

## 第三章 固 溶 体

固溶体是不同于完整晶体的一种固体状态，类似于液体中有纯净液体和含有溶质的溶液一样，晶体中含有外来杂质原子的固体也相当于一种固体的溶液，简称为固溶体。其中原来的晶体相当于溶剂，外来杂质原子相当于溶质。值得注意的是，所谓固溶体必须保持在掺入外来杂质原子后原来的晶体结构不发生转变。另一方面固溶体的晶体结构虽然和溶剂相同，晶格结构保持不变，但因溶质原子的溶入引起了点阵常数的改变，并导致点阵畸变，破坏了基质点排列的有序性和引起周期势场的畸变，使其性能发生变化，如材料的导电性、强度以及其他很多功能。固溶体普遍存在于金属材料 and 无机非金属材料中，实用的金属材料多数是合金，它们就是固溶体；在无机非金属材料中，典型的如在硅中掺入磷和硼形成半导体就是一例，外来组分分布在基质晶体晶格内，它的含量多少可以在一定范围内变化，类似于溶质溶解于溶剂中一样，不破坏晶体结构，并保持一个晶相。固溶体一般有一个固溶度，当外来杂质原子溶入过量，超过固溶体的固溶度，原来基质晶体的结构就会被破坏。若有两组元 A 和 B 组成固溶体时，除了可形成以 A 为基或以 B 为基的固溶体之外，当超过固溶体的溶解限度时，还可能形成晶体结构不同于该两组元的新相。新相可有多种类型，但它们在二元相图上所处的位置总是两个固溶体区域之间的中间部位，所以通常把这些固溶体相总称为中间相。这种中间相包括化合物和以化合物为溶剂而以其中某一组元为溶质的固溶体，它的成分可以在一定范围内变化。金属材料中，许多合金属于这种中间相，由于中间相常具有金属性，所以有时就叫做金属化合物。

根据溶质原子在晶体点阵中的位置，可以将固溶体分为三类：一类是置换固溶体，即溶质原子替代了原来溶剂原子的位置，如图 3-1 (a)、图 3-1 (b) 所示；另一类是间隙固溶体，当溶质和溶剂的原子尺寸差较大时，特别在溶质原子尺寸较小时，溶质原子填充了点阵的间隙位置，如非金属元素 B、O、N、C 在金属点阵中的固溶，如图 3-1 (c)；还有一类固溶体，通常以化合物为基，在格点上某一类原子出现空缺，称为缺位固溶体，如图 3-1 (d)。如在维氏体（它是氧在氧化铁中的固溶体）晶体中，所有氧离子应当占据的格点是满的，而一部分铁离子应当占据的格点是空的，这就属于缺位固溶体，这一类固溶体实际上在第二章中介绍非化学计量化合物时已经有所涉及。精密测定固溶体的点阵参数和密度，就能区分这三类固溶体。根据溶质原子在溶剂晶体结构中排列的有序与否，固溶体有时还有有序和无序之分，固溶体中溶质原子有序排列的区域在一定条件下达到某一尺度时称为有序畴；由短程有序转变为长程有序直到晶体中相当大的范围内溶质原子为有序排列时，就称为超

结构。

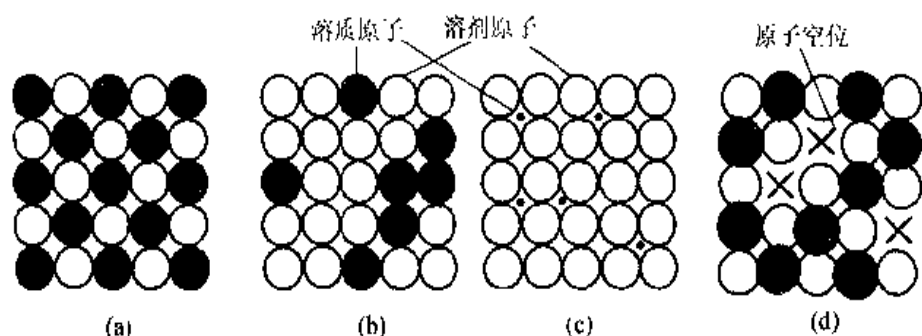


图 3-1 固溶体的类型

(a) 转换有序固溶体; (b) 转换无序固溶体; (c) 间隙无序固溶体; (d) 缺位固溶体

固溶体的性能在很大程度上与溶质原子在基质晶体结构中的固溶程度和溶入方式相关。几乎所有材料在固态都能溶解一些溶质原子，但它们的溶解度是不相同的，固溶体按溶解度又有有限固溶体和无限固溶体两种。两组元在固态呈无限溶解时，其固溶体成分可以从一个组元连续改变到另一组元，这种固溶体称为连续固溶体，也即无限固溶体。有限固溶体的溶解度又因不同原子而有很大的差别，而且还随温度等的改变而变化。

## 第一节 影响固溶度的因素

固溶体溶解度的极限称为最大固溶度，有时也称为“固溶度”。不同材料的固溶度差别很大，如在  $\gamma$  铁中只能固溶 0.2 wt% 磷；纯铜可固溶 39 wt% 锌而不改变铜的结构；铜和金可在 0~100 wt% 范围内互溶而一直保持面心立方结构。参与固溶的元素结构相同时才能完全固溶，但结构相同只是完全固溶的必要条件，不是充分条件，如 Cu-Ag 系，虽然组元结构相同但并不完全固溶。

### 一、休姆-罗瑟里 (Hume-Rothery) 规律

休姆-罗瑟里等总结了固溶体固溶度的一般规律：

1. 若形成固溶体的组元的原子尺寸差超过 14%~15% 时，尺寸因素不利，固溶度很小；若尺寸差小于 15%，尺寸因素成为次要的影响因素，固溶度由其他影响因素确定，这就是知名的 15% 规律。

2. 形成稳定中间相会使一次固溶体的固溶度下降。这种中间相（或金属间化合物）的形成是和组元的化学亲和力有关。中间相愈稳定，自由能愈小（即自由能曲线愈低），则固溶体的固溶度愈小。

3. 在有些合金系中，固溶度和中间相稳定性的主要影响因素是电子浓度。电子浓度定义为价电子数和原子数的比值，记作  $e/a$ 。如果固溶体中含有原子百分数为  $x$ ，原子价为  $v$  的溶质原子，而溶剂的原子价为  $V$ ，则固溶体的电子浓度为

$$\frac{c}{a} = \frac{V(100 - x) + ux}{100} \quad (3-1)$$

休姆-罗瑟里早期的工作还指出，两元素相互的固溶度和它们的原子价有关，高价元素在低价元素中的固溶度大于低价元素在高价元素中的固溶度。这一规律通常称之为“相对价效应”。后来的工作表明，相对价效应不是普遍规律，只适用于某些合金系。如以单价金属 Cu、Ag、Au 为基的固溶体中固溶 B 副族元素，铜中能溶解 14% 硅，但硅只能溶解微量的铜。当两组元都是高价元素时，就不能用相对价效应估计最大固溶度的相对大小。

尺寸因素、化学亲和力因素和电子浓度因素是确定同一固溶体固溶度的三个不同的侧面，通过这三个侧面，我们逐步认识固溶体。在不同的固溶体中，各个因素所起的作用又各不相同。如对离子键特征较多的中间相或金属间化合物，化学亲和力因素起较大的作用；对金属键特征较强的固溶体和中间相，电子浓度因素往往起较大的作用。这三个因素肯定是互相联系的，三者统一的理论是固体材料的电子理论，但固体理论的现状还不能把这三个影响固溶体结构和性能的重要因素统一起来，仍将按这三个侧面，逐个加以讨论。

## 二、尺寸因素

原子尺寸差对溶解度的影响是由于溶质原子的溶入会使溶剂的晶体结构点阵产生局部畸变：像在置换型固溶体中，若溶质原子大于溶剂原子，则溶质原子将排挤它周围的溶剂原子；若溶质原子小于溶剂原子，则其周围的溶剂原子将向溶质原子靠拢（如图 3-2 所示）。两者的尺寸相差越大，点阵畸变的程度也越大，畸变能越高，结构的稳定性就越低从而限制了溶质原子的进一步溶入，使固溶体的溶解度减小。

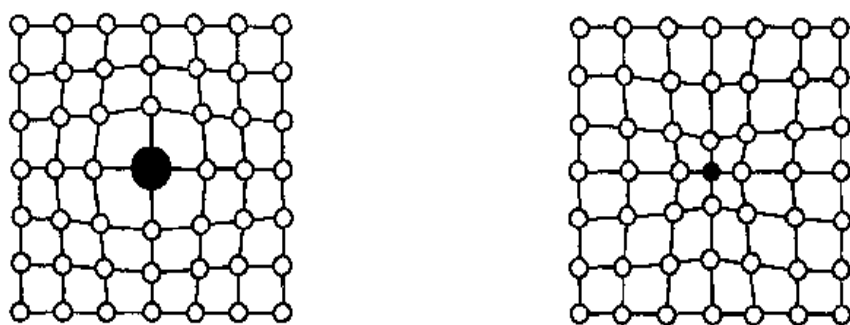


图 3-2 形成置换固溶体时的点阵畸变

对一系列合金所作的统计表明只有当溶质和溶剂原子半径的相对差小于 14% ~ 15% 时，才可能形成溶解度较大甚至无限固溶的固溶体；反之，则溶解度非常有限。在其他条件相近的情况下，原子半径的相对差越大，溶解度越受限制。

形成固溶体时，虽然仍保持溶剂的晶体结构，但由于点阵产生局部畸变（如图 3-2），可导致点阵常数的改变。形成置换固溶体时，溶质原子周围点阵发生膨胀，平均点阵常数增大。反之，若溶质原子较小，在溶质原子附近的点阵发生收缩，使固溶体的平均点阵常数减小。可见，固溶体点阵常数的变化大小也反映了点阵畸变的情况。在形成间隙固溶体时，点

阵常数总是随溶质原子的溶入而增大。

维伽 (L.Vigard) 在研究离子晶体形成固溶体时得出：固溶体的点阵常数  $a$  与溶质的浓度  $x$  之间呈线性关系，即

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)x \tag{3-2}$$

式中  $a_1, a_2$  分别表示溶剂和溶质的点阵常数，这一关系一般称为维伽定律。但固溶体合金的点阵常数常常偏离直线关系：有些合金呈现正偏差，有些合金则呈现负偏差，如图 3-3 所示。这表明固溶体的点阵常数还受其他一些因素如溶质与溶剂之间的原子价差别、电负性差别等的影响。

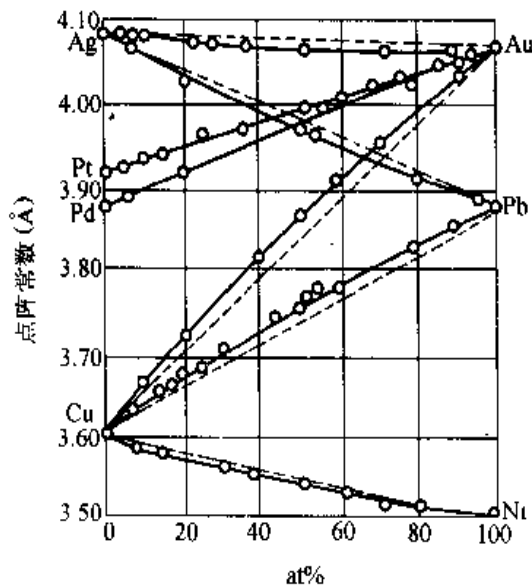


图 3-3 一些固溶体的点阵常数与成分的关系

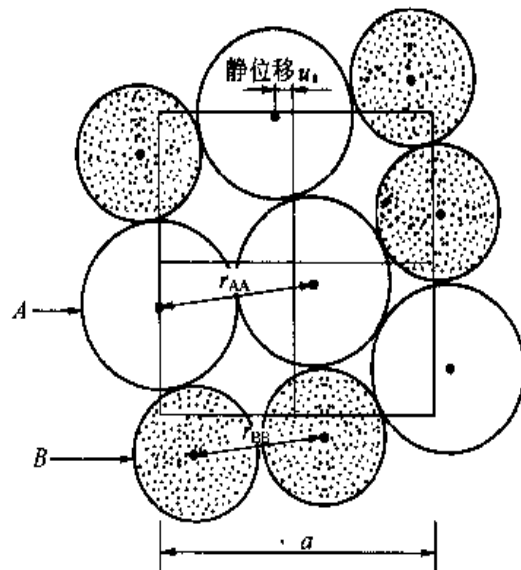


图 3-4 固溶体中原子的静位移

固溶体因溶质与溶剂原子尺寸不同而产生点阵畸变可以用原子的平均“静位移”来估量。从图 3-4 可以看到，当两种不同尺寸的原子固溶在一起时，各个原子将不同程度地偏离其理想的点阵位置（图中方格的交点），原子实际中心与其点阵位置之差称为静位移，通常用原子位移  $u_s$  的均方根值即  $\sqrt{u_s^2}$  来表示平均静位移，它可用 X 射线分析方法求得。对一些合金的测定得出，当两种原子大小相差为 10%~15% 时，平均静位移的数值约为 0.1 Å。

尺寸因素对固溶度的影响，可以用连续介质弹性力学进行估算。在晶体中去掉一个半径为  $r_1$  的溶剂原子，以半径为  $r_2$  的溶质原子填入这个空位，将引起弹性畸变。考虑到溶质和溶剂的弹性畸变能和溶质原子之间的弹性交互作用能，而且以弹性能近似固溶体的形成能，可以得到形成固溶体的尺寸条件为

$$\frac{|r_2 - r_1|}{r_2} < 0.15 \tag{3-3}$$

这和 15% 规律相符。

林德门 (Lindemann) 观察到，当热振动的振幅达到原子之间距离的 15% 左右时，许多

固体就发生溶化。事实上,大多数固体膨胀到 10% 左右时发生熔化。因此这说明,当键的长度变化到 10%~15% 左右时,大多数的晶体变成不稳定,这和 15% 规律有共同之处。发生这种现象,应该和原子之间的作用能有关。如波恩 (Born) 模型得到离子晶体的晶格能为  $-Ar^{-1} + Br^{-n}$ , 其中  $A$  是马德伦常数,  $r$  是原子间距,  $B$  是排斥系数,而  $n$  大约为 10 左右。在平衡时,  $r=r_0$ , 并且库仑能  $-Ar^{-1}$  比排斥能约大 10 倍左右。可是当原子之间的间距减小时,因为  $n$  大,排斥能大到和吸引能一样大的程度,晶体变成不稳定。因此,无论是温度或者是组成的变化引起的,只要原子之间的距离改变 10% 或 15%, 都能引起离解。固溶体的生成也就是杂质原子的引入,当杂质原子的引入使得原子间间距的变化达到 15% 时,原有的结构变成不稳定,这就引起了分离,产生新相。在这里,15% 规律从晶体结构上得到了解释。

这个 15% 规律,主要针对金属中的固溶体,指的是原子半径之差。实验证明是正确的,具有 90% 的准确性。将 15% 规律用于非金属时,通常可直接用离子半径代替原子半径。例如,肯格瑞就是这样直接引用的。纽英兰则用键的长度来代替离子半径,例如,  $M^{2+}O$  的二元系统中,  $NiO-MgO$  系统键长之差为 1%, 是完全固溶体;在  $NiO-CaO$  系统中  $Ca-O$  键比  $Ni-O$  键长了 15%, 是不连续的。在其他键长度差更大的系统,固溶度可以忽略。可以看出,用在非金属无机固体材料中,在 15% 规律中,用键长度来代替原子半径更加合理。

另外,15% 规律并不是十分严格的,还应考虑与具体的结构有关。在  $PbTiO_3-PbZrO_3$  系统中,生成连续固溶体。 $PbTiO_3$  和  $PbZrO_3$  都是  $ABO_3$  型的钙钛矿型结构。 $Ti^{4+}$  (0.61 Å) 和  $Zr^{4+}$  (0.72 Å) 都在 B 位,占据氧八面体间隙。离子半径之差为 15.28%, 根据 15% 的原则,已不符合,但仍然生成连续固溶体。这可能与  $ABO_3$  型的钙钛矿型结构有关 (图 3-5)。如果球形离子按图 3-5 的结构作最密堆积填充,则

$$r_a + r_o = \sqrt{2}(r_b + r_o) \quad (3-4)$$

这里  $r_a$  是 A 位离子半径,  $r_b$  是 B 位离子半径,  $r_o$  是氧离子半径。

但实际上,在晶体中,成立如下关系

$$r_a + r_o = t\sqrt{2}(r_b + r_o) \quad (3-5)$$

$$t = \frac{r_a + r_o}{\sqrt{2}(r_b + r_o)}$$

$t$  是钙钛矿型结构的宽容系数。

Keith 及 Roy 提出,  $A^{2+}B^{4+}O_3$  型的钙钛矿结构,  $t$  的最小值是 0.77, Goldschmidt 提出

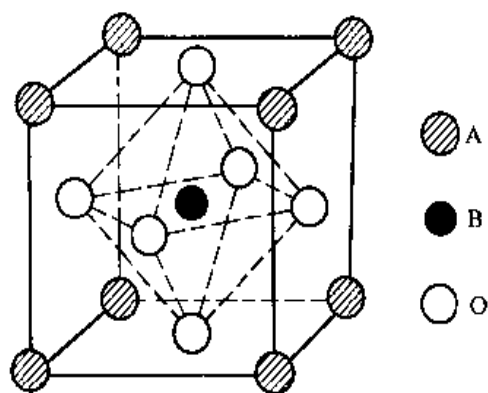


图 3-5  $ABO_3$  (钙钛矿型) 晶体结构

是 0.8 ~ 1.0 的范围，而 Zachariasen 提出考虑到离子配位数之间的变化， $t$  可以在  $0.6 < t < 1.1$  的区域，因此  $r_0$  值可以在一定范围内变化，不至于使结构发生变化。当  $t$  值大于上述范围时变成方解石型，小于时变成刚玉型。

### 三、电价因素

1. 在对一价的面心立方金属铜、银或金的研究中发现，当以周期表中 B 副族元素为溶质加入其中时，在尺寸因素有利的条件下，溶质元素的原子价越高，所形成固溶体的固溶度越小，如图 3-6 和图 3-7 所示。各元素在铜中的最大溶解度（以原子百分数表示）约为：二价的锌 38%，三价的镓 20%，四价的锗 12%，五价的砷 7%；而在银中最大溶解度约为：二价的镉 42%，三价的锡 20%，四价的锑 12%，五价的铟 7%。两组数值非常接近，表明溶质元素的原子价与固溶体的固溶度之间有着一定的关系。

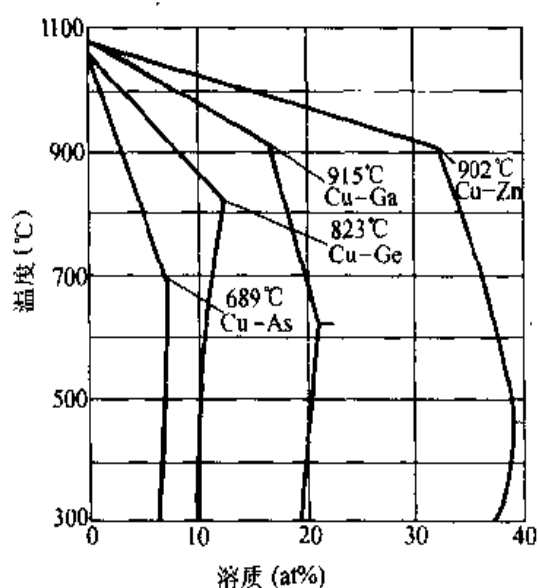


图 3-6 铜合金的固相线和固溶度曲线

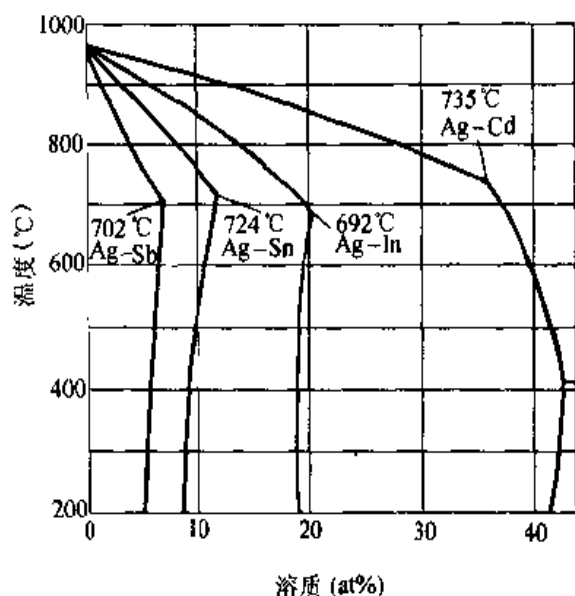


图 3-7 银合金的固相线和固溶度曲线

进一步分析得出，溶质原子价的影响实质上是“电子浓度”所决定的。所谓电子浓度就是合金中价电子数目与原子数目的比值，即  $e/a$ ，如公式 (3-1) 所示。如果分别算出上列这些合金在最大溶解度时的电子浓度，可发现它们的数值都接近于 1.4，这说明溶解度是受电子浓度控制的。固溶体的电子浓度有其极限值（对上述的一价面心立方合金约为 1.4），超过此极限值，固溶体就不稳定而要形成另外的相，即已达到了溶解限度。因此，溶质元素的原子价越高，其溶解度就越小。

极限电子浓度与固溶体的晶体结构类型有关。有人曾对铜锌合金的电子结构进行理论计算，得出面心立方的  $\alpha$  相固溶体极限电子浓度为 1.36，而体心立方的  $\beta$  相为 1.48，这两数值都与实验结果甚为接近，但目前对此计算的理论依据有所异议，故认为该结果可能是偶然巧合。

在计算电子浓度时，需要确定金属元素的原子价，通常是对应于它们在周期表中的族数

而依次变化,如 Cu 为 1 价, Zn 为 2 价, Ga 为 3 价, 等等。但过渡族金属元素的原子价较难确定, 是一个有争论的问题, 在计算电子浓度时通常定为零价, 这是因为其原子的  $d$  壳层未被填满, 故在合金中虽可贡献出最外层电子, 却又要吸收电子来填充  $d$  壳层, 实际上的作用为零。此外, 也有人认为过渡族元素的原子价在 0~2 范围变化, 要按具体情况定。

由于过渡族元素的原子价难以确定, 在讨论过渡族金属形成的合金相时, 应用“平均族数”(常写作 AGN) 的概念有其方便和有利之处。在计算平均族数时, 各元素的族数是以原子中相当于惰性气体的满壳层以外的全部电子数(即满壳层以外的  $s + p + d$  电子总数)计值的, 按此定义, Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 的族数分别为 4、5、6、7、8、9 及 10, 与它们在周期表中的顺序是一致的。这样, 合金的平均族数就可按各元素的原子百分数乘以其族数求平均值, 例如溶有 20 at% 铬的镍基固溶体, 其平均族数为  $\frac{6 \times 20 + 10 \times 80}{100} = 9.2$ 。

类似于电子浓度的影响, 实验得出一些合金系的固溶限度也对应于一定的平均族数值, 例如一些面心立方固溶体的溶解限度约位于平均族数为 8.4 处, 以体心立方钨为基的固溶体溶解限度约为 6.6 平均族数。此外, 一些中间相的稳定范围也受平均族数控制。

2. 在研究离子晶体时, 也发现离子价对固溶体的生成有明显的影响。只有离子价相同时或离子价总和相同时才可能生成连续固溶体。因此, 这也是生成连续固溶体的必要条件。已知生成连续固溶体的系统, 相互取代的离子价都是相同的。例如,  $\text{NiO} - \text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ ,  $\text{CoO} - \text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  等系统, 相互取代的离子价都相同。如果取代离子价不同, 则要求用两种以上不同离子组合起来, 满足电中性取代的条件才能生成连续固溶体。斜长石 ( $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Al}_{2-x}\text{Si}_{2+x}\text{O}_8$ ) 是个典型例子。在斜长石中, 钙和铝同时分别被钠和硅所取代, 保持取代离子价总和不变, 因此也形成连续的固溶体。这种例子在压电陶瓷材料中很多, 也正是固溶体的研究使得压电陶瓷材料取得迅速的发展。

最早的压电陶瓷是  $\text{BaTiO}_3$ , 当 Ba 用 Pb、Sr、Ca 取代, Ti 用 Zr、Sn 取代时, 由于物理性能的改变而出现许多新型压电陶瓷材料。美国学者约飞 (B. Jaffe) 首先利用  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  能生成完全固溶体,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  里再添加少量的 Nb、Cr、La、Fe 等发明了商品名为 PZT-5、PZT-8 等具有特殊压电性能的一系列压电材料, 称为锆钛酸铅陶瓷, 简称 PZT。我们注意到,  $\text{PbTiO}_3$  和  $\text{PbZrO}_3$  都是  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$  型钙钛矿型的结构, 在 B 位的离子价相同, 尺寸差不多, 因此能生成完全互溶的固溶体是毫无疑问的。图 3-8 是  $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$  系统的高温相图及常温相图。正是在这个基础上发展了二元系的压电陶瓷。 $\text{PbZrO}_3$  中的 Zr 是正四价, 当用不同价离子取代时, 只有总价数也能保持正四价, 才能作到完全取代  $\text{Zr}^{4+}$ , 而生成一系列复合钙钛矿型无限互溶固溶体, 使压电陶瓷的性能在更大的范围内变化, 得到新的材料。复合钙钛矿型化合物一般式可以写为



式中, A 位和 B 位离子必须满足下面条件

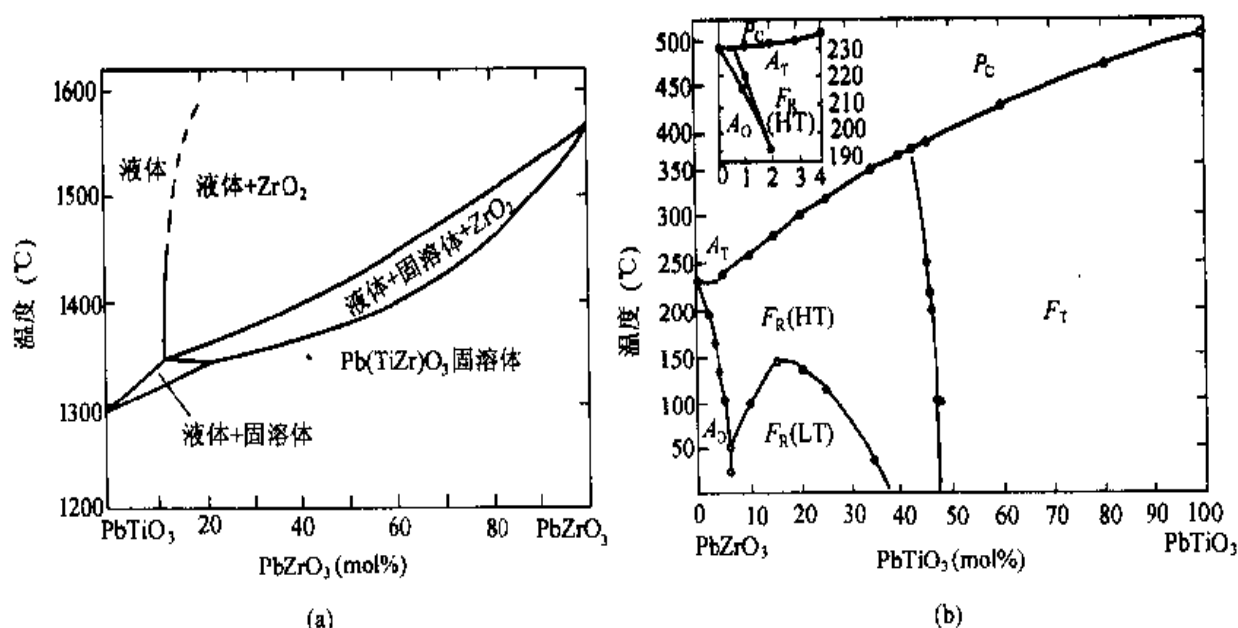


图 3-8 PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> 系统相图

(a) PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> 高温相图; (b) PbTiO<sub>3</sub>-PbZrO<sub>3</sub> 常温附近相图

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^K x_{A_i} &= 1; & \sum_{j=1}^L x_{B_j} &= 1 & (0 < x_{A_i} < 1, 0 < x_{B_j} < 1) \\ \sum_{i=1}^K x_{A_i} n_{A_i} &= \bar{n}_A; & \sum_{j=1}^L x_{B_j} n_{B_j} &= \bar{n}_B & (\bar{n}_A + \bar{n}_B = 6) \end{aligned} \right\} \quad (3-6)$$

这里  $x_{A_i}$  和  $x_{B_j}$  为各种离子的摩尔分数;  $n_{A_i}$  和  $n_{B_j}$  为各种离子的价数, 也就是 A 位和 B 位平均原子价之和等于 6。其次各种离子半径  $r_{A_i}$  和  $r_{B_j}$  的平均值可表示为

$$\bar{r}_A = \sum_{i=1}^K r_{A_i} x_{A_i}; \quad \bar{r}_B = \sum_{j=1}^L r_{B_j} x_{B_j}$$

离子半径必须符合下面的条件

$$t = \frac{\bar{r}_A + r_O}{\sqrt{2}(\bar{r}_B + r_O)} \quad (1.1 \geq t \geq 0.9) \quad (3-7)$$

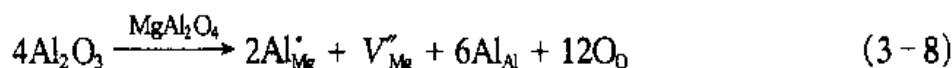
这里  $t$  是钙钛矿结构的宽容系数,  $r_O$  为氧离子半径。

前面讨论的是取代的离子价相同, 或复合取代总价数相同的情况。如果取代离子价不同, 又不发生复合取代, 那么由于要保持电中性的关系, 是很少能生成固溶体的, 即使生成, 一般固溶度也只有百分之几。有时也有例外, 如 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO-ZrO<sub>2</sub> 这两个系统就是。

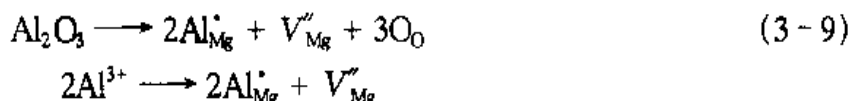
离子价不同的两种化合物在生成固溶体时, 为了保持电中性, 必然在基体中产生空位, 这是不等价取代只能生成有限固溶体的根本原因。一般, 不等价离子化合物之间, 很少能生成固溶体, 即使能生成也是只有百分之几的固溶度范围。但在 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和



CaO-ZrO<sub>2</sub> 这两个系统中, 虽然不能生成连续固溶体, 却也存在着广大的固溶体区域, 原因可能与结构的相似性有关。在 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统中, 氧化铝的一种变体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和尖晶石的结构相似, 但含有阳离子空位, 尖晶石固溶体的化学式可以写成 Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>2+(2x/3)</sub>□<sub>x/3</sub>O<sub>4</sub>。这个式子强调了阳离子空位。这种固溶体缺陷的生成, 可以看作 Al<sup>3+</sup> 进入了 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 晶格占据 Mg<sup>2+</sup> 位置而产生了镁空位。缺陷反应如下:



相当于



CaO 添加到 ZrO<sub>2</sub> 之中, Ca<sup>2+</sup> 离子占据 Zr<sup>4+</sup> 离子的位置, 由于离子价数不等, 产生了氧空位以保持晶体的电中性, 它是有限固溶体, 但固溶区域很大, 生成固溶体的缺陷反应如下



可以看出, 随着 CaO 的引入, 产生了氧的空位, 改善了固溶体的形成条件。

随着离子价差别的增大, 中间化合物的数目增多, 固溶度则下降。在 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系统中, Al<sup>3+</sup> (0.53 Å), Mg<sup>2+</sup> (0.72 Å) 和 Ti<sup>4+</sup> (0.62 Å) 通常是处在八面体间隙里, Mg—O 和 Al—O 键, 相差约 9%, 即使键长度相差不多, 但离子价相差一价, 生成有限的固溶体, 有一个中间化合物 (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); Al—O 和 Ti—O 键键长度也差不多, 离子价相差也是一价, 也生成一个中间化合物 (TiO<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 固溶度可以忽略。在 MgO-TiO<sub>2</sub> 系统中, 离子价相差二价, 有三个中间化合物。在 Li<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> 系统中, 尽管 Li<sup>+</sup> (0.74 Å) 和 Mo<sup>6+</sup> (Mo<sup>4+</sup> = 0.65 Å) 差不多, 但仍然至少存在四个中间化合物 (Hoermann, 1928), 离子价差达 5 价之多。通过上面的观察可以发现, 随着系统中离子价差别的增大, 生成中间化合物的倾向也增大。

#### 四、电负性因素

溶质元素与溶剂之间的化学亲和力对固溶体的溶解度有显著的影响, 如果两者之间的化学亲和力很强, 则倾向于生成化合物而不利于形成固溶体; 生成的化合物越稳定, 则固溶体的溶解度就越小。这可由热力学原理说明: 图 3-9 中曲线  $\alpha$  表示固溶体的自由能曲线, 而曲线  $\zeta$  是化合物的自由能曲线, 两相的平衡条件可作公切线确定, 即  $\alpha$  固溶体的溶解限度为切点 C<sub>0</sub>。比较图 3-9 (a) 和 (b) 可见, 如果化合物越稳定, 自由能曲线就越低, 切点 C<sub>0</sub> 移向左边, 故固溶体的溶解限度减小。此外, 也可从化合物的生成热或熔点来比较其稳定性, 得出固溶体的溶解限度与化合物稳定性的关系。表 3-1 列出了几个金属固溶体的溶解度与所生成化合物稳定性的关系。数据表明, 当镁分别与铅、锡、硅组成合金时, Mg<sub>2</sub>Pb 的稳定性低, 故铅在镁中的溶解度大; 而 Mg<sub>2</sub>Si 的稳定性高, 硅在镁中的溶解度就很小; Mg<sub>2</sub>Sn 的稳定性居中, 其溶解度也居中。

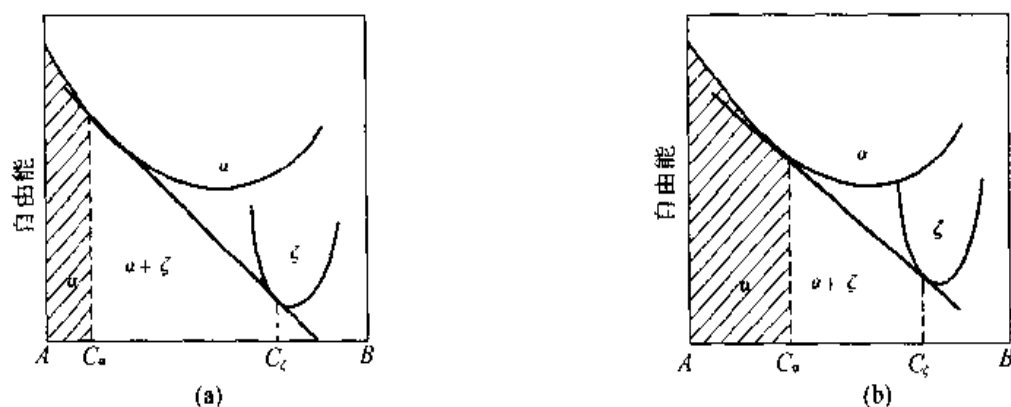


图 3-9 化合物稳定性对固溶体溶解度的影响

通常以电负性因素来衡量化学亲和力，两元素的电负性相差越大，则它们之间的化学亲和力越强，生成的化合物越稳定。因此，只有电负性相近的元素才可能具有大的溶解度。原子的电负性是一个相对尺度，各种元素的电负性已经列于第一章中。表 3-1 所示的情况也可从镁与这三个元素的电负性差值大小来说明。

表 3-1 镁基固溶体的溶解度与所生成化合物稳定性的关系

元 素	最大溶解度 (at%)	生成的化合物	熔 点 (℃)	生成热 (kJ/mol)
Pb	7.75	$Mg_2Pb$	550	17.6
Sn	3.35	$Mg_2Sn$	778	25.6
Si	微量	$Mg_2Si$	1102	27.2

达肯等考察金属固溶体时，提出溶质原子与溶剂原子的半径之差为  $\pm 15\%$  的范围内且电负性差  $\pm 0.4$  范围内的系统，65% 是具有广大的固溶度的；此范围之外的系统则有 85% 固溶度小于 5%。因此，电负性之差小于  $\pm 0.4$  是溶解大小的一个边界。但与 15% 规律相比，离子尺寸的影响要大得多，因为在尺寸之差大于 15% 的系统中，有 90% 是不生成固溶体的。

离子型固溶体中，离子的电负性对固溶度及化合物的生成同样有影响，电负性相近，有利于固溶体的生成；电负性差别大，倾向于生成化合物。

分析元素的电负性可知，它具有一定的周期性，在同一周期内，电负性自左向右（即随原子序数的增大）而增大；而在同一族中，电负性由上到下逐渐减小。一般金属元素的电负性较小，它们大部分处于周期表的左边；非金属元素的电负性较大，它们大部分处于周期表的右边。在中间部分，电负性  $x$  差不多等于 2。因此可以认为电负性的强弱可以用  $x=2$  作分界线。电负性差别大的原子之间，倾向于生成离子键。电负性差别很小的元素结合时，要么不生成化合物，如果生成化合物，倾向于生成非极性键或金属键。达肯等的经验规律：电负性差别大于  $\pm 0.4$  时生成固溶体可能性小的结论主要针对金属，而对氧化物系统，固溶体

的生成更决定于离子尺寸及电价因素。

另外，也有用场强来讨论固溶问题的。场强用  $(Z/d^2)$  来表示，这里  $Z$  是正离子的价数， $d$  是原子之间的距离，对离子系统，即正、负离子半径之和。场强是一个库仑场。弟特杰尔 (Dietzel) 指出，在二元系统中，中间化合物的数目与场强之差成正比，这就是著名的弟特杰尔关系 (Dietzel's Correlation)。这里场强之差是指构成二元系两种正离子的场强之差，用  $\Delta(Z/d^2)$  表示。显然，当  $\Delta(Z/d^2) = 0$  时，固溶度有一个最大值，即生成完全固溶的固溶体。当  $\Delta(Z/d^2)$  小于 10% 时，产生完全互溶或具有大的固溶度的区域。当  $\Delta(Z/d^2)$  增大时，生成简单的具有一个低共熔点的二元系，场强差进一步增大就出现不一致熔化合物，场强差再变大，就产生具有两个低共熔点的中间化合物系统。当差别很大时，就生成许多中间化合物。在二元系统中，当  $\Delta(Z/d^2) > 0.4$  时，就不会生成固溶体。当  $0.5 \leq \Delta(Z/d^2) \leq 1.0$  时，氧化物系统中普遍地产生液体的不混溶性。图 3-10 是表示氧化物系统的场强差与化合物数目的实验结果的关系。证明场强差大，导致生成化合物的数目增多。例如在  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系统中，有着五个中间化合物，其中有一个是一致熔的。

类似的原理也适用于硅酸盐三元系统，场强差根据除了 Si 以外的两个其他正离子进行计算，当  $\Delta(Z/d^2)$  小于 0.05~0.07 时，不生成化合物；而当  $\Delta(Z/d^2)$  处于 0.7 和 0.8 之间时，生成三个或四个化合物。

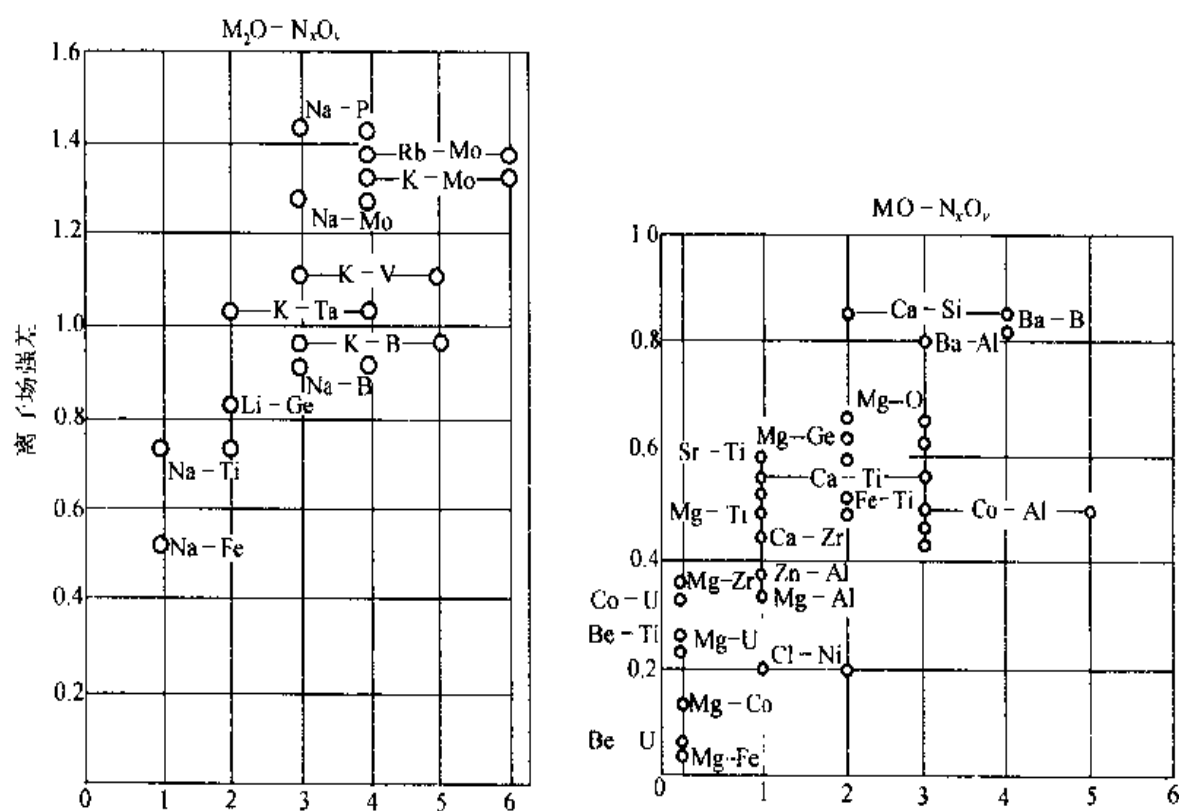


图 3-10 氧化物系统中正离子的离子场强差与生成的化合物数目的关系

## 第二节 固溶体各论

固溶体可分为三类：一类是置换固溶体，即溶质原子替代了原来溶剂原子的位置；第二类是间隙固溶体，溶质原子填充了点阵的间隙位置；还有一类固溶体，在格点上某一类原子出现空缺，称为缺位固溶体。精密测定固溶体的点阵参数和密度，就能区分这三类固溶体。晶胞中的平均原子数  $n$  可以表示为

$$n = \frac{\rho}{A \times 1.65 \times 10^{-24}} V \quad (3-11)$$

式中  $V$  为晶胞体积， $\rho$  为固溶体密度，常数  $1.65 \times 10^{-24}$  是  $C^{12}$  质量的  $1/12$ ， $A$  为固溶体的平均原子量，若固溶体成分以原子百分数  $C_1, C_2 \cdots$  表示，则

$$A = \frac{C_1 A_1 + C_2 A_2 + \cdots}{100} \quad (3-12)$$

式中  $A_1, A_2, \cdots$  为组元 1, 2,  $\cdots$  的原子量。有了  $\rho$  及  $V$  的数值，即可按式 (3-11) 确定  $n$ ，它和按晶体结构确定的晶胞中的原子数  $n_0$  比较：如果  $n = n_0$ （在实验误差范围内），是置换固溶体； $n > n_0$ ，势必有一部分原子在间隙位置，因而是间隙固溶体；当  $n < n_0$ ，则点阵中出现空位，是缺位固溶体。

当固溶体中溶质原子在溶剂晶格结构中排列呈有序化时，使晶格周期场的破坏减小，还使材料的许多性能发生变化。

在此将主要讨论置换固溶体、间隙固溶体以及有序固溶体和合金系中常见的中间相。

### 一、置换固溶体

形成置换固溶体时，溶质原子置换了溶剂点阵中的一些溶剂原子。图 3-11 表示镍溶于铜中的置换固溶体，其中一些铜原子被镍原子所置换。许多元素之间都能形成固溶体，但溶解度不相同。例如，晶体结构为体心立方的 Mo、W、V、Cr 等元素在体心立方的  $\alpha$ -Fe 中的溶解度就比在面心立方的  $\gamma$ -Fe 中的溶解度要大；而具有面心立方结构的 Co、Ni、Cu 等

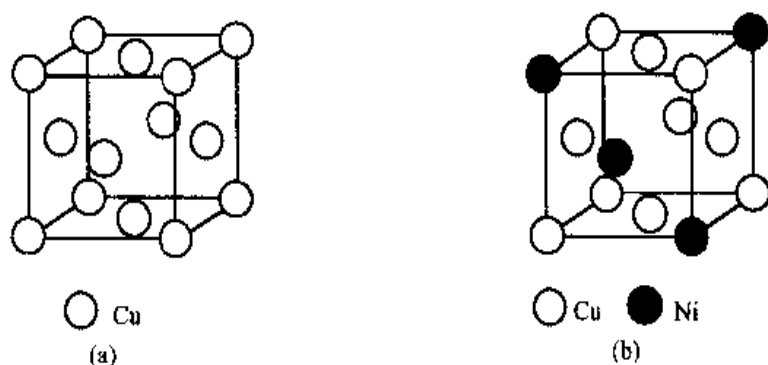


图 3-11 置换固溶体  
(a) 溶剂金属铜；(b) Cu-Ni 固溶体

在  $\gamma$ -Fe 中的溶解度大于在  $\alpha$ -Fe 中的溶解度。这显然与晶体结构相同而有较好的相容性有关。表 3-2 列出一些合金元素在铁中的溶解度。

表 3-2 合金元素在铁中的溶解度

元 素	结 构 类 型	在 $\gamma$ -Fe 中最大 溶解度 (%)	在 $\alpha$ -Fe 中最大 溶解度 (%)	室温在 $\alpha$ -Fe 中的 溶解度 (%)
C	六 方 金刚石型	2.11	0.0218	0.008 (600 ℃)
N	简单立方	2.8	0.1	0.001 (100 ℃)
B	正 交	0.018~0.026	约 0.008	<0.001
H	六 方	0.0008	0.003	约 0.0001
P	正 交	0.3	2.55	约 1.2
Al	面心立方	0.625	约 36	35
Ti	$\beta$ -Ti 体心立方 (>882 ℃) $\alpha$ -Ti 密排六方 (<882 ℃)	0.63	7~9	约 2.5 (600 ℃)
Zr	$\beta$ -Zr 体心立方 (>862 ℃) $\alpha$ -Zr 密排六方 (<862 ℃)	0.7	约 0.3	0.3 (385 ℃)
V	体心立方	1.4	100	100
Nb	体心立方	2.0	$\alpha$ -Fe 1.8 (989 ℃) $\delta$ -Fe 4.5 (1360 ℃)	0.1~0.2
Mo	体心立方	约 3	37.5	1.4
W	体心立方	约 3.2	35.5	4.5 (700 ℃)
Cr	体心立方	12.8	100	100
Mn	$\delta$ -Mn 体心立方 (>1133 ℃) $\gamma$ -Mn 面心立方 (1095~1133 ℃) $\alpha$ 、 $\beta$ -Mn 复杂立方 (<1095 ℃)	100	约 3	约 3
Co	$\beta$ -Co 面心立方 (>450 ℃) $\alpha$ -Co 密排六方 (<450 ℃)	100	76	76
Ni	面心立方	100	约 10	约 10
Cu	面心立方	约 8	2.13	0.2
Si	金刚石型	2.15	18.5	15

Ni、Co、Cr、V 等元素能与铁形成无限固溶体，Mg、Ca、Rb、Sr 等元素在铁中的溶解度均很小。根据原子尺寸因素分析， $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 的原子直径分别为 2.48 Å 和 2.52 Å，因此取铁的原子直径为 2.5 Å，由此可得，前者与铁的原子直径相差都不超过 10%；后者同

铁的原子直径相差在 15% 以上。显然满足 15% 规律。图 3-12 表示了周期表中不同原子直径的各元素与铁之间能否形成固溶体的尺寸关系，在该图中以 2.5 Å 为基准线，在其上下绘出了与铁的原子尺寸相差为  $\pm 15\%$  的两条虚线。可以看到，凡是原子尺寸落入虚线以内的元素很少有不在铁中出现固溶的情况；而落在虚线以外的元素则大部分不在铁中溶解。至于 C 和 N 在  $\gamma$ -Fe 中能有一定的溶解度是因为它们在  $\gamma$ -Fe 中能形成间隙固溶体。

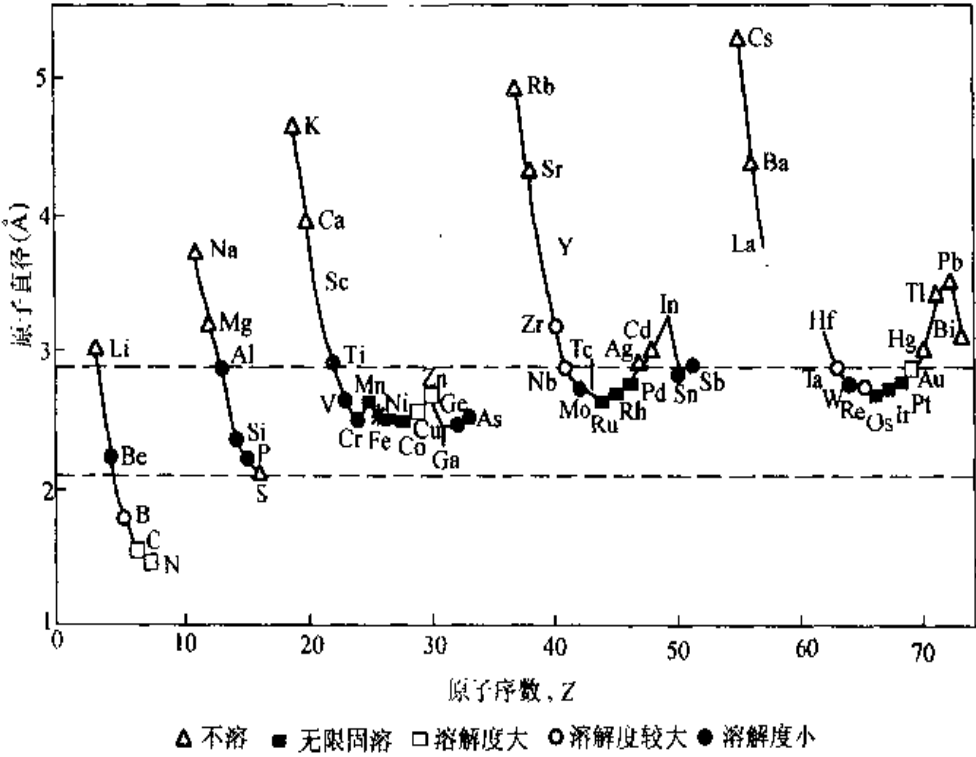


图 3-12 不同原子直径的各元素与铁之间能否形成固溶体的尺寸关系  
(虚线范围为铁的原子尺寸的  $\pm 15\%$  区)

在硅酸盐的形成过程中，常遇到 FeO 或 NiO 固溶到氧化镁晶体中，即  $\text{Fe}^{2+}$  离子置换了晶体中  $\text{Mg}^{2+}$ ，无序的分布在晶格中  $\text{Mg}^{2+}$  的位置上，它的组成可以写成  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ，其中  $x = 0 \sim 1$ 。其他如  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ， $\text{ThO}_2$  和  $\text{UO}_2$ ，钠长石和斜长石以及许多尖晶石等等都能形成置换型固溶体，而且是完全互溶固溶体。另外像 CaO 和 MgO、MgO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  它们的正离子相互间可置换一定的量，为部分互溶固溶体。实际上 MgO 和 FeO 各自具有 NaCl 型结构，所形成的系统中两种离子半径相差又不超过 15%，所以形成了完全互溶固溶体；而 CaO 和 MgO 所形成的系统，离子半径相差超过了 15%，只形成部分互溶固溶体。

在波特兰水泥中有一种重要成分， $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  易发生晶形转变，造成水泥质量下降。但通过添加 MgO、SrO 或 BaO (5% ~ 10%)，和  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  生成置换型固溶体，阻止  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  发生晶形转变。也有添加 0.25%  $\text{B}_2\text{O}_3$  或 1%  $\text{P}_2\text{O}_5$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为稳定剂，使它们形成  $[\text{BO}_4]$ ，或  $[\text{PO}_4]$ ，或  $[\text{CrO}_4]$  置换  $[\text{SiO}_4]$  而生成固溶体，但电价不平衡。

钙钛矿结构的 PT 是一种典型的具有压电、铁电和介电性能的功能陶瓷，它与一系列的复合钙钛矿结构化合物可以形成完全互溶的固溶体，构成大量的二元压电陶瓷系统，从而获得各种特殊性能的材料。这些二元系统有： $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ， $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ， $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ， $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3 - \text{PbTiO}_3$  等等，不胜枚举。

## 二、间隙固溶体

有些元素的原子半径甚小，当它们加入到溶剂中时，由于与溶剂的原子半径相差较大，不能形成置换固溶体。但是，如果这些原子的尺寸接近于溶剂晶体结构中某些间隙的大小时，则可处于间隙位置，形成间隙固溶体。在金属键的物质中，这类固溶体很普遍。

在金属中，一般形成间隙固溶体的溶质元素是原子半径小于  $1 \text{ \AA}$  的一些非金属元素，即氢、硼、碳、氮、氧等，它们的原子半径如表 3-3 所示。

表 3-3 常形成间隙固溶体的溶质元素及其原子半径

元 素	H	B	C	N	O
原子半径 ( $\text{\AA}$ )	0.46	0.97	0.77	0.71	0.60

间隙固溶体的溶解度不仅与溶质原子的大小有关，也与溶剂晶体结构中的间隙形状和大小等因素有关。例如，碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的最大溶解度为 2.11 wt%，而在  $\alpha\text{-Fe}$  中的最大溶解度只有 0.0218 wt%。显然，这是由于  $\gamma\text{-Fe}$  和  $\alpha\text{-Fe}$  的晶体结构不同的缘故。

根据晶体结构中的讨论，可将  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$  的八面体间隙和四面体间隙大小计算结果列于表 3-4 中。

表 3-4  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$  的间隙大小计算结果

名 称	原子半径 ( $\text{\AA}$ )	四面体间隙半径 ( $\text{\AA}$ )	八面体间隙半径 ( $\text{\AA}$ )
$\alpha\text{-Fe}$	1.252 (720 $^{\circ}\text{C}$ )	$r_i/r_{\alpha\text{-Fe}} = 0.291$ $r_i = 0.364$	$r_i/r_{\alpha\text{-Fe}} = 0.154$ $r_i = 0.192$
$\gamma\text{-Fe}$	1.293 (1148 $^{\circ}\text{C}$ )	$r_i/r_{\gamma\text{-Fe}} = 0.225$ $r_i = 0.291$	$r_i/r_{\gamma\text{-Fe}} = 0.414$ $r_i = 0.535$

$\gamma\text{-Fe}$  系面心立方结构，其八面体间隙大于四面体间隙。在 1148  $^{\circ}\text{C}$  时，八面体间隙的球半径为 0.535  $\text{\AA}$ ，而碳原子半径为 0.77  $\text{\AA}$ ，稍大于间隙位置，当溶入时需将周围铁原子挤开一些才能容纳得下，这样就使晶胞胀大，造成点阵畸变，故碳的溶解度就受到限制，远低于晶体中八面体间隙数目。前已指出，除晶胞中心的八面体间隙为该晶胞所独有之外，其余 12 个八面体间隙每个都属四个晶胞所共有，故每个晶胞实际上只含有 4 个八面体间隙，即面心立方晶体中的八面体间隙数目与其原子数目相等。但碳在  $\gamma\text{-Fe}$  中的最大溶解度 (1148  $^{\circ}\text{C}$ ) 仅 2.11 wt%，约相当于 9.2 at%，即每 10 个铁原子中才有一个碳原子，说明每

10 个八面体间隙中至多只能有一个被碳原子所占有。

具有体心立方结构的  $\alpha$ -Fe，虽然四面体间隙大于八面体间隙，但四面体间隙的尺寸仍然远远小于碳原子半径，故碳原子溶入  $\alpha$ -Fe 要比溶入  $\gamma$ -Fe 困难得多，其溶解度极小。而且，测定结果表明，碳原子在  $\alpha$ -Fe 中却是处于八面体间隙中。从第一章可知，体心立方结构的八面体间隙是不对称的，在  $Z$  轴方向上较窄，而在两个水平方向较宽。因此，碳原子挤入时主要是推开最靠近的上下两个铁原子，这反而比挤入四面体间隙要同时推开四个铁原子来得容易些。

在无机非金属材料中，溶质原子要进入间隙位置，也同样与溶剂晶体结构中的间隙状态有关，面心立方结构的 MgO 只有四面体空隙可以利用；TiO<sub>2</sub> 晶格中还有八面体空隙可以利用；CaF<sub>2</sub> 结构中则有配位为 8 的较大空隙存在；再如架状硅酸盐片沸石结构中的空隙就更大了。所以形成间隙型的固溶体的次序必然是片沸石 > ThO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> > MgO。另外，将 YF<sub>3</sub> 或 ThF<sub>4</sub> 加到 CaF<sub>2</sub> 中形成固溶体 F<sup>-</sup> 离子跑到 CaF<sub>2</sub> 晶格的间隙位置中，同时 Y<sup>3+</sup> 置换了 Ca<sup>2+</sup>，保持了电中性。此外，在许多硅酸盐固溶体中，Be<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup> 或 Na<sup>+</sup> 进入到晶格间隙位置中，额外电荷则通过 Al<sup>3+</sup> 置换一些 Si<sup>4+</sup> 达到平衡。

### 三、有序固溶体

#### (一) 短程有序-微观不均匀性

在热力学平衡状态下，固溶体的成分从宏观看来是均匀的，但从微观看来其溶质原子的分布往往是不均匀的。近些年来的研究表明，溶质原子在固溶体中的分布可有以下三种情况：

一种是溶质原子在晶体点阵中的位置是随机的、呈统计性分布，称为无序分布，如图 3-13 (a) 所示。在完全无序的情况下，任一溶剂原子，其最近邻有溶质原子的几率等于溶质在固溶体中的原子分数。实际上，溶质原子完全无序分布的情况通常并不存在。只有在溶质浓度甚低的稀薄固溶体中或在高温时，溶质原子才有可能接近于无序分布。

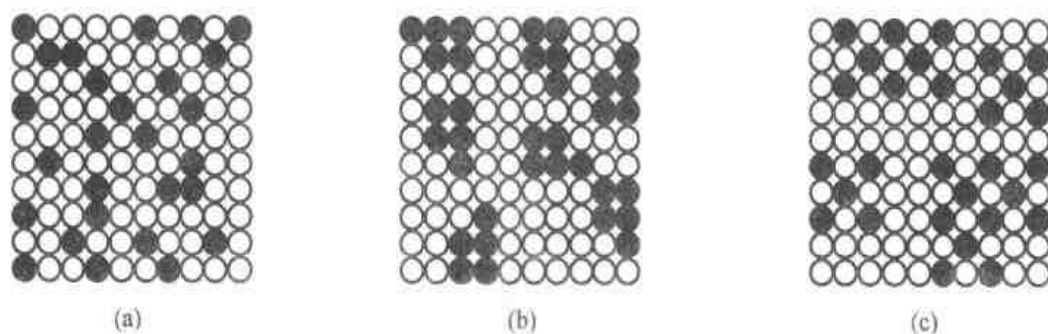


图 3-13 固溶体中溶质原子分布情况示意图

(a) 无序分布；(b) 偏聚分布；(c) 短程有序分布

在一般情况下，溶质原子的分布偏离上述无序状态。若同类原子对 (AA 或 BB) 的结合较异类原子对 (AB) 强时，同类原子倾向于聚集在一起成群地分布着。这种情况称为偏



聚状态，如图 3-13 (b) 所示。在溶质原子偏聚地区，溶质原子的浓度远远超过了它在固溶体中的原子分数。

与无序分布相偏离的另一种情况是异类原子对 (AB) 的结合较同类原子对 (AA 或 BB) 为强，则溶质原子 B 在点阵中的位置趋向于按一定规则呈有序分布。这种有序分布通常只在短距离小范围内存在，称为短程有序，如图 3-13 (c) 所示。但某些合金在特定条件下 (浓度达一定原子分数，并由高温缓慢冷却时) 可在整个晶体中完全呈有序分布，这种长程有序的固溶体称为有序固溶体或“超结构”，这时其性能有所突变，从某些方面来看，它更接近于中间相。

为了具体说明溶质原子在固溶体点阵中的分布特点，有人引入“短程序参数” $\alpha$  来分析有关短程有序情况。设 AB 合金系中 B 为溶质，要了解 A 和 B 原子在任何一个 B 原子周围的分布特点，可假想有一系列以 B 原子为中心的同心圆球，然后分析球面上 A 和 B 原子的存在情况。如在  $i$  层球面上共有  $C_i$  个原子，其中 A 原子的平均数目为  $n_i$  个，而按合金成分 (已知合金中 A 的原子分数为  $m_A$ ) 计算此层上 A 原子数目应为  $m_A C_i$ ，则由短程序参数

$$\alpha_i = 1 - \frac{n_i}{m_A C_i} \quad (3-13)$$

可判断固溶体的原子分布类型。显然，当固溶体为完全无序分布， $n_i$  应等于  $m_A C_i$ ，即  $\alpha_i = 0$ ；如  $\alpha_i$  为负值，则  $n_i > m_A C_i$ ，表明 B 原子与异类原子相邻的几率高于无序状态，故存在有序分布；如  $\alpha_i$  为正值，则  $n_i < m_A C_i$ ，表明同类原子相邻的几率较高，固溶体呈偏聚态。同样，对于短程序也可从最近邻原子的成键来分析，这时可得到短程序参数的表达式为

$$\alpha_1 = 1 - \frac{N_{AB}}{N_{AB}^*} = 1 - \frac{P'_A}{C_A} \quad (3-14)$$

式中  $N_{AB}$  表示 A—B 键的数目， $N_{AB}^*$  为溶质原子随机分布时形成的 A—B 键的数目， $C_A$  为 A 原子的浓度， $P'_A$  为 B 原子最邻近的一个格点位置上出现 A 原子的几率。短程序参数  $\alpha_i$  可通过 X 射线分析方法予以估算。实验得出，合金中短程序的程度，即  $\alpha_i$  的数值，还与其成分有关，图 3-14 所示为金镍固溶体的

短程序参数与成分的关系。金与镍在固态能无限溶解，形成连续固溶体，从图示曲线可以看出，合金的  $\alpha_i$  值系负值，表示存在短程有序分布，短程序的程度随浓度提高而连续增加，达到最大值，然后连续地下降。对金镍固溶体来说， $\alpha_i$  的值很小，故总的看来其有序程度是不高的。

式 (3-13) 或式 (3-14) 所表

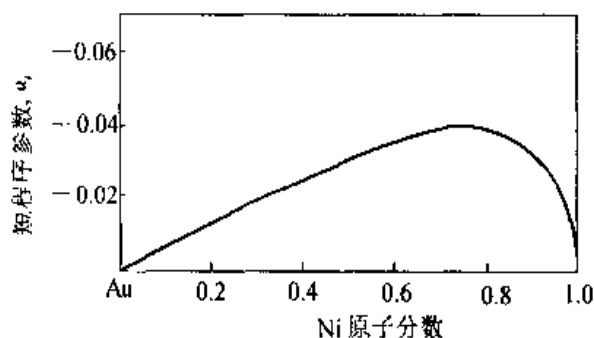


图 3-14 金镍固溶体的短程序参数与成分的关系

示的短程序参数，在表示固溶体存在短程有序时为负值，为此贝特引入了另一个短程序参数

$$\sigma = \frac{N_{AB} - N_{AB}^*}{(N_{AB})_{\max} - N_{AB}^*} \quad (3-15)$$

式中  $(N_{AB})_{\max}$  是完全有序时最大 A—B 键数。在完全有序时， $N_{AB} = (N_{AB})_{\max}$ ， $\sigma = 1$ ；完全无序时  $N_{AB} = N_{AB}^*$ ， $\sigma = 0$ 。

在高温下，许多有序的小原子群不断地在晶格中形成和消失。当合金冷却时，这种短程有序得到更大的发展。达到临界温度  $T_c$  时，这些小原子群互相吞并并吸收邻近无序的原子，形成有序畴 (domain)，如图 3-15 所示。畴内的有序是完全的，畴间原子错排，相邻的有序畴是反相的，称为反相畴。这样的排列，AB 键比例很高，只有畴界面上才有 AA、BB 键。这些跨过畴壁的 AA、BB 键使内能升高。温度低于  $T_c$  时，畴壁不再稳定，反相畴吞并长大，畴壁面积减小，由短程有序变为长程有序，直到晶体中相当大的范围内具有长程序，成为超结构。

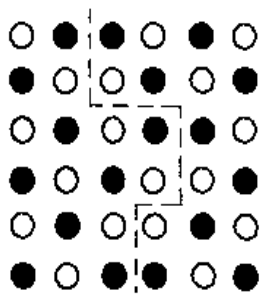


图 3-15 反相畴示意图

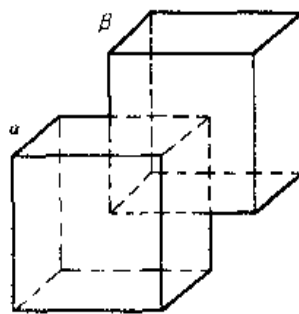


图 3-16 体心立方结构中的  $\alpha$ 、 $\beta$  亚点阵

## (二) 长程有序

对于长程的有序度，考虑长程排列的规则性，把格点分成  $\alpha$ 、 $\beta$  两类。完全有序时，A 原子占据  $\alpha$  格点位置，B 原子占据  $\beta$  位置 (如图 3-16 所示)。令 A 原子占有某一  $\alpha$  位置的几率为  $P_A^{\alpha}$ ，长程序参数  $\varphi$  的定义是

$$\varphi = \frac{P_A^{\alpha} - C_A}{1 - C_A} \quad (3-16)$$

当完全有序时， $P_A^{\alpha} = 1$ ， $\varphi = 1$ ；完全无序时  $P_A^{\alpha} = C_A$ ， $\varphi = 0$ 。部分有序时  $P_A^{\alpha}$  在  $C_A \sim 1$  之间； $\varphi$  在 0~1 之间。

长程序和短程序考虑问题的角度不同。在图 3-15 中，AB 键比例很高， $P_A' \approx 1$ ，如果  $C = C_A = 1/2$ ，则  $\alpha_1 = 1 - 2P_A' \approx -1$ ， $\sigma = 2P_A' - 1 \approx 1$ ，短程有序度接近完全有序，只有畴壁处有少量 AA、BB 键。从长程序的角度，有一半 A 原子处于正确的  $\alpha$  位置，一半处于错误的  $\beta$  位置，所以  $P_A^{\alpha} = 1/2$ ， $\varphi = 0$ 。当然在完全有序时，它们是一致的，即  $\sigma = -\alpha = 1$ ， $\varphi = 1$ 。

在临界温度以下，有序结构可以存在于一定成分范围内，但只有在特定成分才能达到完全有序，如  $A_3B$ 、 $AB$ 、 $AB_3$ 。我们以  $Cu-Au$  系为例，介绍几种典型的有序结构。图 3-17 (a) 为  $Cu_3Au$  的有序结构。有序的  $CuAu$  I 是面心四方结构 [图 3-17 (b)]，它的  $c$  轴稍为缩短， $c/a=0.935$ ，这是因为金原子坐落在晶胞水平面时，尺寸较金小 12% 的铜原子位于垂直面的中心，所以使  $c$  轴缩短。在  $380\sim 410^\circ C$  之间， $CuAu$  出现反相畴有规律的排列，畴壁的间隔为五个晶胞，它的基本单元由十个小晶胞组成，称为  $CuAu$  II [图 3-17 (c)]。

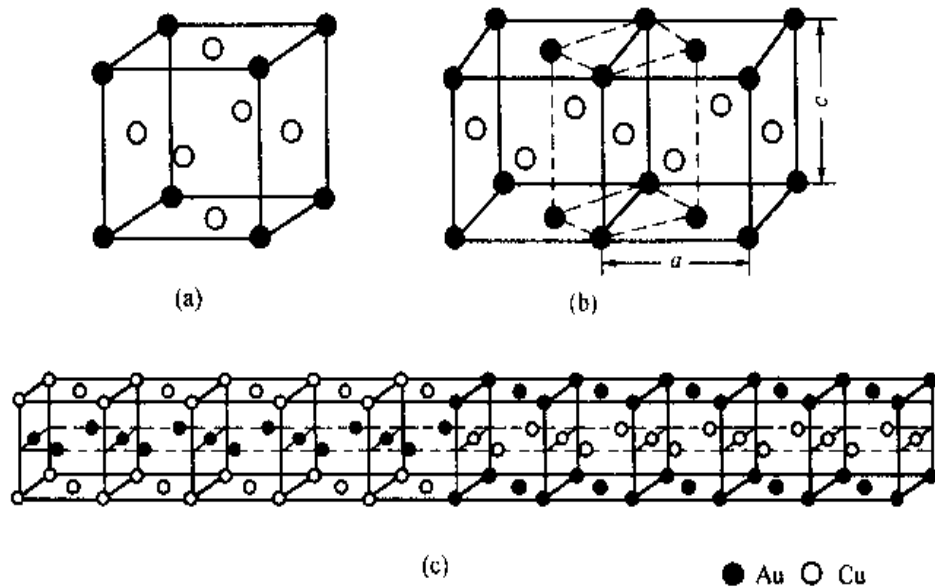


图 3-17  $Cu-Au$  系有序固溶体的晶体结构  
(a)  $Cu_3Au$ ; (b)  $CuAu$  I; (c)  $CuAu$  II

实际上，当畴的直径达到  $10^4$  个原子时，就可以使 X 射线德拜相出现明显的超结构线条。图 3-18(a) 是  $Cu_3Au$  的超结构线条。 $Cu_3Au$  是面心立方结构，在无序时，原子散射因子是组元的平均散射因子，程差是半波长的整数倍时，衍射波互相抵消，只有  $(hkl)$  皆奇皆偶的线出现 [图 3-18 (b)]。有序化以后，Au 占据立方角顶，Cu 占有面心位置，由于原子散射因子不同，程差为半波长的整数倍的衍射波不能完全抵消，所以出现超结构线。

#### 四、固溶体的理论分析与计算

固溶体具有多种不同的固溶形式，可以是置换固溶体、填隙固溶体，也可以是有序和无

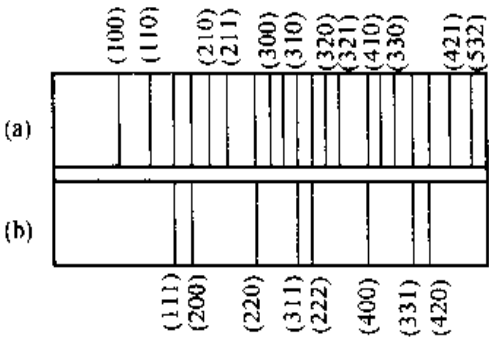


图 3-18  $Cu_3Au$  的德拜相示意图  
(a) 有序; (b) 无序

序固溶体。根据固溶体的基体物质及溶入物质的性质、固溶时的形成条件等的不同,形成固溶体的形式也就不同,从而引起固溶体中的缺陷、固溶体的密度及晶格参数等也出现明显的不同。从理论上分析,固溶体的类型、固溶体中的缺陷形式、固溶体密度、晶格参数及溶入物的含量等之间必然存在着一定的关联,通过这种关系,在确定了其中一个或几个因素后,就可以得到固溶体的其他内在特性,这种方法为我们深入了解和研究固溶体的本质及各种影响因素提供了帮助。在实际中,特别如溶入物的含量、固溶体的密度及晶格参数等是可以测定的,因而通常可以利用这类已知参数对固溶体进行理论分析和计算来获得其他的特性参数。

例  $\text{CeO}_2$  为萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) 结构,如图 3-19 所示。若已知加入  $x\text{mol}\%$   $\text{CaO}$  形成固溶体,并测得固溶体密度为  $\rho\text{ g/cm}^3$ , 晶格参数为  $a\text{ \AA}$ , 那么就可以确定固溶体的主要缺陷形式。

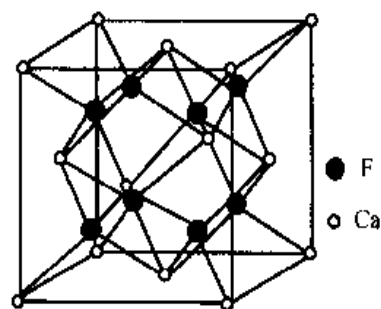


图 3-19  $\text{CaF}_2$  的晶体结构

首先分析确定  $\text{CaO}$  溶入  $\text{CeO}_2$  中可有两种固溶形式,一是生成置换型固溶体,另一是生成填隙型固溶体。可以写出这两种固溶形式中固溶体的缺陷反应方程如下:

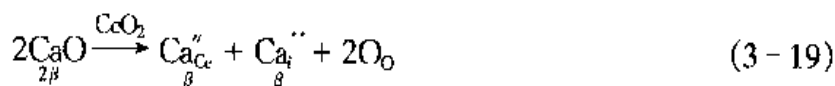
①生成置换型固溶体时的缺陷反应方程(其中  $\alpha$  为  $\text{CaO}$  的溶入摩尔数)



这时固溶体的分子式为



②生成填隙型固溶体时的缺陷反应方程(其中  $\beta$  为  $\text{CaO}$  的溶入摩尔数)



这时固溶体的分子式为



根据式(3-18)和式(3-20)所得到的分子式,即可以利用所测得的晶格参数  $a$  以及溶入物  $\text{CaO}$  的量  $x$  来求出固溶体的理论密度并与实际测得的固溶体密度  $\rho$  进行比较就可以确定固溶体以哪种主要缺陷形式存在。

首先利用式(3-18)、式(3-20)及已知的  $\text{CaO}$  含量  $x$ , 可以求出  $\alpha$  和  $\beta$  并写出与溶入物  $\text{CaO}$  的量  $x$  直接相关的两个分子式如下:

据式(3-18),  $\because \text{Ca}/\text{Ce} = \frac{x}{1-x} \therefore \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{x}{1-x}$  有  $\alpha = x$

据式(3-20), 有  $\frac{2\beta}{1-\beta} = \frac{x}{1-x} \therefore \beta = \frac{x}{2-x}$

以此可以得到生成置换型固溶体和生成填隙型固溶体时的分子式分别为

$$\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}], \text{O}_{2-x} \quad (3-21)$$

$$\text{Ce}_{1-\frac{x}{2-x}}\text{Ca}_{\frac{x}{2-x}}\text{O}_2 \quad (3-22)$$

利用式 (3-21) 和式 (3-22) 并根据已知的晶体结构为晶格常数是  $a$  的立方结构和每个晶胞中包含 4 个  $\text{CeO}_2$  格点位置以及一些相关的物理常数如分子量  $M$  等, 便可分别计算出生成置换型固溶体和生成填隙型固溶体时的理论密度  $\rho_s$  和  $\rho_i$  如下

$$\rho_s = \frac{4[(1-x) \times M_{\text{Ce}} + x \times M_{\text{Ca}} + (2-x) \times M_{\text{O}}]}{6.02 \times 10^{23} \times a^3} \quad (3-23)$$

$$\rho_i = \frac{4[(1-\frac{x}{2-x}) \times M_{\text{Ce}} + \frac{2x}{2-x} \times M_{\text{Ca}} + 2 \times M_{\text{O}}]}{6.02 \times 10^{23} \times a^3} \quad (3-24)$$

最后对比实测密度  $\rho$  与理论计算密度  $\rho_s$  和  $\rho_i$  哪一个更接近, 便可基本确定固溶体实际以哪一种缺陷形式存在。

### 五、中间相

两组元 A 和 B 组成合金时, 除了可形成以 A 为基或以 B 为基的固溶体之外, 当超过固溶体的溶解限度时, 还可能形成晶体结构不同于该两组元的新相。新相可有多种类型, 但它们在二元相图上所处的位置总是两个固溶体区域之间的中间部位, 所以通常把这些合金相总称为中间相。

中间相也即是以化合物为基的固溶体, 如图 3-20 是 Cu-Zn 系合金的相图, 其中的  $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$  相均属于此。中间相的结构不同于纯组元的结构, 中间相可以在一定浓度区间内存在。在中间相稳定的整个温度区间内显示出长程序的中间相, 称为金属间化合物。金属间化合物比较遵守一定的化合比, 它存在的浓度区间很窄, 偏离严格化合比的原因是形成空位或形成稍为无序的固溶体 (即长程序稍有下降)。这两种机构也可以出现在“不饱和化合物”中, 即化合物的稳定浓度区间不包括完全有序的成分, 如 Cu-Al 系的中间相  $\theta$  相 ( $\text{CuAl}_2$ ), 它是部分无序的 Al 在  $\text{CuAl}_2$  中的固溶体。如果化合物是离子化合物, 它应当遵守严格的化合比, 在二元相图上表现为一条垂直线, 如在无机非金属材料中的情况多是这样。但在典型金属的合金系中, 中间相固溶的浓度范围较宽, 这反映了金属键的特征, 它可以偏离饱和性; 而金属间化合物存在的浓度范围变窄, 说明金属键的特征减少。

中间相的类型很多, 分类也不一致, 主要包括, 服从原子价规律的正常价化合物, 决定于电子浓度 ( $e/a$ ) 的电子化合物, 小尺寸原子与过渡族金属之间形成的间隙相和间隙化合物、拓扑密堆相等。它主要有以下几方面的特点:

通常, 中间相是按一定的或大致一定的原子比结合起来, 可用化学分子式来表示, 像电负性差较大的元素形成的具有离子键特征的化合物, 就是按一定的原子比结合起来的。这种化合物就是在中间相研究中常说的正常价化合物。但是, 也有相当一部分中间相, 显示金属

键的特性，其成分可在一个范围内变化，因而不能用单一的化学式来表示。控制这些中间相的主要因素是电子因素和尺寸因素。另外，由于中间相多数是金属之间或金属与类金属之间的化合物，其结合是以金属键为主，故往往不遵循化合价规律，例如  $\text{CuZn}_3$ 、 $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{TiC}$  等等。

一般，中间相具有不同于组分元素的另一种晶体结构，组元原子各占一定的点阵位置，呈有序排列。但也有一些中间相的有序程度不很高，甚至在高温时为无序而在较低温度时才转变为有序排列，如  $\text{CuZn}$ 、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  等等。

除了正常价化合物外，由电子浓度控制的中间相，就是常称的电子化合物；在受原子尺寸因素控制的中间相中，有间隙相、间隙化合物和拓扑密堆相等。后者或多或少地都存在着组元固溶在基质晶体结构中的问题，尽管这里的晶体结构与中间相相关联。

(一) 电子化合物

由于这些中间相可以在较宽的浓度区间内存在，不同于化学意义上的化合物，所以也叫做电子相。休姆-罗瑟里在研究一些贵金属为基的合金系统时，发现存在着一系列电子浓度和晶体结构间有明确对应关系的中间相，如表 3-5 所示。 $\text{Cu}-\text{Zn}$  系在这些合金中有代表性，图 3-20 的  $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\epsilon$  相即是  $\text{Cu}-\text{Zn}$  系合金的三个电子相，它们的化学式分别为  $\text{CuZn}$ 、 $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  和  $\text{CuZn}_3$ ，对应的电子浓度分别为  $3/2$ 、 $21/13$  和  $7/4$ 。

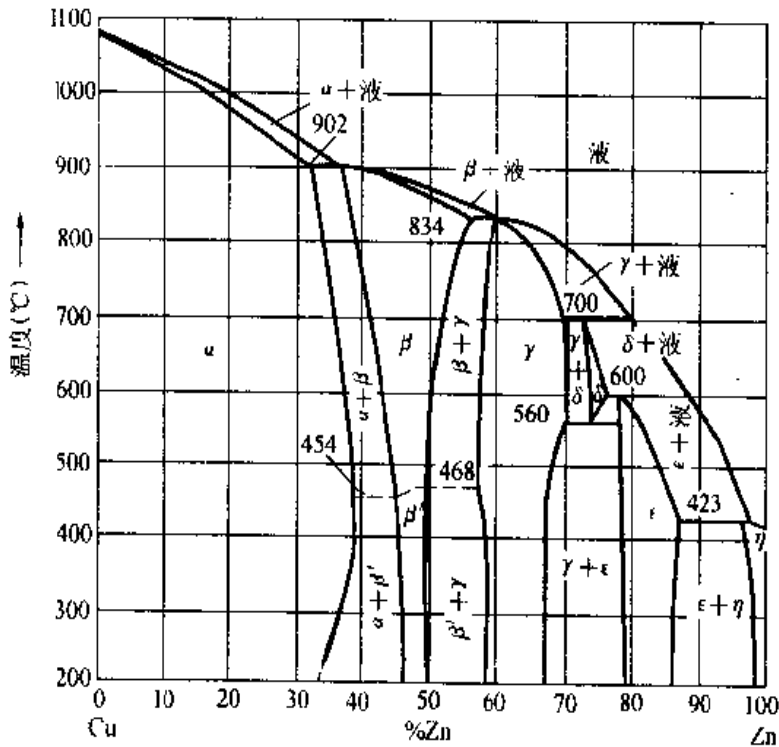


图 3-20 Cu-Zn 系相图

(二) 间隙相

如果组元 A、B 之间的电负性差较大，且  $\Delta r \geq 41\%$  ( $r_B/r_A \leq 0.59$ )，就有可能形成这

种中间相。间隙相多由过渡族金属且和原子半径比较小的非金属元素 B 组成。在一个晶胞中，A、B 原子数之比为一定值，故间隙相可用分子式表示，它们是 AB、A<sub>2</sub>B、A<sub>4</sub>B、AB<sub>2</sub>。

表 3-5 电子相的电子浓度与晶体结构

电 子 浓 度 (3/2)			电子浓度 (21/13)	电子浓度 (7/4)
体心立方结构	β 锰结构	密排六角结构	γ 黄铜结构	密排六角结构
CuBe	Cu <sub>5</sub> Si	Cu <sub>3</sub> Ga	Cu <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	CuZn <sub>3</sub>
CuZn	Ag <sub>3</sub> Al	Cu <sub>5</sub> Ge	Cu <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	CuCd <sub>3</sub>
Cu <sub>3</sub> Al	Ag <sub>3</sub> Al	AgZn	Cu <sub>5</sub> Hg <sub>8</sub>	Cu <sub>3</sub> Sn
Cu <sub>3</sub> Ga	CoZn <sub>3</sub>	AgCd	Cu <sub>9</sub> Al <sub>4</sub>	Cu <sub>3</sub> Ge
Cu <sub>3</sub> In		Ag <sub>3</sub> Al	Cu <sub>9</sub> Ga <sub>4</sub>	Cu <sub>3</sub> Si
Cu <sub>5</sub> Si		Ag <sub>3</sub> Ga	Cu <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	AgZn <sub>3</sub>
Cu <sub>5</sub> Sn		Ag <sub>3</sub> In	Cu <sub>31</sub> Si <sub>8</sub>	AgCd <sub>3</sub>
AgMg		Ag <sub>5</sub> Sn	Ag <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	Ag <sub>3</sub> Sn
AgZn		Ag <sub>7</sub> Sb	Ag <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	Ag <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>
AgCd		Au <sub>3</sub> In	Ag <sub>5</sub> Hg <sub>8</sub>	AuZn <sub>3</sub>
Ag <sub>3</sub> Al		Au <sub>5</sub> Sn	Ag <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	AuCd <sub>3</sub>
Ag <sub>3</sub> In			Au <sub>5</sub> Zn <sub>8</sub>	Au <sub>3</sub> Sn
AuMg			Au <sub>5</sub> Cd <sub>8</sub>	Au <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>
AuZn			Au <sub>9</sub> In <sub>4</sub>	
AuCd			Mn <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
FeAl			Fe <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
NiAl			Co <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
NiIn			Ni <sub>5</sub> Be <sub>21</sub>	
PdIn			Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
			Ni <sub>5</sub> Cd <sub>21</sub>	
			Rh <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
			Pd <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
			Pt <sub>5</sub> Be <sub>21</sub>	
			Pt <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	
			Na <sub>31</sub> Pb <sub>8</sub>	

表 3-6 为一些间隙相的实例。

表 3-6 间隙相举例

分子式	间隙相举例	金属原子排列类型
$M_4X$	$Fe_4N$ , $Mn_4N$	面心立方
$M_2X$	$Ti_2H$ , $Zr_2H$ , $Fe_2N$ , $Cr_2N$ , $V_2N$ , $W_2O$ , $Mo_2C$ , $V_2C$	密排六方
MX	$TaC$ , $TiC$ , $ZrC$ , $VC$ , $ZrN$ , $VN$ , $TiN$ , $CrN$ , $ZrH$ , $TiH$	面心立方
	$TaH$ , $NbH$	体心立方
	$WC$ , $MoN$	简单六方
$MX_2$	$TiH_2$ , $ThH_2$ , $ZnH_2$	面心立方

间隙相具有比较简单的晶体结构。金属原子占据结点位置，而非金属原子则存在于金属原子间隙中，例如间隙相 VC 为面心立方结构（纯金属钒具有体心立方结构），其中钒原子位于结点上，碳原子则位于面心立方结构的所有八面体间隙中，因而形成 NaCl 型晶体结构。多数间隙相可以形成以它为基的固溶体，其中包括非金属原子缺位的缺位固溶体和金属原子或非金属原子被其他元素置换的置换固溶体，它们均有一定的成分范围。许多结构相同的间隙相能够相互溶解，形成无限固溶体，如  $TiC - ZrC$ 、 $TiC - VC$ 、 $TiC - NbC$ 、 $ZrC - NbC$ 、 $VC - NbC$  等等。但是如果两种间隙相中金属原子的半径差  $\geq 15\%$  时，即使二者结构相同，相互间溶解度也很小，这也是原子尺寸因素起作用的，例如  $ZrC$  与  $VC$ 、 $ZrN$  与  $VN$  就几乎不能相容，因为  $Zr$  的原子半径比  $V$  大 21%。

### （三）间隙化合物

当 A、B 两组元的  $\Delta r > 30\%$  而  $< 41\%$  ( $r_B/r_A \geq 0.59$ ) 时，有可能形成一类叫做间隙化合物的中间相。这种中间相大多是一些过渡族金属和碳原子所形成的碳化物，由于碳原子也位于间隙中，所以叫做间隙化合物。例如属于立方晶系的  $Fe_3W_3C$  的晶胞中含有 48 个 Fe 原子、48 个 W 原子和 16 个 C 原子。 $Cr_{23}C_6$  也属于立方晶系，它的晶胞中含有 92 个 Cr 原子和 24 个 C 原子。 $Fe_3C$  的晶胞中含有 12 个 Fe 原子和 4 个 C 原子。常见的有  $M_3C$ 、 $M_7C_3$ 、 $M_{23}C_6$  和  $M_6C$  几种，其中 M 代表金属元素。间隙化合物的实例有  $Fe_3C$ 、 $Mn_3C$ 、 $(FeMn)_3C$ 、 $(FeCr)_3C$ 、 $Cr_7O_3$ 、 $Cr_{23}C_6$ 、 $(CrFeMoW)_{23}C_6$ 、 $Fe_3W_3C$ 、 $Fe_4W_2C$ 、 $(NiFe)_3(WMo)_3C$  等等。

间隙化合物多具有复杂的晶体结构。在这些间隙化合物中，金属元素往往会被另一种金属元素的原子所置换而形成以间隙化合物为基的固溶体。例如，在渗碳体  $Fe_3C$  中，一部分 Fe 原子若被 Mn 原子置换，则形成合金渗碳体  $(Fe, Mn)_3C$ ；而  $Cr_{23}C_6$  中往往溶入 Fe、Mo、W 等元素，即  $(Cr, Fe, Mo, W)_{23}C_6$ ；同样， $Fe_3W_3C$  中能溶入 Ni、Mo 等元素，成为  $(Ni, Fe)_3(W, Mo)_3C$ 。图 3-21 就是其中一种间隙相的晶体结构示例。

### （四）拓扑密堆相

拓扑密堆相是由两种大小不同的原子所构成的一类中间相，其内大小原子通过适当配合构成空间利用率和配位数都很高的复杂结构。由于具有拓扑学特点，故称这些相为拓扑密堆



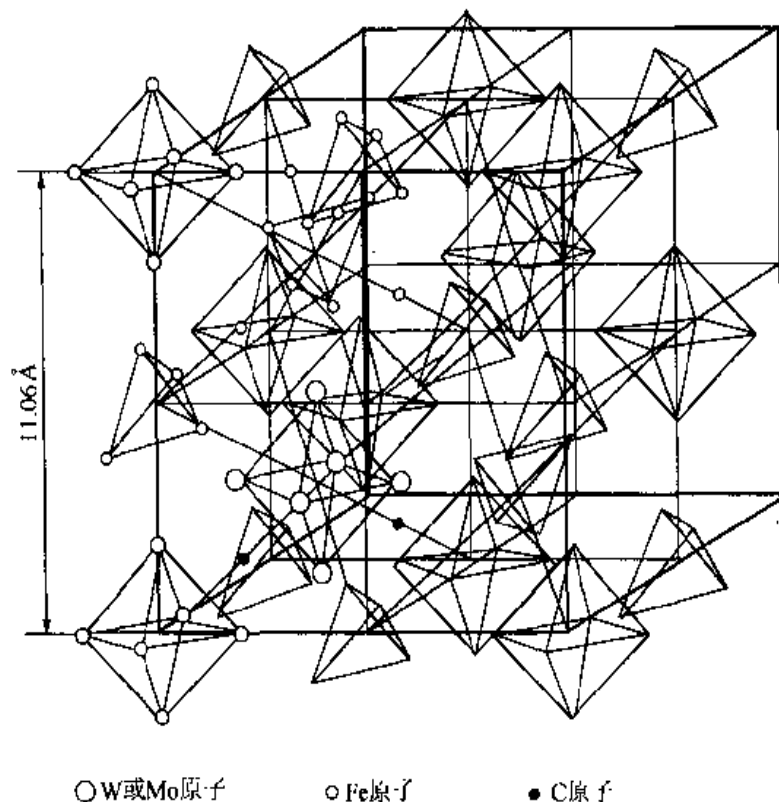


图 3-21  $M_6C$  型碳化物—— $Fe_3(W, Mo)_3C$  或  $Fe_9(W, Mo)_2C$  的晶体结构

相。不同于具有面心立方或密排六方结构的几何密堆相。

如第一章所述，在由等径刚球构成的纯金属晶体结构中，能够得到的最大配位数是 12，相应于最密堆的结构。这种结构中含有许多空隙最小的四面体间隙，不过还有不少较大的八面体间隙存在。1956 年卡斯帕（Kasper）首先指出：将两种大小不同的刚球组合起来，可以得到主要存在四面体间隙的晶体结构，配位数可达 12、14、15 及 16。拓扑密堆相就是合金中具有这种结构特点的相。

已经发现并已研究过的拓扑密堆相有  $Cr_3Si$  型相（ $Cr_3Si$ 、 $Nb_3Sn$ 、 $Nb_3Sb$  等），拉弗斯（Laves）相（ $MgCu_2$ 、 $MgZn_2$ 、 $MgNi_2$  等）， $\mu$  相（ $Fe_3W_6$ 、 $Fe_7Mo_6$  等），R 相（ $Cr_{18}Mo_{31}Co$ ），P 相（ $Cr_{18}Ni_{40}Mo_{42}$ ）， $\sigma$  相（ $FeCr$ 、 $FeV$ 、 $FeW$ 、 $FeMo$ 、 $CrCo$ 、 $MoCo$ 、 $WCo$  等）等等。表 3-7 给出了一些对应不同晶型的拉弗斯相。

表 3-7 一些二元拉弗斯相

MgCu <sub>2</sub> 型		MgZn <sub>2</sub> 型		MgNi <sub>2</sub> 型
AgBe <sub>2</sub>	NbCr <sub>2</sub>	BaMg <sub>2</sub>	TaCr <sub>2</sub>	HfCr <sub>2</sub>
CeCo <sub>2</sub>	NbCr <sub>2</sub>	CaCd <sub>2</sub>	TaFe <sub>2</sub>	HfMn <sub>2</sub>
CeFe <sub>2</sub>	PbAu <sub>2</sub>	CaMg <sub>2</sub>	TiCr <sub>2</sub>	HfMo <sub>2</sub>

续表

MgCu <sub>2</sub> 型		MgZn <sub>2</sub> 型		MgNi <sub>2</sub> 型
CeNi <sub>2</sub>	TaCo <sub>2</sub>	CrBe <sub>2</sub>	TiFe <sub>2</sub>	ReBe <sub>2</sub>
GdFe <sub>2</sub>	TaCr <sub>2</sub>	FeBe <sub>2</sub>	TiMn <sub>2</sub>	FeB <sub>2</sub>
HfCo <sub>2</sub>	TiBe <sub>2</sub>	HfFe <sub>2</sub>	WFe <sub>2</sub>	MoBe <sub>2</sub>
HfFe <sub>2</sub>	TiCo <sub>2</sub>	KNa <sub>2</sub>	ZrCr <sub>2</sub>	NbCo <sub>2</sub>
HfW <sub>2</sub>	TiCr <sub>2</sub>	MoFe <sub>2</sub>	ZrMn <sub>2</sub>	TaCo <sub>2</sub>
LaMg <sub>2</sub>	ZrCo <sub>2</sub>	NbFe <sub>2</sub>	ZrOs <sub>2</sub>	TiCo <sub>2</sub>
LaNi <sub>2</sub>	ZrCr <sub>2</sub>	NbMn <sub>2</sub>	ZrRe <sub>2</sub>	WBe <sub>2</sub>
NaAu <sub>2</sub>	ZrFe <sub>2</sub>	TaCo <sub>2</sub>	ZrV <sub>2</sub>	ZrFe <sub>2</sub>

拓扑密堆相中也可以是多元的,例如 AB<sub>2</sub> 型的拉弗斯相中有 MgNiZn、(Al, Cu)<sub>2</sub>Ni、CrNbNi; AB 型  $\sigma$  相中的 (CrMoW)<sub>7</sub>、(FeCoNi)<sub>7</sub>、A<sub>7</sub>B<sub>7</sub> 等。由于有一定的固溶度范围,  $\sigma$  相中所列分子式只是大致的比值。

### 习题与解答

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 MgO 中将形成有限固溶体,在低共熔温度时,约有 18% 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶于 MgO 中。试计算下列情况下固溶体中的空位,以及不考虑体积变化时固溶体的相对密度变化。

解答: Al 为填隙离子时有 Mg<sub>0.794</sub>Al<sub>0.137</sub> (V<sub>Mg</sub>)<sub>0.206</sub>O;

Al 为置换离子时有 Mg<sub>0.794</sub>Al<sub>0.137</sub> (V<sub>Mg</sub>)<sub>0.069</sub>O;

考虑固溶前后晶胞体积不变,密度变化比值为 0.968,即固溶后的密度小于固溶前的密度。

2. 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(右表),指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。

解答: Pt-Pb 这对金属不会形成连续固溶体。

金属	原子半径 (nm)	晶体结构
Ti	0.1461	六方 (<883℃) 体心立方 (>883℃)
Co	0.1251	六方 (<427℃) 面心立方 (>427℃)
Ni	0.1246	面心立方
Zn	0.1332	六方
Ta	0.1430	体心立方
W	0.1370	体心立方
Pt	0.1387	面心立方
Pd	0.1750	面心立方

3. 对于 MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其正、负离子半径

比分别为 0.47、0.36 和 0.40。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成连续固溶体。问: (1) 这个结果可能吗? 为什么? (2) 试预计在 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统中的固溶度是有限还是很大的? 为什么?

解答: (1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能形成连续固溶体, 因为, ①  $(0.40 - 0.36) / 0.40 = 10\% < 15\%$ ; ② 结构类型相同, 均属刚玉型结构。

(2) 对于  $\text{MgO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  系统, 由于结构类型相差较大, 前者为 NaCl 型, 后者为刚玉型, 虽然  $(0.47 - 0.40) / 0.47 = 14.89\% < 15\%$ , 也不可能形成完全互溶的固溶体, 只能是有限固溶。

4.  $\text{ZnO}$  是六方晶系,  $a = 3.242 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.195 \text{ \AA}$ , 每个晶胞中含两个  $\text{ZnO}$  分子, 测得晶体密度分别为  $5.74 \text{ g/cm}^3$  和  $5.606 \text{ g/cm}^3$ , 求这两种情况下各产生什么形式的固溶体?

解答: 两种密度下的晶胞重量分别为  $2.72 \times 10^{-22} \text{ (g)}$  和  $2.65 \times 10^{-22} \text{ (g)}$ , 理论上单位晶胞重  $2.69 \times 10^{-22} \text{ (g)}$ , 所以前者为填隙型固溶体后者为置换型固溶体。

5. 一块金黄色的人造黄玉, 化学分析结果认为是在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中填加了  $0.5 \text{ mol\% NiO}$  和  $0.02 \text{ mol\% Cr}_2\text{O}_3$ 。试写出缺陷反应方程(置换型)及化学式。

解答: 化学式为  $\text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_{2.9975}$

6.  $\text{CeO}_2$  为萤石( $\text{CaF}_2$ )结构, 其中加入  $15 \text{ mol\% CaO}$  形成固溶体。测得固溶体密度为  $\rho = 6.45 \text{ g/cm}^3$ , 晶格参数  $a = 5.417 \text{ \AA}$ , 问主要缺陷形式如何?

解答:  $\rho_s$  和  $\rho_i$  分别为  $5.854 \text{ g/cm}^3$  和  $6.350 \text{ g/cm}^3$ , 显然  $\rho_i$  更接近实测值, 所以固溶体的主要缺陷形式为阳离子填隙型。