

“材料科学基础”国家级精品课程教材
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
教育部高等教育百门精品课程教材建设计划立项研究项目
普通高等学校材料科学与工程类专业新编系列教材

Fundamentals of Materials Science

材料科学基础

(第2版)

张联盟 黄学辉 宋晓岚 编

Wuhan University of Technology Press
武汉理工大学出版社

2 晶体结构

本章提要

人们使用的材料绝大多数属于固体材料,其中大多数材料中质点的排列具有周期性和规则性,属于晶态材料。不同的晶体,其质点间结合力的本质不同,质点在三维空间的排列方式不同,使得晶体的微观结构各异,反映在宏观性质上,不同晶体具有截然不同的性质。要描述晶体的微观结构,需要具备结晶学方面的基本知识。本章主要从微观层次出发,介绍结晶学的基本知识,奠定描述晶体中质点空间排列的科学基础;从认识论的角度出发,首先认识质点排列规则的理想晶体,建立理想晶体中质点空间排列的立体图像,进一步理解晶体的组成-结构-性质之间的相互关系及其制约规律。为了解实际材料结构以及材料设计、开发和应用奠定必要的基础。

2.1 结晶学基础

2.1.1 空间点阵

晶体(Crystal)是离子、原子或分子按一定的空间结构排列所组成的固体,其质点在空间的分布具有周期性和对称性,因而,晶体具有规则的外形。习惯上,人们常用空间几何图形来抽象地表示晶体结构,即把晶体质点的中心用直线连接起来,构成一个空间网格,此即晶体点阵(Lattice),如图 2.1 所示。质点的中心位置,称为点阵的结点。点阵中结点仅有几何意义,并不真正代表任何质点。如果把特定的结构基元(离子、原子或分子)放置于不同点阵的结点上则可以形成各种各样的晶体结构。

由图 2.1 可以看出,晶体可看作是由一个结点沿三维方向按一定距离重复地出现结点而形成的。每个方向上结点间的距离称为该方向上晶体的周期。显然,同一晶体,不同方向的周期不一定相同。由于晶体具有周期性,因此,可以从晶体中取出一个单元,表示晶体结构的特征。同一空间点阵,取单元的方法可以不同。如图 2.1 中实线所表示的不同单元,都可以把该晶格的特征表示出来。为了使这个单元尽量简单,同时又能充分表现出晶体的结构特点,结晶学所选取的单元须具备如下条件:(1) 单元应能充分表示出晶体的对称性;(2) 单元的三条相交边棱应尽可能相等,或相等的数目尽可能地多;(3) 单元的三棱边的夹角要尽可能地构成直角;(4) 单元的体积应尽可能地小。按照上述原则取出的最小重复单元称为晶胞,即晶胞是从晶体结构中取出来的反映晶体周期性和对称性的重复单元。

晶胞的形状和大小可以用 6 个参数来表示,此即晶胞参数,它们是 3 条边棱的长度 a 、 b 、 c 和 3 条边棱的夹角 α 、 β 、 γ ,如图 2.2 所示。晶胞参数确定之后,晶胞和由它表示的晶格也随之确定,方法是将该晶胞沿三维方向平行堆积即构成晶格。

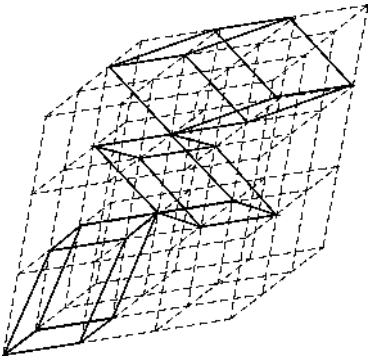


图 2.1 晶体点阵及晶胞的不同取法

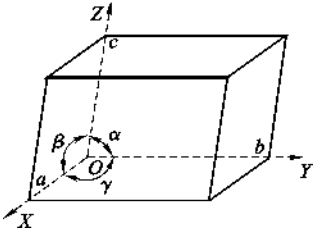


图 2.2 晶胞坐标及晶胞参数

空间点阵中所有阵点的周围环境都是相同的,或者说,所有阵点都具有等同的晶体学位置。布拉菲(Bravais)通过数学运算指出:依据晶胞参数之间关系的不同,可以把所有晶体的空间点阵划归为 7 类,即 7 个晶系,见表 2.1。按照点阵在空间排列方式不同,有的只在晶胞的顶点,有的还占据上下底面的面心、各面的面心或晶胞的体心等位置,7 个晶系共包括 14 种点阵,称为布拉菲点阵(Bravais Lattice)。

表 2.1 布拉菲点阵的结构特征

晶 系	晶胞参数关系	点阵名称	阵点坐标
三斜 (triclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	$[0,0,0]$
单斜 (monoclinic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜 底心单斜	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$
斜方(正交) (orthorhombic)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单斜方 体心斜方 底心斜方 面心斜方	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0][\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}][0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$
三方(菱方) (rhombohedral)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单三方	$[0,0,0]$
四方(正方) (tetragonal)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方 体心四方	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$
六方 (hexagonal)	$a = b = d \neq c$ ($a = b \neq c$) $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	简单六方	$[0,0,0]$
立方 (cubic)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方	$[0,0,0]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ $[0,0,0][\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0][\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}][0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$

应该注意,空间点阵是从几何角度建立的一种空间构造,其结点周围的环境理所当然是相

同的。晶体的结构是将原子、离子、分子或分子团等结构基元放在空间点阵的阵点上而形成。因此，晶体结构中质点周围的环境不一定是相同的。在图 2.3 所示的结构中，A、B 两种原子周围环境各不相同。然而，如果把相互对应的一对 A、B 原子看成一个阵点，即复合阵点，则每个阵点周围环境就彼此相同了。它们分别由每对 A、B 原子构成简单立方晶体(图 2.3(a))和面心立方晶体(图 2.3(b))，皆为布拉菲点阵中的一种。另外，该结构也可以看作 A 和 B 原子的各一套简单立方格子或面心立方格子按一定规律穿插而成，这种分析方法在描述晶体结构中非常重要。

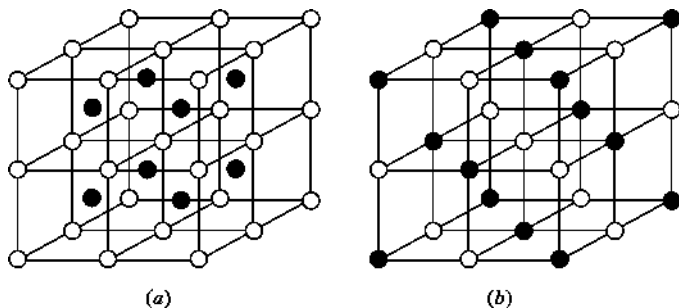


图 2.3 复合阵点构成的晶体点阵结构

(a) 简单立方的 AB 结构 由 A、B 原子的简单立方亚晶格沿体对角线方向位移 $1/2$ 体对角线长度穿插而成；

(b) 面心立方的 AB 结构 由 A、B 原子的面心立方亚晶格沿边棱方向位移 $1/2$ 边长穿插而成

综上所述，晶体结构是指晶体中原子或分子的排列情况，由空间点阵+结构基元而构成，晶体结构的形式是无限多的。空间点阵是把晶体结构中原子或分子等结构基元抽象为周围环境相同的阵点之后，描述晶体结构的周期性和对称性的图像。

2.1.2 结晶学指数

2.1.2.1 晶面指数

晶体是由其组成质点在空间按照一定的周期规律性地排列而构成。可将晶体点阵在任何方向上分解为相互平行的结点平面，这样的结点平面称为晶面。晶面上的结点，在空间构成一个二维点阵。同一取向上的晶面，不仅相互平行，间距相等，而且结点的分布也相同。不同取向的结点平面其特征各异。任何一个取向的一系列平行晶面，都可以包含晶体中所有的质点。

结晶学中经常用 (hkl) 来表示一组平行晶面，称为晶面指数。数字 hkl 是晶面在三个坐标轴(晶轴)上截距的倒数的互质整数比。为了确定晶面指数，在空间点阵中引入坐标系，选取任一结点为坐标原点 O ，以布拉菲晶胞的基本矢量为坐标轴 X 、 Y 、 Z ，如图 2.4 所示。假设晶面在坐标轴上的截距以晶体在该轴上的周期为单位，分别为 m 、 n 、 p ，将它们的倒数依 X 、 Y 、 Z 轴的顺序，化为互质整数比，即 $1/m : 1/n : 1/p = h : k : l$ ，然后将数字 hkl 写入圆括号 $()$ 内，则 (hkl) 即为这个晶面的晶面指数。每一个晶面指数代表一组平行晶面。

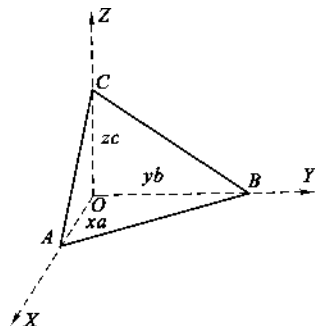


图 2.4 晶面指数的确定

在对称性高的晶体(如立方晶系)中，往往有并不平行的两组以上的晶面，它们的原子排列状况是相同的，这些晶面构成一个晶面族。同一晶面族中，不同

晶面的指数的数字相同,只是数序和正负号不同。通常用晶面族中某个最简便的晶面指数填在大括号 $\{ \}$ 内,作为该晶面族的指数,称为晶面族指数,用符号 $\{hkl\}$ 表示。将 $\{hkl\}$ 中的 $\pm h$ 、 $\pm k$ 、 $\pm l$,改变符号和顺序,进行任意排列组合,就可构成这个晶面族所包括的所有晶面的指数。如 $\{111\}$ 晶面族就包括 (111) 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 8 个不同坐标方位的晶面。实际上,它们在晶体中是 4 个位向不同的平行晶面组,即 4 组独立晶面。同样可推知, $\{110\}$ 晶面族包括 12 个坐标方位不同的晶面,即 6 组独立晶面。同一晶面族各平行晶面的面间距相等。

【例 2.1】 确定图 2.5 中晶面的晶面指数。

【解】 选取坐标系如图 2.5(a),待定晶面在 a 、 b 、 c 轴上的截距分别为 $\frac{1}{2}a$ 、 $\frac{2}{3}b$ 、 $\frac{1}{2}c$;取倒数后得到 $2, \frac{3}{2}, 2$;化为互质整数得到 4、3、4。于是,该晶面的晶面指数为 $(4\ 3\ 4)$ 。图 2.5(b)中标出了各待定晶面的晶面指数。

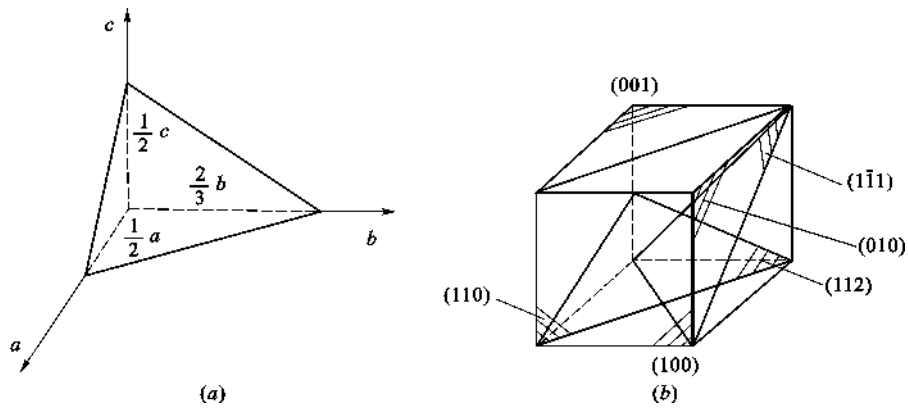


图 2.5 晶面指数的标注

2.1.2.2 晶向指数

晶体点阵也可在任何方向上分解为相互平行的结点直线组,质点等距离地分布在直线上。位于一条直线上的质点构成一个晶向。同一直线组中的各直线,其质点分布完全相同,故其中任何一直线,可作为直线组的代表。不同方向的直线组,其质点分布不尽相同。任一方向上所有平行晶向可包含晶体中所有质点,任一质点也可以处于所有晶向上。

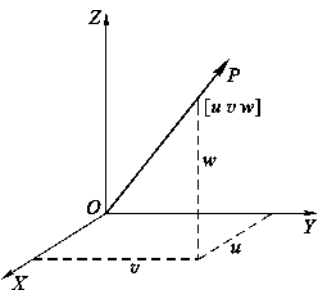


图 2.6 晶向指数的确定

晶向指数用 $[uvw]$ 来表示。其中 u 、 v 、 w 三个数字是晶向矢量在参考坐标系 X 、 Y 、 Z 轴上的矢量分量经等比例化简而得出。为了确定图 2.6 中 OP 的晶向指数,将坐标原点选在 OP 的任一结点 O 点,把 OP 的另一结点 P 的坐标经等比例化简后按 X 、 Y 、 Z 坐标轴的顺序写在方括号 $[\]$ 内,则 $[uvw]$ 即为 OP 的晶向指数。

与晶面族概念相似,晶体中原子排列周期相同的所有晶向为一个晶向族,用 $\langle uvw \rangle$ 表示。同一晶向族中不同晶向的指数,数字组成相同。已知一个晶向指数后,对 $\pm u$ 、 $\pm v$ 、 $\pm w$ 进行排列组合,就可得出此晶向族所有晶向的指数。如 $\langle 111 \rangle$ 晶向族的 8 个晶向指数代表 8 个不同的晶

向; $\langle 110 \rangle$ 晶向族的 12 个晶向指数代表 12 个不同的晶向。

立方晶系的晶面指数和晶向指数如图 2.7 所示。晶面指数和晶向指数对了解晶体中位错的形成与运动、晶体变形等具有重要意义。

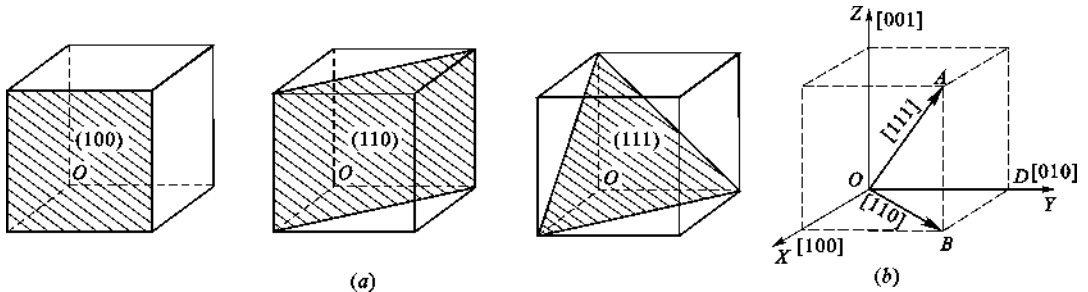


图 2.7 立方晶系的晶面指数和晶向指数

2.1.2.3 六方晶系的晶面指数和晶向指数

六方晶系的晶胞如图 2.8 所示,是边长为 a 、高为 c 的六方棱柱体。这样的晶格,也可以用图 2.8(a)中粗实线所标志的平行六面体晶胞来表示。即采用三轴定向,其中 a 、 b 夹角 120° , c 与 a 、 b 的夹角均为 90° 。三轴定向的缺点是不能显示晶体的 6 次对称及等同晶面关系。实际上,六方晶系的六个柱面是等同的,但在三轴定向中,其指数却分别为 (100) 、 (010) 、 $(\bar{1}10)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 及 $(1\bar{1}0)$ 。在晶向表示上也存在同样的缺点,如 $[100]$ 和 $[110]$ 实际上是等同晶向。为克服此缺点,可采用四轴定向,其中 a 、 b 、 d 三轴间夹角为 120° , c 轴与它们垂直。此时,晶面指数用 $(hkil)$ 来表示,6 个柱面的指数分别为 $(10\bar{1}0)$ 、 $(01\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}100)$ 、 $(\bar{1}010)$ 、 $(0\bar{1}10)$ 和 $(1\bar{1}00)$ 。这六个晶面具有明显的等同性,可归入 $\{1\bar{1}00\}$ 晶面族。

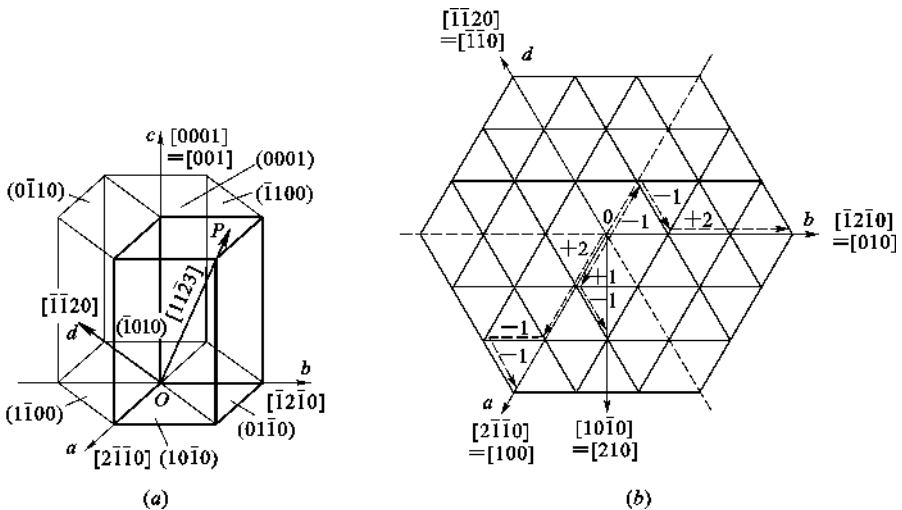


图 2.8 六方晶系的坐标轴及晶面、晶向指数

(a) 晶面、晶向的方位; (b) 同步平移法图示

四轴定向的前三个指数中只有两个是独立的,它们之间的关系为: $i = -(h+k)$, 因第三个指数可由前两个指数求得,故有时将它略去而使晶面指数成为 (hkl) 。

晶向指数和晶向族指数分别用 $[uvw]$ 和 $\langle uvw \rangle$ 来表示。其中 $t = -(u+v)$ 。晶向指数的

确定可以采用同步平移的方法来进行,方法是:(1) 把坐标原点放在待定晶向的任一结点上;(2) 从原点出发,按 a 、 b 、 d 、 c 轴的顺序,以各轴的晶体周期为单位,沿与各轴平行的方向平移到待定晶向的另一个结点上;(3) 将平移的步数依次记下来,等比例化简成最小整数,写进方括号内,即可得到待定的晶向指数。例如,确定图 2.8(b)中 OA 晶向的指数时,由 O 点出发,沿 a 平移 2 个周期,再沿 $-b$ 方向平移 1 个周期,然后沿 $-d$ 方向平移 1 个周期,即回到 OA 晶向上来。显然,沿 c 轴平移为零。于是, OA 的晶向指数为 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 。

2.1.3 晶向与晶面的关系、晶带轴定理

在立方晶系中,同指数的晶面和晶向之间有严格的对应关系,即同指数的晶向与晶面相互垂直,也就是说 $[hkl]$ 晶向是 (hkl) 晶面的法向。

在结晶学中,把同时平行某一晶向 $[uvw]$ 的所有晶面称为一个晶带 (Zone) 或晶带面 (Planes of a Zone),该晶向 $[uvw]$ 称为这个晶带的晶带轴 (Zone Axis),一个晶带中任一晶面 (hkl) 与其晶带轴 $[uvw]$ 之间的关系满足晶带轴定理:

$$hu + kv + lw = 0 \tag{2.1}$$

知道了一个晶带中两个晶面 $(h_1k_1l_1)$ 及 $(h_2k_2l_2)$,则可以通过下式求出该晶带的晶带轴方向 $[uvw]$:

$$\left. \begin{aligned} u &= k_1l_2 - k_2l_1 \\ v &= l_1h_2 - l_2h_1 \\ w &= h_1k_2 - h_2k_1 \end{aligned} \right\} \tag{2.2}$$

式(2.1)和式(2.2)在晶体 X 射线衍射及电子衍射分析中非常重要。另外,晶面间距也是结构测试中一个重要的参数。在简单点阵中,通过晶面指数 (hkl) 可以方便地计算出相互平行的一组晶面之间的距离 d 。计算公式见表 2.2。

表 2.2 不同晶系的晶面间距

晶 系	立 方	正 方	六 方	斜 方
晶面间距	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$	$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$

【例 2.2】 假设三轴定向的晶向指数为 $[UVW]$,则四轴定向的晶向指数为 $[uvtw]$,两者关系为:

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{3}(2U - V) \\ v &= \frac{1}{3}(2V - U) \\ t &= -(u + v) \\ w &= W \end{aligned} \right\} \tag{2.3}$$

试证明之。

【证明】 由于三轴指数和四轴指数描述同一晶向,故,

$$u \mathbf{a} + v \mathbf{b} + t \mathbf{d} + w \mathbf{c} = U \mathbf{a} + V \mathbf{b} + W \mathbf{c} \tag{2.4}$$

由几何关系有:

$$\mathbf{a} + \mathbf{b} = -\mathbf{d} \tag{2.5}$$

再由等价性要求有：

$$t = -(u + v) \quad (2.6)$$

式(2.4)、式(2.5)和式(2.6)联立求解得

$$\left. \begin{aligned} U &= 2u + v \\ V &= 2v + u \\ W &= w \end{aligned} \right\} \quad (2.7)$$

此即式(2.3)的另一形式的表达式,证毕。

式(2.3)和式(2.7)的矩阵表达式如下：

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{2}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ -\frac{1}{3} & \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

$$\begin{bmatrix} U \\ V \\ W \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

【例 2.3】 计算正交晶系的晶面间距。

【解】 如图 2.9 所示,选取坐标原点通过晶面组 (hkl) 中某一晶面,与之平行的相邻晶面与坐标轴相交于 A 、 B 、 C 。过坐标原点作此晶面的法线 ON , 线段 ON 的长度即为晶面间距 d_{hkl} 。法线 ON 与坐标轴 X 、 Y 、 Z 的夹角分别为 α 、 β 和 γ 。由图 2.9 可以得出,

$$\left. \begin{aligned} \cos\alpha &= \frac{ON}{OA} = \frac{d_{hkl}}{OA} \\ \cos\beta &= \frac{ON}{OB} = \frac{d_{hkl}}{OB} \\ \cos\gamma &= \frac{ON}{OC} = \frac{d_{hkl}}{OC} \end{aligned} \right\} \quad (2.10)$$

若 X 、 Y 、 Z 轴上的单位向量分别为 a 、 b 、 c , 则截距 OA 、 OB 、 OC 可以分别表示为 ma 、 nb 和 pc , 于是

$$\cos\alpha = \frac{d_{hkl}}{OA} = \frac{d_{hkl}}{ma}, \quad \cos\beta = \frac{d_{hkl}}{OB} = \frac{d_{hkl}}{nb}, \quad \cos\gamma = \frac{ON}{OC} = \frac{d_{hkl}}{pc} \quad (2.11)$$

式中 m 、 n 、 p 为晶面在坐标轴上截距以各轴向单位向量为单位度量所得的整倍数, 它们与 h 、 k 、 l 具有倒数关系, 故

$$\cos\alpha = \frac{d_{hkl}}{a/h}, \quad \cos\beta = \frac{d_{hkl}}{b/k}, \quad \cos\gamma = \frac{d_{hkl}}{c/l} \quad (2.12)$$

若晶体的三个基本矢量相互垂直, 则其方向余弦间满足 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$, 即

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

或

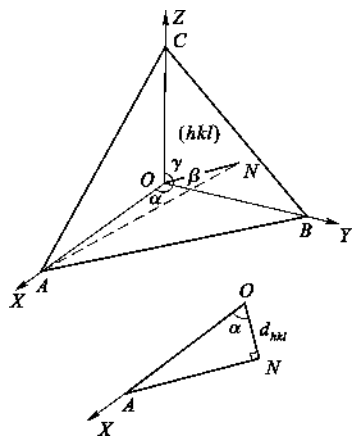


图 2.9 正交晶系晶面间距

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

于是,

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2}} \quad (2.13)$$

此即正交晶系的晶面间距公式。

对于四方晶系,由于 $a=b$,所以,

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \left(\frac{l}{c} \right)^2}} \quad (2.14)$$

对于立方晶系,因 $a=b=c$,于是,

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.15)$$

2.2 晶体中质点的结合力与结合能

2.2.1 晶体中质点间的结合力

2.2.1.1 晶体中键的类型

晶体中的原子之所以能结合在一起,是因为它们之间存在着结合力和结合能。原子结合时其间距在十分之几纳米(nm)的数量级上,因此,带正电的原子核和其带负电的核外电子,必然要和它周围的其他原子中的原子核及电子产生静电库仑力。显然,其中起主要作用的是各原子的最外层电子。按照结合力性质的不同,分为强键力(主价键或化学键)和弱键力(次价键或物理键)。化学键包括离子键(Ionic Bond),共价键(Covalent Bond)和金属键(Metallic Bond)。物理键包括范德华键(Van der Waals Bond)和氢键(Hydrogen Bond)。

离子键是正、负离子依靠静电库仑力而产生的键合。离子键的特点是没有方向性和饱和性。质点之间主要依靠静电库仑力而结合的晶体称为离子晶体。典型的离子晶体是元素周期表中第Ⅰ族碱金属元素和第Ⅶ族卤族元素结合成的晶体,如 NaCl、CsCl 等。离子晶体因其依靠强键力——静电库仑力结合,故其结构非常稳定。反映在宏观性质上,晶体的熔点高,硬度大,导电性能差,膨胀系数小。大多数离子晶体对可见光是透明的,在远红外区有一特征吸收峰(红外光谱特征)。

共价键是原子之间通过共用电子对或通过电子云重叠而产生的键合。共价键的特点是具有方向性和饱和性。靠共价键结合的晶体称为共价晶体或原子晶体。元素周期表中第Ⅳ族元素 C(金刚石)、Si、Ge、Sn(灰锡)等的晶体是典型的共价晶体,它们属金刚石结构。原子晶体具有熔点高,硬度大,导电性能差等特性。各种晶体之间性能差别也很大,例如,熔点方面,C(金刚石)为 3280K, Si 为 1693K, Ge 为 1209K。导电性方面,金刚石是一种良好的绝缘体,而 Si 和 Ge 却只有在极低温度下才是绝缘体,其电阻率随温度升高迅速下降,是典型的半导体材料。

金属键是失去最外层电子(价电子)的原子实和自由电子组成的电子云之间的静电库仑力

而产生的结合。金属键的实质是没有方向性和饱和性的共价键。周期表中第Ⅰ族、第Ⅱ族元素及过渡元素的晶体是典型的金属晶体。它们的最外层电子一般为1~2个,组成晶体时每个原子的最外层电子都不再属于某个原子,而为所有原子所共有,因此可以认为在结合成金属晶体时,失去了最外层电子的原子实“沉浸”在由价电子组成的电子云中。结合力主要是原子实和电子云之间的静电库仑力,对晶体结构没有特殊的要求,只要求排列最紧密,这样势能最低,结合最稳定。金属最显著的物理性质是具有良好的导电性和导热性。金属的结合能比离子晶体和原子晶体要低一些,但过渡金属的结合能则比较大。

范德华键(分子键)是通过“分子力”而产生的键合。分子力包括三种力:葛生力(Keesen Force)——极性分子中的固有电偶极矩产生的力,德拜力(Debye Force)——感应偶极矩产生的力,即极性分子和非极性分子之间的作用力,伦敦力(London Force)——非极性分子中的瞬时电偶极矩产生的力。当分子力不是惟一的作用力时,它们可以忽略不计。分子晶体分极性和非极性两大类。惰性元素在低温下所形成的晶体是典型的非极性分子晶体,它们是透明的绝缘体,熔点极低,Ne、Ar、Kr、Xe晶体的熔点分别为24K、84K、117K、161K。HCl、H₂S等在低温下形成的晶体属于极性分子晶体。

氢键是指氢原子同时与两个电负性很大而原子半径较小的原子(O、F、N等)相结合所形成的键。氢键也具有饱和性,它是一种特殊形式的物理键。冰(H₂O)是一种氢键晶体,铁电材料磷酸二氢钾(KH₂PO₄)亦具有氢键结合。

以上主要根据结合力的性质,把晶体分成5种典型的类型。但对于大多数晶体来说,结合力的性质是属于综合性的。实际上,很多晶体中的键既有离子键成分又有共价键成分,有的甚至还有范德华键或氢键。在复合材料中,其键合作用更为复杂。例如,层状硅酸盐矿物中,其层内靠离子键和共价键键合,层间靠氢键或范德华键结合。石墨结构中,组成石墨的1个碳原子以其最外层的3个价电子与其最近邻的3个原子组成共价键结合,这3个键几乎在同一平面上,使晶体呈层状;另1个价电子则较自由地在整个层中活动,具有金属键的性质,使石墨具有较好的导电性;层与层之间又依靠分子晶体的瞬时电偶极矩的相互作用而结合,使石墨质地疏松且具有滑腻感。

2.2.1.2 晶体中键的表征

实际晶体中的键合作用可以用键型四面体来表示。方法是将离子键、共价键、金属键以及范德华键这4种典型的键分别写在四面体的4个顶点上,构成键型四面体,如图2.10所示。四面体的顶点代表单一键合作用,边棱上的点代表晶体中的键由2种键共同结合,侧面上的点表示晶体由3种键共同结合,四面体内任意一点晶体中的键由4种键共同结合。

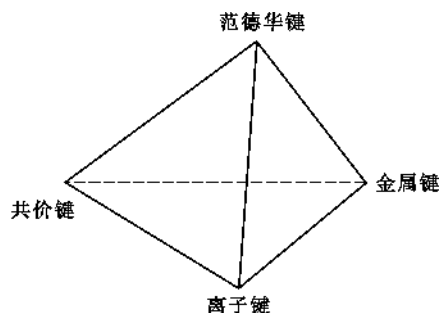


图 2.10 键型四面体

2.2.1.3 晶体中离子键、共价键比例的估算

大多数氧化物及硅酸盐晶体中的化学键主要包含离子键和共价键。为了判断晶体的化学键中离子键所占的比例,可以借助于元素的电负性这一参数来实现。表2.3列出由鲍林(Pauling)给出的元素的电负性值。一般情况下,当同种元素结合成晶体时,因其电负性相同,故形成非极性共价键;当两种不同元素结合成晶体时,随两元素电负性差值增大,键的极性逐

渐增强。因此,可以用下面的经验公式计算由 A、B 两元素组成的晶体的化学键中离子键的百分数:

$$\text{离子键}(\%) = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2\right]$$

(2.16)

式中 $X_A、X_B$ ——A、B 元素的电负性值。

表 2.3 元素的电负性值(鲍林)

H 2.10																
Li 0.98												B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 2.16	Mo 2.16	Tc 2.16	Ru 2.28	Rh 2.20	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.05	I 2.66
Cs 0.79	Bs 0.89	La 1.10	Hf 2.20	Ta 2.36	W 2.36	Re 2.20	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.02	At 2.02

【例 2.4】 计算 MgO 和 GaAs 晶体中离子键成分的多少。

【解】 查元素电负性数据得 $X_{\text{Mg}}=1.31, X_{\text{O}}=3.44, X_{\text{Ga}}=1.81, X_{\text{As}}=2.18$, 则

$$\text{MgO 离子键}(\%) = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(1.31 - 3.44)^2\right] = 0.68$$

$$\text{GaAs 离子键} \% = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(1.81 - 2.18)^2\right] = 0.04$$

由此可见,MgO 晶体的化学键以离子键为主,而 GaAs 则是典型的共价键晶体。

【点评】 除了以离子键、共价键结合为主的混合键晶体外,还有以共价键、分子间键结合为主的混合键晶体,且两种类型的键独立地存在。如,大多数气体分子以共价键结合,在低温下形成的晶体则依靠分子间键结合在一起。石墨的层状单元内共价结合,层间则类似于分子间键。聚合物长链分子内部是共价结合,链间多为分子间键或氢键结合。正是由于结合键的性质不同,才形成了材料结构和性质等方面的差异,从而也满足了工程方面的不同需要。

2.2.2 晶体的结合力与结合能

2.2.2.1 结合力的一般性质

各种不同的晶体,其结合力的类型和大小是不同的,但在任何晶体中,两个质点间的相互作用力或相互作用势能与质点间距离的关系在定性上是相同的。晶体中质点的相互作用分为吸引作用和排斥作用两大类。吸引作用在远距离是主要的,而排斥作用在近距离是主要的。在某一适当距离时,两者作用相抵消,晶体处于稳定状态。吸引作用来源于异性电荷之间的库仑引力。排斥作用来源有二:一是同性电荷之间的库仑力,二是泡利原理所引起的排斥力。

两个原子的相互作用势能 $u(r)$ 的曲线如图 2.11(a) 所示。由势能 $u(r)$ 可以按下式计算相互作用力:

$$f(r) = -\frac{du(r)}{dr}$$

(2.17)

由相互作用力曲线(图 2.11(b))看出,当两原子很靠近时,斥力大于引力,总作用力为斥力, $f(r) > 0$ 。当两原子相距比较远时,引力大于斥力,总的作用力为引力, $f(r) < 0$ 。在某适当距离 r_0 , 引力和斥力抵消, $f(r) = 0$, 即

$$\left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r_0} = 0 \quad (2.18)$$

由此式可以确定原子间的平衡距离 r_0 。还有一个重要的参量,即有效引力最大时,两原子间的距离 r_m 由下式确定:

$$\left| \frac{df(r)}{dr} \right|_{r_m} = - \left. \frac{d^2u(r)}{dr^2} \right|_{r_m} = 0 \quad (2.19)$$

所以这一距离 r_m 对应势能曲线的拐点。

两个原子间的相互作用势能常可以用幂函数来表达:

$$u(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (2.20)$$

式中 r 为两个原子间的距离, A, B, m, n 皆为大于零的常数, 第一项为库仑引力能, 第二项为泡利排斥能。

如果晶体中总的相互作用势能可以视为是原子(离子)对间的相互作用势能之和, 那么, 就可以通过先计算出两个原子之间的相互作用势能, 然后再把晶体结构的因素考虑进去, 综合起来就可以求得晶体的总势能, 这就是经典的处理方法。另外, 也可以通过量子力学方法进行计算。

2.2.2.2 离子晶体晶格能

从能量角度来看, 晶体的结合能 E_b 定义为: 组成晶体的 N 个原子处于“自由”状态时的总能量 E_N 与晶体处于稳定状态时的总能量 E_0 的差值, 即

$$E_b = E_N - E_0 \quad (2.21)$$

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

对于离子晶体而言, 其晶格能 E_L 定义为: 1mol 离子晶体中的正负离子, 由相互远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量。

设晶体中两原子的相互作用势能为 $u(r)$, 则由 N 个原子组成的晶体, 其总的相互作用势能为:

$$u(r) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N u(r_{ij}) \quad (i \neq j) \quad (2.22)$$

式中引入 $\frac{1}{2}$ 因子是由于 $u(r_{ij})$ 和 $u(r_{ji})$ 本是同一对相互作用势能, 故以第 i 个原子与以第 j 个原子作参考点各自计算相互作用势能时, 计算了两次的原因。

另外, 由于晶体表面层原子的数目比晶体内部原子的数目少得多, 如果忽略晶体表面层原子和内部原子对势能贡献的差别, 则不会引起多大的误差。这样式(2.22)还可以简化, 最后得到由 N 个粒子组成的晶体的总相互作用势能为:

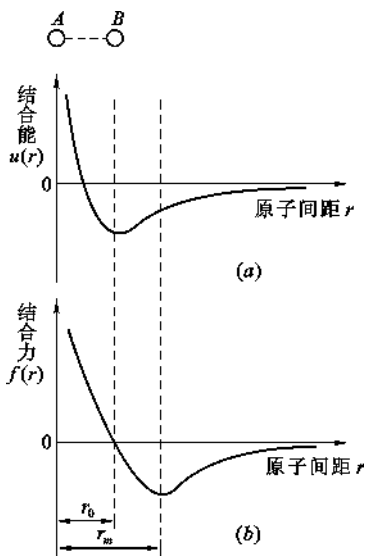


图 2.11 原子间的相互作用

- (a) 相互作用势能和原子间距的关系;
(b) 相互作用力和原子间距之间的关系

$$u(r) = \frac{N}{2} \sum_j u(r_{1j}) \tag{2.23}$$

对于由 N 个正、负离子组成的 AX 型晶体, 设正、负离子的电价分别为 z_1 和 z_2 , 根据式 (2.20) 和式 (2.23), 其总相互作用势能为:

$$u = -\frac{N}{2} \sum_j \left(\pm \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1j}} - \frac{b}{r_{1j}^n} \right) \tag{2.24}$$

括号中第一项的正、负分别对应于异号离子和同号离子之间的相互作用。

设离子间最小距离为 r_0 , 则 $r_{1j} = a_j r_0$, 于是式 (2.24) 可写成:

$$u = -\frac{N}{2} \left(\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \sum_j \pm \frac{1}{a_j} - \frac{1}{r_0^n} \sum_j \frac{b}{a_j^n} \right)$$

令

$$A = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}, B = \sum_j \frac{b}{a_j^n}$$

其中 A 称为马德隆常数 (Madlung Constant), 是一个仅与晶体结构有关的常数。不同晶体结构的马德隆常数列于表 2.4。

表 2.4 晶体结构的马德隆常数 (A 值)

结构类型	NaCl	CsCl	立方 ZnS	六方 ZnS	CaF ₂ (萤石)	TiO ₂ (金红石)	Al ₂ O ₃ (刚玉)
A	1.7476	1.7627	1.6381	1.6413	2.5194	2.4080	4.171

数据来自: W. L. Jolly. *The Principles of Inorganic Chemistry*. McGraw-Hill, 1976.

B 值可通过晶体处于平衡状态时势能最小的条件来求得。

平衡时:

$$\left(\frac{du}{dr} \right)_{r_0} = -\frac{N}{2} \left(-\frac{z_1 z_2 A e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} + \frac{nB}{r^{n+1}} \right)_{r_0} = 0$$

由此得出:

$$B = \frac{A z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1} \tag{2.25}$$

相互作用势能为:

$$u_0 = -\frac{NA z_1 z_2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \tag{2.26}$$

n 称为玻恩指数 (Born Index), 其值大小与离子的电子层结构有关, 列于表 2.5。

表 2.5 玻恩指数 (n 值)

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

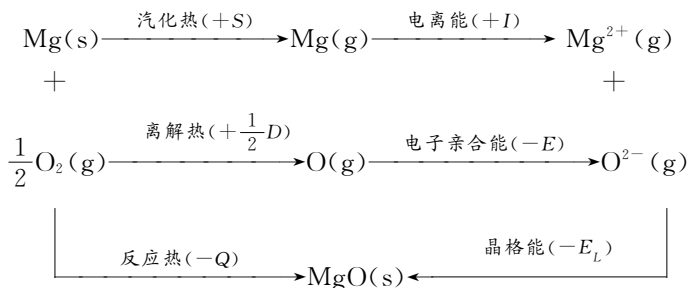
当正、负离子属于不同类型时, n 值取其算术平均值。如 NaCl 的 n 值为 $\frac{(7+9)}{2} = 8$ 。 n 值也可以通过晶体的体积弹性模量 E 由下式计算:

$$n = 1 + \frac{72\pi\epsilon_0 r_0^4}{A e^2} E \tag{2.27}$$

对于 1mol AX 型晶体, 原子总数 $N=2N_0$, N_0 为阿佛加德罗常数。于是, 晶格能 E_L 可由下式计算:

$$E_L = |u_0| = \frac{N_0 A z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.28)$$

【学习指导】 通过对结合能的研究, 可以计算出晶格常数, 体积弹性模量等, 而这些量可以通过实验测量。因此将理论的计算结果与实验作比较, 就可以验证理论的正确性。另外, 也可以通过热力学参量来计算结合能或晶格能。例如, MgO 的晶格能可以通过如下的循环来求得:



根据亥斯(Hess)定律, 晶格能: $E_L = Q + S + I + \frac{1}{2}D - E$ 。

等式右边各参量都可测量, 则晶格能可由实验数据计算出来。另一方面, 结合能的研究也有助于了解组成晶体的质点之间相互作用的本质, 为探索新材料的合成提供理论指导。

【例 2.5】 计算 NaCl 晶体的马德隆常数 $A = \sum_j \pm \frac{1}{a_j}$ 。

【解】 方法 1: 由马德隆常数的定义, 将求和逐项写出并计算。对于 NaCl 晶体结构(参见图 2.15)选取晶胞体心的 Na^+ 离子为参考基准, Na^+ 、 Cl^- 之间平衡距离为 r_0 , 则每个 Na^+ 离子周围有: 6 个距离为 r_0 的 Cl^- 离子; 12 个距离为 $\sqrt{2}r_0$ 的 Na^+ 离子; 8 个距离为 $\sqrt{3}r_0$ 的 Cl^- 离子; 6 个距离为 $\sqrt{4}r_0$, 即 $2r_0$ 的 Na^+ 离子; ……

于是

$$A = \sum_j \pm \frac{1}{a_j} = \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \cdots = 1.7476$$

方法 2: 方法 1 中求和收敛得非常慢, 为此, 可通过一种有效方法, 即设想把晶体分成许多大的晶胞, 使每个晶胞中所包含的正负离子数目相同, 因而每个大晶胞是电中性的。若选取某一大晶胞中心的离子为参考离子, 则其他离子对此参考离子的作用可分为大晶胞内的离子和大晶胞外的离子两部分。由于各大晶胞是电中性的, 如果大晶胞足够大, 那么, 其他大晶胞作为整体对参考离子的作用就很微弱, 所以只要考虑本大晶胞内离子对参考离子的作用即可。如方法 1 中, 取大晶胞中心 Na^+ 的离子为参考离子, 则它到其他离子的距离为:

$$r_{1j} = r_0(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{\frac{1}{2}} = r_0 a_j$$

式中, n_1, n_2, n_3 为整数。 $a_j = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)^{\frac{1}{2}}$ 。

由图 2.15 可以看出, 参考离子最邻近的有 6 个 Cl^- 离子, 其位置可表示为 $(\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1)$, 因而 $a_j = 1$, 但每个离子只有 $\frac{1}{2}$ 是属于本晶胞的。同理, 次邻近有 12 Na^+

离子,其位置可用 $(1,1,0)$ 表示,每个离子的 $a_j=\sqrt{2}$,但每个离子只有 $\frac{1}{4}$ 是属于本晶胞。再次邻近有 8 个 Cl^- 离子,其位置都可用 $(1,1,1)$ 表示,每个离子的 $a_j=\sqrt{3}$,每个离子只有 $\frac{1}{8}$ 是属于本晶胞。于是:

$$A = \sum_j \pm \frac{1}{a_j} = \frac{1}{2} \times \frac{1}{1} \times 6 - \frac{1}{4} \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times 12 + \frac{1}{8} \times \frac{1}{\sqrt{3}} \times 8 = 1.457$$

大晶胞取得越大,结果就会更精确,精确计算的值为 $A=1.747565$ 。

2.3 晶体中质点的堆积

在晶体中,如果原子或离子的最外层电子构型为惰性气体构型或 18 电子构型,则其电子云分布呈球形对称,无方向性。从几何角度来讲,这样的质点在空间的堆积,可以近似地认为是刚性球体的堆积。其堆积应该服从最紧密堆积原理。

2.3.1 最紧密堆积原理与最紧密堆积方式

2.3.1.1 最紧密堆积原理

晶体中各离子间的相互结合,可以看作是球体的堆积。按照晶体中质点的结合应遵循势能最低的原则,从球体堆积的几何角度来看,球体堆积的密度越大,系统的势能越低,晶体越稳定。此即球体最紧密堆积原理。该原理是建立在质点的电子云分布呈球形对称以及无方向性的基础上的,故只有典型的离子晶体和金属晶体符合最紧密堆积原理,而不能用最紧密堆积原理来衡量原子晶体的稳定性。

2.3.1.2 最紧密堆积方式

根据质点的大小不同,球体最紧密堆积方式分为等径球和不等径球两种情况。等径球最紧密堆积有六方最紧密堆积和面心立方最紧密堆积两种。等径球最紧密堆积时,在平面上每个球与 6 个球相接触,形成第 1 层(球心位置标记为 A),如图 2.12 所示。此时,每 3 个彼此相接触的球体之间形成 1 个弧线三角形空隙,每个球周围有 6 个弧线三角形空隙,其中 3 个空隙的尖角指向图的下方(其中心位置标记为 B),另外 3 个空隙的尖角指向图的上方(其中心位置标记为 C),这两种空隙相间分布。第 2 层球放上去时,只有将球心放在第 1 层球所形成的空隙上方,即 B 位或 C 位上方,才能形成最紧密堆积。假设第 2 层球心放在 B 位上方(放在 C 位上方是等价的),则第 3 层球放上去时就有两种情况。其一是第 3 层球放在第 2 层球形成的弧线三角形空隙上方,即第 3 层球的球心正好在第 1 层球的正上方,亦即第 3 层球与第 1 层球的排列位置完全相同,球体在空间的堆积是按照 ABAB... 的层序来堆积。这样的堆积中可以取出一个六方晶胞,故称为六方最紧密堆积,见图 2.13。其二是第 3 层球放在 C 位正上方,与第 2 层球相互交错,这样第 3 层球的排列并不重复,只有第 4 层球放上去时才重复第 1 层球的排列,在空间形成 ABCABC... 的堆积方式。从这样的堆积中可以取出一个面心立方晶胞,故称为面心立方最紧密堆积,见图 2.14(a)。面心立方堆积中,ABCABC... 重复层面平行于(111)晶面,见图 2.14(b)。两种最紧密堆积中,每个球体周围同种球体的个数均为 12。

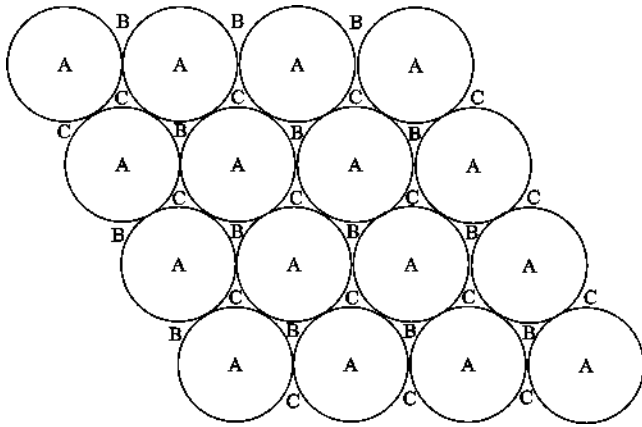


图 2.12 球体在平面上的最紧密堆积

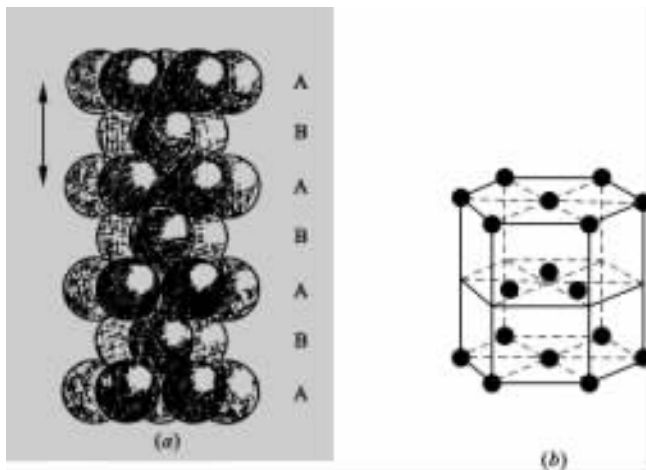


图 2.13 六方最紧密堆积

(a) ABAB...堆积; (b) 六方晶胞

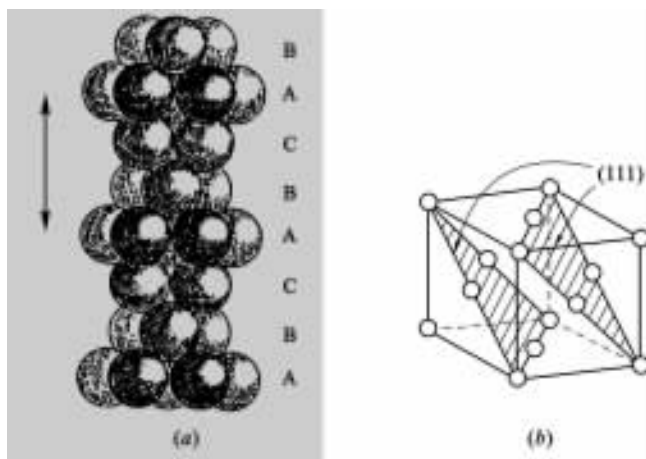


图 2.14 面心立方最紧密堆积

(a) ABCABC...堆积; (b) 晶胞及密堆面的堆积方向

由于球体之间是刚性点接触堆积,所以上述两种最紧密堆积中仍然有空隙存在。从形状上看,空隙有两种:一种是四面体空隙,另一种是八面体空隙。四面体空隙由 4 个球体所构成,球心连线构成一个正四面体。八面体空隙有 6 个球体所构成,球心连线形成一个正八面体。四面体的空间取向有 3 种:上层 1 个球,下层 3 个球(四面体顶点朝上);上层 3 个球,下层 1 个球(四面体顶点朝下);上层 2 个球,下层 2 个球(相当于从垂直于四面体的边棱方向观察)。八面体的空间取向也有 3 种:上层 1 个球,中层 4 个球,下层 1 个球;上层 2 个球,中层 2 个球,下层 2 个球;上层 3 个球,下层 3 个球。可以证明,体积上,四面体空隙小于八面体空隙。

最紧密堆积中空隙的分布情况是:每个球体周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙。从图 2.12 或图 2.13 中可以看出,第 2 层球放在 B 位上时,在 3 个 B 位形成了 3 个四面体空隙,而 3 个 B 位所夹的 A 位正上方形成 1 个四面体空隙,这 4 个四面体空隙与半个 A 球相接触;同理,3 个 C 上位形成了 3 个八面体空隙与半个 A 球接触。故每个球周围有 8 个四面体空隙和 6 个八面体空隙。

n 个等径球最紧密堆积时,整个系统四面体空隙数为 $\frac{n \times 8}{4} = 2n$ 个,八面体空隙数为 $\frac{n \times 6}{6} = n$ 个。

为了表达最紧密堆积中总空隙的大小,通常采用空间利用率(也称为原子堆积系数)来表征。其定义为:晶胞中原子体积与晶胞体积的比值。两种最紧密堆积的空间利用率均为 74.05%,空隙占整个空间的 25.95%。

金属中原子的堆积可以认为是等径球的堆积。在合金和离子晶体中,质点有大有小,质点的堆积属于不等径球堆积。不等径球堆积时,较大球体作等径球的紧密堆积,较小的球填充在大球紧密堆积形成的空隙中。其中稍小的球体填充在四面体空隙,稍大的则填充在八面体空隙,如果更大,则会使堆积方式稍加改变,以产生较大的空隙满足填充的要求。这涉及到配位数的概念。

最紧密堆积只是在不考虑晶体中质点相互作用的物理化学本质的前提下,从纯几何角度对晶体结构的一种描述。实际上,晶体中的质点在结合时,其质点的相对大小,对键性、键强、配位关系、质点间的交互作用等有着决定性的影响。因此,离子晶体的结构不能单从密堆积方面来考虑,它的配位数最多只能是 8。

影响晶体结构的因素有内在因素和外在因素两个方面。内在因素主要包括质点的相对大小、配位关系、离子间的相互极化等。外在因素主要有温度、压力等。

【例 2.6】 试计算等径球面心立方堆积的空间利用率。

【解】 参阅图 2.14(b),晶胞内球体数目为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。若球体半径为 r ,晶胞参数为 a ,则 $\sqrt{2}a = 4r$,即 $a = 2\sqrt{2}r$,于是

$$\text{空间利用率(堆积系数)} PC = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = 0.7405$$

【点评】 同样可以计算出六方密堆积的 PC 亦为 0.7405。通过比较晶体空间利用率的大小,可以判断晶体宏观物理性质密度、折射率等的相对大小,建立起结构和性质之间的相互关系。

2.3.2 内在因素对晶体结构的影响——化学组成与晶体结构的关系

2.3.2.1 质点的相对大小

质点(原子或离子)的相对大小对晶体结构有决定性影响。在晶体中,质点总是在其平衡位置附近作振动,当质点间的结合处于对应条件下的平衡状态时,质点间保持着一定的距离。这个距离反映了质点的相对大小。原子半径的大小与原子处于孤立状态还是处于结合状态有关。

当原子处于孤立状态时,按照原子的电子云结构模型,从理论上讲,其电子云的几率分布在距原子核无穷远的地方仍然存在,但实际上在距原子核中心有限的距离内,其电子云的几率分布很快趋向于零。于是可以定义孤立态原子半径为:从原子核中心到核外电子的几率分布趋向于零的位置间的距离。这个半径亦称为范德华半径。

当原子处于结合状态时,根据 X 射线衍射可以测出相邻原子面间的距离。如果是金属晶体,则定义金属原子半径为:相邻两原子面间距离的一半。如果是离子晶体,则定义正、负离子半径之和等于相邻两原子面间的距离。这时要确定正、负离子半径分别为多少,还要再建立一个关系式,才能求解出正、负离子半径的确切数据。通常有两种方法,其一是哥希密特(Goldschmidt)从离子之间堆积的几何关系出发,并以 O^{2-} 离子半径为 0.132nm , F^- 离子半径为 0.133nm 为基准建立的一套质点间相对大小的数据,称为哥希密特离子半径(离子间的接触半径),其数据见书后附表。其二是鲍林(Pauling)考虑了原子核及其他离子的电子对核外电子的作用后,从有效核电荷的观点出发定义的一套质点间相对大小的数据,称为鲍林离子半径。鲍林认为离子半径主要取决于最外层电子的分布,对于等电子离子来说,离子半径还与作用于其上的有效核电荷($Z-S$)成反比,因此,单价离子半径 r_1 为:

$$r_1 = \frac{C}{Z-S} \quad (2.29)$$

式中 C ——由外层电子主量子数所决定的一个常数;

Z ——原子序数;

S ——屏蔽常数,可由实验求得。

求得单价离子半径 r_1 后,再通过下式换算出多价离子半径 r_m :

$$r_m = r_1 \cdot m^{-\frac{2}{n-1}} \quad (2.30)$$

式中 m ——离子的价数;

n ——玻恩指数。

除此之外,还有察哈里阿森(Zachariasen)离子半径和谢农(Shannon)的有效离子半径。

由此可见,原子半径或离子半径实际上反映了质点间相互作用达到平衡时,质点间距离的相对大小。不同学者给出的离子半径的数据在大小上虽有一定差异,但它们都反映出质点间相对距离这一实质。而这一距离的大小是与离子间交互作用的多种因素有关的,如密堆积时,一个离子周围异种离子的数目应尽可能多;温度升高时,质点间距离增大,故离子半径会相应地增大;压力增大时,离子间距离会缩小,因而离子半径亦会减小。另外,离子间的相互极化作用也会对离子半径有较大的影响。

2.3.2.2 配位数(Coordination Number)与配位多面体

一个原子(或离子)周围同种原子(或异号离子)的数目称为原子或离子的配位数,用 CN

来表示。前已述及,不等径球密堆积时,大球首先按最紧密方式堆积,小球填充在大球密堆积形成的四面体或八面体空隙中,那么究竟多大的球可以填充于四面体空隙,多大的球可以填充于八面体空隙,这取决于离子间的相对大小。在 NaCl 晶体中, Cl^- 离子按照面心立方最紧密方式堆积, Na^+ 离子填充于 Cl^- 离子形成的八面体空隙中。这样,每个 Na^+ 离子周围有 6 个 Cl^- 离子,即 Na^+ 离子的配位数为 6,如图 2.15 所示。而在 CsCl 结构中,每个 Cs^+ 离子位于 8 个 Cl^- 离子简单立方堆积形成的立方体空隙中,即 Cs^+ 离子的配位数为 8,如图 2.16 所示。这是因为离子堆积过程中,为了满足密堆积原理,使系统能量最低而趋于稳定,每个离子周围都应尽可能多地被其他离子所包围。而 Cs^+ 离子半径 (0.182nm) 大于 Na^+ 离子半径 (0.110nm),使得它周围可以容纳更多的异号离子。由此可见,配位数的大小与正、负离子的半径的比值(相对大小)有关。

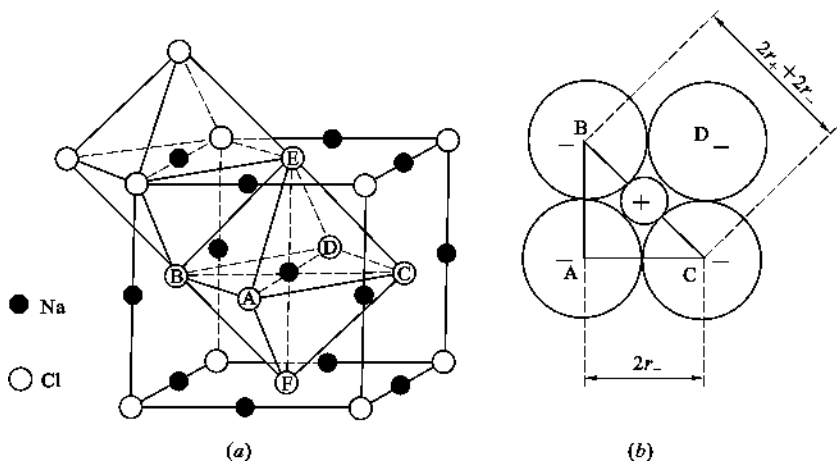


图 2.15 NaCl 晶体中的八面体结构与正八面体中正负离子在平面上的排列

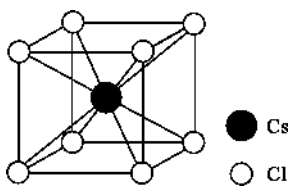


图 2.16 CsCl 晶体结构

现以 NaCl、CsCl 晶体为例分析一下配位数与正负离子半径比之间的关系。从图 2.15(a)中可以看出,位于体心的 Na^+ 离子和 6 个面心上的 Cl^- 离子形成一个钠氯八面体 $[\text{NaCl}_6]$ 。图 2.15(b) 是 $1/2$ 晶胞高度的晶面上,4 个 Cl^- 离子和 1 个 Na^+ 离子的临界接触状况,从中可以取出一个直角三角形,根据边角关系可以得出形成 6

配位的八面体时,正、负离子间都能彼此接触的条件是 $\frac{r_+}{r_-} = 0.414$ 。

如果 $\frac{r_+}{r_-} < 0.414$, 则正、负离子脱离接触,而负离子间彼此接触,这时负离子间斥力很大,系统能量高,结构不稳定,配位数会降低,以使系统引力、斥力达到平衡。当 $\frac{r_+}{r_-} > 0.414$ 时,正、负离子间彼此接触,负离子间脱离接触正、负离子间引力很大,负离子间斥力较小,在一定程度上,系统引力大于斥力,结构稳定。但晶体结构不但要求正、负离子间密切接触,而且还要求正离子周围的负离子尽可能地多,即配位数愈高愈稳定。根据这一原则,从图 2.16 的 CsCl 结构中推出,当 $\frac{r_+}{r_-} = 0.732$ 时,正离子周围可以排列 8 个负离子,即正离子的配位数为 8。这也

是一个正、负离子之间彼此均相互接触的临界状态。当 $\frac{r^+}{r^-} > 0.732$ 时,在一定范围内,8配位仍然稳定。当 $\frac{r^+}{r^-} = 1$ 时,成为等径球堆积,密堆积时配位数为12。由此可见,晶体结构中正、负离子的配位数的大小由结构中正、负离子半径的比值来决定,根据几何关系可以计算出正离子配位数与正、负离子半径比之间的关系,其值列于表2.6。因此,如果知道了晶体结构是由何种离子构成的,则从 $\frac{r^+}{r^-}$ 比值就可以确定正离子的配位数及其配位多面体的结构。常见的配位多面体形状示于图2.17。配位多面体的概念在后面分析晶体结构时是很重要的,因为晶体结构可以用空间群的对称关系来描述,也可以看成是由配位多面体以特定的方式连接而成的结构。这样,一方面可以把复杂结构简化,直观简明地再现晶体结构的基本特点和相互关系;另一方面还可以比较自然客观地在多面体连接的基础上对晶体结构进行对比分类,并且不管质点间结合力的性质是离子键还是共价键,都可以用配位多面体来描述其结构。

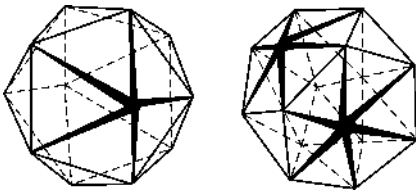


图 2.17 常见配位多面体的形状

表 2.6 正离子配位数与正、负离子半径比之间的关系

$\frac{r^+}{r^-}$	正离子配位数	配位多面体形状	实 例
0.000~0.155	2	哑铃形(直线形)	干冰 CO ₂
0.155~0.225	3	平面三角形或四面体形	B ₂ O ₃ 、CdI ₂
0.225~0.414	4	四面体形	SiO ₂ 、GeO ₂
(0.414~0.732)	4	四方平面形	NaCl、MgO、TiO ₂
0.414~0.732	6	八面体形	CsCl、ZrO ₂ 、CaF ₂
(0.645~1.000)	8	四方反棱柱形	Cu
0.732~1.000	8	立方体形	Cs
1.000	12	立方八面体形 复七面体形	

注:表中 $\frac{r^+}{r^-}$ 的取值范围是 $0.155 \leq \frac{r^+}{r^-} < 0.225$ 时配位数为3,其他类同。在实际晶体中,正离子在其半径允许的情况下,总是要有尽可能多的配位数,使得正、负离子间接触而负离子间稍有间隔,以保证系统处于稳定状态。

值得注意的是在许多硅酸盐晶体中,配位多面体的几何形状不像理想的那样有规则,甚至在有些情况下可能会出现较大的偏差。在有些晶体中,每个离子周围的环境也不一定完全相同,所受的键力也可能不均衡,因而会出现一些特殊的配位情况,表2.7给出了一些正离子与O²⁻离子结合时常见的配位数。

表 2.7 正离子与 O²⁻ 离子结合时常见的配位数

配 位 数	正 离 子
3	B ³⁺
4	Be ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Al ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Si ⁴⁺ , P ⁵⁺
6	Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Nb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺
8	Ca ²⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ , TR ³⁺
12	K ⁺ , Na ⁺ , Ba ²⁺ , TR ³⁺

注:表中 TR³⁺ 代表稀土离子。

从表 2.7 可以看出,在硅酸盐晶体中, Si^{4+} 离子经常以 4 配位形式存在于 4 个 O^{2-} 离子形成的四面体中心,构成硅酸盐晶体的基本结构单元硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 。 Al^{3+} 离子一般位于 6 个 O^{2-} 离子围成的八面体,但也可以取代 Si^{4+} 离子而存在于四面体中心,即 Al^{3+} 与 O^{2-} 可以形成 6 与 4 两种配位关系。因此,在许多铝硅酸盐晶体中, Al^{3+} 一方面以铝氧八面体 $[\text{AlO}_6]$ 形式存在,另一方面也可以以铝氧四面体 $[\text{AlO}_4]$ 形式与硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 一起存在,构成硅(铝)氧骨干。在极少数情况下,如在红柱石晶体中, Al^{3+} 也存在于被 5 个 O^{2-} 所包围的多面体中心。 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 一般则位于 6 个 O^{2-} 离子形成的八面体中心。

影响配位数的因素除正、负离子半径比以外,还有温度、压力、正离子类型以及极化性能等。对于典型的离子晶体而言,在常温常压条件下,如果正离子的变形现象不发生或者变形很小时,其配位情况主要取决于正、负离子半径比,否则,应该考虑离子极化对晶体结构的影响。

2.3.2.3 离子极化

在离子晶体中,通常把离子视作刚性的小球,这是一种近似处理,这种近似仅在典型的离子晶体中误差较小。实际上,在离子紧密堆积时,带电荷的离子所产生的电场,必然要对另一个离子的电子云产生吸引或排斥作用,使之发生变形,这种现象称为极化。极化有双重作用,自身被极化和极化周围其他离子。前者用极化率(α)来表示,后者用极化力(β)来表示。极化率定义为单位有效电场强度(E)下所产生的电偶极矩(μ)的大小,即 $\alpha = \frac{\mu}{E}$ 。极化率反映了离子被极化的难易程度,即变形性的能力。极化力与离子的有效电荷数(Z^*)成正比,与离子半径(r)的 2 次方成反比,即 $\beta = \frac{Z^*}{r^2}$ 。极化力反映了极化周围其他离子的能力。

自身被极化和极化周围其他离子两个作用同时存在,不可分割,但表现的度不尽相同。一般来说,正离子半径较小,电价较高,极化力表现明显,不易被极化。负离子则相反,经常表现出被极化的现象,电价小而半径较大的负离子(如 I^- , Br^- 等)尤为显著。因此,考虑离子间相互极化作用时,一般只考虑正离子对负离子的极化作用,但当正离子为 18 电子构型(如 Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} 等)时,极化率也比较大,正离子也容易变形。此时必须考虑负离子对正离子的极化作用,以及由此产生的诱导偶极所引起的附加极化效应。

极化会对晶体结构产生显著影响,主要表现为极化会导致离子间距离缩短,离子配位数降低;同时变形的电子云相互重叠,使键性由离子键向共价键过渡,最终使晶体结构类型发生变化。

由于离子的极化作用,使其正负电荷中心不重合,产生电偶极矩,见图 2.18(b)。如果正离子的极化力很强,将使负离子的电子云显著变形,产生很大的电偶极矩,加强了与附近正离子间的吸引力,使得正负离子更加接近,距离缩短,配位数降低,如图 2.19 所示。例如银的卤化物 AgCl 、 AgBr 和 AgI ,按正负离子半径比预测, Ag^+ 离子的配位数都是 6,属于 NaCl 型结构,但实际上 AgI 晶体属于配位数为 4 的立方 ZnS 型结构,见表 2.8。这是由于离子间很强的极化作用,使离子间强烈靠近,配位数降低,结构类型发生变化。由于极化使离子的电子云变形失去球形对称,相互重叠,导致键性由离子键过渡为共价键。极化对 AX_2 型晶体结构的影响结果示于图 2.20。

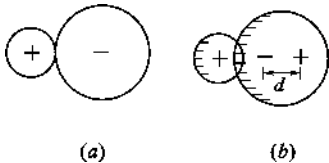


图 2.18 离子极化作用示意图

由于离子的极化作用,使其正负电荷中心不重合,产生电偶极矩,见图 2.18(b)。如果正离子的极化力很强,将使负离子的电子云显著变形,产生很大的电偶极矩,加强了与附近正离子间的吸引力,使得正负离子更加接近,距离缩短,配位数降低,如图 2.19 所示。例如银的卤化物 AgCl 、 AgBr 和 AgI ,按正负离子半径比预测, Ag^+ 离子的配位数都是 6,属于 NaCl 型结构,但实际上 AgI 晶体属于配位数为 4 的立方 ZnS 型结构,见表 2.8。这是由于离子间很强的极化作用,使离子间强烈靠近,配位数降低,结构类型发生变化。由于极化使离子的电子云变形失去球形对称,相互重叠,导致键性由离子键过渡为共价键。极化对 AX_2 型晶体结构的影响结果示于图 2.20。

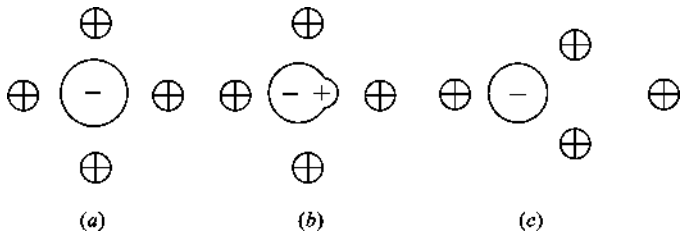


图 2.19 负离子在正离子的电场中被极化使配位数降低

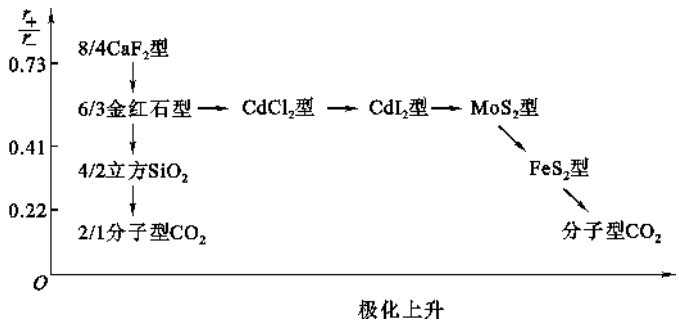


图 2.20 离子极化与 AX_2 型晶体的型变规律

表 2.8 离子极化与卤化银晶体结构类型的关系

	AgCl	AgBr	AgI
Ag^+ 和 X^- 半径之和(nm)	$0.123+0.172=0.295$	$0.123+0.188=0.311$	$0.123+0.213=0.336$
$Ag^+ - X^-$ 实测距离(nm)	0.277	0.288	0.299
极化靠近值(nm)	0.018	0.023	0.037
$\frac{r_+}{r_-}$ 值	0.715	0.654	0.577
理论结构类型	NaCl	NaCl	NaCl
实际结构类型	NaCl	NaCl	立方 ZnS
实际配位数	6	6	4

综上所述,离子晶体的结构主要取决于离子间的数量(反映在原子比例方面),离子的相对大小(反映在离子半径比上)以及离子间的极化等因素。这些因素的相互作用又取决于晶体的化学组成,其中何种因素起主要作用,要视具体晶体而定,不能一概而论。

哥希密特(Goldschmidt)据此于 1926 年总结出结晶化学定律,即“晶体结构取决于其组成基元(原子、离子或离子团)的数量关系、大小关系及极化性能”。数量关系反映在化学式上,在无机化合物晶体中,常按数量关系对晶体结构分类,见表 2.9。

表 2.9 无机化合物结构类型

化学式类型	AX	AX_2	A_2X_3	ABO_3	ABO_4	AB_2O_4
结构类型举例	氯化钠型	金红石型	刚玉型	钙钛矿型	钨酸钙型	尖晶石型
实 例	NaCl	TiO ₂	α -Al ₂ O ₃	CaTiO ₃	PbMoO ₄	MgAl ₂ O ₄

构成晶体的基元的数量关系相同,但大小不同,其结构类型亦不相同。如 AX 型晶体由于

离子半径比不同有 CsCl 型、NaCl 型、ZnS 型等结构,其配位数分别为 8、6 和 4。

有时,组成晶体的基元的数量和大小关系皆相同,但因极化性能不同,其结构类型亦不相同。如 AgCl 和 AgI 均属 AX 型,其 $\frac{r^+}{r^-}$ 比值也比较接近,但因 Cl^- 和 I^- 离子的极化性能不同,使得其结构分别属于 NaCl 型和 ZnS 型。

【例 2.7】 对于 AX 型化合物,当正、负离子为 1 价时,大多数为离子化合物;正负离子为 2 价时,形成的离子化合物减少,ZnS 即为共价型化合物;正负离子为 3 价、4 价时,则形成共价化合物,如 AlN、SiC 等,使解释原因。

【解】 对于 1 价正离子而言,最外层只有 1 个电子,很容易失去,其电负性比较小;对于 1 价负离子而言,最外层有 7 个电子,很容易得到 1 个电子而形成满壳层结构,其电负性比较大。两种 1 价离子形成化合物时因电负性相差较大,故多形成离子化合物。随价态升高,正离子极化能力增强,负离子极化率增大,形成化合物时,极化效应很强。加之两元素之间电负性差值减小,故共价键成分增加,形成共价化合物。

2.3.3 外在因素对晶体结构的影响——同质多晶与类质同晶及晶型转变

2.3.3.1 同质多晶与类质同晶

上面主要讨论了内因(化学组成)与晶体结构的关系,然而外因(温度、压力等)在一定条件下也是决定晶体结构的重要因素。从热力学角度来看,每一种晶体都有其形成和稳定存在的热力学条件。组成相同的物质,在不同的热力学条件下形成的晶体,其结构和性能截然不同。例如金刚石和石墨,化学成分都是碳,但金刚石是在高温和极高的静压力下形成的,属于立方晶系,配位数为 4,而石墨是在常压条件下形成的,属于六方晶系,配位数为 3。这种化学组成相同的物质,在不同的热力学条件下形成结构不同的晶体的现象,称为同质多晶(Polymorphism)现象。由此所产生的每一种化学组成相同但结构不同的晶体,称为变体。例如 SiO_2 晶体就有多种变体, α -石英和 β -石英就是其中的两个,通常用 α 表示高温稳定的变体, β 和 γ 依次表示低温稳定的变体。同质多晶现象在氧化物晶体中普遍存在,对研究晶型转变、材料制备过程中工艺制度的确定等具有重要意义。

在自然界还存在这样一种现象,化学组成相似或相近的物质,在相同的热力学条件下,形成的晶体具有相同的结构,这种现象称为类质同晶(Isomorphism)现象。这是自然界很多矿物经常共生在一起的根源。例如菱镁矿(MgCO_3)和菱铁矿(FeCO_3)因其组成接近,结构相同,因而经常共生在一起。类质同晶对矿物提纯与分离、固溶体的形成及材料改性具有重要意义。

2.3.3.2 同质多晶转变

在同质多晶中,由于各个变体是在不同的热力学条件下形成的,因而各个变体都有自己稳定存在的热力学范围。当外界条件改变到一定程度时,为在新的条件下建立新的平衡,各变体之间就可能发生结构上的转变,即发生同质多晶转变。

根据转变时速度的快慢和晶体结构变化的不同,可将多晶转变分为两类:位移性转变和重建性转变。

位移性转变仅仅是结构畸变,转变前后结构差异小,转变时并不打开任何键或改变最邻近的配位数,只是原子的位置发生少许位移,使次级配位有所改变,如图 2.21 所示的高对称结构

(a)向(b)和(c)结构的转变。由于位移性转变仅仅是键长和键角的调整,未涉及旧键破坏和新键形成,因而转变速度很快,常在一个确定温度下发生。位移性转变也称为高低温性转变。 α -石英和 β -石英在 573°C 的晶型转变属于位移性转变。

从图 2.21 中结构之间的能量关系来看,从高能量的疏松形式的结构(a)转变为低能量的折叠形式的结构(b)或(c),因中心质点与次级配位之间的距离缩短,系统能量降低。因此畸变形式是具有较低结构能量的低温型。

在硅酸盐晶体中具有位移性转变的变体之间,高温型变体常具有较高的对称性和疏松的结构,并有较大的比容、热容和较高的熵,位移性转变可以使结构调整到密实的低能量状态。

重建性转变不能简单地通过原子位移来实现,转变前后结构差异大,必须破坏原子间的键,形成一个具有新键的结构,如图 2.21 中(a)到(d)的转变。因为破坏旧键并重新组成新键需要较大的能量,所以重建性转变的速度很慢。高温型的变体经常以稳状态存在于室温条件下。如 α -石英和 α -磷石英之间的转变。加入矿化剂可以加速这种转变的进行。

【例 2.8】 铁在 912°C ,由 $\gamma\text{-Fe}$ 转变为 $\alpha\text{-Fe}$,计算转变时的体积变化。

【解】 $\gamma\text{-Fe}$ 为面心立方结构, $\alpha\text{-Fe}$ 为体心立方结构,若 Fe 原子半径为 r ,则有 $\sqrt{2}a_{\gamma\text{-Fe}}=4r$ 和 $\sqrt{3}a_{\alpha\text{-Fe}}=4r$ 。

(1) 假定转变前后原子半径不变,则

$$\frac{\Delta V}{V_{\gamma\text{-Fe}}} = \frac{2\left(\frac{4}{\sqrt{3}}r\right)^3 - (2\sqrt{2}r)^3}{(2\sqrt{2}r)^3} = 0.0887$$

表明转变使体积膨胀。

(2) 考虑多晶转变时由于配位数的变化会导致原子半径发生变化。当由 $\gamma\text{-Fe}$ 转变为 $\alpha\text{-Fe}$ 时,配位数由 12 转变为 8,这时原子半径 $r_{\alpha\text{-Fe}}=0.97r_{\gamma\text{-Fe}}$,于是

$$\frac{\Delta V}{V_{\gamma\text{-Fe}}} = \frac{2\left(\frac{4}{\sqrt{3}} \times 0.97r_{\gamma\text{-Fe}}\right)^3 - (2\sqrt{2}r_{\gamma\text{-Fe}})^3}{(2\sqrt{2}r_{\gamma\text{-Fe}})^3} = -0.00641$$

表明转变使体积收缩。

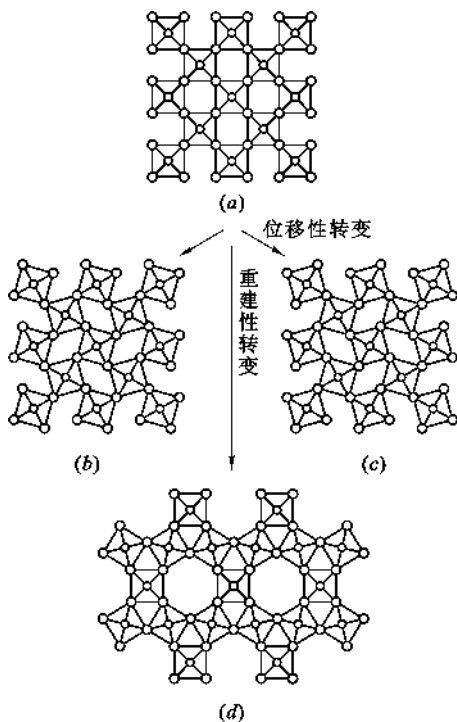


图 2.21 多晶转变类型

(a) 结构的疏松形式;

(b)、(c) 位移性转变形成折叠形式;

(d) 重建性转变形成截然不同的结构形式

2.4 单质晶体结构

同种元素组成的晶体称为单质晶体,包括金属晶体、共价晶体和分子晶体。

2.4.1 金属晶体的结构

2.4.1.1 常见金属晶体结构

典型金属的晶体结构是最简单的晶体结构。由于金属键的性质,使典型金属的晶体具有高对称性、高密度的特点。常见的典型金属晶体是面心立方、体心立方和密排六方 3 种晶体,其晶胞结构如图 2.22 所示。另外,有些金属由于其键的性质发生变化,常含有一定成分的共价键,会呈现一些不常见的结构。锡是 A_4 型结构(与金刚石相似),铈是 A_7 型结构等。

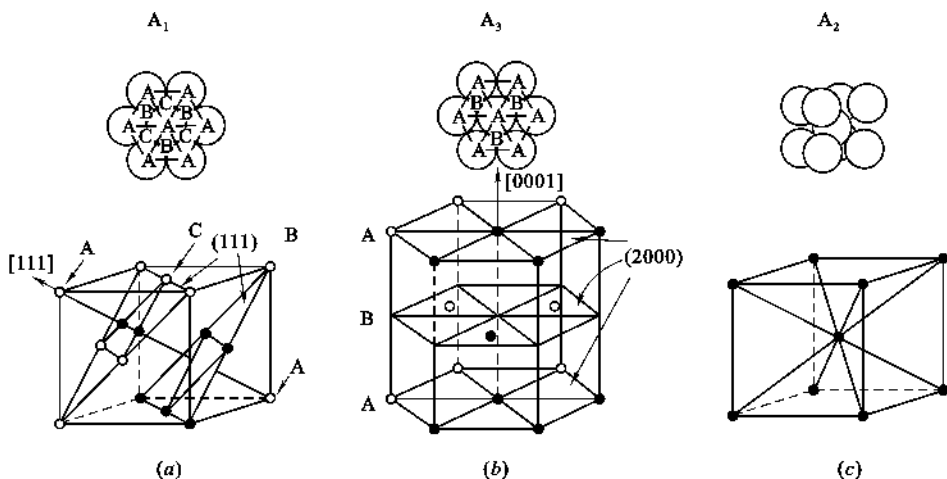


图 2.22 常见金属晶体的晶胞结构

(a) 面心立方(A_1 型); (b) 密排六方(A_3 型); (c) 体心立方(A_2 型)

常见面心立方的金属有 Au、Ag、Cu、Al、 γ -Fe 等,晶格结构中原子坐标分别为 $[0, 0, 0]$, $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$, $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ 。晶胞中所含原子数为 4。乍看起来,晶胞似有 14 个原子,但实际上晶胞顶点的原子为 8 个晶胞所共有,面心处的原子为 2 个晶胞所共有,因此每个晶胞所含原子数为: $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ 。

常见体心立方的金属有 α -Fe、V、Mo 等,晶格中原子坐标为 $[0, 0, 0]$, $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ 。晶胞中原子数为: $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。

Zn、Mg、Li 等是常见的密排六方结构的金属,原子分布除了简单六方点阵的每个阵点 $[0, 0, 0]$ 上有原子外,在六方棱柱体内还有 3 个原子。如用平行六面体坐标表示,其坐标为 $[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}]$ 或 $[\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}]$ 。在六方柱晶胞中,顶点的每个原子为 6 个晶胞所共有,上下底面中心的原子为 2 个晶胞所共有,所以六方柱晶胞所包含的原子数为: $12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$ 。

2.4.1.2 金属中原子紧密堆积的化学基础

在常见金属晶体结构中,大多数金属中的原子之所以能实现紧密堆积,是由这些金属原子的电子构型所决定的。由于金属元素的最外层电子构型多数属于 s 型,而 s 型轨道没有方向性,它可以与任何方向的相邻原子的 s 轨道重叠,相邻原子的数目在空间几何因素允许的情况下并无严格的限制,因此,金属键既没有方向性,也没有饱和性。当由数目众多的 s 轨道组成晶体时,金属原子只有按紧密的方式堆积起来,才能使各个 s 轨道得到最大程度的重叠,使晶体结构最为稳定。

2.4.1.3 金属原子形成晶体时结构上的差异

为什么有的金属形成 A_1 型结构,而有的形成 A_2 或 A_3 型结构? 首先考察一下 A_2 型金属晶体结构的形成情况。许多金属单质采用体心堆积(A_2 型)结构,然而,体心堆积不是最紧密堆积。这说明影响晶体结构的因素除了堆积紧密以外,还有其他原因,如参与成键的价电子数及其轨道的影响等。周期表中 I A 族的碱金属和 I B 族的铜、银、金两系列之间的差别是比较典型的。碱金属原子最外层电子皆为 ns^1 ,为了实现最大程度的重叠,原子之间相互靠近一些较为稳定,配位数为 8 的一圈其键长比配位数为 12 的一圈之键长短一些,即 A_2 型结构对碱金属来说是合适的、稳定的。铜、银、金元素在其最外层电子 $4s^1$ 、 $5s^1$ 、 $6s^1$ 内都具有 d^{10} 的电子构型,这意味着 d 轨道 5 个方向全被电子占满。这些不参与成键的 d 轨道在原子进一步靠近时产生斥力,使原子不能进一步接近,因此,接触距离较大的 A_1 型结构就比较稳定。这就是铜、银、金都具有 A_1 型结构的原因。

A_1 和 A_3 型最紧密堆积结构之间也有差异。在两种结构中每个原子周围均有 12 个最近邻原子,其距离为 r ;有 6 个次近邻原子,其距离为 $\sqrt{2}r$;从第 3 层近邻起,两种堆积有一定差别。根据计算,这种差别可以导致六方最紧密堆积的自由焓比面心立方最紧密堆积的自由焓低 0.01% 左右。所以,有些金属常温下采用六方最紧密堆积,而在高温下由于 A_1 的无序性比 A_3 大,即 A_1 型比 A_3 型具有更高的熵值,所以由 A_3 型转变到 A_1 型时,熵变 $\Delta S > 0$ 。本来这两种结构之间自由焓差值不大,若温度升高, $T\Delta S$ 增大, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$,因此,高温下 A_1 型结构比较稳定。

2.4.1.4 金属键的结构特征及金属的特性

(1) 金属或合金在组成上不遵守定比或倍比定律

就键的特点而言,金属键和离子键都没有方向性和饱和性,但在结合成晶体时情况却不相同。在离子晶体中,为了保持电中性,正负离子在数目上应该具有一定比例,即离子晶体中的正负离子在数目上符合化学中的定比或倍比定律。在金属或合金中,电中性并不取决于各种原子的相对数目,因此,金属往往很容易形成成分可变、不遵守定比或倍比定律的金属化合物。

(2) 金属或合金在力学性能上表现出良好的塑性和延展性

金属的导电性和导热性源于金属中的自由电子,但这并未完全反映出金属晶体中的结构特点。金属晶体和非金属晶体在力学性质上差异很大,前者为韧性材料,而后者一般是脆性材料。为了进一步揭示金属晶体中的结构特征及其在性能上的表现,我们来考察一下金属所特有的力学性质——延展性。金属一般都可以被锤打成薄片,而无机非金属材料却不能。金属的范性变形起因于金属中的原子面在外力作用下沿某个特定原子面的某个特定方向的滑移。实验发现,铝晶体受拉力作用后,晶体变长,并不是原子间距增大,而是晶体中各部分沿(111)晶面在[110]方向上移动了原子间距的整数倍(详细情况请参阅“位错的运动”)。所以,晶体虽

然变长,但晶体中原子间距仍然保持原来的周期性而未改变。外力消失后,形变被保持下来,材料表现出塑性。

晶体中的原子面在外力作用下能否顺利实现滑移,取决于晶体中滑移系统(由一个滑移面和一个滑移方向构成一个滑移系统,通常在密排面的密排方向上发生滑移,因为这样滑移阻力小且能很快进入平衡位置)的多少。滑移系统越多,越容易产生塑性变形。反之,滑移系统越少,材料的脆性越大。典型的金属结构,由于结合力没有方向性和饱和性、配位数高、结构简单等原因,对滑移过程的顺利进行,提供了非常有利的条件。对于共价晶体(如金刚石)结构,要使滑移方向、键角方向、滑移周期都刚好一致是比较困难的。在离子晶体中,虽然离子键也没有方向性和饱和性,但滑移过程中在许多方向上有正负离子吸引,相邻同号离子排斥,使滑移过程难以进行。

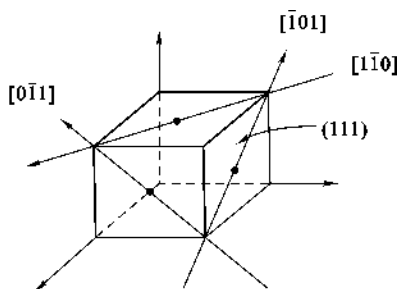


图 2.23 面心立方晶体的滑移系统

在金属晶体中,其延展性也有差异。铜、银、金等金属的延展性非常好,这是因为铜、银、金晶体中存在完整的 d 电子层,d 电子层有互斥作用,使 s 电子重叠时不能进一步靠近,从而形成接触距离较大的 A_1 型结构。而 A_1 型结构比 A_2 、 A_3 型结构和其他更复杂的结构有更多的滑移系统。 A_1 型金属具有 12 个滑移系统,即 4 个 $\{111\}$ 面,该面上原子堆积密度最大,相互平行的原子面间距离也最大。每个晶面有 3 个方向 $[\bar{1}01]$ 、 $[0\bar{1}1]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 可供滑移,故共有 $4 \times 3 = 12$ 个滑移系统,如图 2.23 所示。非金属晶体,如刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)只有 1 个滑移面(001)和 2 个滑移方向,塑性变形受到严格限制,表现出脆性。

2.4.2 非金属元素单质的晶体结构

2.4.2.1 惰性气体元素的晶体

惰性气体在低温下形成的晶体为 A_1 (面心立方)型或 A_3 (六方密堆)型结构。由于惰性气体原子外层为满电子构型,它们之间并不形成化学键,低温时形成的晶体是靠微弱的没有方向性的范德华力直接凝聚成最紧密堆积的 A_1 型或 A_3 型分子晶体。

2.4.2.2 其他非金属元素单质的晶体结构

根据休谟-诺瑟瑞(Hume-Rothery)规则:如果某非金属元素的原子能以单键与其他原子共价结合形成单质晶体,则每个原子周围共价单键的数目为 8 减去元素所在周期表的族数(m),即共价单键数目为 $(8-m)$ 。这个规则亦称为 $(8-m)$ 规则。

如图 2.24 所示,对于第 VII 族元素而言,每个原子周围共价单键个数为 $8-7=1$,因此,其晶体结构是两个原子先以单键共价结合成双原子分子,双原子分子之间再通过范德华力结合形成分子晶体。

对于第 VI 族元素而言,单键个数为: $8-6=2$,故其结构是共价结合的无限链状分子或有限环状分子,链或环之间由通过范德华力结合形成晶体。

对于第 V 族元素而言,单键个数为: $8-5=3$,每个原子周围有 3 个单键(或原子),其结构是原子之间首先共价结合形成有限四面体单元(P)或无限层状单元(As 、 Sb 、 Bi),四面体单元或层状单元之间借助范德华力结合形成晶体。

对于第 IV 族元素来说,单键个数为: $8-4=4$,每个原子周围有 4 个单键(或原子)。其中

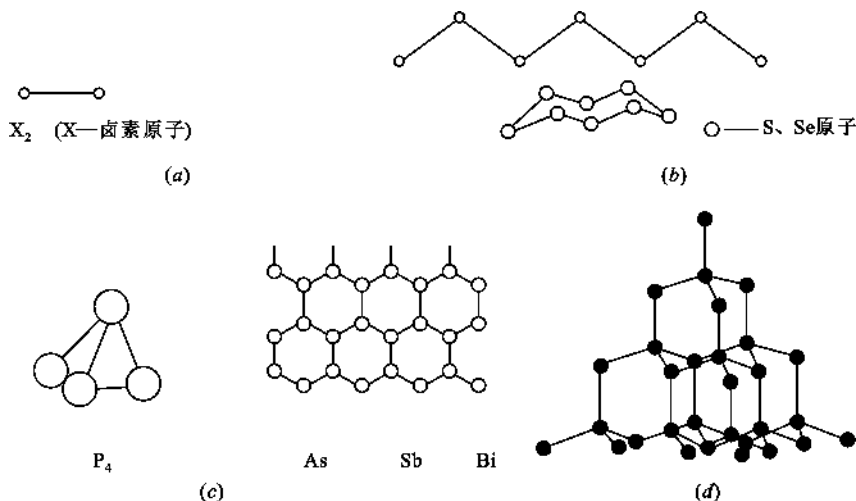


图 2.24 非金属元素单质晶体的结构单元

(a) 第Ⅶ族元素; (b) 第Ⅵ族元素; (c) 第Ⅴ族元素; (d) 第Ⅳ族元素

C、Si、Ge 皆为金刚石结构,由四面体以共顶方式共价结合形成三维空间结构。

值得注意的是 O_2 、 N_2 及石墨(C)不符合 $(8-m)$ 规则,因为它们不是形成单键。 O_2 是 3 键,1 个 σ 键和 2 个三电子 π 键。 N_2 是 1 个 σ 键和 2 个 π 键。石墨是 sp^3 杂化后和同一层上的 C 形成 σ 键,剩余的 p_z 电子轨道形成离域 π 键。

2.5 无机化合物结构

无机化合物结构中没有大的复杂的络离子团,了解这类结构时主要从结晶学角度熟悉晶体所属的晶系,点群、空间群符号,晶体中质点的堆积方式及空间坐标,配位数、配位多面体及其连接方式,晶胞分子数,空隙填充率,空间格子构造,键力分布等;从立体和平面几何方面建立晶胞立体图和投影图的相互关系,并能实现两者的相互转换。最终建立起材料组成-结构-性能之间的相互关系的直观图像。

2.5.1 AX 型结构

AX 型结构主要有 CsCl、NaCl、ZnS、NiAs 等类型的结构,其键性主要是离子键,其中 CsCl、NaCl 是典型的离子晶体,NaCl 晶体是一种透红外材料,ZnS 带有一定的共价键成分,是一种半导体材料,NiAs 晶体的性质接近于金属。

大多数 AX 型化合物的结构类型符合正负离子半径比与配位数的定量关系,见表 2.10。只有少数化合物在 $\frac{r^+}{r^-} > 0.732$ 或 $\frac{r^+}{r^-} < 0.414$ 时仍属于 NaCl 型结构。如 KF, LiF, LiBr, SrO, BaO 等。

表 2.10 AX 型化合物的结构类型与 $\frac{r_+}{r_-}$ 的关系

结构类型	$\frac{r_+}{r_-}$	实例(右边数据为 $\frac{r_+}{r_-}$ 比值)							
CsCl 型	1.000~0.732	CsCl	0.91	CsBr	0.84	CsI	0.75		
NaCl 型	0.732~0.414	KF	1.00	SrO	0.96	BaO	0.96	RbF	0.89
		RbCl	0.82	BaS	0.82	CaO	0.80	CsF	0.80
		PbBr	0.76	BaSe	0.75	NaF	0.74	KCl	0.73
		SrS	0.73	RbI	0.68	KBr	0.68	BaTe	0.68
		SrSe	0.66	CaS	0.62	KI	0.61	SrTe	0.60
		MgO	0.59	LiF	0.59	CaSe	0.56	NaCl	0.54
		NaBr	0.50	CaTe	0.50	MgS	0.49	NaI	0.44
		LiCl	0.43	MgSe	0.41	LiBr	0.40	LiF	0.35
ZnS 型	0.414~0.225	MgTe	0.37	BeO	0.26	BeS	0.20	BeSe	0.18
		BeTe	0.17						

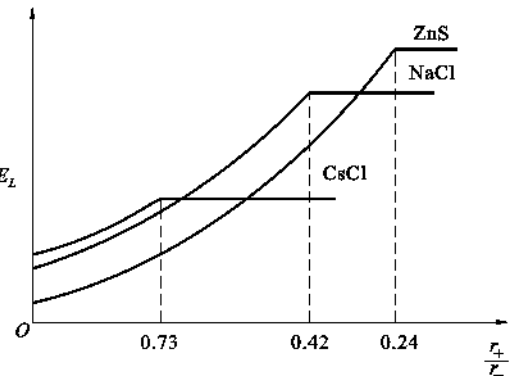


图 2.25 AX 型结构的晶格能与半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ 的关系

最高,结构最稳定,因此,将形成马德隆常数最大的 CsCl 型结构。在负离子半径不变的情况下,随正离子半径 r_+ 减小,晶格能 E_L 递增。当 $\frac{r_+}{r_-}=0.73$ (临界值)时,负离子间相互接触,这时正负离子间距 r_0 不再随正离子半径 r_+ 的减小而递减,晶格能不再增加。因而图 2.25 中的 CsCl 型结构的 $E_L \sim \frac{r_+}{r_-}$ 曲线从 $\frac{r_+}{r_-}=0.73$ 以后变平。NaCl 型结构的稳定性在 $\frac{r_+}{r_-}=1.00 \sim 0.73$ 的范围内与 CsCl 型结构非常接近,因为其晶格能相差很小,在这种情况下,决定晶体结构类型的极化因素就会变得很重要,甚至会起决定性作用。极化的结果,高配位的 CsCl 型结构就会转变成低配位的 NaCl 型结构。这就解释了为什么有些 AX 型晶体在 $\frac{r_+}{r_-}>0.73$ 以后仍然属于 NaCl 型结构,同时也说明了 AX 型结构中 NaCl 型结构为最多的原因。

2.5.1.1 NaCl 型结构

NaCl 属于立方晶系(见图 2.15),晶胞参数的关系是 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,点群 $m3m$,空间群 $Fm3m$ 。结构中 Cl^- 离子作面心立方最紧密堆积, Na^+ 离子填充八面体空隙的 100%;两种离子的配位数均为 6;配位多面体为钠氯八面体 $[\text{NaCl}_6]$ 或氯钠八面体 $[\text{ClNa}_6]$;八面体之

从表 2.10 可以看出,大多数 AX 型晶体属于 NaCl 型结构,为何会出现这种情况? 这可以从晶格能与半径比 $\frac{r_+}{r_-}$ 的关系(如图 2.25 所示)来解释。晶格能正比于马德隆常数 A ,反比于正负离子之间的距离 r_0 ($r_0=r_++r_-$)。马德隆常数的值随化学式中原子数的增加而增大,当化学式中原子数相同时,配位数较高的结构的马德隆常数的值较大(参阅表 2.4)。

从图 2.25 可以看出,当 $\frac{r_+}{r_-}=1$ 时,配位数最高的 CsCl 型结构的马德隆常数最大,晶格能 E_L

间共棱连接(共用两个顶点);一个晶胞中含有 4 个 NaCl“分子”,整个晶胞由 Na^+ 离子和 Cl^- 离子各一套面心立方格子沿晶胞边棱方向位移 $\frac{1}{2}$ 晶胞长度穿插而成。

NaCl 型结构在三维方向上键力分布比较均匀,因此其结构无明显解理(晶体沿某个晶面劈裂的现象称为解理),破碎后其颗粒呈现多面体形状。

常见的 NaCl 型晶体是碱土金属氧化物和过渡金属的 2 价氧化物,化学式可写为 MO ,其中 M^{2+} 为 2 价金属离子。结构中 M^{2+} 离子和 O^{2-} 离子分别占据 NaCl 中 Na^+ 和 Cl^- 离子的位置。这些氧化物有很高的熔点,尤其是 MgO (矿物名称方镁石),其熔点高达 2800°C 左右,是碱性耐火材料镁砖中的主要晶相。

2.5.1.2 CsCl 型结构

CsCl 属于立方晶系,点群 $m\bar{3}m$,空间群 $Pm\bar{3}m$,如图 2.16 所示。结构中正负离子作简单立方堆积,配位数均为 8,晶胞分子数为 1,键性为离子键。CsCl 晶体结构也可以看作正负离子各一套简单立方格子沿晶胞的体对角线位移 $1/2$ 体对角线长度穿插而成。

2.5.1.3 立方 ZnS (闪锌矿, Zinblend)型结构

闪锌矿属于立方晶系,点群 $\bar{4}3m$,空间群 $F\bar{4}3m$,其结构与金刚石结构相似,如图 2.26(a)所示。结构中 S^{2-} 离子作面心立方堆积, Zn^{2+} 离子交错地填充于 8 个小立方体的体心,即占据四面体空隙的 $\frac{1}{2}$,正负离子的配位数均为 4。一个晶胞中有 4 个 ZnS “分子”。整个结构由 Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子各一套面心立方格子沿体对角线方向位移 $\frac{1}{4}$ 体对角线长度穿插而成。由于 Zn^{2+} 离子具有 18 电子构型, S^{2-} 离子又易于变形,因此, Zn-S 键带有相当程度的共价键性质。

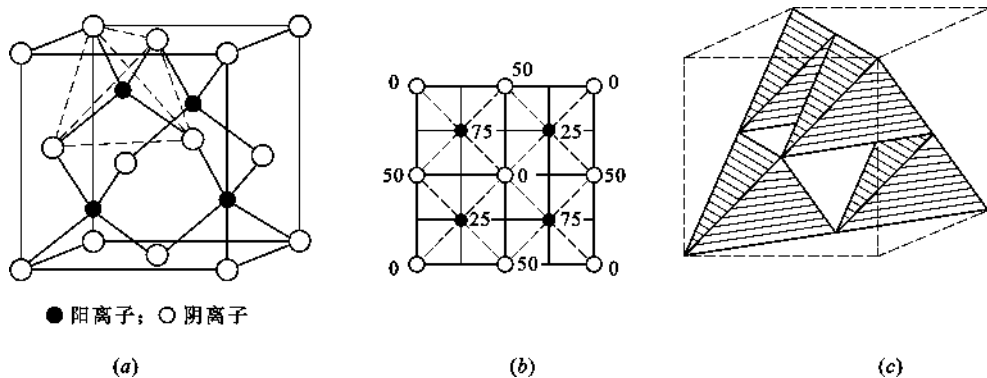


图 2.26 闪锌矿结构

(a) 晶胞结构; (b) (001)面上的投影; (c) $[\text{ZnS}_4]$ 分布及连接

图 2.26(b)是晶胞在(001)面上的投影图,它是把晶胞中所有质点垂直投影某个平面上所得的平面图。投影图中各离子旁边的数字称为标高,它是以投影方向的晶轴长度作为 100 来表示离子在投影方向上所处的高度。离子在晶轴最低处(坐标原点或投影参考面)标记为 0,半高处标记为 50,最高处标记为 100,依次类推。根据晶体的周期性,在 0 处有某种离子,则 100 处必然有同种离子存在。因为位于 0 处的离子,对于下面的晶胞而言则处于 100 处,而 100 处的离子对于上面的晶胞而言则处于 0 处。同理,50 处有某种离子,则 ± 100 的 150 或 -50 处亦会有同种离子出现。图 2.26(c)反映了锌硫四面体 $[\text{ZnS}_4]$ 的分布及连接情况。

常见闪锌矿型结构有 Be、Cd、Hg 等的硫化物、硒化物和碲化物以及 CuCl 及 α -SiC 等。

2.5.1.4 六方 ZnS(纤锌矿, Wurtzite)型结构及热释电性

(1) 结构解析

纤锌矿属于六方晶系, 点群 $6mm$, 空间群 $P6_3mc$, 晶胞结构如图 2.27 所示。

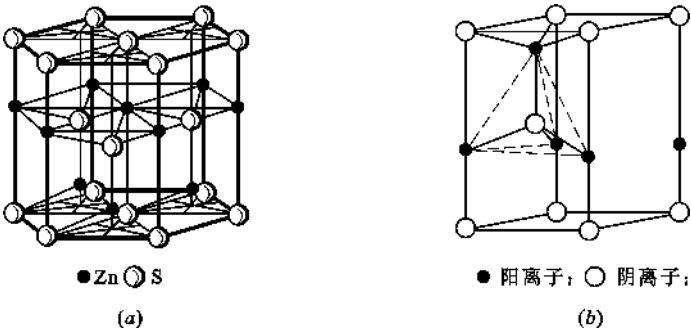


图 2.27 纤锌矿结构

(a) 六方柱晶胞; (b) 平行六面体晶胞

结构中 S^{2-} 作六方最紧密堆积, Zn^{2+} 占据四面体空隙的 $\frac{1}{2}$, Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子的配位数均为 4。六方柱晶胞中 ZnS 的“分子数”为 6, 平行六面体晶胞中, 晶胞分子数为 2。结构由 Zn^{2+} 和 S^{2-} 离子各一套六方格子穿插而成。

常见纤锌矿结构的晶体有 BeO、ZnO、CdS、GaAs 等晶体。纤锌矿和闪锌矿结构中锌硫四面体 $[ZnS_4]$ 均作共顶连接, 但锌硫四面体 $[ZnS_4]$ 层平行排列的方向不同。闪锌矿中四面体层平行于 (111) 面排列, 而纤锌矿中四面体层平行于 (0001) 面排列, 如图 2.28 所示。

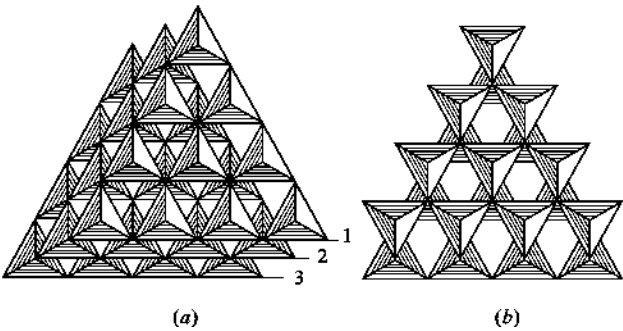


图 2.28 闪锌矿和纤锌矿中锌硫四面体 $[ZnS_4]$ 的排列方式

(a) 闪锌矿中 $[ZnS_4]$ 四面体层在 (111) 面上的排列; (b) 纤锌矿中 $[ZnS_4]$ 四面体层在 (0001) 面上的排列

(2) 纤锌矿结构与热释电性及声电效应

某些纤锌矿型结构, 由于其结构中无对称中心存在, 使得晶体具有热释电性, 可产生声电效应。热释电性是指某些像六方 ZnS 型的晶体, 由于加热使整个晶体温度变化, 结果在与该晶体 c 轴垂直方向的一端出现正电荷, 在相反的一端出现负电荷的性质。晶体的热释电性与晶体内部的自发极化有关。实际上, 这种晶体在常温常压下就存在自发极化, 只是这种效应被附着于晶体表面的自由表面电荷所掩盖, 只有当晶体加热时才表现出来, 故得其名。热释电晶体可以用来作红外探测器。

纤锌矿型结构的晶体,如 ZnS 、 CdS 、 GaAs 等和其他第Ⅱ与第Ⅳ族、第Ⅲ与第Ⅴ族化合物,制成半导体器件,可以用来放大超声波。这样的半导体材料具有声电效应。通过半导体进行声电相互转换的现象称为声电效应。

2.5.2 AX_2 型结构

AX_2 型结构主要有萤石(CaF_2 , Fluorite)型,金红石(TiO_2 , Rutile)型和方石英(SiO_2 , α -Cristobalite)型结构。其中 CaF_2 为激光基质材料,在玻璃工业中常作为助熔剂和晶核剂,在水泥工业中常用作矿化剂。 TiO_2 为集成光学棱镜材料, SiO_2 为光学材料和压电材料。 AX_2 型结构中还有一种层型的 CdI_2 和 CdCl_2 型结构,这种材料可作固体润滑剂。 AX_2 型晶体也具有按 $\frac{r^+}{r^-}$ 选取结构类型的倾向,见表 2.11。

表 2.11 AX_2 型结构类型与 $\frac{r^+}{r^-}$ 的关系

结构类型	$\frac{r^+}{r^-}$	实例(右边数据为 $\frac{r^+}{r^-}$ 比值)							
萤石 (CaF_2)型	≥ 0.732	BaF_2	1.05						
		PbF_2	0.99	SrF_2	0.95	HgF_2	0.84	ThO_2	0.84
		CaF_2	0.80	UO_2	0.79	CeO_2	0.77	PrO_2	0.76
		CdF_2	0.74	ZrO_2	0.71				
		HfF_2	0.67	ZrF_2	0.67				
金红石 (TiO_2)型	0.414~0.732	TeO_2	0.67	MnF_2	0.66	PbO_2	0.64	FeF_2	0.62
		CoF_2	0.62	ZnF_2	0.62	NiF_2	0.59	MgF_2	0.58
		SnO_2	0.56	NbO_2	0.52	MoO_2	0.52	WO_2	0.52
		OsO_2	0.51	IrO_2	0.50	RuO_2	0.49	TiO_2	0.48
		VO_2	0.46						
		MnO_2	0.39	GeO_2	0.36				
α -方石英型	0.225~0.414	SiO_2	0.29	BeF_2	0.27				

2.5.2.1 萤石(CaF_2)型结构及反萤石型结构

萤石属于立方晶系,点群 $m\bar{3}m$,空间群 $Fm\bar{3}m$,其结构如图 2.29 所示。 Ca^{2+} 位于立方晶胞的顶点及面心位置,形成面心立方堆积, F^- 填充在八个小立方体的体心。 Ca^{2+} 离子的配位数是 8,形成立方配位多面体 $[\text{CaF}_8]$ 。 F^- 离子的配位数是 4,形成 $[\text{FCa}_4]$ 四面体, F^- 占据 Ca^{2+} 离子堆积形成的四面体空隙的 100%。该结构也可以看作是 F^- 作简单立方堆积, Ca^{2+} 占据立方体空隙的一半。晶胞分子数为 4。从空间格子方面来看,萤石结构由一套 Ca^{2+} 离子的面心立方格子和 2 套 F^- 离子的面心立方格子相互穿插而成。

结构-性能关系—— CaF_2 与 NaCl 的性质对比; F^- 半径比 Cl^- 小, Ca^{2+} 半径比 Na^+ 稍大,综合电价和半径两因素,萤石中质点间的键力比 NaCl 中的键力强,反映在性质上,萤石的硬度为莫氏 4 级,熔点 1410°C ,密度 $3.18\text{g}/\text{cm}^3$,水中溶解度 0.002;而 NaCl 熔点 808°C ,密度 $2.16\text{g}/\text{cm}^3$,水中溶解度 35.7。

萤石结构的解理性:由于萤石结构中有一半的立方体空隙没有被 Ca^{2+} 填充,所以,在 $\{111\}$ 面网方向上存在着相互毗邻的同号离子层,其静电斥力将起主要作用,导致晶体在平行于 $\{111\}$ 面网的方向上易发生解理,因此萤石常呈八面体解理。

常见萤石型结构的晶体是一些 4 价离子 M^{4+} 的氧化物 MO_2 ,如 ThO_2 , CeO_2 , UO_2 , ZrO_2

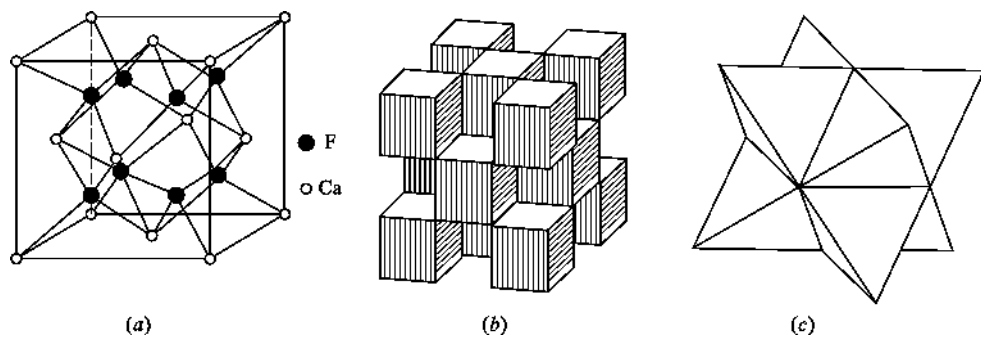


图 2.29 萤石型结构

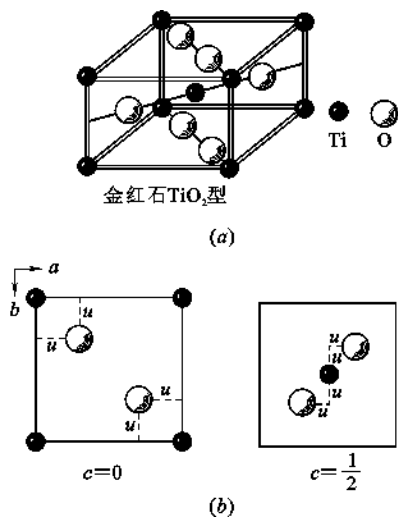
(a) 晶胞结构图; (b) $[\text{CaF}_8]$ 立方体及其连接; (c) $[\text{FCa}_4]$ 四面体及其连接

(变形较大)等。

碱金属元素的氧化物 R_2O 、硫化物 R_2S 、硒化物 R_2Se 、碲化物 R_2Te 等 A_2X 型化合物为反萤石型结构,它们的正负离子位置刚好与萤石结构中的相反,即碱金属离子占据 F^- 离子的位置, O^{2-} 或其他负离子占据 Ca^{2+} 的位置。这种正负离子位置颠倒的结构,叫做反同形体。

2.5.2.2 金红石(TiO_2)型结构

金红石属于四方晶系,点群 $4/mmm$,空间群 $P4/mnm$,其结构如图 2.30 所示。

图 2.30 金红石(TiO_2)型结构

(a) 晶胞结构图; (b) (001)面上的投影图

结构中 O^{2-} 离子作变形的六方最紧密堆积, Ti^{4+} 离子在晶胞顶点及体心位置, O^{2-} 离子在晶胞上下底面的面对角线方向各有 2 个,在晶胞半高的另一个面对角线方向也有 2 个。 Ti^{4+} 离子的坐标是 $(0,0,0)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, O^{2-} 的坐标是 $(u, u, 0)$, $(1-u, 1-u, 0)$, $(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2})$, 其中 $u=0.31$ 。 Ti^{4+} 离子的配位数是 6,形成 $[\text{TiO}_6]$ 八面体。 O^{2-} 离子的配位数是 3,形成 $[\text{OTi}_3]$ 平面三角单元。 Ti^{4+} 填充八面体空隙的 $\frac{1}{2}$ 。晶胞中 TiO_2 的分子数为 2。整个结构可以看作是由 2 套 Ti^{4+} 的简单四方格子和 4 套 O^{2-} 的简单四方格子相互穿插而成。

TiO_2 除金红石型结构之外,还有板钛矿和锐钛矿两种变体,其结构各不相同。常见金红石结构的氧化物有 SnO_2 , MnO_2 , CeO_2 , PbO_2 , VO_2 , NbO_2 等。 TiO_2 在光学性质上具有很高的折射率(2.76),在电学性质上具有高的介电系数。因此, TiO_2 成为制备光学玻璃的原料,也是无线电陶瓷中需要的晶相。

2.5.2.3 碘化镉(CdI_2)型结构

碘化镉属于三方晶系,空间群 $P3m$,是具有层状结构的晶体,如图 2.31(a)所示。 Cd^{2+} 离子位于六方柱晶胞的顶点及上下底面的中心, I^- 位于 Cd^{2+} 三角形重心的上方或下方。每个 Cd^{2+} 处在 6 个 I^- 组成的八面体的中心,其中 3 个 I^- 在上,3 个 I^- 在下。每个 I^- 与 3 个在同一

边的 Cd^{2+} 相配位。 I^- 离子在结构中按变形的六方最紧密堆积排列, Cd^{2+} 离子相间成层地填充于 $\frac{1}{2}$ 的八面体空隙中, 形成了平行于 (0001) 面的层型结构。每层含有 2 片 I^- 离子, 1 片 Cd^{2+} 离子。层内 $[\text{CdI}_6]$ 八面体之间共面连接 (共用 3 个顶点), 见图 2. 31(b), 由于正负离子强烈的极化作用, 层内化学键带有明显的共价键成分。层间通过分子间力结合。由于层内结合牢固, 层间结合很弱, 因而晶体具有平行 (0001) 面的完全解理。

常见 CdI_2 型结构的层状晶体是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等晶体。

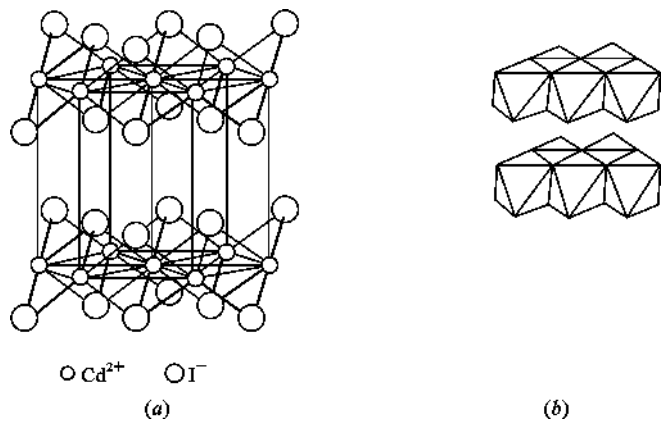


图 2. 31 碘化镉型结构

(a) 晶胞结构图; (b) $[\text{CdI}_6]$ 八面体层及其连接方式

2. 5. 3 A_2X_3 型结构

A_2X_3 型化合物晶体结构比较复杂, 其中有代表性的结构有刚玉 (Corundum) 型结构, 稀土 A、B、C 型结构等。由于这些结构中多数为离子键性强的化合物, 因此, 其结构的类型也有随离子半径比变化的趋势, 如图 2. 32 所示。表 2. 12 列出了一些化合物的结构类型和离子半径比的关系。刚玉型和稀土 C 型结构中正离子配位数都是 6, 但 C 型的 6 配位是将 8 配位中的 O^{2-} 离子的 2 个去掉而成, 因此, 正离子的位置比正常 6 配位要大些。A 型和 B 型结构中正离子虽然都是 7 配位, 但 A 型结构中正离子的位置要大得多。

表 2. 12 A_2X_3 型晶体的结构类型与 $\frac{r_+}{r_-}$ 的关系

结构类型	配位数	实例(右边数据为 $\frac{r_+}{r_-}$ 比值)							
刚玉型	6	α -Al ₂ O ₃	0.364	α -Ga ₂ O ₃	0.443	α -Fe ₂ O ₃	0.457	Ti ₂ O ₃	0.543
C 型	6	Sc ₂ O ₃	0.579	Lu ₂ O ₃	0.607	Er ₂ O ₃	0.636	Dy ₂ O ₃	0.657
B 型	7	Gd ₂ O ₃	0.693	Sm ₂ O ₃	0.714				
A 型	7	Pr ₂ O ₃	0.757	La ₂ O ₃	0.814				

2. 5. 3. 1 刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 型结构

刚玉, 即 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 天然 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶体称为白宝石, 其中呈红色的称为红宝石 (Ruby), 呈蓝色的称为蓝宝石 (Sapphire)。刚玉属于三方晶系, 空间群 $R\bar{3}c$ 。由于其单位晶胞较大且结

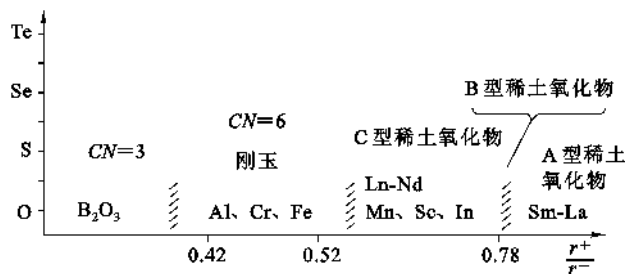


图 2.32 A_2X_3 型结构类型与 $\frac{r^+}{r^-}$ 的关系

构较复杂,因此,以原子层的排列结构和各层间的堆积顺序来说明比较容易理解,见图 2.33。其中 O^{2-} 离子近似地作六方最紧密堆积(HCP), Al^{3+} 离子填充在 6 个 O^{2-} 离子形成的八面体空隙中。由于 $\frac{Al}{O} = \frac{2}{3}$, 所以 Al^{3+} 占据八面体空隙的 $\frac{2}{3}$, 其余 $\frac{1}{3}$ 的空隙均匀分布,见图 2.33(a)。这样 6 层构成一个完整周期,见图 2.33(b),多周期堆积起来形成刚玉结构。结构中 2 个 Al^{3+} 填充在 3 个八面体空隙时,在空间的分布有 3 种不同的方式,见图 2.33(b)和图 2.34(a)。刚玉结构中正负离子的配位数分别为 6 和 4。

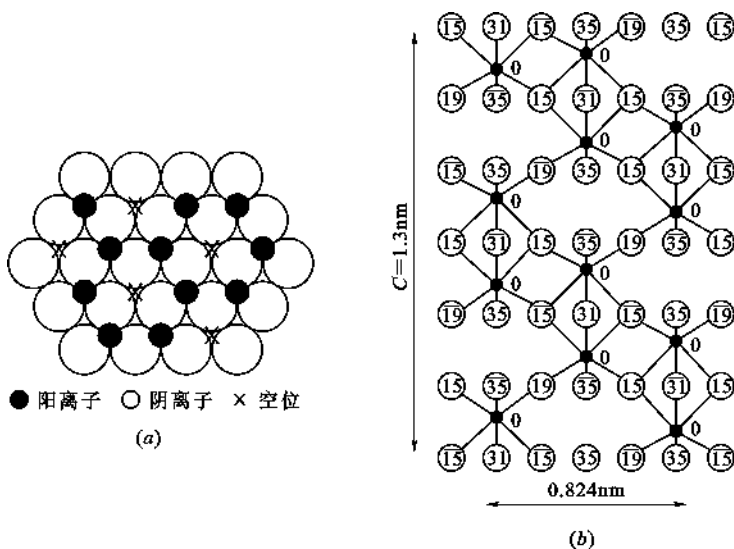


图 2.33 刚玉($\alpha-Al_2O_3$)型结构

(a) 刚玉型结构中正离子的排列;

(b) 刚玉结构在 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 面上的投影,反映出 6 个 Al-O 层在 c 轴方向构成一个周期

刚玉型结构的化合物还有 $\alpha-Fe_2O_3$ (赤铁矿, Hematite), Cr_2O_3 , V_2O_3 等氧化物以及钛铁矿 (Ilmenite) 型化合物 $FeTiO_3$, $MgTiO_3$, $PbTiO_3$, $MnTiO_3$ 等。

刚玉硬度非常大,为莫氏硬度 9 级,熔点高达 $2050^\circ C$,这与 Al—O 键的牢固性有关。 $\alpha-Al_2O_3$ 是高绝缘无线电陶瓷和高温耐火材料中的主要矿物。刚玉质耐火材料对 PbO , B_2O_3 含量高的玻璃具有良好的抗腐蚀性能。

理解 $\alpha-Al_2O_3$ 晶体结构对人造宝石——白宝石、红宝石等晶体的生长具有指导意义,同时,对理解铁电、压电晶体 $FeTiO_3$ 、 $LiSbO_3$ 、 $LiNbO_3$ 的结构也有帮助。图 2.34 示意出这几种

结构之异同。

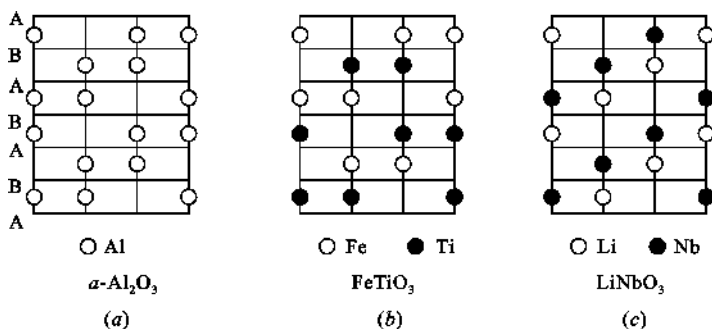


图 2.34 刚玉结构、钛铁矿结构及 LiNbO_3 结构对比示意图

(a) 刚玉结构中 O^{2-} 作 HCP 排列, 显示出 2 个 Al^{3+} 填充以 3 个八面体空隙时在 c 轴方向上的 3 种不同的分布方式;

(b) 钛铁矿结构中 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 取代刚玉中的 Al^{3+} 后交替成层分布于 c 轴方向, 形成钛铁矿结构;

(c) 铌酸锂结构中 Li^+ 和 Nb^{5+} 取代刚玉中的 Al^{3+} 后, 同一层内 Li^+ 和 Nb^{5+} 共存并成层分布于 c 向形成铌酸锂结构

2.5.3.2 C 型稀土化合物结构

C 型稀土化合物主要有 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 、 Sc_2O_3 、 Ti_2O_3 等。这类结构属于立方晶系, 可以通过萤石结构衍生而来, 即将 CaF_2 中的 Ca^{2+} 换成 Mn^{3+} , 将 F^- 的 $\frac{3}{4}$ 换成 O^{2-} , 剩余的 $\frac{1}{4}$ 的 F^- 的位置空着。空位的分布如图 2.35 所示。结构中正负离子的配位数分别为 6 和 4, 其单位晶胞为 CaF_2 的 2 倍。

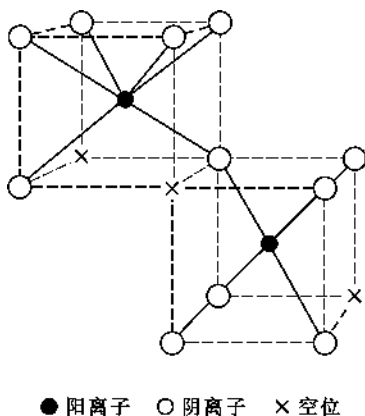


图 2.35 C 型稀土氧化物结构

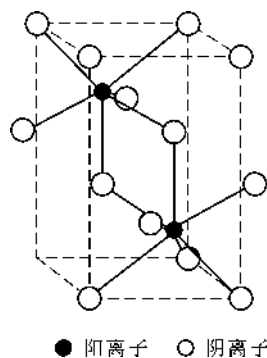


图 2.36 A 型稀土氧化物结构

2.5.3.3 A 型稀土化合物 (La_2O_3) 结构

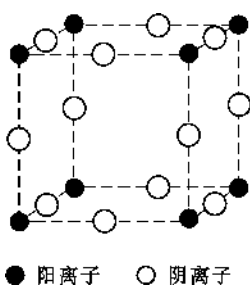
A 型结构属于三方晶系, 正离子配位数为 7, 如图 2.36 所示。该结构可以认为是由 C 型结构的正离子尺寸增大, 再经畸变而形成 7 配位的结构。

2.5.3.4 B 型稀土化合物 (Sm_2O_3) 结构

这种结构配位数亦为 7, 但属于单斜晶系, 是对称性低的复杂结构, 对其结构图不作详细介绍。

2.5.4 AX_3 型和 A_2X_5 型结构

AX_3 型晶体中有代表性的是 ReO_3 , 属于立方晶系, 正负离子配位数分别为 6 和 2, 如图

图 2.37 ReO_3 结构

2.37所示。结构中 $[\text{ReO}_6]$ 八面体之间在三维方向共顶连接来形成晶体结构。该结构的特点是单位晶胞的中心存在很大的空隙。 WO_3 的结构可由 ReO_3 的结构稍加变形而得到。

A_2X_5 型化合物的结构一般都比较复杂,其中有代表性的是 V_2O_5 、 Nb_2O_5 等。 Nb_2O_5 的结构可以由 ReO_3 的结构演变而来。把 ReO_3 结构中八面体的共顶连接方式换成共棱连接,即可形成 Nb_2O_5 结构。

2.5.5 ABO_3 型结构

在含有两种正离子的多元素化合物中,其结构基元的构成分为两类:其一是结构基元是单个原子或离子;其二是络阴离子。络阴离子是由数个原子或离子组成的带电的原子或离子团。其形状一般呈多面体,见图 2.38。络阴离子作为一个整体可以从一个化合物中转移到另一化合物中,在溶液或熔体中,络合离子也能整体存在。在络合离子中,其中心原子与周围配位原子间的化学键都具有共价键成分。若中心原子与配位原子之间依靠纯粹的静电力结合,则不能算作络合离子。例如,在 CaTiO_3 中虽存在 $[\text{TiO}_6]$ 八面体,但并没有独立的 TiO_3^{2-} 络离子存在。当 ABO_3 型结构中的高价正离子B很小时,就不能被 O^{2-} 离子以八面体形式所包围。如 C^{4+} 、 Ni^{5+} 或 B^{3+} 离子等,这时就不能形成钙钛矿(Perovskite, CaTiO_3)型结构,而形成方解石(CaCO_3)或霞石(CaCO_3)型结构。总之,只要这些络合离子与其他离子之间主要以离子键结合,就可以将其归入离子晶体来讨论。

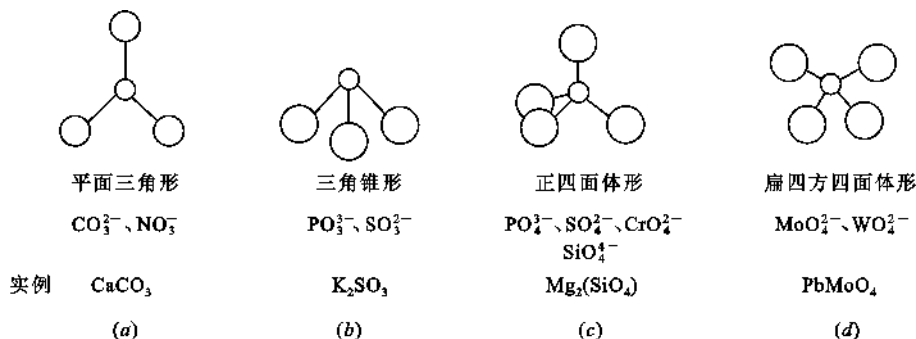


图 2.38 常见络合离子团结构

ABO_3 型结构中,如果A离子与氧离子尺寸相差较大,则形成钛铁矿型结构,如果A离子与氧离子尺寸大小相同或相近,则形成钙钛矿型结构,其中A离子与氧离子一起构成FCC结构。

2.5.5.1 钛铁矿(Ilmenite, FeTiO_3)型结构与光电效应

(1) 结构解析

钛铁矿是以 FeTiO_3 为主要成分的天然矿物,结构属于三方晶系,其结构可以通过刚玉结构衍生而来,见图 2.34。将刚玉结构中的2个3价阳离子用2价和4价或1价和5价的两种阳离子置换便形成钛铁矿结构。

在刚玉结构中,氧离子的排列为HCP结构,其中八面体空隙的 $\frac{2}{3}$ 被铝离子占据,将这些铝离子用两种阳离子置换有两种方式。第一种置换方式是:置换后Fe层和Ti层交替排列构成

钛铁矿结构,属于这种结构的化合物有 MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 FeTiO_3 、 CoTiO_3 、 LiTaO_3 等。第二种置换方式是:置换后在同一层内 1 价和 5 价离子共存,形成 LiNbO_3 或 LiSbO_3 结构,见图 2.34。

(2) 铌酸锂晶体与电光效应

铌酸锂(LiNbO_3)晶体是目前用途最广泛的新型无机材料之一,它是很好的压电换能材料,铁电材料,电光材料,非线性光学材料及表面波介质材料。铌酸锂作为电光材料在光通讯中起到光调制作用。

电光效应是指对晶体施加电场时,晶体的折射率发生变化的效应。有些晶体内部由于自发极化存在着固有电偶极矩,当对这种晶体施加电场时,外电场使晶体中的固有偶极矩的取向倾向于一致或某种优势取向,因此,必然改变晶体的折射率,即外电场使晶体的光率体发生变化。在光通讯中,电-光调制器就是利用电场使晶体的折射率改变这一原理制成的,其工作原理如图 2.39 所示。电光晶体位于起偏镜和检偏镜之间,在未施加电场时,起偏镜和检偏镜相互垂直,自然光通过起偏镜后检偏镜挡住而不能通过。施加电场时,光率体变化,光便能通过检偏镜。通过检偏镜的光的强弱由施加于晶体上的电压的大小来控制,从而实现通过控制电压对光的强弱进行调制的目的。

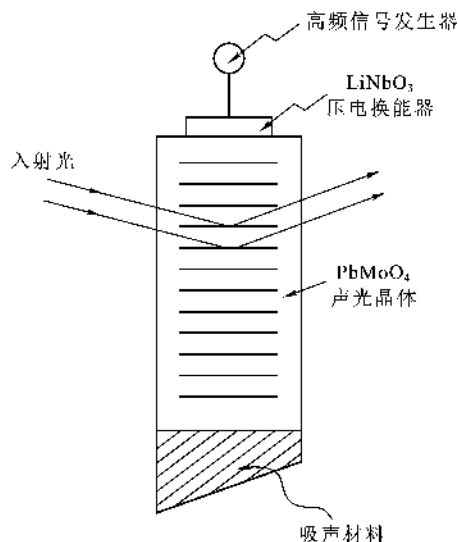


图 2.39 电光调制器工作原理示意图

2.5.5.2 钙钛矿(Perovskite, CaTiO_3)型结构与铁电效应

(1) 结构解析

钙钛矿是以 CaTiO_3 为主要成分的天然矿物,理想情况下其结构属于立方晶系,如图 2.40 所示。结构中 Ca^{2+} 和 O^{2-} 离子一起构成 FCC 堆积, Ca^{2+} 位于顶角, O^{2-} 位于面心, Ti^{4+} 位于体心。 Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 和 O^{2-} 的配位数分别为 12、6 和 6。 Ti^{4+} 占据八面体空隙的 $\frac{1}{4}$ 。 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共顶连接形成三维结构。

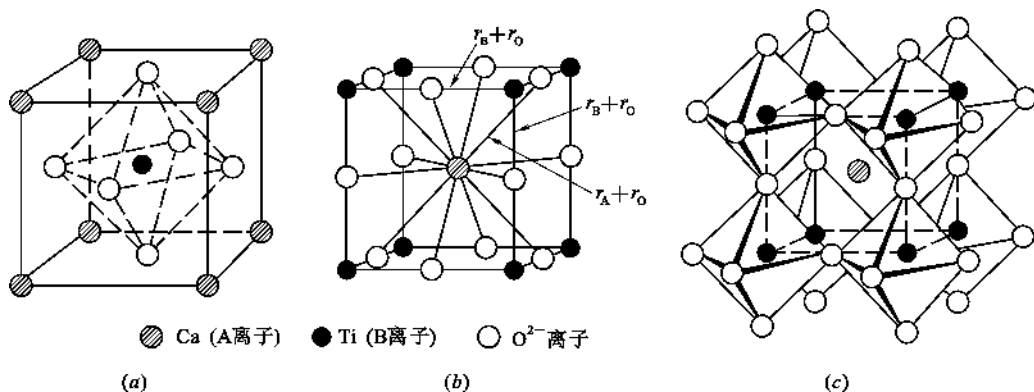


图 2.40 钙钛矿型晶体结构

(a) 晶胞结构; (b) 反映 Ca^{2+} 配位的晶胞结构(另一种晶胞取法); (c) $[\text{TiO}_6]$ 八面体连接

这种结构只有当 A 离子位置上的阳离子(如 Ca^{2+})与氧离子同样大小或比其大些,并且 B 离子(Ti^{4+} 阳离子)的配位数为 6 时才是稳定的。理想情况下钙钛矿结构中两种阳离子半径 r_A 、 r_B 与氧离子半径 r_O 之间满足下面的关系式

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.31)$$

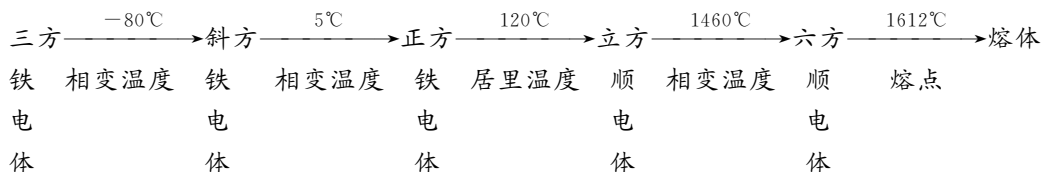
实际晶体中能满足这种理想情况的非常少,多数钙钛矿型结构的晶体都不是理想结构而有一定畸变,因之而产生介电性能。其中有代表性的化合物是 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等,具有高温超导特性的氧化物的基本结构也是钙钛矿结构。

非理想结构的钙钛矿结构中离子半径之间的关系为

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.32)$$

式中 t 为容许间隙因子(Tolerance Factor),其意义是 $t=1$ 时为理想型, $t>1$ 时, r_A 过大, r_B 过小, $t<1$ 时则相反。一般情况下,钙钛矿型结构的 t 值在 0.7~1.0 之间。

钙钛矿型结构的化合物,在温度变化时会引起晶体结构的变化。以 BaTiO_3 为例,有低温到高温,其晶体结构变化如下:



其中三方、斜方、正方都是由立方点阵经少许畸变而得到,如图 2.41 所示。这种畸变与晶体的介电性能密切相关。高温时由立方向六方转变时要进行结构重组,立方结构被破坏,重构成六方点阵。

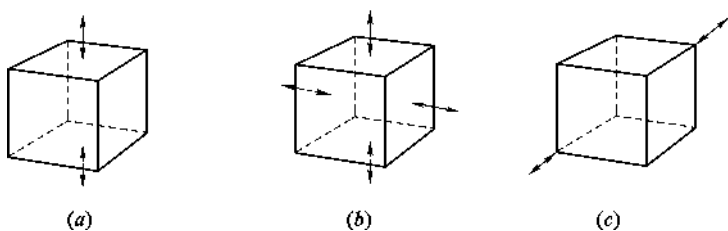


图 2.41 立方点阵变形时形成的三方、斜方及正方点阵

(a) 单轴方向变形→正方晶;(b) 双轴方向变形→斜方晶;(c) 对角线方向变形→三方晶

【例 2.9】 试证明形成理想钙钛矿结构时,两种阳离子半径 r_A 、 r_B 与氧离子半径 r_O 之间满足下面的关系式。

【证明】 形成理想钙钛矿结构时,假设晶胞参数为 a_0 ,根据图 2.40 在晶胞侧面上,

$$2(r_A + r_O) = \sqrt{2}a_0 \quad (2.33)$$

在八面体内有,

$$2(r_B + r_O) = a_0 \quad (2.34)$$

于是

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

在实际钙钛矿型晶体中,A、B 离子半径在一定范围内波动,引入容差因子 t ,则不同离子大小之间的关系为

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.35)$$

【点评】 钙钛矿型晶体是一种极其重要的功能材料,实际应用中常通过掺杂取代来改善材料的性能,掌握此关系是对于选择掺杂元素、设计材料组成是极为重要的。

(2) BaTiO₃ 的铁电效应

BaTiO₃ 属钙钛矿型结构,是典型的铁电材料,在居里温度以下表现出良好的铁电性能,而且是一种很好的光折变材料,可用于光储存。铁电晶体是指具有自发极化且在外电场作用下具有电滞回线的晶体。

铁电性能的出现与晶体内的自发极化有关。晶体在外电场作用下的极化包括电子极化、离子极化和分子极化三种。

① 钙钛矿型结构自发极化的微观机制

对于理想的单晶体而言,如果不存在外电场时,单位晶胞中的正负电荷中心不重合,具有一定的固有电偶极矩,这种现象称为自发极化(Spontaneous Polarization)。由于晶体的周期性,单位晶胞的固有电偶极矩自发地在同一方向上整齐排列,使晶体出现极性而处于自发极化状态。

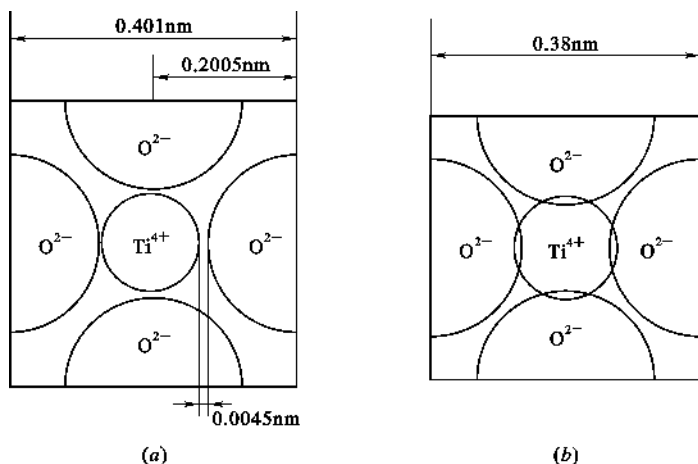
实际晶体,即使是单晶体,内部或多或少总存在着空位、位错等缺陷。这些缺陷的存在使得单位晶胞的固有电偶极矩不可能在整个晶体范围内整齐排列。这样,晶体内部便存在着一系列自发极化方向不同的区域。自发极化方向相同的晶胞组成的小区域称为电畴(Electric Domain)。

单位晶胞中的固有电偶极矩是如何产生的?这主要是由于晶胞中某些离子发生位移,造成正负电荷中心不重合,从而产生电偶极矩。一般晶体中离子只能作弹性位移,离子偏离平衡位置后在恢复力作用下很快又回到其平衡位置,不可能在新的位置上固定下来。因此,要产生自发极化就必须满足:离子位移后固定在新位置上的力大于位移后的恢复力。

在无外电场作用下,使离子固定在新位置上的力,只能是离子位移后产生的强大的内电场,而内电场和恢复力的大小都与晶体结构密切相关。BaTiO₃ 晶体虽然具有钙钛矿型结构,但它和其他非自发极化的钙钛矿型晶体结构有显著不同。当温度稍高于 120℃ 时,立方 BaTiO₃ 晶体的晶胞参数 $a = 0.401\text{nm}$, Ti^{4+} 和 O^{2-} 离子中心的距离为 $\frac{a}{2} = 0.2005\text{nm}$,而 Ti^{4+} 和 O^{2-} 离子半径之和是 0.196nm ,这说明 Ti^{4+} 、 O^{2-} 离子之间还有 0.0045nm 的间隔,即 Ti^{4+} 离子比氧八面体空隙小,见图 2.42,因此, Ti^{4+} 离子发生位移后的恢复力较小。由于 Ti^{4+} 离子电价高,故它与 O^{2-} 离子之间的相互作用非常强烈。当 Ti^{4+} 离子发生位移向某一 O^{2-} 离子靠近时,使 O^{2-} 离子的电子云变形,也向 Ti^{4+} 离子靠拢并发生强烈的电子位移极化, O^{2-} 离子极化所产生的电场会促使 Ti^{4+} 离子进一步位移,这样相互作用直到外层电子云相互渗透后产生的排斥力(恢复力)与内电场力(极化力)相平衡为止。 Ti^{4+} 、 O^{2-} 离子相互作用所形成的内电场很大,完全可能超过 Ti^{4+} 离子位移不大时所产生的恢复力,因此,在一定条件下就有可能使 Ti^{4+} 离子在新位置上固定下来,使单位晶胞中正负电荷中心不重合,产生电偶极矩。

② 自发极化与结构的关系

钛酸钙与钛酸钡都属于钙钛矿型结构,结构中都有钛、氧离子,但钛酸钙不存在自发极化现象,为什么?这同样可以从图 2.42 的结构得到解释。在室温下,钛酸钙的晶胞参数 $a = 0.38\text{nm}$,钛、氧离子中心间距为 0.19nm ,比钛、氧离子半径之和小 0.006nm 。这说明氧八面体

图 2.42 BaTiO_3 (a) 和 CaTiO_3 (b) 结构的剖面图

空隙比钛离子小得多, 钛离子位移后恢复力很大, 无法在新位置上固定下来, 因此不会出现自发极化。

在钙钛矿型结构中, 除钛酸钡以外的很多晶体都存在自发极化, 具有铁电效应, 这与结构中存在氧八面体有关。氧八面体空隙越大, 中心阳离子半径越小, 电价越高, 晶体越容易产生自发极化。当然, 并不是所有含有氧八面体的晶体都会出现自发极化。要发生自发极化, 除了离子位移后具有强大的内电场, 较小的恢复力外, 氧八面体以共顶方式连接构成氧-高价阳离子直线 (B—O—B) 也是非常重要的条件。金红石结构中, 虽然氧八面体中心有高价阳离子 Ti^{4+} 离子, 但没有 Ti—O—Ti 离子直线, 极化无法产生连锁反应向前扩展而形成电畴, 因此不能产生自发极化, 故金红石晶体不是铁电体。

在理想情况下, 电畴从形成中心开始一直可以扩展到整个晶体。实际晶体中, 极化从某一中心扩展到晶格缺陷附近就会停止, 因为到了缺陷附近, 离子间的内电场出现了间断。这时, 只好等待另一个自发极化中心出现并按不同方向扩展, 结果在晶体内出现一系列方向不同的电畴。由于钛酸钡晶体中的氧离子位于相互垂直的三个轴上, 因此不同电畴中钛离子的自发位移方向只能是互相反平行和垂直的。这就从结构角度解释了为什么钛酸钡晶体中只有反平行和垂直两类电畴。

③ 自发极化与温度的关系

铁电体的自发极化只在一定的温度范围内出现。在温度高于 120°C 时, BaTiO_3 晶体的自发极化将消失, 从自发极化状态过渡到非自发极化状态, 晶体由铁电体变成顺电体, 此时的温度称为居里温度。实际上, 晶体中的质点总是在其平衡位置附近作微小的热振动。当温度高于 120°C 时, 氧八面体中心的钛离子的热振动能量较高, 钛离子位移后形成的内电场不足以使钛离子固定在新位置上, 因而不能使周围晶胞中的钛离子沿同一方向产生位移, 这时, 氧八面体中心的钛离子向周围 6 个氧离子靠近的几率相等, 总体来看, 钛离子仍然位于氧八面体的中心, 不会偏向某一个氧离子。当温度低于 120°C 时, 钛离子的热振动能量降低。其中热振动能量低于平均能量的那些钛离子, 便不足以克服钛离子位移后所形成的内电场的作用力, 于是就会向某一氧离子靠近, 例如向 z 轴方向的氧离子 A 靠近, 如图 2.43 所示, 结果就产生了自发极化。这时, 只要周围晶格中的钛离子的平均热运动能量比较低, 则这种自发极化就会波及到

周围晶胞,使附近的钛离子沿同一方向发生极化,产生了自发极化方向相同的小区域——电畴。由于是单轴方向发生畸变,晶胞在钛离子位移的方向—— z 轴(即 c 轴)伸长,晶体结构由立方晶系向正方晶系转变。

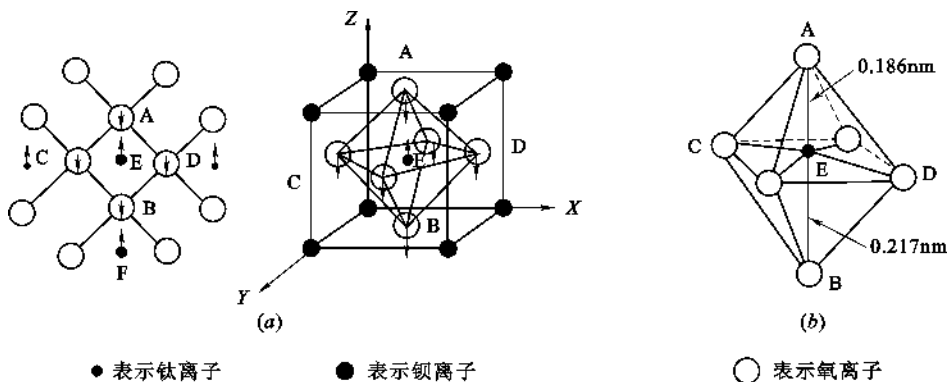


图 2.43 钛酸钡晶胞自发位移极化示意图(极化结果晶体由立方晶系转变为正方晶系)

2.5.6 ABO₄ 型(白钨矿型)结构及声光效应

2.5.6.1 结构解析

白钨矿是以 PbWO_4 为主要成分的天然矿物,组成为 ABO_4 。 PbMoO_4 结构属于白钨矿型结构,其结构属于四方晶系,如图 2.44 所示。晶胞参数为 $a=0.5432\text{nm}$, $c=1.2107\text{nm}$,晶胞分子数为 4。

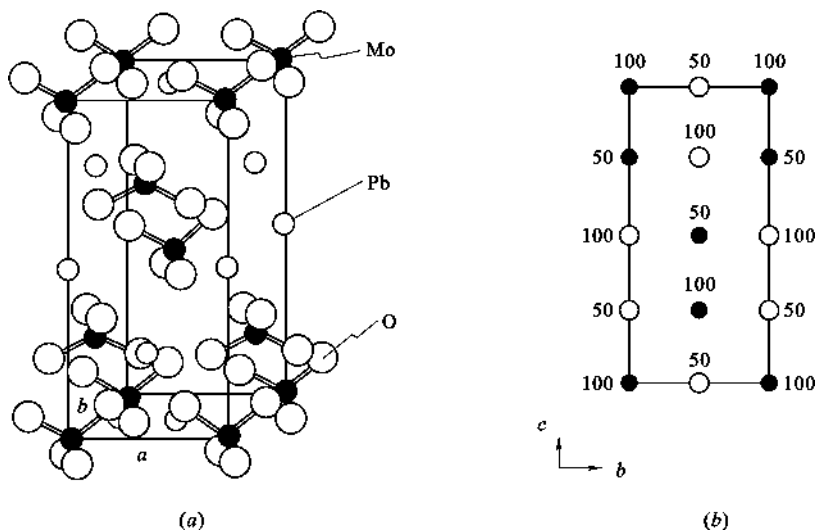


图 2.44 PbMoO_4 结构

(a) 晶胞结构;(b) (100)面的投影(仅示出 Pb^{2+} 和 Mo^{6+} 离子)

2.5.6.2 PbMoO_4 的声光效应

PbMoO_4 是一种重要的声光材料。声光效应是指光被声光介质中的超声波所衍射或散射的现象。如图 2.45 所示,在声光晶体的一端贴上压电换能器(一般用 LiNbO_3 晶体),输入高频电信号后压电晶体产生高频振荡,其频率通常在超声波范围,这是一种弹性波,传入声光晶

体后晶体将发生压缩或伸长。当激光束通过压缩-伸长应变层时就能使光产生折射或衍射。折射率随位置的周期性变化就可起到衍射光栅的作用,光栅常数就等于输入的超声波的波长。显然,输入的超声波波长发生变化,光衍射角也随之变化。这样,通过控制高频电路的输入频率,就可控制激光偏转角。声光激光打印机就是利用这一原理设计而成。

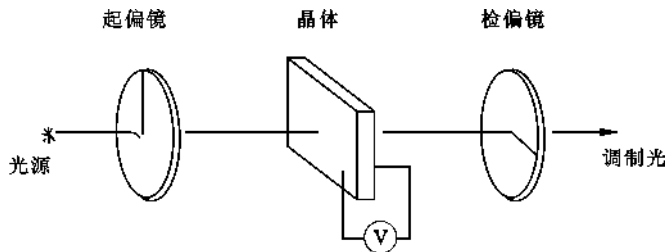


图 2.45 声光效应示意图

2.5.7 AB₂O₄ 型(尖晶石, Spinnelle)结构

2.5.7.1 结构解析

AB₂O₄ 型晶体以尖晶石为代表,式中 A 为 2 价, B 为 3 价正离子。尖晶石(MgAl₂O₄)结构属于立方晶系,空间群 $Fd3m$,如图 2.46 所示。其中图(a)图为尖晶石晶胞图,它可看作是 8 个小块交替堆积而成。小块中质点排列有两种情况,分别以 A 块和 B 块来表示,见图(b)。A 块显示出 Mg²⁺ 离子占据四面体空隙, B 块显示出 Al³⁺ 离子占据八面体空隙的情况。结构中 O²⁻ 作面心立方最紧密堆积, Mg²⁺ 填充在四面体空隙, Al³⁺ 离子占据八面体空隙。晶胞中含有 8 个尖晶石“分子”,即 8MgAl₂O₄, 因此,晶胞中有 64 个四面体空隙和 32 个八面体空隙,其中 Mg²⁺ 离子占据四面体空隙的 $\frac{1}{8}$, Al³⁺ 离子占据八面体空隙的 $\frac{1}{2}$ 。

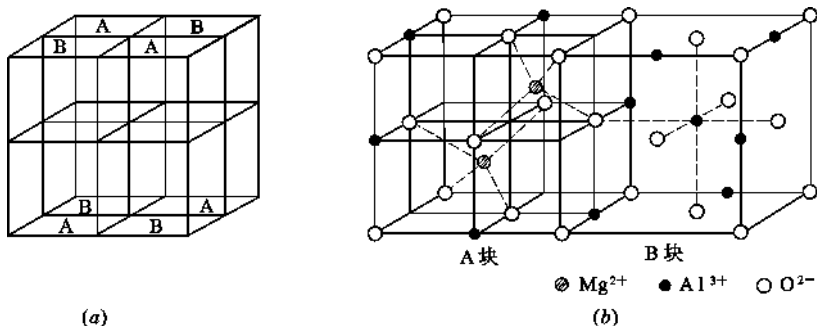


图 2.46 尖晶石结构

(a) A、B 块构成晶胞结构; (b) A 块(Mg²⁺)、B 块(Al³⁺)离子的堆积

在尖晶石结构中,如果 A 离子占据四面体空隙, B 离子占据八面体空隙,则称为正尖晶石。反之,如果半数的 B 离子占据四面体空隙, A 离子和另外半数的 B 离子占据八面体空隙,则称为反尖晶石。如果用 () 表示四面体位置,用 [] 表示八面体位置,则正反尖晶石结构式可一目了然地表示为: (A)[B₂]O₄——正尖晶石, (B)[AB]O₄——反尖晶石。

在实际尖晶石中,有的是介于正、反尖晶石之间,即既有正尖晶石,又有反尖晶石,此尖晶石称为混合尖晶石,结构式表示为 (A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O₄, 其中 (0 < x < 1)。例如, MgAl₂O₄, CoAl₂O₄, ZnFe₂O₄ 为正尖晶石结构; NiFe₂O₄, NiCo₂O₄, CoFe₂O₄ 等为反尖晶石结构;

CuAl_2O_4 , MgFe_2O_4 等为混合型尖晶石。

2.5.7.2 尖晶石型结构与亚铁磁性

固体的磁性在宏观上是以物质的磁化率 χ 来描述的。对于具有立方结构的晶体或各向同性的磁性材料,在外磁场 \mathbf{H} 中,其磁化强度 \mathbf{M} (即单位体积的感应磁矩)为: $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$, 其中 χ 为磁化率。由上式得 $\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \mu_0 \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{B}_0}$, 这里 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$, 是真空的磁导率; $\mathbf{B}_0 = \mu_0 \mathbf{H}$, 是磁场在真空中的磁感应强度。材料中的磁感应强度 $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H} = \mu \mathbf{B}_0$, 这里 $\mu = 1 + \chi$, 是材料的磁导率。

按照磁化率 χ 数值的不同,可以分为以下几类:

抗磁性 这类材料的磁化率 χ 是数值很小的负数,其值几乎不随温度变化,约为 -10^{-5} 。实际上所有简单的绝缘体,大约一半的简单金属都是抗磁体。

顺磁性 这类材料的磁化率 χ 是数值较小的正数,其值与温度成反比,即符合居里定律: $\chi = \frac{\mu_0 C}{T}$, 式中 C 是常数。含有顺磁性离子的绝缘体,以及除铁磁金属以外的大多数金属都是顺磁体。

铁磁体 这类材料的磁化率 χ 是数值特别大的正数。在居里温度以下,即使没有外磁场,材料中也会出现自发的磁化强度,温度高于居里温度时,材料变成顺磁体。铁、钴、镍及其合金都是铁磁体。

亚铁磁体 这类材料在温度低于居里温度时像铁磁体,但其磁化率没有铁磁体那么大,其自发磁化强度也没有铁磁体的大。温度高于居里温度时,其特性逐渐变得像顺磁体。尖晶石 (Fe_3O_4) 属于亚铁磁体。

反铁磁体 这类材料的磁化率 χ 是小的正数,在温度低于尼尔 (Neel) 温度 (由反铁磁体转变为顺磁体的温度) 时,其磁化率与磁场取向有关;在温度高于尼尔温度时,其行为像顺磁体。 MnO , MnF_2 , NiO , CoF_2 等晶体是反铁磁体。

材料磁性的来源主要是原子周围电子的轨道磁矩和自旋磁矩。原子轨道上电子的运动或电子自旋所引起的极细小的环型电流必定产生磁矩。在铁磁体中,其磁畴内自旋磁矩沿一个方向平行排列,具有自发磁矩。磁畴之间有畴界,畴界上磁矩方向逐渐变化。反铁磁体中,相邻的未被抵消的自旋磁矩具有反向平行排列的趋势,形成的磁畴无磁性。在亚铁磁体中,磁畴内存在大小不等、方向相反的两套自旋磁矩,相互抵消后仍有净磁矩产生,如图 2.47(a) 所示。图中除反铁磁体外均有自发磁矩,称为饱和磁矩。图 2.47(b) 显示了尖晶石型结构 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 中铁离子磁矩的排列。其中位于四面体和八面体中的 Fe^{3+} 的磁矩相互抵消,只剩下 Fe^{2+} 的磁矩,这种铁氧体型自旋序包括了一些离子具有与其他离子反平行的磁矩,使其具有亚铁磁性。

尖晶石是典型的磁性非金属材料,在实际应用中,与钙钛矿型结构占有同等重要的地位。由于磁性非金属材料具有强磁性、高电阻和低松弛损耗等特性、在电子技术、高频器件中使用它较使用磁性金属材料更为优越。因此常用作无线电、电视和电子装置的元件,在计算机中用作记忆元件,在微波器件中用作永久磁石等。

2.5.8 石榴石 (Garnet) 结构

石榴石属于立方晶系,但结构复杂,化学式是 $\text{M}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, M 是 1 个 3 价稀土离子或 1 个钇

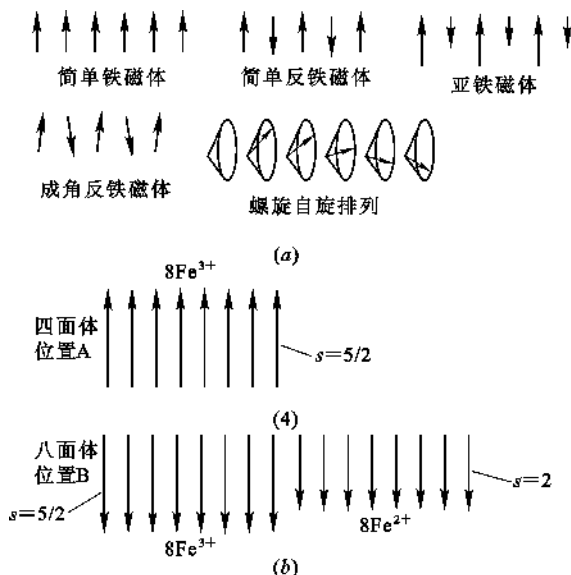
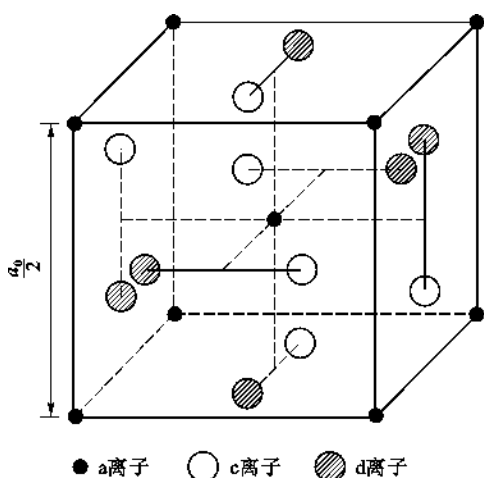


图 2.47 不同磁体中磁矩排列示意图

(a) 铁磁体、反铁磁体及亚铁磁体的自旋电子排列; (b) FeFe_2O_4 尖晶石中铁离子的磁矩

图 2.48 $\text{M}_3^c\text{Fe}_2^a\text{Fe}_3^d\text{O}_{12}$ 石榴石结构单位的简图

(氧离子未画出, 单位晶胞含有 8 个这样的单位 a 离子是体心立方排列, c、d 离子位于立方体的面上)

著名的是钇铁石榴石 YIG (Yttrium Iron Garnet), 钇铝石榴石 YAG, 以及钇镓石榴石等, 其化学式是分别为 $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$, $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ 和 $\text{Gd}_3\text{Ga}_2(\text{GaO}_4)_3$ 。其中掺钕 (Nd^{3+}) 的 YAG 是一种比较理想的固体激光材料。钇铁石榴石是重要的铁磁晶体。钇镓石榴石是一种磁泡衬底晶体, 也是激光介质材料。

2.5.9 无机化合物结构与鲍林规则 (Pauling's Rule)

氧化物晶体及硅酸盐晶体大都含有一定成分的离子键, 因此, 在一定程度上可以根据鲍林规则来判断晶体结构的稳定性。1928 年, 鲍林根据当时已测定的晶体结构数据和晶格能公式

(Y^{3+}) 离子, 或写成 $\text{M}_3^c\text{Fe}_2^a\text{Fe}_3^d\text{O}_{12}$ 或 $(3\text{M}_2\text{O}_3)^c(2\text{Fe}_2\text{O}_3)^a(3\text{Fe}_2\text{O}_3)^d$, c、a、d 表示离子占据晶格位置的类型。每个 c 离子和 8 个氧离子配位形成十二面体 (相当于六面体的每个面又折叠一下而形成), 每个 a 离子占据八面体位置, 每个 d 离子占据四面体位置。全部金属离子都是 3 价的, a 离子排列成体心立方格子, c 和 d 位于该立方体的面上, 如图 2.48 所示。每个晶胞中有 160 个原子, 含 8 个化学式单位, 即晶胞分子数为 8。结构中的配位多面体都有不同程度的变形。

和尖晶石铁氧体相同, 石榴石也是亚铁磁体。石榴石铁氧体的电阻率较高, 在高频时其损耗小。这类铁氧体的共振线宽度很窄, 共振损失小, 用其制作微波元件特别有利。其中最

所反映的关系,提出了判断离子化合物结构稳定性的规则——鲍林规则。鲍林规则共包括五条规则。

(1) 鲍林第一规则——配位多面体规则

其内容是:“在离子晶体中,在正离子周围形成一个负离子多面体,正负离子之间的距离取决于离子半径之和,正离子的配位数取决于离子半径比。”第一规则实际上是对晶体结构的直观描述,如 NaCl 晶体是由 $[\text{NaCl}_6]$ 八面体以共棱方式连接而成。

(2) 鲍林第二规则——电价规则

其内容是:“在一个稳定的离子晶体结构中,每一个负离子电荷数等于或近似等于相邻正离子分配给这个负离子的静电键强度的总和,其偏差 $\leq \frac{1}{4}$ 价。”

$$\text{静电键强度 } S = \frac{\text{正离子电荷数 } Z^+}{\text{正离子配位数 } n}, \text{ 则负离子电荷数 } Z^- = \sum_i S_i = \sum_i \frac{Z_i^+}{n_i}$$

电价规则有两个用途:其一,判断晶体是否稳定;其二,判断共用一个顶点的多面体的数目。例如,在 CaTiO_3 结构中, Ca^{2+} 、 Ti^{4+} 、 O^{2-} 离子的配位数分别为 12、6、6。 O^{2-} 离子的配位多面体是 $[\text{OCa}_4\text{Ti}_2]$, 则 O^{2-} 离子的电荷数 $Z^- = \frac{2}{12} \times 4 + \frac{4}{6} \times 2 = 2$, 与 O^{2-} 离子的电价相等,故晶体结构是稳定的。又如,一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体顶点的 O^{2-} 离子还可以与另一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体相连接(2 个配位多面体共用一个顶点),或者与另外 3 个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体相连接(4 个配位多面体共用一个顶点),这样可使 O^{2-} 离子电价饱和。

(3) 鲍林第三规则——多面体共顶、共棱、共面规则

其内容是:“在一个配位结构中,共用棱,特别是共用面的存在会降低这个结构的稳定性。其中高电价、低配位的正离子的这种效应更为明显。”

假设两个四面体共顶连接时中心距离为 1,则共棱、共面时各为 0.58 和 0.33。若是八面体,则各为 1,0.71 和 0.58。两个配位多面体连接时,随着共用顶点数目的增加,中心阳离子之间距离缩短,库仑斥力增大,结构稳定性降低。因此,结构中 $[\text{SiO}_4]$ 只能共顶连接,而 $[\text{AlO}_6]$ 却可以共棱连接,在有些结构,如刚玉中, $[\text{AlO}_6]$ 还可以共面连接。

(4) 鲍林第四规则——不同配位多面体连接规则

其内容是:“若晶体结构中含有一种以上的正离子,则高电价、低配位的多面体之间有可能彼此互不连接的趋势。”例如,在镁橄榄石结构中,有 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体两种配位多面体,但 Si^{4+} 电价高、配位数低,所以 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间彼此无连接,它们之间由 $[\text{MgO}_6]$ 八面体所隔开。

(5) 鲍林第五规则——节约规则

其内容是:“在同一晶体中,组成不同的结构基元的数目趋向于最少。”例如,在硅酸盐晶体中,不会同时出现 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 双四面体结构基元,尽管它们之间符合鲍林其他规则。这个规则的结晶学基础是晶体结构的周期性和对称性,如果组成不同的结构基元较多,每一种基元要形成各自的周期性、规则性,则它们之间会相互干扰,不利于形成晶体结构。

2.6 硅酸盐晶体结构

硅、铝、氧是地壳中分布最广的三种元素,在地壳中的质量百分含量分别为 26.0%、

7.45%和 49.13%，这就决定了地壳中的优势矿物为硅酸盐和铝硅酸盐。硅在地壳中的存在形式主要是硅石和硅酸盐。在许多工业产品中，硅石、硅酸盐和铝硅酸盐及其制品占有非常重要的地位。

相对于氧化物晶体而言，硅酸盐晶体在组成上比较复杂，结构上常含有各种各样的络阴离子团。因此，在了解这类结构时，常将着眼点放在基本结构单元的构造，基本结构单元之间的连接，以及由此所导致的结构和性质上特征等方面。

2.6.1 硅酸盐晶体的组成表征、结构特点及分类

在地壳中形成矿物时，由于成矿的环境不可能十分纯净，矿物组成中常含有其他元素，加之硅酸盐晶体中的正负离子都可以被其他离子部分或全部地取代，这就使得硅酸盐晶体的化学组成甚为复杂。因此，在表征硅酸盐晶体的化学式时，通常有两种方法：一种是所谓的氧化物方法，即把构成硅酸盐晶体的所有氧化物按一定的比例和顺序全部写出来，先是 1 价的碱金属氧化物，其次是 2 价、3 价的金属氧化物，最后是 SiO_2 。例如，钾长石的化学式写为 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ；另一种是无机络盐表示法，是把构成硅酸盐晶体的所有离子按照一定比例和顺序全部写出来，再把相关的络阴离子用中括号 [] 括起来即可。先是 1 价、2 价的金属离子，其次是 Al^{3+} 和 Si^{4+} 离子，最后是 O^{2-} 或 OH^- 离子。如钾长石为 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 。氧化物表示法的优点在于一目了然地反映出晶体的化学组成，可以按此组成配料来进行晶体的实验室合成。而无机络盐表示法则可以比较直观地反映出晶体所属的结构类型，进而可对晶体结构及性质作出一定程度上的预测。两种表示方法之间可以相互转换。

硅酸盐晶体结构非常复杂，但不同的结构之间具有下面的共同特点：

- (1) 结构中 Si^{4+} 离子位于 O^{2-} 离子形成的四面体中心，构成硅酸盐晶体的基本结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键是一条夹角不等的折线，一般在 145° 左右。
- (2) $[\text{SiO}_4]$ 四面体的每个顶点，即 O^{2-} 离子最多只能为两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所共用。
- (3) 两个相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间只能共顶而不能共棱或共面连接。
- (4) $[\text{SiO}_4]$ 四面体中心的 Si^{4+} 离子可部分地被 Al^{3+} 所取代，取代后结构本身并不发生大的变化，即所谓同晶取代，但晶体的性质却可以发生很大的变化。这为材料改性提供了可能。

硅酸盐晶体化学式中 Si/O 比例不同时，结构中的基本结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间的结合方式亦不相同，据此，可以对其结构进行分类。X 射线结构分析表明，硅酸盐晶体中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的结合方式有岛状、组群状、链状、层状和架状等五种方式。硅酸盐晶体也分为相应的五种类型，其对应的 Si/O 由 1/4 变化到 1/2，结构变得越来越复杂，见表 2.13。

表 2.13 硅酸盐晶体结构类型与 Si/O 比的关系

结构类型	$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 共用 O^{2-} 离子数	形 状	络阴离子	Si/O 比	实 例
岛 状	0	四面体	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	1 : 4	镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 镁铝石榴石 $\text{Al}_2\text{Mg}_3[\text{SiO}_4]_3$
组群状	1	双四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	2 : 7	硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
	2	三节环	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	1 : 3	蓝锥矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
		四节环	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	1 : 3	斧石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{BO}_3[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})_2$
		六节环	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	1 : 3	绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

续表 2.13

结构类型	$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 共用 O^{2-} 离子数	形 状	络阴离子	Si/O 比	实 例
链 状	2	单 链	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	1 : 3	透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
	2,3	双 链	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	4 : 11	透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$
层 状	3	平面层	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	4 : 10	滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
架 状	4	骨 架	$[\text{SiO}_2]^0$	1 : 2	石英 SiO_2
			$[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{1-}$		钾长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
			$[\text{AlSiO}_4]^{1-}$		方钠石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]4/3\text{H}_2\text{O}$

2.6.2 岛状结构

这类结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体以孤岛状存在,它们之间通过其他正离子的配位多面体来连接,因而称为岛状结构。即 $[\text{SiO}_4]$ 四面体各顶点之间并不互相连接,每个 O^{2-} 离子一侧与1个 Si^{4+} 离子连接,另一侧与其他金属离子相配位来使其电价平衡。结构中Si/O比为1 : 4。

岛状硅酸盐晶体主要有锆石英 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 、镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 、蓝晶石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 以及水泥熟料中的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 和 C_3S 等。

2.6.2.1 锆英石 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 结构

锆英石属于四方晶系,晶胞参数 $a=0.661\text{nm}$, $c=0.601\text{nm}$,晶胞分子数 $Z=4$ 。结构中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体孤立存在,它们之间依靠 Zr^{4+} 离子连接,每一个 Zr^{4+} 离子填充在8个 O^{2-} 离子之间。其中与4个 O^{2-} 之距离为0.215nm,与另外4个 O^{2-} 之距离是0.229nm。其结构如图2.49所示。锆英石具有较高的耐火度,可用于制造锆质耐火材料。

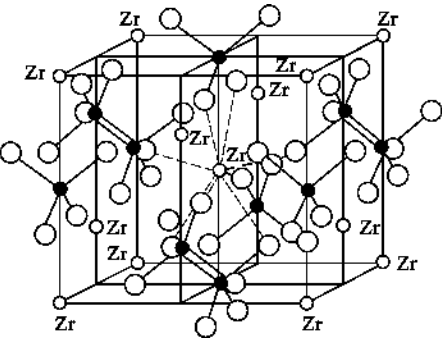


图 2.49 锆英石结构

2.6.2.2 镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 结构

(1) 结构解析

镁橄榄石属斜方晶系,空间群 $Pbnm$;晶胞参数 $a=0.476\text{nm}$, $b=1.021\text{nm}$, $c=0.599\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=4$ 。晶胞结构在(100)面和(001)面上的投影如图2.50所示。

镁橄榄石结构中, O^{2-} 离子近似于六方最紧密堆积排列,在平行于(100)面方向上分布于两个高度附近,标高25附近的有22、23、27、28等,标高75附近的有72、73($\overline{27}$)、77、78等,见图2.50(a)。 Si^{4+} 离子填于四面体空隙,占据该空隙的1/8; Mg^{2+} 离子填于八面体空隙,占据该空隙的 $\frac{1}{2}$ 。每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体被 $[\text{MgO}_6]$ 八面体所隔开,呈孤岛状分布。即 $[\text{SiO}_4]$ 之间通过 $[\text{MgO}_6]$ 八面体连接。

由图2.50(a)可以看出,与标高43的 Si^{4+} 配位的有3个标高28、1个标高77的 O^{2-} ;与标高为7的 Si^{4+} 配位的有3个标高22、1个标高 $\overline{27}$ 的 O^{2-} 。与标高50的 Mg^{2+} 配位的是2个22、1个27、2个78、1个73($\overline{27}$)标高的 O^{2-} 。

由图2.50(b)可以看出, Mg^{2+} 处在两种位置上,一种是标高为0、50的,另一种是25、75

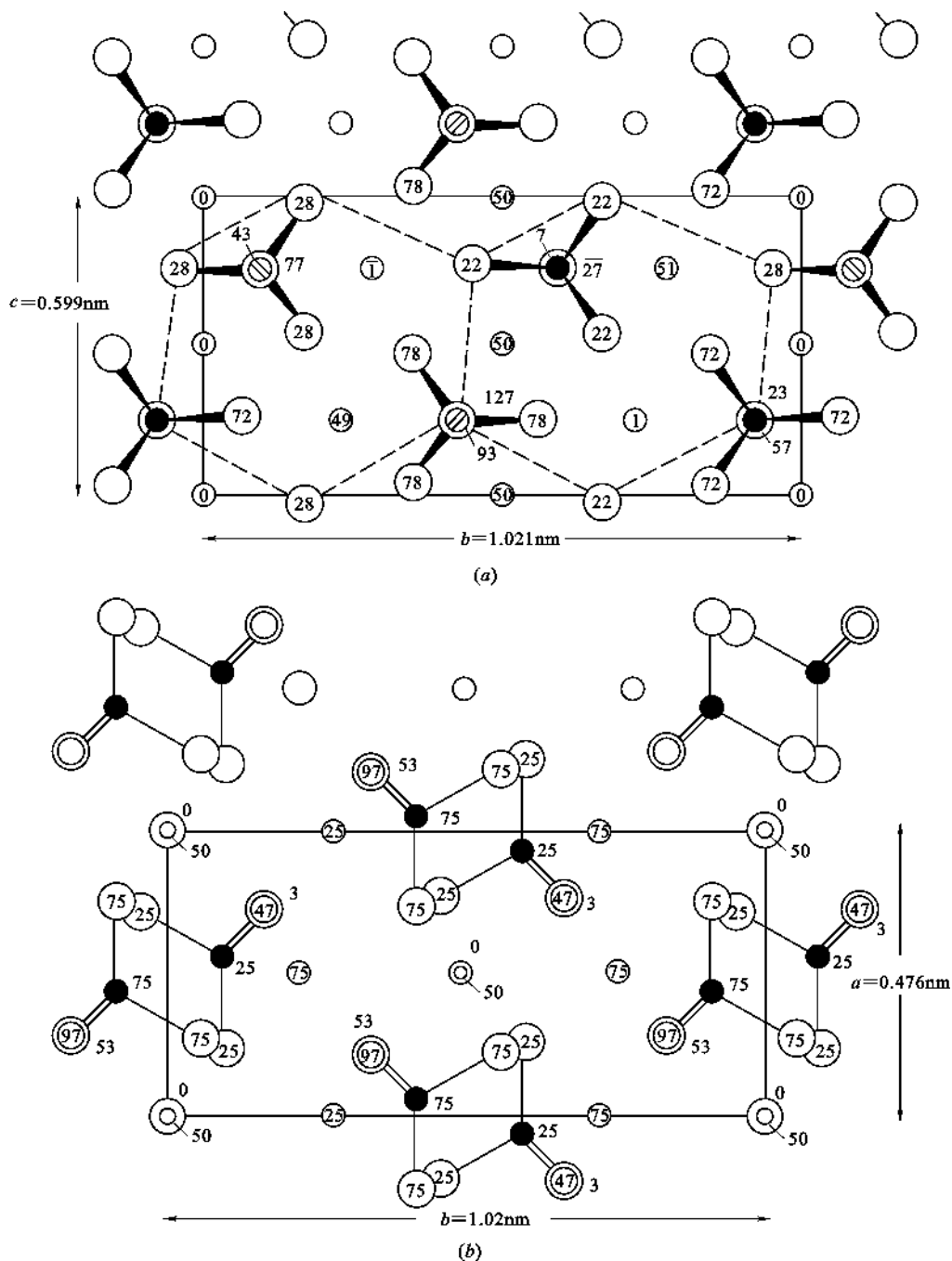


图 2.50 镁橄榄石结构

(a) (100)面上的投影图; (b) (001)面上的投影图

的;同时也可以看到 $[\text{SiO}_4]$ 沿 a 轴和 b 轴交替地指向相反方向。

(2) 结构中的同晶取代

镁橄榄石中的 Mg^{2+} 可以被 Fe^{2+} 以任意比例取代,形成橄榄石 $(\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x})\text{SiO}_4$ 固溶体。如果图 2.50(b) 中 25、75 的 Mg^{2+} 被 Ca^{2+} 取代,则形成钙橄榄石 CaMgSiO_4 。如果 Mg^{2+} 全部

被 Ca^{2+} 取代,则形成 $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$,即 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,其中 Ca^{2+} 的配位数为 6。另一种岛状结构的水泥熟料矿物 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$,即 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 属于单斜晶系,其中 Ca^{2+} 有 8 和 6 两种配位。由于其配位不规则,化学性质活泼,能与水发生水化反应。而 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 由于配位规则,在水中几乎是惰性的。

(3) 结构与性质的关系

结构中每个 O^{2-} 离子同时和 1 个 $[\text{SiO}_4]$ 和 3 个 $[\text{MgO}_6]$ 相连接,因此, O^{2-} 离子的电价是饱和的,晶体结构稳定。由于 Mg—O 键和 Si—O 键都比较强,所以,镁橄榄石表现出较高的硬度,熔点达到 1890°C ,是镁质耐火材料的主要矿物。同时,由于结构中各个方向上键力分布比较均匀,所以,橄榄石结构没有明显的解理,破碎后呈现粒状。

2.6.2.3 镁铝石榴石

石榴石类硅酸盐的化学式为 $\text{A}_3\text{B}_2[\text{SiO}_4]_3$,A 为 2 价正离子,占据 c 位,即 8 配位的十二面体中心;B 为 3 价正离子,位于 a 位,即 6 配位的八面体空隙; Si^{4+} 离子位于 d 位,即四面体空隙(参见图 2.48)。其中有代表性的是镁铝石榴石 $\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ 和铁铝石榴石 $\text{Fe}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ 。

2.6.3 组群状结构

组群状结构是 2 个、3 个、4 个或 6 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过共用氧相连接形成单独的硅氧络阴离子团,如图 2.51 所示。硅氧络阴离子团之间再通过其他金属离子连接起来,所以,组群状结构也称为孤立的有限硅氧四面体群。有限四面体群中连接两个 Si^{4+} 离子的氧称为桥氧,由于这种氧的电价已经饱和,一般不再与其他正离子再配位,故桥氧亦称为非活性氧。相对地只有一侧与 Si^{4+} 离子相连接的氧称为非桥氧或活性氧。

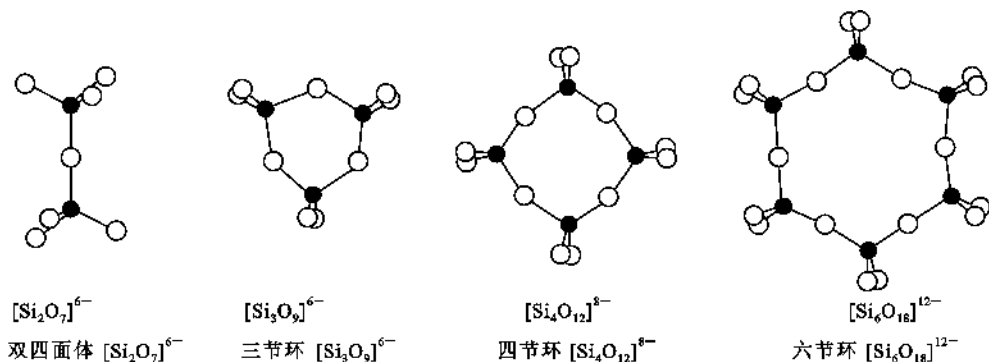


图 2.51 孤立的有限硅氧四面体群

组群状结构中 Si/O 比为 2 : 7 或 1 : 3。其中硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$, 铝方柱石 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ 和镁方柱石 $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 等具有双四面体结构。蓝锥矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 具有三节环结构。绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 具有六节环结构。下面分别介绍绿宝石和镁方柱石结构。

2.6.3.1 绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 结构

绿宝石属于六方晶系,空间群 $P6/mcc$,晶胞参数 $a=0.921\text{nm}$, $c=0.917\text{nm}$,晶胞分子数 $Z=2$ 。图 2.52 示意出绿宝石结构在 (0001) 面上的投影,表示绿宝石的半个晶胞。要得到完整晶胞,可在 50 标高处作一反映面,经镜面反映后即可。

绿宝石的基本结构单元是由 6 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体组成的六节环,六节环中的 1 个 Si^{4+} 和 2 个 O^{2-} 处在同一高度,环与环相叠起来。图中粗黑线的六节环在上面,标高为 100,细黑线的

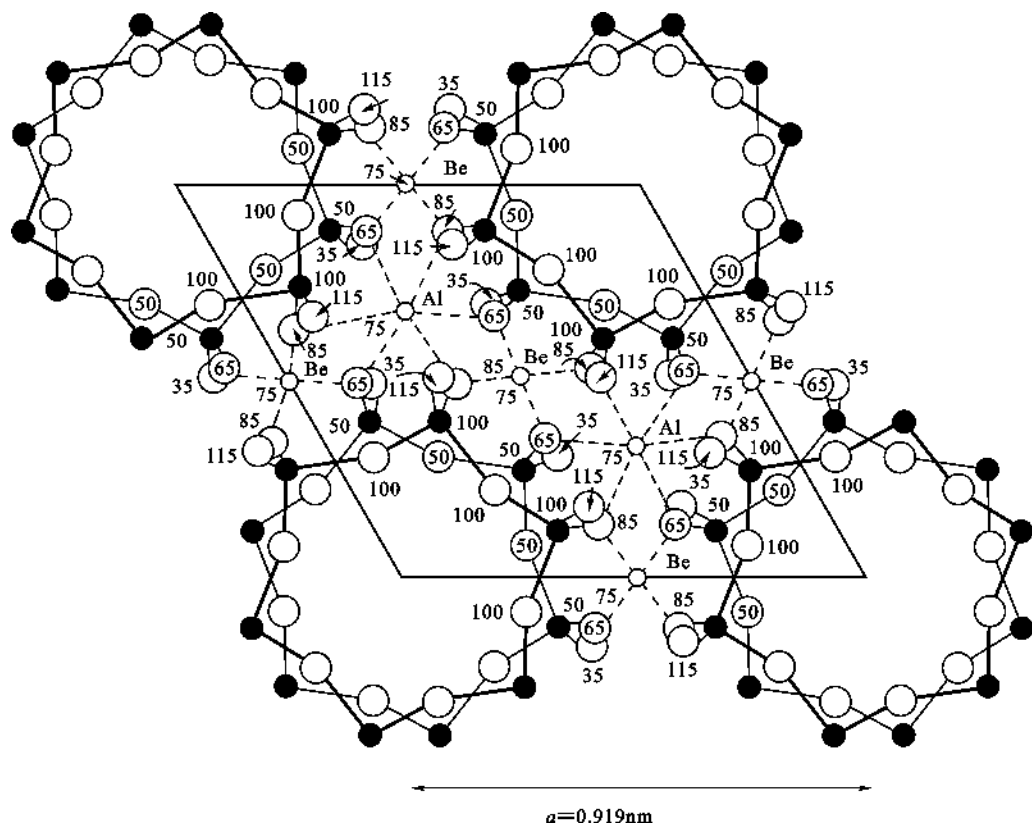


图 2.52 绿宝石晶胞在(0001)面上的投影(上半个晶胞)

六节环在下面,标高为 50。上下两层环错开 30° ,投影方向并不重叠。环与环之间通过 Be^{2+} 和 Al^{3+} 离子连接。

Be^{2+} 离子位于四面体空隙中,标高为 75,与 Be^{2+} 配位的有 2 个标高 65、2 个标高 85 的 O^{2-} 离子,即 Be^{2+} 离子同时连接 4 个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。 Al^{3+} 离子位于八面体空隙,标高也为 75,与 Al^{3+} 配位的有 3 个标高 65、3 个标高 85 的 O^{2-} 离子。结构中 $[\text{BeO}_4]$ 四面体和 $[\text{AlO}_6]$ 八面体之间共用标高 65、85 的 2 个 O^{2-} 离子,即共棱连接。

结构与性质的关系:绿宝石结构的六节环内没有其他离子存在,使晶体结构中存在大的环形空腔。当有电价低、半径小的离子(如 Na^+)存在时,在直流电场中,晶体会表现出显著的离子电导,在交流电场中会有较大的介电损耗;当晶体受热时,质点热振动的振幅增大,大的空腔使晶体不会有明显的膨胀,因而表现出较小的膨胀系数。结晶学方面,绿宝石的晶体常呈现六方或复六方柱晶形。

堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ 具有与绿宝石相同的结构,但六节环中有 1 个 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代,因而六节环的负电荷增加了 1 个,与此同时,环外的正离子由原绿宝石中的 (Be_3Al_2) 相应地变为 (Mg_2Al_3) ,使晶体的电价得以平衡。此时,正离子在环形空腔迁移阻力增大,故堇青石的介电性质较绿宝石有所改善。堇青石陶瓷热学性能良好,但不宜作无线电陶瓷,因为其高频损耗大。

应该注意,有的研究者将绿宝石中的 $[\text{BeO}_4]$ 四面体归到硅氧骨架中,这样绿宝石就属于架状结构的硅酸盐矿物,分子式改写为 $\text{Al}_2[\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 。至于堇青石,有人提出它是一种带有

六节环和四节环的结构,化学式为 $\text{Mg}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$ 。

2.6.3.2 镁方柱石 $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ 结构

镁方柱石属四方晶系,空间群 $P4_21m$,晶胞参数 $a=0.779\text{nm}$, $c=0.502\text{nm}$, $Z=2$ 。该结构为双四面体群结构,其晶胞在(001)面上的投影如图 2.53 所示。

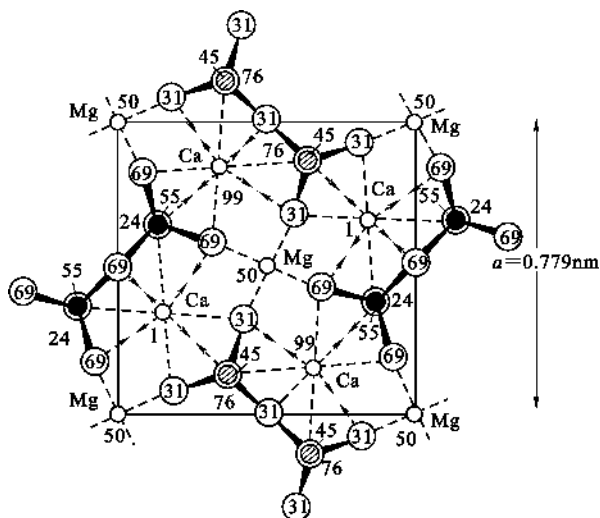


图 2.53 镁方柱石结构在(001)面上的投影图

从图 2.53 可以看出,结构中标高为 45 的硅氧双四面体与标高为 55 的硅氧双四面体交替地指向相反方向。双四面体群之间 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 离子连接。 Mg^{2+} 位于 O^{2-} 形成的四面体之中,而 Ca^{2+} 位于 8 个 O^{2-} 形成的多面体之中。图中 Ca-O 键线的中断,表示与 Ca^{2+} 配位的 O^{2-} 的标高应该是图中所示数值加上或减去 100 后所得的数据。

同晶取代,用 2 个 Al^{3+} 离子取代镁方柱石中的 Mg^{2+} 和 Si^{4+} 离子,就可形成铝方柱石 $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ 。这类矿物常出现在高炉矿渣中。

以上两类结构中硅氧结构单元内所含 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的数目是有限的,在下面将要讨论的三类结构中,则是无限的。

2.6.4 链状结构

2.6.4.1 链的类型、重复单元与化学式

硅氧四面体通过共用的氧离子相连接,形成向一维方向无限延伸的链。依照硅氧四面体共用顶点数目的不同,分为单链和双链两类。如果每个硅氧四面体通过共用两个顶点向一维方向无限延伸,则形成单链,见图 2.54(a)。单链结构以 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 为结构单元不断重复,所以,单链结构单元的化学式可写为 $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$ 。在单链结构中,按照重复出现与第 1 个硅氧四面体的空间取向完全一致的周期不等,单链分为 1 节链、2 节链、3 节链、……、7 节链等 7 种类型。图 2.54(a) 是 2 节链。两条相同的单链通过尚未共用的氧组成带状,形成双链,见图 2.54(d)。双链以 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ 为结构单元向一维方向无限伸展,故双链的化学式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ 。双链结构中的硅氧四面体,一半桥氧数为 3,另一半为 2。

辉石类硅酸盐结构中含有 $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$ 单链,如透辉石、顽火辉石等。链间通过金属正离

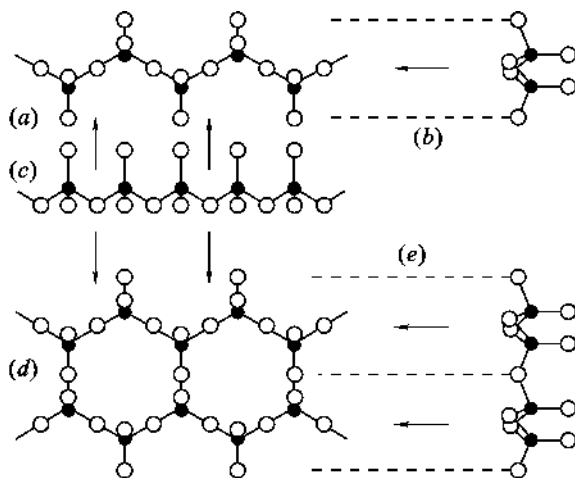


图 2.54 硅氧四面体所构成的链

(a) 单链结构; (b)、(c)、(e) 从箭头方向观察所得的投影图; (d) 双链结构

子连接,最常见的是 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ,但也有被其他离子取代的情况。如 Mg^{2+} 被 Fe^{2+} 取代, $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ 被 $(\text{Na}^+ + \text{Fe}^{3+})$ 、 $(\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+})$ 或 $(\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+})$ 等离子所取代。

角闪石类硅酸盐含有双链 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$,如斜方角闪石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 和透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ 等。

2.6.4.2 透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 结构

透辉石属单斜晶系,空间群 $C2/c$,晶胞参数 $a=0.971\text{nm}$, $b=0.889\text{nm}$, $c=0.524\text{nm}$, $\beta=105^\circ37'$ 。晶胞分子数 $Z=4$ 。其结构如图 2.55 所示。

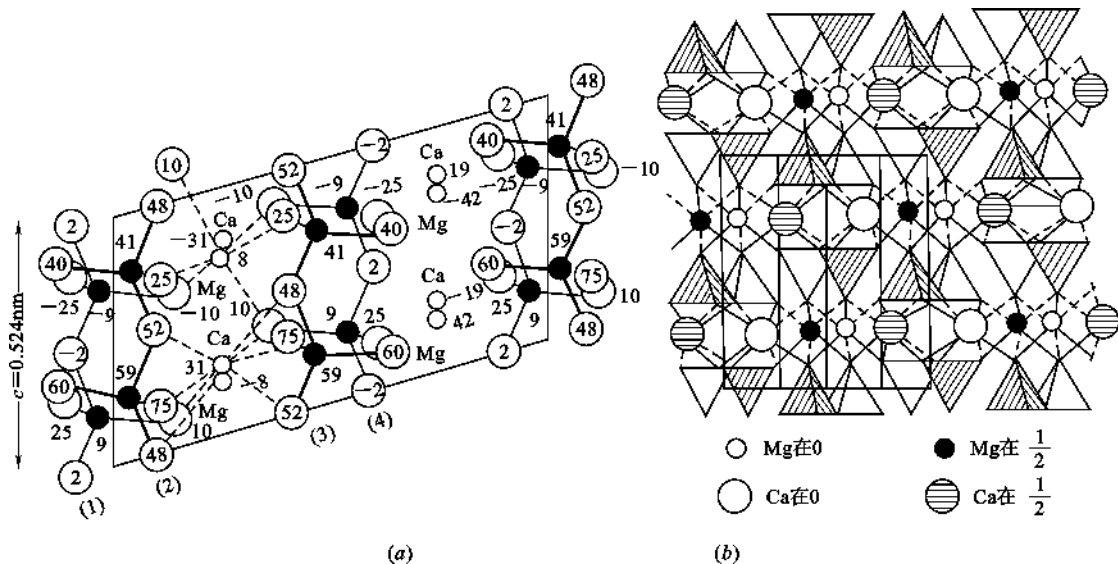


图 2.55 透辉石结构

(a) (010)面上的投影; (b) (001)面上的投影

从图 2.55 可以看出,硅氧单链 $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$ 平行于 c 轴方向伸展,链中硅氧四面体的取向是一个向上、一个向下交替排列,图中两个重叠的硅氧链分别以粗黑线和细黑线表示。 Ca^{2+}

和 Mg^{2+} 在投影图内有重叠的已稍行移开(图 2.55(a)), 并且仅表示出近晶胞底部的离子, 以便观察。单链之间依靠 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 连接。 Ca^{2+} 的配位数为 8, 其中 4 个活性氧, 4 个非活性氧。 Mg^{2+} 的配位数为 6, 其中 6 个均为活性氧。 Ca^{2+} 主要负责链中硅氧四面体底面间的连接, Mg^{2+} 主要负责四面体顶点之间的连接。

若透辉石结构中的 Ca^{2+} 全部被 Mg^{2+} 取代, 则形成斜方晶系的顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。

2.6.4.3 结构和性质的关系

关于介电性质: 从离子堆积及结合状态来看, 辉石类晶体比绿宝石类晶体要紧密, 因此, 像顽火辉石、锂辉石 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 等都具有良好的电绝缘性能, 是高频无线电陶瓷和微晶玻璃的主要晶相。但当结构中存在变价正离子时, 则晶体又会呈现显著的电子电导。这与透辉石结构中局部电荷不平衡有关。

关于解理性与结晶习性: 具有链状结构硅酸盐矿物中, 由于链内的 $\text{Si}-\text{O}$ 键要比链间的 $\text{M}-\text{O}$ 键(M 一般为 6 个或 8 个 O^{2-} 离子所包围的正离子)强得多, 所以, 这些矿物很容易沿链间结合较弱处劈裂, 成为柱状或纤维状的小块。即晶体具有柱状或纤维状解理特性。反之, 结晶时则晶体具有柱状或纤维状结晶习性。如, 角闪石石棉因其具有双链结构单元, 晶形常呈现细长纤维状。

由于链的构成以及链间结合方面的差异, 导致透辉石和透闪石的解理角(解理面间的夹角)不同, 前者为 93° , 而后者为 56° 。因此, 可以通过测定解理角的大小来区别两类矿物。图 2.56 是透辉石和透闪石单位晶胞在(001)面上的投影。图中以直线所画的块格表示与 c 轴平行的硅氧链, 辉石是单链, 角闪石是双链。晶体发生解理时是沿图中的虚线, 从链间结合较弱处劈裂, 而不是切过硅氧链。由于单链和双链构成不同, 所以, 解理角也不相同。这是微观结构在宏观性质上的反映。

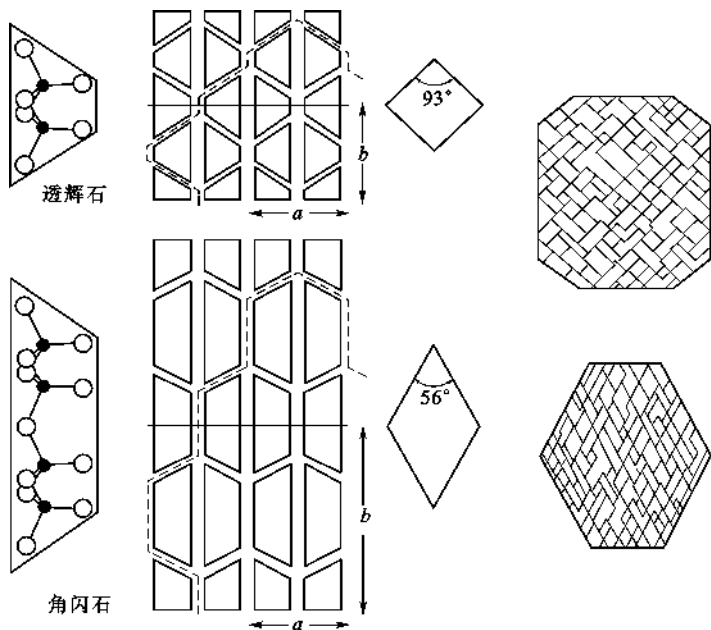


图 2.56 透辉石和透闪石单位晶胞在(001)面上的投影(示意出晶体解理上的差异)

2.6.5 层状结构

2.6.5.1 层状结构的基本单元、化学式与类型

层状结构是每个硅氧四面体通过 3 个桥氧连接,构成向二维方向伸展的六节环状的硅氧层(无限四面体群),见图 2.57。在六节环状的层中,可取出一个矩形单元 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$,于是硅氧层的化学式可写为 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4n-}$ 。

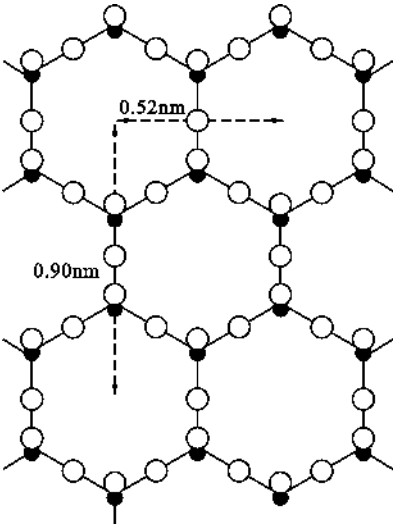


图 2.57 硅氧层的结构

按照硅氧层中活性氧的空间取向不同,硅氧层分为两类:单网层和复网层。单网层结构中,硅氧层的所有活性氧均指向同一个方向。而复网层结构中,两层硅氧层中的活性氧交替地指向相反方向。活性氧的电价由其他金属离子来平衡,一般为 6 配位的 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 离子,同时,水分子以 OH^- 形式存在于这些离子周围,形成所谓的水铝石或水镁石层。于是,单网层相当于一个硅氧层加上一个水铝(镁)石层,故也成称为 1 : 1 层。复网层相当于两个硅氧层中间加上一个水铝(镁)石层,所以也称为 2 : 1 层。如图 2.58 所示。根据水铝(镁)石层中八面体空隙的填充情况,结构又分为三八面体型和二八面体型。前者八面体空隙全部被金属离子所占据,后者只有 $\frac{2}{3}$ 的八面体空隙被填充。

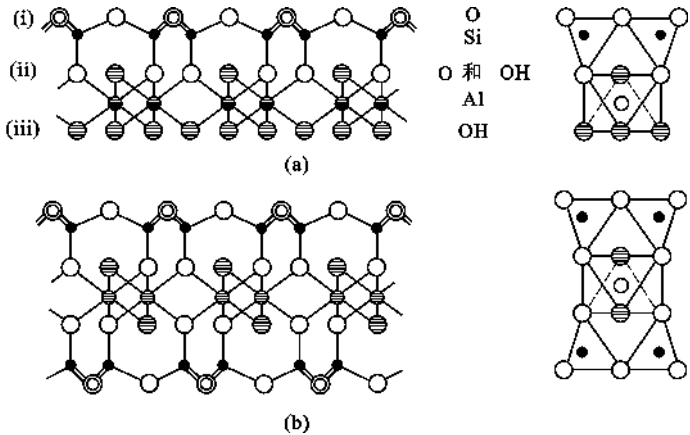


图 2.58 单网层及复网层的构成

下面以滑石、高岭石、蒙脱石和白云母结构为例来介绍层状结构。

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

滑石属单斜晶系,空间群 $C2/c$,晶胞参数 $a = 0.525\text{nm}$, $b = 0.910\text{nm}$, $c = 1.881\text{nm}$, $\beta = 100^\circ$;结构属于复网层结构,如图 2.59 所示。

从图 2.59(a)可以看出,构成层状结构的硅氧六节环及 OH^- 和 Mg^{2+} 在该投影面上的分布情况, OH^- 位于六节环中心, Mg^{2+} 位于 Si^{4+} 与 OH^- 形成的三角形的中心,但高度不同。

从图 2.59(b)可以清楚地看出,两个硅氧层的活性氧指向相反,中间通过镁氢氧层(即水

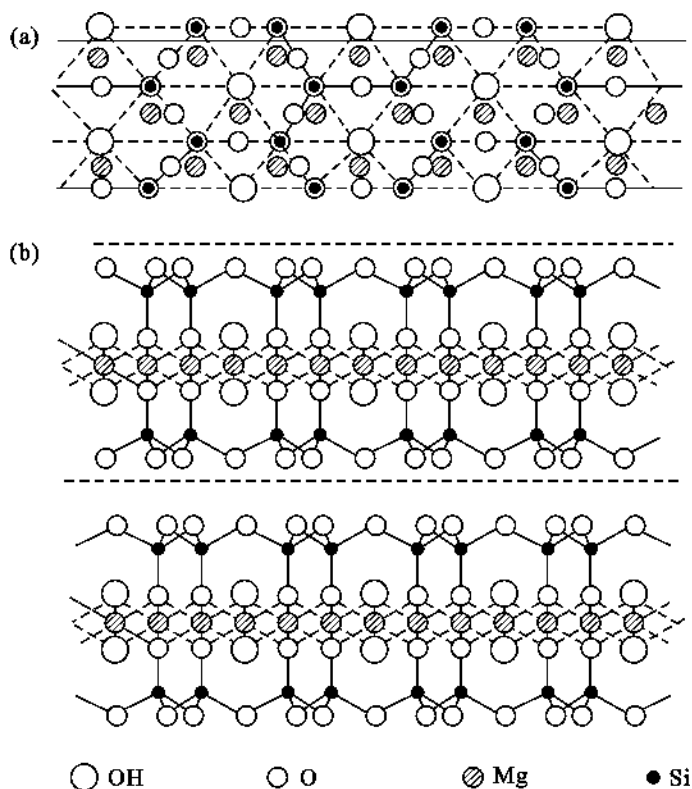


图 2.59 滑石的结构

(a) (001)面上的投影;(b) 图(a)结构的纵剖面图

镁石层)连接,形成滑石结构的复网层。复网层平行排列即形成滑石结构。水镁石层中 Mg^{2+} 的配位数为 6,形成 $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体。其中全部八面体空隙被 Mg^{2+} 所填充,因此,滑石结构属于三八面体型结构。

结构与性质的关系:复网层中每个活性氧同时与 3 个 Mg^{2+} 相连接,从 Mg^{2+} 处获得的静电键强度为 $3 \times \frac{2}{6} = 1$,从 Si^{4+} 处也获得 1 价,故活性氧的电价饱和。同理, OH^- 中的氧的电价也是饱和的,所以,复网层内是电中性的。这样,层与层之间只能依靠较弱的分子间力来结合,致使层间易相对滑动,所有滑石晶体具有良好的片状解理特性,并具有滑腻感。

离子取代现象:用 2 个 Al^{3+} 取代滑石中的 3 个 Mg^{2+} ,则形成二八面体型结构(Al^{3+} 占据 $\frac{2}{3}$ 的八面体空隙)的叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 结构。同样,叶蜡石 also 具有良好的片状解理和滑腻感。

晶体加热时结构的变化:滑石和叶蜡石中都含有 OH^- ,加热时必然产生脱水效应。滑石脱水后变成斜顽火辉石 $\alpha\text{-Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$,叶蜡石脱水后变成莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 。它们都是玻璃和陶瓷工业的重要原料,滑石可以用于生成绝缘、介电性能良好的滑石瓷和堇青石瓷,叶蜡石常用作硼硅质玻璃中引入 Al_2O_3 的原料。

2.5.6.3 高岭石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (即 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$) 的结构

高岭石是一种主要的粘土矿物,属三斜晶系,空间群 C_1 ; 晶胞参数 $a = 0.514\text{nm}$, $b =$

0.893nm, $c=0.737\text{nm}$, $\beta=91^{\circ}36'$, $\beta=104^{\circ}48'$, $\gamma=89^{\circ}54'$; 晶胞分子数 $Z=1$ 。其结构如图 2.60 所示。

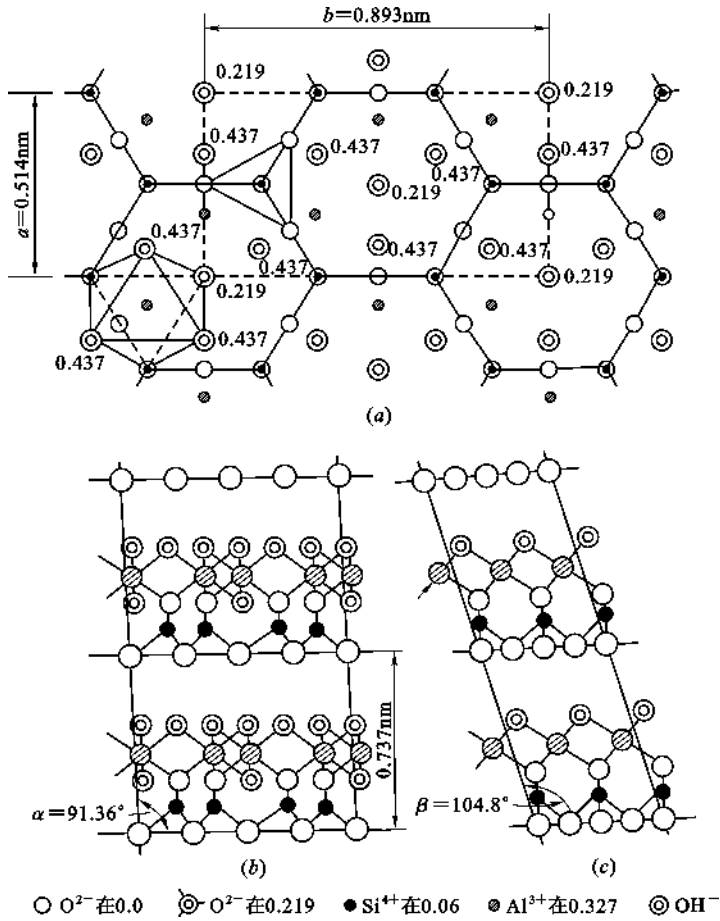


图 2.60 高岭石的结构

(a) (001)面上的投影(显示出硅氧层的六节环及各离子的配位信息,其中数值为各离子在 c 轴方向以 nm 为单位的高度);

(b) (100)面上的投影(显示出单网层中 Al^{3+} 填充 $\frac{2}{3}$ 八面体空隙); (c) (010)面上的投影(显示出单网层的构成)

高岭石的基本结构单元是由硅氧层和水铝石层构成的单网层,参见图 2.60(a)和图(b),单网层平行叠放便形成高岭石结构。从图 2.60(b)和图(c)可以看出, Al^{3+} 配位数为 6,其中 2 个是 O^{2-} , 4 个是 OH^- , 形成 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体,正是这两个 O^{2-} 把水铝石层和硅氧层连接起来。水铝石层中, Al^{3+} 占据八面体空隙的 $\frac{2}{3}$ 。

结构与性质的关系:根据电价规则可计算出单网层中 O^{2-} 的电价是平衡的,即理论上层内是电中性的,所以,高岭石的层间只能靠物理键来结合,这就决定了高岭石也容易解理成片状的小晶体。但单网层在平行叠放时是水铝石层的 OH^- 与硅氧层的 O^{2-} 相接触,故层间靠氢键来结合。由于氢键结合比分子间力强,所以,水分子不易进入单网层之间,晶体不会因为水含量增加而膨胀。

2.5.6.4 蒙脱石(微晶高岭石)的结构

蒙脱石也是一种粘土类矿物,属单斜晶系,空间群 $C2/ma$; 理论化学式为

$\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 晶胞参数 $a=0.515\text{nm}$, $b=0.894\text{nm}$, $c=1.520\text{nm}$, $\beta=90^\circ$; 单位晶胞中 $Z=2$ 。实际化学式为 $(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot (\text{Na}_x \cdot n\text{H}_2\text{O})$, 式中 $x=0.33$, 晶胞参数 $a \approx 0.532\text{nm}$, $b \approx 0.906\text{nm}$, c 的数值随含水量而变化, 无水时 $c \approx 0.960\text{nm}$ 。

蒙脱石具有复网层结构, 由两层硅氧四面体层和夹在中间的水铝石层所组成, 如图 2.61 所示。理论上复网层内呈电中性, 层间靠分子间力结合。实际上, 由于结构中 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 取代, 使复网层并不呈电中性, 带有少量负电荷(一般为 $-0.33e$, 也可有很大变化); 因而复网层之间有斥力, 使略带正电性的水化正离子易于进入层间; 与此同时, 水分子也易渗透进入层间, 使晶胞 c 轴膨胀, 随含水量变化, 由 0.960nm 变化至 2.140nm , 因此, 蒙脱石又称为膨润土。

结构中的离子置换现象: 由于晶格中可发生多种离子置换, 使蒙脱石的组成常与理论化学式有出入。其中硅氧四面体层内的 Si^{4+} 可以被 Al^{3+} 或 P^{5+} 等取代, 这种取代量是有限的; 八面体层(即水铝石层)中的 Al^{3+} 可被 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 或 Li^+ 等所取代, 取代量可以从极少量到全部被取代。

结构与性质关系: 蒙脱石晶胞 c 轴长度随含水量而变化, 甚至空气湿度的波动也能导致 c 轴参数的变化, 所以, 晶体易于膨胀或压缩。加水膨胀, 加热脱水并产生较大收缩, 一直干燥到脱去结构水之前, 其晶格结构不会被破坏。随层间水进入的正离子使复网层电价平衡, 它们易于被交换, 使矿物具有很高的阳离子交换能力。

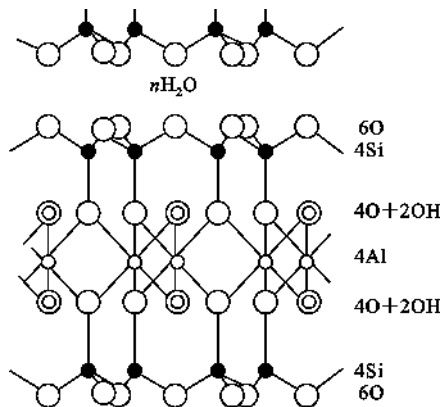


图 2.61 蒙脱石的结构

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

白云母属单斜晶系, 空间群 $C2/c$; 晶胞参数 $a=0.519\text{nm}$, $b=0.900\text{nm}$, $c=2.004\text{nm}$, $\beta=95^\circ 11'$; $Z=2$ 。其结构如图 2.62 所示, 图中重叠的 O^{2-} 已稍微移开。

白云母属于复网层结构, 复网层由两个硅氧层及其中间的水铝石层所构成。连接两个硅氧层的水铝石层中的 Al^{3+} 之配位数为 6, 形成 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体。由图 2.62(a) 可以看出, 两相邻复网层之间呈现对称状态, 因此相邻两硅氧六节环处形成一个巨大的空隙。

白云母结构与蒙脱石相似, 但因其硅氧层中有 $\frac{1}{4}$ 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代, 复网层不呈电中性, 所以, 层间有 K^+ 进入以平衡其负电荷。 K^+ 的配位数为 12, 呈统计地分布于复网层的六节环的空隙间, 与硅氧层的结合力较层内化学键弱得多, 故云母易沿层间发生解理, 可剥离成片状。

结构中的离子取代: 白云母理想化学式 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 中的正负离子几乎都可以被其他离子不同程度地取代, 形成一系列云母族矿物。

① 白云母中位于水铝石层内的 2 个 Al^{3+} 被 3 个 Mg^{2+} 取代时, 形成金云母 $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$; 用 F^- 取代 OH^- , 则得到人工合成的氟金云母 $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$, 作绝缘材料使用时耐高温达 1000°C , 而天然的仅 600°C 。

② 用 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})$ 代替 Al^{3+} , 可形成黑云母 $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$;

③ 用 $(\text{Li}^+, \text{Fe}^{2+})$ 取代 1 个 Al^{3+} , 则得到锂铁云母 $\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$;

④ 若 2 个 Li^+ 取代 1 个 Al^{3+} , 同时 $[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ 中的 Al^{3+} 被 Si^{4+} 取代, 则形成锂云母

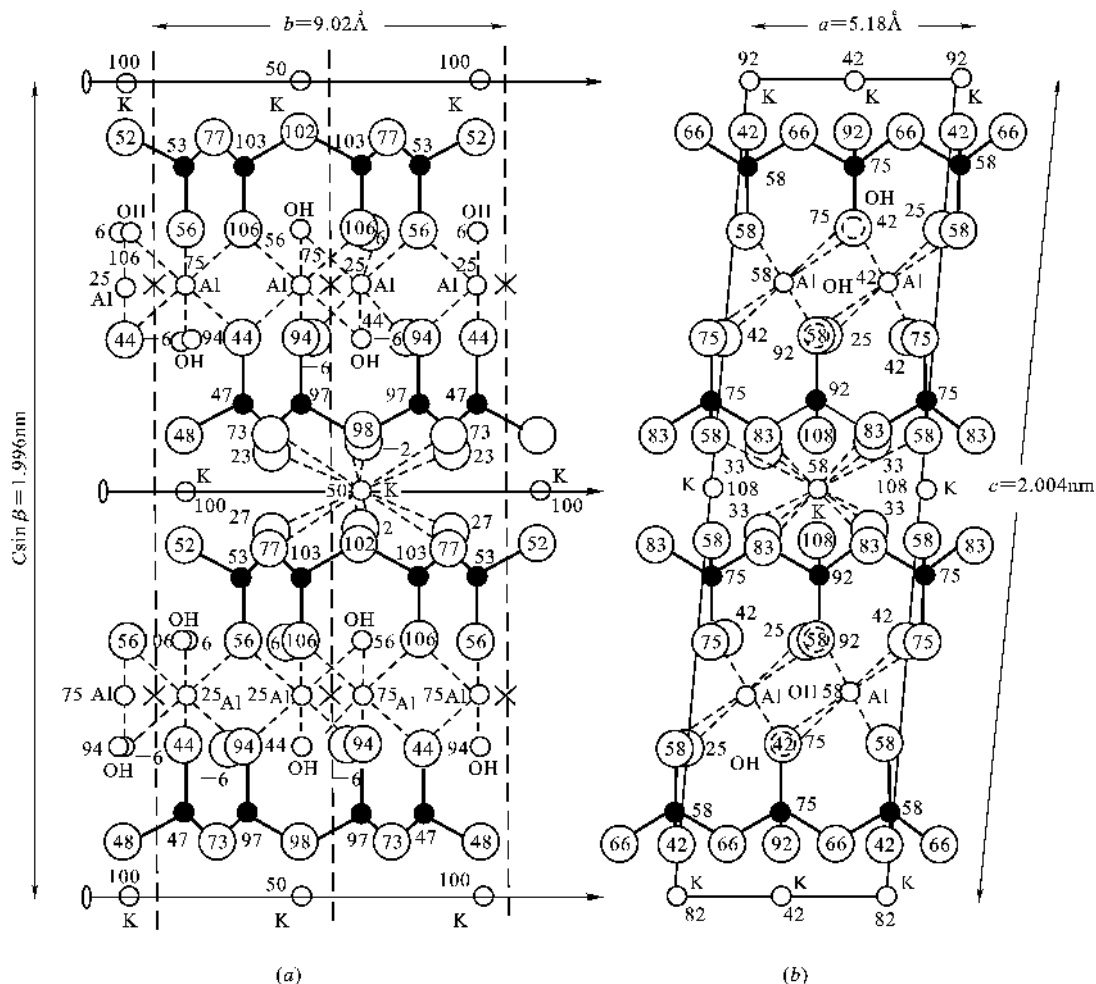


图 2.62 白云母的结构

(a) (100)面上的投影; (b) (010)面上的投影

$\text{KLi}_2\text{Al}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 。

⑤ 如果白云母中的 K^+ 被 Na^+ 取代, 则形成钠云母; 若 K^+ 被 Ca^{2+} 取代, 同时硅氧层内有 $\frac{1}{2}$ 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代, 则成为珍珠云母 $\text{CaAl}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 由于 Ca^{2+} 连接复网层较 K^+ 牢固, 因而珍珠云母的解理性较白云母差。

云母类矿物的用途: 合成云母作为一种新型材料, 在现代工业和科技领域用途很广。云母陶瓷具有良好的抗腐蚀性、耐热冲击性、机械强度和高温介电性能, 可作为新型的电绝缘材料。云母型微晶玻璃具有高强度、耐热冲击、可切削等特性, 广泛应用于国防和现代工业中。

2.6.6 架状结构

架状结构中硅氧四面体的每个顶点均为桥氧, 硅氧四面体之间以共顶方式连接, 形成三维“骨架”结构。结构的重复单元为 $[\text{SiO}_2]^0$, 作为骨架的硅氧结构单元的化学式为 $[\text{SiO}_2]_n^0$ 。其中 Si/O 比为 $1:2$ 。

当硅氧骨架中的 Si 被 Al 取代时, 结构单元的化学式可以写成 $[\text{AlSiO}_4]_n^{n-}$ 或 $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_n^{n-}$, 其中 $(\text{Al}+\text{Si}) : \text{O}$ 仍为 $1 : 2$ 。此时, 由于结构中有剩余负电荷, 一些电价低、半径大的正离子 (如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等) 会进入结构中。典型的架状结构有石英族晶体, 化学式为 SiO_2 , 以及一些铝硅酸盐矿物, 如霞石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ 、长石 $(\text{Na}, \text{K})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、方沸石 $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等沸石型矿物等。

【例 2.10】 石英 (SiO_2) 的密度为 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 。(a) 每 1m^3 中有多少硅原子和氧原子?
(b) 已知硅和氧的半径分别为 0.038nm 和 0.114nm , 求堆积密度为多少?

【解】 (a)

$$\text{SiO}_2/\text{m}^3 = \frac{2.65 \times 10^6 \times 6.02 \times 10^{23}}{(28.1 + 32.0)} = 2.645 \times 10^{28} (\text{SiO}_2/\text{m}^3)$$

所以

$$\text{Si}/\text{m}^3 = 2.645 \times 10^{28} (\text{Si}/\text{m}^3)$$

$$\text{O}/\text{m}^3 = 5.29 \times 10^{28} (\text{O}/\text{m}^3)$$

(b)

$$V_{\text{Si}}/\text{m}^3 = 2.645 \times 10^{28} \times \frac{4}{3} \times 3.14 \times (0.038 \times 10^{-9})^3 = 0.006 (\text{m}^3/\text{m}^3)$$

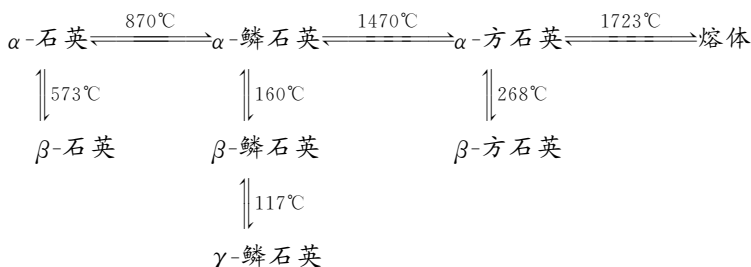
$$V_{\text{O}}/\text{m}^3 = 5.29 \times 10^{28} \times \frac{4}{3} \times 3.14 \times (0.114 \times 10^{-9})^3 = 0.328 (\text{m}^3/\text{m}^3)$$

$$\text{堆积密度} = 0.006 + 0.328 = 0.334$$

【点评】 堆积密度为 0.334 , 表明结构有相当开放的空间, 大多数简单原子 (氢除外) 必须以离子形式将进行扩散。因此, 它们带的电荷妨碍它们在室温下进行剧烈地运动。

2.6.6.1 石英族晶体的结构

SiO_2 晶体具有多种变体, 常压下可分为三个系列: 石英、鳞石英和方石英。它们的转变关系如下:



在上述各变体中, 同一系列 (即纵向) 之间的转变不涉及晶体结构中键的断裂和重建, 仅是键长、键角的调整, 转变迅速且可逆, 对应的是位移性转变。不同系列 (即横向) 之间的转变, 如 α -石英和 α -鳞石英、 α -鳞石英和 α -方石英之间的转变都涉及键的断裂和重建, 转变速度缓慢, 属于重建性转变。

石英的三个主要变体: α -石英、 α -鳞石英和 α -方石英结构上的主要差别在于硅氧四面体之间的连接方式不同 (见图 2.63)。在 α -方石英中, 两个共顶连接的硅氧四面体以共用 O^{2-} 为中心处于中心对称状态。在 α -鳞石英中, 两个共顶的硅氧四面体之间相当于有一对称面。在 α -石英中, 相当于在 α -方石英结构基础上, 使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键由 180° 转变为 150° 。由于这三种石英中硅氧四面体的连接方式不同, 因此, 它们之间的转变属于重建性转变。

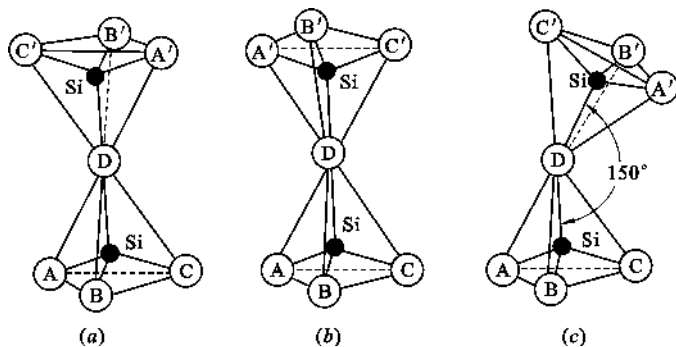


图 2.63 硅氧四面体的连接方式

(a) α -方石英(存在对称中心); (b) α -鳞石英(存在对称面);
(c) α -石英(无对称中心和对称面)

(1) α -方石英结构

α -方石英属立方晶系,空间群 $Fd3m$;晶胞参数 $a=0.713\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=8$ 。结构如图 2.64 所示。其中 Si^{4+} 位于晶胞顶点及面心,晶胞内部还有 4 个 Si^{4+} ,其位置相当于金刚石中 C 原子的位置。它是由交替地指向相反方向的硅氧四面体组成六节环状的硅氧层(不同于层状结构中的硅氧层,该硅氧层内四面体取向是一致的),以 3 层为一个重复周期在平行于 (111)面的方向上平行叠放而形成的架状结构。叠放时,两平行的硅氧层中的四面体相互错开 60° ,并以共顶方式对接,共顶的 O^{2-} 形成对称中心,如图 2.65 所示。 α -方石英冷却到 268°C 会转变为四方晶系的 β -方石英,其晶胞参数 $a=0.497\text{nm}$, $c=0.692\text{nm}$ 。

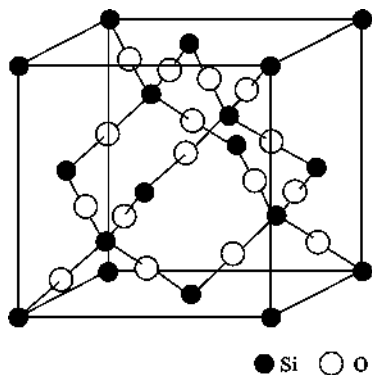
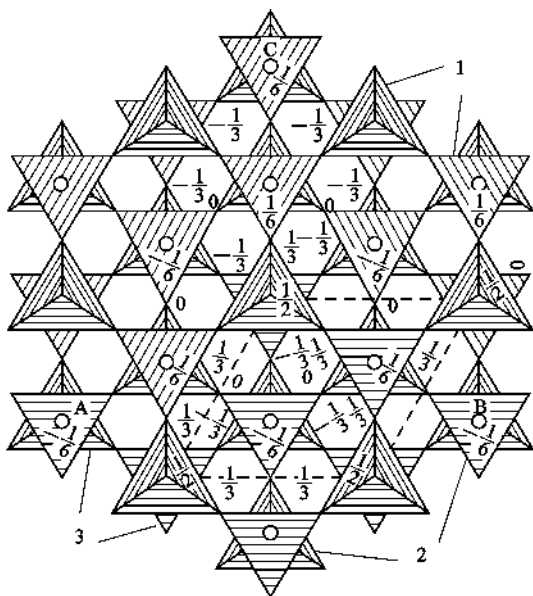
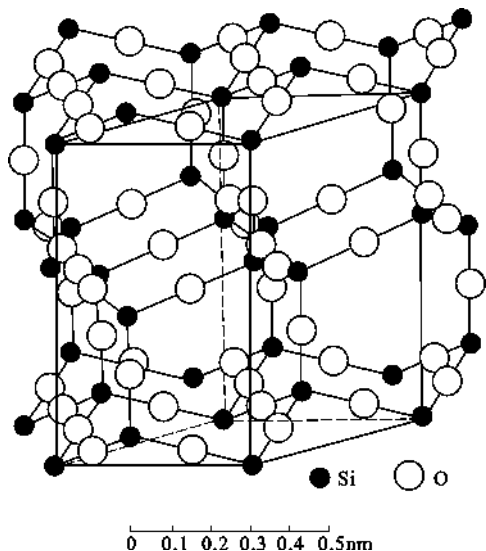
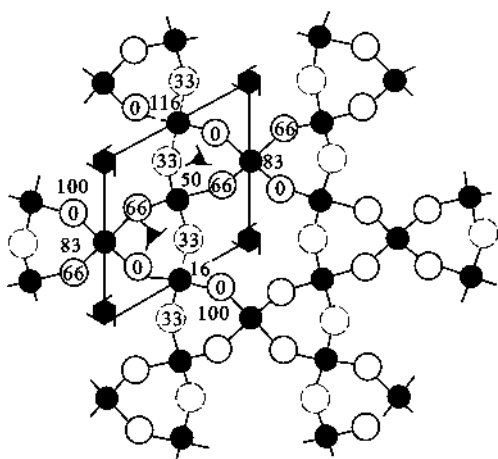
图 2.64 α -方石英的结构

图 2.65 α -方石英的硅氧层的平行叠放
(从体对角线方向观察,显示出以 3 层为周期的平行堆积)

(2) α -鳞石英的结构

α -鳞石英属六方晶系,空间群 $P6_3/mmc$;晶胞参数 $a=0.504\text{nm}$, $c=0.825\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=4$ 。其结构如图 2.66 所示。结构由交替指向相反方向的硅氧四面体组成的六节环状的硅

氧层平行于(0001)面叠放而形成架状结构。平行叠放时,硅氧层中的四面体共顶连接,并且共顶的两个四面体处于镜面对称状态。这样, Si—O—Si 键角就是 180° , 有的研究者认为这与实际晶体结构有出入,但目前还没有更准确的研究结果。对于 γ -鳞石英,有的认为属于斜方晶系,晶胞参数 $a=0.874\text{nm}$, $b=0.504\text{nm}$, $c=0.824\text{nm}$ 。而有的认为属于单斜晶系,参数为 $a=1.845\text{nm}$, $b=0.499\text{nm}$, $c=2.383\text{nm}$, $\beta=105^\circ 39'$ 。

图 2.66 α -鳞石英的结构图 2.67 α -石英晶体结构在(0001)面上的投影

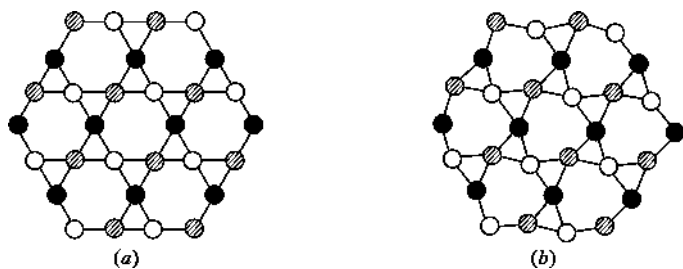
(3) 石英的结构

α -石英属六方晶系,空间群 $P6_422$ 或 $P6_222$;晶胞参数 $a=0.496\text{nm}$, $c=0.545\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=3$ 。 α -石英在(0001)面上的投影如图 2.67 所示。结构中每个 Si^{4+} 周围有 4 个 O^{2-} , 空间取向是 2 个在 Si^{4+} 上方、2 个在其下方。各四面体中的离子,排列于高度不同的三层面上,最上一层用粗线表示,其次一层用细线表示,最下方一层以虚线表示。 α -石英结构中存在 6 次螺旋轴,围绕螺旋轴的 Si^{4+} 离子,在(0001)面上的投影可连接成正六边形,如图 2.68(a)和图 2.69(a)所示。根据螺旋轴的旋转方向不同, α -石英有左形和右形之分,其空间群分别为 $P6_422$ 和 $P6_222$ 。 α -石英中 Si—O—Si 键角为 150° 。

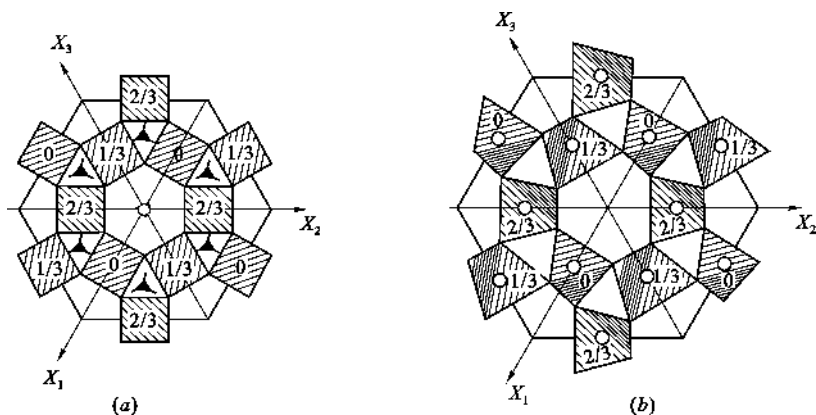
β -石英属三方晶系,空间群 $P3_221$ 或 $P3_121$;晶胞参数 $a=0.491\text{nm}$, $c=0.540\text{nm}$;晶胞分子数 $Z=3$ 。 β -石英是 α -石英的低温变体,两者之间通过位移性转变实现结构的相互转换。两结构中的 Si^{4+} 在(0001)面上的投影示于图 2.68。在 β -石英结构中, Si—O—Si 键角由 α -石英中的 150° 变为 137° ,这一键角变化,使对称要素从 α -石英中的 6 次螺旋轴转变为 β -石英中的 3 次螺旋轴。围绕 3 次螺旋轴的 Si^{4+} 在(0001)面上的投影已不再是正六边形,而是复三角形,见图 2.69(b)。 β -石英也有左、右形之分。

结构与性质的关系: SiO_2 结构中 Si—O 键的强度很高,键力分别在三维空间比较均匀,因此 SiO_2 晶体的熔点高、硬度大、化学稳定性好,无明显解理。

关于 β -石英的压电效应:某些晶体在机械力作用下发生变形,使晶体内正负电荷中心相对位移而极化,致使晶体两端表面出现符号相反的束缚电荷,其电荷密度与应力成比例。这种由“压力”产生“电”的现象称为正压电效应(Direct Piezoelectric Effect)。反之,如果具有压电

图 2.68 α -石英和 β -石英的关系(Si^{4+} 在(0001)面上的投影)(a) α -石英; (b) β -石英

○ 处于 0,1 位置的 Si^{4+} ; ◐ 处于 $\frac{1}{3}$ 位置的 Si^{4+} ; ● 处于 $\frac{2}{3}$ 位置的 Si^{4+}

图 2.69 α -石英和 β -石英的关系(硅氧四面体在(0001)面上的投影)(a) α -石英; (b) β -石英

效应的晶体置于外电场中, 电场使晶体内部正负电荷中心位移, 导致晶体产生形变。这种由“电”产生“机械形变”的现象称为逆压电效应(Converse Piezoelectric Effect)。正压电效应和逆压电效应统称为压电效应。

根据转动对称性, 晶体分为 32 个点群, 在无对称中心的 21 个点群中, 除 O-432 点群外, 有 20 种点群具有压电效应。在 20 种压电晶体中又有 10 种具有热释电效应(Pyroelectric Effect)。晶体的压电性质与自发极化性质都是由晶体的对称性决定的。产生压电效应的条件是: 晶体结构中无对称中心, 否则, 晶体受外力时, 正负电荷中心不会分离, 因而没有压电性。

由于晶体的各向异性, 压电效应产生的方向、电荷的正负等都随晶体切片的方位而变化。图 2.70 示意出 β -石英压电效应产生的机理及与方位的关系。图 2.70(a) 显示出无外力作用时, 晶体中正负电荷中心是重合的, 整个晶体中总电矩为零; 图 2.70(b) 表明, 在垂直方向对晶体施加压力时, 晶体发生变形, 使正电荷中心相对下移, 负电荷中心相对上移, 导致正负电荷中心分离, 使晶体在垂直于外力方向的表面上产生电荷(上负、下正)。图 2.70(c) 显示出晶体水平方向受压时, 在平行于外力的表面上产生电荷的过程, 此时, 电荷为上正下负。

由此可见, 压电效应是由于晶体在外力作用下发生变形, 正负电荷中心产生相对位移, 使晶体总电矩发生变化造成的。因此, 在使用压电晶体时, 为了获得良好的压电性, 须根据实际要求, 切割出相应方位的晶片。

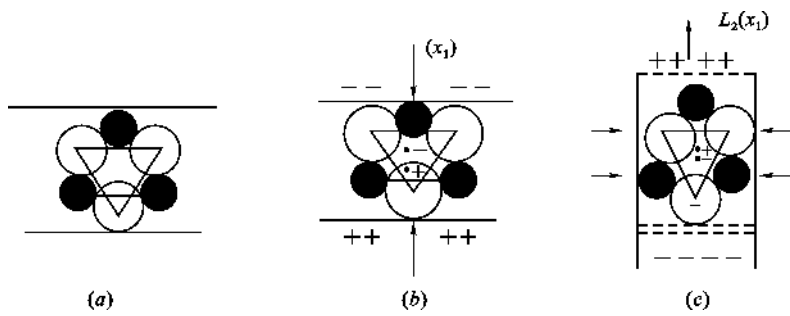


图 2.70 β -石英中压电效应产生的机理及方位关系

压电晶体的应用: 压电材料在宇航、电子、激光、计算机、微波、能源等领域得到广泛应用。目前主要用作压电振子和压电换能器。前者主要利用振子本身的谐振特性, 要求压电、介电、弹性等性能的温度变化、经时变化稳定, 机械品质因数高。后者主要将一种形式的能量转换成另一种形式的能量, 要求换能效益(即机电耦合系数和品质因数)高。压电材料主要应用领域见表 2.14。

表 2.14 压电材料的应用领域

应用 领域		举 例
电 源	压电变压器	雷达, 电视显像管, 阴极射线管, 盖克计数管, 激光管和电子复印机等高压电源和压电点火装置
信号源	标准信号源	振荡器, 压电音叉, 压电音片等用作精密仪器中的时间和频率标准信号源
信 号 转 换	电声换能器	拾声器, 送话器, 受话器, 扬声器, 蜂鸣器等声频范围的电声器件
	超声换能器	超声切割, 焊接, 清洗, 搅拌, 乳化及超声显示等频率高于 20kHz 的超声器件
发 射 与接收	超声换能器	探测地质构造, 油井固实程度, 五损伤探和测厚, 催化反应, 超声衍射, 疾病诊断等各种工业用的超声器件
	水声换能器	水下导航定位, 通讯和探测的声纳, 超声测探, 鱼群探测和传声器等
信 号 处 理	滤波器	通讯广播中所用的各种分立滤波器和复合滤波器, 如彩电中滤波器; 雷达, 自控和计算系统所用带通滤波器, 脉冲滤波器等
	放大器	声表面波信号放大器以及振荡器, 混频器, 衰减器, 隔离器等
	表面波导	声表面波传输线
传感与计测	加速度计压力计	工业和航空技术上测定振动体或飞行器工作状态的加速度计, 自动控制开关, 污染检测用振动以及流速计, 流量计和液面计等
	角速度计	测量物体角速度及控制飞行器航向的压电陀螺
	红外探测器	监视领空、检测大气污染浓度、非接触式测温以及热成像、热电探测、跟踪器等
	位移发生器	激光稳频补偿元件, 显微加工设备及光角度、光程长的控制器
存贮显示	调 制	用于电光和声光调制的光阀、光闸、光变频器和光偏转器、声开关等
	存 贮	光信息存贮器, 光记忆器
	显 示	铁电显示器, 声光显示器, 组页器等
其 他	非线性元件	压电继电器等

2.6.6.2 长石的结构

长石类硅酸盐分为正长石系和斜长石系两大类。其中有代表性的为：

正长石系：钾长石 $K[AlSi_3O_8]$ ；钡长石 $Ba[Al_2Si_2O_8]$ 。

斜长石系：钠长石 $Na[AlSi_3O_8]$ ；钙长石 $Ca[Al_2Si_2O_8]$ 。

高温时，钾长石与钠长石可以形成完全互溶的钾钠长石固溶体系列，亦称为碱性长石系列。该固溶体随温度降低可脱溶为钾长石相和钠长石相，形成条纹长石。在钾长石亚族中，随温度降低，依次形成的钾长石变体有：透长石（单斜）、正长石（单斜）和微斜长石（三斜）。钠长石和钙长石也能以任意比例互溶，形成钠钙长石固溶体。

长石的基本结构单元：长石的基本结构单元由 $[TO_4]$ 四面体连接成四节环，其中 2 个四面体顶角向上、2 个向下；四节环中的四面体通过共顶方式连接成曲轴状的链，见图 2.71。链与链之间在三维空间连接成架状结构。

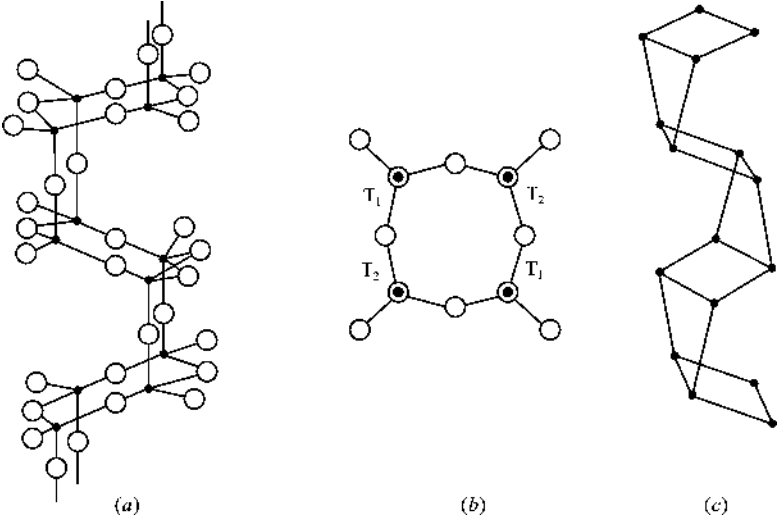


图 2.71 长石结构中基本结构单元的构造

(a) 由四节环形成理想的曲轴状链；(b) 硅氧 4 节环；(c) 实际结构中有扭曲的曲轴状链

(1) 钾长石的结构

高温型钾长石（即透长石）属单斜晶系，空间群 $C2/m$ ；晶胞参数 $a = 0.856\text{nm}$ ， $b = 1.303\text{nm}$ ， $c = 0.718\text{nm}$ ， $\beta = 115^\circ 59'$ ；晶胞分子数 $Z = 4$ 。透长石结构在(001)面上的投影示于图 2.72。从该图中可以看出，由四节环构成的曲轴状链平行于 a 轴方向伸展， K^+ 位于链间空隙处，在 K^+ 处存在一对称面，结构呈左右对称。结构中 K^+ 的平均配位数为 9。在低温型钾长石中， K^+ 的配位数平均为 8。 K^+ 的电价除了平衡骨架中 $[AlO_4]$ 多余的负电荷外，还与骨架中的桥氧之间产生诱导键力。

(2) 钠长石的结构

钠长石属三斜晶系，空间群 $C1$ ；晶胞参数 $a = 0.814\text{nm}$ ， $b = 1.279\text{nm}$ ， $c = 0.716\text{nm}$ ， $\alpha = 94^\circ 19'$ ， $\beta = 116^\circ 34'$ ， $\gamma = 87^\circ 39'$ 。其结构如图 2.73 所示。

与透长石比较，钠长石结构出现轻微的扭曲，左右不再呈现镜面对称。扭曲作用是由于四面体的移动，致使某些 O^{2-} 环绕 Na^+ 更为紧密，而另一些 O^{2-} 更为远离。晶体结构从单斜变为三斜。高温钠长石中 Na^+ 的配位数平均为 8，低温钠长石中， Na^+ 的配位数为 7。

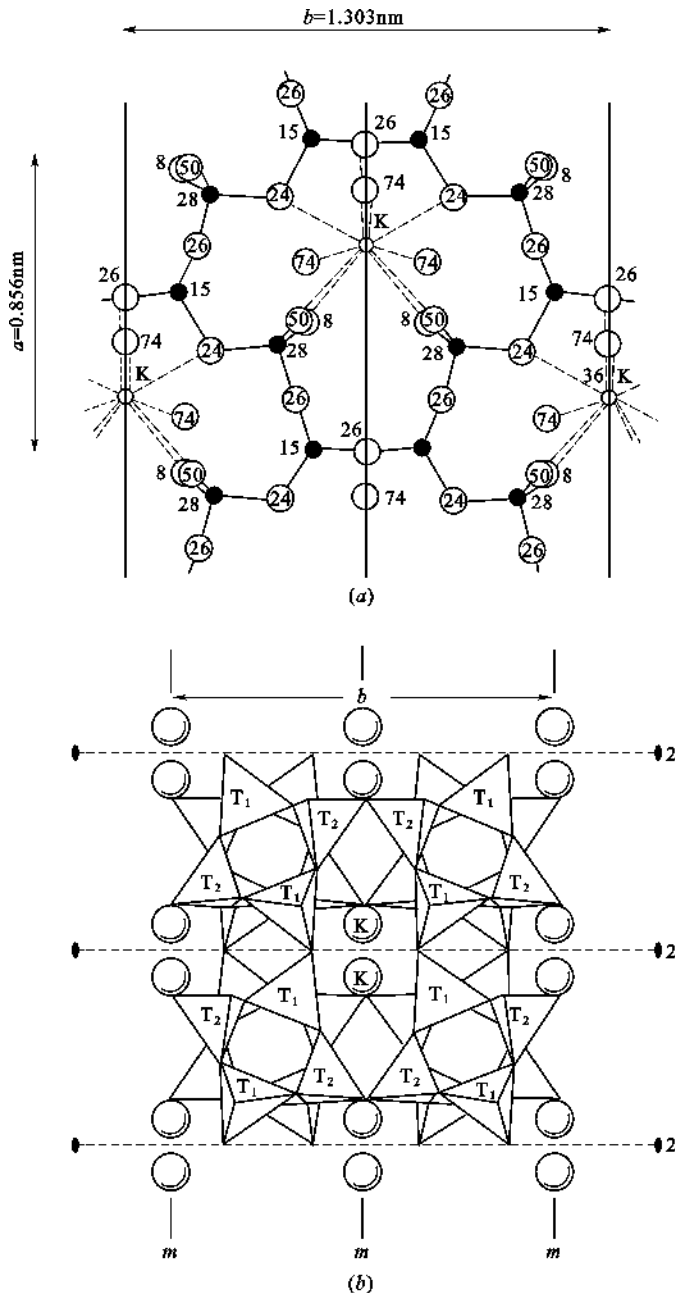


图 2.72 透长石的结构

(a) 在(001)面上的投影(仅显示出近晶胞底部的离子);

(b) 在(100)面上的投影(仅显示出 4 条曲轴链的投影,以及对称面和 2 次轴。上下四节环的投影因链扭曲而不重合,它们相互连接时在图正中形成一个八联环, K^+ 位于八联环的空隙,其中 2 个 K^+ 不在同一高度。

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。)

透长石与钠长石结构差异的原因:长石结构的曲轴链链间有较大的空隙,半径较大的阳离子位于空隙时,配位数较大,配位多面体较规则,能撑起 $[TO_4]$ 骨架,使对称性提高到单斜晶

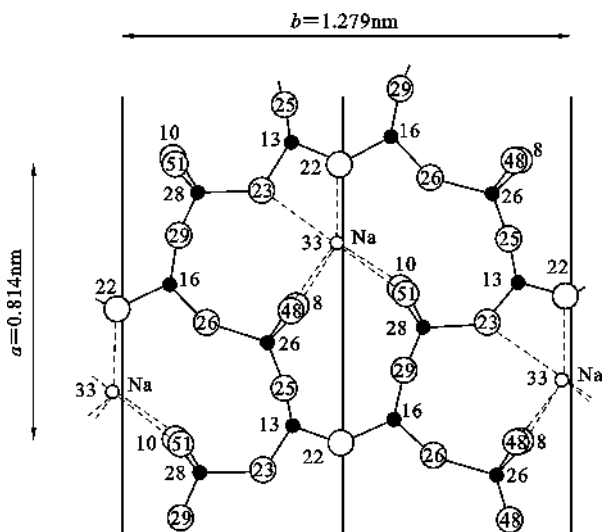


图 2.73 钠长石结构在(001)面上的投影

系;半径较小的阳离子位于空隙时,配位多面体不规则,致使骨架折陷,对称性降为三斜晶系。

在曲轴状链中, Al^{3+} 取代 Si^{4+} 后, Al^{3+} 、 Si^{4+} 分布的有序-无序性也会影响结构的对称性和轴长。当 Al^{3+} 、 Si^{4+} 离子在链中的四面体位完全无序分布时,晶体具有单斜对称,如透长石的 $c = 0.72\text{nm}$;而当 Al^{3+} 、 Si^{4+} 离子在四面体位完全有序、呈相间排列时,晶体属三斜晶系,如钙长石 $c = 1.43\text{nm}$ 。

长石结构的解理性:长石结构的四节环链内结合牢固,链平行于 a 轴伸展,故沿 a 轴晶体不易断裂;而在 b 轴和 c 轴方向,链间虽然也有桥氧连接,但有一部分是靠金属离子与 O^{2-} 离子之间的键来结合,较 a 轴方向结合弱得多。因此,长石在平行于链的方向上有较好的解理。

2.7 高分子材料结构

高分子是指其分子主链上的原子都直接以共价键连接,且链上的成键原子都共享成键电子的化合物。高分子化合物除了具有低分子化合物所具有的结构特征,如同分异构、几何异构和旋光异构外,还具有众多的结构特点。这些特点使高分子化合物具有许多宝贵而独特的性能和功能,可以加工制成塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂和分离膜等各种制品。

高分子材料的结构是指组成高分子的不同尺度的结构单元在空间的相对排列,包含高分子的链结构和聚集态结构。高分子链结构是指组成高分子的结构单元的化学组成、键接方式、几何形态、空间构型等(属近程结构或一级结构层次)及高分子的大小形态、链的柔顺性等(属远程结构或二级结构层次)。高分子的链结构亦称化学结构。链结构主要是由聚合反应中所用的原料及其配方以及聚合反应的条件所决定的,是反映高分子各种特性的最主要的结构层次,直接影响高分子材料的某些特性,例如:熔点、密度、溶解性、粘度、粘附性等。高分子的聚集状态结构是指高聚物材料本体内部的结构,即高聚物内的分子链之间的排列或堆砌,亦称为超分子结构或物理结构(属三级结构或相结构层次)。聚集态结构取决于聚合物成型、加工过程的条件,如成型、加工过程中受力和受热等情况,它是决定聚合物制品使用性能的主要因素。

不同的成型工艺会引起高聚物本体有不同的聚集态结构。高分子的聚集态结构包括非晶态结构、晶态结构、取向态结构、液晶态结构、织态结构。高分子材料结构的研究内容及其结构层次示于图2.74中。

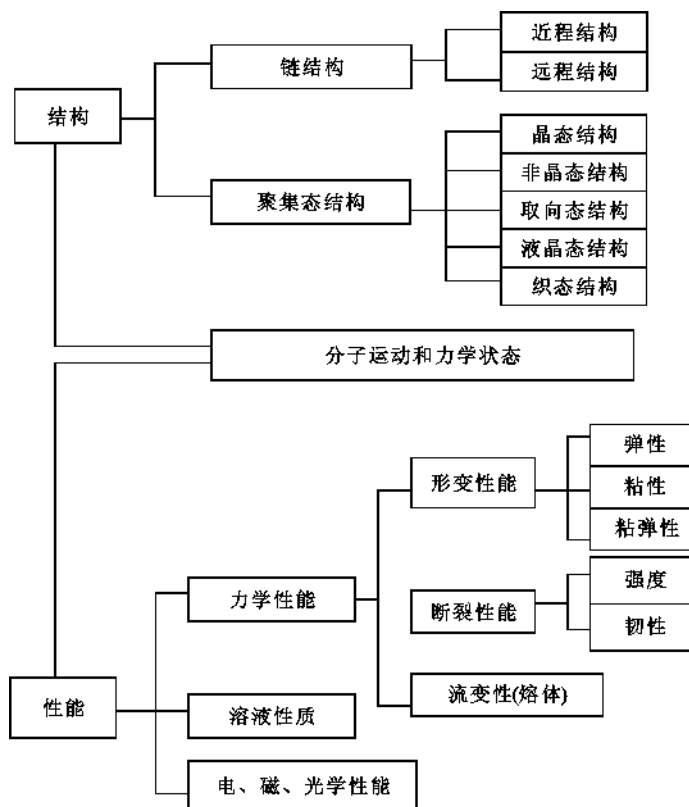


图 2.74 高分子材料结构层次及结构与性能的关系

2.7.1 高分子的链结构

2.7.1.1 高分子链的近程结构

依据结构单元化学组成不同,高分子链有碳链高分子、杂链高分子、元素有机高分子、无机高分子等类型。

碳链高分子的主链由碳原子以共价键连接而成,大多数由加聚反应制得。如 —C—C—C—C—C— 或 —C—C—C=C—C— 。常见的有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚异戊二烯、聚氯乙烯等。这类高分子材料的优点是可塑性好,容易加工成型。缺点是耐热性较差,容易燃烧和老化。

杂链高分子的主链除了碳原子外,还有其他原子如氧、氮、硫等存在,而且是以共价键相连,例如 —C—C—O—C—C— , —C—C—N—C—C— , —C—C—S—C—C— 等。它们均是由缩聚反应合成的杂链高分子。如聚酯、聚酰胺、聚甲醛、聚苯醚、聚砜等。这类高分子材料的优点是机械强度高和有较高的耐热性。缺点是由于分子带有极性基团,所以容易水解。

元素有机高分子的主链中不含碳原子,而是由 Si、P、Al、Ti、As 等元素和 O 组成主链,例如 —O—Si—O—Si—O— , 其侧链则是有机基团。故元素有机高分子包含有机高分子和无

交联高分子的链之间通过支化或某种化学键连接而形成的三维网状结构。交联与支化有质的区别,支化高分子能溶解,而交联的高分子是不溶的,只能在溶剂中溶胀。热固性塑料(酚醛树脂、环氧树脂、不饱和聚酯等)和硫化后的橡胶都是交联高分子。交联高分子如图 2.75(c)所示。

高分子链的构型:高分子链的构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列,若要改变这种稳定排列,必须经过化学键的断裂。如:烯烃单体合成的高聚物 $[-CH_2-CHR]_m$,在其结构单元中有 1 个不对称的碳原子,存在 2 种旋光异构单元。在 高分子链中存在 3 种排列方式,如图 2.76 所示。

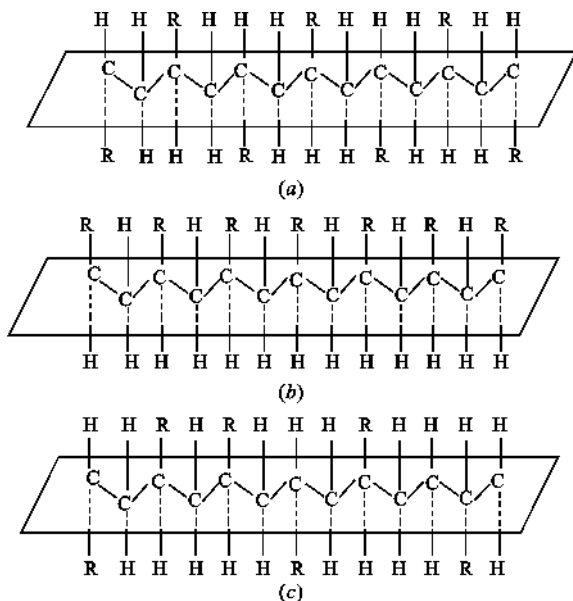
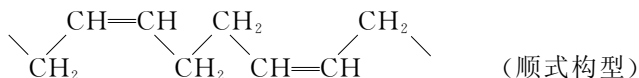


图 2.76 乙烯类高分子链的构型

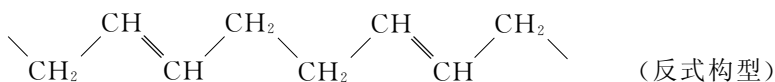
(a) 间同立构;(b) 全同立构;(c) 无规立构

把主链上的碳原子拉伸成锯齿状固定在平面上。当取代基 R 处在不同位置,就有不同的立体结构。若取代基 R 交替地处于平面两侧时,由两种旋光异构单元交替键接成的高分子称为间同立构,图 2.76(a)所示。若 R 取代基全都处在主链平面一边,全部由一种旋光异构单元键接而成的高分子称为全同立构,图 2.76(b)所示。若取代基 R 在平面两侧不规则排列,两种旋光异构单元完全无规键接的高分子称为无规立构,图 2.76(c)所示。全同立构和间同立构聚合物称为有规立构聚合物,也称等规立构聚合物。在聚合物中的有规立构聚合的百分含量称为等规度。等规度高,分子链能紧密聚集形成结晶。等规聚合物的结晶度和熔点较高,不易溶解。如全同立构和间同立构聚丙烯的熔点分别为 180℃ 和 134℃,它们可以作为塑料,也可作成纤维纺丝;而无规聚丙烯是一种橡胶状物质。

由双烯单体定向聚合时,能得到有规立构聚合物,由于内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型和反式构型之分,即为几何异构体。如在钴、镍和钛催化体系中丁二烯主要进行 1,4-加成聚合,并得到顺式构型的含量大于 94% 的顺丁橡胶,其结构为:



在钒或醇烯催化剂条件下制得的聚丁二烯,主要形成反式构型:



2.7.1.2 分子链的远程结构

高分子链的远程结构是指单个高分子的结构,包括高分子的大小(分子量及其分布)和形态,决定高分子链的柔顺性。

(1) 高分子的大小

高聚物相对分子质量比低分子物大几个数量级,而且由于聚合过程比较复杂,即使同一种聚合物,相对分子质量大小也是不同的,即具有分散性。因此高聚物的相对分子质量通常用平均相对分子质量来表征,即将大小不等的高分子的相对分子质量进行统计平均。采用不同的统计平均方法,会得出不同的平均相对分子质量。常见的有数均相对分子质量(M_n)、重均相对分子质量(M_w)、Z 均相对分子质量(M_z)以及粘均相对分子质量(M_η)。

(2) 高分子链的柔顺性

高分子主链中存在许多单键,单键是由 σ 电子组成,电子云分布是轴对称的,因此高分子在运动时单键可以绕轴旋转,称为内旋转。由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象。由于热运动分子的构象在时刻改变着,导致高分子链呈蜷曲构象,内旋转越自由,蜷曲的趋势就越大。

高分子链能够改变其构象的性质称为柔顺性,这是高聚物许多性能不同于低分子物质的主要原因。

高分子链相邻链节中非键合原子间作用的存在,使高分子的内旋转受阻,分子内旋转受阻的结果使高分子链在空间可能有的构象数目远远小于自由内旋转情况。受阻程度越大,可能有的构象数量越少。因此,高分子链的柔顺性大小就取决于分子内旋转的受阻程度。分子结构中主链结构、侧基、链的长短等都对链的柔顺性有影响。

由于各种高分子链内旋转所受到的阻力不同,因而表现出不同的柔性。如果把高分子链内旋转所受的阻力,看作是主链上某些单键失去内旋转能力的原因,那么,阻力大的,失去内旋转能力的单键就多,可内旋转单键就被不能内旋转的单键隔开。把主链上两个相邻的可内旋转单键间的分子段称为“链段”,这一段距离就是链段的长度。链段长度越大,主链上失去内旋转能力的单键数就越多,高分子链的柔性就越差。因此,可用链段长度来表征高分子链的柔性。

2.7.2 高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构也称为超分子结构,它是在高分子材料加工成型过程中形成的。按照高分子排列的有序性,固态高分子又可分成结晶态、非晶态和取向态。有些高聚物在液态下分子呈现有序排列,形成高分子液晶。有时将两种或两种以上的高聚物用化学或物理方法混合在一起,形成共混物结构或织态结构。

高聚物结晶时,在不同结晶条件下,形成不同的结晶形态,有单晶、球晶、伸直链片晶、纤维状晶和串晶。

结晶性高聚物在极稀的溶液(0.01%~0.1%)中缓慢结晶,可得到单晶。在电镜下可以直接观察到单晶具有规则几何形状的薄片状晶体,厚度通常在 10nm 左右,大小可以从几个 μm

至几十 μm 甚至更大。

当结晶性高聚物从浓溶液中析出或从熔体中冷却结晶时,在不存在应力或流动的情况下,生成圆球形结晶,其直径通常在 $0.5\sim 100\mu\text{m}$ 左右。

结晶性高聚物溶液流动时,结晶中被拉伸、被剪切时,结晶将生成由完全伸展的分子链平行规整排列的纤维状晶体。在生成纤维状晶的过程中,加以搅拌,会以具有伸直链结构的纤维状晶作为脊纤维,然后附着上一些折叠片晶,最终形成一种像珠子式的串晶。

2.7.2.1 晶态和非晶态聚合物的结构

聚合物分子尽管是长链大分子,它们至少在一定程度上可以达到远程有序,结晶区的大小至少有几十 nm。此外,晶态聚合物还存在非晶区,其中没有远程有序。

X 射线衍射表明,聚合物分子各个原子是有规则、重复的排列,形成三维有序,存在着晶胞。晶胞的存在要求各个聚合物分子链必须具有规则的构型和规则的构象。因此,在表征晶态高聚物的结构时,不仅要分析聚合物结晶的结构,包括结晶的晶胞结构以及结晶中聚合物分子链的构型与构象,还要分析结晶区与非晶区共存的结构及它们的形态。

(1) 聚合物的结晶结构

当高分子链聚集成三维有序的结晶时,晶体的三维尺寸主要是由分子链的构型和构象所决定的。晶体结构中要求分子链采取能量上和空间位置上有利的构象,有规则地排列、堆砌起来。完全伸展的曲折链是能量上有利的构象,大小不同的取代基常引起链的扭曲,甚至必须采取螺旋形式的构象,下面即按照链的构象和构型说明各种晶体结构的形式。

① 曲折链的晶体结构

对烃类高分子来说,完全伸展的平面曲折链是具有最低位能的构象。因此可以设想,聚合物结晶中完全伸展的平面曲折链构象是能量上最有利的。具有这种完全伸展曲折链构象的晶体有聚乙烯、聚乙烯醇、间同立构的聚氯乙烯和 1,2-聚丁二烯、大多数聚酰胺以及纤维素等。

根据 X 射线衍射结果,聚乙烯晶体中分子链的排列类似于直链脂肪烃晶体,结晶的单元结构是一斜方晶体。聚乙烯醇的晶体结构类似于聚乙烯,因为 CHOH 基很小,能够取代 CH_2 的位置,也具有曲折链的构象,其晶胞为单斜晶体,各个分子链由氢键成对联接而成片状体。聚酰胺,如尼龙 6、尼龙 66 和尼龙 610 的晶体结构都是由完全伸展链而以氢键联结成片状体,可以堆砌在一起形成两种晶体变型。一个分子中的氧原子总是位于相邻分子 NH 基团的对面,由于形成氢键, $\text{N—H}\cdots\text{O}$ 的距离只有 0.28nm ,其他聚酰胺,如尼龙 1010、尼龙 11、尼龙 99 等的分子链结晶时,分子链不是完全平面曲折链,而是略有扭曲。

② 扭曲的曲折链晶体结构

在大多数脂肪族聚酯和聚对苯二甲酸乙二酯的晶体中,由于分子链绕 C—O 键旋转以适应链的紧张堆砌,导致主链不是处于一个平面上,成为扭曲的曲折链结构。

聚异戊二烯和聚氯乙烯橡胶主要是由 1,4-加成聚合而得,主链可呈顺式或反式构型。天然橡胶和古塔波胶各为顺式 1,4-聚异戊二烯和反式 1,4-聚异戊二烯,具有类似的晶体结构,不过反式结构晶体的重复距离相当一个结构单元,而顺式结构晶体的重复距离相当两个单元。反式 1,4-聚异戊二烯(古塔波胶)晶体的重复距离为 $0.472\sim 0.477\text{nm}$,较完全伸展链的重复距离(0.504nm)为短,顺式 1,4-聚异戊二烯晶体的重复距离为 0.81nm ,较完全伸展链的两个结构单元距离 1.008nm 略为短些。聚氯乙烯的晶体结构与古塔波胶相类似,不过其中一个含氯原子,另一个含甲基,两者极性效应不同,各处于不同的方向。

③ 螺旋链晶体结构

聚合物分子链上含有紧密排布的大取代基时,为了减少空间位阻,降低位能,形成结晶时常采取螺旋的构象。大多数全同立构聚合物和 1,1-取代的乙烯系聚合物,如聚异丁烯等晶体就具有这种结构,还有聚四氟乙烯和 α -角朊也具有这种晶体结构。

在全同立构聚合物的螺旋链晶体中,交替的链键常处于反式和旁式的位置,对于旁式构象来说,旋转的方向总是使取代基 R 和 H 原子并列,力求减小其空间位阻,因此分子链形成左或右的螺旋构象。倘若侧基不太大,则螺旋链刚好每 1 个旋转含有 3 个结构单元,称为 3_1 螺旋,它的排列类似于图 2.77(a)。全同立构的聚丙烯-1 以及聚苯乙烯等都具有这种螺旋链的晶体。如果取代基较大,就需要更大的空间,形成更为疏松的螺旋(图 2.77(b)、(c)、(d))。例如,全同立构聚甲基丙烯酸甲酯所形成的螺旋链上每 2 个旋转含有 5 个结构单元,称为 5_2 螺旋,聚异丁烯分子链中每 5 个旋转含有 8 个结构单元,称为 8_5 螺旋。

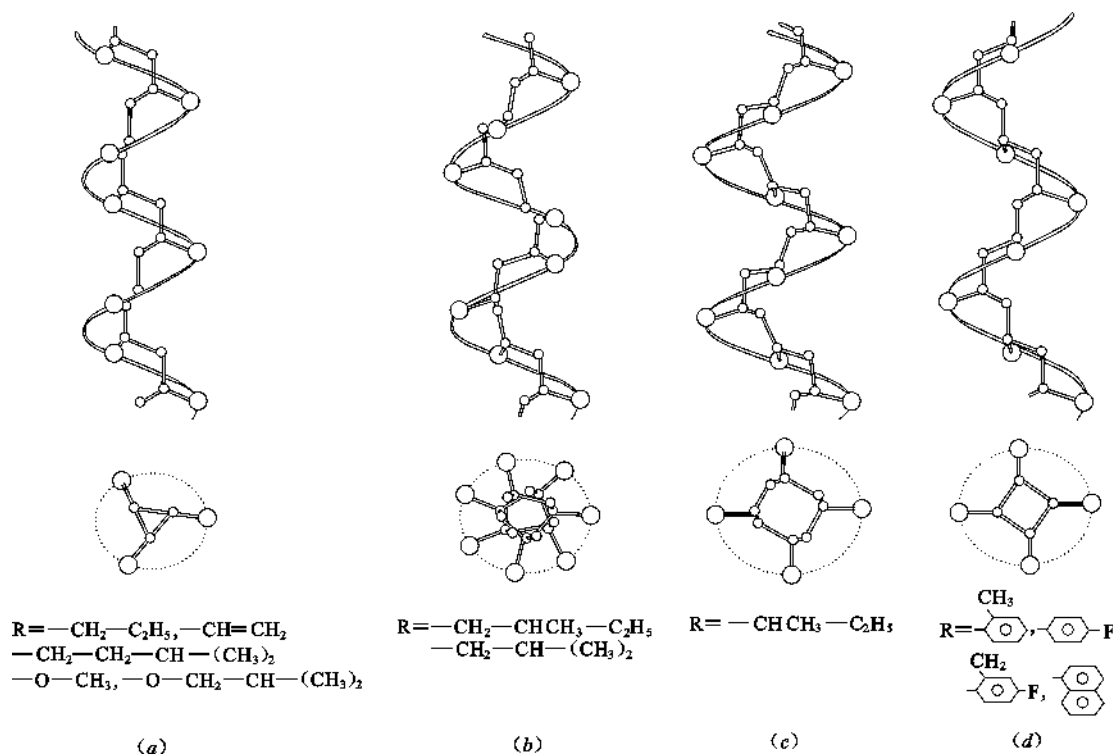


图 2.77 全同立构乙烯系聚合物的螺旋构象

全同立构聚丙烯是一典型的螺旋链晶体,由于甲基比氢原子大,主链不能是平面曲折链的形式,而必须旋转。对于聚丙烯,每一结构单元旋转 120° 具有最低的位能,因此形成 3_1 螺旋。这些螺旋有规则的堆砌形成单斜晶体(图 2.78),晶胞的尺寸 $a=0.666\text{nm}$, $b=2.078\text{nm}$, $c=0.6945\text{nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, 斜夹角 $\beta=99.62^\circ$ 。

一些聚合物可以形成两种或更多种不同的螺旋,它们稳定的温度范围不同,形成的晶胞结构也不同。例如,聚丁烯-1,在从熔体结晶时形成 11_8 螺旋,当样品在室温放置时,逐渐变成 3_1 螺旋。

即使对于相同的构象,聚合物也可以形成两种或更多种不同的晶胞结构。聚丙烯通常形

成单斜晶胞,但是在一定温度范围内,特别是在一些成核剂存在时,可结晶形成六方晶胞。两种情况下,分子都旋转形成 3_1 螺旋,所不同的是相邻螺旋的相对位置以及左或右旋的差别。由于晶体结构的不同,使同一种聚合物可以具有不同的性质。

在生物高分子中也存在着螺旋结构,如脱氧核糖核酸(DNA)以及 α -角朊等。在 α -角朊中,每一个旋转中含 $3.6\sim 3.7$ 个多肽,而且邻近的旋转由于分子内的氢键而结合在一起,使它在溶液中仍能形成稳定的螺旋构象(图 2.79)。

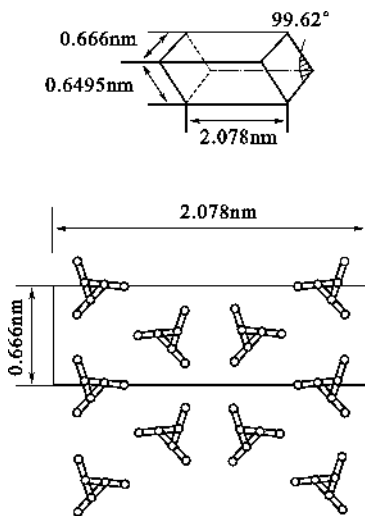


图 2.78 聚丙烯的晶体结构

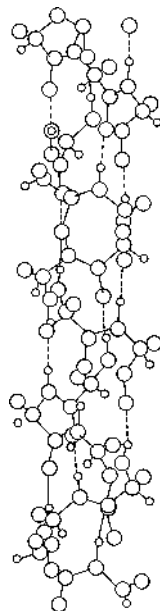


图 2.79 α -角朊的螺旋结构

(2) 晶态聚合物的结构模型

从 X 射线衍射分析指出,结晶聚合物中晶区和非晶区两相共同存在,因晶体极为微小,而高分子链又很长,因此对于聚合物的晶态结构提出了两种不同的结构模型,其一为缨状微晶胞模型,其二为折叠链结晶模型。

① 缨状微晶胞模型

按照这一模型,一个长链大分子可以交替通过几个晶区和非晶区。在晶区中,它的大小在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间,称为微晶,分子链段规则排列而呈结晶状;在非晶区中,分子链段是无规卷曲、相互缠结的,缨状结构是指晶区和非晶区的过渡区(图 2.80)。

根据这一模型,晶区和非晶区是不可分的,因此,这个模型也被称为两相模型。这一模型可供解释结晶聚合物中晶区和非晶区的共存,并可说明低结晶度聚合物的实验结果。但这一模型不能合理地解释单晶和球晶的结构特征。

② 折叠链结晶模型

20 世纪 50 年代中期,Keller 等人从高分子稀溶液培养制得单晶,制成单晶的聚合物有聚

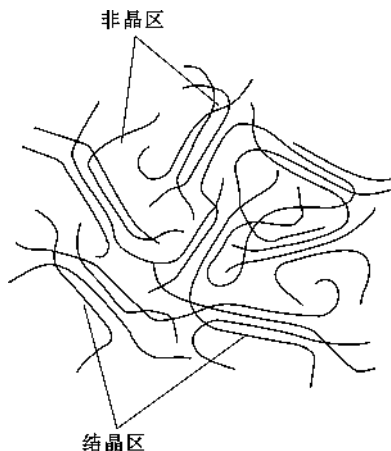


图 2.80 缨状微晶胞模型

乙烯、聚丙烯、其他 α -聚烯烃、聚酰胺、古塔波胶、纤维素以及生物高分子等。电子衍射研究发现,高分子单晶都具有一般共同的形态,即是厚度约为 10nm,长、宽达几个 μm 尺寸的薄片晶,而且,高分子链的方向是垂直于片晶平面的。因为高分子链的长度可达 1000nm,所以惟一合理的解释是大分子链发生折叠,形成晶体结构。

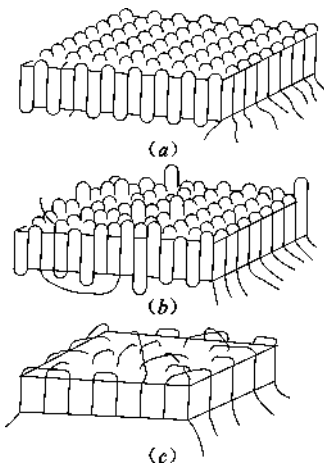


图 2.81 折叠链结晶模型

分子链有规则近邻折叠起来形成的结晶是单相的,因此折叠链结晶模型也称为单相模型。在聚合物结晶中的非晶部分可以用溶剂溶去的实验事实说明了晶体的单相模型特征。但是,从单晶的热分析和电子显微镜观察等发现,即使在单晶中仍存在着非晶区,这些无序区常存在于单晶的表面,因而认为折叠时未必是非常规则的,提出了各种修正的模型。

图 2.81(a)表示规则的近邻折叠,图 2.81(b)表示疏松的近邻折叠,折叠长度不等,图 2.81(c)表示无规折叠,即折叠不完全是近邻折叠,分子链的排列类似于接线盘,接头部分很不规则,形成缺陷,构成非晶区,这种折叠模型也称为接线盘模型。一个分子

链也是可以从一个晶区进入另一个晶区成为纽带分子,这就较接近于缨状微晶胞模型了。纽带分子把片晶连接起来提高了聚合物的强度和韧性,纽带分子的数目随着聚合物分子质量的增加和结晶速率的提高而增加。因此,聚合物材料的强度、韧性和其他力学性能与制造过程的结晶条件密切相关。

③ 聚合物的结晶度

由于结晶性聚合物中晶区和非晶区的共存,因此提出了结晶度的概念,用来说明结晶部分的含量。

测定结晶度的方法有比容法、量热法、X 射线衍射法和红外光谱法等,最简单的方法是比容法或密度法。用比容法测定结晶度时,假定结晶性聚合物的比容是结晶部分的比容和非晶部分比容的质量加和,即

$$v = v_c \omega + (1 - \omega) v_a \quad (2.36)$$

式中 v ——结晶聚合物试样的比容;

v_c ——结晶部分的比容;

v_a ——非晶部分的比容;

ω ——结晶部分的质量分数,称为质量分数结晶度。

因此,测定聚合物的比容后即可计算聚合物的质量结晶度; v_c 是从聚合物的结晶晶胞尺寸计算得到的, v_a 可从聚合物熔体的比容随温度的变化外推得到。

类似地,从结晶性聚合物的密度是结晶部分的密度和非晶部分的密度的体积加和的假定出发,可以得到

$$\rho = v \rho_c + (1 - v) \rho_a \quad (2.37)$$

式中 ρ 、 ρ_c 、 ρ_a ——分别为聚合物试样、聚合物结晶和非晶部分的密度;

v ——结晶部分所占的体积分数,称为体积分数结晶度

质量分数结晶度 ω 和体积分数结晶度 v 之间的关系为

$$\omega_c = \frac{\rho_c}{\rho} v_c \quad (2.38)$$

聚合物的结晶度大小与聚合物的结构以及结晶条件有关。规整结构的聚合物可以达到较高的结晶度,分支、结构不规整的聚合物的结晶度较低。从熔体急冷(淬火)的聚合物试样的结晶度较缓慢冷却的试样的结晶度低。急冷的试样在玻璃化温度以上温度处理时,可以进一步结晶,提高结晶度。工业上重要的线型高密度聚乙烯的结晶度在 65%~90%之间,分支的低密度聚乙烯的结晶度在 45%~74%之间,全同立构聚丙烯纤维的结晶度在 55%~60%之间,聚对苯二甲酸乙二酯纤维的结晶度在 20%~60%之间,棉纤维的结晶度在 60%~80%之间,尼龙的结晶度在 40%左右。

2.7.2.2 结晶聚合物的形态

结晶形态学是研究尺寸大于晶胞的结构特征。聚合物在不同条件下得到的结晶可以观察到不同的形态,它们对于聚合物的性能有着深刻的影响。

(1) 聚合物单晶

聚合物从熔体结晶时,形成的是多晶聚集态,有着相当多的非晶区,这是由于聚合物分子链之间的缠结以及熔体的高粘度阻止分子链扩散排列成有序的排列。但是在稀溶液中结晶时可以得到清晰的单晶,因为在浓度低于 0.1%的很稀溶液中,一个分子链进入几个结晶的可能性大大降低,形成单晶的可能性增加。许多聚合物,如聚乙烯、聚丙烯、其他聚烯烃、聚酰胺、古塔波胶、纤维素及其衍生物等都已从稀溶液培养得到单晶。电子显微镜研究表明,大多数高分子单晶具有共同的形态特征,即厚度约为 10nm,长、宽各为几个微米的薄片晶,常呈菱形,且可以螺旋位错的片体盘旋成长而加厚(图 2.82)。这些片晶的最显著特征是,虽然分子链的长度可以达到 1000nm,但是链轴是沿片晶的厚度方向,这就意味着分子链在结晶中发生多次折叠。例如在聚乙烯中,只要 3~4 个单体单元处于旁式构象就可完成链的折叠,而中间的伸展部分约为 40 个单体单元,它们都处在反式构象。

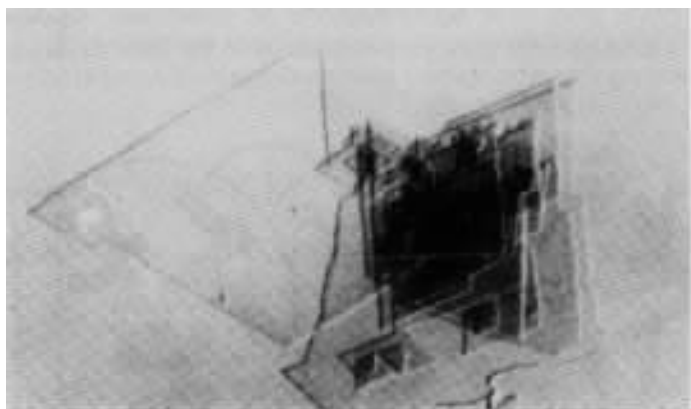


图 2.82 聚乙烯单晶的电子显微像

结晶的大小、形状和规则性与结晶培养条件有关,使用的溶剂、温度和浓度都是重要的因素。片晶厚度与大分子链的长度无关,但随结晶温度及退火处理而改变。片晶的厚度随着结晶温度和压力的提高而增加,许多聚合物片晶厚度的增加与其熔点和结晶温度之差的倒数成比例。

仔细研究还发现,一些单晶的表面呈皱纹和褶皱状。有时,结晶还可以沿着位错螺旋形状。

(2) 聚合物球晶

聚合物在从熔体或较浓的溶液($>1\%$)中结晶时,可以形成球晶。球晶的生长是以非均相的晶核为中心,从初级晶核生长的片晶,在结晶缺陷点发生支化,形成新的片晶,它们在生长时发生弯曲和扭转,并进一步分支形成新的片晶,如此反复,最终形成以晶核为中心、三维向外发散的球形对称结构(图 2.83)。

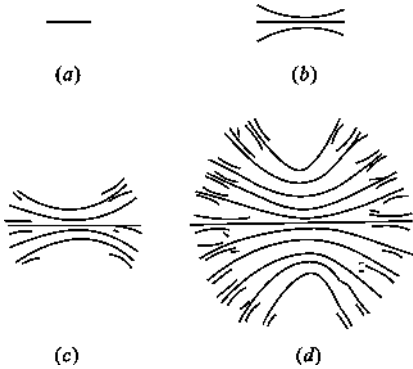


图 2.83 球晶的生长过程

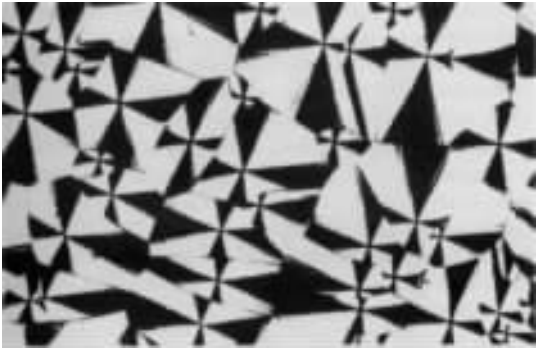


图 2.84 带消光同心圆环的聚乙烯的偏光显微镜照片

球晶的特征可以通过电子显微镜、光学显微镜和光散射等方法观察到。在偏光显微镜下,球晶的特征呈现黑十字消光图案(图 2.84)。

黑十字消光图案的形成是球晶的双折射现象所致,在球晶的不同区域,光的速度发生了变化。不同类型的球晶具有不同的双折射,正球晶在径向具有最高的折射率,负球晶在切向具有最高的折射率,球晶双折射研究可以提供它们的结构信息。光散射法可以测定球晶中分子轴的取向,不同类型的球晶可以得到不同的光散射图案,在正球晶中,它们的光轴沿着径向,而在负球晶中,它们的光轴与径向垂直。

在理想球晶中,结晶在径向的取向,在球晶内各处都是相同的。在球晶的生长过程中,球晶中含有链端和非晶部分,并不是完全有序的。球晶的数目、大小和精细结构与结晶温度有关,球晶的尺寸常在一个微米到几个毫米左右,在缓慢结晶时形成的晶核比熔体快速冷却时来得少,球晶尺寸比较大,这样的聚合物往往比较脆,因为此时球晶间的纽带分子少,球晶间的边界弱。

当球晶的半径大于光的波长,或是球晶内存在密度和折射率的差异时,聚合物会变得半透明。

(3) 聚合物微丝晶

聚合物微丝晶是由一些聚合物分子链段排列及部分结晶化形成的。结晶性聚合物在拉伸下结晶时可以形成微丝晶(图 2.85),这时,折叠链微晶通过纽带分子联结起来,纽带分子承受着结构强度。许多取向的结晶性合成纤维都具有这种结构,一些聚合物球晶在拉伸时也能产生类似的结构。

(4) 伸展链结晶

一些聚合物在熔点附近以极慢速度结晶,或在高压下从熔体结晶,或在取向条件下结晶时,可以形成伸展链结晶,这时大分子链并不发生折叠。伸展链结晶可以具有针状结晶的形态(图 2.86),伸展链结晶具有高的刚性和抗张强度。例如,聚对苯二甲酰对苯二胺(芳纶)分子

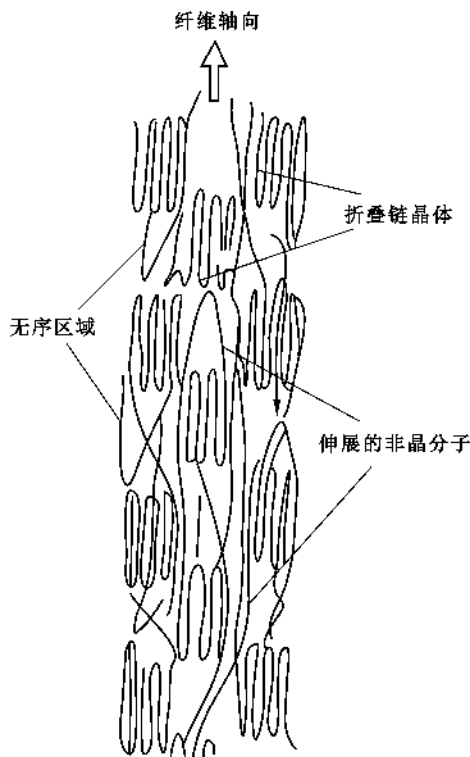


图 2.85 PET 取向纤维的结构

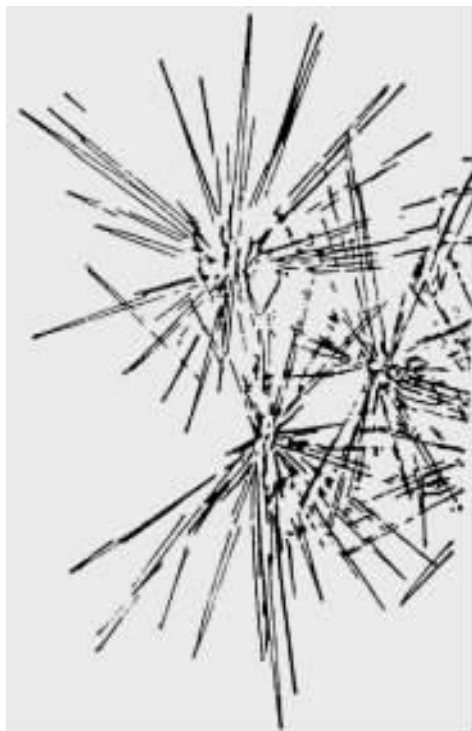


图 2.86 针状伸展链晶体

链的刚性大,结晶时具有伸展链结构,是高强度、高模量的纤维。

(5) 聚合物串晶

聚合物溶液在搅拌下结晶可以形成串晶结构(图 2.87),这是一种晶体取向附生现象,是一个结晶在另一个结晶上的取向生长。大分子链沿着流动方向形成折叠链结晶,这些片晶附生在伸展链结晶上。聚合物在从熔体结晶时也观察到这种串晶的结构。

2.7.2.3 非晶态聚合物的结构模型

许多聚合物,如无规立构的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等都是非晶态的,在结晶性聚合物中也存在着非晶区。非晶态聚合物的结构是远程无序的,在 X 射线衍射图案中只有模糊的弥散环。

早在 1949 年,Flory 从高分子溶液理论的研究结果推论,提出了非晶态聚合物的无规线团模型(图 2.88)。按照这个模型,在非晶态聚合物中,聚合物分子链具有无规线团构象,大分子链之间是相互贯穿的,非晶态聚合物的聚集态结构是无序的。这个模型应用于聚合物橡胶弹性和粘弹性的研究都取得了相当的成功,特别是 20 世纪 70 年代以来,采用中子散射技术成功地测定了非晶态聚合物中大分子链的尺寸,与聚合物的干扰链尺寸一致,这些实验结果进一步支持了非晶态聚合物的无规线团模型。

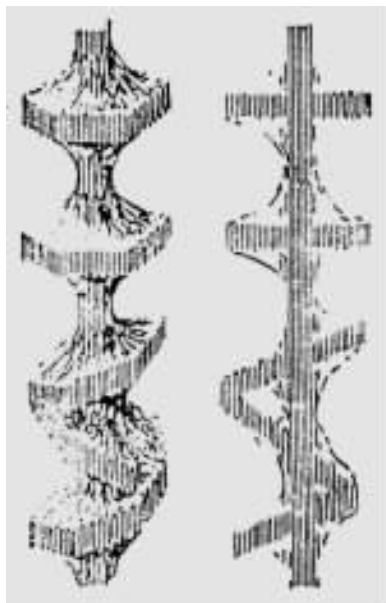


图 2.87 聚合物串晶

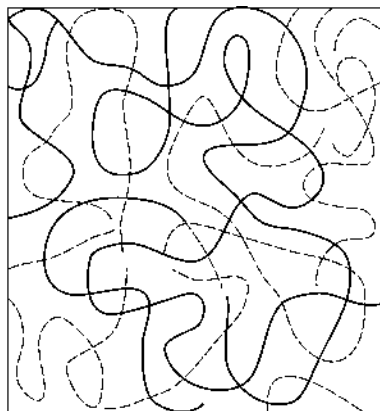


图 2.88 非晶聚合物的无规线团模型

本章小结

空间点阵、晶胞等是定性描述晶体中质点排列周期性的基本概念。晶胞参数、晶面指数、晶向指数等是定量描述晶体中质点周期性、规则性排列的基本概念,它们与描述晶体对称性的宏观及微观对称要素一起构成描述晶体结构的结晶学基础知识。

晶体中质点依靠相互结合力结合在一起,根据结合力的本质不同,有离子键、共价键、金属键、分子间键等,分别对应典型的离子晶体、共价晶体、金属晶体及分子晶体。

离子键没有方向性和饱和性。离子晶体的熔点高,硬度大,导电性能差,膨胀系数小。大多数离子晶体对可见光是透明的,在远红外区有一特征吸收峰。

共价键具有方向性和饱和性。原子晶体具有熔点高,硬度大,导电性能差等特性。各种晶体之间性能差别也很大,导电性方面,金刚石是一种良好的绝缘体,而 Si 和 Ge 却只有在极低温度下才是绝缘体,其电阻率随温度升高迅速下降,是典型的半导体材料。

金属键的实质是没有方向性和饱和性的共价键。金属最显著的物理性质是具有良好的导电性和导热性。金属的结合能比离子晶体和原子晶体要低一些,但过渡金属的结合能则比较大。

分子键是通过“分子力”而产生的键合。分子晶体分极性和非极性两大类。惰性元素在低温下所形成的晶体是典型的非极性分子晶体,它们是透明的绝缘体,熔点极低,Ne、Ar、Kr、Xe 晶体的熔点分别为 24K、84K、117K、161K。HCl、H₂S 等在低温下形成的晶体属于极性分子晶体。

对于大多数晶体来说,结合力的性质是属于综合性的。实际晶体中的键可以用键型四面体来表征。对于没有方向性和饱和性的离子晶体及金属晶体而言,质点间堆积符合最紧密堆积原理。决定离子晶体结构的内在因素有离子的相对大小、配位数以及离子极化等,外在因素有压力、温度等。典型的共价晶体,质点间堆积不符合最紧密堆积原理。

考察金属晶体、氧化物晶体结构时,通常从原子(离子)的堆积方式、配位数与配位多面体及其连接方式,晶胞分子数、空隙填充情况、空间格子构造、同晶取代(质点置换)等方面来揭示、理解晶体的微观结构及其与晶体性质之间的关系。对于结构较复杂的硅酸盐晶体,通常从基本结构单元的构造(包括配位数与配位多面体及其连接方式)、基本结构单元之间的连接、晶胞分子数、空隙填充情况、同晶取代(质点置换)等方面来描述、揭示晶体的微观结构及其与晶体宏观性质之间的关系。对于高分子材料,由于其结构的特殊性,一般从近程结构、远程结构、聚集态结构等层次描述高分子材料的结构。

思考题与习题

- 2.1 定性描述晶体结构的参量有哪些? 定量描述晶体结构的参量又有哪些?
- 2.2 依据结合力的本质不同,晶体中的键合作用分为哪几类? 其特点是什么?
- 2.3 等径球最紧密堆积的空隙有哪两种? 一个球的周围有多少个四面体空隙、多少个八面体空隙?
- 2.4 n 个等径球作最紧密堆积时可形成多少个四面体空隙、多少个八面体空隙? 不等径球是如何进行堆积的?
- 2.5 硅酸盐晶体结构有何特点? 怎样表征其化学式?
- 2.6 硅酸盐晶体的分类依据是什么? 可分为哪几类,每类的结构特点是什么?
- 2.7 解释下列概念:
晶系、晶胞、晶胞参数、空间点阵、米勒指数(晶面指数)、离子晶体的晶格能、原子半径与离子半径、配位数、离子极化、同质多晶与类质同晶、正尖晶石与反尖晶石、反萤石结构、铁电效应、压电效应。
- 2.8 (1) 一个晶面在 x 、 y 、 z 轴上的截距分别为 $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$,求该晶面的米勒指数;(2) 一个晶面在 x 、 y 、 z 轴上的截距分别为 $a/3$ 、 $b/2$ 、 c ,求出该晶面的米勒指数。
- 2.9 在立方晶系的晶胞中画出下列晶面和晶向的米勒指数: (001) 与 $[2\bar{1}0]$, (111) 与 $[11\bar{2}]$, $(1\bar{1}0)$ 与 $[111]$, $(\bar{3}\bar{2}2)$ 与 $[236]$, (257) 与 $[11\bar{1}]$, (123) 与 $[1\bar{2}1]$, (102) , $(11\bar{2})$, $(\bar{2}1\bar{3})$, $[110]$, $[11\bar{1}]$, $[1\bar{2}0]$, $[\bar{3}21]$ 。
- 2.10 写出面心立方格子的单位平行六面体上所有结点的坐标。
- 2.11 已知 Mg^{2+} 半径为 0.072nm , O^{2-} 半径为 0.140nm ,计算 MgO 晶体结构的堆积系数与密度。
- 2.12 计算体心立方、面心立方、密排六方晶胞中的原子数、配位数、堆积系数。
- 2.13 计算 NaCl 与 MgO 的晶格能。 MgO 的熔点为 2800°C , NaCl 为 801°C ,请说明这种差别的原因。
- 2.14 根据最密堆积原理,空间利用率越高,结构越稳定,金刚石结构的空间利用率很低(只有 34.01%),为什么它也很稳定?
- 2.15 证明等径圆球六方最密堆积的空隙率为 25.9% 。
- 2.16 金属镁原子作六方密堆积,测得它的密度为 $1.74\text{g}/\text{cm}^3$,求它的晶胞体积。
- 2.17 根据半径比关系,说明下列离子与 O^{2-} 配位时的配位数各是多少?
 $r_{\text{O}^{2-}} = 0.132\text{nm}$, $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.039\text{nm}$, $r_{\text{K}^{+}} = 0.131\text{nm}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.057\text{nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.078\text{nm}$
- 2.18 为什么石英不同系列变体之间的转化温度比同系列变体之间的转化温度高得多?
- 2.19 有效离子半径可通过晶体结构测定算出。在下面 NaCl 型结构晶体中,测得 MgS 和 MnS 的晶胞参数均为 $a = 0.520\text{nm}$ (在这两种结构中,阴离子是相互接触的)。若 CaS ($a = 0.567\text{nm}$)、 CaO ($a = 0.480\text{nm}$) 和 MgO ($a = 0.420\text{nm}$) 为一般阳离子-阴离子接触,试求这些晶体中各离子的半径。
- 2.20 氟化锂(LiF)为 NaCl 型结构,测得其密度为 $2.6\text{g}/\text{cm}^3$,根据此数据计算晶胞参数,并将此值与你从离子半径计算得到数值进行比较。
- 2.21 Li_2O 的结构是 O^{2-} 离子作面心立方堆积, Li^{+} 离子占据所有四面体空隙位置,氧离子半径为 0.132nm 。求:
(1) 计算负离子彼此接触时,四面体空隙所能容纳的最大阳离子半径,并与书末附表 Li^{+} 离子半径比较,

说明此时 O^{2-} 离子能否互相接触。

(2) 根据离子半径数据求晶胞参数。

(3) 求 Li_2O 的密度

2.22 MgO 和 CaO 同属 $NaCl$ 型结构,而它们与水作用时则 CaO 要比 MgO 活泼,试解释之。

2.23 CaF_2 的点阵常数为 $0.547nm$ 。

(1) 根据 CaF_2 晶胞立体图画出 CaF_2 晶胞在 (001) 面上的投影图。

(2) 画出 $CaF_2(110)$ 面上的离子排列简图。

(3) 正负离子半径之和为多少?

2.24 计算 CdI_2 晶体中的 I^- 离子及 $CaTiO_3$ 晶体中 O^{2-} 离子的电价是否饱和?

2.25 (1) 画出 O^{2-} 离子作面心立方堆积时,各四面体空隙和八面体空隙的所在位置(以一个晶胞为结构基元表示出来)。

(2) 计算四面体空隙数、八面体空隙数与 O^{2-} 离子数之比。

(3) 根据电价规则,在下面情况下,空隙内各需填入何种价数的阳离子,并对每一种结构举出一个例子。

(a) 所有四面体空隙位置均填满;

(b) 所有八面体空隙位置均填满;

(c) 填满一半四面体空隙位置;

(d) 填满一半八面体空隙位置。

2.26 下列硅酸盐矿物各属何种结构类型:

$Mg_2[SiO_4]$, $K[AlSi_3O_8]$, $CaMg[Si_2O_6]$, $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, $Ca_2Al[AlSiO_7]$

2.27 根据 $Mg_2[SiO_4]$ 在 (100) 面的投影图回答:

(1) 结构中有几种配位多面体,各配位多面体间的连接方式怎样?

(2) O^{2-} 的电价是否饱和?

(3) 晶胞的分子数是多少?

(4) Si^{4+} 和 Mg^{2+} 所占的四面体空隙和八面体空隙的分数是多少?

2.28 石棉矿如透闪石 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}](OH)_2$ 具有纤维状结晶习性,而滑石 $Mg_2[Si_4O_{10}](OH)_2$ 却具有片状结晶习性,试解释之。

2.29 石墨、滑石和高岭石具有层状结构,说明它们结构的区别及由此引起的性质上的差异。

2.30 (1) 在硅酸盐晶体中, Al^{3+} 为什么能部分置换硅氧骨架中的 Si^{4+} 。

(2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 后,对硅酸盐组成有何影响?

(3) 用电价规则说明 Al^{3+} 置换骨架中的 Si^{4+} 时,通常不超过一半,否则将使结构不稳定。

2.31 化学手册中给出 NH_4Cl 的密度为 $1.5g/cm^3$,X 射线数据说明 NH_4Cl 有两种晶体结构,一种为 $NaCl$ 型结构, $a=0.726nm$;另一种为 $CsCl$ 结构, $a=0.387nm$ 。上述密度值是哪一种晶型的?(NH_4^+ 离子作为一个单元占据晶体点阵)。

2.32 MnS 有三种多晶体,其中两种为 $NaCl$ 型结构,一种为立方 ZnS 型结构,当有立方型 ZnS 结构转变为 $NaCl$ 型结构时,体积变化的百分数是多少? 已知 $CN=6$ 时, $r_{Mn^{2+}}=0.08nm$, $r_{S^{2-}}=0.184nm$, $CN=4$ 时, $r_{Mn^{2+}}=0.073nm$, $r_{S^{2-}}=0.167nm$ 。

2.33 Si 和 Al 的原子量非常接近(分别为 28.09 和 26.98),但 SiO_2 及 Al_2O_3 的密度相差很大(分别为 $2.65g/cm^3$ 及 $3.96g/cm^3$)。运用晶体结构及鲍林规则说明这一差别。

2.34 钛酸钡是一种重要的铁电陶瓷,其晶型是钙钛矿结构,试问:

(a) 属于什么点阵?

(b) 这个结构中离子的配位数为多少?

(c) 这个结构遵守鲍林规则吗? 请作充分讨论。

3 晶体结构缺陷

本章提要

相对于质点严格按照空间点阵排列的理想晶体而言,实际晶体中存在着各种尺度上的结构不完整性。本章从微观层次上介绍晶体中缺陷产生的原因、缺陷的类型、缺陷的产生、复合、运动、不同缺陷之间的相互作用以及缺陷的控制与利用。建立缺陷与材料性质与材料加工之间的相互联系,为最终利用或控制缺陷对材料实施改性奠定基础。

在讨论晶体结构时,人们认为质点在三维空间的排列遵循严格的周期性,这是一种仅在绝对零度才可能出现的理想状况。通常把这种质点严格按照空间点阵排列的晶体称为理想晶体。由于质点排列的周期性和规则性,使得晶体中的势场也具有严格的周期性。在实际晶体中,因其所处的温度高于绝对零度,因而其质点排列总会或多或少地偏离理想晶体中的周期性、规则性排列,即实际晶体中存在着各种各样的结构的不完整性。通常把晶体点阵结构中周期性势场的畸变称为晶体的结构缺陷。正是由于缺陷的存在,才使晶体表现出各种各样的性质,使材料制备过程中的动力学过程得以进行,使材料加工、使用过程中的各种性能得以有效控制和改变,使材料性能的改善和复合材料的制备得以实现。缺陷的产生、复合、运动及其控制,涉及到材料的热学、力学、光学、电学、磁学等性质(材料所固有的)和行为(材料加工、使用中表现出来的)的方方面面,因此,了解缺陷的形成及其运动规律,对材料工艺过程的控制,对材料性能的改善,对于新型结构材料、功能材料的设计、研究与开发具有重要意义。

3.1 晶体结构缺陷的类型

要考察不同缺陷的形成及运动规律,有必要先对缺陷进行必要的分类。一般根据缺陷的几何形态和形成原因对其进行分类。按照几何形态分类有利于建立起有关缺陷的大小、方位、空间取向等概念,从形成原因上分类则有利于了解缺陷的形成过程,对缺陷的控制与利用具有指导意义。

3.1.1 按缺陷的几何形态分类

缺陷按几何形态分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。

3.1.1.1 点缺陷

点缺陷亦称为零维缺陷,缺陷尺寸处于原子大小的数量级上,即三维方向上缺陷的尺寸都很小。点缺陷包括空位、间隙质点、杂质质点和色心等,如图 3.1 所示。空位(Vacancy)是指正常结点没有被质点占据,成为空结点;间隙质点(Interstitial Particle)是指质点进入正常晶

格的间隙位置,成为间隙质点;杂质质点(Foreign Particle)是指外来质点进入正常结点位置或晶格间隙,形成杂质缺陷。点缺陷与材料的电学性质、光学性质、材料的高温动力学过程等有关。

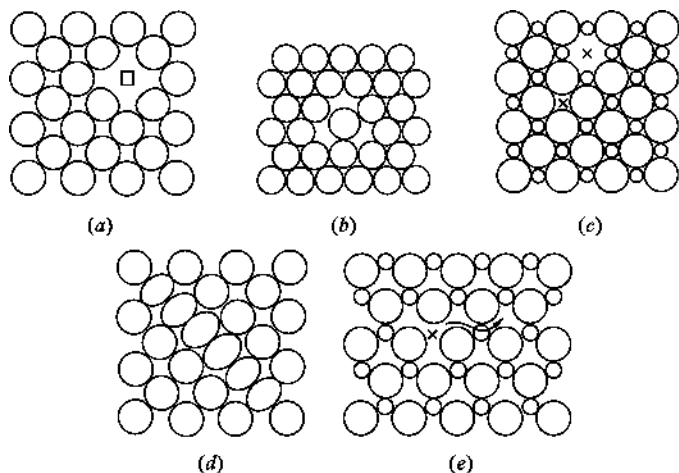


图 3.1 晶体中的点缺陷

(a) 空位;(b) 双空位(缺少两个原子);(c) 离子空位(肖特基缺陷);(d) 间隙原子;(e) 位移原子(弗伦克尔缺陷)

3.1.1.2 线缺陷

线缺陷也称为一维缺陷,是指在一维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列所产生的缺陷,即缺陷尺寸在一维方向较长,另外二维方向上很短。如各种位错(Dislocation)。线缺陷的产生及运动与材料的韧性、脆性密切相关。

3.1.1.3 面缺陷

面缺陷又称为二维缺陷,是指在二维方向上偏离理想晶体中的周期性、规则性排列而产生的缺陷,即缺陷尺寸在二维方向上延伸,在第三维方向上很小。如晶界、表面、堆积层错、镶嵌结构等。面缺陷的取向及分布与材料的断裂韧性有关。

3.1.1.4 体缺陷

体缺陷亦称为三维缺陷,是指在局部的三维空间偏离理想晶体的周期性、规则性排列而产生的缺陷。如第二相粒子团、空位团等。体缺陷与物系的分相、偏聚等过程有关。

3.1.2 按缺陷产生的原因分类

缺陷按其产生的原因分为:热缺陷、杂质缺陷、非化学计量缺陷、电荷缺陷和辐照缺陷等。

3.1.2.1 热缺陷

热缺陷亦称为本征缺陷,是指由热起伏的原因所产生的空位和(或)间隙质点(原子或离子)。当温度在 0K 以上时,晶体中的质点总是在其平衡位置附近作振动,这种振动并不是单纯的谐振动。由于振动的非线性,一处的振动和周围的振动有着密切的联系,这使质点热振动的能量有涨落(起伏)。按照玻耳兹曼(Boltzmann)能量分布律,总有一部分质点的能量高于平均能量。当能量大到一定程度时,质点脱离正常格点,进入到晶格的其他位置,失去多余的动能之后,质点就被束缚在那里,这样就产生了热缺陷(本征缺陷)。缺陷的产生和复合始终处于一种动态平衡。

热缺陷包括弗伦克尔缺陷(Frenkel Defect)和肖特基缺陷(Schottky Defect)。弗伦克尔

缺陷是质点离开正常格点后进入到晶格间隙位置,其特征是空位和间隙质点成对出现。肖特基缺陷是质点由表面位置迁移到新表面位置,在晶体表面形成新的一层,同时在晶体内部留下空位,如图 3.2 所示。肖特基缺陷的特征是正负离子空位成比例出现。

热缺陷浓度与温度有关,温度升高时,热缺陷浓度增加。

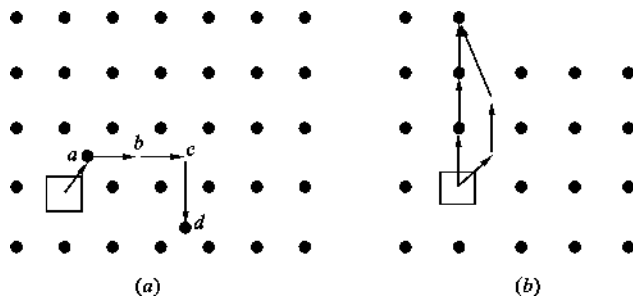


图 3.2 热缺陷产生示意图

(a) 弗伦克尔缺陷的形成(空位与间隙质点成对出现);(b) 单质中的肖特基缺陷的形成

3.1.2.2 杂质缺陷

杂质缺陷亦称为组成缺陷,是由外加杂质的引入所产生的缺陷。其特征是如果杂质的含量在固溶体的溶解度范围内,则杂质缺陷的浓度与温度无关。如半导体材料就是利用掺杂效应制得的。又如,1960 年出现的世界上第一台红宝石激光器,也是利用白宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)中掺入 Cr_2O_3 后制得的。结构中 Cr^{3+} 离子替代了 Al^{3+} 离子形成缺陷,缺陷成为发光中心(又称为激活中心)。微量杂质缺陷的存在,会极大地改变基质晶体的物理性质,研究和利用这种缺陷的作用原理,对固溶体的形成、材料的改性、制备性能优越的固体器件等具有十分重要的意义。

3.1.2.3 非化学计量缺陷

非化学计量缺陷是指组成上偏离化学中的定比定律所形成的缺陷。它是由基质晶体与介质中的某些组分发生交换而产生,如 Fe_{1-x}O 、 Zn_{1+x}O 等晶体中的缺陷。非化学计量缺陷的特点是其化学组成随周围气氛的性质及其分压大小而变化。这类化合物也是一种半导体材料。

3.1.2.4 电荷缺陷

电荷缺陷是指质点排列的周期性未受到破坏,但因电子或空穴的产生,使周期性势场发生畸变而产生的缺陷。如非金属晶体在温度接近 0K 时,其价带中电子全部排满,导带中空,如果价带中的电子获得足够的能量跃过禁带进入导带,则导带中的电子、价带中的空穴使晶体的势场畸变,从而产生电荷缺陷。

3.1.2.5 辐照缺陷

辐照缺陷是指材料在辐照之下所产生的结构的不完整性。辐照可以使材料内部产生各种缺陷,如色心(Color Center)、位错环等。辐照对金属、非金属、高分子材料的损伤效应是不同的。

(1) 金属

高能辐照,例如中子辐照,可能把原子从其正常格点位置上撞击出来,产生间隙原子和空位。这些点缺陷会降低金属的导电性并使材料由韧变硬变脆。退火有助于排除辐照损伤。

(2) 非金属晶体

在非金属晶体中,由于电子激发态可以局域化且能保持很长的时间,所以电离辐照就能使

晶体严重损伤,产生大量点缺陷。例如,X-射线辐照 NaCl 晶体后, Cl^- 离子可以多次电离,损失两个电子后,变成一个带正电荷的反常离子 Cl^+ 。此反常离子在周围离子的静电排斥作用下脱离正常格点,形成一个空位和一个间隙离子。因为非金属材料是脆性的,所以辐照对力学性质不会产生什么影响,但导热性和光学性能可能变坏。

(3) 高分子聚合物

即使是低能辐照也能够改变高分子聚合物的结构,其链会断裂,聚合度降低,引起分键,最后导致高分子聚合物强度降低。

3.2 点缺陷

点缺陷是材料中普遍存在的一种缺陷,包括热缺陷、组成缺陷、非化学计量缺陷、色心等。点缺陷种类繁多,其产生与复合始终处于动态平衡状态,它们之间还会像化学反应似地相互反应。点缺陷的存在及其相互作用与半导体材料的制备、材料的高温动力学过程,材料的光学、电学性质等密切相关。本节主要介绍点缺陷的符号表征,反应方程式表述及浓度计算等。

3.2.1 点缺陷的符号表征——Kroger-Vink 符号

晶体中的点缺陷类型很多,表示方法也不尽相同,这里介绍一种目前采用最广泛的表征方法——Kroger-Vink 符号。这种表示方法的核心是在晶体中加入或取出一个质点时,视为取出一个中性原子,这样可以避免判断键型的麻烦。对于离子晶体而言,则分别考虑加入或取出电子。以 MX 型化合物为例,点缺陷(见图 3.3)分别用下面的符号表示:

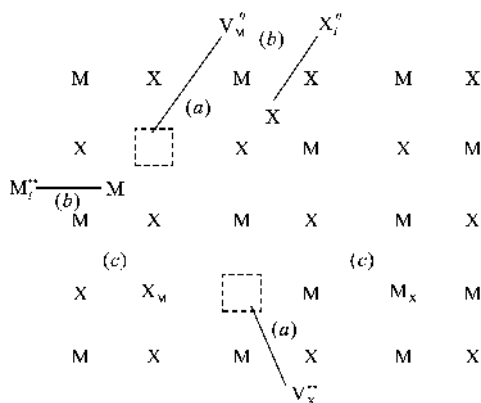


图 3.3 MX 型晶体中点缺陷的符号表征

(a) M 离子空位 $V_M^{\bullet\bullet}$, X 离子空位 $V_X^{\bullet\bullet}$;

(b) M 离子间隙 $M_i^{\bullet\bullet}$; X 离子间隙 $X_i^{\bullet\bullet}$;

(c) M 原子错位 M_X , X 原子错位 X_M

空位(Vacancy)用 V 来表示,则 V_M 、 V_X 分别表示 M 原子和 X 原子空位。符号中的右下标表示缺陷所在位置, V_M 含义即 M 原子位置是空的。

3.2.1.1 空位

空位(Vacancy)用 V 来表示,则 V_M 、 V_X 分别表示 M 原子和 X 原子空位。符号中的右下标表示缺陷所在位置, V_M 含义即 M 原子位置是空的。

3.2.1.2 间隙原子

间隙(Interstitial)原子用 M_i 、 X_i 来表示,其含义为 M、X 原子位于晶格间隙位置。间隙原子亦称为填隙原子。

3.2.1.3 错位原子

错位原子用 M_X 、 X_M 等表示, M_X 的含义是 M 原子占据 X 原子的位置。 X_M 表示 X 原子占据 M 原子的位置。错位缺陷亦可表示替换式杂质原子(离子),如 CaNa 表示 Ca 原子占据 Na 原子位置。

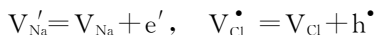
3.2.1.4 自由电子与电子空穴

在典型离子晶体中,电子(Electron)或电子空穴(Hole)是属于特定的离子,可以用离子价来表示。但在有些情况下,有的电子或空穴可能并不属于某一特定位置的离子,在外界的光、

电、热作用下,可以在晶体中运动,这样的电子与空穴称为自由电子和电子空穴,分别用 e' 和 h^\bullet 来表示。其中右上标中的一撇“'”代表一个单位负电荷,一个圆点“ \bullet ”代表一个单位正电荷。

3.2.1.5 带电缺陷

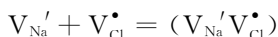
离子化合物由正负离子构成。在 NaCl 晶体中,取出一个 Na^+ 离子与取出一个 Na 原子比较,少取出一个电子,因此, Na^+ 离子空位必然与一个荷负电的附加电子 e' 相联系。如果此附加电子被束缚在 Na 原子空位上,则可以把它写成 V_{Na}' ,此符号即代表 Na^+ 离子空位,带有一个单位负电荷。同理,取走一个 Cl^- 离子与取走一个 Cl 原子相比较,多取走一个电子,那么在 Cl 原子空位上就留下一个电子孔穴 h^\bullet ,于是, Cl^- 离子空位记为 V_{Cl}^\bullet 。等效过程用反应式表示即:



其他带电缺陷可以用类似方法表示。如 $CaCl_2$ 加入 NaCl 晶体时,若 Ca^{2+} 离子位于 Na^+ 离子位置上,其缺陷符号为 Ca_{Na}^\bullet ,此符号含义为 Ca^{2+} 离子占据 Na^+ 离子位置,带有 1 个单位正电荷。同样, Ca_{Zr}'' 表示 Ca^{2+} 离子占据 Zr^{4+} 离子位置,此缺陷带有 2 个单位负电荷。其余的缺陷 V_M 、 V_X 、 M_i 、 X_i 等都可以加上对应于原点阵位置的有效电荷来表示相应的带电缺陷。

3.2.1.6 缔合中心

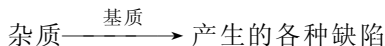
电性相反的缺陷距离接近到一定程度时,在库仑力作用下会缔合成一组或一群,产生一个缔合中心。通常把发生缔合的缺陷写在圆括号内来表示缔合中心。如 V_M 和 V_X 发生缔合,则记为 $(V_M V_X)$,类似地可以有 $(M_i X_i)$ 。在 NaCl 晶体中,相距很近的钠离子空位 V_{Na}' 和氯离子空位 V_{Cl}^\bullet 可能缔合成空位对,形成缔合中心 $(V_{Na}' V_{Cl}^\bullet)$ 。用反应式表示即为:



缺陷的符号表征除了 Kroger-Vink 符号外,还有桑德-西布利(Sonder-Sibley)、瓦格那(Wagner)、肖特基(Schottky)符号等,这里不再详述。

3.2.2 缺陷反应表示法

对于杂质缺陷而言,缺陷反应方程式的一般式为:



与一般的化学反应相类似,书写缺陷反应方程式时,应该遵循下列基本原则。

3.2.2.1 书写缺陷反应方程式应遵循的原则

(1) 位置关系

在化合物 $M_a X_b$ 中,无论是否存在缺陷,其正负离子位置数(即格点数)的之比始终是一个常数 $\frac{a}{b}$,即: $\frac{M \text{ 的格点数}}{X \text{ 的格点数}} = \frac{a}{b}$ 。如 NaCl 结构中,正负离子格点数之比为 $\frac{1}{1}$, Al_2O_3 中则为 $\frac{2}{3}$ 。

关于位置关系有几点应该注意:一是位置关系强调形成缺陷时,基质晶体中正负离子格点数之比保持不变,并非原子个数比保持不变。如 TiO_2 中,Ti 与 O 的格点数之比为 $\frac{1}{2}$,实际晶体中 O^{2-} 不足,存在 O^{2-} 空位,其化学式为 TiO_{2-x} ,此时,原子个数比为 $\frac{1}{2-x}$,并不等于 $\frac{1}{2}$ 。二

是在上述各种缺陷符号中, V_M 、 V_X 、 M_M 、 X_X 、 M_X 、 X_M 等位于正常格点上, 对格点数的多少有影响, 而 M_i 、 X_i 、 e' 、 h^\bullet 等不在正常格点上, 对格点数的多少无影响。三是形成缺陷时, 基质晶体中的原子数会发生变化, 外加杂质进入基质晶体时, 系统原子数增加, 晶体尺寸增大; 基质中原子逃逸到周围介质中时, 晶体尺寸减小。

(2) 质量平衡

与化学反应方程式相同, 缺陷反应方程式两边的质量应该相等。需要注意的是缺陷符号的右下标表示缺陷所在的位置, 对质量平衡无影响。

(3) 电中性

电中性要求缺陷反应方程式两边的有效电荷数必须相等。

下面以实例来说明上述原则的运用。

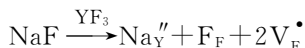
3.2.2.2 缺陷反应实例

(1) 杂质(组成)缺陷反应方程式——杂质在基质中的溶解过程

杂质进入基质晶体时, 一般遵循杂质的正负离子分别进入基质的正负离子位置的原则, 这样基质晶体的晶格畸变小, 缺陷容易形成。在不等价替换时, 会产生间隙质点或空位。

【例 3.1】 写出 NaF 加入 YF_3 中的缺陷反应方程式。

【解】 首先以正离子为基准, Na^+ 离子占据 Y^{3+} 位置, 该位置带有 2 个单位负电荷, 同时, 引入的 1 个 F^- 离子位于基质晶体中 F^- 离子的位置上。按照位置关系, 基质 YF_3 中正负离子格点数之比为 $\frac{1}{3}$, 现在只引入了 1 个 F^- 离子, 所以还有 2 个 F^- 离子位置空着。反应方程式为:



可以验证该方程式符合上述 3 个原则。

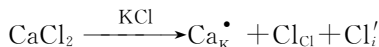
再以负离子为基准, 假设引入 3 个 F^- 离子位于基质中的 F^- 离子位置上, 与此同时, 引入了 3 个 Na^+ 离子, 根据基质晶体中的位置关系, 只能有 1 个 Na^+ 离子占据 Y^{3+} 离子位置, 其余 2 个 Na^+ 位于晶格间隙, 方程式为:



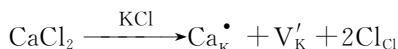
此方程亦满足上述 3 个原则。当然, 也可以写出其他形式的缺陷反应方程式, 但上述 2 个方程所代表的缺陷是最可能出现的。

【例 3.2】 写出 CaCl_2 加入 KCl 中的缺陷反应方程式。

【解】 以正离子为基准, 缺陷反应方程式为:



以负离子为基准, 则缺陷反应方程式为:



这也是 2 个典型的缺陷反应方程式, 与后边将要介绍的固溶体类型相对应。

通过上述 2 个实例, 可以得出 2 条基本规律:

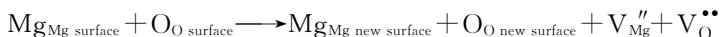
① 低价正离子占据高价正离子位置时, 该位置带有负电荷。为了保持电中性, 会产生负离子空位或间隙正离子。

② 高价正离子占据低价正离子位置时,该位置带有正电荷。为了保持电中性,会产生正离子空位或间隙负离子。

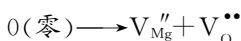
(2) 热缺陷反应方程式

【例 3.3】 MgO 形成肖特基缺陷。

【解】 MgO 形成肖特基缺陷时,表面的 Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子迁到表面新位置上,在晶体内部留下空位,用方程式表示为:



该方程式中的表面位置与新表面位置无本质区别,故可以从方程两边消掉,以 0(零)(naught)代表无缺陷状态,则肖特基缺陷方程式可简化为:



【例 3.4】 AgBr 形成弗伦克尔缺陷。

【解】 AgBr 中半径小的 Ag^+ 离子进入晶格间隙,在其格点上留下空位,方程式为:



一般规律:当晶体中剩余空隙比较小,如 NaCl 型结构,容易形成肖特基缺陷;当晶体中剩余空隙比较大时,如萤石 CaF_2 型结构等,容易产生弗伦克尔缺陷。

3.2.3 热缺陷浓度的计算

在离子晶体中,可以把每种缺陷看作化学物质来处理,这样,材料中的缺陷及其浓度就可以和一般的化学反应一样,用热力学数据(如反应热效应)来描述,质量作用定律也适应于缺陷反应。这对了解和掌握缺陷的产生及相互作用是很重要的。

在一定温度下,热缺陷是处在不断地产生和消失的过程中,当单位时间产生和复合而消失的数目相等时,系统达到平衡,热缺陷的数目保持不变。因此,热缺陷的浓度可以通过热力学统计物理的方法和化学平衡的方法计算。

3.2.3.1 热力学方法计算热缺陷浓度

根据热力学,在温度 T 时,当晶体中出现一定数目的缺陷时,系统自由焓变化 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.1)$$

形成缺陷时,晶体的内能 ΔU 增加,热焓 ΔH 也相应地增加,但系统的熵变 ΔS 也增加,故在温度 T 时形成一定数目(n)的缺陷,可以使系统的自由焓降低。当系统自由焓最低时,即

$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 时,系统达到平衡。故根据此原理可以计算出热缺陷的浓度。

(1) 肖特基缺陷浓度

对于单质晶体,假设晶体由 N 个原子构成,在温度 TK 时,形成 n 个孤立空位(空位较少,彼此相距较远时,可以认为相互孤立),则系统自由焓变化为:

$$\Delta G = n\Delta h - T\Delta S = n\Delta h - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \quad (3.2)$$

式中 Δh ——形成一个空位时热焓的变化;

ΔS ——熵变,包括组态熵 ΔS_c 和振动熵 $n\Delta S_v$ 两部分;

ΔS_v ——形成一个空位后周围原子振动状态变化所产生的振动熵变。

由统计热力学可知,组态熵为:

$$\Delta S_e = k \ln W \quad (3.3)$$

式中 k ——玻耳兹曼常数；

W ——热力学几率，与系统中质点排列的微观状态数相对应。

在数值上等于 n 个空位在 $(N+n)$ 个格点上的排列方式的数目，由于每个空位不可区分，在排列中应该去掉重复部分 $n!$ ，所以， W 相当于从 $(N+n)$ 个质点中取出 n 个质点的组合数，即

$$W = C_{N+n}^n = \frac{(N+n)(N+n-1)\cdots(N+1)}{n!} = \frac{(N+n)!}{N!n!} \quad (3.4)$$

将式(3.3)和式(3.4)代入式(3.2)得

$$\Delta G = n\Delta h - kT \ln \frac{(N+n)!}{N!n!} - nT\Delta S_v \quad (3.5)$$

平衡时， $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ ，将式(3.5)两边对 n 求偏导，并应用斯特令(Stirling)公式：

$$\ln x! = x \ln x - x \quad \text{或} \quad \frac{d(\ln x!)}{dx} = \ln x$$

(其中 $x \gg 1$) 可得：

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = \Delta h - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0$$

于是

$$\frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{\Delta h - T\Delta S_v}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \quad (3.6)$$

式中 ΔG_s ——形成一个肖特基缺陷时系统自由焓的变化。

此式即单质的肖特基缺陷的平衡浓度。一般情况下， $N \gg n$ ，则式(3.6)可简化为：

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right) \quad (3.7)$$

对于 MX 型晶体，由于正负离子空位成对出现，用类似方法可得肖特基缺陷浓度为

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2kT}\right) \quad (3.8)$$

式中 ΔG_s ——形成一对正负离子空位时系统自由焓的变化。

(2) 弗伦克尔缺陷浓度

假设晶体由 N 个分子构成，形成弗伦克尔缺陷时， n_i 个离子进入晶格间隙；晶体中质点排列的微观状态数增加为 W_i ，由于每个间隙离子都一样，在排列中应去掉重复的部分。因此产生 N_i 个缺陷所引起的微观状态数的增加，相当于从 N 个质点中抽出 N_i 个进行组合，根据组合公式有：

$$W_i = C_N^{n_i} = \frac{N!}{(N-n_i)!n_i!} \quad (3.9)$$

与此同时，在晶体点阵的格点上出现 n_v 个空位，质点排列的微观状态数增加 W_v ，

$$W_v = C_N^{n_v} = \frac{N!}{(N-n_v)!n_v!} \quad (3.10)$$

由于形成弗伦克尔缺陷时，间隙质点与空位成对出现，即 $n_i = n_v = n$ 。根据几率相乘原理，晶体中微观状态数的改变为：

$$W = W_i \cdot W_v = \left[\frac{N!}{(N-n)!n!} \right]^2 \quad (3.11)$$

将式(3.11)代入式(3.3)得:

$$\Delta S_c = 2k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (3.12)$$

再把式(3.12)代入式(3.2)可得:

$$\Delta G = n\Delta h - 2kT \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} - nT\Delta S_v \quad (3.13)$$

将式(3.13)两边对 n 求偏导,并应用斯特令公式和平衡条件 $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 可得:

$$\frac{n}{N-n} = \exp\left(-\frac{\Delta h - T\Delta S_v}{2kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (3.14)$$

一般情况下, $n \ll N$, 式(3.14)简化为:

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_F}{2kT}\right) \quad (3.15)$$

此式即弗伦克尔缺陷浓度的表达式,式中 ΔG_F 为形成一个弗伦克尔缺陷的自由焓变化。

3.2.3.2 化学平衡方法计算热缺陷浓度

根据质量作用定律,可以利用化学平衡方法计算热缺陷的浓度。

(1) MX_2 型晶体肖特基缺陷浓度的计算

以 CaF_2 晶体为例,形成肖特基缺陷时,反应方程式为:



由此方程式可知, F^- 离子空位浓度为 Ca^{2+} 离子空位浓度的 2 倍,即 $[\text{V}_{\text{F}}^{\bullet}] = 2[\text{V}_{\text{Ca}}'']$ 。当上述缺陷反应达到动态平衡时,其平衡常数:

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{Ca}}''][\text{V}_{\text{F}}^{\bullet}]^2}{[\text{O}]} = \frac{4[\text{V}_{\text{Ca}}'']^3}{[\text{O}]} \quad (3.16)$$

式中 $[\text{O}]$ ——无缺陷状态的浓度, $[\text{O}] = 1$ 。

由物理化学知识可知,上述缺陷反应的摩尔自由焓变化 ΔG 与平衡常数 K 的关系为:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (3.17)$$

把式(3.16)代入式(3.17),并注意 $[\text{O}] = 1$, 得:

$$[\text{V}_{\text{Ca}}''] = \frac{1}{\sqrt[3]{4}} \exp\left(-\frac{\Delta G}{3RT}\right) \quad (3.18)$$

式中 R ——气体常数;

ΔG ——形成 1mol 肖特基缺陷的自由焓变化。

(2) 弗伦克尔缺陷浓度的计算

以 AgBr 晶体为例,弗伦克尔缺陷的反应方程式为:



由此方程式可以看出间隙银离子浓度与银离子空位浓度相等。反应达到平衡时,平衡常数 K 为:

$$K = \frac{[\text{Ag}_i^{\bullet}][\text{V}_{\text{Ag}}']}{[\text{Ag}_{\text{Ag}}]} \quad (3.19)$$

式中 $[Ag_{Ag}]$ ——正常格点上银离子的浓度,其值近似等于 1,即 $[Ag_{Ag}] \approx 1$ 。

把式(3.19)代入式(3.17)可得:

$$[Ag_i] = [V_{Ag}'] = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) \quad (3.20)$$

式中 ΔG ——形成 1mol 弗伦克尔缺陷的自由焓变化。

需要注意的是,在计算热缺陷浓度时,由形成缺陷而引发的周围原子振动状态的改变所产生的振动熵变,在多数情况下可以忽略不计。且形成缺陷时晶体的体积变化也可忽略,故热焓变化可近似地用内能来代替。所以,实际计算热缺陷浓度时,一般都用形成能代替计算公式中的自由焓变化。

3.2.4 热缺陷在外力作用下的运动

由于热缺陷的产生与复合始终处于动态平衡,即缺陷始终处在运动变化之中。缺陷的相互作用与运动是材料中的动力学过程得以进行的物理基础。无外场作用时,缺陷的迁移运动完全无序。在外场作用下,缺陷可以定向迁移,从而实现材料中的各种传输过程。晶体的离子导电性就是热缺陷在外电场作用下的运动所引起的。下面讨论热缺陷在外力作用下的运动。

3.2.4.1 间隙原子在外力作用下的运动

设某一间隙原子沿图 3.4(a)中的虚线运动,无外力作用时,它在各个位置上的势能是对称的,如图 3.4(b)所示。由于势能的对称性,间隙原子越过势垒 E_2 向右或向左运动的几率 P 是相同的:

$$P = \nu_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) \quad (3.21)$$

式中 ν_{02} ——间隙原子在间隙处的热振动频率;

k ——玻耳兹曼常数。

即运动是无规则的布朗运动。但当它受到外力作用时,情况就完全不同。今设有恒定外力 F (指向右)作用,势能函数为 $U(x) = -Fx$,因此在有恒定外力 F 存在时,势能曲线变为图 3.4(c)所示的情况。此时,势垒不再是对称的了,间隙原子左端的势垒增高了 $\frac{1}{2}Fa$,而右端势垒

却降低了 $\frac{1}{2}Fa$ 。所以,在新的情况下,间隙原子每秒向左和向右跳动的几率分别是:

$$P_L = \nu_{02} \exp\left[-\frac{E_2 + \frac{1}{2}Fa}{kT}\right] \quad (3.22)$$

$$P_R = \nu_{02} \exp\left[-\frac{E_2 - \frac{1}{2}Fa}{kT}\right] \quad (3.23)$$

每秒向左或向右跳动的几率,实际上也可以认为是每秒向左或向右跳动的步数,因此,间隙原子每秒向右净跳动的步数 ΔP 为:

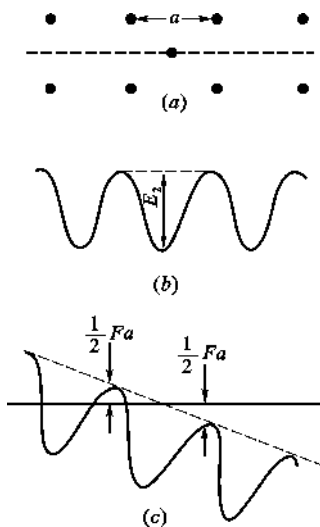


图 3.4 在外力作用下间隙原子的势场

(a) 间隙原子沿虚线运动;

(b) 无外力作用的势场;

(c) 在外力 F 作用下的势场

$$\begin{aligned}\Delta P &= P_R - P_L = \nu_{02} \exp \left[-\frac{E_2 - \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] - \nu_{02} \exp \left[-\frac{E_2 + \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] \\ &= \nu_{02} \exp \left(-\frac{E_2}{kT} \right) 2 \sinh \left(\frac{Fa}{2kT} \right)\end{aligned}\quad (3.24)$$

由于每跳动一步运动的距离是 a , 所以, 间隙原子向右运动的速度为:

$$V = a\Delta P = a\nu_{02} \exp \left(-\frac{E_2}{kT} \right) 2 \sinh \left(\frac{Fa}{2kT} \right) \quad (3.25)$$

3.2.4.2 空位在外力作用下的运动

对于空位, 可得出同样结果, 如图 3.5 所示。此时需要注意的是, 不是外力作用在空位上, 而是作用在其周围的原子上, 空位周围的原子在外力作用下沿外力方向运动, 而空位反方向运动。无外力作用时, 空位左边和右边的原子跳到空位上的几率是相同的, 如图 3.5(b) 所示, 即空位每秒向左或向右跳动的几率是相同的,

$$P = \nu_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) \quad (3.26)$$

式中 ν_{01} ——空位邻近原子的振动频率。

因此, 空位作无规则布朗运动。当有恒定外力 F (指向右) 作用时, 势能曲线不再对称, 见图 3.5(c), 空位左侧原子跳向空位的几率比右侧原子跳向空位的几率大, 其势垒分别降低和增加 $\frac{1}{2}Fa$ 。于是, 空位左侧原子跳向空位的几率, 即空位每秒向左跳动的几率:

$$P_L = \nu_{01} \exp \left[-\frac{E_1 - \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] \quad (3.27)$$

右侧原子跳向空位的几率, 即空位每秒向右跳动的几率:

$$P_R = \nu_{01} \exp \left[-\frac{E_1 + \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] \quad (3.28)$$

于是, 空位每秒向右净跳动步数为:

$$\begin{aligned}\Delta &= P_R - P_L = \nu_{01} \exp \left[-\frac{E_1 + \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] - \nu_{01} \exp \left[-\frac{E_1 - \frac{1}{2}Fa}{kT} \right] \\ &= \nu_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) \left[\exp \left(-\frac{Fa}{2kT} \right) - \exp \left(\frac{Fa}{2kT} \right) \right] \\ &= -\nu_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) 2 \sinh \left(\frac{Fa}{2kT} \right)\end{aligned}\quad (3.29)$$

因此空位向右运动的速度 V 为:

$$V = a\Delta P = -a\nu_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) 2 \sinh \left(\frac{Fa}{2kT} \right) \quad (3.30)$$

式(3.30)中的负号表示空位的运动方向与外力方向相反。

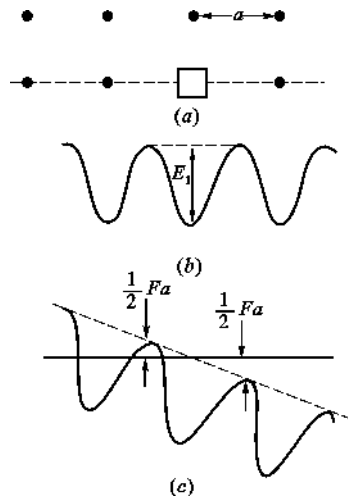


图 3.5 在外力 F 作用下空位运动的势场

- (a) 空位沿虚线运动;
- (b) 无外力作用的势场;
- (c) 在外力 F 作用下的势场

综上所述,无外场作用时,热缺陷在晶体内部作无规则布朗运动;当存在外场(可以是力场、电场、浓度场等)时,热缺陷可以作定向运动。正因为如此,才使晶体中的各种传输过程(离子导电、传质等)及高温动力学过程(扩散、烧结等)能够进行。

3.2.5 热缺陷与晶体的离子导电性

3.2.5.1 导电现象

材料的导电性用材料的电阻率 ρ 或其倒数电导率 σ 来表示。假设单位体积中带电粒子的数目为 n ,每个粒子所带电荷 q 是电价 z 和电荷 e 的乘积($q=ze$),带电粒子的漂移(运动)速度为 V ,则单位时间内通过单位截面的电荷量(即电流密度) $j=nzeV$ 。如果材料被置于电场强度为 ϵ 的电场中,根据欧姆定律其电导率为

$$\sigma = \frac{j}{\epsilon} = nze \frac{V}{\epsilon} = nze\mu \quad (3.31)$$

式中 $\mu = \frac{V}{\epsilon}$ ——带电粒子的迁移率,即单位电场作用下带电粒子的漂移速度。

由于材料中的带电粒子可以是电子、孔穴或各种离子,因此总的电导率 σ 是各种带电粒子的电导率之总和,即:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \cdots + \sigma_i = \sum_i n_i z_i e \mu_i \quad (3.32)$$

3.2.5.2 纯净晶体的离子导电性

纯净晶体中的缺陷只有本征缺陷(即热缺陷),缺陷在外加电场作用下携带其有效电荷在特定方向上漂移,总电导率为:

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_a = n_c z_c e \frac{V_c}{\epsilon} + n_a z_a e \frac{V_a}{\epsilon} \quad (3.33)$$

式中 σ_c, σ_a ——与阳离子和阴离子漂移有关的电导率。

当材料在外电场 ϵ 作用下,晶体中的缺陷(带电粒子)所受的外力为电场力,此时 $F=ze\epsilon$,由式(3.30)可知,阳离子和阴离子通过其空位漂移的速度分别为:

$$V_c = a \Delta P_c = a \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) 2 \sinh\left(\frac{az_c e \epsilon}{2kT}\right) \quad (3.34)$$

$$V_a = a \Delta P_a = a \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) 2 \sinh\left(\frac{az_a e \epsilon}{2kT}\right) \quad (3.35)$$

在一般电场作用下, $az_e e \epsilon \ll 2kT$ 。当 x 值很小时, $\sinh x \approx x$,于是 $\sinh\left(\frac{az_e e \epsilon}{2kT}\right) \approx \frac{az_e e \epsilon}{2kT}$,把此式代入式(3.34)和式(3.35)得:

$$V_c = \frac{a^2 z_c e \epsilon}{kT} \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad (3.36)$$

$$V_a = \frac{a^2 z_a e \epsilon}{kT} \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.37)$$

把式(3.36)和式(3.37)代入式(3.33)得:

$$\sigma = n_c z_c^2 e^2 a^2 \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) + n_a z_a^2 e^2 a^2 \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3.38)$$

对于纯净的 MX 型晶体,单位体积中的阳离子空位数 n_c 和阴离子空位数 n_a 相等,即 $n_c =$

$n_a = n$, 于是式(3.38)可写为:

$$\sigma = \frac{n z^2 e^2}{kT} \left[a^2 \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) + a^2 \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \right] = \frac{n z^2 e^2}{kT} D \quad (3.39)$$

式中 $D = a^2 \nu_c \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) + a^2 \nu_a \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ ——带电粒子在晶体中的扩散系数;

n ——单位体积的电荷载流子数, 即单位体积的缺陷数。

式(3.39)即能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)方程, 它反映了晶体离子电导率与热缺陷浓度及扩散系数之间的关系。

综上所述, 晶体的离子电导率取决于晶体中热缺陷的多少以及缺陷在电场作用下的漂移速度的高低或扩散系数的大小。通过控制缺陷的多少可以改变材料的导电性能。

点缺陷除了与材料的电导率有关以外, 还与材料的介电性能等电学性质、材料的光学性质(光吸收与发射等)、材料的力学性质等有关。例如, 金属或合金材料, 在淬火、范性变形或辐照之后, 会存在大量过饱和的点缺陷, 容易导致更大的缺陷聚集体, 形成位错环等。软钢中屈服点很高的现象和碳原子在位错线周围的成团聚集有关。

3.3 线 缺 陷

晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动等产生的应力作用, 或者晶体在使用时受到打击、切削、研磨等机械应力作用或高能射线辐照作用, 使晶体内部质点排列变形, 原子行列间相互滑移, 不再符合理想晶格的有秩序的排列, 形成线状的缺陷(Line Defects)。如各种位错(Dislocation)等。

位错的概念是人们根据塑性变形的理论推断出来的。早在1920年前后, 科学家在研究晶体的塑性变形时, 建立了完整晶体塑性变形——滑移的模型, 并根据这个模型计算出金属晶体的理论强度。但是很快就发现, 这种理论强度比实测强度高出几个数量级。1934年, 人们根据这种理论和实际强度的差异, 提出关于晶体缺陷的设想, 并提出线缺陷(位错)的模型, 认为晶体是通过位错的运动进行滑移的。这种滑移的机制与实验观察的滑移特征是一致的。以位错滑移模型计算出的晶体强度, 与实测值基本相符。位错的来源与增殖, 也从具体模型本身得到阐明。于是, 人们开始把位错模型引入金属晶体变形及力学性质的研究领域, 初步形成了位错理论。但是, 在没有取得实验验证之前, 对位错及其相关理论进行了长时间的争论。直到1956年在电子显微镜下观察到位错的形态及运动, 有关位错的理论越来越多地被实验所证明之后, 位错理论才被广泛接受和应用, 并取得快速的发展。如今, 位错理论已经成为研究晶体力学性质和塑性变形的理论基础, 比较成功地、有系统地解释了晶体的屈服强度、加工硬化、合金强化、相变强化以及脆性、断裂和蠕变等晶体强度理论中的重要问题。随着位错理论的发展, 塑性力学中的各种问题, 也将会逐步得到解决。

3.3.1 晶体的塑性和强度

位错理论是在研究晶体的塑性和强度等理论中提出和发展起来的。位错的行为也始终与晶体的塑性变形方式联系在一起。在介绍位错知识之前, 先对完整晶体的塑性变形方式和在此基础上提出的强度理论, 作一简单介绍。

3.3.1.1 完整晶体的塑性变形方式

(1) 晶体在外力作用下的滑移

① 滑移

在外力作用下,晶体的一部分相对于另一部分,沿着一定晶面的一定晶向发生平移,使晶面上的原子从一个平衡位置平移到另一个平衡位置,此过程称为滑移,如图 3.6 所示。与此同时,晶体发生了塑性变形。在滑移过程中,晶体的位向不发生变化,滑移与未滑移部分保持位向一致。每次滑移的距离都是晶体在滑移方向上原子间距的整数倍。每进行一次滑移,都在晶体表面形成一个小台阶。

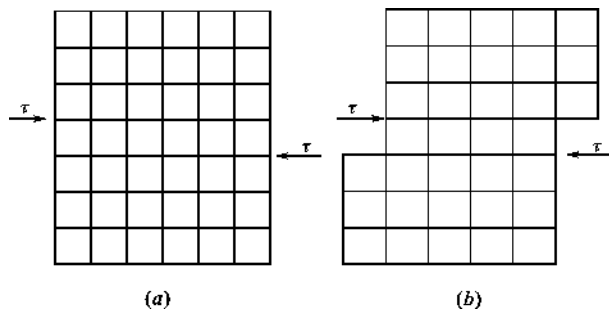


图 3.6 外力作用下晶体滑移示意图(微观)

(a) 滑移前;(b) 滑移后

当单晶试棒所受拉伸应力超过弹性变形范围后,试棒除了变细变长外,在试棒表面上出现了很多与拉伸方向成 45° 角的条纹,如图 3.7 所示。在电子显微镜下观察,可以看到每个这样的条纹都是由一组细小条纹所组成。每个细小条纹是一个小台阶,称为滑移线。一组细小条纹(即滑移线)构成一个滑移带。

值得注意的是,不是任何晶面和晶向上都可以发生滑移。晶体的滑移往往是在最密排晶面(称为滑移面)的最密排晶向(称为滑移方向)上进行的。这是因为在晶体中,越是密排的晶面,面间距越大,晶面间原子结合力越小;越是密排的晶向,滑移的矢量越小,滑移就越容易进行。一个滑移面和该面上的一个确定的滑移方向,构成一个滑移系统,以 $(hkl)[uvw]$ 来表示。晶体中滑移系统越多,在外力作用下,晶体越容易产生滑移。面心立方金属具有 12 个滑移系统,易滑移而产生塑性变形。氧化物晶体滑移系统少,常表现出脆性。

② 晶体滑移的临界分切应力

外力作用于晶体时,并不是所有滑移系统都能够开动起来。只有当外力在某些滑移系统的分切应力 τ 达到一定值 τ_c 后,这些系统才能开动。开动晶体滑移系统所需的最小分切应力称为临界分切应力(τ_c)。对于一定外力,晶体中究竟哪个滑移系统的分切应力可以达到临界分切应力,取决于滑移面、滑移方向相对于外力的取向。

设外力 F 作用于截面面积为 S_0 的试棒上,与某个滑移面的法向 n 成 ϕ 角,与此滑移面上某个滑移方向 p 成 λ 角,如图 3.8 所示。则滑移面的面积为:

$$S = \frac{S_0}{\cos\phi} \quad (3.40)$$

外力在滑移方向上的分力为:

$$F_p = F \cos\lambda \quad (3.41)$$

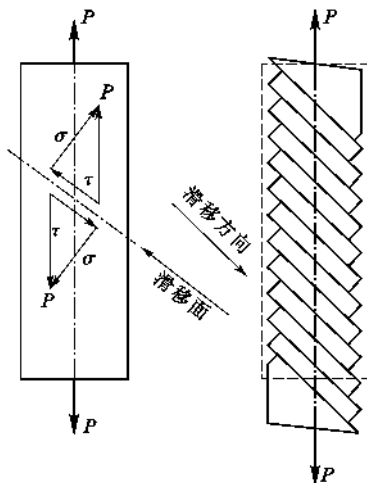
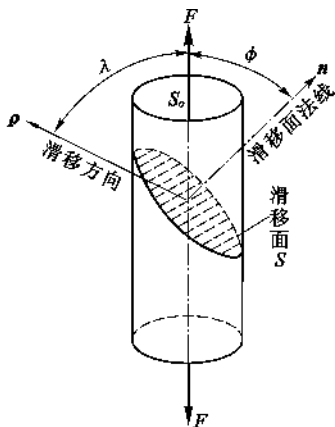


图 3.7 单晶试棒在拉伸应力作用下的变化(宏观)

(a) 变形前; (b) 变形后

图 3.8 外力 F 在滑移系统上的分切应力

外力在滑移方向上的分切应力为:

$$\tau_{\rho} = \frac{F_{\rho}}{S} = \frac{F}{S_0} \cos \lambda \cos \phi = \sigma_0 \cos \lambda \cos \phi \quad (3.42)$$

式中 $\sigma_0 = \frac{F}{S_0}$ ——试棒截面上的正应力;

$\cos \lambda$ 、 $\cos \phi$ ——滑移系统对外力的取向因子。

只有当外力在某个滑移系统的分切应力 $\tau_{\rho} \geq \tau_c$ (临界分切应力) 时, 滑移系统才可以开动起来。 τ_{ρ} 的大小取决于外加应力及滑移系统取向因子的大小, 而 τ_c 是一个与晶体的滑移面间原子结合力的大小有关的定值, 反映在宏观上就是使晶体开始变形的最低切应力值或晶体的切变强度值。

(2) 晶体在外力作用下的孪生

晶体塑性变形的另一种机制是孪生, 即在外力作用下, 晶体的一部分相对于另一部分, 沿着一定的晶面和晶向发生切变, 切变之后, 两部分晶体的位向以切变面为镜面呈对称关系。发生切变的晶面和方向分别叫孪晶面和孪生方向。变形后发生切变的部分和与其呈镜面对称的部分构成孪晶, 其界面是共格界面。

面心立方晶体孪生过程的几何特点如图 3.9 所示, 该图演示出面心立方晶体的 (111) 面沿 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 晶向发生孪生的情况。图 3.9(b) 是与孪生面 (111) 垂直的 (110) 晶面上原子排列的情况, 图中每个 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 晶向也代表一层 (111) 晶面。由图 3.9(b) 可以看出, 面心立方晶体的 A_1 层到 A_2 层 (111) 晶面之间的晶体沿着 (111) 晶面、 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 晶向发生了切变。其中 A_2 层 (111) 晶面上的原子都向 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 方向移动一个原子间距, 从一个平衡位置平移到另一个平衡位置。 A_2 层以右的各层晶面, 跟随 A_2 层 (111) 晶面作同样的位移, 各层之间没有相对位移。 A_1 层到 A_2 层之间的各层晶面上的原子, 在 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 方向移动的距离与它到 A_1 层 (111) 晶面的距离成正比, B_1 层移动 $\frac{1}{3}$ 个原子间距, C_1 层移动 $\frac{2}{3}$ 个原子间距。但各层孪生面产生的切应变是相同的。 A_1 层和 A_2 层之间的这部分晶体就是孪晶, 它和两边的晶体分别以 A_1 层 (111) 晶面和 A_2 层

(111)晶面为镜面呈对称的位向关系。

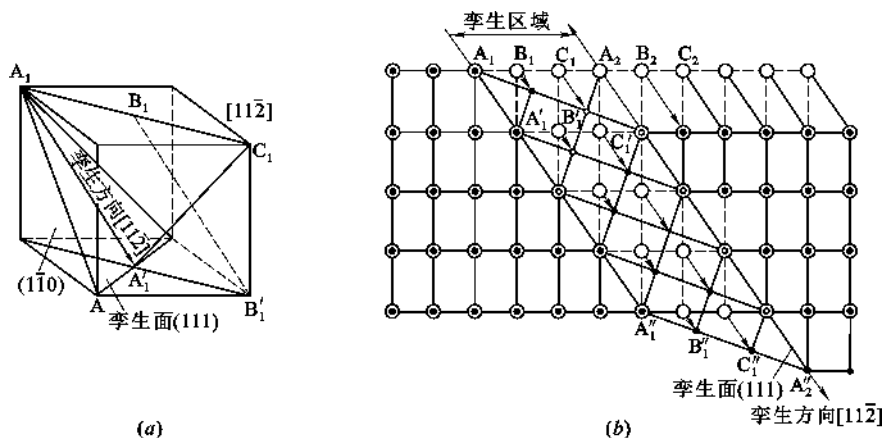


图 3.9 面心立方晶体(111)[112]孪生示意图

(a) 孪生面、孪生方向的方位; (b) (110)晶面: 孪生过程中(111)晶面的移动情况

晶体孪生与滑移的相同之处是: 对于给定晶体而言, 其孪生面与孪生方向也是确定的; 孪生也需要外力在孪生方向上的分切应力 $\tau_p \geq \tau_c$ (临界分切应力) 的力学条件。孪生与滑移的不同之处在于: 晶体在孪生过程中位向发生变化, 切变量也不一定是孪生晶向上原子间距的整数倍, 各层孪生面的切变量与其到孪生共格界面的距离成正比。孪生与滑移相比较, 其临界分切应力要大得多。因此, 滑移系统多的面心立方晶体易产生滑移而不易产生孪生, 只有在滑移受阻的情况下才可能发生孪生。滑移系统很少的密排六方晶体中, 也容易发生孪生。

晶体在外力作用下的塑性变形方式虽有滑移和孪生两种机制, 但孪生所能提供的变形量很有限(最多提供 7%~10% 的变形量), 晶体变形量的大部分靠滑移来提供。尽管如此, 实际晶体中的变形往往是由滑移和孪生两种方式交替进行的。特别是滑移系统取向不利于滑移时, 往往先通过孪生改变滑移系统的取向, 使滑移可以继续下去。

3.3.1.2 完整晶体的理论切变强度

晶体的塑性与强度是反映晶体滑移或孪生的两个相反的指标。就完整晶体而言, 其塑性取决于晶体中滑移系统的多少。晶体中的滑移系统越多, 在一定外力作用下, 滑移系统开动的可能性越大, 则晶体的塑性越好。晶体的强度反映了滑移阻力的大小, 完整晶体的切变强度就是临界分切应力, 它取决于晶体滑移面上、下两层原子间的结合力的大小。按照完整晶体滑移模型, 使晶体滑移所需的临界切应力, 就是使整个滑移面的原子从一个平衡位置移动到另一个平衡位置时, 克服能垒所需要的切应力。

根据完整晶体滑移模型, 晶面间的滑移是滑移面上所有原子整体协同移动的结果, 这样可以把晶体的相对滑移简化为两排原子间的滑移, 如图 3.10 所示。未滑移时原子处于势能最低的平衡位置。假设 $A_1, A_2, A_3 \dots$ 一排原子(实际代表一层原子)在外切应力 τ 作用下, 相对于 $B_1, B_2, B_3 \dots$ 一排原子, 从一个平衡位置平移到另一个平衡位置。

两排原子间的结合能随原子位置 x 的变化可用余弦函数来表示,

$$U(x) = -A_0 \cos\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.43)$$

式中 A_0 ——振幅;

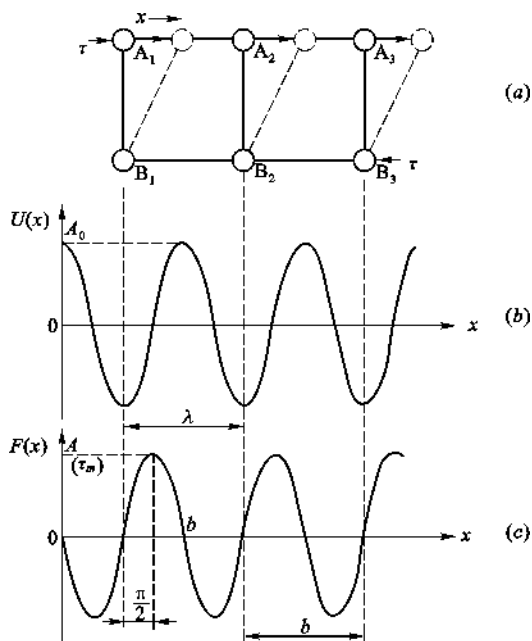


图 3.10 晶体中原子整体滑移示意图

(a) 滑移面上下两排原子的相对滑移; (b) 两排原子间的结合能 $U(x)$; (c) 两排原子间的结合力 $F(x)$

λ ——振动周期, 亦即滑移方向的原子间距, 如图 3.10(b) 所示。

两排原子间的结合力为:

$$F(x) = -\frac{dU(x)}{dx} = A \sin\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.44)$$

式中 A ——两排原子间结合力的最大值, 见图 3.10(c)。

式(3.44)两边同除以滑移面面积 S , 即可得出滑移面上的分切应力为:

$$\tau(x) = \tau_m \sin\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (3.45)$$

式中 τ_m ——原子面间能够承受的分切应力的最大值, 即屈服强度。

当 x 很小时, 两排原子间发生弹性变形, 其应变 $\epsilon = \frac{x}{a}$, a 为垂直切应力方向的原子间距。

根据虎克定律有:

$$\tau = G\epsilon = \frac{Gx}{a} \quad (3.46)$$

令外力与原子间结合力相等, 即式(3.45)与式(3.46)相等, 即可求出晶体的理论切变强度

τ_m :

$$\frac{Gx}{a} = \tau_m \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) = \tau_m \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (\text{当 } x \text{ 很小时})$$

于是

$$\tau_m = \frac{G\lambda}{2\pi a} \quad (3.47)$$

对于简单立方晶体, $a = \lambda$, 则

$$\tau_m = \frac{G}{2\pi} \quad (3.48)$$

3.3.2 位错的类型

晶体在不同的应力状态下,其滑移方式不同。根据原子的滑移方向和位错线取向的几何特征不同,位错分为刃位错、螺位错和混合位错。

3.3.2.1 刃位错

晶体在大于屈服值的切应力 τ 作用下,以 $ABCD$ 面为滑移面发生滑移,如图 3.11 所示。 $EFGH$ 面左侧已发生了相对滑移,右侧尚未滑移。 $EFGH$ 面相当于终止在晶体内部的半个原子面,其下边 EF 是晶体已滑移部分和未滑移部分的交线,此即位错。由于 EF 线犹如砍入晶体的一把刀的刀刃,故称之为刃位错(或棱位错)。实际上,位错线不只是一列原子,而是以 EF 线为中心的一个管道,其直径一般为 $3\sim 4$ 个原子间距。在此方范围内,原子位置有较大畸变。

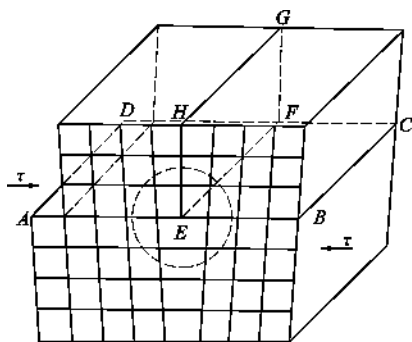


图 3.11 刃位错示意图

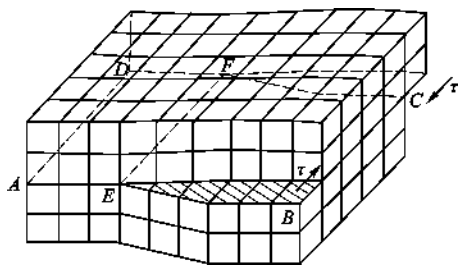


图 3.12 螺位错形成示意图

刃位错的几何特征是位错线与原子滑移方向(即伯氏矢量 \mathbf{b})相垂直;滑移面上部位错线周围原子受压应力作用,原子间距小于正常晶格间距;滑移面下部位错线周围原子受张应力作用,原子间距大于正常晶格间距。

如果半个原子面在滑移面上方,称为正刃位错,以符号“ \perp ”表示;反之称为负刃位错,以“ \neg ”表示。符号中水平线代表滑移面,垂直线代表半个原子面。

3.3.2.2 螺位错

晶体在外加切应力 τ 作用下(施力方式与刃位错中的不同),沿 $ABCD$ 面滑移,如图 3.12 所示,图中 EF 线以右为已滑移区,以左为未滑移区,它们分界的地方就是位错存在之处。由于位错线周围的一组原子面形成了一个连续的螺旋形坡面,故称为螺位错。螺位错也是 EF 线附近一个半径为 $3\sim 4$ 个原子间距的管道。

螺位错的几何特征是位错线与原子滑移方向相平行;位错线周围原子的配置是螺旋状的,即形成螺位错后,原来与位错线垂直的晶面,变成以位错线为中心轴的螺旋面,如图 3.13(a)所示。位错线附近,滑移面上、下两个原子面上的原子相对滑移的距离,随着与位错中心 OO' 的距离不同而变化,见图 3.13(b)。距离位错中心为 $3\sim 4$ 个原子间距的地方,原子从一个平衡位置移动到另一个平衡位置。此范围以外,原子位于正常格点上。

螺位错有左、右旋之分,分别以符号“ \curvearrowright ”和“ \curvearrowleft ”表示。其中小圆点代表与该点垂直的位

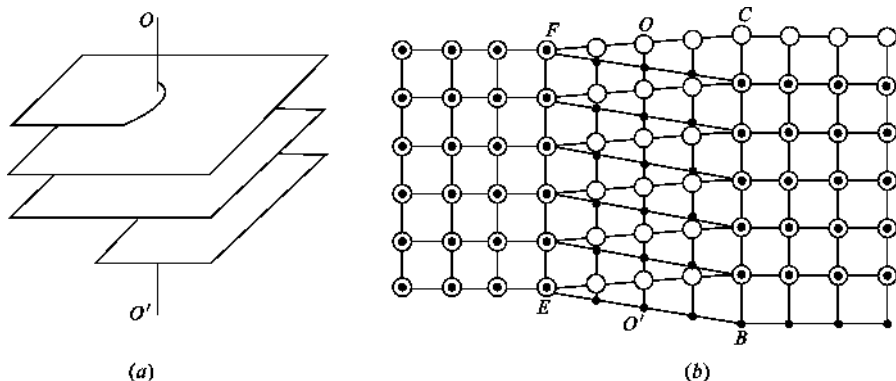


图 3.13 螺位错

(a) 与螺位错垂直的晶面的形状; (b) 螺位错滑移面两侧晶面上原子的滑移情况

错, 旋转箭头表示螺旋的旋转方向。它们之间符合左手、右手螺旋定则。

3.3.2.3 混合位错

如果在外力 τ 作用下, 两部分之间发生相对滑移, 在晶体内部已滑移和未滑移部分的交线既不垂直也不平行滑移方向(伯氏矢量 \mathbf{b}), 这样的位错称为混合位错。如图 3.14 所示。位错线上任意一点, 经矢量分解后, 可分解为刃位错和螺位错分量。

从图 3.14(b) 可以看出, 如果规定混合位错线的方向由 C 经 B 指向 A, 则在 C 点处, 混合位错分解为纯刃位错, 而在 A 点处分解为纯螺位错; 在晶体内任意一点, 如果混合位错线的切线与伯氏矢量 \mathbf{b} 的夹角为 φ , 则此处混合位错分解为刃位错和螺位错的伯氏矢量分别为 $\mathbf{b}_e = \mathbf{b} \sin \varphi$ 和 $\mathbf{b}_s = \mathbf{b} \cos \varphi$ 。由此可见, 晶体中位错线的形状可以是任意的, 但位错线上各点的伯氏矢量却相同, 只是各点的刃型、螺型分量不同而已。

3.3.3 位错的伯格斯矢量 (Burgers Vector) 及位错的性质

位错线在几何上有两个特征: 一是位错线的方向 ξ , 它表明给定点上位错线的取向, 由人们的观察方位来决定, 是人为规定的; 二是位错线的伯格斯矢量 \mathbf{b} , 它表明晶体中有位错存在时, 滑移面一侧质点相对于另一侧质点的相对位移或畸变、由伯格斯 (Burgers) 于 1939 年首先提出, 故称为伯格斯矢量, 简称为伯氏矢量。伯氏矢量 \mathbf{b} 的大小表征了位错的单位滑移距离, 其方向与滑移方向一致, 由伯格斯回路来确定。

伯格斯矢量是位错理论中极其重要的一个物理量。伯氏矢量的大小决定了晶体中何处易形成位错以及在外力作用下位错运动的难易程度。伯氏矢量与位错的状态及弹性性质直接相关。如位错的应力场、应变能、受力状态、位错间的相互反应等均与其伯氏矢量有关。伯氏矢量与位错线的取向关系标志着位错的性质或类型。如, 位错可以定义为伯氏矢量不为零的晶体缺陷, 刃位错的伯氏矢量与位错线垂直, 即 $\mathbf{b} \cdot \xi = 0$ 。由此可以推断, 刃位错可以是任意形状, 但与刃位错相联系的半个原子面一定是平面, 或者说一根刃位错线一定在同一平面上, 如图 3.15 所示; 螺位错的伯氏矢量与位错线平行, 故螺位错线一定是条直线; 并且 $\mathbf{b} \cdot \xi = b$ 时为右型螺位错, $\mathbf{b} \cdot \xi = -b$ 时为左型螺位错。而混合位错的伯氏矢量既不平行也不垂直于位错线, 所以, 混合位错是由刃位错和螺位错叠加而成。

3.3.3.1 伯格斯矢量的确定及表示

(1) 确定伯格斯矢量的步骤

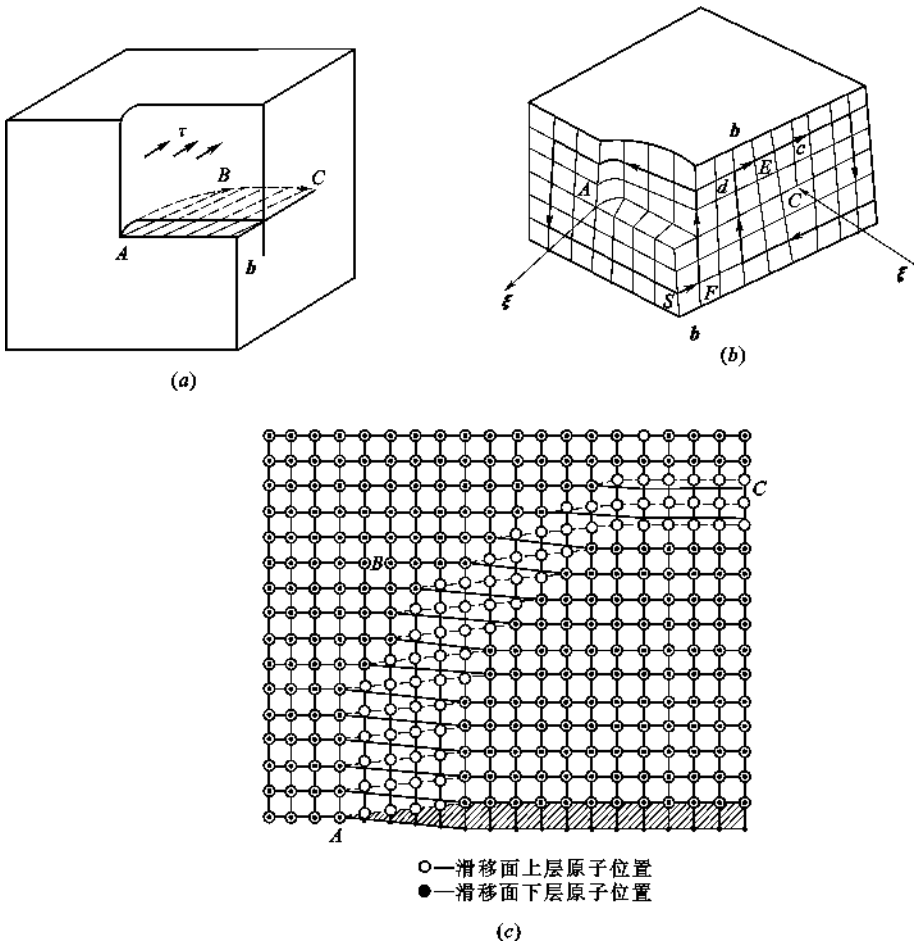


图 3.14 混合位错

(a) 混合位错的形成;(b) 混合位错分解为刃位错和螺位错示意图;(c) 混合位错线附近原子滑移透视图

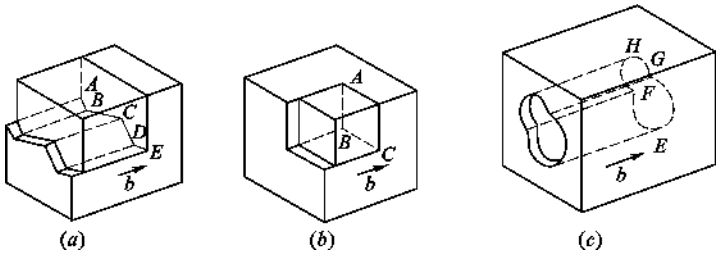


图 3.15 各种形状的刃位错

(a) ABCDE 折线是位错线;(b) ABC 折线是位错线;(c) EFGH 环是位错线

伯格斯最早拟定了用点阵回路确定位错的伯氏矢量的方法,这个点阵回路即为伯格斯回路。即在晶体中包围位错线的某个晶面上,按照一定规律所走的一个回路。具体步骤如下:

① 对于给定点的位错,人为规定位错线的方向,如图 3.16 所示。例如,规定图中 E 点位错线的方向为垂直指向图面内部。

② 用右手螺旋定则确定伯格斯回路方向。拇指指向位错线方向,则四指指向回路方向。

③ 按照图 3.16 所示的规律走回路,最后封闭回路的矢量即要求的伯氏矢量。

(2) 伯氏矢量的表示方法

位错的伯氏矢量,即位错的单位滑移矢量。滑移矢量是指晶体滑移过程中,在滑移面的滑移方向上,任一原子从一个位置移向另一个位置所引出的矢量。

一定的伯氏矢量或滑移矢量,可以用一个特定的符合 $\mathbf{b} = k\mathbf{a}[uvw]$ 来表示。其中 a 是晶胞参数, $[uvw]$ 表示矢量的方向,它与表示晶体滑移方向的晶向符号相同。具体做法是:将某个滑移矢量在晶胞坐标轴 X 、 Y 、 Z 上的分量,依次填入方括号 $[\]$ 内,提取公因数 k ,使括号内数字成为最小整数即可。

【例 3.5】 面心立方晶体在 $(1\bar{1}1)[110]$ 滑移系统滑移时,试确定其伯氏矢量。

【解】 晶体在 $(1\bar{1}1)[110]$ 滑移系统滑移时,其滑移矢量在 $[110]$ 晶向上。从任一原子位置向前方另一原子位置引出的矢量,也就是从晶胞坐标原点 $[0,0,0]$ 向 (001) 晶面的晶胞面心 $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ 所引出的矢量。该矢量在晶胞坐标轴 X 、 Y 、 Z 三轴上的分量依次为 $\frac{a}{2}$ 、 $\frac{a}{2}$ 、 0 , 因此,用它表示的伯氏矢量的符号为: $\mathbf{b} = \left[\frac{a}{2} \frac{a}{2} 0 \right] = \frac{a}{2} [110]$, 此即位错的单位滑移矢量。

【点评】 对于面心立方晶体而言,其密排面的密排方向在面对角线方向,因此,晶体滑移时,每次滑移的距离即为面对角线的一半,即 $\frac{\sqrt{2}a}{2}$ 。这与滑移矢量 \mathbf{b} 的模的大小是一致的。

3.3.3.2 伯氏矢量的守恒性

用伯格回路确定位错的伯氏矢量时,无论所作回路的大小、形状、位置如何变化,只要它没有包围其他的位错线,则所得伯氏矢量是一定的。即对一条位错线而言,其伯氏矢量是固定不变的,此即位错的伯氏矢量的守恒性。由此可以引出两点推论:

(1) 一条位错线只有一个伯氏矢量。

一条位错线,不管其形状如何,其 \mathbf{b} 矢量是惟一确定的,当位错在晶体中运动或改变方向时,其 \mathbf{b} 矢量不变。

【例 3.6】 试证明一条位错线只能有一个伯氏矢量。

【证明】 用反证法来证明。假设有一条位错线 $PQRSP$ 组成一位错环,环内没有其他位错线,见图 3.17。如果各处伯氏矢量不相同,设 PQR 段的伯氏矢量为 \mathbf{b}_1 ,其圈内为已滑移区 I; RSP 段的伯氏矢量为 \mathbf{b}_2 ,其圈内为已滑移区 II。则区 I 和区 II 为不同程度的滑移区,两区的边界 PR 必为一条位错线。这与原假设相矛盾,故 \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 不应有差别,即 $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2$ 。于是得证。

(2) 如果几条位错线在晶体内部相交(交点称为节点),则其中任一位错的伯氏矢量,等于其他各位错的伯氏矢量之和。或者说指向节点的各位错的伯氏矢量之和,必然等于离开节点的各位错的伯氏矢量之和,见图 3.18(a),即 $\sum \mathbf{b}_i = \sum \mathbf{b}'_i$ 。

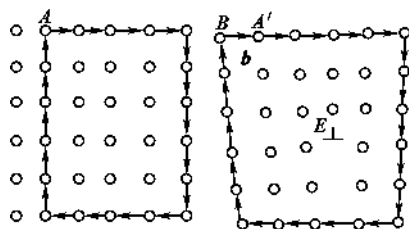


图 3.16 简单立方结构中,围绕刃位错的伯格回路

如果在完整晶体区域或包含一个点缺陷的区域作此回路,一定是闭合的;而围绕一条位错线作此回路时,必须加上一个矢量 \mathbf{b} 才能封闭回路。 \mathbf{b} 就是位错的伯氏矢量。

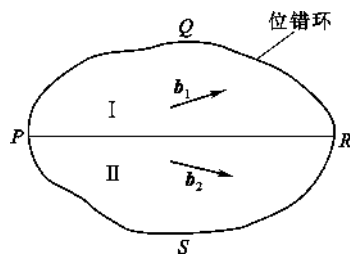


图 3.17 伯氏矢量的守恒性

也可以说,相交于一点的各位错,同时指向节点或同时离开节点时(见图 3.18(b)),各位错的伯氏矢量之和为零,即 $\sum b_i = 0$ 。

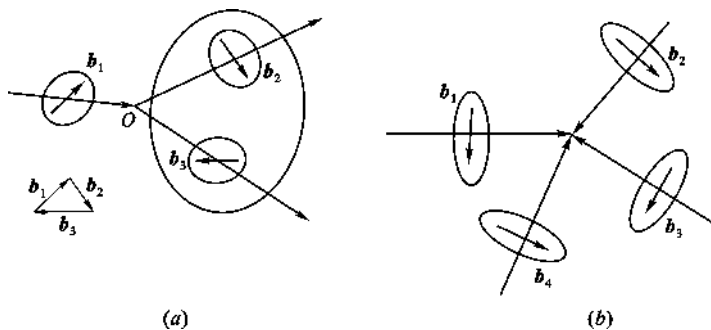


图 3.18 位错线相交示意图

(a) $b_1 = b_2 + b_3$ 的位错交点; (b) 伯氏矢量为零的位错交点

在图 3.18(a)中,围绕伯氏矢量为 b_2 、 b_3 的两位错,做一个大的伯氏回路。如果由此回路所得的伯氏矢量为 b ,则 b 应是两条位错线的畸变的总和,即 $b = b_2 + b_3$ 。将此回路向左以晶格间距位移,直到包含伯氏矢量为 b_1 的位错线,若沿途没有与其他位错相遇,则应有 $b = b_1$ 。于是有 $b_1 = b_2 + b_3$,即 $b_1 - (b_2 + b_3) = 0$ 。若 b_2 、 b_3 也指向节点时, $b_1 + b_2 + b_3 = 0$ 。

3.3.3.3 位错线的连续性及位错密度

(1) 位错线的连续性

位错线不可能中断于晶体内部。在晶体内部,位错线要么自成环状回路,要么与其他位错相交于节点,要么穿过晶体终止于晶界或晶体表面。此性质称为位错线的连续性。

【例 3.7】 试证明位错线不可能中断于晶体内部。

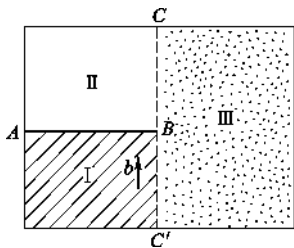


图 3.19 位错线连续性的证明

【证明】 设伯氏矢量为 b 的位错 AB 中断于晶体内的 B 点,如图 3.19 所示。AB 线两侧的 I 区是已滑移区,II 区是未滑移区,则 AB 线未涉及的 III 区只能为如下两种情况之一:如果为已滑移区,则 II - III 区的界线 BC 必定是一段位错线;如果为未滑移区,则 I - III 区界线 BC',必定是一段位错线。

以上两种情况都说明,无论是 BC 或者 BC',也不管它们是什么形状,都是位错线,并且是 AB 伸向晶体表面的延续线,伯氏矢量也为 b ,即与 AB 为同一条位错线。这就证明了位错线不能中断于晶体内部。

(2) 位错密度

位错密度是衡量晶体中位错的多少、单晶质量的好坏、晶体变形性大小的一个物理量。定义单位体积内位错线的总长度为位错密度 ρ (单位为 cm^{-2}),即:

$$\rho = \frac{L}{V} \quad (3.49)$$

式中 L ——位错线总长度;

V ——晶体体积。

若位错线是直线,而且是平行地从晶体一面到另一面,则位错密度等于垂直于位错线的单

位截面积中穿过的位错线的数目,即:

$$\rho = \frac{n \cdot l}{S \cdot l} = \frac{n}{S} \quad (3.50)$$

式中 l ——晶体长度;

n ——位错线数目;

S ——晶体截面面积。

晶体中的位错密度可以通过透射电镜、X射线、金相显微镜或其他方法测量。一般退火金属晶体中 ρ 为 $10^4 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 数量级,经剧烈冷加工的金属晶体中, ρ 为 $10^{12} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 。

3.3.4 位错的应力场与应变能

位错周围晶体发生不同程度的畸变,存在应力与应变能。要定量描述位错附近的应力场和应变能,需要建立一定的数学物理模型。目前,处理这些问题均采用连续弹性介质模型,对晶体作了如下假设:(1) 完全服从虎克定律,即不存在塑性变形;(2) 是各向同性的;(3) 是连续介质,不存在结构间隙。虽然这种假设与实际晶体有较大出入,但由这种简化模型建立的弹性力学函数,除了对位错中心存在严重畸变区域(此处变形大,超出弹性范围)不适应外,对大部分存在弹性变形的点阵区域都是适应的。通过电子论推算,位错中心区的应变能仅为总应变能的 $1/15 \sim 1/10$,因此,连续弹性介质模型的计算结果具有广泛的适用性。

3.3.4.1 应力分量与应变分量

(1) 应力分量

应力(单位面积的作用力)为二阶对称张量,有 $3^2 = 9$ 个分量(n 阶张量具有 3^n 个分量)。可分为正应力(与作用面垂直的应力)和切应力(与作用面平行的应力),用符号 σ_{ij} 表示。第一个下标 i 代表应力作用面与 i 垂直,第二个下标 j 代表应力作用方向。 $i=j$ 时为正应力, $i \neq j$ 时为切应力。

介质中任一点的应力状态,在不同坐标系下均可用该点的一个体积元来表示,见图 3.20。根据力学平衡关系,切应力具有对称性质,即 $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$,于是,9 个应力分量中只有 6 个是独立的,其中 3 个正应力,3 个切应力。作用力的正负与坐标轴的正负一致。

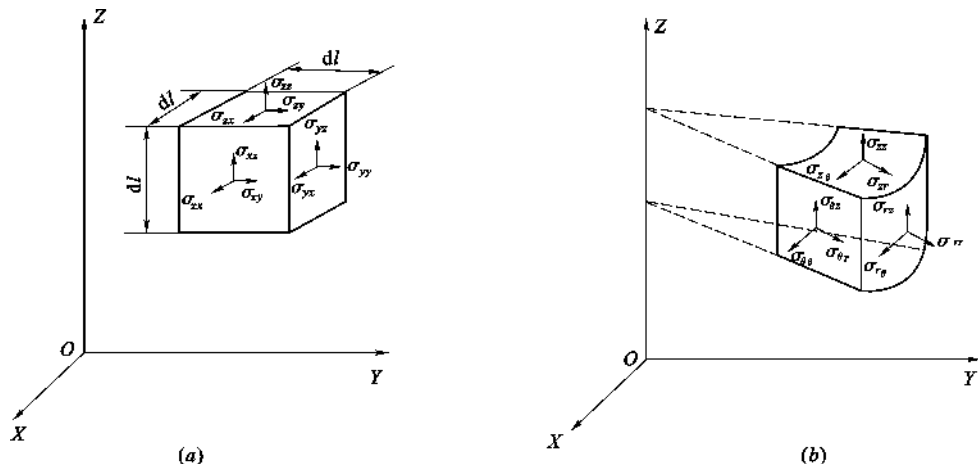


图 3.20 体积元表示的任一点的应力状态

(a) 直角坐标系中的正应力和切应力分量;(b) 圆柱坐标中的正应力和切应力分量

(2) 应变分量

应变(单位长度的伸缩量)也为二阶对称张量,有正应变和切应变之分,以符号 ϵ_{ij} 表示,如图 3.21 所示。其中下标 i 表示应变面与 i 垂直,下标 j 表示应变方向,其正负与轴向一致。同理,9 个应变分量中只有 3 个正应变和 3 个切应变共 6 个分量是独立的。

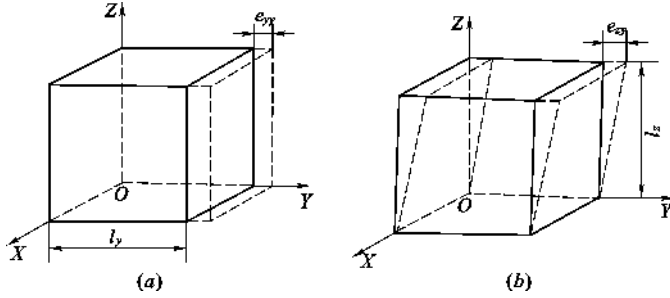


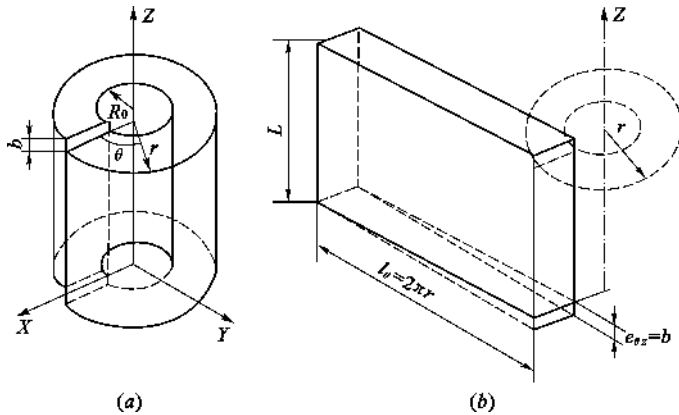
图 3.21 正应变(a)与切应变(b)

$$(a) \epsilon_{yy} = \frac{e_{yy}}{l_y}; (b) \epsilon_{zy} = \frac{e_{zy}}{l_z}$$

注意,在计算应变时,分母中的长度是第一个下标方向的体积元长度,分子中的位移是与第一个下标垂直的面上,沿第二个下标方向的伸缩量。

3.3.4.2 螺位错的应力场

模型:设想有一个各向同性的、长为 L 的弹性空心圆柱体,圆柱体中线选为 Z 轴。先把圆柱体沿 XZ 面切开,再使两个切面沿 Z 轴方向作相对位移 b ,然后把这两个面胶合起来,坐标选取如图 3.22 所示。

图 3.22 螺位错的连续介质模型(a)及距离中心 r 处的体积元的展开图(b)

由于晶体只沿切面作相对滑动,故在圆柱坐标下,位错在 (θ, r, z) 引起的应变只有 $\epsilon_{\theta z} = \epsilon_{z\theta} \neq 0$,其他方向无位移,故 $\epsilon_{\theta\theta} = \epsilon_{rr} = \epsilon_{zz} = 0, \epsilon_{\theta r} = \epsilon_{r\theta} = \epsilon_{zr} = \epsilon_{rz} = 0$ 。

由图 3.22(b)可得,在离开中心 r 处的切应变为:

$$\epsilon_{\theta z} = \epsilon_{z\theta} = \frac{e_{\theta z}}{l_\theta} = \frac{b}{2\pi r} \quad (3.51)$$

根据虎克定律,位错在 (r, θ) 处的切应力为:

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} = G\epsilon_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (3.52)$$

其他应力分量均为零,即 $\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{rr} = \sigma_{zz} = 0, \sigma_{\theta r} = \sigma_{r\theta} = \sigma_{zr} = \sigma_{rz} = 0$ 。式(3.52)表明,离位错中心越近,切应力越大,但该式不适应于位错中心严重畸变区,因为 $r \rightarrow 0$ 时, $\sigma_{\theta z} \rightarrow \infty$ 。

若用直角坐标表示,则为:

$$\sigma_{zx} = \sigma_{xz} = -\sigma_{z\theta} \sin\theta = -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (3.53)$$

$$\sigma_{zy} = \sigma_{yz} = \sigma_{z\theta} \cos\theta = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2} \quad (3.54)$$

其他应力分量都为零。

螺位错应力场的特点为:

(1) 只有切应力分量,正应力分量全为零,这表明螺位错不引起晶体的膨胀或收缩。

(2) 切应力与 b 成正比,与 r 成反比,与 z, θ 无关,说明切应力是轴对称的,即 r 相同的柱面上切应力相等,且垂直于位错线的任一截面上应力分量均相同。

3.3.4.3 刃位错的应力场

模型:把弹性空心圆柱体切开,将切面两侧相对移动距离 b 后再胶合起来,如图 3.23 所示,即得刃位错的连续弹性介质模型。

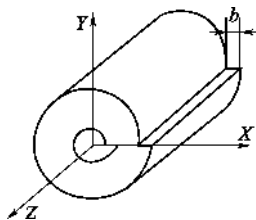


图 3.23 刃位错的连续介质模型

由图 3.23 模型可知,形成位错时,晶体中原子在 X, Y 轴方向有位移,而 Z 轴方向无位移,且 X, Y 轴方向的位移不随 Z 坐标变化,故属于平面应变问题。需要求解的应力分量有 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ 和 σ_{xy} ,其他应力分量为零。由经典弹性力学方法可以推得直角坐标:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \sigma_{xy} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.55)$$

式中 ν ——泊松比;

G ——剪切弹性模量;

b ——伯氏矢量的模。

圆柱坐标:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= \sigma_{\theta\theta} = \frac{-Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r} \\ \sigma_{zz} &= \frac{-2Gb\nu}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r} \\ \sigma_{r\theta} &= \sigma_{\theta r} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r} \end{aligned} \right\} \quad (3.56)$$

由该组公式可知:

(1) 刃位错的应力场中既有正应力又有切应力,各应力分量的大小与伯氏矢量的模 b 成正比。

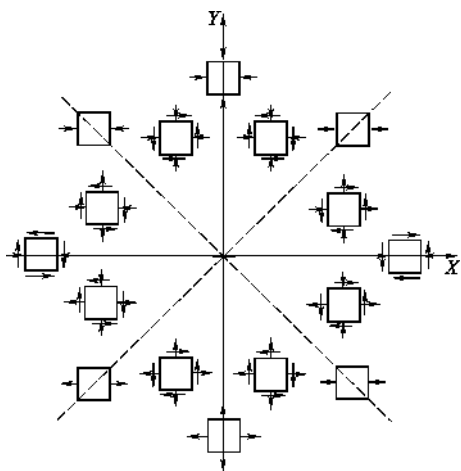


图 3.24 刃位错的应力场及应力分量的符号
与分布(压应力为“-”,拉应力为“+”)

上述公式中适应于离位错中心和晶体表面较远的区域。

3.3.4.4 位错的应变能

位错使其周围点阵畸变,点阵能量增加,点阵所增加的能量即为位错的应变能。位错应变能包括两部分:① 位错核心能,在位错核心几个原子间距 $r_0 = 2|b| = 2b$ 以内的区域,滑移面两侧原子间的错排能即相当于位错核心能。由于位错中心处原子位移太大,线弹性理论不适应,不能采取连续介质模型,而需要借助于点阵模型(如派-纳(Peierls-Nabarro)模型)直接考虑晶体结构和原子间的相互作用。据估计,错排能约占位错能的 $\frac{1}{10}$ 。② 弹性应变能,在位错核心区以外,长程应力场作用范围所具有的能量,约占位错能的 $\frac{9}{10}$ 。这里主要讨论位错的弹性应变能。

(1) 螺位错的弹性应变能

根据弹性理论,单位体积弹性物体的应变能(W/V),与此物体所产生的所有应力分量(σ_{ii} 、 σ_{ij})及其相应的应变分量(ϵ_{ii} 、 ϵ_{ij})的关系为:

$$\frac{W}{V} = \frac{1}{2} \sum (\sigma_{ii}\epsilon_{ii} + \sigma_{ij}\epsilon_{ij}) \quad (3.57)$$

对于螺位错,由于其正应力和正应变为零,只有 $\sigma_{\theta z}$ 和 $\epsilon_{\theta z}$ 这一对切应力和切应变,故单位体积的应变能为:

$$\frac{W}{V} = \frac{1}{2} \sigma_{\theta z} \cdot \epsilon_{\theta z} \quad (3.58)$$

根据式(3.51) $\epsilon_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r}$, 式(3.52) $\sigma_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$, 得到螺位错周围半径为 r 、厚度为 dr 、长度为 L 的管状体积元的应变能为:

$$dW = \frac{1}{2} \sigma_{\theta z} \cdot \epsilon_{\theta z} \cdot dV = \frac{1}{2} \frac{Gb}{2\pi r} \cdot \frac{b}{2\pi r} \cdot d(2\pi r dr L) = \frac{Gb^2}{4\pi r} \cdot L \cdot dr \quad (3.59)$$

设位错核心半径为 r_0 , 位错应力场作用范围半径为 R , 则单位长度螺位错的弹性应变能

(2) 应力是 x 、 y 的函数,与 z 无关,即垂直于位错线的任一截面上应力分量均相同。在 xy 平面上,正应力对称于 Y 轴,即对称于多余半原子面,且任一位置均有 $|\sigma_{xx}| > |\sigma_{yy}|$ 。如图 3.24 所示。

(3) 在滑移面($y=0$)上,正应力为零,只有切应力 σ_{yx} ,且切应力取得极大值。

(4) 在滑移面以上($y>0$),即含有多余半原子面的一侧, $\sigma_{xx} < 0$, 晶体受压;在 $y < 0$ 处, $\sigma_{xx} > 0$, 晶体受拉。

(5) 在 $x=0$ 或 $|x|=|y|$ 处,即在半原子面上或与滑移面成 45° 的晶面上,无切应力。

(6) 在 $|x|=|y|$ 处, $\sigma_{yy}=0$, 只有 σ_{xx} 。当 $y>0$ 且 $y>x$ 时, $\sigma_{yy} < 0$; 当 $y>x$, $y < -x$, $y < 0$ 时, σ_{yy} 也为负值。

为：

$$W_s = \frac{W}{L} = \frac{1}{L} \int_{r_0}^R \frac{Gb^2}{4\pi} \cdot L \cdot \frac{dr}{r} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (3.60)$$

若取 $r_0 = 2b$, $R = 2000b$, 则单位长度应变能 $W_s \approx \frac{Gb^2}{2}$ 。对于 Fe, $G \approx 0.7 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$, $b = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, $W_s \approx 3 \times 10^{-9} \text{ J/m}$, 假定 1m 长的位错线含 3×10^9 个原子, 则 $W_s \approx 10^{-18} \text{ J/原子} \approx 6 \text{ eV/原子}$ 。实验测定各种金属的位错线长度为一个原子间距时, 其弹性应变能在 $3 \sim 10 \text{ eV}$ 范围内, 故上述理论估算值与实验值相符。

(2) 刃位错的弹性应变能

刃位错是在切应力作用下形成的, 因此可以认为, 在弹性体内“产生”一个位错所需要的功等于该位错的应变能。

已知

$$\sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r}$$

在滑移面上, $\theta = 0^\circ$, 则单位长度刃位错的应变能为：

$$W_e = \frac{1}{2} \frac{1}{L} \int_{r_0}^R \sigma_{r\theta} \cdot L dr \cdot b = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \ln \frac{R}{r_0} \quad (3.61)$$

积分号前的 $\frac{1}{2}$ 是因为形成刃位错的过程中切应力是由零逐步达到 $\sigma_{r\theta}$, 故取其平均值。与 (3.60) 式相比, $W_e = \frac{W_s}{(1-\nu)}$ 。对于一般金属, 其泊松比 $\nu \approx \frac{1}{3}$, 所以 $W_e = \frac{3}{2} W_s$, 即刃位错的弹性应变能比螺位错的弹性应变能大 50%。

(3) 混合位错的弹性应变能

由于混合位错可以分解成螺位错和刃位错, 相应的伯氏矢量的分量分别为 $b\cos\varphi$ 和 $b\sin\varphi$, 将它们代入各自的应变能公式并叠加起来得：

$$W_{\text{混}} = \frac{Gb^2 \cos^2\varphi}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \sin^2\varphi}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0} \quad (3.62)$$

式中 $\frac{1}{K} = \frac{\sin^2\varphi}{1-\nu} + \cos^2\varphi$, K 表示混合位错分解时的角度因素, 其值为 $1 \sim 0.75$, 即从螺位错时 $K = 1$, 至刃位错时 $K = 1-\nu$ 。

在计算中, 常对 r_0 、 R 取近似的估计值。 r_0 是位错核心半径, 近似为 $(1 \sim 2)b$ 。 R 是位错应力场最大作用范围半径, 在实际晶体中, 它是个有限量。因为晶体中同时存在着很多位错, 异号位错应力场相接触后可以互相抵消, 因此, 一个位错应力场最大作用范围半径应为位错间平均距离的一半。例如, 退火晶体的位错密度范围为 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$, 则 $R = 10^{-4} \text{ cm}$ 。

由上述分析可以得出如下结论：

① 位错的应变能包括两部分： $W_{\text{tot}} = W_{\text{core}} + W_{\text{el}}$, 位错的弹性应变能 $W_{\text{el}} \propto \ln R$, 即随 R 缓慢地增加, 所以位错具有长程应力场。位错核心能 W_{C} 小于总能量的 $1/10$, 故常可忽略。

② 位错的能量是以单位长度的能量来定义的, 故两点间直线位错比弯曲位错具有更低的能量, 即直线位错更稳定。

③ 位错的弹性应变能可进一步简化为一个简单的函数式： $W = \alpha Gb^2$ 。其中系数 α 由位错的类型、密度 (R 值) 决定, 其值的范围为 $0.5 \sim 1.0$ 。此式更为直观地反映出位错弹性应变能

比例于 b^2 的特点。因此, b 的大小是分析位错组态、判断位错稳定性的一个重要依据。位错的应变能越低, 其组态越稳定, 所以晶体(金属)中的位错趋向于伯氏矢量最小的组态。由此可以理解滑移方向总是原子的密排方向。

3.3.5 位错的运动

晶体在外力作用下变形的过程, 可以说是位错滑移区不断扩大的过程。这个过程是通过位错线的相应运动完成的。位错运动包括位错的滑移和位错的攀移(爬移)。

3.3.5.1 位错的滑移

位错滑移是指在外力作用下, 位错线在其滑移面(即位错线和伯氏矢量 b 构成的晶面)上的运动, 结果导致晶体永久变形。滑移是位错运动的主要方式。

(1) 位错滑移的机理

位错的滑移是通过位错线上的原子在外力作用下发生移动实现的。位错周围晶格畸变大, 原子偏离平衡位置, 在外力作用下很容易发生移动, 这一性质称为位错的易动性。

图 3.25 中, 对含有刃位错的晶体施加切应力 τ , 切应力方向平行于伯氏矢量。位错周围原子只要移动一个很小的距离, 就可使位错从位置 Q 移动到位置 Q' 。如果外力继续作用, 位错将继续向前移动。这个模型, 把滑移面上、下两层晶面上原子的相对平移, 简化为上、下两列原子的相互平移。这样, 位错在滑移时, 并不像完整晶体的滑移那样, 需要整排(代表整个晶面)的原子一起顺着外力方向移动一个原子间距, 而是通过位错线或位错附近的原子逐个移动很小的距离完成的。显然, 推动一列原子比同时推动许多列原子所需要的外力要小得多; 另外, 推动一个位错线上的原子比推动一个处于平衡位置上的原子所需要的外力要小得多。使位错移动所需要的分切应力: $\tau_c \approx \frac{2Gb}{l}$, 其中 G 为剪切模量, b 为伯氏矢量的值, l 为位错线的长度。位错的滑移模型揭示了晶体的实际切变应力与晶体的理论切变强度相差悬殊的内在原因。

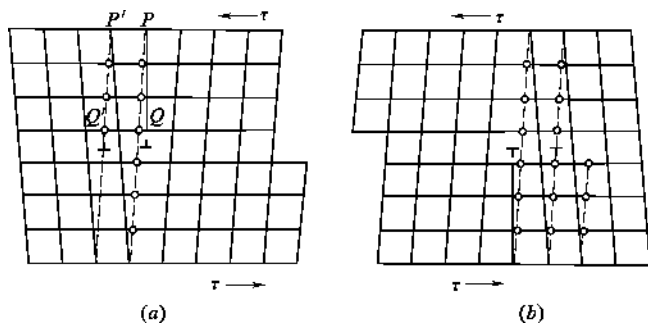


图 3.25 刃位错的滑移

(a) 正刃位错滑移方向与外力方向相同; (b) 负刃位错滑移方向与外力方向相反

螺位错在外力作用下的滑移如图 3.26 所示, 在外力 τ 作用下, 原子从虚线位置移动到实线位置, 位错线从 EF 移动到 $E'F'$, 完成了一步滑移。外力继续作用, 位错线逐步向左移动, 直到位错线达到晶体表面为止。

(2) 位错的滑移特点

位错滑移面与晶体滑移面的关系:

位错滑移是在其滑移面上进行的。位错线与其伯氏矢量构成的晶面称为该位错的滑移面,亦称可滑移面。晶体的滑移面通常是指晶体中的原子密排面。在密排晶面上,位错的滑移容易进行。所以,晶体的滑移面又叫位错的易滑移面。位错的可滑移面与晶体的滑移面是有区别的,因为晶体中的位错线并不一定刚好在晶体的滑移面上。

刃位错的位错线与其伯氏矢量 \mathbf{b} 垂直,它们只能构成一个晶面,因此,对于给定的刃位错,只有一个确定的可滑移面。如果这个可滑移面正好与晶体的滑移面重合,则滑移在很小的外力作用下便很容易进行;如果可滑移面不是晶体的滑移面,则需要很大的外力推动才能进行滑移。

螺位错的位错线与其伯氏矢量 \mathbf{b} 平行,因此,由它们构成的位错的可滑移面有无限多个。但对于给定晶体,这些可滑移面中的易滑移面仍是有限的,因此,螺位错也只能在有限的晶面上滑移。

混合位错的滑移面就是位错线所在的晶面,即刃位错分量的可滑移面。

位错的滑移方向:

不同类型的位错在外力作用下滑移的方向如图 3.27 所示。由图 3.27 可以看出:位错线的滑移方向总是该位错的法线方向,即与位错线的切线垂直的方向;位错的伯氏矢量 \mathbf{b} 总是平行于外力方向。

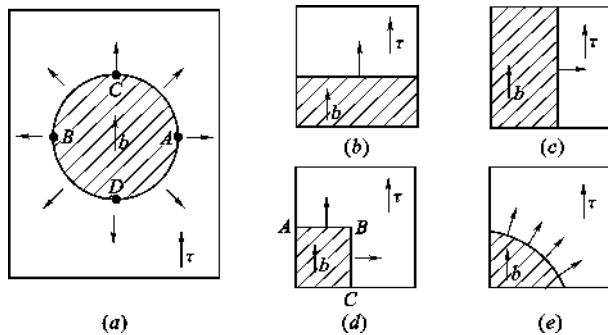


图 3.27 不同类型位错的滑移方向

(a) 位错环; (b) 正刃位错; (c) 左螺型位错

(d) 折线位错(AB 段正刃位错,BC 段左螺型位错); (e) 混合位错

图 3.27(a) 为一个位错环, A、B 两点分别为左、右螺型位错, 在外力 τ 的作用下分别向右、向左滑移; C、D 两点的位错分别为正负刃位错, 在同一外力 τ 作用下分别向上、向下运动; 其他各点为混合位错, 均沿其法线方向向外运动。直到位错线扫过整个晶面, 到达晶体表面为止。

综上所述, 位错滑移方向、晶体滑移方向、外力方向及伯氏矢量 \mathbf{b} 之间存在下列关系:

- ① 刃位错滑移方向与外力 τ 及伯氏矢量 \mathbf{b} 平行, 正、负刃位错滑移方向相反。
- ② 螺位错滑移方向与外力 τ 及伯氏矢量 \mathbf{b} 垂直, 左、右螺型位错滑移方向相反。

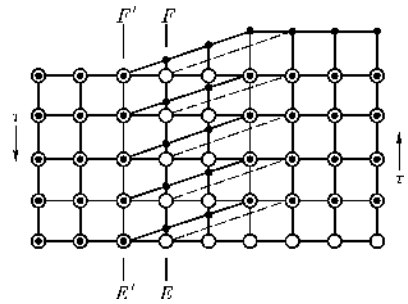


图 3.26 螺位错的滑移
斜虚线: 滑移前; 斜实线: 滑移后;

• 上层原子位置: ○ 下层原子位置

- ③ 混合位错滑移方向与外力 τ 及伯氏矢量 \mathbf{b} 成一定角度(即沿位错线法线方向滑移)。
- ④ 晶体的滑移方向与外力 τ 及位错的伯氏矢量 \mathbf{b} 相一致,但并不一定与位错的滑移方向相同。

图 3.28 示意出位错滑移与晶体滑移的关系。由图 3.28 可以看出,一个伯氏矢量为 \mathbf{b} 的位错线扫过整个滑移面后,晶体即发生了一个矢量为 \mathbf{b} 的滑移,其滑移量的大小和方向均与 \mathbf{b} 相同,而与位错线滑移的距离、方向无关。

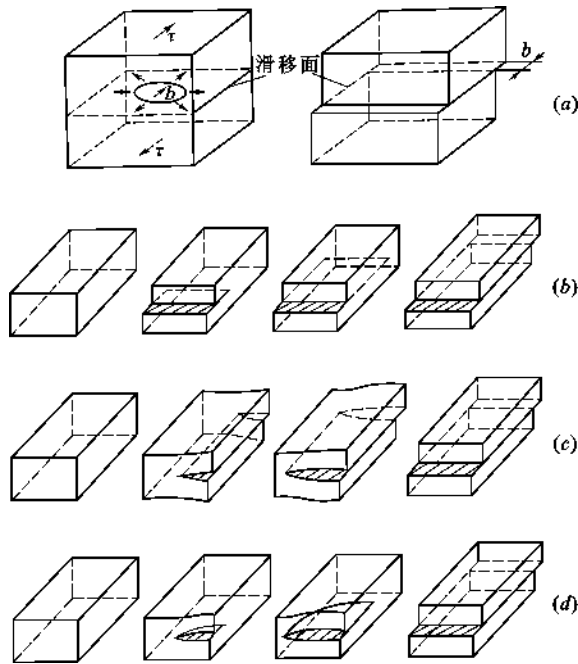


图 3.28 位错滑移与晶体滑移的关系(反映出位错滑移引起晶体滑移)
(a) 位错环;(b) 刃位错;(c) 螺位错;(d) 混合位错

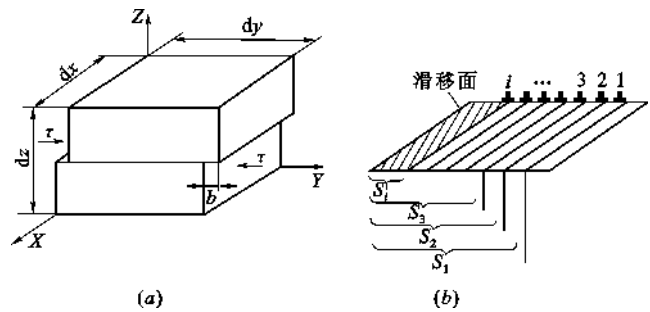


图 3.29 位错滑移量与晶体滑移量关系的计算模型
(a) 小晶体元;(b) 第 i 个位错在滑移面上滑移时扫过的面积

(3) 位错滑移量与晶体滑移量的关系

设有一个小晶体元,在 X 、 Y 、 Z 轴方向的长度分别为 dx 、 dy 、 dz ,如图 3.29 所示,其中位错的滑移面与 Z 轴垂直,滑移方向为 Y 轴方向,位错的伯氏矢量为 \mathbf{b} 。

当一个位错扫过滑移面之后,小晶体元上、下两部分相对滑移了 b 距离,产生的切应变为:

$$\epsilon_i = \frac{b}{dz} \quad (3.63)$$

如果 N 个位错同时滑移,第 i 个位错扫过的面积为 S_i 时,则它所引起的变形量为:

$$\delta_i = \frac{S_i}{dx \cdot dy} \cdot b \quad (3.64)$$

则 N 个位错引起的总变形量 δ 为:

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^N S_i}{dx \cdot dy} \cdot b \quad (3.65)$$

设滑移面上位错线的平均长度为 l ,当位错移动的平均距离为 Δy 时, N 个位错扫过的总面积为 $\sum_{i=1}^N S_i = Nl \cdot \Delta y$,则它们引起的晶体总变形量为:

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^N S_i}{dx \cdot dy} \cdot b = \frac{Nl \cdot \Delta y}{dx \cdot dy} \cdot b \quad (3.66)$$

总的切应变为:

$$\epsilon = \frac{\delta}{dz} = \frac{Nl \cdot \Delta y}{dx \cdot dy \cdot dz} \cdot b = \rho \cdot \Delta y \cdot b \quad (3.67)$$

式中 ρ ——位错密度(即单位体积位错线的总长度)。

此式将宏观的塑性变形量与位错密度和位错运动的平均距离定量地联系起来。

式(3.67)两边对时间求导,可得出晶体宏观上的切应变速率 $\dot{\epsilon}$ 与位错滑移的平均速度 \bar{v} (可以利用实验方法如腐蚀坑法测出)之间的关系:

$$\dot{\epsilon} = \rho b \bar{v} \quad (3.68)$$

(4) 位错滑移的晶格阻力——派-纳力(Peierls-Nabarro Stress)

在实际晶体中,位错滑移会遇到多种阻力,其中最基本的固有的阻力是晶格(点阵)阻力。因为位错中心存在着极大的畸变,当位错滑移时,必然要伴随着点阵原子的重新排列,这就需要克服一定的能垒。这种能垒来源于位错滑移时,其核心区原子组态发生周期性变化,引起位错核心能量(即错排能)周期性变化的结果。这种因晶格周期性而产生的阻力称为点阵阻力。派尔斯(Peierls)和纳巴罗(Nabarro)计算了单位长度位错线用法时的晶格阻力。

派尔斯和纳巴罗考虑了单位长度位错线附近,滑移面上(A层)、下(B层)两层原子面上各原子偏离平衡位置时势能的增加,求出位错的总的错排能为:

$$W_{AB} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left[1 + 2\exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) \cdot \cos(4\pi\alpha) \right] \quad (3.69)$$

式中 2ξ ——位错宽度;

α ——表示位错位置的系数,以 a_b 表示位错中心到等同位置的距离(因为位错中心原子畸变严重,其间距与伯氏矢量 b 不完全相等)。

式(3.69)包括两项:

第一项: $W_{AB}^{(1)} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)}$,数值上相当于弹性应变能 W_d 的 1/10。它占错排能的主要部分,但与位置无关。

第二项: $W_{AB}^{(2)} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot 2\exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) \cdot \cos(4\pi\alpha)$, 大约为弹性应变能 W_d 的 1/1000, 数值上虽小, 但它是 α 的周期函数, 反映出位错线在晶格中运动时引起的能量起伏。这是位错运动时受到点阵阻力的来源。

由于 $f = -\frac{\partial W_{AB}}{\partial(\alpha b)} = \frac{2Gb}{1-\nu} \cdot \exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) \cdot \sin(4\pi\alpha)$, (注意: 求导时作了恒等变换, 即 $\cos(4\pi\alpha) = \cos\left[\frac{4\pi}{b}(\alpha b)\right]$ 。)

当 $\sin(4\pi\alpha) = 1$ 时, f 取得极大值, 由此可求得单位长度位错滑移所需的临界切应力(即派-纳力)为:

$$\sigma_{P-N} = \frac{f_{\max}}{b} = \frac{2G}{1-\nu} \cdot \exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) = \frac{2G}{1-\nu} \cdot \exp\left[-\frac{2\pi d}{(1-\nu)b}\right] \quad (3.70)$$

式中 d ——滑移面的面间距;

b ——滑移方向的原子间距, 即伯氏矢量;

$\frac{d}{1-\nu} = 2\xi$ ——位错宽度。

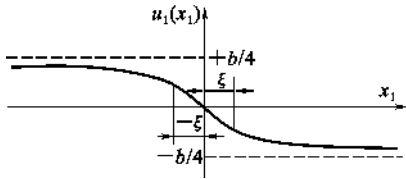


图 3.30 刃位错核心区原子位移与位错宽度

位错宽度 2ξ 是通过下列方式规定的: $x = \pm\infty$, 位错两侧原子的最大位移 $u(x) = \pm \frac{b}{4}$; $x = \pm\xi$ 时,

$u(x) = \pm \frac{b}{8}$, 这时滑移面上的原子错排等于最大错排的一半, 如图 3.30 所示。可以认为, 从位错中心沿滑移面两侧 $\pm\xi$ 范围内是原子严重错排区, 即以此

定义为位错宽度。对一般金属, $\nu = \frac{1}{3}$, 则 $2\xi = 1.5d$, 这说明位错的宽度是很窄的。

通过对式(3.70)的分析可以得出如下结论:

① 派-纳力 σ_{P-N} 随位错宽度(2ξ)呈指数规律敏感地变化, 而位错宽度又与键合性质密切相关。对于共价键和离子键晶体而言, 其位错宽度小, σ_{P-N} 大, 晶体表现出硬而脆的性质。

② 位错滑移的晶格阻力即位错滑移的开动力, 而位错滑移的开动力与晶体开始宏观塑性变形相对应, 故派-纳力本质上就是晶体开始滑移的临界分切应力(或实际强度) τ_c , 尽管二者在数值上会有差异。

③ 晶体结构中密排面的面间距 d 大, 密排方向的伯氏矢量 b 小, 据此可以预期 b/d 为最小时, σ_{P-N} 也最小, 滑移将沿此系统进行。这一判据与大量实验事实相符合。

④ 晶体结构类型不同时, 其位错宽度(2ξ) 也不同, σ_{P-N} 会有较大差异。一般 BCC(体心立方)金属的 2ξ 比 FCC(面心立方)金属小得多, 故 BCC 金属的 τ_c 必然比 FCC 金属大得多。

⑤ 温度越高, 剪切模量 G 越小, 故 σ_{P-N} 也越小。如果位错宽度越小, 则同样的温度变化引起的 σ_{P-N} 变化越大, 或者说, 晶体的强度随温度变化越急剧, 这可能是 BCC 晶体具有确定的塑性-脆性转变温度的原因之一(另一个原因是柯垂尔气团(Cottrell Atmosphere)对位错的钉扎作用随温度变化而急剧变化)。

式(3.70)的应用: 根据式(3.70)估计, 当 $d = b$ 时, 若 $\nu = 0.3 \sim 0.35$, 则 $\sigma_{P-N} \approx 10^{-4}G$, 远低

于理论切变强度($\sigma \approx \frac{1}{30}G$),而与实测值接近,说明位错滑移是容易进行的。除了点阵阻力以外,晶体中各种缺陷,如点缺陷、其他位错、晶界和第二相质点等,对位错运动也会产生阻力。提高金属抵抗塑性变形的能力,就是合理地利用这些因素,给位错运动设置障碍作为主要手段。

3.3.5.2 位错的攀移

位错攀移是指在热缺陷或外力作用下,位错线在垂直其滑移面方向上的运动,结果导致晶体中空位或间隙质点的增殖或减少。刃位错除了滑移外,还可进行攀移运动。攀移的实质是多余半原子面的伸长或缩短。螺位错没有多余半原子面,故无攀移运动。图 3.31 示意出位错的攀移情况。

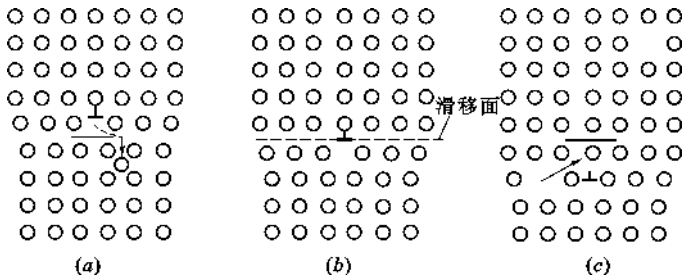


图 3.31 刃位错攀移示意图

(a) 正攀移(半原子面缩短);(b) 未攀移;(c) 负攀移(半原子面伸长)

位错攀移是靠原子或空位的转移来实现的。当原子从多余半原子面下端转移到别处去,或空位从别处转移到半原子面下端时,位错线便向上攀移,即正攀移;反之,当原子从别处转移到多余半原子面下端,或空位从这里转移到别处去时,位错线就向下攀移,即负攀移。攀移矢量大小等于滑移面的面间距。

由于位错攀移需要物质的扩散,因此,不可能整条位错线同时攀移,只能一段一段(或者一个、几个原子)地逐段进行。这样,位错线在攀移过程中就会变成折线,出现割阶($C'C$),如图 3.32 所示。图中刃位错 AB 的一段 AC ,从滑移面 1 向上攀移到滑移面 2 上,使位错线变成了折线 $A'C'CB$ 。随着攀移的进行, $C'C$ 沿着位错线逐渐向 $B'B$ 运动,直到它移过整条位错线时,位错线 AB 才完成一个矢量的攀移,到达 $A'B'$ 。

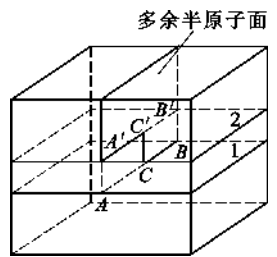


图 3.32 刃位错台阶式攀移

位错的攀移力(使位错发生攀移运动的力)包括两部分:(1) 化学攀移力 F_s ,是指不平衡空位浓度施加给位错攀移的驱动力。(2) 弹性攀移力 F_e ,是指作用于半原子面上的正应力分量作用下,刃位错所受的力。其中压应力能促进正攀移,拉应力则可促进负攀移。

位错攀移的激活能 U_c 由割阶形成的激活能 U_j 及空位的扩散活化能 U_d 两部分所组成。若晶体经过大量塑性变形,因位错交割已形成大量割阶,则 $U_c = U_d$ 。一般 $U_j = 1\text{eV}$,而 U_d 较大,如对 $\alpha\text{-Fe}$, $U_d = 2.5\text{eV}$,室温时 $kT \approx 0.026\text{eV}$,由此可见,在常温下位错靠热激活来攀移是很困难的。但是,在许多高温过程如蠕变、回复、单晶拉制中,攀移却起着重要作用。例如,经塑性变形的晶体,位错无规则地分布在滑移面上,但若加热到一定温度,这些位错会通过攀移

离开原来的滑移面,在位错之间的相互作用下沿纵向排列起来,从而消除大部分的内应力。所以,位错攀移在低温下是难以进行的,只有在高温下才能发生。

在单晶生长中常利用位错攀移来消灭空位。如拉制单晶硅时,首先高速拉制,使单晶中的空位过饱和,然后使生长的单晶逐渐变细,则多余半原子面与空位不断交换而逐渐退出晶体。

位错攀移运动已通过许多实验得到证实。例如,通过薄膜透射电镜观察淬火金属的热回复过程时发现,原来淬火时由空位聚集成片并崩塌所形成的位错环逐步缩小,最终消失。这种位错环由刃位错所组成,其伯氏矢量垂直于位错环所在的平面,只能在垂直于环的柱面上滑移,称为棱柱位错环。这种位错环在环所在的平面上只能攀移,因此环半径的收缩可以肯定是位错的攀移过程。

3.3.5.3 位错运动与晶体体积的关系——保守运动与非保守运动

位错运动会导致晶体变形,但不是所有的位错运动都能引起晶体的体积变化。

设有一个伯氏矢量为 \mathbf{b} 、长度为 $d\mathbf{l}$ 的位错,在法向为 \mathbf{n} 的晶面上扫过 $d\mathbf{s}$ 距离之后,可能引起的体积变化 ΔV 为

$$\Delta V = \mathbf{n} \cdot \mathbf{b} \cdot d\mathbf{l} \cdot d\mathbf{s} \quad (3.71)$$

当 \mathbf{b} 在 \mathbf{n} 方向无分量,即 \mathbf{b} 与 \mathbf{n} 垂直时, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{b} = 0$, 此时, $\Delta V = 0$, 位错运动不引起晶体体积的变化,这类运动称为位错的保守运动,位错的滑移运动属于这种情况。如图 3.33(a) 所示。

如果 \mathbf{b} 在 \mathbf{n} 方向有分量,即 $\mathbf{n} \cdot \mathbf{b} \neq 0$, 则 $\Delta V \neq 0$, 此时位错运动会引起晶体的体积变化,这类运动称为位错的非保守运动。位错攀移时, \mathbf{b} 与滑移面的法线 \mathbf{n} 平行, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{b} \neq 0$, 因此为非保守运动。如图 3.33(b) 所示。

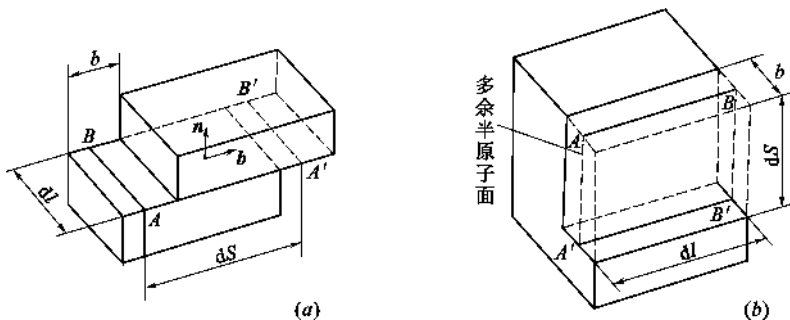


图 3.33 位错运动对晶体体积的影响

(a) 刃位错滑移 $\Delta V = 0$; (b) 刃位错攀移 $\Delta V = \mathbf{b} \cdot d\mathbf{l} \cdot d\mathbf{s}$

3.3.6 位错所受的力

当外力作用于晶体时,外力会通过晶体传递到位错上,同样,晶体中其他缺陷产生的内应力也会传递到位错上,即位错会受到力的作用。正是由于这种力的存在,位错才有可能运动,才有可能发生相互反应。

3.3.6.1 外力场作用在位错上的力

从力学观点来看,当系统中的一个质点移动距离 $d\mathbf{x}$ 时,系统的位能增加 dU ,则有力 $F_x = -\frac{\partial U}{\partial x}$ 沿 x 方向作用在这个质点上。若单位长度位错线移动 $d\mathbf{x}$ 时,系统势能变化为 dE ,则定

义此段位错受力为 $f = -\frac{\partial E}{\partial x}$ 。

外加应力作用于晶体时,位错便沿其法线方向运动,若把位错看作一个实体,其运动意味着是受“力”作用的结果。此力垂直作用在位错线上,称为外加力场作用在位错线上的力,以单位长度位错线上的作用力来表示。这个观念的物理基础是含有位错的系统的位能一般与这个位错的位置有关。

通常采用“同位功”法则(亦称虚功原理)来确定外力场中位错所受的力,其依据是外力使晶体滑移所作的功等于位错线受“力”运动所作的功。

(1) 外加切应力作用在位错上的力——滑移力

假设晶体中有长为 l 的直刃位错,在切应力(作用下滑移了 ds 的距离,如图 3.34 所示。这段位错运动的结果,使晶体中的面积沿滑移面产生了滑移,其滑移量为 b ,因此,切应力对晶体所作的功为:

$$W = \tau(l \cdot ds) \cdot b$$

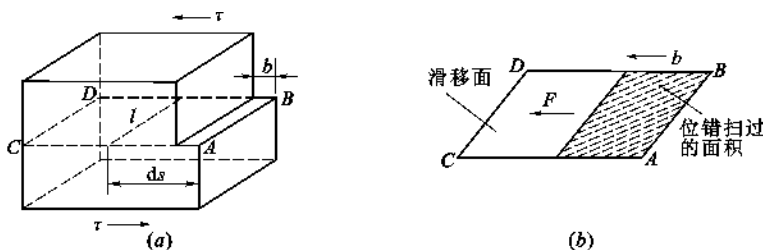


图 3.34 刃位错所受的力

另一方面,位错的移动可以想象是受了力 F 的作用,使其移动了 ds ,则此力使位错移动所作的功为:

$$W' = F \cdot ds$$

这两种功应相等,即

$$F = l \cdot \tau b$$

则单位长度位错线所受的力为

$$f = \frac{F}{l} = \tau b \quad (3.72)$$

对于螺位错(见图 3.35),可以得到与式(3.72)相同的结果。

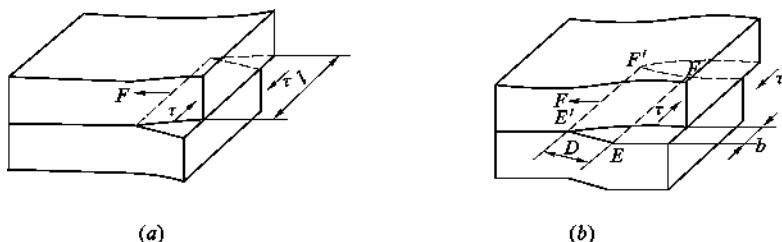


图 3.35 螺位错所受的力

由此可见,外加切应力 τ 沿滑移面的 b 方向作用时,相当于位错线受到力 f 的作用,其大小为 τb ,方向处处与位错线垂直并指向未滑移区。由于同一位错线上各点的伯氏矢量的模 b

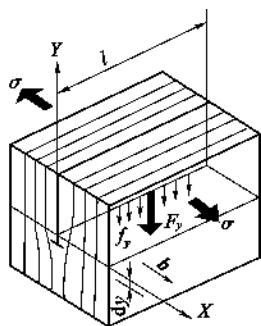


图 3.36 刃位错的攀移力

相同,所以当外加切应力均匀作用于晶体上时,位错线上各点所受的力是相同的。

(2) 正应力作用在位错上的力——攀移力

如果在伯氏矢量 b 方向上作用一正应力分量 σ ,显然位错不会沿滑移面滑移,但对刃位错而言,它可以在垂直于滑移面的方向移动,即发生攀移,如图 3.36 所示。此时单位长度位错线所受的力为

$$f_{\text{climb}} = -\frac{1}{l} \left(\frac{\partial E}{\partial y} \right) = -\frac{1}{l} \cdot \frac{\sigma(l \cdot dy)b}{dy} = -\sigma b \quad (3.73)$$

式中负号表示 σ 为拉应力时, f_c 指向下;而 σ 为压应力时,则 f_c 指向上。

(3) 一般应力场 σ_{ij} 对位错的作用力

如果位错线处在一般应力场 σ_{ij} 中,假设位错线的取向为 Z 轴的正向, Y 轴垂直于滑移面,即 b 在 xoz 平面上,如图 3.37 所示。这时,6 个应力分量中只有 σ_{yx} 、 σ_{xx} 对刃位错分量 b_x 有作用, σ_{yz} 、 σ_{xz} 对螺位错分量 b_z 有作用,可以算出位错线所受的力为:

$$\begin{aligned} f &= [(f_x)_e + (f_x)_s]_i + [(f_y)_e + (f_y)_s]_j \\ &= (\sigma_{yx}b_x + \sigma_{yz}b_z)_i - (\sigma_{xx}b_x + \sigma_{xz}b_z)_j \end{aligned} \quad (3.74)$$

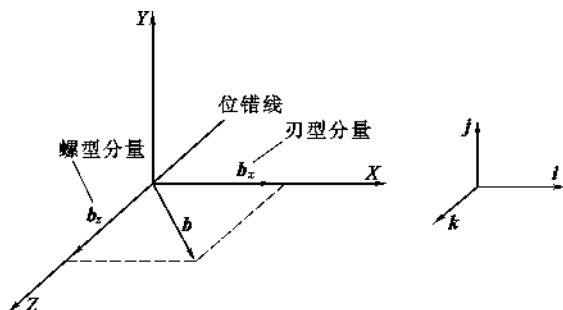
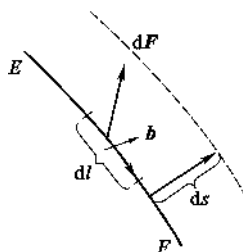


图 3.37 建立式(3.74)时任意选取的位错组态

在更一般的情况下,任意形状的混合位错,在复杂的应力状态(即应力分量均为坐标的函数) σ_{ij} 下,位错的各段线元受力可能不相同,且是位置的函数。但每段线元所受的力总是和该段线元垂直,并且可以分解为两个分量,一个使线元滑移,一个使线元攀移。

图 3.38 任意位错线 \widehat{EF} 在 σ_{ij} 作用下的受力分析

设位错线 \widehat{EF} 是任意曲线,其伯氏矢量为 b ,如图 3.38 所示。取其线元 $d\mathbf{l}$,在应力场 σ_{ij} 作用下,移动了 $d\mathbf{s}$,扫过的面积为 $(d\mathbf{l} \times d\mathbf{s})$,位错扫过该面时,面的两侧产生相对位移 b ,因此,应力场所作的功等于该面上所受的力乘以位移量 b ,即

$$\begin{aligned} dW &= [\sigma_{ij} \cdot (d\mathbf{l} \times d\mathbf{s})] \cdot b = [(b \cdot \sigma_{ij}) \times d\mathbf{l}] \cdot d\mathbf{s} \\ &= [(\sigma_{ij} \cdot b) \times d\mathbf{l}] \cdot d\mathbf{s} \end{aligned}$$

另一方面,此功也可以看作是位错线受力 $d\mathbf{F}$ 作用后位移 $d\mathbf{s}$ 所作的功,即 $dW = d\mathbf{F} \cdot d\mathbf{s}$,所以有, $d\mathbf{F} = (\sigma_{ij} \cdot b) \times d\mathbf{l}$,则单位长度位错线上所受的力 f 为

$$f = \frac{d\mathbf{F}}{dl} = (\sigma_{ij} \cdot b) \times \zeta$$

由于 σ_{ij} 是二阶张量,故上式也可以写成

$$\mathbf{f} = \frac{d\mathbf{F}}{dl} = (\boldsymbol{\sigma}_{ij} \cdot \mathbf{b}) \times \boldsymbol{\zeta} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix} \times \boldsymbol{\zeta} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ M_x & M_y & M_z \\ \zeta_x & \zeta_y & \zeta_z \end{vmatrix} \quad (3.75)$$

式中 $\begin{cases} M_x = \sigma_{xx}b_x + \sigma_{xy}b_y + \sigma_{xz}b_z \\ M_y = \sigma_{yx}b_x + \sigma_{yy}b_y + \sigma_{yz}b_z \\ M_z = \sigma_{zx}b_x + \sigma_{zy}b_y + \sigma_{zz}b_z \end{cases}$; $\zeta_x, \zeta_y, \zeta_z$ 是位错线的单位矢量 $\boldsymbol{\zeta}$ 在坐标轴上的投影; b_x, b_y, b_z 是伯氏矢量 \mathbf{b} 在坐标轴上的投影。

式(3.75)即位错受力的普遍公式,也称为 Peach-Koehler 公式。式中的 \mathbf{f} 是应力场 $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$ 作用在所论线元 $d\mathbf{l}$ 处单位长度位错线上的总力,它可以分解为沿坐标轴方向的三个分量 f_x, f_y, f_z ,也可以分解为引起位错滑移的分量 f_g 和引起位错攀移的分量 f_c 。

若滑移面法线的单位矢量为 $\mathbf{e} \left(\mathbf{e} = \frac{\mathbf{b} \times \boldsymbol{\zeta}}{|\mathbf{b} \times \boldsymbol{\zeta}|} \right)$,则垂直于滑移面的攀移力为:

$$f_c = (\mathbf{f} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e} \quad (3.76)$$

滑移面上的滑移力为:

$$\mathbf{f}_g = \mathbf{f} - (\mathbf{f} \cdot \mathbf{e}) \cdot \mathbf{e} = [(\boldsymbol{\sigma}_{ij} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{e}] (\mathbf{e} \times \boldsymbol{\zeta}) \quad (3.77)$$

即滑移力大小为 $(\boldsymbol{\sigma}_{ij} \cdot \mathbf{b}) \cdot \mathbf{e}$,方向为 $(\mathbf{e} \times \boldsymbol{\zeta})$ 。

若直位错线放在 Z 轴,则 $\zeta_x = \zeta_y = 0, \zeta_z = 1$; Y 轴垂直于滑移面,则 $b_y = 0$ 。将这些条件代入式(3.75)即可得到式(3.74)。

3.3.6.2 位错的线张力

由于位错具有应变能,所以位错线有尽量缩短长度或自动变直的趋势,这表明存在一个沿着位错线作用的力,此力即位错的线张力(T)。线张力是一种组态力,定义为使位错线增加单位长度所需要的能量,所以线张力在数值上等于单位长度位错线的应变能,即:

$$T = W = \alpha G b^2$$

对于直线位错,取 $\alpha = 1$;对弯曲位错,取 $\alpha = \frac{1}{2}$ 。

外加切应力 τ 作用在长度为 ds 的位错线上,使位错线变为曲率半径为 R 的曲线,此时位错线受到的滑移力 $F_d = \tau b \cdot ds$,而位错线张力将产生一恢复力 F' ,力图使位错线变直,二者达成平衡时, $F_d = F' = 2T \sin \frac{d\theta}{2}$,如图 3.39 所示。

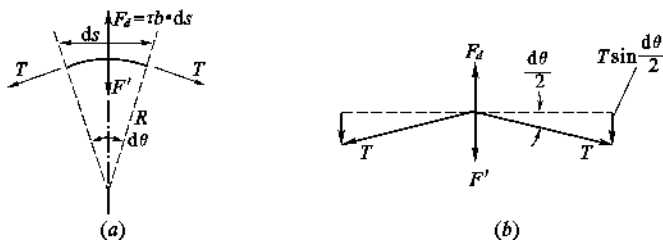


图 3.39 位错弯曲时因线张力引起的阻力

由于 $ds = R \cdot d\theta$,当 $d\theta$ 很小时, $\sin \frac{d\theta}{2} \approx \frac{d\theta}{2}$,所以, $\tau b \cdot ds = T \cdot \frac{ds}{R}$,于是,

$$\tau = \frac{T}{bR} = \frac{Gb}{2R} \quad \left(\because T \approx \frac{Gb^2}{2} \right) \quad (3.78)$$

式(3.78)表明,使位错弯曲所需的切应力与位错的曲率半径 R 成反比,即曲率半径越小,则要求与之平衡的切应力越大。这个结论在分析位错的弗兰克-瑞德(Frank-Read)增殖机理时会用到。

3.3.6.3 位错间的相互作用力

从能量观点来看,两个位错之间相互作用时,根据情况不同,或者排斥或者吸引,其趋势是降低总的弹性应变能。因为位错周围存在应力场与应变能,故任何一个位错周围的应力场都会对其附近的其他位错产生作用,即两个位错之间存在相互作用力。作用力的大小可通过式(3.75)来计算。

(1) 两个平行螺位错之间的交互作用力

设两条位错线的正向平行于 Z 轴,伯氏矢量为 \mathbf{b}_1 的螺位错在 Z 轴上, \mathbf{b}_2 的螺位错在距原点 (x, y) 的坐标处,见图 3.40,根据式(3.75)有

$$\begin{aligned} \mathbf{f} &= (\boldsymbol{\sigma}_1 \cdot \mathbf{b}_2) \times \boldsymbol{\zeta}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \sigma'_{xz} \\ 0 & 0 & \sigma'_{yz} \\ \sigma'_{zx} & \sigma'_{zy} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ b_2 \end{pmatrix} \times (0 \ 0 \ 1) \\ &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \sigma'_{xz} b_2 & \sigma'_{yz} b_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \sigma'_{yz} \cdot b_2 \cdot \mathbf{i} - \sigma'_{xz} \cdot b_2 \cdot \mathbf{j} \end{aligned}$$

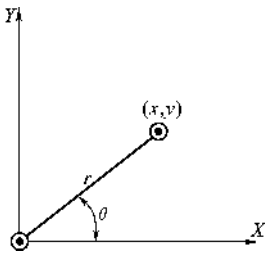


图 3.40 平行螺位错间的相互作用

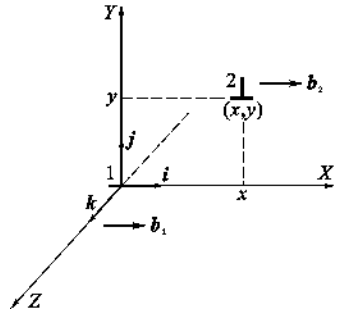


图 3.41 两个平行刃位错间的作用力

所以

$$\left. \begin{aligned} f_x &= \sigma'_{yz} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2} \\ f_y &= -\sigma'_{xz} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.79)$$

在圆柱坐标下

$$f_r = \sigma_1 \cdot b_2 = \sigma_{\theta z} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r} \quad (3.80)$$

(2) 两个平行的刃位错间的交互作用力

设位错 1 位于原点,其正向为 Z 轴,滑移面法线为 Y 轴(即 \mathbf{b}_1 在 XOZ 平面内),位错 2 在 (x, y) 处,见图 3.41,则位错 2 受位错 1 应力场的作用力为

$$\begin{aligned}
 f &= (\sigma_1 \cdot b_2) \times \zeta_2 = \begin{pmatrix} \sigma'_{xx} & \sigma'_{xy} & 0 \\ \sigma'_{yx} & \sigma'_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma'_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \sigma'_{xx}b_2 & \sigma'_{yx}b_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} = \sigma'_{yx} \cdot b_2 \cdot \mathbf{i} - \sigma'_{xx} \cdot b_2 \cdot \mathbf{j}
 \end{aligned} \quad (3.81)$$

由此可得

$$f_x = \sigma'_{yx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (3.82)$$

$$f_y = -\sigma'_{xx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (3.83)$$

根据式(3.82)和式(3.83)即可分析位错 2 处于不同位置(x, y)时的受力状态。其中 f_x 是作用在与 X 轴平行的滑移面上使位错 2 滑移的力, f_x 随 x 的变化可表示为:

$$f_x = -\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)y} \cdot \frac{\frac{x}{y}\left(1 - \frac{x^2}{y^2}\right)}{\left(1 + \frac{x^2}{y^2}\right)^2}$$

若 f_x 的单位取为 $\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)y}$, 横坐标以 $\frac{x}{y}$ 为单位, 所得曲线如图 3.42 所示。 y 是位错 1 和位错 2 的滑移面间的距离; x 是位错间的水平距离, 图中是以 y 作长度单位来表示的。图中实线表示两个同号位错间的作用力, 虚线表示两个异号位错间的作用力。(f_x 的单位为 $\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)y}$)。

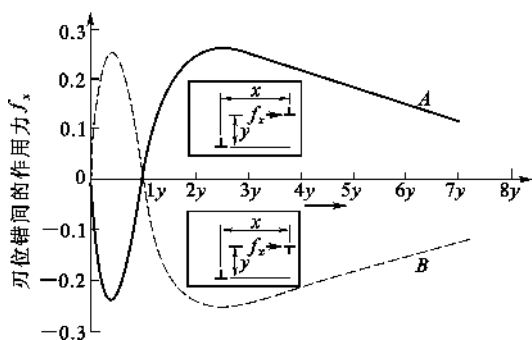


图 3.42 两个平行刃位错间平行于伯氏矢量方向的作用力 f_x

分析式(3.82)可得:

① 当 $x=0$ 时, $f_x=0$, 表明位错 2 位于 Y 轴上时, 没有使它滑移的力; 当位错 2 稍微偏离 Y 轴, 即 $x \neq 0$, $|x| < |y|$ 时, $f_x < 0$, 两位错相互吸引, 使其又回到 Y 轴上去。同号位错处于这种相对位置时, 是最稳定的状态。由于此原因, 晶体中的刃位错倾向于垂直其滑移面方向定向排列, 从而形成晶体中的小角度晶界结构。

② 当 $x = \pm y$ 时, 滑移力 f_x 亦为零, 即位错 2 处于 X - Y 坐标的 45° 线上时, 应力场没有使其滑移的力。但当它稍微偏离此位置, 即 $|x| \neq |y|$ 时, 便有 $f_x \neq 0$, 此力会使位错 2 靠近或远离位错 1。位错 2 的这种状态称为亚稳状态。

③ 当 $|x| > |y|$ 时, 即位错 2 处于图 3.43 中的 I、II 区时, 同号位错相斥(图 3.43(a)所示), 异号位错相吸(图 3.43(b)所示); 当 $|x| < |y|$ 时, 即位错 2 处于图 3.43 中的 III、IV 区时, 同号位错相吸(图 3.43(a)), 异号位错相斥(图 3.43(b)); 当 $|x| = |y|$ 时, 同号位错处于亚稳状态, 异号位错处于稳定状态。 $x=0$ 时, 情况与上述相反。

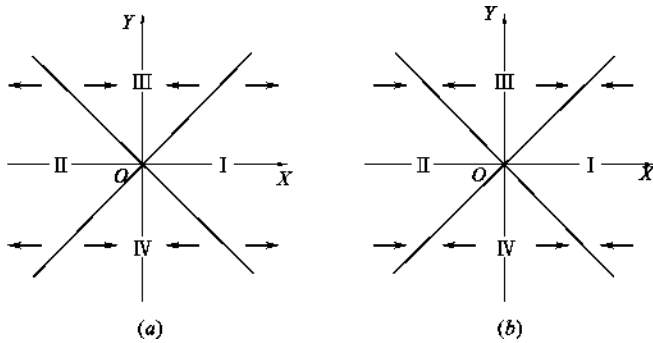


图 3.43 相互平行的两个刃位错间的作用力

(a) 同号位错; (b) 异号位错

关于攀移力 f_y , 由式(3.83)可知, 它与 y 同号, 故两位错因对方应力场所产生的攀移力是指向外的, 即沿 Y 轴方向两同号位错总是相互排斥的。

(3) 任意两根平行位错间的相互作用力

设位错 1 的伯氏矢量 $\mathbf{b} = b_x \mathbf{i} + b_y \mathbf{j} + b_z \mathbf{k}$, 位错 2 的伯氏矢量 $\mathbf{b}' = b'_x \mathbf{i} + b'_y \mathbf{j} + b'_z \mathbf{k}$ 。两根位错都平行于 Z 轴, 距离为 r , 两位错间的径向矢量 \mathbf{r} 和 X 轴的夹角为 θ 。由式(3.75)可计算出它们之间的作用力为:

$$\begin{aligned} \mathbf{F} = & \frac{G}{2\pi(1-\nu)r} \{ \cos\theta [(1-\nu)b_z b'_z + b_x b'_x (1-2\sin^2\theta) + b_y b'_y (1+2\sin^2\theta)] \\ & + \sin\theta (b_x b'_y + b_y b'_x) (1-2\sin^2\theta) \} \mathbf{i} + \frac{G}{2\pi(1-\nu)r} \{ \sin\theta [(1-\nu)b_z b'_z + \\ & b_x b'_x (1+2\cos^2\theta) + b_y b'_y (1-2\sin^2\theta)] - \cos\theta (b_x b'_y + b_y b'_x) (1-2\sin^2\theta) \} \mathbf{j} \quad (3.84) \end{aligned}$$

关于处理方法的说明: 上述问题还可以采用另一种方法来处理, 即分别将两个位错分解为刃型及螺旋分量, 再分别计算它们之间的作用力, 最后叠加起来就得到总的作用力。也可以从能量关系考虑得到两位错是吸引还是排斥的大致判据: 设想将两根位错线合并为一根, 合并后的伯氏矢量为 $\mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2$ 。由于位错线的能量正比于 b^2 , 因此, 如果 \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 之夹角小于 $\frac{\pi}{2}$, 则 $b^2 > b_1^2 + b_2^2$, 合并后能量增加, 故两位错间的相互作用是排斥的; 如果 \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 之夹角大于 $\frac{\pi}{2}$, 则 $b^2 < b_1^2 + b_2^2$, 两位错间产生相互吸引。

(4) 其他情况下位错之间的相互作用力

根据类似方法可以求出两个相互垂直的螺旋位错之间的作用力, 结果表明, 作用力只与晶体的弹性模量 G 和位错的伯氏矢量的模 b 有关, 而与它们之间的距离 r 无关。

分析两个相互垂直的螺旋位错和刃位错间的作用力, 结果表明, 其作用力在任何情况下都为零, 只是它们之间彼此形成一个力偶, 使它们各自在自己所在晶面上发生扭曲。

3.3.7 位错的反应

由于位错间相互作用力的存在,使得位错之间有可能发生相互转化或相互作用,此即位错反应。实际晶体中,伯氏矢量较大的位错,往往可分解为伯氏矢量较小的位错。位错能否发生反应,取决于两个条件:

其一,必须满足伯氏矢量的守恒性,即反应前后各位错的伯氏矢量之和相等,

$$\sum_i \mathbf{b}_{i\text{后}} = \sum \mathbf{b}_{i\text{前}}$$

其二,必须满足能量条件,即反应后各位错的总能量应低于反应前各位错的总能量,

$$\sum_i \mathbf{b}_{i\text{后}} < \sum \mathbf{b}_{i\text{前}}$$

3.3.7.1 两个位错反应合成为一个位错

两个位错在彼此的应力场作用下首先靠近(图 3.44(a)),相遇时形成一个节点(图 3.44(b)),产生反应 $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3$ 。随着反应进行,位错 1 和位错 2 的一部分变成位错 3,反应完毕,节点消失,全部变成位错 3,这种节点称为不稳定节点。在有些情况下,如在不同滑移面上的位错反应时,可以形成稳定的位错节点,最终在晶体中形成复杂的位错网络。

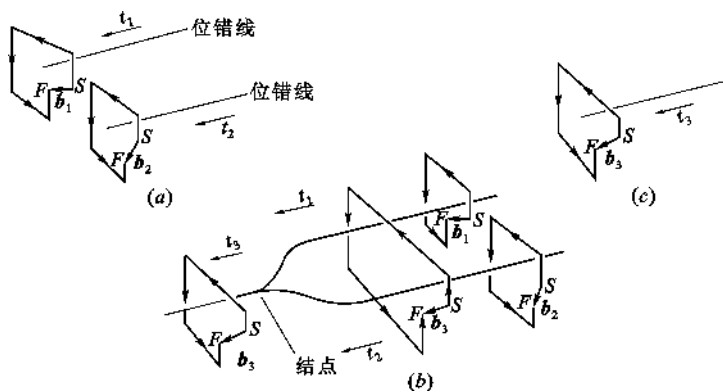


图 3.44 位错反应 $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 = \mathbf{b}_3$ 进行过程中的三个阶段的示意图(仅给出位错线的一部分)

(a) 位错 \mathbf{b}_1 和 \mathbf{b}_2 的原始状态;(b) 位错反应在进行中,产生一个结点;(c) 位错 \mathbf{b}_3 的最终状态

单位位错在满足上述条件下也可以分解,分解所得的伯氏矢量必小于最近的原子间距,这种位错沿原子面扫过之后,滑移面上原子不再占有原有位置,而有位移,即会产生错排面。这种伯氏矢量小于点阵基矢的位错亦称为不全位错(或偏位错)。此时整个组态的能量是不全位错和错排能之和。对密堆积晶体,如面心立方晶体,当其密排面发生堆垛层错时,如果错排能很低,单位位错分解为偏位错和层错的组态便可能出现。

3.3.7.2 两个异号刃位错的反应

伯氏矢量相反的平行刃位错,如果它们在同一滑移面上,通过反应而相互抵消,形成完整结构(图 3.45(a));如果它们在相邻原子面上,则反应后产生一行空位(图 3.45(b))。其他情况下位错间的反应可以通过它们之间的作用力及能量变化予以分析。

3.3.8 位错与点缺陷的交互作用

晶体中的点缺陷(空位、间隙质点、置换式或间隙式杂质质点等)会使点阵产生畸变,因此

$= \frac{\Delta r}{r_0}$, 所以 $\Delta V = 4\pi r_0^3 \epsilon_0$ 。

(2) 刃位错与点缺陷的交互作用能与作用力

由于位错的存在, 在点缺陷处存在着静水压力, 当此处晶体体积变化 ΔV 时, 外力反抗静水压力所做的功就是弹性能, 即点缺陷与位错之间的交互作用能:

$$E = \Delta W = P \cdot \Delta V$$

把刃位错的应力场公式(3.55)代入上式并换成极坐标得:

$$E = \frac{4}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} G b \epsilon r_0^3 \frac{\sin\theta}{r} = A \frac{\sin\theta}{r} \quad (3.85)$$

式中 $A = \frac{4}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} G b \epsilon r_0^3 = \text{const.}$, A 是一个与坐标无关的常数。

上面把溶质原子看成一个刚性球体, 如果考虑溶质原子自身的畸变能, 则交互作用能修正为:

$$E = 4G b \epsilon r_0^3 \frac{\sin\theta}{r} \quad (3.86)$$

根据式(3.85)可以作出刃位错附近等能面(等能面是柱面)的分布, 如图 3.47 所示。显然图中的 $E_1 > E_2 > E_3 \dots$ 。而位错与点缺陷的交互作用力 $\mathbf{F} = -\nabla E$ 。据此可以作出力的分布曲线, 如图 3.45 中的虚线所示。在垂直于位错线的平面上等势线和力线是正交的。由数学知识知, 势函数 $E(x, y)$ 和力函数 $F(x, y)$ 是一对共轭调和函数, 它们组成静力场的复势 $W = f(z) = E(x, y) + iF(x, y)$, 只要知道了一个函数(如 $E(x, y)$), 就可通过柯西-黎曼方程求出另一个函数($F(x, y)$)。

3.3.8.2 位错周围杂质聚集的数学依据——柯垂尔气团(Cottrell Atmosphere)

(1) 位错周围杂质的聚集

分析式(3.85)可知, 当 $\epsilon > 0$ (即 $r_1 > r_0$) 时, 若 $0 < \theta < \pi$, 则 $E > 0$, 且 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时 E 取极大值; 而当 $\pi < \theta < 2\pi$

时, $E < 0$, 且 $\theta = \frac{3\pi}{2}$ 时, E 取极小值。从能量观点来看, 能量越低, 系统越稳定, 所以, 当比基体原子大的置换式溶质原子或间隙式溶质原子处于正刃位错的下方(张应力区)时较稳定。反之, 较小的杂质原子倾向于聚集在正刃位错的上方(压应力区)。择优分布在刃位错周围并紧靠位错线的点缺陷(杂质原子等)便形成所谓的柯垂尔气团(Cottrell Atmosphere)。这种气团牢固地将位错吸引住(或钉扎住), 降低了位错的应变能, 增加了位错运动的阻力, 使金属晶体的强度增加。柯垂尔(Cottrell)用此规律阐述了溶质强化的原理。

(2) 柯垂尔气团与体心立方金属晶体的明显屈服现象

体心立方金属晶体在拉伸试验时存在一个明显的、确定的屈服极限(上屈服极限), 在拉伸应力 $\sigma < \sigma_{y,u}$ 时完全是弹性变形, 应力-应变($\sigma \sim \epsilon$)曲线为直线; 当 $\sigma = \sigma_{y,u}$ 时产生明显的塑性变

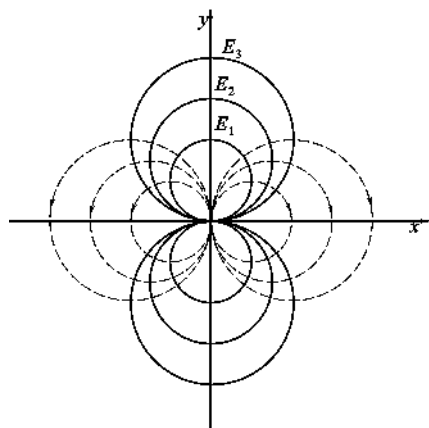


图 3.47 正刃位错与点缺陷的交互作用能和作用力
实线——等能面; 虚线——作用力

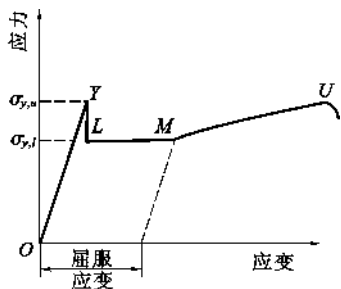


图 3.48 BCC 金属的拉伸曲线

形,且维持变形所需的应力迅速降至下屈服极限 $\sigma_{y,l}$ 。如图 3.48 所示。这种现象即为明显屈服现象。

产生明显屈服现象的原因在于:这些金属中的位错被间隙式杂质原子(C、N、O 等)形成的柯垂尔气团牢固地钉扎住,当 $\sigma < \sigma_{y,u}$ 时位错不能起动,故不会发生塑性变形。只有当 $\sigma = \sigma_{y,u}$, 应力才足以使位错从柯氏气团中“脱钉”而变成“自由”位错,其运动便产生了塑性变形。显然脱钉后的“自由”位错在较低的应力下便可运动,因而屈服值下降到 $\sigma_{y,l}$ 。

(3) 柯氏气团与金属晶体的应变时效

如果体心立方金属在拉伸到开始塑性变形后不久($\sigma = \sigma_{y,l}$ 处)卸载,并停放一段时间后又重新拉伸,则第二次拉伸的应力-应变曲线与 Δt 有关:当 $\Delta t \approx 0$,即卸载后立即进行第二次拉伸时,应力-应变曲线上没有明显屈服点,屈服强度近似等于 $\sigma_{y,l}$,由弹性到塑性变形的转变是连续的、渐变的。但当 Δt 较大,即卸载后在室温下放置较长时间后再拉伸时,又重新出现明显屈服点,屈服强度近似于 $\sigma_{y,u}$ 。这表明,由于在室温下放置了一段时间,使金属的强度由 $\sigma_{y,l}$ 增加到 $\sigma_{y,u}$ 。这种现象称为应变时效。

应变时效亦可以通过柯氏气团来解释:金属在第一次拉伸到塑性变形后,晶体中的位错已经脱钉。若此时卸载并立即进行第二次拉伸,则由于间隙原子来不及扩散并聚集到位错线上(室温下扩散很慢),位错仍处于脱钉状态,因而在较低的应力($\sigma_{y,l}$)下就开始滑移,屈服强度较低。但是,如果在卸载后放置了很长时间再拉伸,由于间隙原子有足够的时间扩散到位错线附近形成柯氏气团,位错又被钉扎住,在随后第二次拉伸时,又出现明显屈服现象,屈服强度又升高到 $\sigma_{y,u}$ 。

由于应变时效与扩散有关,所以,若卸载后处于比室温稍高的温度下,则在较短时间内也会出现应变时效。

3.3.8.3 位错与非球形对称点缺陷的相互作用

由上述球对称模型的分析知,只有纯切应力场的螺位错与点缺陷间不存在交互作用。实际上晶体中存在着非球对称的点缺陷,对非球对称的缺陷,纯切应力可以产生与正应力作用相同的效果,这样的切应力场称为非球对称点缺陷的等效正应力场,如图 3.49 所示。

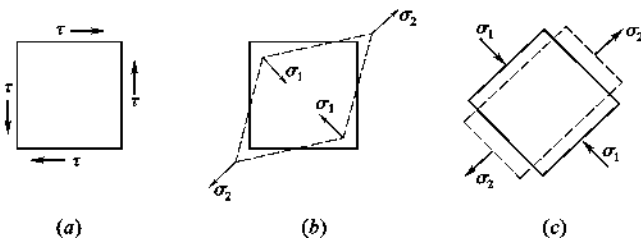


图 3.49 纯切应力场的等效正应力场

图中示意出 σ_1 、 σ_2 分别为压应力和张应力,是纯切应力 τ 的等效正应力

非球对称点缺陷处于切应力场中时,在某一方向上可能承受压应力,而在另一方向上可能承受张应力(见图 3.49(c)所示的 σ_1 和 σ_2)。当这些应力与点缺陷本身的非球对称的应力场可以相互抵消时,两应力场的作用能为负值,使总应变能降低。在这种情况下,点缺陷与位错相互吸引,点缺陷偏聚在位错附近;相反,如果等效正应力场与点缺陷的应力场叠加而得到增强,

即两者的作用能为正值,使总应变能升高时,点缺陷与位错便会相互排斥。

斯诺克(Snoek)根据这个原理阐明了体心立方金属中溶质原子的分布状态及强化作用。体心立方的 $\alpha\text{-Fe}$ 中的间隙原子(C、N等)处于扁八面体间隙的中心,显然是非球对称的点缺陷。如图3.50所示,间隙原子在 $[001]$ 和 $[00\bar{1}]$ 方向上引起的畸变,比在 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 和 $[\bar{1}10]$ 方向上引起的畸变要大。如果位错的等效正应力场恰好使它在 $[001]$ 轴向上受拉应力,在其他两轴向受压应力时,它和位错的作用能 E 便为负值,则点缺陷会被吸引到位错附近。从结构上看,溶质原子在体心立方晶体中的位置,是有选择余地的。因为同一晶胞的 $\langle 100 \rangle$ 晶向有 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 三种取向。对于一个位错的应力场,溶质原子可以选择具有上述取向的间隙,即处于应力场中 $\langle 100 \rangle$ 晶向受拉应力的间隙中,这是能态最低的地方。

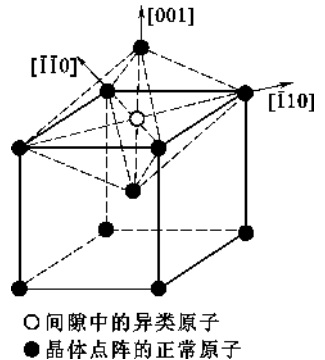


图 3.50 体心立方晶体中间隙原子引起的非球对称点缺陷

体心立方晶体中的间隙原子,在有足够激活力的情况下,会偏聚在位错附近,形成包围位错的溶质原子气团,称为斯诺克气团(Snoek Atmosphere)。溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 中的碳原子,就形成这样的气团。气团的浓度与温度成反比,温度越低,偏聚程度越大。在低温下,位错中心的全部间隙可以被溶质原子所饱和。

刃位错的切应力场对非球对称的点缺陷也有类似的作用。

3.3.8.4 位错与空位的相互作用

位错的存在或运动可以吸引或消除空位,也可以产生空位;同时,空位的聚集也可以形成位错。

简单密排晶体中的空位属于球对称点缺陷中 $\epsilon < 0$ 的一种,它会偏聚于刃位错的上侧附近,以降低那里的应变能。空位与位错作用时,往往聚集于刃位错的上侧,引起位错正攀移。带割阶的位错运动时,常常会产生空位。

当晶体中的空位浓度较高时,倾向于聚集起来形成空位片。当空位片足够大时,它两边的原子层会向空位片塌陷,在周围形成位错环,如图3.51所示。

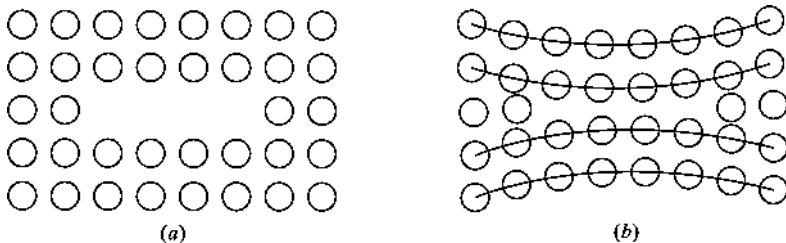


图 3.51 由空位片形成位错环

(a) 空位聚集成片;(b) 空位片两边晶面塌陷,形成位错环

综上所述,晶体中的点缺陷对位错的组态和运动会产生显著影响,进而影响晶体的力学性质。点缺陷与位错的相互作用是晶体固溶强化的物理基础。

3.4 面 缺 陷

面缺陷(Surface Defects)是将材料分成若干区域的边界,每个区域内具有相同的晶体结构,区域之间有不同的取向,如表面、晶界、界面、层错、孪晶面等。晶界(Grain Boundary)是不同取向的晶粒之间的界面。根据区域间取向的几何关系不同,界面分为位错界面、孪晶界面和平移界面。根据界面上质点排列情况不同有共格、半共格和非共格界面。

3.4.1 晶界(位错界面)

位错界面包括亚晶界和小角度晶界等。界面两侧的晶体取向差很小,可以通过相应的点阵旋转而相互重合。

3.4.1.1 小角度晶界(Small Angle Grain Boundary)

晶界的结构和性质与相邻晶粒的取向差有关,当取向差 $\theta < \theta_0$ ($10^\circ \leq \theta_0 \leq 15^\circ$) 时,称为小角度晶界; $\theta > \theta_0$ ($10^\circ \leq \theta_0 \leq 15^\circ$) 时称为大角度晶界。多晶材料中常存在大角度晶界,但晶粒内部的亚晶粒(单晶材料中取向差很小的晶粒称为亚晶粒,亚晶粒之间的界面称为亚晶界,其 θ 通常为 $1 \sim 5^\circ$) 之间则是小角度晶界。根据形成晶界时的操作不同,晶界分为倾斜晶界(Tilt Boundary)和扭转晶界(Twist Boundary),如图 3.52 所示。一个晶粒相对于另一个晶粒以平行于晶界的某轴线旋转一定角度所形成的晶界称为倾斜晶界,以垂直于晶界的某轴线旋转一定角度而形成的晶界称为扭转晶界。

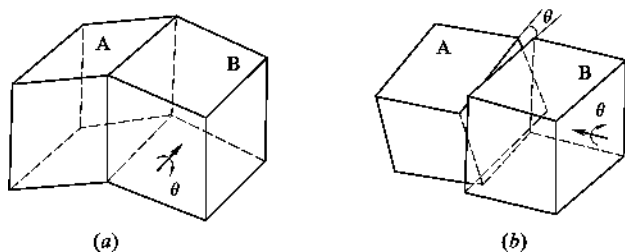


图 3.52 倾斜晶界与扭转晶界示意图

(a) 倾斜晶界; (b) 扭转晶界

(1) 小角度晶界的结构

① 倾斜晶界的结构

(a) 对称倾斜晶界

最简单的小角度晶界是对称倾斜晶界(Symmetrical Tilt Boundary)。图 3.53 是简单立方结构晶体中界面为(100)面的倾斜晶界在(001)面上的投影,其两侧晶体的位向差为 θ ,相当于相邻晶粒绕[001]轴反向各自旋转 $\theta/2$ 而成。这时晶界只有一个参数 θ 。其几何特征是相邻两晶粒相对于晶界作旋转,转轴在晶界内并与位错线平行。为了填补相邻两个晶粒取向之间的偏差,使原子的排列尽可能接近原来的完整晶格,每隔几行就插入一片原子。因此,这种晶界的结构是由一系列平行等距离排列的同号刃位错所构成。位错间距离 D 、伯氏矢量 b 与取向差 θ 之间满足下列关系

$$\sin \frac{\theta}{2} = \frac{\frac{b}{2}}{D}; \quad D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \approx \frac{b}{\theta} \quad (3.87)$$

由上式知,当 θ 小时,位错间距较大,若 $b=0.25\text{nm}$, $\theta=1^\circ$,则 $D=14\text{nm}$;若 $\theta>10^\circ$,则位错间距太近,位错模型不再适应。

在高温下生长或充分退火的晶体中常存在着倾斜晶界,倾斜晶界是位错滑移和攀移运动所形成的一种平衡组态。在其形成过程中,由于位错的长程应力场相互抵消,是一个能量降低过程,因此倾斜晶界形成后很难消除。由于倾斜晶界的界面能比一般的晶界低,因此,倾斜晶界即小角度晶界就不能有效地阻止位错的滑移。因而对晶体的力学性质和光学性质有较大影响。要消除晶体中的小角度晶界,工艺上必须控制位错的形成。

(b) 不对称倾斜晶界

如果倾斜晶界的界面不是(100)面,而是绕[001]轴旋转角度 φ 的任意面,如图3.53(b)所示,这时相邻两晶粒的取向差仍是很小的 θ 角,但界面两侧晶粒是不对称的,界面与左侧晶粒 $[\bar{1}00]$ 轴向夹角为 $(\varphi - \frac{\theta}{2})$,与右侧晶粒的 $[100]$ 成 $(\varphi + \frac{\theta}{2})$,因此要由 φ 、 θ 两个参数来规定。此时晶界的结构由两组相互垂直的刃位错所组成。沿界面AC单位距离中两种位错的数目分别为:

$$\begin{aligned} \rho_v &= \frac{EC - AB}{b_v \cdot AC} = \frac{1}{b_v} \left[\cos\left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) - \cos\left(\varphi + \frac{\theta}{2}\right) \right] \\ &= \frac{2}{b_v} \sin \frac{\theta}{2} \sin \varphi \approx \frac{\theta}{b_v} \sin \varphi \\ \rho_h &= \frac{CB - AE}{b_h \cdot AC} = \frac{1}{b_h} \left[\sin\left(\varphi + \frac{\theta}{2}\right) - \sin\left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) \right] \\ &= \frac{2}{b_h} \sin \frac{\theta}{2} \cos \varphi \approx \frac{\theta}{b_h} \cos \varphi \end{aligned} \quad (3.88)$$

式中 ρ_v 、 ρ_h 分别代表垂直及水平方向的位错“⊥”、“┘”的数目,则两组位错各自的间距(ρ 倒数)分别为:

$$\left. \begin{aligned} D_v &= \frac{1}{\rho_v} = \frac{b_v}{\theta \sin \varphi} \\ D_h &= \frac{1}{\rho_h} = \frac{b_h}{\theta \cos \varphi} \end{aligned} \right\} \quad (3.89)$$

② 扭转晶界的结构

如果晶粒2绕垂直于界面的旋转轴相对于晶粒1旋转 θ 角,便形成扭转晶界(图3.52(b)),此时晶界只有一个参数 θ 。简单立方晶粒之间的扭转晶界如图3.54所示。图中(001)晶面是共同的晶面,这种晶界是由两组相互垂直的螺位错构成的网络,是一种低能量的位错组态。当晶粒在某晶面上发生扭转后,为了降低原子错排引起的能量增加,晶面内的原子会适当位移以确保尽可能多的原子恢复到平衡位置(此即结构弛豫),最后形成两组相互垂直分布的螺位错。两组螺位错相交处(即严重错排区)就是扭转晶界所在处。网络的间距 D 也满足关系式: $D = \frac{b}{\theta}$ 。

单纯的倾斜晶界和扭转晶界是小角度晶界的两种简单形式,对于一般的小角度晶界,其旋

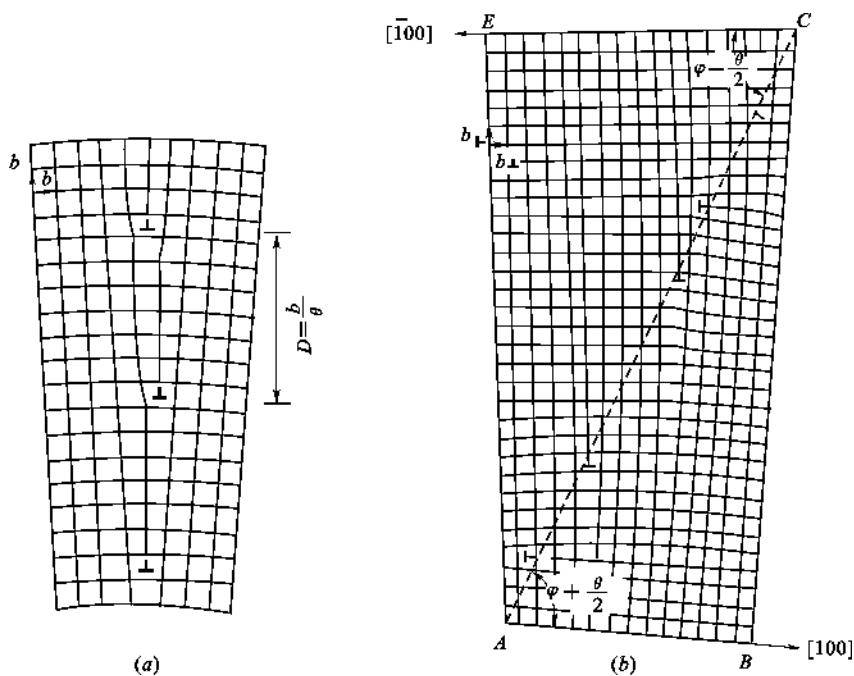


图 3.53 倾斜晶界的结构

(a) 对称倾斜晶界; (b) 不对称倾斜晶界

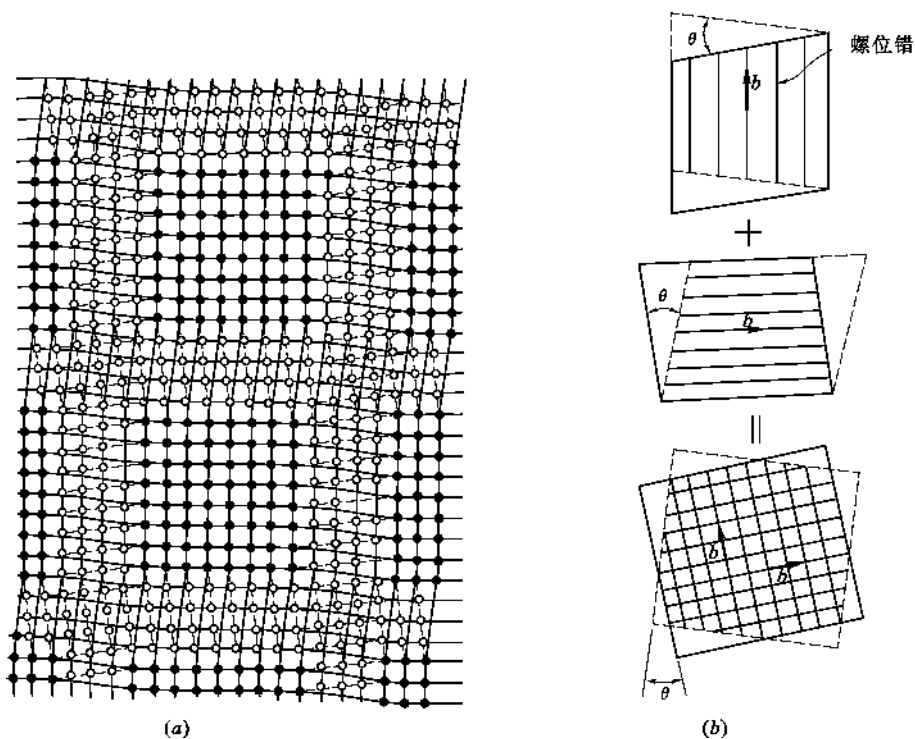


图 3.54 扭转晶界的结构

(a) 简单立方晶体扭转晶界的结构; (b) 螺位错组成的扭转晶界

转轴和界面可以有任意的取向关系,因此可以推想它将由刃位错、螺位错或混合位错组成的二维位错网所组成。

(2) 对称倾斜小角度晶界的应变能

小角度晶界的位错模型能否成立,不仅取决于它能否给出晶粒取向差的几何关系,还要看这组位错之间沿滑移面有无切应力作用以及应变能的大小。显然,只有位错彼此之间无切应力作用,其周围又无长程应力,即应变能较低的位错组态,才是稳定的晶界结构的位错模型。

在上述前提下,倾斜晶界的界面能基本上由位错的应变能所构成。已知单位长度刃位错的能量为:

$$\frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{r_0} + E_c$$

式中 r ——位错产生的弹性畸变影响所及的距离;

r_0 ——位错核心区的半径;

E_c ——位错核心的能量。

根据位错应力场的性质,形成倾斜晶界时,在与晶界距离大于 D 的区域,各位错产生的应力场将相互抵消,故可取 $r=D$;另一方面,在垂直于位错线方向的单位长度中,位错数为 $\frac{1}{D} = \frac{\theta}{b}$,因此如果取 $r_0=b$,则单位面积对称倾斜晶界的界面能为:

$$E = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\theta} + \frac{\theta}{b} E_c = E_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (3.90)$$

$$\text{式中: } E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}, A = \frac{4\pi(1-\nu)E_c}{Gb^2}$$

若作 $E \sim \theta$ 曲线,在 $\theta = \theta_m$ 处有一极大值,此时 $\frac{dE}{d\theta} = E_0(A - \ln \theta - 1) = 0$,由此可得: $A = 1 + \ln \theta_m$,极大值 $E_m = \theta_m E_0$ 。结合式(3.90)可得:

$$\frac{E}{E_m} = \frac{\theta}{\theta_m} \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (3.91)$$

界面能与 θ 的关系如图 3.55 所示,图中小圆圈为实测值。由图可见在 $15^\circ \sim 20^\circ$ 以内实验值与理论计算值的变化趋势一致,而在 $5^\circ \sim 6^\circ$ 之内,数值上也是符合的。

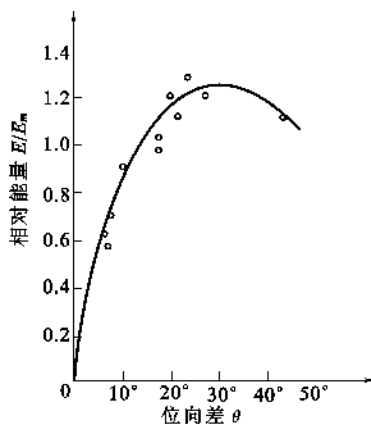


图 3.55 Fe-Si 合金倾斜晶界界面能与 θ 的关系

3.4.1.2 大角度晶界

实验研究(如场离子显微镜观察)表明,大角度晶界两侧晶粒的取向差较大,但其过渡区却很窄(仅有几个埃),其中原子排列在多数情况下很不规则,少数情况下有一定的规律性,因此很难用位错模型来描述。有人曾认为它是由某些原子排列规则的配位区和排列杂乱的失配区所构成,但一直未能提出清晰的结构模型。

一般大角度晶界的界面能大致在 $0.5 \sim 0.6 \text{ J/m}^2$,与相邻晶粒的取向差无关。但也有些特殊取向的大角度晶界的界面能比其他任意取向的大角度晶界的界面能低,为了解释这些特殊晶界的性质,提出了大角度晶界的重合位置点阵(Coincidence Site Lattice 即 CSL)模型,O 点阵模型,DSC 点阵模型等。

(1) 重合位置点阵(CSL)模型

① 重合位置点阵的定义及特征

假设两个相互穿插的点阵 1 和 2, 作相对平移或旋转, 当达到某一特定位置时, 其中有些阵点相互重合。这些重合位置的阵点所构成的超点阵, 称为重合位置点阵。图 3.56 是两个二维简单立方点阵绕 $[001]$ 轴旋转 28.1° 后形成的图像, 其中重合位置点阵由方形网格示出。

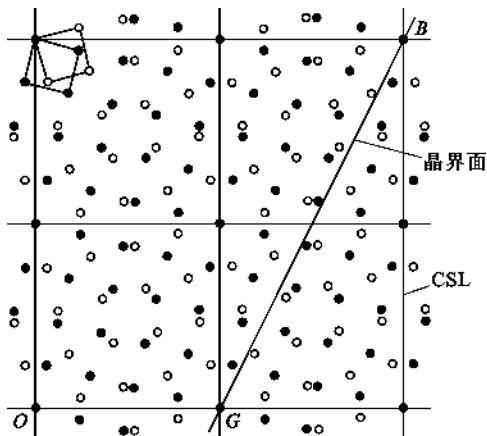
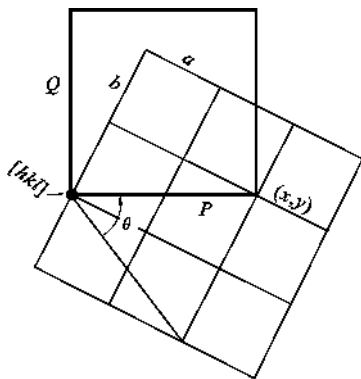


图 3.56 重合位置点阵(图中方格所示)示意图

反映出两个相互穿插的简单立方点阵相对于 $[001]$ 轴旋转 $\theta=28.1^\circ$ 后的 (001) 面原子的排列图, $\Sigma = 17$

图 3.57 计算重合位置密度 $1/\Sigma$ 示意图

为了描述重合位置点阵的特征, 引入重合位置密度的概念, 记为 $1/\Sigma$, 它表示 CSL 阵点数占原有晶体点阵之阵点数的分数。图 3.56 中的一个方格内, 17 个阵点中有一个重合, 故 $1/\Sigma = 1/17$ 。其中 Σ 表示 CSL 单胞的体积与晶体点阵单胞体积之比 ($\Sigma \geq 1$), $\Sigma = 1$ 表示完全重合。

② 重合位置密度的计算

设有两个立方晶体, 当围绕 $[hkl]$ 轴相对旋转 θ 后, 有阵点重合。图 3.57 是垂直于 $[hkl]$ 的晶面。在此晶面上原晶体点阵的晶胞参数为 a 和 b , 而重合位置点阵(CSL)的晶胞参数为 P 和 Q 。设任意一个重合点的坐标为 (x, y) , x, y 为整数, 则有 $\tan \frac{\theta}{2} = \frac{by}{ax}$, 令 $N = \frac{b}{a}$, 则

$$\theta = 2\arctan\left(N \frac{y}{x}\right) \quad (3.92)$$

由 Σ 的定义可知: $\Sigma = \frac{P \cdot Q}{a \cdot b}$ 。由于重合位置点阵的晶胞形状与晶体结构原有晶胞形状相似, 所以 $\frac{a}{b} = \frac{P}{Q}$, 于是有

$$\Sigma = \frac{P \cdot Q}{a \cdot b} = \frac{bP^2}{a^2} = \frac{1}{a^2}[(ax)^2 + (by)^2] = x^2 + N^2y^2 \quad (3.93)$$

今在 (hkl) 面上任找两个相互垂直的短矢量, 如 $[0, l, \bar{k}]$ 及 $[k^2 + l^2, \bar{h}k, \bar{h}l]$, 则

$$\begin{aligned} N &= \sqrt{\frac{(k^2 + l^2)^2 + (\bar{h}k)^2 + (\bar{h}l)^2}{l^2 + k^2}} \\ &= \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \end{aligned} \quad (3.94)$$

由此可见,绕确定的 $[hkl]$ 轴,旋转特定的 θ 角所形成的重合位置点阵,其重合位置密度在选定 x 、 y 后便可由式(3.93)及式(3.94)算出。当算出的 Σ 为偶数时,要连续除以2以得到最小的奇数值。

表3.1给出立方晶体中沿几个主要晶轴旋转形成的CSL的重合位置密度 $1/\Sigma$ 及转角 θ 。表中重合位置密度最高($1/\Sigma = 1/3$)的界面是孪晶共格界面,其界面能很低。体心立方点阵相对于 $[110]$ 轴旋转 50.5° 形成的重合位置点阵如图3.58所示。

表 3.1 立方晶体中几种重要的重合位置点阵

旋转轴	N	x	y	θ	$1/\Sigma$	旋转轴	N	x	y	θ	$1/\Sigma$
$[100]$	1	1	2	36.9°	$1/5$	$[111]$	$\sqrt{3}$	0	1	60°	$1/3$
		2	1	53.1°	$1/5$			2	1	38.2°	$1/7$
		3	2	22.6°	$1/13_a$			1	2	27.8°	$1/13_b$
		4	1	28°	$1/17_a$			4	1	46.8°	$1/19_b$
$[110]$	$\sqrt{2}$	1	1	70.5°	$1/3$	$[210]$	$\sqrt{5}$	1	1	131.8°	$1/3$
		1	2	38.9°	$1/9$			0	1	180°	$1/5$
		3	1	50.5°	$1/11$			3	1	73.4°	$1/7$
		3	2	86.6°	$1/17_b$			2	1	96.4°	$1/9$
		1	3	26.5°	$1/19_a$			5	1	48.2°	$1/15$

注: a 、 b 表示有两种重合位置点阵具有相同的重合位置密度。

③ 重合位置点阵与大角度晶界的关系

重合位置点阵的重要性在于它展示了晶界核心区原子结构的基本周期性特征。其不足之处在于:(a)它不能包括两晶粒任意取向的晶界,因为只有当绕 $[hkl]$ 轴转动特定的 θ 角时,CSL才会出现。(b)当晶体点阵的对称性下降时,CSL出现得更少。(c)一般来说,在不同的晶体点阵之间,无CSL。因此有些学者提出了描述晶界结构的O点阵、DSC点阵等模型。

重合位置点阵与大角度晶界有如下关系:(a)重合位置晶界总是处于重合位置点阵的最密排面上。(b)当上述两者有一小角度差时,在晶界上会产生台阶(如图3.58中的BC),以使两者有最大的重合面积。(c)与理想重合位向稍有偏离的晶界可用CSL和用以协调取向的晶界次位错网络来描述。

事实上,从能量观点来看,图3.56中的刚性晶界会首先通过两个点阵的少量平移而发生松弛,以达到能量较低的位置,在此过程中,晶界核心原子会各自发生少量的位置调整(原子松弛)以找到一个能量最低的位置,从而实现点阵1到点阵2的过渡。

(2) 多晶材料的晶界强化机制

① 多晶的强化与结构因素

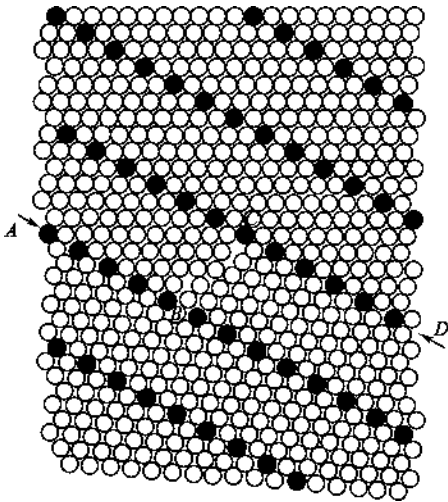


图 3.58 体心立方点阵相对 $[110]$ 轴转动 50.5° 后出现“ $1/11$ 重合位置点阵”

实验现象:实际使用的金属材料绝大多数是多晶材料,试验发现,多晶体的屈服强度明显地高于同样组成的单晶体,见图 3.59(a)。同一种多晶体材料中,晶粒越细,屈服强度越高,见图 3.59(b)。

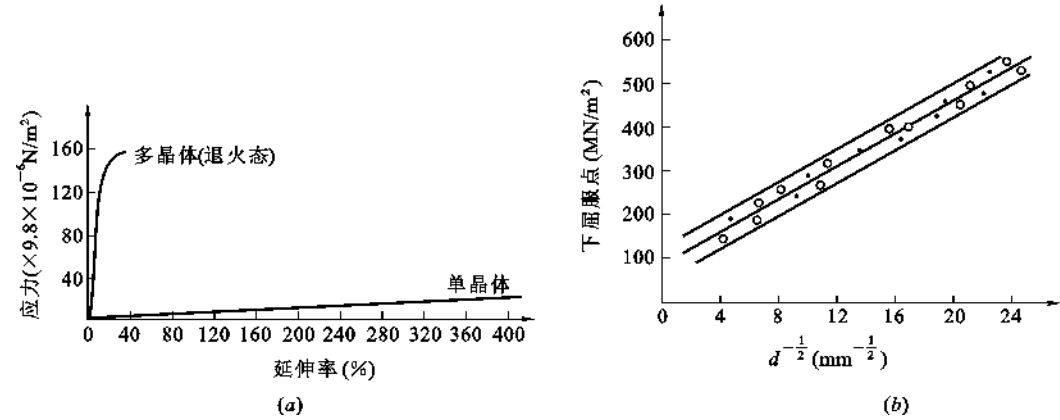


图 3.59 金属的力学性能与相结构及晶粒尺寸的关系

(a) 单晶与多晶 Zn 的应力-应变($\sigma \sim \epsilon$)曲线;(b) 低碳钢(0.005%~0.20%C)的屈服强度与晶粒平均直径的关系

原因解释:晶体的屈服强度是使晶体开始发生滑移的最小分切应力的外在反映,屈服强度高,说明晶体中位错滑移的启动较困难。多晶体中不同取向的晶粒之间存在着晶界,晶界以及晶界两侧晶粒的位向差,都会增加位错运动的阻力。这种阻力主要来自两个方面,其一,晶粒取向不一致造成的阻力。对于一定取向的力轴,不同晶粒不可能都处于滑移的最有利取向上;同时各个晶粒不同滑移系中最有利取向的滑移系的取向因子,也不可能都是最大值;加之各个晶粒之间的相互制约,使得它不能在最有利方向上变形,使滑移阻力增加。其二,晶界本身的阻力。与晶粒内部相比,晶界上原子排列紊乱、不规则,伯氏矢量大,使滑移的临界分切应力增加;同时杂质原子在晶界的偏聚或形成第二相颗粒沉积在晶界上,都会阻碍位错运动。

② 晶界强化(细晶强化)机制——位错塞积与霍尔-佩奇(Hall-Petch)方程

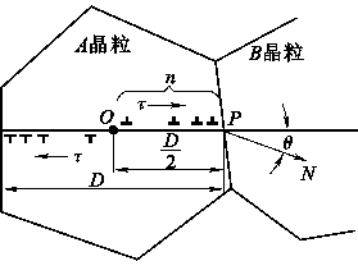


图 3.60 晶界附近位错塞积群
强化机制示意图

晶体强化机制的实质就是阻止晶体中位错的运动。在变形晶体滑移面上的位错,往往成列地塞积在晶界或亚晶界前,形成位错塞积群。在杂质、第二相颗粒或不动位错之前也会发生位错塞积现象。位错塞积群是位错在运动中遇到阻碍,外力又不足以克服阻碍时形成的。位错在晶界附近塞积情况如图 3.60 所示。A 晶粒和 B 晶粒的滑移系统分别是 OP、PN,相交于晶界的 P 处,它们的位向差为 θ ,O 是 A 晶粒的外力作用点。为方便起见,假定 O 在晶粒中心,可看作是滑移系 OP 上的位错源。当外力在滑移系上的分切应力 τ 达到晶粒本身的临界分切应力 τ_c 时,位错源开动,放出位错。前面的位错遇到晶界的阻碍,停止于 P 处,其应力场对后来的位错产生排斥力,使之依次停止在某个平衡位置上而形成位错塞积群。其中位错的分布情况是:离晶界越远(即离位错源 O 处越近)的位错间的距离越大。

停止于晶界前边的位错,对晶界产生一个作用力,同时晶界也会对位错施以反作用力,使 P 点处产生很大的应力集中。只有此处的应力 τ_p 足以克服晶界和两晶粒位向差造成的阻力

时,位错才能通过晶界,A晶粒才会继续变形。综上所述,作用在滑移系上的分切应力正好为晶粒本身的临界分切应力 τ_c 时,塞积群中每个位错的合力为零。要使位错越过晶界,就必须增加外力,这就是位错塞积的强化机制。

霍尔-佩奇(Hall-Petch)方程:根据等功原理可以建立开动滑移系统所需要的外加分切应力 $\Delta\tau$ 与晶粒平均直径 d 和晶粒取向差 θ 的关系为:

$$\Delta\tau = K' \cdot d^{-\frac{1}{2}} \cdot (\sec\theta)^{\frac{1}{2}} \quad (3.95)$$

式中 $\Delta\tau = \tau - \tau_c$,该式很直观地反映了晶界的强化效果:晶粒越细,即晶界越密,晶粒间位向差越大,强化效果越好。

在没有择优取向时,多晶体的结构中,晶粒间的位向差 θ 的平均值可以看作定值,于是式(3.95)可简化为:

$$\tau = \tau_c + K''d^{-\frac{1}{2}} \quad (3.96)$$

由于开动滑移系所需要的分切应力 τ 与晶体的屈服强度 σ_y 相对应,而 τ_c 与除了晶格阻力之外不存在其他强化机制的单晶的屈服强度 σ_0 相对应。则式(3.96)可写为:

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-\frac{1}{2}} \quad (3.97)$$

这就是著名的霍尔-佩奇(Hall-Petch)方程。此方程已为大量实验所证实。

值得注意的是霍尔-佩奇方程也可应用于单晶体,表现为晶体的屈服强度和位错密度 ρ 的关系,半定量地反映出晶体的加工硬化机制。此时,方程为:

$$\sigma_y = \sigma_0 + K\rho^{\frac{1}{2}} \quad (3.98)$$

单晶Cu和单晶Al的屈服强度和亚晶尺寸的关系如图3.61所示。金属冷加工时,加工变形量越大,晶体中位错的密度越高,则屈服强度越大。所以,式(3.98)实质上把加工硬化和晶界强化两种晶体强化机制联系起来了。

【知识扩充】 晶体强化机制除了晶界强化外还有加工硬化、固溶强化、沉淀相强化等。

附:晶粒大小除了用平均直径表征外,还可利用ASTM(American Society for Testing Materials)晶粒度来给晶粒大小定级。根据放大100倍的金属照片测出每 1in^2 内的晶粒数 N ,代入方程 $N=2^{n-1}$,即可计算出ASTM晶粒度数值 n 。

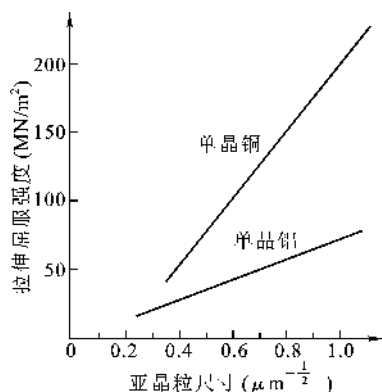


图 3.61 单晶铜和单晶铝的屈服强度和亚晶尺寸的关系

3.4.2 堆积层错

从形式上看,任何一个晶体都可以看成是一层层原子按一定方式堆砌而成,密排面内原子间的键合较强,相邻密排面间原子的键合一般较弱。事实上,晶体的生长常是按密排面来堆垛,而晶体内部的相对滑移也是发生在密排面之间。

面心立方与密排六方结构是两种最简单的密堆积结构,前者的密排面是 $\{111\}$ 面,后者是 (0001) 面。两种密排面具有相同的六方密排方式,只是六方密排面堆垛方式的不同造成了两种不同的密堆积结构。如图3.62所示,如果将第一层六方密排面的原子位置标为A,则其上可供堆垛的位置有两种,分别被标为B和C。如果只堆积一层,则两者是等价的;如果继续向

上堆垛,则将有两种不同的简单堆垛方式,分别构成不同的结构类型;按 $ABCABCA\cdots$ 方式堆垛则成面心立方结构,按 $ABABABA\cdots$ 方式堆垛则成密排六方结构。如果用弗兰克(Frank)符号来表示,即以 AB 、 BC 、 CA 顺序堆垛时用 \triangle 表示,逆顺序堆垛,即 BA 、 CB 、 AC 时用 ∇ 表示,则面心立方结构与密排六方结构可分别表示为 $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$ 和 $\triangle\nabla\triangle\nabla\triangle\nabla\cdots$,见图 3.62(b)、(c)。堆垛方式与结构类型的对应关系就一目了然,而且不必考虑原子层堆垛时的参考原点了。

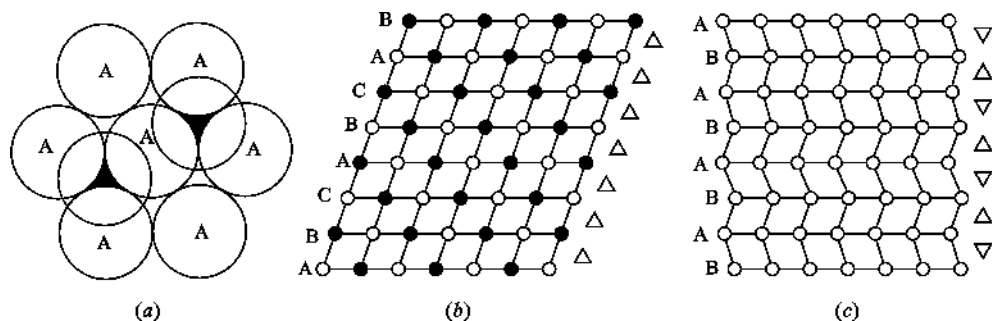


图 3.62 面心立方与密排六方的堆垛方式

(a) 六方密排面 A 上的两种等价的堆垛位置 B 和 C; (b) 面心立方结构的堆垛方式; (c) 密排六方结构的堆垛方式

堆垛层错(以下简称层错),就是指正常堆垛顺序中引入不正常顺序堆垛的原子面而产生的一类面缺陷。以面心立方结构为例,当正常层序中抽走一原子层,如图 3.63(a)所示,相应位置出现一个逆顺序堆垛层 $ABCACABC\cdots$,即 $\triangle\triangle\triangle\nabla\triangle\triangle\triangle\cdots$;如果正常层序中插入一原子层,如图 3.63(b)所示,相应位置出现两个逆顺序堆垛层 $ABCACBCAB\cdots$,即 $\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\triangle\triangle\triangle\cdots$ 。前者称抽出型(或内嵌)层错,后者称插入型(或外嵌)层错,是层错的两种基本类型。显然,层错处的一薄层晶体由面心立方结构变为密排六方结构,同样在密排六方结构的晶体中层错处的一薄层晶体也变为面心立方结构。这种结构变化,并不改变层错处原子最近邻的关系(包括配位数、键长、键角),只改变次邻近关系,几乎不产生畸变,所引起的畸变能很小。但是,由于层错破坏了晶体中的正常周期场,使传导电子产生反常的衍射效应,这种电子能的增加构成了层错能的主要部分,总的来说,这是相当低的。因而,层错是一种低能量的界面。

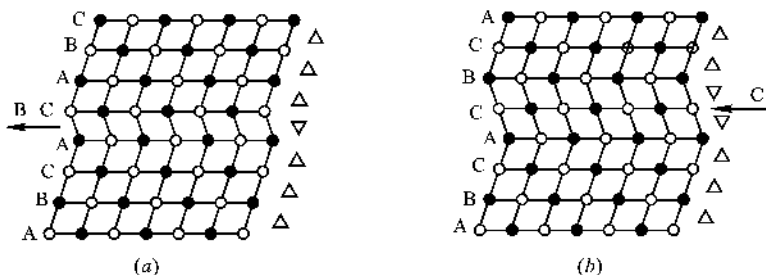


图 3.63 面心立方晶体中的抽出型层错(a)和插入型层错(b)

3.4.3 反映孪晶界面

面心立方结构的晶体中的正常堆垛方式是六方密排面作 $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$ 的完全顺顺序堆垛(或与此等价,作 $\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla\cdots$ 完全逆顺序堆垛)。在正常顺序堆垛中出现一层或

相继两层的逆顺序堆垛,则产生抽出型或插入型层错。如果从某一层起全部变为逆时针堆垛,例如△△△△▽▽▽▽……,那么这一原子面显然成为一个反映面,两侧晶体以此面成镜面对称(见图 3.64)。我们说这两部分晶体成孪晶关系,由于两者具有反映关系,故称反映孪晶,该晶面称孪晶界面。

容易看出,沿着孪晶界面,孪晶的两部分完全密合,最近邻关系不发生任何改变,只有次近邻关系才有变化,引入的原子错排很小,这种孪晶界面称共格孪晶界面。考察图 3.63 中的层错图像,不管是抽出型抑或是插入型层错,都相当于有两个紧密相邻、仅一个面间距的反映孪晶界面。如果这两个孪晶界面所引起的电子扰动和弹性畸变很小,因而可以不考虑它们的相互作用时,孪晶界面的能量约为层错能之半。

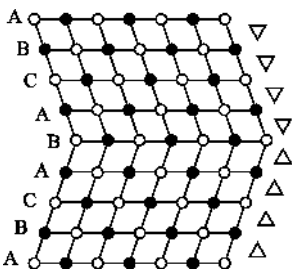


图 3.64 面心立方晶体中{111}面反映孪晶的<110>投影图

3.5 固 溶 体

将外来组元引入晶体结构,占据基质晶体质点位置或间隙位置的一部分,仍保持一个晶相,这种晶体称为固溶体。其中基质晶体为溶剂,外来组元为溶质。由于外来组元的引入,破坏了质点排列的有序性,引起周期势场的畸变,造成结构的不完整,显然它是一种组成点缺陷。固溶体可以在晶体生长过程中形成,也可以在溶液或熔体中结晶形成,还可以在烧结过程中形成。固溶体在金属和无机非金属材料中占有重要地位,对硅酸盐矿物来说,固溶体现象更为普遍。固溶体、机械混合物、化合物的区别见表 3.2。

表 3.2 固溶体、机械混合物、化合物的区别

	固 溶 体	机械混合物	化 合 物
形成原因	以原子尺寸“溶解”生成	粉末混合	原子间相互反应生成
物系相数	均匀单相系统	多相系统	均匀单相系统
化学计量	不遵循定比定律		遵循定比定律
结 构	与原始组分中主晶体(溶剂)相同		与原始组分均不相同

3.5.1 固溶体的分类

根据外来组元在基质晶体中所处位置不同,可分为置换固溶体和间隙固溶体。按外来组元在基质晶体中的固溶度,可分为连续型(无限型)固溶体和有限型固溶体。

3.5.1.1 根据溶质原子在基质晶体中所处位置分类

(1) 置换式固溶体

亦称替代固溶体,其溶质原子位于点阵结点上,替代(置换)了部分溶剂原子。例如,Cu-Zn系中的 α 和 η 固溶体都是置换式固溶体。一般,金属和金属形成的固溶体都是置换式的。在金属氧化物中,主要发生金属离子位置上的置换,如:MgO-CaO, MgO-CoO, PbZrO₃-PbTiO₃, Al₂O₃-Cr₂O₃等。

(2) 间隙式固溶体

亦称间隙型固溶体,其溶质原子位于点阵的间隙中。例如,在 Fe-C 系的 α 固溶体中,碳原

子就位于铁原子的 BCC 点阵的八面体间隙中。一般,金属和非金属元素 H、B、C、N 等形成的固溶体都是间隙式的。

3.5.1.2 根据外来组元在基质晶体中的固溶度分类

固溶度是指固溶体中溶质的最大含量,也就是溶质在溶剂中的极限溶解度。它可以由实验测定,也可按热力学原理进行计算。研究固溶度不仅有理论意义,而且具有很大的实际意义,因为固溶度的大小及其随温度的变化直接关系到合金的性能和热处理行为。

间隙式固溶体的固溶度(即非金属溶质的极限溶解度)都是很有限制的,而置换式固溶体的固溶度则随合金系不同而有很大的差别,从几个 ppm(mg/kg)到 100%。

(1) 有限固溶体(不连续固溶体、部分互溶固溶体)

有限固溶体固溶度小于 100%。如 MgO-CaO 系统,虽然都是 NaCl 型结构,但阳离子半径相差较大, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.08\text{nm}$, $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.1\text{nm}$,取代只能到一定限度。所以,两种晶体结构不同或相互取代的离子半径差别较大,只能生成有限固溶体。

(2) 无限固溶体(连续固溶体、完全互溶固溶体)

由两个(或多个)晶体机构相同的组元形成,任一组元的成分范围均为 0~100%。例如,Cu-Ni 系、Cr-Mo 系、Mo-W 系、Ti-Zr 系等在室温下都能无限互溶,形成连续固溶体。再如,MgO-CoO 系统,MgO、CoO 同属 NaCl 型结构, $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.075\text{nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072\text{nm}$,离子半径相差不多,MgO、CoO 都可以成为溶剂,分子式可写为 $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, $x=0\sim 1$; PbTiO_3 与 PbZrO_3 也可形成无限固溶体,分子式写成 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $x=0\sim 1$ 。

3.5.2 置换型固溶体

3.5.2.1 形成置换型固溶体的条件

(1) 原子或离子尺寸的影响

在置换固溶体中,原子或离子大小对形成连续或有限置换固溶体有直接影响。从晶体稳定的观点看,相互替代的原子或离子尺寸愈相近,则固溶体愈稳定,若以 r_1 和 r_2 分别代表半径大的溶剂(基质晶体)和半径小的溶质(杂质)原子(或离子)的半径,为了预计置换型初级固溶体的固溶度,Hume-Rothery 提出了以下经验规则,当 $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1} < 15\%$ 时,溶质与溶剂之间可以形成连续固溶体。这是形成连续固溶体的必要条件,而不是充分必要条件。当 $\Delta r = 15\% \sim 30\%$ 时,溶质与溶剂之间只能形成有限型固溶体;当 $\Delta r > 30\%$ 时,溶质与溶剂之间很难形成固溶体或不能形成固溶体,而容易形成中间相或化合物。因此, Δr 愈大,则溶解度愈小。

(2) 晶体结构类型的影响

若溶质与溶剂晶体结构类型相同,这也是形成连续固溶体的必要条件,而不是充分必要条件。只有两种结构相同和 $\Delta r < 15\%$ 时才是形成连续固溶体的充分必要条件。例如, NiO - MgO 和 $\text{Mn-}\gamma\text{-Fe}$ 都具有面心立方结构,而且 $\Delta r < 15\%$,因此 NiO-MgO 和 $\text{Mn-}\gamma\text{-Fe}$ 可形成连续固溶体; MgO-CaO , $\text{Co-}\alpha\text{-Fe}$ 中两种结构不同或 $\Delta r > 15\%$,只能形成有限型固溶体或不形成固溶体。

(3) 离子类型和键性

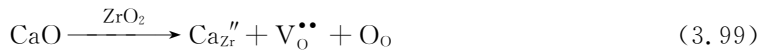
离子类型是指离子外层的电子构型,相互置换的离子类型相同,容易形成固溶体。化学键性质相近,即取代前后离子周围离子间键性相近,容易形成固溶体。

(4) 电价因素

形成固溶体时,离子间可以等价置换也可以不等价置换。为了保持形成固溶体的电中性,不等价置换不易形成连续固溶体。

在硅酸盐晶体中,常发生复合离子的等价置换,如 $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} = \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$,使钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ 和钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 能形成连续固溶体。又如, $\text{Ca}^{2+} = 2\text{Na}^+$, $\text{Ba}^{2+} = 2\text{K}^+$ 常出现在沸石矿物中。

为了保持电价平衡,还可以通过生成缺陷的方式形成固溶体。如



3.5.2.2 影响因素的主次性

以上几个影响因素,并不是同时起作用,在某些条件下,有的因素会起主要因素,有的不起主要作用。例如, $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.026\text{nm}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.039\text{nm}$,相差达 45% 以上,电价又不同,但 Si—O、Al—O 键性接近,键长亦接近,仍能形成固溶体,在铝硅酸盐中,常见 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 形成置换固溶体的现象。

3.5.3 间隙型固溶体

当外来杂质原子进入晶体的间隙位置时,便生成间隙型的固溶体。这种类型的固溶体,在金属系统中比较普遍。例如原子半径较小的 H、C、B 和 N 进入金属晶格的间隙,成为间隙型固溶体。钢材中有高碳钢、中碳钢、低碳钢之分,它们就是碳在铁中的间隙型固溶体。钢中的马氏体,是一种碳-铁固溶体。铁原子作体心正方排列碳原子择优占据 c 轴上八面体的间隙位置,含碳量越高,长轴 c 与短轴 a 的比值也越大,马氏体的硬度也随碳含量的增加而升高。间隙型固溶体在无机非金属固体材料中是不普遍的。

3.5.3.1 形成间隙型固溶体的条件

间隙型固溶体的固溶度仍然取决于离子尺寸、离子价、电负性、结构等因素。

(1) 杂质质点大小

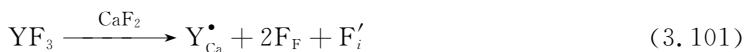
即添加的原子愈小,易形成固溶体,反之亦然。

(2) 晶体(基质)结构

但离子尺寸是与晶体结构的关系密切相关的,在一定程度上来说,结构中间隙的大小起了决定性的作用。基质晶体中空隙愈大,结构愈疏松,易形成固溶体。

(3) 电价因素

外来杂质原子进入间隙时,必然引起晶体结构中电价的不平衡,与置换型固溶体一样,也必须保持电价的平衡。这可以通过生成空位,产生部分取代或离子的价态变化来达到。例如 YF_3 加入到 CaF_2 中,反应如下



从式(3.101)可以看到,当 F^- 离子进入间隙时,产生负电荷,由 Y^{3+} 进入 Ca^{2+} 位置来保持位置关系和电价的平衡。

形成间隙式固溶体时,一般都使晶格常数增大,增加到一定的程度,使固溶体变成不稳定而离解,所以填隙型固溶体不可能是连续固溶体。晶体中间隙是有限的,容纳杂质质点的能力

$\leq 10\%$ 。

3.5.3.2 实例

在面心立方结构中,例如 MgO 中,氧八面体间隙都已被 Mg^{2+} 离子占满,只有氧四面体间隙是空的。在 TiO_2 中,有二分之一的八面体空隙是空的。在萤石结构中, F^- 离子作简单立方排列,而正离子 Ca^{2+} 只占据了八配位的立方体空隙的一半,在晶胞中有一个较大的间隙位置。在沸石之类的具有网状结构的硅酸盐结构中,间隙就更大,具有隧道型空隙。因此,对于同样的外来杂质原子,可以预料形成间隙型固溶体的可能性或固溶度大小的顺序将是:沸石 $>$ 萤石 $>$ TiO_2 $>$ MgO ,实验证明是符合的。

3.5.4 形成固溶体后对晶体性质的影响

固溶体可以看作是含有杂质原子的晶体,这些杂质原子的进入使基质晶体的性质(晶格常数、密度、电性能、光学性能、机械性能)发生很大变化,这就为开辟新型材料提供了一个广阔的领域。

3.5.4.1 稳定晶格,阻止晶型转变的发生

(1) PbTiO_3 和 PbZrO_3 都不是性能优良的压电陶瓷。 PbTiO_3 是一种铁电体,但纯的 PbTiO_3 烧结性能极差,在烧结过程中晶粒长得很大,晶粒之间结合力很差,居里点(居里温度以上不出现自发极化)为 490°C 。发生相变时,晶格常数剧烈变化,一般在常温下发生开裂,所以没有纯的 PbTiO_3 陶瓷。 PbZrO_3 是一种反铁电体,居里点为 230°C 。利用它们结构相同, Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 离子尺寸相差不多的特性,能生成连续固溶体—— $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $x=0.1\sim 0.3$ 。随着组成的不同,在常温下有不同晶体结构的固溶体,而在斜方铁电体和四方铁电体的边界组成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ 处,压电性能、介电常数都达到最大值,得到了优于纯粹的 PbTiO_3 和 PbZrO_3 的陶瓷材料,其烧结性能也很好,这种陶瓷被命名为 PZT 陶瓷。

(2) ZrO_2 是一种高温耐火材料,熔点 2680°C ,但单斜 $\xrightleftharpoons[\text{约 } 900^\circ\text{C}]{\text{约 } 1100^\circ\text{C}}$ 四方时,伴随很大的体积收缩,这对高温结构材料是致命的。若加入 CaO ,则它和 ZrO_2 形成固溶体,无晶型转变,使体积效应减少,使 ZrO_2 成为一种很好的高温结构材料。

3.5.4.2 活化晶格

形成固溶体后,晶格结构有一定畸变,处于高能量的活化状态,有利于进行化学反应。如, Al_2O_3 熔点高(2050°C),不利于烧结,若加入 TiO_2 ,可使烧结温度下降到 1600°C ,这是因为 Al_2O_3 与 TiO_2 形成固溶体, Ti^{4+} 置换 Al^{3+} 后, Ti_{Al} 带正电,为平衡电价,产生正离子空位,加快扩散,有利于烧结进行。

3.5.4.3 固溶强化

固溶体的强度与硬度往往高于各组元,而塑性则较低,这种现象称为固溶强化。强化的程度(或效果)不仅取决于它的成分,还取决于固溶体的类型、结构特点、固溶度、组元原子半径差等一系列因素。现将固溶强化的特点和规律概述如下:

间隙式溶质原子的强化效果一般要比置换式溶质原子更显著。这是因为间隙式溶质原子往往择优分布在位错线上,形成间隙原子“气团”,将位错牢牢地钉扎住,从而造成强化(详见缺陷)。相反,置换式溶质原子往往均匀分别在点阵内,虽然由于溶质和溶剂原子尺寸不同,造成点阵畸变,从而增加位错运动的阻力,但这种阻力比间隙原子“气团”的钉扎力小得多,因而

强化作用也小得多。

显然,溶质和溶剂原子尺寸相差越大或固溶度越小,固溶强化越显著。但是也有些置换式固溶体的强化效果非常显著,并能保持到高温,这是由于某些置换式溶质原子在这种固溶体中有特定的分布。例如在面心立方的 18Cr-8Ni 不锈钢中,合金元素镍往往择优分布在{111}面上的扩展位错层错区,使位错的运动十分困难。

固溶强化在实验中经常见到,如铂、铑单独做热电偶材料使用,熔点为 1450℃;将铂铑合金作其中的一根热电偶,铂作另一根热电偶,熔点为 1700℃;若两根热电偶都用铂铑比例不同的铂铑合金时,熔点达 2000℃ 以上。

3.5.4.4 固溶体对材料物理性质的影响

固溶体的电学、热学、磁学等物理性质也随成分而连续变化,但一般都不是线性关系。固溶体的强度与硬度往往高于形成固溶体的各组元,而塑性则较低。

3.5.5 固溶体的研究方法

对于固溶体的存在,如何去发现又如何进行研究、固溶体能否形成,可根据前面所述的固溶体生成条件及影响固溶体溶解度的因素进行大略的估计。

3.5.5.1 固溶体组成的确定

形成固溶体后,如何确定固溶体的组成,一般有以下两种方式。

(1) 点阵常数与成分的关系—Vegard 定律

实际发现,当两种同晶型的盐(如 KCl-KBr)形成连续固溶体时,固溶体的点阵常数与成分成直线关系。也就是说,点阵常数正比于任一组元(任一种盐)的浓度,这就是 Vegard 定律。后来,人们将 Vegard 定律推广到两种具有相同晶体结构的金属所形成的固溶体。对于由结构不同的两种金属所形成的固溶体,人们仍然假设,只要将各金属的点阵常数变成配位数为 12 时的数值,Vegard 定律就仍然适用。

如果 Vegard 定律果真适用于由金属 A 和 B 形成的固溶体,那么固溶体的点阵常数就应与成分(例如 B 组元的原子分数 C_B)成线性关系,如图 3.65 中直线 MN 所示,该图两端的纵坐标显然就分别是金属 A 和 B 的点阵常数。然而,分析了许多实际情形后发现,对于大多数金属固溶体来说,Vegard 定律并不成立。实际情况有三种:

① 实际点阵常数大于按 Vegard 定律计算出的点阵常数,如图 3.65 曲线 MCN 所示。这时我们就说,实际固溶体相对于 Vegard 定律有正偏差。属于这类固溶体的有 Cu-Au, Cu-Pd, Cu-Ag 等。

② 实际点阵常数小于按 Vegard 定律算出的点阵常数,如图 3.65 中曲线 MDN 所示。这时我们就说,实际固溶体相对于 Vegard 定律有负偏差。属于这类固溶体的有 Ag-Au, Ag-Pd, Ag-Pt, Co-Ni 等。

③ 完全符合 Vegard 定律的固溶体很少,它们都是由 Mo、W、Ta、Nb 等金属相互形成的固溶体。

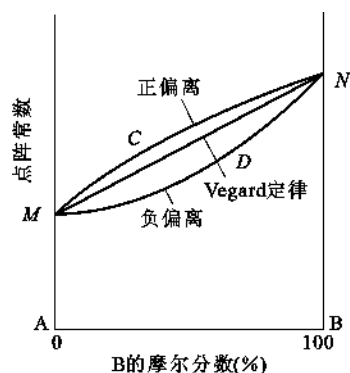


图 3.65 固溶体的点阵常数与成分的关系

由以上的实例可以看出,即使是由具有相同晶体结构、并能无限互溶的金属形成的固溶体

也未必符合 Vegard 定律。因此,对金属固溶体来说,Vegard 定律只是少数特例,而不是一般规律。只有对很稀的固溶体,Vegard 定律才近似成立。

为什么实际固溶体不符合 Vegard 定律呢?归根结底是影响合金相结构的因素有多个,而不是一个尺寸因素。如果说,Vegard 定律反映了尺寸因素,那么和 Vegard 定律的偏离就是其他因素(如电子浓度、负电性等)综合作用的结果。

如何预计实际固溶体和 Vegard 定律偏离的情况呢?从宏观上讲,可根据相图来判断:如果该固溶体的液相线是凹的,则一般是正偏离;如果是凸的,则是负偏离;如果液相线近似是直线,则该固溶体近似符合 Vegard 定律。从微观上讲,可根据原子间作用力来判断,反之,若异类原子间的引力大于同类原子间的引力,则由这两类原子形成的固溶体必有负偏离,反之则为正偏离;而当异类原子间的引力等于同类原子间的引力时固溶体正好符合 Vegard 定律。

固溶体可以应用 X 射线分析方法来进行研究,这种方法是建立在下述原理的基础上的:在置换型固溶体中,如有较大的原子(或离子)取代了点阵中较小的原子(或离子)时,则使整个点阵有些胀大,即点阵中的晶格常数和晶面间距等都有所增大;而当以尺寸较小的原子(或离子)进行置换时,则点阵又相应地有一些缩小。这种改变大抵与其取代的量成比例,故可应用 X 射线结构分析法测定这种改变而求出组成上相应的变化。对已知晶格常数和掺杂浓度的固溶体,应用 Vegard 定律绘出固溶体的晶格常数和成分的关系曲线,然后对未知成分的固溶体采用 X 射线结构分析法测定其晶体结构,并与上述曲线比较,即可得出成分。实际上 Vegard 定律在这种关系的描述上有些偏离,但仍然具有一定的指导意义,如对古文物成分的鉴定方面。

(2) 物理性能和成分的关系

固溶体的电学、热学、磁学等物理性质也随成分而连续变化,根据这一原理,可以通过对物理性能的研究而判定组成的变化。例如,可以通过测定固溶体的密度、折光率等性质的改变,来确定固溶体的形成和各组元间的相对含量,如钠长石与钙长石能形成一系列连续固溶体,在这种固溶体中,随着钠长石向钙长石的过渡,其密度及折光率均递增,据此可制定一个对照表,通过测定未知组成固溶体的性质后与该表对照,由此反推该固溶体的组成。

3.5.5.2 固溶体类型的大略估计

在讨论置换型固溶体和间隙型固溶体时,可注意到,生成间隙型固溶体的条件要比置换式苛刻得多。因为除了尺寸因素之外,一个更重要的因素是晶体中是否有足够大的间隙位置。在离子晶体中,特别在氧化物晶体中都是以氧离子作密堆积,金属离子填充在氧离子构成的四面体间隙、八面体间隙之中。一般说来,在金属氧化物中,具有氯化钠结构的晶体,不大可能生成间隙型固溶体?因为金属离子尺寸比较大,而在氯化钠结构中,只有四面体间隙是空的。具有空的氧八面体间隙的金红石结构,或具有更大空的间隙的萤石型结构,金属离子才能填入。所以如果在结构上只有四面体间隙是空的,可以基本上排除生成间隙型固溶体的可能性。例如 MO 、 NaCl 、 GaO 、 SrO 、 CoO 、 FeO 、 KCl 等都不会生成间隙型固溶体,这和氯化钠结构能生成肖特基缺陷是一致的。而在那一些空的间隙较大、弗伦克尔缺陷生成能较低的晶体中,例如 CaF_2 、 ZrO_2 、 UO_2 等,有可能生成间隙型固溶体,但究竟是否生成还有待实验验证。

以上叙述了对固溶体组成的大略估计,但所生成的固溶体是完全互溶,还是部分互溶,或是根本不生成固溶体,这时需应用某些技术(利用差热分析(DTA),比热-温度曲线,热膨胀,淬冷法配合 X 射线分析或光学显微镜分析等)作出它们的相图。但相图不能告诉所生成的固溶体是置换型还是填隙型,或者是两者的混合型。在前面讨论缺陷方程表示法时,谈到缺陷必须

符合位置关系、电中性、质量平衡等基本原则,但是往往发现这样的情况,当杂质进入晶体时,生成置换式固溶体符合上述原则,生成间隙型固溶体也符合,甚至取代和填隙都符合。因此缺陷方程只能告诉人们生成固溶体的可能的形式,最后确定要借助于其他的方法。

3.5.5.3 固溶体类型的实验判别

固溶体类型的实验判别,有几种不同的方法。对于金属氧化物系统,最可靠而简便的方法是写出生成不同类型固溶体的缺陷反应方程;根据缺陷方程计算出杂质浓度与固溶体密度的关系,并画出曲线;然后把这些数据与实验值相比较,哪种类型与实验相符合即是什么类型。

(1) 理论密度计算

$$\text{理论密度 } d_{\text{理}} = \frac{\text{(含有杂质的) 固溶体的晶胞质量 } W}{\text{晶胞体积 } V} \quad (3.102)$$

式中 W ——晶胞中所有质点的质量;

V ——通过 X 射线衍射测得的晶胞常数可得出,如立方晶系 $V=a^3$ 。

计算方法:① 先写出可能的缺陷反应方程式;

② 根据缺陷反应方程式写出固溶体可能的化学式;

③ 由化学式可知晶胞中有几种质点,计算出晶胞中 i 质点的质量。

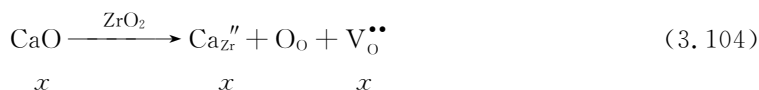
晶胞中 i 质点的质量:

$$W_i = \frac{\text{晶胞中 } i \text{ 质点的位置数} \times i \text{ 质点实际所占分数} \times i \text{ 的原子量}}{\text{阿佛加德罗常数 } N_0} \quad (3.103)$$

其中,晶胞中 i 质点的位置数由基质的晶体结构确定, i 质点实际所占分数由固溶体的化学式决定。据此,计算出晶胞质量 $W = \sum_{i=1}^n W_i$,由此可见,固溶体化学式的确定至关重要。

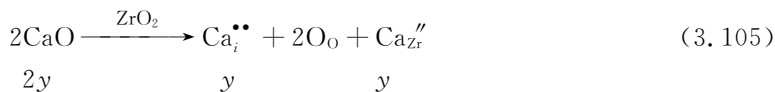
(2) 固溶体化学式的确定

以 CaO 加入到 ZrO_2 中为例,以 1mol 基质晶体为基准,掺入 $x\text{molCaO}$,形成置换式固溶体(空位模型)



则化学式为 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ 。

若形成间隙式固溶体(间隙模型)



则化学式为 $\text{Ca}_{2y}\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$ 。

固溶体化学式中 x 、 y 为待定参数,其值取决于固溶体的组成及建立固溶体化学式时的假设条件。写出固溶体的化学式后,即可确定质点占据正常格点的百分含量。如置换式固溶体 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$ 中:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 实际所占分数} = \frac{x}{1}$$

$$\text{Zr}^{4+} \text{ 实际所占分数} = \frac{1-x}{1}$$

$$\text{O}^{2-} \text{ 实际所占分数} = \frac{2-x}{2}$$

间隙式固溶体 $\text{Ca}_{2y}\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$ 中:

$$\text{Ca}^{2+} \text{ 实际所占分数} = \frac{2y}{1}$$

$$\text{Zr}^{4+} \text{ 实际所占分数} = \frac{1-y}{1}$$

$$\text{O}^{2-} \text{ 实际所占分数} = \frac{2}{2} = 1$$

(3) 举例

若固溶体的摩尔组成为 $0.15\text{CaO} \cdot 0.85\text{ZrO}_2$, 将其写成原子比形式为 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 。置换式固溶体的化学式为 $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$, 根据固溶体中各元素原子数目对应成比例即可求出固溶体化学式中待定参数的值。

① 对于置换式固溶体有

$$x = 0.15 \quad 1 - x = 0.85 \quad 2 - x = 1.85$$

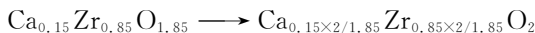
则可得 $x = 0.15$, 所以, 置换式固溶体化学式为 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 。又因为 ZrO_2 属于萤石结构, 晶胞分子数 $Z = 4$, 晶胞中有 Ca^{2+} 、 Zr^{4+} 、 O^{2-} 三种质点。

$$\begin{aligned} \text{晶胞质量 } W &= \sum W_i \\ &= \frac{4 \times \frac{0.15}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{0.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{1.85}{2} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} \\ &= 75.18 \times 10^{-23} (\text{g}) \end{aligned}$$

X 射线衍射分析晶胞常数 $a = 0.5131 \text{ nm}$, 晶胞体积 $V = a^3 = 135.1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$,

$$d_{\text{理, 置}} = \frac{W}{V} = \frac{75.18 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 5.565 \text{ g/cm}^3$$

② 对于间隙式固溶体, 其化学式为 $\text{Ca}_{2y}\text{Zr}_{1-y}\text{O}_2$, 与已知组成 $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ 相比, O^{2-} 不同, 需经过如下恒等变形来确定待定参数之值。



然后根据固溶体中各元素原子数目对应成比例建立关系:

$$2y = \frac{0.15 \times 2}{1.85}, \quad 1 - y = \frac{0.85 \times 2}{1.85}$$

由此可得 $y = 0.15/1.85$, 所以, 间隙式固溶体化学式为 $\text{Ca}_{0.3/1.85}\text{Zr}_{1.7/1.85}\text{O}_2$ 。

$$\begin{aligned} \text{晶胞质量 } W &= \sum W_i \\ &= \frac{4 \times \frac{0.3/1.85}{1} \times M_{\text{Ca}^{2+}} + 4 \times \frac{1.7/1.85}{1} \times M_{\text{Zr}^{4+}} + 8 \times \frac{2/2}{1} \times M_{\text{O}^{2-}}}{6.022 \times 10^{23}} \\ &= 81.25 \times 10^{-23} (\text{g}) \end{aligned}$$

$$d_{\text{理, 间}} = \frac{W}{V} = \frac{81.25 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} = 6.014 \text{ g/cm}^3$$

实际测量密度 $d_{\text{实测}} = 5.477 \text{ g/cm}^3$, 由此可判断生成的是置换型固溶体。

3.6 非化学计量化合物

按照化学中定比定律,化合物中的不同原子的数量要保持固定的比例,但在实际的化合物中,有一些化合物并不符合定比定律,其中负离子与正离子的比例并不是固定的比例关系,这些化合物称为非化学计量化合物。这是在化学组成上偏离化学计量而产生的一种缺陷。在含有变价元素(Fe、Ti、Co)的人工合成晶体中,甚至是天然晶体中非化学计量化合物都是经常可以见到的,这种化合物可以看作是高价化合物与低价化合物的固溶体,也是一种点缺陷。非化学计量化合物具有如下特点:

(1) 非化学计量化合物的产生及其缺陷浓度与气氛性质、分压大小有关,这有别于其他缺陷;

(2) 这种化合物可以看作是高价化合物与低价化合物的固溶体,即不等价置换是发生在同一种离子中的高价态与低价态间的相互置换;

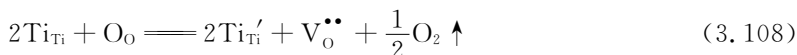
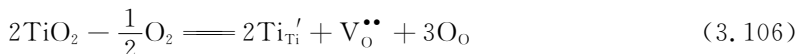
(3) 缺陷浓度与温度有关,这点可以从平衡常数看出;

非化学计量化合物都是半导体,非化学计量化合物为制造半导体元件开辟了一个新途径,半导体材料分为两大类:一是掺杂半导体,如 Si、Ge 中掺杂 B、P。Si 中掺 P 为 n 型半导体;二是非化学计量化合物半导体,又分为金属离子过剩(n 型)(包括负离子缺位和间隙正离子)和负离子过剩(p 型)(正离子缺位和间隙负离子)两大类。

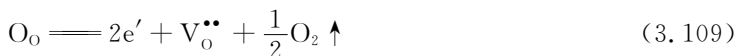
3.6.1 由于负离子缺位,使金属离子过剩

TiO₂、ZrO₂ 中会产生这种缺陷,它们的分子式可写为 TiO_{2-x}、ZrO_{2-x}。从化学计量的观点来看,在这种化合物中,正离子与负离子的比例是 1:2,但由于氧离子不足,在晶体中存在氧空位,使得金属离子与化学计量比较起来显得过剩。TiO_{2-x}、ZrO_{2-x} 的产生是由于环境中缺氧,晶格中的氧会逸出到环境中,使晶体中出现氧空位而产生的。

对于 TiO₂ 失去氧变成 TiO_{2-x} 的过程,反应如下:



又因为 $\text{Ti}_{\text{Ti}}' = \text{Ti}_{\text{Ti}} + e'$, 所以式(3.108)等价于:



根据缺陷反应方程式,平衡时 $[e'] = 2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][p_{\text{O}_2}]^{1/2}[e']^2}{[\text{O}_{\text{O}}]} \quad (3.110)$$

如果注意到晶体中氧离子的浓度基本不变,而过剩电子的浓度是氧空位的两倍,则可简化为:

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (3.111)$$

式(3.111)表明氧空位的浓度与氧分压的 $1/6$ 次方成反比。所以 TiO_2 的非化学计量对氧压力是敏感的,在还原气氛中才能形成 TiO_{2-x} ,所以在烧结含有 TiO_2 的陶瓷时,要注意氧的压力,氧分压不足时,导致 $[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ 升高,烧结得到灰黑色的 TiO_{2-x} ,而得不到金黄色的 TiO_2 。

另外, $[\text{e}'] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/6}$, 所以 TiO_2 的非化学计量半导体的电导率随氧分压升高而降低,通过控制氧分压就可控制材料的电导率。

若 p_{O_2} 不变,则 $[\text{e}'] = \frac{2^{1/3} K^{1/3}}{p_{\text{O}_2}^{1/6}}$, 而 $\Delta G = -RT \ln K$, 所以

$$[\text{e}'] \propto K^{1/3} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{3RT}\right) \quad (3.112)$$

由此可见,电导率随温度的升高呈指数规律增加,反映了缺陷浓度与温度的关系。

从化学的观点看来,缺氧的 TiO_2 可以看作是 4 价钛和 3 价钛氧化物的固体溶液,即 Ti_2O_3 在 TiO_2 中的固溶体;也可以把它看作是为了保持电中性,部分 Ti^{4+} 降价为 Ti^{3+} 。应该注意的是,这种离子变价的现象总是和电子的转移相联系的,即 Ti^{4+} 是由于得到电子而变成 Ti^{3+} 的,但这个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。更确切地理解,可把它看作是在负离子空位的周围,束缚了过剩电子,以保持电中性。 TiO_{2-x} 的晶体中,空位和周围离子的关系如图 3.66 所示。如前所述,氧空位是带正电的,在氧空位上束缚着 2 个电子,这两个电子不同一般的自由电子,它们是被空位束缚在空位周围的准自由电子。这种电子如果与附近的 Ti^{4+} 离子相联系, Ti^{4+} 就变成了 Ti^{3+} 。但这些电子并不属于某一个具体固定的 Ti^{4+} 离子,在电场的作用下,可以从一个 Ti^{4+} 离子迁移到邻近的另一个 Ti^{4+} 离子上,而形成电子电导。所以具有这种缺陷的材料是一种 n 型半导体。

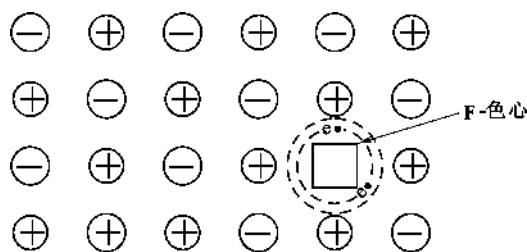


图 3.66 TiO_{2-x} 结构缺陷示意图

【例 3.8】 许多晶体在高能射线照射下产生不同的颜色,经退火后晶体的颜色又消失,试解释原因。

【解】 可通过“色心”的概念来解释。“色心”是由于电子补偿而引起的一种缺陷。一些晶体受到 X 射线、 γ 射线、中子或电子辐照,往往会产生颜色。例如,金刚石用电子轰击,产生蓝色;石英在反应堆中用中子辐照以后,产生棕色。这些颜色的产生是由于辐照破坏晶格,并产生各种类型的点缺陷的缘故。为在缺陷区域保持电中性,过剩的电子或过剩正电荷(电子空穴)就处在缺陷的位置上,与原子周围的电子具有一系列分离的允许能级一样,束缚在点缺陷上的电荷,也具有这样的一组能级。这些允许能级相当于在可见光谱区域的光子能级。因而,在缺陷位置上也就能吸收一定波长的光,这样材料就出现某种颜色。把这种经过辐照而变色的晶体加热,能使缺陷扩散而消失或产生复合,使辐照破坏得到修复,晶体失去颜色。

研究最详细的色心是 F-色心(F-Centre)(由德语 Farbe-Colout 而得),当碱金属卤化物晶

体在碱金属蒸汽中加热,然后快速淬火时,就产生 F-色心。例如,NaCl 在 Na 蒸汽中加热得到黄棕色。当 NaCl 晶体被加热时,Na 扩散到晶体的内部,以过剩的 Na^+ 离子存在。由于缺乏 Cl^- 离子,过剩的 Na^+ 离子将伴随相当数目的氯离子空位。为了保持电中性,从 Na 来的一个价电子被吸引到负离子空位上,并在那里被捕获(正像在理想晶体中,一个价电子将被一个 Cl 原子所吸引,生成一个 Cl^- 离子一样)。因此, F-色心是由一个负离子空位和一个在此位置上的电子组成的。它是一个陷落电子中心(Captured Trapped-electron Centre), F-色心如图 3.67 所示, F-色心也就是捕获了电子的负离子空位。前面曾提到负离子空位带正电荷,对于氯离子空位带一个正电荷,现在它又捕获了一个电子,因此, F-色心的构造很像一个氢原子。

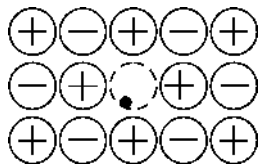
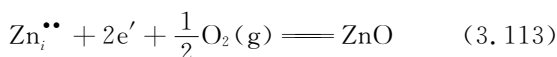


图 3.67 F-色心

根据上述的 TiO_{2-x} 结构缺陷(图 3.66),在氧空位上捕获两个电子,成为一种色心,这种色心称为 F-色心,表示在这种色心上有 2 个准自由电子。色心上的电子能吸收一定波长的光,使氧化钛从黄色变成蓝色直至灰黑色。这种存在氧空位的氧化钛是一种 n 型半导体,不能作为介质材料使用, TiO_2 的非化学计量范围比较大,可以从 TiO 到 TiO_{2-x} 连续变化。

3.6.2 由于间隙正离子,使金属离子过剩

具有这种缺陷的结构如图 3.68 所示, Zn_{1+x} 和 Cd_{1+x}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金属离子的周围,这也是一种色心。例如 ZnO 在锌蒸汽中加热,颜色会逐渐加深,就是形成这种缺陷的缘故。缺陷反应可以表示如下:



或

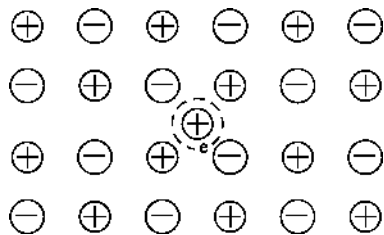
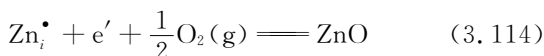


图 3.68 由于间隙正离子使金属离子过剩型结构

其缺陷形成过程如下:



按质量作用定律

$$K = \frac{[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}][e']^2}{p_{\text{Zn}}} \quad (3.116)$$

间隙锌离子的浓度与锌蒸汽压的关系为

$$[\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{Zn}}^{1/3} \quad (3.117)$$

如果 Zn 离子化程度不足(此为另一种模型),



$$[\text{Zn}_i^{\bullet}] \propto p_{\text{Zn}}^{1/2} \quad (3.119)$$

与上述反应同时进行的还有氧化反应



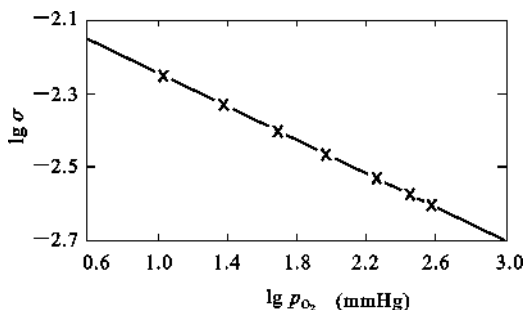


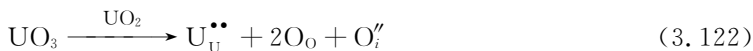
图 3.69 在 650°C 下, ZnO 电导率 σ 与氧分压 p_{O_2} (mmHg) 的关系

$$p_{Zn} \propto p_{O_2}^{-1/2} \quad (3.121)$$

因此, Zn 完全电离时, $[e'] \propto p_{O_2}^{-1/6}$, Zn 不完全电离时, $[e'] \propto p_{O_2}^{-1/4}$ 。实测 ZnO 电导率与氧分压的关系(图 3.69)支持了单电荷间隙的模型, 即后一种是正确的。

3.6.3 由于间隙负离子, 使负离子过剩

具有这种缺陷的结构如图 3.70 所示。目前只发现 UO_{2+x} 具有这样的缺陷, 可以看作 U_2O_8 在 UO_2 中的固溶体。当在晶格中存在间隙负离子时, 为了保持电中性, 结构中出现电子空穴, 相应的正离子电价升高。电子空穴在电场下会运动, 因此, 这种材料是 p 型半导体。对于 UO_{2+x} 中的缺陷反应可以表示为:



等价于



根据质量作用定律

$$K = \frac{[O_i''] [h^{\bullet}]^2}{p_{O_2}^{1/2}} \quad (3.124)$$

由于 $[h^{\bullet}] = 2[O_i'']$, 由此可得

$$[O_i''] \propto p_{O_2}^{1/6} \quad (3.125)$$

即随着氧压力的增大, 间隙氧的浓度增大, 这种类型的缺陷化合物是 p 型半导体。

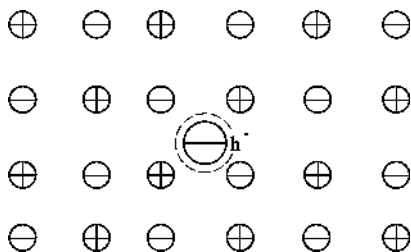


图 3.70 由于存在间隙负离子, 使负离子过剩型的结构

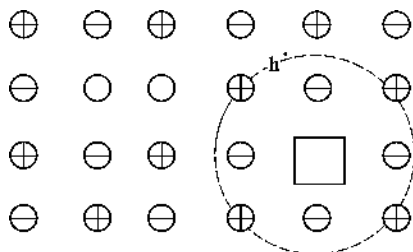
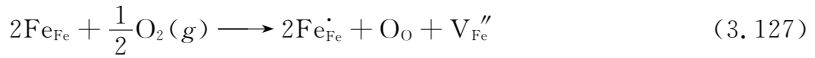


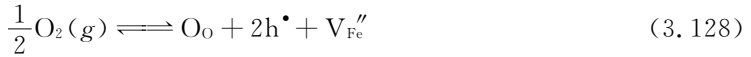
图 3.71 由于正离子空位的存在, 引起负离子过剩型结构缺陷

3.6.4 由于正离子缺位, 使负离子过剩

由于存在正离子空位, 为了保持电中性, 在正离子空位的周围捕获电子空穴, 因此, 它也是 p 型半导体。图 3.71 为这种缺陷的示意图, Cu_2O 、 FeO 中存在这种缺陷。以 FeO 为例, 其化学式可以写成 $Fe_{1-x}O$ 。由于存在 V_{Fe}'' , 为了保持电中性, 需要 2 个 Fe^{2+} 转变成 Fe^{3+} 来保持电中性。从化学观点看, $Fe_{1-x}O$ 可以看作 Fe_2O_3 在 FeO 中的固溶体。为了保持电中性, 3 个 Fe^{2+} 被 2 个 Fe^{3+} 和 1 个空位所代替。



式(3.127)等价于



从方程式(3.128)中可见,铁离子空位 V_{Fe}'' 带负电,为了保持电中性,2 个电子空穴被束缚在其周围,形成一种 V-色心。根据质量作用定律

$$K = \frac{[\text{O}_{\text{O}}][\text{h}^{\bullet}]^2[\text{V}_{\text{Fe}}'']}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (3.129)$$

由于 $[\text{O}_{\text{O}}] \approx 1$, $[\text{h}^{\bullet}] = 2[\text{V}_{\text{Fe}}'']$, 由此可得

$$[\text{h}^{\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (3.130)$$

即随着氧分压的增大,电子空穴浓度增大,电导率也相应增大。

从上述讨论中可以看到,非化学计量缺陷的浓度与气氛的性质及分压大小有关,这是它和别的缺陷的最大不同之处。此外,这种缺陷的浓度也与温度有关,这从平衡常数 K 与温度的关系中反映出来。以非化学计量的观点来看,所有的化合物都是非化学计量的,只是非化学计量的程度不同而已,例如, MgO 、 Al_2O_3 都有一个很狭小范围的非化学计量缺陷,但在一般情况下,都把它们看作稳定的化学计量化合物。若干典型的非化学计量的二元化合物列在表 3.3 中。

表 3.3 典型的非化学计量的二元化合物

类 型	半导体	化 合 物	类 型	半导体	化 合 物
I	n	KCl, NaCl, KBr, TiO_2 , CeO_2 , PbS	IV	p	Cu_2O , FeO, NiO, ThO_2 ,
II	n	ZnO, CdO			KBr, KI, PbS, SnS,
III	p	UO_2			CuI, FeS, CrS

本章小结

实际晶体由于在形成过程中环境因素的作用,或者在合成、制备过程中由于原料纯度等因素的影响,或者在加工、服役过程中由于外场的物理化学作用等,使得晶体结构的周期性势场发生畸变,出现各种结构不完整性,此即结构缺陷。晶体的结构缺陷不等于晶体的缺点,实际上,正是由于晶体结构缺陷的存在,才赋予晶体各种各样的性质或性能。

缺陷按几何形态分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。这种分类方法符合人们认识事物的基本规律,易建立起有关缺陷的空间概念。缺陷按其产生的原因分为:热缺陷、杂质缺陷、非化学计量缺陷、电荷缺陷和辐照缺陷等。此种分类方法有利于了解缺陷产生的原因和条件,有利于实施对缺陷的控制和利用。

点缺陷是材料中最常见的一种缺陷,包括热缺陷、组成缺陷、非化学计量缺陷、色心等。材料中的点缺陷始终处于产生与复合动态平衡状态,它们之间可以像化学反应似地相互反应。书写组成缺陷反应方程式时,杂质中的正负离子对应地进入基质中正负离子的位置。离子间价态不同时,若低价正离子占据高价正离子位置时,该位置带有负电荷,为了保持电中性,会产

生负离子空位或间隙正离子;若高价正离子占据低价正离子位置时,该位置带有负电荷,为了保持电中性,会产生正离子空位或间隙负离子。

固溶体按照外来组元在基质晶体中所处位置不同,可分为置换固溶体和间隙固溶体。按外来组元在基质晶体中的固溶度,可分为连续型(无限型)固溶体和有限型固溶体。形成固溶体后,继之晶体的结构变化不大,但性质变化却非常显著,据此可以对材料进行改性。当材料中有变价离子存在,或晶体中质点间的键合作用比较弱时,材料与介质之间发生物质交换,形成非化学计量化合物,此类化合物是一种半导体材料。

点缺陷的浓度表征非常灵活,只要选择合适的比较标准,可以得出多种正确的浓度表征结果。点缺陷的存在及其相互作用与半导体材料的制备、材料的高温动力学过程,材料的光学、电学性质等密切相关。

线缺陷是晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动等产生的应力作用,或者晶体在使用时受到打击、切削、研磨等机械应力作用或高能射线辐照作用而产生的线状缺陷,分为刃位错、螺位错和混合位错等。位错间的相互作用、位错与点缺陷间的相互作用以及运动,与晶体力学性质、塑性变形行为等密切相关。运用位错理论可以成功地解释晶体的屈服强度、加工硬化、合金强化、相变强化以及脆性、断裂和蠕变等晶体强度理论中的重要问题。

面缺陷是块体材料中若干区域的边界。每个区域内具有相同的晶体结构,区域之间有不同的取向。面缺陷包括表面、晶界、界面、层错、孪晶面等。晶界是不同取向的晶粒之间的界面。界面分为位错界面、孪晶界面和平移界面。根据界面上质点排列情况不同有共格、半共格和非共格界面。面缺陷对解释材料的力学性质——断裂韧性具有重要意义。

思考题与习题

3.1 解释下列基本概念:

结构缺陷、点缺陷、线缺陷、面缺陷、固溶体(置换型和间隙型固溶体)、非化学计量缺陷、色心。

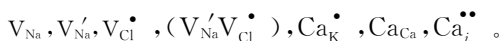
3.2 试述位错的基本类型及其特点。

3.3 非化学计量化合物有何特点?为什么非化学计量化合物都是 n 型或 p 型半导体材料?

3.4 影响置换型固溶体和间隙型固溶体形成的因素有哪些?

3.5 试分析形成固溶体后对晶体性质的影响。

3.6 说明下列符号的含义:



3.7 写出下列缺陷反应式:

(1) NaCl 溶入 $CaCl_2$ 中形成空位型固溶体;

(2) $CaCl_2$ 溶入 NaCl 中形成空位型固溶体;

(3) NaCl 形成肖特基缺陷;

(4) AgI 形成弗伦克尔缺陷(Ag^+ 进入间隙)。

3.8 MgO 的密度是 $3.58g/cm^3$, 其晶格参数是 $0.42nm$, 计算单位晶胞 MgO 的肖特基缺陷数。

3.9 $MgO(NaCl$ 型结构)和 Li_2O (反萤石型结构)均以氧的立方密堆为基础,而且阳离子都在这种排列的间隙中。但在 MgO 中主要的点缺陷是肖特基缺陷,而在 Li_2O 中是弗伦克尔型。

3.10 (a) MgO 晶体中,肖特基缺陷的生成能为 $6eV$, 计算在 $25^\circ C$ 和 $1600^\circ C$ 时热缺陷的浓度。(b) 如果 MgO 晶体中,含有 $\times 10^{-6} mol$ 的 Al_2O_3 杂质,则在 $1600^\circ C$ 时, MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势,说明原因。(答: 1.9×10^{-31} , 8.0×10^{-9})

3.11 MgO 晶体的肖特基缺陷生成能为 84kJ/mol , 计算该晶体在 1000K 和 1500K 的缺陷浓度。(答: 6.4×10^{-3} , 3.5×10^{-2})

3.12 非化学计量化合物 Fe_xO 中, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.1$, 求 Fe_xO 中的空位浓度及 x 值。(答: 2.25×10^{-5} ; 0.956)

3.13 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关, 如果增大周围氧气的分压, 非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 及 Zn_{1+x}O 的密度将发生怎么样的变化? 增大还是减小? 为什么?

3.14 对于刃位错和螺位错, 区别其位错线方向、伯氏矢量和位错运动方向的特点。

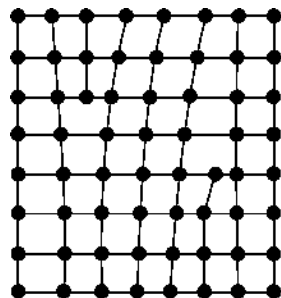


图 3.72 习题 3.15 图

3.15 图 3.72 是晶体二维图形, 内含有一个正刃位错和一个负刃位错。

(a) 围绕两个位错伯格回路, 最后得伯格矢量若干?

(b) 围绕每个位错分别作伯氏回路, 其结果又怎样?

3.16 有两个相同符号的刃位错, 在同一滑移面上相遇, 它们将是排斥还是吸引?

3.17 晶界对位错的运动将发生怎么样的影响? 能预计吗?

3.18 晶界有小角度晶界与大角度晶界之分, 大角度晶界能用位错的阵列来描述吗?

3.19 从化学组成、相组成考虑, 试比较固溶体与化合物、机械混合物的差别。

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

3.21 在面心立方空间点阵中, 面心位置的原子数比立方体顶角位置的原子数多三倍。原子 B 溶入 A 晶格的面心位置中, 形成置换型固溶体, 其成分应该是 A_3B 呢还是 A_2B ? 为什么?

3.22 Al_2O_3 在 MgO 中形成有限固溶体, 在低共熔温度 1995°C 时, 约有 $18\text{wt}\%$ Al_2O_3 溶入 MgO 中, 假设 MgO 单位晶胞尺寸变化可忽略不计。试预计下列情况的密度变化。

(a) O^{2-} 为填隙离子。

(b) Al^{3+} 为置换离子。

3.23 对硫铁矿进行化学分析: 按分析数据的 Fe/S 计算, 得出两种可能的成分: Fe_{1-x}S 和 FeS_{1-x} 。前者意味着是 Fe 空位的缺陷结构, 后者是 Fe 被置换。设想用一种实验方法以确定该矿物究竟属哪一类成分?

3.24 说明为什么只有置换型固溶体的两个组分之间才能相互完全溶解, 而填隙型固溶体则不能。

3.25 如果: (1) 溶剂和溶质原子的原子半径相差超过 $\pm 15\%$; (2) 两元素的电负性相差超过 $\pm 0.4\%$, 通常这一对元素将不利于形成置换型固溶体, 其中前一因素往往起主导作用。仅根据提供的资料提出哪一对金属大概不会形成连续固溶体: Ta-W, Pt-Pb, Co-Ni, Co-Zn, Ti-Ta。

金 属	原子半径(nm)	晶体结构	金 属	原子半径(nm)	晶体结构
Ti	0.1461	六方($<883^\circ\text{C}$)	Zn	0.1332	六方
		体心立方($>883^\circ\text{C}$)	Ta	0.1430	体心立方
Co	0.1251	六方($<427^\circ\text{C}$)	W	0.1370	体心立方
		面心立方($\sim 427^\circ\text{C}$)	Pt	0.1387	面心立方
Ni	0.1246	面心立方	Pd	0.1750	面心立方

3.26 对于 MgO 、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 , 其正、负离子半径比分别为 0.47 、 0.36 和 0.40 , 则 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 形成连续固溶体。

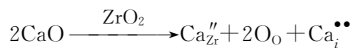
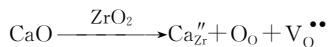
(a) 这个结果可能吗? 为什么?

(b) 试预计, 在 $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系统中的固溶度是有限的还是无限的? 为什么?

3.27 某种 NiO 是非化学计量的, 如果 NiO 中 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+} = 10^{-4}$, 问每 1m^3 中有多少载流子?

3.28 在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ 中哪一对形成有限固溶体, 哪一对形成无限固溶体, 为什么?

3.29 将 CaO 外加到 ZrO_2 中去能生成不等价置换固溶体,在 1600°C 时,该固体具有立方萤石结构,经 X 射线分析测定,当溶入 0.15molCaO 时,晶胞参数 $a = 0.5131\text{nm}$,实验测定密度 $D = 0.5477\text{g/cm}^3$,对于 CaO-ZrO_2 固溶体来说,从满足电中性来看,可以形成氧离子空位的固溶体也可形成 Ca^{2+} 嵌入阴离子间隙中的固溶体,其固溶方程为:



请写出两种固溶体的化学式,并通过计算密度判断生成的是哪一种固溶体。

4 非晶态结构与性质

本章提要

熔体和玻璃体是物质另外两种聚集状态。相对于晶体而言,熔体和玻璃体中质点排列具有不规则性,至少在长距离范围结构具有无序性,因此,这类材料属于非晶态材料。从认识论角度看,本章将从晶体中质点的周期性、规则性排列过渡到质点微观排列的非周期性、非规则性来认识非晶态材料的结构和性质。

熔体特指加热到较高温度才能液化的物质的液体,即较高熔点物质的液体。熔体快速冷却则变成玻璃体。因此,熔体和玻璃体是相互联系、性质相近的两种聚集状态,这两种聚集状态的研究对理解无机材料的形成和性质有着重要的作用。

传统玻璃的整个生产过程就是熔体和玻璃体的转化过程。在其他无机材料(如水泥、耐火材料、陶瓷、粉末冶金制品等)的生产过程中一般也都会出现一定数量的高温熔融相,常温下以玻璃相存在于各晶相之间,其含量及性质对这些材料的形成过程及制品性能都有重要影响。如水泥行业,高温液相的性质(如粘度、表面张力)常常决定水泥烧成的难易程度和质量好坏。陶瓷和耐火材料行业,它通常是强度和美观的有机结合,有时希望有较多的熔融相,而有时又希望熔融相含量较少,而更重要的是希望能控制熔体的粘度及表面张力等性质。所有这些愿望,都必须在充分认识熔体结构和性质及其结构与性质之间的关系之后才能实现。本章主要介绍熔体的结构及性质,玻璃的通性、玻璃的形成以及玻璃的结构理论等内容,这些基本知识对控制材料的制造过程和改善材料性能具有重要的意义。

4.1 熔体的结构

4.1.1 对熔体的一般认识

熔体或液体是介于气体和固体(晶体)之间的一种物质状态。液体具有流动性和各向同性,和气体相似;液体又具有较大的凝聚能力和很小的压缩性,则又与固体相似。过去曾长期把液体看作是更接近于气体的状态,即看作是被压缩了的气体,内部质点排列也认为是无秩序的,只是质点间距离较短。后来的研究表明,只是在较高的温度(接近气化)和压力不大的情况下,上述看法才是对的。相反,当液体冷却到接近于结晶温度时,很多事实证明,液体和晶体相似。例如:

(1) 晶体与液体的体积密度相近。当晶体熔化为液体时体积变化较小,一般不超过 10% (相当于质点间平均距离增加 3% 左右);而当液体气化时,体积要增大数百倍至数千倍(例如水增大 1240 倍)。由此可见,液体中质点之间的平均距离与固体十分接近,而和气体差别

较大。

(2) 晶体的溶解热不大,比液体的气化热小得多。例如 Na 晶体的熔化热为 2.51kJ/mol,Zn 晶体的熔化热为 6.70kJ/mol,冰的溶解热为 6.03kJ/mol,而水的气化热为 40.46kJ/mol。这说明晶体和液体内能差别不大,质点在固体和液体中的相互作用力是接近的。

(3) 固液态热容量相近。表 4.1 给出几种金属固、液态时的热容值。这些数据表明质点在液体中的热运动性质(状态)和在固体中差别不大,基本上仍是在平衡位置附近作谐振动。

表 4.1 几种金属固、液态时的热容值

物 质 名 称	Pb	Cu	Sb	Mn
液体热容(J/mol)	28.47	31.40	29.94	46.06
固体热容(J/mol)	27.30	31.11	29.81	46.47

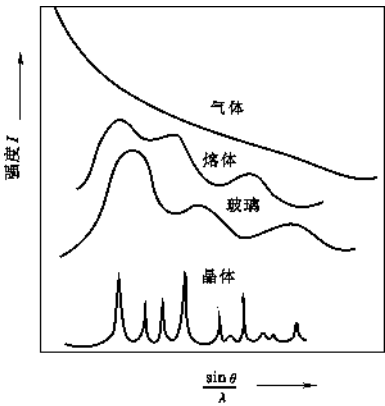


图 4.1 不同聚集状态物质的 X 射线衍射强度随入射角度变化的分布曲线

(4) X 射线衍射图谱相似。这是最具有说服力的实验。图 4.1 是同一物质不同聚集状态的 X-射线衍射强度 I 与衍射角度 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的关系。从图上可以看出,气体的特点是当衍射角度 θ 小的时候,衍射强度很大(小角度衍射),随着 θ 值的增大,衍射强度逐渐减弱;晶体的特点是衍射强度时强时弱,在不同 θ 处出现尖锐的衍射峰;在液体的 X 射线衍射图中,没有气体所特有的小角度衍射,而通常呈现宽阔的衍射峰,这些峰的中心位置位于该物质相应晶体对应衍射峰所在的区域中;玻璃的 X 射线衍射图与液体近似。

液体衍射峰最高点的位置与晶体相近表明了液体中某一质点最邻近的几个质点的排列形式与间距和晶体中的相似。液体衍射图中的衍射峰都很宽阔,这是和液体质点的有规则排列区域的高度分散有关。由此可以认为,在高于熔点不太多的温度下,液体内部质点的排列并不像气体那样杂乱无章,相反,却具有某种程度的规律性。这体现了液体结构中的近程有序和远程无序的特征。

综上所述,液体是固体和气体的中间相,液体结构在气化点和凝固点之间变化很大,在高温(接近气化点)时与气体接近,在稍高于熔点时与晶体接近。

由于通常接触的熔体多是离熔点温度不太远的液体,故把熔体的结构看作与晶体接近更有实际意义。这是因为当物质处于晶体状态时,晶格中质点的分布是按照一定规律周期性重复排列的,使其结构表现出远程有序的特点。当把晶体加热到熔点并熔化成熔体时,晶体的晶格受到破坏,而使其不再远程有序。但由于晶体熔化后质点的间距、相互作用力及热运动状态变化不大,因而在有些质点周围仍然围绕着一一定数量的有规则排列的质点。而在远离中心质点处,这种有规则排列逐渐消失,使之具有在小范围内质点有序排列的近程有序特点。

4.1.2 硅酸盐熔体结构——聚合物理论

一般盐类的熔体结构质点是简单的分子、原子或离子。但硅酸盐熔体的结构要复杂得多,这是因为硅酸盐晶体结构中的 Si—O 或 Al—O 之间的结合力强,在转变成熔体时难以破坏

造成的。因此,硅酸盐熔体中的质点不可能全部以简单的离子形式存在。硅酸盐熔体具有粘度大的特点,说明熔体中存在较大的难活动的质点或质点组合体。实验表明,硅酸盐熔体和玻璃体的结构很相似,它们的结构中都存在着近程有序的区域。

在 20 世纪 70 年代贝尔泰(P. Balta)等提出了熔体聚合物理论。之后,随着结构测试方法、研究手段及计算技术的改进和发展,对硅酸盐熔体结构的认识进展很大。熔体的聚合物理论正日趋完善,并能很好地解释熔体的结构及结构与组成、性能之间的关系。

4.1.2.1 聚合物的形成

在硅酸盐熔体中,最基本的离子是硅、氧和碱金属或碱土金属离子。由于 Si^{4+} 电价高,半径小,它有着很强的形成硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 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的成分(其中 50% 为共价键)。Si 原子位于 4 个 sp^3 杂化轨道构成的四面体中心。当 Si 与 O 结合时,可与 O 原子形成 sp^3 、 sp^2 、 sp 三种杂化轨道,从而形成 σ 键;同时 O 原子已充满的 p 轨道可以作为施主与 Si 原子全空着的 d 轨道形成 $\text{d}_\pi-\text{p}_\pi$ 键,这时, π 键叠加在 σ 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。熔体中 $\text{R}-\text{O}$ 键(R 指碱金属或碱土金属离子)的键型是以离子键为主,比 $\text{Si}-\text{O}$ 键弱得多。当 R_2O 、 RO 引入硅酸盐熔体中时, Si^{4+} 将把 $\text{R}-\text{O}$ 上的 O^{2-} 拉向自己一边,使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键断裂,导致 $\text{Si}-\text{O}$ 键的键强、键长、键角都会发生变动。亦即 R_2O 、 RO 起到了提供“游离”氧的作用。

如图 4.2 以 Na_2O 为例,说明以上的变化。图中与两个 Si^{4+} 相连的氧称为桥氧(O_b),与一个 Si^{4+} 相连的氧称为非桥氧(O_{nb})。在 SiO_2 石英熔体中, O/Si 比值为 $2:1$, $[\text{SiO}_4]$ 连接成架状。当引入 Na_2O 时,由于 Na_2O 提供“游离”氧, O/Si 比升高,结果使部分桥氧断裂成为非桥氧。随 Na_2O 的加入量的增加, O/Si 比值可由原来 $2:1$ 逐步升高至 $4:1$,此时 $[\text{SiO}_4]$ 的连接方式可从架状、层状、带状、链状、环状最后过渡到桥氧全部断裂而形成 $[\text{SiO}_4]$ 岛状, $[\text{SiO}_4]$ 连接程度降低。

以上这种在 Na_2O 的作用下,使架状 $[\text{SiO}_4]$ 断裂的过程称为熔融石英的分化过程。分化的结果,在熔体中形成了各种聚合程度的聚合物。图 4.3 为分化过程示意图。

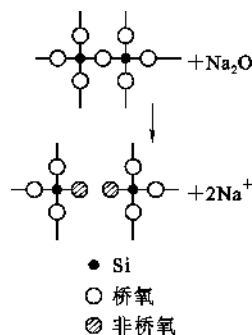


图 4.2 Na_2O 和 $\text{Si}-\text{O}$ 网络反应示意图

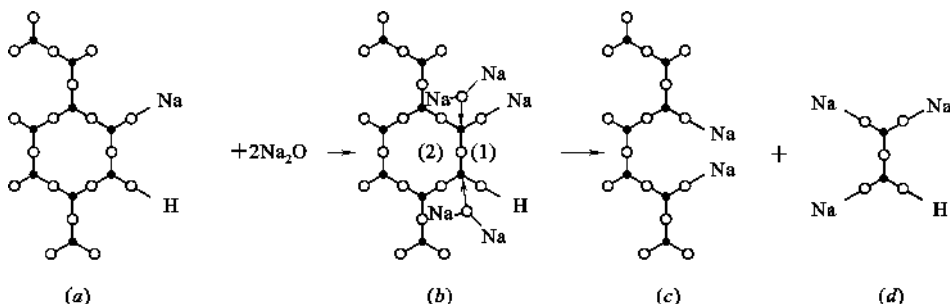


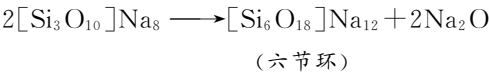
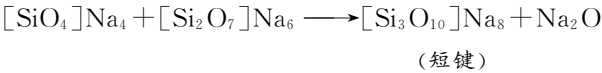
图 4.3 四面体网络被碱分化示意图

这个过程被认为是:由于粉碎的石英颗粒表面带有断键,这些断键与空气中的水汽作用形成了 $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$ 键。图中 4.3(a) 所示的是 SiO_2 颗粒的表面层。为了简化,图中只画出 $[\text{SiO}_4]$ 中的 3 个氧离子。当石英与 Na_2O 一起熔融时,在断键处将发生离子交换,使大部分

Si—O—H 键变为 Si—O—Na 键。由于 Na^+ 在硅氧四面体周围的存在,而使图 4.3(b)中(1)处的非桥氧与 Si 相连的键加强,而使(2)处的桥氧键相对减弱。在减弱的 Si—O 键处很容易受到 Na_2O 的侵袭而使(2)处的 Si—O 键断裂,结果原来的桥氧变成非桥氧,形成由两个硅氧四面体组成的短链二聚体 $[\text{Si}_2\text{O}_7]$,并从石英骨架上脱落下来,从而使熔融石英骨架分化,如图 4.3(c)所示。与此同时,在断键处形成新的 Si—O—Na 键,如图 4.3(d)。而邻近的 Si—O 键又成为新的侵袭对象。只要有 Na_2O 存在,则这种分化反应便会继续下去直至平衡。分化的结果将产生许多由硅氧四面体短链形成的低聚物,以及一些没有被分化完全的残留高聚物——石英骨架,即石英的“三维晶格碎片”,用 $[\text{SiO}_2]_n$ 表示。各种低聚物生成量和高聚物残存量由熔体总组成和温度等因素决定。



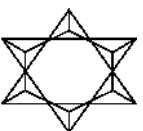
在熔融过程中随时间延长,温度上升,不同聚合程度的聚合物发生变形。一般链状聚合物易发生围绕 Si—O 轴转动同时弯曲。层状聚合物则使层本身发生褶皱、翘曲;架状聚合物热缺陷增多,同时 Si—O—Si 键角发生变化。

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 Na_2O 。这过程称为缩聚。例如:


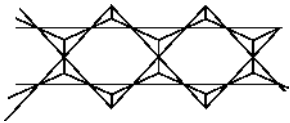


缩聚释放的 Na_2O 又能进一步侵蚀石英骨架而使其分化出低聚物,如此循环,直到体系达到分化-缩聚平衡为止。这样,在熔体中就有各种不同聚合程度的聚合阴离子团同时并存,有 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 单体、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ (二聚体)、 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ (三聚体)…… $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{2(n+1)-}$ (n 聚体), $n=1,2,3,\dots,\infty$ 。此外还有三维晶格碎片 $[\text{SiO}_2]_n$ (其边缘有断键,内部有缺陷)、没有参加反应的氧化物(游离碱)及石英颗粒带入的吸附物等。它们在一定组成和温度下有确定的浓度。这些多种聚合物同时并存而不是一种独存便是熔体结构远程无序的实质。这里要说明一点,聚合物是具有晶体结构的,例如含有 3 个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 三聚体,3 个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 构成与晶体结构中一样的三节环;含有 6 个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的六聚体就是以六节环的形式存在的。但它们的晶格很小且很不完整。这就使石英熔体在对应于石英晶体 X 射线衍射峰的位置也存在着 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ X 射线衍射峰,并呈弥散状态。表 4.2 示出不同 O/Si 比值时相应的聚合阴离子团结构。

表 4.2 硅酸盐聚合结构

O : Si	名 称	负离子团类型	共氧离子数	每个硅负电荷数	负离子团结构
4 : 1	岛状硅酸盐	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	0	4	
3.5 : 1	组群状硅酸盐	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	1	3	
3 : 1	六节环(三节环)	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	2	2	

续表 4.2

O : Si	名 称	负离子团类型	共氧离子数	每个硅负电荷数	负离子团结构
3 : 1	链状硅酸盐	$1[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}_{\infty}$	2	2	
2.75 : 1	带状硅酸盐	$1[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}_{\infty}$	2.5	1.5	
2.5 : 1	层状硅酸盐	$2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	3	1	二维方向无限延伸
2 : 1	架状硅酸盐	$3[\text{SiO}_2]_{\infty}$	4	0	三维方向延伸

4.1.2.2 影响聚合物聚合程度的因素

硅酸盐熔体中各种聚合程度的聚合物浓度(数量)受组成和温度两个因素的影响。

在熔体组成不变时,各级聚合物的浓度(数量)与温度有关。熔体中的“三维晶格碎片”随温度变化存在聚合——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,产生聚合反应。如果温度再升高,低聚物又脱离,产生解聚反应。图 4.4 示出某一硼硅酸盐熔体中各种聚合程度的硅氧聚合物浓度与温度的关系。由图 4.4 可见,随温度升高,低聚物浓度增加,高聚物 $[\text{SiO}_2]_n$ 的浓度降低。

当熔体温度不变时,各种聚合程度聚合物的浓度与熔体的组成有关。若用 R 表示熔体中氧硅数目比(即 $R=\text{O}/\text{Si}$), R 大说明熔体中碱性金属氧化物含量高,分化后非桥氧数目多,故而低聚物的浓度随之增大(数量多),图 4.5 所示为各种聚合程度聚合物中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体含量与 R 的关系。由图可见,随 R 增大,1~8 聚合物的生成量增加,如 $R=2.3$ 时,1~8 聚合物总量仅占 4%($R=2.3$ 曲线下面积),其余的均为级次大于 8 的聚合物(图中未画出);而当 $R=3$ 时,1~8 聚合物总量达 63%,级次大于 8 的高聚物总量约占 37%。

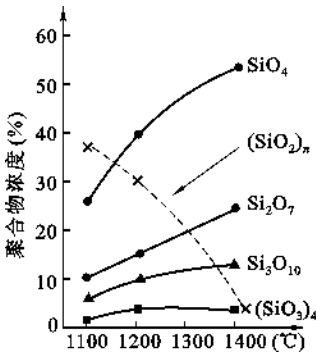


图 4.4 某一硼硅酸盐熔体中聚合物的分布随温度的变化

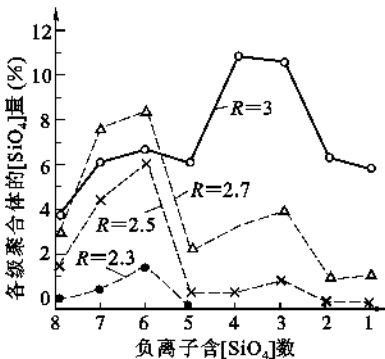


图 4.5 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在各种聚合物中的分布与 R 的关系

综上所述,硅酸盐熔体中聚合物的形成过程可分为三个阶段。初期:石英(或硅酸盐)的分化;中期:缩聚并伴随着变形;后期在一定时间和一定温度下,缩聚-分化达到平衡。产物中有低聚物、高聚物、三维晶格碎片以及游离碱、吸附物,最后得到的熔体是不同聚合程度的各种聚合体的混合物,构成硅酸盐熔体结构。聚合物的种类、大小和数量随熔体的组成和温度而变

化。这就是硅酸盐熔体结构的聚合物理论。

除硅的氧化物能聚合成各种聚合阴离子团以外,熔体中含有硼、锆、磷、砷等氧化物时也会形成类似的聚合。聚合程度随 O/B、O/P、O/Ge、O/As 等的比率和温度而变化。

随着聚合物理论的诞生,梅逊(C. R. Maason)更进一步用有机高分子理论来定量计算在一定温度下无机氧化物熔体中各种聚合程度聚合物的浓度分布。

贝尔泰(P. Balta)等运用梅逊计算法,对偏硅酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)熔体进行聚合物分布数量的计算,并绘制了熔体结构模型。熔体结构模型图见图 4.6。

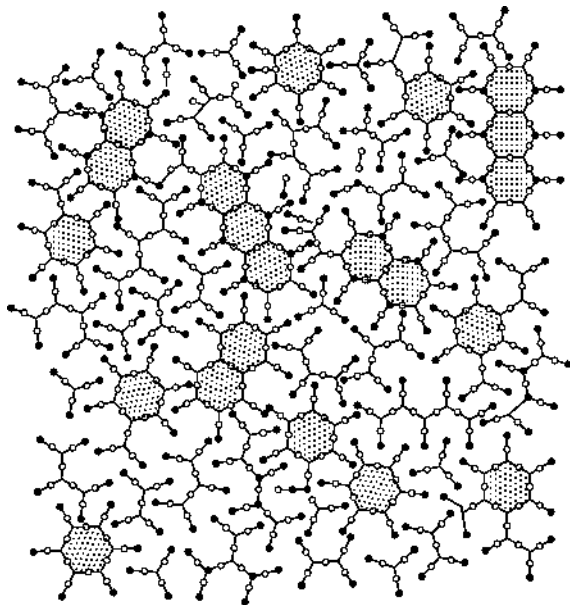


图 4.6 偏硅酸钠熔体结构模型(二维示意图)

图 4.6 显示了偏硅酸钠熔体结构有用而且直观的图形。从图 4.6 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 4.6 图中还可以看出:大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 —O—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次序排列和结晶。

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

4.1.2.3 熔体的分相

在某些情况下,硅酸盐熔体会分成 2 种或 2 种以上的不混溶液相,称为分相现象。根据近年研究,这种现象普遍存在。这种分相可能与熔体中的 Si—O 聚合体和其他正离子-氧多面体的几何结构,以及正离子-氧的键性有关。如果外加正离子在熔体中和氧形成较强的键,以致氧很难被硅离子夺去,在熔体中表现为独立的 R—O 离子聚集体,其中只含有少数 Si 离子。这样就出现两种液相共存,一种是含少量 Si 的富 R—O 液相,一种是含 R^+ 少的富 Si—O 液相,使系统的自由焓降低。所以在熔体中可观察到两种液相的不混溶现象。

正离子(R^+ 和 R^{2+})和氧的键强近似地取决于正离子电荷与半径(Z/r)之比。 Z/r 比值越大,熔体分相的倾向越明显。 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等正离子的 Z/r 比值最大,容易导致熔体分相。

K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 的 Z/r 比值较小,不易导致熔体分相。但 Li^+ 的半径小,会使 $Si-O$ 熔体中出现很小的第二液相的液滴,造成乳光现象。

4.2 熔体的性质

4.2.1 粘度

粘度在无机材料生产工艺上很重要。玻璃生产的各个阶段,从熔制、澄清、均化、成型、加工,直到退火的每一工序都与粘度密切相关,如熔制玻璃时,粘度小,熔体内气泡容易逸出,在玻璃成型和退火方面粘度起控制性作用,玻璃制品的加工范围和加工方法的选择取决于熔体粘度及其随温度变化的速率;粘度也是影响水泥、陶瓷、耐火材料烧成速率快慢的重要因素,降低粘度对促进烧结有利,但粘度过低又增加了坯体变形的能力;在瓷釉中如果熔体粘度控制不当就会形成流釉等缺陷。此外,熔渣对耐火材料的腐蚀,对高炉和锅炉的操作也和粘度有关。因此熔体的粘度是无机材料制造过程中需要控制的一个重要工艺参数。

粘度是流体(液体或气体)抵抗流动的量度。当液体流动时,一层液体受到另一层液体的牵制,其内摩擦力 F 的大小与两层液体间的接触面积及其垂直流动方向的速度梯度成正比,即:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}$$
 (4.1)

式中 F ——两层液体间的内摩擦力;

S ——两层液体间的接触面积;

$\frac{dv}{dx}$ ——垂直到流动方向的速度梯度;

η ——比例系数,称为粘滞系数,简称粘度。

因此,粘度物理意义是指单位接触面积、单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力。粘度单位是 $Pa \cdot s$ (帕·秒)。 $1Pa \cdot s = 1N \cdot s/m^2 = 10dyne \cdot s/cm^2 = 10P$ (泊)或 $1dPa \cdot s$ (分帕·秒) = $1P$ (泊)。粘度的倒数称液体流动度 ϕ ,即 $\phi = 1/\eta$ 。

影响熔体粘度的主要因素是温度和化学组成。硅酸盐熔体在不同温度下的粘度相差很大,可以从 $10^{-2}Pa \cdot s$ 变化至 $10^{15}Pa \cdot s$,组成不同的熔体在同一温度下的粘度也有很大差别。在硅酸盐熔体结构中,有聚合程度不同的多种聚合物交织而成的网络,使得质点之间的移动很困难,因此硅酸盐熔体的粘度比一般液体高得多,如表 4.3 所示。

表 4.3 几种熔体的粘度

熔 体	温 度(℃)	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

4.2.1.1 粘度-温度关系

(1) 弗伦克尔(Frenkel)公式

熔体粘滞流动受到的阻碍与它的内部结构有关。从熔体结构可知,在熔体中各质点的距离和相互作用力的大小都与晶体接近,每个质点都处在相邻质点的键力作用之下,也即落在一定大小的势垒 Δu 之间。在平衡状态下,质点处于位能比较低的状态。如要使质点流动,就得使它活化,即要有克服势垒 Δu 的足够能量。因此这种活化质点的数目越多,流动性就越大,按玻耳兹曼能量分布定律,活化质点的数目是和 $e^{-\frac{\Delta u}{kT}}$ 成比例的,即:

$$n = A_1 e^{-\frac{\Delta u}{kT}}$$

式中 n ——具有活化能 Δu 的活化质点数目;

Δu ——质点粘滞活化能;

k ——玻耳兹曼常数;

T ——绝对温标;

A_1 ——与熔体组成有关的常数。

流动度 ϕ 与活化质点成正比:

$$\phi = A_2 e^{-\frac{\Delta u}{kT}}$$

所以:

$$\eta = \frac{1}{\phi} = A_3 e^{\frac{\Delta u}{kT}}$$

对上式取对数,得:

$$\lg \eta = \lg A_3 + \frac{\Delta u}{kT} \lg e$$

如 Δu 与温度无关,则:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T} \tag{4.2}$$

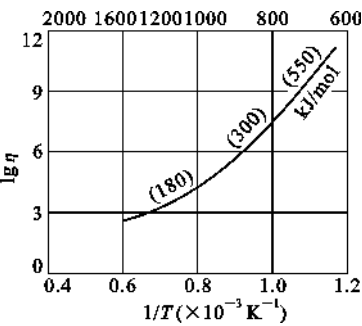


图 4.7 钠硅酸盐玻璃熔体的

$\lg \eta \sim \frac{1}{T}$ 关系曲线

式中 $A = \lg A_3$; $B = \frac{\Delta u}{k} \lg e$, A 和 B 均为与温度无关而与组成有关的常数。即 $\lg \eta$ 与 $1/T$ 成直线关系。这正是由于温度升高,质点动能增大,使更多的质点成为活化质点之故。从直线斜率可算出 Δu 。

但因这个公式假定粘滞活化能只是与温度无关的常数,所以只能应用于简单的不缔合的液体或在一定温度范围内缔合度不变的液体。对于硅酸盐熔体在较大温度范围时,斜率会发生变化,因而在较大温度范围内式(4.2)不适用。如图 4.7 是钠钙硅酸盐玻璃熔体粘度与温度的关系。

图 4.7 中显示在较宽温度范围内 $\lg \eta \sim \frac{1}{T}$ 并非直线,说明

Δu 不是常数。如在曲线上一定温度处作切线,即可计算这一温度下的活化能。从图 4.7 中标出的计算值,可以看出活化能随温度降低而增大。据报道大多数氧化物熔体的粘滞活化能在低温时为高温时的 2~3 倍。这是因为熔体粘性流动时,并不使键断裂,而只是使原子从一个平衡位置移到另一个位置。因此活化能应是液体质点作直线运动所必需的能量。它不仅与熔

体组成,还与熔体 $[\text{SiO}_4]$ 聚合程度有关。当温度高时,低聚物居多数,而温度低时高聚合物明显增多。在高温区或低温区 $\lg\eta \sim \frac{1}{T}$ 还是可以近似看着直线。但在玻璃转变温度范围 $T_g \sim T_f$ (注:对应于粘度为 $10^{12} \sim 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度范围) 内,由于熔体结构发生突变,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变化。因此聚合物分布变化导致活化能的改变。

由于硅酸盐熔体的结构特性,因而与晶体(如金属、盐类)的粘度随温度的变化有显著的差别。熔融金属和盐类,在高于熔点时,粘度变化很小,当达到凝固点时,由于熔融态转变成晶态的缘故,粘度呈直线上升。而硅酸盐熔体的粘度随温度的变化则是连续的。

(2) VFT 公式(Vogel-Fulcher-Tammann 公式)

在讨论熔体的结构中,我们已经知道若温度升高,聚合阴离子团将解聚成较小的离子团;反过来,温度降低时,较小的离子团又将缔合成更复杂的大阴离子团。因此,对于多数硅酸盐熔体来说,在低温时,必然发生缔合作用。由于熔体的粘度主要取决于体积大的难运动的质点,即聚合阴离子团。故随着阴离子团的缔合或离解过程,其粘滞活化能 Δu 也会随着改变。所以,弗仑格尔公式只适用于表示高温段或低温段的粘度和温度关系,而在熔体结构发生显著变化的温度范围是不适用的。

于是提出了更适用的 VFT 的粘度-温度关系式,这个经验公式是 Vogel、Fulcher、Tammann 三人共同工作的结果。公式如下:

$$\lg\eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (4.3)$$

式中 A, B, T_0 ——均是与熔体组成有关的常数。

式(4.3)的基本假设是 Δu 与 T 有关,所以适用于玻璃转变温度范围。下面从自由体积结构模型说明这个公式。该模型认为,在液体中存在许多大小不等、数目不等的不规则的空洞,这些空洞的总和称为自由体积 V_f ,其值为:

$$V_f = V - V_0$$

式中 V ——温度 T 时液体的体积;

V_0 —— T_0 时液体所具有的最小体积,即液体分子作紧密堆积时的体积;

T_0 ——液体分子不能再移动时的温度,也可理解为:当液体过冷到 T_0 时,其中的质点不再可能作在一般液体中的迁移运动。

也就是说,在 T_0 时液体分子运动是不可能的。只有当温度升高、体积膨胀,在液体中形成了自由体积或额外体积 V_f 时,才能为液体分子运动及流动提供“空间”。显然,自由体积越大,液体越易流动,粘度就越小。反之亦然。这时粘度与温度的关系以粘度与自由体积的关系表示如下:

$$\eta = B \exp\left(\frac{KV_0}{V_f}\right) \quad (4.4)$$

式中 B, K 是和熔体组成有关的常数。式(4.4)与 VFT 公式等效。现证明如下:

根据膨胀系数: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 则常压下:

$$\alpha dT = \frac{dV}{V} = d \ln V$$

等式两边积分：

$$\int_{T_0}^T \alpha dT = \int_{V_0}^V d\ln V = \ln \frac{V}{V_0}$$

α 为常数,则:

$$\alpha(T - T_0) = \ln \frac{V}{V_0}$$

$$\frac{V}{V_0} = \exp[\alpha(T - T_0)]$$

将 $\exp[\alpha(T - T_0)]$ 展开成幂级数,忽略高次项,得:

$$\exp[\alpha(T - T_0)] = 1 + \alpha(T - T_0)$$

所以

$$V = V_0 \exp[\alpha(T - T_0)] = V_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

因为

$$V_f = V - V_0 = V_0 \alpha (T - T_0)$$

代入 $\eta = B \exp\left(\frac{KV_0}{V_f}\right)$ 可得:

$$\eta = B \exp\left[\frac{KV_0}{V_0 \alpha (T - T_0)}\right]$$

$$\lg \eta = \lg B + \frac{K}{\alpha(T - T_0)} \lg e$$

即:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

上面两个公式都是经验公式,所以目前粘度仍不能通过计算而得到精确的数据,在实际生产和科研中仍需要实际测定的粘度数据作为依据。由于硅酸盐熔体的粘度相差很大,从 $10^{-2} \sim 10^{15} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,因此不同范围的粘度用不同方法测定。范围在 $10^7 \sim 10^{15} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的高粘度用拉丝法,根据玻璃丝受力作用的伸长速度来确定。范围在 $10 \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度用转筒法,利用细铂丝悬挂的转筒浸在熔体内转动,悬丝受熔体粘度的阻力作用扭成一定角度,根据扭转角的大小确定粘度。范围在 $10^{0.5} \sim 1.3 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度可用落球法,它根据斯托克斯沉降原理,测定铂球在熔体中下落速度求出之。此外,很小的粘度 ($10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 可用振荡阻滞法,利用铂摆在熔体中振荡时,振幅受阻滞逐渐衰减的原理测定。

(3) 特征温度

由于温度对玻璃熔体的粘度影响很大,在玻璃成形退火工艺中,温度稍有变动就造成粘度较大的变化,导致控制上的困难。为此提出了特定粘度的温度来反映不同玻璃熔体的性质差异。见图 4.8。

(a) 应变点

粘度相当于 $4 \times 10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,在该温度,粘性流动事实上不复存在,玻璃在该温度退火时不能除去其应力。

(b) 退火点 (T_g)

粘度相当于 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,也是消除玻璃中应力的上限温度,在此温度应力在 15min 内除去。也称为玻璃转变温度。

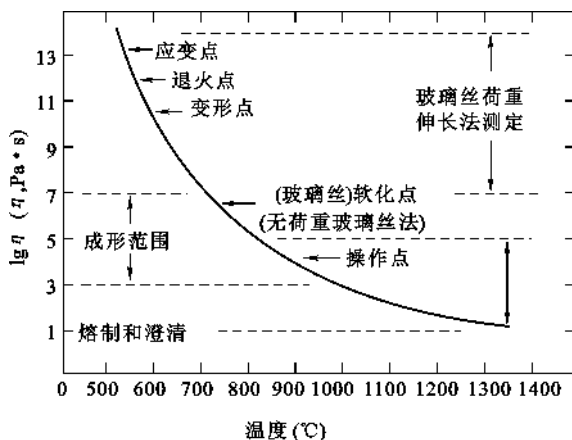


图 4.8 硅酸盐玻璃的粘度-温度曲线

(c) 变形点

粘度相当于 $10^{10} \sim 10^{10.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,是指变形开始温度,对应于热膨胀曲线上最高点温度,又称为膨胀软化点。

(d) 软化点

粘度相当于 $4.5 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,它是用 0.55~0.75mm 直径、23cm 长的玻璃纤维在特制炉中以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率加热,在自重下达到每分钟伸长 1mm 时的温度。

(e) 操作点

粘度相当于 $10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时的温度,也就是玻璃成形的温度。

(f) 成形温度范围

粘度相当于 $10^3 \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。指准备成形操作与成形时能保持制品形状所对应的温度范围。

(g) 熔化温度

粘度相当于 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度,在此温度下,玻璃能以一般要求的速度熔化,玻璃液的澄清、均化得以完成。

以上这些特性温度都是用标准方法测定的。

组成不同的玻璃,温度-粘度曲线的形状虽然相似,但具体进程的行程并不相同。图 4.9 是不同组成工业玻璃的 $\lg \eta \sim T$ 关系曲线。可从成形粘度范围 ($\eta \approx 10^3 \sim 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 所对应的温度范围(例如 $t_1 t_4 > t_2 t_3$) 推知玻璃料性的长短。所谓料性是指玻璃随温度变化时粘度的变化速率。在相同粘度变化范围内,所对应的温度变化范围大,则称为料性长,也称为长性玻璃或慢凝玻璃,如硼硅酸盐玻璃;若在相同粘度变化范围内,所对应的温度变化范围小,则称为料性短,也称为短性玻璃或快凝玻璃,如铝硅酸盐玻璃;生产中可通过改变组成来调节玻璃料性的长短或凝结时间的快慢来适应各种不同的成形方法。

4.2.1.2 粘度-组成关系

图 4.9 说明无机氧化物熔体组成对粘度的影响。显然,组成是通过改变熔体结构而影响粘度的。从上述 $\eta \sim T$ 公式中和组成有关的一些常数,可以知道熔体组成不同,质点间的作用力不等,使得影响粘度的活化能有所差异,从而表现出粘度上的差异。

(1) 一价碱金属氧化物

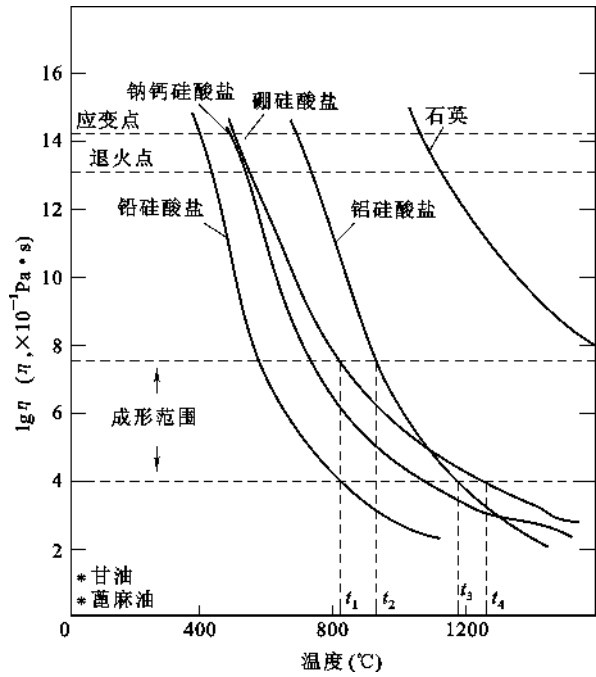


图 4.9 某些工业玻璃的粘度-温度曲线

硅酸盐熔体的粘度首先取决于硅氧四面体网络的聚合程度,即随 O/Si 比值的上升而下降,见表 4.4。

表 4.4 熔体中 O/Si 比值与结构及粘度的关系

熔体的分子式	O/Si 比值	结构式	[SiO ₄]连接形式	1400℃粘度值(Pa·s)
SiO ₂	2/1	[SiO ₂]	骨架状	10 ⁹
Na ₂ O·2SiO ₂	2.5/1	[Si ₂ O ₅] ²⁻	层状	28
Na ₂ O·SiO ₂	3/1	[SiO ₃] ²⁻	链状	1.6
2Na ₂ O·SiO ₂	4/1	[SiO ₄] ⁴⁻	岛状	<1

通常碱金属氧化物(Li₂O、Na₂O、K₂O、Rb₂O、Cs₂O)能降低熔体粘度。如图 4.10 所示, SiO₂ 熔体中仅加 2.5mol%K₂O 就使 1600℃时的粘度降低 4 个数量级。这些正离子由于电荷少、半径大,与 O²⁻ 的作用力较小,提供了系统中的“自由氧”而使 O/Si 比值增加,导致原来硅氧负离子团解聚成较简单的结构单位,因而使活化能减低、粘度变小。图 4.11 表示 Na₂O-SiO₂ 系统中 Na₂O 含量对粘滞活化能 Δu 的影响。从图可见粘滞活化能随 Na₂O 含量增加而变小,并在约 30%处曲线出现转折。

在简单碱金属硅酸盐系统(R₂O-SiO₂)中,碱金属离子 R⁺对粘度的影响与本身含量有关。如图 4.12 所示。当 R₂O 含量较低时(O/Si 比值较低),则熔体中硅氧负离子团较大,对粘度起主要作用的是四面体[SiO₄]间的键力。这时,加入的正离子的半径越小,降低粘度的作用越大,其次序是 Li⁺>Na⁺>K⁺>Rb⁺>Cs⁺,参见图 4.12。这是由于 R⁺除了能提供“游离”氧,打断硅氧网络以外,在网络中还对 ≡Si—O←R 键有反极化作用,减弱了上述键力。Li⁺ 离子半径最小,电场强度最强,反极化作用最大,故它降低粘度的作用最大。当熔体中 R₂O 含

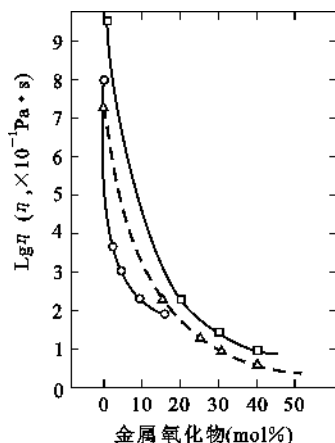


图 4.10 网络改变剂氧化物对
熔融石英粘度的影响

□ = $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, 1400°C ; ○ = $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, 1600°C ;
△ = $\text{BaO}-\text{SiO}_2$, 1700°C

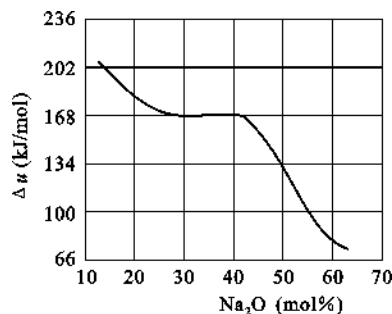


图 4.11 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的粘滞
活化能与组成的关系

量较高(O/Si 比值较高)时,则熔体中硅氧负离子团接近最简单的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 形式,同时熔体中有大量 O^{2-} 存在, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体之间主要依靠 $\text{R}-\text{O}$ 键力连接,这时作用力矩最大的 Li^+ 就具有较大的粘度了,因此,在这种情况下, R_2O 降低粘度的次序是 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。

比较图 4.11 和图 4.12 可清楚看到,两者在相当于 30% Na_2O 处均表现出明显的转折。证明在相应组成时结构有显著改变。

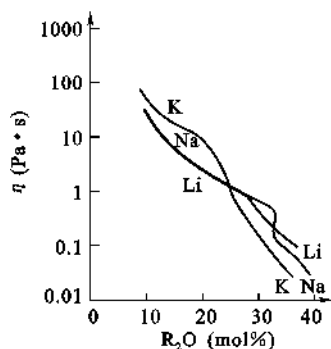


图 4.12 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃在
 1400°C 时的粘度变化

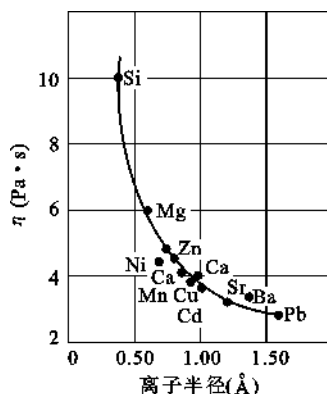


图 4.13 二价阳离子对硅酸
盐熔体粘度的影响

(2) 二价金属氧化物

二价碱土金属氧化物对粘度影响比较复杂,因为它们一方面和碱金属离子一样,能使硅氧负离子团解聚使粘度降低;但另一方面,它们的电价较高而半径又不大,因此其离子势 Z/r 较 R^+ 的大,能夺取硅氧负离子团中的 O^{2-} 来包围自己,导致硅氧负离子团聚合。如 $2[\text{SiO}_4]^{4-} \longrightarrow [\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-} + \text{被夺去的 } \text{O}^{2-}$,使粘度增大。综合这两个相反效应, R^{2+} 降低粘度的次序是 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,见图 4.13。

CaO 、 ZnO 表现较为奇特。低温时, CaO 增加熔体粘度;高温时,当含量小于(10~12)

mol%时,降低粘度;当含量大于(10~12)mol%时,增大粘度。低温时 ZnO 也增加粘度,但在高温时却是降低粘度。所以 CaO (含量较低时)、ZnO 具有缩短料性的作用。

在不同温度下,CaO 与 MgO 之间相互代换,会出现相反结果。例如在 1200℃时 MgO 代 CaO 会增加粘度,而在 800℃时反而降低粘度。这是由于温度高低不同,它们夺取硅氧负离子团中 O^{2-} 的难易程度不同。温度低时, O^{2-} 不易被夺去。

此外,离子间的相互极化对粘度也有重要影响。由于极化使离子变形,共价键成分增加,减弱了 Si—O 键力,因此具有 18 个电子层结构的二价副族元素离子 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等较含 8 个电子层的碱土金属离子更能降低粘度。如 $18Na_2O \cdot 12RO \cdot 70SiO_2$ 玻璃当 $\eta=10^{12}$ Pa·s 时温度是:

RO:	BeO	CaO	SrO	BaO	ZnO	CdO	PbO
温度(℃):	582	533	511	482	513	487	422

(3) 高价金属氧化物

一般说来,在熔体中引入 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ThO_2 等氧化物时,因这些阳离子电荷多,离子半径又小,作用力矩大,总是倾向于形成更为复杂巨大的聚合阴离子团,使粘滞活化能变大,从而导致熔体粘度增高。

(4) 阳离子配位数

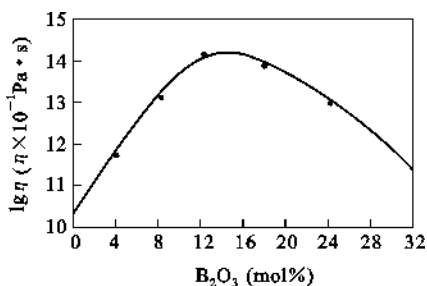


图 4.14 $16Na_2O \cdot xB_2O_3 \cdot (84-x)SiO_2$ 系统玻璃中 560℃时的粘度变化

熔体中组分对粘度的影响还和相应的阳离子的配位状态有密切关系。图 4.14 为硅酸盐 Na_2O-SiO_2 玻璃中,以 B_2O_3 代 SiO_2 时,粘度随 B_2O_3 含量的变化曲线。当 B_2O_3 含量较少时, $Na_2O/B_2O_3 > 1$,结构中“游离”氧充足, B^{3+} 离子处于 $[BO_4]$ 四面体状态加入到 $[SiO_4]$ 四面体网络,使结构紧密,粘度随含量升高而增加;当 B_2O_3 含量和 Na_2O 含量的比例约为 1 时(B_2O_3 含量约为 15%), B^{3+} 离子形成 $[BO_4]$ 四面体最多,粘度达到最高点; B_2O_3 含量继续增加,粘度又逐步下降,这是由于较多量的 B_2O_3 引入使 $Na_2O/B_2O_3 < 1$,”游离”

氧不足,增加的 B^{3+} 开始处于 $[BO_3]$ 中,结构趋于疏松,粘度下降。这种由于 B^{3+} 离子配位数变化引起性能曲线上出现转折的现象,称为“硼反常现象”。

(5) 混合碱效应

熔体中同时引入一种以上的 R_2O 或 RO 时,粘度比等量的一种 R_2O 或 RO 高,称为“混合碱效应”,这可能与离子的半径、配位等结晶化学条件不同而相互制约有关。

(6) 其他化合物

CaF_2 能使熔体粘度急剧下降,其原因是 F^- 的离子半径与 O^{2-} 的相近,较容易发生取代,但 F^- 只有一价,将原来网络破坏后难以形成新网络,所以粘度大大下降。稀土元素氧化物如氧化镧、氧化铈等,以及氯化物、硫酸盐在熔体中一般也起降低粘度的作用。

综上所述,加入某一种化合物所引起粘度的改变既取决于加入的化合物的本性,也取决于原来基础熔体的组成。

4.2.2 表面张力

与其他液体一样,熔体表面层的质点受到内部质点的吸引力比表面层空气介质的引力大,因此表面层质点有趋向于熔体内部并使表面积有尽量收缩的趋势,结果在表面切线方向上有一种缩小表面的力作用着,这个力即表面张力。表面张力的物理意义为:作用于表面单位长度上与表面相切的力,单位是 N/m。若要使表面增大,相当于使更多的质点移到表面,则必须对系统做功。通常将熔体与另一相接触的相界面上(一般另一相指空气),在恒温、恒压条件下增加一个单位表面积时所做的功,称为比表面能,简称表面能,单位为 J/m²,简化后其因次为 N/m。因此,熔体的表面能和表面张力的数值与因次相同(但物理意义不同)。以后涉及熔体表面能时往往就用表面张力来代替。表面张力以 σ 表示之。

熔体的表面张力对于玻璃的熔制、成形以及加工工序有重要的作用。在玻璃熔制过程中,表面张力在一定程度上决定了玻璃液中气泡的长大和排除;在玻璃成形中,人工挑料或吹小泡及滴料供料都要借助于表面张力,使之达到一定形状。拉制玻璃管、玻璃棒、玻璃丝时,由于表面张力的作用才能获得正确的圆形;玻璃制品的烘口、火抛光也需借助于表面张力作用;近代浮法平板玻璃生产是基于表面张力而获得可与磨光玻璃表面质量相媲美的优质玻璃。在硅酸盐材料中熔体的表面张力的会影响液、固表面润湿程度和影响陶瓷材料坯、釉结合程度,因此熔体的表面张力是无机材料制造过程中需要控制的另一个重要工艺参数。

水的表面张力为 70×10^{-3} N/m 左右,熔融盐类为 100×10^{-3} N/m 左右,硅酸盐熔体的表面张力通常波动在 $(220 \sim 380) \times 10^{-3}$ N/m 范围内,与熔融金属的表面张力数值相近,其数值随组成与温度而变化。一些熔体的表面张力数值列于表 4.5。

表 4.5 熔体的表面张力 $\sigma (\times 10^{-3} \text{ N/m})$

熔体	温度(℃)	σ	熔体	温度(℃)	σ
H ₂ O	25	72	SiO ₂	1800	307
NaCl	1080	95		1300	290
B ₂ O ₃	900	80	FeO	1420	585
P ₂ O ₅	1000	60	钠钙硅酸盐熔体		
PbO	1000	128	(Na ₂ O : CaO : SiO ₂	1000	316
Na ₂ O	1300	290	= 16 : 10 : 74)		
Li ₂ O	1300	450	钠硼硅酸盐熔体		
Al ₂ O ₃	2150	550	(Na ₂ O : B ₂ O ₃ : SiO ₂	1000	265
	1300	380	= 20 : 10 : 70)		
ZrO ₂	1300	350	瓷器中玻璃相	1000	320
GeO ₂	1150	250	瓷釉	1000	250~280

如前所述,表面张力是由于排列在表面层的质点受力不均衡引起的,则这个力场相差愈大,表面张力也愈大,因此凡是影响熔体质点间相互作用力的因素,都将直接影响到表面张力的大小。

4.2.2.1 表面张力与组成的关系

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又有离子键。因此其表面张力介于典型共价键熔体与离子键熔体之间。

结构类型相同的离子晶体,其晶格能越大,则其熔体的表面张力也越大;其单位晶胞边长越小,熔体的表面张力也越大。总的说来,熔体内部质点之间的相互作用力愈大,则表面张力也愈大。

各种氧化物的加入对硅酸盐熔体表面张力的影响是不同的。

对于硅酸盐熔体,随着成分的变化,特别是 O/Si 比值的变化,其聚合阴离子团的大小、形态和相互作用力矩 e/r 大小也发生变化(e 是聚合阴离子团所带的电荷, r 是聚合阴离子团的半径)。一般说 O/Si 比值愈小,熔体中聚合阴离子团愈大, e/r 比值变小,相互间作用力愈小,因此这些聚合阴离子团就部分地被排挤到熔体表面层,使表面张力降低。一价金属阳离子以断网为主,它的加入能使聚合阴离子团离解,由于聚合阴离子团的 r 减小使 e/r 的值增大,相互间作用力增加,表面张力增大,如图 4.15 所示。

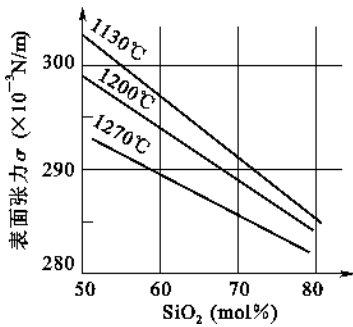


图 4.15 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统熔体成分对表面张力的影响

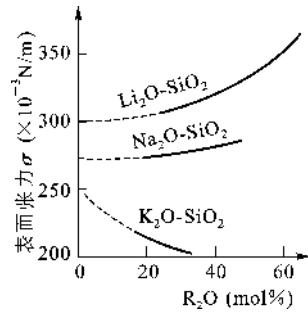


图 4.16 300℃时 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的关系

从图 4.15 中可以看出,在不同温度下,随着 Na_2O 的引入量的增多,表面张力也增大。但随着阳离子半径的增加,这种作用依次减小。其顺序为:

$$\sigma_{\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2} > \sigma_{\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2} > \sigma_{\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2} > \sigma_{\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2}$$

到 K_2O 已经起降低表面张力的作用,见图 4.16 所示。

当用等摩尔分数的碱土金属氧化物按 $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ 以及 $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$ 的顺序置换时,同样随着离子半径的增大,表面张力减小。各种氧化物对玻璃的表面张力影响可分为三类,见表 4.6 所示。

表 4.6 氧化物对表面张力的影响

类 别	氧 化 物	备 注
I 表面惰性组分	SiO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 CdO 、 MnO 、 FeO 、 CoO 、 NiO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 La_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Ga_2O_3 、 Pr_2O_5	增大系统表面张力, CaF_2 也属于此类组分
II 表面活性组分	K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 、 PbO 、 B_2O_3 、 As_2O_3 、 P_2O_5	降低系统表面张力, Na_3AlF_6 、 Na_2SiF_6 也能显著降低表面张力
III 溶解性差而表面活性强组分	V_2O_5 、 WO_3 、 MoO_3 、 CrO_3 (Cr_2O_3)、 SO_3	这些组分能使熔体表面张力降低 20%~30% 或更多

第 I 类氧化物,如: SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Na_2O 、 Li_2O 等没有表面活性,能增加表面张力,称为表面惰性物质。

第Ⅱ类氧化物,如 K_2O 、 PbO 、 B_2O_3 、 Sb_2O_3 、 P_2O_5 等引入量较大时能显著降低熔体表面张力。

第Ⅲ类氧化物,如 V_2O_5 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 WO_3 等,即使引入量较少,也可剧烈地降低熔体的表面张力,称为表面活性物质,它们总是趋于自动聚集在表面(这现象为吸附)以降低体系表面能。

B_2O_3 熔体,因 $[\text{BO}_3]$ 基团是一个平面单元,垂直于这一平面上的作用力是很小的,因此 $[\text{BO}_3]$ 基团的排列与表面平行。 B_2O_3 熔体的表面张力很小,900℃时只有约 $80 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。在硅酸盐熔体中引入 B_2O_3 也会使表面张力值减小,因为虽然在熔体内部 B^{3+} 的配位数是 4,而在表面就会变成 $[\text{BO}_3]$ 基团。 B_2O_3 是瓷釉中常用的降低表面张力的组分。

氟化物如 Na_3AlF_6 、 Na_2SiF_6 ,硫酸盐如芒硝,氯化物如 NaCl 等都能显著降低熔体的表面张力。因此,在玻璃生产中,加入这些化合物均有利于玻璃液的澄清和均化。

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,即使加入少量也可以显著降低混合熔体的表面张力。

4.2.2.2 表面张力与温度的关系

从表面张力的概念可知,温度升高,质点热运动增加,体积膨胀,相互作用为松弛,因此,液-气界面上的质点在界面两侧所受的力场差异也随之减少,表面张力降低。在高温时,熔体的表面张力受温度变化的影响不大,一般温度每增加 100℃,表面张力约减少 $(4 \sim 10) \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。当熔体温度降到靠近其软化温度范围时,其表面张力会显著增加,这是因为此时体积突然收缩,质点间作用力显著加大而致。如图 4.17 所示为钾铅硅酸盐玻璃的表面张力与温度的关系。该玻璃的相应成分(wt%)如表 4.7 所示。

表 4.7 钾铅硅酸盐玻璃的组成

所含氧化物	SiO_2	Na_2O	K_2O	PbO	Al_2O_3	CaO	MgO
wt%	57.5	4.2	8.0	28.6	1.4	0.4	0.4

由图 4.17 可看出,在高温及低温区,表面张力均随温度的增加而减小,二者几乎成直线关系,可用下述经验公式表示:

$$\sigma = \sigma_0(1 - bT) \quad (4.5)$$

式中 b ——与成分有关的经验常数;

σ_0 ——一定条件下开始的表面张力值;

T ——温度变动值。

式(4.5)对于不缔合或解离的液体具有良好的适用性,但由于在硅酸盐熔体中存在复合硅氧阴离子团的缔合或解离,因此在软化温度附近出现转折,不呈直线关系,不能用上述经验公式表示。

而对 $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃,其表面张力随温度升高而略微变大,温度系数为正值。一般含有表面活性物质的系统也出现此正温度系数,这可能与在较高温度下出现“解吸”过

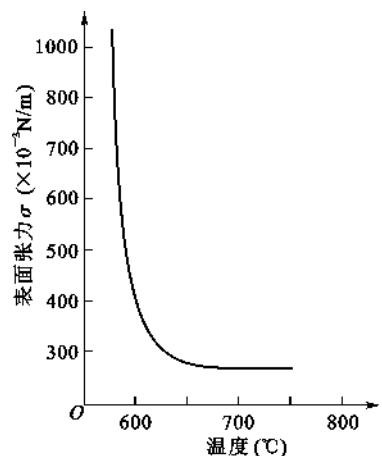


图 4.17 钾铅硅酸盐玻璃的表面张力与温度的关系

程有关。对硼酸盐熔体,随着碱含量减少,表面张力的温度系数由负逐渐接近零值,当碱含量再减少时 $\frac{d\sigma}{dT}$ 也将出现正值。这是由于温度升高时,熔体中各组分的活动能力增强,扰乱了熔体表面 $[\text{BO}_3]$ 平面基团的整齐排列,致使表面张力增大。 B_2O_3 熔体在 1000°C 左右的 $\frac{d\sigma}{dT} \approx 0.04 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 。

一般硅酸盐熔体的表面张力温度系数并不大,波动在 $(-0.06 \sim +0.06) \times 10^{-3} \text{N/(m} \cdot ^\circ\text{C)}$ 之间。

熔体周围的气体介质对其表面张力也会产生一定的影响。非极性气体如干燥的空气、 N_2 、 H_2 、 He 等对熔体的表面张力基本上不影响,而极性气体如水蒸气、 SO_2 、 NH_3 、 HCl 等对熔体表面张力影响较大,通常使表面张力有明显的降低,而且介质的极性愈强,表面张力降低得也愈多,即与气体的偶极矩成正比。特别在低温时(如 550°C 左右),此现象较明显,当温度升高时,由于气体被吸收能力降低,气氛的影响同时减小,在温度超过 850°C 或更高时,此现象将完全消失。此外气体介质的性质对熔体的表面张力有强烈影响。一般说,还原气氛下熔体的表面张力较氧化气氛下大20%。这对于熔制棕色玻璃时色泽的均匀性有着重大意义,由于表面张力的增大,玻璃熔体表面趋于收缩,这样便不断促使新的玻璃液达到表面而起到混合搅拌作用。

4.3 玻璃的形成

玻璃是由熔体过冷而形成的一种无定形固体,因此在结构上与熔体有相似之处。玻璃是无机非晶态固体中最重要的一族。

传统玻璃一般通过熔融法,即玻璃原料经加热、熔融、过冷来制取。随着近代科学技术的发展,现在也可由非熔融法,如:气相的化学和电沉积、液相的水解和沉积、真空蒸发和射频溅射、高能射线辐照、离子注入、冲击波等方法来获得以结构无序为主要特征的玻璃态(通常称为非晶态)。无论用何种方法得到的玻璃,其基本性质是相同的。

4.3.1 玻璃的通性

一般无机玻璃的外部特征是有较高的硬度,较大的脆性,对可见光具有一定的透明度并在开裂时具有贝壳及蜡状断裂面。较严格说来,玻璃具有以下物理通性。

4.3.1.1 各向同性

无内应力存在的均质玻璃在各个方向的物理性质,如折射率、导电性、硬度、热膨胀系数、导热系数以及机械性能等都是相同的,这与非等轴晶系的晶体具有各向异性的特性不同,却与液体相似,是其内部质点的随机分布而呈现统计均质结构的宏观表现。

但玻璃存在内应力时,结构均匀性就遭受破坏,显示出各向异性,例如:出现明显的光程差。

4.3.1.2 介稳性

在一定的热力学条件下,系统虽未处于最低能量状态,却处于一种可以较长时间存在的状态,称为处于介稳状态。当熔体冷却成玻璃体时,其状态不是处于最低的能量状态。它能较长

时间在低温下保留高温时的结构而不变化。因而为介稳状态或具有介稳的性质,含有过剩内能。如图 4.18 示出熔体冷却过程中物质内能与体积变化。在结晶情况下,内能与体积随温度变化如折线 $abcd$ 所示,而过冷却形成玻璃时的情况如折线 $abefh$ 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。然而事实上,很多玻璃在常温下经数百年之久仍未结晶,这是由于在常温下,玻璃粘度非常大,使得玻璃态自发转变为晶态很困难,其速率是十分小的。因而从动力学观点看,它又是稳定的。

4.3.1.3 由熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的与渐变的,在一定的温度范围内完成,无固定熔点

熔融体冷却时,若是结晶过程,则由于出现新相,在熔点 T_M 处内能、体积及其他一些性能都发生突变(内能、体积突然下降与粘度的剧烈上升),如图 4.18 中由 b 至 c 的变化,整个曲线在 T_M 处出现不连续。若是向玻璃转变,当熔体冷却到 T_M 时,体积、内能不发生异常变化,而是沿着 be 变为过冷液体,当达到 f 点时(对应温度 T_{g1}),熔体开始固化,这时的温度称为玻璃转变温度或称脆性温度,对应粘度为 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,继续冷却,曲线出现弯曲, fh 一段的斜率比以前小了一些,但整个曲线是连续变化的。通常把粘度为 $10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 对应的温度 T_f 称为玻璃软化温度,玻璃加热到此温度即软化,高于此温度玻璃就呈现液态的一般性质, $T_g \sim T_f$ 的温度范围称为玻璃转变范围或称反常间距,它是玻璃转变特有的过渡温度范围。显然向玻璃体转变过程是在较宽广范围内完成的,随着温度下降,熔体的粘度越来越大,最后形成固态的玻璃,其间没有新相出现。相反,由玻璃加热变为熔体的过程也是渐变的,因此具有可逆性。玻璃体没有固定的熔点,只有一个从软化温度到脆性温度的范围,在这个范围内玻璃由塑性变形转为弹性变形。值得提出的是,不同玻璃成分用同一冷却速率, T_g 一般会有差别,各种玻璃的转变温度随成分而变化。如石英玻璃在 1150°C 左右,而钠硅酸盐玻璃在 $500 \sim 550^\circ\text{C}$;同一种玻璃,以不同冷却速率冷却得到的 T_g 也会不同,如图 4.18 中 T_{g1} 和 T_{g2} 就是属于此种情况。但不管转变温度 T_g 如何变化,对应的粘度值却是不变的,均为 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

一些非熔融法制得的新型玻璃如气相沉积方法制备的 Si 无定形薄膜或急速淬火形成的无定形金属膜,在再次加热到液态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差别,故而通常称这类物质为无定形物。

玻璃转变温度 T_g 是区分玻璃与其他非晶态固体(如硅胶、树脂等)的重要特征。

4.3.1.4 由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态,或者加热的相反转变过程,其物理化学性质的变化是连续的。图 4.19 表示玻璃性质随温度变化的关系。玻璃性质随温度的变化可分为三类:第一类性质如电导、比容、粘度等按曲线 I 变化,第二类性质如热容、膨胀系数、密度、折射率等按曲线 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。

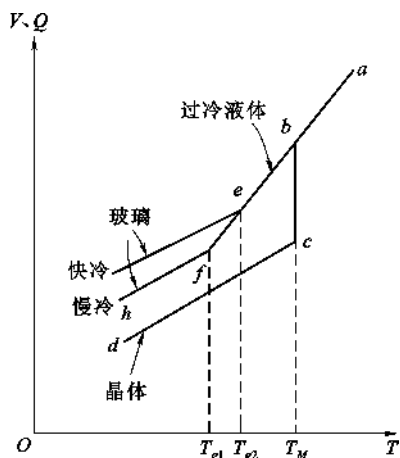


图 4.18 物质体积与内能随温度变化示意图

在图 4.19 玻璃性质随温度逐渐变化的曲线上有两个特征温度,即 T_g 与 T_f 。 T_g 是玻璃的脆性温度,它是玻璃出现脆性的最高温度,相应的粘度为 $10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$,由于在该温度时,可以消除玻璃制品因不均匀冷却而产生的内应力,因而也称为退火上限温度(退火点)。 T_f 是玻璃软化温度,为玻璃开始出现液体状态典型性质的温度,相应的粘度为 $10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,在该温度下玻璃可以拉制成丝。

从图 4.19 中可看到,性质-温度曲线可划分为三部分: T_g 以下的低温段(ab 、 $a'b'$ 、 $a''b''$)和 T_f 以上的高温段(cd 、 $c'd'$ 、 $c''d''$)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。而在中温部分(bc 、 $b'c'$ 、 $b''c''$) $T_g \sim T_f$ 转变温度范围内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,因而性质变化虽然有连续性,但变化剧烈,并不呈直线关系。由此可见 $T_g \sim T_f$ 对于控制玻璃的物理性质有重要意义。

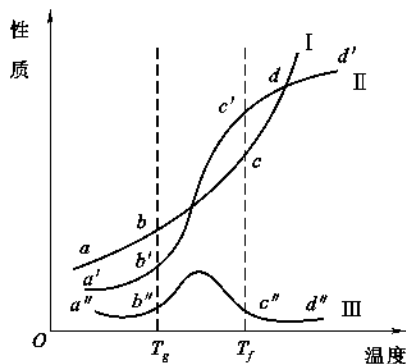


图 4.19 玻璃性质随温度的变化

4.3.1.5 物理、化学性质随成分变化的连续性

除形成连续固溶体外,二元以上晶体化合物有固定的原子或分子比,因此它们的性质变化是非连续的。但玻璃则不同,玻璃的化学成分在一定范围内,可以连续和逐渐地变化。与此相应,性质也随之发生连续和逐渐地变化。由此而带来玻璃性质的加和性,即:玻璃的一些性能(图 4.19 中第二类性质)随成分含量呈加和性变化,成分含量越大,对这些性质影响的贡献越大。这些性质是玻璃中所含各氧化物特定部分性质之和。利用玻璃性质的加和性可由已知玻璃成分粗略计算该玻璃的性质。

如图 4.20 为 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃分子体积的变化。由图可见,分子体积随 R_2O 的增加或者连续下降(加入 Li_2O 或 Na_2O 时),或者连续增加(加入 K_2O 时)。

以上五个特性是玻璃态物质所特有的。因此,任何物质不论其化学组成如何,只要具有这五个特性,都称为玻璃。

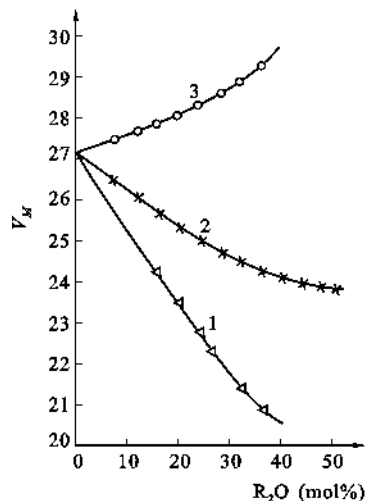


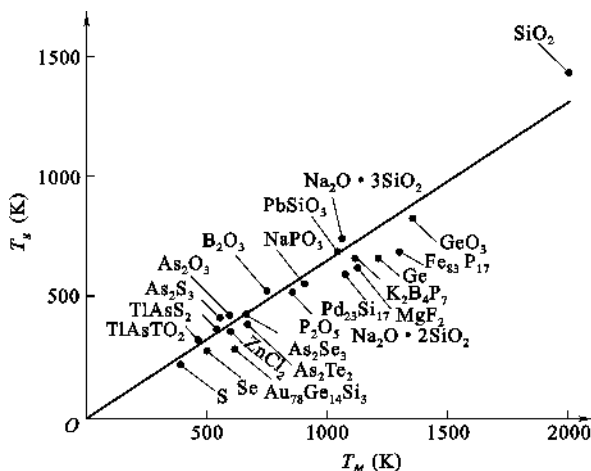
图 4.20 $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃分子体积与含量的关系
1— Li_2O ; 2— Na_2O ; 3— K_2O

4.3.2 玻璃的转变

从上述玻璃通性中知道,熔融态变到玻璃态或相反过程,中间出现的是一个和液态-晶态相变性质完全不同的玻璃转变过程。它不仅表明液固相转变的一个界限范围,而且还决定了冷却过程时处于低温区玻璃的结构,因此理解玻璃转变的本质是认识玻璃的一个中心问题。

研究表明不同物质的熔点 T_M (液态-晶态的温度)和玻璃转变温度 T_g (液态-玻璃态的温度)的关系,如图 4.21 所示,它们之间呈现简单线性关系。而且不论高分子、低分子有机化合物,还是无机化合物都较好地符合线性关系,即:

$$\frac{T_g}{T_M} \approx \frac{2}{3} = 0.667 \quad (4.6)$$

图 4.21 一些化合物的熔点(T_M)和转变温度(T_g)的关系

由于 $\frac{T_g}{T_M}$ 近似等于 $\frac{2}{3}$, 是个常数, 玻璃等材料在转变温度和熔点时的熵变之比也近于常数, 即

$$\frac{\Delta S_g}{\Delta S_M} \approx \frac{1}{3} = 0.33 \quad (4.7)$$

但测定时, T_g 受冷却速率或测试仪器的影响很大。如图 4.22 所示冷却速率对各种物质的 T_g 影响。由图得出冷却速率 q 和 T_g 的关系可用指数公式表示。

$$q = q_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_g}\right) \quad (4.8)$$

式中 E_a ——与玻璃转变有关的活化能;

R ——气体常数;

q_0 ——常数。

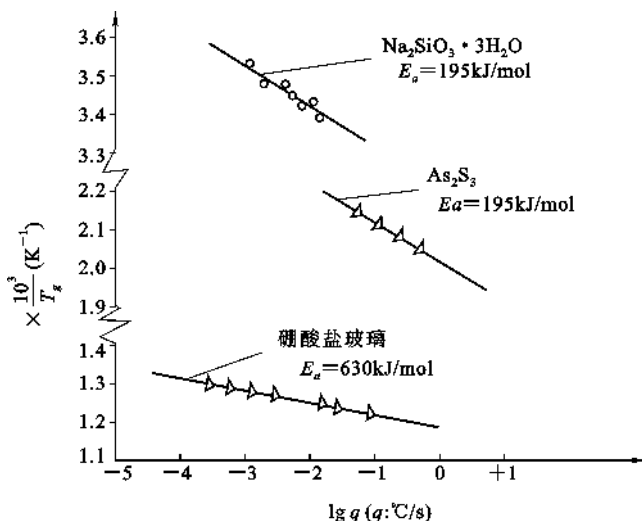


图 4.22 冷却速率对玻璃转变的影响

这关系表明 T_g 的性质与 T_M 不同,是一个与动力学有关的量度。这是因为熔体在冷却时要放出热量,说明熔体内的质点(原子、离子或分子)在冷却到某一温度时,结构相应进行调整或重排,以达到该温度时的平衡结构,同时放出能量,称为结构松弛。反映在宏观上就是比容的缩小。结构调整能否达到该温度的平衡结构取决于结构的调整速率,也即由结构松弛所需时间的长短来定。这里结构松弛的快慢又与熔体的粘度有关,粘度越小,松弛所需时间越短,结构调整速率就越快,反之亦然。因此熔体在冷却过程中,如果结构调整速率大于冷却速率,熔体冷却时能达到平衡结构;反之熔体结构来不及调整,就偏离了平衡结构而呈玻璃态了,因而根据冷却速率和结构调整速率的相对大小可以判断熔体何时失去平衡,即决定 T_g 值。所以在物质熔点以下,冷却速率对玻璃转变的影响很大。许多熔体在接近熔点的温度区域冷却时析晶很快,除非快速冷却或淬火,使它很快偏离熔体的平衡结构,否则就得不到玻璃。

4.3.3 玻璃的形成

玻璃态是物质的一种聚集状态,研究和认识玻璃的形成规律,即形成玻璃的物质及方法、玻璃形成的条件和影响因素对于揭示玻璃的结构和合成更多具有特殊性能的新型非晶态固体材料具有重要的理论与实际意义。

4.3.3.1 形成玻璃的物质及方法

什么物质能形成玻璃? 只要冷却速率足够快,几乎任何物质都能形成玻璃,参见表 4.8 和表 4.9。

表 4.8 由熔融法形成玻璃的物质

种 类	物 质
元 素	O、S、Se、P
氧化物	P_2O_5 、 B_2O_3 、 As_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 Sb_2O_3 、 In_2O_3 、 Te_2O_3 、 SnO_2 、 PbO 、 SeO
硫化物	B、Ga、In、Ti、Ge、Sn、N、P、As、Sb、Bi、O、Sc 的硫化物; As_2S_3 、 Sb_2S_3 、 CS_2 等
硒化物	Ti、Si、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、O、S、Te 的硒化物
碲化物	Ti、Sn、Pb、Sb、Bi、O、Se、As、Ge 的碲化物
卤化物	BeF_2 、 AlF_3 、 $ZnCl_2$ 、Ag (Cl、Br、I)、 $Pb(Cl_2$ 、 Br_2 、 $I_2)$ 和多组分混合物
硝酸盐	R^1NO_3 - $R^2(NO_3)_2$, 其中 R^1 = 碱金属离子, R^2 = 碱土金属离子
碳酸盐	K_2CO_3 - $MgCO_3$
硫酸盐	Ti_2SO_4 、 $KHSO_4$ 等
硅酸盐 硼酸盐 磷酸盐	各种硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐
有 机 化 合 物	非聚合物: 甲苯、乙醚、甲醇、乙醇、甘油、葡萄糖等 聚合物: 聚乙烯等, 种类很多
水溶液	酸、碱、氧化物、硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐等, 种类很多
金 属	Au_4Si 、 Pd_4Si 、 Te_x - $Cu_{2.5}$ - Au_5 及其他用特殊急冷法获得

表 4.9 由非熔融法形成玻璃的物质

原始物质	形成原因	获得方法	实 例
固 体 (结晶)	剪切应力	冲击波	石英、长石等晶体,通过爆炸的冲击波而非晶化
		磨 碎	晶体通过磨碎,粒子表面层逐渐非晶化
	放射线照射	高速中子线 α 粒子线	石英晶体经高速中子线或 α 粒子线的照射后转变为非晶体石英
液 体	形成络合物	金属醇盐水解	Si、B、P、Al、Na、K 等醇盐酒精溶液加水分解得到胶体,加热形成单组分或多组分氧化物玻璃
气 体	升 华	真空蒸发 沉积	在低温基板上用蒸发沉积形成非晶质薄膜,如 Bi、Si、Ge、B、MgO、Al ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、SiC 等化合物
		阴极飞溅和 氧化反应	在低压氧化气氛中,把金属或合金做成阴极,飞溅在基板上形成非晶态氧化物薄膜,有 SiO ₂ 、PbO-TeO ₂ 、Pb-SiO ₂ 系统薄膜等
	气相反应	气相反应	SiCl ₄ 水解或 SiH ₄ 氧化形成 SiO ₂ 玻璃。在真空中加热 B(OC ₂ H ₃) ₃ 到 700℃~900℃ 形成 B ₂ O ₃ 玻璃
		辉光放电	利用辉光放电形成原子态氧和低压中金属有机化合物分解,在基板上形成非晶态氧化物薄膜,如 Si(OC ₂ H ₅) ₄ →SiO ₂ 及其他例子
	电 解	阴极法	利用电解质溶液的电解反应,在阴极上析出非晶质氧化物,如 Ta ₂ O ₃ 、Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ 、Nb ₂ O ₃ 等

目前形成玻璃的方法有很多种,总的说来分为熔融法和非熔融法。熔融法是形成玻璃的传统方法,即玻璃原料经加热、熔融和在常规条件下进行冷却而形成玻璃态物质,在玻璃工业生产中大量采用这种方法。此法的不足之处是冷却速率较慢,工业生产一般为 40~60℃/h,实验室样品急冷也仅为 1~10℃/s,这样的冷却速率不能使金属、合金或一些离子化合物形成玻璃。如今除传统熔融法以外出现了许多非熔融法,且非熔融法在冷却速率上也有很大的突破,例如溅射冷却或冷冻技术,冷却速率可达 10⁶~10⁷℃/s 以上,这使得用传统熔融法不能得到玻璃态的物质,也可以转变成玻璃。表 4.9 示出各种不同聚集状态的物质向玻璃态转变的方法。

4.3.3.2 玻璃形成的热力学条件

熔体是物质在液相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,从而形成互不混溶的组成不同的两个玻璃相。

玻璃化和分相过程均没有释放出全部多余的能量,因此与结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或分相放出能量使其处于低能量稳定状态。如果玻璃与晶体内能差别大,则在不稳定过冷下,晶化倾向大,形成玻璃的倾向小。表4.10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4.10可见玻璃体和晶体两种状态的内能差值不大,故析晶的推动力较小,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。从表4.10中的数据可见这些热力学参数对玻璃的形成并没

有直接关系,以此来判断玻璃形成能力是困难的。所以形成玻璃的条件除了热力学条件外,还有其他更直接的条件。

表 4.10 几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成焓

组 成	状 态	$-\Delta H(\text{kJ/mol})$
Pb_2SiO_4	晶 态	1309
	玻璃态	1294
SiO_2	β -石英	860
	β -鳞石英	854
	β -方石英	858
	玻璃态	848
Na_2SiO_3	晶 态	1258
	玻璃态	1507

4.3.3.3 玻璃形成的动力学条件

从动力学的角度讲,析晶过程必须克服一定的势垒,包括形成晶核所需建立新界面的界面能以及晶核长大成晶体所需的质点扩散的活化能等。如果这些势垒较大,尤其当熔体冷却速率很快时,粘度增加甚大,质点来不及进行有规则排列,晶核形成和晶体长大均难以实现,从而有利于玻璃的形成。

近代研究证实,如果冷却速率足够快时,即使金属亦有可能保持其高温的无定形状态;反之,如在低于熔点范围内保温足够长的时间,则任何玻璃形成体都能结晶。因此从动力学的观点看,形成玻璃的关键是熔体的冷却速率。在玻璃形成动力学讨论中,探讨形成玻璃所需的最小冷却速率即临界冷却速率对研究玻璃形成规律和制定玻璃形成工艺是非常重要的。

塔曼(Tammann)首先系统地研究了熔体的冷却析晶行为,提出析晶分为晶核生成与晶体长大两个过程。如果是熔体内部自发成核,称为均态核化;如果是由表面、界面效应,杂质或引入晶核剂等各种因素支配的成核过程,称为非均态核化。熔体冷却是形成玻璃或是析晶,由两个过程的速率决定,即晶核生成速率(成核速率 I_v)和晶体生长速率(u)。晶核生成速率是指单位时间内单位体积熔体中所生成的晶核数目(个/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$);晶体生长速率是指单位时间内晶体的线增长速率(cm/s)。 I_v 与 u 均与过冷度($\Delta T = T_M - T$)有关(T_M 为熔点)。图 4.23 示出晶核生成速率 I_v 与晶体生长速率 u 随过冷度变化曲线,称为物质的析晶特征曲线。由图可见, I_v 与 u 曲线上都存在极大值。

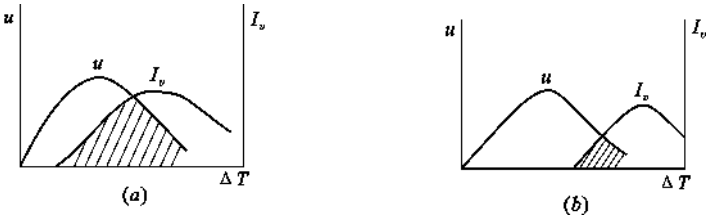


图 4.23 成核速率和生长速率与过冷度的关系

塔曼认为,玻璃的形成,是由于过冷熔体中晶核生成的最大速率对应的温度低于晶体生长

最大速率对应的温度所致。因为熔体冷却时,当温度降到晶体生长最大速率时,晶核生成速率很小,只有少量的晶核长大;当熔体继续冷却到晶核生成最大速率时,晶体生长速率则较小,晶核不可能充分长大,最终不能结晶而形成玻璃。因此,晶核生成速率与晶体生长速率的极大值所处的温度相差越小(如图 4.23(a))熔体越易析晶而不易形成玻璃。反之,熔体就越不易析晶而易形成玻璃(如图 4.23(b))。通常将两曲线重叠的区域(图 4.23 中画上阴影的区域)称为析晶区域或玻璃不易形成区域。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,这时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、晶体生长速率均有关。

尤曼(Uhlmann)在 1969 年将冶金工业中使用的 3T 图或 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。

尤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_β/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(4.9)估计防止一定的体积分数的晶体析出所必需的冷却速率。

$$\frac{V_\beta}{V} \approx \frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4 \quad (4.9)$$

式中 V_β ——析出晶体体积;
 V ——熔体体积;
 I_v ——成核速率;
 u ——晶体生长速率;
 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,可从式(4.9)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,计算出成核速率及晶体生长速率;把计算得到的 I_v 、 u 代入式(4.9)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 4.24 示出了这类图的实例。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 曲线右侧部分为该熔点的物质在一定过冷度下形成晶体的区域,而 3T 曲线左侧部分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(即临界冷却速率)可由下式粗略地计算出来。

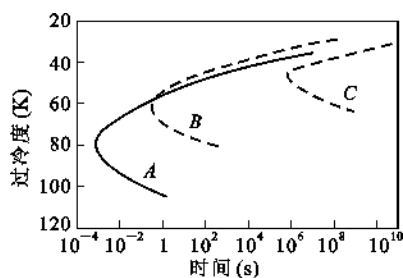


图 4.24 结晶体积分数为 10^{-6} 时具有不同熔点的物质的 T-T-T 曲线

A— $T_m = 365.6\text{K}$;

B— $T_m = 316.6\text{K}$;

C— $T_m = 276.6\text{K}$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_c \approx \frac{\Delta T_n}{\tau_n}$$

(4.10)

式中 ΔT_n ——T-T-T 曲线头部之点的过冷度；
 τ_n ——T-T-T 曲线头部之点的时间。

由式(4.9)可以看出,T-T-T 曲线上任何温度下的时间仅仅随 (V^β/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数是不甚敏感的。这样有了某熔体 T-T-T 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 4.11 列举了几种化合物的临界冷却速率和熔融温度时的粘度。

表 4.11 几种化合物生成玻璃的性能

性 能	化 合 物									
	SiO ₂	GeO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	BeF ₂	ZnCl ₂	LiCl	Ni	Se
$T_M(^{\circ}\text{C})$	1710	1115	450	2050	280	540	320	613	1380	225
$\eta_{T_M}(\text{Pa} \cdot \text{s})$	10^7	10^6	10^5	0.6	10^5	10^6	30	0.02	0.01	10^3
$\frac{T_g}{T}$	0.74	0.67	0.72	~0.5	0.75	0.67	0.58	0.3	0.3	0.65
$\frac{dT}{dt}(^{\circ}\text{C}/\text{s})$	10^{-5}	10^{-2}	10^{-6}	10^3	10^{-5}	10^{-6}	10^{-1}	10^8	10^7	10^{-8}

由表 4.11 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,这就使析晶势垒升高,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 等则易析晶而不易形成玻璃。ZnCl₂ 只有在快速冷却条件下才生成玻璃。

从表 4.11 还可以看出,玻璃转变温度 T_g 与熔点之间的相关性(T_g/T_M)也是判别能否形成玻璃的标志。由图 4.21 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 $T_g/T_M \approx 0.5$ 时,形成玻璃的临界冷却速率 $\left(\frac{dT}{dt}\right)$ 约要 $10^6^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。

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根本的解释。

4.3.3.4 玻璃形成的结晶化学条件

(1) 聚合阴离子团大小与排列方式

不难设想,从硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐等无机熔体转变为玻璃时,熔体的结构含有多种负离子集团(例如硅酸盐熔体中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 、 $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$ 、 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4n-}$),这些集团可能时分时合。随着温度下降,聚合过程渐占优势,而后形成大型负离子集团。这种大型负离子集团可以看作由不等数目的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 以不同的连接方式歪扭地聚合而成,宛如歪扭的链状或网络结构。

在熔体结构中已经谈过不同 O/Si 比值对应着一定的聚集负离子团结构,如当 O/Si 比值为 2 时,熔体中含有有大小不等的歪扭的 $[\text{SiO}_2]_n$ 聚集团(即石英玻璃熔体);随着 O/Si 比值的增加,硅氧负离子集团不断变小,当 O/Si 比值增至 4 时,硅-氧负离子集团全部拆散成为分立

状的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，这就很难形成玻璃。因此形成玻璃的倾向大小和熔体中负离子团的聚合程度有关。聚合程度越低，越不易形成玻璃；聚合程度越高，特别当具有三维网络或歪扭链状结构时，越容易形成玻璃。因为这时网络或链错杂交织，质点作空间位置的调整以析出对称性良好、远程有序的晶体就比较困难。

硼酸盐、锗酸盐、磷酸盐等无机熔体中，也可采用类似硅酸盐的方法，根据 O/B、O/Ge、O/P 比值来粗略估计负离子集团的大小。根据实验，形成玻璃的 O/B、O/Si、O/Ge、O/P 比值有最高限值，如表 4.12。这个限值表明熔体中负离子集团只有以高聚合的歪扭链状或环状方式存在时，方能形成玻璃。

表 4.12 形成硼酸盐、硅酸盐等玻璃的 O/B、O/Si 等比值的最高限值

与不同系统配合 加入的氧化物	硼酸盐系统 O/B	硅酸盐系统 O/Si	锗酸盐系统 O/Ge	磷酸盐系统 O/P
Li_2O	1.9	2.55	2.30	3.25
Na_2O	1.8	3.40	2.60	3.25
K_2O	1.8	3.20	3.50	2.90
MgO	1.95	2.70	—	3.25
CaO	1.90	2.30	2.55	3.10
SrO	1.90	2.70	2.65	3.10
BaO	1.85	2.70	2.40	3.20

(2) 键强

孙光汉于 1947 年提出氧化物的键强是决定其能否形成玻璃的重要条件，他认为可以用元素与氧结合的单键强度大小来判断氧化物能否生成玻璃。在无机氧化物熔体中， $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 等这些配位多面体之所以能以负离子集团存在而不分解为相应的个别离子，显然和 B—O、Si—O 间的键强有关。而熔体在结晶化过程中，原子或离子要进行重排，熔体结构中原子或离子间原有的化学键会连续破坏，并重新组合形成新键。从不规则的熔体变成周期排列的有序晶格是结晶的重要过程。这些键越强，结晶的倾向越小，越容易形成玻璃。通过测定各种化合物(MO_x)的离解能(MO_x 离解为气态原子时所需的总能量)，将这个能量除以该种化合物正离子 M 的氧配位数，可得出 M—O 单键强度(单位是 kJ/mol)。各种氧化物的单键强度数值列于表 4.13。

表 4.13 一些氧化物的单键强度与形成玻璃的关系

M_nO_m 中的 M	原子价	配位数	M—O 单键强度(kJ/mol)	在结构中的作用
B	3	3	498	网络形成体
	3	4	373	
Si	4	4	444	
Ge	4	4	445	
P	5	4	465~389	
V	5	4	469~377	
As	5	4	364~293	
Sb	5	4	356~360	
Zr	4	6	339	

续表 4.13

M _n O _m 中的 M	原子价	配位数	M—O 单键强度(kJ/mol)	在结构中的作用
Zn	2	2	302	网络中间体
Pb	2	2	306	
Al	3	6	250	
Be	2	4	264	
Na	1	6	84	网络改变体
K	1	9	54	
Cs	2	8	134	
Mg	2	6	155	
Ba	2	8	136	
Li	1	4	151	
Pb	2	4	151	
Rb	1	10	48	
Cs	1	12	40	

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),其单键强度大于 335kJ/mol。这类氧化物能单独形成玻璃。

② 网络改变体(正离子称为网络改变离子),其单键强度小于 250kJ/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 网络中间体(正离子称为网络中间离子),其单键强度介于 250~335kJ/mol。这类氧化物的作用介于玻璃形成体和网络改变体两者之间。

由表 4.13 可以看出,网络形成体的键强比网络改变体高得多,在一定温度和组成时,键强愈高,熔体中负离子集团也愈牢固。因此键的破坏和重新组合也愈困难,成核势垒也愈高,故不易析晶而形成玻璃。

罗生(Rawson)进一步发展了孙氏理论,认为不仅单键强度,就是破坏原有键使之析晶需要的热能也很重要,提出用单键强度除以各种氧化物的熔点的比率来衡量比只用单键强度更能说明玻璃形成的倾向。这样,单键强度越高,熔点越低的氧化物越易于形成玻璃。这个比率在所有氧化物中 B₂O₃ 最大,这可以说明为什么 B₂O₃ 析晶十分困难。

此外,从相平衡的关系来看,当熔体组成落在平坦液相面(三元)和液相线(二元)上时,较他种界面(三元)或界线(二元)的组成容易形成玻璃,而且熔体组成落在界线或最低共熔点上时,也较其他组成容易形成玻璃。可见平衡温度变化的快慢和结晶相组成的多寡对玻璃形成有一定影响。在界线或低共熔点附近,质点或原子集团要同时组合成几种晶格,交互影响大,组成晶格的几率也比单纯排列为一种晶格的几率小。因此实际生产玻璃时,在满足其他工艺条件下,为使玻璃稳定,常常采用多组分配方,组成尽可能选在多元系统的低共熔点和相界线附近。

(3) 键型

熔体中质点间化学键的性质对玻璃的形成也有重要的作用。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。

离子键化合物形成的熔体其结构质点是正、负离子,如 NaCl、CaF₂ 等,在熔融状态以单独离子存在,流动性很大,在凝固温度靠静电引力迅速组成晶格。离子键作用范围大,又无方向

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。金属键无方向性并在金属晶格内出现晶体的最高配位数(12),原子相遇组成晶格的几率最大。因此最不易形成玻璃。

纯粹共价键化合物大都为分子结构,在分子内部,原子间由共价键连接,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。因此以上三种单纯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 s-p 电子形成杂化轨道,并构成 σ 键和 π 键。这种混合键既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,促进生成具有固定结构的配位多面体,构成玻璃的近程有序;又具有离子键易改变键角、易形成无对称变形的趋势,促进配位多面体不按一定方向连接的不对称变形,构成玻璃远程无序的网络结构。因此极性共价键的物质比较容易形成玻璃态。如 SiO_2 、 B_2O_3 等网络形成体就具有部分共价键和部分离子键, SiO_2 中 Si—O 键的共价键分数和离子键分数各占 50%,Si 的 sp^3 电子云和 4 个 O 结合的 O—Si—O 键角理论值是 109.4° ,而当四面体共顶角时, Si—O—Si 键角可以在 $131^\circ \sim 180^\circ$ 范围内变化,这种变化可解释为氧原子从纯 p^2 (键角 90°) 到 sp (键角 180°) 杂化轨道的连续变化。这里基本的配位多面体 $[\text{SiO}_4]$ 表现为共价特性,而 Si—O—Si 键角能在较大范围内无方向性地连结起来,表现了离子键的特性,氧化物玻璃中其他网络生成体 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 等也是主要靠 s-p 电子形成杂化轨道。

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^{5+} 、 B^{3+} 等)或加入场强大的过渡元素,它们能对金属原子产生强烈的极化作用,从而形成 spd 或 spdf 杂化轨道,形成金属和加入元素组成的原子团,这种原子团类似于 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,也可形成金属玻璃的近程有序,但金属键的无方向性和无饱和性则使这些原子团之间可以自由连接,形成无对称变形的趋势从而产生金属玻璃的远程无序。如负离子为 S、Se、Te 等的半导体玻璃中正离子 As^{3+} 、 Sb^{3+} 、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 等极化能力很强,形成金属共价键化合物,能以结构键 $[\text{—S—S—S—}]_n$ 、 $[\text{—Se—Se—Se—}]_n$ 、 $[\text{—S—As—S—}]_n$ 的状态存在,它们互相连成层状、链状或架状,因而在熔融时粘度很大。冷却时分子集团开始聚集,容易形成无规则的网络结构。用特殊方法(溅射、电沉积等)形成的玻璃,如 Pd-Si、Co-P、Fe-P-C、V-Cu、Ti-Ni 等金属玻璃,有 spd 和 spdf 杂化轨道形成强的极化效应,其中共价键成分依然起主要作用。

综上所述,形成玻璃必须具有离子键或金属键向共价键过渡的混合键型。一般地说阴、阳离子的电负性差 ΔX 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) $> 335 \text{ kJ/mol}$,成键时出现 s-p 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的负离子团构造或结构键,易形成无规则的网络,因而形成玻璃倾向很大。

4.4 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方法在玻璃结构研究中则显得力不从心。长期以来,人们对玻璃的结构提出了许多假说,如晶子学说、无规则连续网络学说、高分子学说、凝胶学说、核前群理论、离子配位学说等等。由于玻璃结构的复杂性,还没有一种学说能将玻璃的结构完整严密地揭示清楚。到目前为止,在各种学说中最有影响最为流行的玻璃结构学说是晶子学说和无规则网络学说。

4.4.1 晶子学说

前苏联学者列别捷夫(А. А. Лебедев)1921 年提出晶子学说。他曾对硅酸盐玻璃进行加热和冷却并分别测定出不同温度下玻璃的折射率。结果如图 4.25 所示。由图看出,无论是加热还是冷却,玻璃的折射率在 573℃左右都会发生急剧变化。而 573℃正是 α 石英与 β 石英的晶型转变温度。上述现象对不同玻璃都有一定的普遍性。因此,他认为玻璃结构中有高分散的石英微晶体(即晶子)。

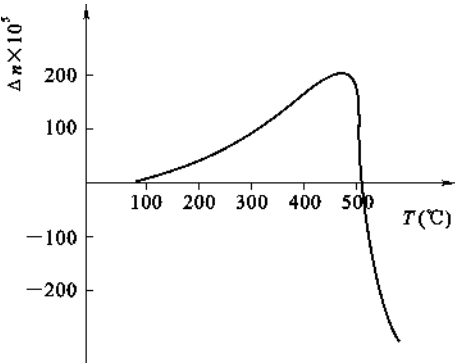


图 4.25 硅酸盐玻璃折射率随温度变化曲线

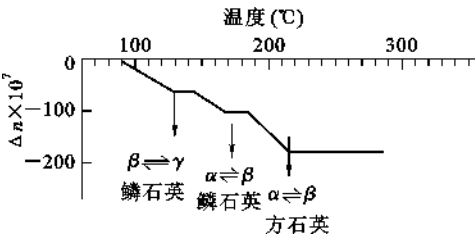


图 4.26 一种钠硅酸盐玻璃(SiO_2 含量 76.4%)
的折射率随温度的变化曲线

在较低温度范围内,测量玻璃折射率时也发生若干突变。将 SiO_2 含量高于 70% 的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 与 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系统的玻璃,在 50~300℃ 范围内加热并测定折射率时,观察到 85~120℃、145~165℃ 和 180~210℃ 温度范围内折射率有明显的变化(图 4.26)。这些温度恰巧与鳞石英及方石英的多晶转变温度符合,且折射率变化的幅度与玻璃中 SiO_2 含量有关。根据这些实验数据,进一步证明在玻璃中含有多种“晶子”。以后又有很多学者借助 X 射线分析法和 其他方法为晶子学说取得了新的实验数据。

瓦连可夫(Н. Н. Валенков)和波拉依-柯希茨(Е. А. ЛорайКошилу)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。他们发现第一峰是石英玻璃衍射线的主峰与石英晶体的特征峰相符。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 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射线强度曲线上有两个极大值的原因。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4.27)。他们认为这是晶子长大所造成的。由实验数据推论,普通石英玻璃中的方石英晶子尺寸平均为 1.0nm 。

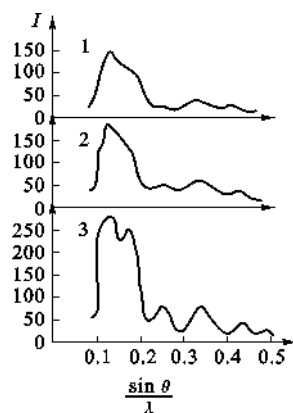


图4.27 $27\text{Na}_2\text{O} \cdot 73\text{SiO}_2$ 玻璃的X射线散射强度曲线

1—未加热;2—在 618°C 保温1h;
3—在 800°C 保温10min和 670°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。

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4.28比较了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统在原始玻璃态和析晶态的反射光谱。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。

根据很多的实验研究得出晶子学说的要点为:玻璃结构是一种不连续的原子集合体,即无数“晶子”分散在无定形介质中;“晶子”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成,可以是独立原子团或一定组成的化合物和固溶体等微观多相体,与该玻璃物系的相平衡有关;“晶子”不同于一般微晶,而是带有晶格极度变形的微小有序区域,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;从“晶子”部分到无定形部分的过

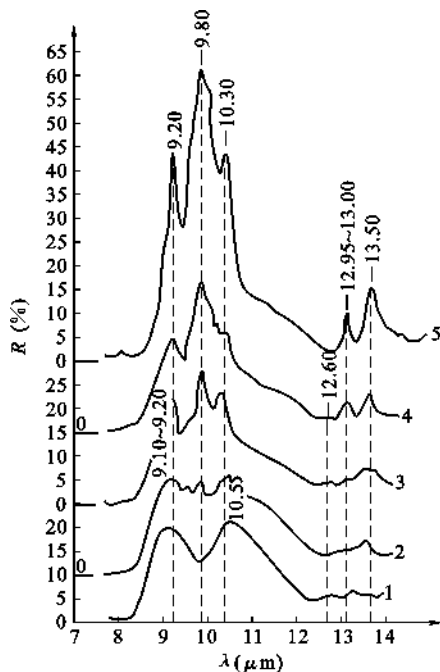


图4.28 $33.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 66.7\text{SiO}_2$ 玻璃的反射光谱

1—原始玻璃;2—玻璃表层部分,在 620°C 保温1h;
3—玻璃表面有间断薄雾析晶,保温3h;
4—连续薄雾析晶,保温3h;5—析晶玻璃,保温6h

渡是逐步完成的,两者之间无明显界线。

4.4.2 无规则网络学说

1932年德国学者查哈里阿生(W. H. Zachariasen)基于玻璃与同组成晶体的机械强度的相似性,应用晶体化学的成就,提出了无规则网络学说。以后逐渐发展成为玻璃结构理论的一种学派。

查哈里阿生认为:玻璃的结构与相应的晶体结构相似,同样形成连续的三维空间网络结构。但玻璃的网络与晶体的网络不同,玻璃的网络是不规则的、非周期性的,因此玻璃的内能比晶体的内能要大。由于玻璃的强度与晶体的强度属于同一个数量级,玻璃的内能与相应晶体的内能相差并不多,因此它们的结构单元(四面体或三角体)应是相同的,不同之处在于排列的周期性。

如石英玻璃和石英晶体的基本结构单元都是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$,各硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 都通过顶点连接成为三维空间网络,但在石英晶体中硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 有着严格的规则排列,如图4.29(a)所示;而在石英玻璃中,硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的排列是无序的,缺乏对称性和周期性的重复,如图4.29(b)所示。

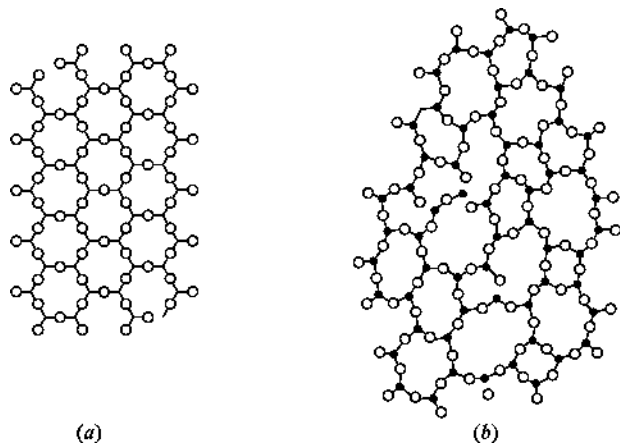


图 4.29 石英晶体和石英玻璃结构模型示意图

(a) 石英晶体结构模型; (b) 石英玻璃结构模型

查哈里阿生还提出氧化物(A_mO_n)形成玻璃时,应具备如下4个条件:

- (1) 网络中每个氧离子最多与两个A离子相联;
- (2) 氧多面体中,A离子配位数必须是小的,即为4或3。
- (3) 氧多面体只能共顶而不能共棱或共面连接。
- (4) 每个氧多面体至少有3个顶角与相邻多面体共有以形成连续的无规则空间结构网络。

将这些条件对照表4.13,根据单键强度划分的三种类型的氧化物中, SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_5 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等氧化物都能形成四面体配位,成为网络的基本结构单元,属于网络形成体; Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 BaO 等氧化物,不能满足上述条件,本身不能构成网络形成玻璃,只能作为网络改变体参加玻璃结构; Al_2O_3 、 TiO_2 等氧化物,配位数有4有6,有时可在一定程度上满足以上条件形成网络,有时只能处于网络之外,成为网络中间体。

根据此学说,当石英玻璃中引入网络改变体氧化物 R_2O 或 RO 时,它们引入的氧离子,将使部分 $Si-O-Si$ 键断裂,致使原来某些与 2 个 Si^{4+} 键合的桥氧变为仅与 1 个 Si^{4+} 键合的非桥氧,而 R^+ 或 R^{2+} 均匀而有序地分布在四面体骨架的空隙中,以维持网络中局部的电中性。图 4.30 为钠硅酸盐玻璃结构模型示意图。显然, $[SiO_4]$ 四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。

根据熔体不同组成(不同 O/Si 、 O/P 、 O/B 比值等),离子团的聚合程度也不等。而玻璃结构对熔体结构又有继承性,故玻璃中的无规则网络也随玻璃的不同组成和网络被切断的不同程度而异,可以是三维骨架,也可以是二维层状结构或一维链状结构,甚至是大小不等的环状结构,也可能多种不同结构共存。

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,使查哈里阿生的理论获得有力的实验证明。瓦伦的石英玻璃、方石英和硅酸盐的 X 射线图示于图 4.31。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和方石英中原子间的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 $0.77nm$ 。这与方石英单位晶胞尺寸 $0.70nm$ 相似。晶体必须是由晶胞在空间有规则地重复,因此“晶体”此名称在石英玻璃中失去其意义。由图 4.31 还可看到,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 $1.0\sim 10.0nm$ 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之间没有很大空隙。这结果与晶子学说的微不均匀性又有矛盾。

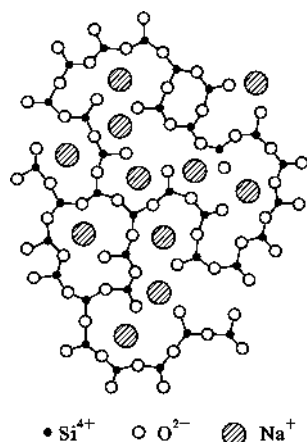


图 4.30 钠钙硅酸盐玻璃结构示意图

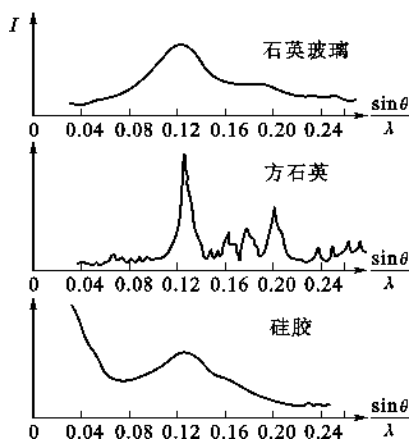


图 4.31 石英等物质的 X 射线衍射图

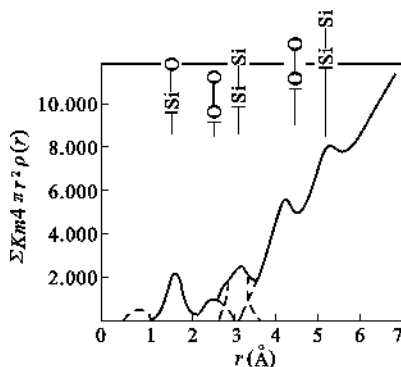


图 4.32 石英玻璃的径向分布函数

瓦伦又用傅里叶分析法将实验获得的玻璃衍射强度曲线在傅里叶积分公式基础上换算成围绕某一原子的径向分布曲线,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 4.32 表示 SiO_2 玻璃径向原子分布曲线。第一个极大

值表示出 Si—O 距离为 0.162nm,这与结晶硅酸盐中发现的 SiO_2 平均间距(0.160nm)非常符合。按第一个极大值曲线下的面积计算出配位数为 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 4 个氧原子以大致 0.162nm 的距离所围绕。利用傅里叶法,瓦伦研究了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 等系统的玻璃结构。随着原子径向距离的增加,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 1.0~1.2nm 附近即接近晶胞大小。

综上所述,瓦伦的实验证明:玻璃物质的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。

4.4.3 两大学说的比较与发展

晶子学说强调了玻璃结构的不均匀性、不连续性及有序性等方面特征,成功地解释了玻璃折射率在加热过程中的突变现象。尤其是发现微观不均匀性是玻璃结构的普遍现象后,晶子学说得到更为有力的支持。但是至今晶子学说尚有一系列重要的原则问题尚未得到解决,第一,对玻璃中“晶子”的大小与数量尚有异议。晶子大小根据许多学者估计波动在 0.7~2.0nm 之间,含量只占 10%~20%。0.7~2.0nm 只相当于 2~4 个多面体作规则排列,而且还有较大的变形,所以不能过分夸大晶子在玻璃中的作用和对性质的影响。第二,晶子的化学成分还没有得到合理的确定。

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结构特征。这可以说明玻璃的各向同性、内部性质的均匀性与随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性。如玻璃的各向同性可以看着是由于形成网络的多面体(如硅氧四面体)的取向不规则性导致的,而玻璃之所以没有固定的熔点是由于多面体的取向不同,结构中的键角大小不一,因此加热时弱键先断裂,然后强键才断裂,结构被连续破坏。宏观上表现出玻璃的逐渐软化,物理化学性质表现出渐变性。因此网络学说能解释一系列玻璃性质的变化,长期以来是玻璃结构的主要学派。近年来,随着实验技术的进展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 0.01~0.1 μm 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上不均匀性。

随着对玻璃性质及其结构研究的日趋深入,这两大学说都力图克服本身的局限,彼此在不断的争论和辩论的过程中得到进一步的充实和发展。晶子学说代表者逐渐认识到玻璃结构中除了有极度变形的较有规则排列的晶子外,尚有无定形中间层存在,最规则结构大约在晶子中心部分,通过有序程度的逐渐降低,相邻两个晶子将熔融在无定形介质中。由于晶子外沿边界完全不确定,讨论晶子占据玻璃总体积的份额也就毫无意义,因此将晶子的概念转变成有序性最大的区域;无规则网络学说也意识到阳离子在玻璃结构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只存在一种网络(骨架)。因而承认了玻璃结构的近程有序和微不均匀性,把玻璃作为无序网络描述仅是平均统计性的体现。目前两大学说都比较一致地认为:具有近程有序和远程无序是玻璃态物质的结构特点。玻璃是具有近程有序区域的无定形物质,但双方对于无序与有序区大小、比例和结构等

仍有分歧。

事实上,从哲学的角度讲,玻璃结构的远程无序性与近程有序性、连续性与不连续性、均匀性与不均匀性并不是绝对的,在一定条件下可以相互转化。玻璃态是一种复杂多变的热力学不稳定状态,玻璃的成分、形成条件和热历史过程都会对其结构产生影响,不能以局部的、特定条件下的结构来代表所有玻璃在任何条件下的结构状态。要把玻璃结构揭示清楚还须做深入研究,才能运用玻璃结构理论指导生产实践,合成具有预期性能的玻璃,并为这类非晶态固体材料的应用开拓更广泛的领域。

4.5 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。

4.5.1 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无规则架状网络。这些网络没有像石英晶体那样远程有序。石英玻璃是其他二元、三元、多元硅酸盐玻璃结构的基础。

熔融石英玻璃与晶体石英在两硅氧四面体之间键角的差别如图 4.33 所示。石英玻璃中 $\text{Si}-\text{O}$ 键角分布在 $120^\circ \sim 180^\circ$ 的范围内,中心在 145° 。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同在相应的晶体中一样。由于 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角变动范围大,使石英玻璃中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体排列成无规则网络结构而不像方石英晶体中四面体有良好的对称性。这样的无规则网络不一定是均匀一致的,在密度和结构上会有局部起伏。

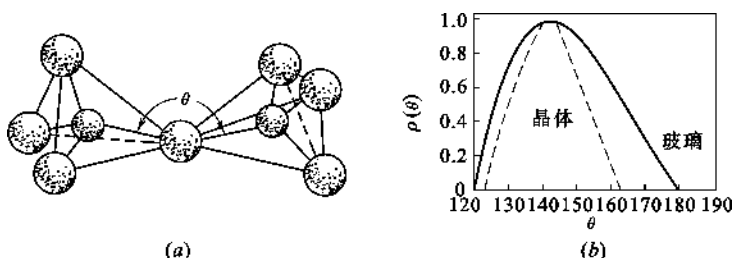


图 4.33 熔融石英玻璃与晶体石英在两硅氧四面体之间键角的差别

(a) 硅氧四面体中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角(θ),大球为氧,小球为硅;

(b) 石英玻璃和方石英晶体中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角分布曲线

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 R_2O 或 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 O/Si 的比例,使原来 O/Si 比值为 2 的三维架状结构被破坏,随之玻璃性质也发生变化。硅氧四面体的每一种连接方式的改变都会伴随物理性质的变化,尤其从连续三个方向发展的硅氧骨架结构向两个方向层状结构变化,以及由层状结构向只有一个方向发展的硅氧链状结构变化时,性质变化更大。表 4.2 列举了随 O/Si 比例而变化的硅氧聚合离子

团结构。硅酸盐玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的网络结构与加入 R^+ 或 R^{2+} 金属阳离子本性 with 数量有

关。在 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{R}^+ \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 结构单元中的 $\text{Si}-\text{O}$ 化学键随着 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 4.34 表明随连接在四面体上 R^+ 原子数的增加而使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键变弱,同时 $\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}}$ (O_{nb} 为非桥氧, O_{b} 为桥氧)键变得更为松弛(相应距离增加)。随着 RO 或 R_2O 加入量增加,连续网状 SiO_2 骨架可以从松弛一个顶角发展到 2 个甚至 4 个。

$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键合状况的变化,明显影响到玻璃粘度和其他性质的变化。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统中,当 O/Si 比值由 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 4 个基本结构参数:

X ——每个多面体中平均非桥氧数;

Y ——每个多面体中平均桥氧数;

Z ——包围一种网络形成正离子的氧离子数目,即网络形成正离子的氧配位数;

R ——玻璃中氧离子摩尔总数与网络形成正离子摩尔总数之比。

这些参数之间存在着两个简单的关系:

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

或

$$X = 2R - Z \quad Y = 2Z - 2R \quad (4.11)$$

网络形成正离子的氧配位数 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 通常可以从摩尔组成计算出来。因此确定 X 和 Y 就很简单。

结构参数的计算如下:

(1) SiO_2 石英玻璃: Si^{4+} 的配位数 $Z=4$, 氧与网络形成离子的比例 $R=2$, 则 $X=2R-4=4-4=0$, $Y=8-2R=8-4=4$, 说明所有的氧离子都是桥氧,四面体的所有顶角都是共有,玻璃网络强度达最大值。

(2) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃: $Z=4$, $R=\frac{3}{1}=3$, $X=2R-4=6-4=2$, $Y=8-2R=8-6=2$, 在一个四面体上只有 2 个氧是桥氧的,其余两个氧是非桥氧、断开的。结构网络强度就比石英玻璃差。

(3) $10\text{mol}\% \text{Na}_2\text{O} \cdot 18\text{mol}\% \text{CaO} \cdot 72\text{mol}\% \text{SiO}_2$ 玻璃: $Z=4$; $R=\frac{(10+18+72 \times 2)}{72} = 2.39$; $X=2R-4=2 \times 2.39-4=0.78$; $Y=4-X=4-0.78=3.22$ 。

但是,并不是所有玻璃都能简单地计算 4 个参数。实际玻璃中出现的离子不一定是典型的网络形成离子或网络改变离子,例如 Al^{3+} 属于所谓中间离子,这时就不能准确地确定 R 值。

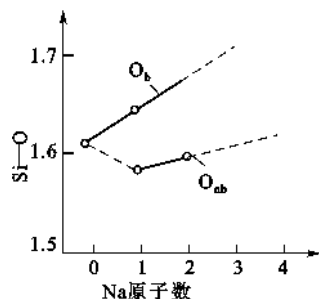


图 4.34 $\text{Si}-\text{O}$ 距离随连结于四面体的钠原子数目的变化

在硅酸盐玻璃中,若组成中当 $\frac{R_2O+RO}{Al_2O_3} \geq 1$ 时,则 Al^{3+} 被认为是占据 $[AlO_4]$ 四面体的中心位置, Al^{3+} 作为网络形成离子计算。因此添加 Al_2O_3 引入氧的原子数目是每个网络形成正离子引入 1.5 个氧,结果使结构中非桥氧转变为桥氧。若 $\frac{R_2O+RO}{Al_2O_3} < 1$,则把 Al^{3+} 作为网络改变离子计算。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 4. 14。

表 4. 14 典型玻璃的网络参数 X、Y 和 R 值

组 成	R	X	Y
SiO ₂	2	0	4
Na ₂ O · 2SiO ₂	2. 5	1	3
Na ₂ O · $\frac{1}{3}$ Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂	2. 25	0. 5	3. 5
Na ₂ O · AlO ₃ · 2SiO ₂	2	0	4
Na ₂ O · SiO ₂	3	2	2
P ₂ O ₅	2. 5	1	3

过渡离子 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 等一般也不能精确确定 R 值,实际计算中列入网络改变剂,计算的 Y 值要比实际的 Y 值小。

结构参数 Y 对玻璃性质有重要意义。比较上述的 SiO₂ 玻璃和 Na₂O · SiO₂ 玻璃,Y 越大,网络连接越紧密,强度越大;反之,Y 愈小,网络空间上的聚集也愈小、结构也变得较松,并随之出现较大的间隙,结果使网络改变离子的运动,不论在本身位置振动或从一个位置通过网络的间隙跃迁到另一个位置都比较容易。因此随 Y 值递减,出现热膨胀系数增大、电导增加和粘度减小等变化。对硅酸盐玻璃来说,Y<2 时不可能构成三维网络,因为四面体间的桥氧数少于 2 时,结构多半是不同长度的四面体链。从表 4. 15 则可以看出 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。

表 4. 15 Y 对玻璃性质的影响

组 成	Y	熔融温度(℃)	膨胀系数 $\alpha(\times 10^{-7})$
Na ₂ O · 2SiO ₂	3	1523	146
P ₂ O ₅	3	1573	140
Na ₂ O · SiO ₂	2	1323	220
Na ₂ O · P ₂ O ₅	2	1373	220

当玻璃中含有较大比例的过渡离子,如加 PbO 可加到 80mol%,它和正常玻璃相反,Y<2 时,结构的连贯性并没有降低,反而在一定程度上加固了玻璃的结构。这是因为 Pb^{2+} 不仅仅是通常认为的网络改变离子,由于其可极化性很大,在高铅玻璃中, Pb^{2+} 还可能让 SiO₂ 以分立的 $[SiO_4]$ 聚合离子团沉浸在它的电子云中间,通过非桥氧与 Pb^{2+} 间的静电引力在三度空间无限连接而形成玻璃,这种玻璃称为“逆性玻璃”或“反向玻璃”。“逆性玻璃”的提出,使连续网络结构理论得到了补充和发展。

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 Y 值约为 2. 4。硅酸盐玻璃与硅酸盐晶体随 O/Si 比值由 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 Si^{4+} 都可以被半径相近的离子置

换而不破坏骨架。除 Si^{4+} 和 O^{2-} 以外的其他离子相互位置也有一定的配位原则。

可将结构参数和上述硅酸盐晶体中不同 O/Si 比值的结构关系相对照,晶体中的结构形式也可能存在于相应组成的玻璃中。当玻璃组成居于两种 O/Si 比率之间时,也可能兼有这两种相应的结构,但应该注意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 M^+ 或 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与非化学计量的任意比例混合。

4.5.2 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。例如硼酐是惟一能用以创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。

B_2O_3 是典型的玻璃形成体,和 SiO_2 一样, B_2O_3 也能单独形成氧

化硼玻璃。以 $[\text{BO}_3]$ 三角体作为基本结构单元, $Z=3$, $R=\frac{3}{2}=1.5$,

其他两个结构参数 $X=2R-3=3-3=0$, $Y=2Z-2R=6-3=3$ 。

因此在 B_2O_3 玻璃中, $[\text{BO}_3]$ 三角体的顶角也是共有的。图 4.35 是

将 B_2O_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。其中 c 和 e 的最大峰值分别在 0.26nm 和 0.042nm 处。这证明了氧化硼玻璃中存在着硼氧三元环。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 4.13),但因为 B_2O_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 B_2O_3 玻璃的一些性能比 SiO_2 玻璃要差。例如 B_2O_3 玻璃软化温度低(约 450°C),化学稳定性差(易在空气中潮解)、热膨胀系数高,因而纯 B_2O_3 玻璃实用价值小。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 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的径向分布曲线,发现当 Na_2O 含量由 $10.3\text{mol}\%$ 增至 $30.8\text{mol}\%$ 时, $\text{B}-\text{O}$ 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 配位数。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像熔融 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,所以称之为硼反常现象。

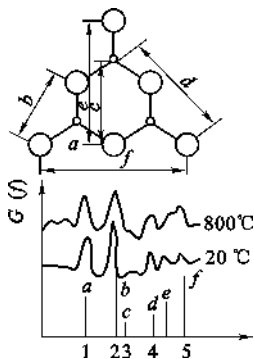


图 4.35 X 射线谱数据证明存在硼氧环

图 4.36 所示为 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 的二元玻璃中平均桥氧数 Y 、热膨胀系数 α 随 Na_2O 含量的变化。由图可见,随 Na_2O 含量的增加, Na_2O 引入的“游离”氧使一部分硼变成 $[\text{BO}_4]$, Y 逐渐增大,热膨胀系数 α 逐渐下降。当 Na_2O 含量达到 $15\sim 16\text{mol}\%$ 时, Y 又开始减少,热膨胀系数 α 重新上升,这说明 Na_2O 含量为 $15\sim 16\text{mol}\%$ 时结构发生变化。这是由于硼氧四面体 $[\text{BO}_4]$ 带有负电,四面体间不能直接相连,必须通过不带电的三角体 $[\text{BO}_3]$ 连接,方能使结构稳定。当全部 B 的 $1/5$ 成为四面体配位, $\frac{4}{5}$ 的 B 保

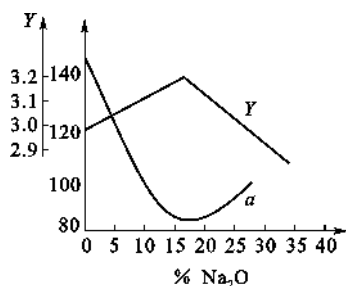


图 4.36 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 二元玻璃中平均桥氧数 Y 、热膨胀系数 α 随 Na_2O 含量的变化

留于三角体配位时就达饱和,这时膨胀系数 α 最小, $Y = \frac{1}{5} \times 4 + \frac{4}{5} \times 3 = 3.2$ 为最大。再加 Na_2O 时,不能增加 $[\text{BO}_4]$ 数,反而将破坏桥氧,打开网络,形成非桥氧,从而使结构网络连接减弱,导致性能变坏,因此膨胀系数重新增加。其他性质的转折变化也与它类似。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同时存在的电中性多面体(如硼硅酸盐玻璃中的 $[\text{SiO}_4]$)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(如图 4.14 所示)。

硼硅酸盐玻璃的形成中常发生分相现象,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加剧。典型的例子是硼硅酸盐玻璃 ($75\text{SiO}_2 \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, wt%), 在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 热处理后,明显地分成两相。一相富含 SiO_2 , 另一相富含 Na_2O 和 B_2O_3 。如将它在适当温度下用酸浸取,结果留下蜂巢般的富含 SiO_2 (96%) 的骨架,其内分布着无数 $4\sim 15\text{nm}$ 的相互贯穿孔道,形成网络。再加热到 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 进行烧结,即得类似熔融 SiO_2 的透明玻璃,即高硅氧玻璃。

本章小结

熔体是介于固体与液体之间的一种状态,在结构上更接近于固体。掌握熔体的结构和性质的相互关系及制约规律,对了解无机非金属材料、粉末冶金制品、聚合物材料的结构及性质、材料制备与加工方法及工艺参数的选择具有重要意义。熔体的粘度及表面张力是对上述材料的工艺过程非常敏感的两个性质,常称为工艺性质。粘度、表面张力与组成及温度的关系是需要重点掌握的内容。

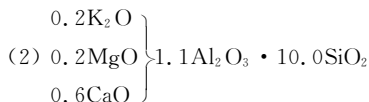
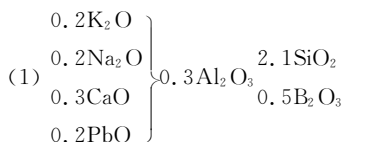
玻璃的形成条件包括热力学条件、动力学条件及结晶化学条件,热力学条件是形成玻璃可能性大小的一种判据,并非玻璃的形成的必要条件。动力学条件给出形成玻璃所需要的工艺条件——冷却速率的大小。只要提高冷却速率,在常规冷却条件下不能形成玻璃的物质,在极高的冷却速率下也有可能形成玻璃。结晶化学条件则是从内在结构因素方面阐述形成玻璃所

需具备的基本条件,对玻璃组分的选择与设计具有指导意义。

描述玻璃结构的理论有无规则网络学说及晶子学说等,这两个理论分别从不同侧面描述了玻璃的微观结构。由于玻璃的长程无序结构是相对于晶体内的长程有序结构的一种偏离,而且这种偏离与玻璃形成过程中经历的动力学条件密切相关,因而玻璃结构具有复杂性,目前还没有一个全面的、普遍适用的描述玻璃微观结构的理论。

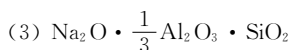
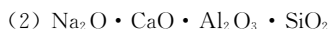
思考题与习题

- 4.1 名词解释：
- (1) 熔体、玻璃体。
 - (2) 分化、缩聚。
 - (3) 网络形成体、网络中间体、网络改变体。
 - (4) 桥氧、非桥氧。
 - (5) 硼反常现象。
 - (6) 单键强度。
 - (7) 晶子学说和无规则网络学说。
- 4.2 试简述硅酸盐熔体聚合物结构形成的过程和结构特点。
- 4.3 试用实验方法鉴别晶体 SiO_2 、 SiO_2 玻璃、硅胶和 SiO_2 熔体。它们的结构有什么不同？
- 4.4 试述石英晶体、石英熔体、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 熔体结构和性质上的区别。
- 4.5 影响熔体粘度的因素有哪些？试分析一价碱金属氧化物降低硅酸盐熔体粘度的原因。
- 4.6 熔体粘度在 727°C 时是 $10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 1156°C 时是 $10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在什么温度下它是 $10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$? (用 $\lg\eta = A + \frac{B}{T}$ 解之)
- 4.7 SiO_2 熔体的粘度在 1000°C 时为 $10^{14} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 1400°C 时为 $10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。 SiO_2 玻璃粘滞流动的活化能是多少？上述数据为恒压下取得,若在恒容下获得,你认为活化能会改变吗？为什么？
- 4.8 一种熔体在 1300°C 时的粘度是 $310 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 800°C 时是 $10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 1050°C 时其粘度为多少？在此温度下急冷能否形成玻璃？
- 4.9 试用 $\lg\eta = A + B/(T - T_0)$ 方程式,绘出下列两种熔体在 $1350 \sim 500^\circ\text{C}$ 间的粘性曲线 ($\lg\eta \sim 1/T$)。两种熔体常数如下：
- | 序 号 | A | B | T_0 |
|-----|-------|------|-------|
| 1 | 1.631 | 4229 | 219 |
| 2 | 1.769 | 4690 | 216 |
- 4.10 派来克斯(Pyrex)玻璃的粘度在 1400°C 时是 $10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 在 840°C 时是 $10^{13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。请回答：
- (1) 粘性流动活化能是多少？
 - (2) 为了易于成型,玻璃达到 $105 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度时约要多高的温度？
- 4.11 一种玻璃的工作范围是 870°C ($\eta = 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) 至 1300°C ($\eta = 10^{2.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$), 估计它的退火点 ($\eta = 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)？
- 4.12 一种用于密封照明灯的硼硅酸盐玻璃,它的退火点是 544°C , 软化点是 780°C 。求：
- (1) 这种玻璃粘性流动的活化能；
 - (2) 它的工作范围；
 - (3) 它的熔融范围。
- 4.13 从以下两种釉式中,你能否判断两者的熔融温度、粘度、表面张力上的差别？说明理由。



4.14 影响玻璃形成过程中的动力学因素是什么？结晶化学因素是什么？试简要叙述之。

4.15 试计算下列玻璃的结构参数及非桥氧分数。



4.16 有两种玻璃其组成(mol%)如下表：

序 号	Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3
1	20	10	10	60	0
2	10	0	20	60	10

试计算玻璃的结构参数,并比较两种玻璃的粘度在高温下何者大？

4.17 有两种不同配比的玻璃其组成(wt%)如下：

序 号	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2
1	8	12	80
2	12	8	80

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小？

4.18 有一种玻璃组成(wt%)为 Na_2O 14%、 CaO 13%、 SiO_2 73%，其密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ ：

(1) 计算该玻璃的原子堆积系数(AFP)及结构参数值？

(2) 若用纯碱、石灰石和石英砂作原料,用 1000kg 石英砂熔制该玻璃,问其他两种原料各需多少千克？

4.19 试简述哪些物质可以形成非晶态固体 NCS？形成 NCS 的手段有哪些？可以用什么实验方法研究 NCS 结构？

4.20 试简述淬火玻璃与退火玻璃在结构与性能上有何差异？

4.21 以下三种物质,哪个最容易形成玻璃？哪个最不容易形成玻璃,为什么？



4.22 查阅下列系统的粘度和 T_g/T_M 等有关数据,试判断下列系统形成玻璃可能性的顺序。

(1) $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, 以 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 冷却；

(2) $\text{GeO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ 气相沉积在 0°C SiO_2 基板上；

(3) 金属气相沉积在 0°C 铜基板上；

(4) Al_2O_3 气相沉积在 0°C Al_2O_3 基板上；

(5) 液态硫以 $1^\circ\text{C}/\text{s}$ 冷却；

(6) 液态金以 $106^\circ\text{C}/\text{s}$ 冷却；

(7) 气态 NaCl 在 0°C Al_2O_3 基板上冷却；

(8) 液态 ZnCl_2 以 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 冷却。

- 4.23 若将 10mol% Na_2O 加入到 SiO_2 中去, 计算 O/Si 比例是多少? 这样一种配比有形成玻璃趋向吗? 为什么?
- 4.24 在 100g SiO_2 中要加入多少 CaO , 才能使 O/Si 比值达 2.5?
- 4.25 若将 50mol% Na_2O 加入到 SiO_2 中, 计算 O/Si 比例是多少? 这种配比能形成玻璃吗? 为什么?
- 4.26 在 SiO_2 中加入 20% B_2O_3 , 试计算熔体的 O/Si 比例是多少?
- 4.27 在 SiO_2 中应加入多少 Na_2O , 使玻璃的 O/Si = 2.5, 此时析晶能力是增强还是削弱?
- 4.28 个别网络改变体(如 Na_2O)加到石英玻璃中, 使氧硅比增加。实验观察到当 O/Si = 2.5 ~ 3 时, 即达到形成玻璃的极限, 根据结构解释为什么在 $2 < \text{O/Si} < 2.5$ 的碱和硅石混合物可以形成玻璃, 而 O/Si = 3 的碱和硅灰石混合物结晶而不形成玻璃?
- 4.29 试分析:
- (1) 假如要求在 800℃ 时得到一种具有最高的 SiO_2 摩尔百分数的熔体, 而且只能在 SiO_2 中加入一种别的氧化物, 那么应选择什么氧化物作外加剂? 加入量多少为宜? 说明理由。
- (2) 为什么石英的熔融温度比方石英的熔融温度低?

5 表面结构与性质

本章提要

材料制备及使用过程发生的种种物理化学变化,都是由材料表面向材料内部逐渐进行的,这些过程的进行都依赖于材料的表面结构与性质。人们平时遇到和使用的各种材料其体积大小都是有限的,即材料总有表面暴露在与其相接触的介质内。相互接触的界面上或快或慢地会发生一系列物理化学作用。产生表面现象的根本原因在于材料表面质点排列不同于材料内部,材料表面处于高能量状态。基于此,本章主要介绍固体的表面及结构、固体的界面及结构、界面行为——润湿与粘附、测定固体表面成分和结构的方法等。内容包括晶体表面结构、粉体表面结构、玻璃表面结构及实际固体表面结构;润湿表征及影响润湿的因素、粘附及其物理化学条件;以及近 30 年来从原子、分子水平上研究固体表面组成、结构和性能的各种表面分析及测试方法等知识。为了解和运用表面科学知识解决相关工程问题奠定基本的必要的科学基础。

5.1 固体的表面及其结构

固体和液体一样都有表面,因而亦具有表面能。但在通常状况下因固体的非流动性使固体表面比液体表面要复杂得多。首先,固体表面通常是各向异性的,固体的实际外形与其周围的环境及所经历的历史有关。除了少数理想状况以外,固体表面常常处于热力学非平衡状态。在一般条件下,它趋向于热力学平衡态的速度是极其缓慢的。正是由于这种动力学上的原因,固体才能被加工成各种形状,而且在我们可以设想的时间间隔内,一般不容易观察到自发发生的明显变化。其次,固体表面相与其体相内部的组成和结构有所不同,同时还存在各种类型的缺陷以及弹性形变等,这些都将对固体表面的性质产生很大的影响。这些界面行为对于固体材料的物理化学性质和工艺过程都有重要的意义。

固体间的接触界面一般可分为表面、界面和相界面。

(1) 表面

表面是指固体与真空的界面。表面问题在材料制备和使用过程中显得十分重要,例如固体物料之间的化学反应、溶质的浸润以及吸附等现象都在表面进行。

(2) 界面

相邻两个结晶空间的交界面称为“界面”。在界面上有第二晶相析出。界面上的任一点都表示某一温度下液相与第二晶相平衡共存。界面有共熔性和反应性两种。若将界面看作平面,则界面有 5 个自由度,即边界平面的自由度为 2,结晶轴为 3。但实际上界面往往不是平面而是曲面。

(3) 相界面

相邻相之间的交界面称为相界面。相界面有三类,如固相与固相的相界面(s/S);固相与气相之间的相界面(s/V);固相与液相之间的相界面(s/L)。

5.1.1 固体的表面

在以往很长一段时间里,人们将固体表面和体内看成是完全一样的,且认为只要知道了固体整体的性质就知道了表面的性质。但是,许多实验事实都证明这种看法是错误的。因为固体表面的结构和性质在很多方面都与体内完全不同。例如,晶体内部的三线平移对称性在晶体表面消失了。所以,一般将固体表面称为晶体三维周期结构和真空之间的过渡区域。这种表面实际上是理想表面,此外还有清洁表面、吸附表面等。

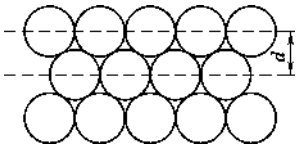


图 5.1 理想表面结构示意图

5.1.1.1 理想表面

如果所讨论的固体是没有杂质的单晶,则作为零级近似可将清洁表面(见下述讨论)定义为一个理想表面。这是一种理论上的结构完整的二维点阵平面。它忽略了晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响,忽略了表面原子的热运动、热扩散和热缺陷等,忽略了外界对表面的物理-化学作用等。这种理想表面作为半无限的体内的原子的位置及其结构的周期性,与原来无限的晶体完全一样。当然,这种理想表面实际上是不存在的。图 5.1 是理想表面的示意图。

5.1.1.2 清洁表面

清洁表面是指不存在任何吸附、催化反应、杂质扩散等物理-化学效应的表面。这种清洁表面的化学组成与体内相同,但周期结构可以不同于体内。根据表面原子的排列,清洁表面又可分为台阶表面、弛豫表面、重构表面等。

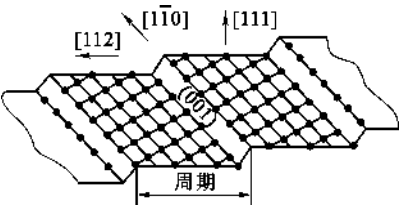


图 5.2 Pt(557)有序原子台阶表面示意图

(1) 台阶表面

台阶表面不是一个平面,它是由有规则的或不规则的台阶的表面所组成,如图 5.2 所示。台阶的平面是一种晶面,台阶的立面是另一种晶面,二者之间由第三种晶体取向的原子所组成。实际的台阶表面相当复杂,在台阶表面台面最上层之间距离可以发生膨胀或压缩,有时还是非均匀的等弛豫现象。例如,图 5.2 所示的是台阶表面的各种不同的压缩情况。近年来,应用场离子显微镜和低能电子衍射研究晶体表面的结果证实很多晶体的邻位面是台阶化的。

(2) 弛豫表面

由于固体体相的三维周期性在固体表面处突然中断,表面上原子的配位情况发生变化,相应地表面原子附近的电荷分布将有所改变,表面原子所处的力场与体相内原子也不相同。为使体系能量尽可能降低,表面上的原子常常会产生相对于正常位置的上、下位移,结果表面相中原子层的间距偏离体相内原子层的间距,产生压缩或膨胀。表面上原子的这种位移称为表面弛豫。也可以说,弛豫是指表面层之间以及表面和体内原子层之间的垂直间距 d_s 和体内原子层间距 d 。相比有所膨胀和压缩的现象,如图 5.3 所示。对于多元素的合金,在同一层上几种元素的膨胀或压缩情况也可能不相同。表面弛豫往往不限于表面上第 1 层原子,它可能涉及几个原子层,而每一层间的相对膨胀或压缩可能是不同的,而且离体内越远,变化越显著;愈

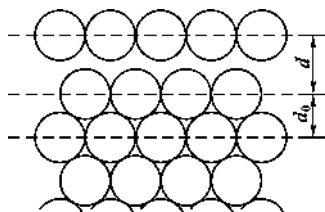


图 5.3 弛豫表面示意图

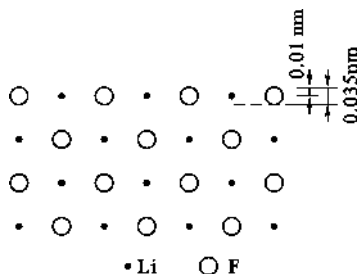


图 5.4 LiF(001)弛豫表面示意图

深入体相,弛豫效应愈弱。例如 Al 的(110)面压缩约 4%~5%,而其(111)面膨胀约 2.5%。在离子晶体中还往往出现正、负离子弛豫不一致的现象。例如 LiF(001)面上的 Li^+ 离子亚层和 F^- 离子亚层分别从原来的平衡位置向下移动 0.035nm 和 0.01nm,结果在(001)表面上两种离子不再处于同一平面内,而是相距 0.025nm,如图 5.4 所示。同样情况在第 2、第 3 层也可能发生,但随着距表面距离的增加,弛豫现象迅速消失,因此一般只考虑第一层的弛豫效应。

(3) 重构表面

重构是指表面原子层在水平方向上的周期性不同于体内,但垂直方向的层间距离与体内相同。图 5.5 所示的是六方密堆晶体的重构表面示意图。假设其表面只包括一个单原子层,在此层中表征原子排列的晶格基矢为 a, b ,其中至少有一个是不同于体内的晶格基矢 a, b ,例如图中是假设了 $a_s > a$ 。同一种材料的不同晶面以及相同晶面经不同加热处理后也可能出现不同的重构结构。例如 Si(111)面劈裂后表面原子的 a 面间距扩大了 2 倍,出现 (2×1) 结构,它是亚稳态的。在 370~400℃中加热后, a 和 b 都比体内扩大了 7 倍,出现 (7×7) 结构。

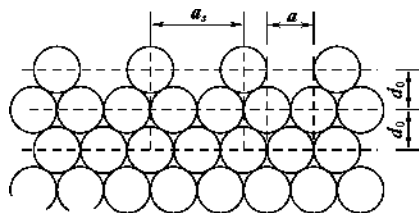


图 5.5 重构表面示意图

5.1.1.3 吸附表面

吸附表面有时也称界面。它是在清洁表面上有来自体内扩散到表面的杂质和来自表面周围空间吸附在表面上的质点所构成的表面。根据原子在基底上的吸附位置,一般可分为四种吸附情况,即顶吸附、桥吸附、填充吸附和中心吸附等。

5.1.1.4 固体的表面自由能和表面张力

固体的表面自由能是描述和决定固体表面性质的一个重要物理量。但到目前为止,还没有一种能直接测量固体表面自由能或表面张力的可靠的实验方法。这给固体表面热力学的研究造成了很大困难,也是热力学在研究固体表面问题上还未能发挥更大作用的主要原因之一。

固体的表面自由能和表面张力的定义与液体的表面自由能和表面张力类似。对于固体表面,一般来说采用类似液体表面自由能和表面张力的讨论仍然适用,但又有重要的差别。在液体中,由于液体原子(分子)间的相互作用力相对较弱,它们之间的相对运动较容易。因此,液体中产生新的表面的过程实质上是内部原子(分子)克服引力转移到表面上成为表面原子(分子)的过程。新形成的液体表面很快就达到一种动态平衡状态。液体的表面自由能与表面张力在数值上是一致的。但是,对固体来说,其中原子(分子、离子)间的相互作用力相对较强。就大部分固体而言,组成它的原子(分子、离子)在空间按一定的周期性排列,形成具有一定对称性的晶格。即使对于许多无定形的固体,也是如此,只是这种周期性的晶格延伸的范围小得

多(微晶)。在通常条件下,固体中原子、分子彼此间的相对运动比液体中的原子、分子要困难得多。因此:

(1) 固体在表面原子总数保持不变的条件下,由于弹性形变而使表面积增加,也就是说,固体的表面自由能中包含了弹性能。表面张力在数值上已不再等于表面自由能。

(2) 由于固体表面上的原子组成和排列的各向异性,固体的表面张力也是各向异性的。不同晶面的表面自由能也不相同。若表面不均匀,表面自由能甚至随表面上不同区域而改变。在固体表面的凸起处和凹陷处的表面自由能是不同的。处于凸起部位的分子的作用范围主要包括的是气相,相反处于凹陷处底部的分子的作用范围大部分在固相,显然在固体表面的凸起处的表面自由能与表面张力比凹陷处要大。

(3) 实际固体的表面绝大多数处于非平衡状态,决定固体表面形态的主要不是它的表面张力大小,而是形成固体表面时的条件以及它所经历的历史。

(4) 固体的表面自由能和表面张力的测定非常困难,可以说目前还没有找到一种能够从实验上直接测量的可靠方法。

尽管存在上述困难,由于表面自由能和表面张力的概念对于涉及固体的许多过程,如晶体生长、润湿、吸附等是很重要的,因此对其进行讨论是有意义的。下面就简化了的一些情况进行讨论。

假定有一各向异性的固体,其表面张力可以分解成两个互相垂直的分量,分别用 γ_1 和 γ_2 表示,若在这两个方向上面积的增加分别为 dA_1 和 dA_2 。

在恒温、恒体积下,表面自由能的总增量由反抗表面张力 γ_1 和 γ_2 所做的可逆功给出:

$$d(AF^S)_{T,V,n} = \gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2 \quad (5.1)$$

式中 F^S ——单位面积的自由能;

A ——固体的表面积。

因此

$$\gamma_1 = \frac{d(A_1 F^S)_{T,V,n}}{dA_1} = F^S + A_1 \left(\frac{\partial F^S}{\partial A_1} \right)_{T,V,n} \quad (5.2)$$

$$\gamma_2 = \frac{d(A_2 F^S)_{T,V,n}}{dA_2} = F^S + A_2 \left(\frac{\partial F^S}{\partial A_2} \right)_{T,V,n} \quad (5.3)$$

单位面积的表面 Gibbs 自由能 G^S 为:

$$G^S = U^S - TS^S + PV^S \quad (5.4)$$

式中 U^S ——单位表面积的内能;

S^S ——单位表面积的熵;

V^S ——单位表面积的表面相体积。

因为实际的表面层厚度很小,通常只有几个原子层厚,因此, V^S 很小,可以忽略不计。

$$G^S \approx U^S - TS^S = F^S \quad (5.5)$$

所以,一般可认为表面上单位面积的 Gibbs 自由能近似等于单位面积的自由能。因此,式(5.2)和式(5.3)也可写为:

$$\gamma_1 = G^S + A_1 \left(\frac{\partial G^S}{\partial A_1} \right) \quad (5.6)$$

$$\gamma_2 = G^S + A_2 \left(\frac{\partial G^S}{\partial A_2} \right) \quad (5.7)$$

将式(5.6)和式(5.7)合并,

$$\gamma_1 dA_1 + \gamma_2 dA_2 = d(AG^S) = G^S dA + AdG^S \quad (5.8)$$

其中

$$dA = dA_1 + dA_2 \quad (5.9)$$

式(5.8)即是 Shuttleworth 导出的各向异性固体的两个不同方向的表面张力 γ_1 和 γ_2 与表面自由能 G^S 的关系。对于各向同性的固体,

$$\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma \quad (5.10)$$

式(5.8)变为

$$\gamma = G^S + A \left(\frac{\partial G^S}{\partial A} \right) \quad (5.11)$$

若固体表面已达到某种稳定的热力学平衡状态,

$$\frac{dG^S}{dA} = 0 \quad (5.12)$$

则

$$\gamma = G^S \quad (5.13)$$

但是对于大多数真实的固体,它们并非处于热力学平衡状态,所以 $\frac{dG^S}{dA} \neq 0$ 。 G^S 和 γ 不等于它们的平衡值,而且 γ 和 G^S 彼此也不相等。Shuttleworth 指出,在研究固体表面时,对于与机械性质有关的场合,应当用 γ ,而与热力学平衡性质有关的场合应当用 G^S 。

5.1.1.5 表面偏析

表面的许多现象如催化、腐蚀、摩擦等,都与表面的组成和结构有关。不论表面进行多么严格的清洁处理,总有一些杂质由体内偏析到表面上来,从而使固体表面组成与体内不同。

对于二组分合金体系,令组分 2 为较少量,在恒温条件下组分 2 的过量 Γ_2 (即表面偏析)为:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln x_2^b} \right)_{T, n_1} \quad (5.14)$$

式中 R ——普适气体常数;

T ——绝对温度;

x_2^b ——组分 2 在体相中的摩尔分数。

假定在恒量 Γ_2 和恒定表面积下, x_2^b 有一微小改变 dx_2^b , 温度 T 也有一微小改变 dT , 则有:

$$\left(\frac{d \ln x_2^b}{dT} \right)_{\Gamma_2} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (5.15)$$

式中 ΔH ——组分 2 的偏析热。

在式(5.15)中,若 $\Delta H=0$,则 $\Gamma_2=0$,即没有偏析。根据 Γ_2 的定义,有

$$\Gamma_2 = x_2^S - \frac{x_1^S x_2^b}{x_1^b} = 0 \quad (5.16)$$

即

$$x_2^b = \frac{x_2^S}{x_1^S} \cdot x_1^b \quad (5.17)$$

积分式(5.15),并整理得

$$\frac{x_2^S}{x_1^S} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (5.18)$$

若将偏析热 ΔH 与表面张力 γ 联系起来,可得:

$$\frac{x_2^S}{x_1^S} = \frac{x_2^b}{x_1^b} \exp\left(-\frac{(\gamma_1 - \gamma_2)\sigma}{RT}\right) \quad (5.19)$$

式中 x_1^S, x_2^S ——分别为组分 1 和 2 在表面的摩尔分数;

γ_1, γ_2 ——分别为纯组分 1 和 2 的表面张力;

σ ——1mol 组分所覆盖的面积(这里令 $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$)。

根据公式(5.18),当保持表面过量不变(x^S 为常数),以 $\ln x_2^b$ 对 $1/T$ 作图得到一直线,由直线的斜率可求出 ΔH_s 。若所得斜率的直线为正,则偏析作用为放热。

在式(5.19)中,若 $\gamma_1 < \gamma_2$,则 $x_2^S > x_1^S$,表示表面张力较小的组分将在表面上偏析(富集)。若 $\gamma_1 = \gamma_2$,则不存在表面上的偏析作用。以上讨论都是针对理想溶液而言,并没有考虑合金体系不同以及金属原子颗粒大小不同所造成的影响。

5.1.1.6 表面力场

晶体中每个质点周围都存在着一个力场。由于晶体内部质点排列是有序和周期重复的,故每个质点力场是对称的。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。这种剩余的键力是导致固体表面吸引气体分子、液体分子(如润湿或从溶液中吸附)或固体质点(如粘附)的原因。由于被吸附表面也有力场,因此确切地说,固体表面上的吸引作用,是固体的表面力场和被吸引质点的力场相互作用所产生的,这种相互作用力称为固体表面力。依性质不同,表面力可分为化学力和分子引力两部分。

(1) 化学力

它本质上是静电力。主要来自表面质点的饱和和价键,并可以用表面能的数值来估计。当固体吸附剂利用表面质点的饱和和价键将吸附物吸附到表面之后,各吸附物与吸附剂分子间发生电子转移时,就产生了化学力。实质上,就是形成了表面化合物。吸附剂可能把它的电子完全给予吸附物,使吸附物变成负离子(如吸附于大多数金属表面上的氧气);也可能反过来,吸附物把其电子完全给予吸附剂,而变成吸附在固体表面上的正离子(如吸附在钨上的钠蒸气)。在大多数情况下吸附是介于上述两个极端情况之间,即在固体吸附剂和吸附物之间共有电子,并且经常是不对称的。对于离子晶体,表面主要取决于晶格能和极化作用。

(2) 分子引力

也称范德华(Van Der Waals)力,一般是指固体表面与被吸附质点(例如气体分子)之间相互作用力。它是固体表面产生物理吸附和气体凝聚的主要原因,并与液体的内压、表面张力、蒸气压、蒸发热等性质密切相关。分子间引力主要来源于三种不同效应。

① 定向作用

主要发生在极性分子(离子)之间。每个极性分子(离子)都有一个固有电偶极矩(μ)。相邻两个电偶极矩因极性不同而相互作用的力称定向作用力。这种力本质上也是静电力,可以从经典静电学求得两极性分子间的定向作用的平均位能 E_0 。

$$E_0 = -\frac{2\mu^4}{3r^6 kT} \quad (5.20)$$

即在一定温度下,定向作用力与分子电偶极矩(μ)的4次方成正比,与分子间距离(r)的7次方成反比,而温度增高将使定向作用力减小。式中 k 为玻耳兹曼常数。

② 诱导作用

主要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瞬时的电偶极矩,随后与原来的极性分子产生定向作用。显然,诱导作用将随极性分子的电偶极矩(μ)和非极性分子的极化率(α)的增大而加剧,随分子间距离(r)增大而减弱。用经典静电学方法可求得诱导作用引起的位能 E_i 。

$$E_i = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} \quad (5.21)$$

③ 分散作用

主要发生在非极性分子之间。非极性分子(离子)是指其核外电子云呈球形对称而不显示固有电偶极矩的分子,也就是指电子在核外周围出现几率相等,因而在某一时间内电偶极矩平均值为零的分子。但是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的,这样就将呈现出瞬间的极化电矩。许多瞬间电偶极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,这称为分散作用或色散力。应用量子力学的微扰理论可以近似地求出分散作用引起的位能 E_D 。

$$E_D = -\frac{3\alpha^2 h\nu}{r^6} \quad (5.22)$$

式中 ν ——分子内的振动频率;

h ——普朗克常数。

应该指出,对不同物质,上述三种作用并非是均等的。例如对于非极性分子,定向作用和诱导作用很小,可以忽略,主要是分散作用。此外,从式(5.20)、式(5.21)、式(5.22)可见,三种作用力均与分子间距离的7次方成反比,说明分子间引力的作用范围极小,一般为0.3~0.5nm以内。由于当两分子过分靠近而引起的电子层间斥力约等于 $\frac{R}{r^{12}}$ 。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 10^6 倍,故范德华力通常只表现出引力作用。

5.1.2 固体的表面结构

通常所说的固体表面是指整个大块晶体的三维周期性结构与真空之间的过渡层,它包括所有与体相内三维周期性结构相偏离的表面原子层,一般是一到几个原子层,厚度为0.5~2.0nm,可以把它看成是一特殊的相——表面相。所谓表面结构就是指表面相中的原子组成与排列方式。由于表面原子相互作用以及表面原子与外来杂质原子的相互作用,若使体系的能量处于最小,表面相中的原子组成和排列与体相中将会有所不同,这种差别通常包括:(1)表面弛豫;(2)表面重构;(3)表面台阶结构等。

迄今为止,有100多种表面结构已被确定,这里包括同一晶体的不同晶面和同一晶面上吸附不同物质都算作不同的表面结构。

5.1.2.1 晶体表面结构

由于固体表面质点的境遇不同于内部,在表面力作用下使表面层结构也不同于内部。固体表面结构可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能量状态。但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量,这就导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来晶格的畸变。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,只能借助离子极化或位移来实现。这就造成了表面层与内部的结构差异。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会不同。

威尔(Weyl)等人基于结晶化学原理,研究了晶体表面结构,认为晶体质点间的相互作用,键强是影响表面结构的重要因素。

对于离子晶体,表面力的作用影响如图 5.6 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变形,使该负离子诱导成偶极子见图 5.6(b)。这样就降低了晶体表面的负电场。接着,表面层离子开始重排以使之在能量上趋于稳定。为此,表面的负离子被推向外侧,正离子被拉向内侧从而形成了表面双电层如图 5.6(c)。与此同时,表面层中的离子间键性逐渐过渡为共价键性。结果,固体表面好像被一层负离子所屏蔽并导致表面层在组成上成为非化学计量的。图 5.7 是维尔威(Verwey)以氯化钠晶体为例所作的计算结果。由图 5.7 可以看到,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^- 离子的距离为 0.281nm,因而形成一个厚度为 0.020nm 的表面双电层。

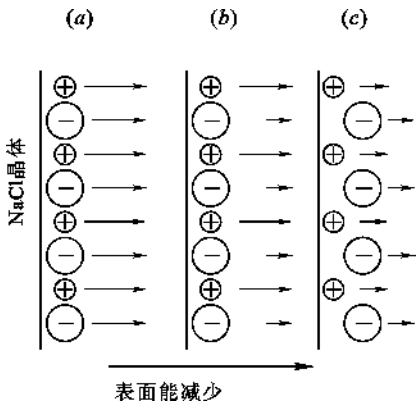


图 5.6 离子晶体表面的电子云变形和离子重排

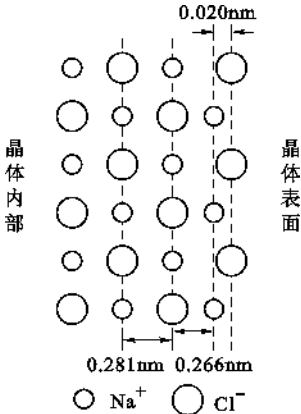


图 5.7 NaCl 表面层中 Na^+ 向里、 Cl^- 向外移动并形成双电层

图 5.7 表明,NaCl 晶体表面最外层与次层,以及次外层和第 3 层之间的离子间距(即晶面间距)是不相等的,说明由于上述极化和重排作用引起表面层的晶格畸变和晶胞参数的改变。而随着表面层晶格畸变和离子变形又必将引起相邻的内层离子的变形和键力的变化,依此向内层扩展。但这种影响将随着向晶体内部深入而递减。本生(Benson)等人计算了 NaCl (100)面的离子极化递变情况。结果表明在靠近晶体表面约 5 个离子层的范围内,正负离子都有不同程度的变形和位移。负离子(Cl^-)总趋于向外位移;正离子(Na^+)则依第一层向内,第二层向外交替地位移。与此相应的正、负离子间的作用键强也沿着从表面向内部方向交替地增强和减弱,离子间距离交替地缩短和变长。因此与晶体内部相比,表面层离子排列的有序程度降低了,键强数值分散了。不难理解,对于一个无限晶格的理想晶体,应该具有一个或几个取决于晶格取向的确定键强数值。然而在接近晶体表面的若干原子层内,由于化学成分、配位

数和有序程度的变化,则其键强数值变得分散,分布在一个甚宽的数值范围。这种影响可拟用键强 B 对导数 $\frac{dN}{dB}$ (N 为键数目)作图,得出分布曲线。对于理想晶体(或大晶体),曲线是很陡峭的,而对于表面层部分(或微细粉体),曲线则变得十分平坦。

可以预期,对于其他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 等也会有相应效应,也就是说,在这些氧化物的表面,可能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,如: PbI_2 表面能最小($1.3 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$), PbF_2 次之($9 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$), CaF_2 最大($2.5 \times 10^{-4} \text{ J/cm}^2$)。这正因为 Pb^{2+} 与 I^- 都具有大的极化性能所致。当用极化性能较小的 Ca^{2+} 和 F^- 依次置换 PbI_2 中的 Pb^{2+} 和 I^- 离子时,相应的表面能和硬度迅速增加。可以预料相应的表面双电层厚度将减小。

从已知的氧化物表面结构来看,一般都出现重构。这是由于非化学计量的诱导和氧化态变化这两方面因素造成的。现以 $\text{TiO}_2(100)$ 的变化为例,说明非化学计量诱导的表面重构。当样品加热时,氧自表面丢失,表面结构形成一系列 (1×3) 、 (1×5) 和 (1×7) 单胞形式的变化。若将 (1×7) 结构表面在氧中加热,又会恢复到 (1×3) 表面结构。由此可见, $\text{TiO}_2(100)$ 表面结构的变化与表面层丢失氧和形成有序氧空穴有关。Bickel 等研究过 SrTiO_3 晶面,其表面结构是温度和制备条件的函数。对 SrTiO_3 加热后,表面的 Ti^{3+} 的浓度明显地改变,结构也改变。在 900K 退火时,低能电子衍射(LEED)图像的斑点稍微有点增宽和移动;在 1300K 时加热 5min, $\text{C}(2 \times 2)$ 上部将可能出现杂质的偏析。在 O_2 和 H_2 中经 1400K 连续退火后,局部出现的杂质偏析将消失。以后,在 1300K 或更高温度下加热,在 (1×1) 图像中衍射斑点变得尖细和低背景。

上述的晶体表面结构的概念,可以较方便地用以阐明许多与表面有关的性质,如烧结性、表面活性和润湿性等等。同时可以应用 LEED 等实验方法,直接测得晶体表面的超细结构。

5.1.2.2 粉体表面结构

粉体一般是指微细的固体粒子集合体,它具有极大的比表面积,因此表面结构状态对粉体性质有着决定性影响。在硅酸盐材料生产中,通常把原料加工成微细颗粒以便于成型和高温反应的进行。

粉体在制备过程中,由于反复地破碎,所以不断形成新的表面。而表面层离子的极化变形和重排使表面晶格畸变,有序性降低。因此,随着粒子的微细化,比表面增大,表面结构的有序程度受到愈来愈强烈的扰乱并不断向颗粒深部扩展,最后使粉体表面结构趋于无定形化。基于 X 射线、热分析和其他物理化学方法对粉体表面结构所作的研究测定,曾提出两种不同的模型。一种认为粉体表面层是无定形结构;另一种认为粉体表面层是粒度极小的微晶结构。

对于性质相当稳定的石英(SiO_2)矿物,曾进行过许多研究。例如把经过粉碎的 SiO_2 ,用差热分析方法测定其 573℃ 时 $\beta\text{-SiO}_2 \rightleftharpoons \alpha\text{-SiO}_2$ 相变时发现,相应的相变吸热峰面积随 SiO_2 粒度而有明显的变化。当粒度减小到 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 时,发生相转变的石英量就显著减少。当粒度约为 $1.3 \mu\text{m}$ 时,则仅有一半的石英发生上述的相转变。但是如若将上述石英粉末用 HF 处理,以溶去表面层,然后重复进行差热分析测定,则发现参与上述相变的石英量增加到 100%。这说明石英粉体表面是无定形结构。因此随着粉体颗粒变细,表面无定形层所占的比例增加,可能参与相转变的石英量就减少了。据此,可以按热分析的定量数据估计其表面层厚度为

0.11~0.15 μm 。同样,应用无定形结构模型也可以阐明粉体的 X 射线谱线强度明显减弱的现象。此外,密度测定数据也支持了关于无定形结构的观点。对在空气中粉碎的石英粉体的密度与粒径的变化关系的研究可以看出,当粒径大于 0.5mm 时,石英密度与正常值(约 2.65g/cm³)一致并保持稳定,而当粒径小于 0.5mm 后,密度则迅速减小。由于晶体石英和无定形态石英的密度分别为 2.65g/cm³ 和 2.203g/cm³,则可从实测的石英粉体密度值计算出表面无定形层厚度 δ_1 及其所占的质量百分率。无定形层含量和粉体密度均随粒径呈线性变化,而表面无定形层厚度则在某一粒径范围内呈现极值。即当粒径为 200 μm 左右时,表面无定形层最厚,继续增大粒径,无定形层就迅速减薄以至消失。这与粉状物料通常在达到某一比表面值(约 1m²/g)后,便会显示出与活性有联系的种种特征的这一事实可能是相关联的。

对粉体进行更精确的 X 射线和电子衍射研究发现,其 X 射线谱线不仅强度减弱而且宽度明显变宽。因此认为粉体表面并非无定形态,而是覆盖了一层尺寸极小的微晶体,即表面呈微晶化状态。由于微晶体的晶格是严重畸变的,晶格常数不同于正常值而且十分分散,这才使其 X 射线谱线明显变宽。此外,对磷石英粉体表面的易溶层进行的 X 射线测定表明,它并不是无定形质;从润湿热测定中也发现其表面层存在有硅醇基团。

上述两种观点都得到一些实验结果的支持,似有矛盾。但如果把微晶体看作是晶格极度变形了的微小晶体,那么它的有序范围显然也是很有限的。反之,无定形固体也远不像液体那样具有流动性。因此这两个观点与玻璃结构上的网络学说与微晶学说也许可以比拟,如果是这样,那么两者之间就可能不会是截然对立的。

5.1.2.3 玻璃表面结构

玻璃也同样存在着表面力场,其作用影响与晶体相类似,而且由于玻璃比同组成的晶体具有更大的内能,表面力场的作用往往更为明显。

从熔体转变为玻璃体是一个连续过程,但却伴随着表面成分的不断变化,使之与内部显著不同。这是因为玻璃中各成分对表面自由能的贡献不同。为了保持最小表面能,各成分将按其对表面自由能的贡献能力自发地转移和扩散。其次,在玻璃成型和退火过程中,碱、氟等易挥发组分自表面挥发损失。因此,即使是新鲜的玻璃表面,其化学成分,结构也会不同于内部。这种差异可以从表面折射率、化学稳定性、结晶倾向以及强度等性质的观测结果得到证实。

对于含有较高极化性能的离子如 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 、 Cd^{2+} 等的玻璃,其表面结构和性质会明显受到这些离子在表面的排列取向状况的影响。这种作用本质上也是极化问题。例如铅玻璃,由于铅原子最外层有 4 个价电子(6s²、6p²),当形成 Pb^{2+} 时,因最外层尚有两个电子,对接近于它的 O^{2-} 离子产生斥力,致使 Pb^{2+} 离子的作用电场不对称;即与 O^{2-} 离子相斥一方的电子云密度减少,在结构上近似于 Pb^{4+} ,而相反一方则因电子云密度增加而近似呈 Pb^0 状态。这可视为 Pb^{2+} 离子以 $2\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{4+} + \text{Pb}^0$ 方式被极化变形。在不同条件下,这些极化离子在表面取向不同,则表面结构和性质也不相同。在常温时,表面极化离子的电矩通常是朝内部取向以降低其表面能。因此常温下铅玻璃具有特别低的吸湿性。但随温度升高,热运动破坏了表面极化离子的定向排列,故铅玻璃呈现正的表面张力温度系数。不同极化性能的离子进入玻璃表面层后,对表面结构和性质的影响不同。

应该指出,以上讨论的各种表面结构状态都是指“清洁”的平坦的表面而言。因为只有清洁平坦表面才能真实地反映表面的超细结构。这种表面可以用真空加热、镀膜、离子轰击或其他物理和化学方法处理而得到。但是实际的固体表面通常都是被“污染”了的,这时,其表面结

构状态和性质则与沾污的吸附层性质密切相关,这将在以后进一步讨论。

5.1.2.4 固体表面的几何结构

实验观测表明,固体实际表面通常是不平坦的。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 $2\sim 100\text{nm}$,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而粗糙的,存在着无数台阶、裂缝和凹凸不平的峰谷。这些不同的几何状态同样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。

表面粗糙度会引起表面力场变化,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。由此可见,表面粗糙度将使表面力场变得不均匀,其活性和其他表面性质也随之发生变化。其次,粗糙度还直接影响到固体比表面积,内、外表面积比值以及与之相关的属性,如强度、密度、润湿、孔隙率和孔隙结构、透气性和浸透性等。此外,粗糙度还关系到两种材料间的封接和结合界面间的吻合和结合强度。

当然,所谓粗糙是相对平滑而言的。那么什么叫粗糙? 什么叫平滑? 目前也无法下一个普遍定义,因为这与人们观察固体表面的尺度有关。例如,从原子尺度上,相对于理想的平表面,晶体表面上的台阶和扭折就是粗糙的。这种在原子、分子尺度上的粗糙性比起固体表面上的机械皱纹是小到可以忽略不计了。在此所讨论的粗糙性是指亚观水平上,所用尺度的数量级是微米。

图 5.8 中的 XY 表示固体表面的剖面轮廓线(放大约 10^3 倍)。若将全部“山丘”削平填入“谷地”,得到一个完全平滑的界面 AB 。 AB 称为样品的主平面或主表面。

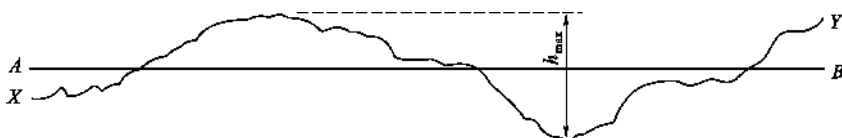


图 5.8 固体表面(剖面)的轮廓线示意图

XY 上最高点与最低点之间的垂直距离为 h_{\max} 。显然对一个无序的皱纹来说, h_{\max} 随所探测的轮廓线的长度而增加,但这种增加通常也是适度的。因此,一般只要测量几厘米长度时就可以得到一个合理的 h_{\max} 值。此时最高点与主平面之间的距离与主平面与最低谷之间的距离都近似等于 $\frac{1}{2}h_{\max}$ 。若测定 XY 和 AB 之间很多点的垂直距离,取其绝对值,分别为 $h_1, h_2, h_3, \dots, h_n$ 。那么主平面以上的平均高度与主平面以下的平均深度应相等,用 $h_{\text{平均}}$ 表示:

$$h_{\text{平均}} = \frac{h_1 + h_2 + h_3 + \dots + h_n}{n} \quad (5.23)$$

当 n 足够大时,在一个较为均匀表面上, $h_{\text{平均}}$ 与 n 无关。当表面是各向异性时, $h_{\text{平均}}$ 与样品剖面的方向有关。我们也可以用均方根高度 h_{rms} 来表示表面的粗糙性。

$$h_{rms} = \left[\frac{1}{n} (h_1^2 + h_2^2 + \dots + h_n^2) \right]^{1/2} \quad (5.24)$$

若沿 l 连续测量 h^2 , 那么

$$h_{rms} = \left[\frac{1}{l} \int_0^l h^2 dl \right]^{1/2} \quad (5.25)$$

当某一样品的表面轮廓线可以近似用正弦曲线来表示时,

$$h_{rms} = 1.11h_{\text{平均}} \quad (5.26)$$

显然无规则线 XY 比直线 AB 要长。令二者长度之比为 \sqrt{r} 。若表面各向同性,则固体表面的真实面积(A_r)是其几何面积(A_g)(即主平面面积)的 r 倍。 r 称为样品的粗糙性因子。 h_{\max} 、 h_{rms} 、 $h_{\text{平均}}$ 和 r 等从不同角度表征了固体样品表面的粗糙性,统称为粗糙度参数。显然每个固体样品表面都有它自己的一组粗糙度参数。不同样品的粗糙度参数可以相差很大,但经过一定的表面加工处理以后,粗糙度参数可以处于一定范围之内。

表面微裂纹可以因晶体缺陷或外力作用而产生。微裂纹同样会强烈地影响表面性质,对于脆性材料的强度这种影响尤为重要。计算表明,脆性材料的理论强度为实际强度的几百倍。这正是因为存在于固体表面的微裂纹起着应力倍增器的作用,使位于裂缝尖端的实际应力远远大于所施加的应力。基于这个观点,葛里菲斯(Griffith)建立了著名的玻璃断裂理论,并导出了材料实际断裂强度与微裂纹长度的关系。

$$R = \sqrt{\frac{2Ea}{\pi C}} \quad (5.27)$$

式中 R ——断裂强度;
 C ——微裂纹长度;
 E ——弹性模量;
 a ——表面自由能。

可以看到,断裂强度与微裂纹长度的方根值成反比。对于长度变动的微裂纹,则 $R\sqrt{C}$ 为常数。控制裂缝大小、数目和扩展,就能更充分地利用材料的固有强度。玻璃的钢化 and 预应力混凝土制品的增强原理就是使外层处于压应力状态以把表面微裂纹闭合。

固体表面几何结构状态可以用光学方法(显微镜,干涉仪)、机械方法(测面仪等)物理化学方法(吸附等)以及电子显微镜等多种手段加以研究观测。

5.2 固体的界面及其结构

5.2.1 固体的界面

所谓界面,一般是指两相之间的“接触面”。例如,固相与气相之间的接触面,称为“相界面”;不同固态物质相互接触而成一个整体系统时,这种接触面就构成“内界面”;对于多晶材料内部晶粒之间形成的接触面,则称为“晶粒间界”,或简称“晶界”。因此,界面是普遍存在的,在合金、薄膜、半导体器件、材料科学等众多领域中,都有重要的研究价值和实用意义,是当前材料科学的前沿课题。

5.2.1.1 界面的类型

从晶体学考虑,界面大致可分为平移、孪晶和反演三种类型。若从实际应用考虑,又可分为气固界面、半导体界面、薄膜界面、超晶格界面等。

(1) 平移界面

在结构相同的晶体中,一部分相对于另一部分平移滑动一个位移矢量 \mathbf{R} ,其间的界面称为平移界面。平移界面依据 \mathbf{R} 的不同,又可分为多种类型。如果 \mathbf{R} 等于结构为无序时点阵矢

量,该界面称为反相界面,记为 APB;如果 \mathbf{R} 不等于结构的点阵矢量,界面即为通常的层错(SF)。图 5.9(a)和(b)分别表示 APB 和 SF 原子排列。

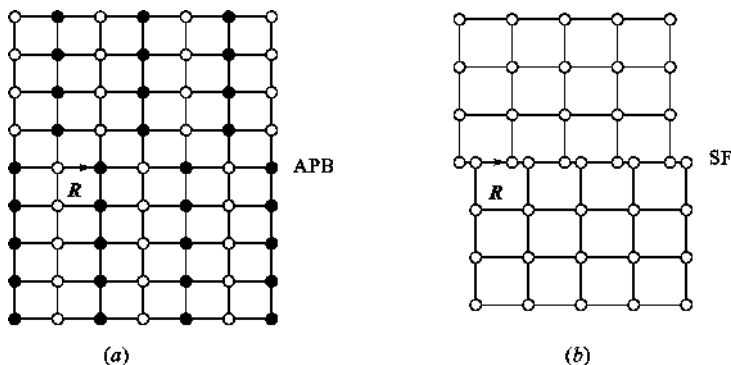


图 5.9 平移界面原子排列二维模型

(a) APB 原子排列;(b) SF 原子排列

(2) 孪晶界面

孪晶界面又叫取向界面,如图 5.10 所示。孪晶位移矢量 \mathbf{R} 的方向和指向是恒定的,但矢量的大小随离开界面的距离而渐增。这里有两种情况,其一是每个原子面的位移仅是原子间距的极小一部分,其二是每个原子面的位移相当于原子间距的很大一部分,衍射谱各自独立,成像时只有一部分处于反射位置。孪晶界面可用这两部分衍射矢 \mathbf{g} 和 \mathbf{g}' 之差 $\Delta\mathbf{g}$ 来表示。

(3) 混合界面

如果将孪晶界面和平移界面作某种混合,可得到一个新的界面,称为混合界面。

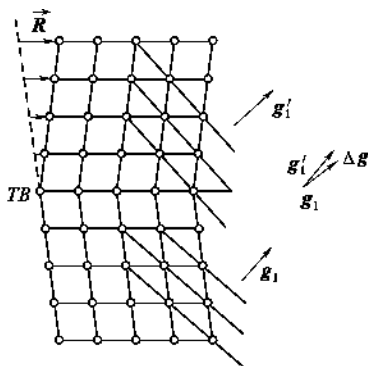


图 5.10 孪晶界面的形成示意图

5.2.1.2 晶界能

晶界具有界面能,界面能可以由位错理论求出。在小角度范围内($\theta < 15^\circ$),位错的应变能为位错弹性能与位错核心能之和,单位长度刃型位错应变能 E_z 和螺型位错应变能 E_l 分别为

$$E_z = \frac{G |\mathbf{b}|^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + B \quad (5.28)$$

$$E_l = \frac{G |\mathbf{b}|^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} + B \quad (5.29)$$

式中右边第一项为位错弹性能,第二项为位错核心能, G 为切变弹性模量, R 为位错弹性场区域的半径, r_0 为位错核心区域的半径, B 为位错核心区的能量, ν 为泊松(Poisson)比。进而求得小角度晶界的界面能为:

$$E = \frac{E_z}{D} \quad \text{或} \quad E = \frac{E_l}{D} \quad (5.30)$$

式中 D 为小角度晶界上刃位错间的距离,即

$$D = \frac{|\mathbf{b}|}{\sin\theta} \approx \frac{|\mathbf{b}|}{\theta} \quad (5.31)$$

式中 \mathbf{b} ——伯氏矢量。

在大角度晶界的范围内,简单的位错模型不能解释晶界能的实验结果。因为大角度晶界相当于空位密集的区域,也相当于负电荷的薄层引起正电荷的屏蔽。这些理论尚待进一步检验。

5.2.1.3 晶界偏析

现代表面分析仪器检测结果表明,微观与亚微观的杂质在晶界上的偏析是很普遍的。造成偏析的因素之一是晶界电势;同时,由于杂质原子与基体质点尺寸失配而引起的应变能,也是影响杂质偏析的重要因素。

Mclean 从理论上处理了应变能对杂质在晶界上偏析的影响。假定 N 个晶体内的晶格位置被 p 个杂质原子所占据, n 个晶界区的晶格位置被 q 个杂质原子所占据;一个杂质原子在一个晶粒内的晶格位置所引起的形变能为 E_p ,在晶界区的晶格位置所引起的形变能 E_q ,这样杂质原子所引起的自由能为

$$F = qE_q + pE_p - kT \ln \frac{n!N!}{(n-q)!q!(N-p)!p!} \quad (5.32)$$

当 F 为极小时,有

$$\frac{q}{n-q} = \frac{p}{N-p} \exp\left(\frac{E_p - E_q}{kT}\right) \quad (5.33)$$

令晶界区的杂质浓度 $C_b = \frac{q}{n}$,晶粒内杂质浓度 $C = \frac{p}{N}$;由于

$$\exp\left(\frac{E_p - E_q}{kT}\right) = \exp\left[\frac{N_A(E_p - E_q)}{kT}\right] = \exp\left(\frac{\Delta Q}{kT}\right)$$

则式(5.33)变为

$$C_b = \frac{C e^{\frac{\Delta Q}{kT}}}{1 - C + C e^{\frac{\Delta Q}{kT}}} \quad (5.34)$$

式中 ΔQ 为 1mol 杂质原子位于晶格及晶界时内能之差。

当杂质浓度 $C \ll 1$ 时,式(5.34)可进一步简化为

$$C_b = \frac{C e^{\frac{\Delta Q}{kT}}}{1 + C e^{\frac{\Delta Q}{kT}}} \quad (5.35)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数。由上式可知, C_b 与 C 的差异和温度 T 有关。选择适当的退火温度,可以控制杂质原子在晶界上的分布。

Mishra 用 SEM 对 Mn-Zn 铁氧体的晶界进行分析,发现 Ca 与 Si 在晶界上偏析。离子半径较大的 Ca^{2+} 在晶界上偏析,使晶界附近的晶格常数变大,直接影响 Mn-Zn 铁氧体的磁致伸缩性能与高频磁率。

5.2.2 陶瓷晶界结构

陶瓷材料是烧结而成的。在烧结过程中,晶粒各自以晶核为基生长而互相靠近,其取向是随机的,构成的晶界角也各不相同。因此,一般将陶瓷看成是晶粒和晶界组成的多晶体;陶瓷材料的一些特殊功能,也是借助于晶界效应制成的。例如,晶界层电容器陶瓷、透明铁电体陶瓷、半导体气敏陶瓷和热敏陶瓷,以及高温超导陶瓷等,都在不同程度上利用了晶界效应,从而制备出了不同的功能材料。可以预计,随着对晶界结构的深入了解,将有利于陶瓷材料性能的改善。

5.2.2.1 电容器陶瓷晶界

SrTiO_3 、 TiO_2 等陶瓷晶界层电容器材料是目前人们关注的几种材料。对 SrTiO_3 陶瓷晶界层电容器材料的晶界结构研究表明,低温一次烧结 SrTiO_3 陶瓷的两晶粒间存在着 4 种典型的晶界形态:宽(10~100nm)的结晶相晶界和宽的非晶界;窄(0.1~2.0nm)的非晶相晶界以及无明显晶界相的“清洁”晶界。观察宽的结晶相晶界的晶格条纹,可以看到晶界处的结晶相的点阵结构与两边晶粒的 SrTiO_3 点阵不同,因此可以确认该结晶相是非 SrTiO_3 结构。结果表明该晶界两边的晶粒分别是 $[210]$ 和 $[110]$ 取向的 SrTiO_3 单结晶,晶界结构相为 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$,晶格常数 $a=0.7715\text{nm}$, $c=0.488\text{nm}$,衍射方向为 $[\bar{1}11]$ 。由窄的非晶相晶界给出了图 5.11 所示的两个晶界形成的原子结构模型。图中结晶晶界箭头和黑点表示无定形玻璃相晶界,其上方是 SrTiO_3 沿 $[110]$ 方向投影的 Ti-O 八面体与 Sr^{2+} 的配置情况;在晶界下方是 SrTiO_3 外沿 $[001]$ 投影的两维晶格及八面体情况。可见晶界两边的晶格及原子存在共格关系。图 5.12 是无明显晶界相的清洁的晶界结构模型,图中用结晶晶界箭头表示出它们的晶界。其上方是 $[111]$ 投影的 SrTiO_3 晶格排列,Ti-O 八面体是正六角形特征,并与相邻 6 个八面体以共顶方式连接;晶界下方为 SrTiO_3 沿 $[110]$ 投影的晶格及 Ti-O 八面体特征,并且每隔 3 个 Ti-O 八面体便可以与晶界上方晶粒的 Ti-O 八面体共格连接一次,两晶粒的八面体在晶界处可以共格匹配一次。在晶界上方 $[111]$ 方向的晶粒,每隔 4 个 Ti-O 八面体与下晶粒的八面体共格连接。因此,在 HREM 图像中无明显晶界相晶界,就是部分共格晶界。

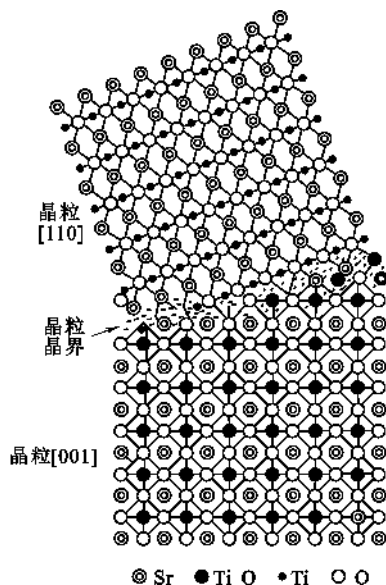


图 5.11 窄的结晶相晶界的原子结构模型

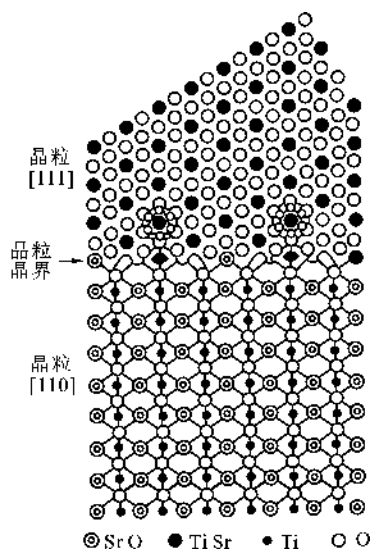


图 5.12 无明显晶界相“清洁”晶界的原子结构模型

5.2.2.2 压电陶瓷晶界

对于 PLZT 压电用瓷的晶界结构,用高分辨电镜(HREM)观察,根据 HREM 晶格图像给出的两种可能的 PLZT 白瓷晶界的原子结构模型,示于图 5.13(a)和(b)中。其中图(a)是 $[111]$ 方向和 $[100]$ 方向两晶粒晶界的晶格像的结构模型,图中用箭头示意出晶界位置。在晶界两边分别是 $[100]$ 和 $[111]$ 两晶粒的投影结果。由模型可以看出,上下两边的原子在晶界处存在周期性重合,它们的 Ti(Zr)-O 八面体彼此间也不能匹配。因此,在它们的界面留出了几

个埃宽的原子杂乱区域。这种晶界被称为不相干晶界。另外,由于晶界处的原子分布无序,也降低了晶界的原子密度。图 5.13(b)的模型是同为 $[110]$ 取向的两晶粒晶界的晶格示意图。由该模型可以看出,对于晶粒 A,八面体中的 O 原子和 Pb(La) 原子,它们每隔 4 个 Ti(Zr)-O 八面体便与晶粒 B 的相同原子重合或相干一次,即每隔 $4 \times d_{110} \approx 0.115\text{nm}$ 的间距,两个八面体的顶点重合一次。对于晶粒 B,每隔 3 个 Ti(Zr)-O 八面体,即每隔 $3 \times d_{100} \approx 0.122\text{nm}$ 的间距与晶粒 A 的八面体的顶点共用一次。由 Pauling 规则可知,八面体共顶连接有利于降低离子间的静电斥力,从而使结构稳定。同时,两晶粒的八面体顶点能在晶界处共用,从而也能在晶界处出现它们的晶格相干重合的情况。所以在 HREM 图像中可以看到某些晶格条纹相连的现象。

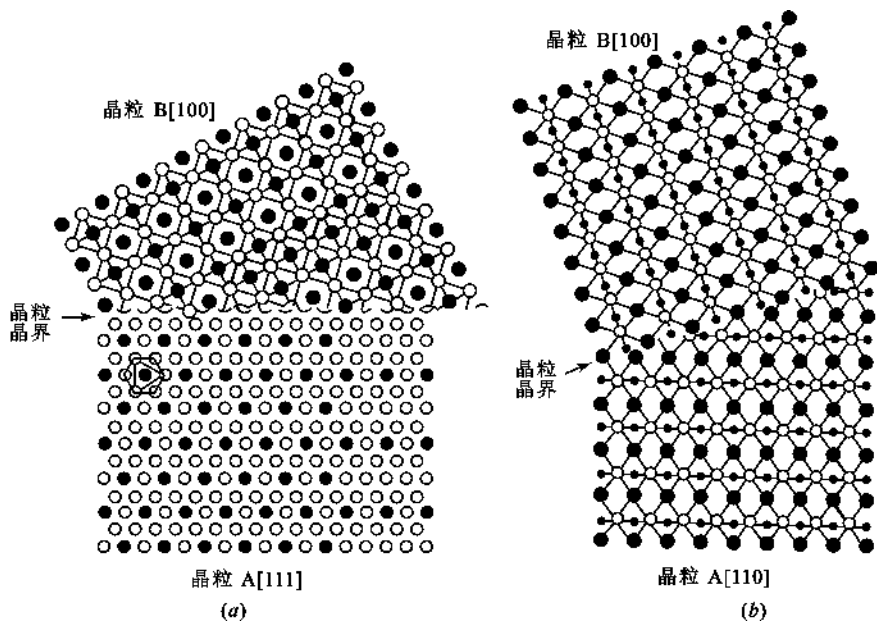


图 5.13 PLZT 陶瓷晶界的原子结构模型

(a) $[111]$ 方向和 $[100]$ 方向两晶粒晶界的晶格模型;(b) $[110]$ 取向的两晶粒晶界的晶格模型

5.2.2.3 半导体陶瓷晶界

PTC 型(Positive Temperature Coefficient) BaTiO_3 半导体陶瓷在工业自动控制、彩色电视机消磁、自动控温发热元件等方面得到广泛应用。但是,纯 BaTiO_3 陶瓷在室温下是一种绝缘体,电阻率为 $10^{10} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。然而,当掺入某些杂质后(例如掺入 Nb、Si、Mn 等),则具有半导体特征,室温电阻率为 $10^1 \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。当温度升到相变温度 $T_c = 120^\circ\text{C}$ 附近,其电阻率急剧上升,呈正的温度系数特性,称为 PTC 型 BaTiO_3 半导体陶瓷,这也是它与一般半导体不同之处(一般半导体呈负的温度系数特性)。

电镜观察表明,纯 BaTiO_3 陶瓷基体并非是一块完整的晶体,其间有晶界,晶界两边 BaTiO_3 晶体取向有差异,并在有些 BaTiO_3 晶块上附有其他杂相。对于按 $\text{BaTi}_{1.01}\text{O}_3$ 化学称量,另添加适量的 Nb_2O_5 和 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MnO_2 等烧制而成的 BaTiO_3 半导体陶瓷的观察结果,其晶粒分布较均匀,晶粒尺寸大致在 $2.5 \sim 7\mu\text{m}$ 范围,某些区域存在一种极为特殊的晶粒,它们具有“壳-芯”结构。如图 5.14 所示。该图是一颗约 $2.5\mu\text{m}$ 的晶粒,铁电畴在晶粒

中心处 A 区,其面积不到整个晶粒的一半。A 区周围的 B 区没有铁电畴,从而形成无铁电畴和具有铁电畴芯的结构特征。另外还有一种“壳-芯”结构的晶粒,如图 5.15 所示,较深衬度的 B 区包围着较浅衬度的 A 区,在同一晶粒上形成了不同衬度的“壳-芯”结构特征。分别对上述两种“壳-芯”区域进行选区电子衍射发现,“壳-芯”衬度并没有改变 BaTiO_3 点阵结构的特征,晶格取向也相同,都为 $[110]$ 取向。从以上分析可以推断,杂质 Si 原子进入 BaTiO_3 晶格后,尽管不发生晶型转变,但其晶格结构可能发生严重畸变。晶格畸变和原子质量的不同,以及电子对各种原子的不同散射效果,可能是形成“壳-芯”衬底的原因。

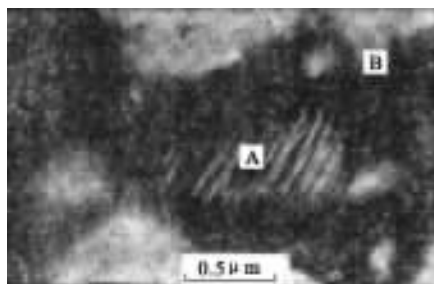


图 5.14 PTC 型 BaTiO_3 壳-芯晶粒

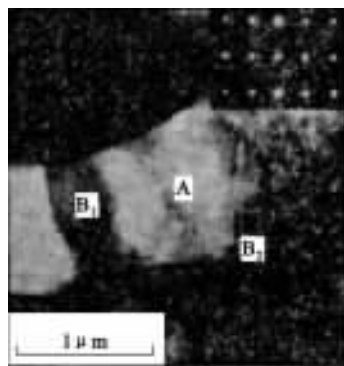


图 5.15 PTC 型 BaTiO_3 另一种壳-芯晶粒

对 PTC 型 BaTiO_3 半导体陶瓷的晶界观察结果是,在三晶粒或多晶粒交界处,存在着非晶相、结晶相、非晶相与结晶相共存三种情况。

5.2.2.4 超导体陶瓷晶界

粉末烧结法制备的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 多晶样品无载流能力,尤其是有外场时的临界电流密度很低。一般认为这是样品中存在 Josephson 弱连接所致。通过改进制备工艺,可望改善载流能力。

用熔融织构法制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 样品,进行大面积的观察,如图 5.16 所示,发现熔融织构 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 体材料在 a - b 面内的组织结构连续;大面积的电子衍射图呈现有规则的 c 轴织构电子衍射斑点花样,以 c 为轴, a 或 b 的转角很小,分别为 15° 、 10° 、 5° 、 $\sim 2^\circ$ 。由此可以认为熔融织构生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 体材料中, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 晶粒晶界居于小角晶界类型。

通过研究添加 Ag_2O 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 体材料显微结构的影响,发现高于或低于处的熔点温度 (961.8°C) 烧成的试样, Ag_2O 的添加效果显著不同。在 960°C 以下烧成时,Ag 的主要作用是使晶粒细化,晶界金属化和试样致密化,如图 5.17 所示;而高于 970°C 烧成时,Ag 的主要作用是净化晶界和导致晶粒有序排列区域,如图 5.18 所示。

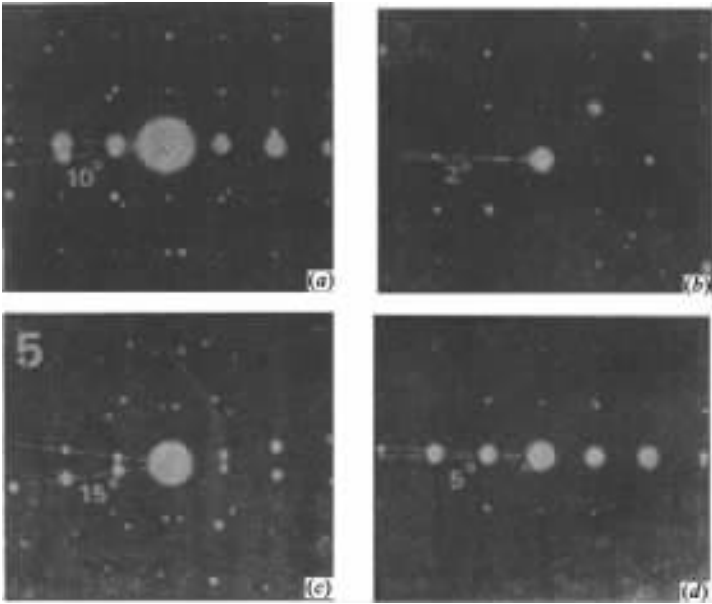


图 5.16 YBa₂Cu₂O_y 样品选区电子衍射图

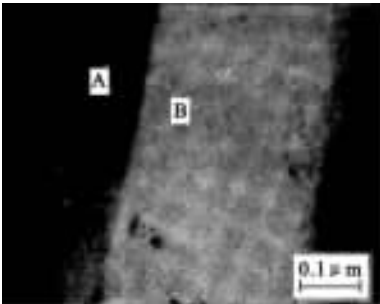
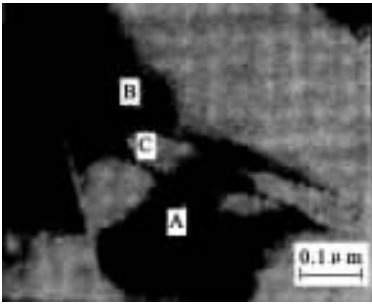


图 5.17 940℃烧成的(YBa₂Cu₃O_{7-δ})_{0.6}·Ag_{0.4} 试样的 TEM 照片

图 5.18 1000℃烧成的(YBa₂Cu₃O_{7-δ})_{0.6}·Ag_{0.4} 试样中“干净”晶界的 TEM 照片

5.3 润湿与粘附

润湿在日常生活和生产实际中,如洗涤、矿物浮选、印染、油漆的生产和使用、粘结、防水及抗粘结涂层等领域,是最常见的现象之一。在所有这些应用领域中,液体对固体表面的润湿性能均起着极重要的作用,它对硅酸盐材料生产甚为重要。例如陶瓷、搪瓷的坯釉结合,玻璃、陶瓷与金属的封接,水泥水化以及复合材料的结合等工艺和理论都与润湿现象有关。实际上,润湿的规律是这些应用的理论基础。因此,研究润湿现象有极其重要的实际意义。从理论上,润湿现象为研究固体表面(特别是低能表面)自由能、固-液界面自由能和吸附在固-液界面上的分子的状态提供了方便的途径。

5.3.1 润湿的类型

润湿是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程。从微观的角度来看,润湿固体的流体,在置换原来在固体表面上的流体后,本身与固体表面是在分子水平上的接触,它们之间无被置换相的分子。最常见的润湿现象是一种液体从固体表面置换空气,如水在玻璃表面置换空气而展开。1930年 Osterhof 和 Bartell 把润湿现象分成沾湿、浸湿和铺展三种类型。润湿方式或过程不同,润湿的难易程度和润湿的条件亦不同,因此,应分别讨论上面三种类型的润湿条件。

5.3.1.1 沾湿

如果液相(L)和固相(S)按图 5.19 所示的方式接合,则称此过程为沾湿。这一过程进行后的总结是:消失一个固-气和一个液-气界面,产生一个固-液界面。若设固-液接触面为单位面积,在恒温恒压下,此过程引起体系自由能的变化是

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \quad (5.36)$$

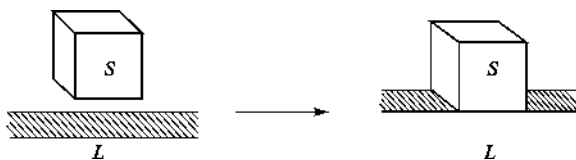


图 5.19 沾湿过程

式中 γ_{LV} 、 γ_{SV} 、 γ_{SL} ——单位面积固-液、固-气和液-气的界面自由能。

沾湿的实质是液体在固体表面上的粘附,因此在讨论沾湿时,常用粘附功这一概念。它的定义与液-液界面粘附功的定义完全相同,可用下式表示:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = -\Delta G \quad (5.37)$$

W_a 为粘附功。从式(5.37)可以看出 γ_{SL} 越小,则 W_a 越大,液体越易沾湿固体。若 $W_a \geq 0$,则 $(\Delta G)_{T,p} \leq 0$,沾湿过程可自发进行。固-液界面张力总是小于它们各自的表面张力之和,这说明固-液接触时,其粘附功总是大于零。因此,不管对什么液体和固体沾湿过程总是可自发进行的。

5.3.1.2 浸湿

将固体小方块(S),按图 5.20 所示方式浸入液体(L)中,如果固体表面气体均为液体所置换,则称此过程为浸湿。在浸湿过程中,体系消失了固-气界面,产生了固-液界面。若固体小方块的总面积为单位面积,则在恒温恒压下,此过程所引起的体系自由能的变化为:

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \quad (5.38)$$

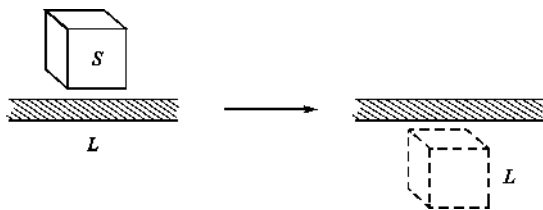


图 5.20 浸湿过程

如果用浸润功来表示这一过程自由能的变化,则

$$W_i = -\Delta G = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5.39)$$

W_i 是浸润功,若 $W_i \geq 0$,则 $\Delta G \leq 0$,过程可自发进行。浸湿过程与粘湿过程不同,不是所有液体和固体均可自发发生浸湿,而只有固体的表面自由能比固-液的界面自由能大时浸湿过程才能自发进行。

5.3.1.3 铺展

置一液滴于一固体表面(如图 5.21),在恒温恒压下,若此液滴在固体表面上自动展开形成液膜,则称此过程为铺展润湿。在此过程中,失去了固-气界面,形成了固-液界面和液-气界面。设液体在固体表面上展开了单位面积,则体系自由能的变化为:

$$\Delta G = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} \quad (5.40)$$

对于铺展润湿,常用铺展系数来表示体系自由能的变化,如:

$$S_{L/S} = -\Delta G = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (5.41)$$

$S_{L/S}$ 称液体在固体表面上的铺展系数,简写为 S 。若 $S \geq 0$,则 $\Delta G \leq 0$,液体可在固体表面自动展开。与一液体在另一液体表面上展开的情况相同,铺展系数也可用下式表示:

$$S = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} - 2\gamma_{LV} = W_a - W_c \quad (5.42)$$

W_c 是液体的内聚功。从上式可以看出,只要液体对固体的粘附功大于液体的内聚功,液体即可在固体表面自发展开。

上面讨论了三种润湿过程的热力学条件,应该强调的是,这些条件均是指在无外力作用下液体自动润湿固体表面的条件。有了这些热力学条件,即可从理论上判断一个润湿过程是否能够自发进行。但实际上却远非那么容易,上面所讨论的判断条件,均需固体的表面自由能和固-液界面自由能,而这些参数目前尚无合适的测定方法,因而定量地运用上面的判断条件是有困难的。尽管如此,这些判断条件仍为我们解决润湿问题提供了正确的思路。例如,水在石蜡表面不展开。如果要使水在石蜡表面上展开,根据式(5.41),只有增加 γ_{SV} 和降低 γ_{LV} 和 γ_{SL} ,使 $S \geq 0$ 。 γ_{SV} 不易增加,而 γ_{LV} 和 γ_{SL} 则容易降低,常用的办法就是在水中加入表面活性剂,因表面活性剂在水表面和水-石蜡界面上吸附即可使 γ_{LV} 和 γ_{SL} 降低。

5.3.2 接触角和 Young 方程

上面讨论了润湿的热力学条件,同时也指出了目前尚不可能利用这些条件去定量地判断一种液体是否能润湿某一固体。但我们可以通过接触角的测定来解决问题。通过 Young 方程将接触角与润湿的热力学条件结合即可导出用接触角来判断润湿的条件。为此,我们首先介绍接触角和 Young 方程。将液滴(L)放在一理想平面(S)上(如图 5.22),如果有一相是气体,则接触角是气-液界面通过液体而与固-液界面所交的角。1805 年,Young 指出,接触角的问题可当作平面固体上液滴受三个界面张力的作用来处理。当三个作用力达到平衡时,应有下面关系

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

或

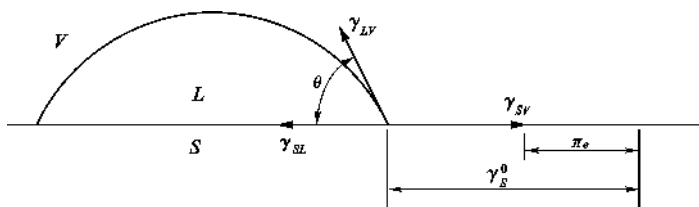


图 5.22 液滴在固体表面上的接触角

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (5.43)$$

这就是著名的 Young 方程。式中 γ_{SV} 和 γ_{LV} 是与液体的饱和蒸汽成平衡时的固体和液体的表面张力(或表面自由能),如图 5.22 所示,设 π_e 是由于吸附了液体饱和蒸汽而引起的固体表面自由能的下降,即

$$\pi_e = \gamma_S^0 - \gamma_{SV} \quad (5.44)$$

式中 γ_S^0 是固体在真空中的表面自由能。应当指出,Young 方程的应用条件是理想表面,即指固体表面是组成均匀、平滑、不变形(在液体表面张力的垂直分量的作用下)和各向同性的。只有在这样的表面上,液体才有固定的平衡接触角,Young 方程才可应用。虽然严格而论这种理想表面是不存在的,但只要精心制备,可以使一个固体表面接近理想表面(如高分子涂层)。

接触角是实验上可测定的一个量。有了接触角的数值,把式(5.43)代入式(5.37),式(5.40)和式(5.41)中,即可得下列润湿过程的判断条件。

沾湿:

$$W_a = -\Delta G = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \geq 0, \quad \theta \leq 180^\circ, \quad W_a \geq 0 \quad (5.45)$$

浸湿:

$$W_i = -\Delta G = \gamma_{LV}\cos\theta \geq 0, \quad \theta \leq 90^\circ, \quad W_i \geq 0 \quad (5.46)$$

铺展:

$$S = -\Delta G = \gamma_{LV}(\cos\theta - 1), \quad \theta = 0^\circ \text{ 或不存在平衡接触角}, \quad S \geq 0 \quad (5.47)$$

根据上面三式,通过液体在固体表面上的接触角即可判断一种液体对一种固体的润湿性能。

从上面的讨论可以看出,对同一对液体和固体,在不同的润湿过程中,其润湿条件是不同的。对于浸湿过程, $\theta=90^\circ$ 完全可作为润湿和不润湿的界限; $\theta<90^\circ$, 可润湿; $\theta>90^\circ$, 则不润湿。但对于铺展,则这个界限不适用。在解决实际的润湿问题时,应首先分清它是哪一类型,然后才可对其进行正确的判断。如图 5.23 所示的润湿过程,从整个过程看,它是一个浸湿过程。但实际上它却经历了三个过程:(a)到(b)为沾湿,(b)到(c)为浸湿,(c)到(d)为铺展。

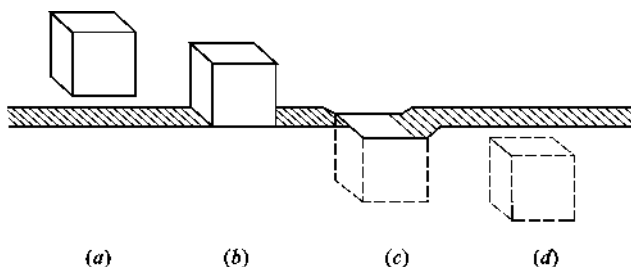


图 5.23 立方块浸湿的完整过程

5.3.3 非理想固体表面上的接触角

对于理想固体平面,接触角是判断液体能否润湿固体表面最方便的方法。而一般固体表面由于:(1) 固体表面本身或由于表面污染(特别是高能表面),固体表面在化学组成上往往是不均一的;(2) 因原子或离子排列的紧密程度不同,不同晶面具有不同的表面自由能,即使同一晶面,因表面的扭变或缺陷,其表面自由能亦可能不同;(3) 表面粗糙不平等这些原因,一般实际表面均不是理想表面,因而给接触角的测定带来极大的困难。例如在接触角测定过程中,经常遇到严重的滞后现象。本节主要讨论表面粗糙度和表面化学组成不均匀对接触角的影响。

5.3.3.1 表面粗糙度的影响

将一液滴置于一粗糙表面,液体在固体表面上的真实接触角几乎是无法测定的,实验所测的只是其表观接触角(用 θ' 表示),而表观接触角与界面强力关系是不符合 Young 方程的。但应用热力学可导出与 Young 方程类似的关系式。根据界面自由能的定义: $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}$, 在恒温、恒压的平衡状态下,由于界面的微小变化而引起体系自由能的变化是

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SV}} \right) \left(\frac{\partial A_{SV}}{\partial a_{SV}} \right) da_{SV} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{LV}} \right) \left(\frac{\partial A_{LV}}{\partial a_{LV}} \right) da_{LV} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \right) \left(\frac{\partial A_{SL}}{\partial a_{SL}} \right) da_{SL} = 0 \quad (5.48)$$

式中 A ——实际界面面积;

a ——表观界面面积(即几何面积)。

以 da_{SV} 除式(5.48)两边,得

$$\frac{dG}{da_{SV}} = \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SV}} \right) \left(\frac{\partial A_{SV}}{\partial a_{SV}} \right) + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \right) \left(\frac{\partial A_{SL}}{\partial a_{SV}} \right) \frac{da_{SL}}{da_{SV}} + \left(\frac{\partial G}{\partial A_{LV}} \right) \left(\frac{\partial A_{LV}}{\partial a_{SV}} \right) \frac{da_{LV}}{da_{SV}} = 0 \quad (5.49)$$

式中 $da_{SV} = -da_{SL}$ 。

因为 $\frac{da_{LV}}{da_{SL}} = \cos\theta'$, 令

$$r = \frac{A}{a} = \frac{dA}{da} \quad (5.50)$$

则式(5.49)即成

$$r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma_{LV} \cos\theta' \quad (5.51)$$

或

$$\cos\theta' = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (5.52)$$

此即 Wenzel 方程,是 Wenzel 于 1936 年提出来的。式中 r 被称为粗糙因子,也就是真实面积与表观面积之比。如果将上式与式(5.43)比较,可得:

$$r = \frac{\cos\theta'}{\cos\theta} \quad (5.53)$$

对于粗糙表面, r 总是大于 1。因而从式(5.53)可以看出:(1) $\theta < 90^\circ$ 时, $\theta' < \theta$, 即表面粗糙化后较易为液体所润湿。这就是为什么用吊片法测表面张力时,为保证 $\theta \rightarrow 0$, 常将吊片打毛的原因。大多数有机液体在抛光的金属表面上的接触角小于 90° , 因而在粗糙金属表面上的表视接触角更小。(2) $\theta > 90^\circ$ 时, $\theta' > \theta$, 纯水在光滑石蜡表面上接触角在 $105^\circ \sim 110^\circ$ 之间, 但在粗糙的石蜡表面上, 实验发现 θ' 可高达 140° 。

还应指出的是, Wenzel 方程只适用于热力学稳定平衡状态。但由于表面不均匀, 液体在表面上展开时要克服一系列由于起伏不平而造成的势垒。当液滴振动能小于这种势垒时, 液滴不能达到 Wenzel 方程所要求的平衡状态而可能处于某种亚稳平衡状态。一般来说, 满足 Wenzel 方程的平衡态是很难达到的。

5.3.3.2 组合表面

现在讨论由两种不同化学组成的表面组合而成的理想光滑平面。设这两种不同成分的表面是以极小块的形式均匀分布在表面上的, 又设当液滴在表面展开时两种表面所占的分数不变。在平衡条件下, 液滴在固体表面扩展一无限小量 dA_{SL} , 固-气和固-液两界面自由能的变化为:

$$(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})dA_{SL} = [x_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + x_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L})]dA_{SL} \quad (5.54)$$

x_1, x_2 分别为两种表面所占面积的分数。用 dA_{SL} 除上式即得:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = x_1(\gamma_{S_1V} - \gamma_{S_1L}) + x_2(\gamma_{S_2V} - \gamma_{S_2L}) \quad (5.55)$$

根据 Young 方程, 式(5.55)可转化为

$$\cos\theta_c = x_1\cos\theta_1 + x_2\cos\theta_2 \quad (5.56)$$

此即 Cassie 方程。 θ_c 为液体在组合表面上的接触角, θ_1 和 θ_2 为液体在纯 1 和纯 2 表面上的接触角。如果组合小块面积变大, 而且分布不均匀, 则出现接触角滞后现象。

对于筛孔物质, x_2 为孔眼的面积分数, γ_{S_2V} 为零, γ_{S_2L} 即是 γ_{LV} 。这时式(5.56)变为

$$\cos\theta_c = x_1\cos\theta_1 - x_2 \quad (5.57)$$

Wenzel, Baxter 和 Cassie, Dettre 和 Johnson 发现水滴在涂了石蜡的金属筛、织物纤维或有凸花的高分子表面上的表观接触角随 x_2 的变化与式(5.57)所预测的颇为接近。对于孔性表面, 若 x_2 增加, 则表观接触角增加。实际接触角在 90° 左右时, 表观接触角可增至 150° 。因此, 如果需要防止水滴渗入织物, 可适当地使 x_2 增加。

5.3.3.3 吸附膜

上述各式中的 γ_{SV} 是固体露置于蒸汽中的表面张力, 因而表面带有吸附膜, 它与除气后的固体在真空中的表面张力 γ_{SO} 不同, 通常要低得多。就是说。吸附膜将会降低固体表面能, 其数值等于吸附膜的表面压 π , 即

$$\pi = \gamma_{SO} - \gamma_{SV}$$

代入式(5.43)得:

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SO} - \pi) - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

上述表明, 吸附膜的存在使接触角增大, 起着阻碍液体铺展的作用。这种效应对于许多实际工作都是重要的。

5.3.4 测定固体表面张力的方法

液体的表面张力主要是通过扩大表面积来体现的。固体有表面, 当然也应该有表面张力。但固体不同于液体, 固体内部的原子或分子不像液体那样可以自由移动, 因此固体表面张力的测定很困难, 直至目前还没有直接可靠的测定方法。现在使用的主要是一些间接方法, 或从理论上估算固体的表面张力。

前苏联科学家利用刀片撞击晶体, 当晶体裂开形成新表面时便可确定裂开晶体所需之功。

例如用此法对 NaCl 晶体的测定值为 $150 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, 此结果与由晶格能计算的结果极为一致。下面介绍几种常用的测定方法。

5.3.4.1 临界表面张力测定法

目前广泛采用所谓“临界表面张力”法来测定固体的表面张力。20 世纪 60 年代初 Zisman 等发现, 若将一系列已知表面张力的液体置于表面张力较小的高分子固体表面上, 并分别测定其润湿角 θ , 则各液体的表面张力和润湿角的余弦之间大致有直线关系(图 5.24)。图 5.24 是聚乙烯表面的 Zisman 曲线, 由此图可知聚乙烯的 γ_c 为 $31 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。

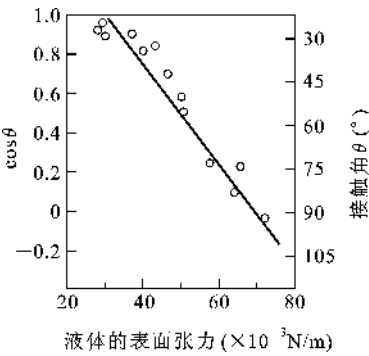


图 5.24 聚乙烯表面的 Zisman 曲线

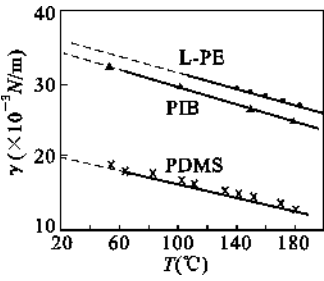


图 5.25 几种高聚物的 $\gamma \sim T$ 关系

5.3.4.2 利用高聚物液体或熔体的表面张力与温度的关系求固体的表面张力

一般液体的表面张力随着温度的升高而减小。据此, 测定高聚物熔体在不同温度下的表面张力, 再外推到相当于固体状态时的某一温度下的表面张力, 即为该温度下的表面张力值。如线型聚乙烯(L-PE)、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚异丁二烯(PIB)的表面张力与温度的关系如图 5.25 所示。由图 5.25 可见, 将 $\gamma \sim T$ 关系线外推到 20°C 时, L-PE 的 γ 为 $35.7 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, PIB 为 $34.0 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, PDMS 为 $19.8 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 。显然, 用外推法求 γ 时要注意相变对表面张力的影响, 尽管通常认为此种影响不大, 但用这种方法所得的结果也只能是近似的。

5.3.4.3 估算法

固体是由位置固定的分子或原子组成的, 因此若知道组成固体的晶格间力的关系, 原则上就可以计算固体的表面张力。例如, 若知某金属晶体的晶体结构以及表面上原子的配位数(即表面层上一个原子周围有几个原子与之相邻, 不考虑第二层原子的作用)和蒸发能, 便可计算出每个原子的表面能和单位面积的表面能, 即表面张力。用这种方法算得的 Cu 的表面张力为 1.5 N/m , 此结果与实验测定值相符, 但此法不适用于离子晶体。对于离子晶体需用其他方法计算。

关于固-液界面张力 γ_{sl} , 还可以从颗粒大小不同的固体在液体中的溶解度不同的事实按下式计算。

$$\ln \frac{S_r}{S} = \frac{2\gamma_{sl} \cdot M}{RT\rho r} \tag{5.58}$$

式中 S_r 、 S ——小颗粒和大颗粒固体的溶解度;

M ——固体的分子量;

ρ ——固体的密度;

r ——小颗粒的半径。

式(5.58)在实际应用时有一定困难,这是因为只有当颗粒极细时 S_r 和 S 的差别才显示出来,但要用实验证明这种差别,往往还有许多困难。

从理论上计算固体的表面张力还有其他方法,这里不再介绍。

5.3.5 粘附及其化学条件

固体表面的剩余力场不仅可与气体分子及溶液中的质点相互作用而发生吸附,还可与其紧密接触的固体或液体的质点相互吸引而发生粘附。粘附现象的本质和吸附一样,都是两种物质之间表面力作用的结果。粘附作用,可通过两固相相对滑动时的摩擦、固体粉末的聚集和烧结等现象表现出来。

粘附(Adhesion)对于薄膜镀层,不同材料间的焊接以及玻璃纤维增强塑料、橡胶、水泥、石膏等复合材料的结合等工艺都有特殊的意义。尽管粘附涉及的因素很多,但本质上是一个表面化学问题。良好的粘附要求粘附的地方完全致密并有高的粘附强度,一般选用液体和易于变形的热塑性固体作为粘附剂。因此,粘附通常是发生在固-液界面上的行为并决定于如下条件:

(1) 润湿性

对液相参与的粘附作用,必须考虑固-液之间的润湿性能。在两固体空隙之间,液体的毛细管现象所产生的压力差,有助于固体的相互结合。如液体能在固体表面上铺展,则不仅减少液体用量,而且可增大压力差,提高粘附强度;相反,如果液体不能润湿固体,在两相界面上,将会出现气泡、空隙,这样就会降低粘附强度。因此,粘附面充分润湿是保证粘附处致密和强度的前提。润湿愈好粘附也愈好。如上所述,可用临界表面张力 γ_C 或润湿张力 $\gamma_{LV}\cos\theta$ 作为润湿性的度量,其关系由式(5.43)决定:

$$F = \gamma_{LV}\cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (5.59)$$

(2) 粘附功(W)

粘附力的大小,与物质的表面性质有关,粘附程度的好坏可通过粘附功(W)衡量。所谓粘附功,是指把单位粘附界面拉开所需的功。这里仅以分开固-液界面为例分析粘附功。当拉开固-液界面后,相当于消失了固-液界面,但与此同时又新增了固-气和液-气两种界面,而这三种不同界面上都有着各自的表面(界面)能。粘附功数值的大小,标志着固-液两相铺展结合的牢固程度,粘附功数值越大,说明将液体从固体表面拉开,需要耗费的能量越大,即互相结合牢固;相反,粘附功越小,则越易分离。用耐火泥浆湿法喷补高温炉衬时,喷补初期,为使泥浆能牢固地粘附于受喷面,希望它们之间能有较大的粘附功;相反,为了延长耐火材料的使用寿命,减少高温熔体对其表面的熔蚀,希望它们之间有较小的粘附功,因此,针对不同情况,可从粘附功数值大小考虑选料。

由图 5.26 可见,粘附功应等于新形成表面的表面能 γ_{SV} 和 γ_{LV} 以及消失的固-液界面的界面能 γ_{SL} 之差:

$$W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5.60)$$

结合式(5.43)得:

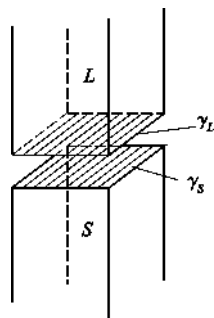


图 5.26 粘附功和界面张力

$$W = \gamma_{LV}(\cos\theta + 1) = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (5.61)$$

式中 $\gamma_{LV}(\cos\theta + 1)$ 也称粘附张力。可以看到,当粘附剂给定(即 γ_{LV} 值一定)时, W 随 θ 减小而增大。因此,式(5.61)可作为粘附性的度量。

(3) 粘附面的界面张力 γ_{SL}

界面张力的大小反映界面的热力学稳定性。 γ_{SL} 越小,粘附界面越稳定,粘附力也越大。同时从式(5.43)可见, γ_{SL} 愈小则 $\cos\theta$ 或润湿张力就大。粘附地方的剪断强度与 γ_{SL} 的倒数成比例。

(4) 相溶性或亲和性

润湿不仅与界面张力有关,也与粘附界面上两相的亲性和性有关。例如水和水银两者表面张力分别为 $7.2 \times 10^{-6} \text{ N/m}$ 和 $5 \times 10^{-5} \text{ N/m}$,但水却不能在水银表面铺展,说明水和水银是不亲和的。所谓相溶或亲和,就是指两者润湿时自由能变化 $dG < 0$ 。因此相溶性越好,粘附也好。由于 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (ΔH 为润湿热),故相溶性的条件应是 $\Delta H \leq T\Delta S$,并可用润湿热 ΔH 来度量。对于分子间由较强的极性键或氢键结合时, ΔH 一般小于或接近于零。而当分子间由较弱的分子力结合时,则 ΔH 通常是正值并可用下式确定:

$$\Delta H = V_m v_1 v_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5.62)$$

式中 V_m ——系统的总体积;

v_1, v_2 ——1、2 两成分的体积分数;

δ_1, δ_2 ——1、2 两成分的相溶性参数。

上式表明,当 $\delta_1 = \delta_2$ 时, $\Delta H = 0$ 。

综上所述,良好粘附的表面化学条件应是:

① 被粘附体的临界表面张力 γ_c 要大或润湿张力 F 增加,以保证良好润湿。为此应使 $F = \gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$ 。

② 粘附功要大,以保证牢固粘附。为此应使 $W = \gamma_{LV}(\cos\theta + 1) = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$ 。

③ 粘附面的界面张力 γ_{SL} 要小,以保证粘附界面的热力学稳定。

④ 粘附剂与被粘附体间相溶性要好,以保证粘附界面的良好键合和保持强度。为此润湿热要低。

上述条件是当铺展压 $p = 0$,即 $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV}$ 的平衡状态时求得的。倘若 $p > 0$, $\gamma_{SV} - \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$ 时,铺展将继续进行,但 θ 角仍然等于零, $\cos\theta$ 值不再变化,故式(5.59)和式(5.61)不再适用。这时最佳粘附条件可用如下的关系式求得,即:

$$\gamma_{SL} = \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}} - \sqrt{\gamma_{LV}})^2}{1 - 0.015 \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}}} \quad (5.63)$$

将式(5.63)分别代入式(5.59)和式(5.60)得:

$$F = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}} - \sqrt{\gamma_{LV}})^2}{1 - 0.015 \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}}} \quad (5.64)$$

$$W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \frac{(\sqrt{\gamma_{SV}} - \sqrt{\gamma_{LV}})^2}{1 - 0.015 \sqrt{\gamma_{SV} \cdot \gamma_{LV}}} \quad (5.65)$$

由上述三式可见,当 $\gamma_{SV} = \gamma_{LV}$ 时, $\gamma_{SL} = 0$, 则 $F = \gamma_{SV} = F_{\max}$; $W = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} = W_{\max}$ 。于是式(5.63)、式(5.64)、式(5.65)三个条件同时满足。在这种情况下达到牢固粘附的最适宜条件是 $\gamma_{SV} = \gamma_{LV}$ 。对于给定的被粘附的固体,其粘附功 W 、润湿张力 F 以及剥离粘附力 f 均随粘附剂

的表面张力 γ_{LV} 而变化,并在大致相同的位置出现极大值。这与上述结论是一致的。

另外,粘附性能还与以下因素有关:

① 粘附与固体表面的清洁度有关。如若固体表面吸附有气体(或蒸汽)而形成气膜,那么会明显减弱甚至完全破坏粘附性能。

② 粘附与固体的分散度有关。一般说,固体细小时,粘附效应比较明显,提高固体的分散度,可以扩大接触面积,从而可增加粘附强度。通常粉体具有很大的粘附能力,这也是硅酸盐工业生产中一般使用粉体原料的一个原因。

③ 粘附强度与外力作用下固体的变形程度有关。如果固体较软或在一定的外力下易于变形,就会引起接触面积的增加,从而提高粘附强度。

5.4 测定固体表面成分和结构的方法

固体材料的物理化学性质不仅与其体相的组成和结构有关,而且在很多方面与固体表面的成分和结构有关。研究固体表面的成分、结构与性能的关系是人们多年来的愿望,但是只是在实验技术和理论上都取得了很大进展以后才成为可能。从 20 世纪 60 年代末以来,表面科学已发展成为一门综合性的边缘科学,各种探测固体表面成分与结构的实验方法相继出现。

在研究表面成分方面,目前采用最多的有 Auger 电子能谱(AES)、出现电势谱(APS)以及二次离子质谱(SIMS)。AES 和 APS 给出的是存留在表面上的元素的信息,而 SIMS 是给出有关溅射-脱附的二次离子的信息,它们互为补充,可以得出有关表面成分更完整的结果。

在研究固体表面的晶体结构方面,目前的主要工具是低能电子衍射(LEED),即能量为 $10 \sim 10^3 \text{ eV}$ 的电子在固体表面上的相干散射。另外扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)已成为研究固体表面结构的强有力的工具。

从衍射的图样可以得出平行于表面的二维晶格的周期性(即二维晶胞的形状和大小)。通过对衍射强度的分析可以推断晶胞中原子的位置,从而了解固体表面的结构。场发射显微镜与场离子显微镜也是研究晶体表面结构的有力工具,在研究晶体表面的吸附、晶格缺陷、位错等方面有其独特的优点。

外来原子在固体表面上的吸附是表面科学研究的重要课题之一,通过上述方法可以弄清楚吸附在表面上原子的种类和位置。但是我们对此并未满足,还希望进一步了解这些吸附原子是如何通过它们的电子与衬底材料中原子的电子相互作用的;找出这种相互作用对吸附原子和衬底原子的电子能态的影响以及电子能态与表面结构和成分的联系。这方面已建立了多种实验手段,各种方法着重解决的问题也有所不同。目前应用最广泛的有 X 射线光电子能谱(XPS)、紫外光电子能谱(UPS)、离子中和谱(INS)和能量损失谱(ELS)。XPS 可以相当灵敏地反映表面吸附原子的价电子与衬底原子成键后使其内层电子的束缚能产生的“化学位移”。通过测量 UPS 中光电子的动能分布可以得到有关表面原子价电子的信息。XPS 和 UPS 已广泛用于研究各种气体在金属、半导体及其他固体材料表面上的吸附,也可以用来进行表面成分分析。INS 和 ELS 则多用于表面电子态的研究。

除了上述方法以外,椭圆偏振术、红外光谱和红外反射光谱、表面光电导、顺磁共振、核磁共振、Mossbauer 效应等都可以与超高真空条件结合,对表面进行研究,从中可以获得很多有用的信息。下面重点介绍几种实验技术。

下面将对低能电子衍射、电子衍射扫描隧道显微镜和原子力显微镜等检测方法的发展历史、实验装置、基本原理和应用等进行简要的介绍。

5.4.1 低能电子衍射(LEED)

5.4.1.1 发展历史及简介

1926~1927年, Davisson 和 Germer 首先观察到电子束在 Ni、Pt 单晶表面上的衍射现象, 从而从实验上直接证实了电子的波动性。这也可以说是低能电子衍射(LEED)研究工作的开始。但是由于当时实验技术和设备上的困难, 特别是受超高真空技术的限制, 使 LEED 工作在相当长的一段时间内没有取得大的进展。20 世纪 60 年代初期以后, 随着超高真空技术的发展并实用化, 使 LEED 研究进入一个新的发展时期。1971 年得到了第一个准确的表面结构。20 世纪 70 年代以来, LEED 已成为研究表面结构的主要工具之一。

5.4.1.2 实验装置

图 5.27 是 LEED 的实验装置原理图。从阴极 K 发射出的电子受调制极 M 控制并受阳极 A_1 的加速, 经过由 $A_1 A_2 A_3$ 组成的电子透镜聚焦后打在靶上。电子能量决定于阳极 A_3 对阴极的电压。当电子能量高时, A_3 接 A_1 , $A_1 A_2 A_3$ 组成单透镜, 由 U_{A_2} 调节聚焦, 调制极相对阴极加负压或与阴极等电位; 当电子能量低时, A_3 接 A_2 , $U_{A_1} > U_{A_3}$, 电子在枪内先加速后减速。M 相对阴极接正压以利于拉出电子。在 G_2 和阴极之间接一偏压, 用于补偿 G_2 和阴极之间的接触电位差使二者保持等位, 以及用于调节荧光屏斑点的对比度。当偏压使 U_{G_2} 比 U_K 低时, 通过 G_2 的电子减少, 荧光屏亮度整个变暗; 当 U_{G_2} 比 U_K 正时, 通过 G_2 的电子增加, 荧光屏变亮。

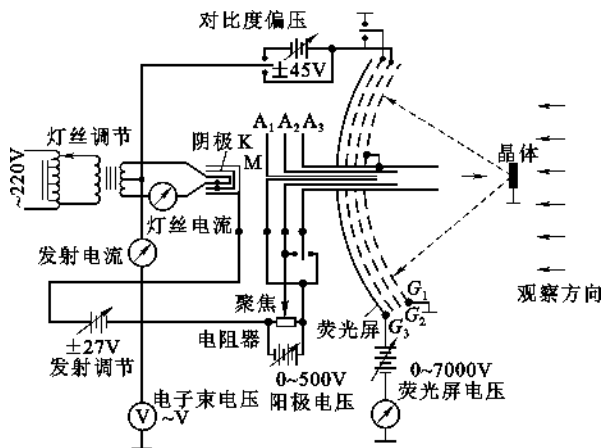


图 5.27 LEED 装置原理图

如果 G_2 相对靶的电位在大范围内变化, 设靶电位为零, 在 U_{G_2} 从 0 变到 $-U_p$ 的过程中, 测量相应的通过 G_2 的电流(或荧光屏电流), 将可得到从靶发出的电子的能量分布曲线。因为当 U_{G_2} 改变时, 只有那些动能足以克服 $-U_{G_2}$ 电位的电子才能越过 G_2 。这样, 球形栅组也可以作为电子能量分析器。为了提高低能谱的分辨率, 又从 3 个栅发展到 4 个栅, G_1 、 G_4 接地, G_2 、 G_3 作拒斥栅。

从低能衍射装置荧光屏上衍射斑点的排列可以说明被测晶面原子的二维排列及其间距。当入射电子的能量改变时, 电子被改变, 满足布拉格定律的衍射角及衍射束强度随着变化, 即

衍射斑点的位置和亮度随着变化。如果改变入射电子能量时,可认定某一斑点(它的位置随电子能量而变化,但这种变化是有规律的)。测量该斑点的亮度随电子能量变化的曲线,该曲线称为某斑点的“强度(或亮度)特性”,也称“ $I \sim U$ 曲线”。 I 表示强度, U 表示入射电子的加速电压。衍射斑点的强度特性可给出表面原子的三维排列的信息。

5.4.1.3 基本原理

低能电子衍射的基本原理与晶体对 X 射线的衍射是一致的。但是因为原子对 X 射线的散射截面小,X 射线在固体表面层受到的散射很少,不足以给我们提供有关表面原子排列的信息。相反,原子对电子的散射截面随电子能量的降低而增加。在低能范围内($10 \sim 500\text{eV}$)可比 X 射线大几个数量级。同时低能电子波的波长与相邻原子的间距为同一数量级,因此,LEED 成为分析表面结构,特别是晶体表面结构的有效手段。

当低能($10 \sim 500\text{eV}$)电子射向固体表面,如果表面层原子存在某种长短有序排列,则入射电子通过这种表面“原子光栅”时会发生衍射,在实验上可得到低能电子衍射斑点构成的图像。由于低能电子只能穿透几个原子层厚度($0.5 \sim 1\text{nm}$),所以 LEED 只给出表面层结构信息。从 LEED 衍射图像可以得到表面上二维晶胞的大小和对称性,至于晶胞中的原子排列坐标,则需要通过对 LEED 衍射斑点的强度进行分析计算后才能得到。目前 LEED 常与 AES、UPS、EELS 等联合使用,从表面原子结构、电子结构和键合等各个侧面来说明二维空间中所发生的物理及化学过程。

5.4.1.4 应用

① 量度衍射点的位置,从而获知晶胞的大小和形状。这种方法不需要复杂的仪器或计算技术,是最通用的。

② 量度峰形,这是量度波强度和空间位置的关系,而电子能量保持不变的方法。这种方法主要是用来研究表面晶体缺陷,受到人们的重视。

③ 量度衍射强度随电子能量改变的变化。这一量度法最详细,可得资料也最多。例如可测定原子在晶胞的三维配位。

5.4.2 俄歇电子能谱(AES)

5.4.2.1 发展历史及简介

AES 是 20 世纪 70 年代发展起来的重要的表面分析技术。

早在 1926 年,法国物理学家 Auger(俄歇)就提出,当一个原子的内层电子被激发电离后,此原子处在激发态,它可以有两种途径跃迁到较低能量的状态,发射出一个特征 X 光光子(X 光荧光),或者原子中的较外层电子跃迁到内层的空位上,同时由于跃迁能量的作用把某一层电子发射出去。这是一种非辐射跃迁,称为俄歇过程(跃迁),所发射的电子称为俄歇电子。

在相当长的时间内,对俄歇电子发射方面的研究进展不大,这主要是由于俄歇电子信号很微弱,而且这种微弱信号又叠加在很大的背景电源上。一般来说,俄歇电子只有总的次级电子的 10^{-3} ,因而要准确测量俄歇电子随能量的分布是困难的。1967 年,Harris 用实验证明,对电子能量分布进行微分,可以大大提高对于俄歇峰的检测能力。Weber 等人发现采用 Harris 的微分法在通常的三栅极 LEED 上就可获得俄歇电子谱。1969 年筒镜能量分析器的引入,使测量俄歇电子谱的灵敏度大大提高。接着在 20 世纪 70 年代初出现了扫描俄歇显微镜(SAM)和扫描俄歇电子显微镜(SAEM)。到 20 世纪 80 年代,仪器日益完善并实现了计算机化。

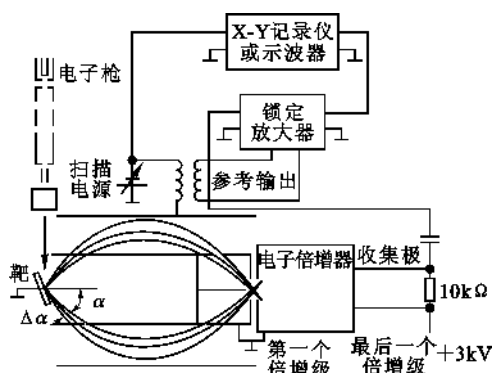


图 5.28 AES 实验装置原理图

5.4.2.2 实验装置

AES 实验装置如图 5.28 所示。它由真空室、初级电子探针系统、电子能量分析器、样品制备和处理室、信号检测系统等组成。样品台、离子枪、电子枪、筒镜分析器等都处在超高真空中。

在分析器的内外圆筒上的电压分别为零和 $-U$ 伏，在一定电压 U 下只允许与之相应的一定动能值的电子通过分析器到达电子倍增器内。对电压 U 进行扫描（连续改变 U 值），可求得电子数 $N(E)$ 随其能量 E 改变的分布。

5.4.2.3 基本原理

Auger 电子的发射过程与特征 X 射线的产生过程有些类似。当一束能量大于原子内层电子结合能的电子束（或 X 射线）照射到样品上时，将原子内层电子激发到 Fermi 能级上面的非占据态，外层电子迅速填补内层的空穴，与此同时要释放出剩余的能量。这可以通过两种方式来实现：一是发射出能量等于两个能级能量差的光子，此即为特征 X 射线；二是不伴有光子发射过程，而是将较高能级上的一个电子电离，此过程称为 Auger 跃迁过程，按此方式产生的电子称为 Auger 电子。通常的 Auger 电子能谱（AES）是由电子束（一次电子）激发的。

图 5.29 表示入射电子将样品表面原子中的一个 K 层电子电离， $L_{2,3}$ 能级上一个电子跃迁至 K 能级填补空穴，同时 $L_{2,3}$ 能级上发射出另一个电子，此过程称为 $KL_{2,3}L_{2,3}$ Auger 电子发射，相应的 Auger 电子用 $KL_{2,3}L_{2,3}$ 标记。对于原子序数 Z 较大的元素，在此种场合中因为 $L_{2,3}$ 层中留下两个空穴，较高能级上的电子可以落到 L 层填补，同时发射 LMM、LMN 等 Auger 电子。对于大多数元素，入射电子可以产生不同的内层空穴，对特定的内层空穴又可产生很多不同的 Auger 跃迁。一般的 Auger 跃迁涉及三个电子能级，至少也与两个能级有关。

原子结合成固体后，原子的能级展宽成能带。价电子能带上两个价电子相互排斥，导致一个价电子填充 W 空穴，另一个价电子电离成 Auger 电子，按此方式产生的 Auger 电子用 WV 标记，如图 5.29(b) 中的 $L_{23}VV$ 。

由上可见，每种元素都有其特定的 Auger 电子能谱，它只反映被激发原子本身的特性。因此，Auger 电子能谱可用于试样的元素成分分析。

5.4.2.4 应用

目前 AES 的主要功用有：

- ① 表面层元素组成的定性和定量分析；
- ② 表面元素二维分布分析和二维分布显微像；
- ③ 表面层元素三维分布分析（结合离子溅射刻蚀）；
- ④ 表面层元素的化学环境和键合。

另外，AES 若与离子溅射剥层相配合可以进行试样化学组成的深度分布分析。观察记录 AES 随反应过程或时间的变化可以研究吸附、多相催化、腐蚀、氧化等在表面上发生的动力学过程。在实验装置上，Auger 电子谱仪常常与低能电子衍射仪或其他表面分析谱仪联合，将研究表面的组成与结构结合起来。近年来出现的扫描 Auger 微探针（SAM）技术为固体表面的微区分析提供了重要的新手段，可以更快速有效地研究固体表面的组分分布，这为研究表面吸

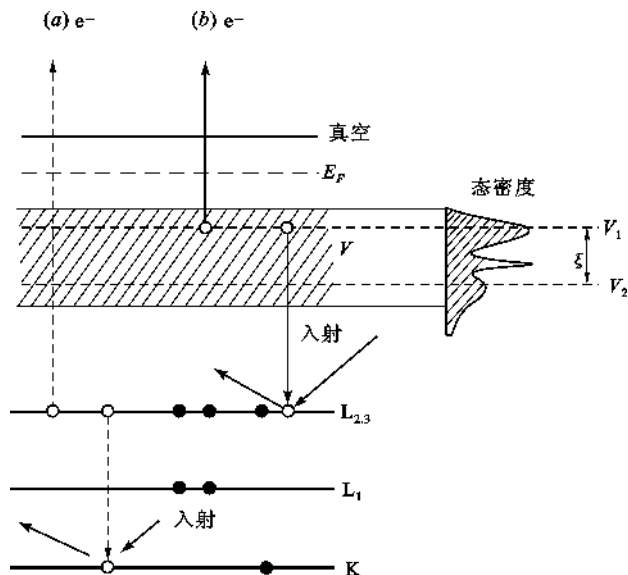


图 5.29 Auger 电子发射原理

(a) $LK_{2,3}L_{2,3}$ Auger 过程; (b) $L_{23}VV$ Auger 过程

附与化学反应的动力学创造了条件。

5.4.3 扫描隧道显微镜 (STM)

5.4.3.1 发展历史及简介

从原子尺度上了解物质的表面结构一直是科学家的重要目标。1956 年, Muller 用场离子显微镜得到单个原子的照片, 1970 年, Crewe 用扫描透射电镜观察到单个的重原子在轻基体 (C) 上的照片, 但这两种方法应用范围极其有限。扫描隧道显微镜 (Scanning Tunneling Microscope, 简写 STM) 是 20 世纪 80 年代发展起来的可达原子分辨率的显微成像新方法。电子衍射直接得到的是表面倒格空间的信息, 而 STM 却可直接得到表面实空间的排列图像, 因而是更方便和有力的工具。其主要发明者宾尼格 (B. Binnig) 与罗勒尔 (H. Rohrer) 已获 1986 年诺贝尔物理奖。

5.4.3.2 实验装置

STM 的运行依靠着隧道电流对隧道距离的极端敏感性。当一个电极做成针尖状时, 隧道电流就只局限于从针尖到所研究表面间的一细束范围。当距离每增加 0.1nm , 隧道电流就大约降低一个数量级。而隧道电流细束的有效直径 L_{eff} 又是很小的, 当针尖有单个原子时, L_{eff} 也可减小到原子尺寸。控制针尖沿着表面扫描就有可能得到表面的原子级形貌信息。

图 5.30(a) 所示是 STM 的一种形式。它利用压电体做的三脚架来精确控制针尖的位置。待测表面平行于 XY 平面。如改变加在 x 杆和 y 杆上的电压使针尖沿表面扫描, 并调节针尖的 z 位置 (靠调节电压 V_z), 使得隧道电流保持恒定, 就可得到如图 5.30(b) 所示的针尖轨迹。在一个有均匀电子性质的表面上, 这种轨迹就能产生表明形貌的像。

如果表面上电子性质不是均匀的, 则扫描时隧道电流不仅依赖于形貌, 而且也依赖于各处局域的电子性质。所以, 怎样分开信息中的形貌、化学和电子特性, 就成为 STM 运用中的关键问题。一般说来, 表面的电子与化学特性主要由隧道电流 I 对电压 V 的依赖关系显示出

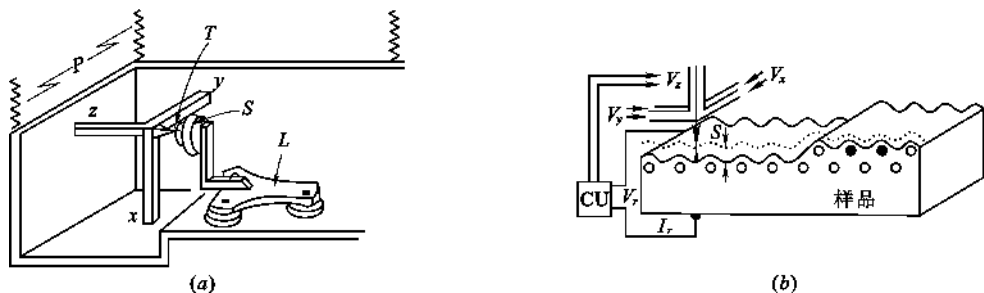


图 5.30 STM 的工作示意图

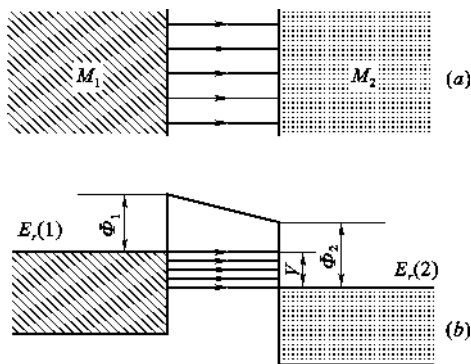


图 5.31 两导体间加上微小电压后的势垒示意图

如果这绝缘薄层是平面状的真空隙,如图5.31所示,真空能级与费米能级之差(即功函数) $\phi \gg V$,则隧道电流密度 J 可表示为

$$J = \frac{e^2}{h} \cdot \frac{k_0}{4\pi^2 s} \cdot V \cdot \exp(-2k_0 s) \quad (5.66)$$

式中 s ——有效隧道距离, nm;

k_0 ——波函数在导体表面外衰减长度的倒数(依赖于势垒高度), nm^{-1} ;

$$2k_0 = 10.25 \sqrt{\Phi} \quad (5.67)$$

而 Φ 是有效势垒高度,单位为 eV,它近似为 $\frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}$,见图 5.31(b)。

第一个因子的数值是:

$$\frac{e^2}{h} = 2.44 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \quad (5.68)$$

如果势垒不是平面状的,或电子不能被看作自由的,则隧道电流不能用式(5.66)这样简单的公式来描述。实际的隧道电镜中隧道电流发生于针尖与表面之间,但这时隧道电流基本上仍对针尖与表面间距离以及 k_0 有指数依赖关系。只是前因子有了改变,它与 E_r 附近的态密度有关。

5.4.3.4 应用

扫描隧道显微镜可在各种条件下测量各种不同的物质,而且可测出单个表面原子的位置,还具有三维的分辨率;同时,还能测量局域化和非局域化的电子能量、功函数的轮廓图;还可用来做细线条的光刻。

与其他表面结构分析方法相比,STM 有一系列的优点:

① 分辨能力可达 0.1nm 量级,比通常扫描电镜(SEM,可达 $0.1\mu\text{m}$ 数量级)要高 3 个数量级;

② 对样品基本无损伤,优于 SEM 和电子微探针;

③ 它只用低电压,使用比 FIM 方便。样品不需制成针尖状,所以应用范围比 FIM 广得多;

④ 直接得到实空间图像,这比电子衍射更为方便和有力。特别是对表面再构原胞较大、衍射分析困难或无序表面的情况更显出其优点。

另外,目前 STM 与 LEED 相结合已成为分析表面原子排列的主要方法。

但 STM 装置不仅可用来分析表面形貌,用 STM 方法还可了解表面电子的和化学的性质。

应指出,STM 不限于在真空中应用,也可以在气体中或液体中应用,甚至可在活的生物物质中应用。与遗传密码有关的核糖核酸的 STM 图像也已获得。

STM 的一个主要缺点是只能研究有一定导电性的样品,否则无法测得隧道电流。最新发展的原子力显微镜(简称为 AFM)克服了这一限制,下面简要介绍 AFM。

5.4.4 原子间力显微镜(AFM)

5.4.4.1 发展历史及简介

原子间力显微镜(Atomic Force Microscope,简写 AFM)是在扫描隧道显微镜基础上发展起来的一种新型表面分析仪器。由于 STM 要使用电子隧道电流,不能直接用来检测绝缘体,于是 Binnig 等在 1986 年建议将 STM 的原理与针式轮廓曲线仪(SP)的原理结合起来,制造一种原子间力显微镜,用它在原子的尺度上研究绝缘体(或导体)的表面。这种仪器通过监测待测样品表面和一个微型力敏感元件之间的作用力,来研究物质的表面结构。它一问世,就在表面科学、材料科学和生命科学等领域发挥了越来越大的作用。我国已于 1990 年研制了一台 AFM,标志着我国在该高技术领域取得了新的进展。

5.4.4.2 实验装置

AFM 仪器本身虽然不是一个庞大的设备,但它是集精密机械、电子、计算机软硬件于一身的高技术产品。任何设计、加工、组装调试中的微小失误,都很难保证仪器达到原子级分辨率。

仪器由计算机控制系统、图像显示系统、电子控制系统、主体探头和减震系统等几部分组成,如图 5.32 所示。微悬臂、隧道电流针尖及样品都安装在探头上。为了能够精确扫描并保证在扫描时微悬臂与针尖距离能满足产生隧道电流的条件

(<1nm),单靠机械调节是不够的,还需要有精确的微步移动装置。由于压电陶瓷材料在电场作用下能在一定范围内实现精确的线性伸缩,采用了两只压电陶瓷三维运动控制器,一只用来由计算机控制样品扫描,另一只通过反馈控制系统控制隧道电流针尖的位置。将所得到的信号经模拟转换后输入计算机进行处理,便在图像终端上得到样品表面的图像。

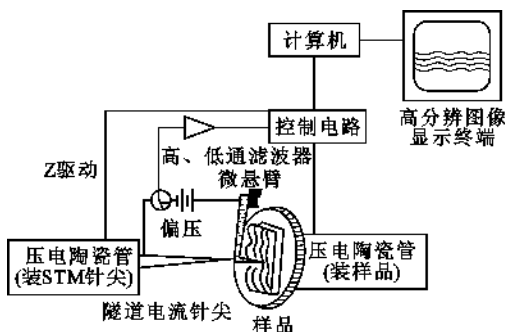


图 5.32 原子间力显微镜的主要组成部分

5.4.4.3 基本原理

AFM 原理与 STM 相似,区别点是检测在物质间起作用的原子间力来代替隧道电流,实现图像化。一般地说,如让原子(或分子)彼此非常接近,则 Van der Waals 力所代表的引力就起作用。如果再靠近一些,则排斥力开始起作用。这时的电势作为 Lenard-Jones 电势,以下式表示:

$$U = Cr^{-6} + Br^{-12} \quad (5.69)$$

式中 r ——相互作用质点的中心距离;

C, B ——常数。

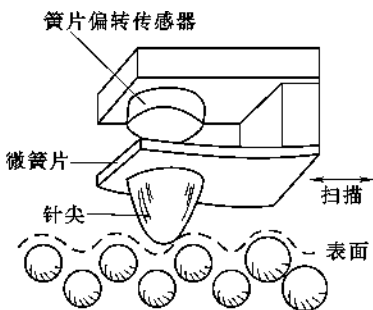


图 5.33 AFM 的工作原理图

AFM 的工作原理示于图 5.33 中,像许多测力仪器一样,从原理上讲,AFM 也是用“弹簧”来测力的。悬臂(金箔)相当于“弹簧”,当金刚石针端上的原子受到样品表面上的原子作用力较大时,金箔偏向样品,使金箔与 STM 针端的距离变大,隧道电流就变小。AFM 就是用 STM 来检测“弹簧”的形变,从而测定原子间力的。为了测定原子间力,需要“弹簧”在给定的力作用下产生最大的偏转,这就要“弹簧”尽可能软。为了降低“弹簧”对于建筑物振动所造成的 100Hz 左右的噪声干扰的灵敏度,又要求“弹簧”比较刚硬,从而使其具有较高的共振频率。根据“弹簧”系统的共振频率公式:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m_0} \right)^{1/2} \quad (5.70)$$

可见要兼顾上述两方面,在减小 k 使“弹簧”软些时,还必须减小 m_0 以保持 k/m_0 这个值较大。如果制成质量小于 10^{-10}kg 、共振频率大于 2kHz 的“弹簧”,则 STM 可测出 10^{-5}nm 的位移,相应地测出 $2 \times 10^{-16}\text{N}$ 的力,当“弹簧”系统的品质因数提高到 $Q=100$ 时,还可将测力的极限减小 2 个数量级。

如果将一个尖端(绝缘的或导电的均可)放在样品表面附近的地方,它就要受到样品的作用,尖端上受到的是原子间力。AFM 是利用反馈机构把这个力维持在一个很小的恒定值上。当尖端向旁边移动时,它将按照表面的轮廓,沿针尖那样的轨迹运动。

5.4.4.4 应用

AFM 从实验室进入商品化阶段经历了 4 年左右的时间,而它的应用范围已遍及物理学、化学、生物学、半导体微电子学、分子电子学、材料科学等领域,它所发挥的作用已远远超过人们当初所期望的提供绝缘体表面结构的信息。

AFM 目前主要应用在下列领域:

① 物理学:研究材料表面或薄膜材料的形貌,生长过程,物理机理以及物理特性与结构之间的关系;

② 化学:化学结构的表征,微粒间相互作用的研究,以及各种(合成)薄膜形貌的成像等;

③ 生物学:生物大分子、蛋白晶体等生物材料的结构表征与功能研究;

④ 分子电子学:纳米功能材料的结构表征与特性研究;

⑤ 材料科学:表面与界面、表面生长、表面吸附与脱附、相变、催化、离子轰击等研究。

作为一种扫描力显微技术,AFM 仍在不断衍生新技术。例如,用来检测物质表面磁场分

部的高分辨率显示仪器,称为磁力显微镜(MFN)。此外,静电力显微、近场力显微、扫描电容显微、扫描声显微等也先后问世,这说明微观领域的研究将随着这些显微技术的应用而越来越深入。

本章小结

固体间的接触界面包括表面、界面和相界面。表面是指固体与真空介质接触的界面,其中弛豫表面和重构表面是两个重要的概念,这两种表面结构对材料的表面催化性能有重要影响。界面是指相邻两个结晶空间的交界面,界面有共熔性和反应性两种。相界面是指相邻相之间的交界面,这两个相互接触的相不要求都是晶相,相界面有三类,如固相与固相的相界面(S/S)、固相与气相之间的相界面(S/V)、固相与液相之间的相界面(S/L)等。以上相关概念是科学角度的定义,在实际运用中,有些术语并未严格按照上述概念来运用。例如,通常把固体与气体接触的相界面笼统地称为表面,把晶相与玻璃相接触的固/固相界面简单地称为界面。这是科学与工程领域的认同的一种差异。

润湿与粘附是固/液或固/固界面上两个非常重要的界面行为,与熔体对耐火材料的侵蚀、液相对固体的润湿及铺展等材料的制备过程、材料的显微结构形成过程、复合材料内不同相间的结合工艺等物理化学过程密切相关,涉及材料制备、材料服役中性能变化的方方面面。

了解材料表面组成、表面结构分析的现代方法及技术,是表征材料表面结构,研究表面性质与性能的基本手段,应该掌握相关测试手段所能得到的结构信息。

思考题与习题

5.1 名词解释:

- (1) 范德华力
- (2) 润湿角

5.2 何谓表面张力和表面能?在固态和液态这两者有何差别?

5.3 在石英玻璃熔体下 20cm 处形成半径 $5 \times 10^{-8} \text{ m}$ 的气泡,熔体密度为 2200 kg/m^3 ,表面张力为 0.29 N/m ,大气压力为 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$,求形成此气泡所需最低内压力是多少?

5.4 (a) 什么是弯曲表面的附加压力?其正负根据什么划分?(b) 设表面张力为 0.9 J/m^2 ,计算曲率半径为 $0.5 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 的曲面附加压力?

5.5 将 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统的低共熔物放在 Si_3N_4 陶瓷片上,在低共熔温度下,液相的表面张力为 0.9 J/m^2 ,液体与固体的界面能为 0.6 J/m^2 ,测得接触角为 70.52° 。求 Si_3N_4 的表面张力。

5.6 什么是吸附和粘附?当用焊锡来焊接铜丝时,用锉刀除去表面层,可使焊接更加牢固,请解释这种现象?

5.7 在高温将某金属熔于 Al_2O_3 片上:

(a) 若 Al_2O_3 的表面能估计为 1 J/m^2 ,此熔融金属的表面能也与之相似,界面能估计约为 0.3 J/m^2 ,问接触角是多少?

(b) 若液相表面能只有 Al_2O_3 表面能的一半,而界面能是 Al_2O_3 表面张力的 2 倍,试估计接触角的大小?

5.8 在 20°C 及常压下,将半径为 10^{-3} m 的汞分散成半径为 10^{-9} m 的小汞滴,求此过程所需做的功是多少?已知 20°C 时汞的表面张力 0.470 N/m 。

5.9 在 2080°C 的 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ 内有一半半径为 10^{-8} m 的小气泡,求该气泡所受的附加压力是多大?已知 2080°C 时 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{L})$ 的表面张力为 0.700 N/m 。

5.10 20°C 时苯的表面张力为 0.0289 N/m ,其饱和蒸气压为 10013 Pa ,若在 20°C 时将苯分散成半径为

10^{-6} m 的小滴,计算:

- (1) 苯滴上的附加压力;
- (2) 苯滴上的蒸汽压与平面上苯液饱和蒸汽压之比。

5.11 20°C 时,水的饱和蒸汽压力为 2338 Pa ,密度为 998.3 kg/m^3 ,表面张力为 0.07275 N/m ,求半径为 10^{-9} m 的水滴在 20°C 时的饱和蒸汽压为多少?

5.12 若在 101325 Pa , 100°C 的水中产生了一个半径为 10^{-8} m 的小气泡,问该小气泡能否存在并长大?此时水的密度为 958 kg/m^3 ,表面张力为 0.0589 N/m 。

5.13 17°C 时大颗粒的 1,2-二硝基苯在水中的溶解度为 0.0059 mol/L ,1,2-二硝基苯固体与溶液的界面张力为 0.0257 N/m ,计算直径为 10^{-8} m 的 1,2-二硝基苯在水中的溶解度。1,2-二硝基苯固体的密度为 1565 kg/m^3 。

5.14 在某一定温度下,对 H_2 在 Cu(S) 上的吸附测得以下数据:

$P_{\text{H}_2} (\times 10^3 \text{ Pa})$	5.066	10.13	15.20	20.27	25.33
$p/V (\times 10^5 \text{ Pa/L})$	4.256	7.600	11.65	14.89	17.73

其中 V 是不同压力下每克 Cu 上吸附 H_2 的体积(标准状况),求兰格谬尔公式中的 V_s 。

5.15 20°C 时,乙醚-水、汞-乙醚及汞-水的界面张力分别为 0.0107 N/m 、 0.379 N/m 及 0.375 N/m ,在乙醚与汞的界面上滴一滴水,求其接触角。

5.16 已知在高温下 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 的表面张力为 0.900 N/m ,液态 Fe(L) 的表面张力为 1.720 N/m ,而 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 与 Fe(L) 的界面张力为 2.300 N/m 。问接触角有多大?液态铁能否润湿氧化铝?

5.17 在真空下的氧化铝表面张力约为 0.9 J/m^2 ,液态铁的表面张力为 1.72 J/m^2 ,同样条件下的表面张力(液态铁-氧化铝)约为 2.3 J/m^2 ,问接触角有多大?液态铁能否润湿氧化铝?

5.18 氧化铝瓷件表面上涂银后,当烧至 1000°C 时,已知 $\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})=1\text{ J/m}^2$; $\gamma(\text{Ag}, \text{液})=0.92\text{ J/m}^2$, $\gamma(\text{Ag}, \text{液}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{固})=1.77\text{ J/m}^2$,试问液态银能否润湿氧化铝瓷件表面?如果不能润湿,可以采取什么措施使其能润湿?

6 相平衡和相图

本章提要

相平衡主要研究多组分(或单组分)多相系统中相的平衡问题,即多相系统的平衡状态(包括相的个数,每相的组成,各相的相对含量等)如何随着影响平衡的因素(温度、压力、组分的浓度等)变化而改变的规律。

一个多相系统中,在一定条件下,当每一相的生成速度与它的消失速度相等时,宏观上没有任何物质在相间传递,系统中每一个相的数量均不随时间而变化,这时系统便达到了相平衡。相平衡是一种动态平衡。根据多相平衡的实验结果,可以绘制成几何图形用来描述这些在平衡状态下的变化关系,这种图形就称为相图(或称为平衡状态图)。它是处于平衡状态下系统的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。

相图是相平衡的直观表现,其原理属于热力学范畴,而热力学的一个重要作用是判断一个过程的方向和限度。几种化合物混合在一起能合成出什么(即方向)?最后能得到多少预计的相组成(即限度)?这些都是材料研制过程中人们迫切关心的问题,而相图能有效和方便地解决这类问题。

新材料的开发,一般都是根据所要求的性能确定其矿物组成。若根据所需要的矿物组成由相图来确定其配料范围,可以大大缩小实验范围,节约人力、物力,取得事半功倍的效果。因此,相图对于材料科学工作者的作用就如同航海图对于航海家一样重要。相图在材料的研究或实际生产中应用广泛,起着重要的指导作用。例如,水泥、玻璃、陶瓷、耐火材料等传统硅酸盐制品的形成过程等都是在多相系统中实现的,都是将一定配比的原料经过煅烧而形成的,并且要经历多次相变过程。金属、合金的组织结构形成过程,也涉及相间变化及相平衡问题。通过相平衡的研究就能了解在不同条件下系统所处的状态,并能通过一定的工艺处理控制这些变化过程,制备出预期性能的材料。

本章涉及相律及相平衡研究方法,单元、多元相图的基本原理及应用,不同组元专业相图及其在材料组成设计、材料工艺方法选择、材料矿物组成控制及材料性能预测等方面的应用等理论与实践知识。

6.1 相平衡及其研究方法

6.1.1 相平衡的基本概念

为了深入掌握相平衡的知识,首先必须对相平衡中一些常用术语有正确的理解,下面分别讨论。

6.1.1.1 系统

选择的研究对象称为系统。系统以外的一切物质都称为环境。例如,在硅碳棒炉中烧制压电陶瓷 PZT,那么 PZT 就是研究对象,即 PZT 为系统。炉壁、垫板和炉内的气氛均为环境。如果研究 PZT 和气氛的关系,则 PZT 和气氛为系统,其他为环境。所以系统是人们根据实际研究情况而确定的。

当外界条件不变时,如果系统的各种性质不随时间而改变,则这系统就处于平衡状态。没有气相或虽有气相但其影响可忽略不计的系统称为凝聚系统。一般地讲,合金和硅酸盐系统属于凝聚系统。但必须指出,对于有些硅酸盐系统,气相是不能忽略的,因此不能按一般凝聚系统对待。

6.1.1.2 相

系统中具有相同物理与化学性质的完全均匀部分的总和称为相。相与相之间有界面。各相可以用机械方法加以分离,越过界面时性质发生突变。例如,水和水蒸气共存时,其组成虽同为 H_2O ,但因有完全不同的物理性质,所以是两个不同的相。

一个相必须在物理性质和化学性质上都是均匀的,这里的“均匀”是指一种微观尺度的均匀,但一个相不一定只含有一种物质。例如,乙醇和水混合形成的溶液,由于乙醇和水能以分子形式按任意比例互溶,混合后成为各部分物理性质、化学性质都相同,而且完全均匀的系统,尽管它含有两种物质,但整个系统只是一个液相。而油和水混合时,由于不互溶而出现分层,两者之间存在着明显的界面,油和水各自保持着本身的物理性质和化学性质,因此这是一个二相系统。

一种物质可以有几个相。例如水可有固相(冰)、气相(水汽)和液相(水)。相与物质的数量多少无关,也与物质是否连续没有关系。如水中的许多冰块,所有冰块的总和为一相(固相)。

对于系统中的气体,因其能够以分子形式按任何比例互相均匀混合,所以如果所指的平衡不是在高压下的话,则不论有多少种气体都只可能有一个气相。如空气,其中含有多种气体:氧气、氮气、水汽、二氧化碳气等,但只是一个相。

对于系统中液体,纯液体是一个相。混合液体则视其互溶程度而定,能完全互溶形成真溶液的,即为一相;若出现液相分层便不止一相。如 NaCl 溶于水成为 NaCl 水溶液,虽然此溶液中有 NaCl 和水两种物质,但仍然组成一个液相。而 30°C 时,酚-水系统中若含 40% 酚及 60% 水(均为 wt%),这个浓度超过了该温度时酚在水中的溶解度及水在酚中的溶解度,于是此系统就分成两个液相:一个是酚溶于水的溶液(含酚 9%);另一个是水溶于酚的溶液(含酚 70%)。

对于系统中的固体,则有以下几种情况:

(1) 形成机械混合物

几种固态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。例如,水泥生料是将石灰石、粘土、铁粉等按一定比例粉磨得到的,表面上看起来好像很均匀,但实际上各种原料仍保持着自己本身的物理和化学性质,相互间存在着界面,可以用机械的方法把它们分离开,因此水泥生料不是一个相,而是多相的。

在合金系统、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

合物是几种晶体的机械混合物。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

固态物质间每生成一个新的化合物,则形成一种新的固态物质,即产生一个新相。

(3) 形成固溶体

由于在固溶体晶格上各物质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,因而几个物质间形成的固溶体为一个相。

(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。

总之,气相只能一个相,不论多少种气体混在一起都一样形成一个气相。液体可以是一个相,也可以是两个相(互溶程度有限时)。固体间如果形成连续固溶体则为一相;其他情况下,一种固体物质是一个相。

一个系统中所含相的数目,叫做相数,以符号 P 表示。按照相数的不同,系统可分为:单相系统($P=1$),二相系统($P=2$),三相系统($P=3$)等等。含有两个相以上的系统,统称为多相系统。

6.1.1.3 独立组元(独立组分)

系统中每一个能单独分离出来并能独立存在的化学纯物质称为组元。例如在盐水溶液中, NaCl 和 H_2O 都是物质,因为它们都能分离出来并独立存在。而 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 等离子就不是物质,因为它们不能独立存在。

足以表示形成平衡系统中各相组成所需要的最少数目的物质(组元)称为独立组元。它的数目,称为独立组元数,以符号 C 表示。通常把具有 n 个独立组元的系统称为 n 元系统。按照独立组分数目的不同,可将系统分为单元系统($C=1$)、二元系统($C=2$)、三元系统($C=3$)等。有些教科书中把独立组元称为组元,要注意只有在特定条件下,独立组元和组元的含义才是相同的。在系统中如果不发生化学反应,则:

$$\text{独立组元数} = \text{物质数}$$

例如砂糖和砂子混在一起,不发生反应,则物质数为 2,独立组元数也是 2。盐水,也不发生化学反应,所以物质数为 2,独立组元数也是 2。

在系统中若存在化学反应,则每一个独立化学反应都要建立一个化学反应平衡关系式,就有一个化学反应平衡常数 K 。当体系中有 n 个物种(即 n 种物质),并且存在一个化学平衡,于是就有 $(n-1)$ 个物质的组成可以任意指定,余下一个物质的组成由化学平衡常数 K 来确定,不能任意改变了。所以,在一个体系中若发生一个独立的化学反应,则独立组元数就比物质数减少一个,用通式表示:

$$\text{独立组元数} = \text{物质数} - \text{独立化学平衡关系式数}$$

例如 CaCO_3 加热分解,存在下述反应:



三种物质在一定温度压力下建立平衡关系,有一个化学反应关系式,有一个独立的化学反应平衡常数。所以独立组元数 $= 3 - 1 = 2$ 。那么习惯上称这个系统为二元系统,可以在三种物质中任选两种作为独立组元。

如果一个系统中,同一相内存在一定的浓度关系,则独立组元数为:

独立组元数 = 物质数 - 独立的化学平衡关系式数 - 独立的浓度关系数

例如 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 分解为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{HCl}(\text{g})$ 达平衡的系统中, 因为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{HCl}(\text{g})$ 存在浓度关系 $n_{\text{HCl}} = n_{\text{NH}_3}$ (摩尔比为 1 : 1)。所以独立组元数 = $3 - 1 - 1 = 1$ 。必须注意, 只考虑同一相中的这种浓度关系。

对于硅酸盐系统来说, 通常以各氧化物作为系统的独立组元, 例如 CaO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 等等。而在研究一个复杂系统的局部时, 例如研究 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的高钙区, 即 $\text{CaO} \cdot 2\text{CaO}-\text{SiO}_2-12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 系统, 则将以较复杂的化合物 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为系统的独立组元。

6.1.1.4 自由度

在一定范围内, 可以任意改变而不引起旧相消失或新相产生的独立变量称为自由度, 平衡系统的自由度用 F 表示。这些变量主要指组成(即组分的浓度)、温度和压力等。一个系统中有几个独立变量就有几个自由度。

对于给定的相平衡系统, 在保持系统中相的数目和相的状态不发生变化的条件下, 并不是温度、压力、组分的浓度等所有的变量都可以任意改变。下面以水的相图为例讨论自由度的概念。

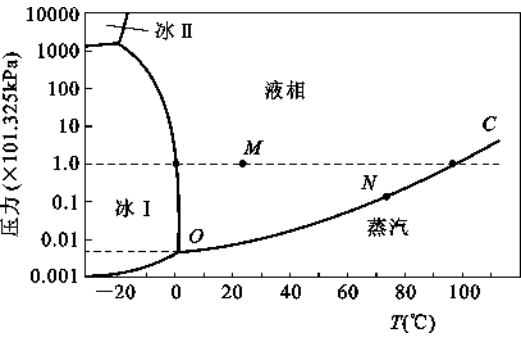


图 6.1 水的相图

图 6.1 为水的相图。当室温和大气压为 101.325kPa 时(图中 M 点), 只有一个液相。在一定范围内可以任意改变系统的温度和压力不会导致新相的产生或旧相的消失, 因此自由度 $F=2$ 。在 N 点, 系统有两个相, 水和蒸汽建立了平衡。若要使系统保持这两相平衡, 系统的压力就由温度确定或者温度由压力确定, 物系点必须在 OC 线上变化, 独立可变量只有一个, 即自由度 $F=1$ 。同样可以知道 O 点是水、汽、冰三相平衡点, 独立可变量为 0, 自由度

数 $F=0$ 。这里 $F=0$ 的意义是: 如欲维持冰、汽、水三相平衡, 则系统的温度压力都只能各为某一确定值(此处为 0.0099°C , 610.483Pa , 如果系统温度或压力改变, 则系统不能维持上述三相平衡, 必然引起旧相消失。 O 点称为三相点。

这里要补充说明一下, 三相点和通常所说的冰点(0°C , 101.325kPa)并不相同。通常水的冰点是暴露在空气中的冰水两相平衡的温度, 其中水已被空气中的各种气体(如 CO_2 、 O_2 、 N_2 等)所饱和, 而且气相总压是 101.325kPa , 因此体系已非单元体系了。由于空气中各种气体溶于水, 使得原单元体系的三相点温度降低 0.0024°C , 又由于压力从 610.483Pa 增大到 101.325kPa , 体系的三相点温度又降低 0.0075°C 。这两种效应就使三相点的温度从 0.0099°C 下降到通常水的冰点温度 0°C 。

按照自由度数可对系统进行分类, 自由度数等于零的系统, 叫做无变量系统($F=0$); 自由度数等于一的系统, 叫做单变量系统($F=1$); 自由度数等于二的系统, 叫做双变量系统($F=2$) 等等。

6.1.1.5 外界影响因素

影响系统平衡状态的外界因素包括: 温度、压力、电场、磁场、重力场等等。外界影响因素

的数目称为影响因素数,用符号 n 表示。因为在不同情况下,影响系统平衡状态的因素数目不同,所以 n 值要视具体情况而定。在一般情况下只考虑温度和压力对系统平衡状态的影响,即 $n=2$ 。

对于凝聚系统,由于在一定条件下并不具有足以觉察的蒸汽压,主要是液相和固相参加相平衡。系统本身没有或只有很少的气相,而外部压力实际是保持一定的,即在相变过程中压力保持常数,这样就可以不考虑压力对相平衡的影响。因此,影响凝聚系统平衡状态的外界影响因素主要是温度,即 $n=1$ 。需要指出的是,压力对陶瓷系统中相平衡的影响并不总是可以忽略不计的,在非常高的温度或在加压下研究系统时,压力必须作为变量予以考虑。

6.1.2 相律

吉布斯(W. Gibbs)根据前人的实验素材,用严谨的热力学作为工具,于 1876 年导出了多相平衡系统的普遍规律——相律。相律确定了多相平衡系统中,系统的自由度数(F)、独立组元数(C)、相数(P)和对系统的平衡状态能够发生影响的外界影响因素数(n)之间的关系。相律的数学表达式为

$$F = C - P + n \quad (6.1)$$

一般情况下,只考虑温度和压力对系统的平衡状态的影响,即 $n=2$,则相律表达式为

$$F = C - P + 2 \quad (6.2)$$

相律的数学表达式也可以直接推导出来,推导过程如下:

假设一个平衡系统中有 C 个组分、 P 个相,如果 C 个组分在每个相中都存在,那么对每一个相来讲,只要任意指定 $(C-1)$ 个组分的浓度就可以表示出该相中所有组分的浓度,因为余下的一个组分的浓度可以从 100 中减去 $(C-1)$ 个组分浓度之和即可求得。由于系统中有 P 个相,所以需要指定的浓度数总共有 $P(C-1)$ 个,这样才能确定体系中各相浓度。在平衡时,各相的温度、压力相同(其他外界条件不考虑),应再加上这两个变量。这样体系需要任意指定的变量数应为 $F = P(C-1) + 2$ 。但是这些变量还不全为独立变量,由热力学可知,平衡时每个组分在各相间的分配应满足平衡条件,即每个组分在各相中的化学位应该相等

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \cdots \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \cdots \mu_2^{(P)} \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_C^{(1)} &= \mu_C^{(2)} = \mu_C^{(3)} = \cdots \mu_C^{(P)} \end{aligned}$$

此处 $\mu_C^{(P)}$ 为第 C 个组分在第 P 个相中的化学位。这样,每一个化学位相等的关系式就相应地有一个浓度关系式,因此就应减少系统内一个独立变数。 C 个组分在 P 个相中总共有 $C(P-1)$ 个化学位相等的关系式。体系中总可变量数应减去这个关系式数目,即

$$F = P(C-1) + 2 - C(P-1) = C - P + 2$$

这就是式(6.2)所表示的 Gibbs 相律。

对于凝聚系统,仅需考虑温度的影响,即 $n=1$,此时相律的数学表达式为

$$F = C - P + 1 \quad (6.3)$$

由相律可知,系统中组分数 C 越多,则自由度 F 就越大;相数 P 越多,自由度 F 越小;自由度为零时,相数最大;相数最小时,自由度最大。应用相律可以很方便地确定平衡体系的自由度数目。

6.1.3 相平衡的研究方法

相图是在实验结果的基础上制作的,所以测量方法、测试的精度等都直接影响相图的准确性和可靠性。另一方面由于新的实验技术不断出现,试验精度逐步提高,对原有的相图应加以补充和修正。因此对已有相图要用发展的观点来看待,对不同作者发表的相图所存在的差异要进行科学的分析。

系统在发生相变时,由于结构发生了变化,必然要引起能量或物理化学性质的变化。对于凝聚系统的相平衡,其研究方法的实质,就是利用系统发生相变时的能量或物理化学性质的变化,用各种实验方法准确地测出相变时的温度,例如,对应于液相线和固相线温度,以及多晶转变、化合物的分解和形成等温度。

研究凝聚系统相平衡,有两种基本方法:动态法和静态法。

6.1.3.1 动态法

最普通的动态法是热分析法。这种方法主要是观察系统中的物质在加热和冷却过程中所发生的热效应。当系统以一定速度加热或冷却时,如系统中发生了某相变,则必然伴随吸热或放热的能量效应,测定此热效应产生的温度,即为相变发生的温度,常用的有加热或冷却(步冷)曲线法和差热分析法。此外还有热膨胀曲线法和电导(电阻)法。

(1) 加热或冷却(步冷)曲线法

这种方法是将一定组成的体系,均匀加热至完全熔融或加热完全溶解后,使之均匀冷却,测定体系在每一时刻下的温度。作出时间-温度曲线,这样的曲线称为加热曲线或步冷曲线。如果系统在均匀加热或冷却过程中不发生相变化,则温度的变化是均匀的,曲线是圆滑的;反之,若有相变化发生,则因有热效应产生,在曲线上必有突变和转折。曲线的转折程度与热效应的大小有关,相变时热效应小,曲线出现一个小的转折点;相变时热效应大,曲线上便会出现一个平台。

对于单一的化合物来说,转折处的温度就是它的熔点或凝固点,或者是其分解温度。对于混合物来说,加热时的情况就较复杂,可能是其中某一化合物的熔点,也可能是同别的化合物发生反应的反应点,因此用步冷曲线法较为合适。因为当系统从熔融状态冷却时,析出的晶相是有次序的,结晶能力大的先析出。因此,在相平衡的研究中,步冷曲线是重要的研究方法。但是,有些硅酸盐系统的过冷现象很显著,反而不及加热曲线所得结果好,所以应根据具体情况而选用不同的方法。

如图 6.2 为不同组成熔体的步冷曲线。纯物质的熔体冷却时,若无相变或其他反应发生,则步冷曲线是一条光滑曲线,但如果纯物质熔体在冷却过程中出现相变,则有热效应,热效应阻碍熔体进一步冷却。例如当熔体冷却到某温度时开始析晶,由于析晶而放出的热正好补偿了体系向外散失的热量,因此熔体温度保持恒定,结果步冷曲线发生转折出现水平线段如图 6.2 曲线 1 的 ab 线段。只有当析晶完毕,熔体全部转变为固相后,体系才能继续降温。如果是 $A-B$ 二元系统,那么在冷却曲线中会产生两个转折:当温度冷却到某温度时,首先析出 A 晶体,曲线出现第一个转折。其后体系温度继续下降,只是下降速度变慢。因为相变(放热)可以部分地补偿系统散失的热量,如图 6.2 中曲线 2 的 cd 线段。当温度继续下降到另一值时, A 和 B 两种晶体同时析出,曲线出现第二个转折。这时体系析晶放热正好补偿了其散失的热量使体系温度保持恒定,曲线出现水平线段,如图中曲线 2 的 de 线段。在 A 、 B 两种晶体完全析

出后系统的温度才能继续下降。

若 A-B 二元系统形成固溶体,冷却曲线不会出现水平线段,只是出现两个转折点,如图 6.2 中曲线 3 的 f 、 g 点。

图 6.3 示意地表示出一个具有不一致熔融化合物的二元相图是如何用步冷曲线法测定的。即根据系统中某些组成的配料从高温液态逐步冷却时得到的步冷曲线,以温度为纵坐标,组成为横坐标,将各组成的步冷曲线上的结晶开始温度、转熔温度和结晶终了温度分别连接起来,就可得到该系统的相图。

如果试验的组成点增加,可以提高相图的精度,采用加热曲线也可以获得同样的结果。有时加热曲线和冷却曲线配合使用,可提高试验结果的可靠性。

加热或冷却曲线方法简单,测定速度较快。但要求试样均匀,测温要快而准,对于相变迟缓的系统的测定,则准确性

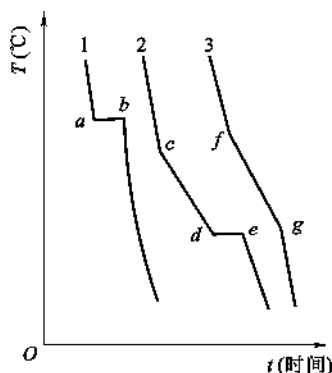


图 6.2 不同组成熔体的步冷曲线

- 1—纯物质熔体;
- 2—二元组成熔体;
- 3—二元固溶体

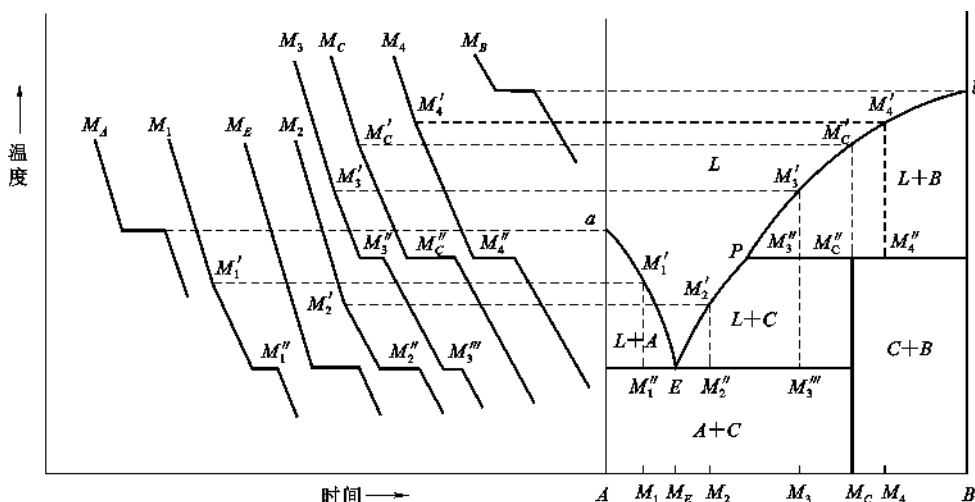


图 6.3 具有不一致熔融化合物的二元系统步冷曲线及相图

较差。尤其对相变时产生的热效应很小(例如多晶转变)的系统,在加热和冷却曲线上将不易观察出来。为了准确地测出这种相变过程的微小热效应,通常采用差热分析法。

(2) 差热分析(DTA)法

差热分析法的特点是灵敏度较高,能把系统中热效应甚小、用普通热偶已难以察觉的物理化学变化感觉出来。由于差热分析法对于加热过程中物质的脱水、分解、相变、氧化、还原、升华、熔融、晶格破坏及重建等物理化学现象都能精确地测定和记录,所以被广泛地应用于材料、地质、化工、冶金等各个部门的研究及生产之中。

差热分析装置的基本原理如图 6.4 所示。首先在 DTA 中用的是差热电偶,这种热偶是由二根普通热偶的冷端相互对接构成。其中冷端的二条铂丝(或镍铬丝)和检流计相连,而中间二条铂丝(或镍铬丝)则自相连接。 a 和 b 是差热电偶的两个热端,分别插入被测试样和标准试样内, A 和 B 是放在加热器中的用来盛装被测试样和标准试样的容器。作为标准试样

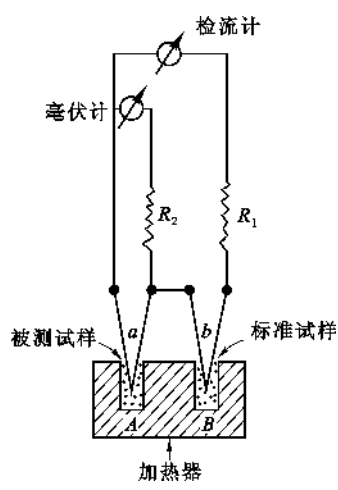


图 6.4 差热分析装置示意图

的物料,应是在所测定的温度范围内不发生任何热效应的物质。对于硅酸盐物质的分析,常常采用高温煅烧过的 Al_2O_3 作标准试样。

当加热器(电炉)均匀升温时,若检测试样无热效应产生,则试样和中性体升高的温度相同,于是两对差热电偶所产生的热电势相等,但因方向相反而抵消,检流计指针不发生偏转。当试样发生相变时,由于产生了热效应,试样和中性体之间的温度差破坏了热电势的平衡,使差热电偶中产生电流,此电流用光点检流计量得,检流计指针发生偏转,偏转的程度与热效应的大小相对应。显然放热和吸热效应使检流计的偏转方向不同,相应地将出现放热峰和吸热峰。毫伏计则用于记录系统的温度。

产生放热效应一般有以下几种情况:

① 不稳定变体转变为稳定变体的多晶转变现象;

② 无定形物质变成结晶物质;

③ 从不平衡介质中吸收气体(如氧化反应);

④ 某些不产生气体的固相反应(或在产生气体的条件下放热效应很大,因而超过气体的膨胀所吸收的热量时);

⑤ 由熔融态转变成晶态;

⑥ 微晶玻璃的核化过程。

产生吸热效应一般有以下几种情况:

① 矿物受热分解放出二氧化碳、水蒸气或其他气体;

② 由晶态转变为熔融态;

③ 可逆多晶转变等(一般是指从低温相转变成高温相)。

以系统的温度为横坐标,检流计读数为纵坐标,可以作出差热曲线(DTA 曲线)。在试样没有热效应时,曲线是平直形状;在有热效应时,曲线上则有谷(吸热峰)和峰(放热峰)出现。根据差热曲线上峰或谷的位置,可以判断试样中相变发生的温度。如图 6.5 为 ZrO_2 的差热曲线。

用差热分析法测定热效应时,加热升温速度要掌握适当,以保证结果的准确性。此外还应当注意:试样的形状和质量、粉料的颗粒度等等。

差热分析不仅可以用来准确地测出物质的相变温度,而且也可以用来鉴定未知矿物,因为每一矿物都具有一定的差热分析特征曲线。在研究相图中如果采用差热分析、X 光、显微镜等几种分析技术配合,将会获得更好的结果。

(3) 热膨胀曲线法

材料在相变时常伴随着体积变化(或长度变化)。如果测量试样长度 L 随温度变化的膨胀曲线,就可以通过曲线上的转折点找到相应的相变点,如图 6.6 所示。假如有一系列不同组成试样的膨胀曲线,就可以根据曲线转折点找到相图上一系列对应点,把相图上同类型的点

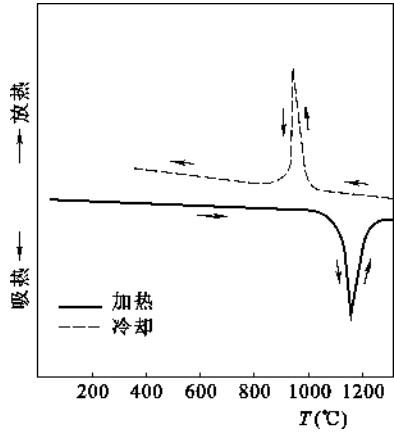


图 6.5 ZrO_2 的差热曲线

连结起来就得到相图。

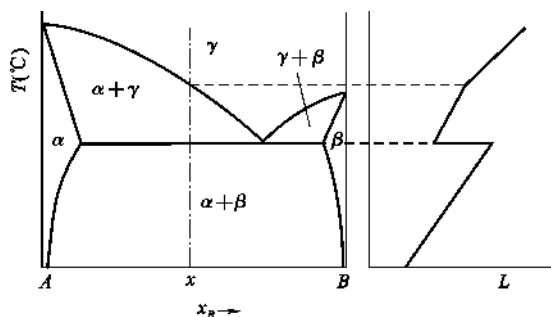


图 6.6 由热膨胀曲线测定相图示意图

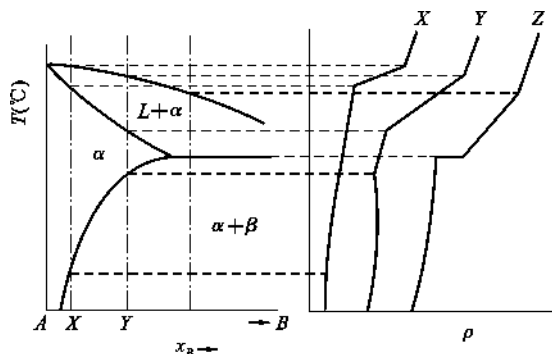


图 6.7 用电阻率随温度变化曲线测定相图

用热膨胀法研究相平衡时常出现过冷和过热现象,因此一般采用低速率加热和冷却以减少误差。用膨胀曲线测定固态相区的界限,特别是测定固态相变效果较好,所以常和差热分析配合使用。

(4) 电导(或电阻)法

物质在不同温度下的电阻率(或电导率)是不同的,在相变前后,物质的电阻率或电导率随温度变化的规律也不同。根据这个特点,测定不同配比试样的电阻率 ρ 随温度变化的曲线,然后根据曲线上转折点找出相图中对应点,如图 6.7 所示。另一方面,物质的电阻率还随其组成的不同而变化。固溶体中各组分比例不同,其电阻率也不同,而且呈非线性变化。当固溶体中某组分达饱和后,电阻率随系统组成的变化就不很明显,而且呈线性关系。根据这些特性也可以通过电阻率曲线推测固溶体的固溶度曲线。图 6.8 是电阻法测绘相图中固溶度曲线的示意图。

总之,动态法测绘相图,方法简单又不要求设备复杂,凡是相变时伴随的各种性能变化参数均可用来测绘相图。这个方法的缺点是对粘度大的材料很难达到平衡状态,因此存在较大误差。其次这个方法只能确定相变温度,不能确定相变物质的种类和数量。因此在实际工作中往往配合其他研究方法来测绘相图而不是单独使用。

6.1.3.2 静态法(即淬冷法)

在相变速度很慢或有相变滞后现象产生时,应用动态法常不易准确测定出真实的相变温度,而产生严重的误差。在这种情况下,用静态法(即淬冷法)则可以有效地克服这种困难。

淬冷法基本出发点是在室温下研究高温相平衡状态。淬冷法装置示意图如图 6.9 所示。其原理是将选定的具有不同组成的试样在一系列预定的温度下长时间加热、保温,使它们达到该温度下的平衡状态。然后将试样迅速投入水浴(油浴或汞浴)中淬冷。由于相变来不及进行,因而冷却后的试样就保存了高温下的平衡状态。把所得的淬冷试样进行显微镜或 X 射线物相分析,就可以确定相的数目及其性质随组成、淬冷温度而改变的关系。将测定结果记入图

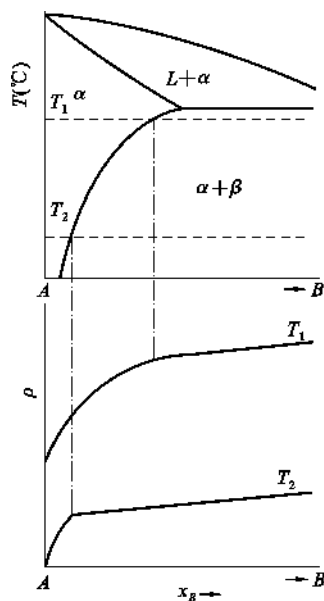


图 6.8 用电阻法测定相图中固溶度曲线示意图

中的对应位置上,即可绘制出相图。

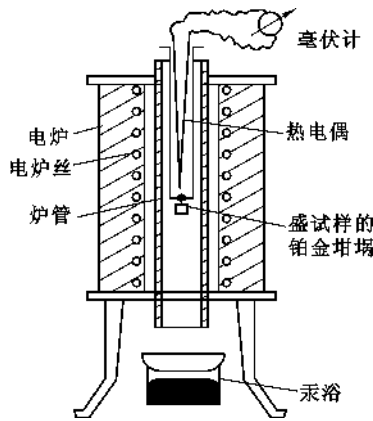


图 6.9 淬冷法装置示意图

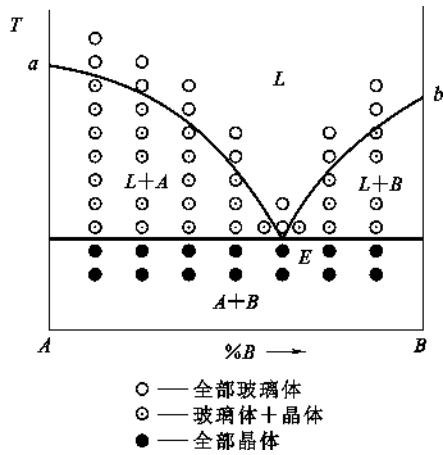


图 6.10 淬冷法测定相图示意图

如图 6.10 所示为由淬冷法测定 $A-B$ 二元系统相图示意图。在温度-组成图中有若干小圆圈,每个小圆圈都代表某种状态下的平衡试样,对这些平衡试样进行物相分析,其结果有如下几种情况:若试样全部为玻璃相(图中用 \bigcirc 表示),说明试样全部熔融为液相(淬冷后成为玻璃相)。这些试样对应的温度-组成点应在液相线以上的液相区(L 相区)内;若试样全部是 A 和 B 晶体(图中用 \bullet 表示),则这些试样的温度-组成点应在固相区(即 $A+B$ 相区)内;若试样有晶相也有玻璃相(图中用 \odot 表示),那么试样的温度-组成点必定是处于固液两相共存相区(即 $L+A$ 或 $L+B$ 相区)。因此通过对各试样的分析研究,确定相态、相种类和数量,最后就可以制出相图。

淬冷法对试样要求很严格,原料纯度及试样的均匀性都直接影响试验的准确性,因此原料越纯越好。

按设计配方要求准确配料,混合均匀后获得合乎要求的混合料。有时采用混合后熔化,然后冷却再磨细来制备混合料。为了确保混合料的均匀性,可采用多次重复操作最后获得理想的均一混合料。试验时取少量制备好的混合料 $0.1\sim 0.01\text{g}$ (试样少,易淬冷),放置在坩埚内(最好用铂金坩埚)。在炉内加热达到设置温度,恒温使试样达到平衡状态,然后将试样淬冷就可得到相分析用的试样。

在制备分析试样时,主要问题是如何判断试样是否已达平衡。硅酸盐材料因粘度大,到达平衡是很困难的,有时要持续相当长的时间才能达到平衡。一般采用相对平衡来缩短研究周期,具体办法是将第一次相分析的试样磨细再进行第二次相同条件的试验,只要延长保温时间即可。若延长保温时间的第二次试验,其相态没有发生进一步变化,就认为第一次试验条件下的试样已达平衡状态;若第二次试验结果,相态发生变化,则需进一步延长保温时间重复试验直到相邻两次试验的相态不发生变化为止。

淬冷试样的物相分析鉴定通常采用显微镜或 X 射线分析法或者两者配合使用。显微镜分析鉴别相态,是有效而方便的方法,但要求试验者有熟练的技能和经验才能获得满意的结果。必要的时候可以采用 X 射线衍射实验配合显微镜进行晶相的定性和定量分析,确定晶相的种类和数量,并进一步确定相区的范围和界限。

由于固溶体的晶格常数是随固溶度大小而变化的,当固溶度饱和时晶格常数达稳定值,因此可以利用这个特性测定相图中固溶体的固溶度曲线。如图 6.11 所示是采用 X 射线衍射测定晶格常数绘制相图中固溶度曲线示意图。由图可见每一温度下晶格常数随组成变化的曲线都有一个转折点,是固溶体的固溶度饱和点,如 a 、 b 、 c 。在相图上对应的是 a' 、 b' 、 c' 点,连接 $a'b'c'$ 就是固溶度曲线。

淬冷法研究相平衡简单、直观,可以用肉眼借助显微镜观察相态。对粘度较大的材料如硅酸盐材料的相平衡研究,一般采用淬冷法。淬冷法测定相变温度的准确程度相当高,但必须经过一系列的试验,先由温度间隔范围较宽试验起,然后逐步把间隔缩小,从而可得到精确的结果。此外,除了以同一组成的物质在不同温度下做试验外,还应该取不同组成的物质在同一温度下做试验。因此此法的工作量相当大,而且对于某些相变速度特别快的系统,淬冷有时也难以阻止降温过程中发生新的相变。

淬冷过程中能否很好地保存高温下的状态,往往成为试验是否成功的关键。近年来由于实验技术的迅速发展,已经能用高温 X 射线衍射仪、高温显微镜以及其他高温技术直接研究高温下的相平衡关系。这大大促进了相平衡的研究,提高了相图的准确性和可靠性。

6.1.4 应用相图时需注意的几个问题

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,因而它对于从事材料科学研究以及解决实际问题,如:实际生产中确定配料范围、选择工艺制度、预计产品性能等具有重要的理论指导意义。但应注意的是:实际生产过程与相图所表示的平衡过程是有差别的。造成这些差别的原因是:首先,相图所反映的都是热力学平衡状态,即一个不再随时间而发生变化的状态。系统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°C 的水中结晶出冰,显然比从高温 SiO_2 熔体中结晶方石英要快得多。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。硅酸盐是一种固体材料,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,硅酸盐系统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。因此,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

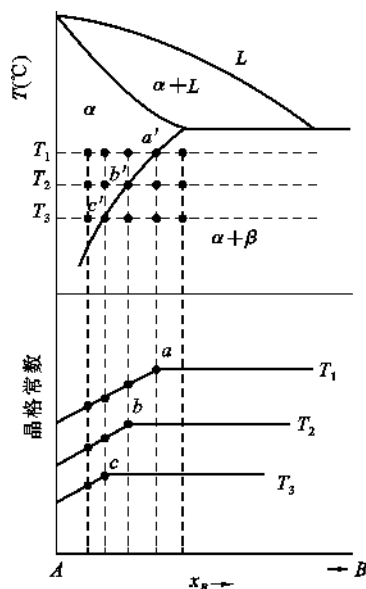


图 6.11 用 X 射线测定晶格常数
绘制相图中固溶度曲线

够慢,由于多晶转变的困难,往往不是转变为低温下稳定的 α -鳞石英、 α -石英和 β -石英,而是转变为介稳态的 β -方石英。 α -鳞石英也有类似现象,冷却时往往直接转变为介稳态的 β -鳞石英和 γ -鳞石英,而不是热力学稳定态的 α -石英和 β -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,我们利用硅酸盐相图分析实际问题时,必须加以充分注意。需要说明的是,介稳态的出现不一定都是不利的。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 β - 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,都是我们创造动力学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,即从动力学来讲,又在一定程度上是稳定的,所以称为介稳态,而非不稳态。

其次,相图是根据实验结果绘制出来的,但实验时多采用将系统升至高温再平衡冷却的方法,而实际生产则是由低温到高温的过程,并且相图是用纯组分做实验,而实际生产中所用的原料都含有杂质。因此,必须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。

6.2 单元系统

在单元系统中所研究的对象只有一种纯物质,即独立组分数 $C=1$,根据相律

$$F = C - P + 2 = 3 - P$$

当 $P_{\min}=1$ 时, $F_{\max}=2$; $F_{\min}=0$ 时, $P_{\max}=3$ 。可见,单元系统中平衡共存的相数最多为3;在三相平衡共存时系统是无变量的(即 $F=0$)。因为系统中的相数最小值为1,所以单元系统自由度最大是2。

由于单元系统各相中,只有一种纯物质,组成是不变的,所以自由度数为2,表明两个独立变量是温度和压力。如果把这两个变量确定下来,系统的状态就可以完全确定。因此,可以用温度和压力作坐标的平面图($T \sim p$ 图)来表示单元系统的相图。由于相图上的每一个点都对应着系统的某一个状态,因此相图上的每一个点亦称为状态点。

6.2.1 具有多晶转变的单元系统相图

图6.12是具有多晶转变的某单元系统相图。每一种晶型在相图上都有它自己的相区,图上也表示了若干划分这些相区的单变量平衡曲线和若干三相点。凡是稳定的相平衡在图上都用实线表示,而虚线则表示介稳相平衡。

6.2.1.1 相图中点、线、区域的含意

(1) 稳定的相平衡(实线)

该系统中的物质在固态时有两种晶型 α 和 β , α -晶型在较高的温度范围内稳定,称为高温稳定型; β -晶型在较低的温度范围内稳定,称为低温稳定型。此外,还有液相和气相,共有四相。每一相都有各自的相区,因此,图6.12中共有4个单相区 FCD 是液相区, ABE 是 β -晶型的相区, $EBCF$ 是 α -晶型的相区,在 $ABCD$ 以下是气相的相区。在单相区内,相数 $P=1$,自由度 $F=3-P=2$,即在各单相区范围内,温度和压力均可自由改变。

划分这些相区的曲线是两相平衡共存的单变量平衡曲线。在 CD 线上液相和气相两相平衡共存,是液相的蒸发曲线; BC 线上 α -晶型和气相两相平衡共存,是 α -晶型的升华曲线; AB

线上 β -晶型和气相两相平衡共存,是 β -晶型的升华曲线; CF 线上 α -晶型和液相两相平衡共存,是 α -晶型的熔融曲线;在 BE 线上 α -晶型和 β -晶型两相平衡共存,是两种晶型之间的多晶转变曲线。由于在这些线上是两相平衡共存, $P=2$,根据相律 $F=3-P=1$,所以在线上温度和压力两个变量中只有一个是独立可变的。

图 6.12 中 B 和 C 两点为三相平衡共存的点,是三相点。在 B 点上平衡并存的是 α -晶型、 β -晶型和气相,是多晶转变点;在 C 点上平衡共存的是 α -晶型、液相和气相,是 α -晶型的熔点。由于在点上是三相平衡共存, $P=3$,则 $F=0$,故单元系统中的三相点是无变量点。即要维持三相平衡共存,必须严格保持温度和压力不变,否则就会有相的消失。

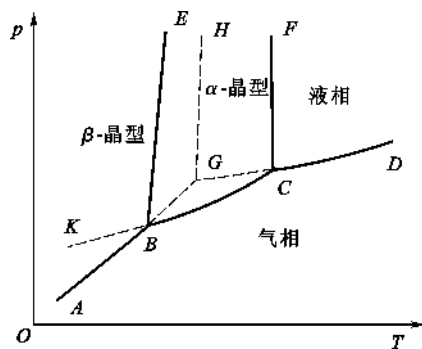


图 6.12 具有多晶转变的单元系统相图

(2) 介稳的相平衡(虚线)

图 6.12 中用虚线表示各介稳状态, $FCGH$ 是过冷液体的介稳状态区, $EBGH$ 是过热 β -晶型的介稳相区, EBK 是过冷 α -晶型的介稳相区。各介稳相区是由介稳单变量曲线划分开的。这些单变量平衡曲线中, BK 是过冷 α -晶型的升华曲线, BG 是过热 β -晶型的升华曲线, CG 是过冷液相的蒸发曲线, GH 是过热 β -晶型的熔融曲线。 G 点是过热 β -晶型、过冷液相和蒸气三相平衡共存的介稳的三相点,在这点上过热 β -晶型与过冷液相蒸气压相等,因此这点实际是过热 β -晶型的熔点。

上述这些过热晶体、过冷晶体或过冷液体都是介稳相。当系统处于能从一个相转变为另一相的条件下,由于某种原因(例如快速加热或快速冷却),这种转变并不发生而出现了延滞转变的现象,从而使某一相在它稳定存在的范围之外并不转变成新条件下的稳定相而继续保持了原有状态,这样的相称为介稳相。这里介稳包含了两方面的含意:一方面在新条件下的介稳相只要适当控制条件可以长时间存在而不发生相变;另一方面,介稳相与相应条件下的稳定相比含有较高的能量,因此,它存在着自发转变成稳定相的趋势,而且这种转变是不可逆的。

6.2.1.2 相图的特点

通过对以上各条线、各个点的分析可以看出,在单元系统相图中:

(1) 晶体的升华曲线(或延长线)与液体的蒸发曲线(或延长线)的交点是该晶体的熔点,如 C 点是 α -晶型的熔点, G 点是 β -晶型的熔点。

(2) 两种晶型的升华曲线的交点是两种晶型的多晶转变点。如 B 点是 α -晶型和 β -晶型的多晶转变点。

(3) 在同一温度下,蒸气压低的相较稳定。如在同一温度下表示介稳平衡的虚线在表示稳定平衡的实线上方,其蒸气压较高。

(4) 交汇于三相点的三条平衡曲线互相之间的位置遵循下面两条准则:

① 每条曲线越过三相点的延长线必定在另外两条曲线之间。

② 同一温度时,在三相点附近比容差最大的两相之间的单变量曲线或其介稳延长线居中间位置。

据此,对固-液-气的三相点来讲,只有两种排列方式,如图 6.13 和图 6.14 所示。第一种情况(图 6.13),固体比容大于液体的比容(熔化时体积收缩)。所以液体和蒸汽的比容差最

大。因此液体蒸发曲线或它的延长线必定是在另外两条曲线中间。在三相点附近作一等温线(垂直于温度轴的线)就可以很清楚地看出这种结果。同样,第二种情况(图 6.14),固体比容小于液体的比容(熔化时体积膨胀),其固体升华曲线处于另外两条曲线之间。其实这两个图的主要区别在于固-液平衡的熔融曲线 OC 倾斜方向不同。图 6.14 中 OC 线远离压力轴向右倾斜,表示压力增大时熔点升高,大多数物质熔化时体积膨胀,因此属于这种情况,统称为疏型物质;图 6.13 中, OC 线向左倾斜,表示熔点随压力增加而降低,冰、铋、镓、锗、三氯化铁等少数物质属于这种情况,它们熔化时体积收缩,统称为水型物质。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。图 6.13 中三相点 O 代表固体能够存在的最高温度,因为固-液曲线是向低温方向倾斜。图 6.14 中三相点 O 代表液相作为稳定相而存在的最低温度。

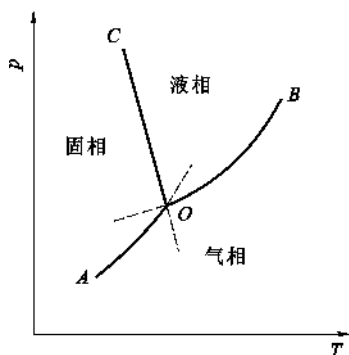


图 6.13 固相比容大于液相比容时
两相平衡曲线相互位置

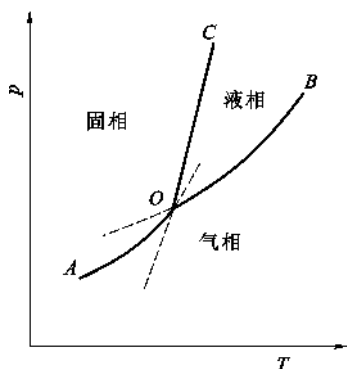


图 6.14 固相比容小于液相比容时
两相平衡曲线相互位置

关于两相平衡曲线的斜率可以应用热力学中克拉贝龙-克劳修斯(Clapeyron-Clausius)方程式确定。克-克方程式为:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V} \quad (6.4)$$

式中 P ——压力;

T ——热力学温度;

ΔH ——相变热效应;

ΔV ——相变前后的体积变化。

根据此方程式来讨论一下升华、蒸发、熔融三条平衡曲线的斜率:

在升华的情况下,方程式右方都是正值(吸热为正, $V_{\text{气}} > V_{\text{固}}$);

在蒸发的情况下,方程式右方也都是正值(吸热为正, $V_{\text{气}} > V_{\text{液}}$);

对于同一物质来说肯定有 $\Delta H_{\text{升华}} > \Delta H_{\text{蒸发}}$, 所以必有 $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{升}} > \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{蒸}}$

在熔融的情况下 ΔV 很小, 所以斜率一定很大, 于是有

$$\left|\frac{dp}{dT}\right|_{\text{熔}} > \left|\frac{dp}{dT}\right|_{\text{升}} > \left|\frac{dp}{dT}\right|_{\text{蒸}}$$

这就证明了平衡曲线位置排列规律。

用克-克方程也可定量地解释冰为什么随压力升高而熔点下降。把方程改写为

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H}$$

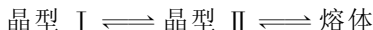
这里 $\Delta V = V_{\text{水}} - V_{\text{冰}}$, 因为 $V_{\text{冰}} > V_{\text{水}}$, 故 $\Delta V < 0$, 所以 $\frac{dT}{dp} < 0$ 。即若 p 升高, 则熔点 T 下降。

克-克方程式适用于单元系统任何两相平衡, 如液-气平衡、固-气平衡、固-液平衡和多晶转变平衡等。

6.2.1.3 可逆与不可逆多晶转变

多晶转变根据其进行的方向是否可逆, 分为可逆的转变和不可逆的转变两种类型。可逆转变又称为双向转变, 不可逆转变称为单向转变。图 6.12 所示的单元系统中, α -晶型与 β -晶型之间的转变就是可逆的, 因为 β -晶型加热到转变温度会转变成 α -晶型; 而高温稳定的 α -晶型冷却到转变温度又会转变成 β -晶型。为便于分析, 现将这种类型的相图表示于图 6.15 中。

图 6.15 中点 1 是过热的晶型 I 的升华曲线与过冷的熔体蒸发曲线的交点, 因此点 1 是晶型 I 的熔点, 它所对应的温度为 T_1 ; 点 2 是晶型 II 的熔点, 对应的温度为 T_2 ; 点 3 是晶型 I 和晶型 II 之间的多晶转变点, 其温度为 T_3 。忽略压力对熔点和转变点的影响, 将晶型 I 加热到 T_3 时, 即转变成晶型 II; 从高温冷却时, 晶型 II 又可在 T_3 温度转变为晶型 I。若晶型 I 转变为晶型 II 后再继续升高温度到 T_2 以上时, 晶相将消失而变为熔体。可用下式表示



这是由于在低于 T_3 温度时, 晶型 I 是稳定的, 晶型 II 是介稳的; 而当温度高于 T_3 时, 晶型 II 是稳定的, 晶型 I 是介稳的。根据热力学定律可知介稳的晶型要自发地转变成稳定的晶型。因此晶型 I 和晶型 II 之间的转变是可逆的(双向的)。由图 6.15 可以看出, 这类相图的特点是

多晶转变的温度低于两种晶型的熔点。

SiO_2 的各种变体之间的转变大部分属于这种类型。

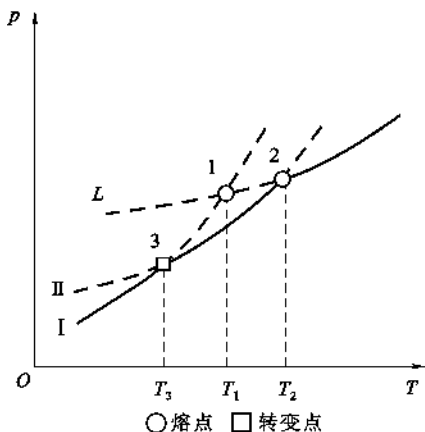


图 6.15 具有可逆多晶转变的单元系统相图

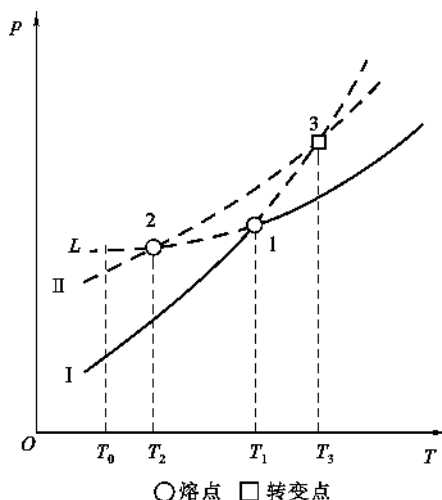
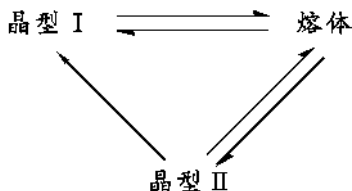


图 6.16 具有不可逆多晶转变的单元系统相图

图 6.16 是具有不可逆多晶转变物质的单元系统相图。图中点 1 是晶型 I 的熔点, 点 2 是晶型 II 的熔点, 点 3 是晶型 I 和晶型 II 的升华曲线延长线的交点, 是多晶转变点。然而这个三相点实际是得不到的, 因为晶体不能过热而超过其熔点, 即没有超过熔点的过热态。

由于晶型 II 的蒸气压不论在高温还是低温阶段都比晶型 I 的蒸气压高, 因此晶型 II 处于

介稳状态,随时都有向晶型 I 转变的倾向。加热晶型 I 到 T_1 温度,晶相熔融成为熔体,熔体冷却到 T_1 温度又结晶成为晶型 I。要获得晶型 II,必须使熔体过冷,而不能直接加热晶型 I 得到。可用下式表示



即晶型 I 和晶型 II 之间的转变是不可逆的(单向的),晶型 I 和熔体之间的转变才是可逆的。从图 6.16 可以看出,这类的相图有这样的特点:多晶转变的温度高于两种晶型的熔点。

虽然系统处于介稳状态时具有的能量比较高,有自发地降低自身的能量向稳定态转变的倾向,但实践证明,这种转变过程有时不是直接完成的,它先要依次经过中间的介稳状态,最后才变为在该温度下的稳定状态,这个规律称为阶段转变定律。例如:在图 6.16 中选择某一个任意的温度 T_x ,在此温度时,真正稳定的应该具有最小蒸气压的晶型 I,但是,在 T_x 温度结晶时,并不是从过冷液体中直接结晶出晶型 I,而是先结晶出处于介稳状态的晶型 II,最后才由晶型 II 转变成相同温度下的稳定晶型 I。如果晶型 II 变成晶型 I 的转变速度很快,则立即形成真正稳定的晶型 I;反之,如果晶型 II 变成晶型 I 的转变速度很慢,则晶型 II 来不及在冷却速度很快的过程中转变成晶型 I 而被过冷,并在常温下保持在介稳状态。这也就是在硅砖中常含有鳞石英和方石英等介稳相,在硅酸盐水泥熟料中含有 β - C_2S 的原因。

6.2.2 单元系统专业相图

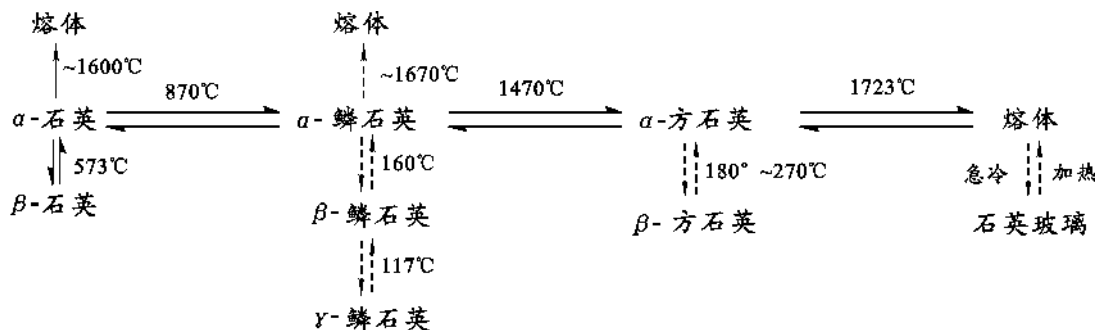
6.2.2.1 SiO_2 系统相图

二氧化硅(SiO_2)是具有多晶转变的典型氧化物,在自然界分布极广。它的存在形态很多,以原生状态存在的有水晶、脉石英、玛瑙,以次生状态存在的则有砂岩、蛋白石、玉髓、燧石等。此外,尚有变质作用的产物如石英岩等。

SiO_2 在工业上应用极为广泛。石英砂是玻璃、陶瓷、耐火材料工业的基本原料,特别是在熔制玻璃和生产硅质耐火材料中用量更大。石英玻璃可做光学仪器,也可做耐高温、化学稳定性良好的石英坩埚。以鳞石英为主晶相的硅砖是一种重要的耐高温材料,用于冶金和玻璃工业。 β -石英可做压电晶体用在各种换能器上,而透明的水晶可用来制造紫外光谱仪棱镜、补色器、压电元件等。正因为其用途广泛,所以 SiO_2 的单元相图是一个被仔细研究过的比较成熟的一个相图,它对上述各种材料的制备和使用有着重要的指导作用。

(1) SiO_2 的多晶转变

二氧化硅 SiO_2 的一个最重要的性质,就是它具有复杂的多晶转变。实验证明,在常压和有矿化剂(或杂质)存在条件下,二氧化硅(SiO_2)有 7 种晶型,可分为 3 个系列,即石英、鳞石英和方石英系列。每个系列中又有高温型变体和低温型变体,即 α 、 β -石英, α 、 β 、 γ -鳞石英, α 、 β -方石英。各 SiO_2 变体间的转变关系如下,箭头的虚、实线与图 6.17 的单变量平衡曲线相对应:



根据多晶转变的速度和转变时晶体结构发生变化的不同,可以将 SiO_2 变体之间的转变分成两类:

① 一级变体间的转变

不同系列如石英、鳞石英、方石英和熔体之间的相互转变,这种转变是各高温型态的相互转变。由于各变体的结构差别显著,故转变时要破坏原有结构,形成新的结构,即发生重建性的转变,转变速度非常缓慢。此外,这种转变通常是由晶体的表面开始逐渐向内部进行的。因此,必须在转变温度下,保持相当长的时间才能实现这种转变。要使转变加快,必须加入矿化剂。

由于这类转变速度缓慢,所以高温型的 SiO_2 变体,经常以介稳状态在常温下存在,而不发生转变。

② 二级变体间的转变

为同系列中的 α 、 β 、 γ 形态之间的转变,也称高低温型转变。各变体在结构上差别不大,转变时不必打开结合键,只是原子的位置发生位移和 Si—O—Si 键角稍有变化,即发生位移性转变,转变速度迅速,而且是可逆的;转变在一个确定的温度下,于全部晶体内发生。

必须指出,根据精确的测定表明,位移性转变的突变点并不存在,观察到的常是一种持续的转变,而且是在较低的温度下已开始转化。加热时和冷却时的转变情况也有差别,存在滞后现象,即加热时的转变结束温度比冷却时的转变开始温度稍高些。这些情况是因为晶体结构中存在缺陷而造成的。每一转变,先形成晶核,缺陷对形成晶核是有利的,它降低了转变温度。由于低温到高温和高温到低温两种转变的晶核形成情况有差别,所以才形成滞后现象。晶体原有缺陷程度较大时,晶核形成的阻力较小,因而上述滞后宽度的差别也较小。转化温度范围则是由粉末中不同颗粒的转变情况不同而引起的。因此,随着结构完整程度的提高,转变温度也升高,转变温度范围缩小,但滞后宽度增大。

物质在发生多晶转变时,由于其内部结构发生了变化,所以必然伴随着体积的变化。对于 SiO_2 这种效应尤为显著,这在硅酸盐材料制造使用过程中需特别注意。表 6.1 列出了 SiO_2 多晶转变时体积变化的理论计算值,(+)值表示膨胀,(—)值表示收缩。从表 6.1 看出两种类型的多晶转变中,一级变体间的转变以 α -石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英时体积变化最大;二级变体间的转变以方石英变体间体积变化最大,而鳞石英变体间的变化最小。但须指出,重建性的转变体积变化虽大,但由于转变速度缓慢,时间长,所以在实际生产中的正常加热或冷却速度下,体系温度变化速度快于多晶转变速度,因此往往转变来不及发生就偏离转变温度,致使体积效应不明显或者根本不存在,因而对制品不会产生破坏作用。但是发生位移性转变的体积变化虽小,但由于转变速度快,时间短,在实际生产中,转变速度快于体系温度变化速度,这样多晶转

变体积效应比较突出,对制品会产生破坏作用。例如在升温 and 降温过程中控制不当,往往使制品开裂,成为影响制品质量或影响窑炉寿命的重要因素。

表 6.1 SiO₂ 多晶转变时的体积变化理论计算值

一级变体间的转变	计算采取 的温度(℃)	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(℃)	在该温度下转变时 的体积效应(%)
α -石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	1000	+16.0	β -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英	573	+0.82
α -石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	+15.4	γ -鳞石英 $\rightarrow\beta$ -鳞石英	117	+0.2
α -石英 \rightarrow 石英玻璃	1000	+15.5	β -鳞石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	163	+0.2
石英玻璃 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	-0.9	β -方石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	150	+2.8

近年来,随着高压实验技术的进步又相继发现了新的二氧化硅变体,如杰石英(Keatite)、柯石英(Coesite)和超石英(Stishovite)等。它们是以发现者的名字来命名的,在一定的温度和压力下可以互相转变。因此,SiO₂ 系统是具有复杂多晶转变的单元系统。

下面主要介绍常压下有矿化剂存在时 SiO₂ 系统的相平衡。

(2) SiO₂ 的相平衡

芬奈(Fenner)研究了 SiO₂ 各变体间的相互转变情况,并作出了 SiO₂ 的相图。芬奈是在长时间地加热细粉碎的石英,并且加有矿化剂钨酸钠 Na₂WO₄ · H₂O 的情况下对 SiO₂ 进行相平衡研究的。

芬奈给出的 SiO₂ 系统相图如图 6.17 所示。斯契克(H. L. Schick)估计 SiO₂ 在 101.325kPa 的空气中,1727℃ 时的分压为 0.101325Pa,3327℃ 时才达到 101.325kPa。说明 SiO₂ 蒸气压极小,所以图中的纵轴不表示实际压力数值,画出来的曲线仅表示在温度变化时压力变化的趋势。此外,只在有微量杂离子存在时才形成鳞石英,也就是说,纯 SiO₂ 多晶转变时,没有转变成鳞石英的过程。对于纯 SiO₂ 系统石英-方石英的转变温度是 1025℃。

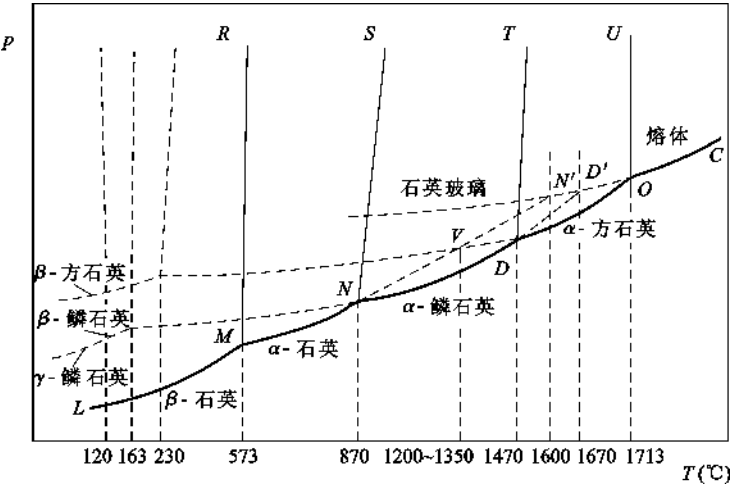


图 6.17 SiO₂ 相图

由 SiO₂ 相图可见,忽略压力的影响,在 573℃ 以下,只有 β-石英是热力学稳定的变体,这说明在自然界或在低温时最常见的是 β-石英。当温度达到 573℃ 时,β-石英很快地转变为 α-石英。α-石英继续加热到 870℃ 应转变为 α-鳞石英,但因这一类转变速度较慢,当加热速度较

快时,就可能过热,到 1600°C 时熔融。如果加热速度慢,使在平衡条件下转变, α -石英就转变为 α -鳞石英,且稳定的温度一直可达到 1470°C 。同样,按平衡条件 α -鳞石英在 1470°C 将转变为 α -方石英,否则也将过热,在 1670°C 熔融。不论是 α -鳞石英,还是 α -方石英,当冷却速度不够慢时,都将按不平衡条件转化为它们自身的低温形态,这些低温形态(β -鳞石英、 γ -鳞石英、 β -方石英)虽处于介稳状态,但由于它们转变为稳定状态的速度极慢,因此仍能长期保持自己的形态。

SiO_2 的实际多晶转变过程并不完全遵循 SiO_2 相图中的变化。例如制造硅砖时, β -石英在加热过程中,并不按顺序地依次变为 α -石英, α -鳞石英,再转变为 α -方石英,而是在 $1200\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 时,直接从 α -石英转变为方石英的中间介稳状态(称偏方石英)。特别是不加矿化剂时, α -石英先转变为偏方石英,后变为 α -方石英。只有在矿化剂存在时,进一步加热至 $1400\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 时,介稳的方石英才转变为 α -鳞石英,然后在 1470°C 以上再转变为 α -方石英。这种实际转变过程与相图的偏差,是由于 α -石英变为 α -鳞石英的速度很慢引起的。从结晶化学观点来看,则可以从 SiO_2 各变体的结构特点得到解释。由于石英与方石英的结构较之石英与鳞石英的结构更为相似,所以石英转变为方石英时不需要硅氧四面体围绕对称轴对着另一个四面体回转,而为了获得鳞石英的结构,这种回转则是必需的。显然,前一种转变速度要快得多。因此,在 SiO_2 的实际多晶转变过程中有偏方石英产生。由此可知,相图中的规律是从热力学平衡角度来推导和考虑问题的,它只考虑转变过程的方向和限度,而不考虑过程的动力学速度问题,在实际转变过程上的差异正是由此引起的,这在应用相图时必须注意。

(3) SiO_2 相图的实际应用

① 硅质耐火材料的制备

SiO_2 相图在实际生产上有着重要的实用意义,硅质耐火材料的生产和使用就是一例。硅砖是由 $97\%\sim 98\%$ 天然石英或砂岩与 $2\%\sim 3\%$ 的 CaO ,分别粉碎成一定颗粒级配,混合成型,经高温烧成。根据相图和表 6.1 所列 SiO_2 多晶转变时的体积变化可知,在各 SiO_2 变体的高低温型的转变中,方石英之间的体积变化最为剧烈(2.8%),石英次之(0.82%),而鳞石英之间的体积变化最微弱(0.2%)。因此,为了获得稳定的致密硅砖制品,就希望硅砖中应有尽可能多的鳞石英,而方石英晶体越少越好。这也就是硅砖烧成过程的实质所在。因此,根据 SiO_2 相图可以确定为此目的所必需的合理烧成温度和烧成制度(升温 and 冷却曲线)。例如为了防止制品“爆裂”,在接近 β -石英转变为 α -石英的温度范围(573°C)和 α -石英转变为介稳的偏方石英的温度范围($1200\sim 1350^{\circ}\text{C}$)等,必须谨慎控制升温 and 降温速度。此外,为了缓冲由于 α -石英转变为偏方石英时所伴随的巨大体积效应所产生的应力,故在硅砖生产上往往加入少量矿化剂(杂质),如 Fe 、 Mn 、 Ca 的氧化物,使之在 1000°C 左右先产生一定量的液相($5\%\sim 7\%$),以促进 α -石英转变为 α -鳞石英。铁的氧化物之所以能促进石英的转化,是因为方石英在易熔的铁硅酸盐中的溶解度比鳞石英的大,所以在硅砖烧成过程中石英和方石英不断溶解,而鳞石英不断从液相中析出。

硅砖常用作冶金炉、玻璃或陶瓷窑炉的窑顶或胸墙的砌筑材料,尽管在硅砖生产中采取了各种措施促使鳞石英的生成,但硅砖中总还会残存一部分方石英。由于残留方石英的多晶转变,常会引起窑炉砌砖炸裂。因此,在使用有硅质耐火材料砌筑的新窑点火时,应根据 SiO_2 相图来制定合理的烘炉升温制度,以防止砌砖炸裂。

综上所述,根据 SiO_2 相图,对硅质耐火材料的制备和使用可得出如下几条原则:

- (a) 根据降温 and 升温时的体积变化,选定以磷石英为主晶相,烧成温度在 $870\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 之间选择一恰当温度,一般取中间偏高,并应有较长的保温期和加矿化剂以保证充分磷石英化。
- (b) 烧成之后降温可以加快,使其按 α -磷石英 $\rightarrow\beta$ -磷石英 $\rightarrow\gamma$ -磷石英变化。
- (c) 在使用时,烤窑过程中应在 120°C 、 163°C 、 230°C 、 573°C 均有所注意,要缓慢进行。在 573°C 以后可加快升温速度。
- (d) 该种材料在 $870\sim 1470^{\circ}\text{C}$ 温度范围内使用较为适宜。

② 对压电材料制备的指导作用

在 32 个点群中,凡是具有对称中心的没有压电性,而没有对称中心的有压电性。通过 X 射线结构分析得知 α -方石英的点群是 $O_h=m3m$ (即 $3L_4^4L_6^36L^29PC$)。 β -石英的点群是 $D_3=32$ (即 L^33L^2)。显然, α -方石英有对称中心,而 β -石英没有对称中心,因而 β -石英具有压电性。

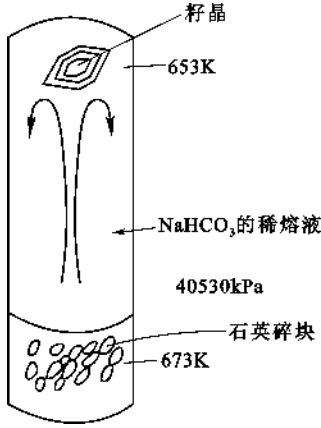
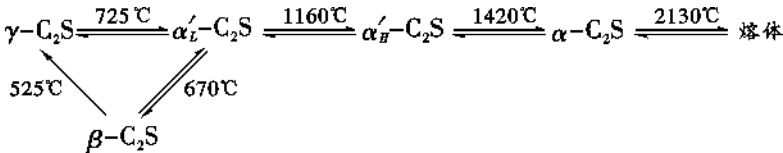


图 6.18 水热合成法制备 SiO_2 单晶装置示意图

制备 SiO_2 单晶,一种方法是采用恰克洛斯基法(即提拉法)。该方法是将 SiO_2 熔融,在 1713°C 附近提拉籽晶,根据相图,这样得到的必是 α -方石英。如果按一般冷却速度降温,得到的最后产物是 β -方石英。虽然 β -方石英的点群符号是 $D_2=222$ (即 $3L^2$),应具有压电性,但由于 α -方石英到 β -方石英的转变过程伴随有较大的体积变化($\Delta V=2.8\%$),在降温过程必然很容易开裂。而且从相图看到 β -方石英在室温下毕竟是一种亚稳相,从热力学的角度看它最终是要转变为最稳定的相—— β -石英的。所以从各方面考虑,不采用恰克洛斯基方法来制备单晶,而是利用水热合成的方法直接培养 β -石英。水热合成法示意图如图 6.18,将石英的籽晶挂在高压釜上端保持温度在 380°C 左右,底部是无定形二氧化硅石英碎块,保持温度在 400°C 左右。整个高压釜内压力是 40530kPa 并充有稀 NaHCO_3 溶液。由于底部温度高又是无定形二氧化硅,所以溶解度大,这些溶解了的 SiO_2 随着上下温差所造成的热对流上升到上部,在上部由于温度低,溶解度减少出现过饱和,于是在籽晶周围生长,长大成一块大的 SiO_2 单晶。由于温度是在 573°C 以下进行(虽然压力是 40530kPa ,但 α -石英和 β -石英的转变曲线几乎是直立的,而且是向高温方向偏斜),所以生长出的单晶一定是 β -石英,具有良好压电性能并且是常温下热力学最稳定的相。

6.2.2.2 C_2S 系统相图

硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$,缩写为 C_2S)是硅酸盐水泥熟料中重要的矿物组成之一,其多晶转变对水泥生产具有重要的指导意义。同时在碱性矿渣及石灰质耐火材料中都含有大量的 C_2S 。过去一般认为 C_2S 有四种晶型 α - C_2S 、 α' - C_2S 、 β - C_2S 、 γ - C_2S ,后来发现 α' - C_2S 有高温(α_H - C_2S)和低温(α_L - C_2S)两种晶型,其相互转变温度约为 1160°C ,故 C_2S 有 α 、 α_H 、 α_L 、 β 和 γ 五种晶型。常温下的稳定相是 γ - C_2S ,介稳相是 β - C_2S 。 C_2S 的各种晶型之间的转变关系如下:



可以看出,加热时多晶转变的顺序是: $\gamma\text{-C}_2\text{S}\rightarrow\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}\rightarrow\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}\rightarrow\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 。但冷却时多晶

转变的顺序是 $\alpha\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha_H'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha_L'\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \beta\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 平衡冷却时在 725°C 可以转变为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。但通常是过冷到 670°C 左右转变为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 。这是由于 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 在结构和性质上非常相近,转变更容易,而 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 则相差较大的缘故(见表 6.2)。

表 6.2 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 结构及特性

晶 型	结构类型	单位晶胞轴长	X 射线特征谱线	密度(g/cm^3)	N_0	N_p
$\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$	与低温型 K_2SO_4 结构相似(略有变形)	$a=18.80$ $b=11.07$ $c=6.85$	$d=2.78, 2.76, 2.72$	3.14	1.737 ^①	1.715 ^①
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	与低温型 K_2SO_4 结构相似(略有变形)	$a=9.28$ $b=5.48$ $c=6.76$	$d=2.778, 2.740, 2.607$	3.20	1.735	1.717
$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	橄榄石结构	$a=5.091$ $b=6.782$ $c=11.371$	$d=3.002, 2.728, 1.928$	2.94	1.654	1.642

① 此处为 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ (未区别 α_L' 和 α_H')

表中单位晶胞轴长, $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的 c 轴相近, a 轴与 a 轴、 b 轴与 b 轴接近为倍数关系,而 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 相差较大。X 射线特征谱线(列出衍射最强的三根)的 d 值 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 较接近,而与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 相差较大。 d 值相差较大,晶面指数不同,说明晶体(结构)形状不同。另外,结构类型和比重、光学指数 N_g 、 N_p ,其 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 相同或相近,而 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 不同或相差较大。

从上述可知,结构和性质方面 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 非常相近,而 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 与 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 相差较大,所以 $\alpha_L'\text{-C}_2\text{S}$ 常常转变为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 。

$\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的能量高于 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,处于介稳状态,有自发转变成 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的趋势,转变从 525°C 开始,这一转变是不可逆的。

图 6.19 给出 C_2S 系统相图,图中 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 未分高、低温型。

在水泥熟料中希望 C_2S 是以 β 晶型存在的,而且
要防止介稳的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 向稳定的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 转化。这是因为 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 具有胶凝性质,而 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 没有胶凝性。此外, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 向 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 转化时,发生体积膨胀(约增大 9%)使 C_2S 晶体粉碎,在生产上出现水泥熟料粉化,水泥熟料中如果发生这一转变,水泥质量就会下降。为了防止这种转变,在烧制硅酸盐水泥熟料时,必须采用急冷工艺,使 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 来不及转变为 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,以 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 型过冷的介稳状态存在下来。也可以采用加入少量稳定剂(如: P_2O_5 、 Cr_2O_3 、 V_2O_5 、 BaO 、 Mn_2O_3 等)的方法。稳定剂能溶入 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 的晶格内,与 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 形成固溶体,使其晶格稳定,防止 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 转变成 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$,并在常温下长期存在。

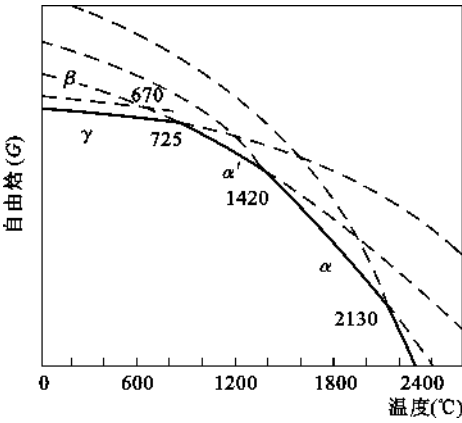


图 6.19 C_2S 系统相图

6.2.2.3 ZrO_2 系统相图

ZrO_2 在现代科学技术中的应用愈来愈广泛,归纳起来主要是以下三方面:第一,是最耐高温的氧化物之一。熔点达到 2680°C ,具有良好的热化学稳定性,可做超高温耐火材料制作熔炼某些金属(如钾、钠、铝、铁等)的坩埚;第二,二氧化锆作为一种高温固体电解质可用来做氧敏传感器,利用其高温导电性能还可做高温发热元件;第三,利用 ZrO_2 作为原料,可以生产无线电陶瓷,在高温结构陶瓷中使用适当可起到增韧作用。

ZrO_2 的相图如图 6.20 所示,有三种晶型,常温下稳定的为单斜 ZrO_2 ,高温稳定的为立方 ZrO_2 ,它们之间的多晶转变如下:

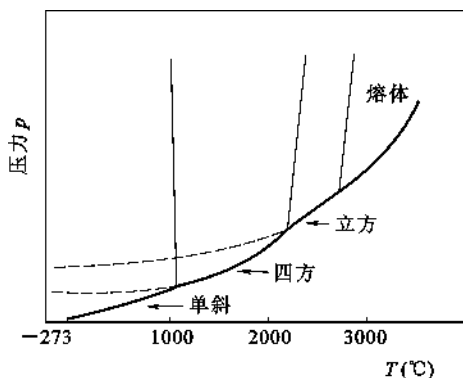
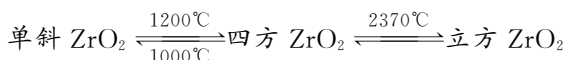
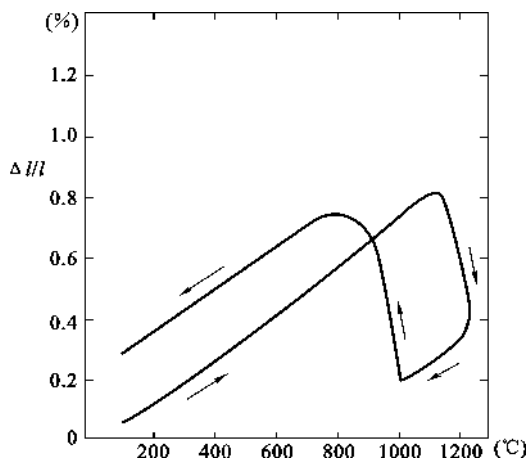
图 6.20 ZrO_2 系统相图图 6.21 ZrO_2 的热膨胀曲线

图 6.21 为 ZrO_2 的热膨胀曲线图,由图可见,当温度升高到近 1200°C 时,单斜多晶转变成四方晶型(转变温度受到 ZrO_2 中杂质的影响),并伴有 5% 的体积收缩和 5936J/mol 的吸热效应。这个过程不但是可逆的,而且转变速度很快。从图 6.21 的热膨胀曲线及图 6.5 的差热曲线也可以发现在加热过程中,由单斜转变成四方 ZrO_2 的温度($\sim 1200^\circ\text{C}$)和冷却过程中,后者可逆地转化成前者的温度($\sim 1000^\circ\text{C}$)并不一致。也就是说,出现了多晶转变中常见的滞后现象。

由于 ZrO_2 晶型转化伴有较大的体积变化,因此在加热或冷却纯 ZrO_2 制品过程中会引起开裂,这样就限制了直接使用二氧化锆 ZrO_2 的范围。为了抑制其晶型转化,不使制品开裂,必须向 ZrO_2 中添加外加物,使其稳定成立方晶型 ZrO_2 (固溶体)。外加物通常都选择氧化物,例如 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 和 ThO_2 等,应用最广的为 CaO 和 Y_2O_3 。在纯 ZrO_2 (ZrO_2 含量 $> 99\%$) 中加入 $6\% \sim 8\% \text{CaO}$ 或 $15\% \text{Y}_2\text{O}_3$,就可使 ZrO_2 完全稳定成立方 ZrO_2 (称为完全稳定 ZrO_2),不再出现单斜 ZrO_2 ,因而也就有效地防止了制品出现开裂的现象。

近年来的研究发现, ZrO_2 晶型变化所伴随的体积变化还有可以利用的一面。目前在文献中经常提到的部分稳定二氧化锆材料(Partially Stabilized Zirconia,简称 PSZ)就是利用 ZrO_2 的部分相变来起到增韧的作用。这种 PSZ 材料制作方法简述如下:通过添加 CaO 和 Y_2O_3 在高温下合成稳定的立方晶 ZrO_2 。然后,在四方晶稳定的温度范围内进行热处理,析出微细的四方晶,形成立方晶与四方晶两相混合的陶瓷即所谓部分稳定立方晶材料。这种材料的增韧

机理是:含有部分四方相 ZrO_2 的陶瓷在受到外力作用时微裂纹尖端附近产生张应力,松弛了四方相 ZrO_2 所受的压应力,微裂纹表面有一层四方相转变到单斜相。由于相变而产生 5% 左右体积膨胀和剪切应变均导致压应力,不仅抵消外力所造成的张应力而且阻止进一步相变,相变时,裂缝尖端能量被吸收,这能量是裂纹继续扩展所需要的能量,使得裂纹不能再扩展到前方的压应力区,裂纹的扩展便停止,从而提高了陶瓷的断裂韧性和强度。

6.2.2.4 金刚石相图

石墨和金刚石都是碳的不同变体。金刚石是自然界最硬的物质,广泛应用于研磨、抛光、切割、钻探等行业。因此金刚石和冶金、煤灰、石油、机械、光学仪器、玻璃陶瓷、电子工业和空间技术等的发展都有紧密的关系。天然金刚石资源很少,开采也有限,只有在人造金刚石出现后,金刚石才得到广泛的应用。图 6.22 是 C 在高温高压下的相平衡图。从相图可以看出稳定金刚石要采用高温高压技术由石墨转变获得。如果有金属催化剂(如钴),可以大大加速这种转变。

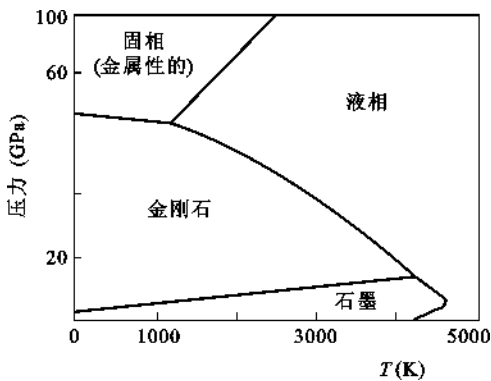


图 6.22 高温高压下 C 的相图

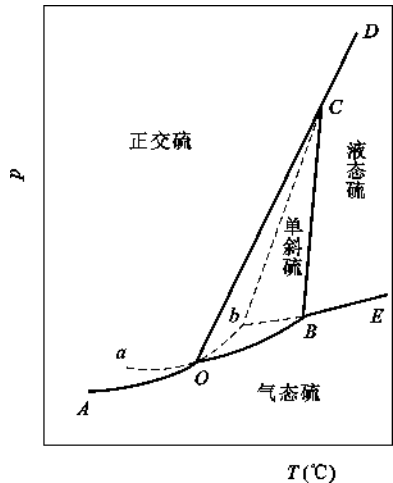


图 6.23 硫的相图

6.2.2.5 硫的相图

硫有两种变体:正交硫和单斜硫。在普通温度下硫的相平衡图如图 6.23 所示,分为 4 个相区即正交硫、单斜硫、硫蒸汽和液态硫。在这些相区中 $P=1, C=1, F=2$ 。两相平衡线 AO、OB、BE、OC、BC 和 CD 上, $P=2, C=1, F=1$ 。压力和温度两因素中只要一个因素确定了,另一个因素则随之固定。虚线为介稳两相平衡线。

O、B、C 为三相平衡点, $F=0$ 。b 是正交硫、液态硫和蒸汽的介稳三相点,在这点上正交硫和液态硫都处于介稳态,其蒸汽压比单斜硫蒸汽压高。b 点是正交硫的亚稳熔点比稳定晶型的熔点低。图 6.23 中各点的温度为:O 点 95.5°C , B 点 120°C , b 点 115°C , C 点 151°C (130.506MPa)。

6.3 二元系统

二元系统是含有二个组元($C=2$)的系统,如 CaO-SiO_2 系统, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系统等。根据相律 $F=C-P+2=4-P$,由于所讨论的系统至少应有一个相,所以系统最大自由度数为 3,即

独立变量除温度、压力外,还要考虑组元的浓度。对于三个变量的系统,必须用三个坐标的立体模型来表示。但是,在通常情况下,对于凝聚系统可以不考虑压力的改变对系统相平衡的影响,此时相律可用 $F=C-P+1$ 表示。

在后面所要讨论的二元、三元、四元系统,如果没做特别说明都是指凝聚系统。对于二元凝聚系统, $C=2$, 相律为

$$F = C - P + 1 = 3 - P$$

当 $P_{\min}=1$ 时, $F_{\max}=2$; 当 $F_{\min}=0$ 时, $P_{\max}=3$ 。可见,在二元凝聚系统中平衡共存的相数最多为 3, 最大自由度数为 2。这两个自由度就是指温度(T)和两组元中任一组元的浓度(x)。因此二元凝聚系统相图仍然可以用平面图来表示,即以温度-组成图表示。

6.3.1 二元系统相图的表示方法及杠杆规则

6.3.1.1 相图表示方法

二元系统相图中横坐标表示系统的组成,因此又称为组成轴。纵坐标表示温度,又称为温度轴。组成轴的两个端点分别表示两个纯组元,中间任意一点都表示由这两个组元组成的一个二元系统。假设二元系统由 AB 两组元构成,则两个端点 A 和 B 分别表示纯 A 和纯 B 。组成轴分为 100 等份,从 A 点到 B 点, B 的含量由 0% 增加到 100%, A 的含量由 100% 减少到 0%; 从 B 点到 A 点则相反, B 的含量由 100% 减少到 0%, A 的含量由 0% 增加到 100% (见图 6.24)。 AB 之间的任意点都是由 AB 组成的二元系统,如图中的 m 点是由 30% 的 A 和 70% 的 B 组成的二元系统。在相图中组成可以用质量百分数表示,也可以用摩尔百分数或摩尔分数表示,其图形有明显差别,应加以注意。

相图中的任意一点既代表一定的组成又代表系统所处的温度,如 M 点表示组成为 30% 的 A 和 70% 的 B 的系统处于 T_1 温度。由于在二元凝聚系统中温度和组成一定,系统的状态就确定了,所以相图中的每一点都和系统的一个状态相对应,即为状态点。

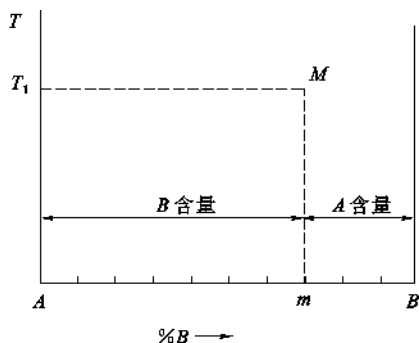


图 6.24 二元系统的温度-组成坐标图

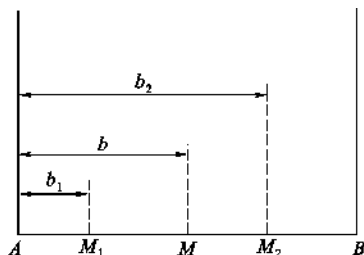


图 6.25 杠杆规则示意图

6.3.1.2 杠杆规则

杠杆规则是相图分析中一个重要的规则,它可以计算在一定条件下,系统中平衡各相间的数量关系。

假设由 A 和 B 组成的原始混合物(或熔体)的组成为 M ,在某一温度下,此混合物分成两个新相,两相的组成为 M_1 和 M_2 (见图 6.25)。若组成为 M 的原始混合物含 B 为 $b\%$,总质量为 G ;新相 M_1 含 B 为 $b_1\%$,质量为 G_1 ;新相 M_2 含 B 为 $b_2\%$,质量为 G_2 。因为分解前后

的总量不变,所以

$$G = G_1 + G_2 \quad (6.5)$$

原始混合物中 B 的质量为 $G \cdot b\%$, 新相 M_1 中 B 的质量为 $G_1 \cdot b_1\%$, 新相 M_2 中 B 的质量为 $G_2 \cdot b_2\%$ 。所以:

$$Gb\% = G_1b_1\% + G_2b_2\%$$

将式(6.5)代入,得

$$\begin{aligned} (G_1 + G_2)b\% &= G_1b_1\% + G_2b_2\% \\ G_1(b - b_1) &= G_2(b_2 - b) \\ \frac{G_1}{G_2} &= \frac{b_2 - b}{b - b_1} \end{aligned} \quad (6.6)$$

由图 6.25 可知: $b_2 - b = MM_2$, $b - b_1 = MM_1$, 所以

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{MM_2}{MM_1} \quad (6.7)$$

两个新相 M_1 和 M_2 在系统中的含量则为

$$\frac{G_1}{G} = \frac{MM_2}{M_1M_2} \quad (6.8)$$

$$\frac{G_2}{G} = \frac{MM_1}{M_1M_2} \quad (6.9)$$

式(6.9)表明:如果一个相分解为两个相,则生成的两个相的数量与原始相的组成点到两个新生相的组成点之间线段成反比。此关系式与力学上的杠杆很相似,如图 6.26 所示, M 点相当于杠杆的支点, M_1 和 M_2 则相当于两个力点,因此称为杠杆规则。可以看出,系统中平衡共存的两相的含量与两相状态点到系统总状态点的距离成反比。即含量愈多的相,其状态点到系统总状态点的距离愈近。使用杠杆规则的关键是要分清系统的总状态点,成平衡的两相的状态点,找准在某一温度下,它们各自在相图中的位置。

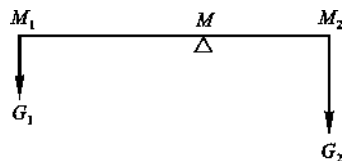


图 6.26 杠杆示意图

6.3.2 二元系统相图的基本类型

6.3.2.1 具有一个低共熔点的二元系统相图

这类系统的特点是:两个组元在液态时能以任意比例互溶,形成单相溶液;固相完全不互溶,两个组元各自从液相分别结晶;组元间不生成化合物。这种相图是最简单的二元系统相图。

图 6.27 是最简单的(具有一个低共熔点的)二元系统相图。铝方柱石,即铝黄长石($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)-钙长石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)系统相图就是属于这种类型。

(1) 相图分析

图 6.27 示出一个最简单的二元系统相图。图中的 a 点是纯组元 A 的熔点, b 点是纯组元 B 的熔点。 aE 线是组成不同的高温熔体在冷却过程中开始析出 A 晶相的温度的连线,在这条线上液相和 A 晶相两相平衡共存。 bE 线是不同组成的高温熔体冷却过程中开始析出 B 晶相的温度的连线,线上液相和 B 晶相两相平衡共存。 aE 线、 bE 线都称之液相线,分别表示不同温度下的固相 A 、 B 和相应的液相之间的平衡,实际上也可以理解为由于第二组元加入而使熔点(或凝固点)变化的曲线。根据相律,在液相线上 $P=2$, $F=1$ 。通过 E 点的水平线 GH 称

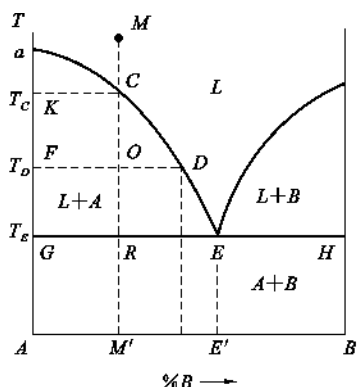


图 6.27 具有一个低共熔点的二元系统相图

为固相线,是不同组成的熔体结晶结束温度的连线。两条液相线和固相线把整个相图分为四个相区:液相线以上的区域是液相的单相区,用 L 表示,在单相区内 $P=1, F=2$ 。液相线和固相线之间的两个相区 aEG 和 bEH 分别为 A 晶相和液相平衡共存($L+A$)以及 B 晶相和液相平衡共存($L+B$)的二相区,在该两区域内的液相组成可用结线(等温线)与对应曲线的交点决定。图 6.27 中的 FD 线表示温度在 T_D 时的 A 晶相与该温度下组成为 D 的液相平衡。固相线以下的区域是 A 晶相和 B 晶相平衡共存($A+B$)的相区。在两相平衡共存的相区内 $P=2, F=1$ 。两条液相线与固相线的交点 E 称为低共熔点。在这点上组成为 E 的液相与 A 晶相、 B 晶相三相平衡共存,其平衡关系为 $L_E \rightleftharpoons A+B$ 。就是说,冷却时液相

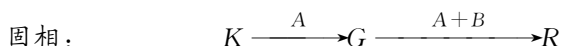
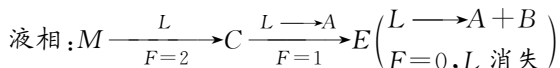
在 E 点,按 E 点的 A 、 B 比例同时析出 A 晶相和 B 晶相;加热时按 E 点的 A 、 B 比例, A 晶相和 B 晶相共同熔融成为 E 的液相。这是系统加热时熔融成液相的最低温度,称为低共熔点,在该点析出的固体混合物称为低共熔混合物。在 E 点相数 $P=3$,自由度 $F=0$,表示系统的温度和液相的组成都不能变,故 E 点是二元无变量点。在此点,当系统被加热或冷却时,只是引起液相对固相的比例量的增加或减少,温度和组成没有变化。

(2) 熔体的冷却析晶过程

所谓熔体的冷却析晶过程是指将一定组成的二元混合物加热熔化后再将其平衡冷却而析晶的过程。通过对平衡冷却析晶过程的分析可以看出系统的平衡状态随温度的改变而变化的规律。

以组成为 M' 的熔体的冷却析晶过程为例,组成为 M' 的二元混合物加热成为高温熔体后处于液相区内的 M 点,将此高温熔体进行平衡冷却。在温度下降到 T_c 以前,系统为双变量,说明在系统组成已确定的情况下,改变系统的温度不会导致新相的出现。由于系统组成已定,故系统的状态点只能沿着等组成线(MM')变化。当熔体温度下降到 T_c 时,液相开始对组元 A 饱和,从液相中开始析出 A 晶相($L \rightarrow A$),系统由单相平衡状态进入二相平衡状态。由于析出的是纯 A ,所以固相的状态点应在 K 点。同时因 A 的析出,液相的组成发生变化。随着温度的下降,液相组成沿着 aE 线由 C 点向 E 点变化,也就是说,向液相中组分 B 含量增加的方向变化。这时, $P=2, F=1$ 。当温度到达 T_E 时,液相组成到 E 点,固相的状态点由 K 点到达 G 点,此时液相不仅对 A 晶相饱和而且对 B 晶相也达到饱和,因而将从液相中按 E 点组成中 A 和 B 的比例同时析出 A 晶相和 B 晶相($L \rightarrow A+B$)。由于系统中三相平衡共存, $P=3, F=0$,因此,系统的温度和液相的组成都不能变。但随着析晶过程的进行液相量在不断地减少。由于有 B 晶相析出,固相的组成不再停在 G 点,而由 G 点向 R 点变化,当最后一滴液体消失时,固相组成到达 R 点,与系统的状态点重合。液相消失,析晶过程结束,析晶产物为 A 和 B 两个晶相。由于系统中只剩下 A 、 B 两种晶相, $P=2, F=1$,温度又可以继续下降了。

上述析晶过程中固、液相的变化途径可用下列式子表示出来:



若是加热,则和上述过程相反。当系统温度升高到 T_E 时才出现液相,液相组成为 E 。因 $P=3, F=0$, 系统为无变量,所以系统的温度维持在 T_E 不变, A 和 B 两晶相的量不断减少, E 组成的液相量不断增加。当 B 晶相全部熔融后,系统中两相平衡共存,成为单变量,温度才能继续上升,此时 A 晶相的量继续减少,液相组成沿着 aE 线向 a 点变化。当温度到达 T_C 时, A 晶相也完全熔融,系统全部成为熔体。

熔体 M 的冷却析晶过程具有普遍性,只是如果熔体的组成点在 B 点和 E' 点之间时,冷却时首先析出的应是 B 晶相。

由以上的冷却析晶过程可以看出,在这类最简单的二元系统中:凡是组成在 AE' 范围的熔体,冷却到析晶温度时首先析出 A 晶相;凡是组成在 BE' 范围内的熔体,冷却到析晶温度时首先析出的是 B 晶相。所有的二元熔体冷却时都在 E 点结晶结束,产物都是 A 晶相和 B 晶相,只是 A 、 B 的比例不同而已。在整个析晶过程中,尽管组元 A 和组元 B 在固相与液相间不断转移,但仍在系统内,不会逸出系统外。因而系统的总组成是不会改变的,系统总的状态点沿着原始熔体的等组成线变化,而且成平衡的两相的状态点始终与总状态点在一条水平线上,并分别在其左右两边。

(3) 冷却析晶过程中各相含量的计算

在图 6.27 所给出的最简单的二元系统相图中, M 熔体冷却到 T_D 时,系统中平衡共存两相是 A 晶相和液相。这时,系统的总状态点在 O 点, A 晶相的状态点在 F 点,液相在 D 点。根据杠杆规则

$$\frac{\text{固相}(A) \text{ 量}}{\text{液相量}} = \frac{OD}{OF}$$

系统中

$$A\% = \frac{OD}{FD} \times 100\%$$

$$L\% = \frac{OF}{FD} \times 100\%$$

冷却过程中当液相的状态点刚到 E 点,固相的状态点为 G 点时,由于 B 晶相尚未析出,系统中仍然是 A 晶相和液相两相平衡共存,此时,根据杠杆规则

$$A\% = \frac{RE}{GE} \times 100\%$$

$$L\% = \frac{RG}{GE} \times 100\%$$

当液相在 E 点消失后,系统中平衡共存的是 A 晶相和 B 晶相,这两相的含量则分别为:

$$A\% = \frac{M'B}{AB} \times 100\%$$

$$B\% = \frac{M'A}{AB} \times 100\%$$

杠杆规则不但适用于一相分为两相的情况,同样也适用于两相合二为一的情况。甚至多相系统中,都可以利用杠杆规则,根据已知条件计算平衡共存的各相的相对数量及百分含量。

因此,我们可以应用相图确定配料组成已定的制品,在不同的状态下所具有的相组成及其相对含量,以预测和估计产品的性能。这对指导生产和研制新产品具有重要意义。

6.3.2.2 具有一个一致熔融合物的二元系统相图

一致熔融合物是一种稳定的化合物,与正常的纯物质一样具有固定的熔点,加热这样的

化合物到熔点时,即熔化为液态,所产生的液相与化合物的晶相组成相同,故称一致熔融或同成分熔融,其化合物则称为一致熔融合物或同成分熔融合物。由于这种化合物有确定的同成分熔点,并且此熔点再加入其他任一纯组元时会降低,直到与两边纯组元的液相线相交得到两个低共熔点 E_1 、 E_2 为止。这类系统的典型相图如图 6.28 所示,组元 A 和组元 B 生成一个一致熔融合物 A_mB_n , M 点是该化合物的熔点。曲线 aE_1 是组元 A 的液相线, bE_2 是组元 B 的液相线,

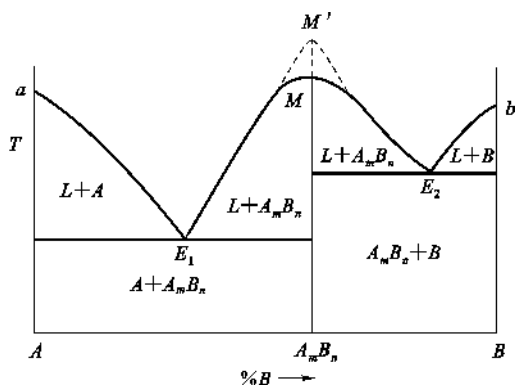


图 6.28 具有一个一致熔融合物的二元系统相图

E_1ME_2 则是化合物 A_mB_n 的液相线。一致熔融合物在相图上的特点是化合物组成点位于其液相线的组成范围内,即化合物 A_mB_n 的等组成线 A_mB_n-M 与液相线相交,交点 M (化合物的熔点)是液相线上的温度最高点。因此, A_mB_n-M 线将此相区分成两个最简单的分二元系统。 E_1 是 $A-A_mB_n$ 分二元系统的低共熔点,在这点上进行的过程是 $L_{E_1} \rightleftharpoons A + A_mB_n$, 凡是组成在 $A-A_mB_n$ 范围内的原始熔体都在 E_1 点结晶结束,结晶产物为 A 和 A_mB_n 两种晶相。 E_2 点是 A_mB_n-B 分二元系统的低共熔点,在这点上进行的过程是 $L_{E_2} \rightleftharpoons A_mB_n + B$, 凡组成在 A_mB_n-B 范围内的熔体都在 E_2 点结晶结束,结晶产物是 A_mB_n 和 B 两种晶相。其结晶路程(固、液相的变化途径)与最简单的二元系统完全相同。整个相图可看成是由两个最简单的低共熔类型相图所组成。因此,当系统中存在 n 个一致熔融合物而使相图复杂化时,只要以一致熔融合物的等组成线为分界线,便能将该复杂相图划分成 $(n+1)$ 个简单系统,则问题的讨论就显得简单而容易了。

一致熔融合物若是一个非常稳定的化合物,甚至在熔融时也不离解,那么相应的液相线就会出现尖锐高峰形(见图 6.28 的 M' 点),若化合物部分分解时,熔化温度将降低,则化合物愈不稳定,最高点也愈平滑(见图 6.28 的 M 点)。

硅灰石($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)和镁橄榄石(Mg_2SiO_4)便是一致熔融合物。

6.3.2.3 具有一个不一致熔融合物的二元系统相图

不一致熔融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,二者组成与原来化合物组成完全不同,故称不一致熔融或异成分熔融,其化合物称为不一致熔融合物或异成分熔融合物,它只能在固态中存在,不能在液态中存在。

这类系统的典型相图如图 6.29 所示。组元 A 和组元 B 生成的化合物 A_mB_n 加热到 T_P 温度分解为 P 点组成的液相和 B 晶相,因此 A_mB_n 是一个不一致熔融合物。

图中 aE 是与晶相 A 平衡的液相线, bP 是与晶相 B 平衡的液相线, PE 是与化合物 A_mB_n 平衡的液相线。无变量点 E 是低共熔点,在 E 点发生的相变化为 $L_E \rightleftharpoons A + A_mB_n$ 。另一无变量点 P 称为转熔点,在 P 点发生的相变化是 $L_P + B \rightleftharpoons A_mB_n$, 就是说,冷却时组成为 P 的液相要回吸 B 晶相(B 溶解于液相),结晶析出 A_mB_n 晶相;加热时化合物 A_mB_n 要分解为液相

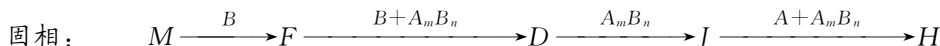
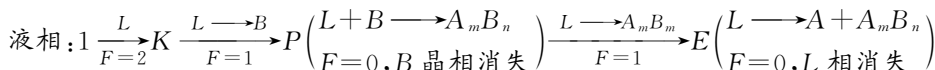
P 和 B 晶相,这一过程称转熔过程,故 P 点为转熔点。由于在 P 点是三相平衡共存, $P=3, F=0$, 所以温度不能变,液相的组成也不能改变。

需要注意,转熔点 P 位于与 P 点液相平衡的两个晶相 A_mB_n 和 B 的组成点 D, F 的一侧,这与低共熔点 E 位于与 E 点液相平衡的两个晶相 A 和 A_mB_n 的组成点 I, J 的中间是不同的。运用杠杆规则不难理解这种差别。不一致熔融合合物在相图上的特点是化合物 A_mB_n 的组成点位于其液相线 PE 的组成范围以外。即化合物的等组成线 A_mB_n-D 不与其液相线相交,而处于液相线 PE 的一边,且被转熔温度 T_P 的等温线截断。

这类相图不能划分成两个简单的二元相图,因此其析晶过程就比较复杂,特别是当冷却过程中液相路线经过转熔点 P 时。

下面以熔体 1、2、3 为例分析其冷却析晶过程:

将高温熔体 1 冷却到 T_K 温度,熔体对 B 晶相饱和,开始析出 B 晶相,析出的 B 晶相的状态点在 M 点。随后液相点沿着液相线 KP 向 P 点变化,从液相中不断析出 B 晶相,固相点则从 M 点向 F 点变化。达到转熔温度 T_P ,发生 $L_P + B \rightarrow A_mB_n$ 的转熔过程,即原先析出的 B 晶相又溶入 L_P 液相(或者说被液相回吸)而结晶出化合物 A_mB_n 。在转熔过程中,系统温度保持不变,液相组成保持在 P 点不变,但液相量和 B 晶相量不断减少, A_mB_n 晶相量不断增加,因而固相的状态点离开 F 点向 D 点移动。当固相点到达 D 点, B 晶相被回吸完,转熔过程结束。由于 B 晶相消失,系统中只剩下液相和 A_mB_n 晶相,根据相律 $P=2, F=1$, 温度又可以继续下降。随着温度的降低,液相将离开 P 点沿着液相线 PE 向 E 点变化,从液相中不断地析出 A_mB_n 晶相($L \rightarrow A_mB_n$); 由于只有 A_mB_n 晶相,因此固相点沿着化合物 A_mB_n 的等组成线由 D 点向 J 点变化。到达低共熔温度 T_E , 进行 $L_E \rightarrow A + A_mB_n$ 的低共熔过程。当最后一滴液相在 E 点消失时,固相点从 J 点到达 H 点,与系统总的状态点重合,析晶过程结束。最后的析晶产物是 A 晶相和 A_mB_n 晶相。上述析晶过程可用下式表示:



熔体 2 冷却到析晶温度也是首先析出 B 晶相,然后液相沿着液相线向 P 点变化,固相沿着纯 B 的组成轴向 F 点变化。液相到达 P 点后,进行转熔过程:液相回吸 B 晶相,析出 A_mB_n 晶相;由于有 A_mB_n 晶相析出,固相沿着 FP 线向 A_mB_n 晶相量增多的方向移动。当最后一滴液相在 P 点消失时,固相的状态点与系统的状态点重合。熔体 2 在 P 点结晶结束,结晶产物是 B, A_mB_n 两种晶相。

熔体 3 的结晶过程与熔体 2 相似,首先析出 B 晶相,并在 P 点结晶结束,但当液相在 P 点消失时, B 晶相同时也被回吸完毕,结晶产物只有 A_mB_n 一种晶相。

从上述冷却结晶过程的讨论可以看出:低共熔点一定是结晶结束点;而转熔点则不一定是

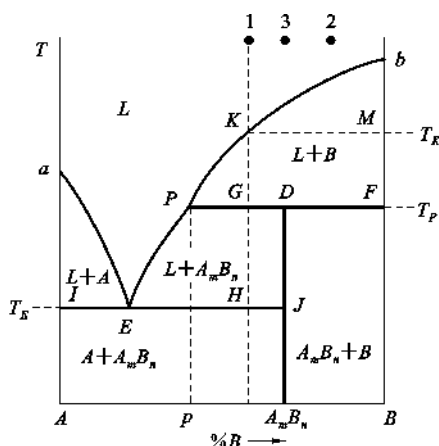


图 6.29 具有一个不一致熔融合物的二元系统相图

结晶结束点,要视熔体的组成而定。就图 6.29 而言,组成在 A_mB_n - B 之间的熔体(包括 A_mB_n),在 P 点结晶结束,结晶产物为 B 和 A_mB_n (组成在 A_mB_n 的熔体,结晶产物只有 A_mB_n);而组成在 p - A_mB_n 之间的熔体(包括 p ,不包括 A_mB_n),结晶过程经过 P 点,但不在 P 点结晶结束,而是在 E 点结晶结束,结晶产物为 A 和 A_mB_n 。

冷却结晶过程中各相含量的计算仍使用杠杆规则。例如:

熔体 1 冷却到液相刚刚到达 P 点时,系统中两相平衡共存,各相的含量分别为:

$$L\% = \frac{FG}{PF} \times 100\%$$

$$B\% = \frac{PG}{PF} \times 100\%$$

当 B 晶相被回吸完,转熔过程结束,液相组成要离开 P 点时,系统中平衡共存的液相和 A_mB_n 晶相的量分别为:

$$L\% = \frac{DG}{PD} \times 100\%$$

$$A_mB_n\% = \frac{PG}{PD} \times 100\%$$

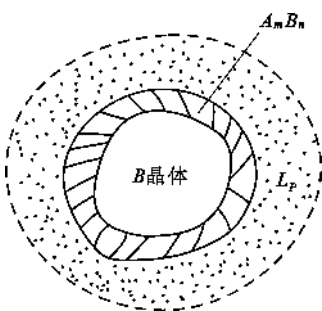


图 6.30 包晶反应示意图

转熔过程还有一个现象需注意,即不平衡结晶的情况。当不一致熔化合物生成时,转熔过程可能进行得不平衡,即由液相析出的化合物晶体可能会将待溶解的剩余的固相包围起来与液体隔离开(又称为包晶反应),而使转熔过程中断。由于液相只和一种固相(如图 6.30 中的 A_mB_n)直接接触,出现二相平衡的假象,当继续冷却时,液相组成将变化到低共熔点处结晶才最后结束。凝固后的产物的显微结构由于结晶不平衡的结果,会导致不平衡的三相结构出现,即转熔物质的晶体(如 B 晶体)、不一致熔化合物的晶体(如 A_mB_n)和低共熔物(如 $A + A_mB_n$)。

这种不平衡结晶的情况,在低共熔过程中是不会出现的。

不一致熔化合物在硅酸盐材料中很多,例如硅酸盐水泥中的重要矿物组成 C_2S 和 C_3A 都是不一致熔融的化合物。

6.3.2.4 固相中有化合物生成与分解的二元系统相图

图 6.31 所示为固相中有化合物生成与分解的二元系统相图。化合物 A_mB_n 不能直接从二元溶液中结晶析出。从液相中只能析出 A 晶相和 B 晶相。 A 、 B 通过固相反应形成化合物 A_mB_n 。这类化合物只能存在于某一温度范围内(如 $T_1 \sim T_2$),超出这个范围,化合物 A_mB_n 便分解为晶相 A 和晶相 B 。不同组成的二元系统在 T_1 (或 T_2)温度下发生固相反应时可能有三种不同的结果:① 组成在 $A \sim A_mB_n$ 范围内的二元系统,由于 A 组元的含量比较高,冷却到 T_1 (或加热到 T_2)时,固相反应的结果是 B 晶相消失,剩余 A 晶相和新生成的化合物 A_mB_n 。② 组成在 $A_mB_n \sim B$ 范围内的二元系统,冷却到 T_1 (或加热到 T_2)时,固相反应的结果是 A 晶相消失,剩余 B 晶相和新生成的化合物 A_mB_n 。③ 组成刚好为 A_mB_n 的二元系统,冷却到 T_1 (或加热 T_2)时,固相反应的结果是 A 、 B 全部化合生成化合物 A_mB_n 。实际上,由于固态物质之间的反应速度很慢,因而达到平衡状态需要的时间将是很长的。尤其是在低温下,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。

水泥熟料中的 C_3S 就是在 $1250^\circ\text{C} \sim 2150^\circ\text{C}$ 范围内稳定存在的化合物,又不过这种化合物到 2150°C 时发生不一致熔融,分解为液相和 CaO 。

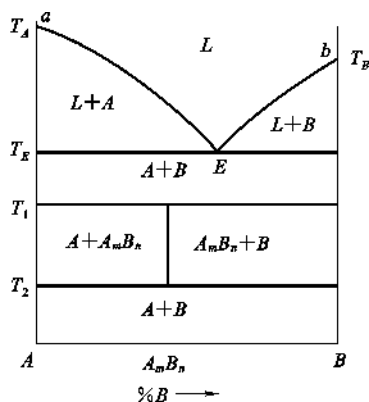


图 6.31 化合物固相分解发生在两个温度的二元系统相图

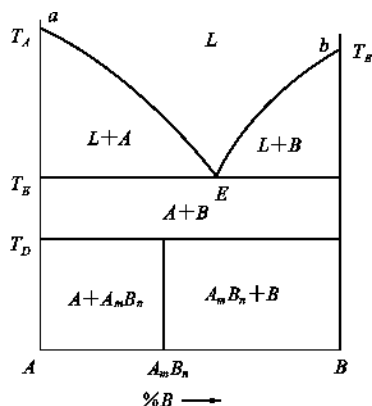


图 6.32 化合物固相分解发生在一个温度的二元系统相图

若二元化合物在低共熔温度以下只是在 T_D 以上发生分解,而在低温时却是稳定的,其相图便如图 6.32 所示。

6.3.2.5 具有多晶转变的二元系统相图

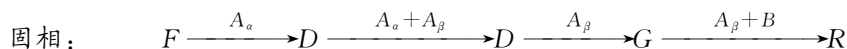
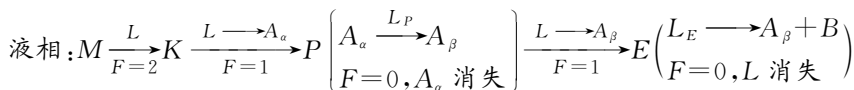
二元系统中某组元或化合物具有多晶转变时,相图上该组元或化合物所对应的相区内便会出现一些新的界线,把同一种物质的不同晶型稳定存在的范围划分开来,使该物质的每一种稳定晶型都有其存在的相区。

根据晶型转变温度(T_P)与低共熔温度(T_E)的相对高低,此类相图又可分为两种类型。

(1) $T_P > T_E$

多晶转变温度高于低共熔温度,说明多晶转变是在有液相存在时发生的。图 6.33 为此种类型的相图。图中组元 A 有 α 和 β 两种晶型,其中 A_α 相在 T_P 温度以上稳定,而 A_β 相在 T_P 温度以下稳定,发生晶型转变的温度为 T_P 。P 点称为多晶转变点,在这个点上进行的平衡过程为: $A_\alpha \xrightleftharpoons{L} A_\beta$ 。由于系统中三相平衡共存, $F=0$, 所以多晶转变点也是二元无变量点。通过多晶转变点 P 的水平线 DP,称为晶型转变的等温线,它把 A_α 和 A_β 稳定存在的相区划分开来。

图中熔体 M 的冷却结晶过程可用下式表示:



可以看出,当液相点到达 P 点后,系统为无变量,液相组成不能变,系统温度也不能变。除此之外,实际上,这时的液相量亦不改变,因为液相刚到 P 点时,固相点在 D 点,晶型转变结

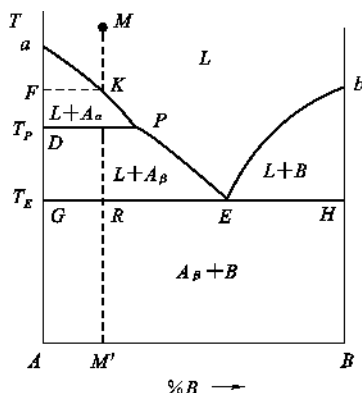


图 6.33 低共熔点温度以上发生多晶转变的二元系统相图

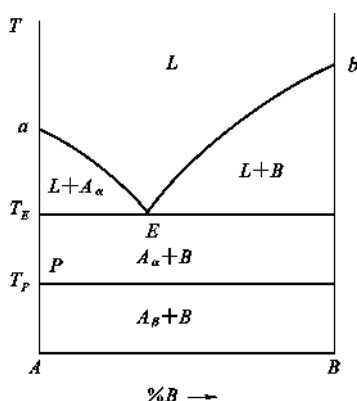


图 6.34 低共熔点温度以下发生多晶转变的二元系统相图

束,液相要离开 P 点时,固相点仍然在 D 点,根据杠杆规则可以很容易地看出晶型转变过程中液相量不变。因此,晶型转变点一定不会是结晶的结束点。

(2) $T_P < T_E$

多晶转变温度低于低共熔温度,说明多晶转变是在固相中发生的。图 6.34 示出此种类型的相图。图中 P 点为组元 A 的多晶转变点,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 α 形态存在,此线以下的相区,则以 β 形态存在。在 T_P 等温线上进行的平衡过程为: $A_\alpha \xrightarrow{B} A_\beta$, 此时 $P=3, F=0$, 为无变量过程。

多晶转变在硅酸盐系统中普遍存在,如在 CaO-SiO_2 二元系统中 CS 、 C_2S 和 SiO_2 都具有多晶转变;在 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系统中,除 SiO_2 外, NS_2 也存在多晶转变。

6.3.2.6 形成连续固溶体的二元系统相图

溶质和溶剂能以任意比例相互溶解的固溶体称连续(也称完全互溶或无限互溶)固溶体。

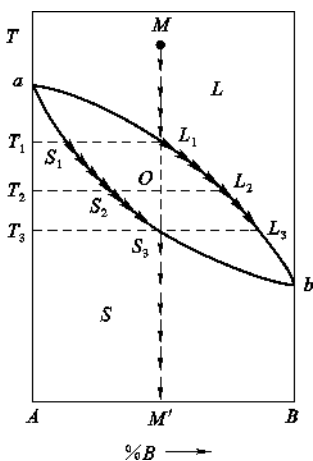


图 6.35 形成连续固溶体的二元系统相图

形成连续固溶体的二元系统相图如图 6.35 所示。由于组元 A 和 B 在固态和液态下都能以任意比例互溶而不生成化合物,在相图中没有低共熔点也没有最高点,因而液相线和固相线都是平滑连续曲线。 A 和 B 形成的连续固溶体用 S 表示。整个相图分为三个相区。图中曲线 aL_1b 是液相线,曲线 aS_3b 是固相线,液相线和固相线上都是液相和固溶体两相平衡共存, $P=2, F=1$ 。液相线以上的相区是高温熔体单相区,固相线以下的相区是固溶体的单相区,处于液相线与固相线之间的相区则是液相与固溶体平衡共存的二相区。在单相区内, $F=2$,在二相区内 $F=1$ 。由于此系统内只有液相和固溶体两相,不可能出现三相平衡状态,因此,这种类型相图的特点是没有一般二元相图上常常出现的二元无变量点。

高温熔体 M 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,固相组成沿固相线向 S_3 变化。冷却到 T_2 温度,液相点到达 L_2 点,固相点到达 S_2 点,系统的状态点则在 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 与系统的状态点重合,意味着最后一滴液相在 L_3 消失,液相消失,结晶结束。所以熔体 M 的结晶结束点在 L_3 点,结晶产物是单相的固溶体。

在液相从 L_1 到 L_3 的析晶过程中,固溶体的组成从 S_1 变化到 S_3 ,连接同一温度下成平衡的两相组成点的线段称为结线,如图中的 L_1S_1 线、 L_2S_2 线等。由结线可以看出,在互成平衡的两相中,液相总是含有较多的低熔点组元,而固相则含有较多的高熔点组元。由于在析晶过程中固溶体要不断地调整组成以便与液相保持平衡,而固溶体是晶体,原子的扩散迁移速度很

慢,不像液态溶液那样容易调节组成。可以想像,若冷却过程足够缓慢,析出固溶体和液相处于平衡状态,且固溶体有足够的时间进行内部扩散使整个固相均匀一致;若冷却过程不是足够缓慢,则很容易发生不平衡析晶,即产生偏析现象。

为了描述偏析,引入分布系数 K_0 。分布系数表示溶质在固相中的浓度 C_S 与在液相中的浓度 C_L 的比值,即

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L}$$

K_0 是浓度的函数。溶质使体系熔点降低者, $K_0 < 1$, 如图 6.36(a), 例如掺 Nd^{3+} 的 YAG 体系属此种情况(YAG 为钇榴石)。溶质使体系熔点升高者, $K_0 > 1$, 如图 6.36(b), 例如掺 Cr^{3+} 的 Al_2O_3 系统(即红宝石)属这种情况。对于固、液同成分点, $K_0 = 1$ 。

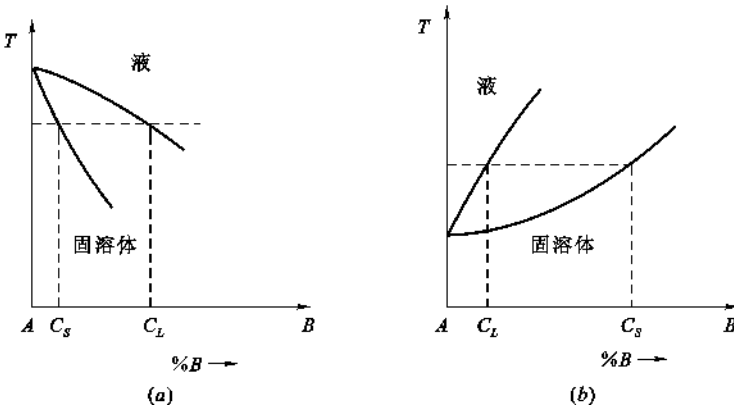


图 6.36 生成连续固溶体的二元系统分布系数示意图

(a) $K_0 < 1$; (b) $K_0 > 1$

在形成连续固溶体的系统中,任一组成的熔体的凝固点都介于两个纯组元的凝固点之间。因此可以从熔体中把两组元分离获得纯粹的 A 和 B。其方法如下:见图 6.37,将某熔体 M 冷却到 1 点,系统由固溶体 S_1 和液相 L_1 两部分组成。这时 S_1 中 A 的百分含量比原熔体 M 中的 A 百分含量多, L_1 中 B 的百分含量比原熔体中 B 的百分含量多。将 L_1 分离出来并冷却到 3 点,则可获得 L_3 液相且其 B 的百分含量又比 L_1 中 B 的百分含量多。如此重复,可获得纯 B(确切地讲比较纯的 B);另一方面,将 S_1 重新熔化,然后再冷却到 2 点获得固溶体 S_2 ,其中 A 的百分含量比 S_1 多。重复几次可得比较纯的 A。这种办法叫做分步结晶法,可以把固溶体中两组元分离开。

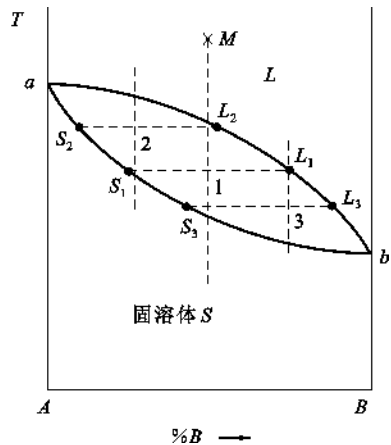


图 6.37 分步结晶法示意图

在连续固溶体相图中还有两种特殊情况即具有最高熔点和最低熔点的系统,见图 6.38。这两种相图可以看成是由两个简单连续固溶体二元相图构成的。体系中的平衡关系可由分相图来分析,也可以把相图中的最高熔点(图 6.38(a)中的 C 点)和最低熔点(图 6.38(b)中的 M 点)看成是同成分熔点。

镁橄榄石-铁橄榄石(Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4)系统以及硅酸盐工业重要原料之一的长石类矿

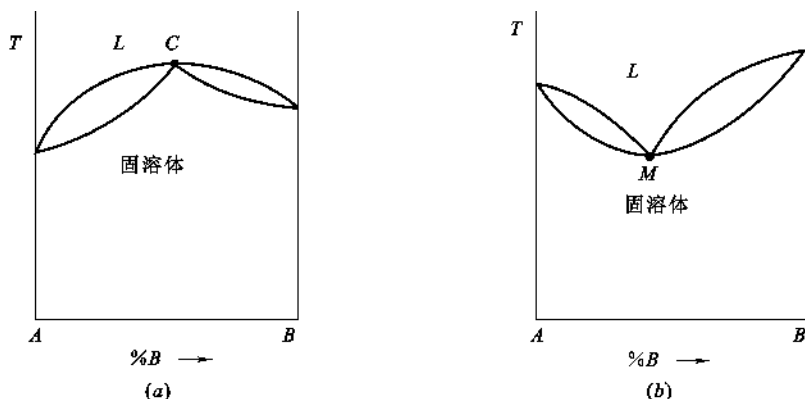


图 6.38 二元连续固溶体相同的两种特殊情况

(a) 具有最高熔点的二元连续固溶体相图; (b) 具有最低熔点的二元连续固溶体相图

物(如钙长石和钠长石)都能形成连续固溶体。

6.3.2.7 形成不连续固溶体的二元系统相图

溶质只能以一定的限量溶入溶剂,超过限度便会出现第二相,这种固溶体称为不连续(也称部分互溶或有限互溶)固溶体。在 A、B 两组元形成有限固溶体系统中,以 $S_{A(B)}$ 表示 B 组元溶解在 A 晶体中所形成的固溶体, $S_{B(A)}$ 表示 A 组元溶解在 B 晶体中所形成的固溶体,根据无变量点性质的不同,这类相图又可以分为具有低共熔点的和具有转熔点的两种类型。

(1) 具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图

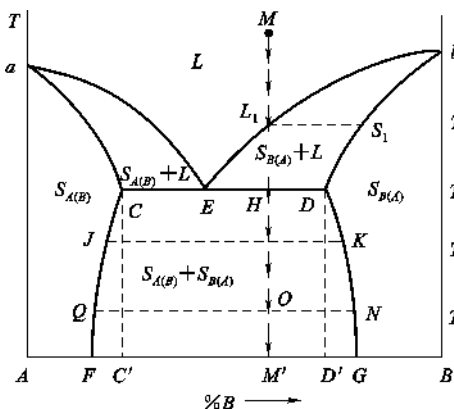
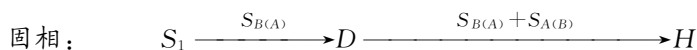
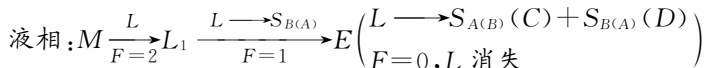


图 6.39 具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图

如图 6.39 所示。图中 aE 线是与 $S_{A(B)}$ 固溶体平衡的液相线。 bE 线是与 $S_{B(A)}$ 固溶体平衡的液相线。 aC 和 bD 是两条固相线。 E 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,其相平衡方程为: $L_E \rightleftharpoons S_{A(B)}(C) + S_{B(A)}(D)$ 。 C 点表示了组元 B 在组元 A 中的最大固溶度。 D 点则表示了组元 A 在组元 B 中的最大固溶度。 CF 是固溶体 $S_{A(B)}$ 的溶解度曲线, DG 则是固溶体 $S_{B(A)}$ 的溶解度曲线。从这两条溶解度曲线的走向可以看出 A、B 两个组元在固态互溶的溶解度是随温度下降而下降的。相图中的六个相区里有三个单相区和三个二相区。

将熔体 M 冷却到 T_1 温度,液相对固溶体 $S_{B(A)}$ 饱和,并从 L_1 液相中析出组成为 S_1 的溶体 $S_{B(A)}$ 。继续冷却,液相点沿着液相线向 E 点移动,固相点沿着固相线从 S_1 向 D 点移动。到达低共熔温度 T_E 时,进行低共熔过程,从液相 L_E 中同时析出组成为 C 的固溶体 $S_{A(B)}$ 和组成为 D 的固溶体 $S_{B(A)}$,系统进入三相平衡状态, $F=0$,系统的温度不能变,液相的组成也不能变。但液相量在不断减少, $S_{A(B)}$ 和 $S_{B(A)}$ 的量在不断增加。由于有 $S_{A(B)}$ 析出,所以固相组成要由 D 向 H 点移动,当固相组成到达 H 点与系统的状态点重合时,最后一滴液相在 E 点消失,结晶结束。最后的析晶产物是 $S_{A(B)}$ 和 $S_{B(A)}$ 两种固溶体。温度继续下降时, $S_{A(B)}$ 的组成沿 CF 线变化, $S_{B(A)}$ 的组成沿 DG 变化,到达 T_3 温度时,

$S_{A(B)}$ 的组成为 Q , 而 $S_{B(A)}$ 的组成为 N , 两种固溶体的相对含量为: $S_{A(B)} : S_{B(A)} = ON : OQ$ 。熔体 M 的冷却析晶过程可用下式表示:



在这种类型的二元系统相图中,并不是所有的高温熔体都要在 E 点结晶结束,有一部分高温熔体(如组成在 C' 点以左和组成在 D' 点以右的系统)其冷却结晶过程类似于连续固溶体,是在液相线上的某一点结晶结束,且结晶结束时系统的自由度数 $F=1$ 。具体的结晶结束点的位置与原始熔体的组成有关。

(2) 具有转熔点的有限固溶体的二元系统相图

如图 6.40 所示。固溶体 $S_{A(B)}$ 和 $S_{B(A)}$ 之间没有低共熔点,而有一个转熔点 P 。在 P 点进行的平衡过程为: $L_P + S_{B(A)}(D) \rightleftharpoons S_{A(B)}(C)$ 。

在这类相图中,组成在 $P' \sim D'$ 范围内的原始熔体冷却到 T_P 温度时都将发生上述转熔过程,但是只有组成在 $C' \sim D'$ 范围内的熔体在 P 点液相消失,结晶结束。组成在 $P' \sim C'$ 范围内的熔体是 $S_{B(A)}$ 先消失,转熔过程结束,但结晶并没有结束,它们和组成在 $A \sim P'$ 范围的熔体都是在与 $S_{A(B)}$ 平衡的液相线上的某一点结晶结束。组成在 $D' \sim B$ 范围内的原始熔体则是在与 $S_{B(A)}$ 平衡的液相线上结晶结束。

6.3.2.8 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两个组元的液相都是完全互溶的,但实际中有些系统两个组元在液态并不完全互溶,只能有限互溶。这时就会出现液相分层的现象。两层液相中,一层是组元 B 在组元 A 中的饱和溶液,另一层是组元 A 在组元 B 中的饱和溶液。例如,水和酚只能部分互溶。30℃时,酚在水中的溶解度是含酚 9%,含水 91%(wt%);而水在酚中的溶解度是含水 30%,含酚 70%。因此,30℃时,酚与水构成的二元系统中,当酚的含量小于 9%时,系统只有一相;当酚的含量达到 9%时,酚在水中的溶解达到饱和,继续增加酚的含量,系统就会分为两个液层:一层是酚在水中的饱和溶液,另一层是水在酚中的饱和溶液;当系统中酚的含量超过 70%时,酚能将水全部溶解,系统又成为单一的液相。因此含酚量大于 9%和小于 70%的所有酚、水二元系统,在 30℃时都会分为两部分,由于两者的密度不同而分为上、下两层,这时系统处于两相平衡。这种现象在硅酸盐系统中相当普遍,二价金属氧化物,如碱土金属氧化物与二氧化硅构成的二元系统(如 CaO-SiO_2 系统、 FeO-SiO_2 系统等)均表现出不同程度的液相分层现象。

图 6.41 是这类相图的一般形式。这类相图可以看作是具有低共熔点的相图上插入一个液体分相的区域 CKD 。二液区内的等温结线 $L'_1L'_2, L''_1L''_2, L'''_1L'''_2$ 的两端表示各个温度下互相平衡的两个液相的组成。温度升高,两层液相的溶解度都增大,因而其组成越来越接近,到达 K 点,两层液相的组成已完全一致,分层现象消失,故 K 点是个临界点, K 点的温度称为临界

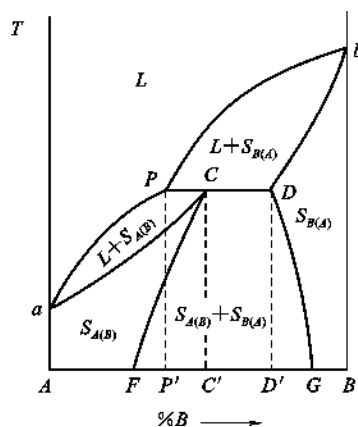


图 6.40 具有转熔熔点的有限固溶体的二元系统相图

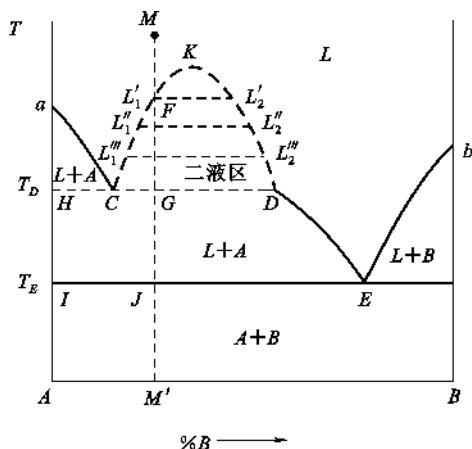
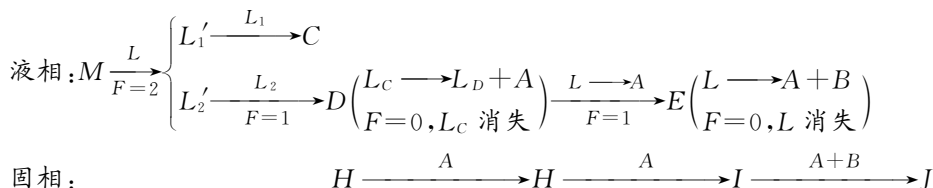


图 6.41 具有液相分层的二元系统相图

$F=0$, 系统的温度维持恒定, 直到 L_C 液相消失。 L_C 消失后, 系统温度又可继续下降, 液相组成从 D 点沿液相线 DE 向 E 点变化, 在这个过程中不断地从液相中析出 A 晶相。当温度到达 T_E 时, 液相在 E 点进行低共熔过程, 从液相中同时析出 A 和 B 晶相, 直到结晶结束。上述析晶过程可用下式表示:



二液区内相互平衡的两个液相的含量也可通过杠杆规则来计算。例如, 刚到 T_D 温度, A 晶相还未析出, 系统中只有 L_C 和 L_D 两种液相时, 这两种成平衡的液相的相对含量为 $L_C : L_D = GD : GC$ 。当 L_C 液相消失, 液相即将离开 D 点时, 系统中 A 晶相与 L_D 液相平衡共存, 此时 $L_D : A = HG : GD$ 。

6.3.3 二元系统专业相图

金属材料、无机材料的专业相图一般都比较复杂, 在分析时可以把它分解为几个简单的分系统, 这些简单的分系统都不会超出前面所介绍的基本类型。对复杂的二元相图可按下述步骤进行分析:

① 首先应了解系统中是否有化合物, 化合物是一致熔融、不一致熔融, 还是在固相中生成或分解, 以及系统中有没有固溶体形成, 物质是否有多晶转变等。总之, 先要了解系统中各种物质的性质。

② 以一致熔融二元化合物的等组成线为分界线, 把复杂系统分解为若干个简单的分二元系统。

③ 分析各分二元系统中点、线、区所表达的相平衡关系。

④ 分析熔体的冷却析晶过程或混合物的加热过程。应用杠杆规则计算系统中成平衡的两相相对数量或百分含量。

6.3.3.1 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图

Al_2O_3 - SiO_2 系统相图与许多常用的耐火材料的制造和使用有着密切关系,在陶筑工业中也得到广泛应用,因此,该系统相图是研究硅酸盐材料的基本相图之一。

Al_2O_3 - SiO_2 相图中只有一个化合物 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石 Mullite, A_3S_2),其质量组成是 72% Al_2O_3 和 28% SiO_2 ,摩尔组成是 60% Al_2O_3 和 40% SiO_2 。莫来石是普通陶瓷、粘土质耐火材料的重要成分。

本系统的液相线温度都比较高,由于高温实验技术的困难,在整个研究历史中已先后发表了多种不同形式的相图。这些相图的主要分歧是对莫来石(A_3S_2)的性质认识不同,有的认为莫来石是一致熔融的,有的认为是不一致熔融的,有人认为莫来石是化合物,有人认为是固溶体。这种情况在硅酸盐体系相平衡的研究中屡见不鲜。究竟莫来石是否一致熔融?进一步的实验证明,当试样中含有少量碱金属等杂质,或相平衡实验是在非密封条件下进行时, A_3S_2 均为不一致熔融;当使用高纯原料试样并在密封条件下进行相平衡实验时, A_3S_2 则是一致熔融化合物。这是由于 SiO_2 具有高温挥发性,在非密封条件下受长时间高温作用,会引起 SiO_2 的挥发,从而导致莫来石熔融前后的成分不一致。在工业生产和一般实验中,很难使用高纯原料和严格密封条件,因此在一般硅酸盐材料中, A_3S_2 多以不一致熔融状态存在,在加热或冷却过程中的相平衡关系为 $\text{A}_3\text{S}_2 \rightleftharpoons \text{L} + \text{Al}_2\text{O}_3$,其中刚玉(Al_2O_3)析晶能力很强,有利于 A_3S_2 的熔融分解,这更加剧了 A_3S_2 的不一致熔融。所以在分析实际生产问题时,把 A_3S_2 视为不一致熔融较为适宜。关于莫来石是否形成固溶体,目前已经肯定,莫来石和刚玉之间能够形成固溶体,但对固溶体的组成范围尚未完全统一,一般认为在含 Al_2O_3 60mol%~63mol%之间。所以,在硅酸铝质材料中常见的莫来石,应该理解是为 A_3S_2 晶格中溶入少量 Al_2O_3 所形成的有限互溶固溶体(习惯上仍以 A_3S_2 表示)。

图 6.42(a)给出 A_3S_2 为一致熔融时的 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图,(b)给出 A_3S_2 为不一致熔融时的 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图。

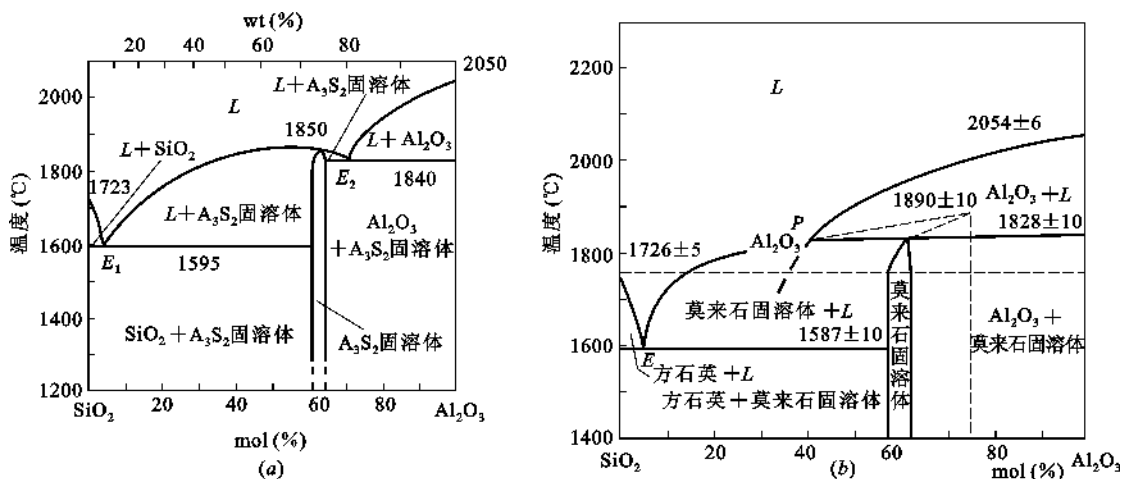


图 6.42 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图

由图 6.42(a)可以看出,一致熔融的莫来石,熔点为 1850°C。 E_1 点为 SiO_2 和 A_3S_2 低共熔点,相平衡关系为 $L_{E_1} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$,温度为 1595°C。 E_2 点是 A_3S_2 和 Al_2O_3 的低共熔点,相平衡关系为 $L_{E_2} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A}_3\text{S}_2$,温度为 1840°C。

由图 6.42(b)可以看出,不一致熔融的莫来石在 1828℃ 分解为液相 L_P 和 Al_2O_3 , P 点为转熔点,在 P 点进行的过程是 $L_P + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{A}_3\text{S}_2$ 。莫来石与方石英的低共熔温度为 1587℃。

由于本系统所有液相线的温度都比较高,因此,本系统的许多制品都具有耐高温的特性,这就形成一系列的硅铝质耐火材料,包括硅砖、粘土砖、高铝砖、莫来石砖和刚玉砖等。下面利用图 6.42(a)对硅铝质耐火材料作些分析。

(1) 硅铝质耐火材料分类及相应矿物组成

通常按 Al_2O_3 含量的不同将硅铝质耐火材料加以分类,从相图上可大致看出它们的矿物组成,如表 6.3 所示。

表 6.3 Al_2O_3 - SiO_2 系统各类耐火材料矿物组成

Al_2O_3 (wt%)	<1	15~30	30~48	48~90	70~72	>90
材 料	硅 质	半硅质	粘土质	高铝质	莫来石质	刚玉质
主要矿物相	鳞石英 (有矿化剂时) 方石英 玻璃相 ^①	方石英 鳞石英 少量莫来石 及玻璃相	莫来石 方石英 鳞石英	莫来石 少量硅氧晶 体及玻璃相	莫来石 玻璃相	刚 玉 莫来石

① 玻璃相在实际条件下过冷产生,相图并无此相。

在 SiO_2 - Al_2O_3 系统中,除在相图上标出的莫来石外,在自然界还存在硅线石类矿物,即硅线石、红柱石和蓝晶石等。它们属于变质作用形成的矿物,以相同的化学式 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 表示,但具有不同的晶体结构。由于它们的晶体不够稳定,加热至高温时分解为莫来石和石英,但冷却时并无可逆变化,故在相图上没有表示这类矿物。

材料性能主要取决于组成矿物的性质。因此,按材料 Al_2O_3 含量范围,可在相图上确定其矿物组成,进而估计材料的性能。

(2) Al_2O_3 含量对硅铝质耐火材料性能的影响

由相图可以看出随 Al_2O_3 含量增加所引起的材料耐火性能的变化。材料的耐火性能通常以出现液相的温度及在该温度下产生的液相量来衡量。出现液相的温度越低或在该温度下产生的液相量越多,则耐火度越低,耐火性能越差。在本系统相图中 SiO_2 一端,含 Al_2O_3 <1% 是硅质耐火材料-硅砖制品的范围。硅砖具有在高温(1620~1660℃)下长期使用不变形的优点,广泛应用于炉顶砌筑,如玻璃池窑的窑顶。从相图看, SiO_2 的熔点为 1723℃,当 $\text{Al}_2\text{O}_3=0\sim5.5\%$ 时(即在 E_1 点左边, E_1 点中 Al_2O_3 含量为 5.5%),液相线很陡直,这表明在 SiO_2 中加入少量 Al_2O_3 时,其熔融温度下降得很快。当 $\text{Al}_2\text{O}_3\approx5.5\%$ 时,使 SiO_2 熔点降至系统的最低共熔点温度(E_1 :1595℃)。如在 SiO_2 中按质量比加入 1% 的 Al_2O_3 ,在 E_1 低共熔点温度下会产生 $1/5.5=18.2\%$ 的液相,这样会使硅砖的耐火度大大下降。这说明 Al_2O_3 是硅砖中极为有害的杂质组分。要制造高质量的硅砖,必须对原料进行特殊的选择和处理,尽量减少原料中 Al_2O_3 的含量;在硅砖的使用中也应避免与粘土砖、高铝砖、镁铝砖等含 Al_2O_3 的材料混用,以免造成硅砖耐火性能急剧下降。所以在 E 点附近的组成(1%~15% Al_2O_3) 不宜选作耐火材料配方。

当 $\text{Al}_2\text{O}_3>5.5\%$ 时(即在 E_1 点右边), Al_2O_3 从有害组分逐渐转为能提高熔融温度的有益组分,尤其当 Al_2O_3 含量超过 15% 以后,随 Al_2O_3 含量的增加,材料的耐火性能逐步得到改

善。这是由于 Al_2O_3 含量的增加使液相线的温度不断提高和耐高温的莫来石晶相的含量不断增加的缘故,从而可知高铝砖的质量比粘土砖要好。当 Al_2O_3 含量达到 70%~72% 时,便可得到全部由莫来石晶相组成的莫来石砖,这种砖具有很高的耐火度和优良的抗腐蚀性。当 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 72\%$ 时,主要组成矿物为莫来石和刚玉两个高温相组成,使系统的低共熔点从 1595℃ 提高到 1840℃,从而材料耐火性能也随之提高。刚玉砖中 Al_2O_3 的含量更高,是本系统中最耐高温的耐火材料。

(3) 由组成估计其液相量

在相图上可以看出,在一定温度下组成与液相量的对应关系。如在 1600℃, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5\% \sim 72\%$ 范围内,用杠杆规则确定的组成与液相量的对应数值(理论值)如下:

$\text{Al}_2\text{O}_3 (\%)$	10	20	30	46	72
液相 (%)	96	80	64	40	0(痕量)

当然,实际原料由于含有杂质(如低熔点氧化物),会使液相量相应增加,但这并不失相图的相对指导意义。

(4) 由液相线的倾斜程度,判断液相量随温度变化的情况

从液相线的倾斜程度,可以判断某组成材料的液相量随温度而变化的情况。由相图可以看出,莫来石的液相线左边靠近低共熔点的一段比较陡,而靠近莫来石的一段很平坦,这说明当温度变化时,液相数量变化有两种不同情况:在液相线陡的区间,随温度升高,液相量变化不大;在液相的平坦的区间,随温度升高,系统的液相量会迅速增加。根据杠杆规则能很好理解这种变化。这也就是粘土砖在 1700℃ 以下使用比较安全,温度超过 1700℃ 以后就会软化而不能安全使用的原因。

6.3.3.2 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统相图

Na_2O 和 SiO_2 是硅酸盐玻璃的主要成分,也是制造可溶性水玻璃的主要成分。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统是与玻璃密切相关的一个二元系统。此二元系统相图如图 6.43 所示,图中横坐标为摩尔百分数。由于 Na_2O 含量较高时,熔融碱的挥发性以及熔融物强烈的腐蚀作用给实验造成很大困难。因此制作相图的实验中 Na_2O 的含量只取 0%~67% (mol%), 这样,该相图缺少 Na_2O 含量高于 67% 的部分。

该系统共有 4 个化合物,其中偏硅酸钠 $\text{NS}(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ 和二硅酸钠 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) 是一致熔融合合物,熔点分别为 1089℃ 和 874℃。正硅酸钠 $\text{N}_2\text{S}(2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ 和 $\text{N}_3\text{S}_8(3\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2)$ 为不一致熔融合合物,分解温度分别为 1180℃ 和 808℃。相图中各无变量点的性质和温度列于表 6.4。

以一致熔融合合物 NS 和 NS_2 的等组成线为分界线,可将相图分为三个分二元系统 $\text{Na}_2\text{O}-\text{NS}$ 系统、 $\text{NS}-\text{NS}_2$ 系统和 NS_2-SiO_2 系统。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{NS}$ 分二元系统中, NS 为一致熔融合合物, N_2S 为不一致熔融合合物,加热 N_2S 到 1180℃ 时分解为 A 点的液相和 Na_2O 。A 点为转熔点,在 A 点上进行的过程是 $L_A + \text{Na}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{S}$ 。B 点为低共熔点,相平衡关系为 $L_B \rightleftharpoons \text{NS} + \text{N}_2\text{S}$,温度是 1022℃。 N_2S 在 960℃ 时还会发生多晶转变,因为在实用上关系不大,所以相图中未予表示。

$\text{NS}-\text{NS}_2$ 分二元系统中, NS_2 为一致熔融合合物。该化合物具有 α_1 和 β 两种晶型,晶型转变温度为 710℃,晶型转变点为 E 点,由于晶型转变温度低于低共熔温度,因此这种多晶转变发生在固相中。D 点为此分二元系统的低共熔点,相平衡关系为: $L_D \rightleftharpoons \alpha_1 - \text{NS}_2 + \text{NS}$ 。

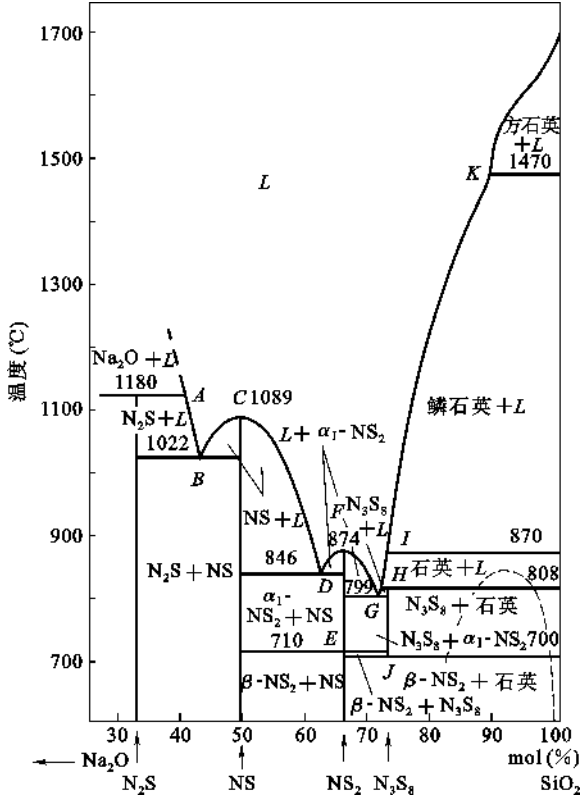


图 6.43 Na₂O-SiO₂ 系统相图

表 6.4 Na₂O-SiO₂ 系统中无变量点的性质

图上点号	相间平衡	平衡性质	组 成 (%)		温度(°C)
			Na ₂ O	SiO ₂	
A	$\text{N}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{熔体} + \text{Na}_2\text{O}$	转 熔	58	42	1180
B	$\text{N}_2\text{S} + \text{NS} \rightleftharpoons \text{熔 体}$	低共熔	56	44	1022
C	$\text{NS} \rightleftharpoons \text{熔体}$	熔 化	50.8	49.2	1089
D	$\text{NS} + \alpha_1 - \text{NS}_2 \rightleftharpoons \text{熔体}$	低共熔	37.9	62.1	846
E	$\beta - \text{NS}_2 \xrightleftharpoons{\text{NS}} \alpha_1 - \text{NS}_2$	多晶转变	34.0	66.0	710
F	$\alpha_1 - \text{NS}_2 \rightleftharpoons \text{熔体}$	熔 化	34.0	66.0	874
G	$\alpha_1 - \text{NS}_2 + \text{N}_3\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{熔体}$	低共熔	≈28.6	≈71.4	799
H	$\text{N}_3\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{熔体} + \text{SiO}_2$	转 熔	28.1	71.9	808
I	$\alpha - \text{石英} \xrightleftharpoons{L} \alpha - \text{鳞石英}$	多晶转变	27.2	72.8	870
K	$\alpha - \text{鳞石英} \xrightleftharpoons{L} \alpha - \text{方石英}$	多晶转变	≈11	≈89	1470
J	$\text{NS}_2 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_3\text{S}_8$	固相反应	28.1	71.9	700

NS₂-SiO₂ 分二元系统中,有一个不一致熔融合合物 N₃S₈。它稳定存在于 700~808℃之间,加热到 808℃,N₃S₈ 要分解为液相和石英。H 点为转熔点,在该点上进行的过程为 $L_H + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_3\text{S}_8$ 。冷却到 700℃时,N₃S₈ 分解为 β-NS₂ 和 SiO₂,J 点为进行这种固相反应的无变量点。G 点是此分二元系统的低共熔点,其相平衡关系为 $L_G \rightleftharpoons \alpha_1 - \text{NS}_2 + \text{N}_3\text{S}_8$,温度为 799℃。从图上还可以看出 SiO₂ 的多晶转变,α-石英与 α-鳞石英的转变温度为 870℃,晶型转

变点为 I 点, α -鳞石英与 α -方石英的转变温度为 1470°C 。晶型转变点为 K 点。这两个晶型转变过程都发生在有液相存在的情况下。在含 SiO_2 为 $80\text{mol}\% \sim 98\text{mol}\%$ 的区间, 固相区内有一个用虚线标出的介稳的分相区, 组成在这个范围内的透明玻璃重新加热到 $580 \sim 750^{\circ}\text{C}$ 时, 由于发生分相, 玻璃就会失去透明变为乳浊。

这个系统的熔融物, 在冷却粉碎后, 倒入水中, 加热压搅拌, 便得到水玻璃。水玻璃的成分为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, n 为 SiO_2 与 Na_2O 的摩尔数比, 通常为 $2.0 \sim 3.5$ 。水玻璃是一种矿物胶, 也是陶瓷工业中为增加泥浆流动性而常用的一种泥浆解凝剂。

6.3.3.3 CaO-SiO_2 系统相图

CaO-SiO_2 系统中一些化合物是硅酸盐水泥的重要矿物成分, 在高炉矿渣、石灰质耐火材料中也含有本系统的某些化合物。因此, 本系统所涉及的范围比较广泛, 其相图对硅酸盐水泥生产、高炉矿渣的利用、石灰质耐火材料以及含 CaO 高的玻璃的生产都有指导意义。图 6.44 示出 CaO-SiO_2 系统相图。

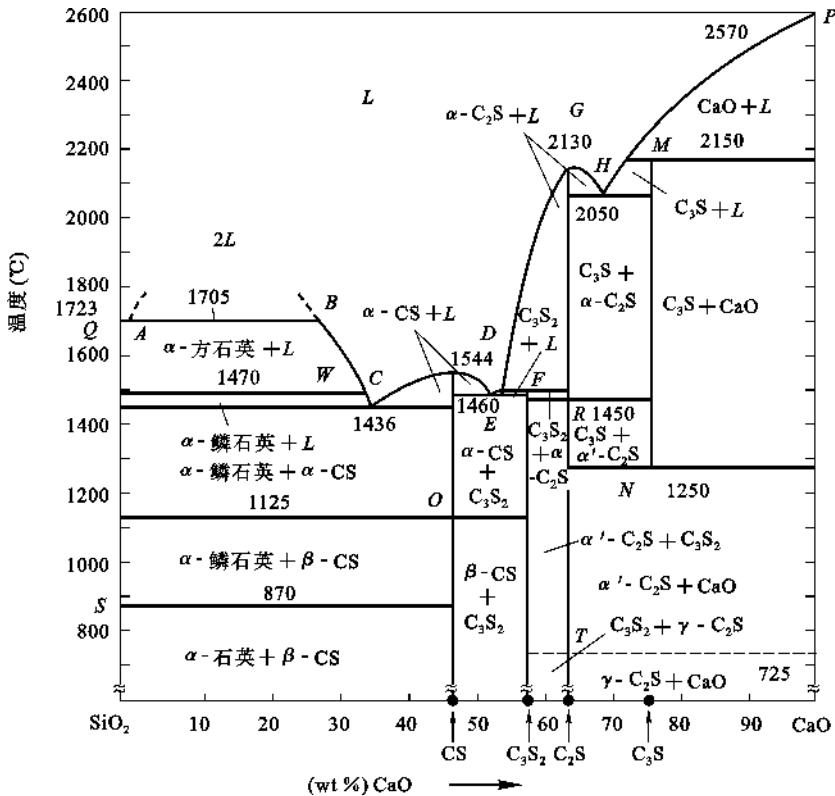


图 6.44 CaO-SiO_2 系统相图

由相图可以看出, 本系统中有 4 个化合物, 其中硅灰石 $\text{CS}(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ 和硅酸二钙(或称贝利特) $\text{C}_2\text{S}(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ 是一致熔融合合物, 熔点分别为 1544°C 和 2130°C 。硅钙石 $\text{C}_3\text{S}_2(3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2)$ 和硅酸三钙(或称阿利特) $\text{C}_3\text{S}(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$ 为不一致熔融合合物, 分解温度分别为 1464°C 和 2150°C 。

图 6.44 中 SiO_2 、 CS 和 C_2S 都存在多晶转变, 故有一些代表晶型转变等温线的横线, 线上的温度是多晶转变的温度。另外还有一个二液区, 当 SiO_2 含量较高时, 其液相区有液相分层

现象。

系统中各无变量点的性质列于表 6.5。

表 6.5 CaO-SiO₂ 系统中无变量点的性质

图上点号	相平衡关系	平衡性质	组 成 (%)		平衡温度 (℃)
			CaO	SiO ₂	
P	CaO \rightleftharpoons 熔体	熔 化	100	0	2570
Q	SiO ₂ \rightleftharpoons 熔体	熔 化	0	100	1723
A	α -方石英+熔体 _B \rightleftharpoons 熔体 _A	熔化分层	0.6	99.4	1705
B	α -方石英+熔体 _B \rightleftharpoons 熔体 _A	熔化分层	28	72	1705
C	α -CS+ α -鳞石英 \rightleftharpoons 熔体	低共熔点	37	63	1436
D	α -CS \rightleftharpoons 熔体	熔化	48.2	51.8	1544
E	α -CS+C ₃ S \rightleftharpoons 熔体	低共熔点	54.5	45.5	1460
F	C ₃ S ₂ \rightleftharpoons α -C ₂ S+熔体	转 熔	55.5	44.5	1464
G	α -C ₂ S \rightleftharpoons 熔体	熔化	65	35	2130
H	α -C ₂ S+C ₃ S \rightleftharpoons 熔体	低共熔	67.5	32.5	2050
M	C ₃ S \rightleftharpoons CaO+熔体	转熔	73.6	26.4	2150
N	α' -C ₂ S+CaO \rightleftharpoons C ₃ S	固相反应(化合)	73.6	26.4	1250
O	β -CS $\xrightleftharpoons{\alpha\text{-鳞石英}}$ α -CS	多晶转变	48.2	51.8	1125
R	α' -C ₂ S $\xrightleftharpoons{C_3S}$ α -C ₂ S	多晶转变	65	35	1450
T	γ -C ₂ S \xrightleftharpoons{CaO} α' -C ₂ S	多晶转变	65	35	725
S	α -石英 $\xrightleftharpoons{\beta\text{-CS}}$ α -鳞石英	多晶转变	0	100	870
W	α -鳞石英 \xrightleftharpoons{L} α -方石英	多晶转变	35.6	64.4	1470

对于较复杂的 CaO-SiO₂ 系统以一致熔融化合物 CS 和 C₂S 为分界线,可以划分为三个分二元系统:SiO₂-CS 系统、CS-C₂S 系统和 C₂S-CaO 系统。

(1) SiO₂-CS 分二元系统

在此分二元系统中富含 SiO₂ 的一边,当 CaO 含量在 0.6%~28%的组成范围内(图中 A、B 两点之间),温度在 1705℃ 以上出现一个液相分层的二液区,两层液相中一层为 CaO 溶于 SiO₂ 中形成的富硅液相,另一层为 SiO₂ 溶于 CaO 中形成的富钙液相。两液相,当温度升高时其相互溶解度增加,成分更加靠近。从理论上推论,当升高到某一温度时,两液相应合并为一相,使液相分层现象消失。曾有资料表明,当温度达到 2100℃,CaO 含量为 10%左右时,两液相区消失,成为一液相区。C 点是此二元系统的低共熔点,温度为 1436℃,组成是含 37% CaO,在 C 点进行的平衡过程是: $L \rightleftharpoons \alpha\text{-鳞石英} + \alpha\text{-CS}$ 。

由于 SiO₂ 有复杂的多晶型转变,所以此二元系统中存在多条晶型转变的等温线,如 870℃ 的晶型转变等温线上是 α -石英与 α -鳞石英相互转变,1470℃ 的晶型转变等温线上相互转变的是 α -鳞石英和 α -方石英。

从相图上可以看出,由于在与方石英平衡的液相线上插入了 2L 区,使 C 点位置偏向 CS 一侧,而距 SiO₂ 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 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 SiO_2 中加入 1% CaO ,在低共熔温度 1436°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,这就保证了硅砖高的耐火度。

(2) $\text{CS-C}_2\text{S}$ 分二元系统

在这个分二元系统中有一个不一致熔融化合物 C_3S_2 ,它在自然界中以硅钙石的形式存在,并常出现于高炉矿渣中。 E 点是此分二元系统中的低共熔点,在 E 点上进行的过程是: $L_E \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}_2 + \alpha\text{-CS}$ 。 F 点是转熔点,在 F 点上发生 $L_F + \alpha\text{-C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}_2$ 的相变化。 CS 具有 α 和 β 两种晶型,晶型转变的温度为 1125°C 。

(3) $\text{C}_2\text{S-CaO}$ 分二元系统

这个分二元系统中有硅酸盐水泥的重要矿物 C_2S 和 C_3S 。 C_2S 是一致熔融化合物,它有复杂的多晶转变,在单元系统相图中已做了介绍,在相图中一般只表示稳定态晶型的转变情况,因为相图是在平衡状态下作出的,故图中没有表示 $\beta\text{-C}_2\text{S}$,只表示了 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 和 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的区域。 C_3S 是不一致熔融化合物,它仅存在于 $1250\sim 2150^\circ\text{C}$ 之间,在 2150°C 分解为组成为 M 的液相和 CaO 。在 1250°C 时, C_3S 分解为 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 和 CaO ,但这时的分解只在靠近 1250°C 温度小范围内才会很快地进行,在较低温度时的分解几乎可以忽略不计,所以 C_3S 能在很长的时间内以介稳状态存在于常温下。从热力学观点看,这种介稳状态的 C_3S 具有较高的内能,这就是 C_3S 活性大,有高度水化能力的原因之一,因此,硅酸盐水泥中 C_3S 是保证水泥具有高度水硬活性的最重要的矿物成分。此外,介稳态的 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 也是硅酸盐水泥中含量高的一种水硬活性矿物。为了保证水泥质量应尽量避免 C_3S 分解以及 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 向无水硬活性的 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 的多晶转变,为此,在生产中应采取急冷措施,将 C_3S 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,这也就是 C_3S 和 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 具有较高水硬活性的热力学上的原因。

H 点是这个分二元系统的低共熔点,可以看出在这个分二元系统中出现液相的最低温度是 2050°C 。在水泥熟料烧成时需要要有 $20\%\sim 30\%$ 的液相,尽管此分二元系统可以提供水泥中最重要的矿物组成 C_2S 和 C_3S ,但在生产中却不能采用 CaO 、 SiO_2 二组分配料,必须加入 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等组分以降低出现液相的温度,有利于烧成。

6.3.3.4 MgO-SiO_2 系统

MgO-SiO_2 系统对镁质耐火材料(如方镁石砖、镁橄榄石砖)及镁质陶瓷的生产有密切关系。

MgO-SiO_2 系统相图如图 6.45 所示。其相图中的 $\text{MgO-Mg}_2\text{SiO}_4$ 分二元系统,最早被认为是具有简单低共熔物的二元系统,后来的研究表明是属于有限互溶固溶体类型(相图中用下标 $s.s.$ 表示形成有限互溶固溶体)。横坐标是质量百分数。各无变量点的性质列于表 6.6 中。

MgO-SiO_2 系统中有一个一致熔融化合物 $\text{M}_2\text{S}(2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \text{ 或 } \text{Mg}_2\text{SiO}_4, \text{ 镁橄榄石})$ 和一个不一致熔融化合物 $\text{MS}(\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \text{ 或 } \text{MgSiO}_3, \text{ 顽火辉石})$ 。 M_2S 的熔点很高,达 1890°C 。 MS 则在 1557°C 分解为 M_2S 和 D 组成的液相。

在 $\text{MgO-Mg}_2\text{SiO}_4$ 这个分二元系统中,有一个溶有少量 SiO_2 的 MgO 有限互溶固溶体单相区以及此固溶体与 Mg_2SiO_4 形成的低共熔点 C ,低共熔温度是 1850°C 。

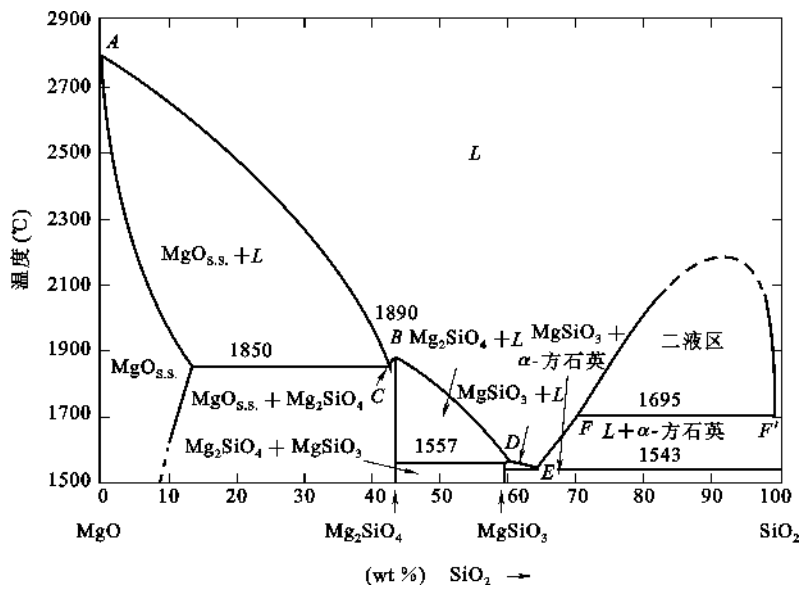


图 6.45 MgO-SiO₂ 系统相图

表 6.6 MgO-SiO₂ 系统中无变量点的性质

图上点号	相 平 衡	平衡性质	组 成 (%)		温度 (°C)
			MgO	SiO ₂	
A	熔体 \rightleftharpoons MgO	熔 化	100	0	2800
B	熔体 \rightleftharpoons M ₂ S	熔 化	57.2	42.8	1890
C	熔体 \rightleftharpoons MgO _{s.s.} + M ₂ S	低共熔点	~57.7	~42.3	1850
D	熔体 + M ₂ S \rightleftharpoons MS	转熔点	~38.5	61.5	1557
E	熔体 \rightleftharpoons MS + α-方石英	低共熔点	~35.5	~64.5	1543
F	熔体 _{F'} \rightleftharpoons 熔体 _F + α-方石英	熔化分层	30	70	1695
F'	熔体 _{F'} \rightleftharpoons 熔体 _F + α-方石英	熔化分层	0.8	99.2	1695

在 Mg₂SiO₄-SiO₂ 分二元系统中,有一个低共熔点 E 和一个转熔点 D,在富硅的液相部分出现液相分层。这种在富硅液相发生分层的现象,不但在 MgO-SiO₂、CaO-SiO₂ 系统,而且在其他碱金属和碱土金属氧化物与 SiO₂ 形成的二元系统中也是普遍存在的。MgSiO₃ 有几种结构相近的晶型。室温下稳定的晶型是顽火辉石,高温下稳定的晶型是原顽火辉石。原顽火辉石冷却时如不加入矿化剂,它不再转化为顽火辉石而介稳存在,或者转化为斜顽火辉石,后者在整个温度范围内都是不稳定的。将斜顽火辉石加热,约在 1100℃ 又可转化为原顽火辉石。另一种观点认为顽火辉石在 1180℃ 可逆地转化为斜顽火辉石,而在 1260℃ 以上斜顽火辉石和原顽火辉石形成平衡状态。因此在 1180~1260℃ 斜顽火辉石是稳定的。

原顽火辉石是滑石瓷中的主要晶相,如果制品中发生原顽火辉石向斜顽火辉石的晶型转变,密度将由 3.10g/cm³ 增加到 3.18g/cm³,相当于体积缩小 2.6%,这可能导致制品气孔率增加,机械强度下降,甚至产生粉化,因而在生产上要采取稳定措施防止这种晶型转变。研究证明若瓷体中有玻璃相存在,或者加入不同添加剂使高温晶型形成固溶体,都可以使原顽火辉

石在低温下长期稳定存在。

可以看出,在 $\text{MgO-Mg}_2\text{SiO}_4$ 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 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ 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_2SiO_4 中的 MgO 含量,否则配料点落入 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$ 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。据此也可以推测镁砖和硅砖不能在炼钢炉上或其他工业窑炉上一起使用。这是因为在平炉冶炼温度附近,硅砖中的 SiO_2 和镁砖中的 MgO 反应生成熔点更低的化合物并产生大量液相,使材料耐火性能变坏。

6.3.3.5 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系统

图 6.46 是 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系统相图。该系统共有 C_3A 、 C_{12}A_7 、 CA 、 CA_2 和 CA_6 五种化合物,其中 C_3A 、 CA 、 CA_2 和 CA_6 均为不一致熔化合物,分解温度分别为 1535°C 、 1608°C 、 1770°C 和 1860°C 。 C_{12}A_7 在通常温度的空气中为一致熔化合物,熔点为 1392°C (如图 6.46 所示)。在完全干燥空气中发现 C_3A 和 CA 在 1360°C 能够生成低共熔物,其组成为 $50.65\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $49.35\text{wt}\%\text{CaO}$ 。在这种情况下, C_{12}A_7 在相图中没有稳定相区,整个系统没有温度的最高点。

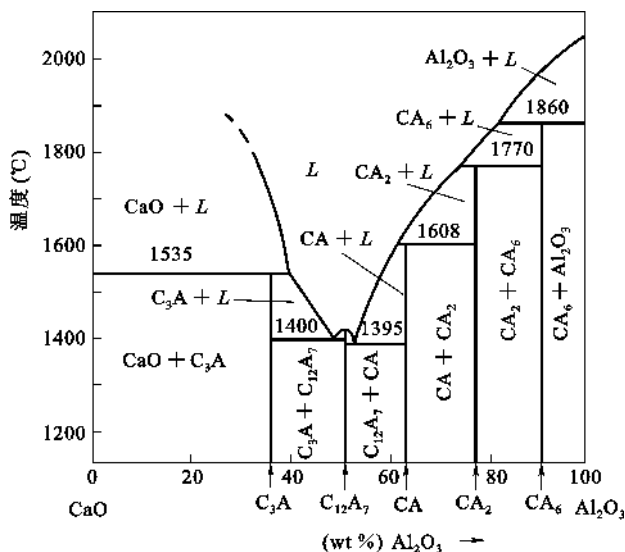


图 6.46 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系统相图

C_3A 也是水泥熟料中的主要成分,加热到 1535°C 分解为游离 CaO 和液相。 C_3A 和水的反应很快,很强烈,所以当硅酸盐水泥中 C_3A 成分较多时,水泥的水化速度较快。

CA 是矾土水泥熟料中的主要矿物,加热到 1608°C 分解为 CA_2 和液相。 CA 和水化合时,反应速度快,产物的强度也高。所以矾土水泥称为快硬高强水泥。

CA_2 具有高耐火性能,为耐火水泥熟料中必不可少的主要成分,在加热时于 1770°C 分解为 CA_6 和液相。

CA_6 存在于电熔刚玉制品中,在加热时于 1860°C 分解为 Al_2O_3 和液相。

C_{12}A_7 稍具水硬性,在硅酸盐水泥熟料和矾土水泥熟料中均有少量存在。

6.3.3.6 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系统

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系统相图对于生产镁铝制品、合成镁铝尖晶石制品及透明氧化铝陶瓷具有重

要意义。图 6.47 为该系统相图。

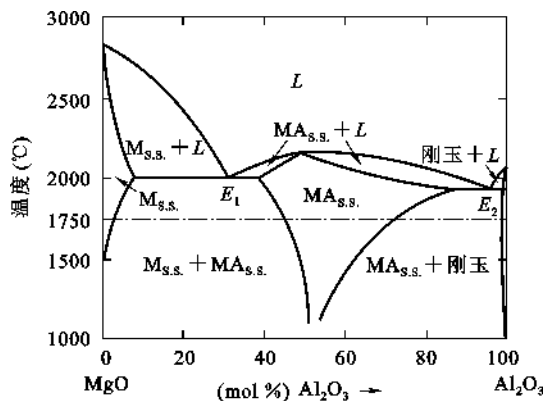


图 6.47 MgO-Al₂O₃ 系统相图

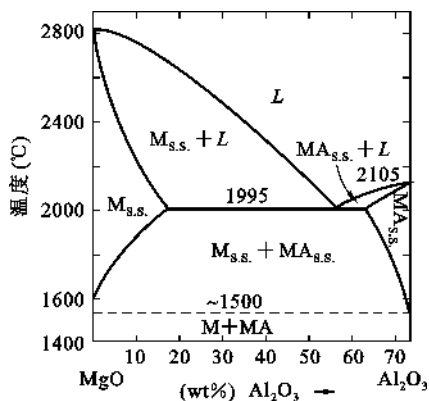


图 6.48 MgO-MA 系统相图

本系统中形成一种化合物——镁铝尖晶石 MA($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)。MA 组成中含 71.8wt% Al_2O_3 (即 50mol% Al_2O_3)，它将相图分成具有低共熔点 E_1 (1995°C) 的 MgO-MA 和 E_2 (2125°C) 的 MA- Al_2O_3 两个分系统。两个低共熔点温度均接近 2000°C，可知方镁石 MgO、刚玉 Al_2O_3 和尖晶石 MA 都是高级耐火材料。由于 MgO、 Al_2O_3 及 MA 之间都具有一定的互溶性，故各成为一个低共熔型的有限互溶固溶体相图。

由 6.47 图可以看出温度对彼此溶解度的影响，即温度升高溶解度增加，各自在其低共熔温度溶解度最大。图 6.48 表示的 MgO-MA 系统中，在 1995°C 时，以方镁石为主的固溶体中含 18wt% Al_2O_3 ，以尖晶石为主的固溶体中含 9wt% MgO。温度下降时，互溶度降低，1700°C 时方镁石中约固溶 3wt% Al_2O_3 ，至 1500°C 时，MgO 与 MA 二者完全脱溶。同样可知，MA- Al_2O_3 系统中在 800~1925°C 变化时，尖晶石中的 Al_2O_3 含量波动在 72~92wt% 之间。

由于 MA 有较高的熔点(2105°C)及其低共熔点，在尖晶石类矿物中与镁铬尖晶石(熔点约 2350°C)相似，具有许多优良性质，高温下又能与 MgO 等形成有限互溶固溶体，所以 MA 是一种很有价值的高温相组成。用 MA 作为方镁石的陶瓷结合相，可以显著改善镁质制品的热震稳定性，即制得性能优良的镁铝制品。由图 6.48 可知，从提高耐火度出发，镁铝制品的配料组成应偏于 MgO 侧。在该侧 Al_2O_3 部分地固溶于 MgO，组成物开始熔融的温度较高。例如，物系组成中的 Al_2O_3 含量为 5wt% 或 10wt% 时，开始熔融温度为 2500°C 或 2250°C 左右，比其共熔温度约高 500°C 或 250°C，其完全熔融温度可高达 2780°C 和 2750°C 左右。

冶金用镁铝砖是我国耐火材料工作者在 20 世纪 50 年代研制成功的一种碱性耐火材料，它含 5~10wt% Al_2O_3 ，用于炼钢平炉炉顶等部位，效果显著。为充分利用我国丰富的矾土矿资源、取代较短缺的镁铬砖，取得很大成绩，至今仍发挥着重要作用。

透明 Al_2O_3 陶瓷是用纯 Al_2O_3 中添加 0.3~0.5wt% 的 MgO，在 H_2 的气氛中于 1750°C 左右烧结而制成。根据相图可知，透明氧化铝陶瓷的成分是含有 Mg^{2+} 离子的刚玉固溶体，当温度降低时，MgO 在 Al_2O_3 中的溶解度递减。如果制品在高温烧结，以缓慢的速度冷却，将会有尖晶石从固溶体刚玉中析出，但由于 MgO 含量微小，晶界上的偏析现象只能在电子显微镜下观察到，制品不至于失透。另外，也正由于 MgO 杂质的存在，阻碍了晶界的移动使气孔容易消除而制得透明的氧化铝陶瓷。

6.3.3.7 BaO-TiO₂ 系统相图

BaO-TiO₂ 系统相图如图 6.49 所示。该系统相图对于 BaTiO₃ 铁电体及以 BaTiO₃ 为主晶相的铁电陶瓷制备有着重要的指导意义。

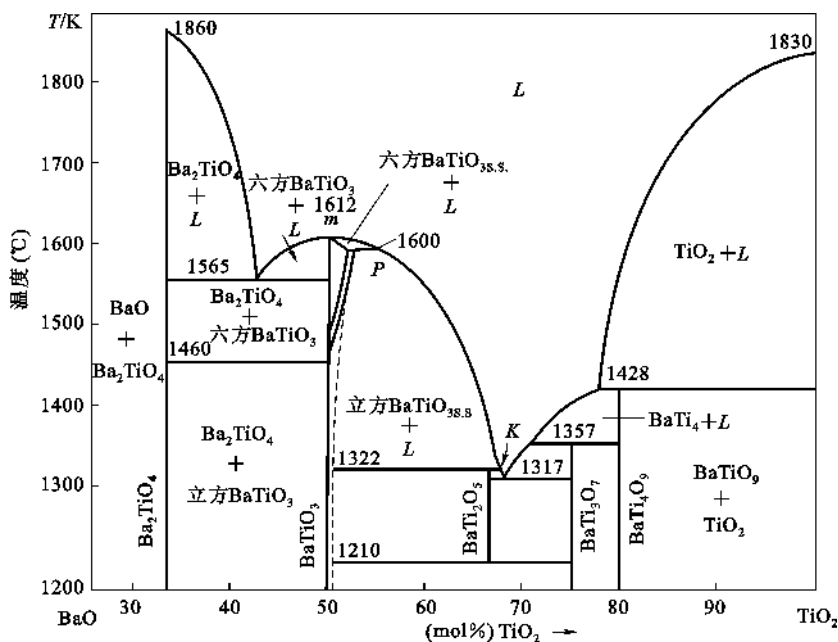


图 6.49 BaO-TiO₂ 系统相图

BaO-TiO₂ 系统有 5 种化合物: Ba₂TiO₄、BaTiO₃、BaTi₂O₅、BaTi₃O₇、BaTi₄O₉。其中 Ba₂TiO₄ 和 BaTiO₃ 为一致熔融合合物,熔点分别为 1860℃ 和 1612℃。BaTiO₃ 具有六方和立方两种晶型,晶型转变温度为 1460℃,进一步研究表明立方 BaTiO₃ 将在 120℃(居里点)下转变为四方 BaTiO₃(图 6.49 中未示出),四方 BaTiO₃ 具有良好的铁电性能。从相图还可以看出,在高温下 BaTiO₃ 对 TiO₂ 有一定的溶解度,能形成有限互溶固溶体。BaTi₂O₅、BaTi₃O₇、BaTi₄O₉ 都是不一致熔融合合物。BaTi₂O₅ 稳定存在的温度范围是 1210~1322℃,在 1322℃ 分解为组成为 K 的液相和 BaTiO₃ 固溶体,1210℃ 分解为 BaTiO₃ 固溶体和 BaTi₃O₇。BaTi₃O₇ 于 1357℃ 下分解为 BaTi₄O₉ 和液相。BaTi₄O₉ 在 1428℃ 分解为 TiO₂ 和液相。

在 BaO-TiO₂ 系统中最重要化合物是 BaTiO₃。BaTiO₃ 可以做成单晶体,也可做成陶瓷体。根据 BaO-TiO₂ 相图,采用提拉法制备 BaTiO₃ 单晶,把配方调整在一致熔融的位置(m 点)时并不能很好控制 BaTiO₃ 单晶生长。这是因为 BaTiO₃ 的多晶转变,若在 m 点处控制单晶,生长出来的是六方 BaTiO₃,降温至 1460℃ 要转变为立方 BaTiO₃,立方型 BaTiO₃ 将在 120℃(居里点)转变为四方型,这时 BaTiO₃ 才具有人们所需要的铁电性能。一个单晶体从高温降至室温经过多次相变是容易造成开裂的。直接得到低温变体(如 β-石英的水热合成)或尽量减少相变数,是解决这类问题的办法。在 BaTiO₃ 单晶的制备中,采用了后一种办法,即把配料点选择在 PK 之间,使拉制单晶过程中得到立方型 BaTiO₃ 单晶,减少一次相变。1968 年尼恩(Line)和贝尔鲁斯(Belruss)就采用了这种办法获得了良好的 BaTiO₃ 单晶。

以 BaTiO₃ 为主晶相的铁电陶瓷,用途也相当广泛。在生产这种陶瓷时,该相图同样起到

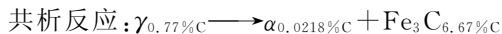
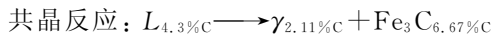
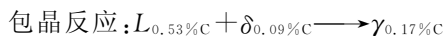
了指导作用。按照相图配方应控制在 $\text{BaO} : \text{TiO}_2 = 1 : 1$ 。但是 Ba_2TiO_4 化合物是极有害的物质,它具有吸潮性,若陶瓷中含有 Ba_2TiO_4 ,会导致瓷片的膨胀而产生裂纹。为了避免在陶瓷中出现 Ba_2TiO_4 化合物,应把配方稍往右偏一些。因为 BaTiO_3 对 TiO_2 有一定的溶解度, TiO_2 稍有过量,仍得到未破坏晶格的 BaTiO_3 固溶体,不影响陶瓷的铁电性能,至多出现极少量的无破坏作用的 BaTi_3O_7 化合物。

6.3.3.8 Fe-C 合金相图

Fe-C 合金是二元合金中最典型的合金之一,工程上广泛应用的碳钢、铸铁等都属于 Fe-C 合金。Fe-C 合金相图是二元合金相图中具有代表性的相图,是 Fe-C 合金组织分析、工艺制度确定、合金性能预测的重要依据,在工程实际中有着重要的实用价值。

Fe-C 合金相图中有以下几个重要的相,它们是 3 种重要的固溶体—— δ -铁素体(δ -Ferrite)、奥氏体(Austenite)或 α -铁素体,以及一种金属间化合物——渗碳体(Cementite) Fe_3C 。此外,还有一种介稳相——马氏体(Martensite),介稳相在快冷时形成。

相图中有 3 种典型相间反应:



(1) 相图分析

Fe-C 合金是铁与碳组成的合金,碳在合金中以两种形式存在,一种是以化合物 Fe_3C 形式出现,另一种则以石墨形式存在。相应的 Fe-C 合金相图由实线(Fe- Fe_3C)和虚线(Fe-C)两部分构成,因而也称为双重相图,如图 6.50 所示。

首先分析 Fe-C 合金相图中的实线部分。其组元为 Fe 和 Fe_3C (渗碳体 C_m)。纯铁在固态时有两种同素异构体,存在于不同的温度范围。在 912°C 以下和 1394°C 到 1538°C 之间为体心立方结构。为了区别,室温至 912°C 之间称为 α -铁, 1394°C 到 1538°C 之间称为 δ -铁。在 912°C 到 1400°C 温度范围,铁以面心立方结构存在,称为 γ -铁。 Fe_3C (渗碳体)为间隙式化合物,该化合物稳定,在熔化前不分解,故可看作独立组元,将 Fe-C 合金相图划分为 Fe- Fe_3C 部分。

图 6.50 中有以下 5 个单相区:

- ① 液相区(L)——ABCD 线以上的区域为液相区。
- ② α 相区—— α 相为碳在 α -Fe 中的固溶体,具有体心立方结构,在 GPQ 区内。
- ③ γ 相区—— γ 相为碳在 γ -Fe 中的固溶体,具有面心立方结构,在 GSEJN 区内。
- ④ δ 相区—— δ 相为碳在 δ -Fe 中的固溶体,具有体心立方结构,在 AHN 区内。
- ⑤ Fe_3C (渗碳体 C_m)相区——Fe- Fe_3C 相图中,DFK 纵轴左侧的区域。

图 6.50 中的双相区,两个单相区所夹的区域为相应的双相区,在室温下不同成分范围的双相区均为 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 。

图 6.50 中的相区界线有以下几种:

- ① 液相线——ABCD。
- ② 固相线——AHJECF。
- ③ 包晶反应线——HJB,发生包晶反应, $L_B + \delta_H \longrightarrow \gamma_J$,形成奥氏体组织(A)。
- ④ 共晶反应线——ECF,发生共晶反应, $L_C \longrightarrow \gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}_F$,形成莱氏体(Ledeburite)组织(Ld)。

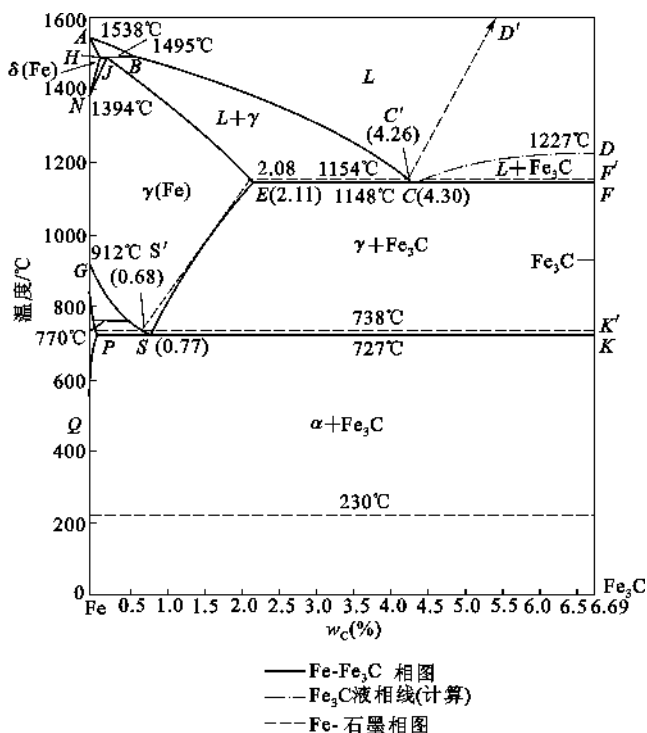


图 6.50 Fe-C 合金相图

⑤ 共析反应线——PSK, 发生共析反应, $\gamma_S \longrightarrow \alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}_K$, 形成珠光体(Pearlite)组织(P)。

⑥ 析出线——自单相中析出第二相

CD 线 $L \longrightarrow \text{Fe}_3\text{C}_I$

ES 线 $\gamma \longrightarrow \text{Fe}_3\text{C}_{II}$

PQ 线 $\alpha \longrightarrow \text{Fe}_3\text{C}_{III}$

因各单相中析出的形态不同, 故作为组织是有区别的, 以下标 I、II、III 来区别不同组织。

⑦ 其他相区界线 如 HN、GP 等。

相图中重要的无变量点有:

① 包晶反应点 J J 点成分的合金可以全部发生包晶反应。

② 共晶反应点 C 具有 C 点成分的液相发生共晶反应。

③ 共析反应点 S 具有 S 点成分的 γ 相发生共析反应。

Fe-Fe₃C 相图中个点的成分、温度及特性综合列于表 6.7。

表 6.7 Fe-Fe₃C 相图中个点的特性

符 号	温度(℃)	含碳量(%)	特 性 说 明
A	1538	0	纯铁熔点
B	1495	0.53	包晶反应是液相合金的成分
C	1148	4.30	共晶反应点
D	1227	6.69	渗碳体的熔点
E	1148	2.11	碳在 γ-Fe 中的最大溶解度
F	1148	6.69	渗碳体成分
G	912	0	α-铁→γ-Fe 的转变点
H	1495	0.09	碳在 δ-铁中的最大溶解度
J	1495	0.17	包晶反应点
K	727	6.69	渗碳体成分
N	1394	0	γ-铁→δ-Fe 的转变点
P	727	0.0218	碳在 α-Fe 中的最大溶解度
S	727	0.77	共析反应点
Q	600	0.008	600℃碳在 α-Fe 中的最大溶解度

(2) Fe-C 合金的平衡结晶过程及组织

首先对 Fe-C 合金进行分类,一般按照有无共晶反应将 Fe-C 合金分为碳钢和铸铁两大类,即碳含量大于 2.11wt%为铸铁,碳含量小于 2.11wt%为碳钢(其中碳含量小于 0.0218wt%为工业纯铁)。按 Fe-Fe₃C 相图结晶的铸铁,因其断口呈白亮色,成为白口铸铁。在工程上,按组织特征又将 Fe-C 合金细分为 7 类。所划分的各类 Fe-C 合金的名称、含碳量范围及室温平衡组织如表 6.8 所示。

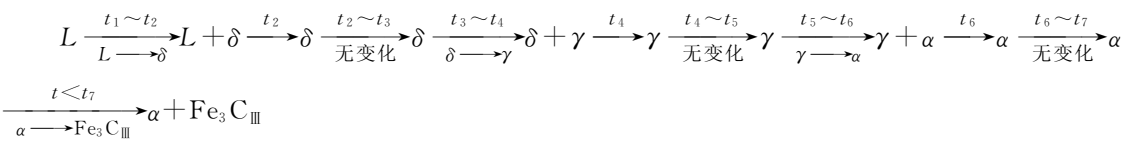
表 6.8 Fe-C 合金的分类

总 类	分类名称	含碳量(%)	室温平衡组织
铁	工业纯铁	<0.0218	铁素体或铁素体+三次渗碳体
钢	亚共析钢	0.0218~0.77	先共析铁素体+珠光体
	共析钢	0.77	珠光体
	过共析钢	0.77~2.11	先共析二次渗碳体+珠光体
铸铁	亚共析铸铁	2.11~4.30	珠光体+二次渗碳体+莱氏体
	共析铸铁	4.30	莱氏体
	过共析铸铁	4.30~6.69	一次渗碳体+莱氏体

以下对图 6.51 中指定成分合金的结晶过程进行分析。

① 工业纯铁(含碳量 0.01wt%的合金 I)

图 6.51 中合金 I 结晶过程如下:



上述结晶过程表明,合金由液相完全转变为 δ 相后,随着温度下降,固溶体发生了两次同素异构转变。即冷却到 t₃ 温度时,开始发生 δ→γ 的同素异构转变,这一转变过程中奥氏体(γ)通常在 δ 相的晶界上形成核,然后长大(见图 6.52)。此过程在 t₄ 温度结束。冷却到温度

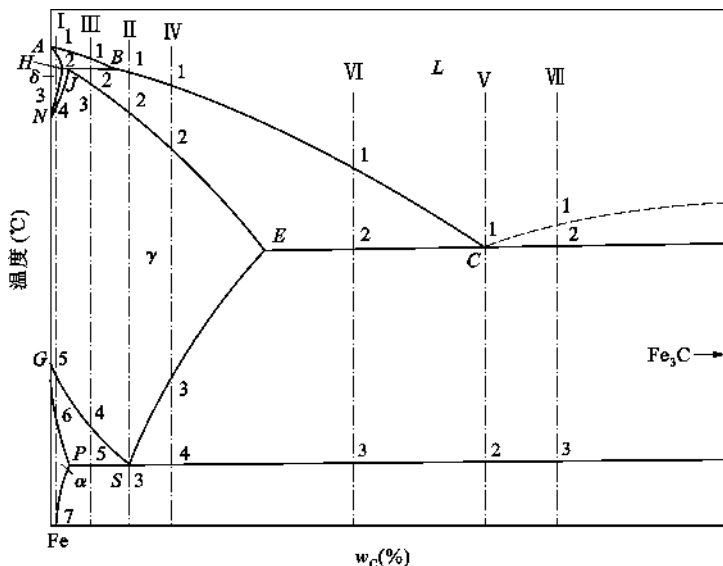


图 6.51 典型 Fe-C 合金冷却时组织转变过程分析

$t_5 \sim t_6$ 间又发生同素异构转变 $\gamma \rightarrow \alpha$, 温度到达 t_6 时全部转变为铁素体 α 。冷却至 t_7 时, 铁素体已呈饱和状态。温度低于 t_7 时, 将从铁素体中析出 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ 。在缓慢冷却条件下, 这种渗碳体以不连续网状沿铁素体晶界析出。

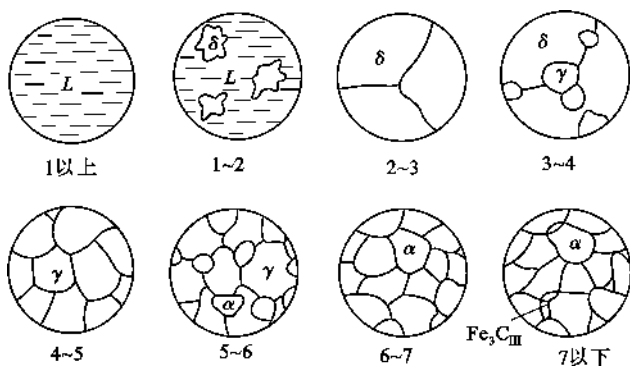


图 6.52 含碳量 0.01wt% 的工业纯铁结晶时组织结构示意图

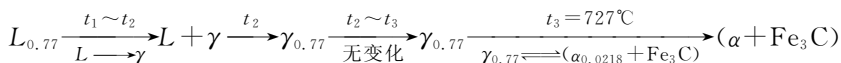
此成分的合金在室温时析出的 Fe_3C 的量可由杠杆规则计算:

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}} = \frac{0.01 - 0}{6.69 - 0} \approx 0.15\%$$

以上计算将铁素体在室温时含碳量以零计。

② 共析钢(含碳量 0.77wt% 的合金 II)

图 6.51 中合金 II 结晶过程如下:



即合金 II 经匀晶转变全部形成奥氏体后, 于 727°C 的恒温下发生共析转变, 转变的产物为珠光体 P, 其中片层状的渗碳体 Fe_3C 分布在基体铁素体中(见图 6.53)。当放大倍数较低, 渗碳体片层无法分辨时, 就不能清楚地看到这种片层状组织。珠光体中片层状的 Fe_3C 经适当

的退火处理后,可呈球粒状分布在铁素体中,称为球状(或粒状)珠光体。

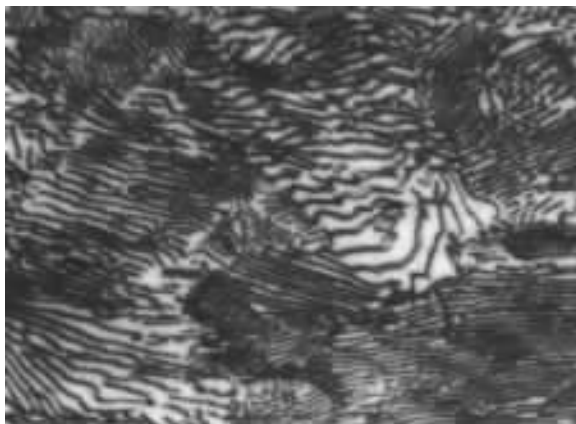


图 6.53 共析钢中的片状珠光体(1000×)

③ 亚共析钢(含碳量 0.4wt% 的合金Ⅲ)

图 6.51 中合金Ⅲ结晶过程如下:合金Ⅲ在 $t_1 \sim t_2$ 之间按匀晶转变析出 δ 固溶体。冷却到 t_2 温度(1495℃)时, δ 固溶体的含碳量为 0.09wt%,液相的含碳量为 0.53wt%。此时液相和 δ 相发生包晶反应 $L_{0.53} + \delta_{0.09} \rightarrow \gamma_{0.17}$ 。由于合金的含碳量(0.4wt%)大于 0.17wt%,所以包晶转变结束后,还有剩余的液相存在。从 $t_2 \sim t_3$ 之间,液相不断结晶出奥氏体,奥氏体的组成随温度下降沿 JE 线变化。冷却至 t_3 温度时,合金全部为含碳量等于 0.4wt% 的奥氏体。单相奥氏体在 t_4 温度时开始析出铁素体。随温度下降铁素体不断增加,铁素体的含碳量沿 GP 线变化,剩余奥氏体的含碳量沿 GS 线变化。当温度到达 t_5 (727℃)时,剩余奥氏体含碳量达 0.77wt%,发生共析转变成珠光体,此时合金组织为铁素体+珠光体。727℃ 以下,铁素体中将析出三次渗碳体 Fe_3C_{III} ,但数量很少,一般可以忽略。此合金室温时的组织为铁素体与珠光体,如图 6.54 所示。

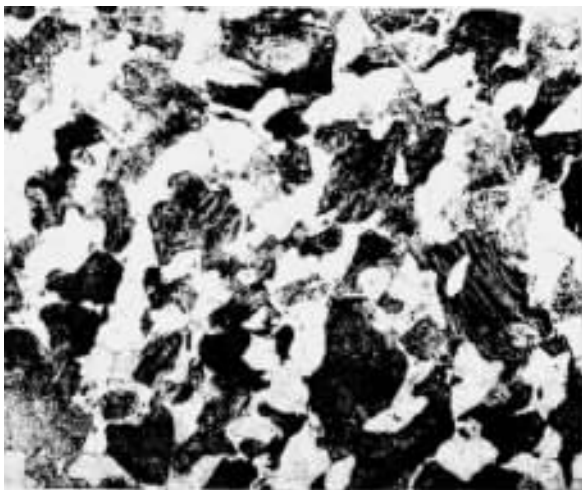


图 6.54 含碳量 0.4wt% 的碳钢室温时的组织
(白色—铁素体;黑色—珠光体)

亚共析钢的含碳量范围为 $0.0218 \sim 0.77\text{wt}\%$, 所以缓冷至室温后的组织均由铁素体与珠光体组成。钢的含碳量越高, 室温时珠光体的含量也越高。

若设亚共析钢的含碳量为 c , 利用杠杆规则可推算出珠光体质量百分数的近似值 w_p 为:

$$w_p = \frac{c - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \approx \frac{c}{0.8} \quad (6.10)$$

式(6.10)中近似取珠光体 P 的含碳量为 $0.8\text{wt}\%$, 利用式(6.10)可方便地估算出亚共析钢中珠光体的质量分数。若忽略珠光体与铁素体密度差别, 也可以根据组织中珠光体 P 所占面积的百分数, 反推出亚共析钢的含碳量。

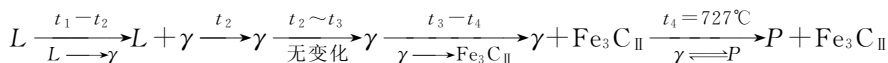
同样, 合金中各相的含量为:

$$w_a = \frac{6.69 - c}{6.69 - 0.0218} \times 100\% \quad (6.11)$$

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{c - 0.0218}{6.69 - 0.0218} \times 100\% \quad (6.12)$$

④ 过共析钢(含碳量 $1.2\text{wt}\%$ 的合金Ⅳ)

图 6.51 中合金Ⅳ结晶过程如下:



在过共析钢, 由 γ 中析出的二次渗碳体 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 呈网状分布在奥氏体晶界上。 727°C 发生共析转变后, 最终得到的室温组织为网状的二次渗碳体和珠光体, 如图 6.55 所示。二次渗碳体的量随含碳量增加而增加, 含碳量为 $2.11\text{wt}\%$ 时, 二次渗碳体的量达到最大值:

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 22.6\%$$

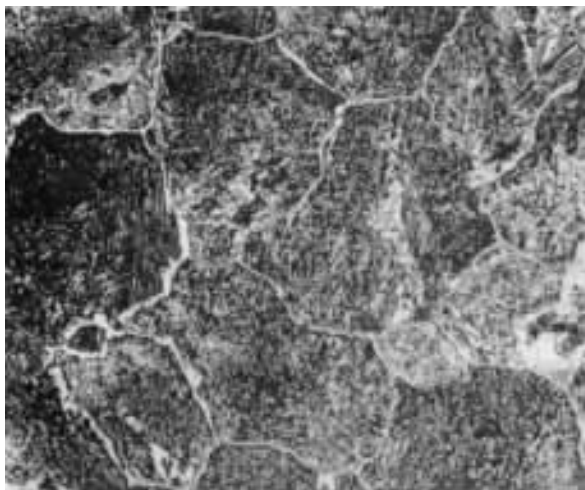
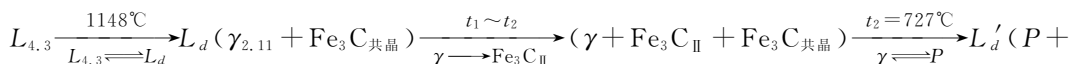


图 6.55 含碳量 $1.2\text{wt}\%$ 的过共析钢缓慢冷却后的组织($500\times$)(硝酸酒精浸蚀)
白色网状相为二次渗碳体, 暗黑色为珠光体

⑤ 共晶白口铸铁(含碳量 $4.3\text{wt}\%$ 的合金Ⅴ)

图 6.51 中合金Ⅴ结晶过程如下:



$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{共晶}}$)

共晶反应完成后,随温度下降,共晶奥氏体中不断析出二次渗碳体,它通常依附在渗碳体上而无法分辨。727℃时奥氏体转变为珠光体,最后得到由珠光体、二次渗碳体和共晶渗碳体组成的组织,此组织称为室温莱氏体,用 L'_d 表示。室温莱氏体保留了高温莱氏体的形貌,只是组成相奥氏体发生了转变($\gamma \longrightarrow P$)。因此,常将室温莱氏体称为低温莱氏体或变态莱氏体,见图 6.56。

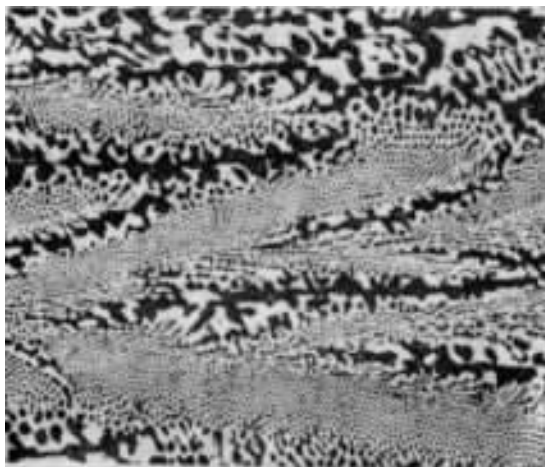
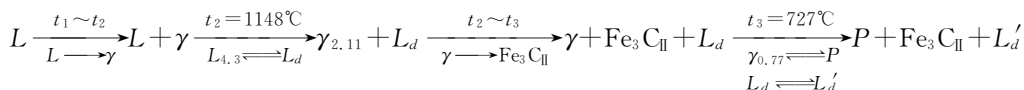


图 6.56 共晶白口铸铁的室温组织——低温莱氏体(白色基体是共晶渗碳体,黑色颗粒是由共晶奥氏体转变而来的珠光体)200×

⑥ 亚共晶白口铸铁(含碳量 3.0wt% 的合金Ⅵ)

图 6.51 中合金Ⅵ结晶过程比较复杂(见图 6.57),分析如下:



上述结晶过程表明,亚共晶成分的 Fe-C 合金在结晶开始有一个先共晶奥氏体的析出过程。当温度降到 1148℃时合金分解成两部分,即含碳量 2.11wt% 的奥氏体和含碳量 4.3wt% 的液相。在随后的冷却中,含碳量 4.3wt% 的液相在 1148℃发生共晶反应转变为莱氏体。然后在 727℃发生共析转变成为低温莱氏体 L'_d ;而含碳量 2.11wt% 的先共晶奥氏体,自 1148℃降温时,其成分沿 ES 线变化不断析出二次渗碳体,剩余奥氏体于 727℃发生共析转变成为珠光体,最后为 $P + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 。合金的组织最终为 $P + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}} + L'_d$ (见图 6.58)。

铸铁组织中各相的质量百分数可以通过杠杆规则计算:

$$\begin{aligned} w_{L'_d}' &= \frac{3.0 - 2.11}{4.3 - 2.11} \times 100\% = 40.6\% \\ w_P &= \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times \frac{6.69 - 2.11}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 46\% \\ w_{\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}} &= \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 13.4\% \end{aligned}$$

⑦ 过共晶白口铸铁(含碳量 5.0wt% 的合金Ⅶ)

图 6.51 中合金Ⅶ结晶过程如下:

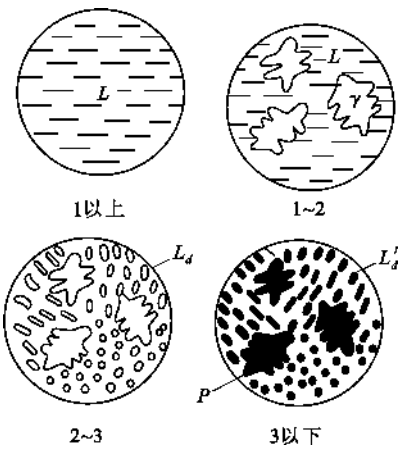


图 6.57 含碳量 3.0wt% 的亚共晶白口铸铁结晶过程示意图

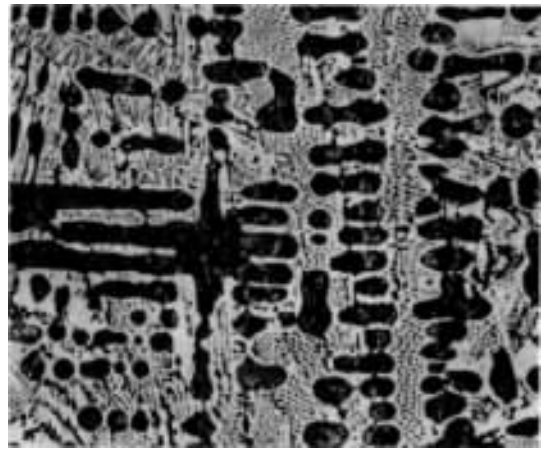
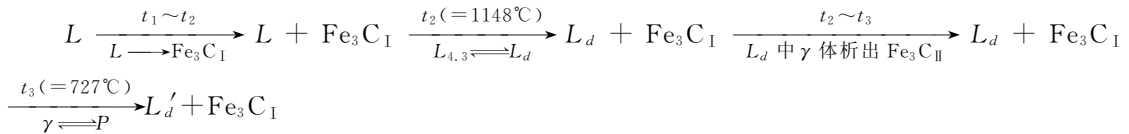


图 6.58 亚共晶白口铸铁室温下的组织(黑色树枝状组织是珠光体,其余为莱氏体)200×



含碳量 5.0wt% 的过共晶白口铸铁室温组织为 $L_d' + \text{Fe}_3\text{C}_I$, 如图 6.59 所示。组织中各相的质量百分数为:

$$\begin{aligned}
 w_{L_d'} &= \frac{6.69 - 5.0}{6.69 - 4.3} \times 100\% \approx 71\% \\
 w_{\text{Fe}_3\text{C}_I} &= \frac{5.0 - 4.3}{6.69 - 4.3} \times 100\% \approx 21\%
 \end{aligned}$$

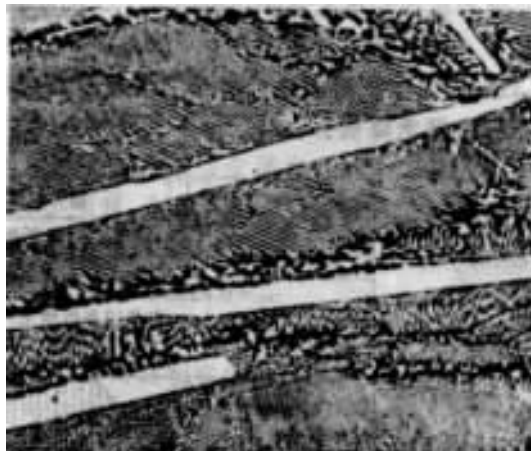


图 6.59 过共晶白口铸铁冷却至室温后的组织(白色条片式一次渗碳体,其余为莱氏体)100×

(3) 含碳量对 Fe-C 合金平衡组织及力学性能的影响

① 含碳量对平衡组织的影响

根据上述 Fe-C 合金中各组分平衡结晶过程中组织转变的分析,可将 Fe-Fe₃C 相图中相区

按组织组成物或组成相填写,如图 6.60 所示。在不同组成的 Fe-C 合金室温组织中,各组成相的相对含量如图 6.61 所示。由图 6.60 和图 6.61 可以看出,随含碳量增加,Fe-C 合金组织的相应变化为:

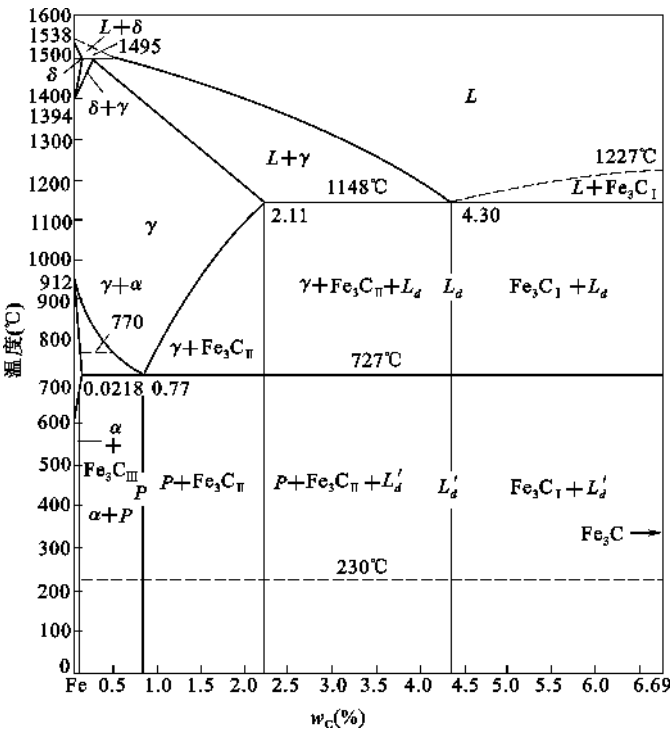
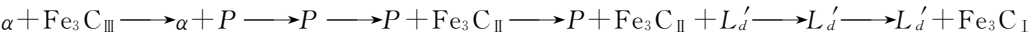


图 6.60 Fe-C 合金相图中相区组成物或组成相

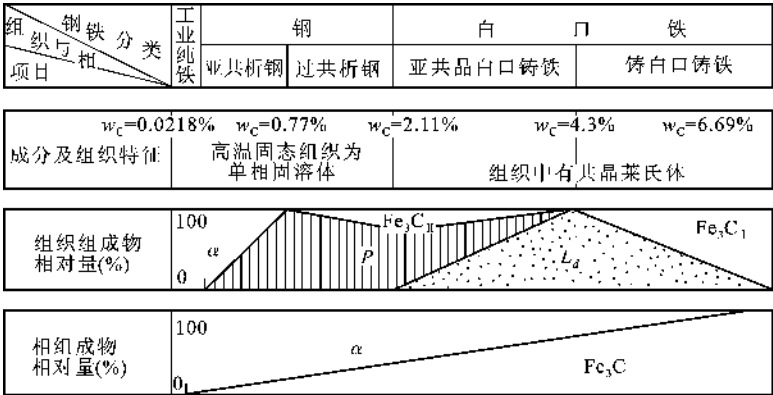
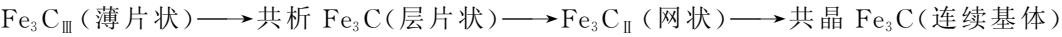


图 6.61 Fe-C 合金的成分与组织的关系

从相平衡角度看,Fe-C 合金在室温下的平衡组织皆由铁素体和渗碳体两相所组成。当含碳量为零时,合金为单一的铁素体。随含碳量增加,铁素体量直线下降。与此相反,渗碳体由零增至百分之百,其形态亦发生变化:



—— Fe_3C_1 (粗大片状)。

② 含碳量对力学性能的影响

铁素体硬度、强度低,但塑性好,渗碳体硬而脆。珠光体是由铁素体和渗碳体所组成的机械混合物。细片状的渗碳体分布在铁素体基体中,起到强化作用。珠光体的力学性能如下: $\sigma_{0.2} \approx 600\text{MPa}$, $\sigma_b \approx 1000\text{MPa}$, $\delta \approx 10\%$, $\psi \approx 12\% \sim 15\%$, 硬度 $\approx 240\text{HBS}$ 。珠光体的数量对 Fe-C 合金性能有很大影响。亚共析钢随着含碳量增加,珠光体数量逐渐增多,因而强度、硬度增加,塑性与韧性降低。过共析钢除珠光体外,还出现了二次渗碳体,当含碳量不超过 1wt% 时,在晶界上析出的二次渗碳体一般还未形成连续网状,故对性能影响不大,含碳量接近 1wt% 时,强度达到最大值。含碳量超过 1wt% 后,因二次渗碳体的数量逐渐增多而呈连续网状分布,使钢的脆性迅速增加,塑性大大降低, σ_b 也随之降低。

6.4 三元系统

三元系统是包括三个独立组元的系统,即 $C=3$,比二元系统要复杂得多。对于三元凝聚系统,其相律可写成 $F=C-P+1=4-P$ 。当 $P_{\min}=1$ 时, $F_{\max}=3$; 当 $F_{\min}=0$ 时, $P_{\max}=4$ 。即在三元凝聚系统中,最多可以四相平衡共存,四相平衡时为零变量过程;系统的最大自由度数为 3,这三个独立变量是温度和三组元中任意两个组元的浓度。由于有三个变量,用平面图形已无法表示,所以三元系统相图采用空间中的三棱柱体来表示。三棱柱的底面三角形表示三元系统的组成,三棱柱的高是温度坐标。

6.4.1 三元系统组成表示法

由于增加了一个组元,三元系统的组成已不能用直线表示,通常是用一个每条边被均分为 100 等分的等边三角形来表示,这种等边三角形称为组成三角形,也称浓度三角形或吉普斯三角形,如图 6.62 所示。

浓度三角形的三个顶点分别表示三个纯组元,即顶点 A、B、C 分别表示组元 A、B 和 C 的组成为 100%。此三角形的每一条边表示二元系统中两个组元的相对含量。三角形内任一点表示含有 A、B 和 C 三组元的某个三元系统组成。如图 6.62 中组成三角形中 M 点,经 M 引三条线分别平行于三角形的三条边,构成三个等边小三角形 $\triangle aaa$ 、 $\triangle bbb$ 、 $\triangle ccc$ 。这三个等边小三角形位于等边大三角形内,九条边总和正好等于大三角形的三条边之和,而且 $a+b+c=AB=BC=AC$ 。可见,在三角形内任一点都有对应的 a、b、c 三个值,而且这三个数值之和是定值,总是等于三角形的一边长。因此,可以用这三个小三角形的边长 a、b、c 来表示三角形内任一点的组成含量。把三角形每一条边分为 100 等分,则 M 点就可以用同一单位来度量, a 表示 M 组成点的 A 含量, b 表示 M 组成点的 B 含量, c 表示 M 组成点的 C 含量, $a+b+c=100\%$ 。

如果已知某个三元系统在浓度三角形内的组成点位置,其组成可以通过双线法,即经 M 点引三角形任意两条边的平行线,根据它们在第三条边上的交点来确定。例如图 6.63 中的 M 点的三个组元的含量可用下面的方法求得:经 M 点作 AC 和 BC 两条边的平行线与第三条边 AB 相交于 D、E,把 AB 边分为三段,远离 A 顶点的一段 a ($a=BE$) 代表 A 组元的含量 A%, 远离 B 顶点的一段 b ($b=AD$) 代表 B 组元的含量 B%, 中间一段 c ($c=DE$) 代表对面顶点

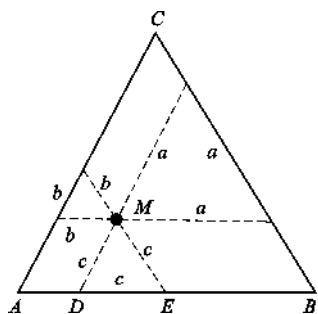


图 6.62 浓度三角形

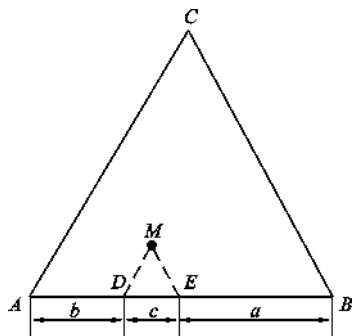


图 6.63 双线法确定三元组成

C 组元的含量 $C\%$ 。这样 M 点的组成在一条边上就表示出来了。反之,若一个三元系统的组成已知,也可用双线法确定该组成在浓度三角形内的位置。例如各组元含量分别为 $A=50\%$, $B=30\%$, $C=20\%$,欲求组成点在三角形中的位置,可在 AB 边上取 $BE=50\%$, $AD=30\%$, $DE=20\%$ 分别表示 A 、 B 、 C 含量。过 D 、 E 点引两条线分别平行 AC 和 BC 并交于 M 点,则 M 点为所求的三元组成点。

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,该角顶所代表的组元的含量必定愈高。

与二元系统一样,三元系统的组成可以用质量百分数 ($\text{wt}\%$),也可以用摩尔百分数 ($\text{mol}\%$) 或摩尔分数 (x) 表示,但不能在一个相图中同时使用两种不同的浓度单位。

6.4.2 浓度三角形的性质

在浓度三角形内,下面几条规则对分析实际问题是有帮助的。

6.4.2.1 等含量规则

在浓度三角形中,平行于一条边的直线上所有各点的组成中含对面顶点组元的量相等。图 6.64 中, MN 线平行于 AB 边,因此 MN 线上的 Q 、 P 、 R 等各点中含 C 组元的量相等,都为 $c\%$,变化的只是 A 、 B 的含量,这从图上可以很清楚地看出来。

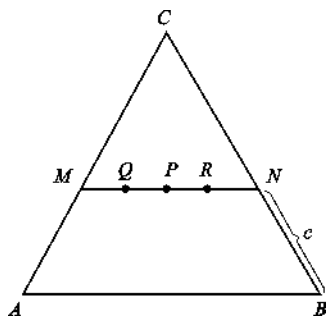


图 6.64 等含量规则

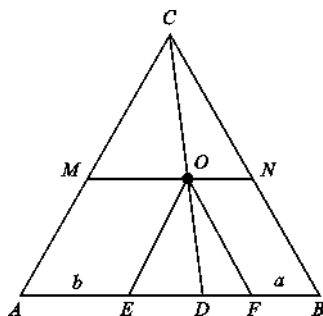


图 6.65 等比例规则

6.4.2.2 等比例规则

从浓度三角形某顶点向其对边作射线(或与其对边上任一点的连线),线上所有各点的组成中含其他两个组分的量的比例不变。如图 6.65,通过顶点 C 向对边 AB 作射线 CD (D 是 AB 边上任一点), 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 $BD : AD$ 。

此规则可以证明如下:在 CD 线上任取一点 O ,过 O 作 $MN \parallel AB, OE \parallel AC, OF \parallel BC$,所以 $BF = a, AE = b$ (a 表示 A 含量, b 表示 B 含量),则:

$$\frac{a}{b} = \frac{BF}{AE}$$

又

$$BF = NO, \quad AE = MO$$

故

$$\frac{a}{b} = \frac{ON}{MO}$$

因

$$\triangle CNO \sim \triangle CBD, \triangle CMO \sim \triangle CAD$$

有

$$\frac{CO}{CD} = \frac{NO}{BD} = \frac{MO}{AD}, \frac{NO}{MO} = \frac{BD}{AD}$$

所以

$$\frac{a}{b} = \frac{ON}{MO} = \frac{BD}{AD} = \text{定值}$$

6.4.2.3 背向线规则

在浓度三角形中,一个三元系统的组成点愈靠近某个顶点,该顶点所代表的组元的含量就愈高;反之,组成点愈远离某个顶点,系统中该顶点组元的含量就愈少。由等比例规则可以推知,在浓度三角形中若有一熔体在冷却时析出某一顶点所代表的组元,则液相中该顶点组元的含量不断减少,而其他两个组元的含量之比保持不变,这时液相组成点必定沿着该顶点与熔体组成点的连线向背离该顶点的方向移动。这一推论称为背向线规则,如图 6.66 中,若从组成为 M 的熔体中析出 C 晶相,则液相中 C 晶相的含量不断减少,而 A 、 B 的量的比例保持不变,液相必定沿着 CM 线向背离 C 的方向移动。析出的 C 晶相越多,则移动的距离越远。这一规则在分析冷却结晶过程中液相的变化途径时非常重要。

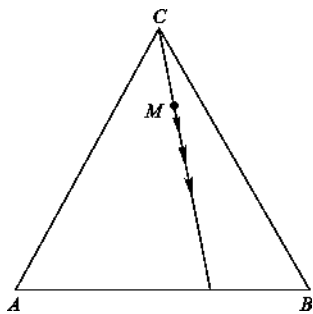


图 6.66 背向线规则

6.4.2.4 杠杆规则

二元系统中的杠杆规则可以推广到三元系统中来,并且得到更广泛的应用。

在三元系统的相平衡中常常要解决以下两方面的问题,即当两个组成的质量为已知的三元混合物(或相)混合成一个新的混合物(或相)时,如何求出新混合物的组成;若已知组成的某三元混合物(或相)分解成两个具有确定组成的新混合物(或相)时,如何求出两个新混合物(或相)的相对数量关系。这类问题在浓度三角形内应用杠杆规则即可得到解决。

三元系统的杠杆规则表述如下:当两个组成已知的三元混合物(或相)混合成一个新的混合物(或相)时,则新混合物(或相)的组成点必在两个原始混合物(或相)组成点的连线上,且位于两点之间,两个原始混合物(或相)的质量之比与它们的组成点到新混合物(或相)组成点之间的距离成反比。

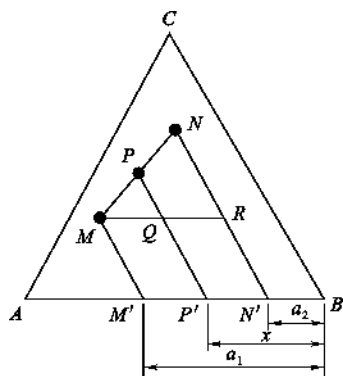


图 6.67 杠杆规则

如图 6.67 中,两个已知的三元系统 M 和 N ,其质量分别为 m 和 n ,根据杠杆规则,混合后形成的新系统 P 的组成点一定在 MN 的组成点连线上,且在 M 和 N 之间,同时有下列关系:

$$\frac{m}{n} = \frac{PN}{MP}$$

现证明如下:

过 M 点作 $MR \parallel AB$,过 M 、 N 和 P 点分别引三条线平行于 BC 并与 AB 边相交于 M' 、 N' 和 P' 点,则 AB 边上对应的截线 $M'B$ 、 $N'B$ 、 $P'B$ 分别为 M 、 N 、 P 中组元 A 的含量,即 M 中 A 的含量为 $a_1\%$, N 中 A 的含量为 $a_2\%$, P 中 A 的含量为 $x\%$ 。根据物料平衡原理,混合前后 A 的总量应保持不变,故得

$$ma_1\% + na_2\% = (m+n)x\%$$

整理、化简得

$$\frac{m}{n} = \frac{x - a_2}{a_1 - x}$$

由图可知

$$x - a_2 = QR, a_1 - x = MQ$$

于是

$$\frac{m}{n} = \frac{QR}{MQ}$$

在 $\triangle MNR$ 中 $MP : PN = MQ : QR$,所以

$$\frac{m}{n} = \frac{PN}{MP}$$

设新混合物 P 的质量为 p ($p = m + n$),则

$$\frac{m}{p} = \frac{PN}{MN}, \quad \frac{n}{p} = \frac{MP}{MN}$$

根据上述杠杆规则可以推论:由一相分解为两相时,这两相组成点必分布于原始组成点的两侧,且三点成一条直线。

在三元系统中,还会遇到已知三个三元混合物生成一个新混合物,求新混合物的组成;或者一种混合物分解成三种物质,求它们的质量比等问题,解决这类问题要应用两次杠杆规则,并可由此导出浓度三角形中的重心规则。

6.4.2.5 重心规则

三个三元混合物生成一个新混合物以及一种混合物分解成三种物质时,系统中便出现了四相平衡并存。三元系统中的最大平衡相数是四个。处理四相平衡问题,重心规则十分有用。

设处于平衡的四相组成(及数量)分别为 M 、 N 、 Q 和 P ,这四个相点的相对位置可能存在如图 6.68 所示的三种配置方式,因此重心规则包括重心位置规则、交叉位置规则和共轭位置规则。

(1) 重心位置规则

如图 6.68(a),把 M 、 N 、 Q 三相混合,要得到新相点 P ,可采用下述方法:根据杠杆规则先将 M 和 N 混合成 S , S 相的组成点必定在 MN 连线上,且在 M 和 N 之间,具体位置要根据

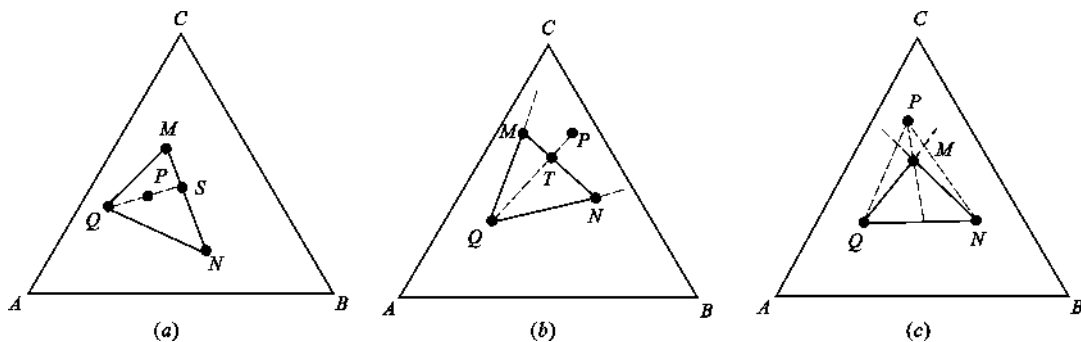


图 6.68 重心规则

(a) 重心位置; (b) 交叉位置; (c) 共轭位置

M 、 N 的相对数量而定,接着把 S 和 Q 混合得到 P 相。即 $M+N=S$, $S+Q=P$ 。综合两式,所以

$$M+N+Q=P$$

上式称为重心位置规则,其含义是 P 相可以通过 M 、 N 、 Q 三相合成而得, P 相的数量等于 M 、 N 、 Q 三相数量之总和, P 相的组成点处于 M 、 N 、 Q 三相所构成的三角形内,其确切位置可用杠杆规则分步求得。反之,从 P 相可以分解出 M 、 N 、 Q 三相。

P 点所处的这种位置称为重心位置。若 P 为液相点,则此过程为低共熔过程。

这里应特别指出,重心位置是指力学中心位置,而并非几何中心位置,只有当三个原始混合物的数量都一样时,其重心位置才是几何中心位置。

(2) 交叉位置规则

若新相 P 点的位置不在 M 、 N 、 Q 所形成的三角形内,而是在三角形某边的外侧,且在其他两条边的延长线所夹的范围内,称为交叉位置。由图 6.68(b) 可以看到, P 点在 $\triangle MNQ$ 外, MN 边的一侧。根据杠杆规则,由 M 和 N 可合成得 T 相,由 P 和 Q 也可以合成得 T 相,即 $M+N=T$, $P+Q=T$ 。综合两式,可以得到

$$P+Q=M+N$$

上式称为交叉位置规则,其含义是 P 和 Q 可以合成得到 M 和 N 相,或要使 P 分解为 M 和 N ,必须加入 Q 。反之, M 、 N 相合成也可以得到 P 和 Q 相。

P 的位置用杠杆规则或按组成及数量均可求得。当 P 点为液相组成点的位置时,便是液相回吸一种晶相而结晶析出其他两种晶相的一次转熔(单转熔)过程。

(3) 共轭位置规则

若 P 点处在 M 、 N 、 Q 三相所形成的三角形某顶角的外侧,且在形成此顶角的两条边的延长线范围内,称为共轭位置。图 6.68(c) 中示出 P 点在 $\triangle MNQ$ 外、 M 顶点的一侧,把 PQ 、 PN 连接起来得到 $\triangle PQN$, M 点处在三角形内重心位置,即由 P 、 Q 和 N 可以合成 M 相,或由 M 相可分解出 P 、 Q 和 N 相。其关系表示如下:

$$P+Q+N=M$$

上式称为共轭位置规则,其含义是要由 P 转变为 M ,必须在 P 中加入 N 和 Q 才可实现。

当 P 点为液相点时,便是液相回吸两种晶相而析出另外一种晶相的二次转熔(双转熔)过程。

在三元系统中,重心规则对判断无变量点的性质非常重要。

还需再说明一点,事实上任意三角形都可以作为浓度三角形,只是三角形的三条边绝对长度不相等而已。

6.4.3 三元系统相图的基本类型

6.4.3.1 具有一个低共熔点的三元系统相图

这种系统是三组元在液相中完全互溶,在固相中完全不互溶,三组元各自从液相分别析晶,不形成固溶体,不生成化合物的系统,因而是最简单的三元系统。

(1) 立体状态图

如前所述,三元系统相图要用空间中的三方棱柱体表示,其底面乃表示系统组成的浓度三角形,高是温度坐标。最简单的三元系统相图如图 6.69(a)所示,三棱柱的三条棱 AA' 、 BB' 和 CC' 分别表示三个纯组元 A 、 B 和 C 的状态, A' 、 B' 、 C' 是三个纯组元的熔点;三个侧面是三个最简单的二元系统 A - B 、 B - C 和 A - C 系统的状态图, E_1 、 E_2 和 E_3 为相应二元系统的低共熔点。

二元系统中的液相线,在三元立体状态图中发展为液相面,如 $A'E_1E'E_3$ 液相面即是从 A 组元在 A - B 二元系统中的液相线 $A'E_1$ 和在 A - C 二元系统中的液相线 $A'E_3$ 发展而成。因而 $A'E_1E'E_3$ 液相面是一个饱和曲面,凡在此液相面上方的高温熔体冷却到此液相面的温度时便开始对 A 晶相饱和,析出 A 的晶体。所以液相面代表了一种二相平衡状态。在 $B'E_2E'E_1$ 液相面上是液相与 B 晶相两相平衡,而在 $C'E_2E'E_3$ 液相面上则是液相与 C 晶相平衡。根据相律,在液相面上相数 $P=2$,自由度 $F=2$ 。

两个相邻的液相面相交得到一条空间中的曲线,本系统共有三条这样的曲线: E_1E' 、 E_2E' 和 E_3E' ,称为界线。界线上的液相同时对两种晶相饱和,因此界线上是一个液相和两种晶相平衡共存。如在 E_1E' 界线上平衡共存的是液相、 A 晶相和 B 晶相,而在 E_2E' 界线上平衡并存的是液相和 B 、 C 两种晶相。由于 $P=3$,所以界线上 $F=1$ 。

三个液相面或三条界线相交于 E' 点, E' 点上的液相同时对 A 、 B 、 C 三种晶相饱和,冷却时将同时析出这三种晶相,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。通过 E' 点做的平行于底面的平面称为固相面(也就是结晶结束点,图中未画出)。

在整个立体状态图中,液相面以上的空间是液相存在的单相区;固相面以下是三种固相平衡共存的相区;在液相面和固相面之间的空间内是液相和一种晶相平衡共存的二相区或液相与两种晶相平衡共存的三相区。

(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底面浓度三角形投影成平面图。图 6.69(b)便是(a)图在平面上的投影。在投影图中,三角形的三个顶点 A 、 B 、 C 是三个单元系统的投影;三条边是三个二元系统的投影, e_1 、 e_2 和 e_3 分别是三个二元系统的低共熔点的投影;三个初晶区 A 、 B 、 C 是三个液相面的投影;三条界线 e_1E 、 e_2E 和 e_3E 是空间中的三条界线的投影。而低共熔点 E 则是空间状态图中的 E' 点的投影。投影图上各点、线、区中平衡共存的相数与自由度数和立体图上对应的点、线、面上相同。

(3) 投影图上的温度表示方法

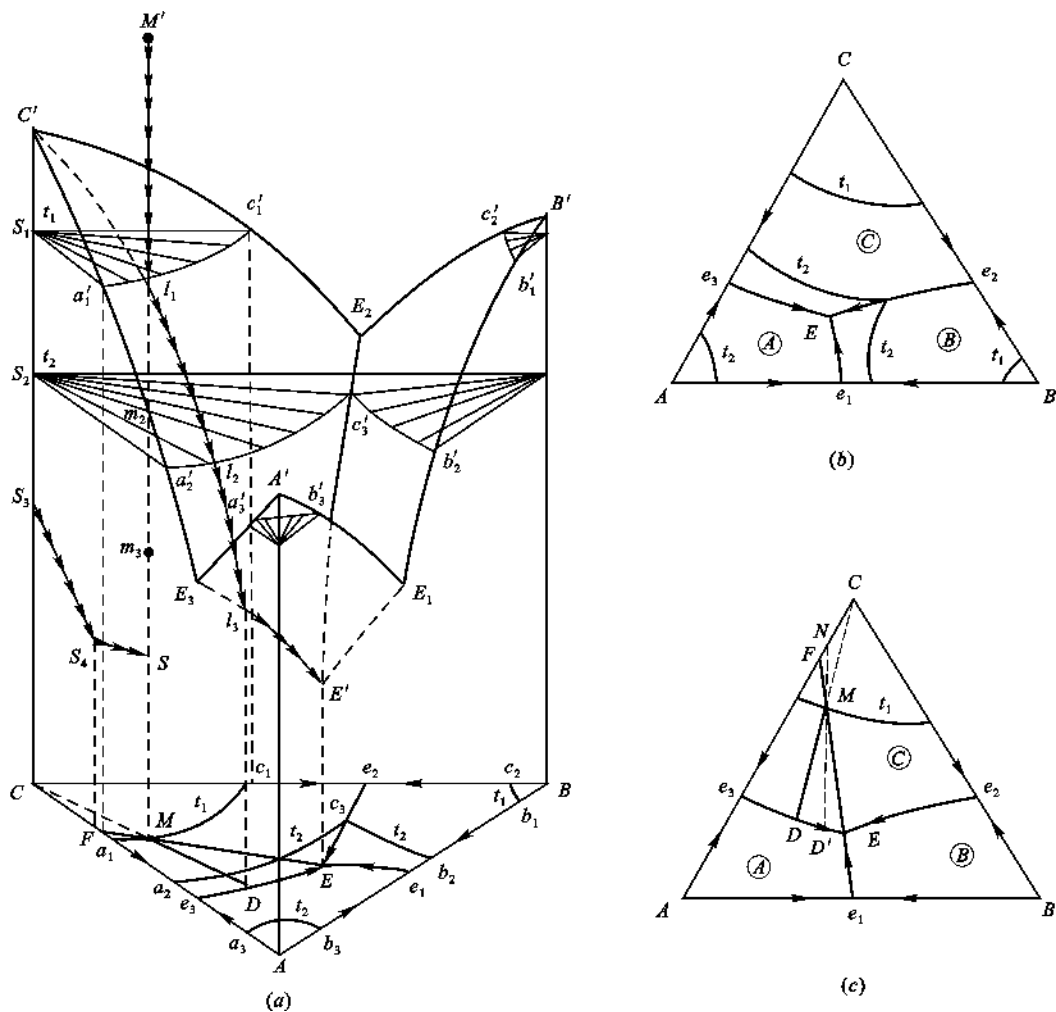


图 6.69 具有一个低共熔点的简单三元系统相图

(a) 具有一个低共熔点的简单三元系统立体相图; (b) 平面投影图; (c) 结晶路线

平面投影图上的温度通常用以下方法表示:

① 将一些固定的点(如纯组元或化合物的熔点,二元和三元的无变量点等)的温度直接标在图上或另列表注明。

② 在界线上用箭头表示温度的下降方向,三角形边上的箭头则表示二元系统中液相线温度下降的方向。

③ 在初晶区内,温度用等温线表示。在立体图中通过温度轴每隔一定的温度间隔(例如间隔 1000°C)作与底面浓度三角形平行的等温面(如图 6.69(a)立体图中的 t_1 和 t_2 等温面),这些面与液相面相交所形成的相交线乃立体图的等温线,如图 6.69(a)中的 $a'_1c'_1$ 、 $a'_2c'_2$...,将这些等温线投影到底面浓度三角形中便得到投影图初晶区内的等温线。显然,液相面愈陡,投影图上等温线便愈密。所以,投影图上等温线的疏密可以反映出液相面的陡势。根据投影图上的等温线可以确定熔体在什么温度下开始析晶以及系统在某温度时与固相平衡的液相组成。由于等温线使相图的图面变得复杂,所以有些相图中并不画出等温线。

界线上的温度下降方向将在后面详细介绍其判断方法。

(4) 冷却析晶过程

由于实际应用的主要是投影图,而不是立体状态图,所以三元熔体的冷却析晶过程的讨论乃以投影图为主。在投影图上分析一个熔体的冷却析晶过程,亦即讨论冷却过程中液相组成点和固相组成点的变化路线以及最终析晶的产物。现以图 6.69(c)投影图中的熔体 M 为例并结合图 6.69(a)立体图进行分析。

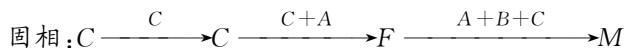
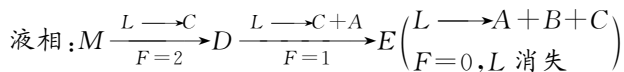
三元熔体 M 在析晶过程中虽然不断有晶体析出,固、液相组成都在不断地变化,但它们仍都在系统内,并没有逸出,所以系统的总组成不发生变化,只是温度下降,表现在投影图上,系统的组成点 M 在冷却过程中始终不变。 M 点位于组分 C 的初晶区内,且处在 t_1 等温线上,完全熔融后,系统所处的状态由图 6.69(a)上的 M' 点表示。冷却时,系统的状态点沿着 $M'M$ 线移动到组分 C 的液相面 $C'E_2E'E_3$ 上的 l_1 点, l_1 是 t_1 等温线 $a'_1c'_1$ 上的一点。说明冷却到 t_1 时的瞬间,组分 C 的晶相开始结晶析出,即 $L \rightarrow C$ 。因为只有 C 析出,在液相中的 A 和 B 的量的比例固定不变,所以在投影图 L 液相组成将沿着 CM 射线,向着离开 C 的方向移动到 D 点。在液相面上的液相状态点从 l_1 移动到 l_3 ,这条曲线是通过 CM 和 CC' 作的平面与液相面的交线。根据相律,此时系统中 $P=2$,则 $F=2$,因受液相中 A 和 B 的量的比例不变这一条件的限制,因而系统表现出单变的性质,即随着系统温度的下降,液相状态点只能沿着液相面 $C'E_2E'E_3$ 上的 l_1l_3 线,从 l_1 变化到 l_3 ,在投影图上液相组成沿 MD 线由 M 点向 D 点移动。因只有 C 析出,相应的固相状态点从 CC' 棱上的 S_1 变化到 S_3 ,在投影图上固相组成在 C 点。

当结晶过程到达界线 E_3E' 上的 l_3 点即投影图中界线 e_3E 上的 D 点时,因 E_3E' 是 C 和 A 的液相面相交的界线,液相对 C 和 A 都达到饱和,继续冷却,晶体 C 和 A 将同时结晶析出,即 $L \rightarrow A+C$,此时三相共存。根据相律, $P=3$,则 $F=1$,故系统温度可再下降,液相状态点沿着 E_3E' 向 E' 点变化,在投影图上液相组成沿着 DE 向 E 点变化。相应的固相状态点从 S_3 向 S_4 变化,因固相中只有 C 和 A 的晶体,所以其组成点只能在投影图中的 CA 二元系统上,从 C 向 F 点变化。根据杠杆规则,液相组成点、固相组成点和系统的总组成点 M 应在同一条直线上,这样随着析晶过程的进行杠杆以系统的总组成点 M 为支点旋转,当液相线沿界线变化时,杠杆与 CA 边的交点即为与液相平衡的固相组成点。例如,当液相组成点达到 D' 点时,与该液相平衡的固相的组成点在杠杆与 CA 边的交点 N 处。当液相组成刚变化到 E 点时,相应的固相组成点即到达 F 点。

当结晶过程到达三元低共熔点 E' 即投影图中的 E 点时,再继续冷却,晶体 C 、 A 和 B 将同时结晶析出,即 $L \rightarrow A+B+C$,此时四相平衡共存。根据相律, $P=4$,则 $F=0$,系统为无变量平衡,温度保持不变。在此析晶过程中,液相组成在投影图中的 E 点不变,但液相的量在逐渐减少。由于固相已是 A 、 B 、 C 三种晶相的混合物,所以固相组成点离开 F 点进入三角形内部,沿 FM 线从 F 向 M 变化。当固相组成点与系统总组成点 M 重合时,液相消失,析晶过程结束,最终的析晶产物是 A 、 B 、 C 三种晶相,因 $P=3$,则 $F=1$,系统的温度可以继续下降直到室温为止。

图 6.69(c)投影图中熔体 M 的冷却析晶过程和图 6.69(a)中熔体 M' 的冷却析晶过程是一致的。将两图结合起来则更能加深对三元系统中熔体冷却析晶过程的理解。

投影图中熔体 M 的冷却析晶过程可用下式表示



从以上析晶过程的讨论,可以总结出在具有一个低共熔点的三元系统投影图上表示熔体冷却析晶过程的规律:

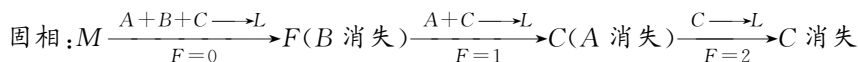
① 原始熔体 M 在哪个初晶区内,冷却时,从液相中首先析出该初晶区所对应的那种晶相, M 熔体所处等温线温度表示析出初晶相的温度。在初晶相的析出过程中,液相组成点的变化路线遵守背向线规则。

② 冷却过程中系统的总组成点即原始组成点在投影图上的位置始终不变,而且系统的总组成点、液相组成点和固相组成点始终在一条直线上,形成杠杆。此杠杆随着固、液相组成的变化,以系统总组成点为支点旋转。液相组成点的变化途径一般是从系统的组成点开始,经过相应的初晶区、界线,直到三元低共熔点为止;固相组成点的变化途径则一般是从三角形的某一个顶点开始(只析出一种晶相),经过三角形的一条边(同时析出两种晶相),进入三角形内部(同时析出三种晶相),直到与系统的总组成点重合(结晶结束)。固、液相的变化途径形成一条首尾相接的曲线。

③ 无论熔体 M 在三角形 ABC 内的何种位置,析晶产物都是 A 、 B 、 C 三种晶相,而且都在 A 、 B 、 C 三个初晶区所包围的三元无变量的低共熔点上结晶结束。因此三元低共熔点一定是结晶的结束点。

加热过程与冷却析晶过程相反,组成为 M 的三元混合物加热到 T_E 温度时 A 、 B 、 C 共同熔融,开始出现组成为 E 的液相,系统中四相平衡, $P=4$, $F=0$ 。系统温度保持恒定,液相组成保持在 E 点不变,但液相量不断增加, A 、 B 、 C 三种晶相的量不断减少,固相组成沿着 EM 连线的延长线由 M 向 F 变化。当固相组成达到 F 点时, B 晶相首先熔融完,这样系统处于三相平衡,温度可以继续升高。随着温度的升高,液相组成离开 E 点沿界线向 D 点变化,固相沿 CA 边由 F 点向 C 点变化, A 晶相和 C 晶相不断熔融,液相量继续增加。当固相组成达到 C 点时, A 晶相熔融完毕,系统中只剩下液相和 C 晶相两相,这时液相组成为 D 。继续加热, C 晶相不断熔融,液相组成点在初晶区内沿 DMC 线,由 D 点向 M 点变化。当液相组成点到达 M 点时, C 晶相也完全熔融,系统成为单一的液相。 M 点所对应等温线温度为 M 三元固体混合物完全熔融温度。

M 三元混合物的加热熔融过程可用下式表示:



(5) 冷却结晶过程中各相量的计算

在三元系统投影图上,应用杠杆规则可以计算系统在不同状态下成平衡的各相的含量。仍以熔体 M 为例,当液相组成刚刚到达 D 点时,系统中为组成 D 的液相与 C 晶相两相平衡共存,它们的百分含量分别为:

$$L\% = \frac{CM}{CD} \times 100\%$$

$$C\% = \frac{DM}{CD} \times 100\%$$

当液相刚刚到达 E 点时,系统中为组成 E 的液相、 A 晶相、 C 晶相三相平衡共存。要求得每一相的含量必须两次使用杠杆规则,首先求出液相量和总的固相(包含 A 、 C 两种晶相的混合物)量,然后再求两种晶相的含量,具体步骤如下

$$L\% = \frac{MF}{FE} \times 100\%$$

$$S_{(A+C)}\% = \frac{ME}{FE} \times 100\%$$

在固相中 A 、 C 两种晶相的比例为 $\frac{A}{C} = \frac{CF}{AF}$, 所以

$$A\% = \frac{CF}{AC} \times \frac{ME}{FE} \times 100\%$$

$$C\% = \frac{AF}{AC} \times \frac{ME}{FE} \times 100\%$$

当液相消失,结晶结束时,系统中 A 、 B 、 C 三种晶相平衡共存,它们的含量可以通过 M 点做平行线用“双线法”求出。

以后三元系统相图的讨论全部使用投影图,不再特别说明。

6.4.3.2 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

在三元系统中某两个组元间生成的化合物称为二元化合物,因此二元化合物的组成点必是在浓度三角形的某一条边上。设在 A 、 B 两组元间生成

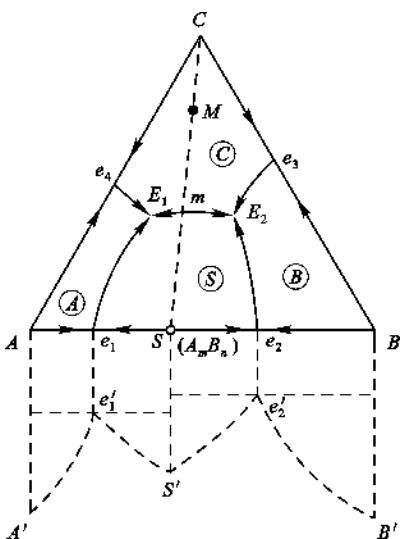


图 6.70 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

一个一致熔融化合物 $S(A_mB_n)$ (见图 6.70), AB 边是该二元系统相图(图中虚线画出的部分)的投影,因此 S 点不仅是化合物的组成点,也代表化合物的熔点; e_1 、 e_2 分别是 A - S 和 B - S 两个分二元系统的低共熔点,温度自 S 点分别向 e_1 和 e_2 下降。 AC 和 BC 边表示两个最简单的二元系统,二元低共熔点分别为 e_4 和 e_3 。

在三元相图内,一致熔融化合物 S 有自己的初晶区。它是 A - B 二元系统中化合物的液相线 $e'_1S'e'_2$ 向三元系统相图内扩展而成的。可以看出化合物 S 的组成点位于其初晶区(S)内,这是所有一致熔融二元或一致熔融三元化合物在相图上的特点。除化合物的初晶区外,图中还有 A 、 B 、 C 三个纯组元的初晶区,所以,该系统相图共有四个初晶区 A 、 B 、 C 和 S ; 五条界线: e_1E_1 、 e_2E_2 、 e_3E_2 、 e_4E_1 和 E_1E_2 ; 两个三元无变量点 E_1 和 E_2 , 在 E_1 点上进行的过程是: $L_{E_1} \rightleftharpoons A + S + C$, 在 E_2 点上进行的过程是: $L_{E_2} \rightleftharpoons B + S + C$ 。这两个点都是低共熔点。

C 和 S 两个晶相组成点之间的连线称连(结)线。不难看出, CS 连线实质上是一个以 C 和 S 为组元的二元系统。连线 CS 与 C 、 S 两个初晶区之间的界线相交于 m 点, m 点乃 CS 二元系统的低共熔点,此时为 CS 连线上的温度最低点,但又是 E_1 、 E_2 界线上的温度最高点,这从 CS 连线上的熔体 M 的冷却析晶过程可以看出。熔体 M 冷却到析晶温度时首先析出 C 晶相,然后液相组成沿着 CM 射线向背离 C 的方向移动。液相到达 m 点时也对 S 晶相饱和,于

是开始同时析出 C 和 S 两种晶相。由于 C 晶相和 S 晶相的析出并不改变液相中 A 和 B 的量的比例,所以,液相组成点不会向 E_1 点或 E_2 点移动,而是停留在 m 点直至液相消失、结晶结束。可以看出,凡是组成在 CS 连线上的熔体结晶路程都只在 CS 线上,而且结晶结束点都在 m 点,因此 m 点是 CS 二元系统的低共熔点。若在 m 点组成的熔体中加入组元 A 或 B ,则由于 A 或 B 的加入而使 m 点变为界线 mE_1 和 mE_2 ,温度由 m 点向 E_1 或 E_2 点下降而变化,所以, m 点又是界线 E_1E_2 上的温度最高点。 m 点称为鞍形点(Saddle Point),也称为范雷恩点。

在其他界线上也可以看到类似的规律,例如,图中 e_4E_1 界线是 A 、 C 两个初晶区的界线,它与 AC 连线的交点 e_4 是界线 e_4E_1 上的温度最高点,界线上的温度由 e_4 点向 E_1 点下降。

根据上述分析可以总结出判断界线温度下降方向的连线规则(也称最高温度规则):在三元系统中,两个初晶区之间的界线(或其延长线),如果和这两个晶相的组成点的连线(或其延长线)相交,则交点是界线上的温度最高点,界线上的温度是随着离开上述交点而下降的。

规则中之所以要提到界线或者连线的延长线是由于界线与其相对应的连线有时并不直接相交,它们之间的位置关系可能有以下三种情况(如图 6.71 所示):(a)界线与相对应的连线直接相交;(b)界线与相对应的连线的延长线相交;(c)界线的延长线与相对应的连线相交。图中 C 和 S 表示两个晶相的组成点, CS 为组成点的连线, \textcircled{C} 、 \textcircled{S} 表示 C 和 S 的初晶区,1-2 表示相区界线,箭头表示温度下降方向。对于(a)的情况出现在有一致熔融合合物的相图中,而不一致熔融合合物的相图中会出现(b)和(c)的情况,但不论哪种情况,交点都是界线上的温度最高点。

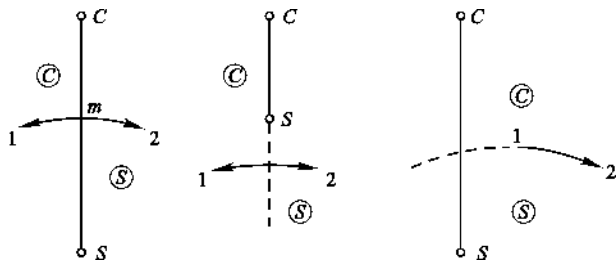


图 6.71 连线规则

使用连线规则必须注意界线与连线之间的对应关系,相图中每一条连线必然有对应的界线。将界线两侧初晶区所代表的晶相组成点连起来,即是与该界线相对应的连线。

由图 6.70 还可以看出连线 CS 把三元系统相图划分为两个三角形: $\triangle ASC$ 和 $\triangle BSC$ 。这两个三角形称为副三角形。由于每个副三角形实际都是一个独立的最简单的三元系统,所以又称为分三元系统。分三元系统 ASC 对应的三元低共熔点是 E_1 ,分三元系统 BSC 对应的三元低共熔点是 E_2 。凡组成点在 $\triangle ASC$ 内的熔体都在 E_1 点结晶结束,产物是 A 、 S 、 C 三种晶相;凡组成点在 $\triangle BSC$ 内的熔体都在 E_2 点结晶结束,最后的析晶产物是 B 、 S 、 C 三种晶相,析晶路程与前面讨论的最简单的三元系统完全一样,这里不再重复。

根据上面的讨论,可以得出确定结晶产物和结晶结束点的规则,称为三角形规则:原始熔体组成点所在三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物,与这三个物质相对应的初晶区所包围的无变量点是其结晶结束点。

根据三角形规则可以判断原始熔体的结晶结束点,同时也可以判断哪些物质能够同时获得,哪些则是不可能的。例如图 6.70 的系统中,就不能在结晶产物中同时获得 A、B、C 的晶体。因此,把一个复杂的三元系统相图划分为若干个副三角形,对于分析应用复杂的三元系统相图是非常重要的。而使用三角形规则的前提则是必须正确划分副三角形。其原则是:要划分出有意义的副三角形,即划分出的副三角形都应有相对应的三元无变量点,且副三角形之间不能重叠。其方法有两种:一是根据三元无变量点划分,因为除多晶转变点和过渡点外,每个三元无变量点都有自己对应的副三角形。把三元无变量点周围三个初晶区所对应的晶相的组成点连接起来形成的三角形,就是与该三元无变量点对应的副三角形。另一种方法是把相邻两个初晶区所对应的晶相组成点连起来,不相邻的不要连,这样也可以划分出副三角形来。

需要注意的是与副三角形对应的无变量点可以在三角形内,也可以在三角形外,后者出现于有不一致熔融合化合物的三元系统中。

6.4.3.3 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

如图 6.72 所示,在三元系统中有一个一致熔融的三元化合物 $S(A_mB_nC_q)$,其初晶区为⑤。

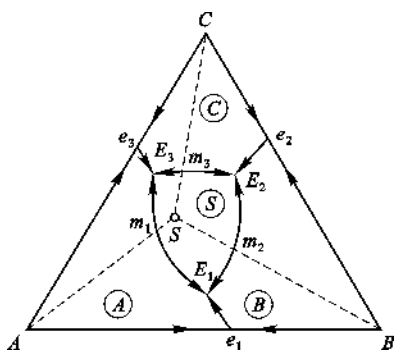


图 6.72 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

由图可见,组成点 S 和初晶区 S 都位于 $\triangle ABC$ 内部,且组成点在它自己的初晶区⑤内。

此相图中共有 4 个初晶区:④、③、②和①。6 条界线: e_1E_1 、 e_2E_2 、 e_3E_3 、 E_1E_2 、 E_2E_3 和 E_1E_3 , 3 个三元低共熔点: E_1 、 E_2 和 E_3 。连线 AS、BS、和 CS 都代表一个真正的二元系统, m_1 、 m_2 和 m_3 都是鞍形点,分别为其二元低共熔点。

用连线规则可以判断各界线的温度下降方向,并用标在界线上的箭头表示温度的下降方向。

根据划分副三角形的方法可以把系统划分为三个副三角形 $\triangle ASC$ 、 $\triangle BSC$ 和 $\triangle ABS$ 。可以看出每一个副三角形都相当于一个最简单的三元系统。

6.4.3.4 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

(1) 相图介绍

图 6.73 是具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图。A、B 两组元间生成一个不一致熔融合合物 S。在 A-B 二元系统相图中(图中虚线所示), e'_1p' 是化合物 S 的液相线,这条液相线在三元系统中发展成为化合物 S 的初晶区⑤。化合物 S 的组成点不在其初晶区内,这是所有不一致熔融二元或三元化合物在相图上的特征。由此可以总结出判断化合物性质的方法:不论二元或三元化合物,其组成点在自己的初晶区内的,是一致熔融合合物;组成点在自己的初晶区外的,是不一致熔融合合物。

和具有一个一致熔融二元化合物的三元系统一样,本系统也有 4 个初晶区④、③、②、①,5 条界线 e_1E 、 pP 、 e_2P 、 e_3E 、 EP 和 2 个三元无变量点 E、P。但由于化合物性质的改变,使得图 6.73 上的一些无变量点、连线、界线等与图 6.70 比较无论在分布上还是性质上都有所不同。例如,CS 连线不与相对应的界线 PE 相交,而是与 e_2P 界线相交,这样交点 n 就不是鞍形点,CS 连线也不是真正的二元系统。界线 e_1E 是从二元低共熔点 e_1 发展而成的,冷却时液相在 e_1E 界线上进行的是:从液相中同时析出 A、S 两种晶相的低共熔过程;而界线 pP 是从二元转

熔点发展而成的,冷却时液相在此界线上进行的过程是:液相回吸B晶相而析出S晶相的转熔过程。即三元系统中的界线除了共熔性质的界线外还有转熔性质的。无变量点E和P所处的位置不一样。E点周围的三个初晶区是④、⑤、⑥,把这三个晶相的组成点连起来得到副三角形, E点位于副三角形 $\triangle ASC$ 的重心位置,根据重心规则 $L_E \rightleftharpoons A + S + C$,所以E是个三元低共熔点;P点周围是⑥、⑤、⑥三个初晶区,P点处在所对应的副三角形 $\triangle BSC$ 外交叉位置,根据重心规则 $L_P + B \rightleftharpoons S + C$,所以P点与E点不同,是个转熔点。这就涉及如何判断界线或无变量点的性质的问题。

① 界线性质的判断

三元系统相图上界线性质的判断使用切线规则。该规则指出:通过界线上各点作切线与两相应晶相组成点的连线相交,如果交点都在连线之内则为共熔界线;如果交点都在连线之外(即与连线的延长线相交),则为转熔界线,且是远离交点的那个晶相被转熔(回吸);如果交点恰好和一品相组成点重合,则该点为界线性质转变点(界线性质由共熔线 \rightleftharpoons 转熔线),在该点的液相只析出该晶相组成点所代表的晶相。

图6.74中 pP 线是④、⑥两个初晶区之间的界线,相应两晶相组成点为AB线。通过 l_1 点作界线的切线,切线与AB连线的交点在 S_1 点。 S_1 是液相在 l_1 点时的瞬时析晶成分。根据杠杆规则可知: $S_1 = A + B$,即液相在 l_1 点析出的固相是由A、B两种晶相组成的, $L(l_1) \rightarrow A + B$,故液相在 l_1 点进行的是低共熔过程。若通过 l_2 点做界线的切线,切线与连线AB的延长线相交于 S_2 点,根据杠杆规则: $A + S_2 = B$,即 $S_2 = B - A$,就是说析出组成为 S_2 的固相时有一部分A被溶解(回吸), $L(l_2) + A \rightarrow B$,故液相在 l_2 点进行的是转熔过程。若通过b点做界线的切线,切线刚好与B点重合,则在b点的液相只析出B晶相, $L_b \rightarrow B$ 。可以看出,这是一条性质发生变化的界线,高温 pb 段具有共熔性质而低温 bP 段具有转熔性质。界线性质转变点为b点。

为了在相图上区分不同性质的界线,在界线上表示温度下降方向时,共熔界线用单箭头表示,而转熔界线用双箭头表示。

② 无变量点性质的判断

三元系统相图中无变量点的性质可以根据无变量点与对应的副三角形的位置关系来判断。若无变量点处于相对应的副三角形内的重心位置,该无变量点为低共熔点。若无变量点处于相应的副三角形之外,则是转熔点,而且在交叉位置的是单转熔点,在共轭位置的是双转熔点。

所谓相对应的副三角形是指与该无变量点处液相平衡的三个晶相的组成点连成的三角

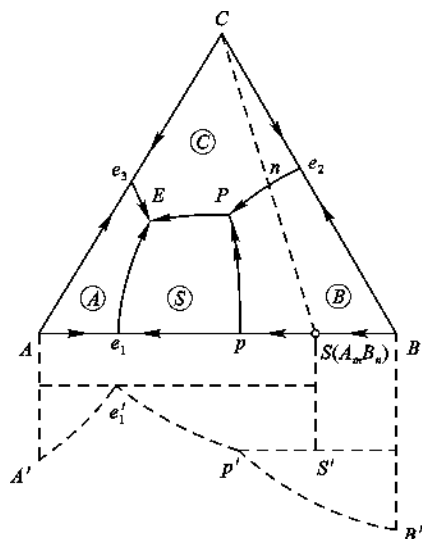


图 6.73 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

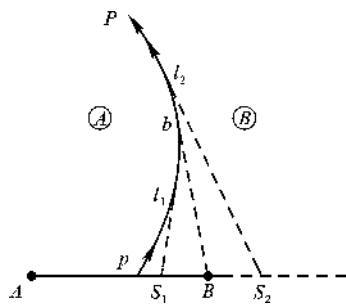


图 6.74 切线规则

形。如图 6.73 中,与 E 点对应的副三角形是 $\triangle ASC$, 因为与 E 点的液相平衡的三种晶相是 A 、 S 和 C 晶相。 E 点处于 $\triangle ASC$ 的重心位置, 所以 E 点是低共熔点, 在 E 点进行的过程是 $L_E \rightleftharpoons A + S + C$ 。与 P 点对应的副三角形是 $\triangle BSC$, P 点处于三角形外交叉位置, 所以 P 点是单转熔点(回吸一种晶相的转熔过程称单转熔, 或称一次转熔过程), 被回吸的是与 P 点处于相对位置的 B 晶相, 析出 S 晶相和 C 晶相, 相平衡关系为 $L_P + B \rightleftharpoons S + C$ 。在图 6.76(b) 中的 R 点上, 与液相平衡的是 A 、 B 、 S 三种晶相, 因此与 R 对应的副三角形是 $\triangle ABS$, R 点在三角形外共轭位置, R 点是双转熔点(回吸两种晶相的转熔过程称为双转熔, 或称二次转熔过程), 被回吸的是两种晶相 A 和 B , 析出 S 晶相, 相平衡关系为 $L_R + A + B \rightleftharpoons S$ 。

判断无变量点性质的另一个方法是根据无变量点周围 3 条界线的温度下降方向进行判断。每一个 3 元无变量点都是 3 条界线的交汇点。若无变量点周围 3 条界线上的温降箭头都指向它, 该无变量点是低共熔点; 若无变量点周围 3 条界线的温降箭头有 2 个指向它, 1 个箭头离开它, 这个无变量点是单转熔点; 若无变量点周围 3 条界线的温降箭头有 1 个指向它, 另外 2 个箭头离开它, 这个无变量点是双转熔点。低共熔点也称为 3 升点, 因为从该点出发有 3 条升温界线; 单转熔点又称双升点, 因为从该点出发有两条升温界线; 双转熔点又称双降点, 因为从该点出发有两条降温的界线。

(2) 冷却析晶过程

下面举例说明在具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图中熔体的冷却析晶过程。图 6.75 是该系统富 B 部分的放大图, 图上共列出四个配料点。

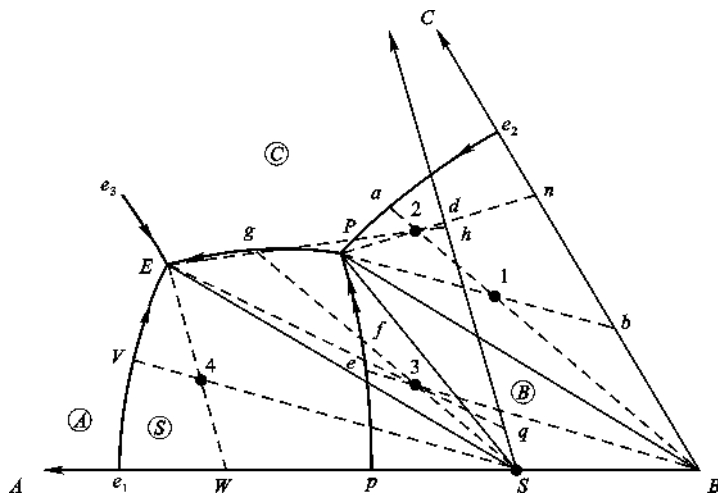


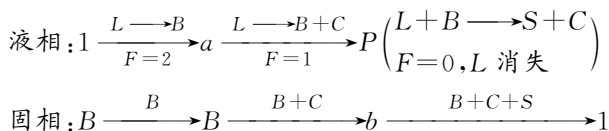
图 6.75 图 6.73 的富 B 部分放大图

配料 1 位于 $\triangle BSC$ 中, 它的高温熔体根据三角形规则应在 P 点析晶结束, 结晶产物应是 B 、 S 、 C 三种晶体。

熔体 1 位于 B 的初晶区内, 冷却到析晶温度, 首先析出 B 晶相, 此时固相组成在 B 点。液相组成则沿着 $B1$ 射线向背离 B 的方向移动, 在这个过程中从液相中不断地析出 B 晶相。当液相组成到达低共熔界线 e_2P 上的 a 点时, 从液相中同时析出 B 和 C 两种晶相, 此时 $P=3, F=1$ 。系统的温度可以继续下降, 液相组成将沿着 e_2P 线逐渐向 P 点变化, 相应的固相组成则离开 B 点沿着 BC 边向 C 点方向移动。当液相组成到达 P 点时, 固相组成在 BC 边上到达 b

点。液相在 P 点进行转熔过程,液相回吸原来析出的 B 晶相,析出 S 和 C 晶相,即 $L+B \longrightarrow S+C$,这时 $P=4, F=0$ 。系统的温度不变,液相组成也在 P 点不改变,但液相量在不断减少。由于固相中增加了 S 晶相,所以固相组成点不再停留在 BC 边上,而沿着 $b1$ 线向 $\triangle BSC$ 内的 1 点变化。当固相组成到达 1 点,与原始熔体的组成点重合时, P 点的液相消失,转熔过程结束,结晶亦结束。最后的析晶产物为 $B、S、C$ 三种晶相。

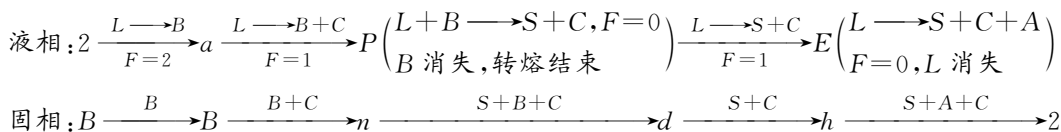
熔体 1 的析晶路程可用下式表示:



配料 2 在 $\triangle ASC$ 中,它的高温熔体将在 E 点析晶结束,结晶产物为 $A、S、C$ 三种晶体。

熔体 2 的组成点也在 B 的初晶区内,冷却到析晶温度同样首先析出 B 晶相。液相组成随温度下降沿 $B2$ 线向背离 B 的方向移动。到达 a 点时,从液相中同时析出 $B、C$ 两种晶相,相应的固相组成也离开 B 点,进入 BC 边。此时系统中三相平衡共存, $F=1$,液相将沿 e_2P 界线变化。当液相到达 P 点时,固相到达 BC 边的 n 点。然后在 P 点发生 $L_P+B \longrightarrow S+C$ 的转熔过程,温度恒定,液相组成在 P 点不变,但液相量在减少,固相组成沿 $n2$ 线向三角形内移动。当固相点到达 $\triangle BSC$ 的 SC 边上的 d 点时 B 晶相全部被液相回吸完,而组成为 P 的液相尚有剩余(液相量:固相量= $d2:P2$),系统为三相平衡共存, $F=1$,转熔过程结束,但结晶过程没有结束。温度继续下降,液相点将离开 P 点沿 PE 界线向 E 点变化。 PE 是条共熔的界线,因此从液相中不断地析出 S 晶相和 C 晶相,相应的固相点在 SC 连线上移动。当液相点到达 E 点时,固相点从 d 点到达 h 点。随后在 E 点发生 $L_E \longrightarrow S+A+C$ 的低共熔过程,系统又进入四相平衡状态,温度保持不变,液相组成不变,但固相组成中因增加了 A 晶相,固相点要离开 SC 连线沿 $h2$ 线向三角形内变化。当液相在 E 点消失时,固相点到达 2 点,与原始熔体的状态点重合。此系统的析晶产物为 $A、S$ 和 C 三种晶相。

上述析晶路程可用下列表达式表示:

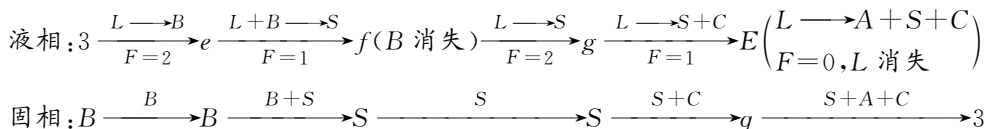


配料 3 也在 $\triangle ASC$ 中,它的高温熔体也应在 E 点结晶结束,产物为 $A、S、C$ 三种晶体。

熔体 3 同样处在初晶区③中,冷却到析晶温度,首先析出 B 晶相。然后液相沿 $B3$ 射线背离 B 而移动,到达界线 pP 上的 e 点时,由于界线 pP 是条转熔性质的界线,液相将回吸已析出的 B 晶相,生成 S 晶相,相应的固相点也将离开 B 点。当液相点沿 pP 界线变化到 f 点时,固相点沿 BS 边变化到 S 点,这意味着固相中的 B 晶相已被回吸完,只剩下 S 晶相。此时系统中只有液相与 S 晶相两相平衡, $F=2$,液相将不能继续沿着三相平衡共存的界线变化,而进入液相与 S 平衡共存的初晶区⑤,即液相要沿着 $S3$ 射线,离开 f 点,在 S 的初晶区内向背离 S 的方向移动,发生穿相区现象。在整个穿相区过程中,液相不断析出 S 晶相,固相组成点在 S 点不动,但 S 晶相的量在增加。当液相点穿过⑤初晶区到达界线 EP 上的 g 点时,液相开始同时析出 S 晶相和 C 晶相,并沿着界线由 g 点向 E 点变化,固相点则离开 S 点沿 SC 连线向 C 方向变化。当液相点到达 E 点时,固相点到达 q 点。在低共熔温度下,从液相中不断析出 $S、$

C、A 三种晶体,固相点则离开 q 点沿 $q3$ 线向 3 点移动。当固相点到达 3 点与系统的组成点重合时,最后一滴液相在 E 点消失,析晶过程结束,最后的析晶产物是 A、S、C 三种晶体。

熔体 3 的冷却析晶过程可用式子表示如下:



从以上三个熔体的冷却析晶过程可以看出以下几个规律:

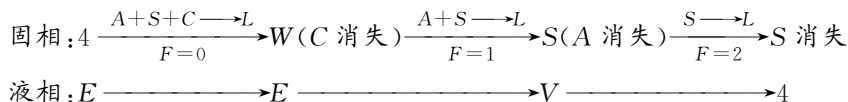
① 熔体的结晶过程,一定是在与熔体组成点所在副三角形相应的无变量点结晶结束,而与此无变量点是否在该三角形内无关。

② 由于双升点 P 上的相平衡关系是: $L+B \rightleftharpoons S+C$, 冷却时,在 P 点上的析晶过程可能有三种不同的结果:(a) 液相先消失, B 晶相有剩余,析晶过程在 P 点结束。析晶产物是 S、B、C 三种晶相。凡是组成在 $\triangle BSC$ 内的熔体都属于这种情况,如熔体 1。(b) 二是晶相 B 先消失,液相有剩余,转熔结束,结晶未结束,液相组成要继续沿着界线降低温度,析出晶体。凡是组成在 $\triangle ASC$ 内的熔体都属于这种情况,如熔体 2。(c) 液相与 B 晶相同时消失,结晶结束,结晶产物为 S、C 两种晶相。凡组成在 SC 连线上的熔体都属于这种情况。所以转熔点可以是结晶结束点,也可以不是。低共熔点则一定是结晶结束点。

③ 在转熔线上的析晶过程,有时会出现液相组成点离开界线进入初晶区的现象,称之为“穿相区”。“穿相区”现象一定发生在界线转熔的过程中。当被回吸的晶相被回吸完时,系统中只剩下液相和一种晶相两相平衡共存,系统的自由度 $F=1$ 变为 $F=2$ 时,才可能发生。对图 6.75 所示的系统而言,凡组成在 pPS 范围内的熔体冷却时都会发生穿相区现象。

配料点 4 主要分析其平衡加热过程。配料 4 在 $\triangle ASC$ 中,加热到 T_E 温度开始出现液相,此时系统中四相平衡共存, $A+S+C \rightleftharpoons L_E$ 。就是说 A、S、C 晶体都在不断共同熔融生成组成为 E 的熔体。由于四相平衡、液相点不动,根据杠杆规则,固相点应在 $E4$ 线的延长线上变化。当固相点到达 AB 连线上的 W 点时,固相中的 C 晶相已完全熔融成为液相,这时系统中三相平衡共存(液相、A 晶相和 S 晶相)。温度继续升高时,液相点沿着 Ee_1 界线变化, A 和 S 不断熔融,相应的固相组成点在 AS 边上变化。当液相点移动到 V 点时,固相点到达 S 点,这意味着系统中的 A 晶相也已熔完,系统进入液相与 S 晶相两相平衡的状态。随着温度继续升高,固相点仍旧在 S 点。液相点则应沿着 $V4$ 线向 4 点靠近,液相量不断增加, S 晶相的量不断减少。当液相点到达 4 点时, S 晶相完全熔融成为液相。至此,所有的晶相都已熔化,系统成为液相,一个单相体系。不难看出加热过程中液、固相的变化途径与冷却过程相反。

配料 4 的加热熔融过程可用下式表示:



6.4.3.5 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

图 6.76 中的两个系统都有一个化合物 S,化合物的组成点都在三角形内,且都在自己的初晶区外,因此都是不一致熔融的三元化合物。根据其中无变量点性质的不同,这类相图又可分为两类,一为有双升点的,一为有双降点的。

图 6.76(a)为具有双升点的生成不一致熔融三元化合物的三元系统相图。界线的温度变

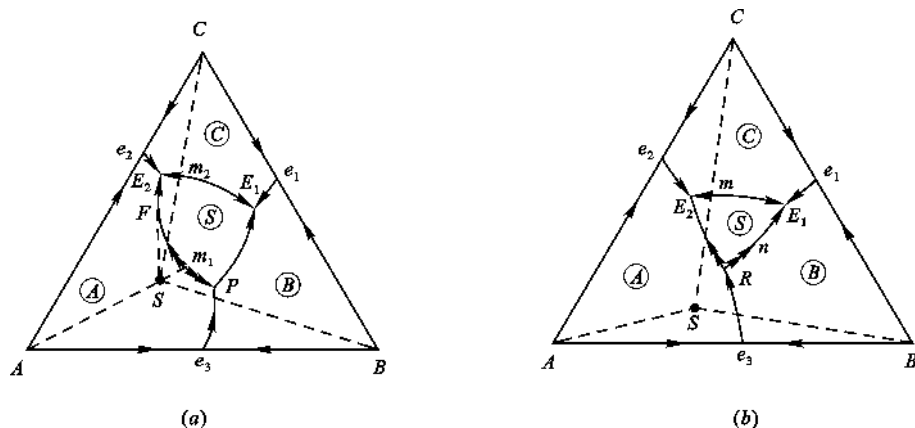


图 6.76 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

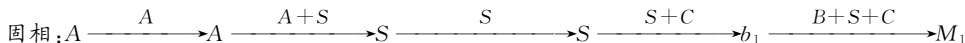
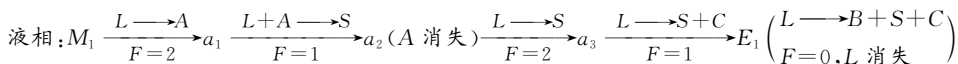
(a) 具有双升点; (b) 具有双降点

化根据连线规则判断后标在图上。界线的性质用切线规则判断,可以看出 E_2P 界线性质比较复杂。由于 m_1 点是界线上的温度最高点,线上的温度由 m_1 分别向 E_2 和 P 下降。 m_1P 段为转熔线,线上进行的过程是 $L+A \rightleftharpoons S$;而 m_1E_2 段的性质则有变化, m_1F 段为转熔性质,即 $L+A \rightleftharpoons S$, FE_2 段为共熔性质,即 $L \rightleftharpoons A+S$, F 为界线性质转变点。系统中有 3 个三元无变量点,可以划分出 3 个副三角形。即 $\triangle ASC$ 、 $\triangle BSC$ 和 $\triangle ASB$ 。 E_1 和 E_2 点在对应的副三角形 $\triangle BSC$ 和 $\triangle ASC$ 内,是低共熔点。 P 点在对应的副三角形 $\triangle ASB$ 外,呈交叉位置,是双升点,其相平衡关系为 $L+A \rightleftharpoons S+B$ 。

图 6.76(b) 为具有双降点的生成不一致熔融三元化合物的三元系统相图。由图可以看出 E_1E_2 是条共熔性质的界线, E_2R 是条转熔线,而 E_1R 是条性质发生变化的界线,靠近 R 点的一端 nR 是转熔性质的 $L+B \rightleftharpoons S$,靠近 E_1 点的一端 nE_1 是共熔性质的 $L \rightleftharpoons S+B$ 。 n 为界线性质转变点。三个三元无变量点中, E_1 和 E_2 都在自己所对应的副三角形内,是低共熔点; R 点在对应的副三角形 $\triangle ABS$ 外,呈共轭位置, R 点为双转熔点,在 R 点进行的过程为 $L_R + A+B \rightleftharpoons S$ 。从 R 点周围的三条界线温度下降方向看,有两条界线上的箭头离开它,所以 R 又称双降点。

本系统熔体的冷却析晶路程因配料点位置不同而出现多种变化,特别是在转熔点附近区域内。下面以组成为 M_1 和 M_2 的熔体的冷却析晶过程为例分析本系统中熔体的冷却析晶过程。

图 6.77 是图 6.76(b) 富 A 部分的放大图。熔体 M_1 和 M_2 都在 $\triangle BSC$ 中,且都在 A 的初晶区内,所以冷却过程中都是首先析出 A 晶相,最后在 E_1 点结晶结束,结晶产物为 B 、 S 和 C 晶相,但细分析可以发现它们的析晶路程并不相同。下面用表达式给出 M_1 和 M_2 两熔体的析晶过程。

熔体 M_1 :熔体 M_2 :

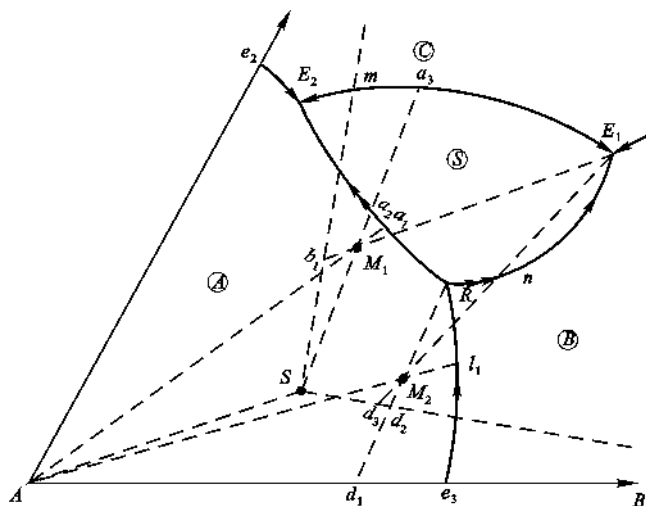
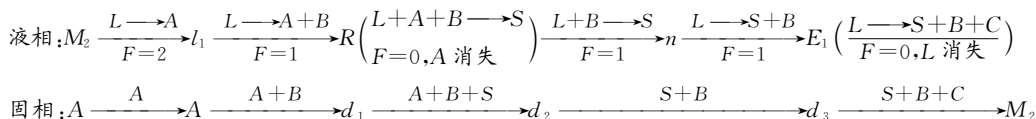


图 6.77 图 6.76(b)的富 A 部分放大图



6.4.3.6 具有一个低温稳定、高温分解二元化合物的三元系统相图

图 6.78 有一个低温稳定、高温分解的二元化合物的三元系统相图,化合物 S 的组成点在

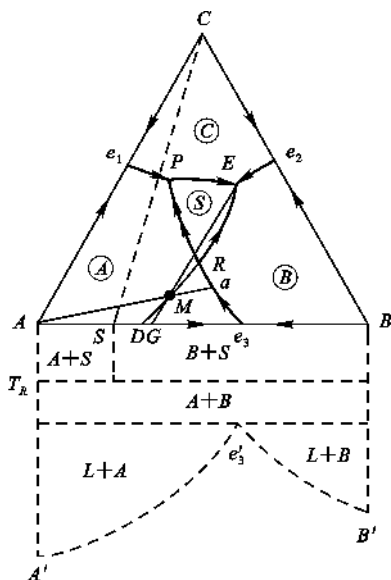
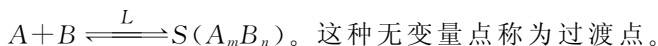


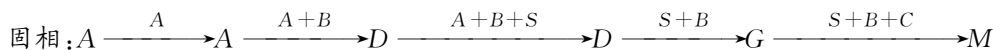
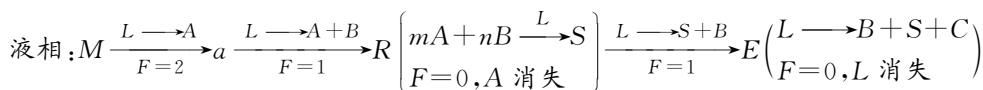
图 6.78 具有一个低温稳定、高温分解的二元化合物的三元系统相图

AB 边上,从虚线所示的 A-B 二元相图可以看出这个化合物在 T_R 温度以下才能稳定存在,温度高于 T_R ,则分解为 A、B 两种晶相。由于其分解温度低于 A、B 两组元的低共熔温度,因而不可能从 A、B 二元的液相线 $A'e_3$ 和 $B'e_3$ 直接析出 S 晶体,即 S 晶体的初晶区不会与 AB 边相接触。此系统的特点是:系统有 3 个三元无变量点 P、E 和 R,但只能划分出与 P 和 E 对应的两个副三角形。P 点对应的 $\triangle ASC$ 外的交叉位置,是双升点。E 点对应的 $\triangle BSC$ 内的重心位置,是低共熔点。R 点周围的三个初晶区是 A、S、B,对应的三种晶相的组成点 A、S、B 在一条直线上,不能形成一个副三角形。但在 R 点上确为四相平衡共存, $P=4, F=0$ 。在 R 点上进行的过程是化合物的形成或分解过程,即。



这种无变量点称为过渡点。从 R 点周围三条界线上的温降方向看,类似于双降点,所以 R 点称为双降点形式的过渡点。

在过渡点上由于 $F=0$,系统的温度不变,液相组成在 R 点上不变,实际上液相量也不变,这个情况和前面介绍的各种无变量点有所不同。由熔体 M 的冷却析晶过程可以清楚地看出这一点,熔体 M 的冷却析晶过程如下:



液相刚到 R 点时,固相组成在 D 点,这时的固相由 A 、 B 两种晶相组成。根据杠杆规则,系统中的液相量为:

$$L\% = \frac{DM}{DR} \times 100\%$$

当 A 晶相消失,液相组成要离开 R 点时,固相组成仍在 D 点,但这时的固相是由 B 、 S 两种晶相组成的,系统中的液相量仍为:

$$L\% = \frac{DM}{DR} \times 100\%$$

液相量没有变化。因此在 R 点进行化合物的形成或分解过程时,液相只起介质作用。过渡点一定不是结晶的结束点。

6.4.3.7 具有一个低温分解、高温稳定的二元化合物的三元系统相图

图 6.79 是有一个高温稳定、低温分解的二元化合物的三元系统相图。这个化合物在高于 T_P 温度是稳定的,它有自己的初晶区,也可以由二元熔体直接析晶得到,但在低于 T_P 温度时不稳定,要分解为 A 、 B 两种晶相。 P 点同样没有对应的副三角形, P 点周围三个初晶区所对应的晶相组成点 A 、 S 、 B 在一条直线上,因此 P 点也是个过渡点。由于它形似双升点,便称为双升点形式的过渡点。在 P 点的相平衡关系为 $S(A_mB_n) \xrightleftharpoons{L} A+B$, $P=4$, $F=0$ 。同样是化合物的分解与形成过程,在此过程进行时,液相只起介质作用。

因此,如果无变量点周围三个初晶区所对应的晶相组成点在一条直线上,无变量点没有对应的副三角形,该无变量点便是过渡点。这是判断过渡点的方法。

6.4.3.8 具有多晶转变的三元系统相图

根据多晶转变温度与二元低共熔温度的相对高、低,这类相图又可以分为三种情况:多晶转变温度高于两个二元低共熔温度,多晶转变温度高于一个二元低共熔温度但低于另一个二元低共熔温度,以及多晶转变温度低于两个二元低共熔温度。如图 6.80 所示,图中的三元系统都是最简单的三元系统。其中 A 组元发生多晶转变,假设其高温型为 A_α ,低温型为 A_β 。

在图 6.80(a)中,多晶转变温度 t_n 既高于 A - B 二元系统的低共熔温度 t_{e_1} ,也高于 A - C 二元系统的低共熔温度 t_{e_3} 。多晶转变等温线把 A 的初晶区分为 A_α 和 A_β 两个相区,低于 t_n 温度时,稳定存在的是 A_β 相,高于 t_n 温度时,稳定存在的是 A_α 相。在多晶转变等温线 n_1n_2 上发生 $A_\alpha \xrightleftharpoons{L} A_\beta$ 的过程。熔体冷却时,若经过这条线,只有当 A_α 全部转变为 A_β 后,液相组

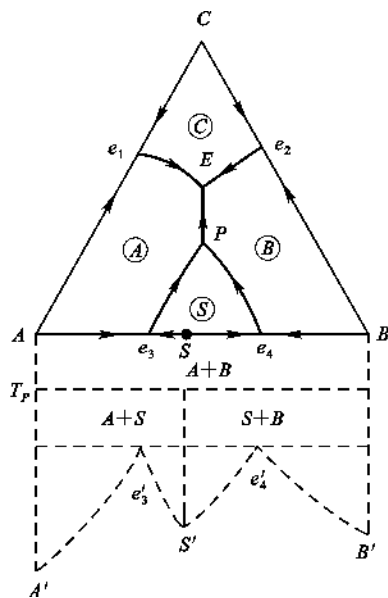


图 6.79 具有一个高温稳定、低温分解的二元化合物的三元系统相图

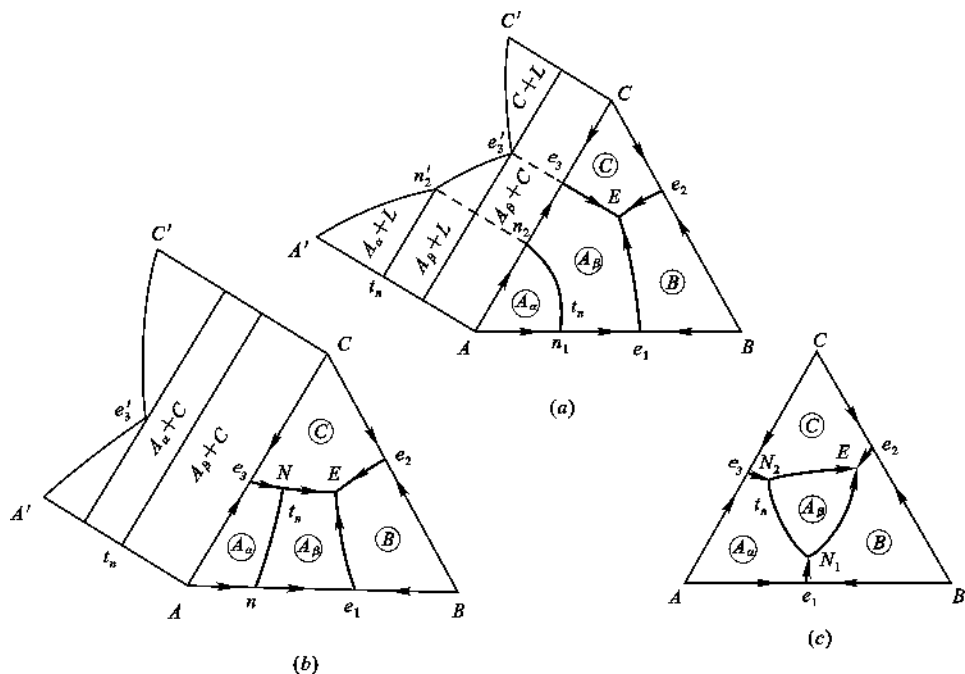


图 6.80 具有多晶转变的三元系统相图

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

成点才能离开此线进入 A_β 的初晶区。要注意多晶转变等温线与一般界线的区别,在多晶转变等温线的两侧一定有同组元的不同晶型存在,而且在多晶转变等温线上不标箭头。

图 6.80(b)所示的三元系统中,多晶转变温度 t_n 高于低共熔温度 t_{e1} 但低于 t_{e3} ,这样多晶转变的等温线与界线 e_3E 就有一个交点 N 。 N 点是三元系统内的多晶转变点,其相平衡关系为: $A_\alpha \xrightleftharpoons{L,C} A_\beta$,即在有液相和 C 晶相存在的情况下, A_α 与 A_β 两种晶型间的转变。这时系统中四相平衡共存, $F=0$,所以三元多晶转变点也是无变量点,熔体冷却过程当液相经过 N 点时,温度不变,液相点也不变,直到 A_α 全部转变为 A_β 为止。 N 点周围的三个初晶区是 A_α 、 A_β 和 C , A_α 和 A_β 虽因晶型不同,属于两相,但其化学组成相同,组成点都在 A 点,所以连接 N 点周围三个初晶区所对应的晶相组成点得不到副三角形,也就是说,多晶转变点没有对应的副三角形。

由于在 N 点发生多晶转变时,不仅液相组成不变,液相量也不变,所以液相也是只起介质作用,多晶转变点一定不会是结晶结束点。

图 6.80(c)是多晶转变温度 t_n 既低于低共熔温度 t_{e1} 也低于低共熔温度 t_{e3} 的情况。这时多晶转变的等温线与界线 e_1E 交于 N_1 点,与界线 e_3E 交于 N_2 点,形成两个三元无变量的多晶转变点。在 N_1 点上的相平衡关系为: $A_\alpha \xrightleftharpoons{L,B} A_\beta$; 在 N_2 点上的相平衡关系则为: $A_\alpha \xrightleftharpoons{L,C} A_\beta$ 。

6.4.3.9 形成三元连续固溶体的三元系统相图

A - B - C 三元系统中, A - B 、 B - C 、 A - C 均能形成连续固溶体,分别以 S_{AB} 、 S_{BC} 、 S_{AC} 表示。 A 、 B 、 C 三个组元间也能形成连续固溶体 S_{ABC} 。

图 6.81 为形成三元连续固溶体 S_{ABC} 的三元系统相图。图中 A' 、 B' 、 C' 分别为纯组元 A 、 B

和 C 的熔点。上面凸起的面为液相面,下面凹下的面为固相面。在液相面以上为单相熔体(液相),在固相面以下为单相固溶体(固相)。在固相面和液相面之间为固液两相平衡共存区。

当组成 M 的熔体冷却到液相面 M_1 时,开始析出固溶体 S_1 。当系统点由于冷却析晶而变化到固相面 M_n 时,液相消失,结晶结束。从开始析晶到结晶结束(即系统点从 M_1 到 M_n)的整个过程中,始终是固液两相平衡。随着温度的降低,液相组成点沿 $L_1L_2L_n$ 曲线变化,而固相组成点沿 $S_1S_2S_n$ 曲线变化。固液相之间的相对数量可用杠杆规则计算。

图 6.82 是图 6.81 的投影图,图 6.83 是图 6.81 在 t_1 、 t_2 、 t_n 温度下的等温截面图。图 6.83(a)、(b)、(c) 上分别标出的 S_1L_1 、 S_2L_2 、 S_nL_n 表示 M 组成的熔体冷却到不同温度时的固相和液相平衡关系的连结线。在等温截面图中固液相之间的连结线是由实验确定的,不能随便改动。

从上面的分析可以看出这类相图析晶过程并没有几何规律,必须通过试验来确定固液相组成点的变化轨迹。从三个纯组元熔点高低可以大致估计析晶时液相组成点变化趋势。图 6.84 表示生成连续固溶体三元系统相图在析晶过程中液相组成点的变化方向,亦即结晶路线的变化趋势。

6.4.3.10 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图

在 $A-B-C$ 三元系统中, $A-B$ 两组元间形成二元连续固溶体 S_{AB} ,而 $A-C$ 和 $B-C$ 则为两个最简单的二元系统。这类相图如图 6.85 所示,图 6.86 为其投影图。投影图中只有一条界线 E_1E_2 ,两个初晶区(S_{AB} 和 C),没有四相平衡共存的三元无变量点,这是这类相图的特点。根据图 6.85 和图 6.86,可见液相面 $E_1'C'E_2'$ 是组元 C 的初晶面,液相面 $E_1'A'B'E_2'$ 是固溶体 S_{AB} 的初晶面。当 t_1 和 t_2 等温面与立体相图相截时,可获得等温截面图,如图 6.87(a)、(b) 所示。

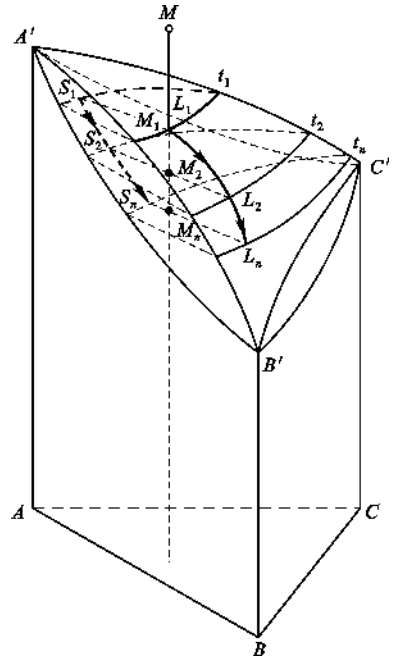


图 6.81 形成三元连续固溶体的三元系统相图(立体图)

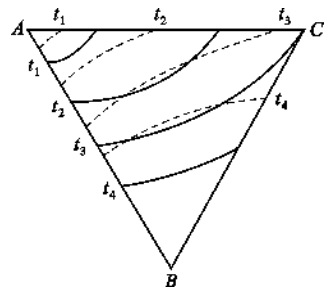


图 6.82 图 6.81 的投影图

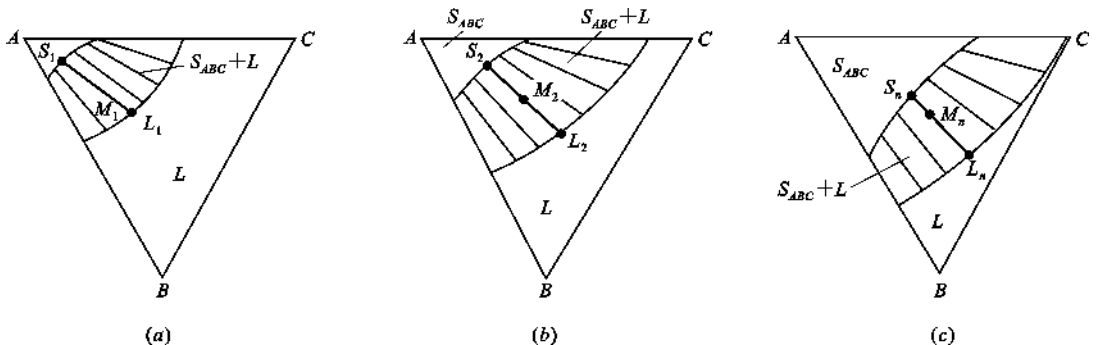


图 6.83 图 6.81 的等温截面图

(a) t_1 等温截面; (b) t_2 等温截面; (c) t_n 等温截面

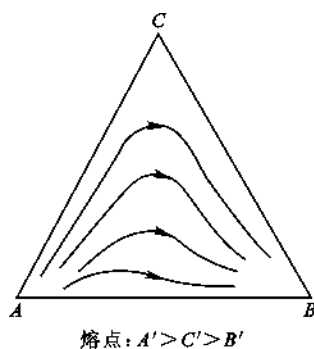


图 6.84 形成三元连续固溶体的三元系统相图的结晶路线示意图

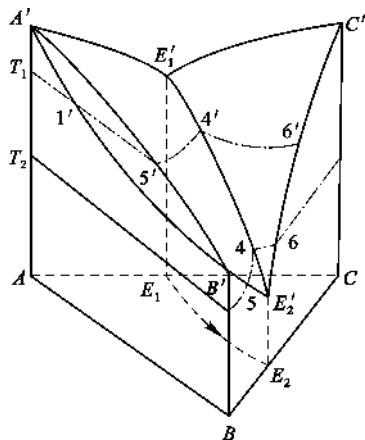


图 6.85 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图

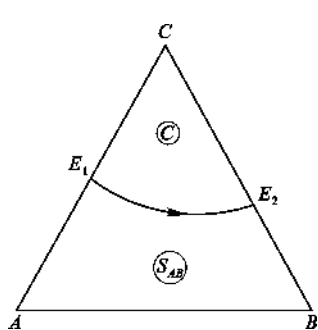


图 6.86 图 6.85 的投影图

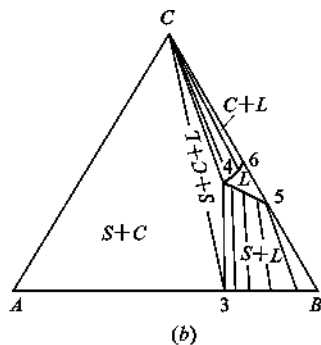
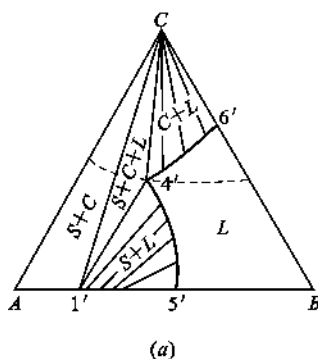


图 6.87 图 6.85 的等温截面图

(a) t_1 等温截面; (b) t_2 等温截面

关于这类相图的析晶过程,如果组成点落在 C 初晶区内,析晶路程可按一定几何规则判断。但如果组成点处在固溶体初晶区内,析晶路程必须由试验来确定。共熔线 $E_1'E_2'$ (图 6.85) 上各点表示固溶体 S_{AB} 、固相 C 和液相平衡共存。在共熔线上的析晶路程只沿一个方向变化直到液相消失,结晶结束。

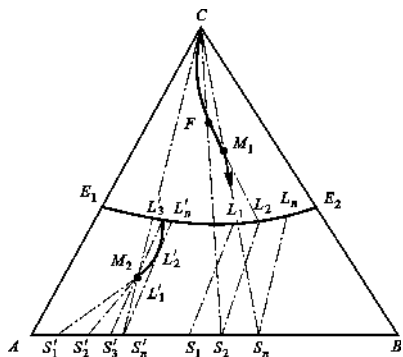


图 6.88 形成一个二元连续固溶体的三元系统相图的析晶过程

M_1 组成点位于 C 初晶区内,见图 6.88。冷却时 M_1 熔体首先析出 C 晶相,随后液相组成则根据背向线规则沿 CM 射线向背离 C 的方向移动,液相中不断地析出 C 晶体,系统中相数 $P=2$,自由度 $F=2$ 。当液相变化到达界线 E_1E_2 上的 L_1 点时,从液相中同时析出 C 晶相和组成为 S_1 的固溶体,系统中三相平衡共存, $P=3, F=1$ 。继续冷却,液相组成点沿 E_1E_2 曲线变化,由 L_1 变到 L_2, L_3, \dots, L_n ,而析出固溶体的组成点由 S_1 又变到 S_2, S_3, \dots, S_n 。固相中由于固溶体 S 的出现使其总组成点离开 C 顶点进入浓度三角形内,而且固相总组成点必然是在固相 C 和固溶体 S 的连线上。同时,固相总组成点和对应的液相组成点的连

线必定通过系统组成点 M_1 。例如液相组成点变化到 L_2 , 相应的固溶体为 S_2 。连接 L_2M_1 并延长与 CS_2 连线相交于 F 点, 此点即为和液相 L_2 相对应的固相总组成点。以 FM_1L_2 为杠杆, 按杠杆规则求得固相量和液相量。

M_1 熔体的析晶结束点为 L_n , 其确定方法是连结 CM_1 并延长与三角形的 AB 边交于 S_n , 和 S_n 相对应的 L_n 即为液相消失点(结晶结束点)。这时固相总组成点和 M_1 重合。

组成点 M_2 落在固溶体初晶区内, 则 M_2 熔体析晶只能沿实验所确定的结晶路线变化。当温度降到液相面时, 先析出 S'_1 固溶体, 随后系统继续降温, 液相组成点沿 $L'_1L'_2L'_3$ 曲线变化, 析出固相相应为 S'_1, S'_2, S'_3 。当液相组成点变化到 E_1E_2 线上的 L'_3 时, 固溶体 S'_3 和 C 晶共同析出。当液相组成点变化到 L'_n 时, 相应固溶体为 S'_n , 这时固相总组成点回到原始系统组成点 M_2 , 即液相消失, 结晶结束。

实际硅酸盐系统中钠长石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)-钙长石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)-透辉石($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$)系统属此类相图, 其中钠长石和钙长石形成连续固溶体, 而它们又分别和透辉石组成低共熔点系统。另外 FeO-MnO-MnS 和 $\text{NaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 系统也都属此类相图。

6.4.3.11 具有液相分层的三元系统相图

如图 6.89 表示 $A\text{-}B$ 二元系统具有液相分层的三元系统相图, 图下方虚线为相应的 $A\text{-}B$ 二元系统相图。从这二元系统相图可知 $I'K'J'$ 曲线为二液区的边界曲线, K' 为临界点。在三元系统中由于第三组元 C 的加入使二液区边界曲线在空间中扩展成曲面, 它在浓度三角形上的投影为三元相图上的二液区 $IKJG$, K 为最高临界点, G 为最低临界点。当温度低于 G 的温度时, 液相分层消失。临界点是由高温 K 逐步变化到 G 点, 即每一个温度下都有一分层临界点。如果用等温线表示, 应有一组边界曲线(图中未表示出来)。

图中 $L_1L_2, L'_1L'_2, L''_1L''_2$ 等称为结线, 每条结线的两端表示在一定温度下互相平衡的两个液相的组成。

凡在冷却结晶过程中液相组成经过二液区的熔体都将发生液相分层现象, 分为 L_1 和 L_2 两种组成的液相, 同时析出晶相 A 。随着 A 晶相的不断析出, 液相中 A 的量在减少, 也就是富 A 的 L_1 液相要转变为富 B 的 L_2 液相。当 L_1 液相完全转变为 L_2 液相时, 液相分层现象结束。

例如图 6.89 中, 当 M 组成点的熔体冷却时, 首先析出 A 晶相, 然后液相组成点沿着 AM 延长线方向变化, 当到达二液面的边界 L_1 点时, 液相 L 分层为 L_1 和 L_2 。这时 L_2 很少, $L_1 \approx L$ 。随着温度降低, 两液相的总组成点仍然沿 AM 的延长线方向变化。相应的两个分层液相地沿 $L_1L'_1L''_1 \cdots$ 变化, L_2 沿 $L_2L'_2L''_2 \cdots$ 变化。两层液相的组成点和液相的总组成点在同一杠杆上, 两分层液相的相对含量由杠杆规则计算。当液相总组成点变化到 L_n 时分层现象消失, 液相组成点离开分层区继续析晶。当液相组成点变化到 P 点时, 同时析出 A 晶相和 B 晶相。液相组成点变化到 E 点同时析出 A, B 和 C 晶相, 一

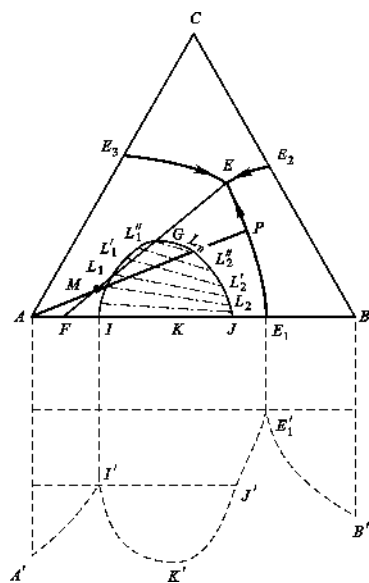


图 6.89 具有液相分层的三元系统相图

直到液相消失,结晶结束。整个析晶过程中,固相组成点变化顺序为 $A \longrightarrow F \longrightarrow M$ 。

以上介绍了三元系统相图的基本类型以及分析三元相图所需用的重要规则。这些都是分析复杂相图的基础。三元系统的专业相图经常包含多种化合物,使相图上化合物的初晶区、界线和无变量点大大增多,相图变得复杂。但只要掌握了分析相图的基本规则和方法,便能达到读懂和应用专业相图的目的。下面介绍分析复杂三元相图的主要步骤。

(1) 判断化合物的性质

遇到一个复杂的三元相图,首先要了解系统中有哪些化合物,其组成点和初晶区的位置,然后根据化合物的组成点是否在它的初晶区内,判断化合物的性质。

(2) 划分副三角形

根据划分副三角形的原则和方法把复杂的三元相图划分为若干个分三元系统,使复杂相图简化。

(3) 判断界线的温度走向

根据连线规则判断各条界线的温度下降方向,并用箭头标出。

(4) 判断界线性质

应用切线规则判断界线是共熔性质还是转熔性质,确定相平衡关系。共熔界线上用单箭头,转熔界线上用双箭头标出温度下降方向以示界线性质不同。

(5) 确定三元无变量点的性质

根据三元无变量点与对应的副三角形的位置关系或根据交汇于三元无变量点的三条界线的温度下降方向来判断无变量点是低共熔点(三升点)、单转熔点(双升点)还是双转熔点(双降点),确定三元无变量点上的相平衡关系。三元无变量点的类型和判别方法列入表 6.7。

表 6.7 三元无变量点类型及判别方法

性 质	低共熔点	双升点(单转熔)	双降点(双转熔)	过渡点(化合物分解或形成)		多晶转变点
				双 升 形	双 降 形	
图 例						
相 平 衡 关 系	$L_{(E)} \rightleftharpoons A+B+C$ 三固相共析晶共熔	$L_{(P)} + A \rightleftharpoons D+C$ 远离 P 点的 晶相(A)转熔	$L_{(R)} + A+B \rightleftharpoons S$ 远离 R 点的两 晶相(A+B)转熔	$A_m B_n \xrightleftharpoons[(L) T \geq T_P, T \leq T_R]{(L) T \leq T_P, T \geq T_R} m A + n B$ 化合物 $A_m B_n (D)$ 的分解或形成		$A_a \xrightleftharpoons{L, C} A_\beta$
判 别 方 法	E 点在对应副三角形之内构成重心位置关系	P 点在对应副三角形之外构成交叉位置关系	R 点在对应副三角形之外构成共轭位置关系	过渡点无对应副三角形,相平衡的三晶相组成点在一条直线上		多晶转变点无对应副三角形,相平衡的三晶相组成点在一条直线上
是 否 结 晶 终 点	是	视物系组成点位置而定	视物系组成点位置而定	否(只是结晶过程经过点)		否

(6) 分析冷却析晶过程或加热熔融过程

按照冷却或加热过程相变规律,选择一些系统点分析析晶或熔融过程。必要时用杠杆规则计算冷却或加热过程中平衡共存的各相含量。在分析冷却析晶过程时要注意以下两种情况的出现:

① 系统组成点正好位于界线上时如何判断初晶相?

首先判断界线的性质,若界线是共熔线,则熔体冷却时初晶相是界线两侧初晶区对应的两个晶体。可用切线规则求得初晶相的瞬时组成;若界线是转熔线,其熔体析晶时并不发生转熔(因为没有任何晶体可转熔),而是析出单一固相,液相组成点直接进入单相区(即某一晶体的初晶区)并按背向线规则变化。

② 系统组成点正好位于无变量点上时初晶相是什么?

若无变量点是三元低共熔点,则熔体析晶是共同析出该三组元的固相;若无变量点是单转熔点,则其熔体析晶时,在无变量点并不发生四相无变量过程,也不发生转熔,而是液相组成点沿某一界线变化析晶,具体析晶性质由第①点判断;若无变量点是双转熔点,其熔体析晶时,在无变量点并不发生四相无变量过程,不发生转熔,也不沿界线变化,而是析出单一固相。这时液相组成点进入单相区并按背向线规则变化。

6.4.4 三元系统专业相图

6.4.4.1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统是无机非金属材料的重要系统,包括许多重要硅酸盐制品、高炉矿渣和某些矿物岩石。各种材料的组成范围用图 6.90 表示。本系统对硅酸盐工业具有很大的实际意义。

(1) 相图介绍

图 6.91 是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图。本系统共有 15 个化合物,其中有 3 个纯组分,即 CaO 、 Al_2O_3 和 SiO_2 ,它们的熔点分别为 2570°C 、 2045°C 和 1723°C 。另外有 10 个二元化合物和 2 个三元化合物,这些化合物的性质见表 6.8。

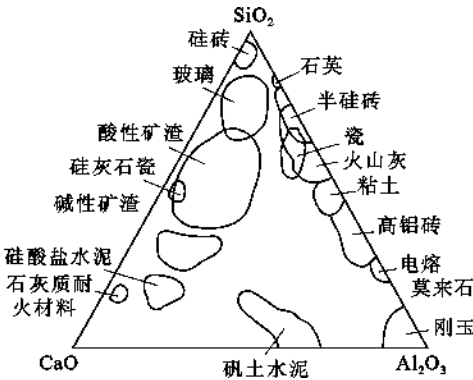


图 6.90 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中各种材料组成范围示意图

表 6.8 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中化合物的性质

化合物	性 质	熔点($^\circ\text{C}$)	化合物	性 质	分解温度($^\circ\text{C}$)
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (硅灰石)	一致熔融	1544	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	不一致熔融	1464
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	一致熔融	2130	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	不一致熔融	1539
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	一致熔融	1392	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	不一致熔融	1600
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (莫来石)	一致熔融	1850	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	不一致熔融	1762
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (钙长石)	一致熔融	1553	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	不一致熔融	1830
$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (铝方柱石)	一致熔融	1584	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	不一致熔融	2150

15 个化合物都有自己对应的初晶区, SiO_2 的初晶区被 1470°C 的多晶转变等温线分为方石英和鳞石英两个相区,而且在靠近 SiO_2 处还有一个液相分层的二液区。

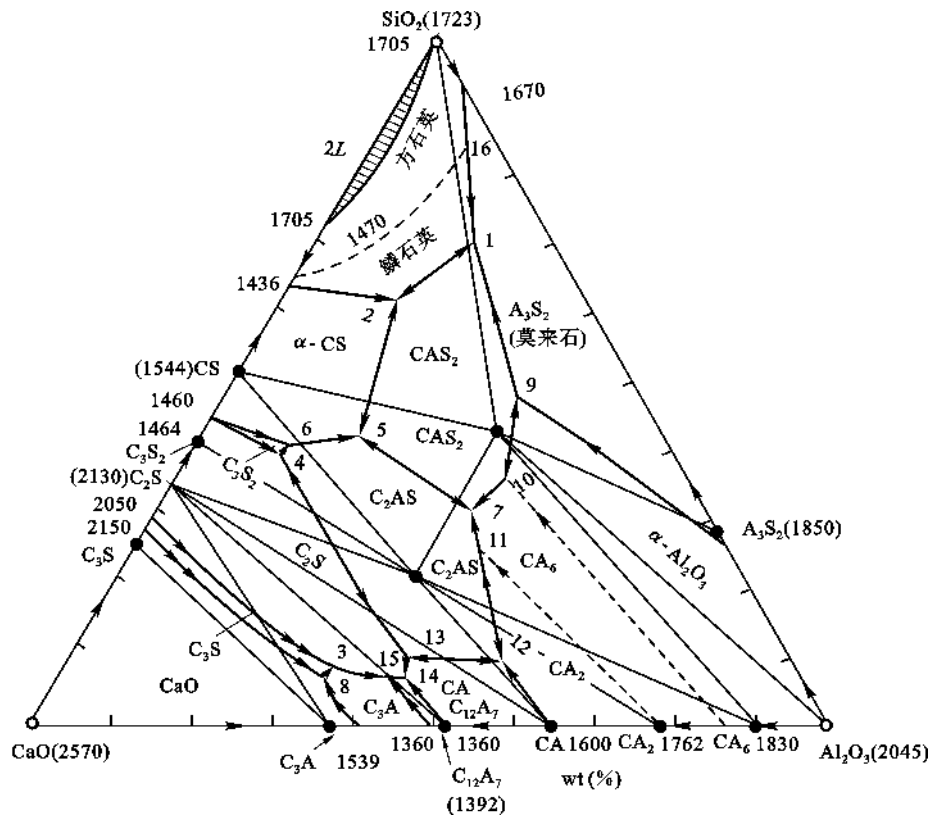


图 6.91 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

根据副三角形的划分方法,可以划分出 15 个副三角形,与此对应的有 15 个三元无变量点,现将它们列于表 6.9 中。需要指出的是,本系统实际有 16 个三元无变量点,方石英和鳞石英的多晶转变等温线(1470℃)和界线的交点“16”是个多晶转变点,在这个点上的相平衡关系为:方石英 $\xrightleftharpoons{L, A_3S_2}$ 鳞石英。由于它没有相应的副三角形,故未列入表中。

表 6.9 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中三元无变量点的性质

图上点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度 (℃)	组 成 (%)		
				CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	$L \rightleftharpoons \text{鳞石英} + \text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	低共熔点	1345	9.8	19.8	70.4
2	$L \rightleftharpoons \text{鳞石英} + \text{CAS}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1170	23.3	14.7	62.0
3	$\text{C}_3\text{S} + L \rightleftharpoons \text{C}_3\text{A} + \alpha\text{-C}_2\text{S}$	双升点	1455	58.3	33.0	8.7
4	$\alpha'\text{-C}_2\text{S} + L \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}_2 + \text{C}_2\text{AS}$	双升点	1315	48.2	11.9	39.9
5	$L \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1265	38.0	20.0	42.0
6	$L \rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{C}_3\text{S}_2 + \alpha\text{-CS}$	低共熔点	1310	47.2	11.8	41.0
7	$L \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{C}_2\text{AS} + \text{CA}_6$	低共熔点	1380	29.2	39.0	31.8
8	$\text{CaO} + L \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$	双升点	1470	59.7	32.8	7.5
9	$\text{Al}_2\text{O}_3 + L \rightleftharpoons \text{CAS}_2 + \text{A}_3\text{S}_2$	双升点	1512	15.6	36.5	47.9
10	$\text{Al}_2\text{O}_3 + L \rightleftharpoons \text{CA}_6 + \text{CAS}_2$	双升点	1495	23.0	41.0	36.0

续表 6.9

图上点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度 (℃)	组成(%)		
				CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
11	$\text{CA}_2 + \text{L} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{CA}_6$	双升点	1475	31.2	44.5	24.3
12	$\text{L} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{AS} + \text{CA} + \text{CA}_2$	低共熔点	1500	37.5	53.2	9.3
13	$\text{C}_2\text{AS} + \text{L} \rightleftharpoons \alpha' - \text{C}_2\text{S} + \text{CA}$	双升点	1380	48.3	42.0	9.7
14	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha' - \text{C}_2\text{S} + \text{CA} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	49.5	43.7	6.8
15	$\text{L} \rightleftharpoons \alpha' - \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A} + \text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	52.0	41.2	6.8

相图中 28 条界线的温度下降方向及界线性质的如图 6.91 所示。

一些研究指出 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中有 C_3S 固溶体生成,组成范围大致在靠近 C_3S 组成点附近的 CaO 初晶区内。 C_3S 固溶体组成可写成 $\text{Ca}_3\text{Al}_x(\text{Si}_{1-\frac{3}{4}x}\text{Al}_{\frac{3}{4}x})\text{O}_5$, 其中 $0 \leq x \leq 0.029$, 但具体细节尚须进一步研究。

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中的富钙部分——高钙区对硅酸盐水泥的生产有重要意义,所以下面主要讨论高钙区的情况。

(2) 相图中的高钙区 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 系统

本系统相图如图 6.92 所示。可以看出硅酸盐水泥中的主要矿物: C_2S , C_3S , C_3A 都在此系统内。按照划分副三角形的方法可以划分出 3 个副三角形,即 $\triangle\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$, $\triangle\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$ 和 $\triangle\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 。它们所对应的无变量点分别为 $H(1470^\circ\text{C})$, $K(1455^\circ\text{C})$ 和 $F(1335^\circ\text{C})$ 。 H 和 K 为双升点, F 为低共熔点(见表 6.9 中的 8、3、15 点)。界线性质用切线规则进行判断, CaO 和 C_3S 初晶区的界线在 Z 点由转熔性质转变为共熔性质,两段的相平衡关系分别为 $\text{L} + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}$ 和 $\text{L} \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{C}_3\text{S}$; 而 C_3S 和 C_2S 初晶区的界线则在 Y 点从共熔性质转变为转熔性质,两段的相平衡关系分别为: $\text{L} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S}$ 和 $\text{L} + \text{C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S}$ 。这是两条性质较复杂的界线,其余界线除 CaO 和 C_3A 初晶区的界线为转熔性质外,都是共熔性质。

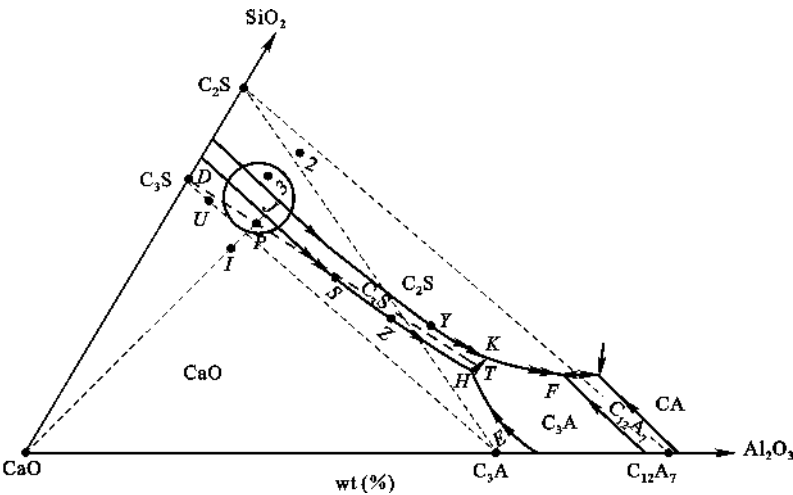
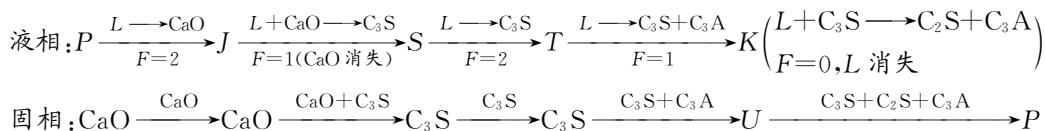


图 6.92 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统高钙区部分相图

下面分析 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 系统内某些熔体的冷却析晶过程。

P 点位于 $\triangle \text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$ 内,平衡冷却时在该三角形所对应的无变量点 K 处结晶结束,产物为 C_2S 、 C_3S 和 C_3A 。

熔体 P 位于 CaO 的初晶区内,所以平衡冷却时首先析出 CaO 晶体,液相组成沿着 $\text{CaO}-P$ 连线向背离 CaO 的方向变化。当到达 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$ 相界线上 J 点时,进行转熔过程, $L + \text{CaO} \longrightarrow \text{C}_3\text{S}$,即液相要回吸原先析出的 CaO ,而析出 C_3S ;相应的固相组成在 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$ 连线上向 C_3S 方向变化。当液相沿着界线由 J 点到达 S 点时,固相到达 C_3S 点,意味着 CaO 晶体被回吸完,系统中只剩下液相与 C_3S 两相平衡共存, $F=2$,液相要穿越 C_3S 的初晶区沿 $D-P-S$ 延长线方向移动,在这个过程中一直析出 C_3S 晶体,固相组成在 C_3S 点不动。当液相到达界线 (HK) 上的 T 点时,发生低共熔过程 $L \longrightarrow \text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$,液相组成沿界线由 T 向 K 点移动,相应的固相组成离开 C_3S 点,在 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 连线上向 C_3A 方向移动。当液相到达 K 点,固相组成达到 U 点时,进行单转熔过程 $L + \text{C}_3\text{S} \longrightarrow \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A}$,固相组成则由 U 点离开 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 连线进入三角形内向 P 点移动。当固相组成到达 P 点与原始组成重合时,液相在 K 点消失,结晶结束。产物为 C_2S 、 C_3S 和 C_3A 。上述析晶过程可用下式表示:



组成为 3 的熔体也在 $\triangle \text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$ 内,但在 C_2S 的初晶区内。冷却时首先析出 C_2S 晶体,液相沿 $\text{C}_2\text{S}-3$ 连线向背离 C_2S 的方向移动。当液相移动到与 C_3S 、 C_2S 界线相交时,从液相中同时析出 C_2S 和 C_3S 两种晶相,然后液相沿界线变化。固相组成沿 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}$ 边变化,当液相变化到 Y 点时,界线性质的变化,液相进行转熔过程,即 $L + \text{C}_2\text{S} \longrightarrow \text{C}_3\text{S}$ 。液相组成到达 K 点时进行无变量过程 $L + \text{C}_3\text{S} \longrightarrow \text{C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{A}$,相应的固相离开 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}$ 边进入三角形向 3 点靠近。最后液相在 K 点消失,固相组成则回到 3 点,与原始组成点重合,结晶结束。产物为 C_3S 、 C_2S 和 C_3A 三种晶体。

点 2 位于 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 三角形内,所以析晶产物为 C_2S 、 C_3A 和 C_{12}A_7 ,结晶终点为该三角形对应的无变量点 F 。

点 1 位于 $\text{C}_3\text{S}-\text{CaO}-\text{C}_3\text{A}$ 三角形内,所以析晶产物为 C_3S 、 C_3A 和 CaO ,结晶终点为该三角形对应的无变量点 H 。

从上述熔体的冷却结晶过程分析中可以看出,在专业相图中结晶过程的分析与基本类型相图是一样的。

冷却结晶过程中某一时刻成平衡的各相含量的计算使用杠杆规则。若是三相平衡共存,则要使用两次杠杆规则,例如熔体 P 冷却到液相刚到 K 点 (1455°C) 时,转熔过程还未开始,系统中三相平衡共存,这三相是液相、 C_3S 和 C_3A 。各相的百分含量为

$$\text{液相量 } L\% = \frac{UP}{KU} \times 100\% = 16.2\%$$

$$\text{固相}(\text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}) \text{ 量 } \% = \frac{KP}{KU} \times 100\% = 83.8\%$$

其中

$$\text{C}_3\text{S}\% = \frac{UE}{DE} \times \frac{KP}{KU} \times 100\% = 74.0\%$$

$$C_3A\% = \frac{DU}{DE} \times \frac{KP}{KU} \times 100\% = 9.8\%$$

当系统中三相平衡共存时,求各相的量还可以应用双线法。仍以熔体 P 的液相点刚到 K 点为例,这时成平衡的三相: C_3S 在 D 点, C_3A 在 E 点,液相在 K 点,连接这三点得到 $\triangle DEK$ (见图 6.93)经过 P 点做两条边 DK 、 KE 的平行线,平行线将第三边 DE 截成三段,则

$$L\% = \frac{MN}{DE} \times 100\% = 16.2\%$$

$$C_3S\% = \frac{NE}{DE} \times 100\% = 74.0\%$$

$$C_3A = \frac{DM}{DE} \times 100\% = 9.8\%$$

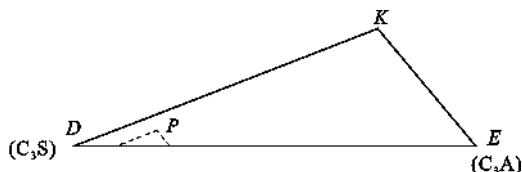


图 6.93 用双线法求各相量的示意图

以上两种方法的结果是一致的,不论采用哪种方法,只要具体量出线段的长度代入式中,便可计算出各相含量的百分数。

以上是从相平衡角度讨论了相图,即析晶过程是以物料完全熔融,然后缓慢冷却,使析晶过程进行得非常完全,即处于完全平衡状态下来考虑的,这是一种理想情况,与实际水泥生产过程有别,这一点在应用相图时需注意。

(3) $CaO-C_2S-C_{12}A_7$ 系统相图的应用

$CaO-C_2S-C_{12}A_7$ 系统相图在硅酸盐水泥配料的选择、产品性能的估计以及生产工艺的控制等方面均有重要的指导意义。

① 硅酸盐水泥配料范围的选择

硅酸盐水泥生料的主要成分是 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Fe_2O_3 。因为 Fe_2O_3 含量较低,可以并入 Al_2O_3 一起考虑,这样三组分配料,便可以应用 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图了。

为使硅酸盐水泥熟料性能符合要求,熟料中各种矿物的含量是有一定范围的,一般为 C_3S 40%~60%, C_2S 15%~30%, C_3A 6%~12%, C_4AF 10%~16%。生料的化学组成一般为 CaO 60%~67%, SiO_2 20%~24%, Al_2O_3 5%~7%, Fe_2O_3 4%~6%。而且要求水泥熟料在 1450℃ 左右烧成时要有 30% 左右的液相,以利于 C_3S 的生成。

根据三角形规则,熔体的配料点落在哪个三角形内,最后的析晶产物便是这个副三角形的 3 个顶点所代表的晶相。所以硅酸盐水泥的配料应选在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 内。如果配料点在 $\triangle CaO-C_3S-C_3A$ 内(如配料 1),析晶产物为 CaO 、 C_3S 和 C_3A ,那么在煅烧和冷却过程中无论如何控制,最后烧出的熟料中也难免含有过高的游离氧化钙,造成水泥安定性不良。若配料点在三角形 $\triangle C_2S-C_3A-C_{12}A_7$ 中(如配料 2),则析晶产物为 C_2S 、 C_3A 、 $C_{12}A_7$,缺少了硅酸盐水泥中最主要的矿物 C_3S ,使熟料强度很低,而且存在较多的水硬性很小的 $C_{12}A_7$,它是硅酸盐水泥中不希望有的成分。所以,硅酸盐水泥的配料应选在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 中。考虑到熟料中各种矿物组成含量的要求,以及烧成时所需的液相量,可以把配料范围进一步缩小。实际硅盐水泥

泥的配料范围是在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 中靠近 C_2S-C_3S 边的小圆圈内(如配料 P 或 3),如图6.92所示。

② 烧成

硅酸盐水泥的烧成过程并不是把配好的料加热至完全熔融,然后平衡冷却析晶,而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。为了加速固相反应,液相开始出现的温度及液相量至关重要。由图6.92可以看出凡是配料组成在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 中的系统都要加热到 $1455^\circ C$ (K 点)才会出现液相。由于在 $1200^\circ C$ 以下组分间通过固相反应生成的是反应速度快的 $C_{12}A_7$ 、 C_3A 、 C_2S ,因此液相开始出现的温度并不是 K 点的 $1455^\circ C$,而是与 $C_{12}A_7$ 、 C_3A 、 C_2S 三种晶相平衡的 F 点温度 $1335^\circ C$ (实际上,由于配料中还含有 Fe_2O_3 以及少量的 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 等其他氧化物,液相约在 $1200^\circ C$ 便开始出现了)。 F 点是个低共熔点,在这点上 $C_{12}A_7 + C_3A + C_2S \longrightarrow L_F$ (加热过程)。当 $C_{12}A_7$ 完全熔融后,液相沿 FK 界线变化,升温过程中, C_2S 和 C_3A 继续溶入液相,液相量不断增加。系统中一旦形成液相,生成 C_3S 的固相反应: $C_2S + CaO \longrightarrow C_3S$ 的反应速度即大大加快。因此 $C_{12}A_7$ 是在非平衡加热过程中出现的非平衡相,但这种非平衡相的出现降低了液相开始出现的温度,对促进热力学平衡相 C_3S 的大量生成是有帮助的。若所出现的液相量不合适,可采用提高烧成温度或调整配料等措施进行调节。但在高温下继续提高烧成温度比较困难,而且会提高能耗,所以一般不提倡采用此法。调整配料时,主要调整 Al_2O_3 的加入量,增加 Al_2O_3 含量会使液相量增多,降低 Al_2O_3 含量会使液相量减少。根据杠杆规则可以很清楚地看出这点。

③ 冷却

水泥配料达到烧成温度时所获得的液相量为 $20\% \sim 30\%$ 。水泥熟料烧成后需要冷却,采取不同的冷却制度对熟料的相组成及含量都有影响。冷却制度可分为平衡冷却、急冷和介于二者之间的三种情况。

平衡冷却:由于冷却速度很慢,使每一步过程都达到平衡,其析晶产物符合三角形规则。图6.92中的 P 点配料的熔体平衡冷却得到的产物是 C_2S 、 C_3S 和 C_3A 三种晶相,其固相组成点即为 P ,各晶相量可根据 P 点在 $\triangle C_2S-C_3S-C_3A$ 中的位置按双线法求得, $C_2S=14.6\%$, $C_3S=63.9\%$, $C_3A=21.5\%$ 。但在实际水泥生产过程中,为了防止 C_3S 分解及 β - C_2S 发生晶型转变,工艺上通常采取快速冷却措施,而不是缓慢冷却,即冷却过程是不平衡的。

急冷:由于冷却速度很快,使液相完全失去析晶能力,液相中的质点来不及进行有序排列便固化了,使液相全部转变为玻璃相。对图6.92的 $CaO-C_2S-C_{12}A_7$ 系统中的 P 点,如果液相刚到 K 点便马上急冷,这时系统中有 16.2% 液相可能全部转化为玻璃体。得到的产物是 C_3S 、 C_3A 和玻璃相。这种产品中 C_3S 含量约 74% ,比平衡冷却过程所获得的 C_3S 含量(63.9%)要高,有利于提高产品质量。

独立析晶:如果冷却速度既不是快到使液相全部转变为玻璃,又不是慢到足以使过程平衡进行,则往往会发生独立析晶现象。独立析晶通常是在转熔过程中发生的,由于冷却速度较快,被回吸的晶相有可能会被新析出的固相包裹起来,使转熔过程不能继续进行,从而使液相进行另一个单独的析晶过程,这就是所谓的独立析晶。仍以图6.92中的 P 配料点为例,当液相在 K 点进行 $L + C_3S \longrightarrow C_2S + C_3A$ 的转熔过程时,如果冷却速度较快, C_3S 被析出的 C_2S 和 C_3A 所包裹,液相便不能和 C_3S 接触了,回吸过程无法进行。这时系统相当于只有液相、

C_2S 和 C_3A 三相,液相便作为一个原始熔体离开 K 点,沿着 KF 界线向 F 点移动,进行独立的析晶过程。到达 F 点进行低共熔过程, $L_F \longrightarrow C_2S + C_3A + C_{12}A_7$, 所以熟料中有可能出现 $C_{12}A_7$ 晶相。当然这种独立析晶也不一定会进行到底,由于冷却速度较快,还可能使熟料中残留部分玻璃相。可见独立析晶是一个非平衡过程,熔体 P 在 K 点发生独立析晶后的产物是 C_2S 、 C_3S 、 C_3A 和 $C_{12}A_7$, 还可能有玻璃相。

综上所述,对一定的配料(如 P 点的配料),由于采取的冷却方法不同,所得到的熟料的相组成也不同,同时各相的含量也不会相同。平衡冷却得到的 C_3S 含量比快冷时少,因为在 K 点, C_3S 要被液相回吸。

必须指出,所谓急冷成玻璃体或发生液相独立析晶,这只不过是平衡冷却过程中的两种理想化了的模式,实际过程很可能比这两种理想模式更复杂,或者二者兼而有之。

④ 石灰极限线

硅酸盐水泥的强度与熟料中 C_3S 的含量有关, C_3S 含量高的,强度一般较高。为了在熟料中获得较多的 C_3S ,在配料时常常提高 CaO 的含量。但 CaO 的含量并不是越高越好,因为高到 CaO 不能完全化合时,熟料中会形成游离 CaO ,它的水化速度慢,而且体积效应大,影响水泥的安定性。因此,配料时 CaO 的含量有个极限,体现在相图中,是一条石灰(氧化钙)极限含量线,简称石灰极限线。

从理论上讲,石灰极限线取在 C_3S - C_3A 线上即可,因为在平衡析晶条件下,配料在 C_3S - C_3A 线以右,析晶产物中便不会有 CaO 晶相出现。这条理论上的石灰极限线的方程为:

$$CaO_{\max} = 2.8SiO_2 + 1.65Al_2O_3 \quad (6.13)$$

但实际上,由于生产过程达不到平衡状态,开始析出的 CaO 有可能不完全被回吸而成为熟料中的游离 CaO 。因此在实际生产中将石灰极限线向右移动了一点,以 C_3S - H 线作为石灰极限线,配料中 CaO 的最大含量不能超过这条线。此线的方程为:

$$CaO_{\max} = 2.8SiO_2 + 1.18Al_2O_3 \quad (6.14)$$

从图 6.90 可以看出在靠近 CaO - Al_2O_3 边有一高铝水泥配料区。高铝水泥也称矾土水泥,是一种碱性铝酸盐水泥,它和硅酸盐水泥主要不同点在于它的化学组成中含有大量 Al_2O_3 。这种水泥具有快速硬化的特性,在国防工业中有着广泛应用。高铝水泥的化学组成大致范围为 Al_2O_3 35%~55%, CaO 35%~45%, SiO_2 5%~10%, Fe_2O_3 0~15%。高铝水泥的熟料的矿物组成范围大致为 CA 50%~60%, C_2AS 0~25%, C_2S 0~10%, CA_2 0~10%, 玻璃相 20%~25%。

高炉矿渣是高炉冶炼生铁所得的副产品,广泛用于制造矿渣水泥,其化学组成基本上属于 CaO - Al_2O_3 - SiO_2 三元系统(还有一部分 FeO 和 MgO 等)。一般高炉矿渣可分为酸性和碱性两类,用碱度 M 来划分:

$$M = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (6.15)$$

$M < 1$ 为酸性矿渣; $M > 1$ 为碱性矿渣。酸性矿渣含 SiO_2 、 Al_2O_3 高,因此液相粘度大,在高炉出渣时不易流动。急冷后矿渣中玻璃相可达 90%~95%,仅有少量晶体,呈多孔状显微结构;碱性矿渣含 CaO 和 MgO 高,液相粘度小,易于流动。冷却的矿渣中玻璃质为 10%~15%,其余各种晶体呈霏细状显微结构。由相图分析可知,高炉矿渣中的晶体有 C_2AS 、 CAS_2 、 C_2S 和 CS 等。目前我国已大量利用矿渣制造矿渣水泥。

表 6.10 NS-CS-SiO₂ 系统中化合物的性质

化合物	性质	熔点 (℃)	化 合 物	性质	分解温度 (℃)
Na ₂ O · SiO ₂ (NS)	一致熔融	1088	2Na ₂ O · CaO · 3SiO ₂ (N ₂ CS ₃)	不一致熔融	1141
Na ₂ O · 2SiO ₂ (NS ₂)	一致熔融	874	Na ₂ O · 3CaO · 6SiO ₂ (NC ₃ S ₆ 失透石)	不一致熔融	1047
CaO · SiO ₂ (CS, 硅灰石)	一致熔融	1540	3Na ₂ O · 8SiO ₂ (N ₃ S ₈)	不一致熔融	793
Na ₂ O · 2CaO · 3SiO ₂ (NC ₂ S ₃)	一致熔融	1284	Na ₂ O · CaO · 5SiO ₂ (NCS ₅)	不一致熔融	827

每个化合物都有自己的初晶区,此外还有 SiO₂ 的初晶区。SiO₂ 的初晶区内有 2 条多晶转变的等温线(1 条是方石英和鳞石英间的多晶转变等温线,1 条是鳞石英和石英间的多晶转变等温线)和 1 个液相分层的二液区。在 CS 的初晶区内有一条表示 α-CS 和 β-CS 多晶转变的等温线。本系统共有 12 个三元无变量点,这些无变量点的性质、温度和组成列于表 6.11。除多晶转变点 P、T、S 没有对应的副三角形外,每个无变量点都有自己所对应的到三角形,所以系统中共有 9 个副三角形。

表 6.11 NS-CS-SiO₂ 系统中三元无变量点的性质

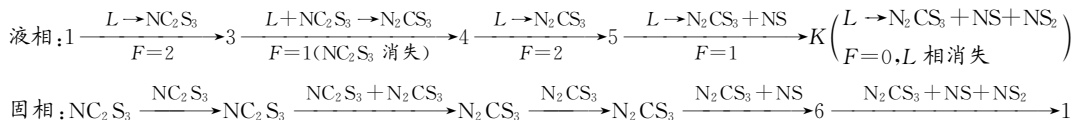
图上点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度 (℃)	组成(%)		
				Na ₂ O	CaO	SiO ₂
K	$L \rightleftharpoons \text{NS} + \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	低共熔点	821	37.5	1.8	60.7
L	$L + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$	双升点	827	36.6	2.0	61.4
I	$L + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	785	25.4	5.4	69.2
J	$L + \text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{NCS}_5$	双升点	785	25.0	5.4	69.6
U	$L \rightleftharpoons \text{NS}_2 + \text{N}_3\text{S}_8 + \text{NCS}_5$	低共熔点	755	24.4	3.6	72.0
V	$L \rightleftharpoons \text{N}_3\text{S}_8 + \text{NCS}_5 + \text{S(石英)}$	低共熔点	755	22.0	3.8	74.2
H	$L + \text{S(石英)} + \text{NC}_3\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{NCS}_5$	双降点	827	19.0	6.8	74.2
P	$\alpha\text{-石英} \xrightleftharpoons{L, \text{NC}_3\text{S}_6} \alpha\text{-鳞石英}$	晶型转变	870	18.7	7.0	74.3
Q	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_3\text{S}_6 + \text{S}$	双升点	1035	13.7	12.9	73.4
R	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_2\text{S}_3 + \text{NC}_3\text{S}_6$	双升点	1035	19.0	14.5	66.5
T	$\alpha\text{-CS} \xrightleftharpoons{L, \alpha\text{-鳞石英}} \beta\text{-CS}$	多晶转变	1110	14.4	15.6	73.0
S	$\alpha\text{-CS} \xrightleftharpoons{L, \text{NC}_2\text{S}_3} \beta\text{-CS}$	多晶转变	1110	17.7	16.5	62.8

(2) 冷却析晶过程分析

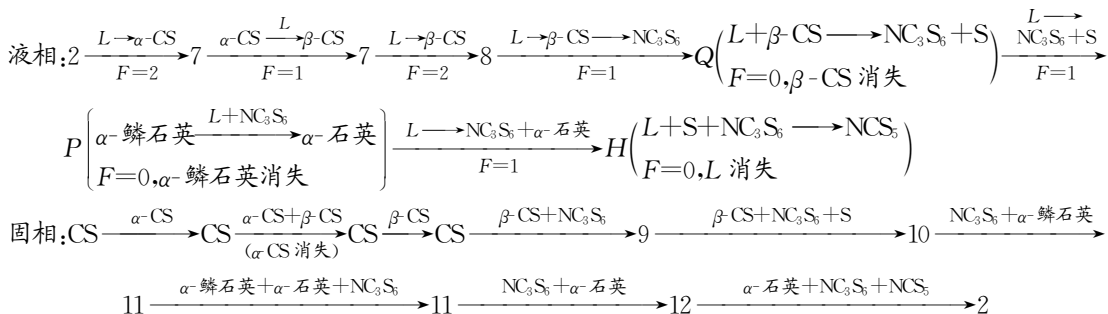
以图 6.94 中组成为 1 点和 2 点的两个熔体为例,说明冷却析晶过程。

熔体 1 组成点处于 NC₂S₃ 的初晶区内,同时位于△NS-NS₂-N₂CS₃ 中。当熔体冷却到达结晶温度时,首先析出 NC₂S₃ 晶相,这时相应的液相组成沿着 NC₂S₃ 组成点与点 1 的连线,向背离 NC₂S₃ 的方向变化。当液相组成到达 BL 界线上的点 3 时,开始发生转熔过程 $L + \text{NC}_2\text{S}_3 \longrightarrow \text{N}_2\text{CS}_3$ 。固相组成则由 NC₂S₃ 向 N₂CS₃ 组成点变化。在液相组成由点 3 变化到点 4 时,相应的固相组成已变化到 N₂CS₃ 组成点,说明 NC₂S₃ 晶相已回吸完,系统内只剩下 N₂CS₃ 和液相, F=2。继续冷却时,液相将进入 N₂CS₃ 初晶区,随着 N₂CS₃ 的不断析出,液相组成由点 4 向点 5 变化。到达点 5 时,因为界线 AK 是共熔线,所以 NS 晶相与 N₂CS₃ 晶相同时析出,

液相组成则沿 AK 线向 K 点变化。由于 K 点是低共熔点,液相组成到达 K 点时,将产生 N_2CS_3 、 NS 和 NS_2 晶相同时析出的低共熔过程,最后结晶过程结束于 K 点,结晶产物为 N_2CS_3 、 NS 和 NS_2 三种晶相。其冷却结晶过程可用下式表示:



若系统组成处于 2 的位置,则其结晶过程如下:由图可见,熔体 2 位于 α -CS 初晶区内,并处于 $\triangle NC_3S_6$ - NCS_5 - SiO_2 中。当熔体冷却到达析晶温度时,首先析出 α -CS 晶相,然后该相组成沿 CS -2 连线,向背离 CS 的方向变化。在液相组成到达 ST 转变曲线上的点 7 时, α -CS 转变为 β -CS。直到 α -CS 完全转变为 β -CS 后,液相组成才离开点 7 进入 β -CS 的初晶区,向点 8 变化,并从液相中不断析出 β -CS。当液相组成到达 RQ 界线上的点 8 时,开始发生转熔 $L + \beta$ -CS \rightarrow NC_3S_6 。在转熔过程进行时,液相组成沿着 RQ 界线向 Q 点变化,相应的固相组成则沿着 CS - NC_3S_6 连线向 NC_3S_6 组成点的方向变化。当系统的温度降低到 T_q ,液相组成到达 Q 点时,固相组成到达点 9。由于 Q 点是双升点,因此在该点上将发生无变量的单转熔过程 $L + \beta$ -CS \rightarrow $NC_3S_6 + SiO_2$,这一过程将一直进行到 β -CS 被回吸完,整个过程中系统的温度和液相组成不变,固相组成则由点 9 向点 2 方向变化。当 β -CS 回吸完时,固相组成即到达 NC_3S_6 和 SiO_2 组成点连线上的点 10,此时系统内液相还有多余,固相中只剩下 NC_3S_6 和 SiO_2 晶相, $F=1$ 。因此,继续冷却时,液相组成将离开 Q 点,沿着 QH 界线变化,并且同时析出 NC_3S_6 和 α -磷石英晶相。经过 P 点时,则在 NC_3S_6 和液相的存在下发生 α -磷石英转变为 α -石英的无变量过程。在全部转变为 α -石英后,液相组成离开 P 点向 H 点变化,同时析出 NC_3S_6 和 α -石英。当系统温度降低到 T_H ,该相组成到达 H 点时,固相组成到达 NC_3S_6 和 SiO_2 组成点的连线上的点 11。在 H 点发生无变量的双转熔过程 $L + NC_3S_6 + SiO_2$ (α -石英) \rightarrow NCS_5 ,固相组成则由点 11 向原始组成点 2 变化。此过程以液相先消失而告终。至此,结晶结束,最后的结晶产物为 NC_3S_6 、 NCS_5 和 SiO_2 三种晶相。其冷却结晶过程表示如下:



在熔体 2 的析晶过程中既有 CS 的多晶转变,又有 SiO_2 的多晶转变, CS 的多晶转变在多晶转变等温线上完成,而 SiO_2 的多晶转变在三元多晶转变点 P 完成。

(3) 相图应用

钠钙硅酸盐玻璃的主要原料一般为纯碱、石灰石和石英砂,将各种原料粉碎、混合,再经高温熔制成玻璃液,然后成型冷却后得到玻璃制品,其中熔制是重要的工艺过程。在保证玻璃质量的前提下,适当地降低玻璃熔制温度对节能、降低玻璃成本等都是有好处的,相图可以帮助选择易于熔制的玻璃组成。根据物理化学知识结合具体相图可以知道位于低共熔点附近或相

界线上的玻璃组成是比较容易熔制的。

因为玻璃是一种均质的非晶态固体,所以如果在均质玻璃中出现析晶(或称失透),将成为玻璃的一种缺陷,它将破坏玻璃的均一性,严重影响玻璃的外观、透光性、机械强度和热稳定性。相图可以帮助我们选择不易析晶的玻璃组成。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相同时析出的趋势,在结晶时不同结构之间相互干扰,而降低了每种晶相的析晶能力。此外靠近低共熔点处,熔化温度一般都比较低,有利于玻璃的熔制。但是在考虑玻璃组成时,除了析晶性能外,还必须综合考虑到玻璃的其他工艺性能和使用性能。各种实用的钠钙硅酸盐玻璃的化学组成一般波动于下列范围内: Na_2O 12%~18%, CaO 6%~16%, SiO_2 68%~82%,因此,其组成点位于图 6.94 上用虚线画出的平行四边形区域内,并不在低共熔点 V 上,更不在 K 点,这是由于尽管 V 点组成的玻璃析晶能力最小,但其中的 Na_2O 的含量太高(22%),其化学稳定性和强度不能满足使用要求。而在上述组成范围内所得的玻璃,虽然析晶性能不如 V 点组成,但在各项性能上(其中也包括析晶性能)都能满足实用要求。

相图还可以应用于分析玻璃生产中产生失透现象的原因,对于上述玻璃的析晶能力早有详细研究。图 6.95 是玻璃析晶能力随其化学组成和温度的变化情况。每一图表示某确定组成的玻璃析晶速度和温度的关系。从图可以看出各种玻璃的最大结晶速度和结晶的温度范围各不相同。结晶能力最小的玻璃是 $\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ 约等于 26%, SiO_2 为 74% 的那些组成点(图中阴影部分),这些组成恰好分布在 PQ 界线附近的狭长区域(见图 6.94)。这与上面讨论的玻璃析晶能力的一般规律是一致的。如果配料中 SiO_2 含量增加,组成点离开界线进入 SiO_2 初晶区,则从熔体中析出鳞石英或方石英的可能性增加;若配料中 CaO 含量增加,容易出现硅灰石(CS)析晶;而 Na_2O 含量增加时,则容易析出失透石(NC_3S_6)晶体。这是由于组成点离开了界线进入初晶区造成的。因为初晶相一经析出后,要想再完全消除它是很困难的。原因是实际的冷却过程,并不是完全的平衡过程,以致一些多晶转变和转熔过程不能进行或者进行不完全,而使最初析出的晶体保留下来。玻璃析晶(失透)所析出的晶体称为玻璃失透结石,简称玻璃结石。对玻璃结石进行矿物组成鉴定,结合相图可以对结石产生的原因进行分析,并提出相应的解决措施。例如,鉴定得知玻璃结石是鳞石英,那么造成玻璃析晶有可能是配料中 SiO_2 含量偏高了,这样可以通过降低配料中的 SiO_2 含量使结石得到避免或减少。因此,在钠钙硅酸盐玻璃的生产上,如果出现失透现象,经过对结石鉴定,对照本系统相图可以得到适当的解释,并为提出合理措施提供理论依据。

不过,玻璃的析晶除配料不当的原因外,也可能是由于工艺原因造成的,例如原料混合不均匀,使局部玻璃液中某种组成的含量增多,或在析晶温度范围内停留时间过长,都容易引起析晶。所以,一方面必须参照相图,选择既不容易析晶、又符合性能要求的玻璃组成;另一方面,还要严格控制工艺制度,才能防止玻璃析晶。

此外,往玻璃中添加一种新的氧化物,在一般情况下都会降低玻璃的析晶能力。因此,在生产上常在钠钙硅酸盐玻璃组成中加入少量 Al_2O_3 (1%~3%) 和 MgO (<5%) 以改善其工艺和使用性能。

6.4.4.3 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图不仅对长石质陶瓷的生产有特别重要的意义,而且是釉料、玻

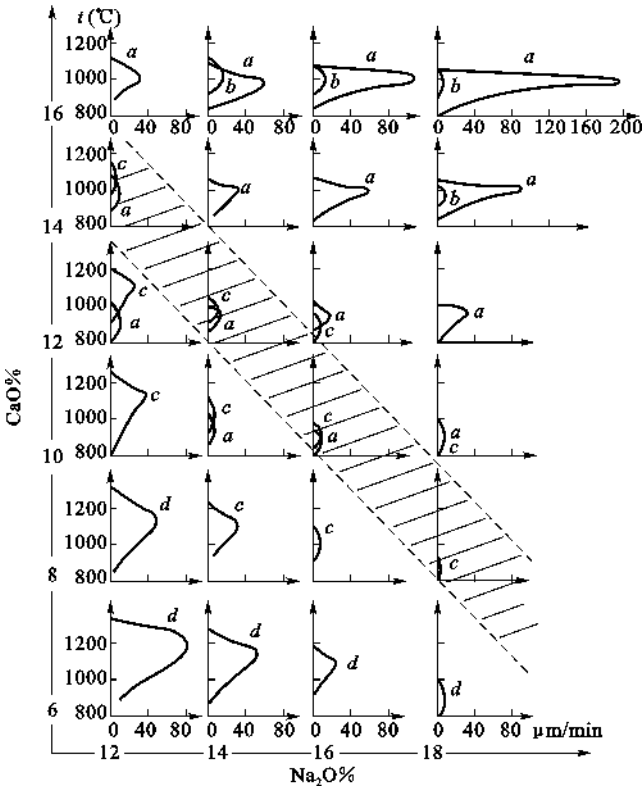


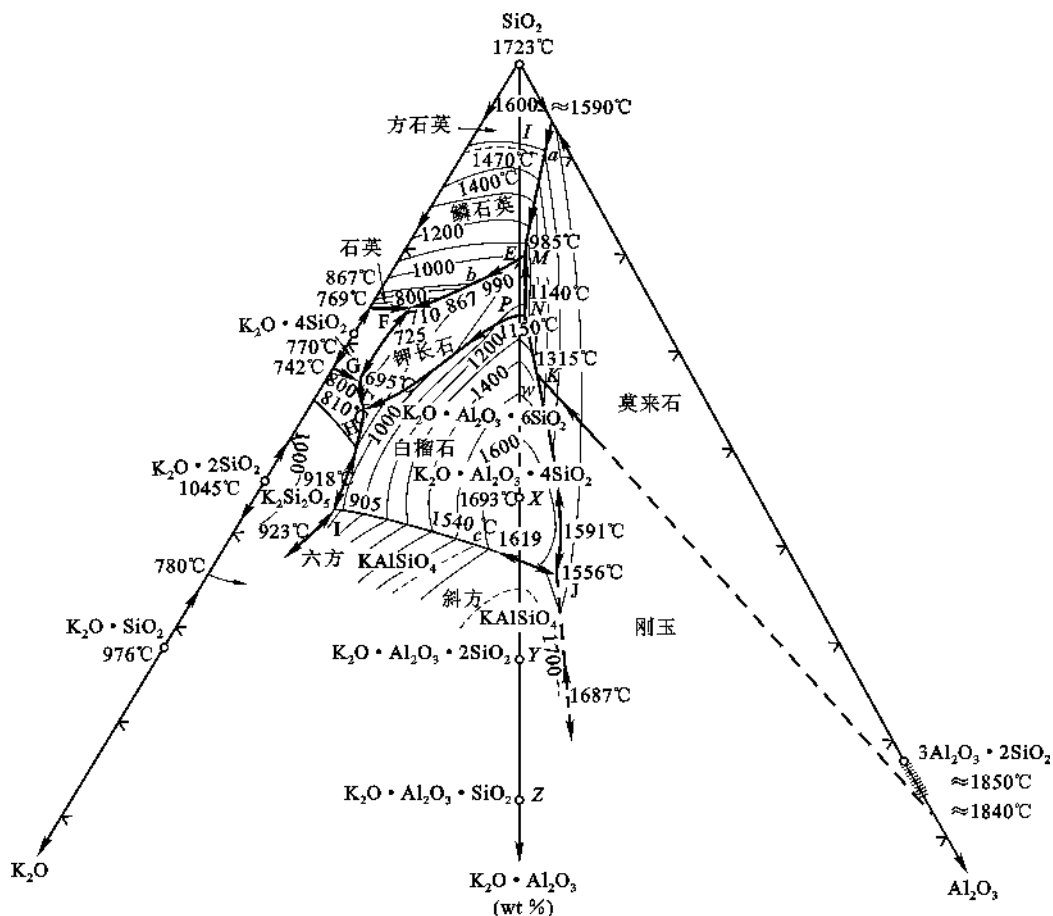
图 6.95 钠钙硅酸盐玻璃的结晶速率与组成、温度的关系
a—硅灰石;b—假硅灰石;c—方石英;d—相组成未指定

璃等制造工艺中不可缺少的相图,选择耐火材料结合剂以及研究 K_2O 对 $Al_2O_3-SiO_2$ 系统耐火材料的作用也离不开本系统相图。但由于 Al_2O_3 和 SiO_2 都是难熔氧化物,而且 K_2O 在高温下又易挥发,所以研究 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图有许多困难。到目前为止,对本系统的研究还不全面、不充分,相图的某些部分还很粗略。图 6.96 仅给出了 SiO_2 含量在 30% 以上部分的相平衡关系图。

本系统 3 个纯组元 K_2O 、 SiO_2 和 Al_2O_3 之间能生成若干个化合物,目前已确定的有 5 个二元化合物和 4 个三元化合物。各化合物的性质列于表 6.12。4 个三元化合物中 K_2O 与 Al_2O_3 含量之比均相同,根据等比例规则,它们的组成点均连接 SiO_2 与 KA 组成点的直线上,且按 SiO_2 分子减少的顺序排列着。

钾长石 KAS_6 有三种晶型,高温型为透长石,在 $900^\circ C$ 以上稳定。低温型为钾微长石与冰长石,冰长石在 $600^\circ C$ 以下稳定。钾长石的分解温度较低,在 $1150^\circ C$ 分解为白榴子石 KAS_4 和富硅液相,要到 $1510^\circ C$ 时才完全熔融(参见图 6.97)。由于钾长石具有较低温度下不一致熔融而出现熔体数量占 50% 左右的特性,因而是一种重要的熔剂性矿物,在陶瓷工业中常用作助熔剂,它可为烧结过程提供大量液相,促使固相反应和烧结在高温下迅速进行。玻璃工业也用它作为熔剂。

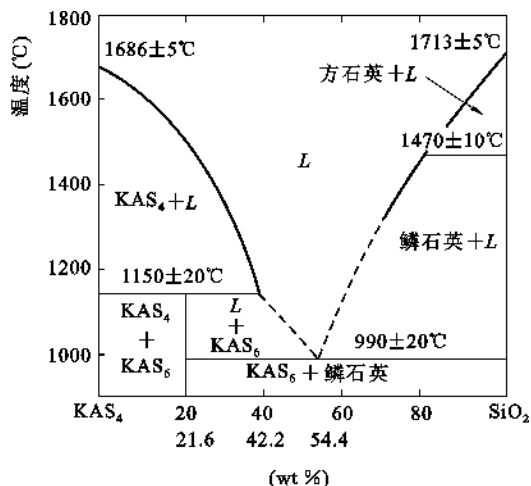
白榴子石 KAS_4 有两种晶型, α 型和 β 型,其中 α 型为高温型, β 型为低温型,它们之间的转变温度为 $620^\circ C$ (图中未示出)。钾霞石 KAS_2 也有斜方(高温型)、六方(低温型)两种晶型,晶型转变温度为 $1540^\circ C$ (通常高温型晶体的对称性高,但霞石的高、低温型的对称性例外)。

图 6.96 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图

化合物 KA 和 KAS 的性质迄今未明。

相图上给出了 6 个化合物 SiO_2 、 KS_1 、 KS_2 、 A_3S_2 、 KAS_6 和 KAS_4 的初晶区,其他化合物的初晶区的位置尚未确定。 SiO_2 具有多晶转变,它的初晶区又分为石英、鳞石英和方石英 3 个相区。

相图上已经确定的有 11 个三元无变量点,除 3 个三元多晶转变点 a 、 b 、 c 外,其余 8 个三元无变量点均有对应的副三角形(见图 6.98)。根据三元无变量点与对应的副三角形的相对位置,可判断各三元无变量点的性质(列于表 6.13)。

图 6.97 $\text{KAS}_4-\text{SiO}_2$ 系统相图

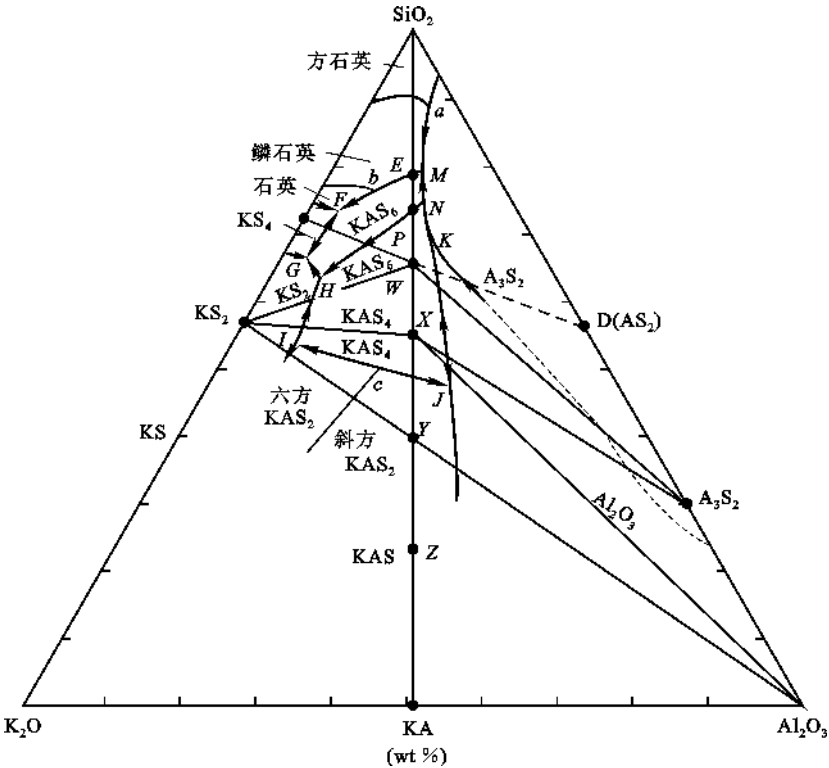


图 6.98 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统三元无变量点与对应副三角形

表 6.12 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中化合物的性质

化 合 物	性 质	熔点或分解点(℃)
四硅酸钾 $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 (\text{KS}_4)$	一致熔融	765
二硅酸钾 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{KS}_2)$	一致熔融	1045
偏硅酸钾 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 (\text{KS})$	一致熔融	976
莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{A}_3\text{S}_2)$	一致熔融	1850
钾长石 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 (\text{KAS}_6, \text{W})$	不一致熔融	1150(分解)
白榴子石 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 (\text{KAS}_4, \text{X})$	一致熔融	1686
钾霞石 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 (\text{KAS}_2, \text{Y})$	一致熔融	1800
钾铝硅酸盐 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 (\text{KAS}, \text{Z})$	尚未确定	
偏铝酸钾 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{KA})$	尚未确定	

注:表中 W、X、Y、Z 分别为三元化合物在相图中的组成点位置。

表 6.13 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中三元无变量点的性质

图上点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度(℃)
M	$L \rightleftharpoons \text{S(鳞石英)} + \text{KAS}_6 + \text{A}_3\text{S}_2$	低共熔点	985
F	$L \rightleftharpoons \text{S(石英)} + \text{KS}_4 + \text{KAS}_6$	低共熔点	800
G	$L \rightleftharpoons \text{KS}_4 + \text{KS}_2 + \text{KAS}_6$	低共熔点	695

续表 6.13

图上点号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度(℃)
<i>H</i>	$L + \text{KAS}_4 \rightleftharpoons \text{KS}_2 + \text{KAS}_6$	单转熔点	810
<i>I</i>	$L \rightleftharpoons \text{KS}_2 + \text{KAS}_2 + \text{KAS}_4$	低共熔点	905
<i>J</i>	$L \rightleftharpoons \text{KAS}_4 + \text{KAS}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	低共熔点	1556
<i>K</i>	$L + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{KAS}_4 + \text{A}_3\text{S}_2$	单转熔点	1315
<i>N</i>	$L + \text{KAS}_4 \rightleftharpoons \text{KAS}_6 + \text{A}_3\text{S}_2$	单转熔点	1140
<i>a</i>	方石英 $\xrightleftharpoons{L, \text{A}_3\text{S}_2}$ 鳞石英	多晶转变点	1470
<i>b</i>	鳞石英 $\xrightleftharpoons{L, \text{KAS}_6}$ 石英	多晶转变点	867
<i>c</i>	斜方钾霞石 $\xrightleftharpoons{L, \text{KAS}_4}$ 六方钾霞石	多晶转变点	1540

图 6.98 中 *M* 点左侧的 *E* 点是鳞石英和钾长石初晶区界线 *FM* 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二元低共熔点(990℃);*E* 点下方的 *P* 点是钾长石和白榴子石初晶区界线 *HN* 与相应连线 SiO_2 -*W* 的交点,也是钾长石的不一致熔融分解点(1150℃)(参见图 6.97)。图 6.98 中除界线 *HN* 为转熔线外,其余各界线均为共熔线。*HN* 转熔线的相平衡关系为 $L + \text{KAS}_4 \rightleftharpoons \text{KAS}_6$ 。

由图 6.96 可看到从 *M* 点(985℃)起,温度急剧上升,等温线密集。其中 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃ 与 1400℃ 等温线非常接近,说明液相面很陡,这表明处于对应副三角形 SiO_2 - KAS_6 - A_3S_2 内的配料组成加热到 *M* 点形成一定量的液相后随温度升高时,其液相量变化不大,这有利于陶瓷的实际生产,即烧成温度范围较宽。所谓烧成温度范围是指瓷件在烧到性能符合要求时所允许的温度波动范围。烧成温度范围宽,则工艺上易于控制。

本系统相图与长石质陶瓷的生产密切相关。一般长石质瓷包括日用瓷、卫生瓷、电瓷艺术瓷、化学瓷等,都是以长石作助熔剂采用粘土(高岭土)、长石和石英为原料配料。高岭土的主要矿物组成是高岭石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,煅烧脱水后的化学组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2(\text{AS}_2)$,称为偏高岭石(也称为烧高岭石)。如图 6.98 上的 *D* 点即为烧高岭石的组成点。*D* 点不是相图上固有的一个二元化合物组成点,而是一个用以表示配料中一种原料组成的附加辅助点。

为了使瓷器具有足够的机械强度和良好的热稳定性以及一定的半透明度,要求瓷体中都具有一定数量的莫来石晶相和足够的玻璃相。这是由于莫来石能以细小的针状晶体交叉分布,形成网状骨架,从而增强瓷体的机械强度和热稳定性;玻璃相是在煅烧过程中产生的液相经不平衡冷却得到的,足够的玻璃相可以填充瓷体中的空隙,使其致密化并具有一定的半透明度。

应用图 6.99 可以看到单用长石和石英配料是得不到莫来石的。只有加高岭土,使配料组成点移到辅助三角形 SiO_2 - KAS_6 - $\text{AS}_2(\triangle QWD)$ 内,由于 $\triangle QWD$ 大部分处于莫来石初晶区内且在相图中副三角形 SiO_2 - KAS_6 - $\text{A}_3\text{S}_2(\triangle QWm)$ 中,则在烧成的瓷体中便会含有莫来石晶相。通常将 $\triangle QWD$ 被称为配料三角形, $\triangle QWm$ 称为产物三角形。

在长石质瓷配料中若高岭土量一定,虽用不同配比的长石与石英,但产品中莫来石晶相含量不变。例如,在配料三角形 *QWD* 内 1-8 线表示一系列配料组成点,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含等量的烧高岭石(50%)与不同量的长石(0~50%)和石英(50%~0)。从产物 $\triangle QWm$ 来看,1-8 线平行于 *QW* 边,意味着在平衡析晶(或平

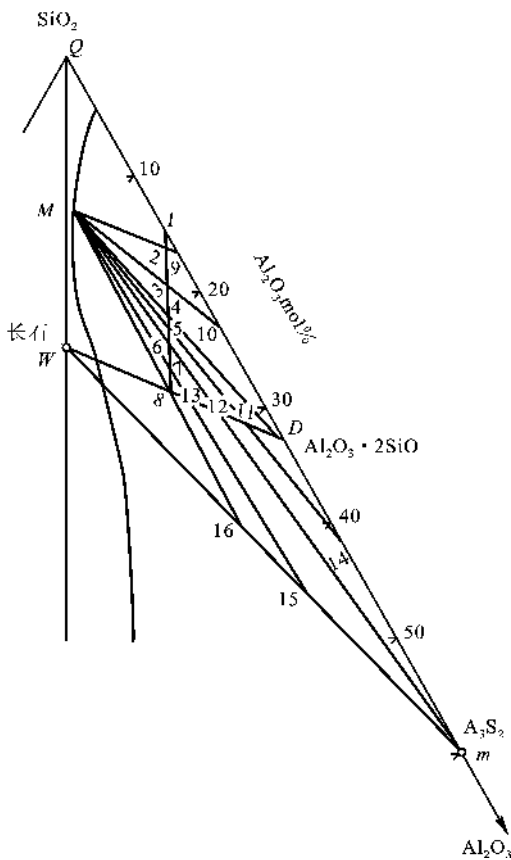


图 6.99 配料三角形与产物三角形

由图 6.99 可以看出从点 1 至点 6, 长石愈多, 液相量愈大, 则瓷体中玻璃相的含量越高。组成 6 在低共熔点 M 与莫来石组成点 m 连线上, 则加热至 985°C 下平衡时, 长石消失, 石英全部熔融, 只有莫来石与玻璃相残留。若长石太多, 如 7、8 点配料, 则固相组成点会出现在莫来石一条长石线上, 说明瓷体中会有长石和莫来石晶相存在。从以上分析可知, 瓷体的晶相构成和玻璃相含量的多少与配料组成有关。

由于长石质瓷包含多种用途的瓷, 不同产品有不同的使用要求, 则可以通过合理选择配料点, 恰当地控制冷却过程, 就能在瓷体中获得所要求的相组成, 从而控制产品的性能。根据长期生产实践和科学研究的积累, 用高岭土、长石和石英制造各种长石质陶瓷制品的配方范围如图 6.100 所示。

图 6.100 中所示的硬瓷是指瓷料中高岭土含量较多, 熔剂成分如长石较少, 烧成温度较高 ($1320^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$), 从而瓷体中的莫来石含量较多, 玻璃相含量较少, 硬度较高的一类瓷, 如卫生瓷; 软瓷则与之相反, 配方中熔剂原料较多, 烧成温度比硬瓷低, 瓷体中玻璃相含量较高, 半透明性较好, 但瓷质较软, 如艺术瓷。日用瓷有硬瓷也有软瓷。化学瓷要求具有良好的耐腐蚀性和耐急冷急热性, 因此配料组成中含高岭土较多, 石英较少。这是因为加入高岭土多, Al_2O_3 含量高, 则耐腐蚀性能好; 而石英在升(或降)温过程中, 常常发生多晶转变, 产生较大的体积效应, 引起耐急冷急热性能降低, 则石英晶相含量少即可提高耐急冷急热性。所以化学瓷

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高岭土量。

当以高岭土、长石和石英或以高岭土和长石配料, 加热到 985°C 时就产生组成为 M 的液相。由于天然长石中一般含有钠长石, 所以实际出现液相的温度还要低些。由低共熔点 M 画线通过上述配料点至 $\triangle QWm$ 的边上, 从这些线可看出液相量与晶相量的比例, 以及加热到低共熔点时, 与低共熔物相平衡的晶相组成。

组成 1 是由石英和烧高岭石配料而成, 达平衡后有莫来石和石英, 但没有组成为 M 的液相。配料点由 1 变至 2, 即烧高岭石量不变而增加长石, 加热至低共熔点 M , 出现了 M 组成的液相。液相是由长石、石英与很少量的莫来石所形成(组成为 K_2O 9.5%、 Al_2O_3 10.9%、 SiO_2 79.6%)。相应的固相组成点 9, 表示与低共熔物相平衡的晶相组成只有石英与莫来石, 没有长石, 所以长石全部熔入液相。由于 M 点附近等温线密集, 温度进一步升高, 对液相量和晶相组成影响不大。因 M 点熔体中的 SiO_2 含量很高, 液相粘度极大, 结晶困难, 即在不平衡冷却时系统中的液相往往凝固形成介稳的玻璃相, 从而使瓷质呈半透明状。

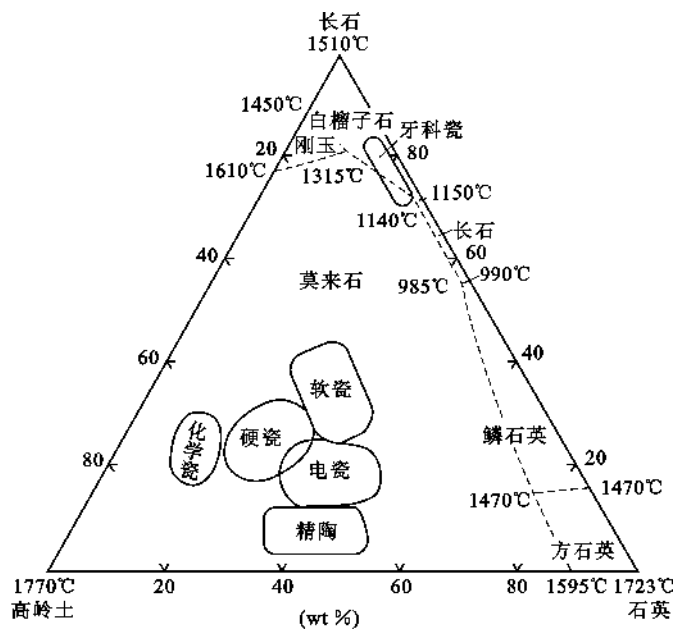


图 6.100 以高岭土、长石和石英为原料的瓷料配方范围

的配料组成点选择在远离石英、靠近高岭土的一端。绝缘电瓷要求有高的机械强度和电绝缘性，瓷体中通常仅含有单一莫来石晶相和玻璃相，则其配方长石含量较低。精陶的配方中长石含量很低，烧成温度下产生的液相量很少，因而它的烧结程度最低，烧成后还含有较高的气孔率。牙瓷要求有高的半透明性并能制成小而简单的形状，因此需要高长石低高岭土。

我国日用瓷的矿物组成范围一般为粘土物质 40%~50%、长石 20%~30%、石英 25%~35%，烧成温度 1250℃~1350℃。

6.4.4.4 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图对陶瓷和耐火材料都有重要意义。由图 6.101 可以看出，它包含有两大类常用制品的组成，一类为高级耐火材料如镁砖、尖晶石砖、镁橄榄石砖等。它们的组成主要分布在方镁石(MgO)、尖晶石(MA)、镁橄榄石(M₂S)相区内。这类制品的特点是耐火度高，对碱性炉渣的抗腐蚀性强。另一类是镁质陶瓷，它是用于无线电工业的高频陶瓷材料，包括滑石瓷(A 区)、低损耗滑石瓷(B 区)、堇青石瓷(C 区)、镁橄榄石瓷(D 区)等。由于近代新材料的发展，微晶玻璃受到重视，尤其与本系统有关的微晶玻璃，在高强度、高绝缘性方面更有其独特的优点。所以本系统包括了很多不同的陶瓷、耐火材料、耐磨材料和微晶玻璃材料的组成。

图 6.102 所示为 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图。本系统中共有 4 个二元化合物和 2 个三元化合物。化合物的性质列于表 6.14 中。

表 6.14 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中的化合物性质

化合物	性 质	熔点(℃)	化合物	性质	分解温度(℃)
2MgO · SiO ₂ (M ₂ S, 镁橄榄石)	一致熔融	1890	MgO · SiO ₂ (MS, 原顽火辉石)	不一致熔融	1557
MgO · Al ₂ O ₃ (MA, 尖晶石)	一致熔融	2135	2MgO · 2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂ (堇青石)	不一致熔融	1465
3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (A ₃ S ₂ , 莫来石)	一致熔融	1850	4MgO · 5Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ (假蓝宝石)	不一致熔融	1482

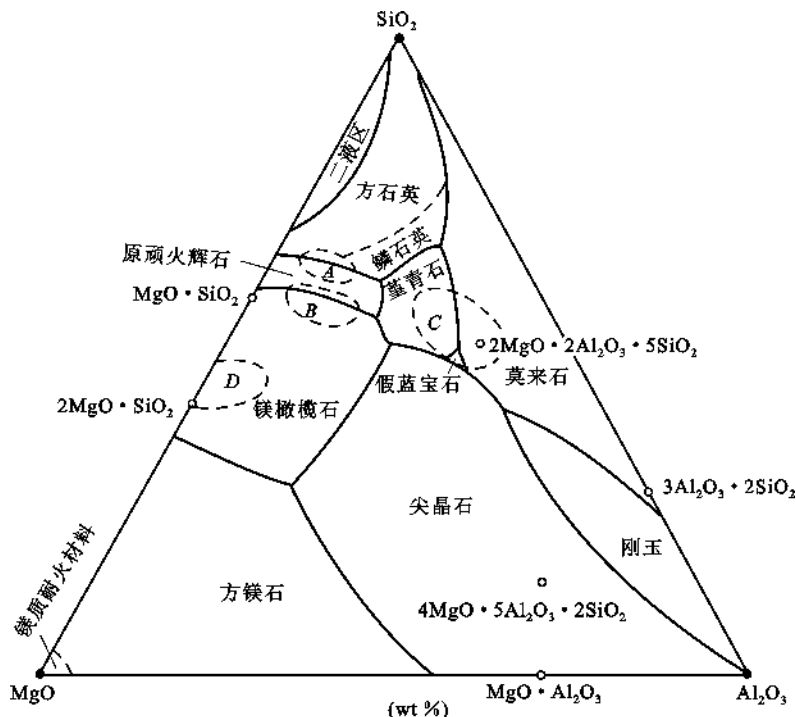


图 6.101 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中某些无机材料的组成分布

每个化合物都有自己的初晶区, SiO_2 由于多晶转变, 它的相区又分为鳞石英相区和方石英相区两部分, 此外, 在靠近 SiO_2 处还有个液相分层的二液区。需要注意的是假蓝宝石的初晶区范围很小, 而且其组成点 ($4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 在尖晶石的初晶区内离自己的初晶区很远。堇青石的热膨胀系数很小 ($\alpha = 2.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 有三种晶型, 即 α 、 β 和 μ 型。在陶瓷工业上合成出来的 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 化合物是高温型 (α 型), 它相当于天然的堇青石。由成分与堇青石相同的玻璃在 925°C 反玻化得到一种纤维状晶体, 称为 μ 型, 它在 1025°C 转变为 α 型, 并伴随有巨大的体积变化。将纯 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 组成的玻璃在 655°C 、 68.6MPa 的水热条件下结晶出的晶体是低温型 (β 型), 它在 830°C 转变成高温型。 α 和 β 型之间的转变是可逆的。

本系统共有 11 个三元无变量点, 除 SiO_2 初晶区内 1470°C 的多晶转变等温线与界线的交点“10”和“11”是多晶转变点没有对应的副三角形外, 其余 9 个无变量点都有对应的副三角形。11 个无变量点的性质、温度及组成列在表 6.15 中。

本系统内的每个氧化物及多数的二元化合物熔点都很高, 可制成优质耐火材料。例如氧化镁、镁橄榄石、莫来石等都是高级耐火材料。但是三元混合物就失去这个性质, 因为三元无变量点的温度大大下降, 三元最低共熔点温度为 1355°C , 这样的温度已不能认为是耐火的了, 所以不同二元系列的耐火材料不能混合使用, 也就是说镁质耐火材料和铝硅质耐火材料不能互相接触, 否则会降低液相出现的温度和材料的耐火度。

副三角形 $\text{SiO}_2-\text{MS}-\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$ 与镁质陶瓷生产密切相关。镁质陶瓷由于介电损耗小, 热膨胀系数低, 具有良好的介电性和热稳定性, 被广泛用作无线电工业的高频瓷料, 也用于航空及汽车发动机的火花塞。镁质陶瓷以滑石和粘土配料。图 6.103 画出了经煅烧脱水后的烧高岭



表 6.15 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中三元无变量点的性质

图上点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度 (℃)	组 成 (%)		
				MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	$L \rightleftharpoons MS + S + M_2 A_2 S_5$	低共熔点	1355	20.5	17.5	62
2	$A_3 S_2 + L \rightleftharpoons M_2 A_2 S_5 + S$	双升点	1440	9.5	22.5	68
3	$A_3 S_2 + L \rightleftharpoons M_2 A_2 S_5 + M_4 A_5 S_2$	双升点	1460	16.5	34.5	49
4	$MA + L \rightleftharpoons M_2 A_2 S_5 + M_2 S$	双升点	1370	26	23	51
5	$L \rightleftharpoons M_2 S + MS + M_2 A_2 S_2$	低共熔点	1365	25	21	54
6	$L \rightleftharpoons M_2 S + MA + M$	低共熔点	~1710	51.5	20	28.5
7	$A + L \rightleftharpoons MA + A_3 S_2$	双升点	1578	15	42	43

续表 6.15

图上点号	相间平衡	平衡性质	平衡温度 (℃)	组 成 (%)		
				MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
8	$MA + A_3S_2 + L \rightleftharpoons M_4A_5S_2$	双降点	1482	17	37	46
9	$M_4A_5S_2 + L \rightleftharpoons M_2A_2S_5 + MA$	双升点	1453	17.5	33.5	49
10	方石英 $\xrightleftharpoons{L, A_3S_2}$ 鳞石英	多晶转变	1470	5.5	18	76.5
11	方石英 $\xrightleftharpoons{L, MS}$ 鳞石英	多晶转变	1470	28.5	2.5	65

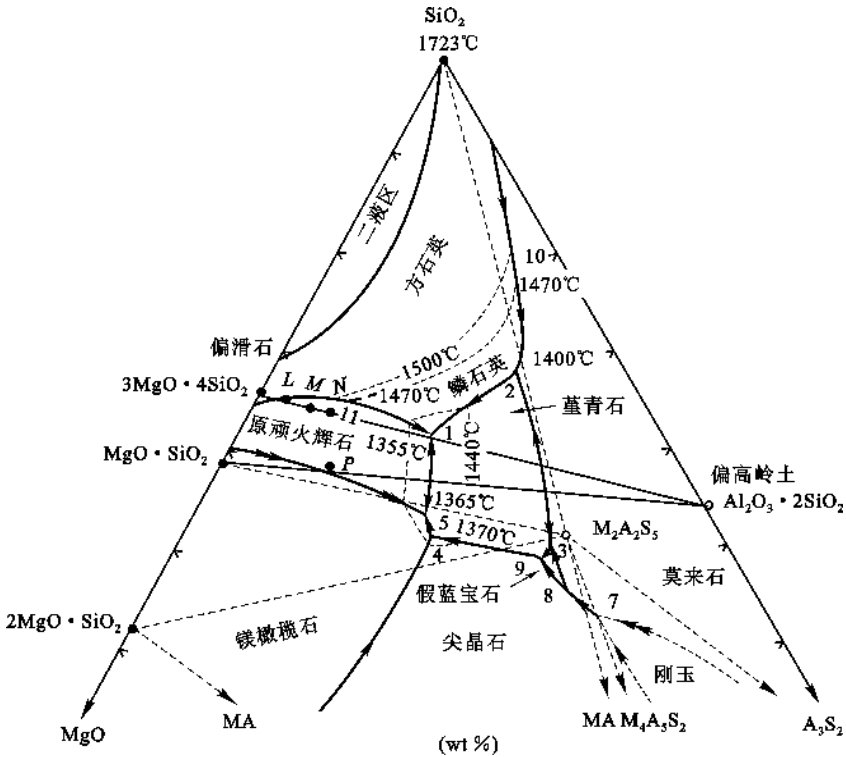


图 6.103 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统高硅部分相图

滑石瓷是以原料命名的瓷,因为其配料以滑石为主,仅加入少量粘土。如图 6.103 中的 M、L、N 点的配料,由于配料点靠近副三角形 $\triangle SiO_2$ -MS- $M_2A_2S_5$ 的顶点 MS,因此制品中的主要晶相是原顽火辉石(MS)。如果在配料中增加粘土含量,即把配料点移向靠近堇青石($M_2A_2S_5$)一侧(有时在配料中还要另加 Al_2O_3 粉),则瓷中将以堇青石为主晶相,这种瓷称为堇青石瓷,是以产品中的主晶相命名的瓷。由于堇青石的热膨胀系数非常小,因此堇青石质陶瓷的抗热冲击性能很好。

滑石瓷和堇青石瓷的烧成范围都很窄,这由相图很容易分析出来。以滑石瓷为例,其配料组成在 $\triangle SiO_2$ -MS- $M_2A_2S_5$ 内,与此副三角形对应的无变量点是 1 点,因此在平衡加热时,滑石瓷坯料将在 1355℃出现液相,系统中四相平衡共存。根据杠杆规则可知,升温时在 1 点首先完全熔融的是 $M_2A_2S_5$ 晶相,然后液相将沿着 SiO_2 和 MS 的初晶区之间的界线继续升高温度。对滑石瓷来说,出现 35%的液相就足以使瓷坯玻化好,出现 45%的液相时便过烧变形,即

液相量要控制在 35%~45% 之间。在图 6.103 中 L 点的配料中含 5% 的烧高岭土, 根据杠杆规则可以计算出它在 1460℃ 便玻化好(出现 35% 的液相), 到 1490℃ 过烧(出现 45% 的液相), 烧成温度范围为 30℃。 M 点的配料中含 10% 的烧高岭土, 它在 1390℃ 玻化好, 在 1430℃ 过烧, 烧成温度范围为 40℃。而配料中含 15% 烧高岭土的 N 点, 在 1355℃ 时就已形成 45% 的液相, 所以在滑石瓷配料中加入的粘土(以烧高岭土计)不超过 10%, 烧成温度范围只有 30~40℃。这样窄的烧成温度范围给制品的烧成带来很大困难。研究表明, 如果在瓷料中加入长石, 则可大大地增加烧结温度范围。用这种配方制造的低绝缘材料具有较好的烧结特性, 但电性能不太好。

对于低损耗滑石瓷(如图 6.103 中 $MS-AS_2$ 线上方的 P 点配料)是在滑石、粘土中加入部分碳酸镁, 以补充配料中的镁量不足, 使其与游离 SiO_2 反应来提高介电性能。组成点位置约在 20% 的 AS_2 和 80% 的 MS 处, 仍在 $\triangle SiO_2-MS-M_2A_2S_5$ 内, 出现液相的温度也是 1355℃ (点 1), 然后液相组成将沿着 MS 和 $M_2A_2S_5$ 的初晶区之间的界线向鞍形点方向变化, 从界线上鞍形点与点 1 的温度差值可知, 这种配料的烧成温度范围更窄。在实际生产中必须加入助烧剂(广泛采用碳酸钡)来扩大烧结温度范围, 改善瓷料的烧结性能。

堇青石瓷的烧结温度范围也很窄。这种瓷料在 1355℃ (1 点) 时开始出现液相而且在几度温度内液相增到 40% 以上, 继续加热, 液相量增加很快, 难以烧结。这种瓷料如不作为电子陶瓷, 可加入 3%~10% 长石作为助烧剂可以增加烧结温度范围, 改善烧结性能。

镁橄榄石瓷的配料组成位于 $\triangle MS-M_2S-M_2A_2S_5$ 内, 这种瓷料烧结温度范围较宽, 加热时最初出现液相的温度是在低共熔点 1365℃ (点 5), 其后液相量随温度变化并不明显, 因此镁橄榄石瓷在烧成工艺中相对较易控制。见图 6.104 所示, 为滑石瓷、堇青石瓷及镁橄榄石瓷的坯料在不同温度时的液相生成量。由图可看到, 镁橄榄石瓷烧成时的液相形成起始温度虽高些, 但玻化与过烧的温度范围则较宽些。

从 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 三元相图中的等温线(见图 6.102)也可以判断哪些瓷料烧结温度范围是宽的, 哪些是窄的。如果等温线比较窄, 说明相应液相面较陡, 温度变化引起液相量变化不明显, 这样的瓷料烧结温度范围可能较宽; 相反, 如果等温线稀疏, 说明相应液相面平坦, 温度变化引起液相量变化明显, 因此瓷料烧结温度范围可能较窄。总的说来, 烧成温度范围狭窄是 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统中各类陶瓷制品烧成的共同特点, 因此, 严格控制烧成温度是制造这类瓷器的关键。

$MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图也可用来指导生产细瓷。英国在 18 世纪就用滑石为主体的原料生产细瓷, 但滑石瓷广泛用于日用器皿还是近期的事。滑石质细瓷是以原顽火辉石为主晶相, 含有少量的游离石英。一般情况下作为瓷坯的组成点都处于烧高岭土(AS_2)和烧滑石(M_3S_4)的连线上或其附近, 位于方石英和原顽火辉石的界线附近。这种瓷料所用滑石原料含有大量长石, 所以瓷料实际上应属于滑石-粘土-长石系统。这种瓷料烧成的细瓷, 质地细腻,

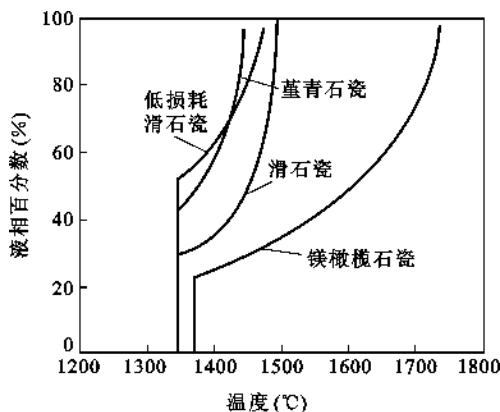


图 6.104 4 种瓷坯在不同温度时的液相生成量

呈乳白半透明状。如果在瓷坯中加入少量(0.2%)铈-镨黄色剂,则可在氧化焰下烧成象牙色。在釉中加入 0.8% Fe_2O_3 , 可以用还原焰烧成青色瓷, 这就是我国新制成的鲁青瓷产品。滑石质细瓷一般用于生产高级日用器皿。

由 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统得到的玻璃, 其组成大多靠近原顽火辉石、堇青石、石英三相低共熔点处, 因此, 也要到 1355°C 时才出现液相。所以这种玻璃的熔制温度要比 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系统为高, 并且这种玻璃的粘度在一定温度范围内会发生急剧的变化(料性短)。由于 M^{2+} 场强较大, 所以玻璃的析晶倾向也是大的, 正是由于这种玻璃容易析晶。当有 TiO_2 、 ZrO_2 等晶核剂存在时, 本系统玻璃能制得性能优良的微晶玻璃, 其中主要晶相为堇青石, 属于较低膨胀的材料, 也可用于电子技术和特种工程上。

6.4.4.5 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系统相图

$\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 是耐火材料的重要系统。如图 6.105 所示, 为西凡尔斯(Cevals)在前

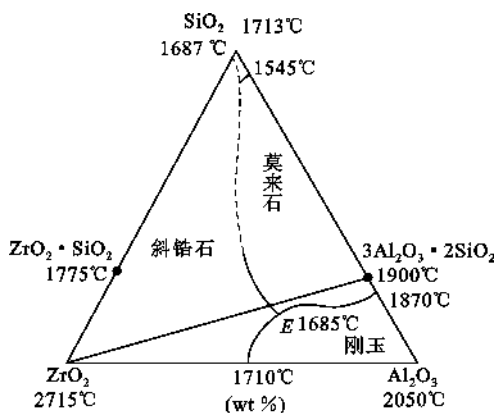


图 6.105 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图

人工作的基础上加以修改补充于 1975 年发表的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图, 图中 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 二元系统中有一个二元化合物 ZrSiO_4 , 是一个高温分解的化合物。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二元系统有一个二元化合物从 A_3S_2 (莫来石)。 E 点是 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 A_3S_2 的三元低共熔点, 组成为 50.9% Al_2O_3 、32.8% ZrO_2 、16.3% SiO_2 , 低共熔温度为 1685°C 。对于 E 点的性质, 目前尚有争议。一些研究者指出 E 点可能是转熔点而不是共熔点, 如高振昕在研究各种熔铸 ZAS 材料的显微结构时发现个别样品中有转熔反应的现象。沙列尔(Sorrell)曾认为根据 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元系统相图的不同形式, E 点既可以是共熔

性质也可以是转熔性质。关于 E 点的性质有待进一步的研究。

6.4.4.6 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 三元系统相图

研究证明 ABO_3 型化合物 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_3$ 等的共同特点是晶胞中的 B 位置由两种非 4 价的金属离子所占据, 而这种正离子按严格的比例达到化学式中的电荷平衡, 如 $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{2+}\text{B}_{1/2}^{6+})\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Pb}(\text{B}_{2/3}^{3+}\text{B}_{1/3}^{6+})\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{Pb}(\text{B}_{2/3}^{5+}\text{B}_{1/3}^{2+})\text{O}_3^{2-}$ …。分子式中 B 表示各种价数的金属离子。这些化合物在一定温度范围内表现出铁电或反铁电性质。进一步研究发现这些化合物可以和 PbZrO_3 、 PbTiO_3 形成钙钛矿型结构的三元固溶体。这种三元固溶体的烧结温度低, 在烧结过程中 PbO 挥发少, 容易制得气孔率小、均匀致密的陶瓷, 而且陶瓷性能调整幅度大, 比二元系压电陶瓷具有更优良的特性, 因此这类陶瓷获得迅速的发展。其中 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 三元系统是最有代表性的。

图 6.106 是 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 三元系统室温下的相图, 从相图可以看出不同组成范围内所获得铁电相结构是不同的, PC 是假立方相, T 是四方相, R 是三方相。铌镁酸铅、钛酸铅和锆酸铅三种化合物在整个组成范围内都可以形成连续固溶体, 但不同组成具有不同的铁电性。和二元系统类似, 在三元系统的相界处的配方可获得压电性能的峰值。因此实际使用的压电陶瓷材料往往是在相界附近的成分, 如图 6.107 中多边形 $ABCDE$ 所包

围的区域。图上标出的 1 与 2 两点的配方(mol%)如下:

	$\text{Pb}(\text{B}_{1/2}^{3+}\text{B}_{1/2}^{5+})\text{O}_3^{2-}$	PbTiO_3	PbZrO_3
1 点	37.5	38.5	24.0
2 点	12.5	42.5	45.0

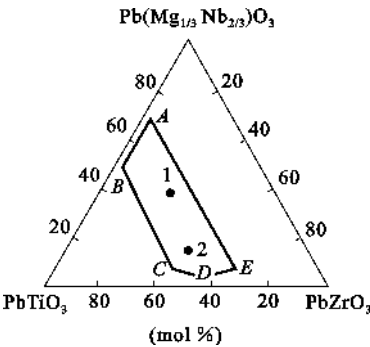
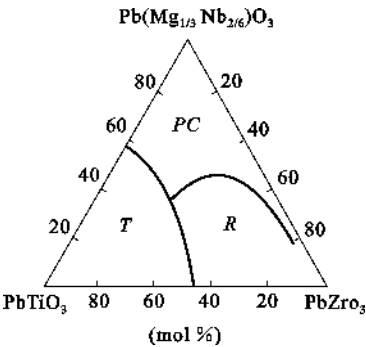


图 6.106 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$
三元系统室温相图

图 6.107 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$
三元系统实际使用较多的组成范围

这两个组成正好都在相界附近,组成 1 处在假立方(PC)与四方(T)相界附近,组成 2 处在三方(P)与四方(T)相界附近,它们的机电耦合系数 K_P 都具有最大值。

6.4.4.7 多元系统转换为三元系统方法

在上述有关专业相图分析和应用的举例中,均是把各个组元当成纯组元,如将石英、高岭土、长石、滑石等看成是纯材料。而实际生产中,一方面,所用的原材料并不是很纯,它们都包含着各种杂质;另一方面,为了改善陶瓷的性质常在基本配方中加入某些改性添加剂。这样所研究的系统就可能变成复杂多元系统了。为了利用三元系统相图的基本原理来指导生产,可以采用把次要成分折算为主要成分的办法把多元系统(四元、五元或更多元系统)简化为三元系统。这种方法实际上扩大了三元系统的应用范围。

杂质的折算首先用于估计粘土耐火度,通过研究总结出近似计算方法——不同氧化物作用相当法则。例如,以质量计算,40 份 MgO 对制品耐火度的影响与 56 份 CaO 或 94 份 K_2O 的作用相当,80 份 Fe_2O_3 与 102 份 Al_2O_3 作用相当,表 6.16 列出了一些氧化物之间的转换关系和相应的折算系数。

表 6.16 某些氧化物的折算系数

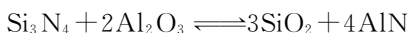
系统与区域名称		折算系数				
		CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂		折算为 CaO				折算为 Al ₂ O ₃
	莫来石与刚玉	—	1.4	0.7	0.9	0.9
	氧化钙、氧化硅、硅酸钙	—	1.4	0.7	0.9	0.6
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂		折算为 MgO				折算为 Al ₂ O ₃
	氧化硅、斜顽火辉石、镁橄榄石、方镁石、光晶石等	0.7	—	0.7	0.9	0.6
K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂		折算为 K ₂ O				折算为 Al ₂ O ₃
	莫来石	1.7	2.5	—	1.4	0.9

应用表 6.16 数值估算制品耐火度和实测结果基本一致,一般相差不超过 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。但必须指出,表中的折算系数只适合表中指定的系统和区域,如果系统和区域发生变化,相应的氧化物折算系数就不同。

6.5 交互三元系统

物质间存在离子互换反应的系统称为交互系统。

如果 4 种物质存在离子互换反应 $AB + CD \rightleftharpoons AD + BC$, 则这 4 种物质可用其中任意 3 种物质来表示, 因为第 4 种物质可由反应方程确定。因而其独立组元数为 3, 这种系统称为交互三元系统。如:



上述反应式中, 反应前后均为两个不具有共同离子的盐对。交互系统中两个没有共同离子的仅能进行置换反应的盐称为交互盐对。

交互三元系统中只要确定 2 个浓度变量就可以算出其全部组元的组成, 因为选作独立组元的三个组元的浓度总和为 100。同样, 这种系统是由 4 种离子 A、B、C 和 D 组成的, 只要确定其中任意两种离子的浓度就可算出各组元的组成, 因为在此系统中正离子总当量数等于负离子总当量数。

交互三元系统在恒压时最大自由度 $F = 3 - P + 1 = 3$, 三个独立变量中包含两个组成变量和一个温度变量。为了表示出 4 种物质的相互关系, 组成变量可用一个正方形来表示, 称为浓度正方形。用垂直于浓度正方形平面的坐标表示温度变量, 因此交互三元系统相图是一个以正方形为底的正方柱体, 也称之为四角相图。

6.5.1 组成表示方法

三元交互系统的组成用浓度正方形表示。在浓度正方形的 4 个角顶分别表示系统中的 4 种纯化学物质, 并且规定, 不具有相同离子的交互盐对必须置于正方形同一对角线的 2 个顶角。

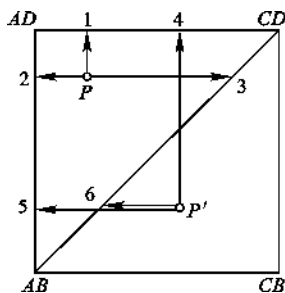


图 6.108 浓度正方形质量百分数表示法

浓度正方形有如下几种表示方法:

6.5.1.1 质量百分数表示法

已知 $AB + CD \rightleftharpoons AD + BC$, 用正方形 4 个角分别代表纯的 AB、BC、CD 和 AD 四种物质, 交互盐对 AB 和 CD、AD 和 BC 分别放置在对角线的两端, 如图 6.108 所示。

取 4 种物质中任意 3 种如 AB、CD、AD 为三个独立组元, 则 $AB\% + CD\% + AD\% = 100\%$ 。把正方形的边分为 100 等分, 即可在图中求得任意点的质量百分组成。例如 $\triangle AB-AD-CD$ 内任意一点 P 的组成为: $AB\% = P_1$, $CD\% = P_2$, $AD\% = P_3$ 。由几何关系可以证明: $AB\% + CD\% + AD\% = AD-CD = AB-AD = 100\%$, 即等

于正方形的边长。

这种方法表示浓度组成可能出现负值,如图 6.108 中的 P' 处在所选三角形外,则 AD 含量为负值。 P' 点组成为: $AB\% = P'4$, $CD\% = P'5$, $AD\% = -P'6$ 。同样可以证明: $P'4 + P'5 - P'6 = 100\%$ 。实际上,总是可以选择合适的三角形(即合适的三组元系统)使各组元含量均为正值。如 P' 点,选择 $\triangle AB-CB-CD$ 三元系,就可以得到各组元含量均为正值。

这种浓度正方形也可以用等边平行四边形或不等边的平行四边形来代替,其结果一样,只是各边的长度可能不相等,使用时应注意。

这里必须指出,浓度正方形 4 个顶角的物质应写成当量式而不是分子式。例如交互系统有下面反应 $3\text{SiO}_2 + 4\text{AlN} \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}_3\text{N}_4$, 那么浓度正方形的 4 个顶角应分别写为 $(\text{SiO}_2)_3$ 或 Si_3O_6 、 $(\text{AlN})_4$ 或 Al_4N_4 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3)_2$ 或 Al_4O_6 和 Si_3N_4 。为方便起见经常直接写为 3SiO_2 、 4AlN 、 $2\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Si_3N_4 (见图 6.111)。又如交互反应为 $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl}$, 则浓度正方形 4 个顶角的物质分别写为 Na_2SO_4 、 K_2Cl_2 、 K_2SO_4 和 Na_2Cl_2 (参见图 6.116)。交互系统的各种组成表示方法都应以当量式来表示浓度正方形 4 个顶角的物质,并以此作为计算的基准。

6.5.1.2 摩尔百分数表示法

基本方法和第一种相同,只是各组元浓度用摩尔百分数代替质量百分数。将所选 3 种物质(组元)的摩尔数之和定为 100,即可求出各组元摩尔百分数。

6.5.1.3 化合物当量百分数表示法

和第一种相似,只是把质量百分数改为当量数百分数(简称当量百分数),将所选 3 种物质(组元)的当量数总和定为 100,即可计算出各组元当量百分数。

6.5.1.4 正负离子当量百分数表示法

在交互反应中正离子的总当量数必然等于负离子的总当量数。若 4 种物质存在下列反应 $AB + CD \rightleftharpoons AD + CB$, A 和 C 为正离子, B 和 D 为负离子,用正方形的一边表示正离子的当量百分数(横坐标),另一边表示负离子的当量百分数(纵坐标),如图 6.109 所示,则:横坐标从左到右表示 C 离子占正离子总当量数的百分数由 0 到 100%,而 A 离子的由 100% 到 0,分别用 $\frac{C}{A+C} \times 100\%$ 和 $\frac{A}{A+C} \times 100\%$ 表示。同样,纵坐标由下向上表示 D 离子占负离子总当量数的百分数由 0 到 100%,而 B 离子的则由 100% 到 0,分别用 $\frac{D}{B+D}$ 和 $\frac{B}{B+D} \times 100\%$ 表示。以上各式中 A 、 B 、 C 、 D 分别代表 A 、 B 、 C 、 D 离子的当量数。当然,横、纵坐标也可用正负离子的当量分数表示,即用 $\frac{C}{A+C}$ 和 $\frac{A}{A+C}$ 、 $\frac{D}{B+D}$ 和 $\frac{B}{B+D}$ 表示。

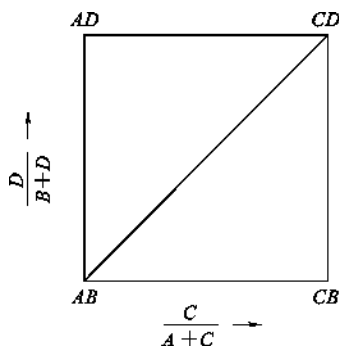


图 6.109 正负离子当量百分数的表示法

这种表示方法仅反映同号离子(正离子或负离子)在系统中的相对比例,并不说明系统中具体有多少个离子。

6.5.1.5 等电价百分数表示法

由于交互反应中正离子总当量数等于负离子总当量数,因此可以把等当量百分数表示法

转换成为等电价百分数表示法。用电价描述更方便些,但必须注意这种表示法是一种数学上的概念,反映出各物质相对比例,并不表示某物质价数的增减。

已知 4 个物质存在交互反应 $AB+CD \rightleftharpoons AD+CB$, 首先将方程配平,使 4 种物质的正、负离子的总价数相等。对某确定系统,正离子(A^++C^+)总价数和负离子(B^-+D^-)总价数都是确定的。因此系统中某离子的等电价百分数由下式表示:

$$\text{eq}\%M = \frac{\text{mol}\%M \times V_M}{\sum \text{mol}\%M_i \times V_i} \quad (6.16)$$

式中 M ——系统中某种离子(或原子);

$\text{mol}\%M$ —— M 离子的摩尔百分数;

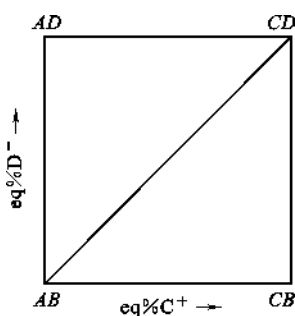
V_M —— M 离子的价数;

M_i ——和 M 同号的离子(或原子)(包括 M 在内);

V_i —— M_i 离子的价数;

$\text{mol}\%M_i$ —— M_i 离子的摩尔百分数;

$\text{eq}\%M$ —— M 离子的等电价百分数。



用浓度正方形表示如图 6.110 所示。横坐标表示正离子的等电价百分数,自左到右 C^+ 的电价所占的比例不断增加,而 A^+ 电价所占比例不断减少。所以 CB 顶点上 $\text{eq}\%C^+ = 100\%$, $\text{eq}\%A^+ = 0$; AB 顶点上 $\text{eq}\%A^+ = 100\%$, $\text{eq}\%C^+ = 0$ 。同样,纵坐标自下向上 D^- 电价所占比例不断增加, B^- 电价所占比例不断减少。 AD 顶点上 $\text{eq}\%D^- = 100\%$, $\text{eq}\%B^- = 0$; AB 顶点上 $\text{eq}\%B^- = 100\%$, $\text{eq}\%D^- = 0$ 。

表示正负离子等电价百分数的坐标可互换,但相应化合物在 4 个顶点的位置也要变化。

下面以 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统为例来说明等电价百分数表示法的应用。Gaucklerh 和 Huseby 认为,在氮化硅材料系统中的 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 四种物质在高温下存在交互反应 $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4\text{AlN} + 3\text{SiO}_2$,并能用交互三元系统相图表示化合物相平衡关系。

(1) 已知混合物组成,求在相图中对应组成点

把 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 、 SiO_2 4 种物质中不具有相同离子的化合物放在浓度正方形的对角线上,如图 6.111。根据式(6.16)可得:

$$\text{eq}\%\text{Al} = \frac{\text{mol}\%\text{Al} \times 3}{\text{mol}\%\text{Al} \times 3 + \text{mol}\%\text{Si} \times 4} \quad (6.17)$$

$$\text{eq}\%\text{Si} = 100\% - \text{eq}\%\text{Al} \quad (6.18)$$

$$\text{eq}\%\text{O} = \frac{\text{mol}\%\text{O} \times 2}{\text{mol}\%\text{O} \times 2 + \text{mol}\%\text{N} \times 3} \quad (6.19)$$

$$\text{eq}\%\text{N} = 100\% - \text{eq}\%\text{O} \quad (6.20)$$

【例 6.1】 已知配料组成为 $7\text{molSi}_3\text{N}_4$ 、 $4\text{molAl}_2\text{O}_3$ 和 4molAlN ,需确定在相图上组成点位置。则可将配料组成写成 $7\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{AlN}$,根据式(6.17)~式(6.20)求得 $\text{eq}\%\text{Al} = 30\%$, $\text{eq}\%\text{Si} = 70\%$, $\text{eq}\%\text{O} = 20\%$, $\text{eq}\%\text{N} = 80\%$,据计算结果在图 6.111 中找到 P 点即为

配料点位置。

(2) 已知相图上某一点位置,求混合物组成

首先根据相图上点的位置读得正负离子的等电价百分数,然后再把等电价百分数换算为原子(或离子)百分数,最后求得各物质的相对含量。假设交互反应为 $AB + CD \rightleftharpoons AD + CB$,根据式(6.16)可得等电价百分数和离子(或原子)的摩尔百分数的转换关系式如下:

$$\text{mol}\%A = \frac{\text{eq}\%A + a_A}{\Delta} \quad (6.21)$$

$$\text{mol}\%B = \frac{\text{eq}\%B + a_B}{\Delta} \quad (6.22)$$

$$\text{mol}\%C = \frac{\text{eq}\%C + a_C}{\Delta} \quad (6.23)$$

$$\text{mol}\%D = \frac{\text{eq}\%D + a_D}{\Delta} \quad (6.24)$$

式中

$$\Delta = \text{eq}\%A \times a_A + \text{eq}\%B \times a_B + \text{eq}\%C \times a_C + \text{eq}\%D \times a_D$$

a_i ——转换因子,据式(6.16)可得:

$$a_i = \frac{\text{交互系统中与 } i \text{ 同号离子的总电价}}{i \text{ 离子的电价}} \quad (6.25)$$

【例 6.2】 已知 Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN - SiO_2 系统中,在浓度正方形上的某点 K ,如图 6.111,需确定 K 点配料组成。则由图 6.111 可知 K 点的等电价百分数为 $\text{eq}\%\text{Al} = 40\%$, $\text{eq}\%\text{Si} = 60\%$,应用式(6.25)求转换因子 a_i ,得

$$a_{\text{Al}} = \frac{4 \times 3 + 3 \times 4}{3} = 8$$

$$a_{\text{Si}} = \frac{3 \times 4 + 4 \times 3}{4} = 6$$

$$a_{\text{N}} = \frac{4 \times 3 + 6 \times 2}{3} = 8$$

$$a_{\text{O}} = \frac{6 \times 2 + 4 \times 3}{2} = 12$$

根据式(6.21)~式(6.24)式计算得

$$\text{mol}\%\text{Al} = \frac{0.4 \times 8}{0.4 \times 8 + 0.6 \times 6 + 0 \times 12 + 1 \times 8} = \frac{3.2}{14.8}$$

$$\text{mol}\%\text{Si} = \frac{0.6 \times 6}{0.4 \times 8 + 0.6 \times 6 + 0 \times 12 + 1 \times 8} = \frac{3.6}{14.8}$$

$$\text{mol}\%\text{N} = \frac{1 \times 8}{0.4 \times 8 + 0.6 \times 6 + 0 \times 12 + 1 \times 8} = \frac{8}{14.8}$$

$$\text{mol}\%\text{O} = 0$$

根据计算结果, K 点组成可写成 $\text{Si}_{3.6}\text{Al}_{13.2}\text{N}_8$ 或 $\text{Si}_8\text{Al}_{16}\text{N}_{10}$ 。因为 K 点在 Si_3N_4 - AlN 连线上,所以又可写成 $6\text{Si}_3\text{N}_4 + 16\text{AlN}$ 或 $3\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 8\text{AlN}$ 。即表示用 $3\text{molSi}_3\text{N}_4$ 和 8molAlN 配成的混合料在浓度正方形图中对应 K 点。

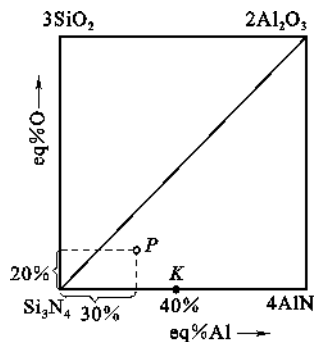


图 6.111 Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN - SiO_2 系统的等电价百分数表示法

6.5.2 交互三元系统相图的基本类型

6.5.2.1 最简单的交互三元系统相图

交互三元系统相图是一个正方柱体,底面是浓度正方形,表示组元浓度变量,纵坐标表示温度变量。这种相图具有 4 个纯组元的结晶固相。

如图 6.112 所示为最简单的交互三元系统相图的立体图。图中具有 4 个结晶面,在结晶面以上为液相区,4 个结晶面依次相交形成 5 条共熔线和 2 个三元无变量点 E_1 和 E_2 。4 个侧面都是具有一个低共熔点的二元相图。

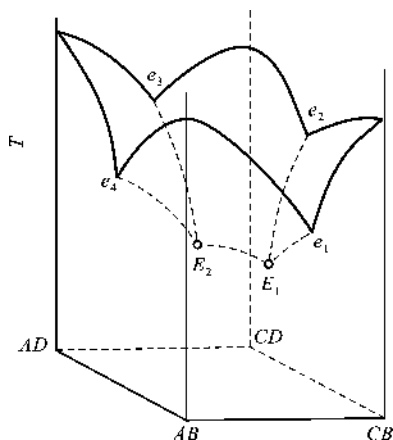


图 6.112 最简单的交互三元系统相图的立体图

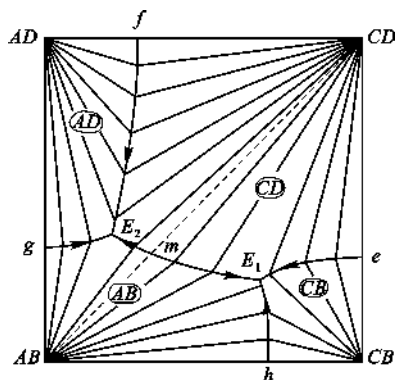


图 6.113 最简单的交互三元系统相图的投影图

与一般三元系统相图一样,实际应用的交互三元系统相图不是立体图,而是空间液相面、界线及无变量点在底面浓度正方形上的投影图。在投影图上,温度也用等温线或界线上的温降箭头表示,判读一般三元系统相图的基本规则(如杠杆规则、连线规则、切线规则、副三角形划分规则、重心规则等)均可应用。

图 6.113 为最简单的交互三元系统相图的投影图,图中 4 个结晶面用带圆圈的 AB 、 CB 、 CD 和 AD 表示。5 条共熔线只有 E_1 、 E_2 曲线是反映对角线上的交互盐对的共熔线,而且和对角线相交点 m 是共熔线的最高温度点。运用三元系统中的副三角形划分规则和连线规则可以把这个系统划分为 2 个副三角形,即 $\triangle AB-CB-CD$ 和 $\triangle AB-AD-CD$,其相应的两个三元无变量点 E_1 和 E_2 都是低共熔点。

这类相图的析晶过程和三元系统相似。在 $\triangle AB-CB-CD$ 中任一组成点,系统的最终析晶产物为 AB 、 CB 和 CD 。在 $\triangle AB-AD-CD$ 中任一组成点,系统的最终析晶产物为 AB 、 CD 和 AD 。不管在 $\triangle AB-CB-CD$ 系统中或在 $\triangle AB-AD-CD$ 系统中其最终析晶产物都有 AB 和 CD ,所以 AB 和 CD 是该交互三元系统的稳定盐对,对角线 $AB-CD$ 是稳定对角线。在对角线上任一组成点,当其熔体冷却析晶时,最终都在 m 点结束析晶过程。 m 点是 $AB-CD$ 二元系统的低共熔点。

当系统中有一个三元无变量点落在其对应的三角形外侧,如图 6.114 中 P 点,这时 P 点称为单转熔点,在 P 点的熔体回吸 CB ,析出 AB 和 CD 。对 (I) 三角形内的组成熔体,其冷却析晶都在 P 点结束。虽然析晶过程有回吸反应,但最终产物仍为 AB 、 CD 和 CB 。如组成点在对角线上如 O 点,熔体析晶时,开始析出 AB 到达 Z 点时(共熔线 e_1P 上)又析出 CB (这时 AB

和 CB 共同析出), 到 P 点时回吸 CB 并析出 CD , 直到 CB 消耗完, 析晶结束。最终产物为 AB 和 CD 。析晶过程中, 固相组成点变化是 $AB \rightarrow K \rightarrow O$, 见图 6.114 所示。

如果组成点落在 $AB-Z-P$ 区内, 属 (II) 副三角形, 那么熔体析晶最终结束点应在 E_2 , 最后析晶产物是 AB 、 CD 和 AD 。

图 6.115(a)、(b) 表示具有转熔点 P 的交互三元系统相图在 T_1 和 T_2 时的等温截面图。

6.5.2.2 生成两个固溶体的交互三元系统相图

已知反应 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$, 其交互三元系统相图如图 6.116 所示。正方形 4 条边表示 4 个二元系统, 分别为 NaCl-KCl 、 $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 、

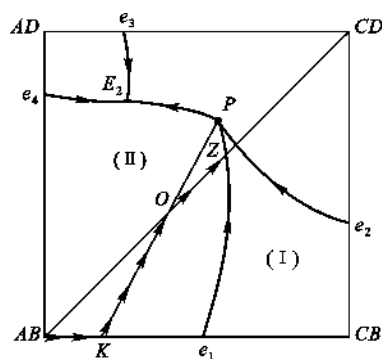


图 6.114 具有转熔点的交互三元系统相图

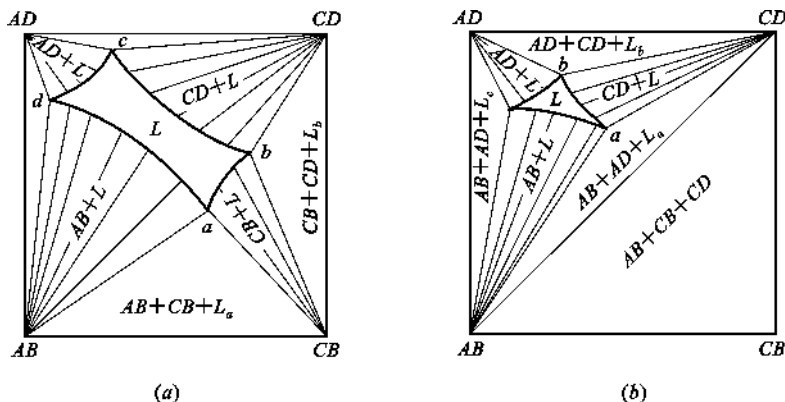


图 6.115 具有转熔点 P 的交互三元系统相图在 T_1 和 T_2 时的等温截面图

(a) $T_1 > T_P$; (b) $T_2 < T_P$

$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ 系统。4 个二元系统相图示于图 6.117, 其中 (II) 和 (IV) 是 2 个简单的低共熔点二元相图, (I) 和 (III) 是 2 个具有最低点的连续固溶体二元系统相图。

这个系统的交互三元系统相图 (图 6.116) 具有 2 条共熔线、一个三元低共熔点 E 。液相面 (结晶面) 由两部分构成即氯化物固溶体结晶面和硫酸盐固溶体结晶面。这两个结晶面由连接 2 个二元低共熔点 e_1 点和 e_2 点的曲线 (实际上是两条共熔线 e_1E 和 e_2E) 分割开。在共熔线上有一最小温度值 (E 点: 515°C) 即本系统的最低共熔点, 相图的降温方向如箭头所示。这种相图在曲面上析晶路程和纯固相析晶情况不同, 其液相组成点变化轨迹由实验确定如图中箭头方向。

该相图在 $T=700^\circ\text{C}$ 的等温截面图如图 6.118 所示。在 4 个二元系统中可以看出等温面

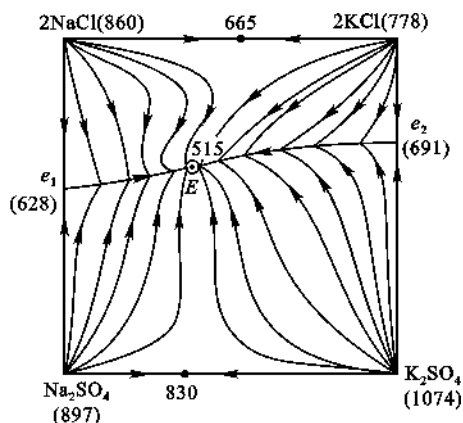


图 6.116 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-KCl-NaCl-K}_2\text{SO}_4$ 交互三元系统相图

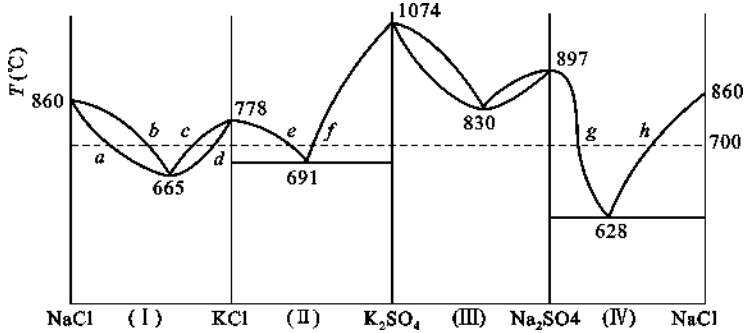


图 6.117

(I) NaCl-KCl; (II) KCl-K₂SO₄; (III) K₂SO₄-Na₂SO₄; (IV) Na₂SO₄-NaCl 系统相图

分别与液相线截于 a, b, c, d, e, f 和 g, h 各点。 gf 是硫酸盐固溶体在第三组元加入后的溶解度曲线。当 $515^{\circ}\text{C} < T < 628^{\circ}\text{C}$ 时其等温截面示于图 6.119。图中 $\text{Na}_2\text{Cl}_2\text{-}U\text{-}O\text{-}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 区域内是硫酸盐固溶体和氯化物固溶体两相区。同样 $2\text{KCl-V-P-K}_2\text{SO}_4$ 区域也是这两种固溶体的两相区。 $U\text{-}V\text{-}L_2\text{-}L_1$ 区及 $O\text{-}P\text{-}L_2\text{-}L_1$ 区均为固液两相区。三角区 OUL_1 和 PVL_2 是 2 个固溶体和液相的三相区。

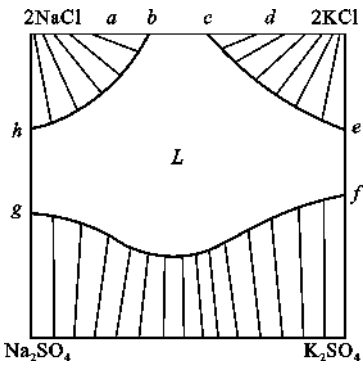


图 6.118 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}2\text{KCl}\text{-}2\text{NaCl}\text{-}\text{K}_2\text{SO}_4$ 系统在 $T=700^{\circ}\text{C}$ 的等温截面图

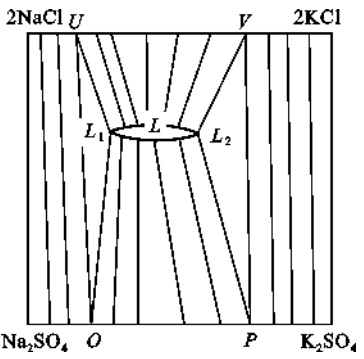


图 6.119 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}2\text{KCl}\text{-}2\text{NaCl}\text{-}\text{K}_2\text{SO}_4$ 系统在 $515^{\circ}\text{C} < T < 628^{\circ}\text{C}$ 的等温截面图

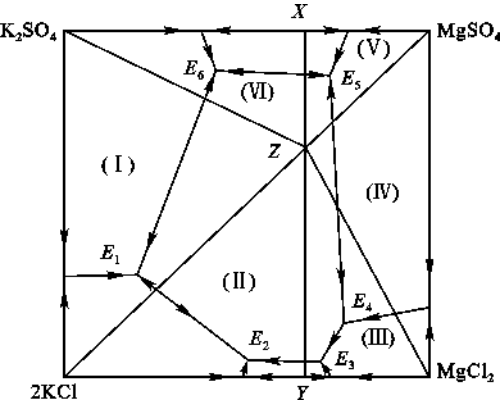


图 6.120 $2\text{KCl}\text{-}\text{MgSO}_4\text{-}\text{MgCl}_2\text{-}\text{K}_2\text{SO}_4$ 交互三元系统相图

当 $T < T_E (515^{\circ}\text{C})$ 时, 系统都是含有两个二元固溶体(即硫酸盐固溶体和氯化物固溶体)的混合物。

6.5.2.3 生成化合物的交互三元系统相图

例如 $\text{K}_2\text{Cl}_2\text{-}\text{MgSO}_4$ 系统是含二元化合物和三元化合物的交互盐对系统, 其交互三元系统相图见图 6.120。

$2\text{KCl}\text{-}\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{MgSO}_4\text{-}\text{MgCl}_2$ 属于具有简单低共熔点类型的二元系统, 而 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-}\text{MgSO}_4$ 和 $2\text{KCl}\text{-}\text{MgCl}_2$ 两个二元系统分别生成一致融熔二元化合物 X 和 Y , 系统中还能生成 Z 化合物, 是 $2\text{KCl}\text{-}\text{MgSO}_4$ 系统的准二元化合物。这些化合

物分别为 $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ (X)、 $KCl \cdot MgCl_2$ (Y)、 $2KCl \cdot MgSO_4$ (Z)。

图 6.120 中共有 6 个三元无变量点,可划分 6 个副三角形。有 7 个结晶面,12 条界线。相图中任一组成点的析晶过程可按三元系统的一般规则分析。

6.5.2.4 生成一个有限互溶固溶体和一个连续固溶体的交互三元系统相图

假设 $AB+CD \rightleftharpoons AD+CB$ 中, $AD-CD$ 二元系统生成 2 个有限互溶固溶体,具有一个低共熔点,而二元系统 $AB-CB$ 生成连续固溶体,在结晶面上只有一个无变量点 E ,如图 6.121 所示。在析晶过程中,当温度不断降到 E 点温度(实际上 E 点是三个三相区 $La'b'$ 、 $La'x'$ 和 $Lb'x'$ 的会合点) T_E 时, $L \rightleftharpoons a+b+x$,直到液相消失。因此在 $\triangle abx$ 内的任意组成,冷却析晶后为三个固相 a 、 b 、 x 的混合物,见图 6.122 所示。

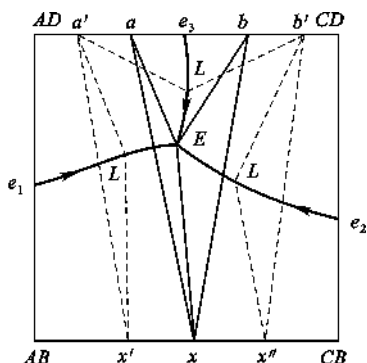


图 6.121 生成一个有限互溶固溶体和一个连续固溶体的交互三元系统相图

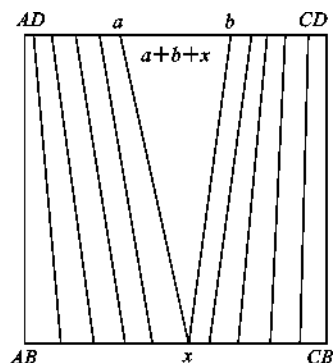


图 6.122 图 6.121 的系统在 T_E 温度以下的某等温截面

6.5.3 交互三元系统专业相图—— $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2$ 系统相图

对 $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2$ 系统相图的研究是在氮化硅陶瓷出现和发展的基础上开始的。氮化硅是正在被发展为气轮机和其他高温工程材料应用的特种陶瓷之一,它具有优良的综合性能:高强、耐磨、高分解温度、抗氧化能力、出色的抗热冲击、低摩擦系数的抗环境污染,从而吸引了许多材料工作者对它进行研究。

1971~1972 年日本 Oyama 在研究氮化硅材料时发现 Al_2O_3 和 Si_3N_4 可以形成单相固溶体。1973 年英国 Jack 也发现同样的单相矿物,他们分别用三元相图表示了这些研究结果,后来 Land 和 Wimmer 曾用三元系统合并起来表示四种物质的相平衡关系,但这些表示方法都不能很完美表达系统中各物质的相平衡关系。德国 Max-Planck 研究所的 Gauckler 等人认为该系统中 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 AlN 和 SiO_2 4 种化合物在高温下存在交互反应 $Si_3N_4 + 2Al_2O_3 \rightleftharpoons 4AlN + 3SiO_2$,属于交互三元系统,他们第一次用 Janecke 早年提出的交互三元系统相图来表示这四种化合物的相平衡关系,并于 1975 年发表了第一张 $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN-SiO_2$ 系统交互三元系统相图,如图 6.123 所示。由图可知,在该系统中存在 Si_2N_2O (氮氧化硅)和 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (莫来石)化合物。图中 β s. s. 相是一个重要的相,它是由于系统中部分 Si 和 N 离子同时被 Al 和 O 离子置换所形成的固溶体,被称为 β -Sialon,其化学组成为 $Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$,点阵常数随 x 不同而变化,在 $1700^\circ C$, x 的极限为 4.2,在 $1400^\circ C$, x 的极限为 2.0。目前 β -Sialon 已成为介于 Si_3N_4 和 Al_2O_3 陶瓷之间的新材料。 X_1 相是由 $1760^\circ C$ 的液相冷却后得到的固相,是富含 SiO_2 的固溶体,其化学成分在一定的组成范围内波动。O 相是 Al 置换 Si_2N_2O 中部分

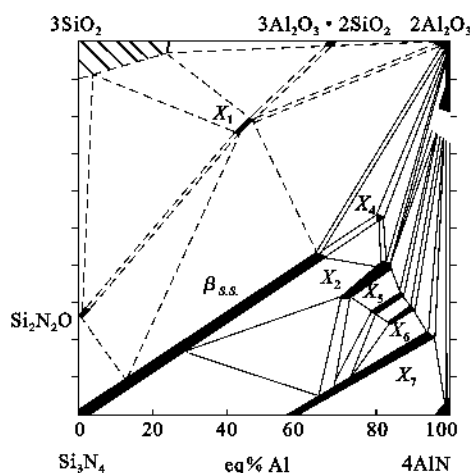


图 6.123 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统在 1760°C 的等温截面图

Si 而形成的连续固溶体,其通式为 $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-x}$ 。此外还有一些黑粗线如 X_4 、 X_2 、 X_5 、 X_6 、 X_7 等是在相图中各不同位置上的固溶体化合物, X_4 位于 $\beta_{s.s.}$ 相的延长线上, X_2 、 X_5 、 X_6 、 X_7 等相为富含 AlN 的固溶体。如果用 m 代表正离子(Si 离子和金属离子), n 代表负离子(O、N 离子),则各种相的 m/n 比如下: $\beta_{s.s.}$ 相为 $3:4$,O 相为 $2:3$, X_1 相为 $8:13$, X_4 相为 $4:15$, X_2 相为 $5:6$, X_5 相为 $6:7$, X_6 相为 $7:8$, X_7 相 $>9:10$ 。

1978 年 Naik 等人对这个系统进一步研究,测定了 1750°C $\beta_{s.s.}$ 相和液相共存的两相区的范围,发表了另一张 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 相图,见图 6.124。同时还研究了 1650°C 的等温截面图,如图 6.125 所示。

图 6.124 中固溶平衡的结线用点画线表示,液相线位置是根据 $\beta_{s.s.}$ 的点阵常数及杠杆规则确定的。因为 $\beta_{s.s.}$ 的点阵常数 x 变化的规律是已有人测定过了的,所以在两相区内任意找一组成点,用 X 射线衍射定出该组成中 $\beta_{s.s.}$ 相的点阵常数,即可定出该组成 $\beta_{s.s.}$ 相在相图中的具体位置。连接此点与原始配料点,按杠杆规则可在延长线上找到一点即为液相线的组成点。图 6.125 表明 1650°C 以下没有液相存在。

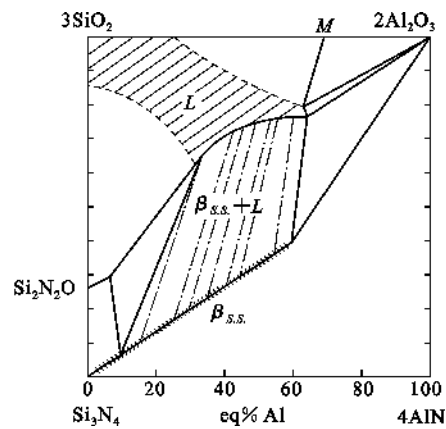


图 6.124 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统在 1750°C 的等温截面图

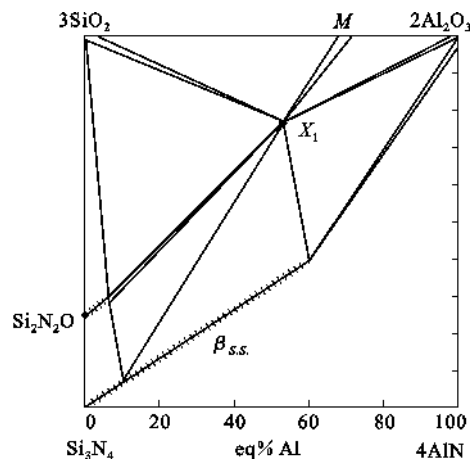


图 6.125 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN-SiO}_2$ 系统在 1650°C 的等温截面图

6.6 四元系统

四元系统即是包含 4 个独立组元的系统, $C=4$,对于四元凝聚系统,相律可以写成 $F=C-P+1=5-P$,当 $P_{\min}=1$ 时, $F_{\max}=4$;当 $F_{\min}=0$ 时, $P_{\max}=5$ 。即四元凝聚系统中最多可以有 5 相平衡共存,这 5 相是 4 个晶相和 1 个液相;自由度数为 4,这 4 个独立变量是温度和 4 个组元中任意 3 个组元的浓度。因此,四元系统相图必须用空间立体的图形来表示。

6.6.1 四元系统组成的表示方法

四元系统的组成用正四面体表示,称为浓度四面体,如图 6.126 所示。设 4 个纯组元为 A 、 B 、 C 、 D ,则 4 面体的 4 个顶点分别代表上述 4 个纯组元;6 条棱分别代表 A - B 、 B - C 、 C - A 、 A - D 、 B - D 、 C - D 6 个二元系统;4 个侧面分别表示 A - B - C 、 A - B - D 、 B - C - D 、 A - C - D 4 个三元系统;四面体内任意一点都代表由 A 、 B 、 C 、 D 4 个组元组成的四元系统。若将浓度四面体 $ABCD$ 上各棱边均分为 100 等分,则任意一个四元系统的组成都可以通过向四面体各面做平行平面的方法确定,其要点是:通过系统的组成点做一平面与四面体的任一底面平行,则 2 个平行平面在其他 3 条棱截得的线段,均表示这个底面对面顶点组元的含量。例如,要确定图 6.126 中 M 点的组成,可通过 M 点做平面 $A'B'C'$ 与底面 ABC 平行,2 个平行平面在 AD 边上所截得的线段 AA' 表示 D 组元的含量 $d\%$ 。同理,过 M 点分别做 ACD 和 ABD 2 个面的平行平面,在 AB 边和 AC 边上截取的线段分别代表 B 组元的含量 $b\%$ 和 C 组元的含量 $c\%$ 。第 4 组元 A 的含量可按下式求得

$$a\% = 100\% - (b\% + c\% + d\%) \quad (6.26)$$

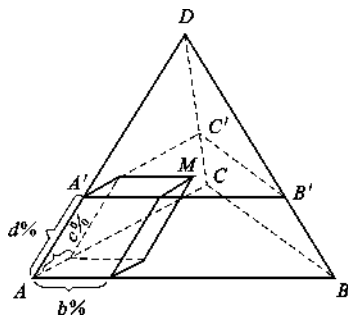


图 6.126 浓度四面体

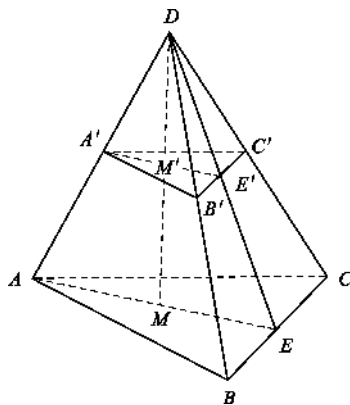


图 6.127 浓度四面体的性质

6.6.2 浓度四面体的性质

与浓度三角形相似,浓度四面体中某些面和线上的点所表示的组成之间存在着等量关系,有助于分析四元系统相图中熔体的析晶过程。

① 在四面体中任意一个平行于某个底面的平面上所有各组成点中,对面顶点组元的含量均相等。如图 6.127 中,平面 $A'B'C'$ 平行于底面 ABC ,在平面 $A'B'C'$ 上所有各点中 D 组元的含量均相等,即都等于 $d\%$ 。

② 通过浓度四面体的某条棱所作的平面上所有各组成点中,其他两个组元的含量之比相等。在图 6.127 中,通过 AD 棱作一个平面 ADE ,面上所有各点中 B 、 C 两组元含量的比例都相等,且都等于 E 点中 BC 的含量之比。

③ 通过浓度四面体某个顶点所作的直线上所有各组成点中,其余三组元含量的比例相等,且沿此线背离顶点的方向是顶点组元含量减少的方向。如图 6.127 中,通过顶点 D 所作的直线 DM 上的所有各点 A 、 B 、 C 三组元含量的比例相等,且均等于 M 点中 A 、 B 、 C 三组元的含量之比。

在浓度四面体内, 杠杆规则、重心规则等仍然适用。

6.6.3 具有一个低共熔点的四元系统相图

四元系统相图类型繁多而复杂, 具有一个低共熔点的四元系统相图是最简单的一种类型。在这种类型中, A 、 B 、 C 、 D 4 个组元液态时完全互溶, 固态时完全不互溶, 且生成任何化合物, 不形成固溶体。图 6.128 是一个最简单的四元系统相图。

6.6.3.1 相图分析

浓度四面体的 4 个顶点 A 、 B 、 C 、 D 表示 4 个纯组元。6 条棱边 AB 、 BC 、 AC 、 AD 、 BD 、 CD 表示 6 个最简单的二元系统, 相应的二元低共熔点分别为 e_1 、 e_2 、 e_3 、 e_4 、 e_5 、 e_6 。4 个面 ABC 、 ABD 、 BCD 、 ACD 表示 4 个最简单的三元系统, 相应的三元低共熔点分别为 E_1 、 E_2 、 E_3 、 E_4 。四面体内部表示四元系统。

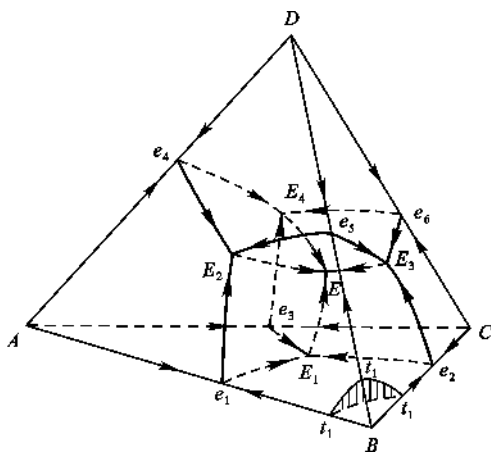


图 6.128 最简单的四元系统状态图

在三元系统 ABC 、 ABD 、 ACD 中组元 A 的初晶区在四元系统中发展为靠近 A 角顶的初晶空间, 也称初晶容积。任一组元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, 其相平衡关系为 $L \rightleftharpoons A$, $P=2$, $F=3$ 。在四面体的其他三个顶角附近也有相应的 B 、 C 、 D 初晶空间, 每个初晶空间的形状如图 6.129 所示。分隔 2 个初晶空间的曲面称为界面, 界面上的液相与相邻 2 个初晶空间所代表的晶相处于三相平衡状态, $P=3$, $F=2$ 。如界面 $e_1E_1EE_2$ 是从三元系统界线 e_1E_1 及 e_1E_2 发展而来, 在此界面上的液相与 A 、 B 晶相平衡共存, 其相平衡关系为 $L \rightleftharpoons A+B$ 。系统中共有 6 个界面。相邻 3 个初晶空间交界处的曲线称为界线, 界线上的液相与这 3 个初晶空间所表示的晶相四相平衡, $P=4$, $F=1$ 。如界线 E_1E 系从三元无变量点 E_1 发展而来, 在 E_1E 上的液相与 A 、 B 、 C 三晶相平衡共存, 其相平衡关系为 $L \rightleftharpoons A+B+C$, 系统中共有 4 条界线。最后, 4 个初晶空间、4 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 5 相平衡状态, 其相平衡关系为 $L \rightleftharpoons A+B+C+D$, $P=5$, $F=0$ 。

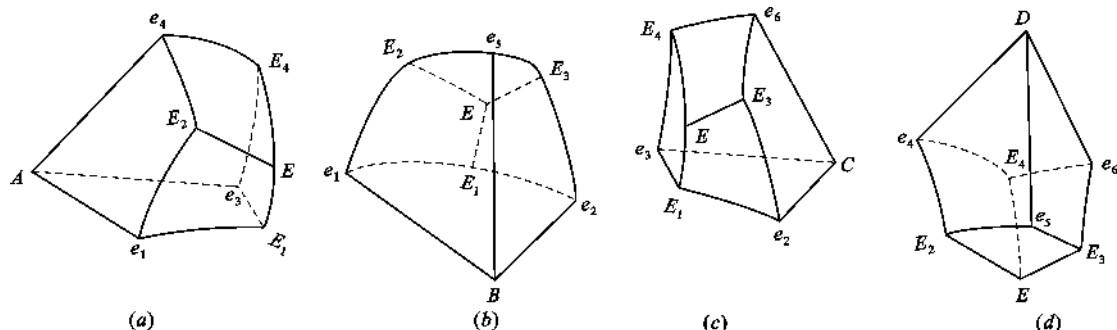


图 6.129 具有一个低共熔点的四元系统相图的初晶空间

(a) A 的初晶空间; (b) B 的初晶空间; (c) C 的初晶空间; (d) D 的初晶空间

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

等温曲面的方法来表示温度。如图 6.128 中靠近 B 顶点的 t_1 等温面,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。但为了相图清晰起见一般不画等温面。

在每个初晶空间中,它所对应的晶相组成点是该初晶空间内的温度最高点。在界面上,可以用“连线规则”确定温度最高点,即界面(或其延长部分)与相应的两晶相组成点的连线(或延长线)的交点界面上的温度最高点,从这点出发沿着界面向各个方向温度都是下降的。例如如图 6.128 中, $e_1E_1EE_2$ 界面与相对应的连线 AB 相交于 e_1 点, e_1 点即为该界面上的温度最高点。界线上温度最高点的判断方法是:使界线(或其延长线)与相对应的三种晶相的组成点所形成的三角形平面相交,交点是界线上的温度最高点,界线上的温度是随着离开此交点而下降的。如图 6.128 中界线 E_2E 周围的三个初晶空间是 A 、 B 、 D 的初晶空间,界线与这三种晶相的组成点所决定的平面—— $\triangle ABD$ 所在的平面的交点是 E_2 点,因此 E_2 点就是界线 E_2E 上的温度最高点,界线上的温度下降方向仍用箭头表示。一些固定的点(无变量点和化合物的熔点等)上的温度常用数字直接标在图上或列表说明。可以看出,和三元系统相图的投影图一样,在四元相图上任一点既表示其组成,又表示其温度。

6.6.3.2 冷却结晶过程

以图 6.130 中组成为 M 的熔体为例,分析四元系统中熔体的冷却析晶过程。 M 熔体位于 D 的初晶空间,将 M 熔体冷却到 M 点温度 T_M 时,液相首先对 D 饱和,将从熔体中析出第一粒 D 晶体。由于 D 晶相的析出,液相中 D 组元在不断减少, A 、 B 、 C 含量不断增加,但 A 、 B 、 C 三组元含量之比不变,因此液相组成点将沿着 DM 连线向背离 D 的方向变化。在这个过程中从液相中析出 D 晶相,固相组成在 D 点不动。当系统温度冷却到 L 点温度 T_L ,液相组成到达界面 $e_4E_2EE_4$ 上的 L 点时,液相不但对组分 D 饱和,而且对组份 A 也达到饱和,因而从熔体中同时析出 D 、 A 两晶体。此后液相组成将沿着与 D 、 A 晶体平衡的 $e_4E_2EE_4$ 界面向温度下降的方向变化,由于析出 D 、 A 两种晶相后,液相中 C 、 B 两组元含量的比例并不改变,所以液相必定沿着点 M 与 AD 棱所确定的平面与 $e_4E_2EE_4$ 界面的交线 LL_1 变化。相应的固相组成离开 D 点沿 DA 连线变化。具体每一时刻固、液相组成点的位置可根据杠杆规则确定,即原始组成点 M 、固相组成点 D 及液相组成点 3 点应在一条直线上,且固、液二相点应分布于原始组成点两侧。当系统冷却到 T_{L_1} 温度,液相组成点到达界线 E_4E 上的 L_1 点时,相应的固相到达 S_1 点,液相同时对 D 、 A 、 C 三种晶相饱和,从熔体中将同时析出 D 、 A 、 C 三种晶体,其后,液相组成点将随温度下降沿 E_4E 界线向低共熔点 E 点变化,相应的固相组成点要离开 DA 进入 $\triangle ADC$ 平面。液相组成点到达 E 点时,进行四元低共熔过程,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,相应的固相组成离开 ADC 平面上的 S_2 点向四面体内 M 点变化。当固相组成点到达 M 点时,液相在 E 点消失,析晶结束后的产物是 A 、 B 、 C 、 D 四

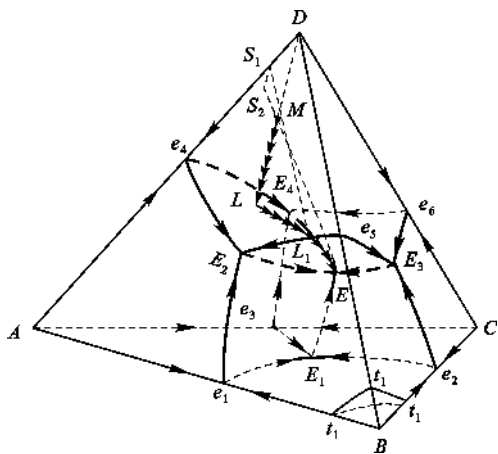
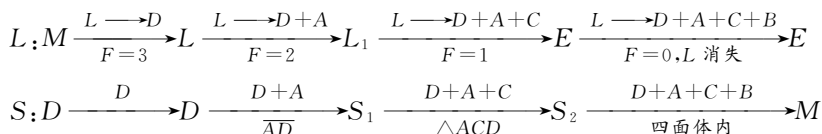


图 6.130 简单四元系统状态图的结晶过程

种晶相。上述析晶过程可用下式表示：



在最简单的四元系统相图中,无论原始熔体(四元的)在什么位置,最后都在 E 点结晶结束,产物都是 A 、 B 、 C 、 D 四种晶相。冷却析晶过程中各相量计算仍使用杠杆规则。

6.6.4 生成化合物的四元系统相图

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、无变量点都是共熔性质的。若组分之间生成化合物,则情况就要复杂得多。下面只讨论两种最简单的情况,即生成一个一致熔融二元化合物的四元系统和生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统。在生成一个不一致熔融化合物时,四元系统相图上的界面、界线、无变量点不仅有共熔性质,还有转熔性质,而转熔又分为一次转熔、二次转熔、三次转熔等。因此,要分析四元系统相图首先必须判断清楚界面、界线、无变量点的性质。

6.6.4.1 界面、界线、无变量点性质的判别

(1) 界面性质的判别方法

四元系统相图中界面上是液相和 2 种晶相平衡共存,因而界面可以是共熔界面,即冷却时从界面液相中同时析出 2 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。假设平衡共存的 3 相是液相、 A 晶相和 D 晶相,则共熔界面上进行的过程是共熔过程 $L \rightleftharpoons A + D$;转熔界面上进行的过程是转熔过程 $L + A \rightleftharpoons D$ 。在同一界面上,也可能发生从共熔性质向转熔性质的转变。

判断界面的性质,可将三元系统中的“切线规则”加以推广。其方法是首先确定液相在界面上的变化途径,然后作这条变化途径的切线,若切线与相应的两晶相组成点的连线直接相交,液相进行的是共熔过程;若切线与相应的两晶相组成点的连线的延长线相交,则液相进行的是转熔过程,回吸远离交点的晶相,析出靠近交点的晶相。

图 6.131(a)中,界面 eE_1EE_2 是 A 和 D 两个初晶空间的界面。熔体 M 在 A 的初晶空间内,冷却时首先析出 A 晶相,然后液相沿着 AM 射线向背离 A 的方向移动,到达界边上的 L 点时,液相将沿着 M 点与 AD 棱确定的平面与界面的交线 LQ 移动, LQ 即液相在沿界面移动时的途径,通过变化途径 LQ 曲线上各点做切线。可以看出切线都直接与 AD 连线相交,所以液相沿界面进行的是从液相中同时析出 A 、 D 两种晶相的共熔过程,即 $L \rightleftharpoons A + D$ 。

图 6.131(b)中,界面 axk 为 A 、 D 两个初晶空间之间的界面,但与界面相对应的两晶相组成点的连线 AD 在界面的同一侧。熔体 M 仍在 A 的初晶空间内,当冷却到液相沿界面变化其变化途径应为 LF 曲线(确定方法同上)。作 LF 曲线上各点的切线,可以看出切线不直接与 AD 连线相交,交点都在 AD 连线的延长线上,所以液相沿界面变化时进行的是转熔过程,回吸远离交点的 A 晶相,析出靠近交点的 D 晶相,即 $L + A \rightleftharpoons D$ 。

(2) 界线性质的判别方法

在界线上是液相和 3 种晶相平衡共存。假设界线上与液相平衡的三种晶相是 A 、 B 、 C ,则界线上进行的过程有以下 3 种可能的情况:① 共熔过程 $L \rightleftharpoons A + B + C$;② 一次转熔过程 L

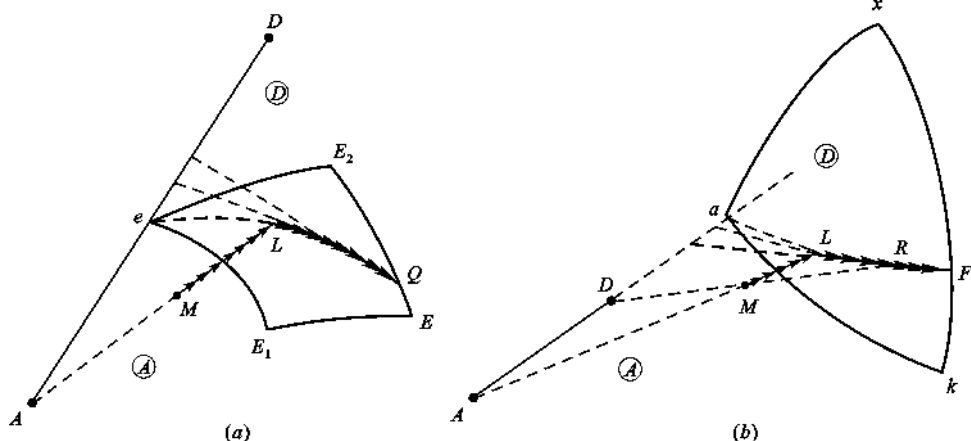


图 6.131 界面上的析晶情况

$+A \rightleftharpoons B+C$; ③ 二次转熔过程 $L+A+B \rightleftharpoons C$ 。

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。具体方法是:通过界线上任意一点做切线,使之与界线所对应的三种晶相组成点所决定的三角形平面相交,若交点在三角形内重心位置,则界线上相应的点上液相进行的是低共熔过程;若交点在三角形外交叉位置,则界线的相应点上液相进行的是二次转熔过程;若交点在三角形外共轭位置,则在界线的相应点上液相进行的是二次转熔过程。

图 6.132(a)中界线 L_1L_n 是 A、B、C 三个初晶空间的界线。通过界线上任意一点 L 做界线的切线,切线与相应的三晶相组成点所形成的 $\triangle ABC$ 所在的平面相交,交点 l 在 $\triangle ABC$ 内重心位置,因此液相在界线上 L 点处进行的是从液相中同时析出 A、B、C 三种晶相的低共熔过程,即 $L \rightleftharpoons A+B+C$ 。

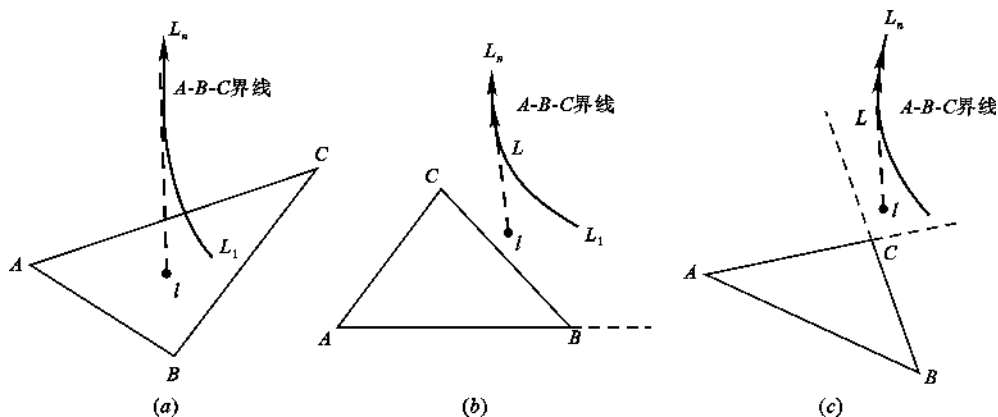


图 6.132 界线上的析晶情况

图 6.132(b)和(c),界线 L_1L_n 上通过 L 点所作的切线与平面的交点 l 均落在了相应的三角形外。落在交叉位的,液相在界线上进行的是一次转熔过程,回吸与交点 l 相对的 A 晶相,析出 B、C 晶相,即 $L+A \rightleftharpoons B+C$,如图 6.132(b)。落在共轭位的,液相在界线上 L 点处进行的是二次转熔过程,与交点 l 相对的两种晶相被回吸,即 $L+A+B \rightleftharpoons C$,如图 6.132(c)。

当然,四元相图中的界线有的也会出现性质发生转变的情况,即一段为共熔性质,一段为

转熔性质。

(3) 无变量点性质的判别方法

在四元无变量点上是液相与 4 种晶相平衡共存,假设与该相平衡的 4 种晶相分别为 A、B、C、D,则无变量点上进行的过程有以下四种可能情况:① 低共熔过程 $L \rightleftharpoons A+B+C+D$; ② 一次转熔过程 $L+A \rightleftharpoons B+C+D$; ③ 二次转熔过程 $L+A+B \rightleftharpoons C+D$; ④ 三次转熔过程 $L+A+B+C \rightleftharpoons D$ 。

判断四元无变量点性质的方法与判断三元无变量点性质的方法类似。首先找出每个四元无变量点所对应的分四面体,然后根据无变量点与对应的四面体的相对位置关系来判断无变量点的性质。若无变量点在自己所对应的四面体内(重心位),为低共熔点;若无变量点在自己所对应的四面体外一个侧面的一侧(交叉位),是一次转熔点;若无变量点在自己所对应的四面体外一条棱的一侧(也叫交叉位),为二次转熔点;若无变量点在所对应的四面体外一个顶点的一侧(共轭位),则是三次转熔点。

分四面体的划分方法是把四元无变量点上与液相平衡的 4 种晶相组成点连接起来即可。

四元无变量点一定处于 4 条界线的交点,于是也可以根据相交于无变量点的 4 条界线上的温度下降方向来判断四元无变量点的性质,若 4 条界线上的箭头都指向它,该点便是低共熔点;若 4 条界线中 3 条箭头指向它,一条箭头离开它,该点是一次转熔点;若 4 条界线中 2 条箭头指向它,2 条箭头离开它,该点是二次转熔点;若 4 条界线中 1 条箭头指向它,3 条箭头离开它,则该点是三次转熔点。

图 6.133 示出判断无变量点性质的两种方法。图中无变量点处的液相组成为 L_1 ,包围无变量点 L_1 的 4 个初晶空间是 A、B、C、D 的初晶空间,因此,与无变量点对应的四面体是四面体 ABCD。图 6.133(a)中 L_1 点在四面体 ABCD 内, L_1 点是四元低共熔点。在该点上进行的过程为 $L_1 \rightleftharpoons A+B+C+D$ 。图 6.133(b)中 L_1 点在四面体 ABCD 外,且在 BCD 侧面的一侧, L_1 点是一次转熔点,被回吸的一种晶相是与 L_1 相对的 A 晶相,析出的是 B、C、D 晶相,即 $L_1+A \rightleftharpoons B+C+D$ 。图 6.133(c)中 L_1 点在四面体 ABCD 外,一条棱的一侧, L_1 点是二次转熔点,被回吸的两种晶相是与 L_1 相对的 A 和 B 晶相,析出的是 C、D 晶相,即 $L_1+A+B \rightleftharpoons C+D$ 。在图 6.133(d)中 L_1 点位于四面体 ABCD 的顶点 D 的一侧, L_1 点应是三次转熔点,被液相回吸的是与 L_1 相对的 A、B、C 晶相而析出 D 晶体。即 $L_1+A+B+C \rightleftharpoons D$ 。图中每个四面体左侧都标出了无变量点周围四条界线上的温度下降方向及界线上平衡共存的相。从每一条箭头离开无变量点的界线上所标示的平衡相可以判断被该无变量点液相回吸的晶相。如图 6.133(b)中的一次转熔点,箭头离开该无变量点的界线上标示的平衡四相是 L_1 、B、C、D,则被回吸的晶相是 A。

根据划分出的分四面体还可以确定不同组成熔体的结晶结束点和最终结晶产物。原始熔体组成点所在的四面体所对应的无变量点是其结晶的结束点,四面体 4 个顶点所代表的物质是其结晶产物。这与三元系统中的三角形规则很相似。

6.6.4.2 生成一致熔融二元化合物的四元系统相图

在图 6.134 所示的四元系统 A-B-C-D 中,组分 A、B 之间生成一个二元化合物 F。化合物组成点位于其初晶空间内,因而是一个一致熔融二元化合物。相图上有 5 个初晶空间,9 个界面,7 条界线和 2 个四元无变量点 E_1 、 E_2 。

根据连线规则,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

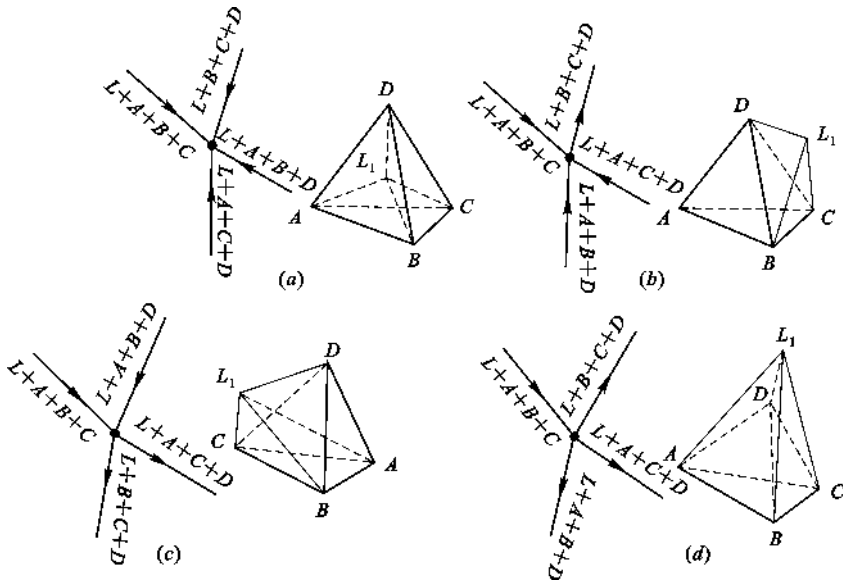


图 6.133 四元无变量点性质的判别

(a) 低共熔点; (b) 一次转熔点; (c) 二次转熔点; (d) 三次转熔点

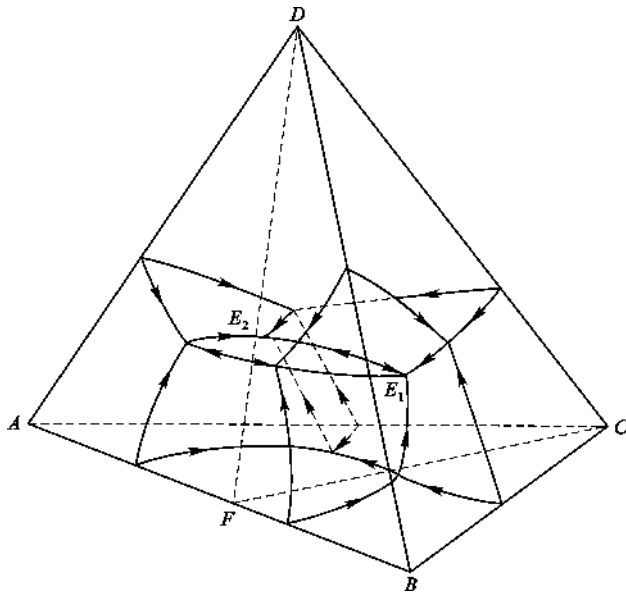


图 6.134 生成一个一致熔融二元化合物的四元系统相图

判定本系统相图上所有界面界线都是共熔性质的。

与无变量点 E_1 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。无变量点 E_2 也位于其相应的四面体 $AFCD$ 内, 因而也是一个低共熔点。这样, 以 $\triangle FCD$ 为界, A - B - C - D 四元系统被划分为 2 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_1 点结束析晶, 析晶产物为 B 、 C 、 D 、 F ; 凡组成在四面体 $AFCD$ 内的高温熔体则在 E_2 点结束析晶, 析晶产物为 A 、 F 、 C 、 D 。

6.6.4.3 生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统

图 6.135 所示的四元系统中, A、B 组元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 5 个初晶区、9 个界面、7 条界线和 2 个无变量点 E、P。

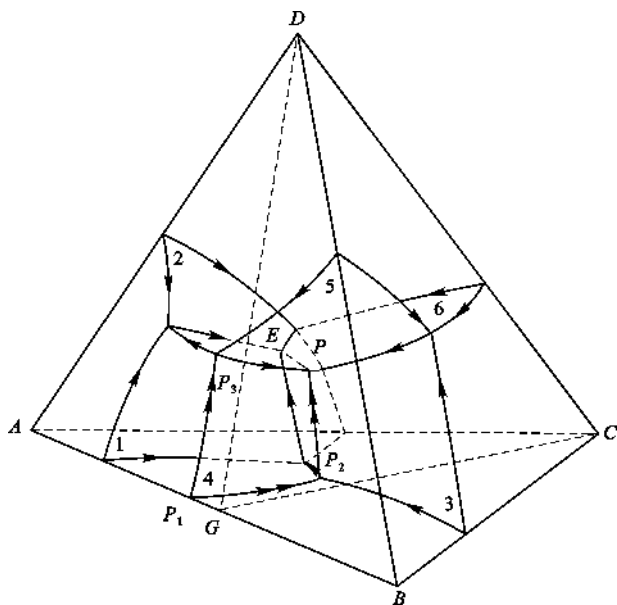


图 6.135 生成一个不一致熔融二元化合物的四元系统相图

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。其他界面均为共熔界面。

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 $L + B \rightarrow G + C$, 其他界线均为共熔界线。共熔界线的温度下降方向用单箭头表示, 转熔界线的温度下降方向用双箭头表示。

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 $L_P + B \rightleftharpoons G + C + D$ 的一次转熔过程。

由于化合物 G 不是一个一致熔融合合物, $\triangle GCD$ 不能将 A-B-C-D 四元系统划分成 2 个简单分四元系统。但 $\triangle GCD$ 把浓度四面体划分成 2 个分四面体, 仍可判断析晶产物和析晶终点。任何组成点位于分四面体 AGCD 内的熔体, 其最终析晶产物是 A、G、C、D 四种晶体, 析晶终点则是与该分四面体相应的无变量点 E; 任何组成点位于分四面体 BCDG 内的熔体, 其最终析晶产物是 B、C、D、G 晶体, 而析晶终点则是与该分四面体相应的无变量点 P。

6.6.5 四元系统专业相图

6.6.5.1 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图

$\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图是 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 四元系统相图中的一部分,如图 6.136 所示。由于硅酸盐水泥配料主要使用 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 这 4 种氧化物,而熟料中 4 种主要矿物组成: C_2S 、 C_3S 、 C_3A 和 C_4AF 均包含在 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统中,因此本系统相图对硅酸盐水泥的生产具有非常重要的意义。

(1) 相图介绍

图 6.137 是 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图。四面体的 4 个面分别表示 4 个三元系统: $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 、 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$ 、 $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 和 $\text{CaO}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 。除 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ 系统已在三元系统专业相图中介绍过外,其余 3 个三元系统相图如图 6.138 所示。

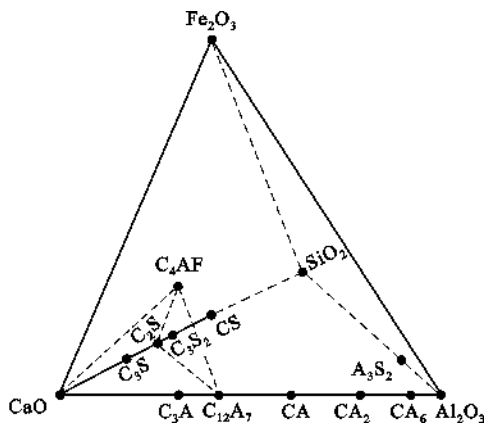


图 6.136 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统在 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统中的位置

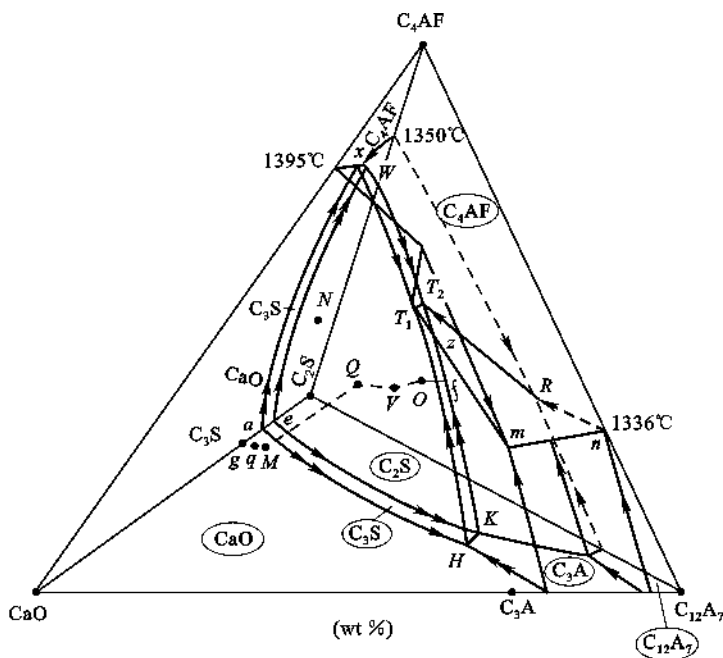


图 6.137 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图

图 6.138(a) $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$ 系统相图中,有一个不一致熔化合物 C_3S 。三角形化后有 2 个分三角形, $\triangle\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$ 对应的无变量点为 x (1347°C),它是一个低共熔点,相平衡反应为 $L \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{C}_3\text{S} + \text{C}_4\text{AF}$ 。 $\triangle\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{AF}$ 对应的无变量点为 w (1348°C),它是一个双升点,相平衡反应为 $L + \text{C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_4\text{AF}$ 。

图 6.138(b) $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 系统中,三组元形成一个低共熔点(R),温度为 1280°C 。

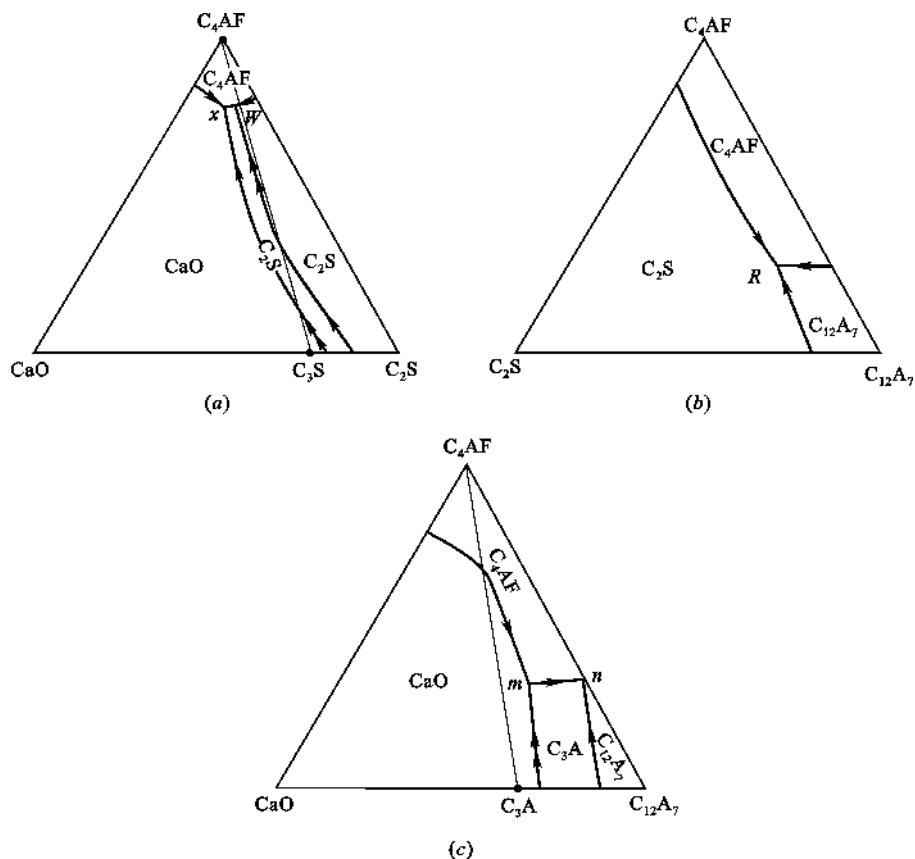


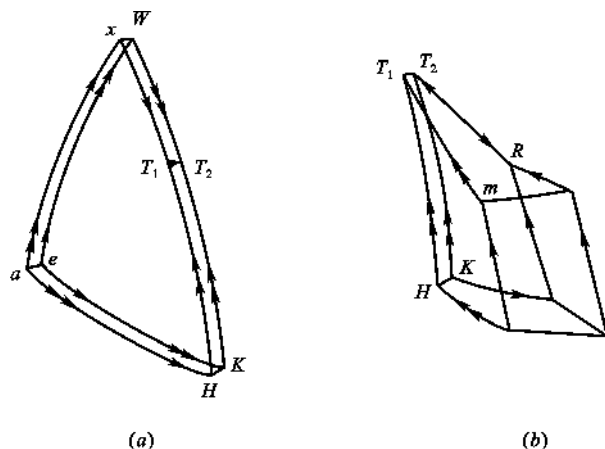
图 6.138 CaO-C₂S-C₁₂A₇-C₄AF 系统相图中 3 个面所表示的系统

(a) CaO-C₂S-C₄AF; (b) C₂S-C₁₂A₇-C₄AF; (c) CaO-C₁₂A₇-C₄AF

图 6.138(c) CaO-C₄AF-C₁₂A₇ 系统是 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 系统的一部分。事实上 C₄AF 与 C₂F 应形成铁酸盐固溶体, 为简便起见, 我们把 C₄AF 视为独立的化合物。C₄AF 与 C₁₂A₇ 形成低共熔混合物, 低共熔点为 $n(1336^{\circ}\text{C})$, 它与 C₃A-C₁₂A₇-C₄AF 相应的三元低共熔点基本上重合。CaO-C₃A-C₄AF 三角形相应的无变量点为 $m(1389^{\circ}\text{C})$, 它是一个双升点, 相平衡反应为 $L + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ 。

在 CaO-C₂S-C₁₂A₇-C₄AF 系统中除四面体 4 个顶点的化合物 CaO、C₂S、C₁₂A₇、C₄AF 外, 还有 2 个不一致熔融合合物 C₃S 和 C₃A, 因此四面体内共有 6 个初晶空间。靠近 CaO 的一个大初晶空间是 CaO 的初晶空间; C₂S 的初晶空间在后面与 C₂S 的组成点相连; C₄AF 的初晶空间在四面体上都与 C₄AF 的组成点相连; C₁₂A₇ 的初晶空间呈楔形, 与 C₁₂A₇ 的组成点相连; C₃S 和 C₃A 的初晶空间在四面体内不与顶角相连, 其形状如图 6.139 所示。由于 C₃S 和 C₃A 都是不一致熔融合合物, 所以它们的组成点都在自己的初晶空间外。初晶空间内一种晶相与液相平衡共存, $F=3$ 。

每两个相邻的初晶空间之间有界面。本系统内共有 12 个界面。例如: CaO 与 C₃S 两个初晶空间的界面是 $xaeW$ 曲面, C₃S 与 C₄AF 两个初晶空间的界面是 xT_1T_2W 面, C₃S 与 C₃A 两个初晶空间的界面是 T_1HKT_2 面, 而 C₃S 与 C₂S 两个初晶空间的界面则是 $WeKT_2$ 面。界面上液相和两种晶相平衡共存, $F=2$ 。

图 6.139 C_3S 和 C_3A 的初晶空间(a) C_3S 的初晶空间; (b) C_3A 的初晶空间

3 个初晶空间的交线是界线,本系统中共有 10 条界线。例如 CaO 、 C_3S 和 C_4AF 三个初晶空间的界线是 xT_1 线,这是一条共熔性质的界线,其相平衡关系为: $L \rightleftharpoons CaO + C_3S + C_4AF$ 。与 C_3S 有关的界线除 xT_1 外还有 4 条,即 WT_2 、 T_1H 、 T_2K 和 T_1T_2 各条界线的性质及相平衡关系如下:

WT_2 : 转熔线 $L + C_2S \rightleftharpoons C_3S + C_4AF$

T_1H : 转熔线 $L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A$

T_2K : 转熔线 $L + C_3S \rightleftharpoons C_2S + C_3A$

T_1T_2 : 共熔线 $L \rightleftharpoons C_3S + C_3A + C_4AF$

T_2R 是一条共熔界线, z 点是 T_2R 与相应 $\triangle C_2S-C_3A-C_4AF$ 平面的交点,即 z 点是该界线上的温度最高点。在界线上液相与三种晶相平衡共存, $F=l$ 。

4 个初晶空间(或 4 条界线)相交于四元无变量点。本系统共有 3 个四元无变量点 T_1 、 T_2 及 R 。 T_1 是 CaO 、 C_3S 、 C_4AF 及 C_3A 四个初晶空间的汇交点,它位于相应的分四面体 $CaO-C_3S-C_4AF-C_3A$ 的一个面($\triangle C_3S-C_3A-C_4AF$)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 , $L_{T_1} + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A + C_4AF$; T_2 是一个低共熔点,因为它位于相应分四面体 $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ 的内部,冷却时从 T_2 点液相中同时析出 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 晶体。任何配料组成点处于 $C_3S-C_2S-C_3A-C_4AF$ 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 $C_{12}A_7$ 。需要注意的是 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 3 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 3 个分四元系统。

图 6.137 中三元无变量点 H 、 K 、 x 、 W 及四元无变量点 T_1 、 T_2 、 R 点的温度、组成和性质列于表 6.17。

表 6.17 CaO-C₂S-C₁₂A₇-C₄AF 系统中的三元及四元无变量点

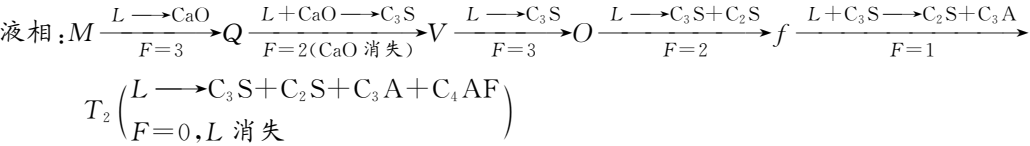
无变量点	温度 (℃)	相间平衡	平衡性质	化学组成(%)			
				CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
K	1455	$L + C_3S \rightleftharpoons C_3A + C_2S$	双升点	58.3	33.0	8.7	
H	1470	$L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A$	双升点	59.7	32.8	7.5	
x	1347	$L \rightleftharpoons C_3S + CaO + C_4AF$	低共熔点	52.8	16.2	5.6	25.4
W	1348	$L + C_2S \rightleftharpoons C_3S + C_4AF$	双升点	52.4	16.3	5.8	25.2
R	1280	$L \rightleftharpoons C_4AF + C_2S + C_{12}A_7 + C_3A$	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	55.0	22.7	5.8	16.5
T ₂	1338	$L \rightleftharpoons C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF$	低共熔点	54.8	22.7	6.0	16.5

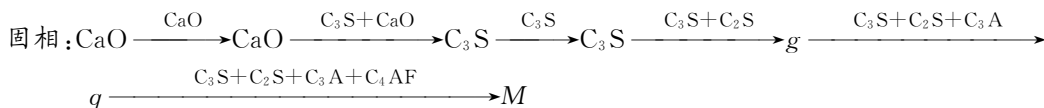
(2) 析晶过程

硅酸盐水泥熟料的主要矿物组成是 C₃S、C₂S、C₃A 和 C₄AF,因而配料组成应在分四面体 C₃S-C₂S-C₃A-C₄AF 内,熔体冷却的析晶终点是 T₂ 点(1338℃)。T₂ 点的组成以氧化物计为 CaO54.8%, Al₂O₃22.7%, Fe₂O₃16.5%, SiO₂6%;以矿物组成计为 C₃S1.6%, C₂S16%, C₃A32.3%, C₄AF50.1%, T₂ 点的铝氧率 $P = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 1.38$ 。硅酸盐水泥熟料的铝氧率一般控制在 0.9~1.7 之间,配料有高铁配料和高铁配料之分,当铝氧率 $P > 1.38$ 时称高铁配料, $P < 1.38$ 时称高铁配料。下面分别讨论这两种配料的析晶过程。

① 铝氧率 $P > 1.38$ 的配料

由于配料中铁含量低,配料点在 C₃S-C₂S-T₂ 平面以下,接近 CaO-C₂S-C₁₂A₇ 底面,如图 6.137 中的 M 点。M 点位于分四面体 C₃S-C₂S-C₃A-C₄AF 中,并且位于 CaO 的初晶空间内,冷却时首先从液相中析出 CaO 晶体,然后液相组成沿 CaO-M 线向背离 CaO 的方向变化。当液相到达 CaO-C₃S 界面上的 Q 点后,沿 CaO-C₃S 线与 M 决定的平面和界面的交线 QV 移动(见图 6.137 和图 6.139),在界面上液相进行的是转熔过程 $L + CaO \rightleftharpoons C_3S$,相应的固相组成点离开 CaO 的组成点,沿 CaO-C₃S 连线向 C₃S 点移动。当液相在界面上到达 V 点时,固相组成到达 C₃S 点,说明 CaO 已被回吸完了,系统中只剩下液相和 C₃S 两相,这时液相离开三相平衡共存的界面进入 C₃S 的初晶空间,出现了四元系统中的穿相区现象。液相穿过 C₃S 的初晶空间后与 C₃S-C₂S 界面相交于 O 点,然后沿 C₃S-C₂S 线与 M 点决定的平面和界面的交线 Of 变化,这时从液相中同时析出 C₃S 和 C₂S 两种晶相,即 $L \rightleftharpoons C_3S + C_2S$,相应的固相组成离开 C₃S 的组成点,沿 C₃S-C₂S 连线向 C₂S 点移动。根据杠杆规则可知,当液相到达 f 点时,固相在 C₃S-C₂S 边上到达 g 点。液相到达界线 T₂K 后,沿界线变化,在界线上进行 $L + C_3S \rightleftharpoons C_2S + C_3A$ 的转熔过程,相应的固相离开 C₃S-C₂S 边进入△C₃S-C₂S-C₃A 内。当液相到达 T₂ 点时,固相组成在△C₃S-C₂S-C₃A 内到达 q 点。在 T₂ 点液相进行四元低共熔过程 $L \rightleftharpoons C_3S + C_2S + C_3A + C_4AF$,固相组成点则进入四面体内向 M 点变化。当固相组成点到达 M 点时,液相在 T₂ 点消失,析晶过程结束,最终产物为 C₃S、C₂S、C₃A 和 C₄AF 四种晶相。上述析晶过程可用下式表示:





② 铝氧率 $P < 1.38$ 的配料

由于配料中铁含量较高,配料点位于 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-T_2$ 平面上方,如图 6.137 中的 N 点。 N 点同样位于 CaO 的初晶空间,开始时的析晶路程与 M 点相似。当在 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}$ 界面上 CaO 被回吸完,液相穿过 C_2S 的初晶空间与 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}$ 界面相交后,由于液相组成点位于界面上部,因此继续冷却时,液相沿界面移动到达界线 WT_2 。在 WT_2 界线上,液相回吸 C_2S ,析出 C_3S 和 C_4AF ,即 $L + \text{C}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{C}_3\text{S} + \text{C}_4\text{AF}$ 。然后液相沿 WT_2 线到达 T_2 点,在 T_2 点上结晶结束,产物仍是 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 C_4AF 四种晶相。

(3) 相图在水泥生产中的应用

① 硅酸盐水泥配料范围的选择

根据 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 四元系统相图可以更切合实际地选择硅酸盐水泥的配料范围。该四元系统可以分为 2 个分四面体,很明显若酸料点选在分四面体 $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 内,最后的产物中将有游离的 CaO ,这是硅酸盐水泥中不希望有的;若配料点选在分四面体 $\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_4\text{AF}$ 内,便会缺少硅酸盐水泥中的重要矿物组成 C_3S ;所以配料点必须选在分四面体 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 内。而熟料中 4 种矿物含量的比例要依据配料点在四面体中的位置而定,为了在熟料中获得较多的 C_3S 和 C_2S ,大部分水泥熟料的配料点都选在靠近 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}$ 连线且稍离开底面副三角形 $\triangle\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 的小空间范围内。

② 烧成过程中液相形成的温度和液相量对水泥的质量影响很大

通过前面的学习已经知道,如果采用 CaO 、 SiO_2 两组元配料,出现液相的温度是 2050°C 。如果是 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 三组元配料出现液相的温度是 1455°C ,在四元系统中由于配料组成在分四面体 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}$ 内,平衡加热时,出现液相的温度是 1338°C (T_2 点的温度)。在此温度下, C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF 四种晶相共熔形成组成为 T_2 的液相,当四种晶相中的某一种完全熔融时,液相组成将离开 T_2 点,这时的液相量是系统在 1338°C 时的最大液相量。从理论上说,这个液相量可以通过杠杆规则求出,但实际上求 T_2 点的液相量一般使用下列计算公式:

当 $P > 1.38$ 时

$$L\% = 6.1Y \quad (6.27)$$

当 $P < 1.38$ 时

$$L\% = 8.2X - 5.22Y \quad (6.28)$$

式中 X ——配料中 Al_2O_3 的百分含量;

Y ——配料中 Fe_2O_3 的百分含量。

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 C_3S 生成困难,在加热过程中通过固相反应首先生成的是 C_{12}A_7 、 C_3A 、 C_4AF 和 C_2S 。因此,系统开始出现液相的温度不是平衡加热的 T_2 点温度,而是与上述 4 种矿物平衡的低共熔点 K 的温度 1280°C 。实际上,由于配料中还有其他微量氧化物组元,出现液相的温度比 1280°C 更低。液相在较低的温度下形成,将促进 C_3S 的生成。

③ 冷却

由熔体 M 和 N 的冷却析晶过程可以看出,由于 M 和 N 的铝氧率不同,两个熔体在冷却结晶过程中液相组成点的变化路线是不同的,最后得到的产物种虽相同,但数量不同。在实际生产中,为了保证熟料质量,对不同铝氧率的配料应当选择不同的冷却制度。例如铝氧率 P 大于 1.38 的配料,其熔体冷却经过 KT_2 界线时液相要回吸 C_3S ,析出 C_2S 和 C_3A 。因此,当熟料在烧成带内缓慢降温,使冷却过程接近平衡状态时,将有部分 C_3S 被回吸,这对冰泥质量是不利的。所以对 P 大于 1.38 的配料,在烧成带的冷却过程中应采取急冷的办法。铝氧率 P 小于 1.38 的配料,其熔体冷却析晶过程要经过 WT_2 界线,在该界线上液相回吸 C_2S ,析出 C_3S 和 C_4AF ,因此,熟料冷却速度愈慢,愈接近平衡态, C_2S 被回吸得愈充分。熟料中 C_3S 的含量便会增加,这对水泥的质量有利。所以对 P 小于 1.38 的配料,在烧成带的冷却中,降温速度应适当减慢。

④ 石灰极限面

石灰极限面是用来限制四元系统中硅酸盐水泥配料中的石灰含量的。理论上的石灰极限面是 C_3S - C_3A - C_4AF 平面。因为只要过程能平衡进行,在四面体 C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF 内的配料最后是不会有游离石灰生成的。但实际生产过程并非平衡过程,冷却时常常发生独立析晶。如果配料组成点在四面体 C_3S - C_2S - C_3A - C_4AF 内,但在 $\triangle C_3S$ - H - C_4AF 平面的外侧 CaO 初晶空间中,液相组成点在界面或界线上可能发生的回吸反应是 $L + CaO \rightleftharpoons C_3S$ 或 $L + CaO \rightleftharpoons C_3S + C_3A$,假如这时发生独立析晶, CaO 便不能充分溶于液相而残留在熟料中成为游离 CaO 。所以为了避免熟料中的游离 CaO ,实际的石灰极限面应选在 $\triangle C_3S$ - H - C_4AF 平面上。其方程为:

$$CaO_{\max} = 2.80SiO_2 + 1.18Al_2O_3 + 0.65Fe_2O_3 \quad (6.29)$$

所以配料中并不是 CaO 越多越好,应综合考虑各方面的因素。

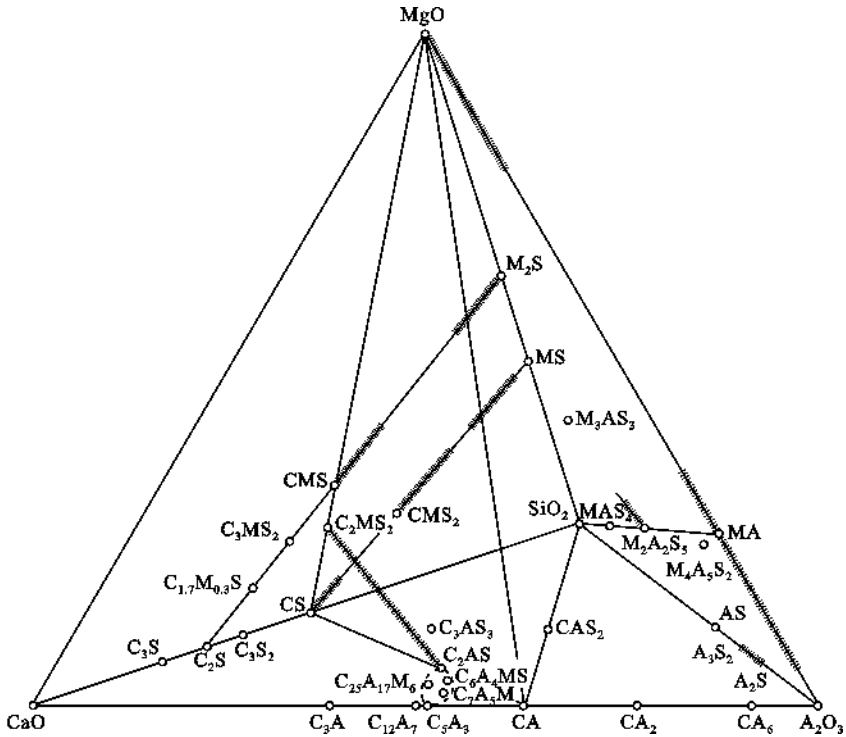
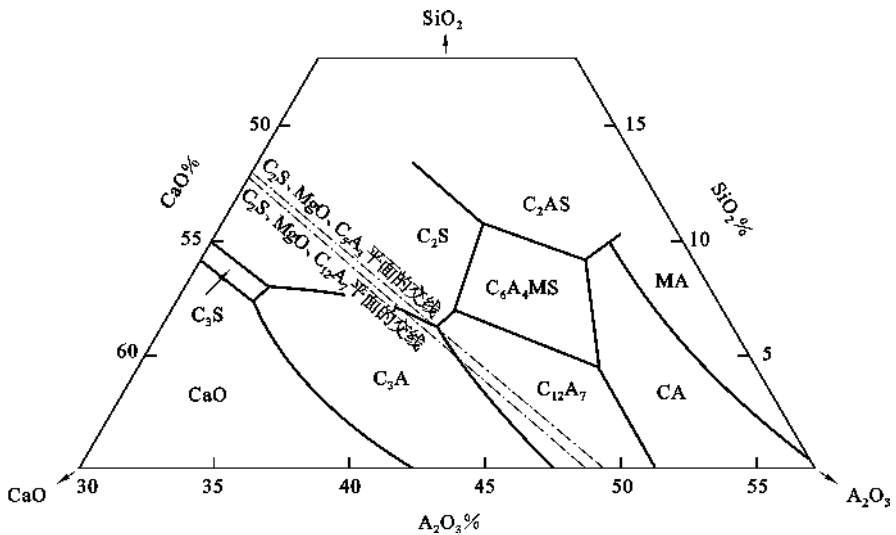
6.6.5.2 CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系统相图

图 6.140 示出在 CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系统内相的情况。图中以“十”字表示出一系列固溶体的形成区间。在四元系统的内部形成镁黄长石(即镁方柱石) C_2MS_2 及铝黄长石(即铝方柱石) C_2AS 的连续固溶体,即黄长石。这类固溶体经常是高炉矿渣、化铁炉渣和冶金矿渣的组成部分。图中还示出了两个新化合物,组成近似等于 $C_{25}A_{17}M_6$ 和 C_7A_5M 。

CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系统不仅对于岩石学,而且对于硅酸盐工艺(耐火材料、水泥、矿渣)也有重大意义,因而这个四元系统已经被广泛地研究过。这个系统的高硅氧部分对于岩石学是重要的,而高铝氧部分对于耐火材料,包括用高铝水泥制造的耐火混凝土来说是重要的。至于高 CaO 部分对于硅酸盐水泥生产和高炉矿渣则是重要的。

曾有报道此系统有一个四元化合物 C_6A_4MS ,认为它与斜方 C_5A_3 是类质同相的。后来的工作指出这个相或许应该被认为是 C_7A_5M 和 C_2AS 的固溶体。还有的工作提出这个物质是一个确定的化合物,虽然组成很可能不是 C_6A_4MS 。对于四元系统的这个部分还需要作进一步的工作。

对于本系统中相关系的变化,研究得最多的是将第 4 个组元含量固定时的假三元截面的情况。图 6.141 表示 MgO 含量为 5% 时的截面,图中包括了 C_6A_4MS 的初晶区。与 CaO - Al_2O_3 - SiO_2 系统相图相比较,可以看出 C_3S 、 C_2S 和 C_3A 初晶区所占有的范围与没有 MgO 的情况下变化不大。经研究确定了液相和 C_3S 、 C_2S 、 C_3A 和 MgO 平衡共存的无变量点。温度为 $1380^\circ C$,液相中含 5.5% 的 MgO (SiO_2 7.5%、 Al_2O_3 34.0%、 CaO 53.0%)。这个结果对水

图 6.140 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统相图图 6.141 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统中 MgO 含量为 5% 的截面

泥生产是有意义的,因为它规定了在原料中可以允许的 MgO 含量的近似上限值。假如液相中 MgO 过饱和,则将以较大的方镁石晶体结晶析出。为了避免液相中的 MgO 达到饱和,若在熟料烧成温度时出现的液相量以 30% 计算,则熟料中的 MgO 含量必须不超过 1.5%~2.0%。如果将含少于(1.5~2.0)%MgO 的熟料急冷,MgO 将被保存在玻璃相中,或者多半是以水化速度相对较快的小晶体结晶析出。

本章小结

相图是处于平衡状态下系统的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。通过相图可以了解某一组成的系统在指定条件下达到平衡时,系统中存在的相的数目、各相的形态、组成及其相对含量。

分析单元系统相图时,应该搞清楚不同晶型之间的平衡关系及转变规律,并会运用相图分析、指导实际生产过程出现的各种问题。

二元以上的相图为多元相图,多元系统相图之间的几何要素有着必然的内在联系。例如,由二元相图过渡到三元相图时,二元系统的液相线变成三元系统的液相面,二元系统的固相线变成三元系统的固相面,相应的二元系统的液相区、液-固相平衡共存区、固相区等变成三元系统的液相空间、液-固相平衡共存空间及固相空间。

三元系统相图知识是多元系统相图理论的基础,因为三元以上的多元相图有许多可以等价于三元系统相图来分析。

分析实际三元系统相图时涉及以下主要问题:判断化合物的性质、划分副三角形、判断界线温度变化方向及界线性质、确定三元无变量点的性质、分析冷却析晶过程或加热熔融过程以及冷却加热过程相组成的计算。

相平衡虽然描述的是热力学平衡条件下的变化规律,但对非平衡状态下的实际生产过程有着非常重要的参考价值和指导意义。

思考题与习题

6.1 解释下列基本概念:

相 组元数 独立组元数 自由度 相图 相平衡 凝聚系统 可逆多晶转变 不可逆多晶转变 一级变体之间的转变 二级变体之间的转变

6.2 什么是吉布斯相律? 它有什么实际意义?

6.3 固体硫有两种晶型,即单斜硫、斜方硫,因此,硫系统可能有四个相,如果某人实验得到这四个相平衡共存,试判断这个实验有无问题?

6.4 图 6.142 是具有多晶转变的某物质的相图,其中 DEF 线是熔体的蒸发曲线。 KE 是晶型 I 的升华曲线; GF 是晶型 II 的升华曲线; JG 是晶型 III 的升华曲线,回答下列问题:

(1) 在图中标明各相的相区,并把图中各无变点的平衡特征用式子表示出来。

(2) 系统中哪种晶型为稳定相? 哪种晶型为介稳相?

(3) 各晶型之间的转变是单向转变还是双向转变?

6.5 在 SiO_2 系统相图中,找出两个可逆多晶转变和两个不可逆多晶转变的例子。

6.6 根据 Al_2O_3 - SiO_2 系统相图说明:

(1) 铝硅质耐火材料,硅砖(含 $\text{SiO}_2 > 98\%$)、粘土砖(含 $\text{Al}_2\text{O}_3 35\% \sim 50\%$)、高铝砖(含 $\text{Al}_2\text{O}_3 60\% \sim 90\%$)、刚玉砖(含 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 90\%$)内,各有哪些主要的晶相。

(2) 为了保持较高的耐火度,在生产硅砖时应注意什么?

(3) 若耐火材料出现 40% 液相便软化不能使用,试计算含 40mol% Al_2O_3 的粘土砖的最高使用温度。

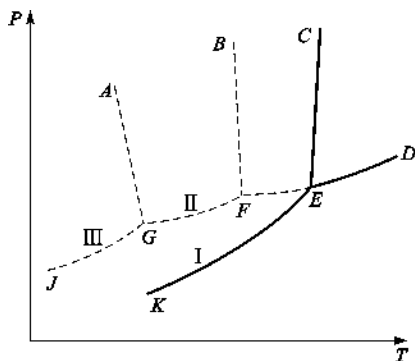


图 6.142

6.7 在 CaO-SiO_2 系统与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中 SiO_2 的液相线都很陡,为什么在硅砖中可掺入约 2% 的 CaO 作矿化剂而不会降低硅砖的耐火度,但在硅砖中却要严格防止原料中混入 Al_2O_3 ,否则会使硅砖耐火度大大下降?

6.8 加热粘土矿物高岭石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)至 600°C 时,高岭石分解为水蒸气和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$,继续加热到 1595°C 时会发生什么变化?在这温度下长时间保温达到平衡,系统的相组成如何?当系统生成 40% 液相时,应达到什么温度?在什么温度下该粘土完全熔融?

6.9 分析含碳量 0.2wt%、0.6wt%、1.0wt% 的 Fe-C 合金从液态平衡冷却至室温的转变过程,用冷却曲线和组织示意图说明各阶段的组织,并分别计算室温下的相组成物和组织组成物的相对含量。

6.10 分析含碳量 3.5wt%、4.5wt% 的 Fe-C 合金从液态平衡冷却至室温的结晶过程,画出冷却曲线和组织变化示意图,并分别计算室温下的相组成物和组织组成物的相对含量。

6.11 计算含碳量 3wt% 的 Fe-C 合金室温下莱氏体的相对含量,组织中珠光体的相对含量,组织中共析渗碳体的相对含量。

6.12 利用 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图说明 Fe-C 合金的成分、组织和性能之间的关系。

6.13 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 合金中的一次渗碳体、二次渗碳体、三次渗碳体、共晶渗碳体、共析渗碳体的主要区别是什么?根据 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图计算二次渗碳体及三次渗碳体的最大百分含量。

6.14 莱氏体与低温莱氏体(变态莱氏体)的主要区别是什么?低温莱氏体的共晶渗碳体和共析渗碳体的含量各为多少?

6.15 Fe-C 相图和 $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$ 相图的主要区别是什么?分析说明灰口铸铁的石墨化过程。

6.16 钢、白口铸铁、灰口铸铁三者的成分组织和性能有什么不同?

6.17 图 6.143 是最简单的三元系统投影图,图中等温线从高温到低温的次序是 $t_6 > t_5 > t_4 > t_3 > t_2 > t_1$,根据此投影图回答:

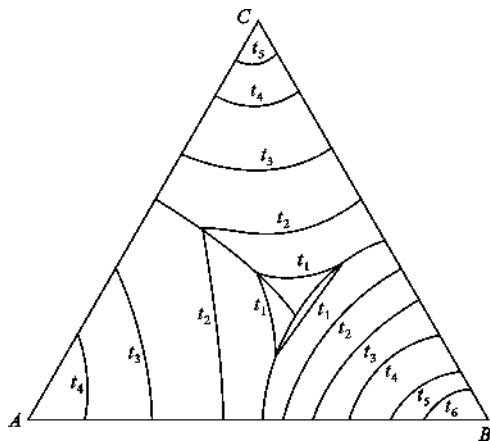


图 6.143

- (1) 三个组分 A、B、C 熔点的高低次序是怎样排列的。
- (2) 各液相面下降的陡势如何?哪一个最陡?哪一个最平坦?
- (3) 指出组成为 65%A、15%B、20%C 的系统的相组成点,此系统在什么温度下开始结晶?结晶过程怎样?(表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段中发生的变化过程。)
- (4) 计算第一次析晶过程析出晶相的百分数是多少?第二次析晶过程结束时,系统的相组成如何?结晶结束时系统的相组成又如何?

6.18 图 6.144 为生成 2 个一致熔融二元化合物的三元系统,据图回答下列问题:

- (1) 可将其划分为几个简单的三元系统?
- (2) 标出图中各边界及相区界线上温度下降方向。

(3) 判断各无变量点的性质,并将它们的平衡特征式子表示出来。

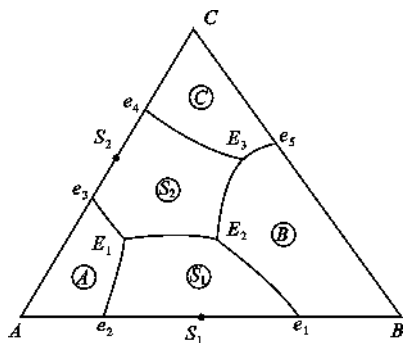


图 6.144

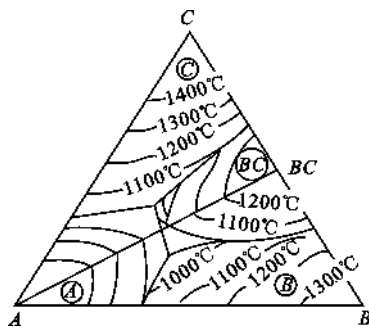


图 6.145

6.19 图 6.145 是生成一致熔融二元化合物(BC)的三元系统投影图。设有组成为 A35%、B35%、C30% 的熔体,试确定其在图中的位置。冷却时该熔体在何温度下开始析出晶体?

6.20 根据图 6.146 回答下列问题:

- (1) 说明化合物 S_1 、 S_2 的性质;
- (2) 在图中划分三元系统并用箭头指示出各界线的温度下降方向及性质;
- (3) 指出各无变点的性质并写出各点的平衡关系;
- (4) 写出 1、3 组成的熔体的冷却结晶过程(表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段系统中发生的变化过程),并总结判断结晶产物和结晶过程结束点的规律;
- (5) 计算熔体 1 结晶结束时各相百分含量,若在第三次结晶过程开始前将其急冷却(这时液相凝固成为玻璃相),各相的百分含量又如何?(用线段表示即可)
- (6) 加热组成 2 的三元混合物将于哪一点温度开始出现液相?在该温度下生成的最大液相量是多少?在什么温度下完全熔融?写出它的加热过程。

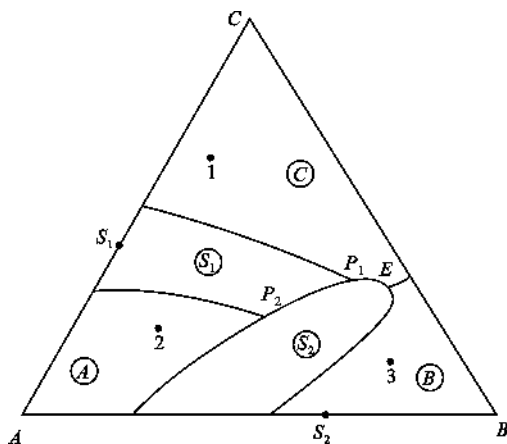


图 6.146

6.21 根据图 6.147 回答下列问题:

- (1) 说明化合物 S 的熔融性质,并分析相图中各界线上温度变化的方向以及界线和无变量点的性质;
- (2) 组成点为 1、2、3 及 4 各熔体的冷却结晶过程;
- (3) 分别将组成为 5 和组成为 6 的物系,在平衡的条件下加热到完全熔融,说明其固液相组成的变化途径。

6.22 根据图 6.148 回答下列问题:

- (1) 用箭头标出各界线的温度下降方向及性质;
- (2) 指出各无变量点的性质,并写出其平衡关系;
- (3) 写出熔体 M 的结晶过程,说明液相离开 R 点的原因;
- (4) 画出 AB、BC 二元系统相图。

6.23 比较各种三元无变量点(低共熔点,双升点,双降点,过渡点和多晶转变点)的特点。写出它们的相平衡关系。

6.24 对本教材中的 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统和 $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图划分副三角形。

6.25 参看 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统相图,回答下列问题:

- (1) 组成为 66%CaO、26%SiO₂、8%Al₂O₃,即书中 3 点的水泥配料将于什么温度开始出现液相?这时生

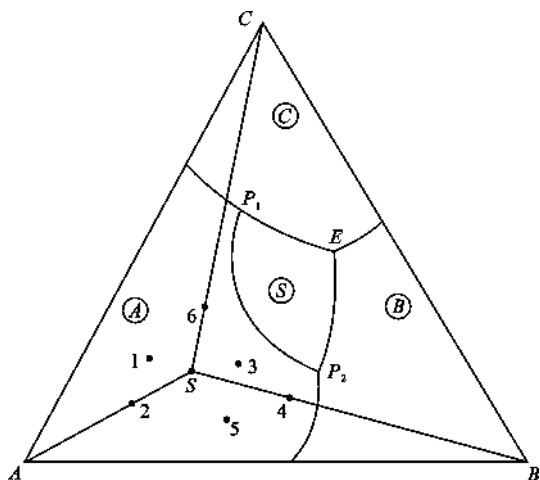


图 6.147

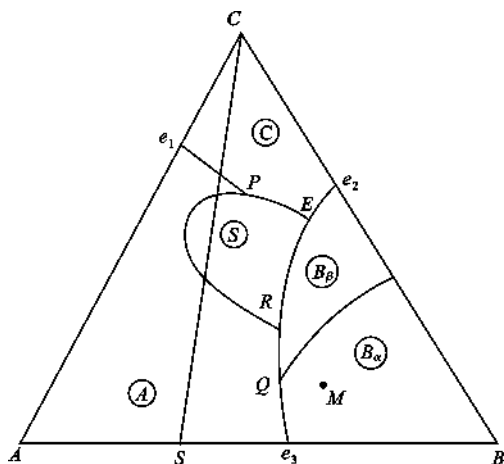


图 6.148

成的最大液相量是多少(根据详 6 图 $\text{CaO-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_4$ 部分系统计算)。

(2) 为了得到较高的 C_3S 含量,题(1)组成的水泥烧成后急冷好,还是缓冷让其充分结晶好?

(3) 欲得到题(1)组成的水泥,若只用高岭土和石灰石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 CaCO_3)配料,能否得到该水泥的组成点?为什么?若不能,需要加入何种原料?并计算出所需各种原料的百分含量。

6.26 根据 $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ 系统相图回答:

(1) 组成为 13% Na_2O , 13% CaO , 74% SiO_2 玻璃配合料将于什么温度熔化? 在什么温度完全熔融?

(2) 上面组成的玻璃,当加热到 1050℃、1000℃、900℃、800℃时,可能会析出什么晶体?

(3) NC_3S_6 晶体加热时是否会不一致熔化? 分解出什么晶体,熔化温度如何?

6.27 在陶瓷生产中一般出现 35% 液相就足以使瓷坯玻化,而当液相达到 45% 时,将使瓷坯变形,成为过烧。根据教材中的相图 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统具体计算含 10% 偏高岭石、90% 偏滑石的配料的烧成温度范围。

6.28 计算含 50% 高岭石, 30% 长石, 20% 石英的一个瓷器配方在 1250℃ 烧成达到平衡时的相组成及各相的相对量。

6.29 根据教材中的相图 $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统,如果要使瓷器中仅含有 40% 莫来石晶相及 60% 的玻璃相,原料中应含 K_2O 多少? 若仅从长石中获得, K_2O 原料中长石的配比应是多少?

6.30 高铝水泥的配料通常选择在 CA 相区范围内,生产时常烧至熔融后冷却制得,高铝水泥主要矿物为 CA,而 C_2AS 没有水硬性,因此希望水泥中不含 C_2AS 。这样在 CA 相区内应取什么范围的配料才好,为什么(注意生产时不可能完全平衡,可能会出现独立结晶过程)?

7 基本动力学过程——扩散

本章提要

扩散是物质内质点运动的基本方式,当温度高于绝对零度时,任何物系内的质点都在做热运动。当物质内有梯度(化学位、浓度、应力梯度等)存在时,由于热运动而触发(导致)的质点定向迁移即所谓的扩散。因此,扩散是一种传质过程,宏观上表现出物质的定向迁移。在气体和液体中,物质的传递方式除扩散外还可以通过对流等方式进行;在固体中,扩散往往是物质传递的惟一方式。扩散的本质是质点的无规则运动。晶体中缺陷的产生与复合就是一种宏观上无质点定向迁移的无序扩散。在日常生活和科学实验中遇到的大气污染、液体渗漏、半导体掺杂等现象,就是有梯度存在情况下,气体在气体介质、液体在固体介质中以及气体(或固体)在固体介质中的定向迁移即扩散过程。由此可见,扩散现象是普遍存在的。

固体中发生的许多变化过程都与扩散密切相关。例如,金属的真空熔炼,金属高温下的蠕变以及金属的腐蚀、氧化等过程,无机非金属材料制备与强化,高分子材料的加工与改性等都是通过原子的扩散进行的,并受到扩散过程的控制。通过扩散的研究可以对上述过程进行定量或半定量的计算以及理论分析。此外,材料的高温动力学过程——相变、固相反应、烧结等进行的速度与进程亦取决于扩散进行的快慢,并且,材料的很多性质,如导热性、导电性等亦直接取决于电子等微观粒子或载流子在外场——温度场或电场作用下的迁移行为。因此,研究扩散现象及扩散动力学规律,不仅可以从理论上了解和分析固体的结构、原子的结合状态以及固态相变的机理,而且可以对材料制备、加工及应用中的许多动力学过程进行有效控制,具有重要的理论及实际意义。

本章主要介绍固态扩散的宏观规律及其动力学、扩散的微观机制及扩散系数,通过宏观-微观-宏观的渐进循环,认识扩散现象及本质,总结出影响扩散的微观、宏观因素,内在、外在因素,最终达到对基本动力学过程——扩散的控制与有效利用。

7.1 扩散动力学方程——菲克定律

7.1.1 菲克第一定律

7.1.1.1 菲克第一定律宏观表达式

1858年,菲克(Fick)参照傅里叶(Fourier)于1822年建立的导热方程,得出描述物质从高浓度区向低浓度区迁移的定量公式。

假设有一单相固溶体,横截面积为 A ,浓度 C 不均匀,如图7.1所示,在 Δt 时间内,沿 x 轴

方向通过 x 处截面所迁移的物质的量 Δm 与处 x 的浓度梯度 $\frac{\Delta C}{\Delta x}$ 成正比:

$$\Delta m \propto \frac{\Delta C}{\Delta x} A \Delta t$$

即

$$\frac{dm}{A dt} = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

根据上式引入扩散通量概念,则有:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7.1)$$

式(7.1)即菲克第一定律。式中 J 称为扩散通量,它是单位时间内通过垂直于 x 轴的单位面积的原子数量,常用单位是 $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; $\frac{\partial C}{\partial x}$ 是同一时刻沿 x 轴的浓度梯度; D 是比例系数,称为扩散系数,它表示单位浓度梯度下的扩散通量,单位为 cm^2/s 或 m^2/s ;负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反,见图 7.2。

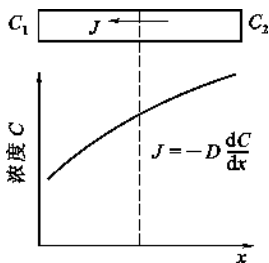


图 7.2 溶质原子流动的方向与浓度降低的方向相一致

7.1.1.2 菲克第一定律微观表达式

一维扩散的微观模型如图 7.3 所示,设任选的参考平面 1、平面 2 上扩散原子面密度分别为 n_1 和 n_2 ,若 $n_1 = n_2$,则无净扩散流。由于晶体中的质点始终处于不停的振动状态,当振幅大到一定程度时,就会从一个相对平衡位置跃迁到另一个相对平衡位置。假定原子在平衡位置的振动周期为 τ ,则一个原子单位时间内离开相对平衡位置跃迁次数的平均值,即跃迁频率 Γ 为

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \quad (7.2)$$

根据统计规律,质点向各个方向跃迁的几率是相等的,那么,在三维直角坐标系中,向任一坐标轴方向跃迁的几率为 $\frac{1}{3}\Gamma$ 。由于每个坐标轴有正、负两个方向,所以向给定坐标轴正向跃迁的几率是 $\frac{1}{6}\Gamma$ 。设由平面 1 向平面 2 跃迁的原子通量为 J_{12} ,由平面 2 向平面 1 跃迁的原子通量为 J_{21}

$$J_{12} = \frac{1}{6} n_1 \Gamma \quad (7.3)$$

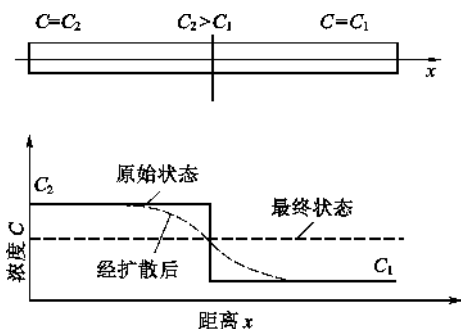


图 7.1 扩散过程中溶质原子的分布

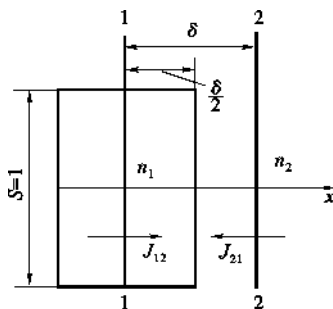


图 7.3 一维扩散的微观模型

$$J_{21} = \frac{1}{6} n_2 \Gamma \quad (7.4)$$

注意到正、反两个方向,则通过平面 1 沿 x 方向的扩散通量为

$$J_1 = J_{12} - J_{21} = \frac{1}{6} \Gamma (n_1 - n_2) \quad (7.5)$$

而浓度可表示为

$$C = \frac{1 \cdot n}{1 \cdot \delta} = \frac{n}{\delta} \quad (7.6)$$

式(7.6)中的 1 表示取代单位面积计算, δ 表示沿扩散方向的跃迁距离(见图 7.3),则由式(7.5)、式(7.6)得

$$J_1 = \frac{1}{6} \Gamma (C_1 - C_2) \delta = -\frac{1}{6} \Gamma (C_2 - C_1) \delta = -\frac{1}{6} \Gamma \delta^2 \frac{dC}{dx} = -D \frac{dC}{dx} \quad (7.7)$$

式(7.7)即菲克第一定律的微观表达式,其中

$$D = \frac{1}{6} \Gamma \delta^2 \quad (7.8)$$

式(7.8)反映了扩散系数与晶体结构微观参量之间的关系,是扩散系数的微观表达式。三维情况下,对于各向同性材料(D 相同),则

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_x + \mathbf{J}_y + \mathbf{J}_z = -D \left(\mathbf{i} \frac{\partial C}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial C}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -D \nabla \cdot C \quad (7.9)$$

式中 $\nabla = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z}$ 为梯度算符。

对于各向异性材料,扩散系数 D 为二阶张量,这时,

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\frac{\partial C}{\partial x} \\ -\frac{\partial C}{\partial y} \\ -\frac{\partial C}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

对于菲克第一定律,有以下三点值得注意:

(1) 式(7.1)是唯象的关系式,其中并不涉及扩散系统内部原子运动的微观过程。

(2) 扩散系数反映了扩散系统的特性,并不仅仅取决于某一种组元的特性。

(3) 式(7.1)不仅适用于扩散系统的任何位置,而且适用于扩散过程的任一时刻。其中,

J 、 D 、 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 可以是常量,也可以是变量,即式(7.1)既可适用于稳态扩散,也可适用于非稳态扩

散。稳态扩散的特征是空间任意一点的浓度不随时间变化,扩散通量不随位置变化,即 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial J}{\partial x} = 0$ 。非稳态扩散的特征是空间任意一点的浓度随时间变化,扩散通量随位置变化,即

$\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$, $\frac{\partial J}{\partial x} \neq 0$ 。在特殊的情况下,当 $\frac{\partial C}{\partial x} = 0$ 时, $J = 0$ 这表明在均匀体系中,尽管原子迁移的微

观过程仍在进行,但通过指定截面的正、反向通量相等,所以没有原子的净通量。

7.1.2 菲克第二定律

当扩散处于非稳态,即各点的浓度随时间而改变时,利用式(7.1)不容易求出 $C(x, t)$ 。但通常的扩散过程大都是非稳态扩散,为便于求出 $C(x, t)$,菲克从物质的平衡关系着手,建立了第二个微分方程式。

7.1.2.1 一维扩散

如图 7.4 所示,在扩散方向上取体积元 $A\Delta x$, J_x 和 $J_{x+\Delta x}$ 分别表示流入体积元及流出体积元的扩散通量,则在 Δt 时间内,体积元中扩散物质的积累量为

$$\Delta m = (J_x A - J_{x+\Delta x} A) \Delta t$$

则有

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

当 $\Delta x, \Delta t > 0$ 时,有 $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$

将式(7.1)代入上式得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (7.11)$$

如果扩散系数 D 与浓度无关,则式(7.11)可写成

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7.12)$$

一般称式(7.11)、式(7.12)为菲克第二定律。

7.1.2.2 三维扩散

对于三维的空间扩散,针对具体问题可选择方便的坐标系,根据采用的坐标系不同,菲克第二定律有下述几种不同的形式。

(1) 直角坐标系中

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (7.13)$$

当扩散系数与浓度无关,即与空间位置无关时,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (7.14)$$

或简记为:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (7.15)$$

式中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 为 Laplace 算符。

(2) 柱坐标系中

通过坐标变换 $\begin{cases} x = r \cos \theta \\ y = r \sin \theta \end{cases}$, 体积元各边为 $dr, r d\theta, dz$, 则有:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(r D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right\} \quad (7.16)$$

对柱对称扩散,且 D 与浓度无关时有

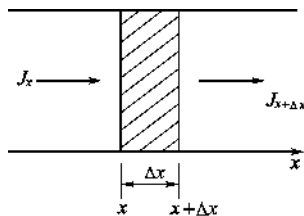


图 7.4 扩散流通过微小体积的情况

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (7.17)$$

(3) 球坐标系中

通过坐标变换 $\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi \\ y = r \sin \theta \sin \varphi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$, 体积元各边为 $dr, r d\theta, r \sin \theta d\varphi$, 则有:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\theta}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} \right\} \quad (7.18)$$

对球对称扩散, 且与浓度无关时有:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (7.19)$$

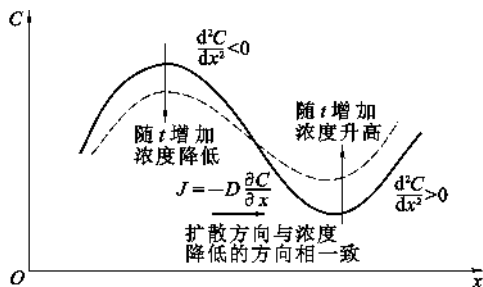


图 7.5 菲克第一、第二定律的关系

从形式上看, 菲克第二定律表示, 在扩散过程中某点浓度随时间的变化率与浓度分布曲线在该点的二阶导数成正比。如图 7.5 所示, 若曲线在该点的二阶导数 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 大于 0, 即曲线为凹形, 则该点的浓度会随时间的增加而增加, 即 $\frac{\partial C}{\partial t} > 0$; 若曲线在该点的二阶导数 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 小于 0, 即曲线为凸形, 则该点的浓度会随时间的增加而降低, 即 $\frac{\partial C}{\partial t} < 0$ 。而菲克第一定

律表示扩散方向与浓度降低的方向相一致。从上述意义讲菲克第一、第二定律本质上是一个定律, 均表明扩散的结果总是使不均匀体系均匀化, 由非平衡逐渐达到平衡。

7.2 菲克定律的应用

在扩散系统中, 若对于任一体积元, 在任一时刻流入的物质质量与流出的物质质量相等, 即任一点的浓度不随时间而变化, $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, 则称这种状态为稳态扩散。

通常工程中要解决的涉及扩散的实际问题有两类: 其一是求解通过某一曲面(如平面、柱面、球面等)的通量 J , 以解决单位时间通过该面的物质流量 $\frac{dm}{dt} = AJ$; 其二是求解浓度分布 $C(x, t)$, 以解决材料的组分及显微结构控制, 为此需要分别求解菲克第一定律及菲克第二定律。

7.2.1 稳态扩散及其应用

7.2.1.1 一维稳态扩散

考虑氢通过金属膜的扩散。如图 7.6 所示, 金属膜的厚度为 δ , 取 x 轴垂直于膜面。考虑金属膜两边供气与抽气同时进行, 一面保持高而恒定的压力 p_2 , 另一面保持低而恒定的压力 p_1 。扩散一定时间以后, 金属膜中建立起稳定的浓度分布。

氢的扩散包括氢气吸附于金属膜表面, 氢分子分解为原子、离子, 以及氢离子在金属膜中

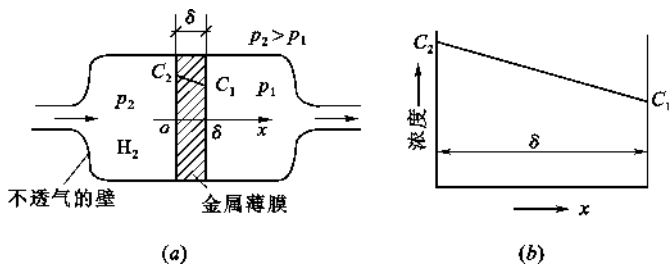


图 7.6 氢对金属膜的一维稳态扩散

的扩散等过程。

达到稳态扩散时的边界条件：

$$\begin{cases} C|_{x=0} = C_2 \\ C|_{x=\delta} = C_1 \end{cases}$$

C_1 、 C_2 可由热解反应 $\text{H}_2 \longrightarrow \text{H} + \text{H}$ 的平衡常数 K 确定, 根据 K 的定义:

$$K = \frac{\text{产物活度积}}{\text{反应物活度积}}$$

设氢原子的浓度为 C , 则

$$K = \frac{C \cdot C}{p} = \frac{C^2}{p}$$

即

$$C = \sqrt{Kp} = S\sqrt{p} \quad (7.20)$$

式(7.20)中 S 为西佛特(Sievert)定律常数, 其物理意义是, 当空间压力 $p=1\text{MPa}$ 时金属表面的溶解浓度。式(7.20)表明, 金属表面气体的溶解浓度与空间压力的 2 次方根成正比。因此, 边界条件为:

$$\begin{cases} C|_{x=0} = S\sqrt{p_2} \\ C|_{x=\delta} = S\sqrt{p_1} \end{cases} \quad (7.21)$$

根据稳定扩散条件, 有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0$$

所以

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \text{const} = a$$

积分得

$$C = ax + b \quad (7.22)$$

式(7.22)表明金属膜中氢原子的浓度为直线分布, 其中积分常数 a 、 b 由边界条件式(7.21)确定

$$\begin{cases} a = \frac{C_1 - C_2}{\delta} = \frac{S}{\delta} (\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) \\ b = C_2 = S\sqrt{p_2} \end{cases}$$

将常数 a 、 b 值代入式(7.22)得

$$C(x) = \frac{S}{\delta}(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2})x + S\sqrt{p_2} \quad (7.23)$$

单位时间透过面积为 A 的金属膜的氢气量

$$\frac{dm}{dt} = JA = -DA \frac{dC}{dx} = -DAa = -DA \frac{S}{\delta}(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) \quad (7.24)$$

由式(7.24)可知,在本例所示一维扩散的情况下,只要保持 p_1 、 p_2 恒定,膜中任意点的浓度就会保持不变,而且通过任何截面的流量 $\frac{dm}{dt}$ 、通量 J 均为相等的常数。

引入金属的透气率 P 表示单位厚度金属在单位压差(以 MPa 为单位)下、单位面积透过的气体流量:

$$P = DS \quad (7.25)$$

式中 D ——扩散系数;

S ——气体在金属中的溶解度,则有:

$$J = -\frac{P}{\delta}(\sqrt{p_1} - \sqrt{p_2}) \quad (7.26)$$

在实际应用中,为了减少氢气的渗漏现象,多采用球形容器、选用氢的扩散系数及溶解度较小的金属,以及尽量增加容器壁厚等。

【例 7.1】 设有以直径为 3cm 的厚壁管道,被厚度为 0.001cm 的铁膜片隔开,在膜片的一边,每 1cm^3 中含有 5×10^{19} 个 N 原子,该气体不断地通过管道。在膜片另一边的气体中,每 1cm^3 中含有 1×10^{18} 个 N 原子。如果氮在铁中的扩散系数是 $4 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$,试计算 700°C 时通过铁膜片的氮原子总数。

【解】 首先根据菲克定律计算扩散通量:

$$\begin{aligned} J &= -D \frac{\Delta c}{\Delta x} = -4 \times 10^{-7} \times \frac{1 \times 10^{18} - 5 \times 10^{19}}{0.001} \\ &= 1.96 \times 10^{16} \text{ 个 N 原子 } / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

再计算流量:

$$\begin{aligned} \text{总原子数 } / \text{s} &= JA = J \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) = 1.96 \times 10^{16} \times \frac{3.14 \times 3^2}{4} \\ &= 1.39 \times 10^{17} \text{ 个原子 } / \text{s} \end{aligned}$$

【点评】 这是扩散动力学方程的一个典型应用——求解扩散流量的问题。此结果表明,如果膜片的高氮原子一侧不是连续地补充气体,则氮原子很快就会渗透殆尽。此问题对高压储气罐的气体渗漏问题有所帮助。

7.2.1.2 柱对称稳态扩散

史密斯(Smith)利用柱对称稳态扩散测定了碳在 γ 铁中的扩散系数。将长度为 L 、半径为 r 的薄壁铁管在 1000°C 退火,管内及管外分别通以压力保持恒定的渗碳及脱碳气氛,当时间足够长,管壁内各点的碳浓度不再随时间而变,即 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ 时,单位时间内通过管壁的碳量 $\frac{m}{t}$ 为常数,其中 m 是 t 时间内流入或流出管壁的碳量,按照通量的定义:

$$J = \frac{m}{2\pi r L t} \quad (7.27)$$

由菲克第一定律式(7.1)有:

$$\frac{m}{2r\pi Lt} = -D \frac{dC}{dr}$$

或

$$m = -D(2\pi Lt) \frac{dC}{d\ln r} \quad (7.28)$$

式中 m 、 L 、 t 以及碳沿管壁的径向分布都可以测量, D 可以由 C 对 $\ln r$ 图的斜率确定(见图 7.7)。

从图 7.7 还可以引出一个重要的概念: 由于 m/t 为常数, 如果 D 不随浓度而变, 则 $\frac{dC}{d\ln r}$ 也应是常数, C 对 $\ln r$ 作图应当是一条直线。但实验指出, 在浓度高的区域, $\frac{dC}{d\ln r}$ 小, D 大; 而浓度低的区域, $\frac{dC}{d\ln r}$ 大, D 小。由图 7.7 算出, 在 1000°C , 碳在 γ 铁中的扩散系数为: 当碳的质量分数为 0.15% 时, $D = 2.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; 当质量分数为 1.4% 时, $D = 7.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。可见 D 是浓度的函数, 只有当浓度很小时或浓度差很小时, D 才近似为常数。

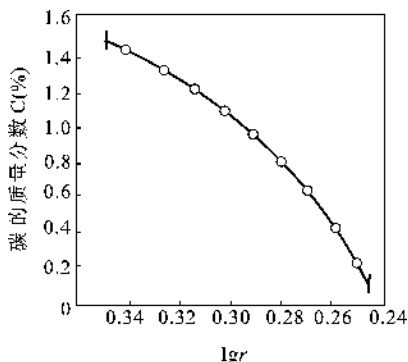


图 7.7 在 1000°C 碳通过薄壁铁管的稳态扩散中, 碳的浓度分布

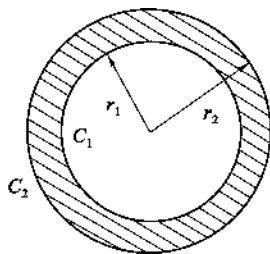


图 7.8 球壳中可实现球对称稳态扩散

7.2.1.3 球对称稳态扩散

如图 7.8 所示, 有内径为 r_1 、外径为 r_2 的球壳, 若分别维持内表面、外表面的浓度 C_1 、 C_2 保持不变, 则可实现球对称稳态扩散。

边界条件

$$\begin{cases} C|_{r=r_1} = C_1 \\ C|_{r=r_2} = C_2 \end{cases}$$

由稳态扩散, 并利用式(7.19)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0$$

得

$$r^2 \frac{\partial C}{\partial r} = \text{const} = a$$

解得

$$C = -\frac{a}{r} + b \quad (7.29)$$

代入边界条件,确定待定常数 a, b

$$\begin{cases} a = \frac{r_1 r_2 (C_2 - C_1)}{r_2 - r_1} \\ b = \frac{C_2 r_2 - C_1 r_1}{r_2 - r_1} \end{cases}$$

求得浓度分布

$$C(r) = -\frac{r_1 r_2 (C_2 - C_1)}{r(r_2 - r_1)} + \frac{C_2 r_2 - C_1 r_1}{r_2 - r_1} \quad (7.30)$$

在实际中,往往要求出单位时间内通过球壳的扩散量 $\frac{dm}{dt}$, 并利用 $r^2 \frac{\partial C}{\partial r} = a$ 的关系

$$\frac{dm}{dt} = JA = -D \frac{dC}{dr} \cdot 4\pi r^2 = -4\pi Da = -4\pi D r_1 r_2 \frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1} \quad (7.31)$$

而不同球面上的扩散通量

$$J = \frac{dm}{A dt} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm}{dt} = -D \frac{r_1 r_2}{r^2} \frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1} \quad (7.32)$$

可见,对球对称稳态扩散来说,在不同的球面上, $\frac{dm}{dt}$ 相同,但 J 并不相同。

上述球对称稳态扩散的分析方法对处理固态相变过程中球形晶核的生长速率是很重要的。

如图 7.9 中的二元相图所示,成分为 C_0 的单相固溶体 α 从高温冷却,进入双相区并在 T_0 保温。此时会在过饱和固溶体 α' 中析出成分为 $C_{\beta\alpha}$ 的 β 相,与之平衡的 α 相成分为 $C_{\alpha\beta}$ 。在晶核生长初期,设 β 相晶核半径为 r_1 ,母相在半径为 r_2 的球体中成分由 C_0 逐渐降为 $C_{\alpha\beta}$,随着时间由 t_0, t_1, t_2 变化,浓度分布曲线逐渐变化,相变过程中各相成分分布如图 7.10 所示。

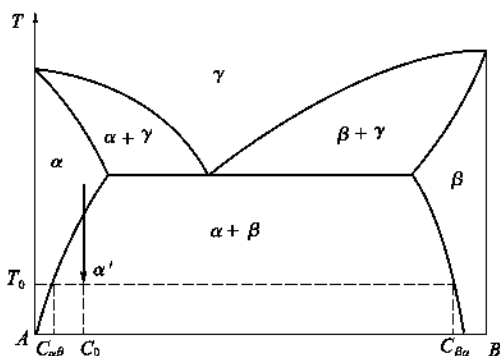


图 7.9 过饱和固溶体的析出

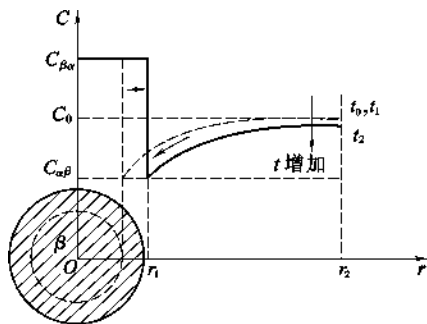


图 7.10 球形晶核的生长过程

一般说来,这种相变速度较慢,而且涉及的范围较广,因此可将晶核生长过程当作准稳态扩散处理,即在晶核生长初期任何时刻,浓度分布曲线保持不变。由球对称稳态扩散的分析结果式(7.31),并利用 $r_1 \ll r_2$,即新相晶核很小、扩散范围很大的条件。应特别注意分析的对象是内径为 r_1 、外径为 r_2 的球壳,由扩散通过球壳的流量 $\frac{dm}{dt}$,其负值即为新相晶核的生长速率。

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot 4\pi \cdot r_1 r_2 \frac{C_2 - C_1}{r_2 - r_1} \approx -D \cdot 4\pi \cdot r_1^2 \frac{C_2 - C_1}{r_1}$$

$$= -D \cdot 4\pi \cdot r_1^2 \frac{C_0 - C_{a\beta}}{r_1} \quad (7.33)$$

应注意式(7.33)与菲克第一定律的区别,因为式中的 $\frac{C_0 - C_{a\beta}}{r_1}$ 并不是浓度梯度。

7.2.2 非稳态扩散

非稳态扩散方程的解,只能根据所讨论的初始条件和边界条件而定,过程的条件不同方程的解也不同,下面分几种情况加以讨论。

7.2.2.1 一维无穷长物体的扩散

无穷长的意义是相对于扩散区长度而言,若一维扩散物体的长度大于 $4\sqrt{Dt}$,则可按一维无穷长处理。由于固体的扩散系数 D 在 $10^{-2} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 很大的范围内变化,因此这里所说的无穷并不等同于表观无穷长。

设 A 、 B 是两根成分均匀的等截面金属棒,长度符合上述无穷长的要求。 A 的成分是 C_2 , B 的成分是 C_1 。将两根金属棒加压焊上,形成扩散偶。取焊接面为坐标原点,扩散方向沿 x 方向,扩散偶成分随时间的变化如图7.11所示。求解的扩散方程为式(7.12):

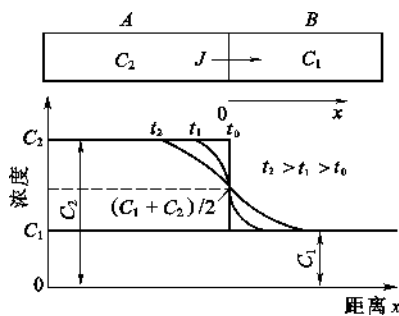


图 7.11 扩散偶成分随时间的变化

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7.34)$$

初始条件 $t=0$ 时

$$C = C_1 (x > 0); \quad C = C_2 (x < 0) \quad (7.35)$$

边界条件 $t \geq 0$ 时

$$C = C_1 (x = \infty); \quad C = C_2 (x = -\infty) \quad (7.36)$$

求解扩散方程的目的在于求出任何时刻的浓度分布 $C(x, t)$ 可采用分离变量法、拉氏变换法,但在式(7.12)、式(7.35)、式(7.36)的特定条件下,采用玻耳兹曼变换更为方便,即令

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (7.37)$$

代入式(7.12)

左边

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\partial C}{\partial \lambda} \cdot \frac{x}{2t^{3/2}} = -\frac{\partial C}{\partial \lambda} \cdot \frac{\lambda}{2t}$$

右边

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2} \cdot \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)^2 + \frac{\partial C}{\partial \lambda} \cdot \frac{\partial^2 \lambda}{\partial x^2} = D \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2} \cdot \frac{1}{t}$$

故式(7.12)变成了一个常微分方程

$$-\lambda \frac{\partial C}{\partial \lambda} = 2D \frac{\partial^2 C}{\partial \lambda^2} \quad (7.38)$$

令 $\frac{\partial C}{\partial \lambda} = u$, 代入式(7.38)得

$$-\frac{\lambda}{2}u = D \frac{du}{d\lambda} \quad (7.39)$$

解得

$$u = a' \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) \quad (7.40)$$

式(7.40)代入到 $\frac{dC}{d\lambda} = u$ 中,有:

$$\frac{dC}{d\lambda} = a' \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right)$$

将上式积分,

$$C = a' \int_0^\lambda \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) d\lambda + b \quad (7.41)$$

再令 $\beta = \frac{\lambda}{(2\sqrt{D})}$, 则式(7.41)可改写为:

$$C = a' \cdot 2\sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + b = a \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + b \quad (7.42)$$

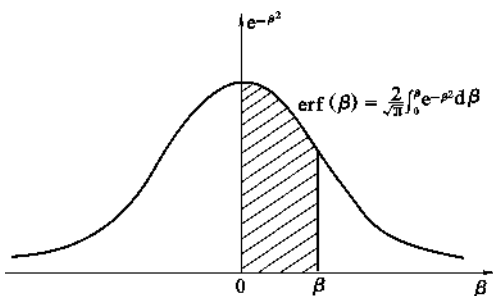


图 7.12 用定积分表示浓度

注意式(7.42)是用定积分,即图 7.12 中斜线所示的面积来表示的,被积函数为高斯函数 $\exp(-\beta^2)$,积分上限为 β 。

根据高斯误差积分:

$$\int_0^{\pm\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = \pm \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (7.43)$$

因为 $\beta = \frac{\lambda}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, 利用边界条件式

(7.36)在 $t \geq 0$ 时,分别有:

$$C = C_1 = a \int_0^{+\infty} e^{-\beta^2} d\beta + b$$

$$C = C_2 = a \int_0^{-\infty} e^{-\beta^2} d\beta + b$$

故

$$C_1 = a \frac{\sqrt{\pi}}{2} + b, \quad C_2 = -a \frac{\sqrt{\pi}}{2} + b$$

求出积分常数 a, b 分别为:

$$a = -\frac{C_2 - C_1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}}, \quad b = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (7.44)$$

将式(7.44)代入式(7.42)有:

$$C = \frac{C_2 + C_1}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta \quad (7.45)$$

式(7.45)中的积分函数称为高斯误差函数,用 $\text{erf}(\beta)$ 表示(见图 7.12),定义为:

$$\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta \quad (7.46)$$

β 值对应的 $\operatorname{erf}(\beta)$ 值列于表 7.1。这样式(7.45)可改写成

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} - \frac{C_2 - C_1}{2} \operatorname{erf}(\beta) \quad (7.47)$$

式(7.47)即为扩散偶在扩散过程中,溶质浓度随 β , 即随 $\operatorname{erf}(\beta)$ 的变化关系式。

表 7.1 误差函数表 $\operatorname{erf}(\beta)$, (β 值由 0~2.7)

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1439	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3684	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5204	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5979
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7864	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8249	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8168
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9755
β	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
$\operatorname{erf}(\beta)$	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.9999

下面针对式(7.47),就几个问题加以讨论。

(1) 式(7.47)的用法

① 给定扩散系统,已知扩散时间 t ,可求出浓度分布曲线 $C(x,t)$ 。具体的方法是,查表求出扩散系数 D ,由 D 、 t 以及确定的 x ,求出 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$,查表 7.1 求出 $\operatorname{erf}(\beta)$,代入式(7.47)求出 $C(x,t)$ 。

② 已知某一时刻 $C(x,t)$ 的曲线,可求出不同浓度下的扩散系数。具体的方法是,由 $C(x,t)$ 计算出 $\operatorname{erf}(\beta)$,查表 7.1 求出 β , t 、 x 已知,利用 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 可求出扩散系数 D 。

(2) 任一时刻 $C(x,t)$ 曲线的特点

① 对于 $x=0$ 的平面,即原始接触面,有 $\beta=0$,即 $\operatorname{erf}(\beta)=0$,因此该平面的浓度 $C_0 = \frac{C_1+C_2}{2}$ 恒定不变;在 $x=\pm\infty$,即边界处浓度,有 $C_\infty=C_1$, $C_{-\infty}=C_2$,即边界处浓度也恒定不变。

② 曲线斜率

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial x} = -\frac{C_2 - C_1}{2} e^{-\beta^2} \cdot \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad (7.48)$$

由式(7.47)、式(7.48)可以看出,浓度曲线关于中心($x=0$, $C = \frac{C_1+C_2}{2}$)是对称的。随着

时间增加, 曲线斜率变小, 当 $t \rightarrow \infty$ 时, 各点浓度都达到 $\frac{C_1 + C_2}{2}$, 实现了均匀化。

(3) 抛物线扩散规律

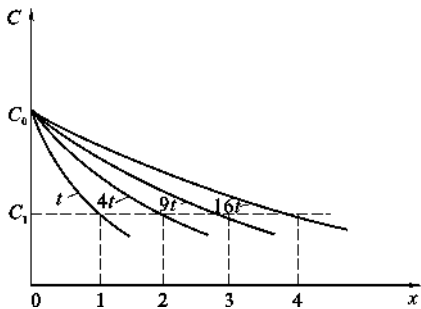


图 7.13 抛物线扩散规律

由图 7.12 及式 (7.47) 可知, 浓度 $C(x, t)$ 与 β 有一一对应的关系, 由于 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, 因此 $C(x, t)$ 与 $\frac{x}{\sqrt{t}}$ 之间也存在一一对应的关系, 设 $K(C)$ 是决定于浓度 C 的常数, 必有

$$x^2 = K(C)t \quad (7.49)$$

式 (7.49) 称为抛物线扩散规律, 其应用范围为不发生相变的扩散。如图 7.13 所示, 若等浓度 C_1 的扩散等距离之比为 1 : 2 : 3 : 4, 则所用的扩散时间之比为 1 : 4 : 9 : 16。

(4) 式 (7.47) 的恒等变形

式 (7.47) 可以写成

$$C = \frac{C_2 + C_1}{2} - \left(\frac{C_2 + C_1}{2} - C_1 \right) \operatorname{erf}(\beta) = C_0 [1 - \operatorname{erf}(\beta)] + C_1 \operatorname{erf}(\beta) \quad (7.50)$$

式中 $C_0 = \frac{C_1 + C_2}{2}$ 。

① 当 $C_1 = 0$ 时 (镀层的扩散, 异种金属的扩散焊), 如图 7.14(a), 有:

$$C = C_0 [1 - \operatorname{erf}(\beta)] \quad (7.51)$$

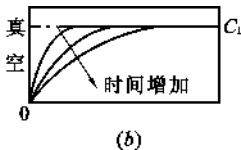
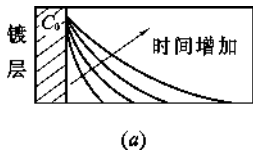


图 7.14 一维无穷长物体扩散的两种特殊情况

(a) 镀层的扩散、异种金属的扩散焊; (b) 真空除气、表面脱碳

② 当 $C_0 = 0$ 时 (除气初期, 真空除气以及板材的表面脱碳等), 如图 7.14(b), 有:

$$C = C_1 \operatorname{erf}(\beta) \quad (7.52)$$

(5) 近似估算

由查表 7.1 可知, 当 $\beta = 0.5$ 时, $\operatorname{erf}(\beta) = 0.5204 \approx 0.5$, 亦即当 $x^2 = Dt$ 时, 根据式 (7.51) 有 $C \approx 0.5C_0$ 。由于扩散, 如果某处的浓度达到初始浓度的一半, 一般称该处发生了显著扩散。关于显著扩散, 利用 $x^2 = Dt$, 给出 x 可求 t , 给出 t 可求 x 。

【例 7.2】 为了使碳在 800°C 时扩散进入钢齿轮表面以下 0.1cm 深度处需要 10h , 试计算在 900°C 时达到同样深度需要多长时间? 已知碳原子在面心立方铁中的扩散活化能为 137522J/mol 。

【解】 碳在两个温度下的分布相同, 所以

$$D_{1073}t_{1073} = D_{1173}t_{1173}$$

$$t_{1173} = \frac{D_{1073} t_{1073}}{D_{1173}} = t_{1073} \frac{\exp\left(-\frac{Q}{1073R}\right)}{\exp\left(-\frac{Q}{1173R}\right)}$$

代入数据得: $t_{1173} = 2.68\text{h}$ 。

7.2.2.2 半无穷长物体的扩散

半无穷长物体扩散的特点是,表面浓度保持恒定,而物体的长度大于 $4\sqrt{Dt}$ 。对于金属表面的渗碳、渗氮处理来说,金属外表面的气体浓度就是该温度下相应气体在金属中的饱和溶解度 C_0 ,它是恒定不变的;而对于真空除气来说,表面浓度为 0,也是恒定不变的。

钢铁渗碳是半无穷长物体扩散的典型实例。例如将工业纯铁在 927°C 进行渗碳处理,假定在渗碳炉内工件表面很快就达到碳的饱和浓度 (1.3%),而后保持不变,同时碳原子不断地向里扩散。这样,渗碳层的厚度、渗碳层中的碳浓度和渗碳时间的关系,便可由式(7.51)求得。

初始条件, $t=0, x>0, C=0$;

边界条件, $t\geq 0, x=\infty, C=0; x=0, C_0=1.3$ 。

927°C 时的碳在铁中扩散系数 $D=1.5\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$, 所以:

$$C = 1.3 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{1.5\times 10^{-7}t}} \right) \right] = 1.3 \left[1 - \operatorname{erf} \left(1.29 \times 10^3 \cdot \frac{x}{\sqrt{t}} \right) \right]$$

渗碳 10h ($3.6\times 10^4\text{s}$) 后渗碳层中的碳分布:

$$C = 1.3 [1 - \operatorname{erf}(6.8x)]$$

在实际生产中,渗碳处理常用于低碳钢,如含碳量为 0.25% 的钢。这时为了计算的方便,可将碳的浓度坐标移到 0.25 为原点,这样就可以采用与工业纯铁同样的计算方法。

7.2.2.3 瞬时平面源

在单位面积的纯金属表面涂上扩散元素组成平面源,然后对接成扩散偶进行扩散。若扩散系数为常数,其扩散方程为式(7.12): $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 。

注意到涂层的厚度为 0,因此方程式(7.12)的初始、边界条件为:

当 $t=0$ 时,

$$C|_{x=0} = \infty, C|_{x\neq 0} = 0$$

当 $t\geq 0$ 时,

$$C|_{x=\pm\infty} = 0 \quad (7.53)$$

由微分知识可知,满足方程式(7.12)及上述初始、边界条件的解具有下述形式

$$C = \frac{a}{t^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.54)$$

式中 a ——待定常数。

可以利用扩散物质的总量 M 来求积分常数 a , 有

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} C dx \quad (7.55)$$

如果浓度分布由式(7.54)表示,并令

$$\frac{x^2}{4Dt} = \beta^2 \quad (7.56)$$

则有 $dx = 2(Dt)^{1/2} d\beta$, 将其代入式(7.55)得

$$M = 2aD^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta^2} d\beta = 2a(\pi D)^{\frac{1}{2}}$$

将上式代入式(7.54)可得

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.57)$$

图 7.15 示出了不同 Dt 值时由式(7.57)确定的浓度分布曲线。

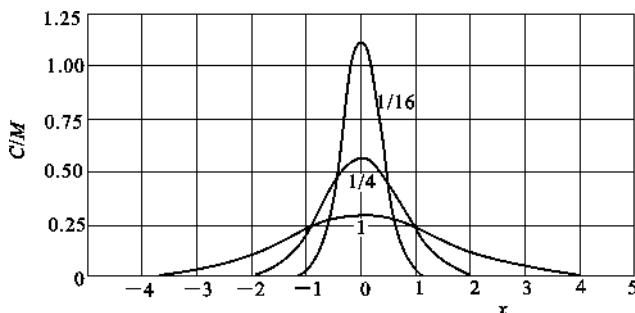


图 7.15 瞬时平面源扩散后的浓度距离曲线, 数字表示不同的 Dt 值

7.2.2.4 有限长物体中的扩散

有限长物体是指其尺度小于扩散区的长度 $4\sqrt{Dt}$, 因而扩散的范围遍及整个物体。例如, 均匀分布于薄板中的物质向外界的扩散, 以及图 7.16 所示, 圆周面封闭, 物质仅沿轴向向外扩散的情况等。利用分离变量法, 可求得式(7.12)的通解为

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin \lambda_n x + B_n \cos \lambda_n x) \exp(-\lambda_n^2 Dt) \quad (7.58)$$



图 7.16 有限长物体中的扩散

(a) 原始试样; (b) 扩散时间后

对于图 7.16 所示的问题, A_n 、 B_n 和 λ_n 可由初始条件和边界条件确定。注意到扩散遍及整个物体及扩散过程中试样的表面浓度保持为 0, 则初始条件为:

当 $t=0$ 时,

$$C = C_0 \quad (0 < x < l) \quad (7.59)$$

边界条件为:

当 $t \geq 0$ 时,

$$C = 0 \quad (x = 0 \text{ 及 } x = l) \quad (7.60)$$

满足式(7.59), 式(7.60)的最终解为

$$C = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{l^2}\right] \quad (7.61)$$

式(7.61)也适用于板材的表面脱碳, 小样品的真空除气等。

注意,用不同的数学方法得到表示同一问题(指扩散初期)的两个浓度分布函数式(7.52)和式(7.61),尽管形式上不同,但它们是一致的。初看起来,似乎多项式计算不如查误差函数表方便,但式(7.61)随时间延长以指数关系衰减,很快收敛。粗略估计三角级数第一项和第二项的极大值的比值 R :

$$R = 3 \exp \frac{8\pi^2 Dt}{l^2} \quad (7.62)$$

当 $l < 4\sqrt{Dt}$, 即 $t \geq \frac{l^2}{16D}$ 时, $R \approx 150$, 也就是说,若只取第一项作为 $C(x, t)$ 的近似解,各点的计算误差不大于 1%。

对于有限长物体的扩散,可以引入平均浓度 \bar{C} 进行估算

$$\bar{C} = \frac{1}{l} \int_0^l C(x, t) dx \quad (7.63)$$

当 $\bar{C} < 0.8C_1$ 时,有:

$$\frac{\bar{C}}{C_0} \approx \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (7.64)$$

式(7.64)中 $\tau = \frac{l^2}{\pi^2 D}$ 称为弛豫时间,相当于电容充放电的时间常数。由式(7.64)可以确定物体中的平均浓度 \bar{C} 和扩散时间 t 的关系。

【例 7.3】 对牌号为 20 钢的钢齿轮进行气体渗碳,渗碳温度为 927°C ,炉内渗碳气氛控制使工件表面含碳量为 0.9wt%,试计算距表面 0.5mm 处含碳量达到 0.4wt% 时所需要的时间。假定碳在 927°C 时的扩散系数为 $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

【解】 渗碳过程中,碳原子由表面向内部的扩散,可以看作是半无限棒的一维扩散问题。解此问题可以应用高斯误差函数来求解,利用式(7.50)可得:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_1} = \operatorname{erf}(\beta) = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (7.65)$$

式中 C_0 ——原为扩散偶的界面浓度,在此问题中相当于齿轮的表面含碳量 0.9wt%;

C_1 ——扩散偶中组元 1 的浓度,现为齿轮的名义含碳量 0.2wt%(20 钢);

C ——距界面 x 的浓度,现为距表面 $x(x = 5.0 \times 10^{-4} \text{ m})$ 处的含碳量,数值为 0.4wt%。

于是:

$$\begin{aligned} \frac{0.90 - 0.40}{0.90 - 0.20} &= \operatorname{erf}\left[\frac{5.0 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1.28 \times 10^{-11} \cdot \sqrt{t}}}\right] \\ \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) &= \operatorname{erf}\left(\frac{69.88}{\sqrt{t}}\right) = 0.7134 \end{aligned}$$

查表 7.1,并用内插法可以求出, $\operatorname{erf}(0.775) = 0.7134$, 即, $\frac{69.88}{\sqrt{t}} = 0.775$, 所以,

$$t = 8567 \text{ s}$$

【点评】 此例题是扩散动力学方程的一个典型应用——求解浓度分布及相关工艺参数确定的问题。如果假定距表面 x 处的含碳量,即 C 为已知,则 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 是确定值,于是 $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 也是一个确定值,即 $x \propto 2\sqrt{Dt}$ 。在温度恒定时, D 是常数,因而渗碳深度与渗碳时间之间为

抛物线关系,即 $x \propto \sqrt{t}$ 。如果被渗的材料是纯金属,或扩散偶的一个组元是纯组元,令 $C_1 = 0$,并假定浓度 $C = \frac{1}{2}C_0$ 为显著扩散位置。则由式(7.50)可得, $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.5$,查表 7.1 得, $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.477 \approx 0.5$,于是, $x \approx \sqrt{Dt}$ 。利用此式可以互求发生显著扩散的距离与时间。

7.3 固体扩散机构与扩散系数

7.3.1 原子随机行走与扩散

抛物线扩散规律揭示了晶体中原子迁移的一个重要特征,如果扩散原子作定向直线运动,

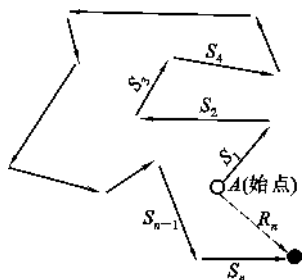


图 7.17 扩散粒子在时间内经几次无序跃迁后的净位移示意图

则 x 应与 t 成正比,这与实验结果不同。大家知道悬浮在液体中的微小质点的布朗运动,它们向任一方向运动的几率相等,质点走过的是曲折的路径,这种运动方式称为随机行走或无序跃迁,如图 7.17 所示。其位移的均方根值与运动时间的平方根成正比。由此可以想象,晶体中原子迁移也是一种随机行走。

晶体中原子运动具有异于液体、气体中原子运动的特点。从统计意义上看,在某一时刻,大部分原子作振动,个别原子作跳动(跃迁);对于一个原子来讲,大部分时间它作振动,某一时刻它发生跳动。晶体中的扩散过程就是原子

在晶体中无规则跳动的结果。亦即只有原子发生从点阵位置到点阵位置的跳动,才会对扩散过程有直接的贡献。

对于大量原子无规则跳动次数非常大的情况下,可用统计方法求出原子无规则跳动与宏观位移的关系,也就是对于一群原子在做了大规模的无规则跳动之后,可以计算出平均扩散距离。

扩散是由热运动引起的物质粒子迁移过程,对于晶体而言,就是原子或缺陷从一个平衡位置到另一个平衡位置跃迁的过程,而且使许多原子进行无数次跃迁的结果。如果原子无序的向任意方向跃迁,并且每次跃迁与前次跃迁无关,则原子经过 n 跃迁后的位移 \mathbf{R}_n 是各次跃迁位移 \mathbf{S}_i 的矢量和,

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \cdots + \mathbf{S}_i + \cdots + \mathbf{S}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i \quad (7.66)$$

为求位移的大小,将上式求点积,

$$\begin{aligned} R_n^2 &= \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_{j+i} \\ &= \sum_{i=1}^n \mathbf{S}_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |\mathbf{S}_j| \cdot |\mathbf{S}_{j+i}| \cdot \cos \theta_{j,j+i} \end{aligned} \quad (7.67)$$

式中 $\theta_{j,j+i}$ ——矢量 \mathbf{S}_j 和 \mathbf{S}_{j+i} 之间的夹角。

由于晶体结构的周期性,且只考虑最邻近的跳跃,则每次跳跃距离相等,即:

$$|\mathbf{S}_i| = S \quad (7.68)$$

又由于晶体结构的对称性以及跳跃的无序性,即有 \mathbf{S}_i 就有一 $-\mathbf{S}_i$, 那么, 式(7.67)中的第二项之值为 0, 则:

$$\overline{R_n^2} = nS^2 \quad (7.69)$$

上式表明, 原子扩散的平均距离 $\overline{R_n}$ (用均方根位移 $\sqrt{\overline{R_n^2}}$ 表示) 与原子跳动次数的平方根成正比, 即:

$$\overline{R_n} = \sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{n} \cdot S \quad (7.70)$$

假设原子的跃迁频率为 Γ , 则 t 秒内跃迁次数 $n = \Gamma t$, 于是,

$$\overline{R_n^2} = nS^2 = \Gamma t S^2 \quad (7.71)$$

式(7.71)的重要性在于, 它建立了扩散过程中宏观量方均位移 $\overline{R_n^2}$ 与微观量原子跃迁频率 Γ 、跃迁距离 S 之间的关系。

无序扩散是不存在外场情况下的扩散, 相应的扩散系数称为无序扩散系数 (D_r), 可用式(7.8)的关系来表示, 其中成功的跃迁频率 Γ 取决于扩散组元的浓度 N_d 、质点可能的跃迁频率 ν 以及质点周围可供跃迁的结点数 A , 即

$$\Gamma = N_d \nu A \quad (7.72)$$

将式(7.72)代入式(7.8)得

$$D_r = \frac{1}{6} N_d \nu A \delta^2 \quad (7.73)$$

对于体心立方结构的空位扩散机制, 如果空位在体心位置, 则 $A=8$, $\delta = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0$, 于是,

$$D_r = \frac{1}{6} N_d \nu A \delta^2 = a_0^2 N_d \nu \quad (7.74)$$

引入晶体结构几何因子 α , 上式改写成一般形式

$$D_r = \alpha a_0^2 N_d \nu \quad (7.75)$$

对于体心立方结构, $\alpha=1$, 其他结构类型可根据扩散机制进行计算。

对于原子扩散, 同样为上述机制, 则原子跃迁到体心空位上的几率只有 $\frac{1}{8}$, 考虑到原子间的相互作用, 原子的自扩散系数 D 与无序扩散系数 D_r 的关系为:

$$D = f D_r \quad (7.76)$$

式中 f ——相关因子, 对于面心立方结构, $f=0.78$ 。

7.3.2 扩散的微观机制

式(7.8)建立了扩散系数与微观量之间的关系。这说明扩散的宏观规律和微观机制之间有着密切的关系。为了深入研究扩散规律, 人们提出了各种不同的扩散机制。在下面的分析中应特别注意每种扩散机制的适用范围及不同特点。

7.3.2.1 易位扩散机制

原子的扩散是通过相邻两原子直接对调位置而进行的, 如图 7.18 所示。

由于原子近似刚性球体, 所以两原子对换位置时, 它们近邻的原子必须后退, 以让出适当的空位, 见图 7.18(b)。当对调完毕时, 这些原子或多或少地恢复到原来的位置, 见图 7.18

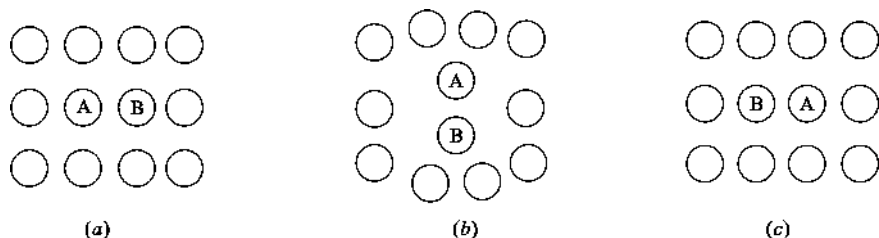


图 7.18 直接换位机制的示意图

(c)。这样的过程势必使交换原子附近的晶格发生强烈的畸变,这对直接换位机制来说是不利的,因此,这种扩散机制实际上可能性不大,更确切地说,到目前为止还没有实验结果证明这种机制的存在。

7.3.2.2 间隙扩散机制

间隙扩散机制适用于间隙型固溶体中间隙原子的扩散。其中,发生间隙扩散的主要(甚至惟一)是间隙原子,阵点上的原子则可以认为是不动的。C、N、H、B、O 等尺寸较小的间隙原子在固溶体中的扩散就是按照从一个间隙位置跃迁到其近邻的另一个间隙位置的方式进行的。

图 7.19(a)为面心立方结构中的八面体间隙中心位置,图 7.19(b)为面心立方结构(100)晶面上的原子排列。图中 1 代表间隙原子的原来位置,2 代表跃迁后的位置。在跃迁时,必须把阵点上的原子 3、4 或这个晶面上上下两侧的相邻阵点原子推开,从而使晶格发生局部的瞬时畸变,这部分应变能就构成间隙原子跃迁的阻力,这也就是间隙原子跃迁时所必须克服的能垒。如图 7.20 所示,间隙原子从位置 1 跃迁到位置 2 必须越过的能垒是 $(G_2 - G_1)$,因此只有那些自由能超过 G_2 的原子才能发生跃迁。

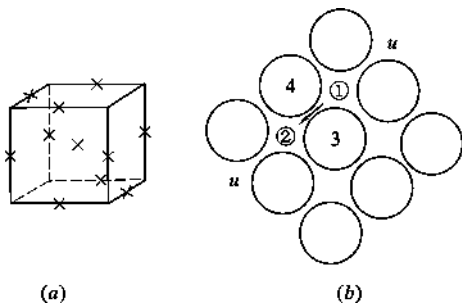


图 7.19 面心立方晶体的八面体间隙(a)及(100)晶面(b)

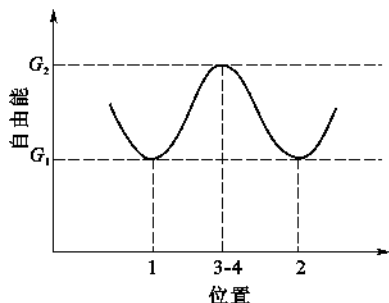


图 7.20 原子的自由能与其位置的关系

7.3.2.3 空位扩散机制

空位扩散机制适用于置换型固溶体的扩散。在置换型固溶体(或纯金属)中,由于原子尺寸相差不太大(或者相等),因此不能进行间隙扩散。

晶体中结点并非完全被原子所占据,存在一定的空位,而且空位的数量随温度的升高而增加,在一定温度下对应着一定的空位浓度。也就是说,在一定温度下存在一定浓度空位的晶体才是稳定的。

图 7.21 表示 FCC 晶体空位机构的扩散,原子从(100)面的位置 3 迁入(010)面的空位 4,这时画影线的 4 个原子必须偏离平衡位置。如果晶体由直径为 d 的原子密堆而成,(111)面上 1、2 原子间的空隙是 $0.73d$ (见图 7.21(b)),显然,直径为 d 的原子通过尺寸为 $0.73d$ 的空隙,需要一定的能量以克服空隙周围原子的阻碍,而扩散原子的通过又会引起空隙周围局部的畸

变。但如果以 $\gamma\text{-Fe}$ 为例,铁原子迁入邻近空位所引起的畸变并不很大,其畸变能和碳原子在 FCC 结构中从一个间隙位置迁移到邻近间隙位置差不多。但实际上,铁比碳的扩散慢得多,这是因为在稀薄的间隙固溶体中,和碳临近的间隙位置基本上是空的;但对铁来说,由于晶体中空位浓度很低,要在其临近出现空位,必须消耗空位形成能。

实验证明,空位机构是 FCC 金属中扩散的主要机构;在 BCC 和 HCP 金属、离子化合物和氧化物中,它也起重要作用。

7.3.2.4 其他类型的扩散机制

对于置换型固溶体,人们还提出了几种其他类型的原子跃迁机制。

20 世纪 50 年代,甄纳(Zener)指出,3 个以上原子呈环形转动、循环交换位置(见图 7.22),即通过所谓环形扩散机制,其畸变能比两个原子的直接换位机制要低得多。

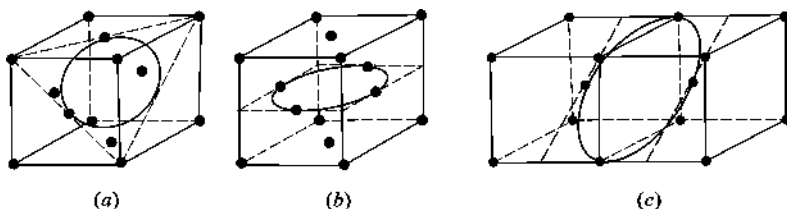


图 7.22 环形扩散机制

(a) 面心 3-原子环; (b) 面心 4-原子环; (c) 体心 4-原子环

如果较大的原子进入间隙位置,例如辐照后形成的缺陷,它的可能运动方式是 1 占据 2 的格点,将 2 推入间隙位置(见图 7.23(a)),这种方式称为填隙子(Interstitialcy)机制或准间隙扩散机制,Ag 在 AgBr 中的扩散就是如此;也可能出现两个原子共享同一格点的情况(见图 7.23(b)),称此为挤列子(Crowdion)机制;进而会形成所谓挤列子迁移机制(见图 7.23(c))。

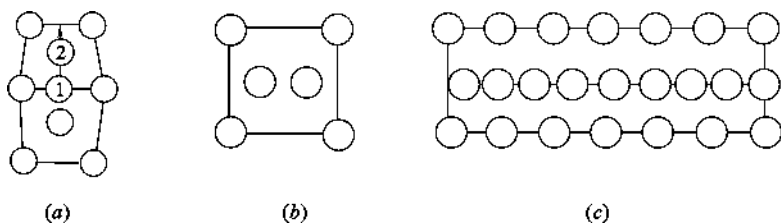


图 7.23 几种不同的扩散机制

(a) 填隙子机制; (b) 挤列子机制; (c) 挤列子迁移机制

应当指出,上述几种机制一般是针对特定的对象,在特定的条件下起作用的,而且往往是作为空位机制、间隙机制的补充。

7.3.3 扩散机构和扩散系数的关系

通过扩散过程的宏观规律和微观机制分析可知,扩散首先是在晶体内部形成缺陷,然后是能量较高的缺陷从一个相对平衡位置迁移到另一个相对平衡位置。因此,根据缺陷化学及绝

对反应速度理论的相关知识就可建立不同扩散机制下的扩散系数。

7.3.3.1 简单氧化物的空位扩散过程

在晶体结构缺陷中已讨论过点缺陷的形成规律以及根据质量作用定律确定其浓度。其中肖特基(Schottky)缺陷的浓度可表示为:

$$N_d = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{RT}\right) \quad (7.77)$$

式中 ΔG_f 、 ΔS_f 、 ΔH_f ——空位形成的自由焓、熵和焓的变化。

根据绝对反应速度理论,在给定温度下,单位时间内晶体中的每个原子成功地越过势垒的跃迁次数,即跃迁频率 ν 为:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.78)$$

将式(7.77)、式(7.78)代入式 $D_r = \alpha a_0^2 N_d \nu$ 得:

$$D_r = \alpha a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.79)$$

或

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (7.80)$$

式中 $D_0 = \alpha a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S^*}{R}\right)$, 称为频率因子;

$Q = \Delta H_f + \Delta H^*$ 称为扩散活化能,其大小等于缺陷形成能和迁移能之和。

7.3.3.2 金属中间隙扩散

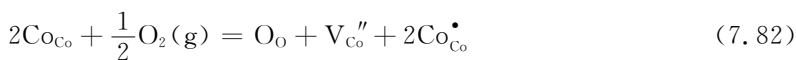
以 O_2 、 N_2 、 H_2 和 C 在金属中的扩散为例,若金属是体心立方结构,具有八面体空隙,则 $Z=2$, $S=\frac{a_0}{2}$, 即 $\alpha=\frac{1}{6}$ 。由于这些气体溶入形成的固溶体非常稀,间隙扩散的原子占有邻近空隙中任一个的机会是均等的,故 $N_d=1$, 则:

$$D_r = \frac{1}{6} a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.81)$$

7.3.3.3 非化学计量化合物中的扩散

(1) 阳离子缺位型氧化物中的正离子空位扩散

过渡金属氧化物中正离子是可变价的,常会形成缺金属型的非计量化合物,其中存在有金属离子空位,如 $Fe_{1-x}O$ 中的铁离子空位可达 5%~15%。以氧化钴为例,其缺陷反应如下:



式中 Co_{Co}^\bullet 表示一个电子空穴存在于该正离子位置,相当于 Co^{3+} 占据 Co^{2+} 位置。式(7.82)相当于氧溶解于 CoO 内,其溶解度是由平衡时的溶液自由焓 ΔG_f 决定的。设 K_0 为平衡常数,而 $[Co_{Co}^\bullet] = 2[V_{Co}'']$ 得:

$$K_0 = \frac{4[V_{Co}']^3}{p_{O_2}^{1/2}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right) \quad (7.83)$$

$$[V_{Co}''] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{O_2}^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3RT}\right) \quad (7.84)$$

则:

$$D_r = \alpha a_0^2 \nu_0 [V_{Co}'] \exp\left(-\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

$$= \alpha a_0^2 \nu_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{O_2}^{1/6} \exp\left(\frac{\Delta S_{V_{Co}'} + \Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{V_{Co}'} + \Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.85)$$

式(7.84)表明, Co 离子的空位扩散系数与氧分压的 $\frac{1}{6}$ 次方成比例。图 7.24 示出了氧分压对 CoO 内的 Co 的示踪扩散系数的实验数据与预计曲线。由图可见, 理论分析与实测结果一致。

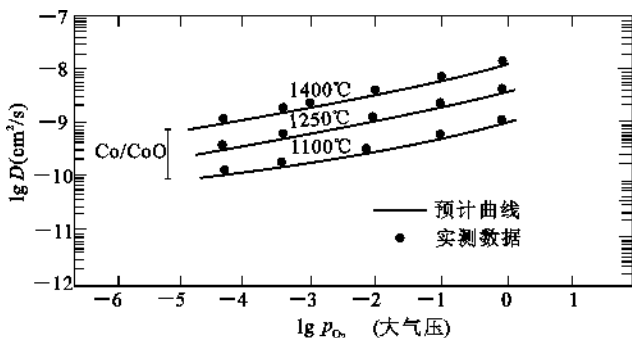
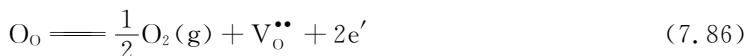


图 7.24 氧分压对 Co 在 CoO 中的示踪扩散系数的影响

(2) 阴离子缺位型氧化物中氧空位扩散

以 ZrO_{2-x} 为例, 其缺陷反应式如下:



则

$$[V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3RT}\right) \quad (7.87)$$

故同样可得出与式(7.85)类似的关系。有时氧离子空位是由杂质决定的, 例如 ZrO_2 添加 CaO 时, $[V_o^{\bullet\bullet}] = [Ca_{Zr}']$, 此时 $[V_o^{\bullet\bullet}]$ 就不与温度和氧分压有关了。则:

$$D_r = \alpha a_0^2 \nu_0 [Ca_{Zr}'] \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (7.88)$$

即活化能 $Q = \Delta H^*$ 。在这条件下的扩散叫杂质或非本征扩散。但随温度升高, 则产生热缺陷, 这时由杂质扩散转变为本征扩散。即 $[V_o^{\bullet\bullet}]$ 与温度和氧分压有关了。可见两种扩散的活化能是不同的, 并在 $\ln D_r \sim \frac{1}{T}$ 曲线上出现转折点。

【例 7.4】 已知 200°C 时铝在铜中的扩散系数为 $2.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$, 在 500°C 时则为 $3.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 试求铝在铜中的扩散活化能。

【解】 根据 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 计算 200°C 和 500°C 时扩散系数的比值

$$\frac{D_{773}}{D_{473}} = \frac{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{8.31 \times 773}\right)}{D_0 \exp\left(-\frac{Q}{8.31 \times 473}\right)} = \frac{3.1 \times 10^{-13}}{2.5 \times 10^{-20}}$$

$$\exp\left[Q\left(\frac{-1}{773} - \frac{-1}{473}\right) \times \frac{1}{8.31}\right] = 1.24 \times 10^7$$

$$Q = 165528 \text{ J/mol}$$

7.3.4 扩散系数的测定

由于扩散过程在材料生产、研究和应用上的重要性,促进了对它的广泛研究。几乎所有测定扩散系数的方法,都是基于研究试样中的扩散物质的浓度分布对于扩散退火时间和温度的依从关系。由于测定浓度可以借助于化学的、物理的和物理化学等不同手段,从而发展了各种不同测定研究方法。利用同位素进行示踪扩散的方法具有灵敏度高、适用性广和方法简单等优点而日益被广泛采用。

示踪扩散方法的原理是在一定尺寸试样的端面涂上放射性同位素薄层,经一定温度下退火处理后,进行分层切片,利用计数器分别测定依序切下的各薄层的同位素放射性强度来确定其浓度分布。

一般认为,示踪原子是均匀地分布在扩散介质中的,因此,每一次切下的试样层其辐射的比放射强度 $I_{(x)}$ 是比例于所求的渗入层的扩散物质浓度。于是可把它作为由无限薄层向半无限物体中作一维扩散的问题处理。也就是说,在这种扩散中,扩散物质的总量是恒定的,所以随着扩散时间的增加,一方面同位素原子自端面向内扩散的深度(x)增加;另一方面涂在端面的同位素浓度不断降低,即端面上浓度和扩散深度同时发生变化。

在这种情况下,边界条件就是同位素的总量 Q 是常数,此时一维菲克第二定律的解为:

$$C_{(x,t)} = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.89)$$

因此经 t 时间退火后,离开涂有放射性同位素薄层的试样端面不同距离切下的试样薄层,其比放射强度 $I_{(x,t)}$ 为:

$$I_{(x,t)} = \frac{K'}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7.90)$$

式中 K' ——常数。

上式两端取对数可以得出, $\ln I_{x,t}$ 与 x^2 呈线性关系,即

$$\ln I_{(x,t)} = A - \frac{x^2}{4Dt} \quad (7.91)$$

依据此直线斜率($\tan\alpha$),即可按下式计算出扩散系数 D

$$D = \frac{1}{4t \tan\alpha} \quad (7.92)$$

如果所用的示踪原子与扩散介质同一组成,则测得的 D 称为示踪扩散系数。当加入的示踪原子量很少(通常如此)时,可以认为扩散是无序的,故该 D 值也相当于自扩散系数。

7.4 扩散系数与浓度的关系——侯野方法

7.4.1 问题引出

前面在处理扩散问题时都是假定 D 为常数,通过解析法求解扩散方程。但实际上,扩散

系数 D 是与浓度 C (从而也与空间坐标) 相关的。菲克第二定律式(7.11):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

式中的 D 不能从括号中提出, 因此不能用普通的解析法求解。俣野(Matano)从实验得出的浓度分布曲线 $C(x)$ 出发, 解决了计算不同浓度下的扩散系数 $D(C)$ 的方法, 一般称这种方法为俣野法。

7.4.2 数学处理

设式(7.11)的定解条件为:

初始条件: $t=0$ 时,

$$\begin{cases} C|_{x>0} = C_1 \\ C|_{x<0} = C_2 \end{cases} \quad (7.93)$$

边界条件: $x=\pm\infty$ 时,

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=\pm\infty} = 0 \quad (7.94)$$

采用 Boltzmann 变换,

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \quad (7.95)$$

使偏微分方程式(7.11)变为常微分方程,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\lambda}{2t} \left(\frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (7.96)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda} \right) \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{d}{t d\lambda} \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (7.97)$$

式(7.95)、式(7.96)代入式(7.11)得:

$$-\frac{\lambda}{2t} \left(\frac{dC}{d\lambda} \right) = \frac{1}{t} \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (7.98)$$

对式(7.97)中的 dC 从 C_1 到 C 积分:

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = \int_{C_1}^C d \left(D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (7.99)$$

注意到浓度分布曲线上的任一点表示同一时刻 $C \sim x$ 的关系, 因此 t 为常数, 可把与 t 相关的因子提到积分号前边, 则式(7.99)变为:

$$-\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{t}} \int_{C_1}^C x dC = \sqrt{t} \int_{C_1}^C d \left(D \frac{dC}{dx} \right)$$

即

$$-\frac{1}{2t} \int_{C_1}^C x dC = \left(D \frac{dC}{dx} \right)_C - \left(D \frac{dC}{dx} \right)_{C=C_1} = \left(D \frac{dC}{dx} \right)_C \quad (7.100)$$

注意边界条件式(7.94)为:

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{C=C_1} = 0 \quad (7.101)$$

所以

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dC} \right)_C \int_{C_1}^C x dC \quad (7.102)$$

式(7.102)即扩散系数 D 与浓度 C 之间的关系式。式中 $\left(\frac{dx}{dC} \right)_C$ 是 $C \sim x$ 曲线上浓度为 C 处斜率的倒数; $\int_{C_1}^C x dC$ 为从 C_1 到 C 的积分。

下面再分析一下式(7.102), 由于扩散系数 D 与浓度 C 有关, 在扩散过程中浓度分布曲线往往不会保持式(7.47)、式(7.48)所示的中心对称关系。可以进行坐标变换 $x \rightarrow x'$, 使

$$\int_{C_1}^{C_2} x' dC = 0 \quad (7.103)$$

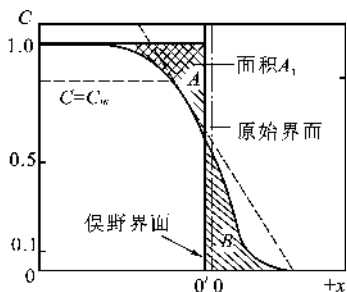


图 7.25 根据浓度分布曲线求不同浓度下的扩散系数

因为 $\left. \frac{dC}{dx} \right|_{C=C_2} = 0$, 所以由式(7.102)可知式(7.103)所定的条件是必要的。从几何上看, 这样变换坐标的目的, 是要使 $x'=0$ 的平面把图 7.25 中画有影线的面积划分为面积相等的两部分 A 和 B , $x'=0$ 所决定的平面就是伪野面。很明显, 只有当扩散体系的体积不变时, 伪野面才与原始焊接面重合。

经式(7.103)坐标变换后, 式(7.102)变为

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx'}{dC} \right)_C \int_{C_1}^C x' dC \quad (7.104)$$

伪野法根据式(7.104)求浓度 $C=C_m$ 时的扩散系数 $D(C)$ 值的方法如下:

① 试样经 t 时间扩散后, 根据实验结果画出浓度分布曲线;

② 用作图法找出伪野面, 即使图 7.25 中的面积 $A=B$;

③ 求积分 $\int_{C_1}^C x' dC$ 值, 因为 $\int_{C_1}^{C_2} x' dC = \int_{C_1}^C x' dC + \int_C^{C_2} x' dC = 0$, 所以 $\int_{C_1}^C x' dC = -\int_C^{C_2} x' dC$, 即

图 7.25 中的面积 $B - (A - A_1) = A_1$, $\left(\frac{dx'}{dC} \right)_C$ 为 $C \sim x$ 曲线在浓度 C 处的斜率的倒数。时间已知, 则式(7.104)右边各项均可求得, 即可求出该浓度下的扩散系数 $D(C)$ 。

经过一次退火, 可以获得该温度下对应于不同浓度的一系列扩散系数 $D(C)$ 。

伪野面的重要物理意义是, 物质流经此平面进行扩散, 扩散流入的量与扩散流出的量正好相等。

7.5 多元系统的扩散

实际接触到的系统多数是多元系统, 在多元系统往往存在着几种离子同时进行的扩散。根据扩散的定义, 由于各种离子的浓度梯度或化学位梯度不同, 其扩散系数也各不相同。用菲克定律描述多元系统的扩散问题时, 其形式和符号的含义也会有所变化。菲克定律中的扩散系数 D 反映了扩散系统的特性, 并不仅仅取决于某一种组元的特性。例如, CoO 和 NiO 在高温相互作用时, Co^{2+} 会扩散到 NiO 晶格中, 同时 Ni^{2+} 也会扩散到 CoO 晶格中, 这是一个二元系统的扩散问题。如果按简单的菲克定律求解它们的扩散通量 J , 则公式中的扩散系数就不

能采用 Co^{2+} 或 Ni^{2+} 的自扩散系数。因为这时扩散是在氧基质中由两种离子同时进行的,严格说是处在化学位梯度条件下进行的。按菲克定律应有 $J_{\text{Co}^{2+}} = \tilde{D} \frac{dC_{\text{Co}^{2+}}}{dx}$; $J_{\text{Ni}^{2+}} = \tilde{D} \frac{dC_{\text{Ni}^{2+}}}{dx}$ 。式中 \tilde{D} 是存在化学位梯度时的扩散系数,称为相互扩散系数(或有效扩散系数、化学互扩散系数、综合扩散系数等),可用热力学方法求出。下面分别介绍多元系统的分扩散系数和互扩散系数。

7.5.1 能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)公式

设 μ_1, μ_2 分别表示多元系统中距离为 δx 的任意两点 1 和 2 的化学位。设 $\mu_1 > \mu_2$, 这时 1mol i 组元从 1 点扩散到 2 点时系统自由焓的变化可写成如下级数:

$$\Delta G = \mu_1 - \mu_2 = \frac{\partial \mu}{\partial x} \delta x + \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2} \frac{\delta x^2}{2!} + \dots \quad (7.105)$$

在一级近似条件下可仅取第一项。 $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ 是力的单位,也称化学位梯度,故作用在 i 组元的 1 个粒子上的扩散推动力 f_i 以及在 f_i 作用下的粒子平均迁移速度 v_i 分别为:

$$f_i = -\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (7.106)$$

$$v_i = -\frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

或

$$B_i = \frac{v_i}{\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}} \quad (7.107)$$

式中 B_i ——在单位作用力($f_i=1$)作用下的平均迁移速度,称为绝对迁移率;

N ——阿佛加德罗常数;

μ_i ——第 i 组元的化学位。

若 i 组元的粒子浓度为 C_i , 则扩散通量 J_i 为

$$J_i = -C_i \frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (7.108)$$

因为化学位是温度、压力以及外部参量(如电场、应力场等)的函数。对于等温、等压下的理想溶液系统则有:

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln a_i \quad (7.109)$$

式中 μ_{i0} —— i 组元折合到 1mol 纯物质的自由焓;

a_i —— i 组元的活度。

因为活度系数 $\gamma_i = \frac{a_i}{C_i}$, 代入式(7.108)得:

$$\begin{aligned} J_i &= -C_i \frac{B_i}{N} RT \frac{\partial}{\partial x} \ln a_i = -C_i \frac{B_i}{N} RT \frac{\partial}{\partial x} (\ln \gamma_i + \ln C_i) \\ &= -B_i k T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} \end{aligned} \quad (7.110)$$

与菲克第一定律($J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$)比较得:

$$D_i = B_i k T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (7.111)$$

其中括号部分称为扩散系数的热力学因子。对于理想溶液或纯组分, $\gamma_i = 1$, 热力学因子亦等于 1。则

$$D_i = D_i^* = B_i k T \quad (7.112)$$

对于非理想溶液,

$$D_i = D_i^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (7.113)$$

其中 D_i 和 D_i^* 分别是 i 组元在多元系统中的分扩散系数和自扩散系数。此式(7.113)也称能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)公式。它表明扩散系数直接与原子迁移度 B_i 成比例的。

在多元系数中扩散的特点是各组元有自己的分扩散系数, 并服从能斯特-爱因斯坦公式。对于二元系统可有:

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= D_1^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} \right) \\ D_2 &= D_2^* \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (7.114)$$

根据溶液热力学中的吉布斯-杜海姆方程可得:

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln C_1} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln C_2} \quad (7.115)$$

则

$$\frac{D_1}{D_1^*} = \frac{D_2}{D_2^*} \quad (7.116)$$

可见在多元系统中, 分扩散系数的差异只取决于自扩散系数的差异。

7.5.2 克肯达尔(Kirkendall)效应

过去人们认为, 在置换型固溶体中, 原子扩散的过程是通过溶剂与溶质原子直接换位进行的。假如是这样, 原始扩散界面将不会发生移动, 两个组元扩散速度也应该尽相等, 但是, 通过对面心立方和一些体心立方晶格的二元及多元合金进行研究之后, 发现在这些合金系中不存在这种换位机制。

能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)公式从理论上证明多元系统中各粒子具有各自的分扩散系数, 随后的克肯达尔效应则从实验上证实了 N-E 公式的正确性。

7.5.2.1 克肯达尔(Kirkendall)效应

斯密吉斯加斯(Smigeiskas)和克肯达尔用实验证明了互扩散过程中组元的扩散系数不同及置换型扩散的空位机制。1947年, 他们进行了如图 7.26 所示的实验。在长方形的 α 黄铜(Cu+30%Zn)棒上敷上很细的钼丝作为标记, 再在黄铜上镀铜, 将钼丝包裹在黄铜与铜中间。这种布置有下述特点: 黄铜与铜构成扩散偶; 高熔点金属钼丝仅仅作作为标志物, 在整个过程中并不参与扩散; 黄铜的熔点比铜的熔点低; 扩散组元为铜和锌, 二者构成置换型固溶体。

上述试样在 785℃ 保温, 使锌和铜发生互扩散, 相对钼丝来说, 显然锌向外铜向内扩散。

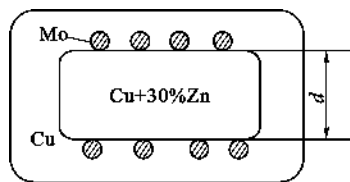


图 7.26 克肯达尔实验

实验发现,1天之后两层钼丝均向内移动了0.015mm,56天之后移动0.124mm。这种位移量随时间的变化数据列于表7.2。

表 7.2 保温时间和钼丝的位移

保温时间(d)	0	1	3	6	13	28	56
钼丝的位移(mm)	0	0.015	0.025	0.036	0.056	0.092	0.124
钼丝间距离缩短(mm)	0	0.030	0.050	0.072	0.112	0.184	0.248

如果铜、锌的扩散系数相等,相对钼丝进行等原子的交换,由于锌的原子尺寸大于铜,扩散后外围的铜点阵常数增大,而内部的黄铜点阵常数缩小,这两个效应都会使钼丝向内移。但是,如果点阵常数的变化是钼丝移动的唯一原因,那么移动的距离只应该有观察值的十分之一左右。实验结果只能说明,扩散过程中锌的扩散流要比铜的扩散流大得多,这个大小的差别是钼丝内移的主要原因。而且还发现标志面移动的距离与时间的平方根成正比,见图7.27。后来发现,这种现象在合金系统以及一些氧化物系统普遍存在,因而被称为克肯达尔效应。即由于多元系统中各组元扩散速率不同而引起的扩散偶原始界面向扩散速率快的一侧移动的现象称为克肯达尔效应(Kirkendall Effect)。在扩散过程中,标志物总是向着含低熔点组元较多的一侧移动。相对而言,低熔点组元扩散快,高熔点组元扩散慢。正是这种不等量的原子交换造成了克肯达尔效应。

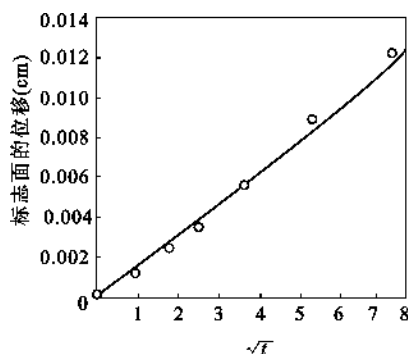


图 7.27 由于克肯达尔效应引起的标志面的位移

7.5.2.2 克肯达尔效应的理论和实际意义

克肯达尔效应揭示了扩散宏观规律与微观机制的内在联系,具有普遍性,在扩散理论的形成与发展以及生产实践都有十分重要的意义。首先,克肯达尔效应直接否定了置换型固溶体扩散的换位机制,支持了空位机制。在锌铜互扩散中,低熔点组元锌和空位的亲和力大,易换位,这样在扩散过程中从铜中流入到黄铜中的空位就大于从黄铜中流入到铜中的空位数量。即存在一个从铜到黄铜的净空位流,结果势必造成中心区晶体整体收缩,从而造成钼丝内移。另外,克肯达尔效应说明,在扩散系统中每一种组元都有自己的扩散系数,由于 $D_{Zn} > D_{Cu}$, 因此 $J_{Zn} > J_{Cu}$ 。注意,这里所说的 D_{Zn} 、 D_{Cu} 均不同于菲克定律中所用的扩散系数 D 。

克肯达尔效应往往会产生副效应。若晶体收缩完全,原始界面会发生移动;若晶体收缩不完全,在低熔点金属一侧会形成分散的或集中的空位,其总数超过平衡空位浓度,形成孔洞,甚至形成克肯达尔孔,而在高熔点金属一侧的空位浓度将减少至低于平衡空位浓度,从而也改变了晶体的密度。试验中还发现试样的横截面同样发生了变化,例如 Ni-Cu 扩散偶经扩散后,在原始分界面附近铜的横截面由于丧失原子而缩小,在表面形成凹陷,而镍的横截面由于得到原子而膨胀,在表面形成凸起,见图7.28。

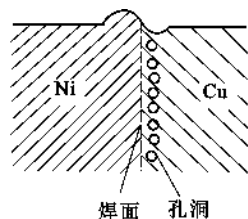


图 7.28 克肯达尔效应的副效应

克肯达尔效应的这些副效应在材料生产和使用中往往产生不利的影响。以电子器件为例,其中包括大量的布线、接点、电极以及各式各样的多层结构,而且要在较高的温度工作相当

长的时间。上述副效应会引起断线、击穿、器件性能劣化甚至使器件完全报废。因此应设法加以控制。在集成电路中,为了给电路提供外部引线,要将金丝与铝焊在一起。在电路工作过程中,铝和金原子穿过界面相互扩散,由于扩散速率不同产生的空位聚集而形成空洞。随着空洞的长大,Au-Al 接头变弱,最终可能失效。接头周围由于出现合金化而变成紫色,这种过早的失效称为紫灾(Purple Plague)。解决紫灾问题的一个办法是将焊好的接头放在氢气中进行处理,氢气溶解于铝中,填充空位,阻止铝原子的自扩散,从而降低铝原子向金中的扩散,避免和延缓克肯达尔效应及紫灾问题。

【例 7.5】 在 1000℃ 时将金和银结合在一起,可形成一个扩散偶。试给出扩散处理 10h 后银合金的浓度分布曲线。

【解题思路】 这是一个互扩散问题。要想确定两种原子同时相互扩散时的浓度分布问题,需要利用菲克第二定律的另一形式的解(式(7.50)的等价形式):

$$\frac{C-C_0}{C_1-C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{7.65}$$

式中 C_1 ——组元 1 中扩散物质 A 的浓度;
 C_0 ——扩散物质 A 在组元 1 和组元 2 中的平均浓度;
 C ——经过时间 t 后在组元 2 中距原界面 x 处扩散物质 A 的浓度(参见图 7.11)。

【解】 金向银中扩散时:

$$\begin{aligned} C_1 &= 100\% \text{Au}, C_0 = 50\% \text{Au} \\ D &= 0.26 \exp\left(-\frac{45500 \times 4.18}{1273R}\right) = 4 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s} \\ \frac{C_{\text{Au}} - 50}{100 - 50} &= \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{4 \times 10^{-9} \times 10 \times 3600}}\right) = \operatorname{erf}(42x) \end{aligned} \tag{7.117}$$

银向金中扩散时:

$$\begin{aligned} C_1 &= 100\% \text{Ag}, C_0 = 50\% \text{Ag} \\ D &= 0.027 \exp\left(-\frac{40200 \times 4.18}{1273R}\right) = 9 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s} \\ \frac{C_{\text{Ag}} - 50}{100 - 50} &= \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{9 \times 10^{-9} \times 10 \times 3600}}\right) = \operatorname{erf}(27.7x) \end{aligned} \tag{7.118}$$

用不同 x 值代入上述各方程中,就可得到表 7.3 的数据。如果金向银方向扩散,即当从接触界面向金方向运动时, x 是正值;如果银向金方向扩散,即当从接触界面向银方向运动时, x 是负值。

表 7.3 式(7.117)和式(7.118)的计算值

金向银中扩散				银向金中扩散			
$x(\text{cm})$	$42x$	$\frac{C-50}{100-50}$	C_{Au}	$x(\text{cm})$	$27.7x$	$\frac{C-50}{100-50}$	C_{Ag}
0.04	1.68	0.98	99	0.04	1.11	0.88	94
0.02	0.84	0.76	88	0.02	0.55	0.56	78
0.01	0.42	0.44	72	0.01	0.28	0.31	65.5
0.005	0.21	0.23	61.5	0.005	0.14	0.16	58

续表 7.3

金向银中扩散				银向金中扩散			
$x(\text{cm})$	$42x$	$\frac{C-50}{100-50}$	C_{Au}	$x(\text{cm})$	$27.7x$	$\frac{C-50}{100-50}$	C_{Ag}
0	0	0	50	0	0	0	50
-0.005	-0.021	-0.23	38.5	-0.005	-0.14	-0.16	42
-0.01	-0.42	-0.44	28	-0.01	-0.28	-0.31	34.5
-0.02	-0.84	-0.76	12	-0.02	-0.55	-0.56	22
-0.04	-1.68	-0.98	1	-0.04	-1.11	-0.88	6

图 7.29 为金和银扩散偶的浓度分布图。由于银的扩散系数较大,故原始接触界面向银侧移动。

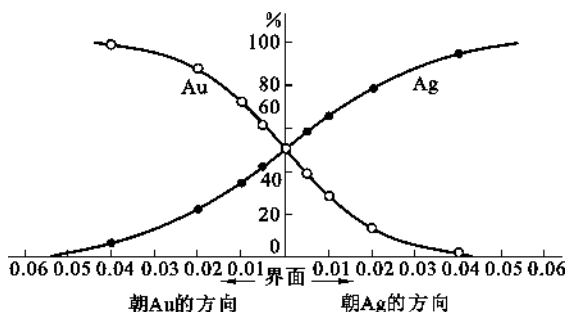


图 7.29 金和银扩散偶的浓度分布图

7.5.3 达肯 (Darken) 方程

达肯 (Darken) 对克肯达尔效应作进一步的研究。他引入了两个平行的坐标系: 一个是固定坐标系 x, y ; 一个是坐落在晶面上和晶面一起运动的动坐标系 x', y' , 见图 7.30。他同时采用了两个扩散系数 D_A 和 D_B , 分别表示组元 A 和 B 的分扩散系数。试验中测得的, 或者说菲克定律中所采用的是综合扩散系数, 常以 \tilde{D} 表示。

在推导 \tilde{D} 、 D_A 、 D_B 关系时, 假设在扩散过程中, 晶格常数不变、晶体中各点的密度不变、横截面的面积不变, 分扩散是相对于动坐标而言的; 总的扩散效果为分扩散和整体收缩效果之和。

相对于动坐标系, A、B 的分扩散通量分别为 J_{A1} 、 J_{B1}

$$J_{A1} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (7.119)$$

$$J_{B1} = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (7.120)$$

由于 $J_{B1} > J_{A1}$, 高熔点一侧有流体静压力, 则各晶面连同动坐标系会沿 x 方向平移, 相对于固定坐标系, 增加了方向相同的两个附加通量 v_{C_A} 和 v_{C_B} 。所以对固定坐标系, 总通量为:

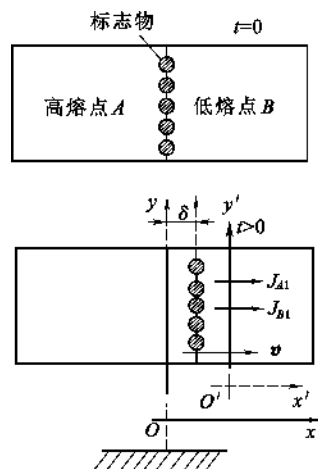


图 7.30 扩散效果为本征扩散和整体收缩效果之和

$$J_A = J_{A1} + vC_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + vC_A = -\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (7.121)$$

$$J_B = J_{B1} + vC_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} + vC_B = -\tilde{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (7.122)$$

式中 v —— x 处晶面的平移速度；

C_A, C_B —— x 处 A 组元和 B 组元的浓度。

式(7.121)、式(7.122)后面等号成立的依据为菲克第一定律。

根据扩散中晶体各点密度不变的条件,有:

$$C_A(x) + C_B(x) = \text{const}$$

所以

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (7.123)$$

为了求出 D_A, D_B, \tilde{D} 三者之间的关系,将式(7.121)、式(7.122)、式(7.123)联立并消去 v 得:

$$(C_A D_B + C_B D_A) \frac{\partial C_A}{\partial x} = \tilde{D} (C_A + C_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$\frac{C_A}{C_A + C_B} D_B + \frac{C_B}{C_A + C_B} D_A = \tilde{D}$$

即

$$N_A D_B + N_B D_A = \tilde{D} \quad (7.124)$$

式中 N_A, N_B —— A, B 组元在合金中的摩尔分数。

由式(7.121)、式(7.122),利用 $J_A = -J_B$,得晶面(亦即克肯达尔标志面)的迁移速度

$$\left. \begin{aligned} v &= (D_B - D_A) \frac{\partial N_B}{\partial x} \\ v &= (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (7.125)$$

式(7.124)、式(7.125)合称为达肯方程。式中 D_A 及 D_B 分别是组元 A 及 B 在浓度梯度下的扩散系数,称为分扩散系数(亦称偏扩散系数); \tilde{D} 为综合扩散系数(亦称化学扩散系数或互扩散系数)。由式(7.124)可知,对 \tilde{D} 影响大的是摩尔分数小的组元。

通过实验可以测量标志物的迁移速度。已知位移量与时间的关系为:

$$l = b\sqrt{t} \quad (7.126)$$

式中 l ——标志物移动距离;

b ——比例常数。

则界面的迁移速度为:

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{d(b\sqrt{t})}{dt} = \frac{l}{2t} \quad (7.127)$$

在一定浓度下,通过实验测定综合扩散系数 \tilde{D} ,标志物移动速度 v ,再根据式(7.124)、式(7.125)可求出分扩散系数 D_A, D_B 。

由式(7.124)可以看出,综合扩散系数 \tilde{D} 不代表一种原子的扩散系数,一般情况下 $\tilde{D} \neq D_A \neq D_B$,只有当样品中组元 A (或 B)很少时,才有 $\tilde{D} \approx D_A$ (或 $\tilde{D} \approx D_B$)。当 $C_A = C_B$ 时, $\tilde{D} =$

$\frac{1}{2}(D_A + D_B)$, 即综合扩散系数为两个分扩散系数的算术平均值。如果 $D_A = D_B$, 则原始界面的移动速度 v 为零。这说明原始界面的移动正是由于两个组元的分扩散系数不等所引起的。对 Cu-30%Zn 和纯铜的扩散偶, 刚开始扩散时, 标志面上 Zn 的摩尔分数 $N_{Zn} = 22.5\%$, 根据达肯的计算结果, 该浓度下 $D_{Cu} = 2.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$; $D_{Zn} = 5.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$; $\frac{D_{Zn}}{D_{Cu}} = 2.3$ 。而当 $N_{Zn} \rightarrow 0$ 时, $\tilde{D} \approx D_{Zn}$, 此时 $D_{Zn} = 0.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 可见浓度由 0 增至 22.5% Zn, D_{Zn} 增加了 17 倍。

下面再讨论一下菲克定律。在菲克定律一节中只讨论了一个通量方程 $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$, 那时隐含着一个假定, 认为二元系统在扩散时两组元反向扩散, 它们的扩散系数是相同的, 虽然有两个方程:

$$\left. \begin{aligned} J_{A1} &= -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ J_{B1} &= -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (7.128)$$

只要研究其中的一个就够了。现在我们的认识深入了一步, 知道 D_A 可以不等于 D_B , 式(7.128)是对动坐标而言, 是描述纯扩散性流动的。人们原先的设想, 对于固定坐标系还是对的, 不过应当把菲克定律理解为:

$$\left. \begin{aligned} J_A &= -\tilde{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ J_B &= -\tilde{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (7.129)$$

这里的通量为纯扩散性流动和整体迁移的总和, \tilde{D} 为系统的综合扩散系数。式(7.129)正是人们经常采用的菲克定律。

对于 CoO 和 NiO 在高温时的相互扩散过程, 由于这两者能形成固溶体 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$, 此过程的实质是 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 在固定的氧离子基质中的扩散。其互扩散系数 $\tilde{D} = (D_{\text{Ni}} N_{\text{Co}} + D_{\text{Co}} N_{\text{Ni}})$, 利用式(7.113)、式(7.114)得:

$$\tilde{D} = (D_{\text{Ni}}^* N_{\text{Co}} + D_{\text{Co}}^* N_{\text{Ni}}) \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\text{Co}}}{d \ln N_{\text{Co}}} \right) \quad (7.130)$$

式中 $N_{\text{Co}}, N_{\text{Ni}}$ —— $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 的摩尔分数;

$D_{\text{Co}}^*, D_{\text{Ni}}^*$ —— $\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 的自扩散系数。

由于此固溶体近似于理想溶液, 故有:

$$\tilde{D} = N_{\text{Co}} D_{\text{Ni}}^* + (1 - N_{\text{Co}}) D_{\text{Co}}^* \quad (7.131)$$

图 7.31(a) 是按式(7.131)计算的 \tilde{D} 值与实测值比较; (b) 是 Co^{60} 和 Ni^{57} 在 $(\text{Co}, \text{Ni})\text{O}$ 晶体中的示踪扩散系数。可以看到, 式(7.131)关系与实测结果是良好一致的, 图 7.32 示出几种特定组成的氧化物的相互扩散系数。

到现在为止, 我们已经接触到 3 个平面:

S_0 —— 原始焊接面, 对于固定的空间坐标系, 在扩散中其位置是不变的;

S_M —— 俟野面, 其物理意义是在扩散过程中, 向两个相反方向流过此面的物质的量相等;

S_I —— 克肯达尔标记面, 可以认为是固定在某一晶面上的动坐标系, 在不等量原子交换

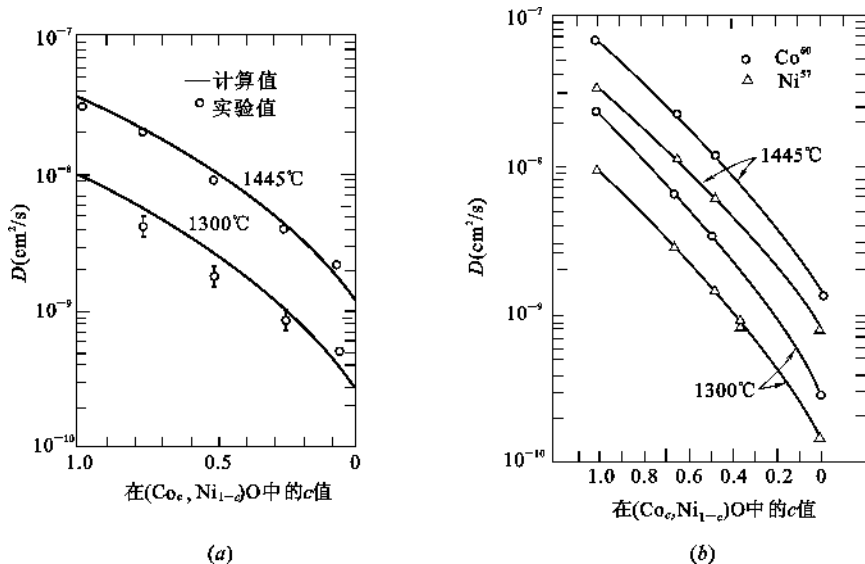


图 7.31 $(\text{Co},\text{Ni})\text{O}$ 晶体中的互扩散

(a) 在 1300°C 和 1445°C 的空气介质中相互扩散系数计算值与实测值比较;

(b) 在 $(\text{Co},\text{Ni})\text{O}$ 晶体中 Co^{60} 、 Ni^{57} 的示踪扩散系数

的扩散中,其运动速度为 v 。

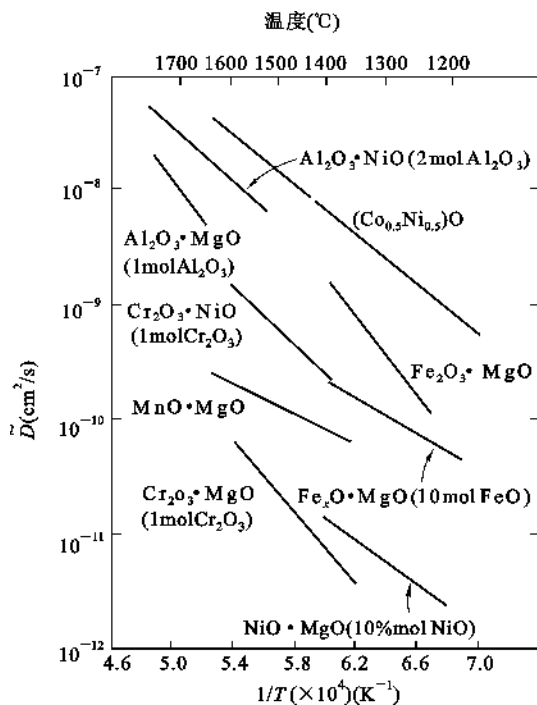


图 7.32 几种特定氧化物的互扩散系数

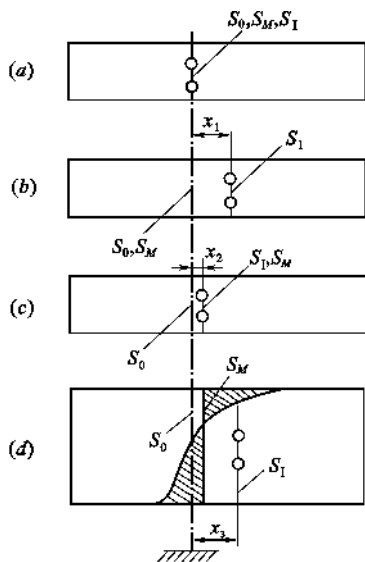


图 7.33 不同条件下, S_0 、 S_M 、 S_1 的位置

在扩散宏观规律的讨论结束之前,总结一下在不同条件下 3 个平面相对位置的变化规律,以建立扩散过程中物质流动的明晰图像,见图 7.33。

(a) $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, 且 $D_A = D_B$, 即浓度不随时间变化, 本征扩散系数相同。由式(7.125), $v = 0$,

动坐标系不动, 所以 $S_0 = S_I$; 对固定坐标系, 由式(7.117)至式(7.123), $J_{A1} = -J_{B1} = J_A = -J_B$, 所以 $S_0 = S_M$ 。

(b) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0, D_A \neq D_B$ 时, 对动坐标系, $J_{A1} \neq -J_{B1}$, 所以 $S_I \neq S_0$; 对固定坐标系, $J_A = -J_B$, 所以 $S_0 = S_M$ 。也就是说, 以标记面为准, $J_{A1} \neq -J_{B1}$, 必然引起整体流动。以 S_0 面为准, Zn 过来得多, 又退回去了一部分, Cu 过去得少, 又补充了一部分。经过这样调整以后, 通过 S_0 面的总通量 $J_A = J_B$, 所以 S_0 面也即侯野面。图中 x_1 是克肯达尔效应引起的。

(c) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$, 且 $D_A = D_B$ 时, 由于等量原子交换也会引起标记移动, x_2 是点阵常数变化引起的, 在这种情况下 $S_M \neq S_0, S_I = S_M$ 。

(d) 当 $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0, D_A \neq D_B$ 时, $S_M \neq S_0 \neq S_I$, 在 Cu-Zn 系中, 如果扩散退火的时间足够长, 实际观察到的就是如此。

7.6 影响扩散系数的因素

扩散是一个基本的动力学过程, 对材料制备、加工中的性能变化及显微结构形成以及材料使用过程中性能衰减起着决定性的作用, 对相应过程的控制, 往往从影响扩散速度的因素入手来控制, 因此, 掌握影响扩散的因素对深入理解扩散理论以及应用扩散理论解决实际问题具有重要意义。

扩散系数是决定扩散速度的重要参量。讨论影响扩散系数因素的基础常基于式(7.80)

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

从数学关系上看, 扩散系数主要决定于温度和活化能, 显含于函数关系中, 其他一些因素则隐含于 D_0 和 Q 中。这些因素可分为外在因素和内在因素两大类。

7.6.1 外在因素

7.6.1.1 温度的影响

在其他条件一定时, 扩散系数 D 与温度 T 的关系都服从式(7.80)所示的指数规律, 即 $\ln D$ 与 $\frac{1}{T}$ 成线性关系, 直线与纵坐标的截距为 $\ln D_0$, 直线的斜率为 $-\frac{Q}{R}$ 。一些离子在各种氧化物中的扩散系数与温度的关系示于图 7.34, 结合式(7.80)可求出相应活化能。但是扩散活化能还受到扩散物质和扩散介质性质以及杂质和温度等的影响。

扩散系数对温度是非常敏感的, 在固相线附近对于置换型固溶体 $D = 10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 间隙型固溶体 $D = 10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; 而在室温时分别为 $10^{-20} \sim 10^{-50} \text{ cm}^2/\text{s}$ 及 $10^{-10} \sim 10^{-30} \text{ cm}^2/\text{s}$ 量级。因此, 实际扩散过程, 特别是置换型固溶体的扩散过程, 只能在高温下进行, 在室温下是很难进行的。表 7.4 列出了一些常见元素不同温度下在铁中的扩散系数 D 。

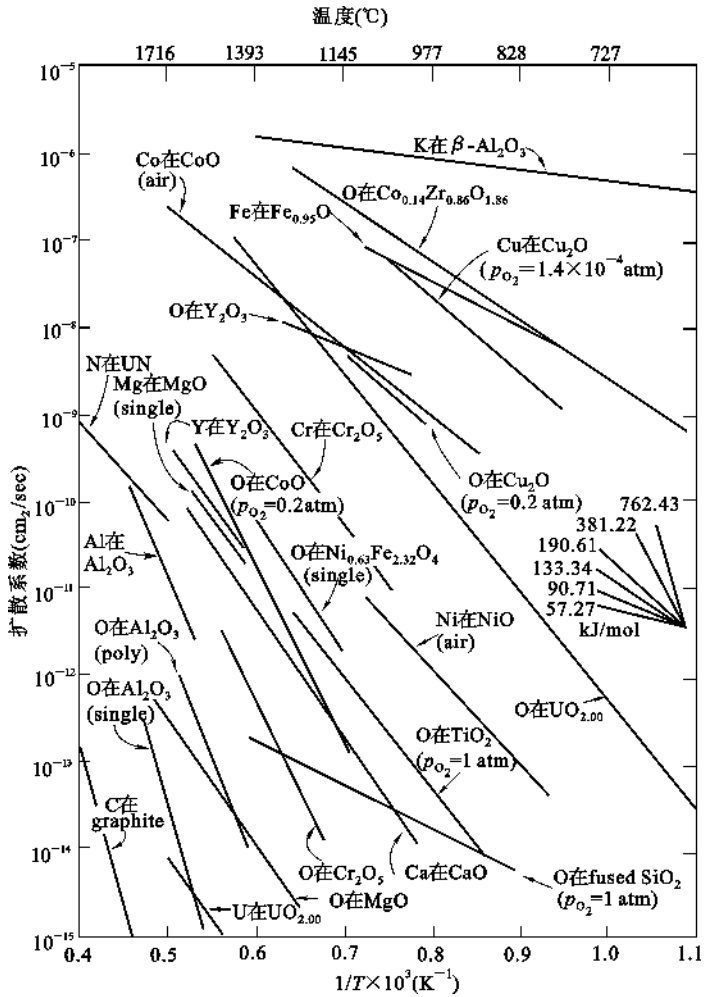


图 7.34 扩散系数与温度的关系

表 7.4 不同温度时的各元素在铁中的扩散系数

扩散元素	扩散温度(℃)	$D \times 10^5$ (cm ² /24h)	扩散元素	扩散温度(℃)	$D \times 10^5$ (cm ² /24h)
C	925	1205	Cr	1150	5.9
	1000	3100		1200	15~70
	1100	8640		1300	190~460
Al	900	33	Mo	1200	20~130
	1150	170	W	1280	3.2
Si	960	65		1330	21
	1150	125	Mn	960	2.6
Ni	1200	0.8		1400	830

7.6.1.2 杂质(第三组元)的影响

当均匀晶体中引入第三组元时,一方面可能导致扩散介质产生晶格畸变,另一方面也可能使扩散粒子附加上键力。前者将使扩散系数增大,后者则使之减小。一般说来凡第三组元能与扩散介质形成化合物的,扩散将减慢,而不形成化合物的,则会因使晶格畸变、活化能降低而

加速扩散。

第三组元对二元合金中的组元扩散的影响是比较复杂的。在碳钢中加入强碳化物形成元素 W、Mo、V 等,会使碳原子在铁中的扩散速率明显变慢;加入能溶入碳化物的合金元素 Mn,则对碳原子扩散没有影响;而非碳化物形成元素 Co 等,加速碳的扩散。在铝镁合金中添加 $W_{Zn}=2.7\%$,使镁在铝中的扩散速率减小了一半。

除影响扩散速率外,第三组元的加入还可能改变扩散组元的化学位,从而影响了扩散方向。有一由 Fe-W_C0.44% 和 Fe-W_C0.48%-W_{Si}4% 组成的扩散偶。在初始阶段;如图 7.35(a) 所示,扩散偶中组元碳没有明显的浓度梯度,然而经过 1050℃ 扩散 13d(天)以后,反而有了如图 7.35(b) 所示的浓度分布,界面的富硅一侧的碳浓度急剧减低,而另一侧碳浓度则急剧升高。这说明发生了碳原子由富硅的一侧向另一侧的上坡扩散。这种现象的出现是由于硅提高了合金中碳的化学位,驱使碳由含硅的一侧向不含硅的一侧迁移,以求达到化学位的平衡。图 7.35(c) 显示出经过一段时间扩散后碳化学位的变化。尽管硅的扩散速率比碳要小得多,在 1050℃ 也要发生扩散。图 7.36 给出 Fe-Si-C 三元相图的一角,图中的 A、B 两点分别表示扩散偶界面两侧等距点在扩散前的成分。随着扩散时间的延续,两点的成分将沿着实线中的箭头所指的方向变化,最终都达到 C 点的成分。

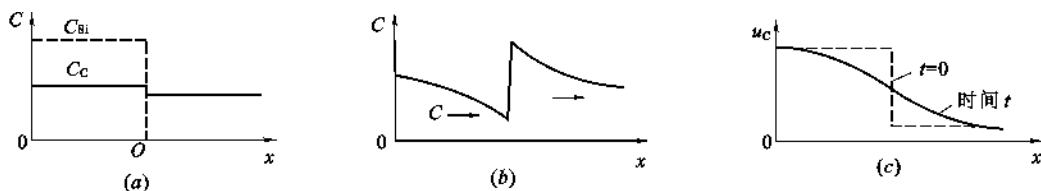


图 7.35 硅对碳在铁中化学位的影响

(a) $t = 0$ 时 Si、C 的浓度分布; (b) 1050℃, 13d 扩散后 C 的浓度分布; (c) C 的化学位变化

7.6.1.3 气氛的影响

气氛的影响与扩散物质和扩散介质的组成以及扩散机构有关,如式(7.85)等所示的氧分压对扩散的影响关系就是一例。

7.6.1.4 固溶体类型的影响

对于形成固溶体系统,则固溶体结构类型对扩散有着显著的影响。间隙型固溶体比置换型固溶体容易扩散,因为间隙扩散机制的扩散激活能小于置换型扩散。间隙型固溶体中间隙原子已位于间隙,而置换型固溶体中溶质原子通过空位机制扩散时,需要首先形成空位,因而激活能高。H、C 和 N 在 α -Fe 中形成间隙固溶体,它们的扩散激活能分别为 8.2kJ/mol、85.4kJ/mol、76.2kJ/mol,而置换型固溶体的扩散激活能大多在 180~340kJ/mol 范围之内,多数的 $Q \approx 250$ kJ/mol。在置换型固溶体中,组元原子间尺寸差别越小,电负性相差越大,亲和力越强,则扩散越困难。表 7.5 给出不同溶质原子在奥氏体中的扩散激活能数据。

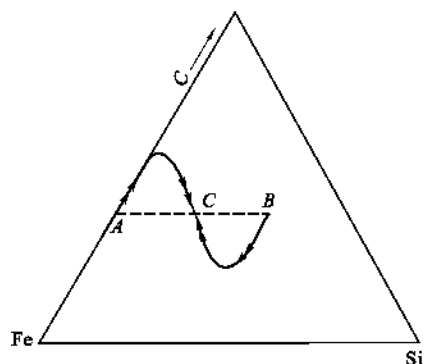


图 7.36 扩散偶界面两侧浓度的变化

表 7.5 溶质原子在奥氏体中的扩散激活能

固溶体类型	置换型						间隙型		
溶质元素	Al	Ni	Mn	Cr	Mo	W	N	C	H
在 γ -Fe 中 Q (kJ/mol)	184	282.5	276	323	247	261.5	146	134	42

7.6.2 内在因素

7.6.2.1 扩散物质性质的影响

一般说来,扩散粒子性质与扩散介质性质间差异越大,扩散系数也越大。这是因为当扩散介质原子附近的应力场发生畸变时,就较易形成空位和降低扩散活化能而有利于扩散。故扩散原子与介质原子间性质差异越大,引起应力场的畸变也愈烈,扩散系数也就愈大。表 7.6 列出若干金属原子在铅中的扩散系数,可以看出当扩散元素与铅所属的周期表第Ⅳ族相隔愈远,活化能愈低。

表 7.6 若干金属在铅中的扩散系数

扩散元素	原子半径(nm)	在铅中的溶解度 极限%(原子比)	扩散元素的熔化 温度(℃)	扩散系数(cm^2/s)
Au	0.144	0.05	1063	4.6×10^{-5}
Ti	0.171	79	303	3.6×10^{-10}
Pb(自扩散)	0.174	100	327	7×10^{-11}
Bi	0.182	35	271	4.4×10^{-10}
Ag	0.144	0.12	960	9.1×10^{-8}
Cd	0.152	1.7	321	2×10^{-9}
Sn	0.158	2.9	232	1.6×10^{-10}
Sb	0.161	3.5	630	6.4×10^{-10}

(1) 原子键力的影响

从扩散的微观机制可以看到,原子迁移到新位置上去时,必须挤开通路上的原子引起局部的点阵畸变,也就是说要部分地破坏原子结合键才能通过。因此,原子键力越强,扩散激活能 Q 值越高。同时也可以预期,反映原子结合能的宏观参量,如熔点 T_m 、熔化潜热 L_m 、升华潜热 L_s 和膨胀系数 α 等与扩散激活能 Q 成正比关系。遵循下面的经验关系:

$$\left. \begin{aligned} Q &= 32T_m \text{ 或 } Q = 40T_m \\ Q &= 16.5L_m \\ Q &= 0.7L_s \\ Q &= 2.4/\alpha \end{aligned} \right\} \tag{7.132}$$

表 7.7 列出了不同晶体结构的纯金属的自扩散常数 D_0 和激活能 Q 的数据。

表 7.7 纯金属的自扩散常数 D_0 和激活能 Q 的数据

类型	金属	T_m (K)	D_0 (cm ² /s)	Q /(kJ/mol)	$\frac{Q}{RT_m}$	DT_m (μm/s)
bcc (碱金属)	Rb	312	0.23	39.4	15.20	5.78
	K	337	0.31	40.8	14.57	14.6
	Na	371	0.242	43.8	14.21	16.4
	Li	454	0.23	55.3	14.66	9.91
	平均	—	0.25 × ÷ 1.15	—	14.66 ± 0.41	10.8 ÷ 1.60
bcc (其他金属)	β-Ti	577	0.40	94.6	19.72	0.108
	Eu	1095	1.00	143.5	15.77	14.2
	Er	1795	4.51	302.4	20.27	0.708
	β-Ti	1933	1.09	251.2	15.64	17.6
	β-Zr	2125	1.34	273.5	15.49	25.2
	Cr	2130	0.20	308.6	17.43	0.536
	V	2163	0.288	309.2	17.20	0.974
	Nb	2741	12.4	439.6	19.30	5.15
	Mo	2890	1.80	460.6	19.18	0.843
	Ta	3269	1.24	413.3	15.21	30.6
	W	3683	42.80	641.0	20.94	3.43
	平均	—	1.60 × ÷ 4.97	—	17.88 ± 2.12	2.85 × ÷ 6.45
fcc	Pb	601	1.37	109.1	21.84	0.0446
	Al	933	1.70	142.0	18.31	1.89
	Ag	1234	0.40	184.6	18.00	0.608
	Au	1336	0.107	176.9	15.93	1.29
	Cu	1356	0.31	200.3	17.78	0.591
	Ni	1726	1.90	279.7	19.50	0.645
	β-Co	1768	0.83	283.4	19.29	0.348
	γ-Fe	1805	0.49	284.1	18.94	0.291
	Pd	1825	0.205	266.3	17.56	0.485
	Th	2023	1.20	319.7	19.02	6.61
	Pt	2046	0.22	278.4	16.37	0.170
	平均	—	0.546 × ÷ 2.63	—	18.41 ± 1.51	0.550 × ÷ 2.79
hcp	Cd _{//c}	594	0.50	109.1	15.4	
	Cd _{⊥c}		1.00	142.0	16.2	
	Zn _{//c}	692	1.30	184.6	15.9	
	Zn _{⊥c}		1.80	176.9	16.7	
	Mg _{//c}	922	10.0	200.3	17.6	
	Mg _{⊥c}		15.0	279.7	17.8	

(2) 晶体结构的影响

晶体结构反映了原子在空间的排列情况,原子排列越紧密,原子间的结合力越强,扩散激活能越高,而扩散系数越小。面心立方点阵比体心立方点阵紧密,铁在面心立方点阵中的自扩散系数 $D_{\gamma\text{-Fe}}$ 与在体心立方点阵的 $D_{\alpha\text{-Fe}}$ 相比,两者在 910℃ 相差了两个数量级, $D_{\gamma\text{-Fe}} \approx 300D_{\alpha\text{-Fe}}$ 。同样,间隙原子碳在体心立方铁中的扩散速率也远大于在面心立方铁中,在同一温度下前者约是后者的 100 倍。形成置换型固溶体的 Cr、Mo、W 等也是在铁素体中扩散速率较

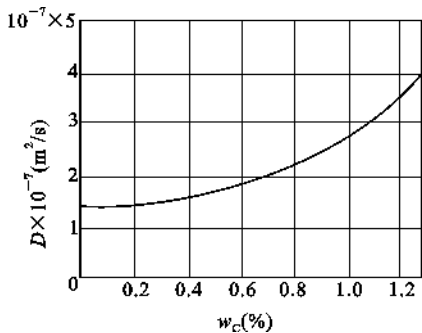


图 7.37 碳在奥氏体中的扩散系数与碳浓度的关系

快。

从表 7.7 的数据可以看出,在对称性高的立方晶系中,没有发现扩散各向异性,而在对称性较低的晶体中,则有明显的扩散各向异性。例如,具有菱方结构的铋,平行与垂直于 c 轴的自扩散系数相差约 1000 倍。

(3) 扩散组元浓度的影响

图 7.37 示出,碳在奥氏体中的扩散系数与碳浓度的关系,可以看出随着碳浓度的增加碳的扩散系数也增加。碳浓度的增加还使铁的自扩散系数增加。图 7.38 给出了 Fe-Ni、Pb-Cu、Cu-Au 合金的液相线和互扩散系数与浓度的关系曲线。图中的曲线表示,若加入的组元使固溶体的熔点降低,则使互扩散系数 \tilde{D} 升高,若使熔点升高,则互扩散系数降低。

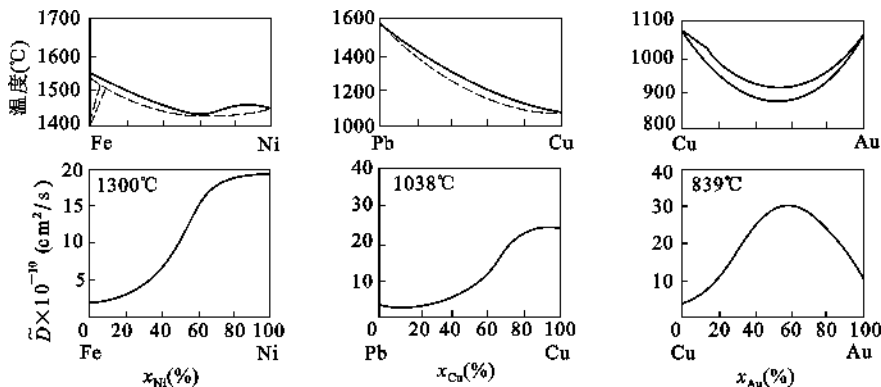


图 7.38 几种合金的相图与互扩散系数

前面曾假定扩散系数不随浓度变化而改变,这是有误差的,只有在稀薄固溶体中,或扩散是在较小的浓度范围内进行时,才可以认为扩散系数是常数。

7.6.2.2 扩散介质结构的影响

通常扩散介质结构愈紧密,扩散愈困难,反之亦然。例如在一定温度下,锌在具有体心立方点阵结构(紧密度较小)的 β -黄铜中的扩散系数大于具有面心立方点阵结构(紧密度较大)的 α -黄铜中的扩散系数。同样,同一物质在晶体中的扩散系数要比在玻璃或熔体中小几个数量级,而同一物质在不同的玻璃中的扩散系数随玻璃密度而变化。如氢原子在石英玻璃中的扩散远比在钠钙玻璃中为大,因为后者比前者结构更为紧密。

【例 7.6】 912℃铁具有同素异构转变,试比较碳在面心立方铁和体心立方铁中扩散系数的大小,并对差别进行解释。已知扩散系数的相关数据为:

$$D_{bcc} = 0.011 \exp\left(-\frac{20900 \times 4.18}{RT}\right) \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

$$D_{fcc} = 0.23 \exp\left(-\frac{32900 \times 4.18}{RT}\right) \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

【解】 912℃时

$$D_{bcc} = 0.011 \exp\left(-\frac{20900 \times 4.18}{8.31 \times 1185}\right) = 1.52 \times 10^{-6} \quad \text{cm}^2/\text{s}$$

$$D_{fcc} = 0.23 \exp\left(-\frac{32900 \times 4.18}{8.31 \times 1185}\right) = 1.91 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

在相同条件下,碳在体心立方铁中的扩散系数比在面心立方铁中的快,主要是因为体心立方结构的堆积因子较面心立方的小。

7.6.2.3 位错、晶界和表面对扩散的影响

以上讨论的都限于原子(或缺陷)通过晶格的扩散或体积扩散。实际上,处于晶体表面、晶界和位错处的原子位能总高于正常晶格上的原子,它们扩散所需的活化能也较小,相应的扩散系数较大。因此晶界、表面和位错往往会成为原子(或缺陷)扩散的快速通道,从而对扩散速度产生重要的影响。

(1) 表面、界面的影响

考虑到沿界面扩散的通量 J 可以用下式表示:

$$J = -Df_e \frac{dC}{dx} \quad (7.132)$$

此处 f_e 是对一个已知扩散机构中,扩散界面占总面积的有效分数。对纯体积扩散 $f_e = 1$ 。如有界面扩散参与,情况就不同了。如图 7.39 所示,表面扩散发生在厚度为 δ 的区域内,其中 $f_e = \frac{2\delta}{r}$ 。因 δ 值通常为 0.5nm

左右,故对 $r = 10^{-2}\text{m}$ 的棒, $f_e = 10^{-7}$ 。尽管在高温时,界面扩散系数较体积扩散系数一般约大 10^4 ,相比之下,通过表面的扩散通量仍只占不大的部分(占 10^{-3} 左右)而可忽略。只有当该试棒或晶粒尺寸小到 $10\mu\text{m}$

以下,表面扩散才和体积扩散具有相同程度或更为重要,在这样小的情况下,弯曲表面引起的额外推动力也将变得重要了。

(2) 位错的影响

位错对扩散的效应,一般仅在温度相当低时才能觉察到。如图 7.39 所示的位错线,其 $f_e = \left(\frac{\delta}{r}\right)^2$ 。若 $r = 10^{-2}\text{m}$,则 $f_e = 10^{-5}$,当位错密度较高如达到 10^7 条,则 $f_e \approx 10^{-8}$ 。所以高温时沿位错线扩散通量是很小的。但位错扩散系数和自扩散系数之比 $\frac{D_d}{D}$ 是随温度降低而增大的。只有当温度较低,位错密度足够大时,位错扩散的贡献才能与体积扩散相比拟而显得重要。

(3) 晶界的影响

晶界扩散现象是更为复杂的。有人用 Ni^{2+} 扩散到 MgO 双晶及其多晶试样,以研究晶界对扩散的影响,发现沿 NiO 晶界法线方向两边晶粒体内渗透的速度,明显地随晶粒尺寸而变化。从图 7.40 可见,晶粒尺寸愈小,渗入的深度和浓度也愈大,说明晶界扩散的影响也随之加剧。

图 7.41 是用富含 O^{18} 的气相与 Al_2O_3 单晶和多晶进行氧扩散的试验结果,它清楚表明晶界使扩散加强。同样发现,对 Fe_2O_3 、 CoO 和 SrTiO_3 沿晶界或位错的氧扩散也有所加强,但对 BeO 、 UO_2 、 Cu_2O 、 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$ 和钇铝石榴子石却没有得到预期的加强作用。反之, UO_2 、

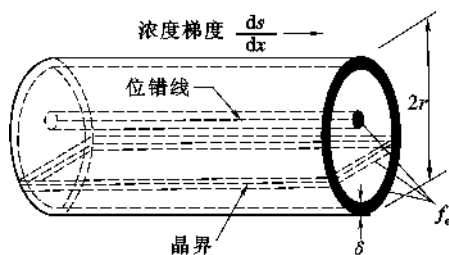


图 7.39 在晶体表面、晶界和位错线扩散时,有效扩散面积示意图

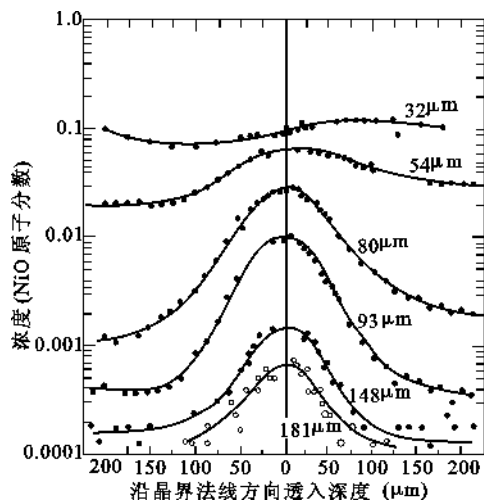


图 7.40 Ni^{2+} 沿 MgO 晶界法线方向透入深度的浓度分布图

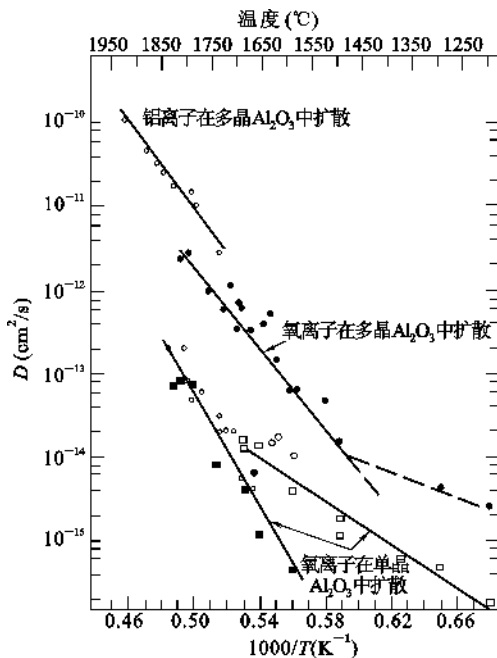


图 7.41 O^{2-} 和 Al^{3+} 在氧化铝单晶和多晶体中的自扩散系数

SiTiO_3 、 $(\text{Zr}, \text{Ca})\text{O}_2$ 有正离子扩散的加强作用,而 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 和 BeO 则没有。这种晶界扩散中仅有一种离子优先扩散的现象是与该组成晶粒的晶界电荷有关,即与晶界电荷符号相同的离子有优先扩散的加强作用。由此可见,这种晶界中过剩的离子迁移机构,似乎是晶界扩散加强效应的原因。若果真如此,那么异性杂质的浓度将影响晶界上电荷及其增加的离子的浓度。

【例 7.7】 设有一纯钨与钨-钍合金构成的扩散偶。合金中钍原子的含量为 $1\text{atm}\%$ 。在 2000°C 扩散处理几分钟后,得到厚度为 0.01cm 的过渡带。试求当扩散分别为(a)体积扩散、(b)晶界扩散、(c)表面扩散时,钍原子的扩散通量是多少?

已知钍在钨中的表面扩散、晶界扩散及体积扩散系数分别为:

$$0.47 \exp\left(-\frac{66400 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$0.74 \exp\left(-\frac{90000 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$1.00 \exp\left(-\frac{120000 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$$

金属钨的结构为体心立方结构,点阵常数为 0.3165nm 。

【解】 单位体积钨的原子数:

$$\frac{W_{\text{atm}}}{V} = \frac{2}{(0.3165 \times 10^{-7})^3} = 6.3 \times 10^{22} \text{ atm}/\text{cm}^3$$

钨-钍($1\text{atm}\%$)合金中,钍原子数:

$$C_{\text{Th}} = 0.01 \times 6.3 \times 10^{22} = 6.3 \times 10^{20} \text{ atm}/\text{cm}^3$$

在纯钨中,钍原子数为零,故浓度梯度为:

$$\frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{0 - 6.3 \times 10^{20}}{0.01} = -6.3 \times 10^{22} \text{ atm/cm}^4$$

(a) 体积扩散

$$D = 1.00 \exp\left(-\frac{120000 \times 4.18}{8.31 \times 2273}\right) = 2.89 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -2.89 \times 10^{-12} \times (-6.3 \times 10^{22}) = 1.82 \times 10^{11} \text{ Th atm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

(b) 晶界扩散

$$D = 0.74 \exp\left(-\frac{90000 \times 4.18}{8.31 \times 2273}\right) = 1.64 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -1.64 \times 10^{-9} \times (-6.3 \times 10^{22}) \\ = 1.03 \times 10^{14} \text{ Th atm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

(c) 表面扩散

$$D = 0.47 \exp\left(-\frac{66400 \times 4.18}{8.31 \times 2273}\right) = 1.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$J = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -1.9 \times 10^{-7} \times (-6.3 \times 10^{22}) \\ = 1.2 \times 10^{16} \text{ Th atm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$$

本章小结

固体中的扩散是极具研究和应用价值的动力学现象,对材料中动力学过程的进行及控制具有决定性作用,是一个基本的动力学过程。对材料加工过程中显微结构的形成及材料使用过程中的性能变化具有重要影响。

根据扩散机制,如果材料内部存在浓度梯度,物质就会通过固体材料运动,特别是在高温下更是如此。无机材料的烧结、粉末冶金及扩散连接、聚合物的共混及改性都包含扩散过程。此外,用于材料显微结构或组织结构及材料性能控制的许多处理工艺及强化机制,都受扩散过程的控制。材料使用期间,特别是高温下使用时,其结构及性能的稳定性也取决于扩散。通过有意识地抑制扩散过程的进行,可以形成非平衡相,从而制备出许多性能优异的材料。

思考题与习题

7.1 解释并区分下列概念:

- (1) 稳定扩散与不稳定扩散;
- (2) 本征扩散与非本征扩散;
- (3) 自扩散与互扩散;
- (4) 扩散系数与扩散通量。

7.2 浓度差会引起扩散,扩散是否总是从高浓度处向低浓度处进行?为什么?

7.3 当锌向铜内扩散时,已知在 x 点处锌的含量为 2.5×10^{17} 个锌原子/ cm^3 , 300°C 时每分钟每 1mm^2 要扩散 60 个锌原子,求与 x 点相距 2mm 处锌原子的浓度。(已知锌在铜内的扩散体系中 $D_0 = 0.34 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $Q = 18.81 \text{ kJ/mol}$ 。)

7.4 对含碳量 $0.1\text{wt}\%$ 的钢表面进行渗碳强化处理,渗碳时,钢所接触的高温气氛使钢表面的碳浓度最高达到 $1.2\text{wt}\%$ 。然后,碳向钢表面内部扩散。为了获得最佳性能,钢必须在其表面下 0.2cm 深处具有

0.45wt%的碳,如果扩散系数是 $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,试求渗碳工序需要多长时间?

7.5 已知氢和镍在面心立方铁中的扩散数据为 $D_{\text{H}} = 0.0063 \exp\left(-\frac{10300 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $D_{\text{Ni}} = 4.1 \exp\left(-\frac{64000 \times 4.18}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{s}$,试计算 1000°C 的扩散系数,并对其差别进行解释。

7.6 在钢棒的表面,每 20 个铁的晶胞中含有一个碳原子,在离表面 1mm 处每 30 个铁的晶胞中含有一个碳原子,已知铁为面心立方结构($a = 0.365 \text{ nm}$), 1000°C 时碳的扩散系数为 $3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$,求每分钟因扩散通过单位晶胞的碳原子数是多少?

7.7 在恒定源条件下 820°C 时,钢经 1h 的渗碳,可得到一定厚度的表面渗碳层,若在同样条件下,要得到两倍厚度的渗碳层需要几个小时?

7.8 在不稳定扩散条件下 800°C 时,在钢中渗碳 100min 可得到合适厚度的渗碳层,若在 1000°C 时要得到同样厚度的渗碳层,需要多少时间($D_{800} = 2.4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$; $D_{1000^\circ\text{C}} = 3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)?

7.9 在制造硅半导体器件中,常使硼扩散到硅单晶中,若在 1600K 温度下,保持硼在硅单晶表面的浓度恒定(恒定源半无限扩散),要求距表面 10^{-3} cm 深度处硼的浓度是表面浓度的一半,问需要多长时间(已知 $D_{1600^\circ\text{C}} = 8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$; 当 $\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 0.5$ 时, $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \approx 0.5$)?

7.10 Zn^{2+} 在 ZnS 中扩散时, 563°C 时的扩散系数为 $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$; 450°C 时的扩散系数为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$,求:

- (1) 扩散的活化能和 D_0 ;
- (2) 750°C 时的扩散系数;
- (3) 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;
- (4) 根据 ZnS 和 ZnO 相互类似,预测 D 随硫的分压而变化的关系。

7.11 实验测的不同温度下碳在钛中的扩散系数分别为 $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (736°C)、 $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ (782°C)、 $1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ (838°C)。(a) 请判断该实验结果是否符合 $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$; (b) 请计算扩散活化能 $[\text{J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})]$,并求出在 500°C 时碳的扩散系数。

7.12 在某种材料中,某种粒子的晶界扩散系数与体积扩散系数分别为 $D_{\text{gb}} = 2.00 \times 10^{-10} \exp(-19100/T)$ 和 $D_v = 1.00 \times 10^{-4} \exp(-38200/T)$,试求晶界扩散系数和体积扩散系数分别在什么温度范围内占优势?

7.13 假定碳在 $\alpha\text{-Fe}$ (体心立方)和 $\gamma\text{-Fe}$ (面心立方)中的扩散系数分别为:

$$D_\alpha = 0.0079 \exp(-83600/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_\gamma = 0.21 \exp(-141284/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

计算 800°C 时各自的扩散系数,并解释其差别。

7.14 碳、氮、氢在体心立方铁中的扩散激活能分别为 84 kJ/mol 、 75 kJ/mol 和 13 kJ/mol ,试对此差异进行分析和解释。

7.15 MgO 、 CaO 、 FeO 均具 NaCl 结构,在各晶体中它们的阳离子扩散活化能分别为: Na^+ 在 NaCl 中为 171.38 kJ/mol 、 Mg^{2+} 在 MgO 中为 346.94 kJ/mol 、 Ca^{2+} 在 CaO 中为 321.86 kJ/mol 、 Fe^{3+} 在 FeO 中为 96.14 kJ/mol ,试解释这种差异的原因。

7.16 试分析离子晶体中,阴离子扩散系数一般都小于阳离子扩散系数的原因。

7.17 试从结构和能量的观点解释为什么 $D_{\text{表面}} > D_{\text{晶界}} > D_{\text{晶内}}$ 。

7.18 试讨论从室温到熔融温度范围内,氯化锌添加剂对 NaCl 单晶中所有离子(Zn^{2+} 、 Na^{2+} 、 Cl)的扩散能力的影响。

7.19 试推测在贫铁的 Fe_3O_4 中氧分压和铁离子扩散的关系;试推测在铁过剩的 Fe_3O_4 中氧分压和氧扩散的关系。