜厚, 因此  $\text{Cl}^-$  进入吸附层的个数减少而留在扩散层的数量增加, 致使胶粒正电荷升高和扩散层增厚, 结果导致胶粒  $\zeta$ -电位升高。料浆粘度降低。如果介质 pH 再降低, 由于大量  $\text{Cl}^-$  压入吸附层, 致使胶粒正电荷降低和扩散层变薄,  $\zeta$ -电位随之下降。料浆粘度升高。

在碱性介质中例如加入 NaOH,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  呈酸性其反应如下:



这时  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶粒优先吸附  $\text{AlO}_2^-$ , 使胶粒带负电如图4-38(B)所示, 然后吸附  $\text{Na}^+$  形成一个胶团, 这个胶团同样随介质 pH 变化而有  $\zeta$ -电位的升高或降低, 导致料浆粘度的降低和增高。

表4-13 各种料浆注浆时 pH 范围

原 料	pH
氧化铝	3~4
氧化铬	2~3
氧化铍	4
氧化铈	3.5
氧化钍	3.5以下
氧化锆	2.3

$\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷生产中应用此原理来调节  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆的 pH 值, 使之悬浮或聚沉。其它氧化物注浆时最适宜的 pH 值列入表4-13。

有机高分子或表面活性物质, 如阿拉伯树胶、明胶、羧甲基纤维素等常用来作为瘠性料的悬浮剂。以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆为例, 在酸洗  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉时, 为使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子快速沉降而加入

0.21%~0.23%阿拉伯树胶。而在注浆成型时又加入1.0%~1.5%阿拉伯树胶以增加料浆的流动性。阿拉伯树胶对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  料浆粘度的影响如图4-39示。

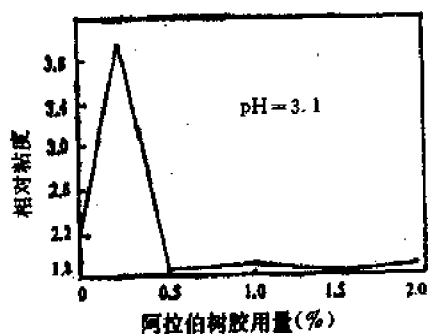


图4-39 阿拉伯树胶对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  泥浆粘度的影响

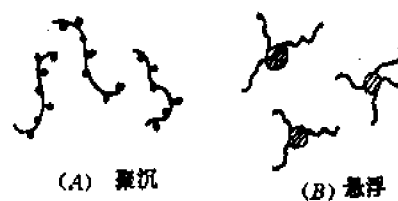


图4-40 阿拉伯树胶对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶体的聚沉和悬浮的作用

同一种物质, 在不同用量时却起相反的作用, 这是因为阿拉伯树胶是高分子化合物, 它呈卷曲链状, 长度在400~800 $\mu\text{m}$ , 而一般胶体粒子是0.1~1 $\mu\text{m}$ , 相对高分子长链而言是极短小的。当阿拉伯树胶用量少时, 分散在水中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  胶粒粘附在高分子树胶的某些链节上如图4-40(A), 由于树胶量少, 在一个树胶长链上粘着较多的胶粒  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 引起重力沉降而聚沉。若增

加树脂加入量。由于高分子树脂数量增多,它的线型分子层在水溶液中形成网络结构,使 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 胶粒表面形成一层有机亲水保护膜, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 胶粒要碰撞聚沉就很困难,从而提高料浆的稳定性如图4-40(B)所示。

瘠性料塑化一般使用两种加入物,加入天然粘土类矿物或加入有机高分子化合物作为塑化剂。

粘土是廉价的天然塑化剂,但含有较多杂质,在制品性能要求不太高时广泛采用它为塑化剂。粘土中一般用塑性高的膨润土。含膨润土的塑性瓷料结构如图4-41。膨润土颗粒细,水化能

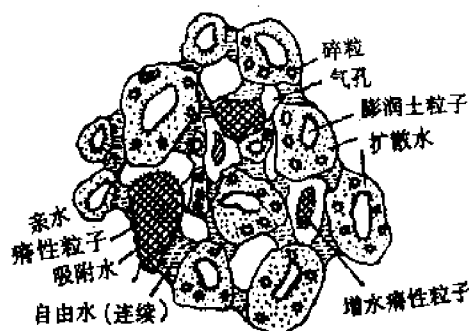


图4-41 含膨润土的可塑料结构示意图

力大。它遇水后又能分散成很多粒径约零点几微米的胶体颗粒。这样细小胶体颗粒水化后使胶粒周围带有一层粘稠的水化膜,水化膜外周是松结合水。瘠性料与膨润土构成不连续相,均匀分散在连续介质——水中,同时也均匀分散在粘稠的膨润土胶粒之间。在外力作用下,粒子之间沿连续水膜滑移,当外力去除后,细小膨润土颗粒间的作用力仍能使它维持原状。这时泥团也就呈现可塑性。

瘠性料塑化常用的有机塑化剂有聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)、聚醋酸乙烯酯(PVAC)等。塑化机理主要是表面物理化学吸附,使瘠性料表面改性。

## 习 题

4-1 考虑四种联接作用,焊接、烧结、粘附接合和玻璃-金属的封接,请从原子尺度考虑,解释这些联接作用相互间有何差异?

4-2  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的低共熔物放在 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷片上,在低共熔温度下,液相的表面张力为 $900\text{mN/m}$ ,液体与固体的界面能为 $600\text{mN/m}$ ,测得接触角为 $70.52^\circ$ 。

(1)求 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的表面张力。

(2)把 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 在低共熔温度下进行热处理,测试其热腐蚀的槽角为 $60^\circ$ ,求 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的晶界能?

4-3 氧化铝瓷件中需要被银,已知 $1000^\circ\text{C}$ 时 $\gamma_{(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{S})}=1.00\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , $\gamma_{(\text{Ag-L})}=0.92\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ; $\gamma_{(\text{Ag-L}/\text{Al}_2\text{O}_3-\text{S})}=1.77\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ,问液态银能否润湿氧化铝瓷件表面?可以用什么方法改善它们之间的润湿性?

4-4 根据图4-3和表4-3可知,具有面心立方晶格不同晶面(110)、(100)、(111)上,原子密度不同,试回答,哪一个晶面上固-气表面能将是最低的?为什么?

4-5 试解释粘土结构水、结合水(牢固结合水、松结合水)、自由水的区别,分析后两种水

在胶团中的作用范围及其对工艺性能的影响?

4-6 一个均匀的悬浮液,粘土浓度为30Vol%,薄片状粘土颗粒尺寸是平均直径 $0.1\mu\text{m}$ ,厚度 $0.01\mu\text{m}$ ,求颗粒间平均距离是多少?

4-7 粘土的很多性能与吸附阳离子种类有关,指出粘土吸附下列不同阳离子后的性能变化规律,(以箭头表示<sup>大小</sup>←)

$\text{H}^+$   $\text{Al}^{3+}$   $\text{Ba}^{2+}$   $\text{Sr}^{2+}$   $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Mg}^{2+}$   $\text{NH}_4^+$   $\text{K}^+$   $\text{Na}^+$   $\text{Li}^+$

- (1)离子置换能力
- (2)粘土的 $\zeta$ -电位
- (3)粘土的结合水
- (4)泥浆的流动性
- (5)泥浆的稳定性
- (6)泥浆的触变性
- (7)泥团的可塑性
- (8)泥浆的滤水性
- (9)泥浆的浇注时间

4-8 若粘土粒子是片状的方形粒子。长度分别为10、1、 $0.1\mu\text{m}$ ,长度是其厚度的10倍。试求粘土颗粒平均距离在吸力范围2nm时,粘土体积浓度?

4-9 用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 分别稀释同一种粘土(以高岭石矿物为主)泥浆,试比较电解质加入量相同时,两种泥浆的流动性、注浆速率、触变性和坯体致密度有何差别?

4-10 影响粘土可塑性的因素有哪些?生产上可以采用什么措施来提高或降低粘土的可塑性以满足成型工艺的需要?

## 第五章 热力学应用

热力学以及化学热力学是迄今发展得最为完善和普遍适用的一门理论性学科。它在包括无机非金属材料在内的众多学科领域中有着广泛的应用。其价值和意义在于应用热力学的理论可以通过不很多的有关物质的热力学参数,在理论上解决有关体系复杂过程(如化学反应、相变等)发生的方向性和平衡条件,以及伴随该过程体系能量变化等问题。从而可以避免艰巨的有时甚至技术上不可能的实验研究。因此,热力学理论及其研究方法将构成材料科学的重要内容之一。它对探讨各种无机材料系统的具体过程,如烧成、烧结、腐蚀、水化反应等,都有着巨大的科学研究和生产实践方面的指导意义。

### § 5-1 热力学在凝聚态体系中应用的特点

与气态均相体系不同,发生于凝聚态系统的一系列物理化学过程,一般均在固相或液相中进行。固相包括晶体和玻璃体,液相包括高温熔体及水溶液。由于系统的多相性以及凝聚相中质点扩散速度很小,因而凝聚态系统中所进行的物理化学过程往往难以达到热力学意义上的平衡,过程的产物也常处于亚稳状态(如玻璃体或胶体状态)。所以将经典热力学理论与方法用于如硅酸盐这样的凝聚系统时,必须充分注意这一理论与方法应用上的特点及其局限性。以下将以化学反应为例,对比进行分析,所述内容同样适用于多晶转变、固液相变或结晶等其它物化过程。

#### 一、化学反应过程的方向性

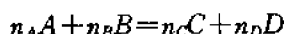
化学反应是凝聚态系统常见的物理化学过程之一。根据热力学一般理论可知,在恒温、恒压条件下只做膨胀功的开放体系,化学反应过程可沿吉布斯自由能减少的方向自发进行。即过程自发进行判据为:

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \quad (5-1)$$

当反应自由能减少并趋于零时,过程趋于平衡并有反应平衡常数:

$$K_a = \exp \left\{ -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right\} \quad (5-2)$$

但是,在硅酸盐系统中由于多数反应过程处在一个偏离平衡的状态下发生与进行,故而平衡常数已不再具有原来的物理化学意义。此时探讨反应发生的方向性问题往往比探讨反应平衡性问题更有实际意义。对于纯固相间的化学反应,只要系统  $\Delta G_{T,P} < 0$  并有充分的反应动力学条件,反应可逐渐进行到底,而无需考虑从反应平衡常数的计算中得到反应平衡浓度及反应产率。此时反应自由能  $\Delta G_{T,P}$  将完全由反应相关的物质生成自由能  $\Delta G_{T,P}^\circ$  决定。例如对于化学反应:



则反应自由能  $\Delta G_{T,P}$  应为:

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_{T,P}^\circ = \sum_i (n_i \Delta G_{T,P}^\circ)_{\text{生成物}} - \sum_i (n_i \Delta G_{T,P}^\circ)_{\text{反应物}} \quad (5-3)$$

但是,对于有气相或液相参与的固相反应,在计算反应自由能  $\Delta G_{T,P}$  时,必须考虑气相或液相中与反应有关物质的活度。此时反应自由能依下式计算。

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_{T,P}^0 + RT \ln \frac{a_C^{n_C} \cdot a_D^{n_D}}{a_A^{n_A} \cdot a_B^{n_B}} \quad (5-4)$$

式中  $a_i$  为与反应有关的第  $i$  种物质的活度,  $n_i$  为化学反应式中各有关物质的式量系数。

## 二、过程产物的稳定性和生成序

对于组成计量已经确定并可能生成多种中间产物和最终产物的固相反应体系,应用热力学的基本原理估测固相反应发生顺序及最终产物的种类是近年来将热力学理论应用于解决实际问题的内容之一。

假设一固相反应体系在一定的热力学条件下,可能生成一系列相应于反应自由能  $\Delta G_i$  的反应产物  $A_i$  ( $\Delta G_i < 0$ )。若按其反应自由能  $\Delta G_i$  依次从小到大排列:  $\Delta G_1, \Delta G_2, \dots, \Delta G_n$ , 则可得一相应反应产物序列  $A_1, A_2, \dots, A_n$ 。根据能量最低原理可知,反应产物的热力学稳定性完全取决于其  $\Delta G_i$  在序列中的位置。反应自由能越低相应的反应生成物热力学稳定性越高。但是由于种种动力学因素的缘故,反应产物的生成序列并不完全等同于上述产物稳定序列。众多研究表明,就产物  $A_i$  的生成序与产物稳定序间关系可存在三种情况:

### 1. 与稳定序正向一致

随着  $\Delta G$  的下降生成速度增大。即反应生成速率最小的产物其热力学稳定性会最小(产物  $A_n$ ),而反应生成速率最大的产物,其热力学稳定性也最大(产物  $A_1$ )。此时热力学稳定性最大的反应产物有最大的生成速度。热力学稳定序和动力学生成序完全一致。在这种情况下反应初始产物与最终产物均是  $A_1$ ,这就是所谓的米德洛夫-别托杨(Мпедлов-Летроян)规则。

### 2. 与稳定序反向一致

随着  $\Delta G$  的下降,生成速率亦下降。即反应生成速率最大的产物其热力学稳定性最小,而最大稳定性的产物有最小的生成速率。热力学稳定性与动力学生成序完全相反。显然在这种情况下,反应体系最先出现的反应物必然是生成速率最大、稳定性最小的  $A_n$ ,进而较不稳定的产物将依  $\Delta G$  下降的方向逐渐向较稳定的产物转化。最终所能得到的产物种类与相对含量将取决于转化反应的动力学特征。仅当具备良好的动力学条件下,最终反应产物为最小  $\Delta G$  的  $A_1$ ,这便是所谓的奥斯特瓦德(Ostward)规则。

3. 反应产物热力学稳定序与动力学生成序间毫无规律性的关系。此时产物生成次序完全取决于动力学条件。生成速率最大的产物将首先生成,而最终能否得到自由能  $\Delta G$  最小的  $A_1$  产物,则完全依赖于反应系统的动力学条件。

## 三、经典热力学应用的局限性

正如前面已经指出,以化学反应、物相转变、质量输运以及能量传递等为总和的硅酸盐过程往往是一个发生于多相之间复杂的多阶段的非平衡的热力学过程。因此,用经典热力学理论计算过程自由能差  $\Delta G$ 、并将之作为过程进行方向的判据或推动力的度量,仅在决定过程相对速度时有一定的比较意义。一般情况下,各种过程进行的实际速度与过程自由能差  $\Delta G$  不存在确定的关系。甚至热力学上认为可以发生的过程,事实上能否发生和如何进行都将决定于体系的动力学因素。即可能出现从热力学观点判断可以实现的过程,由于动力学因素事实上常常难以实现的情况。所以原则上不能认为,在所有情况下,对一过程的热力学估计就将决定这一过程的实际状况。尤其在硅酸盐系统所出现的大多数物理化学过程中,各种动力学因素对热力学

分析所得知识都存在不同程度的制约。

此外,过程自由能变化  $\Delta G$  常基于原始热力学数据的计算而得到。因此,原始热力学数据的精确度对热力学计算结果,以及由此对过程能否进行和过程产物的稳定性做出判断上将产生影响。显然,当原始热力学数据的误差和由计算过程所引起的误差与热力学计算结果数值上相差不大时,则热力学计算结果的可靠性大为降低。

经验告诉我们,从氧化物变成硅酸盐化合物的生成热的热化学测定,误差通常为  $\pm 1000 \text{ J/mol}$ , 熵的误差为  $\pm 0.5 \text{ c.u.}$  (熵单位), 而自由能一般可达  $\pm 2000 \text{ J/mol}$ 。用电化学方法得到的热力学数据误差一般比此小得多,在计算  $\Delta G = f(T)$  的过程中,这种原始数据测定上的误差将通过计算式传递给计算结果,并同时显示出误差的加和与倍增性。例如,用  $\Delta G = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ$  式计算体系不同温度下自由能变化  $\Delta G$  时,则当  $\Delta H_f^\circ$  和  $\Delta S_f^\circ$  测量误差分别为  $\delta(\Delta H_f^\circ)$  和  $\delta(\Delta S_f^\circ)$  时,  $\Delta G$  计算结果将具有误差:

$$\delta(\Delta G) = \delta(\Delta H_f^\circ) + T\delta(\Delta S_f^\circ)$$

显然计算过程不仅将  $\Delta H_f^\circ$  和  $\Delta S_f^\circ$  的测量误差  $\delta(\Delta H_f^\circ)$  和  $\delta(\Delta S_f^\circ)$  通过计算式加和地传递给  $\Delta G$ , 同时误差  $\delta(\Delta S_f^\circ)$  得到了放大,这导致温度越高  $\Delta G$  的误差  $\delta(\Delta G)$  越大。

对于实际的  $\Delta G = f(T)$  计算过程,往往要同时考虑物质热容-温度关系。因此,也将引入误差。通常这一误差在  $\pm 5\%$  范围内。故而一般硅酸盐系统中,当计算高温下的  $\Delta G$  时,总误差可达  $3\% \sim 10\%$ 。对于那些产物生成热或生成自由能之和与作用物的相差不大的反应体系(如多晶转变)计算误差可高达  $60\%$ , 因此可见,在应用热力学计算结果进行过程分析研究时,应特别小心慎重。

## § 5-2 热力学应用计算方法

用热力学原理分析硅酸盐系统在等温等压条件下过程发生的方向或判断过程产物的稳定性最终将归结到系统自由能变化  $\Delta G$  的计算。根据计算所基于的热力学函数不同,计算方法可分为经典法和  $\Phi$  函数法两种。

### 一、经典法

经典法计算反应过程  $\Delta G_R^\circ$  是从基本热力学函数关系出发、运用基本热力学数据而完成的。根据所能够取得的热力学基础数据的情况可分为两种情况处理。

当已知在标准条件下反应物与生成物从元素出发的生成热  $\Delta H_{298}^\circ$ , 生成自由能  $\Delta G_{298}^\circ$  以及反应物与产物的热容温度关系式  $C_p = a + bT + cT^{-2}$  中各系数时,则计算任何温度下反应自由能变化可根据吉布斯-赫姆霍兹(Gibbs-Helmholtz)关系式进行:

$$\left[ \partial \left( \frac{\Delta G_R^\circ}{T} \right) / \partial T \right]_P = -\Delta H_R^\circ / T^2 \quad (5-5)$$

根据基尔霍夫(Kirchoff)公式:

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_{R,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (5-6)$$

和考虑反应热容变化关系

$$\Delta G_P = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta c}{T^2} \quad (5-7)$$

可积分求得:

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{\Delta c}{T} \quad (5-8a)$$

式中  $\Delta H_0$  为积分常数, 依反应于标准状态下进行可确定为

$$\Delta H^0 = \Delta H_{R,298}^0 - 298\Delta a - \frac{298^2\Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{298} \quad (5-8b)$$

将(5-6)式代入(5-5)式并作积分, 便可得任何温度下反应自由能变化  $\Delta G_R^0$  的一般计算公式:

$$\begin{cases} \Delta G_R^0 = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2}\Delta bT^2 - \frac{1}{2}\Delta cT^{-1} + yT \end{cases} \quad (5-9a)$$

$$\begin{cases} y = (\Delta G_{R,298}^0 - \Delta H_0)/298 + \Delta a \ln(298) + \frac{298\Delta b}{2} + \frac{\Delta c}{2 \times 298^2} \end{cases} \quad (5-9b)$$

显然, 于式(5-8b), (5-9b)中代入标准状态下反应热  $\Delta H_{R,298}^0$ , 反应自由能  $\Delta G_{R,298}^0$  和反应等压热容各温度项系数  $\Delta a, \Delta b$  和  $\Delta c$ , 便可由式(5-9a)得到反应自由能  $\Delta G_R^0$  与温度的函数关系。

经典法计算反应自由能变化遇到的第二种情况是已知反应物和产物标准熵  $S_{298}^0$  而不是从元素出发的生成自由能  $\Delta G_{298}^0$  (其它条件同上)。此时可首先根据等温等压条件下热力学第二定律首先计算标况下反应自由能变化  $\Delta G_{R,298}^0$ :

$$\Delta G_{R,298}^0 = \Delta H_{R,298}^0 - 298\Delta S_{R,298}^0 \quad (5-10)$$

然后如同第一种情况一样, 依据式(5-8b), (5-9a) 计算反应  $\Delta G_R^0$ 。由此可见, 经典法计算反应  $\Delta G_R^0$  一般有如下具体步骤所遵循:

1. 由有关数据手册, 索取原始热力学基本数据: 反应物和生成物的  $\Delta H_{298}^0, \Delta G_{298}^0$  (或  $S_{298}^0$ ) 以及热容关系式中的各项温度系数:  $a, b, c$ 。

2. 计算标况下(298K)反应热  $\Delta H_{R,298}^0$ , 反应自由能变化  $\Delta G_{R,298}^0, \Delta G_{R,298}^0$  或反应熵变  $\Delta S_{R,298}^0$ , 以及反应热容变化  $\Delta C_P$  中各温度项系数  $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ 。

3. 将  $\Delta H_{R,298}^0, \Delta a, \Delta b$  以及  $\Delta c$  分别代入式(5-8b)各项, 计算积分常数  $\Delta H_0$ 。

4.  $\Delta G_{R,298}^0, \Delta a, \Delta b$  以及  $\Delta c$  分别代入式(5-9b)各项, 计算积分常数  $y$ 。(或先由  $\Delta H_{R,298}^0$  和  $\Delta S_{R,298}^0$  依式(5-10)计算  $\Delta G_{R,298}^0$  然后依(5-9b)式计算  $y$ )。

5. 将  $\Delta H_0, y, \Delta a, \Delta b$  以及  $\Delta c$  代入(5-9a)式得  $\Delta G_R^0 \sim T$  函数关系式。

从基本热力学函数关系式出发准确计算反应自由能变化  $\Delta G_R^0$  的过程中包含繁琐而费时的计算工作。尤其是当反应体系在所研究的温度范围内存在相变(如多晶转变、熔融等现象)时, 反应  $\Delta G_R^0$  计算应在由相变温度点所分割的不同温度区间内用不同反应热容系数( $\Delta a, \Delta b$  和  $\Delta c$ )进行分段计算的情况下, 巨大的计算工作量常令人生畏, 故而使热力学方法得不到普遍的应用。为避免繁复的运算, 人们常假设的恒压热容  $\Delta C_P$  不随温度变化而为一常数(即  $\Delta C_P = c$ )以达到简化  $\Delta G_R^0$  的计算过程。由此可以容易推得, 反应  $\Delta G_R^0$  与温度  $T$  有如下简洁函数关系:

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_{R,298}^0 - T\Delta S_{R,298}^0 + \Delta C_P T \left( \ln \frac{298}{T} + 1 - \frac{298}{T} \right) \quad (5-11)$$

显然当反应前后物质的等压热容不变时, 即  $\Delta C_P = 0$ , 反应  $\Delta G_R^0$  与温度  $T$  函数关系将进一步简化成:

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_{R,298}^0 - T\Delta S_{R,298}^0 \quad (5-12)$$

然而, 必须指出计算过程的简化虽然减少了计算工作量, 但这必然降低了计算结果的可靠性。尤其是对于那些热容随温度变化明显, 反应后物质热容变化量大的反应体系, 上述的简化假设往往给计算结果带来很大的误差, 甚至失去意义, 故而应谨慎用之。



## 二、 $\Phi$ 函数法

$\Phi$  函数法是基于1955年 Margrave 提出的热力学势函数  $\Phi$  一概念而建立起来的一种计算方法。热力学势函数是热力学基本函数的一种组合,其定义为:

$$\Phi_T = - \frac{G_T^0 - H_{T_0}^0}{T} \quad (5-13)$$

式中  $G_T^0$  为物质于  $T$  温度下的标准自由能;  $H_{T_0}^0$  为物质在某一参考温度  $T_0$  下的热焓。若取  $T_0 = 298\text{K}$ , 则上式可写成:

$$\Phi_T = - \frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} \quad (5-14)$$

由于热力学基本函数  $G$  和  $H$  都是状态函数,  $G$  函数在相变点具有连续性, 所以  $\Phi_T$  也是一连续的状态函数, 故而对于每一种物质有形成热力学势  $\Delta\Phi_T$ :

$$\Delta\Phi_T = \frac{\Delta G_T^0 - \Delta H_{298}^0}{T} \quad (5-15)$$

对于任一反应过程有:

$$\Delta\Phi_{R,T} = - \frac{\Delta G_{R,T}^0 - \Delta H_{R,298}^0}{T} \quad (5-16)$$

于是由上式可推得反应自由能变化  $\Delta G_{R,T}^0$ :

$$\Delta G_{R,T}^0 = \Delta H_{R,298}^0 - T\Delta\Phi_{R,T} \quad (5-17)$$

式中  $\Delta\Phi_{R,T}$  为反应势函数变化。可如同其它反应热力学状态函数变化计算一样依下式进行:

$$\Delta\Phi_{R,T} = \sum (\Delta\Phi_R)_{\text{生成物}} - \sum (\Delta\Phi_R)_{\text{反应物}} \quad (5-18)$$

若可方便取得各种物质(化合物)在各温度下的  $\Delta\Phi_T$  数值, 依式(5-17)和(5-18)计算相应温度下反应能变化  $\Delta G_{R,T}^0$  便是一件十分方便的事。

70年代末, 我国学者叶大伦经过数年的努力, 已依(5-15)式为基本关系式计算出1233种常见无机物热力学势函数在不同温度的数值, 为用势函数法计算反应自由能  $\Delta G_{R,T}^0$  提供了必不可少的数据。由于势函数本身导出过程未作任何假设, 物质势函数计算中所涉及的积分运算用计算机高精度完成, 故使用势函数法计算反应自由能变化  $\Delta G_{R,T}^0$ , 不仅步骤简单明了, 且计算结果精度较高。

综上所述,  $\Phi$  函数计算反应  $\Delta G_R^0$  可依如下具体步骤进行:

1. 查出与反应有关物质(从元素出发的)标准生成热  $\Delta H_{298}^0$ , 不同温度下物质的  $\Delta\Phi_R^*$ 。
2. 计算标况下反应  $\Delta H_{R,298}^0$  和依(5-18)式计算反应  $\Delta\Phi_{R,T}$ 。
3. 依式(5-17)计算不同温度下反应  $\Delta G_{R,T}^0$ 。

## 三、 $\Delta G$ 计算法举例

下面根据已知的热化学数据分别用经典法和  $\Phi$  函数法就水泥生产工艺过程中重要分解反应:



作反应自由能  $\Delta G_R^0$  实例计算, 并分析其分解温度和分解压力间关系。

\* 可查本书附录(四)或叶大伦编著《实用无机物热力学数据手册》冶金工业出版社1981

### 1. 经典计算法

(1) 用《实用无机物热力学数据手册》可查出反应各物质热化学数据并列于表5-1。

表5-1 参与  $\text{CaCO}_3$  分解反应的各化合物热化学数据

化合物	$\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)	$S_{298}^0$ (J/K·mol)	$C_p = a + bT + cT^{-2}$ (J/K·mol)		
			$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
$\text{CaCO}_3(\text{s})$ 方解石	-1207.53	88.76	104.59	21.94	-25.96
$\text{CaO}(\text{s})$	-634.74	39.78	49.66	4.52	-6.95
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.79	213.79	44.21	9.04	-8.54

(2) 计算298K 反应  $\Delta H_{R,298}^0, \Delta S_{R,298}^0, \Delta G_{R,298}^0$ , 及  $\Delta a, \Delta b$  和  $\Delta c$ 。

$$\Delta H_{R,298}^0 = -634.74 - 393.78 + 1207.53 = 178.99 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{R,298}^0 = 39.78 + 213.79 - 88.76 = 164.80 \text{ J/K·mol}$$

$$\Delta G_{R,298}^0 = 178.99 - 298 \times 164.8 \times 10^{-3} = 129.88 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta a = 49.66 + 44.21 - 104.59 = -10.76$$

$$\Delta b = (4.52 + 9.02 - 21.94) \times 10^{-3} = -8.37 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c = (-6.95 - 8.54 + 25.96) \times 10^5 = 10.46 \times 10^5$$

(3) 计算积分常数  $\Delta H_0$  和  $y$

$$\Delta H_0 = 178.99 + 3.21 + 0.372 + 3.51$$

$$= 186.08 \text{ kJ/mol}$$

$$y = (129.88 - 186.09)/298 - 10.76 \times 10^{-3} \ln 298 - 2.50 \times 10^{-3}/2 + 10.46 \times 10^2/2 \times 298^2 = -0.245$$

(4) 建立反应自由能温度关系式

$$\Delta G_R^0 = 186.08 + 10.7 \times 10^{-3} T \ln T + 4.187 \times 10^{-6} T^2 - 5.23 \times 10^2 T^{-1} - 0.245T$$

(5) 计算温度区间800~1400K 范围内的  $\Delta G_R^0$

$T(\text{K})$	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
$\Delta G_R^0(\text{kJ/mol})$	49.36	33.95	18.72	3.68	-11.20	-25.91	-40.45

(6) 用图解法求解  $\Delta G_R^0 = 0$  温度条件

由图5-1可以得到当  $T = 1123\text{K}$  ( $850^\circ\text{C}$ ) 时  $\Delta G_R^0 = 0$ , 这意味着处于标准状态下的  $\text{CaCO}_3$  分解体系, 当温度升至1123K 时,  $\text{CaCO}_3$  开始分解, 相应的温度定义为  $\text{CaCO}_3$  分解温度  $T_d$ 。

但是, 实际上由于空气中  $\text{CO}_2$  分压远低于100kPa, 故与空气接触的  $\text{CaCO}_3$  起始分解温度 (当  $\text{CaCO}_3$  分解压与空气中  $\text{CO}_2$  分压相等的温度点) 则低于850℃。

(7) 确定  $\text{CaCO}_3$  分解压  $P_{\text{CO}_2}$  与温度关系

由于  $\text{CaCO}_3$  分解反应是一有气相参与的固相反应, 故实际反应自由能应依(5-4)式计算, 故有

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln P_{\text{CO}_2}$$

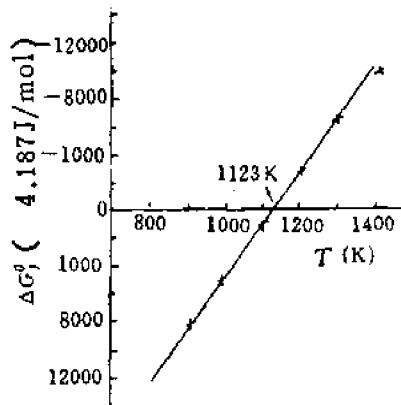


图5-1 方解石分解反应的  $\Delta G^\circ$  与温度(K)的关系

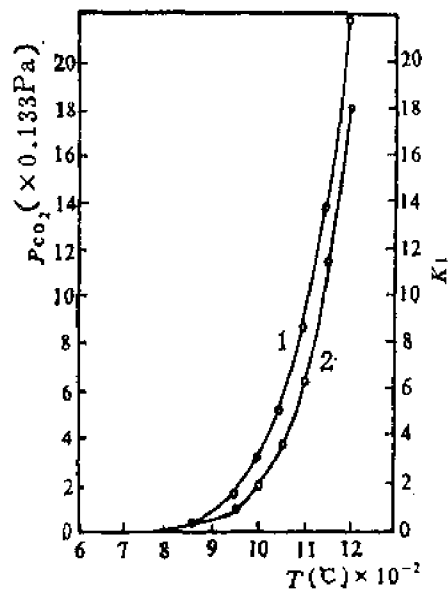


图5-2 不同温度下  $\text{CaCO}_3$  分解压和分解速率常数

随着体系温度的升高,实际反应自由能变化逐渐减少。当  $\Delta G_R = 0$  时,  $\text{CaCO}_3$  开始分解,并具有分解压  $P_{\text{CO}_2}$ :

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -\Delta G_R^\circ / RT$$

代入  $\Delta G_R^\circ \sim T$  关系式,便可得  $\text{CaCO}_3$  分解压  $P_{\text{CO}_2}$  与温度的解析式:

$$\ln P_{\text{CO}_2} = -22.38 \times 10^3 T^{-1} - 1.29 \ln T - 0.50 \times 10^{-3} T + 0.63 \times 10^5 T^{-2} + 29.47$$

由此可算得任何温度下  $\text{CaCO}_3$  的分解压。例如:

$$T = 1000\text{K 时}; \quad P_{\text{CO}_2} = 10.69\text{kPa}$$

$$T = 1200\text{K 时}; \quad P_{\text{CO}_2} = 310.87\text{kPa}$$

可以看出  $\text{CaCO}_3$  分解压随温度升高而急剧增大。分解压越高,分解反应推动力越大。当分解压  $P_{\text{CO}_2} > 100\text{kPa}$  时,  $\text{CaCO}_3$  可发生激烈分解。实验表明  $\text{CaCO}_3$  分解动力学与热力学分析结果是完全一致的。图5-2中曲线1表示  $\text{CaCO}_3$  于不同温度下分解压(或称为不同大气压下分解温度);曲线2表示由实验测定的  $\text{CaCO}_3$  分解速度常数  $K_1$ ,两者在整个温度区域内达到完全的吻合。

## 2. $\Phi$ 函数法计算

(1) 由数据手册查出反应物与产物的  $\Delta H_{298}^\circ$  和各温度的  $\Phi_T$ , 并列于表5-2。

表5-2  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$  及  $\text{CO}_2$  的热力学数据

化合物	$\Delta H_{298}^\circ (\text{kJ/mol})$	$\Phi_T (\text{J/mol} \cdot \text{K})$					
		800K	900K	1000K	1100K	1200K	1300K
$\text{CaCO}_3(\text{s})$	-1207.53	124.5	132.7	140.3	147.8	155.1	—
$\text{CaO}(\text{s})$	-634.74	56.9	60.9	64.3	67.7	70.9	74.1
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.79	229.3	232.8	236.2	239.5	242.6	245.5

(2) 计算反应热  $\Delta H_{R,298}^0$  及各温度下反应  $\Delta\Phi_{R,T}$ :

$$\Delta H_{R,298}^0 = -634.75 - 393.79 + 120.75 = 178.99 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta\Phi_{800}^0 = 56.86 + 229.32 - 124.52 = 161.66 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta\Phi_{900}^0 = 60.63 + 232.84 - 132.68 = 160.78 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta\Phi_{1000}^0 = 64.27 + 236.19 - 140.31 = 160.15 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta\Phi_{1100}^0 = 67.70 + 239.45 - 147.80 = 159.36 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta\Phi_{1200}^0 = 70.97 + 242.55 - 154.92 = 158.60 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

(3) 依下式计算各相应温度下  $\Delta G_{R,T}^0$ , 结果列于表中:

$$\Delta G_{RT}^0 = \Delta H_{R,298}^0 - T \Delta\Phi_{R,T}^0$$

T(K)	800	900	1000	1100	1200
$\Delta G_{R,T}^0$ (kJ/mol)	49.67	34.20	18.84	3.70	-11.13

(4) 作  $\Delta G_{R,T}^0 \sim T$  图, 可求得  $\Delta G_{R,T}^0 = 0$  时,  $T_A = 1126 \text{ K}$  ( $853^\circ \text{C}$ )。此值与经典法计算所得数值 ( $T = 850^\circ \text{C}$ ) 极为接近。

比较经典法与  $\Phi'$  函数法计算反应  $\Delta G_R^0$  的整个过程, 可以看出:  $\Phi$  函数法计算过程简单, 数据精度与经典法相同。但是值得指出的是, 经典法可将反应自由能  $\Delta G_R^0$  的关于温度  $T$  的解析式给出, 这有利于进一步的推演处理, 而  $\Phi$  函数法只能用列表的方法给出某些温度下的  $\Delta G_R^0$  数值。但是, 在  $\Phi$  函数法中可采用如下  $\Delta G_R^0$  与温度的近似表达式:

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_{R,298}^0 - T \Delta\Phi_{\text{平均}}^0$$

式中的  $\Phi_{\text{平均}}^0$  是某一温度区间内数个  $\Delta\Phi_T^0$  的算术平均值。显然区间越小,  $\Phi_T^0$  随温度变化越小, 上式近似精度越高。例如  $\text{CaCO}_3$  分解反应在  $800 \sim 1200 \text{ K}$  区间的  $\Delta\Phi_{\text{平均}}^0$  为:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{\text{平均}}^0 &= (\Delta\Phi_{800}^0 + \Delta\Phi_{900}^0 + \cdots + \Delta\Phi_{1200}^0) / 5 \\ &= (161.66 + 160.78 + 160.15 + 159.36 + 158.60) / 5 \\ &= 159.85 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

因此,  $\text{CaCO}_3$  分解反应在  $800 \sim 1200 \text{ K}$  范围内,  $\Delta G_R^0$  可近似地表达如下:

$$\Delta G_R^0 = 178.99 - 0.167T$$

令  $\Delta G_R^0 = 0$  得:  $T_d = 178.99 / 0.16 = 1120 \text{ K}$

这一求解结果与前面的作图法得到的具有相同的精度。

## § 5-3 热力学应用实例

### 一、纯固相参与的固相反应

从简单的氧化物通过高温煅烧合成所需要的无机化合物是许多无机材料生产的基本环节之一。根据热力学的基本原理, 对材料系统作热力学分析, 往往可以加深对材料系统可能出现化合物间热力学关系的了解, 从而有助于寻找合理的合成工艺途径和参数。

$\text{CaO-SiO}_2$  系统中的固相反应是硅酸盐水泥生产和玻璃工艺过程中所涉及的重要反应系统。据大量研究表明, 在  $\text{CaO-SiO}_2$  系统中存在如下化学反应:

- (1)  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (偏硅酸钙)  
 (2)  $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (二硅酸三钙)  
 (3)  $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (硅酸二钙)  
 (4)  $3\text{CaO} + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (硅酸三钙)

由《实用无机物热力学数据手册》可查得以上化学反应所涉及物质的热力学数据列于表5-3。

表5-3  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统有关化合物热力学数据

物 质	$\Delta H_{98}^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta \phi_T$ (J/mol·K)									
		温 度 (K)									
		900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-1584.2	126.9	135.0	142.7	150.0	157.1	163.8	195.5	176.9	183.2	189.2
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	-3827.0	318.0	337.3	355.8	373.5	390.5	406.8	422.4	437.4	451.9	465.8
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-2256.8	186.8	198.9	210.7	222.0	232.8	243.1	253.0	262.6	271.7	280.7
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-2881.1	256.4	272.0	287.0	301.3	315.0	328.2	340.8	353.0	364.7	376.0
$\text{CaO}$	-634.8	60.6	64.3	67.7	83.5	74.1	77.1	79.9	82.7	85.3	87.8
$\alpha$ -石英	-911.5	66.1	70.7	75.2							
$\alpha$ -磷石英					81.2	85.1	88.9	92.5	96.0	99.3	102.5

表5-4  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统中各反应 $-\Delta G_R^\circ$  (kJ/mol)与温度的关系

温 度 (K)	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
反 应										
(1)	39.3	39.1	38.8	36.5	36.3	36.1	36.0	36.4	36.8	37.1
(2)	103.3	102.8	102.4	97.6	97.1	96.6	96.1	95.7	95.3	94.8
(3)	75.3	75.4	75.9	74.4	75.0	75.8	76.7	77.8	78.9	80.4
(4)	72.9	73.8	74.9	73.9	75.2	76.3	78.1	19.7	81.4	83.3

按式(5-17)和(5-18)对各反应进行热力学 $\Phi$ 函数法的 $\Delta G_R^\circ(T)$ 计算, 所得结果列于表5-4及图5-3(A)。

显然表5-4所列数据是基于各反应式化学计量配比考虑的。由于实际生产工艺中, 反应系统的原料组成配比一经选定, 对各个反应都是相同的。所以, 研究不同给定原料配比条件下各反应自由能 $\Delta G_R^\circ$ 与温度间关系将更有实际意义。为简单起见, 现选择 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1, 3/2, 2, 3$ 等数值进行讨论。不难看出, 原料配比改变后, 反应自由能的计算只需根据表5-3所列数据作简单处理就可以完成。例如 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ 时 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 生成的反应式为:



可见, 此时单位式量 $\text{CaO}$ 与单位式量 $\text{SiO}_2$ 反应仅能生成 $1/3$ 式量的 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , 故相应的反应自由能仅为生成单位式量 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 的 $1/3$ 。因此, 欲得反应(2)当 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$ 时, 各温度下 $\Delta G_R^\circ(T)$ 只需将表5-4中反应(2)的相应温度下自由能数据乘以 $1/3$ 。对于其它各反应和配比完全可以依此类推。

表5-5及图5-3中给出了 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1, 1.5, 2, 3$ 等数值时, 各反应自由能变化与温度的关系。由此可以看出, 当温度足够高时,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统的四种化合物均有自发形成的热力学可能性。但它的各自形成趋势大小随系统温度以及系统原料配比的变化而改变。

当系统  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$  时, 硅酸钙、偏硅酸钙在整个温度范围内均表现出较大的形成趋势, 其次为二硅酸钙, 而硅酸三钙形成势最低。随着系统  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  的增加(如  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.5$ 、2 时)硅酸二钙、二硅酸三钙形成热力学势急剧增大, 同时硅酸三钙形成势也大幅度增大, 致使偏硅酸钙形成势沦为最低。尤其值得注意的是当系统  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  比在此范围内变化时, 在水泥熟料矿物体系中具有重要意义的硅酸二钙和硅酸三钙在整个温度范围内, 前者始终具有较大的稳定性。这意味着在这种情况下, 即使良好的动力学条件, 也不可能通过氧化钙和硅酸二钙直接化合而合成硅酸三钙。

表5-5 原始配比不同时  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系统中各反应  $-\Delta G^\circ(\text{kJ/mol}) \sim T$  关系

反 应	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
$\text{CaO}/\text{SiO}_2=1$										
(1)	39.3	39.1	38.9	36.5	36.3	36.1	36.0	36.6	36.8	37.1
(2)	34.4	34.3	34.2	32.5	32.4	32.2	32.0	31.9	31.8	31.6
(3)	37.6	37.7	37.9	37.2	37.5	37.9	38.4	38.9	39.5	40.2
(4)	24.7	24.6	24.9	38.9	25.1	25.4	26.0	14.0	27.1	27.8
$\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.5$										
(1)	78.5	78.1	77.8	73.1	72.6	72.2	72.1	72.7	73.5	74.1
(2)	103.3	102.8	102.4	106.8	97.1	96.6	96.1	95.6	95.5	94.8
(3)	112.9	113.1	113.9	111.6	112.5	71.9	115.1	116.7	118.4	120.6
(4)	72.9	73.8	74.9	73.9	76.2	76.3	78.1	79.7	81.4	83.3
$\text{CaO}/\text{SiO}_2=2$										
(1)	39.3	39.1	38.9	36.5	36.3	36.1	36.0	36.4	36.8	37.1
(2)	51.7	51.4	51.2	48.9	48.5	48.3	48.0	47.8	47.6	47.4
(3)	75.3	75.4	75.9	74.4	75.0	75.8	76.7	77.8	78.9	80.4
(4)	47.1	47.6	48.2	49.3	50.1	50.9	52.0	53.1	54.3	55.5
$\text{CaO}/\text{SiO}_3=3$										
(1)	39.3	39.1	38.9	36.5	36.3	36.1	36.0	36.4	36.8	37.0
(2)	51.7	51.4	51.2	48.8	48.5	48.3	48.0	47.8	47.6	47.4
(3)	75.3	75.4	75.9	74.4	75.0	75.8	76.7	77.8	78.9	80.4
(4)	72.9	73.8	74.6	73.9	75.2	76.3	78.1	79.7	81.4	83.3

当系统  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  增加到3时, 硅酸二钙, 硅酸三钙表现出较大的形成势, 而偏硅酸钙形成势最低。比较硅酸二钙与硅酸三钙, 随着温度升高, 硅酸三钙形成势增长比硅酸二钙快得多, 并当温度大于1300K 后, 硅酸三钙形成势超过硅酸二钙。这一结果与  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  系统平衡相图的实测结果, 在性质上是极为符合的。实验表明当温度低于1250℃ 时, 硅酸三钙为一不稳定化合物, 在动力学条件满足的条件下它将分解为硅酸二钙与氧化钙; 而当温度高于1250℃ 直至2150℃ 硅酸三钙为一稳定化合物。显然热力学的计算结果反映了这两种化合物间的平衡关系。当温度低于1300K 后硅酸三钙因稳定性低于硅酸二钙而将发生自发分解, 生成硅酸二钙和氧化钙。但是实际硅酸盐水泥矿物系统中硅酸三钙的大量存在并能在水泥水化和强度发展过程中起重要作用, 则正是由于水泥生产过程中水泥熟料的快速冷却, 阻止了硅酸三钙的分解以及常温下硅酸三钙的热力学不稳定性所决定的。此外在高温下, 硅酸三钙热力学生成势超过硅酸二钙这一计算结果, 在理论上表明在良好的动力学条件下, 通过固相反应可以合成足够纯的硅酸三钙。

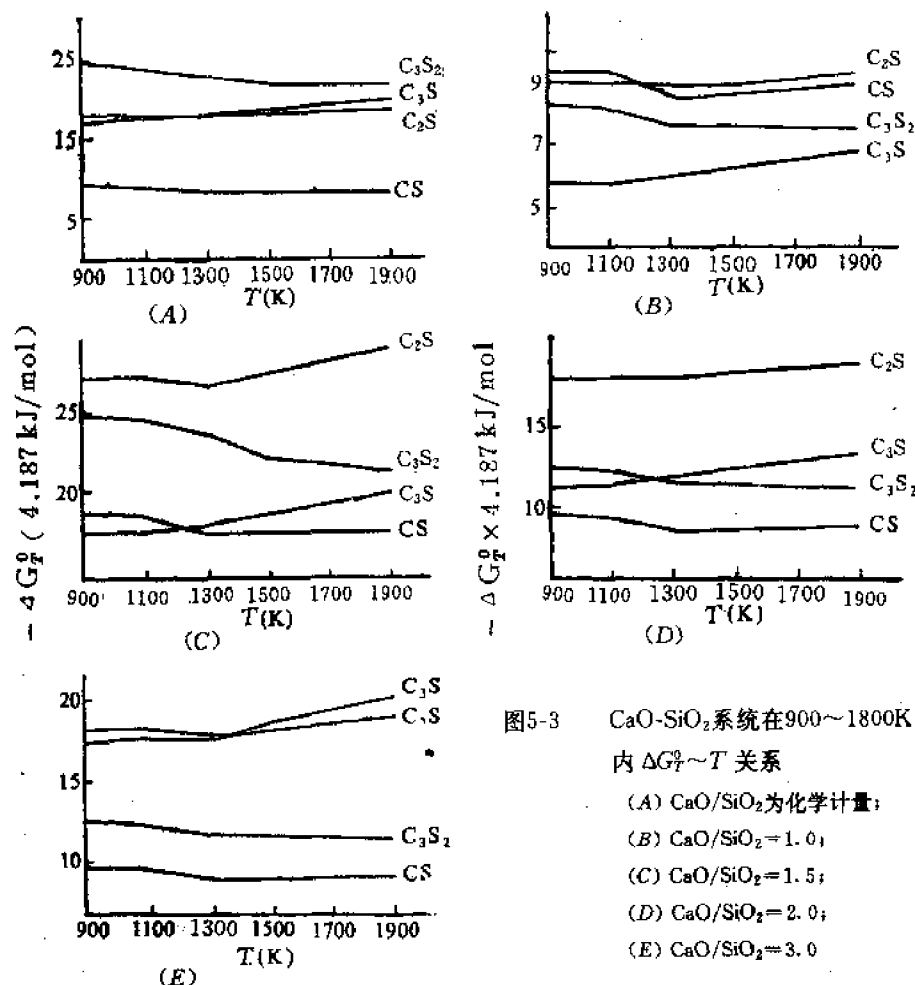
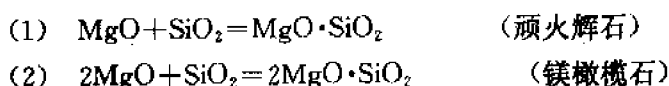


图5-3 CaO-SiO<sub>2</sub>系统在900~1800K 区间内  $\Delta G_T^0 \sim T$  关系  
 (A) CaO/SiO<sub>2</sub>为化学计量;  
 (B) CaO/SiO<sub>2</sub>=1.0;  
 (C) CaO/SiO<sub>2</sub>=1.5;  
 (D) CaO/SiO<sub>2</sub>=2.0;  
 (E) CaO/SiO<sub>2</sub>=3.0

纯固相反应的另一例子是与镁质耐火材料(如方镁石砖、镁橄榄石砖)及镁质陶瓷生产密切相关的 MgO-SiO<sub>2</sub>系统。实验表明该系统存在的固相反应为:



由《实用无机物热力学数据手册》可查得有关物质热力学数据列于下表。

物 质	$\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)	$\Phi_T$ (J/mol·K)										
		600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
MgO·SiO <sub>2</sub>	-1550.0	85.9	94.1	102.3	110.2	117.8	125.2	132.4	139.2	145.7	152.1	158.2
2MgO·SiO <sub>2</sub>	-2178.5	121.4	133.9	145.9	157.5	168.7	179.5	189.8	199.6	209.1	218.2	226.9
MgO	-601.7	35.3	38.9	42.6	46.1	49.5	52.8	55.9	58.8	61.6	64.3	66.9
α-石英	-911.5	51.8	56.5	61.3	66.1	70.7	75.2					
α-鳞石英								81.2	85.1	88.9	92.5	96.0

依式(5-17)计算可得上述两反应的  $\Delta G_{R,T}^0$  各值如表5-6所示。

考虑 MgO-SiO<sub>2</sub>系统的原料配比为 MgO/SiO<sub>2</sub>=1、2,于是可在表5-6基础之上得出当原

始物料配比不同时,系统化学反应的自由能变化与温度的关系(表5-7);

表5-6 MgO-SiO<sub>2</sub>系统固相反应  $\Delta G_R^\circ \sim T$  关系

反 应	温度(K)	$-\Delta G_R^\circ(T)$ (kJ/mol)										
		600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
(1)		35.0	35.9	35.5	35.0	34.4	33.9	31.3	30.7	30.2	29.7	29.3
(2)		63.4	63.3	63.1	62.8	62.6	62.4	59.5	59.6	59.4	59.2	59.2

表5-7 原始配比不同时 MgO-SiO<sub>2</sub>系统固相反应  $\Delta G_R^\circ \sim T$  关系

反 应	温度(K)	$-\Delta G_R^{\circ}(T)$ (kJ/mol)										
		600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
		$\text{MgO/SiO}_2=1$										
(1)		35.0	35.9	35.5	35.0	34.4	33.9	31.3	30.7	30.2	29.7	29.3
(2)		31.7	31.7	31.6	31.4	31.3	31.2	30.0	29.8	29.7	29.6	29.6
		$\text{MgO/SiO}_2=2$										
(1)		35.0	35.9	35.5	35.0	34.4	33.9	33.3	30.7	30.2	29.7	29.3
(2)		63.4	63.3	63.1	62.9	62.6	62.4	60.0	59.7	59.4	59.2	59.2

由计算结果可以看出,对于 MgO-SiO<sub>2</sub>系统,系统原料配比在整个温度范围内决定了哪一种化合物的生成为主要的。当原始配料比 MgO/SiO<sub>2</sub>=1时,顽火辉石的生成具有较大的趋势;而当 MgO/SiO<sub>2</sub>=2时,镁橄榄石生成势则远大于顽火辉石。因此欲获得一定比例的镁橄榄石和顽火辉石,选择合适的原始物料配比是非常重要的。从表5-7数据中还可发现,升高温度在热力学意义上并不利于顽火辉石和镁橄榄石的生成,而仅是反应动力学所要求的。所以在合成工艺条件的选择上,寻找合适的反应温度以保证足够的热力学生成势同时又满足反应的动力学条件也是具有重要意义的。

## 二、伴有气相参与的固相反应

无机材料的合成工艺过程中,伴有气相参与的固相反应是经常遇到的。如碳酸盐、硫酸盐分解,水化物、粘土被加热后的脱水等。如前所述诸如这种伴有气相参与的固相反应,除温度、配料比等因素可影响固相反应的进程外,参与反应气相的分压也是影响反应的因素之一。

在水泥的工业生产过程中,提供氧化钙的工业原料往往是方解石(CaCO<sub>3</sub>)。实验与热力学计算已经表明,纯方解石剧烈分解温度为850℃左右,即当温度高于此值后方解石将以氧化钙的形式存在。因此,用热力学的方法通过计算,考察在较低温度下(T<850℃),CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统能否发生固相反应及其所遵循的规律无疑将有助于我们对硅酸盐水泥矿物烧成的全过程的认识。

如同 CaO-SiO<sub>2</sub>系统一样,考虑 CaCO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统存在四种主要反应为:

- (1)  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$
- (2)  $3\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2$
- (3)  $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CO}_2$
- (4)  $3\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2$



以上反应所涉及物质的热力学数据如下表:

表5-8  $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ 系统有关物质热力学数据

物 质	$\Delta H_{\text{f}}^0$ (kJ/mol)	$\Phi_T$ (J/mol·K)							
		300	400	500	600	700	800	900	1000
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}$	-1585.2	82.0	85.6	92.8	101.2	109.9	118.5	126.9	135.0
$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	-3827.0	211.0	219.4	236.2	256.6	277.4	298.0	318.0	337.3
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-2256.8	120.6	126.2	136.9	149.2	161.9	174.5	186.8	198.9
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	-2881.1	168.7	175.9	189.9	206.4	224.2	240.1	256.4	272.0
$\text{CO}_2$	-393.8	213.9	215.4	218.5	222.0	225.7	229.3	232.8	236.2
$\text{CaCO}_3$	-1207.5	88.8	92.4	99.4	107.6	116.1	124.5	132.7	140.6
$\beta\text{-SiO}_2$	-911.5	41.5	43.4	47.2	51.8	56.5	61.3		
$\alpha\text{-SiO}_2$								66.1	70.7

按式(5-17)和(5-18)进行反应热力学势函数  $\Delta\Phi_T$  和  $\Delta G_{R,T}^0$  计算所得各值列于表5-9中。反应系统处于标准状态即  $P_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$  (101325Pa)。则由表5-9中  $\Delta G_{R,T}^0(T)$  数据可知:偏硅酸钙、二硅酸三钙以及硅酸二钙均可分别于温度为858K、885K 及868K 时开始自发生成,而硅酸三钙则在温度为950K 开始自发生成。与纯方解石分解温度(1123K)比较,可推知各种硅酸钙的生成反应均是在  $\text{CaCO}_3$  分解反应剧烈开始之前就已经开始。显然,这是由于系统中存在  $\text{SiO}_2$ , 它会与  $\text{CaCO}_3$  分解所产生的新生态  $\text{CaO}$  迅速反应生成硅酸钙,从而促进了  $\text{CaCO}_3$  的加速分解并影响到分解温度的提前。

表5-9  $\text{CaCO}_3\text{-SiO}_2$ 系统各反应  $\Delta\Phi_T$  与  $\Delta G_{R,T}^0$  计算值

反应	$\Delta\Phi_T/\Delta G_{R,T}^0$ $\text{kJ}(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$								平均 $\Delta\Phi_T$
	300	400	500	600	700	800	900	1000	
(1)	0.166/90.39	0.165/74.0	0.165/57.7	0.164/41.7	0.163/26.0	0.162/10.4	0.161/-4.8	0.160/-19.7	0.163
(2)	0.505/286.3	0.502/236.4	0.499/187.6	0.496/139.4	0.493/92.1	0.490/45.4	0.486/-0.4	0.483/-45.4	0.494
(3)	0.392/183.4	0.329/150.7	0.328/118.3	0.326/86.4	0.325/55.0	0.323/24.0	0.321/-6.7	0.319/-37.1	0.325
(4)	0.5021/321.0	0.501/271.0	0.500/221.7	0.498/172.9	0.496/124.7	0.493/77.1	0.491/-30.0	0.492/-16.4	0.497

但是应该充分注意到,在实际工业生产过程中参与固相反应的  $\text{CO}_2$  并非处于标准状态之下。因此,有必要考虑  $\text{CO}_2$  分压对反应的影响。

根据式(5-4)可得反应(1)自由能  $\Delta G_{R(T)}$  随温度及  $\text{CO}_2$  分压变化关系式。

$$\begin{aligned}
 \text{反应(1):} \quad \Delta G_R &= \Delta G_{R,T} + RT \ln P_{\text{CO}_2} \\
 &= 140.1 - 0.163T + RT \ln P_{\text{CO}_2} \\
 &= 140.1 - (0.163T + 8.314 \times 10^{-3} T \ln P_{\text{CO}_2})T
 \end{aligned}$$

同理可写出反应(2)、(3)和(4)相应的自由能与温度、 $\text{CO}_2$  分压关系式:

$$\text{反应(2): } \Delta G_{R2} = 437.3 - (0.494 - 0.025 \ln P_{\text{CO}_2})T$$

$$\text{反应(3): } \Delta G_{R3} = 282.2 - (0.325 - 0.017 \ln P_{\text{CO}_2})T$$

$$\text{反应(4): } \Delta G_{R4} = 471.7 - (0.497 - 0.025 \ln P_{\text{CO}_2})T$$

由此可见,  $\text{CO}_2$  分压的改变,可显著地影响  $\Delta G_R \sim T$  直线的斜率。  $P_{\text{CO}_2}$  越小,  $\Delta G_R \sim T$  直线

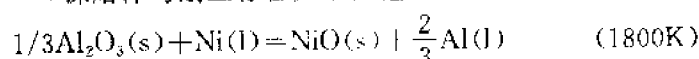
斜率越大,致使在同一温度下反应自由能越小,同时  $\Delta G_R = 0$  所对应的温度越低。因此,减小反应系统的  $\text{CO}_2$  分压往往是促进反应达到较大的热力学势推动反应进行的有效措施之一。

### 三、伴有熔体参与的固相反应

硅酸盐材料的高温过程常出现伴有熔体参与的固相反应,如水泥熟料的烧成,耐火材料的烧结或高温熔体与容器材料的化学作用等。在这种情况下,在热力学计算中应考虑熔体中参与反应组成的活度影响。

今举例用热力学方法分析用刚玉坩埚熔制纯镍熔体的可能性。

设高温(1800K)镍熔体与刚玉存在如下反应:



由《无机物热力学数据手册》得有关物质热力学数据:

	Ni(l)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	NiO(s)	Al(l)
$\Delta H_{298}^0(\text{kJ/mol})$	0	-1674.8	-240.8	0
$\Phi_{1800}^0(\text{J/mol}\cdot\text{K})$	58.6	53.60	90.10	61.05

依式(5-17)计算反应  $\Delta G_{R,T}^0$

$$\begin{aligned} \Delta G_{1800\text{K}}^0 &= (-240.8 + \frac{1}{3} \times 1674.8) - 1800 \times 10^{-3} (\frac{2}{3} \times 61.05 + 90.1 - 58.6 - \frac{1}{3} \times 53.6) \\ &= 219.67(\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

由式(5-4)

$$\Delta G_{1800\text{K}} = \Delta G_{1800\text{K}}^0 + RT \ln \frac{a_{\text{Al}}^{2/3}}{a_{\text{Ni}}}$$

考虑实际熔体中:  $X_{\text{Al}} + X_{\text{Ni}} = 1$ , 并有  $X_{\text{Ni}} = 1$ , 故可将熔体当作理想溶液处理:

$$\begin{aligned} \Delta G_{1800\text{K}} &= \Delta G_{1800\text{K}}^0 - \frac{2}{3} RT \ln X_{\text{Al}} \\ &= 219.67 - 5.54 \times 10^{-3} T \ln X_{\text{Al}} \end{aligned}$$

当铝被镍还原并溶于镍熔体中,达最大程度(即反应达到平衡)时,  $\Delta G_{1800\text{K}} = 0$  故有:

$$(X_{\text{Al}})_{\text{max}} = \exp \left\{ \frac{-219.67}{5.54 \times 10^{-3} \times 1800} \right\} = 2.71 \times 10^{-10}$$

由此可见,当用刚玉坩埚作熔炼纯镍的容器,于1800K 温度下金属铝溶于镍熔体中的最大浓度仅为  $(X_{\text{Al}})_{\text{max}} = 2.71 \times 10^{-10}$ 。显然,有理由肯定刚玉坩埚可用作熔融高纯度镍的容器。

再举一例,如组分  $\text{PbO-SiO}_2$  玻璃的熔制过程中,常因存在还原气氛而使铅被还原,致使玻璃失透。现考察  $\text{PbO}$  含量为 87%(质量)的玻璃在1323K 熔制时,熔炉中不使铝被还原的气氛应怎样控制。

实验表明  $\text{PbO-SiO}_2$  系统二元熔体中组分活度与组分含量

间的关系如图5-4所示。不难算得当玻璃中  $\text{PbO}$  含量为 87%(质量)时,其摩尔分数  $X_{\text{PbO}} = 0.65$ , 相应活度值为  $a_{\text{PbO}} = 0.19$ 。

设铅玻璃中铅的还原反应依下述方式进行:

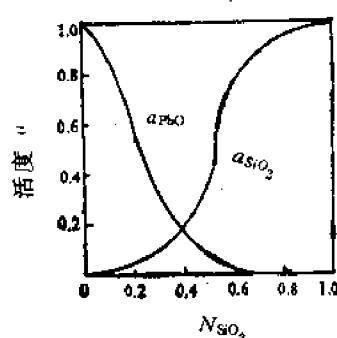
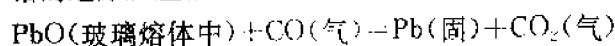


图5-4  $\text{PbO-SiO}_2$  熔体的活度与  $\text{SiO}_2$  含量的关系

查手册得有关物质热力学数据为:

	PbO(液)	CO(气)	Pb(固)	CO <sub>2</sub> (气)
$\Delta H_{298}^0$ (kJ/mol)	-219.44	-110.62	0	-393.79
$\Phi_{1800}$ (J/mol·K)	105.39	219.48	89.56	246.20

依式(5-17)计算得:

$$\Delta G_{1323K}^0 = -63.74 - 1323 \times 0.011 = -78.16 \text{ kJ/mol}$$

由式(5-4)得:

$$\Delta G_{1323} = \Delta G_{1323K}^0 + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{PbO}} \cdot P_{\text{CO}}}$$

为使还原反应于1323K不自发进行,要求  $\Delta G_{1323} \geq 0$ , 故:

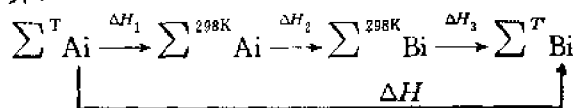
$$\begin{aligned} \left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) &\geq a_{\text{PbO}} \cdot \exp \left\{ \frac{-\Delta G_{1323}^0}{RT} \right\} \\ &\geq 0.19 \cdot \exp \left\{ \frac{78.16}{8.31 \times 10^{-3} \times 1323} \right\} = 231.05 \end{aligned}$$

因此,为使铅玻璃熔制过程中,铅不被还原,需严格控制  $\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$  比。仅当  $\left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} \right) \geq 231.05$ , 铅还原反应方能得到抑制,若考虑熔炉气氛中,  $P_{\text{CO}_2} = 0.2 \text{ atm}$  (即20265Pa) 则  $P_{\text{CO}}$  应控制小于  $8.6 \times 10^{-4} \text{ atm}$  (88.15Pa)。

#### 四、反应热平衡计算

由于硅酸盐材料的合成多半需要在高温下进行,因此,无论从反应能否顺利进行的本身还是从热量能否被合理利用的工程意义上考虑反应过程体系热量的变化情况是设置合理工艺条件的重要环节。利用热力学基本原理及有关物质的热化学数据,可以非常满意地完成反应的热平衡计算。

为简单起见设反应物100%按化学计量发生,且反应在绝热的条件下进行。此时温度为  $T$  的反应物  $\sum A_i$  混合后反应生成温度为  $T'$  的生成物  $\sum B_i$ , 则整个反应体的热量变化  $\Delta H$  可构成如下途径进行计算:



即:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

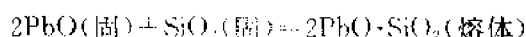
$$\begin{aligned} &= \int_T^{298} \sum C_{P,A_i} dT + \Delta H_{R,298}^0 + \int_{298}^T \sum C_{P,B_i} dT \\ &= - \sum (\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0)_{A_i} + \Delta H_{R,298}^0 + \sum (\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0)_{B_i} \quad (5-19) \end{aligned}$$

如若反应系统压力保持恒定,则反应过程总放热量为系统总负焓变:

$$Q_R = -\Delta H = \sum (\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0)_{A_i} - \sum (\Delta H_T^0 - \Delta H_{298}^0)_{B_i} - \Delta H_{R,298}^0 \quad (5-20)$$

于是利用《实用无机物热力学数据手册》中有关数据便可容易地计算出反应的热效应。

现以 PbO-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃熔制热平衡计算为例说明热平衡计算的过程。设 PbO-SiO<sub>2</sub> 玻璃熔制以 PbO 和 SiO<sub>2</sub> 为原料并将原料预先加热到1100K,再依如下化学计量在1323K 下进行熔融:



由《无机物热力学数据手册》查得有关物质热力学数据如下:

$\Delta H(\text{kJ/mol})$	物 质	$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{PbO}$
$\Delta H_{298}^\circ$		-1367.22	-911.51	219.44
$\Delta H_{1000}^\circ - \Delta H_{298}^\circ$		—	52.32	44.98
$\Delta H_{1323}^\circ - \Delta H_{298}^\circ$		229.15	—	—

依式(5-20)计算得

$$\Delta H_{R,298}^\circ = -911.51 + 2 \times 219.44 - 1367.22 = -16.83$$

$$Q_{\text{放}} = 44.99 \times 2 + 52.32 - 229.15 + 16.83$$

$$= -70.02 \text{ kJ/mol}$$

$$= -142.78 \text{ kJ/kg}$$

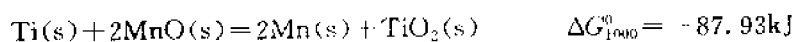
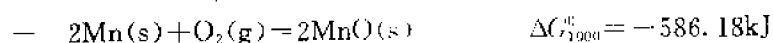
因此,熔制每公斤铅玻璃时,理论上需由外部输入热量142.78kJ。但实际上由于熔制过程中及熔制本身存在工程上的热损失,实际所需热量则比理论计算值要高一些。

### 五、金属氧化物的高温稳定性

利用热力学的知识判断各种金属氧化物于不同气氛环境中的稳定性是从事无机材料研制生产和使用过程中经常遇到的问题。在实际应用中,人们往往将各种金属氧化物的稳定性问题归结为不同的氧化还原反应,并为简单方便起见,将参与反应的  $\text{O}_2$  以1mol 基准来计算反应的  $\Delta G^\circ$ ,用图线的方式汇集各种氧化物标准生成自由能与温度的函数关系,如附录五所示。

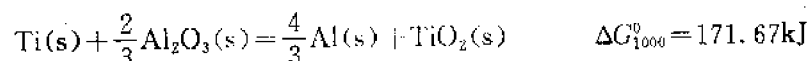
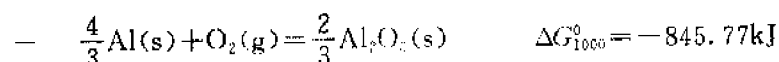
利用氧化物标准生成  $\Delta G^\circ - T$  图(附录五),可以方便地比较各种金属氧化物的热力学稳定性。显然其标准生成  $\Delta G^\circ$  负值越大,该金属氧化物稳定性越高。

例如,从  $\Delta G^\circ - T$  图中可以看到,在整个温度范围内  $\text{TiO}_2$  生成  $\Delta G^\circ - T$  图线处于  $\text{MnO}$  生成  $\Delta G^\circ - T$  图线下方。这意味着  $\text{TiO}_2$  的稳定性大于  $\text{MnO}$ ,或当金属  $\text{Ti}$  与  $\text{MnO}$  接触时, $\text{Ti}$  可使  $\text{MnO}$  得到还原。如当温度  $T = 1000^\circ\text{C}$  时,由  $\Delta G^\circ - T$  图可查得:



此反应的标准自由能变化  $\Delta G_{1000}^\circ = -87.93 \text{ kJ}$ ,故纯金属  $\text{Ti}$  可还原  $\text{MnO}$ 。

同理,比较  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  标准生成  $\Delta G^\circ - T$  图线相对位置,可以推得,纯金属钛不能使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  得到还原。因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成  $\Delta G^\circ - T$  图线位于  $\text{TiO}_2$  的生成  $\Delta G^\circ - T$  图线下方。如当温度  $T = 1000^\circ\text{C}$  时。

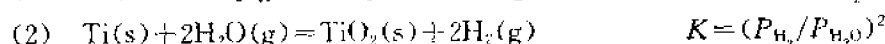
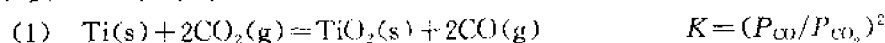


由于  $\text{Ti}(\text{s})$  还原  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$  反应  $\Delta G_{1000}^\circ = 171.67 \text{ kJ} > 0$ ,故该反应不会发生。但其相应的逆反应  $\Delta G_{1000}^\circ = -171.67 \text{ kJ} < 0$ ,这意味着金属  $\text{Al}$  能使  $\text{TiO}_2$  还原为  $\text{Ti}$ 。因此,在  $T = 1000^\circ\text{C}$  时,

TiO<sub>2</sub>的稳定性高于 MnO,但低于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

由附录五图可见,CaO 具有最高的热力学稳定性,其次为 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。它们的标准生成的自由能  $\Delta G^\circ$  负值都在1045.8kJ 以上。因此它们也都是耐高温的稳定氧化物。此外,从图中还可看出,CO 具有特殊的  $\Delta G^\circ$ - $T$  关系,它的热力学稳定性随温度的升高而增加。这说明在足够的温度下,任何金属氧化物都可被炭 C 还原。

利用氧化物标准生成  $\Delta G^\circ$ - $T$  图,还可以获得在任一温度下纯金属与其氧化物呈平衡时有关气相的知识。在  $\Delta G$ - $T$  图中考虑三种反应类型,如以钛的反应为例,有:



上述反应式右端  $K$  分别为各反应的平衡常数。其  $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ ,  $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  和  $1/P_{\text{O}_2}$  值可在  $\Delta G^\circ$ - $T$  图右端和底部  $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$ ,  $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  以及  $P_{\text{O}_2}$  坐标轴中查出。以反应(3)为例,其方法为:从左端竖线上标有“0”的点作在某温度下钛氧化物的  $\Delta G^\circ$  值的连线,再延长交于  $P_{\text{O}_2}$  坐标,此交点即为反应(3)氧的平衡分压  $P_{\text{O}_2}$ 。同理,对于反应(2)和反应(1)只需将连线的起点分别从左边竖线上标有“H”和“C”的点作出,延长交于  $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  和  $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$  坐标,即得平衡时  $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  和  $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}$  比值。

现假如温度  $T=1600^\circ\text{C}$ ,根据上述方法可查得  $P_{\text{O}_2} \approx 1.01 \times 10^{-11} \text{Pa}$ ,  $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} = 4 \times 10^4$  以及  $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^4$ 。这些比值表明了反应(1)(2)(3)发生的临界条件,当气氛中氧分压  $P_{\text{O}_2} > 10^{-11} \text{Pa}$ ,则表明钛将会被氧化成 TiO<sub>2</sub>,反之 TiO<sub>2</sub>将被还原。同理,对于含 H<sub>2</sub>O(g)和 H<sub>2</sub>(g)或含 CO(g)和 CO<sub>2</sub>(g)体系,金属 Ti 的氧化或 TiO<sub>2</sub>的还原反应发生与否的判据为:气氛中  $\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}} > 4 \times 10^4$  或  $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} > 10^4$  时, TiO<sub>2</sub>可被还原成金属钛,反之则被氧化。

金属氧化物高温稳定性所涉及的另一方面内容是氧化物在高温下气相的形成。在硅酸盐工业中的烧结、固相反应、耐火材料的使用,高温氧化物晶须的制造,以及蒸气镀膜和等离子加热材料过程,都不同程度地涉及到氧化物的固-气相转化。大量研究表明,在高温过程中和凝聚相平衡的气相组成,往往与在通常温度下的情况不同。随着温度的升高,气相的组成会变得愈加复杂,例如, Li<sub>2</sub>O 在高温气化时,其气相的主要成分除 Li<sub>2</sub>O 外,还有 LiO 分子以及原子态 Li 和 O。又如高温下与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成平衡的气相组成为 Al、O、Al<sub>2</sub>O 和 AlO。显然在这些氧化物的气相里,分子的种类和金属离子的氧化态均比固相复杂得多。表5-10列出了一些氧化物在高温下的蒸气压、气相主要成分以及熔点。其高温气相成分一般用光谱或质谱技术加以测定。

应该指出,在高温下固态物质的气化及其气相组成的复杂性,不仅仅局限于金属氧化物。事实表明,许多金属的碳化物、硼化物和氮化物均有同样的性质。例如, SiC 高温气化时除分解成原子态 Si 和 C 外,尚有 SiC<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>C、Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>C<sub>3</sub>和 Si<sub>4</sub>C 等分子。

表5-10 一些高温氧化物的蒸气压、熔点和主要气相组成

氧化物	不同蒸气压( $\times 133\text{Pa}$ )时的温度(K)			熔 点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	主 要 气 相 组 成
	$10^{-6}$	$10^{-3}$	1		
$\text{Li}_2\text{O}$	1175	1466	1825	(1790)	$\text{Li}_2\text{O}, \text{Li}_2\text{O}, \text{LiO}$
$\text{BeO}$	1862	2300	2950	2530	$\text{Be}_2\text{O}, \text{BeO}, (\text{BeO})_n$
$\text{MgO}$	1600	1968	2535	2800	$\text{Mg}_2\text{O}, \text{MgO}$
$\text{CaO}$	1728	2148	2795	2580	$\text{Ca}_2\text{O}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1910	2339	3009	2015	$\text{Al}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}, \text{AlO}$
$\text{La}_2\text{O}_3$	1820	2239	2754	2315	$\text{LaO}, \text{O}, \text{O}_2$
$\text{TiO}_2$	1800	2203	2825	1640	$\text{TiO}_2, \text{TiO}, \text{O}_2$
$\text{ZrO}_2$	2060	2512	(3048)	2700	$\text{ZrO}_2$
$\text{MoO}_2$	1368	1654	2004	—	$\text{MoO}_3, \text{MoO}_2, (\text{MoO}_3)_2$
$\text{MoO}_3$	762	878	1638	795	$(\text{MoO}_3)_3, (\text{MoO}_3)_4, (\text{MoO}_3)_5$
$\text{WO}_2$	1641	1954	(2317)	—	$\text{WO}_2, \text{WO}_3$
$\text{WO}_3$	1138	1409	(1531)	1473	$(\text{WO}_3)_3, (\text{WO}_3)_4, (\text{WO}_3)_5$
$\text{UO}_2$	1754	2165	2786	2176	$\text{UO}_2$
$\text{FeO}$	1314	1774	2239	1420	$\text{Fe}_2\text{O}$

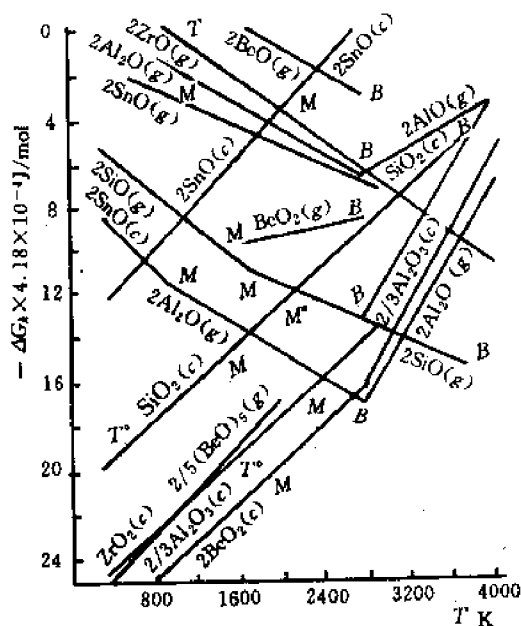


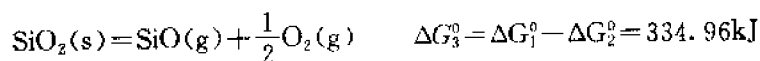
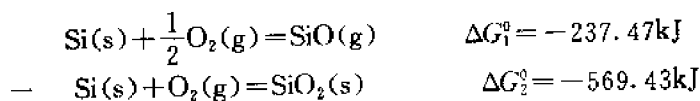
图5-5 气态氧化物的生成自由能  
(以  $\text{mol O}_2$  计算)

(C)—凝聚相(液或固); (g)—气相;

B—金属的沸点; M, M<sup>0</sup>—金属及氧化物的熔点;

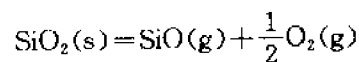
T, T<sup>0</sup>—金属及氧化物的转变点

为此, 构制如下反应过程, 并利用图5-5中数据可容易算得  $\text{SiO}_2$  气化反应标准自由能变化:



那么为什么在高温过程中固态氧化物会发生气化, 并在气相中有这种异常的分子状态稳定存在呢? 从热力学角度理解, 主要是在通常温度条件下,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  式中第一项  $\Delta H$  的大小对过程的发生与否起决定性作用。但随着温度的升高,  $T\Delta S$  项会变得愈加重要, 尤其是固态物质气化后, 其结构熵变  $\Delta S$  很大。因此在高温时, 往往使  $T\Delta S$  项远超过  $\Delta H$ , 从而导致氧化物的高温气化和一些异常分子状态在高温下稳定存在的可能。图5-5给出了一些气态氧化物生成自由能随温度的变化关系, 图中清楚地表明  $\text{Al}_2\text{O}$ 、 $\text{AlO}$ 、 $\text{SiO}$  及  $\text{ZrO}$  在高温时是稳定的。

利用图5-5中气态氧化物生成自由能与温度的关系曲线, 可计算高温下与固态氧化物达到平衡的气相中有关氧化物的蒸气压。现以  $\text{SiO}_2$  高温气化为例计算  $T = 1800\text{K}$  时  $\text{SiO}$  的蒸气压  $P_{\text{SiO}}$ :



因反应  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -RT \ln (P_{\text{SiO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2})$

并考虑在中性条件下  $P_{\text{SiO}} = 2P_{\text{O}_2}$

所以有:

$$P_{\text{SiO}} = \exp \left\{ \frac{2 \ln \sqrt{2}}{3} \left( 1 - \frac{\Delta G_3^0}{RT \ln \sqrt{2}} \right) \right\}$$

代入  $\Delta G_3^0$  数值得  $T = 1800\text{K}$  时, 气相分压为:

$$P_{\text{SiO}} = 4.2 \times 10^{-12} \text{Pa}$$

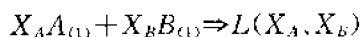
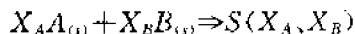
## § 5-4 相图热力学基本原理

相平衡是热力学在多相体系中重要研究内容之一。相平衡研究对预测材料的组成、材料性能以及确定材料制备方法等均具有不可估量的作用。近年来随着计算技术的飞速发展以及各种基础热力学数据的不断完善, 多相体系中相平衡关系已逐渐有可能依据热力学原理, 从自由能-组成曲线加以推演而得到确定。这一方法, 不仅为相平衡的热力学研究提供了新的途径, 同时弥补了过去完全依靠实验手段测制相图时, 由于受到动力学因素的影响, 平衡各相界线准确位置难以确定的不足。从而对相图的准确制作提供了重要的补充。本节以二元系统为例, 简单介绍用相自由能-组成曲线建立相图的基本原理。

### 一、自由能-组成曲线

#### 1. 二元固态溶液或液态溶液自由能-组成关系式

若由处于标准状态的纯物质  $A$  (摩尔分数为  $X_A$ ) 和纯物质  $B$  (摩尔分数为  $X_B$ ) 混合形成一摩尔固态溶液  $S(X_A, X_B)$  或液态溶液  $L(X_A, X_B)$ ;



此过程自由能变化  $\Delta G_m$ , 称固态溶液或液态溶液生成自由能或混合自由能。依照热力学基本原理由上述反应得:

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= (X_A \bar{G}_A + X_B \bar{G}_B) - (X_A G_A^0 + X_B G_B^0) \\ &= X_A (\bar{G}_A - G_A^0) - X_B (\bar{G}_B - G_B^0) \end{aligned} \quad (5-19)$$

式中  $G_A^0, G_B^0$  代表标准状态下固态或液态纯  $A$  和纯  $B$  的摩尔自由能;  $\bar{G}_A, \bar{G}_B$  为固态溶液或液态溶液的偏摩尔自由能, 即化学位。故在一定温度下  $\bar{G}_A$  和  $\bar{G}_B$  可由下式通过组成的活度  $a_i$  得到联系:

$$\bar{G}_A = G_A^0 + RT \ln a_A = G_A^0 + RT \ln X_A \gamma_A \quad (5-20a)$$

$$\bar{G}_B = G_B^0 + RT \ln a_B = G_B^0 + RT \ln X_B \gamma_B \quad (5-20b)$$

式中  $\gamma_A, \gamma_B$  分别为组成  $A$  和  $B$  的活度系数

将(5-20)式代入(5-19)式, 于是得混合自由能  $\Delta G_m$  的一般关系式:

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \\ &= RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \end{aligned} \quad (5-21)$$

由此可见, 无论是生成二元固态或液态溶液, 就混合过程而言其自由能变化  $\Delta G_m$  均具有相同表达式(5-21)。等式右方的第一项是混合为理想状态时 ( $\gamma_A = \gamma_B = 1$ ), 混合对自由能的贡献, 故称之为理想混合自由能  $\Delta G_m^i$ ; 等式右方第二项源于混合的非理想过程。它包含了两种组

成的活度系数。因此反映了整个溶液体系的不理想程度,常称之为混合过剩自由能  $\Delta G_m^E$ 。所以实际混合过程的自由能变化  $\Delta G_m$  为理想混合自由能  $\Delta G_m^I$  与混合过剩自由能  $\Delta G_m^E$  两部分之和:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^I + \Delta G_m^E \quad (5-22)$$

在一定温度下,若  $\gamma_1 > 1$ , 则  $\Delta G_m^E > 0$ , 表示体系相对理想状态出现正偏差;反之  $\gamma_1 < 1$  则  $\Delta G_m^E < 0$ , 体系出现负偏差。因此,  $\Delta G_m^E$  的大小正负直接影响体系自由能组成曲线的性态。这一点将在下面作详细讨论。

## 2. 二元溶液自由能组成曲线性态

在等温等压下,对式(5-22)两边关于  $X_A$  微分,并考虑式(5-21)关系得:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A} \right)_{T,P} &= \left( \frac{\partial \Delta G_m^I}{\partial X_A} \right)_{T,P} + \left( \frac{\partial \Delta G_m^E}{\partial X_A} \right)_{T,P} \\ &= RT(\ln X_A - \ln X_B) \\ &\quad + RT(\ln \gamma_A - \ln \gamma_B + X_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A} \\ &\quad + X_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial X_A}) \end{aligned} \quad (5-23)$$

考虑  $dX_A = -dX_B$ , 和 Gibbs-Duhem 公式:

$$\frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A} = \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial \ln X_B}$$

则(5-23)式可写成:

$$\left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A} \right)_{T,P} = RT \ln \frac{X_A}{X_B} + RT \ln \frac{\gamma_A}{\gamma_B} \quad (5-24)$$

对上式关于  $X_A$  再次微分,并再次利用 Gibbs-Duhem 公式,可得混合自由能关于  $X_A$  的二阶导数

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_A^2} \right)_{T,P} &= RT \frac{1}{X_A X_B} + RT \frac{1}{X_B} \cdot \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial X_A} \\ &= \frac{RT}{X_A X_B} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A} \right) \end{aligned} \quad (5-25)$$

根据混合自由能关于组成一阶及二阶导数,可分析得出二元溶液自由能组成曲线的一般性态。

### (1) 两组分端点区域

当混合体系组成点位于两端足够小邻域内,混合体系将成为极稀溶液。此时,混合自由能二阶导数  $\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_A^2} \right)_{T,P}$  主要决定于  $\frac{RT}{X_A X_B}$  而恒为正值,一阶导数  $\left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A} \right)_{T,P}$  决定于  $RT \ln \frac{X_A}{X_B}$ , 且有:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A} \right)_{T,P} \Big|_{X_A \rightarrow 0} &\longrightarrow -\infty; \\ \left( \frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A} \right)_{T,P} \Big|_{X_A \rightarrow 1} &\longrightarrow +\infty; \end{aligned}$$

因此,对于一般二元溶液的两组成端足够小区域内自由能曲线总是呈下凹,如图5-6曲线1,并  $\Delta G_m$  具有负值。

### (2) 非端点区域



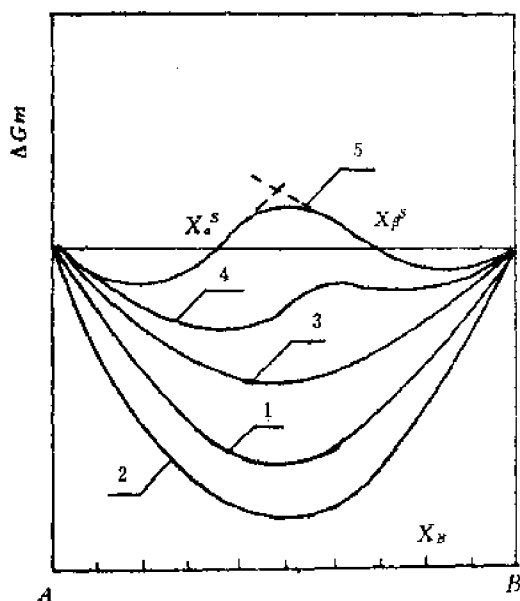


图5-6 不同情况下混合自由能组成曲线

故自由能组成曲线仍呈下凹,但实际混合自由能将高于理想混合状态,如图5-6中曲线3。

当  $\frac{X_A}{\gamma_A} \left| \frac{\partial \gamma_A}{\partial X_A} \right| > 1$ , 则  $\left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A} \right) < 0$

组成曲线将在某一组成区间呈现上凸,如图5-6中曲线4。不难理解这种上凸程度随正偏离程度增大而增大。当  $\Delta G_m^E > |\Delta G_m^I|$  时,实际混合自由能在相应组成区间出现正值,如图5-6中曲线5。此时整个自由能组成曲线可分成两支。左边分支表明B可溶解于A中形成有限固溶液 $\alpha$ 相、极限组成为  $X_A^s$ , 因为当  $X_A^s > X_A$  将导致  $\Delta G_m > 0$  的不可能过程。同理,右边的分支表明A

可溶解于B中形成有限固溶体 $\beta$ 相,其极限组成为  $X_B^s$ 。

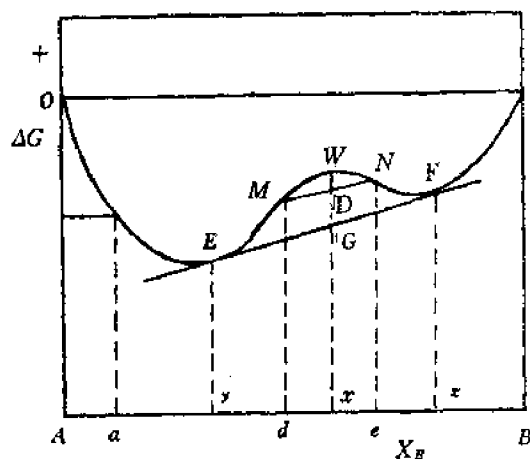


图5-7 当  $\left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A} \right) < 0$  时系统自由能组成曲线

当组成点位于非端点区,自由能组成曲线变化复杂,它随体系过剩自由能正负和大小不同而不同,但可简单分为如下两种情况:

① 溶液组成  $\gamma_i < 1, \Delta G_m^E < 0$ 。此时体系出现负偏差。若  $\gamma_i$  随  $X_i$  作单调变化,则  $\frac{\partial \gamma_i}{\partial X_i} > 0$ , 二阶导数  $\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_i^2} \right) > 0$ 。故自由能组成曲线在整个组成区域内呈下凹(如图5-6中曲线2)。实际混合自由能低于理想混合状态,混合将更有利于体系的稳定。

② 溶液组成  $\gamma_i > 1, \Delta G_m^E > 0$ 。此时,体系出现正偏差。若  $\gamma_i$  随  $X_i$  作单调变化,则  $\frac{\partial \gamma_i}{\partial X_i} < 0$ , 二阶导数  $\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_i^2} \right)$  依  $\frac{\partial \gamma_A}{\partial X_A}$  数值大小可取正值或负值。由式(5-25)可知:

$$\text{当 } \frac{X_A}{\gamma_A} \left| \frac{\partial \gamma_A}{\partial X_A} \right| < 1, \text{ 则 } \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A} \right) > 0$$

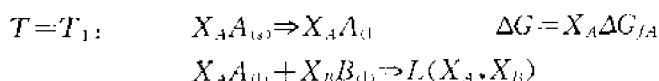
对于自由能组成曲线图5-6中曲线4的情况,尽管系统混合自由能在整个组成区域中均有  $\Delta G_m < 0$ ,但在曲线上凸部分的组成区间上从能量的观点上看,任一组成的单相溶液都处于一种亚稳状态。体系组成的区域性热扰动会促使其分解成两相。如图5-7所示,组成为X的溶液,其自由能为W,若该溶液分解为组成为d和e的两溶液,其自由能分别为M、N。此时系统总自由能为两溶液自由能之和。由杠杆原理可知:总自由能落于图中D点。显然,依此原理进一步的分解将更有利于系统自由能的降低,直至此两相达到平衡,即化学位相等。此时两相自由能分别为E、F点。它们由两下凹曲线分支的公切线决定。对应的y和z为相应

的相组成,系统总自由能为 $G$ 。由此可见,当系统自由能曲线出现上凸时,单一溶液自由能组成曲线在客观上相当于两种溶液的曲线叠加而成。它们之间存在一不可混溶区。这便是由 $E$ 、 $F$ 点所确定的自由能组成曲线上凸部分相应的组成区域。

## 二、自由能组成曲线相互关系的确定

以上简单介绍了液相或固相溶液的自由能组成曲线的性态及其性质。然而欲从自由能组成曲线推出相平衡关系,还必须确定在任一温度下系统中可能出现各相自由能组成曲线,在同一自由能-组成坐标系中的位置关系,尔后根据系统自由能最低原理与相平衡化学位相等原则,确定各相间的平衡关系。

设有一二元可形成固相和液相溶液系统。其组成 $A$ 、 $B$ ,熔点分别为 $T_{fA}$ 和 $T_{fB}$ 。当系统温度 $T_1$ 高于组分 $B$ 熔点而低于组分 $A$ 熔点(即 $T_{fB} < T_1 < T_{fA}$ ),此时液相溶液的获得应考虑如下过程:



故液相溶液形成自由能 $\Delta G_m^l$ 为:

$$\Delta G_m^l = X_A \Delta G_{fA} + RT(X_A \ln a_A^l + X_B \ln a_B^l) \quad (5-26)$$

式中 $\Delta G_{fA}$ 为 $T_1$ 温度下,组分 $A$ 熔化自由能。可按下述方法近似计算:

当 $T=T_{fA}$ 时  $\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} - T_{fA} \Delta S_{fA} = 0$

在其它温度下熔化时:

$$\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} - T \Delta S_{fA} \neq 0$$

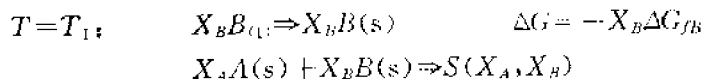
设熔化热 $\Delta H_{fA}$ 与熔化熵 $\Delta S_f$ 不随温度变化,故上两式得

$$\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA} \left(1 - \frac{T_1}{T_{fA}}\right) \quad (5-27)$$

将(5-27)式代入(5-26)式得:

$$\Delta G_m^l = X_A \Delta H_{fA} \left(1 - \frac{T_1}{T_{fA}}\right) + RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B) \quad (5-28)$$

同理,对于固相溶液,应考虑如下过程:



故得固相溶液自由能 $\Delta G_m^s$

$$\begin{aligned} \Delta G_m^s &= -X_B \Delta G_{fB} + RT(X_A \ln a_A^s + X_B \ln a_B^s) \\ &= X_B \Delta H_{fB} + \left(\frac{T_1}{T_{fB}} - 1\right) + RT(X_A \ln a_A^s + X_B \ln a_B^s) \end{aligned} \quad (5-29)$$

若假设混合为理想状态,则将 $\Delta G_m^l$ 和 $\Delta G_m^s$ 绘于同一自由能组成坐标系中可得图5-8,可以看到:固相线 $S$ 与液相 $L$ 并不重合而相交并存在一公切线,切点为 $S_0$ 和 $L_0$ 。显然,根据能量最低原理与两相平衡化学位相等原则,对应于这一自由能组成曲线关系的相平衡关系为当组成点 $X_A < X_0^s$ 时,体系存在单一固熔体相;当 $X_A > X_0^s$ 时体系存在单一液相;而当 $X_0^s <$

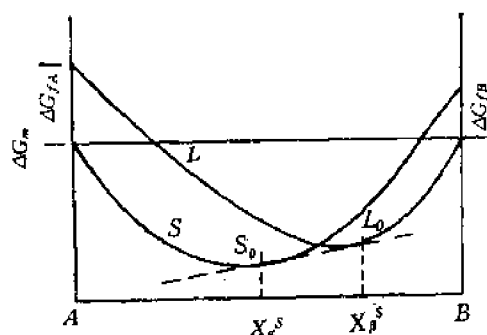


图5-8  $T_{fB} < T < T_{fA}$ 时,体系固、液相自由能组成曲线图

$X < X_B^L$  时组成为  $X_A^S$  的固溶体和组成为  $X_B^L$  的液相共存。

基于与上述同样的考虑,不难推出当系统温度同时高于和低于两组分  $A$ 、 $B$  熔点时,体系液相和固相溶液的自由能组成关系式。

当  $T > T_{fA}, T_{fB}$ :

$$\Delta G_m^L = RT(X_A \ln a_A^L + X_B \ln a_B^L)$$

$$\Delta G_m^S = X_A \Delta H_{fA} \left( \frac{T}{T_{fA}} - 1 \right) + X_B \Delta H_{fB} \left( \frac{T}{T_{fB}} - 1 \right) + RT(X_A \ln a_A^S + X_B \ln a_B^S)$$

当  $T < T_{fA}, T_{fB}$ :

$$\Delta G_m^L = X_A \Delta H_{fA} \left( 1 - \frac{T}{T_{fA}} \right) + X_B \Delta H_{fB} \left( 1 - \frac{T}{T_{fB}} \right) + RT(X_A \ln a_A^L + X_B \ln a_B^L)$$

$$\Delta G_m^S = RT(X_A \ln a_A^S + X_B \ln a_B^S)$$

自由能组成曲线的以上两种关系绘于图5-9(A)和图5-9(B)中,当  $T > T_{fA}, T_{fB}$  时,液相线在整个组成区域内均处于固相线以下,故体系可形成一稳定连续的液相。当  $T < T_{fA}, T_{fB}$  时,固相线处于液相线之下,故可形成一稳定的连续固溶体。

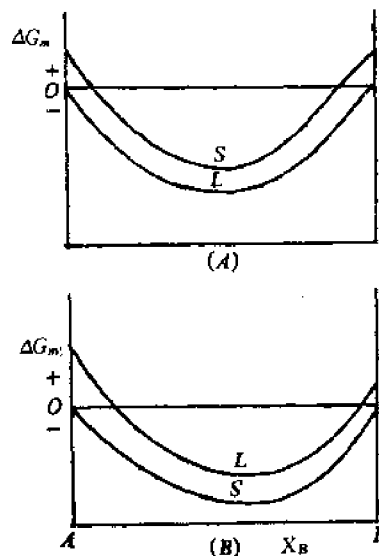


图5-9 当  $T > T_{fA}, T_{fB}$  (A);  $T < T_{fA}, T_{fB}$  (B) 时,体系固、液相自由能组成曲线

### 三、从自由能组成曲线推导相图举例

当体系中各可能出现的相在不同温度下自由能组成曲线及其相互位置关系确定之后,便可由此推导出相应于不同温度下相界点的平衡位置。下面介绍两个二元基系统基本类型相图的推导。

#### 1. 固态部分互溶具有低共熔类型的二元相图

当组分  $A$  和  $B$  部分互溶时,固相能形成两种固溶体。此时系统可能存在三个相:液相、 $\alpha$  固溶体及  $\beta$  固溶体。当考虑温度取值从  $T_1$  到  $T_0$  时,三个相的自由能组成曲线,  $L$ 、 $\alpha$  以及  $\beta$  曲线如图5-10(A~F)所示。

在  $A$  的熔点  $T_1$  时,  $\alpha$  线与  $L$  线相切于  $a$  点,图5-10(A)因为在此温度下纯  $A$  固相与液相两相平衡,自由能相等。其它全部组成范围内,由于  $L$  线位于  $\alpha$ 、 $\beta$  线之下,故只有液相能够稳定存在。当温度降至  $B$  的熔点  $T_2$ ,  $\beta$  线与  $L$  线相切于  $b$  点(道理同上)。同时  $\alpha$  线一部分位于  $L$  线以下并于  $L$  线公切于  $c$ 、 $d$  点。图5-10(B)表示共存的两相分别是组成为  $c$  的  $\alpha$  相固溶体和组成为  $d$  的液相。

在更低温度  $T_3$  时,  $\alpha$ 、 $\beta$  线均有一部分在  $L$  线以下图5-10(C),此时存在两条公切线,表示有两对共存的相。在低共熔点  $T_0$  时,  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $L$  三条曲线有一条公切线图5-10(D)。此时  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $L$  三相共存,由于  $L$  曲线上切点  $k$  位于其它两切点  $j$  和  $i$  之间,就形成了低共熔类型的相图、 $k$  点即为低共熔点。

当温度低于低共熔点如  $T_2$  时,  $L$  线位于  $\alpha$ 、 $\beta$  曲线公切线之上,此时两切点组成间共存的是  $\alpha$ 、 $\beta$  相。

最后将各温度下各相自由能组成曲线间的切点对应地描于温度组成  $T$ - $X$  坐标上,便可得到该系统的相图,如图5-10(G)所示。

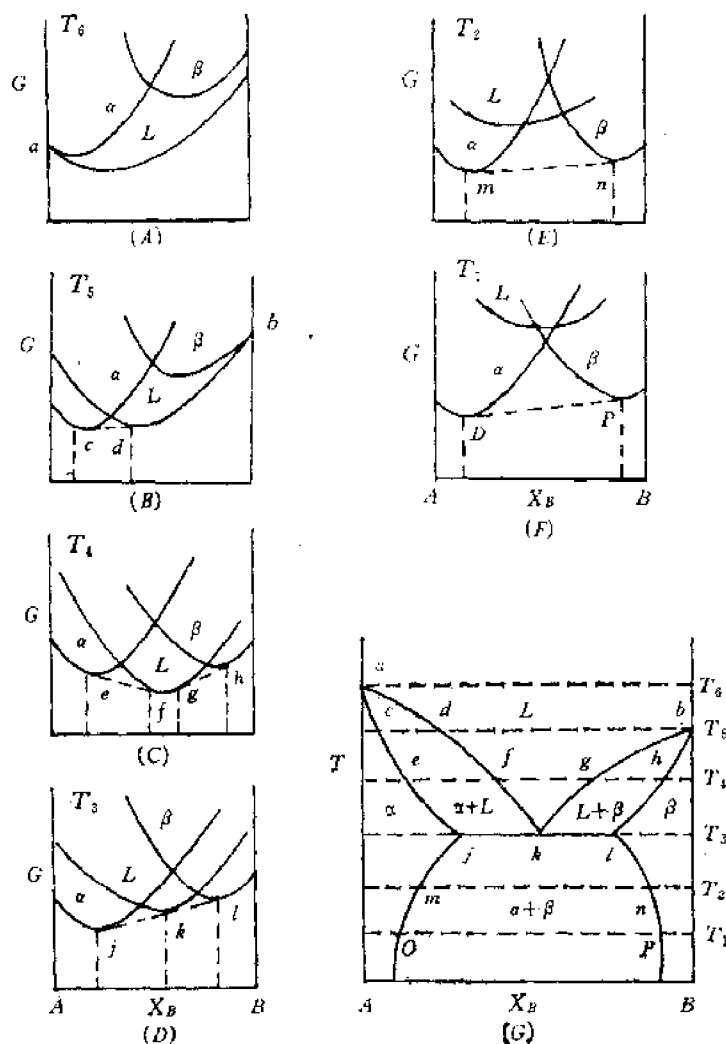


图5-10 固相部分互溶的低共熔系统自由能组成曲线及其相平衡图

## 2. 低共熔类型二元系统相图

倘若组成  $A$  和  $B$  在液态时完全互溶在固态时完全不溶时,体系将可能存在三个相:液相、固相纯  $A$  和固相纯  $B$ 。

当体系温度低于纯  $A$  熔点  $T_1$  时,若以液态的纯  $A$  和纯  $B$  为标准态,体系的液相线  $L$  如图 5-11(A) 所示,纯  $A$  固相的自由能 ( $\Delta G_A = -\Delta G_{fA}$ ) 位于纵坐标  $a$  点。纯  $B$  固相自由能 ( $\Delta G_B = -\Delta G_{fB}$ ) 位于  $b$  点。此处  $\Delta G_{fA}$ 、 $\Delta G_{fB}$  为纯  $A$ 、 $B$  组成的熔化自由能:

$$\Delta G_{fA} = \Delta H_{fA}(1 - T/T_{fA})$$

通过  $a$  点作与  $L$  线的切线得切点  $c$ ,而过  $b$  点作直线无法与  $L$  线相切。故当  $X_A < X_c$  时,体系纯  $A$  固相与液相共存,而  $X_A > X_c$  时仅存单一液相。

在低共熔温度  $T_e$  时,纯  $A$  固相自由能  $a'$  点与纯  $B$  固相自由能  $b'$  点联线与液相线的  $L$  于  $e$  点相切。此时三相共存如图 5-11(B)。而当温度低于  $T_e$  时,纯固相自由能  $a$ 、 $b$  点联线位于液相线以下,故液相不再存在。其相图示于图 5-12。

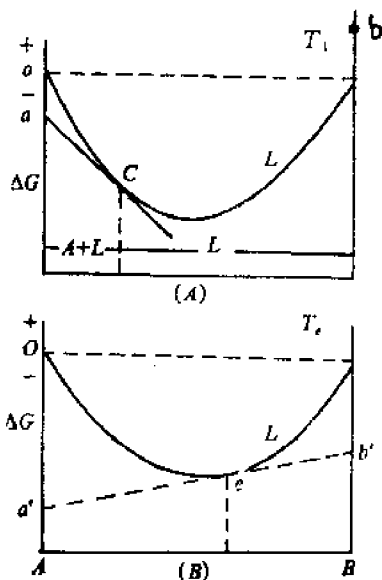


图5-11 简单低共熔二元系统自由能-组成曲线

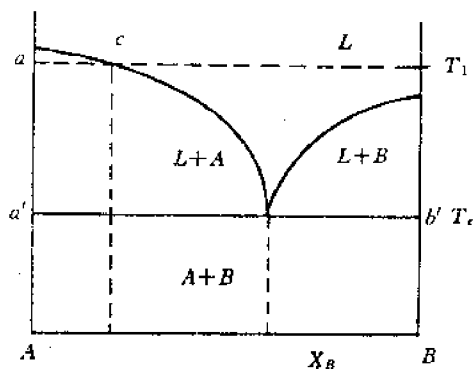


图5-12 简单低共熔体系相平衡图

## 习 题

5-1 计算氧化铝  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在下述各个温度的热力学势函数  $\Phi_T$  的值: 298K, 400K, 600K, 800K, 1000K, 1200K, 1400K, 1600K。

5-2  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的多晶转变温度为1273K, 试分别计算  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在转变点(1273K)的  $\Phi_T$  值, 并分析计算结果说明什么?

5-3 已知气态  $\text{H}_2\text{O}$  的生成热  $\Delta H_{298}^\circ = -242.6\text{kJ/mol}$ , 绝对熵  $S_{298}^\circ = 188.4\text{J/K}\cdot\text{mol}$ 。计算  $\text{H}_2\text{O}$ (气)的生成自由能  $\Delta G_{298}^\circ$ 。(已知  $\text{H}_2$  的  $S_{298}^\circ = 130.7\text{J/K}\cdot\text{mol}$ ,  $\text{O}_2$  的  $S_{298}^\circ = 205.1\text{J/K}\cdot\text{mol}$ )

5-4 (a) 求算液态  $\text{H}_2\text{O}$  的生成热  $\Delta H_{298}^\circ$ 。

(b) 已知液态  $\text{H}_2\text{O}$  的生成自由能  $\Delta G_{298}^\circ = -237.9\text{kJ/mol}$ , 求其绝对熵  $S_{298}^\circ$ 。

提示:  $25^\circ\text{C}$  蒸发潜热  $2442.7\text{J/g}$ 。

5-5 物质相对热函的计算式:

$$H_T^\circ - H_{298}^\circ = aT + bT^2 + cT^{-1} + d$$

石英( $\text{SiO}_2$ )的二种变体的有关系数值为:

	a	b	c	d	温度范围
$\beta\text{-SiO}_2$	43.92	$19.39 \times 10^{-3}$	$9.67 \times 10^5$	-18054	298~847K
$\alpha\text{-SiO}_2$	58.95	$5.02 \times 10^{-3}$	0	-18611	847~1666K

已知低温型变体  $\beta$ -石英的生成热  $\Delta H_{298}^\circ = 911.51\text{kJ/mol}$ 。求高温型变体  $\alpha$ -石英的生成热。

5-6 应用热力学经典计算的方法, 求算菱镁矿( $\text{MgCO}_3$ )的理论分解温度。

5-7 应用热力学势函数  $\Phi_T$  法, 求算菱镁矿( $\text{MgCO}_3$ )的理论分解温度。与6题相比较, 说明热力学势函数的准确以及它的简捷优点。

5-8 按热力学计算  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的脱水温度是多少? 实测的脱水温度为823K, 计算值与实测值的误差是多少?

5-9 白云石( $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ )分解反应有下述四种可能:

- (1)  $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3) = \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$
- (2)  $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3) = \text{MgO} + \text{CO}_2 + \text{CaCO}_3$
- (3)  $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3) = \text{CaO} + \text{CO}_2 + \text{MgCO}_3$
- (4)  $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3) = \text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$

根据热力学数据(或热化学数据),计算在25~800℃温度区间内的上述四种反应的自由能的变化,以此分析四种可能发生的反应中,实际发生分解过程的是哪个反应?

5-10 石英玻璃反玻璃化过程有以下反应

- (1)  $\text{SiO}_2(\text{玻璃}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{石英})$
- (2)  $\text{SiO}_2(\text{玻璃}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{方石英})$
- (3)  $\text{SiO}_2(\text{玻璃}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{鳞石英})$

(a) 计算各个反应的  $\Delta G_T^\circ$  在298~1000K 区间内的变化值,并作  $\Delta G_T^\circ - T$  系统图,从热力学观点分析石英玻璃反玻璃化反应。

(b) 石英玻璃反玻璃化的最初生成物事实上是方石英,这与热力学计算结果有否矛盾?怎么解释?

5-11 由氧化铝粉与石英粉,以  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 3:2$  配比混合成原始料合成莫来石  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,反应在固相反应形式下进行,应将系统加温到多少为合适?

5-12 Ti 和 Zr 的晶体结构无论在高温或低温都是同型的,它们的高温晶型(体心立方)及低温晶型(六方密堆)都能形成连续固溶体,其相图如下。试画出不同温度时(包括1537℃和535℃)自由能相对于组成的示意曲线。

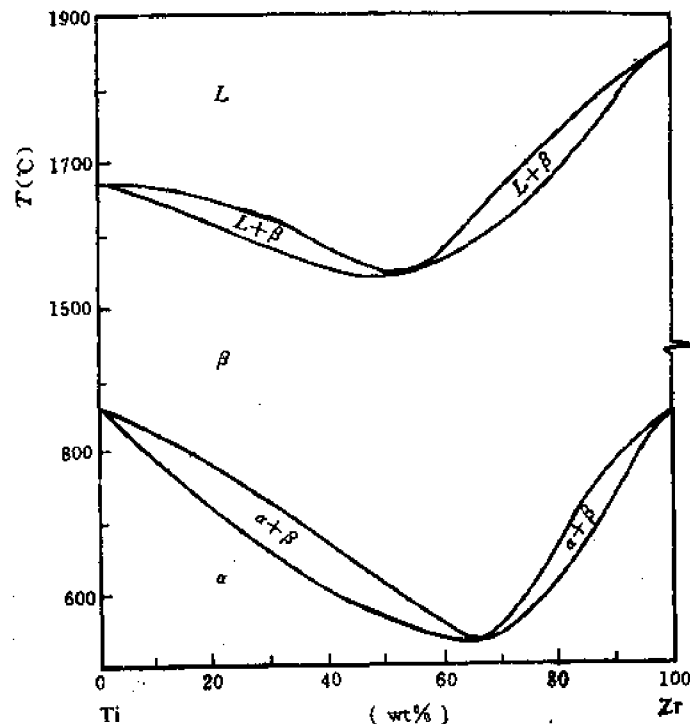


图5-13 Ti-Zr 系统相平衡

## 第六章 相 平 衡

硅酸盐材料的性质除了与化学组成有关外还取决于其显微结构,即其中所包含的每一相(晶相、玻璃相及气孔)的组成、数量和分布。研究材料显微结构的形成,需要综合考虑热力学和动力学这二方面的因素。相平衡为我们从热力学平衡角度判断系统在一定热力学条件下所趋向的最终状态,提供了十分有用的工具。

相平衡是研究一个多组分(或单组分)多相体系的平衡状态如何随影响平衡的因素(温度、压力、组分浓度等)变化而改变的规律。这种研究方法的一个很大优点是不需要把体系中的化学物质或相加以分离来分别单独研究,而是综合考察系统中组分间及相间所发生的各种物理的或化学的或物理化学的变化,这就更接近自然界或人类生产活动中所遇到的真实情况,因而具有极大的普遍意义和实用价值。

对于一个硅酸盐材料工作者,掌握相平衡的基本原理,能够熟练地判读相图,是一项必须具备的基本功。它可以帮助我们正确选择配料方案及工艺制度,合理分析生产过程中质量问题产生的原因以及帮助我们进行新材料的研制。

### § 6-1 硅酸盐系统相平衡特点

1876年吉布斯以严谨的热力学为工具,推导了多相平衡体系的普遍规律—相律。经过长期实践的检验,相律被证明是自然界最普遍的规律之一。硅酸盐系统的相平衡当然也不会例外。但由于硅酸盐材料是一种固体材料,硅酸盐系统的相平衡与以气、液相为主的一般化工生产中所涉及的平衡体系相比,具有自己的特殊性。简要地讨论一下这个问题,对我们今后正确理解和实际应用硅酸盐相图是有帮助的。

#### 一、热力学平衡态与非平衡态

相图又称平衡状态图。顾名思义,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先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,因而需要一定的时间。但这个时间可长可短,依系统的性质而定。从0℃的水中结晶出冰,显然比从高温 $\text{SiO}_2$ 熔体中结晶出方石英要快得多。这是由相变过程的动力学因素所决定的。然而,这种动力学因素在相图中完全不能反映,相图仅指出在一定条件下体系所处的平衡状态(即其中所包含的相数,各相的形态、组成和数量),而不管达到这个平衡状态所需要的时间。

记住相平衡图的这种热力学属性,对于我们讨论硅酸盐系统的相平衡是特别重要的。硅酸盐材料是一种固体材料,与气体、液体相比,固体中的化学质点由于受近邻粒子的强烈束缚,其活动能力要小得多。即使处于高温熔融状态,由于硅酸盐熔体的粘度很大,其扩散能力仍然是有限的。这就是说,硅酸盐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状态,所需要的时间往往比较长。而工业生产要考虑经济核算,保证一定的劳动生产率,其生产周期是受到限制的。因此,生产上实际进行的过程不一定达到相图上所指示的平衡状态。至于距平衡

状态的远近,则要视系统的动力学性质及过程所经历的时间这两方面因素综合判断。在这里,我们必须坚持对具体事物作具体分析,而不能用教条主义的态度看待相图。另一方面,也不能因此而低估相图的普遍意义。由于相图所指示的平衡状态表示了在一定条件下系统所进行的物理化学变化的本质、方向和限度,因而它对于我们从事科学研究以及解决实际问题仍然具有重要的指导意义。

由于上述的动力学原因,热力学非平衡态,即介稳态,经常出现于硅酸盐系统中。如方石英从高温冷却时,只要冷却速度不是足够慢,由于晶型转变的困难,往往不是转变为低温下稳定的 $\alpha$ -鳞石英, $\alpha$ -石英和 $\beta$ -石英,而是转变为介稳态的 $\beta$ -方石英。 $\alpha$ -鳞石英也有类似现象,冷却时往往直接转变为介稳态的 $\beta$ -鳞石英和 $\gamma$ -鳞石英,而不是热力学稳定态的 $\alpha$ -石英和 $\beta$ -石英。鉴于相图的绘制是以热力学平衡态为依据的。介稳态的频繁出现,是我们利用硅酸盐相图分析实际问题时,必须加以充分注意的。需要说明的是,介稳态的出现不一定是都不利的。由于某些介稳态具有我们所需要的性质,人们有时还创造条件(快速冷却,掺加杂质等)有意把它保存下来。如水泥中的 $\beta$ - $C_2S$ ,陶瓷中介稳的四方氧化锆,耐火材料硅砖中的鳞石英以及所有的玻璃材料,都是我们创造动力条件有意保存下来的介稳态。这些介稳态在热力学上是不稳定的,处于较高的能量状态,始终存在着向室温下的稳定态变化的趋势,但由于其转变速度极其缓慢,因而使它们实际上可以长期存在下去。

## 二、硅酸盐系统中的组分、相及相律

根据吉布斯相律

$$f = c - p + 2$$

式中  $f$ ——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会引起旧相消失或新相产生的独立变量的数目;

$c$ ——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;

$p$ ——相数;

2——指温度和压力这二个影响系统平衡的外界因素。

在学习具体系统之前,有必要根据硅酸盐物系的特点,先对硅酸盐系统中的组分、相及相律的运用分别加以具体讨论,以便建立比较明确的概念。

### 1. 组分

硅酸盐物质可视为金属碱性氧化物与酸性氧化物 $SiO_2$ 化合而成。生产上也经常采用氧化物(或高温下分解成氧化物的盐类)作为原料。因此,在硅酸盐系统中经常采用氧化物作为系统的组分,如 $SiO_2$ 一元系统, $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 二元系统, $CaO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 三元系统等等。值得注意的是,硅酸盐物质的化学式习惯上往往以氧化物形式表达,如硅酸二钙写成 $2CaO \cdot SiO_2 (C_2S)$ 。当我们去研究 $C_2S$ 的晶型转变时,切不能把它视为二元系统。因为 $2CaO \cdot SiO_2$ 这种化学式的习惯表示方法仅表示出它是 $CaO$ - $SiO_2$ 二元系统中二个组分之间所生成的一个化合物,表示出其中所包含的各种离子的数量关系,而决不是表示其中含有 $CaO$ 和 $SiO_2$ 。 $C_2S$ 已经是一种新的化学物质,而不是 $CaO$ 和 $SiO_2$ 的简单混合物,它具有自己的化学组成和晶体结构,因而具有自己的化学性质和物理性质,根据相平衡中组分的概念,对它单独加以研究时,它应该属于一元系统。同理, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ - $SiO_2$ 系统是一个二元系统,而不是三元系统。从这里我们也可以看到,虽然硅酸盐系统往往以氧化物作为组分,但不是非要以氧化物不可,根据实际应用的需要,直接以某一种硅酸盐物质作为系统组分也是完全可以的。



## 2. 相

按照相的定义,相是指系统中具有相同物理物质和化学物质的均匀部分。需要注意的是,这个“均匀”的要求是严格的,非一般意义上的均匀,而是一种微观尺度的均匀。按照上述定义,我们分别讨论在硅酸盐系统相平衡中经常会遇到的各种情况。

### (1) 形成机械混合物

几种物质形成的机械混合物,不管其粉磨得多细,都不可能达到相所要求的微观均匀,因而都不能视为单相。有几种物质就有几个相。在硅酸盐系统中,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。

### (2) 生成化合物

组分间每生成一个新的化合物,即形成一种新相。当然,根据独立组分的定义,新化合物的生成,不会增加系统的独立组分数。

### (3) 形成固溶体

由于在固溶体晶格上各组份的化学质点是随机均匀分布的,其物理性质和化学性质符合相的均匀性要求,因而几个组份间形成的固溶体算一个相。

### (4) 同质多晶现象

在硅酸盐物系中,这是极为普遍的现象。同一物质的不同晶型(变体)虽具有相同化学组成,但由于其晶体结构和物理性质不同,因而分别各自成相。有几种变体,即有几个相。

### (5) 硅酸盐高温熔体

组分在高温下熔融所形成的熔体,即硅酸盐系统中的液相,一般表现为单相。如发生液相分层,则在熔体中有二个相。

### (6) 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。鉴于在硅酸盐系统中,介稳变体实际上经常产生,为了实用上的方便,在某些一元二元系统中,也可能将介稳变体及由此而产生的介稳平衡的界线标示于相图上。这种界线一般不用实线,而用虚线表示,以与热力学平衡态相区别。

## 3. 硅酸盐系统中的相律

不含气相或气相可以忽略的系统称为凝聚系统。在温度和压力这二个影响系统平衡的外界因素中,压力对不包含气相的固液相之间的平衡影响不大,变化不大的压力实际上不影响凝聚系统的平衡状态。大多数硅酸盐物质属难熔化合物,挥发性很小,因而硅酸盐系统一般均属于凝聚系统。由于对于凝聚系统,压力这一平衡因素可以忽略(如同电场、磁场对一般热力学体系相平衡的影响可以忽略一样),加以通常我们是在常压下研究体系和应用相图的(即压力为 1atm 的恒值),因而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的系统时均采用上述相律表达式,此时虽然相图上没有特别标明,应理解为是在外压为 1atm 下的等压相图。并且即使外压变化,只要变化不是太大,对系统的平衡不会有多大影响,此相图图形仍然适用。对于一元凝聚系统,为了能充分反映纯物质的各种聚集状态(包括超低压的气相和超高压可能出现的新的晶型),我们并不把压力恒定,而是仍取为变量,这是需要引起注意的。

## § 6-2 单元系统

单元系统中只有一种组分,不存在浓度问题,影响系统的平衡因素只有温度和压力,因此单元系统相图是用温度和压力二个坐标表示的。

单元系统中  $c=1$ , 根据相律

$$f = c - p + 2 = 3 - p$$

系统中的相数不可能少于一个,因此单元系统的最大自由度为 2,这二个自由度即温度和压力;自由度最少为零,所以系统中平衡共存的相数最多三个,不可能出现四相平衡或五相平衡状态。

在单元系统中,系统的平衡状态取决于温度和压力,只要这二个参变量确定,则系统中平衡共存的相数及各相的形态,便可根据其相图确定。因此相图上的任意一点都表示了一定平衡状态,我们称之为“状态点”。

### 一、水型物质与硫型物质

简单复习一下我们所熟悉的水的一元相图,对于我们理解一元相图如何通过不同几何要素——点、线、面表达系统的不同平衡状态,是有帮助的。在水的一元相图上(图 6-1),整个图面被三条曲线划分为三个相区  $cob$ 、 $coa$  及  $boa$ , 分别代表冰、水、汽的单相区。在这三个单相区内,显然温度和压力都可以在相区范围内独立改变而不会造成旧相消失或新相产生,因而自由度为 2。我们称这时的系统是双变量系统,或说系统是双变量的。把三个单相区划分开来的三条界线代表了系统中的二相平衡状态: $oa$  代表水汽二相平衡共存,因而  $oa$  线实际上是水的饱和蒸汽压曲线(蒸发曲线); $ob$  代表冰汽二相的平衡共存,因而  $ob$  线实际上是冰的饱和蒸汽压曲线(升华曲线); $oc$  则代表冰水二相平衡共存,因而  $oc$  线是冰的熔融曲线。在这三条界线上,显然在温度和压力中只有一个是独立变量,当一个参数独立变化时,另一参量必须沿着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,否则必然造成某一相的消失。因而此时系统的自由度为 1,是单变量系统。三个单相区,三条界线会聚于  $o$  点, $o$  点是一个三相点,反映了系统中的冰、水、汽的三相平衡共存状态。三相点的温度和压力是严格恒定的。要想保持系统的这种三相平衡状态,系统的温度和压力都不能有任何改变,否则系统的状态点必然要离开三相点,进入单相区或界线,从三相平衡状态变为单相或二相平衡状态,即从系统中消失一个或二个旧相。因此,此时系统的自由度为零,处于无变量状态。

水的相图是一个生动的例子,说明相图如何用几何语言把一个系统所处的平衡状态直观而形象地表示出来。只要知道了系统的温度压力,即只要确定了系统的状态点在相图上的位置,我们便可以立即根据相图判断出此时系统所处的平衡状态:有几个相平衡共存,是哪几个相。

在水的相图上值得一提的是冰的熔点曲线  $oc$  向左倾斜,斜率为负值。这意味着压力增大,冰的熔点下降。这是由于冰熔化成水时体积收缩而造成的。 $oc$  的斜率可以根据克劳修斯-克拉普隆方程计算: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ 。冰熔化成水时吸热  $\Delta H > 0$ , 而体积收缩  $\Delta V < 0$ , 因而造成  $\frac{dP}{dT} < 0$ 。像冰这样熔融时体积收缩的物质并不多,统称为水型物质。铋、镓、锗、三氯化铁等少数物质属于水型物质。印刷用的铅字,可以用铅铋合金浇铸,就是利用其凝固时的体积膨胀以充填铸模。

大多数物质熔融时体积膨胀,相图上的熔点曲线向右倾斜。压力增加,熔点升高。这类物质统称之为硫型物质。

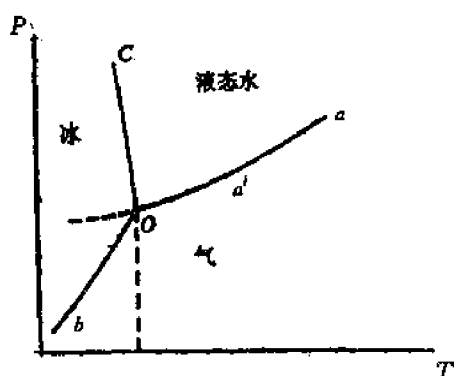


图 6-1 水的相图

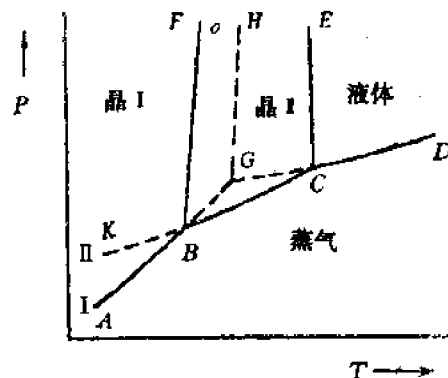


图 6-2 具有同质多晶转变的单元系统相图

## 二、具有同质多晶转变的单元系统相图

图 6-2 是具有同质多晶转变的单元系统相图的一般形式。图上的实线把相图划分为四个单相区,  $ABF$  是低温稳定的晶型 I 的单相区;  $FBCE$  是高温稳定的晶型 I 的单相区;  $ECD$  是液相(熔体)区; 低压部分的  $ABCD$  是气相区。把二个单相区划分开来的曲线代表了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。代表系统中三相平衡状态的三相点有二个:  $B$  点代表晶型 I, 晶型 II 和气相的三相平衡;  $C$  点表示晶型 II, 熔体和气相的三相平衡。

图上的虚线表示出系统中可能出现的各种介稳平衡状态(在一个具体单元系统中, 是否出现介稳状态, 出现何种形式的介稳状态, 依组分的性质而定)。  $FBGH$  是过热晶型 I 的介稳单相区,  $HGCE$  是过冷熔体的介稳单相区,  $BGC$  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。把二个介稳单相区划分开来的用虚线表示的曲线, 代表了相应的介稳二相平衡状态;  $BG$  和  $GH$  分别是过热晶型 I 的升华曲线和熔融曲线;  $GC$  是过冷熔体的蒸气压曲线;  $KB$  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, 过冷熔体和气相之间的三相介稳平衡状态, 是一个介稳三相点。

## 三、 $\text{SiO}_2$ 系统

$\text{SiO}_2$  在加热或冷却过程中具有复杂的多晶转变。 $\text{SiO}_2$  相图(图 6-3)示出了各变体的稳定范围以及它们之间的晶型转化关系。 $\text{SiO}_2$  各变体及熔体的饱和蒸气压极小(2000K 时仅  $10^{-7}$  MPa), 相图上的纵坐标是故意放大的, 以便于表示各界线上的压力随温度的变化趋势。

此相图的实线部分把全图划分成六个单相区, 分别代表了  $\beta$ -石英,  $\alpha$ -石英,  $\alpha$ -鳞石英,  $\alpha$ -方石英,  $\text{SiO}_2$  高温熔体及  $\text{SiO}_2$  蒸气六个热力学稳定态存在的相区。每二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  $\beta$ -石英与  $\text{SiO}_2$  蒸气之间的二相平衡, 因而实际上是  $\beta$ -石英的饱和蒸气压曲线。  $OC$  代表了  $\text{SiO}_2$  熔体与  $\text{SiO}_2$  蒸气之间的二相平衡, 因而实际上是

$\text{SiO}_2$  高温熔体的饱和蒸气压曲线。 $MR$ 、 $NS$ 、 $DT$  是晶型转变线，反映了相应的两种变体之间的平衡共存。如  $MR$  线表示出了  $\beta$ -石英和  $\alpha$ -石英之间相互转变的温度随压力的变化。 $OU$  线则是  $\alpha$ -方石英的熔点曲线，表示了  $\alpha$ -方石英与  $\text{SiO}_2$  熔体之间的二相平衡。每三个相区会聚的一点都是三相点。图中有四个三相点。如  $M$  点是代表  $\beta$ -石英、 $\alpha$ -石英与  $\text{SiO}_2$  蒸气三相平衡共存的三相点， $O$  点则是  $\alpha$ -方石英、 $\text{SiO}_2$  熔体与  $\text{SiO}_2$  蒸气三相平衡共存的三相点。

由于晶体结构上的差异较大， $\alpha$ -石英、 $\alpha$ -鳞石英与  $\alpha$ -方石英之间的晶型转变困难（这种转变通常称之为一级变体间的转变，而石英、鳞石英与方石英的高低型，即  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  型之间的转变则称为二级变体间的转变）。只要加热或冷却不是非常缓慢的平衡加热或冷却，则往往会产生一系列介稳状态。这些可能发生的介稳态都用虚线表示在相图上。如  $\alpha$ -石英加热到  $870^\circ\text{C}$  时应转变为  $\alpha$ -鳞石英，但如加热速度不是足够慢，则可能成为  $\alpha$ -石英的过热晶体，这种处于介稳态的  $\alpha$ -石英可能一直保持到  $1600^\circ\text{C}$  ( $N'$  点) 直接熔融为过冷的  $\text{SiO}_2$  熔体；因此  $NN'$  实际上是过热  $\alpha$ -石英的饱和蒸气压曲线，反映了过热  $\alpha$ -石英与  $\text{SiO}_2$  蒸气二相之间的介稳平衡状态。 $DD'$  则是过热  $\alpha$ -鳞石英的饱和蒸气压曲线，这种过热的  $\alpha$ -鳞石英可以保持到  $1670^\circ\text{C}$  ( $D'$  点) 直接熔融为  $\text{SiO}_2$  过冷熔体。在不平衡冷却中，高温  $\text{SiO}_2$  熔体可能不在  $1713^\circ\text{C}$  结晶出  $\alpha$ -方石英，而成为过冷熔体。虚线  $ON'$  在  $CO$  的延长线上，是过冷  $\text{SiO}_2$  熔体的饱和蒸气压曲线，反映了过冷  $\text{SiO}_2$  熔体与  $\text{SiO}_2$  蒸气二相之间的介稳平衡。 $\alpha$ -方石英冷却到  $1470^\circ\text{C}$  时应转变为  $\alpha$ -鳞石英，实际上却往往过冷到  $230^\circ\text{C}$  转变成与  $\alpha$ -方石英结构相近的  $\beta$ -方石英。 $\alpha$ -鳞石英则往往不在  $870^\circ\text{C}$  转变成  $\alpha$ -石英，而是过冷到  $163^\circ\text{C}$  转变为  $\beta$ -鳞石英， $\beta$ -鳞石英在  $120^\circ\text{C}$  下又转变成  $\gamma$ -鳞石英。 $\beta$ -方石英、 $\beta$ -鳞石英与  $\gamma$ -鳞石英虽然都是低温下的热力学不稳定态，但由于它们转变为热力学稳定态的速度极慢，实际上可以长期保持自己的形态。 $\alpha$ -石英与  $\beta$ -石英在  $573^\circ\text{C}$  下的相

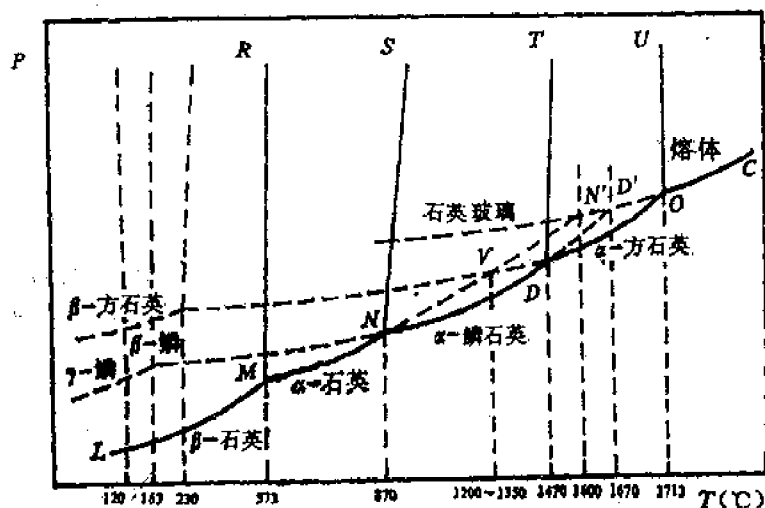


图 6-3  $\text{SiO}_2$  相图

互转变，由于彼此间结构相近，转变速度很快，一般不会出现过热过冷现象。由于各种介稳状态的出现，相图上不但出现了这些介稳态的饱和蒸气压曲线及介稳晶型转变线，而且出现了相应的介稳单相区以及介稳三相点（如  $N'$ 、 $D'$ ），从而使相图呈现出复杂的形态。

对  $\text{SiO}_2$  相图稍加分析,不难发现: $\text{SiO}_2$  所有处于介稳状态的变体(或熔体)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。在一元系统中,这是一条普遍规律。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可能自发转变为介稳态。理论和实践都证明:在给定温度范围,具有最小蒸气压的相一定是最稳定的相,而二个相如果处于平衡状态,其蒸气压必定相等。

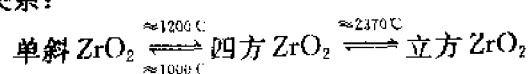
石英是硅酸盐工业上应用十分广泛的一种原料。 $\text{SiO}_2$  相图因而在生产和科学研究中有重要价值。现举耐火材料硅砖的生产和使用作为一个例子。硅砖系用天然石英( $\beta$ -石英)作原料经高温煅烧而成。如上所述,由于介稳状态的出现,石英在高温煅烧冷却过程中实际发生的晶型转变是很复杂的。 $\beta$ -石英加热至  $573^\circ\text{C}$  很快转变为  $\alpha$ -石英,而  $\alpha$ -石英当加热到  $870^\circ\text{C}$  时并不是按相图指示的那样转变为鳞石英,在生产的条件下,它往往过热到  $1200\sim 1350^\circ\text{C}$  (过热  $\alpha$ -石英饱和蒸气压曲线与过冷  $\alpha$ -方石英饱和蒸气压曲线的交点  $V$  此点表示了这二个介稳相之间的介稳平衡状态)时直接转变为介稳的  $\alpha$ -方石英。这种实际转变过程并不是我们所希望的。我们希望硅砖制品中鳞石英含量越多越好,而方石英含量越少越好。这是因为在石英、鳞石英、方石英三种变体的高低温型转变中(即  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  二级变体之间的转变),方石英体积变化最大(2.8%),石英次之(0.82%),而鳞石英最小(0.2%),见表 6-1。如果制品中方石英含量高,则在冷却到低温时由于  $\alpha$ -方石英转变成  $\beta$ -方石英伴随着较大的体积收缩而难以获得致密的硅砖制品。那末,如何可以促使介稳的  $\alpha$ -方石英转变为稳定态的  $\alpha$ -鳞石英呢?生产上一般是加入少量氧化铁和氧化钙作为矿化剂。这些氧化物在  $1000^\circ\text{C}$  左右可以产生一定量的液相, $\alpha$ -石英和  $\alpha$ -方石英在此液相中的溶解度大,而  $\alpha$ -鳞石英在其中的溶解度小,因而, $\alpha$ -石英和  $\alpha$ -方石英不断溶入液相,而  $\alpha$ -鳞石英则不断从液相析出。一定量的液相生成,还可以缓解由于  $\alpha$ -石英转化为介稳态的  $\alpha$ -方石英时巨大的体积膨胀在坯体内所产生的应力(见表 6-1)。虽然在硅砖生产中加入矿化剂,创造了有利的动力学条件,促成大部分介稳的  $\alpha$ -方石英转变成  $\alpha$ -鳞石英,但事实上最后必定还会有一部分未转变的方石英残留于制品中。因此,在硅砖使用时,必须根据  $\text{SiO}_2$  相图制订合理的升温制度,防止残留的方石英发生多晶转变时将窑炉砌砖炸裂。

表 6-1  $\text{SiO}_2$  多晶转变时的体积变化

一级变体间的转变	计算采取的 温度( $^\circ\text{C}$ )	在该温度下转变 时体积效应(%)	二级变体间的转变	计算采取的 温度( $^\circ\text{C}$ )	在该温度下转化 的体积效应(%)
$\alpha$ -石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	1000	+16.0	$\beta$ -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英	573	+0.82
$\alpha$ -石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	+15.4	$\gamma$ -鳞石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	117	+0.2
$\alpha$ -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英玻璃	1000	+15.5	$\beta$ -鳞石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	163	+0.2
石英玻璃 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	-0.9	$\beta$ -方石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	150	+2.8

#### 四、 $\text{ZrO}_2$ 系统

$\text{ZrO}_2$  相图图形(图 6-4)比  $\text{SiO}_2$  相图要简单得多。这是由于  $\text{ZrO}_2$  系统中出现的多晶现象和介稳状态不象  $\text{SiO}_2$  系统那样复杂。 $\text{ZrO}_2$  有三种晶型:单斜  $\text{ZrO}_2$ , 四方  $\text{ZrO}_2$  和立方  $\text{ZrO}_2$ 。它们之间具有如下的转变关系:



单斜  $\text{ZrO}_2$  加热到  $1200^\circ\text{C}$  时转变为四方  $\text{ZrO}_2$ , 这个转变速度很快,并伴随 7%~9% 的体

积收缩。但在冷却过程中,四方  $\text{ZrO}_2$  往往不在  $1200^\circ\text{C}$  转变成单斜  $\text{ZrO}_2$ ,而在  $1000^\circ\text{C}$  左右转变,即从相图上虚线表示的介稳的四方  $\text{ZrO}_2$  转变成稳定的单斜  $\text{ZrO}_2$ (图 6-5)。这种滞后现象在多晶转变中是经常可以观察到的。

$\text{ZrO}_2$  是特种陶瓷的重要原料。由于其单斜型与四方型之间的晶型转变伴有显著的体积变化,造成  $\text{ZrO}_2$  制品在烧成过程中容易开裂,生产上需采取稳定措施。通常是加入适量  $\text{CaO}$  或  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。在  $1500^\circ\text{C}$  以上四方  $\text{ZrO}_2$  可以与这些稳定剂形成立方晶型的固溶体。在冷却过程中,这种固溶体不会发生晶型转变,没有体积效应,因而可以避免  $\text{ZrO}_2$  制品的开裂。这种经稳定处理的  $\text{ZrO}_2$  称为稳定化立方  $\text{ZrO}_2$ 。

$\text{ZrO}_2$  的熔点很高( $2680^\circ\text{C}$ ),是一种优良的耐火材料。氧化锆又是一种高温固体电解质,利用其导氧导电性能,可以制备氧敏传感器元件。此外,利用  $\text{ZrO}_2$  发生晶型转变时的体积变化,可对陶瓷材料进行相变增韧。

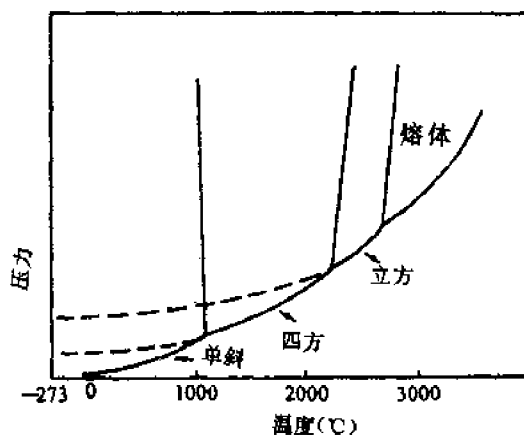


图 6-4  $\text{ZrO}_2$  相图

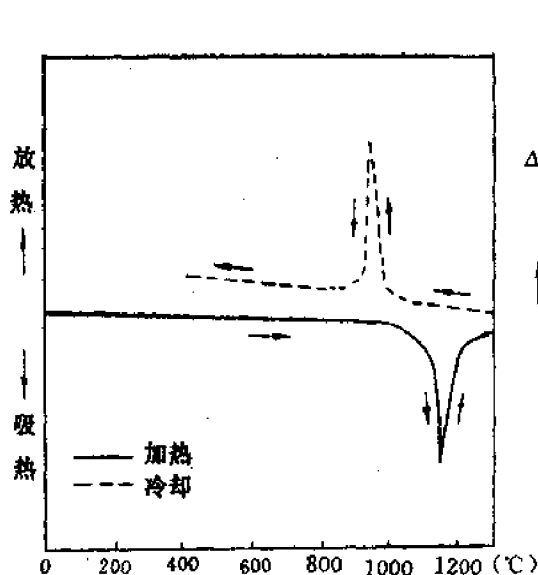


图 6-5  $\text{ZrO}_2$  的差热曲线

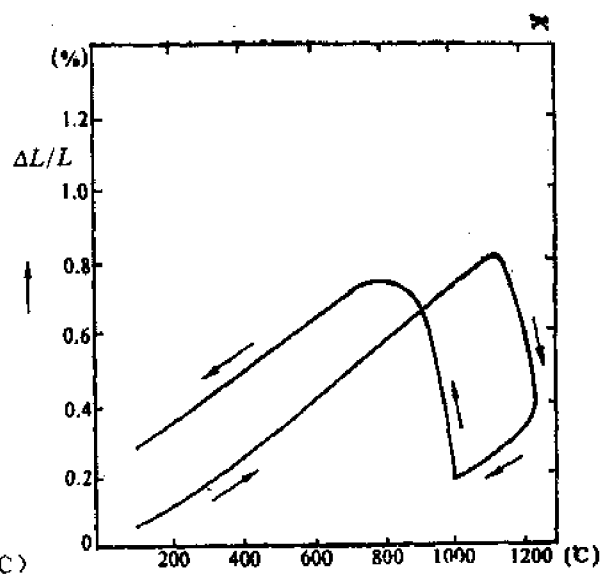


图 6-6  $\text{ZrO}_2$  的热膨胀曲线

### § 6-3 二元系统

二元系统存在二种独立组分,由于这二个组分之间可能存在各种不同的物理作用和化学作用,因而二元系统相图的类型比一元相图要多得多。阅读任何一张二元相图,重要的是,必须弄清这张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几何要素——点、线、面来表示系统的不同平衡状态。在本节中,我们仅把讨论范围局限于硅酸盐体系所

属的只涉及固液相平衡的凝聚系统。对于二元凝聚系统。

$$f = c - p + 1 = 3 - p$$

当  $f=0, p=3$ , 即二元凝聚系统中可能存在的平衡共存的相数最多为三个。当  $p=1, f=2$ , 即系统的最大自由度数为 2。由于凝聚系统不考虑压力的影响, 这二个自由度显然指温度和浓度。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。

依系统中二组分之间的相互作用不同, 二元凝聚系统相图可以分成若干基本类型。熟悉了这些基本类型的相图, 阅读具体系统的相图就不会感到困难了。

### 一、二元凝聚系统相图的基本类型

#### 1. 具有一个低共熔点的简单二元系统相图

这类体系的特点是: 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, 二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。

虽然这类系统的相图具有最简单的形式(图 6-7), 但却是学习其它类型二元相图的重要基础。因此, 对这张相图需稍加详尽地予以讨论。

图中的  $a$  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。液相线  $aE, bE$  和固相线  $GH$  把整个相图划分成四个相区。液相线  $aE, bE$  以上的  $L$  相区是高温熔体的单相区。固相线  $GH$  以下的  $A+B$  相区是由晶体  $A$  和晶体  $B$  组成的二相区。液相线与固相线之间的二个相区,  $aEG$  代表液相与组分  $A$  的晶体平衡共存的二相区( $L+A$ ),  $bEH$  则代表液相与组分  $B$  的晶体平衡共存的二相区( $L+B$ )。

掌握此相图的关键是理解  $aE, bE$  二条液相线及低共熔点  $E$  的性质。液相线  $aE$  实质上是一条饱和曲线(或称熔度曲线, 类似含水二元系统的溶解度曲线), 任何富  $A$  高温熔体冷却到

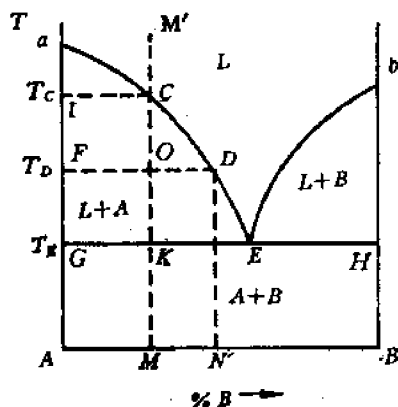


图 6-7 具有一个低共熔点的简单二元系统相图

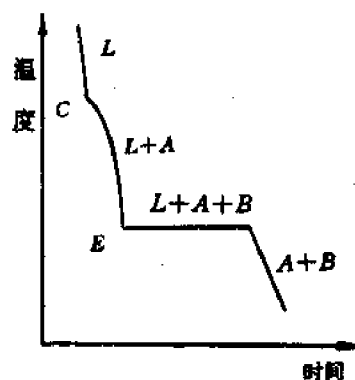


图 6-8  $M$  配料的冷却曲线

$aE$  线上温度, 即开始对组分  $A$  饱和而析出  $A$  的晶体; 同样, 液相线  $bE$  则是组分  $B$  的饱和曲线, 任何富  $B$  高温熔体冷却到  $BE$  线上的温度, 即开始对组分  $B$  饱和, 析出  $B$  的晶体。  $E$  点处于这二条饱和曲线的交点, 意味着  $E$  点液相同时对组分  $A$  和组分  $B$  饱和。因而, 从  $E$  点液相中将同时析出  $A$  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, 因而低共熔点  $E$  是此二元系统中的一个无变量点。  $E$  点组成称为低共熔组成,  $E$  点温度则称为低共熔温度。

现以组成为  $M$  的配料加热到高温完全熔融然后平衡冷却析晶的过程来说明系统的平衡

状态如何随温度变化。将  $M$  配料加热到高温的  $M'$  点,因  $M'$  处于  $L$  相区,表明系统中只有单相的高温熔体(液相)存在。将此高温熔体冷却到  $T_c$  温度,液相开始对组分  $A$  饱和,从液相中析出第一粒  $A$  晶体,系统从单相平衡状态进入二相平衡状态。根据相律,  $f=1$ ,即为了保持这种二相平衡状态,在温度和液相组成二者之间只有一个独立变量。事实上,  $A$  晶体的析出,意味着液相必定是  $A$  的饱和溶液,温度继续下降时,液相组成必定沿着  $A$  的饱和曲线  $aE$  从  $C$  点向  $E$  点变化,而不能任意改变。系统冷却到低共熔温度  $T_E$ ,液相组成到达低共熔点  $E$ ,从液相中将同时析出  $A$  晶体和  $B$  晶体,系统从二相平衡状态进入三相平衡状态。按照相律,此时系统的  $f=0$ ,系统是无变量的,即只要系统中维持着这种三相平衡关系,系统的温度就只能保持在低共熔温度  $T_E$  不变,液相组成也只能保持在  $E$  点的低共熔组成不变。此时,从  $E$  点液相中不断按  $E$  点组成中  $A$  和  $B$  的比例析出晶体  $A$  和晶体  $B$ 。当最后一滴低共熔组成的液相析出  $A$  晶体和  $B$  晶体后,液相消失,系统从三相平衡状态回到二相平衡状态,因而系统温度又可继续下降。整个析晶过程发生的相变化可用冷却曲线表示于图 6-8。

利用杠杆规则,我们还可以对析晶过程的相变化进一步作定量分析。在运用杠杆规则时,需要分清系统组成点、液相点、固相点的概念。系统组成点(简称系统点)取决于系统的总组成,是由原始配料组成决定的。在加热或冷却过程中,尽管组分  $A$  和组分  $B$  在固相与液相之间不断转移,但仍在系统内,不会逸出系统以外,因而系统的总组成是不会改变的。对于  $M$  配料而言,系统状态点必定在  $MM'$  线上变化。系统中的液相组成和固相组成是随温度不断变化的,因而液相点、固相点的位置也随温度而不断变化。把  $M$  配料加热到高温的  $M'$  点,配料中的组分  $A$  和组分  $B$  全部进入高温熔体,因而液相点与系统点的位置是重合的。冷却到  $T_c$  温度,从  $C$  点液相中析出第一粒  $A$  晶体,系统中出现了固相,固相点处于表示纯  $A$  晶体和  $T_c$  温度的  $I$  点。进一步冷却到  $T_D$  温度,液相点沿液相线从  $C$  点运动到  $D$  点,从液相中不断析出  $A$  晶体,因而  $A$  晶体的量不断增加,但组成仍为纯  $A$ ,所以固相组成并无变化。随温度下降,固相点从  $I$  点变化到  $F$  点。系统点则沿  $MM'$  从  $C$  点变化到  $O$  点。因为固液二相处于平衡状态,温度必定相同,因而任何时刻系统点、液相点、固相点三点一定处在同一条等温的水平线上( $FD$  线称为结线,它把系统中平衡共存的二个相的相点连接起来),又因为固液二相系从高温单相熔体  $M'$  分解而来,这二相的相点在任何时刻必定都分布在系统组成点二侧,以系统组成点为杠杆支点,运用杠杆规则可以方便地计算任一温度处于平衡的固液二相的数量。如在  $T_D$  温度下的固相量和液相量,根据杠杆规则。

$$\frac{\text{固相量}}{\text{液相量}} = \frac{OD}{OF}$$

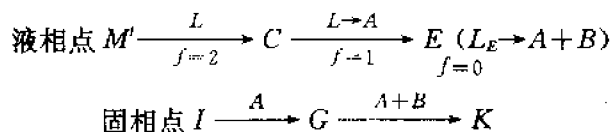
$$\frac{\text{固相量}}{\text{固液总量(原始配料量)}} = \frac{OD}{FD}$$

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固液总量(原始配料量)}} = \frac{OF}{FD}$$

当系统温度从  $T_D$  继续下降到  $T_E$  时,液相点从  $D$  点沿液相线到达  $E$  点,从液相中同时析出  $A$  晶体和  $B$  晶体,液相点停在  $E$  点不动,但其数量则随共析晶过程的进行而不断减少。固相中则除了  $A$  晶体(原先析出的加  $T_E$  温度下析出的),又增加了  $B$  晶体,而且此时系统温度不能变化,固相点位置必离开表示纯  $A$  的  $G$  点沿等温线  $GK$  向  $K$  点运动。当最后一滴  $E$  点液相消失,液相中的  $A, B$  组分全部结晶为晶体时,固相组成必然回到原始配料组成,即固相点到达系统点  $K$ 。析晶过程结束以后,系统温度又可继续下降,固相点与系统点一起从  $K$  向  $M$  点移动。



上述析晶过程中固液相点的变化,即结晶路程用文字叙述比较繁琐,常用下列简便的表达式表示:



平衡加热熔融过程恰是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,意味着  $B$  晶相已全部熔完,系统进入二相平衡状态,温度又可继续上升,随着  $A$  晶体继续熔入液相,液相点沿着液相线从  $E$  点向  $C$  点变化。加热到  $T_C$  温度,液相点到达  $C$  点,与系统点重合,意味着最后一粒  $A$  晶体在  $I$  点消失, $A$  晶体和  $B$  晶体全部从固相转入液相,因而液相组成回到原始配料组成。

## 2. 生成化合物的二元系统相图

### (1) 生成一个一致熔融化合物的二元系统相图

所谓一致熔融化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的熔点,熔化时,所产生的液相与化合物组成相同,故称一致熔融。这类系统的典型相图示于图 6-9。组分  $A$  与组分  $B$  生成一个一致熔融化合物  $A_mB_n$ ,  $M$  点是该化合物的熔点。曲线  $aE_1$  是组分  $A$  的液相线,  $bE_2$  是组分  $B$  的液相线,  $E_1ME_2$  则是化合物  $A_mB_n$  的液相线。一致熔融化合物在相图上的特点,是化合物组成点位于其液相线的组成范围内,即表示化合物晶相的  $A_mB_n$ - $M$  线直接与其液相线相交,交点  $M$  (化合物熔点) 是液相线上的温度最高点。因此,  $A_mB_n$ - $M$  线将此相图划分成二个简单分二元系统。  $E_1$  是  $A$ - $A_mB_n$  分二元的低共熔点,  $E_2$  是  $A_mB_n$ - $B$  分二元的低共熔点。讨论任一配料的结晶路程与上述讨论简单二元系统的结晶路程完全相同。原始配料如落在  $A$ - $A_mB_n$  范围,最终析晶产物为  $A$  和  $A_mB_n$  二个晶相。原始配料位于  $A_mB_n$ - $B$  区间,则最终析晶产物为  $A_mB_n$  和  $B$  二个晶相。

### (2) 生成一个不一致熔融化合物的二元系统相图

所谓不一致熔融化合物是一种不稳定的化合物。加热这种化合物到某一温度便发生分解,分解产物是一种液相和一种晶相,二者组成与化合物组成皆不相同,故称不一致熔融。图 6-10 是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,系统处于三相平衡的无变量状态 ( $f=0$ ), 因而  $P$  点也是一个无变量点,称为转熔点(又称回吸点,反应点)。

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  $E$  是低共熔点,在  $E$  点发生如下相变化:  $L_E \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{冷却}} A+C$ 。另一个无变量点  $P$  是转熔点,在  $P$  点发生的相变化是  $L_P+B \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{冷却}} C$ 。需要注意,转熔点  $P$  位于与  $P$  点液相平衡的两个晶相  $C$  和  $B$  的组成点  $D$ 、 $F$  的同一侧,这是与低共熔点  $E$  的情况不同的。运用杠杆规则不难理解这种差别。不一致熔融化合物在相图上的特点,是化合物  $C$  的组成点位于其液相线  $PE$  的组成范围以外,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二个分二元系统。

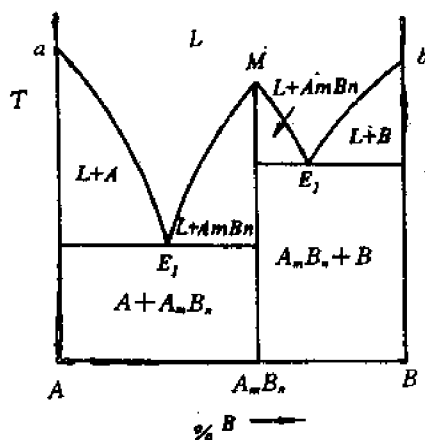


图 6-9 生成一个一致熔融化合物的二元系统相图

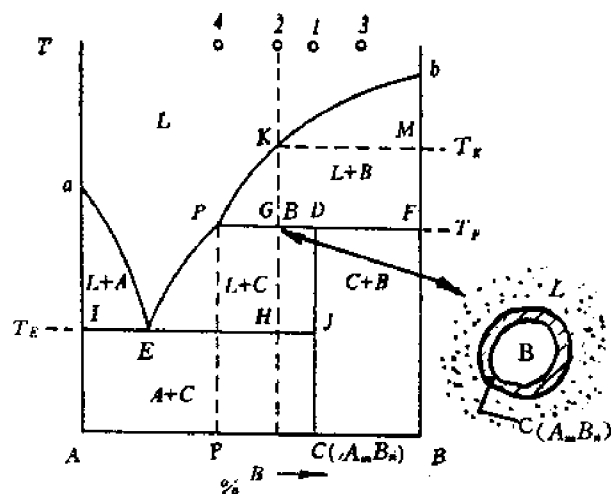
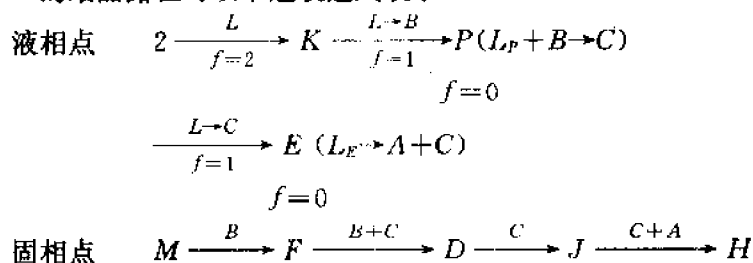


图 6-10 生成一个不一致熔融化合物的二元系统相图

现以熔体 2 为例分析结晶路程。将熔体 2 冷却到  $T_K$  温度, 从液相中析出第一粒  $B$  晶体, 液相点随后沿液相线  $KP$  向  $P$  点变化, 从液相中不断析出  $B$  晶体, 固相点则从  $M$  点向  $F$  点变化。达到转熔温度  $T_P$ , 发生  $L_P + B \rightarrow C$  的转熔过程, 即原先析出的  $B$  晶体此时重又熔入  $L_P$  液相 (或者说被液相回吸, 本质是与液相起反应) 而结晶出化合物  $C$ 。在转熔过程中, 系统温度保持不变, 液相组成保持在  $P$  点不变, 但液相量和  $B$  晶相量不断减少,  $C$  晶相量不断增加, 因而固相点离开  $F$  点向  $D$  点移动。当固相点到达  $D$  点, 意味着  $B$  晶体已耗尽, 转熔过程结束。系统中残留的二相是  $L_P$  和化合物  $C$ , 其数量可根据液相点  $P$ , 系统点  $G$  及固相点  $D$  的相对位置用杠杆规则确定。在  $B$  晶体耗尽以后, 系统从三相平衡状态回复二相平衡状态, 温度又可继续下降, 液相点将离开  $P$  点沿与  $C$  晶体平衡的液相线  $PE$  向  $E$  点变化, 从液相中不断析出  $C$  晶体, 固相点则从  $D$  点向  $J$  点变化。到达低共熔温度  $T_E$ , 从  $E$  点液相中将同时析出  $A$  晶体和  $C$  晶体。当最后一滴  $L_E$  液相消失, 固相点必从  $J$  点到达  $H$  点, 与系统点重合。此时全部析晶过程结束, 所获得的析晶产物是  $A$  晶相与  $C$  晶相, 两相的量可由  $I$ 、 $H$ 、 $J$  三点的相对位置计算。上述所讨论的熔体 2 的结晶路程可以下述表达式表示:



熔体 3 与熔体 2 不同, 由于在转熔过程中  $P$  点液相先耗尽, 其结晶终点不在  $E$  点, 而在  $P$  点, 请读者自行分析。

### (3) 生成在固相分解的化合物

化合物  $A_mB_n$  加热到低共熔温度  $T_E$  以下的  $T_D$  温度即分解为组分  $A$  和组分  $B$  的晶体, 没有液相生成(图 6-11)。相图上没有与化合物  $A_mB_n$  平衡的液相线, 表明从液相中不可能直接析出  $A_mB_n$ 。 $A_mB_n$  只能通过  $A$  晶体和  $B$  晶体之间的固相反应生成。由于固态物质之间的反应速度很小(尤其在低温下), 因而达到平衡状态需要的时间将是很长的。将晶体  $A$  和晶体  $B$  配料, 按照相图, 即使在低温下也应获得  $A + A_mB_n$  或  $A_mB_n + B$ , 但事实上, 如果没有加热到足够高的温度并保温足够长的时间, 上述平衡状态是很难达到的, 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。

若化合物  $A_mB_n$  只在某一温度区间存在, 即在低温下也要分解, 则其相图形式如图 6-12 所示。

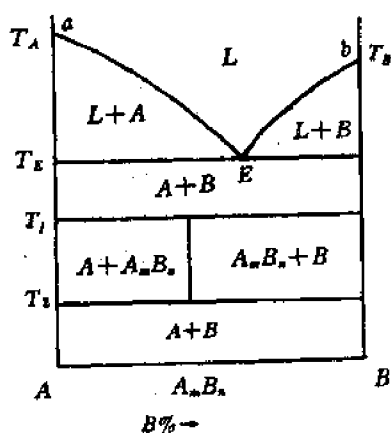


图 6-11 生成一个在固相分解的化合物的二元系统相图

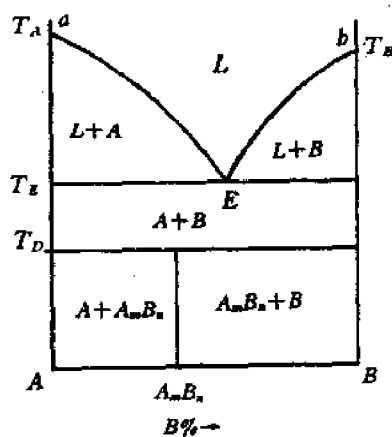


图 6-12 化合物固相分解发生在二个温度的二元系统相图

### 3. 具有多晶转变的二元系统相图

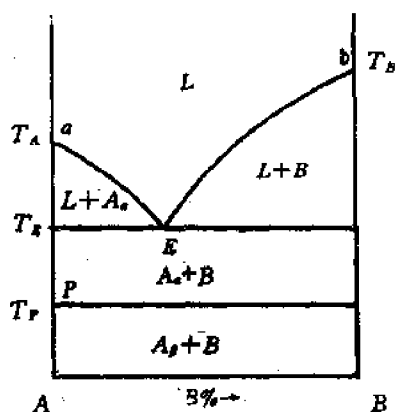


图 6-13 在低共熔温度以下发生多晶转变的二元系统相图

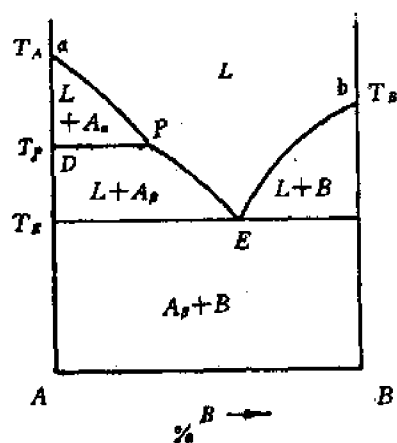


图 6-14 在低共熔温度以上发生多晶转变的二元系统相图

同质多晶现象在硅酸盐体系中十分普遍。图 6-13 中组分 A 在晶型转变点 P 发生  $A_\alpha$  与  $A_\beta$  的晶型转变, 显然在 A-B 二元系统中的纯 A 晶体在  $T_P$  温度下都会发生这一转变, 因此 P 点发展为一条晶型转变等温线。在此线以上的相区, A 晶体以  $\alpha$  形态存在, 此线以下的相区, 则以  $\beta$  形态存在。

如晶型转变温度  $T_P$  高于系统开始出现液相的低共熔温度  $T_E$ , 则  $A_\alpha$  与  $A_\beta$  之间的晶型转变在系统带有 P 组成液相的条件下发生, 因为此时系统中三相平衡共存, 所以 P 点也是一个无变量点(图 6-14)。

#### 4. 形成固溶体的二元系统相图

##### (1) 形成连续固溶体的二元系统相图

这类系统的相图形式如图 6-15 所示。液相线  $aL_2b$  以上的相区是高温熔体单相区, 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。固液二相区内的结线  $L_1S_1$ 、 $L_2S_2$ 、 $L_3S_3$  分别表示不同温度下互相平衡的固液二相的组成。此相图的最大特点是没有一般二元相图上常常出现的二元无变量点, 因为此系统内只存在液态溶液和固态溶液二个相, 不可能出现三相平衡状态。

$M'$  高温熔体冷却到  $T_1$  温度时开始析出组成为  $S_1$  的固溶体, 随后液相组成沿液相线向  $L_3$  变化, 固相组成则沿固相线向  $S_3$  变化。冷却到  $T_2$  温度, 液相点到达  $L_2$ , 固相点到达  $S_2$ , 系统点则在 O 点。根据杠杆规则, 此时液相量: 固相量 =  $OS_2$  :  $OL_2$ 。冷却到  $T_3$  温度, 固相点  $S_3$  与系统点重合, 意味着最后一滴液相在  $L_3$  消失, 结晶过程结束。原始配料中的 A, B 组分从高温熔体全部转入低温的单相固溶体。

在液相从  $L_1$  到  $L_3$  的析晶过程中, 固溶体组成需从原先析出的  $S_1$  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与液相保持平衡。固溶体是晶体, 原子的扩散迁移速度很慢, 不象液态溶液那样容易调节组成, 可以想像, 只要冷却过程不是足够缓慢, 不平衡析晶是很容易发生的。

##### (2) 形成有限固溶体的二元系统相图

组分 A, B 间可以形成固溶体, 但溶解度是有限的, 不能以任意比例互溶。图 6-16 上的  $S_{A(B)}$  表示 B 组分溶解在 A 晶体中所形成的固溶体,  $S_{B(A)}$  表示 A 组分溶解在 B 晶体中所形成的固溶体,  $aE$  是与  $S_{A(B)}$  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以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  $S_{B(A)}$  固溶体组成是  $S_1$ 。E 点是低共熔点, 从 E 点液相中将同时析出组成为 C 的  $S_{A(B)}$  和组成为 D 的  $S_{B(A)}$  固溶体。C 点表示了组分 B 在组分 A 中的最大固溶度, D 点则表示了组分 A 在组分 B 中的最大固溶度。CF 是固溶体  $S_{A(B)}$  的溶解度曲线, DG 则是固溶体  $S_{B(A)}$  的溶解度曲线。根据这二条溶解度曲线的走向, A, B 二个组分在固态互溶的溶解度是随

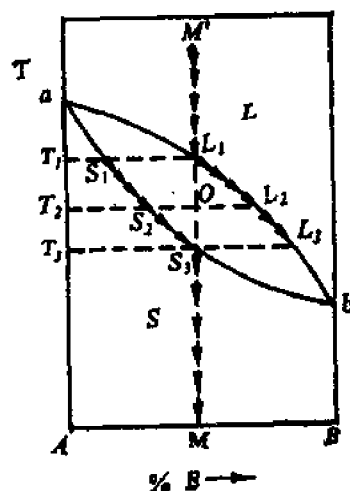


图 6-15 形成连续固溶体的二元系统相图

温度下降而下降的。相图上六个相区的平衡各相已在图上标注。

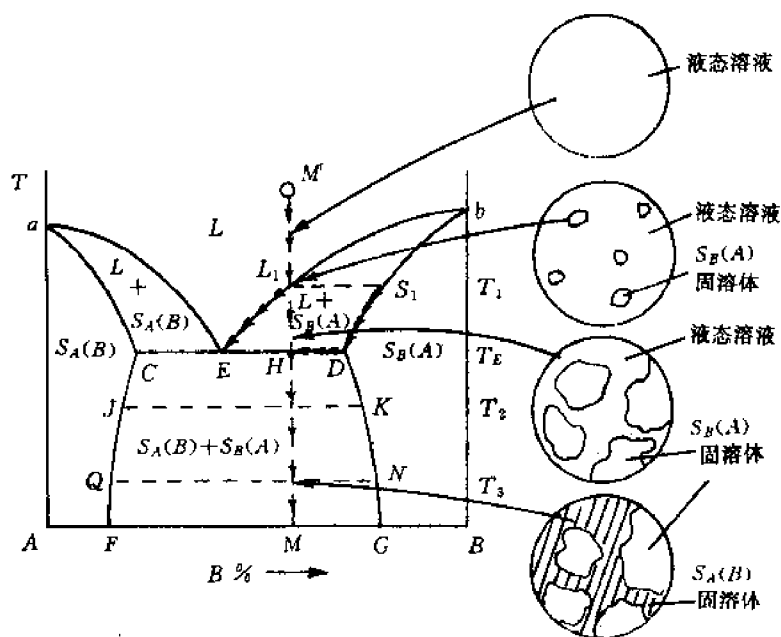
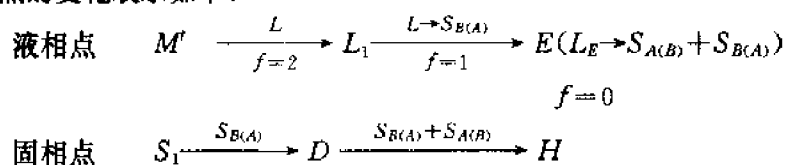


图 6-16 形成有限固溶体的二元系统相图

将  $M'$  高温熔体冷却到  $T_1$  温度, 从  $L_1$  液相中将析出组成为  $S_1$  的  $S_{B(A)}$  固溶体, 随后液相点沿液相线向  $E$  点变化, 固相点从  $S_1$  沿固相线向  $D$  点变化。到达低共熔温度  $T_E$ , 从  $E$  点液相中同时析出组成为  $C$  的  $S_{A(B)}$  和组成为  $D$  的  $S_{B(A)}$ , 系统进入三相平衡状态,  $f=0$ , 系统温度保持不变, 平衡各相组成也保持不变, 但液相量不断减少,  $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  的量不断增加, 固相总组成点从  $D$  点向  $H$  点移动, 当固相点与系统点  $H$  重合, 最后一滴液相在  $E$  点消失。结晶产物为  $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  二种固溶体。温度继续下降时,  $S_{A(B)}$  的组成沿  $CF$  线变化,  $S_{B(A)}$  的组成则沿  $DG$  线变化, 如在  $T_3$  温度, 具有  $Q$  组成的  $S_{A(B)}$  与具有  $N$  组成的  $S_{B(A)}$  二相平衡共存。  $M'$  熔体的结晶路程可用固、液相点的变化表示如下:



##### 5. 具有液相分层的二元系统相图

前面所讨论的各类二元系统中二个组分在液相都是完全互溶的。但在某些实际系统中, 二

个组分在液态并不完全互溶,只能有限互溶。这时,液相分为二层,一层可视为组分  $B$  在组分  $A$  中的饱和溶液( $L_1$ ),另一层则可视为组分  $A$  在组分  $B$  中的饱和溶液( $L_2$ )。图 6-17 中的 CKD 帽形区即是一个液相分层区。等温结线  $L_1' L_2'$ ,  $L_1'' L_2''$  表示不同温度下互相平衡的二个液相的组成。温度升高,二层液相的溶解度都增大,因而其组成越来越接近,到达帽形区最高点  $K$ ,二层液相的组成已完全一致,分层现象消失,故  $K$  点是一个临界点, $K$  点温度叫临界温度。在 CKD 帽形区以外的其它液相区域,均不发生分液现象,为单相区。曲线  $aC$ ,  $DE$  均为与  $A$  晶相平衡的液相线,  $bE$  是与  $B$  晶相平衡的液相线。除低共熔点  $E$ ,系统中还有另一个无变量点  $D$ 。在  $D$  点发生的相变化为  $L_C \xrightleftharpoons[\text{加热}]{\text{冷却}} L_D + A$ ,即冷却时从  $C$  组成液相中析出晶体  $A$ ,而  $L_C$  液相转变为含  $A$  低的  $L_D$  液相。

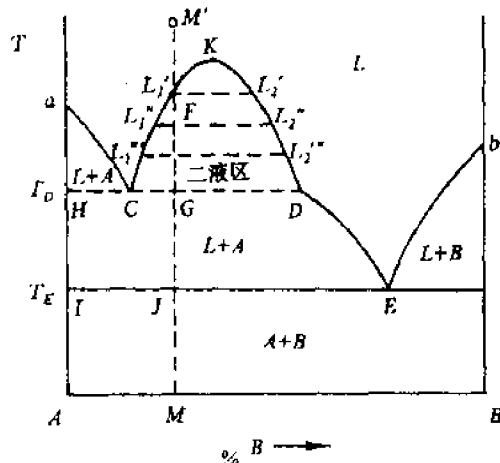
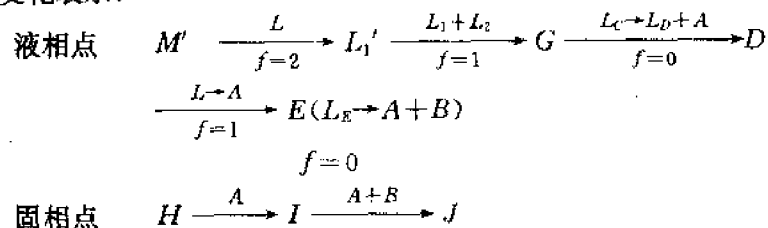


图 6-17 具有液相分层的二元系统相图

把  $M'$  高温熔体冷却到  $L_1'$  温度,液相开始分层,第一滴具有  $L_2'$  组成的  $L_2$  液相出现,随后  $L_1$  液相沿  $KC$  线向  $C$  点变化, $L_2$  液相沿  $KD$  线向  $D$  点变化。冷却到  $T_D$  温度, $L_C$  液相不断分解为  $L_D$  液相和  $A$  晶体,直到  $L_C$  耗尽。 $L_C$  消失以后,系统温度又可继续下降,液相组成从  $D$  点沿液相线  $DE$  到达  $E$  点,并在  $E$  点结束结晶过程,结晶产物是晶相  $A$  和晶相  $B$ 。上述结晶路程可用液、固相点的变化表示:



## 二、具体二元系统相图举例

### 1. $\text{CaO-SiO}_2$ 系统相图

阅读像  $\text{CaO-SiO}_2$  系统相图(图 6-18)这样图面比较复杂的二元相图,首先看系统中生成几个化合物以及各化合物的性质,根据一致熔化合物可把系统划分成若干分二元系统,然后再对这些分二元系统逐一加以分析。

根据图上的竖线可知  $\text{CaO-SiO}_2$  二元中共生成四个化合物: $\text{CS}(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, \text{硅灰石})$  和  $\text{C}_2\text{S}(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, \text{硅酸二钙})$  是一致熔化合物, $\text{C}_3\text{S}_2(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2, \text{硅钙石})$  和  $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2, \text{硅酸三钙})$  是不一致熔化合物,因此, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  系统可以划分成  $\text{SiO}_2\text{-CS}$ ,  $\text{CS-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S-SiO}_2$  三个分二元系统。然后,对这三个分二元系统逐一分析各液相线、相区,特别是无变点的性质,判明各无变点所代表的具体相平衡关系。相图上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无变状态。其中有低共熔线、转熔线、化合物分

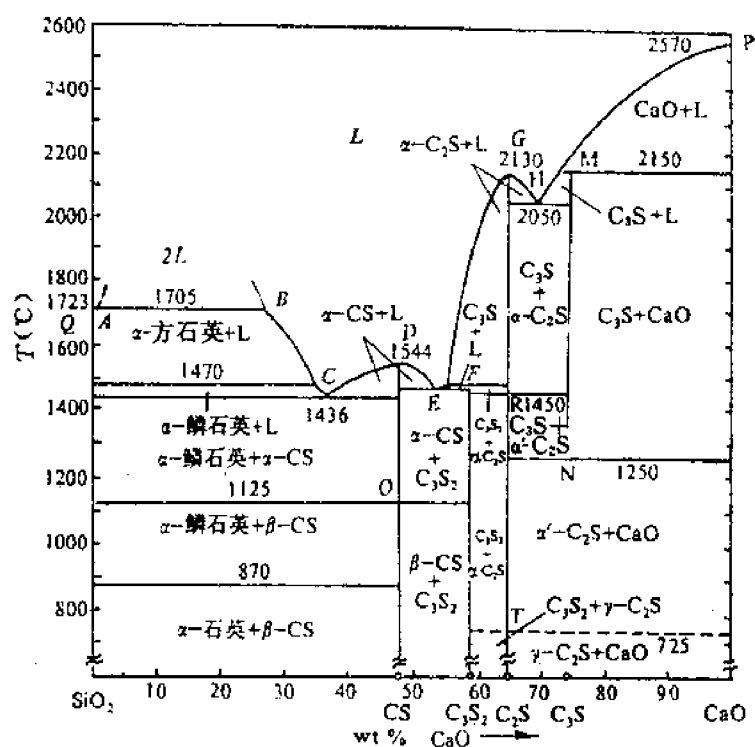


图 6-18 CaO-SiO<sub>2</sub> 系统相图

解或液相分解线以及多条晶型转变线。晶型转变线上所发生的具体晶型转变,需要根据和此线紧邻的上下二个相区所标示的平衡相加以判断。如 1125°C 的晶型转变线,线上相区的平衡相为  $\alpha$ -鳞石英和  $\alpha$ -CS,而线下相区则为  $\alpha$ -鳞石英和  $\beta$ -CS,此线必为  $\alpha$ -CS 和  $\beta$ -CS 的转变线。

表 6-2 CaO-SiO<sub>2</sub> 系统中的无变量点

图上 点号	相 间 平 衡	平衡性质	组 成 (%)		温 度 (°C)
			CaO	SiO <sub>2</sub>	
P	CaO $\rightleftharpoons$ 液体	熔 化	100	0	2570
Q	SiO <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ 液体	熔 化	0	100	1723
A	$\alpha$ -方石英+液体 B $\rightleftharpoons$ 液体 A	分 解	0.6	99.4	1705
B	$\alpha$ -方石英+液体 B $\rightleftharpoons$ 液体 A	分 解	28	72	1705
C	$\alpha$ -CS+ $\alpha$ -鳞石英 $\rightleftharpoons$ 液体	低 共 熔	37	63	1436
D	$\alpha$ -CS $\rightleftharpoons$ 液体	熔 化	48.2	51.8	1544
E	$\alpha$ -CS+C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ 液体	低 共 熔	54.5	45.5	1460
F	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -C <sub>2</sub> S+液体	转 熔	55.5	44.5	1464
G	$\alpha$ -C <sub>2</sub> S $\rightleftharpoons$ 液体	熔 化	65	35	2130
H	$\alpha$ -C <sub>2</sub> S+C <sub>3</sub> S $\rightleftharpoons$ 液体	低 共 熔	67.5	32.5	2050
M	C <sub>3</sub> S $\rightleftharpoons$ CaO+液体	转 熔	73.6	26.4	2150
N	$\alpha'$ -C <sub>2</sub> S+CaO $\rightleftharpoons$ C <sub>3</sub> S	固相反应	73.6	26.4	1250
O	$\beta$ -CS $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -CS	多晶转变	51.8	48.2	1125
R	$\alpha'$ -C <sub>2</sub> S $\rightleftharpoons$ $\alpha$ -C <sub>2</sub> S	多晶转变	65	35	1450
T	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S $\rightleftharpoons$ $\alpha'$ -C <sub>2</sub> S	多晶转变	65	35	725

我们先讨论相图左侧的  $\text{SiO}_2$ -CS 分二元系统。在此分二元的富硅液相部分有一个分液区，C 点是此分二元的低共熔点，C 点温度  $1436^\circ\text{C}$ ，组成是含  $37\%\text{CaO}$ 。由于在与方石英平衡的液相线上插入了  $2L$  分液区，使 C 点位置偏向 CS 一侧，而距  $\text{SiO}_2$  较远，液相线  $CB$  也因而较为陡峭。这一相图上的特点常被用来解释为何在硅砖生产中可以采取  $\text{CaO}$  作矿化剂而不会严重影响其耐火度。用杠杆规则计算，如向  $\text{SiO}_2$  中加入  $1\%\text{CaO}$ ，在低共熔温度  $1436^\circ\text{C}$  下所产生的液相量为  $1:37=2.7\%$ 。这个液相量是不大的，并且由于液相线  $CB$  较陡峭，温度继续升高时，液相量的增加也不会很多，这就保证了硅砖的高耐火度。

在  $\text{CS}-\text{C}_2\text{S}$  这个分二元系统中，有一个不一致熔化合物  $\text{C}_3\text{S}_2$ ，其分解温度是  $1464^\circ\text{C}$ 。E 点是 CS 与  $\text{C}_3\text{S}_2$  的低共熔点。F 点是转熔点，在 F 点发生  $L_F + \alpha\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}_2$  的相变化。 $\text{C}_3\text{S}_2$  常出现于高炉矿渣，也存在于自然界。

最右侧的  $\text{C}_2\text{S}-\text{CaO}$  分二元系统，含有硅酸盐水泥的重要矿物  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$ 。 $\text{C}_3\text{S}$  是一个不一致熔化合物，仅能稳定存在于  $1250^\circ\text{C} \sim 2150^\circ\text{C}$  的温度区间，在  $1250^\circ\text{C}$  分解为  $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$  和  $\text{CaO}$ ，在  $2150^\circ\text{C}$  则分解为  $M$  组成的液相和  $\text{CaO}$ 。 $\text{C}_2\text{S}$  有  $\alpha, \alpha', \beta, \gamma$  之间的复杂晶型转变(图 6-19)。常温下稳定的  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  加热到  $725^\circ\text{C}$  转变为  $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ ， $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$  则在  $1420^\circ\text{C}$  转变为高温稳定的  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 。但在冷却过程中， $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$  往往不平衡转变为  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ，而是过冷到  $670^\circ\text{C}$  左右转变为介稳态的  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ， $\beta\text{-C}_2\text{S}$  则在  $525^\circ\text{C}$  再转变为稳定态  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。 $\beta\text{-C}_2\text{S}$  向  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  的晶型转变伴随  $9\%$  的体积膨胀，可以造成水泥熟料的粉化。由于  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  是一种热力学非平衡态，没有能稳定存在的温度区间，因而在相图上没有出现  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  的相区。 $\text{C}_3\text{S}$  和  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  是硅酸盐水泥中含量最高的二种水硬性矿物，但当水泥熟料缓慢冷却时， $\text{C}_3\text{S}$  将会分解， $\beta\text{-C}_2\text{S}$  将转变为无水硬活性的  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ，为了避免这种情况发生，生产上采取急冷措施，将  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  迅速越过分解温度或晶型转变温度，在低温下以介稳态保存下来。介稳态是一种高能量状态，有较强的反应能力，这或许就是  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  具有较高水硬活性的热力学上的原因。

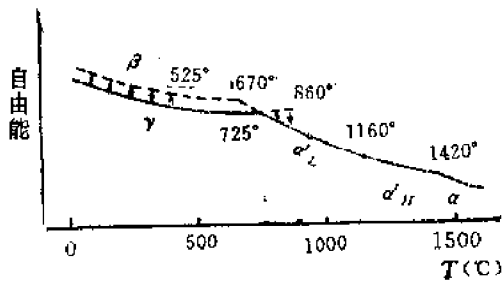


图 6-19  $\text{C}_2\text{S}$  的多晶转变

## 2. $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系统相图

图 6-20 是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统相图。在该二元系统中，只生成一个一致熔化合物  $\text{A}_3\text{S}_2$  ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ，莫来石)。 $\text{A}_3\text{S}_2$  中可以固溶少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，固溶体中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量在  $60\text{mol}\%$  到  $63\text{mol}\%$  之间。莫来石是普通陶瓷及粘土质耐火材料的重要矿物。

粘土是硅酸盐工业的重要原料。粘土加热脱水后分解为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ ，因此  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$

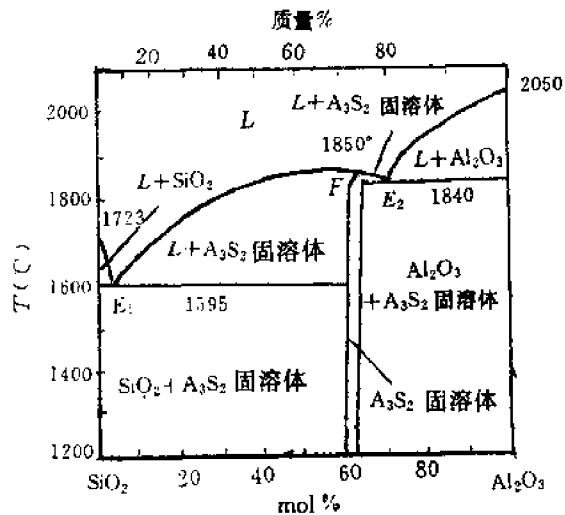


图 6-20  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统相图



系统相平衡早就引起广泛的兴趣,先后发表了许多不同形式的相图。这些相图的主要分歧是莫来石的性质,最初认为是不一致熔化合物,后来认为是一致熔化合物,到70年代又有人提出是不一致熔化合物。这种情况在硅酸盐体系相平衡研究中是屡见不鲜的,因为硅酸盐物质熔点高,液相粘度大,高温物理化学过程速度缓慢,容易形成介稳态,这就给相图制作造成了实验上的很大困难。

以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为界,可以将  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统划分成二个分二元系统。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  这个分二元中,有一个低共熔点  $E_1$ ,加热时  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在低共熔温度  $1595^\circ\text{C}$  下生成含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5.5wt% 的  $E_1$  点液相,与  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$  系统中  $\text{SiO}_2$ -CS 分二元的低共熔点  $C$  不同, $E_1$  点距  $\text{SiO}_2$  一侧很近。如果在  $\text{SiO}_2$  中加入 1wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,根据杠杆规则,在  $1595^\circ\text{C}$  下就会产生  $1:5.5=18.2\%$  的液相量,这样就会使硅砖的耐火度大大下降。此外,由于与  $\text{SiO}_2$  平衡的液相线从  $\text{SiO}_2$  熔点  $1723^\circ\text{C}$  向  $E_1$  点迅速下降, $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入必然造成硅砖全熔温度的急剧下降。因此,对硅砖来说, $\text{Al}_2\text{O}_3$  是非常有害的杂质,其它氧化物都没有象  $\text{Al}_2\text{O}_3$  这样大的影响。在硅砖的制造和使用过程中,要严防  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混入。

系统中液相量随温度的变化取决于液相线的形状。本分二元系统中莫来石的液相线  $E_1F$  在  $1595^\circ\text{C}\sim 1700^\circ\text{C}$  的温度区间比较陡峭,而在  $1700^\circ\text{C}\sim 1850^\circ\text{C}$  的温度区间则比较平坦。根据杠杆规则,这意味着一个处于  $E_1F$  组成范围内的配料加热到  $1700^\circ\text{C}$  前系统中的液相量随温度升高增加并不多,但在  $1700^\circ\text{C}$  以后,液相量将随温度升高而迅速增加。这一点,是使用化学组成处于这一范围,以莫来石和石英为主要晶相的粘土质和高铝质耐火材料时,需要引起注意的。

在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  分二元系统中, $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔点( $1850^\circ\text{C}$ ), $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔点( $2050^\circ\text{C}$ )以及低共熔点( $1840^\circ\text{C}$ )都很高。因此,莫来石质及刚玉质耐火砖都是性能优良的耐火材料。

3.  $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$  系统

图 6-21 是  $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$  系统相图。本系统中有一个一致熔融化合物  $\text{M}_2\text{S}(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ ,镁橄榄石)和一个不一致熔融化合物  $\text{MS}(\text{MgSiO}_3)$ ,顽火辉石)。  $\text{M}_2\text{S}$  的熔点很高,达  $1890^\circ\text{C}$ ,  $\text{MS}$  则在  $1557^\circ\text{C}$  分解为  $\text{M}_2\text{S}$  和  $D$  组成的的液相。

表 6-3  $\text{MgO}$ - $\text{SiO}_2$  系统中的无变量点

图中 点号	相 间 平 衡	平衡性质	温度 ( $^\circ\text{C}$ )	组 成 (%)	
				MgO	$\text{SiO}_2$
A	液体 $\rightleftharpoons$ MgO	熔 化	2800	100	0
B	液体 $\rightleftharpoons$ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	熔 化	1890	57.2	42.8
C	液体 $\rightleftharpoons$ MgO+ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	低共熔	1850	$\approx 57.7$	$\approx 42.3$
D	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ +液体 $\rightleftharpoons$ $\text{MgSiO}_3$	转 熔	1557	$\approx 38.5$	$\approx 61.5$
E	液体 $\rightleftharpoons$ $\text{MgSiO}_3$ + $\alpha$ -方石英	低共熔	1543	$\approx 35.5$	$\approx 64.5$
F	液体 $F'$ $\rightleftharpoons$ 液体 $F$ + $\alpha$ -方石英	分 解	1695	$\approx 30$	$\approx 70$
F'	液体 $F'$ $\rightleftharpoons$ 液体 $F$ + $\alpha$ -方石英	分 解	1695	$\approx 0.8$	$\approx 99.2$

在  $\text{MgO}$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  这个分二元系统中,有一个熔有少量  $\text{SiO}_2$  的  $\text{MgO}$  有限固溶体单相区以及此固溶体与  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  形成的低共熔点  $C$ ,低共熔温度是  $1850^\circ\text{C}$ 。

在  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{SiO}_2$  分二元系统中,有一个低共熔点  $E$  和一个转熔点  $D$ ,在富硅的液相部分

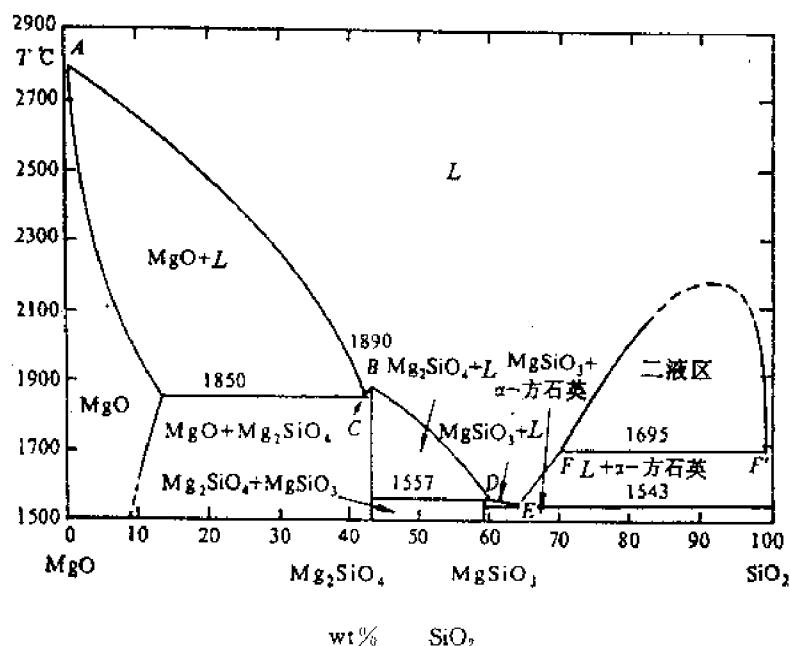


图 6-21 MgO-SiO<sub>2</sub> 系统相图

出现液相分层。这种在富硅液相发生分液的现象，不但在 MgO-SiO<sub>2</sub>、CaO-SiO<sub>2</sub> 系统，而且在其它碱金属和碱土金属氧化物与 SiO<sub>2</sub> 形成的二元系统中也是普遍存在的。MS 在低温下的稳定晶型是顽火辉石，1260°C 转变为高温稳定的原顽火辉石。但在冷却时，原顽火辉石不易转变为顽火辉石，而以介稳态保持下来，或在 700°C 以下转变为另一介稳态斜顽火辉石，伴随 2.6% 的体积收缩。原顽火辉石是滑石瓷中的主要晶相，如果制品中发生向斜顽火辉石的晶型转变，将会导致制品气孔率增加，机械强度下降，因而在生产上要采取稳定措施予以防止。

可以看出，在 MgO-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 这个分系统中的液相线温度很高（在低共熔温度 1850°C 以上）而在 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 分系统中液相线温度要低得多，因此，镁质耐火材料配料中 MgO 含量应大于 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 中的 MgO 含量，否则配料点落入 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 分系统，开始出现液相温度及全熔温度急剧下降，造成耐火度大大下降。

### 三、凝聚系统相图测定方法

研究凝聚系统相平衡，有二种基本方法：淬冷法（静态法）和热分析法（动态法）。淬冷法是将一系列不同组成的试样在选定的不同温度下长时间保温，使之达到该温度和组成条件下的热力学平衡状态，然后将试样迅速淬冷，以便把高温的平衡状态在低温下保存下来，再用适当手段对其中所包含的平衡各相进行鉴定，据此制作相图。热分析法则是将系统以一定速度冷却（或加热）时，如系统中发生某一相变，则必然伴随吸热或放热的能量效应，测定此热效应产生时的温度，即为相变发生的温度。淬冷法的最大优点是准确度高，因为试样经长时间保温比较接近于平衡状态，淬冷后在室温下又可对试样中平衡共存的相数，各相的组成，形态和数量直接进行测定。但对某些相变速度特别快的系统，淬冷难以完全阻止降温过程中发生新的相变化，此方法就不能适用。热分析法正好相反，只能用于相变速度快的体系，而不能用于相变缓慢，容易过冷过热的系统。热分析法的最大优点是简便，不象淬冷法那样费时费力，缺点则由于

本质上是一种动态法,不象静态法那样更符合相平衡的热力学要求,所测得的相变温度实际上是近似值。此外,热分析法只能测出相变温度,不能确定相变前后的物相,要确定物相,仍需要其它方法的配合。

### 1. 淬冷法(静态法)

淬冷法是测定凝聚系统相图中用得最广泛的一种方法。淬冷法装置示意于图 6-22。在高温充分保温的试样,用大电流熔断悬丝,让试样迅速掉入炉子下部的淬冷容器。然后用 X 射线、光学显微镜、电子显微镜等测试手段对淬冷试样进行物相鉴定,以确定试样在高温所处的平衡状态。高温下系统中的液相经急速淬冷后转变为玻璃体,而晶体则以原有晶型保存下来,图 6-23 示意地表示出一个最简单的二元相图是如何用淬冷法测定的。系统状态点处于液相线  $aE$ 、 $bE$  以上的所有试样,经淬冷处理后,仅能观察到玻璃体;系统状态点处于液相线和固相线之间的二相区的所有淬冷试样,可以观察到 A 晶体(或 B 晶体)与玻璃体;而在低共熔温度以下恒温的所有淬冷试样,可以检出 A 晶体与 B 晶体,但没有玻璃体。显然,用这样的方法确定相图上液相线与固相线的位置,试验点必须足够多,在液相线与固相线附近,试验安排的温度间隔与组成间隔必须足够小,才能获得准确的结果。因此,用淬冷法制作一张凝聚系统相图,其工作量是相当大的。

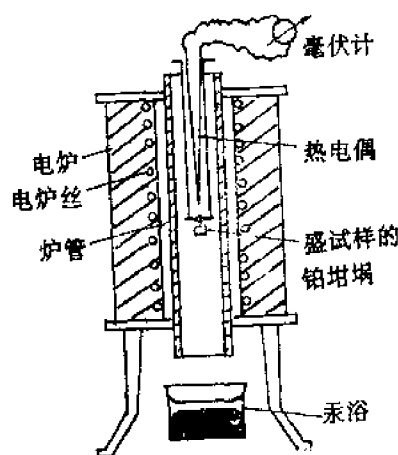


图 6-22 淬冷法装置示意图

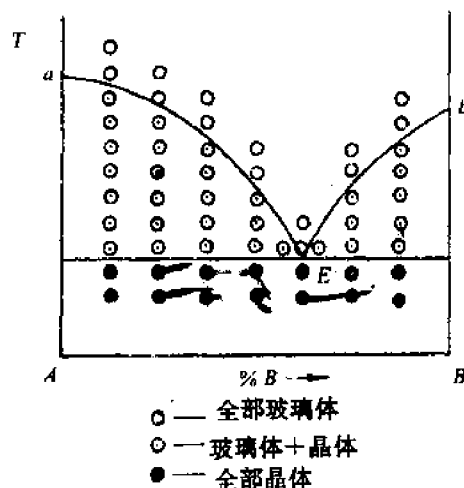


图 6-23 淬冷法测定相图示意图

用淬冷法测定相图的关键有二个。一是确保恒温的时间,足以使系统达到该温度下的平衡状态,这需要通过实验来加以确定。通常采取改变恒温时间观察淬冷试样中相组成变化的办法,如果经过一定时间恒温后,淬冷样中的相组成不再随恒温时间延长而变化,一般可认为平衡已经达到。另一个则是确保淬冷速度足够快,使高温下已达到的平衡状态可以完全保存下来,这也需要通过实验加以检验。近年来,在相图测定中,已应用高温显微镜及高温 X 射线衍射方法检验在室温淬冷样品中观察到的相,在高温平衡状态中是否确实存在,从而检验淬冷效果。选择合适的淬冷剂(水、油、汞等)这一要求一般是可以达到的。

### 2. 热分析法(动态法)

热分析法中最常用的是冷却曲线(或加热曲线)法及差热曲线法。

冷却曲线法系通过测定系统冷却过程中的温度-时间曲线来判断相变温度。系统在环境温

度恒定的自然冷却过程中,如果没有相变发生,其温度-时间曲线是连续的;如果有相变发生,则相变伴随的热效应将会使曲线出现折点或水平段,相变温度即可根据折点或水平段出现的温度加以确定。图 6-24 示意地表示出一个生成不一致熔化合物的二元相图是如何用冷却曲线法测定的。

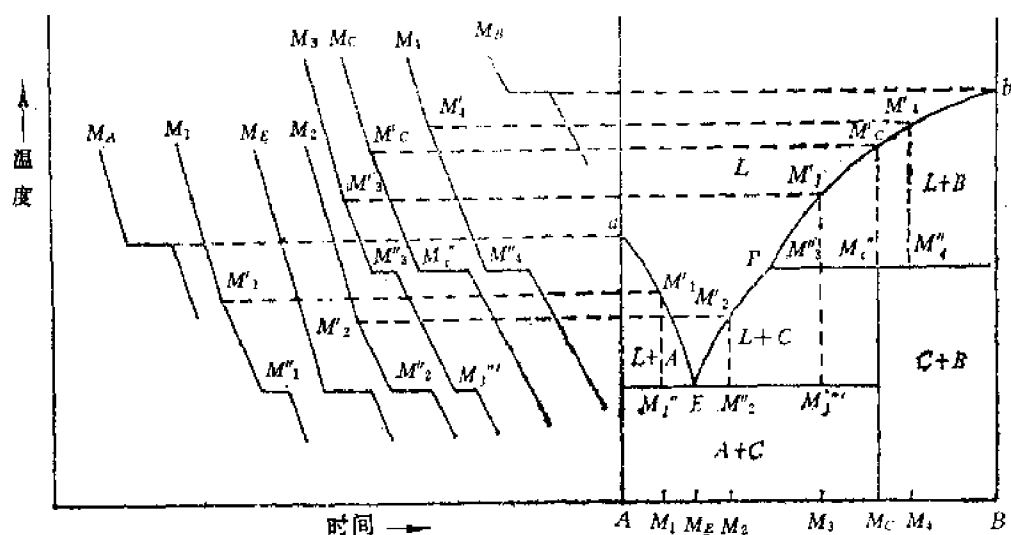


图 6-24 用冷却曲线法测定具有一个不一致熔化合物的二元系统相图

如果相变热效应很小,冷却曲线上的折点不明显,可以采用灵敏度较高的差热曲线法。差热分析的原理是将被测试样及一参比物(无任何相变发生的惰性物质)放在相同热环境中,在程序控温下以相同速度升温。如果试样中没有相变产生的热效应,则被测试样与参比物应具有相同的温度。反之,试样与参比物之间就会产生温差。这个温差可以被差热分析仪中的差热电偶检测到。因此,通常所称的差热曲线实际上是温差-温度曲线。根据差热曲线上峰或谷的位置,可以判断试样中相变发生的温度。

## § 6-4 三元系统

在学习了二元系统相图以后,我们不难理解,二元相图的图形是由系统内二种组分之间相互作用的性质所决定的。三元系统内三种组分之间的相互作用,从本质上说,与二元系统内组分间的各种作用没有区别,但由于增加了一个组分,情况变得更为复杂,因而其相图图形也要比二元系统复杂得多。

对于三元凝聚系统  $f = c - p + 1 = 4 - p$  当  $f = 0, p = 4$ , 即三元凝聚系统中可能存在的平衡共存的相数最多为四个。当  $p = 1, f = 3$ , 即系统的最大自由度数为 3。这三个自由度指温度和三个组分中任意二个的浓度。由于要描述三元系统的状态,需要三个独立变量,其完整的状态图应是一个三坐标的立体图,但这样的立体图不便于应用,我们实际使用的是它的平面投影图。

### 一、三元相图概述

#### 1. 三元系统组成表示方法

三元系统的组成与二元系统一样,可以用质量百分数,也可以用摩尔百分数。由于增加了一个组分,其组成已不能用直线表示,通常是使用一个每条边被均分为一百等分的等边三角形(浓度三角形)来表示三元系统的组成。图 6-25 是一个浓度三角形。浓度三角形的三个顶点表示三个纯组分  $A, B, C$  的一元系统;三条边表示三个二元系统  $A-B, B-C, C-A$  的组成,其组成表示方法与二元系统相同;而在三角形内的任意一点都表示一个含有  $A, B, C$  三个组分的三元系统的组成。

设一个三元系统的组成在  $M$  点,该系统中三个组分的含量可以用下面的方法求得:过  $M$  点作  $BC$  边的平行线,在  $AB, AC$  边上得到截距  $a = A\% = 50\%$ ;过  $M$  点作  $AC$  边的平行线,在  $BC, AB$  边上得到截距  $b = B\% = 30\%$ ;过  $M$  点作  $AB$  边的平行线,在  $AC, BC$  边上得到截距  $c = C\% = 20\%$ 。根据等边三角形的几何性质,不难证明。

$$a + b + c = BD + AE + ED = AB = BC = CA = 100\%$$

事实上,  $M$  点的组成可以用双线法,即过  $M$  点引三角形二条边的平行线,根据它们在第三条边上的交点来确定,如图 6-26 所示。反之,若一个三元系统的组成已知,也可用双线法确定其组成点在浓度三角形内的位置。

根据浓度三角形的这种表示组成的方法,不难看出,一个三元组成点愈靠近某一角顶,该角顶所代表的组分含量必定愈高。

在浓度三角形内,下面二条规则对我们分析实际问题是有帮助的:

#### (1) 等含量规则

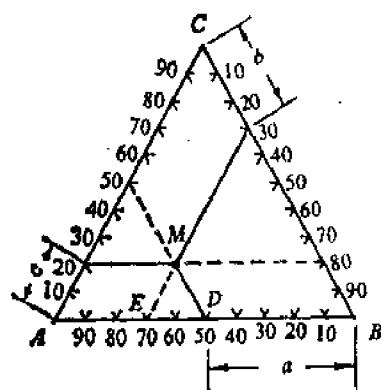


图 6-25 浓度三角形

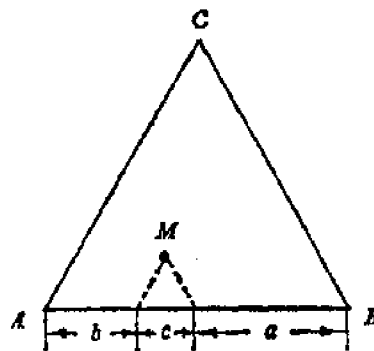


图 6-26 双线法确定三元组成

平行于浓度三角形某一边的直线上的各点,其第三组分的含量不变。图 6-27 中  $MN \parallel AB$ , 则  $MN$  线上任一点的  $C$  含量相等,变化的只是  $A, B$  的含量。

#### (2) 定比例规则

从浓度三角形某角顶引出之射线上各点,另外二个组分含量的比例不变。图 6-27 中  $CD$  线上各点  $A, B, C$  三组分的含量皆不同,但  $A$  与  $B$  含量的比值是不变的,都等于  $BD : AD$ 。

此规则不难证明。在  $CD$  线上任取一点  $O$ 。用双线法确定  $A$  含量为  $BF$ ,  $B$  含量为  $AE$ , 则

$$\frac{BF}{AE} = \frac{NO}{MO} = \frac{BD}{AD}。$$

上述二规则对不等边浓度三角形也是适用的。不等边浓度三角形表示三元组成的方法与

等边三角形相同,只是各边须按本身边长均分为一百等分。

## 2. 杠杆规则

这是讨论三元相图十分重要的一条规则,它包括二层含义:①在三元系统内,由二个相(或混合物)合成一个新相时(或新的混合物),新相的组成点必在原来二相组成点的连线上;②新相组成点与原来二相组成点的距离和二相的量成反比。

设  $m\text{kg}M$  组成的相与  $n\text{kg}N$  组成的相合成为一个  $(m+n)\text{kg}$  的新相(见图 6-28),按杠杆规则,新相的组成点  $P$  必在  $MN$  连线上,并且  $\frac{MP}{PN} = \frac{n}{m}$

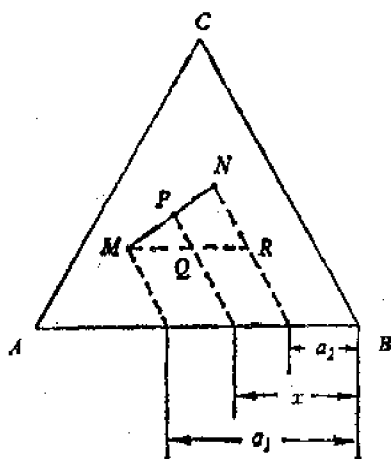


图 6-27 定比例规则的证明

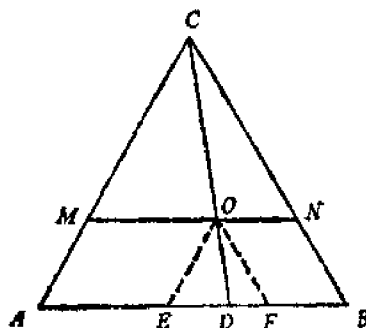


图 6-28 杠杆规则的证明

上述关系可以证明如下:过  $M$  点作  $AB$  边平行线  $MR$ ,过  $M, P, N$  点作  $BC$  边平行线,在  $AB$  边上所得截距  $a_1, x, a_2$  分别表示  $M, P, N$  各相中  $A$  的百分含量。两相混合前与混合后的  $A$  量应该相等,即  $a_1m + a_2n = x(m+n)$ ,因而

$$\frac{n}{m} = \frac{a_1 - x}{x - a_2} = \frac{MQ}{QR} = \frac{MP}{PN}$$

根据上述杠杆规则可以推论,由一相分解为二相时,这二相的组成点必分布于原来的相点的二侧,且三点成一直线。

## 3. 重心原理

三元系统中的最大平衡相数是四个。处理四相平衡问题时,重心规则十分有用。

处于平衡的四相组成设为  $M, N, P, Q$ 。这四个相点的相对位置可能存在下列三种配置方式(图 6-29):

(1)  $P$  点处在  $\triangle MNQ$  内部

根据杠杆规则,  $M$  与  $N$  可以合成  $S$  相,而  $S$  相与  $Q$  相可以合成  $P$  相,即  $M+N=S, S+Q=P$ ,因而

$$M+N+Q=P$$

表明  $P$  相可以通过  $M, N, Q$  三相合成而成,或反之,从  $P$  相可以分解出  $M, N, P$  三相。

$P$  点所处的这种位置,叫做重心位。

(2)  $P$  点处于  $\triangle MNQ$  某条边(如  $MN$ )的外侧,且在另二条边( $QM, QN$ )的延长线范围内。

根据杠杆规则,  $P+Q=t$ ,  $M+N=t$ , 因而

$$P+Q=M+N$$

即从  $P$  和  $Q$  二相可以合成  $M$  和  $N$  相, 或反之, 从  $M, N$  相可以合成  $P, Q$  相。

$P$  点所处的这种位置, 叫做交叉位。

(3)  $P$  点处于  $\triangle MNQ$  某一角顶(如  $M$ )的外侧, 且在形成此角顶的二条边( $QM, NM$ )的延长线范围内。

此时, 运用二次杠杆规则可以得到

$$P+Q+N=M$$

即从  $P, Q, N$  三相可以合成  $M$  相, 按一定比例同时消耗  $P, Q, N$  三相可以得到  $M$  相。

$P$  点所处的这种位置, 叫做共轭位。

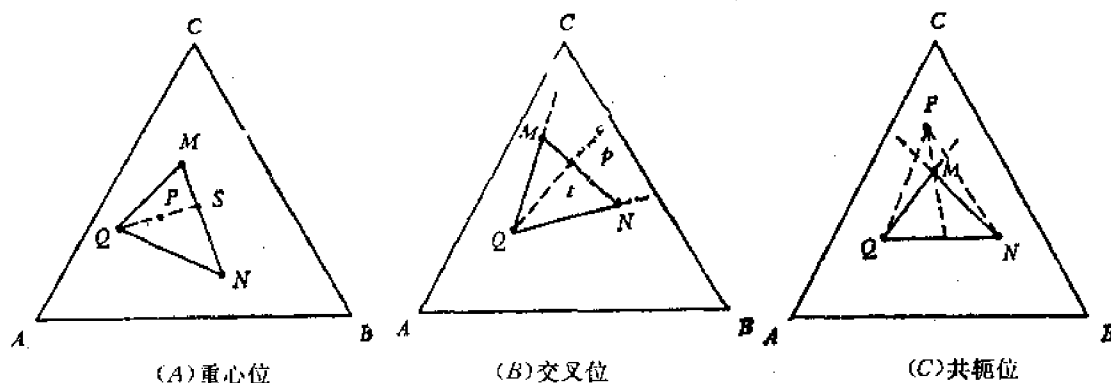


图 6-29 重心原理

#### 4. 具有一个低共熔点的简单三元系统立体状态图与平面投影图

在这一系统内, 三个组分各自从液相分别析晶, 不形成固溶体, 不生成化合物, 液相无分层现象, 因而是一个最简单的三元系统。

##### (1) 立体状态图

图 6-30(A) 是这一系统的立体状态图。它是一个以浓度三角形为底, 以垂直于浓度三角形平面的纵坐标表示温度的三方棱柱体。三条棱边  $AA', BB', CC'$  分别表示  $A, B, C$  三个一元系统,  $A', B', C'$  是三个组分的熔点, 即一元系统中的无变量点; 三个侧面分别表示三个简单二元  $A-B, B-C, C-A$  的状态图,  $E_1, E_2, E_3$  为相应的二元低共熔点。

二元系统中的液相线, 在三元立体状态图中发展为液相面, 如  $A'E_1E'E_3$  液相面即是从  $A$  组分在  $A-B$  二元中的液相线  $A'E_1$  和在  $A-C$  二元中的液相线  $A'E_3$  发展而来。因而,  $A'E_1E'E_3$  液相面本质上是一个饱和曲面, 任何富  $A$  的三元高温熔体冷却到该液相面上的温度, 即开始对  $A$  饱和, 析出  $A$  的晶体。所以液相面代表了一种二相平衡状态。  $B'E_2E'E_1, C'E_3E'E_2$  分别是  $B, C$  二组分的液相面。在三个液相面的上部空间则是熔体的单相区。

三个液相面彼此相交得到三条空间曲线  $E_1E', E_2E'$  及  $E_3E'$ , 称为界线。在界线上的液相同时饱和着二种晶相, 如  $E_1E'$  上任一点的液相对  $A$  和  $B$  同时饱和, 冷却时同时析出  $A$  晶体和  $B$  晶体, 因此界线代表了系统的三相平衡状态,  $f=4-p=1$ 。三个液相面, 三条界线相交于  $E'$

点,  $E'$  点的液相同时对三个组分饱和, 冷却时将同时析出  $A$  晶体,  $B$  晶体和  $C$  晶体。因此,  $E'$  点是系统的三元低共熔点。在  $E'$  点, 系统处于四相平衡状态, 自由度  $f=0$ , 因而是一个三元无变量点。

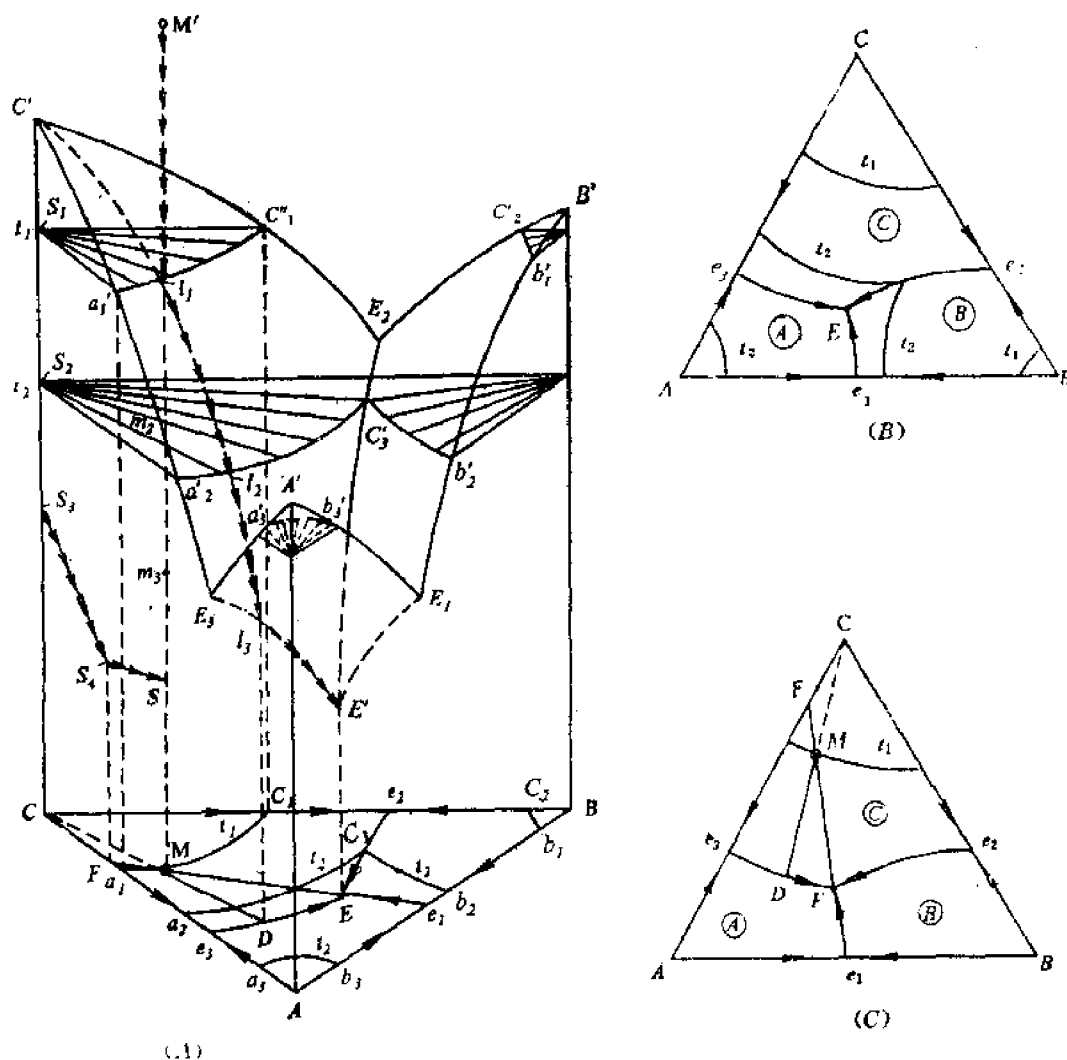


图 6-30 具有一个低共熔点的简单三元系统相图

(A) 立体状态图;

(B) 平面投影图;

(C) 结晶路程

## (2) 平面投影图

三元系统的立体状态图不便于实际应用, 解决的方法是把立体图向浓度三角形底面投影成平面图。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  $A$ 、 $B$ 、 $C$ , 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, 采取了截取等温线的方法(类似于地图上的等高线)。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 6-30(A) 底面



上的  $a_1c_1$  即空间等温线  $a_1'c_1'$  的投影,其温度为  $t_1$ ,  $a_2c_2$  即  $a_2'c_2'$  的投影,其温度为  $t_2$ 。显然,所有组成落在  $a_1c_1$  上的高温熔体冷却到  $t_1$  温度时即开始析出  $C$  晶体,而组成落在  $a_2c_2$  上的高温熔体则要冷却到比  $t_1$  温度低的  $t_2$  温度才开始析出  $C$  晶体。除了等温线,三元相图上的各一元,二元,三元无变点温度也往往直接在图上无变点附近注明(或另列表)。二元液相线和三元界线的温度下降方向则用箭头在线上标示。由于等温线使相图图面变得复杂,有些三元相图上是画不下的。界线的温度下降方向则往往需要我们运用后面将要学习的连线规则独立加以判断。

### (3) 结晶路程

现在我们用图 6-30(A)和(C)来讨论简单三元系统的的结晶路程。将组成为  $M$  的  $M'$  高温熔体冷却,由于系统中此时只有一个液相,液相点与系统点重合,二者同时沿  $M'M$  线向下移动。到达与  $C$  晶体平衡的液相面  $C'E_2E'E_3$  上的  $l_1$  点( $l_1$  点温度为  $t_1$ ,因其位于  $a_1'c_1'$  等温线上),液相开始对  $C$  饱和,析出  $C$  的第一粒晶体,因为固相中只有  $C$  晶体,固相点的位置处于  $CC'$  上的  $S_1$  点。液相点随后将随温度下降沿着此液相面变化,但液面上的温度下降方向有许多路线,液相点究竟沿哪条路线走呢?此时需要运用定比例规则(或杠杆规则)来加以判断。当液相在  $C$  的液相面上析晶时,从液相只析出  $C$  晶体,因而留在液相中的  $A, B$  二组分的含量的比例是不会改变的,根据定比例规则,液相组成必沿着平面投影图上(图 6-30(C))  $CM$  连线沿长线的方向变化(或根据杠杆规则,析出的晶相  $C$ ,系统总组成与液相组成必在一条直线上)。在空间图上,就是沿着  $CM$  与  $CC'$  形成的平面与液相面的交线  $l_1l_3$  变化。当系统冷却到  $t_2$  温度时,系统点到达  $m_2$ ,液相点到达  $l_2$ ,固相点则到达  $S_2$ 。根据系统组成点,液相点,固相点三点相对位置的变化,运用杠杆规则不难看出,系统中的固相量随温度下降是不断增加的(虽然组成未变,仍为纯  $C$ )。当冷却过程中系统点到达  $m_3$  时,液相点到达  $E_3E'$  界线上的  $l_3$  点(投影图上的  $D$  点),由于此界线是组分  $A$  和  $C$  的液相面的交线,液相同时对  $A, C$  饱和,因此,从  $l_3$  液相中将同时析出  $C$  晶体和  $A$  晶体,而液相组成在进一步冷却时必沿着与  $A, C$  晶体平衡的  $E_3E'$  界线,向三元低共熔点  $E'$  的方向变化(在投影图上沿平面界线  $e_3E$  向温度下降的  $E$  点变化)。在此析晶过程中,由于固相中已不是纯  $C$  晶相,而是含有了不断增加的  $A$  晶体,因而固相点将离开  $CC'$  轴上的  $S_3$  沿着  $C'CAA'$  二元侧面向  $S_4$  点移动(在投影图上离开  $C$  点向  $F$  点移动)。当系统冷却到低共熔温度  $T_E$  时,系统点到达  $S$  点,液相点到达  $E'$  点,固相点到达  $S_4$  点(投影图上的  $F$  点)。按杠杆规则,这三点必在同一条等温的直线上。此时,从液相中开始同时析出  $C, A, B$  三种晶体,系统进入四相平衡状态,自由度为零,因而系统温度保持不变(系统点停留在  $S$  点不动),液相点保持在  $E'$  点(投影图上的  $E$  点)不变。在这个等温析晶过程中,固相中除了  $C, A$  晶体又增加了  $B$  晶体,固相点必离开  $S_4$  点向三棱柱内部运动。由于此时系统点  $S$  及液相点  $E'$  都停留在原地不动,按照杠杆规则,固相点必定沿着  $E'SS_4$  直接向  $S$  点推进(投影图上离开  $F$  点沿  $FE$  线向三角形内的  $M$  点运动)。当固相点回到系统点  $S$ (投影图上固相点回到原始配料组成点  $M$ ),意味着最后一滴液相在  $E'$  点结束结晶。此时系统重新获得一个自由度,系统温度又可继续下降。最后

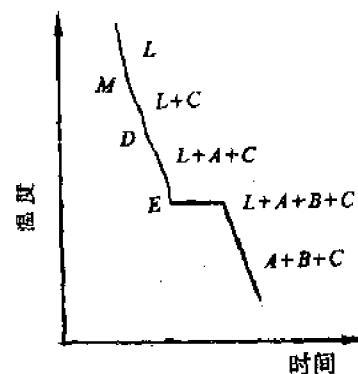
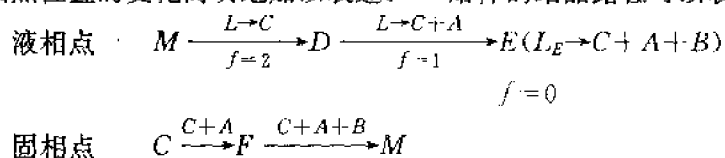


图 6-31  $M'$  熔体的冷却曲线

获得的结晶产物为晶相 A, B, C。

熔体  $M'$  的析晶过程可用图 6-31 的冷却曲线表示, 图上的  $M, D, E$  与投影图上相应的点对应。

上面讨论的  $M'$  熔体的结晶路程用文字表达冗繁, 我们常用析晶过程中在平面投影图上固液相点位置的变化简明地加以表述。 $M'$  熔体的结晶路程可以表示为:



从上述结晶路程的讨论可以看出,杠杆规则在三元相图的应用中极为重要。尽管系统在冷却析晶过程中,不断发生液、固相之间的相变化,液相组成和固相组成不断改变,但系统的总组成(原始配料组成)是不变的,按照杠杆规则,这三点在任何时刻必须处于一条直线。这就使我们能够在析晶的不同阶段,根据液相组成点或固相组成点的位置反推另一相组成点的位置。利用杠杆规则,也可以计算某一温度下系统中的液相量和固相量,如液相组成到达  $D$  点时(图 6-30(C))

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}} = \frac{CM}{MD}$$
$$\frac{\text{液相量}}{\text{液固总量(配料量)}} = \frac{CM}{CD}$$
$$\frac{\text{固相量}}{\text{液固总量(配料量)}} = \frac{MD}{CD}$$

## 二、其它三元凝聚系统相图基本类型

1. 生成一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

在三元系统中某二个组分间生成的化合物叫二元化合物,因此二元化合物的组成点必处于浓度三角形的某一条边上。设在  $A, B$  二组分间生成一个一致熔化合物  $S$  (图 6-32), 其熔点为  $S'$ ,  $A_m B_n$  与  $A$  的低共熔点  $e_1'$ ,  $A_m B_n$  与  $B$  的低共熔点  $e_2'$ , 图 6-32 下部用虚线表示的就是在立体状态图上  $A-B$  二元侧面上的二元相图。在  $A-B$  二元侧面上的  $e_1' S' e_2'$  是化合物  $S$  的液相线, 这条液相线在三元立体状态图上必然会发展出一个  $S$  的液相面, 其在底面上的投影即⑤初晶区。这个液相面与  $A, B, C$  的液相面在空间相交, 共得五条界线, 二个三元低共熔点  $E_1$  和  $E_2$ 。在平面图上  $E_1$  位于④⑤③三个初晶区的交汇点, 与  $E_1$  点液相平衡的晶相是  $A, S, C$ 。  $E_2$  位于⑤③②三个初晶区的交

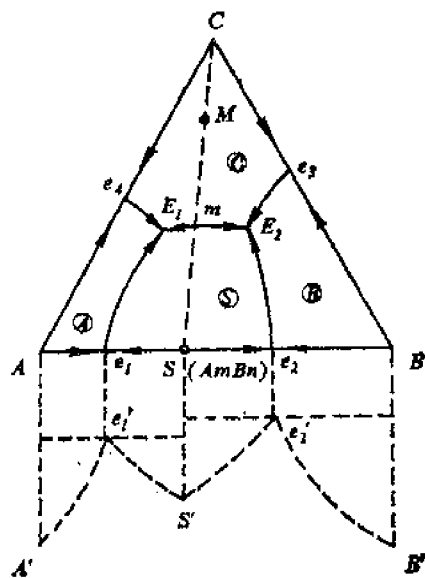


图 6-32 生成一个一致熔二元化合物的三元系统相图

汇点,与 $E_2$ 点液相平衡的是 $S, B, C$ 晶相。

一致熔化合物 $S$ 的组成点位于其初晶区⑤内,这是所有一致熔二元或一致熔三元化合物在相图上的特点。由于 $S$ 是一个稳定化合物,它可以与组分 $C$ 形成新的二元系统,从而将 $A-B-C$ 三元划分为二个分三元系统 $ASC$ 和 $BSC$ 。这二个分三元系统的相图形式与简单三元完全相同,显然,如果原始配料点落在 $\Delta ASC$ 内,液相必在 $E_1$ 点结束析晶,析晶产物为 $A, S, C$ 晶体;如落在 $\Delta SBC$ 内,则液相在 $E_2$ 点结束析晶,析晶产物为 $S, B, C$ 晶体。

如同 $e_4$ 是 $A-C$ 二元低共熔点一样,连线 $CS$ 上的 $m$ 点必定是 $C-S$ 二元系统中的低共熔点。而在分三元 $A-S-C$ 的界线 $mE_1$ 上, $m$ 必定是温度最高点(低共熔点温度随 $A$ 的加入继续下降)。同理,在 $mE_2$ 界线上, $m$ 也是温度最高点。因此, $m$ 点是整条 $E_1E_2$ 界线上的温度最高点。

## 2. 生成一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

### (1) 相图一般介绍

图 6-33 是生成一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图。 $A, B$ 组分间生成一个不一致熔化合物 $S$ 。在 $A-B$ 二元相图中, $e_1'p'$ 是与 $S$ 平衡的液相线,而化合物 $S$ 的组成点不在 $e_1'p'$ 的组成范围内。液相线 $e_1'p'$ 在三元立体状态图中发展为液相面,其在平面图中的投影即⑤初晶区。显然,在三元相图中不一致熔二元化合物 $S$ 的组成点仍然不在其初晶区范围内。这是所有不一致熔二元或三元化合物在相图上的特点。

由于 $S$ 是一个高温分解的不稳定化合物,在 $A-B$ 二元中,它不能和组分 $A$ 、组分 $B$ 形成分二元系统,在 $A-B-C$ 三元中,它自然也不能和组分 $C$ 构成二元。因此,连线 $CS$ 与图 6-32 中的连线 $CS$ 不同,它不代表一个真正的二元系统,它不能把 $A-B-C$ 三元划分成二个分三元系统。

划分初晶区③⑤的界线 $e_1E$ 系从二元低共熔点 $e_1$ (立体图上 $e_1'$ 在底面的投影)发展而来,冷却时从此界线上的液相将同时析出 $A$ 和 $S$ 晶相,是一条共熔线。划分初晶区⑤⑥的界线 $pP$ 系从二元转熔点 $p$ (立体图上 $p'$ 在底面上的投影)发展而来,冷却时此界线上的液相将回吸 $B$ 晶体而析出 $S$ 晶体,是一条转熔线。因此,如同二元系统中有共熔点和转熔点二种不同的无变点一样,三元系统中的界线也有共熔和转熔两种不同性质的界线。

无变点 $E$ 位于三初晶区③⑤⑥的交汇点,与 $E$ 点液相平衡的晶相是 $A, S, C$ 。 $E$ 点位于这三个晶相组成点所连成的三角形 $\Delta ASC$ 的重心位,根据重心原理, $L_E \rightleftharpoons A + S + C$ ,即从 $E$ 点液相中将同时析出 $A, S, C$ 三晶相, $E$ 点是一个低共熔点。无变点 $P$ 位于初晶区⑤⑥⑦的交汇点,与 $P$ 点液相平衡的晶相是 $S, B, C$ 。 $P$ 点处于 $\Delta SBC$ 的交叉位,根据重心原理,在 $P$ 点发生的相变化应为 $L_P + B \rightleftharpoons C + S$ ,即 $B$ 晶体被回吸,析出 $C$ 和 $S$ 晶体,因此, $P$ 点与 $E$ 点不同,是一个转熔点(因只有一种晶相被转熔,称为单转熔点。另有一种转熔点,两个晶相被回吸,析出第三种晶相,称为双转熔点)。所以,三元系统中的无变点也有共熔与转熔之分。

### (2) 判读三元相图的几条重要规则

在分析本系统结晶路程以前,我们首先学习几条对于正确判读三元相图十分重要的规则。一个复杂的三元相图上往往有许多界线和无变点,只有首先判明这些界线和无变点的性质,才有可能讨论系统中任一配料在加热和冷却过程中发生的相变化。

#### ① 连线规则

连线规则是用来判断界线温度走向的。

“将一界线(或其延长线)与相应的连线(或其延长线)相交,其交点是该界线上的温度最高

点”。

所谓“相应的连线”，是指与界线上液相平衡的二晶相组成点的连接直线。如图 6-33 中界线  $e_2P$  与初晶区 ③ 毗邻，与  $e_2P$  上的液相平衡的晶相是 B 晶体和 C 晶体，其组成点连线是 BC，界线  $e_2P$  与相应的连线 BC 交于  $e_2$  点，根据连线规则， $e_2$  点是界线上的温度最高点，表示温度下降方向的箭头应指向 P 点。界线 EP 与初晶区 ⑤ 毗邻，其相应连线是 CS，界线与连线不能直接相交，此时需延长界线使其相交，交点在 P 点右侧，因此，温降箭头应从 P 点指向 E 点。图 6-37 中的  $E_2P$  界线与相应的连线 AS 不直接相交，此时需延长连线与界线相交于  $m_1$  点， $m_1$  点是界线上的温度最高点，从  $m_1$  点应画二个箭头分别指向  $E_2$  点和 P 点。

### ②切线规则

切线规则用于判断三元相图上界线的性质。

“将界线上某一点所作的切线与相应的连线相交，如交点在连线上，则表示界线上该处具有共熔性质；如交点在连线的延长线上，则表示界线上该处具有转熔性质，远离交点的晶相被回吸”。

图 6-33 上的界线  $e_1E$  上任一点切线都交于相应连线 AS 上，所以是共熔界线，冷却时，从界线的液相中同时析出 A 晶体和 S 晶体。 $e_2P$  上任一点切线都交于相应连线 BS 的延长线上，所以是一条转熔界线，冷却时远离交点的 B 晶体被回吸，析出 S 晶体。图 6-37 上的界线  $E_2P$  上任一点切线与相应的连线 AS 相交有二种情况，在  $E_2F$  段，交点在连线上，而在 FP 段，交点在 AS 的延长线上。因此， $E_2F$  段界线具有共熔性质，冷却时从液相中同时析出 A、S 晶体；而 FP 段具有转熔性质，冷却时远离交点的 A 晶体被回吸，析出 S 晶体。F 点是界线上的一个转折点。

为了区别这二类界线，在三元相图上共熔界线的温度下降方向规定用单箭头表示，而转熔界线的温度下降方向则用双箭头表示。

切线规则可以这样理解：界线上任一点的切线与相应连线的交点实际上表示了该点液相的瞬时析晶组成（瞬时析晶组成指液相冷却到该点温度从该点组成的液相中所析出的晶相组成，与系统固相的总组成是不同的，固相总组成不仅包括了该点液相析出的晶体，而且还包括了冷却到该点温度前从液相中所析出的所有晶体），如交点在连线上，根据杠杆规则，从瞬时析晶组成中可以分解出这二种晶体，即从该点液相中确实发生了共析晶。如在连线的延长线上，则意味着从该点液相中不可能同时析出这二种晶体，根据杠杆规则，只可能是液相回吸远离交点的晶相，生成接近交点的晶相。

### ③重心规则

重心规则用于判断无变点性质。

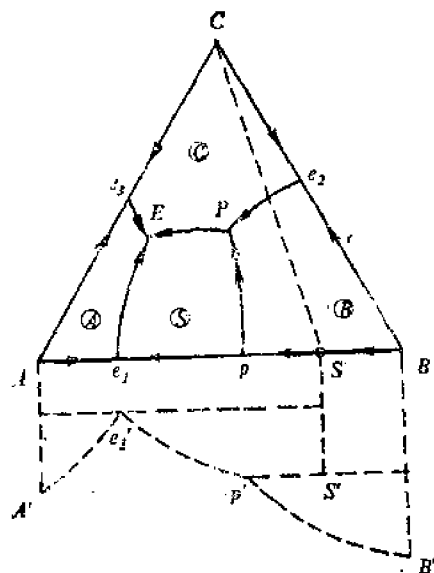


图 6-33 具有一个不一致熔二元化合物的三元系统相图

“如无变点处于其相应副三角形的重心位,则该无变点为低共熔点;如无变点处于其相应副三角形的交叉位,则该无变点为单转熔点;如无变点处于其相应副三角形的共轭位,则该无变点为双转熔点”

所谓相应的副三角形,指与该无变点液相平衡的三个晶相组成点连成的三角形。如图 6-37 中与无变点  $E_1$  液相平衡的晶相是  $S, B, C$ 。这三个晶相组成点连成的三角形为  $\Delta SBC$ ,  $E_1$  点处于  $\Delta SBC$  的重心位,因而是低共熔点。与无变点  $P$  液相平衡的晶相是  $A, B, S$ ,  $P$  点处于其相应副三角形  $\Delta ABS$  的交叉位,因此  $P$  点是一个单转熔点,根据重心原理,回吸的晶相是远离  $P$  点的角顶  $A$ ,析出的晶相是  $S$  和  $B$ ,即在  $P$  点发生下列相变化: $L_P + A \rightleftharpoons S + B$ 。图 6-38 中无变点  $R$  处于初晶区  $\textcircled{A}\textcircled{B}\textcircled{S}$  的交点,其相应的副三角形是  $\Delta ABS$ ,  $R$  处于  $\Delta ABS$  的共轭位,因而  $R$  是一个双转熔点。根据重心原理,被回吸的二种晶相是  $A$  和  $B$ ,析出的则是晶相  $S$ ,即在  $R$  点,液相  $L_R$  与  $A, B, S$  三晶相具有下列平衡方式: $L_R + A + B \rightleftharpoons S$ 。

判断无变点性质,除了上述重心规则,还可以根据界线的温降方向。任何一个无变点必处于三个初晶区和三条界线的交汇点。凡属低共熔点,则三条界线的温降箭头一定都指向它。凡属单转熔点,二条界线的温降箭头指向它,另一条界线的温降箭头则背向它。被回吸的晶相是温降箭头指向它的两条界线所包围的初晶区的晶相(如图 6-33 中的  $P$  点,回吸的是晶相  $B$ )。因为从该无变点出发有二个温度升高的方向,所以单转熔点又称“双升点”。凡属双转熔点,只有一条界线的温降箭头指向它,另二条界线的温降箭头则背向它,所析出的晶体是温降箭头背向它的二条界线所包围的初晶区的晶相(如图 6-38 中的  $R$  点,回吸的是  $A, B$  晶体,析出的是  $S$  晶体)。因为从该无变点出发,有二个温度下降的方向,所以双转熔点又称“双降点”。

#### ④三角形规则

三角形规则用于确定结晶产物和结晶终点。

“原始熔体组成点所在三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物;与这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”。

根据此规则,凡组成点落在图 6-33 中  $\Delta SBC$  内的配料,其高温熔体析晶过程完成以后所获得的结晶产物是  $S, B, C$ ,而液相在  $P$  点消失。凡组成点落在  $\Delta ASC$  内的配料,其高温熔体析晶过程完成以后所获得的析晶产物为  $A, S, C$ ,液相则在  $E$  点消失。运用这一规律,我们可以验证对结晶路程的分析是否正确。

#### (3)结晶路程

图 6-34 是图 6-33 中富  $B$  部分的放大图。图上共列出四个配料点。我们分别讨论其冷却析晶或加热熔融过程。

配料 1 的高温熔体冷却到通过 1 点的等温线所表示的温度时,开始析出  $B$  晶体,液相组成随后沿  $B1$  连线的延长线方向变化,从液相中不断析出  $B$  晶体。当系统冷却到  $a$  点温度,液相点到达共熔界线  $e_2P$  上的  $a$  点,从液相中开始同时析出  $B$  晶体和  $C$  晶体。液相点随后将沿着  $e_2P$  界线向温度下降方向的  $P$  点变化,从液相中不断析出  $B$  晶体和  $C$  晶体。固相组成则相应离开  $B$  角顶沿  $BC$  边向  $C$  点方向运动,当系统温度刚冷却到  $T_P$ ,转熔过程尚未开始时,固相点到达  $P1$  延长线与  $BC$  的交点  $b$  点。随后,系统中将立即开始下述转熔过程, $L_P + B \rightarrow C + S$ ,系统从三相平衡进入四相平衡的无变状态, $f=0$ ,系统温度不能改变,液相组成也不能改变(但液相量和  $B$  晶体量不断减少, $C$  晶体和  $S$  晶体的量不断增加)。在转熔过程中,由于液相点恒定在  $P$  点不动,而固相中又增加了  $S$  晶相,固相组成必离开  $BC$  二元边沿着  $b1$  线向  $\Delta SBC$

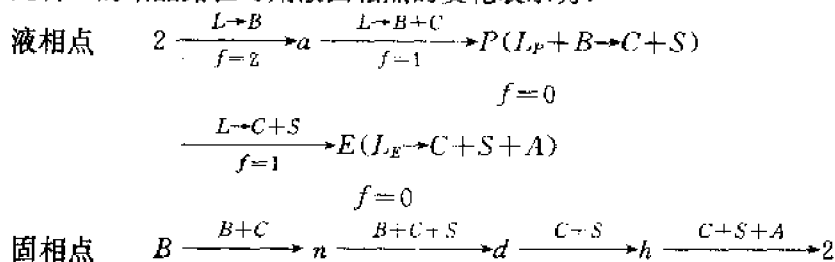
**配料 1** 高温熔体的析晶路程可以用下述表达式表示:

固相点  $B \xrightarrow{B+C} b \xrightarrow{B+C+S} 1$

198

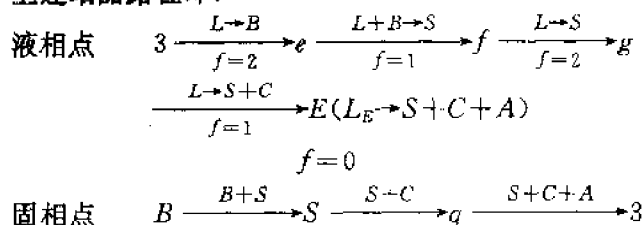
点均与三角形规则的预测相符。

配料 2 的结晶路程可用液固相点的变化表示为：



配料 3 的组成点虽然也在  $\triangle ASC$  内,但其高温熔体的结晶路程却与配料 2 不同。系统冷却到 3 点温度,从液相中首先析出  $B$  晶体,液相点沿  $B3$  延长线变化到界线  $pP$  上的  $e$  点。 $pP$  界线是一条转熔界线,液相回吸已析出的  $B$  晶体,生成  $S$  化合物,在转熔过程中,固相点将离开  $B$  点沿  $BS$  线向  $S$  点移动。当液相点从  $e$  点沿  $pP$  界线向温降方向变化到  $f$  点,固相点到达  $S$  点,意味着固相中的全部  $B$  晶体已耗尽,固相中只有  $S$  晶体。按照相平衡的观点,此时液相将不能继续沿与  $B, S$  二晶相平衡的  $pP$  界线变化,而只能沿与  $S$  晶相平衡的液相面向温度下降的方向变化,在平面图上即沿  $Sf$  延长线方向穿过  $S$  的初晶区。在冷却过程中不断析出  $S$  晶体,系统处于二相平衡状态。当液相点到达另一条界线  $EP$  上的  $g$  点,从液相中开始同时析出  $S$  和  $C$  晶体,随后液相点沿  $PE$  界线向  $E$  点变化,固相组成则离开  $S$  点沿  $SC$  线向  $C$  点方向运动,当液相组成刚到达  $E$  点瞬间,固相组成到达  $q$  点。在  $T_E$  温度下,从  $E$  点液相中不断析出  $S, C, A$  晶体,固相组成则离开  $q$  点沿  $q3$  线向 3 点不断推进。当固相点与系统点 3 重合,意味着最后一滴液相在  $E$  点消失,结晶过程结束。

上述结晶路程即：



从配料 1 和配料 2 结晶路程的讨论可以看出,转熔点  $P$  是否是结晶终点取决于  $P$  点液相和  $B$  晶相哪一相先耗尽。如果  $L_P$  先耗尽,则  $P$  为结晶终点,所有配料点落在  $\triangle SBC$  内的高温熔体都属于这种情况;如果  $B$  晶体先耗尽, $L_P$  有剩余,则结晶过程尚要继续进行, $P$  点仅是液相路过而已,配料点落在  $\triangle ASC$  中的高温熔体到达  $P$  点时都属于这种情况;如果配料组成点恰好落在  $CS$  线上,则  $L_P$  和  $B$  同时耗尽, $P$  点是结晶终点,而最终析晶产物只有  $C$  和  $S$  两相。

分析三元系统结晶路程,必须牢固树立相平衡的平衡观点。液固相的变化是互相影响互相制约的。固相组成的变化固然由液相的析晶过程所决定的,而液相的变化也要受到系统中固相的制约,液相总是沿着与固相平衡的相图上的几何要素变化。当在转熔过程中某一晶相被耗尽时,液相点离开界线穿入另一初晶区,或离开转熔点进入另一界线,这都是由当时系统中实际存在的晶相,也就是由当时的具体平衡关系所决定的。而在这一点上,相图表现出极大的优越性,因为它把各种具体的相平衡关系表达得十分形象生动;处于初晶区内的液相与该初晶区

的晶相成二相平衡;处于界线上的液相与该界线二侧的初晶区的晶相成三相平衡;处于无变点的液相则与相汇于该无变点的三个初晶区的晶相成四相平衡。具备了平衡观点,加上熟练地掌握相律及各项具体规则,任何复杂三元相图的结晶路程都是不难分析的。

上面讨论的都是平衡析晶过程,即冷却速度缓慢,在任一温度下系统都达到了充分的热力学平衡状态的析晶过程。平衡加热过程应是上述平衡析晶过程的逆过程。从高温平衡冷却和从低温平衡加热到同一温度,系统所处的状态应是完全一样的。在分析了平衡析晶以后,我们再以配料4为例说明平衡加热过程。配料4处于 $\Delta ASC$ 内,其高温熔体平衡析晶终点是 $E$ 点,因而配料中开始出现液相的温度应是 $T_E$ ,此时, $A+S+C \rightarrow L_E$ (注意:原始配料用的是 $A, B, C$ 三组分,但按热力学平衡状态的要求,在低温下 $A, B$ 已通过固相反应生成化合物 $S, B$ 已耗尽。由于固相反应速度很慢,实际过程往往并非如此。这里讨论的前提是平衡加热),即在 $T_E$ 温度下 $A, S, C$ 晶体不断低共熔生成 $E$ 组成的熔体。由于四相平衡,液相点保持在 $E$ 点不变,固相点则沿 $EA$ 连线延长线方向变化,当固相点到达 $AB$ 边上的 $\omega$ 点,表明固相中的 $C$ 晶体已熔完,系统温度可以继续上升。由于系统中此时残留的晶相是 $A$ 和 $S$ ,因而液相点不可能沿其它界线变化,只能沿与 $A, S$ 晶相平衡的 $e_1E$ 界线向温升方向的 $e_1$ 点运动。 $e_1E$ 是一条共熔界线,升温时发生下列共熔过程: $A+S \rightarrow L$ , $A$ 和 $S$ 晶体继续熔入熔体。当液相点到达 $V$ 点,固相组成从 $\omega$ 点沿 $AS$ 线变化到 $S$ 点,表明固相中的 $A$ 晶体已全部熔完,系统进入液相与 $S$ 晶体的二相平衡状态。液相点随后将随温度升高沿 $S$ 的液相面,从 $V$ 点向4点接近。温度升到液相面上的4点温度,液相点与系统点(原始配料点)重合,最后一粒 $S$ 晶体熔完,系统进入高温熔体的单相平衡状态。不难看出,此平衡加热过程恰是配料4熔体的平衡冷却析晶过程的逆过程。

### 3. 生成一个固相分解的二元化合物的三元系统相图

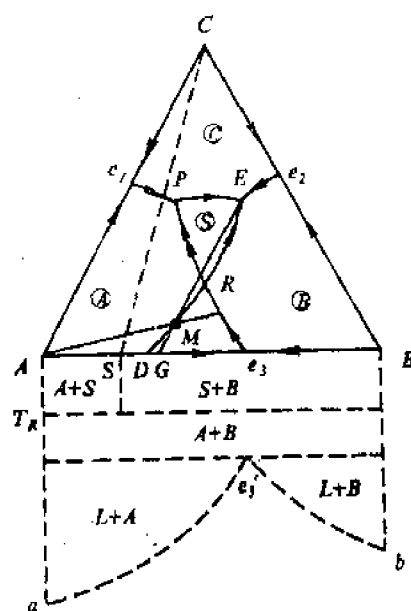


图 6-35 生成一个在固相分解的二元化合物的三元系统相图

图 6-35 中, $A, B$ 二组分间生成一个固相分解的化合物 $S$ ,其分解温度低于 $A, B$ 二组分的低共熔温度,因而不可能从 $A, B$ 二元的液相线 $ae_1'$ 及 $be_1'$ 直接析出 $S$ 晶体。但从二元发展到三元时,液相面温度是下降的,如果降到

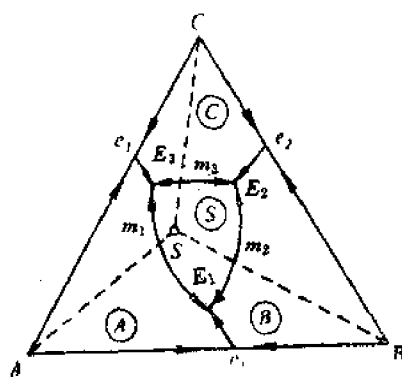


图 6-36 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图



化合物  $S$  的分解温度  $T_R$  以下,则有可能从液相中直接析出  $S$ 。图中⑤即为二元化合物  $S$  在三元中所获得的初晶区。

该相图的一个异常特点是系统具有三个无变量点  $P, E, R$ ,但只能划出与  $P, E$  点相应的副三角形。与  $R$  点液相平衡的三晶相  $A, S, B$  组成点处于同一直线,不能形成一个相应的副三角形。根据三角形规则,在此系统内任一三元配料只可能在  $P$  点或  $E$  点结束结晶,而不能在  $R$  点结束结晶。根据三条界线温降方向判断,  $R$  点是一个双转熔点,在  $R$  点发生下列转熔过程:  $L_R + A + B \rightarrow S$ 。如果分析  $M$  点结晶路程,可以发现,在  $R$  点进行上述转熔过程时,实际上液相量并未减少,所发生的变化仅仅是  $A$  和  $B$  生成化合物  $S$ (液相起介质作用),  $R$  点因此当然不可能成为析晶终点。象  $R$  这样的无变点常被称为过渡点。

#### 4. 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

图 6-36 中的三元化合物  $S$  的组成点处于其初晶区⑤内,因而是一个一致熔化合物。由于生成的化合物是一个稳定化合物,连线  $SA, SB, SC$  都代表一个独立的二元系统,  $m_1, m_2, m_3$  分别是其二元低共熔点。整个系统被三根连线划分成三个简单三元  $A-B-S, B-S-C$  及  $A-S-C$ ,  $E_1, E_2, E_3$  分别是它们的低共熔点。

#### 5. 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

图 6-37 及 6-38 中三元化合物  $S$  的组成点位于其初晶区⑤以外,因而是一个不一致熔化合物。在划分成副三角形后,根据重心规则判断,图 6-37 中的  $P$  点是单转熔点,在  $P$  点发生下列转熔过程:  $L_P + A \rightleftharpoons B + S$ 。图 6-38 中的  $R$  点是一个双转熔点,在  $R$  点发生的相变化是  $L_R + A + B \rightleftharpoons S$ 。按照切线规则判断界线性质时,发现图 6-37 上的  $E_2P$  线及图 6-38 中的  $RE_1$  线具有从转熔性质变为共熔性质的转折点,因而在同一条界线上既有双箭头,也有单箭头。

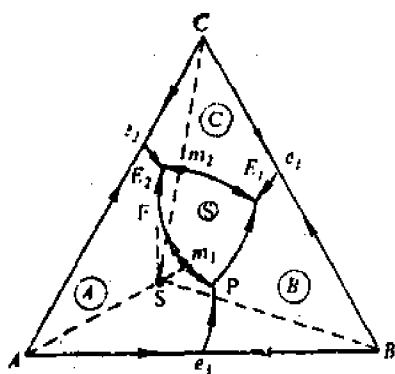


图 6-37 有单转熔点的生成不一致熔三元化合物的三元系统相图

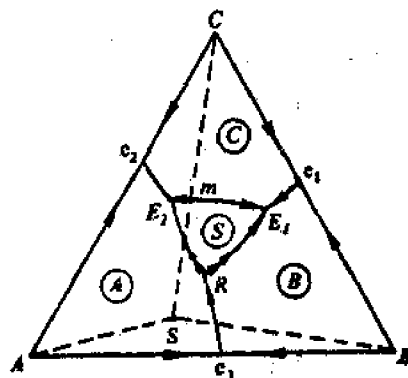


图 6-38 有双转熔点的生成不一致熔三元化合物的三元系统相图

本系统配料的结晶路程可因配料点位置不同而出现多种变化,特别在转熔点的附近区域。请读者自行分析,并用三角形规则检验自己所作的结晶路程是否正确。

#### 6. 具有多晶转变的三元系统相图

图 6-39 中的组分  $C$  高温下的晶型是  $\alpha$  型,  $t_1$  温度下转变为  $\beta$  型,  $\beta$  型则在更低温度  $t_2$  下转变为  $\gamma$  型。化合物  $A_mB_n$  也有  $\alpha$  高温型和  $\beta$  低温型两种晶型,晶型转变温度为  $t'$ 。

显然,三元相图上的晶型转变线与某一等温线是重合的,该等温线表示的温度即晶型转变温度。

#### 7. 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图

这类系统的相图表示于图 6-40。组分  $A, B$  形成连续固溶体,而  $A-C, B-C$  则为二个简单二元。在此相图上有一个  $C$  的初晶区,一个  $S_{AB}$  固溶体的初晶区。从界线液相中同时析出  $C$  晶体

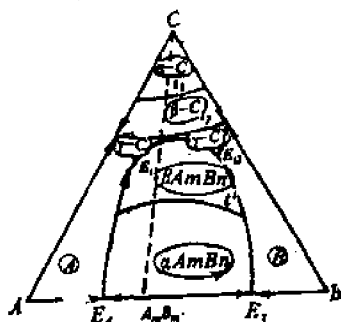


图 6-39 具有多晶转变的三元系统相图

和  $S_{AB}$  固溶体。结线  $l_1S_1, l'_2S_2, l_nS_n$  表示与界线上不同组成液相相平衡的  $S_{AB}$  固溶体的不同组成。由于此相图上只有二个初晶区和一条界线,不可能出现四相平衡,所以相图上没有三元无变点。

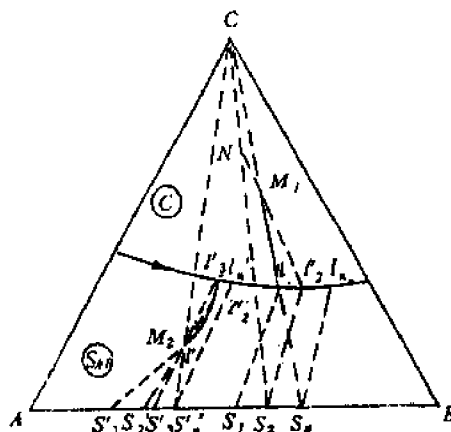


图 6-40 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图

$M_1$  熔体冷却时首先析出  $C$  晶体,液相点到达界线上的  $l_1$  后,从液相中同时析出  $C$  晶体和  $S_1$  组成的固溶体。当液相点随温度下降沿界线变化到  $l'_2$  点时,固溶体组成到达  $S_2$  点,固相总组成点在  $l'_2M_1$  的延长线与  $CS_2$  连线的交点  $N$ 。当固溶体组成到  $S_n$  点,  $C, M_1, S_n$  三点成一直线时,液相必在  $l_n$  消失,析晶过程结束。

在  $S_{AB}$  初晶区的  $M_2$  熔体在析出  $S_{AB}$  固溶体后,液相点在  $S_{AB}$  液相面上的变化轨迹  $M_2L_3'$  (结晶线)必须通过实验确定,否则即不能判断其结晶路程。

#### 8. 具有液相分层的三元系统相图

图 6-41 中的  $A-C, B-C$  均为简单二元系统,而  $A-B$  二元中有液相分层现象。从二元发展为三元时,  $C$  组分的加入使分液范围逐渐缩小,最后在  $K$  点消失。在分液区内,二个相平衡的液相组成,由一系列结线表示(如图中的结线  $L_1L_2$ )。

#### 三、三元系统相图举例

##### 1. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统

具体的硅酸盐系统三元相图往往图形比较复杂。我们首先以  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统为例说明判读一张实际相图的步骤(见图 6-42)。

(1) 首先看系统中生成多少化合物,找出各化合物的初晶区,根据化合物组成点与其初晶区的位置关系,判断化合物的性质。本系统共有 10 个二元化合物,其中四个是一致熔化物:

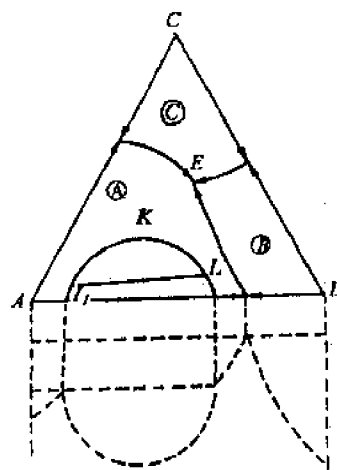


图 6-41 具有液相分层的三元系统相图

CS,  $C_2S$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $A_3S_2$ , 六个不一致熔化合物:  $C_3S_2$ ,  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $CA$ ,  $CA_2$ ,  $CA_6$ 。两个三元化合物都是一致熔的:  $CAS_2$  (钙长石) 及  $C_2AS$  (铝方柱石)。这些化合物的熔点或分解温度都标在相图上各自的组成点附近。

(2) 如果界线上未标明等温线, 也未标明界线的温降方向, 则需要运用连线规则, 首先判明各界线的温度下降方向, 再用切线规则判明界线性质。然后, 在界线上打上相应的单箭头或双箭头。

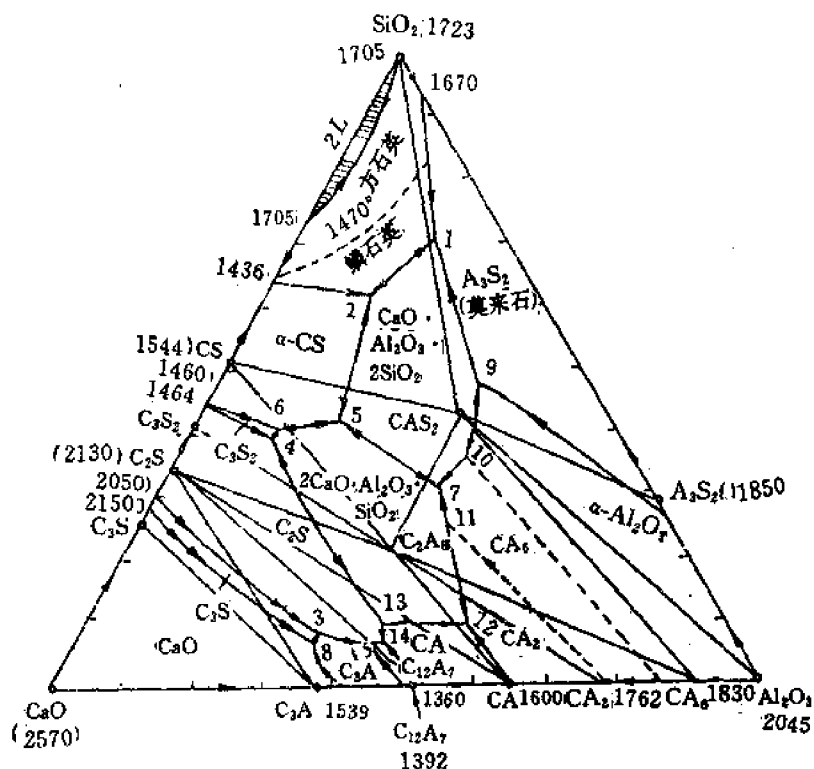


图 6-42  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系统相图

(3) 运用重心规则判断各无变点性质。

如果在判断界线性质时, 已经画出了与各界线相应的连线, 则与无变点相应的副三角形已经自然形成; 如果先画出与各无变点相应的副三角形, 则与各界线相应的连线也会自然形成。

需要注意的是, 不能随意在二个组成点间连连线或在三个组成点间连副三角形。如  $A_3S_2$  与  $CA$  组成点间不能连连线, 因为相图上这二个化合物的初晶区并无共同界线, 液相与这二个晶相并无平衡共存关系; 在  $A_3S_2$ ,  $CA$ ,  $Al_2O_3$  的组成点间也不能连副三角形, 因为相图上不存在这三个初晶区相交的无变点, 它们并无共同析晶关系。

三元相图上的无变点必定都处于三个初晶区, 三条界线的交点, 而不可能出现其它的形式, 否则是违反相律的。

在一般情况下, 有多少个无变点, 就可以将系统划分成多少相应的副三角形 (有时副三角形可能少于无变点数目)。本系统共有 15 个无变点, 所以整个相图可以划分成 15 个副三角形。在副三角形化以后, 根据配料点所处的位置, 运用三角形规则, 就可以很容易地预先判断任一

配料的结晶产物和结晶终点。

本系统 15 个无变点的性质、温度和组成列于表 6-4。

(4) 仔细观察相图上是否指示系统中存在晶型转变、液相分层或形成固溶体等现象。本相图在富硅部分液相有分液区(2L)，它是从  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  二元的分液区发展而来的。此外，在  $\text{SiO}_2$  初晶区还有一条  $1470^\circ\text{C}$  的方石英与鳞石英之间的晶型转变线。

表 6 4  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统中的无变量点

图上 点号	相 间 平 衡	平衡性质	平衡温度 ( $^\circ\text{C}$ )	组 成 (%)		
				CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1	液 $\rightleftharpoons$ 鳞石英 + $\text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	低共熔点	1345	9.8	19.8	70.4
2	液 $\rightleftharpoons$ 鳞石英 + $\text{CAS}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1170	23.3	14.7	62.0
3	$\text{C}_3\text{S} + \text{液} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{A} + \alpha\text{-C}_2\text{S}$	双升点	1455	58.3	33.0	8.7
4	$\alpha'\text{-C}_2\text{S} + \text{液} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}_2 + \text{C}_7\text{AS}$	双升点	1315	48.2	11.9	39.9
5	液 $\rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1265	38.0	20.0	42.0
6	液 $\rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{C}_3\text{S}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1310	47.2	11.8	41.0
7	液 $\rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \text{CA}_6$	低共熔点	1380	29.2	39.0	31.8
8	$\text{CaO} + \text{液} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$	双升点	1470	59.7	32.8	7.5
9	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{液} \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	双升点	1512	15.6	36.5	47.9
10	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{液} \rightleftharpoons \text{CA}_6 + \text{CAS}_2$	双升点	1495	23.0	41.0	36.0
11	$\text{CA}_2 + \text{液} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{CA}_6$	双升点	1475	31.2	44.5	24.3
12	液 $\rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{CA} + \text{CA}_2$	低共熔点	1500	37.5	53.2	9.3
13	$\text{C}_2\text{AS} + \text{液} \rightleftharpoons \alpha'\text{-C}_2\text{S} + \text{CA}$	双升点	1380	48.3	42.0	9.7
14	液 $\rightleftharpoons \alpha'\text{-C}_2\text{S} + \text{CA} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	49.5	43.7	6.8
15	液 $\rightleftharpoons \alpha'\text{-C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	52.0	41.2	6.8

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统与许多硅酸盐产品有关，其富钙部分相图与硅酸盐水泥生产关系尤为密切。在这一部分相图上(图 6-43)，共有三个无变点  $h, k, F$  (表 6-4 中的 8, 3, 15 点)， $h, k$  是

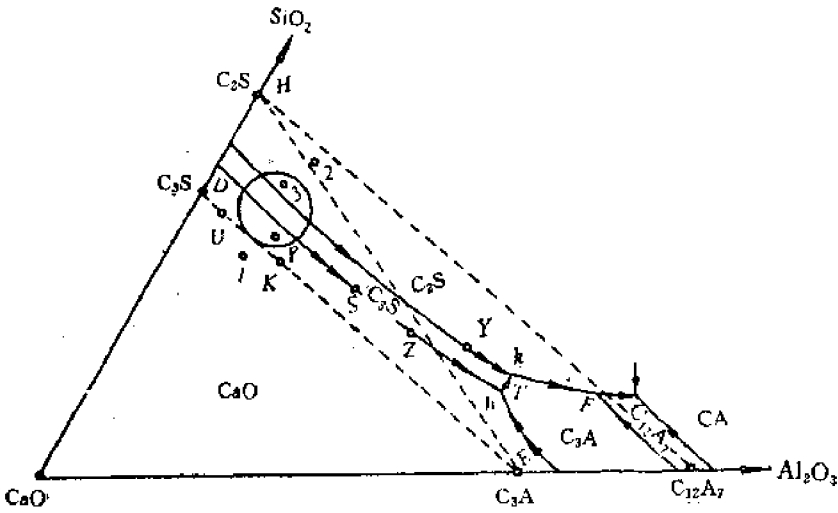


图 6-43  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统的富钙部分相图

单转熔点,  $F$  是低共熔点。与这三个无变点相应的副三角形是  $\text{CaO}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 。用切线规则判断,  $\text{CaO}$  与  $\text{C}_3\text{S}$  初晶区的界线在  $Z$  点从转熔界线变为共熔界线, 而  $\text{C}_3\text{S}$  与  $\text{C}_2\text{S}$  初晶区的界线则在  $Y$  点从共熔性质变为转熔性质。在  $Yk$  段, 冷却时,  $L + \text{C}_2\text{S} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$ , 即  $\text{C}_2\text{S}$  被回吸, 生成  $\text{C}_3\text{S}$ 。但到达  $k$  点,  $L_k + \text{C}_3\text{S} \rightarrow \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A}$ , 即  $\text{C}_3\text{S}$  被回吸, 生成  $\text{C}_2\text{S}$ 。这个有趣的现象说明, 系统从三相平衡进入四相平衡, 是一种质的飞跃, 而不是量的渐变, 不能简单地从三相平衡关系类推四相平衡关系。

我们以硅酸盐水泥熟料的典型配料, 图上的点 3 为例, 分析一下结晶路程。将配料 3 加热到高温完全熔融 (约  $2000^\circ\text{C}$ ), 然后平衡冷却析晶, 从熔体中首先析出  $\text{C}_2\text{S}$ , 液相组成沿  $\text{C}_2\text{S}-3$  连线的延长线变化到  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}$  界线, 开始从液相中同时析出  $\text{C}_2\text{S}$  与  $\text{C}_3\text{S}$ 。液相点随温度下降沿界线变化到  $Y$  点时, 共析晶过程结束, 转熔过程开始,  $\text{C}_2\text{S}$  被回吸, 析出  $\text{C}_3\text{S}$ 。当系统冷却到  $k$  点温度 ( $1455^\circ\text{C}$ ), 液相点沿  $Yk$  界线到达  $k$  点, 系统进入相平衡的无变量状态,  $L_k$  液相与  $\text{C}_3\text{S}$  晶体不断反应生成  $\text{C}_2\text{S}$  与  $\text{C}_3\text{A}$ 。由于配料点处于三角形  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$  内, 最后  $L_k$  首先耗尽, 结晶过程在  $k$  点结束。获得的结晶产物是  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 。

下面我们就硅酸盐水泥生产中的配料、烧成及冷却, 结合相图加以讨论, 以提高利用相图分析实际问题的能力。

#### (1) 硅酸盐水泥的配料

硅酸盐水泥熟料中含有  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$  四种矿物, 相应的组成氧化物为  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。因为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量较低 ( $2\% \sim 5\%$ ), 可以合并入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  一并考虑,  $\text{C}_4\text{AF}$  则相应计入  $\text{C}_3\text{A}$ , 这样可以用  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元来表示硅酸盐水泥的配料组成。

根据三角形规则, 配料点落在何副三角形, 最后析晶产物便是这个副三角形三个角顶所表示的三种晶相。图中 1 点配料处于三角形  $\text{CaO}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_3\text{S}$  中, 平衡析晶产物中将有游离  $\text{CaO}$ 。2 点配料处于三角形  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_{12}\text{A}_7$  内, 平衡析晶产物中将有  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , 而没有  $\text{C}_3\text{S}$ , 前者的水硬活性很差, 而后者是水泥中最重要的水硬矿物。因此, 这二种配料都不符合硅酸盐水泥熟料矿物组成的要求。硅酸盐水泥生产中熟料的实际组成是含  $62\% \sim 67\% \text{CaO}$ ,  $20\% \sim 24\% \text{SiO}_2$ ,  $6.5\% \sim 13\% (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ , 即在三角形  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$  内的小圆圈内波动。从相平衡的观点看, 这个配料是合理的, 因为最后析晶产物都是水硬性能良好的胶凝矿物。以  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$  作为一个浓度三角形, 根据配料点在此三角形中的位置, 可以读出平衡析晶时水泥熟料中各矿物的含量。

#### (2) 烧成

工艺上不可能将配料加热到  $2000^\circ\text{C}$  左右完全熔融, 然后平衡冷却析晶。实际上是采用部分熔融的烧结法生产熟料。因此, 熟料矿物的形成并非完全来自液相析晶, 固态组分之间的固相反应起着更为重要的作用。为了加速组分间的固相反应, 液相开始出现的温度及液相量至关重要。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  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$  平衡的  $L_k$  液相, 但  $\text{C}_3\text{S}$  很难通过纯固相反应生成 (如果很容易, 水泥就不需要在  $1450^\circ\text{C}$  的高温下烧成了), 在  $1200^\circ\text{C}$  以下组分间通过固相反应生成的是反应速度较快的  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 。因此, 液相开始出现的温度并不是  $k$  点的  $1445^\circ\text{C}$ , 而是与这三个晶相平衡的  $F$  点温度  $1335^\circ\text{C}$  (事实上, 由于工艺配料中含有  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$  等其它氧化物, 液相开始出现的温度还要低, 约  $1250^\circ\text{C}$ )。  $F$  点是一个低共熔点, 加热时  $\text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_{12}\text{A}_7 \rightarrow L_F$ ,

即  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$  低共熔形成  $F$  点液相。当  $C_{12}A_7$  熔完后, 液相组成将沿  $Fk$  界线变化, 升温过程中,  $C_2S$  与  $C_3A$  继续熔入液相, 液相量随温度升高不断增加。系统中一旦形成液相, 生成  $C_3S$  的固相反应  $C_2S + CaO \rightarrow C_3S$  的反应速度即大大增加。从某种意义上说, 水泥烧成的核心问题是如何创造良好的动力条件促成熟料中的主要矿物  $C_3S$  的大量生成。 $C_{12}A_7$  是在非平衡加热过程中在系统中出现的一个非平衡相, 但它的出现降低了液相开始形成温度, 对促进热力学平衡相  $C_3S$  的大量生成是有帮助的。

### (3) 冷却

水泥配料达到烧成温度时所获得的液相量约 20%~30%。在随后降温过程中, 为了防止  $C_3S$  分解及  $\beta$ - $C_2S$  发生晶型转化, 工艺上采取快速冷却措施, 而不是缓慢冷却, 因而冷却过程也是不平衡的。这种不平衡的冷却过程可以用下面二种模式加以讨论。

①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。

②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原有相平衡关系, 则此时液相犹如一个原始配料高温熔体那样独自析晶, 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制约。这种现象特别容易发生在转熔点上的液相。譬如在  $k$  点,  $L_k + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$ , 生成的  $C_2S$  和  $C_3A$  往往包裹在  $C_3S$  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。因为  $k$  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点  $F$ 。因此, 在发生液相独立析晶时, 尽管原始配料点处在三角形  $C_3S$ - $C_3A$ - $C_2S$  内, 其最终获得的产物中可能有四个晶相, 除了  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  外, 还可能有  $C_{12}A_7$ , 这是由过程的非平衡性质造成的。由于冷却时在  $k$  点发生  $L_k + C_3S \rightarrow C_2S + C_3A$  的转熔过程,  $C_3S$  要消耗, 如在  $k$  点发生液相独立析晶或急冷成玻璃体, 可以阻止这一转熔过程。因此, 对某些硅酸盐水泥配料, 快速冷却反而可以增加熟料中  $C_3S$  含量。

必须指出, 所谓急冷成玻璃体或发生液相独立析晶, 这不过是非平衡冷却过程的二种理想化了的模式, 实际过程很可能比这二种理想模式更复杂, 或者二者兼而有之。

## 2. $K_2O$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ 系统

本系统有五个二元化合物及四个三元化合物。在这四个三元化合物的组成中,  $K_2O$  含量与  $Al_2O_3$  含量的比值是相等的, 因而它们排列在一条  $SiO_2$  与二元化合物  $K_2O \cdot Al_2O_3$  的连线上(图 6-44)。三元化合物钾长石  $KAS_6$ (图中的  $W$  点)是一个不一致熔化合物, 其分解温度较低, 在  $1150^\circ\text{C}$  即分解为  $KAS_4$  和富硅液相(液相量约为 50%), 因而是一种熔剂性矿物。白榴石  $KAS_4$ (图中的  $X$  点)是一致熔化合物, 熔点  $1686^\circ\text{C}$ 。钾霞石  $KAS_2$ (图中的  $Y$  点)也是一个一致熔化合物, 熔点  $1800^\circ\text{C}$ 。化合物  $KAS$ (图中的  $Z$  点)的性质迄今未明, 其初晶区范围尚未能予以确定。由于  $K_2O$  高温下易于挥发等实验上的困难, 本系统的相图不是完整的, 仅给出了  $K_2O$  含量在 50% 以下部分的相图。

图中的  $M$  点和  $E$  点是二个不同的无变点。 $M$  点处于莫来石, 鳞石英和钾长石三个初晶区的交点, 是一个三元无变点, 按照重心规则, 它是一个低共熔点( $985^\circ\text{C}$ )。 $M$  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, 也是鳞石英与钾长石的低共熔点( $990^\circ\text{C}$ )。

本系统与日用陶瓷及普通电瓷生产密切相关。日用陶瓷及普通电瓷一般用粘土(高岭土),

在配料三角形  $QWD$  中, 1~8 线平行于  $QW$  边, 根据等含量规则, 所有处于该线上的配料中烧高岭的含量是相等的。而在产物三角形  $QW_m$  中, 1~8 线平行于  $QW$  边, 意味着在平衡析晶(或平衡加热)时从 1~8 线上各配料所获得的产品中莫来石量是相等的。这就是说, 产品中的莫来石量取决于配料中的粘土量。莫来石是日用陶瓷中的重要晶相。

207

生成  $M$  组成液相, 即  $A_3S_2 + KAS_6 + S \rightarrow L_M$ 。此时系统处于四相平衡,  $f=0$ , 液相点保持在  $M$  点不变, 固相点则从  $M$  点沿  $M-3$  连线延长线方向变化, 当固相点到达  $Qm$  边上的点 10 (图 6-45), 意味着固相中的  $KAS_6$  已首先熔完, 固相中保留下来的晶相是莫来石和石英。因消失了一个晶相, 系统可继续升温, 液相将沿与莫来石和石英平衡的界线向温度升高方向移动, 莫来石与石英继续熔入液相, 固相点则相应从点 10 沿  $Qm$  边向  $A_3S_2$  移动。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并不急剧, 日用瓷的烧成温度大致处于这一区间。当固相点到达  $A_3S_2$ , 意味着固相中的石英已完全熔入液相。此后液相组成将离开与莫来石、石英平衡的界线沿  $A_3S_2-3$  连线的延长线进入莫来石初晶区, 当液相点回到配料点 3, 最后一粒莫来石晶体熔完。可以看出, 上述平衡加热熔融过程是平衡冷却析晶过程的逆过程。

配料在  $985^\circ\text{C}$  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。如配料 7, 因  $M-7$  连线的延长线交于  $Wm$  边的点 15, 表明首先熔完的晶相是石英, 固相中保留的是莫来石和长石。而在低共熔温度下所获得的最大液相量, 根据杠杆规则, 应为线段  $7-15$  与线段  $M-15$  之比。

日用瓷的实际烧成温度在  $1250^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ , 系统中要求形成适宜数量的液相, 以保证坯体的良好烧结, 液相量不能过少, 也不能太多, 由于  $M$  点附近等温线密集, 液相量随温度变化不很敏感, 使这类瓷的烧成温度范围较宽, 工艺上较易掌握。此外, 因  $M$  点及邻近界线均接近  $\text{SiO}_2$  角顶, 熔体中的  $\text{SiO}_2$  含量很高, 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。

实际工艺配料中不可避免地会含有其它杂质组分, 实际生产中的加热和冷却过程不可能是平衡过程, 会出现种种不平衡现象, 因此, 开始出现液相的温度, 液相量以及固液相组成的变化事实上都不会与相图指示的热力学平衡态完全相同。但既然相图指出了过程变化的方向及限度, 对我们分析问题仍然是很有帮助的。譬如, 根据配料点的位置, 我们有可能大体估计烧成时液相量的多少以及烧成后获得的制品中的相组成。在图 6-45 上列出的从点 1 到点 8 的八个配料中, 只要工艺过程离平衡过程不是太远, 则可以预测, 配料 1—5 的制品中可能以莫来石、石英和玻璃相为主, 配料 6 则以莫来石和玻璃相为主, 而配料 7—8 则很可能以莫来石、长石及玻璃相为主。

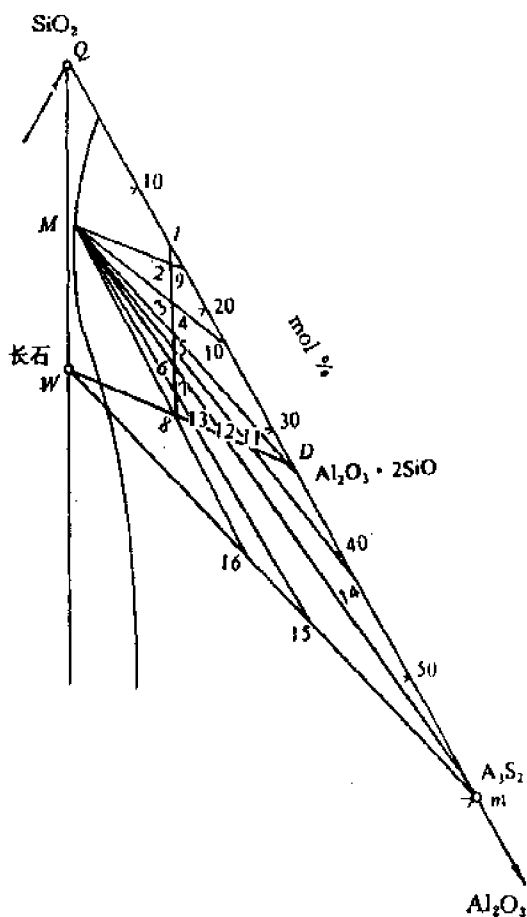


图 6-45 配料三角形与产物三角形



### 3. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统

图 6-46 是  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统相图。本系统共有四个二元化合物  $\text{MS}$ ,  $\text{M}_2\text{S}$ ,  $\text{MA}$ ,  $\text{A}_2\text{S}_2$  和二个三元化合物  $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_3$  (堇青石),  $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_2$  (假蓝宝石)。堇青石和假蓝宝石都是不一致熔化合物。堇青石在  $1465^\circ\text{C}$  分解为莫来石和液相, 假蓝宝石则在  $1482^\circ\text{C}$  分解为尖晶石、莫来石和液相(液相组成即无变点 8 的组成)。

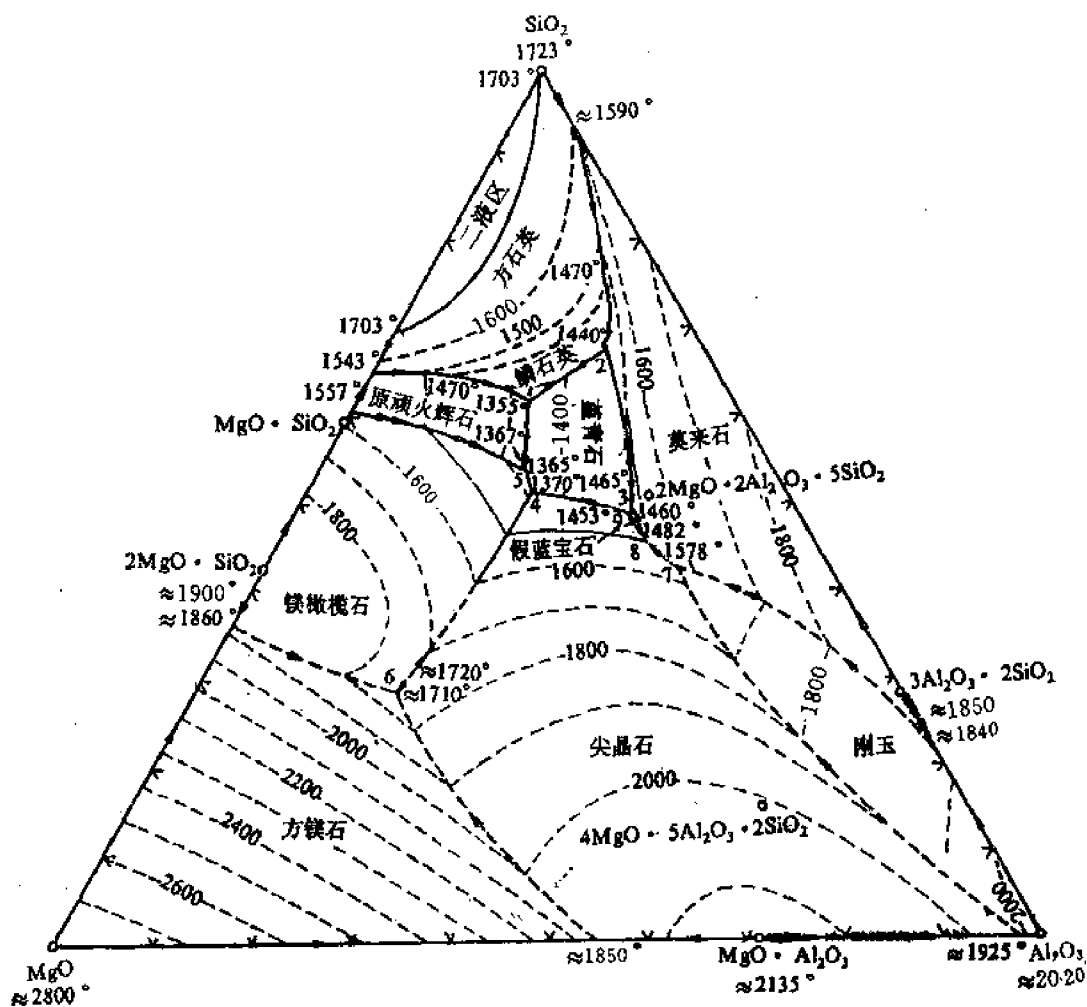


图 6-46  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统相图

相图上共有九个无变点(见表 6-5)。相应地,可将相图划分成九个副三角形。

本系统内各组分氧化物及多数二元化合物熔点都很高,可制成优质耐火材料。但是三元无变点的温度大大下降。因此,不同二元系列的耐火材料不应混合使用,否则会降低液相出现温度和材料耐火度。

副三角形  $\text{SiO}_2-\text{MS}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_3$  与镁质陶瓷生产密切相关。镁质陶瓷是一种用于无线电工业的高频瓷料,其介电损耗低。镁质陶瓷以滑石和粘土配料。图 6-47 上画出了经煅烧脱水后的偏高岭土(烧高岭)及偏滑石(烧滑石)的组成点的位置,镁质瓷配料点大致在这二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  $\text{MS}$  角

表 6-5  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统的三元无变量点

图上 点号	相 间 平 衡	平衡性质	平衡温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	组 成 (%)		
				$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1	$\text{液} \rightleftharpoons \text{MS} + \text{S} + \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	低共熔点	1355	20.5	17.5	62
2	$\text{A}_3\text{S}_2 + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{S}$	双升点	1440	9.5	22.5	68
3	$\text{A}_3\text{S}_2 + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	双升点	1460	16.5	34.5	49
4	$\text{MA} + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{M}_2\text{S}$	双升点	1370	26	23	51
5	$\text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MS} + \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	低共熔点	1365	25	21	54
6	$\text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MA} + \text{M}$	低共熔点	$\sim 1710$	51.5	20	28.5
7	$\text{A} + \text{液} \rightleftharpoons \text{MA} + \text{A}_3\text{S}_2$	双升点	1578	15	42	43
8	$\text{MA} + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	双降点	1482	17	37	46
9	$\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2 + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{MA}$	双升点	1453	17.5	33.5	49

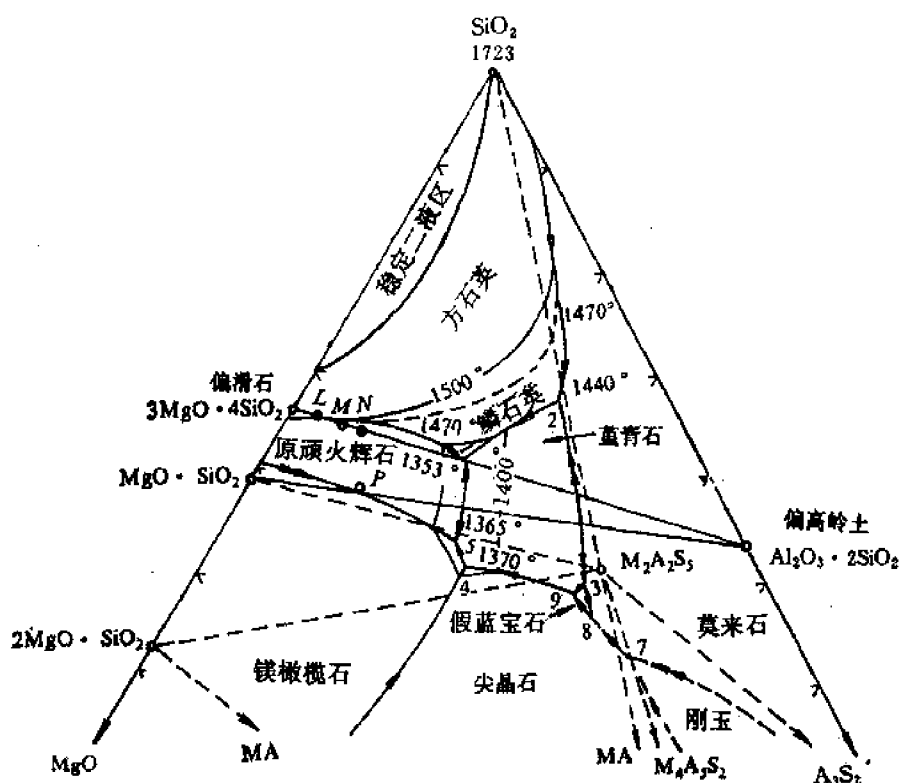


图 6-47  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  相图的富硅部分

顶,因而制品中的主要晶相是顽火辉石。如果在配料中增加粘土含量,即把配料点拉向靠近  $\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$  一侧(有时在配料中还另加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉),则瓷坯中将以堇青石为主晶相,这种瓷叫堇青石瓷。在滑石瓷配料中加入  $\text{MgO}$ ,把配料点移向接近顽火辉石和镁橄榄石初晶区的界线(如图中的  $P$  点),可以改善瓷料电学性能,制成低损耗滑石瓷。如果加入的  $\text{MgO}$  量足够多,使坯料组成点到达  $\text{M}_2\text{S}$  组成点附近,则将制得以橄榄石为主晶相的镁橄榄石瓷。

滑石瓷的烧成温度范围狭窄。这可从相图上得到解释。滑石瓷配料点处于三角形  $\text{SiO}_2-$

MS- $M_2A_2S_5$  内,与此副三角形相应的无变点是点 1,点 1 是一个低共熔点,因此,在平衡加热时,滑石瓷坯料将在点 1 的 1355℃ 出现液相。根据配料点位置( $L$ 、 $M$  等)可以判断,低共熔过程结束时消失的晶相是  $M_2A_2S_5$ ,其后液相组成将离开点 1 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  $SiO_2$ -MS 边上找到。运用杠杆规则,可以计算出任一温度下系统中出现的液相量。在石英与顽火辉石初晶区的界线上画出了 1400℃、1470℃、1500℃ 三条等温线,这些等温线分布宽疏,意味着温度升高时,液相点位置变化迅速,液相量将随温度升高迅速增加。滑石瓷瓷坯在液相量 35% 时可以充分烧结,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(分别含烧高岭 5%、10%)的烧成温度范围仅 30~40℃,而  $N$  配料(含烧高岭 15%)则在低共熔点 1355℃ 已出现 45% 的液相。因此,在滑石瓷中一般限制粘土用量在 10% 以下。在低损耗滑石瓷及堇青石瓷配料中用类似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,工艺上常需加入助烧结剂以改善其烧结性能。

在本系统中熔制的玻璃,配料组成位于接近低共熔点 1 及邻近界线区域,因而熔制温度约在 1355℃。由于这种玻璃的析晶倾向大,加入适当促进熔体结晶的成核剂,可以制得以堇青石为主要晶相的低热膨胀系数的微晶玻璃材料。

#### 4. $Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$ 系统

本系统的富硅部分与钠钙硅酸盐玻璃的生产密切相关。图 6-48 是  $SiO_2$  含量在 50% 以上的富硅部分相图。

$Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  系统富硅部分共有四个二元化合物  $NS$ 、 $NS_2$ 、 $N_3S_8$ 、 $CS$  及四个三元化合物  $N_2CS_3$ 、 $NC_2S_2$ 、 $NC_3S_6$ 、 $NCS_5$ 。这些化合物的性质和熔点(或分解温度)列于表 6-6。

表 6-6  $Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  系统富硅部份的化合物

化 合 物	性 质	熔 点 (℃)	化 合 物	性 质	分解温度 (℃)
$Na_2O \cdot SiO_2(NS)$	一致熔融	1088	$2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2(N_2CS_3)$	不一致熔融	1141
$Na_2O \cdot 2SiO_2(NS_2)$	一致熔融	874	$Na_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2(NC_3S_6)$	不一致熔融	1047
$CaO \cdot SiO_2(CS)$	一致熔融	1540	$3Na_2O \cdot 8SiO_2(N_3S_8)$	不一致熔融	793
$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 3SiO_2(NC_2S_2)$	一致熔融	1284	$Na_2O \cdot CaO \cdot 5SiO_2(NCS_5)$	不一致熔融	827

每个化合物都有其初晶区,加上组分  $SiO_2$  的初晶区,相图上共有九个初晶区。在  $SiO_2$  初晶区内有二条表示方石英、鳞石英和石英间多晶转变的晶型转变线和一个分液区。在  $CS$  初晶区内有一条表示  $\alpha$ - $CS$  与  $\beta$ - $CS$  晶型转化的晶型转变线。相图上共有 12 个无变点,这些无变点的性质、温度和组成列于表 6-7。

玻璃是一种非晶态的均质体。玻璃中如出现析晶,将会破坏玻璃的均一性,是玻璃的一种严重缺陷,称为失透。玻璃中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,在选择玻璃的配料方案时,析晶性能是必须加以考虑的一个重要因素,而相图可以帮助我们选择不易析晶的玻璃组成。大量试验结果表明,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。这是由于从组成位于低共熔点或界线上的熔体中,有几种晶体同时析出的趋势,而不同析晶晶体结构之间的相互干扰,降低了每种晶体的析晶能力。除了析晶能力较小,这些组成的配料熔

化温度一般也比较低,这对玻璃的熔制也是有利的。

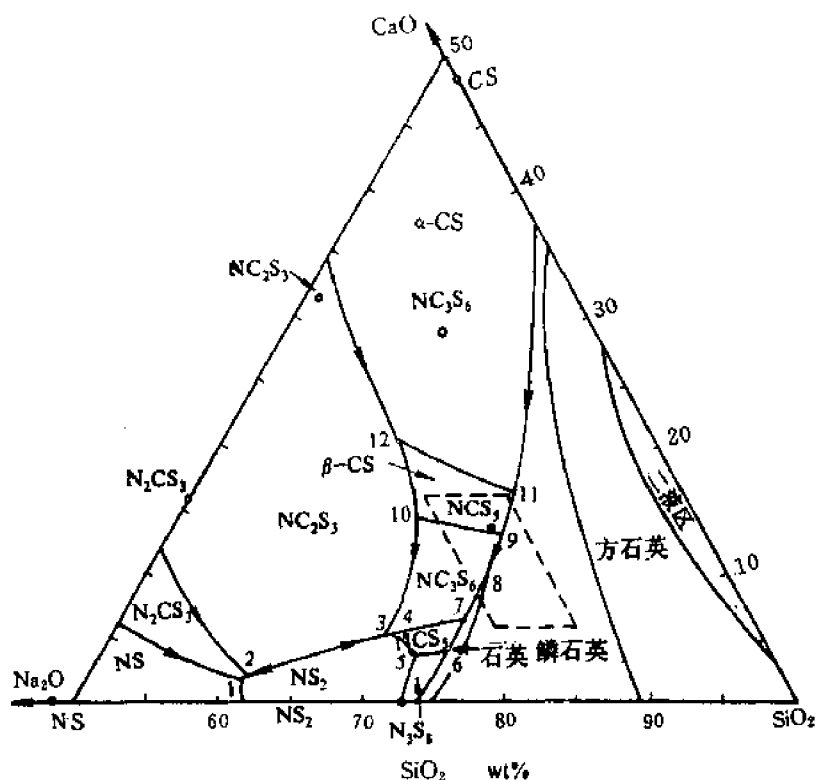


图 6-48  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系统的富硅部分

表 6-7  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系统富硅部分的无变量点

图上 点号	相 平 衡 关 系	平衡性质	平衡温度 (°C)	组 成 (%)		
				$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$
1	$L \rightleftharpoons \text{NS} + \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	低共熔点	821	37.5	1.8	60.7
2	$L + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	双升点	827	36.6	2.0	61.4
3	$L + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	785	25.4	5.4	69.2
4	$L + \text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{NCS}_5$	双升点	785	25.0	5.4	69.6
5	$L \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_3\text{S}_6 + \text{NCS}_5$	低共熔点	755	24.4	3.6	72.0
6	$L \rightleftharpoons \text{N}_3\text{S}_6 + \text{NCS}_5 + \text{S}(\text{石英})$	低共熔点	755	22.0	3.8	74.2
7	$L + \text{S}(\text{石英}) + \text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{NCS}_5$	双降点	827	19.0	6.8	74.2
8	$L + \text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \alpha\text{-石英} \rightleftharpoons \alpha\text{-鳞石英}$	晶型转变	870	18.7	7.0	74.3
9	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_3\text{S}_6 + \text{S}$	双升点	1035	13.7	12.9	73.4
10	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_2\text{S}_3 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	1035	19.0	14.5	66.5
11	$\alpha\text{-CS} \xrightleftharpoons{L+\alpha\text{-鳞石英}} \beta\text{-CS}$	多晶转变	1110	14.4	15.6	73.0
12	$\alpha\text{-CS} \xrightleftharpoons{L+\text{NC}_2\text{S}_3} \beta\text{-CS}$	多晶转变	1110	17.7	16.5	62.8

当然,在选择玻璃组成时,除了析晶性能外,还必须综合考虑到玻璃的其它工艺性能和使用性能。各种实用的钠钙硅酸盐玻璃的化学组成一般波动于下列范围内:12%~18%Na<sub>2</sub>O, 6%~16%CaO, 68%~82%SiO<sub>2</sub>, 即其组成点位于图 6-48 上用虚线画出的平行四边形区域内,而并不在低共熔点 6。这是由于尽管点 6 组成的玻璃析晶能力最小,但其中的氧化钠含量太高(22%),其化学稳定性和强度不能满足使用要求。

相图还可以帮助我们分析玻璃生产中产生失透现象的原因。对上述成分的玻璃的析晶能力进行的研究表明,析晶能力最小的玻璃是 Na<sub>2</sub>O 与 CaO 含量之和等于 26%, SiO<sub>2</sub> 含量 74% 的那些玻璃,即配料组成位于 8-9 界线附近的玻璃。这与我们在上面所讨论的玻璃析晶能力的一般规律是一致的。如果配料中 SiO<sub>2</sub> 含量增加,组成点离开界线进入 SiO<sub>2</sub> 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 CaO 含量增加,容易出现硅灰石(CS)析晶;Na<sub>2</sub>O 含量增加时,则容易析出失透石(NC<sub>3</sub>S<sub>6</sub>)晶体。因此,根据对玻璃中失透结石的鉴定,结合相图,可以为分析其产生原因及提出改进措施提供一定的理论依据。

熔制玻璃时,除了参照相图选择不易析晶而又符合性能要求的配料组成,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,或混料不匀而使局部熔体组成偏离配料组成,都容易造成玻璃的析晶。

## § 6-5 四元系统

对于四元凝聚系统  $f = c - p + 1 = 5 - p$

当  $f = 0, p = 5$ , 即系统中可能存在的平衡共存的相数最多为五个;当  $P = 1, f = 4$ , 即系统中的最大自由度数为 4, 这四个独立变量指温度和四个组分中任意三个的浓度。

### 一、四元系统组成表示方法

四元系统的组成通常用图 6-49 所示的正四面体表示。正四面体的四个顶点表示 A, B, C, D 四个纯组分的一元系统。六条棱 AB, BC, CA, AD, BD, CD 分别表示六个相应的二元系统。四个正三角形侧面 ABC, ADC, ABD, BCD 代表相应的四个三元系统。正四面体内任一点则表示一个四元系统的组成。

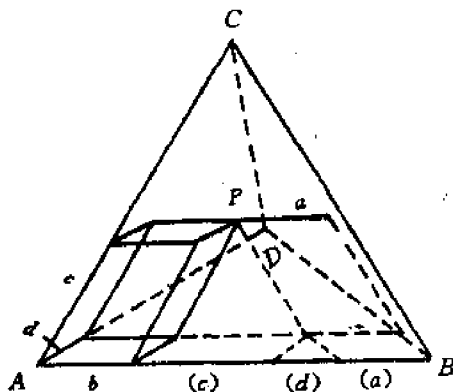


图 6-49 浓度四面体

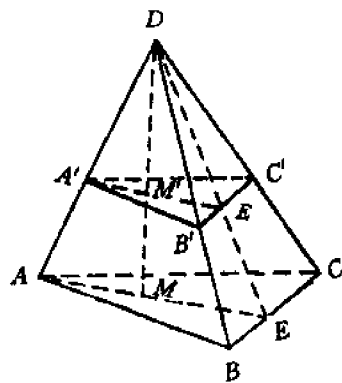


图 6-50

把浓度四面体  $ABCD$  上各棱边均分为一百等分, 则四面体内任一点  $P$  的组成可用下述方法确定: 过  $P$  点作平面平行于  $ABC$  面, 该平面在  $AD$  棱边的截距为  $d$ , 则  $P$  点中  $D$  组分的含量为  $d\%$ ; 过  $P$  点作平面平行于  $ADC$  面, 该平面在  $AB$  棱边上的截距为  $b$ , 则  $P$  点中  $B$  组分的含量为  $b\%$ ; 过  $P$  点作平面平行于  $ABD$  面, 该平面在棱边  $AC$  上的截距为  $c$ , 则  $P$  点中  $C$  组分的含量为  $c\%$ ;  $P$  点中  $A$  组分含量  $a\% = 1 - b\% - c\% - d\%$ 。

与三元系统的浓度三角形相似, 四元系统的浓度四面体也有几个规则对我们分析四元相图是有用的。

1. 平行于四面体某一侧面的平面上的各点, 其第四组分的含量相等。图 6-50 上的平面  $A'B'C'$  平行于底面  $ABC$ , 该面上的各点所表示的组成中  $D$  含量不变。

2. 通过四面体某条棱边的平面上的各点, 其它二个组分的含量之比相等。图 6-50 中的  $ADE$  面上的各点所表示的组成中,  $A, B, C, D$  四组分的含量皆不相同, 但  $C$  含量与  $B$  含量之比却是相同的。

3. 通过四面体某个顶点的直线上的各点, 其它三个组分含量之比相等。如图 6-50 中的  $DM$  线上离  $D$  点愈远的点,  $D$  含量愈低,  $A, B, C$  三组分含量愈高, 但  $A$  含量,  $B$  含量,  $C$  含量之比却是保持恒定的。

在浓度四面体内, 杠杆规则, 重心原理仍然是适用的。

## 二、简单四元系统

### 1. 状态图

图 6-51 是一个最简单的四元系统状态图。浓度四面体的六条棱边表示的六个二元  $A-B, B-C, C-A, A-D, B-D, C-D$  都是简单二元系统。 $e_1, e_2, e_3, e_4, e_5, e_6$  分别是这六个简单二元系统的低共熔点。浓度四面体的四个侧面表示的四个三元  $A-B-C, A-B-D, B-C-D, A-C-D$  都是简单三元系统,  $E_1, E_2, E_3, E_4$  分别是它们的三元低共熔点。在三元系统  $A-B-C, A-B-D, A-C-D$  中组分  $A$  的初晶区在四元系统中发展为靠近  $A$  角顶的初晶空间。任一组成点落在此空间内的高温熔体冷却时将首先析出  $A$  的晶体, 系统处于二相平衡状态。在四面体的其它三个角顶附近也有相应的  $B, C, D$  初晶空间。分隔二个初晶空间的曲面称为界面。界面上的液相与相邻二初晶空间所代表的晶相处于三相平衡状态。如界面  $e_4E_2EE_4$  是从三元系统界线  $e_4E_2$  及  $e_4E_4$  发展而来, 在此界面上的液相与  $A, D$  晶相平衡共存。系统中共有六个界面。相邻三个初晶空间交界处的曲线称为界线, 界线上的液相与这三个初晶空间所表示的晶相四相平衡。如界线  $E_4E$  系从三元无变点  $E_4$  发展而来, 在  $E_4E$  上的液相与  $A, C, D$  三晶相平衡共存。系统中共有四条界线。最后, 四个初晶空间, 四条界线交汇于  $E$  点,  $E$  点是系统的四元低共熔点, 冷却时从  $E$  点液相中同时析出  $A, B, C, D$  四晶相, 系统处于五相平衡状态。

在四元系统的浓度四面体内已无法安置温度坐标, 通常是采用每隔一定温度间隔作一个

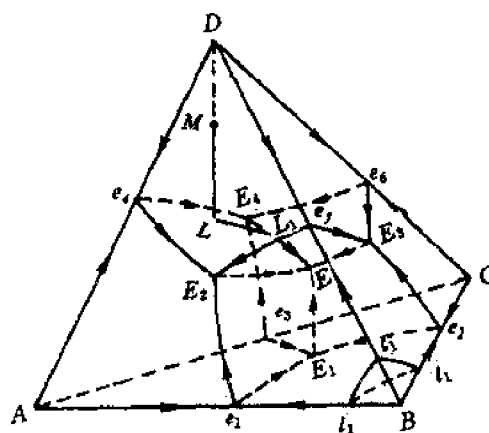


图 6-51 简单四元系统状态图

等温曲面的方法来表示温度。如图 6-51 中,凡组成点落在  $t_1$  等温曲面上的配料,加热到  $t_1$  温度时完全熔融,冷却时则在  $t_1$  温度开始析出  $B$  晶体。因此,四元相图上任一点既表示组成,也表示温度,这和三元系统平面投影图上每一点既表示组成也表示温度的情况是类似的。一些重要的点(如化合物熔点及无变量点)的温度,往往在相图上直接标出或另外列表说明。此外,四元系统相图上的界线,也用箭头标出温度下降的方向。

## 2. 结晶路程

以组成为  $M$  的熔体为例,讨论简单四元系统的结晶路程。 $M$  点位于组分  $D$  的初晶空间,将  $M$  熔体冷却到  $M$  点温度  $T_M$ ,液相首先对  $D$  饱和,将从熔体中析出第一粒  $D$  晶体。随后液相点将沿  $DM$  连线的延长线方向变化,因为在整个  $D$  初晶空间析晶时,虽然液相中的  $D$  含量不断减少, $A, B, C$  含量不断增加,但  $A, B, C$  含量之比不会改变(或根据杠杆规则,物系点  $M$ 、固相点  $D$  及液相点三点应在一条直线上,且固液二相点应分布于物系点两侧)。当系统温度冷却到  $L$  点温度  $T_L$ ,液相点到达界面  $e_4E_3EE_4$  上的  $L$  点,液相不但对组分  $D$  饱和,而且对组分  $A$  也达到饱和,因而从熔体中同时析出  $D, A$  晶体。此后液相将沿与  $D, A$  晶体平衡的  $e_4E_2EE_4$  界面向温度下降的方向变化,但究竟沿界面上哪一条路线变化呢?由于液相在界面上析晶时只析出  $D, A$  晶体,留在液相中的  $B, C$  二组分的含量之比是不会改变的,因而液相必定沿着由点  $M$  与  $AD$  棱所确定的平面与  $e_4E_2EE_4$  界面相交而得到的曲线  $LI_1$  变化。当系统冷却到  $T_{L1}$  温度,液相点到达界线  $E_4E$  上的  $L_1$  点,液相开始对组分  $C$  也达到饱和,从熔体中将同时析出  $D, A, C$  三种晶体。其后,液相点将随温度下降沿  $E_4E$  界面向  $E$  点变化。在低共熔点  $E$ ,从液相中同时析出  $D, A, C, B$  四种晶体,系统处于五相平衡状态,根据相律,  $f = 5 - p = 0$ ,因而系统温度保持在  $T_E$  不变,液相组成也保持在  $E$  点不变,直至最后一滴液相结晶。

## 三、生成化合物的四元系统

简单四元系统内组分之间不生成任何化合物,因而其界面、界线,无变点都是共熔性质的。若组分之间生成化合物,则情况就要复杂得多。我们只讨论其中的二种最简单的情况,即生成一个一致熔融二元化合物的四元系统和生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统。在生成一个不一致熔融化合物时,四元相图上的界面、界线、无变点不一定是共熔性质的,可能出现各种转熔性质的界面、界线、无变点。因此,我们首先需要判明一张四元相图上的界面、界线、无变点的性质,才能分析其结晶路程。

### 1. 界面、界线、无变点性质的判别

#### (1) 界面性质判别方法

四元系统相图的界面可以是共熔界面,即冷却时从界面液相中同时析出二种晶相,也可以是转熔界面,即冷却时界面液相回吸一种晶体,析出另一种晶体。在同一界面上,也可能发生从共熔性质向转熔性质的转变。判断的方法,类似于三元系统界线性质的判别方法,即

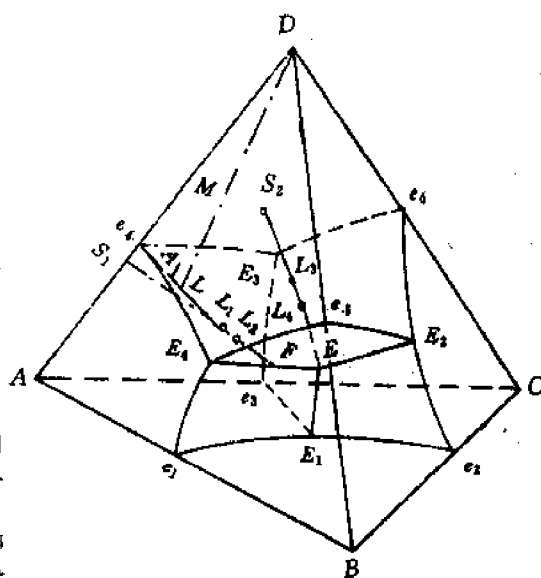


图 6-52 界面、界线性质的判别

利用切线规则。

以图 6-52 上的界面  $e_4E_1EE_3e_4$  为例说明切线规则的应用。与此界面液相平衡的晶相是  $A, D$ 。因此,与此界面相应的连线是  $AD$ 。 $M$  熔体在  $e_4E_1EE_3e_4$  界面上析晶时,液相点将沿界面上  $e_4F$  曲线变化( $e_4F$  是过  $AD$  棱边和  $M$  点的平面与此界面的交线)。设冷却到某温度时,液相点到达此曲线上的  $L_1$  点,利用切线规则可以判断  $L_1$  点具有共熔性质或转熔性质。过  $L_1$  点作曲线  $e_4F$  的切线,切线与连线  $AD$  相交于  $S_1$  点。若交点  $S_1$  位于连线上,即位于  $A, D$  点之间,则从  $L_1$  点液相中同时析出  $A, D$  晶体,即  $L_1$  点具有共熔性质;若交点  $S_1$  位于  $AD$  线延长线上,则  $L_1$  点液相回吸远离交点的晶相,析出靠近交点的晶相,即  $L_1$  点具有转熔性质。

## (2) 界线性质的判别

四元系统的界线代表了系统的四相平衡状态。判断界线上任一点的性质可以综合运用切线规则和重心规则。与图 6-52 中的界线  $E_3E$  上的液相平衡的晶相是  $A, C, D$ , 因此,与界线  $E_3E$  相应的三角形是  $\triangle ACD$ 。在界线上任一点  $L_3$  作此界线的切线,切线与  $\triangle ACD$  相交于  $S_2$  点。如果  $S_2$  点位于  $\triangle ACD$  的重心位(图 6-53A),则  $L_3$  点具有共熔性质,即冷却时在  $L_3$  点发生  $L_3 \rightarrow A + C + D$  的共析晶过程;如果  $S_2$  点位于  $\triangle ACD$  之外的交叉位(图 6-53B),则  $L_3$  点具有一次转熔性质,即冷却时在  $L_3$  点发生  $L_3 + A \rightarrow C + D$  的一次转熔过程;如果  $S_2$  点位于  $\triangle ACD$  的共轭位(图 6-53C),则  $L_3$  点具有二次转熔性质,即冷却时在  $L_3$  点发生  $L_3 + A + C \rightarrow D$  的二次转熔过程。

## (3) 无变量点性质的判别

四元系统的无变量点代表了系统的五相平衡状态。设与无变量点  $L_1$  的液相平衡的四晶相是  $A, B, C, D$ , 则无变量点  $L_1$  的性质可以根据  $L_1$  点与  $A, B, C, D$  四晶相组成点所形成的四面体的相对位置来判定。图 6-54(A) 中的  $L_1$  点位于四面体  $ABCD$  内,此无变量点是低共熔点,冷却时在  $L_1$  点发生  $L_1 \rightarrow A + B + C + D$  的共析晶过程;图 6-54(B) 中的  $L_1$  点不在四面体  $ABCD$  内,而在四面体的一个侧面  $BCD$  的外侧,此无变量点是一次转熔点,冷却时,远离  $L_1$  的那个角顶所代表的晶相  $A$  被回吸,析出的晶相是  $B, C, D$ ,即在  $L_1$  点发生  $L_1 + A \rightarrow B + C + D$  的一次转熔过程;图 6-54(C) 中的  $L_1$  点位于四面体的一条棱  $CD$  的外侧,此无变量点是一个二次转熔点,冷却时被回收的晶相是  $A, B$ ,析出的晶相是  $C, D$ ,即在  $L_1$  点发生  $L_1 + A + B \rightarrow C + D$  的二次转熔过程;图 6-54(D) 中的  $L_1$  点位于四面体的一个角顶  $D$  的外侧,该无变量点是一个三次转熔点,冷却时  $L_1$  点液相将回吸  $A, B, C$  晶体而析出  $D$  晶体,即发生  $L_1 + A + B + C \rightarrow D$  的三次转熔过程。

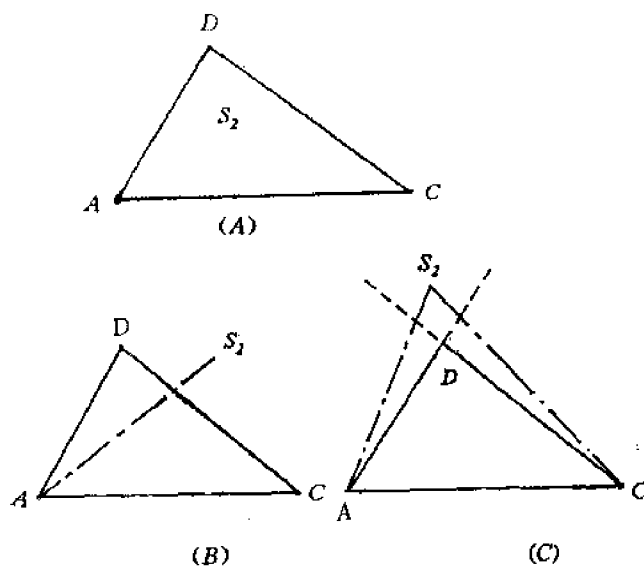


图 6-53  $S_2$  点的不同位置

(A)  $S_2$  点位于重心位; (B)  $S_2$  点位于交叉位;  
(C)  $S_2$  点位于共轭位



$+C \rightarrow D$  的三次转熔过程。

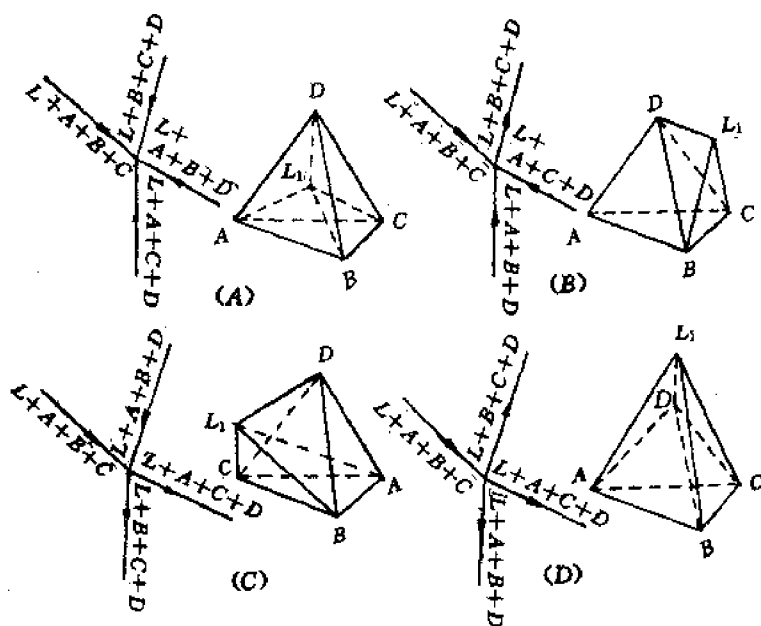


图 6-54 无变量点性质的判别

(A) 低共熔点; (B) 一次转熔点; (C) 二次转熔点; (D) 三次转熔点;

四元系统的无变量点一定处于四条界线的交点。判断无变量点的性质,还可以根据相交于该无变点的四条界线的温度下降方向作为判据。凡低共熔点,四条界线的温降箭头必定都指向它;凡一次转熔点,有一条界线的温降箭头离开它;凡二次转熔点,有二条界线的温降箭头离开它;凡三次转熔点,则有三条界线的温降箭头离开它。从每一条温降箭头离开无变点的界线上所标示的平衡相可以判断被该无变点液相回吸的晶相。如图 6-54(B) 中的一次转熔点,温降箭头离开该无变点的界线上标示的平衡四相是  $L, B, C, D$ , 则被回吸的晶相是  $A$ 。

## 2. 生成一致熔融二元化合物的四元系统

在图 6-55 所示的四元系统  $A-B-C-D$  中,组分  $A, B$  之间生成一个二元化合物  $F$ 。化合物组成点位于其初晶空间内,因而是一

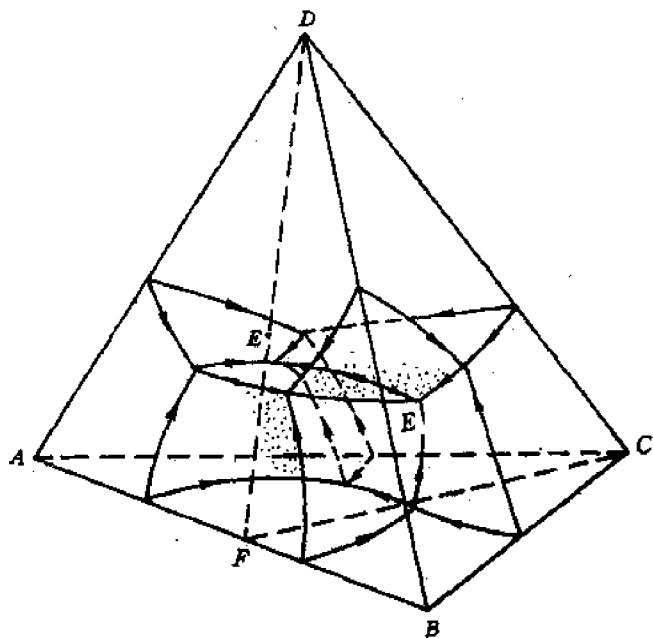


图 6-55 生成一个一致熔融二元化合物的四元系统相图

个一致熔融二元化合物。

相图上有五个初晶空间,九个界面,七条界线和二个四元无变点  $E, E'$ 。

三元系统连线规则的原理在判断四元系统界面和界线的温度最高点时仍然适用。界面与相应连线的交点是界面上的温度最高点。界线与相应三角形平面的交点是界线上的温度最高点。若二者不能直接相交,可使之延长相交。根据上述判断方法,可以标出各条界线的温度下降方向。

运用界面、界线性质的判别方法可以判定本系统相图上所有界面界线都是共熔性质的。

与无变点  $E$  平衡的晶相是  $B, C, D, F$ 。 $E$  点位于相应的四面体  $BCDF$  内,因而是一个低共熔点。无变点  $E'$  也位于其相应的四面体  $AFCD$  内,因而也是一个低共熔点。这样,以  $\Delta FCD$  为界,  $A-B-C-D$  四元系统被划分为二个简单分四元系统。凡组成在四面体  $BCDF$  内的高温熔体必定在  $E$  点结束析晶;凡组成在四面体  $AFCD$  内的高温熔体则在  $E'$  点结束析晶。

### 3. 生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统

图 5-56 所示的四元系统中  $A, B$  组分间生成一个二元化合物  $G$ 。化合物组成点不在其初晶空间内,因而是一个不一致熔融二元化合物。相图上也有五个初晶区,九个界面,七条界线和二个无变点  $E, P$ 。

与  $EP$  界线上的液相平衡的晶相是  $G, C, D$ 。延长  $EP$  界线与相应的三角形  $GCD$  平面相交,根据交点位置,可以判定该界线上的温度下降方向应从  $P$  点指向  $E$  点。

根据界面性质的判别方法,可以判定界面  $P_1P_2PP_3$  是转熔界面,冷却时在界面上发生  $L+B \rightarrow G$  的转熔过程。其它界面均为共熔界面。

根据界线性质的判别方法,可以判定界线  $P_3P$  及  $P_2P$  具有一次转熔性质。冷却时,在  $P_3P$  界线上发生的一次转熔过程是  $L+B \rightarrow D+G$ ,在  $P_2P$  界线上发生的一次转熔过程则是  $L+B \rightarrow G+C$ 。其它界线均为共熔界线。共熔界

线的温度下降方向用单箭头表示,转熔界线的温度下降方向用双箭头表示。

根据无变点性质判别方法,可以判定  $E$  点是一个低共熔点。冷却时,从  $E$  点液相中同时析出  $A, G, C, D$  晶体。 $P$  点是一个一次转熔点,冷却时发生  $L_P+B \rightarrow G+C+D$  的一次转熔过程。

由于化合物  $G$  不是一个一致熔融化合物,  $\Delta GCD$  不能将  $A-B-C-D$  四元系统划分成二个

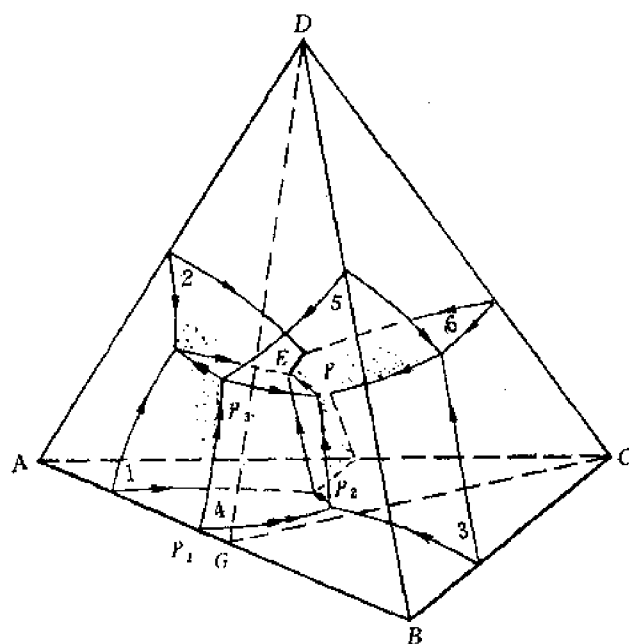


图 5-56 生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统相图

简单分四元系统。但  $\Delta GCD$  把浓度四面体划分成二个分四面体,对判断析晶产物和析晶终点仍是有帮助的。任何组成点位于分四面体  $AGCD$  内的熔体,其最终析晶产物是  $A, G, C, D$  四种晶体,析晶终点则是与该分四面体相应的无变点  $E$ ;任何组成点位于分四面体  $BCDG$  内的熔体,其最终析晶产物是  $B, C, D, G$  晶体,而析晶终点则是与该分四面体相应的无变点  $P$ 。

#### 四、 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统

本系统是  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  四元系统富钙部分的一个分四元系统,与硅酸盐水泥熟料的煅烧密切相关。

##### 1. 状态图

图 6-57 是  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$  系统的状态图。四面体的四个侧面代表了四个三元系统  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CaO}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}-\text{C}_2\text{S}$ 。在这些侧面上的  $h, k, x, W$  等是一些三元无变量点,其温度、性质及组成列于表 6-8。

系统中有六个初晶空间  $\text{CaO}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$  和  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,它们都是从三元系统中相应的初晶区发展而来的。 $\text{CaO}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ 、 $\text{C}_{12}\text{A}_7$  的初晶空间位于其相应的角顶。 $\text{C}_3\text{S}$  的初晶空间呈薄片状,前面是  $\text{CaO}$  初晶空间,后面是  $\text{C}_2\text{S}$  初晶空间,右上方是  $\text{C}_4\text{AF}$  初晶空间,右下方是  $\text{C}_3\text{A}$  初晶空间。因  $\text{C}_3\text{S}$  是不一致熔化合物,  $\text{C}_3\text{S}$  组成点不位于其初晶空间内。 $\text{C}_3\text{A}$  初晶空间与其它五个初晶空间均毗邻。因  $\text{C}_3\text{A}$  同样是一个不一致熔化合物,其组成点也不在  $\text{C}_3\text{A}$  初晶空间内。熔体在初晶空间内析晶时,从液相中析出一种晶体,系统处于二相平衡状态。

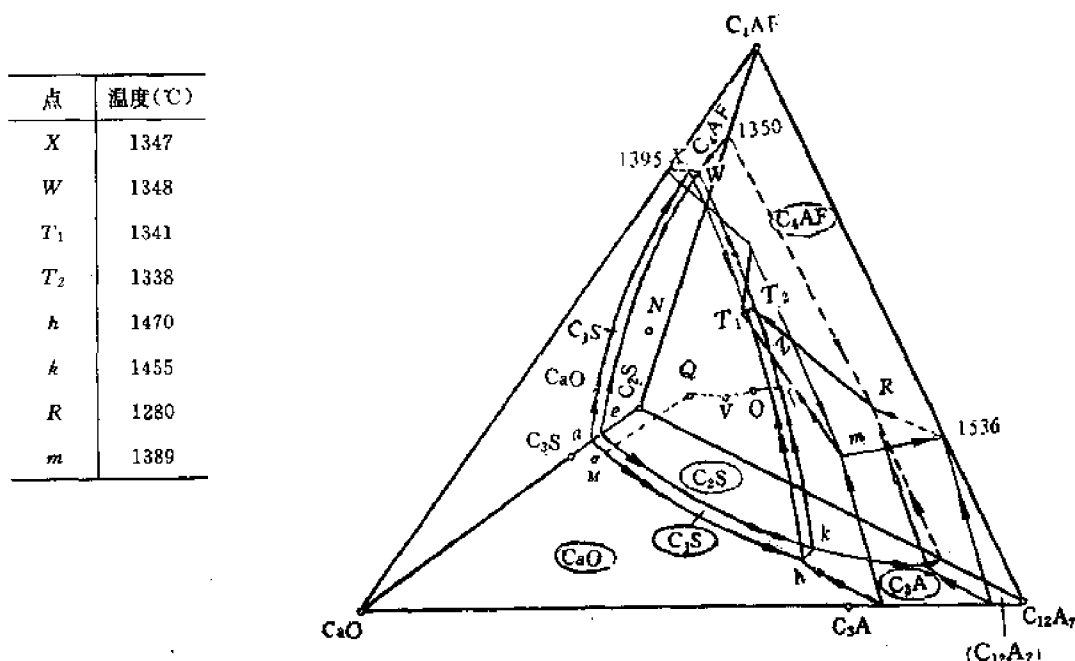


图 6-57  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$  系统相图

把二个初晶空间分开的是界面,界面上的液相与二种晶相平衡。如  $\text{C}_3\text{S}$  初晶空间与其它四个初晶空间毗邻,因而有四个界面。 $aXT_1ha$  是  $\text{CaO}$  和  $\text{C}_3\text{S}$  初晶空间的界面。 $eWT_2ke$  是  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$  初晶空间的界面,  $T_1XWT_2T_1$  是  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_4\text{AF}$  初晶空间的界面,  $hT_1T_2kh$  是  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{A}$  初

晶空间的界面。界面上的液相分别和相应的二种晶相平衡。

三个相邻的初晶空间相交于界线。如  $T_1W$  是  $C_3S$ 、 $C_2S$  与  $C_4AF$  三初晶空间的界线,它是一条一次转熔界线,液相回吸  $C_2S$ ,析出  $C_3S$  和  $C_4AF$ 。 $T_2k$  则是  $C_3S$ 、 $C_2S$  与  $C_3A$  三初晶空间的界线,它也是一条一次转熔界线,液相回吸  $C_2S$ ,析出  $C_3S$  和  $C_3A$ 。与界线  $T_2R$  上的液相平衡的晶相是  $C_2S$ 、 $C_3A$  和  $C_4AF$ 。 $T_2R$  是一条共熔界线, $Z$  点是该界线上的温度最高点,因为  $Z$  点是  $T_2R$  与相应三角形  $C_2S$ - $C_3A$ - $C_4AF$  平面的交点。

四个初晶空间(或四条界线)相交于无变量点。本系统共有三个四元无变量点  $T_1$ 、 $T_2$  及  $R$ 。 $T_1$  是  $CaO$ 、 $C_3S$ 、 $C_4AF$  及  $C_3A$  四初晶空间的汇交点,它位于相应的分四面体  $CaO$ - $C_3S$ - $C_4AF$ - $C_3A$  的某一个面( $C_3S$ - $C_3A$ - $C_4AF$ )的外侧,是一个一次转熔点。冷却时  $T_1$  点液相回吸  $CaO$ ,生成  $C_3S$ 、 $C_3A$  和  $C_4AF$ , $L_{T_1}+CaO \rightarrow C_3S+C_3A+C_4AF$ 。 $T_2$  是一个低共熔点,因为它位于相应分四面体  $C_3S$ - $C_2S$ - $C_4AF$ - $C_3A$  的内部,冷却时从  $T_2$  点液相中同时析出  $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_4AF$  和  $C_3A$  晶体。任何配料组成点处于  $C_3S$ - $C_2S$ - $C_4AF$ - $C_3A$  分四面体中的高温熔体,均在  $T_2$  点结束析晶。 $R$  点也是一个低共熔点,与  $R$  点液相平衡的晶相是  $C_2S$ 、 $C_4AF$ 、 $C_3A$  及  $C_{12}A_7$ 。 $R$  点与  $C_2S$ 、 $C_4AF$ 、 $C_{12}A_7$  的三元低共熔点非常接近,二者几乎重合。与这三个四元无变量点相应,整个  $CaO$ - $C_2S$ - $C_4AF$ - $C_{12}A_7$  四元系统可以划分为三个分四元系统。 $T_1$ 、 $T_2$  及  $R$  点的温度、组成和性质列于表 6-8。

表 6-8  $CaO$ - $C_2S$ - $C_{12}A_7$ - $C_4AF$  系统中的三元及四元无变量点

无变量点	温度 (°C)	相 间 平 衡	平衡性质	化 学 组 成 (%)			
				CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$k$	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	$L \rightleftharpoons C_4AF+C_2S+C_{12}A_7+C_3A$	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	56.0	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. 结晶路程

硅酸盐水泥熟料的主要矿物组成是  $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$  和  $C_4AF$ ,因而其配料组成是在分四面体  $C_3S$ - $C_2S$ - $C_4AF$ - $C_3A$  内,配料的析晶终点是  $T_2$  点。 $T_2$  点温度 1338°C,  $T_2$  点组成以氧化物计为  $CaO$  54.8%,  $Al_2O_3$  22.7%,  $Fe_2O_3$  16.5%,  $SiO_2$  6%,以化合物计为  $C_3S$  16.6%,  $C_2S$  16.0%,  $C_3A$  32.3%,  $C_4AF$  50.1%。 $T_2$  点铝氧率  $P=Al_2O_3/Fe_2O_3=1.38$ 。

硅酸盐水泥生料有高铁配料和高铁配料之分。高铁配料的铝氧率  $P>1.38$ ,高铁配料的铝氧率  $P<1.38$ 。下面分别讨论这两种配料的结晶路程。

### (1) 铝氧率 $P>1.38$ 的配料的结晶路程

由于配料中  $Fe_2O_3$  含量低,配料点接近  $CaO$ - $C_{12}A_7$ - $C_2S$  底面,如图中的  $M$  点。 $M$  点位于  $CaO$  初晶空间,从液相中首先析出  $CaO$  晶体,液相点沿  $CaO$ - $M$  连线的延长线变化到  $CaO$ - $C_3S$  界面上的  $Q$  点时(图 6-57 及 6-58),发生  $L+CaO \rightarrow C_3S$  的转熔过程。随后,液相点在界面上将沿由  $CaO$ 、 $C_3S$  和  $M$  三点决定的平面与  $CaO$ - $C_3S$  界面的交线  $QV$  运动。由于在  $QV$  上任一点所作的切线(如  $bd$ )都交于  $CaO$ - $C_3S$  连线的延长线上,在这一冷却阶段, $CaO$  不断被回吸, $C_3S$

不断析出。到达V点, CaO 被回吸完(C<sub>3</sub>S, M, V 三点处于一条直线), 液相点穿过界面进入C<sub>3</sub>S的初晶空间, 沿VO线向C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S界面前进, 从液相中不断结晶出C<sub>3</sub>S。液相点到达C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S界面上的O点, 开始L→C<sub>3</sub>S+C<sub>2</sub>S的共析晶过程, 随后液相点将在界面上沿由C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, M三点决定的平面与C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S界面的交线Of运动, 从液相中不断析出C<sub>3</sub>S和C<sub>2</sub>S。液相点到达T<sub>2</sub>K界线上的f点, 开始回吸C<sub>3</sub>S, 析出C<sub>2</sub>S和C<sub>3</sub>A, 并随着温度下降, 沿KT<sub>2</sub>界线到达低共熔点T<sub>2</sub>。在T<sub>2</sub>点, 从液相中同时析出C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF晶体, 析晶过程结束。

上述结晶路程液相点的变化是

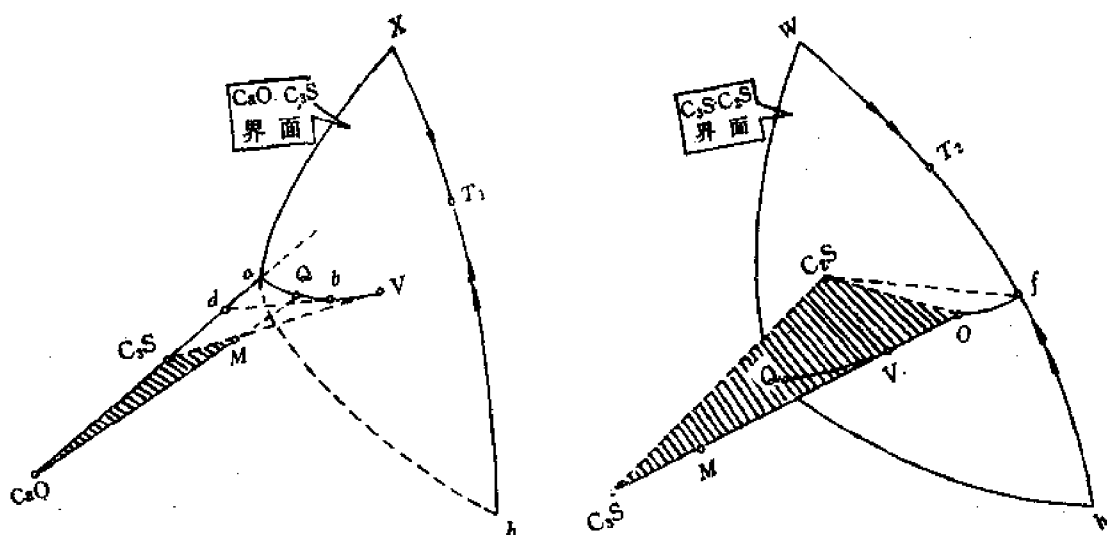
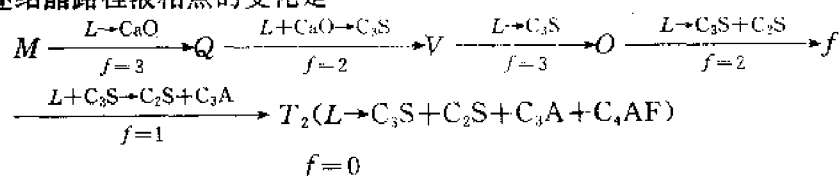
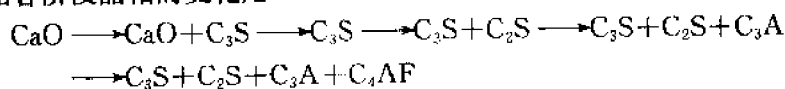


图 6-58 M 配料的结晶路程

析晶各阶段晶相的变化是



(2) 铝氧率  $P < 1.38$  的配料的结晶路程

由于配料中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量较高, 配料点位于 M 配料的上方, 如图中的 N 点。N 点同样位于 CaO 初晶空间, 其开始的析晶路程, 与 M 点相似。当在 CaO-C<sub>3</sub>S 界面上 CaO 被回吸完, 液相穿过 C<sub>3</sub>S 初晶空间到达 C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S 界面时, 液相点位于界面上部, 因而继续降温时, 液相点沿 C<sub>3</sub>S-C<sub>2</sub>S 界面运动到 WT<sub>2</sub> 界线, 而不是 KT<sub>2</sub> 界线。在 WT<sub>2</sub> 线上, 液相回吸 C<sub>2</sub>S, 析出 C<sub>3</sub>S 和 C<sub>4</sub>AF。到达 T<sub>2</sub> 点, 从液相中同时析出 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A 和 C<sub>4</sub>AF 晶体, 析晶过程结束。

3. 在水泥生产中的应用

(1) 配料

硅酸盐水泥生料的配料中  $\text{CaO}$  含量增加,一般会提高熟料中  $\text{C}_3\text{S}$  的含量。但  $\text{CaO}$  含量过高,配料点进入  $\text{CaO}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$  分四面体,则即使在平衡加热平衡析晶的条件下  $\text{CaO}$  也不可能被完全吸收,熟料中必然会残留游离  $\text{CaO}$ ,导致水泥安定性不良。事实上,由于实际生产过程的不平衡性,配料中  $\text{CaO}$  含量往往比  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$  平面所确定的极限含量要低。如在某些国家水泥生产中所采用的  $\text{CaO}$  最大含量,就是用  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_4\text{AF}-h$  平面计算的。

## (2) 烧成

液相形成的温度及液相量对水泥熟料的煅烧十分重要。由于水泥生料的配料组成在  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}-\text{C}_3\text{A}$  分四面体内,在平衡加热条件下,液相开始出现的温度应为  $T_2$  点的  $1338^\circ\text{C}$ 。在此温度下,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  四晶相低共熔形成  $T_2$  组成的液相。当其中某一晶相完全熔融,系统消失一相后,系统温度便可以继续上升,此时的液相量是在  $1338^\circ\text{C}$  下可能获得的最大液相量。显然,  $P > 1.38$  的配料首先消失的晶相是  $\text{C}_4\text{AF}$ ,而  $P < 1.38$  的配料首先消失的晶相则是  $\text{C}_3\text{A}$ 。在  $T_2$  温度下系统可能获得的液相量,运用杠杆规则不难加以计算。

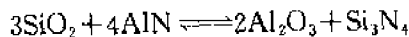
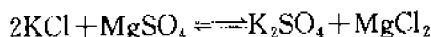
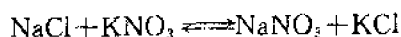
如同在  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元系统中曾讨论过的,实际生产的加热过程一般是非平衡的。由于  $\text{C}_3\text{S}$  生成困难,在加热过程中首先生成的是  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  和  $\text{C}_2\text{S}$ 。因此,系统开始出现液相的温度不是平衡加热时的  $T_2$  点温度,而是与上述四矿物平衡的低共熔点  $R$  的温度  $1280^\circ\text{C}$ 。实际上,由于配料中还有其它微量氧化物组分,出现液相的温度比  $1280^\circ\text{C}$  更低。液相在较低的温度下形成,将促进  $\text{C}_2\text{S} + \text{CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$  的反应,对熟料的烧成是有利的。

## (3) 冷却

在讨论结晶路程时曾述及,  $P > 1.38$  的配料冷却时液相点首先到达  $KT_2$  界线,  $\text{C}_3\text{S}$  被回吸,生成  $\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{A}$ 。而  $P < 1.38$  的配料冷却时液相点首先到达  $WT_2$  界线,  $\text{C}_2\text{S}$  被回吸,生成  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_4\text{AF}$ 。因此,水泥生产中采取急冷措施对于  $P > 1.38$  的配料是有利的,可以抑制  $\text{C}_3\text{S}$  被回吸,使熟料有较高的  $\text{C}_3\text{S}$  含量。而对于  $P < 1.38$  的配料,慢冷却有利于  $\text{C}_2\text{S}$  的回吸和  $\text{C}_3\text{S}$  含量的增加。因而,对于铝氧率值不同的生料,在烧成带内的降温速度应该有所区别。

# § 6-6 交互三元系统

组分间存在离子交换反应的系统称为交互系统。



上述体系中虽然存在四种化学物质,但由于彼此间有一个离子交换反应联系着,其独立组分数为 3,因而是一个三元系统,称为三元交互系统。

## 一、组成表示方法

三元交互系统的组成不用三角形,而用正方形表示。在正方形的四个角顶分别表示系统中的四种纯化学物质,而且规定,在反应方程式同一边的二种物质必须置于正方形同一对角线的二个角顶。

在三元交互系统中,阳离子总当量数与阴离子总当量数必定相等。因此,三元交互系统的组成经常用离子当量百分数来表示。如由  $0.1\text{molKNO}_3$ ,  $0.7\text{molKCl}$  和  $0.8\text{molNaNO}_3$  构成的熔盐,其组成点可根据各离子的当量百分数确定。在此熔体中,各离子的当量数为  $\text{K}^+ - 0.8$ ,

$\text{Na}^+ - 0.8, \text{Cl}^- - 0.7, \text{NO}_3^- - 0.9$ 。各离子的当量百分数为

$$\text{Na}^+ - \frac{0.8}{0.8+0.8} = 50\%, \text{K}^+ - 50\%$$

$$\text{Cl}^- - \frac{0.7}{0.7+0.9} = 43.75\%, \text{NO}_3^- - 56.25\%$$

在浓度正方形上,把此三元交互系统的四种盐按图 6-59 放置于四个角顶。正方形每条对角线二端角顶的盐处于反应方程式的同一边。从 NaCl 角顶出发,具有相同阴离子的 NaCl-KCl 边表示阳离子的离子当量百分数,而具有相同阳离子的 NaCl-NaNO<sub>3</sub> 边则表示阴离子的离子当量百分数。在 NaCl-KCl 边上根据 K<sup>+</sup> 的离子当量百分数为 50% 得到 E 点。在 NaCl-NaNO<sub>3</sub> 边上根据 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子的当量百分数为 56.25% 得到 D 点。过 E 点、D 点分别作平行于正方形相应边的平行线 EE', DD'。EE' 和 DD' 相交于 F 点, F 点即该系统的组成点。

对于价数不等的离子互换反应(如上述例举的第二个和第三个交互系统),一般是应用等电价百分数来表示其组成。此时把反应式改写成如下形式:



在浓度正方形角顶分别标注 (KCl)<sub>2</sub>, (SiO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (AlN)<sub>4</sub>, (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 等等。各离子百分数则分别以离子基 K<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>, Al<sub>4</sub>, O<sub>6</sub>, N<sub>4</sub> 作为计算基准。

不用离子当量百分数,直接用各物质摩尔百分数或质量百分数也是可以的。如上例中已知 KNO<sub>3</sub>, KCl 及 NaNO<sub>3</sub> 的摩尔数,换算成各物质的摩尔百分含量,将 KCl-KNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub> 作为一个浓度三角形,按浓度三角形表示组成的方法同样可以确定 F 点。

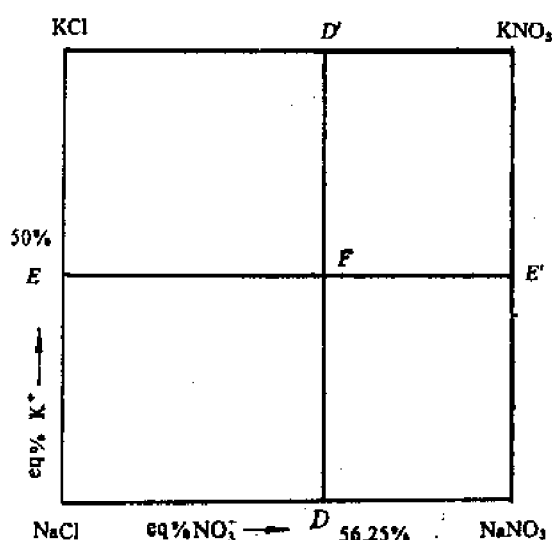


图 6-59 浓度正方形

## 二、状态图

三元交互系统的立体状态图是一个正方柱体。温度用垂直于浓度正方形底面的坐标表示。与一般三元相图一样,实际应用的不是立体图,而是空间液相面、界线及无变点在底面的投影图。在这种投影图上,温度也用等温线或界线上的温降箭头表示,界线和无变点也有共熔和转熔之分,判读一般三元系统相图的基本规则(杠杆规则,连线规则,切线规则,重心规则等)也都能适用。

图 6-60 是一个三元交互系统的平面投影图。图中有 BY, AX, BX, AY 四种物质的初晶区,五条界线及二个三元无变点 E<sub>1</sub>, E<sub>0</sub>。对角线 AY-BX 将系统划分为二个简单三元 AY-BY-BX 和 BX-AY-AX。根据重心规则, E<sub>1</sub>, E<sub>0</sub> 分别是这二个分三元系统的低共熔点。E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub> 则是各相应二元系统的低共熔点。

界线 E<sub>1</sub>E<sub>0</sub> 与相应连线 AY-BX 相交的 e 点是界线上的温度最高点,也是 AY-BX 这个二元系统的二元低共熔点。任何 AY 和 BX 的配料,即组成点落在 AY-BX 线上的配料,其高温

熔体都在  $e$  点结束析晶,析晶产物是  $AY$  和  $BX$ 。另一条对角线  $BY-AX$  情况就不同了。如将  $BY$  和  $AX$  配料,加热到高温完全熔融获得熔体  $D$ ,冷却时首先析出  $BX$ ,液相点到达界线后析出  $BX$  和  $AY$ ,最后在低共熔点  $E_0$  析出  $BX$ ,  $AY$  和  $AX$ 。其析晶产物不是  $BY$  和  $AX$ ,表明  $BY-AX$  并不能构成一个真正的二元系统。我们把  $AY-BX$  这条对角线称为稳定对角线,因为这条对角线二端的二个盐的混合物是稳定的。 $BY-AX$  则称为不稳定对角线。稳定对角线不但有其相应的界线,而且与相应界线直接相交。

图 6-61 是具有单转熔点  $P$  的三元交互系统相图。在这张相图上,对角线  $BY-AX$  没有相应的界线,对角线  $AY-BX$  虽有相应的界线,但并不和相应界线直接相交,因而系统中不存在稳定对角线,不能把系统划分成二个分三元系统。 $P$  点是一个单转熔点,它和  $E$  点不同,不是同时析出三种晶相,而是回吸  $AX$  晶体,析出  $AY$  和  $BX$  晶体。

三元交互系统中是否具有稳定对角线是由系统中离子互换反应的方向所决定的。在不可逆交互系统中,平衡强烈偏向反应的某一方。在反应  $AX+BY \rightarrow AY+BX$  中,如果平衡强烈偏向  $AY+BX$  一方,则在相图中会出现稳定对角线,这条稳定对角线就是  $AY-BX$ ,它只与  $AY$ ,  $BX$  二个初晶区相截(图 6-60)。反之,在可逆交互系统中,平衡并不显著偏向某一方,这时在相图上就不会出现稳定对角线。在可逆交互系统的相图上,两条对角线所穿过的相区中,至少有一个属于反应方程式右边某个盐,一个属于反应方程式左边某个盐(图 6-61)。

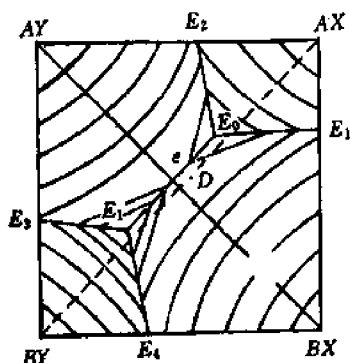


图 6-60 不可逆交互系统

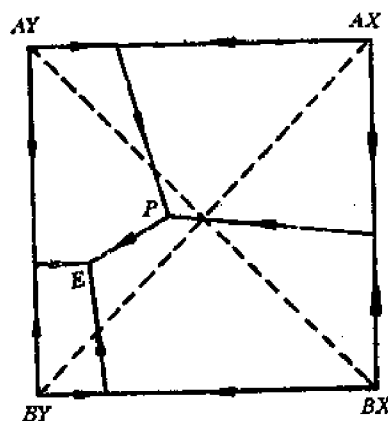


图 6-61 可逆交互系统

三元交互系统的组分间同样可能有各种不同的物理、化学作用(形成固溶体,生成化合物等),其相图图形因而会具有不同的形态。

分析三元交互系统的结晶路程,与分析一般三元系统的结晶路程完全相同。根据无变点划分出分三角形后,配料点落在何分三角形内,与此分三角形相应的无变点即是其析晶终点,而此分三角形的顶点所表示的三种晶相物质即其结晶产物。

## 习 题

### 6-1 名词解释

1. 凝聚系统; 2. 介稳平衡; 3. 无变量点; 4. 一致熔融化合物与不一致熔融化合物; 5. 共熔界线与转熔界线; 6. 连线规则与切线规则; 7. 低共熔点, 单转熔点(双升点)与双转熔点(双降点);



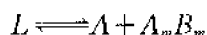
## 8. 液相独立析晶。

6-2 简述  $\text{SiO}_2$  的多晶转变现象,说明为什么在硅酸盐产品中  $\text{SiO}_2$  经常以介稳状态存在。

6-3 参照图 6-24 绘出在低共熔点以上有多晶转变的二元系统(图 6-14)的不同组成试样的冷却曲线(不少于六条),并在冷却曲线的不同阶段标明系统中所存在的平衡各相。

6-4 为了避免差热曲线的基线出现较大漂移,有人采取的措施是将试样和标准样品等重称量;有人则是按照试样和标准样品的比热大小,采取等热容的原则分别称量试样和标准样品。哪一种措施是对的?为什么?

6-5 具有不一致熔化合物的二元系统(图 6-10),在低共熔点  $E$  发生如下析晶过程:



$E$  点  $B$  含量为 20%。化合物  $A_mB_m$  含  $B$  量 64%。今有  $C_1$  和  $C_2$  二种配料,已知  $C_1B$  含量是  $C_2B$  含量的 1.5 倍,且高温熔融冷却析晶时,从该二配料中析出的初相(即达低共熔温度前析出的第一种晶体)含量相等。试计算  $C_1$  和  $C_2$  的组成。

6-6 今通过实验测得如图 6-62 所示各相图,试判断这些实验结果的正确性。是错的,指出错误所在,说明理由。

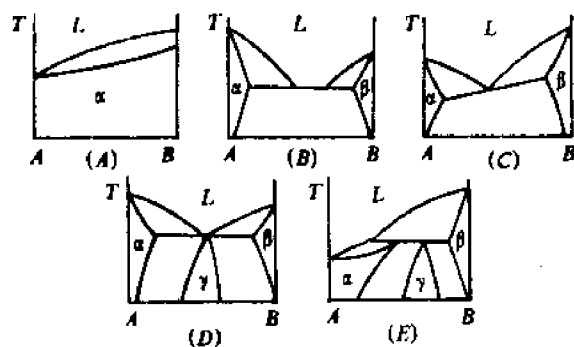


图 6-62

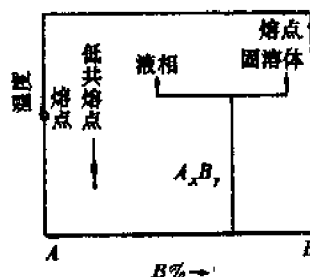


图 6-63

6-7 图 6-63 示意地表示出生成一个不一致熔化合物  $A_xB_y$  和形成固溶体  $S_{B(A)}$  的二元系统,请完成此相图的草图。

6-8 已知  $A$  和  $B$  两组分构成具有低共熔点的有限固溶体二元系统(图 6-16)。试根据下列实验数据绘制概略相图: $A$  的熔点为  $1000^\circ\text{C}$ ,  $B$  的熔点为  $700^\circ\text{C}$ 。含  $B$  25% 的试样在  $500^\circ\text{C}$  完全凝固,其中含  $73\frac{1}{3}\%$  初相  $S_{A(B)}$  和  $26\frac{2}{3}\%$   $S_{A(B)} + S_{B(A)}$  共生体。含  $B$  50% 的试样在同一温度下凝固完毕,其中含 40% 初相  $S_{A(B)}$  和 60%  $S_{A(B)} + S_{B(A)}$  共生体,而  $S_{A(B)}$  相总量占晶相总量的 50%。实验数据均在达到平衡状态时测定。

6-9 参阅图 6-10,请用蓝线标出熔体 2 冷却结晶过程中液相状态点的变化途径,用红线标出固相状态点的变化途径。说明结晶过程各阶段系统所发生的相变化。

6-10 在三元系统的浓度三角形上画出下列配料的组成点,并注意其变化规律。

①  $A=10\%$   $B=70\%$   $C=20\%$

②  $A=10\%$   $B=20\%$   $C=70\%$

③  $A=70\%$   $B=20\%$   $C=10\%$

今有配料①3kg, 配料②2kg, 配料③5kg, 若将此三配料混合加热至完全熔融, 试依据杠杆规则用作图方法求熔体的组成点。

6-11 试完成图 6-64 上配料点 1, 2, 3 的结晶路程(表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段系统中发生的相变化)。

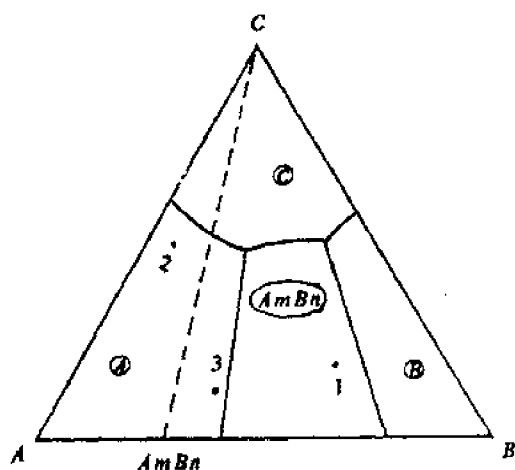


图 6-64

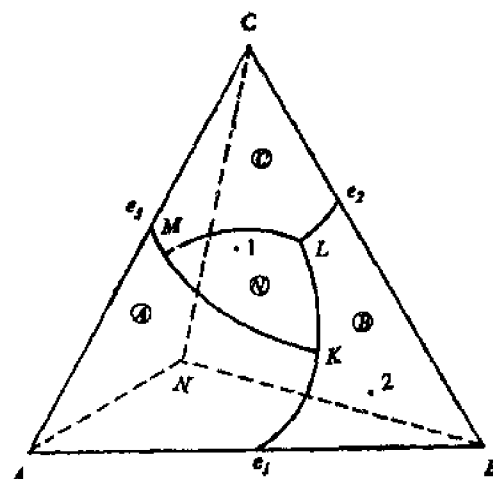


图 6-65

6-12 图 6-65 为生成一个三元化合物的三元相图

1. 判断三元化合物  $N$  的性质。
2. 标出边界曲线的温降方向(转熔界线用双箭头)。
3. 指出无变点  $K$ 、 $L$ 、 $M$  的性质。
4. 分析点 1, 2 的结晶路程(表明液固相组成点的变化及各阶段的相变化)

6-13 指出图 6-66 所示三元系统相图中的错误。

6-14 如图 6-43, 配料  $P$  的液相在无变点  $k$  发生独立析晶, 最终在低共熔点  $F$  结束析晶。问此时所获得的  $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$  和  $C_{12}A_7$  四种晶相的含量各为多少? 如果在  $F$  点仍未达到充分平衡, 残留液相能否离开  $F$  点向其它无变点继续转移? 为什么?

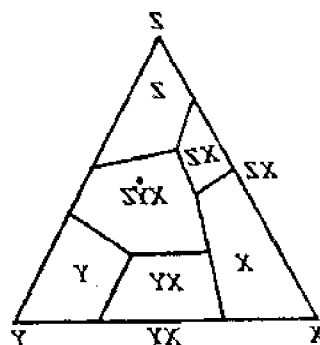


图 6-66

6-15 一名学生在实验室工作, 某日下午用高温炉熔融由  $K_2O$ 、 $CaO$  和  $SiO_2$  配合均匀的混合料。到傍晚, 配合料已呈完全熔融状态, 正在保温时, 由于电源事故停电, 高温炉在晚间缓慢自然冷却。第二天, 该生为了好奇, 将已冷却在高温炉中的试样作 X 射线分析, 所得结果使他大惑不解, 因为发现试样中存在有五种矿物晶相:  $\beta-CaSiO_3$ ,  $2K_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$ ,  $2K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ ,  $K_2O \cdot 3CaO \cdot 6SiO_2$  和  $K_2O \cdot 2CaO \cdot 6SiO_2$ 。请你帮助回答:

1. 为什么试样中存在的晶相多于三个?
2. 原始配合料的组成点在哪个副三角形内?
3. 电源出事故前,高温炉已达到(最低)温度是多少度?
4. 在分析 X 射线图谱时,这位学生开始认为有  $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$  晶相存在的可疑迹象,但经过考虑后,确认该晶相是不会从试样中析晶的。他为什么能得出这个结论? ( $K_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  富硅部分相图见图 6-67)

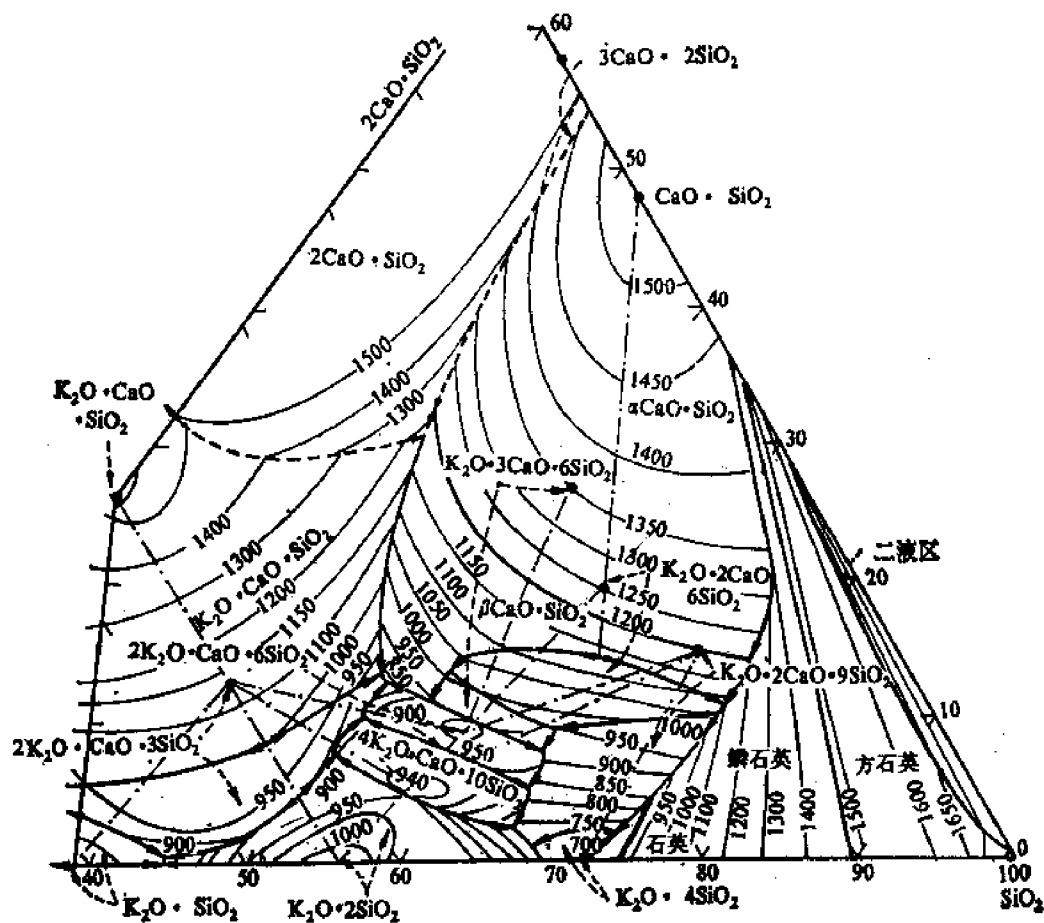


图 6-67  $K_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  系统相图

6-16 如图 6-43,若原始液相组成位于配料圈内,并恰好在  $CaO$  和  $C_3S$  初晶区的边界曲线上。

1. 说明此液相的结晶路程。
2. 在缓慢冷却到无变点  $k$  的温度  $1455^\circ C$  时急剧冷却到室温,则最终获得哪些相? 各相含量如何?

6-17 如图 6-43,今取配料成分恰如无变点  $k$  的组成,在充分平衡条件下,问:

1. 加热该配合料,什么温度开始出现液相?
2. 要使物料全部熔融,至少要加热到多高温度?

3. 写出配合料加热到开始出现液相时和全部熔融时的反应过程。

6-18 某种陶瓷制品以长石  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  和高岭土  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  配料。观察烧成制品的显微结构,发现由莫来石晶体和玻璃相组成。问:

1. 瓷坯的配料中,长石与高岭土各为若干?
2. 瓷体结构中,莫来石晶体和玻璃相的量各多少?

6-19 见图 6-68。若系统组成  $W$  以各个氧化物配料,试计算氧化物的配合比。组成  $C$  又怎样?

6-20 图 6-68 为在一个三元系统(钠长石-钙长石)内生成连续固溶体(斜长石)的三元系统相图。透辉石和斜长石初晶区的界线温度下降方向如箭头所示。配料  $C$  冷却析晶时,液相组成从  $C$  点沿  $CA$  曲线到达  $A$  点,与液相  $A$  平衡共存的斜长石组成相当于结线另一端的  $B$  点。试问,在液相组成达  $A$  点瞬时析出的斜长石组成应如何确定,其含钠量是多少?

6-21 试计算图 6-68 上熔体  $W$  和熔体  $C$  在冷却析晶过程中:

1. 液相组成到达  $A$  点时,平衡各相的含量。
2. 析晶结束,最终获得的透辉石和斜长石的含量。

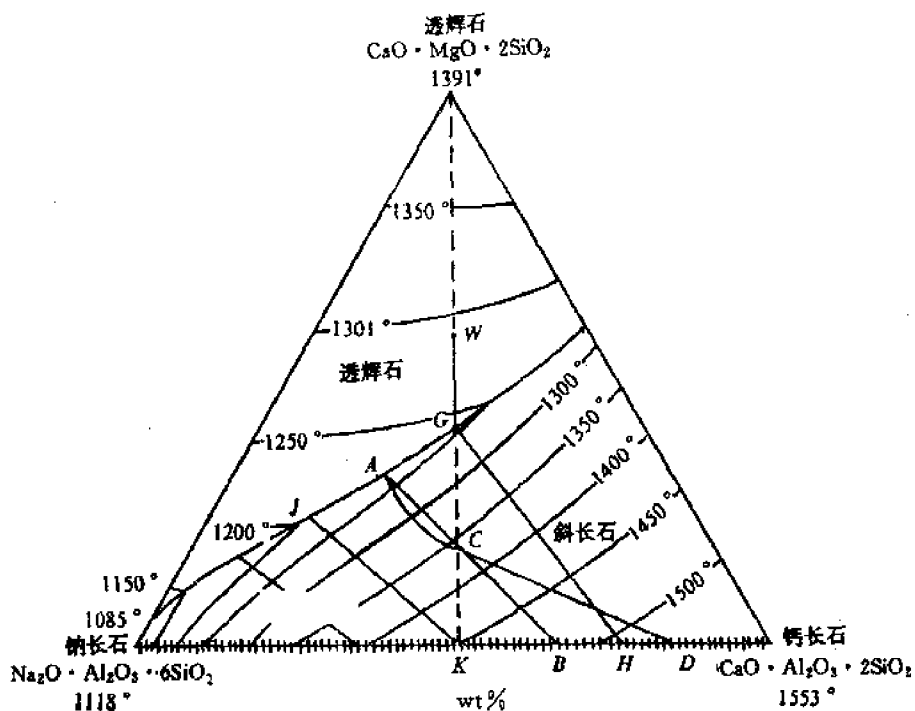


图 6-68

## 第七章 扩散与固相反应

晶体结构的主要特征是其原子或离子的规则排列。然而实际晶体中原子或离子的排列总是或多或少地偏离了严格的周期性。在热起伏的过程中,晶体的某些原子或离子由于振动剧烈而脱离格点进入晶格中的间隙位置或晶体表面,同时在晶体内部留下空位。显然,这些处于间隙位置上的原子或原格点上留下来的空位并不会永久固定下来,它们将可以从热涨落的过程中重新获取能量,在晶体结构中不断地改变位置而出现由一处向另一处的无规则迁移运动。这就是晶格中原子或离子的扩散。

晶格中原子或离子的扩散是晶体中发生物质运输的基础,无机非金属材料制备、使用中很多重要的物理化学过程都与扩散有着密切的联系。例如离子晶体的导电、固溶体的形成、相变过程、固相反应、烧结、金属材料的涂搪或陶瓷材料的封接、耐火材料的侵蚀性等。因此研究固体中扩散的基本规律对认识材料的性质、制备和生产具有一定性能的固体材料均有十分重大的意义。

### § 7-1 晶体中扩散的基本特点与宏观动力学方程

#### 一、基本特点

物质在流体(气体或液体)中的传递过程是一个早为人们所认识的自然现象。对于流体由于质点间相互作用比较弱,且无一定的结构,故质点的迁移可如图 7-1 中所描述的那样,完全随机地朝三维空间的任意方向发生。其每一步迁移的自由行程(与其它质点发生碰撞之前所行走的路程)也随机地决定于该方向上最邻近质点的距离。质点密度越低(如在气体中),质点迁移的自由程也就越大。因此在流体中发生的扩散传质往往总是具有很大的速率和完全的各向同性。当然,流体的流动变形能力赋予了流体中的另一传质方式——对流传质。

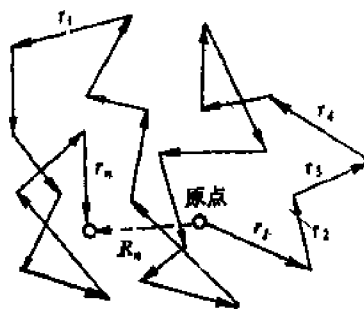


图 7-1 扩散质点的无规行走轨迹

与流体中的情况不同,质点在固体介质中的扩散远不如在流体中那样显著。固体中的扩散则有其自身的特点:①构成固体的所有质点

均束缚在三维周期性势阱中,质点与质点间的相互作用强。故质点的每一步迁移必须从热涨落中获取足够的能量以克服势阱的能量。因此固体中明显的质点扩散常开始于较高的温度,但实际上又往往低于固体的熔点。②晶体中原子或离子依一定方式所堆积成的结构将以一定的对称性和周期性限制着质点每一步迁移的方向和自由行程。例如图 7-2 中所示处于平面点阵内间隙位的原子,只存在四个等同的迁移方向,每一迁移的发生均需获取高于能垒  $\Delta G$  的能量,迁移自由程则相当于晶格常数大小。所以晶体中的质点扩散往往具有各向异性,其扩散速率也

远低于流体中的情况。

## 二、扩散动力学方程

### 1. 菲克定律

虽然在微观上流体或固体介质中,由于其本身结构的不同而使质点的扩散行为彼此存在较大的差异。但从宏观统计的角度看,介质中质点的扩散行为都遵循相同的统计规律。1855 年德国物理学家 A·菲克(Adolf Fick)于大量扩散现象的研究基础之上,首先对这种质点扩散过程作出了定量描述,并提出了浓度场下物质扩散的动力学方程——菲克第一和第二定律。

菲克第一定律认为:在扩散体系中,参与扩散质点的浓度因位置而异,且可随时间而变化。即浓度  $c$  是位置坐标  $x, y, z$  和时间  $t$  的函数。在扩散过程中,单位时间内通过单位横截面的质点数目(或称扩散流量密度)  $\vec{J}$  正比于扩散质点的浓度梯度  $\vec{\nabla}C$ :

$$\vec{J} = -D\vec{\nabla}C = -D\left(i\frac{\partial c}{\partial x} + j\frac{\partial c}{\partial y} + k\frac{\partial c}{\partial z}\right) \quad (7-1)$$

式中  $D$  为扩散系数,其量纲为  $L^2T^{-1}$ (在 SI 和 CGS 单位制中分别为  $m^2/s$  和  $cm^2/s$ );负号表示粒子从浓度高处向浓度低处扩散,即逆浓度梯度的方向扩散。

式(7-1)同时表明,若质点在晶体中扩散,则其扩散行为还依赖于晶体的具体结构,对于一般非立方对称结构晶体,扩散系数  $D$  为二阶张量,此时式(7-1)可写成分量的形式:

$$\left. \begin{aligned} J_x &= -D_{xx}\frac{\partial c}{\partial x} - D_{xy}\frac{\partial c}{\partial y} - D_{xz}\frac{\partial c}{\partial z} \\ J_y &= -D_{yx}\frac{\partial c}{\partial x} - D_{yy}\frac{\partial c}{\partial y} - D_{yz}\frac{\partial c}{\partial z} \\ J_z &= -D_{zx}\frac{\partial c}{\partial x} - D_{zy}\frac{\partial c}{\partial y} - D_{zz}\frac{\partial c}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (7-2)$$

对于大部分的玻璃或各向同性的多晶陶瓷材料,可以认为扩散系数  $D$  将与扩散方向无关而为一标量。

菲克第一定律是质点扩散定量描述的基本方程。它可以直接用于求解扩散质点浓度分布不随时间变化的稳定扩散问题,但同时又是不稳定扩散(质点浓度分布随时间变化)动力学方程建立的基础。

今考虑如图 7-3 所示的扩散体系中任一体积元  $dx dy dz$ ,在  $\delta t$  时间内由  $x$  方向流进的净物质增量应为:

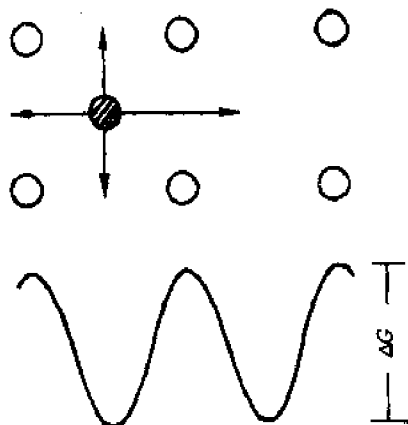


图 7-2 间隙原子扩散势场示意图

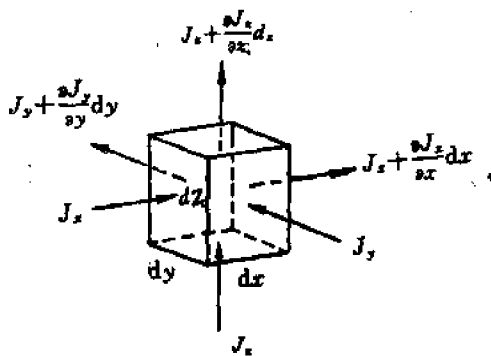


图 7-3 扩散体积元示意图

$$\begin{aligned}\Delta J_x &= J_x dydz\delta t - (J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx) dydz\delta t \\ &= -\frac{\partial J_x}{\partial x} dx dydz\delta t\end{aligned}\quad (7-3)$$

同理在  $y, z$  方向流进的净物质增量分别为:

$$\Delta J_y = -\frac{\partial J_y}{\partial y} dx dydz\delta t \quad (7-4)$$

$$\Delta J_z = -\frac{\partial J_z}{\partial z} dx dydz\delta t \quad (7-5)$$

放在  $\delta t$  时间内整个体积元中物质净增量为:

$$\Delta J_x + \Delta J_y + \Delta J_z = -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right) dx dydz\delta t \quad (7-6)$$

若  $\delta t$  时间内, 体积元中质点浓度平均增量为  $\delta c$ , 则根据物质守恒定律,  $\delta c dx dydz$  应等于式(7-6), 因此得:

$$\begin{aligned}\frac{\delta c}{\delta t} &= -\left(\frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z}\right) \\ \text{或} \quad \frac{\partial c}{\partial t} &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} C)\end{aligned}\quad (7-7)$$

若假设扩散体系具各向同性, 且扩散系数  $D$  不随位置坐标变化, 则有:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (7-8)$$

对于球对称扩散, 上式可变换为球坐标表达式:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (7-9)$$

式(7-7)为不稳定扩散的基本动力学方程式, 它可适用于不同性质的扩散体系。但在实际应用中, 往往为了求解简单起见, 而常采用式(7-8)之形式。

## 2. 扩散的布朗运动理论

菲克第一、第二定律定量地描述了质点扩散的宏观行为, 在人们认识和掌握扩散规律过程中起了重要的作用。然而, 菲克定律仅仅是一种现象的描述, 它将除浓度以外的一切影响扩散的因素都包括在扩散系数之中, 而又未能赋予其明确的物理意义。

1905 年爱因斯坦(Einstein)在研究大量质点作无规布朗运动的过程中, 首先用统计的方法得到扩散方程, 并使宏观扩散系数与扩散质点的微观运动得到联系。现将该理论简述如下:

为简单起见先考虑质点扩散发生于一维方向上。设在扩散过程中的某一时刻  $t$  参与扩散的质点浓度分布为  $c(x, t)$ , 即在时刻  $t$  位于  $x$  和  $x+dx$  之间(在单位截面之内)的质点数为  $c(x, t)dx$ , 由于质点运动的无规性, 设扩散质点于  $t$  时刻位于  $x$  和  $x+dx$  之间的几率为  $f(x, t)dx$ 。函数  $f(x, t)$  称为质点位移的分布函数。显然由于参与扩散的质点总是在一维长棒中, 并由于无外场作用任一质点均有相同的几率向  $(x)$  或  $(-x)$  方向扩散, 故  $f(x, t)$  应有如下性质:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x, t) dx = 1 \quad \text{和} \quad f(x, t) = f(-x, t) \quad (7-10)$$

扩散经  $\tau$  时间后, 质点的浓度分布将由  $c(x, t)$  变成  $c(x, t+\tau)$ 。不难理解, 它们之间将有下列式得到联系:

$$c(x, t+\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-x', \tau) c(x', t) dx' \quad (7-11)$$

令  $\xi = x - x'$  得:

$$c(x, t + \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi, \tau) c(x - \xi, t) d\xi \quad (7-12)$$

可以认为当经历时间  $\tau$  很短时, 质点相应的位移量  $\xi$  也将是一小量, 故可将式(7-12)左右两边分别依  $\tau$  和  $\xi$  的幂级数展开:

$$c(x, t + \tau) = c(x, t) + \tau \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{2} \tau^2 \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} + \dots \quad (7-13)$$

$$c(x - \xi, t) = c(x, t) - \xi \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \dots \quad (7-14)$$

代入(7-12)式的右方, 求积分, 略去高次项并考虑  $f(x, t)$  的性质见式(7-10)可得:

$$c(x, t + \tau) = c(x, t) + \frac{1}{2} \bar{\xi^2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7-15)$$

式中 
$$\bar{\xi^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 f(\xi, \tau) d\xi \quad (7-16)$$

令上式与(7-13)式相等, 并略去(7-13)式中的高次项, 则得:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{2\tau} \bar{\xi^2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

这就是爱因斯坦最初得到的一维扩散方程。不难理解, 若质点可同时沿空间三维方向跃迁, 且具有各向同性, 则其相应扩散方程应为:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{6\tau} \bar{\xi^2} \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (7-17)$$

将上式与式(7-8)比较, 可得菲克扩散定律中的扩散系数:

$$D = \bar{\xi^2} / 6\tau \quad (7-18)$$

根据式(7-16),  $\bar{\xi^2}$  为扩散质点在时间  $\tau$  内位移平方的平均值。对于固态扩散介质, 设原子迁移的自由程为  $r$ , 原子的有效跃迁频率为  $f$ , 于是有:  $\bar{\xi^2} = f \cdot \tau \cdot r^2$ 。将此关系代入式(7-18)中, 便有:

$$D = \bar{\xi^2} / 6\tau = \frac{1}{6} f \cdot r^2 \quad (7-19)$$

由此可见, 扩散的布朗运动理论确定了菲克定律中扩散系数的物理含义。在固体介质中, 作无规则布朗运动的大量质点的扩散系数决定于质点的有效跃迁频率  $f$  和迁移自由程  $r$  平方的乘积。显然, 对于不同的晶体结构和不同的扩散机构, 质点的有效跃迁频率  $f$  和迁移自由程  $r$  将具有不同的数值。因此, 扩散系数既是反映扩散介质微观结构, 又是反映质点扩散机构的一个物性参数。

### 三、扩散动力学方程的应用举例

在实际固体材料的研制生产过程中, 经常会遇到众多与原子或离子扩散有关的实际问题。因此, 求解不同边界条件的扩散动力学方程式往往是解决这类问题的基本途径。一般情况下, 所有的扩散问题可归结成稳定扩散与不稳定扩散两大类。所谓稳定扩散正如前面所言, 是指那些在所研究的扩散过程中, 扩散物质的浓度分布不随时间变化的扩散过程。这类问题可直接使用菲克第一定律而得到解决。不稳定扩散是指扩散物质浓度分布随时间变化的一类扩散, 这类问题的解决应借助于菲克第二定律。

#### 1. 稳定扩散

考虑一高压氧气球罐的氧气泄漏问题。设氧气球罐内外直径分别为  $r_1$  和  $r_2$ , 罐中氧气压力为  $P_1$ , 罐外氧气压力为大气中氧分压为  $P_2$ 。由于氧气泄漏量极微, 故可认为  $P_1$  不随时间变化。因此当达到稳定状态时氧气将以一恒定速率泄漏。由扩散第一定律可知, 单位时间内氧气泄漏



量:

$$\frac{dG}{dt} = -4\pi r^2 D \frac{dc}{dr} \quad (7-20)$$

式中  $D$  和  $\frac{dc}{dr}$  分别为氧分子在钢罐壁内的扩散系数和浓度梯度。对上式积分得:

$$\frac{dG}{dt} = -4\pi D \frac{c_2 - c_1}{\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}} = -4\pi D r_1 r_2 \frac{c_2 - c_1}{r_2 - r_1}$$

(7-21)

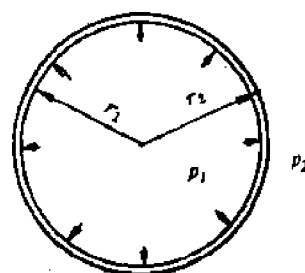


图7-4 氧气通过球罐壁扩散泄漏示意图

式中  $c_2$  和  $c_1$  分别为氧气分子在球罐外壁和内壁表面的溶解浓度。根据西弗尔特(Sievert)定律:双原子分子气体在固体中的溶解度通常与压力的平方根成正比  $C = K \sqrt{P}$ 。得单位时间内氧气泄漏量:

$$\frac{dG}{dt} = -4\pi D r_1 r_2 K \frac{\sqrt{P_2} - \sqrt{P_1}}{r_2 - r_1}$$

## 2. 不稳定扩散

不稳定扩散中典型的边界条件可分成两种情况:一是在整个扩散过程中扩散质点在晶体表面的浓度  $C_0$  保持不变,例如在气相扩散的情形。晶体处于扩散物质的恒定蒸汽压下。第二种情况为一定量的扩散质  $Q$  由晶体表面向内部扩散。属于这种扩散的实例如陶瓷试样表面镀银、银向试样内部扩散。再例半导体硅片中硼和磷的扩散等。

以一维扩散为例,讨论两种边界条件下,扩散动力学方程的解。对第一类情况(如图7-5所示)可归结为如下边界条件的不稳定扩散求解问题:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \\ t=0, x \geq 0 \quad C(x, t) &= 0 \\ t > 0, C(0, t) &= C_0 \end{aligned} \right\} \quad (7-22)$$

详细求解过程叙述如下:引入新变量  $u = x/\sqrt{t}$  则有:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{dC}{du} \cdot \frac{u}{2t} \quad (7-23a)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial u^2} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial C}{\partial u} \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) = \frac{1}{t} \frac{d^2 C}{du^2} \quad (7-23b)$$

将(7-23)关系式代入(7-22)式并整理得二阶线性微分方程:

$$2D \frac{d^2 C}{du^2} + u \frac{dC}{du} = 0 \quad (7-24)$$

令  $\frac{dC}{du} = z$ , 则(7-24)式容易解得:

$$C(x, t) = A \int e^{-u^2/4D} du + B$$

令  $\beta = u/2\sqrt{D} = x/2\sqrt{Dt}$ , 上式可写成:

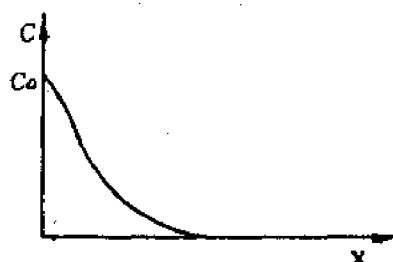
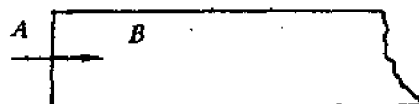


图7-5 晶体表面处于扩散质恒定蒸汽压下 ( $C_0 = \text{常数}$ ), 扩散质于晶体内部浓度分布曲线

$$C(x,t) = A \int_0^\beta e^{-\xi^2} d\xi + B$$

考虑边界条件确定积分常数:

$$\text{当 } x \rightarrow \infty \text{ 时 } \beta \rightarrow 0, C(\infty, t) = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B = 0$$

$$\text{当 } x=0 \text{ 时 } \beta=0, C(0, t) = B = C_0$$

故得积分常数:

$$A = -C_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}}; B = C_0$$

于是任意时刻  $t$ , 扩散体系扩散质点浓度分布为:

$$C(x,t) = C_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\xi^2} d\xi\right) \quad (7-25a)$$

引入误差函数的余误差函数概念:

$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\xi^2} d\xi; \operatorname{erfc}(\beta) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\xi^2} d\xi$$

得第一类边界条件下不稳定扩散数学解为:

$$C(x,t) = C_0 \cdot \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{Dt}) \quad (7-25b)$$

因此, 在处理实际问题时, 利用误差函数表可很方便地得到扩散体系中任何时刻  $t$ , 任何位置  $x$  处扩散质点的浓度  $C(x,t)$ ; 反之, 若从实验中测得  $C(x,t)$ , 便可求得扩散深度  $x$  与时间  $t$  的近似关系:

$$x = \operatorname{erfc}^{-1}\left(\frac{C(x,t)}{C_0}\right) \cdot \sqrt{Dt} = K \sqrt{Dt} \quad (7-26)$$

由式(7-26)可知,  $x$  与  $t^{1/2}$  成正比。所以在—指定浓度  $C$  时, 增加一倍扩散深度则需延长四倍的扩散时间。这一关系对晶体管或集成电路生产中的控制扩散(结深)有着重要的作用。

不稳定扩散中的第二类边界条件如图7-6所示:

$$\text{当 } t=0, |x|>0 \quad C(x,0)=0$$

而当  $t>0$  时, 扩散到晶体内部的质点总数不变为  $Q$ , 即  $\int_{-\infty}^{\infty} C(x) dx = Q$ , 此时扩散动力学方程式(7-8)一维解为:

$$C(x,t) = \frac{Q}{2\sqrt{Dt\pi}} \exp\{-x^2/4Dt\} \quad (7-27)$$

这一边界条件下的解常用于扩散系数的测定。将一定量放射性示踪剂涂于固体长棒的一个端面上。测量经历一定的时间后, 从表面到不同深度处放射性原子的浓度, 便可利用(7-27)式求得扩散系数  $D$ , 其数据处理步骤如下:

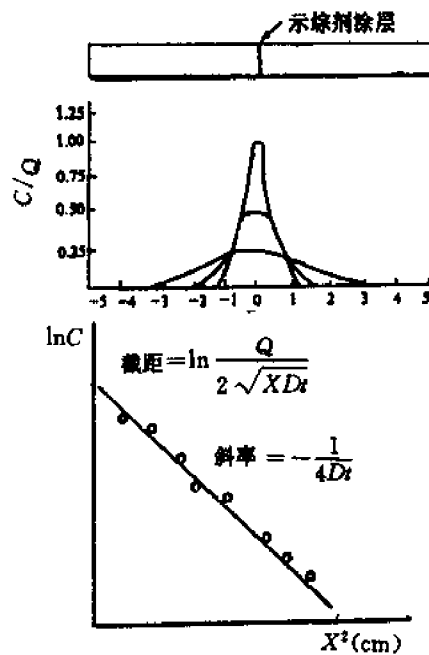


图7-6 定量扩散质  $Q$  由晶体表面( $x=0$ )向内部扩散的过程

将(7-27)式两边取对数:

$$\ln C(x, t) = \ln \frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} - x^2/4Dt \quad (7-28)$$

用  $\ln C(x, t) \sim x^2$  作图得一直线, 其斜率为  $-\frac{1}{4Dt}$ , 截距为  $\ln Q/2\sqrt{\pi Dt}$ , 由此即可求出扩散系数  $D$ 。

## § 7-2 扩散过程的推动力、微观机构与扩散系数

### 一、扩散的一般推动力

扩散动力学方程式建立在大量扩散质点作无规布朗运动的统计基础之上, 唯象地描述了扩散过程中扩散质点所遵循的基本规律。但是在扩散动力学方程式中并没有明确地指出扩散的推动力是什么, 而仅仅表明在扩散体系中出现定向宏观物质流是存在浓度梯度条件下大量扩散质点无规布朗运动(非质点定向运动)的必然结果。显然, 经验告诉人们, 即使体系不存在浓度梯度而当扩散质点受到某一力场的作用时也将出现定向物质流。因此浓度梯度显然不能作为扩散推动力的确切表征。根据广泛适用的热力学理论, 扩散过程的发生与否将与体系中化学位有根本的关系。物质从高化学位流向低化学位是一普遍规律。因此表征扩散推动力的应是化学位梯度。一切影响扩散的外场(电场、磁场、应力场等)都可统一于化学位梯度之中, 且仅当化学位梯度为零, 系统扩散方可达到平衡。下面将以化学位梯度概念建立扩散系数的热力学关系。

设一多组分体系中,  $i$  组分的质点沿  $x$  方向扩散所受到的力应等于该组分化学位( $\mu_i$ ) 在  $x$  方向上梯度的负值:

$$F_i = -\partial \mu_i / \partial x \quad (7-29)$$

相应的质点运动平均速度  $V_i$  正比于作用力  $F_i$ :

$$V_i = B_i F_i = -B_i \partial \mu_i / \partial x \quad (7-30)$$

式中比例系数  $B_i$  为单位力作用下, 组分  $i$  质点的平均速率或称淌度。显然此时组分  $i$  的扩散通量  $J_i$  等于单位体积中该组成质点数  $C_i$  和质点移动平均速度的乘积:

$$J_i = C_i V_i \quad (7-31)$$

将(7-30)式代入(7-31)式, 便可得用化学位梯度概念描述扩散的一般方程式:

$$J_i = -C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (7-32)$$

若所研究体系不受外场作用, 化学位为系统组成活度和温度的函数, 则(7-32)式可写成:

$$J_i = -C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

将上式与菲克第一定律比较得扩散系数  $D_i$ :

$$D_i = C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} = B_i \partial \mu_i / \partial \ln C_i$$

因  $C_i/C = N_i$ ,  $d \ln C_i = d \ln N_i$

故有:  $D_i = B_i \cdot \partial \mu_i / \partial \ln N_i \quad (7-33)$

又因:  $\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT (\ln N_i + \ln \gamma_i)$

则:  $\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln N_i} = RT (1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) \quad (7-34)$

将(7-34)代入(7-33)得:

$$D_i = RTB_i(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) \quad (7-35)$$

上式便是扩散系数的一般热力学关系。式中 $(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i})$ 称为扩散系数的热力学因子。对于理想混合体系活度系数 $\gamma_i = 1$ ,此时 $D_i = D_i^* = RTB_i$ 。通常称 $D_i^*$ 为自扩散系数,而 $D_i$ 为本征扩散系数。对于非理想混合体系存在两种情况:①当 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) > 0$ ,此时 $D_i > 0$ ,称为正常扩散,在这种情况下物质流将由高浓度处流向低浓度处,扩散的结果使溶质趋于均匀化。②当 $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) < 0$ 此时 $D_i < 0$ ,称为反常扩散或逆扩散。与上述情况相反,扩散结果使溶质偏聚或分相。逆扩散在无机非金属材料领域中也是时而可见的。如固溶体中有序无序相变、玻璃在旋节区(Spinodal range)分相以及晶界上选择性吸附过程、某些质点通过扩散而富集于晶界上等过程都与质点的逆扩散相关。对于此类问题本书其它章节将作详细叙述此处不再赘述。

## 二、质点迁移的微观机构与扩散系数

本章第一节已经指出,由于构成晶体的每一质点均束缚在三维周期性势阱中,故而固体中质点的迁移方式或称扩散的微观机构将受到晶体结构对称性和周期性的限制。到目前为止已为人们所认识的晶体中原子或离子的迁移机构主要可分为两种:空位机构和间隙机构。

所谓空位机构的原子或离子迁移过程如图7-7中(a)所描述的情况,晶格中由于本征热缺陷或杂质离子不等价取代而存在空位,于是空位周围格点上的原子或离子就可能跳入空位,此时空位与跳入空位的原子分别作了相反方向的迁移。因此在晶体结构中,空位的移动意味着结构中原子或离子的相反方向移动。这种以空位迁移作为

媒介的质点扩散方式就称为空位机构。无论金属体系或离子化合物体系,空位机构是固体材料中质点扩散的主要机构。在一般情况下离子晶体可由离子半径不同的阴、阳离子构成晶格,而较大离子的扩散多半是通过空位机构进行的。

图7-7中(b)则给出了质点通过间隙机构进行扩散的物理图象。在这种情况下,处于间隙位置的质点从一间隙位移入另一邻近间隙位的过程必须引起其周围晶格的变形。与空位机构相比,间隙机构引起的晶格变形大。因此间隙原子相对晶格位上原子尺寸越小,间隙机构越容易发生,反之间隙原子越大,间隙机构越难发生。

除以上两种扩散机构以外,还存在如图7-7中(c)、(d)、(e)等几种扩散方式。(c)称之为亚间隙机构。位于间隙位的原子④通过热振动将格点上的原子⑥弹入间隙位③而原子④进入晶格位⑤。这种扩散机构所造成的晶格变形程度居于空位机构和间隙机构之间。已有文献报道。AgBr 晶体中  $\text{Ag}^+$  和具有萤石结构的  $\text{UO}_2$  晶体中的  $\text{O}^{2-}$  的扩散属这种机构。此外,(d)(e)分别称为直接易位和环易位机构。在这些机构中处于对等位置上的二个或二个以上的结点原子同时跳动进行位置交换。由此而发生位移。尽管这是一种无点缺陷晶体结构中可能发生的扩散机构,但至今还未在实验中得到证实。但有文献报导在  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  三元系统熔体中的氧离子扩散近似于依这种机构进行。

显然,在晶体中以不同微观机构进行的质点扩散,其扩散系数是不同的。它们的物理含义

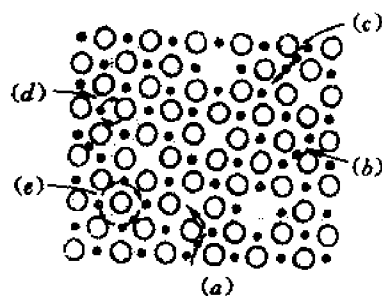


图7-7 晶体中质点的扩散机构

及宏观数值由式(7-19)给出:

$$D = \frac{1}{6} f \bar{r}^2$$

在空位机构中,  $r$  为空位与邻近结点原子的距离, 结点原子成功跃迁到空位中的频率  $f$  应为原子成功跃过如图7-2所示能垒  $\Delta G_M$  的次数和该原子周围出现空位的几率的乘积所决定:

$$f = A \nu_0 N_V \exp\left(-\frac{\Delta G_M}{RT}\right) \quad (7-36)$$

式中  $\nu_0$  为格点原子振动频率(约  $10^{13}$ /s);  $N_V$  为空位浓度;  $A$  为比例系数。

显然若考虑空位来源于晶体结构中本征热缺陷(例如 Schottky 缺陷), 则式(7-36)中  $N_V = \exp\{-\Delta G_f/2RT\}$ , 此处  $\Delta G_f$  为空位形成能。将该关系式与式(7-36)一并代入(7-19)式, 便得空位机构扩散系数:

$$D = \frac{A}{6} \bar{r}^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_M}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right) \quad (7-37)$$

因空位来源于本征热缺陷, 故该扩散系数称为本征扩散系数或自扩散系数。考虑  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  热力学关系以及空位跃迁距离  $r$  与晶胞参数  $a_0$  成正比  $r = K a_0$ , (7-37)式可改写成:

$$D = \gamma a_0^2 \nu_0 \exp\left\{\frac{\Delta S_f/2 + \Delta S_M}{R}\right\} \exp\left\{-\frac{(\Delta H_f/2 + \Delta H_M)}{RT}\right\} \quad (7-38)$$

式中  $\gamma$  为新引进的常数,  $\gamma = \frac{A}{6} K^2$ , 它因晶体的结构不同而不同, 故常称为几何因子。

若扩散以间隙机构进行, 由于晶体中间隙原子浓度往往很小, 所以实际上间隙原子所有邻近的间隙位都是空着的。因此间隙机构扩散时可供间隙原子跃迁的位置几率可近似地看成为1。故依与上述同样的考虑可写出间隙机构扩散系数:

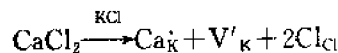
$$D = \gamma a_0^2 \nu_0 \exp\left\{\frac{\Delta S_M}{R}\right\} \cdot \exp\{-\Delta H_M/RT\} \quad (7-39)$$

比较式(7-38)和(7-39)容易得出它们均具有相同的形式。为方便起见, 习惯上将各种晶体结构中空位间隙扩散系数统一于如下表达式:

$$D = D_0 \exp\{-Q/RT\} \quad (7-40)$$

式中  $D_0$  为(7-38)或(7-39)式中非温度显函数项, 称为频率因子;  $Q$  称为扩散活化能。显然空位扩散活化能由形成能和空位迁移能两部分组成, 而间隙扩散活化能只包括间隙原子迁移能。

应该指出, 对于实际晶体材料结构中空位的来源, 除热缺陷提供的以外还往往包括杂质离子固溶所引入的空位。例如在 KCl 晶体中引入  $\text{CaCl}_2$  则将发生如下取代关系:



因此, 空位机构扩散系数中应考虑晶体结构中总空位浓度  $N_V = N'_V + N_I$ 。其中  $N'_V$  和  $N_I$  分别为本征空位浓度和杂质空位浓度。此时扩散系数应由下式表达:

$$D = \gamma a_0^2 \nu_0 (N'_V + N_I) \exp\{\Delta S_M/R\} \cdot \exp\{-\Delta H_M/RT\} \quad (7-41)$$

在温度足够高的情况下, 结构中来自于本征缺陷的空

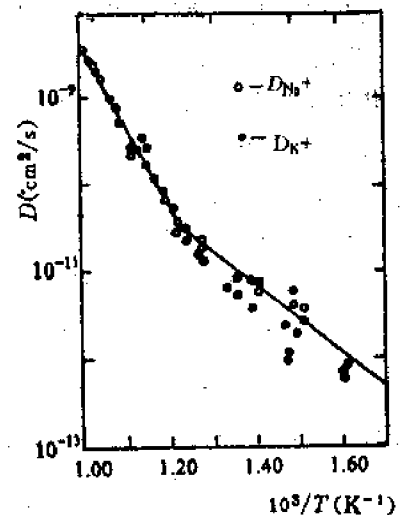


图7-8 NaCl 单晶中  $\text{Na}^+$  的自扩散系数

位浓度  $N'_v$  可远大于  $N_I$ , 此时扩散为本征缺陷所控制, (7-41) 式完全等价于式 (7-38), 扩散活化能  $Q$  和频率因子  $D_0$  分别等于:

$$\begin{cases} Q = \Delta H_f/2 + \Delta H_M \\ D_0 = \gamma a_0^2 \nu_0 \exp \left\{ \left( \frac{\Delta S_f}{2} + \Delta S_M \right) / R \right\} \end{cases}$$

当温度足够低时, 结构中本征缺陷提供的空位浓度  $N'_v$  可远小于  $N_I$ , 从而 (7-41) 式变为:

$$D = \gamma a_0^2 \nu_0 N_I \exp \{ \Delta S_M / R \} \cdot \exp \{ -\Delta H_M / RT \} \quad (7-42)$$

因扩散受固溶引入的杂质离子的电价和浓度等外界因素所控制, 故称之为非本征扩散。相应的  $D$  则称为非本征扩散系数, 此时扩散活化能  $Q$  与频率因子  $D_0$  为:

$$\begin{cases} Q = \Delta H_M \\ D_0 = \gamma a_0^2 \nu_0 N_I \exp \{ \Delta S_M / R \} \end{cases}$$

图7-8表示了含微量  $\text{CaCl}_2$  的  $\text{NaCl}$  的晶体中,  $\text{Na}^+$  的自扩散系数  $D$  与温度  $T$  的关系。在高温区活化能较大的应为本征扩散。在低温区活化能较小的则相应于非本征扩散。

Patterson 等人测量了单晶  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子两者的本征扩散系数并得到了活化能数据如表7-1所示。

表7-1  $\text{NaCl}$  单晶中自扩散活化能

	活 化 能 $Q(\text{kJ/mol})$		
	$\Delta H_M + \Delta H_f/2$	$\Delta H_M$	$\Delta H_f$
$\text{Na}^+$	174	74	199
$\text{Cl}^-$	261	161	199

### 三、非化学计量氧化物中的扩散

除掺杂点缺陷引起非本征扩散外, 非本征扩散亦发生于一些非化学计量氧化物晶体材料中, 特别是过渡金属元素氧化物。例如  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$  或  $\text{MnO}$  等, 在这些氧化物晶体中, 金属离子的价态常因环境中的气氛变化而改变, 从而引起结构中出现阳离子空位或阴离子空位并导致扩散系数明显地依赖于环境中的气氛。在这类氧化物中典型的非化学计量空位形成可分成如下两类情况:

1. 金属离子空位型, 造成这种非化学计量空位的原因往往是环境中氧分压升高迫使部分  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  等二价过渡金属离子变成三价金属离子:



当缺陷反应平衡时, 平衡常数  $K_P$  由反应自由能  $\Delta G_0$  控制。

$$K_P = \frac{[\text{V}''_{\text{M}}][\text{M}^+_{\text{M}}]^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}} = \exp \{ -\Delta G_0 / RT \}$$

考虑平衡时  $[\text{M}^+_{\text{M}}] = 2[\text{V}''_{\text{M}}]$ , 因此非化学计量空位浓度  $[\text{V}''_{\text{M}}]$ :

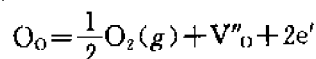
$$[\text{V}''_{\text{M}}] = \left( \frac{1}{4} \right)^{1/3} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/6} \exp \{ -\Delta G_0 / 3RT \} \quad (7-44)$$

将 (7-44) 式代入 (7-41) 式空位浓度项, 则得非化学计量空位对金属离子空位扩散系数的贡献。

$$D_M = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \gamma a_0^2 \nu_0 P_{O_2}^{1/6} \exp\left\{\frac{(\Delta S_M + \Delta S_0/3)}{R}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta H_M + \Delta H_0/3}{RT}\right\} \quad (7-45)$$

显然若温度不变,根据(7-45)式用  $\ln D$  与  $\ln P_{O_2}$  作图所得直线斜率为  $1/6$ ,若氧分压  $P_{O_2}$  不变,  $\ln D \sim 1/T$  图直线斜率负值为  $(\Delta H_M + \Delta H_0/3)/R$ 。图7-9为实验测得氧分压对CoO中钴离子空位扩散系数影响关系。其直线斜率为  $1/6$ 。因而理论分析与实验结果是一致的。

2. 氧离子空位型。以  $ZrO_2$  为例,高温氧分压的降低将导致如下缺陷反应发生:



同理反应平衡常数:

$$K_P = P_{O_2}^{1/2} [V''_O] [e']^2 \\ = \exp\{\Delta G_0/RT\}$$

考虑平衡的  $[e'] = 2[V''_O]$  故:

$$[V''_O] = \left(\frac{1}{4}\right)^{-1/3} \cdot P_{O_2}^{-1/6} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right\} \quad (7-46)$$

于是非化学计量空位对氧离子的空位扩散系数贡献为:

$$D_O = \left(\frac{1}{4}\right)^{-1/3} \cdot \gamma a_0^2 \nu_0 P_{O_2}^{-1/6} \cdot \exp\left\{\frac{\Delta S_M + \Delta S_0/3}{R}\right\} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta H_M + \Delta H_0/3}{RT}\right\} \quad (7-47)$$

比较式(7-47)和式(7-45),可以看出,对过渡金属非化学计量氧化物,氧分压  $P_{O_2}$  的增加将有利于金属离子的扩散而不利氧离子的扩散。

但无论是金属离子或氧离子其扩散系数的温度依赖关系在  $\ln D \sim 1/T$  直线中均有相同的斜率负值表达式  $\frac{\Delta H_M + \Delta H_0/3}{R}$ 。倘若在非化学计量氧化物中同时考虑本征缺陷空位、杂质缺陷空位以及由于气氛改变所引起的非化学计量空位对扩散系数的贡献,其  $\ln D \sim 1/T$  图由含两个转折点的直线段构成。高温段与低温段分别为本征空位和杂质空位所致,而中温段则为非化学计量空位所致。图7-10示意地给出了这一关系的图象。

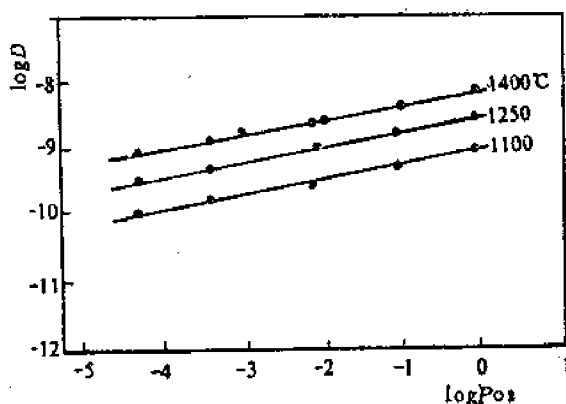


图7-9 氧分压对CoO中Co<sup>2+</sup>扩散系数的影响

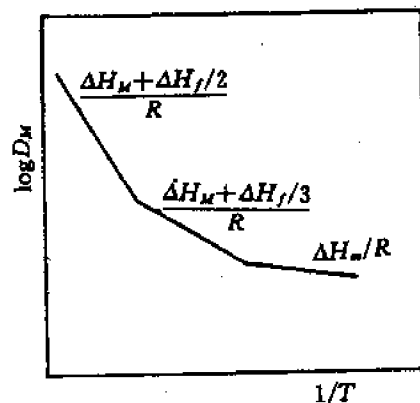


图7-10 在缺氧的氧化物中,扩散与温度关系示意图

### § 7-3 固体材料中的扩散及影响扩散的诸因素

以上就晶体中扩散的推动力和以空位或间隙原子等点缺陷作为迁移媒介的原子扩散机构作了分析与阐述,但就现实中各种固体材料而言,我们所面临的扩散问题则远比上面所涉及的要复杂得多。材料的组成、结构与键性以及除点缺陷以外的各种晶粒内部的位错、多晶材料内部的晶界以及晶体的表面等各种材料结构缺陷都将对扩散产生不可忽视的作用。

#### 一、晶体组成的复杂性

在大多数实际固体材料中,往往具有多种化学成分。因而一般情况下整个扩散并不局限于某一种原子或离子的迁移,而可能是两种或两种以上的原子或离子同时参与的集体行为,所以实测得到的相应扩散系数已不再是自扩散系数(一种原子或离子通过由该种原子或离子所构成的晶体中的扩散)而应是互扩散系数。互扩散系统不仅要考虑每一种扩散组成与扩散介质的相互作用。同时要考虑各种扩散组分本身彼此间的相互作用。对于多元合金或有机溶液体系,尽管每一扩散组成具有不同的自扩散系数  $D_i$ ,但它们均具有相同的互扩散系数  $\tilde{D}$ ,并各扩散系数间将有下列所谓的 Darken 方程得到联系:

$$\tilde{D} = (N_1 D_2 + N_2 D_1) \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right) \quad (7-48)$$

式中  $N, D$  分别表示二元体系各组成摩尔分数浓度和自扩散系数。

式(7-48)已在金属材料的扩散实验中得到了证实,但对于离子化合物的固溶体,上式不能直接用于描述离子的互扩散过程,而应进一步考虑体系电中性等复杂因素。

## 二、化学键的影响

不同的固体材料其构成晶体的化学键性质不同,因而扩散系数也就不同。经验告诉我们,尽管在金属键、离子键或共价键材料中,空位扩散机构始终是晶粒内部质点迁移的主导方式,且因空位扩散活化能由空位形成能  $\Delta H_f$  和原子迁移能  $\Delta H_m$  构成,故激活能常随材料熔点升高而增加。但当间隙原子比格点原子小得多或晶格结构比较开放时,间隙机构将占优势。例如氢、碳、氮、氧等原子在多数金属材料中依间隙机构扩散。又如在萤石  $\text{CaF}_2$  结构中,  $\text{F}^-$  和  $\text{UO}_2$  中的  $\text{O}^{2-}$  也依间隙机构进行迁移。而且在这种情况下原子迁移的活化能与材料的熔点无明显关系。

在共价键晶体中,由于成键的方向性和饱和性,它较金属和离子型晶体是较开放的晶体结构。但正因为成键方向性的限制,间隙扩散不利于体系能量的降低,而且表现出自扩散活化能通常高于熔点相近金属的活化能。例如,虽然 Ag 和 Ge 的熔点仅相差几℃,但 Ge 的自扩散活化能为 289 kJ/mol,而 Ag 的活化能却只有 184 kJ/mol。显然共价键的方向性和饱和性对空位的迁移是有强烈影响的。一些离子型晶体材料中扩散活化能列于表 7-2 中。

表 7-2 一些离子材料中离子扩散活化能

扩散离子	活化能	扩散离子	活化能(kJ/mol)
$\text{Fe}^{2+}/\text{FeO}$	96	$\text{O}^{2-}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$	226
$\text{O}^{2-}/\text{UO}_2$	151	$\text{Mg}^{2+}/\text{MgO}$	348
$\text{U}^{4+}/\text{UO}_2$	318	$\text{Ca}^{2+}/\text{CaO}$	322
$\text{Co}^{2+}/\text{CoO}$	105	$\text{Be}^{2+}/\text{BeO}$	477
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_3\text{O}_4$	201	$\text{Ti}^{4+}/\text{TiO}_2$	276
$\text{Cr}^{3+}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$	318	$\text{Zr}^{4+}/\text{ZrO}_2$	389
$\text{Ni}^{2+}/\text{NiCr}_2\text{O}_4$	272	$\text{O}^{2-}/\text{ZrO}_2$	130

## 三、结构缺陷的影响

多晶材料由不同取向的晶粒相接合而构成,于是晶粒与晶粒之间存在原子排列非常紊乱、结构非常开放的晶界区域。实验表明在金属材料、离子晶体中,原子或离子在晶界上的扩散远比在晶粒内部扩散来得快。有实验证明,在某些氧化物晶体材料的晶界对离子的扩散有选择性的增强作用。例如在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$  材料中晶界或位错有增强  $\text{O}^{2-}$  离子的扩散作用;而在  $\text{BeO}$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $(\text{ZrCa})\text{O}_2$  等材料中则无此效应。这种晶界对离子扩散的选择性增强作用是和晶界区域内电荷分布密切相关的。



图7-11表示了金属银中 Ag 原子在晶粒内部扩散系数  $D_b$ 、晶界区域扩散系数  $D_g$ 、和表面区域扩散系数  $D_s$  的比较。其活化能数值大小各为193、85和43(kJ/mol)。显然活化能的差异与结构缺陷之间的差别是相对应的。在离子型化合物中，一般规律为：

$Q_s = 0.5Q_b$ ;  $Q_g = 0.6 \sim 0.7Q_b$  ( $Q_s$ ,  $Q_g$  和  $Q_b$  分别为表面扩散、晶界扩散和晶格内扩散的活化能)。

$$D_b : D_g : D_s = 10^{-14} : 10^{-10} : 10^{-7}$$

除晶界以外，晶粒内部存在的各种位错也往往是原子容易移动的途径。结构中位错密度越高，位错对原子(或离子)扩散的贡献越大。

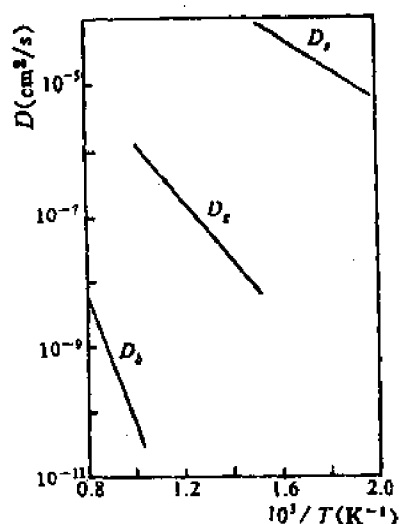


图7-11 Ag 的自扩散系数  $D_b$ 、晶界扩散系数  $D_g$  和表面扩散系数  $D_s$

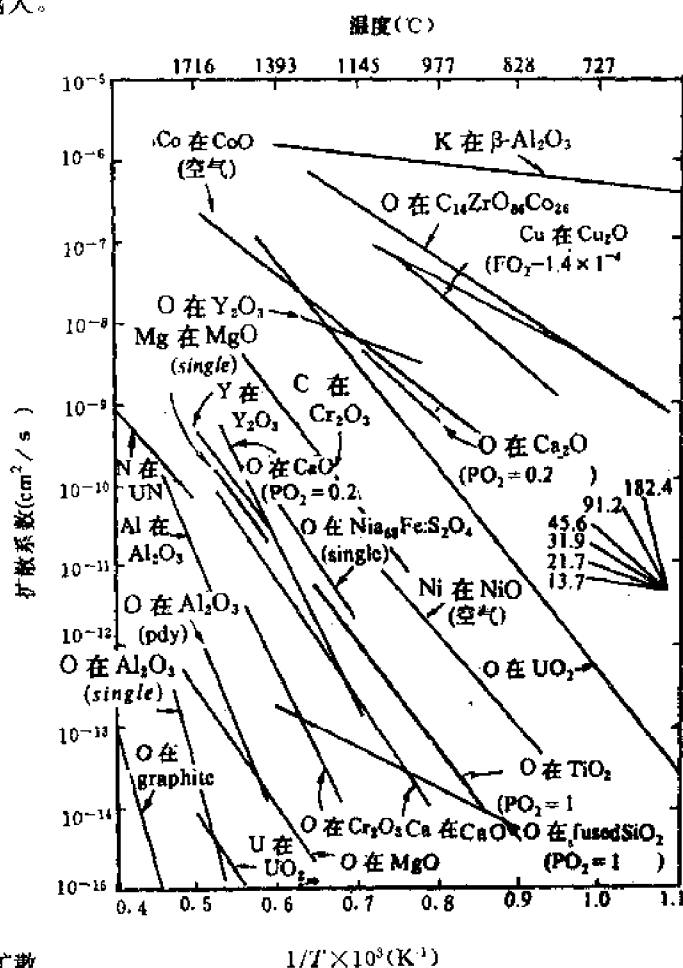


图7-12 一些氧化物中离子扩散系数与温度的关系

#### 四、温度与杂质对扩散的影响

正如前面所说，在固体中原子或离子的迁移实质是一个热激活过程。因此，温度对于扩散的影响具有特别重要的意义。一般而言，扩散系数与温度的依赖关系服从式(7-40)：

$$D = D_0 \exp\{-Q/RT\} \quad (7-40)$$

扩散活化能  $Q$  值越大，说明温度对扩散系数的影响越敏感。图7-12给出了一些常见氧化物中参与构成氧化物的阳离子或阴离子的扩散系数随温度的变化关系。应该指出，对于大多数实用晶体材料，由于其或多或少地含有一定量的杂质以及具有一定的热历史，因而温度对其扩散系数的影响往往不完全象图7-12所示的那样， $\ln D \sim 1/T$  间均呈直线关系，而可能出现曲线或在

不同温度区间出现不同斜率的直线段。显然,这一差别主要是由于活化能随温度变化所引起的。

温度和热过程对扩散影响的另一种方式是通过改变物质结构来达成的。例如在硅酸盐玻璃中网络变性离子  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等在玻璃中的扩散系数,随玻璃的热历史有明显差别。在急冷的玻璃中扩散系数一般高于同组成充分退火的玻璃中的扩散系数。两者可相差一个数量级或更多。这可能与玻璃中网络结构疏密程度有关。图7-13给出硅酸盐玻璃中  $\text{Na}^+$  随温度升高而变化的规律。中间的转折应与玻璃在反常区间结构变化相关。对于晶体材料,温度和热历史对扩散也可以引起类似的影响。如晶体从高温急冷时,高温时所出现的高浓度 Schottky 空位将在低温下保留下来,并在较低温度范围内显示出本征扩散。

利用杂质对扩散的影响是人们改善扩散的主要途径。一般而言,高价阳离子的引入可造成晶格中出现阳离子空位并产生晶格畸变,从而使阳离子扩散系数增大。且当杂质含量增加,非本征扩散与本征扩散温度转折点升高。这表明在较高温度时杂质扩散仍超过本征扩散。然而,必须注意的是,若所引入的杂质与扩散介质形成化合物,或发生淀析则将导致扩散活化能升高,使扩散速率下降,反之当杂质原子与结构中部分空位发生缔合,往往会使结构中总空位浓度增加而有利于扩散。如  $\text{KCl}$  中引入  $\text{CaCl}_2$ ,倘若结构中  $\text{Ca}_k$  和部分  $\text{V}'_k$  之间发生缔合,则总的空位浓度  $[\text{V}'_k]_\Sigma$  应为:

$$[\text{V}'_k]_\Sigma = [\text{V}'_k] + (\text{Ca}_k \text{V}'_k)$$

总之,杂质对扩散的影响,必须考虑晶体结构缺陷缔合、晶格畸变等众多因素。情况较为复杂。

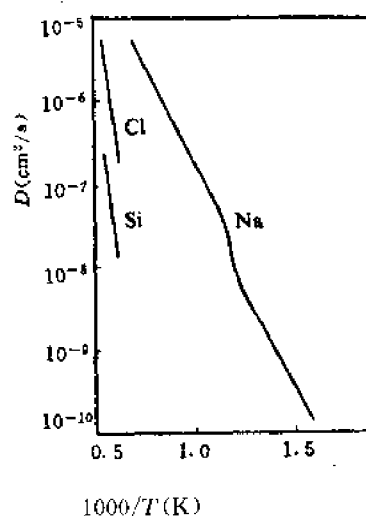


图7-13 硅酸盐玻璃中阳离子的扩散系数

## § 7-4 固相反应及其动力学特征

固相反应在无机非金属固体材料的高温过程中是一个普遍的物理化学现象,它是一系列合金、传统硅酸盐材料以及各种新型无机材料生产所涉及到的基本过程之一。广义地讲,凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应。例如固体的热分解,氧化以及固体与固体、固体与液体之间的化学反应等都属于固相反应范畴之内。但在狭义上,固相反应常指固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程。

固相反应与一般气、液反应相比在反应机构、反应速度等方面有其自己特点。①与大多数气、液反应不同,固相反应属非均相反应。因此参与反应的固相相互接触是反应物间发生化学作用和物质输送的先决条件。②固相反应开始温度常远低于反应物的熔点或系统低共熔温度。这一温度与反应物内部开始呈现明显扩散作用的温度相一致。常称为泰曼温度或烧结开始温度。对于不同物质的泰曼温度与其熔点( $T_M$ )间存在一定的关系。例如,对于金属为  $0.3 \sim 0.4 T_M$ ; 盐类和硅酸盐则分别为  $0.57 T_M$  和  $0.8 \sim 0.9 T_M$ 。此外当反应物之一存在有多晶转变时,则此转变温度也往往是反应开始变得显著的温度,这一规律常称为海德华定律。

图7-14描述了物质 A 和 B 进行化学反应生成 C 的一种反应历程:反应一开始是反应物颗

粒之间的混合接触,并在表面发生化学反应形成细薄且含大量结构缺陷的新相,随后发生产物新相的结构调整和晶体生长。当在两反应颗粒间所形成的产物层达到一定厚度后,进一步的反应将依赖于一种或几种反应物通过产物层的扩散而得以进行,这种物质的运输过程可能通过晶体晶格内部、表面、晶界、位错或晶体裂缝进行。当然对于广义的固相反应,由于反应体系存在气相或液相,故而,进一步反应所需要的传质过程往往可在气相或液相中发生。此时气相或液相的存在可能对固相反应起到重要作用。由此可以认为固相反应是固体直接参与化学作用并起化学变化,同时至少在固体内部或外部的某一过程起着控制作用的反应。显然此时控制反应速度的不仅限于化学反应本身,反应新相晶格缺陷调整速率、晶粒生长速率以及反应体系中物质和能量的输送速率都将影响着反应速度。

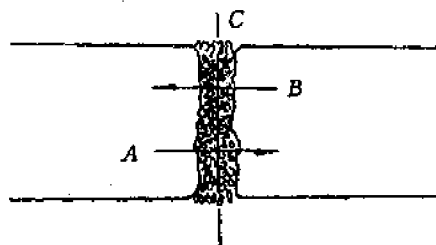


图7-14 固相物质A、B化学反应过程的模型

固相反应的实际研究常将固相反应依参加反应物质聚集状态、反应的性质或反应进行的机理进行分类。依据反应的性质划分,固相反应可分成如表7-3所示的不同类型。而依反应机

表7-3 固相反应依性质分类

名 称	反 应 式	例 子
氧化反应	$A(s) + B(g) \rightarrow AB(s)$	$Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)$
还原反应	$AB(s) + C(g) \rightarrow A(s) + BC(s)$	$Cr_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightarrow 2Cr(s) + H_2O$
加成反应	$A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$	$MgO + Al_2O_3 \rightarrow MgAl_2O_4$
置换反应	$A(s) + BC(s) \rightarrow AC(s) + B(s)$	$Cu(s) + AgCl(s) \rightarrow CuCl(s) + Ag(s)$
	$AC(s) + BD(s) \rightarrow AB(s) + CD(s)$	$AgCl(s) + NaI(s) \rightarrow AgI(s) + NaCl(s)$
分解反应	$AB(s) \rightarrow A(s) + B(g)$	$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

理划分,可分成化学反应速度控制过程、晶体长大控制过程、扩散控制过程等等。显然分类的研究方法往往强调了问题的某一个方面,以寻找其内部规律性的东西,实际上不同性质的反应,其反应机理可以相同也可以不同,甚至不同的外部条件也可导致反应机理的改变。因此,欲真正了解固相反应所遵循的规律,于分类研究的基础上应进一步作结果的综合分析。

## § 7-5 固相反应动力学方程

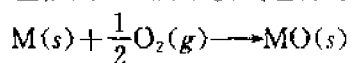
固相反应动力学旨在通过反应机理的研究,提供有关反应体系、反应随时间变化的规律性信息。由于固相反应的种类和机理可以是多样的,对于不同的反应,乃至同一反应的不同阶段,其动力学关系也往往不同。因此,在实际研究中应注意加以判断与区别。

### 一、固相反应一般动力学关系

上节已经指出:固相反应的基本特点在于反应通常是由几个简单的物理化学过程,如化学反应、扩散、结晶、熔融、升华等步骤构成。因此,整个反应的速度将受到其所涉及的各动力学阶段所进行速度的影响。显然所有环节中速度最慢的一环,将对整体反应速度有着决定性的影响。

现以金属氧化过程为例,建立整体反应速度与各阶段反应速度间的定量关系。

设反应依图7-15所示模式进行,其反应方程式为



反应经  $t$  时间后,金属  $M$  表面已形成厚度为  $\delta$  的产物层  $MO$ 。进一步的反应将由氧气  $O_2$  通过产物层  $MO$  扩散到  $M-MO$  界面和金属氧化两个过程所组成。根据化学反应动力学一般原理和扩散第一定律,单位面积界面上金属氧化速度  $V_R$  和氧气扩散速度  $V_D$ ,分别有如下关系:

$$V_R = KC \quad (7-49)$$

$$V_D = D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=\delta} \quad (7-50)$$

式中  $K$  为化学反应速率常数,  $C$  为界面处氧气浓度;  $D$  为氧气在产物层中的扩散系数。显然,当整个反应过程达到稳定时整体反应速率  $V$  为:

$$V = V_R = V_D \quad (7-51)$$

由  $KC = D \frac{dC}{dx} \Big|_{x=\delta} = D \frac{C_0 - C}{\delta}$  得界面氧浓度:

$$C = C_0 / (1 + \frac{K\delta}{D})$$

$$\text{故} \quad \frac{1}{V} = \frac{1}{KC_0} + \frac{1}{DC_0/\delta} \quad (7-52)$$

由此可见,由扩散和化学反应构成的固相反应历程其整体反应速度的倒数为扩散最大速率倒数和化学反应最大速率倒数之和。若将反应速率的倒数理解成反应的阻力,则式(7-52)将具有为大家所熟悉的串联电路欧姆定律所完全类同的内容:反应的总阻力等于各环节分阻力之和。反应过程与电路的这一类同对于研究复杂反应过程有着很大的方便。例如当固相反应不仅包括化学反应物质扩散还包括结晶、熔融升华等物理化学过程,而这些过程以串联模式依次进行时,那么容易写出固相反应总速度:

$$V = 1 / \left( \frac{1}{V_{1max}} + \frac{1}{V_{2max}} + \frac{1}{V_{3max}} + \cdots + \frac{1}{V_{nmax}} \right) \quad (7-53)$$

式中  $V_{1max}, V_{2max}, \dots, V_{nmax}$  分别代表构成反应过程各环节的最大可能速率。

因此,为了确定过程总的动力学速率,确定整个过程中各个基本步骤的具体动力学关系是应首先予以解决的问题。但是在固相反应的实际研究中,由于各环节具体动力学关系的复杂性,抓住问题的主要矛盾往往可使问题比较容易地得到解决。例如,当固相反应各环节中物质扩散速度较其它各环节都慢得多,则由式(7-53)可以看出反应阻力主要来源于扩散,此时若其它各项反应阻力较扩散项是一小量并可忽略的话,则反应速率将完全受控于扩散速率。对于其它情况也可以依此类推。

## 二、化学反应动力学范围

化学反应是固相反应过程的基本环节。由物理化学知识,对于均相二元反应系统,若化学反应依反应式  $mA + nB \rightarrow pC$  进行,则化学反应速率的一般表达式为:

$$V_R = \frac{dC_C}{dt} = KC_A^m C_B^n \quad (7-54)$$

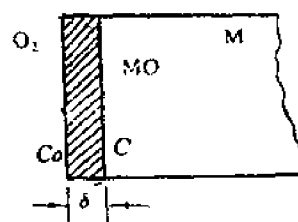


图7-15 金属  $M$  表面氧化反应模型

式中  $C_A, C_B, C_C$  分别代表反应物 A、B 和 C 的浓度;  $K$  为反应速率常数。它与温度间存在阿累尼乌斯关系:

$$K = K_0 \exp\{-\Delta G_R/RT\}$$

此处,  $K_0$  为常数,  $\Delta G_R$  为反应活化能。

然而, 对于非均相的固相反应, 式(7-54)不能直接用于描述化学反应动力学关系。首先对于大多数固相反应, 浓度的概念对反应整体已失去了意义。其次多数固相反应以固相反应物间的机械接触为基本条件。因此取代式(7-54)中的浓度, 在固相反应中将引入转化率  $G$  的概念, 同时考虑反应过程中反应物间接触面积。

所谓转化率一般定义为参与反应的一种反应物, 在反应过程中被反应了的体积分数。设反应物颗粒呈球状, 半径为  $R_0$ 。则经  $t$  时间反应后, 反应物颗粒外层  $x$  厚度已被反应, 则定义转化率  $G$ :

$$G = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R_0}\right)^3 \quad (7-55)$$

根据式(7-54)的含意, 固相化学反应中动力学一般方程式可写成:

$$\frac{dG}{dt} = KF(1-G)^n \quad (7-56)$$

式中  $n$  为反应级数,  $K$  为反应速率常数;  $F$  为反应截面。当反应物颗粒为球形时,  $F = 4\pi R_0^2(1-G)^{2/3}$ 。不难看出式(7-56)与式(7-54)具有完全类同的形式和含义。在式(7-54)中浓度  $C$  既反映了反应物的多寡又反映了反应物之中接触或碰撞的机率。而这两个因素在式(7-56)中则用反应截面  $F$  和剩余转化率  $(1-G)$  得到了充分的反映。考虑一级反应, 由式(7-56)则有动力学方程式:

$$\frac{dG}{dt} = KF(1-G) \quad (7-57)$$

当反应物颗粒为球形时:

$$\begin{aligned} \frac{dG}{dt} &= 4K\pi R_0^2(1-G)^{2/3} \cdot (1-G) \\ &= K_1(1-G)^{5/3} \end{aligned} \quad (7-58a)$$

若反应截面在反应过程中不变(例如金属平板的氧化过程)则有:

$$\frac{dG}{dt} = K'_1(1-G) \quad (7-58b)$$

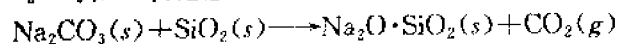
积分式(7-58a)和(7-58b)并考虑到初始条件:  $t=0, G=0$  得:

$$F_1(G) = [(1-G)^{-2/3} - 1] = K_1 t \quad (7-59a)$$

$$F'_1(G) = \ln(1-G) = -K'_1 t \quad (7-59b)$$

式(7-59a)和(7-59b)便是反应截面分别依球形和平板模型变化时, 固相反应转化率或反应度与时间的函数关系。

碳酸钠  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和二氧化硅  $\text{SiO}_2$  在  $740^\circ\text{C}$  下进行固相反应:



当颗粒  $R_0 = 0.036\text{mm}$ , 并加入少许  $\text{NaCl}$  作溶剂时, 整个反应动力学过程完全符合式(7-

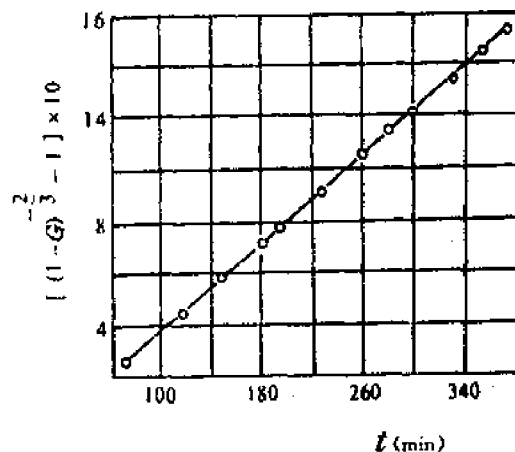


图7-16 在  $\text{NaCl}$  参与下  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$  反应动力学曲线 ( $T = 740^\circ\text{C}$ )

59a) 关系。如图7-16所示。这说明该反应体系于该反应条件下, 反应总速率为化学反应动力学过程所控制, 而扩散的阻力已小到可忽略不计, 且反应属于一级化学反应。

### 三、扩散动力学范围

固相反应一般都伴随着物质的迁移。由于在固相中的扩散速度通常较为缓慢, 因而在多数情况下, 扩散速度控制整个反应的速度往往是常见的。根据反应截面的变化情况, 扩散控制的反应动力学方程也将不同。在众多的反应动力学方程式中, 基于平行板模型和球体模型所导出的杨德尔和金斯特林格方程式具有一定的代表性。

#### 1. 杨德尔方程

如图7-17(A)所示, 设反应物 A 和 B 以平板模式相互接触反应和扩散, 并形成厚度为  $x$  的产物 AB 层, 随后 A 质点通过 AB 层扩散到 B-AB 界面继续反应。若界面化学反应速度远大于扩散速率, 则过程由扩散控制。经  $dt$  时间通过 AB 层单位截面的 A 物质质量为  $dm$ 。显然, 在反应过程中的任一时刻, 反应界面处 A 物质浓度为零。而界面 A-AB 处 A 物质浓度为  $C_0$ 。由扩散第一定律得:

$$\frac{dm}{dt} = D \left( \frac{dC}{dx} \right)_{t=x}$$

设反应产物 AB 密度为  $\rho$ , 分子量为  $\mu$ , 则  $dm = \frac{\rho dx}{\mu}$ ; 又考虑扩散属稳定扩散, 因此有:

$$\left( \frac{dC}{dx} \right)_{t=x} = C_0/x$$

$$\text{且} \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\mu DC_0}{\rho x} \quad (7-60)$$

积分上式并考虑边界条件  $t=0; x=0$  得:

$$x^2 = \frac{2\mu DC_0}{\rho} t = Kt \quad (7-61)$$

式(7-61)说明, 反应物以平行板模式接触时, 反应产物层厚度与时间的平方根成正比。由于式(7-61)存在二次方关系, 故常称之为抛物线速度方程式。

考虑实际情况中, 固相反应通常以粉状物料为原料。为此杨德尔假设: ①反应物是半径为  $R_0$  的等径球粒。②反应物 A 是扩散相, 即 A 成分总是包围着 B 的颗粒, 而且 A、B 与产物是完全接触, 反应自球面向中心进行如图7-17(B)所示。于是由式(7-55)得:

$$x = R_0 [1 - (1 - G)^{1/3}]$$

将上式代入(7-61)式得杨德尔方程积分式:

$$x^2 = R_0^2 [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = Kt \quad (7-62a)$$

$$\text{或} \quad F_J(G) = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = \frac{K}{R_0^2} t = K_J t \quad (7-62b)$$

对(7-62b)式微分得杨德尔方程微分式:

$$\frac{dG}{dt} = K_J \frac{(1 - G)^{2/3}}{1 - (1 - G)^{1/3}} \quad (7-63)$$

杨德尔方程较长时间以来一直作为一个较经典的固相反应动力学方程而被广泛地接受。但仔细分析杨德尔方程推导过程, 容易发现: 将圆球模型的转化率公式(7-55)代入平板模型的

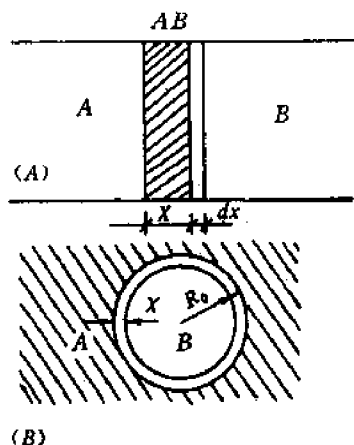


图7-17 固相反应 Jander 模型

抛物线速度方程的积分式(7-61)中就限制了杨德尔方程只能用于反应初期,反应转化率较小(或 $\frac{x}{R_0}$ 比值很小)的情况。因为此时反应截面 $F$ 可近似地看成不变。

杨德尔方程在反应初期的正确性在许多固相反应的实例中都得到证实。图7-18和图7-19分别表示了反应 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ 和 $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,在不同温度下 $F_j(G) \sim t$ 关系。显然温度的变化所引起直线斜率的变化完全由反应速率常数 $K_j$ 变化所致。由此变化可求得反应的活化能:

$$\Delta G_R = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_j(T_2)}{K_j(T_1)} \quad (7-64)$$

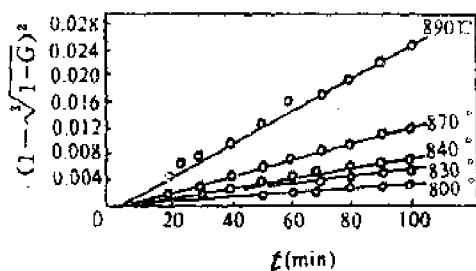


图7-18 在不同温度下 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ 的反应(按杨德尔方程)

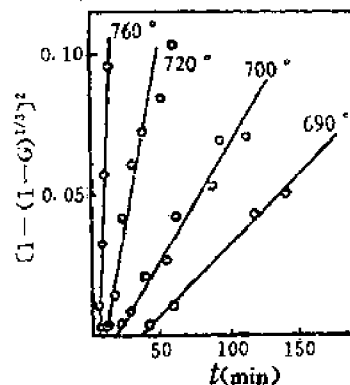


图7-19  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的生成反应动力学

## 2. 金斯特林格方程

金斯特林格针对杨德尔方程只能适用于转化率不大的情况,考虑在反应过程中反应截面随反应进程变化这一事实,认为实际反应开始以后生成产物层是一个球壳而不是一个平面。

为此,金斯特林格提出了如图7-20所示的反应扩散模型。当反应物 $A$ 和 $B$ 混合均匀后,若 $A$ 熔点低于 $B$ , $A$ 可以通过表面扩散或通过气相扩散而布满整个 $B$ 的表面。在产物层 $AB$ 生成之后,反应物 $A$ 在产物层中扩散速率远大于 $B$ ,并且在整个反应过程中,反应生成物球壳外壁(即 $A$ 界面)上,扩散相 $A$ 浓度恒为 $C_0$ ,而生成物球壳内壁(即 $B$ 界面)上,由于化学反应速率远大于扩散速率,扩散到 $B$ 界面的反应物 $A$ 可马上与 $B$ 反应生成 $AB$ ,其扩散相 $A$ 浓度恒为零,故整个反应速度完全由 $A$ 在生成物球壳 $AB$ 中的扩散速率所决定。设单位时间内通过 $4\pi r^2$ 球面扩散入产物层 $AB$ 中 $A$ 的量为 $dm_A/dt$ ,由扩散第一定律:

$$dm_A/dt = D4\pi r^2 (\partial c / \partial r)_{r=R-x} = M(x) \quad (7-65)$$

并设这是稳定扩散过程,因而单位时间内将有相同数量的 $A$ 扩散通过任一指定的 $r$ 球面,其量为 $M(x)$ 。若反应生成物 $AB$ 密度为 $\rho$ ,分子量为 $\mu$ , $AB$ 中 $A$ 的分子数为 $n$ ,令 $\rho \cdot n / \mu = \epsilon$ 。这时产物层 $4\pi r^2 \cdot dx$ 体积中积聚 $A$ 的量为:

$$4\pi r^2 \cdot dx \cdot \epsilon = D4\pi r^2 (\partial c / \partial r)_{r=R-x} \cdot dt$$

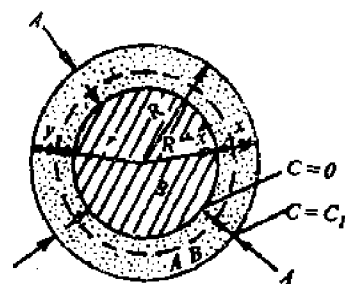


图7-20 金斯特林格反应模型

$C$ —在产物层中 $A$ 的浓度;  
 $C_1$ —在 $A$ - $AB$ 界面上 $A$ 的浓度;  
 $D$ — $A$ 在 $BA$ 中的扩散系数;  
 $r$ —在扩散方向上产物层中任意时刻的球面的半径

$$\text{所以 } dx/dt = \frac{D}{\epsilon} (\partial c / \partial r)_{r=R-x} \quad (7-66)$$

由(7-65)式移项并积分可得:

$$(\partial c / \partial r)_{r=R-x} = \frac{C_0 R(R-x)}{r^2 x} \quad (7-67)$$

(7-67)代入(7-66)令  $K_0 = D/\epsilon \cdot C_0$  得:

$$dx/dt = K_0 \frac{R}{x(R-x)} \quad (7-68a)$$

$$\text{积分上式得: } x^2(1 - \frac{2}{3} \frac{x}{R}) = 2K_0 t \quad (7-68b)$$

将球形颗粒转化率关系式(7-55)代入(7-68)并经整理即可得出以转化率  $G$  表示的金斯特林格动力学方程的积分和微分式:

$$F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = \frac{2D_0 C_0}{R_0^2 \rho n} \cdot t = K_K t \quad (7-69)$$

$$\frac{dG}{dt} = K'_K \frac{(1-G)^{2/3}}{1-(1-G)^{1/3}} \quad (7-70)$$

式中  $K'_K = \frac{1}{3} K_K$ , 均称为金斯特林格动力学方程速率常数。

许多实验研究表明,金斯特林格方程比杨德尔方程能适用于更大的反应程度。例如,碳酸钠与二氧化硅在820℃下的固相反应,测定不同反应时间的二氧化硅转化率  $G$  得如表7-5的实验数据。根据金斯特林格方程拟合实验结果,在转化率从0.246变到0.616区间内,  $F_K(G)$  关于  $t$  有相当好的线性关系,其速率常数  $K_K$  恒等于1.83。但若以杨德尔方程处理实验结果,  $F_J(G)$  与  $t$  线性很差,  $K_K$  值从1.81偏离到2.25。图7-21给出了这一结果实验图线。

此外,金斯特林格方程式有较好的普遍性,从其方程本身可以得到进一步的说明。

令  $\xi = \frac{x}{R}$ , 由(7-68a)式得:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{R_0}{(R_0-x)x} = \frac{K}{R_0 \xi(1-\xi)} = \frac{K'}{\xi(1-\xi)} \quad (7-71)$$

作  $\frac{1}{K'} \frac{dx}{dt} \sim \xi$  关系曲线(示于图7-22),得产物层增厚速率  $\frac{dx}{dt}$  随  $\xi$  变化规律。

当  $\xi$  很小即转化率很低时,  $\frac{dx}{dt} = K/x$ , 方程转为抛物线速度方程。此时金斯特林格方程等价于杨德尔方程。随着  $\xi$  增大,  $\frac{dx}{dt}$  很快下降并经历一最小值( $\xi=0.5$ )后逐渐上升。当  $\xi \rightarrow 1$  (或  $\xi \rightarrow 0$ ) 时,  $\frac{dx}{dt} \rightarrow \infty$ , 这说明在反应的初期或终期扩散速率极快,故而反应进入化学反应动力学范围,其速率由化学反应速率控制。

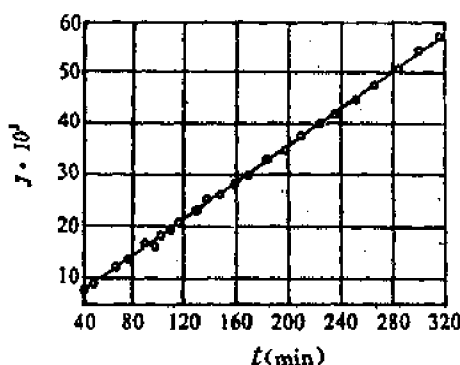


图7-21 碳酸钠和二氧化硅的反应动力学  
 $[\text{SiO}_2] : [\text{Na}_2\text{CO}_3] = 1$   
 $r = 0.036\text{mm } t = 820^\circ\text{C}$



表7-5 二氧化硅-碳酸钠反应动力学数据( $R_0=0.036\text{mm}$ ,  $T=820^\circ\text{C}$ )

时 间 (min)	$\text{SiO}_2$ 反应度 $G$	$K_K \times 10^4$	$K_J \times 10^4$
41.5	0.2458	1.83	1.81
49.0	0.2666	1.83	1.96
77.0	0.3280	1.83	2.00
99.5	0.3686	1.83	2.02
168.0	0.4640	1.83	2.10
193.0	0.4929	1.83	2.12
222.0	0.5196	1.83	2.14
263.5	0.5600	1.83	2.18
296.0	0.5876	1.83	2.20
312.0	0.6010	1.83	2.24
332.0	0.6136	1.83	2.25

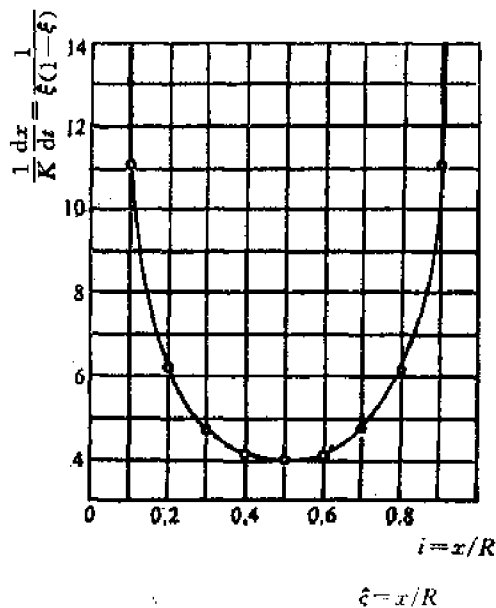


图7-22 反应产物层增厚速率与 $\xi$ 的关系

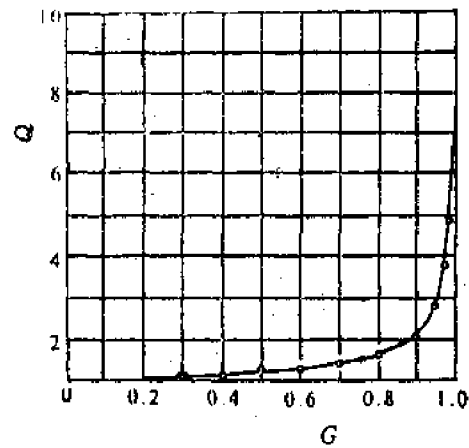


图7-23 金斯特林格方程与杨德尔方程比较

比较式(7-64)和式(7-70)令  $Q = \left(\frac{dG}{dt}\right)_K / \left(\frac{dG}{dt}\right)_J$  得:

$$Q = \frac{K_K(1-G)^{1/3}}{K_J(1-G)^{2/3}} = K(1-G)^{-1/3}$$

依上式作关于转化率  $G$  图线(如图7-23),由此可见当  $G$  值较小时,  $Q=1$ , 这说明两方程一致。随着  $G$  逐渐增加,  $Q$  值不断增大, 尤其到反应后期  $Q$  值随  $G$  陡然上升。这意味着两方程偏差越来越大。因此, 如果说金斯特林格方程能够描述转化率很大情况下的固相反应, 那么杨德尔方程只能在转化率较小时才适用。

然而, 金斯特林格方程并非对所有扩散控制的固相反应都能适用。从以上推导可以看出, 杨德尔方程和金斯特林格方程均以稳定扩散为基本假设, 它们之间所不同的仅在于其几何模型的差别。

因此, 不同的颗粒形状的反应物必然对应着不同形式的动力学方程。例如, 对于半径为  $R$  的圆柱状颗粒, 当反应物沿圆柱表面形成的产物层扩散的过程起控制作用时, 其反应动力学过

程符合依轴对称稳定扩散模式推得的动力学方程式:

$$F_0(G) = (1-G)\ln(1-G) + G - Kt \quad (7-72)$$

此外金斯特林格动力学方程中没有考虑反应物与生成物密度不同所带来的体积效应。实际上由于反应物与生成物密度差异,扩散相A在生成物C中扩散路程并非 $R_0 \rightarrow r$ ,而是 $r_0 \rightarrow r$ (此处 $r_0 \neq R_0$ ,为未反应的B加上产物层厚的临时半径),并且 $|R_0 - r_0|$ 随着反应进一步进行而增大。为此卡特(Carter)对金斯特林格方程进行了修正,得卡特动力学方程式为:

$$\begin{aligned} F_{cs}(G) &= [1 + (Z-1)G]^{2/3} \\ &+ (Z-1)(1-G)^{2/3} \\ &= Z + 2(1-Z)Kt \quad (7-73) \end{aligned}$$

式中  $Z$  为消耗单位体积B组分所生成产物C组分的体积。

卡特将该方程用于镍球氧化过程的动力学数据处理,发现一直进行到100%方程仍然与事实结果符合得很好。如图7-24所示。IL. O. Schmalzyrieel 也在  $ZnO$  与  $Al_2O_3$  反应生成  $ZnAl_2O_4$  实验中,证实卡特方程在反应度为100%时仍然有效。

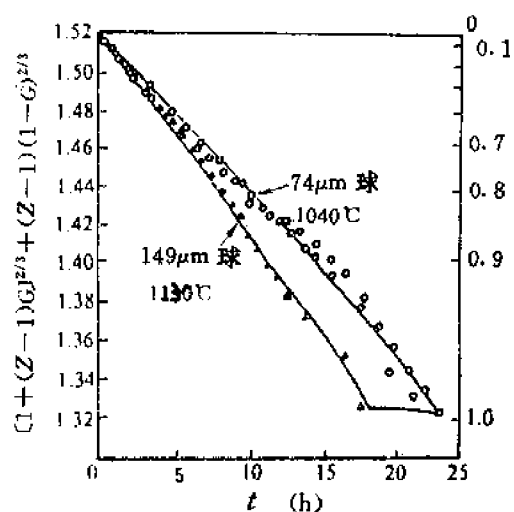


图7-24 在空气中镍球氧化的 $[1 + (Z-1)G]^{2/3} + (Z-1)(1-G)^{2/3}$ 对时间的关系

## § 7-6 影响固相反应的因素

由于固相反应过程涉及相界面的化学反应和相内部或外部的物质运输等若干环节,因此,除象均相反应一样,反应物的化学组成、特性和结构状态以及温度、压力等因素外,凡是可能活化晶格,促进物质的内外传输作用的因素均会对反应起影响作用。

### 一、反应物化学组成与结构的影响

反应物化学组成与结构是影响固相反应的内因,是决定反应方向和反应速率的重要因素。从热力学角度看,在一定温度、压力条件下,反应可能进行的方向是自由能减少( $\Delta G < 0$ )的方向。而且 $\Delta G$ 的负值越大,反应的热力学推动力也越大。从结构的观点看,反应物的结构状态质点间的化学键性质以及各种缺陷的多寡都将对反应速率产生影响。事实表明,同组成反应物,其结晶状态、晶型由于其热历史的不同易出现很大的差别,从而影响到这种物质的反应活性。例如用氧化铝和氧化钴生成钴铝尖晶石( $Al_2O_3 + CoO \rightarrow CoAl_2O_4$ )的反应中若分别采用轻烧 $Al_2O_3$ 和在较高温度下死烧的 $Al_2O_3$ 作原料,其反应速度可相差近十倍。研究表明轻烧 $Al_2O_3$ 是由于 $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ 转变,而大大提高了 $Al_2O_3$ 的反应活性。即物质在相转变温度附近质点可动性显著增大。晶格松解、结构内部缺陷增多,故而反应和扩散能力增加。因此在生产实践中往往可以利用多晶转变、热分解和脱水反应等过程引起的晶格活化效应来选择反应原料和设计反应工艺条件以达到高的生产效率。

其次,在同一反应系统中,固相反应速度还与各反应物间的比例有关,如果颗粒尺寸相同的A和B反应形成产物AB,若改变A与B的比例就会影响到反应物表面积和反应截面积的

大小,从而改变产物层的厚度和影响反应速率。例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量,则反应物接触机会和反应截面就会增加,产物层变薄,相应的反应速度就会增加。

## 二、反应物颗粒尺寸及分布的影响

反应物颗粒尺寸对反应速率的影响,首先在杨德尔、金斯特林格动力学方程式中明显地得到反映。反应速率常数  $K$  值是反比于颗粒半径平方。因此,在其它条件不变的情况下反应速率受到颗粒尺寸大小的强烈影响。图7-25表示出不同颗粒尺寸对  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  在  $600^\circ\text{C}$  反应生成  $\text{CaMoO}_4$  的影响,比较曲线(1)和(2)可以看出颗粒尺寸的微小差别对反应速率有明显的影

响。颗粒尺寸大小对反应速率影响的另一方面是通过改变反应界面和扩散截面以及改变颗粒表面结构等效应来完成的,颗粒尺寸越小,反应体系比表面积越大,反应界面和扩散截面也相应增加,因此反应速率增大。同时按威尔表面学说,随颗粒尺寸减小,键强分布曲线变平,弱键比例增加,故而使反应和扩散能力增强。

值得指出的还有:同一反应体系由于物料颗粒尺寸不同其反应机理也可能会发生变化,而属不同动力学范围控制。例如前面提及的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  反应,当取等分子比并在较高温度( $600^\circ\text{C}$ )下反应时,若  $\text{CaCO}_3$  颗粒大于  $\text{MoO}_3$  则反应由扩散控制,反应速率随  $\text{CaCO}_3$  颗粒度减少而加速,倘若  $\text{CaCO}_3$  颗粒尺寸减少到小于  $\text{MoO}_3$  并且体系中存在过量的  $\text{CaCO}_3$  时,则由于产物层变薄,扩散阻力减少,反应由  $\text{MoO}_3$  的升华过程所控制,并随  $\text{MoO}_3$  粒径减少而加强。图7-26展现了  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{MoO}_3$  反应受  $\text{MoO}_3$  升华所控制的动力学情况,其动力学规律符合由布特尼柯夫和金斯特林格推导的升华控制动力学方程:

$$F(G) = 1 - (1 - G)^{2/3} = Kt \quad (7-74)$$

最后应该指出,在实际生产中往往不可能控制均等的物料粒径。这时反应物料粒径的分布对反应速率的影响同样是重要的。理论分析表明由于物料颗粒大小以平方关系影响着反应速率,颗粒尺寸分布越是集中对反应速率越是有利。因此缩小颗粒尺寸分布范围,以避免

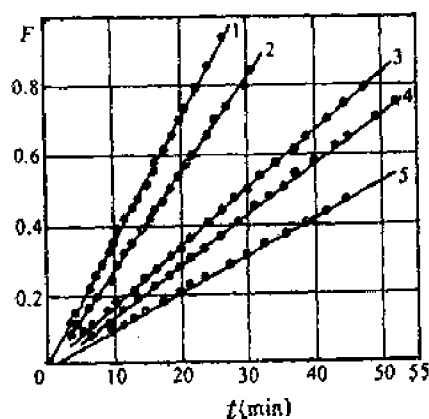


图7-25 碳酸钙与氧化钼反应的动力学

$\text{MoO}_3:\text{CaCO}_3=1:1, r_{\text{MoO}_3}=0.036\text{mm};$

1— $r_{\text{CaCO}_3}=0.13\text{mm}, T=600^\circ\text{C};$

2— $r_{\text{CaCO}_3}=0.135\text{mm}, T=600^\circ\text{C};$

3— $r_{\text{CaCO}_3}=0.13\text{mm}, T=580^\circ\text{C};$

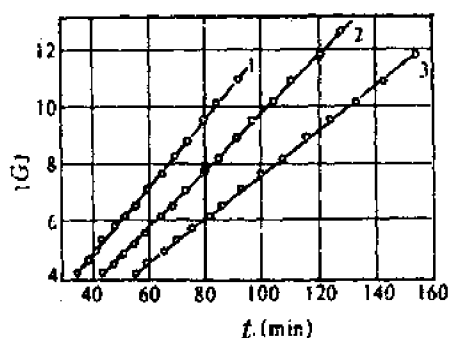


图7-26 碳酸钙与氧化钼的反应动力学

$r_{\text{CaCO}_3} < 0.030\text{mm}, [\text{CaCO}_3]:[\text{MoO}_3]=15$

( $T=620^\circ\text{C}$ )  $\text{MoO}_3$  颗粒尺寸(mm):

1—0.052; 2—0.064; 3—0.119;

4—0.13; 5—0.153

小量较大尺寸的颗粒存在,而显著延缓反应进程,是生产工艺在减少颗粒尺寸的同时应注意到的另一问题。

### 三、反应温度、压力与气氛的影响

温度是影响固相反应速度的重要外部条件之一。一般可以认为温度升高均有利于反应进行。这是由于温度升高,固体结构中质点热振动动能增大,反应能力和扩散能力均得到增强的原因所致。对于化学反应,其速率常数  $K = A \exp \left\{ -\frac{\Delta G_R}{RT} \right\}$ , 式中  $\Delta G_R$  为化学反应活化能,  $A$  是与质点活化机构相关的指前因子。对于扩散,其扩散系数  $D = D_0 \exp \left\{ -\frac{Q}{RT} \right\}$ 。因此无论是扩散控制或化学反应控制的固相反应,温度的升高都将提高扩散系数或反应速率常数。而且由于扩散活化能  $Q$  通常比反应活化能  $\Delta G_R$  小,而使温度的变化对化学反应影响远大于对扩散的影响。

压力是影响固相反应的另一外部因素。对于纯固相反应,压力的提高可显著地改善粉料颗粒之间的接触状态,如缩短颗粒之间距离,增加接触面积等并提高固相反应速率。但对于有液相、气相参与的固相反应中,扩散过程主要不是通过固相粒子直接接触进行的。因此提高压力有时并不表现出积极作用,甚至会适得其反。例如粘土矿物脱水反应和伴有气相产物的热分解反应以及某些由升华控制的固相反应等等,增加压力会使反应速率下降,由表7-6所列数据可见随着水蒸气压的增高,高岭土的脱水温度和活化能明显提高,脱水速度降低。

表7-6 不同水蒸气压力下高岭土的脱水活化能

水蒸气压 $P_{H_2O}$ (Pa)	温 度 $T$ (°C)	活化能 $\Delta G_R$ (kJ/mol)
<0.10	390-450	214
613	435-475	352
1867	450-480	377
6265	470-495	469

此外,气氛对固相反应也有重要影响。它可以通过改变固体吸附特性而影响表面反应活性。对于一系列能形成非化学计量的化合物  $ZnO$ 、 $CuO$  等,气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度和扩散机构与速度。

### 四、矿化剂及其它影响因素

在固相反应体系中加入小量非反应物物质或由于某些可能存在于原料中的杂质,则常会对反应产生特殊的作用(这些物质常被称为矿化剂,它们在反应过程中不与反应物或反应产物起化学反应,但它们以不同的方式和程度影响着反应的某些环节)。实验表明矿化剂可以产生如下作用:①影响晶核的生成速率;②影响结晶速率及晶格结构;③降低体系共熔点,改善液相性质等。例如在  $Na_2CO_3$  和  $Fe_2O_3$  反应体系加入  $NaCl$ ,可使反应转化率提高约0.5~0.6倍之多。而且当颗粒尺寸越大,这种矿化效果越明显。又例如在硅砖中加入1%~3%  $[Fe_2O_3 + Ca(OH)_2]$  作为矿化剂,能使其大部分  $\alpha$ -石英不断熔解而同时不断析出  $\alpha$ -鳞石英,从而促使  $\alpha$ -石英向鳞石英的转化。关于矿化剂的一般矿化机理则是复杂多样的,可因反应体系的不同而完全不同,但可以认为矿化剂总是以某种方式参与到固相反应过程中去的。

以上从物理化学角度对影响固相反应速率的诸因素进行了分析讨论,但必须提出,实际生产科研过程中遇到的各种影响因素可能会更多更复杂。对于工业性的固相反应除了有物理化学因素外,还有工程方面的因素。例如水泥工业中的碳酸钙分解速率,一方面受到物理化学基

本规律的影响,另一方面与工程上的换热传质效率有关。在同温度下,普通旋窑中的分解率要低于窑外分解炉中的。这是因为在分解炉中处于悬浮状态的碳酸钙颗粒在传质换热条件上比普通旋窑中好得多。因此从反应工程的角度考虑传质传热效率对固相反应的影响是具有同样重要性的。尤其是由于硅酸盐材料,生产通常都要求高温条件,此时传热速率对反应进行的影响极为显著。例如把石英砂压成直径为50mm的球,约以8°C/min的速度进行加热使之进行 $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 相变,约需75min完成。而在同样加热速度下,用相同直径的石英单晶球作实验,则相变所需时间仅为13min。产生这种差异的原因除两者的传热系数不同外(单晶体约为 $5.23\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ ,而石英砂球约为 $0.58\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$ )还由于石英单晶是透辐射的。其传热方式不同于石英砂球。即不是传导机构连续传热而可以直接进行透射传热。因此相变反应不是在依序向球中心推进的界面上进行,而是在具有一定厚度范围内以至于在整个体积内同时进行,从而大大加速了相变反应的速度。

## 习 题

7-1 名词解释(试比较异同)

1. 无序扩散和晶格扩散
2. 本征扩散和非本征扩散
3. 自扩散和互扩散
4. 稳定扩散与不稳定扩散

7-2 欲使 $\text{Ca}^{2+}$ 在 $\text{CaO}$ 中的扩散直至 $\text{CaO}$ 的熔点( $2600^\circ\text{C}$ )都是非本征扩散,要求三价杂质离子有什么样的浓度?试对你在计算中所作的各种特性值的估计作充分说明。(已知 $\text{CaO}$ 肖特基缺陷形成能为 $6\text{eV}$ )

7-3 试根据图7-12查取:

(1)  $\text{CaO}$ 在 $1145^\circ\text{C}$ 和 $1650^\circ\text{C}$ 的扩散系数;

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $1393^\circ\text{C}$ 和 $1716^\circ\text{C}$ 的扩散系数;并计算 $\text{CaO}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Al}^{3+}$ 扩散激活能和 $D_0$ 值。

7-4 在二根金晶体圆棒的端点涂上示踪原子 $\text{Au}^*$ ,并把两棒端点连接,如图9-27(A)所示。在 $920^\circ\text{C}$ 下加热100h, $\text{Au}^*$ 示踪原子扩散分布如图9-27(B)所示,并满足下列关系:

$$c = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-X^2/4Dt)$$

$M$ 为实验中示踪原子总量,求此时金的自扩散系数。

7-5 试讨论从室温到熔融温度范围内,氯化锌添加剂( $10^{-4}\text{mol}\%$ )对 $\text{NaCl}$ 单晶中所有离子( $\text{Zn}$ 、 $\text{Na}$ 和 $\text{Cl}$ )的扩散能力的影响。

7-6 试从扩散介质的结构、性质、晶粒尺

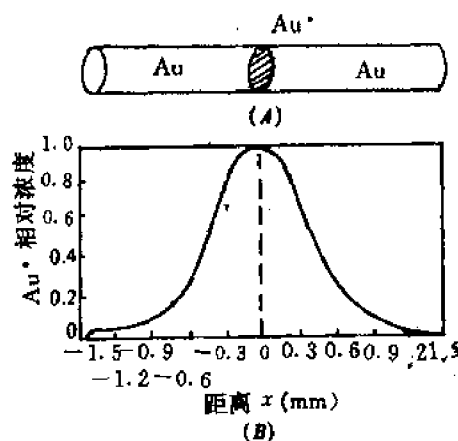


图7-27  $920^\circ\text{C}$ 加热100h后 $\text{Au}^*$ 的扩散分布曲线

寸、扩散物浓度、杂质等方面分析影响扩散的因素。

7-7 根据 ZnS 烧结的数据测定了扩散系数。在 450°C 和 563°C 时,分别测得扩散系数为  $1.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$  和  $3 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ 。(1)确定激活能和  $D_0$ ;(2)根据你对结构的了解,请从运动的观点和缺陷的产生来推断激活能的含义;(3)根据 ZnS 和 ZnO 相互类似,预测  $D$  随硫的分压而变化的关系。

7-8 碳、氮、氢在体心立方铁中扩散的激活能分别为 84、75 和 13 kJ/mol,试对此差异进行分析和解释。

7-9 当测量氧化铝-水化物的分解速率时,发现在等温实验期间,质量损失随时间线性增加到 50% 左右。超过 50% 时,质量损失的速率就小于线性规律。线性等温速率随温度指数地增加。温度从 451°C 增大到 493°C 时速率增大 10 倍。试计算激活能。这是一个扩散控制的反应,一般反应或是界面控制的反应?

7-10 当通过产物层的扩散控制速率时,试考虑从  $\text{NiO}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的球形颗粒形成  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  的问题。(a)认真绘出假定的几何形状示意图并推导出过程中早期的形成速率关系。(b)在颗粒上形成产物层后,是什么控制着反应?(c)在 1300°C,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  中  $D_{\text{Cr}} > D_{\text{Ni}} > D_{\text{O}}$ ,试问哪一个控制着  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  的形成速率?为什么?

7-11 由  $\text{MgO}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固相反应生成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,试问:(a)反应时什么离子是扩散离子?请写出界面反应方程。(b)当用  $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:n$  进行反应时,在 1415°C 测得尖晶石厚度为 340  $\mu\text{m}$ ,分离比为 3.4,试求  $n$  值。(c)已知 1415°C 和 1595°C 时,生成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  的反应速率常数分别为  $1.4 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$  和  $1.4 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ ,试求反应活化能?

7-12  $\text{MoO}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  反应时,反应机理受到  $\text{CaCO}_3$  颗粒大小的影响,当  $\text{MoO}_3:\text{CaCO}_3 = 1:1$ ;  $r_{\text{MoO}_3} = 0.036 \text{mm}$ ,  $r_{\text{CaCO}_3} = 0.13 \text{mm}$  时,反应是扩散控制的。当  $\text{CaCO}_3:\text{MoO}_3 = 15:1$ ;  $r_{\text{CaCO}_3} < 0.03 \text{mm}$  时,反应由升华控制,试解释这种现象。

7-13 试比较杨德尔方程和金斯特林格方程的优缺点及其适用条件。

## 第八章 相 变

相变过程是物质从一个相转变为另一个相的过程。一般相变前后相的化学组成不变,因而相变是个物理过程不涉及化学反应。从狭义上讲,相变仅限于同组成的两相之间的结构变化,例如单元系统中的晶型转变: $A(\text{结构} X) \rightleftharpoons A(\text{结构} Y)$ ;但就广义概念,相变应包括过程前后相组成发生变化的情况。相变的类型很多,例如气相 $\rightleftharpoons$ 液相(凝聚、蒸发);气相 $\rightleftharpoons$ 固相(凝聚、升华);液相 $\rightleftharpoons$ 固相(结晶、熔融);固相(1) $\rightleftharpoons$ 固相(2)(晶型转变、有序-无序转变等);液相(1) $\rightleftharpoons$ 液相(2)(液-液分相)都属于相变范畴,而且二组分或多组分系统中的反应,如 $A[\text{结构} X] \rightarrow B[\text{结构} Y] + C[\text{结构} Z]$ ,以及亚稳分相等过程,通常也都归之于相变。

相变在硅酸盐工业中十分重要。例如陶瓷、耐火材料的烧成和重结晶,或引入矿化剂控制其晶型转化;玻璃中防止失透或控制结晶来制造各种微晶玻璃;单晶、多晶和晶须中采用的液相或气相外延生长;瓷釉、搪瓷和各种复合材料的熔融和析晶;以及新型铁电材料中由自发极化产生的压电、热释电、电光效应等都归之为相变过程。相变过程中涉及的基本理论对获得特定性能的材料和制订合理工艺过程是极为重要的。目前已成为研究无机材料的重要课题。

### § 8-1 相变的分类

物质的相变种类和方式很多,特征各异,很难将其归类,常见的分类方法有按热力学分类、按相变方式分类、按相变时质点迁移情况分类等等。

#### 一、按热力学分类

热力学中处理相变问题是讨论各个相的能量状态在不同的外界条件下所发生的变化。它不涉及具体的原子间结合力或相对位置的改变,因而难于解释相变机理,然而热力学的结论却是普遍适用的。

热力学分类把相变分为一级相变与二级相变。

体系由一相变为另一相时,如两相的化学势相等但化学势的一级偏微商(一级导数)不相等的称为一级相变,即:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_2 \\ (\partial \mu_1 / \partial T)_P &\neq (\partial \mu_2 / \partial T)_P \\ (\partial \mu_1 / \partial P)_T &\neq (\partial \mu_2 / \partial P)_T\end{aligned}$$

由于 $(\partial \mu / \partial T)_P = -S$ ;  $(\partial \mu / \partial P)_T = V$ ,也即一级相变时 $S_1 \neq S_2$ ;  $V_1 \neq V_2$ 。因此在一级相变时熵( $S$ )和体积( $V$ )有不连续变化,如图 8-1 示。即相变时有相变潜热,并伴随有体积改变。

晶体的熔化、升华;液体的凝固、气化;气体的凝聚以及晶体中大多数晶型转变都属一级相变,这是最普遍的相变类型。

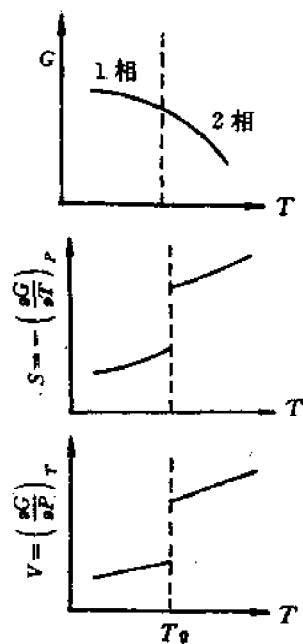


图 8-1 一级相变时两相的自由能、熵及体积的变化

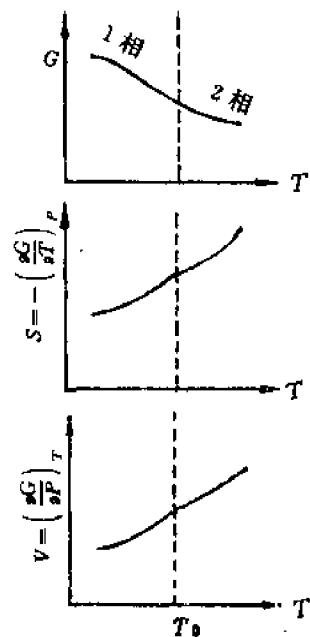


图 8-2 二级相变时的自由能、熵及体积的改变

二级相变特点是：相变时两相化学势相等，其一级偏微商也相等，但二级偏微商不等，即：

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_2 \\ (\partial \mu_1 / \partial T)_P &= (\partial \mu_2 / \partial T)_P; (\partial \mu_1 / \partial P)_T = (\partial \mu_2 / \partial P)_T \\ (\partial^2 \mu_1 / \partial T^2)_P &\neq (\partial^2 \mu_2 / \partial T^2)_P; (\partial^2 \mu_1 / \partial P^2)_T \neq (\partial^2 \mu_2 / \partial P^2)_T \\ (\partial^2 \mu_1 / \partial T \partial P) &\neq (\partial^2 \mu_2 / \partial T \partial P)\end{aligned}$$

上面一组数学式也可写成：

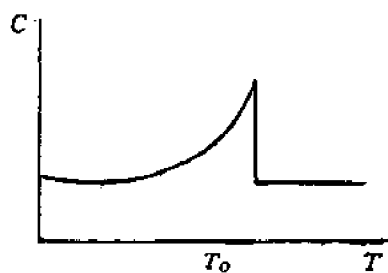


图 8-3 在二级相变中热容的变化

$$\left. \begin{aligned}\mu_1 &= \mu_2 \\ S_1 &= S_2 \\ V_1 &= V_2 \\ C_{P1} &\neq C_{P2} \\ \beta_1 &\neq \beta_2 \\ \alpha_1 &\neq \alpha_2\end{aligned} \right\} \quad (8-1)$$

式中  $\beta$  和  $\alpha$  分别为等温压缩系数和等压膨胀系数。(8-1)式表明：二级相变时两相化学势、熵和体积相等，但热容、热膨胀系数、压缩系数却不相等，即无相变潜热，没有体积的不连续变化(图 8-2)而只有热容量、热膨胀系数和压缩系数的不连续变化。由于这类相变中热容随温度的变化在相变温度  $T_0$  时趋于无穷大，因此可根据  $C_P-T$  曲线具有  $\lambda$  形状而称二级相变为  $\lambda$  相变，其相变点可称  $\lambda$  点或居里点。

一般合金的有序-无序转变、铁磁性-顺磁性转变、超导态转变等均属于二级相变。

虽然热力学分类方法比较严格，但并非所有相变形式都能明确划分。例如  $\text{BaTiO}_3$  的相变



具有二级相变特征,然而它又有不大的相变潜热。 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的铁电体相变在理论上是一级相变,但它实际上却符合二级相变的某些特征。在许多一级相变中都重叠有二级相变的特征,因此有些相变实际上是混合型的。

## 二、按相变方式分类

Gibbs(吉布斯)将相变过程分为两种不同方式:一种是由程度大、但范围小的浓度起伏开始发生相变,并形成新相核心称为成核-长大型相变;另一种却由程度小、范围广的浓度起伏连续地长大形成新相,称为连续型相变,如 Spinodal 分解。

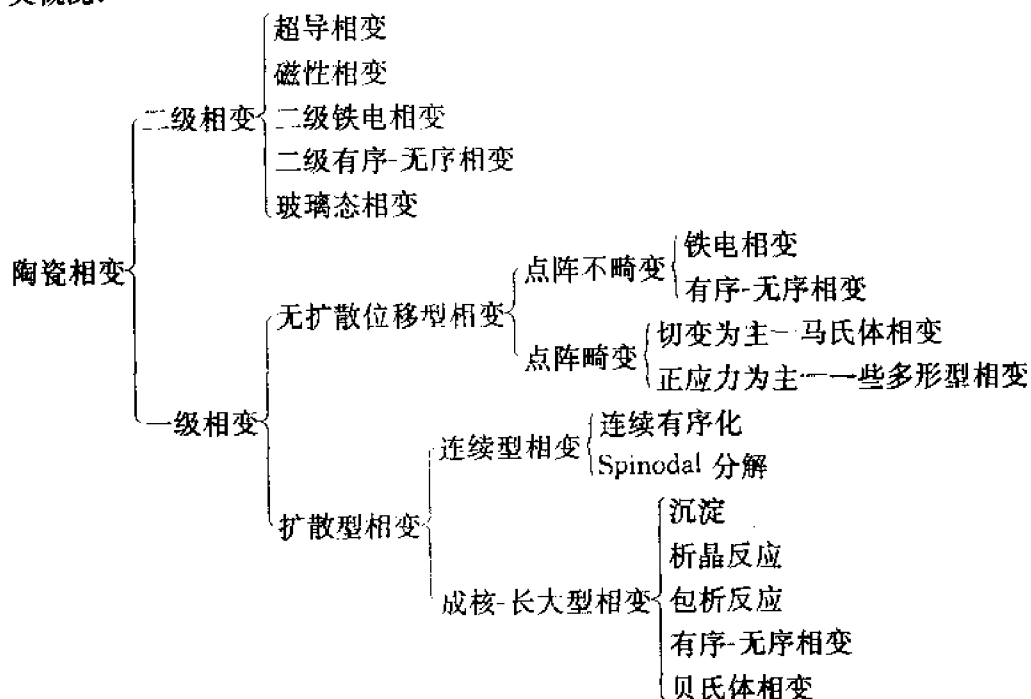
## 三、按质点迁移特征分类

根据相变过程中质点的迁移情况,可以将相变分为扩散型和无扩散型两大类。

扩散型相变的特点是相变依靠原子(或离子)的扩散来进行的。这类相变较多。如晶型转变、熔体中析晶、气-固、液-固相变和有序-无序转变。

无扩散型相变主要是低温下进行的纯金属(铝、钛、钴等)同素异构转变以及一些合金(Fe-C、Fe-Ni、Cu-Al 等)中的马氏体转变。

相变分类方法除以上三种外,还可按成核特点而分为均质转变和非均质转变;也可按成分、结构的变化情况而分为重建式转变和位移式转变。由于相变所涉及新、旧相能量变化、原子迁移、成核方式、晶相结构……的复杂性,很难用一种分类法描述。现列表介绍陶瓷材料相变综合分类概况。



本章将着重介绍成核生长与 Spinodal 分解两种相变机理,在材料制造与使用中常见马氏体相变与有序-无序转变在此作简单介绍。

马氏体(Martensite)是在钢淬火时得到的一种高硬度产物的名称,马氏体转变是固态相变的基本形式之一。在许多金属、固溶体和化合物中可观察到马氏体转变。一个晶体在外加应力的作用下通过晶体的一个分立体积的剪切作用以极迅速的速率而进行相变称为马氏体转

变。这种转变在热力学和动力学上都有其特点,但最主要的特征是在结晶学上,现简述这种相变的主要特征。

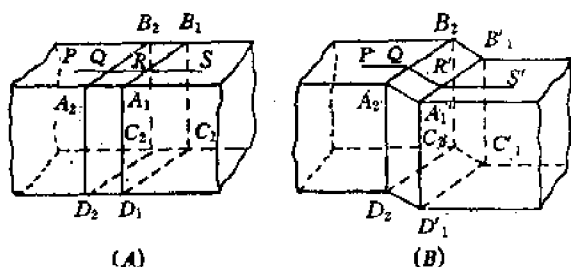


图 8-4 从一个母晶体四方块(A)形成一个马氏体板(B)的示意图

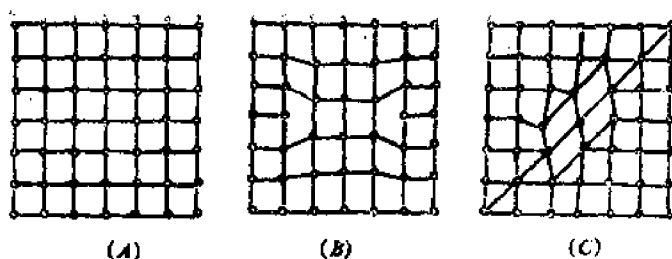
### 1. 结晶学特征

图 8-4 所示(A)为一四方形的母相——奥氏体块。(B)是从母相中形成马氏体示意图。其中  $A_1B_1C_1D_1-A_2B_2C_2D_2$  由母相奥氏体转变为  $A_2B_2C_2D_2-A_1'B_1'C_1'D_1'$  马氏体。在母相内  $PQRS$  为直线,相变时被破坏成为  $PQ, QR', R'S'$  三条直线。 $A_2B_2C_2D_2$  和  $A_1'B_1'C_1'D_1'$  二个平面在相变前后保持既不扭曲变形也不旋转的状态,这两个把母相奥氏体和转变相马氏体之间连接起来的平面称为习性平面。马氏体是沿母相的习性平面生长并与奥氏体母相保持一定的取向关系。 $A_2B_2, A_1'B_1'$  二条棱的直线性表明在马氏体中宏观上剪切的均匀整齐性。奥氏体和马氏体发生相变后,宏观上晶格仍是连续的,因而新相和母相之间严格的取向关系是靠切变维持共格晶界关系,如图 8-5 所示。

检查马氏体相变的重要结晶学特征是相变后存在习性平面和晶面的定向关系。

2. 马氏体相变的另一特征是它的无扩散性。马氏体相变是点阵有规律的重组,其中原子并不调换位置,而只变更其相对位置,其相对位移不超过原子间距。因而它是无扩散性的位移式相变。

3. 马氏体相变往往以很高的速度进行,有时高达声速。例如 Fe-C 和 Fe-Ni 合金中,马氏体的形成速度很高,在  $-20^{\circ}\text{C} \sim -195^{\circ}\text{C}$  之间,每一片马氏体形成时间约为  $0.05 \sim 5\mu\text{s}$ 。一般说在这么低的温度下,原子扩散速率很低,相变不可能以扩散方式进行。



• 母相原子 • 新相原子

图 8-5 不同类型的界面

(A) 完全共格; (B) 部分共格 (C) 切变共格

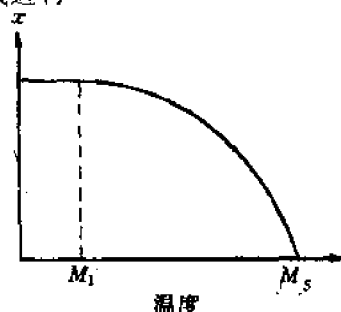


图 8-6 马氏体转变的程度与温度的关系 (示意图)

4. 马氏体相变没有一个特定的温度,而是在一个温度范围内进行的。在母相冷却时,奥氏体开始转变为马氏体的温度称为马氏体开始形成温度,以  $M_s$  表示,如图 8-6 所示。完成马氏体转变的温度称为马氏体转变终了温度,以  $M_f$  表示。低于  $M_f$  马氏体转变基本结束。

马氏体相变不仅发生在金属中,在无机非金属材料中也有出现,例如钙钛矿结构型的  $\text{BaTiO}_3, \text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$  (KTN)、 $\text{PbTiO}_3$  由高温顺电性立方相  $\rightarrow$  低温铁电正方相和  $\text{ZrO}_2$  中都存在这种相变。目前广泛应用  $\text{ZrO}_2$  由四方晶系转变为单斜晶系的马氏体相变过程进行无机高温结构材料的相变增韧。

有序-无序转变是固体相变的又一种机理。在理想晶体中,原子周期性排列在规则的位置上,这种情况称为完全有序。然而固体除了在0K的温度下可能完全有序外,在高于0K的温度下,质点热振动使其位置与方向均发生变化,从而产生位置与方向的无序性。在许多合金与固溶体中,在高温时原子排列呈无序状态,而在低温时则呈有序状态,这种随温度升降而出现低温有序和高温无序的可逆转变过程称为有序-无序转变。

一般用有序参数 $\xi$ 来表示材料中有序与无序的程度,完全有序时 $\xi$ 为1,完全无序时 $\xi$ 为0。

$$\xi = \frac{R - \omega}{R + \omega} \quad (8-2)$$

式中  $R$ ——原子占据应该占据的位置数; $\omega$ ——原子占据不应占据的位置数; $R + \omega$ ——该原子的总数。有序参数分为远程有序参数与近程有序参数,如为后者时,将 $\omega$ 理解为原子A最近邻原子B的位置被错占的位置数即可。

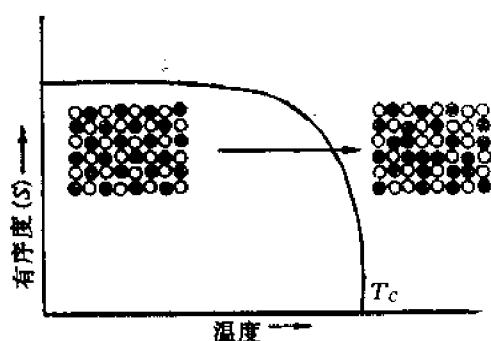


图 8-7 有序度作为温度的函数,在临界温度 $T_c$ 达到完全无序

Muller 等人应用电子自旋共振谱研究  $\text{SrTiO}_3$  与  $\text{LaAlO}_3$  的相变,发现在居里温度时,有序参数为  $1/3$ ,当温度降为  $1/10$  居里温度时,有序参数为  $1/2$ 。

利用 $\xi$ 可以衡量低对称相与高对称相的原子位置与方向间的偏离程度。有序参数可以用于检查磁性体(铁磁-顺磁体)、介电体(铁电体-顺电体)的相变。

有序-无序转变在金属中是普遍的,在AB合金中,最近邻原子可成为有序或无序而能量变化不大。在离子型材料中,阳、阴离子位置互换,在能量上是不利的,一般不会发生。而在尖

晶石结构的材料中常有这种转变发生。阳离子可以处在八面体位置,也可以处在四面体位置,磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在室温时  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  呈无序排列,低于 120K,发生无序 $\rightarrow$ 有序相变, $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  有序排列在八面体位置上。几乎在所有具有尖晶石结构的铁氧体中已经发现,高温时阳离子是无序的,低温时稳定的平衡态是有序的。有序度随温度变化服从图 8-7 所示的关系。 $T_c$  称为居里温度,随着结构上有序-无序转变,铁氧体由有磁性而转变为无铁磁性。

## § 8-2 液-固相变过程热力学

### 一、相变过程的不平衡状态及亚稳区

从热力学平衡的观点看,将物体冷却(或者加热)到相转变温度,则会发生相变而形成新相。从图 8-8 的单元系统  $T$ - $P$  相图中可以看到, $OX$  线为气-液相平衡线(界线); $OY$  线为液-固相平衡线; $OZ$  线为气-固相平衡线。当处于  $A$  状态的气相在恒压  $P'$  下冷却到  $B$  点时,达到气-液平衡温度,开始出现液相,直到全部气相转变为液相为止,然后离开  $B$  点,进入  $BD$  段液相区。继续冷却到  $D$  点到达液-固反应温度,开始出现固相,直至全部转变为固相,温度才能下降离开  $D$  点进入  $DP'$  段的固相区。但是实际上,当温度冷到  $B$  或  $D$  的相变温度时,系统并不会

自发产生相变,也不会有新相产生。而要冷却到比相变温度更低的某一温度例如C,(气-液)和E(液-固)点时才能发生相变,即凝结出液相或析出固相。这种在理论上应发生相变而实际上不能发生相转变的区域(如图8-8所示的阴影区)称为亚稳区。在亚稳区内,旧相能以亚稳态存在,而新相还不能生成。这是由于当一个新相形成时,它是以一微小液滴或微小晶粒出现,由于颗粒很小,因此其饱和蒸汽压和溶解度却远高于平面状态的蒸汽压和溶解度,在相平衡温度下,这些微粒还未达到饱和而重新蒸发和溶解。

由此得出:①亚稳区具有不平衡状态的特征,是物相在理论上不能稳定存在,而实际上却能稳定存在的区域;②在亚稳区内,物系不能自发产生新相,要产生新相,必然要越过亚稳区,这就是过冷却的原因;③在亚稳区内虽然不能自发产生新相,但是当有外来杂质存在时,或在外界能量影响下,也有可能在此亚稳区内形成新相,此时使亚稳区缩小。

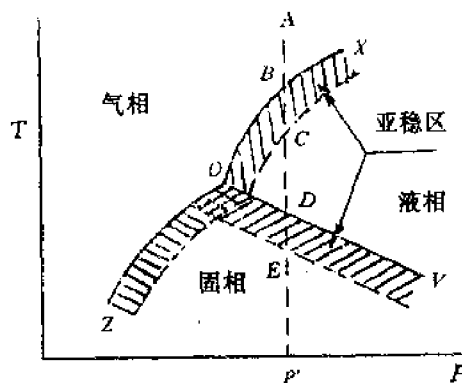


图 8-8 单元系统相变过程图

## 二、相变过程推动力

相变过程的推动力是相变过程前后自由能的差值

$$\Delta G_{T,P} \leq 0$$

—过程自发进行  
—过程达到平衡

### 1. 相变过程的温度条件

由热力学可知,在等温等压下有

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

在平衡条件下,  $\Delta G = 0$ , 则有  $\Delta H - T\Delta S = 0$

$$\Delta S = \Delta H/T_0 \quad (8-3)$$

式中  $T_0$ ——相变的平衡温度;  $\Delta H$ ——相变热。

若在任意一温度  $T$  的不平衡条件下, 则有

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0$$

若  $\Delta H$  与  $\Delta S$  不随温度而变化, 将(8-3)式代入上式得:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta H/T_0 = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} \quad (8-4)$$

从(8-4)式可见, 相变过程要自发进行, 必须有  $\Delta G < 0$ , 则  $\Delta H\Delta T/T_0 < 0$ 。若相变过程放热(如凝聚过程、结晶过程等)  $\Delta H < 0$ , 要使  $\Delta G < 0$ , 必须有  $\Delta T > 0$ ,  $\Delta T = T_0 - T > 0$ , 即  $T_0 > T$ , 这表明在该过程中系统必须“过冷却”, 或者说系统实际温度比理论相变温度还要低, 才能使相变过程自发进行。若相变过程吸热(如蒸发、熔融等)  $\Delta H > 0$ , 要满足  $\Delta G < 0$  这一条件则必须  $\Delta T < 0$ , 即  $T_0 < T$ , 这表明系统要发生相变过程必须“过热”。由此得出结论: 相变驱动力可以表示为过冷度(过热度)的函数, 因此相平衡理论温度与系统实际温度之差即为该相变过程的推动力。

### 2. 相变过程的压力和浓度条件

从热力学知道,在恒温可逆不作有用功时:

$$dG = VdP$$

对理想气体而言

$$\Delta G = \int VdP = \int \frac{RT}{P} dP = RT \ln P_2/P_1$$

当过饱和蒸汽压力为  $P$  的气相凝聚成液相或固相(其平衡蒸汽压力为  $P_0$ )时,有

$$\Delta G = RT \ln P_0/P \quad (8-5)$$

要使相变能自发进行,必须  $\Delta G < 0$ , 即  $P > P_0$ , 也即要使凝聚相变自发进行,系统的饱和蒸汽压应大于平衡蒸汽压  $P_0$ 。这种过饱和蒸汽压差为凝聚相变过程的推动力。

对溶液而言,可以用浓度  $c$  代替压力  $P$ , (8-5)式写成

$$\Delta G = RT \ln c_0/c \quad (8-6)$$

若是电解质溶液还要考虑电离度  $\alpha$ , 即一摩尔能离解出  $\alpha$  个离子

$$\Delta G = \alpha RT \ln \frac{c_0}{c} = \alpha RT \ln \left( 1 + \frac{\Delta c}{c} \right) \approx \alpha RT \cdot \frac{\Delta c}{c} \quad (8-7)$$

式中  $c_0$ ——饱和溶液浓度;  $c$ ——过饱和溶液浓度。

要使相变过程自发进行,应使  $\Delta G < 0$ , 式(8-7)右边  $\alpha$ 、 $R$ 、 $T$ 、 $c$  都为正值,要满足这一条件必须  $\Delta c < 0$ , 即  $c > c_0$ , 液相要有过饱和浓度,它们之间的差值  $c - c_0$  即为这一相变过程的推动力。

综上所述,相变过程的推动力应为过冷度、过饱和浓度、过饱和蒸汽压。即相变时系统温度、浓度和压力与相平衡时温度、浓度和压力之差值。

### 三、晶核形成条件

均匀单相并处于稳定条件下的熔体或溶液,一旦进入过冷却或过饱和状态,系统就具有结晶的趋向,但此时所形成的新相的晶胚十分微小,其溶解度很大,很容易溶入母相溶液(熔体)中。只有当新相的晶核形成足够大时,它才不会消失而继续长大形成新相。那么至少要多大的晶核才不会消失而形成新相呢?

当一个熔体(熔液)冷却发生相转变时,则系统由一相变成两相,这就使体系在能量上出现两个变化,一是系统中一部分原子(离子)从高自由能状态(例如液态)转变为低自由能的另一状态(例如晶态),这就使系统的自由能减少( $\Delta G_1$ );另一是由于产生新相,形成了新的界面(例如固-液界面),这就需要作功,从而使系统的自由能增加( $\Delta G_2$ )。因此系统在整个相变过程中自由能的变化( $\Delta G$ )应为此两项的代数和

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 \\ &= V\Delta G_v + A\gamma \end{aligned} \quad (8-7)$$

式中  $V$ ——新相的体积;  $\Delta G_v$ ——单位体积中旧相和新相之间的自由能之差  $G_{\text{液}} - G_{\text{固}}$ ;

$A$ ——新相总表面积;  $\gamma$ ——新相界面能。

若假设生成的新相晶胚呈球形,则(8-7)式写作。

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot n \cdot \Delta G_v + 4\pi r^2 \cdot n\gamma \quad (8-8)$$

式中  $r$ ——球形晶胚半径;  $n$ ——单位体积中半径  $r$  的晶胚数。

将(8-4)式代入(8-8)式得:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 n \Delta H \Delta T / T_0 + 4\pi r^2 n\gamma \quad (8-9)$$

由(8-9)式可见  $\Delta G$  是晶胚半径  $r$  和过冷度  $\Delta T$  的函数。图 8-9 表示  $\Delta G$  与晶胚半径  $r$  的关系。系统自由能  $\Delta G$  是由两项之和决定的。图中曲线  $\Delta G_1$  为负值, 它表示由液态转变为晶态时, 自由能是降低的。图中曲线  $\Delta G_2$  表示新相形成的界面自由能, 它为正值。当新相晶胚十分小( $r$  很小)和  $\Delta T$  也很小时, 也即系统温度接近  $T_0$  (相变温度) 时,  $\Delta G_1 < \Delta G_2$ 。如图中  $T_3$  温度时,  $\Delta G$  随  $r$  增加而增大并始终为正值。当温度远离  $T_0$ , 即温度下降并晶胚半径逐渐增大,  $\Delta G$  开始随  $r$  而增加, 接着随  $r$  增加而降低, 此时  $\Delta G \sim r$  曲线出现峰值如图中  $T_1$ 、 $T_2$  温度时。在这二条曲线峰值的左侧,  $\Delta G$  随  $r$  增长而增加即  $\Delta G > 0$ , 此时系统内产生的新相是不稳定的。反之在曲线峰值的右侧,  $\Delta G$  随新相晶胚长大而减少, 即  $\Delta G < 0$ , 故此晶胚在母相中能稳定存在, 并继续长大。显然, 相对于曲线峰值的晶胚半径  $r_k$  是划分这两个不同过程的界限,  $r_k$  称为临界半径。从图 8-9 还可以看到, 在低于熔点的温度下  $r_k$  才能存在, 而且温度愈低,  $r_k$  值愈小。图中  $T_3 > T_2 > T_1$ ,  $r_{k_2} > r_{k_1}$ 。  $r_k$  值可以通过求曲线的极值来确定。

$$d(\Delta G)/dr = 4\pi n \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} r^2 + 8\pi \gamma n r = 0$$

$$r_k = - \frac{2\gamma T_0}{\Delta H \Delta T} = - 2\gamma / \Delta G_v \quad (8-10)$$

从(8-10)式可以得出:

1.  $r_k$  是新相可以长大而不消失的最小晶胚半径,  $r_k$  值愈小, 表示新相愈易形成。  $r_k$  与温度的关系是系统温度接近相变温度时,  $\Delta T \rightarrow 0$ , 则  $r_k \rightarrow \infty$ 。这表示析晶相变在熔融温度时, 要求  $r_k$  无限大, 显然析晶还不可能发生的。  $\Delta T$  愈大则  $r_k$  愈小, 相变愈易进行。

2. 在相变过程中,  $\gamma$  和  $T_0$  均为正值, 析晶相变系放热过程, 则  $\Delta H < 0$ , 若要(8-10)式成立( $r_k$  永远为正值), 则  $\Delta T > 0$ , 也即  $T_0 > T$ , 这表明系统要发生相变必须过冷, 而且过冷度愈大, 则  $r_k$  值就愈小。例如铁, 当  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  时,  $r_k = 0.04 \mu\text{m}$ , 临界核胚由 1700 万个晶胞所组成。而当  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$  时,  $r_k = 0.004 \mu\text{m}$ , 即由 1.7 万个晶胞就可以购成一个临界核胚。从熔体中析晶, 一般  $r_k$  值在 10~100nm 的范围内。

3. 由(8-10)式指出, 影响  $r_k$  因素有物系本身的性质如  $\gamma$  和  $\Delta H$  以及外界条件如  $\Delta T$  两类。晶核的界面能降低和相变热  $\Delta H$  增加均可使  $r_k$  变小, 有利于新相形成。

4. 相应于临界半径  $r_k$  时系统中单位体积的自由能变化可计算如下。以方程(8-10)代入方程(8-9), 得到:

$$\Delta G_k = - \frac{32}{3} \frac{\pi n \gamma^3}{\Delta G_v^2} + 16 \frac{\pi n \gamma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{1}{3} \left( 16 \frac{\pi n \gamma^3}{\Delta G_v^2} \right) \quad (8-11)$$

(8-11)式中第二项为:

$$A_k = 4\pi r_k^2 \cdot n = 16 \frac{\pi n \gamma^2}{\Delta G_v^2} \quad (8-12)$$

因此可得:

$$\Delta G_k = \frac{1}{3} A_k \gamma \quad (8-13)$$

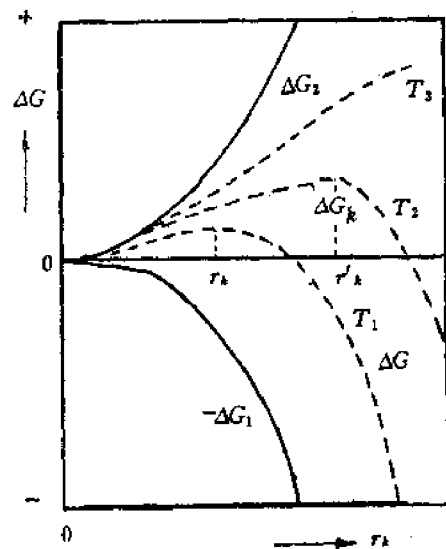


图 8-9 晶核大小与体系自由能关系之图解 (据 Mullin, 1972)

由方程(8-13)可见,要形成临界半径大小的新相,则需要对系统做功,其值等于新相界面能的 $1/3$ 。这个能量( $\Delta G_k$ )称为成核位垒。它是描述相变发生时所必须克服的位垒。这一数值越低,相变过程越容易进行。(8-13)式还表明,液-固相之间的自由能差值只能供给形成临界晶核所需表面能的 $2/3$ 。而另外的 $1/3(\Delta G_k)$ ,对于均匀成核而言,则需依靠系统内部存在的能量起伏来补足。通常我们描述系统的能量均为平均值,但从微观角度看,系统内不同部位由于质点运动的不均衡性,而存在能量起伏,动能低的质点偶而较为集中,即引起系统局部温度的降低,为临界晶核产生创造了必要条件。

系统内能形成 $r_k$ 大小的粒子数 $n_k$ 可用下式描述。

$$\frac{n_k}{n} = \exp\left[-\frac{\Delta G_k}{RT}\right] \quad (8-14)$$

式中  $n_k/n$  表示半径大于和等于尺寸为 $r_k$ 粒子的分数。由此式可见, $\Delta G_k$ 愈小,具有临界半径 $r_k$ 的粒子数愈多。

## § 8-3 液-固相变过程动力学

### 一、晶核形成过程动力学

晶核形成过程是析晶第一步,它分为均匀成核和非均匀成核二类。所谓均匀成核是指晶核从均匀的单相熔体中产生的几率处处是相同的。非均匀成核是指借助于表面、界面、微粒裂纹、器壁以及各种催化位置等而形成晶核的过程。

#### 1. 均匀成核

当母相中产生临界核胚以后必须从母相中有原子或分子一个个逐步加到核胚上,使其生长成稳定的晶核。因此成核速率除了取决于单位体积母相中核胚的数目以外,还取决于母相中原子或分子加到核胚上的速率,可以表示为:

$$I_v = \nu n_i \cdot n_k \quad (8-15)$$

式中  $I_v$ ——成核速率,指单位时间、单位体积中所生成的晶核数目,其单位通常是晶核个数/秒·厘米<sup>3</sup>;  $\nu$ ——单个原子或分子同临界晶核碰撞的频率;  $n_i$ ——临界晶核周界上的原子或分子数。

碰撞频率 $\nu$ 表示为:

$$\nu = \nu_0 \exp(-\Delta G_m/RT) \quad (8-16)$$

式中  $\nu_0$ ——原子或分子的跃迁频率; $\Delta G_m$ ——原子或分子跃迁新旧界面的迁移活化能。因此成核速率可以写成:

$$\begin{aligned} I_v &= \nu_0 n_i n_k \exp\left[-\frac{\Delta G_k}{RT}\right] \exp(-\Delta G_m/RT) \\ &= B \exp\left[-\frac{\Delta G_k}{RT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{RT}\right] \\ &= P \cdot D \end{aligned} \quad (8-17)$$

式中  $P$ ——受核化位垒影响的成核率因子; $D$ ——受原子扩散影响的成核率因子; $B$ ——常数。

(8-17)式表示成核速率随温度变化的关系。当温度降低,过冷度增大,由于 $\Delta G_k \propto \frac{1}{\Delta T^2}$ (将(8-4)式代入(8-11)式可得),因而成核位垒下降,成核速率增大,直至达到最大值。若温度继续

下降,液相粘度增加,原子或分子扩散速率下降, $\Delta G_m$  增大,使  $D$  因子剧烈下降,致使  $I_v$  降低,成核率  $I_v$  与温度的关系应是曲线  $P$  和  $D$  的综合结果,如图 8-10 中  $I_v$  曲线所示。在温度低时, $D$  项因子抑制了  $I_v$  的增长。温度高时, $P$  项因子抑制了  $I_v$  的增长,只有在合适的过冷度下, $P$  与  $D$  因子的综合结果使  $I_v$  有最大值。

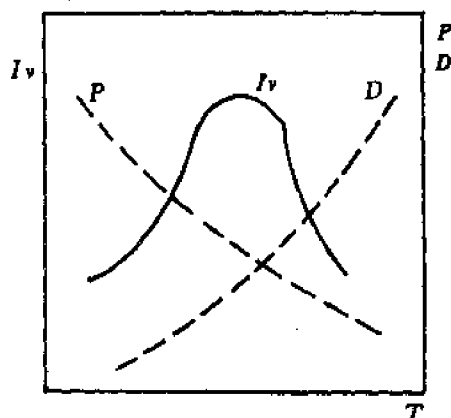


图 8-10 成核速度与温度关系图

$$P = B \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right)$$

$$D = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

$$I_v = P \cdot D$$

## 2. 非均匀成核

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要形成液-固相界面需要能量。如果晶核依附于已有的界面上(如容器壁、杂质粒子、结构缺陷、气泡等)形成,则高能量的晶核与液体的界面被低能量的晶核与成核基体之间的界面所取代。显然,这种界面的代换比界面的创生所需要的能量要少。因此,成核基体的存在可降低成核位垒,使非均匀成

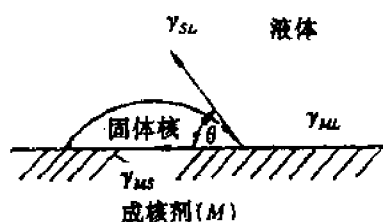


图 8-11 非均匀成核的球帽状模型

核能在较小的过冷度下进行。

非均匀成核的临界位垒  $\Delta G_k^*$  在很大程度上取决于接触角  $\theta$  的大小。

当新相的晶核与平面成核基体接触时,形成接触角  $\theta$  如图 8-11 所示。晶核形成一个具有临界大小的球冠粒子,这时成核位垒为:

$$\Delta G_k^* = \Delta G_k \cdot f(\theta) \quad (8-18)$$

式中  $\Delta G_k^*$  ——非均匀成核时自由能变化(临界成核位垒);  $\Delta G_k$  ——均匀成核时自由能变化。 $f(\theta)$  可由图 8-11 球冠模型的简单几何关系求得。

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (8-19)$$

由式(8-18)可见,在成核基体上形成晶核时,成核位垒应随着接触角  $\theta$  的减小而下降。若  $\theta = 180^\circ$ , 则  $\Delta G_k^* = \Delta G_k$ ; 若  $\theta = 0^\circ$ , 则  $\Delta G_k^* = 0$ 。表 8-1 示出  $\theta$  角对  $\Delta G_k^*$  的影响。

表 8-1 接触角对非均匀成核自由能变化的影响

数值	$\theta$	$\cos\theta$	$f(\theta)$	$\Delta G_k^*$
润湿	$0 \sim 90^\circ$	$1 \sim 0$	$0 \sim \frac{1}{2}$	$(0 \sim \frac{1}{2})\Delta G_k$
不润湿	$90^\circ \sim 180^\circ$	$0 \sim (-1)$	$\frac{1}{2} \sim 1$	$(\frac{1}{2} \sim 1)\Delta G_k$

由表 8-1 可见,由于  $f(\theta) \leq 1$ , 所以非均匀成核比均匀成核的位垒低,析晶过程容易进行,而润湿的非均匀成核又比不润湿的位垒更低,更易形成晶核。因此在生产实际中,为了在制品中获得晶体,往往选定某种成核基体加入到熔体中去。例如在铸石生产中,一般用铬铁砂作为成核基体。在陶瓷结晶釉中,常加入硅酸锌和氧化锌作为核化剂。

非均匀晶核形成速率为:



$$I_s = B_s \exp \left[ -\frac{\Delta G_i^* + \Delta G_m}{RT} \right] \quad (8-20)$$

式中  $\Delta G_i^*$  为非均匀成核位垒;  $B_s$  为常数。  $I_s$  与均匀成核速率  $I$  公式极为相似, 只是以  $\Delta G_i^*$  代替  $\Delta G_k^*$ , 用  $B_s$  代  $B$  而已。

## 二、晶体生长过程动力学

在稳定的晶核形成后, 母相中的质点按照晶体格子构造不断地堆积到晶核上去, 使晶体得以生长。晶体生长速率  $u$  受温度(过冷度)和浓度(过饱和度)等条件所控制。它可以用物质扩

散到晶核表面的速度和物质由液态转变为晶体结构的速度来确定, 下面讨论理想生长过程的晶体生长速率。

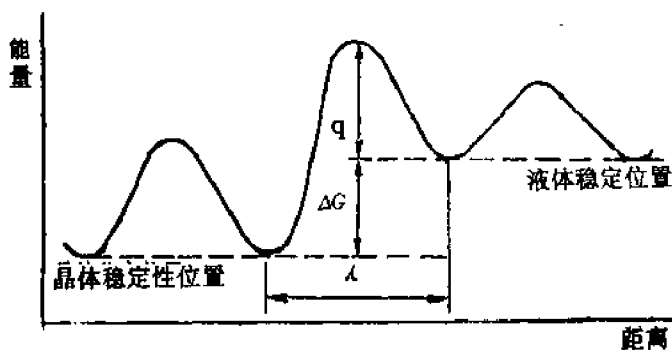


图 8-12 液-固相界面能垒示意图

图 8-12 表示析晶时液-固界面的能垒图。图中  $q$  为液相质点通过相界面迁移到固相的扩散活化能。 $\Delta G$  为液体与固体自由能之差, 即析晶过程自由能的变化;  $\Delta G + q$  为质点从固相迁移到液相所需的活化能;  $\lambda$  为界面层厚度。质点由液相向固相迁移的速率应等

于界面的质点数目  $n$  乘以跃迁频率, 并应符合波尔兹曼能量分布定律, 即:

$$Q_{L \rightarrow S} = n\nu_0 \exp(-q/RT)$$

从固相到液相的迁移率应为:

$$Q_{S \rightarrow L} = n\nu_0 \exp \left[ -\left( \frac{\Delta G + q}{RT} \right) \right]$$

所以粒子从液相到固相的净速率为

$$Q = Q_{L \rightarrow S} - Q_{S \rightarrow L} = n\nu_0 \exp \left( \frac{-q}{RT} \right) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Delta G}{RT} \right) \right]$$

晶体生长速率是以单位时间内晶体长大的线性长度来表示的, 因此也称为线性生长速率用  $u$  表示。

$$u = Q\lambda = n\nu_0 \lambda \exp(-q/RT) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Delta G}{RT} \right) \right] \quad (8-21)$$

式中  $\lambda$  为界面层厚度, 约为分子直径大小。又因为  $\Delta G = \Delta H \Delta T / T_0$ ,  $T_0$  为晶体熔点。 $\nu_0 \exp(-q/RT)$  为液-晶相界面迁移的频率因子, 可用  $\nu$  表示。 $B = n\lambda$ , 这样(8-21)表示为:

$$u = B\nu \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Delta H \Delta T}{RTT_0} \right) \right] \quad (8-21)$$

当过程离开平衡态很小时, 即  $T \rightarrow T_0$ ,  $\Delta G \ll RT$ , 则(8-21)式可写成

$$u \approx B\nu \left( \frac{\Delta H \Delta T}{RTT_0} \right) \approx B\nu \frac{\Delta H}{RT_0^2} \Delta T \quad (8-22)$$

这就是说, 此时晶体生长速率与过冷度  $\Delta T$  成线性关系。

当过程离平衡很远, 即  $T \ll T_0$  时, 则  $\Delta G \gg RT$ , 方程(8-21)可以写为  $u \approx B\nu(1-0) \approx B\nu$ 。亦即此时晶体生长速率达到了极限值。约在  $10^5 \text{ cm/s}$  的范围内。

乌尔曼曾对  $\text{GeO}_2$  晶体研究时, 作出生长速率与过冷度关系图, 如图 8-13 所示, 在熔点时生长速率为零。开始时它随着过冷度增加而增加, 并成直线关系增至最大值后, 由于进一步过冷, 粘度增加使相界面迁移的频率因子  $\nu$  下降, 故导致生长速率下降。 $u \sim \Delta T$  曲线所以出现峰值是由于在高温阶段主要由液相变成晶相的速率控制, 增大过冷度, 对该过程有利, 故生长速率增加; 在低温阶段, 过程主要由相界面扩散所控制, 低温对扩散不利, 故生长速率减慢, 这与图 8-10 的晶核形成速率与过冷度的关系相似, 只是其最大值较晶核形成速率的最大值对应的过冷度更小而已。

### 三、总的结晶速率

结晶过程包括成核和晶体生长两个过程, 若考虑总的相变速度, 则必须将这两个过程结合起来。总的结晶速度常用结晶过程中已经结晶出晶体体积占原来液体体积的分数和结晶时间( $t$ )的关系来表示。

假如将一物相  $\alpha$  快速冷却到与它平衡的新相  $\beta$  的稳定区, 并将维持一定的时间  $t$ , 则生成新相的体积为  $V_\beta$ , 原始相余下的体积为  $V_\alpha$ 。

	$\alpha$ 相	$\longrightarrow$	$\beta$ 相
$t=0$	$V$		0
$t=\tau$	$V_\alpha = V - V_\beta$		$V_\beta$

在  $dt$  时间内形成新相的粒子数  $N_\tau$  为:

$$N_\tau = I_\nu V_\alpha dt \quad (8-23)$$

式中  $I_\nu$ ——形成新相核的速度, 即单位时间、单位体积内形成新相的颗粒数。

又假设形成新相为球状;  $u$  为新相生长速率, 即单位时间内球形半径的增长;  $u$  为常数, 不随时间  $t$  而变化。

在  $dt$  时间内, 新相  $\beta$  形成的体积  $dV_\beta$  等于在  $dt$  内形成新相  $\beta$  的颗粒数  $N_\tau$  与一个新相  $\beta$  颗粒体积  $V_\beta$  的乘积, 即:

$$dV_\beta = V_\beta \cdot N_\tau \quad (8-24)$$

经过  $t$  时间:

$$V_\beta = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (ut)^3 \quad (8-25)$$

将方程(8-25)、(8-23)代入方程(8-24)得:

$$dV_\beta = \frac{4}{3}\pi u^3 t^3 \cdot I_\nu V_\alpha dt \quad (8-26)$$

在相转变开始阶段  $V_\alpha \approx V_\beta$ , 所以有:

$$dV_\beta \approx \frac{4}{3}\pi u^3 t^3 I_\nu V_\beta dt$$

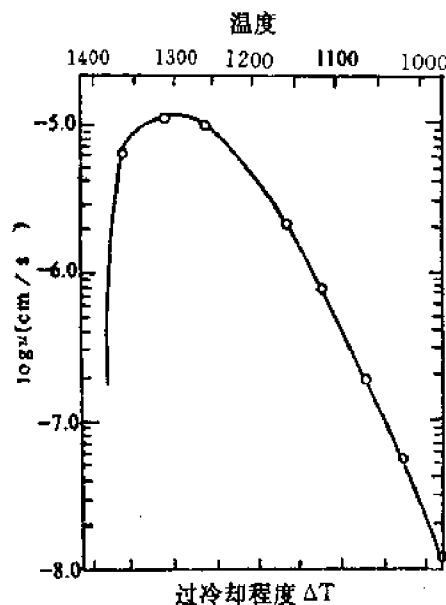


图 8-13  $\text{GeO}_2$  生长速率与过冷度的关系

在  $t$  时间内产生新相的体积分数为:

$$V_p/V = \frac{4}{3}\pi \int_0^t I_v u^3 t^3 dt \quad (8-27)$$

又在相转变初期  $I_v$  和  $u$  为常数, 与  $t$  无关

$$V_p/V = \frac{4}{3}\pi I_v u^3 \int_0^t t^3 dt = \frac{1}{3}\pi I_v u^3 t^4 \quad (8-28)$$

(8-28)式是析晶相变初期的近似速度方程, 随着相变过程的进行,  $I_v$  与  $u$  并非都与时间无关, 而且  $V_p$  也不等于  $V$ , 所以该方程会产生偏差。

阿弗拉米(M. Avrami)1939年对相变动力学方程作了适当的校正, 导出公式

$$V_p/V = 1 - \exp\left[-\frac{1}{3}\pi I_v u^3 t^4\right] \quad (8-29)$$

在相变初期, 转化率较小时则方程(8-29)可写成

$$V_p/V \approx \frac{1}{3}\pi I_v u^3 t^4$$

可见在这种特殊条件下(8-29)式可还原为(8-28)式。

克拉斯汀(I. W. Christion)在1965年对相变动力学方程作了进一步修正, 考虑到时间  $t$  对新相核的形成速率  $I_v$  及新相的生长速度  $u$  的影响, 导出如下公式:

$$V_p/V = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (8-30)$$

式中  $V_p/V$  为相转变的转变率;  $n$  通常称为阿弗拉米指数;  $K$  是包括新相核形成速率及新相的生长速度的系数。

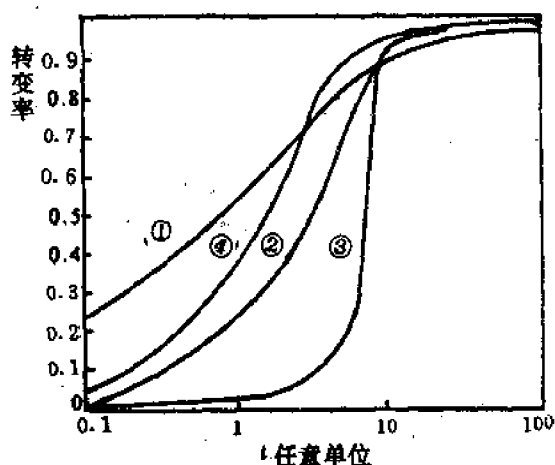


图8-14 根据阿弗拉米方程计算的转变动力学曲线  
(1)(2)和(3)  $K$  值相同,  $n$  值分别为1/2、1和4;  
曲线(4),  $n=1$ , 而  $K$  值是前面几条线  $K$  值的一半

当  $I_v$  随  $t$  减少时, 阿弗拉米指数可取  $3 \leq n \leq 4$  之间; 而  $I_v$  随  $t$  增大时, 可取  $n > 4$ 。图8-14是伯克(Burke)所作的转变率  $V_p/V$  随时间  $t$  的典型变化曲线, 其中  $n$  和  $K$  的值是通过(8-30)式取两次对数后由  $\log \log[1/(1-x)]$  对  $\log t$  求得的 ( $x$  为  $V_p/V$ )。由图可见, 当  $n=1$ , 阿弗拉米方程表示出类似于一级动力学方程的情况, 而对较高数值的  $n$ ,  $V_p/V \sim t$  曲线具有中心区域为最大长大速度的  $S$  形状。阿弗拉米方程可用来研究两类相变, 其一是属于扩散控制的转变, 另一类是蜂窝状转变, 其典型代表为多晶转变。

从图8-14可见, 转变曲线均以  $V_p/V = 100\%$  的水平线为渐近线。开始阶段, 形成新相核的速率  $I_v$  的影响较大, 新相长大速度  $u$  的影响稍次, 曲线平缓, 这阶段主要为进一步相变

创造条件, 故称为“诱导期”。中间阶段由于大量新相核已存在, 故可以在这些大量核上长大, 此时  $u$  较大, 而它是以  $u^3$  形式对  $V_p/V$  产生影响, 所以转化率迅速增长, 曲线变陡, 类似加入催化剂使化学反应速度加快那样, 故称为“自动催化期”。相变的后期, 相变已接近结束, 新相大量形成, 过饱和度减少, 故转化率减慢, 曲线趋于平滑并接近于100%转化率。

#### 四、析晶过程

当熔体过冷却到析晶温度时,由于粒子动能的降低,液体中粒子的“近程有序”排列得到了延伸,为进一步形成稳定的晶核准备了条件。这就是“核胚”,也有人称之为“核前群”。在一定条件下,核胚数量一定,一些核胚消失,另一些核胚又会出现。温度回升,核胚解体。如果继续冷却,可以形成稳定的晶核,并不断长大形成晶体。因而析晶过程是由晶核形成过程和晶粒长大过程所共同构成的。这两个过程都各自需要有适当的过冷却程度。但并非过冷度愈大,温度愈低愈有利于这两个过程的进行。因为成核与生长都受着二个互相制约的因素共同的影响。一方面当过冷度增大,温度下降,熔体质点动能降低,粒子间吸引力相对增大,因而容易聚结和附在晶核表面上,有利晶核形成。另一方面,由于过冷度增大,熔体粘度增加粒子不易移动,从熔体中扩散到晶核表面也困难。对晶核形成和长大过程都不利,尤其对晶粒长大过程影响更甚。由此可见,过冷却程度  $\Delta T$  对晶核形成和长大速率的影响必有一最佳值。若以  $\Delta T$  对成核和生长速率作图如图8-15。从图中可以看出:①过冷度过大或过小对成核与生长速率均不利,只有在一定过冷度下才能有最大成核和生长速率。图

中对应应有  $I_v$  和  $u$  的两个峰值。从理论上峰值的过冷度可以用  $\partial I_v / \partial T = 0$  和  $\partial u / \partial T = 0$  来求得。由于  $I_v = f_1(T)$ ,  $u = f_2(T)$ ,  $f_1(T) \neq f_2(T)$ , 因此成核速率和生长速率两曲线峰值往往不重叠。而且成核速率曲线的峰值一般位于较低温度处。②成核速率与晶体生长速率两曲线的重叠区通常称为“析晶区”。在这一区域内,两个速率都有一个较大的数值。所以最有利于析晶。③图中  $T_M$  (A点)为熔融温度,两侧阴影区是亚稳区。高温亚稳区表示理论上应该析出晶体。而实际上却不能析晶的区域。B点对应的温度为初始析晶温度。在  $T_M$  温度(相当图中A点),  $\Delta T \rightarrow 0$  而  $r_s \rightarrow \infty$ , 此时无晶核产生。而此

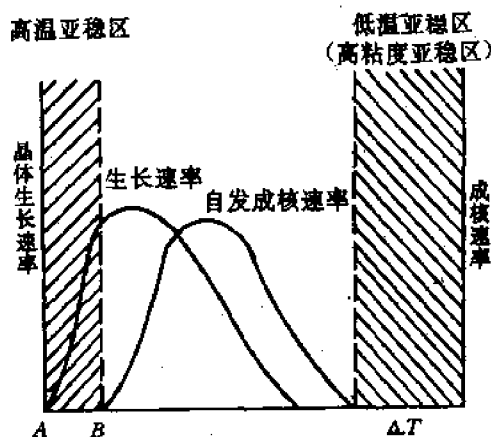


图8-15 冷却程度对晶核生长及晶体生长速率的影响

时如有外加成核剂,晶体仍能在成核剂上成长,因此晶体生长速率在高温亚稳区内不为零,其曲线起始于A点。图中右侧为低温亚稳区。在此区域内,由于速率太低,粘度过大,以致质点难以移动而无法成核与生长。在此区域内不能析晶而只能形成过冷液体——玻璃体。④成核速率与晶体生长速率两曲线峰值的大小、它们的相对位置(即曲线重叠面积的大小)、亚稳区的宽狭等都是由系统本身性质所决定的。而它们又直接影响析晶过程及制品的性质。如果成核与生长曲线重叠面积大,析晶区宽则可以用控制过冷度大小来获得数量和尺寸不等的晶体。若  $\Delta T$  大,控制在成核率较大处析晶,则往往容易获得晶粒多而尺寸小的细晶,如搪瓷中  $\text{TiO}_2$  析晶;若  $\Delta T$  小,控制在生长速率较大处析晶则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶,如陶瓷结晶釉中的大晶花。如果成核与生长两曲线完全分开而不重叠,则无析晶区,该熔体易形成玻璃而不易析晶;若要使其在一定过冷度下析晶,一般采用移动成核曲线的位置,使它向生长曲线靠拢。可以用加入适当的核化剂,使成核位垒降低,用非均匀成核代替均匀成核。使两曲线重叠而容易析晶。

熔体形成玻璃正是由于过冷熔体中晶核形成最大速率所对应的温度低于晶体生长最大速

率所对应的温度所致。当熔体冷却到生长速率最大处,因为成核率很小,当温度降到最大成核速率时,生长速率又很小,因此,两曲线重叠区愈小,愈易形成玻璃;反之,重叠区愈大,则容易析晶而难于玻璃化。由此可见,要使自发析晶能力大的熔体形成玻璃,只有采取增加冷却速度以迅速越过析晶区的方法,使熔体来不及析晶而玻璃化。

## 五、影响析晶能力的因素

### 1. 熔体组成

不同组成的熔体其析晶本领各异,析晶机理也有所不同。从相平衡观点出发,熔体系统中组成愈简单,则当熔体冷却到液相线温度时,化合物各组成部分相互碰撞排列成一定晶格的几率愈大,这种熔体也愈容易析晶。同理,相应于相图中一定化合物组成的玻璃也较易析晶。当熔体组成位于相图中的相界线上,特别是在低共熔点处时,因系统要同时析出两种以上的晶体,在初期形成晶核结构时相互产生干扰,从而降低玻璃的析晶能力。因此从降低熔制温度和防止析晶的角度出发,玻璃的组分应考虑多组分并且其组成应尽量选择在相界线或共熔点附近。

### 2. 熔体的结构

从熔体结构分析,还应考虑熔体中不同质点间的排列状态及其相互作用的化学键强度和性质。干福熹认为熔体的析晶能力主要决定于两方面因素:

(1)熔体结构网络的断裂程度。网络断裂愈多,熔体愈易析晶。表8-2列举不同组成二元系统硅酸盐玻璃  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  析晶能力的变化。

表8-2  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统熔体的析晶能力

玻 璃 成 分	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
$R=\text{O}/\text{Si}$	2	2.5	3	4
相应晶体 结构状态	骨 架	层 状	链 状	岛 状
结晶能力	难	易析晶,保温 1h 表面结晶	极易析晶,保 温1h 全析晶	不成玻璃

在碱金属氧化物含量相同时,阳离子对熔体结构网络的断裂作用大小决定于其离子半径。例如一价离子中随半径增大而析晶本领增加,即  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 。而在熔体结构网络破坏比较严重时,加入中间体氧化物可使断裂的硅氧四面体重新相连接,从而熔体析晶能力下降。例如含钡硼酸盐玻璃  $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{R}_m\text{O}_n \cdot 20\text{BaO}$  中添加网络外氧化物如  $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$  等促使熔体析晶能力增加,而添加中间体氧化物如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BeO}$  等则使析晶能力减弱。

(2)熔体中所含网络变性体及中间体氧化物的作用。电场强度较大的网络变性体离子由于对硅氧四面体的配位要求,使近程有序范围增加,容易产生局部积聚现象,因此含有电场强度较大的( $Z/r^2 > 1.5$ )网络变性离子(如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 等)的熔体皆易析晶。当阳离子的电场强度相同时,加入易极化的阳离子(如  $\text{Pd}^{2+}$  及  $\text{Bi}^{3+}$ 等)使熔体析晶能力降低。添加中间体氧化物如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ge}_2\text{O}_3$ 等时,由于四面体  $[\text{AlO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{GeO}_4]^{4-}$ 等带有负电,吸引了部分网络变性离子使积聚程度下降,因而熔体析晶能力也减弱。

以上两种因素应全面考虑。当熔体中碱金属氧化物含量高时,前一因素对析晶起主要作用;当碱金属氧化物含量不多时,则后一因素影响较大。

### 3. 界面情况

虽然晶态比玻璃态更稳定,具有更低的自由能,但由过冷熔体变为晶态的相变过程却不会自发进行。如要使这过程得以进行,必须消耗一定的能量以克服由亚稳的玻璃态转变为稳定的晶态所须越过的势垒。从这个观点看,各相的分界面对析晶最有利。在它上面较易形成晶核。所以存在相分界面是熔体析晶的必要条件。又如微分相液滴、微小杂质、坩埚壁、玻璃—空气界面等均可以是相分界面。

#### 4. 外加剂

微量外加剂或杂质会促进晶体的生长,因为外加剂在晶体表面上引起的不规则性犹如晶核的作用。熔体中杂质还会增加界面处的流动度,使晶格更快地定向。

### § 8-4 液—液相变过程

长期以来,人们都认为玻璃是均匀的单相物质。随着结构分析技术的发展,积累了愈来愈多的关于玻璃内部不均匀性的资料。例如分相现象首先在硼硅酸盐玻璃中发现,用75%SiO<sub>2</sub> 20%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和5%Na<sub>2</sub>O 熔融并形成玻璃,再在500~600℃范围内进行热处理。结果使玻璃分成两个截然不同的相。一相几乎是纯SiO<sub>2</sub>而另一相富含Na<sub>2</sub>O和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。这种玻璃经酸处理除去Na<sub>2</sub>O和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>后,可以制得包含4~15nm微孔的纯SiO<sub>2</sub>多孔玻璃。目前已发现在30到几十nm范围内的亚微观结构是很多玻璃系统的特征,并已在硅酸盐、硼酸盐、硫族化合物和熔盐玻璃中观察到这种结构。因此,分相是玻璃形成过程中的普遍现象,它对玻璃结构和性质有重大影响。

#### 一、液相的不混溶现象(玻璃的分相)

一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内有可能分成两个互不溶解或部分溶解的玻璃相(或液相),并相互共存的现象称为玻璃的分相(或称液相不混溶现象)。

在硅酸盐或硼酸盐熔体中,发现在液相线以上或以下有两类液相的不混溶区。

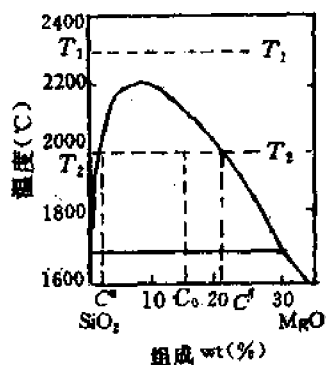


图8-16 MgO-SiO<sub>2</sub>系统相图中,富SiO<sub>2</sub>部分的不混溶区

如在MgO-SiO<sub>2</sub>系统中,液相线以上出现的相分离现象如图8-16所示。在T<sub>1</sub>温度时,任何组成都是均匀熔体。在T<sub>2</sub>温度时,原始组成C<sub>0</sub>分为两组成C\*和C<sup>β</sup>两个熔融相。

常见的另一类液-液不混溶区是出现在S形液相线以下。如Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O和SiO<sub>2</sub>的二元系统。图8-17(B)为Na<sub>2</sub>O和SiO<sub>2</sub>二元系统液相线以下的分相区。在T<sub>K</sub>温度以上(图中约850℃),任何组成都是单一均匀的液相,在T<sub>K</sub>温度以下该区又分为两部分。

(1) 亚稳定区(成核-生长区)。图中有剖面线的区域。

如系统组成点落在该区域的c<sub>1</sub>点,在T<sub>1</sub>温度时不溶解的第二相(富SiO<sub>2</sub>相)通过成核-生长而从母液(富Na<sub>2</sub>O相)中析出。颗粒状的富SiO<sub>2</sub>相在母液中是不连续的。颗粒尺寸约在3~15nm左右,其亚微观结构示意图如图8-17(C)。若组成点落在该区的C<sub>2</sub>点,在温度T<sub>1</sub>时,同样通过成核-生长从富SiO<sub>2</sub>的母液中析出富Na<sub>2</sub>O的第二相。

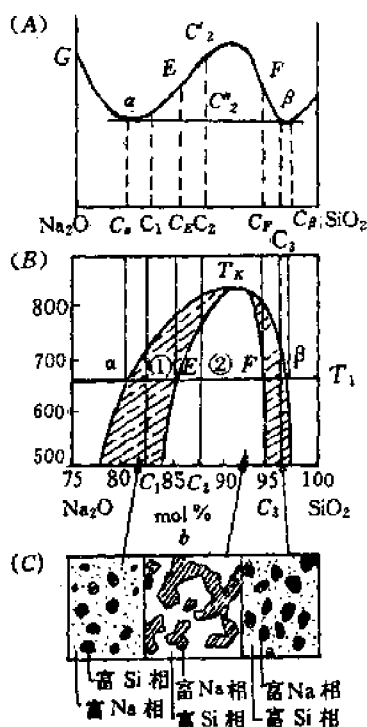


图8-17  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统的分相区  
(A)自由能-组成图;(B) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统分相区;(C)各分相区的亚微观结构

(2)不稳区(Spinodale)。当组成点落在(2)区如图8-17的 $C_2$ 点时,在温度 $T_1$ 时熔体迅速分为两个不混溶的液相。相的分离不是通过成核-生长,而是通过浓度的波形起伏,相界面开始时是弥散的,但逐渐出现明显的界面轮廓。在此时间内相的成分在不断变化,直至达到平衡值为止。析出的第二相(富 $\text{Na}_2\text{O}$ 相)在母液中互相贯通、连续。并与母液交织而成为两种成分不同的玻璃。其亚微观结构示意图如图8-17(C)。

两种不混溶区的浓度剖面示意如图8-18所示。图(A)表示亚稳区内第二相成核-生长的浓度变化。若分相

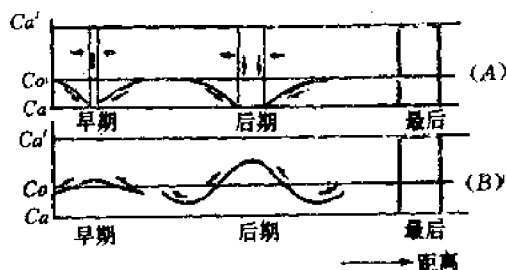


图8-18 浓度剖面示意图

(A)成核成长; (B)不稳分解

图8-18 浓度剖面示意图

(A)成核成长; (B)不稳分解

时母液平均浓度为 $C_0$ ,第二相浓度为 $C_1$ ,成核-生长时,由于核的形成,使局部地区由平均浓度 $C_0$ 降至 $C_1$ ,同时出现一个浓度为 $C_1$ 的“核胚”,这是一种由高浓度 $C_0$ 向低浓度 $C_1$ 的正扩散,这种扩散的结果导致核胚粗化直至最后“晶体”长大。这种分相的特点是起始时浓度变化程度大,而涉及的空间范围小,分相自始至终第二相成分不随时间而变化。分相析出的第二相始终有显著的界面,但它是玻璃而不是晶体。图(B)表示不稳分解时第二相浓度变化。相变开始时浓度变化程度很小,但空间范围很大,它是发生在平均浓度 $C_0$ 的母相中瞬间的浓度波形起伏。相变早期类似组成波的生长,出现浓度低处 $C_0$ 向浓度高处 $C_1$ 的负扩散(爬坡扩散)。第二相浓度随时间而持续变化直至达平衡成分。

从相平衡角度考虑,相图上平衡状态下析出的固态都是晶体,而在不混溶区中析出富 $\text{Na}_2\text{O}$ 或富 $\text{SiO}_2$ 的非晶态固体。严格地说,不应该用相图表示,因为析出产物不是处于平衡状态。为了示意液相线以下的不混溶区,一般在相图中用虚线画出分相区。

液相线以下不混溶区的确切位置可以从一系列热力学活度数据根据自由能-组成的关系式推算出来。图8-17(A)即为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 二元系统在温度 $T_1$ 时的自由能( $G$ )-组成( $C$ )曲线。曲线由两条正曲率曲线和一条负曲率曲线组成。 $G-C$ 曲线存在一条公切线 $\alpha\beta$ 。根据吉布斯(Gibbs)自由能-组成曲线建立相图的两条基本原理:①在温度、压力和组成不变的条件下,具有最小Gibbs自由能的状态是最稳定的。②当两相平衡时,两相的自由能-组成曲线上具有公切线,切线上的切点分别表示两平衡相的成分。现分析图8-17(A) $G-C$ 曲线各部分如下:

(1)当组成落在75mol% $\text{SiO}_2$ 与 $C_1$ 之间,由于 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} > 0$ ,存在富 $\text{Na}_2\text{O}$ 单相均匀熔

体,在热力学上有最低的自由能。同理,当组成在  $C_\beta$  与100mol %  $\text{SiO}_2$  之间时,富  $\text{SiO}_2$  相均匀熔体单相是稳定的。

(2)组成在  $C_\alpha \rightarrow C_E$  之间,虽然  $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} > 0$ ,但由于有  $\alpha\beta$  公切线存在。这时分成  $C_\alpha$  和  $C_\beta$  两相比均匀单相有更低的自由能。因此分相比单相更稳定。如组成点在  $C_1$ ,则富  $\text{SiO}_2$  相(成分为  $C_\beta$ )自母液富  $\text{Na}_2\text{O}$  相(成分为  $C_\alpha$ )中析出。两相的组成分别在  $C_\alpha$  和  $C_\beta$  上读得,两相的比例由  $C_1$  在公切线  $\alpha\beta$  上的位置,根据杠杆规则读得。

(3)当组成在  $E$  点和  $F$  点。这是两条正曲率曲线与负曲率曲线相交的点,称为拐点。用数学式表示为  $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} = 0$ 。即组成发生起伏时系统的化学位不发生变化。在此点为亚稳和不稳分相区的转折点。

(4)组成在  $C_E \rightarrow C_F$  之间,由于  $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} < 0$ ,因此是热力学不稳定区。当组成落在  $C_2$  时,由于  $G_{C_2} \gg G_{C_1}$ ,能量上差异很大,分相动力学障碍小,分相很易进行。

由以上分析可知,一个均一相对于组成微小起伏的稳定性或亚稳性的必要条件之一是相应的化学位随组分的变化应该是正值,至少为零。 $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} \geq 0$  可以作为一种判据来判断由于过冷所形成的液相(熔融体)对分相是亚稳的还是不稳的。当  $\partial^2 G/\partial C^2 > 0$  时,系统对微小的组成起伏是亚稳的,分相如同析晶中的成核生长,需要克服一定的成核位垒才能形成稳定的核。而后新相再得到扩大。如果系统不足以提供此位垒,系统不分相而呈亚稳态。当  $(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} < 0$  时,系统对微小的组成起伏是不稳定的。组成起伏由小逐渐增大,初期新相界面弥散,因而不需要克服任何位垒,分相是必然发生的。

表8-3 亚稳和不稳分解比较

	亚 稳	不 稳
热力学	$(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} > 0$	$(\partial^2 G/\partial C^2)_{T,P} < 0$
成 分	第二相组成不随时间变化	第二相组成随时间而连续向两个极端组成变化,直至达到平衡组成
形 貌	第二相分离成孤立的球形颗粒	第二相分离成有高度连续性的非球形颗粒
有 序	颗粒尺寸和位置在母液中是无序的	第二相分布在尺寸上和间距上均有规则
界 面	在分相开始界面有突变	分相开始界面是弥散的逐渐明显
能 量	分相需要位垒	不存在位垒
扩 散	正扩散	负扩散
时 间	分相所需时间长,动力学障碍大	分相所需时间极短,动力学障碍小

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得出亚稳分相区的范围。若把各个曲线的拐点轨迹相连即得不稳分相区的范围。

表8-3比较了亚稳和不稳分相的特点。

分相原来是冶金学家所熟悉和研究的相变现象,吉布斯曾在一个世纪前就详细讨论过其热力学理论。直至本世纪20年代分相理论才开始引用到硅酸盐系统中来。当时主要研究液相线以上的稳定分相,其兴趣仍在于探索玻璃形成区及其应用。因为这种液-液稳定分相使玻璃分层或乳油。。这是人们用肉眼或光学显微镜即可以观察到的现象。例如  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$  的富  $\text{SiO}_2$  二元系统熔融时可以分为两种液相。特纳(Turner)等在1926年首先指出硼硅酸



盐玻璃中存在着明显的微分相现象。直至1952年鲍拉依-库西茨(Poray-Koshits)应用X射线小角散射技术测得了玻璃中的微分相尺寸。随后1956年欧拜里斯(Oberlies)获得了第一张硼硅酸钠玻璃中微分相的电子显微镜照片。电子显微镜的应用使玻璃分相研究得到迅速发展。近年来大量研究工作表明许多硅酸盐、硼酸盐、硫系化合物及氟化物等玻璃中都存在分相现象。从而进一步揭示了玻璃结构和化学组成的微不均匀性。促使玻璃结构理论朝着更能反映其内部本质的方向发展。

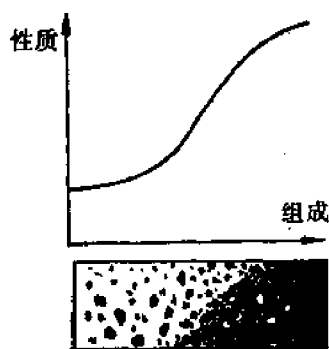


图8-19 玻璃性质与分相形貌的关系

对充实玻璃结构理论、改进生产工艺、制造激光、光敏、滤色、微晶玻璃和玻璃层析等方面都具有重要意义。

## 二、分相的热力学理论

### 1. 成核-生长

在成核-生长区发生分相,其临界核形成的自由能变化 $\Delta G_k$ 同(8-11)式,成核速率同(8-17)式。在成核-生长区,如果单相液体不存在界面,则形成新相核的界面必须消耗功,此功大小

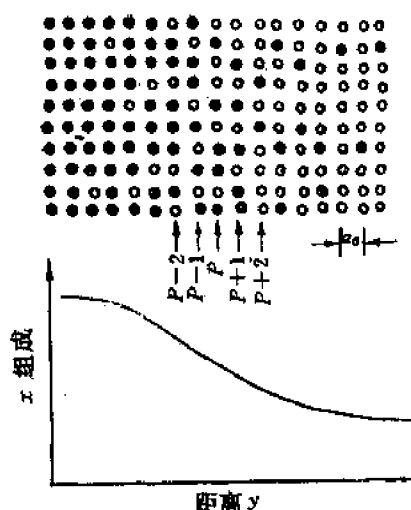


图8-20 沿y方向组成波动示意图

随界面能 $\gamma$ 增加而增大;随过冷度 $\Delta T$ 增加而减小。当 $\Delta T = 0$ 时, $r_k$ 将无穷大,即不会形成新相。这些新相核呈液滴状,就其组成与结构而言是非化学计量的玻璃体,而不是化学计量的晶体,这与析晶过程是不相同的。

成核-生长过程中不同系统所需的能量(活化能)不同,例如: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统为196.8 kJ/mol;  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统为247.0 kJ/mol;  $\text{Li}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系统为297.3 kJ/mol;  $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系统为343.3 kJ/mol等。

### \* 2. 不稳分解热力学

在不稳分解区内,组成波动伴随着质点(原子或离子)的扩散,原有的A相和B相相互扩散,A通过界面层扩散到B,所以组成波动引起的能量变化必然与AA、BB和AB质点对的相对键能有关。这可以用规则溶液的最邻近相互作用模型来说明。

设一个  $AB$  固溶体的组成沿  $y$  方向有变化,如图8-20所示,原子平面中  $A$  的浓度(以原子分数计)相继为  $X_{P-1}, X_P, X_{P+1}, \dots$ 。  $N$  是单位面积的原子密度;  $Z$  是每个原子和相邻原子成键的数目;  $E_{AA}, E_{BB}, E_{AB}$  分别为  $AA, BB, AB$  键的键能。在  $P$  平面上单位面积中含有  $Nx_P$  个原子  $A$ , 而  $Z$  个键中出现  $AA$  键的数目为  $Zx_P$  个, 故此共有  $Nx_P \cdot Zx_P/2$  个  $AA$  键(由于每个键计算了两次,故乘系数  $1/2$ )。同理有  $NZ(1-x_P)^2/2$  个  $BB$  键及  $NZx_P(1-x_P)$  个  $AB$  键。若相邻平面具有同样组成,则  $x_P$  原子平面的能量  $E_{x_P}$  为:

$$E_{x_P} = \frac{1}{2}NZ[x_P \cdot x_P E_{AA} + (1-x_P)(1-x_P)E_{BB} + 2x_P(1-x_P)E_{AB}]$$

对于  $x_{P+1}$  平面同样可以得到类似的式子。

$$E_{x_{P+1}} = \frac{NZ}{2}[x_{P+1} \cdot x_{P+1} E_{AA} + (1-x_{P+1})(1-x_{P+1})E_{BB} + 2x_{P+1}(1-x_{P+1})E_{AB}]$$

当有组成波动时,具有不同组成的  $x_P$  和  $x_{P+1}$  原子面间的键能的总和为:

$$E_{x_P-x_{P+1}} = \frac{NZ}{2}\{x_P x_{P+1} E_{AA} + (1-x_P)(1-x_{P+1})E_{BB} + [x_P(1-x_{P+1}) + x_{P+1}(1-x_P)]E_{AB}\}$$

上式推导是根据  $P$  平面有  $Nx_{P+1}$  个  $A$  原子,每个  $A$  原子在  $P+1$  面上有配位数为  $Z$  的原子,其中  $A$  原子为  $Zx_{P+1}$ , 所以  $P$  与  $P+1$  面之间  $AA$  键的数目为  $Nx_P \cdot Zx_{P+1}/2 = (NZ/2)x_P \cdot x_{P+1}$ 。

当两个面的组成均为  $x_P$  或  $x_{P+1}$  时,总能量为  $E_{x_P} + E_{x_{P+1}}$ 。与此相对应,组成不相同时总能量等于  $2E_{x_P-x_{P+1}}$ , 因此若与均匀组成相比较,有组成波动时引起的附加能量  $E_s$  等于有组成梯度的能量  $2E_{x_P-x_{P+1}}$  减去均匀组成的能量  $E_{x_P} + E_{x_{P+1}}$ , 即:

$$E_s = \frac{NZ}{2}(2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB})(x_P - x_{P+1})^2$$

由于  $a_0$  是  $x_P$  和  $x_{P+1}$  原子平面间距,可以用  $x_P - x_{P+1}/a_0$  表示沿  $y$  方向的组成梯度  $\partial c/\partial y$ , 又令

$$\Delta = 2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB} \quad (8-31)$$

$\Delta$  称为相互作用能,组成梯度所引起的附加能量  $E_s$  可写成:

$$E_s = \frac{NZ}{2}a_0^2\Delta(\partial c/\partial y)^2 = K(\partial c/\partial y)^2 \quad (8-32)$$

如考虑三维方向的组成梯度,则用  $\nabla c = \partial c/\partial x + \partial c/\partial y + \partial c/\partial z$  代入(8-32)式,得三维方向组成波动引起的附加能量

$$E_s = K(\nabla c)^2 \quad (8-33)$$

由于  $(\nabla c)^2$  总是正值,因而附加能量  $E_s$  的正负完全由  $K = NZa_0^2\Delta/2$  值决定。其中  $(NZ/2)a_0^2 > 0$ , 故  $E_s$  的正负由相互作用能  $\Delta$  决定。若  $\Delta < 0$  则  $E_{AB} < (E_{AA} + E_{BB})/2$ , 从而使  $E_s < 0$ , 这表明组成波动引起系统的键作用能降低,或者说当  $AA$  原子间和  $BB$  原子间的平均作用能大于  $AB$  原子间的作用能时,则系统形成均匀  $AB$  相是稳定的;反之若  $\Delta > 0$  则  $E_{AB} > (E_{AA} + E_{BB})/2$ ,  $E_s > 0$ , 此时系统分成  $AA$  和  $BB$  两相比形成均匀的  $AB$  一相所需能量低,系统趋于分相。

现考虑一个有组成波动的非均匀系统的自由能,因各处的组成和平均组成相差很小,只有很小的组成梯度,因此它的自由能是组成  $c_0$  的均匀溶液自由能  $g(c)$  和溶液存在组成梯度  $\nabla c$  时的附加自由能之和,即:

$$G = \int_V [g(c) + K(\nabla c)^2] dV \quad (8-34)$$

在分相区域内,若发生浓度起伏仅很小地偏离了平均组成  $c_0$ , 在  $dV$  范围内自由能变化对

浓度关系虽然很复杂,但只要是一个连续函数就可按泰勒级数展开

$$f(c) = g(c_0) + (c - c_0)(\partial g / \partial c)_{c_0} + \frac{1}{2}(c - c_0)^2(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} + \dots$$

在各向同性的玻璃中,三维方向情况相同,上式简化为一维。由于分相只对起始阶段有作用,所以可以取二级近似而略去三次方以上的高次项。这样,非均匀溶液的自由能与均匀溶液的自由能之差为

$$\Delta G = \int_V (\partial g / \partial c)_{c_0} (c - c_0) dV + \int_V \frac{1}{2} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} (c - c_0)^2 dV + \int K (\nabla c)^2 dV \quad (8-35)$$

式中  $(\partial g / \partial c)_{c_0}$  为常数,可提出积分号外,对于各向同性的玻璃,问题还可以简化,即  $f(c)$  展开式的奇数项可为零,故  $\int_V (c - c_0) dV = 0$ 。原因如下:对于单一玻璃,用小角度 X 射线散射技术或电子显微镜能够观察到不规则热起伏的玻璃结构。起伏的幅度随温度而变化,可以用一个对应于组成变化的波长来表示。通常可设组成沿  $x$  方向作余弦波起伏,而  $(c - c_0)\Delta x$  实际上

可看作一个小面积,整个面积则为这些小面积之和,即  $\sum_{i=1}^n (c_i - c_0) \Delta x$ 。如果起伏无限小,即  $n$  无限大,如图8-21所示。其中  $n=2, 4, 8, \dots$ 。每个小波动  $\Delta x$  无限小,则曲线包围的面积就是这个

个和的极限,即积分值为  $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n (c_i -$

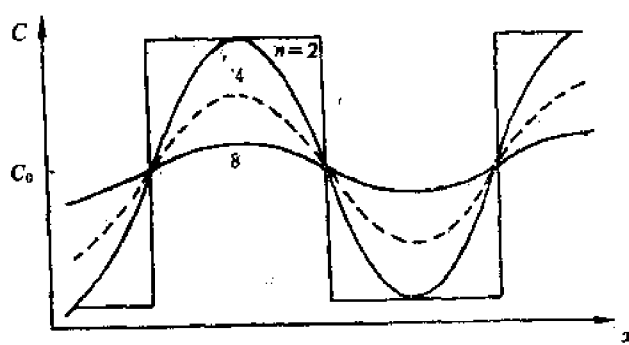


图8-21 组成波动余弦示意图

$c_0) \Delta x = \int (c_i - c_0) dx$ 。由于  $(c_i - c_0)$  作余弦波动,所以曲线是以  $x$  轴为对称的。 $x$  轴上半部  $c_i > c_0$ , 故  $(c_i - c_0) > 0$ ; 而下半部  $c_i < c_0$ , 故  $(c_i - c_0) < 0$ 。这样其积分的每一块小面积都有正负之分,也就是说  $x$  轴上半部曲线包围的面积为正,而下半部为负,而且上下部分的小块面积均相等,块数也相等,所以  $\int (c_i - c_0) dx = 0$ ,  $y$  轴、 $z$  轴方向也如此,这样整个

体积分  $\int \int \int (c_i - c_0) dx dy dz = \int_V (c_i - c_0) dV = 0$ 。因此,凡是  $(c_i - c_0)$  的奇次项积分都具有相互抵消作用,均为零。然而对于偶次项,如  $\int (c_i - c_0)^2 dx$  就不等于零,因为无论  $(c_i - c_0)$  为正或负,其平方均为正值,这样(8-35)式变为

$$\Delta G = \int \left[ \frac{1}{2} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} (c - c_0)^2 + K (\nabla c)^2 \right] dV \quad (8-36)$$

从(8-36)式可以看出,若  $C_0$  在亚稳曲线以外,即  $(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} > 0$ , 又因为  $K (\nabla c)^2 > 0$ , 所以系统的  $\Delta G$  为正值,这表明当组成微小波动时,系统仍是稳定的。反之,若  $C_0$  在亚稳曲线内,即  $(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} < 0$ , 而  $K (\nabla c)^2 > 0$ , 所以只有当  $\frac{1}{2} |(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0}| (c - c_0)^2 > K (\nabla c)^2$  时系统的自由能为负值,此时组成波动伴随自由能的降低,均匀系统是不稳定的。

现在进一步讨论组成波动为余弦波时的临界状态情况,设

$$c - c_0 = A \cos \beta x \quad (8-37)$$

式中  $A$ ——振幅;  $\beta$ —— $2\pi/\lambda$  为波数;  $\lambda$ ——波长。

把(8-37)式代入(8-36)式前一项得:

$$\int_0^\beta \frac{1}{2} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} (c - c_0)^2 = \int_0^\beta \frac{1}{2} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} A^2 \cos^2 \beta x dx$$

$$= \frac{A^2}{2} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} \int_0^\beta \cos^2 \beta x dx = \frac{A^2}{4} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0}$$

将(8-37)式代入(8-36)式后一项只考虑一维得:

$$\int K (\nabla^2 c^2) dx = \int_0^\beta K A^2 \beta^2 \sin^2 \beta x dx = K A^2 \beta^2 \int_0^\beta \sin^2 \beta x dx = \frac{\beta^2}{2} K A^2$$

将二项结果代入(8-36)式得

$$\Delta G/V = \frac{A^2}{4} [(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} + 2K\beta^2] \quad (8-38)$$

在临界情况下  $\Delta G=0$  或单位体积自由能  $\Delta G/V=0$

$$(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} + 2K\beta^2 = 0 \quad (8-39)$$

此时波数称为临界波数  $\beta_c$

$$\beta_c = \left[ -\frac{1}{2K} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} \right]^{1/2} \quad (8-40)$$

由于  $\beta_c = 2\pi/\lambda_c$ , 因此与临界波数相对应的临界波长  $\lambda_c$  为

$$\lambda_c = \left[ -\frac{8\pi^2 K}{(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0}} \right]^{1/2} \quad (8-41)$$

从(8-38)式可以说明系统的自由能  $\Delta G$  与  $(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0}$  同号, 当  $(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} > 0$ , 系统对微小的浓度波动是稳定的。反之, 当  $(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} < 0$  则  $\Delta G < 0$  系统对微小的浓度波动不稳定, 必然发生分相。

(8-41)式的物理意义是: 对于所有的浓度波动使溶液不稳定的条件是组成波动的波长要大于临界波长  $\lambda_c$ 。因为当系统自由能  $\Delta G < 0$  时, (8-39)式  $(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} + 2K\beta^2 < 0$ ,  $\beta < \beta_c$  时  $\Delta G < 0$ , 也即  $\lambda > \lambda_c$  时, 组成波的振幅会随时间的增加而增大, 即分相会自发进行, 直至完全分相完毕为止, 此时称“负扩散”或“爬坡扩散”。反之, 若  $(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} > 0$ , 则  $\Delta G > 0$ , 而  $\lambda < \lambda_c$ , 组成波振幅会随时间增加而减小。

上面讨论了成核-生长和不稳分解两种机理, 其判据是  $(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0}$  的正负, 它们无论在分解方式、分解机理和形貌上都有很大区别, 表8-3已列出这两种分相方式上的异同点。

### \* 三、分相的动力学

通过成核-生长机理而发生分相的动力学可借用结晶相变动力学理论。其分相速率取决于成核的数目及其分布情况, 并由扩散控制新相核的生长。通过这种机理而产生分相的形貌是母相上出现一些球形颗粒, 当这些粒子相的体积分数达到一定值以前, 粒子直径按时间的1/2次方增加; 在体积分数达到一定值以后, 粒子直径按时间的1/3次方增加, 这些粒子随时间而长大, 最终还可能互相结合起来。

前已述及不稳分解中质点迁移是负扩散, 因而扩散方程中的浓度梯度应该用化学位梯度代之, 即

$$J = -Ddc/dx = -Md\mu/dx \quad (8-42)$$

式中  $M$ ——质点迁移能力。

由于与浓度梯度有关的能量梯度倾向于阻止波动, 因此化学位梯度  $\Delta\mu$  比自由能梯度  $(\partial g / \partial c)$  小。若考虑此能量梯度的阻力, 则净化学位差为:

$$\Delta\mu = \partial g / \partial c - 2K \partial^2 c / \partial x^2 + \dots \quad (8-43)$$

若只对分相开始阶段感兴趣,则略去高次项,将上式代入(8-42)

$$\begin{aligned} J &= -M \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial g}{\partial c} - 2K \partial^2 c / \partial x^2 \right) \\ &= -M (\partial^2 g / \partial c^2 \cdot \partial c / \partial x - 2K \partial^3 c / \partial x^3) \end{aligned}$$

由不稳定扩散条件下可得

$$\partial c / \partial t = -\partial J / \partial x = M (\partial^2 g / \partial c^2 \cdot \partial^2 c / \partial x^2 - 2K \partial^4 c / \partial x^4) \quad (8-44)$$

将  $c - c_0 = A \cos \beta x$  关系代入上式

$$\begin{aligned} \partial^2 c / \partial x^2 &= -A \beta^2 \cos \beta x = -\beta^2 (c - c_0) \\ \partial^4 c / \partial x^4 &= A \beta^4 \cos \beta x = \beta^4 (c - c_0) \\ \partial c / \partial t &= -M \beta^2 [(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} + 2K \beta^2] (c - c_0) \end{aligned} \quad (8-45)$$

$$\text{令} \quad -M \beta^2 [(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} + 2K \beta^2] = R(\beta) \quad (8-46)$$

$R(\beta)$  称为振幅因子,将  $R(\beta)$  代入(8-45)得:

$$\frac{d(c - c_0)}{dt} - R(\beta)(c - c_0) = 0 \quad (8-47)$$

用付里叶法求解(8-47)式得通解:

$$c - c_0 = \exp[R(\beta) \cdot t] \cos(\vec{\beta} \cdot \vec{r}) \quad (8-48)$$

式中  $\vec{\beta}$ ——波数矢量,  $\vec{r}$ ——位置矢量。

式(8-48)说明:①组成波动是余弦函数  $\cos(\vec{\beta} \cdot \vec{r})$ ,  $\exp[R(\beta) \cdot t]$  是此函数的振幅,并且它随  $R(\beta)$  和时间  $t$  而变化,故称  $R(\beta)$  是浓度起伏  $c - c_0$  的振幅因子。此振幅因子又随波矢  $\beta$  而变化。②当组成波动发生在  $(\partial^2 g / \partial c^2) < 0$  的不稳分解区,由(8-46)式可知第一项  $-M \beta^2 (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0}$  为正值,而  $R(\beta)$  的正负则取决于第一项与第二项  $-2MK \beta^4$  的代数和。当  $|(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0}| > 2K \beta^2$  时,  $R(\beta) > 0$ , 则使组成波动的振幅  $\exp[R(\beta) \cdot t]$  随时间而迅速增大,这就是不稳分解过程,此时  $\beta < \beta_c$ 。③反之,当  $\beta > \beta_c$  时,即  $2M \beta^2 > (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0}$  时,则  $R(\beta)$  为负值。这时组成波动的振幅随时间迅速减小甚至消失,即系统对组成波动是稳定的。这就是需要通过成核、生长过程使波数  $\beta$  小于临界波数  $\beta_c$  后,才能自发分相。④当  $\beta = \beta_c$  时,  $R(\beta) = 0$ , 此时的波数为临界波数  $\beta_c$ , 其对应的波长为临界波长  $\lambda_c$ 。  $R(\beta)$  存在一个极大值,对  $R(\beta)$  求极值  $\partial R(\beta) / \partial \beta = -2M (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} \beta_m - 8MK \beta_m^3 = 0$

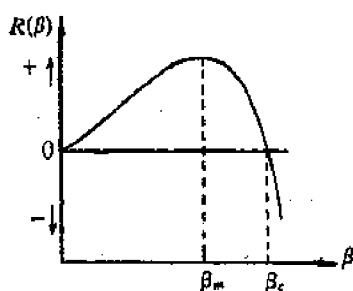


图8-22 振幅因子和波数图解

若将  $\beta_m$  代入(8-46)得  $R(\beta_m)$

$$\beta_m = \frac{1}{2} \left[ -\frac{1}{K} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} \right]^{1/2} \quad (8-49)$$

$$\beta_c = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ -\frac{1}{K} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} \right]^{1/2} \quad (8-50)$$

$$\text{所以} \quad \beta_m = \beta_c / \sqrt{2} \quad (8-51)$$

若将  $\beta_m$  代入(8-46)得  $R(\beta_m)$

$$R(\beta_m) = \frac{M}{8K} (\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0} \quad (8-52)$$

由此可见,当  $R(\beta) > 0$ , 随着时间推移,振幅将愈来愈大,直至达到  $R(\beta_m)$ 。因为  $R(\beta) \cdot t$  是无因

次量,故  $R(\beta)$  的因次应该是  $1/t$ ,那么  $R(\beta)$  的倒数即为分相所需要的时间。 $R(\beta_m)$  的倒数就是分相所需要的最短时间。

$$t_m = \frac{1}{\beta_c^2 \left[ -\frac{M}{4} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial c^2} \right)_{c_0} \right]} \quad (8-53)$$

从扩散方程  $J = -D \partial c / \partial x$  和  $\mu = \partial g / \partial c$  可得

$$D = -M(\partial^2 g / \partial c^2)_{c_0}$$

将上式代入(8-53)可得

$$t_m = \frac{1}{\beta_c^2 \left( -\frac{D}{4} \right)} = \frac{1}{\left( \frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda_m} \right) \left( -\frac{D}{4} \right)} = \frac{\lambda_m^2}{2\pi^2 D} \quad (8-54)$$

式(8-54)即为近似估计分相从开始到最大振幅因子所需的时间( $t_m$ )的公式。如果最大起伏波长  $\lambda_m = 10\text{nm}$ ,则  $t_m = 10^{12}/2\pi^2 D = 5 \times 10^{14}/D$ 。对不同组成硅酸盐玻璃在1000K 时其扩散系数的数量级约为  $10^{-8} \sim 10^{-16} \text{cm}^2/\text{s}$ ,其中  $D_{\text{Si}} = 10^{-14.5} \text{cm}^2/\text{s}$ ;  $D_{\text{Al}} = 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ ;  $D_{\text{Ca}} = 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ ; 各种碱金属的  $D = 10^{-6} \sim 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ 。若把各种原子在玻璃中扩散系数代入(8-54)式,所求得的  $t_m$  值为几秒或几分之一秒。这说明在不稳分解区,分相的最初阶段进行很快,这时玻璃结构的微不均匀性是不可避免的。

#### 四、分相的结晶化学观点

玻璃分相的热力学和动力学的分析只是从物质微观结构的宏观属性来研究分相现象。虽然热力学理论逻辑性强、简捷并带有普遍性;动力学观点包含大量实验依据,能符合实际过程,但它们无法从玻璃结构中不同质点的排列状态以及相互作用的化学键强度和性质去深入了解玻璃分相的原因。

关于结晶化学观点解释分相原因的理论有能量观点、静电键观点、离子势观点……,这方面理论尚在发展中,这里仅作简单介绍。

玻璃熔体中离子间相互作用程度与静电键  $E$  的大小有关。 $E = Z_1 Z_2 e^2 / r_{1,2}$ ,其中  $Z_1$ 、 $Z_2$  是离子1和2的电价, $e$  是电荷, $r_{1,2}$  是两个离子的间距。例如玻璃熔体中 Si—O 间键能较强,而 Na—O 间键能相对较弱;如果除 Si—O 键外还有另一个阳离子与氧的键能也相当高时,就容易导致不混溶。这表明分相结构取决于这两者间键力的竞争。具体说,如果外加阳离子在熔体中与氧形成强键,以致氧很难被硅夺去,在熔体中表现为独立的离子聚集体。这样就出现了两个液相共存,一种是含少量 Si 的富 R—O 相,另一种是含少量 R 的富 Si—O 相,造成熔体的不混溶。若对于氧化物系统,键能公式可以简化为离子电势  $Z/r$ ,其中  $r$  是阳离子半径。表8-4列出不同阳离子的  $Z/r$  值以及它们和  $\text{SiO}_2$  一起熔融时的液相曲线类型。 $S$  形液相线表示有亚稳不混溶。从表中还可以看出随  $Z/r$  的增加不混溶趋势也加大,如  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的  $Z/r$  较大,故可导致熔体分相;而  $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  的  $Z/r$  小,故不易引起熔体分相。其中  $\text{Li}^+$  因半径小使  $Z/r$  值较大,因而使含锂的硅酸盐熔体产生分相而呈乳光现象,由表8-4说明,含有不同离子系统的液相线形状与分相有很大关系。图8-23表示液-液不相混溶区的三种可能的位置,即(A)与液相线相交(形成一个稳定的二液区);(B)与液相结相切;(C)在液相线之下(完全是亚稳的)。当不混溶区接近液相线时(图A、B),液相线将有倒S形或有趋向于水平的部分。因此,可以根据相图中液相线的坡度来推知液相不混溶区的存在及可能的位置。例如,对于一系列二元碱土金属和碱金属,氧化物与二氧化硅组成的系统,其组成为55%~100(mol%)  $\text{SiO}_2$  之间的液相线如图8-24

所示。由图可见,  $\text{MgO-SiO}_2$ 、 $\text{CaO-SiO}_2$  及  $\text{SrO-SiO}_2$  系统显示出稳定的液相不混溶性; 而  $\text{BaO-SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  及  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  系统显示出液相线的倒 S 形有依次减弱的趋势, 这就

表8-4 离子电势和液相曲线的类型

阳离子	Z	$Z/r$	曲线类型
$\text{Cs}^+$	1	0.61	近直线
$\text{Rb}^+$	1	0.67	
$\text{K}^+$	1	0.75	
$\text{Na}^+$	1	1.02	S 形线
$\text{Li}^+$	1	1.28	
$\text{Ba}^{2+}$	2	1.40	
$\text{Sr}^{2+}$	2	1.57	不混溶
$\text{Ca}^{2+}$	2	1.89	
$\text{Mg}^{2+}$	2	2.56	

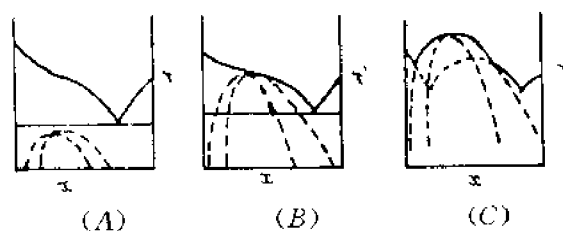


图8-23 液相不混溶区的三种可能位置

说明, 当后一类系统在连续降温时, 将出现一个亚稳不混溶区。由于这类系统的粘度随着温度降低而增加, 可以预期在形成玻璃时,  $\text{BaO-SiO}_2$  系统发生分相的范围最大, 而  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  系统为最小。实际工作中如将组成为 5%~10 (mol%)  $\text{BaO}$  的  $\text{BaO-SiO}_2$  系统急冷后也不易得到澄清玻璃而呈乳白色, 然而在  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  系统中还未发现乳光。这种液相线平台愈宽, 分相愈严重的现象和液相线 S 形愈宽亚稳分相区组成范围愈宽的结论是一致的。

液相线的倒 S 形状可以作为液-液亚稳分相的一个标志, 这是与特定温度下, 系统的自由能-组成变化关系有一定的联系。

由此可见, 从热力学相平衡角度分析所得到的一些规律可以用离子势观点来解释, 也就是说

离子势差别(场强差)愈小, 愈趋于分相。沃伦和匹卡斯(Pincas)曾指出, 当离子的离子势  $Z/r > 1.40$  时(如  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ ), 系统的液相区中会出现一个圆顶形的不混溶区域; 而若  $Z/r$  在 1.40 和

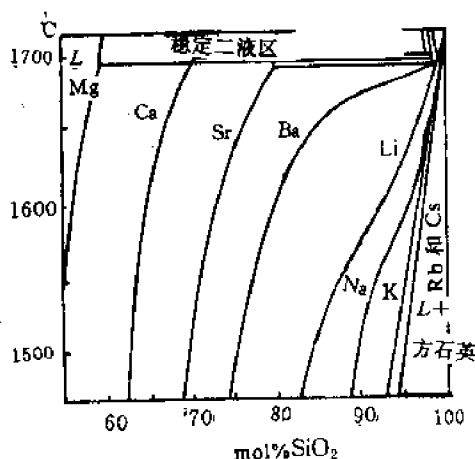


图8-24 碱土金属和碱金属硅酸盐系统的液相线

离子势差别(场强差)愈小, 愈趋于分相。沃伦和匹卡斯(Pincas)曾指出, 当离子的离子势  $Z/r > 1.40$  时(如  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ ), 系统的液相区中会出现一个圆顶形的不混溶区域; 而若  $Z/r$  在 1.40 和

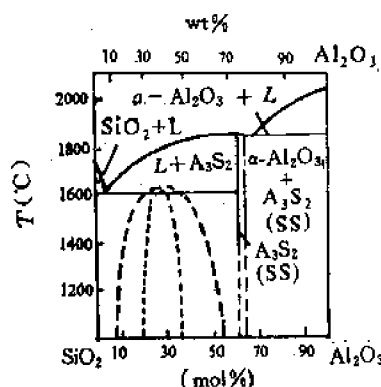


图8-25  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统中的分相区

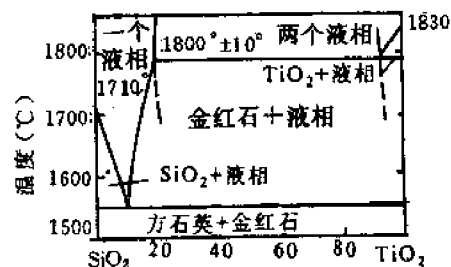


图8-26  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  系统中的分相区

1.00 之间(例如  $\text{Ba}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ ), 液相便呈倒 S 形, 这是系统中发生亚稳分相的特征;  $Z/r < 1.00$  时

(例如 K、Rb、Cs), 系统不会发生分相。

随着实验数据的不断积累, 目前许多最重要的二元体系中的微分相区域边界线都可以近似地确定了。例如图8-24  $R_2O$ 、 $RO$  与  $SiO_2$ , 图8-25  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  和图8-26  $TiO_2$ - $SiO_2$  系统的微分相区。 $TiO_2$ - $SiO_2$  系统有个很宽的分相区, 如在其中加入碱金属氧化物会扩大系统的不混溶性。这就是  $TiO_2$  能有效地作为许多釉、搪瓷和玻璃-陶瓷的成核剂的原因。由于玻璃形成条件以及很可能还由于玻璃制造条件的不同, 分相边界曲线间差别颇大。然而从已发表的大量电子显微镜研究结果表明大多数普通玻璃的系统中, 分相现象是十分普遍的。目前玻璃的不混溶性和分相理论的研究正在日益深入, 人们利用这些玻璃组成和结构的变化制造出愈来愈多的新型特殊功能的材料, 它将对玻璃科学的发展和材料应用领域的开拓有极重要的意义。

## 习 题

### 8-1 名词解释

1. 一级相变与二级相变
2. 玻璃析晶与玻璃分相
3. 均匀成核与非均匀成核
4. 马氏体相变

8-2 当一个球形晶核在液态中形成时, 其自由能的变化  $\Delta G = 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_v$ 。式中  $r$  为球形晶核的半径;  $\gamma$  为液态中晶核的表面能;  $\Delta G_v$  为单位体积晶核形成时释放的体积自由能, 求临界半径  $r_k$  和临界核化自由能  $\Delta G_k$ 。

8-3 如果液态中形成一个边长为  $a$  的立方体晶核时, 其自由能  $\Delta G$  将写成什么形式? 求出此时晶核的临界立方体边长  $a_k$  和临界核化自由能  $\Delta G_k$ , 并与8-2题比较, 哪一种形状的  $\Delta G$  大, 为什么?

8-4 在析晶相变时, 若固相分子体积为  $v$ , 试求在临界球形粒子中新相分子数  $i$  应为何值?

8-5 由  $A$  向  $B$  转变的相变中, 单位体积自由能变化  $\Delta G_v$  在  $1000^\circ\text{C}$  时为  $-419\text{kJ/mol}$ ; 在  $900^\circ\text{C}$  时为  $-2093\text{kJ/mol}$ , 设  $A$ - $B$  间界面能为  $0.5\text{N/m}$ , 求:

- (1) 在  $900^\circ\text{C}$  和  $1000^\circ\text{C}$  时的临界半径;
- (2) 在  $1000^\circ\text{C}$  进行相变时所需的能量。

8-6 什么是亚稳分解和旋节分解? 并从热力学、动力学、形貌等比较这两种分相过程。简述如何用实验方法区分这两种过程。

8-7 试用图例说明过冷度对核化、晶化速率、析晶范围、析晶数量和晶粒尺寸等的影响。

8-8 某物质从熔体析晶, 当时间分别为  $1\text{s}$  和  $5\text{s}$  时, 测得晶相的体积分数分别为  $0.1\%$  与  $11.8\%$ , 试用(8-30)式计算 Avrami 指数及速率常数  $K$ 。并判断可能的相变机构?

8-9 如果直径为  $20\mu\text{m}$  的液滴, 测得成核速率  $I_s = 10^{-1}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-3}$ , 如果锆能够过冷  $227^\circ\text{C}$ , 试计算锆的晶-液表面能? ( $T_M = 1231\text{K}$ ,  $\Delta H = 34.8\text{kJ/mol}$ ,  $\rho = 5.35\text{g/cm}^3$ )

8-10 下列多晶转变中, 哪一个转变需要的激活能最少? 哪一个最多? 为什么?

- (1)  $bcc\text{Fe} \rightarrow fcc\text{Fe}$ ; 石墨  $\rightarrow$  金刚石; 立方  $\text{BaTiO}_3 \rightarrow$  四方  $\text{BaTiO}_3$
- (2)  $\alpha$ -石英  $\rightarrow$   $\alpha$ -鳞石英;  $\alpha$ -石英  $\rightarrow$   $\beta$ -石英。  
(两组分别讨论之)。



## 第九章 烧 结

烧结是粉末冶金、陶瓷、耐火材料、超高温材料等部门的一个重要工序。烧结的目的是把粉状物料转变为致密体。这种烧结致密体是一种多晶材料,其显微结构由晶体、玻璃体和气孔组成,烧结过程直接影响显微结构中晶粒尺寸和分布、气孔尺寸和分布以及晶界体积分数……。无机材料的性能不仅与材料组成(化学组成和矿物组成)有关,还与材料的显微结构有密切关系,如果有配方相同而晶粒尺寸不同的两个烧结体,由于晶粒在长度或宽度方向上某些参数的叠加,晶界出现的频率不同而引起材料性能的差异。材料的断裂强度( $\sigma$ )与晶粒尺寸( $G$ )有以下函数关系:

$$\sigma = f(G^{-1/2})$$

细小晶粒有利于强度的提高。材料的电学和磁学参数在很宽的范围内受晶粒尺寸的影响。为提高导磁率希望晶粒择优取向,要求晶粒大而定向。除晶粒尺寸外,显微结构中气孔常成为应力的集中点而影响材料的强度;气孔又是光散射中心而使材料不透明,气孔又对畴壁运动起阻碍作用而影响铁电性和磁性等,而烧结过程可以通过控制晶界移动而抑制晶粒的异常生长或通过控制表面扩散、晶界扩散和晶格扩散而充填气孔,用改变显微结构的方法使材料性能改善。因此,当配方、原料粒度、成型等工序完成以后,烧结是使材料获得预期的显微结构以使材料性能充分发挥的关键工序。由此可见,了解粉末烧结过程的现象和机理,了解烧结动力学及影响烧结因素对控制和改进材料的性能有着十分重要的实际意义。

### § 9-1 概 述

#### 一、烧结定义

粉料成型后形成具有一定外形的坯体,坯体内一般包含百分之几十气体(约35%~60%)而颗粒之间只有点接触(图9-1a),在高温下发生的主要变化是:颗粒间接触面积扩大;颗粒聚集;颗粒中心距逼近如图9-1b;逐渐形成晶界;气孔形状变化;体积缩小;从连通的气孔变成各自孤立的气孔并逐渐缩小,以致最后大部分甚至全部气孔从晶体中排除,这就是烧结所包含的主要物理过程。这些物理过程随烧结温度的升高而逐渐推进。同时,粉末压块的性质也随这些物理过程的进展而出现坯体收缩、气孔率下降、致密、强度增加、电阻率下降等变化,如图9-2示。

根据烧结粉末体所出现的宏观变化可以认为,一种或多种固体(金属、氧化物、氮化物、粘土……)粉末经过成型,在加热到一定温度后开始收缩,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。

这样的定义仅仅描述了坯体宏观上的变化,而对烧结本质的揭示仍是很不够的。近年来在国际烧结学术讨论会上,一些学者认为,为了揭示烧结的本质,必须强调粉末颗粒表面的粘附和粉末内部物质的传递和迁移。因为只有物质的迁移才能使气孔充填和强度增加。他们研究和分析了粘着和凝聚的烧结过程后认为:由于固态中分子(或原子)的相互吸引,通过加热,使

粉末体产生颗粒粘结,经过物质迁移使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶的过程称为烧结。

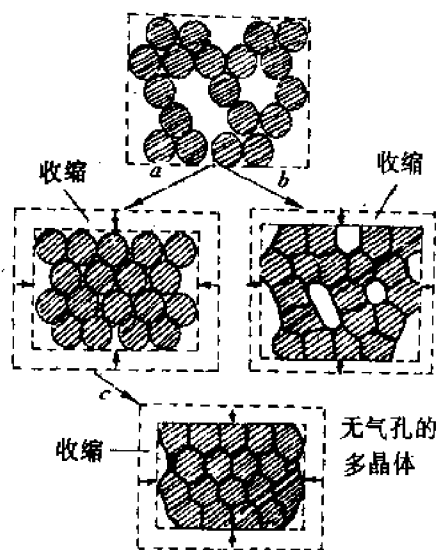


图 9-1 烧结现象示意图

a—颗粒聚焦; b—开口堆积体中颗粒中心逼近;  
c—封闭堆积体中颗粒中心逼近

由于烧结体宏观上出现体积收缩,致密度提高和强度增加,因此烧结程度可以用坯体收缩率、气孔率、吸水率或烧结体密度与理论密度之比(相对密度)等指标来衡量。

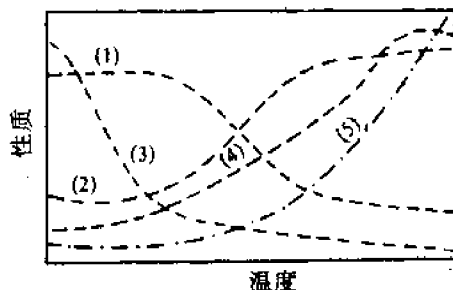


图 9-2 烧结温度对气孔率(1),密度(2),电阻(3),强度(4),晶粒尺寸(5)的影响

## 二、与烧结有关的一些概念

**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。而烧结仅仅指粉料经加热而致密化的简单物理过程,显然烧成的含义及包括的范围更宽,一般都发生在多相系统内。而烧结仅仅是烧成过程的一个重要部分。

**烧结和熔融。**烧结是在远低于固态物质的熔融温度下进行的。泰曼发现烧结温度( $T_s$ )和熔融温度( $T_M$ )的关系有一定规律:

金属粉末  $T_s \approx (0.3 \sim 0.4) T_M$

盐类  $T_s \approx 0.57 T_M$

硅酸盐  $T_s \approx 0.8 \sim 0.9 T_M$

烧结和熔融这两个过程都是由原子热振动而引起的,但熔融时全部组元都转变为液相,而烧结时至少有一组元是处于固态。

**烧结与固相反应。**这两个过程均在低于材料熔点或熔融温度之下进行的。并且在过程的自始至终都至少有一相是固态。两个过程不同之处是固相反应必须至少有两组元参加如 A 和 B,并发生化学反应,最后生成化合物 AB。AB 结构与性能不同于 A 与 B。而烧结可以只有单组元,或者两组元参加,但两组元并不发生化学反应。仅仅是在表面能驱动下,由粉体变成致密体。从结晶化学观点看,烧结体除可见的收缩外,微观晶相组成并未变化,仅仅是晶相显微组织上排列致密和结晶程度更完善。当然随着粉末体变为致密体,物理性能也随之有相应的变化。实际生产中往往不可能是纯物质的烧结。例如纯氧化铝烧结时,除了为促进烧结而人为地加入一些添加剂外,往往“纯”原料氧化铝中还或多或少含有杂质。少量添加剂与杂质的存在,就出现了烧结的第二组元、甚至第三组元,因此固态物质烧结时,就会同时伴随发生固相反应或局部熔融出现液相。实际生产中,烧结、固相反应往往是同时穿插进行的。

### 三、烧结过程推动力

粉末状物料经压制成型后,颗粒之间仅仅是点接触,可以不通过化学反应而紧密结合成坚硬的物体,这一过程必然有一推动力在起作用。

粉料在粉碎与研磨过程中消耗的机械能以表面能形式贮存在粉体中,又由于粉碎引起晶格缺陷,据测定 MgO 通过振动研磨 120min 后,内能增加 10kJ/mol。一般粉末体表面积在  $1 \sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ,由于表面积大而使粉体具有较高的活性,粉末体与烧结体相比是处在能量不稳定状态。任何系统降低能量是一种自发趋势。根据近代烧结理论的研究认为:粉状物料的表面能大于多晶烧结体的晶界能,这就是烧结的推动力。粉体经烧结后,晶界能取代了表面能,这是多晶材料稳定存在的原因。

粒度为  $1\mu\text{m}$  的材料烧结时所发生的自由能降低约  $8.3\text{J/g}$ 。而  $\alpha$ -石英转变为  $\beta$  石英时能量变化为  $1.7\text{kJ/mol}$ ,一般化学反应前后能量变化超过  $200\text{kJ/mol}$ 。因此烧结推动力与相变和化学反应的能量相比还是极小的。烧结不能自发进行,必须对粉体加以高温,才能促使粉末体转变为烧结体。

目前常用  $\gamma_{\text{GB}}$  晶界能和  $\gamma_{\text{SV}}$  表面能之比值来衡量烧结的难易,某材料  $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{SV}}$  愈大愈容易烧结,反之难烧结。为了促进烧结,必须使  $\gamma_{\text{SV}} \gg \gamma_{\text{GB}}$ 。一般  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉的表面能约为  $1\text{J/m}^2$ ,而晶界能为  $0.4\text{J/m}^2$ ,两者之差较大,比较易烧结。而一些共价键化合物如  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{AlN}$  等,它们的  $\gamma_{\text{GB}}/\gamma_{\text{SV}}$  之比值高,烧结推动力小,因而不易烧结。清洁的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末  $\gamma_{\text{SV}}$  为  $1.8\text{J/m}^2$ ,但它极易在空气中被氧污染而使  $\gamma_{\text{SV}}$  降低;同时由于共价键材料原子之间强烈的方向性而使  $\gamma_{\text{GB}}$  增高。

对于固体表面能一般不等于表面张力,但当界面上原子排列是无序的,或在高温下烧结时,这两者仍可当作数值相同来对待。

粉末体紧密堆积以后,颗粒间仍有很多细小气孔通过,在这些弯曲的表面上由于表面张力的作用而造成的压力差为:

$$\Delta P = 2\gamma/r \quad (9-1)$$

其中  $\gamma$ ——粉末体表面张力; $r$ ——粉末球形半径。

若为非球形曲面,可用两个主曲率  $r_1$  和  $r_2$  表示:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (9-2)$$

以上两个公式表明,弯曲表面上的附加压力与球形颗粒(或曲面)曲率半径成反比,与粉料表面张力成正比。由此可见,粉料愈细,由曲率而引起的烧结动力愈大。

若有 Cu 粉颗粒,其半径  $r=10^{-4}\text{cm}$ ,表面张力  $\gamma=1.5\text{N/m}$ ,由(9-1)式可以算得  $\Delta P=2\gamma/r=3 \times 10^6\text{J/m}$ 。由此可引起体系每摩尔自由能变化为:

$$\begin{aligned} \Delta G &= V\Delta P = 7.1\text{cm}^3/\text{mol} \times 3 \times 10^6\text{J/m} \\ &= 21.3\text{J/mol} \end{aligned}$$

由此可见,烧结中由于表面能而引起的推动力还是很小的。

### 四、烧结模型

烧结是一个古老的工艺过程,人们很早就利用烧结来生产陶瓷、水泥、耐火材料等,但关于烧结现象及其机理的研究还是从 1922 年才开始的。当时是以复杂的粉末团块为研究对象。直至 1949 年,库津斯基(G. C. Kuczynski)提出孤立的两个颗粒或颗粒与平板的烧结模型,为研究烧结机理开拓了新的方法。陶瓷或粉末冶金粉体压块是由很多细粉颗粒紧密堆积起来的,

由于颗粒大小不一,形状不一、堆积紧密程度不一,因此无法进行如此复杂压块的定量化研究。而双球模型便于测定原子的迁移量,从而更易定量地掌握烧结过程并为进一步研究物质迁移的各种机理奠定基础。

G. C. Kuczynski 提出粉末压块是由等径球体作为模型。随着烧结的进行,各接触点处开始形成颈部,并逐渐扩大,最后烧结成一个整体。由于各颈部所处的环境和几何条件相同,所以只需确定二个颗粒形成的颈部的成长速率就基本代表了整个烧结初期的动力学关系。

在烧结时,由于传质机理各异而引起颈部增长的方式不同,因此双球模型的中心距可以有二种情况:一种中心距不变如图 9-3(A);另一种中心距缩短如图 9-3(B)。

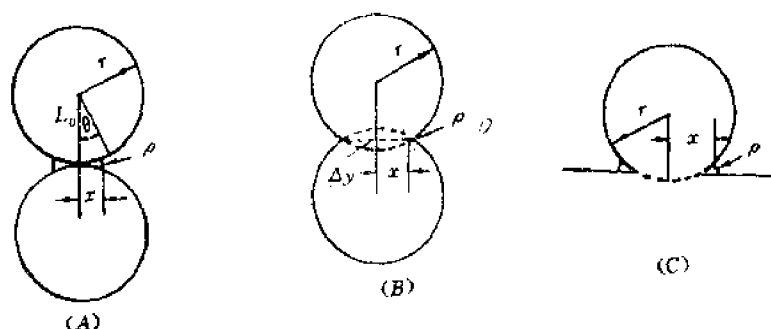


图 9-3 烧结模型

$\rho = x^2/2r$	$\rho = x^2/4r$	$\rho = x^2/2r$
$A = \pi^2 x^3/r$	$A = \pi^2 x^3/2r$	$A = \pi x^3/r$
$V = \pi x^4/2r$	$V = \pi x^4/4r$	$V = \pi x^4/2r$
(9-3a)	(9-3b)	(9-3c)

图 9-3 介绍了三种模型,并列出由简单几何关系计算得到的颈部曲率半径  $\rho$ , 颈部体积  $V$ , 颈部表面积  $A$  与颗粒半径  $r$  和接触颈部半径  $x$  之间的关系(假设烧结初期  $r$  变化很小,  $x \gg \rho$ )。

以上三个模型对烧结初期一般是适用的,但随烧结的进行,球形颗粒逐渐变形,因此在烧结中、后期应采用其它模型。

## § 9-2 固态烧结

单一粉末体的烧结常常属于典型的固态烧结。固态烧结的主要传质方式有:蒸发-凝聚、扩散传质和塑性流变。

### 一、蒸发-凝聚传质

在高温过程中,由于表面曲率不同,必然在系统的不同部位有不同的蒸气压,于是通过气相有一种传质趋势,这种传质过程仅仅在高温下蒸气压较大的系统内进行,如氧化铅、氧化铍和氧化铁的烧结。这是烧结中定量计算最简单的一种传质方式,也是了解复杂烧结过程的基础。

蒸发-凝聚传质采用的模型如图 9-4 示。在球形颗粒表面有正曲率半径,而在两个颗粒联接处有一个小的负曲率半径的颈部,根据开尔文公式(9-3)可以得出,物质将从蒸气压高的凸

形颗粒表面蒸发,通过气相传递而凝聚到蒸气压低的凹形颈部,从而使颈部逐渐被填充。

根据图 9-4 所示球形颗粒半径和颈部半径  $x$  之间的开尔文关系式:

$$\ln P_1/P_0 = \frac{\gamma M}{dRT} \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{x} \right) \quad (9-3)$$

式中  $P_1$ —曲率半径为  $\rho$  处的蒸气压;  $P_0$ —球形颗粒表面蒸气压;  $\gamma$ —表面张力;  $d$ —密度。

(9-3)式反映了蒸发-凝聚传质产生的原因(曲率半径差别)和条件(颗粒足够小时压差才显著)。同时也反映了颗粒曲率半径与相对蒸气压差的定量关系。几种材料的曲率半径、蒸气压差关系如表 4-5 所示。从表中看出只有当颗粒半径在  $10\mu\text{m}$  以下,蒸气压差才较明显地表现出来。而约在  $5\mu\text{m}$  以下时,由曲率半径差异而引起的压差已十分显著,因此一般粉末烧结过程较合适的粒度至少为  $10\mu\text{m}$ 。

在(9-3)式中,由于压力差  $P_0 - P_1$  是很小的,由高等数学可知,当  $x$  充分小时,  $\ln(1+x) \approx x$ 。所以  $\ln P_1/P_0 = \ln(1+\Delta P/P_0) \approx \Delta P/P_0$ , 又由于  $x \gg \rho$ , 所以(9-3)式又可写作:

$$\Delta P = \gamma M P_0 / d \rho R T \quad (9-4)$$

式中  $\Delta P$  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。

根据气体分子运动论可以推出物质在单位面积上凝聚速率正比于平衡气压和大气压差的朗格缪尔(Langmuir)公式:

$$U_m = \alpha \Delta P \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad \text{g/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (9-5)$$

式中  $U_m$  为凝聚速率,每秒每平方厘米上凝聚的克数;  $\alpha$  为调节系数,其值接近于 1;  $\Delta P$  为凹面与平面之间蒸气压差。

当凝聚速率等于颈部体积增加时即有:

$$U_m \cdot A / d = dV / dt \quad \text{cm}^3/\text{s} \quad (9-6)$$

根据烧结模型公式(9-3a)中,相应的颈部曲率半径  $\rho$ 、颈部表面积  $A$  和体积  $V$  代入(9-6)式,并将(9-5)式代入(9-6)得:

$$\frac{\gamma M P_0}{d \rho R T} \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \cdot \frac{\pi^2 x^3}{r} \cdot \frac{1}{d} = \frac{d(\frac{\pi x^4}{2r})}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} \quad (9-7)$$

将(9-7)式移项并积分,可以得到球形颗粒接触面积颈部生长速率关系式:

$$x/r = \left[ \frac{3 \sqrt{\pi} \gamma M^{3/2} P_0}{\sqrt{2} R^{3/2} T^{3/2} d^2} \right]^{1/3} r^{-2/3} \cdot t^{1/3} \quad (9-8)$$

此方程得出了颈部半径( $x$ )和影响生长速率的其它变量( $r, P_0, t$ )之间的相互关系。

肯格雷(Kingery)等曾以氯化钠球进行烧结试验。氯化钠在烧结温度下有颇高的蒸气压。实验证明(9-8)式是正确的。实验结果用直线坐标图 9-5(A)和对数坐标图 9-5(B)两种形式表示。

从(9-8)方程可见,接触颈部的生长  $x/r$  随时间( $t$ )的  $1/3$  次方而变化。在烧结初期可以观察到这样的速率规律如图 9-5(B)。由图 9-5(A)可见颈部增长只在开始时比较显著,随着烧结的进行,颈部增长很快就停止了。因此对这类传质过程用延长烧结时间不能达到促进烧结的效

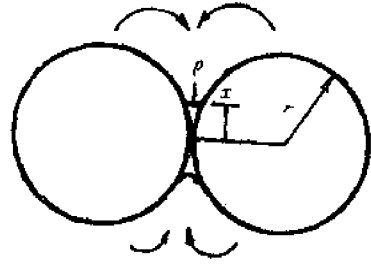


图 9-4 蒸发-凝聚传质

果。从工艺控制考虑,两个重要的变量是原料起始粒度( $r$ )和烧结温度( $T$ )。粉末的起始粒度愈小,烧结速率愈大。由于蒸汽压( $P_0$ )随温度而呈指数地增加,因而提高温度对烧结有利。

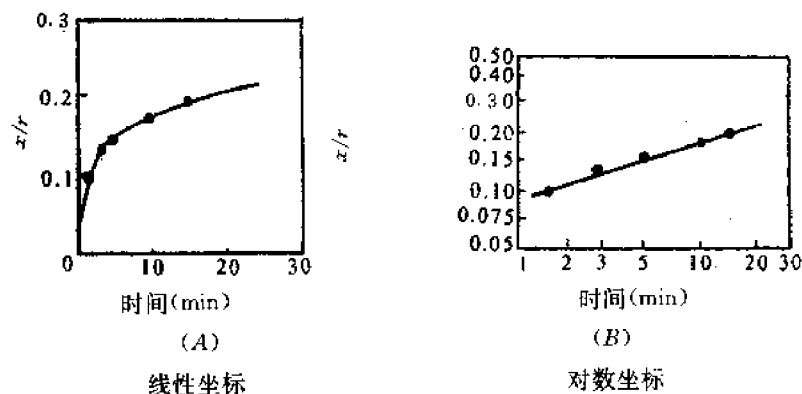


图 9-5 氯化钠在 750°C 时球形颗粒之间颈部生长

蒸发-凝聚传质的特点是烧结时颈部区域扩大,球的形状改变为椭圆,气孔形状改变,但球与球之间的中心距不变,也就是在这种传质过程中坯体不发生收缩。气孔形状的变化对坯体一些宏观性质有可观的影响,但不影响坯体密度。气相传质过程要求把物质加热到可以产生足够蒸汽压的温度。对于几微米的粉末体,要求蒸汽压最低为  $10 \sim 1 \text{ Pa}$ ,才能看出传质的效果。而烧结氧化物材料往往达不到这样高的蒸汽压,如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $1200^\circ\text{C}$  时蒸汽压只有  $10^{-11} \text{ Pa}$ ,因而一般硅酸盐材料的烧结中这种传质方式并不多见。但近年来一些研究报导, $\text{ZnO}$  在  $1100^\circ\text{C}$  以上烧结和  $\text{TiO}_2$  在  $1300 \sim 1350^\circ\text{C}$  烧结时,发现符合(9-8)式的烧结速率方程。

## 二、扩散传质

在大多数固体材料中,由于高温下蒸汽压低,则传质更易通过固态内质点扩散过程来进行。

烧结的推动力是如何促使质点在固态中发生迁移的呢? 库津斯基(Kuczynski)1949 年提出颈部应力模型。假定晶体是各向同性的。图 9-6 表示两个球形颗粒的接触颈部,从其上取一个弯曲的曲颈基元  $ABCD$ ,  $\rho$  和  $x$  为两个主曲率半径。假设指向接触面颈部中心的曲率半径  $x$  具有正号,而颈部曲率半径  $\rho$  为负号。又假设  $x$  与  $\rho$  各自间的夹角均为  $\theta$ ,作用在曲颈基元上的表面张力  $\vec{F}_x$  和  $\vec{F}_\rho$  可以通过表面张力的定义来计算。由图可见

$$\vec{F}_x = \gamma \overline{AD} = \gamma \overline{BC};$$

$$\vec{F}_\rho = -\gamma \overline{AB} = -\gamma \overline{DC}$$

$$\overline{AD} = \overline{BC} = 2(\rho \sin \frac{\theta}{2}) = 2\rho \cdot \frac{\theta}{2} = \rho\theta$$

$$\overline{AB} = \overline{DC} = x \cdot \theta,$$

由于  $\theta$  很小 所以  $\sin\theta = \theta$

因而得到:  $\vec{F}_x = \gamma\rho\theta; \vec{F}_\rho = -\gamma x\theta$

作用在垂直于  $ABCD$  元上的力  $\vec{F}$  为:

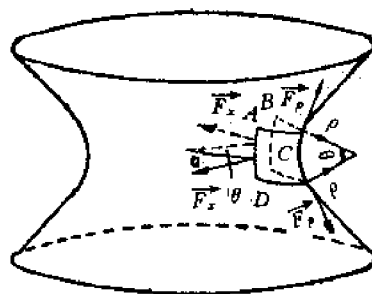


图 9-6 作用在“颈”部弯曲表面上的力

$$\vec{F} = 2[\vec{F}_x \sin \frac{\theta}{2} + \vec{F}_\rho \sin \frac{\theta}{2}]$$

将  $\vec{F}_x$  和  $\vec{F}_\rho$  代入上式, 并考虑  $\sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2}$ , 可得:

$$\vec{F} = \gamma \theta^2 (\rho - x)$$

力除以其作用的面积即得应力。ABCD 元的面积  $= \overline{AB} \times \overline{BC} = \rho \theta \cdot x \theta = \rho x \theta^2$ 。作用在面积元上的应力  $\sigma$  为:

$$\sigma = F/A = \frac{\gamma \theta^2 (\rho - x)}{x \rho \theta^2} = \gamma \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right)$$

因为  $x \gg \rho$ , 所以  $\sigma \approx -\gamma/\rho$  (9-9)

(9-9)式表明作用在颈部的应力主要由  $\vec{F}_\rho$  产生,  $\vec{F}_x$  可以忽略不计。从图 9-6 与式(9-9)可见  $\sigma_\rho$  是张应力。两个相互接触的晶粒系统处于平衡, 如果将两晶粒看作弹性球模型, 根据应力分布分析可以预料, 颈部的张应力  $\sigma_\rho$  由两个晶粒接触中心处的同样大小的压应力  $\sigma_x$  平衡, 这种应力分布如图 9-7 示。

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  $\rho$  约为  $0.01 \sim 0.001\mu\text{m}$ 。若表面张力为  $72\text{J}/\text{cm}^2$ 。由式(9-9)可计算得  $\sigma_\rho \approx 10^7 \text{N}/\text{m}^2$ 。

在烧结前的粉末体如果是由同径颗粒堆积而成的理想紧密堆积, 颗粒接触点上最大压应力相当于外加一个静压力。在真实系统中, 由于球体尺寸不一、颈部形状不规则, 堆积方式不相同等原因, 使接触点上应力分布产生局部剪应力。因此在剪应力作用下可能出现晶粒彼此沿晶界剪切滑移, 滑移方向由不平衡的剪应力方向而定。烧结开始阶段, 在这种局部剪应力和流体静压力影响下, 颗粒间出现重新排列, 从而使坯体堆积密度提高, 气孔率降低, 坯体出现收缩, 但晶粒形状没有变化, 颗粒重排不可能导致气孔完全消除。

在扩散传质中要达到颗粒中心距离缩短必须有物质向气孔迁移, 气孔作为空位源, 空位进行反向迁移。颗粒点接触处的应力促使扩散传质中物质的定向迁移。

下面通过晶粒内不同部位空位浓度的计算来说明晶粒中心靠近的机理。

在无应力的晶体内, 空位浓度  $C_0$  是温度的函数, 可写作

$$C_0 = \frac{n_0}{N} = \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad (9-10)$$

式中  $N$ ——晶体内原子总数;  $n_0$ ——晶体内空位数;  $E_v$ ——空位生成能。

由于颗粒接触的颈部受到张应力, 而颗粒接触中心处受到压应力。由于颗粒间不同部位所受的应力不同, 不同部位形成空位所作的功也有差别。

在颈部区域和颗粒接触区域由于有张应力和压应力的存在, 而使空位形成所作的附加功如下:

$$\begin{aligned} E_t &= -\gamma/\rho\Omega = -\sigma\Omega \\ E_n &= \gamma/\rho\Omega = \sigma\Omega \end{aligned} \quad (9-11)$$

式中  $E_t$ 、 $E_n$  分别为颈部受张应力和压应力时, 形成体积为  $\Omega$  空位所做的附加功。

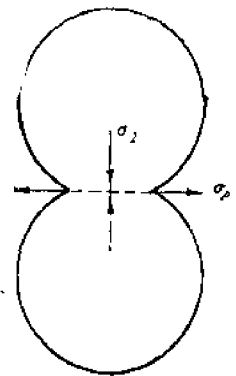


图 9-7 作用在颈表面的最大应力

在颗粒内部未受应力区域形成空位所作功为  $E_v$ 。因此在颈部或接触点区域形成一个空位作功  $E'_v$  为:

$$E'_v = E_v \pm \sigma\Omega \quad (9-12)$$

在压应力区(接触点)  $E'_v = E_v + \sigma\Omega$

张应力区(颈表面)  $E'_v = E_v - \sigma\Omega$

由(9-12)式可见,在不同部位形成一个空位所作的功的大小次序为:

张应力区空位形成功 < 无应力区 < 压应力区,由于空位形成功不同,因而不同区域引起空位浓度差异。

若  $[C_s]$ 、 $[C_0]$ 、 $[C_t]$  分别代表压应力区、无应力区和张应力区的空位浓度。则:

$$\begin{aligned} [C_s] &= \exp\left[-\frac{E'_v}{kT}\right] = \exp\left[-\frac{E_v + \sigma\Omega}{kT}\right] \\ &= [C_0] \exp\left[-\frac{\sigma\Omega}{kT}\right] \end{aligned}$$

若  $\sigma\Omega/kT \ll 1$  当  $x \rightarrow 0, e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} \dots$

则  $\exp\left[-\frac{\sigma\Omega}{kT}\right] = 1 - \frac{\sigma\Omega}{kT}$

$$[C_s] = [C_0] \left(1 - \frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \quad (9-13)$$

$$\text{同理} \quad [C_t] = [C_0] \left(1 + \frac{\sigma\Omega}{kT}\right) \quad (9-14)$$

由(9-13)和(9-14)式,可以得到颈表面与接触中心处之间空位浓度的最大差值  $\Delta_1[C]$ :

$$\Delta_1[C] = [C_t] - [C_s] = 2[C_0] \frac{\sigma\Omega}{kT} \quad (9-15)$$

由(9-14)和(9-10)式,可以得到颈表面与颗粒内部(没有应力区域)之间,空位浓度差值  $\Delta_2[C]$ :

$$\Delta_2[C] = [C_t] - [C_0] = [C_0] \frac{\sigma\Omega}{kT} \quad (9-16)$$

由以上计算可见,  $[C_t] > [C_0] > [C_s]$  和  $\Delta_1[C] > \Delta_2[C]$ 。这表明颗粒不同部位空位浓度不同,颈表面张应力区空位浓度大于晶粒内部,受压应力的颗粒接触中心空位浓度最低。空位浓度差是自颈到颗粒接触点大于颈至颗粒内部。系统内不同部位空位浓度的差异对扩散时空位的漂移方向是十分重要的。扩散首先从空位浓度最大部位(颈表面)向空位浓度最低的部位(颗粒接触点)进行。其次是颈部向颗粒内部扩散。空位扩散即原子或离子的反向扩散。因此,扩散传质时,原子或离子由颗粒接触点向颈部迁移,达到气孔充填的结果。

图 9-8 示意扩散传质途径。从图中可以看到扩散可以沿颗粒表面进行,也可以沿着两颗粒之间的界面进行或在晶粒内部进行,我们分别称为表面扩散、界面扩散和体积扩散。不论扩散途径如何,扩散的终点是颈部。当晶格内结构基元(原子或离子)移至颈部,原来结构基元所占位置成为新的空位,晶格内其它结构基元补充新出现的空位,就这样以“接力”方式物质向内部传递而空位向外部转移。空位在扩散传质中可以在以下三个部位消失:自由表面、内界面(晶界)和位错。随着烧结进行,晶界上的原子(或离子)活动频繁,排列很不规则,因此晶格内空位一旦移动到晶界上,结构基元的排列只需稍加调整空位就易消失。随着颈部填充和颗粒接触点处结构基元的迁移出现了气孔的缩小和颗粒中心距逼近。表现在宏观上则气孔率下降和坯体



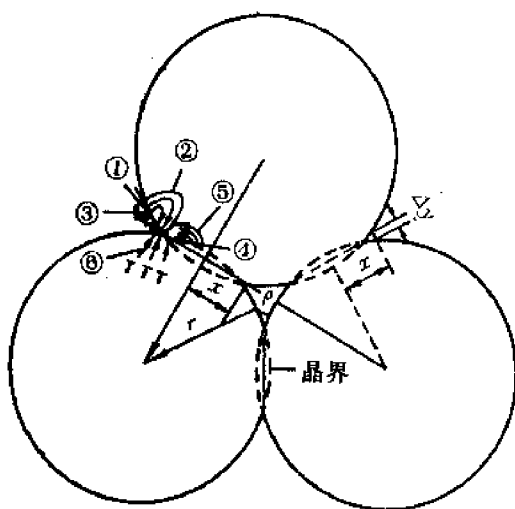


图 9-8 烧结初期物质的迁移路线(箭头表示物质扩散方向)

的收缩。

扩散传质过程按烧结温度及扩散进行的程度可分为烧结初期、中期和后期三个阶段。

表 9-1 烧结初期物质迁移路线

编 号	线 路	物质来源	物质沉积
1	表面扩散	表面	颈
2	晶格扩散	表面	颈
3	气相转移	表面	颈
4	晶界扩散	晶界	颈
5	晶格扩散	晶界	颈
6	晶格扩散	位错	颈

**初期:**在烧结初期,表面扩散的作用较显著。表面扩散开始的温度远低于体积扩散。例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的体积扩散约在  $900^\circ\text{C}$  开始(即  $0.5T_{\text{熔}}$ ),表面扩散约  $330^\circ\text{C}$ (即  $0.26T_{\text{熔}}$ )。烧结初期坯体内有大量连通气孔,表面扩散使颈部充填(此阶段  $x/r < 0.3$ )和促使孔隙表面光滑和气孔球形化。由于表面扩散对孔隙的消失和烧结体的收缩无显著影响,因而这阶段坯体的气孔率大,收缩约在 1% 左右。

由式(9-16)得知颈部与晶粒内部空位浓度差为:

$$\Delta C = [C_0]\sigma\Omega, \quad \sigma = \gamma/\rho \text{ 代入}$$

$$\Delta C = [C_0]\gamma\Omega/\rho \quad (9-17)$$

在此空位浓度差下,每秒内从每厘米周长上扩散离开颈部的空位扩散流量  $J$ ,可以用图解法确定并由下式给出:

$$J = 4D_v\Delta C \quad (9-18)$$

式中  $D_v$  为空位扩散系数,假如  $D^*$  为自扩散系数,则  $D_v = D^*/\Omega C_0$ 。

颈部总长度为  $2\pi x$ ,每秒钟颈部周长上扩散出去的总体积为  $J \cdot 2\pi x \cdot \Omega$ ,由于空位扩散速度等于颈部体积增长的速度,即:

$$J \cdot 2\pi x \cdot \Omega = dV/dx \quad \text{cm}^2/\text{s} \quad (9-19)$$

将(9-17)(9-18)(9-3b)代入(9-19)式,然后积分得:

$$x/r = \left( \frac{160\gamma\Omega D^*}{kT} \right)^{1/5} r^{-3/5} t^{1/5} \quad (9-20)$$

在扩散传质时除颗粒间接触面积增加外,颗粒中心距逼近的速率为

$$\frac{d(2\rho)}{dt} = \frac{d(x^2/2r)}{dt}$$

$$\text{计算后得:} \quad \frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta L}{L} = 3 \left( \frac{5\gamma\Omega D^*}{kT} \right)^{2/5} r^{-6/5} t^{2/5} \quad (9-21)$$

(9-20)式和(9-21)式是扩散传质初期动力学公式。这两个公式的正确性已由实验所证实。科布尔(Coble)分析了图 9-8 几种可能的扩散途径,并对氧化铝和氟化钠进行烧结试验,结果证实

颗粒间接触部位( $x/r$ )随时间的  $1/5$  次方成正比, 因而线收缩( $\Delta L/L$ )正比于时间的  $2/5$  次方。

当以扩散传质为主的烧结中, 由(9-20)和(9-21)方程出发, 从工艺角度考虑, 在烧结时需要控制的主要变量有:

(1) 烧结时间: 由于接触颈部半径( $x/r$ )与时间  $1/5$  次方成正比, 颗粒中心距逼近与时间  $2/5$  次方成正比, 这两个关系可以由  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{NaF}$  试块在一定温度下烧结的线收缩与时间关系的实验来证实(如图 9-9 所示), 即致密化速率随时间增长而稳定下降, 并产生一个明显的终点密度。从扩散传质机理可知, 随细颈部扩大, 曲率半径增大, 传质的推动力——空位浓度差逐渐减小。因此以扩散传质为主要传质手段的烧结, 用延长烧结时间来达到坯体致密化的目的是不妥当的。对这一类烧结宜采用较短的保温时间, 如 99.99% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷保温时间约 1~2h, 不宜过长。

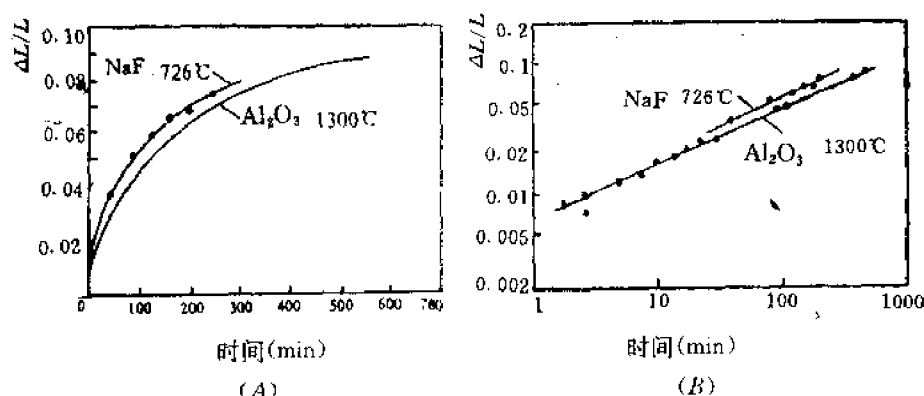


图 9-9  $\text{NaF}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  试块的烧结收缩曲线

(2) 原料的起始粒度: 由(9-20)式可见,  $\frac{x}{r} \propto t^{-3/5}$  即颈部增长约略地与粒度的  $3/5$  次方成反比。图 9-10 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $1600^\circ\text{C}$  烧结 100h 颗粒尺寸与接触颈部增长的函数关系。大颗粒原料在很长时间内也不能充分烧结( $x/r$  始终  $< 0.1$ )。而小颗粒原料在同样时间内致密化速率很高( $x/r \rightarrow 0.4$ )。因此在扩散传质的烧结过程中, 起始粒度的控制是相当重要的。

(3) 温度对烧结过程有决定性的作用。由(9-20)和(9-21)式, 温度( $T$ )出现在分母上, 似乎温度升高,  $\Delta L/L$ 、 $x/r$  会减小。但实际上温度升高, 自扩散系数  $D^* = D_0 \exp(-Q/RT)$ , 扩散系数  $D^*$  明显增大, 因此升高温度必然加快烧结的进行。图 9-11 表示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在烧结初期收缩率随烧结温度升高而增加。

如果将(9-20)(9-21)式中各项可以测定的常数归纳起来, 可以写成:

$$Y^P = Kt \quad (9-22)$$

式中  $Y$  为烧结收缩率  $\Delta L/L$ ;  $K$  为烧结速率常数; 当温度不变时, 界面张力  $\gamma$ 、扩散系数  $D^*$  等均为常数。在此式中颗粒半径  $r$  也归入  $K$  中;  $t$  为烧结时间。将(9-22)式取对数得:

$$\log Y = \frac{1}{P} \log t + K' \quad (9-23)$$

用收缩率  $Y$  的对数和时间对数作图, 应得一条直线, 其截距为  $K'$  (截距  $K'$  随烧结温度升高而增加), 而斜率为  $1/P$  (斜率不随温度变化)。图 9-11 所示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结初期  $\log \Delta L/L \sim \log t$  斜率均为  $2/5$ 。在  $1150^\circ\text{C}$  时曲线斜率不同的原因是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相变所致。

烧结速率常数和温度关系和化学反应速率常数与温度关系一样, 也服从阿伦尼乌斯方程

即:

$$\ln K = A - Q/RT' \quad (9-24)$$

式中  $Q$  为相应的烧结过程激活能,  $A$  为常数。在烧结实验中通过(9-24)式可以求得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结的扩散激活能为  $690\text{kJ/mol}$ 。

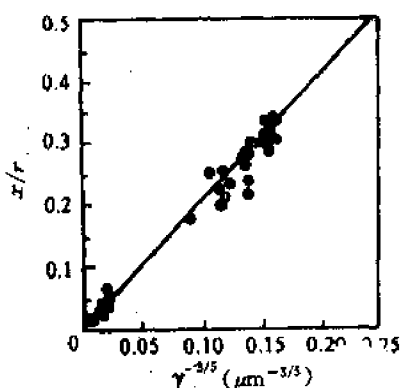


图 9-10 在  $1600^\circ\text{C}$  烧结  $100\text{hAl}_2\text{O}_3$  的颗粒尺寸对接触面积生长的影响

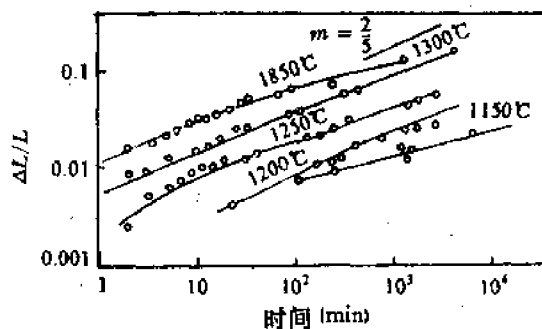


图 9-11  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在烧结初期的收缩率 (对数坐标)

在以扩散传质为主的烧结过程中,除体积扩散外,质点还可以沿表面、界面或位错等处进行多种途径的扩散。这样相应的烧结动力学公式也不相同。库钦斯基综合各种烧结过程的典型方程为:

$$\left(\frac{x}{r}\right)^n = \frac{F(T)}{r^m} t \quad (9-25)$$

式中  $F(T)$  是温度的函数。在不同烧结机构中,包含不同的物理常数。例如扩散系数、饱和蒸气压、粘滞系数和表面张力等。这些常数均与温度有关。各种烧结机制的区别反映在指数  $m$  与  $n$  的不同上,其值如下表所示。

表 9-2 (9-25) 式中的指数

传质方式	粘性流动	蒸发-凝聚	体积扩散	晶界扩散	表面扩散
$m$	1	1	3	2	3
$n$	2	3	5	6	7

**中期:** 烧结进入中期,颗粒开始粘结,颈部扩大,气孔由不规则形状逐渐变成由三个颗粒包围的圆柱形管道,气孔相互联通。晶界开始移动。晶粒正常生长。这一阶段以晶界和晶格扩散为主。坯体气孔率降低为  $5\%$ , 收缩达  $80\% \sim 90\%$ 。

经过初期烧结后,由于颈部生长使球形颗粒逐渐变成多面体形。此时晶粒分布及空间堆积方式等均很复杂,使定量描述更为困难。科布尔(Coble)提出一个简单的多面体模型。他假设烧结体此时由众多个十四面体堆积而成的。十四面体顶点是四个晶粒交汇点,每个边是三个晶粒交界线,它相当于圆柱形气孔通道,成为烧结时的空位源。空位从圆柱形空隙向晶粒接触面扩散,而原子反向扩散使坯体致密。

Coble 根据十四面体模型确定烧结中期坯体气孔率( $P_v$ )随烧结时间( $t$ )变化的关系式:

$$P_t = \frac{10\pi D^* \Omega \gamma}{KTL^3} (t_f - t) \quad (9-26)$$

式中  $L$ ——圆柱形空隙的长度;  $t$ ——烧结时间;  $t_f$ ——烧结进入中期的时间。由(9-26)式可见, 烧结中期气孔率与时间  $t$  成一次方关系。因而烧结中期致密化速率较快。

**后期:** 烧结进入后期, 气孔已完全孤立, 气孔位于四个晶粒包围的顶点。晶粒已明显长大。坯体收缩达 90%~100%。

由十四面体模型来看, 气孔已由圆柱形孔道收缩成位于十四面体的 24 个顶点处的孤立气孔。根据此模型 Coble 导出后期孔隙率为:

$$P_t = \frac{6\pi D^* \gamma \Omega}{\sqrt{2} KTL^3} (t_f - t) \quad (9-27)$$

上式表明, 烧结中期和后期并无显著差异, 当温度和晶粒尺寸不变时, 气孔率随烧结时间而线性地减少。图 9-12 表示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结至理论密度的 95% 以前, 坯体密度与时间近似呈直线关系。

固态烧结的传质方式除了蒸发-凝聚和扩散传质外, 还有塑性流动。这种传质将在流动传质中介绍。

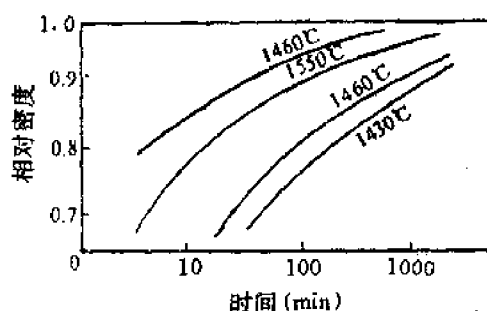


图 9-12  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结中期、后期坯体致密化情况

## § 9-3 液相参与的烧结

### 一、特点和类型

凡有液相参加的烧结过程称为液相烧结。

由于粉末中总含有少量杂质, 因而大多数材料在烧结中都会或多或少地出现液相。即使在没有杂质的纯固相系统中, 高温下还会出现“接触”熔融现象。因而纯粹的固态烧结实际上不易实现。在无机材料制造过程中, 液相烧结的应用范围很广泛。如长石质瓷、水泥熟料、高温材料(如氮化物、碳化物)等都采用液相烧结原理。

液相烧结与固态烧结的共同之点是烧结的推动力都是表面能。烧结过程也是由颗粒重排、气孔充填和晶粒生长等阶段组成。不同点是: 由于流动传质速率比扩散传质快, 因而液相烧结致密化速率高, 可使坯体在比固态烧结温度低得多的情况下获得致密的烧结体。此外, 液相烧结过程的速率与液相数量、液相性质(粘度和表面张力等), 液相与固相润湿情况、固相在液相中的溶解度等等有密切的关系。因此影响液相烧结的因素比固相烧结更为复杂, 为定量研究带来困难。

液相烧结根据液相数量及液相性质可分为两类三种情况如表 9-3 和图 4-21 所示。

表 9-3 液相烧结类型

类型	条 件	液相数量	烧结模型	传质方式	图 示
I	$\theta_{LS} > 90^\circ$ $C=0$	0.01mol%~0.5mol%	双球	扩散	4-21(A)
II	$\theta_{LS} < 90^\circ$	少	Kingery*	溶解-沉淀	4-21(C)
	$C > 0$	多	LSW**		4-21(D)

表中  $\theta_{LS}$  一固液润湿角;  $C^*$  固相在液相中的溶解度

\* Kingery 液相烧结模型, 在液相量较少时, 溶解-沉淀传质过程发生在晶粒接触界面处溶解, 通过液相传递扩散到球形晶粒自由表面上沉积。

\*\* LSW (Lifshitz-Slyozow-Wagner) 模型: 当坯体内有大量液相而且晶粒大小不等时, 由于晶粒间曲率差导致使小晶粒溶解通过液相传质到大晶粒上沉积。

## 二、流动传质

### 1. 粘性流动

在高温下依靠粘性液体流动而致密化是大多数硅酸盐材料烧结的主要传质过程。

在液相烧结时, 由于高温下粘性液体(熔融体)出现牛顿型流动而产生的传质称为粘性流动传质(或粘性蠕变传质)。

在固态烧结时, 晶体内的晶格空位在应力作用下, 由空位的定向流动引起的形变称为粘性蠕变(Vicous Creep)或纳巴罗-赫林(Nabarro-Herring)蠕变。它与由空位浓度差而引起的扩散传质的区别在于粘性蠕变是在应力作用下, 整排原子沿着应力方向移动, 而扩散传质仅是一个质点的迁移。

粘性蠕变是通过粘度系数( $\eta$ )把粘性蠕变速率与应力联系起来:

$$\epsilon = \sigma / \eta \quad (9-28)$$

式中  $\epsilon$  为粘性蠕变速率,  $\sigma$  为应力, 由计算可得烧结系统的宏观粘度系数  $\eta = K T d^2 / 8 D^* \Omega$ , 其中  $d$  为晶粒尺寸, 因而  $\epsilon$  写作:

$$\epsilon = 8 D^* \Omega \sigma / K T d^2 \quad (9-29)$$

对于无机材料粉体的烧结, 将典型数据代入上式 ( $T = 2000K$ ,  $D^* = 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$ ,  $\Omega = 1 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ ) 可以发现, 当扩散路程分别为 0.01、0.1、1 和  $10\mu\text{m}$  时, 对应的宏观粘度分别为  $10^8$ 、 $10^{10}$ 、 $10^{13}$  和  $10^{14} \text{dPa} \cdot \text{s}$ , 而烧结时宏观粘度系数的数量级为  $10^8 \sim 10^{13} \text{dPa} \cdot \text{s}$ , 由此推测, 在烧结时粘性蠕变传质起决定性作用的仅是限于路程为 0.01~0.1 $\mu\text{m}$  数量级的扩散, 即通常限于晶界区域或位错区域, 尤其是在无外力作用下, 烧结晶态物质形变只限于局部区域。如图 9-13 表示粘性蠕变使空位通过对称晶界上的刃型位错攀移而湮没。然而当烧结体内出现液相时, 由于液相中扩散系数比结晶体中大几个数量级, 因而整排原子的移动甚至整个颗粒的形变也是能发生的。

1945 年弗伦克尔提出具有液相的粘性流动烧结模型图 9-3(B), 模拟了两个晶体粉末颗粒烧结的早期粘结过程。在高温下物质的粘性流动可以分为两个阶段: 首先是相邻颗粒接触面增大, 颗粒粘结直至孔隙封闭。然后封闭气孔的粘性压紧, 残留闭气孔逐渐缩小。

假如两个颗粒相接触, 与颗粒表面比较在曲率半径为  $\rho$  的颈部有一个负压力, 在此压力作用下引起物质的粘性流动, 结果使颈部填充, 从表面积减小的能量变化等于粘性流动消耗的能量出发,

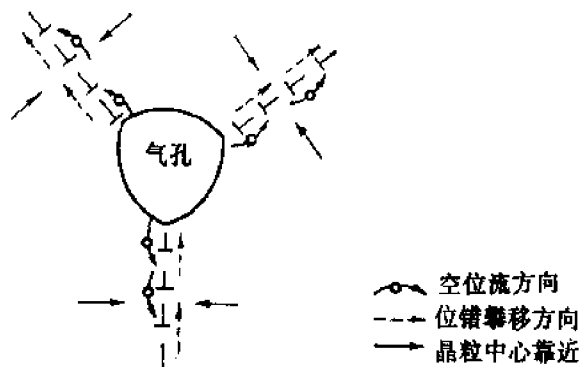


图 9-13 空位通过对称晶界上的刃型位错攀移而湮没

弗伦克尔导出颈部增长公式:

$$x/r = \left( \frac{3\gamma}{2\eta} \right)^{\frac{1}{2}} r^{-\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (9-30)$$

式中  $r$  为颗粒半径;  $x$  为颈部半径;  $\eta$  为液体粘度;  $\gamma$  为液-气表面张力;  $t$  为烧结时间。

由颗粒间中心距逼近而引起的收缩是:

$$\Delta V/V = 3\Delta L/L = \frac{9\gamma}{4\eta r} t \quad (9-31)$$

上式说明收缩率正比于表面张力、反比于粘度和颗粒尺寸。(9-30)和(9-31)式仅适用于粘性流动初期的情况。

随着烧结进行,坯体中的小气孔经过长时间烧结后,会逐渐缩小形成半径为  $r$  的封闭气孔。这时,每个闭口孤立气孔内部有一个负压力等于  $-2\gamma/r$ ,相当于作用在压块外面使其致密的一个相等的正压。麦肯基(J. K. Mackenzie)等推导了带有相等尺寸的孤立气孔的粘性流动坯体内的收缩率关系式。利用近似法得出的方程式为:

$$d\theta/dt = k(1-\theta)^{\frac{2}{3}} \theta^{\frac{1}{3}} \quad (9-32)$$

式中  $\theta$  为相对密度,即体积密度  $d$ /理论密度  $d_0$ ;  $k$  为常数,  $k = \frac{2}{3} \left( \frac{4}{3}\pi \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \frac{\gamma}{\eta}$ ;  $n$  为单位体积内气孔的数目。 $n$  与气孔尺寸  $r_0$  及  $\theta$  有以下关系:

$$\begin{aligned} n \frac{4\pi}{3} r_0^3 &= \frac{\text{气孔体积}}{\text{固体体积}} = \frac{\text{总体积} - \text{固体体积}}{\text{固体体积}} = \frac{\text{总体积}}{\text{固体体积}} - 1 \\ &= \frac{\text{总质量}}{\text{体积密度}} \cdot \frac{\text{密度}}{\text{总质量}} - 1 \\ &= \frac{1}{\theta} - 1 = \frac{1-\theta}{\theta} \end{aligned} \quad (9-33)$$

$$n^{\frac{1}{3}} = \left( \frac{1-\theta}{\theta} \right)^{\frac{1}{3}} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_0} \quad (9-34)$$

将(9-34)式代入(9-32)式,并取  $0.41r = r_0$  代入得:

$$d\theta/dt = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{r\eta} (1-\theta) \quad (9-35)$$

上式是适合粘性流动传质全过程的烧结速率公式。

一种粘性体致密化的一些试验数据列于图 9-14。图中实线是由方程(9-35)计算而得。起始烧结速率用虚线表示,它们是由方程(9-31)计算而得。由图可见随温度升高,因粘度降低而导致致密化速率迅速提高。图中圆点是实验结果,它与实线很吻合,说明(9-35)式是能用于粘性流动的致密化过程。

由粘性流动传质动力学公式可以看出决定烧结速率的主要三个参数是:颗粒起始粒径、粘度和表面张力。颗粒尺寸从  $10\mu\text{m}$  减小至  $1\mu\text{m}$ ,烧结速率增大 10 倍。粘度和粘度随温度的迅速变化是需要控制的最重要因素。一个典型钠钙硅玻璃,若温度变化  $100^\circ\text{C}$ ,粘度约变化 1000 倍。如果某坯体烧结速率太低,可以采

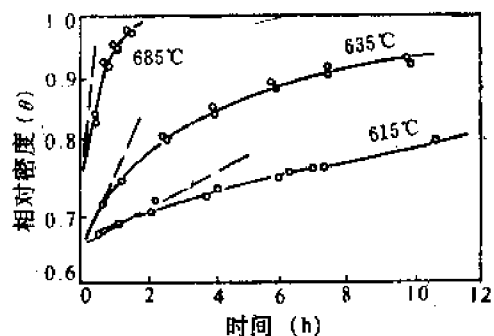


图 9-14 钠-钙-硅酸盐玻璃的致密化

用加入液相粘度较低的组分来提高。对于常见的硅酸盐玻璃其表面张力不会因组分变化而有很大的改变。

## 2. 塑性流动

当坯体中液相含量很少时,高温下流动传质不能看成是纯牛顿型流动,而是属于塑性流动型。也即只有作用力超过屈服值( $f$ )时,流动速率才与作用的剪应力成正比。此时式(9-35)改变为:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta} \frac{1}{r} (1-\theta) \left[ 1 - \frac{fr}{\sqrt{2}\gamma} \ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right) \right] \quad (9-36)$$

式中  $\eta$  是作用力超过  $f$  时液体的粘度; $r$  为颗粒原始半径。 $f$  值愈大,烧结速率愈低。当屈服值  $f=0$  时,(9-36)式即为(9-35)式。当方括号中的数值为零时, $d\theta/dt$  也趋于零。此时即为终点密度。为了尽可能达到致密烧结,应选择最小的  $r$ ,  $\eta$  和较大的  $\gamma$ 。

在固态烧结中也存在塑性流动。在烧结早期,表面张力较大,塑性流动可以靠位错的运动来实现;而烧结后期,在低应力作用下靠空位自扩散而形成粘性蠕变,高温下发生的蠕变是以位错的滑移或攀移来完成的。塑性流动机理目前应用在热压烧结的动力学过程是很成功的。

## 三、溶解-沉淀传质

在有固液两相的烧结中,当固相在液相中有可溶性,这时烧结传质过程就由部分固相溶解而在另一部分固相上沉积,直至晶粒长大和获得致密的烧结体。研究表明,发生溶解-沉淀传质的条件有①显著数量的液相;②固相在液相内有显著的可溶性;③液体润湿固相。

溶解-沉淀传质过程的推动力仍是颗粒的表面能,只是由于液相润湿固相,每个颗粒之间的空间都组成一系列毛细管,表面张力以毛细管力的方式使颗粒拉紧。毛细管中的熔体起着把分散在其中的固态颗粒结合起来的作用。毛细管力数值为  $\Delta P = 2\gamma_{LV}/r$  ( $r$  是毛细管半径)微米级颗粒之间约有  $0.1 \sim 1\mu\text{m}$  直径的毛细管,如果其中充满硅酸盐液相,毛细管压力达  $1.23 \sim 12.3\text{MPa}$ 。可见毛细管压力所造成的烧结推动力是很大的。

溶解-沉淀传质过程是以下面方式进行:首先随烧结温度升高,出现足够量液相。分散在液相中的固体颗粒在毛细管力作用下,颗粒相对移动,发生重新排列,颗粒的堆积更紧密。第二,被薄的液膜分开的颗粒之间搭桥,在那些点接触处有高的局部应力导致塑性变形和蠕变,促进颗粒进一步重排。第三,由于较小的颗粒或颗粒接触点处溶解,通过液相传质,而在较大的颗粒或颗粒的自由表面上沉积从而出现晶粒长大和晶粒形状的变化,同时颗粒不断进行重排而致密化。最后,如果固液不完全润湿,此时形成固体骨架的再结晶和晶粒长大。

现将颗粒重排和溶解-沉淀两个阶段分述如下:

### 1. 颗粒重排

颗粒在毛细管力作用下,通过粘性流动或在一些颗粒间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。在这阶段可粗略地认为,致密化速率是与粘性流动相应,线收缩与时间约略地呈线性关系。

$$\Delta L/L \sim t^{1+x} \quad (9-37)$$

式中 指数  $1+x$  的意义是约大于 1,这是考虑到烧结进行时,被包裹的小尺寸气孔减小,作为烧结推动力的毛细管压力增大,所以略大于 1。

颗粒重排对坯体致密度的影响取决于液体的数量。如果熔液数量不足,则熔液既不能完全包围颗粒,也不能填充粒子间空隙。当熔液由甲处流到乙处后,在甲处留下空隙。这时能产生

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%,多余液相可以进一步通过流动传质,溶解-沉淀传质达到填充气孔的目的。这样可使坯体在这一阶段的烧结收缩率达总收缩率的 60%以上。图 9-15 表示液相数量与坯体气孔率的关系。

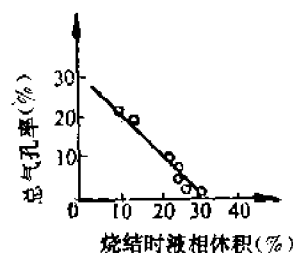


图 9-15 煅烧耐火粘土液相含量与气孔率关系

颗粒重排促进致密化的效果还与固-液二面角及固-液润湿性有关。当二面角愈大,熔体对固体的润湿性愈差时,对致密化愈是不利。

## 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(颗粒在接触点处溶解到自由表面上沉积)或 LSW 模型(小晶粒溶解至大晶粒处沉淀)。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。这样就在两个对应部位上产生化学位梯度  $\Delta\mu$ 。  $\Delta\mu = RT \ln a/a_0$ ,  $a$  为凸面处(或小晶粒处)离子活度,  $a_0$  为平面(或大晶粒)离子活度。化学位梯度使物质发生迁移,通过液相传递而导致晶粒生长和坯体致密化。

Kingery 运用与固相烧结动力学公式类似的方法并作了合理的分析导出溶解-沉淀过程收缩率为(按图 9-3B 模型):

$$\Delta L/L = \Delta\rho/r = \left( \frac{KY_{LV}\delta I C_0 V_0}{RT} \right)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3} \quad (9-38)$$

式中  $\Delta\rho$ ——中心距收缩的距离;  $K$ ——常数;  $\gamma_{LV}$ ——液-气表面张力;  $D$ ——被溶解物质在液相中的扩散系数;  $\delta$ ——颗粒间液膜厚度;  $C_0$ ——固相在液相中的溶解度;  $V_0$ ——液相体积;  $r$ ——颗粒起始粒度;  $t$ ——烧结时间。

(9-38)式中  $\gamma_{LV}$ 、 $\delta$ 、 $D$ 、 $C_0$ 、 $V_0$  均是与温度有关的物理量,因此当烧结温度和起始粒度固定以后,上式可为:

$$\Delta L/L = K t^{1/3} \quad (9-39)$$

由(9-38)(9-39)式可以看出溶解-沉淀致密化速率约略与时间  $t$  的  $1/3$  次方成正比。影响溶解-沉淀传质过程的因素还有:颗粒起始粒度、粉末特性(溶解度、润湿性)、液相数量、烧结温度等。由于固相在液相中的溶解度、扩散系数以及固液润湿性等目前几乎没有确切数值可以利用,因此液相烧结的研究远比固相烧结更为复杂。

图 9-16 列出  $\text{MgO} + 2\text{wt}\%$  高岭土在  $1730^\circ\text{C}$  时测得的  $\log \Delta L/L \sim \log t$  关系图。由图可以明显看出液相烧结三个不同的传质阶段。开始阶段直线斜率约为 1,符合颗粒重排过程即方程(9-37);第二阶段直线斜率约为  $1/3$ ,符合方程(9-39)即为溶解-沉淀传质过程;最后阶段曲线趋于水平。说明致密化速率更缓慢,坯体已接近终点密度。此时在高温反应产生的气泡包入液相形成封闭气孔,只有依靠扩散传质充填气孔,若气孔内气体不溶入

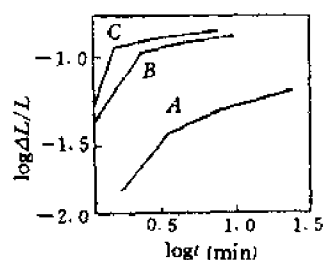


图 9-16  $\text{MgO} + 2\text{wt}\%$  高岭土在  $1730^\circ\text{C}$  下烧结的情况  
烧结前  $\text{MgO}$  粒度  $A = 3\mu\text{m}$ ,  $B = 1\mu\text{m}$ ,  $C = 0.52\mu\text{m}$



液相,则随着烧结温度升高,气泡内气压增高,抵消了表面张力的作用,烧结就停止了。

从图中还可以看出,在这类烧结中,起始粒度对促进烧结有显著作用。图中粒度是  $A > B > C$ ,而  $\Delta L/L$  是  $C < B < A$ 。溶解-沉淀传质中,Kingery 模型与 LSW 模型两种机理在烧结速率上的差异为:

$$(dV/dt)_K : (dV/dt)_{LSW} = \delta/h : 1$$

其中  $\delta$ ——两颗粒间液膜厚度,一般估计约为  $10^{-3}\mu\text{m}$ ;  $h$ ——两颗粒中心相互接近程度,  $h$  随烧结进行很快达到和超过  $1\mu\text{m}$ ,因此 LSW 机理烧结速率往往比 Kingery 机理大几个数量级。

#### 四、各种传质机理分析比较

在本章第二、三节中分别讨论了四种烧结传质过程,在实际的固相或液相烧结中,这四种传质过程可以单独进行或几种传质同时进行。但每种传质的产生都有其特有的条件。现用表 9-4 对各种传质进行综合比较。

表 9-4 各种传质产生原因、条件、特点等综合比较表

传质方式	蒸发-凝聚	扩 散	流 动	溶解-沉淀
原 因	压力差 $\Delta P$	空位浓度差 $\Delta C$	应力-应变	溶解度 $\Delta C$
条 件	$\Delta P > 10 \sim 1\text{Pa}$  $r < 10\mu\text{m}$	空位浓度 $\Delta C > \frac{2\gamma_0}{N}$  $r < 5\mu\text{m}$	粘性流动 $\eta$ 小  塑性流动 $\tau > f$	1. 可观的液相量 2. 固相在液相中溶解度大 3. 固-液润湿
特 点	1. 凸面蒸发-凹面凝聚  2. $\Delta L/L = 0$	1. 空位与结构基元相对扩散  2. 中心距缩短	1. 流动同时引起颗粒重排  2. $\frac{\Delta L}{L} \propto t$ 致密化速率最高	1. 接触点溶解到平面上沉积,小晶粒处溶解到大晶粒沉积 2. 传质同时又是晶粒生长过程
公 式	$\frac{x}{r} = Kr^{-2/3}t^{1/3}$	$\frac{x}{r} = Kr^{-1/5}t^{1/5}$  $\Delta L/L = Kr^{-6/5}t^{2/5}$	$\Delta L/L = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\eta r} t$  $d\theta/dt = K(1-\theta)/r$	$\Delta L/L = Kr^{-4/3}t^{1/3}$  $x/r = Kr^{-2/3}t^{1/6}$
工艺控制	温度(蒸气压)  粒度	温度(扩散系数)  粒 度	粘 度  粒 度	粒 度 温度(溶解度) 粘 度 液相数量

从固态烧结和有液相参与的烧结过程传质机理的讨论可以看出,烧结无疑是一个很复杂的过程。前面的讨论主要是限于单元纯固态烧结或纯液相烧结,并假定在高温下不发生固相反应,纯固态烧结时不出现液相,此外在作烧结动力学分析时是以十分简单的两颗粒圆球模型为基础。这样就把问题简化了许多。这对于纯固态烧结的氧化物材料和纯液相烧结的玻璃料来说,情况还是比较接近的。从科学的观点看,把复杂的问题作这样的分解与简化,以求得比较接近的定量了解是必要的。但从制造材料的角度看,问题常常要复杂得多,就以固态烧结而论,实际上经常是几种可能的传质机理在互相起作用,有时是一种机理起主导作用,有时则是几种机理同时出现,有时条件改变了传质方式也随之变化。例如  $\text{BeO}$  材料的烧结,气氛中的水汽就是一个重要的因素。在干燥气氛中,扩散是主导的传质方式。当气氛中水汽分压很高时,则蒸发-凝聚变为传质主导方式。又例如长石瓷或滑石瓷都是有液相参与的烧结,随着烧结进行,往往

是几种传质交替发生的(如图 9-17 所示致密化与烧结时间的关系)。图中表示坯体分别由流动、溶解-沉淀和扩散传质而导致致密化。

再如氧化钛的烧结近年来研究较多,韦脱莫尔(Whitmore)等研究  $\text{TiO}_2$  在真空中的烧结得出符合体积扩散传质的结果,并认为氧空位的扩散是控制因素。但又有些研究者将氧化钛在空气和湿氢条件下烧结,则得出与塑性流动传质相符的结果。并认为大量空位产生位错从而导致塑性流动。事实上空位扩散和晶体内塑性流动并不是没有联系的。塑性流动是位错运动的结果。而一整排原子的运动(位错运动)可能同样会导致缺陷的消除。处于晶界上的气孔,在剪切应力下也可能通过两个晶粒的相对滑移,在晶界上吸收空位(来自气孔表面)而把气孔消除。从而使这两个机理又能在某种程度上协调起来。

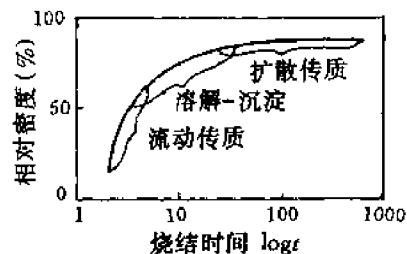


图 9-17 液相烧结的致密化过程

总之,烧结体在高温下的变化是很复杂的,影响烧结体致密化的因素也是众多的。产生典型的传质方式都是有一定条件的。因此必须对烧结全过程的各个方面(原料、粒度、粒度分布、杂质、成型条件、烧结气氛、温度、时间……)都有充分的了解,才能真正掌握和控制整个烧结过程。

## § 9-4 晶粒生长与二次再结晶

晶粒生长与二次再结晶过程往往与烧结中、后期的传质过程是同时进行的。

晶粒生长是无应变的材料在热处理时,平衡晶粒尺寸在不改变其分布的情况下,连续增大的过程。

初次再结晶是在已发生塑性形变的基质中出现新生的无应变晶粒的成核和长大过程。这个过程的推动力是基质塑性变形所增加的能量。储存在形变基质里的能量约  $0.4 \sim 4.2 \text{ J/g}$ 。虽然此数值与熔融热相比是很小的(熔融热是此值的 1000 倍或更多倍)。但它提供了足以使晶界移动和晶粒长大的足够能量。初次再结晶在金属中较为重要。硅酸盐材料在热加工时塑性形变较小。

二次再结晶(或称晶粒异常生长和晶粒不连续生长)是少数巨大晶粒在细晶消耗时成核长大的过程。

### 一、晶粒生长

在烧结的中、后期,细晶粒要逐渐长大,而一些晶粒生长过程也是另一部分晶粒缩小或消灭的过程。其结果是平均晶粒尺寸都增长了。这种晶粒长大并不是小晶粒的相互粘结,而是晶界移动的结果。在晶界两边物质的吉布斯自由能之差是使界面向曲率中心移动的驱动力。小晶粒生长为大晶粒,则使界面面积和界面能降低,晶粒尺寸由  $1 \mu\text{m}$  变化到  $1 \text{ cm}$ ,对应的能量变化约为  $0.42 \sim 21 \text{ J/g}$ 。

图 9-18 表示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。对凸面晶粒表面 A 处与凹面晶粒的 B 处而言,曲率较大的 A 点自由能高于曲率小的 B 点,位于 A 点晶粒内的原子必然有向能量低的位置跃迁的自发趋势。当 A 点原子到达 B 点

并释放出  $\Delta G^*$  (图 9-18B) 的能量后就稳定在 B 晶粒内, 如果这种跃迁不断发生, 则晶界就向着 A 晶粒曲率中心不断推移。导致 B 晶粒长大而 A 晶粒缩小。直至晶界平直化, 界面两侧自由能相等为止。由此可见晶粒生长是晶界移动的结果, 而不是简单的小晶粒之间的粘结。晶粒生长取决于晶界移动的速率。

如图 9-18(A) 中, A, B 晶粒之间由于曲率不同而产生的压差为:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

式中  $\gamma$ ——表面张力;  $r_1, r_2$ ——曲面的主曲率半径。

由热力学可知, 当系统只做膨胀功时

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta P$$

当温度不变时

$$\Delta G = V\Delta P = \gamma \bar{V} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

式中  $\Delta G$ ——跨越一个弯曲界面的自由能变化;  $\bar{V}$ ——摩尔体积。

晶界移动速率还与原子跃过粒界的速率有关。原子由 A→B 的频率  $f$  为原子振动频率( $\nu$ )与获得  $\Delta G^*$  能量的粒子的几率( $P$ )的乘积。

$$f = P\nu = \nu \exp(\Delta G^* / RT)$$

由于可跃迁的原子的能量是量子化的, 即  $E = h\nu$ , 一个原子平均振动能量  $E = kT$ , 所以:

$$\nu = E/h = kT/h = RT/Nh$$

其中  $h$ ——普朗克常数;  $k$ ——波尔兹曼常数;  $R$ ——气体常数;  $N$ ——阿弗加德罗常数。因此, 原子由 A→B 跳跃频率为:

$$f_{AB} = \frac{RT}{Nh} \exp(-\Delta G^* / RT)$$

原子由 B→A 跳跃频率:

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh} \exp \left[ -\frac{(\Delta G^* + \Delta G)}{RT} \right]$$

晶界移动速率:  $v = \lambda f$ ,  $\lambda$  为每次跃迁的距离。

$$v = \lambda(f_{AB} - f_{BA}) = \frac{RT}{Nh} \lambda \exp \left[ -\frac{\Delta G^*}{RT} \right] \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Delta G}{RT} \right) \right]$$

因为  $1 - \exp \left( -\frac{\Delta G}{RT} \right) \approx \Delta G / RT$ ; 式中  $\Delta G = \gamma \bar{V} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$  和  $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$

$$\text{所以 } v = \frac{RT}{Nh} \lambda \left[ \frac{\gamma \bar{V}}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \exp \left[ \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \right] \quad (9-40)$$

由式(9-40)得出: 晶粒生长速率随温度成指数规律增加。因此晶界移动的速率是与晶界曲

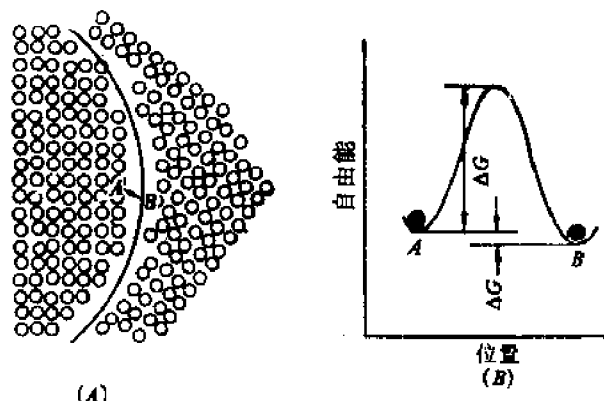


图 9-18 晶界结构(A)及原子跃迁的能量变化(B)

率以及系统的温度有关。温度升高和曲率半径愈小,晶界向其曲率中心移动的速率也愈快。

由许多颗粒组成的多晶体界面移动情况如图 9-19 所示。所有晶粒长大的几何学情况可以从三个一般原则推知:

(1)晶界上有晶界能的作用,因此晶粒形成一个在几何学上与肥皂泡沫相似的三维阵列。

(2)晶粒边界如果都具有基本上相同的表面张力,则界面间交角成  $120^\circ$ ,晶粒呈正六边形。实际多晶系统中多数晶粒间界面能不等。因此从一个三界汇合点延伸至另一个三界汇合点的晶界都具有一定曲率,表面张力将使晶界移向其曲率中心。

(3)在晶界上的第二相夹杂物(杂质或气泡),如果它们在烧结温度下不与主晶相形成液相,则将阻碍晶界移动。

从图 9-19 看出,大多数晶界都是弯曲的。从晶粒中心往外看,大于六条边时边界向内凹,由于凸面界面能大于凹面,因此晶界向凸面曲率中心移动。结果小于六条边的晶粒缩小,甚至消灭。而大于六条边的晶粒长大。总的结果是平均晶粒增长。

晶界移动速度与弯曲晶界的半径成反比,因而晶粒长大的平均速度与晶粒的直径成反比。晶粒长大定律为:

$$dD/dt = K/D$$

式中  $D$  为时间  $t$  时的晶粒直径; $K$  为常数,积分后得:

$$D^2 - D_0^2 = Kt \quad (9-41)$$

式中  $D_0$  为时间  $t=0$  时的晶粒平均尺寸。当达到晶粒生长后期, $D \gg D_0$ ,此时(9-41)式为  $D = Kt^{1/2}$ 。用  $\log D$  对  $\log t$  作图得到直线,其斜率为  $1/2$ 。然而一些氧化物材料的晶粒生长实验表明,直线的斜率常常在  $1/2 \sim 1/3$ 。且经常还更接近  $1/3$ 。主要原因是晶界移动时遇到杂质或气孔而限制了晶粒的生长。

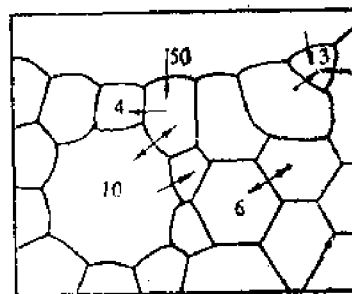


图 9-19 多晶坯体中晶粒增长示意图

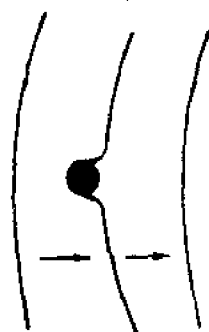


图 9-20 界面通过夹杂物时形状的变化

从理论上说,经相当长时间的烧结后,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、气孔等阻碍作用,

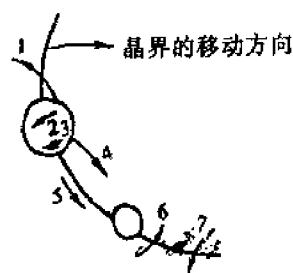


图 9-21 晶界移动方式示意图

- 1—气孔靠晶格扩散迁移;2—气孔靠表面扩散迁移;
- 3—气孔靠气相传递;4—气孔靠晶格扩散聚合;
- 5—气孔靠晶界扩散聚合;6—单相晶界本征迁移;
- 7—存在杂质牵制晶界移动

使晶粒长大受到阻止。晶界移动时遇到夹杂物如图 9-20 示。晶界为了通过夹杂物,界面能就被降低,降低的量正比于夹杂物的横截面积。通过障碍以后,弥补界面又要付出能量,结果使界面继续前进能力减弱,界面变得平直,晶粒生长就逐渐停止。

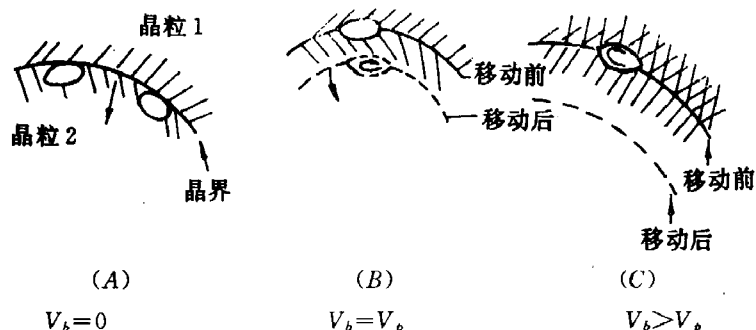


图 9-22 晶界移动遇到气孔时的情况

→晶界移动方向;    --→气孔移动方向;     $V_b$ —晶界移动速度;     $V_p$ —气孔移动速度

在烧结体中晶界移动可以通过七种方式进行,如图 9-21 所示。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,这与晶界曲率有关,也与气孔直径、数量、气孔作为空位源向晶界扩散的速度、气孔内气体压力大小、包围气孔的晶粒数等因素有关。当气孔汇集在晶界上时,晶界移动会出现以下情况,如图 9-22 示。在烧结初期,晶界上气孔数目很多,气孔牵制了晶界的移动。如果晶界移动速率为  $V_b$ ,气孔移动速率为  $V_p$ ,此时气孔阻止晶界移动,因而  $V_b = 0$ (图 9-22A)。烧结中、后期,温度控制适当,气孔逐渐减少,可以出现  $V_b = V_p$ ,此时晶界带动气孔以正常速度移动。使气孔保持在晶界上,如图 9-22(B),气孔可以利用晶界作为空位传递的快速通道而迅速汇集或消失。图 9-23 说明气

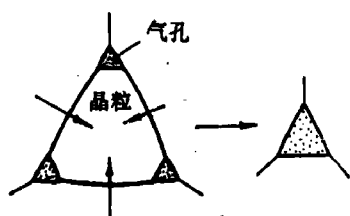


图 9-23 气孔在三晶粒交汇点聚集

孔随晶界移动而聚集在三晶粒交汇点的情况。图 9-24 是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结时晶界移动使气孔排除而获得致密烧结体的实例。

当烧结达到  $V_b = V_p$  时,烧结过程已接近完成。严格控制温度是十分重要的。继续维持  $V_b = V_p$ ,气孔易迅速排除而实现致密化如图 9-25。此时烧结体应适当保温,如果再继续升高温度,由于晶界移动速率随温度而呈指数增加,必然导致  $V_b \gg V_p$ ,晶界越过气孔而向曲率中心移动,一旦气孔包入晶体内部(图 9-25),只能通过体积扩散来排除,这是十分困难的。在烧

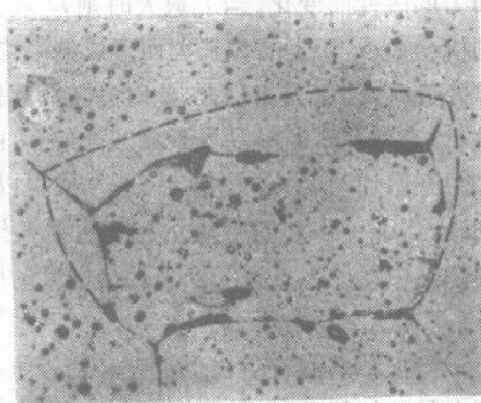


图 9-24  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结时晶界移动同时使气孔排除

结初期,当晶界曲率很大和晶界迁移驱动力也大时,气孔常常被遗留在晶体内,结果在个别大晶粒中心会留下小气孔群。烧结后期,若局部温度过高和以个别大晶粒为核出现二次再结晶,由于晶界移动太快,也会把气孔包入晶粒内,晶粒内的气孔不仅使坯体难以致密化,而且还会严重影响材料的各种性能。因此,烧结中控制晶界的移动速率是十分重要的。

约束晶粒生长的另一个因素是有少量液相出现在晶界上。少量液相使晶界上形成两个新的固-液界面,从而界面移动的推动力降低和扩散距离增加。因此少量液相可以起到抑制晶粒长大的作用。例如 95% $\text{Al}_2\text{O}_3$  中加入少量石英、粘土,使之产生少量硅酸盐液相,阻止晶粒异常生长。但当坯体中有大量液相时,可以促进晶粒生长和出现二次再结晶。

气孔在烧结过程中能否排除,除了与晶界移动速率有关外,还与气孔内压力的大小有关。随着烧结的进行,气孔逐渐缩小,而气孔内的气压不断增高,当气压增加至  $2\gamma/r$  时,即气孔内气压等于烧结推动力,此时烧结就停止了。如果继续升高温度,气孔内气压大于  $2\gamma/r$ ,这时气孔不仅不能缩小,反而膨胀,对致密化不利。烧结如果不采取特殊措施是不可能达到坯体完全致密化的。如要获得接近理论密度的制品,必须采用气氛或真空烧结和热压烧结等方法。

在晶粒正常生长过程中,由于夹杂物对晶界移动的牵制而使晶粒大小不能超过某一极限尺寸。采纳(Zener)曾对极限晶粒直径  $D_l$  作了粗略的估计。 $D_l$  含义是晶粒正常生长时的极限尺寸, $D_l$  由下式决定:

$$D_l \propto d/f \quad (9-42)$$

式中  $d$  是夹杂物或气孔的平均直径, $f$  是夹杂物或气孔的体积分数。 $D_l$  在烧结过程中是随  $d$  和  $f$  的改变而变化。当  $f$  愈大时则  $D_l$  将愈小,当  $f$  一定时, $d$  愈大则晶界移动时与夹杂物相遇的机会愈小,于是晶粒长大而形成的平均晶粒尺寸就愈大。烧结初期,坯体内有许多小而数量多的气孔,因而  $f$  相当大,此时晶粒的起始尺寸  $D_0$  总大于  $D_l$ ,这时晶粒不会长大。随着烧结的进行,小气孔不断沿晶界聚集或排除, $d$  由小变大, $f$  由大变小, $D_l$  也随之增大,当  $D_l > D_0$  时,晶粒开始均匀生长。烧结后期,一般可以认为气孔的尺寸为晶粒初期平均尺寸的  $1/10$ ,  $f = d/D_l = d/10d = 0.1$ 。这就表示烧结达到气孔的体积分数为 10% 时,晶粒长大就停止了。这也是普通烧结中坯体终点密度低于理论密度的原因。

## 二、二次再结晶

当正常的晶粒生长由于夹杂物或气孔等的阻碍作用而停止以后,如果在均匀基相中有若干大晶粒如图 9-19 所示 50 个边的晶粒,这个晶粒的边界比邻近晶粒的边界多,晶界曲率也较大,以致于晶界可以越过气孔或夹杂物而进一步向邻近小晶粒曲率中心推进,而使大晶粒成为二次再结晶的核心,不断吞并周围小晶粒而加速长大,直至与邻近大晶粒接触为止。

二次再结晶的推动力是大晶粒晶面与邻近高表面能和小曲率半径的晶面相比有较低的表面能,在表面能驱动下,大晶粒界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与小晶粒的消失。

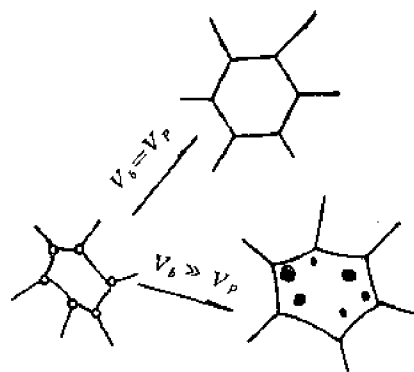


图 9-25 晶界移动与坯体致密化关系

晶粒生长与二次再结晶的区别在于前者坯体内晶粒尺寸均匀地生长,服从(9-42)公式。而二次再结晶是个别晶粒异常生长,不服从(9-42)式,晶粒生长是平均尺寸增长,不存在晶核,界面处于平衡状态,界面上无应力。二次再结晶的大晶粒界面上有应力存在。晶粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处,二次再结晶时气孔被包裹到晶粒内部。

如果坯体中原始晶粒尺寸是均匀的,在烧结时,晶粒长大按式(9-41)进行,直至达到式(9-42)的极限尺寸为止。此时烧结体中每个晶粒的晶界数为3~7或3~8个。晶界弯曲率都不大,不能使晶界越过夹杂物运动,则晶粒生长停止了。如果烧结体中有大于晶界数为10的大晶粒,在细晶粒基相中,少数晶粒比平均晶粒尺寸大,这些大晶粒成为二次再结晶的晶核。大晶粒的长大速率开始取决于晶粒的边缘数。当长大达到某一程度时,大晶粒直径( $d_s$ )远大于基质晶粒直径( $d_m$ ), $d_s \gg d_m$ ,大晶粒长大的驱动力随着晶粒长大而增加,晶界移动时快速扫过气孔,在短时间内第一代小晶粒为大晶粒吞并,而生成含有封闭气孔的大晶粒。这就导致不连续的晶粒生长。

当由细粉料制成多晶体时,则二次再结晶的程度取决于起始粉料颗粒的大小,粗的起始粉料相对的晶粒长大要小得多,如图9-26为氧化铍晶粒相对生长率与原始粒度的关系,由图可推算出:起始粒度为 $2\mu\text{m}$ ,二次再结晶后晶粒尺寸为 $60\mu\text{m}$ ;而起始粒度为 $10\mu\text{m}$ ,二次再结晶粒度约为 $30\mu\text{m}$ 。

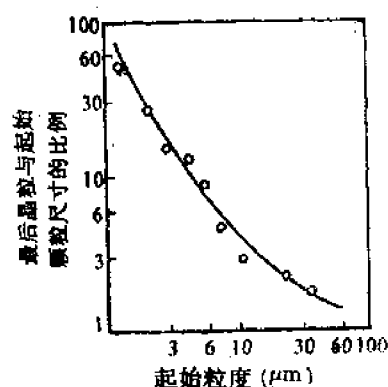


图 9-26 BeO 在 2000℃ 下保温 0.5h 晶粒生长率与原始粒度关系

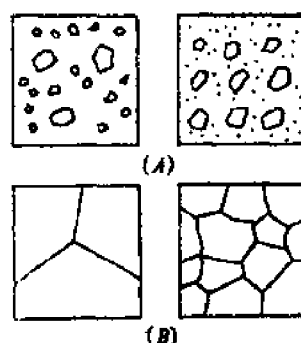


图 9-27 粉料粒度分布对多晶结构的影响 (A) 烧结前; (B) 烧结后

从工艺控制考虑,造成二次再结晶的原因主要是原始粒度不均匀、烧结温度偏高和烧结速率太快。其它还有坯体成型压力不均匀,局部有不均匀液相等。图9-27表明原始颗粒尺寸分布对烧结后多晶结构的影响。在原始粉料很细的基质中夹杂个别粗颗粒,最终晶粒尺寸比原始粉料粗而均匀的坯体要粗大得多。

为避免气孔封闭在晶粒内,避免晶粒异常生长,应防止致密化速率太快。在烧结体达到一定的体积密度以前,应该用控制温度来抑止晶界移动速率。例如  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  材料在烧结时,坯体密度达到理论密度的94%以前,致密化速率应以  $1.7 \times 10^{-3}/\text{min}$  为宜。

防止二次再结晶的最好方法是引入适当的添加剂,它能抑制晶界迁移,有效地加速气孔的排除。如  $\text{MgO}$  加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中可制成达理论密度的制品。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  加入  $\text{ThO}_2$  中或  $\text{ThO}_2$  加入  $\text{CaO}$  中等等。当采用晶界迁移抑制剂时,晶粒生长公式(9-41)应写成以下形式:

$$G^3 - G_0^3 = Kt \quad (9-43)$$

烧结体中出现二次再结晶,由于大晶粒受到周围晶界应力的作用或由于本身易产生缺陷,结果常在大晶粒内出现隐裂纹,导致材料机械性能恶化。因而工艺上需采取适当措施防止其发生。但在硬磁铁氧体  $\text{BaF}_2\text{O}_{14}$  的烧结中,在形成择优取向方面利用二次再结晶是有益的,在成型时通过高强磁场的作用,使颗粒取向,烧结时控制大晶粒为二次再结晶的核,从而得到高度取向、高导磁率的材料。

### 三、晶界在烧结中的应用

晶界在多晶体中不同晶粒之间的交界面,据估计晶界宽度约为  $5\sim 60\text{nm}$ 。晶界上原子排列疏松混乱,在烧结传质和晶粒生长过程中晶界对坯体致密化起着十分重要的作用。

晶界是气孔(空位源)通向烧结体外的主要扩散通道。在烧结过程中坯体内空位流与原子流利用晶界作相对扩散,如图 9-28 示。空位经过无数个晶界传递最后排泄出表面,同时导致坯体的收缩。接近晶界的空位最易扩散至晶界,并于晶界上消失,如图 9-28。

由于烧结体中气孔形状是不规则的,晶界上气孔的扩大、收缩或稳定与表面张力、润湿角、包围气孔的晶粒数有关,还与晶界迁移率、气孔半径、气孔内气压高低等因素有关。

在离子晶体中,晶界是阴离子快速扩散的通道。离子晶体的烧结与金属材料不同。阴、阳离子必须同时扩散才能导致物质的传递与烧结。究竟何种离子的扩散决定着烧结速率?目前尚不能作肯定的回答。一般地说阴离子体积大,扩散总比阳离子慢。烧结速率一般由阴离子扩散速率控制。一些实验表明,在氧化铝中,  $\text{O}^{2-}$  离子在  $20\sim 30\mu\text{m}$  多晶体中自扩散系数比在单晶体中约大两个数量级,而  $\text{Al}^{3+}$  自扩散系数则与晶粒尺寸无关。Coble 等提出在晶粒尺寸很小的多晶体中,  $\text{O}^{2-}$  离子依靠晶界区域所提供的通道而大大加速其扩散速度,并有可能  $\text{Al}^{3+}$  离子的体积扩散成为控制因素。

晶界上溶质的偏聚可以延缓晶界的移动,加速坯体致密化。为了从坯体中完全排除气孔,获得致密烧结体,空位扩散必须在晶界上保持相当高的速率。只有通过抑制晶界的移动才能使气孔在烧结的始终都保持在晶界上,避免晶粒的不连续生长。利用溶质易在晶界上偏析的特征,在坯体中添加少量溶质(烧结助剂),就能达到抑制晶界移动的目的。

晶界对扩散传质烧结过程是有利的。在多晶体中晶界阻碍位错滑移,因而对位错滑移传质不利。

由于晶界组成、结构和特性是一个比较复杂的问题,晶界范围仅几十个原子间距,由于研究手段的限制,其特性还有待进一步探索。

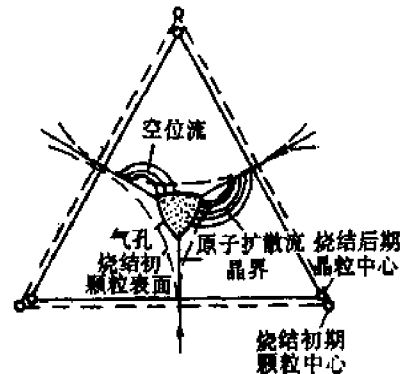


图 9-28 气孔在晶界上排除和收缩模型

## § 9-5 影响烧结的因素

### 一、原始粉料的粒度

无论在固态或液态的烧结中,细颗粒由于增加了烧结的推动力,缩短了原子扩散距离和提



高颗粒在液相中的溶解度而导致烧结过程的加速。如果烧结速率与起始粒度的  $1/3$  次方成比例,从理论上计算,当起始粒度从  $2\mu\text{m}$  缩小到  $0.5\mu\text{m}$ ,烧结速率增加 64 倍。这结果相当于粒径小的粉料烧结温度降低  $150\sim 300^\circ\text{C}$ 。图 9-29 是刚玉坯体烧结程度与起始粒度的关系。

有资料报导  $\text{MgO}$  的起始粒度为  $20\mu\text{m}$  以上时,即使在  $1400^\circ\text{C}$  保持很长时间,仅能达相对密度 70% 而不能进一步致密化;若粒径在  $20\mu\text{m}$  以下,温度为  $1400^\circ\text{C}$  或粒径在  $1\mu\text{m}$  以下,温度为  $1000^\circ\text{C}$  时,烧结速度很快;如果粒径在  $0.1\mu\text{m}$  以下时,其烧结速率与热压烧结相差无几。

从防止二次再结晶考虑,起始粒径必须细而均匀,如果细颗粒内有少量大颗粒存在,则易发生晶粒异常生长而不利烧结。一般氧化物材料最适宜的粉末粒度为  $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 。

原料粉末的粒度不同,烧结机理有时也会发生变化。例如  $\text{AlN}$  烧结,据报导当粒度为  $0.78\sim 4.4\mu\text{m}$  时,粗颗粒按体积扩散机理进行烧结,而细颗粒则按晶界扩散或表面扩散机理进行烧结。

## 二、外加剂的作用

在固相烧结中,少量外加剂(烧结助剂)可与主晶相形成固溶体促进缺陷增加;在液相烧结中,外加剂能改变液相的性质(如粘度、组成等),因而都能起促进烧结的作用。外加剂在烧结体中的作用现分述如下:

### 1. 外加剂与烧结主体形成固溶体

当外加剂与烧结主体的离子大小、晶格类型及电价数接近时,它们能互溶形成固溶体,致使主晶相晶格畸变,缺陷增加,便于结构基元移动而促进烧结。一般地说它们之间形成有限置换型固溶体比形成连续固溶体更有助于促进烧结。外加剂离子的电价和半径与烧结主体离子的电价、半径相差愈大,使晶格畸变程度增加,促进烧结的作用也愈明显。例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结时,加入 3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形成连续固溶体可以在  $1860^\circ\text{C}$  烧结,而加入 1%~2%  $\text{TiO}_2$  只需在  $1600^\circ\text{C}$  左右就能致密化。

### 2. 外加剂与烧结主体形成液相

外加剂与烧结体的某些组分生成液相,由于液相中扩散传质阻力小、流动传质速度快,因而降低了烧结温度和提高了坯体的致密度。例如在制造 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料时,一般加入  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ ,在  $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$  时,由于生成  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  液相,而使材料在  $1540^\circ\text{C}$  即能烧结。

### 3. 外加剂与烧结主体形成化合物

在烧结透明的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制品时,为抑制二次再结晶,消除晶界上的气孔,一般加入  $\text{MgO}$  或  $\text{MgF}_2$ 。高温下形成镁铝尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )而包裹在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒表面,抑制晶界移动速率,充分排除晶界上的气孔,对促进坯体致密化有显著作用。

### 4. 外加剂阻止多晶转变

$\text{ZrO}_2$  由于有多晶转变,体积变化较大而使烧结发生困难,当加入 5%  $\text{CaO}$  以后,  $\text{Ca}^{2+}$  离子进入晶格置换  $\text{Zr}^{4+}$  离子,由于电价不等而生成阴离子缺位固溶体,同时抑制晶型转变,使致密化易于进行。

### 5. 外加剂起扩大烧结范围的作用

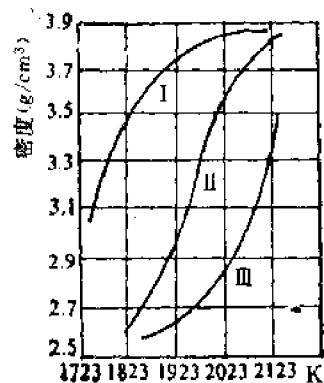


图 9-29 刚玉坯体烧结程度与细度关系

I — 粒度  $1\mu\text{m}$ ; II —  $2.4\mu\text{m}$ ;  
III —  $5.6\mu\text{m}$

加入适当外加剂能扩大烧结温度范围,给工艺控制带来方便。例如锆钛酸铅材料的烧结范围只有 20~40℃,如加入适量  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  以后,烧结范围可以扩大到 80℃。

必须指出的是外加剂只有加入量适当时才能促进烧结,如不恰当地选择外加剂或加入量过多,反而会引起阻碍烧结的作用,因为过多量的外加剂会妨碍烧结相颗粒的直接接触,影响传质过程的进行。表 9-5 是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结时外加剂种类和数量对烧结活化能的影响。表中指出,加入 2% 氧化镁使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结活化能降低到 398kJ/mol,比纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活化能 502kJ/mol 低,因而促进烧结过程。而加入 5%  $\text{MgO}$  时,烧结活化能升高到 545kJ/mol,则起抑制烧结的作用。

表 9-5 外加剂种类和数量对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结活化能(E)的影响

添加剂	不添加	$\text{MgO}$		$\text{Co}_3\text{O}_4$		$\text{TiO}_2$		$\text{MnO}_2$	
		2%	5%	2%	5%	2%	5%	2%	5%
$E(\text{kJ/mol})$	500	400	545	630	560	380	500	270	250

烧结加入何种外加剂,加入量多少较合适,目前尚不能完全从理论上解释或计算,还应根据材料性能要求通过试验来决定。

### 三、烧结温度和保温时间

在晶体中晶格能愈大,离子结合也愈牢固,离子的扩散也愈困难,所需烧结温度也就愈高。各种晶体键合情况不同,因此烧结温度也相差很大,即使对同一种晶体烧结温度也不是一个固定不变的值。提高烧结温度无论对固相扩散或对溶解-沉淀等传质都是有利的。但是单纯提高烧结温度不仅浪费燃料,很不经济,而且还会促使二次再结晶而使制品性能恶化。在有液相的烧结中,温度过高使液相量增加,粘度下降,使制品变形。因此不同制品的烧结温度必须仔细试验来确定。

由烧结机理可知,只有体积扩散导致坯体致密化,表面扩散只能改变气孔形状而不能引起颗粒中心距的逼近,因此不出现致密化过程,图 9-30 表示表面扩散、体积扩散与温度的关系。在烧结高温阶段主要以体积扩散为主,而在低温阶段以表面扩散为主。如果材料的烧结在低温时间较长,不仅不引起致密化反而会因表面扩散改变了气孔的形状而给制品性能带来了损害。因此从理论上分析应尽可能快地从低温升到高温以创造体积扩散的条件。高温短时间烧结是制造致密陶瓷材料的好方法,但还要结合考虑材料的传热系数、二次再结晶温度、扩散系数等各种因素,合理制定烧结温度。

### 四、盐类的选择及其煅烧条件

在通常条件下,原始配料均以盐类形式加入,经过加热后以氧化物形式发生烧结。盐类具有层状结构,当将其分解时,这种结构往往不能完全破坏,原料盐类与生成物之间若保持结构上的关联性,那末盐类的种类、分解温度和时间将影响烧结氧化物的结构缺陷和内部应变,从而影响烧结速率与性能。

#### 1. 煅烧条件

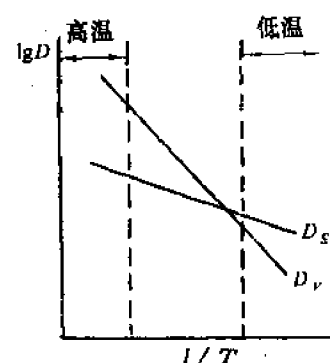


图 9-30 扩散系数与温度关系

$D_s$ —表面扩散系数;  $D_v$ —体积扩散系数

关于盐类的分解温度与生成氧化物性质之间的关系有大量研究报导。例如  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  分解温度与生成的  $\text{MgO}$  的性质关系如图 9-31 和 9-32 所示。由图 9-31 可见,低温下煅烧所得的  $\text{MgO}$ ,其晶格常数较大,结构缺陷较多,随着煅烧温度升高,结晶性较好,烧结温度相应提高。图 9-32 表明,随  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  煅烧温度的变化,烧结表观活化能  $E$  及频率因子  $A$  的变化。实验结果显示在  $900^\circ\text{C}$  煅烧的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  所得的烧结活化能最小,烧结活性较高。可以认为,煅烧温度愈高,烧结性愈低的原因是由于  $\text{MgO}$  的结晶良好,活化能增高所造成的。

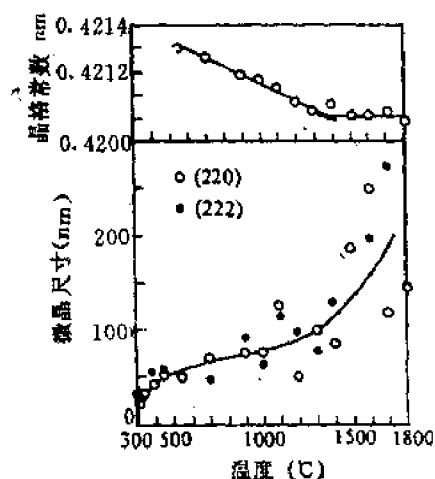


图 9-31 氢氧化镁的煅烧温度与生成的氧化镁的晶格常数及微晶尺寸的关系

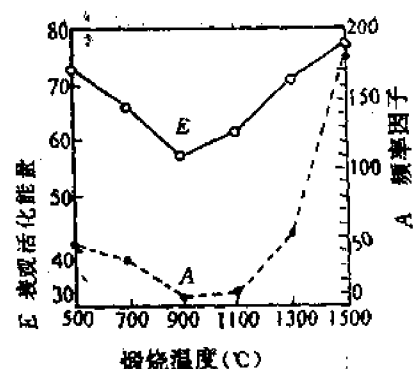


图 9-32  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的煅烧温度与所得  $\text{MgO}$  形成体相对于扩散烧结的表观活化能和频率因子之间的关系

## 2. 盐类的选择

表 9-6 表示用不同的镁化合物分解制得活性  $\text{MgO}$  烧结性能的比较。从表中所列数据可以看出,随着原料盐的种类不同,所制得的  $\text{MgO}$  烧结性能有明显差别,由碱式碳酸镁、醋酸镁、

表 9-6 镁化合物分解条件与  $\text{MgO}$  性能的关系

镁化合物	最佳温度 ( $^\circ\text{C}$ )	颗粒尺寸 (nm)	所得 $\text{MgO}$ (nm)		1400 $^\circ\text{C}$ 3h 烧结体	
			晶格常数	微晶尺寸	体积密度	理论值(%)
碱式碳酸镁	900	50~60	0.4212	50	3.33	93
醋酸镁	900	50~60	0.4212	60	3.09	87
草酸镁	700	20~30	0.4216	25	3.03	85
氢氧化镁	900	50~60	0.4213	60	2.92	82
氯化镁	900	200	0.4211	80	2.36	66
硝酸镁	700	600	0.4211	90	2.03	58
硫酸镁	1200~1500	106	0.4211	30	1.76	50

草酸镁、氢氧化镁制得的  $\text{MgO}$ ,其烧结体可以分别达到理论密度的 93%~82%,而由氯化镁、硝酸镁、硫酸镁等制得的  $\text{MgO}$ ,在同样条件下烧结,仅能达到理论密度的 66%~50%,如果对煅烧获得的  $\text{MgO}$  性质进行比较,则可看出,用能够生成粒度小、晶格常数较大、微晶较小、结构松弛的  $\text{MgO}$  的原料盐来获得活性  $\text{MgO}$ ,其烧结性良好;反之,用生成结晶性较高,粒度大的  $\text{MgO}$  的原料盐来制备  $\text{MgO}$ ,其烧结性差。

## 五、气氛的影响

烧结气氛一般分为氧化、还原和中性三种,在烧结中气氛的影响是很复杂的。

一般地说,在由扩散控制的氧化物烧结中,气氛的影响与扩散控制因素有关,与气孔内气体的扩散和溶解能力有关。例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料是由阴离子( $\text{O}^{2-}$ )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很多氧离子空位,使  $\text{O}^{2-}$  扩散系数增大导致烧结过程加速。表 9-7 是不同气氛下  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{O}^{2-}$  离子扩散系数和温度的关系。用透明氧化铝制造的钠光灯管必须在氢气炉内烧结,就是利用加速  $\text{O}^{2-}$  扩散,使气孔内气体在还原气氛下易于逸出的原理来使材料致密从而提高透光度。若氧化物的烧结是由阳离子扩散速率控制,则在氧化气氛中烧结,表面积聚了大量氧,使阳离子空位增加,则有利于阳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。气孔消除也愈容易。如象氩或氮那样的大分子气体,在氧化物晶格内不易自由扩散最终残留在坯体中。但若象氢或氮那样的小分子气体,扩散性强,可以在晶格内自由扩散,因而烧结与这些气体的存在无关。

当样品中含有铅、铋、铊等易挥发物质时,控制烧结时的气氛更为重要。如锆钛酸铅材料烧结时,必须要控制一定分压的铅气氛,以抑制坯体中铅的大量逸出。并保持坯体严格的化学组成,否则将影响材料的性能。

表 9-7 不同气氛下  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{O}^{2-}$  离子扩散系数与温度关系

气氛 \ 温度(°C)	温度(°C)				
	1400	1450	1500	1550	1600
氢气	$8.09 \times 10^{-12}$	$2.36 \times 10^{-11}$	$7.11 \times 10^{-11}$	$2.51 \times 10^{-10}$	$7.5 \times 10^{-10}$
空气		$2.97 \times 10^{-12}$	$2.7 \times 10^{-11}$	$1.97 \times 10^{-10}$	$4.9 \times 10^{-10}$

关于烧结气氛的影响常会出现不同的结论。这与材料组成,烧结条件,外加剂种类和数量等因素有关,必须根据具体情况慎重选择。

## 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。一般地说,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有正比关系。

影响烧结因素除了以上六点以外还有生坯内粉料的堆积程度、加热速度、保温时间、粉料的粒度分布等。影响烧结的因素很多,而且相互之间的关系也较复杂,在研究烧结时如果不充分考虑这众多因素,并给予恰当地运用,就不能获得具有重复性和高致密度的制品。并进一步对烧结体的显微结构和机、电、光、热等性质产生显著的影响。下面列举工艺条件对氧化铝瓷坯性能与结构影响的实例(表 9-8)来综合以上众多影响因素。此例涉及很多工艺条件与烧结制度的影响,反映了一些规律性的因素,如外加剂、原料细度、晶粒尺寸、烧结制度等等。由此看出,要获得一个好的烧结材料,必须对原料粉末的尺寸、形状、结构和其它物性有充分的了解,对工艺制度控制与材料显微结构形成相互联系进行综合考察,只有这样才能真正理解烧结过程。

表 9-8 工艺条件对氧化铝瓷坯性能与结构的影响

试 样 号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
组 成	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	细	细	细	粗	粗	粗	细	细	细	细
	外加剂	无	无	无	无	1% $\text{MgO}$					
	粘结剂	8% 油 酸									
烧结条件	烧结温度( $^{\circ}\text{C}$ )	1910	1910	1910	1800	1800	1800	1600	1600	1600	1600
	保温时间(min)	120	60	15	60	15	5	240	40	60	90
	烧结气氛	真 空 湿 $\text{H}_2$									
性 能	体积密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.88	3.87	3.87	3.82	3.92	3.93	3.94	3.91	3.92	3.92
	总气孔率(%)	3.0	3.3	3.3	3.3	2.0	1.8	1.6	2.2	2.0	1.8
	常温抗折强度(MPa)	75.2	140.3	208.8	208.8	431.1	483.6	484.8	552	579	581
结 构	晶粒平均尺寸( $\mu\text{m}$ )	193.7	90.5	54.3	25.1	11.5	8.7	9.7	3.2	2.1	1.9

注：“粗”指原料粉碎后小于  $1\mu\text{m}$  的有 35.2%；“细”指粉碎后小于  $1\mu\text{m}$  的有 90.2%。

## § 9-6 特种烧结原理

### 一、热压烧结

在烧结的同时加上一定的外压力称为热压烧结。普通烧结(无压烧结)的制品一般还存在小于 5% 的气孔。这是因为一方面随着气孔的收缩,气孔中的气压逐渐增大而抵消了作为推动力的界面能的作用;另一方面封闭气孔只能由晶格内扩散物质填充。为了克服这两个弱点而制备高致密度的材料,可以采用热压烧结。

$\text{BeO}$  的热压烧结与普通烧结对坯体密度的影响如图 9-33 所示。采用热压后制品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,因此用无压烧结是很难使其致密化的。例如 BN 粉末,用等静压在 200MPa 压力下成型后,在  $2500^{\circ}\text{C}$  下无压烧结相对密度为 0.66,而采用压力为 25MPa 在  $1700^{\circ}\text{C}$  下热压烧结能制得相对密度为 0.97 的 BN 材料。由此可见,热压烧结对提高材料的致密度和降低烧

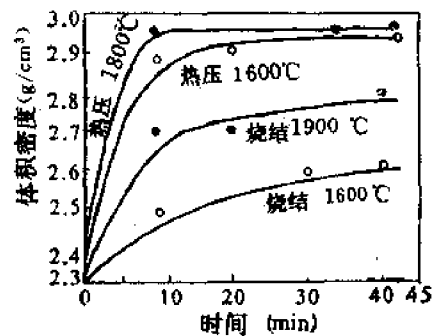


图 9-33  $\text{BeO}$  普通烧结与热压烧结体积密度比较

结温度有显著的效果。一般无机非金属材料烧结温度  $T_s \approx 0.8 \sim 0.7T_M$  (熔点),而热压烧结温度  $T_{HP} \approx 0.5 \sim 0.6T_M$ 。但以上关系也并非绝对,  $T_{HP}$  与压力有关。如  $\text{MgO}$  的熔点为  $2800^{\circ}\text{C}$ ,用  $0.05\mu\text{m}$  的  $\text{MgO}$  在 140MPa 压力下仅在  $800^{\circ}\text{C}$  就能烧结,此时  $T_{HP}$  约为  $0.33T_M$  (熔点)。

实际应用对材料提出各种苛刻的要求,而热压烧结在制造无气孔多晶透明无机材料方面

以及控制材料显微结构上与无压烧结相比,有无可比拟的优越性,因此热压烧结的适用范围也越来越广泛。

1954年默瑞(Murry)等从塑性流动的烧结理论出发,认为热压与烧结后期封闭气孔缩小的致密化阶段相似,所不同的是闭孔表面受的力在烧结中为 $2\gamma/r$ ;而热压时又有一个外压力 $P$ ,这时闭孔受到的压力为 $P+2\gamma/r$ ,如果此压力是以静水压方式递加在压块表面,此时压块受到的压力为 $\frac{\gamma}{r} + \frac{P}{2}$ 或 $\frac{\gamma}{r} \left(1 + \frac{Pr}{2\gamma}\right)$ ,用此式取代(9-36)中 $\gamma/r$ 项得到:

$$d\theta/dt = \frac{3\gamma}{2\eta r} \left(1 + \frac{Pr}{2\gamma}\right) (1-\theta) \left[1 - \frac{fr}{\sqrt{2}\gamma \left(1 + \frac{Pr}{2\gamma}\right)} \ln \left(\frac{1}{1-\theta}\right)\right] \quad (9-44)$$

式中所有符号含义与式(9-36)一致。

由图9-33可以看出热压烧结有一个终点密度,其值可从(9-44)式导出。终点即 $d\theta/dt=0$ ,由(9-44)式可看出 $3\gamma/2\eta r \left(1 + \frac{Pr}{2\gamma}\right)$ 有确定值,只有当:

$$1 - \frac{fr}{\sqrt{2}\gamma \left(1 + \frac{Pr}{2\gamma}\right)} \ln \left(\frac{1}{1-\theta_0}\right) = 0 \text{ 时, } \frac{d\theta}{dt} = 0$$

式中 $\theta_0$ 为终点密度,经整理后:

$$\ln \frac{1}{1-\theta_0} = \frac{\sqrt{2}\gamma}{fr} \left(1 + \frac{Pr}{2\gamma}\right) = \frac{\sqrt{2}\gamma}{fr} + \frac{P}{\sqrt{2}f} \quad (9-45)$$

当温度一定时 $\gamma$ 和 $f$ 为常数,当压力 $P$ 固定时,方程式中变量为 $\theta_0$ 和 $r$ ,而根据(9-34)式, $n$ (单位体积内的气孔数)也随 $\theta$ 而变化,用(9-34)式代入(9-45)式可得:

$$\ln \frac{1}{1-\theta_0} = \frac{\sqrt{2}\gamma n^{\frac{1}{3}}}{f} \left(\frac{\theta_0}{1-\theta_0}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{3}} + \frac{P}{\sqrt{2}f} \quad (9-46)$$

实验证明(9-46)所得的密度与 $\text{BeO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{UO}_2$ 等离子型晶体热压烧结结果很一致。该式有以下用处:

(1)改变热压压力 $P$ 与屈服值 $f$ (即温度不同)时,假如表面张力 $\gamma$ 与单位体积气孔数 $n$ 不变时,可计算终点密度 $\theta_0$ (资料表明表面张力的温度系数比屈服值的温度系数小得多,可以近似地看作常数)。

(2)在一定热压压力和假定的 $\gamma$ 和 $n$ 为常数时,测得 $\theta_0$ 可以计算材料屈服值 $f$ 。如果在一定温度下,改变压力并测得随 $P$ 而变化的 $\theta_0$ ,那么常数 $\gamma$ 和 $f$ 可从解联立方程或用图解方法求得。

(3)通过计算求得颗粒尺寸(由 $n$ 和 $r$ 决定)与终点密度的关系。

终点密度与压力及屈服值关系如图9-34所示,该图以 $\gamma=0.5\text{N/m}$ , $n=1.5\times 10^3$ 个/ $\text{cm}^3$ 代入(9-46)式计算而得。从图可知,如果是达到同一密度的烧结体,材料的屈服值愈大,需加的热压力也愈大。

将式(9-36)与(9-44)中的 $r$ 用(9-34)式代入,经整理取代后可得出热压压力和热压烧结致密化速率 $(d\theta/dt)_{H,P}$ 与普通烧结致密化速率 $(d\theta/dt)_{S,T}$ 关系式如下:

$$(d\theta/dt)_{H,P} = (d\theta/dt)_{S,T} + \frac{3P}{4\eta} (1-\theta) \quad (9-47)$$

如果 $\eta=2.5\times 10^{10}\text{dPa}\cdot\text{s}$ , $P=1.54\times 10^2\text{Pa}$ , $f=10^4\text{Pa/cm}^2$ , $\gamma=0.5\text{N/m}$ , $n^{\frac{1}{3}}=5.4\times 10^2$ ,代入上式。我们可以比较两种烧结的速率,结果列于表9-10。

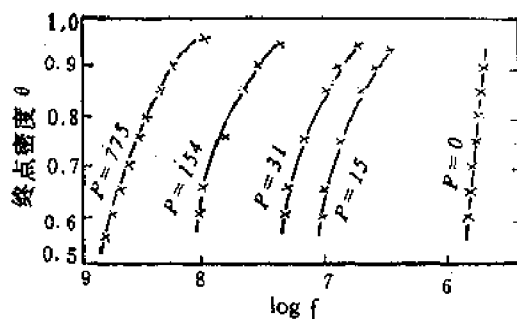


图 9-34 终点密度和压力及屈服值的关系

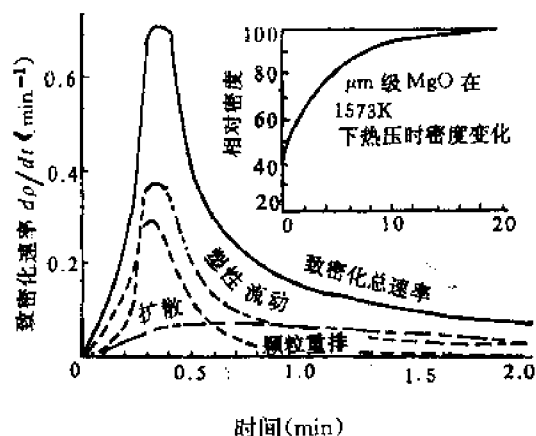


图 9-35 由两种致密化机理决定的总致密化速率曲线

表 9-10 热压烧结与普通烧结速率对比 ( $P=1.54 \times 10^2 \text{Pa}$ )

$\theta$	$46.15(1-\theta)$	$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{S.T} \times 10^4$	$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{H.P} \times 10^4$	$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{H.P} / \left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{S.T}$
0.60	18.46	0.104	18.56	178
0.65	16.15	0.097	16.25	168
0.70	13.84	0.089	13.93	157
0.75	11.53	0.080	11.61	146
0.80	9.22	0.069	9.29	134
0.85	6.93	0.058	6.99	121
0.90	4.62	0.044	4.66	105

从表中可见,当外压力固定,在低密度下致密化速率约增加 160 倍,随着  $\theta$  值增加,两种烧结速率比降为 120。按此比率对于一般氧化物材料热压至终点密度只要 10min 左右,而用普通烧结需要 20h 才能达到同样密度。由于热压致密化速率远大于普通烧结速率,因此近似地表示热压致密化的方程为:

$$(d\theta/dt)_{H.P} \approx \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{\eta} (1-\theta) \quad (9-48)$$

即烧结速率随外加压力与材料粘度之比增加而增加。如将上式积分得

$$\ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right) = \frac{3}{4} \frac{P}{\eta} t + C \quad (9-49)$$

许多实验证明,塑性流动方程对硬质材料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$  等),在热压初期还较一致。当热压温度较高,时间较长时存在误差。这是由于塑性流动理论没有考虑晶粒尺寸变化。1961 年柯瓦尔钦科(Коваленко)等运用气孔分散在非压缩粘性介质中的模型,从流变学理论推导了热压方程式,并根据纳已罗-赫仑的蠕变理论,考虑了晶粒尺寸与晶界的影响,导出方程为:

$$d\rho/dt = -\frac{P}{4\eta_0(1+bt)} \cdot \frac{\rho(3-\rho)}{1-2\rho} \quad (9-50)$$

式中  $\rho$  为孔隙度,  $\rho=1-\theta$ ;  $\eta_0$  由  $\eta(t)=\eta_0(1+bt)$  而得,  $\eta_0=KTd_0^2/10D_v\Omega$ , 其中  $d_0$  为原始晶粒尺寸。

科布尔也认为硬质粉末热压的后期是受扩散控制的蠕变过程,在考虑晶粒长大使致密化

的速率降低的影响后,他将  $\eta = KTd^2/10D_v\Omega$  关系式直接代入默瑞方程,并整理简化后得:

$$\rho = \rho_0(1 + bt) - kP \quad (9-51)$$

式中  $\rho_0$  为原始孔隙度;  $k = \frac{15}{2} \cdot D_v\Omega/KTd_0^3b$ ;  $P$  为压力;  $b$  为常数。

扩散蠕变理论同样说明热压有终点密度存在。因为随温度升高,材料的粘度和屈服值降低,有利于孔隙缩小。但温度升高又使热压后期晶粒明显长大,对由扩散控制的致密化过程不利,由于两种因素对致密化作用相反,因此热压密度不能无限增大。

由于热压烧结比普通烧结又增加了外压力的因素,所以致密化机理更为复杂,很难用一个统一的动力学方程描述所有材料的热压过程。根据很多学者对多数氧化物和碳化物等硬质粉末的热压实验研究后,认为致密化过程大致有三个连续过渡的阶段:①微流动阶段:在热压初期,颗粒相对滑移、破碎和塑性变形,类似常压烧结的颗粒重排。此阶段致密化速率最大。其速率取决于粉末粒度、形状和材料的屈服强度。这段线收缩可由  $\Delta L/L \propto t^n$  ( $n$  为  $0.17 \sim 0.58$ ) 表示;②塑性流动阶段:类似常压烧结后期间孔收缩阶段,以塑性流动性质为主,致密化速率减慢。动力学式可用默瑞热压方程式(9-49)表示;③扩散阶段:此时已趋近终点密度,以扩散控制的蠕变为主要机构。可用(9-50)和(9-51)式表示其动力学关系。图 9-35 是 MgO 热压时各种致密化机理与致密化总速率的关系。

## 二、活化烧结

采用某些物理或化学处理使烧结温度降低、烧结速率加快,或使烧结体的密度和其它性能提高的烧结法称为活化烧结。

关于活化烧结这种命名目前尚有争议。一些学者认为烧结就其本质而言是扩散蠕变,要发生这一过程粉末本身已被活化。但另一些学者认为“活化”烧结是与正常烧结相比较而言的。他们认为所谓“活化”的粉末就是比“非活化”粉末有较多的宏观或微观缺陷。宏观缺陷存在于颗粒表面如粉末的粗糙度、表面微裂纹等。微观缺陷即晶体内的点、线、面缺陷。

烧结与任何物理化学过程一样,当被活化而加速时,活化能必定降低。尽管烧结过程很复杂,但总是受几种典型传质过程所控制,如果使这些过程的活化能降低,就能加速烧结反应。这就是活化烧结的热力学本质。

烧结反应速率常数  $K$  与烧结激活能关系如(9-24)式。根据此式欲加快烧结反应速度有三个途径:①降低激活能  $Q$ ,通常所指活化烧结都是通过适当的物理和化学方法使  $Q$  值降低;②升高烧结温度  $T$ ,这对一般烧结均适用,故不算活化烧结;③增大  $A$  值,在  $Q$  和  $T$  均不变的情况下,也能使  $K$  值增加,从而加速烧结。 $A$  值包含所谓反应原子碰撞的“频率因素”,因而在烧结中,改善粉末的接触情况往往能促进反应,但不涉及活化能的改变,严格地说不属于“活化”而可称为“强化”。因此广义的活化烧结,包括激活能降低的真正活化烧结,也包括激活能不变的所谓“强化烧结”。

通过对粉状料的化学和物理作用(扰动)而使粉体缺陷增加和原子之间共价键的部分破裂从而降低激活能的方法是多种多样的。但可以归纳为物理活化法和化学活化法两类。

物理活化法是通过高的静态和动态压力而使粉体获得缺陷的方法。最常用的是机械振动。如很难致密化的共价键材料之一——AlN,当振动获得比表面为  $7.5\text{m}^2/\text{g}$  的 AlN 粉,在  $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$  的  $\text{N}_2$  气氛中用无压烧结可获得接近理论密度的制品。动态加压有爆炸加压法。如用爆炸压制法制作 AlN,压力可达  $13600\text{MPa}$ ,爆炸波前沿温度为  $1200^\circ\text{C}$ ,压力为  $6000 \sim$



9000MPa,作用时间仅 $(6\sim 12)\times 10^{-8}\text{s}$ 。爆炸加压的冲击波经过粉末时,颗粒一次又一次被敲碎,使其产生压碎和变形,内部缺陷增加。烧结激活能降低,烧结的样品可达理论密度。

化学活化法是通过化学反应使粉料获得缺陷结构的方法。例如在火焰、电弧等离子体内注入卤化物如 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 使其气化,再通入氢或碳氢化物气体,强制反应并骤冷,可获得比表面很大的 $\text{BN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 等粉末(细度仅 $10\sim 60\text{nm}$ )。

关于活化烧结的原理,库钦斯基认为粉末颗粒极细时,当两个表面彼此有可能接近到一个或两个原子间距,这时粉体间有起着键合原子的很重要的力——粘附力存在。通过粘附力导致两个颗粒球表面结合在一起。他计算了粘附力的作用范围约为 $5\text{nm}$ ,这样的粉体组成的压块中,所产生的接触点处附加应力可达 $10^4\text{Pa}$ ,这就使烧结推动力大大提高,从而促进致密化。

由于活化方法是多种多样的,产生的缺陷的结构也是复杂多变的。活化烧结是近年发展起来的新型烧结法,其理论还有待进一步探讨。

## 习 题

9-1 名词解释(并进行比较)。

- (1)熔融温度;烧结温度;泰曼温度。
- (2)体积密度;理论密度;相对密度。
- (3)液相烧结;固相烧结。
- (4)晶粒生长;二次再结晶。
- (5)晶粒极限尺寸;晶粒平均尺寸。

9-2 烧结的模型有几种?各适用于哪些典型传质过程?

9-3 若固-气界面能为 $0.1\text{J}/\text{m}^2$ ,若用直径为 $1\mu\text{m}$ 粒子组成压块体积 $1\text{cm}^3$ ,试计算由烧结推动力而产生的能量是多少?

9-4 设有粉料粒度为 $5\mu\text{m}$ ,若经 $2\text{h}$ 烧结后, $x/r=0.1$ 。如果不考虑晶粒生长,若烧结至 $x/r=0.2$ 。并分别通过蒸发-凝聚;体积扩散;粘性流动;溶解-沉淀传质,各需多少时间?若烧结 $8\text{h}$ ,各个传质过程的颈部增长 $x/r$ 又是多少?

9-5 如上题粉料粒度改为 $16\mu\text{m}$ ,烧结至 $x/r=0.2$ ,各个传质需多少时间?若烧结时间为 $8\text{h}$ ,各个过程的 $x/r$ 又是多少?从两题计算结果,讨论粒度与烧结时间对四种传质过程的影响程度?

9-6 下列过程之中,哪些能使烧结产物强度增加,而不产生致密化过程?试说明理由  
(1)蒸发-凝聚;(2)体积扩散;(3)粘性流动;(4)晶界扩散;(5)表面扩散;(6)溶解-沉淀。

9-7 在制造透明 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料时,原始粉料粒度为 $2\mu\text{m}$ ,烧结至最高温度保温 $0.5\text{h}$ ,测得晶粒尺寸 $10\mu\text{m}$ ,试问若保温时间为 $2\text{h}$ ,晶粒尺寸多大?为抑制晶粒生长加入 $0.1\%\text{MgO}$ ,此时若保温时间为 $2\text{h}$ ,晶粒尺寸又有多大?

9-8 在 $1500^\circ\text{C}$  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 正常晶粒生长期间,观察到晶体在 $1\text{h}$ 内从 $0.5\mu\text{m}$ 直径长大到 $10\mu\text{m}$ 。如已知晶界扩散激活能为 $335\text{kJ}/\text{mol}$ ,试预测在 $1700^\circ\text{C}$ 下保温时间为 $4\text{h}$ 后,晶粒尺寸是多少?你估计加入 $0.5\%\text{MgO}$ 杂质对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒生长速率会有什么影响?在与上面相同条件下烧结,会有什么结果,为什么?

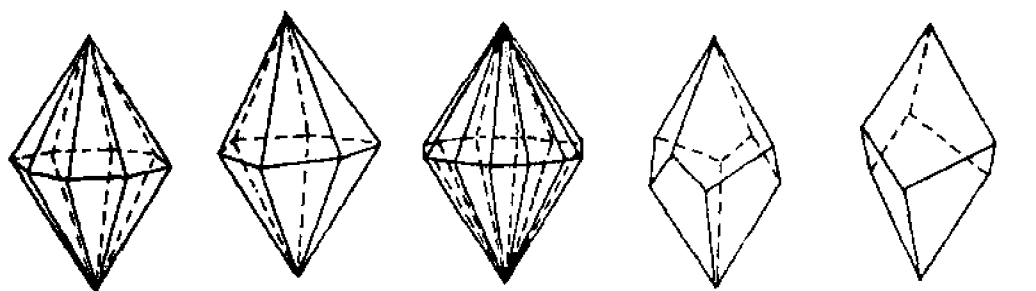
9-9 晶界遇到夹杂物时会出现几种情况,从实现致密化目的考虑,晶界应如何移动?怎样

控制?

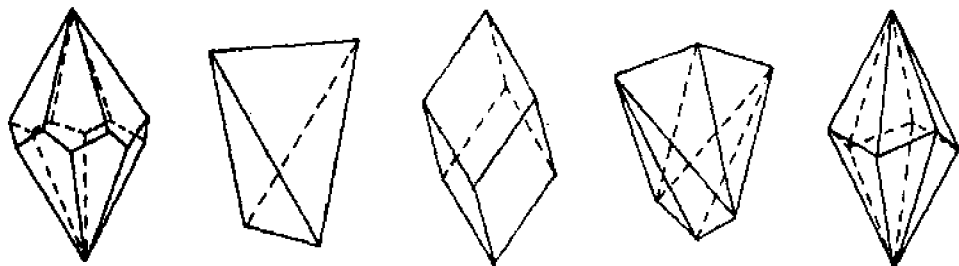
9-10 在烧结时,晶粒生长能促进坯体致密化吗?晶粒生长会影响烧结速率吗?试说明之。

9-11 为了减少烧结收缩,可把直径  $1\mu\text{m}$  的细颗粒(约 30%)和直径  $50\mu\text{m}$  的粗颗粒进行充分混合,试问此压块的收缩速率如何?如将  $1\mu\text{m}$  和  $50\mu\text{m}$  以及两种粒径混合料制成的烧结体的  $\log\Delta L/L$  和  $\log t$  的曲线分别绘入适当位置,将得出什么结果?

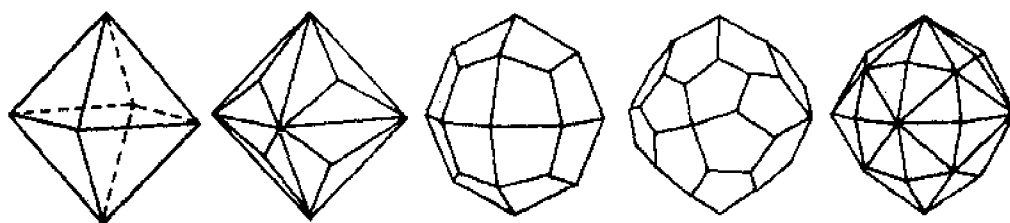
9-12 影响烧结的因素有哪些?最易控制的因素是哪几个?



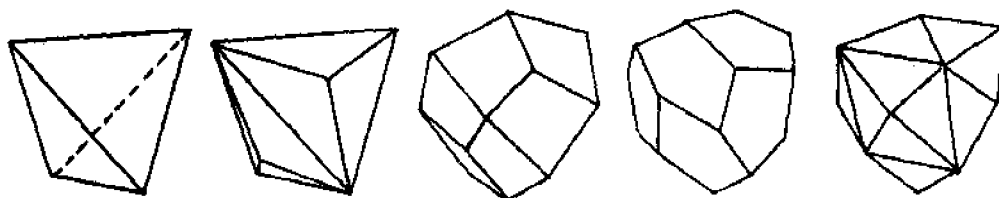
23. 复四方双锥 24. 复三方双锥 25. 复六方双锥 26. 四方偏方面体 27. 三方偏方面体



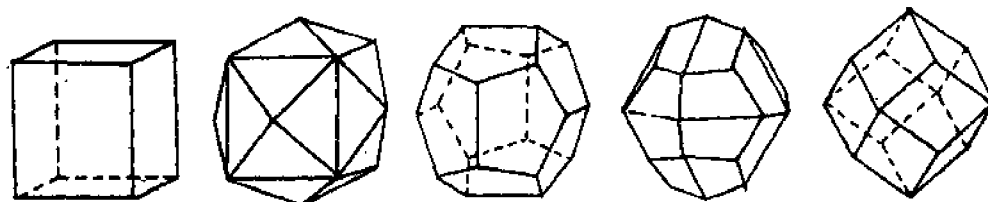
28. 六方偏方面体 29. 四方四面体 30. 菱面体 31. 四方偏三角面体 32. 复三方偏三角面体



33. 八面体 34. 三角三八面体 35. 四角三八面体 36. 五角三八面体 37. 六八面体

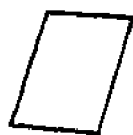


38. 四面体 39. 三角三四面体 40. 四角三四面体 41. 五角三四面体 42. 六四面体



43. 立方体 44. 四六面体 45. 五角十二面体 46. 偏方复十二面体 47. 菱形十二面体

# 附录一



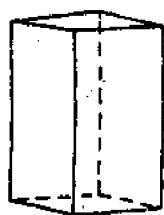
1. 单面



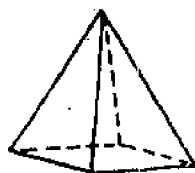
2. 平行双面



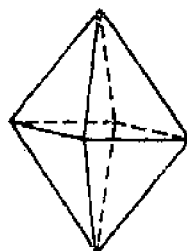
3. 双面



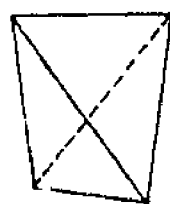
4. 菱方柱



5. 菱方锥



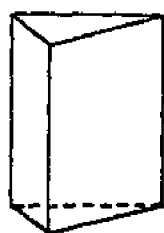
6. 菱方双锥



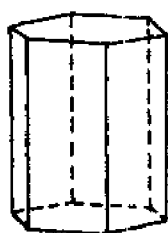
7. 菱方四面体



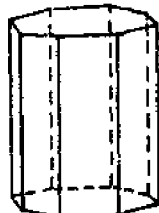
8. 四方柱



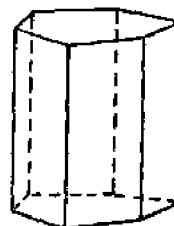
9. 三方柱



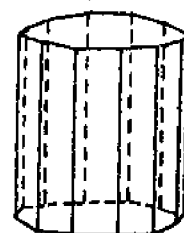
10. 六方柱



11. 复四方柱



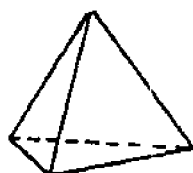
12. 复三方柱



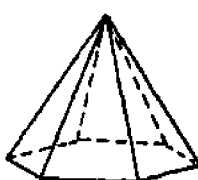
13. 复六方柱



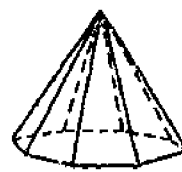
14. 四方锥



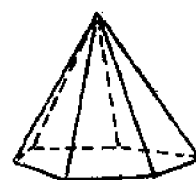
15. 三方锥



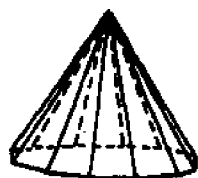
16. 六方锥



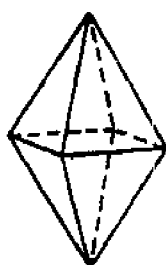
17. 复四方锥



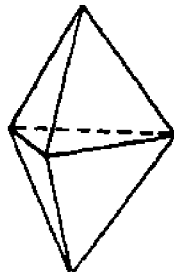
18. 复三方锥



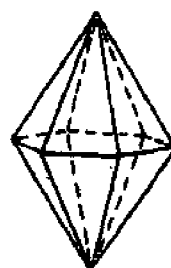
19. 复六方锥



20. 四方双锥



21. 三方双锥



22. 六方双锥

附录二 晶体结构的 230 种空间群

对称型	空间群		对称型	空间群		对称型	空间群	
	国际符号	圣佛利斯符号		国际符号	圣佛利斯符号		国际符号	圣佛利斯符号
$1C_1$	$P1$	$C_1^1$	$mm2$ $C_{2v}$	$Pmn2_1$	$C_{2v}^7$	$mmm$ $D_{2h}$	$Cmca$	$D_{2h}^{13}$
$\bar{1}C_1$	$P\bar{1}$	$C_1^1$		$Pba2$	$C_{2v}^8$		$Cmmm$	$D_{2h}^{13}$
$2$ $C_2$	$P2$	$C_2^1$		$Pna2_1$	$C_{2v}^9$		$Cccm$	$D_{2h}^{20}$
	$P2_1$	$C_2^2$		$Pnn2$	$D_{2v}^{10}$		$Cmma$	$D_{2h}^{21}$
$m$ $C_s$	$C2$	$C_2^3$		$Cmm2$	$D_{2v}^{11}$		$Ccca$	$D_{2h}^{22}$
	$Pm$	$C_s^1$		$Cmc2_1$	$C_{2v}^{12}$		$Fmmm$	$D_{2h}^{23}$
	$Pc$	$C_s^2$		$Ccc2$	$C_{2v}^{13}$		$Fddd$	$D_{2h}^{24}$
	$Cm$	$C_s^3$		$Amn2$	$C_{2v}^{14}$		$Immm$	$D_{2h}^{25}$
$2/m$ $C_{2h}$	$Cc$	$C_s^4$		$Abm2$	$C_{2v}^{15}$	$4$ $C_4$	$Ibam$	$D_{2h}^{26}$
	$P2/m$	$C_{2h}^1$		$Ama2$	$C_{2v}^{16}$		$Ibca$	$D_{2h}^{27}$
	$P2_1/m$	$C_{2h}^2$		$Aba2$	$C_{2v}^{17}$		$Imma$	$D_{2h}^{28}$
	$C2/m$	$C_{2h}^3$		$Fmm2$	$C_{2v}^{18}$		$P4$	$C_4^1$
	$P2/c$	$C_{2h}^4$		$Fdd2$	$C_{2v}^{19}$		$P4_1$	$C_4^2$
	$P2_1/c$	$C_{2h}^5$		$Imm2$	$C_{2v}^{20}$		$C_4$	$P4_2$
$222$ $D_2$	$C2/c$	$C_{2h}^6$		$Iba2$	$C_{2v}^{21}$		$P4_3$	$C_4^3$
	$P222$	$D_2^1$	$mmm$ $D_{2h}$	$Ima2$	$C_{2v}^{22}$		$I4$	$C_4^5$
	$P222_1$	$D_2^2$		$Pmmm$	$D_{2h}^1$	$\bar{4}$ $S_4$	$I4_1$	$C_4^6$
	$P2_12_12$	$D_2^3$		$Pnnn$	$D_{2h}^2$		$P\bar{4}$	$S_4^1$
	$P2_12_12_1$	$D_2^4$		$Pccm$	$D_{2h}^3$	$4/m$ $C_{4h}$	$I\bar{4}$	$S_4^2$
	$C222_1$	$D_2^5$		$Pban$	$D_{2h}^4$		$P4/m$	$C_{4h}^1$
	$C222$	$D_2^6$		$Pmma$	$D_{2h}^5$		$P4_2/m$	$C_{4h}^2$
	$F222$	$D_2^7$		$Pnna$	$D_{2h}^6$		$P4/n$	$P_{4h}^3$
	$I222$	$D_2^8$		$Pmna$	$D_{2h}^7$		$P4_2/n$	$C_{4h}^4$
$mm2$ $C_{2v}$	$I2_12_12_1$	$D_2^9$		$Pcca$	$D_{2h}^8$	$422$ $D_4$	$I4/m$	$C_{4h}^5$
	$Pmmm$	$C_{2v}^1$		$Pbam$	$D_{2h}^9$		$I4_1/a$	$C_{4h}^6$
	$Pmc2_1$	$C_{2v}^2$		$Pccn$	$D_{2h}^{10}$		$P422$	$D_4^1$
	$Pcc2$	$C_{2v}^3$		$Pbcm$	$D_{2h}^{11}$		$P4_22$	$D_4^2$
	$Pma2$	$C_{2v}^4$		$Pnmm$	$D_{2h}^{12}$		$P4_122$	$D_4^3$
	$Pca2_1$	$C_{2v}^5$		$Pmmn$	$D_{2h}^{13}$		$P4_12_12$	$D_4^4$
$C_{2v}$	$Pnc2$	$C_{2v}^6$		$Pbcn$	$D_{2h}^{14}$		$P4_222$	$D_4^5$
				$Pbca$	$D_{2h}^{15}$		$P4_22_12$	$D_4^6$
				$Pnma$	$D_{2h}^{16}$			
				$Cmcm$	$D_{2h}^{17}$			

续附录二

对称型	空间群		对称型	空间群		对称型	空间群	
	国际符号	圣佛利斯符号		国际符号	圣佛利斯符号		国际符号	圣佛利斯符号
422 $D_4$	$P4_322$	$D_4^7$	$4/mmm$ $D_{4h}$	$P4_1/nnc$	$D_{4h}^1$	$C_{3v}$ $C_{3v}$	$P3m1$	$C_{3v}^1$
	$P4_32_12$	$D_4^8$		$P4_1/mbm$	$D_{4h}^2$		$P31m$	$C_{3v}^2$
	$I422$	$D_4^9$		$P4_1/nnc$	$D_{4h}^6$		$3m$	$P3c1$
	$I4_122$	$D_4^{10}$		$P4_1/nmm$	$D_{4h}^7$		$P31c$	$C_{3v}^4$
4mm $C_{4v}$	$P4mm$	$C_{4v}^1$		$P4_1/ncc$	$D_{4h}^8$	$\bar{3}m$ $D_{3d}$	$R3m$	$C_{3v}^5$
	$P4bm$	$C_{4v}^2$		$P4_2/mnc$	$D_{4h}^9$		$R3c$	$C_{3v}^6$
	$P4_2cm$	$C_{4v}^3$		$P4_2/mcm$	$D_{4h}^{10}$		$P\bar{3}1m$	$D_{3d}^1$
	$P4_2nm$	$C_{4v}^4$		$P4_1/nbc$	$D_{4h}^{11}$		$P\bar{3}1c$	$D_{3d}^2$
	$P4cc$	$C_{4v}^5$		$P4_2/nmm$	$D_{4h}^{12}$	$6$ $C_6$	$P\bar{3}m1$	$D_{3d}^3$
	$P4nc$	$C_{4v}^6$		$P4_2/nbc$	$D_{4h}^{13}$		$P\bar{3}c1$	$D_{3d}^4$
	$P4_2mc$	$C_{4v}^7$		$P4_1$	$D^{14}$		$R\bar{3}m$	$D_{3d}^5$
	$P4_2bc$	$C_{4v}^8$		$mmm$			$R\bar{3}c$	$D_{3d}^6$
	$I4mm$	$C_{4v}^9$		$P4_2/nmc$	$D_{4h}^{15}$		$P6$	$D_6^1$
	$I4cm$	$C_{4v}^{10}$		$P4_2/ncm$	$D_{4h}^{16}$		$P6_1$	$D_6^2$
	$I4_1md$	$C_{4v}^{11}$		$I4/mmm$	$D_{4h}^{17}$		$P6_5$	$D_6^3$
	$I4_3cd$	$C_{4v}^{12}$		$I4/mcm$	$D_{4h}^{18}$		$P6_2$	$D_6^4$
$\bar{4}2m$ $D_{2d}$	$P\bar{4}2m$	$D_{2d}^1$	$3$ $C_3$	$P3$	$C_3^1$	$\bar{6}$ $C_{3h}$	$P6_4$	$C_6^5$
	$P\bar{4}2c$	$D_{2d}^2$		$P3_1$	$C_3^2$		$P6_3$	$C_6^6$
	$P\bar{4}2_1m$	$D_{2d}^3$		$P3_2$	$C_3^3$	$6/m$ $C_{6h}$	$P\bar{6}$	$C_{3h}^1$
	$P\bar{4}2_1c$	$D_{2d}^4$	$\bar{3}$ $C_{3i}$	$R3$	$C_3^4$		$P6/m$	$C_{6h}^1$
	$P\bar{4}m2$	$D_{2d}^5$		$P\bar{3}$	$C_{3i}^1$	$622$ $D_6$	$P6_3/m$	$C_{6h}^2$
	$P\bar{4}c2$	$D_{2d}^6$	$32$ $D_3$	$R\bar{3}$	$C_{3i}^2$		$P622$	$D_6^1$
	$P\bar{4}b2$	$D_{2d}^7$		$P312$	$D_3^1$		$P6_122$	$D_6^2$
	$P\bar{4}n2$	$D_{2d}^8$		$P321$	$D_3^2$		$P6_522$	$D_6^3$
	$I\bar{4}m2$	$D_{2d}^9$		$P3_112$	$D_3^3$		$P6_222$	$D_6^4$
	$I\bar{4}c2$	$D_{2d}^{10}$		$P3_21$	$D_3^4$		$P6_422$	$D_6^5$
	$I\bar{4}2m$	$D_{2d}^{11}$		$P3_212$	$D_3^5$		$P6_322$	$D_6^6$
	$I\bar{4}2d$	$D_{2d}^{12}$		$R32$	$D_3^6$	$6mm$ $C_{6v}$	$P6mm$	$C_{6v}^1$
$4/mmm$ $D_{4h}$	$P4/mmm$	$D_{4h}^1$					$P6cc$	$C_{6v}^2$
	$P4/mcc$	$D_{4h}^2$						
	$P4/nbm$	$D_{4h}^3$						

续附录二

对称型	空间群		对称型	空间群		对称型	空间群	
	国际符号	圣佛利斯符号		国际符号	圣佛利斯符号		国际符号	圣佛利斯符号
$6mm$	$P6_3cm$	$C_{6v}^3$	$m\bar{3}$ $T_h$	$Pm\bar{3}$	$T_h^1$	$\bar{4}3m$ $T_d$	$P\bar{4}3m$	$T_d^1$
$C_{6v}$	$P6_3mc$	$C_{6v}^4$		$Pn\bar{3}$	$T_h^2$		$F\bar{4}3m$	$T_d^2$
$\bar{6}m2$	$P\bar{6}m2$	$D_{3h}^1$		$Fm\bar{3}$	$T_h^3$		$I\bar{4}3m$	$T^3$
$D_{3h}$	$P\bar{6}c2$	$D_{3h}^2$		$Fd\bar{3}$	$T_h^4$		$P\bar{4}3n$	$T_d^4$
	$P\bar{6}2m$	$D_{3h}^3$		$Im\bar{3}$	$T_h^5$		$F\bar{4}3c$	$T_d^5$
	$P\bar{6}2c$	$D_{3h}^4$		$Pa\bar{3}$	$T_h^6$		$I\bar{4}3d$	$T_d^6$
$6/mmm$ $D_{6h}$	$P6/mmm$	$D_{6h}^1$		$Ia\bar{3}$	$T_h^7$	$m\bar{3}m$ $O_h$	$Pm\bar{3}m$	$O_h^1$
	$P6/mcc$	$D_{6h}^2$	$432$	$P432$	$O^1$		$Pn\bar{3}n$	$O_h^2$
	$P6_3/mcm$	$D_{6h}^3$		$P4_232$	$O^2$		$Pm\bar{3}n$	$O_h^3$
	$P6_3/mmc$	$D_{6h}^4$		$F432$	$O^3$		$Pn\bar{3}m$	$O_h^4$
$23$ $T$	$P23$	$T^1$	$O$	$F432$	$O^3$		$Fm\bar{3}m$	$O_h^5$
	$F23$	$T^2$		$F4_132$	$O^4$		$Fm\bar{3}c$	$O_h^6$
	$I23$	$T^3$		$I432$	$O^5$		$Fd\bar{3}m$	$O_h^7$
	$P2_13$	$T^4$		$P4_332$	$O^6$		$Fd\bar{3}c$	$O_h^8$
	$I2_13$	$T^5$		$P4_132$	$O^7$		$Im\bar{3}m$	$O_h^9$
				$I4_132$	$O^8$		$Ia\bar{3}d$	$O_h^{10}$

注：早先的空间群国际符号中，凡属  $mm2$  和  $422$ 、 $622$  对称型的所有空间群，其最后一个位上的二次轴均不列出；属于  $4mm$  对称型的六个具四次螺旋轴的空间群，其符号中的  $4_2$  和  $4_1$  均只写为  $4$ ；凡六方  $P$  格子均标记为  $C$ ；此外，属于  $4/mmm$ 、 $6/mmm$ 、 $6mm$  对称型的 14 个具四次或六次螺旋轴的空间群，其符号中的  $4_2$ 、 $4_1$  或  $6_3$  均只写为  $4$  或  $6$ 。

附录三 有效离子半径(据 Shannon, 1976)

S<sub>q</sub>—平面正方形配位;Py—锥状配位;HS—高自旋态;LS—低自旋态

离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)
Ac <sup>3+</sup>	6	0.112		7	0.138		8	0.110
Ag <sup>+</sup>	2	0.067		8	0.142		12	0.131
	4	0.100		9	0.147	Ce <sup>3+</sup>	6	0.101
	4(Sp)	0.102		10	0.152		7	0.107
	5	0.109		11	0.157		8	0.114
	6	0.115		12	0.161		9	0.120
	7	0.122	Be <sup>2+</sup>	3	0.016		10	0.125
	8	0.128		4	0.027		12	0.134
Ag <sup>2+</sup>	4(Sp)	0.079		6	0.043	Ce <sup>4+</sup>	6	0.087
	6	0.094	Bi <sup>3+</sup>	5	0.096		8	0.097
Ag <sup>3+</sup>	4(Sp)	0.067		6	0.103		10	0.107
	6	0.075		8	0.117		12	0.114
Al <sup>3+</sup>	4	0.039	Bi <sup>5+</sup>	6	0.076	Cf <sup>3+</sup>	6	0.095
	5	0.048	Bk <sup>5+</sup>	6	0.096	Cf <sup>4+</sup>	6	0.082
	6	0.054	Bk <sup>4+</sup>	6	0.083		8	0.092
Am <sup>2+</sup>	7	0.121		8	0.093	Cl <sup>-</sup>	6	0.181
	8	0.126	Br <sup>-</sup>	6	0.196	Cl <sup>5-</sup>	3(Py)	0.012
	9	0.131	Br <sup>3+</sup>	4(Sp)	0.059	Cl <sup>7+</sup>	4	0.008
Am <sup>3+</sup>	6	0.098	Br <sup>5+</sup>	3(Py)	0.031		6	0.027
	8	0.109	Br <sup>7+</sup>	4	0.025	Cm <sup>3+</sup>	6	0.097
Am <sup>4+</sup>	6	0.085		6	0.039	Cm <sup>4+</sup>	6	0.085
	8	0.095	C <sup>4+</sup>	3	-0.008		8	0.095
As <sup>3+</sup>	6	0.058		4	0.015	Co <sup>2+</sup>	4(HS)	0.058
As <sup>5+</sup>	4	0.034		6	0.016		5	0.067
	6	0.046	Ca <sup>2+</sup>	6	0.100		6(LS)	0.065
At <sup>7+</sup>	6	0.062		7	0.106		6(HS)	0.075
Au <sup>+</sup>	6	0.137		8	0.112	Co <sup>3+</sup>	6(LS)	0.055
Au <sup>3+</sup>	4(Sp)	0.068		10	0.123		6(HS)	0.061
	6	0.085		12	0.134	Co <sup>4+</sup>	4	0.040
Au <sup>5+</sup>	6	0.057		4	0.078		6(HS)	0.053
B <sup>3+</sup>	3	0.001	Cd <sup>2+</sup>	4	0.078	Cr <sup>2+</sup>	6(LS)	0.073
	4	0.011		5	0.087	Cr <sup>2+</sup>	6(LS)	0.073
	6	0.027		6	0.095		6(HS)	0.080
Ba <sup>2+</sup>	6	0.135		7	0.103	Cr <sup>3+</sup>	6	0.016



续附录三

离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)
Cr <sup>4+</sup>	4	0.041	Eu <sup>3+</sup>	8	0.125	H <sup>+</sup>	1	-0.038
	6	0.055		9	0.130		2	-0.018
Cr <sup>5+</sup>	4	0.035		10	0.135	Hf <sup>4+</sup>	4	0.058
	6	0.049		6	0.095		6	0.071
	8	0.057		7	0.101		7	0.076
Cr <sup>6+</sup>	4	0.026	F <sup>-</sup>	8	0.107		8	0.083
	6	0.044		9	0.112	Hg <sup>+</sup>	3	0.097
Cs <sup>+</sup>	6	0.167		2	0.129		6	0.119
	8	0.174		3	0.130	Hg <sup>2+</sup>	2	0.069
	9	0.178		4	0.131		4	0.096
	10	0.181	F <sup>7+</sup>	6	0.133		6	0.102
	11	0.185		6	0.008		8	0.114
Cu <sup>+</sup>	12	0.188	Fe <sup>2+</sup>	4(HS)	0.063	Ho <sup>3+</sup>	6	0.090
	2	0.046		4(Sq, HS)	0.064		8	0.102
	4	0.060		6(LS)	0.061		9	0.107
	6	0.077		6(HS)	0.078		10	0.112
Cu <sup>2+</sup>	4	0.057	Fe <sup>3+</sup>	8(HS)	0.092	I <sup>-</sup>	6	0.220
	4(Sp)	0.057		4(HS)	0.049	I <sup>5+</sup>	3(Py)	0.044
	5	0.065		5	0.058		6	0.095
Cu <sup>3+</sup>	6	0.073		6(LS)	0.055	I <sup>7+</sup>	4	0.042
	6(LS)	0.054		6(LS)	0.065		6	0.053
D <sup>+</sup>	2	-0.010		8(HS)	0.078	In <sup>3+</sup>	4	0.062
Dy <sup>2+</sup>	6	0.107	Fe <sup>4+</sup>	6	0.059		6	0.080
	7	0.113	Fe <sup>6+</sup>	4	0.025		8	0.092
	8	0.119	Fr <sup>+</sup>	6	0.180	Ir <sup>3+</sup>	6	0.068
Dy <sup>3+</sup>	6	0.019	Ga <sup>3+</sup>	4	0.047	Ir <sup>4+</sup>	6	0.063
	7	0.097		5	0.055	Ir <sup>5+</sup>	6	0.057
	8	0.103		6	0.062	K <sup>+</sup>	4	0.137
	9	0.108	Cd <sup>3+</sup>	6	0.094		6	0.138
Er <sup>3+</sup>	6	0.189		7	0.100		7	0.146
	7	0.095	Cd <sup>3+</sup>	8	0.105		8	0.151
	8	0.100		9	0.111		9	0.155
	9	0.106	Ge <sup>3+</sup>	6	0.073		10	0.159
Eu <sup>2+</sup>	6	0.117	Ge <sup>5+</sup>	4	0.039		12	0.164
	7	0.120		6	0.053	La <sup>3+</sup>	6	0.103

续附录三

离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)
La <sup>3+</sup>	7	0.110	N <sup>3+</sup>	5	0.050	Np <sup>2+</sup>	6	0.110
	8	0.116		6	0.059	Np <sup>3+</sup>	6	0.101
	9	0.122		7	0.073	Np <sup>4+</sup>	6	0.087
	10	0.127		8	0.146	Np <sup>5+</sup>	8	0.098
	12	0.136		6	0.016		6	0.075
Li <sup>+</sup>	4	0.059	N <sup>5+</sup>	3	-0.010	Np <sup>6+</sup>	6	0.072
	6	0.076	Na <sup>+</sup>	6	0.013	Np <sup>7+</sup>	6	0.071
	8	0.092		4	0.099	O <sup>2-</sup>	2	0.135
Lu <sup>3+</sup>	6	0.086		5	0.100	OH	3	0.136
	8	0.098		6	0.102		4	0.138
	9	0.103		7	0.112		6	0.140
Mg <sup>2+</sup>	4	0.057		8	0.118		8	0.142
	5	0.066		9	0.124		2	0.132
	6	0.072		12	0.139		3	0.134
	8	0.089	Nb <sup>3+</sup>	6	0.072		4	0.135
Mn <sup>2+</sup>	4(HS)	0.066	Nb <sup>4+</sup>	6	0.068		6	0.137
	5(HS)	0.075	Nb <sup>5+</sup>	8	0.079	Os <sup>4+</sup>	6	0.063
	6(LS)	0.067		4	0.048	Os <sup>5+</sup>	6	0.058
	6(HS)	0.083		6	0.064	Os <sup>6+</sup>	5	0.049
	7(HS)	0.090	Nd <sup>2+</sup>	7	0.069	Os <sup>7+</sup>	6	0.055
	8	0.096		8	0.074		6	0.053
Mn <sup>3+</sup>	5	0.058		8	0.129	Os <sup>8+</sup>	4	0.039
	6(LS)	0.058	Nd <sup>3+</sup>	9	0.135	P <sup>3+</sup>	6	0.044
	6(HS)	0.065		6	0.098	P <sup>4+</sup>	4	0.017
Mn <sup>4+</sup>	4	0.039		8	0.111	Pa <sup>3+</sup>	5	0.029
	6	0.053	Ni <sup>2+</sup>	9	0.116		6	0.038
Mn <sup>5+</sup>	4	0.033		12	0.127		6	0.104
Mn <sup>6+</sup>	4	0.026	4(Sq)	4	0.055	P <sup>4+</sup>	6	0.090
Mn <sup>7+</sup>	4	0.025		5	0.049	Pa <sup>5+</sup>	8	0.101
	6	0.046		5	0.063		6	0.078
	6	0.069	Ni <sup>3+</sup>	6	0.069		8	0.091
Mo <sup>3+</sup>	6	0.065		6(LS)	0.056	Pb <sup>2+</sup>	9	0.095
Mo <sup>4+</sup>	6	0.046		6(HS)	0.060		4(Py)	0.098
Mo <sup>5+</sup>	4	0.061	Ni <sup>4+</sup>	6(LS)	0.048		6	0.119
	6	0.041	No <sup>2+</sup>	6	0.110		7	0.123

续附录三

离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)
Pb <sup>4+</sup>	8	0.129	Rb <sup>+</sup>	12	0.170	Si <sup>4+</sup>	6	0.042
	9	0.135		6	0.152		4	0.026
	10	0.140		7	0.156		6	0.040
	11	0.145		8	0.161	Sm <sup>2+</sup>	7	0.122
	12	0.149		9	0.163		8	0.127
	4	0.065		10	0.166		9	0.132
	5	0.073		11	0.169	Sn <sup>3+</sup>	6	0.096
	6	0.078		12	0.172		7	0.102
8	0.094	14	0.183	8	0.108			
Pd <sup>+</sup>	2	0.059	Re <sup>3+</sup>	6	0.063	9	0.113	
Pd <sup>2+</sup>	4(Sq)	0.064	Re <sup>5+</sup>	6	0.058	12	0.124	
Pd <sup>3+</sup>	6	0.086	Re <sup>6+</sup>	6	0.055	Sn <sup>4+</sup>	4	0.055
	6	0.076	Re <sup>7+</sup>	4	0.038		5	0.062
Pd <sup>4+</sup>	6	0.062	Rh <sup>3+</sup>	6	0.053	6	0.069	
Pm <sup>3+</sup>	6	0.097		6	0.067	7	0.075	
Po <sup>4+</sup>	8	0.109		Rh <sup>4+</sup>	6	0.060	8	0.081
	9	0.114	Rh <sup>5+</sup>	6	0.055	Sr <sup>2+</sup>	6	0.118
	6	0.094	Ru <sup>3+</sup>	6	0.068		7	0.121
Po <sup>6+</sup>	8	0.108	Ru <sup>4+</sup>	6	0.062		8	0.126
	6	0.067	Ru <sup>5+</sup>	6	0.057	9	0.131	
Pr <sup>3+</sup>	6	0.099	Ru <sup>7+</sup>	4	0.038	10	0.136	
	8	0.113	Ru <sup>8+</sup>	4	0.036	12	0.144	
	9	0.118	S <sup>2-</sup>	6	0.184	Ta <sup>3+</sup>	6	0.072
Pr <sup>4+</sup>	6	0.085	S <sup>4+</sup>	6	0.037	Ta <sup>4+</sup>	6	0.068
	8	0.096	S <sup>6+</sup>	4	0.012	Ta <sup>5+</sup>	6	0.064
Pt <sup>2+</sup>	4(Sq)	0.060	Sb <sup>3+</sup>	6	0.029	7	0.069	
	6	0.080		4(Py)	0.076	8	0.074	
Pt <sup>4+</sup>	6	0.063		5	0.080	Tb <sup>3+</sup>	6	0.092
Pt <sup>5+</sup>	6	0.057	6	0.076	7		0.098	
Pu <sup>3+</sup>	6	0.100	Sb <sup>5+</sup>	6	0.060	8	0.104	
Pu <sup>4+</sup>	6	0.086	Sc <sup>3+</sup>	6	0.070	9	0.110	
	8	0.096		8	0.087	Tb <sup>4+</sup>	6	0.076
Pu <sup>5+</sup>	6	0.074		Se <sup>2-</sup>	6		0.198	8
	6	0.071	Se <sup>4+</sup>	6	0.050	Tc <sup>4+</sup>	6	0.065
Ra <sup>2+</sup>	8	0.148	Se <sup>6+</sup>	4	0.028	Tc <sup>5+</sup>	6	0.060

续附录三

离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)	离 子	配位数	半径(nm)
Tc <sup>7+</sup>	4	0.037	Tm <sup>3+</sup>	7	0.109	W <sup>6+</sup>	4	0.042
	6	0.056		6	0.088		5	0.051
Te <sup>2+</sup>	6	0.221	U <sup>3+</sup>	8	0.099	Xe <sup>6+</sup>	6	0.060
Te <sup>4+</sup>	3	0.052		9	0.105		4	0.040
	4	0.066	U <sup>4+</sup>	6	0.103		6	0.048
	6	0.097		6	0.089	Y <sup>3+</sup>	6	0.090
Te <sup>6+</sup>	4	0.043		7	0.095		7	0.096
	6	0.056		8	0.100		8	0.102
Th <sup>4+</sup>	6	0.094		9	0.105		9	0.108
	8	0.105		12	0.117	Yb <sup>2+</sup>	6	0.102
	9	0.109	U <sup>5+</sup>	6	0.076		7	0.108
	10	0.113		7	0.084	Yb <sup>3+</sup>	8	0.114
	11	0.118	U <sup>6+</sup>	2	0.045		6	0.087
	12	0.121		4	0.052		7	0.093
Ti <sup>2+</sup>	6	0.086		6	0.073		8	0.099
Ti <sup>3+</sup>	6	0.067		7	0.081		9	0.104
Ti <sup>4+</sup>	4	0.042		8	0.086		4	0.060
	5	0.051	V <sup>2+</sup>	6	0.079		5	0.068
	6	0.061		6	0.064		6	0.074
	8	0.074	V <sup>4+</sup>	5	0.053		8	0.090
Tl <sup>+</sup>	6	0.150		6	0.058	Zr <sup>4+</sup>	4	0.059
	8	0.159		8	0.072		5	0.066
	12	0.170	V <sup>5+</sup>	4	0.036		6	0.072
Tl <sup>3+</sup>	4	0.075		5	0.046		7	0.078
	6	0.089		6	0.054		8	0.084
	8	0.098	W <sup>4+</sup>	6	0.066		9	0.089
Tm <sup>2+</sup>	6	0.103		6	0.062			

# 附录四

## 无机物热力学性质数据

### I. 计算式

$$1. C_P = a_1 + b_1 T + c_1 T^{-2} + d_1 T^2 + e_1 T^{-3} \quad \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

$$2. H_T^0 - H_{298}^0 = a_2 T + b_2 T^2 + c_2 T^{-1} + d_2 T^3 + e_2 T^{-2} + f_2 \quad \text{J/mol}$$

$$3. S_T^0 = a_3 \ln T + b_3 T + c_3 T^{-2} + d_3 T^2 + e_3 T^{-3} + f_3 \quad \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

$$\Phi_T = -\frac{G_T^0 - H_{298}^0}{T} = -\frac{H_T^0 - H_{298}^0}{T} + S_T^0 \quad \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

### I. 数据表

物 质	性 质	a	b×10 <sup>3</sup>	c×10 <sup>-5</sup>	d×10 <sup>6</sup>	e×10 <sup>-3</sup>	f	
氧化铝 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>P</sub> 固(α)	114.35	12.81	-35.42	0	0	298~1800K	T <sub>g</sub> =1273K T <sub>M</sub> =2303K
	固(γ)	106.22	17.79	-28.55	0	0	298~1800K	
	液	144.32	0	0	0	0	1600~3500K	
	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> -H <sub>298</sub> <sup>0</sup>	114.35	6.41	35.46	0	0	-46687	(ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> ·生成 =-1674.72 (kJ/mol))
		106.22	8.88	28.55	0	0	-17848	
		144.32	0	0	0	0	51305	
	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	115.05	12.81	17.71	0	0	626.97	
		106.68	17.79	14.28	0	0	557.47	
莫来石 (富铝红柱石) 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	C <sub>P</sub> 固	453.3	105.6	-140.0	-23.4	0	298~2000K	ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> ·生成 =-6780 (kJ/mol)
	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> -H <sub>298</sub> <sup>0</sup>	453.3	52.8	140.5	-7.8	0	-186702	
	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	453.3	105.6	70.2	-11.7	0	-2417	
一氧化碳 CO	C 气	119.0	4.1	-0.5	0	0	298~2500K	ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> ·生成 =-111
	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> -H <sub>298</sub> <sup>0</sup>	119.0	2.1	0.5	0	0	-8890	
	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	119.0	4.1	0.2	0	0	34.3	
二氧化碳 CO <sub>2</sub>	C <sub>P</sub> 气	44.2	9.0	-8.6	0	0	298~2500K	ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> ·生成 =394
	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> -H <sub>298</sub> <sup>0</sup>	44.2	4.5	8.6	0	0	-16425	
	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	44.2	9.0	4.3	0	0	-45.3	
氧化钙 CaO	C <sub>P</sub> 固	49.7	4.5	-7.0	0	0	298~2888K	T <sub>M</sub> =2888K
	液	62.8	0	0	0	0		
	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> -H <sub>298</sub> <sup>0</sup>	49.7	2.3	7.0	0	0	-17325	(ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> ·生成 固=-635)
		62.8	0	0	0	0	43346	
	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	49.7	4.5	3.48	0	0	-248.3	
		62.8	0	0	0	0	-312.5	
氢氧化钙 Ca(OH) <sub>2</sub>	C <sub>P</sub> 固	105.3	11.9	-19.0	0	0	298~1000K	ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> ·生成 =-987
	H <sub>T</sub> <sup>0</sup> -H <sub>298</sub> <sup>0</sup>	105.3	6.0	19.0	0	0	-38280	
	S <sub>T</sub> <sup>0</sup>	105.3	11.9	9.5	0	0	-530.9	

续表附录四

物 质	性 质	$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	$d \times 10^6$	$e \times 10^{-3}$	$f$	
硫酸钙 $\text{CaSO}_4$	$C_P$ 固	70.3	98.8	0	0	0	298~1400K	$\Delta H_{298}^0$ ·生成 = 1434
	$H_T^0 - H_{298}^0$	70.3	49.4	0	0	0	-25318	
	$S_T$	70.3	98.8	0	0	0	-322.9	
半水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$C_P$ 固	108.0	98.8	0	0	0	298~1000K	$\Delta H_{298}^0$ ·生成 = -1576
	$H_T^0 - H_{298}^0$	108.0	49.4	0	0	0	-36559	
	$S_T$	108.0	98.8	0	0	0	-514.0	
二水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$C_P$ 固	221.2	98.8	0	0	0	298~1000K	$\Delta H_{298}^0$ ·生成 = -2023
	$H_T^0 - H_{298}^0$	221.2	49.4	0	0	0	-70309	
	$S_T$	221.2	98.8	0	0	0	-109.6	
碳酸钙 $\text{CaCO}_3$	$C_P$ 固( $\alpha$ )	104.6	21.9	-26.0	0	0	298~1200K	$T_f = 323\text{K}$
	(方解石)固( $\beta$ )	104.6	21.9	-26.0	0	0	298~1200K	
	$H_T^0 - H_{298}^0$	104.6	11.0	26.0	0	0	-40846	$(\Delta H_{298}^0)$ ·生成 $\alpha = -1208$
		104.6	11.0	26.0	0	0	-40658	
	$S_T$	104.6	21.9	13.0	0	0	-528.2	
		104.6	21.9	13.0	0	0	-527.6	
白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$C_P$ 固	156.3	80.6	-21.6	0	0		$\Delta H_{298}^0$ ·生成 = -2328
	$H_T^0 - H_{298}^0$	156.3	40.3	21.6	0	0	-57397	
	$S_T$	156.3	80.6	10.8	0	0	-808.5	
硅灰石 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$C_P$ 固( $\beta$ )	111.5	15.1	-27.3	0	0	298~1463K	$T_f = 1463\text{K}$ $T_M = 1813\text{K}$
	固( $\alpha$ )	108.2	16.5	-23.7	0	0	298~1700K	
	液	150.7	0	0	0	0	1813~3000K	
	$H_T^0 - H_{298}^0$	111.5	7.5	27.3	0	0	-43057	$(\Delta H_{298}^0)$ ·生成 $\beta = -1585$
		108.2	8.3	23.7	0	0	-32372	
		150.7	0	0	0	0	-24903	
	$S_T$	109.9	15.1	13.7	0	0	-573.2	
		108.2	16.5	11.8	0	0	-546.3	
		150.7	0	0	0	0	-809.3	
硅酸二钙 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$C_P$ 固( $\gamma$ )	113.7	82.1	0	0	0	298~948K	$T_{fr} = 948\text{K}$
	固( $\beta$ )	146.0	40.8	-26.2	0	0	298~1800K	$T_{fr} = 1693\text{K}$
	固( $\alpha$ )	134.7	46.1	0	0	0	1000~1500K	$T_M = 2403\text{K}$
	$H_T^0 - H_{298}^0$	113.7	41.0	0	0	0	-37526	$(\Delta H_{298}^0)$ ·生成 $\gamma = -2257$
		146.0	20.4	26.2	0	0	-47897	
		134.7	23.1	0	0	0	-31627	
	$S$	113.7	82.1	0	0	0	-551.7	
		146.0	40.8	13.1	0	0	-730.6	
硅酸三钙 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$C_P$ 固	208.7	36.1	-42.5	0	0	298~1800K	$\Delta H_{298}^0$ ·生成 = -2881
	$H_T^0 - H_{298}^0$	208.7	18.1	42.5	0	0	-78055	
	$S_T$	208.7	36.1	21.2	0	0	-1055	
二硅酸三钙 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	$C_P$ 固	267.9	37.9	-69.5	0	0		$\Delta H_{298}^0$ ·生成 = -3828
	$H_T^0 - H_{298}^0$	267.9	18.9	69.5	0	0	-104850	
	$S$	267.9	37.9	34.8	0	0	-1366	

续表附录四

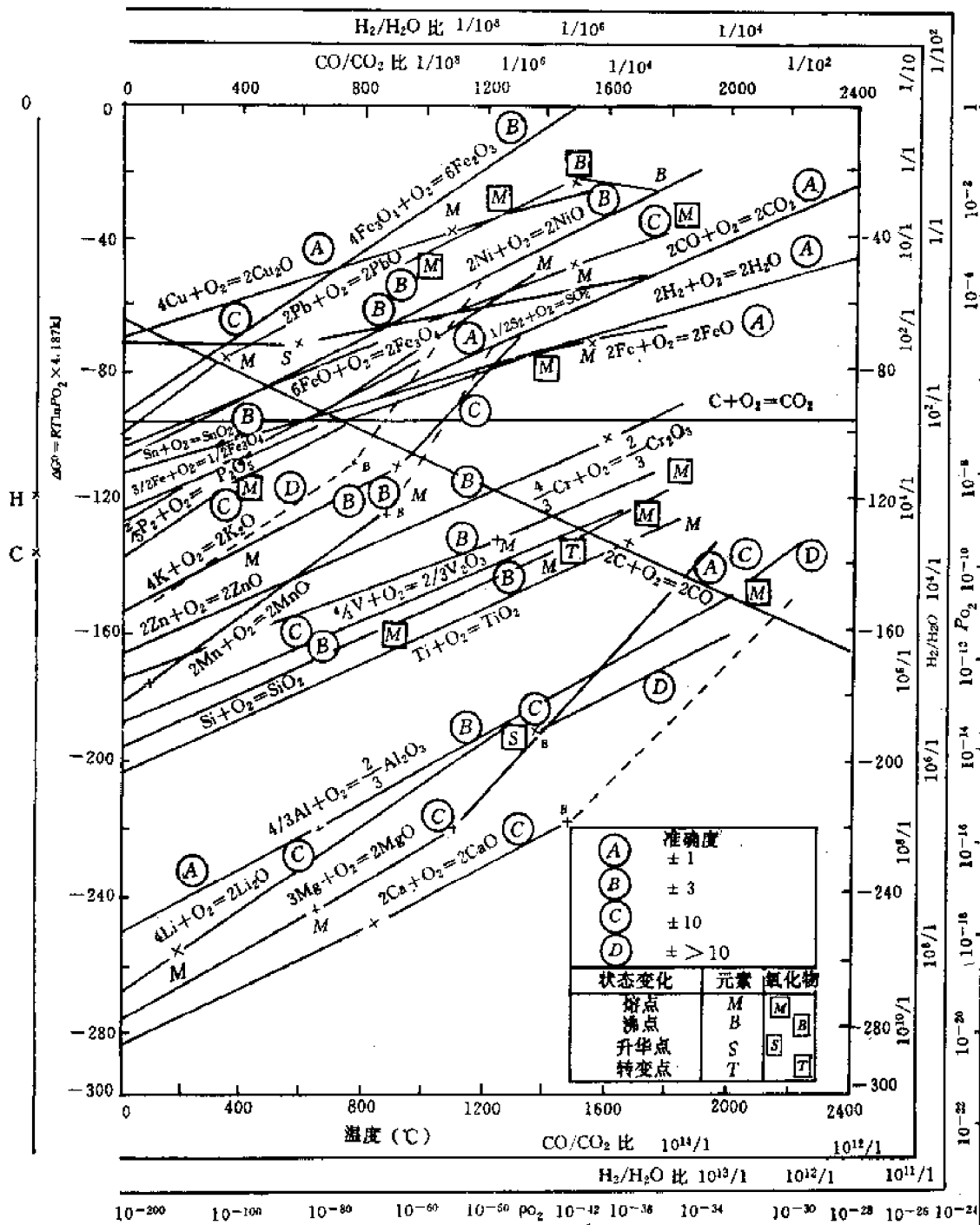
物 质	性 质	$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	$d \times 10^6$	$e \times 10^{-3}$	$f$	
水 (汽) $H_2O$	$C_P$ 气	30.0	10.7	0.34	0	0	298~2500K	$\Delta H_{298}^\circ$ ·生成
	$H_f^\circ - H_{298}^\circ$	30.0	5.4	-30.4	0	0	-9307	- -243
	$S$	30.0	10.7	0.17	0	0	14.8	
钾长石 $K(AlSi_3O_8)$	$C_P$ 固	267.2	50.6	71.4	0	0		$\Delta H_{298}^\circ$ ·生成
	$H_f^\circ - H_{298}^\circ$	267.2	27.0	71.4	0	0	-105985	- -3802
	$S_f^\circ$	267.2	50.6	35.7	0	0	-1316	(kJ/mol)
碳酸镁 $MgCO_3$	$C_P$ 固(分解)	78.0	57.8	-17.4	0	0	298~750K	$\Delta H_{298}^\circ$ ·生成
	$H_f^\circ - H_{298}^\circ$	78.0	28.9	17.4	0	0	-31631	- -1097
	$S_f^\circ$	78.0	57.8	8.7	0	0	-405.4	
顽火辉石 $MgO \cdot SiO_2$	$C_P$ 固( $\alpha_1$ )	92.3	32.9	-17.9	0	0	298~903K	$T_{D1}=903K$
	固( $\alpha_2$ )	120.4	0	0	0	0	903~1258K	$T_{D2}=1258K$
	固( $\alpha_3$ )	122.5	0	0	0	0	1258~1850K	$T_M=1850K$
	液	146.5	0	0	0	0	1850~3000K	
		92.3	16.5	17.9	0	0	-34993	
		120.4	0	0	0	0	-44267	
		122.5	0	0	0	0	-45268	
		146.5	0	0	0	0	-14365	$(\Delta H_{298}^\circ \cdot \text{生成})$
		92.3	32.9	8.9	0	0	-478.0	$\alpha_1 = -1550$
		120.4	0	0	0	0	-637.8	
		122.5	0	0	0	0	-651.5	
		146.5	0	0	0	0	-791.6	
	$C_P$ 固	154.0	23.66	38.5	0	0	298~2171K	$T_M=2171K$
	液	205.2	0	0	0	0	2171~3000K	
	$H_f^\circ - H_{298}^\circ$	154.0	11.8	38.5	0	0	-59871	
		205.2	0	0	0	0	-42165	$(\Delta H_{298}^\circ \cdot \text{生成})$
氧化镁 $MgO$	$C_P$ 固	49.0	3.1	-11.4	0	0	298~3098K	$T_M=3098K$
	液	60.7	0	0	0	0	3098~3533K	
	$H_f^\circ - H_{298}^\circ$	49.0	1.6	11.4	0	0	-18568	
		60.7	0	0	0	0	37999	$(\Delta H_{298}^\circ \cdot \text{生成})$
	$S_f^\circ$	49.0	3.1	5.7	0	0	-259.4	固 - -601.6
		60.7	0	0	0	0	-319.0	
氢氧化镁 $Mg(OH)_2$	$C_P$ 固	47.0	104.0	0	0	0	298~541K	$\Delta H_{298}^\circ$ ·生成
	$H_f^\circ - H_{298}^\circ$	47.0	51.5	0	0	0	-18577	- -925.3
	$S_f^\circ$	47.0	104.0	0	0	0	-235.3	
石 英 $SiO_2$	$C_P$ 固( $\alpha$ )	43.9	38.8	-9.7	0	0	298~847K	$T_H=847K$
	( $\beta$ )	59.0	10.1	0	0	0	847~1696K	$T_M=1646 \sim 1746K$
	$H_f^\circ - H_{298}^\circ$	43.9	19.4	-9.7	0	0	-18054	
		59.0	5.0	0	0	0	-18601	$(\Delta H_{298}^\circ \cdot \text{生成})$
	$S_f^\circ$	43.9	38.8	4.8	0	0	-225.7	$\alpha = -911.5$
		59.0	10.1	0	0	0	-301.2	

续表附录四

物 质	性 质	$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	$d \times 10^6$	$e \times 10^3$	$f$	
鳞石英 $\text{SiO}_2$	$C_p$ 固( $\alpha$ )	13.7	103.8	0	0	0	298~390K	$T_v = 390\text{K}$
	( $\beta$ )	57.1	11.1	0	0	0	390~1953K	$T_M = 1953\text{K}$
	$H_f^\circ - H_{298}^\circ$	13.7	51.9	0	0	0	-8688	$(\Delta H_{298}^\circ \text{生成})$ $\alpha = -876.7$
		57.1	5.5	0	0	0	-18393	
	$S_f^\circ$	13.7	103.8	0	0	0	-66.2	
		57.1	11.1	0	0	0	-288.6	
方石英 $\text{SiO}_2$	$C_p$ 固( $\alpha$ )	46.9	31.5	-10.1	0	0	298~543K	$T_v = 543\text{K}$
	( $\beta$ )	71.7	1.9	-39.1	0	0	543~1996K	$T_M = 1996\text{K}$
	液	85.8	0	0	0	0	1996~3000K	
	$H_f^\circ - H_{298}^\circ$	46.9	15.7	10.1	0	0	-18761	$(\Delta H_{298}^\circ \text{生成})$ $\alpha = -909.0$
		71.7	0.9	39.1	0	0	-31828	
		85.8	0	0	0	0	44782	
	$S_f^\circ$	46.9	31.5	5.0	0	0	-238.9	
		71.1	1.9	19.5	0	0	-381.1	
		85.8	0	0	0	0	-479.8	
石英玻璃 $\text{SiO}_2$	$C_p$ 固	56.0	15.4	-14.4	0	0	298~2000K	$\Delta H_{298}^\circ \text{生成}$ $= -847.8$
	$\Delta H_f^\circ - H_{298}^\circ$	56.0	7.7	14.4	0	0	-22219	
	$S_f^\circ$	56.0	15.4	7.2	0	0	-284.9	



# 附录五



## 附录六 单位换算和基本物理常数

- 1 微米( $\mu\text{m}$ )= $10^{-6}$ 米(m)  
 1 纳米(nm)= $10^{-9}$ 米(m)  
 1 埃( $\text{\AA}$ )= $10^{-10}$ 米(m)  
 1 英寸(in)=25.44 毫米(mm)  
 1 达因(dyne)= $10^{-5}$ 牛(N)  
 1 达因/厘米(dyne/cm)=1 毫牛/米(mN/m)  
 1 巴(bar)= $10^5$  帕(Pa)= $10^5$  牛/米<sup>2</sup>(N/m<sup>2</sup>)  
 1 毫米汞柱(mmHg)=133.322 帕(Pa)  
 1 大气压(atm)= $1.01325 \times 10^5$  帕(Pa)  
 1 磅/英寸<sup>2</sup>(PSi)= $6.8946 \times 10^3$  帕(Pa)  
 1 泊(P)=0.1 帕·秒(Pa·s)  
 1 帕·秒(Pa·s)=1 千克/米·秒(kg/m·s)  
 1 焦(J)= $10^7$  尔格(erg)  
 1 热化学卡(cal)=4.184 焦(J)  
 1 电子伏特(eV)= $1.6022 \times 10^{-19}$ 焦(J)

\* \* \*

## 附录七 国际单位制(SI)中基本常数的值

物理量	符号	值
真空中光速	$c$	$2.98 \times 10^8$ m/s [米·秒 <sup>-1</sup> ]
电子的电荷	$e$	$1.602 \times 10^{-19}$ C [库]
电子的质量	$m$	$9.109 \times 10^{-31}$ kg [千克]
玻尔兹曼常数	$k$	$1.380 \times 10^{-23}$ J·K <sup>-1</sup> [焦·开 <sup>-1</sup> ]
普朗克常数	$h$	$6.626 \times 10^{-34}$ J·s [焦·秒]
阿伏加德罗数	$N$	$6.023 \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> [摩 <sup>-1</sup> ]
摩尔气体常数	$R$	$8.314$ J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> [焦·摩 <sup>-1</sup> ·开 <sup>-1</sup> ]
标准状况下理想 气体摩尔体积	$V_m$	$22.41 \times 10^{-3}$ m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> [米 <sup>3</sup> ·摩 <sup>-1</sup> ]
真空电容率	$\epsilon_0$	$8.854 \times 10^{-12}$ F·m <sup>-1</sup> [法·米 <sup>-1</sup> ]

## 参 考 文 献

- 1 陆佩文等编. 硅酸盐物理化学, 东南大学出版社, 1991
- 2 浙江大学等. 硅酸盐物理化学, 中国建筑工业出版社, 1980
- 3 叶瑞伦等. 无机材料物理化学, 中国建筑工业出版社, 1986
- 4 南京化工学院等. 陶瓷物理化学, 中国建筑工业出版社, 1981
- 5 W·D·金格瑞等著. 清华大学无机非金属材料教研组译. 陶瓷导论, 中国建筑工业出版社, 1982
- 6 K·M·罗尔斯等著. 范玉殿等译. 材料科学与材料工程导论, 科学出版社, 1982
- 7 H·舒尔兹著. 黄照柏译. 陶瓷物理及化学原理, 中国建筑工业出版社, 1983
- 8 R·帕姆普奇著. 杨宇乾等译. 陶瓷材料性能导论, 中国建筑工业出版社, 1984
- 9 罗谷风. 结晶学导论, 地质出版社, 1985
- 10 陈武等. 矿物学导论, 地质出版社, 1985
- 11 翁臻培等. 结晶学, 中国建筑工业出版社, 1986
- 12 P·贝尔塔等著. 侯立松等译. 玻璃物理化学导论, 中国建筑工业出版社, 1983
- 13 A·A·阿本著. 谢于琛等译. 玻璃化学, 中国建筑工业出版社, 1981
- 14 干福熹. 光学玻璃, 科学出版社, 1960
- 15 邱关明等编著. 玻璃形成学, 兵器工业出版社, 1987
- 16 H·范·奥尔芬著. 许冀泉等译. 粘土胶体化学导论, 农业出版社, 1982
- 17 张孝文等. 固体材料结构基础, 中国建筑工业出版社, 1980
- 18 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册, 冶金出版社, 1981
- 19 B·N·巴布什金等著. 蒲心诚等译. 硅酸盐热力学, 中国建筑工业出版社, 1983
- 20 桐山良一著. 周孝樟译. 结构无机化学, 人民教育出版社, 1981
- 21 黄勇等编. 相图与相变, 清华大学出版社, 1987
- 22 张圣弼等编. 相图原理计算及在冶金中的应用, 冶金工业出版社, 1986
- 23 南京大学物理化学教研组等编. 物理化学, 人民教育出版社, 1961
- 24 徐祖耀. 陶瓷中的相变材料研究学报 Vol 8, No. 1(1994)
- 25 松山芳治等著. 周安生等译. 粉末冶金学, 科学出版社, 1978
- 26 郁国城. 碱性耐火材料理论基础(现代冶金丛书), 上海科学技术出版社, 1982
- 27 徐祖耀著. 相变原理, 科学出版社, 1988
- 28 日本化学会编. 董万堂等译. 无机固态反应, 科学出版社, 1985
- 29 方俊鑫等编. 固体物理学, 上海科学技术出版社, 1980
- 30 王竹溪著. 统计物理学导论, 人民教育出版社, 1978
- 31 L. Rence. *Physical Ceramic for Engineer*, Landon 1964
- 32 A. M. Aper *Phase Diagrams*, Vol V, New York 1978
- 33 C. H. P lupis *Chemical Thermodynamics of Materials*. Amsterdam, North Holland 1983
- 34 Burus. R. G. *Mineralogical Application of Crystal Field Theory*, Cambridge 1970
- 35 F. C. Phillips, *An Introduction to Crystallagraphy*, New York 1971
- 36 E. M. Levin, *Phase Diagrams for Cermists*, Vol(I, II, III, IV), 1956-1981
- 37 C. N. Rao, *Phase Transition in Solids*, Great Britain 1978.
- 38 R. J. Brook, *Controlled Grain Growth, Treatise on Materials Science and Technology*, Vol 9. pp. 331,

1976.

39 *Defect and Diffusion in Solid-an Introduction Materials Monographs*, No 5. 1980.

40 G. C. Kuczynski, *Sintering-New Development*, 1979.

41 G. C. Kuczynski, *Sintering Processes*, 1983.

