

高等学校教材

# 无机材料物理化学

贺蕴秋 王德平 徐振平 编著

Chemical Industry Press



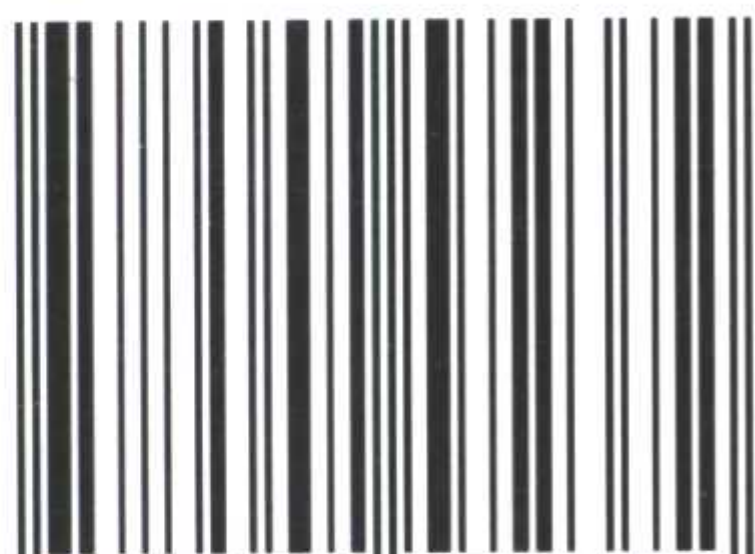
化学工业出版社  
教材出版中心



无机非金属材料工艺原理  
无机材料科学基础教程  
无机材料物理化学  
无机非金属材料实验  
Excel在材料实验中的应用  
无机复合材料  
水泥与混凝土工艺  
精细陶瓷——理论与实践

姜建华  
胡志强  
贺蕴秋 王德平 徐振平  
伍洪标  
伍洪标  
张 锐  
苏达根  
陈祖熊 王 坚

ISBN 7-5025-7237-6



9 787502 572372 >

ISBN 7-5025-7237-6

定价：25.00元



高等学校教材

# 无机材料物理化学

贺蕴秋 王德平 徐振平 编著



化学工业出版社  
教材出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机材料物理化学/贺蕴秋, 王德平, 徐振平编著.  
北京: 化学工业出版社, 2005.6

高等学校教材

ISBN 7-5025-7237-6

I. 无… II. ①贺… ②王… ③徐… III. 无机材料-  
物理化学-高等学校-教材 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 070830 号

---

高等学校教材

无机材料物理化学

贺蕴秋 王德平 徐振平 编著

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 潘 峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 14½ 字数 357 千字

2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7237-6

定 价: 25.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换



# 前 言

材料科学是研究材料组成、结构和性能之间关系及其变化规律的应用基础科学。“无机材料物理化学”课程是材料科学与工程专业本科教学的重要专业基础课程之一。

根据同济大学材料学院材料科学与工程专业教学总体规划，材料专业学生在学习了材料科学的共同基础平台课程后，《无机材料物理化学》作为“材料科学基础”课程系列无机材料方向学生的专业基础本科教材，着重介绍无机材料相关的基础理论和基本概念，其宗旨是为学生在材料学科的继续学习和发 展打下必要和扎实的基础。

本教材第1章~第5章叙述无机材料结构的基础知识，介绍材料的结晶学基础、材料的结构、结构缺陷、非晶态结构以及材料的表面和界面结构；第6章介绍相平衡基础和相平衡的应用；第7章~第10章介绍无机材料制备中的高温动力学过程基础，包括扩散过程、固相反应过程、相变过程和烧结的基本原理。教材的各章节从物理化学的热力学和动力学基本观点阐述无机材料结构的形成和变化，材料稳定结构和介稳结构的平衡和转变。教材在内容的选取上，注重专业基础教学的要求，同时力求反映无机材料学科的发展，尽可能做到内容精简、突出重点、阐明难点。

本书被列入同济大学“十五”规划教材，受同济大学教材和学术著作出版基金委员会资助，由同济大学材料学院“无机材料物理化学”教学组三位教师编写。贺蕴秋负责第1章~第4章的编写；王德平负责第5章、第6章节的编写；徐振平负责第7章~第10章的编写。鉴于时间仓促，加之编者的水平有限，书中难免存在错误和不妥之处，望读者给予指正。

编者

2005年1月于上海



## 内 容 提 要

本书为同济大学“十五”规划教材，着重介绍无机材料相关的基础理论和基本概念。本教材第1章~第5章叙述无机材料机构的基础知识，介绍材料的结晶学基础、材料的结构、结构缺陷、非晶态结构以及材料的表面和界面结构；第6章介绍相平衡基础和相平衡的应用；第7章~第10章介绍无机材料制备中的高温动力学过程基础，包括扩散过程、固相反应过程、相变过程和烧结的基本原理。

本教材是材料专业无机材料方向学生的专业基础本科教材，在内容的选取上，注重专业基础教学的要求，同时力求反映无机材料学科的发展，尽可能做到内容精简、突出重点、阐明难点，可供该专业的高等学校师生使用和参考。



# 目 录

第 1 章 几何结晶学基础	1
1.1 晶体的基本特征	1
1.1.1 晶体的基本概念	1
1.1.2 几何结晶学的空间格子	1
1.1.3 晶体的基本性质	2
1.2 晶体的宏观对称和晶体分类	3
1.2.1 宏观对称元素	3
1.2.2 对称元素组合原理	4
1.2.3 晶体的 32 个点群	5
1.2.4 晶体分类	6
1.3 晶体定向和晶面符号	6
1.3.1 晶体定向	6
1.3.2 晶面符号	8
1.4 晶体结构的基本特征	9
1.4.1 单位平行六面体的划分原则	9
1.4.2 十四种空间格子	10
1.5 晶体的微观对称元素和空间群	11
1.5.1 微观对称元素	11
1.5.2 空间群和空间群的表示法	14
习题	16
第 2 章 晶体化学基础和无机化合物晶体结构	17
2.1 晶体化学基本原理	17
2.1.1 离子晶体和晶格能	17
2.1.2 决定离子晶体结构的基本因素	18
2.1.3 鲍林规则	23
2.1.4 同质多晶	25
2.2 典型无机化合物晶体结构	25
2.2.1 典型二元化合物的结构	25
2.2.2 几种重要的多元化合物结构	30
2.2.3 硅酸盐结构	32
习题	41
第 3 章 晶体的结构缺陷	43
3.1 点缺陷	43



3.1.1	点缺陷的名称	43
3.1.2	点缺陷的类型	43
3.1.3	缺陷化学反应表示法	45
3.1.4	热缺陷的平衡浓度和化学平衡	48
3.1.5	固溶体	49
3.1.6	非化学计量化合物	53
3.1.7	固溶体的研究方法	55
3.2	线缺陷——位错	57
3.2.1	位错类型	57
3.2.2	伯格斯回路和伯格斯矢量	58
习题		59
<b>第4章</b>	<b>非晶态固体结构</b>	<b>61</b>
4.1	玻璃的通性	61
4.2	玻璃的形成	63
4.2.1	非晶态固体的形成方法	63
4.2.2	非晶态固体形成的热力学条件	65
4.2.3	玻璃形成的动力学条件	65
4.2.4	玻璃形成的结晶化学条件	67
4.3	玻璃的结构	70
4.3.1	无规则网络学说	70
4.3.2	晶子学说	71
4.3.3	无规密堆积模型	71
4.3.4	拓扑无序模型	72
4.4	玻璃的类型	72
4.4.1	硅酸盐玻璃	73
4.4.2	硼酸盐玻璃	75
4.4.3	非氧化物玻璃	76
习题		77
<b>第5章</b>	<b>固体的表面与界面行为</b>	<b>79</b>
5.1	引言	79
5.2	固体材料的表面特性及表面结构	79
5.2.1	固体表面特征	79
5.2.2	表面力场	80
5.2.3	固体表面应力和表面能	81
5.2.4	某些重要物质的表面结构	82
5.3	晶态固体材料中的晶界结构	86
5.3.1	晶界的结构特征	86
5.3.2	晶界结构	87



5.3.3	多晶体的组织	91
5.3.4	晶界应力	93
5.4	固体材料的界面行为	94
5.4.1	引言	94
5.4.2	弯曲表面效应	94
5.4.3	固体表面的吸附	96
5.4.4	润湿现象	100
5.4.5	黏附现象	103
5.4.6	固体的表面活性和改性	104
	习题	105
<b>第6章</b>	<b>相平衡与相图</b>	<b>107</b>
6.1	引言	107
6.2	相与相平衡	107
6.2.1	基本概念	107
6.2.2	相平衡	109
6.3	单元系统相图	110
6.3.1	单元系统相图的特征	110
6.3.2	SiO <sub>2</sub> 相图	111
6.3.3	ZrO <sub>2</sub> 系统	113
6.4	二元系统相图	114
6.4.1	二元系统相图的基本类型	115
6.4.2	二元系统相图实例分析	122
6.5	三元系统相图	125
6.5.1	基本原理	125
6.5.2	三元系统相图的特征	128
6.5.3	三元系统相图的基本类型	129
6.5.4	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 三元系统相图实例分析	139
	习题	142
<b>第7章</b>	<b>扩散过程</b>	<b>145</b>
7.1	固体中的扩散机构	145
7.2	扩散动力学方程	146
7.2.1	菲克定律	146
7.2.2	扩散的一般推动力	148
7.3	扩散系数	149
7.3.1	无序扩散过程及无序扩散系数	149
7.3.2	原子自扩散系数	149
7.3.3	扩散过程的术语和概念	151
7.4	扩散系数与温度、杂质的关系	152

7.5 氧化物中的扩散 .....	154
7.6 外电场与离子电导 .....	157
7.7 影响扩散系数的其他因素 .....	159
7.7.1 键性的影响 .....	159
7.7.2 晶体结构缺陷的影响 .....	159
7.7.3 热历史的影响 .....	159
习题 .....	160
<b>第8章 相变过程</b> .....	<b>161</b>
8.1 相变的分类 .....	161
8.2 成核与生长的机理 .....	161
8.2.1 晶核生成速率 .....	162
8.2.2 晶体生长速率 .....	164
8.2.3 相变的总速率 .....	166
8.2.4 成核-生长相变机理的应用举例 .....	168
8.3 马氏体相变与有序—无序相变 .....	169
8.3.1 马氏体相变 .....	169
8.3.2 有序—无序转变 .....	170
8.4 玻璃中的分相现象 .....	171
8.4.1 液相的不混溶现象(玻璃的分相) .....	172
8.4.2 分相的结晶化学观点 .....	175
习题 .....	176
<b>第9章 固相反应</b> .....	<b>178</b>
9.1 固相反应的特点及分类 .....	178
9.1.1 固相反应的特点 .....	178
9.1.2 固相反应的一般历程 .....	178
9.1.3 固相反应分类 .....	179
9.1.4 固相反应中相图的应用 .....	179
9.2 固相反应动力学方程 .....	180
9.2.1 固相反应一般动力学关系 .....	180
9.2.2 化学反应动力学范围 .....	181
9.2.3 扩散动力学范围 .....	182
9.3 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系统固相反应举例 .....	185
9.4 影响固相反应的因素 .....	188
9.4.1 反应物化学组成与结构的影响 .....	188
9.4.2 反应物颗粒尺寸及分布的影响 .....	188
9.4.3 反应温度和压力与气氛的影响 .....	189
9.4.4 矿化剂及其他影响因素 .....	189
习题 .....	190



<b>第 10 章 烧结过程</b>	192
10.1 烧结的推动力和传质机理	192
10.1.1 烧结过程的大致描述	192
10.1.2 烧结推动力与传质机理	193
10.2 固相烧结动力学	196
10.2.1 烧结模型	196
10.2.2 固相烧结动力学方程	197
10.3 液相参与的烧结动力学	200
10.3.1 类型和特点	200
10.3.2 流动传质	201
10.3.3 溶解-沉淀传质	202
10.3.4 各种传质机理分析比较	204
10.4 晶粒生长与二次再结晶	205
10.4.1 晶粒生长	205
10.4.2 二次再结晶	208
10.4.3 晶界在烧结中的作用	209
10.5 影响烧结的因素	210
10.5.1 原始粉料的粒度	210
10.5.2 外加剂的作用	210
10.5.3 烧结温度和保温时间	211
10.5.4 盐类的选择及其煅烧条件	212
10.5.5 气氛的影响	213
10.5.6 压力的影响	213
习题	215
<b>附录 1 晶体结构的 230 种空间群</b>	216
<b>附录 2 有效离子半径 (据 Shannon, 1976)</b>	219
<b>参考文献</b>	223

# 第 1 章 几何结晶学基础

结晶学是以晶体为研究对象的自然科学。根据材料中原子、分子的排列规律,可以将材料分成晶体、非晶体和准晶体三大类。不论是在自然界还是人工合成的材料中,晶体材料的分布和应用都极为广泛。对晶体的研究已有 300 多年历史,经历了晶体形态学、几何结晶学、晶体化学、准晶体学的漫长研究过程。晶体学的发展是伴随着数学、物理学、化学、地质学、材料科学以及现代测试分析技术和方法的进步而发展的。19 世纪末到 20 世纪 70 年代,X 射线的发现与应用使得对晶体的研究从晶体几何形态发展到对晶体内部结构的认识,从此在宏观对称研究的基础上,微观对称理论也日臻成熟。本章主要介绍几何结晶学基础。

## 1.1 晶体的基本特征

### 1.1.1 晶体的基本概念

晶体都具有一定的几何外形,如食盐 ( $\text{NaCl}$ ) 具有规则的立方外形,石英具有六方柱状的外形 (图 1-1)。但是晶体的这些宏观几何外形受生长条件的影响,可以发生变化,形成各种不规则的形状。所以研究晶体的结构特征必须以晶体结构的本质为出发点。晶体最本质的特点是其内部的原子、离子或原子集团在三维空间以一定周期性重复排列而成,如氯化钠的结构中氯离子和钠离子相间排列而成 (图 1-2)。晶体中周期性重复排列的这些原子、离子、分子或原子集团叫做晶体结构基元,简称结构基元。晶体的外形往往只反映晶体结构基元排列的几何特征,而结晶学的基本内容是研究晶体中结构基元排列的共同规律和各类晶体中结构基元排列的几何特点。

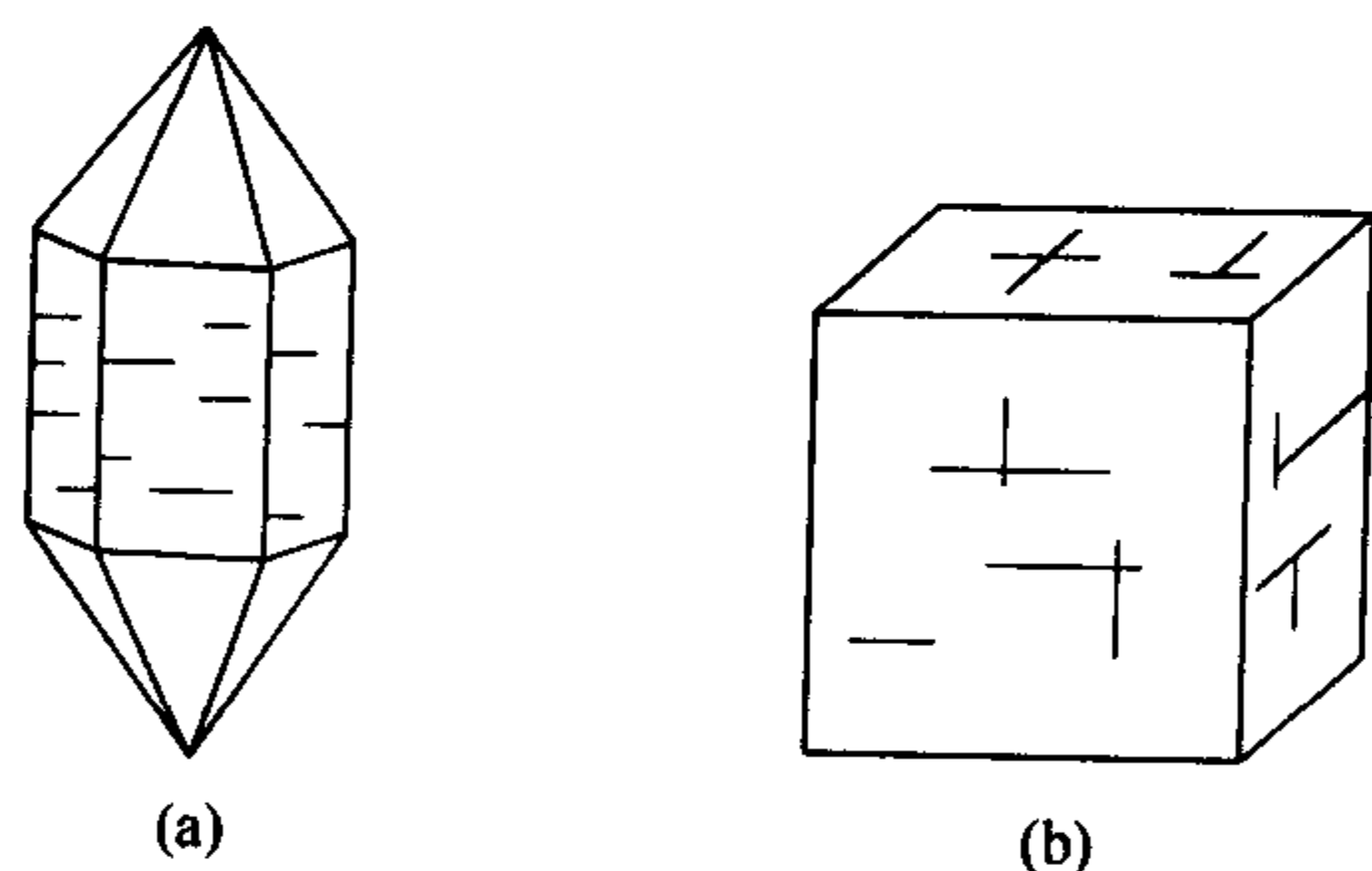


图 1-1 石英 (a) 和食盐  
(b) 的几何外形

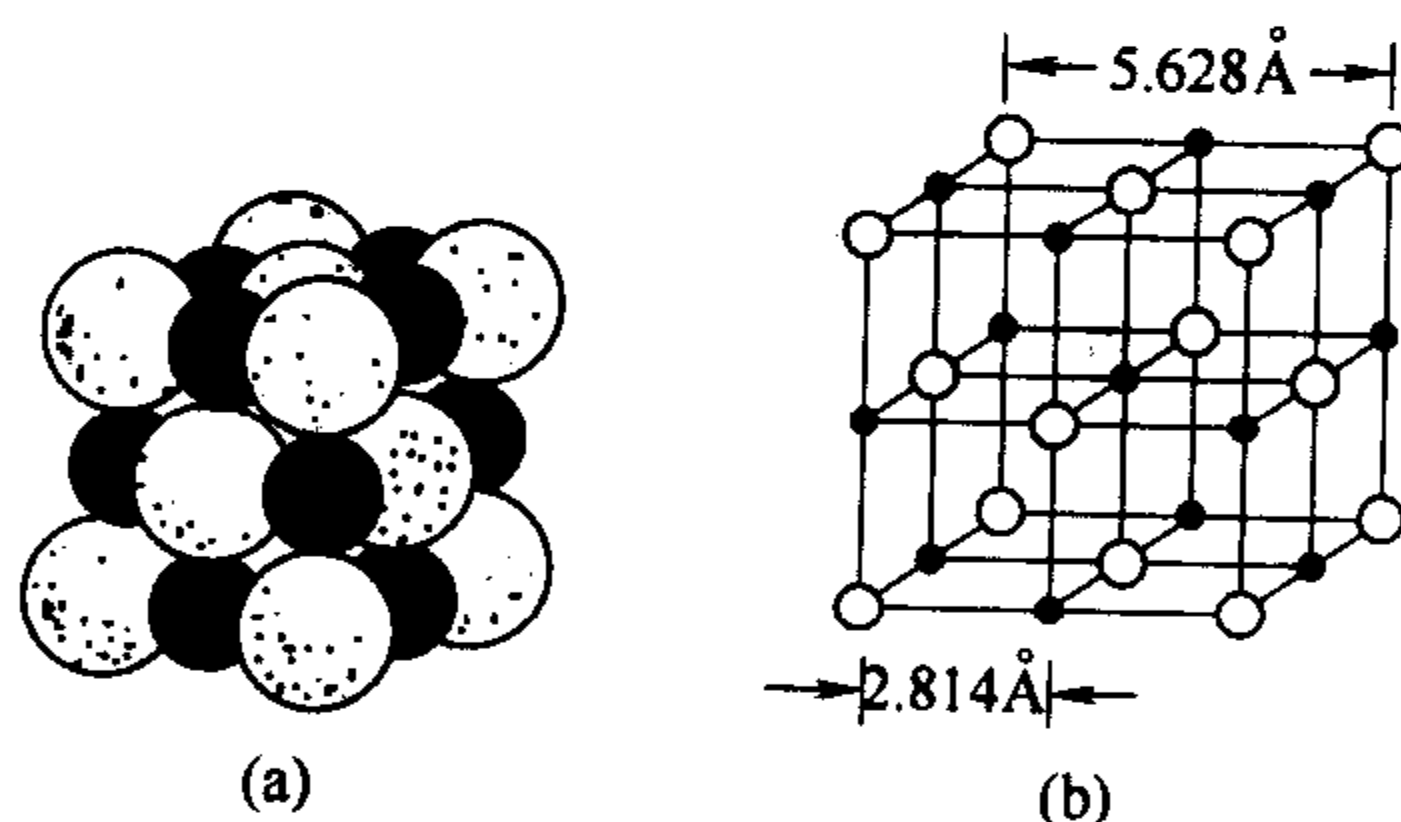


图 1-2  $\text{NaCl}$  结构  
( $1\text{\AA}=0.1\text{nm}=10^{-10}\text{m}$ )

### 1.1.2 几何结晶学的空间格子

在几何结晶学中,把晶体内部的原子、离子或原子集团等结构基元抽象成几何的点,实际晶体就可以用三维点阵代替,晶体的结构就可以看成是由几何点阵组成的具有空间格子构造的固体 (图 1-3)。空间点阵结构也称为晶体的空间格子构造。

任何一种晶体,不管它有多少种类的质点,也不管这些质点在三维空间排列的具体方式多么复杂,其晶体的内部结构都可以用点阵构成的空间格子构造表达。晶体的空间格子构造



有如下特点：

(1) 结点 空间格子中的点，在实际晶体中可以代表同种质点占有的位置，因此也称为晶体结构中的等同点位置。晶体中的一套等同点位置不但代表相同的质点，同时也代表它们具有相同的空间环境。因此，就结点本身而言，可以不一定代表任何实际质点，可以是几何意义上具有相同环境的等同点位置。

(2) 行列 结点在一维方向上的排列（图 1-4）。空间格子中任意两个结点连接的方向就是一个行列方向。行列中相邻结点间的距离称为该行列的结点间距，如图 1-4 中的结点间距为  $a$ 。同一行列的结点间距相等，平行行列的结点间距也相等。

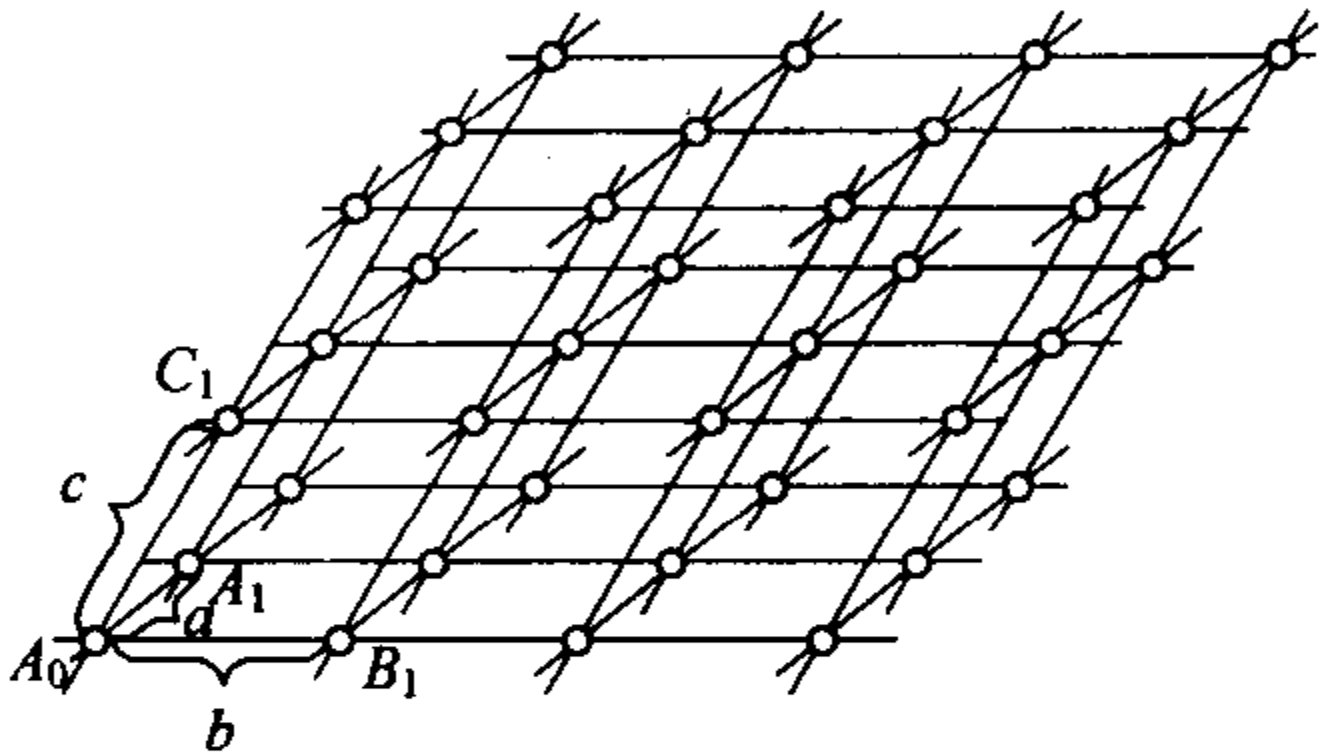


图 1-3 几何点阵组成的空间格子构造

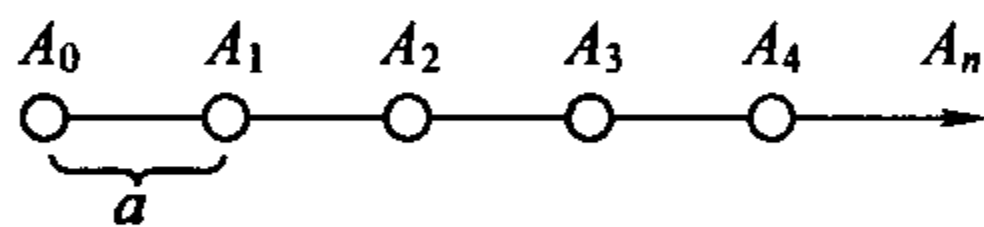


图 1-4 空间点阵中的行列

(3) 面网 结点在平面上的分布构成面网（图 1-5）。空间格子中，不在同一行列上的任意三个结点就可联成一个面网。一个二维的面网上，单位面积内的结点数目称为面网密度。任意两个相邻面网的垂直距离称为面网间距。密度大的面网，其相邻面网的间距也大；密度小的面网，相邻面网的间距也小。

(4) 平行六面体 空间格子中的最小单位（图 1-6）。它由六个两两平行且大小相等的面组成。晶体的空间格子结构可以看成是有无数个平行六面体在三维空间毫无间隙的重复堆积。在实际晶体结构中划分出的相应单位，称为晶胞。因此，实际晶体结构可视为无数个晶胞在三维空间的无间隙的重复排列。晶胞结构代表对应晶体结构特点。空间格子或空间点阵是对晶体结构的几何抽象。结点、行列、面网、平行六面体都是几何图形，从微观角度考虑，它们在空间的排列可以是无限延伸的。但是就实际晶体而言，构成晶体质点的具体原子、离子的数量是有限的，晶体的宏观形态也是有限的。此外，几何结晶学中空间格子构造所反映的结点在三维空间的分布规律，仅仅表征晶体中具体质点在空间排列的规律性，而不涉及结点位置上的具体原子和离子。

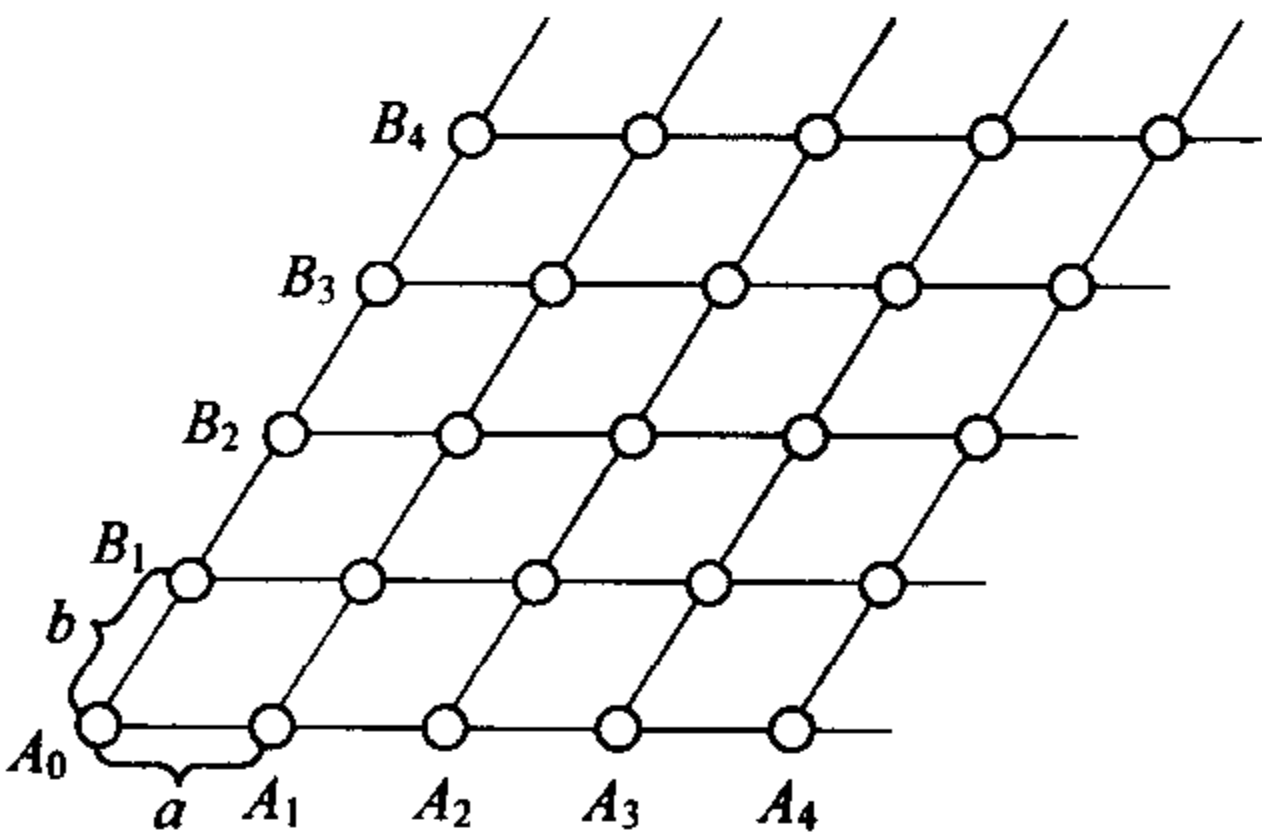


图 1-5 空间点阵中的面网

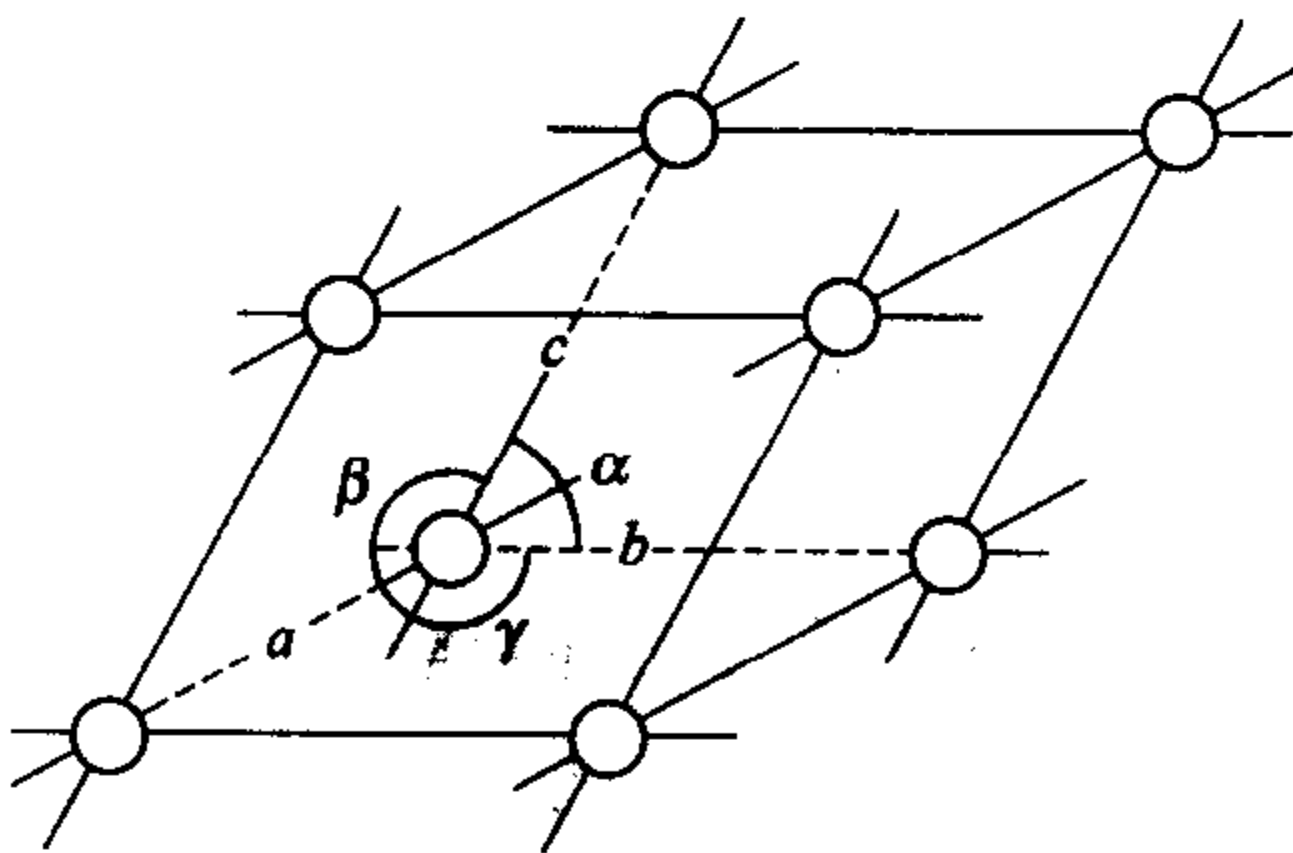


图 1-6 空间点阵中的平行六面体

1.1.3 晶体的基本性质

晶体的基本性质是指一切晶体所共有的性质，这些性质完全来源于晶体的空间格子构

造。晶体的基本性质主要包括以下五点：

(1) 自限性（自范性） 指晶体在适当条件下自发形成封闭几何多面体的性质。晶体的多面体形态是其格子构造在外形上的反映。暴露在空间的晶体外表，如晶面、晶棱与角顶分别对应其晶体空间格子中的某一个面网、行列和结点。

(2) 结晶均一性 指同一晶体的各个不同部分具有相同的性质。因为以晶体的格子构造特点衡量，晶体不同部分质点分布规律相同，决定了晶体的均一性。

(3) 对称性 指晶体中的相同部分在不同方向上或不同位置上可以有规律地重复出现。这些相同部位可以是晶面、晶棱或角顶。晶体宏观上的对称性反映了其微观格子构造的几何特征。

(4) 各向异性 指晶体的性质因方向不同而具有差异。如云母的层状结构显示了在不同方向上的结合强度不同。从微观结构角度考虑，代表云母晶体的空间格子在不同方向上结点位置的排列不同。

(5) 稳定性（最小内能） 指在相同的热力学条件下，具有相同化学组成的晶体与气相、液相、非晶态相比，晶体具有最小内能，因此也是最稳定的结构。

## 1.2 晶体的宏观对称和晶体分类

晶体外部形态的对称性，通常称为宏观对称性。由于晶体外形具有有限的大小，所有的对称元素都必须相交于晶体内部的某一点。因此，宏观对称性又叫做点对称性。相对于晶体外部的宏观对称性，晶体内部原子排列的对称性称为微观对称性，它是晶体内部原子无限排列所具有的对称性。晶体的宏观对称性和微观对称性从两个不同的角度反映了晶体结构的本质。宏观对称性是微观对称性的外在表现，微观对称性是宏观对称性的基础。晶体的物理化学性质不仅与组成元素有关，也与晶体中原子的位置、排列方式有关。因此，研究晶体的结构和性质必须了解晶体的对称性。

### 1.2.1 宏观对称元素

晶体的对称性表现为，晶体的相同部分借助于某一几何元素进行操作后，能够实现重复。这些几何元素为几何的点、线、面。图 1-7 的几何图形中，通过中线附加一个平面，图形的左右两个部分相互反映。这个反映的操作称为对称操作，实现图形两部分反映所依据的几何平面称为对称元素。表达晶体宏观对称性的对称元素和相关的对称操作有以下几种：

(1) 对称面 ( $P$ ) 对称面是通过晶体中心的一个假想面，将晶体平分成为互为镜面反映的两个相等部分。这个反映操作所凭借的平面称为对称面或反映面（图 1-7）。

(2) 对称中心 ( $C$ ) 对称中心是晶体中心的一个假想点，通过此点，任意直线的等距离两端，必定是晶体上的两个对应点。这两点对于对称中心，方向相反、距离相等。图 1-8 中通过对称中心  $C$  点的直线  $CA$  和  $CA'$  方向相反，距离相等。 $CB$  和  $CB'$  也是如此。对称中心的对称操作称为反伸或倒反。

(3) 对称轴 ( $L^n$ ) 对称轴是通过晶体中心的一条假想线，晶体围绕此直线旋转一定角度后，晶体的相等部分实现重合。对称轴的对称操作是旋转。围绕对称轴旋转  $360^\circ$ ，晶体重复的次数称为对称轴的轴次  $n$ ，实现重合所旋转的最小角度称为基转角  $\alpha$ 。轴次与基转角

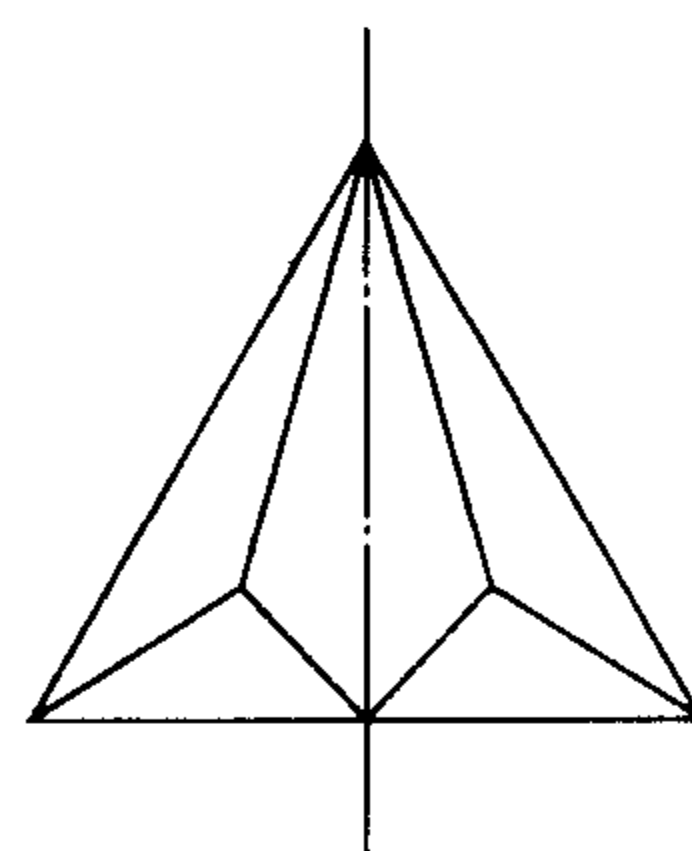


图 1-7 晶体的  
对称反映



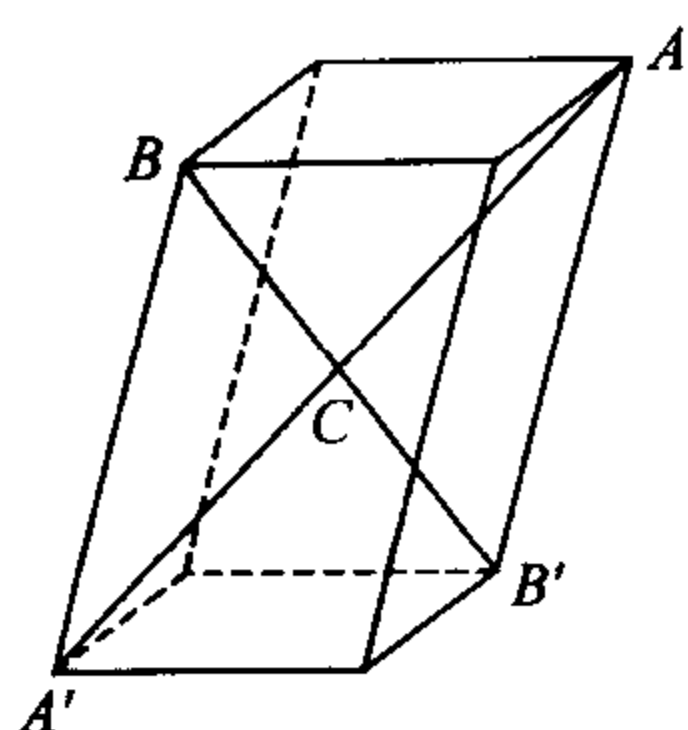


图 1-8 晶体中的对称中心和反伸操作

之间的关系为  $n=360^\circ/\alpha$ 。晶体中只能有 1、2、3、4 次和 6 次旋转轴。图 1-9 为旋转对称操作以及图示符号。图中未列出一级对称轴，因为一级对称轴  $L^1$  无实际意义，任何晶体旋转  $360^\circ$  都可以恢复原状。

(4) 倒转轴 ( $L_i^n$ ) (或称旋转反伸轴) 倒转轴的对称动作是旋转和倒反组成的复合对称操作。符号中  $i$  表示倒反动作， $n$  为轴次， $n$  可以是 1、2、3、4、6。但是除了  $L_i^4$  以外，其余的倒转轴都可以用其他简单的对称元素或它们的组合来代替 (图 1-10)：

$$L_i^1 = L^1 + C = C; \quad L_i^2 = L^1 + P = P(P \perp L_i^2);$$

$$L_i^3 = L^3 + C(L^3 \parallel L_i^3); \quad L_i^6 = L^3 + P(L^3 \parallel L_i^3, L^3 \perp P)$$

$L_i^4$  的对称操作是旋转  $90^\circ$  后倒反，图 1-10 (d) 中的 1、3 点分别通过旋转  $90^\circ$  和倒反组合操作后在 2、4 点重合。

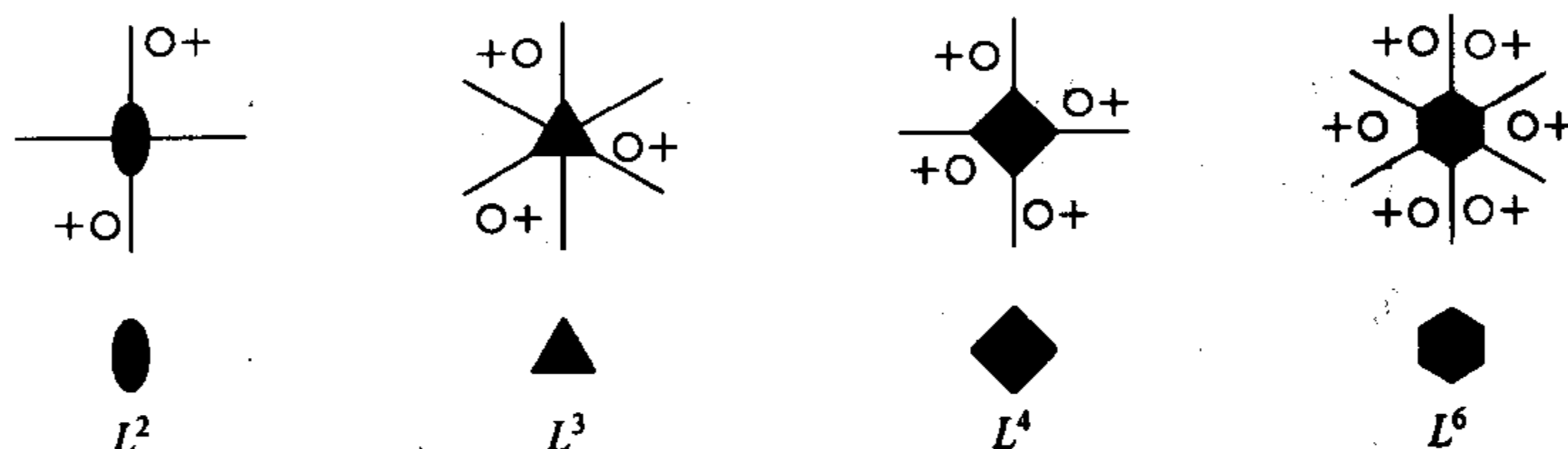


图 1-9 对称轴、对称操作及其图示符号

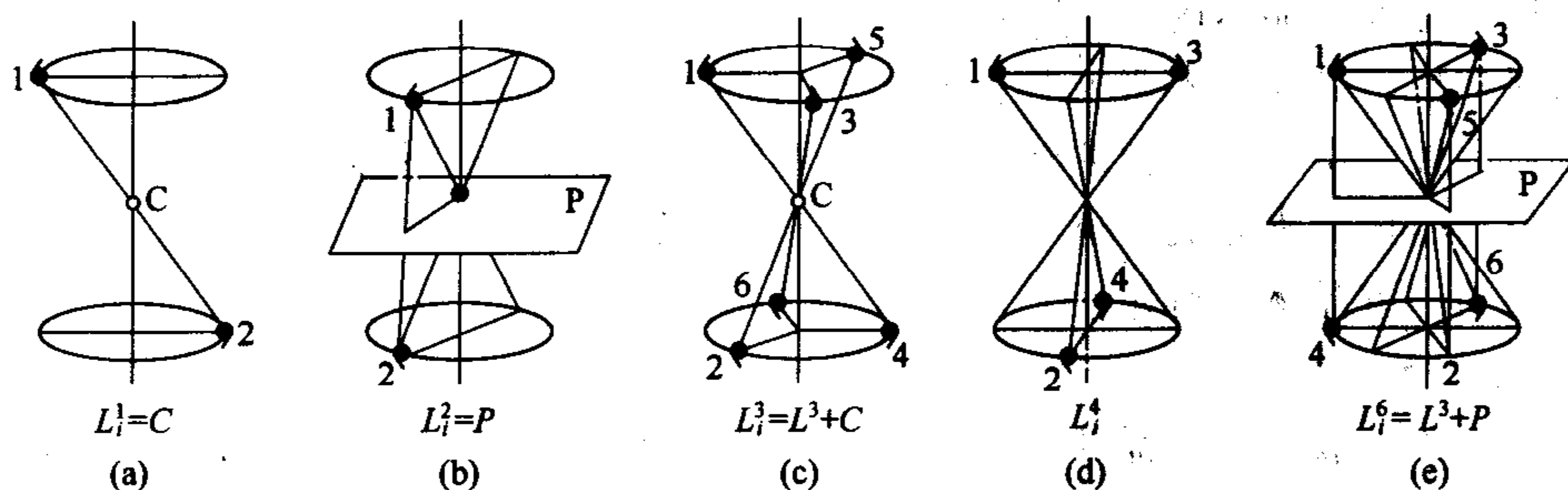


图 1-10 倒转轴的图解

### 1.2.2 对称元素组合原理

在宏观的几何多面体中，可以有一个对称元素单独存在，也可以有多个对称元素共同存在。对于有多个对称元素共存的晶体，对称元素的组合不是任意的，而是服从对称元素的组合原理。

#### (1) 对称轴与反映面的组合

① 定理 当一个反映面  $P$  平行且穿过对称轴  $L^n$ ，必有  $n$  个反映面  $P$  平行且穿过  $L^n$ ，而且相邻反映面  $P$  的交角满足如下关系  $\theta=360^\circ/2n$ 。

#### ② 表达式

$$L^n \times P_{\parallel} \rightarrow L^n nP$$

式中， $\times$  表示组合；下标  $\parallel$  或  $\perp$  表示  $P$  平行或垂直于  $L$ ； $\rightarrow$  表示导出的对称组合。

③ 逆定理 如果有两个对称面  $P$  以  $\theta$  角相交，则其交线必为一根  $n$  次对称轴，轴次  $n=360^\circ/2\theta$ 。

#### (2) 对称轴之间的组合

① 定理 如果有一根二次对称轴  $L^2$  垂直于  $n$  次对称轴  $L^n$ , 则必有  $n$  根  $L^2$  垂直于  $L^n$ , 且两根相邻  $L^2$  之间的交角满足如下关系  $\theta=360^\circ/2n$ 。

② 表达式

$$L^n \times L^2 \rightarrow L^n n L^2$$

③ 逆定理 如果两根相邻二次对称轴  $L^2$  以  $\theta$  角相交, 则过两根  $L^2$  交点的公共垂线必为一根  $n$  次对称轴  $L^n$ , 并且  $n=360^\circ/2\theta$ 。

(3) 对称轴与对称中心的组合

① 定理 如果有一偶次对称轴  $L^n$  垂直于对称面  $P$ , 那么其交点必为对称中心。

表达式

$$L^n \times P_{\perp} \rightarrow L^n PC$$

② 逆定理一 如果有一个对称面 and 对称中心组合, 必有一根垂直于对称面的偶次对称轴。

表达式

$$P \times C \rightarrow L^n (\text{偶次}) P_{\perp} C$$

③ 逆定理二 如果有一根偶次对称轴  $L^n$  与对称中心组合, 必然存在垂直于该  $L^n$  的对称面。

表达式

$$L^n \times C \rightarrow L^n P_{\perp} C$$

(4) 倒转轴与对称轴的组合

① 定理 如果有一根二次对称轴  $L^2$  垂直于倒转轴  $L_i^n$  (或者有一个对称面  $P$  平行且穿过  $L_i^n$ ), 当  $n$  为偶数时, 则必有  $n/2$  根  $L^2$  垂直于  $L_i^n$  和  $n/2$  个  $P$  平行且穿过  $L_i^n$ ; 当  $n$  为奇数时, 则必有  $n$  根  $L^2$  垂直于  $L_i^n$  和  $n$  个  $P$  平行且穿过  $L_i^n$ 。对称面  $P$  的法线与相邻  $L^2$  之间的交角  $\theta=360^\circ/2n$ 。

② 表达式

$$L_i^n (\text{偶次}) \times L_{\perp}^2 \quad \text{或} \quad L_i^n (\text{偶次}) \times P_{\parallel} \rightarrow L_i^n \frac{n}{2} L_{\perp}^2 \frac{n}{2} P_{\parallel}$$

$$L_i^n (\text{奇次}) \times L_{\perp}^2 \quad \text{或} \quad L_i^n (\text{偶次}) \times P_{\parallel} \rightarrow L_i^n n L_{\perp}^2 n P_{\parallel}$$

③ 逆定理 如果有一个  $L^2$  与  $P$  斜交,  $P$  的法线与  $L^2$  的交角为  $\theta$ , 则包含  $P$  且垂直于  $L^2$  的直线必为一个  $n$  次倒反轴  $L_i^n$ , 并且  $n=360/2\theta$ 。

(5) 斜交对称轴之间的组合

① 定理  $n$  次对称轴  $L^n$  与  $m$  次对称轴  $L^m$  以  $\theta$  角斜交, 则围绕  $L^n$  必有共点且对称分布的  $n$  个  $L^m$ , 围绕  $L^m$  必有共点且对称分布的  $m$  个  $L^n$ 。任意两根相邻  $L^n$  和  $L^m$  之间的交角均等于  $\theta$ 。

② 表达式

$$L^n \times L^m (\text{斜交}) \rightarrow n L^m m L^n$$

### 1.2.3 晶体的 32 个点群

晶体学中所有对称元素的集合称为结晶学群。根据宏观晶体中可能出现的对称元素种类以及组合原理, 数学上可以推导出宏观晶体中对称元素组合的类型只有 32 种。由于宏观晶体的尺度在空间是有限的, 它的所有对称元素必须至少交于一点, 在对称操作中至少有一点是不动的。因此宏观晶体对称元素集合而成的结晶学群称为点群, 或称为晶体的对称型。宏观晶体共有 32 种点群。表 1-1 列出了宏观晶体 32 种点群的对称元素和对称元素的组合推导。

点群的表示法要求列出所有的对称元素, 并且规定了各对称元素的书写顺序。点群的首位写高次对称轴及其数量, 其次是低次对称轴及其数量, 然后写对称面及其数量, 最后写对



表 1-1 宏观晶体的 32 个点群 (对称型)

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

称中心。如四方柱形多面体的点群表示为  $L^44L^25PC$ 。

### 1.2.4 晶体分类

表 1-1 列出的晶体 32 个点群中, 根据点群有无高次轴和高次轴的多少, 可以把晶体划分为低、中、高 3 个晶族。无高次轴的点群属于低级晶族, 只有一根高次轴的属于中级晶族, 多于一根高次轴的点群属于高级晶族。

在各晶族中又可以根据对称特点划分为 7 个晶系:

(1) 低级晶族 包括三斜晶系 (无  $L^2$  或  $P$ )、单斜晶系 ( $L^2$  或  $P$  均不超过一个) 和正交晶系或称斜方晶系 ( $L^2$  或  $P$  多于一个)。

(2) 中级晶族 根据点群中一根高次轴的轴次可以分为三个晶系, 包括四方晶系 (有一根  $L^4$  或  $L_i^4$ )、三方晶系 (有一根  $L^3$  或  $L_i^3$ )、六方晶系 (有一根  $L^6$  或  $L_i^6$ )。

(3) 高级晶族 仅有一个等轴晶系, 它的特点是有四根  $L^3$ 。

在几何结晶学学习中, 需要熟练掌握 3 个晶族、7 个晶系、32 个点群的对称特点。

## 1.3 晶体定向和晶面符号

### 1.3.1 晶体定向

宏观晶体的外形是由晶面、晶棱和角顶组成的。宏观晶体暴露在外的晶面、晶棱和角顶分别对应晶体点阵中的某一面网、行列和结点。不同面网和行列的原子排列不同, 材料的许多性质和行为 (如物理性质、力学行为、相变、X 射线和电子衍射等特性) 都与晶体中面网和行列上的原子排列方式密切相关, 因此有必要表征不同晶面在空间的方向和位置。

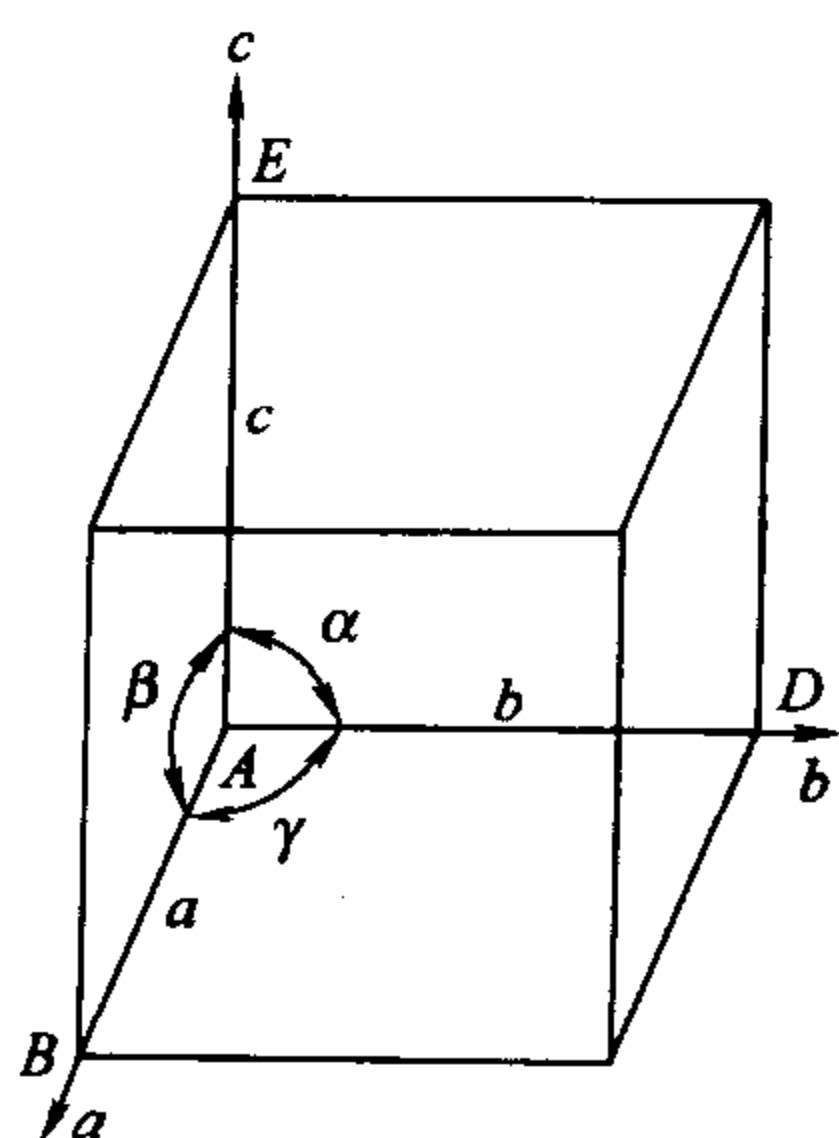


图 1-11 晶轴和轴角

#### 1.3.1.1 晶体定向的基本概念

(1) 晶轴 晶体定向就是在晶体中选定一个三维坐标系。它需要确定三根坐标轴和坐标轴之间的夹角。用于晶体定向的三根坐标轴称为结晶轴或晶轴。晶轴不是任意选定的, 一般选对称轴或平行于晶棱的直线。晶轴一般表示为  $X$  (或  $a$ ) 轴、 $Y$  (或  $b$ ) 轴、 $Z$  (或  $c$ ) 轴。三根晶轴交于晶体的中心,  $c$  轴的位置规定为上下直立, 并且规定上正下负;  $b$  轴的位置规定为左右方向, 右正左负;  $a$  轴的位置是前后方向, 前正后负。晶轴之间的夹角称为轴角, 通常用  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  表示。图 1-11 表示晶轴和轴角间的关系: 轴

角  $\alpha$  是  $b$  轴和  $c$  轴间的夹角；轴角  $\beta$  是  $a$  轴和  $c$  轴之间的夹角；轴角  $\gamma$  是  $a$  轴和  $b$  轴之间的夹角。在晶体定向中，晶轴和轴角的关系是确定的。

(2) 轴率 各晶轴上的长度计量单位称为轴单位，记为  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$ ，轴单位与晶轴方向上的结点间距一致，因此对于每一具体晶体是定值。由于晶体中的晶面定向只涉及晶面在空间的方向，因此不必确定轴单位的绝对长度，只需知道三个轴单位之间的比值。通常把三个晶轴的轴单位比值写为  $a:b:c$ ，称之为轴率。

(3) 晶体常数 在晶体定向中，轴率  $a:b:c$  和轴角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  统称为晶体的几何常数，简称晶体常数，它是晶体定向的一组特征参数。各晶系的对称程度不同，各晶体常数应具有所属晶系的对称特征。

如果知道了轴角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  和轴单位  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$ ，就可以确定晶胞的形状和大小（空间格子中的单位平行六面体）；如果知道了轴率  $a:b:c$  和轴角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ，虽然不知道晶胞的大小，但是可以确定晶胞的形状。

1.3.1.2 各晶系晶体的定向原则

晶轴的选择不是任意的，应遵守如下原则：

① 选择晶体的晶轴应符合晶体本身固有的对称规律。因此选择晶轴，首先选对称轴，如果缺少对称轴，则选择对称面法线。若没有对称轴或对称面，则选择晶棱方向。

② 在上述前提下，应尽可能使晶轴相互垂直或接近于垂直，并使轴单位尽可能相等。即尽可能选取  $a=b=c$  和轴角  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

③ 上述三根晶轴的定向适用于七个晶系中除三方和六方晶系外的所有其他五个晶系。三方和六方晶系的定向需选择四根晶轴， $c$  轴选择惟一的高次轴，其他三根  $a$ 、 $b$ 、 $d$  轴处于水平方向或与高次轴对称配置的位置。水平方向的晶轴  $a$  规定为朝前偏左  $30^\circ$ （正方向）， $b$  轴为水平左右方向（正方向为朝右）， $d$  轴为水平朝后偏左  $30^\circ$ （正方向），如图 1-12 所示。

不同对称特点的七个晶系的晶轴选择和晶体常数特点如表 1-2 所示。

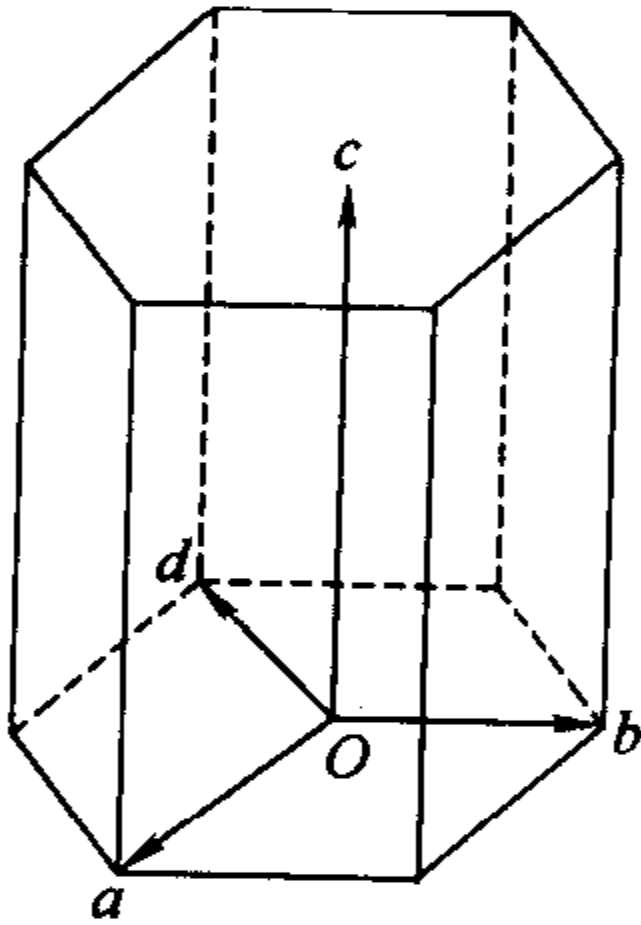


图 1-12 三方和六方晶系的晶体定向

表 1-2 各晶系的晶体定向和晶体几何常数

晶系	结晶轴的选择		结晶轴的安置	晶体几何常数
等轴	以三个相互垂直的四次对称轴和二次对称轴为 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴		$c$ 轴，上下直立 $a$ 轴，前后水平 $b$ 轴，左右水平	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
四方	以惟一的四次对称轴和四次倒转轴为 $c$ 轴，取垂直与 $c$ 轴的两条互相垂直的二次对称轴和对称面的法线或晶棱（或角顶连线）方向为 $a$ 轴或 $b$ 轴		$c$ 轴，上下直立 $a$ 轴，前后水平 $b$ 轴，左右水平	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方	以惟一的六次对称轴或六次倒转轴为 $c$ 轴，取垂直于 $c$ 轴的三条互成 $60^\circ$ 交角的二次对称轴或对称面法线或晶棱（或角顶连线）方向为 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $d$ 轴		$c$ 轴，上下直立 $b$ 轴，左右水平 $a$ 轴，水平朝前偏左 $30^\circ$ $d$ 轴，水平朝后偏左 $30^\circ$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
三方	米勒尔定向	以与三次对称轴或三次倒转轴等角度相交、并且相互间也等角度相交的三条晶棱方向（或角顶连线）方向为 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $d$ 轴	三次轴，上下直立 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $d$ 轴向上与三次轴成对称配置	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$



续表

晶系	结晶轴的选择		结晶轴的安置	晶体几何常数
三方	布拉维定向	以惟一的三次对称轴或三次倒转轴为 $c$ 轴, 取垂直于 $c$ 轴的三条二次对称轴或对称面法线或晶棱(或角顶连线)方向为 $a$ 轴、 $b$ 轴和 $d$ 轴	$c$ 轴, 上下直立 $b$ 轴, 左右水平 $a$ 轴, 水平朝前偏左 $30^\circ$ $d$ 轴, 水平朝后偏左 $30^\circ$	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$
正交	以三条相互垂直的二次对称轴为 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴, 或取惟一的二次对称轴为 $c$ 轴, 两条垂直于 $c$ 轴并互相垂直的对称面法线为 $a$ 轴和 $b$ 轴		$c$ 轴, 上下直立 $a$ 轴, 前后水平 $b$ 轴, 左右水平	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
单斜	以惟一的二次对称轴或对称面法线为 $b$ 轴, 取两条垂直于 $b$ 轴的晶棱方向或角顶方向为 $a$ 轴和 $c$ 轴		$c$ 轴, 上下直立 $b$ 轴, 左右水平 $a$ 轴, 前后倾斜	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ$ $\beta>90^\circ$
三斜	以任意三条晶棱方向或角顶连线为 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴		$c$ 轴, 上下直立 $a$ 轴和 $b$ 轴	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$

1.3.2 晶面符号

表示晶面在空间位置的符号称为晶面符号。晶面符号有多种表示方法, 通常采用米氏符号。米氏符号的写法为: 先求出晶面在各晶轴上轴单位的截距系数, 再求此系数的倒数比, 化简后, 去掉比例号, 最后加以小括号。如图 1-13 所示, 一晶面在  $a$ 、 $b$ 、 $c$  三根结晶轴上的截距系数分别为 2、3、6, 其倒数比是  $\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{6} = 3 : 2 : 1$ , 去掉比例号, 加上小括号, 写为 (321), 这就是该晶面的米氏符号。

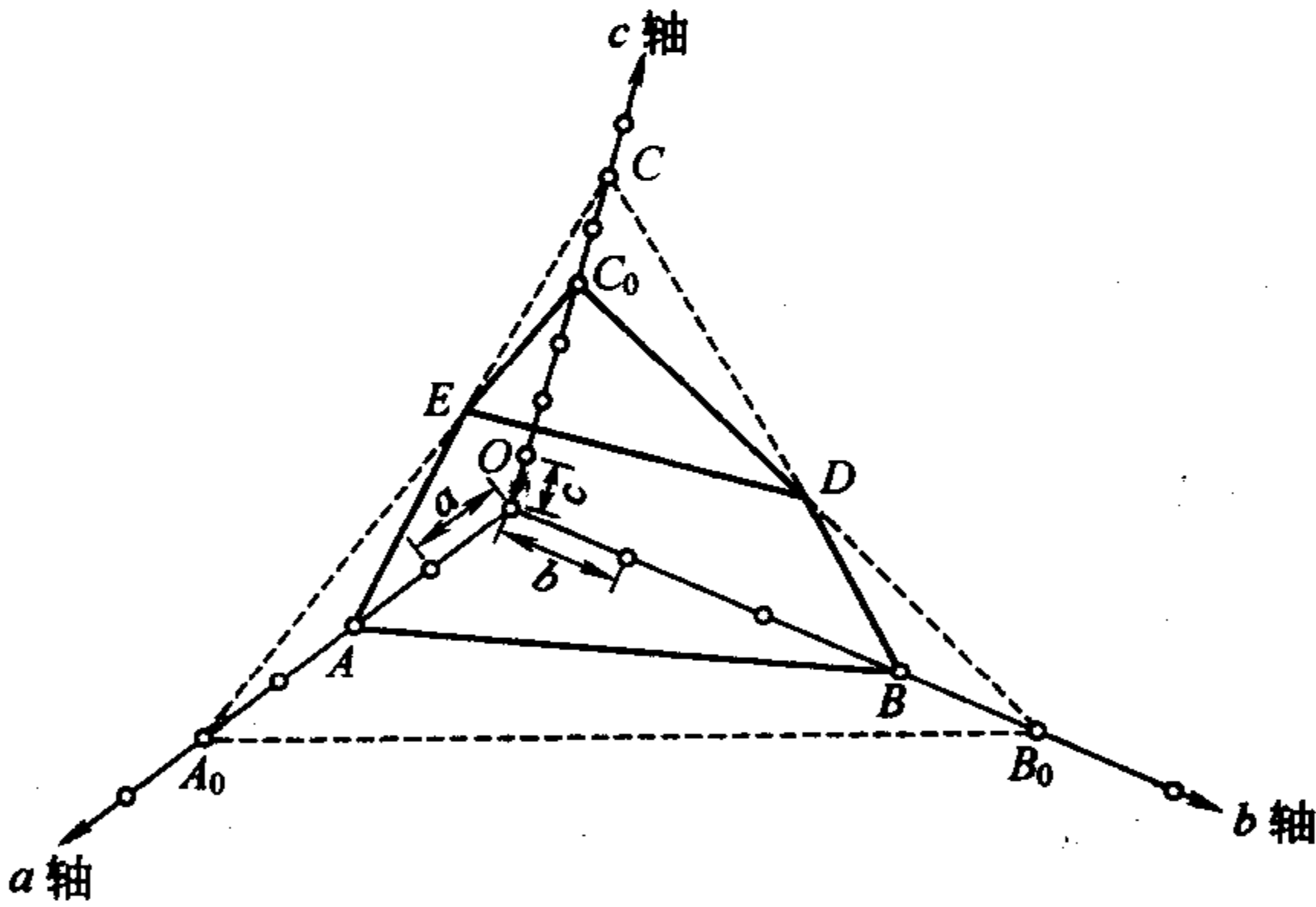


图 1-13 晶面符号的确定

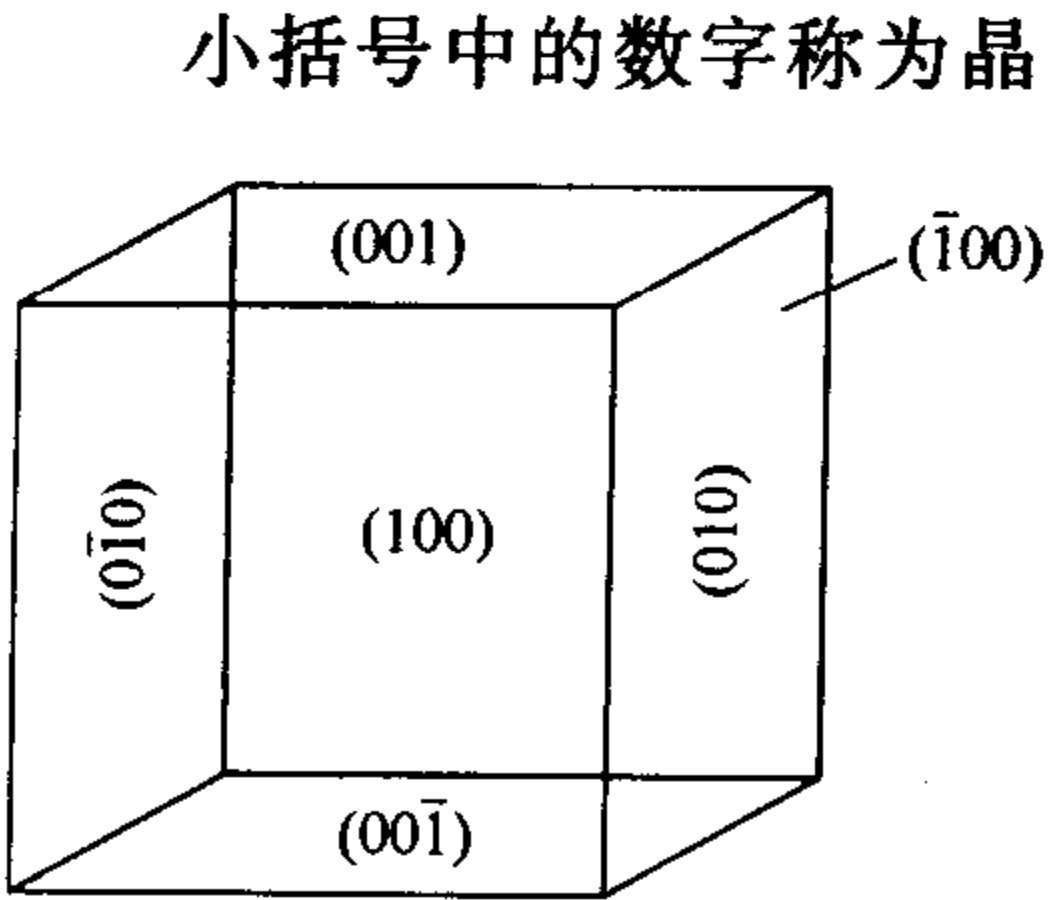


图 1-14 立方体各晶面的晶面符号

小括号中的数字称为晶面指数, 晶面指数的书写顺序规定为  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴, 晶面指数的一般式写为  $(hkl)$ ; 对于三方和六方晶系, 晶面指数的书写顺序为  $a$ 、 $b$ 、 $d$ 、 $c$  轴, 晶面指数的一般式写为  $(hkil)$ , 而且晶面指数有  $h+k+i=0$  的特点。若晶面平行于某结晶轴, 则此晶面在该晶轴上的截距系数为  $\infty$ , 截距系数的倒数为  $\frac{1}{\infty} = 0$ , 晶面在该晶轴方向的指数为零。如果晶面与晶轴相交在晶轴的负方向, 则在此晶面指数上方加一负号“-”。如图 1-14 所示, 立方体的前、右、上晶面的晶面符号分别为 (100)、(010) 和 (001), 而立方体的后、左和下方的晶面符号分别

为  $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$  和  $(00\bar{1})$ 。

## 1.4 晶体结构的基本特征

### 1.4.1 单位平行六面体的划分原则

前面的叙述中，已经根据晶体的宏观对称特点把晶体划分为七个晶系，这些对称特点应该与晶体内部微观构造中的点阵有内在的联系。晶体的微观结构以点阵的概念为基础，几何的平行六面体是反映点阵的空间格子构造特征的最小单位，单位平行六面体的堆叠构成晶体，因此平行六面体的几何特征应该反映晶体的宏观对称特点。但是晶体点阵中的任意三个不在同一平面的行列都可以组成一个平行六面体，这样同一晶体点阵就可能划出不同的单位平行六面体。所以要使单位平行六面体能够反映晶体对称特点和空间格子构造的特征，就必须确定平行六面体的划分原则。单位平行六面体的正确划分，必须遵循以下原则：

- ① 所选取的单位平行六面体应该能反映整个空间点阵分布的对称性；
- ② 在上述前提下，所选取的单位平行六面体，其棱与棱之间的直角应力求最多；
- ③ 在遵循以上两个条件的前提下，所选取的单位平行六面体的体积应最小；
- ④ 在对称型中，棱与棱之间的交角不为直角时，在遵循前三条原则的前提下，应该选择结点间距小的棱作为平行六面体的棱。

上述条件中，第2条和第3条对平行六面体棱之间的夹角和棱长的划定实质上与前面所讲的晶体定向晶轴确定原则是一致的，即尽量使  $a=b=c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。

图 1-15 (a) 表示具有  $L^44P$  对称的平面格子。显然，图 1-15 (a) 中 4、5、6 三种划分方法都与  $L^44P$  的对称不符；平行四边形 3 的轮廓虽然符合  $L^44P$  的对称，但结合其内部结点的分布，则不符合  $L^44P$  的对称；在剩下的 1 和 2 两种四边形中，以 1 的面积最小，所以选取 1 作为基本单位是适合的。图 1-15 (b) 表示具有  $L^22P$  对称的平面格子。在图 1-15 (b) 六种划分的基本单位中，4、5、6 不符合对称特点；2、3 符合对称性，并且 2 的面积最小，但 2 的棱交角不具备直角关系；符合对称性又具有直角关系的基本单位应该是 1。

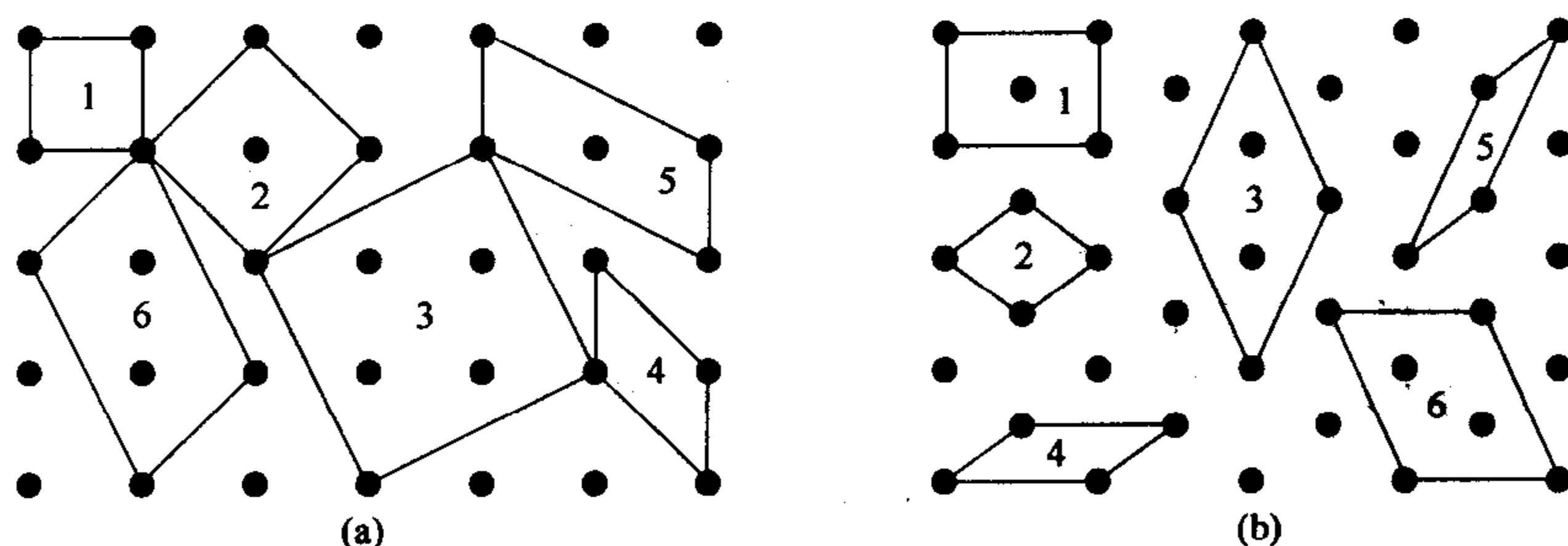


图 1-15 平面点阵划分平行四边形的几种不同方式  
(a) 具有  $L^44P$  的平面点阵；(b) 具有  $L^22P$  的平面点阵

单位平行六面体的三根棱长  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和棱的夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  是表示它的形状、大小的一组参数，称为平行六面体参数或晶胞参数。

七大晶系晶体的单位平行六面体形状和相应的晶体常数特点如下。

- ① 等轴晶系： $a=b=c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ；
- ② 四方晶系： $a=b\neq c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ；
- ③ 三方和六方晶系： $a=b\neq c$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ ；

- ④ 三方晶系 (菱面体格子):  $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ ;
- ⑤ 斜方晶系:  $a\neq b\neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;
- ⑥ 单斜晶系:  $a\neq b\neq c$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$ ,  $\beta\neq 90^\circ$ ;
- ⑦ 三斜晶系:  $a\neq b\neq c$ ,  $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$ 。

可以看出各晶系的单位平行六面体晶体常数和晶体定向中所述各晶系晶体几何常数特点是一致的 (表 1-2), 因为它们在本质上都反映晶体的对称特点。

上述各晶系的单位平行六面体形状示于表 1-3 中“原始格子 (P)” 一列。

#### 1.4.2 十四种空间格子

以上讨论的单位平行六面体的结点都位于八个角顶的位置, 这样的平行六面体称为简单格子或原始格子, 用字母  $P$  表示。但是三方菱面体格子不用  $P$  而用  $R$  表示。在微观点阵结构中, 符合上述各晶系对称特点的点阵分布, 实际上并不限于简单格子一种, 即不限于结点处在角顶位置的点阵分布。在简单平行六面体点阵中加入结点, 如六个表面的中心 (面心)、平行六面体的中心 (体心) 以及两个平行面的中心 (底心), 形成非原始格子, 同样可以得到符合各晶系对称特点的点阵。

简单平行六面体中加入这些结点的基本条件是, 新点阵的结点除了反映晶系的对称特征外, 必须符合等同点的原则, 即点阵中的结点具有相同的空间环境。如果每个晶系都可以包括四种格子, 即简单格子、底心格子、面心格子和体心格子, 7 个晶系似乎可以形成  $4\times 7=$

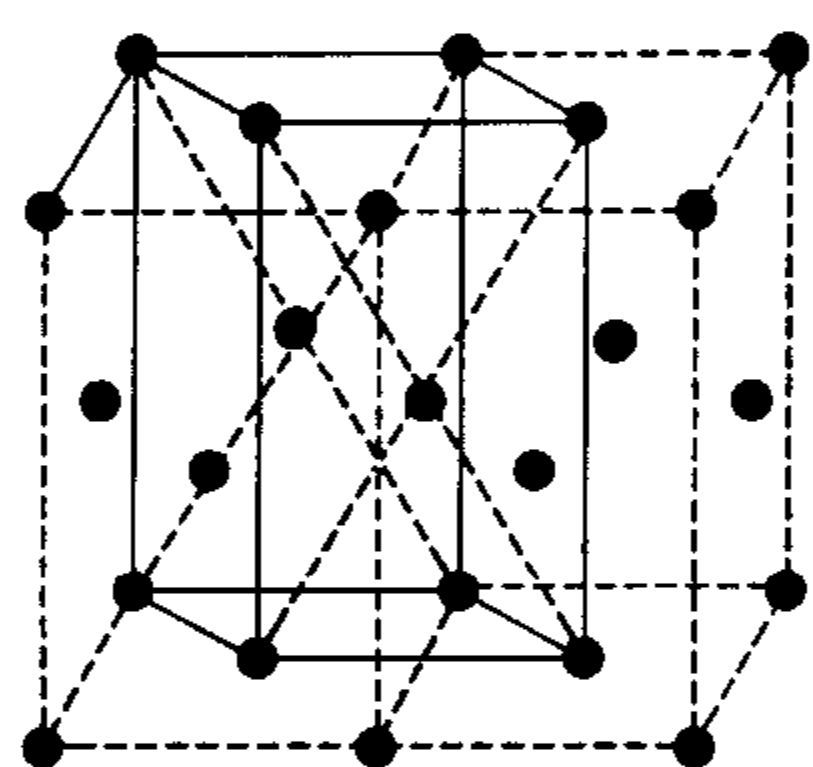


图 1-16 单斜  
 $F$ =单斜  $C$

28 种点阵。然而, 实际上并非每个晶系中都同时存在上述三种非简单格子。因为有的平行六面体中加入结点后, 可能不满足其原有的对称特点, 有的则不符合等同点原则。如立方底心格子就不能存在, 因为从结点分布看, 不符合立方格子  $4L^4$  的对称特点。而有些简单格子加入结点后, 反映的还是同一空间点阵, 如图 1-16 中单斜  $F$  和单斜  $C$  的点阵相同。综合考虑单位平行六面体的形状和结点分布, 7 个晶系可以推导出 14 种空间格子, 也称之为 14 种布拉维格子。

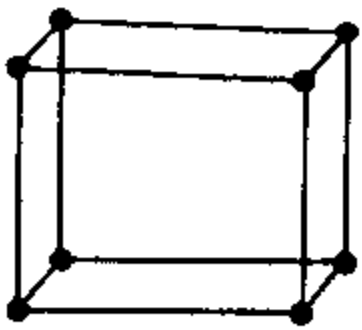
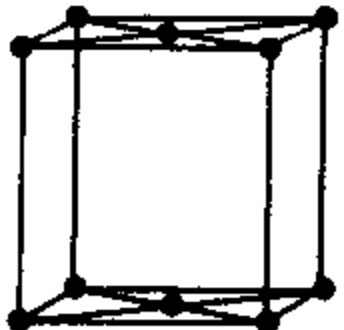
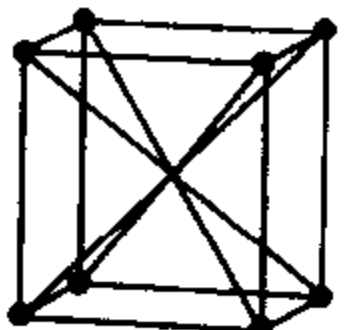
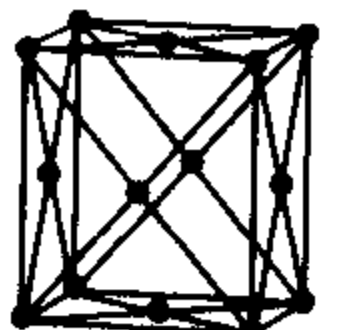
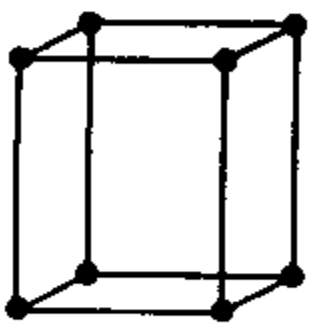
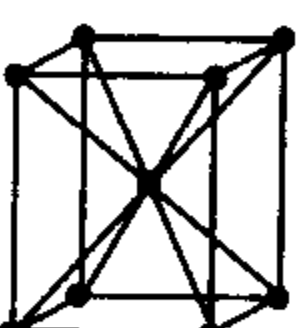
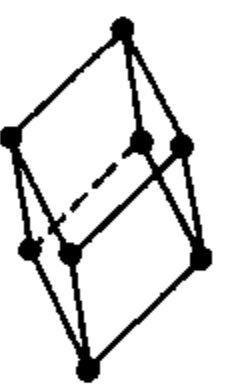
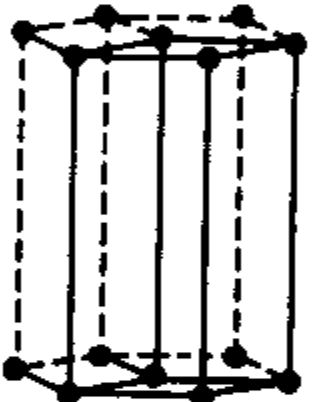
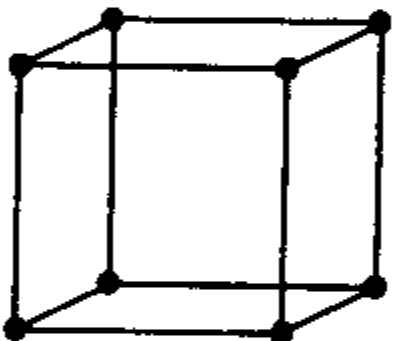
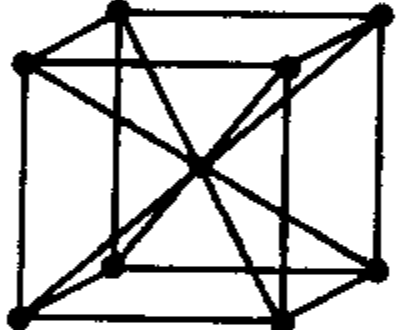
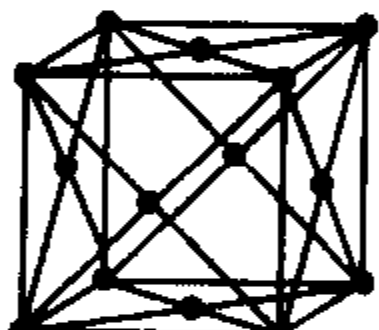
表 1-3 所示为 7 个晶系的 14 种空间格子。其中体心格子用符号  $I$  表示; 面心格子用  $F$  表示; 由于在平行六面体中有三对平行面, 底心格子的符号视结点处于哪对晶面而定, 结点位于  $(100)$  面和  $(\bar{1}00)$  面记为  $A$  心格子, 结点位于  $(010)$  面和  $(0\bar{1}0)$  面记为  $B$  心格子, 结点位于  $(001)$  面和  $(00\bar{1})$  面记为  $C$  心格子, 表 1-3 中仅以  $C$  心格子代表底心格子。

表 1-3 14 种空间格子

晶 系	原始格子(P)	底心格子(C)	体心格子(I)	面心格子(F)
三斜晶系		$C=P$	$I=P$	$F=P$
单斜晶系			$I=C$	$F=C$



续表

晶 系	原始格子(P)	底心格子(C)	体心格子(I)	面心格子(F)
斜方晶系				
四方晶系		$C=P$		$F=I$
三方晶系		与本晶系对称不符	$I=P$	$F=P$
六方晶系		不符合六方对称	与空间格子的条件不符	与空间格子的条件不符
等轴晶系		与本晶系对称不符		

## 1.5 晶体的微观对称元素和空间群

### 1.5.1 微观对称元素

几何结晶学中的晶体外形宏观对称实际上取决于晶体内部构造的微观对称，宏观对称与微观对称是相互联系彼此统一的。晶体宏观外形特点是有限图形，它的对称性只涉及外形和方向的对称，而不涉及到晶体内部原子的位置，因此所有的对称元素必须交于晶体中的一个点。晶体微观对称性则与晶体中的原子位置有关，微观对称中等同的对称元素可以通过平移得到重现，这一特性与晶体的周期性无限排列有关，因此微观对称不受对称元素相交于一点的限制。

由于晶体的宏观对称性是微观对称性在宏观上的表现，因此一个晶体的宏观对称元素必然在微观对称元素中全部存在。微观对称性因为涉及晶体中的原子位置，所以微观对称元素还将增加一些新的对称元素，它们将体现微观对称通过平移实现重复的特性。

微观对称元素包括以下几类：

(1) 平移轴 晶体结构可以用三维点阵来表达。当晶体从一个阵点移到另一个阵点，整个晶体结构完全自相重合。晶体的这一对称操作为平移，平移经过的直线称为平移轴。能够使晶体点阵重合的最小平移距离，称为平移轴的移距，或称为平移量。

晶体微观结构点阵中，任一行列方向都是一个平移轴，其行列的结点间距为这些平移轴

的移距。任何一个空间点阵均有无穷多个平移轴，平移轴的集合组成了平移群。

(2) 滑移面 (象移面) 滑移面相应的对称操作是进行镜面反映和延平行于镜面的某一方向的平移。通过先移动后反映或先反映后移动的复合对称操作，使晶体点阵实现重合。

滑移面按其平移的方向和距离可分为  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $d$  五种。图 1-17 中，除  $m$  为对称面外，其余都为滑移面，图中结点间距用  $T$  表示。滑移面  $a$ 、 $b$ 、 $c$  表示平移的方向分别平行于  $a$ 、 $b$ 、 $c$  晶轴，而移距分别为该晶轴结点间距的一半，即  $1/2\vec{a}$ 、 $1/2\vec{b}$  和  $1/2\vec{c}$ 。滑移面  $n$  和  $d$  是沿着任何两个晶轴交角的角平分线行列方向滑移。 $n$  滑移面的移距为  $1/2(\vec{a}+\vec{b})$  或  $1/2(\vec{b}+\vec{c})$  或  $1/2(\vec{a}+\vec{c})$ ； $d$  滑移面 (或称为金刚石滑移) 的移距为  $1/4(\vec{a}+\vec{b})$  或  $1/4(\vec{b}+\vec{c})$  或  $1/4(\vec{a}+\vec{c})$ 。

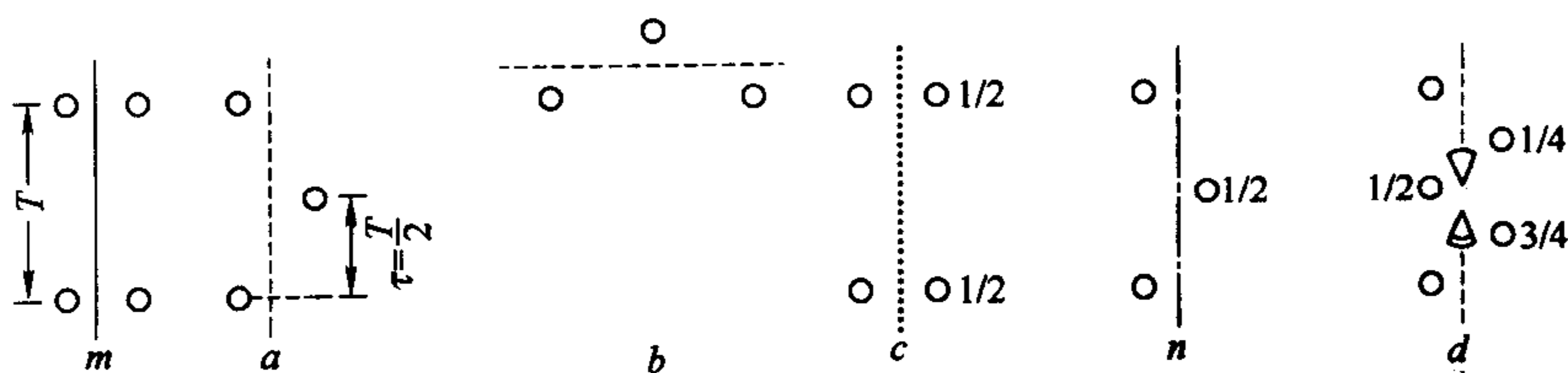


图 1-17 对称面  $m$  和滑移面  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $d$

(图中  $1/2$ 、 $1/4$ 、 $3/4$  表示当垂直图面的方向上结点间距为 1 时，质点沿此方向滑移的距离)

(3) 螺旋轴 晶体中微观对称元素螺旋轴的轴次和它宏观对称元素对称轴的轴次一致，也只能有 1、2、3、4、6 次轴五种。 $n$  次螺旋轴的对称操作是，旋转  $360^\circ/n$  角度后，还需要沿对称轴方向进行平移，其平移量  $\tau$  在点阵中不是任意的，必须符合在  $n$  次旋转操作之后，平移量的积累量  $n\tau$  为沿螺旋轴方向结点间距  $T$  的整数倍，即

$$n\tau = sT \quad \text{或} \quad \tau = \frac{s}{n}T$$

其中  $s$  值只能取  $0 < s < n$  间的整数，即  $s=1, 2, \dots, (n-1)$ ，所以平移量是对称轴方向结点间距  $T$  的简单分量。

螺旋轴的国际符号以  $n_s$  表达。当  $s=0$  时，没有平移，即为  $n$  次对称轴。由于 1 次螺旋轴实际等于晶体未进行任何对称操作，此处不再叙述。下面就其他不同轴次的螺旋轴进行讨论：

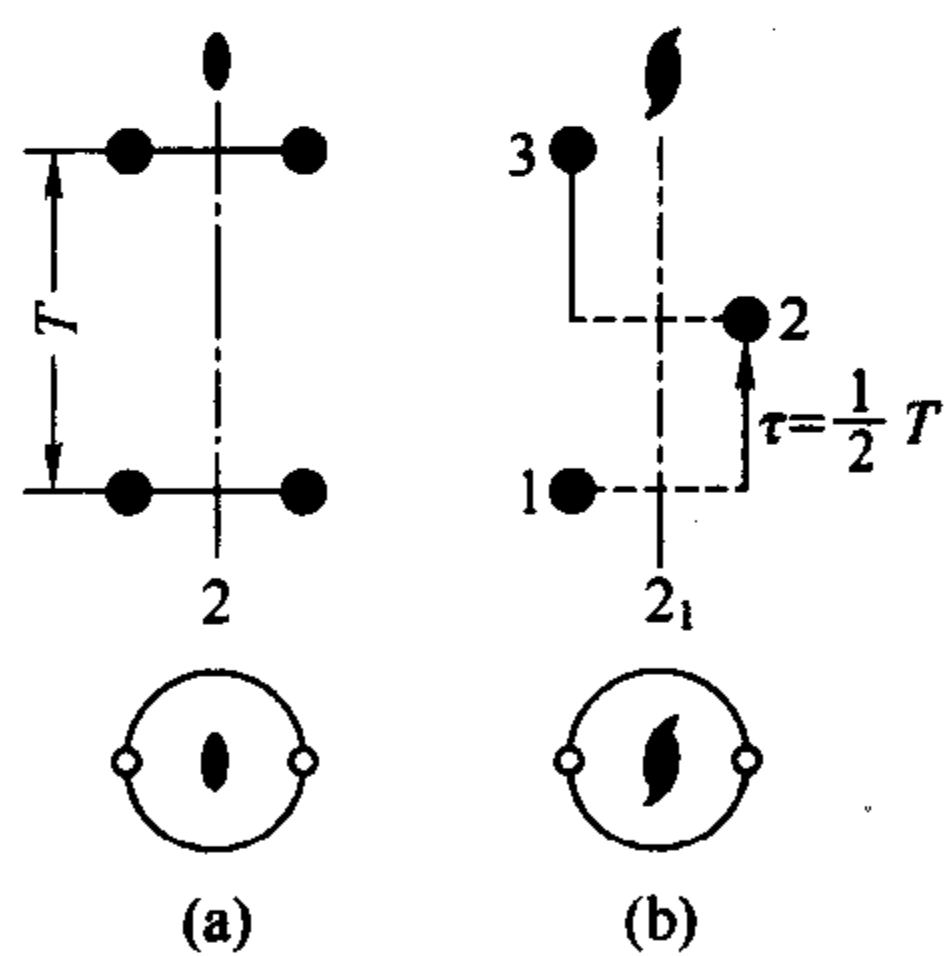


图 1-18 2 次对称轴

(a) 和 2 次螺旋轴  $2_1$  (b)

① 2 次螺旋轴，基转角为  $180^\circ$ ， $s=0$  时，便是 2 次对称轴； $s=1$  时，为 2 次螺旋轴  $2_1$ ，它的平移量  $\tau$  是对称轴方向结点间距的一半，见图 1-18。

② 3 次螺旋轴，基转角为  $120^\circ$  (图 1-19)。除  $s=0$  的 3 次对称轴外，3 次螺旋轴有左右旋转之分。3 次螺旋轴的国际符号写为  $3_1$  时，表示右旋 (逆时针)  $120^\circ$  后，再向上移动  $\frac{1}{3}T$  的平移量；国际符号写为  $3_2$  时，表示左旋 (顺时针)  $120^\circ$  后，再向上移动  $\frac{1}{3}T$  的平移量。

③ 4 次螺旋轴，基转角为  $90^\circ$  (图 1-20)。除  $s=0$  的 4 次对称轴外，4 次螺旋轴有  $4_1$ 、 $4_2$ 、 $4_3$  三种。 $4_1$  是右旋螺旋轴， $4_3$  为左旋螺旋轴，它们的平移量都是  $\frac{1}{4}T$ ； $4_2$  为中性双螺

旋轴，在垂直螺旋轴的同面网上，有两个结点同时旋转  $90^\circ$  后，再平移  $\frac{1}{2}T$ ，因此需要经过两倍结点间距的平移积累量 ( $2T$ ) 才能复原。对于双螺旋轴，左旋和右旋的效果是一样的。

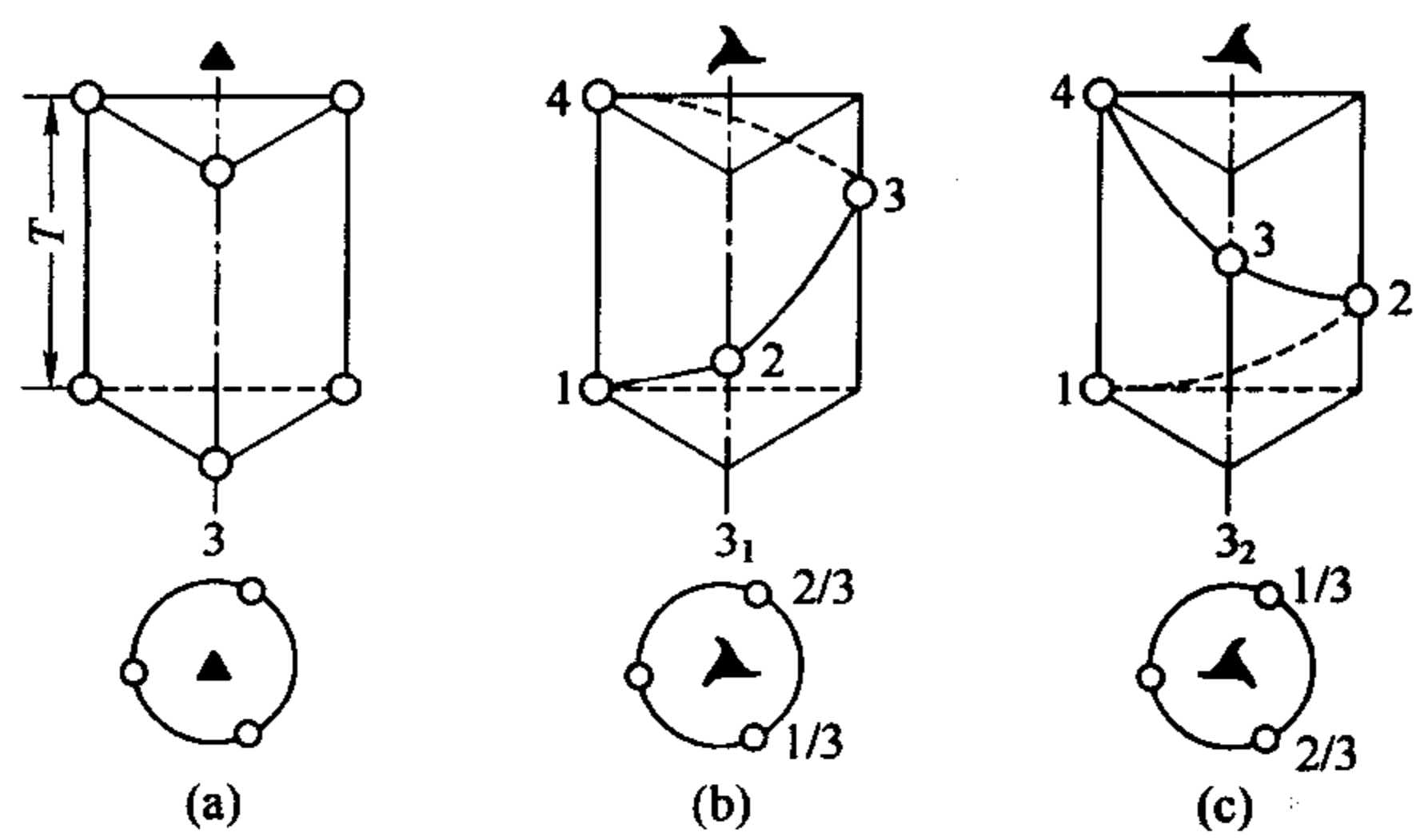


图 1-19 3 次对称轴 (a)，右旋 3 次螺旋轴  $3_1$  (b) 和左旋 3 次螺旋轴 (c)  $3_2$

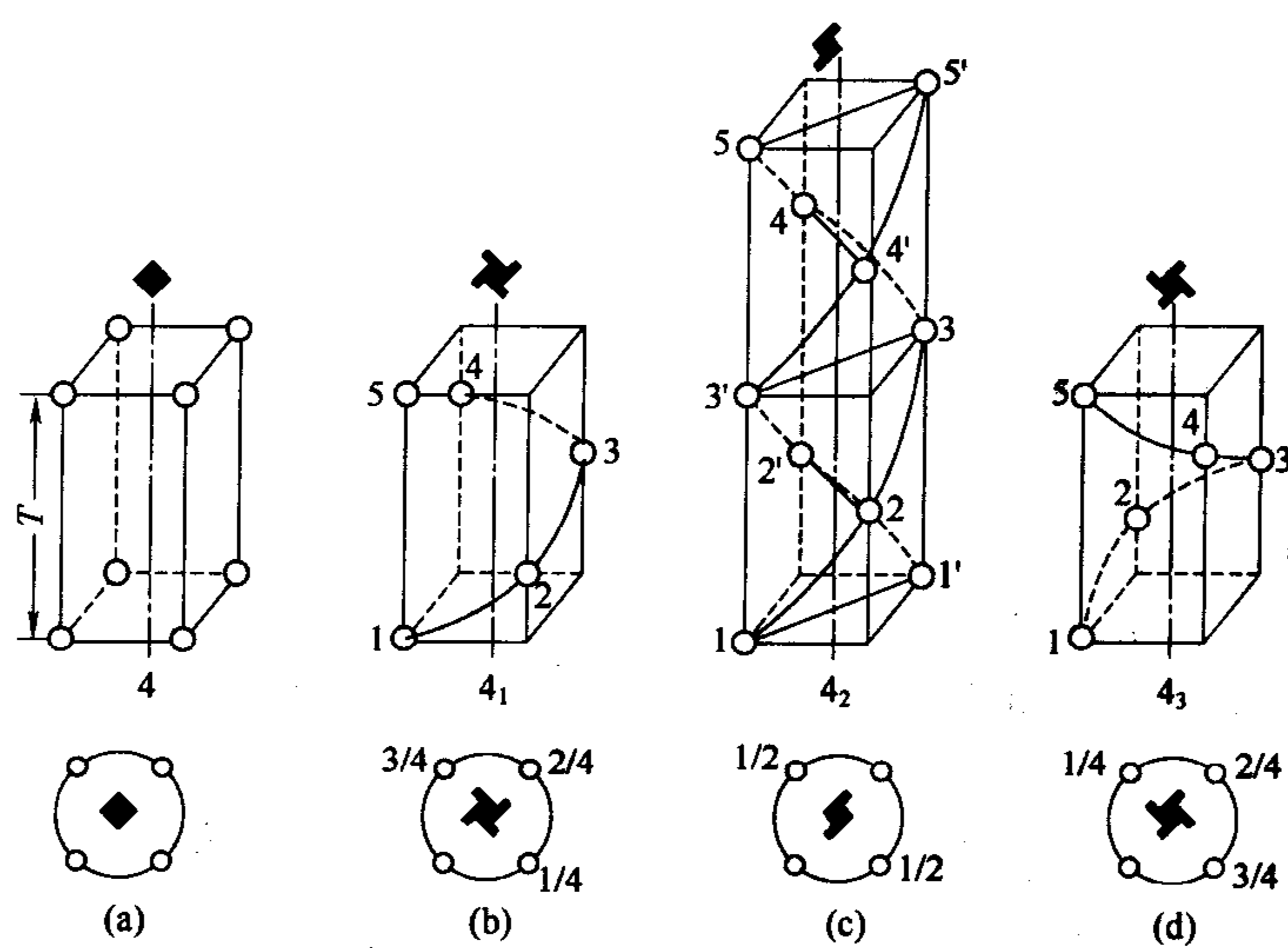


图 1-20 4 次对称轴 4 (a)、右旋 4 次螺旋轴  $4_1$  (b)、中性 4 次螺旋轴  $4_2$  (c) 和左旋 4 次螺旋轴  $4_3$  (d)

④ 6 次螺旋轴，基转角为  $60^\circ$  (图 1-21)。分为 6 次对称轴、右旋 6 次螺旋轴 ( $6_1$ 、 $6_2$ )、左旋 6 次螺旋轴 ( $6_4$ 、 $6_5$ ) 和中性 6 次螺旋轴 ( $6_3$ )。右旋 6 次螺旋轴  $6_1$  和左旋 6 次螺旋轴  $6_4$  的平移量都是  $\frac{1}{6}T$ ；右旋 6 次螺旋轴  $6_2$  和左旋 6 次螺旋轴  $6_5$ ，在垂直螺旋轴的同面网上有两个结点同时向上旋转  $60^\circ$  后，再平移  $\frac{1}{3}T$ ，所以需要经过两倍结点间距 ( $2T$ ) 的高度才能实现复合；中性 6 次螺旋轴  $6_3$ ，在垂直螺旋轴的同面网有三个结点同时向上旋转  $60^\circ$  后，再平移  $\frac{1}{2}T$ ，因此需要经过三倍结点间距 ( $3T$ ) 的平移积累量才能实现重合。

归纳上述 3 次、4 次和 6 次螺旋轴的情况，可以看出当  $\frac{s}{n} < \frac{1}{2}$  时，螺旋轴为右旋，如



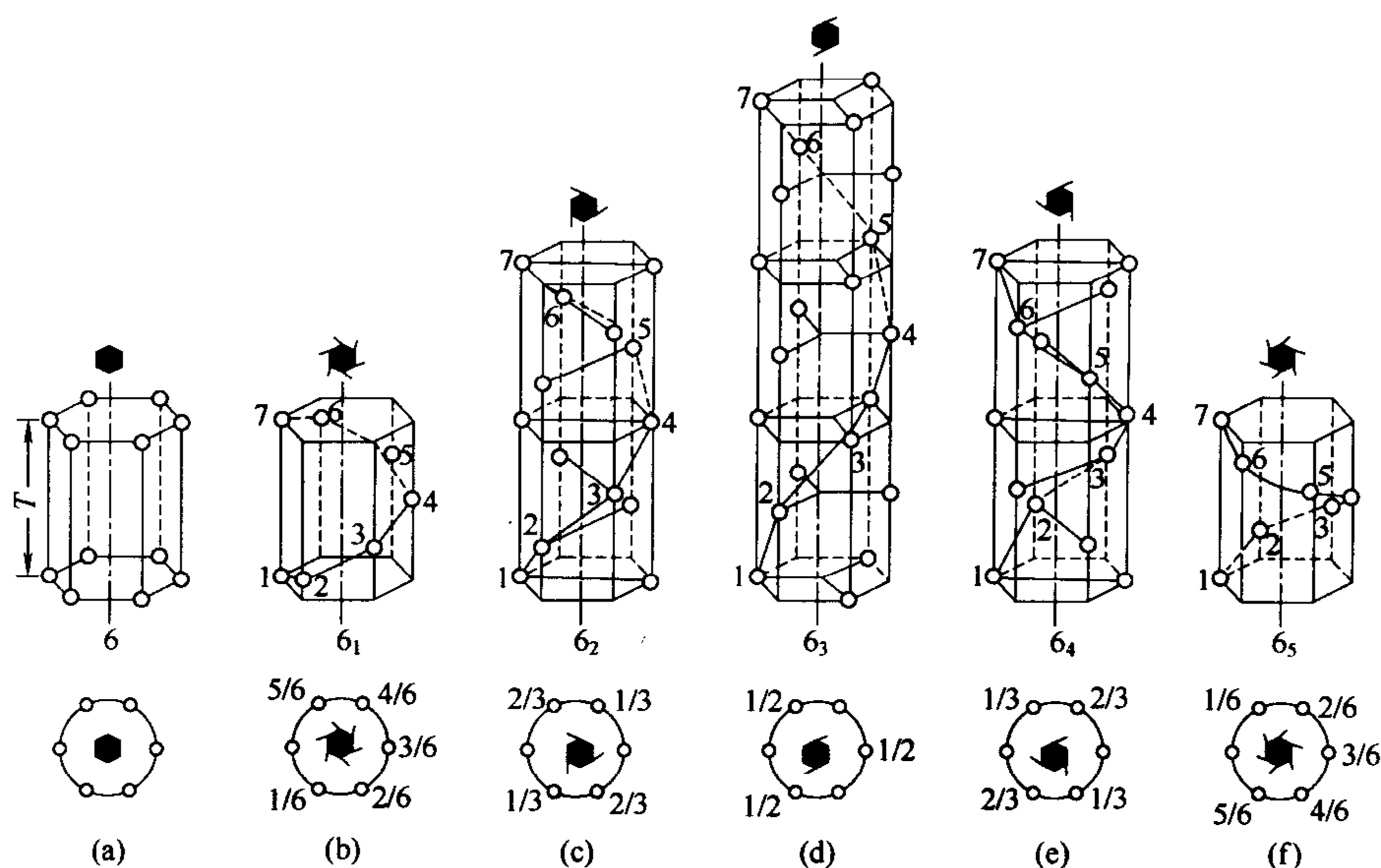


图 1-21 6 次对称轴 6 (a)、右旋 6 次螺旋轴  $6_1$  (b)、 $6_2$  (c)、中性 6 次螺旋轴  $6_3$  (d) 和左旋 6 次螺旋轴  $6_4$  (e)、 $6_5$  (f)

$3_1$ 、 $4_1$ 、 $6_1$ 、 $6_2$ ；当  $\frac{s}{n} > \frac{1}{2}$  时，螺旋轴为左旋，如  $3_2$ 、 $4_3$ 、 $6_4$ 、 $6_5$ ；当  $\frac{s}{n} = \frac{1}{2}$  时，螺旋轴为中性，如  $4_2$  和  $6_3$ 。

### 1.5.2 空间群和空间群的表示法

一个晶体中所有上述微观对称元素的集合称为空间群。晶体共有 230 种空间群，即 230 种微观质点排列的对称集合类型。

晶体的点群和空间群在对称程度上是统一的，但也存在差别。这种差别的根源是宏观点群没有平移操作，而微观空间群存在平移操作。因此 230 种空间群分别属于 32 种点群。如果把空间群中的平移因素去掉，230 种空间群就蜕变为 32 种点群。任何晶体的结构必定属于这 230 种空间群之一。目前已经发现和制备出了上万种晶体，这些晶体的结构并不是平均分布在 230 种空间群中，大多数都集中在 100 种左右的空间群，而最常遇到的晶体结构大约仅属于 30 多种空间群。

空间群的表示方法有两种：国际符号和熊夫里符号。这里仅介绍国际符号。用国际符号表示的空间群中，只写微观对称元素中的螺旋轴和滑移面。空间群的国际符号分别由两部分组成：第一部分是大写字母，包括  $P$ 、 $F$ 、 $I$ 、 $C$ 、 $R$  等，表示所属的布拉维格子类型；第二部分是三个特征方向上的对称元素，也就是说第二部分仅用三位表达，即三根螺旋轴或滑移面等微观对称元素。在国际符号中，各晶系所取的三个特征方向不同，因此三位所表达的方向有所区别。实际上，点群也可以用三位的国际符号表示，但是因为点群的对称不涉及晶体中质点的位置，仅仅表达晶体外形的对称性，因此没有空间群国际符号中的布拉维格子。表 1-4 为各晶系点群和空间群国际符号中三个位所表达的相应方向。

以四方晶系中的简单四方格子为例，简单四方格子的宏观外形如果是四方柱，它的点群符号为  $L^4 4L^2 5PC$ 。已知四方晶系在国际符号中第一位是晶轴  $c$  方向，第二位是晶轴  $a$  方向，第三位是  $(\vec{a} + \vec{b})$  方向。首先写第一位晶轴  $c$  方向的对称元素，晶轴  $c$  方向有对称轴

表 1-4 各晶系点群和空间群国际符号中三个位所代表的方向

晶 系	以单位平行六面体三个矢量来表示		
	第 I 方向	第 II 方向	第 III 方向
等轴	$c_0$	$(a_0 + b_0 + c_0)$	$(a_0 + b_0)$
四方	$c_0$	$a_0$	$(a_0 + b_0)$
三方、六方	$c_0$	$a_0$	$(2a_0 + b_0)$
斜方	$a_0$	$b_0$	$c_0$
单斜	$b_0$		
三斜	$c_0$ (或任意)		

注：1.  $a_0$  代表  $a$  轴方向； $b_0$  代表  $b$  轴方向； $c_0$  代表  $c$  轴方向； $(a_0 + b_0)$  代表  $a$  轴和  $b$  轴的角平分线； $(a_0 + b_0 + c_0)$  代表  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴体对角线方向。

2. 三方和六方晶系均按四轴定向。

$L^4(4)$  和垂直于  $L^4$  的对称面  $P(m)$ ，因此第一位写为  $\frac{4}{m}$ ；第二位的晶轴  $a$  方向的对称元素有一个  $L^2$  和垂直于此  $L^2$  的对称面  $P(m)$ ，因此第二位写为  $\frac{2}{m}$ ；第三位的晶轴方向是  $(\vec{a} + \vec{b})$ ，即晶轴  $a$  和晶轴  $b$  的角平分线上的对称元素，此方向有一个  $L^2$  和垂直于此  $L^2$  的对称面  $P(m)$ ，所以第三位写为  $\frac{2}{m}$ 。将写出的三个位的符号按照规定的顺序排列在一起，即  $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 。实际上， $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$  的符号还可以简化为  $\frac{4}{m} m m$ ，因此四方柱点群的国际符号通常写成  $4/m m m$  的形式。而微观结构中简单四方格子的国际符号写为  $P4/m m m$ 。由于简单四方格子对称中没有螺旋轴和滑移面，所以它的点群和空间群的对称元素相同。与点群所用对称型符号表示的宏观对称元素相比，国际符号中只写出了点群中的一根四次对称轴  $L^4$ 、两根二次对称轴  $L^2$  和三个对称面  $P$ ，其余的  $2L^2$ 、 $2P$  和  $C$  没有直接写出。但是根据组合定理，未写出的对称元素可由国际符号中写出的对称元素推导出来，这样简单四方格子的空间群和它的宏观外形四方柱的点群所表达的晶体对称性是统一的。

从表 1-4 中三位表示的对称元素可以归纳出：

① 低级晶族三斜晶系只用一位表达，并且对称符号中既无 2 也无  $m$  的为三斜晶系；2 和  $m$  不多于一个的为单斜晶系；低级晶族的斜方晶系用三位表达，2 或  $m$  多于一个。

② 中级晶族的各晶系都有一根高次轴，并且高次轴放于首位，因此可以根据首位符号确定晶系。即首位是 4 或  $\bar{4}$  属四方晶系，首位为 3 或  $\bar{3}$  者为三方晶系，首位为 6 或  $\bar{6}$  者为六方晶系。

③ 高级晶族等轴晶系的特点是第二位为  $(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$ ，即体对角线方向，因此第二位必然是 3 或  $\bar{3}$ 。

如果空间群国际符号中去掉第一部分的布拉维格子分类符号，再把第二部分螺旋轴和滑移面的平移因素去掉，则第二部分的对称元素变为对称轴和对称面。这样表达晶体微观对称性的空间群国际符号就演变为表达晶体宏观对称性的点群国际符号。

每个晶体都有其特定的点对称性和空间对称性。比如方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 属三方 (菱方)

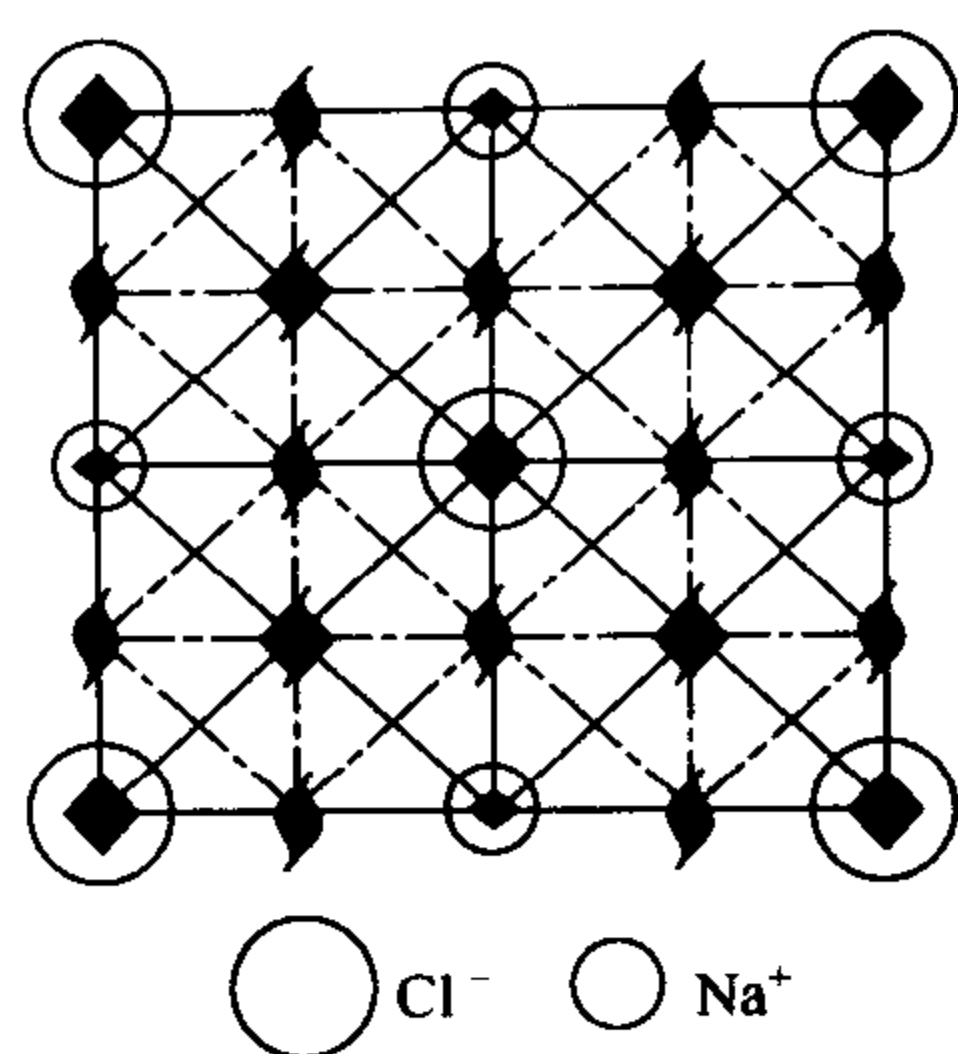


图 1-22 NaCl 晶体结构  
中垂直 (001) 面上  
的对称要素

晶系,  $\bar{3} \frac{2}{m}$  点群,  $R\bar{3} \frac{2}{c}$  空间群。其中  $R$  表示菱方格子,  $c$  轴方向为  $\bar{3}$  轴方向, 第二位是垂直于三次轴的方向有  $L^2$  和沿  $c$  轴方向的滑移面法线。

但是如果从微观角度分析一个具体的晶体点阵, 在一个晶体结构的相同方向上, 可以存在位置上相互分离的不同轴次的对称轴。例如氯化钠结构点阵 (图 1-22), 在垂直图面的方向, 既有对称轴 4, 又有螺旋轴  $4_2$  和  $2_1$ 。但是在晶体外形上, 只能表现出轴次最高的对称轴 4, 其余的螺旋轴都不出现。

综上所述, 如果知道一个晶体的空间群, 则晶体中原子的位置就能被确定, 晶体所属的点群和晶系也能相继确定。晶体的物理、化学性质的特征可以从晶体中原子的排列特征得到反映。

## 习 题

### 1. 名词解释:

晶体 晶胞 空间格子 点群 平移群 空间群 晶体常数

2. 运用对称要素组合定律, 写出四方柱、六方柱、四方四面体、斜方双锥、六八面体、三方柱、复三方三角面体、四六面体的点群, 并说明其所属的晶系和晶族。

3. 确定单型模型中的六八面体、复三方偏三角面体、复六方双锥的晶体定向, 即各晶体的晶轴分别与哪些对称轴重合, 或与哪些晶棱方向平行?

4. 请写出单型三方柱、四方柱、四方双锥、六方柱、菱面体、斜方双锥模型中各晶面的晶面符号。

5. 请写出下列模型各晶面的晶面符号: 1、2、3、4。

6. 把对称中心加到点群①1、②2、③3、④ $\bar{4}$ 、⑤4、⑥222、⑦ $mm2$ 、⑧ $4mm$ 、⑨6、⑩ $6m2$  中产生什么点群?

7. 两个对称面相互成① $60^\circ$ 、② $90^\circ$ 、③ $45^\circ$ 、④ $30^\circ$ , 可组合成什么点群?

8. 由两根相交的二次轴互成① $90^\circ$ 、② $60^\circ$ 、③ $45^\circ$ 、④ $30^\circ$ , 可以组合成什么点群?

9. 试在面心立方格子中画出菱面体格子

10. 一晶面在  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  轴分别截得 2、4、6 个轴单位, 请写出此晶面符号。

11. 作图表示立方晶体的 (123)、 $(0\bar{1}\bar{2})$ 、(421) 晶面。

12. 在六方晶体中标出晶面 (0001)、 $(2\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 、 $(\bar{1}2\bar{1}0)$  的位置。

13. 说明为什么有立方面心晶格存在, 而没有四方面心晶格存在?



## 第 2 章 晶体化学基础和无机 化合物晶体结构

近几十年来，结晶学研究中大量实际晶体的结构被揭示出来，在此基础上发展建立起了研究晶体成分和晶体结构的学科——晶体化学。晶体的性质由晶体的组成和结构决定，而在一定的物理化学条件下，晶体的组成和结构之间具有对应的关系。第一章所叙述的晶体几何对称性，已经为研究晶体结构提供了有力的方法，晶体化学则从具体原子出发，研究不同原子组成的晶体结构类型及其内在的规律。

### 2.1 晶体化学基本原理

固体材料可以按照固体中原子之间结合力的本质，即化学键的类型来分类。按照键的类型可以将晶体分为离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体和氢键晶体。但是晶体的结构千变万化，在一个晶体中，经常是几种键型同时存在。如在石墨晶体中共价键和范德华力同时存在。而且晶体化学键中纯的离子键和纯的共价键很少，大量晶体的结合键处于离子键和共价键等不同化学键之间的过渡状态。本节以离子型晶体的结构形成为基础，主要讨论决定离子晶体结构的因素，并且介绍当离子键向共价键过渡时，晶体结构发生的变化。

#### 2.1.1 离子晶体和晶格能

离子型晶体是由正、负离子以离子键结合形成，如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等晶体。构成这类晶体的基本质点是正、负离子，它们之间以静电作用力（库仑力）相结合。正、负离子通常相间排列，如图 1-2 中  $\text{NaCl}$  晶体， $\text{Na}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子交替排列，以使带异号电荷离子之间的引力达到最大，而带同号电荷离子之间的排斥力达到最小。

一个正离子和一个负离子之间的相互作用存在一个短程力和一个长程力，长程力是正负离子之间的静电作用力，而短程力则是核外电子云靠近的排斥力。离子的平衡位置则是两个力处于平衡状态。此时正、负离子作用力的大小体现了离子键的强度，而离子键的强度可以从晶体的晶格能来衡量。晶格能的定义是在  $0\text{K}$  时  $1\text{mol}$  离子化合物的各离子相互移动至无限远即拆散成气态所需要的能量。如果离子晶体中正、负离子的电子结构与惰性气体原子相同，正负离子相互靠近时，可以把离子当作具有一定作用范围的点电荷处理。按照波恩 (Born) 方法，离子间作用力中的引力和斥力两部分，具有以下形式

$$f(r) = \frac{a}{r^2} + \frac{a_s}{r^s} \quad (2-1)$$

式 (2-1) 中第一项是静电库仑引力，它与离子的电荷乘积成正比，反比于离子间距离的平方，当两个离子的价数分别为  $Z_1$  和  $Z_2$  时，静电引力项的系数  $a = Z_1 Z_2 e^2$ ；第二项是排斥力，与离子种类和晶体结构类型有关，其系数为  $a_s$ ，排斥力与离子间距离  $r$  成指数  $s$  的关系。根据正负离子作用力随离子间距离的变化，可以得到离子相互作用的内能

$$u(r) = \frac{a}{r} + \frac{a_s}{(s-1)r^{s-1}} \quad (2-2)$$

对所有离子间的相互作用力求和得到整个晶体的内能

u = 1/2 \* sum\_{i,j} [ a/r\_{ij} + a\_s / ((s-1) \* r\_{ij}^{s-1}) ] (2-3)

在式 (2-3) 的求和中，对同一离子涉及了两次，因此求和号前增加了一个 1/2 因子。设 n=s-1，通过处理，得到晶格能的表达式为

u = 138.6 \* A \* Z1 \* Z2 / r0 \* (1 - 1/n) (kJ \* mol^-1) (2-4)

式中，A 是马德隆 (E. Madelung) 常数，它与晶体结构类型有关 (表 2-1)；r0 为正、负离子间的平衡距离，nm；n 是玻恩指数，与离子的核外电子结构有关，其数值在 5~12 之间 (表 2-2)。玻恩指数的引入，考虑了不同电子构型对离子间斥力的影响。因此，一旦确定了离子的外层电子结构和晶体结构类型，应用式 (2-4) 就可计算晶体的晶格能。

表 2-1 不同晶体结构类型的马德隆常数

结 构 类 型	马德隆常数 A	结 构 类 型	马德隆常数 A
CsCl	1.763	立方 ZnS	1.638
NaCl	1.748	CaF2	2.52
六方 ZnS	1.641	金红石 TiO2	2.40

NaCl 晶体中正负离子的间距为 0.2814nm，Na+ 和 Cl- 的电子结构分别处于 Ne 和 Ar 型，玻恩指数分别为 7 和 9，平均值为 8，NaCl 的马德隆常数为 1.748。代入公式 (2-4)，计算得到 NaCl 的晶格能为 u=753.2kJ \* mol^-1。

实际测量值为 766kJ \* mol^-1，与计算值基本相符，说明离子键为主的晶体中以库仑作用力为基础推导晶格能是合理的。

表 2-2 不同离子的玻恩指数

离子的电子结构	玻恩指数 n	离子的电子结构	玻恩指数 n
He	5	Ke, Ag+	10
Ne	7	Xe, Au+	12
Ar, Cu+	9		

离子晶体的晶格能大小在化学上可以提供晶体稳定性的定量依据，晶格能越大，晶体越稳定。利用晶格能数据还可以判断固体化学反应的反应热和反应方向。在物理上，利用晶格能可以预期晶体的物理性质。离子晶体的晶格能越大，其硬度和熔点越高，热膨胀系数和压缩系数越小。

2.1.2 决定离子晶体结构的基本因素

离子晶体的晶格能大小受多个因素的影响，其中一个重要因素是晶体结构类型。大量自然界和人工合成晶体中，根据构成离子晶体的元素组成不同，形成了各种晶体结构。研究表明晶体结构的形成遵循一定的规律，总结晶体的形成规律，发现以下影响离子晶体结构形成的几个重要因素。

2.1.2.1 球体最紧密堆积原理

离子晶体晶格能计算中，每个离子被视为具有一定作用力范围的点电荷，这个作用力范围可以近似成球体状。因此，晶体中各离子的相互结合，可以看作球体的堆积。根据不同的原子结合状态中，晶体具有最低内能的原则，可以推测球体的堆积密度越大，系统的内能就



越小，这就是提出球体最紧密堆积原理的思想基础。在没有其他因素（如价键的方向性）影响的条件下，晶体中质点的排列都应遵循最紧密堆积原理。

球体的最紧密堆积可以分为等径球的堆积和不等径球的堆积。单质金属晶体，如 Cu、Ag 等结构，可以看成等径球的堆积。离子晶体是由不同大小的离子结合而成，如 NaCl、MgO 等，属于不等径球的堆积。

(1) 等径球体的堆积 等径球有六方和面心立方两种最紧密堆积方式。最紧密堆积方式的一个平面层，如图 2-1 所示。

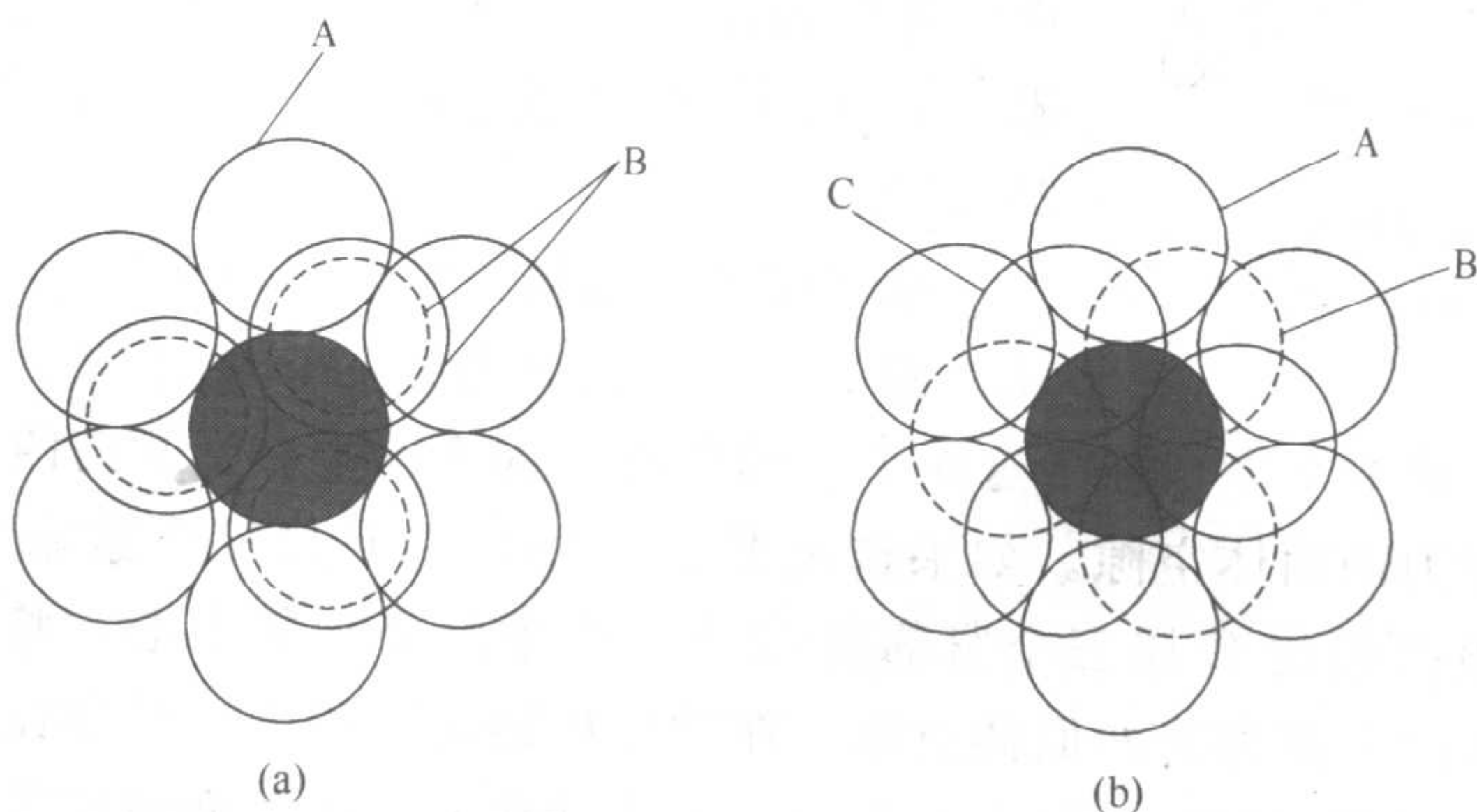


图 2-1 等径球的密堆积平面示意图

(a) 六方密堆积；(b) 面心立方密堆积

(第一层球记为 A，第二层球记为 B；第三层球记为 C)

图中所有的球都尽量彼此靠拢。这样平面层中每个球与 6 个球相邻，每 3 个球中间形成一个呈弧线的三角形空隙，而每个球周围有 6 个三角形空隙。这些空隙中半数的尖顶朝向上方，半数顶尖朝向下方，两种空隙相间分布。把这一层球的位置记为 A 层。

在第一层球上加第二层球时，如果要形成最紧密堆积，球必须放在三角形空隙上。而且须放在尖顶朝向一致的半数三角形空隙上，另一半三角形空隙上方则是第二层不放球的空隙位置。把这一层球的位置记为 B 层。

第三层球有两种放法：①把第三层球放在与第一层球一样的位置上，即放在 A 层的位置，再在第四层重复第二层的 B 层球体的位置。如果球以如此 ABAB... 层序堆积，则可以从中找到六方格子，所以这种堆积称为六方最紧密堆积 [图 2-2 (a)]。六方最紧密堆积的球体密排面平行于 (0001) 面。②把第三层球放在 A 层中另一半不放球的三角形空隙对应的位置，即尖顶朝向不同的位置，这一层球的位置可以记为 C 层。这样第四层球才重复第一

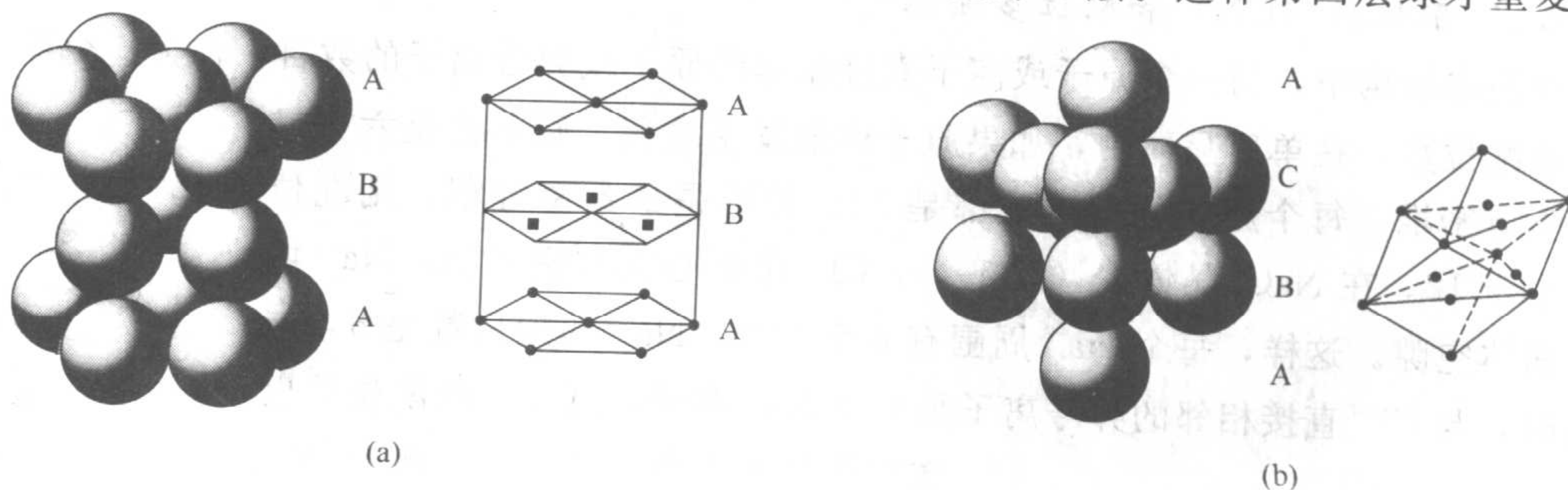


图 2-2 六方密堆积 (a) 和面心立方密堆积 (b)



层 A 的位置，所以球以 ABCABC…层序堆积。由于这种堆积方式中可以找到面心立方格子，所以称为面心立方最紧密堆积 [图 2-2 (b)]。面心立方最紧密堆积的密排面平行于 (111) 面 (图 2-3)。

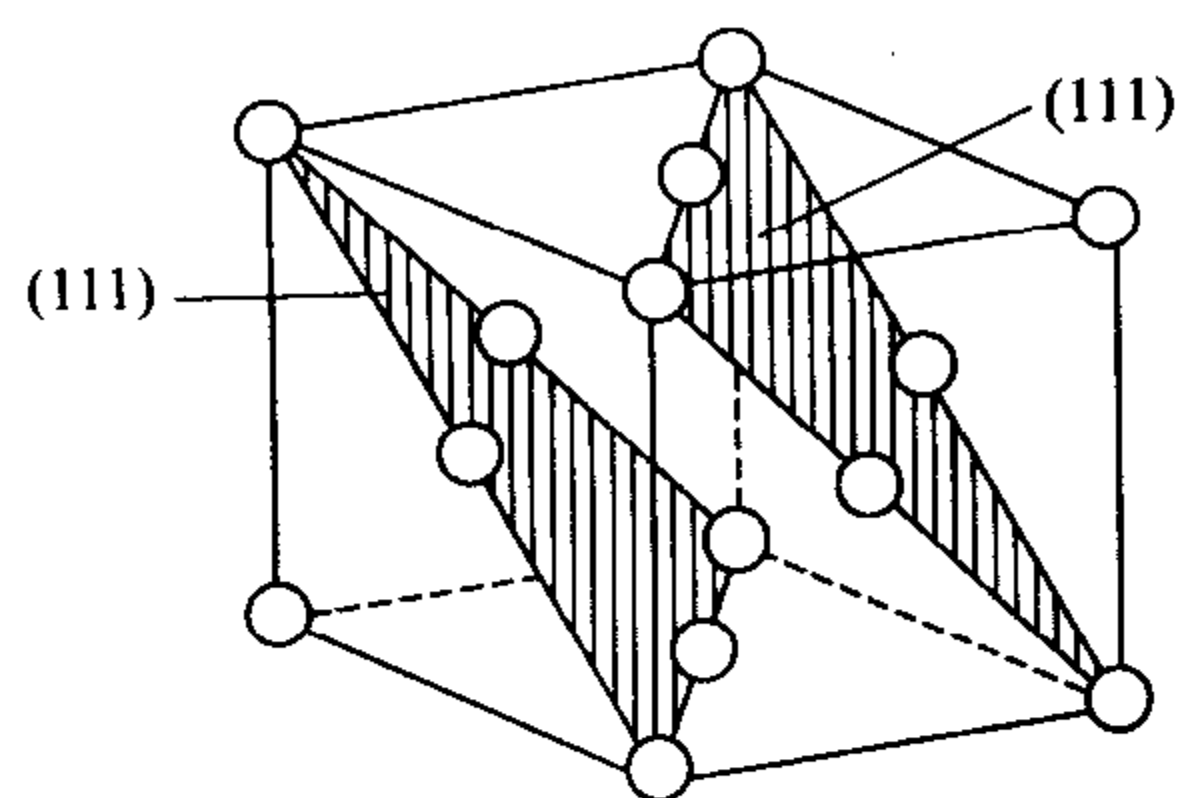


图 2-3 面心立方密堆积的密排面 (111) 面

等径球体最紧密堆积中，无论是六方密堆积还是面心立方密堆积，每个球直接接触的球体数都是 12 个。可以看出即使是最紧密堆积方式，球体之间总还是有空隙存在。如果用堆积密度来表达堆积的紧密程度，即一定空间中球体所占体积的百分数，那么面心立方密堆积和六方密堆积的堆积密度都是 74.05%，空隙所占的体积为 25.95%。

在球体最紧密堆积中，可以观察到空隙具有一定的形状。图 2-1 (a) 的 A 层中心深色球位于 B 层三个球 (实线圆) 构成三角形空隙的下方。连接这四个球的中心，构成一个顶朝下的四面体，所以四个密堆球中间的空隙称为四面体空隙。如果选定图 2-1 (b) 中 B 层三个紧靠的球体 (虚线圆)，以及和这三个球相接触的 C 层三个紧靠的球体，连接六个球的中心，将构成一个八面体，这六个密堆球中间的空隙称为八面体空隙。在球体最紧密堆积中，只存在四面体空隙和八面体空隙两种空隙。四面体空隙由四个球组成，每个球参与 8 个四面体空隙的组成，所以由  $n$  个球体组成的系统中，有  $\frac{n \times 8}{4} = 2n$  个四面体空隙。八面体空隙由六个球组成，每个球同时

又参与 6 个八面体空隙的组成，所以由  $n$  个球体组成的系统中，有  $\frac{n \times 6}{6} = n$  个八面体空隙。显然这一结论对于六方密堆积和面心立方密堆积都是正确的。

(2) 不等径球的堆积 不等径球体的堆积，可以视为以较大的球做紧密堆积，较小的球进入大球堆积形成的空隙中。然而八面体空隙和四面体空隙的空间体积不同，不同大小的球只有进入合适的空间内才能获得系统最大的堆积密度。因此一个近似于不等径球堆积构成的离子晶体系统中，球体堆积的原则是使整个系统具有较大的堆积密度和最低的能量状态。

在离子晶体中，多数情况下负离子要比正离子大，所以负离子通常作近似的紧密堆积，使较小的正离子进入四面体空隙、八面体空隙等适当大小的空隙内。这样导致了负离子的堆积方式除了以六方和面心立方密堆积形成的四面体空隙和八面体空隙以外，还可以有不同堆积方式构成的不同空隙形状，以适合于不同半径大小的正负离子堆积，从而产生了离子晶体的各种结构。

#### 2.1.2.2 配位数 (CN) 和配位多面体

在晶体结构中，与一个原子或离子直接相邻的原子或异号离子的数目，称为这个原子或离子的配位数。在单质晶体中，如果原子作最紧密堆积，则不论是六方或面心立方密堆，每个原子的配位数都是 12。若不是最紧密堆积，则配位数将小于 12。在 NaCl 晶体中 (图 1-2)， $\text{Cl}^-$  作面心立方密堆积， $\text{Na}^+$  填入八面体空隙。这样，每个  $\text{Na}^+$  周围有 6 个  $\text{Cl}^-$ ， $\text{Na}^+$  的配位数是 6。与此同时，与  $\text{Cl}^-$  直接相邻的异号离子是 6 个  $\text{Na}^+$  离子，则  $\text{Cl}^-$  的配位数也是 6。在 CsCl 晶体中 (图 2-4)， $\text{Cl}^-$  离子作简单立方堆积， $\text{Cs}^+$  离子周围有 8 个  $\text{Cl}^-$ ，因此  $\text{Cs}^+$  离子的配位数是 8。

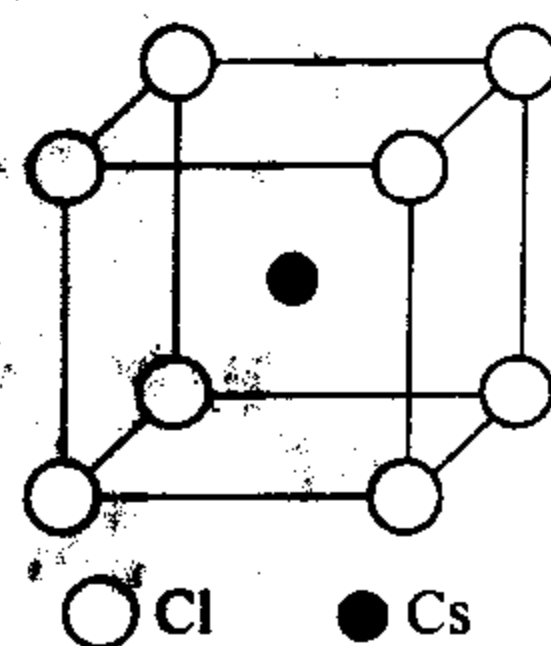


图 2-4 CsCl 的晶胞结构

在晶体结构中，通常把与一个正离子（或原子）构成配位关系的各相邻负离子称为负离子配位多面体，在 NaCl 晶体中， $\text{Na}^+$  的负离子配位多面体是由 6 个  $\text{Cl}^-$  构成的八面体。而在 CsCl 晶体中， $\text{Cs}^+$  的负离子配位多面体是由 8 个  $\text{Cl}^-$  构成的立方体，图 2-5 是几种典型的配位多面体结构。

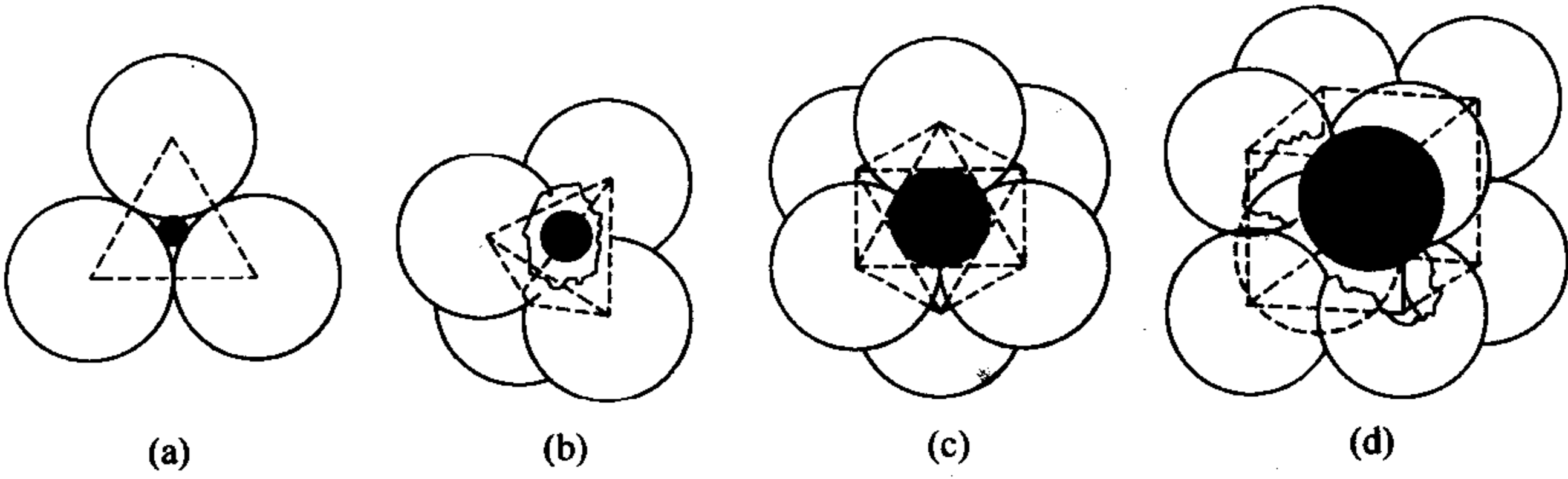


图 2-5 阳离子的几种典型的配位形式及其相应的配位多面体  
(a) 三角形配位；(b) 四面体配位；(c) 八面体配位；(d) 立方体配位

决定晶体中正离子配位数的因素很多，但是在许多场合下，离子半径比  $r^+/r^-$  起着重要的作用。以 NaCl 晶体结构为例， $\text{Na}^+$  离子位于  $\text{Cl}^-$  离子构成的八面体中心。从 NaCl 晶体  $a$ 、 $b$ 、 $c$  晶轴中的任何一个方向投影得到的负离子八面体，都可以有如图 2-6 的排列。从图中可以看出正负离子彼此都能相互接触的条件是： $r^+/r^- = 0.414$ 。如果  $r^+/r^-$  小于 0.414，则因为负离子之间的距离因为斥力不会减小，这样正离子就处于较大的空隙中而与负离子脱离接触，晶体的能量将升高，结构变得不稳定；如果  $r^+/r^-$  大于 0.414，正负离子仍会相互接触，但负离子之间的距离被撑开了。随着  $r^+/r^-$  的增大，负离子之间的距离将进一步加大。从晶体结构的稳定性考虑，正离子周围需要有尽可能多的负离子与之配位。按照这样的原则，从几何学上可以推导出：当  $r^+/r^- \geq 0.732$ ，正离子周围将有 8 个负离子包围，形成立方配位多面体。

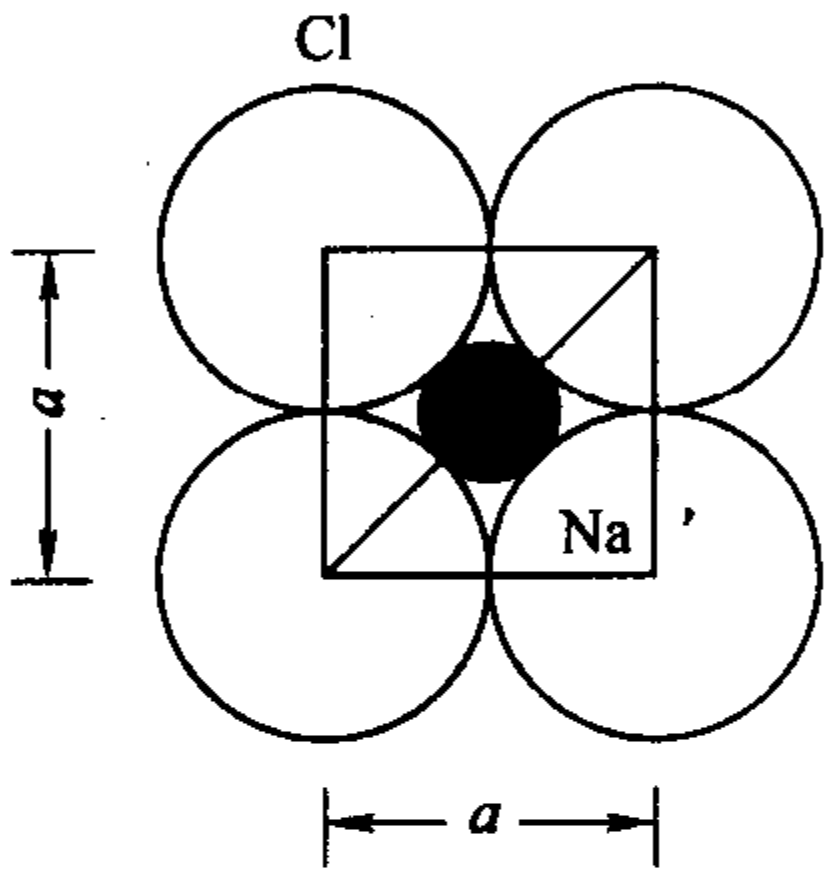
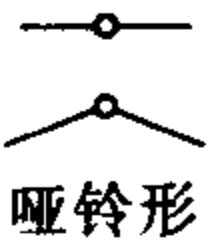
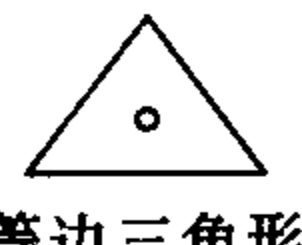

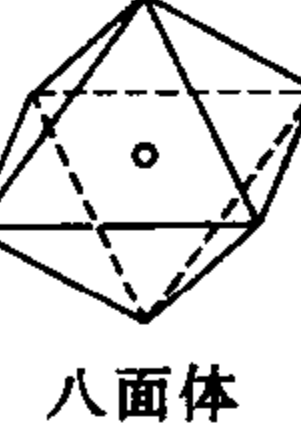
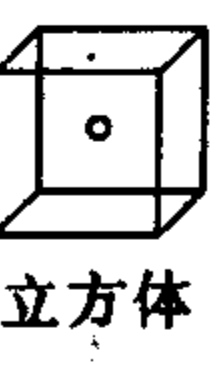




图 2-6 NaCl 晶体种的正八面体在平面上的排列

用简单的几何关系可以计算出形成不同配位多面体时的  $r^+/r^-$  极限值，如表 2-3 所示。但是在许多复杂晶体结构中，其中的配位多面体几何形状常常不像理想的那样规则，因为在多种离子存在的结构中，每个离子所处的环境不同，所受的作用力也不均衡，因此会出现相对于理想配位多面体结构的畸变，或出现一些特殊的配位结构。

表 2-3 正负离子半径比与正离子的配位数

$r^+/r^-$	0	0.155	0.225	0.414	0.732	1	1
阳离子配位数	2	3	4	6	8	12	
多面体的形状	 哑铃形	 等边三角形	 四面体	 八面体	 立方体	 反十四面体	 十四面体
实例			闪锌矿 纤锌矿	氯化钠 金红石	萤石	某些复合金属氧化物	

注： $r^+/r^-$  表示正负离子半径比。

附录二中列出了有效离子半径，从表中可以看到离子半径大小受正负离子的配位状态影响。同一  $\text{Na}^+$  处在 6 配位多面体或处在 8 配位多面体中时，所处的负离子作用力场不同，

正负离子的作用力达到平衡时的距离也不同，因此得到不同的离子半径。用 X 射线衍射可以测到正负离子间的距离即正负离子的半径和，再通过同一离子在不同化合物晶体中正负离子半径和的比较，可以推算出不同配位情况下的离子半径。

2.1.2.3 离子的极化

前面讨论中，根据需要离子被处理成点电荷，这时离子的正负电荷重心被认为是重合的，并位于离子的中心。但是实际上，由于晶体中各离子的最近邻离子都为异号离子，异号离子排列的对称性使离子的电子云发生一定的变形，可以引起离子正负电荷的重心发生偏离，产生偶极矩，这一现象称为极化。极化过程包括两个方面：

① 一个离子在周围离子电场力作用下，产生诱导偶极矩  $\mu$ ，即这个离子被极化。

$$\alpha = \mu / E$$

式中， $\alpha$  为离子的诱导极化率，简称极化率。 $\alpha$  的大小是离子极化程度的量度， $\alpha$  越大表示离子的可极化性越大。

② 一个离子以其自身的电场作用于周围离子，使其他离子极化，为主极化。离子主极化能力的大小可用极化力  $\beta$  表达

$$\beta = Z / r^2$$

式中， $Z$  为离子的电价， $r$  为离子半径。

表 2-4 列出了一些离子的半径及其极化率。从表中数据可以发现，离子的极化率  $\alpha$  和主极化力  $\beta$  有以下规律：

表 2-4 一些主要离子的半径和极化率  $\alpha$  值

项 目	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
极化率 $\alpha/\text{\AA}^3$	0.031	0.179	0.83	1.40	2.42	0.008	0.094	0.47	0.86
半径 $r/\text{\AA}$	0.60	0.95	1.33	1.49	1.69	0.31	0.65	0.99	1.33
项 目	Ba <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Y <sup>3+</sup>	La <sup>3+</sup>	C <sup>4+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup>
极化率 $\alpha/\text{\AA}^3$	1.55	0.003	0.052	0.286	0.55	1.04	0.0013	0.0165	0.185
半径 $r/\text{\AA}$	1.35	0.20	0.50	0.81	0.93	1.04	0.15	0.41	0.68
项 目	Ce <sup>4+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	O <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	Se <sup>2-</sup>	Te <sup>2-</sup>
极化率 $\alpha/\text{\AA}^3$	0.73	1.04	3.66	4.77	7.10	3.88	10.2	10.5	14.0
半径 $r/\text{\AA}$	1.01	1.36	1.81	1.95	2.16	1.40	1.84	1.98	2.21

注：1  $\text{\AA}$  = 0.1 nm =  $10^{-10}$  m，下同。

- ① 离子所带的电荷越多，体积越小，产生的电场强度越大，其主极化力  $\beta$  也越大；
- ② 同价离子的半径越大，极化率  $\alpha$  越高；
- ③ 当价数越低且半径又较大的正离子，受价数较高负离子作用时，这个正离子的极化率  $\alpha$  就较高；
- ④ 含有 d 电子的正离子（如含有  $d^{10}$  的  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ ）与半径相近的其他正离子相比，具有较大的极化率  $\alpha$ 。

极化率大的离子变形也大，在含有 d 电子的正离子与极化率大的负离子（如  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ ）之间，容易产生强的相互极化，使离子键向共价键过渡，同时出现配位数下降。如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{AgI}$  的配位数，从按半径比理论计算得到的配位数 6 降至配位数 4，表 2-5 是这类离子极化对卤化银晶体结构的影响。由于键型和配位数变化引起的晶体结构类型变化，导致质点间的键长比离子键的理论值缩短，键能和晶格能也相应增大。

表 2-5 离子极化对卤化银晶体结构的影响

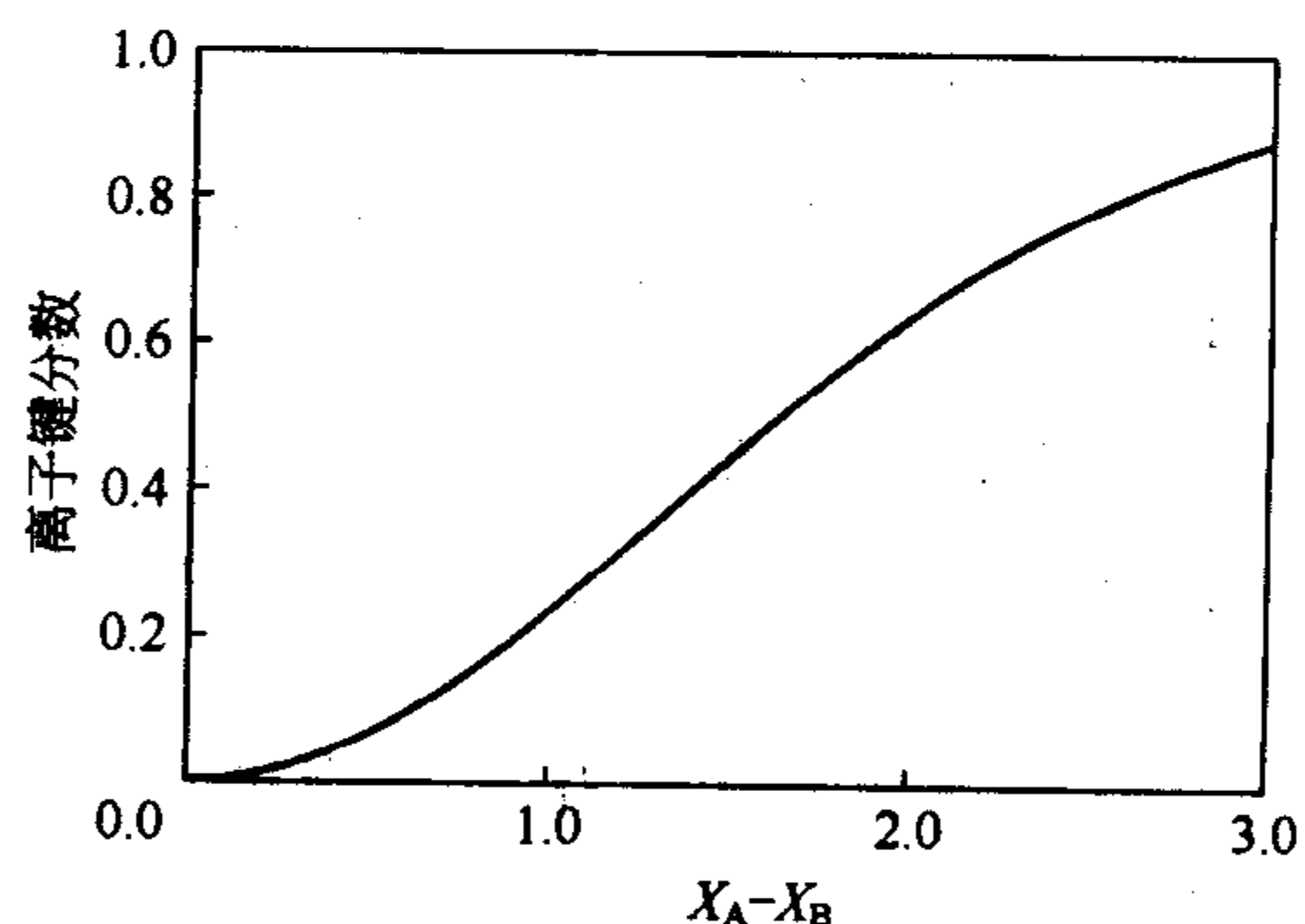
项 目	AgCl	AgBr	AgI
Ag <sup>+</sup> 和 X <sup>-</sup> 的半径之和/nm	0.115+0.181=0.296	0.115+0.196=0.311	0.115+0.220=0.335
Ag <sup>+</sup> 和 X <sup>-</sup> 的实测距离/nm	0.277	0.288	0.299
极化靠近距离	0.019	0.023	0.036
r <sup>+</sup> /r <sup>-</sup> 值	0.635	0.587	0.523
理论结构类型	NaCl	NaCl	NaCl
实际结构类型	NaCl	NaCl	立方 ZnS
实际配位数	6	6	4

表 2-6 元素的电负性值 (X)

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

#### 2.1.2.4 电负性

根据以上的讨论, 离子极化对晶体结构有重要影响, 极化也同时改变了晶体中质点连接的结合键的性质。离子极化的增加, 使晶体中共价键成分增加。一般认为, 碱金属离子与氧离子的结合是典型的离子键, 因为碱金属元素的极化率  $\alpha$  高。而在 Si—O 结合键中, 随着 Si 的极化率  $\alpha$  降低和极化力  $\beta$  的增加, 离子键和共价键的成分各占 50%。原子得电子的能力可以用元素的电负性表示, 根据元素电负性的不同, 可以大致估计不同元素原子之间化学键的性质。表 2-6 列出了不同元素的电负性值。电负性相差较大元素的原子结合时, 离子键的成分较高, 而电负性差较小的则以共价键为主。根据图 2-7 中元素电负性的差值  $\Delta X = X_A - X_B$ , 可以查出不同原子化学键中离子键所占的成分。必须说明, 由于对电负性这一概念尚有争议, 以电负性差值判断化学键中的离子键分数仅具有定性的参考价值。

图 2-7 A—B 键的离子键分数与原子电负性差值  $\Delta X = X_A - X_B$  的关系

#### 2.1.3 鲍林规则

在晶体化学中, 描述晶体结构可以直接用球体的堆积表述, 也可以用配位多面体的连接来表达。由于原子或离子实际上只有在单独存在时才呈现球形, 在晶体内部不对称的作用力



环境中，原子和离子不会始终保持各向同性的球形形状。而配位多面体体现了原子或离子最邻近环境中的不对称情况，因此用配位多面体表示晶体结构更能直接反映晶体的结构特征。鲍林从配位多面体的形成和连接出发，总结了适用于描述离子晶体结构系统的规则：

(1) 配位多面体规则 每个正离子被包围在负离子所形成的多面体中，而每个负离子占据着多面体的一个角顶，其中正离子与负离子之间的距离由它们的半径之和决定；该正离子的配位数则取决于正负离子的半径比，而与离子的价数无关。

(2) 静电价规则 在一个稳定的离子晶体结构中，每一个负离子的电价等于或近似等于从邻近的正离子处得到的静电键强度  $s_i$  的总和

$$z^- = \sum_i s_i$$

其中  $s_i = z^+ / \text{CN}$

式中， $z$  是离子的电荷数； $i$  是某一负离子与它周围的正离子形成的静电键数目；CN 则是正离子周围的负离子配位数。

静电价规则对于分析和了解复杂晶体结构非常重要。这一规则可用以衡量晶体结构是否稳定，还可以利用这个规则来确定共用同一负离子的配位多面体的数目。以 NaCl 晶体为例， $\text{Na}^+$  的配位数是 6，一价  $\text{Na}^+$  分配给每个  $\text{Cl}^-$  的静电键强度是  $1/6$ ，而与  $\text{Cl}^-$  相邻的  $\text{Na}^+$  数是 6，所以  $\text{Cl}^-$  从  $\text{Na}^+$  离子处得到的总静电键强度是 1，与  $\text{Cl}^-$  的电荷数是平衡的。

表 2-7 两个多面体以不同方式相连时中心阳离子之间的距离关系

项 目	配位三角体	配位四面体	配位八面体	配位立方体
共棱连接	0.58	0.58	0.71	0.82
共面连接	—	0.33	0.58	0.58

注：表中数值均以共角顶连接时的最大间距为 1 进行对比。

(3) 多面体连接规则 在配位多面体表达的结构中，两个负离子配位多面体可以共顶、共棱或共面的方式连接。其中以共棱特别是共面的方式连接时，结构的稳定性将有所降低。对于高电价和低配位数的正离子而言，这一效应特别明显。图 2-8 和表 2-7 分别给出了不同多面体以共顶、共棱、共面方式的连接图示和两个中心正离子之间的距离。可以看出对于四面体，共面时两个中心正离子的距离仅为共顶时的 33%。因此，中心正离子之间的斥力很大，这种连接方式的晶体结构很不稳定。所以，在 Si-O 四面体中，一般只有用共顶方式连接。

(4) 具有不同正离子多面体的连接规则 如果晶体中有一种以上的正离子存在，那么高

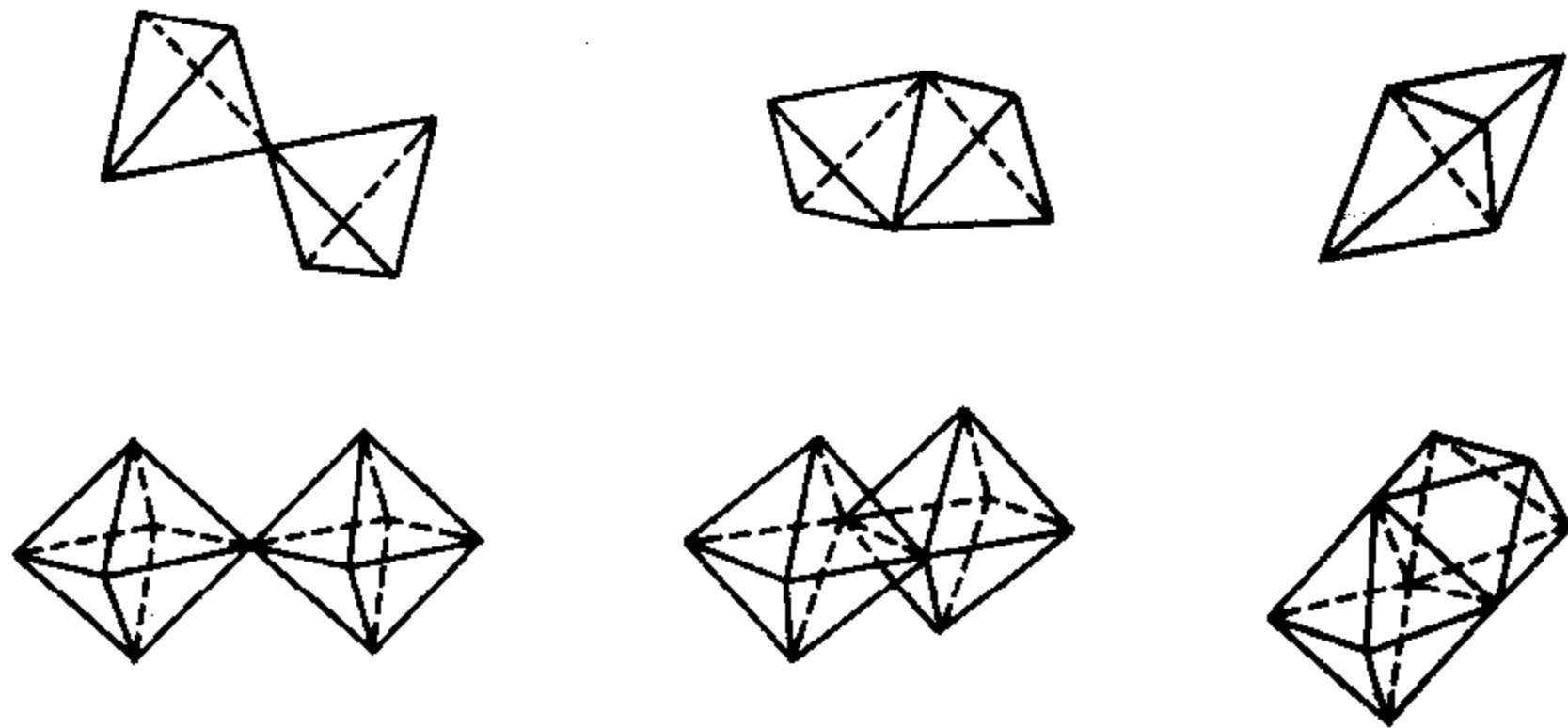


图 2-8 四面体和八面体以不同的共顶、共棱和共面方式连接

电价正离子的低配位多面体之间有尽可能彼此互不连接的趋势。这条规则是第三条规则的延伸。根据第三规则，高电价正离子的低配位多面体的直接连接将引起结构的不稳定，那么这些多面体之间由其他配位多面体隔开，将形成较为稳定的结构。

(5) 节约规则 在同一晶体中，本质上不同组成的结构组元总是趋向于最少，这一条也称为节约规则。本质不同的结构组元是指在性质上有明显差别的不同配位方式。

上述鲍林规则是基于离子晶体而言，但是对于有一定共价键成分的离子晶体也很适用。而在违反鲍林规则的例子中，要么化合物的结构将出现不稳定，要么晶体中的化学键已经不属于典型的离子键。

#### 2.1.4 同质多晶

同质多晶现象（或称为同素异构）是指某些物质在不同温度、压力等热力学条件下呈现不同的晶体结构。上述讨论的影响晶体结构的因素中，主要涉及晶体组成元素自身的性质与晶体结构之间的关系。同质多晶现象则是外界条件变化对晶体结构的作用。例如单质碳，可以形成金刚石和石墨结构（图 2-9，图 2-10）。金刚石结构属于立方晶系  $Fd3m$  空间群，每个碳原子的配位数是 4，碳原子之间以共价键相连。金刚石结构需在很高的温度和压力下形成，是目前已知材料中硬度最高的。而石墨则属于六方晶系  $P \frac{6_3}{m} mc$ ，碳原子以层状排列，每一层中碳原子组成六方环状，其中每个碳原子与相邻 3 个碳原子的距离相同，而层间的碳原子距离较大。石墨结构中层内的碳原子以共价键相连，而层间的碳原子以分子间引力连接，所以石墨硬度很低。

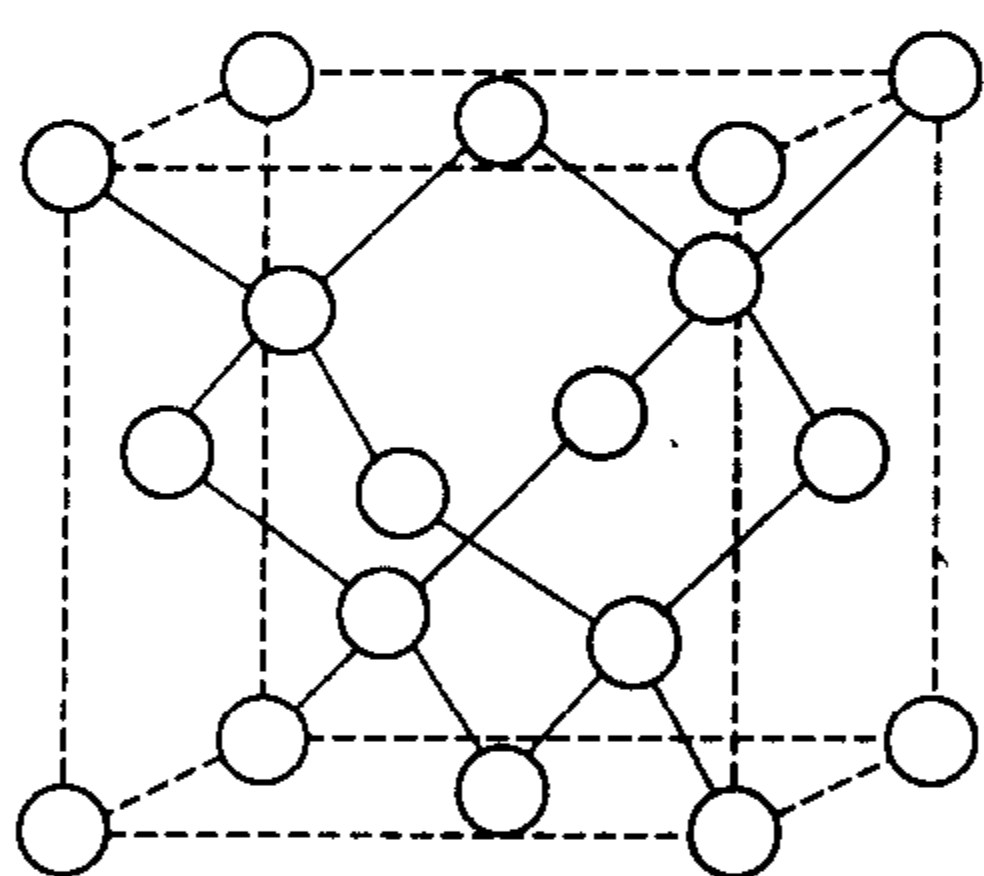


图 2-9 金刚石结构

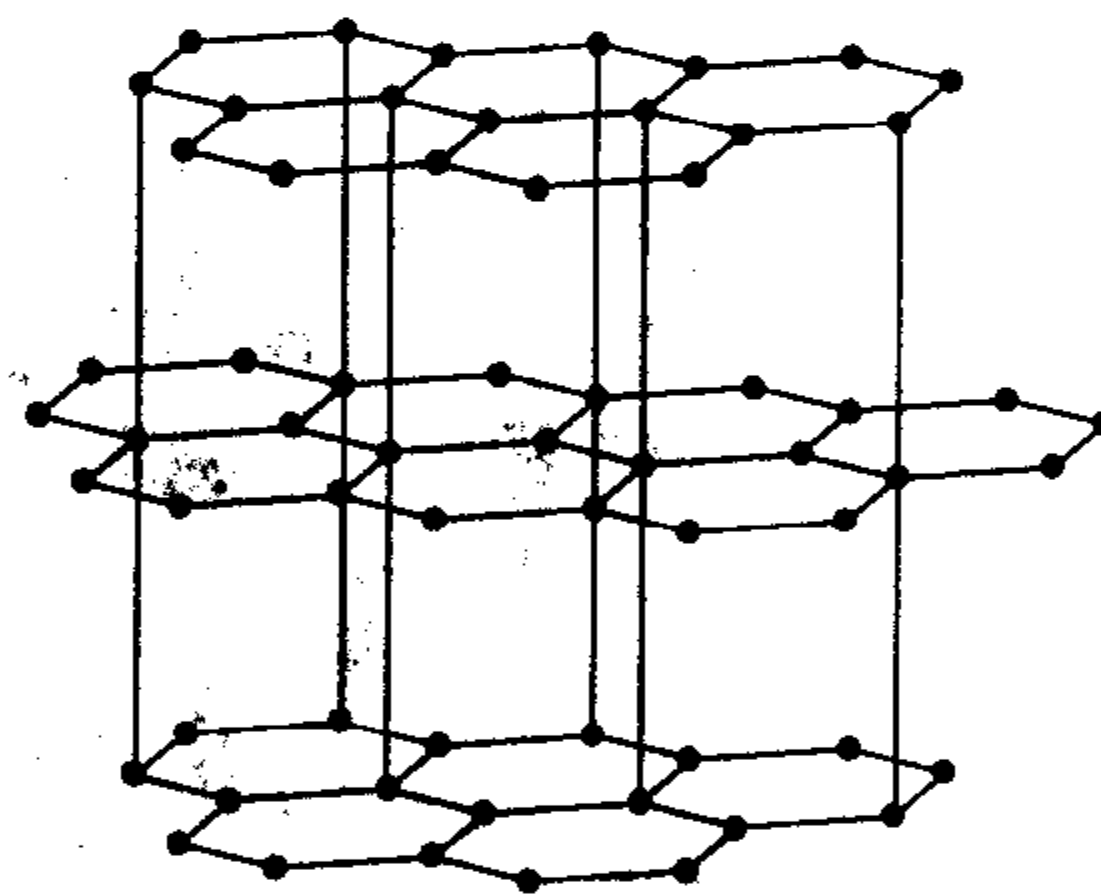


图 2-10 石墨结构

## 2.2 典型无机化合物晶体结构

至今，用衍射法已经测定了大量的晶体结构。在所确定的晶体结构中，发现这些晶体结构相互有着密切的联系，经常是一种结构形式可以衍生出数以百计的化合物结构。对于离子晶体，在密堆积结构的基础上，进行不同的填隙、置换以及晶胞变形，可以得到新的化合物晶体结构。这种情况在常见的、组成简单的无机化合物晶体中更为普遍。

本节介绍典型的无机化合物晶体结构，将先从二元化合物中基本的紧密堆积方式出发，通过堆积方式的演变、原子（或离子）的不同填隙和置换等，得到晶体组成和结构变化，推导出一系列典型晶体结构形式。在此基础上，进一步介绍多元化合物的结构。所有这些晶体由于结构的演变、对称性的变化，都将显示各自特有的性质。

### 2.2.1 典型二元化合物的结构

球体最紧密堆积原理的结论指出，负离子作面心立方和六方最紧密堆积的离子晶体中出



现两种空隙：四面体空隙和八面体空隙。二元化合物的正离子填入这两种不同的多面体空隙，可以形成多种结构类型。除此以外，负离子以其他不同的堆积方式，如简单立方等堆积，正离子进入其中的空隙也可形成各自的结构类型。以下介绍几种典型的二元化合物结构，分别以不同的负离子堆积方式加以分类。

#### 2.2.1.1 负离子作立方最紧密堆积的结构

(1) 氯化钠 (NaCl) 型结构 NaCl 晶体结构属立方晶系， $Fm\bar{3}m$  空间群， $a_0 = 0.563\text{nm}$ ， $Z=4$ 。从化学式可以判断晶体中正负离子的数量比  $\text{Na}^+ : \text{Cl}^- = 1 : 1$ 。从氯化钠的晶体结构也可以得到同一结论。氯化钠结构 (图 1-2) 中氯离子作面心立方密堆积，钠离子填入所有八面体空隙。每个钠离子周围有 6 个氯离子，而每个氯离子周围也有 6 个钠离子。按照  $n$  个球密堆积形成  $n$  个八面体空隙的结构特点，氯离子密堆积的全部八面体空隙均被钠离子填满，而所有的四面体空隙均未有正离子填入。在 NaCl 结构中，氯离子八面体每条棱都为两个八面体共用，因此八面体以共棱连接。

很多二价碱土金属和二价过渡金属化合物包括氧化物和硫化物都具有 NaCl 结构，如 MgO、CaO、SrO、NiO、MnO、CaS、BaSe 等。碱金属、 $\text{Ag}^+$  和  $\text{NH}_4^+$  的卤化物和氢化物也具有氯化钠晶体结构。

(2) 反萤石 ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) 型结构  $\text{Na}_2\text{O}$  晶体属立方晶系  $Fm\bar{3}m$  空间群， $a_0 = 0.555\text{nm}$ ， $Z=4$ 。其中氧离子作面心立方密堆积，钠离子填充立方密堆积中所有的四面体空隙，形成简单立方点阵，如图 2-11 (b) 所示。图 2-11 (a) 是  $\text{Na}_2\text{O}$  的晶胞结构，图中钠离子位于四面体的中心。

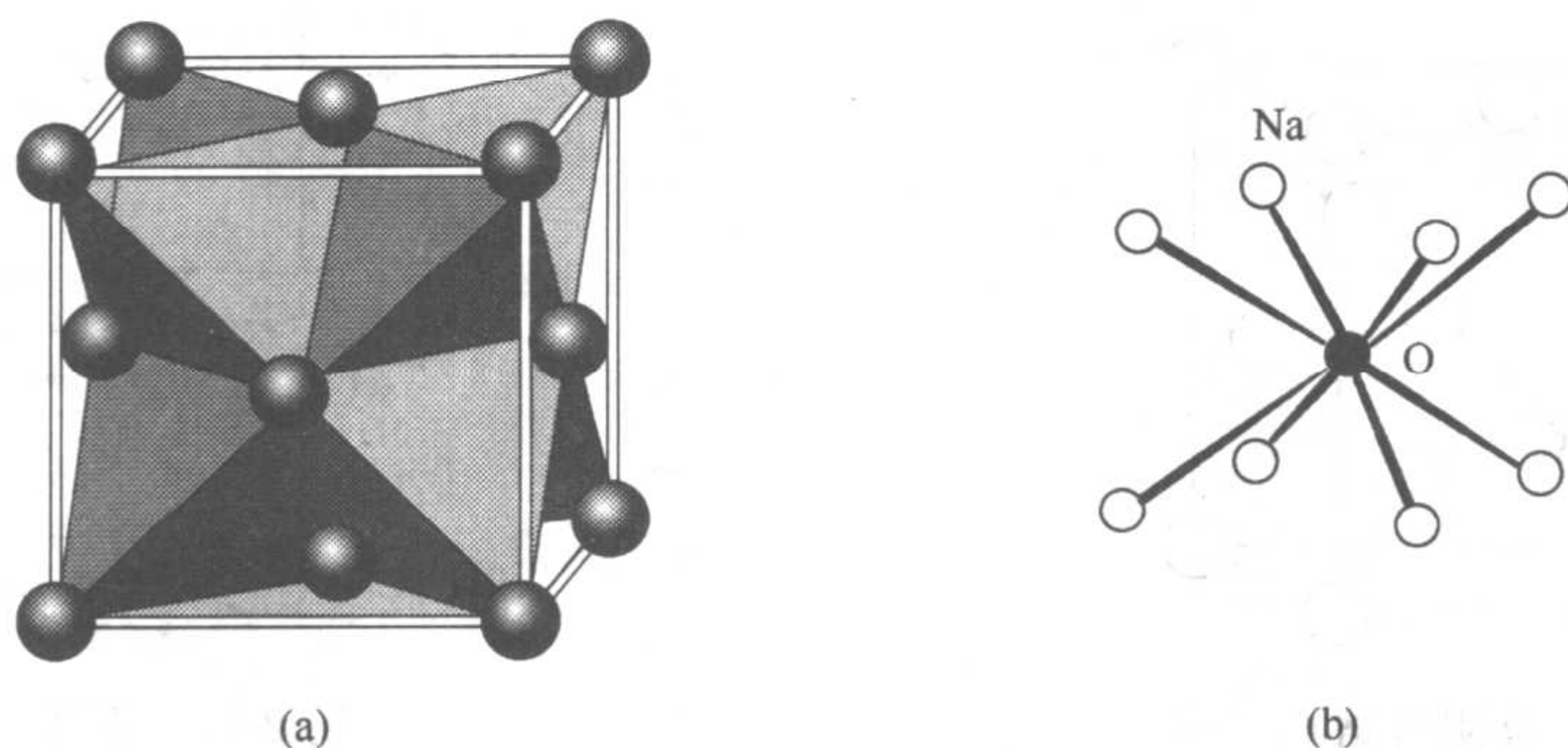


图 2-11  $\text{Na}_2\text{O}$  的反萤石结构 (a) 以及  $\text{O}^{2-}$  离子的立方体配位结构 (b)

反萤石结构中钠离子的配位数是 4，而每个氧离子周围有 8 个钠离子，一个反萤石结构晶胞由 8 个钠氧四面体构成。很多碱金属氧化物都有反萤石结构，如  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  等。

(3) 闪锌矿 ( $\beta\text{-ZnS}$ ) 型结构 闪锌矿晶体属立方晶系， $F\bar{4}3m$  空间群， $a_0 = 0.543\text{nm}$ ， $Z=4$ 。从图 2-12 (a) 中可以看到，硫离子作面心立方密堆积，锌离子填入其中的四面体空隙。 $n$  个硫离子密堆积中应该有  $2n$  个四面体空隙，从化学式可以判断  $\text{Zn} : \text{S} = 1 : 1$ ，因此锌离子填入一半四面体空隙，与反萤石结构比较，可以清楚看到空缺的一半四面体空隙位于面对角线的位置，并且上下层空缺的位置错开。闪锌矿结构中负离子立方密堆积形成的所有八面体空隙均没有正离子填入。

图 2-12 (b) 是 (001) 晶面方向的投影图。图中数值为晶胞的标高，即只标出  $c$  轴方向的高度，与质点在平面上 ( $a$  轴， $b$  轴方向) 的位置无关。0 为晶胞底面的标高，100 为晶胞顶面的标高。以此类推，50 是晶胞一半的高度，25 和 75 则分别是晶胞  $1/4$  和  $3/4$  的高度。图



2-12 (c) 则是按配位多面体表达的  $\beta$ -ZnS 结构。图中的四面体顶点是硫离子的位置，锌离子位于四面体的中心位置。

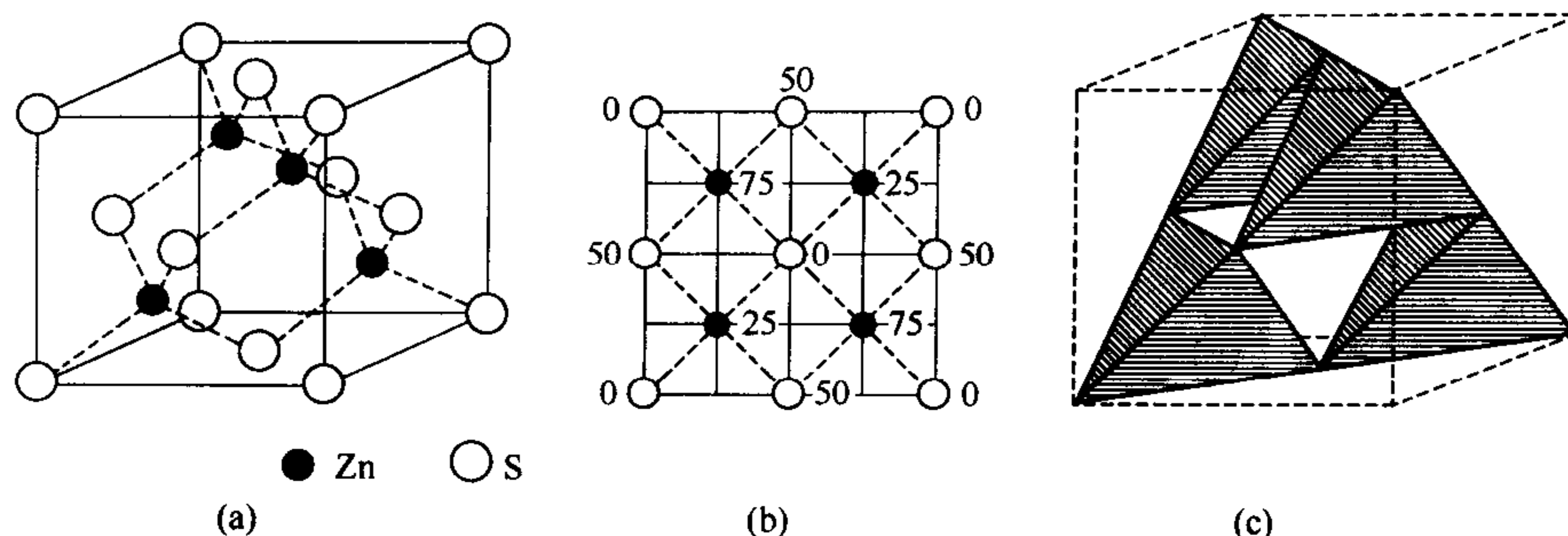


图 2-12 立方 ZnS 闪锌矿的晶胞结构 (a)，C 轴方向的投影图 (b)，  
配位多面体图 (c)

按锌离子和硫离子的半径比，锌离子应该进入硫离子密堆积形成的八面体空隙，但是实际上锌离子进入了四面体空隙。这是因为  $\text{Zn}^{2+}$  是铜型离子的电子结构，最外层为 18 电子。锌和硫离子之间有明显的极化作用，使锌离子的配位数下降，键型从离子键向共价键过渡，因此  $\beta$ -ZnS 属于共价晶体，很多 III A ~ V A 族化合物半导体如 GaAs、AlP、InSb 等，以及  $\beta$ -SiC 都具有  $\beta$ -ZnS 结构。

一般碱土金属的硫化物 (S、Se、Te) 具有 NaCl 结构，而相对共价性更强的二价 Be、Zn、Cd 和 Hg 的硫化物则具有闪锌矿结构。

#### 2.2.1.2 负离子作六方最紧密堆积的结构

(1) 纤锌矿 ( $\alpha$ -ZnS) 型结构 纤锌矿晶体属于六方晶系， $P6_3mc$  空间群， $a_0 = 0.382\text{nm}$ ， $c_0 = 0.625\text{nm}$ ， $Z=2$ 。纤性矿和闪锌矿的化学组成相同，结构上的不同之处是，硫离子在纤性矿中作六方密堆积，锌离子则与闪锌矿中一样填入一半的四面体空隙。图 2-13 所示是纤锌矿六方晶格中一个平行六面体晶胞，它的六方对称性需要三个这样的平行六面体形成的六方柱形才能完整体现。与闪锌矿相同，纤锌矿中的结合键也具有共价键的性质。

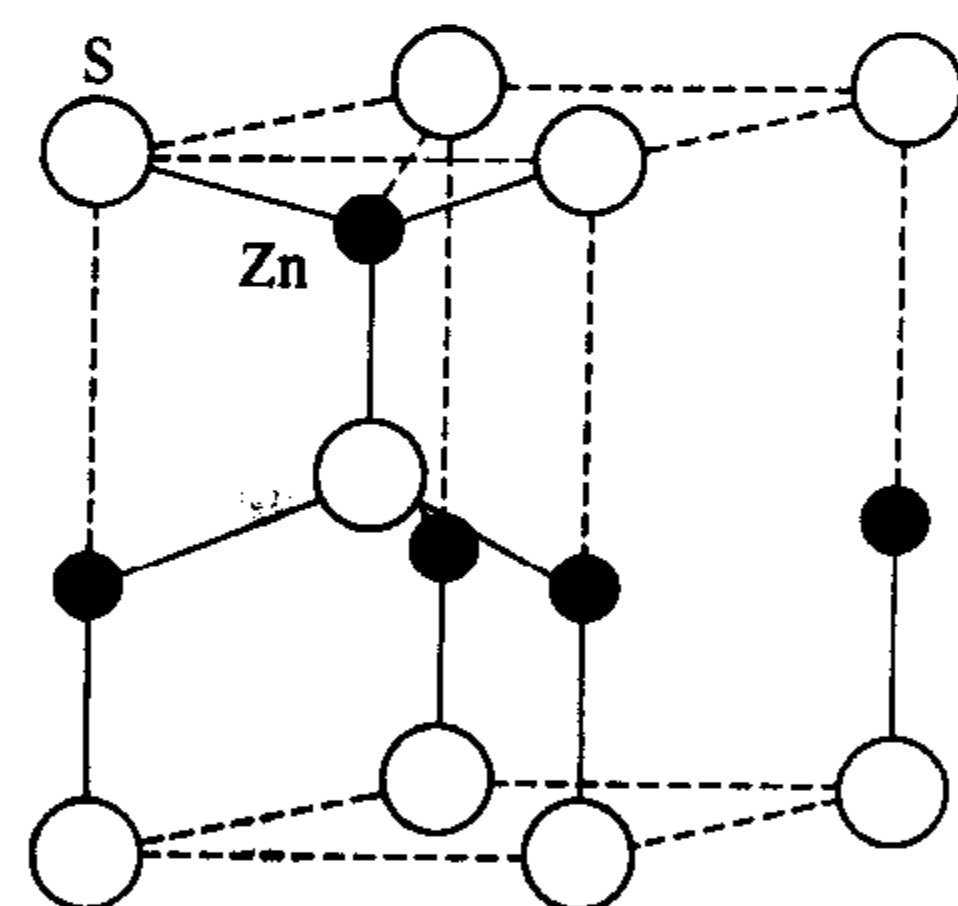


图 2-13 纤锌矿的晶胞结构

(2) 碘化镉 ( $\text{CdI}_2$ ) 型结构 碘化镉晶体属于三方晶系  $P\bar{3}m$  空间群， $a_0 = 0.424\text{nm}$ ， $c_0 = 0.684\text{nm}$ ， $Z=1$ 。碘化镉结构中碘离子作六方最紧密堆积，镉离子填充于 1/2 的碘离子八面体空隙。碘化镉晶体结构的特点是镉离子填满一层所有的八面体空隙，而另一层八面体空隙则全部是空的，如图 2-14 所示。 $\text{CdI}_2$  结构可以看作夹心结构，其中镉离子被夹在碘离子层之间。而相邻夹层之间的碘离子层以较弱的范德华力结合在一起。因此  $\text{CdI}_2$  结构与分子型结构有一定的相似性。 $\text{CdI}_2$  结构的化合物主要存在于过渡金属碘化物以及一些溴化物、氯化物和氢氧化物。

(3) 金红石 ( $\text{TiO}_2$ ) 型结构 金红石晶体属四方晶系， $P4_2/mnm$ ， $a_0 = 0.4594\text{nm}$ ， $c_0 = 0.2958\text{nm}$ 。金红石结构可以看成氧离子做六方密堆积，钛离子填入 1/2 八面体空隙，如图 2-15 (a) 所示。图 2-15 (a) 中，在标高为 0 的平面，钛离子填满一系列八面体空隙，形成钛氧八面体链，相邻的一系列八面体空隙没有钛离子填入，然后再填满间隔的另一系列八面体



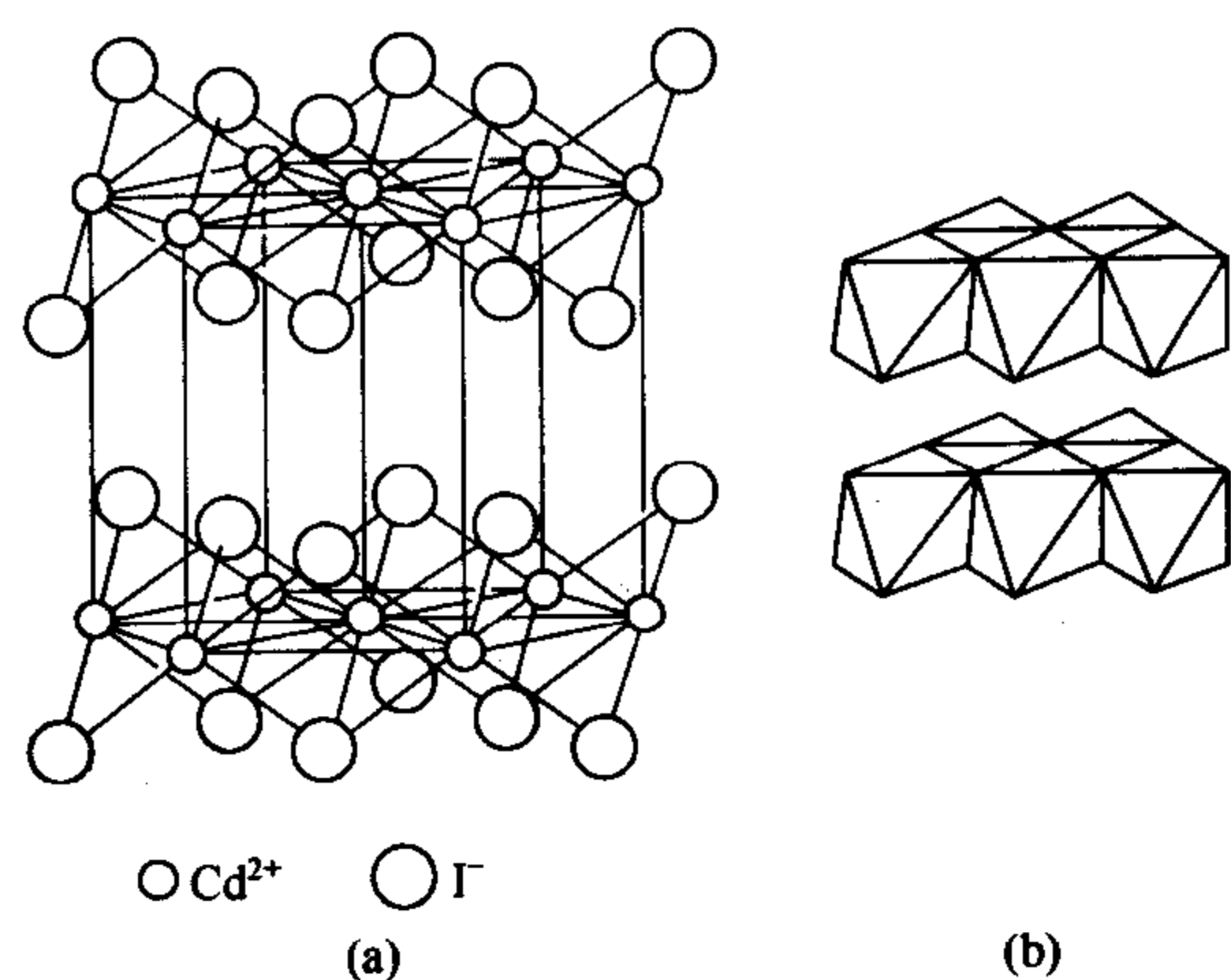


图 2-14 碘化镉晶体结构 (a) 及其层状多面体连接方式 (b)

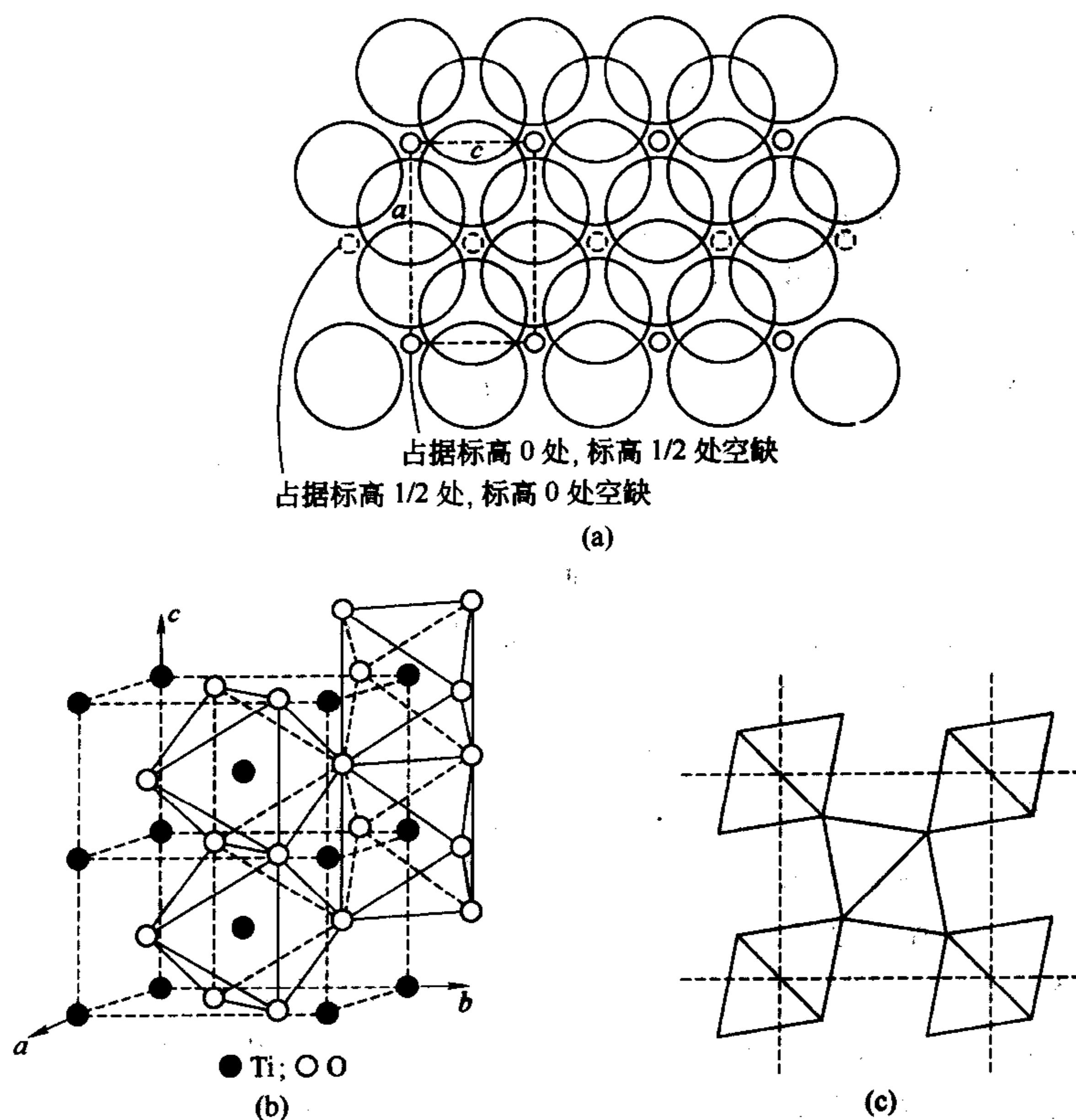


图 2-15 金红石的点阵 (a)、金红石晶胞 (b)、 $[\text{TiO}_6]$  八面体 (c) 的共棱连接

空隙链。而在标高 1/2 的平面，钛离子相间填入的八面体空隙链与标高 0 平面填入的八面体空隙正好错开。可以看出，钛氧八面体链中的钛氧八面体共棱连接，而不同标高的钛氧八面体链之间则是共顶连接。这样形成了每个钛氧八面体的六个氧中，两个用于共顶四个用于共棱连接，结果导致六个 Ti—O 键中两个较长 (0.198nm)，四个较短 (0.145nm)。因此实际上金红石具有畸变的六方密堆积，畸变使实际的氧离子密堆层不再是一个完全的平面，而成为具有些微起伏不平的皱褶面。图 2-15 (b) 中，金红石四方晶胞的  $c$  轴位于图 2-15 (a) 中氧密堆面的水平方向，图 2-15 (b) 中则可以清楚看到钛氧八面体共棱连成链，钛氧八面体

链则与另一旋转  $90^\circ$  的钛氧八面体链共顶连接。图 2-15 (c) 是从 (001) 方向的投影图，图中显示了五个钛氧八面体链，中心钛氧八面体链与旋转  $90^\circ$  的其余四条八面体链共顶连接。图中的虚线方框为晶胞范围。

具有金红石结构的化合物主要有两类：一类是某些四价金属离子的氧化物，如  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$  等；另一类是半径较小的二价金属离子的氟化物，如  $\text{MgF}_2$ 、 $\text{FeF}_2$  等。金红石结构还可以有很多不同的衍生结构，这些衍生结构通过不同连接方式形成的八面体链，以及八面体链之间的不同连接而成。对于金红石多种衍生结构的研究可以获得很多具有特殊光、电性能的新材料。

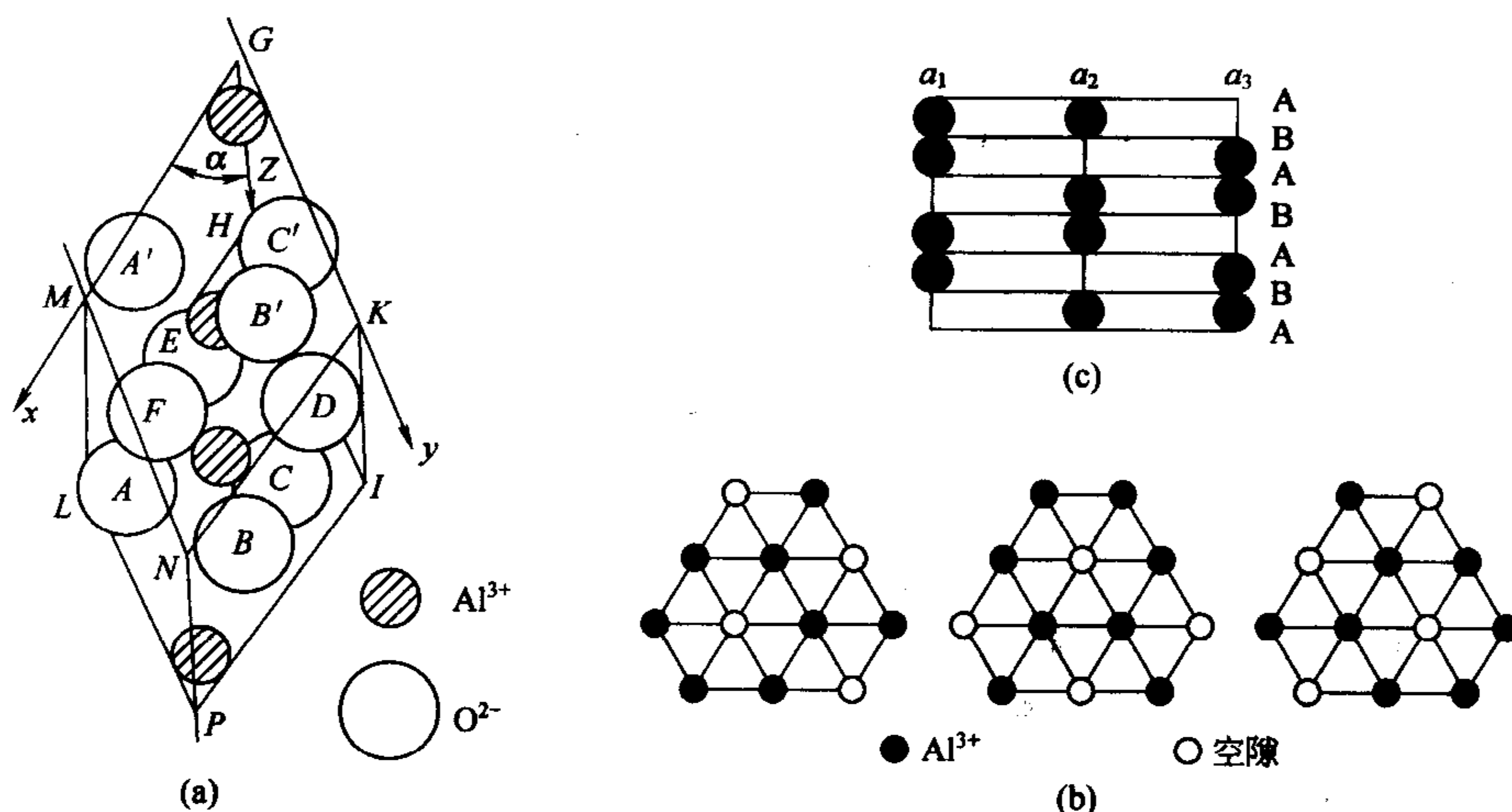


图 2-16 刚玉的晶胞 (a) 和垂直于  $c$  轴方向的投影 (其中的  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  表示  $\text{Al}^{3+}$  在不同层中的位置) (b) 以及从  $c$  轴方向的投影看  $\text{Al}^{3+}$  在不同层中的位置 (c)

(4) 刚玉 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 型结构 刚玉晶体属三方晶系  $R\bar{3}c$  空间群， $a_0 = 0.514\text{nm}$ ， $\alpha = 55^\circ 17'$ ， $Z=2$ ， $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的晶胞结构示于图 2-16 (a)。在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的结构中，氧离子作六方密堆积，铝离子填充于  $2/3$  的氧离子八面体空隙，另外  $1/3$  的八面体空隙是空的。这一填充特点也可以从  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的化学计量关系和密堆积结构中的八面体空隙数量推导出。为了保证晶体结构的稳定性，三价铝离子之间的距离应尽量远一些。因此铝离子填充每一层  $2/3$  氧八面体空隙位置，各层的填充位置均作有规律的变化，如图 2-16 (b) 所示。图 2-16 (c) 是垂直于  $c$  轴方向的铝离子填充示意图，图中的 A、B 是氧离子密堆层的位置，黑球是位于 A、B 层间的铝离子位置，它们在各层中分别填入  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  位置。根据图 3-16 (b) 和 (c) 可以得到一个  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶胞在  $c$  轴方向应该包括铝离子和氧离子共 13 层。

具有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  结构的晶体包括  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3$  等，此外  $\text{FeTiO}_3$  和  $\text{MgTiO}_3$  也具有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  结构。

### 2.2.1.3 负离子作简单立方堆积的结构

(1) 氯化铯 ( $\text{CsCl}$ ) 型结构 氯化铯晶体结构属立方晶系  $Pm\bar{3}m$  空间群， $a_0 = 0.411\text{nm}$ 。氯离子作简单立方堆积，铯离子进入立方氯离子堆积形成的立方空隙中 (图 2-4)。因此铯离子和氯离子的配位数均为 8。若以  $Z$  表示单位晶胞中的“分子”数，即相当于单位晶胞中包含的  $\text{CsCl}$  个数，则得出， $Z=1$ 。很多大半径一价正离子的卤化物都具有  $\text{CsCl}$  结构。

(2) 萤石结构 ( $\text{CaF}_2$ ) 在萤石结构中氟离子可以认为是作简单立方堆积。由于钙离子

和氟离子的化学计量关系是 1:2, 与 CsCl 结构相比, 钙离子填充了 1/2 氟离子立方体空隙 (图 2-17), 另外 1/2 的立方体空隙是空的。在晶体结构分析中, 萤石结构经常和反萤石结构放在一起比较。这是因为两种结构的正负离子位置相反, 萤石晶体中面心立方点阵的钙离子占据了反萤石结构  $\text{Na}_2\text{O}$  中同样是面心立方点阵的氧离子位置, 而萤石结构中简单立方点阵的氟离子占据了反萤石结构中同样是立方点阵的钠离子的位置。

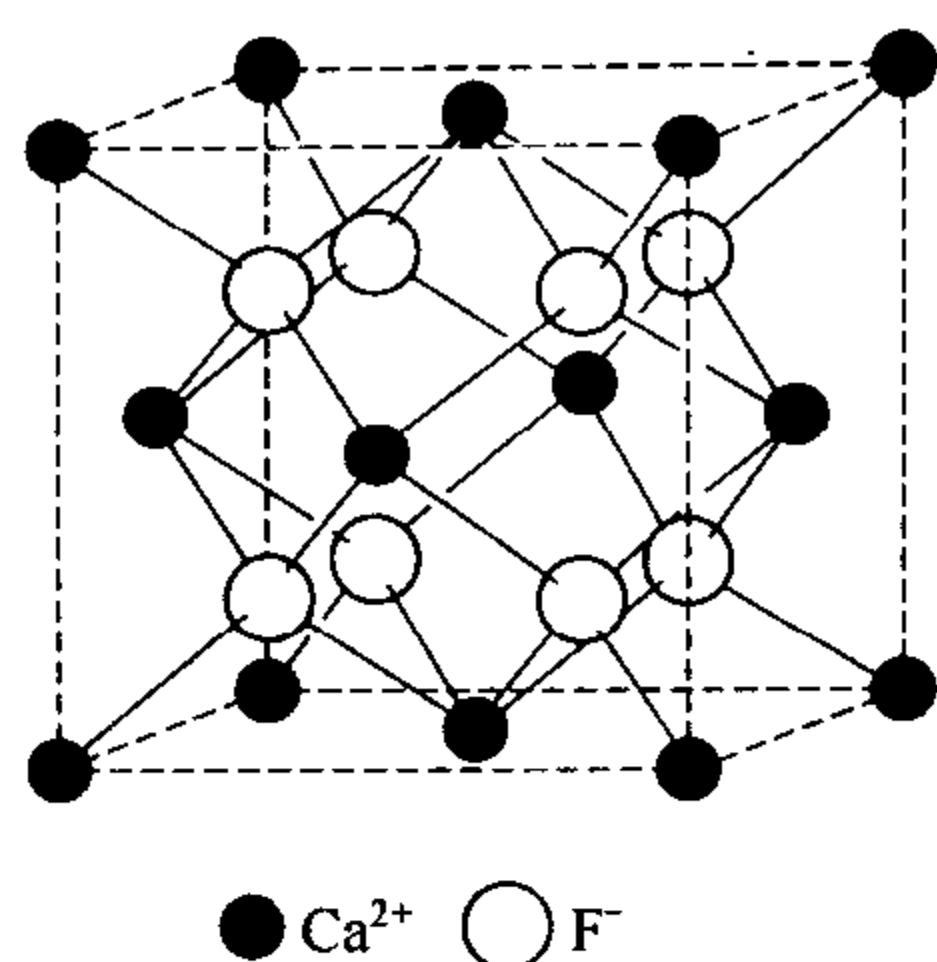


图 2-17 萤石晶胞结构

从图 2-17 立方晶胞结构垂直于 (111) 面的体对角线观察, 存在两层相邻氟离子和一层钙离子的重复排列, 这一堆积方式增加了结构的不稳定性。负离子相邻排列的现象使萤石晶型成为很多具有负离子迁移性质材料的晶体结构, 如萤石结构氧化物成为氧传感器、燃料电池和氧存储等功能材料。

属于萤石结构的晶体有  $\text{BaF}_2$ 、 $\text{PbF}_2$ 、 $\text{SnF}_2$  和  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{UO}_2$  等稀土氧化物。

## 2.2.2 几种重要的多元化合物结构

(1) 钙钛矿 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 结构  $\text{CaTiO}_3$  在高温时为立方晶系  $Pm3m$  空间群,  $a_0 = 0.385\text{nm}$ ,  $Z=1$ 。图 2-18 为  $\text{CaTiO}_3$  的晶体结构, 图中较小的钛离子位于立方晶胞的中心, 大的钙离子位于立方体的八个顶角位置, 氧离子则位于立方体的面心位置。可以看出钛离子与 6 个氧离子配位, 呈正八面体形。立方体顶角的 8 个钙离子, 每个钙离子周围与 12 个氧离子配位 [图 2-18 (b)]。钙钛矿结构可以看成钙离子和氧离子共同形成面心立方点阵, 钛离子填充在钙离子和氧离子共同密堆积形成的 1/4 八面体空隙。

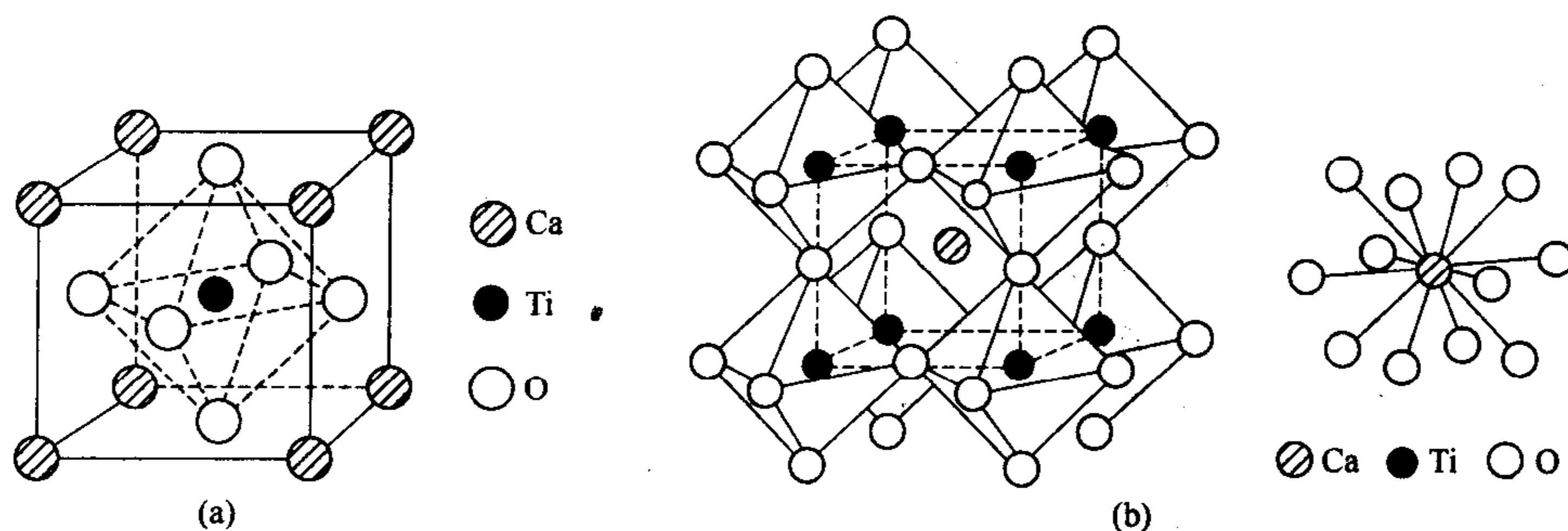


图 2-18  $\text{CaTiO}_3$  晶体结构 (a) 和  $\text{CaTiO}_3$  晶体结构中配位多面体的连接方式和  $\text{Ca}^{2+}$  的 12 配位 (b)

钙钛矿结构的通式为  $\text{ABO}_3$ , 其中 A、B 离子分别为二价、四价正离子或一价、五价正离子。已知有许多成分不同的化合物采用理想的立方晶型和变形的非立方晶型结构 (表 2-8)。从 B 离子和 O 离子共同形成面心立方密堆积和 A 离子进入八面体空隙结构的几何关系分析, A 离子、B 离子和氧离子的半径之间应有下列关系

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

式中,  $r_A$  为 A 离子半径;  $r_B$  为 B 离子半径;  $r_O$  为氧离子半径。

但是对晶体的测定结果表明, 实际上 A、B 离子的半径可以容许有一定的波动, 其变化

范围可以表达为

$$r_A + r_O = t\sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2-6)$$

式中， $t$  称为容忍因子，其范围在 0.75~1.10 时，立方钙钛矿结构稳定。如果  $t$  值超出这个范围，立方钙钛矿结构就会发生变形，晶体将属于对称程度较低的其他晶系。如果考虑 A 离子的 12 个氧配位和 B 离子的 6 个氧配位，A 离子和 B 离子的极限值分别应该有  $r_A > 0.09\text{nm}$  和  $r_B > 0.051\text{nm}$ 。

表 2-8 钙钛矿结构晶体

氧化物 (1+5)	氧化物 (2+4)			氧化物 (3+3)	氟化物 (1+2)
NaNbO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub>	SrZrO <sub>3</sub>	CaCeO <sub>3</sub>	YAlO <sub>3</sub>	KNgF <sub>3</sub>
KNbO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	BaZrO <sub>3</sub>	BaCeO <sub>3</sub>	LaAlO <sub>3</sub>	KNiF <sub>3</sub>
NaWO <sub>3</sub>	BaTiO <sub>3</sub>	PbZrO <sub>3</sub>	PbCeO <sub>3</sub>	LaCrO <sub>3</sub>	KZnF <sub>3</sub>
	PbTiO <sub>3</sub>	CaSnO <sub>3</sub>	BaPrO <sub>3</sub>	LaMnO <sub>3</sub>	
	CaZrO <sub>3</sub>	BaSnO <sub>3</sub>	BaHfO <sub>3</sub>	LaFeO <sub>3</sub>	

钙钛矿型结构在高温时属于立方晶系，降温过程中，在某个特定温度范围将产生结构变化，晶体的对称性下降。如 BaTiO<sub>3</sub> 在温度高于 393K 时，晶体属立方钙钛矿结构；而在 278~393K 温度范围，四方晶系结构更为稳定，可以视为立方晶胞沿  $c$  轴拉长，轴率为  $c/a=1.01$ 。温度的下降还能导致晶胞的两个晶轴方向同时发生变化，变为正交晶系的对称性；或者不在晶轴方向而在体对角线方向发生变化，形成三方晶系的菱面体格子。这几种立方钙钛矿的晶格畸变，在不同组成的钙钛矿结构中都可能存在。一些畸变晶格的钙钛矿型晶体可以发生自发偶极矩，具有铁电和反铁电性质。许多氧化物超导体的晶体结构，也可以从钙钛矿结构出发，将晶胞以不同方式堆叠而成。因此研究钙钛矿结构及其变化，对研究和开发无机功能材料有重要作用。

La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 型结构是钙钛矿的一个衍生结构。La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 晶体属四方晶系  $I4/mmm$  空间群。以 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 型结构为基础，部分 La<sup>3+</sup> 位置被 M<sup>2+</sup> (Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 等) 置换，而形成 (La,M)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>。(La,M)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 是第一个被发现的氧化物超导体。(La,M)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 的结构如图 2-19 所示，这个结构可看成以图 2-18 (a) 中的钙钛矿晶胞为 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 单位的中心部分，再在其上下各叠加如图 2-18 (b) 的中心立方体的一半。这一结构中 Cu 为八面体配位，铜氧八面体共顶连接成无限的层状结构。在这一结构中低价离子占据高价的 La<sup>3+</sup> 位置，提供了导电的载流子，而载流子在铜氧层内迁移产生电流。

(2) 尖晶石 (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 结构 尖晶石结构为立方晶系  $Fd\bar{3}m$  空间群，它的化学通式是 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的晶格常数  $a_0=0.808\text{nm}$ ， $Z=8$ 。图 2-20 是尖晶石的晶胞结构图。图 2-20 中 (a) 表示把这个晶胞划分成 8 个小的立方单位，其中 4 个 I 立方块和 4 个 II 立方块交替放置。图 2-20 (b) 所示是 I 块和 II 块中三种离子的位置。在镁铝尖晶石结构中，氧离子作面心立方密堆积，一个尖晶石晶胞共有 32 个氧离子。二价 A 离子 (镁离子) 填充立方密堆积中的 1/8 四面体空隙，三价 B 离子 (铝离子) 填充 1/2 的八面体空隙，剩余

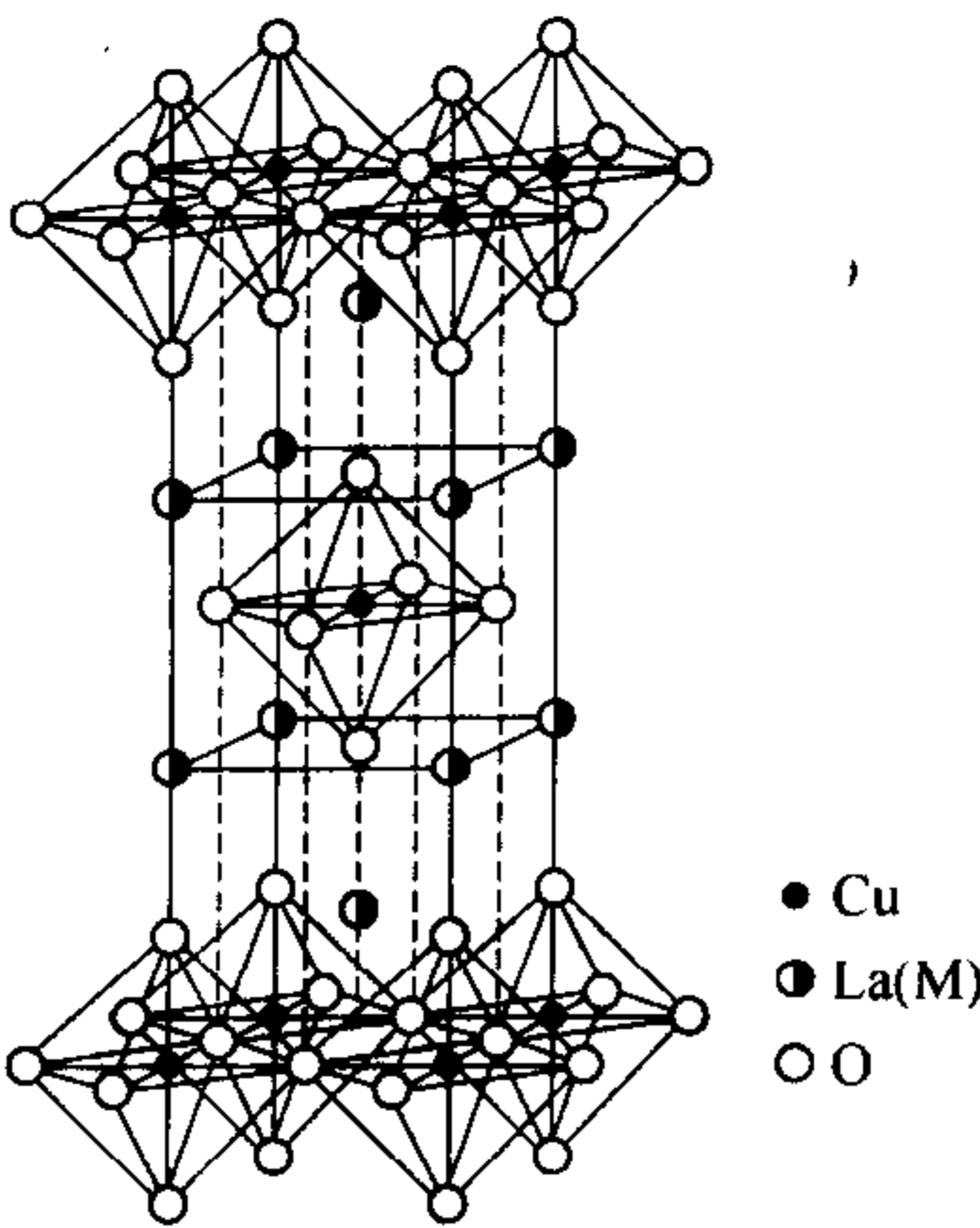


图 2-19 (La, M)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 晶体结构



的四面体和八面体空隙没有离子占据。二、三价正离子的这一填充方式构成正尖晶石结构，可以记为  $[A]_T[B_2]_O X_4$ ，其中下标 T 表示四面体空隙，下标 O 表示八面体空隙。由于四面体空隙比八面体空隙小，通常 A 离子应比 B 离子小。但是许多尖晶石并不满足这个条件，而是有一半三价 B 价正离子分布在八面体空隙中，另一半进入四面体空隙，二价 A 离子进入八面体空隙，则形成反尖晶石结构，记为  $[M]_T[AM]_O X_4$ ，如  $MgFe_2O_4$ 、 $Fe_3O_4$  和  $TiMg_2O_4$  等。反尖晶石结构是构成氧化物磁性材料的重要结构。

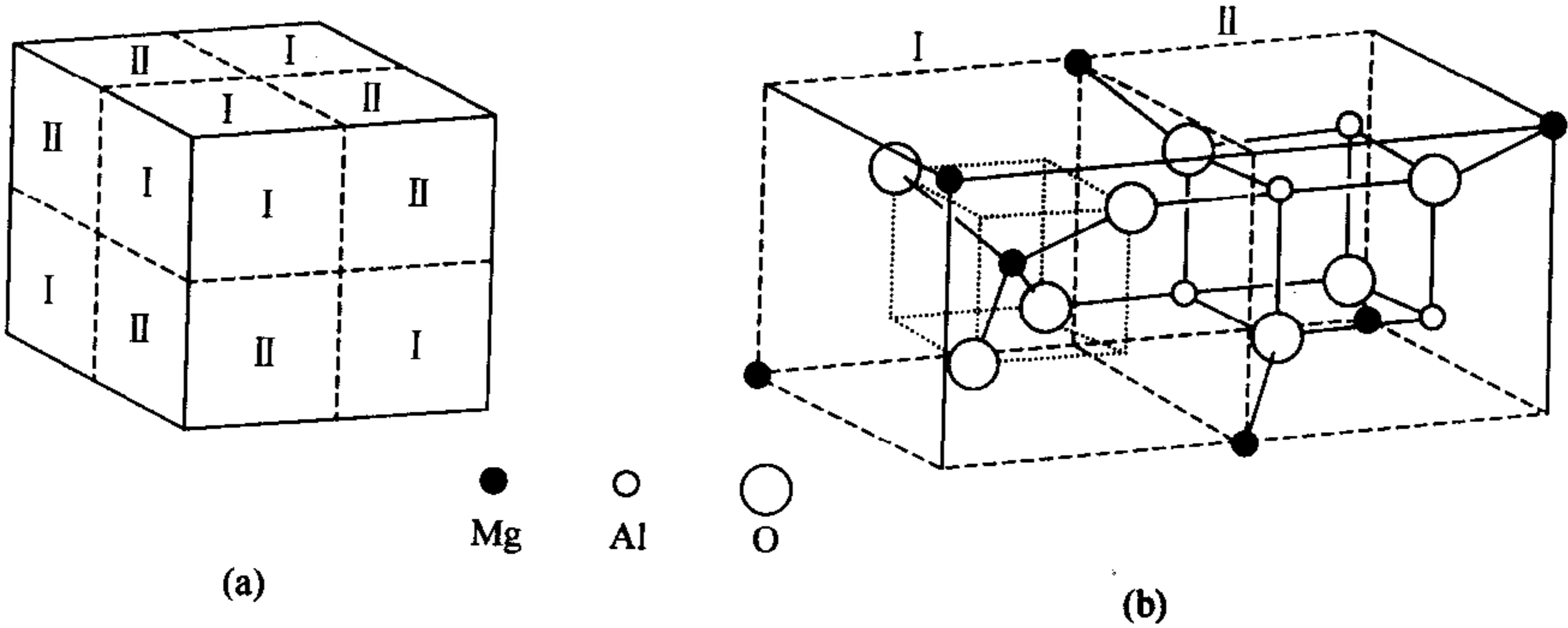


图 2-20  $MgAl_2O_4$  尖晶石晶胞结构

(a) 4 个 I 立方块和 4 个 II 立方块交替放置；(b) I 立方块和 II 立方块的结构

尖晶石是一类重要的混合金属氧化物，包含的晶体有 100 多种，在无机非金属材料中占有极重要的地位（表 2-9）。在尖晶石结构中，一般 A 离子为二价，B 离子为三价，但也存在 A 离子为四价，B 离子为二价的尖晶石结构。决定正尖晶石和反尖晶石结构的因素本应与正负离子半径比有关，当  $r^{3+}/r_O < 0.414$ ， $M^{3+}$  占四面体空隙， $r^{2+}/r_O > 0.414$ ， $M^{2+}$  占八面体空隙。 $r^{2+} < r^{3+}$ ，因此二、三价正离子构成的尖晶石应倾向于取反尖晶石结构；而四、二价正离子构成的尖晶石取正尖晶石结构。但是实际的尖晶石结构并非完全如此，因此不同尖晶石结构的形成还需用晶体场理论加以解释。

表 2-9 尖晶石型结构晶体

氟化物、氰化物	氧化物				硫化物
$BeLi_2F_4$	$TiMg_2O_4$	$ZnCr_2O_4$	$CoCo_2O_4$	$MgAl_2O_4$	$MnCr_2S_4$
$MoNa_2F_4$	$VMg_2O_4$	$CdCr_2O_4$	$CuCo_2O_4$	$MnAl_2O_4$	$CoCr_2S_4$
$ZnK_2(CN)_4$	$MgV_2O_4$	$ZnMnO_4$	$FeNi_2O_4$	$FeAl_2O_4$	$FeCr_2S_4$
$CdK_2(CN)_4$	$ZnV_2O_4$	$MnMnO_4$	$GeNi_2O_4$	$MgGa_2O_4$	$CoCr_2S_4$
$MgK_2(CN)_4$	$MgCr_2O_4$	$MgFe_2O_4$	$TiZn_2O_4$	$CaGa_2O_4$	$FeNi_2S_4$
	$FeCr_2O_4$	$FeFe_2O_4$	$SnZn_2O_4$	$MgIn_2O_4$	
	$NiCr_2O_4$	$CoFe_2O_4$		$FeIn_2O_4$	
		$ZnFe_2O_4$			

### 2.2.3 硅酸盐结构

硅酸盐晶体是形成地壳的主要矿物，也是陶瓷、玻璃、水泥、耐火材料等硅酸盐工业的主要原料。

硅酸盐最重要的结构特征是以  $(SiO_4)^{4-}$  作为基本结构单位。四个氧原子以正四面体方式与配位中心的  $Si^{4+}$  形成硅氧四面体，如图 2-21 (a) 所示。其中 Si-O 间的距离为

0.162nm，而 O-O 间的距离为 0.264nm。根据硅和氧的电负性差，Si—O 键的性质为一半离子键和一半共价键。

硅酸盐矿物中相邻的硅氧四面体共用氧原子，形成 Si-O-Si 的连接。以硅氧四面体共用氧的数量可以把硅酸盐结构划分成五种不同的类型：岛状、组群状、链状、层状和架状。表 2-10 列出了不同硅酸盐晶体的结构类型，除架状以外的各种硅酸盐结构的硅氧四面体连接方式示于图 2-21。

表 2-10 硅酸盐晶体的结构类型

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

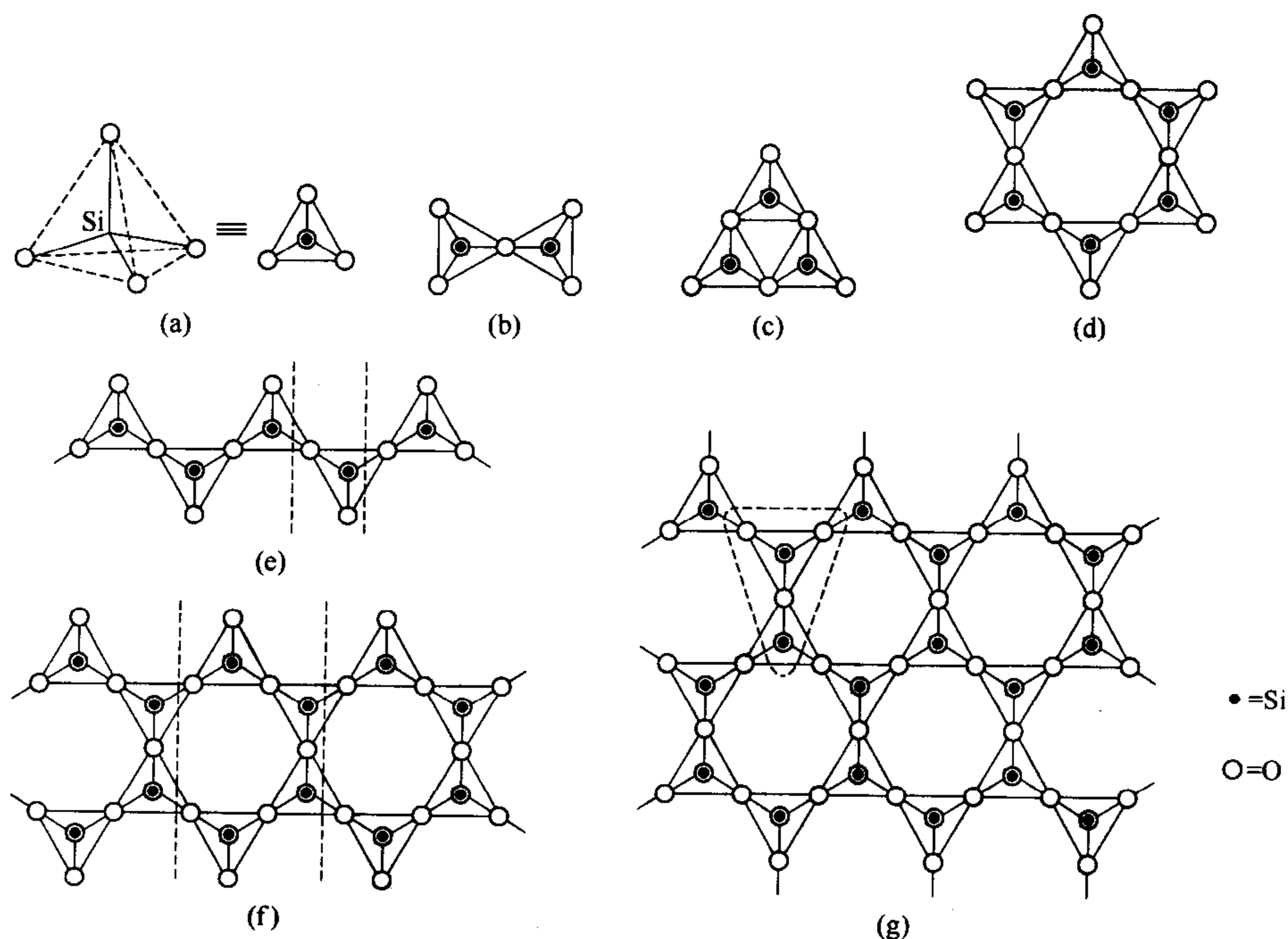


图 2-21 硅酸盐的结构

(a) SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>；(b) Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>；(c) 环形 [Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>]<sup>6-</sup>；(d) 环形 [Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>]<sup>12-</sup>；  
(e) 单链 [SiO<sub>3</sub>]<sub>n</sub><sup>2n-</sup>；(f) 双链 [Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>]<sub>n</sub><sup>6n-</sup>；(g) 层状 [Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sub>n</sub><sup>2n-</sup>

2.2.3.1 岛状结构

岛状硅酸盐结构中  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  是单独存在的，硅氧四面体之间无共用氧。这类硅酸盐晶体中的硅氧四面体用其他正离子连接在一起，因此一般结构较紧密。

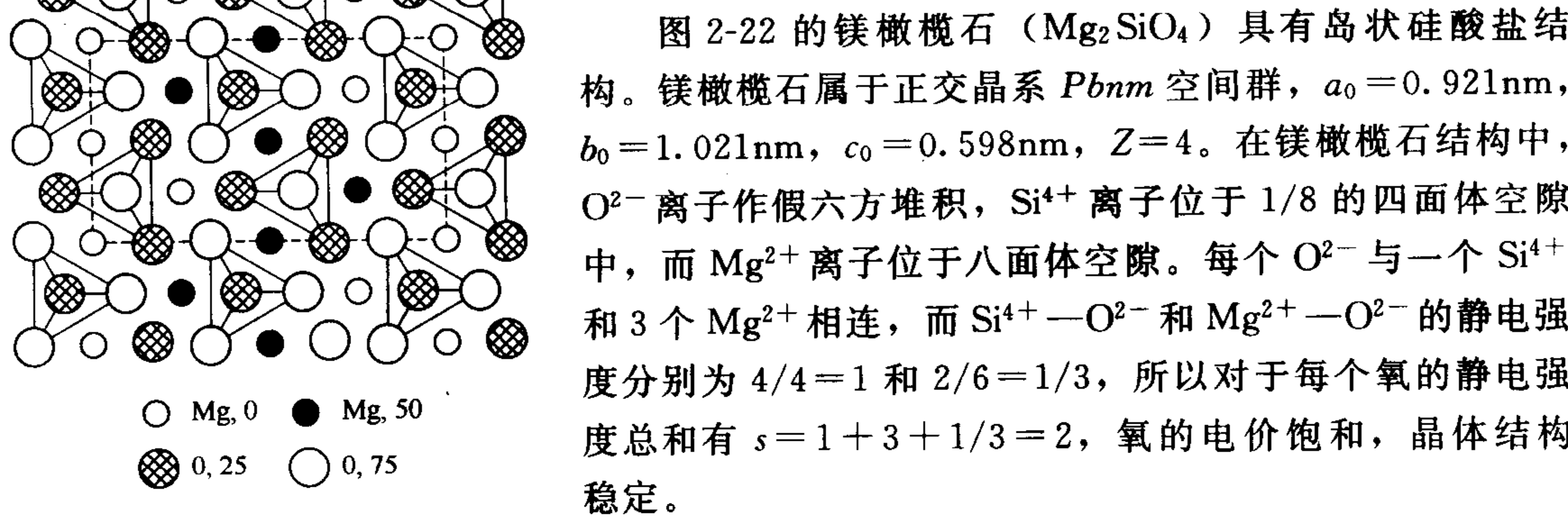


图 2-22 镁橄榄石晶体的理想结构

图 2-22 的镁橄榄石 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) 具有岛状硅酸盐结构。镁橄榄石属于正交晶系  $Pbnm$  空间群， $a_0=0.921\text{nm}$ ， $b_0=1.021\text{nm}$ ， $c_0=0.598\text{nm}$ ， $Z=4$ 。在镁橄榄石结构中， $\text{O}^{2-}$  离子作假六方堆积， $\text{Si}^{4+}$  离子位于  $1/8$  的四面体空隙中，而  $\text{Mg}^{2+}$  离子位于八面体空隙。每个  $\text{O}^{2-}$  与一个  $\text{Si}^{4+}$  和 3 个  $\text{Mg}^{2+}$  相连，而  $\text{Si}^{4+}-\text{O}^{2-}$  和  $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$  的静电强度分别为  $4/4=1$  和  $2/6=1/3$ ，所以对于每个氧的静电强度总和为  $s=1+3+1/3=2$ ，氧的电价饱和，晶体结构稳定。

镁橄榄石结构中的  $\text{Mg}^{2+}$  离子换成  $\text{Ca}^{2+}$  离子，就是水泥熟料中  $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  的结构。

2.2.3.2 组群状结构

组群状结构中  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  硅氧四面体可以共用一个氧，形成如图 2-21 (b) 中的双四面体结构；或每个硅氧四面体都共用两个氧，形成图 2-21 (c)、(d) 中的三节环和六节环形结构。

组群状结构的一个例子是绿宝石。绿宝石 ( $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ) 属六方晶系  $C6/mcc$  空间群， $a_0=0.921\text{nm}$ ， $c_0=0.917\text{nm}$ ， $Z=2$ 。图 2-23 是绿宝石晶胞在 (0001) 面的投影图，图中给出的是  $c$  轴方向上半个晶胞的原子排列，在 50 标高处有一对称面，使晶胞的上下部分

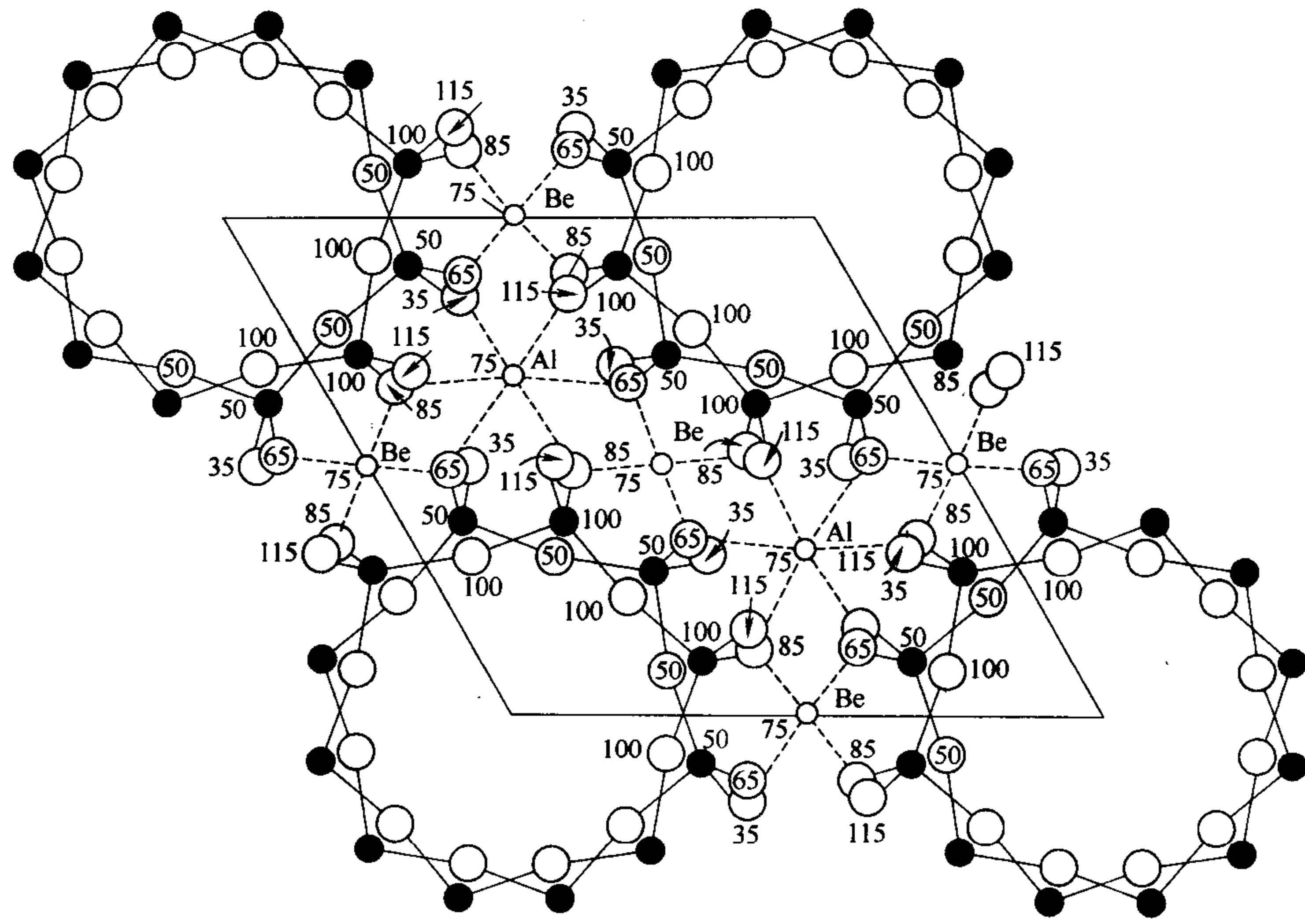


图 2-23 绿宝石晶体结构

成镜面反映。硅氧四面体构成图中六节环的基本单元，图 2-23 共标出 2 层 8 个六节环，标高为 50 和 100 的二层六节环相互错开  $30^\circ$ 。六节环之间的连接依靠  $\text{Al}^{3+}$  离子和  $\text{Be}^{2+}$  离子， $\text{Al}^{3+}$  离子的配位数为 6，形成铝氧八面体； $\text{Be}^{2+}$  离子的配位数是 4，形成铍氧四面体。图中 2 个  $\text{Al}^{3+}$  离子和 3 个  $\text{Be}^{2+}$  离子都位于 75 的标高，分别连接标高为 75 和 85 的  $\text{O}^{2-}$  离子。绿宝石的六节环是巨大的空腔，可以吸附水分子以及 He 这样的气体。

堇青石  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$  的结构和绿宝石相似。但六节环中一个硅氧四面体的  $\text{Si}^{4+}$  离子被  $\text{Al}^{3+}$  离子替代。而绿宝石结构六节环外的  $\text{Al}^{3+}$  离子和  $\text{Be}^{2+}$  离子的位置，在堇青石结构中则分别为  $\text{Mg}^{2+}$  离子和  $\text{Al}^{3+}$  离子所替代。

### 2.2.3.3 链状结构

链状硅酸盐结构中的硅氧四面体通过共用氧，在一维方向形成无限长的链。链状硅酸盐中，有多种链结构。其中有两类主要的链状结构硅酸盐：①无限长单链，如图 2-21 (e) 所示，图中用虚线划出了  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  单元，主要矿物有辉石类；②无限长双链，由两条无限长单链 [如图 2-21 (f) 中] 合为双链，图中虚线划出了  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$  单元，具有双链结构的主要矿物有闪石类。无论是单链还是双链结构，链之间的连接都由其他正离子键合。

### 2.2.3.4 层状结构

层状硅酸盐结构由硅氧四面体通过 3 个共用氧连接成一个二维无限延伸的硅氧四面体层，图 2-21 (g) 给出了层状结构以及用虚线划出的  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$  基本单元。硅氧四面体层的硅离子可以部分被铝离子置换，使硅氧四面体层中出现铝氧四面体。

层状结构的硅氧四面体有一个未被共用的自由氧，图 2-21 (g) 中显示出它们都朝向同一个方向。这些自由氧一般与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等正离子连接。这些正离子的配位数大多为 6，形成 Al-O、Mg-O 等八面体结构层。八面体中有些  $\text{O}^{2-}$  离子有多余的一个电价，通过与  $\text{H}^+$  离子结合来平衡。因此层状硅酸盐晶体的化学组成中，都有  $\text{OH}^-$  离子出现。在层状硅酸盐晶体结构中，硅氧四面体层与铝氧、镁氧八面体层的连接方式如图 2-24 所示有两种：一种是由一层四面体层和一层八面体层相连，称为二层型层状结构或单网；另一种是由两层四面体中间夹一层八面体层，称为三层型层状结构或复网。无论是二层结构或三层结构，其网层内的电价已达到平衡，因此单网层之间或复网层之间是以微弱的分子间力或  $\text{OH}^-$  离子的氢键来联系。

如果硅氧四面体层中，有铝离子取代少量硅离子，或铝氧八面体中有镁离子取代铝离

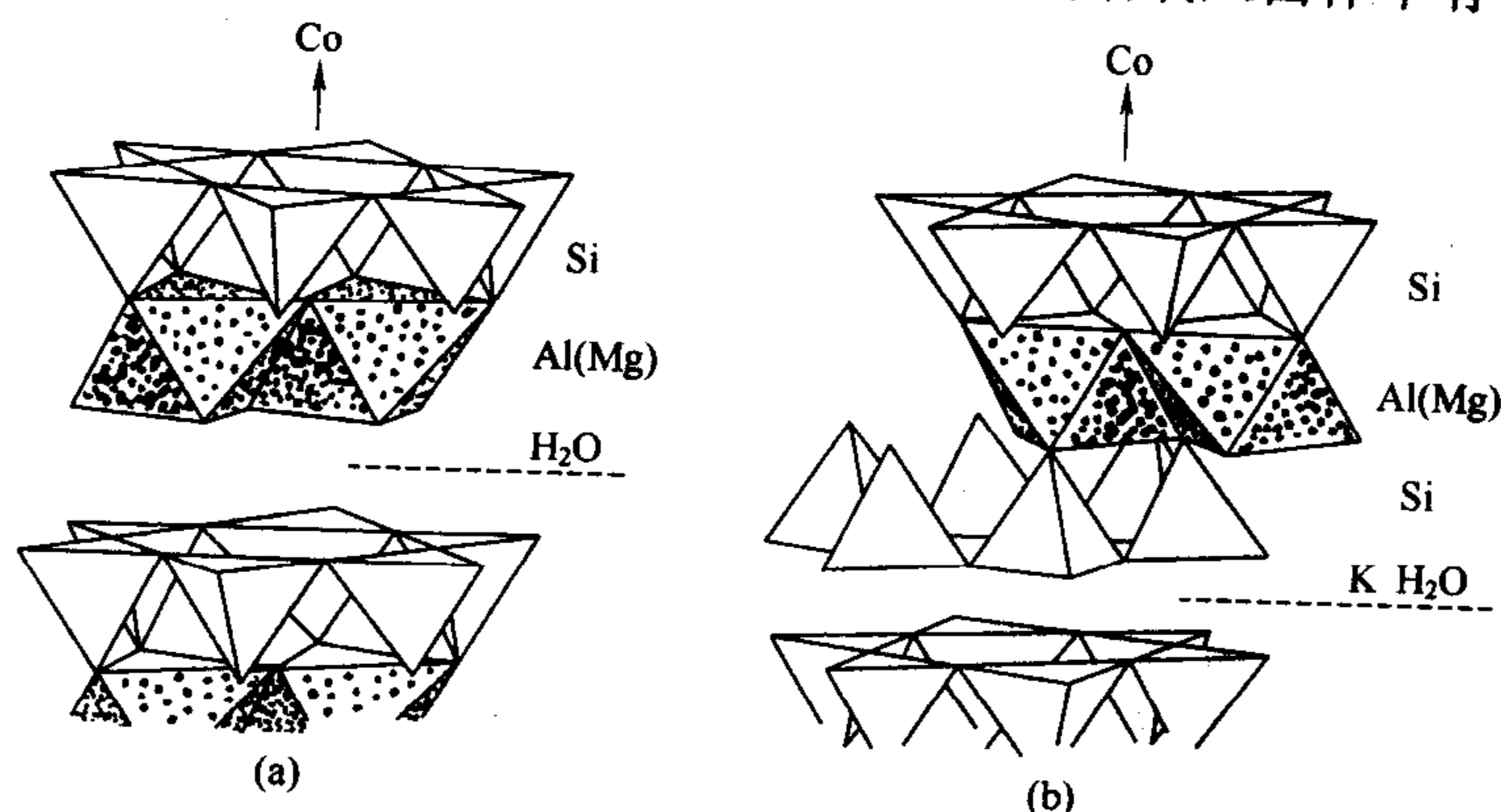


图 2-24 层状硅酸盐晶体中硅氧四面体和铝氧或镁氧八面体的连接方式  
(a) 二层型 (单网); (b) 三层型 (复网)



子，则层内电荷不平衡，有多余的负电价出现。这时网间可以进入一些电价低、离子半径大的阳离子（如  $K^+$ 、 $Na^+$  等）以平衡多余的负电价。这些正离子常以水化正离子的形式进入。如果结构中的不等价离子取代主要发生在铝氧八面体中，则进入网间的阳离子与层网的结合通常不很牢固。在一定条件下，这些网间水化阳离子可以与外界的其他阳离子发生离子交换。如果结构中的不等价离子取代发生在硅氧四面体中，当取代量较多时，进入层网间的阳离子与层中的负离子之间有离子键作用，则结合较牢固。以下介绍几种重要的层状硅酸盐结构。

(1) 高岭石结构 高岭石的化学式为  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$  或写成  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 。高岭石属三斜晶系  $C1$  空间群。 $a_0 = 0.5139nm$ ， $b_0 = 0.8932nm$ ， $c_0 = 0.8932nm$ ， $\alpha = 91^\circ 36'$ ， $\beta = 104^\circ 48'$ ， $\gamma = 89^\circ 54'$ ， $Z = 1$ 。高岭石是二层结构即单网结构，是一层硅氧四面体和一层铝氧八面体相连（图 2-25）。在铝氧八面体层中，每个  $Al^{3+}$  离子和四个  $OH^-$  离子以及二个  $O^-$  离子相连。因此单网间的连接主要是氢键，而氢键的键强较强，水分子不易进入层网间。

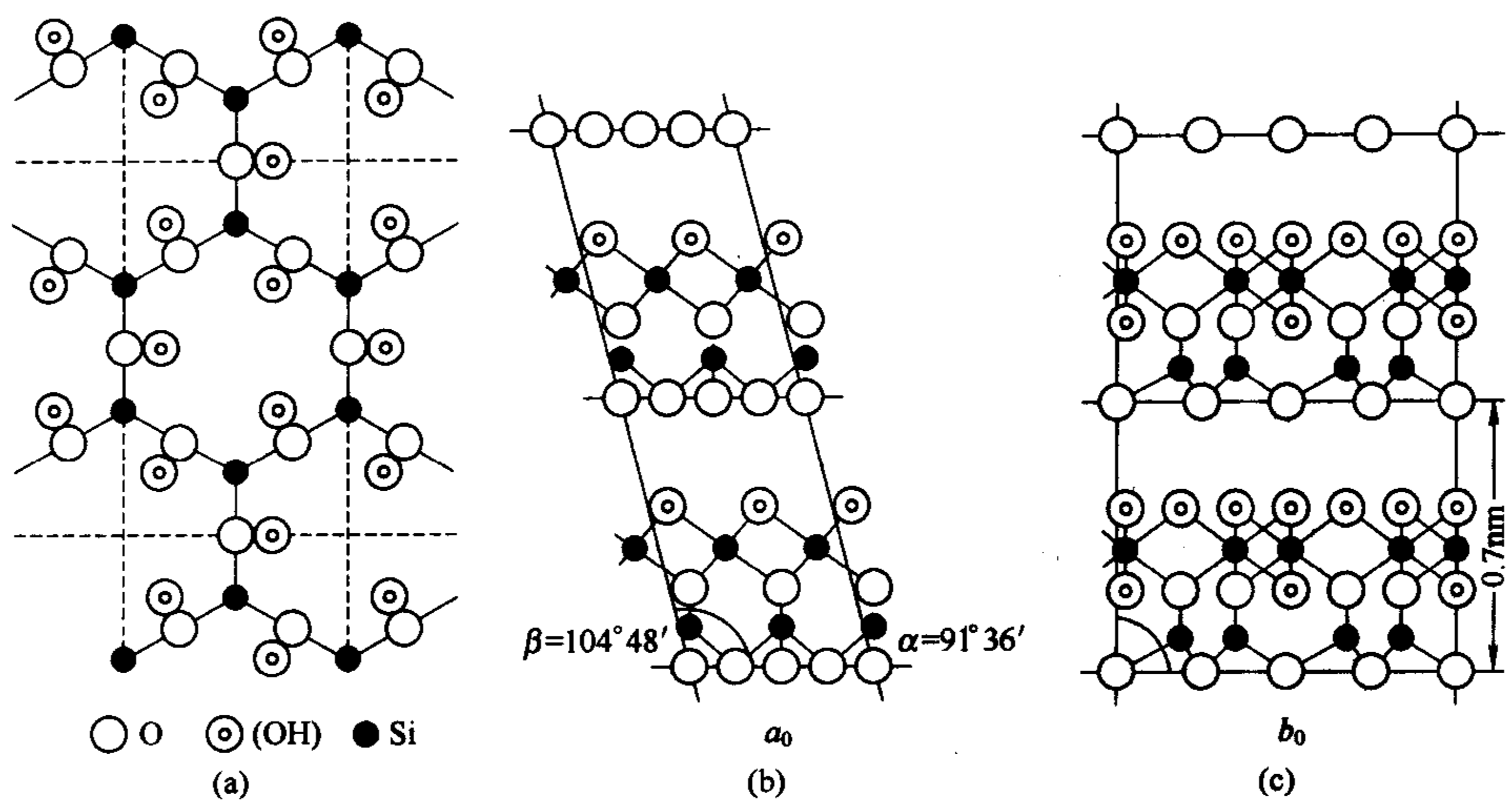


图 2-25 高岭石结构的叠置情况

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

(2) 蒙脱石结构 蒙脱石的化学式为  $(Al_{2-x}Mg_x)(Si_4O_{10})(OH)_2(M_xnH_2O)$ 。蒙脱石的结构属于单斜晶系  $C2/m$  空间群。 $a_0 \approx 0.523nm$ ， $b_0 \approx 0.906nm$ ， $c_0$  值可变， $Z = 2$ 。蒙脱石为三层结构即复网结构（图 2-26）。当层网间无水存在时， $c_0 \approx 0.960nm$ 。如果层网间进入水分子，则随水分子的多少以及层网间阳离子  $M$  的不同而变化。

蒙脱石中硅氧四面体层的  $Si^{4+}$  离子很少被置换。在蒙脱石中的铝氧八面体层，大约有  $1/3$  的  $Al^{3+}$  离子被  $Mg^{2+}$  离子所取代，为了平衡层网内多余的负电价，层网间进入其他阳离子平衡电价。蒙脱石中  $M$  离子一般是  $Na^+$  离子和  $Ca^{2+}$  离子，并且是以水化阳离子的形式进入层网间。因此晶格的  $c$  轴方向可以膨胀。

层状硅酸盐矿物广泛应用于各种日用陶瓷原料，其结构中的层间吸附水和层网间低价离子的可交换性使黏土类陶瓷原料具备良好的可塑性。另外，由于层状硅酸盐结构中的层网厚

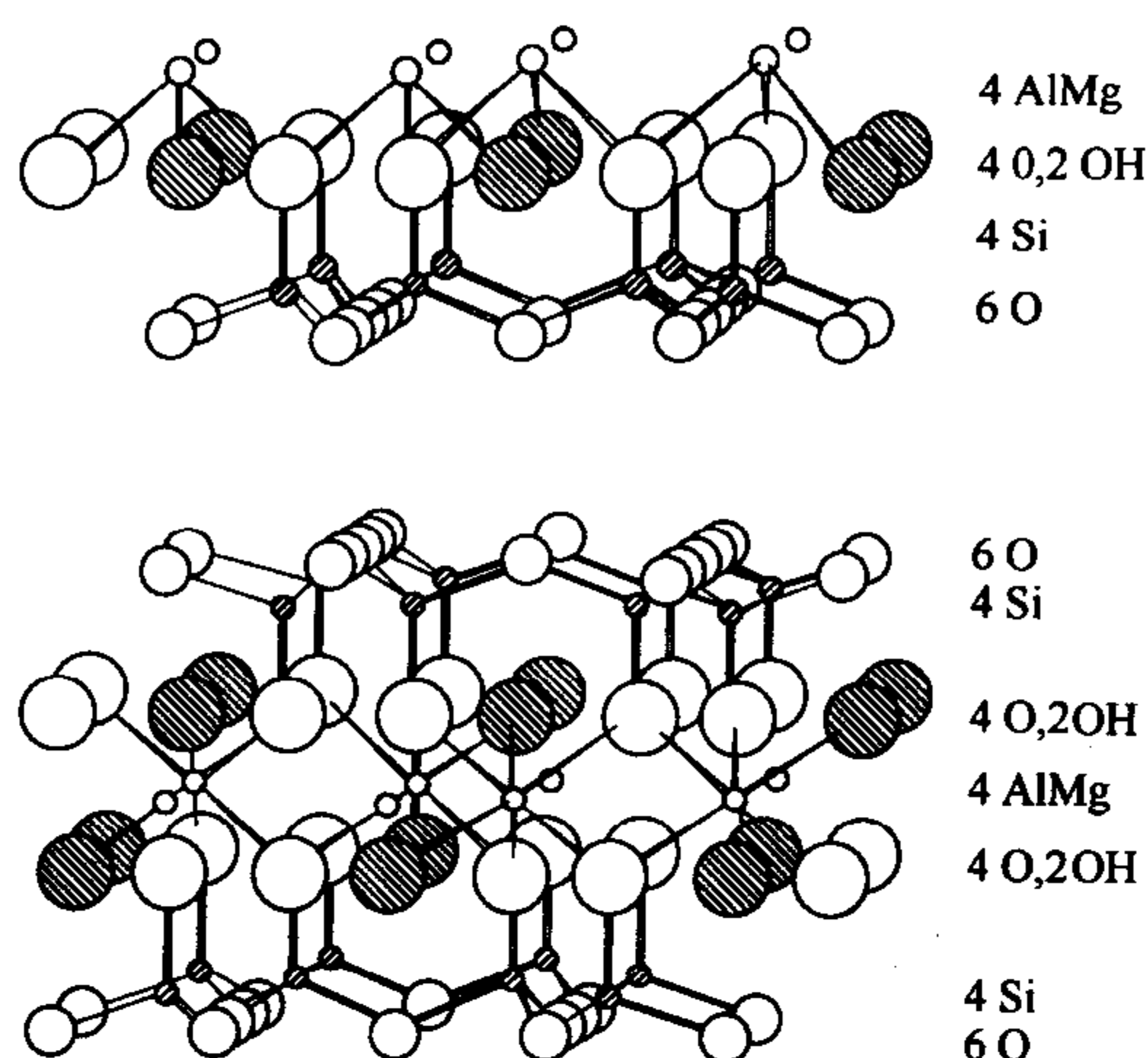


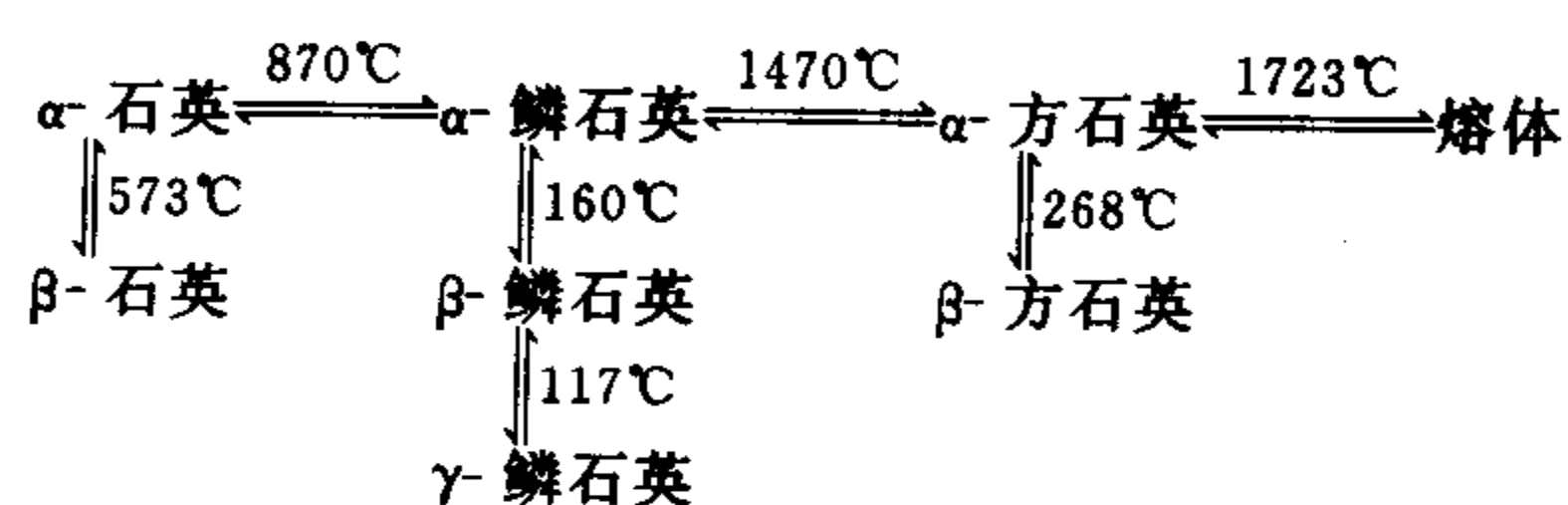
图 2-26 蒙脱石的晶体结构

度仅有几个纳米，层网间的作用力弱，容易分散，用高岭石、蒙脱石等作为无机插层原料可以制备二维纳米材料，层状硅酸盐矿物与有机高分子的插层复合可以显著提高高分子材料的力学等性能。

#### 2.2.3.5 架状结构

架状硅酸盐结构中硅氧四面体基本单元  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  的四个氧离子都与相邻的硅氧四面体共顶相连，硅氧四面体在三维空间可以形成各种结构， $\text{SiO}_2$  石英晶体的各种变体都属于架状硅酸盐结构。架状结构中如果有  $\text{Al}^{3+}$  离子取代  $\text{Si}^{4+}$  离子，晶体中将有剩余的负电价，其他一些半径较大、电价较低的阳离子，如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等阳离子进入结构，形成长石等其他架状晶体结构。

石英晶体在不同的热力学条件下有各种的变体。在常压下，石英在不同温度范围的变体如下：



这些不同变体都属于  $\text{SiO}_2$  的同质多晶现象。在不同温度，晶体发生结构变化时，涉及不同的变化方式。上述石英结构变化中，纵向各晶相间的转变不涉及结构中的键断裂和重建，仅有硅氧四面体之间连接的角度稍有变化，即  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角的扭动，因而转变过程迅速并且可逆，这种晶相转变称为位移性转变，如  $\alpha$ -方石英和  $\beta$ -方石英之间的晶相转变。横向各晶相之间的转变都涉及到键的断裂和重建，这一过程缓慢，需要能量大，称重建性转变，如  $\alpha$ -石英和  $\alpha$ -磷石英之间的转变。图 2-27 是位移性转变和重建性转变的示意图。

石英晶体的三个主要变体  $\alpha$ -石英、 $\alpha$ -磷石英和  $\alpha$ -方石英的硅氧四面体的连接方式如图 2-28 所示。在  $\alpha$ -方石英结构 [图 2-28 (a)] 中共用氧 (D) 是两个硅氧四面体的对称中心，即  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角为  $180^\circ$ ；而在  $\alpha$ -石英 [图 2-28 (c)] 中， $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角为  $150^\circ$ ；在  $\alpha$ -磷石英 [图 2-28 (b)] 中，通过氧 (D) 的平面可以实现两个硅氧四面体的对称反映。由于硅氧

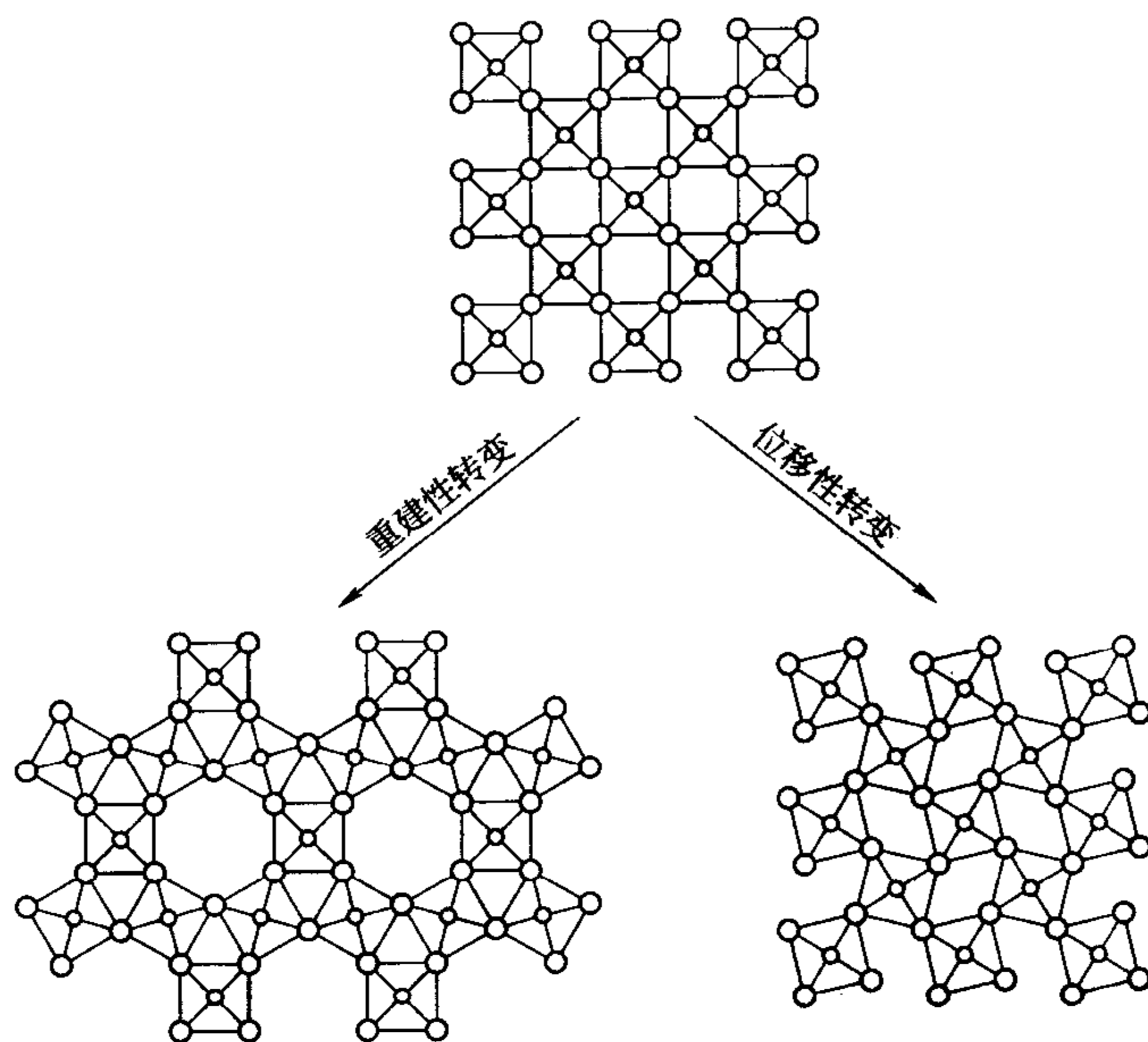


图 2-27 位移性转变和重建性转变

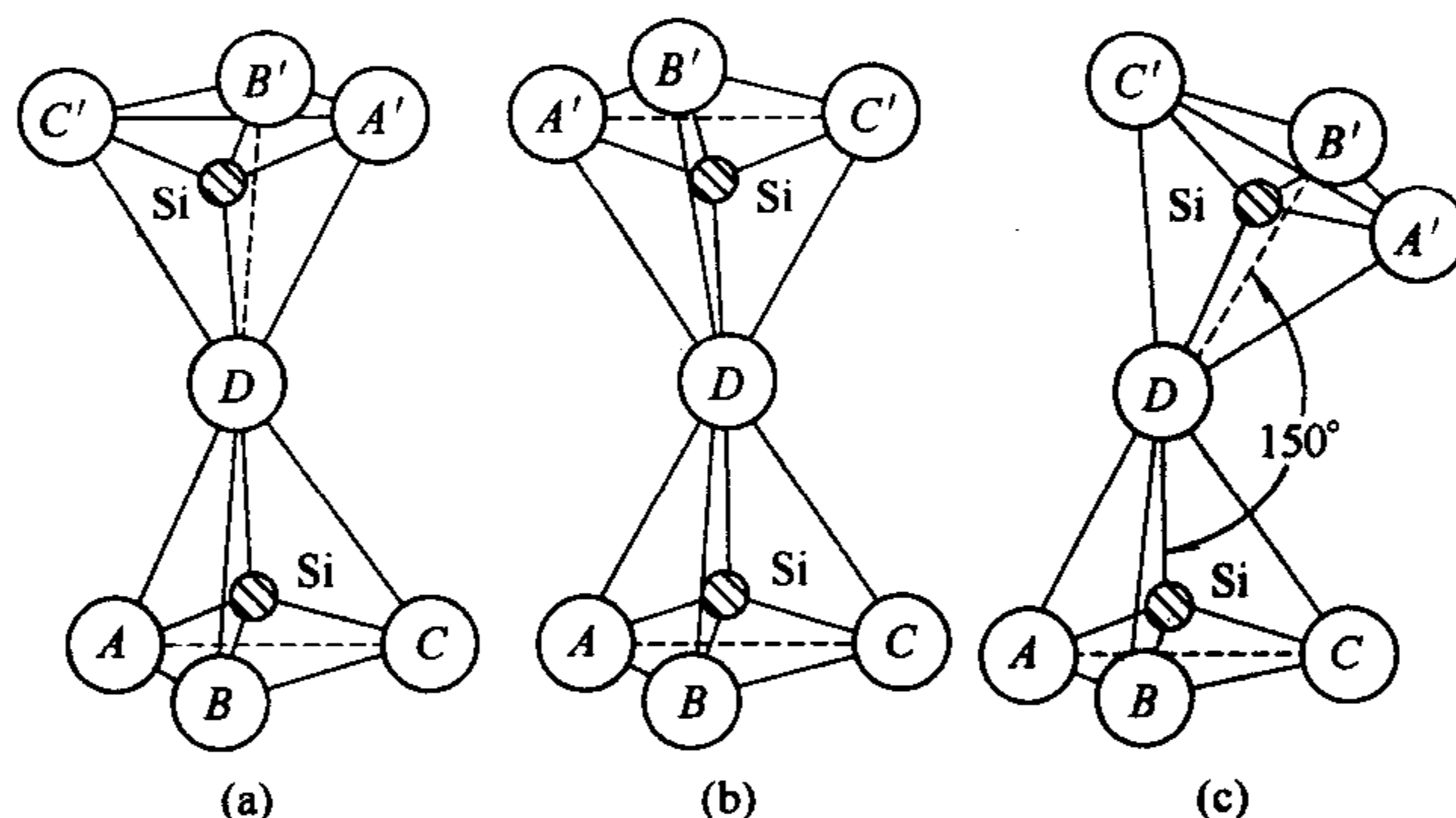


图 2-28 硅氧四面体的连接方式

(a)  $\alpha$ -方石英; (b)  $\alpha$ -鳞石英; (c)  $\alpha$ -石英

四面体连接方式的差异，三种石英变体的结构和对称性完全不同：

(1)  $\alpha$ -石英  $\alpha$ -石英属六方晶系  $P6_42$  或  $P6_22$  空间群。 $a_0 = 0.501\text{nm}$ ,  $c_0 = 0.547\text{nm}$ ,  $Z=3$ 。图 2-29 是  $\alpha$ -石英在 (0001) 面的投影，图中的菱形划出了  $\alpha$ -石英晶胞的范围，结构中有 6 次螺旋轴。从硅离子的标高可以判断  $\alpha$ -石英左形还是右形，即 6 次螺旋轴左旋还是右旋。

$\beta$ -石英和  $\alpha$ -石英的区别在于， $\beta$ -石英中 Si—O—Si 的键角不是  $150^\circ$ ，而是  $137^\circ$ 。这样  $\alpha$ -石英中的六次螺旋轴在  $\beta$ -石英中蜕变为三次螺旋轴， $\beta$ -石英也存在左右形之分。

(2)  $\alpha$ -鳞石英  $\alpha$ -鳞石英属六方晶系  $P6_3/mmc$  空间群。 $a_0 = 0.504\text{nm}$ ,  $c_0 = 0.825\text{nm}$ ,  $Z=4$ 。图 2-30 为  $\alpha$ -鳞石英的晶体结构，其中硅氧四面体以六节环相连，并且六节环中任何两个相邻的硅氧四面体的顶角一上一下指向相反方向，然后上下二层六节环之间以顶角连成架状结构。

(3)  $\alpha$ -方石英  $\alpha$ -方石英属立方晶系  $Fd3m$  空间群。 $a_0 = 0.713\text{nm}$ ,  $Z=8$ 。图 2-31 是  $\alpha$ -

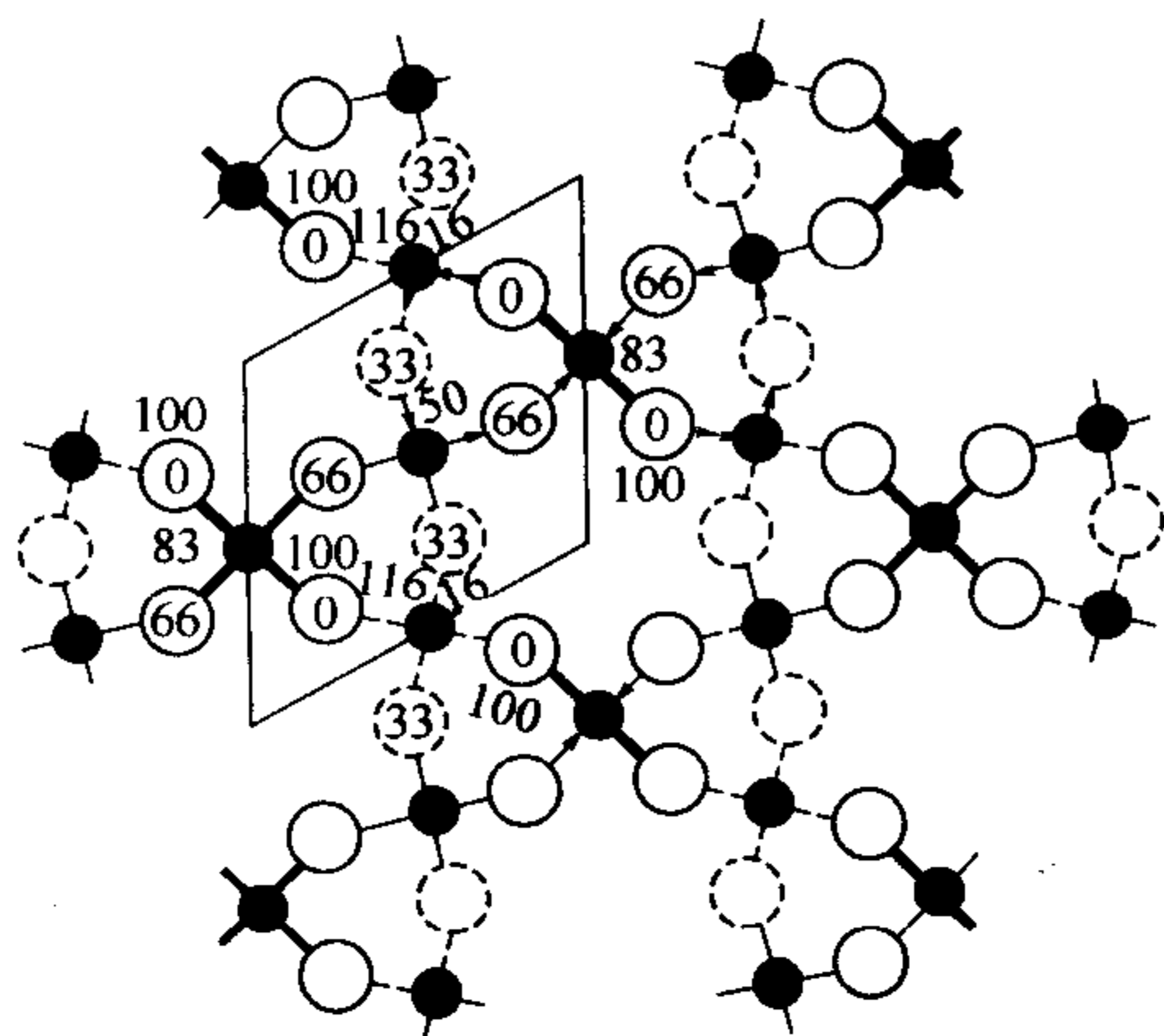


图 2-29 α-石英结构

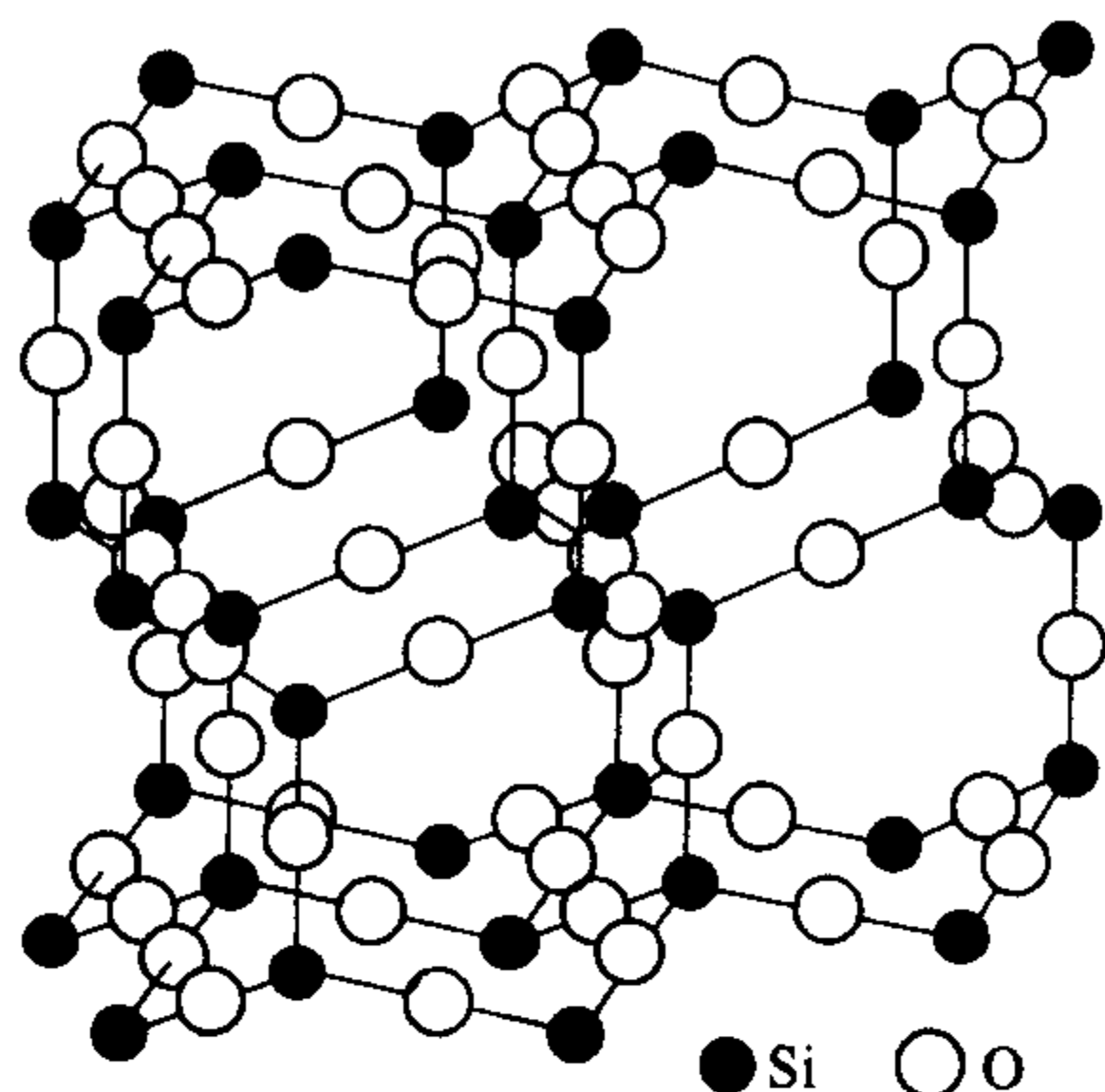


图 2-30 α-磷石英结构

方石英的晶胞结构图，图中晶胞的 (111) 方向是硅氧四面体形成的六节环层方向。

架状硅酸盐结构中如果有  $\text{Al}^{3+}$  离子置换硅氧四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  离子，为了保持晶体的电价平衡在硅酸盐骨架中有规则地进入一价或二价阳离子，形成数量众多的架状硅酸盐晶体。根据  $\text{Al}^{3+}$  离子取代  $\text{Si}^{4+}$  离子的数量，以及填入的不同低价离子，形成了不同的硅酸盐矿物，如钾长石、钠长石、钙长石、钡长石以及霞石和白榴石等。

#### 2.2.3.6 沸石

沸石是具有三维骨架结构的铝硅酸盐，其化学式为  $\text{M}_{p/n}^{n+}[\text{Al}_p\text{Si}_q\text{O}_{2(p+q)}] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ，式中  $\text{M}^{n+}$  表示金属离子。晶体中的水被去除时产生类似沸腾的现象而称为沸石。沸石具有空旷的硅氧骨架结构，结构中有很多孔径均匀的孔道，允许体积小于孔道的分子通过，从而具有筛选分子的功能，故也称分子筛。沸石结构可以看成由  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  四面体和  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  四面体一起排列组成四元、六元、八元环等，然后由这些环连成三维结构（图 2-32）。四元、六元、八元环等构成的空腔称为笼。笼可以有許多类型，例如：

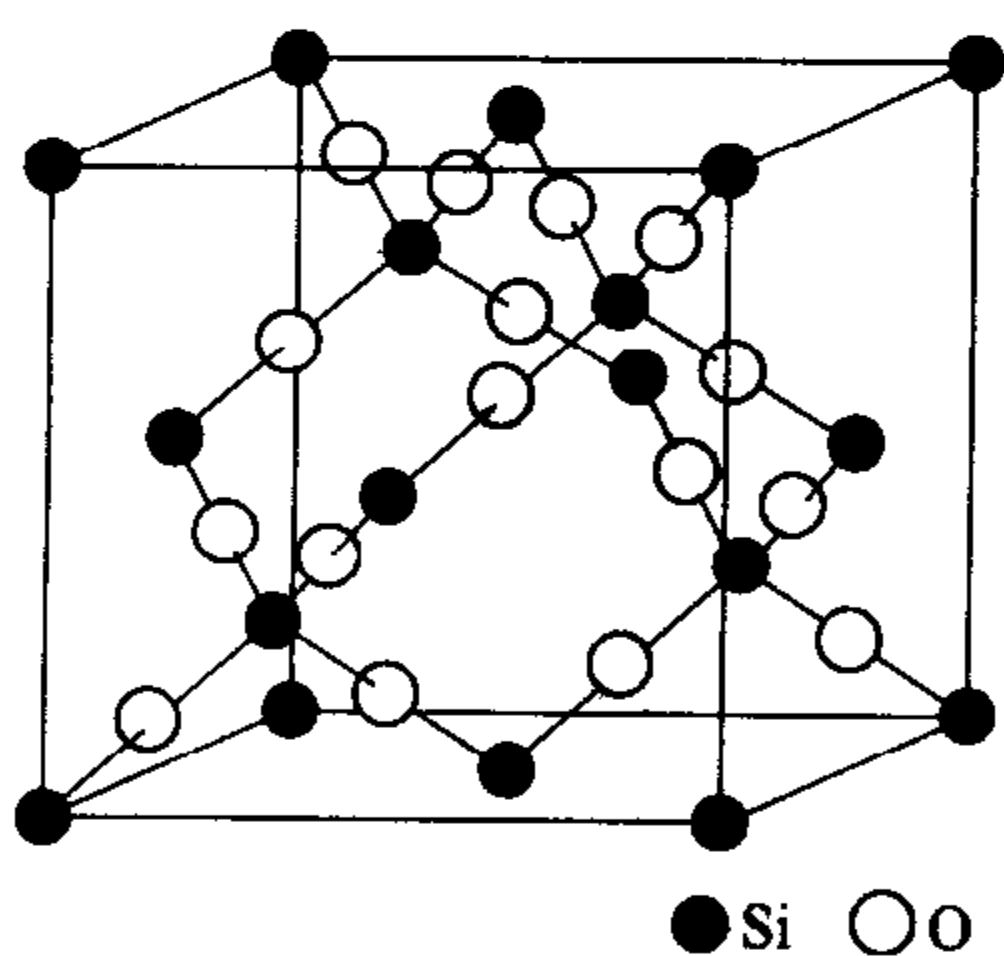


图 2-31 α-方石英结构

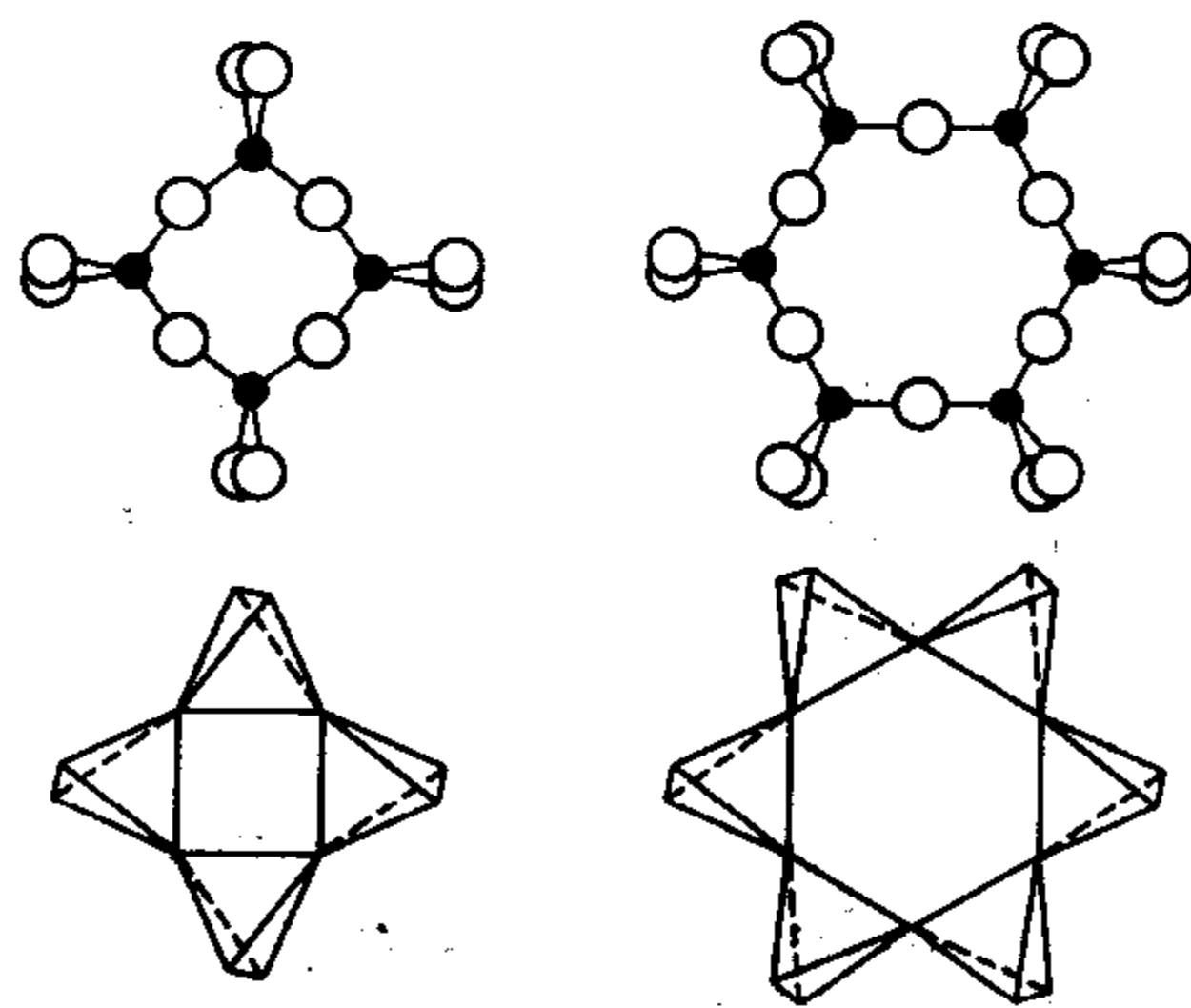


图 2-32 沸石中四元环和六元环示意图

① 由 8 个六元环和 6 个四元环构成的称为  $\beta$  笼，从外形看似正八面体削去 6 个角顶，正八面体原来的 8 个面变成 8 个正六面体，原来的 6 个角顶变为 6 个正方形。 $\beta$  笼的平均孔径为 0.66nm，孔穴内有效体积  $16\text{nm}^3$ （图 2-33）；

② 由 6 个八元环、8 个六元环、12 个四元环构成的笼称为  $\alpha$  笼，笼的平均孔径为 1.14nm，有效体积为  $76\text{nm}^3$ （图 2-34）；



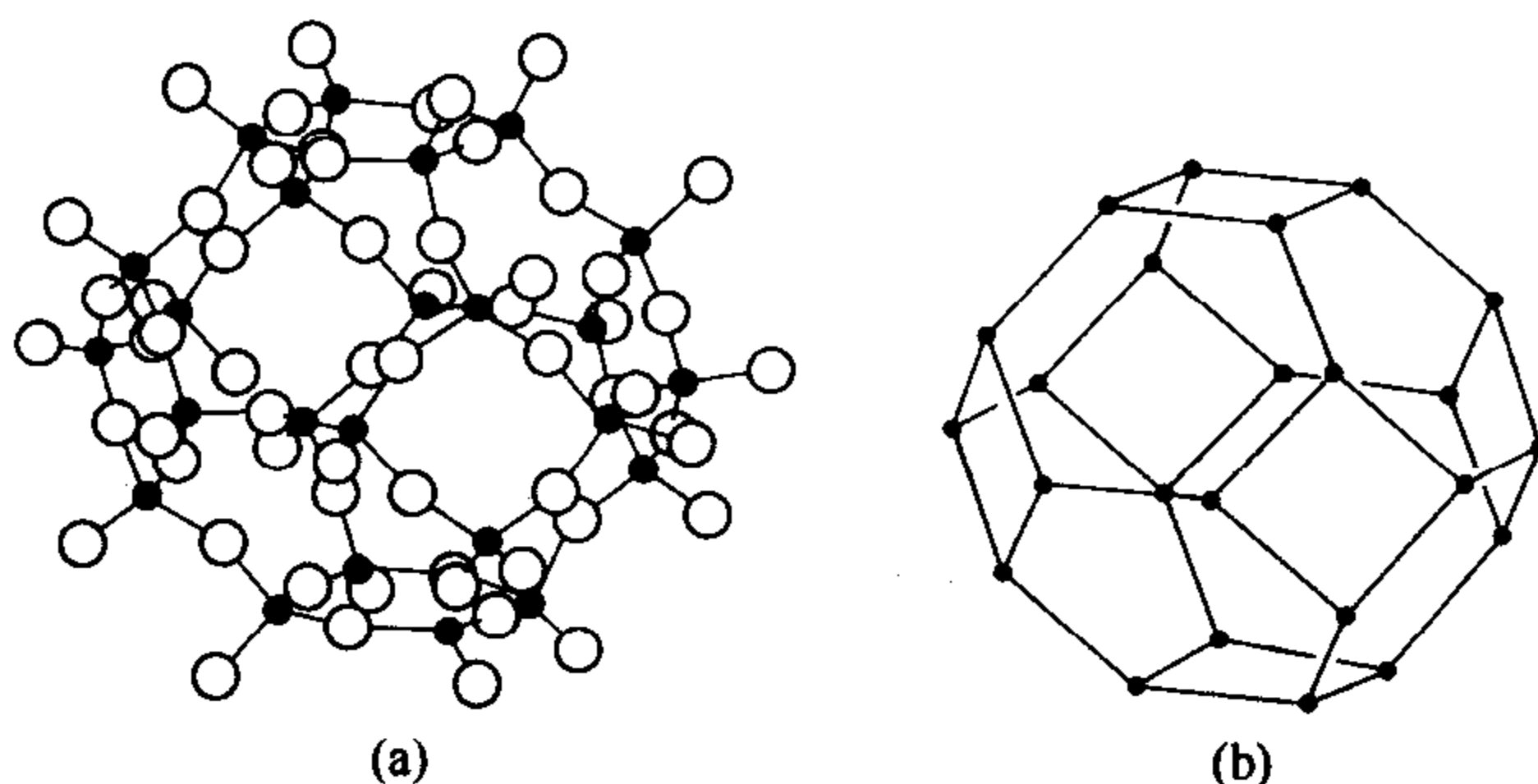


图 2-33 分子筛中的  $\beta$  笼型结构

③ 由 18 个四元环、4 个六元环和 4 个十二元环构成的二十六面体笼称为八面沸石笼，笼的平均孔径为  $1.18\text{nm}$ ，有效体积为  $85\text{nm}^3$  (图 2-35)；

④ 由 6 个四元环构成的笼为立方体笼，它的空穴体积太小，一般分子都不能进入 (图 2-36)。

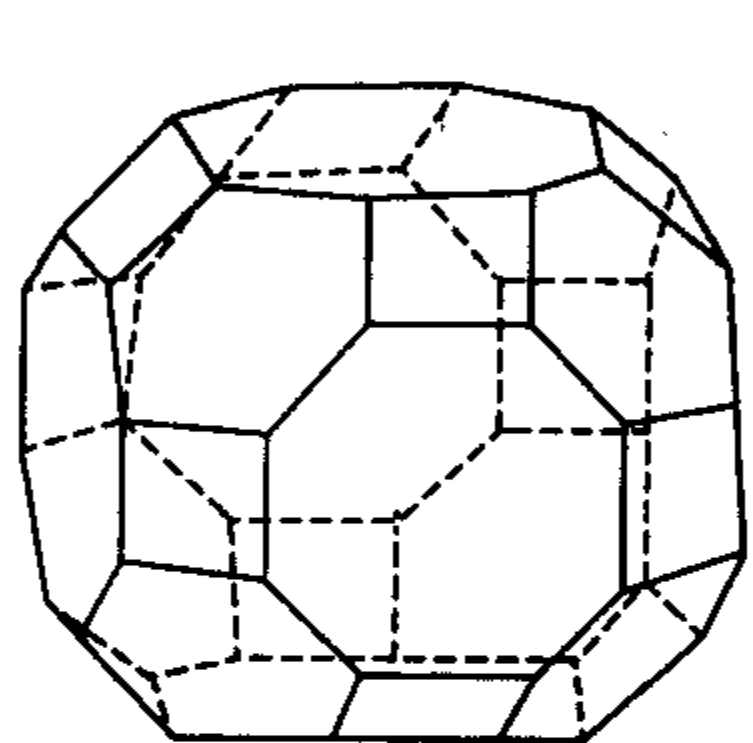


图 2-34 分子筛中的  $\alpha$  笼型结构

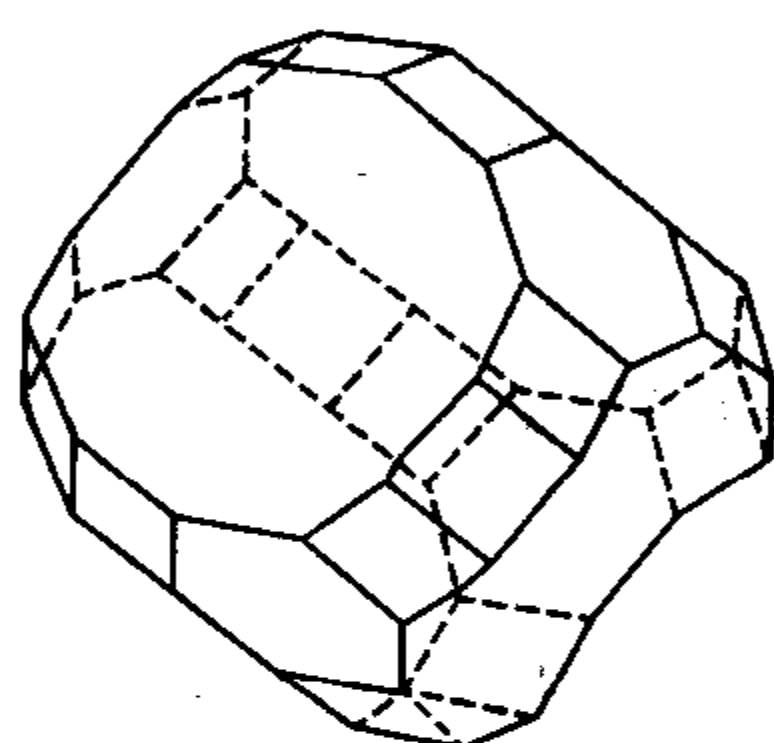


图 2-35 分子筛中的八面沸石笼型结构

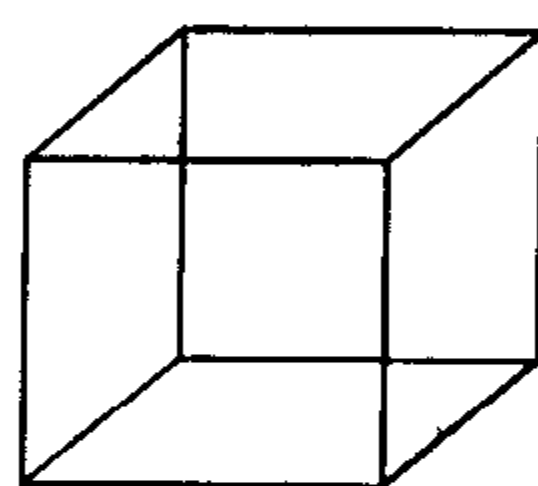


图 2-36 分子筛中的立方笼型结构

不同类型的沸石结构由数量不同的各种笼组成。如 A 型沸石由  $\alpha$  笼、 $\beta$  笼和立方体笼构成。 $\alpha$  笼之间以公用八元环连接， $\alpha$  笼和  $\beta$  笼之间以公用六元环连接。两个  $\beta$  笼通过与立方体笼共用四元环相连。因此一个  $\alpha$  笼周围有 6 个  $\alpha$  笼、8 个  $\beta$  笼和 12 个立方笼。A 型沸石属于立方晶系  $F\frac{2}{m}\bar{3}$ ，晶胞参数为  $a=2.464\text{nm}$  (图 2-37)，A 型沸石的晶胞组成为  $48\text{Na}_2\text{O} \cdot 48\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 96\text{SiO}_2 \cdot 216\text{H}_2\text{O}$ 。A 型沸石硅铝骨架上的负电荷可用  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  中和。A 型沸石又称 A 型分子筛，它是一种人工合成的沸石，自然界中至今还没有被发现。

除 A 型沸石外，沸石还有八面沸石或称 XY 型 (图 2-38) 和丝光沸石型等，各类沸石分子筛以孔径大小、硅铝比、单位体积中硅铝数为其特征。

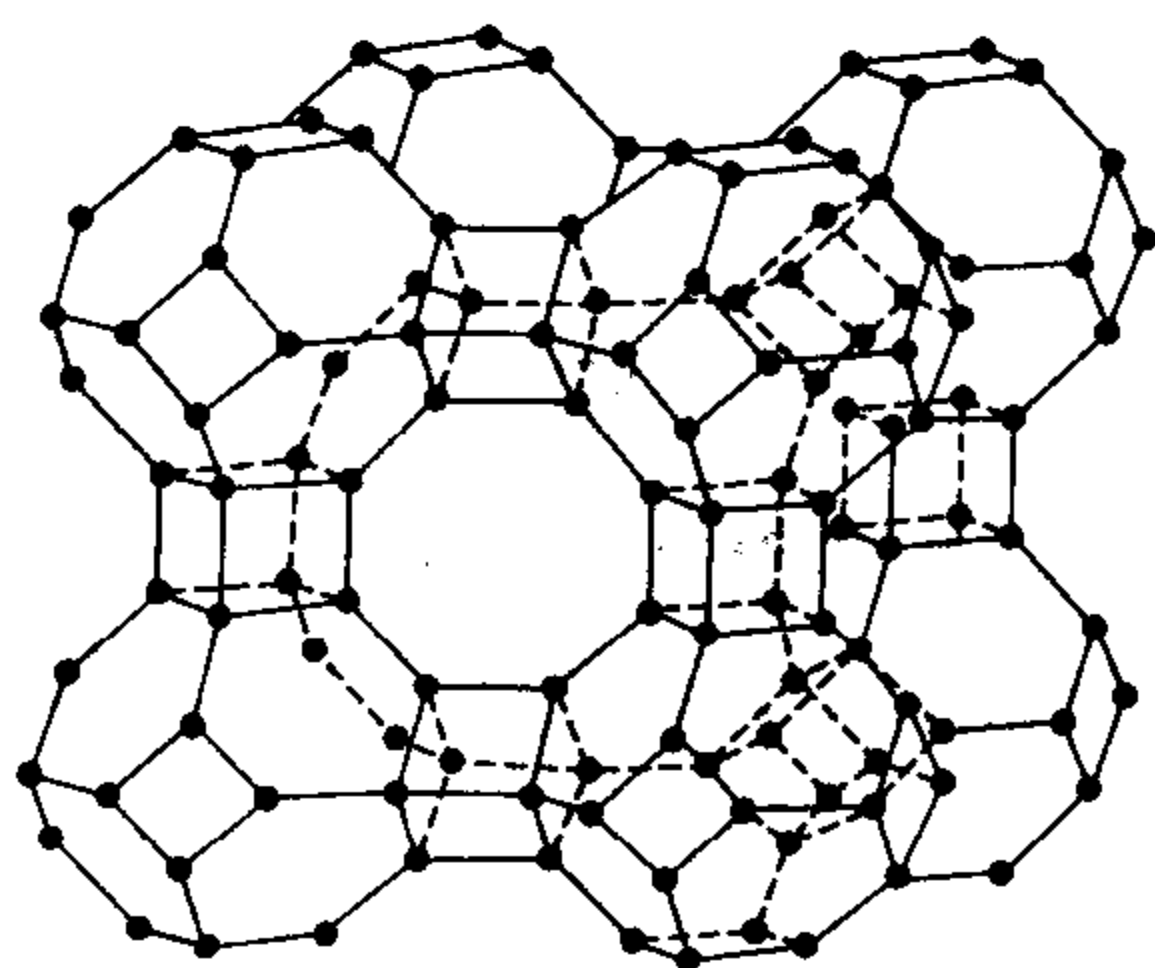


图 2-37 A 型分子筛的结构

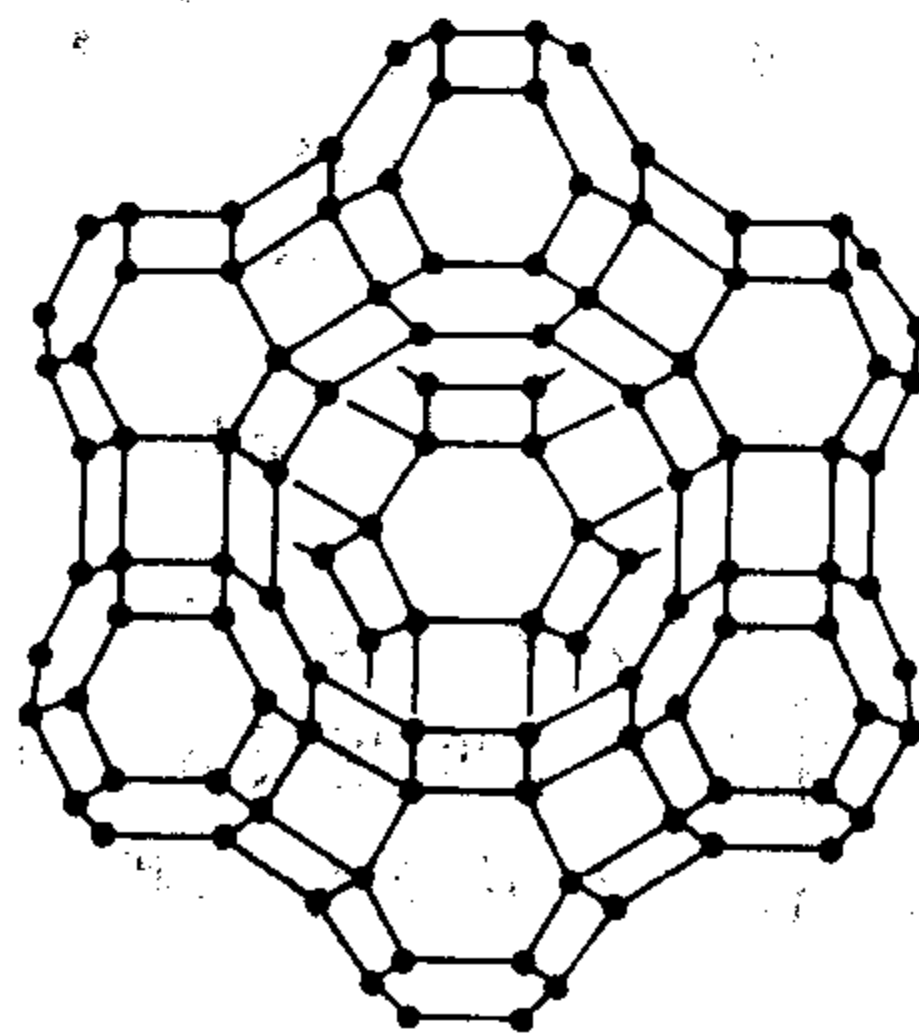


图 2-38 XY 型分子筛的结构

沸石结构中含尺度大小不同的空穴、通道和环形结构，作为分子筛用于选择性地除去水或其他分子，并可以分离不同结构的碳氢化合物。成为一种很有应用价值的吸附、筛分和催化材料，广泛应用于化工、冶金、石油和医药工业。以沸石为载体制备单分散的金属、半导体、绝缘体纳米粒子，通过沸石笼和孔道尺寸实现对粒子尺寸的控制，可以实现单一尺寸和形状的周期阵列，以此获得特殊的光学、电学性质，已成为当前纳米材料研究的重要领域。

## 习 题

1. 晶格能与哪些因素有关？已知  $\text{MgO}$  晶体具有氯化钠的结构型，其晶体常数  $a$  为  $0.42\text{nm}$ ，试计算  $\text{MgO}$  的晶格能。
2. 为什么球体紧密堆积原理广泛适用于金属原子晶体和离子晶体，但是不适用于分子晶体？
3. 计算具有简单立方 (SC) 和体心立方 (BCC) 结构金属 (单质) 晶胞的堆积密度 (空间利用率)。
4. 金为面心立方结构 (FCC)，其密度为  $19.3\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。请回答下列问题：(1) 计算一个金原子的质量？(2)  $1\text{mm}^3$  的金有多少个原子？(3) 根据金的密度，每颗含有  $10^{21}$  个原子的金粒，体积是多少？(4) 假设金原子为球形，原子半径为  $0.1441\text{nm}$ ，如果忽略金原子之间的空隙，则  $10^{21}$  个金原子有多少体积？(5) 金原子占金晶体总体积的百分比为多少？
5. 金属钼具有 BCC 结构，其晶格常数  $a$  为  $0.3146\text{nm}$ ，试计算钼原子的半径。
6. 在氧离子面心立方紧密堆积中，画出适合正离子填充的空隙形状和位置，并分析八面体空隙和四面体空隙数分别与氧离子数有什么关系？
7.  $\text{ThO}_2$  具有萤石结构： $\text{Th}^{4+}$  离子半径为  $0.100\text{nm}$ ， $\text{O}^{2-}$  离子半径为  $0.140\text{nm}$ ，试问 (1) 实际结构中的  $\text{Th}^{4+}$  正离子配位数与预计配位数是否一致？(2) 结构是否满足鲍林规则。
8. 从负离子的立方密堆积出发，说明以下情况各产生什么结构类型：(1) 正离子填满所有四面体空隙位置；(2) 正离子填满一半四面体空隙位置；(3) 正离子填满所有八面体空隙位置。
9. 从负离子的六方密堆积出发，说明以下情况可以产生什么结构类型：(1) 正离子填满一半四面体空隙位置；(2) 正离子填满一半八面体空隙位置。
10. 在萤石晶体中  $\text{Ca}^{2+}$  半径为  $0.112\text{nm}$ ， $\text{F}^-$  半径为  $0.131\text{nm}$ ，求萤石晶体的堆积密度？萤石晶体  $a=0.547\text{nm}$ ，求萤石的密度。
11. 根据教材中的萤石结构图，画出萤石晶胞的投影图，并注明  $\text{Ca}^{2+}$  离子和  $\text{F}^-$  离子的标高。
12.  $\text{BeF}_2$  和  $\text{SiO}_2$  具有相同结构， $\text{MgF}_2$  和金红石结构相同，而  $\text{CaF}_2$  有萤石结构，试解释原因。
13. 下列硅酸盐矿结构各属何种结构类型 (有  $\text{Al}^{3+}$  离子的要说明其在结构中所处的位置)？  
 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$        $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$        $\text{Mg}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$        $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
14. 参阅教材中镁橄榄石结构图，结合网页上的模型，讨论下述问题：

- (1) 结构中有几种配位多面体，分析各种配位多面体之间的连接方式；
- (2) 计算镁橄榄石  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  晶胞的“分子”数；
- (3) 计算  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  晶胞中的八面体和四面体空隙数以及  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Si}^{4+}$  所占四面体和八面体空隙的分数是多少？
- (4) 计算图中左下方标高位 75 的  $\text{O}^{2-}$  的电价是否饱和？
- (5) 写出与标高为 0 和 100 的  $\text{Mg}^{2+}$  相配位的  $\text{O}^{2-}$  的标高。

## 第 3 章 晶体的结构缺陷

在第 2 章中介绍晶体结构时，为了说明晶体中质点排列的周期性和方向性，把晶体结构处理成所有原子完全按空间点阵的形式占据应有的格点位置，晶体的各部分相同并且具有一定的对称性。严格讲，晶体结构的这一定义是对理想晶体而言的，对于实际晶体只能得到基本满足。实际晶体在高于 0K 的状态下，结构都存在着偏离理想晶体点阵的现象。这种对理想点阵的偏离造成晶体结构的不完整性，这一晶体结构现象称为晶体的结构缺陷。结构缺陷的存在并不影响晶体基本结构的对称特性，仅仅是晶体中少数原子的排列发生了改变。相对于晶体结构的周期性和方向性而言，晶体结构缺陷对外界条件的变化非常敏感。温度、压力、载荷、辐照等因素，可以明显改变结构缺陷的数量和分布。而结构缺陷的数量和分布对材料的性能具有非常重要的影响，例如晶体的电学性质、机械强度、化学反应性等都因为结构缺陷的存在而发生变化，缺陷对扩散和烧结等过程也有显著的影响。

根据缺陷在空间的几何图像，可以把晶体结构缺陷分为三大类：

(1) 点缺陷 缺陷在三维空间各方向上的尺度远小于晶体或晶粒的尺度，因此也称为零维缺陷，如溶解于晶体中的杂质原子就是点缺陷。点缺陷在晶体中呈随机、无序的分布状态。

(2) 线缺陷 在一维方向构成一定尺度的结构缺陷，主要包括不同类型的位错。

(3) 面缺陷，在二维方向构成一定尺度的结构缺陷，包括晶界、相界和表面等。

本章介绍晶体的点缺陷和线缺陷，面缺陷的内容将在晶体的表面和界面行为一章内介绍。

### 3.1 点缺陷

#### 3.1.1 点缺陷的名称

在无机非金属材料中最重要也是最基本的结构缺陷是点缺陷。根据点缺陷相对于理想晶格位置可能出现的偏差状态，可以赋予点缺陷不同的名称：

① 填隙原子（或离子），指原子（或离子）进入正常格点位置之间的间隙位置，也称为间隙原子（离子）。

② 空位，正常结点位置出现的原子或离子空缺。

③ 杂质原子（离子），晶体组分以外的原子进入晶格中，即为杂质。杂质原子可以取代晶体中正常格点位置上的原子（离子），成为替代原子（离子）或称为置换原子（离子）；也可进入正常格点位置之间的间隙位置，成为填隙的杂质原子（离子）。

#### 3.1.2 点缺陷的类型

点缺陷可以有不同的形成机理，按照形成原因，一般可以将点缺陷分为三种类型。

##### 3.1.2.1 热缺陷（本征缺陷）

当晶体的温度高于 0K 时，晶格内原子吸收能量，在其平衡位置附近热振动。温度越高，热振动幅度加大，原子的平均动能随之增加。由于热振动的无规性和随机性，晶体中各原子的热振动状态和能量并不相同。在一定温度下，不同能量原子数量的分布遵循麦克斯韦



(J. C. Maxwell) 分布规律。热振动的原子在某一瞬间可能获得较大的能量，这些较高能量的原子可以挣脱周围质点的作用，离开平衡位置，进入到晶格内的其他位置，而在原来的平衡格点位置上留下空位。这种由于晶体内部质点热运动而形成的缺陷称为热缺陷。按照原子进入晶格内的不同位置，可以把热缺陷分为弗伦克尔 (Frenkel) 缺陷和肖特基 (Schottky) 缺陷。

(1) 弗伦克尔缺陷 如果离开平衡位置的原子进入晶格的间隙位置，则晶体中形成了弗伦克尔缺陷 (图 3-1)。弗伦克尔缺陷的特点是空位和间隙原子同时出现，晶体体积不发生变化，即晶体不会因为出现空位而产生密度变化。由于热运动，一对对的间隙原子和空位在晶体内部处于不断的运动中，或者复合、或者运动到其他位置上去。

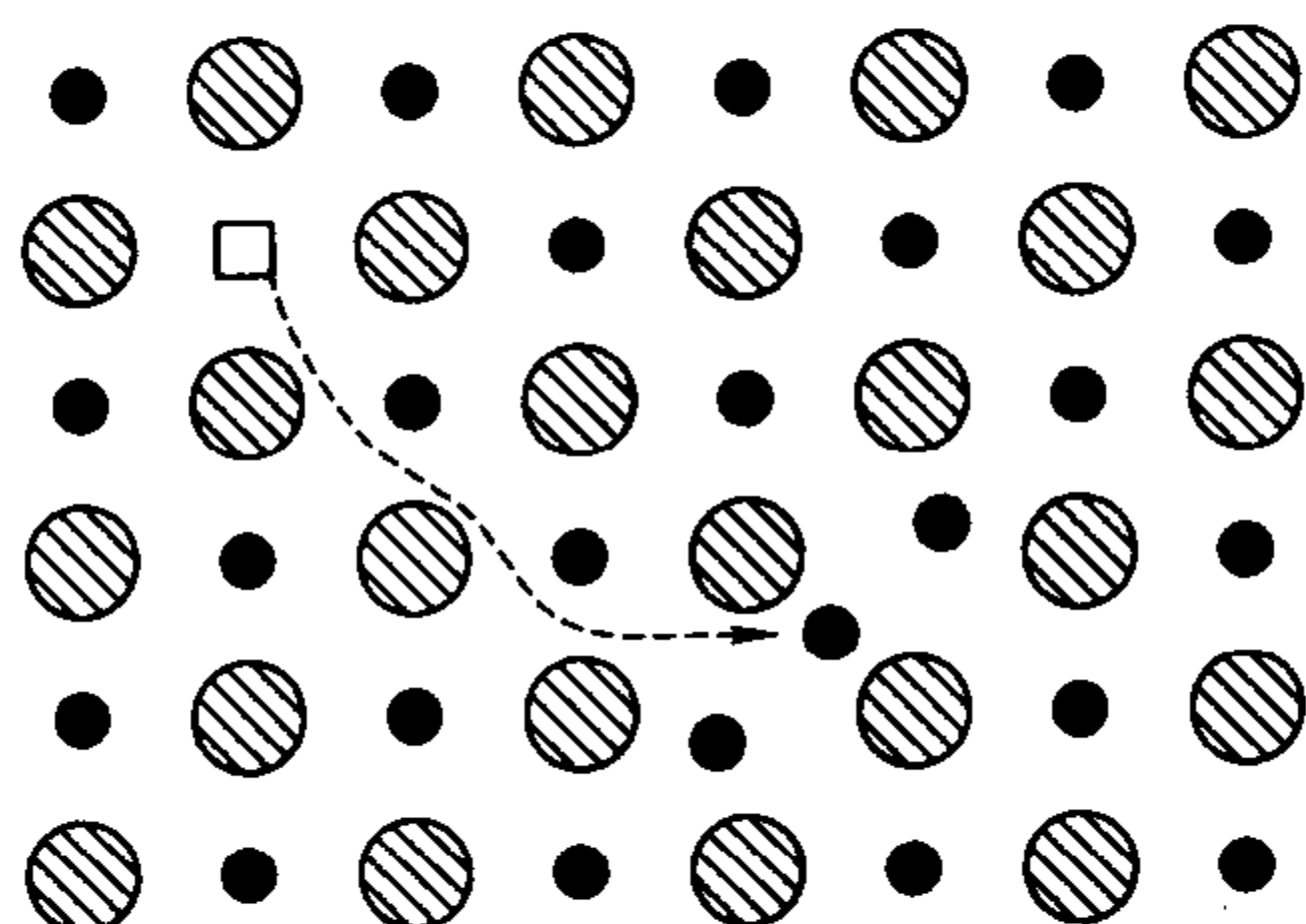


图 3-1 弗伦克尔缺陷示意图

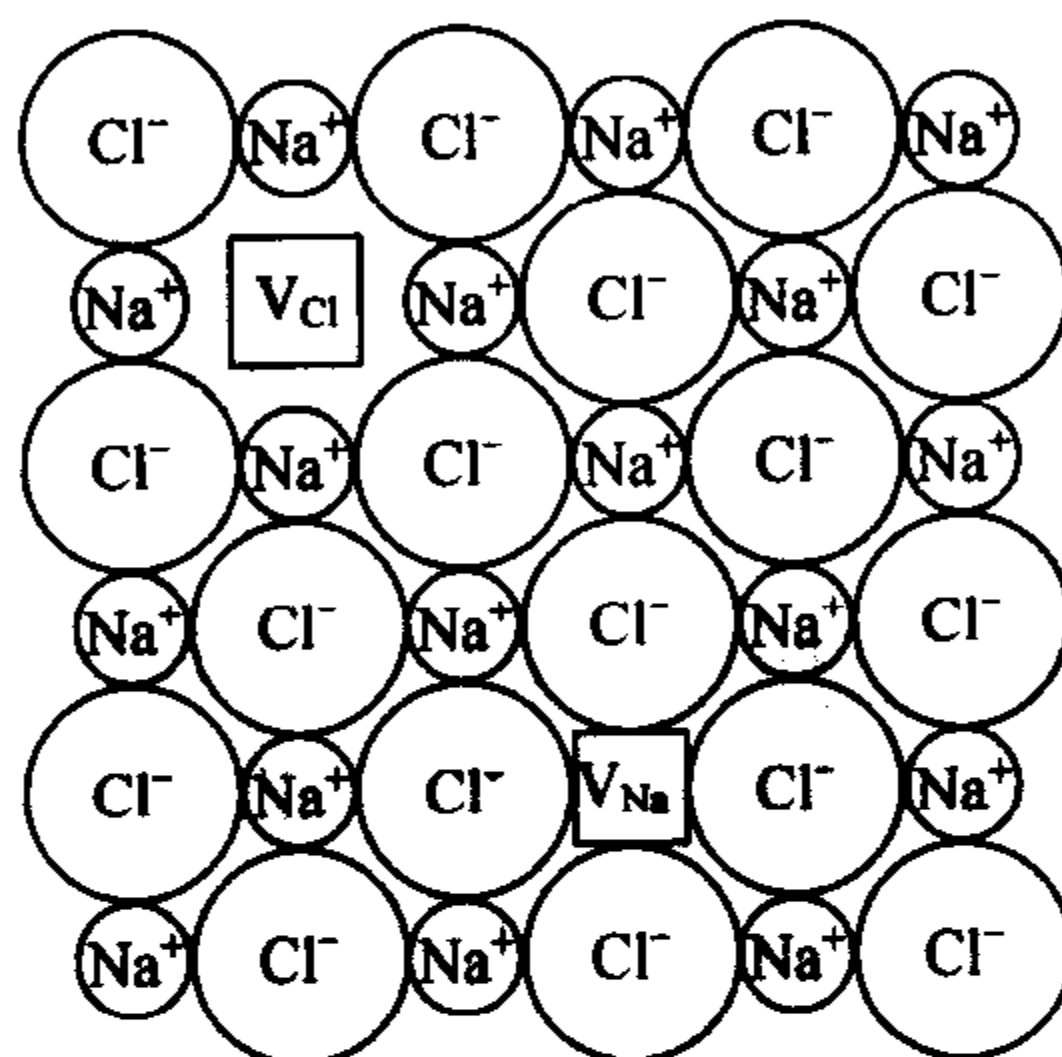


图 3-2 NaCl 晶体的肖特基缺陷示意图

(2) 肖特基缺陷 如果离开平衡位置的原子迁移至晶体表面的正常格点位置上，而晶体内部仅留有空位，没有等量的间隙原子，则晶体中形成了肖特基缺陷。肖特基缺陷的形成可以视为晶体表层的原子受热激发，部分能量较大的原子迁移到晶体表面新的正常格点位置上，在原来原子的晶格位置上产生空位，而晶体内部的原子可以迁移到表层的这些空位中，在内部留下空位。总体来看，空位从晶体表面向晶体内部移动，而晶体内部的原子向表面移动，其结果是晶体表面增加了新的原子层，晶体内部只有空位缺陷。因此肖特基缺陷的特点是晶体中仅有空位存在，晶体体积膨胀，密度下降。当然由于缺陷数量在晶体中只占非常小的比例，晶体密度变化非常微弱，需要精确测量才能确定密度的变化。为了保持晶体的电中性，在离子晶体中通常有正离子空位和负离子空位同时存在，图 3-2 为 NaCl 晶体的肖特基缺陷示意图。

### 3.1.2.2 杂质缺陷 (非本征缺陷)

由外来原子进入主晶格 (即原有晶体点阵) 而产生的结构为杂质缺陷。作为点缺陷的杂质原子无论进入晶格间隙的位置或取代主晶格原子，都必须是在晶格中随机分布，不形成特定的结构。因此也有把这种点缺陷杂质原子在主晶格中的分布比喻成溶质在溶剂中的分散。对于大多数晶体而言，杂质原子在主晶格中要符合随机分布的状态，其含量一般都小于 0.1% (摩尔分数)。但是这一杂质含量界限不是必然的，视不同的晶体和掺入的杂质有所区别。某些杂质进入主晶格，能在很大的组成范围内“互溶”而不出现新的结构，这样的系统被特别称之为固溶体。因此固溶体可以被看成是一种特殊的杂质缺陷结构。必须指出，晶体的杂质缺陷浓度仅取决于加入到晶体中的杂质含量，而与温度无关，这是杂质缺陷形成 (非本征缺陷) 与热缺陷形成 (本征缺陷) 的重要区别。

### 3.1.2.3 非化学计量结构缺陷（非整比化合物）

化合物的整数比或化学计量关系是形成化合物的判据和准则，化合物的许多性质都可以用定组成定律来解释。但是在原子或离子晶体化合物中，并不一定总是遵守整数比关系，同一种物质的组成可以在一定范围内变动，这种组成可变的结构被称为非化学计量结构缺陷，也称为非化学计量化合物。非化学计量结构缺陷的形成需要在化合物中或掺入杂质、或有多价态元素组分，如过渡金属氧化物。当环境中的气氛和压力发生变化时，可以引起化合物的组成偏离化学计量关系，形成非化学计量结构缺陷，这时多价态元素的存在保持了化合物的电价平衡。如在还原气氛中形成的  $\text{TiO}_{2-x}$ ，晶体结构中缺少氧离子，钛和氧的比例偏离了 1:2 的整数比关系。此时只有部分钛离子从四价变为三价，晶体才能保持电中性。从能带结构分析，氧离子的缺失使被电离的钛外层价电子得以部分保留，少量三价钛离子的出现，可以看成使氧化钛晶体的导带上有电子存在，从而形成  $n$  型半导体。因此非化学计量化合物缺陷也被称为电荷缺陷。在半导体氧化物晶体中，非化学计量结构缺陷使晶体的导带中出现电子或价带中出现空穴，是生成  $n$  型半导体和  $p$  型半导体的重要途径之一（图 3-3）。可以看出，非化学计量结构缺陷的形成不同于热缺陷和杂质缺陷的形成，需要有气氛和压力偏离热力学平衡状态。

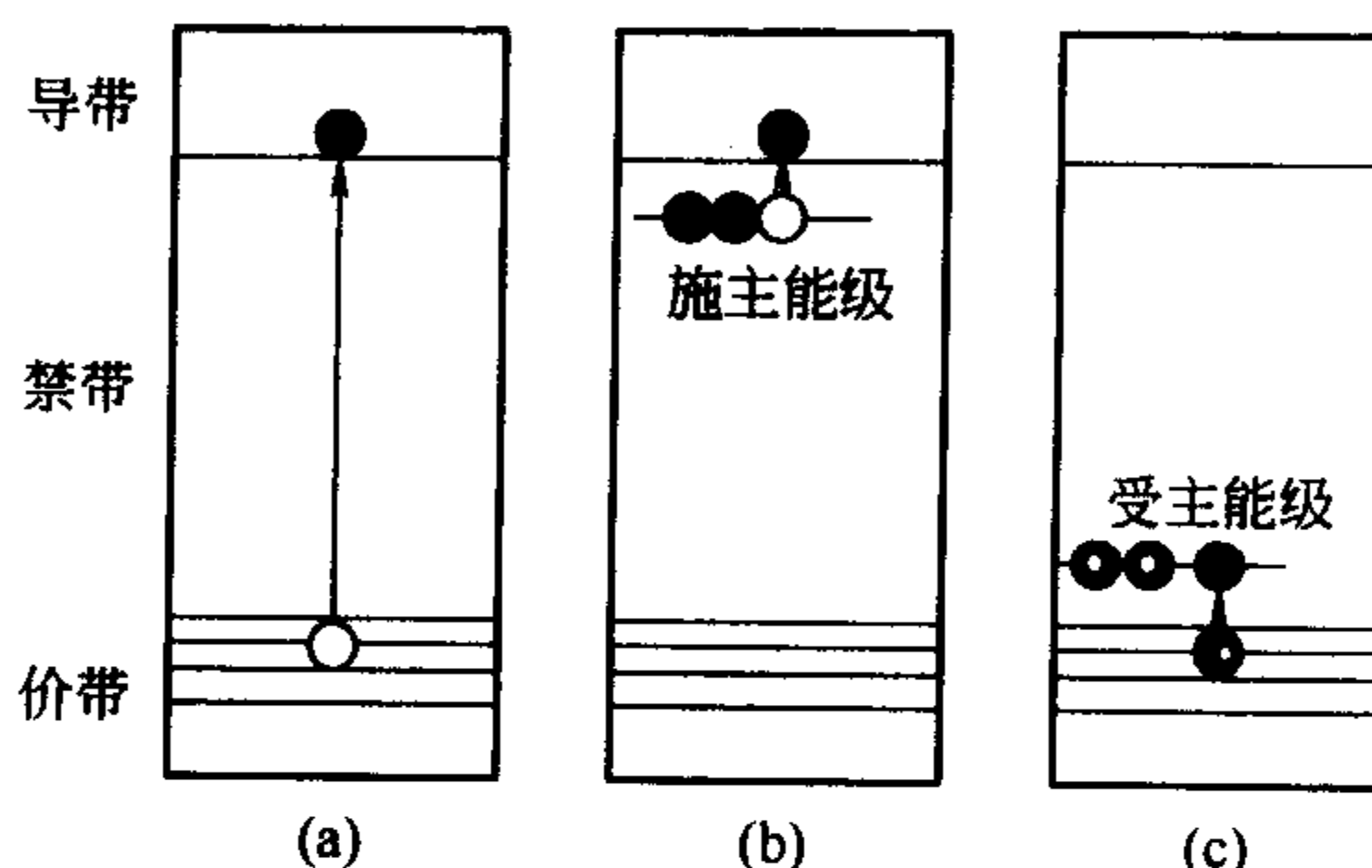


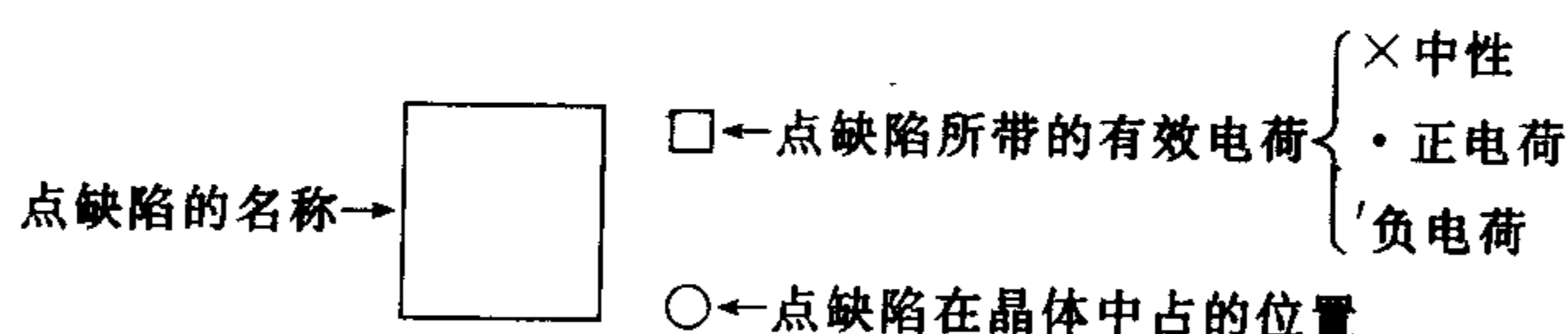
图 3-3 电荷缺陷示意图

### 3.1.3 缺陷化学反应表示法

#### 3.1.3.1 点缺陷的表示法

对于晶体结构中的点缺陷研究而言，缺陷化学的范畴是指用化学热力学的原理研究点缺陷的产生、平衡及其浓度。点缺陷的浓度一般以某一临界值为限（摩尔分数约为 0.1%）。这一临界值设定的标准基于晶体中的点缺陷必须呈随机分布的状态，不会因为点缺陷浓度过高而导致缺陷的缔合，在晶体中形成超结构或中间相。

在缺陷化学中，点缺陷有特设的符号系统，目前广泛采用的是 Kröger-Vink（克罗格-明克）符号。这套符号的形式如下：



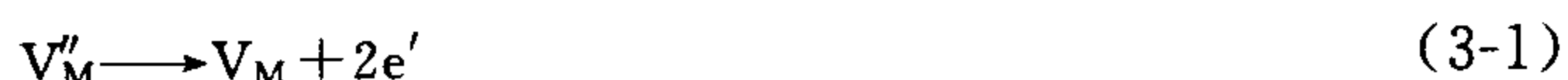
点缺陷的有效电荷不同于原子或离子的实际电价，点缺陷有效电荷相当于缺陷及其电荷减去理想晶体中同一区域的电荷之差。

如果用  $\text{MX}$  二价离子晶体（ $\text{M}$  为二价正离子， $\text{X}$  为二价负离子）为例，上述符号表达的各种点缺陷名称、有效电荷和位置表示如下。

(1) 空位 空位用  $V$  (Vacancy) 表示。 $V_M$  和  $V_X$  分别表示  $\text{M}$  原子空位和  $\text{X}$  原子空位，即此时空位为中性，不带电。一般情况下，中性电荷的符号  $\times$  常常可以略去。

在  $\text{MX}$  晶体中，如果移走一个  $\text{M}^{2+}$  离子，这样晶格中留下两个多余的负电荷。如果这两个负电荷被束缚在  $\text{M}$  空位上，则  $\text{M}^{2+}$  离子空位表示为  $V_M''$ ；如果移走一个  $\text{X}^{2-}$  离子，则相当于在晶格中留下两个多余的正电荷空穴，则  $\text{X}^{2-}$  离子空位表示为  $V_X^{\cdot\cdot}$ 。可以看出正离

子空位带负电荷，负离子空位带正电荷。这些被束缚的电荷，如果处于能量高的状态，有可能成为自由电子或自由空穴，而不局限于特定的位置。它们的缺陷反应方程可以表示为



式中， $e'$ 表示带负电荷的电子； $h^{\bullet}$ 表示带正电荷的空穴。

(2) 填隙离子 如果 M 或 X 以原子态进入晶格的间隙位置，它们表示为  $M_i$  或  $X_i$ ；如果 M 或 X 以带电荷的离子态进入晶格间隙位置，则以  $M_i^{\bullet\bullet}$  或  $X_i^{\bullet\bullet}$  表示。

(3) 杂质离子 如果二价杂质正离子  $R^{2+}$  进入晶格间隙位置，写为  $R_i^{\bullet\bullet}$ ；如果二价杂质离子  $R^{2+}$  不进入晶格间隙，而是取代  $M^{2+}$  离子的位置，则写为  $R_M$ 。由于是等价离子的置换，所以  $R^{2+}$  在  $M^{2+}$  离子位置上的有效电荷为零。如果杂质离子为一价离子  $L^+$ ，那么进入间隙位置写为  $L_i^{\bullet}$ ，取代  $M^{2+}$  离子的位置则写为  $L_M^{\bullet}$ 。如果杂质离子是三价离子  $N^{3+}$ ，那么进入  $M^{2+}$  离子的位置时写为  $N_M^{\bullet\bullet}$ 。杂质离子为负离子时，其在晶体中各位置的表示方法以此类推。

(4) 缔合中心和簇结构 上述点缺陷在晶体中一般杂乱无序地分布，但是在一定的条件下，例如缺陷浓度很高时，两个或更多的缺陷会占据相邻的晶格位置，这样就形成了缺陷缔合体。

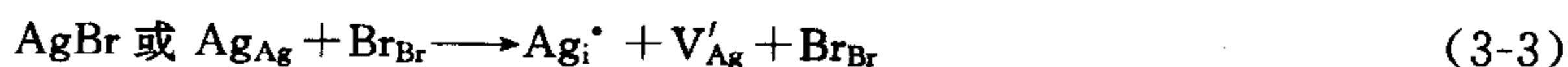
两个带有相反电荷符号的点缺陷相互吸引，形成的缔合体也称为簇。最小的簇是一个负离子空位/正离子空位对，如  $V_{Na}' + V_{Cl}^{\bullet} \rightleftharpoons (V_{Na}' V_{Cl}^{\bullet})$ ，或是一个异价杂质离子/空位对（如二价杂质正离子置换一价正离子/正离子空位对，或三价杂质正离子置换一价正离子/负离子空位对）。这些簇虽然整体呈电中性，但是均带有偶极性，可以吸引别的缺陷对形成较大的簇，因此称为缔合中心。

簇结构和缔合体之间没有本质的区别。不同的是，缔合体被认为是忽略了大小和结构的新的缺陷成分，而簇作为结构处理时，则要从结晶学的角度考虑其在点阵中的具体排列。

### 3.1.3.2 点缺陷化学反应方程

在缺陷化学中，材料的缺陷及其浓度可以和化学反应相比拟，因此质量作用定律和平衡常数等概念也同样适用于缺陷反应。缺陷反应和化学反应一样，可以写成反应方程式。写点缺陷方程式必须遵循以下一些基本规则。

(1) 晶格位置的平衡 在离子化合物中，产生点缺陷前后的正负离子晶格位置数保持不变或有所增加，但正负离子晶格位置数的比例在缺陷方程式中保持不变。例如 AgBr 中出现弗伦克尔缺陷



或写为



缺陷方程式左边表示无缺陷状态，方程式右边表示缺陷状态。方程式 (3-3) 左右两边的银离子和溴离子的晶格位置数不变。方程式 (3-4) 消去了方程中不参加缺陷反应的溴离子，方程左右两边的银离子晶格位置数则保持不变，并且一般情况下方程左边的  $V_i$ （晶格间隙位置上的空位）可以省略。

如果 NaCl 晶体中出现肖特基缺陷，缺陷方程式应写为



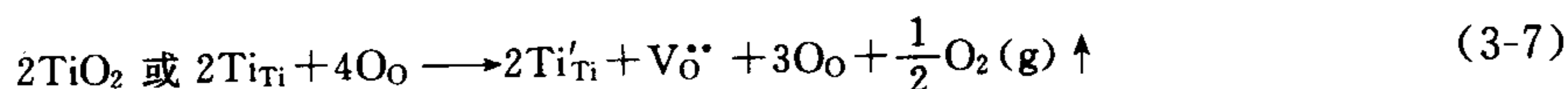
或简写为



在出现肖特基缺陷的情况下，方程式 (3-5) 左边的  $\text{Na}_{\text{Na}}$  和  $\text{Cl}_{\text{Cl}}$  是指  $\text{Na}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子在晶体内部正常格点的位置上，方程右边的  $\text{Na}_{\text{Na}}$  和  $\text{Cl}_{\text{Cl}}$  则指肖特基缺陷形成的  $\text{Na}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子移至晶体表面新增的正常格点位置上，而在晶体内部留下了两个离子的空位。在方程式 (3-6) 中左右两边的正常格点位置上的离子被简略，方程式 (3-6) 左边 0 表示为无缺陷状态。肖特基缺陷方程式左右两边的正负离子晶格位置数不同，正负离子晶格位置的比例保持不变。

(2) 质量平衡 缺陷反应方程的两边必须保持质量平衡，从上述方程式 (3-3)~式 (3-6) 都可看到方程左右的正负离子数量保持不变。

(3) 电荷平衡 在缺陷反应前后晶体必须保持电中性，即缺陷反应方程式两边必须具有相同数量的总有效电荷 例如  $\text{TiO}_2$  在还原气氛下形成非化学计量化合物，缺陷反应方程式为



方程左面是  $\text{TiO}_2$  的化学计量化合物，符合等比定律。在还原气氛下，方程右边表示有晶格中氧的挥发，同时晶体中留下带正二价电荷的氧空位。此时钛离子的数量尽管不变，由于晶体中氧离子的减少，钛的电价必须降低才能保持晶体中的电中性，因此原来四价钛离子的晶格位置上出现了三价钛离子，方程左右的总有效电荷都为零。非化学计量化合物写为  $\text{TiO}_{2-x}$ ， $x$  的大小由挥发的氧的数量决定，即与环境的氧分压有关。

写缺陷反应方程除了必须检查上述晶格位置平衡、质量平衡和电荷平衡外，还要注意这些方程能否反映实际的缺陷反应。例如  $\text{CaCl}_2$  作为杂质溶入  $\text{KCl}$  晶体，可以写出下列三种缺陷反应方程

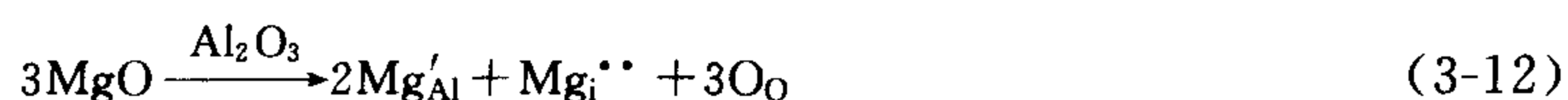


三个杂质缺陷反应方程式中，箭头上方的  $\text{KCl}$  表示主晶格物质，杂质写在方程的左边，缺陷反应的结果写在方程的右面。尽管三个杂质缺陷反应方程式都符合晶格位置平衡、质量平衡和电荷平衡的原则，但是要确定缺陷方程式是否合理，反应是否实际存在，还需用实验证实。如果用结晶学的基本知识分析缺陷反应，可以判断方程式 (3-9) 的  $\text{Cl}_{\text{I}}'$  难以在晶体中存在。因为  $\text{KCl}$  晶体属  $\text{NaCl}$  结构类型，氯离子作面心立方密堆积，钾离子占据所有的八面体空隙，晶体结构中仅有四面体空隙。从结晶学角度衡量，氯离子很难进入这些间隙位置。在方程式 (3-10) 中，出现填隙钙离子和钾离子空位，钙离子的半径较大，进入四面体间隙位置需要克服很高的势垒。因此从系统能量越低结构越稳定的观点考虑，钙离子更有可能进入钾离子空位，即出现方程式 (3-8) 的缺陷反应。归纳上述分析， $\text{CaCl}_2$  杂质掺入  $\text{KCl}$  主晶格，方程式 (3-8) 的缺陷反应最为合理。

上面的例子是高价阳离子杂质进入具有低价阳离子的离子晶体。下面介绍低价阳离子杂质进入具有高价阳离子的离子晶体，如  $\text{MgO}$  杂质掺入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体，缺陷反应方程如下







两个方程从结晶化学观点分析都有可能存在。但是从能量的观点分析，方程式 (3-11) 更为合理，方程式 (3-12) 中的填隙镁离子尽管从体积大小分析可以进入刚玉晶体中未填满的 1/3 八面体空隙，但是有可能使晶体的能量升高，因此至少在低温下不易发生。

### 3.1.4 热缺陷的平衡浓度和化学平衡

#### 3.1.4.1 热缺陷的平衡浓度

人们或许认为，没有任何缺陷的理想晶体结构在热力学上是最稳定的，然而事实并非如此。热力学分析表明，在高于 0K 的任何温度，晶体最稳定的状态是含有一定浓度点缺陷的状态，这个缺陷浓度称为该温度下晶体的缺陷平衡浓度。

假定在一定的温度  $T(\text{K})$  和压力  $p$  条件下， $N$  个原子组成的单质晶体中形成了  $n$  个空位。这个过程中，晶体的自由能变化为  $\Delta G$ 。由于引进空位后原子间的键能和晶体体积都有变化，所以晶体有热焓变化  $\Delta H$ ，归纳为每个空位的生成焓  $\Delta h$ 。晶体的熵变为  $\Delta S$ ，根据热力学定律，存在以下关系

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = n\Delta h - T\Delta S = n\Delta h - T(n\Delta S_v + \Delta S_m) \quad (3-13)$$

式中的熵变  $\Delta S$  分为两部分：一为振动熵变  $\Delta S_v$ ，由于引进空位后，原子的振动频率有所改变，因此有振动熵的变化；另一为混合熵变  $\Delta S_m$ ，由于引进的空位在晶体的各原子位置上有着各种可能的分布，所以空位的存在增加了混合熵  $S_m$ 。

根据热力学，混合熵  $\Delta S_m$  可以按玻耳兹曼公式求得

$$\Delta S_m = k \ln W = k \cdot \ln C_N^n = k \cdot \ln \left[ \frac{N!}{n!(N-n)!} \right] \quad (3-14)$$

式中， $W$  是出现  $n$  个空位和  $(N-n)$  个原子状态的热力学概率，即  $n$  个空位在  $N$  个原子位置上的分布数。

利用斯特令公式  $\ln x! \approx x \ln x - x$  (当  $x \ll 1$ )

当晶体达到热力学平衡时，应该有

$$\partial \Delta G / \partial n = 0 \quad (3-15)$$

把式 (3-13) 和式 (3-14) 和斯特令公式代入式 (3-15)，得到

$$\begin{aligned} \partial \Delta G / \partial n &= \Delta h - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0 \\ \frac{n}{N+n} &= \exp \left[ -\frac{(\Delta h - T\Delta S_v)}{kT} \right] = \exp \left( -\frac{\Delta G_v}{kT} \right) \end{aligned} \quad (3-16)$$

当  $n \ll N$  时，晶体中的平衡空位浓度为

$$\frac{n}{N} = \exp \left( -\frac{\Delta G_v}{kT} \right) \quad (3-17)$$

式中， $\Delta G_v$  是晶体的缺陷形成自由能（下标指推导中的缺陷以空位为例），在此近似处理为不随温度变化的常数。

由于热缺陷是晶格中质点热运动的结果，因此晶格中热缺陷的平衡浓度与温度相关。温度越高，晶格中具有高能量质点的数量大幅度上升，脱离平衡位置的质点数量随之增加，热缺陷浓度提高。表 3-1 为不同温度下的热缺陷浓度。

#### 3.1.4.2 热缺陷的化学平衡

在统计热力学的基础上，针对晶体中原子（离子）点缺陷和电子缺陷的存在状态、彼此

表 3-1 不同温度下的热缺陷浓度  $\left[ n/N = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2kT}\right) \right]$

项 目	1eV	2eV	4eV	6eV	8eV
$n/N$ 在 100℃	$2 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-14}$	$1 \times 10^{-27}$	$3 \times 10^{-41}$	$1 \times 10^{-54}$
$n/N$ 在 500℃	$6 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-13}$	$3 \times 10^{-20}$	$8 \times 10^{-27}$
$n/N$ 在 800℃	$4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-10}$	$8 \times 10^{-15}$	$2 \times 10^{-18}$
$n/N$ 在 1000℃	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-12}$	$1 \times 10^{-16}$
$n/N$ 在 1200℃	$2 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-11}$	$2 \times 10^{-14}$
$n/N$ 在 1500℃	$4 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-9}$	$4 \times 10^{-12}$
$n/N$ 在 1800℃	$6 \times 10^{-2}$	$4 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-8}$	$2 \times 10^{-10}$
$n/N$ 在 2000℃	$8 \times 10^{-2}$	$6 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-9}$

间的依存和转化关系，缺陷化学建立了点缺陷的平衡理论。这一理论从热平衡出发，把物理化学的质量作用定律用于点缺陷的形成和转化，从而建立起热平衡方程式。下面以两种热缺陷为例加以说明。

(1) 弗伦克尔缺陷平衡 以 AgBr 晶体中的弗伦克尔缺陷反应方程式 (3-4) 为例，晶体中出现的是银离子的弗伦克尔热缺陷。根据质量作用定律，晶体中的缺陷浓度与平衡常数有如下平衡关系

$$K_F = \frac{[Ag_i^{\bullet}][V'_{Ag}]}{[Ag_{Ag}][V_i]} = [Ag_i^{\bullet}][V'_{Ag}] \tag{3-18}$$

式中， $K_F$  是弗伦克尔缺陷反应的平衡常数。

由于  $[Ag_i^{\bullet}] = [V'_{Ag}] = \sqrt{K_F}$ ，同时根据  $K_F = \exp(-\Delta G_F/kT)$ ，

$$[Ag_i^{\bullet}] = [V'_{Ag}] = \exp(-\Delta G_F/2kT) \tag{3-19}$$

式中， $\Delta G_F$  为弗伦克尔缺陷形成自由能。

(2) 肖特基缺陷平衡 以 NaCl 晶体中的肖特基缺陷反应方程式 (3-6) 为例，晶体中同时出现正负离子空位，肖特基缺陷平衡常数与缺陷的平衡浓度有如下关系

$$K_S = [V'_{Na}][V_{\bullet}Cl] \tag{3-20}$$

因为  $[V'_{Na}] = [V_{\bullet}Cl]$ ，同时根据  $K_S = \exp(-\Delta G_S/kT)$ ，所以缺陷的平衡浓度为

$$[V'_{Na}][V_{\bullet}Cl] = \exp(-\Delta G_S/2kT) \tag{3-21}$$

式中， $\Delta G_S$  为肖特基缺陷的形成自由能。

表 3-2 为一些化合物的缺陷生成能。

表 3-2 一些化合物的缺陷生成能

化合物	反 应	生成能 $E/\text{eV}$	化合物	反 应	生成能 $E/\text{eV}$
AgBr	$Ag_{Ag} \longrightarrow Ag_i^{\bullet} + V'_{Ag}$	1.1	CaF <sub>2</sub>	$F_F \rightleftharpoons V_F^{\bullet} + F_i^{\bullet}$	2.3~2.8
BeO	无缺陷 $\rightleftharpoons V''_{Be} + V_{\bullet}O$	约 6		$Ca_{Ca} \rightleftharpoons V''_{Ca} + Ca_i^{\bullet\bullet}$	约 7
MgO	无缺陷 $\rightleftharpoons V''_{Mg} + V_{\bullet}O$	约 6		无缺陷 $\rightleftharpoons V''_{Ca} + 2V_F^{\bullet}$	约 5.5
NaCl	无缺陷 $\rightleftharpoons V'_{Na} + V_{\bullet}Cl$	2.2~2.4	UO <sub>2</sub>	$O_O \rightleftharpoons V_{\bullet}O^{\bullet} + O_i^{\bullet}$	3.0
LiF	无缺陷 $\rightleftharpoons V'_{Li} + V_F^{\bullet}$	2.4~2.7		$U_U \rightleftharpoons V_U^{\bullet\bullet\bullet} + U_i^{\bullet\bullet\bullet}$	约 9.5
CaO	无缺陷 $\rightleftharpoons V''_{Ca} + V_{\bullet}O$	约 6		无缺陷 $\rightleftharpoons V_U^{\bullet\bullet\bullet} + 2V_{\bullet}O$	约 6.4

3.1.5 固溶体

在结晶态材料中固溶体十分常见，固溶体可以看成是一种容许存在组成变化的结晶相。

即固体中，一种“溶剂”组分内“溶解”有其他的、数量可变的“溶质”组分，并且形成单一、均匀的晶态固体，称为固溶体。如果固溶体是由 A 物质溶解在 B 物质中，则 B 物质称为溶剂（或称主晶相、基质），掺入的杂质 A 物质称为溶质。在固溶体中，不同物质在结构基质中以原子尺度相互混合，这种混合不破坏原有主晶相的结构。

固溶体中由于“溶质”原子占据了主晶格的正常格点位置，破坏了主晶格中质点排列的有序性，因此这也是一种点缺陷范围的晶体结构缺陷，并且可以视为一种特殊的杂质缺陷。

固溶体可以在晶体生长过程中形成，也可以在高温下通过原子扩散而形成。

比较固溶体、机械混合物和化合物三者的区别，可以更好地认识固溶体结构特点：在 A 和 B 物质形成的固溶体中，A 和 B 之间以变化的组成、以原子尺度混合成均匀的单一相晶体；而在 A 和 B 物质之间以任意比例形成的混合物中，A 颗粒和 B 颗粒各自保持原有的结构和性能，混合物不是均匀的单一相，而是两相或多相；而 A 和 B 形成的化合物  $A_mB_n$  具有固定的整数比 ( $m:n$ )，化合物  $A_mB_n$  的结构既不同于 A 晶相也不同于 B 晶相的结构。

根据“溶质”原子在主晶格中的位置，固溶体可以分为置换型固溶体和填隙型固溶体两种基本类型，还可以通过置换和填隙两种形式的并存，在晶格中导入不同的点缺陷形式，得到许多结构更为复杂的固溶体。以下为各类固溶体的结构特点。

#### 3.1.5.1 填隙型固溶体

若“溶质”原子比较小，它们可以进入晶格的间隙位置，这样形成的固溶体称为填隙型固溶体或间隙型固溶体。

许多金属都形成填隙型固溶体，组分中的小原子如氢、碳、硼、氮等能够进入金属晶体结构中的间隙位置。金属钯以能容纳大量的氢而著称，最终形成的氢化物  $PdH_x$ ，其中有  $0 \leq x \leq 0.7$ 。金属钯具有面心立方结构，氢原子进入的间隙位置究竟是四面体空隙还是八面体空隙，至今还未完全确定，一些研究认为其填隙位置可能与  $x$  值有关。

最重要的填隙型固溶体是碳进入面心立方  $\gamma$ -Fe 八面体空隙的固溶体。具有填隙型结构的大多数碳钢的含碳量都少于 1%（质量分数）。虽然从结构分析，面心立方  $\gamma$ -Fe 中铁原子的堆积比体心立方  $\alpha$ -Fe 结构中更紧密，但是立方密堆中的八面体空隙更适合于碳原子进入。所以结构因素对填隙型固溶体的形成是至关重要的。结构因素包括间隙的大小和形状、填隙离子的大小等。

#### 3.1.5.2 置换型固溶体

溶质原子进入晶体后，占据原来晶体中的正常格点位置，生成置换型（或称取代型）固溶体。无机非金属固体材料形成的固溶体大多数属于这一类型。置换型固溶体中根据原子之间置换程度的不同可以分为完全固溶体（连续固溶体）和有限固溶体。

例如在高温下  $Al_2O_3$  和  $Cr_2O_3$  一起反应形成的氧化物就是置换型固溶体。 $Al_2O_3$  和  $Cr_2O_3$  的晶体结构都属于刚玉晶相，固溶体的化学式为  $Al_{2-x}Cr_xO_3$ ，其中  $0 \leq x \leq 2$ 。 $x$  取中间值时，可以看成  $Al^{3+}$  和  $Cr^{3+}$  离子混乱无序地分布在刚玉晶格中正常被占据的八面体空隙中。这类所有组分可以进行完全置换的固溶体称为完全固溶体，或连续固溶体。图 3-4 则是  $MgO$ - $CoO$  二元系统形成完全固溶体的相图， $MgO$  和  $CoO$  都具有  $NaCl$  晶体结构， $Mg^{2+}$  离子和  $Co^{2+}$  离子可以进行完全的相互置换，其化学式为  $Mg_{1-x}Co_xO$ 。

还有一些置换型固溶体不能形成完全固溶体，仅有一定组成范围内的溶质原子可以置换主晶格的原子形成固溶体，这类固溶体称为有限固溶体。图 3-5 为  $Mg_2SiO_4$ - $Zn_2SiO_4$  二元系统形成的有限固溶体相图。 $Mg_2SiO_4$  的橄榄石结构和  $Zn_2SiO_4$  的硅锌矿结构有很大的不

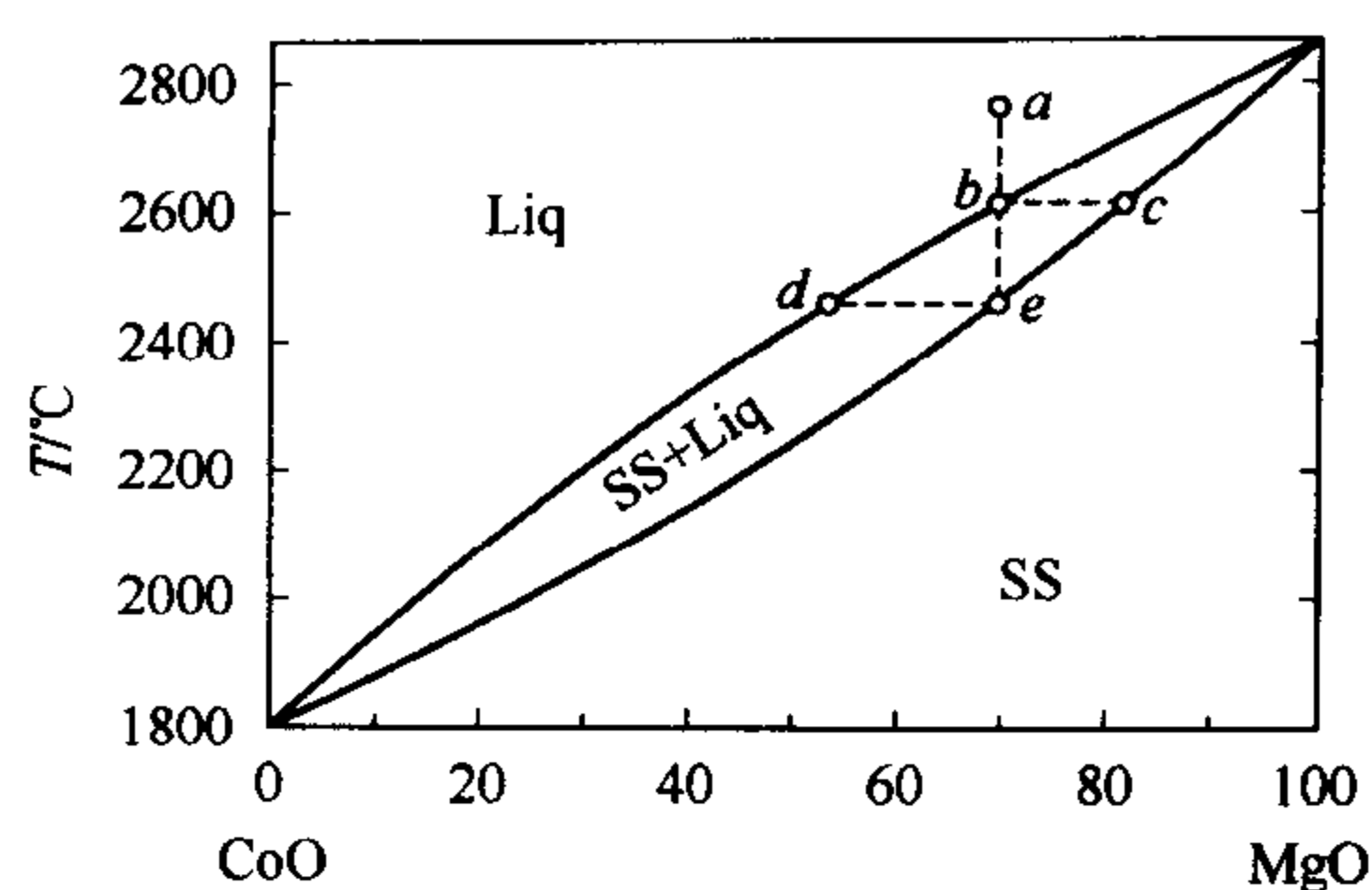


图 3-4 MgO-CoO 二元系统相图

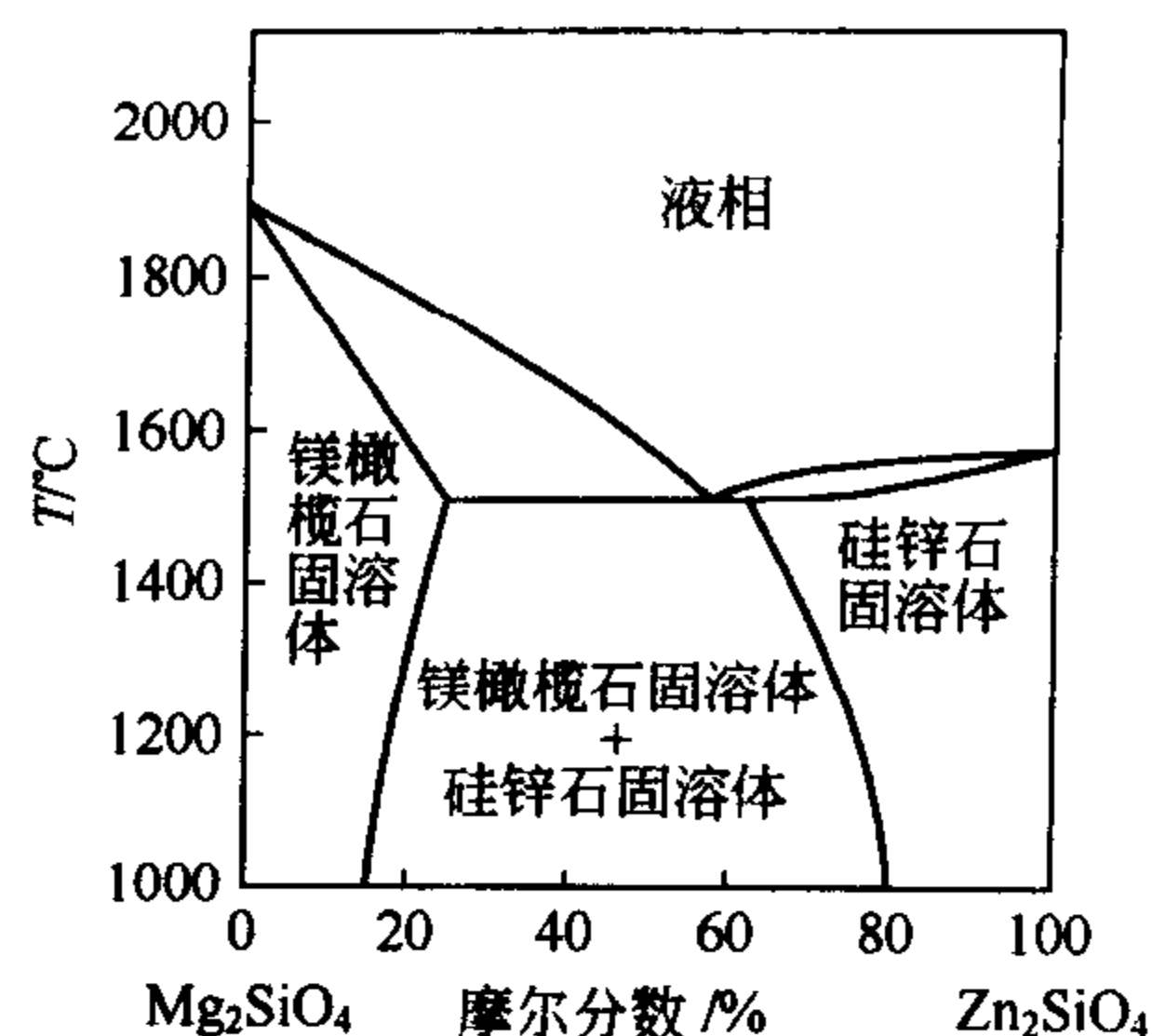


图 3-5  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  二元系统相图

同，尽管两者都属于硅酸盐的岛状结构。橄榄石结构中，镁离子进入氧离子密堆的八面体空隙中；而锌离子在硅锌矿结构中为四面体配位。然而，镁离子和锌离子的配位要求并不严格，镁离子也可以进入硅锌矿的四面体空隙置换锌离子形成硅锌矿固溶体  $\text{Mg}_{2-x}\text{Zn}_x\text{SiO}_4$ ，而锌离子也可以进入橄榄石结构的八面体空隙置换镁离子形成橄榄石固溶体  $\text{Zn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4$ 。

既然有些二元系统可以形成完全固溶体，有些只能形成有限固溶体，而有些二元系统根本不能形成固溶体，固溶体的形成必然受到物质本身内在因素的影响。根据对各固溶体形成系统的归纳，一些因素可以影响一个系统能否形成固溶体和形成哪种类型的固溶体。

(1) 离子尺寸 在置换型固溶体中，离子的大小对形成完全或有限固溶体有直接的影响。相互置换的离子尺寸越接近，系统的结构畸变较小，固溶体容易形成，其结构也越稳定。若以  $r_1$  和  $r_2$  分别代表半径大和半径小的离子，则一般规律为

$$\left| \frac{r_1 - r_2}{r_1} \right| < 15\% \quad (3-22)$$

符合公式 (3-22) 的系统，溶质和溶剂之间有可能形成完全固溶体；若系统的这一数值在 15%~30%，可以形成有限固溶体；若此数值  $> 30\%$ ，则不能形成固溶体。例如  $\text{MgO-CoO}$  二元系统， $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072\text{nm}$ ， $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.065\text{nm}$ ，按公式 (3-22) 计算的离子尺度差值小于 10%，因而  $\text{MgO-CoO}$  二元系统可以形成完全固溶体。而在  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  二元系统中，如果形成橄榄石结构固溶体，镁离子位于八面体空隙，锌离子须置换进入八面体空隙， $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.060\text{nm}$ ，按式 (3-22) 计算的离子尺度差值为 16%，只能形成有限固溶体；在硅锌矿中，锌离子位于四配位， $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074\text{nm}$ ，若要形成硅锌矿固溶体，镁离子也须进入四配位， $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.057\text{nm}$ ，则按式 (3-22) 计算的离子尺度差值接近 23%，也只能形成有限固溶体。

但是离子尺寸效应不是绝对的，在  $\text{PbZrO}_4$ - $\text{PbTiO}_4$  二元系统中， $r_{\text{Zr}^{4+}} = 0.072\text{nm}$ ， $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.061\text{nm}$ ，按式 (3-22) 计算的锆钛离子尺度差值为 15.3%，但是  $\text{PbZrO}_4$ - $\text{PbTiO}_4$  二元系统仍然形成连续固溶体。

(2) 晶体的结构类型 置换型固溶体形成完全固溶体还是有限固溶体，两个组分的晶体结构类型是否相同非常重要。前面所举的例子  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO-CoO}$  二元系统，两个组分都具有相同的晶体结构类型，并且符合上述离子尺寸差值的影响因素。但是在  $\text{PbZrO}_4$ - $\text{PbTiO}_4$  二元系统中，尽管离子尺寸因素不符合要求，却出现连续固溶体。究其原因，在相



变温度以上，任何锆钛比都以立方晶系结构最为稳定，因此最终形成高温立方相的连续固溶体。

晶体结构因素的另一个例子是  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  二元系统，铁离子和铝离子的尺度差值按式 (3-22) 计算为 18.4%，尽管都具有刚玉结构，它们只能形成有限固溶体。但是在具有复杂构造的石榴石晶体结构中， $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3\text{-Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  二元系统中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的相互置换却能够形成连续固溶体。究其原因，可能因为石榴石的晶胞比氧化物大八倍，因此在形成固溶体时，对离子尺寸差别有较大的宽容性。

(3) 电负性 离子的电负性对固溶体以及化合物的形成都有一定影响。电负性相近，有利于固溶体的形成；电负性相差较大，则倾向于形成化合物。

### 3.1.5.3 复杂结构固溶体

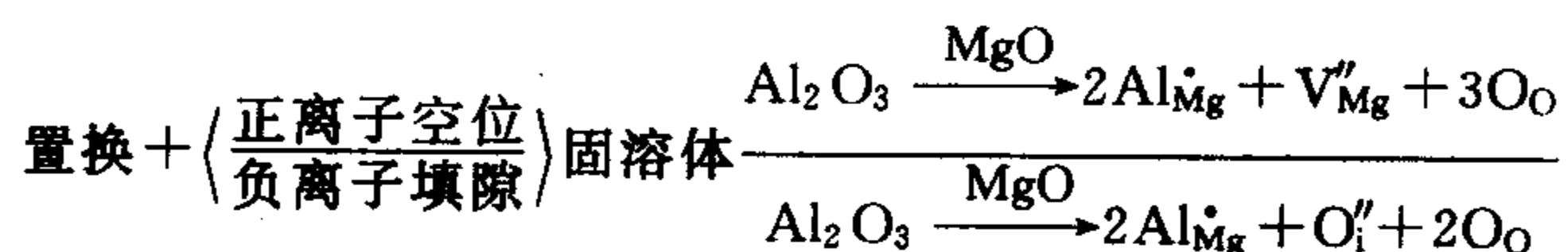
上述影响固溶体形成的因素中，主要介绍了电价相同离子间的相互置换，而对于大量不同电价离子间的相互置换，则形成各种复杂结构的固溶体，它们可以是双重离子置换、置换和填隙并存、置换和空位并存等各种结构的固溶体。

(1) 双重置换固溶体 在两个不等价离子进行相互置换时，可以通过晶体中其他不等价离子同时发生置换，而使晶体保持电中性。在硅酸盐晶体中这样的双重置换经常发生，典型的例子有天然矿物如钙长石  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  和钠长石  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  形成的固溶体。如果考虑一个  $\text{Al}^{3+}$  离子置换一个  $\text{Si}^{4+}$  离子，而同时有一个  $\text{Ca}^{2+}$  离子置换一个  $\text{Na}^+$  离子，即发生  $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Si}^{4+}$  的双重置换，形成斜长石固溶体，晶体保持电中性。

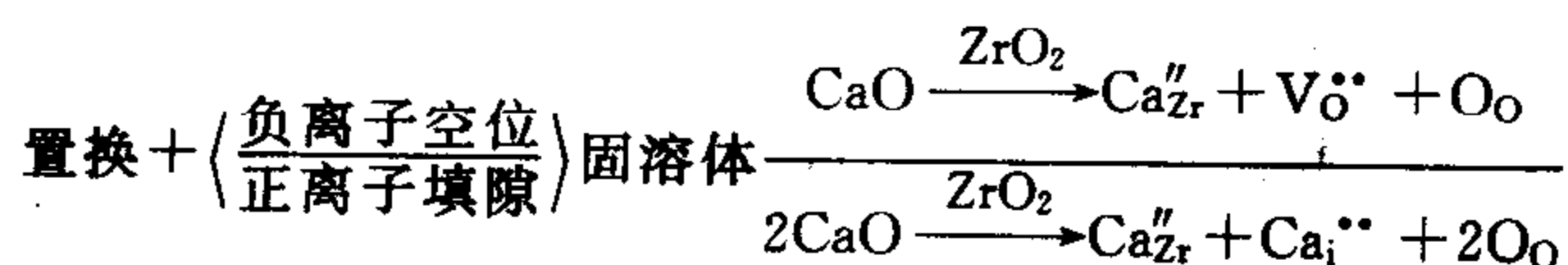
Sialons 也可以看成是通过双重置换形成的。这一 Si-Al-O-N 系统材料是基于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  结构的固溶体。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  由  $[\text{SiN}_4]$  四面体通过顶角相连，构成三维结构。与硅酸盐结构不同，每个氮原子在二维平面上为 3 个  $[\text{SiN}_4]$  四面体共用。在 Sialons 结构中，部分  $\text{Si}^{4+}$  离子为  $\text{Al}^{3+}$  离子置换，而部分  $\text{N}^{3-}$  被  $\text{O}^{2-}$  置换，以此保持晶体的电荷平衡。Sialons 的固溶体结构式写为  $(\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x)(\text{N}_{4-x}\text{O}_x)$ ，Sialons 及其衍生物的开发是结构陶瓷材料的一个重要领域。

(2) 离子置换和空位或填隙离子并存 当不同电价的“溶质”正离子置换主晶相“溶剂”离子时，为了保持晶体中的电荷平衡，置换可以产生如下固溶体结构：

① 高价阳离子置换低价阳离子 例如在镁铝尖晶石中，如果氧化铝的摩尔分数略高于氧化镁的摩尔分数，晶体结构虽然仍然保持镁铝尖晶石晶相，但在结构中发生如下置换反应



② 低价阳离子置换高价阳离子 例如在氧化锆晶体中掺入氧化钙，实验发现钙离子可以占据锆离子的位置，而主晶格氧化锆的晶相不变，但是为了保持电价平衡，晶体中有氧空位或间隙钙离子出现



上述不等价正离子置换中，高价离子置换低价离子和低价离子置换高价离子的例子中，都写出了两种类型的固溶体结构：高价离子置换低价离子，可以出现正离子空位缺陷，也可能出

现负离子填隙；低价离子置换高价离子时，可以出现负离子空位，也可能出现正离子填隙。究竟出现哪一种固溶体结构，目前尚难以完全用热力学数据判断，必须通过实验加以检测。

一般而言，从晶体学的角度考虑，负离子填隙型较难形成。如上例  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  晶体，氧离子作面心立方密堆积，从结构分析，基本不可能有氧离子进入晶体间隙位置。但是负离子填隙型固溶体并非完全不可能形成，在萤石晶体结构类型中，常常有可能出现负离子填隙，

例如  $\text{YF}_3 \xrightarrow{\text{CaF}_2} \text{Y}_{\text{Ca}}' + \text{F}_i' + 2\text{F}_\text{F}$ 。

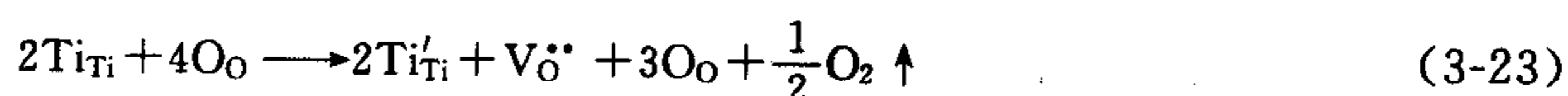
而在低价离子置换高价离子时，正离子填隙的可能性同样需要考虑结构的许可，在上述具有萤石结构的  $\text{ZrO}_2$  晶体中，实验证明低温时固溶体结构中仍以氧空位为主，仅在高温时才出现钙离子填隙。

通过不等价离子置换形成带有点缺陷的固溶体结构，在无机材料的制备中非常普遍。例如氧化锆可以通过不等价离子  $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等的掺杂和结构缺陷并存，在低温状态下获得亚稳的高温氧化锆晶相。这样的固溶体结构都具有非化学整比（非化学计量）的特点，例如根据掺杂氧化锆和氧空位并存的缺陷反应方程式，其固溶体分子式为  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ ；而在出现填隙钙离子时，固溶体的分子式为  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$ 。

### 3.1.6 非化学计量化合物

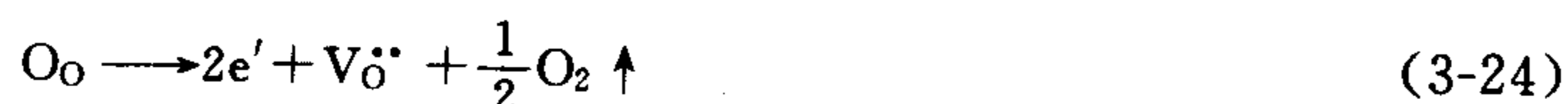
上述不等价离子置换的固溶体中，化合物可以出现非化学整比即非化学计量的特征。在另一类含有过渡金属离子的化合物中，无论是否存在不等价杂质离子置换，都可以通过在不同气氛下的热处理或热分解等方法获得非化学计量化合物。因为在变化的气氛下，过渡金属离子电价发生变化的同时，晶体中伴随有离子空位和填隙离子的点缺陷，形成化学组成非整比的非化学计量化合物。这种在化学组成上偏离化学计量而产生的缺陷，在结构上可以存在以下四种缺陷类型。

(1) 阴离子缺位型 以  $\text{TiO}_2$  晶体为例，当  $\text{TiO}_2$  处于还原气氛下，由于环境气氛中的氧不足，使晶体中出现氧空位，形成正负离子数偏离  $\text{Ti}:\text{O}=1:2$  的化学整比关系。从化学观点看，缺氧的  $\text{TiO}_2$  晶体可以是四价钛离子和三价钛离子共存的氧化物固溶体，其缺陷反应方程式如下



式中， $\text{Ti}_{\text{Ti}}'$  意味着三价钛离子占据四价钛离子的位置，这一离子变价现象与晶格中氧离子数量的下降有关，其分子式写为  $\text{TiO}_{2-x}$ 。显然  $x$  数量的大小与环境氧分压的大小有关。

对式 (3-23) 简化，可以得到



式中， $[e'] = [\text{Ti}_{\text{Ti}}']$ ，根据质量作用定律，晶体在还原气氛中达到点缺陷的化学平衡

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][e']^{\frac{1}{2}}p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{[\text{O}_{\text{O}}]} \quad (3-25)$$

根据式 (3-25)，晶体中的氧空位浓度与电子浓度成一定比例

$2[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = [e']$ ，所以

$$[\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (3-26)$$

式 (3-26) 说明氧空位和电子浓度都与氧分压的  $\frac{1}{6}$  次方成反比，即在还原气氛下，

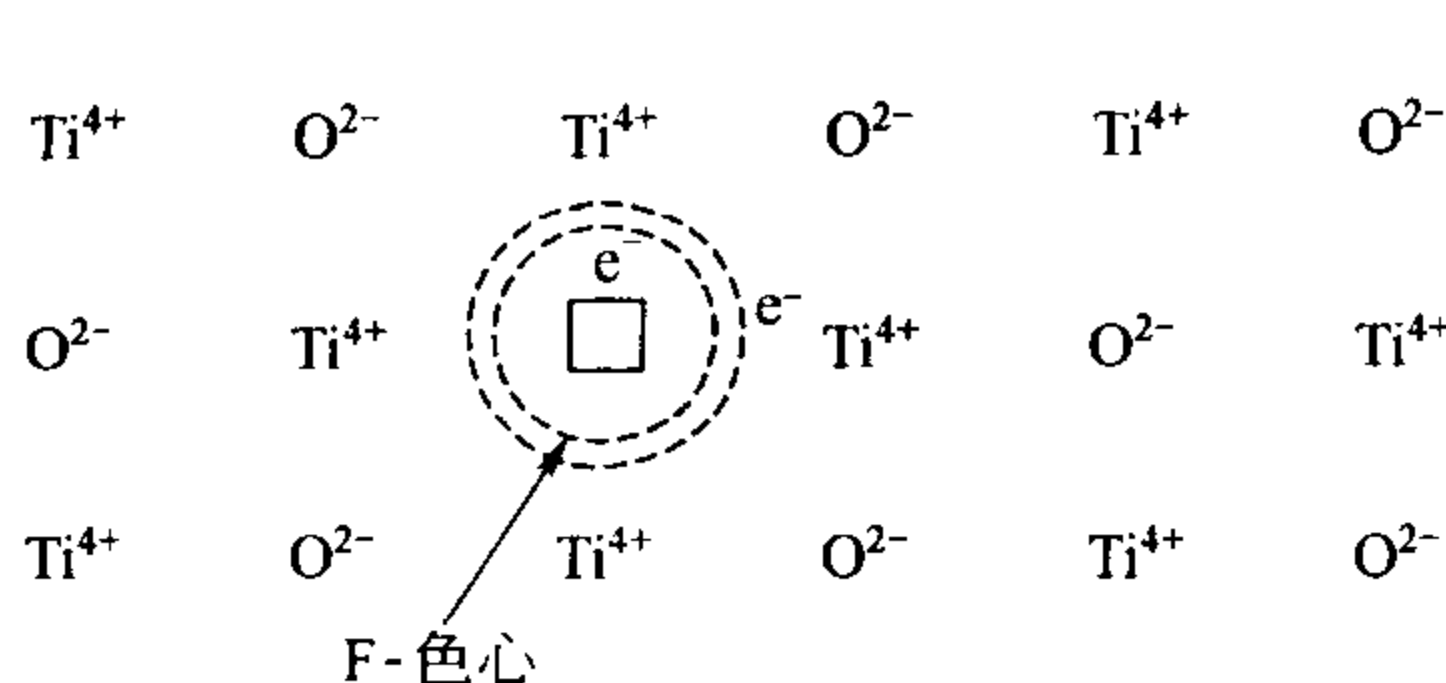


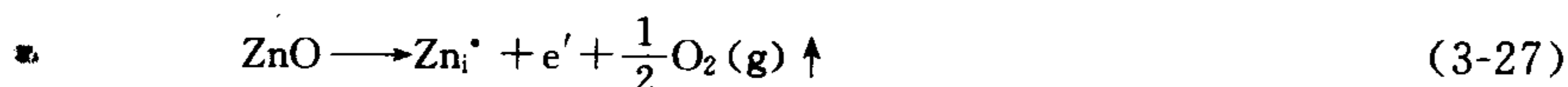
图 3-6 非化学计量化合物  
TiO<sub>2-x</sub> 中的 F-色心

TiO<sub>2</sub> 晶体形成 *n* 型半导体。

式 (3-23) 中的  $Ti_{Ti}^{\cdot}$ , 即三价钛离子上多束缚的一个电子, 实际上并不完全总是束缚在钛离子晶格处。由于晶体中的  $V_O^{\cdot}$  带正电荷, 因此实际上电子更易被  $V_O^{\cdot}$  束缚, 形成一种负离子空位和电子的缔合。受外界能量的激发, 电子也可以脱离束缚, 进入 TiO<sub>2</sub> 晶体的导带, 成为自由电子, 此即为公式 (3-24) 所具有的物理意义。同时, 由于激

发电子脱离  $V_O^{\cdot}$  的能量在可见光波长范围, 因此负离子空位和电子的缔合体又称为 F-色心 (图 3-6)。因为 TiO<sub>2</sub> 晶体中 F-色心的存在, TiO<sub>2</sub> 晶体在氧化气氛下呈黄色, 而在还原气氛下转为灰黑色。除了 TiO<sub>2</sub> 晶体, F-色心还大量存在于碱金属卤化物中。

(2) 阳离子填隙型 还原气氛中形成的 ZnO 晶体具有非化学计量化学式  $Zn_{1+x}O$ , 其缺陷结构可以用以下缺陷反应方程式表示



式 (3-27) 和式 (3-28) 共同点是: 晶体在锌蒸气中加热, 氧分压相对较低, 形成了环境的还原气氛, 晶体中有氧的挥发。如果保持晶体的晶格位置平衡, 部分锌原子可以进入间隙位置。式 (3-27) 中填隙锌有一个电子被电离后, 成为自由电子; 式 (3-28) 中, 锌有两个电子被电离, 成为自由电子。两个缺陷反应方程式从形式看都是正确的, 但是实验证明, 晶体中实际存在的主要是式 (3-27) 的一价填隙锌离子, 可能由于第二个电子的电离能较高, 因此填隙锌离子出现二价需要更高的温度。可以看出, 氧化锌非化学计量化合物也是一种 *n* 型半导体。此外, 如  $Cd_{1+x}O$  等也属阳离子填隙型非化学计量化合物。

(3) 阴离子填隙型 受晶体结构几何因素的影响, 阴离子填隙型非化学计量化合物较少, 一个例子是 UO<sub>2</sub> 晶体。UO<sub>2</sub> 晶体属萤石结构, 在氧化气氛中加热时, 可以形成 UO<sub>2+x</sub> 非化学计量化合物。即在氧分压较高的条件下, 环境中的一部分氧溶入晶体中, 进入晶体的间隙位置。这些氧从正离子晶格处获取电子, 以形成氧离子, 晶体中正离子的电价则升高。为保持电荷平衡, 晶体中的一部分铀以六价离子存在, 因此非化学计量化合物可以看成是 U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 和 UO<sub>2</sub> 的固溶体。



式 (3-29) 经简化后, 得到



式中填隙氧离子的浓度、空穴的浓度都与氧分压有关。

根据质量作用定律, 晶体的缺陷化学平衡为

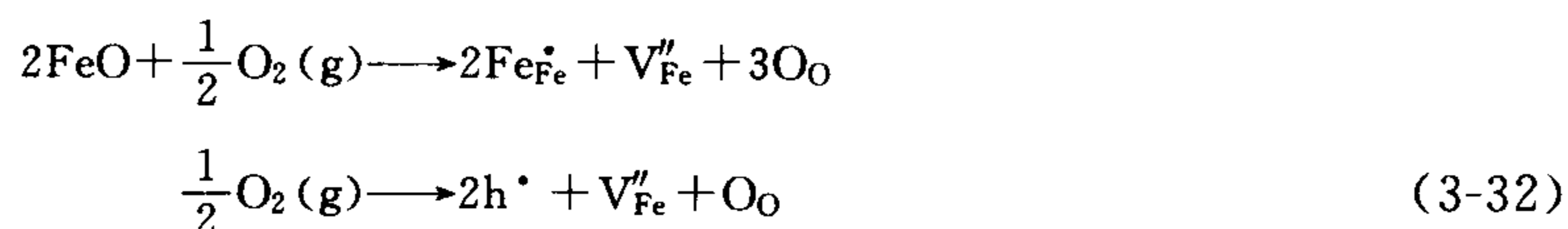
$$K = \frac{[O_i''] [h^{\cdot}]^2}{p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$[O_i''] = \frac{1}{2} [h^{\cdot}] \propto p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (3-31)$$

UO<sub>2+x</sub> 非化学计量化合物中, 伴随填隙氧离子的增加, 晶体中的空穴浓度同时增加,

$\text{UO}_{2+x}$  是一种  $p$  型半导体。

(4) 阳离子空位型 另一种在氧化气氛下形成的非化学计量化合物为阳离子空位型，如  $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  和  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  等。在氧分压较高时，环境中的氧进入晶格，占有正常格点位置，同时在正离子周围捕获电子，从而使原来晶体中二价的亚铁离子  $\text{Fe}^{2+}$  失去电子成为  $\text{Fe}^{3+}$ 。而晶体中正负离子格点位置的比例不变，因此部分正离子格点位置上出现空位。这样  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  也可以看成氧化铁和氧化亚铁的固溶体。其缺陷反应方程如下



$$K = \frac{[\text{h}^{\bullet}]^2 [\text{V}_{\text{Fe}}''] [\text{O}_{\text{O}}]}{p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$[\text{V}_{\text{Fe}}''] = \frac{1}{2} [\text{h}^{\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{\frac{1}{6}} \quad (3-33)$$

$\text{Cu}_{2-x}\text{O}$  和  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  一样，随氧分压的上升，正离子空位数量增加，空穴浓度增加，导电率上升。

氧化铁非化学计量化合物中，铁空位  $\text{V}_{\text{Fe}}''$  可以束缚带正电荷的空穴，形成缔合体。正离子空位和空穴的缔合体形成一种  $V$ -色心，通过光激发可以使空穴脱离阳离子空位的作用，成为自由的载流子。碱金属卤化物晶体是目前研究较多的色心晶体。

综上所述，非化学计量化合物在不同环境气氛的作用下，在产生填隙离子和空位等点缺陷的同时，有过渡金属离子电价的上升或下降。比较复杂结构固溶体形成中不等价离子置换引起的填隙离子或离子空位等点缺陷，非化学计量化合物可以视为以自身不同价态离子相互置换，在结构中形成与点缺陷共存的一类特殊固溶体。复杂结构固溶体的点缺陷浓度与不等价离子的掺入量有关，而在非化学计量化合物中，点缺陷浓度则由气氛确定，对于氧化物则取决于氧分压的大小。没有过渡金属离子参与的复杂结构固溶体中，掺杂离子一般不能在晶体中直接形成导电的导带电子和价带空穴，因此不能形成半导体；而非化学计量化合物中，由离子变价产生的晶体导带上的电子和价带上的空穴，都可在相应的能带上定向运动而形成半导体。并且，还原气氛下形成的是  $n$  型半导体，氧化气氛下形成的则是  $p$  型半导体。与此同时，过渡金属氧化物晶体中究竟出现哪一种缺陷结构，则可以参比复杂结构固溶体中高价离子置换低价离子，或低价离子置换高价离子时形成的点缺陷类型。

### 3.1.7 固溶体的研究方法

对于一个系统能否形成固溶体或者形成固溶体的组成范围和结构，可以通过各种影响固溶体形成的因素加以评估，但是结论是否正确，需要由实验测定加以确认。如果系统完全处于热力学平衡的状态，固溶体形成与否可以参考相平衡图，但是在非热力学平衡条件下合成的材料，则完全需要通过实验测定研究固溶体的结构。

综上所述，无论形成哪种类型的固溶体，都会引起结构的变化，并在材料性质的变化方面有所反映，因此可以用多种方法加以测定。如用 X 射线衍射分析晶胞的变化、通过测定密度变化等判断固溶体的结构类型以及固溶体形成引起的相变温度变化等热效应。

用粉末 X 射线衍射精确测定晶体  $d$  值，有可能得到关于固溶体组成的信息。通常如果一个较大的离子置换一个较小的离子，晶胞会有所扩张，反之亦然。根据 Bragg 定律，晶胞参数的增大导致粉末衍射线的  $d$  值增大。尽管并非所有  $d$  值都变化相同的量，但是整个衍



射图谱都朝  $2\theta$  值较小的方向移动。在非立方晶系晶体中，随着组成的变化，晶胞的增大和收缩在三个晶轴上表现不一。有时候在一个晶轴方向  $d$  值增大，而在另一个晶轴方向  $d$  值减小。

曾经有研究认为，等价离子置换的固溶体中，晶胞参数的变化服从 Vegard 定律。按照 Vegard 定律，固溶体的晶胞参数  $a$  和外加溶质的浓度  $c$  成线性关系。但是在不少无机非金属材料测试中，发现 Vegard 定律往往只是近似的关系，精确测量都发现实际上存在一定的偏差。

固溶体的结构类型研究还可以用这样的方法：先测定晶胞参数、理论计算各种结构的固溶体密度，然后对比实验精确测定的密度数据，判断实际存在的固溶体结构。

若  $D$  表示实验测定的密度值， $D_0$  表示理论计算的密度值，则

$$D_0 = \sum_{i=1}^n g_i / V \quad (3-34)$$

式中， $g_i$  表示单位晶胞内第  $i$  种原子或离子的质量； $V$  表示单位晶胞的体积。

$$g_i = \frac{m_i x_i M_i}{N}$$

式中， $m_i$  表示正常单位晶胞中  $i$  离子晶格位置的数量； $x_i$  表示固溶体中  $i$  离子占据的分数； $M_i$  表示  $i$  离子的相对原子质量； $N$  为阿伏加德罗常数。

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

下面以 CaO 掺入  $ZrO_2$  中形成固溶体为例。在  $1600^\circ\text{C}$ ，固溶体具有立方萤石结构。经 X 射线衍射分析，晶体中溶入 15%（摩尔分数）CaO 时的晶胞参数为  $a=0.513\text{nm}$ ，实验测定的密度值为  $D=5.477\text{g}/\text{cm}^3$ 。二价钙离子置换四价锆离子的固溶体结构，可以有以下缺陷反应方程



固溶体中，钙离子置换锆离子的同时，究竟出现氧空位还是填隙钙离子，可以用实际测量的密度与理论计算的固溶体密度加以比较。如果形成的是具有氧空位的固溶体，则溶入 15%（摩尔分数）CaO 固溶体化学式为  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ ，此时固溶体的密度为

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n g_i &= \frac{4 \times 0.85 \times 91.22 + 4 \times 0.15 \times 40.08 + 8 \times \frac{1.85}{2} \times 16}{6.02 \times 10^{23}} \text{g} \cdot (\text{晶胞})^{-1} \\ &= 75.18 \times 10^{-23} \text{g} \cdot (\text{晶胞})^{-1} \end{aligned}$$

$$V = a^3 = (0.513 \times 10^{-7})^3 \text{cm}^3 = 135.1 \times 10^{-24} \text{cm}^3$$

$$D_0 = \frac{75.18 \times 10^{-23}}{135.1 \times 10^{-24}} \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} = 5.564 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

理论计算密度  $5.564 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  与实验测得的密度  $5.477 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  之间仅差  $0.087 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，说明在  $1600^\circ\text{C}$  时，固溶体的结构如方程式 (3-35)，有氧空位存在。图 3-7 表示按不同固溶体结构计算的固溶体密度，在  $1600^\circ\text{C}$  [图 3-7 (a)]，不同组成淬冷样品的实际密度与氧离子空位固溶体的计算密度有很好的重合，表明在此温度下固溶体为空位型；而在  $1800^\circ\text{C}$  [图 3-7 (b)]，CaO 含量小于 15%（摩尔分数）时，测定密度与钙离子填隙型固溶体的计算密度一致，而当 CaO 摩尔分数大于 15% 时，测试密度逐步与氧离子空位型固溶体的计算密度一致。

从上述例子可以看出，利用建立在缺陷反应方程式基础上的固溶体计算密度和实际测试密度的比较，可以推断固溶体的结构类型，是研究固溶体的一种有效方法。

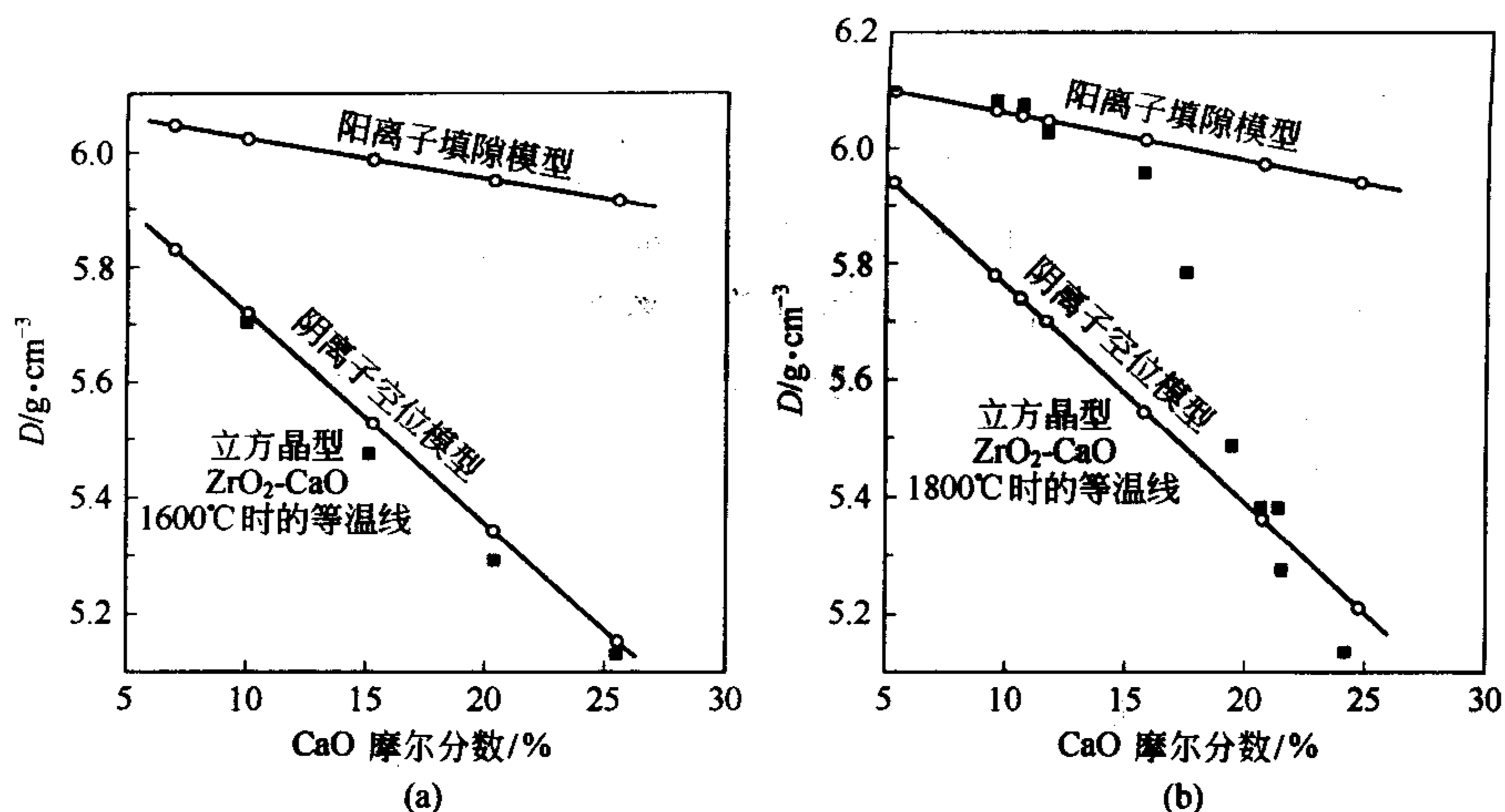


图 3-7 添加 CaO 的  $\text{ZrO}_2$  固溶体的密度和 CaO 含量的关系

(a) 1600°C 的淬冷试样；(b) 1800°C 时的淬冷实验

○ 从 X 射线数据计算的值；■ 用比重计测定的数值

## 3.2 线缺陷——位错

位错是晶体的一维晶格缺陷，位错理论建立在对晶体塑性形变研究的基础上。图 3-8 是一个单晶材料受拉应力作用，在超过弹性形变极限后，产生的永久形变。从图中可以观察到，晶体沿某一晶面方向发生了滑移，这一晶面方向称为晶体的滑移面，晶面发生相对运动的方向称为滑移方向。图 3-9 为晶体滑移的示意图，图中 (a) 是滑移前的晶格，(b) 是滑移后的晶格，可以看出滑移面上所有原子都沿滑移方向移动了一个晶格间距。位错结构的提出，始于对滑移所需能量的计算结果。根据实验测定，晶体塑性形变中滑移所消耗的能量，远远低于理论计算所依据的晶面上所有原子移动一个晶格间距所需的能量。位错理论的建立则能很好地解释这一差异。

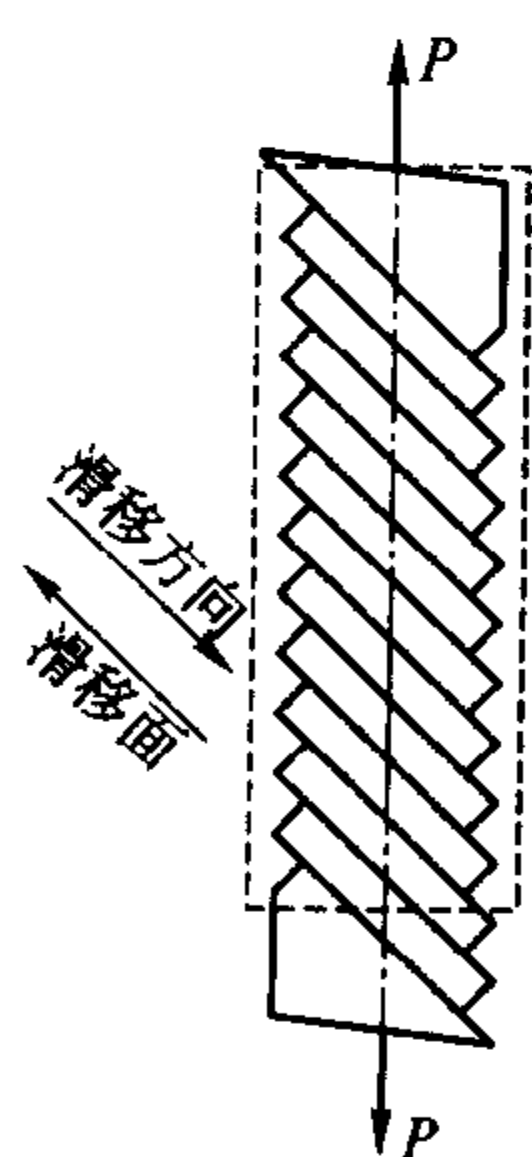


图 3-8 单晶材料中的塑性形变-滑移

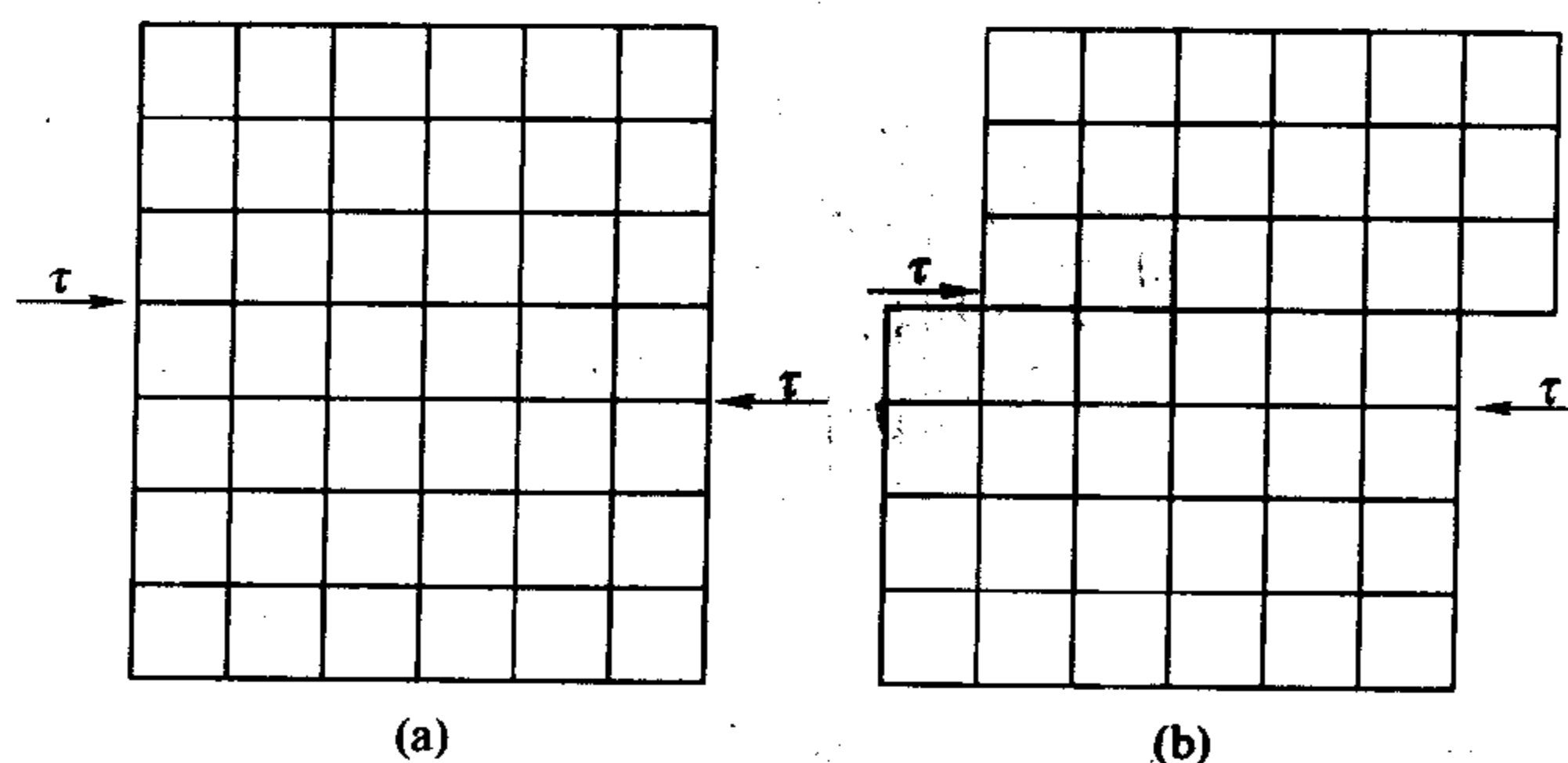


图 3-9 滑移前后的晶体点阵  
(a) 滑移前；(b) 滑移后

### 3.2.1 位错类型

根据位错理论，位错有两种基本类型。

(1) 刃型位错 刃型位错如图 3-10 所示。晶体受压缩后，使  $ADFEHG$  滑移了一个原子晶格间距，造成质点滑移部分和未滑移部分的交界处是一条  $EF$  线，这条交线称为位错线。图 3-11 是刃型位错的二维晶格投影图，图中，位错线以上部分的原子间距较密、下部原子间距较疏，原子间距疏密不均的现象即为一种晶格缺陷。而位错线这一列原子的配位状态与正常晶格相比，畸变最为显著，因此可视为一维的线缺陷，这类线缺陷称为刃型位错，用符号  $\perp$  表示。刃型位错的特点是位错线垂直于滑移方向。如果位错线在应力的作用下定向运动，则最终形成沿此晶面的滑移。

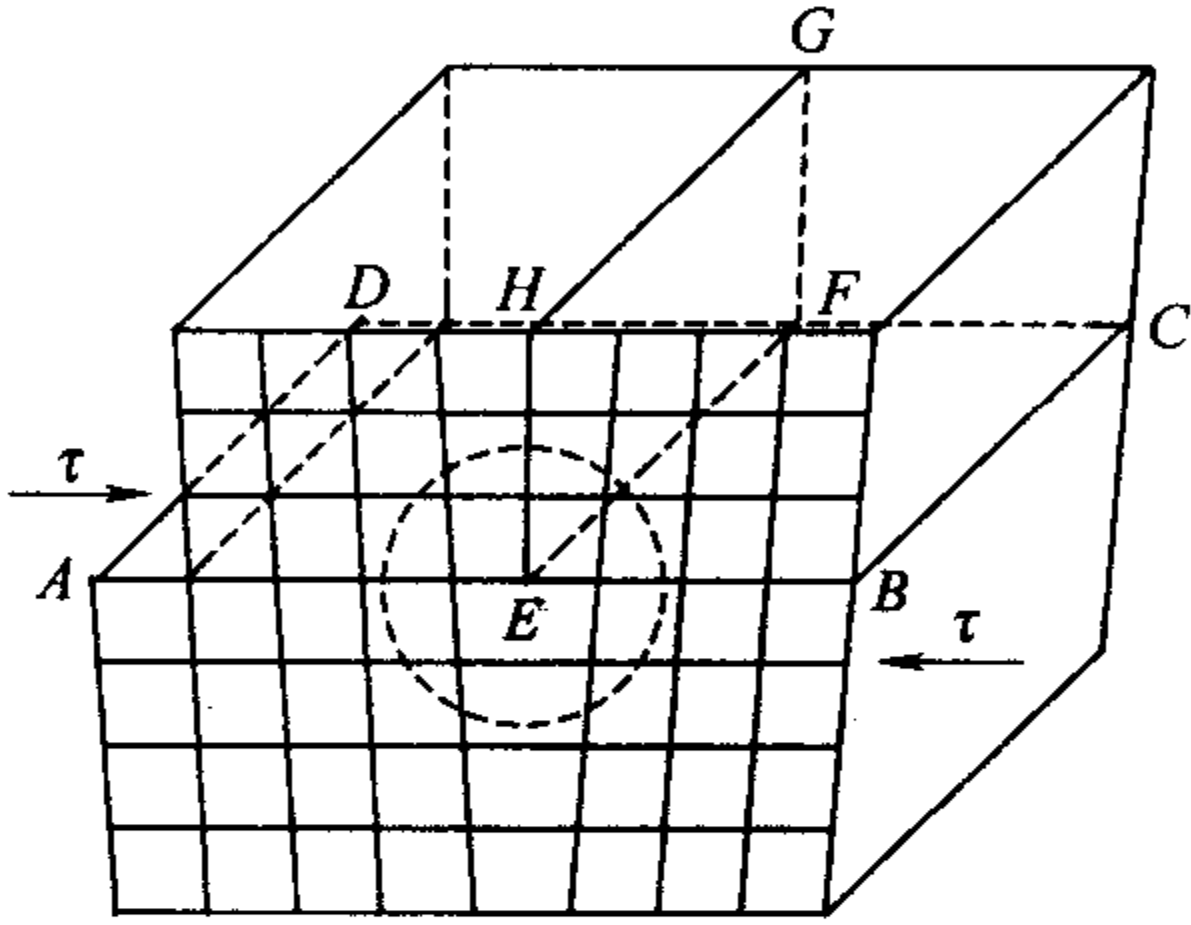


图 3-10 晶体中的刃型位错

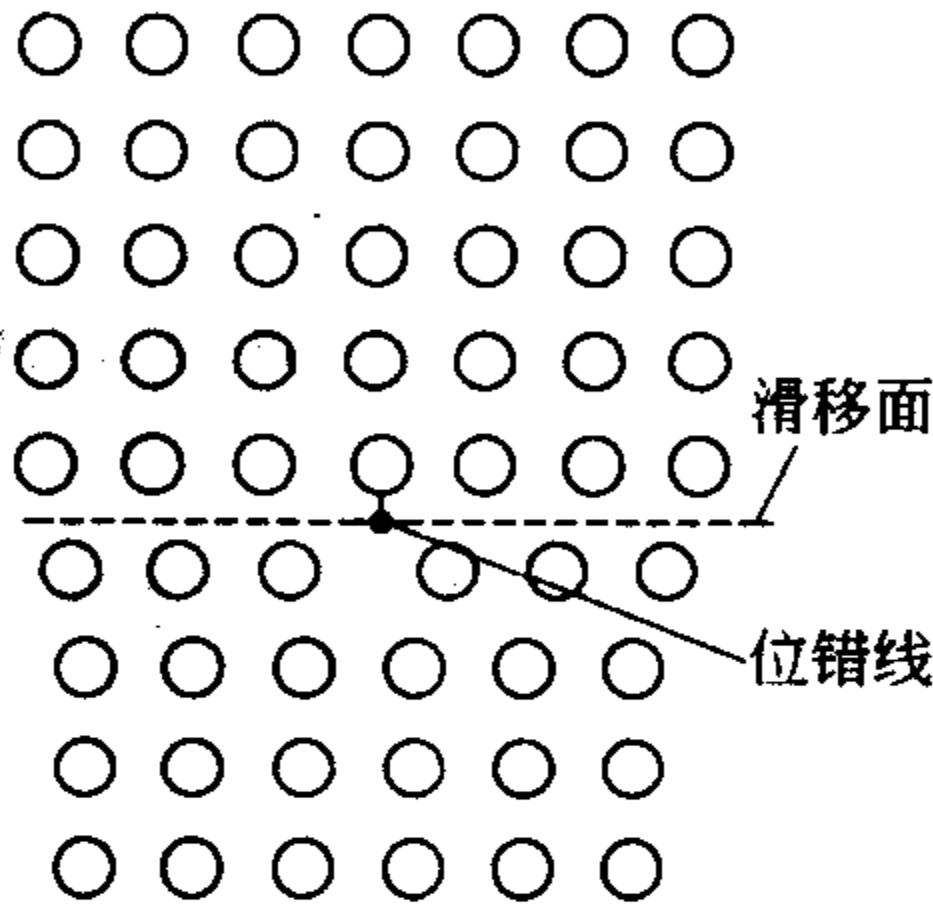


图 3-11 刃型位错的平面投影图

(2) 螺型位错 螺型位错如图 3-12 所示，晶体在剪切应力的作用下，晶面发生相互滑移。从图中可以看到，晶体中滑移部分和未滑移部分的交线，即为位错线。由于从图中的  $B$  点绕位错线  $AD$  一周降至下一个晶面，因此这种位错称为螺型位错。在剪切应力的持续作用下，位错线可以定向运动，从  $AD$  移动至  $A'D'$ ，整个晶面的原子相对位移一个晶格间距，即发生了滑移。螺型位错的特点是位错线平行于滑移方向。

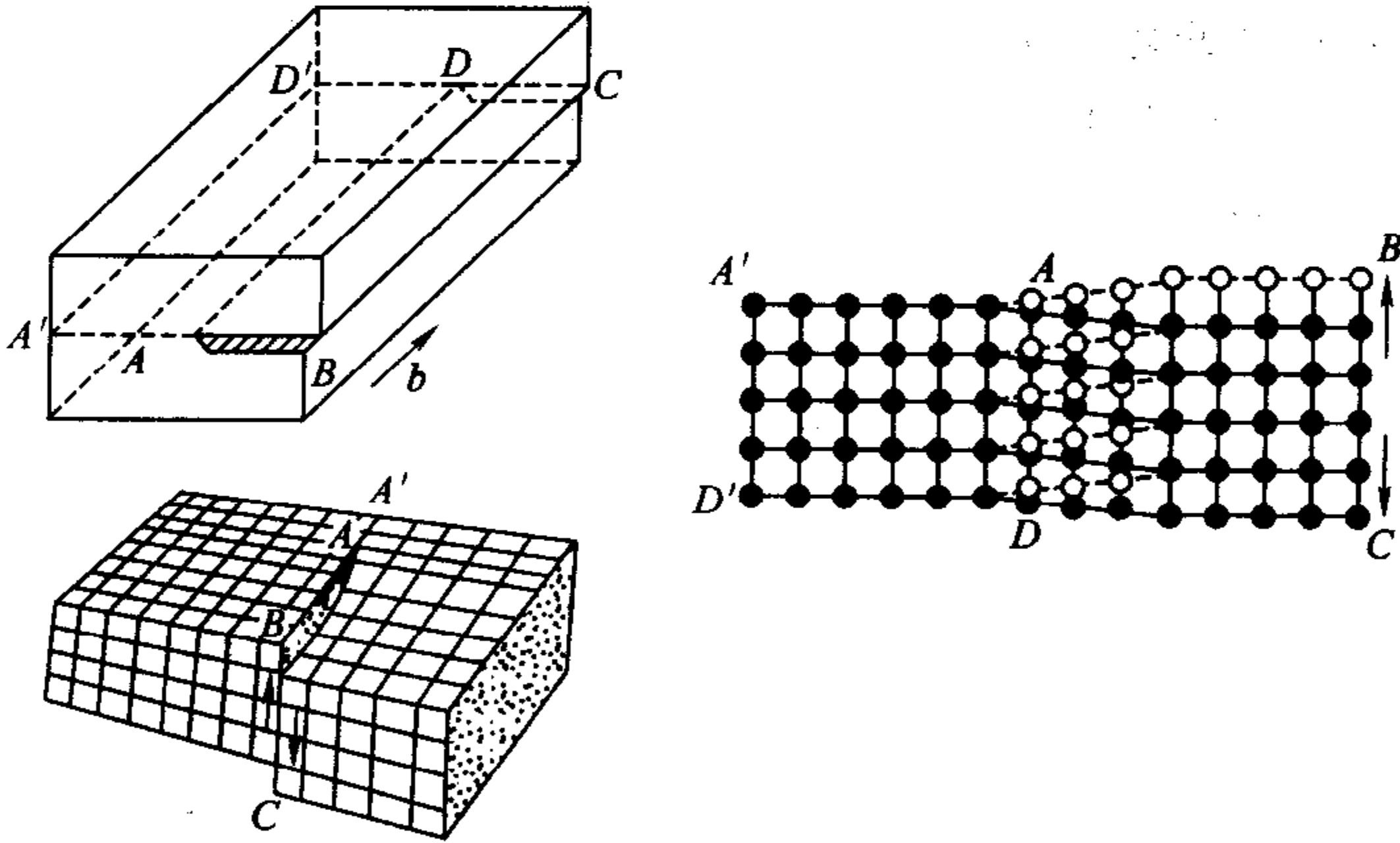


图 3-12 晶体中的螺型位错

从刃型位错和螺型位错的原子排列变化看，位错尽管是晶体中原子排列的线性缺陷，但并不是几何学意义的线，而是宽度为几个原子尺度的管道。在位错的管道内及其附近区域有较大的应力集中，在晶体中形成了一个应力场。在位错管道内，原子的平均能量比其他区域大得多。由于位错的形成使晶体的能量增大，因此位错不是平衡缺陷。

### 3.2.2 伯格斯回路和伯格斯矢量

伯格斯回路是在有缺陷的晶体中围绕缺陷区将原子逐个连接而成的封闭回路。判断晶体

中是否存在点缺陷或位错，可以在这个无缺陷的完整晶体中拟定一个封闭的回路，称为伯格斯回路。以回路中的晶格间距为单位矢量，经过一个回路的矢量叠加，得到的矢量和为伯格斯矢量 $\vec{b}$ 。伯格斯矢量 $\vec{b}$ 表达为

$$\vec{b} = xa + yb + zc$$

伯格斯矢量 $\vec{b}$ 为零时，则晶体中仅有点缺陷，如果晶体中有位错存在，则伯格斯矢量 $\vec{b}$ 不等于零。如图 3-13 所示，在理想晶体中从 A 点开始沿箭头所指回到 A 点的矢量叠加为零。而在有位错存在的状态下，围绕位错线，并且在远离位错线的正常晶格作一回路，即从 B 点开始回到 B 点，经过这样一个伯格斯回路的移动矢量叠加，得到伯格斯矢量 $\vec{b} = a$ 。

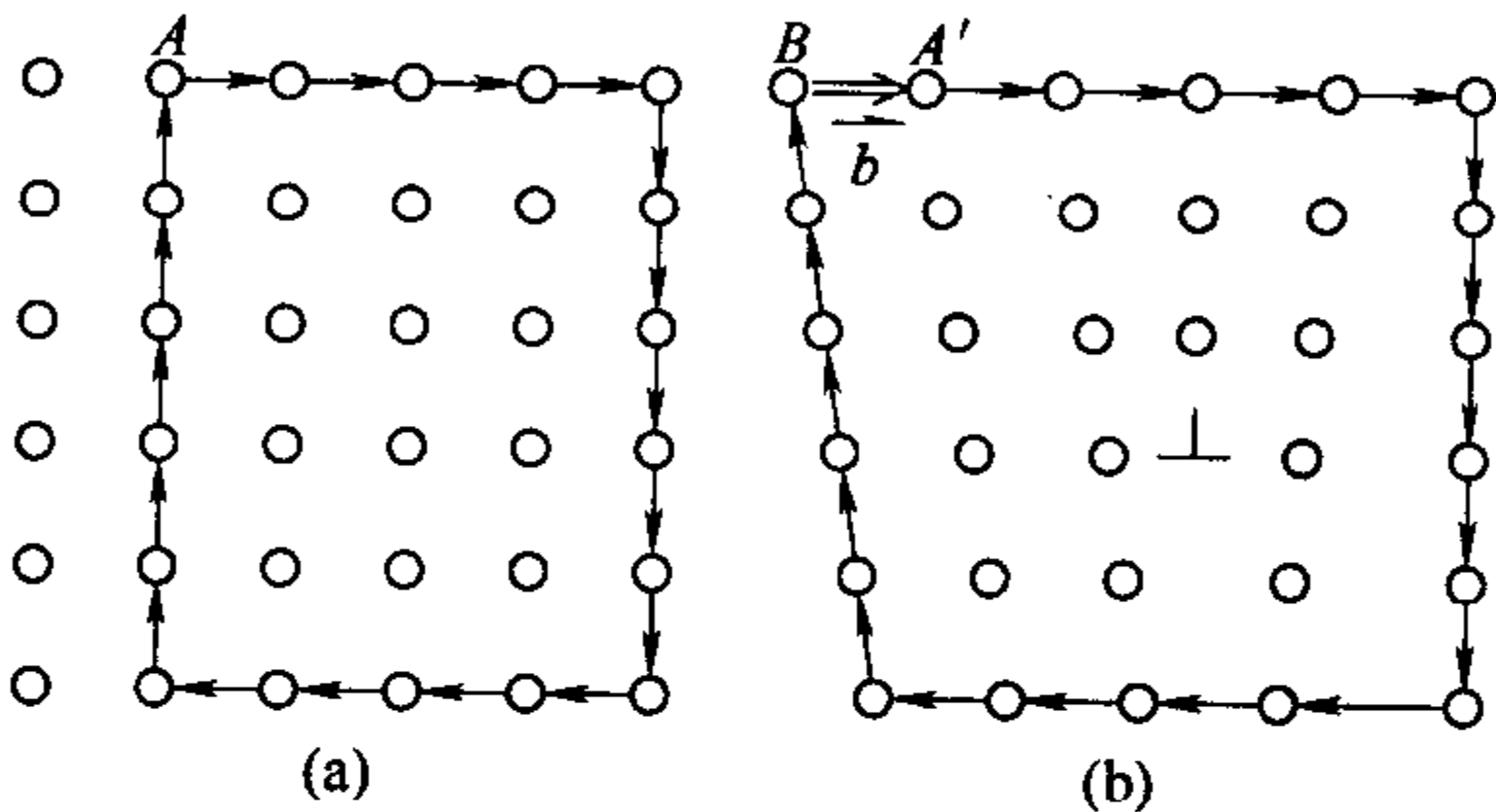


图 3-13 伯格斯回路示意图  
(a) 正常晶格；(b) 有刃型位错存在的晶格

分析刃型位错和螺型位错的伯格斯矢量，晶体中存在刃型位错时，伯格斯矢量 $\vec{b}$ 垂直于位错线，这是刃型位错的特征。螺型位错中则伯格斯矢量 $\vec{b}$ 平行与位错线，此亦为螺型位错的特点。

在实际晶体中，刃型位错和螺型位错很可能同时存在。图 3-14 中，晶体中的滑移部分和未滑移部分的交线是一条曲线：在位错线和晶面的交点 a，位错线具有刃型位错的特征，位错线垂直于伯格斯矢量 $\vec{b}$ ；而在 b 点上，位错线平行于伯格斯矢量 $\vec{b}$ ，具有螺型位错的特征；在 ab 两点之间，伯格斯矢量既不平行于位错线也不垂直于位错线。这类位错称为混合位错。

位错在金属晶体中极为普遍，位错的滑移导致金属具有良好的塑性形变。而在无机非金属晶体如无机单晶、陶瓷中，位错数量很少，滑移难以进行，因此陶瓷属脆性材料。位错线可以通过电子显微镜、电子衍射等技术观察测定。晶体表面经侵蚀后，通过观察单位截面上的侵蚀坑数量即位错线露头数，可以确定位错密度。单晶要求具有较低的位错密度，因此一般单晶的位错密度约在  $10^3 \sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$  以下，如果单晶生长过程中外界条件控制不够严格，位错密度则有可能高达  $10^8 \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ 。

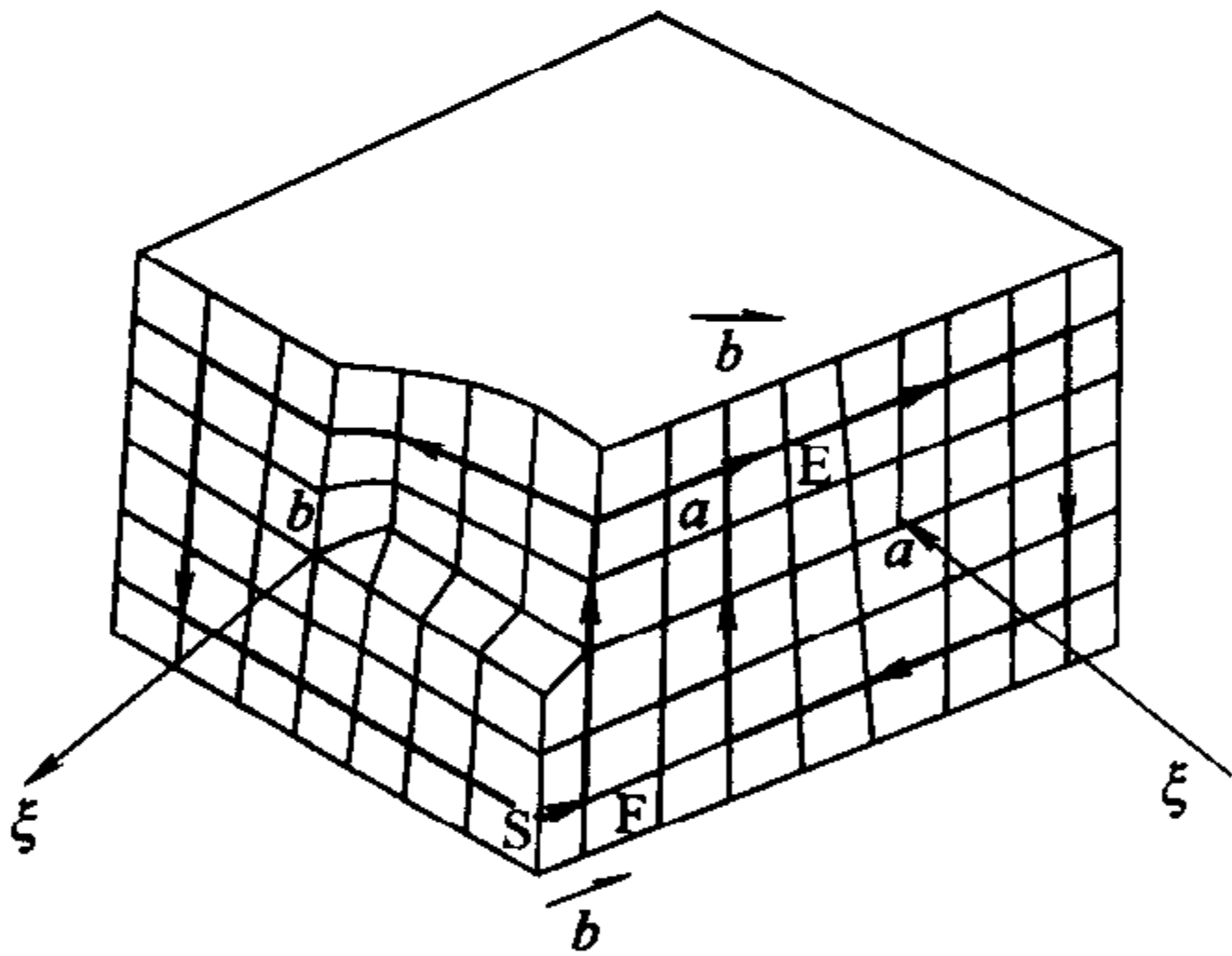


图 3-14 晶体中的混合位错

### 习 题

1. 名词解释：



点缺陷 热缺陷 肖特基缺陷 弗兰克尔缺陷 非化学计量化合物 固溶体 位错

2. 方镁石 ( $\text{MgO}$ ) 的密度是  $3.58\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 其晶体常数是  $0.42\text{nm}$ , 计算  $\text{MgO}$  每个晶胞中肖特基缺陷的数目。

3. 回答下列问题:

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

(2) 如果  $\text{CaF}_2$  晶体中, 含有  $10^{-6}$  的  $\text{YF}_3$  杂质, 则在  $1600^\circ\text{C}$  时,  $\text{CaF}_2$  晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势? 请说明原因。

4. 在下列晶体中, 你认为何类缺陷占优势:

(1) 用  $\text{MgCl}_2$  掺杂的  $\text{NaCl}$ ; (2) 用  $\text{Y}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{ZrO}_2$ ; (3) 用  $\text{YF}_3$  掺杂的  $\text{CaF}_2$ ;

(4) 在一种还原性气氛中加热的  $\text{WO}_3$ 。

5. 试写出下列缺陷方程:



6. 当  $\text{ZrO}_2$  添加到  $\text{Y}_2\text{O}_3$  中, 为保持结构的电中性, 在形成置换型固溶体的同时, 还产生正离子空位, 写出其缺陷反应方程式。

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

(1) 如加入  $0.2\%$  (摩尔分数, 下同)  $\text{ZrO}_2$ , 试写出缺陷反应式和固溶体分子式; (2) 如加入  $0.3\%\text{ZrO}_2$  和  $x\%\text{MgO}$  对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行复合取代, 试写出缺陷反应式、固溶体分子式, 并求出  $x$  值。

8.  $\text{ZnO}$  属六方晶系,  $a=0.3242\text{nm}$ ,  $c=0.5195\text{nm}$ , 每个晶胞中含有 2 个  $\text{ZnO}$  分子, 测得晶体密度分别为  $5.74\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $5.606\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 求两种情况下各产生什么形式的固溶体?

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

10. 如果  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  比为  $0.14$ , 则  $\text{FeO}$  的密度是多少? ( $\text{FeO}$  为  $\text{NaCl}$  结构,  $R_{\text{O}}+R_{\text{Fe}}$  的平均值为  $0.215\text{nm}$ )

11. 螺型位错的伯格斯矢量  $\vec{b}$  与位错线是垂直或平行? 刃型位错呢?

## 第 4 章 非晶态固体结构

非晶态固体是天然材料和人工合成材料中广泛存在的一种结构状态。非晶态固体不具备特定形状，组成非晶态固体的原子、离子或分子的排列没有规则，因此无对称性特征。无机非金属材料、金属和高分子聚合物都存在非晶态结构。而无机材料中的非晶态通常被称为玻璃，根据其结构特征，玻璃可以包括传统氧化物玻璃、氟化物玻璃、非晶态半导体（硫系化合物）或称半导体玻璃、金属玻璃、无定形碳以及凝胶。本章主要介绍无机非晶态固体，即玻璃的结构及其特点。

玻璃制造的历史很长，传统上广泛应用于建筑玻璃、器皿玻璃、电光源玻璃、光学玻璃、医用玻璃等各个领域。随着科学技术的发展，对玻璃结构的认识不断加深，使玻璃学科得到长足的发展。不仅在传统硅酸盐玻璃系统中开发了很多新品种，而且新的玻璃系统大量涌现，如不同组成系统的氟化物玻璃、半导体玻璃、金属玻璃等。玻璃的光、电、磁、生物等特性不断得到认识和开发，使玻璃在高新技术领域中占有重要一席。

### 4.1 玻璃的通性

一般无机玻璃的物理性质是具有较高的硬度、脆性大、对不同波长的光具有良好的透过性。同时，玻璃可以加工成不同形状，拉丝、镀膜、成球、制成薄板等，这些性质与玻璃的结构有关，所以本质上玻璃应该具有以下不同于晶体的特性。

(1) 各向同性 均质玻璃表现出力学、光学、热学等性能的各向同性，完全不同于非等轴晶系晶体具有的各向异性物理性质。这是因为晶体中原子的排列呈长程有序，而非晶态结构长程无序，只在很小的范围内表现出短程有序，非晶态固体结构与液体十分相似，呈统计均匀结构。

(2) 介稳性 晶体是热力学的稳定相，而非晶态固体属于热力学上的介稳态。从热力学角度衡量，非晶态有着向结晶态转变的趋势。如图 4-1 所示，熔体在平衡状态下缓慢冷却，系统沿  $ABCD$  曲线变化，在熔点温度  $T_m$  熔体转变为晶体，系统释放出的能量等于晶体熔化时的潜热，图中内能 ( $U$ ) 和体积 ( $V$ ) 急剧下降；当熔体冷却成玻璃体时，曲线沿  $ABKG$  或  $ABKFE$  变化，系统可以较长时间在低温下保留高温的结构，处于一种介稳态，这种介稳态意味着系统含有过剩的内能 ( $U$ ) 和体积 ( $V$ )。曲线  $ABKG$  和  $ABKFE$  是由于熔体以不同的速度冷却，曲线  $ABKG$  的冷却速度比  $ABKFE$  更快，导致熔体转变为非晶态固体的结构不同，冷却速度慢使结构更紧密，释放的能量较多，最终形成的玻璃内能和体积有差异。

(3) 熔融态向玻璃态转化的可逆性和渐变性 玻璃没有熔点温度，熔体向非晶态固体的转化过程中，系统没有明显的结构突变，而是处于一种渐变过程。系统内能和体积从熔融态变为固态的过程相应也是一种逐渐过渡的状态、一种渐变过程。在图 4-1 中曲线  $ABKG$  和  $ABKFE$  上，由于冷却速度不同分别出现  $K$  和  $F$  两个转折点， $K$  和  $F$  点两侧均呈现曲线的斜率不同， $K$  和  $F$  点对应的温度都可称为玻璃转变温度  $T_g$ 。 $T_g$  的物理意义为：系统的行为，由  $T > T_g$  时的主要遵从熔体变化规律，转变为  $T < T_g$  时的遵从固体变化规律。 $T_g$  温

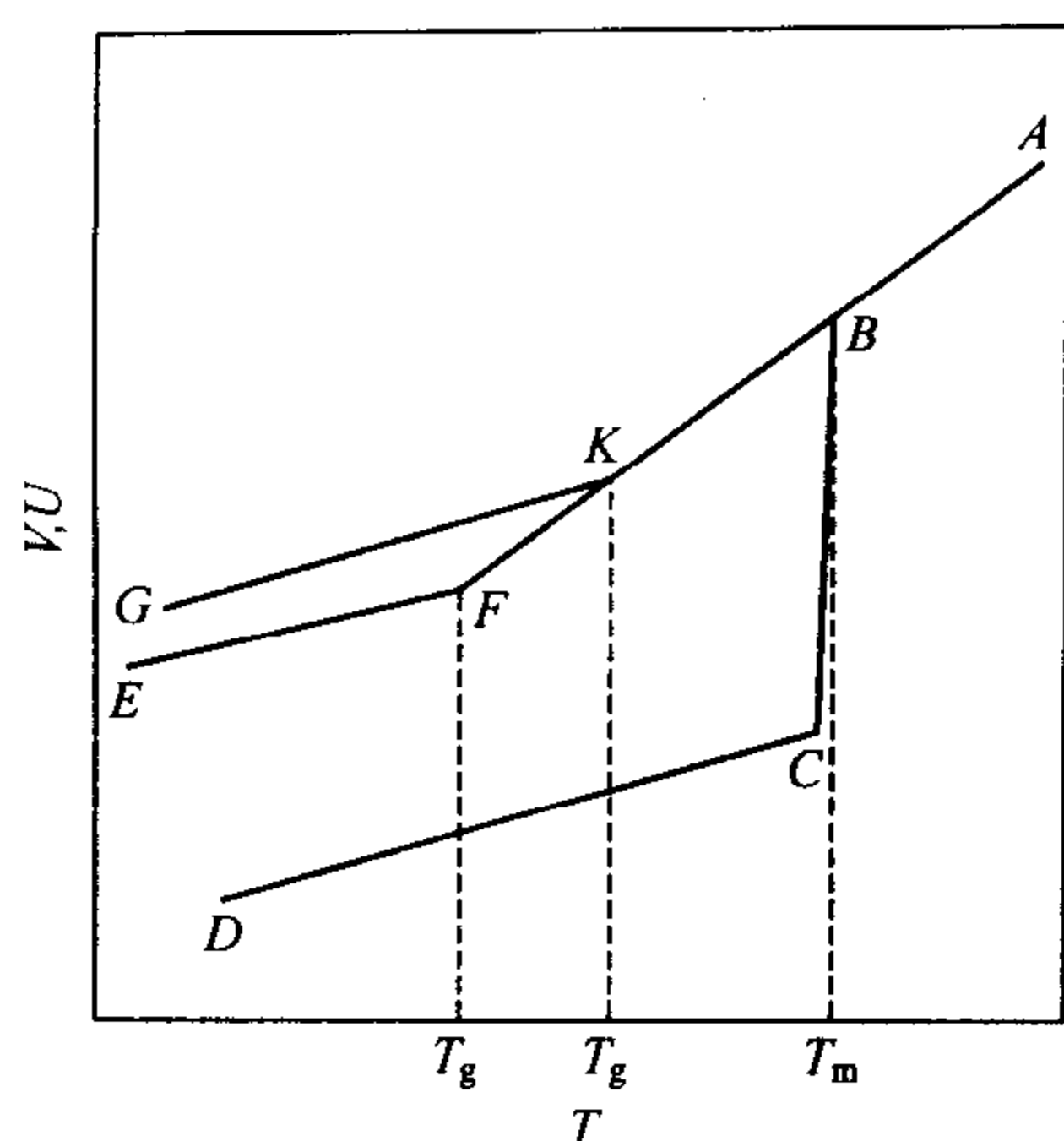


图 4-1 物质内能、体积随温度的变化

度可以由高温和低温下两个曲线的交点确定。当系统的组成一定时，冷却速度不同，系统的结构、内能偏离平衡状态的程度不同， $T_g$  温度则不同。因此玻璃无固定熔点，只有熔体-玻璃体可逆转变的温度范围，通常也认为有一个  $T_g$  转变温度范围。熔体平衡冷却时的熔点温度  $T_m$  和熔体非平衡急冷的转变温度  $T_g$  之间，系统处于介稳的液态结构，系统在  $T_g$  以下的温度才真正处于非晶固态。以这一观点衡量，非晶态硫系半导体、非晶态金属合金都可称为玻璃。

玻璃转变温度  $T_g$  以系统的黏度表征，为  $10^{13} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  (分帕·秒)，这一特征值对于不同组成氧化物玻璃都是相同的。玻璃转变温度  $T_g$  也是区分传统玻璃和其他非晶态固体（如硅胶、树脂、非熔融法制得的新型玻璃）的重要特征参数。

一些非传统玻璃往往不存在上述的可逆转变，它们不像传统玻璃那样，晶体析出温度高于玻璃转变温度  $T_g$ ，而是  $T_g > T_m$ 。例如许多用气相沉积等方法制备的 Si、Ge 等非晶态薄膜的  $T_m$  低于  $T_g$ ，即非晶态固体薄膜在加热到  $T_g$  之前就转变为结晶相，继续加热则晶相熔化。因此这类非晶态结构与熔融态之间不存在可逆转变。

(4) 熔融态向玻璃态转变过程中物理、化学性质变化的连续和渐变性 熔体冷却凝固成结晶态固体的过程中，许多物理、化学性质在结晶温度将发生突变。但是熔体向非晶态固体的转变过程中，物理和化学性质的变化是连续的。图 4-2 所示是玻璃最重要的物理性质——黏度随温度的变化。熔体的黏度  $\eta$  为  $10^2 \sim 10^3 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ ，在  $T_g$  温度对应的黏度值  $\eta$  为  $10^{13} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ ，因此从熔融态向非晶态固体转变时，黏度的变化表达了凝固过程在较宽的温度范围内完成。随着温度的逐渐下降，熔体的黏度不断增加，最后形成固态玻璃。从熔体向非晶态固体过渡的温度范围取决于玻璃的成分，一般可以出现在几十至几百度的温度范围内。

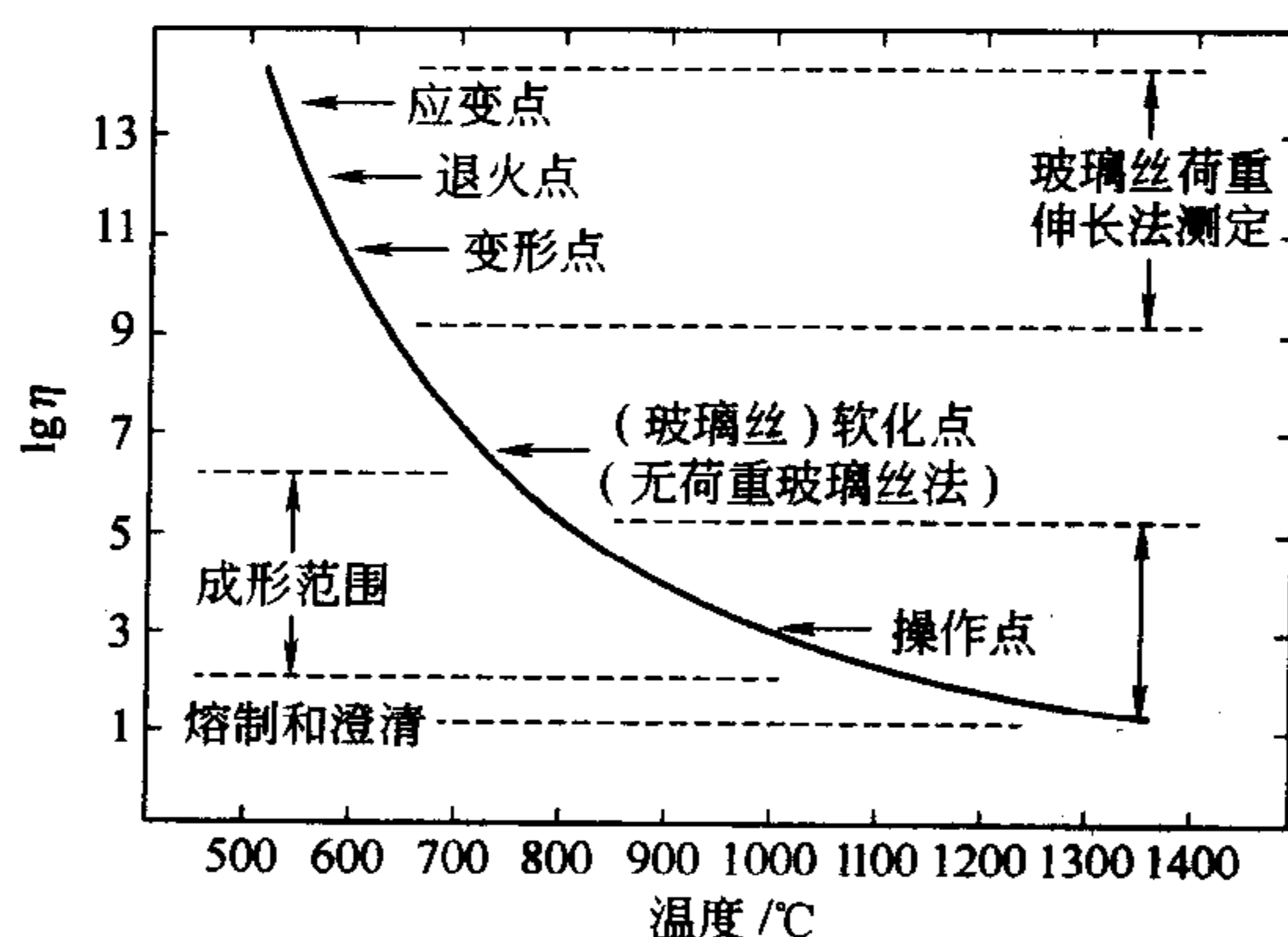


图 4-2 硅酸盐玻璃的黏度-温度曲线

玻璃物理性质随温度的变化所表现的连续和渐变性一般可分为三种类型，如图 4-3 所示。第一类性质如玻璃的电导、比体积等按曲线 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；第三类性质如热导率和机械类性质如弹性常数等按曲线 III 变化。

曲线 I、II、III 均可划分成三段：低温部分  $T < T_g$ ，性质与温度几乎呈直线关系；高温部分  $T > T_f$ ，性质与温度也几乎呈直线关系；中温部分  $T_g < T < T_f$ ，性质与温度间或出现加速变化（I、II）或出现极值。  $T_f$  为软化温度，指玻璃在自重的作用下开始出现形变的温度，对应黏度为  $3 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 。低温阶段，玻璃的性质呈固体特性；高温阶段，玻璃的性质主要呈熔体的特性；因此都呈近似直线关系。而在  $T_g \sim T_f$  之间，熔体向非晶态固体转变，结构随温度发生剧烈变化，性质也随之变化显著。

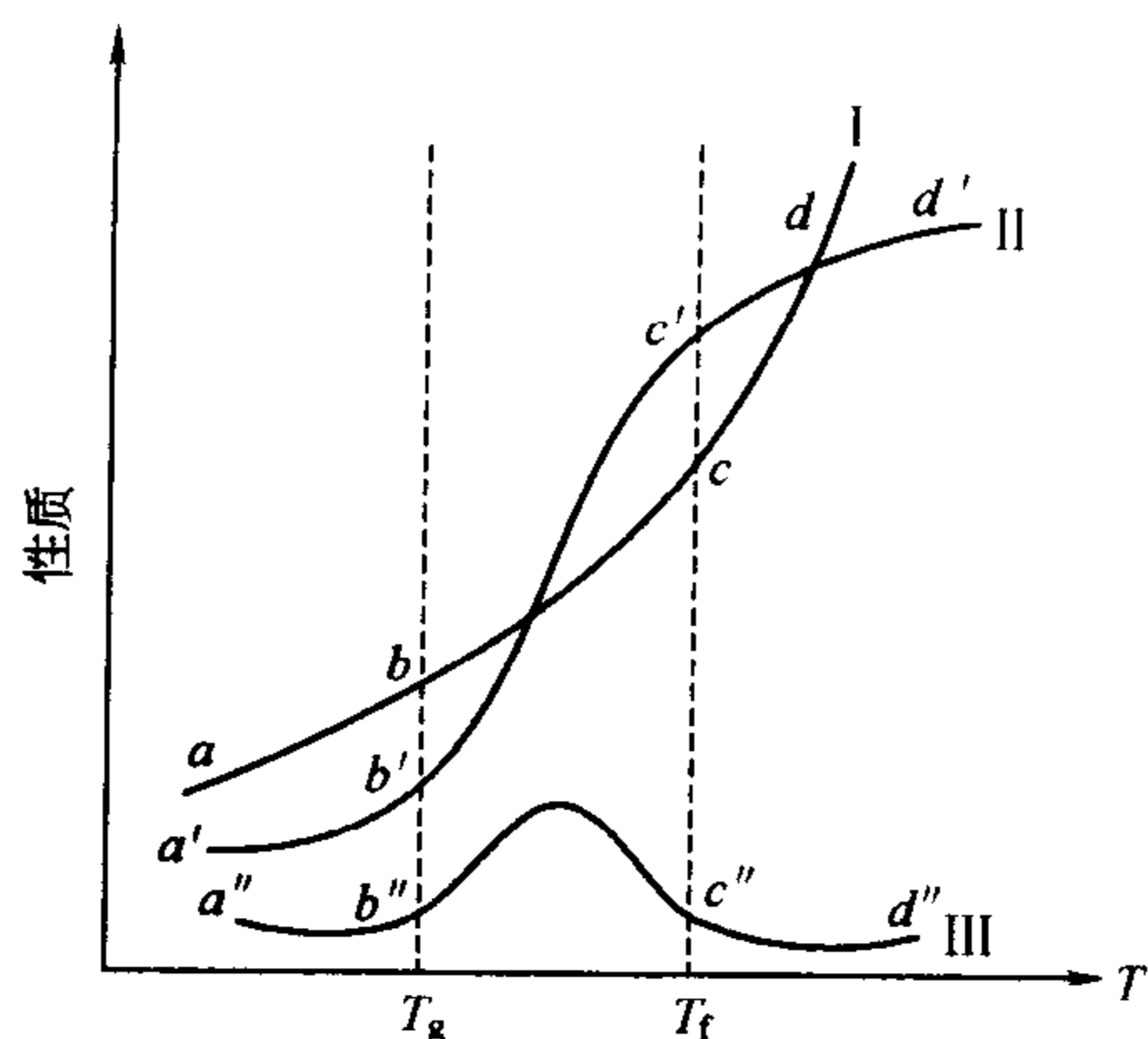


图 4-3 玻璃性质随温度的变化

(5) 玻璃性能的可设计性 玻璃的膨胀系数、黏度、电导、电阻、折射率、化学稳定性等物理化学性质都遵守加和法则，即组成变化，性能随之改变。这使玻璃可以通过选择合适的组成系统，调整系统中各组成的含量，获得所需要的各种性能，如此在一个均匀的结构中实现设计的性能是一般晶体难以达到的。

## 4.2 玻璃的形成

玻璃的特殊结构取决于形成玻璃的物质、形成玻璃的条件以及形成玻璃的方法即工艺过程。传统的硅酸盐玻璃制造工艺采用熔融-冷却过程，这是至今大规模玻璃生产的主要工艺，但是只有某些组成系统适合用这一过程形成玻璃。现代玻璃研究发展了大量新的玻璃形成方法，与此同时能够参与形成玻璃态的物质几乎囊括所有元素，从而发展了很多新的玻璃系统，以至于能够制备金属玻璃和半导体玻璃。

### 4.2.1 非晶态固体的形成方法

(1) 氧化物玻璃的形成 传统的氧化物玻璃中，实现大规模工业化生产的主要是硅酸盐玻璃，主要的形成方法是熔融-冷却法。以下简要叙述熔融-冷却法形成硅酸盐玻璃的过程。

以应用最广泛的  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系统玻璃为例，这些氧化物在高温下逐渐熔融的过程为：以石英为原料的  $\text{SiO}_2$ ，原本是硅氧四面体构成的三维架状结构，由于与加入的碱金属

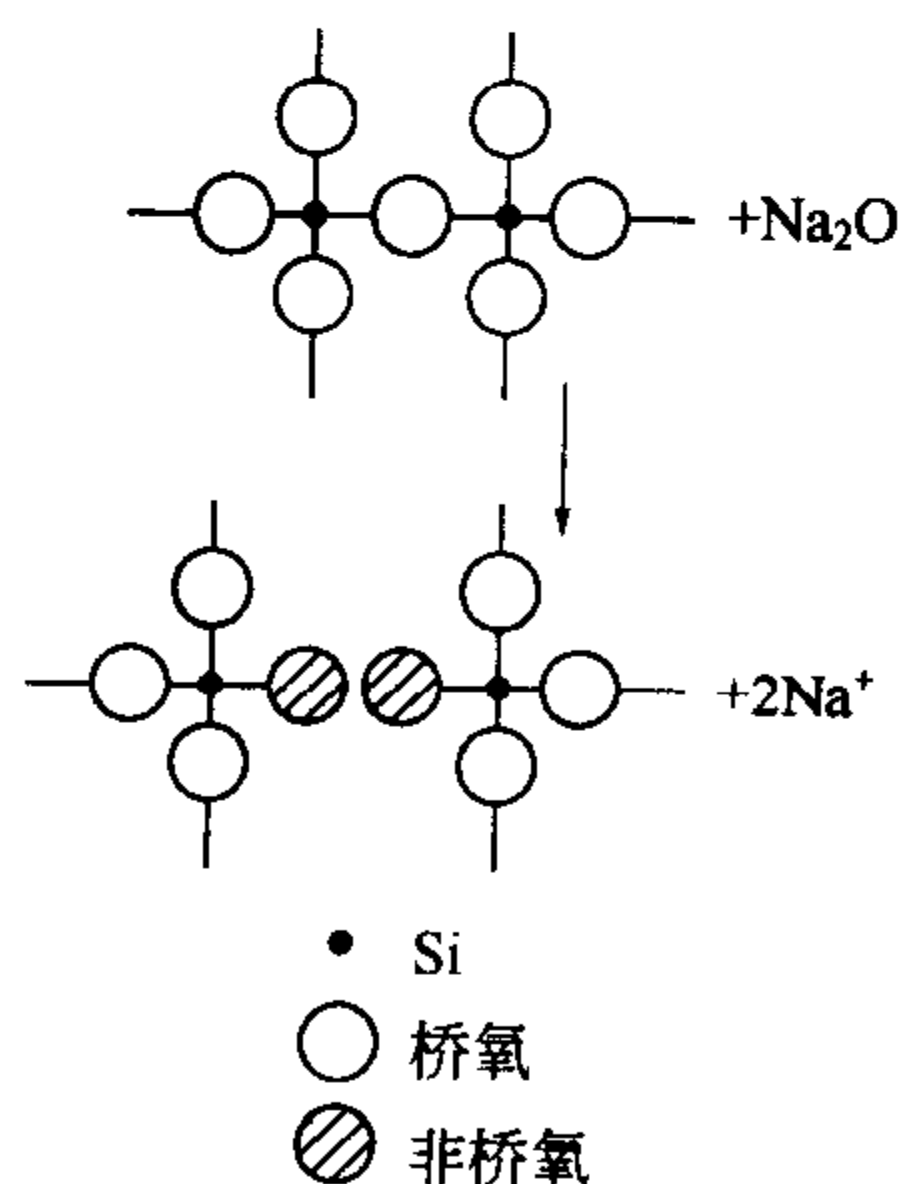


图 4-4 碱金属氧化物的加入对熔体中氧化硅聚合状态的影响

和碱土金属氧化物反应而发生结构变化。由于  $\text{R}-\text{O}$  离子键（ $\text{R}$  指碱金属或碱土金属离子）比  $\text{Si}-\text{O}$  键弱得多， $\text{Si}^{4+}$  能夺取  $\text{R}-\text{O}$  上的氧离子，使连接二个硅氧四面体中的氧（称为桥氧），变为非桥氧（图 4-4）。在纯  $\text{SiO}_2$  熔体中， $\text{O}/\text{Si}$  原子数比为  $2:1$ ， $[\text{SiO}_4]$  的所有氧都是桥氧。碱金属和碱土金属氧化物的加入，使  $\text{O}/\text{Si}$  比例（原子数比，下同）升高，如果  $\text{O}/\text{Si}$  比例上升至  $4:1$ ，则熔体中  $[\text{SiO}_4]$  全部成孤立状，所有的氧都变成非桥氧。 $\text{O}/\text{Si}$  比处于这两个数值之间时，熔体中的  $[\text{SiO}_4]$  部分氧为桥氧，部分为非桥氧。这种  $[\text{SiO}_4]$  连接的断裂导致熔融石英的分化，如图 4-5 所示。当所有晶态固体原料熔化，熔体达到平衡态时，熔体中形成了  $[\text{SiO}_4]$  四面体聚合程度不等的各种聚合物共存状态。熔体的平均聚合程度由  $\text{O}/\text{Si}$  比决定，即由加入的碱金属和碱土金属氧化物数量决定。 $\text{R}$  离子处于硅氧聚合体的间隙，

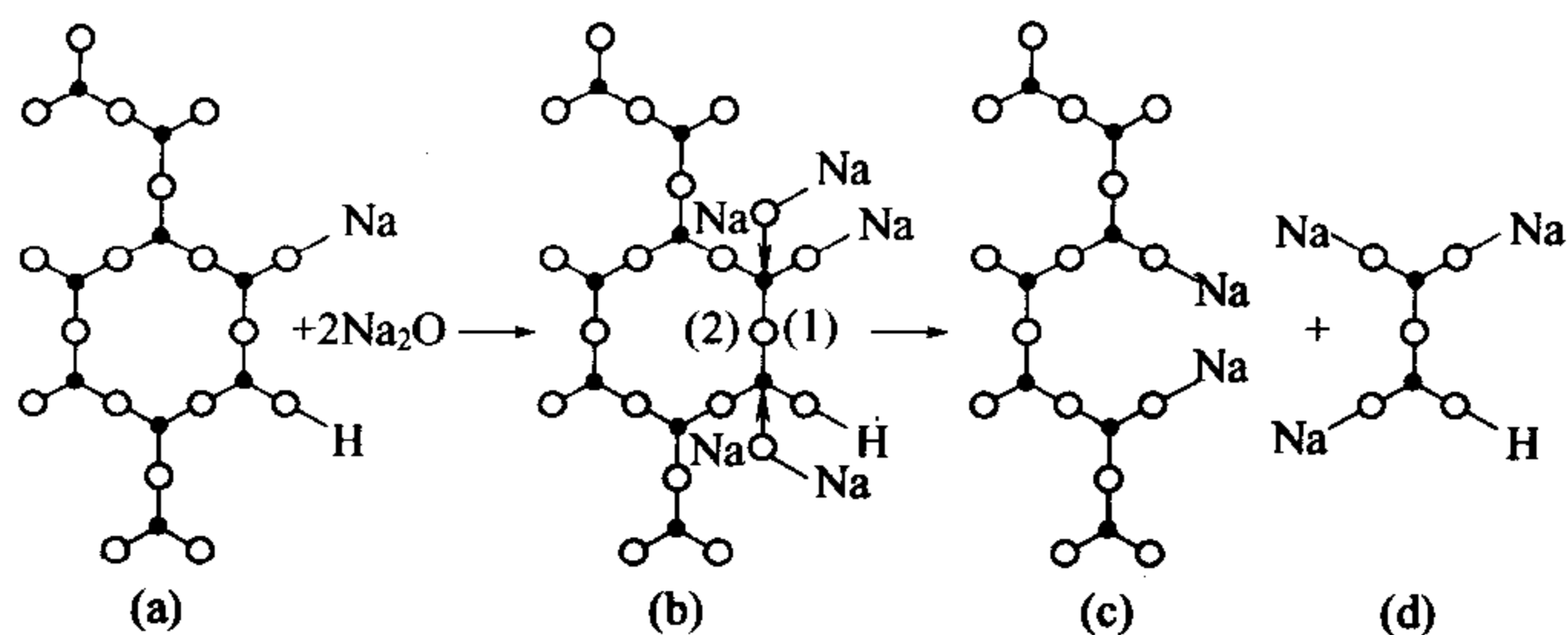


图 4-5 加入  $\text{Na}_2\text{O}$  至  $\text{SiO}_2$  熔体后，熔体聚合程度的变化

与非桥氧之间有较弱的作用力。碱金属和碱土金属氧化物的加入可以显著降低熔融温度，使熔体的聚合程度下降，黏度亦有所下降。表 4-1 列出了不同组分和 O/Si 比的二元  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  玻璃在  $1400^\circ\text{C}$  的黏度值。与一般液体相比，硅酸盐熔体的黏度仍然较大。当这样的硅酸盐熔体降温冷却，由于黏度的不断增大，质点难以重新排列成硅酸盐晶体，而更倾向于保持熔体的结构，最终凝固成非晶态固体——玻璃。在熔点温度以下不析晶仍保持高温的熔体结构，这一过程也被称为过冷，因此以熔融-冷却法定义玻璃也称为过冷体。当然如果熔体的冷却速度足够缓慢，即使熔体黏度很大，质点仍有可能重新排列成有序的晶体结构，所以即便是氧化物玻璃中最易形成玻璃的硅酸盐熔体，也必须将冷却速度控制在一定的范围内才可能获得非晶态结构。

表 4-1  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统玻璃在  $1400^\circ\text{C}$  的黏度

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

氧化物玻璃除了传统的熔融-冷却法形成外，还有化学气相沉积、液相反应等方法。如制造光通讯用石英玻璃纤维时，可以用气相沉积法，将  $\text{SiCl}_4$  和  $\text{GeCl}_4$  混合气体，通入石英玻璃管内，使它们在气态下氧化分解，形成非晶态的  $\text{SiO}_2 \cdot \text{GeO}_2$ 。用液相法形成玻璃需要的温度较低，例如用无机化合物水解得到胶凝化物质，在较低温度热处理获得玻璃态。如将硅酸钠溶解于水，加入硫酸之类强酸，就可析出二氧化硅组分，除去硫酸钠，可得到二氧化硅微粒的凝胶；或者用有机金属醇盐，如正硅酸乙酯的水解聚合得到凝胶，然后热处理也可获得氧化硅玻璃。

(2) 金属玻璃的形成 金属玻璃主要有贵金属、过渡金属和半金属合金形成的非晶态。就一般金属而言，合金比纯金属更容易形成玻璃体。用超速急冷可以形成非晶态纯金属和非晶态合金，一般合金熔液的冷却速度在  $10^6^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$  左右就可形成玻璃，而纯金属则需要冷却速度高达  $10^{10}^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$  才能形成玻璃。最新发展的合金金属玻璃，其溶液形成非晶态的冷却速度已接近  $0.1^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 。目前已经有专门的工艺可以制备金属玻璃片、丝、粉末，如用轧辊-冷却带法轧制金属玻璃带。金属玻璃也可以用真空蒸镀法，在高真空下用电阻、高频感应或电子束等方法加热基体金属，使从表面蒸发的金属原子附着到基材上形成薄膜。或者使用溅射、化学气相沉积和电镀等方法形成金属玻璃膜。

(3) 半导体玻璃的形成 半导体玻璃主要包括两大类：一类是各种以共价键结合的非晶



态半导体，如可以用作太阳能光电池的非晶态硅和光电复印机上用于硒鼓的非晶态硒；另一类重要的半导体玻璃是硫系化合物半导体，如 As-S 系、Ge-S 系元素组合制成的非晶态硫族化合物，硫系玻璃都是重要的红外光学材料。

应用最多的共价键半导体玻璃通常都形成非晶态薄膜。如上述非晶态硅膜和非晶态硒膜均采用不同的气相沉积方法形成，如真空蒸发沉积或等真空溅射等方法。

非晶态硫族玻璃除了可以用上述气相沉积形成外，还可以在真空或保护气氛下用熔融-冷却法形成。

4.2.2 非晶态固体形成的热力学条件

熔融体是物质在熔化温度以上的一种高能量状态，随着温度的下降，根据熔体释放能量的大小不同，可以有三种冷却过程：

- ① 结晶化 熔体中的质点进行有序排列，释放出结晶潜热，系统在凝固过程中始终处于热力学平衡的能量最低状态。
- ② 玻璃化 质点的重新排列不能达到有序化程度，固态结构仍具有熔体远程无序的结构特点，系统在凝固过程中，始终处于热力学介稳状态。
- ③ 分相 熔体在冷却过程中，不再保持结构的统计均匀性，质点的迁移使系统发生组分偏聚，从而形成互不混溶并且组成不同的两个玻璃相，分相使系统的能量有所下降，但仍处于热力学介稳态。

熔体在冷却过程中，根据系统的特点和热力学条件的变化，可以经历其中的一个过程，也可能有其中二、三个过程不同程度地同时发生。

从热力学观点分析，玻璃态物质总是有降低内能，向晶态转化的趋势。在一定条件下，通过析晶或分相放出能量，使系统处于低能量、更加稳定的状态。一般认为，如果一个系统的玻璃态和结晶态的内能差值不大时，析晶驱动力较小，能量上属于介稳的玻璃态就能在低温长时间稳定存在。表 4-2 列出了几种硅酸盐晶体和相应组成玻璃的生成热比较。表 4-2 中所列玻璃和晶体的内能差值都很小，但是它们的结晶能力确存在较大差别，因此仅凭热力学数据，难以判断形成玻璃的倾向。

表 4-2 几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成热

化学式	状 态	$-\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	化学式	状 态	$-\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4$	晶态	1309	$\text{SiO}_2$	$\beta$ -方石英	858
	玻璃态	1294		玻璃态	848
$\text{SiO}_2$	$\beta$ -石英	860	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	晶态	1528
	$\beta$ -鳞石英	854		玻璃态	1507

4.2.3 玻璃形成的动力学条件

高温熔体在降温过程中，可以发生不同的过程：可能在低于熔点的某一温度发生结晶过程，也可能过冷形成玻璃。可以认为，玻璃的形成过程本质上是一个防止结晶发生的过程，而它在很大程度上取决于降温速度。

不同的物质从高温熔化状态降温冷却，其形成非晶态的过程差别非常大。有的物质，如金属，很容易形成晶体，必须急速降温才能获得非晶态；还有一些物质，例如石英和各种硅酸盐玻璃，熔体在降温过程中黏度逐渐增大，最后固化形成玻璃，并不很容易析出晶体。近代研究证实，如果冷却速度足够快，几乎各类材料都有可能形成非晶态。因此需要从动力学角度研究不同元素组成的熔体，究竟以多快速度冷却，才能避免析晶而最终形成玻璃。玻璃

形成的动力学理论包括以下几个主要的研究成果。

(1) 塔曼的研究 塔曼 (Tamman) 认为, 物质的结晶过程可以归纳为两个速率, 晶核形成速率  $I_v$  和晶体生长速率  $u$ 。这两个速率都与降温过程的过冷度  $\Delta T$  有关 ( $\Delta T = T_m - T$ ,  $T_m$  为熔点)。如果成核速率和生长速率的极大值所在的温度范围很靠近 [图 4-6 (a)], 熔体易析晶, 而不易形成玻璃; 反之, 熔体不易析晶, 而易形成玻璃 [图 4-6 (b)]。在图 4-6 阴影部分以外温度区域, 系统或只有成核速率, 或只有晶体生长速率, 因此不可能形成大量的结晶。在图 4-6 的阴影部分温度范围内, 系统具有一定的晶核产生速率和晶体生长速率, 容易析出晶体, 被认为是最危险的析晶温度区域。阴影部分的温度范围越大, 说明在较宽的温度范围内, 系统都倾向于析出晶体, 在这一温度范围必须有较快的降温速度才有可能形成玻璃, 所以这一系统的成玻璃性较差。

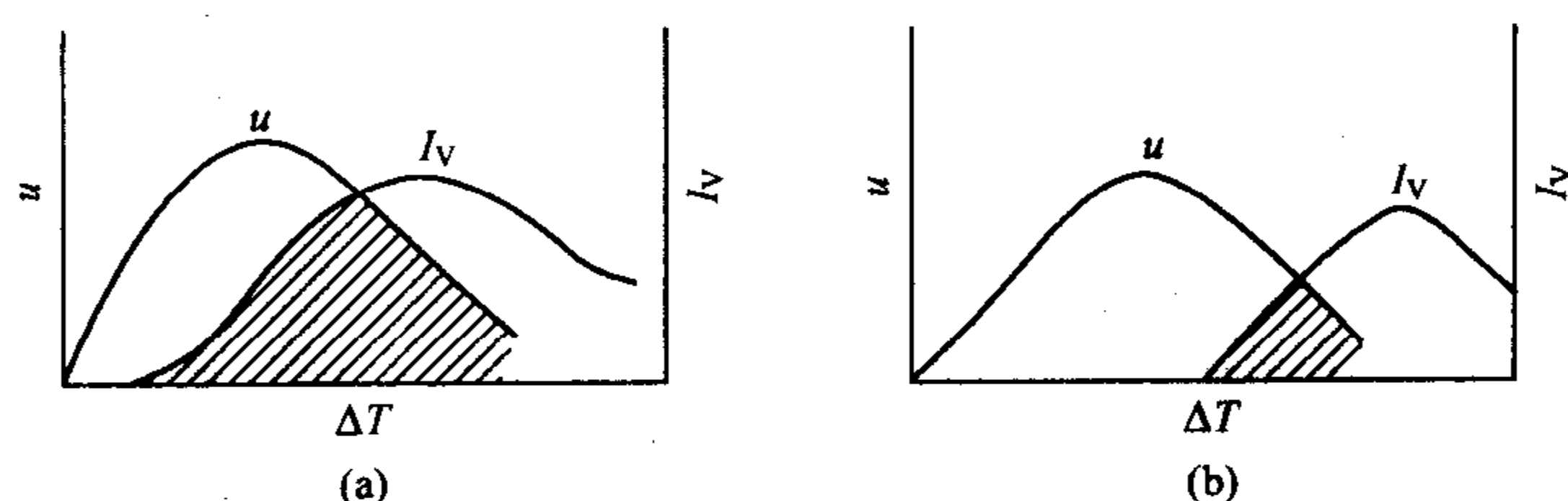


图 4-6 成核、生长速率

为什么系统的最大析晶倾向会出现在某一温度范围内? 温度下降过程中, 熔体的析晶过程本质上存在两个相互竞争的因素: 一方面, 温度低于熔点温度时, 晶体与液体之间的自由能差值随温度下降而增大, 结晶趋势随温度降低而增加; 另一方面, 熔体的黏度却随温度下降而不断增大, 质点重排的难度增加, 从而降低了结晶趋势。这两种因素的综合影响体现在图 4-6 阴影部的析晶最危险温度区域。因此决定熔体是否最终形成玻璃的冷却速率实际与过冷度、熔体黏度、晶核形成速率、晶体生长速率均有关。

(2)  $T_g/T_m$  参数 熔体从熔点温度冷却至玻璃转变温度  $T_g$  时, 熔体系统凝固, 非晶态结构才趋于稳定。因此为了防止在冷却过程中出现析晶现象, 一般希望  $T_m$  和  $T_g$  温度比较接近。以  $T_g/T_m$  参数表征,  $T_g/T_m$  参数越大, 系统越容易形成玻璃。图 4-7 表示部分无机物的  $T_g$  和  $T_m$  的关系。图中,  $T_g/T_m = 2/3$  时, 形成玻璃态需要的冷却速率相当于  $10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 。图中易于形成玻璃的物质位于曲线的上方, 而较难形成玻璃的物质位于曲线的下方。当  $T_g/T_m = 0.5$  时, 形成玻璃的冷却速率约为  $10^3 \sim 10^5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) 乌尔曼的研究 从实际应用的观点出发, 乌尔曼 (Uhlmann) 认为判断一种物质能否形成玻璃, 就是确定熔体必须以多快的速度冷却, 才能使其中的结晶量控制在某一可以检测的晶体最小体积以下。按照仪器可以检测到的晶体浓度, 当玻璃中混乱分布的微小晶粒的体积分数 (体积分数  $V^\beta/V = \text{晶体体积}/\text{玻璃总体积}$ ) 为  $10^{-6}$  时, 所对应的冷却速度应视为玻璃形成的最低冷却速率或称临界冷却速率。根据相变动力学理论, 通过式 (4-1) 可以估计防止析晶所必须达到的冷却速率

$$V^\beta/V = (\pi/3) I_v u^3 t^4 \quad (4-1)$$

式中,  $V^\beta$  为析出晶体体积;  $V$  为熔体体积;  $I_v$  为晶核形成速率 (单位时间、单位体积内形成的晶核数);  $u$  为晶体生长速率 (单位时间单位固液界面上的晶体扩展体积);  $t$  为时间。

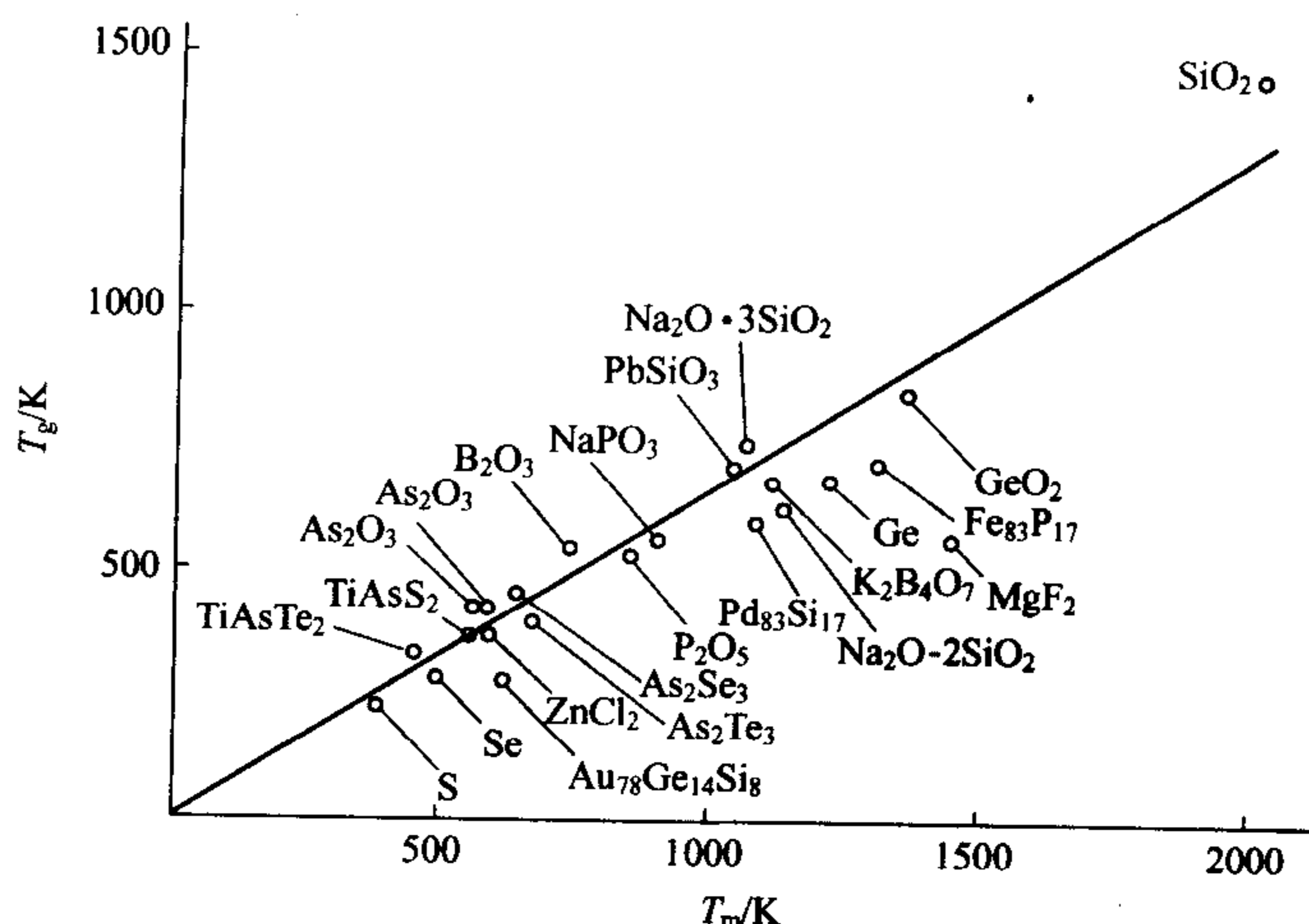


图 4-7 一些化合物的熔点温度  $T_m$  和转变温度  $T_g$  的关系

如果只考虑没有任何外加影响因素的均匀成核状态，在晶体体积分数趋近  $10^{-6}$  时所必须达到的冷却速度，可以通过方程式 (4-1) 计算得到的 3T (transformation-temperature-time) 曲线估算。图 4-8 中 3T 曲线的推定过程如下：①首先设定熔体中的允许晶体体积分数为  $10^{-6}$ ；②计算一系列与图中各过冷度对应温度的晶核形成速率  $I_v$  和晶体生长速率  $u$  (见相变动力学部分)；③把计算得到的  $I_v$  和  $u$  代入方程式 (4-1) 求出晶体体积分数为  $10^{-6}$  时对应的时间  $t$ ；④以过冷度为纵坐标和晶体体积分数为  $10^{-6}$  所需时间  $t$  为横坐标作图，图中曲线的每一点代表该过冷度下系统析出体积分数为  $10^{-6}$  所需时间  $t$ 。

图 4-8 中所有曲线随过冷度的增加 (温度降低) 都有一个极值，为最短析晶时间。这是因为过冷度增加，结晶驱动力加大，晶核形成速率增加，而同时原子的迁移速度降低，晶体生长速率下降。两个因素的共同作用，使曲线出现一个最快结晶速率，在曲线上形成一个突出点。在曲线凸面以内的区域，熔体在对应过冷度的冷却速度下将形成晶体；而曲线凸面以外区域则是形成玻璃区域。曲线上各点的斜率即为各个温度对应的临界冷却速率。曲线上的顶点为整个冷却过程所需要的最大冷却速率，可粗略估计为

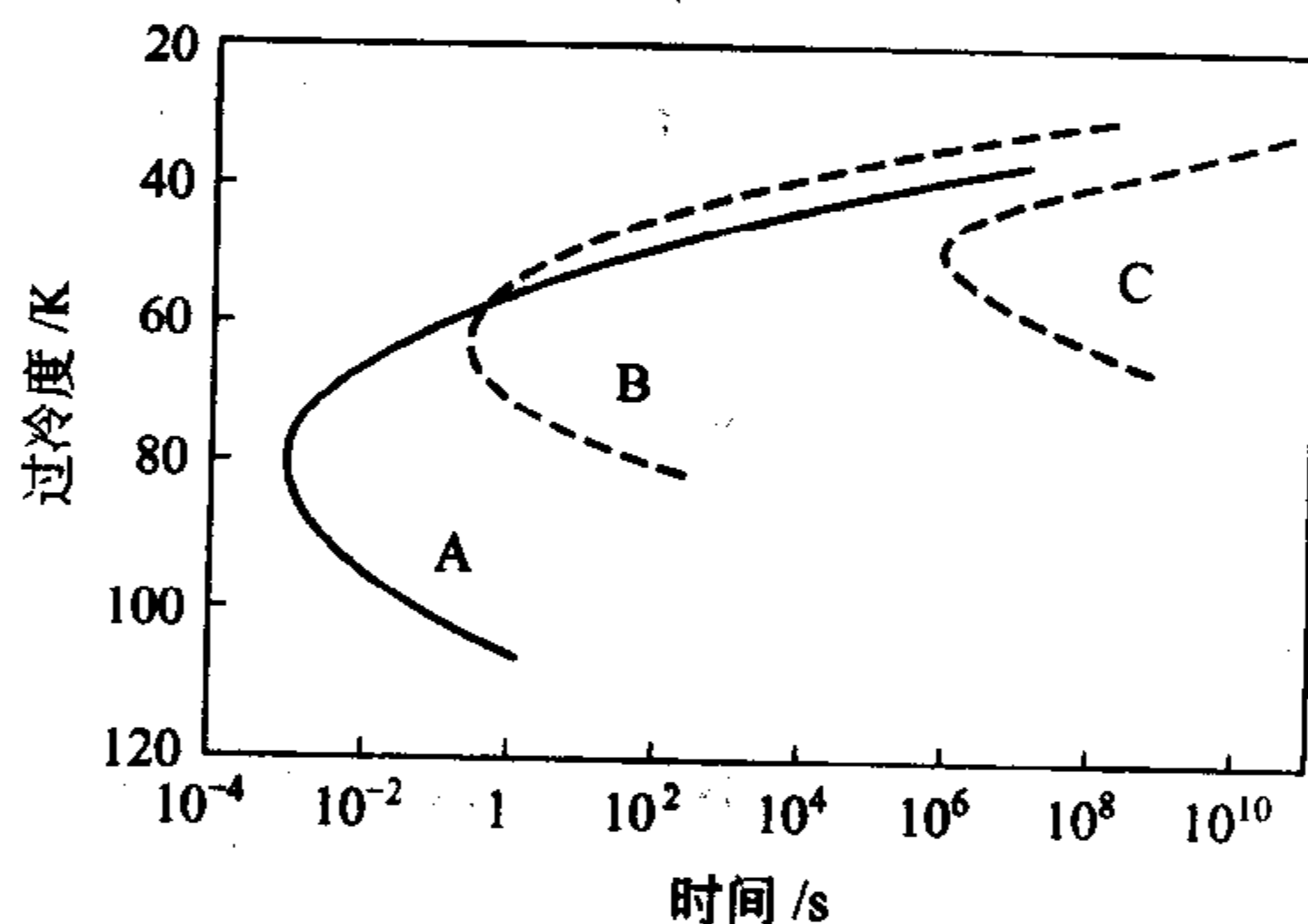


图 4-8 析晶体积分数为  $10^{-6}$  时不同熔点物质的 3T 曲线

A— $T_m=356.6\text{K}$ ; B— $T_m=316.6\text{K}$ ;  
C— $T_m=276.6\text{K}$

$$(dT/dt)_m \approx \Delta T_n / \tau_n \quad (4-2)$$

式中，过冷度  $\Delta T_n = T_m - T_n$ ； $T_n$  和  $\tau_n$  分别为 3T 曲线顶部之点的温度和时间。

对于不同的系统，达到同样的晶体体积分数，曲线的位置不同，最大冷却速率也不同。因此可以用 3T 曲线的最大冷却速率比较不同物质形成玻璃的能力，最大冷却速率越大，则形成玻璃越困难，熔体倾向于容易析晶。图 4-8 中三个系统 A、B 和 C，系统 C 达到  $10^{-6}$  晶体体积分数所需时间最长，对应的最大冷却速率最低，因此相对容易形成玻璃。

#### 4.2.4 玻璃形成的结晶化学条件

就一定物质的熔体在冷却过程中能否形成玻璃而言，许多物质的性质并非是确定的，而

要视熔体的冷却速率如何而定。现代玻璃形成工艺的发展,使形成玻璃物质的范围大大拓展,几乎涵盖了元素周期表上的大部分元素。对于一个熔体系统的冷却过程是否最终能形成玻璃,如果要设定衡量标准,则可以按是否能使系统的黏度增加来衡量。符合这一标准的化合物,即使能使黏度大幅增加的则为易于形成玻璃,这样的化合物有以下特征。

(1) 键强 有些理论把氧化物的键强作为判断能否形成玻璃的标准,其中主要是孙光汉提出的单键强度。

$MO_x$  的单键强度 = 化合物解离能 / M 离子的配位数

键强理论认为熔体析晶须破坏熔体原有的化学键,质点需重新调整位置后,建立新键。如果化学键较强,则不易被破坏,质点难于重新排列析出晶体,容易形成玻璃;反之,化学键较弱,则容易断裂,质点易于重排析晶,形成玻璃困难。根据单键强度的大小,可以将氧化物分成三类:

① 单键强度  $> 335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的氧化物能单独形成玻璃,称为玻璃网络形成体,其中的阳离子称为网络形成离子;

② 单键强度  $< 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的氧化物不能单独形成玻璃,但能调整玻璃性质,称为网络调整体,其中的阳离子称为网络调整离子;

③ 单键强度介于  $250 \sim 335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的氧化物,其作用也介于网络形成体和网络调整体之间,其中的阳离子称为中间离子。

表 4-3 列出了各种氧化物的单键强度。应用键强判断氧化物能否形成玻璃基本能符合实际观察到的试验结果,但还是有一些例外不能予以解释。此外,氧离子配位数的确定不一定符合实际的配位状态(如 Zn、Cd、Pb 的配位数为 2),因此利用单键强度衡量玻璃形成能力,有时不很精确。

(2) 键型 化学键的特性是决定物质结构的主要因素,也是影响非晶态结构能否形成的主要因素,一般而言,具有极性共价键和半金属共价键的元素才能形成玻璃。

离子键的基本特点是正负离子间以静电库仑力结合,这种结合力没有方向性,而作用范围大,离子间距和相对几何位置容易改变,离子键化合物晶体正负离子的配位数较高(6、8)。离子键化合物(如 NaCl、CaF<sub>2</sub> 等)熔融时,以正、负离子形式单独存在,熔体在熔点附近的黏度很低。因此熔体在冷却过程中,离子容易排列成为有规则的晶体。离子键化合物熔体的析晶活化能较低,离子键化合物的析晶倾向都很大。

金属键物质以准自由电子连接金属正离子实形成金属键,金属键无方向性和饱和性,金属晶体的最高配位数为 12。金属键晶体在熔融时失去较弱的电子连接,导致金属原子很容易重新排列组合,因此难以形成玻璃。

共价键的特点在于有方向性和饱和性、键长和键角不易改变,此外共价键力的作用范围较小。但是纯粹的共价键化合物和单质,大部分为分子结构。共价分子内部原子的配位数较低,但分子之间以分子间力相连,分子间力无方向性,以至组成晶格的概率很大,所以共价键化合物一般也不易形成玻璃。

可以看出如果是纯的离子键、金属键和共价键化合物,都不容易形成玻璃。

深入研究表明:当存在离子键向共价键过渡的混合键——极性共价键时,主要有 sp 电子形成杂化轨道,构成  $\sigma$  和  $\pi$  键。这种混合键,既具有离子键无方向性而易改变键角的特点,可以形成无对称的变形趋势;又具有共价键的方向性和饱和性,即不易改变键长和键角,倾向于形成低配位数(3、4)的结构。混合键中的离子键特征有利于形成玻璃的远程无

表 4-3 氧化物的单键能

元 素	原子价	每个 $\text{MO}_x$ 的分解能 $E_d/\text{kJ}$	配位数	M—O 单键能/ $\text{kJ}$	类 型
B	3	1490	3	498	网络形成体
	3		4	373	
Si	4	1775	4	444	
Ge	4	1805	4	452	
P	5	1850	4	465~369	
V	5	1880	4	469~377	
As	5	1461	4	364~293	
Sb	5	1420	4	356~360	
Zr	4	2030	6	339	
Zn	2	603	2	302	中间体
Pb	2	607	2	306	
Al	3	1505	6	250	
Be	2	1047	4	264	
Zr	4	2031	8	255	
Cd	2	498	2	251	
Na	1	502	6	84	网络调整体
K	1	482	9	54	
Ca	2	1076	8	134	
Mg	2	930	6	155	
Ba	2	1089	8	136	
Zn	2	603	4	151	
Pb	2	607	4	151	
Li	1	603	4	151	
Sc	3	1516	6	253	
La	3	1696	7	242	
Y	3	1670	8	209	
Sn	4	1164	6	193	
Ga	3	1122	6	188	
Rb	1	482	10	48	
Cs	1	477	12	40	

序，共价键特征有利于形成玻璃的近程有序。因此极性共价键是易于形成玻璃的理想键型。

同样，当存在金属键向共价键的过渡键——金属共价键时，在金属中加入的半径小电价高的半金属离子（ $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{P}^{5+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 等）或加入场强大的过渡金属元素，它们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，形成金属元素和半金属或过渡金属元素的原子团。这种原子团类似于  $[\text{SiO}_4]$  四面体，也可以形成金属玻璃的近程有序；而金属键的无方向性和无饱和性，则在原子团之间连接形成无对称的变形趋势，有利于玻璃的远程无序结构。除此以外，硫系化合物玻璃系统（如 Ge-As-X 系统， $\text{X}=\text{S}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ ）尽管被称为共价键半导体玻璃，其键型也具有金属共价混合键性质，当其中共价键的金属化程度过于强烈，即原子团的排列非常容易时，玻璃的生成能力降低。

综上所述，形成玻璃物质必须具有极性共价键或金属共价键，它们的特征是：一般正负离子的电负性差值  $\Delta X$  约在 1.5~2.5 之间；其中的正离子有较强的极化力；单键强度  $> 335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的化合物，在能量上有利于形成低配位数的原子团结构如  $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$  或  $[\text{Se-Se-Se}]$ 、 $[\text{S-As-S}]$ ，这些原子团连接成链状、层状和架状，熔融时黏度很大，冷却时分子团聚集成无规则网络，倾向于形成非晶态结构。



### 4.3 玻璃的结构

在玻璃形成的结晶化学条件描述中指出，玻璃作为非晶态在结构上的最大特点是近程有序、远程无序。近年来对各种非晶态结构的研究取得了很大进展，在传统的无机非金属氧化物玻璃结构的研究基础上，对金属玻璃、半导体玻璃结构的研究拓展了对非晶态结构的认识，建立了各种非晶态结构的模型。在各种有关玻璃的模型中，传统硅酸盐玻璃的无规网络结构模型、晶子结构模型最具代表性，而对金属玻璃的研究中建立了新的无规密堆模型和拓扑模型等。以下对各种玻璃结构模型作简要的介绍。

#### 4.3.1 无规则网络学说

玻璃的无规则网络学说在 1932 年由查哈里阿森 (Zachariasen) 提出。按照这一学说的描述，原子在玻璃和晶体中的作用都是形成连续的、三维空间的网络结构，它们的结构单元相同，都是四面体或三角体。例如每个硅原子周围有四个氧原子组成硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$ ，各四面体之间通过顶角连接成三维空间的网络。但是玻璃的网络不同于晶体的网络，晶体中原子构成的网络结构具有周期重复性，而前者是不规则的、非周期性的，因而内能大于晶体。

查哈里阿森还提出能够形成玻璃的氧化物  $\text{A}_m\text{O}_n$  应具有以下条件：

- ① 氧离子最多同两个 A 离子相结合；
- ② 围绕 A 离子的氧离子数目不应过多，一般为 3 或 4；
- ③ 网络中，这些氧多面体以顶角相连，不能以多面体的边和面相连接；
- ④ 每个多面体中，至少三个氧离子与相邻的多面体相连形成三维空间发展的无规则连续网络。

根据上述条件， $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$  等能形成玻璃。由它们组成的多面体称为网络的结构单元，而  $\text{R}_2\text{O}$  和  $\text{RO}$  不能满足上述条件，只能作为网络调整体，处在网络之外，填充在网络的空隙中，如图 4-9 所示。

瓦伦 (B. E. Warren) 在玻璃的 X 射线衍射光谱领域的研究成果，使查哈里阿森的理论获得了有力的实验证明。图 4-10 是方石英、石英玻璃和硅胶的 X 射线衍射图谱。石英玻璃与方石英的特征谱线重合，被认为石英玻璃可能含有微小尺度的方石英结构单元；硅胶的 X 衍射曲线具有明显的小角散射，而玻璃不存在这种小角散射。硅胶的小角度散射是由于大小约 1~10nm 的不连续微粒间存在空隙，而玻璃缺乏这种小角度散射，说明玻璃内的质点是连续的。

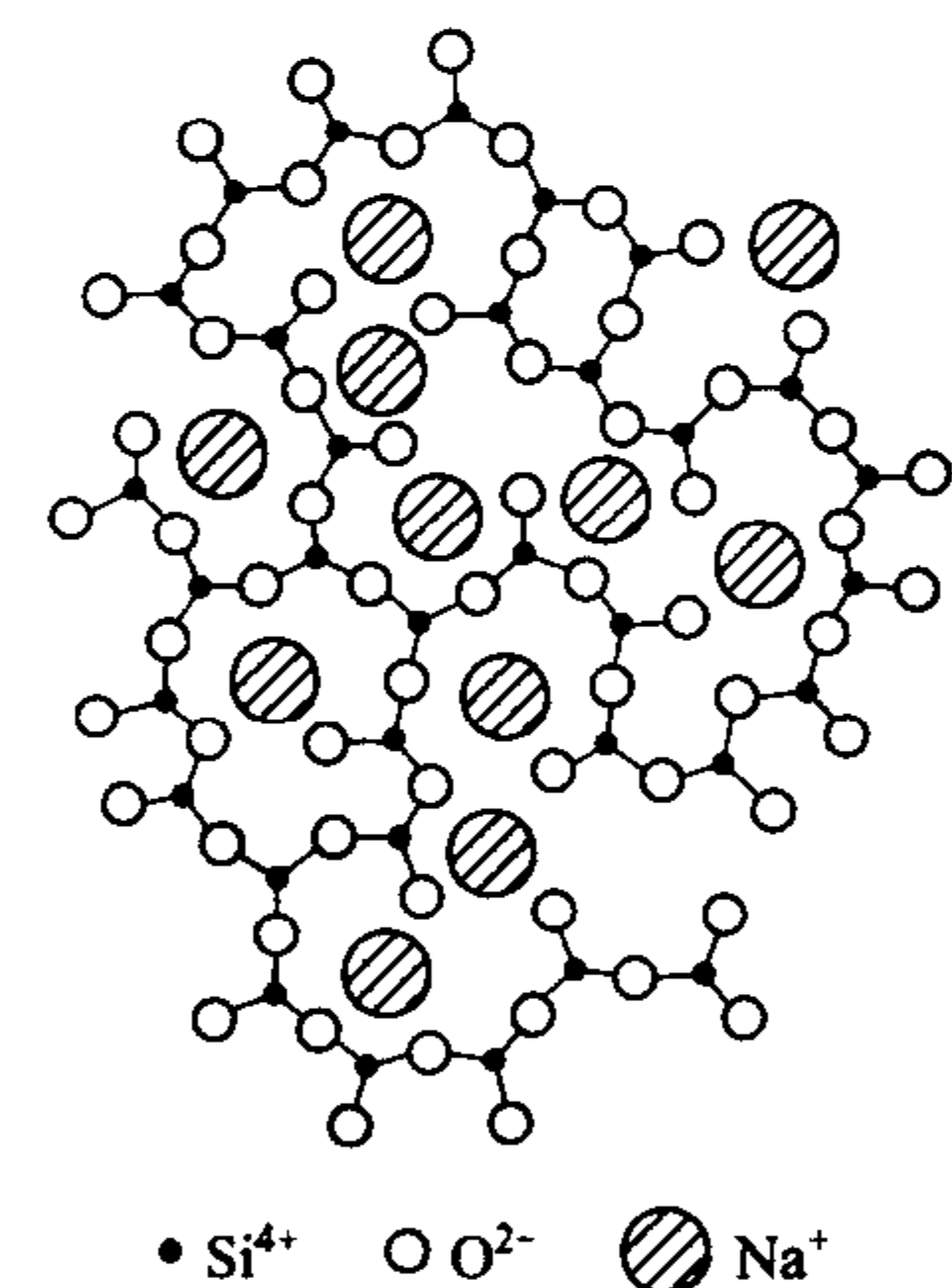


图 4-9 钠硅玻璃  
结构示意图

瓦伦还将实验获得的玻璃 X 射线衍射强度曲线，在傅里叶积分公式的基础上换算成围绕某一原子的径向分布曲线。利用该物质的晶体结构数据，可以得到近距离内电子分布。图 4-11 为  $\text{SiO}_2$  石英玻璃径向电子分布曲线。图中第一个极大值表示 Si—O 距离为 0.162nm，接近于硅酸盐晶体的 0.160nm。按第一极大值下面的面积计算的配位数为 4.3，接近于硅原子配位数 4。这一结论说明石英玻璃的结构基元为四面体的假设是正确的。利用傅里叶法瓦伦还做了其他系统玻璃的结构，发现随着原子径向距离的增加，分布曲线中极大值逐渐模糊，因此推测玻璃结构的有序部分在 1.0~1.2nm 的尺度。衍射法得到的是原子基团的信

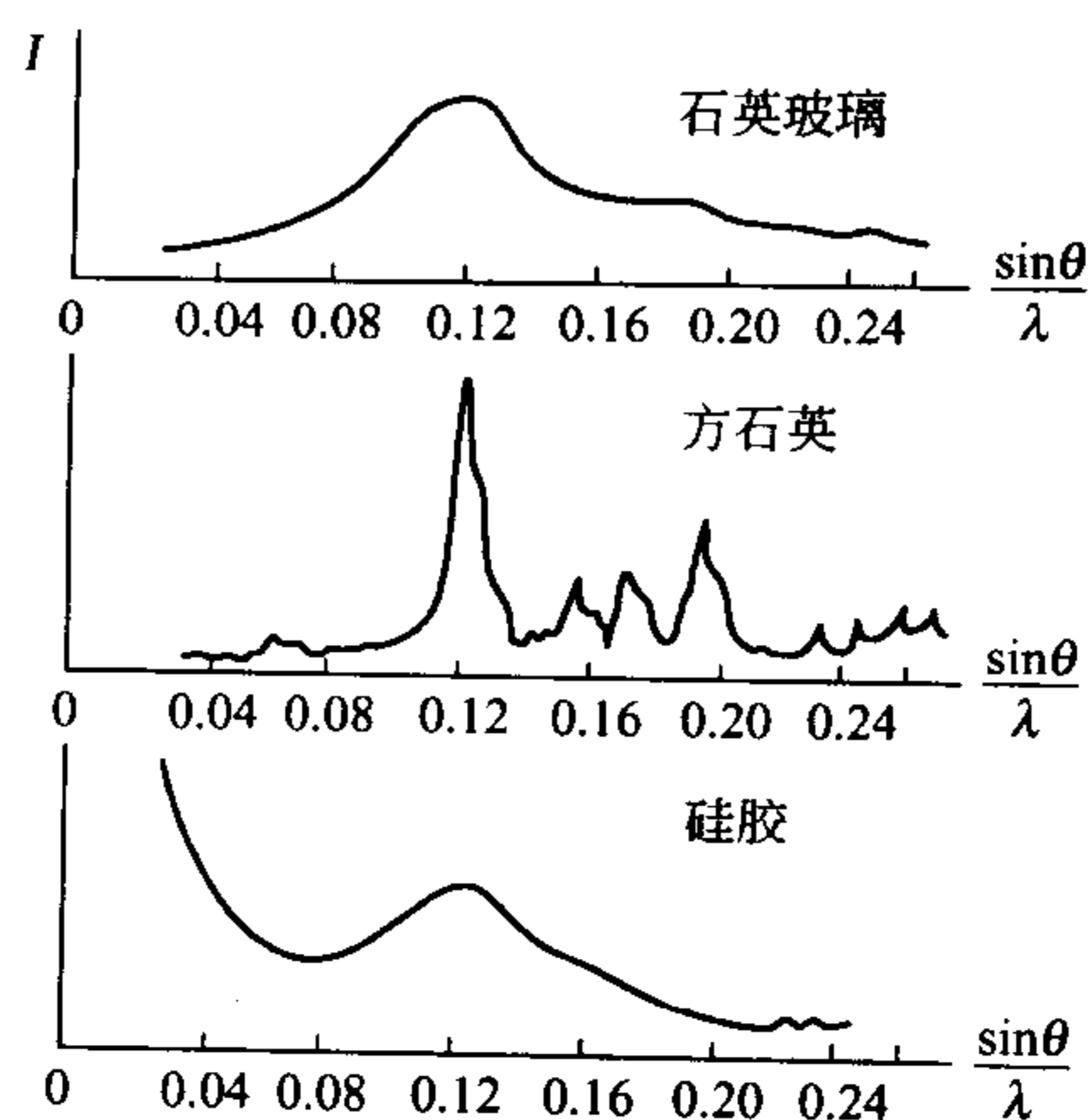


图 4-10 石英玻璃、方石英晶体和硅胶的 X 射线衍射图

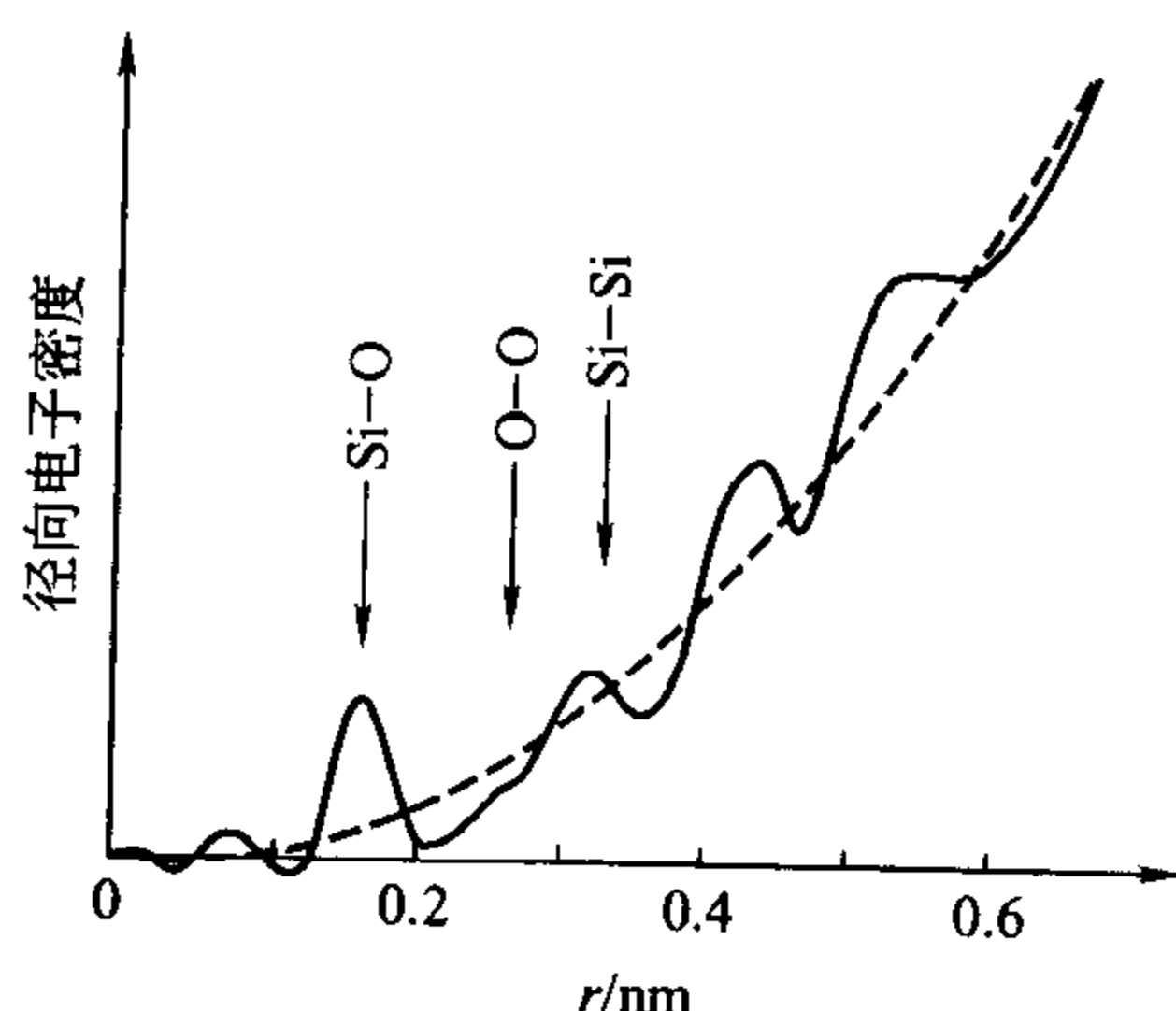


图 4-11 石英玻璃的径向电子分布曲线

息，这些信息主要与原子的能态有关，而原子能态直接受到它直接相邻原子的影响，因此这个方法可以反应玻璃近程有序的情况。

无规则网络学说强调玻璃中离子、多面体排列的统计均匀性、连续性和无序性。这一结构特点能够反映和解释玻璃的各向同性、组成改变引起玻璃性质变化的连续性，长期以来是玻璃结构理论的主要学派。

#### 4.3.2 晶子学说

A. A. 列别捷夫于 1921 年建立了氧化物玻璃的晶子学说。晶子学说从一开始就与网络学说是两个对立的极端。晶子学说认为玻璃中存在微晶的堆积，硅酸盐玻璃中存在  $\text{SiO}_2$  微晶和不同的硅酸盐微晶。复杂成分的玻璃中，微晶或者是固定化合物，或者是固溶体，总之应与相应玻璃系统的平衡相有关。这些微晶具有强烈变形的结构，仅仅在一定程度上显示正常晶格的结构。为了便于将这种微晶和完全规则的晶格相区别，因而称之为“晶子”。同时，“晶子”分散在玻璃的非晶态介质中，从“晶子”到非晶态部分的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界限，如图 4-12 所示。

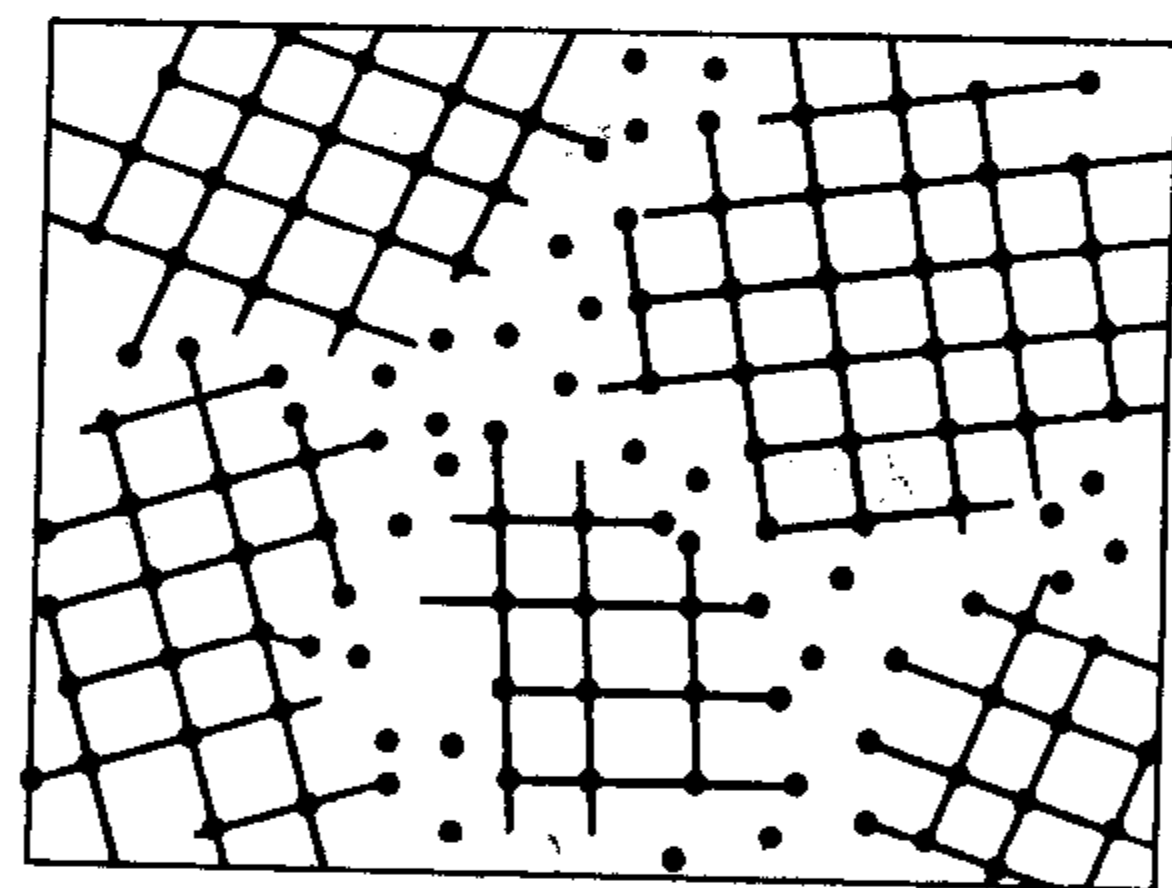


图 4-12 玻璃的“晶子”结构

晶子学说也得到了 X 射线结构分析结果的支持，如二元钠硅玻璃的散射强度峰随组成变化而出现不同的峰强，它们分别对应石英相和偏硅酸钠相。石英玻璃在加热过程中，折射率在相变温度出现的突变，也支持玻璃中微晶的存在。此外，玻璃和微小晶粒晶体的红外反射和吸收光谱有很大的相似，说明玻璃中有局部的不均匀区。

晶子学说着重揭示了玻璃结构中的微不均匀性，但是学说本身尚存在一些重要的缺陷，如玻璃中有序区的大小、晶格变形的程度、晶子的含量、晶子的化学组成等都未能加以确定。但是长期以来晶子学说对玻璃结构的认识和玻璃结构理论的发展具有重要的贡献。

#### 4.3.3 无规密堆积模型

无规密堆积模型主要建立在金属玻璃结构研究的基础上。无规密堆积模型把原子看成是不可压缩的硬球，这些硬球不规则地堆积起来，使其总体密度达到最大可能值。该模型把金属的非晶态看作是一些均匀连续的、致密填充的、混乱无规的原子硬球的集合。其中均匀连续性是

指不存在微晶与周围原子形成的晶界；致密填充是指硬球堆积中，没有足以容纳另一球的空洞；而混乱无规则是指在相隔 5 个或更多球的直径距离内，球的位置之间仅有很弱的相关性。

贝尔纳在研究非晶态金属的结构时发现，硬球不规则密堆积中不存在周期性重复的晶态有序区，并认为无规密堆积结构中仅有五种不同的多面体组成，如图 4-13 所示。图 4-13 (a) 和 (b) 所示的四面体和正八面体也存在于最紧密堆积的晶体结构中，而图 4-13 (c)、(d)、(e) 所示的三种多面体则是非晶态固体所特有的结构单元。

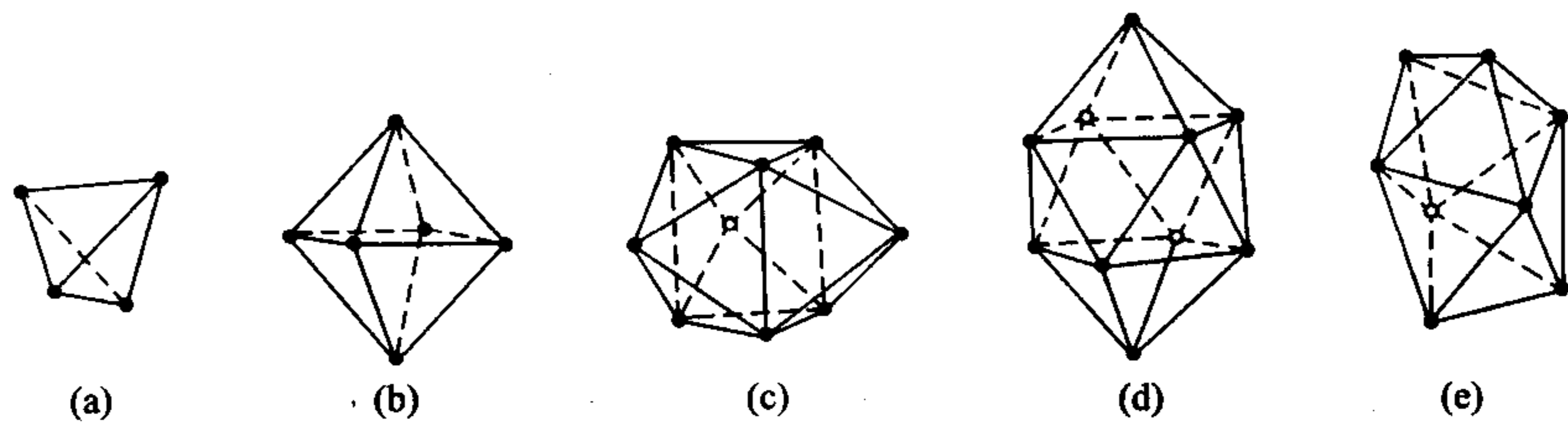


图 4-13 贝尔纳多面体的五种典型构造  
(a) 四面体；(b) 八面体；(c) 具有三个半八面体的三角棱柱；  
(d) 具有两个半八面体的阿基米德反棱柱；(e) 四角十二面体

硬球无规密堆积结构的堆积系数是 0.637，这意味着用同样尺度的球堆积，无规密堆积的密度大约是晶体最紧密堆积的 86%。由硬球无规密堆模型的计算结果与过渡金属-半金属合金模型的实验分布函数相比较，发现它们的填充密度相符合。无规密堆积模型是目前理解金属玻璃结构的比较令人满意的模型。

近年来在金属玻璃研究中，又发展了软球模型。在软球模型中，密堆积的球可以因为极化等原因变为椭球形，显然这一模型更接近金属玻璃中存在的金属共价键的本质。无规密堆积模型在金属玻璃的研究中正处于逐步发展和完善的过程中。

4.3.4 拓扑无序模型

这一模型强调非晶态结构中原子排列的混乱和无序。所谓拓扑无序是指模型中原子的相对位置是随机、无序地排列。无论是原子相互间的距离还是各原子间的夹角都没有明显的规律性。由于非晶态固体有接近晶态固体的密度，并且实验也发现在非晶态固体中有近程有序，因此非晶态固体中的混乱和无序不是绝对的。但是，该模型着重强调无序，把近程有序看作是无规则拓扑结构的附带结果。非晶态结构的拓扑无序模型如图 4-14 所示。该模型可用于模拟非晶态合金（金属玻璃）的硬球无规密堆积和共价键结合的非晶态固体的连续无规网络模型。

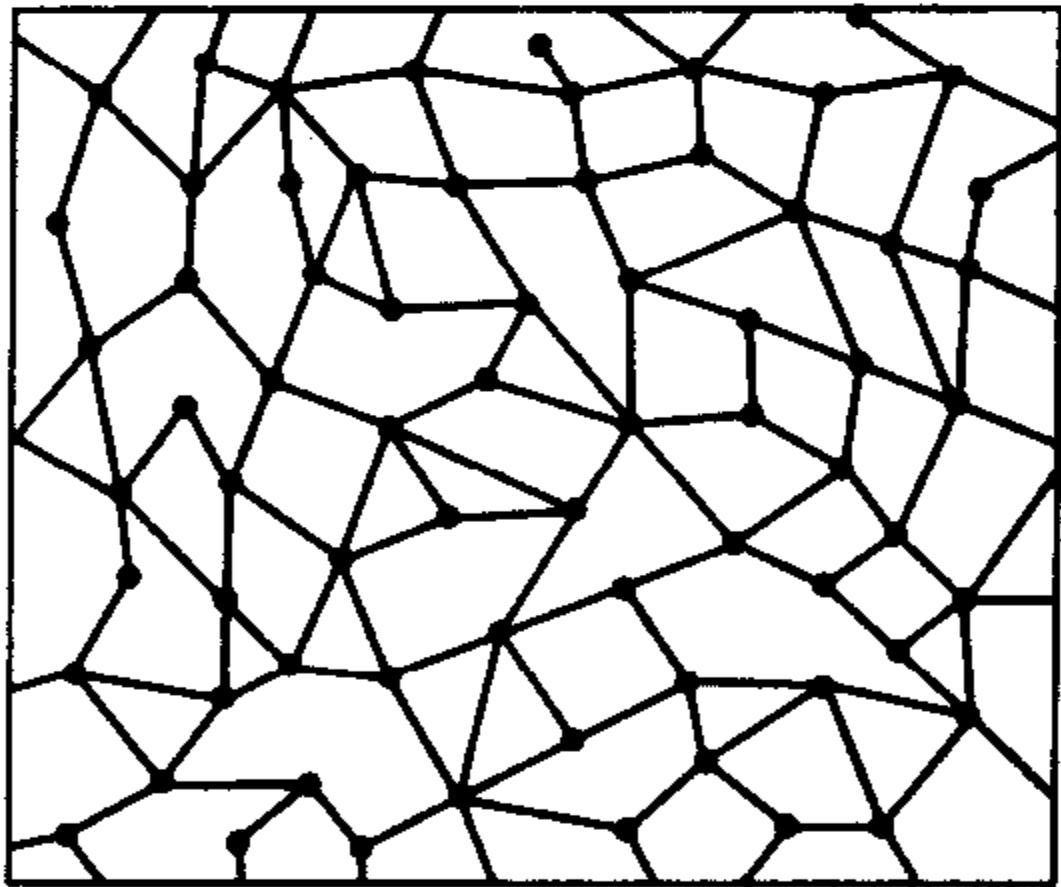


图 4-14 拓扑无序模型示意图

无规则网络学说和晶子学说都是从早年对氧化物玻璃结构的研究而发展起来的，至今还用于对各种玻璃结构的解释。而无规密堆积模型和拓扑无序模型则建立在对金属玻璃和共价键半导体玻璃结构的研究基础上，因此均处于不断的认识和研究过程中。

4.4 玻璃的类型

玻璃被大量用于现代生活、生产、医学、军事等各个领域。大规模的建筑玻璃、光学玻璃、激光玻璃、光通讯玻璃、生物玻璃以及用于增强的玻璃纤维、各种特殊性能的微晶玻



璃……，各种用途的玻璃不胜枚举。本节介绍的玻璃包括应用最为广泛的氧化物玻璃系统，也包括具有特殊物理性质的非氧化物玻璃。着重介绍最基本最常见的硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃，以及非氧化物玻璃中的氟化物玻璃、硫系玻璃和金属玻璃。

4.4.1 硅酸盐玻璃

硅酸盐玻璃中  $\text{SiO}_2$  是主体氧化物，它的结构状态对硅酸盐玻璃的性质有决定性的影响。纯氧化硅的石英玻璃是由硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  中四个氧以顶角相连而成的三维架状网络。石英玻璃中的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角分布在  $120^\circ\sim 180^\circ$  的范围内，平均为  $144^\circ$ ，玻璃中的  $\text{Si}-\text{O}$  和  $\text{O}-\text{O}$  距离与石英晶体几乎一致，如图 4-15 所示。石英玻璃中键角的变化，使硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  排列成无规则网络结构，而不像石英晶体中的四面体有确定的对称性。

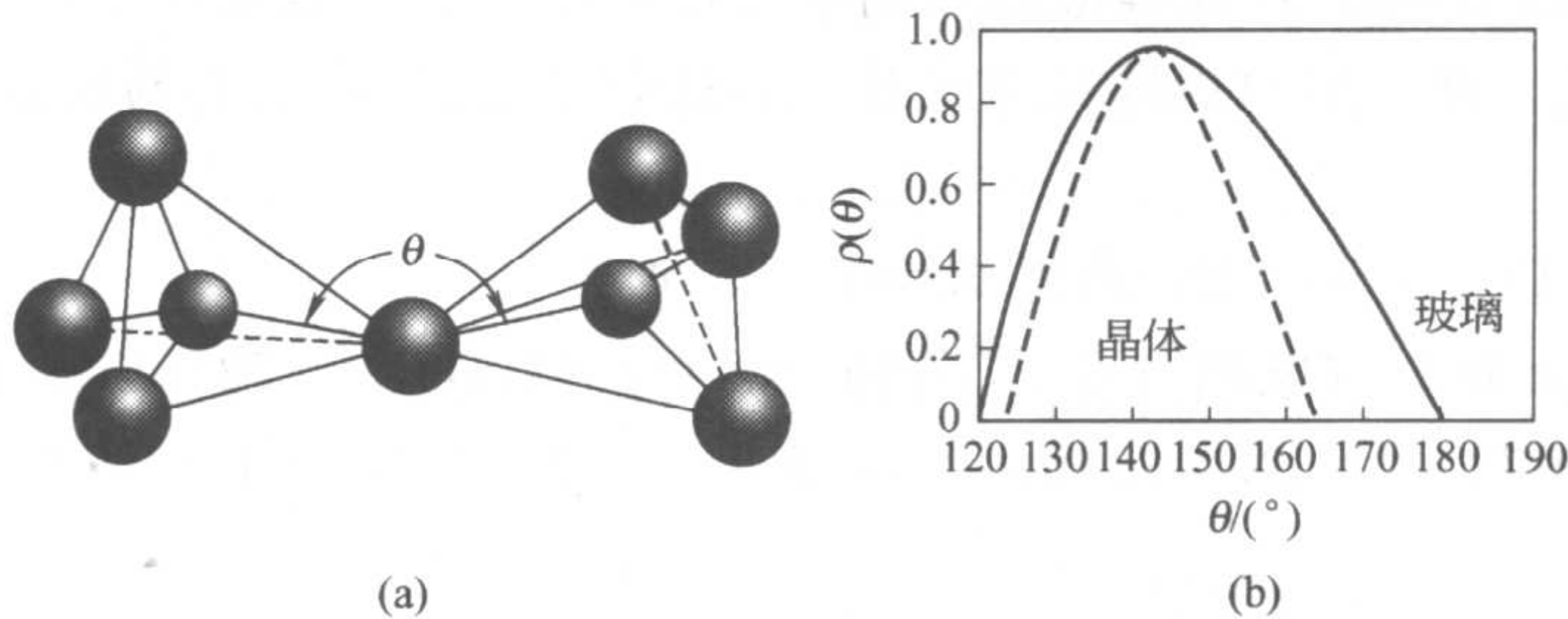


图 4-15 硅氧四面体中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角  $\theta$ ，大球为氧，小球为硅 (a)；  
石英玻璃和方石英晶体里  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角  $\theta$  分布曲线 (b)  
[ $\rho(\theta)$  为  $\theta$  的出现概率]

当碱金属氧化物  $\text{R}_2\text{O}$ 、碱土金属氧化物  $\text{RO}$  加入到纯  $\text{SiO}_2$  的石英玻璃中，形成二元、三元甚至多元硅酸盐玻璃时， $\text{O}/\text{Si}$  比增加，结构中的非桥氧量上升，石英玻璃的三维架状结构被破坏，玻璃的性质发生很大变化，如熔体的黏度下降、析晶倾向增大、玻璃化学稳定性下降、热膨胀系数上升等。表 4-4 列出了  $\text{O}/\text{Si}$  比对硅酸盐网络结构的影响。

表 4-4  $\text{O}/\text{Si}$  比对硅酸盐网络结构的影响

O/Si	硅氧结构	四面体 $[\text{SiO}_4]$ 状态	O/Si	硅氧结构	四面体 $[\text{SiO}_4]$ 状态
2	网络( $\text{SiO}_2$ )		3.0	链或环	
2~2.5	网络		3.5	群状硅酸盐离子团	
2.5	网络		4.0	岛状硅酸盐	
2.5~3.0	网络和链或环				

为了比较硅酸盐玻璃网络的结构特征，在讨论玻璃结构时常常引入玻璃的四个基本网络

参数：

X——每个网络形成物多面体中非桥氧离子的平均数；

Y——每个网络形成物多面体中桥氧离子的平均数；

Z——每个网络形成物多面体中氧离子平均数；

R——玻璃中氧离子总数与网络形成离子总数之比。

四个结构参数之间存在两个简单的关系

$$X+Y=Z \text{ 和 } X+1/2Y=R$$

或

$$X=2R-Z \text{ 和 } Y=2Z-2R$$

每个网络形成物多面体中的氧离子一般是已知的，例如硅酸盐玻璃和磷酸盐玻璃的  $Z=4$ ，而硼酸盐玻璃的  $Z=3$ 。 $R$  在硅酸盐玻璃中为通常所说的氧硅摩尔比，用它可以描述玻璃中的网络连接状况， $R$  一般可以通过组成计算，这样  $X$  和  $Y$  就很容易确定。例如：

① 石英玻璃

$$Z=4, R=n(O)/n(Si)=2; \text{ 求得 } X=0, Y=4$$

② 化学组成为 10%（摩尔分数，下同） $Na_2O$ ，18% $CaO$ ，72% $SiO_2$  的玻璃

$$R=(10+18+72\times 2)/72=2.39; X=2R-Z=2\times 2.39-4=0.78; Y=Z-X=4-0.78=3.22$$

但是并不是所有玻璃都可以简单计算四个参数，有些玻璃中的离子不是典型的网络形成离子或网络调整离子，如  $Al^{3+}$ 、 $Pb^{2+}$  等属于中间离子，这时需要通过分析才能确定  $R$  值。在硅酸盐系统中，如果组成中  $n(RO+R_2O)/n(Al_2O_3)>1$ ，则  $Al^{3+}$  离子被认为占据  $[AlO_4]$  四面体的中心位置， $Al^{3+}$  离子作为网络形成离子计算；如果  $n(RO+R_2O)/n(Al_2O_3)<1$ ，其中与  $(RO+R_2O)$  相同物质的量  $Al_2O_3$  中的  $Al^{3+}$  离子被认为占据  $[AlO_4]$  四面体的中心位置，作为网络形成离子计算，其余部分的  $Al^{3+}$  离子则被作为网络调整离子计算。由此看出，尽管硅酸盐玻璃中的  $n(O)/n(Si)$  比由 2 增加到 4，相应的结构由三维网络变为孤岛状四面体，但是如果四面体中还包括与  $Si^{4+}$  离子半径相近的其他中间体离子，如  $Al^{3+}$  离子，网络参数  $R$  仍然不会因为氧化硅的减少而简单上升。

表 4-5 给出了典型氧化物玻璃的网络参数。一般钠钙硅玻璃的  $R$  值约为 2.4，各种釉和搪瓷的  $R$  值在 2.25~2.75 之间。

表 4-5 典型氧化物玻璃的网络参数 X、Y 和 R 值

组 成	R	X	Y
$SiO_2$	2	0	4
$Na_2O \cdot 2SiO_2$	2.5	1	3
$Na_2O \cdot \frac{1}{3}Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2.25	0.5	3.5
$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2	0	4
$Na_2O \cdot SiO_2$	3	2	2
$P_2O_5$	2.5	1	3

网络参数中，Y 又被称为结构参数。玻璃的很多性质都取决于 Y 值的大小。 $Y<2$  的硅酸盐玻璃不能构成三维网络。随 Y 值越小，桥氧数减少，网络的断裂加重，网络的聚合程度下降，网络外的离子运动比较容易。因此 Y 值下降，出现玻璃热膨胀系数增大、电导率上升、对应的熔体黏度减小，并且容易析晶。表 4-6 中的一些玻璃尽管化学组成完全不同，当它们具有相同 Y 值时，却显示出相近的物理性质。



表 4-6 Y 对玻璃性质的影响

组 成	Y	熔融温度/℃	膨胀系数( $\alpha \times 10^7$ )
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	3	1523	146
$\text{P}_2\text{O}_5$	3	1573	140
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	2	1323	220
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	2	1373	220

用网络参数衡量硅酸盐玻璃只能说明部分问题,不能解释玻璃结构和性质中的所有现象。以玻璃最主要的性质——黏度为例,在简单碱金属硅酸盐熔体  $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  中,碱金属离子  $\text{R}^+$  对黏度的影响与它本身的含量有关。碱金属离子含量少,氧硅摩尔比值较低时,对黏度起主要作用的是处于四面体之间  $\text{Si}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{Si}$  中的  $\text{R}-\text{O}$  键力。此时的  $\text{R}_2\text{O}$ ,随  $\text{R}^+$  半径减小, $\text{R}-\text{O}$  键强增加,它在  $[\text{SiO}_4]$  四面体之间对  $\text{Si}-\text{O}$  键的削弱能力增加,导致硅酸盐系统的黏度下降幅度增大。因此同一温度下,系统按  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  中碱金属离子半径增大的次序而黏度增加。而当氧硅摩尔比值高时,硅氧四面体的连接程度非常低,四面体在很大程度上依靠  $\text{R}-\text{O}$  键力连接,所以半径最小的  $\text{Li}^+$  离子,静电作用力最大,系统黏度最高。黏度的变化按  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  而递减。

$\text{R}^{2+}$  对氧硅摩尔比的影响与一价离子相似,可以按网络参数计算。各种二价阳离子在降低硅酸盐熔体黏度上的作用与离子半径有关。二价离子间的极化作用对黏度也有显著影响,极化使离子变形,共价键成分增加,减弱了  $\text{Si}-\text{O}$  键力。因此包含 18 电子层离子的熔体,如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等,比含有 8 电子层的碱土金属离子的熔体具有更低的黏度( $\text{Ca}^{2+}$  除外)。一般  $\text{R}^{2+}$  对黏度降低的次序为:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。图 4-16 表示  $74\text{SiO}_2-10\text{CaO}-16\text{Na}_2\text{O}$  系统熔体内,不同二价阳离子替代  $\text{SiO}_2$  后对黏度的影响。

对硅酸盐玻璃的结构研究表明,硅酸盐玻璃和硅酸盐晶体的结构有以下的基本区别:

- ① 一定组成的硅酸盐晶体中硅氧四面体结构排列是单一的,具有确定的对称规律;而硅酸盐玻璃中同时存在硅氧四面体的不同聚合体,并且组合是无序的;
- ② 晶体中的低价离子  $\text{R}^+$ 、 $\text{R}^{2+}$  占据晶格的固定位置,而玻璃中的网络外离子  $\text{R}^+$ 、 $\text{R}^{2+}$  统计地分布在网络的间隙;
- ③ 硅酸盐晶体中各氧化物具有化学等比的特征,而玻璃的化学组成可以在较宽泛的范围内变化。

#### 4.4.2 硼酸盐玻璃

硼酸盐玻璃的结构与硅酸盐玻璃有很大区别。 $\text{B}_2\text{O}_3$  作为硼酸盐玻璃中的玻璃形成物质, $\text{B}-\text{O}$  形成三角体(图 4-17)。

纯氧化硼玻璃的结构可以看成是由硼氧三角配位多面体单元  $[\text{BO}_3]$  连接成的二维层状结构,弯曲折叠的硼氧层在空间通过分子间力连接,构成无序的网络。硼氧层中的硼氧键略强于硅氧键,但层与层之间较弱的分子间力,使氧化硼玻璃的性质不同于氧化硅玻璃。氧化

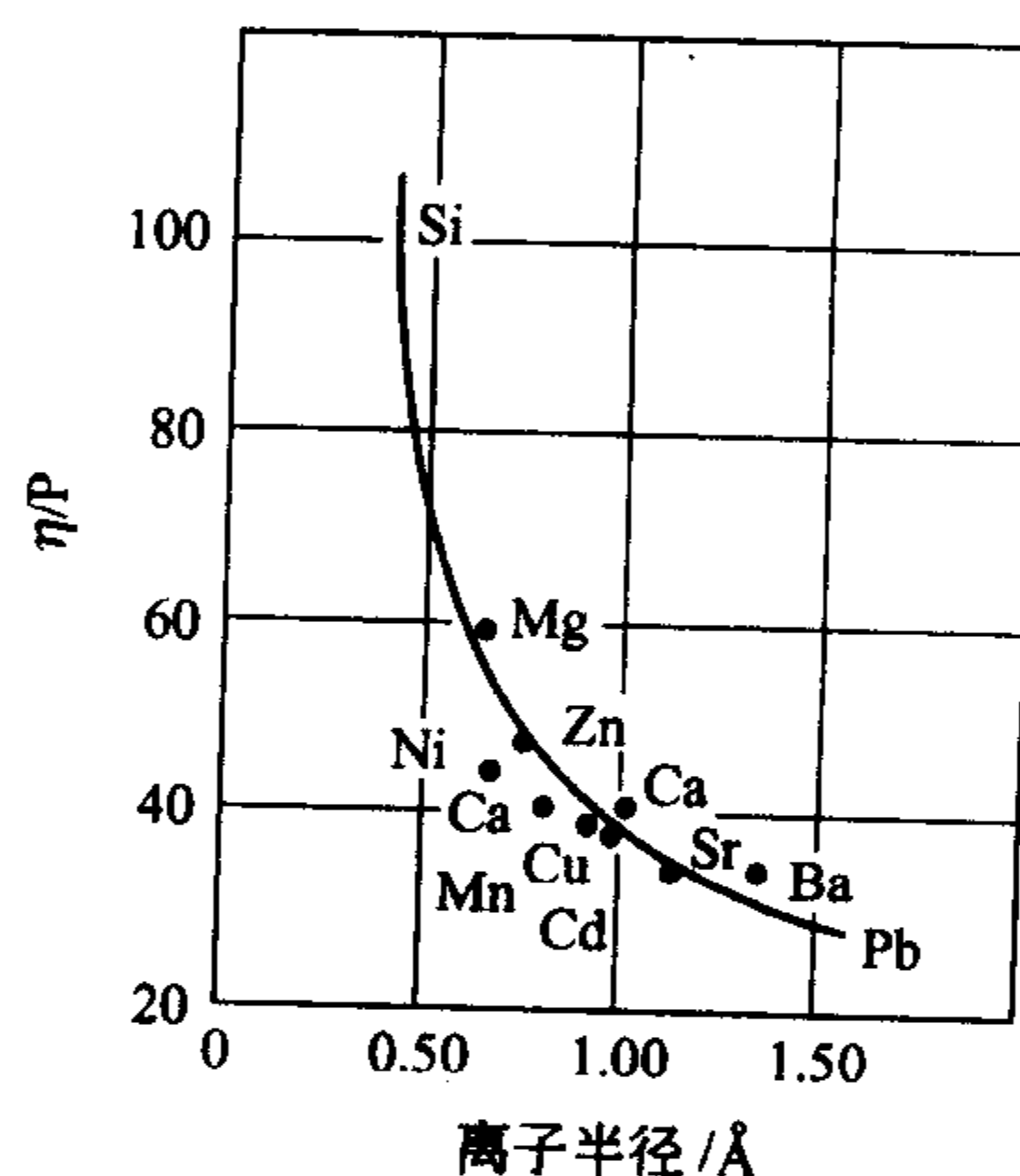


图 4-16 二价阳离子对硅酸盐熔体黏度的影响。  
( $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ ,  $1\text{P}=0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

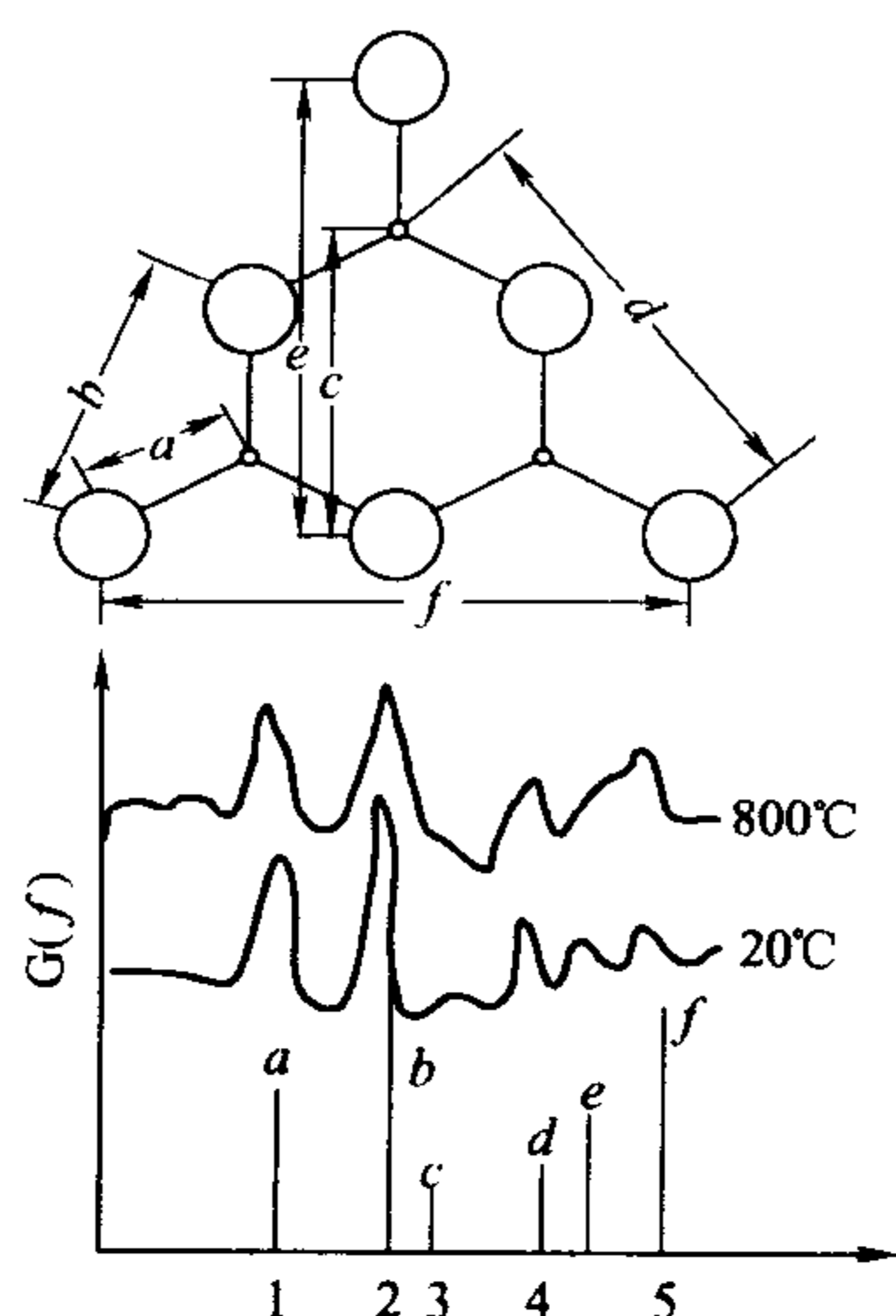


图 4-17 根据 X 射线谱数据  
证明的硼氧环结构

硼玻璃的转变温度远比氧化硅玻璃 ( $1200^{\circ}\text{C}$ ) 低, 仅有约  $300^{\circ}\text{C}$ ; 化学稳定性差, 很容易在空气中潮解; 而热膨胀系数很高。因此纯氧化硼玻璃的实用价值很小。

二元的碱金属硼酸盐玻璃性质与硅酸盐玻璃相比具有特殊的“硼反常”现象。硅酸盐玻璃中, 随着碱金属氧化物的加入, 玻璃各项性质均呈线性变化。在  $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  玻璃中, 随着  $\text{R}_2\text{O}$  含量的增加, 开始时对应的熔体黏度反而增大、玻璃密度增加、热膨胀系数下降。在一定  $\text{R}_2\text{O}$  含量后, 随着  $\text{R}_2\text{O}$  含量的增加, 反而出现黏度减小、玻璃密度下降、热膨胀系数上升。产生这一“硼反常”现象的原因是: 碱金属氧化物中的氧离子, 使硼酸盐玻璃中的结构单元  $[\text{BO}_3]$  转变为  $[\text{BO}_4]$ , 从而形成三维空间网络。由于  $[\text{BO}_4]$  带有负电荷, 相互间不能直接连接, 需要通过  $[\text{BO}_3]$  连接, 因此不可能所有的  $[\text{BO}_3]$  都转变成  $[\text{BO}_4]$ 。当  $\text{R}_2\text{O}$  含量达到 40% (摩尔分数) 时,  $[\text{BO}_4]$  基团数达到最大值。 $\text{R}_2\text{O}$  含量再增大,  $[\text{BO}_4]$  基团数开始下降, 碱金属氧化物的氧离子开始作为非桥氧使网络的连接程度下降。当  $\text{R}_2\text{O}$  含量达到 70% (摩尔分数) 时, 全部硼都重新回到三配位状态。“硼反常”现象可归纳为, 随碱金属氧化物含量的增加, 结构中出现以下转变



由于  $[\text{BO}_3]$  和  $[\text{BO}_4]$  两种结构单元的共同存在, 在碱硼酸盐玻璃中可以出现不混溶现象 (玻璃分相)。不混溶现象同样存在于硼硅酸盐玻璃中, 即  $[\text{BO}_4]$  和  $[\text{SiO}_4]$  的不混溶。利用不混溶现象, 将分相玻璃中易溶于酸的富碱硼相洗去, 可以制造氧化硅含量很高的高硅氧玻璃。

硼酸盐玻璃由于熔化温度低, 被广泛用作玻璃焊接、低温釉料。由于硼能有效吸收中子射线, 因此硼酸盐玻璃还被用于原子反应堆的窗口材料, 屏蔽中子射线。

#### 4.4.3 非氧化物玻璃

(1) 卤化物玻璃  $\text{SiO}_2$  的晶型与  $\text{BeF}_2$  晶型之间在结构上相似, 它们的正离子与负离子半径基本一致。只是  $\text{BeF}_2$  的化学价是  $\text{SiO}_2$  的一半。因此可以认为  $\text{BeF}_2$  是削弱的  $\text{SiO}_2$  模型。 $\text{BeF}_2$  可以形成非晶态, 它的玻璃结构由  $[\text{BeF}_4]$  四面体构成,  $\text{Be}-\text{F}$  的距离为  $0.154\text{nm}$ 。四面体之间以共顶相连, 即一价的  $\text{F}^-$  和两个  $\text{Be}^{2+}$  离子连接。 $\text{Be}-\text{F}-\text{Be}$  的平均键角为  $146^{\circ}$ , 与石英玻璃的网络结构十分相似。但是由于  $\text{F}-\text{Be}$  键强较弱, 在石英玻璃的转变温度,  $\text{BeF}_2$  的黏度仅为  $\lg \eta < 2$ 。

加入碱金属氟化物  $\text{RF}$  可形成二元的氟化物玻璃, 玻璃形成区可以含有  $\text{RF} 50\%$  (摩尔分数)。在氟化物玻璃中, 碱金属离子的作用与硅酸盐玻璃中的碱土金属离子相当。二元氟化物系统的玻璃形成总是发生在正离子场强差大于  $0.35 (Z/R)$  的情况, 因此除了  $\text{BeF}_2$  外, 在氟化物玻璃系统中, 还有以  $\text{ZrF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$  为主要成分的氟化物玻璃系统。

在非氧化物玻璃中, 负离子电负性最强的是氟、氯、溴、碘等卤素离子。卤化物玻璃的主要组分包含卤素和原子量较硼和硅更高的重金属离子, 它们构成的  $\text{R}^1-\text{X}$  键较  $\text{R}-\text{O}$  键弱。卤化物键型特点导致了卤化物玻璃具有一系列独特的物理化学性质。如卤化物玻璃具有较好的透红外性能, 在红外区的截止波长随卤素原子量的增加向长波段移动。典型重金属氟

化物玻璃的截止波长为  $7\sim 9\mu\text{m}$ ，而溴化物玻璃可达  $20\mu\text{m}$  以上。但是由于这类键强较弱使玻璃的化学稳定性下降，使许多卤化物玻璃容易水解。

(2) 硫系玻璃 运用玻璃网络理论，周期表中位于氧下方的硫系元素也有可能进入到玻璃网络中。如果考虑形成配位数为 3 或 4 所要求的离子半径比。那么可以得出配位数为 3 的结构，如  $\text{As}_2\text{S}_3$ 、 $\text{As}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{As}_2\text{Te}_3$  玻璃，它们与  $\text{B}_2\text{O}_3$  类似，由弯曲的层构成。而由  $\text{GeS}_2$  或  $\text{GeSe}_2$  组成的配位数为 4 的玻璃则由相应的四面体形成无序结构。

仅由一种组分也可构成硫系玻璃。例如很早就发现了仅由硒组成的玻璃。玻璃形成的原因是熔体中含有硒构成的链。因此这种玻璃结构是由不规则的链组成，如图 4-18 所示。温度降低时，链的长度增加，黏度增大，硒玻璃的  $T_g$  温度为  $31^\circ\text{C}$ 。硫也有类似的现象，但除链状外还易于形成  $\text{S}_8$  环状结构，而且必须急冷才能形成玻璃。

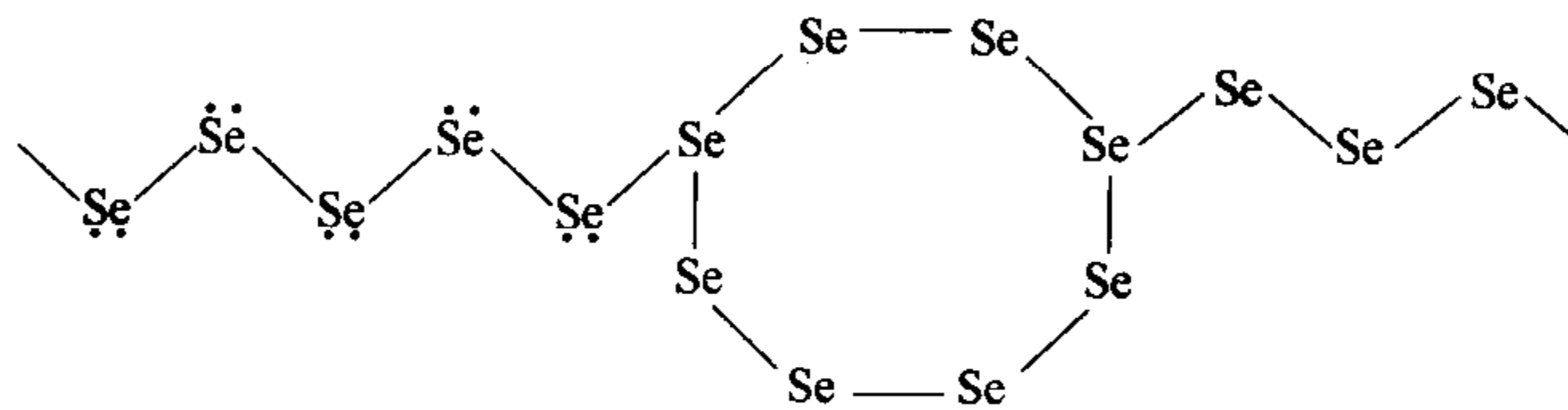


图 4-18 Se 玻璃结构中的链和环结构

上述单组分硫化物或硒化物玻璃可以按各种比例相互结合，也可以和别的组分结合形成玻璃。一般而言，阴离子的原子量增大会降低玻璃形成倾向，因为金属键所占比例会逐渐增大。

硫系玻璃除了用作透红外材料外，还用于光信息存储器、光电导器件。近年来这一系列玻璃取得了很大发展。

(3) 金属玻璃 典型的金属玻璃是非晶态合金，非晶态合金组成包括：过渡金属-半金属系统，如  $\text{Fe-P-C}$ 、 $\text{Fe-P-C-Al-Si}$ 、 $\text{Pb-Cu-Si}$  等多元系统；贵金属-半金属系统，如  $\text{Au-Si}$ 、 $\text{Au-Ge}$ 、 $\text{Pt-Ge}$  系统等。最早发现，一定组成范围内的  $\text{Au-Si}$  系统熔体急冷可以得到非晶态固体，其后对大量系统的研究发现形成非晶态结构合金的组成一般位于系统的低共熔点组成附近。前面介绍的硬球密堆积模型和拓扑结构模型表明，金属玻璃结构尽管具有原子近程有序和远程无序排列的非晶态特征，但不同于氧化物玻璃，仍然可以达到较高的原子堆积密度。

金属玻璃可以应用于相当广泛的领域，与传统结晶态金属比较，具备很多优良特性。如非晶态合金比普通金属的强度更高，有些情况下强度甚至可以达到理论极限值。这可能是由于普通金属晶体中存在大量位错和晶界，而非晶态金属中是否存在位错至今尚存在争议；非晶态合金比普通金属具有更强的耐化学侵蚀能力，显然是由于多晶金属中大量存在的位错线露头 and 晶界成为金属侵蚀的薄弱部位，而金属玻璃则因不存在这些结构，而表现出较低的化学反应活性；此外，金属玻璃表现出良好的软磁特性，在磁屏蔽、声表面波器件、磁光盘材料等方面都有很大的发展前景。

## 习 题

### 1. 名词解释：

晶子学说和无规则网络学说 单键强度 网络形成剂和网络变性剂 玻璃转变温度

### 2. 简述玻璃的通性。

3. 试分析影响熔体黏度的因素有哪些?
4. 为什么不同组成的玻璃系统常常需要不同的冷却速度工艺?
5. 玻璃的组成是 13% (摩尔分数, 下同)  $\text{Na}_2\text{O}$ 、13%  $\text{CaO}$ 、74%  $\text{SiO}_2$ , 计算非桥氧分数。

6. 有两种不同配比的玻璃, 其组成如下:

序号	$\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔分数/%	$\text{CaO}$ 摩尔分数/%	$\text{SiO}_2$ 摩尔分数/%
1	8	12	80
2	13	10	77

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下黏度的大小。

7. 有一组二元硅酸盐熔体, 其  $R$  值变化为:  $R=2$ 、2.5、3、3.5、4。写出熔体一系列性质的变化规律: 游离碱含量的变化; 氧硅摩尔比的变化; 低聚物数量; 熔体黏度; 形成玻璃的能力; 析晶能力。

8. 什么是硼反常现象? 为什么会产生硼反常现象。

9. 试说明石英晶体和石英玻璃结构性质上的区别。

10. 请叙述氧化物玻璃、半导体玻璃、金属玻璃的非晶态结构特点。

11. 请说明熔体中析出晶体的过程受哪些因素影响?

12. 试述玻璃形成的热力学、动力学和结晶化学条件。



## 第 5 章 固体的表面与界面行为

### 5.1 引言

所谓固体是指能够承受应力的刚性物质。原则上固体的表面或界面上的性质可以用表面自由能或表面总能量来表征，但是，由于处于固体内部的质点，其周围对它的作用状况是完全相同的，而固体表面及界面处的任意一个质点（原子、离子、分子等）是处于受力不均衡的状态，它们之间的境遇不同，因而会呈现出一系列特殊的性质。研究表明，材料的许多性能，诸如摩擦、磨损、腐蚀、氧化、催化、吸附、光的吸收与反射等都要受到表面与界面特性的影响。人们为了深入理解和控制这些性能，一方面对表面与界面的热力学、动力学等进行了研究；另一方面，利用先进的表面分析技术，如俄歇电子能谱、二次离子质谱、X 射线光电电子能谱、扫描隧道电子显微镜、原子力显微镜等，并应用电子计算机对表面与界面的组成和结构进行了分析。表面与界面已形成了一个跨学科的表面科学，成为一门前沿学科。

本章将主要介绍与表面、界面等有关的一些基本概念和基本知识。

### 5.2 固体材料的表面特性及表面结构

#### 5.2.1 固体表面特征

固体不同于液体和气体，它们不具有流动性，在一定的应力作用下，其形状不容易改变。因而固体材料的形状不是取决于表面张力，而主要取决于材料的加工过程。固体的表面形状与液态不同，也不存在理想的平滑表面，即使用肉眼观察是非常平滑的，如果将其放大，则所见到的面就不是平的了。固体表面可有几个原子尺度的差异，也可有  $0.1 \sim 1\text{mm}$  的差异，甚至更大的粗糙程度。

固体表面的形貌一般可用电子显微镜来观察，同时还可以结合能谱等手段对表面物质的化学成分进行测试分析，从而有效揭示固体表面原子的不规则性，这些不规则性的存在，使表面凹凸不平，且存在着大量的组织或成分缺陷，而这些问题又将成为吸附、催化、润湿、黏附、腐蚀以及摩擦等现象的主要根源。

固体表面的各种特性不仅不是内部性质的延续，而且相差程度很大。例如有些被磨光的多晶固体，往往会随着加工方式或环境的变迁，自表面向里呈多层结构，在表面层中的结晶粒子呈微细化，尤其在外表面数纳米厚度处的电子衍射像大多为非晶态物质，或极细的结晶群。而在  $0.1 \sim 1.0\text{mm}$  的位置处，由于细晶粒子的晶轴受磨光方向的影响，成为纤维组织结构。还有些固体材料的表面，在形成过程或加工过程中，会产生诸如螺旋位错或刃位错等的晶格缺陷，还会有点缺陷或杂质原子等的存在。这些现象的存在使得固体的表面和内部无论在结构状态、物质组成或电性能等方面都会产生很大的不同。

图 5-1 是通过低能电子衍射 (LEED) 技术，结合前述的这些特征（表面粗糙度、表面层组织组成、表面晶体结构）绘制的固体表面的模型。

如图 5-1 所示，在平台内的原子，周围最邻近的原子数目为最多，在不规则的台阶和扭

折中的原子，其最邻近的原子数最少。计算结果表明，在不规则表面上的原子电荷密度也不同于平台，所以它们对脱附和化学断键的作用也不同，具有不同的活性作用。例如，原子台阶对断裂 H—H 和 C—C 键有效，而扭折部分则对加成 C—C 和 C=O 键有效。

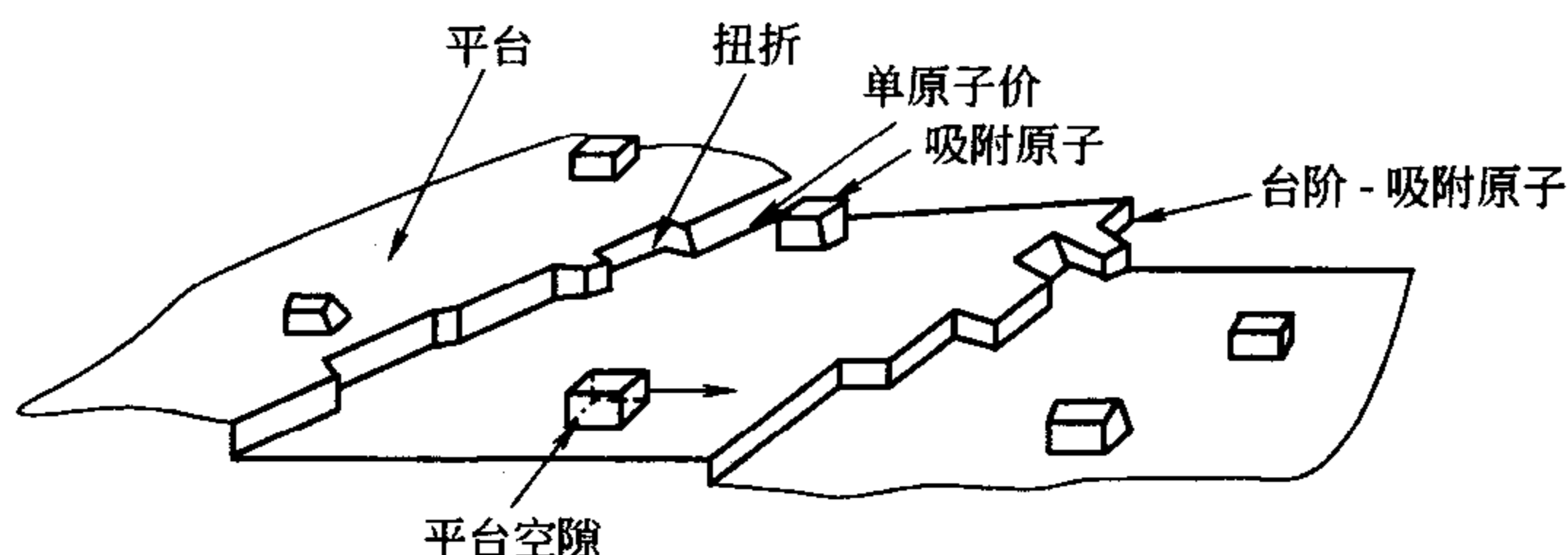


图 5-1 固体表面模型

总而言之，固体表面是具有与原子结构、晶体结构、几何形貌、电荷密度等物理、化学参数有密切关系的综合性场所，而这些因素之间的相互交错构成了固体表面的极其复杂多变的特性。

### 5.2.2 表面力场

固体中的每个质点都不是孤立存在的，它们之间存在着一定的作用力，或者说在每个质点的周围都存在着一个力场。在晶体的内部，如果不考虑缺陷问题，那么质点的排列是有序和周期重复的，所以每个质点的力场是对称的；但是在固体表面，质点排列的周期重复性被中断，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，这就是固体的表面力。严格地说，固体表面是指固体与气体之间的分界面，但是由于固体表面力的作用，可以使表面大约几个原子层范围的结构、性质都可以与内部的不相同，因而通常也将这层物质统称为表面。如果把固体的表面看成和体内是相同的，即体内的晶体结构可以无变化地延续到表面层，直到表面截断为止，这样的表面称为理想表面。显然理想表面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，也忽略了外界对表面的物理、化学等的作用。

根据固体表面力的性质不同，可将它分为化学力和分子引力两部分。

#### 5.2.2.1 化学力

化学力的本质上是静电力。主要来自表面质点的不饱和价键，并可以用表面能的数值来估算。对于离子晶体，表面主要取决于晶格能和极化作用。

#### 5.2.2.2 分子引力

也称范德华力，一般是指固体表面与被吸附质点（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。分子间的引力主要来自三种不同的效应。

(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）都有一个恒定偶极矩（ $\mu$ ）。相邻两个分子因极性不同而相互作用的力称为定向作用力。这种力的本质是静电力，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  $E_0$ 。

$$E_0 = -\frac{2\mu^4}{3r^6 kT} \quad (5-1)$$

式中， $r$  为分子间距； $k$  为玻耳兹曼常数。上式表明在一定的温度下，定向作用力与分子偶极矩  $\mu$  的 4 次方成正比，与分子间距  $r$  的 7 次方成反比，而温度增高将使定向力作用

减小。

(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暂时的极化偶极矩，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偶极矩 ( $\mu$ ) 和非极性分子的极化率 ( $\alpha$ ) 的增大而加剧，随分子间距离 ( $r$ ) 的增大而减弱。用经典静电学方法可求得诱导作用引起的位能  $E_i$ 。

$$E_i = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} \quad (5-2)$$

(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状形对称而不显永久的偶极矩。也就是指电子在核外周围出现概率相等而在某一时间内极化偶极矩平均值为零。但是电子在绕核运动的某一瞬间，在空间各个位置上，电子分布并非严格相同，这样就将呈现出瞬间的极化偶极矩。许多瞬间极化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，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  $E_D$ 。

$$E_D = -\frac{3\alpha^2}{4r^6} h\nu_0 \quad (5-3)$$

式中， $\nu_0$  是分子内的振动频率； $h$  为普朗克常数。

应该指出，对不同物质，上述三种作用并非相等。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 (5-1)、式 (5-2)、式 (5-3) 可见，三种作用力均与分子间距的七次方成反比，说明分子间引力的作用范围极小，一般约为 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  $\frac{B}{\gamma^3}$ ，可见与上述分子引力相比，这种斥力随距离的递减速率要大  $10^6$  倍，故范德华力通常只表现出引力作用。

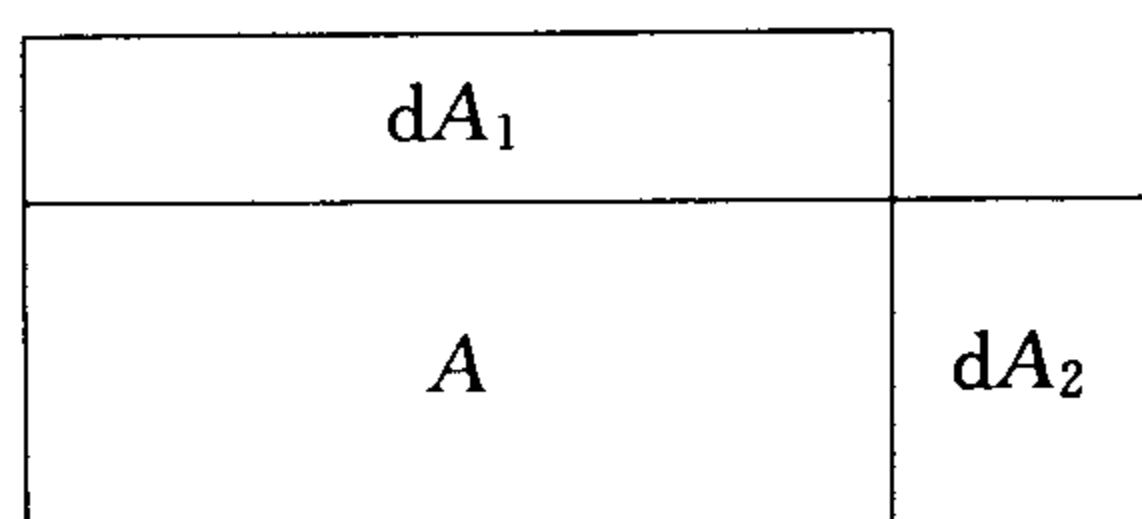
### 5.2.3 固体表面应力和表面能

可以清楚地了解到，固体表面上的原子或分子所受的力是不平衡的，这就使固体表面具有了较高的表面自由能 (简称表面能)。固体的表面能是指产生单位新表面所消耗的等温可逆功。

在物理化学课程中，讨论液体表面张力和表面能的意义时，因为液体分子易于移动，拉伸表面，液体分子间的距离并不改变，只是将本体相的分子迁移到了液面上。所以，液体的表面张力和表面能在数字上是等效的。但是，固体分子几乎是不可能移动的，其表面不像液体分子那样易于伸缩或变形，它的表面能在更大程度上取决于材料的形成过程。

考虑由单原子组成的某物质，将形成新表面的过程，想像为按以下两步进行。首先将固体 (或液体) 拉开，暴露出新表面，也就是创造了一部分新表面，但新表面上的原子仍留在原来本体相的位置上。第二步，表面原子重新排列到各自的平衡位置上去。对于液体来说，由于分子可以自由移动，可以重新排列，且很快处于平衡状态，这两步可以并做一步进行。但是对固体却不然，由于原子的不可移动性，第二步将极其缓慢地进行。显然在原子排列到新的平衡位置之前，新产生在表面上的原子必定受到一个大小相等方向相反的应力，而当经过较长的时间，原子达到了新的平衡位置后，应力便消失，原子间的距离将减少。因此，对于固体，当拉伸或压缩其表面时，仅仅是通过改变表面原子的间距来改变固体的表面积，而不改变表面原子的数目，这样就有必要用一个更具有力学意义的物理量来描述表面原子的应力。

如前所述, 为使新产生表面上的原子停留在原来的位置上, 相当于对该原子施加一个外力, 定义每单位长度上施加的外力为表面应力, 用符号  $\tau$  表示。将沿着相互垂直的两个新表面上的两个表面应力之和的一半定义为固体表面的表面张力 (作为表面张力的力学意义)。即



$$\gamma = \frac{\tau_1 + \tau_2}{2} \quad (5-4)$$

液体或各向同性固体的表面应力相等, 即  $\gamma = \tau_1 = \tau_2$ ; 各向异性固体的两个表面应力 (也称为拉伸力) 不等。

图 5-2 表面增量

表面应力和表面 Gibbs 能的关系如下所述:

对于各向异性的固体,  $\tau_1 \neq \tau_2$ , 假定在两个方向上的面积增量分别为  $dA_1$  和  $dA_2$ , 如图 5-2 所示, 则总的表面 Gibbs 能的增加可用抵抗表面应力的可逆功来表示。即

$$d(A_1 G^\gamma) = \tau_1 dA_1 \quad (5-5a)$$

$$d(A_2 G^\gamma) = \tau_2 dA_2 \quad (5-5b)$$

全微分

$$A_1 dG^\gamma + G^\gamma dA_1 = \tau_1 dA_1 \quad (5-6a)$$

$$A_2 dG^\gamma + G^\gamma dA_2 = \tau_2 dA_2 \quad (5-6b)$$

即

$$\tau_1 = G^\gamma + A_1 \left( \frac{dG^\gamma}{dA_1} \right) \quad (5-7a)$$

$$\tau_2 = G^\gamma + A_2 \left( \frac{dG^\gamma}{dA_2} \right) \quad (5-7b)$$

式中,  $G^\gamma$  为单位面积表面 Gibbs 能;  $d(AG^\gamma)$  为总的面积 Gibbs 能的变化。

对于各向同性的固体, 由于  $\tau_1 = \tau_2$ , 所以式 (5-7) 可简化为

$$\tau = G^\gamma + A \left( \frac{dG^\gamma}{dA} \right) \quad (5-8)$$

对于液体  $\left( \frac{dG^\gamma}{dA} \right) = 0$ , 所以  $\tau = G^\gamma = \gamma$ 。

假如某种固体, 当面积发生变化  $dA$  时, 始终保持着平衡的表面构型, 则它与液体情况一样,  $\tau = G^\gamma = \gamma$ 。假如在可逆情况下, 拉伸很细的金属丝, 本体相的原子能够及时迁移到表面区, 这就意味着当表面积增加时, 处于表面上的原子总是处于平衡位置的, 单位表面积上的热力学性质不发生变化, 此时也有  $\tau = G^\gamma = \gamma$ 。但是如果拉伸金属丝时, 不能保持表面的平衡构型, 则表面应力数值就会不等于表面 Gibbs 能  $G^\gamma$ , 其差值决定于  $A \left( \frac{dG^\gamma}{dA} \right)$  这一项。

对于液体, 表面张力、表面应力与表面 Gibbs 能具有相同的数值, 而对于固体, 三者的数值均不相等, 表面张力、可以看成是两相互垂直方向上表面应力的平均值; 表面应力为单位长度上的外力; 而表面 Gibbs 能是形成单位表面积时 Gibbs 能的增量。表面应力是力学性质的参数, 而表面 Gibbs 能是一热力学参数。

## 5.2.4 某些重要物质的表面结构

### 5.2.4.1 离子晶体的表面结构

表面力的存在使固体表面处于较高的能量状态, 但系统总会通过各种途径来降低这部分过剩的能量, 例如液体总是力图形成球形来降低系统的表面能, 而晶体由于质点不能自由流

动，通常是借助于离子极化、变形、重排的方法来引起晶体畸变以降低表面能。这就造成「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程度有较大的不同，因而表面结构状态也会有所不同。

离子晶体（MX 型）在表面力作用下，离子的极化与重排过程如图 5-3 所示。处于表面层的负离子（X<sup>-</sup>）只受到上下和内侧正离子（M<sup>+</sup>）的作用，而外侧是不饱和的，电子云将被拉向内侧的正离子一方而发生极化变形，使该负离子诱导成偶极子，如图 5-3（b）所示。表面质点通过电子云极化变形来降低表面能的这一过程称为松弛。松弛在瞬间即可完成，其结果是改变了表面层的键性。接着是发生离子的重排过程。从晶格点阵排列的稳定性考虑，作用力较大、极化率小的正离子应处于稳定的晶格位置。为降低表面能，各离子周围作用能应尽量趋于对称，因而 M<sup>+</sup> 在内部质点作用下向晶体内部靠拢，而易极化的 X<sup>-</sup> 受诱导极化偶极子排斥而被推向外侧。重排的结果是在表面形成双电层，如图 5-3（c）所示。与此同时，表面层中的离子键性将逐渐过渡到共价键性，其结果是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，重排的结果还可以使晶体表面的能量趋于稳定。图 5-4 是维尔威（Verwey）以氯化钠晶体为例所作的计算结果。由图 5-4 可知在氯化钠晶体表面，最外层和次层质点面网之间的距离，如 Na<sup>+</sup> 离子的距离为 0.266nm，而 Cl<sup>-</sup> 离子间的距离为 0.286nm，因而形成一个厚度为 0.02nm 的表面双电层。这样的表面结构已被

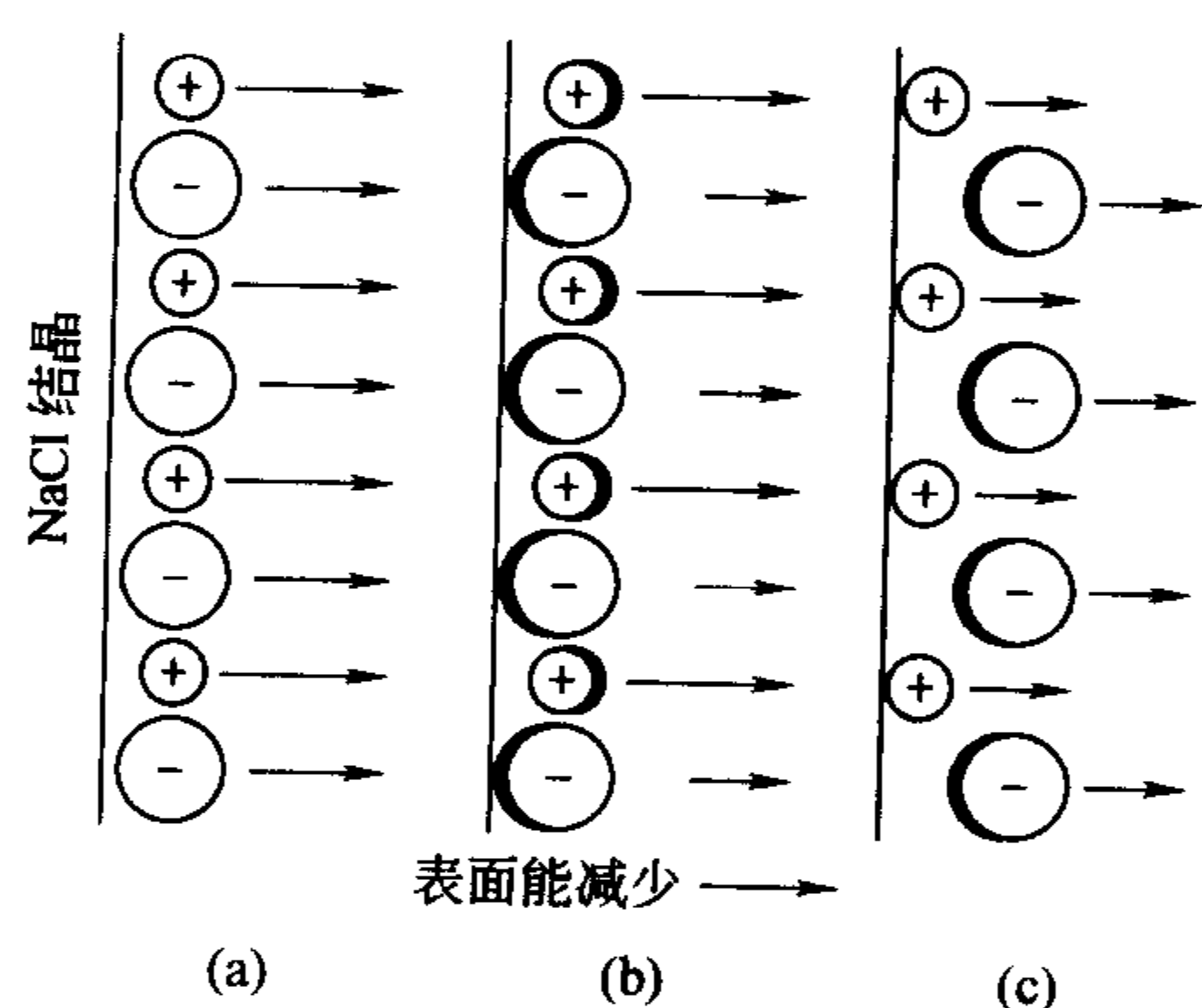


图 5-3 离子晶体表面的电子云变形和离子重排

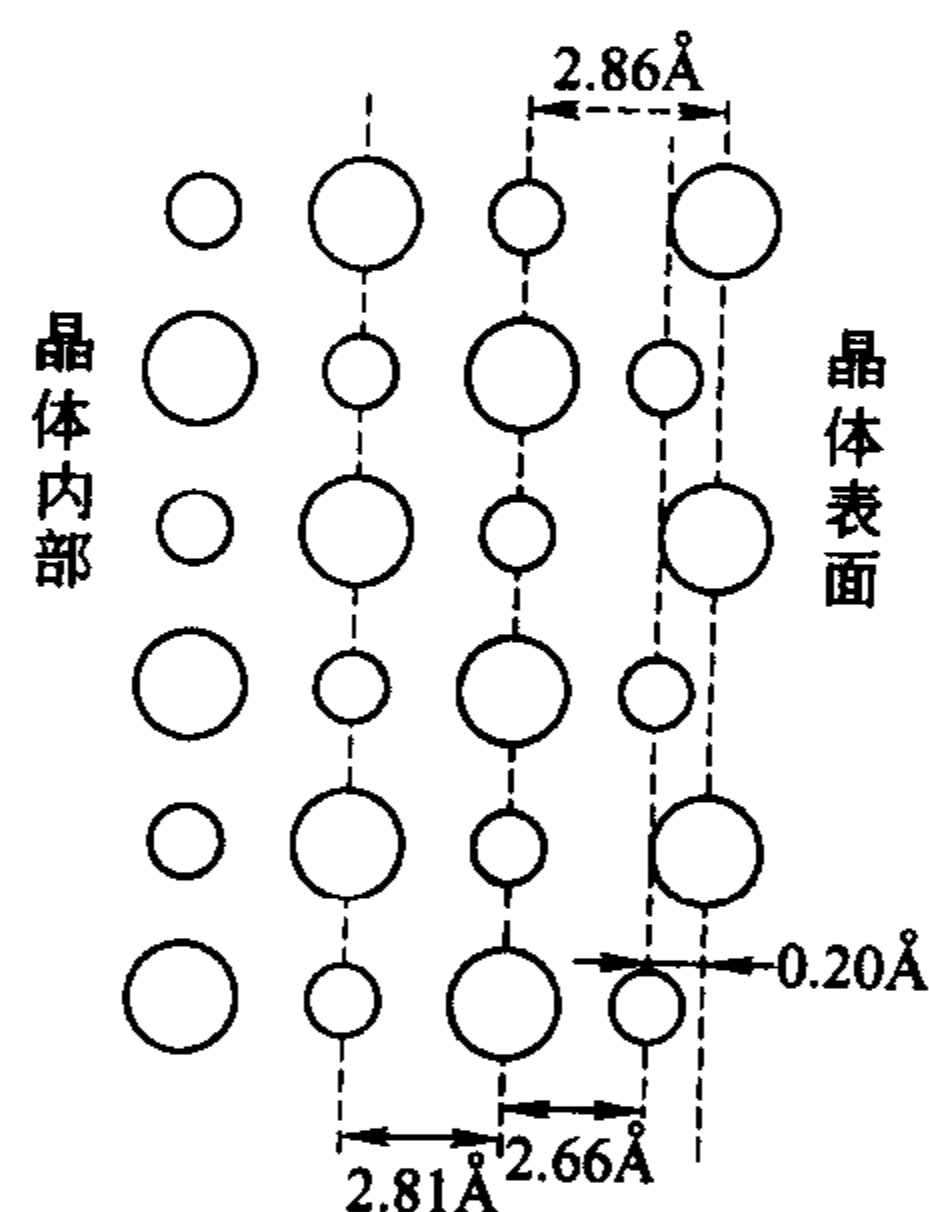


图 5-4 NaCl 表面的双电层  
(1 Å=0.1nm)

间接地由表面对 Kr 的吸附和同位素交换反应所证实。此外，在真空中分解 MgCO 所制得的 MgO 粒子呈现相互排斥的现象也是一个例子。可以预料，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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 等都有相应的效应。也就是说在这些氧化物的表面，大部分由氧离子组成，正离子则被氧离子所屏蔽。而产生这种变化的程度主要是取决于离子的极化性能。由表 5-1 所示的数据可知，所列化合物中，PbI<sub>2</sub> 表面能最小，PbF<sub>2</sub> 为次，而 CaF<sub>2</sub> 最大。这是因为 Pb<sup>2+</sup> 和 I<sup>-</sup> 都具有最大的极化性能，双电层的厚度都将导致表面能和硬度的降低。但是如果用极化性能小的 Ca<sup>2+</sup> 和 F<sup>-</sup> 依次置换

表 5-1 极化性能与表面能

化合物	表面能/10 <sup>-7</sup> J·cm <sup>-2</sup>	硬 度	化合物	表面能/10 <sup>-7</sup> J·cm <sup>-2</sup>	硬 度
PbI <sub>2</sub>	130	很小	BaSO <sub>4</sub>	1250	2.5~3.5
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	575	2	SrSO <sub>4</sub>	1400	3~3.5
PbF <sub>2</sub>	900	2	CaF <sub>2</sub>	2500	4



$\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{I}^-$ ，表面能和硬度将增加，可以预料相应的双电层厚度将减少。

当晶体表面、最外层形成双电层以后，它将对次内层发生作用，并引起内层离子的极化与重排，这种作用随着向晶体的纵深推移而逐步减小。表面效应所能达到的深度，与正、负离子的半径差有关，如  $\text{NaCl}$  那样半径差较大的晶体，大约可延伸到第五层，而半径差较小的晶体，大约在 2~3 层。

固体表面结构除了可以从上述的微观质点的排列状态来描述外，还可以从固体材料的表面几何形状来描述。通常前者属于原子尺寸范围的超细结构，而后者属于一般的显微结构。实验结果表明，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 2~100nm，甚至达到 200nm 的不同高度的台阶。从原子尺度看，这无疑是很粗糙的，因此，固体的实际表面是不规则而且是粗糙的，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一定的影响，其中最重要的是表面粗糙度和微裂纹。

(1) 表面粗糙度 可以引起表面力场的变化，进而影响其表面结构。

从色散力的本质可见，位于凹谷深处的质点，其色散力最大，凹谷面上和平面上次之，位于顶峰处则最小。反之，对于静电力，则位于孤立顶峰处应最大，而凹谷深处最小。这样，表面粗糙度将使表面力场变得不均匀，其活性及其他表面性质也要随之发生变化。其次，粗糙度还要直接影响固体的比表面积、内外表面积比值以及与之相关的属性，如强度、密度、润湿、空隙率、透气性等。此外，粗糙度还关系到两种材料间的封接和结合界面间的啮合或结合强度。

(2) 表面微裂纹 可以因晶体缺陷或外力而产生。

表面微裂纹对脆性材料强度的影响尤为重要，因为表面微裂纹在材料中起着应力倍增器的作用，使位于裂纹尖端的实际应力远远大于所施加的应力。格里菲斯 (Griffith) 材料断裂应力 ( $\sigma_c$ ) 与微裂纹长度 ( $C$ ) 的关系如式 (5-9) 所示，式中的  $E$  为弹性模量， $\gamma$  是表面能。由该式可以看出，高强度的材料， $E$  和  $\gamma$  应大些，而微裂纹的尺寸则应小些。

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi C}} \quad (5-9)$$

格里菲斯曾用刚拉制成的玻璃棒做实验，测得其弯曲强度为  $6 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ，而该棒在空气放置几小时后，则强度下降为  $4 \times 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ，他发现强度下降的原因是由于大气腐蚀而形成表面微裂纹。由此可见，控制表面裂纹的大小、数目和扩展程度，就能更充分地利用材料的固有强度。例如，玻璃的钢化和预应力混凝土制品的增强原理就是使外层通过表面处理而位于压应力状态，从而闭合表面微裂纹。

#### 5.2.4.2 粉体表面结构

粉体是一种微细固体粒子的集合体。通常具有较大的比表面积，且表面结构状态对粉体性质有着决定性的影响。无机材料生产过程中，通常把原料加工成微细颗粒以便于加工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，不断地形成新表面，而表面层离子的极化变形和重排使表面结构的有序度降低，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地向颗粒深部扩展，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等方法对粉体表面结构所作的研究，曾提出过两种不同的模型，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。

例如把经过粉碎的  $\text{SiO}_2$  (石英) 用差热分析方法测定其  $573^\circ\text{C}$  时  $\beta\text{-SiO}_2$  与  $\alpha\text{-SiO}_2$  之间的相变, 发现相应的相变吸热峰面积随  $\text{SiO}_2$  粒度而发生明显的变化。当粒度减少到  $13\mu\text{m}$  时, 仅有 50% 的石英发生上述的相转变。但是如果将上述石英粉末用 HF 酸处理, 以溶去表面层, 然后重新进行差热分析测定, 则发现参与上述石英粉相变的量增加到 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, 表面无定形层所占比例增加, 可能参与相变的石英量就减少了。据此可定量估计其表面层厚度为  $0.11\sim 0.15\mu\text{m}$ 。然而对粉体进行精确的 X 射线和电子衍射的研究却发现, 尽管它们的 X 射线谱的强度减弱而且变宽, 但是仍然呈现着一定规律的谱线, 据此被认为粉末表面并非是无定形态, 而是覆盖了一层尺寸极小的晶格严重畸变的微晶粒。此外, 对磷石英粉体表面的易溶层进行 X 衍射的测定, 其结果也表明它们不是无定形态。

上述相互矛盾的实验表明, 即使把粉体表面看成是畸变的微小晶粒, 其有序度也十分有限; 反之, 看作无定形体, 也远不像液体那样具有流动性。

#### 5.2.4.3 玻璃表面结构

玻璃体也同样存在着表面力场, 其作用与晶体相似, 而且玻璃体比同组成的晶体具有更大的内能, 表面力场的作用效应也更为明显。

从熔体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, 这是因为玻璃体中各成分对表面自由能的贡献不同所致。为了保持最小表面能, 各成分将按其对表面自由能的贡献自发地转移和扩散。其次, 在玻璃成型和退火过程中, 碱、氟等挥发组成容易自表面挥发损失, 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察得到证实。

对于含有较高极化性能的离子如  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等的玻璃, 其表面结构会明显地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, 由于铅原子的最外层有 4 个价电子 ( $6s^2p^2$ ), 当形成  $\text{Pb}^{2+}$  时, 其最外层尚有两个电子, 对接近它们的  $\text{O}^{2-}$  产生斥力, 致使  $\text{Pb}^{2+}$  的作用电场不称, 即与  $\text{O}^{2-}$  相斥一方的电子云密度减少, 在结构上近似于  $\text{Pb}^{4+}$ , 而相反一方则因电子云的增加而近似于  $\text{Pb}^0$  状态, 这可视为  $\text{Pb}^{2+}$  按  $\text{Pb}^{2+} = \frac{1}{2}\text{Pb}^{4+} + \frac{1}{2}\text{Pb}^0$  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。在常温下, 表面极化离子的偶极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。但随着温度升高, 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。

图 5-5 是分别用  $0.1\sim 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Rb}^{2+}$  盐溶液处理过的钠钙硅酸盐玻璃粉末, 在室温、相对湿度为 98% 的空气中的吸水速率曲线, 从中可以看到不同极化性能的离子进入表面层后, 对玻璃表面结构和性质的影响。

应该指出, 以上讨论的各种表面结构状态都是指“清洁”、平坦的表面。因为只有清洁平坦的

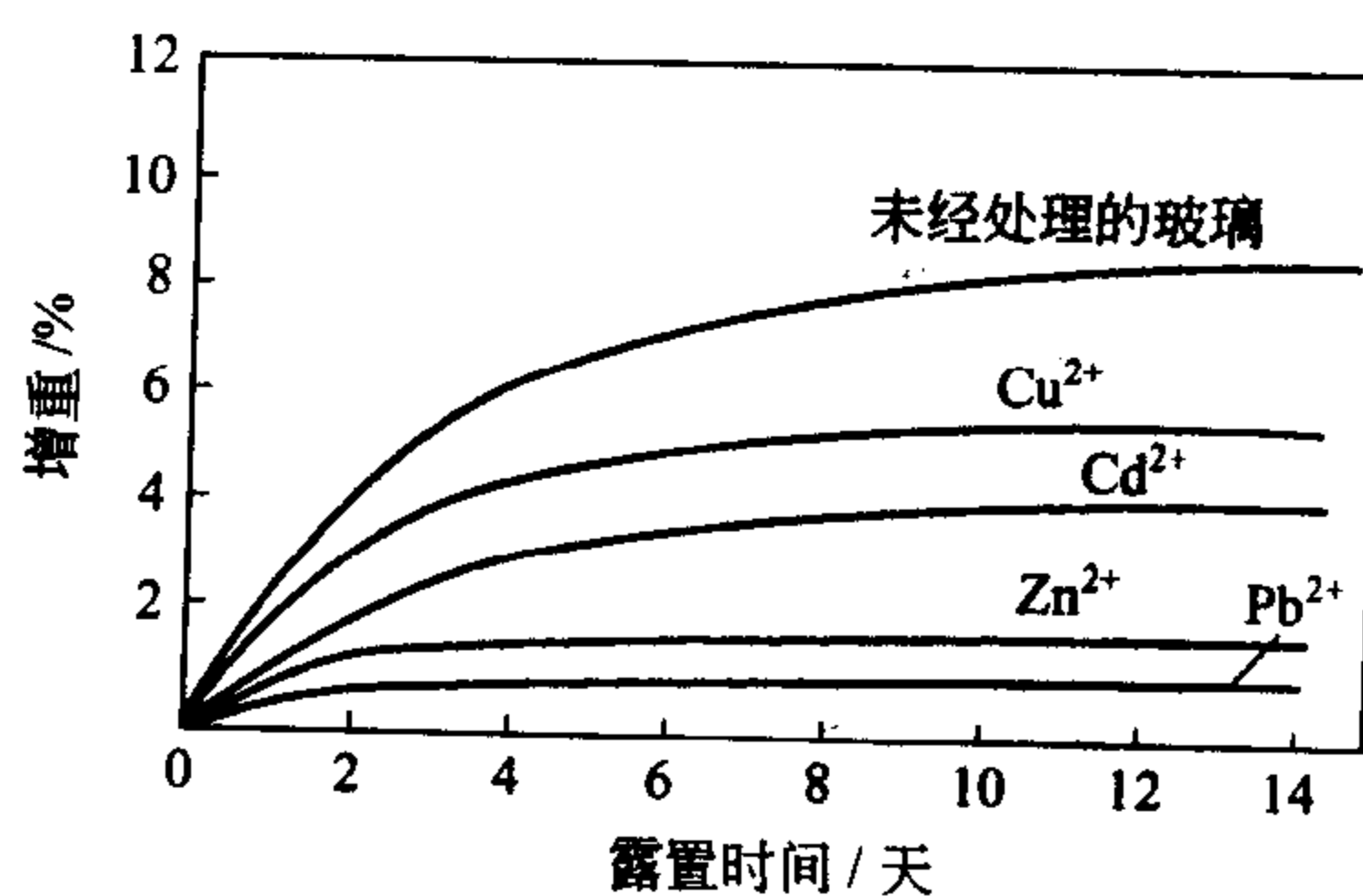


图 5-5 表面处理对玻璃表面的影响

表面才能真实地反映表面的超细结构。为了研究真实晶体表面结构或一些高技术材料制备的需要，获得洁净的表面，一般可以用真空镀膜、真空劈裂、离子冲击、电解脱离及蒸发或其他物理化学方法来清洁被污染的表面。实际的固体表面通常都是被污染的，此时，其表面结构和性质与被污染的吸附层有密切的关系。

### 5.3 晶态固体材料中的晶界结构

#### 5.3.1 晶界的结构特征

陶瓷体是由微细颗粒的原料经高温烧结而成的多晶集合体。在烧结过程中，众多的微细原料颗粒形成了大量的结晶中心，在它们发育长大成为晶粒的过程中，由于这些晶粒本身的大小、形状是毫不规则的，而且它们相互之间的取向也不规则，因此当这些晶粒相遇时就可能出现不同的边界，通常称之为晶界。由于各种晶粒均为固相，所以晶界也可视为位相不同的晶粒之间的内界面。

在晶界两边的晶粒都希望晶界上的质点能够按自己固有的位向来排列，所以在晶界上质点的排列在某种程度上必然要与它相邻的两个晶粒相适应，但又不可能完全适应，所以当达到平衡时，晶界上质点的排点就会形成某种过渡形式，如图 5-6 所示。由此可见，晶界实际上就是一种晶格缺陷，而且这种晶格缺陷的程度（晶界厚度）取决于两相邻晶粒间的位向差及材料的纯度等。位向差愈大或纯度愈低，晶界往往就愈厚，一般厚度为 2 或 3 个原子层到几百个原子层。由图 5-6 可知，晶界上原子的排列较晶粒内疏松，因而晶界易受腐蚀（热浸蚀、化学腐蚀等），且受蚀后，容易显露出来，可为晶体表面形貌的观察提供便利；此外，由于晶界的结构疏松，在多晶体材料中，它们就容易成为原子（离子）快速扩散的通道，引起杂质原子（离子）偏聚，同时也使晶界处的熔点低于晶粒；晶界上原子排列混乱，使得它们在常温下容易对材料的塑性变形起到一定的阻碍作用，在宏观上表现为晶界较晶粒内部具有更高的强度和硬度；晶界上还存在着许多空位、位错等缺陷，处于应力畸变状态，能阶较高，也即存在着晶界能。较高的晶界能表明它有自发地向低能状态转化的趋势。晶粒长大和晶界的平直化都能减少晶界的总面积，从而降低晶界的总能量。但是，只有当原子具有一定动能时，这个过程才可能发生，温度越高，原子的动能越大，故越有利于晶粒长大和晶界的平直化。此外，晶界处较高的能阶也使晶界成为固态相变时优先成核的区域。

利用晶界的这些特性，通过控制晶界组成、结构和相态等来制造新型无机材料已经成为

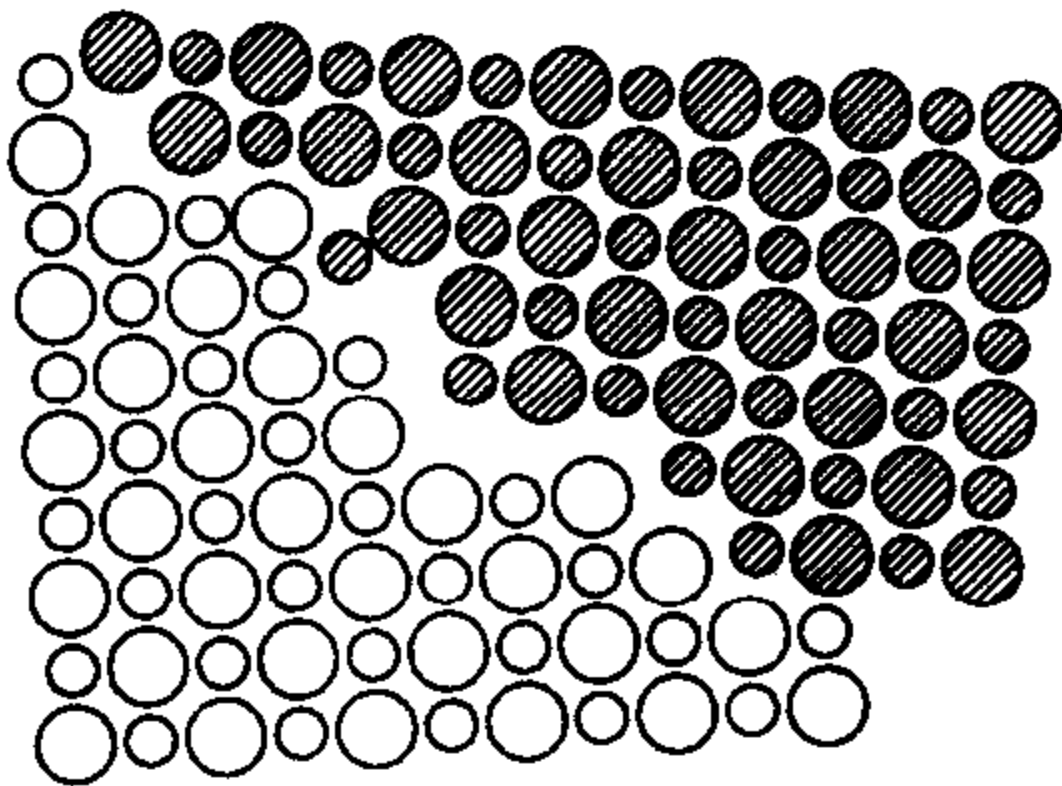


图 5-6 晶界结构示意图

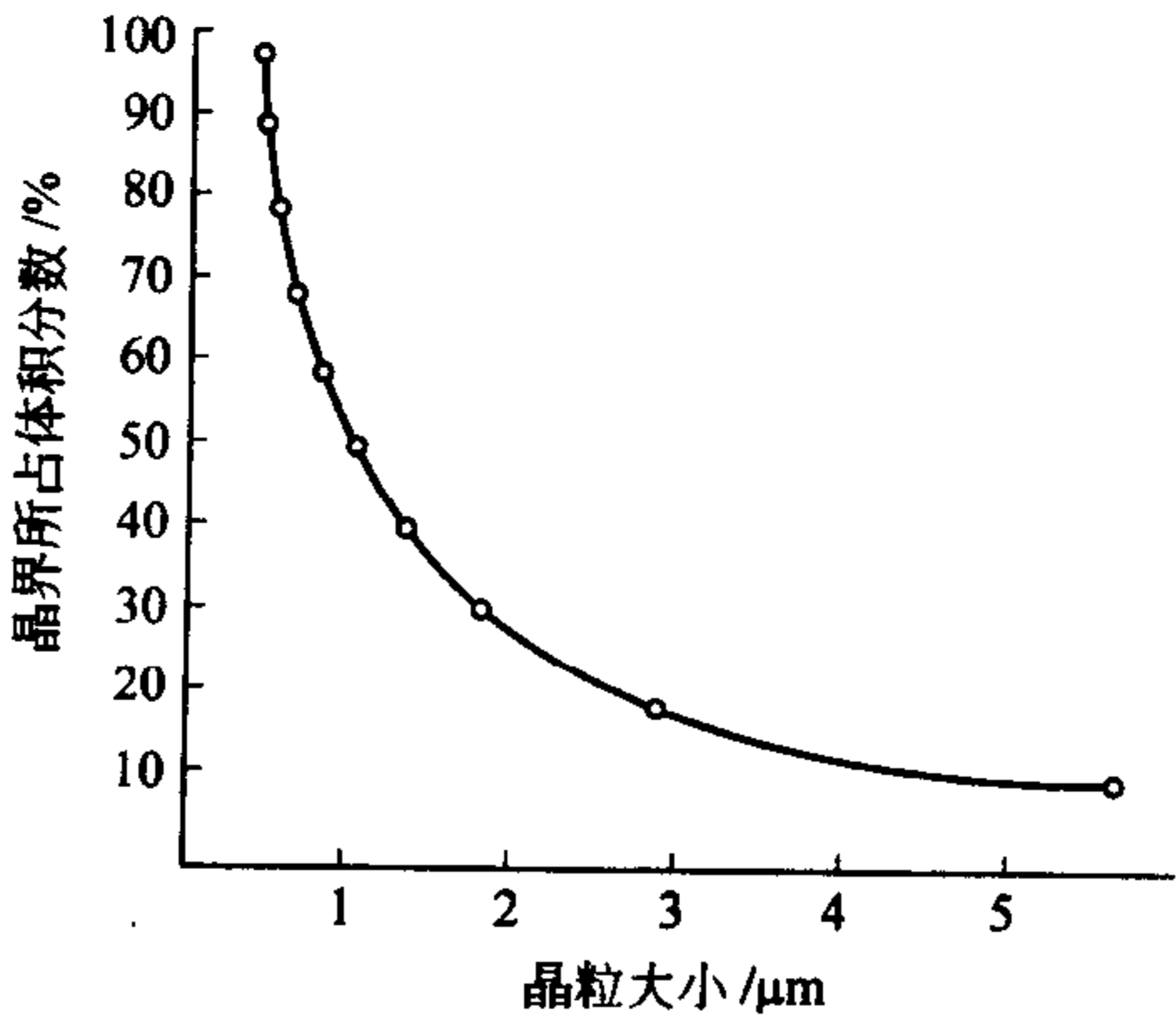


图 5-7 晶粒大小与晶界所占  
体积分数的关系

材料科学工作者很感兴趣的研究领域之一。

研究表明，晶粒的大小对陶瓷多晶体的性能影响很大。由于晶粒愈细，晶界的比例就愈大，因此晶粒大小的问题，实际上也是晶界在材料中所占比例的问题。图 5-7 是表示晶粒大小与晶界所占体积分数的关系曲线。该图是假定晶界宽度为  $0.1\mu\text{m}$ ，并把晶粒看成是球形粒子来考虑的。从曲线中可以看出，当晶粒尺寸小于  $2\mu\text{m}$  时，晶界的体积几乎占总体积的  $1/3$  以上，数量之大，足可以使我们认识到晶界作用的重要性，例如晶界对材料和机、电、热、光等性质的作用。

当晶界的尺度在  $0.1\mu\text{m}$  以下时，颗粒将非常细微，已经不能够用一般的显微工具所能观察到，需要采用一些较新的研究手段，如采用俄歇谱仪或离子探针等。此外由于晶界上的成分多变、复杂，也给晶界的研究带来了许多困难，因此，晶界研究仍然是当前材料科学研究的重点之一。

### 5.3.2 晶界结构

(1) 晶界几何 图 5-8 表示两个点阵位相彼此相差  $\theta$  角度，当这两个点阵汇合到一起时，它们之间就形成了晶界。图 5-8 (b) 表示形成晶界可以有 I、II 两种方式，由晶界与某一点阵平面之间的夹角来决定。可是，单是点阵之间的夹角  $\theta$  还不足以确定二维晶体晶界的位置。为了完全确定晶界的位置，必须说明：①一个点阵相对于另一点阵的位向  $\theta$ ；②晶界相对于一个点阵的位向  $\varphi$ 。因此，二维点阵的晶界有两个自由度。

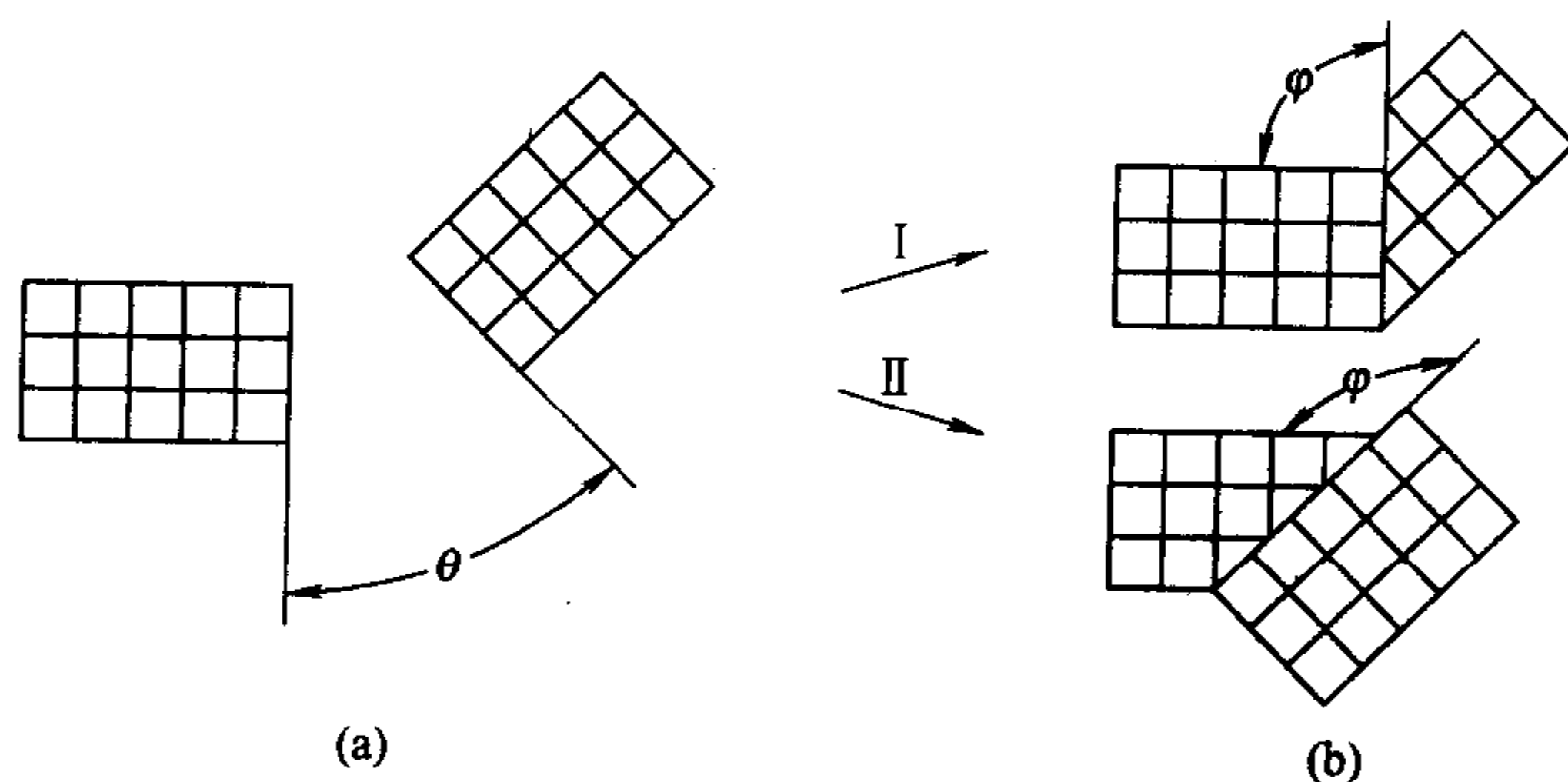


图 5-8 二维点阵中的晶界

为了表示三维晶体之间的晶界，必须确定晶粒彼此之间的位向和晶界相对于其中某一晶粒的位向。图 5-9 表示三维点阵的晶界。假设沿  $X$ - $Z$  面把晶体切开，然后使右半晶体绕着  $X$  轴转一角度，则在两晶粒之间产生了位向差，如图 5-9 所示，这是最简单的情况。通常，右半晶体可以分别绕  $X$ 、 $Y$ 、 $Z$  各轴发生转动，因此，为了确定两晶粒之间的位向必须给定三个角度。再进一步地讨论当两晶粒之间的位向固定后其晶界的位置。以图 5-9 (b) 的情况

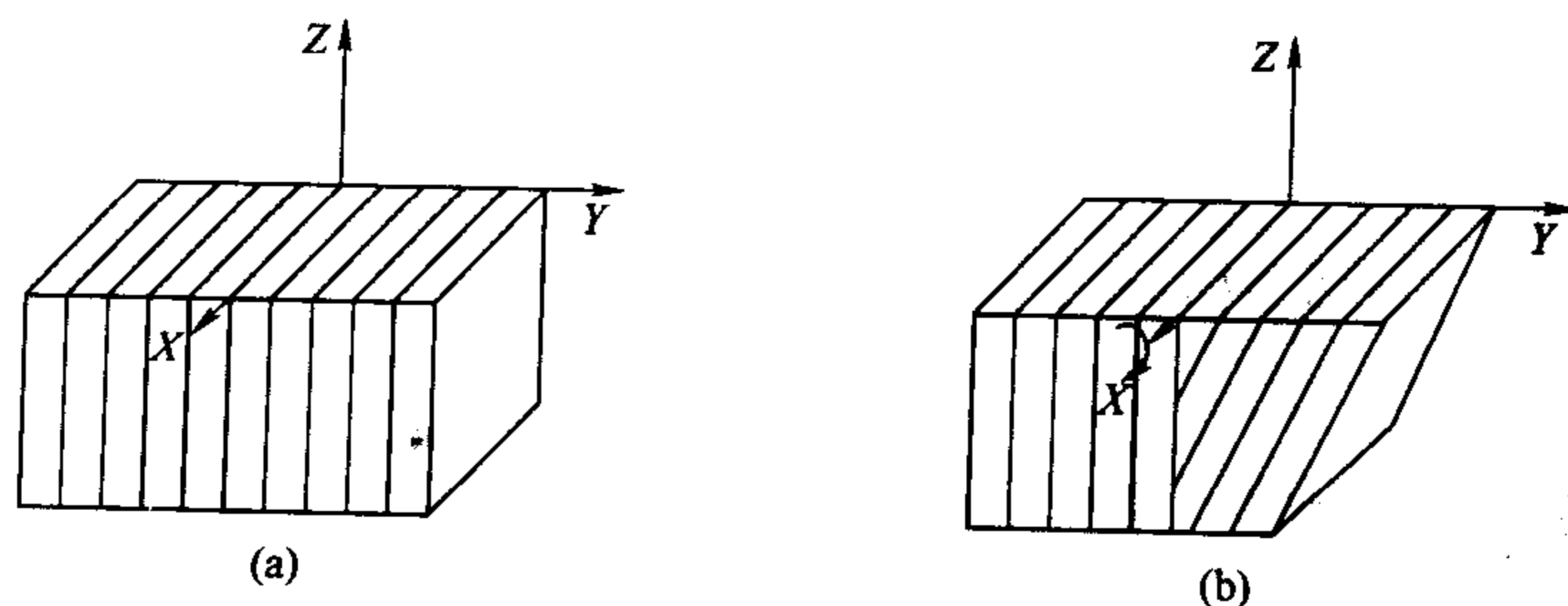


图 5-9 三维点阵的晶界

为例，其晶界于  $X-Z$  面。该界面既可以绕  $X$  轴转也可以绕  $Z$  转以改变位向，但绕  $Y$  轴转时却不能改变位向。因此，要确定两晶粒之间晶界的位向必须确定两个角度。由此得出结论，一般晶界具有五个自由度，三个自由度确定一个晶粒相对于另一个晶粒的位向，还有两个自由度确定晶界相对于其中某一晶粒的位向。

据此，可以根据相邻两个晶粒之间的位向差 ( $\theta$  夹角) 的不同，将晶界分成小角度晶界和大角度晶界两种。

(2) 小角度晶界 小角度晶界是指相邻两个晶粒之间的位向差较小的一种晶界，通常是  $2^\circ \sim 3^\circ$ 。小角度晶界可分为倾侧晶界（也称倾转晶界）和扭转晶界。

图 5-10 所示的小角度晶界是对称倾侧晶界，它是最简单的晶界，是由一系列相隔一定距离的刃位错垂直排列而成。其两侧的晶体位向差为  $\theta$ ，相当于晶界两边的晶体绕平行于位错线的轴各自旋转了一个方向相反的  $\theta/2$  角而成的，如图 5-11 所示，所以称为对称倾侧晶界，这种晶界只有一个变量  $\theta$ ，是一个自由度晶界。

$$D = b / 2 \sin(\theta/2)$$

式中， $b$  为伯格斯矢量，当  $\theta$  值很小时， $\theta = b/D$ 。假如  $\theta = 1^\circ$ ， $b = 0.25\text{nm}$ ，则位错间距为  $14\text{nm}$ 。而当  $\theta = 10^\circ$  时，位错间距离仅  $1.4\text{nm}$ ，即只有 5 个原子间距，此时位错密度太大，说明此模型不很适用。许多研究者应用电子显微镜薄膜透射方法已经证明观察到了倾侧晶界的存在。

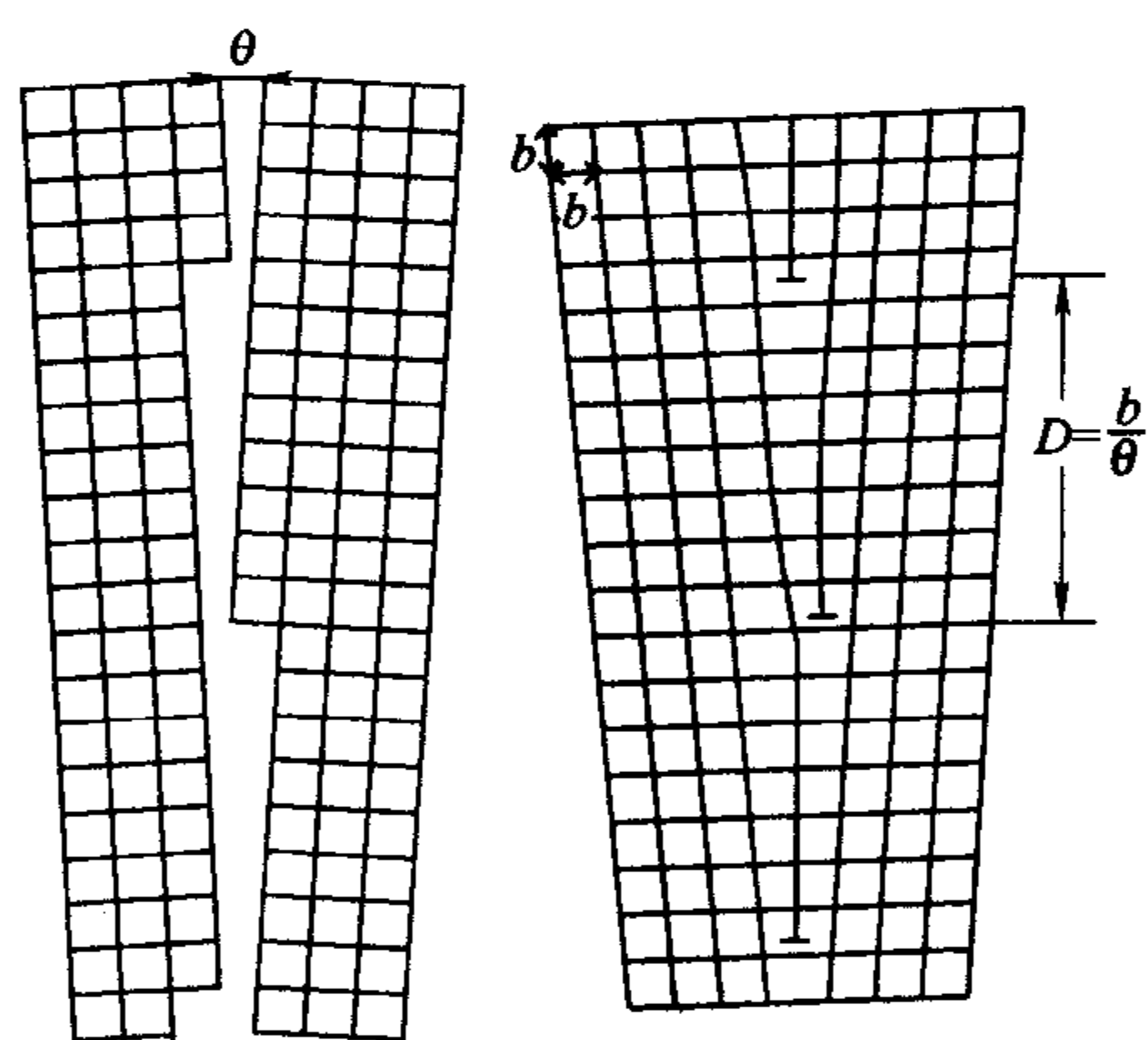


图 5-10 倾侧晶界

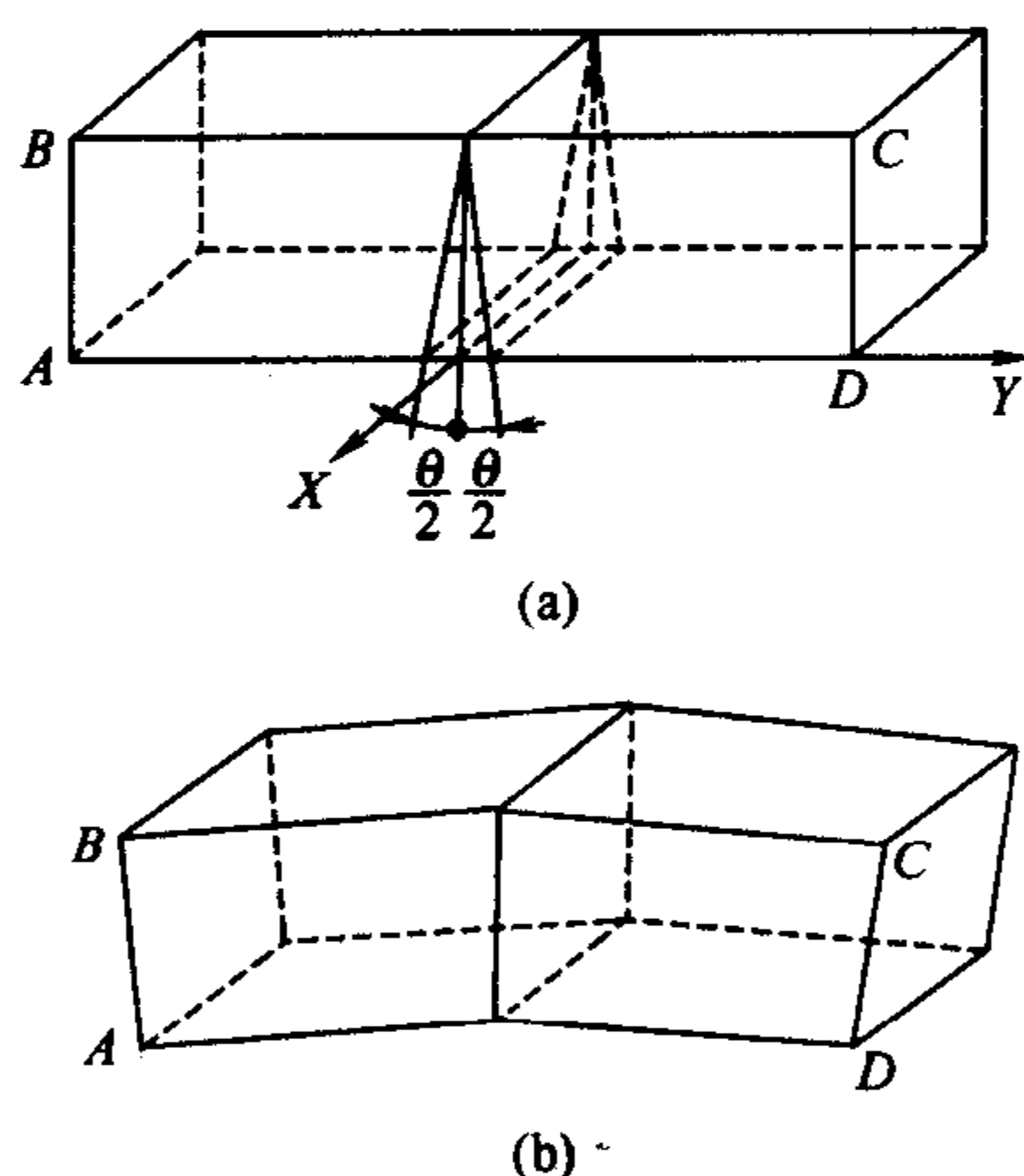


图 5-11 对称倾侧晶界的形成

(a) 倾侧前；(b) 倾侧后

如果倾侧晶界的界面绕  $X$  轴转了一个角度  $\varphi$ ，如图 5-12 所示，两晶粒之间的倾侧角度为  $\theta$ ， $\theta$  仍然很小，但界面相对于两晶粒是不对称的，所以称为不对称倾侧晶界。它有  $\varphi$  和  $\theta$  两个自由度，在这种情况下，界面与左侧晶粒 (100) 轴向的夹角为  $(\varphi - \frac{\theta}{2})$ ，与右侧晶粒的 (100) 成  $(\varphi + \frac{\theta}{2})$ ，因此要有  $\varphi$  和  $\theta$  两个参数来规定，此时的晶界结构由两组相互垂直的刃位错组成。

小角度晶界的另一种类型为扭转晶界，它们的形成过程可用图 5-13 表示。将一个晶体沿中间平面切开，然后使右半晶体绕  $Y$  轴转  $\theta$  角，再与左半晶体合在一起，形成如图 5-13 (b) 所示的晶界。界面与旋转轴垂直，所以是一个自由度晶界。



图 5-14 表示两个简单立方晶粒之间的扭转晶界结构。该图 (001) 平面是共同的平面 (也是图面), 可见这种晶界是由两组螺旋位错交叉网络所形成的。单纯的倾侧晶界或扭转晶界是小角度晶界的两种简单的形式, 对于一般的小角度晶界, 其旋转轴和界面可有任意的取向关系, 但主要还是由刃位错和螺旋位错组合构成。

晶界上的原子排列是畸变的, 因而自由能增高。小角度晶界的能量主要来自位错能量, 而位错密度又决定于晶粒的位向差, 所以, 小角度晶界能  $\gamma$  (单位面积的能量) 也和位向差  $\theta$  有关。可以证明在  $\theta < 15^\circ$  的范围内, 小角度晶界的晶界能是随位向差增大而增大的。

(3) 大角度晶界 具有大角度晶界的两晶粒之间的位向差都比较大。图 5-15 是大角度晶界的示意图。在多晶体中大角度晶界占有多数, 此时晶界上质点的排列已接近无序状态, 具有比较松散的结构, 原子间的键被割断或被严重歪扭, 因而晶界具有较高的能量。在大角度晶界中, 由于晶粒的位向差较大, 所以不适合应用位错模型来描述晶界结构, 需要另作考虑。目前, 人们根据晶界的各种性质, 已经

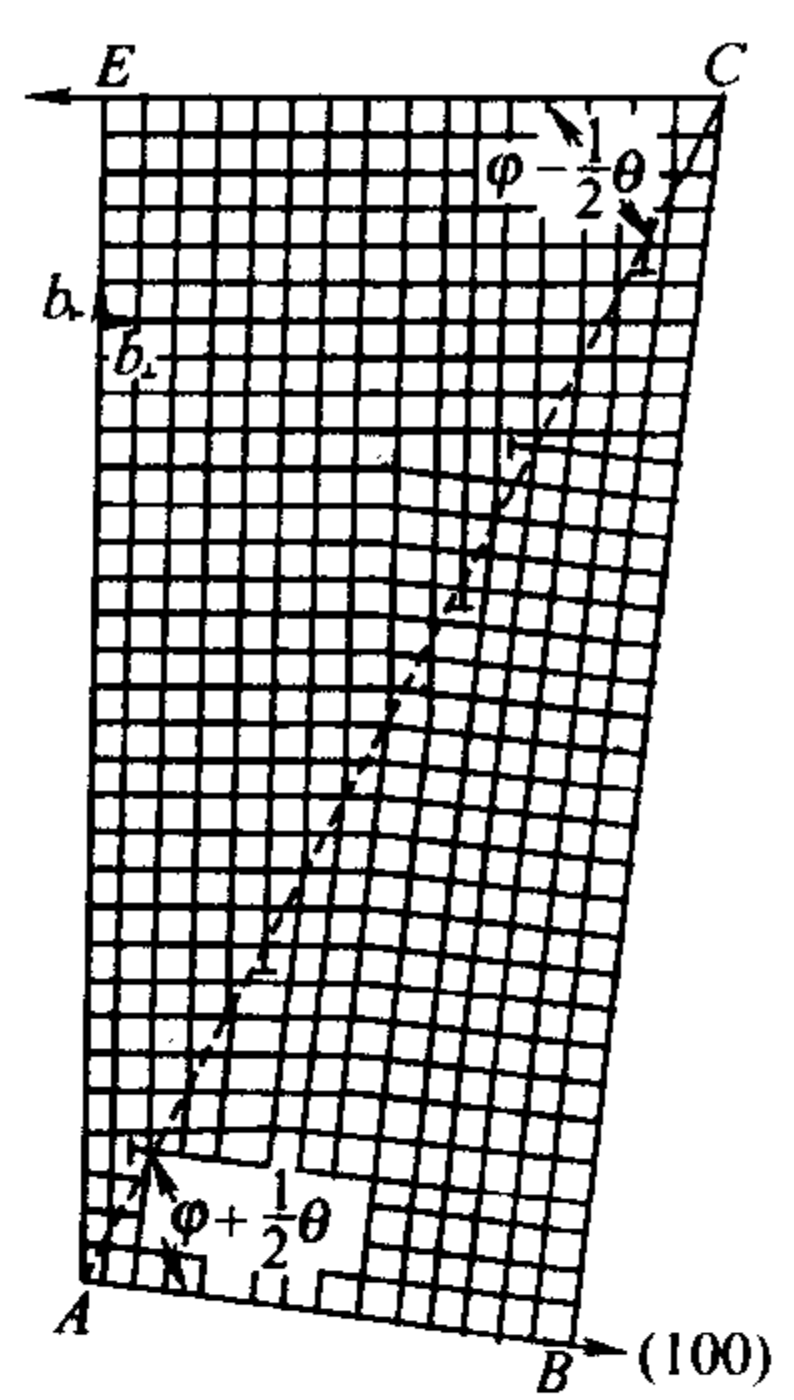


图 5-12 简单立方点阵的不对称倾侧晶界

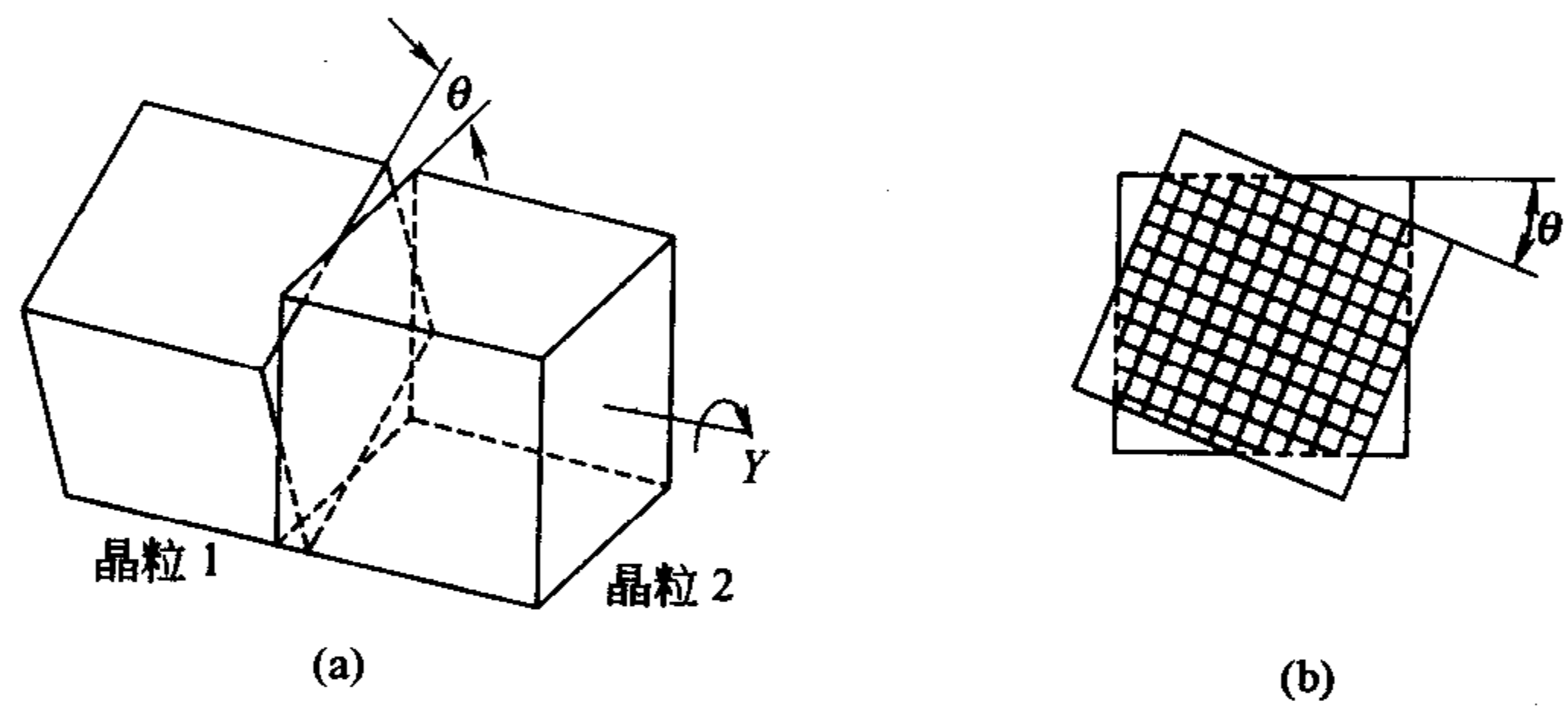
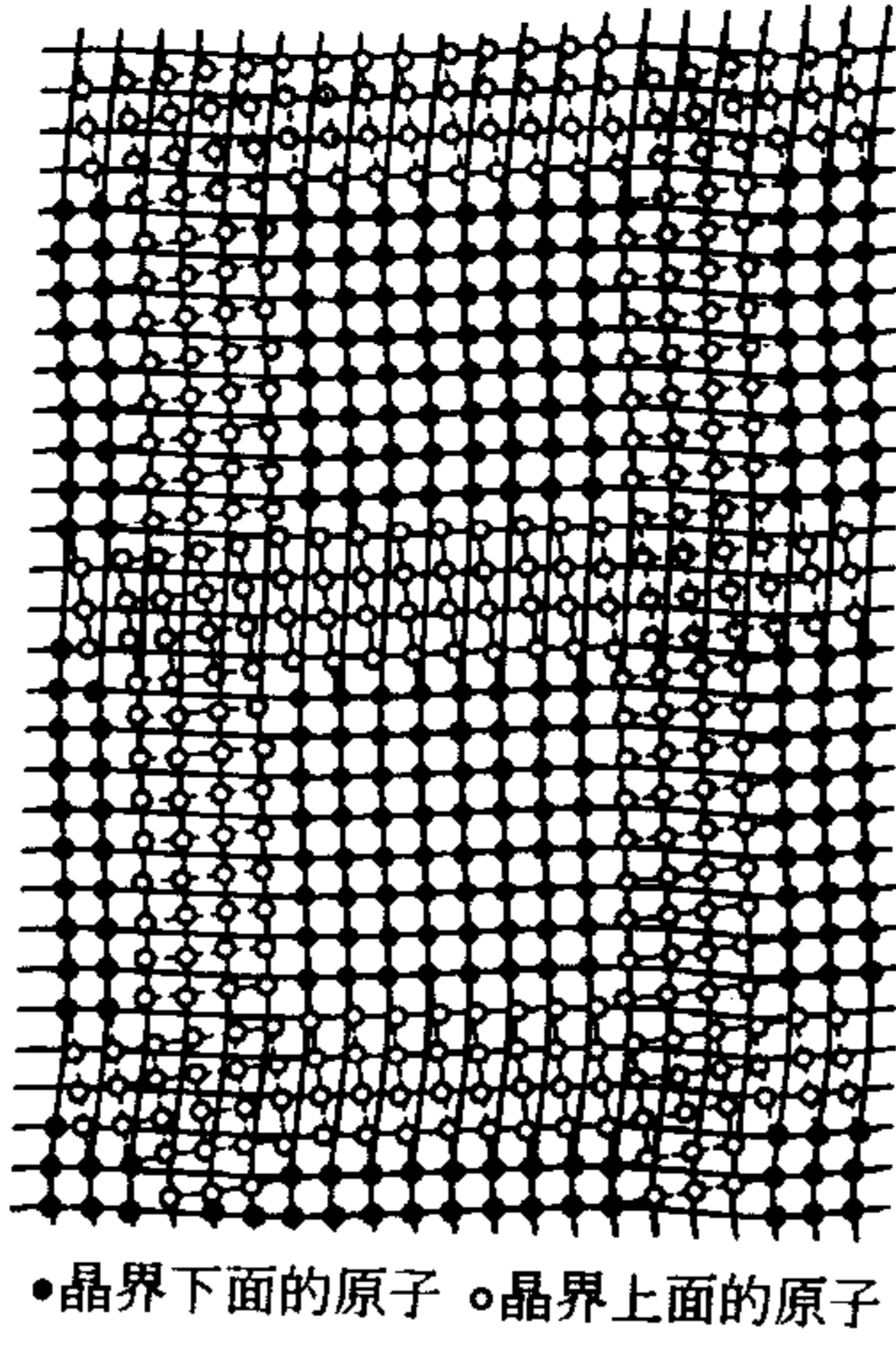


图 5-13 扭转晶界形成模型

(a) 晶粒 2 相对于晶粒 1 绕 Y 轴旋  $\theta$  转角; (b) 晶粒 1、2 之间的螺旋型位错交叉网络



• 晶界下面的原子 ○ 晶界上面的原子

图 5-14 扭转晶界的结构

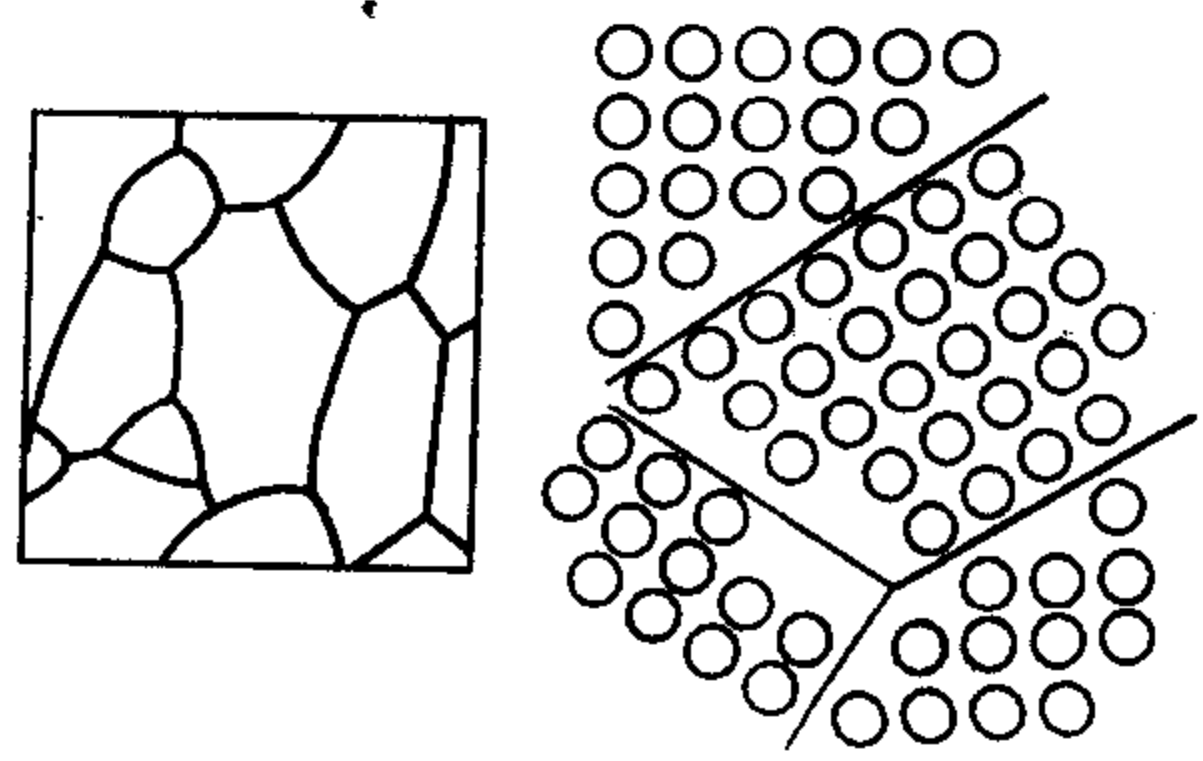


图 5-15 大角度晶界

提出了一些旨在解释大角度晶界模型的假说，但是由于缺乏必要的实验验证，和不能具体描述晶界结构的细节，因而仍然存在着许多不足之处，有关大角度晶界结构的讨论和实验还需进一步发展。

(4) 孪晶界 前已指出，根据相邻两晶粒之间的位向差的大小不同，可将晶界分成小角度晶界和大角度晶界两种，此外，还可以根据晶界两边原子排列的连贯性不同划分，孪晶界就是这种晶界结构分类中最简单的一种。孪晶是指两个晶体（或一个晶体的两部分），沿一个公共晶面构成镜面对称的位向关系，此公共晶面称为孪晶面，如图 5-16 所示。在孪晶面上的原子同时位于两个晶体点阵的结点上，且为孪晶的两部分晶体所共有，因此，这种形式的界面也称为共格界面。孪晶之间的界面称为孪晶界，孪晶界常常就是孪晶面，即为共格孪晶界。但也有孪晶界不与孪晶面相重合的情况，此时称为非共格孪晶界，如图 5-17 所示。

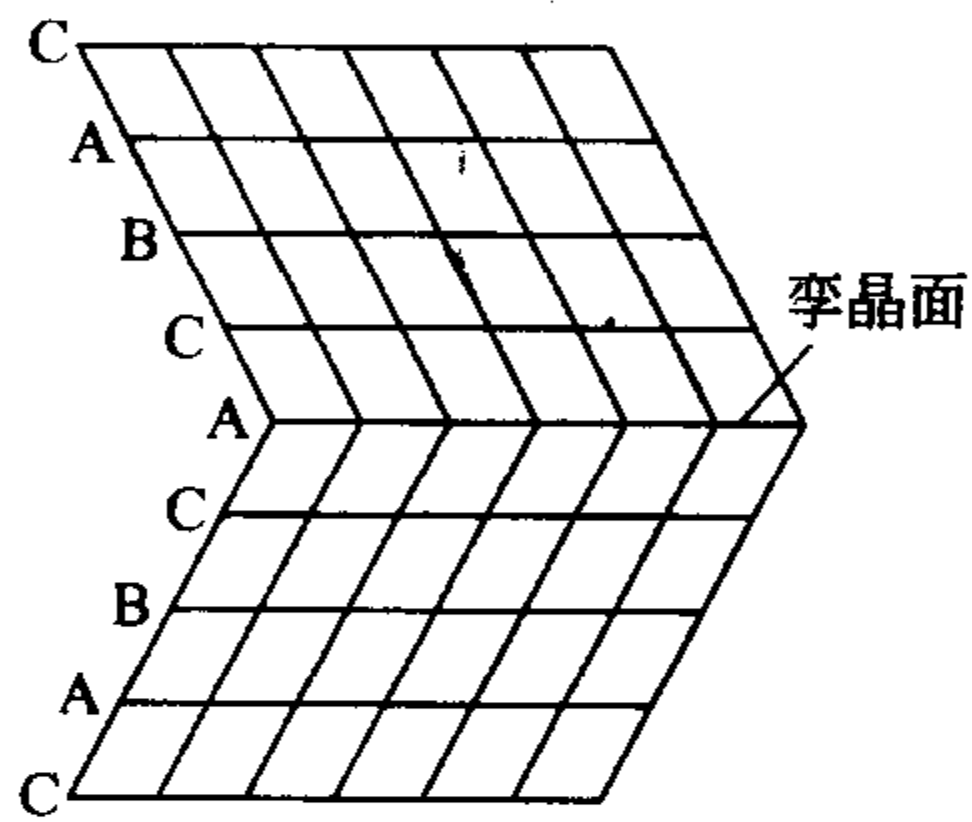


图 5-16 面心立方晶体的孪晶关系

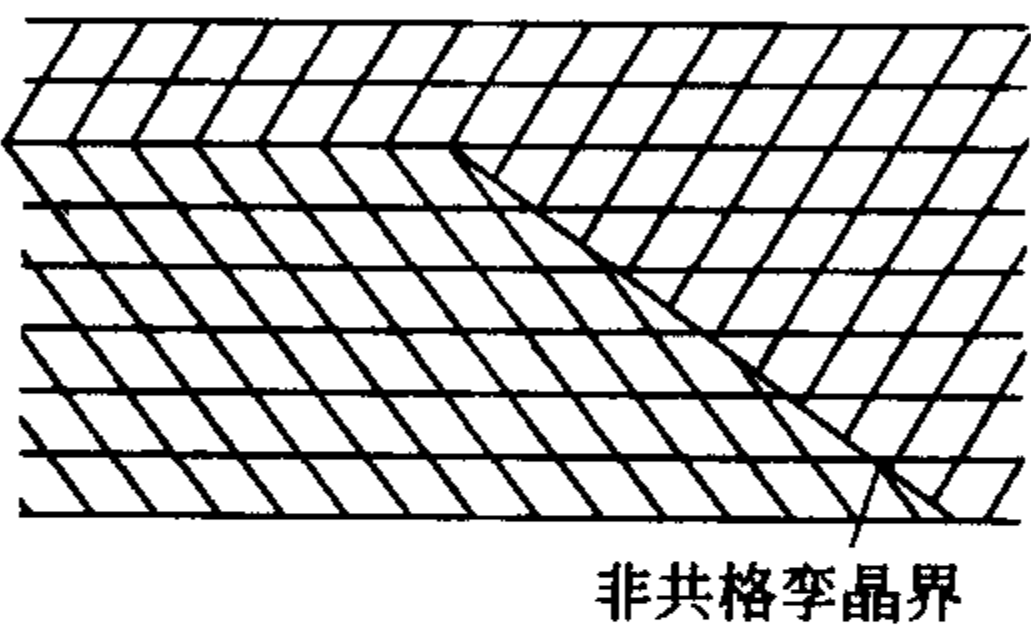


图 5-17 非共格孪晶界

显然，孪晶的形成与堆垛层错有密切的关系。以面心立方晶体为例，其孪晶面为 (111) 晶面，一般情况下，面心立方晶体是以 (111) 面按 ABCABCABC……的顺序堆垛起来的，但如果从某一层开始，其堆垛顺序发生颠倒，即 ABCACBACBA……，则上下两部分晶体就形成了镜面对称的孪晶关系。可以看到，……CAC……处相当于堆垛层错，接着就按倒过来的顺序 CBACBA……堆放，还是属于正常的面心立方堆垛顺序，但与出现层错之前的那部分晶体的顺序正好相反，故形成了对称的关系。

孪晶面也具有界面能，但当孪晶界就是孪晶面时，由于界面上的原子没有发生错排现象，故其界面能较低。例如，铜的共格孪晶界面能为  $0.025 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ，但是如果为非共格孪晶界面时，界面能就增大，接近于  $1/2$  的大角度晶界能。

氢氧化镁加热分解成氧化镁  $[\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}]$  时，在一定条件下于 (310) 面发生孪生而形成位向差为  $36.8^\circ$  的大角度晶度，这种晶界的界面就是共格晶界，如图 5-18

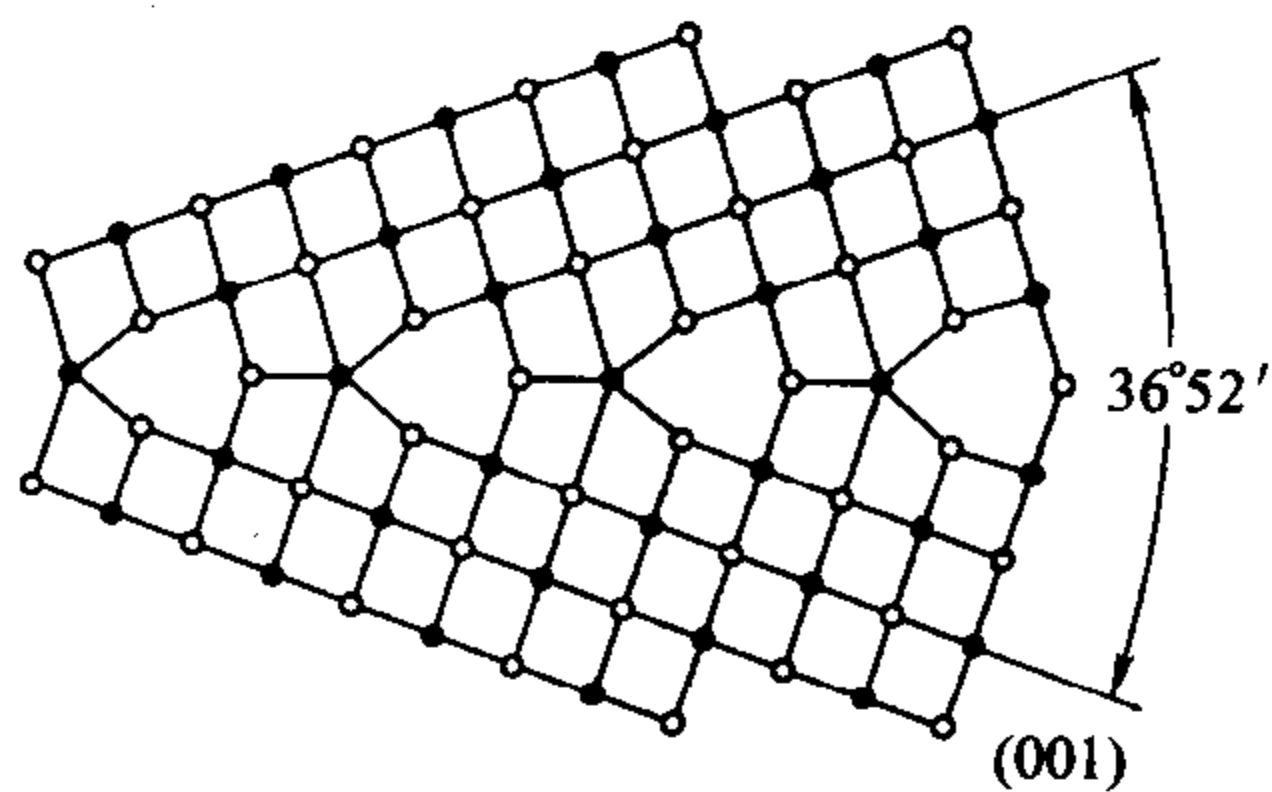


图 5-18 共格晶界

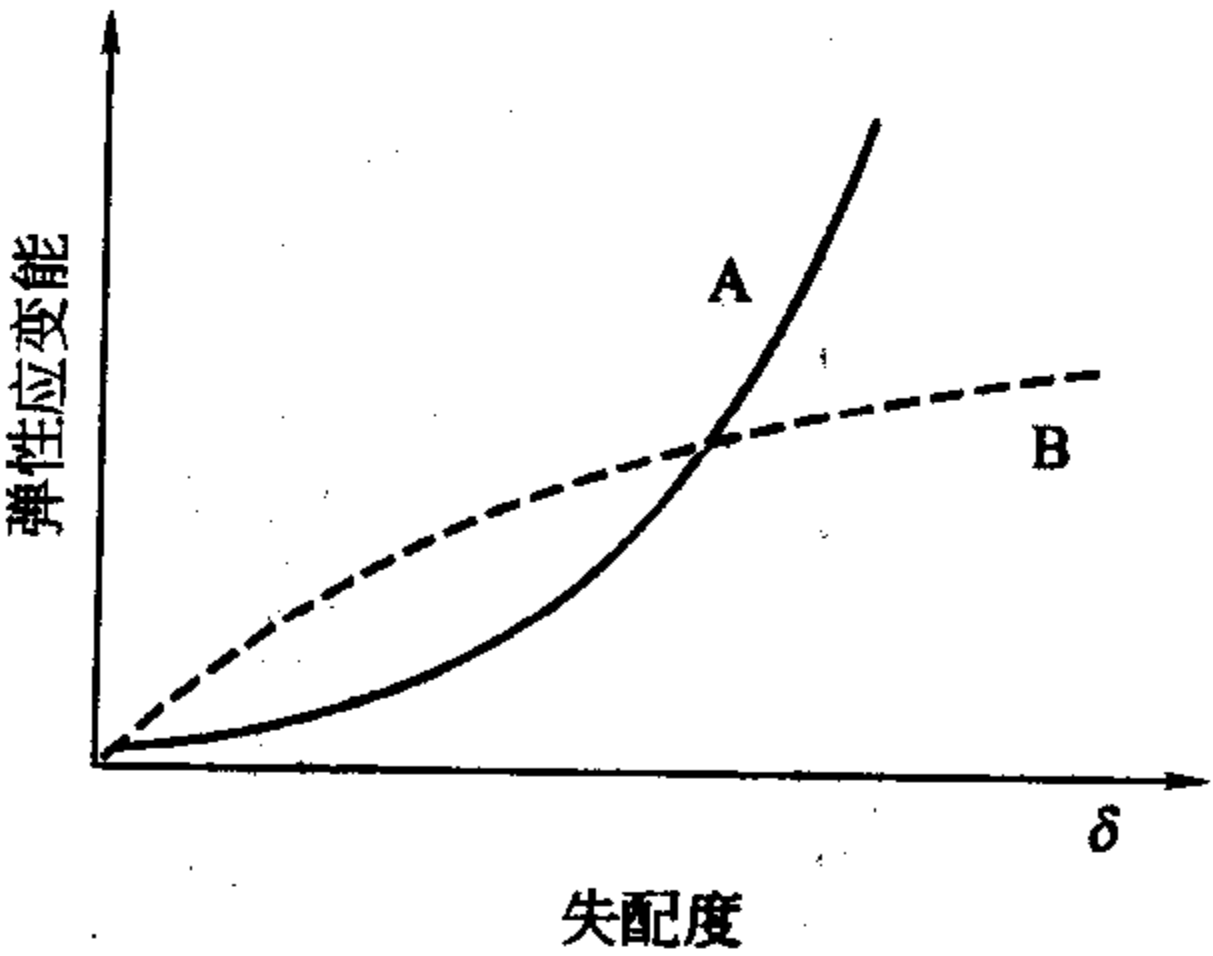


图 5-19 贮藏的应变能与两个相邻晶相的结构失配度的函数关系

A—连贯边界，B—含有界面位错的半连贯边界

所示。这种氧化物的形成方式是由其中氧离子密堆平面通过类似堆积的氢氧化物的平面脱氢而直接得到。然后，由于这两种结构的晶面间距彼此不同，为了保持晶面的连续性，其中的一个相或两个相必须发生弹性应变，或通过引入位错来达到。若假定两种结构的晶面间距分别为  $C_1$  和  $C_2$ ，则  $\frac{C_1 - C_2}{C_1} = \delta$  被定义为晶面间距的失配度。图 5-19 表示了系统能量与失配度  $\delta$  的关系。可以用  $\delta$  来量度弹性应变的程度，由于弹性应变的存在，使系统的能量增大，且系统能量是与  $C\delta^2$  成正比（ $C$  为常数）。由图 5-19 中的虚线可见，当形成共格晶界所产生的  $\delta$  增加到一定程度（如图 5-19 中 A 和 B 的交点），若再共格相连，则所产生的弹性应变能将大于引入界面位错所引起的能量增加，所以，此时以半共格晶界相连比共格晶界相连在能量上更趋于稳定。

如图 5-20 所示，在半共格晶界结构中，为了保持晶面的连续性，一种最简单也是最实用的方法是让晶面间距比较小的一个相发生应变。通常可以理解为引入半个原子晶面进入应变相而使其弹性应变下降，但其结果是生成界面位错（半连贯晶界）。位错的引入，可使处于位错线附近的晶格发生畸变，从而明显增加晶体的能量。

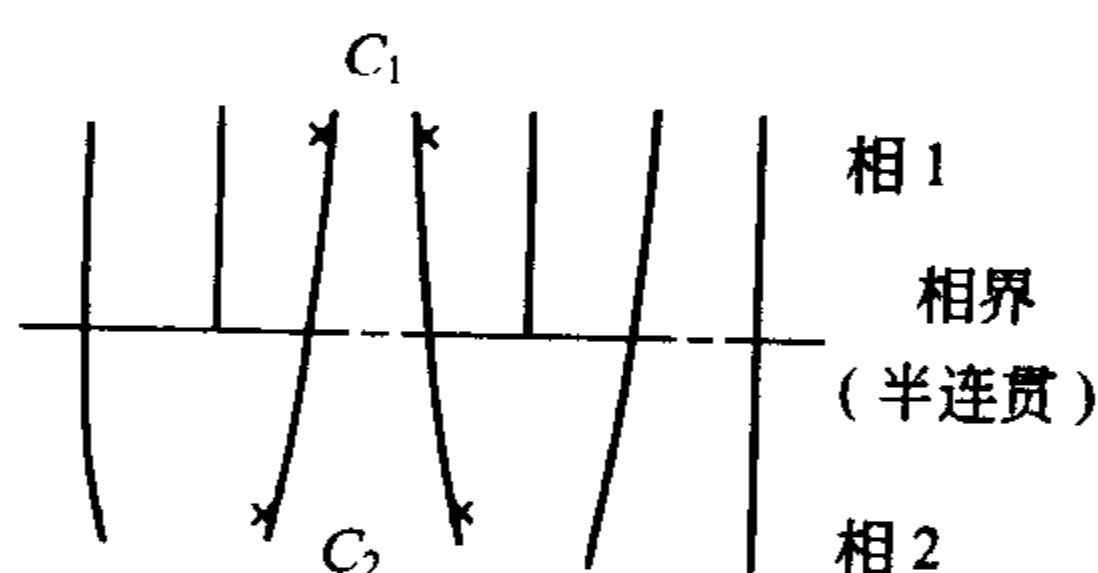


图 5-20 半连贯晶界的相界位错模型

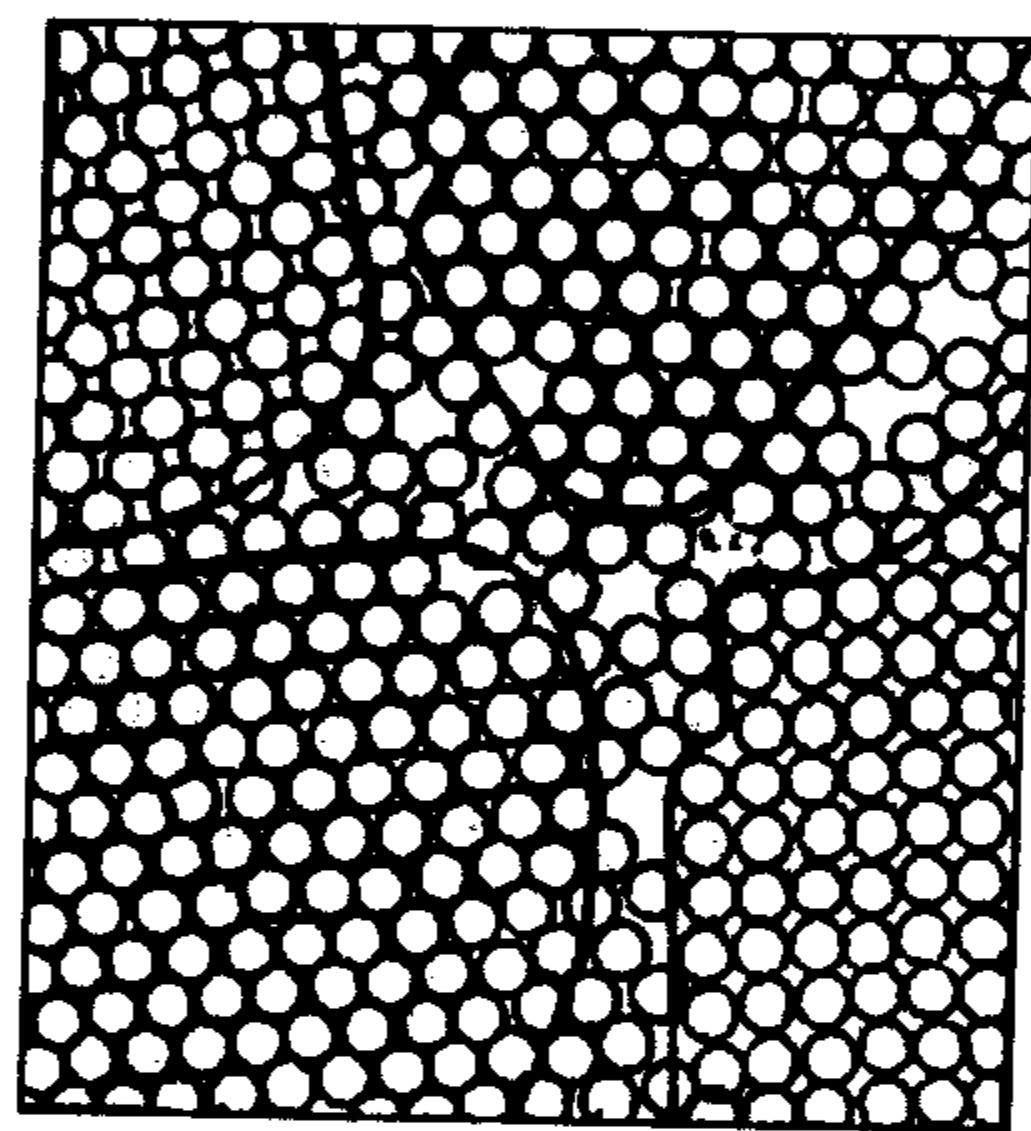


图 5-21 多晶粒界面上的原子分布示意图

在图 5-20 中，界面位错数目是不可能无限制增加的，因为在晶体的上部，每单位长度需要的附加半晶面数  $\rho = \frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_2}$ ，位错间距  $d = \rho^{-1}$ ，故  $d = \frac{C_1 C_2}{C_2 - C_1}$ ，或  $d = \frac{C_2}{\delta}$ ，所以当  $S=0.04$ ，则每隔  $d=25C_2$  就必须插入一个附加半晶面，在这样或有更大失配度的情况下，界面位错数就将大大超过在典型陶瓷晶体中所直接观察到的位错密度。通过烧结得到的多晶体，绝大多数为非共格晶界，尤其是在结构上相差很大的固相间的界面上不可能有共格晶界。在烧结过程中，即使有相同组分和相同结构的晶粒也会因彼此取向不同而呈现如图 5-21 所示的晶粒间界分布状态（粗线包围的面积可视为相应的多晶晶粒的面积），由于这种晶界的“非晶态”特性，使得实际晶体中的晶界问题变得更为复杂。因此，对晶界的研究还有待深入讨论。

### 5.3.3 多晶体的组织

在无机陶瓷材料中，多晶体的组织变化发生在晶粒接触处即晶界上，晶界形状是由表面张力的相互关系决定的，晶界在多晶体中的形状、构造和分布统称为晶界构型。为了便于讨论，这里仅分析二维的多晶截面的晶界构型，并假设晶界能各向同性。如果两个颗粒间的界面在高温下经过充分的时间使原子迁移或气相传质而达到平衡，形成了固-固-气界面 [图



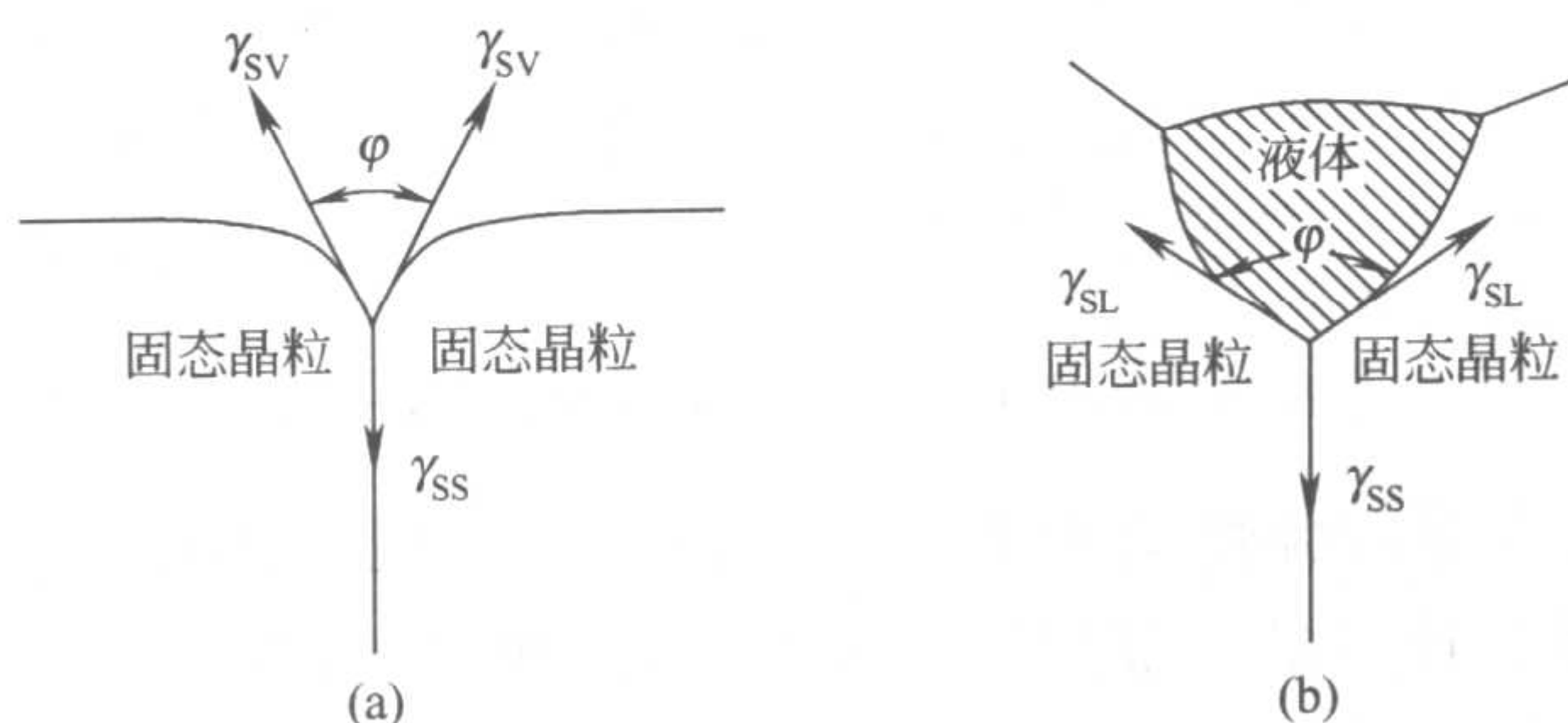


图 5-22 多晶体的组织结构

5-22 (a)], 根据界面张力平衡关系

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SV} \cos \frac{\varphi}{2} \quad (5-10a)$$

经过抛光的陶瓷表面在高温下进行热处理, 在界面能的作用下, 就符合式 (5-10a) 的平衡关系。式中的  $\varphi$  角称为二面角。

如果是固-固-液系统, 这在液相烧结得到的多晶体中是普遍存在的, 例如传统长石质瓷、镁质瓷等, 晶界构成可以用图 5-22 (b) 表示。此时界面张力平衡可以写成

$$\cos \frac{\varphi}{2} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_{SS}}{\gamma_{SL}} \quad (5-10b)$$

由式 (5-10b) 可见, 二面角  $\varphi$  大小取决于  $\gamma_{SS}$  (固-固界面张力) 与  $\gamma_{SL}$  (固-液界面张力) 的相对大小。如果  $\gamma_{SS}/\gamma_{SL} \geq 2$ , 则  $\varphi$  等于零, 液相穿过晶界, 晶粒完全被液相浸润, 相分布如图 5-23 (a) 和图 5-24 (d)。如果  $\gamma_{SS} < \gamma_{SL}$ ,  $\varphi$  就大于  $120^\circ$ , 这时三晶粒处形成孤岛状液滴, 如图 5-23 (d) 和图 5-24 (a)。  $\gamma_{SS}/\gamma_{SL} > \sqrt{3}$ ,  $\varphi < 60^\circ$ , 液相沿晶界渗开, 如图 5-24 (b)。  $\gamma_{SS}/\gamma_{SL}$  比值与  $\varphi$  角关系见表 5-2。

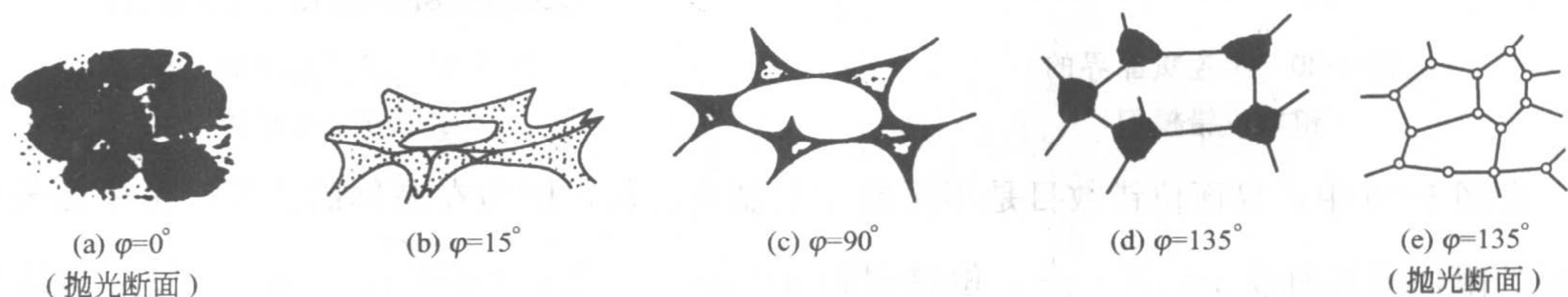


图 5-23 不同二面角时的第二相分布

表 5-2 二面角  $\varphi$  与润湿的关系

$\gamma_{SS}/\gamma_{SL}$	$\cos \frac{\varphi}{2}$	$\varphi$	润湿性	相分布 (图 5-24 实例)
$<1$	$<1/2$	$>120^\circ$	不	(a) 孤立液滴
$1 \sim \sqrt{3}$	$1/2 \sim \sqrt{3}/2$	$120^\circ \sim 60^\circ$	局部	(b) 开始渗透晶界
$>\sqrt{3}$	$>\sqrt{3}/2$	$<60^\circ$	润湿	(c) 在晶界渗开
$>2$	1	0	全润湿	(d) 浸湿整个材料

硅酸盐制品在烧结后, 是多相的多晶材料, 当气孔未从晶体重排出时, 即使由单组分的晶粒组成的最简单多晶体 (如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  瓷) 也是多相材料, 在许多由化学上不均匀的原料制



成的硅酸盐材料中，除了不同相的晶粒和气孔外，当含有高黏度液态熔体如  $\text{SiO}_2$  熔体的冷却时，还将形成数量不等的玻璃相。在实际材料烧结时，晶界的构型除了与  $\gamma_{\text{SS}}/\gamma_{\text{SL}}$  之比有关外，高温下固-液相、固-固相之间还会发生溶解过程和化学反应。溶解和反应过程改变了固-液相的比例和固-液相的界面张力，因此多晶体组织的形成是一个很复杂的过程。

图 5-24 显示了由于这些因素影响而形成的多相组织的复杂性。一般硅酸盐熔体对硅酸盐晶体或氧化物晶粒的润湿性较好，玻璃相伸展到整个材料中如图 5-24 (b) 表示两个不同组成和结构的固相与硅质玻璃共存，这两种固相（相 A——白色区域和相 B——斜线部分）是由固相反应形成的（例如由原来化合物热分解形成等），而硅质玻璃相是在较高温度下由 A、B 相生成的液态低共熔体，在很多玻璃相含量少的陶瓷材料中都有这样的结构，如镁质瓷和高铝瓷。图 5-24 (c) 显示了由于固体或熔体过饱和而导致第二固相析出时的结构，晶粒是由主晶相 A 及在其中析出的 B 晶相所组成。例如  $\text{FeO}$  固溶在  $\text{MgO}$  中，通过  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  的析出，其晶粒就形成这种组织形态。在许多陶瓷中次级晶相 B 的形成是从过饱和合富硅熔体中结晶的结果，如图 5-24 (d)。如传统长石质瓷中次级晶相 B 是针状莫来石晶体。

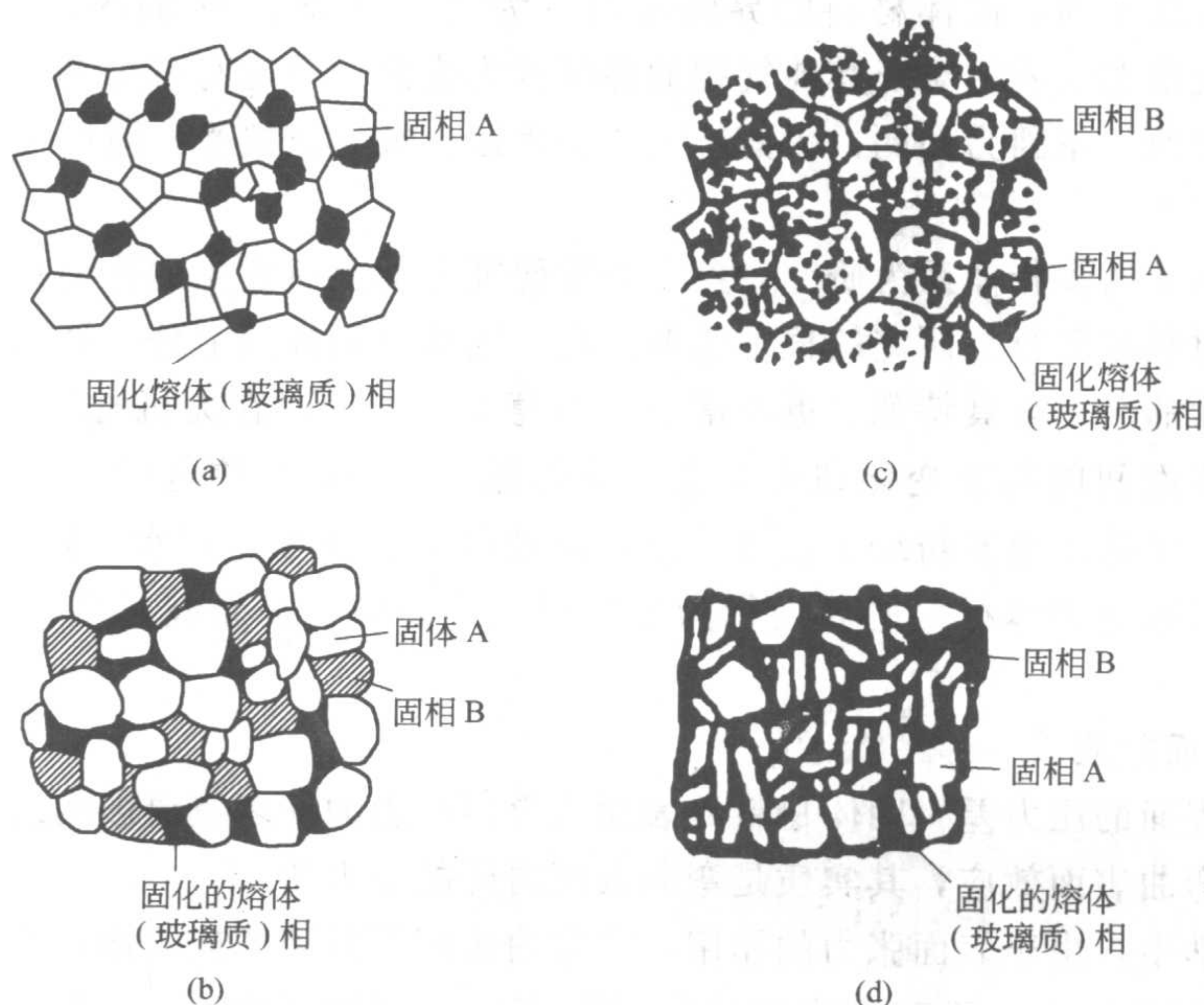


图 5-24 热处理时形成的多相材料组织示意图

#### 5.3.4 晶界应力

晶界应力是指在晶界上由于质点间排列不规则而使质点距离疏密不均匀，而形成的微观机械应力。处在晶界上的质点其能量较高，从热力学的观点来看，它处于介稳状态，它将吸引空位、杂质和一些气孔。因此，晶界是缺陷存在较多的区域，也是应力比较集中的部位。此外，对单一的多晶材料来说，由于晶粒的取向不同，相邻晶粒在同一方向的热膨胀系数、弹性模量等物理性质都不同；对多相晶体来说，各相间更有性能上的差异；对于固溶体来说，各晶粒间化学组成上的不同也会形成性能上的差异。这些性能上的差异，在陶瓷烧结成后的冷却过程中，都会在晶界上产生很大的晶界应力。晶粒愈大，晶界应力也愈大。这种晶界应力甚至可以使大晶粒出现贯穿性断裂。这就是为什么粗晶粒结构的陶瓷材料的机械强度和介电性能都很差的原因之一。



晶界应力会给材料的性能带来一定的负面影响，但在许多场合也有其积极的一面。例如在破碎硬度较大的石英岩石时，就常常利用晶界应力。由于它的硬度大，破碎困难，且对破碎机械的磨损较大，容易给原料带入铁杂质，为此通常将石英岩预烧到高温（1200℃以上），然后在空气中急冷，利用相变及热膨胀而产生的晶界应力，使其晶粒之间开裂而便于粉碎。

## 5.4 固体材料的界面行为

### 5.4.1 引言

固体材料的表面不是孤立存在的，在表面力的作用下，它总是要与气相、液相或其他固相物质相接触，并且发生一系列的物理或化学过程。固体材料的界面是指固相与其他相之间的交界所形成的物理区域。根据相的概念，在界面的两侧必然存在着物理性质或化学性质的不均匀性。若再考虑到分子的线度，这种不均匀相间的界面应该是准三维的界面区域——界面相。显然，相对于其内部而言，界面相也是某一性质发生变化的过渡区域。所以也称为表面相。

根据相的性质不同，固体材料的界面可以分为气-固界面、液-固界面和固-固界面等三种。习惯上把凝聚态物质相对于其纯气相的界面称为表面。但也有不少文献将不同体系相间和界面都称为表面，正因为如此，表面行为这一术语也被大家接受，但严格说来应该是界面行为。

以固体材料上的多相体系为研究对象，着重研究界面上所发生的各种物理化学的过程及其规律是固体材料界面行为研究的根本任务。由于固体材料界面上分子处境的特异性，因而又使得界面行为的研究更具特色、更丰富也更有意义。如今，在无机材料制造技术过程中，有很多涉及相界面间的物理变化和化学变化的问题，此外，矿物选矿、石油开采、食品加工、化学工业、制药工业及纺织工业等领域，以及研磨、润湿、防水、防污、脱色、洗涤、催化等技术过程都与固体材料的界面行为紧密相关，因而在高新技术发展中也具有重要的作用。

### 5.4.2 弯曲表面效应

(1) 弯曲表面的压力差 固体材料的表面或界面产生的许多重要影响或变化，起因于表面能所引起的弯曲表面效应，其实质是弯曲表面内外的压力差。

在物理化学中，由于表面张力的作用，在弯曲表面下的液体或气体，不仅要承受着环境的压力  $p_0$ ，还要承受着由于表面张力的作用而产生的附加压力  $\Delta p$ ，其总压力为  $p = p_0 + \Delta p$ 。但是附加压力  $\Delta p$  是有正负区别的，它的符号取决于曲面的曲率半径  $r_0$ ，凸面时， $r$  为正值；凹面时  $r$  为负值。图 5-25 表示了不同曲率表面的情况。如果液面取小面积  $AB$ ， $AB$  面上受表面张力的作用，且表面张力的方向与表面相切，则如果是平面，沿四周表面张力抵消，液体表面内外的压力相等，如图 5-25 中的 (a)；如果液面是弯曲的，凸面的表面张力合力指向液体内部，该合力力图使液体表面积缩小，使得表面内的液体承受大于表面外的压力，总压力  $p = p_0 + \Delta p$ ，这个附加压力是正的，如图 5-25 中的 (b)；而在凹面时，表面张力的合力指向液体表面的外部，结果是减少了大气对液面内液体的压力，所以，凹面所受到的总压力  $p$  要比平面的  $p_0$  小， $p = p_0 + \Delta p$ ，但此时  $\Delta p$  为负值，如图 5-25 中的 (c)。

当不考虑重力场对肥皂泡的作用，用一根毛细管插到肥皂液中吹气泡时，得到的泡总是呈球形的，对于任何一个给定的体积值来讲，球形的表面积最小。假设肥皂泡的半径为  $r$ ，它的总表面能值为  $4\pi r^2 \gamma$ 。当这个肥皂泡的半径增大或减小  $dr$  时，它的总表面能就要增大

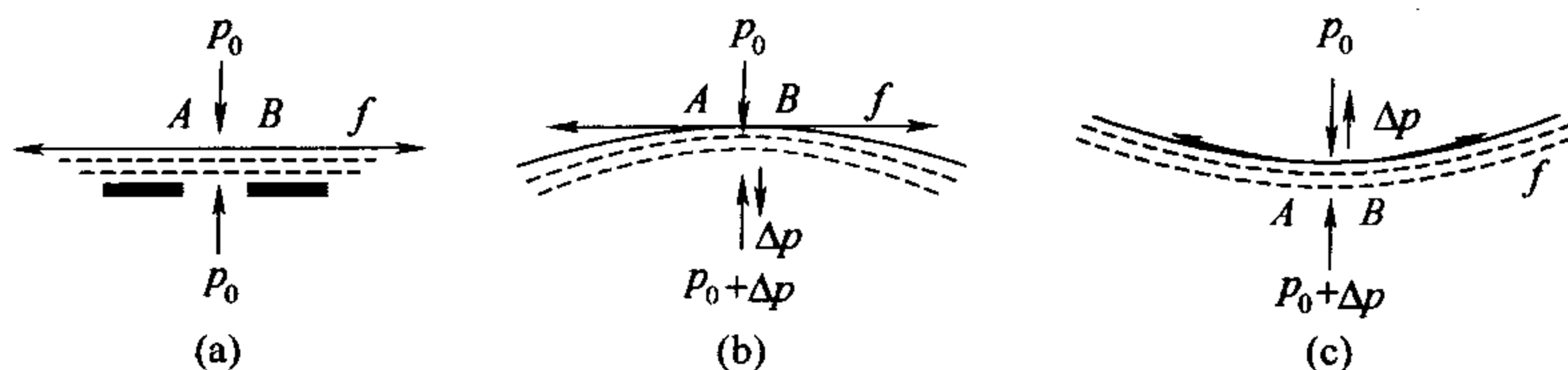


图 5-25 弯曲表面上的附加压力的产生

或减小  $8\pi r\gamma dr$ ,  $\gamma$  是肥皂液的表面张力。显然, 使肥皂泡扩张的必要条件是泡内压力必须大于泡外压力, 即在肥皂泡膜的内外侧存在着一个压力差  $\Delta p$ , 这个压力差所产生的膨胀功为

$$\Delta p dV = \Delta p 4\pi r^2 dr \quad (5-11)$$

式中,  $dV$  为肥皂液的体积变化值, 它是由于肥皂泡半径变化了  $dr$  而引起的, 增加的表面积为  $dA = 8\pi r dr$ , 因此平衡时, 上式的膨胀功  $\Delta p 4\pi r^2 dr$  也必然等于新增加的表面能  $\gamma dA$  或有

$$\Delta p 4\pi r^2 dr = 8\pi r\gamma dr$$

即

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (5-12)$$

式 (5-12) 表明了一个重要的结论: 肥皂泡的半径越小泡膜两侧的压差越大。该结论对固体材料的表面也适用, 所以, 只要固体粉末的曲率半径足够小, 就有可能使得由于表面张力引起的压力差也相当大。而在粉体的烧结过程中, 该压力差已成为促进烧结的推动力。表 5-3 列出了一些物质的曲面所造成的压力差, 由表可知, 附加压力与曲面半径成反比, 而与表面张力成正比。

表 5-3 弯曲表面的压力差

物 质	表面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	曲率半径/ $\mu\text{m}$	压力差/ $\text{MPa}$
石英玻璃	300	0.1	12.3
		1.0	1.23
		10.0	0.123
液态钴(1550℃)	1935	0.1	7.80
		1.0	0.78
		10.0	0.078
水(15℃)	72	0.1	2.94
		1.0	0.294
		10.0	0.0294
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (固, 1850℃)	905	0.1	7.4
		1.0	0.74
		10.0	0.074
硅酸盐熔体	300	100	0.006

对于非球面的曲面还可以导出

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5-13)$$

式中,  $r_1$  和  $r_2$  为曲面的主曲率半径。该式即为著名的拉普拉斯 (Laplace) 公式。

(2) 弯曲表面的蒸气压 拉普拉斯公式表明, 曲面的存在必然会导致压力差的产生。所以若将一杯液体分散成小液滴时, 由于液面由平面变成了凸面, 凸形曲面对液滴所施加的附

加压力使液体的化学势增加，从而使得液滴的蒸气压也随之增大。因此液滴的蒸气压必然高于同温度下平面液体的蒸气压。它们之间的关系可以用开尔文（Kelvin）方程表述

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2M\gamma}{\rho RT} \times \frac{1}{r} \quad (5-14)$$

式中， $p$  为曲面上蒸气压； $p_0$  为平面上蒸气压； $r$  为球形液滴半径； $\rho$  为液体密度； $M$  为相对分子质量； $\gamma$  为液体的表面张力； $R$  为气体常数。

开尔文公式表明，液滴半径越小，其蒸气压越大，且有关系：

$$\text{凸面蒸气压} > \text{平面蒸气压} > \text{凹面蒸气压}$$

由表 5-3 可以看出，当表面曲率在  $1\mu\text{m}$  时，由曲率半径差异而引起的压差已十分显著，这种蒸气压差，在高温下足以引起微细粉体表面上出现的由凸面蒸发而向凹面凝聚的气相传质过程，这是粉末烧结传质过程中的一种方式，将在后述的章节中作详细的解释。

如果液体能够对插入液体的毛细管壁润湿，那么也可以应用开尔文公式来解释毛细管内液体的蒸气压变化。但此时的开尔文表达式应写成

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma M}{\rho RT} \times \frac{1}{r} \cos\theta \quad (5-15)$$

式中， $r$  为毛细管半径； $\theta$  是与管壁润湿程度有关的润湿角。若  $\theta=0$ ，表示液体对管壁完全润湿，液面在毛细管中呈半球形的凹面，则式（5-15）变为

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma M}{\rho RT} \times \frac{1}{r} \quad (5-16a)$$

即凹面上蒸气压低于平面上蒸气压。如果在指定温度下，环境蒸气压为  $p_0$  时（ $p_{\text{凹}} < p_0 < p_{\text{平}}$ ），则该蒸气压对平面液体未达到饱和，但对管内凹面液体已呈过饱和，此蒸气在毛细管内会凝聚成液体。这个现象称为毛细管凝聚。

毛细管凝聚现象在无机材料工业生产中也会常常会遇到。例如陶瓷生坯中有很多毛细孔，从而有许多毛细管凝聚水，这些水由于蒸气压低而不易被排除，若不预先充分干燥，入窑加热时将易炸裂，影响产品的质量。又如，水泥地面在冬天易冻裂也与毛细管凝聚水的存在有关。

固体材料的升华过程可与液体蒸发过程类似，所以上列各式对固体材料也同样适用，尤其对微小的固体颗粒，固体的蒸气压溶解度将明显地随固体粒径的减小而增大，而熔化温度则随之降低。如果用溶解度  $C$  代替蒸气压  $p$  时，可以得到类似的关系

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{2\gamma_{\text{LS}} M}{\rho RT} \times \frac{1}{r} \quad (5-16b)$$

式中， $\gamma_{\text{LS}}$  为固液界面能； $C$  和  $C_0$  分别是半径为  $r$  的小晶粒与大晶粒的溶解度； $\rho$  为固体密度。

#### 5.4.3 固体表面的吸附

气体分子在固体表面上发生的浓集现象称为气体在固体表面的吸附。吸附作用使得固体表面能降低，由于吸附过程是自发的，因而真正干净的固体是很难获得的。许多发生在固体表面上的重要行为，如黏附、摩擦、润湿、催化活性等，都在很大程度上受到气体吸附的影响。所以，吸附是发生在固体表面上的一种重要的物理化学现象，是固体表面化学中的一个重要问题。

为了研究方便，通常将被吸附的物质称为吸附质，而能有效地吸附吸附质的物质称为吸附剂，吸附质可以是气体、蒸气和液体，但吸附剂大多为比表面较高的多孔固体材料。

### 5.4.3.1 吸附及其本质

当分子撞击在固体表面上时，绝大多数的分子在碰撞中都将损失其能量，且在表面上停留一个较长的时间（约  $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{s}$ ），这比原子振动时间（约  $10^{-12} \text{s}$ ）要长很多，这样分子最终就将完全损失掉它们的动能，不能再脱离固体表面，而被表面所吸附。所以，吸附的结果是使本来可自由运动的分子被限定在固体的表面而失去自由性。同时，也使固体表面力场受到某种程度的削弱。根据固体表面吸附分子作用力的性质不同，吸附分为物理吸附和化学吸附两种。

(1) 物理吸附 是分子间引力引起的，吸附过程中没有电子转移，吸附层可看作由蒸气冷凝形成的液膜，或者说吸附分子和固体表面晶格是两个分立的系统。由于分子间力没有选择性，所以物理吸附一般也没有选择性，只要条件合适，可发生在任何固体和任何气体之间，且吸附速度也较快。当然，吸附的多少可因吸附双方的种类而异。此外，也由于分子间力是长程力，所以物理吸附可以是多分子层。但又同样因分子间力较弱，吸附过程放热较少（与液化热相似），易于吸热而脱附（吸附的反过程）。

(2) 化学吸附 指吸附中有电子的转移，形成类似化学键的力。此时应把吸附分子和吸附晶格作为一个统一的系统来处理。由于化学键的特殊性，化学吸附有选择性，只能发生在特定的固-气体系之间。且需要一定的吸附活化能，吸附速度较慢，也只能形成单分子吸附层。化学吸附一旦形成，则是不可逆的，不易脱附。

图 5-26 反映了吸附过程中系统的能量与吸附质点距离 ( $r$ ) 之间的关系。图中  $q$  为吸附热。当气体分子靠近固体表面后，与固体表面发生引力作用，系统能量降低。当相距  $r'_0$  时，放出热量  $q'$ ，系统处在一个相对能量低点 A。如果再要靠近则要越过能垒 B。一旦越过 B 点，系统能量又随着  $r$  的缩小而降低，当相距  $r''_0$  时，能量为最低点 C。 $q'$ 、 $r'_0$  相对应于物理吸附， $q''$ 、 $r''_0$  则相对应于化学吸附。化学吸附脱附需要越过能垒 B，这显然是不容易的。为了便于区别物理吸附和化学吸附，表 5-4 综合列出了两者之间的一些主要的差别。需要说明的是，在区别吸附性质时，不能单凭一二个吸附表现就下结论，而应当综合各方面的吸附结果，统而观之。比如，对于多孔固体，因为分子要钻到孔中才能被表面吸附，速度也很慢。若孔隙很小，大的气体分子就根本过不去，结果物理吸附也表现出选择性。决不能根据

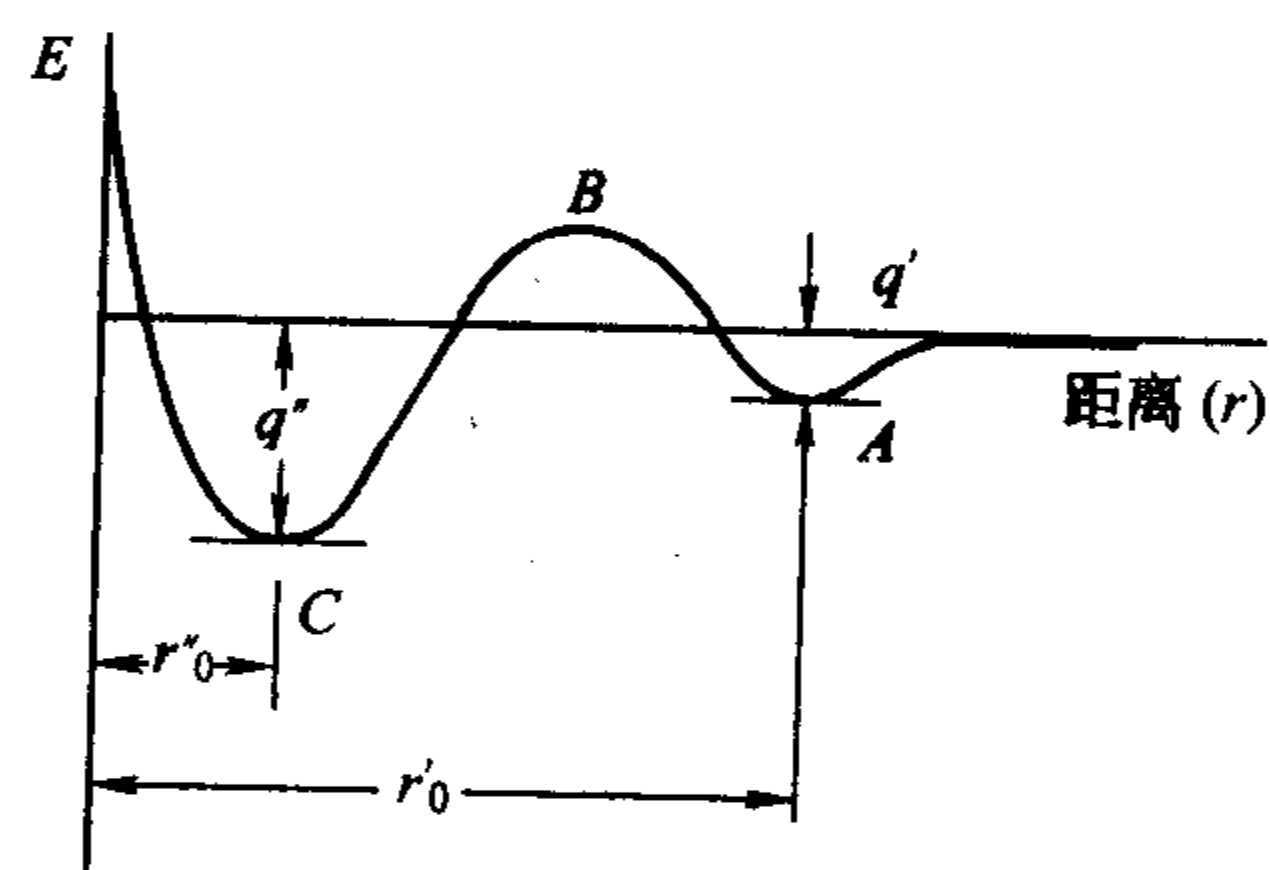


图 5-26 吸附过程系统  
能量变化曲线

表 5-4 物理吸附与化学吸附的区别

项 目	物 理 吸 附	化 学 吸 附
吸附力	范德华力	化学键
吸附热	近似液化热 $< 40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	近似反应热 $> 40 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
选择性	无	有
吸附层	单或多	单
吸附速度	快，不需活化能	慢，需活化能
可逆性	可逆	不可逆
吸附温度	低于吸附质临界温度	接近吸附质沸点



这些现象就判定是化学吸附。另外，物理吸附和化学吸附也不是不相容的，就是说，同一种固体和同一种气体之间即可能发生化学吸附，也可能发生物理吸附，两者也可能同时发生。如氧在金属 W（钨）上的吸附就是 3 种情况，即有的氧以原子态被化学吸附，有的以分子态被物理吸附，还有的氧分子被吸附在氧原子上。

#### 5.4.3.2 吸附理论

实验表明，固体对气体的吸附量  $V$  与温度  $T$  和气体压力  $p$  有关，即  $V=f(T, p)$ 。为了

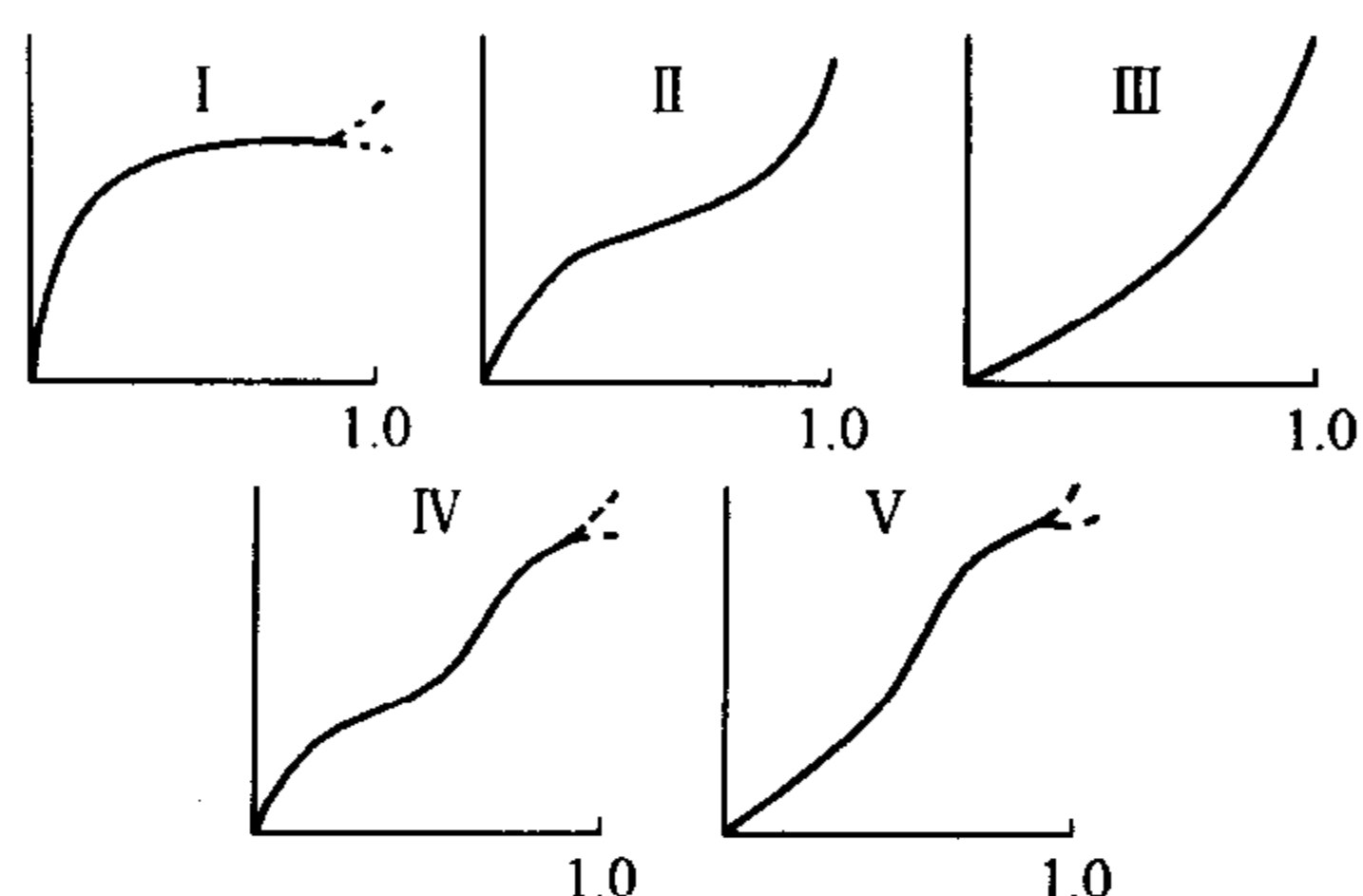


图 5-27 5 种类型吸附等温线

实验和表达上的方便，通常固定其中一个变量，以求出其余的两变量间的关系。例如分别用吸附等温线  $V=f_T(T)$  或等压线  $V=f_p(T)$ 、等量线  $p=f_V(T)$  来描述，其中以吸附等温线应用得最多。各种吸附等温线可以归纳为图 5-27 中的 5 种类型。实验表明，等温线的类型和固体表面（吸附剂）特性有一定的联系，或者说某种程度上取决于吸附剂（固体表面）的孔隙大小和分布。孔径大于几个分子直径的木炭，几乎总是得到 I 类等温线；吸附剂是非多孔性的，则可能是 II 类等温线；如果固体与蒸气

分子间的相互作用比蒸气分子本身相互间的作用小，则非多孔吸附剂可得到 III 类温线，多孔吸附剂可得到 V 类等温线；由溶胶形成的吸附剂如氧化铝、氧化硅之类，则常得到 IV 类等温线。

由于吸附现象的重要性，因而从理论上定量说明各类吸附等温线的形成是非常必要的，目前已经建立和发展起来的各种吸附理论可归为三类：一类理论从动力学观点出发，主要考虑气体与被吸附层间的交换过程，且假定分子是被吸附在固定的吸附位上，平行于吸附剂表面的吸引力和排斥力可忽略不计；第二类理论从热力学立场出发，主要考虑由于吸附引起的吸附剂表面自由能的降低，并且假定被吸附分子沿吸附剂表面有流动性，基本形成“二维”流体，由此被吸附分子间的侧面吸引力也就具有了决定性的意义；第三类理论是位能理论，着眼于固体表面的位能场，认为被吸附分子在固体表面作垂直运动，必然引起位能的变化。这些理论虽然着眼点不同，但基本上都首先假设这样一种存在，即低压时吸附层是单分子层的，压力增高，趋于气体的饱和蒸气压时，则转变为多分子层的。其中以动力学理论最为常用。

在动力学理论中，较有代表性的是朗格谬尔（Langmuir）吸附等温方程和 BET 吸附等温方程。其中，朗格谬尔在考虑气体与被吸附层之间的交换时，假定吸附层是单分子的，分子从表面逃逸的概率不受周围环境和位置的影响，即平行方向上分子间无作用力，而且表面是均匀的，在一定的条件下，吸附与脱附可以建立动态平衡，依此求得如下朗格谬尔吸附方程

$$V = \frac{V_m K p}{1 + K p} \quad (5-17)$$

式中， $V_m$  和  $V$  分别为饱和吸附量（填满表面一层的量）和当气体压力为  $p$  时的平衡吸附量； $K$  是决定于温度和吸附气体种类的常数。在一定温度下，对给定的吸附剂（固体表面）和被吸附气体而言， $V_m$  是恒量。从式（5-17）中也可以看出，当  $p$  很小时， $V = V_m K p$ ，即  $V \propto p$ 。当  $p \rightarrow \infty$  时， $V \rightarrow V_m$ 。为了便于检验，常将式（5-17）改写为

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m K p} \quad (5-18)$$

则  $1/V$  和  $1/p$  间是线性关系。 $V_m$  和  $K$  可以满意地说明图 5-27 中的第 I 类吸附等温线，但不能说明其他 4 类吸附曲线，这主要是受到假设的局限性。

布鲁诺尔-埃米尔-特勒 (Brunauer-Emmett-Teller) 在朗格缪尔方程的基础上，修改了朗格缪尔单分子吸附层的限定。认为吸附层可以是多分子层的，不过第一层上靠固-气间的分子引力，从第二层起则是靠气体分子间的引力，由于这两种引力不同，后者所放出的热可看作为气体的凝聚热。显然，这时气体的吸附量应等于各吸附层吸附量的总和。当表面平坦时，吸附层可以无限多。据此可求得 BET 常数方程

$$V = \frac{V_m C p}{(p_0 - p) \left[ 1 + (C-1) \frac{p}{p_0} \right]} \quad (5-19)$$

式中， $V$  是平衡压力  $p$  时的吸附量； $V_m$  是第一层完全遮盖时的吸附量； $p_0$  是实验室温度下的气体饱和蒸气压； $C$  是与吸附气体凝聚热及温度相关的常数。当  $p_0 \gg p$  时，式 (5-19) 可改写成与朗格缪尔方程式 (5-17) 相似的类型，即

$$V = \frac{V_m C X}{1 + C X} \quad (X = p/p_0)$$

说明当压力很小时，单分子的假定仍是成立的。应用 BET 方程或稍加修改，可以解释除第 V 类以外的所有曲线，因此比朗格缪尔方程具有较大的实用性。此外应用 BET 方程的基本关系可以简便而又准确地测定固体的表面积，这需求出单分子吸附层时的饱和吸附量  $V_m$ 。当吸附分子的截面积已知时，则可求出吸附剂的比表面积  $S$  为

$$S = \frac{V_m}{V_0} N A_0 \quad (5-20)$$

式中， $V_0$  为被吸附层气体的标准状态的摩尔体积； $N$  为阿伏加德罗常数； $A_0$  为吸附气体一个分子的截面面积（常用氮气作吸附气体，其  $A_0 = 0.162 \text{ nm}^2$ ）。 $V_m$  求法是把式 (5-19) 改写为直线方程

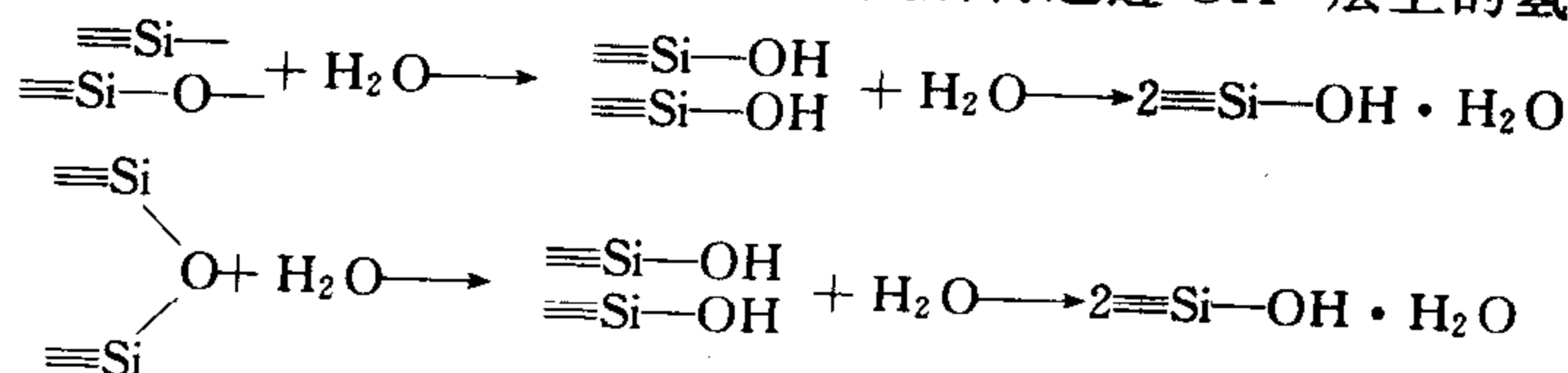
$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m} \times \frac{p}{p_0} \quad (5-21)$$

即  $\frac{p}{V(p_0 - p)}$  与  $\frac{p}{p_0}$  呈线性关系，其直线的斜率和截距分别为  $\frac{C-1}{V_m C}$  和  $\frac{1}{V_m C}$ ，则

$$V_m = 1/(\text{斜率} + \text{截距}) \quad (5-22)$$

#### 5.4.3.3 吸附对表面结构和性质的影响

除非经过特别的处理，固体表面总是被吸附膜所覆盖。因为新鲜的表面有较高的表面能，能迅速从空气中吸附气体或其他物质来降低能量，并使其表面断键得到结构上的满足。如陶瓷、玻璃及其他硅酸盐材料，其表面断裂的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键和未断裂的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键都可以和水蒸气实现化学吸附，形成  $\text{OH}^-$  基团的表面吸附，随后再通过  $\text{OH}^-$  层上的氢键吸附水分子：



吸附膜的形成既改变了表面原来的结构，也改变了表面的性质。首先，由于吸附膜引起

表面能的降低，使固体表面较难被润湿和黏附，从而改变了界面的化学特性，所以在涂层、镀膜、材料封接等工艺中必须对加工面进行严格的表面处理。其次，吸附膜会显著降低材料的机械强度，这是因为吸附膜使固体表面微裂纹内壁的表面能降低，其断裂强度则按式  $R = K \sqrt{\frac{E\gamma}{C}}$  降低。如普通钠钙硅酸盐玻璃在真空中的强度为 165.6MPa，而在饱和的水蒸气中仅为 79.5MPa。其他脆性材料也有类似的效应，湿球磨可以提高粉磨的效率就是一例。吸附膜还会改变金属材料的功函数，从而改变它们的电子发射特性和化学活性。功函数是指电子从它在金属所占据的最高能级迁移到真空介质所做的功。当吸附物的电离势小于吸附剂的功函数时，电子则从吸附物移到吸附剂的表面，这就在吸附膜与吸附界面上形成一个正端朝外的偶极矩，并降低金属的功函数。反之，若吸附物是非金属原子，其电子亲和能大于吸附剂的功函数，电子将从吸附剂移到吸附物，并在其界面上形成一个负端朝外的偶极矩并提高了吸附剂的功函数。由于功函数的变化改变了电子的发射能力和转移方法，这对真空器件中的阴极材料和化学工业中的催化剂等材料的性能影响甚大。此外，吸附膜可以用来调节固体间的摩擦和润滑作用，因为摩擦起因于黏附，而接触面间的局部变形加剧了黏附作用，吸附膜的存在则可以通过降低表面能而使黏附作用减弱。从这个意义上说，润滑作用的本质是基于吸附膜的效应，例如石墨是一种固体润滑剂，其摩擦系数为 0.18，有人在真空中用预先经过严格表面处理除去了吸附膜的石墨棒与高速转盘进行摩擦实验，发现此时石墨不再起润滑作用，其摩擦系数上升为 0.80。由此可见，气体吸附对摩擦和润滑作用有着重要的影响。

#### 5.4.4 润湿现象

润湿在生产实际或日常生活中是经常能够遇到的，它是固体吸附液体的现象之一。例如，人们都有这样的经验，防雨布浸在水中可以“不湿”，而普通布一浸就“湿”。这“湿”和“不湿”，其实就是润湿最粗浅的概念。此外，机械的润滑、注水采油、金属涂布、金属焊接、陶瓷及搪瓷的坯釉结合、陶瓷与金属的封接等工艺和理论也都是与润湿有关的实例。

##### 5.4.4.1 润湿的分类和尺度

按热力学的概念，当固体与液体接触后，体系（固体+液体）的 Gibbs 自由能下降时就会发生润湿现象。根据润湿方式不同可分为附着润湿、铺展润湿及浸渍润湿三种，如图 5-28 所示。

(1) 附着润湿 指液体和固体接触后，界面液-气和固-气被固-液界面所取代。设这三种

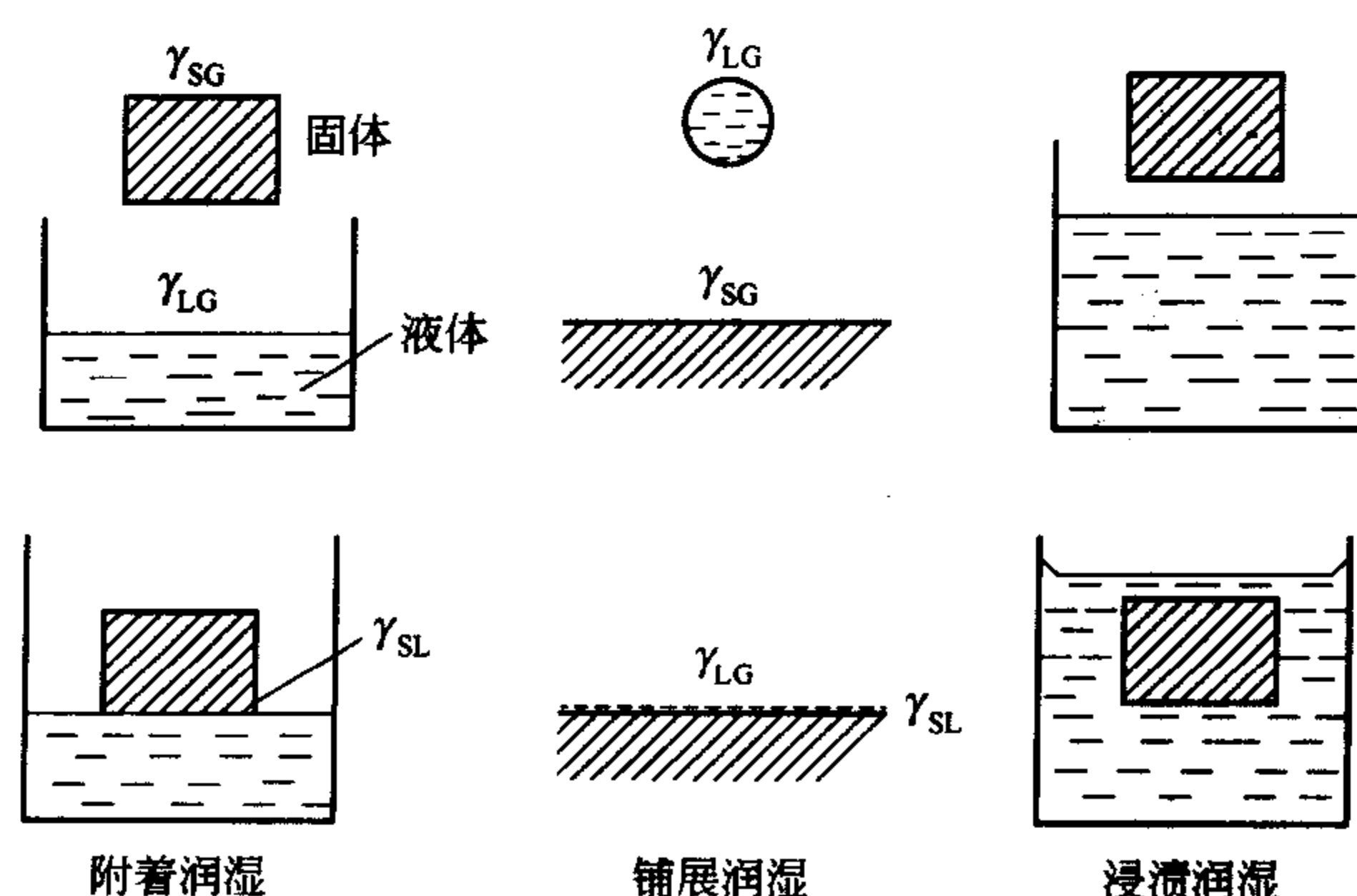


图 5-28 润湿的三种方式

界面和面积均为单位值（如  $1\text{cm}^2$ ），比表面的 Gibbs 自由能分别为  $\gamma_{LG}$ 、 $\gamma_{SG}$ 、 $\gamma_{SL}$ ●，则上述界面转换过程的 Gibbs 自由能变化为：

$$\Delta G_1 = \gamma_{SL} - (\gamma_{LG} + \gamma_{SG}) \quad (5-23)$$

若对上述附着的逆过程，设想在恒温恒压恒组成条件下，将其可逆地再分开，外界对体系所做的功为  $W$ ，如图 5-29 所示，则  $\Delta G_1 = -W$ ， $W$  称之为附着功或黏附功。它表示将单位截面积的液-固界面拉开所做的功。显然，此值愈大表示固液界面结合愈牢，也即附着润湿愈强。

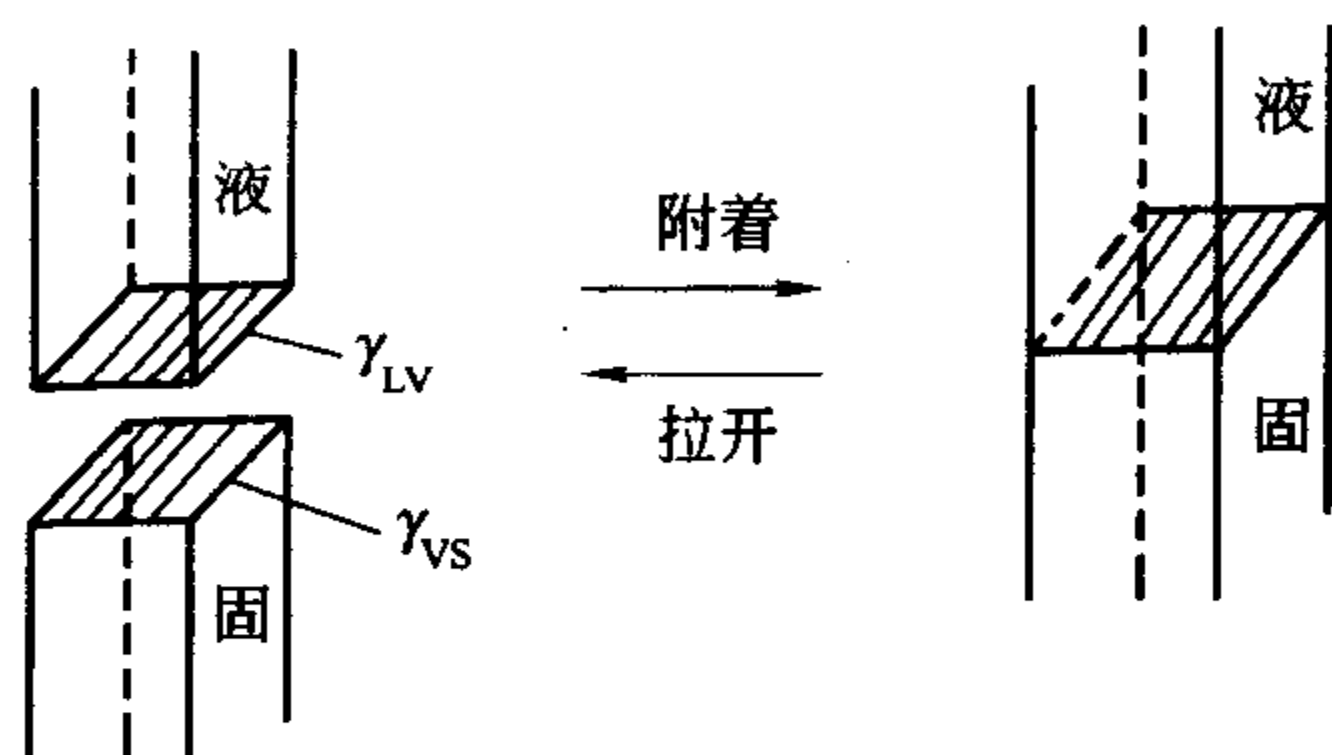


图 5-29 附着正逆过程的示意图

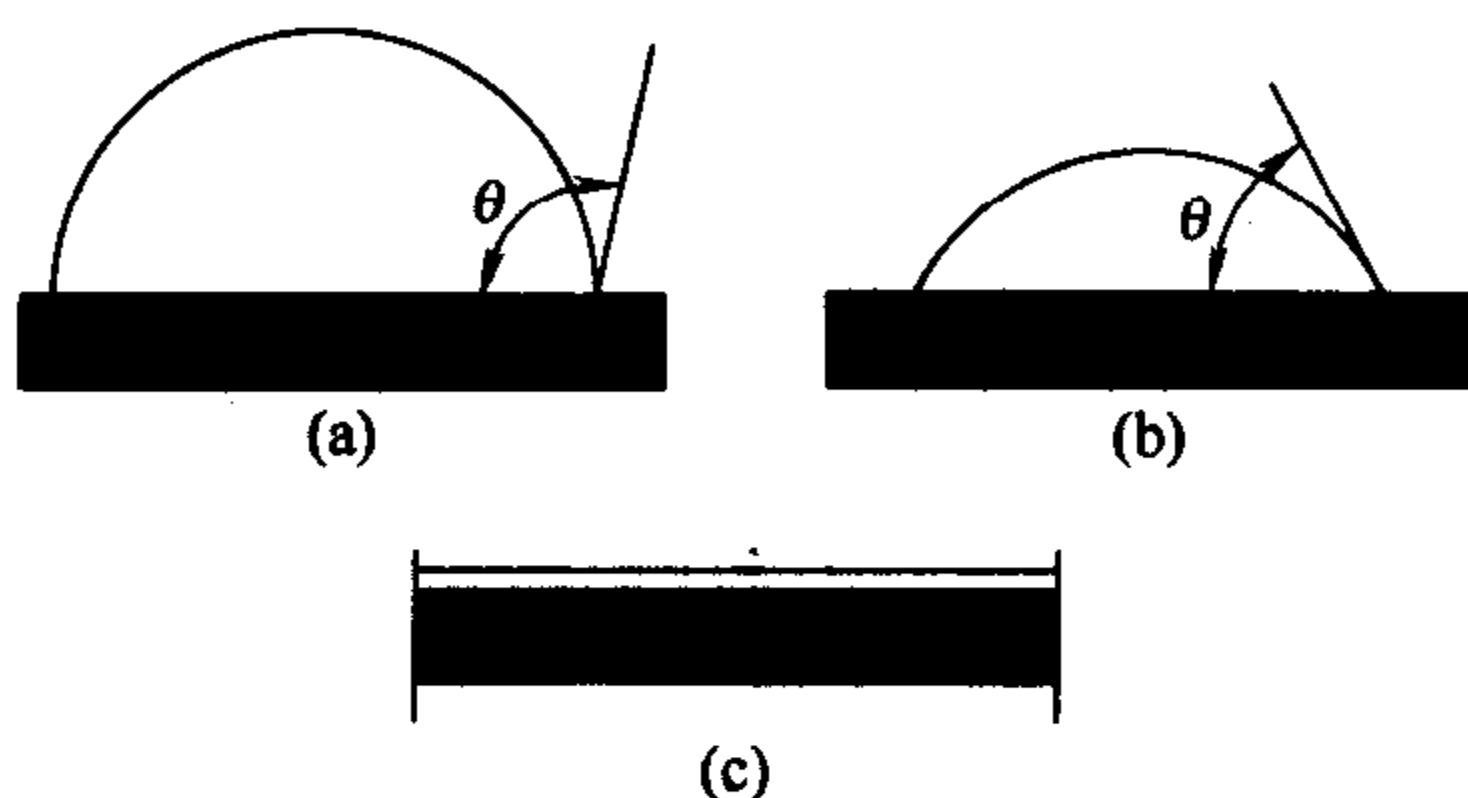


图 5-30 润湿与液滴的形状

在陶瓷和搪瓷生产中，釉和珐琅在坯体上牢固附着是很重要的，一般  $\gamma_{LG}$  和  $\gamma_{SG}$  均是固定的。在实际生产中为了使液相扩散和达到较高的附着功，一般采用化学性能相近的两相系统，这样可以降低  $\gamma_{SL}$ ，有效提高黏附功  $W$ 。另外，在高温煅烧时两相之间如发生化学反应，会使坯体表面变粗糙，熔质填充在高低不平的表面，互相啮合，增加两相之间的机械附着力。

(2) 铺展润湿 液滴在固体表面上完全铺开成薄膜状时就称为铺展。这是以固-液界面 (S-L) 和液-气大界面 (L-G) 代替原来的固-气界面 (S-G) 和原来小液滴的液气界面。当忽略液体的重力和黏度影响时，液滴在固体表面上的铺展就由这三个界面张力所决定，其平衡关系可由图 5-30 和下式确定

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (5-24a)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (5-24b)$$

$$F = \gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (5-24c)$$

式中， $\theta$  是润湿角； $F$  是润湿张力。显然，若  $\theta > 90^\circ$ ，则因润湿张力小而不润湿； $\theta < 90^\circ$ ，则润湿；而  $\theta = 0^\circ$ ，润湿张力  $F$  最大，可完全润湿，即液体在固体表面上自由铺展。因此， $\theta$  润湿角的大小实际上是直接地反映了液体对固体表面的润湿能力，换言之，润湿程度可用  $\theta$  值来表示，式 (5-24) 为著名的润湿方程，是用作评价固体材料润湿的尺度。

从式 (5-24) 还可以看出，润湿的先决条件是  $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ ，或者  $\gamma_{SL}$  十分微小。当固-液两相的化学性能或化学结合方式很接近时，是可以满足这一要求的。因此，硅酸盐熔质在氧化物固体上一般会形成小的润湿角，甚至完全将固体润湿。而在金属溶质与氧化物之间，由于结构不同，界面能  $\gamma_{SL}$  很大， $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$ ， $\theta > 90^\circ$ ，不能润湿。从式 (5-24) 还可以看到  $\gamma_{LG}$  的作用是多方面的，在润湿的系统中 ( $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ )， $\gamma_{LG}$  减少会使  $\theta$  减少，而在不润湿的系统中 ( $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$ )， $\gamma_{LG}$  减少使  $\theta$  增大。

(3) 浸渍润湿 这是指固体浸入液体中的过程。在此过程中，原来的固-气界面被固-液

● 下标 S 表示固体，L 表示液体，G 表示气体；本章同。



界面所代替，而液体表面没有变化。一种固体浸渍到液体中的自由能变化可由下式表示

$$-\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (5-25)$$

所以，若  $\gamma_{SG} > \gamma_{SL}$ ，则  $\theta < 90^\circ$ ，于是浸渍润湿过程将自发进行，而当  $\gamma_{SG} < \gamma_{SL}$ ，则  $\theta > 90^\circ$ ，润湿过程的体系能量升高，不可能自发进行，为了要将固体浸于液体之中，则必须对系统做功。

综上所述，可以看到三种润湿的共同点是：液体将气体从固体表面排挤开，使原有的固-气或液-气界面消失，而代之以固-液界面。就润湿发生的三种方式而言，铺展是润湿的最高标准，能铺展则必能附着和浸渍，反之则不一定。

#### 5.4.4.2 影响润湿的因素

上面的讨论都是对理想的平坦表面而言，但是实际表面是粗糙和被污染的，这些因素对润湿过程会发生重要的影响。

(1) 粗糙度的影响 从热力学原理同样可以推出式 (5-24) 的关系，即当系统处于平衡时，界面位置的少许移动所产生的界面能的净变化应等于零。于是，假设界面在固体表面上从图 5-31 (a) 中的 A 点推进到 B 点，此时固液界面积扩大  $\delta S$ ，而固体表面减少了  $\delta S$ ，液气界面积增加了  $\delta S \cos \theta$ ，平衡时则有

$$\gamma_{SL} \delta S + \gamma_{LG} \delta S \cos \theta - \gamma_{SG} \delta S = 0 \quad (5-26)$$

或

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (5-27)$$

但因实际的固体表面具有一定的粗糙度如图 5-31 (b)，因此真正表面积较表观面积为大 (假定大  $n$  倍)。若界面位置同样从  $A'$  点推移到  $B'$  点，使固液界面的表观面积还是增大  $\delta S$ 。但是此时真实表面积却增大了  $n\delta S$ ，固-气界面实际上也减少了  $n\delta S$ ，而液-气界面积则净增了  $\delta S \cos \theta$ ，于是

$$\gamma_{SL} n\delta S + \gamma_{LG} \delta S \cos \theta_n - \gamma_{SG} n\delta S = 0 \quad (5-28)$$

或

$$n = \frac{\cos \theta_n}{\cos \theta} \quad (5-29)$$

式中， $n$  是表面粗糙度系数； $\cos \theta_n$  是粗糙表面的表观接触角。由于  $n$  值总是大于 1，故  $\theta$  和  $\theta_n$  的相对关系将按图 5-32 所示的余弦曲线变化： $\theta < 90^\circ$ ， $\theta > \theta_n$ ； $\theta = 90^\circ$ ， $\theta = \theta_n$ ， $\theta > 90^\circ$ ， $\theta < \theta_n$ 。因此，当真实接触角  $\theta$  小于  $90^\circ$  时，粗糙度愈大，表观接触角愈小，就越容易润湿。当  $\theta$  大于  $90^\circ$ ，则粗糙度愈大，愈不利于润湿。

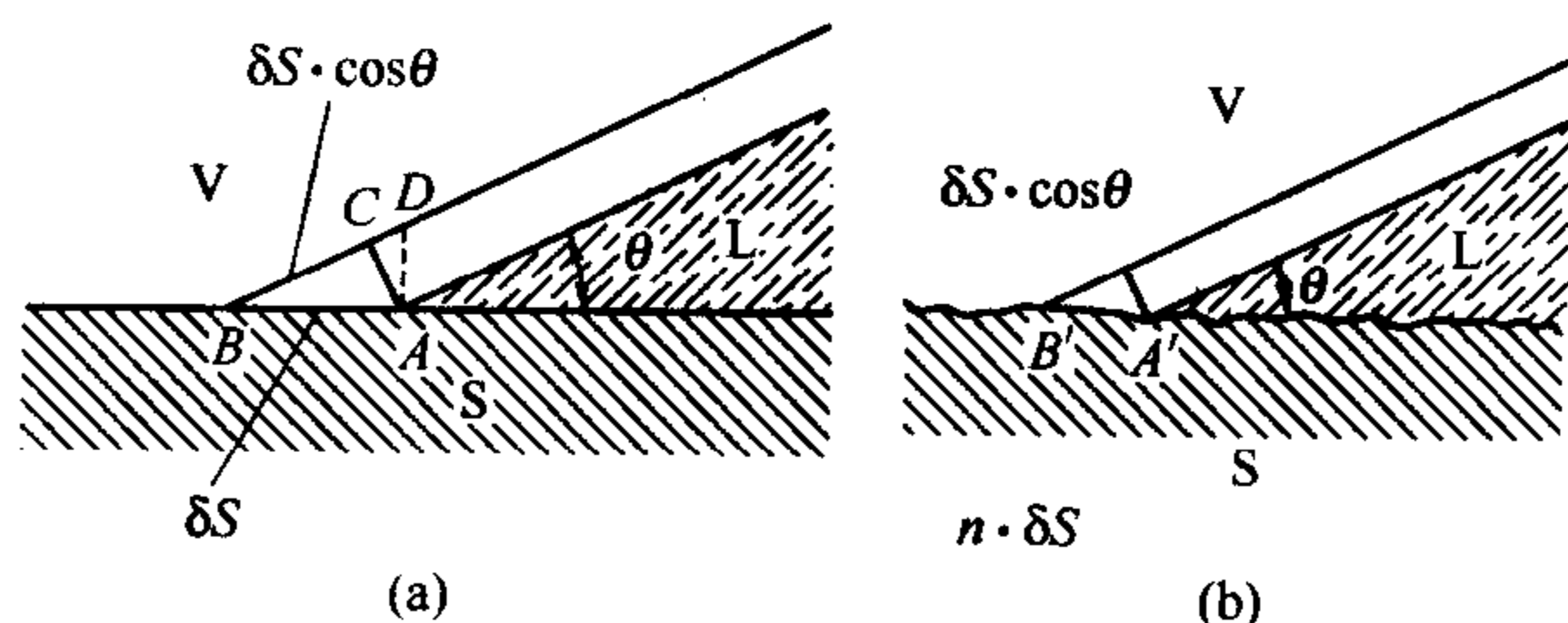


图 5-31 表面粗糙度对润湿的影响

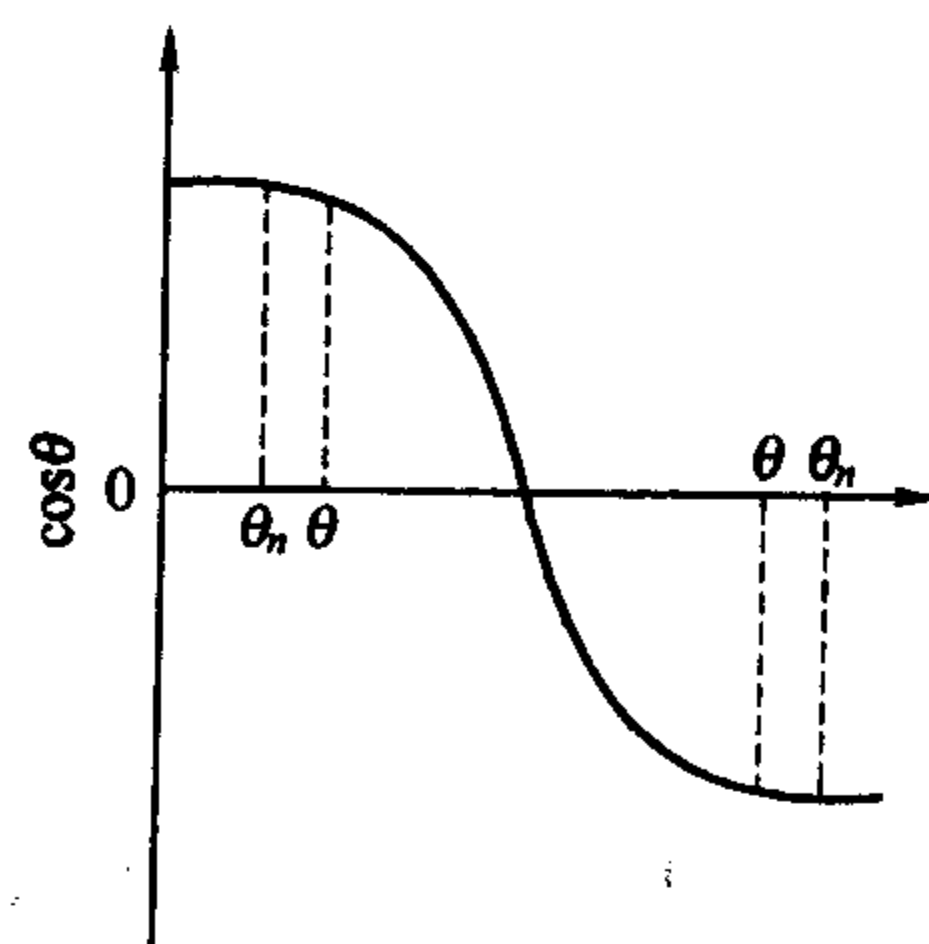


图 5-32  $\theta$  与  $\theta_n$  的关系

(2) 吸附膜的影响 上述各式中的  $\gamma_{SG}$  是固体露置于蒸气中的表面张力，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  $\gamma_{SO}$  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  $\pi$ , 即

$$\pi = \gamma_{SO} - \gamma_{SG}$$

代入式 (5-24) 得

$$\cos\theta = \frac{(\gamma_{SO} - \pi) - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (5-30)$$

上式表明, 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非常重要的。

#### 5.4.5 黏附现象

黏附现象通常发生在两种不同性质的固体材料间的复合工艺过程之中, 影响黏附的因素很多, 但本质上是一个表面化学问题。

对于发生在固-固界面上的黏附现象, 界面上的分子或原子在相互靠近到一定的距离时就会产生跨越两相界面的相互作用。这种界面上的相互作用既可以是分子间的范德华力, 如定向力、诱导力和色散力等; 也可以是化学键合作用, 如离子键、共价键、金属键等; 还可以是界面上微观的机械连接作用。常温常压下的固-固接触其真实接触面积只有表观接触面积的万分之一左右, 因而通常固-固两相界面之间的黏附现象不明显。只有在高温 (接近熔点)、高压 (接触面发生显著塑性变形) 时, 由于两相界面的实际接触面积大大增加, 两固体材料之间的结合才会表现出很强的黏附作用。例如金属-金属之间的扩散焊接; 金属-陶瓷之间的粘接等。

固-固界面的黏附作用在很多情况下是人们所需要的, 而良好的黏附又要求黏附的位置完全致密并有高的黏附强度。为此一般采用液体或易于变形的热塑性固体作为黏附剂, 与两固体材料接合后, 固化了的黏附剂将表现出较强的黏附作用。所以, 黏附现象又是发生在固-液界面上的行为, 黏附作用的大小取决于如下条件:

(1) 润湿性 黏附面充分润湿是保证黏附处致密和牢固的前提, 润湿愈好, 黏附也愈好。式 (5-24b) 中的润湿角和式 (5-24c) 中的润湿张力  $F$  可作为润湿性的量度。

(2) 黏附功 ( $W$ ) 指把单位黏附界面拉开所需的功。由图 5-29 可见, 它应等于新形成表面的表面能  $\gamma_{SG}$  和  $\gamma_{LG}$  与消失的固液界面的界面能  $\gamma_{SL}$  之差, 即

$$W = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (5-31)$$

代入式 (5-24), 有

$$W = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (5-32)$$

可以看出, 当黏附剂给定 (即  $\gamma_{LV}$  值一定) 时,  $W$  随  $\theta$  减少而增大, 因此, 式 (5-32) 也可以作为黏附性的量度。

(3) 黏附面的张力  $\gamma_{SL}$  界面张力的大小反映界面的热力学稳定性。 $\gamma_{SL}$  越小, 黏附界面越稳定, 黏附力也越大。从式 (5-31)、式 (5-32) 中还可见,  $\gamma_{SL}$  越小, 则  $\cos\theta$  或润湿张力就越大。实验表明, 黏附位置的结合强度与  $\gamma_{SL}$  的倒数成正比。

(4) 相容性和亲和性 润湿不仅与界面张力有关, 也与黏附界面上两相的亲和性相关。例如水和水银两者的表面张力分别为  $7.2 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{cm}$  和  $50 \times 10^{-4} \text{ N} \cdot \text{cm}$ , 但是水却不能在水银表面上铺展, 说明水和水银是不亲和的。所谓相溶或亲和是指两者润湿时的自由能变化  $\Delta G \leq 0$ , 因此, 相溶性的条件是  $\Delta H \leq T\Delta S$ , 可用润湿热  $\Delta H$  来度量 (相溶性越好, 黏附也越好)。对于分子间由较强的极性键或氢键结合时,  $\Delta H$  一般小于或接近于零, 而分子间由较弱的分子间力结合时,  $\Delta H$  通常为正值并可用下式确定

$$\Delta H = V_m V_1 V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

式中,  $V_m$  为系统的总体积;  $V_1$ 、 $V_2$  分别为 I、II 两组分的体积分数;  $\delta_1$ 、 $\delta_2$  分别为 I、II 两组分的相溶性参数。上式表明: 当  $\delta_1 = \delta_2$  时,  $\Delta H = 0$ , 则两物质润湿时具有良好的亲和性。

良好黏附的条件应该是: ①被黏附体的润湿角要小, 润湿张力要大, 以保证良好的润湿性能; ②黏附功要大, 以保证黏附的牢固程度; ③黏附界面张力  $\gamma_{SL}$  要小, 以保证黏附界面的热力学稳定; ④黏附剂与被黏附体之间相溶性要好, 以保证黏附界面的良好键合, 为此润湿热要低。

#### 5.4.6 固体的表面活性和改性

固体表面的活性对于吸附、润湿和黏附等现象都具有重要的意义, 此外, 固体表面的活性还可以近似地被看作为促进化学或物理化学反应的能力。对于无机材料, 通常由于它们具有较大的晶格能和较高的熔点, 反应能力比较低。所以, 提高无机材料表面活性, 对其高温物理化学过程尤为重要。

固体表面活性很难用一个普遍的定量指标来比较和评价。而只能在规定的条件下进行相对比较。例如方解石在  $900^\circ\text{C}$  下煅烧所得的  $\text{CaO}$  加水后会立即剧烈地消解, 而经  $1400^\circ\text{C}$  高温煅烧所得的  $\text{CaO}$  则需几天才能水化。说明前者活性大于后者。通常  $\text{CaO}$  的活性可以通过测定在给定温度下的消解速度作相对比较。在固体参与的任何反应中, 反应总是从表面开始的, 因此, 固体的表面活性又深受其表面积和表面结构的影响。

(1) 固体表面活性机理 在一定的条件下, 物质的反应能力可以从热力学和动力学两方面来估计。前者可用反应过程系统自由能  $\Delta G$  来判断, 而后者可以用经历该反应过程所需的活化能  $E$  来判断。当  $\Delta G < 0$ , 且负值愈大, 就说明反应前系统的自由能  $\Delta G$  愈高, 进行反应的趋势也愈大; 而活化能  $E$  愈小, 则说明进行该反应所需克服的能垒愈小, 反应速度愈快, 因此活性也愈大。所以说, 固体的高活性意味着它处于较高的能位。从表面力和表面结构的概念出发, 固体的表面积、晶格畸变和缺陷是产生活性的本质原因。同一种物质只要通过机械的或化学的方法处理, 使固体微细化, 就可能大大地提高其活性。这种具有极高反应能力的固体物质称为活性固体。

图 5-33 显示了高岭土研磨时间与其表面积和它在  $0.75\text{mol/L}$   $\text{HCl}$  中溶解度之间的关系。结果表明, 随着研磨时间增长, 作为活性指标的酸溶解速度持续提高; 但比表面积在开始阶段 (约 500h 前) 明显增加, 经历最大值后稍有下降, 最后趋于平衡。这是由于研磨时,

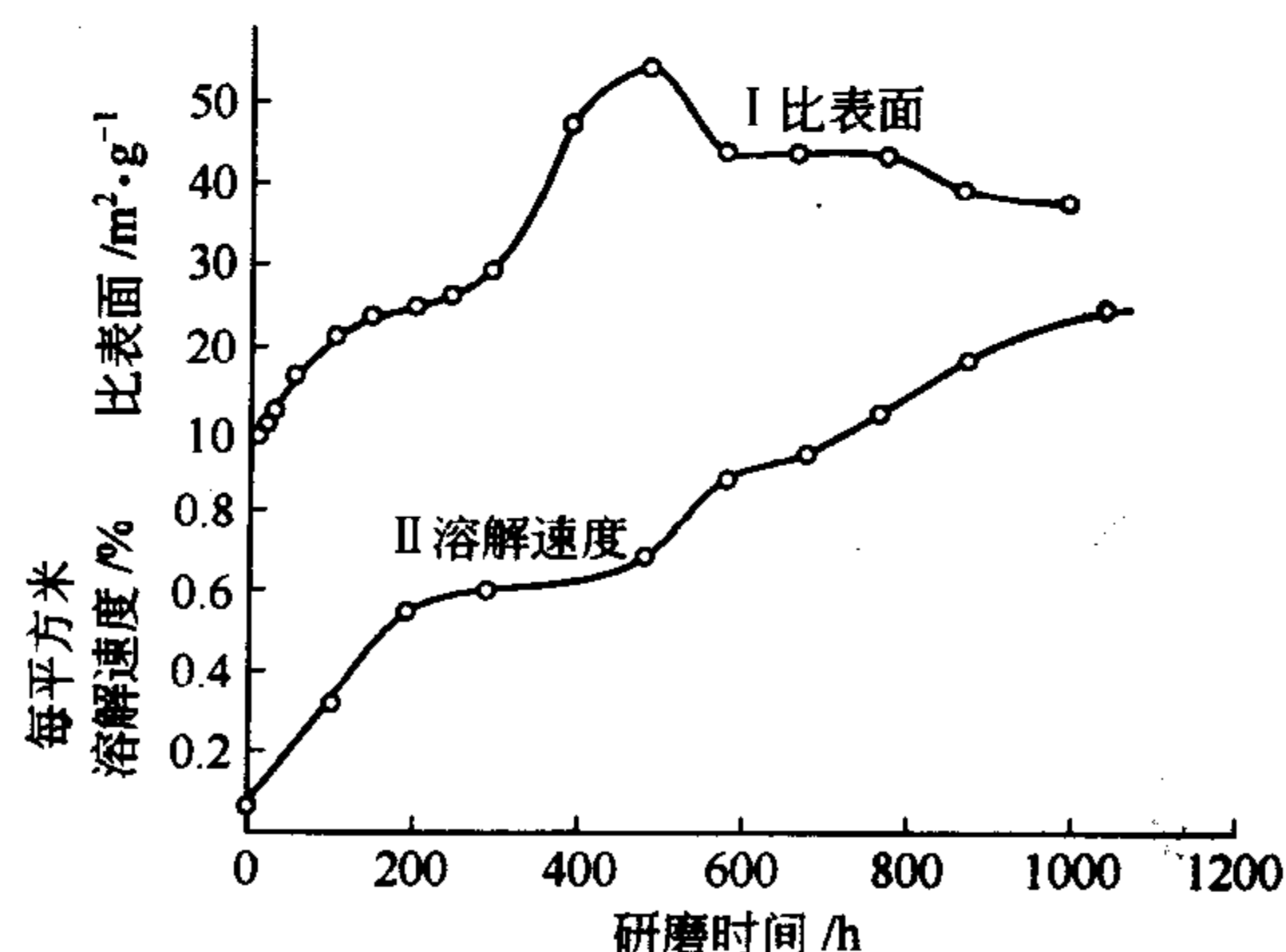


图 5-33 研磨时间对高岭石的活化作用

物料在受到机械力粉碎的同时，还因颗粒表面力作用而使颗粒间相互黏附并抵制其分散和粉碎。起初，机械力远大于表面力的作用，物料随研磨而变细，但随物料比表面的增加，表面作用力随之显著，逐渐抵消甚至超过机械粉碎作用，最终达到研磨与团聚的平衡。此时，继续研磨，表面不再增加，但是物料活性却继续提高，说明在机械力作用下，物料的晶格继续变形和破坏，这是研磨后期高岭土活性持续提高的原因。将达到研磨平衡后继续研磨的试样进行热分析和 X 射线的测试分析，可知：脱去高岭土结构水的温度是逐渐降低的，而脱水温度范围则变宽。此外，X 射线衍射谱线的强度变弱，尤其是经过 1000h 研磨后，X 射线衍射谱线几乎消失，可见这些颗粒的晶格在不断地被破坏，有序程度下降，最后趋于无定形结构、这一系列的结构变化都将使物料所处的能阶大大提高和更富于活性。

(2) 固体表面改性 如前所述，固体的新鲜表面具有较强的表面力，因而能迅速地从空气中吸附气体或其他物质来满足其表面能降低的要求，通常的固体表面若未经特别的处理，其表面总是被吸附膜覆盖的。

吸附是一种物质的原子或分子附着在另一种物质表面的现象，所以固体表面吸附膜的形成就有可能改变固体材料原先所具有的表面结构和性质，从而达到表面改性的目的。所以，表面改性就是通过各种表面处理来改变固体表面的结构和特性以适应各种预想的要求，例如，无机材料的表面容易形成  $\text{Si-OH}$  或  $\text{Al-OH}$  等亲水或憎油的基团，与有机高分子材料不能亲和。因此为了提高亲水性的无机材料和有机物质的润湿效果和结合强度，就必须对其表面改性，使之成为疏水性和亲油性物质。在复合材料、焊接和电镀等工艺中都会涉及材料表面的改性问题。

表面改性的技术途径很多，可采用涂料涂层、化学处理、辐射处理以及机械方法等。而通过测定其吸附曲线、润湿热等就可以判断其表面亲水性或亲油性的程度，以及表面极性和不均匀性等表面性质。

各种表面改性处理实质上是通过改变表面结构状况和官能团来实现的。对于化学处理而言，合理地选择表面活性剂（表面处理剂）是至关重要的。所谓的表面活性剂是指能够降低体系的表面（界面）张力的由亲水基和憎水基构成的一系列有机化合物。其中憎水基主要是由各种脂肪族烃基和芳香族烃基以及带有脂肪族支链的芳香族烃基等。而亲水基的种类较多，常见的有脂肪酸盐（ $-\text{COOM}$ ）、硫酸酯盐（ $-\text{OSO}_3\text{M}$ ）、磺酸盐（ $-\text{SO}_3\text{M}$ ）及铵或烷基铵的氯化物（ $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{HCl}^-$  和  $\text{R}_3\text{NRCI}^-$ ）和羟基等。一般分子量较小的表面活性剂较宜做润滑剂和渗透剂，分子量较大的则宜选为洗涤剂 and 乳化剂。

表面活性剂具有润湿、乳化、分散、增溶、发泡、洗涤和减摩等多种作用，所有的这些作用的机理，都是由于表面活性剂同时具有亲水和憎水两种基团。能在界面上选择性地定向排列，促使两个不同极性和互不亲和的两个表面互相桥联和键合，并降低其界面张力的结果。

目前表面活性剂的应用已很广泛，但基本都是根据反复的实验或经验来选择的，尚不能从理论上解决合理选择表面活性剂的问题。

## 习 题

### 1. 名词解释：

表面能 表面张力 吸附 接触角 晶界结构 润湿角



2. 试说明晶界能总小于两个相邻晶粒的表面能之和的原因。

3.  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统的低共熔物放在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷片上, 在低共熔温度下, 液相的表面张力为  $900 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ , 而液体与固体的界面能为  $600 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ , 测得接触角为  $70.52^\circ$ 。

(1) 求  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的表面张力;

(2) 把  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在低共熔温度下进行热处理, 测试其热腐蚀的槽角为  $60^\circ$ , 求  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的晶界能。

4. 生产氧化铅瓷件过程中需要镀银, 已知  $1000^\circ\text{C}$  时  $\gamma(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{S}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 、 $\gamma(\text{Ag}, \text{L}) = 0.92 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 、 $\gamma(\text{Ag}, \text{L}/\text{Al}_2\text{O}_3, \text{S}) = 1.77 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ , 问液态银能否润湿氧化铅瓷件表面? 可以用什么方法改善它们之间的润湿性?

5. 影响润湿效果的主要因素有哪些?

6. 试述玻璃与金属封接时, 预先在金属表面进行表面氧化处理的作用。

7. 大块状的石英材料经煅烧后易于破碎, 这是为什么?

8. 试说明晶粒之间的晶界应力大小对晶体性能的影响。

9. 在真空中和在空气中将云母片剥离后再合上, 会出现什么现象? 说明理由?

10. 什么是黏附功? 黏附性越好是否就意味着黏附功越小, 为什么?

11.  $1\text{g}$  石英当它粉碎 (在湿空气中) 成每颗粒半径为  $1\mu\text{m}$  的粉末时质量增加至  $1.02\text{g}$ , 它的吸附水膜厚度为多少 (石英密度是  $2.65\text{g/cm}^3$ )?

## 第 6 章 相平衡与相图

### 6.1 引言

液体的蒸发、蒸气的凝固、固体的溶解、液体的结晶、熔体的析晶以及晶体的熔融和不同晶型的转变等都是人们所熟悉的一些物质状态的相变化过程。在这些相变过程中，物质的种类、数量、含量都会随着温度、压力和浓度等的变化而发生相应地变化，所以如果能够用一些简单的几何图形来直观地反映出各种成分的材料在不同温度和压力下的相组成和各相之间的相对含量等的关系，并由此预测材料的性质，确定各种材料的制备工艺和加工工艺等，具有重要的指导意义和实用价值。

相平衡就是研究多相体系的平衡状态如何随温度、压力和组分浓度等变数的变化而改变的规律。根据多相平衡的实验结果而绘制成的几何图形称为相图，也叫平衡状态图。根据相图可以知道某一组成的系统在一定的条件下，达到平衡时，系统中存在的相数和每个相的组成及其相对数量。此外，由于相平衡考察的是系统中各组分间及所发生的各种物理的、化学的或者物理化学的变化，而不考虑体系中单独的相或化学物质的特性，因而更接近自然界或人类生产活动所遇到的真实情况。熟练地掌握相平衡原理，有利于科学地分析和研究各种实际问题，同时也可以帮助人们进行新型材料的设计、研究和开发。

### 6.2 相与相平衡

#### 6.2.1 基本概念

为了全面系统地认识、理解和应用好相平衡的知识，必须弄清楚一些基本概念，包括掌握好与相图有关的一些常用术语。

(1) 系统 被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，选择 PZT 为研究的对象，即 PZT 为系统，炉壁、热板和炉内气氛都为环境。如果研究 PZT 和气氛的关系，则 PZT 和气氛就统称为系统，其他为环境。所以系统是人们根据实际需要而确定的，通常忽略气相影响，而只考虑液相和固相的系统，称之为凝聚系统，大多数的硅酸盐物质，由于其挥发性很小，压力这一平衡因素对系统的影响较小，可以忽略不计，硅酸盐系统是最典型的凝聚系统。

(2) 相 在系统内部物理和化学性质相同而且完全均匀的部分称为相。相与相之间必然有分界面存在，而且在相的界面处物质的性能要发生突变，如果界面的性质不发生突变则是同一种相，例如同种晶体中的晶界。相数与物质的量无关，也与物质是否连续无关。如水中分散着的冰，所有的冰块的和为一固相。相可以是单质，也可以是由几种物质组成的熔体（溶液）或化合物。

气体物质一般只能形成一个相，因为在平衡条件下，不同的气体可以任何比例均匀地混合在一起，所以无论是一种气体还是混合气体，它们都是一个单一的均匀相。

液体物质则要视其互溶程度而定。通常均匀液态或熔体可以视为一个相，如未饱和的糖水或熔融状态的玻璃液整个系统只是一个液相。但是当两种液相不能以任何比例相互溶解或

在高温下熔体发生液相分层时，便可能形成两相或两相以上的液相，如果溶液发生过饱和现象，从液相中析出晶体时还会出现固态物质，它们的性质各不相同，彼此有相界面存在。

对于固态物质的混合物，通常有几种固态物质就有几个相。例如铁粉和炭粉混合在一起，尽管各自的颗粒可以极细且混合均匀，但还是两个相，可是若不同的固态以任何比例互相溶解形成一个均匀的固溶体，或应用分子自组装技术合成的纳米复合材料，则只能视为一相。

相同的物质可以有几个相，例如水可以有固相、气相和液相，碳可以有金刚石和石墨这两个不同的固相。

(3) 组分、独立组分 组分（或称组元）是指构成材料的最简单、最基本、在系统中可以独立存在的化学物质。组分的数目叫组分数。按照组分数目的不同，可将系统分为一元系统、二元系统、三元系统等，3个以上组分构成的系统称为多元系统。

在金属材料中组分一般是元素，而在无机材料中组分通常是一个元素的氧化物或碳化物、氮化物、硼化物等，例如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{B}_4\text{C}$  等。高分子聚合物材料一般是由单体（低分子化合物）通过均聚和共聚形成的，如果说这些聚合物是由组元组成的，那么构成聚合物的那些单体就可视为组分。对于由均聚物或共聚物混合而成的聚合物，则均聚物、共聚物可视为混合共聚物的组分。聚合物的单体大多为碳氢化合物，如乙烯、丙烯、氯丁烯、苯乙烯等。

独立的组分是指决定一个相平衡系统中多相组成所需要的最少数目的化学纯物质。它的数目称为独立组分数，习惯上用字母  $C$  表示。

需要指出的是，组分和独立组分只有在特定的条件下，才具有相同的定义，例如系统中不发生任何化学反应。而当系统中若存在化学反应，或在同一相内存在一定浓度关系时，则两者不相同。

例如  $\text{CaCO}_3$  的热分解，存在下述反应



三种物质在一定的温度压力下建立平衡关系，有一个独立的化学反应平衡常数，所以其中只有二个物质的组成可以任意指示，而第三个物质的组成由化学反应式来决定，不能任意改变，它们的独立组分数只能为 2。可以在这三种物质中任选两种为独立组元，构成二元系统。又如， $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{S})^\bullet$  分解为  $\text{NH}_3(\text{G})$  与  $\text{HCl}(\text{G})$ ，当系统达到平衡时，由于  $\text{NH}_3(\text{G})$  与  $\text{HCl}(\text{G})$  在同一相中存在浓度关系： $n(\text{HCl})=n(\text{NH}_3)$ （摩尔比为 1:1），所以它们的独立组分数为 2。必须注意，只有在同一相中才能考虑这种浓度关系。

(4) 自由度与相律 自由度是指在相平衡系统中，可以独立变化的因素，如温度、压力、电场和磁场等。说其独立可变，是因为这些因素在一定的范围内任意改变都不会引起旧相的消失或新相的产生，即不改变原系统中共存相的数目和种类。

自由度数是指在平衡系统中那些独立可变因素的最大数目，以符号  $f$  表示。按照自由度数目可以对系统进行分类。 $f=0$  的系统，称为无变量系统； $f=1$  的系统，称为单变量系统； $f=2$  的系统称为双变量系统，以此类推。

相律是由吉布斯（W. Gibbs）根据前人的实验素材，用严谨的热力学定律为理论基础于 1876 年导出的多相系统的普遍规律，其数学表达式为

$$f = C - P + n \quad (6-1)$$

① (S) 表示固体，(G) 表示气体，(L) 表示液体；本章同。

式中,  $P$  为相数;  $n$  为能够影响平衡状态的外界因素的数目 (如温度、压力、电场等)。一般情况下只考虑温度和压力对系统平衡状态的影响, 所以式 (6-1) 的相律表达式也可以改写为

$$f = C - P + 2 \quad (6-2)$$

如前所述, 没有气相存在的系统称为凝聚系统, 有时虽然有气相存在, 但是可以忽略而只考虑液相和固相参与平衡的系统也将其称为凝聚系统。例如金属材料、无机非金属材料 and 聚合物材料等, 由于在通常范围内压力对系统相平衡的影响是很小的可以忽略不计, 所以它们都可以视为凝聚系统, 其相律表达式为

$$f = C - P + 1 \quad (6-3)$$

由相律可知, 系统中的独立组分数  $C$  越多, 则自由度数  $f$  就越大; 相数  $P$  越多, 自由度数  $f$  就越小; 自由度数为零时, 相数最大, 所以应用相律可以很方便地确定平衡体系中自由度数、独立组分数与相数三者之间的关系, 而且相律是一种基本的自然规律, 不论系统的化学性质如何, 也不论研究的是什么系统, 相律都是适用的, 它对分析和研究相图有十分重要的作用。

### 6.2.2 相平衡

平衡是自然界中的一种重要状态, 当合力为零时, 系统处于机械平衡; 当温度一定时, 系统处于热平衡; 而当系统中各相的化学势相等、各组元的浓度不再变化时, 系统就达到了化学平衡。如果同时达到三种平衡, 那么系统就达到了化学热力学平衡。相平衡就是指各相的化学热力学平衡。以下简称热力学平衡或相平衡。

相平衡是有条件的。对于不含气相的材料系统, 相的热力学平衡可由它的吉布斯自由能  $G$  来决定。由  $G = H - TS$  可知, 当  $dG = 0$  时, 整个系统将处于热力学平衡, 若  $dG < 0$ , 则系统将自发地过渡到  $dG = 0$ , 使系统达到平衡状态。

对于有组元 1 的物质的量为  $n_1$ 、组元 2 的物质的量为  $n_2$ ……的多元系统来说, 不仅温度和压力的变化要引起  $G$  的变化, 而且组元含量的变动也会引起系统性质的变化, 因此多元系统的吉布斯自由能  $G$  是温度  $T$ 、压力  $p$  以及各组元物质的量  $n_1$ 、 $n_2$ ……的函数, 即

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

对其进行微分运算可得

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (6-4)$$

式中,  $S$  和  $V$  分别是系统的总熵和总体积;  $\sum \mu_i dn_i$  是因组元含量的改变而引起的系统自由能的变化。 $\mu_i$  是组元  $i$  的偏摩尔自由能, 也是它的化学势, 代表系统内物质传递的驱动力。如果每一个组元在所有各相中的化学势  $\mu$  都相等, 那么在系统内就没有物质的迁移, 整个系统处于平衡状态, 所以, 系统中相平衡的条件就是一个组元在所有各相中的化学势相等。若系统只有  $\alpha$  和  $\beta$  两相, 那么使少量的  $dn_2$  的组元 2 从  $\alpha$  相转移到  $\beta$  相中, 引起系统自由能的变化为

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta$$

由于, 组元 2 在  $\alpha$  相中的化学势  $\mu_2^\alpha$  是 1mol 组元 2 在  $\alpha$  相中的自由能, 因此  $\alpha$  相自由能的变化是

$$dG_\alpha = \mu_2^\alpha dn_2^\alpha$$

同理

$$dG_\beta = \mu_2^\beta dn_2^\beta$$

但是

$$-dn_2^\alpha = dn_2^\beta$$

所以

$$dG = dG_\alpha + dG_\beta$$



$$\begin{aligned}
 &= \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \mu_2^\beta dn_2^\beta \\
 &= (\mu_2^\beta - \mu_2^\alpha) dn_2^\beta
 \end{aligned}$$

可见，组元 2 从  $\alpha$  相自动转入到  $\beta$  相的条件是  $\mu_2^\beta - \mu_2^\alpha < 0$ ，当  $\mu_2^\beta = \mu_2^\alpha$  时，两相达到热力学平衡，显然这是相平衡的必要条件。进一步的推导可以知道，每一个组元在各相中的化学势相等是多相系统处于热力学平衡、相平衡的必要条件。

## 6.3 单元系统相图

### 6.3.1 单元系统相图的特征

(1) 有晶型转变的单元系统相图 在单元系统中仅含有一种物质，即它的独立组分数  $C=1$ 。根据相律 ( $f=C-P+2$ )，可知单元系统中平衡共存的最多相数  $P=3$ ，三相平衡共存时，系统为无变量状态。由于系统的相数不可能少于一个，所以也可以知道单元系统的最大自由度是 2。因为在单元系统中只有一种纯物质，组成是不变的，通常就将温度和压力视为单元系统相图中的两个独立变量。如果将这两个独立变量确定下来，那么系统的状态也就随之被完全固定下来。因此，只要用温度和压力的二维平面图就可以具体描绘单元系统的相平衡与温度、压力的关系。

如图 6-1 所示，它表示了具有多晶转变的某种纯物质的压力-温度状态图。在相图中，通常用实线表示稳定的相平衡而虚线则表示介稳的相平衡。

图 6-1 中，整个相图内共有四个稳定相区：低温稳定的晶 I 和高温稳定的晶 II 以及液相

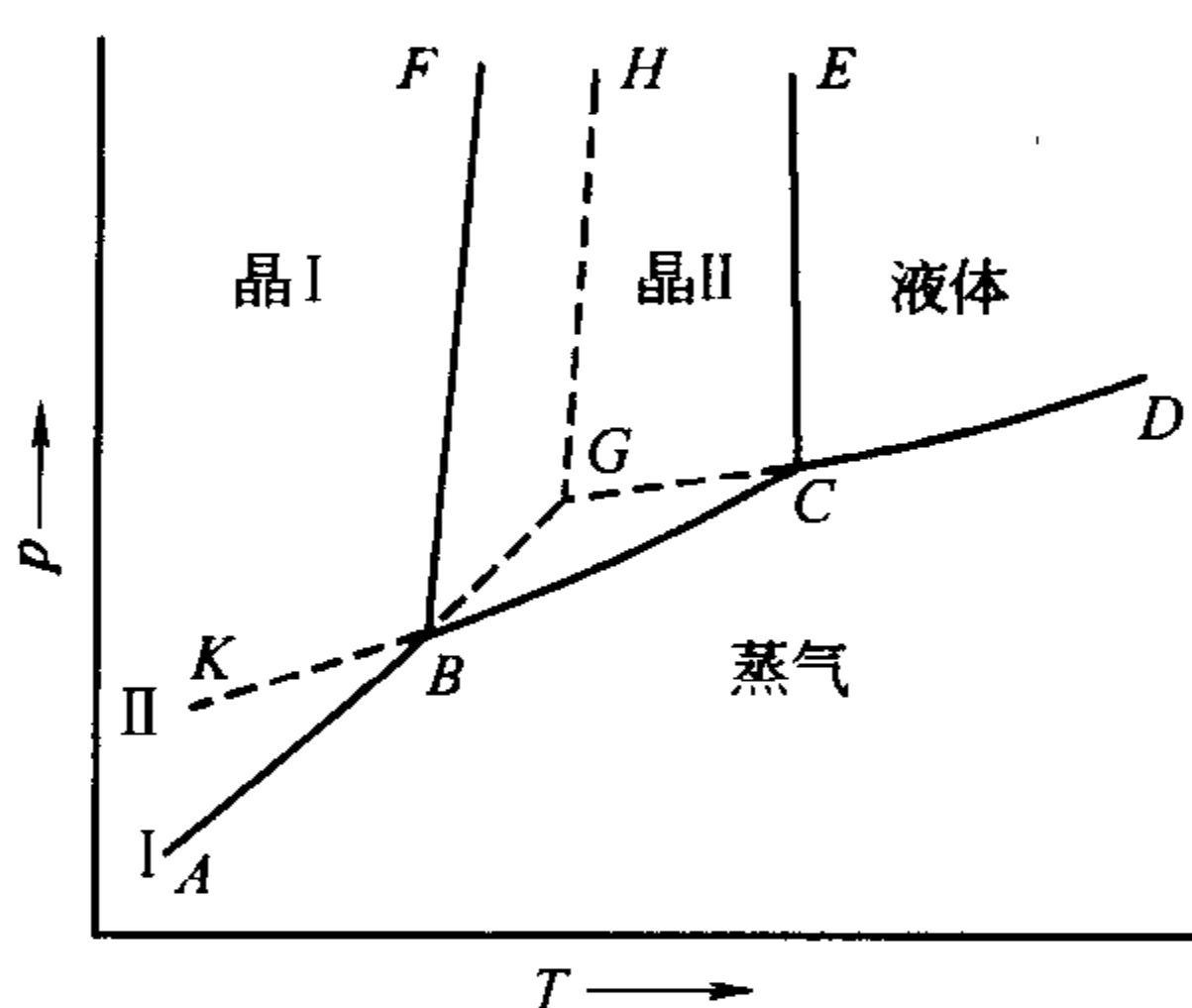


图 6-1 单元系统的压力-温度相图

和气相。各相区内， $P=1$ ， $f=2$ ，即表明温度与压力都能独立改变而不致造成新相或旧相的消失。在该相图中还有若干条单变量的平衡曲线：CD 是液体的蒸发曲线，AB 和 BC 分别是晶型 I 和晶型 II 的升华曲线；CE 是晶型 II 的熔融曲线；BF 是晶型 I 和晶型 II 之间的晶型转变曲线。在这些线上，由于  $P=2$ ， $f=1$ ，系统内只有一个自由度，确定压力（或温度）变量，则另一个可变量温度（或压力）就不能随意改变了。

图 6-1 中还有两个三相平衡点 ( $P=3$ ， $f=0$ )：B 点是晶型 I、晶型 II 和气相的三相共存点，C 点是晶型 II 和液相、气相三相平衡共存点。由于在点上， $P=3$ ， $f=0$ ，所以单元系统中的三相点是无变量点，也就是说，要保持三相的共存，必须严格保持温度、压力的不变，否则就会有相消失。

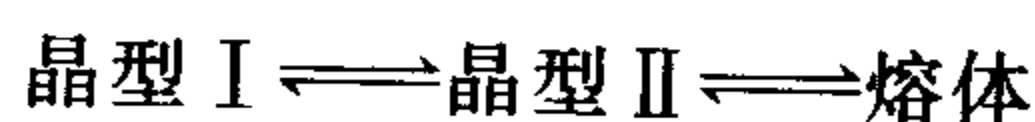
在图 6-1 中 ECGH 是过冷液体的介稳状态区。BCG 是过冷蒸气的介稳状态区；FBGH 是过热晶型 I 的介稳状态区；KBF 是过冷晶型 II 的介稳状态区。这些介稳区域是由相应的一些介稳单变量平衡曲线所构成的：KB 是过冷的晶型 II 的升华曲线；BG 和 GH 分别是过热的晶型 I 的升华曲线和熔融曲线；CG 是过冷液体和蒸气之间的介稳平衡曲线；G 点由 BG、GH 和 CG 三条曲线相交而成，表示过热晶型 I 和过冷液体和蒸气之间的介稳无变量平衡。

需要指出的是，上面只是定性地描述了升华曲线、熔融曲线、蒸发曲线和晶型转变曲线的特性。关于两相平衡时的曲线形状和斜率可以应用克劳修斯-克莱普朗 (Clausius-Clapeyron) 方程予以确定。

(2) 晶型转变类型 在单元系统的相图中，通常将多晶转变分成可逆（双向）转变和不可逆（单向）转变两种类型。

图 6-2 表示了具有可逆多晶转变的单元系统相图的基本特性。

图 6-2 中点 1 所对应的温度为晶型 I 与晶型 II 的转变温度点，点 2 是过热晶型 I 的蒸气压力曲线与过冷液体的蒸发曲线的交点。因此，点 2 所对应的温度  $T_2$  就是不稳定晶型 I 的熔点。点 3 所对应的温度为晶型 II 的熔点，如果忽视压力对熔点和转变点的影响，将晶型 I 加热到  $T_1$  时，即可转变成晶型 II；同样地，从高温平衡冷却到  $T_1$  温度时，晶型 II 又将转变到晶型 I，它们之间具有可逆转变的特性。如果晶型 I 转变为晶型 II 后，再继续升温到  $T_3$  以上，则所有晶相都将消失而成为溶液。它们的这些关系可以用下式表示



从该相图中还可以知道，如果从低温快速加热晶型 I 到  $T_1$  温度，则有可能使晶型来不及转变而继续随温度的上升而处于介稳状态，直到  $T_3$  温度以上才熔化为液相。此外，溶液快速冷却也会导致过冷液体的存在。物质处于介稳状态时，由于具有较高的自由能，会自发地转变为低温的稳定状态。由图 6-2 可见，在  $T_1$  温度以下，晶型 II 是介稳态，因此它必然会转变为稳定的晶型 I。

对于这种类型的相图还有一个特点：多晶转变的温度低于两种晶型的熔点。

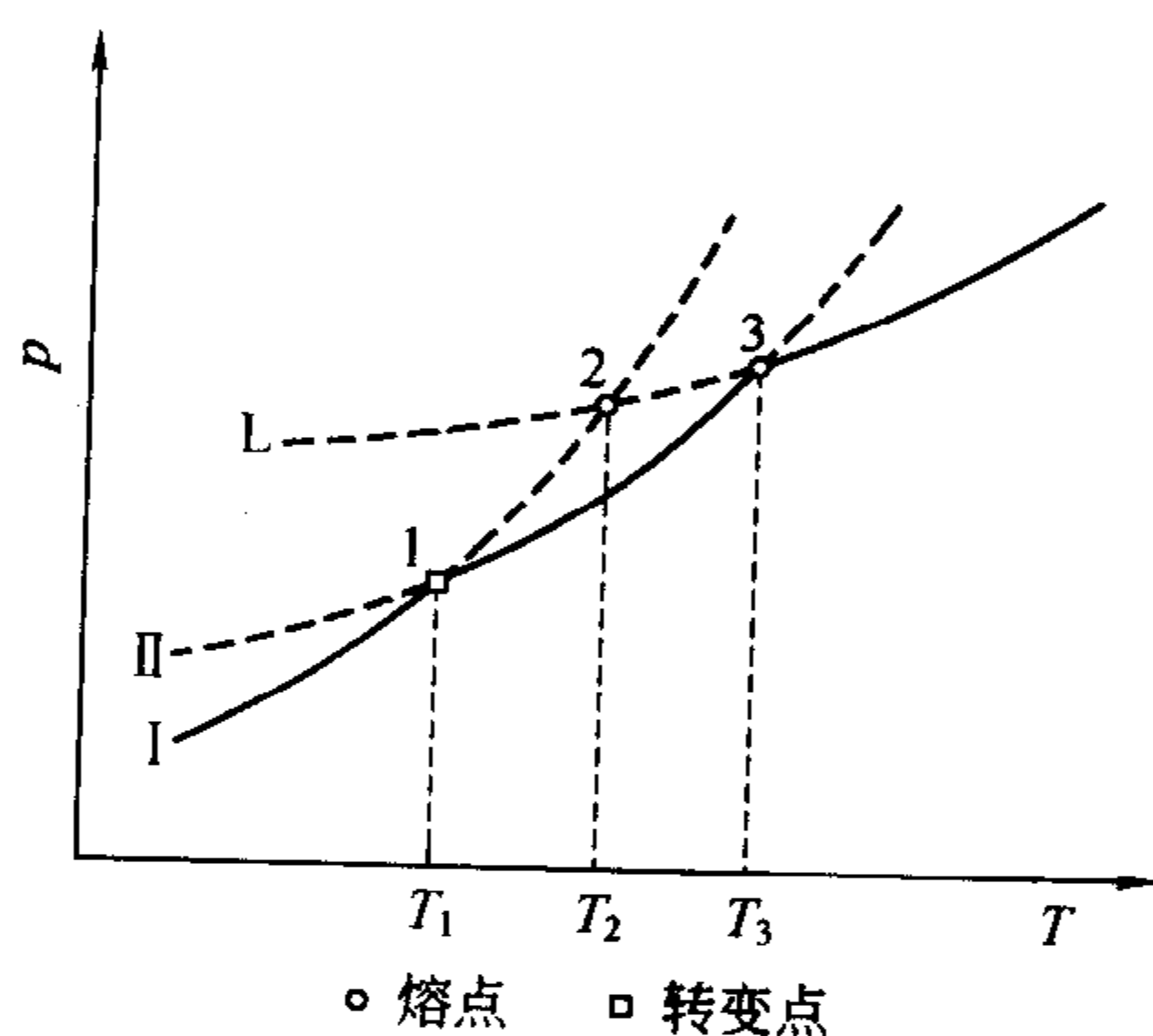


图 6-2 具有可逆的多晶转变物质的单元系统相图

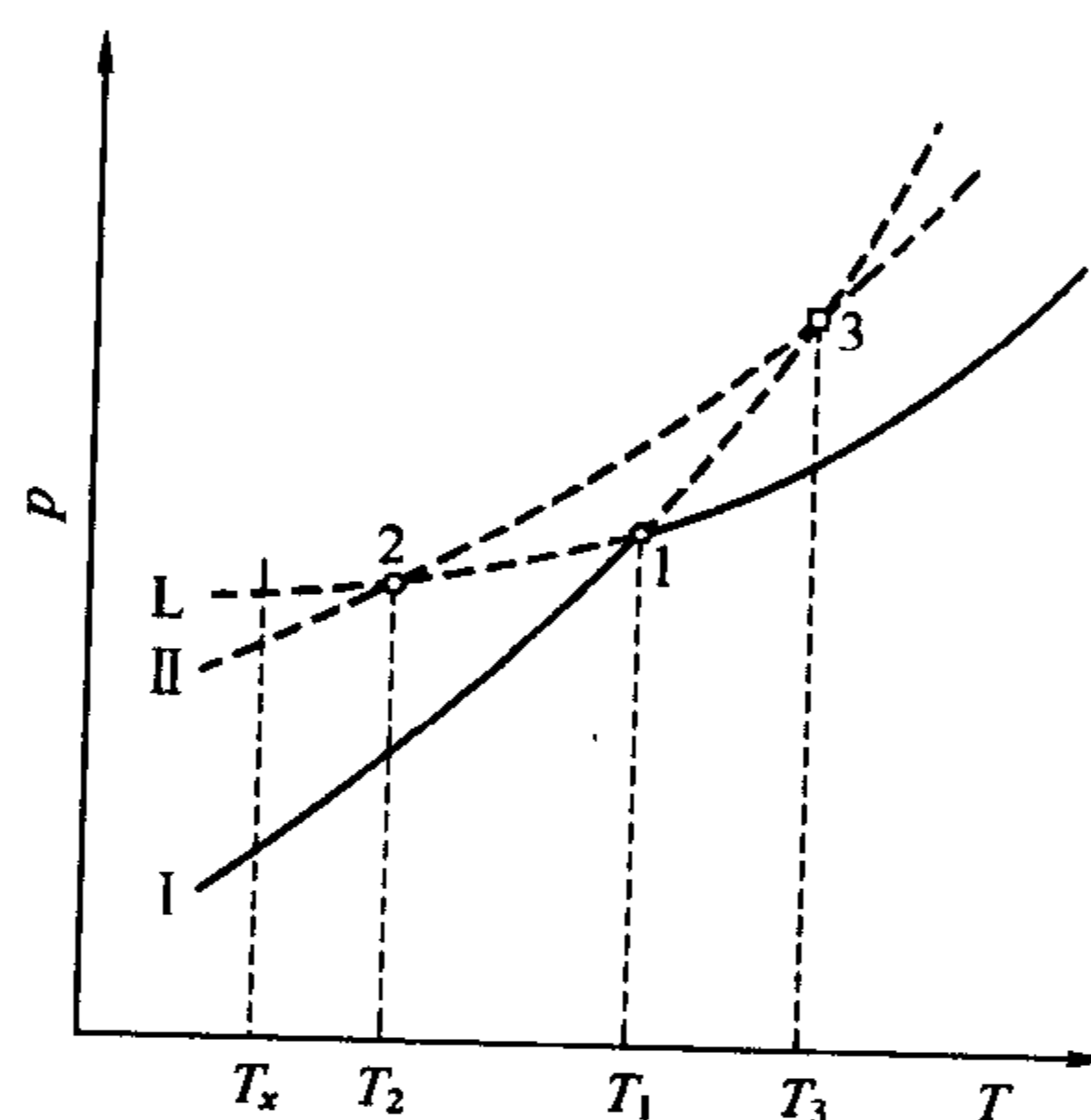
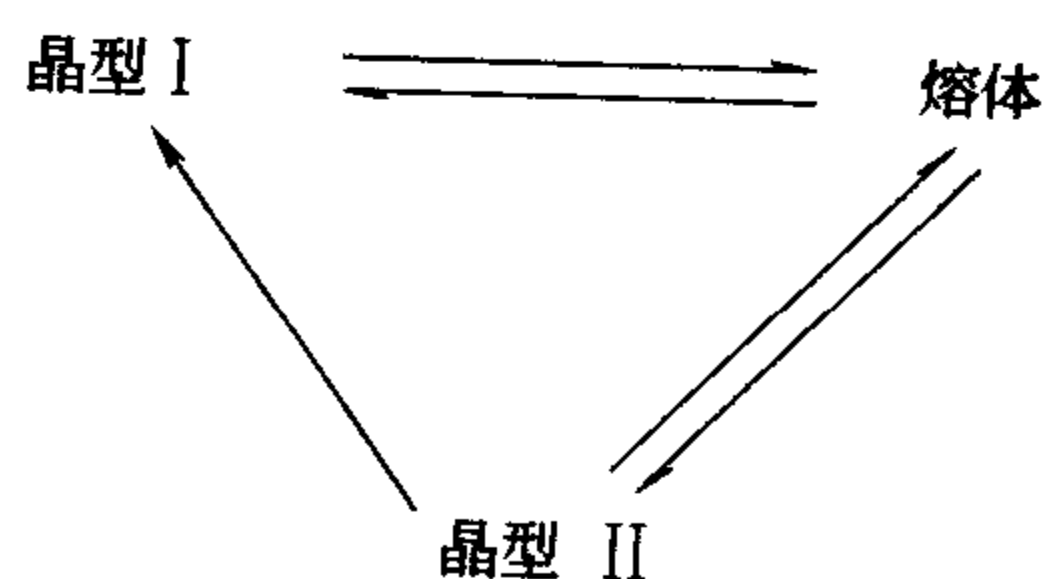


图 6-3 具有不可逆多晶转变物质的单元系统相图

图 6-3 是具有不可逆（单向）多晶转变物质的单元系统相图。

图 6-3 中点 1、点 2 和点 3 所对应的温度分别是晶型 I、晶型 II 的熔点和它们之间的晶型转变温度。由于晶体不可能过热而超过其熔点，因此事实上点 3 是得不到的。

由图 6-3 可见，晶型 II 无论在高温或低温阶段都处于介稳状态，所以随时随地都有转变为晶型 I 的倾向，但是，要想获得晶型 II，就必须将晶型 I 熔融，然后再使它过冷，才可得到，而直接加热晶型 I 是得不到的。可以用下式表示



这类相图还有一个特点是：多晶转变温度高于两种晶型的熔点。

### 6.3.2 SiO<sub>2</sub> 相图

二氧化硅是自然界中分布极为广泛的物质，它存在的形态也很多。同时各种形态的二氧

化硅在工业上的应用也极为广泛，如透明的水晶可以制造紫外光谱仪棱镜、补色器等；玛瑙是耐磨材料，也是贵重的装饰品；石英砂又是玻璃、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很大，所以  $\text{SiO}_2$  系统的相平衡，对无机材料的研究和制造具有重要的意义，而且也是无机材料相图中最基本的一个。

二氧化硅的一个重要性质就是具有复杂的多晶形态。实验表明，在常压和有矿化剂存在的条件下，它能以七种晶相、一种液相和一种气相的形态存在。在高压实验中还发现有新的二氧化硅变体。图 6-4 是芬奈 (Fenner) 在长时间地加热细粉碎的石英，并且加有矿化剂的条件下得到的  $\text{SiO}_2$  相图。图中由于  $\text{SiO}_2$  各晶型的饱和蒸气压均极小，所以图中的纵坐标只是示意，而不是实际数值。

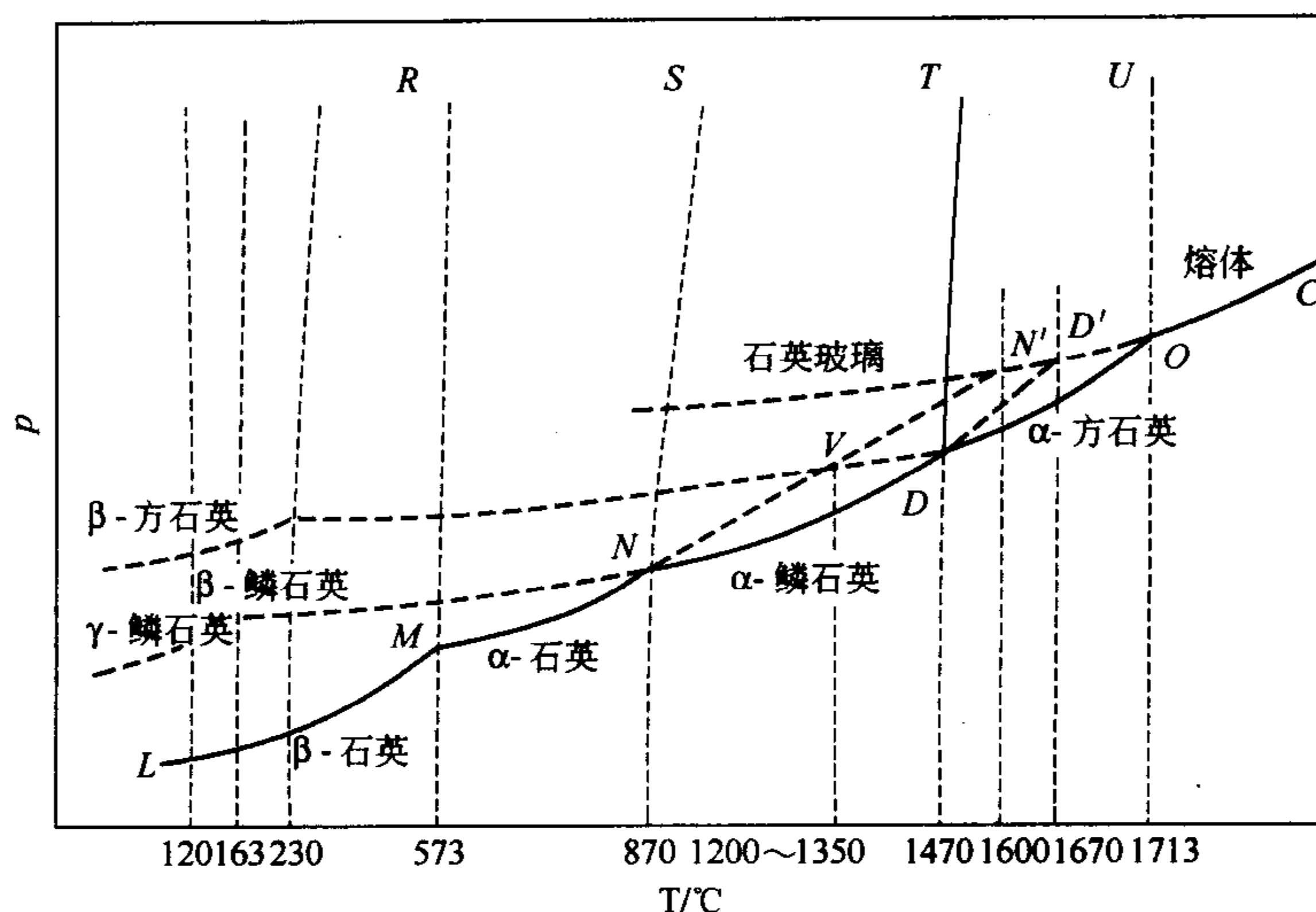


图 6-4  $\text{SiO}_2$  系统相图

此相图的实线部分把全图划分成六个单相图，分别表示了  $\beta$ -石英、 $\alpha$ -石英、 $\alpha$ -鳞石英、 $\alpha$ -方石英、 $\text{SiO}_2$  高温熔体及  $\text{SiO}_2$  蒸气六个热力学稳定态存在的相区。每两个相区之间的界线代表了系统中的二相平衡状态。如  $LM$  代表了  $\beta$ -石英与  $\text{SiO}_2$  蒸气之间的二相平衡，因而实际上是  $\beta$ -石英的饱和蒸气压曲线。 $OC$  代表了  $\text{SiO}_2$  熔体与  $\text{SiO}_2$  蒸气之间的二相平衡，因而实际上是  $\text{SiO}_2$  高温熔体的饱和蒸气压曲线。 $MR$ 、 $NS$ 、 $DT$  是晶型转变线，反映了相应的两种变体之间的平衡共存。如  $MR$  线表示出了  $\beta$ -石英与  $\alpha$ -石英之间互相转变温度随压力的变化。 $OU$  线则是  $\alpha$ -方石英的熔点曲线，表示了  $\alpha$ -方石英与  $\text{SiO}_2$  熔体之间的二相平衡。每三个相区会聚的一点都是三相点。图中有四个三相点。如  $M$  点是代表  $\beta$ -石英、 $\alpha$ -石英与  $\text{SiO}_2$  蒸气三相平衡共存的三相点， $O$  点则是  $\alpha$ -方石英、 $\text{SiO}_2$  熔体与  $\text{SiO}_2$  蒸气的三相点。

相图中的虚线表示了加热或冷却不是在非常缓慢的平衡过程时所产生的介稳状态。如  $\alpha$ -石英加热到  $870^\circ\text{C}$  时应转变为  $\alpha$ -鳞石英，但如加热速度不是足够慢，则可能成为  $\alpha$ -石英的过热晶体，这种处于介稳态的  $\alpha$ -石英可能一直保持到  $1600^\circ\text{C}$  ( $N'$  点) 直接熔融为过冷的  $\text{SiO}_2$  熔体。因此  $NN'$  实际上是过热  $\alpha$ -石英的饱和蒸气压曲线，反映了过热  $\alpha$ -石英与  $\text{SiO}_2$  蒸气二相之间的介稳平衡状态。 $DD'$  则是过热  $\alpha$ -鳞石英的饱和蒸气压曲线，这种过热的  $\alpha$ -鳞石英可以保持到  $1670^\circ\text{C}$  ( $D'$ ) 直接熔融为  $\text{SiO}_2$  过冷熔体。在不平衡冷却中，高温  $\text{SiO}_2$  熔体可能不在  $1713^\circ\text{C}$  结晶出  $\alpha$ -方石英，而成为过冷熔体。虚线  $ON'$  在  $CO$  的延长线上，是过冷  $\text{SiO}_2$  熔体的饱和蒸气压曲线，反映了过冷  $\text{SiO}_2$  熔体与  $\text{SiO}_2$  蒸气二相之间的介稳平衡。 $\alpha$ -方

石英冷却到 1470℃ 时应转变为  $\alpha$ -鳞石英，实际上却往往过冷到 230℃ 转变成与  $\alpha$ -方石英结构相近的  $\beta$ -方石英。 $\alpha$ -鳞石英则往往不在 870℃ 转变成  $\alpha$ -石英，而是过冷到 163℃ 转变成  $\beta$ -鳞石英、 $\beta$ -鳞石英在 120℃ 下又转变成  $\gamma$ -鳞石英。 $\beta$ -方石英， $\beta$ -鳞石英与  $\gamma$ -鳞石英虽然都是低温下的热力学不稳定态，但由于它们转变为热力学稳定态的速度极慢，实际上可以长期保持自己的形态。 $\alpha$ -石英与  $\beta$ -石英在 573℃ 下的相互转变，由于彼此间结构相近，转变速度很快，一般不会出现过热过冷现象。

在  $\text{SiO}_2$  的各种变体之间通常还可根据转变时的速度和晶体结构发生变化的不同进行分类。如石英、鳞石英和方石英之间的相互转变，由于它们之间的结构差别较大，转变时必须打开键合，因而是一种重建性的、变化速度较慢的转变，容易产生过冷或过热现象，人们称这样的转变为一级变体间的转变，也叫重建性转变。而在同系列中的  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  各变体之间，由于它们的结构差别不大，转变时不必打开结合键，只需原子的位置和  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的键角稍有变化即可，转变速度迅速，而且是可逆的，人们称这样的转变为二级变体之间的转变，也叫位移性转变。

物质在发生多晶转变时，由于其内部结构发生了变化，所以必然会伴随着体积的变化。对于  $\text{SiO}_2$  晶型转变过程，这种体积效应尤为显著，这在硅酸盐材料制造和使用过程中需要特别注意。表 6-1 列出了  $\text{SiO}_2$  多晶转变时体积发生变化的理论值，正值表示膨胀，负值表示收缩。由表 6-1 可知，一级变体间的转变所产生的体积效应要明显大于二级变体之间的转变所产生的效应，但是由于前者的转变速度较慢，在一定的程度上可以缓解体积变化给制品所带来的应力作用；而后者的转变较快，其影响反而较大。在实际应用中必须根据  $\text{SiO}_2$  相图，采取一定的措施，防止因体积效应所导致的制品开裂问题。

表 6-1  $\text{SiO}_2$  多晶转变时的体积变化

转 变		温度/℃	转变时体积效应/%
一级变体间的转变	$\alpha$ -石英 $\rightarrow$ $\alpha$ -鳞石英	1000	+16.0
	$\alpha$ -石英 $\rightarrow$ $\alpha$ -方石英	1000	+15.4
	$\alpha$ -石英 $\rightarrow$ 石英玻璃	1000	+15.5
	石英玻璃 $\rightarrow$ $\alpha$ -方石英	1000	-0.90
二级变体间的转变	$\beta$ -石英 $\rightarrow$ $\alpha$ -石英	573	+0.82
	$\gamma$ -鳞石英 $\rightarrow$ $\beta$ -鳞石英	117	+0.20
	$\beta$ -鳞石英 $\rightarrow$ $\alpha$ -鳞石英	163	+0.20
	$\beta$ -方石英 $\rightarrow$ $\alpha$ -方石英	150	+2.80

### 6.3.3 $\text{ZrO}_2$ 系统

氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ) 陶瓷是一种耐高温的氧化物材料，熔点 2680℃，同时它的比热容及导热系数也较小，因此是一种优良的耐火材料 and 高温绝缘材料。同时它还具有优良的综合力学性能和化学稳定性能，被广泛应用于结构陶瓷领域或用于制备各种耐磨刀具等高性能器件材料。完全稳定化的  $\text{ZrO}_2$  陶瓷材料还是一种高温固体电解质，利用其导氧、导电性能，可以制备成各种氧敏传感器元件以及固体氧化物燃料电池的电解质，而部分稳定的  $\text{ZrO}_2$  陶瓷材料则具有相变增韧的作用。氧化锆粉末已成为制备各种高性能功能陶瓷的重要原料，因而有关氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ) 陶瓷材料的研究是无机材料领域的重要方向之一。

氧化锆晶体有三种晶型：单斜  $\text{ZrO}_2$  (常温下稳定)、四方  $\text{ZrO}_2$  和立方  $\text{ZrO}_2$  (高温下稳



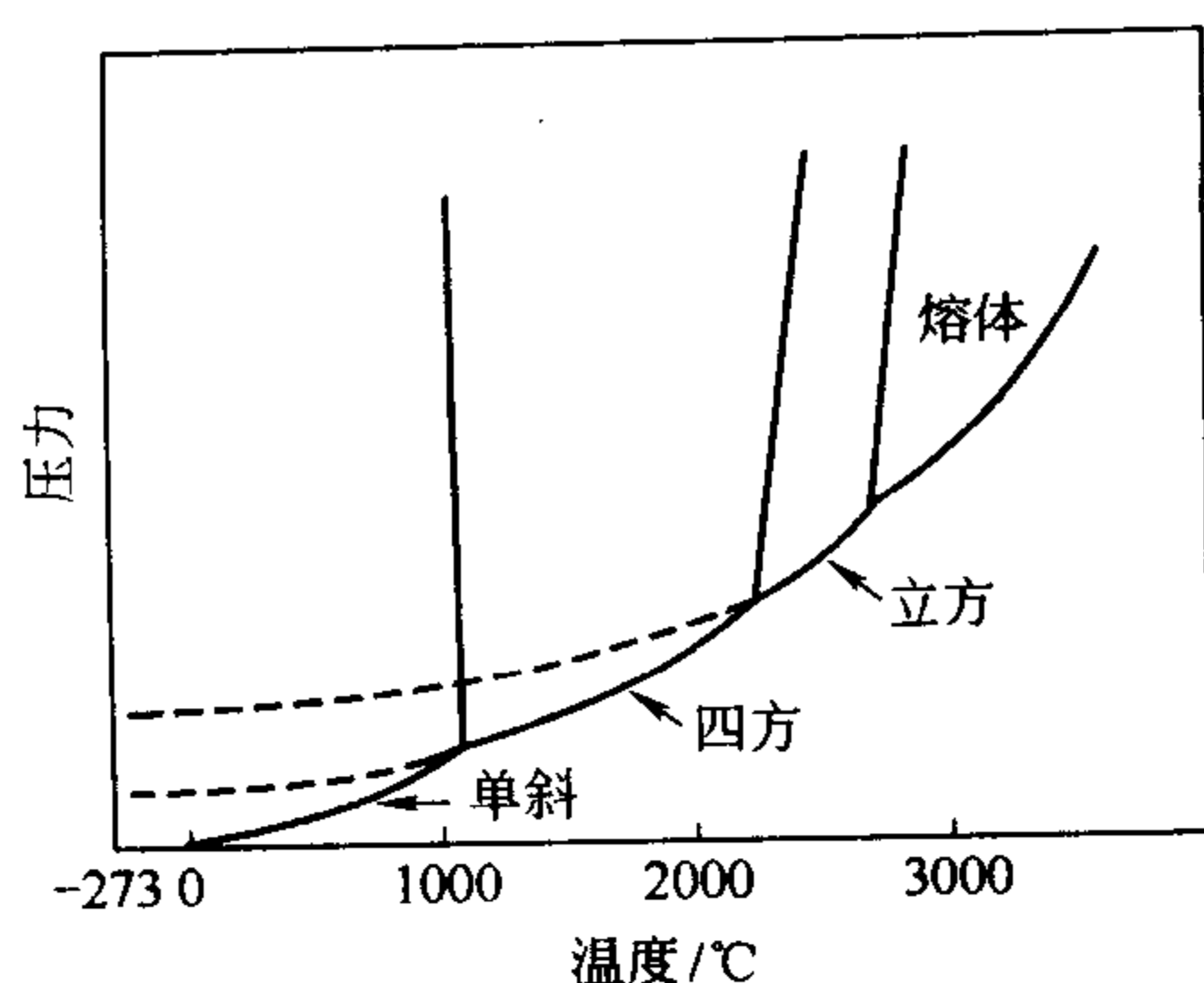
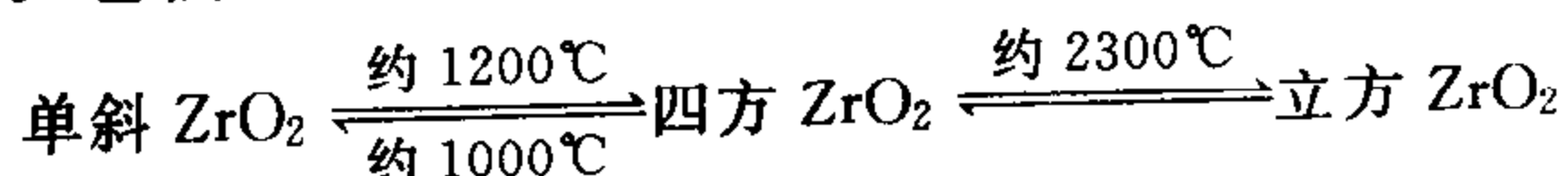


图 6-5  $\text{ZrO}_2$  相图

定)。它们之间具有如下的转变关系：



$\text{ZrO}_2$  的相图如图 6-5 所示。由图可见，当温度升高到近  $1200^\circ\text{C}$  时，单斜晶型转变成四方晶型（确切的转变温度与  $\text{ZrO}_2$  中的杂质含量有关），同时从  $\text{ZrO}_2$  的差热曲线（图 6-6）和热膨胀曲线（图 6-7）上还可以看到，该晶型转变还伴有  $7\% \sim 9\%$  的体积收缩和  $5.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的吸收效应。这个转变过程不但是可逆的，而且转变速度也很快。从图 6-6 和图 6-7 上可以发现在加热过程中，由单斜转变成四方  $\text{ZrO}_2$  的温度

（约  $1200^\circ\text{C}$ ）和冷却过程中，后者可逆地转化为前者的温度（约  $1200^\circ\text{C}$ ）并不一致，存在着多晶转变的滞后现象。

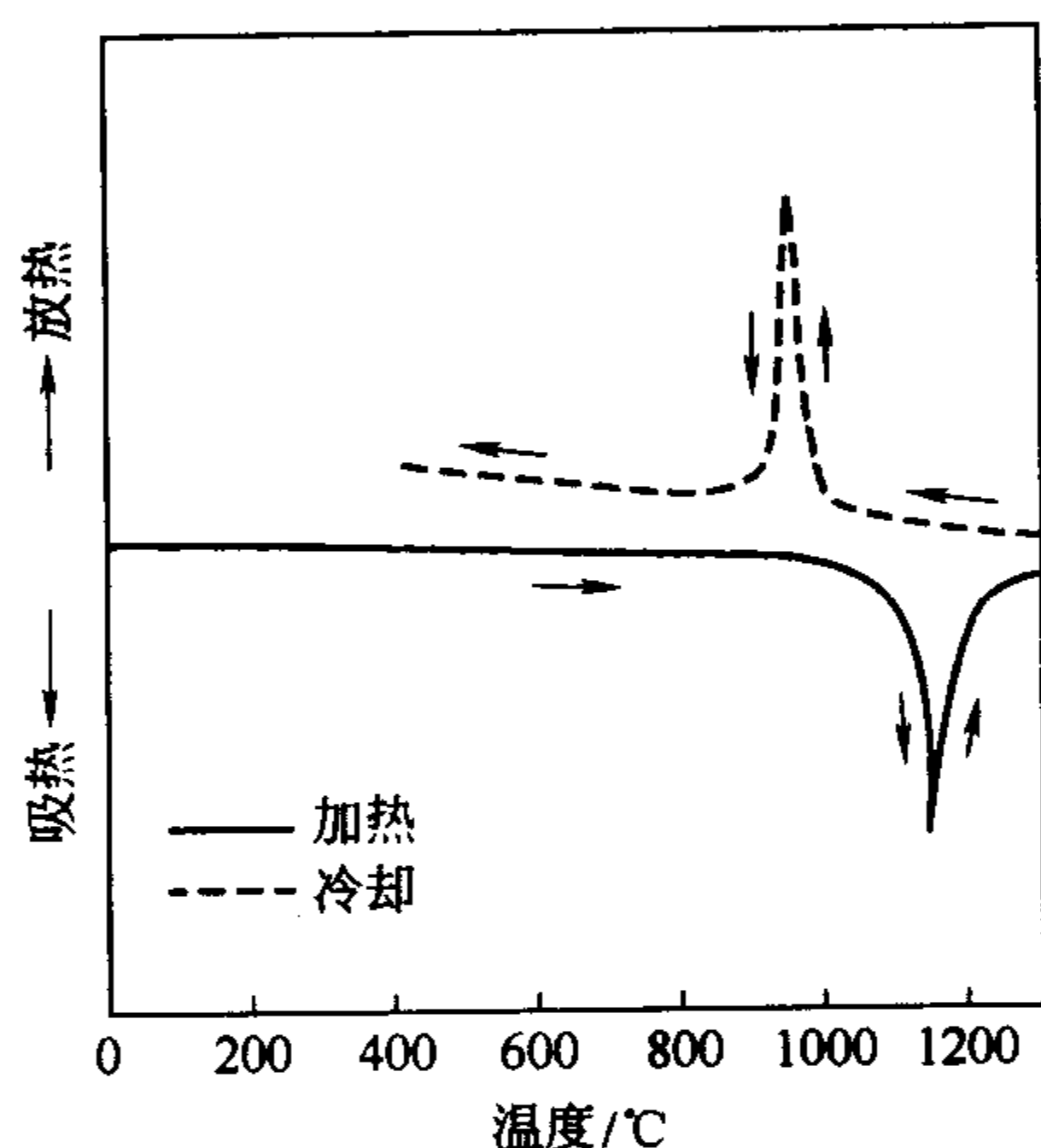


图 6-6  $\text{ZrO}_2$  的差热曲线

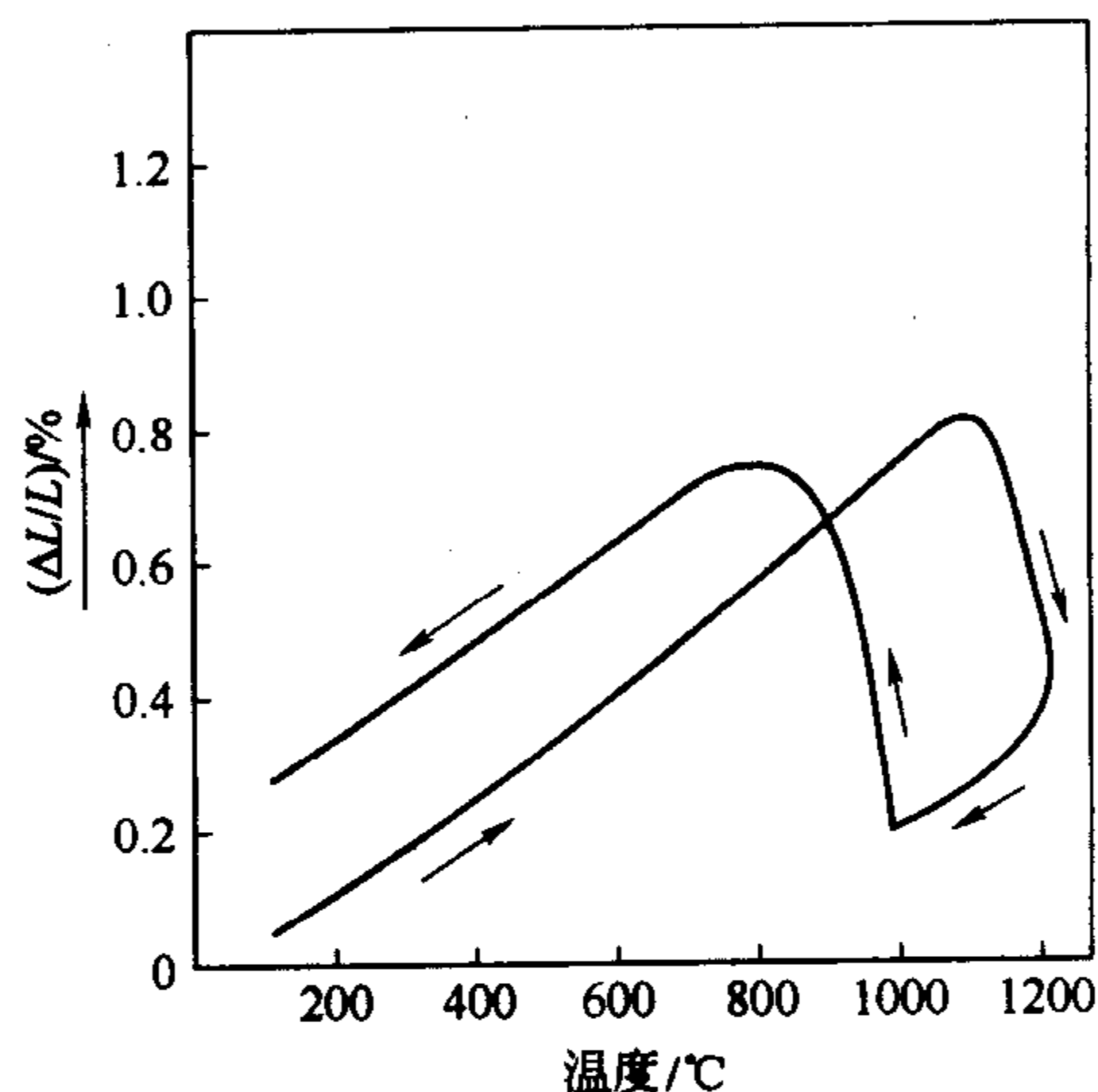


图 6-7  $\text{ZrO}_2$  的热膨胀曲线

$\text{ZrO}_2$  在晶型转变时具有的明显体积效应，限制了直接使用  $\text{ZrO}_2$  制备陶瓷制品的应用。为了防止在加热或冷却过程中引起制品开裂，可以在  $\text{ZrO}_2$  中添加少量的稳定剂，使之生成立方晶型  $\text{ZrO}_2$ （固溶体）。常用的稳定剂有  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$  等，其中以  $\text{CaO}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  效果为最好。在纯  $\text{ZrO}_2$ （ $>99.9\%$ ，质量分数，下同）中加入  $6\% \sim 8\%$   $\text{CaO}$  或  $15\%$  左右  $\text{Y}_2\text{O}_3$ （均以  $\text{ZrO}_2$  为 100 计），就可以使  $\text{ZrO}_2$  完全稳定成立方晶型，不会再出现单斜晶型的  $\text{ZrO}_2$ ，可以有效防止制品的开裂。但是， $\text{ZrO}_2$  的体积效应也有积极的一面，它可以使材料发生相变增韧，能够有效地克服陶瓷材料的脆性问题。 $\text{ZrO}_2$  对陶瓷材料的增韧研究是无机材料的重要研究方向之一，并且已经取得了一定的研究成果。

## 6.4 二元系统相图

二元系统有两个组元，根据相律： $f=4-P$ 。由于所讨论的系统至少应有一个相，所以系统的最大自由度  $f=3$ ，其独立变量分别为温度（ $T$ ）、压力（ $p$ ）和浓度（ $c$ ），两个组元中只能有一个组元的浓度作为独立变量，因为当一个组元的浓度确定后另一个组元的浓度也就随之被固定。

对于 3 个变量的系统，只有用三维空间的立体图形才能表示出它们之间的关系。但是，在通常情况下还是采取保持一个变量不变的方法，使用平面图形来表示二元系统的相平衡关系。例如，对凝聚系统，压力影响通常可以忽略，所以可以用温度和任一组分的浓度为坐标的温度-组成图来表示之。对于二元凝聚系统， $f=2-P+1=3-P$ 。

由此可见，二元凝聚系统平衡共存的相数最多为 3 相。最大的自由度为 2。显然这二个自由度就是指温度和浓度（组成）两个因素。在  $T-c$  图中通常以纵坐标表示温度，横坐标表示二组元的相对含量，组成含量通常用质量分数表示。若改用摩尔分数表示时，其图形会有明显的差异，应予以注意。

#### 6.4.1 二元系统相图的基本类型

二元系统较一元系统的相图要复杂得多，它不仅包括物质的熔化与结晶、晶型转变，而且还有低共熔物、化合物、固溶体及液相分层等各种情况，因此二元系统的相图种类较为繁多。然而，无论是金属材料还是无机非金属材料、高分子聚合物，只要系统所发生的变化相似，那么相图的几何图形就应该相似，所以从理论上研究相图时，就可以以发生什么变化来分类。尽管有些二元系统的专业相图也相当复杂，但也不外乎是由各种基本相图类型的组合和具体化。所以深刻理解这些基本相图类型和有关规律，有利于培养正确、熟练地阅读专业相图的能力，同时也为进一步研究多元系统的相平衡提供良好的基础。对于二元凝聚系统的相图可以归纳为以下几种基本类型。

##### 6.4.1.1 具有一个低共熔点的二元系统相图

图 6-8 是具有一个低共熔点的二元系统相图，也是最简单的一种二元系统相图。这类相图的特点是：两个组分在液态时能以任何比例互溶，形成单相溶液，但是在固态则完全不互溶，二个组分可以各自从液相中分别结晶，组分间无化学作用，不生成新的化合物。

如图 6-8 所示， $a$  点和  $b$  点分别相当于组分 A 和 B 的熔点（或凝固点）。相图上的  $aE$  线和  $bE$  线为熔点曲线，是表示液相与固相之间平衡的曲线，通常称之为液相线。在液相线上，只存在熔融的液相。以  $aE$  线为例，纯物质 A 的熔点  $a$  最高，引入纯物质 B 后，随着 B 含量的增加，混合物的熔点沿着  $aE$  线下降。同样，取  $bE$  线来看，纯物质 B 的熔点  $b$  最高，随着引入物质 A 含量的增加，混合物的熔点沿着  $bE$  线下降。二条液相线相交于  $E$  点，形成整个系统中的最低熔点，称为低共熔点。显然， $E$  点是一个二元无变量点，在该点，A、B 固相与液相三相平衡共存，自由度为 0，具有固定不变的温度和组成。具有  $E$  点组成的混合物称为低共熔物质，它们是具有某种特殊结构的混合物，而非化合物。通过  $E$  点的水平线称为低共熔线，也称固相线，在固相线以下只有固相物质存在。

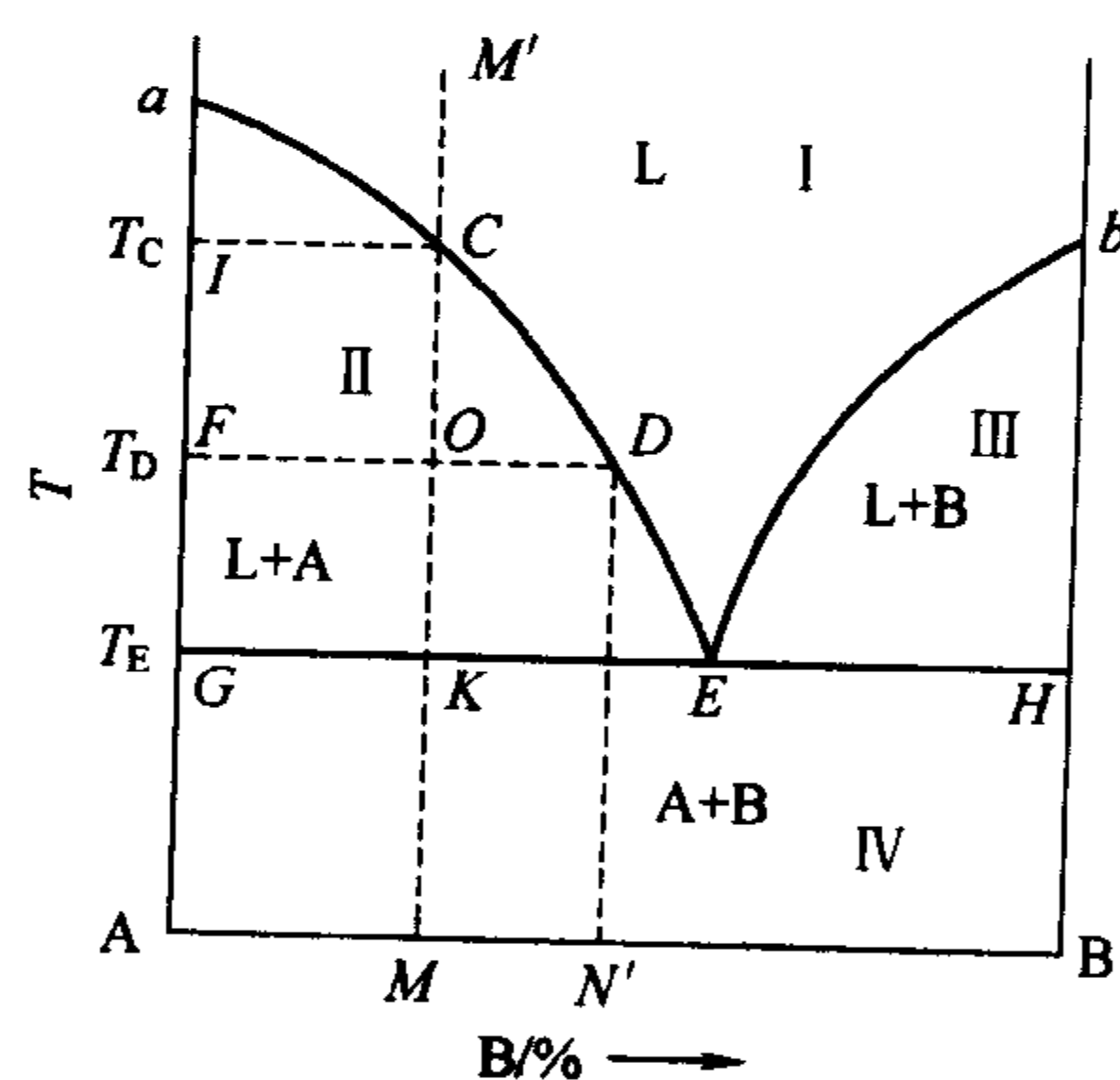


图 6-8 具有一个低共熔点的二元系统相图  
(L 代表液相，下同)

液相线与固相线将整个相图分成 4 个相区。其中第 I 区位于液相线以上，为液相单相区，第 II、III 区分别为固相 A、固相 B 与液相平衡共存的两相区，第 IV 区是固相 A 和固相 B 平衡共存的两相区。根据相律，I 区内的自由度为 2，表明如果在该相区内随意改变温度、组成都不会破坏相平衡，而在其余的各相区内自由度为 1，如果选定某一温度，则液相

或固相的组成也就确定了。

为了清楚地了解相图在分析系统的相平衡状态随温度变化中的作用，现以组成为  $M$  的配料为例，将其加热到高温完全熔融后平衡冷却，分析其析晶过程（冷却过程）。

在相图 6-8 上过  $M$  点作一条垂直的细实线  $MM'$ ，称之为等组成线。由于系统的组成已定，所以混合物  $M$  的冷却进程只能沿着等组成线自上而下地逐步移动，等组成线上的  $M'$ 、 $C$ 、 $O$ 、 $K$ 、 $M$  等组成落在哪个相区内，那么系统就具有该相区的平衡各相。如图 6-8 所示， $M'$  处于液相区域，表明系统中只有单相的高温熔体（液相）存在。当此高温熔体冷却到  $T_C$  温度时， $A$  组分开始在液相中发生饱和现象，随即从液相中析出第一粒  $A$  晶体，对系统而言，也从单相平衡转变为二相平衡状态，且由于  $A$  的析出，液相的组成也将发生变化，根据相律  $f=1$ ，为了保证二相平衡状态，在温度和液相组成二者之间只有一个独立变量。即随着温度的下降，液相组成必定沿着  $aE$  线由  $C$  向  $E$  点变化，向着液相中组分  $B$  含量增加的方向变化，而不能任意改变（但物质的状态是从  $M'$  移向  $C$ 、 $K$  等点）。当温度冷却到  $T_E$  时，液相组成到达  $E$  点，此时液相对晶相  $A$  和晶相  $B$  同时饱和，于是将从液相中按  $E$  点组成中  $A$  和  $B$  的比例同时析出  $A$  和  $B$  晶体，此时  $P=3$ ， $f=0$ ，系统为无变量系统，系统的温度维持在  $T_E$  不变，液相组成始终在  $E$  点不变。随着低共熔过程的不断进行，液相量在逐步减少，此外，固相中则除了  $A$  晶体以外，还增加了  $B$  晶体，而且此时系统的温度不能变化，但是固相点位置必须离开表示纯  $A$  的  $G$  点，沿等温线  $GK$  向  $K$  点移动。当最后一滴液体消失时，固相组成到达  $K$  点（或  $M$  点，即原始组成），结晶过程结束。结晶产物为  $A$  和  $B$  两个晶体，系统再次变为单变量，温度又可继续降低。整个析晶过程的相变化可以用冷却曲线表示于图 6-9。

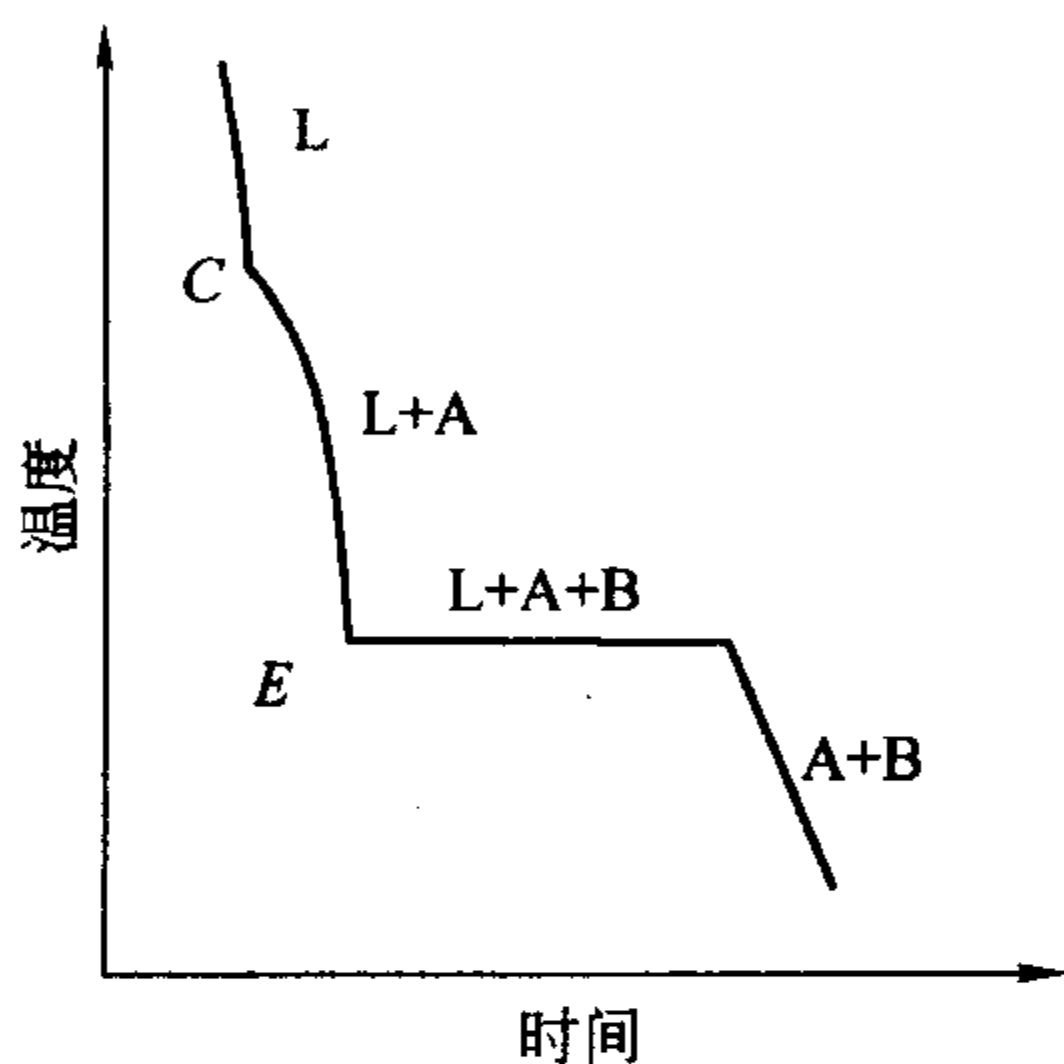
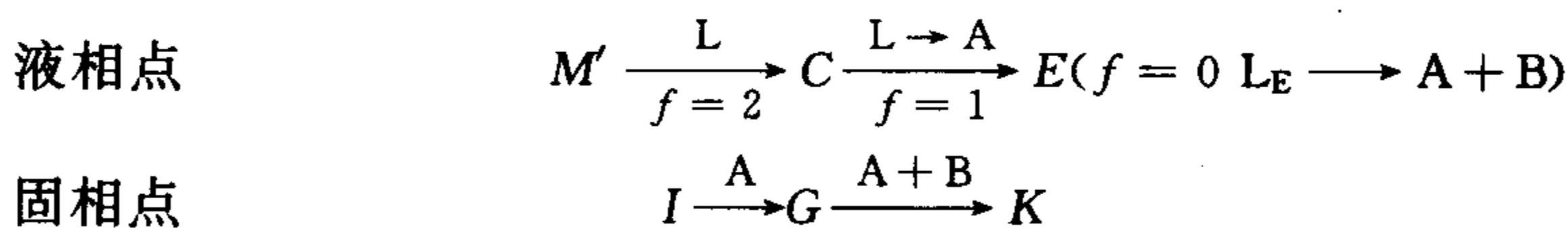


图 6-9  $M$  点配料的冷却速

上述结晶过程中固液相点的变化，即结晶路程用文字叙述比较繁琐，常用下列简便的表达式表示



若是加热过程，则和上述过程相反。当系统温度升高到  $T_E$  时才出现液相，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  $B$  晶相全部消失后，系统成为单变量，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， $A$  晶相消失，全部变为熔体。

通过对熔体的结晶过程的分析，可以看出，对于给定组成的系统，从相图上可以确定它开始析出晶体和结晶结束的温度，也可以确定系统开始出现液相和完全熔融的温度。此外利用相图，在指定的状态下，可以确定系统达到平衡时含有哪些相，以及各相的组成。而各相的相对数量则可由杠杆规则计算。所谓的杠杆规则是指：当一个旧相分为两个新相时，各新相的数量与各新相组成点到旧相组成点的臂长成反比。例如在  $T_D$  时，系统中混合物分为固相  $A$  和液相  $L_D$  两个相，根据杠杆规则，有

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}(A)} = \frac{FO}{OD}$$

或

$$\text{液相量} = \frac{FO}{OD + FO} \times 100\%$$

$$\text{固相量} = \frac{OD}{OD + FO} \times 100\%$$

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为一相的情况，甚至在任何多相系统中，都可以利用杠杆原则，根据已知条件计算平衡共存的多相的相对数量及百分含量。据此，在实际工作中就可以应用相图研究配料组成不定的制品，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。

需要指出的是，在运用杠杆规则时，应该分清系统组成点、液相点和固相点的概念，系统的组成点（简称系统点）取决于系统的总组成，是由原始配料组成决定的。在加热或冷却过程中，尽管系统的 A 组分和 B 组分在固相与液相之间是不断转变的，但仍处在系统内，系统的总组成不会改变，对于 M 配料点而言，系统组成点一定在 MM' 线上变化，所以在杠杆规则中视系统组成点为杠杆的支点，而系统中的液相组成点和固相组成点分别被视为杠杆的两端。尽管它们的位置是随着温度不断变化的，但因为固液二相处于平衡状态，温度必定相同，所以任何时刻系统组成点、液相点和固相点三点一定在同一条等温的水平线上，此外，由于固液二相均是从高温单相熔体分解而成的，固液二相的位置在任何时刻又必定都分布在系统组成点的两侧。这样的话，运用杠杆规则就可以方便地计算出任一温度下处于平衡状态的固液二相的数量。

#### 6.4.1.2 具有一个化合物的二元系统相图

(1) 具有一个一致熔融化合物的二元系统相图 一致熔融化合物是一种稳定的化合物，它与正常的纯物质一样具有固定的熔点，熔化时，所产生的液相与化合物组成相同，具有一致熔融的特点。

图 6-10 是组分 A 和 B 生成稳定熔融化合物  $A_mB_n$  的二元系统相图。M 点是该化合物的熔点，因此加热到  $T(A_mB_n)$  时，即融化为同组分的液态。此外 M 点（化合物的熔点）还是液相线上的温度最高点，因此， $A_mB_n$ —M 线将相图分成两个简单的分二元系统相图， $E_1$  是 A— $A_mB_n$  分二元系统的低共熔点， $E_2$  是  $A_mB_n$ —B 分二元系统的低共熔点。任何配料的结晶路程和结晶产物都与原始配料点所在的那个分二元系统有关。

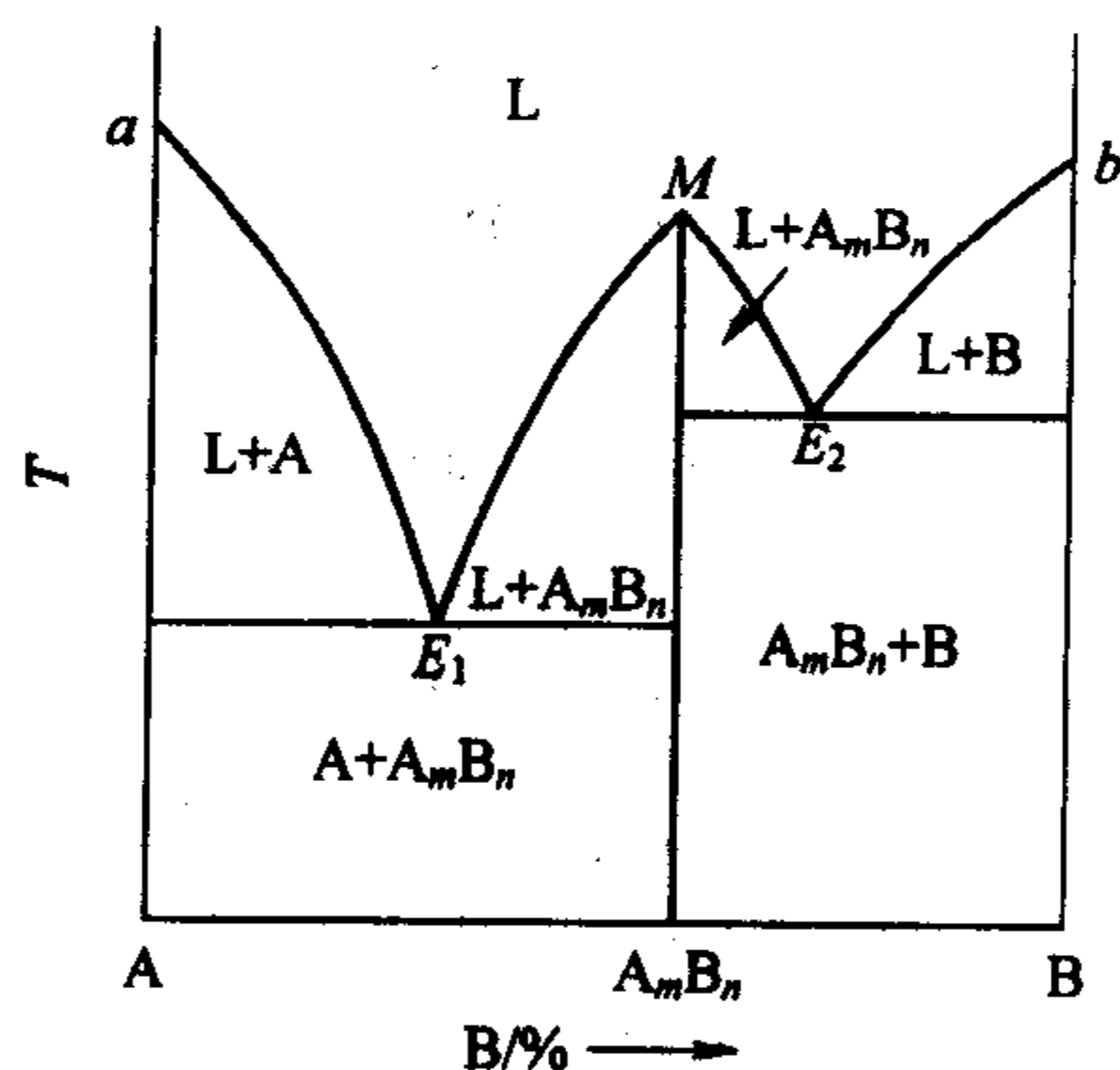
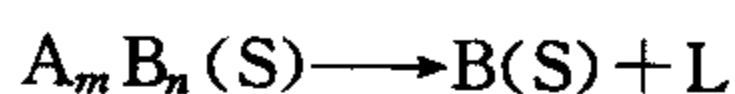


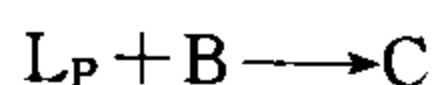
图 6-10 生成一个一致熔融化合物的二元系统相图

(2) 具有一个不一致熔融化合物的二元系统相图 如图 6-11 所示，系统中 A 和 B 形成一个不稳定的化合物，

当加热这样的化合物时，不到熔点就会分解成一种晶相和液相，且两者的组成与原来化合物的组成皆不同。故称为不一致熔融。其表达式为



当加热化合物 C( $A_mB_n$ ) 到分解温度  $T_P$  时生成 P 点组成的液相和晶相 B，所以在分解过程中，系统处于三相平衡的无变量状态 ( $f=0$ )，P 点是一个二元无变量点，称为转熔点（又称回吸点）。从杠杆规则来看，冷却时，在低共熔点 E，从液相中同时析出两种晶相（A 和 C），即发生  $L_E \rightleftharpoons A + C$  的相变；而在 P 点则发生如下的过程





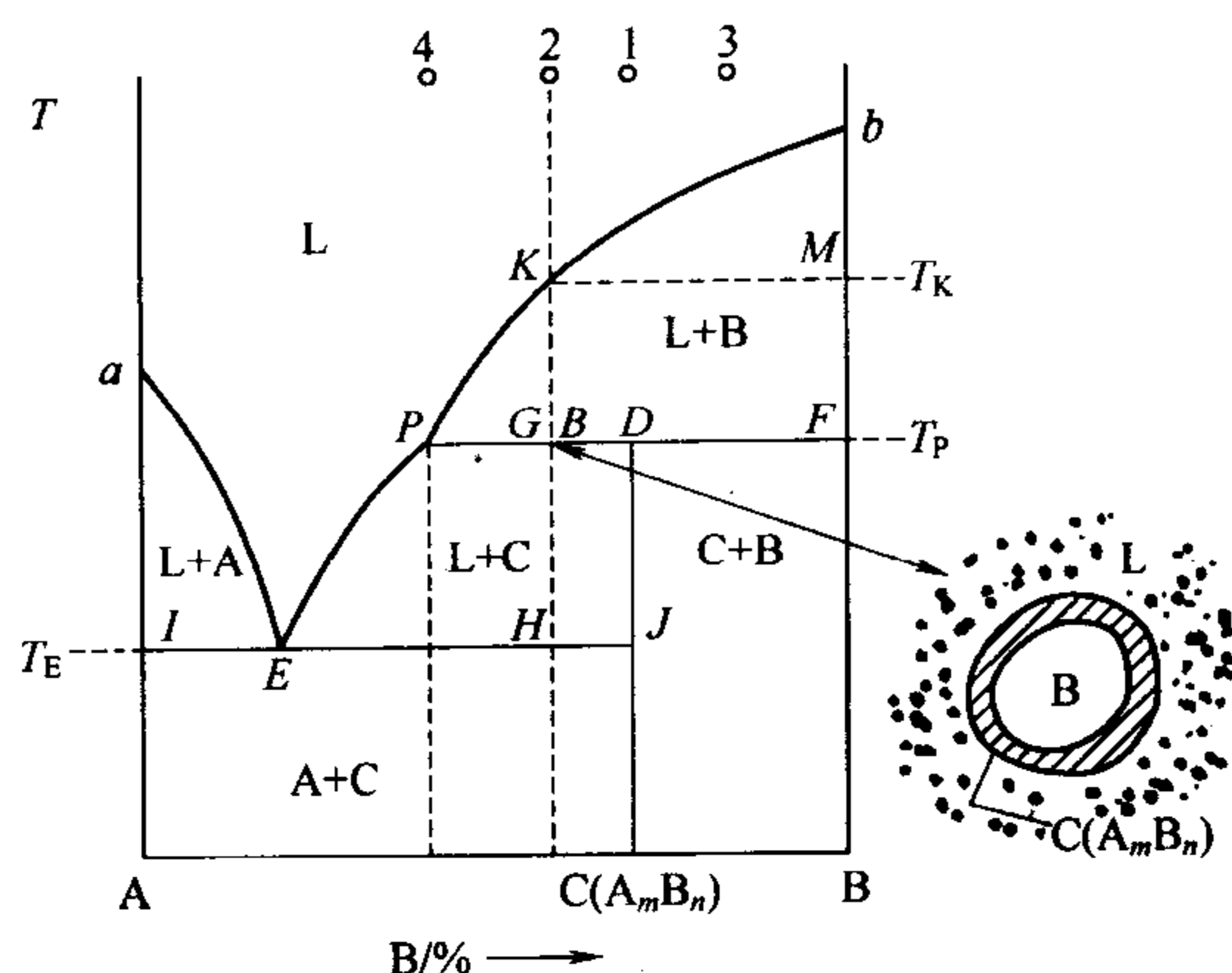


图 6-11 生成一个不一致熔融合化合物的二元系统相图

即原先析出的晶相被回吸溶入液相，同时又析出新的晶相 C。这种过程称为转熔过程，此时的温度叫做转熔温度，它也是化合物的分解温度，PE 线称为转熔线。如果用冷却曲线表示该过程，则由于该点系统的温度恒定不变，于  $T_P$  处将出现一水平线段。

需要指出的是转熔点 P 和低共熔点 E 的性质是不同的。运用杠杆规则可以看到它们的差异。例如转熔点 P 位于与 P 点液相平衡的两个晶相 C 和 B 的组成点 D、F 的同侧，而低共熔点 E 的位置却在两个析出晶相 A 和 C 的中间，此外，从相图的特点看，不一致熔融合合物 C 的组成位置线不能将整个相图划分为两个分二元系统。

下面以熔体 2 为例分析结晶过程。

当熔体温度下降到  $T_K$  时，开始从液相中析出第一粒晶体 B，随后液相组成点沿着液相线 KP 向 P 点变化，继续从液相中不断析出晶体 B，固相点则从 M 点向 F 点变化。当系统温度降到转熔温度  $T_P$  时，发生  $L_P + B \rightarrow C$  的转熔过程，即原先析出的晶体 B 此时又被重新溶入  $L_P$  液相，而结晶出化合物 C。在转熔过程中，三相共存  $f=0$ ，所以系统的温度维持在  $T_P$  不变，液相组成点在 P 点也不动，但是晶相 C 的量在不断增加，晶相 B 的量在不断减少，所以固相组成点由 F 向 D 点变化。当固相点到达 D 点时，意味着晶体 B 已耗尽，转熔过程结束。但是系统中仍残留着液相  $L_P$  和新生成的化合物 C [此时，固相量 (C) : 液相量 =  $PG : GD$ ]，由于减少了一个相，系统恢复到了二相平衡状态，温度又可以继续下降，液相点将离开 P 点沿着 PE 向 E 点变化，从液相中不断析出化合物 C，而固相点则从 D 点向 J 点变化。当温度下降到低共熔温度  $T_E$  时，液相组成也到了 E 点，固相组成点则到了 J 点 [此时，固相量 (C) : 液相量 =  $EH : HJ$ ]，从 E 点液相中将同时析出晶体 A 和晶体 C。当最后一滴液相也消失时，固相点必然从 J 点到达 H 点，与系统点重合。析晶过程在 E 点全部结束，产物是晶相 A 与 C，两者的质量比为：固相量 (C) : 固相量 (A) =  $IH : HJ$ 。

熔体 2 的结晶过程可以用下述的表达形式表示

液相点  $2 \xrightarrow[f=2]{L} K \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow B} P (L_P + B \rightarrow C) \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow C} E (f=0, L_E \rightarrow A + C)$

固相点  $M \rightarrow I \xrightarrow{A} G \xrightarrow{A+B} K (L_E \rightarrow A + C)$

若再对另外三个熔体 (1、3、4) 的结晶过程进行分析，可以得到如下的一个重要结论：低共熔点一定是结晶结束点，而转熔点能否成为结晶结束点，要视系统的组成而定。

(3) 在低共熔温度以下有化合物生成或分解的二元系统相图 如图 6-12 所示，相图上

没有与化合物  $A_mB_n$  平衡的液相线存在，因而它不可能直接从液相中析出而得到，只能通过晶体 A 和晶体 B 之间的固相反应才能生成。此外，这类化合物还只能存在于某一温度范围内（如图 6-13 中的  $T_1 \sim T_2$ ），超出这个范围，就要分解为晶相 A 和 B。如图 6-13 所示，它们在低共熔温度以下的高温段时要分解，而在低温段时却稳定存在。

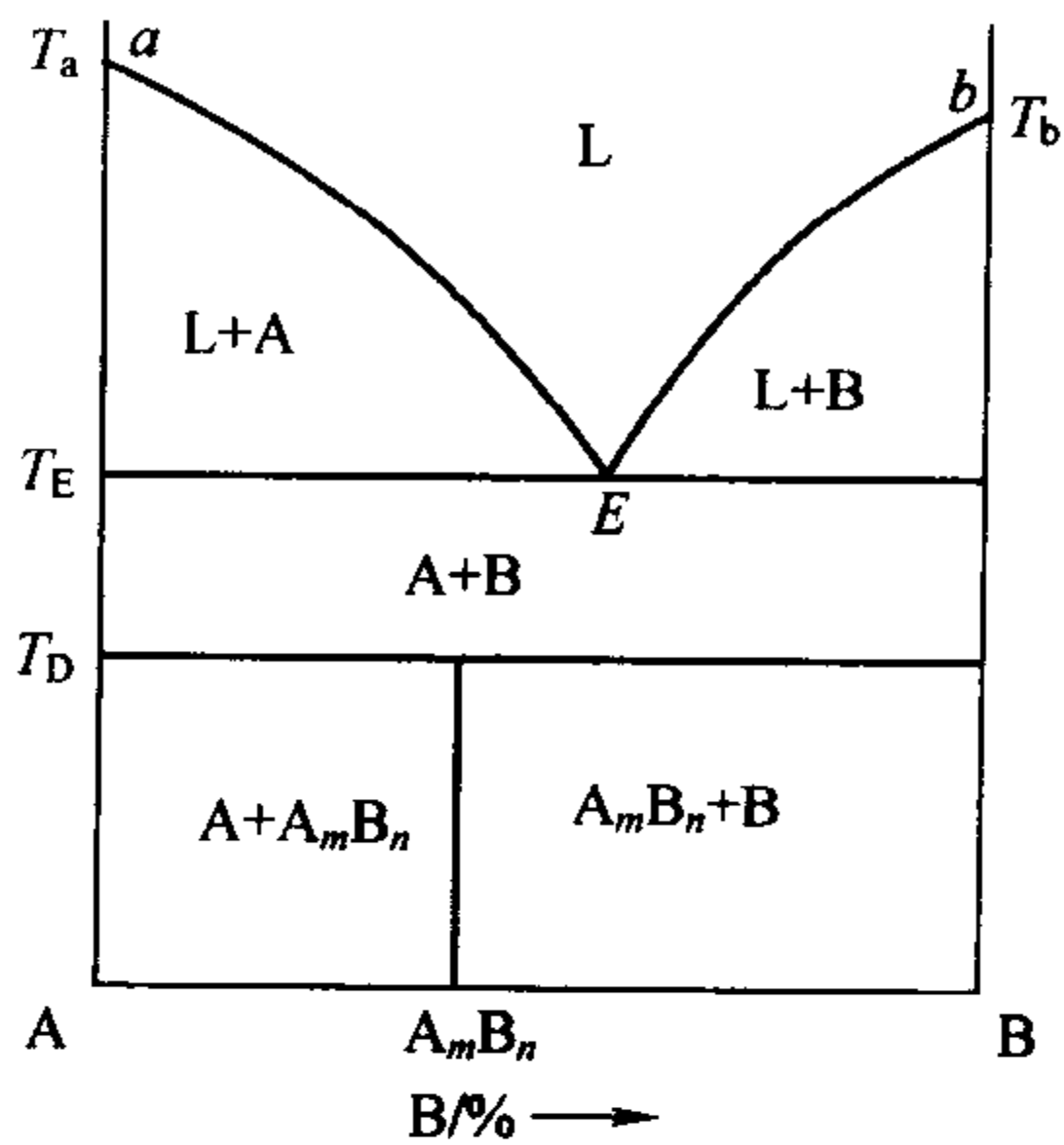


图 6-12 生成一个在固相分解的化合物的二元系统相图

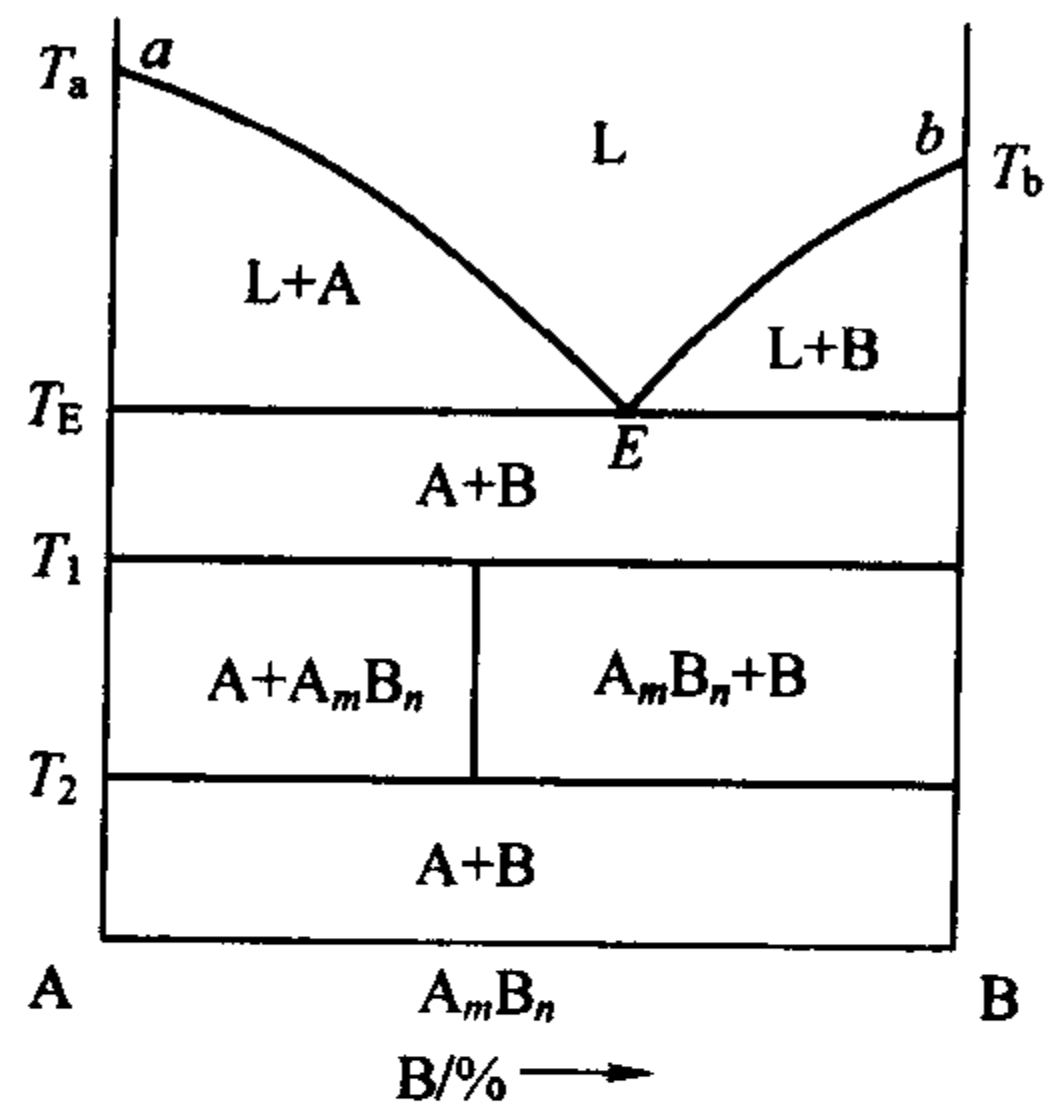


图 6-13 化合物固相分解发生在二个温度的二元系统相图

### 6.4.1.3 具有多晶转变的二元系统相图

同质多晶现象在无机材料中十分普遍。当二元系统中组分或化合物发生多晶转变时，在相图上就会出现一些补充线条，将同一物质的各个晶型的稳定范围区分开来。

根据晶型转变温度 ( $T_P$ ) 相对与低共熔温度 ( $T_E$ ) 的大小，可分为两种类型。

(1)  $T_P < T_E$  多晶转变发生在低共熔温度以下，即多晶转变在固相中发生。如图 6-14 所示。图中 P 点为组分 A 的多晶转变点，过转变点 P 的水平线，称为多晶转变等温线。在此线以上的相区，晶体 A 以  $\alpha$  相形态存在，而在此线以下的相区则以  $\beta$  相形态存在。

(2)  $T_P > T_E$  转变温度高于低共熔温度，其相图如图 6-15 所示。表明晶体 A 的  $\alpha$ 、 $\beta$  相之间的晶型转变是在系统带有 P 组成液相的条件下发生的。由于此时系统中三相平衡共存， $f=0$ ，所以多晶转变点 P 也是一个无变量点。

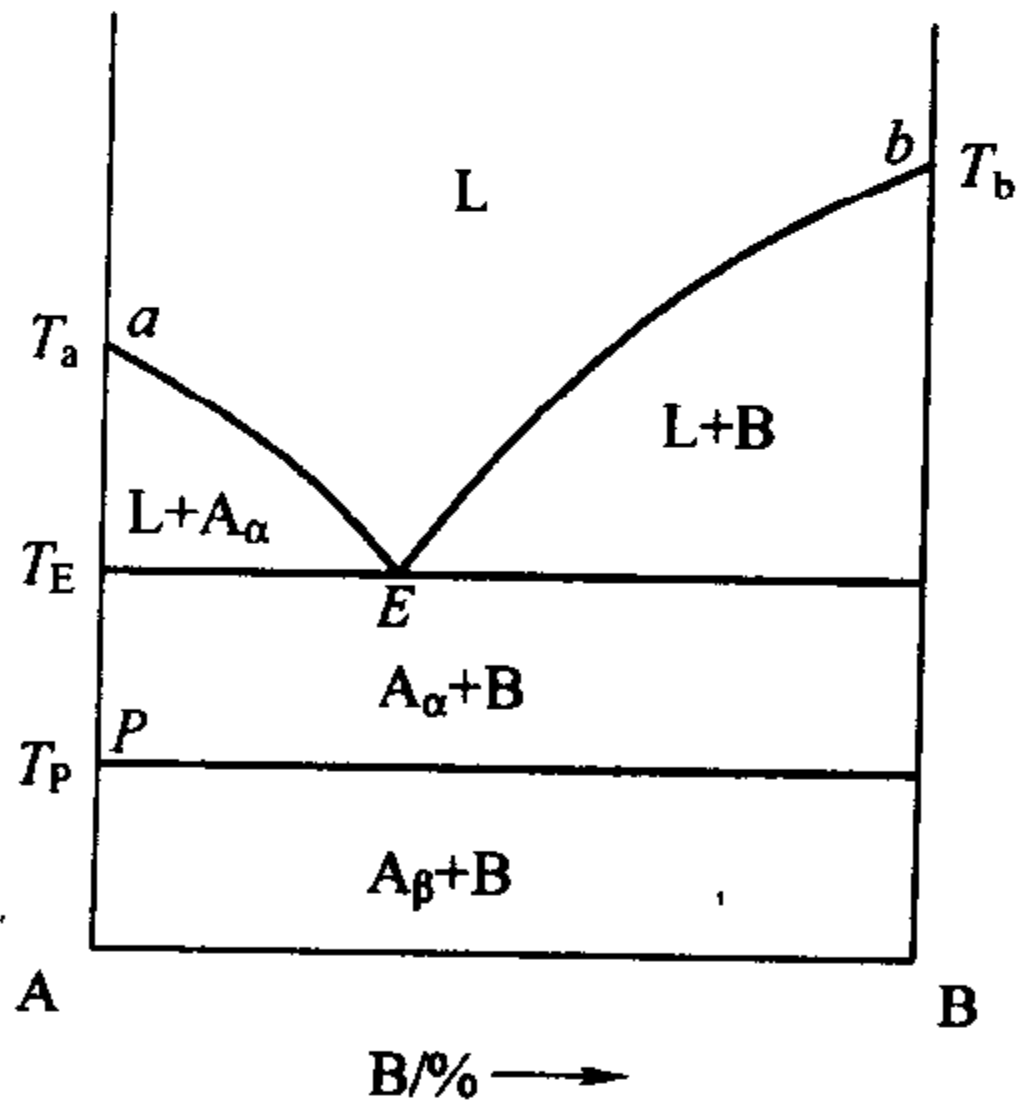


图 6-14 在低共熔温度以下有多晶转变的二元系统相图

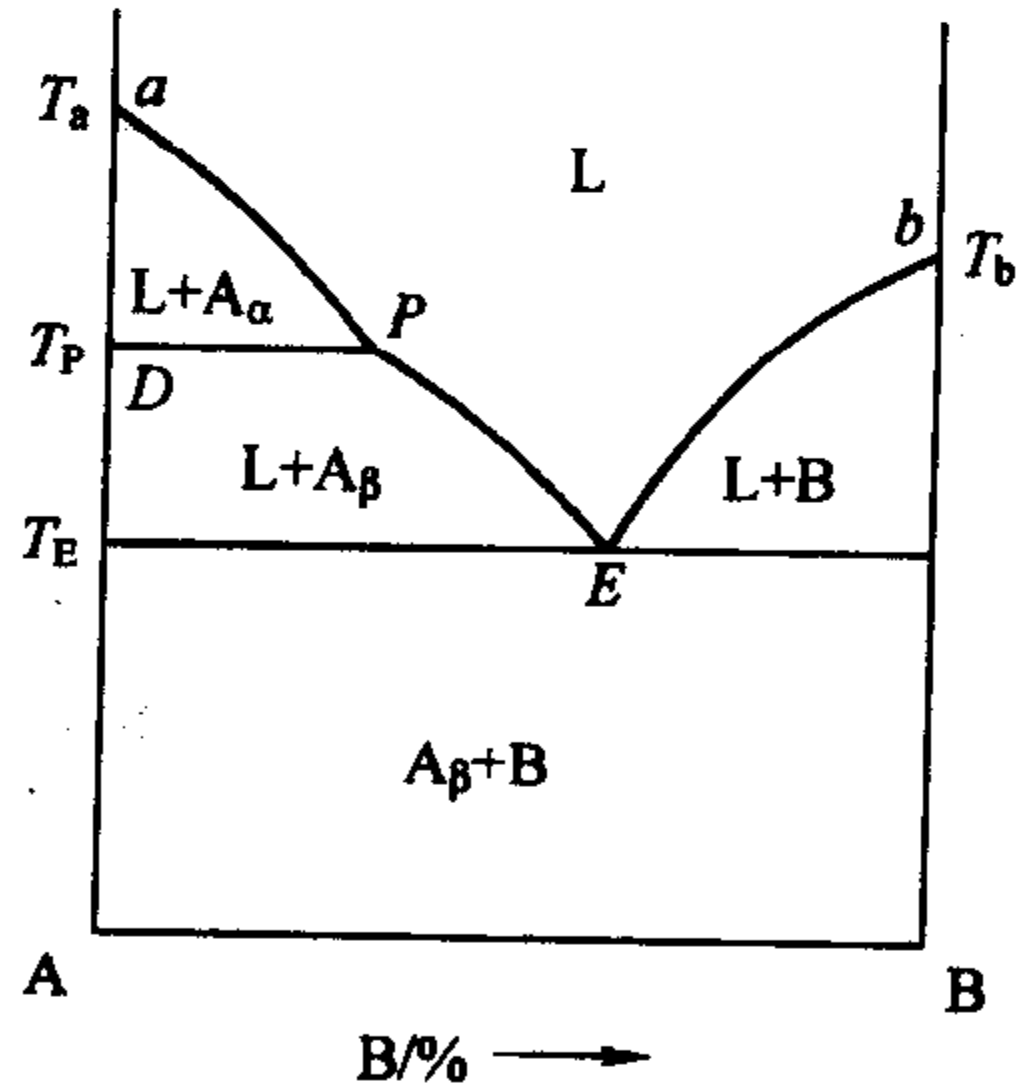


图 6-15 在低共熔温度以上有多晶转变的二元系统相图

### 6.4.1.4 形成固溶体的二元系统相图

可以形成固溶体的二元系统相图有两种不同的形式：连续固溶体（完全互溶或无限互溶

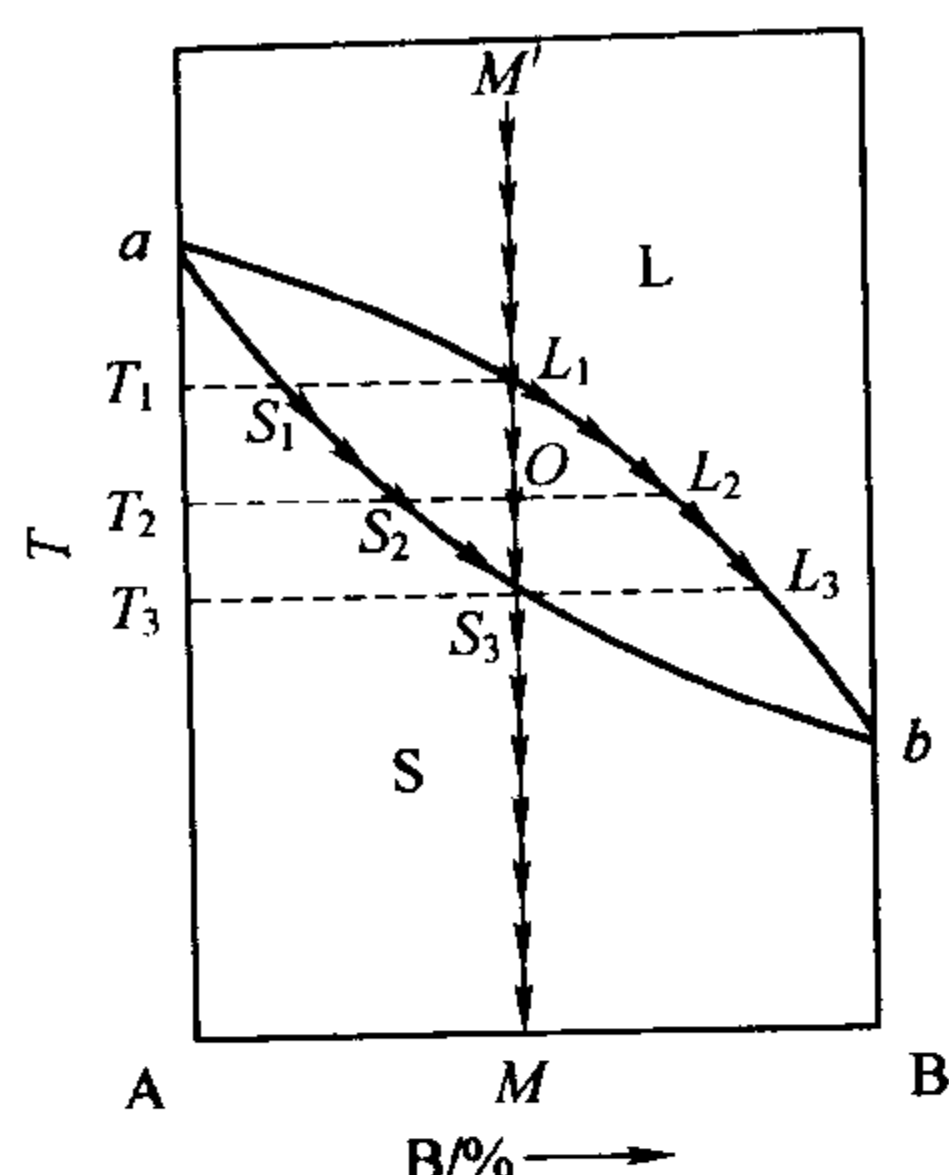


图 6-16 形成连续固溶体的二元系统相图  
(L代表液相, S代表固相)

固溶体) 及不连续固溶体 (部分互溶或有限互溶固溶体)。

(1) 形成连续固溶体的二元系统相图 如图 6-16 所示。液相线  $aL_2b$  以上的相区是高温熔体的单相区, 固相线  $aS_3b$  以下的相区是固溶体单相区, 处于液相线与固相线之间的相区则是液相与固相平衡的固液二相区。固液二相区内的结线  $L_1S_1$ 、 $L_2S_2$ 、 $L_3S_3$  分别表示不同温度下互相平衡的固液二相区的组成。此相图的最大特点是没有一般二元相图上常常出现的二元无变量点, 因为此系统内只存在液相和固相二个相, 不可能出现三相平衡状态。 $M'$  高温熔体冷却到  $T_1$  温度时开始析出组成为  $S_1$  的固溶体, 随后液相组成沿液相线向  $L_3$  变化, 固相组成则沿固相线向  $S_3$  变化。冷却到  $T_2$  温度, 液相点到达  $L_2$ , 固相点到达  $S_2$ , 系统点则在  $O$  点。根据杠杆规则, 此时液相量: 固相量 =  $OS_2 : OL_2$ 。冷却到  $T_3$  温度, 固相点  $S_3$  与系统点重合, 意味着最后一滴液相在  $L_3$  消失, 结晶过程结束。原始配料中的 A、B 组分从高温熔体全部转入低温的单相固溶体。

(2) 形成不连续固溶体的二元系统相图 组分 A、B 间可以形成固溶体, 但溶解度是有限的, 不能以任意比例互溶。它们有两种类型。

其一是如图 6-17 所示的形成低共熔型的不连续固溶体的二元相图。 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  与多数碱土金属的偏硅酸盐的二元系统以及  $\text{CaO-MgO}$ 、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO-MgCr}_2\text{O}_4$  等系统都属于这一种类型。

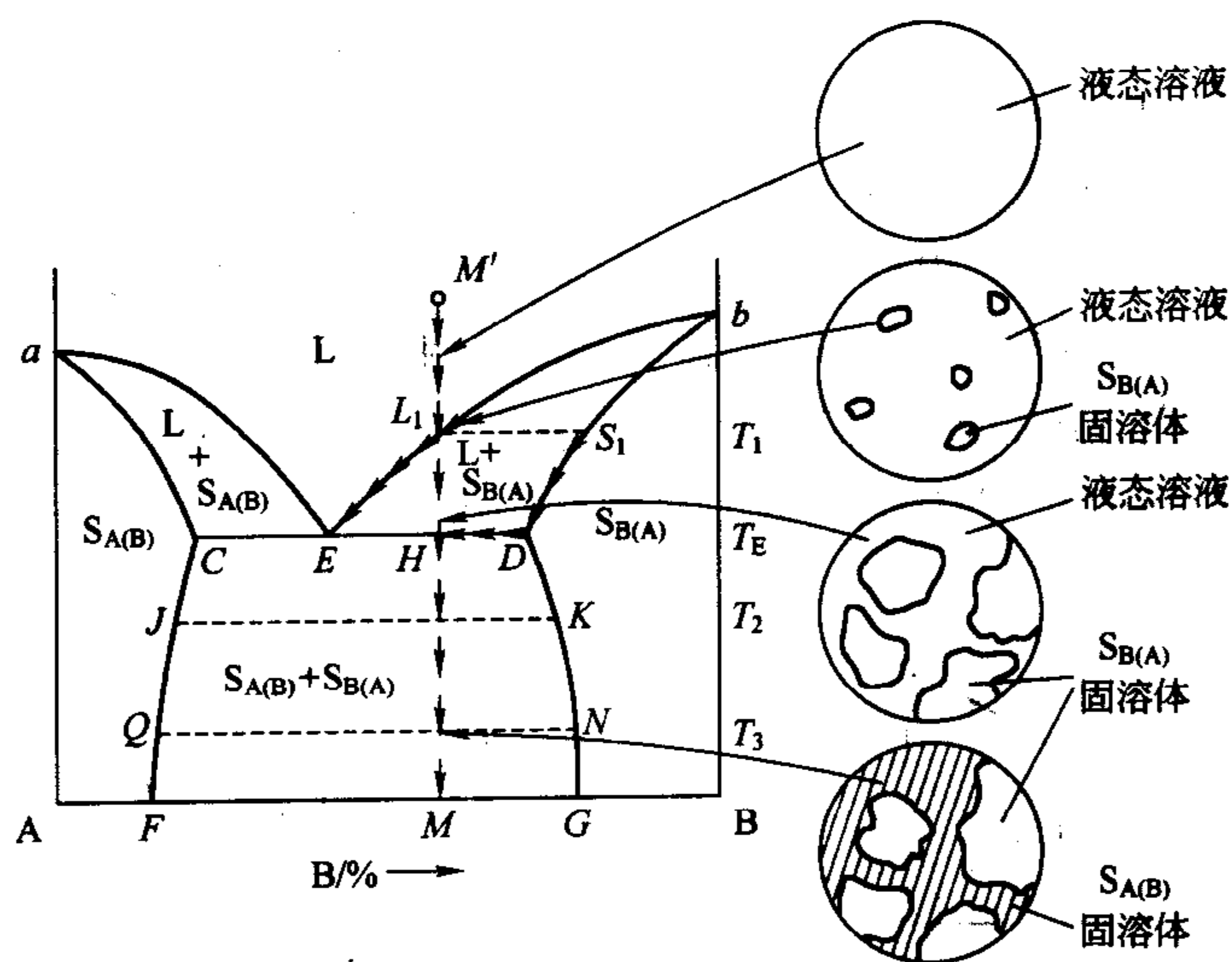
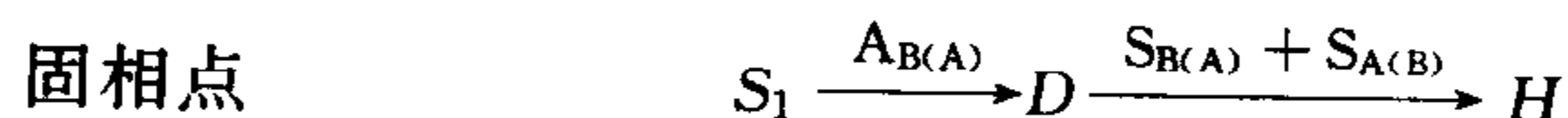
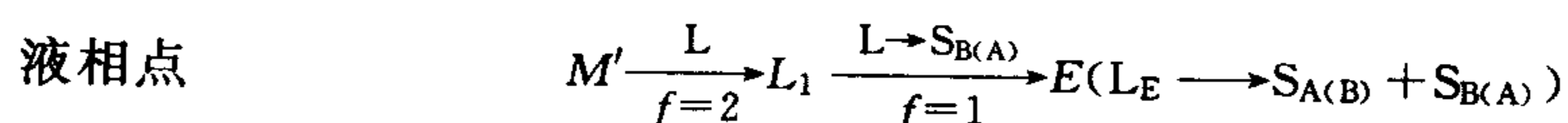


图 6-17 形成低共熔型不连续固溶体的二元系统相图

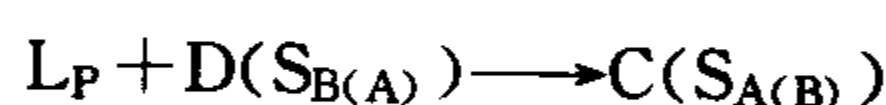
在该相图中有两种固溶体, 以  $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  表示。 $S_{A(B)}$  为组分 B 在组分 A 中的固溶体,  $S_{B(A)}$  为组分 A 在组分 B 中的固溶体。 $aE$  是与  $S_{A(B)}$  固溶体平衡的液相线,  $bE$  是与  $S_{B(A)}$  固溶体平衡的液相线。从液相线上的液相中析出的固溶体组成可以通过等温结线在相应的固相线  $aC$  和  $bD$  上得到, 如结线  $L_1S_1$  表示从  $L_1$  液相中析出的  $S_{B(A)}$  固溶体组成是  $S_1$ 。 $E$  点是低共熔点, 从  $E$  点液相中将同时析出组成为  $C$  的  $S_{A(B)}$  和组成为  $D$  的  $S_{B(A)}$  固溶体。 $C$  点表示了组分 B 在组分 A 中的最大固溶度,  $D$  点则表示了组分 A 在组分 B 中的最大固溶度。 $CF$  是固溶体  $S_{A(B)}$  的溶解度曲线,  $DG$  则是固溶体  $S_{B(A)}$  的溶解度曲线。根据这两条溶解度曲线

的走向，A、B 二个组分在固态互溶的溶解度是随温度的下降而下降的，相图上六个相区的平衡各相已在图上标注。

将  $M'$  高温熔体冷却到  $T_1$  温度，从  $L_1$  液相中将析出组成为  $S_1$  的  $S_{B(A)}$  固溶体，随后液相点沿液相线向  $E$  点变化，固相点从  $S_1$  沿固相线向  $D$  点变化。到达低共熔温度  $T_E$ ，从  $E$  点液相中同时析出组成为  $C$  的  $S_{A(B)}$  和组成为  $D$  的  $S_{B(A)}$ ，系统进入三元相平衡状态， $f=0$ ，系统温度保持不变，平衡各相组成也保持不变，但液相量不断减少， $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  的量在不断增加，固相总组成点从  $D$  点向  $H$  点移动，当固相点与系统点  $H$  重合，最后一滴液相也在  $E$  点消失。结晶产物为  $S_{A(B)}$  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，而  $S_{B(A)}$  的组成则沿  $DG$  线变化，如在  $T_3$  温度，具有  $Q$  组成的  $S_{A(B)}$  与具有  $N$  组成的  $S_{B(A)}$  二相平衡共存。 $M'$  熔体的结晶过程可用如下的固、液相点的变化表示



其二是如图 6-18 所示的能形成转熔型不连续固溶体的二元系统相图。在  $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  之间没有低共熔点，但是却有一个转熔点  $P$ 。当温度降低到  $T_P$  时，液相组成变化到  $P$  点，将发生转熔过程



组成在  $p \sim d$  范围内的熔体，冷却到  $T_P$  时都将发生这样的转熔过程。转熔结束后的结晶过程将和图 6-16 及图 6-17 中的情况相同。

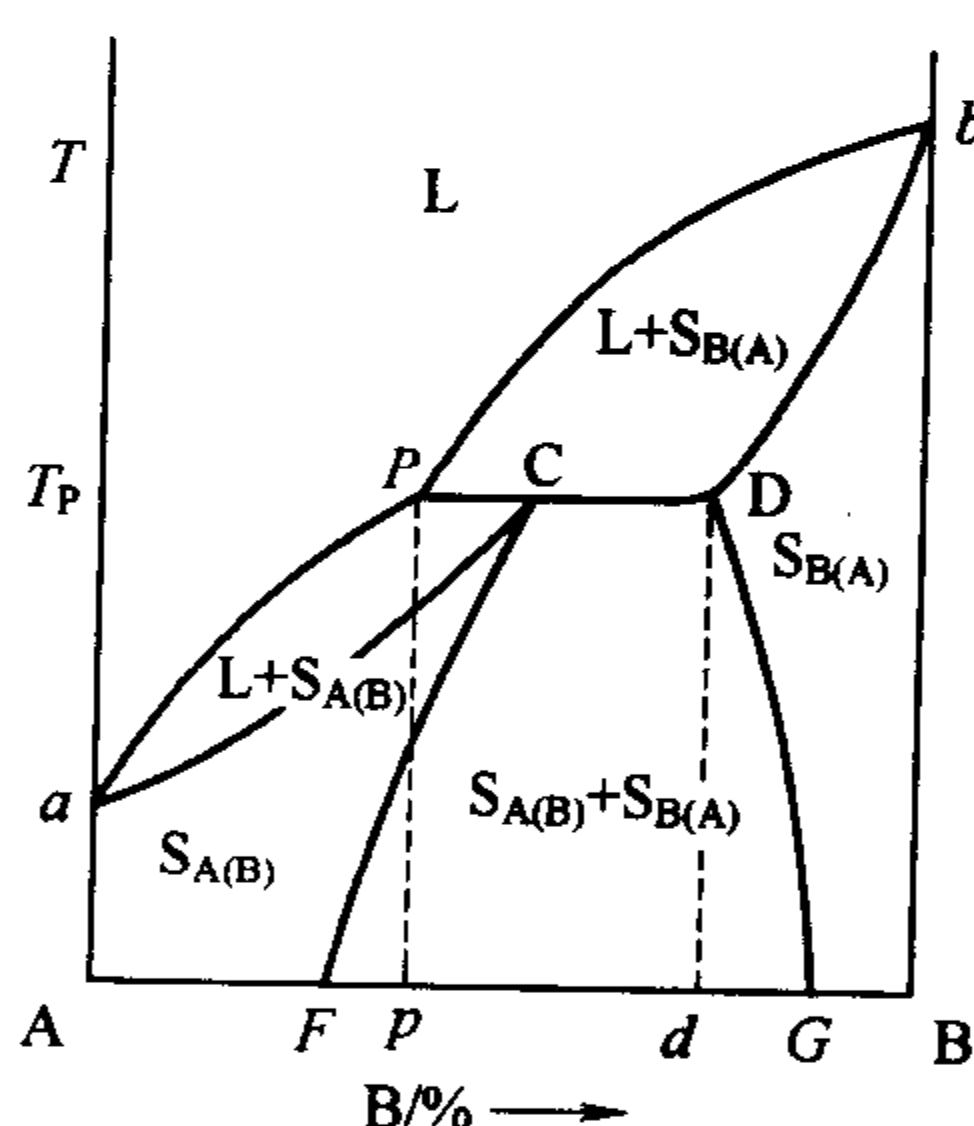


图 6-18 具有转熔型不连续固溶体的二元系统相图

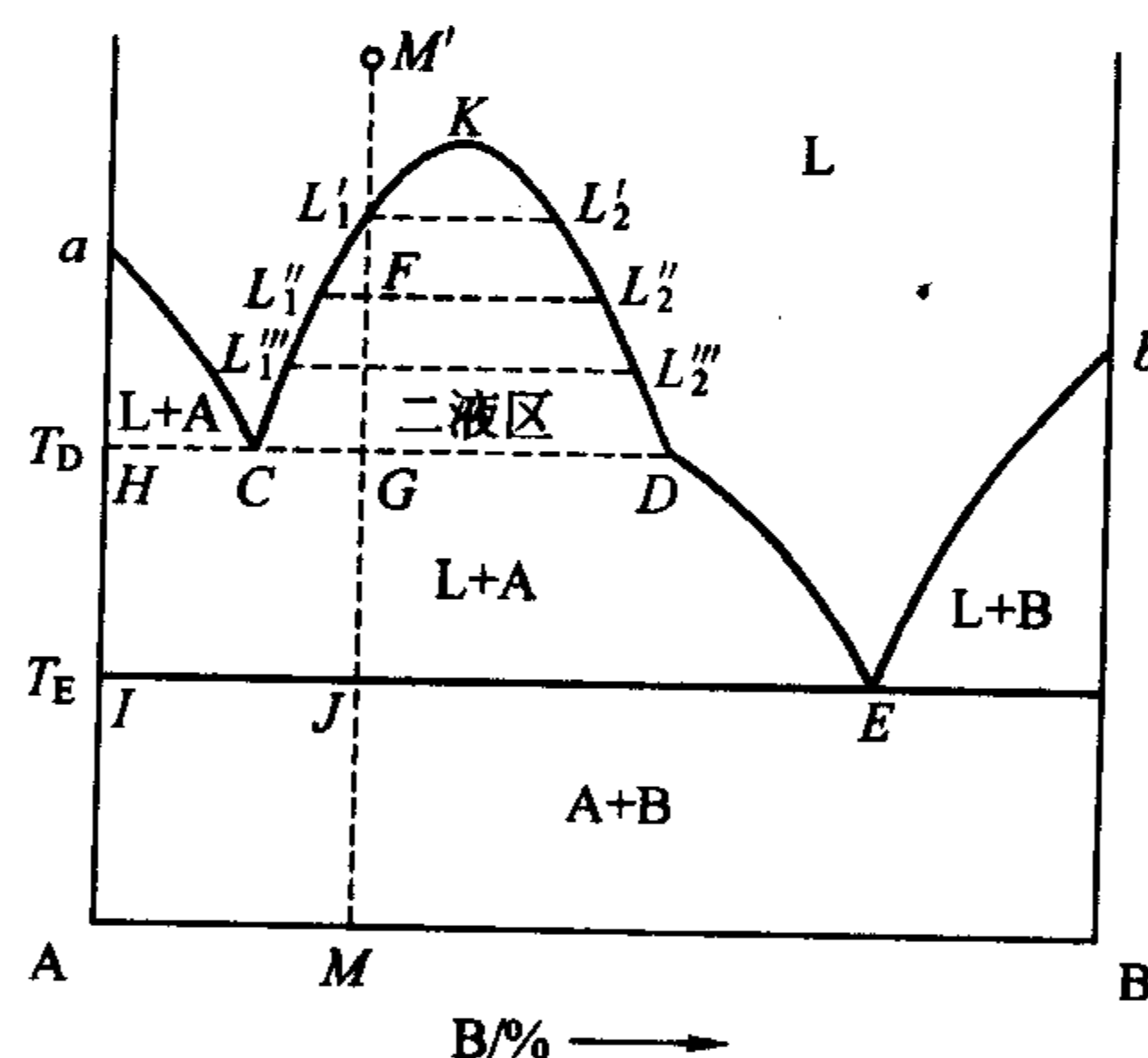


图 6-19 具有液相分层的二元系统相图

#### 6.4.1.5 具有液相分层的二元相图

上述讨论的各类二元系统中二个组分在液相都是完全互溶的。但是在某些实际系统中，二个组分在液态并不一定要完全互溶，可以是有限互溶。这时，液相就要分为二层，一层可视为组分 B 在组分 A 中的饱和溶液  $L_1$ ，另一层可视为组分 A 在组分 B 中的饱和溶液  $L_2$ 。图 6-19 中的  $CKD$  帽形区即是一个液相分层区。等温线  $L'_1 L'_2$ ，表示不同温度下互相平衡的两个液相的组成。温度升高，二层液相的溶解度都增大，因而其组成越来越接近，到达帽形区最高点  $K$ ，二层液相的组成已完全一致，分层现象消失，故  $K$  点是一个临界点， $K$  点处的温度叫临界温度。在  $CKD$  帽形区以外的其他液相区域，均不发生分液现象，为单相区。曲线  $aC$ 、 $DE$  均为与 A 晶相平衡的液相线， $bE$  是与 B 晶相平衡的液相线。除低共熔点  $E$

外，系统还有另一个无变量点  $D$ 。在  $D$  点发生的相变化为  $L_C \rightleftharpoons L_D + A$ ，即冷却时从  $C$  组成液相中析出晶体  $A$ ，而  $L_C$  液相转变为  $A$  含量较低的  $L_D$  液相。此时三相共存， $f=0$ ，系统温度保持不变。在析出  $A$  晶体后，液相总组成点从  $G$  点向  $D$  点移动，到达  $D$  点时，说明  $L_C$  消失，此时系统成为单变量，温度又开始继续下降，同时  $A$  晶体也不断地析出，液相组成沿  $DE$  线向  $E$  点变化。当温度降到  $T_E$  时，将同时析出晶相  $A$  和  $B$ ，直到结晶结束。

6.4.2 二元系统相图实例分析

生产上使用的二元系统相图线条比较多，看起来一般都比较复杂，但是其实任何一个复杂的相图都可以看成是由一些基本相图组合而成的，在固态时它们的基本相态为固溶体和化合物两大类。所以只要掌握一些基本相图的特点和转变规律就可以化繁为简，化难为易。

6.4.2.1 相图分析的基本方法

在分析较为复杂的二元相图时，一般可参考以下几个步骤进行：

- ① 先看相图中是否存在稳定的化合物，如果有稳定化合物，则可将稳定化合物作为一个独立的组分把相图分成若干个典型部分来分析研究；
- ② 根据相区的接触规则，弄清各个相区；
- ③ 找出三相共存水平线及与其接触的 3 个单相区，由 3 个单相区与水平线的相互位置确定三相平衡转变的性质和反应式，这是分析复杂相图的关键所在；
- ④ 分析典型结晶过程随温度改变时的变化规律；
- ⑤ 冷却时，经过单相区内时，该相的成分与原熔体成分相同，在两相区内，不同温度下两相的成分均沿其相界线变化，两相的相对含量可以由杠杆定律求得。三相平衡时，3 个相的成分是固定的，反应前和反应后各组成的相对含量也可以由杠杆定律进行计算。

6.4.2.2 二元系统相图分析

(1)  $Al_2O_3-SiO_2$  系统相图 图 6-20 是  $Al_2O_3-SiO_2$  系统的相图。在该相图上只存在着一个一致熔融化合物  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (莫来石  $A_3S_2$ )，其质量组成约为 72%  $Al_2O_3$  和 28%  $SiO_2$ ，由图 6-20 还可以看到在  $A_3S_2$  晶格中尚可溶入一些  $Al_2O_3$  形成  $A_3S_2$  固溶体，但溶入的  $Al_2O_3$  有一定限度，其固溶体组成在图中相当于摩尔分数在 60%~63% 之间。

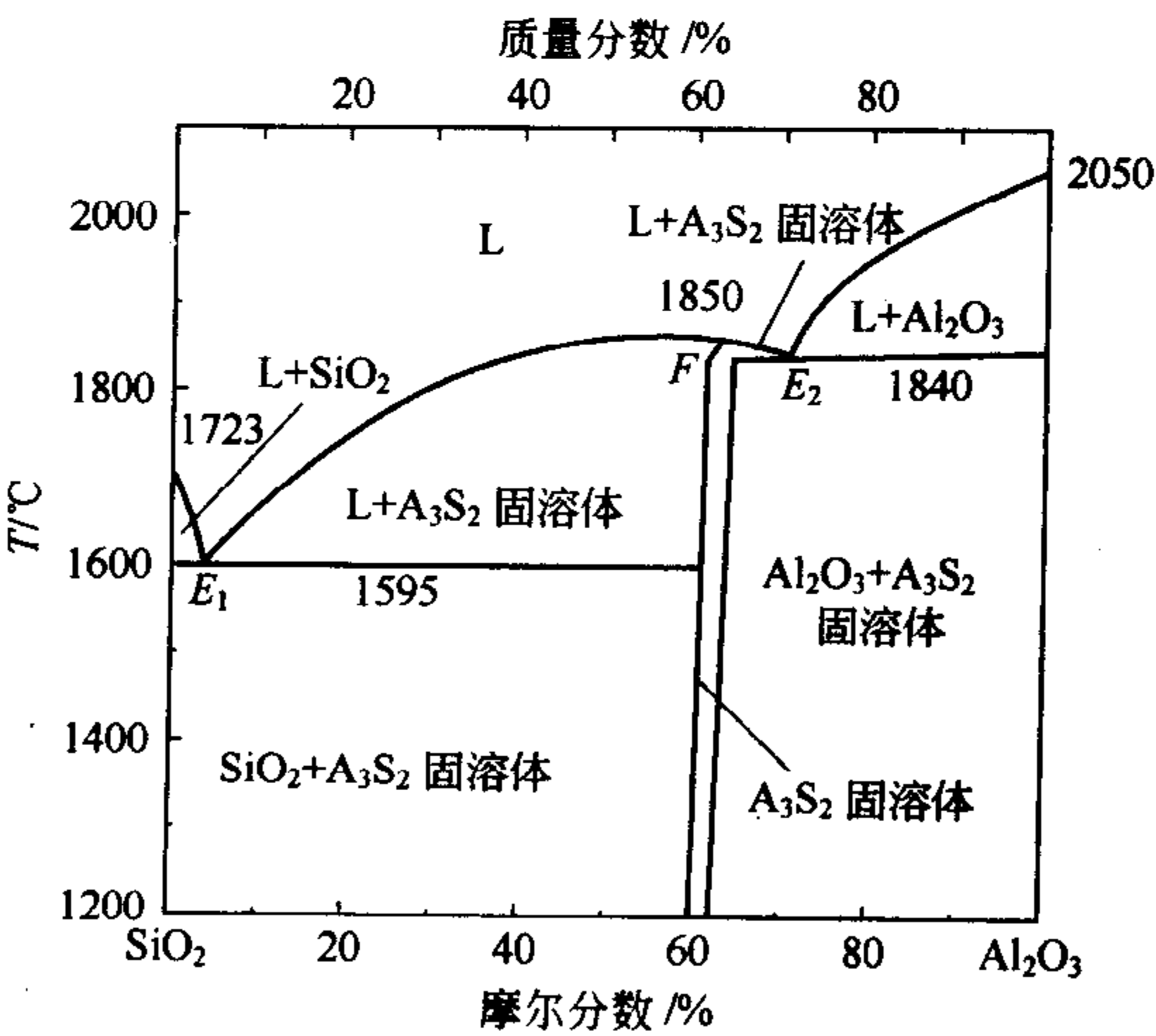


图 6-20  $Al_2O_3-SiO_2$  系统的相图

莫来石是普通陶瓷及黏土质耐火材料的重要矿物，具有重要的应用价值。例如，用于解



释各种铝硅质材料在煅烧、熔化和结晶时产生的一系列物理化学过程；在玻璃生产中可以用该相图了解玻璃溶液与铝质耐火材料之间的相互作用，同时由于它的全部液相线温度都较高，对于许多耐火材料、陶瓷材料的制造也具有重要的指导意义。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  是较早引起广泛重视的相图之一，先后发表了许多不同形式的相图。这些相图的主要区别在于莫来石的性质，最初认为是不一致熔融化合物，后来认为是一致熔融化合物，在 20 世纪 70 年代又有人指出是不一致熔融化合物。最新的研究表明，由于莫来石的熔点较高，液相黏度大，高温下发生物理化学过程的速度较为缓慢，容易形成介稳态，这就给确定莫来石的性质造成了很大困难。

在生产硅砖时，要严格防止原料中混入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，否则会使硅砖的耐火度大大下降。如图 6-20 中  $\text{SiO}_2$  熔点为  $1723^\circ\text{C}$ ，其  $\text{SiO}_2$  的液相线很陡，当在  $\text{SiO}_2$  加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  后， $\text{SiO}_2$  的熔点将急剧下降。例如，在  $\text{SiO}_2$  中按质量比加入 1% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，它在低共熔点 ( $E_1$ )  $1595^\circ\text{C}$  时根据杠杆规则计算，可知会产生大约 18.2% 的液相，故会使硅砖的耐火度大大降低。（ $E$  点的位置按质量比含有 5.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）。对于硅砖生产而言，其他的氧化物杂质都没有像  $\text{Al}_2\text{O}_3$  这样危害严重。

液相量随温度的变化取决于液相线的形状。图 6-20 中莫来石的液相线  $E_1F$ ，在  $1595\sim 1700^\circ\text{C}$  的温度区域间比较陡峭，而在  $1700\sim 1850^\circ\text{C}$  的温度区间则比较平坦。根据杠杆规则，这意味着一个处于  $E_1F$  组成范围内的配料加热到  $1700^\circ\text{C}$  前系统中的液相量随温度升高增加并不多，但在  $1700^\circ\text{C}$  以后，液相量将随温度升高而迅速增加。这就使黏土砖软化而不能安全使用。

通常，铝硅质耐火材料根据  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的不同可以分为：刚玉砖，含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  89%~97%；莫来石砖，含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70%~72%；高铝砖，含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  40%~70%；黏土砖，含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30%~40%；半硅砖，含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15%~20%。

结合  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系统的相图就可以知道，黏土砖的矿物质成分主要是石英和莫来石，当生产黏土砖时，如增加原料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量，即配料点向右移动时，就可以提高黏土砖的质量，因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入可以提高软化温度，同时使莫来石含量增加，由此可知，高铝砖的质量优于黏土砖。其主要原因也是因为莫来石的作用。莫来石在  $1810^\circ\text{C}$  时才熔融分解，具有耐高温、耐侵蚀、高强度等良好性能。刚玉砖、莫来石砖中，液相的凝固结束于  $E_2$  ( $1840^\circ\text{C}$ )，稳定相为刚玉和莫来石，且它们的数量较多，具有很高的耐火度。

(2)  $\text{CaO-SiO}_2$  系统相图 图 6-21 为  $\text{CaO-SiO}_2$  系统的相图。相图中的有些化合物是硅酸盐水泥的重要矿物，在石灰质耐火材料中以及氧化钙含量相对高的玻璃、搪瓷中也可以得到本系统的某些化合物。对这些比较复杂的二元相图，可以根据化合物的性质把相图划分成若干个分系统，然后再对这些分系统进行分析讨论，就会简单得多。

在这个系统中有四个化合物，其中  $\text{C}_3\text{S}_2$  ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  硅钙石) 和  $\text{C}_3\text{S}$  ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  硅酸三钙) 是不一致熔融的化合物， $\text{CS}$  ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  硅灰石) 和  $\text{C}_2\text{S}$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  硅酸二钙) 是一致熔融化合物。所以， $\text{CaO-SiO}_2$  系统相图可以划分为  $\text{SiO}_2\text{-CS}$ ； $\text{CS-C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S-CaO}$  三个分系统，然后就可以分别进行讨论。

在分二元系统  $\text{C}_2\text{S-CaO}$  中，存在着  $\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{S}$  化合物，它们是硅酸盐水泥中最重要的成分。 $\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{S}$  在  $2050^\circ\text{C}$  形成低共熔点物，低共熔点为  $H$ 。 $\text{C}_2\text{S}$  是一致熔融化合物，熔点为  $2130^\circ\text{C}$ ，它有复杂的晶型转化现象，但由于相图是在平衡状态下作出的，一般只表示稳定晶态的转变情况，故在相图中没有表示介稳态的  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ，而只表示了  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 。

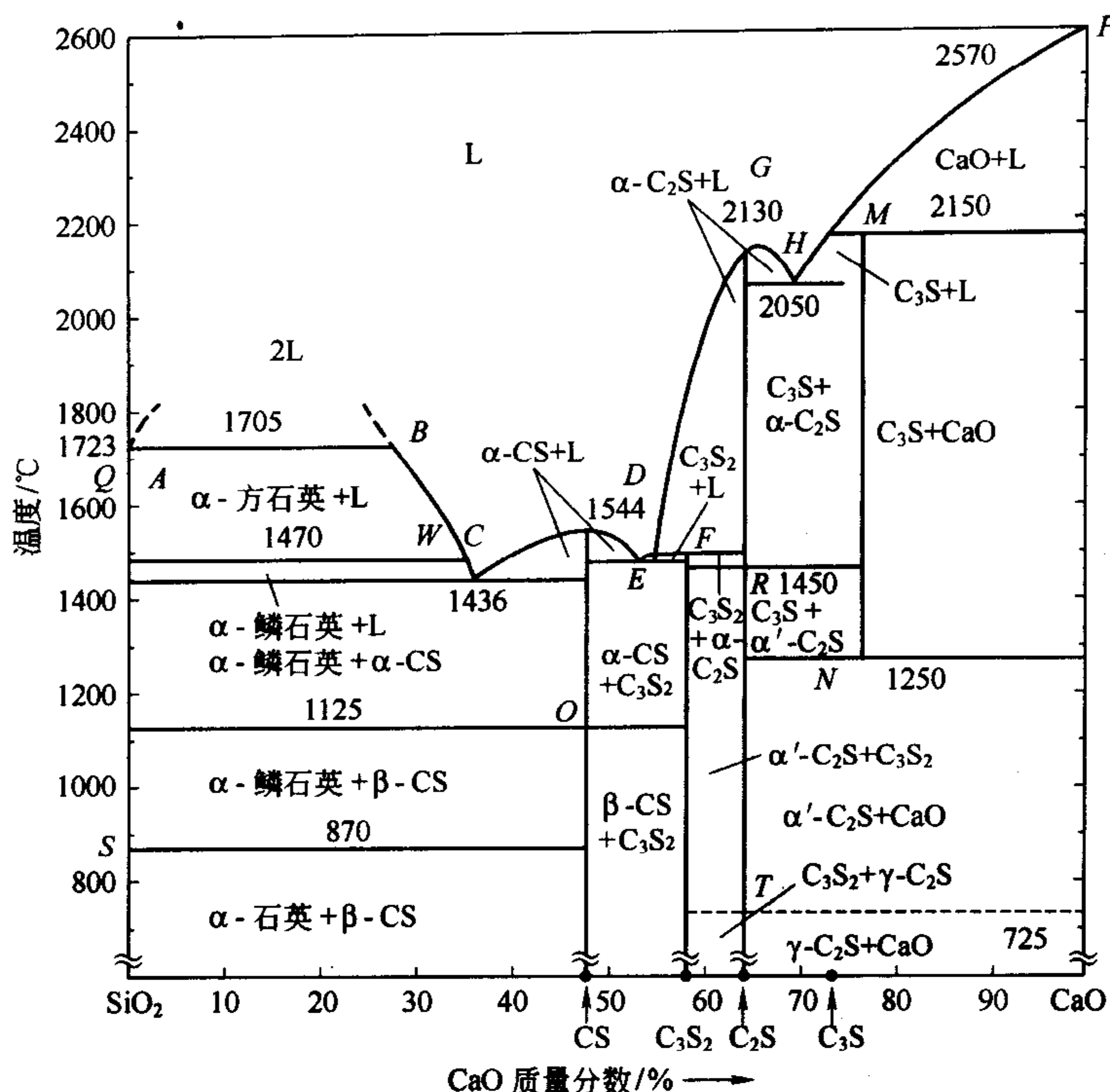


图 6-21 CaO-SiO<sub>2</sub> 系统相图

C<sub>2</sub>S 的区域。C<sub>3</sub>S 是不一致熔融化合物，它仅存在于 1250~2150℃ 之间，在 2150℃ 分解为 CaO 和液相，在 1250℃ 时，C<sub>3</sub>S 分解为 α'-C<sub>2</sub>S 和 CaO，但是，这时的分解只是在靠近 1250℃ 温度范围内才很快地进行，C<sub>3</sub>S 在较低的温度时分解几乎可以忽略不计，所以它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<sub>3</sub>S 具有较高的内能，这就是 C<sub>3</sub>S 活性大，有高度反应能力的原因之一。硅酸盐水泥中 C<sub>3</sub>S 是最重要的保证水泥有高度水硬性的组成部分，因此把水泥熟料在冷却机中急冷，以缩短 C<sub>3</sub>S 在 1250℃ 附近的停留时间，尽量使 C<sub>3</sub>S 免于分解，以保证水泥的质量。

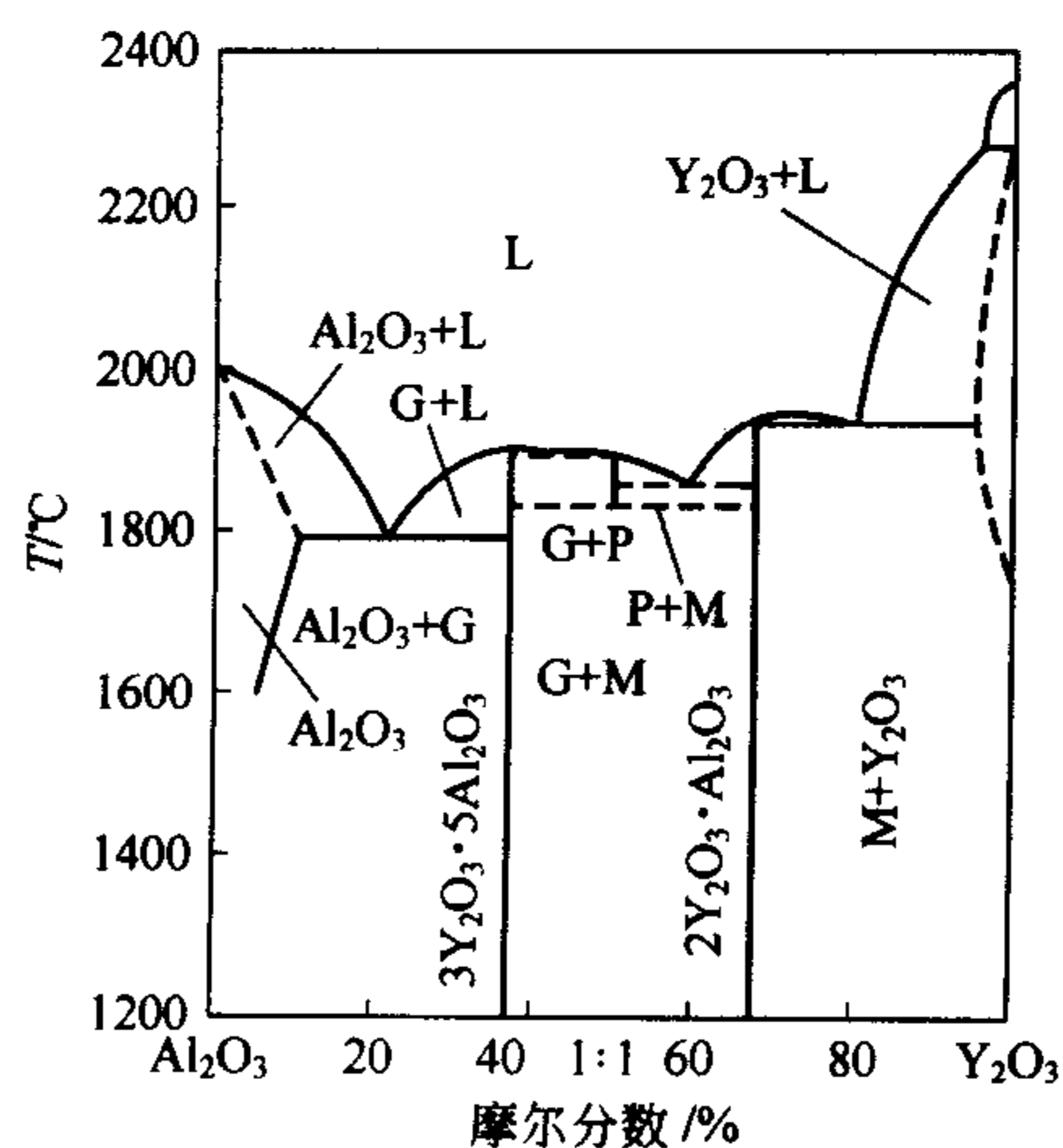


图 6-22 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统相图

G—钇铝石榴石；P—钙钛矿相的 YAP；

M—2:1 的化合物；L—液相

(3) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统相图 图 6-22 为 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统的相图。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相互之间有一定的固溶度，且此系统中存在三个稳定的化合物：① Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比为 3:5 的钇铝石榴石 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (简称 YAG)；② 摩尔比为 2:1 的单斜系化合物 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>；③ 摩尔比为 1:1 的铝酸钇 YAlO<sub>3</sub> (简称 YAP)。表 6-2 列出了 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统中的一些无变量点。Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 和 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 是稳定的化合物，但是 YAlO<sub>3</sub> 只在高温区存在，低于 1820℃ 时要分解为 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 和 Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 两相的混合物。YAG 和 YAP 都是很好的激光基质材料，从相图上看，YAG 可以是同组分熔化的化合物，但是通常情况下还是采用熔体生长的方法来获得。而 YAP 虽然在 1820℃ 时要分解，但

表 6-2  $Y_2O_3-Al_2O_3$  系统中的无变量点

相 变	相变性质	温度/ $^{\circ}C$	摩尔分数/%	
			$Y_2O_3$	$Al_2O_3$
$L \rightarrow Al_2O_3 + G$	低共熔点	1700	20	80
$G \rightarrow L$	熔化	1920	37.5	62.5
$L \rightarrow G + P$	低共熔点	1880	41	59
$P \rightarrow L$	熔化	1900	50	50
$L \rightarrow P + M$	低共熔点	1855	61	39
$M \rightarrow L$	熔化	1960	66.7	33.3
$L \rightarrow M + Y_2O_3$	低共熔点	1930	82	18

随着温度的降低，分解能力也会有明显地降低，通过采取一定的工艺措施，也可以用熔体生长的方法来获得。

## 6.5 三元系统相图

在无机材料工业中，物料大多数都是由两种或两种以上的组元构成的，即使是二元系统，因为含有一些杂质元素也可能形成局部的多元素富集区，在这些区域内也可视为一个多元系统。在多元系统中，多组分之间的作用并非是加和性的，例如，在二元系统中加入第三组分后，不仅可以改变原有组分之间的溶解度，而且还可能发生新的转变，形成新的物质。因此，需要全面地了解 and 掌握材料的组织性能，以及成分之间的关系。除了要掌握二元系统相图外，还必须学好三元甚至多元相图。

无机材料系统多为凝聚系统，对三元的凝聚系统，其相律表达式为： $f = C - P + 1 = 4 - P$ 。当  $f = 0$  时， $P = 4$ ，即三元凝聚系统中最多为四相平衡共存，最大自由度为 3。这三个自由度指温度和三个组分中的任意二个组成。对于三元凝聚系统的相图应该由 3 个独立变量构成的立体图来描述。显然，使用这样的立体图相当不方便，在实际中使用的是它们的平面投影图。

### 6.5.1 基本原理

#### 6.5.1.1 三元系统组成表示法

通常采用一个每条边被均分为一百等分的等边三角形来表示三元系统组成。组成的百分含量可以用质量分数，也可用摩尔分数来表示。该三角形称为组成三角形，也称为浓度三角形，如图 6-23 所示。三角形的顶点分别表示三个纯组分 A、B 和 C 的组成，三条边分别表示三个二元系统 A-B、B-C、C-A 的组成；而在三角形内的任意一点都表示一个含有 A、B、C 三个组分的三元系统。当然，不同点所包的组分 A、B、C 的比例是不相等的。其组成可以应用等边三角形的一个性质来确定，即经等边三角形内的任意一点，作直线平行于三角形各边时，在每条边上所截的线段之和等于三角形的一边之长 ( $a + b + c = AB = BC = AC$ )。线段  $a$ 、 $b$ 、 $c$  实际上分别表示了图 6-23 中的 M 组分的 A、B 和 C 的百分含量，分别为 50%、30%、20%。M 点的组成还可以通过 M 点，作平行于三角形任意两条边的直线，然后根据它们在第三条边上所截取的线段表示，如图 6-24 所示。相反，若要确定给定组成的系统（如，50%A、30%B、20%C）在三角形内的位置，则可在三角形的任一边上（如 AB 边上）分别找出 A、B 的含量点 D、E（由 B 点起截取线段  $BD = 50\%$  的 A，由 A 点起截取  $AE = 30\%$  的 B），然后过 D、E 两点作平行于其他两边 BC 和 AC 的直线，其交点 M 即为所求的组成点。

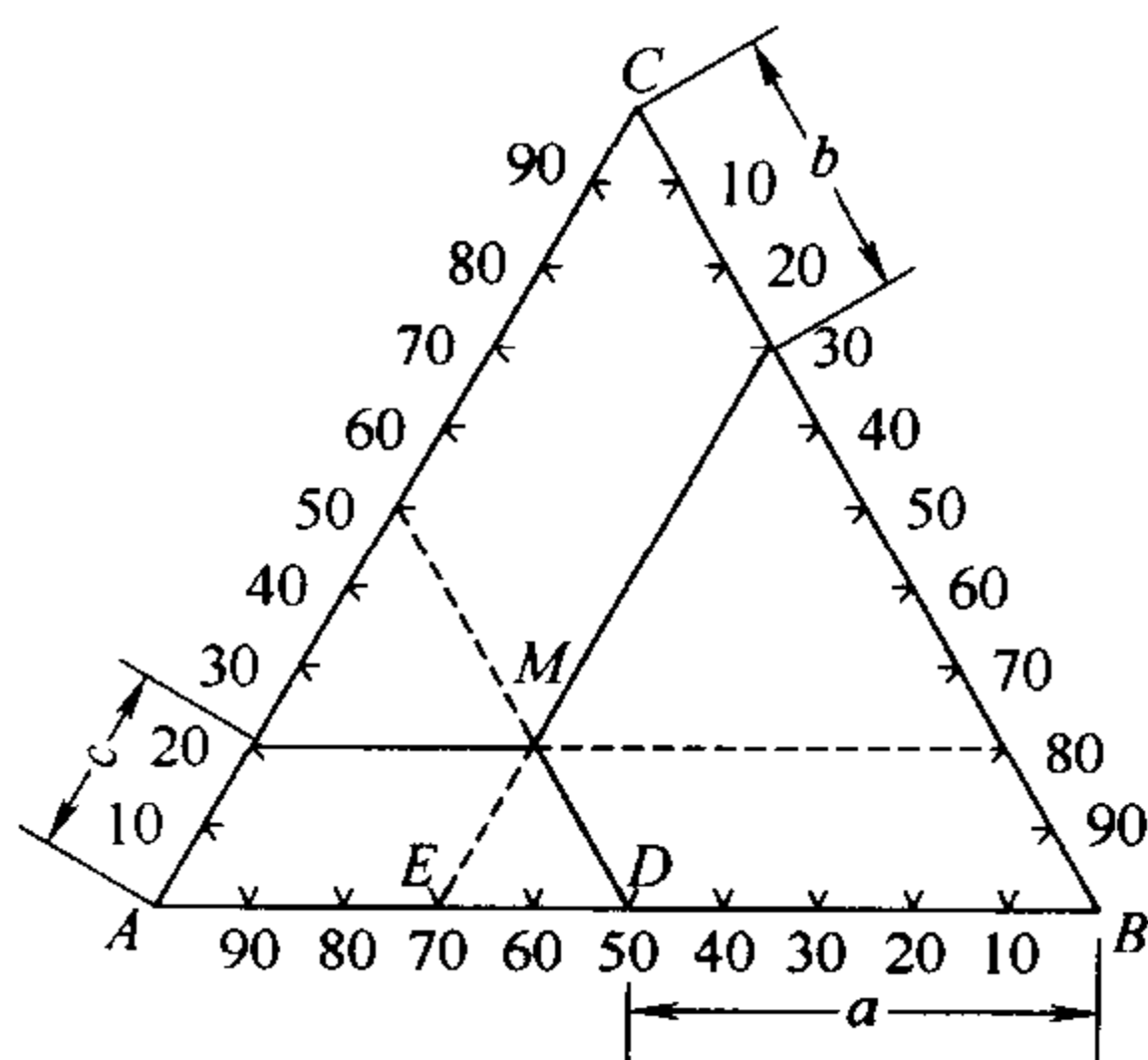


图 6-23 浓度三角形

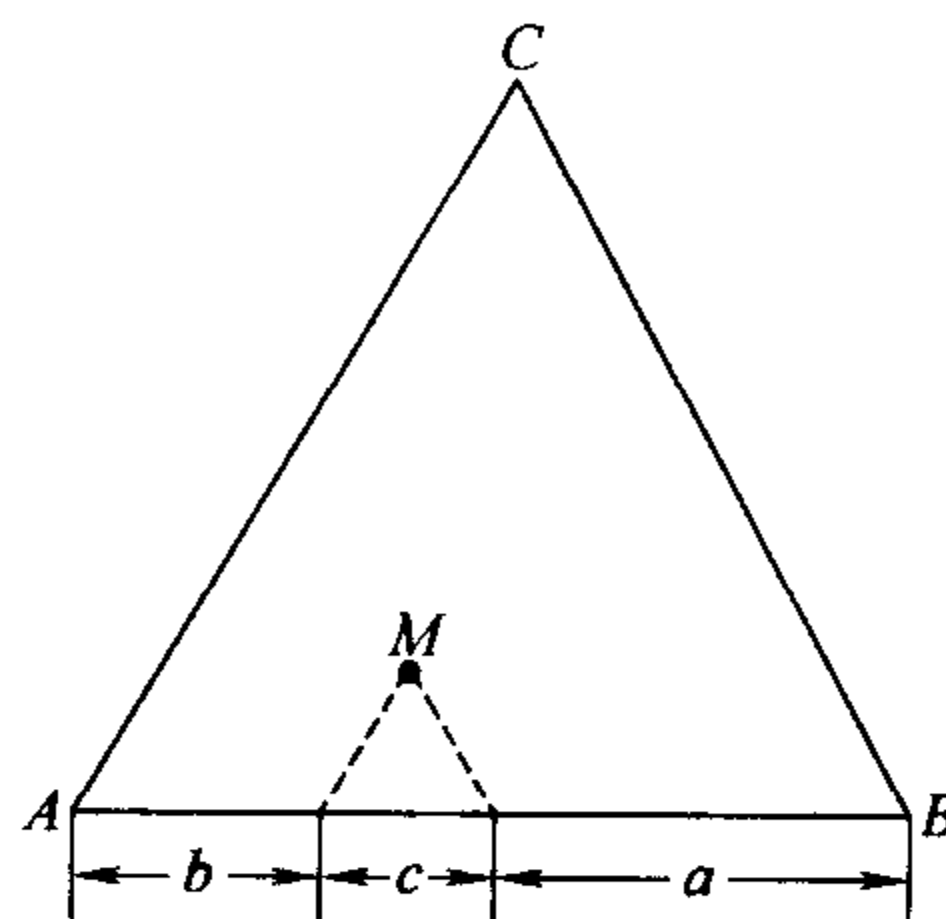


图 6-24 三元组成确定示意图

根据上述内容, 不难看出, 一个三元组成点愈靠近某一角顶, 该角顶所代表的组分含量就必定愈高。

#### 6.5.1.2 浓度三角形的性质

(1) 等含量规则 平行于浓度三角形某一边的直线上的各点, 其第三组分的含量不变。即若  $MN \parallel AB$ , 则在  $MN$  线上任意一点的  $C$  含量相等, 变化的只是  $A$ 、 $B$  的含量, 如图 6-25 所示。

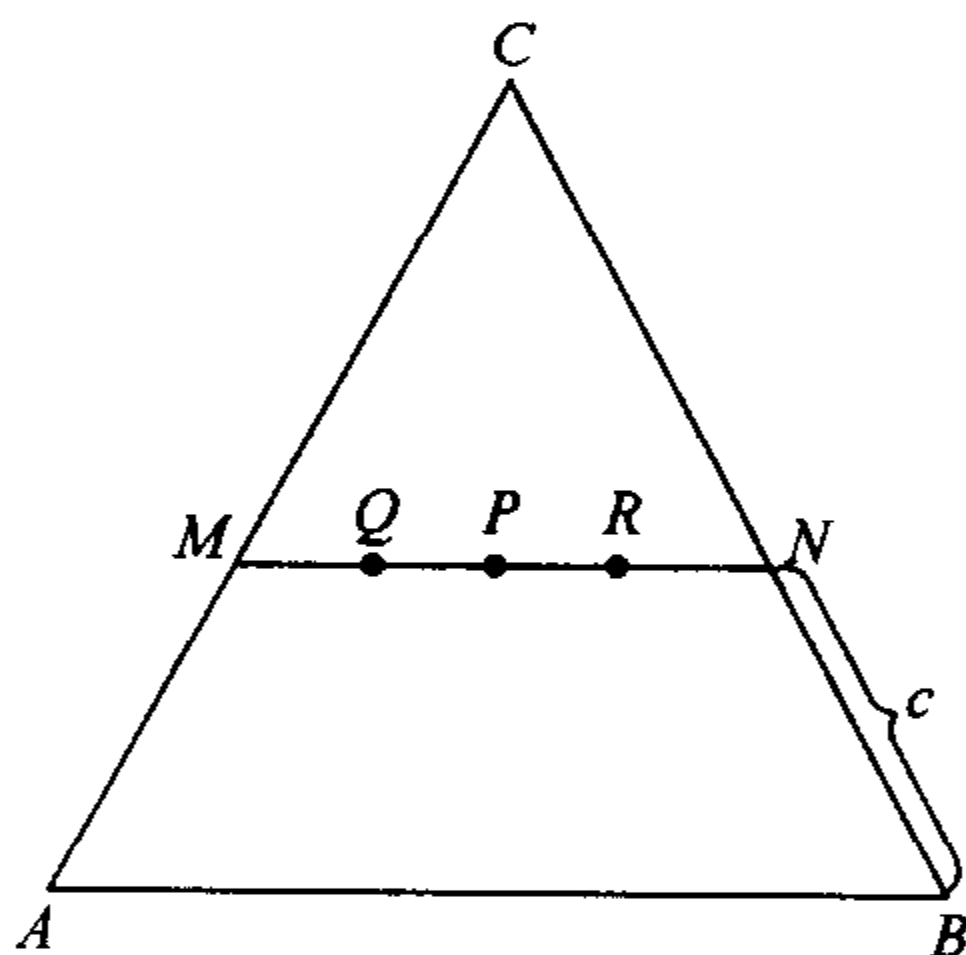


图 6-25 等含量规则

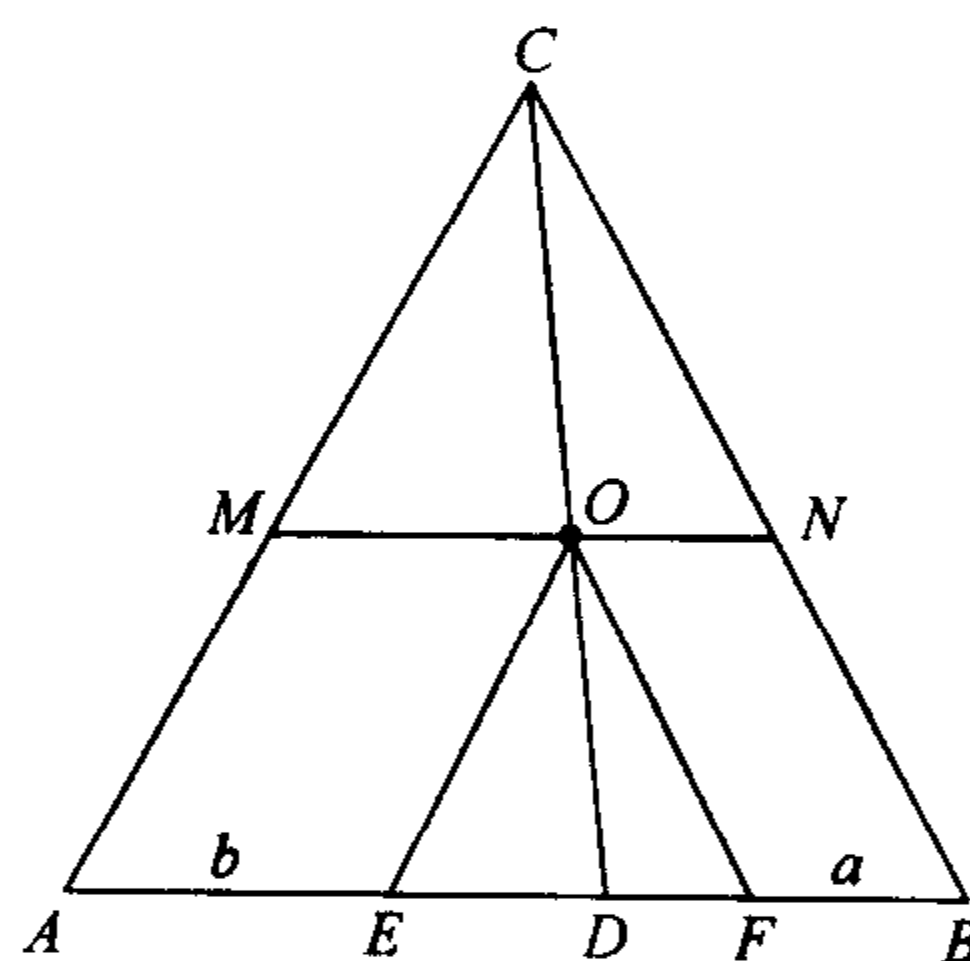


图 6-26 等比例规则

(2) 等比例规则 从浓度三角形某角顶引出之射线上各点, 另外二个组分含量的比例不变。如图 6-26 所示, 连接  $CD$  ( $D$  是  $AB$  边上的任意一点), 则可证明在  $CD$  线上所有点的系统中  $A$  含量和  $B$  含量之比值相等。图中  $O$  点为  $CD$  线上的任一点, 过  $O$  点作  $MN \parallel AB$ ;  $OE \parallel AC$ ;  $OF \parallel BC$ , 所以  $BF = a$ ,  $AE = b$  ( $a$  表示  $A$  含量,  $b$  表示  $B$  含量),

$$a/b = BF/AE$$

又

$$BF = ON, AE = MO$$

故

$$a/b = ON/MO$$

因

$$CO/CD = ON/BD = MO/AD, ON/MO = BD/AD$$

所以

$$\frac{a}{b} = \frac{ON}{MO} = \frac{BD}{AD} = \text{定值}$$

(3) 背向规则 (定比例规则推论) 从三个组分的混合物中 (如图 6-27 中的  $M$  点) 不断取走  $C$ , 那么这个系统的组成点将沿  $CM$  延长线并朝着背离  $C$  的方向而变化。所取的  $C$  量越多, 移动距离也就越远。

(4) 杠杆规则 这是讨论三元相图时经常用到的一条十分重要的规则, 它包括二层含

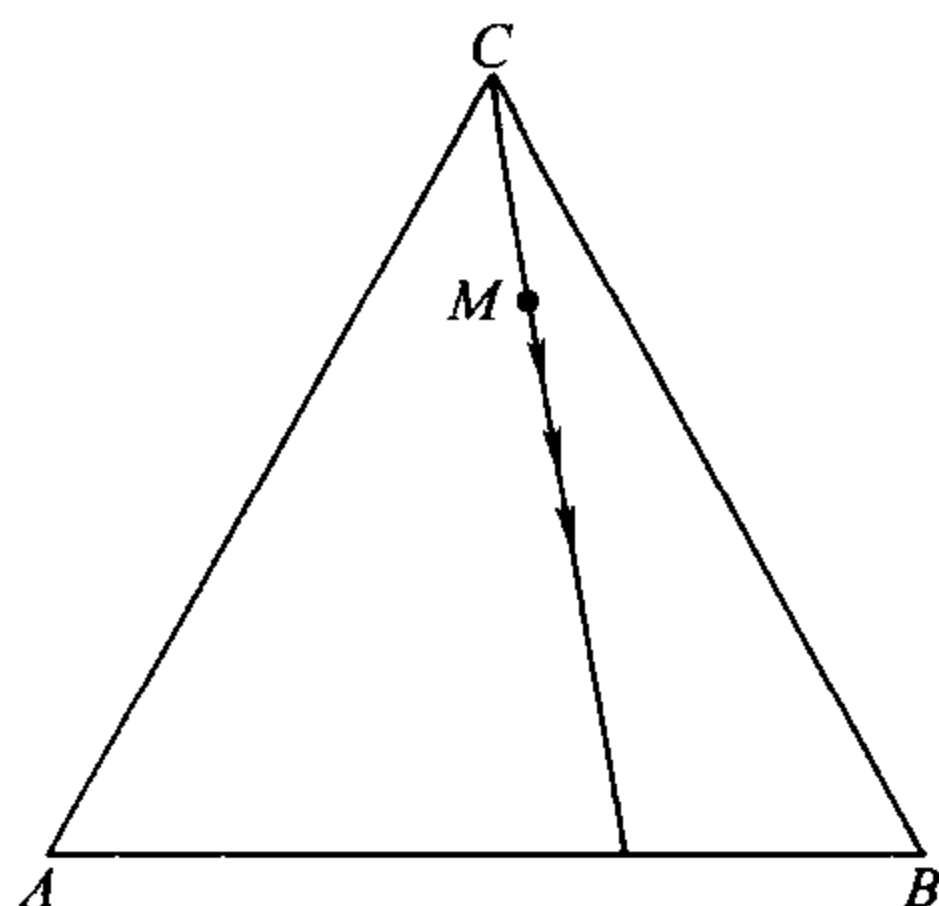


图 6-27 背向规则

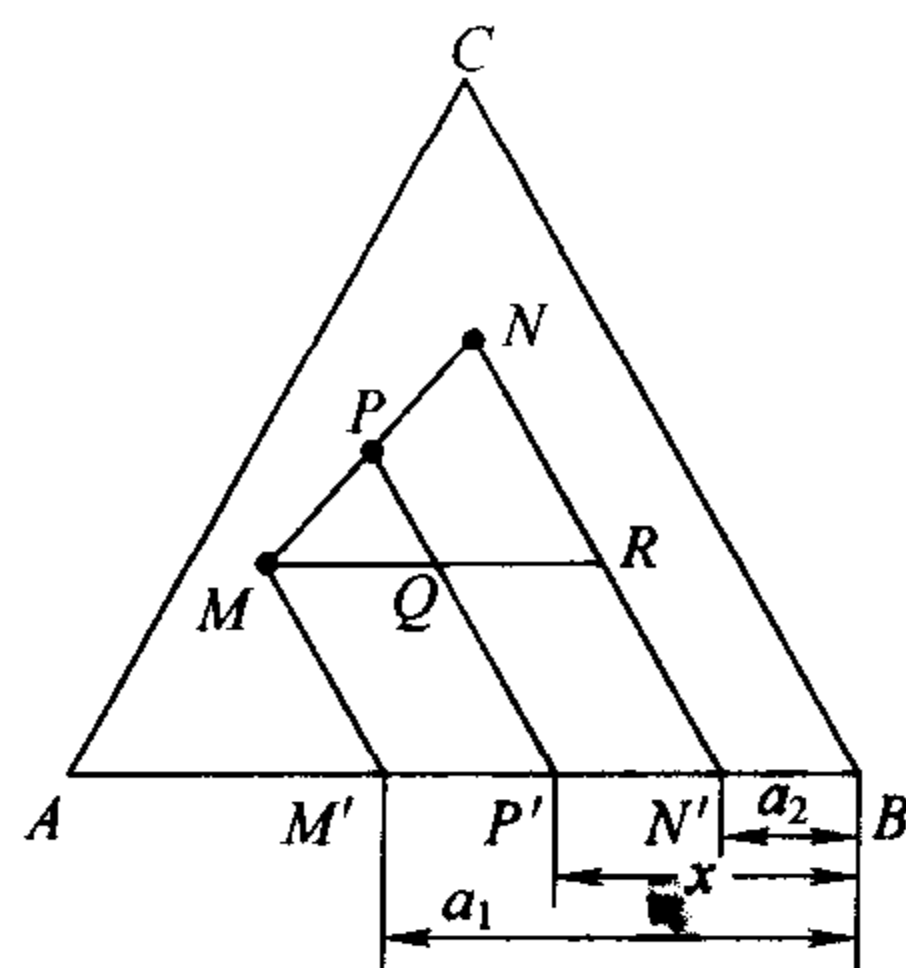


图 6-28 杠杆规则

义：①在三元系统内，由两个相（或混合物）合成一个新相时（或新的混合物），新相的组成点必在原来二相组成点的连线上；②新相组成点与原来二相组成点的距离和二相的量成反比。

设质量为  $m(\text{kg})$  的  $M$  组成的相与质量为  $n(\text{kg})$  的  $N$  组成的相合成一个质量为  $(m+n)$  (kg) 的新相（如图 6-28 所示），按杠杆规则，新相的组成点必在  $MN$  连线上，并且  $\frac{MP}{PN} = \frac{n}{m}$ 。

(5) 重心规则 三元系统的最大平衡相数是四个，处理四相平衡问题时，重心规则非常有用。

处于平衡的四相组成设为  $M$ 、 $N$ 、 $P$ 、 $Q$ 。这四个相点的相对位置可能存在下列三种配置方法（图 6-29）：

①  $P$  点处在  $\triangle MNQ$  内部 [图 6-29 (a)]。根据杠杆规则， $M$  与  $N$  可以合成  $S$  相，而  $S$  相与  $Q$  相可以合成  $P$  相，即  $M+N=S$ ， $S+Q=P$ ，因而

$$M+N+Q=P$$

表明  $P$  相可以通过  $M$ 、 $N$ 、 $Q$  三相合成而得到，或反之，从  $P$  相中可以分解出  $M$ 、 $N$ 、 $Q$  三相。由于  $P$  点位于三个组成点连成的三角形  $MNQ$  的内部，是在该三角形的重心位置上，称为重心位置。

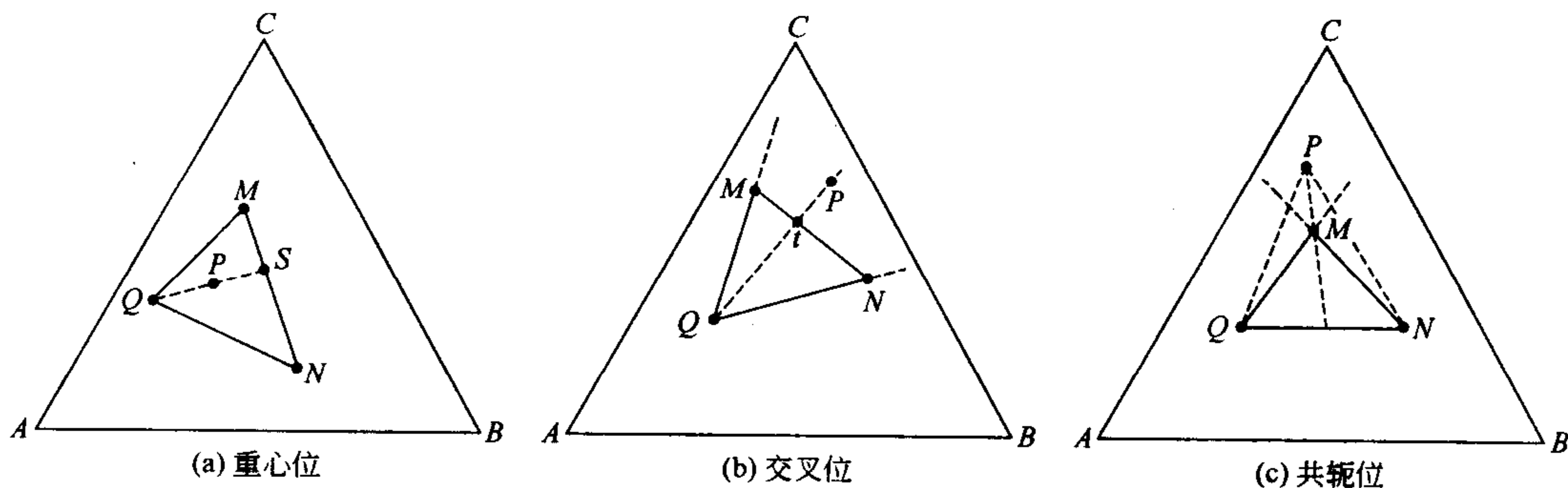


图 6-29 重心规则

②  $P$  点处于  $\triangle MNQ$  的某条边（如  $MN$ ）的外侧，且在另二条边（ $QM$ 、 $QN$ ）的延长线范围内 [图 6-29 (b)]。根据杠杆规则， $P+Q=t$ ， $M+N=t$ ，因而

$$P+Q=M+N$$

即  $P$  和  $Q$  二相可以合成  $M$  相和  $N$  相，或者说，要想得到混合物  $P$ ，需从混合物  $M+N$  相中取出一定量的混合物  $Q$ （是处于与  $P$  相对位置的那个混合物）。 $P$  点的这种位置称为交



叉位置。

③  $P$  点处于  $\triangle MNQ$  某一角顶 (如  $M$ ) 的外侧, 且在形成此角顶的二条边 ( $QM$ 、 $MN$ ) 的延长线范围内。此时, 运用二次杠杆规则可以得到

$$P+Q+N=M$$

即按一定比例同时消耗  $P$ 、 $Q$ 、 $N$  三相就可以合成得到  $M$  相, 反之, 要想得到组成点  $P$  的混合物, 需要从混合物  $M$  中取出一定量的混合物  $Q+N$  后, 方可得到。

### 6.5.2 三元系统相图的特征

如前所示, 可以用浓度三角形的各边来表示三元系统中各组成的关系, 但是温度这一变量就无法在浓度三角形上表示, 因此只能垂直于浓度三角形平面设置一纵轴以表示温度, 如图 6-30 中的 (a) 所示, 它是一个具有三元低共熔点的三元系统相图, 是一个以浓度三角形为底形成的三面棱柱体。现以此立体图为例简单说明三元系统相图的基本特征。

立体图中的三条棱边  $AA'$ 、 $BB'$ 、 $CC'$  分别表示了  $A$ 、 $B$ 、 $C$  三个纯组分的状态,  $A'$ 、 $B'$ 、 $C'$  分别是它们的熔点, 3 个侧面表示最简单的二元系统  $A$ - $B$ 、 $B$ - $C$ 、 $C$ - $A$  的相图,  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  是相应的低共熔点。

将不同组成的三元混合物恰好完全熔融时的温度点连接在一起时, 可以得到一曲面, 显然在曲面之上, 全部为熔融的液相。而在曲面之下, 有结晶的固相存在, 该曲面称为液相面或结晶面。在立体状态图中, 三个液相面形如三个向下弯曲的花瓣 ( $A'E_1E'E_3$ 、 $B'E_1E'E_2$  和  $C'E_2E'E_3$ ), 根据凝固点降低原理, 与二元系统中液相线的形成相比较, 不难理解, 液相面的形成是由于第三个组分的加入, 而由二元系统的液相线所演变而成的。在这些液相面上, 固相与液相两相平衡共存, 自由度为 2, 因此, 当溶液冷却时, 在液相面上, 将按相图的不同区域, 首先析出一个纯组分  $A$  (或  $B$  或  $C$ ) 的晶相。

两个液相面交得一条曲线, 共有 3 条 ( $E_1E'$ 、 $E_2E'$ 、 $E_3E'$ ), 称为界线或称为共熔线, 在界线上两种晶相与液相三相平衡共存, 自由度为 1。因此, 冷却时两种晶相同时析出。此时为三相共存。

3 条界线相交于  $E'$  点 (也是 3 个液相面的交点)。这个点是具有三元低共熔组成的液体, 它同时对三个组分饱和; 所以, 当冷却到该点温度  $t_E$  时, 将同时析出  $A$ 、 $B$ 、 $C$  三种晶相。与液相 4 相平衡共存, 自由度为 0, 因而是一个三元无变量点, 也是系统存在液相的最低温度。通过三元低共熔点做平行于底面的三角形就是结晶结束面, 也称为固相面, 固相面以下全部为固相。

应用立体状态图可以方便地看出三元系统相图的空间关系, 但绘制和使用时却相当麻烦, 所以实际上普遍应用的还是以投影图来表示的三元系统相图。

所谓投影图就是把立体图上的所有点、线、面向浓度三角形引垂线制成的平面图。此时, 温度和组成的变化可以在同一平面浓度三角形中表示出来。如图 6-30 中的 (b) 是立体图的投影结果。如图所示, 在平面投影图上, 立体图上的空间曲面 (液相面) 被投影为初晶区 ④、⑤、⑥, 空间界线被投影为平面界线  $e_1E$ 、 $e_2E$ 、 $e_3E$ ,  $e_1$ 、 $e_2$ 、 $e_3$  分别是三个二元低共熔点  $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  在平面上的投影,  $E$  是三元低共熔点  $E'$  的投影。

投影图上温度的表示方法一般采用三种方法:

① 一些特定点 (如纯物质或化合物的组成点、二元或三元无变量点等) 的温度直接标在图上, 也可以列表附在相图旁;

② 在界线上画上箭头表示温度下降的方向。浓度三角形边上的箭头则表示二元系统中

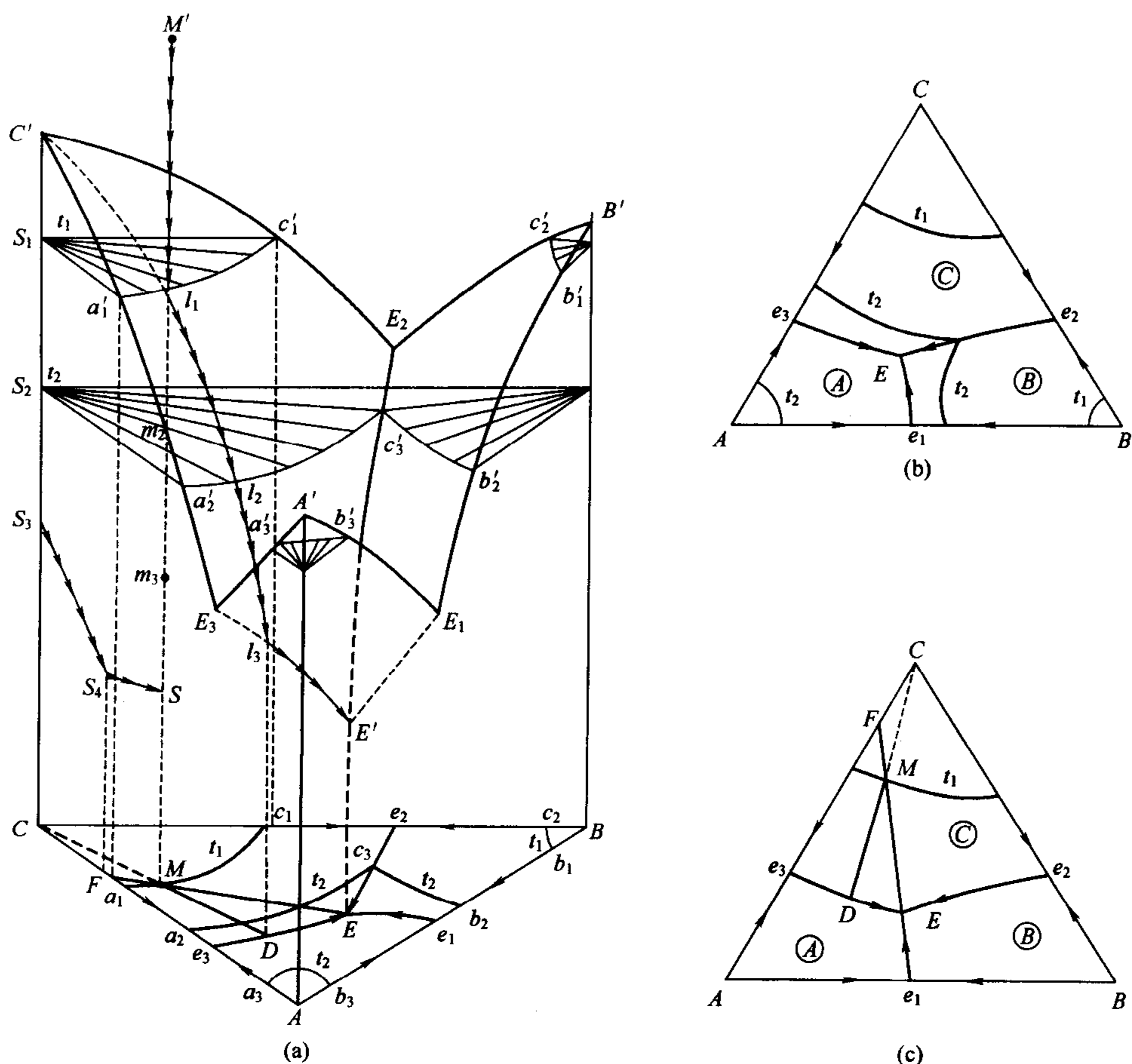


图 6-30 具有一个低共熔点的简单三元系统相图

(a) 立体状态图；(b) 平面投影图；(c) 结晶路线

液相线上温度下降的方向；

③ 三角形内部以等温线表示。所谓等温线是指等温面和立体相图中液相面相截的截线在三角形上的投影线。一般每隔  $100^{\circ}\text{C}$  有一条等温线（类似于地图上的等高线），等温线分布疏密不同，表示液相面坡度不同，所以等温线越密则说明液相面越陡。

### 6.5.3 三元系统相图的基本类型

#### 6.5.3.1 具有一个低共熔点的三元系统相图

在这个系统内，三元组分各自在液态时完全互溶，而在固态时完全不互溶，不形成固溶体，也不形成化合物。只具有一个三元低共熔点，是一个最简单的三元系统，如图 6-30 (b)、(c) 所示。现在就用该图中的 M 点组成的熔体为例，讨论其结晶过程。

当温度很高时，物质 M 全部为熔融的液相，因此系统状态点与液相组成点是一致的。随着温度的降低，系统状态点将沿着等组成线  $MM'$  自上而下地移动，当冷却使系统状态点移到组分 C (M 点位于组分 C 的初晶区) 的液相面  $C'E_2E'E_3$  上的  $L_1$  点 (对应温度为  $t_1$ )，液相开始对 C 饱和，析出 C 的第一颗晶体，因为只有 C 析出，在液相中 A 和 B 量的比例固定不变，所以在投影图上液相组成将沿着  $CM$  射线，向着离开 C 的方向由 M 移动到 D 点 (相应地液相面上的液相状态点是从  $L_1$  移向  $L_3$ ，尽管根据相律此时系统中  $P=2$ ， $f=2$ ，但

因受液相中 A 和 B 量的比例不变这一条件的限制，系统只能表现出单变的性质)。而相应的固相状态点，则因为只有 C 晶体析出，它只能随着温度的降低从  $CC'$  棱上的  $S_1$  变化到  $S_3$ ，在投影图上固相组成点在 C 点（虽然固相组成点还在 C 点，但系统中的固相量还是随温度的下降而不断增加的）。当冷却过程中系统状态点到达  $m_3$  时，液相点到达  $E_3E'$  上的  $L_3$  点，也即投影图中界线  $e_3E$  上的 D 点，液相对 A 也开始饱和，晶体 A 开始随着晶体 C 一起结晶析出，此时，三相共存。根据相律，系统中的  $P=3$ ，则  $f=1$ ，所以系统温度可继续再下降，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，固相组成点只能在其对应的 C-A 二元系统（浓度三角形 CA 边上）上，由 C 向 F 移动，当液相组成点刚变化到 E 点时，与其对应的固相点则在 F 点。

当温度下降到  $t_E$  时，也即结晶过程到达三元低共熔点 E 点时，液相对晶体 C、A 和 B 都发生饱和，发生如下的相变

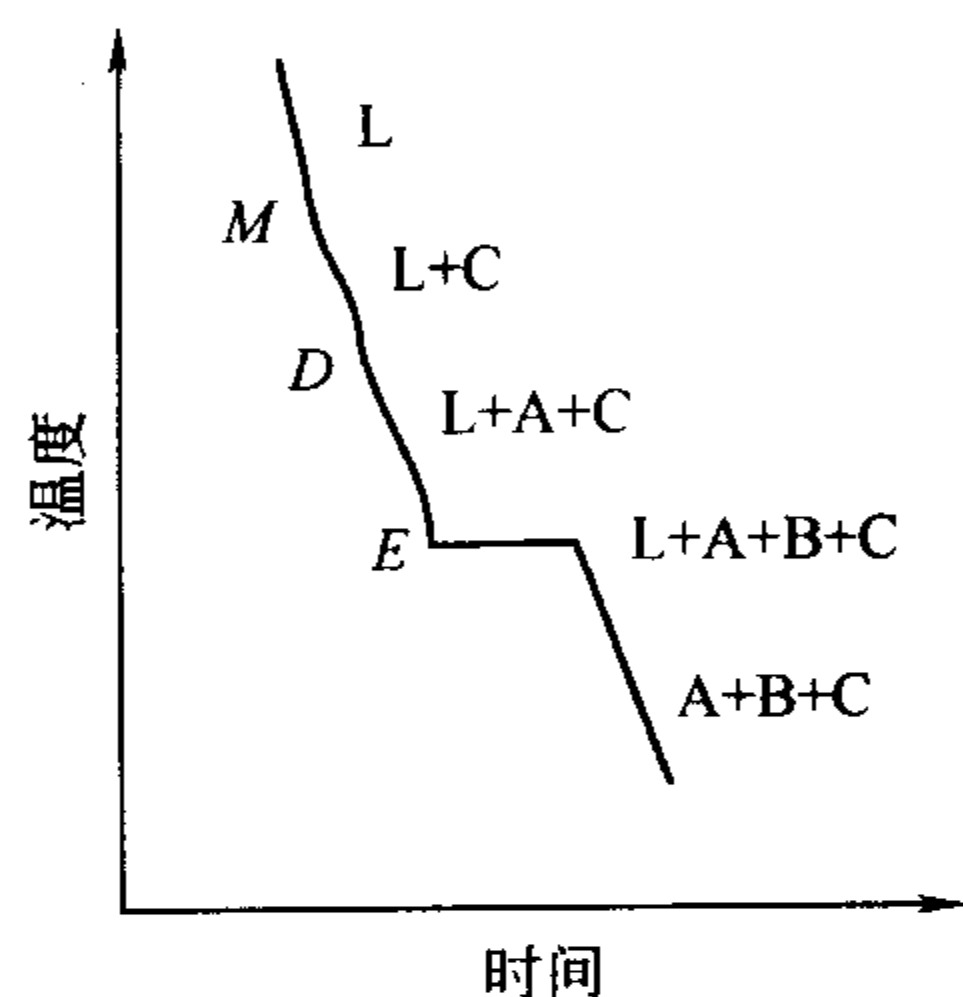
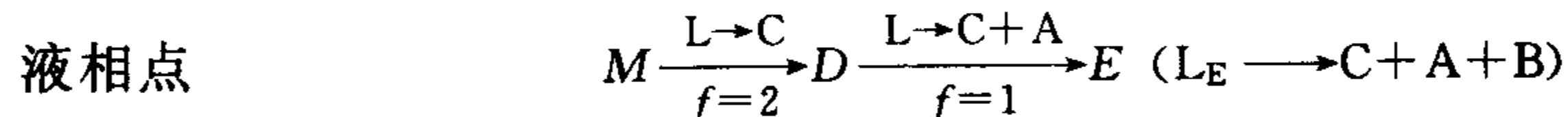


图 6-31  $M'$  熔体的冷却曲线



体系中开始出现固相 C。根据相律， $P=4$ ，则  $f=0$ ，所以系统为无变量平衡，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，但随着相变的不断进行，液相量是在逐渐减少，直到全部消失，结晶结束；而固相 A、B、C 是在不断增加，固相组成从 F 点向 M 点变化（由于三种晶相的析出，固相组成点肯定要从三角形的边上移到三角形内部），当到达 M 点后（即原始组成点），表明结晶结束，结晶产物为晶相 A、B 和 C。由于  $P=3$ ，则  $f=1$ ，系统的温度可以继续下降直到室温为止。

熔体  $M'$  的析晶过程可用图 6-31 的冷却曲线表示，图上的 M、D、E 与投影图中的相应点对应。此外，在讨论  $M'$  的析晶过程时，为避免冗繁的文字叙述，通常是采用在投影图上标注适当的固液相点的位置变化来予以说明，例如  $M'$  熔体的结晶路程也可以表示为



从上述结晶过程的讨论，可以得到如下几条重要的结论：

① 从原始组成点所在的位置可以判断最初的析晶产物。根据三角形的性质，可以决定在初晶区内析晶后液相组成变化的方向。

② 在结晶过程中，总组成点即原始组成点在投影图上的位置是不动的。根据杠杆规则，在整个结晶过程中液相组成点、原始组成点和固相组成点三点必定在一条直线上，此杠杆随着液相组成的变化，以原始组成点为支点而旋转。相应的固相组成点，若固相中只有一种晶相时，即在三角形顶点上；有两种晶相时，则在三角形的边上；有三种晶相时，则必在三角形内。

③ 根据重心规则，在这种系统里，不论原始组成点落在三角形 ABC 内的哪个位置，其最终产物必定都是三个组分 A、B 和 C 的晶相，但量的比例不等。因此，其结晶结束点一定是在三个组分初晶区相交的无变量点上。

此外, 根据杠杆规则, 在三元系统的投影图上, 还可以计算在结晶过程中每一阶段各物质之间的相对含量, 例如, 当液相组成点刚到  $D$  点时, 系统存在着两相: 组成为  $D$  的液相和晶体  $C$ , 根据杠杆规则, 它们的相对含量

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}(C)} = \frac{CM}{MD}$$

即 
$$\text{液相量} = \frac{CM}{CD} \times 100\%, \text{固相}(C) = \frac{MD}{CD} \times 100\%$$

又如, 当液相组成刚到  $E$  点时, 系统存在着一个液相和两个固相  $C$  和  $A$ ,

$$\frac{\text{液相量}}{\text{固相量}(A+C)} = \frac{FM}{ME}$$

即 
$$\text{液相} = \frac{FM}{FE} \times 100\%, \text{固相}(A+C) = \frac{ME}{FE} \times 100\%$$

又因为 
$$\frac{\text{固相} A}{\text{固相} C} = \frac{CF}{AF}$$

所以 
$$\text{固相量}(A) = \frac{ME}{FE} \times \frac{CF}{AC} \times 100\%$$

$$\text{固相量}(C) = \frac{ME}{FE} \times \frac{AF}{AC} \times 100\%$$

液相完全消失时的固相  $A$ 、 $B$ 、 $C$  的相对含量, 则可以通过原始组成点  $M$  作三角形  $ABC$  任意两边的平行线, 在第三条边上即可求得它们的相对含量。

### 6.5.3.2 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

在三元系统中的某二个组分生成的二元化合物, 其组成点必处于浓度三角形的某一条边上, 若组成点又位于其自身的初晶区内, 则生成的就是一个一致熔融化合物。如图 6-32 所示,  $S$  是  $A$ 、 $B$  二组分间生成的一个一致熔融化合物。图下方虚线表示的是与  $AB$  对应的具有一个一致熔融二元化合物  $S$  的二元系统相图。可见其熔点为  $S'$ , 而组成点  $S$  相当于化合物的液相曲线温度的最高点,  $e_1$ 、 $e_2$  为两个对应的二元低共熔点 ( $A$  与  $A_mB_n$  及  $B$  与  $A_mB_n$ ), 所以  $AB$  边上温度下降的方向应如箭头所示。

一致熔融化合物有它自己的初晶区, 因此与最简单的三元系统相图相比较, 本相图中出现了四个初晶区, 五条界线和两个三元无变量点。另外还有一条穿越三角形内部的  $CS$  连线 (连线与界线的概念和性质不同), 从而使得相图的形式更为复杂化。对于较为复杂的三元系统相图, 通常使用副三角形化的方法, 将复杂的相图予以简单化。在此基础上就可以正确预测和分析物质的冷却进程。副三角形化的原则是要划分出具有可操作性的副三角形, 即划出的副三角形应有与其

相对应的三元无变量点, 能够便于应用先前的知识分析问题解决问题。具体的方法也很简单只要将与无变量点周围三个初晶区相应的晶相组成点连接起来即可。需要指出的是, 与副三角形相对应的无变量点可以在该三角形内, 也可以在该三角形外, 后者出现在有不一致熔融化合物的系统中。

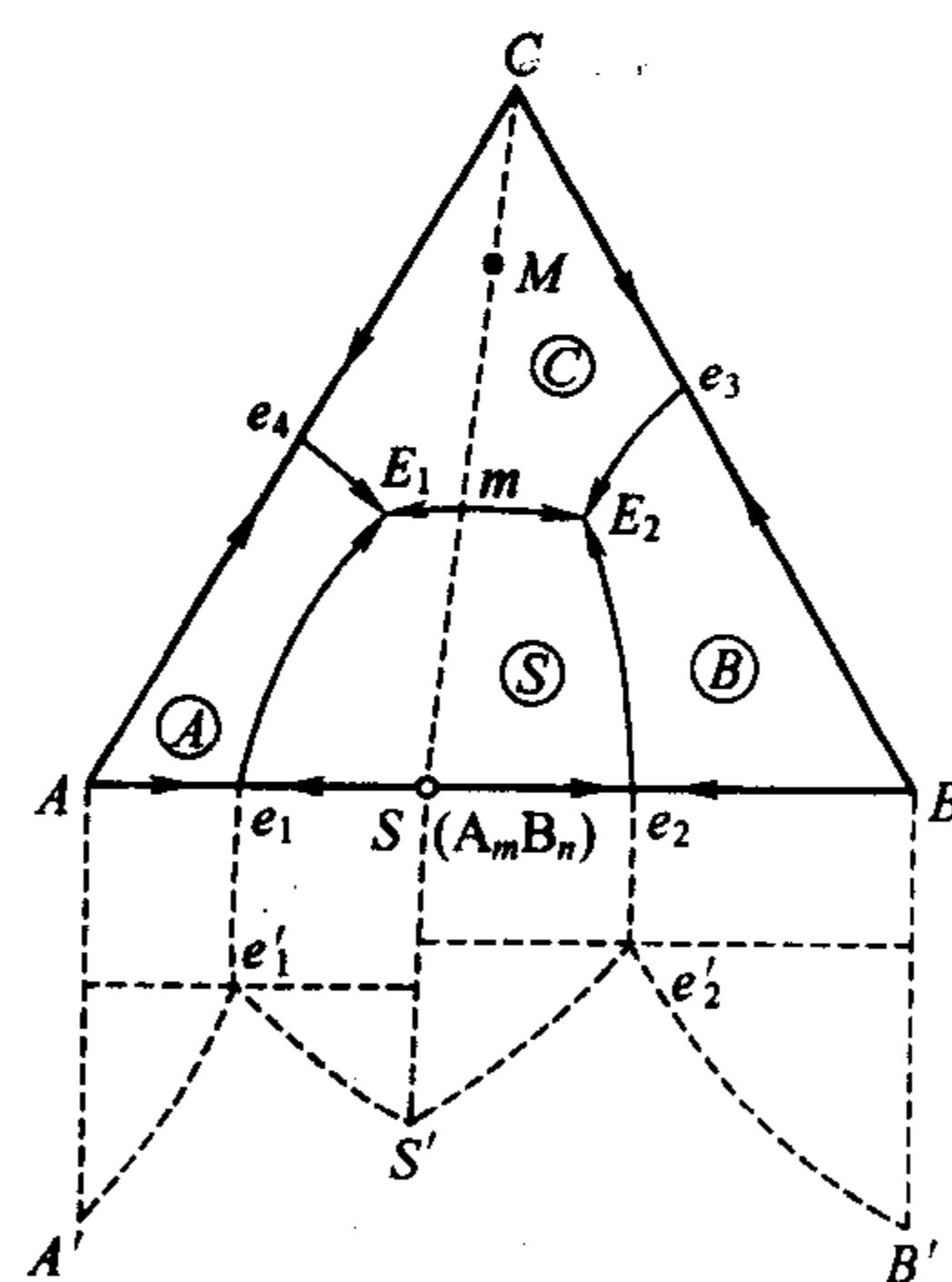


图 6-32 具有一致熔融二元化合物的三元系统相图

当各种三元系统的相图被副三角形化后，就可以利用三角形规则确定结晶产物和结晶结束点的位置。三角形规则指出：原始熔体组成点所在三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物，与这三个物质相应的初晶区所包围的三元无变量点是其结晶结束点。

因此，若将图 6-32 副三角形化的话，就可以知道该相图实际上是由 2 个独立的三元系统（即  $A-A_mB_n-C$  与  $B-A_mB_n-C$  系统）合并而成的，两者以  $CS$  连线划分开来，两个独立的三元系统均与图 6-30 (b) 所表示的类型相同。对于各副三角形构成的分三元系统相图的分析，由于和前面已经讨论过的最简单三元系统的相图完全一样，在此就不再重复。

连线  $CS$  同划分这两个相的初晶区  $\textcircled{C}$ 、 $\textcircled{S}$  的界线  $E_1E_2$  相交于  $m$  点， $m$  点可以视为  $CS$  二元系统的低共熔点，因此它是  $CS$  连线上温度的最低点，例如  $CS$  连线上组成为  $M$  的熔体，开始析出的是组分  $C$  的晶体。经分析可知，液相组成应该由  $M$  向  $m$  移动，到  $m$  点时，液体对化合物  $S$  也开始饱和， $C$  和  $S$  的二元低共熔物结晶析出，该结晶过程将一直进行到液相完全消失为止。可以看出，凡是组成点落在  $CS$  连线上的三元熔体的结晶路程都只在  $CS$  线上，而且都是在  $m$  点结晶结束。

若  $m$  再被视为界线  $E_1E_2$  上的一个点，则当在  $m$  点组成的熔体中加入组分  $A$  或  $B$  后，在结晶过程中，温度是由  $m$  向  $E_1$  或  $E_2$  方向降低变化而去的，所以  $m$  点又是界线 ( $E_1E_2$ ) 上温度的最高点。通常，连线与相应相区界线的交点都具有这样的特征：它是连线上的温度最低点，界线上的温度最高点，该交点被称为鞍形点（或称范雷恩点）。

图 6-33 表示了三元系统中三种常见的连线与相应界线相交的情况。图中  $C$  和  $S$  表示两个相的组成点， $CS$  为组成点的连线； $\textcircled{C}$ 、 $\textcircled{S}$  分别表示  $C$  和  $S$  的初晶区，1—2 表示相区界线，箭头表示温度下降的方向。在 (a)（连线与界线相交）和 (b)（连线的延长线与界线相交）的两种情况中，界线上的交点为温度最高点，界线上的温度，由此交点向两侧下降。在 (c)（界线的延长线与连线相交）中温度由 1 向 2 下降。对于 (a) 的情况出现在有一致熔融化合物的相图中；而在有不一致熔融化合物的相图中会出现 (b) 或 (c) 的情况。

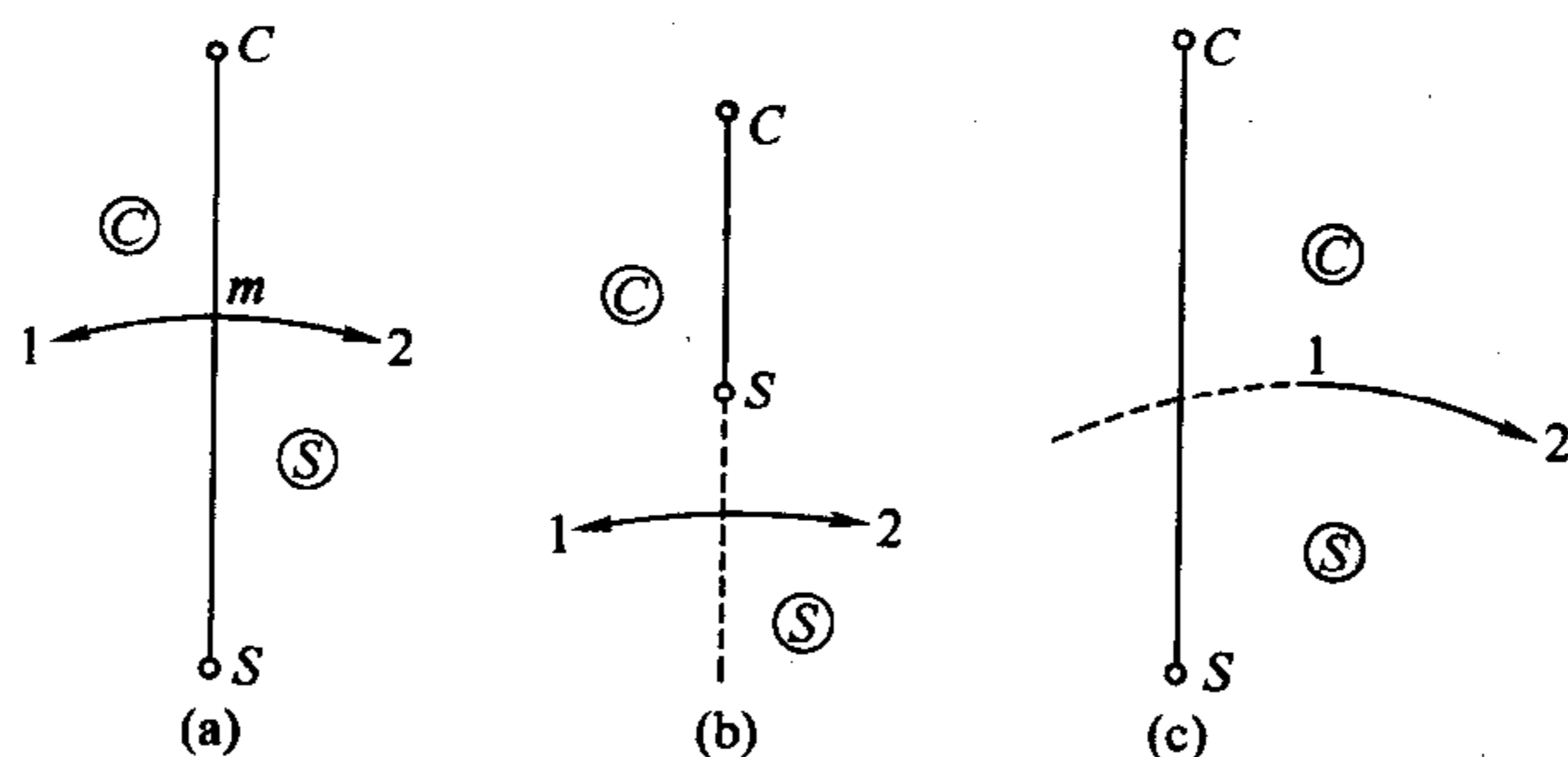


图 6-33 三元系统相图中连线与相应的界线相交时常见情况的示意图

综上所述，可以得出判断界线上温度变化方向的规则——连接直线规则：在三元系统里两个晶相初晶区相交的界线（或其延长线），如果和这两个晶相的组成点的连接线（或其延长线）相交，则界线上的温度随着离开上述交点而下降。必须指出，应用连接直线规则时，两组成点的连线必须与其相对应的相区界线一起讨论。

#### 6.5.3.3 具有一个一致熔融三元化合物的三元系统相图

如图 6-34 所示，这类系统的相图中具有一个一致熔融的三元化合物  $S (A_mB_nC_q)$ 。它的特点是组成点落在自己的初晶区  $\textcircled{S}$  内， $S$  点是三元化合物  $A_mB_nC_q$  的液相面的最高点。从  $S$  点向  $A$ 、 $B$ 、 $C$  三点引出连线： $AS$ 、 $BS$ 、 $CS$ ，进行副三角形化，可以看出各副三角形都



有自己所对应的无变量点  $E_1$ 、 $E_2$  和  $E_3$ 。且都相当于一个最简单的三元系统。

根据连线规则，也可以很方便地标明各界线上温度的变化方向。

#### 6.5.3.4 具有一个不一致熔融二元化合物的三元系统相图

如图 6-35 所示，这类系统相图的特点是具有一个异组成（不一致）熔融的二元化合物  $S$  ( $A_mB_n$ )，且它的组成点  $S$  落在其初晶区外，此外，由于化合物性质的改变，在该相图上的一些无变量点、连线及界线的分布和性质也与前述的内容有所不同。例如， $CS$  连线不与对应的相区界线  $PE$  相交，而是与  $e_2P$  界线相交，因此  $CS$  与  $e_2P$  的交点不是鞍形点，而其鞍形点是在  $EP$  的延长线与  $CS$  的交点之处，所以温度下降的方向是由  $P$  向  $E$  进行的。 $CS$  连线也不是真正意义上的二元系统。此外，由于④、⑤、⑥三相区的交点  $E$  位于三角形  $ASC$  之内，而⑦、⑤、⑥三相区的交点  $P$  则位于三角形  $BSC$  外，因此  $P$  点与  $E$  点的性质将有所区别。通常  $E$  点称为低共熔点，而  $P$  点则称为转熔点。与转熔点相关的界线  $pP$  也具有与其他的几条低共熔线不同的性质，称之为转熔线。

在一个复杂的三元系统相图上往往会有许多界线和无变量点，那么如何来判明这些界线和无变量点的性质呢？一般可以利用切线规则和重心规则来判断。

(1) 切线规则 切线规则用来判断三元系统相图上界线的性质。

它的内容是通过 2 种固相的界线上的任意点作一切线，如果切线与连线的交点在该 2 个固相的连线中间，则可以判断液相组成在此切点为同时析出该 2 固相，进行的是低共熔过程，该界线为一致熔融界线，以单箭头示意；而如果切线是与该 2 固相连线的延长线相交，则可以判定液相组成在此进行的是转熔过程，也就是说，已析出的一个固相将被转入液相而重新析出另一新的固相，并且是远离交点的那个固相被转熔，这种界线是不一致熔融界线，称为转熔线，用双箭头示意。

根据切线规则，作图 6-35  $e_1E$  界线上任意位置点上的切线，都在  $AS$  连线之间相交，所以  $e_1E$  界线是共熔线，在线上进行的是低共熔过程  $L \rightleftharpoons A + S$ ，若作  $pP$  界线上任意一位置点上的切线，都是与  $BS$  连线的延长线相交，因此界线  $pP$  是一条转熔线，在线上进行的是转熔过程  $L + B \rightleftharpoons S$ 。

在实际的三元相图中，相区界线的性质是可以发生变化的，例如一段为低共熔的，而另一段则为转熔性的曲线，使用或分析时请特别注意。

(2) 重心规则 重心规则用来判断三元相图上的无变量点性质。

它的内容为“无变量点处于相应的副三角形之内的，是低共熔点，而处于相应的副三角形之外的，则是转熔点。尤其是当无变量点处在相应的三角形的交叉位置时，该无变量点为单转熔点；而处在共轭位置时，则为双转熔点。”

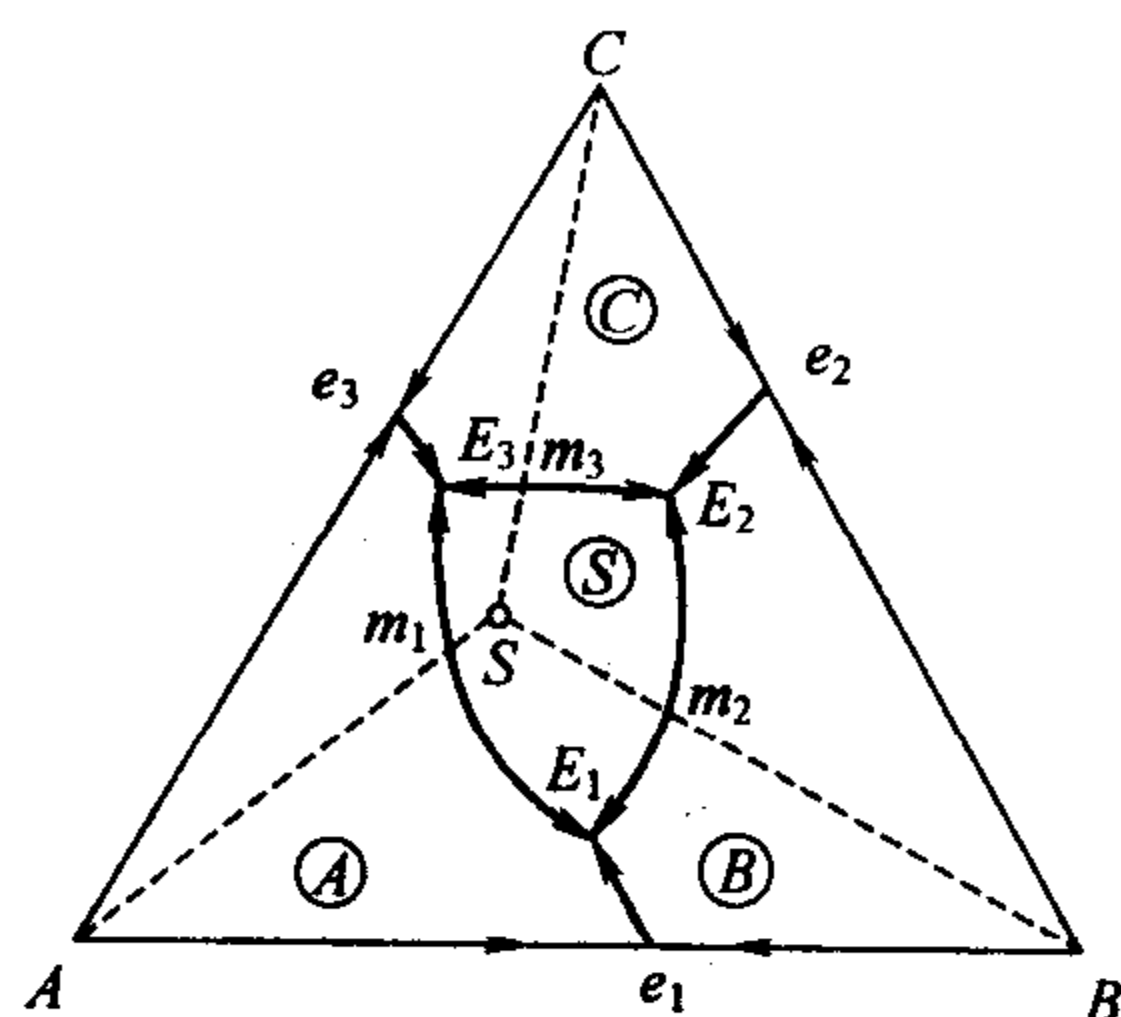


图 6-34 具有一致熔融三元化合物的三元系统相图

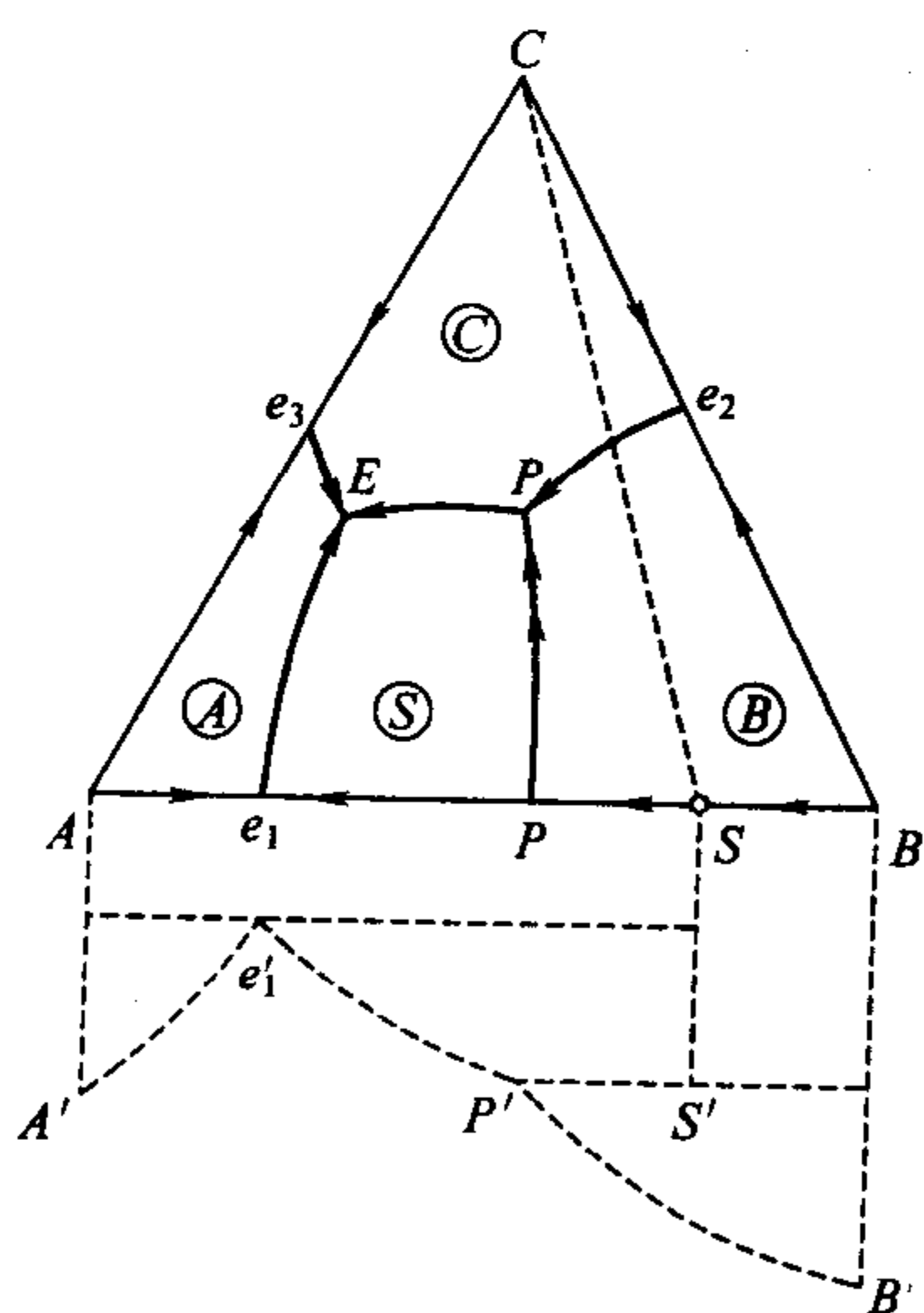


图 6-35 具有不一致熔融二元化合物的三元系统相图

据此规则，可知在图 6-35 中，E 点处于相应三角形 ASC 内部，所以它是一个三元低共熔点，进行的是低共熔过程  $L \rightleftharpoons A + S + C$ ，而 P 点落在三角形 BSC 之外，且处于交叉位置，因而也就决定了在 P 点平衡的四相之间进行的过程为  $L + B \rightleftharpoons C + S$ ，即冷却时，C 和 S 结晶析出，而原先析出的 B 则被重新溶解于液相中（被回吸）。因此 P 点为三元转熔点，由于是一种晶相被转熔，所以也称为单转熔点。

此外，在 E 点及 P 点上，三条界线上温度变化的方向也是不同的，在 E 点，三条界线上的箭头都指向 E 点，而在 P 点，两条界线上的箭头指向 P 点，一条界线上的箭头离开 P。这说明在加热时，系统的液相组成点离开 P 点而沿着界线变化时，有两种可能的途径（因为有两条界线的温度是上升的），所以 P 点也叫双升点。

为了便于理解这类系统中熔体的结晶过程，将图 6-35 中富 B 部分的相图放大成图 6-36，并在图上列出四个配料点，分别讨论其冷却析晶或加热融化过程中的固液相组成和产物的变化。

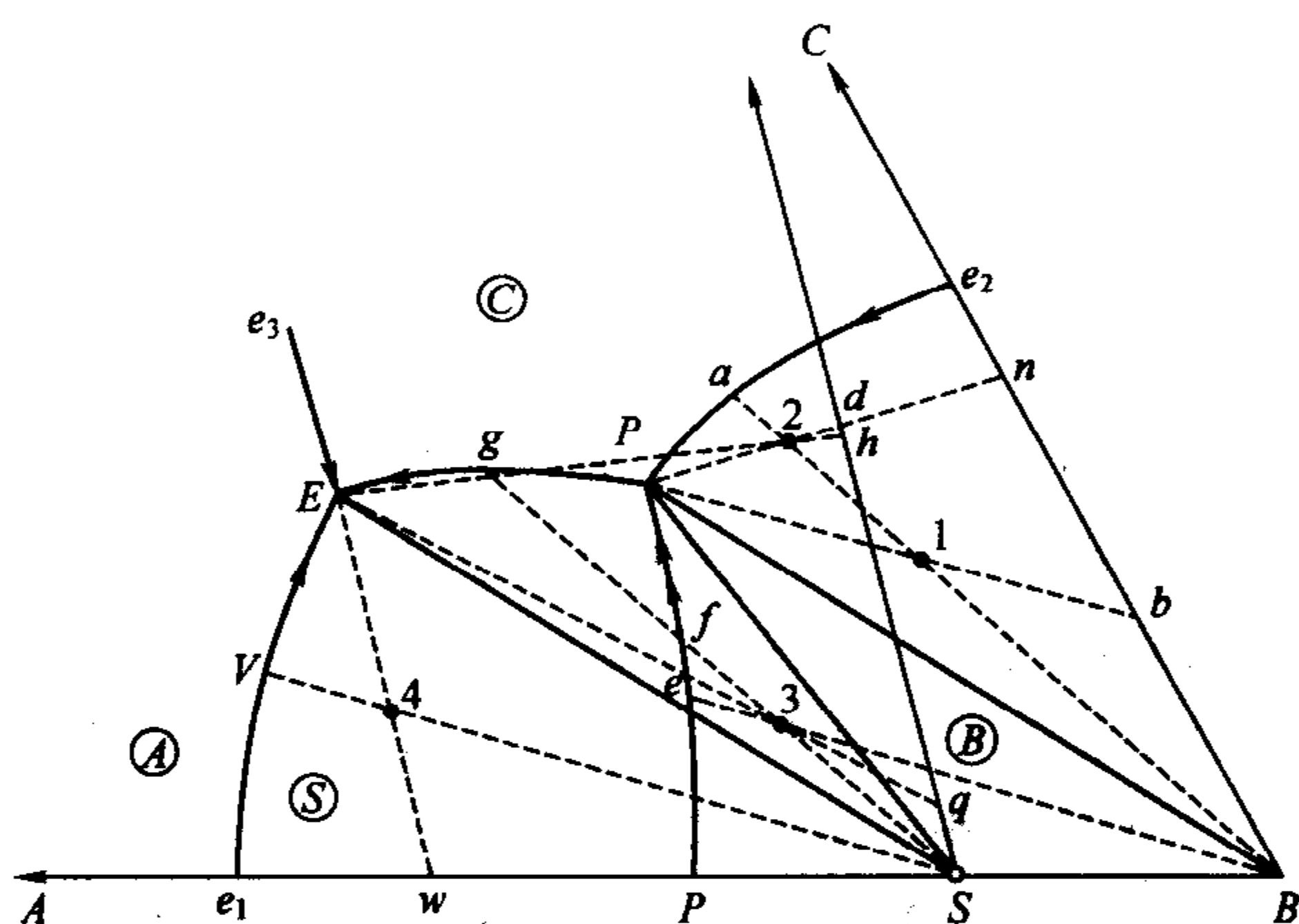
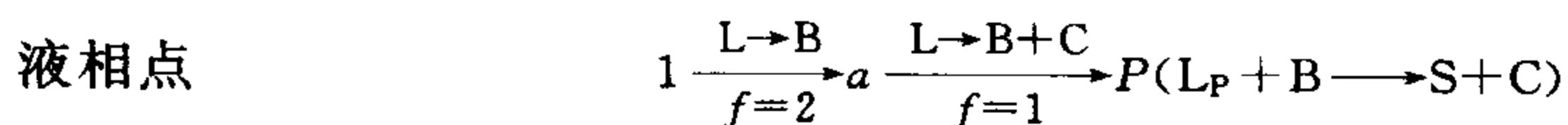


图 6-36 图 6-35 的富 B 部分相图

配料 1 的高温熔体冷却到通过 1 点的等温线所表示的温度时，开始析出 B 晶体，液相组成随后沿 B1 连线的延长线方向变化，从液相中不断析出 B 晶体。当系统冷却到 a 点温度，液相点到达共熔界线  $e_2P$  上的 a 点，从液相中开始同时析出 B 晶体和 C 晶体。液相点随后将沿着  $e_2P$  界线向温度下降的方向 P 点变化，从液相中不断析出 B 晶体和 C 晶体。固相组成则相应离开 B 角顶沿 BC 边向 C 点方向运动，当系统温度刚冷却到  $T_P$ ，转熔过程尚未开始时，固相点到达 P1 延长线与 BC 的交点 b 点。随后，系统中将立即开始下述的转熔过程： $L_P + B \rightleftharpoons C + S$ ，系统从三相平衡进入四相平衡的无变状态， $f=0$ ，系统温度不能改变，液相组成也不能改变（但是液相量和 B 晶体在不断减少，C 晶体和 S 晶体在不断增加）。在转熔过程中，由于液相点恒定在 P 点不动，而固相中又增加了 S 晶相，固相组成必离开 BC 二元边沿着 b1 线向三角形 SBC 内的 1 点运动，而当固相组成到达 1 点（回到原始配料组成），根据杠杆规则，最后一滴液相必在 P 点消失，转熔过程结束，结晶产物为 S、B、C 晶体。因配料 1 位于  $\triangle SBC$  内，所获得的析晶产物与液相消失的结晶终点是符合三角形规则的。

配料 1 高温熔体的析晶路程可以用下述表达式表示



$$B \xrightarrow{B+C} b \xrightarrow{B+C+S} l$$

配料 2 的结晶路程可用如下的液固相点变化示意图

$$\begin{array}{l} 2 \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow B} a \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow B+C} P(L_P + B \longrightarrow C + S) \quad f=0 \\ \xrightarrow[f=1]{L \rightarrow C+S} E(L_E \longrightarrow C + S + A) \quad f=0 \end{array}$$
$$B \xrightarrow{B+C} n \xrightarrow{B+C+S} d \xrightarrow{C+S} h \xrightarrow{C+S+A} 2$$

上述结晶路线即

$$3 \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow B} e \xrightarrow[f=1]{L+B \rightarrow S} f \xrightarrow[f=2]{L \rightarrow S} g$$
$$\xrightarrow[f=1]{L \rightarrow S+C} E(L_E \longrightarrow S+C+A)$$
$$B \xrightarrow{B+S} S \xrightarrow{S+C} q \xrightarrow{S+C+A} 3$$

根据配料 1 和配料 2 结晶路程的讨论可以看出, 转熔点  $P$  是否是结晶的终点取决于  $P$  点液相和 B 晶相哪一相先耗尽。如果  $L_P$  先耗尽, 则  $P$  点为结晶终点, 所有配料点落在  $\triangle SBC$  内的高温熔体都属于这种情况; 如果 B 晶体先耗尽,  $L_P$  有剩余, 则结晶过程尚要继续进行,  $P$  点只是液相路过而已, 配料点落在  $\triangle ASC$  中的高温熔体到达  $P$  点时都属于这种情况; 如果配料组成点恰好落在 CS 线上, 则  $L_P$  和 B 同时耗尽,  $P$  点是结晶终点, 而最终的析晶产物只有 C 和 S 两相。

分析三元系统结晶路程, 必须牢固树立相平衡观点。液、固相的变化是互相影响和互相制约的。固相组成的变化固然是由液相的析晶过程所决定的, 而液相的变化也是要受到系统中固相的制约, 液相总是沿着与固相平衡的相图上的几何要素变化。当在转熔过程中某一晶相被耗尽时, 液相点离开界线穿入另一初晶区, 或离开转熔点进入另一界线, 这都是由当时系统中实际存在的晶相, 也就是由当时的具体平衡关系所决定的。而在这一点上, 相图表现出极大的优越性, 因为它把各种具体的相平衡关系都表达得十分形象生动: 处于初晶区内的液相与该初晶区的晶相成二相平衡; 处于界线上的液相与该界线二侧的初晶区的晶相成三相平衡; 处于无变点的液相则与相汇于该无变点的三个初晶区的晶相成四相平衡。具备了平衡观念, 加上熟练地掌握相律及各项具体规则, 任何复杂的三元相图的结晶路程都是不难分析的。

上面讨论的都是平衡析晶过程, 即冷却速度缓慢, 在任一温度下系统都达到了充分的热力学平衡状态的析晶过程。平衡加热过程应是上述平衡析晶过程的逆过程。从高温平衡冷却和从低温平衡加热到同一温度, 系统所处的状态是完全一样的。在分析了平衡析晶以后, 再以配料 4 为例说明平衡加热过程。配料 4 处于  $\triangle ASC$  内, 其高温熔体平衡析晶终点是  $E$  点, 因而配料中开始出现液相的温度应该是  $T_E$ , 此时,  $A+S+C \rightarrow L_E$  (注意: 原始配料用的是 A、B、C 三组分, 但按热力学平衡状态的要求, 在低温下 A、B 已通过固相反应生成化合物 S, B 已耗尽。由于固相反应的速度缓慢, 实际过程往往并非如此。这里讨论的前提是平衡加热), 即在  $T_E$  温度下, A、S、C 晶体不断低共熔生成  $E$  组成的熔体。由于四相平衡, 液相点保持在  $E$  点不变, 固相点则沿  $E4$  连线的延长线方向变化, 当固相点到达 AB 边上的  $w$  点, 表明固相中的 C 晶体已熔完, 系统温度可以继续上升。由于系统中此时残留的晶相是 A 和 S, 因而液相点不可能沿其他界线变化, 只能沿与 A、S 晶相平衡的  $e_1E$  界线向升温方向的  $e_1$  点运动。 $e_1E$  是一条共熔界线, 升温时发生下列共熔过程:  $A+S \rightarrow L$ , A 和 S 晶体继续熔入熔体。当液相点到达  $V$  点, 固相组成点从  $w$  点沿 AS 线变化到 S 点, 表明固相中的 A 晶体也已全部熔完, 系统进入液相与 S 晶体的二相平衡状态。液相点随后将随温度升高沿 S 的液相面, 从  $V$  点向 4 点接近。温度升高到液相面上的 4 点温度, 液相点与系统点 (原始配料点) 重合, 最后一粒 S 晶体熔完, 系统进入高温熔体的单相平衡状态。不难看出, 此平衡加热过程恰是配料 4 熔体的平衡冷却过程的逆过程。

#### 6.5.3.5 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

如图 6-37、图 6-38 所示, 该系统相图的特点是一个不一致熔融的三元化合物的组成点 S 位于其初晶区③之外。由图可知, 从 S 点引出的三条连线将整个相图副化成三个基本三角形, 即  $\triangle ABS$ 、 $\triangle ACS$ 、 $\triangle BCS$ 。根据其中的无变量点的性质, 这类相图可分为有双升点的和有双降点的两种类型。

图 6-37 为具有双升点类型的相图。相区界线的温度变化如图中的箭头所示。 $m_1$  为  $E_2P$  线上的温度最高点, 线上的温度由  $m_1$  向  $E_2$  和  $P$  方向下降。根据切线规则可知,  $m_1P$  段为转熔线, 而在  $m_1E_2$  线上,  $m_1F$  段为转熔性质, 而  $FE_2$  段为低共熔性质,  $F$  点是  $m_1E$  线段

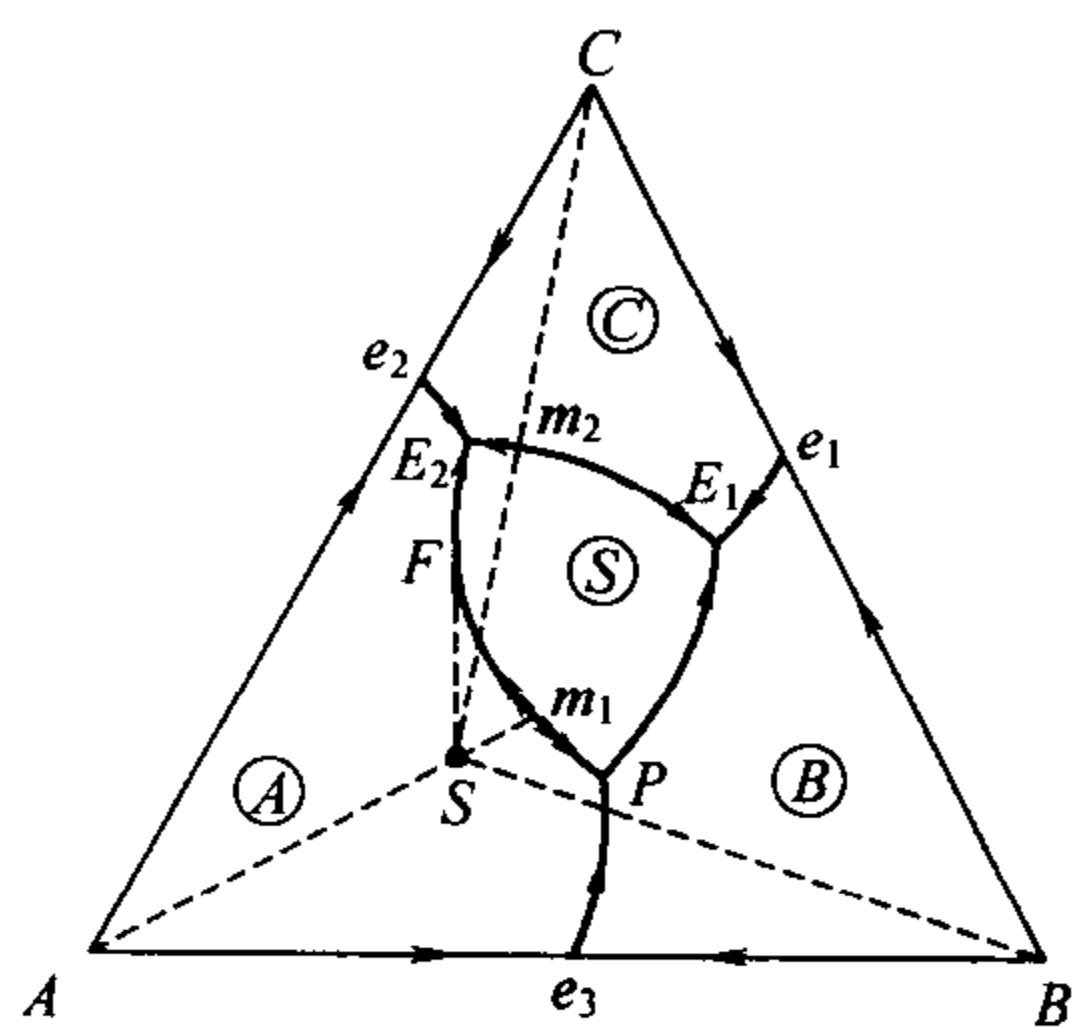


图 6-37 具有双升点的不一致熔融  
三元化合物的三元系统相图

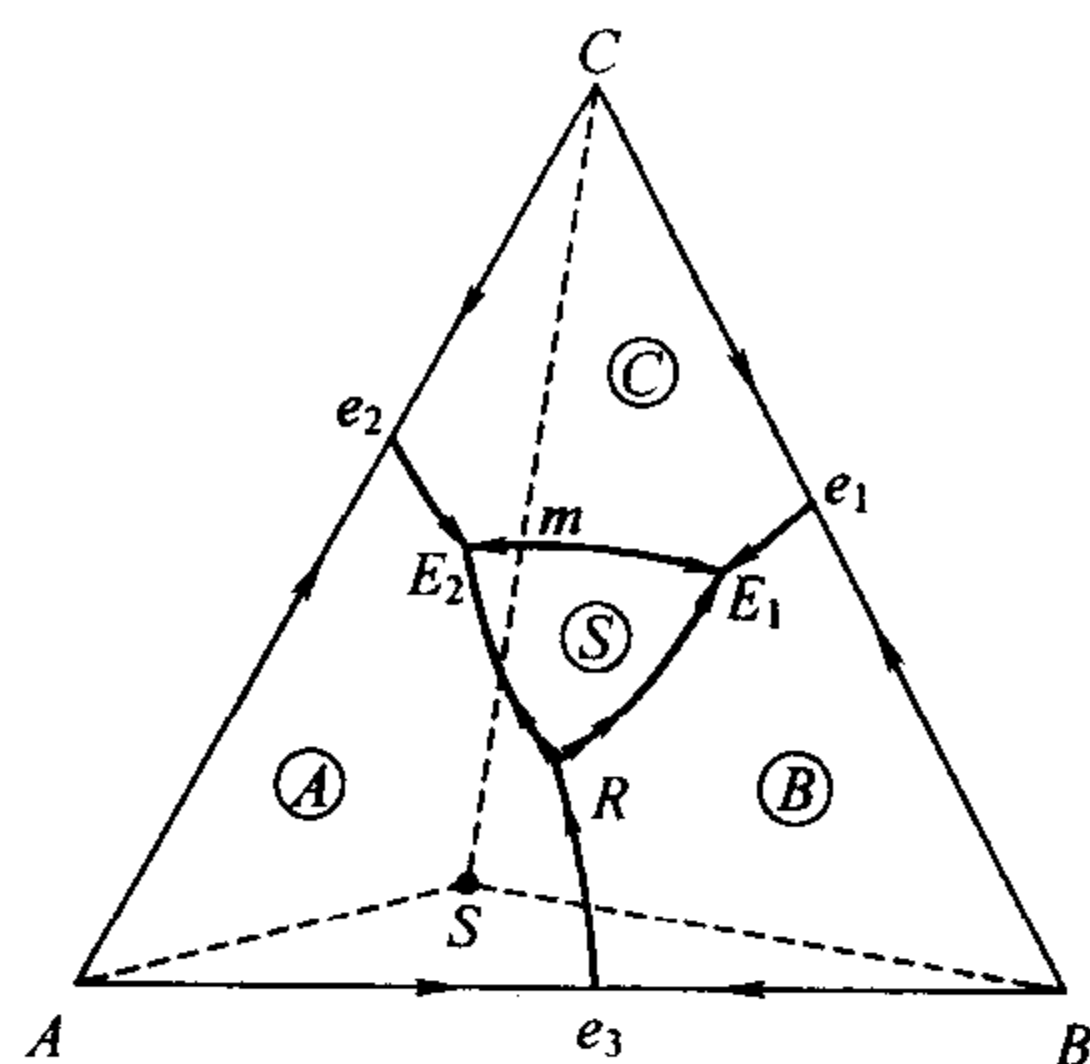


图 6-38 具有双降点的不一致熔融  
三元化合物的三元系统相图

性质的转变点。所以，由  $m_1$  到  $E_2$  变化的过程中，先进行的是  $L + A \rightleftharpoons S$  的转熔，到  $F$  点后进行  $L \rightleftharpoons A + S$  的低共熔过程。

图 6-38 是具有双降点的情况。它的特点是界线  $RE_2$  及  $RE_1$  上的温度都是从  $R$  点下降的，而  $e_3R$  线是从  $R$  点上升的，所以， $R$  被称为双降点。 $R$  点和对应的三角形  $ABS$  处于共轭位置，在  $R$  点进行的四相无变量过程为： $L + A + B \rightleftharpoons S$ ，在该过程中  $A$  与  $B$  两种晶相同时被转熔，所以，双降点又称双转熔点。

#### 6.5.3.6 形成一个高温分解低温稳定存在的二元化合物的三元系统相图

如图 6-39 所示， $A$  和  $B$  生成二元化合物  $S(A_mB_n)$ 。 $S$  处于其初晶区外，且它只有在较低温度时才有可能存在，高温时即分解而消失， $T_R$ （低于二元低共熔点  $e_3$ ）为其分解温度。图下方表示  $A-B$  二元系统相图。可见  $AB$  二元系统的液相线并未受到该化合物的影响。也就是说，从二元熔液中得不到这种二元化合物，但可以通过二元系统的固相反应获得，或者在含有第三组分  $C$  的液相中，降低温度到  $T_R$ ，也可以使化合物  $S$  直接从液相中析出。

在整个系统中可以找出三个无变量点，但只能划出与  $P$ （双升点）和  $E$ （低共熔点）两

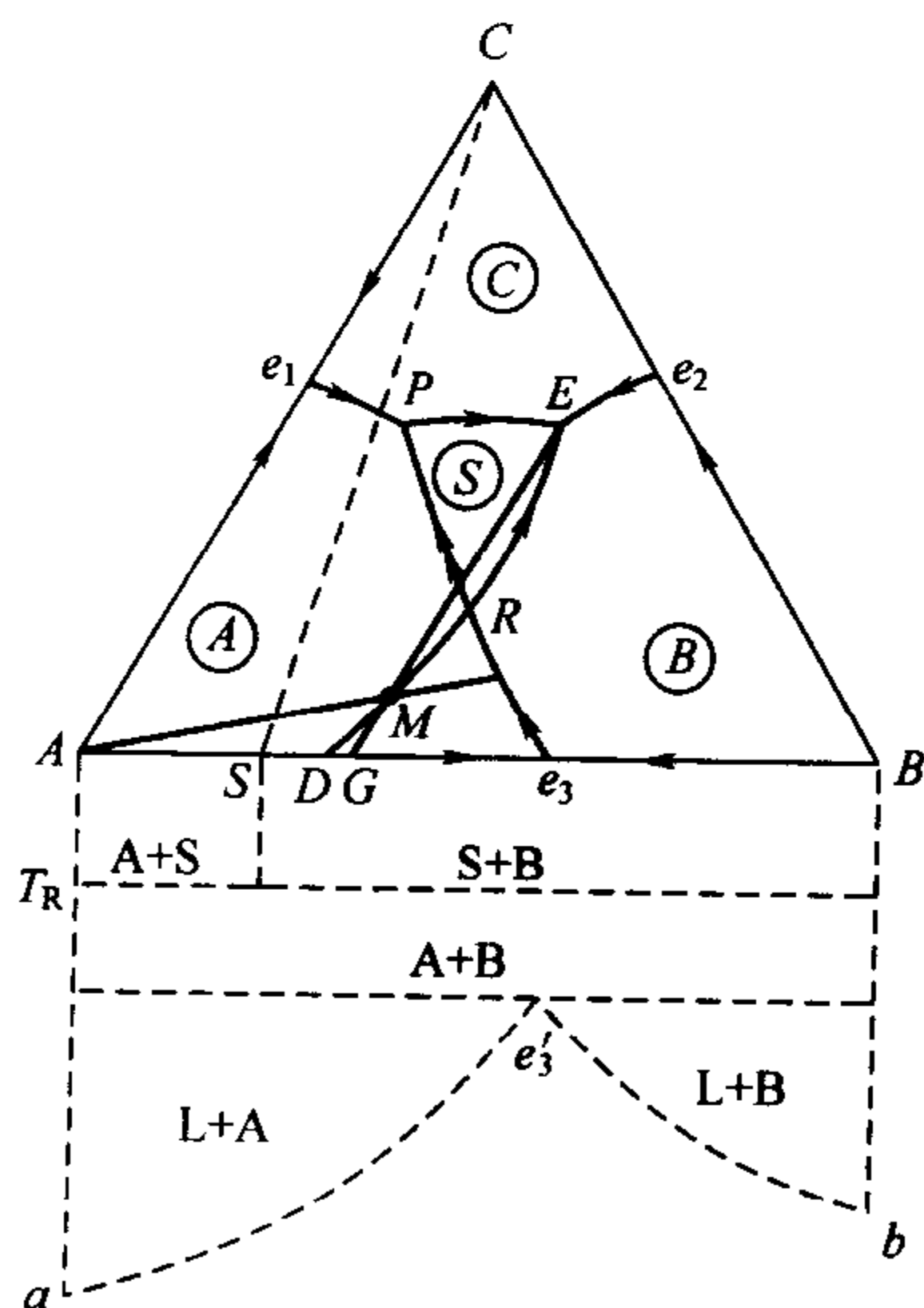


图 6-39 形成一个高温分解低温稳定存在的  
二元化合物的三元系统相图

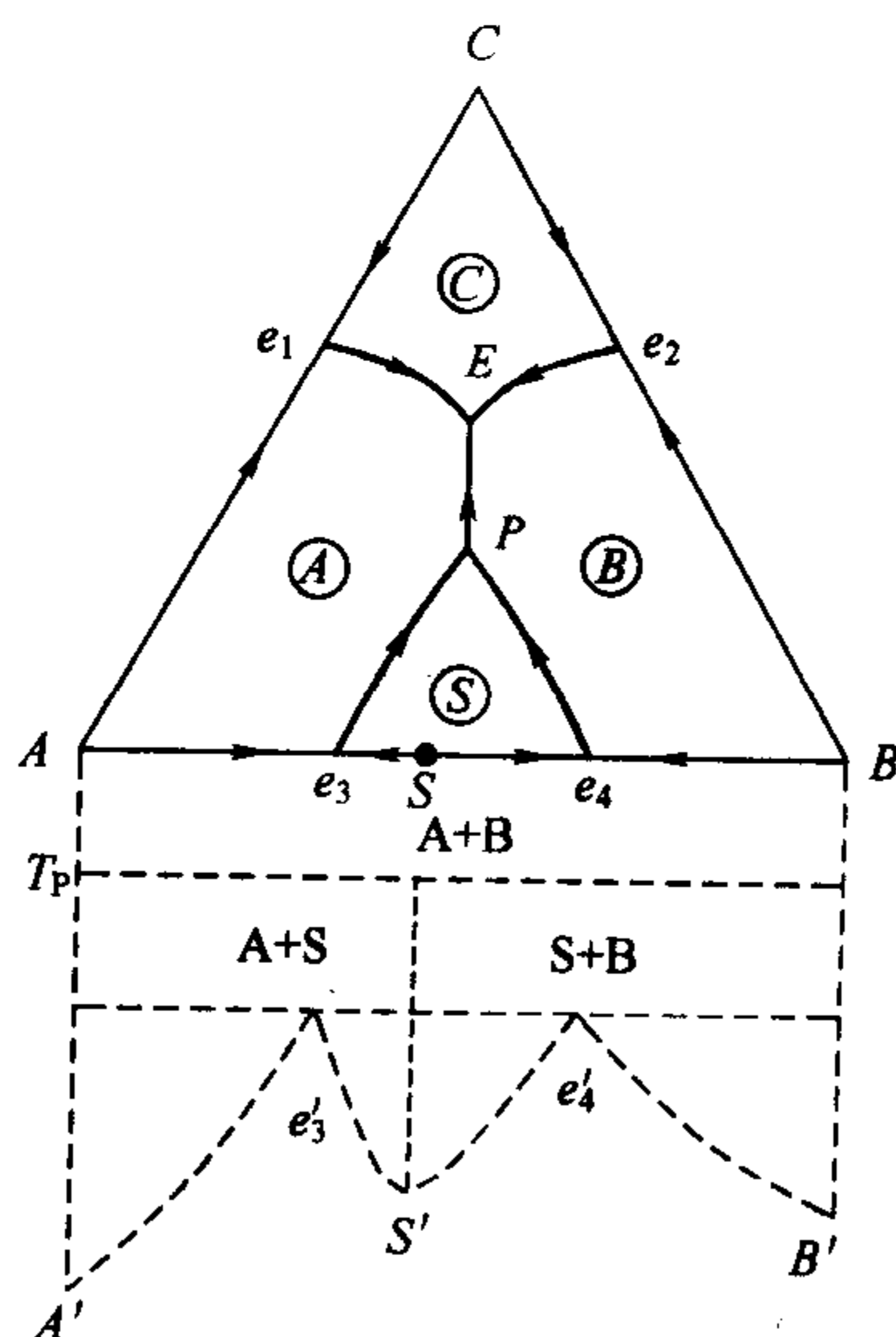
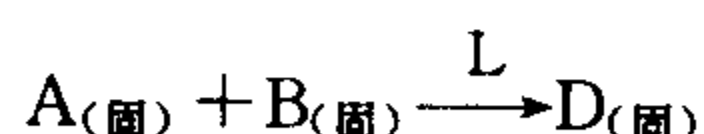


图 6-40 具有高温稳定低温分解的  
二元化合物的三元系统相图



点相对应的两个副三角形  $ASC$  和  $BSC$ 。与  $R$  点对应的三角形  $ASB$  上一直线，这说明  $R$  无变量点和一般的三元无变量点的性质不同。在  $R$  点进行的四相无变量过程，实际上进行的是化合物  $S$  的形成（或分解）的过程，液相只起介质作用，液相量不发生变化，所以  $R$  点称为过渡点。另外，从  $R$  点相交的三条界线上温度变化方向可知， $R$  点又是具有双降点形式的过渡点。

在  $R$  点的平衡关系式可表示为



#### 6.5.3.7 具有高温稳定低温分解的二元化合物的三元系统相图

如图 6-40 所示， $ABC$  三元系统中， $A$  和  $B$  生成二元化合物  $S(A_mB_n)$ ，且化合物的组成点在其初晶区内，具有高温稳定低温不稳定的特性。当系统冷却到  $T_P$  温度时，化合物  $P$  分解为  $A$  和  $B$  两种晶体；相反，当系统加热到  $T_P$  温度时，由  $A$  和  $B$  反应生成化合物  $S$ 。

无变量点  $E$  为相对应于三角形  $ABC$  的低共熔点。而与无变量点  $P$  对应的  $ADB$  却构成一直线，所以，可以判定  $P$  点也是一过渡点，在  $P$  点进行的四相无变量过程是化合物的分解（或形成）的过程，液相只起介质作用，需要指出的是与前述的过渡点不同，在该系统中的过渡点是具有双升点形式的过渡点。

#### 6.5.3.8 固相具有多晶转变的三元系统相图

当二元系统中某组分有多晶转变时，可以有两种形式：①转变温度高于低共熔温度，如图 6-41 (a) 中的  $AC$  系统；②转变温度低于低共熔温度，如图 6-41 (b) 中的  $AC$  系统。

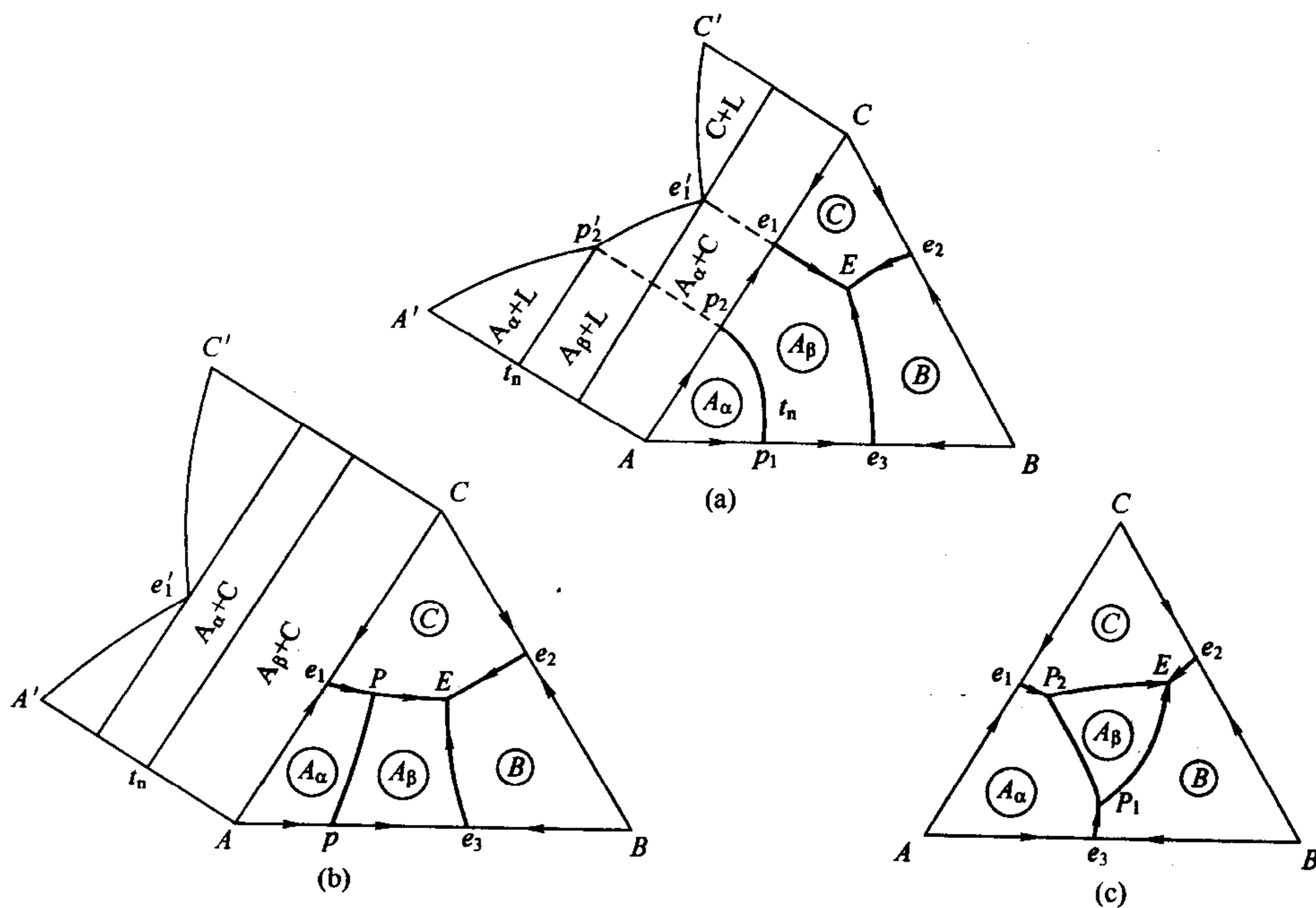


图 6-41 具有多晶转变的三元系统相图

在最简单三元系统中，当组分  $A$  有多晶转变，并且转变温度 ( $t_n$ ) 高于三元低共熔点时，可以有三种情况：

第一种是如图 6-41 (a) 所示的情况，从图可以看出  $t_n > e_1$ ， $t_n > e_3$ 。图中  $p_1 p_2$  是等温

线，线上任一点都代表  $\alpha$  型和  $\beta$  型之间的转变温度，又称转变曲线。组分 A 的液相面被  $p_1 p_2$  分为两个相区： $A_\alpha$ 、 $A_\beta$ 。

第二种是  $t_n < e_1$ ， $t_n > e_3$  的情况，如图 6-41 (b) 所示。因  $t_n < e_1$ ，所以  $pP$  线与  $e_1 E$  界线相交，交点为  $P$ ，是三元系统内的多晶转变点。在  $P$  点进行的也是无变量的四相平衡过程。若熔体冷却析晶经过  $P$  点时，必须等到  $A_\alpha$  全部转变成  $A_\beta$  后，系统的温度才会继续下降，液相的组成点才能离开  $P$  点，沿  $PE$  向  $E$  点方向变化。由于在  $P$  点进行晶型转变的过程中，液相量没有发生变化，因此，三元多晶转变点一定不是结晶结束点，在相图中划不出与  $P$  点对应的副三角形，也说明它一定不是结晶结束点。

第三种是  $t_n < e_1$ ， $t_n < e_3$  的情况，如图 6-41 (c) 所示。在固相有多晶转变的三元系统相图中如何区分多晶转变曲线与一般曲线？这要由相区中的标注来决定。若是同一组分不同晶型相区所共有的，则为转变曲线，如图中的  $P_1 P_2$  曲线就是晶体 A 的多晶转变曲线，转变曲线与界线的交点为三元系统中的多晶转变。

#### 6.5.4 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元系统相图实例分析

(1) 相图的一般介绍 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统包括一系列重要的硅酸盐工业、高炉矿渣以及某些矿物和岩石。所以这一类系统对于硅酸盐工业具有重要的实际意义。

图 6-42 是 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统相图，这个系统共有 15 个化合物，其中有 3 个纯组分，是 CaO(2570℃)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2045℃)和 SiO<sub>2</sub>(1723℃)。有 10 个二元化合物，其中 4 个为一致熔融化合物，它们是 CS(1544℃)、C<sub>2</sub>S(2130℃)、C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>(1392℃)和 A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(1850℃)；6 个不一致熔融化合物，它们为 C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(1464℃)、C<sub>3</sub>A(1539℃)、CA(1600℃)、CA<sub>2</sub>(1762℃)、CA<sub>6</sub>(1830℃)和 C<sub>3</sub>S(2150℃)(括号中为分解温度)。

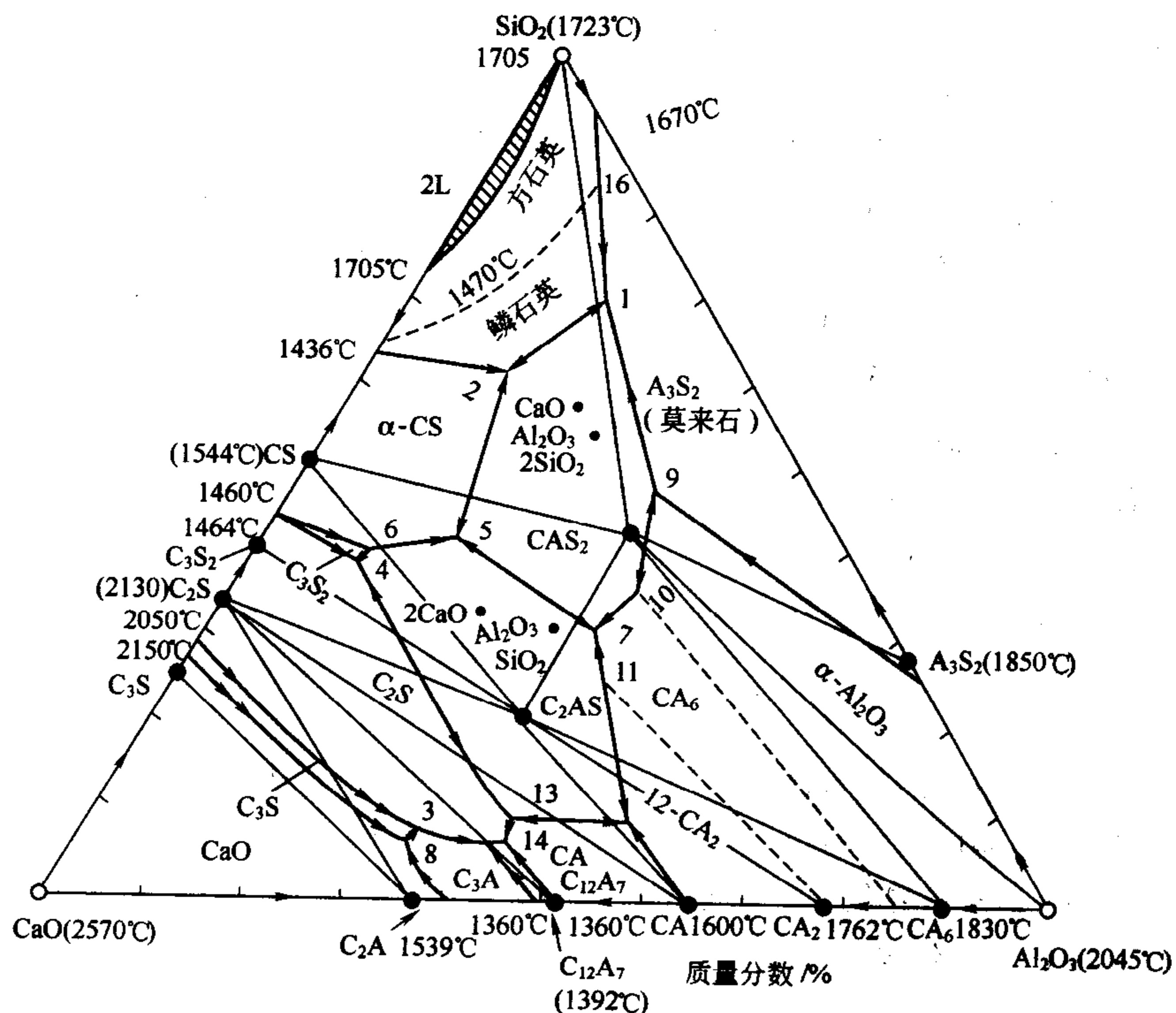


图 6-42 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统相图

有两个三元化合物，它们是钙长石  $\text{CAS}_2$  ( $1553^\circ\text{C}$ ) 和铝方柱石  $\text{C}_2\text{AS}$  ( $1584^\circ\text{C}$ )，它们都是一致熔融化合物。这 15 个化合物都有它对应的初晶区。靠近  $\text{SiO}_2$  处还有一个二液分层区， $\text{SiO}_2$  标有多晶转变，其初晶区又分为方石英和鳞石英区，它们由  $1470^\circ\text{C}$  等温线所分开。

将相图中所有可以共同析出的化合物的有关组成点连接起来，可以得到 15 个分三角形，和 15 个对应的无变量点，现将它们列于表 6-3。

表 6-3  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统中的无变量点及性质

图上点号	相 间 平 衡	平衡性质	平衡温度 / $^\circ\text{C}$	组成/%		
				CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1	液 $\rightleftharpoons$ 鳞石英+ $\text{CAS}_2$ + $\text{A}_3\text{S}_2$	低共熔点	1345	9.8	19.8	70.4
2	液 $\rightleftharpoons$ 鳞石英+ $\text{CAS}_2$ + $\alpha$ -CS	低共熔点	1170	23.3	14.7	62.0
3	$\text{C}_3\text{S}$ +液 $\rightleftharpoons$ $\text{C}_3\text{A}$ + $\alpha$ - $\text{C}_2\text{S}$	双升点	1455	58.3	33.0	8.7
4	$\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$ +液 $\rightleftharpoons$ $\text{C}_3\text{S}_2$ + $\text{C}_2\text{AS}$	双升点	1315	48.2	11.9	39.9
5	液 $\rightleftharpoons$ $\text{CAS}_2$ + $\text{C}_2\text{AS}$ + $\alpha$ -CS	低共熔点	1265	38.0	20.0	42.0
6	液 $\rightleftharpoons$ $\text{C}_2\text{AS}$ + $\text{C}_3\text{S}_2$ + $\alpha$ -CS	低共熔点	1310	47.2	11.8	41.0
7	液 $\rightleftharpoons$ $\text{CAS}_2$ + $\text{C}_2\text{AS}$ + $\text{CA}_6$	低共熔点	1380	29.2	39.0	31.8
8	$\text{CaO}$ +液 $\rightleftharpoons$ $\text{C}_3\text{S}$ + $\text{C}_3\text{A}$	双升点	1470	59.7	32.8	7.5
9	$\text{Al}_2\text{O}_3$ +液 $\rightleftharpoons$ $\text{CAS}_2$ + $\text{A}_3\text{S}_2$	双升点	1512	15.6	36.5	47.9
10	$\text{Al}_2\text{O}_3$ +液 $\rightleftharpoons$ $\text{CA}_6$ + $\text{CAS}_2$	双升点	1495	23.0	41.0	36.0
11	$\text{CA}_2$ +液 $\rightleftharpoons$ $\text{C}_2\text{AS}$ + $\text{CA}_6$	双升点	1475	31.2	44.5	24.3
12	液 $\rightleftharpoons$ $\text{C}_2\text{AS}$ + $\text{CA}$ + $\text{CA}_2$	低共熔点	1500	37.5	53.2	9.3
13	$\text{C}_2\text{AS}$ +液 $\rightleftharpoons$ $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$ + $\text{CA}$	双升点	1380	48.3	42.0	9.7
14	液 $\rightleftharpoons$ $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$ + $\text{CA}$ + $\text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	49.5	43.7	6.8
15	液 $\rightleftharpoons$ $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$ + $\text{C}_3\text{A}$ + $\text{C}_{12}\text{A}_7$	低共熔点	1335	52.0	41.2	6.8

研究表明，在  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统中有  $\text{C}_3\text{S}$  固溶体生成，组成范围大致在靠近  $\text{C}_3\text{S}$  组成点附近的  $\text{CaO}$  初晶区内，固溶体组成可写成下列形式： $\text{Ca}_3\text{Al}_{x/4}(\text{Si}_{1-3x/4}\text{Al}_{3x/4})\text{O}_5$ ，其中  $0\leq x\leq 0.029$ ，但要真正确定  $\text{C}_3\text{S}$  固溶体的单相区存在位置，还有待进一步研究。

(2) 图中的高钙区—— $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_{12}\text{A}_7$  系统  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统中的高钙区，对硅酸盐水泥的生产有重要的意义。在这个区域内，按可以共同析出化合物的组成点连成三个分三角形，即  $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_{12}\text{A}_7$ ，如图 6-43 所示，它们对应的无变量点为  $h(1470^\circ\text{C})$ 、 $k(1455^\circ\text{C})$  和  $f(1335^\circ\text{C})$ ，前两个点为双升点，后一个为低共熔点。

一般认为硅酸盐水泥熟料的配料，应控制在  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{A}$  三角形中的小圆圈范围内，因为硅酸盐水泥熟料在  $1450^\circ\text{C}$  左右烧成，应有 30% 左右的液相，以利于  $\text{C}_3\text{S}$  的生成，同时各主要熟料矿物含量一般为  $\text{C}_3\text{S}$  40%~60%、 $\text{C}_2\text{S}$  15%~30%、 $\text{C}_3\text{A}$  6%~12% 和  $\text{C}_4\text{AF}$  10%~16%。熟料的化学成分一般为： $\text{CaO}$  60%~67%、 $\text{SiO}_2$  20%~24%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  5%~7% 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4%~6%。在  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统中可将  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的量包括在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  部分内(可达 10%)。

下面讨论图 6-43 中硅酸盐水泥熟料组成范围内一些点的析晶情况：

$P$  点位于  $\text{CaO}$  初晶区内，所以冷却时首先析出  $\text{CaO}$  晶体，液相组成沿  $\text{CaO}-P$  连线方向前进，当到达  $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$  相界线时，产生转熔过程 ( $\text{L}+\text{CaO}\longrightarrow\text{C}_3\text{S}$ )，回吸  $\text{CaO}$  而析出  $\text{C}_3\text{S}$ ，当到达  $\text{C}_3\text{S}-P$  延长线与  $\text{CaO}-\text{C}_3\text{S}$  相界线交点  $S$  时， $\text{CaO}$  回吸完全，此时液相与  $\text{C}_3\text{S}$  晶体两相共存，自由度  $f=2$ ，液相组成点开始越区进入  $\text{C}_3\text{S}$  初晶区内，沿  $D-P-S$  延长线方向移动，至与  $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}$  相界线 ( $hk$ ) 相交于  $T$  点，此时发生共析晶 ( $\text{L}\rightleftharpoons\text{C}_3\text{S}+\text{C}_3\text{A}$ )，

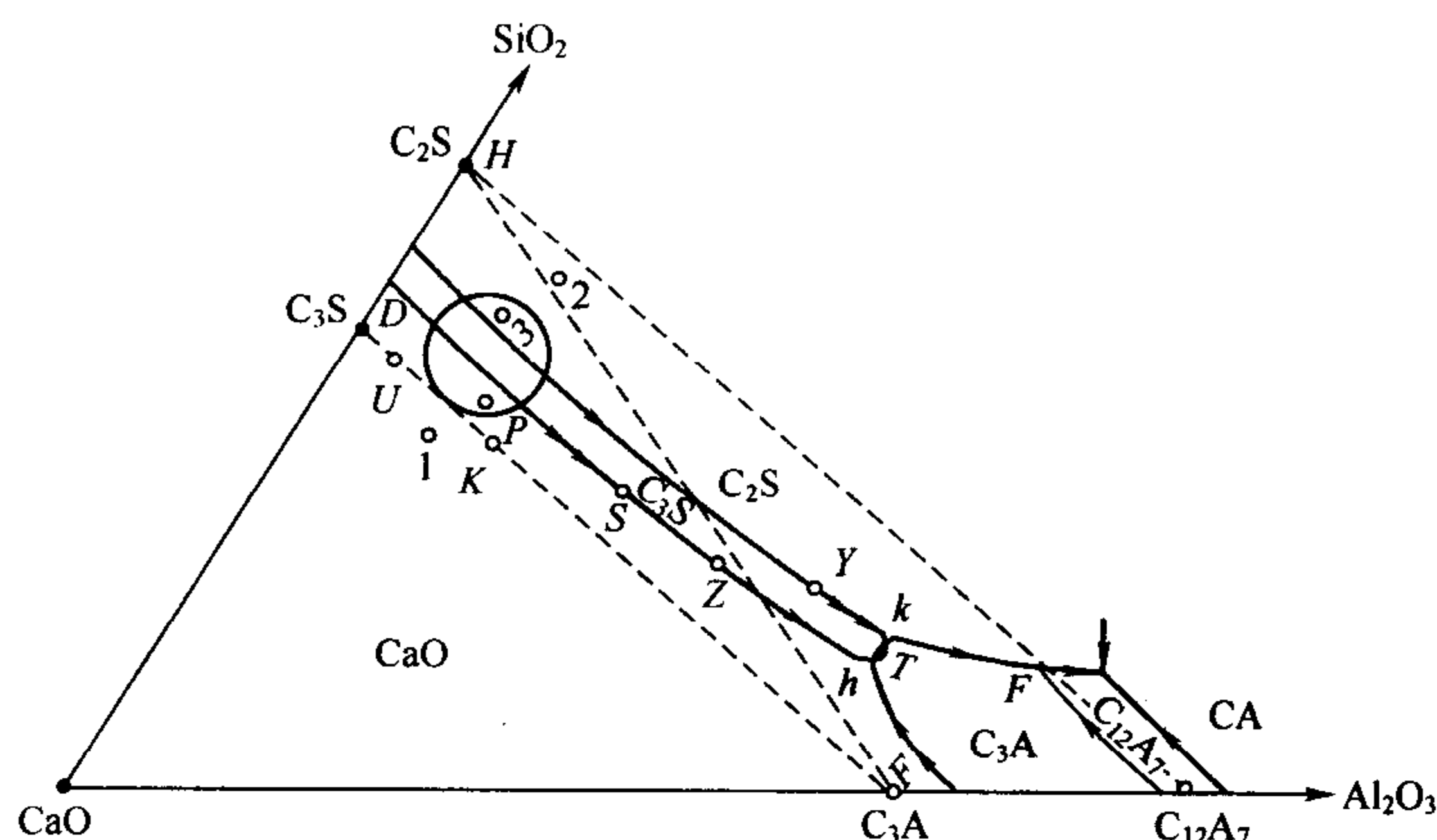


图 6-43 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统相图中的高钙区域

液相组成点继续沿  $Tk$  线移动，当到达双升点  $k$  时发生  $C_3S$  转熔 ( $L + C_3S \rightleftharpoons C_3A + C_2S$ )，直至液相消失，剩下  $C_3S$ 、 $C_3A$  和  $C_2S$  三个晶相，析晶于  $k$  点结束。当液相消失后，固相组成点与原始组成点  $P$  重合，但是， $P$  点原始组成为氧化物，而固相组成点（产物）为熟料矿物： $C_3S$  63.9%、 $C_2S$  14.6% 和  $C_3A$  21.5%。

点 3 是大多数硅酸盐水泥熟料的组成点，此点在  $C_2S$  初晶区，首先析出  $C_2S$ ，液相组成点沿  $C_2S-3$  连线方向移动，到达  $C_2S-C_3S$  相界线时，产生共析晶 ( $L \rightleftharpoons C_2S + C_3S$ )，液相组成点沿相界线向  $k$  点移动，到达  $Y$  点后，相界线从一致熔融变为不一致熔融，产生转熔现象 ( $L + C_2S \rightleftharpoons C_3S$ )，液相组成点到达  $k$  点时，进行无变量过程， $L + C_3S \rightleftharpoons C_3A + C_2S$ ，直至液相消失，析晶过程结束，产物为  $C_3S$ 、 $C_3A$  和  $C_2S$  三晶相，其固相组成点与原始组成点 3 重合。

点 2 位于  $C_2S-C_3A-C_{12}A_7$  三角形内，所以析晶产物为  $C_2S$ 、 $C_3A$  和  $C_{12}A_7$ ，析晶终点为该三角形对应的无变量点  $F$ 。

点 1 位于  $C_3S-CaO-C_3A$  三角形内，所以析晶产物为  $C_3S$ 、 $C_3A$  和  $CaO$ ，析晶终点为该三角形对应的无变量点  $h$ 。

从上面的讨论可以看出，相图在水泥生料配料成分的选择和产品性能的估计方面均有一定的指导意义。若配料的组成点在  $C_3S-CaO-C_3A$  三角形内（如点 1），因为它的析晶产物为  $C_3S$ 、 $CaO$  和  $C_3A$ ，所以尽管在煅烧和冷却过程中努力控制，最后烧得的熟料都难免含有过高的游离的  $CaO$ ，使水泥的安定性变差；若配料的组成点在  $C_2S-C_3A-C_{12}A_7$  三角形内（如点 2），则析晶产物没有  $C_3S$ ，熟料强度极低，且会有较多水硬性很小的  $C_{12}A_7$  晶相存在，是硅酸盐水泥中不希望的成分。从产品性能来看，上述两种配料都是不好的。

以上从相平衡的角度分析了相图，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，这是一种理想的情况。然而在实际生产中，水泥熟料是在物料部分熔融（高温液相量约占 30%），而不是全部熔融的情况下烧成的。另外，在实际生产中，由于冷却时间不充分，液相来不及与原先析出的晶体反应完成转熔过程，而单独析晶。例如，原始组成点  $P$  析晶时在  $K$  点发生转熔过程  $L + C_3S \rightleftharpoons C_2S + C_3A$ ，若  $C_3S$  被析出的  $C_2S$  和  $C_3A$  所包裹时，就无法（溶解到液相中）被回吸，即液相与  $C_3S$  不发生反应，此时系统中好像只有三个相一样，由于液相组成点已在  $C_2S-C_3A-C_{12}A_7$

三角形内（即使配料的原始组成点  $P$  是在  $C_3S-C_2S-C_3A$  三角形内），液相也能继续沿  $C_2S-C_3A$  相界线向  $1335^\circ\text{C}$ （ $F$  点）移动，有可能出现  $C_{12}A_7$  的结晶。当然，这种液相单独析晶也不一定会进行到底，而使熟料仍残留部分玻璃相——高温液相凝固所得。

如果熟料冷却情况不同，则它们所含矿物的组成和数量也不同。

如图 6-43 中原始组成点  $P$  完全平衡结晶，在  $1445^\circ\text{C}$ （ $k$  点）液相消失，析晶结束后剩下  $C_3S$ 、 $C_2S$  和  $C_3A$  三个晶相，其固相组成点与原始组成点  $P$  重合，各晶相量可按杠杆规则求得。在  $C_3S-C_3A-C_2S$  三角形中任一顶点如  $H$  点与  $P$  点相连，延长与  $C_3S$ 、 $C_3A$  的组成点连线交于  $K$  点， $K$  点可视为假想的中间物质的组成点，则

$$C_2S \text{ 含量} = \frac{PK}{KH} = \frac{3.36}{23} = 14.6\%, \quad K \text{ 组成} = \frac{PH}{KH} = \frac{19.64}{23} = 85.4\%$$

在固相  $K$  中，

$$C_3S \text{ 含量} = \frac{KE}{DE} \times 85.4\% = \frac{43.4}{58} \times 85.4 = 63.9\%$$

$$C_3A \text{ 含量} = \frac{DK}{DE} \times 85.4\% = \frac{14.6}{58} \times 85.4\% = 21.5\%$$

· 对于原始组成点为  $P$  的熔体，若要求液相组成点刚到  $K$  点（ $C_2S$  尚未析出）时系统中各相的量，可将  $kP$  线延长交  $C_3S$ 、 $C_3A$  的组成点连线于  $U$  点，则

$$\text{液相量} = \frac{UP}{KU} = \frac{6.96}{43} = 16.2\%$$

$$\text{固相量} = \frac{KP}{KU} = \frac{36.06}{43} = 83.8\%$$

在固相中

$$C_3S \text{ 含量} = \frac{EU}{DE} \times 83.8\% = \frac{48.6}{58} \times 83.8\% = 74.0\%$$

$$C_3A \text{ 含量} = \frac{DU}{DE} \times 83.8\% = \frac{9.4}{58} \times 83.8\% = 9.8\%$$

即此时熟料矿物组成为

$$C_3S \text{ 含量} = 74.0\%、C_3A \text{ 含量} = 9.8\%、\text{液相含量} = 16.2\%$$

若在  $1455^\circ\text{C}$  急速降温，则在  $k$  点的 16.2% 的液相，可以认为全部变为玻璃体，这时结晶的固相中只有  $C_3S$  和  $C_3A$  两种晶相，熟料中  $C_3S$  含量（74%）比完全平衡洁净时（ $C_3S$  63.9%）要高，这是因为在  $k$  点发生转熔现象  $C_3S + L \rightleftharpoons C_3A + C_2S$ ，故在平衡结晶、慢冷时  $C_3S$  被回吸的缘故。

## 习 题

1. 名词解释：

凝聚系统 介稳平衡 无变量点 低共熔点 双升点 双降点 液相独立析晶

2. 简述  $\text{SiO}_2$  的多晶转变现象，说明为什么在硅酸盐产品中  $\text{SiO}_2$  经常是以介稳状态存在。

3. 具有不一致熔融二元化合物的二元相图（图 6-11 所示），在低共熔点  $E$  发生如下析晶过程： $L \rightleftharpoons A + A_mB_n$ 。已知  $E$  点  $B$  含量为 20%，化合物  $A_mB_n$  的  $B$  含量为 64%。现有  $C_1$  和  $C_2$  两种配合料，已知  $C_1$  中的  $B$  含量为  $C_2$  中  $B$  含量的 1.5 倍，且在高温熔融冷却析



晶时，从该两配合料中析出的初相（即到达低共熔温度前析出的第一种晶体）含量相等。试计算 C1 和 C2 配合料的组成。

4. 今通过实验测得如图 6-44 所示的各相图，试判断这些实验结果的正确性，若有错误，予以修正，并说明理由。

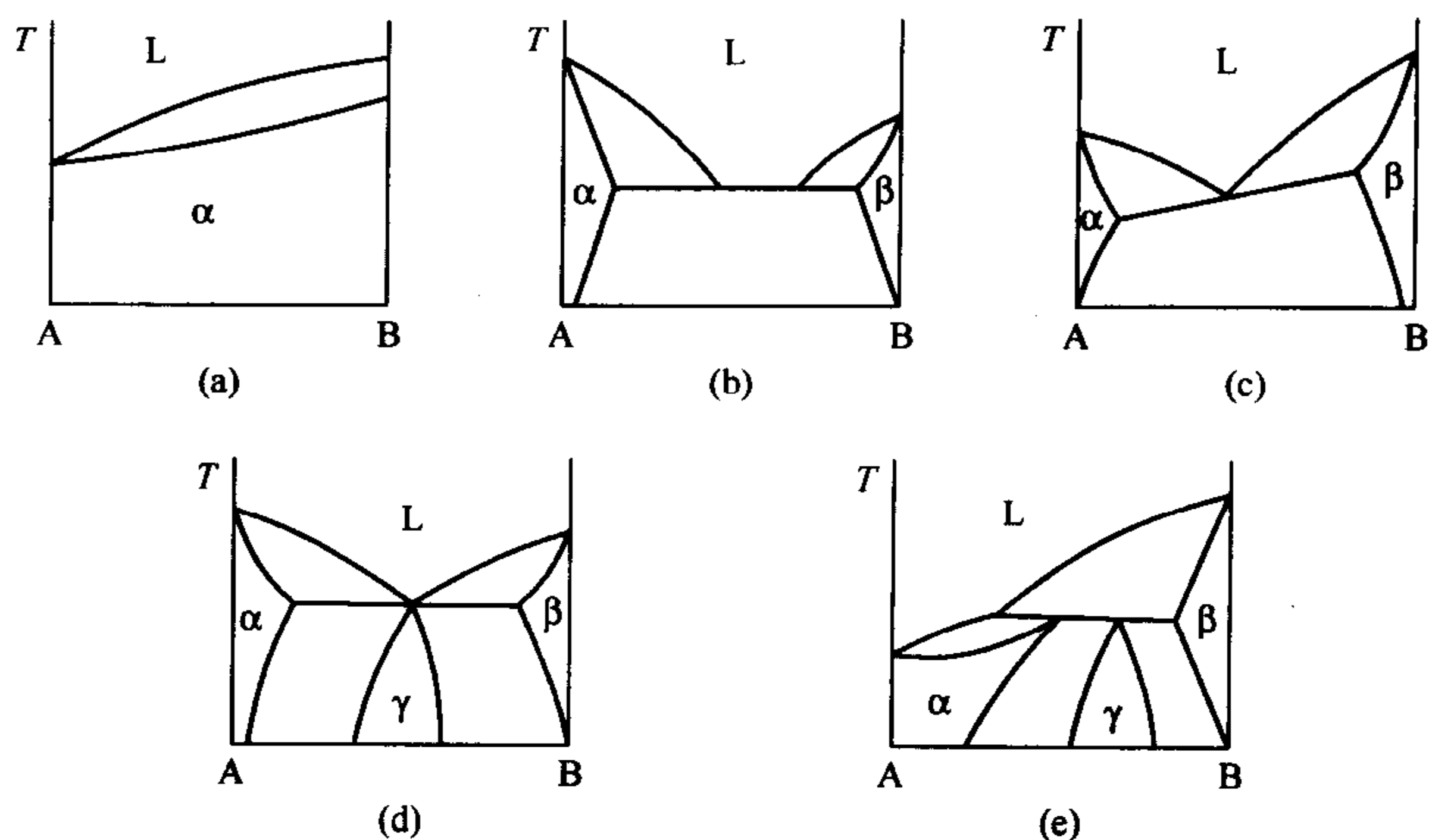


图 6-44 第 4 题图

5. 试指出  $\text{CaO-SiO}_2$  系统相图中的一致熔融合合物和不一致熔融合合物各有哪些？写出含  $\text{CaO}80\%$  的玻璃熔体的冷却过程相变化。

6. 已知 A 和 B 两组分构成具有低共熔点的有限固溶体二元系统（图 6-17）。试根据下列实验数据绘制概略相图：A 的熔点为  $1000^\circ\text{C}$ ，B 的熔点为  $700^\circ\text{C}$ 。含 B25% 的试样在  $500^\circ\text{C}$  完全凝固，其中含 73.3% 初相  $S_{A(B)}$  和 26.7%  $S_{A(B)} + S_{B(A)}$  共生体。含 B50% 的试样在同一温度下凝固完毕，其中含 40% 初相  $S_{A(B)}$  和 60%  $S_{A(B)} + S_{B(A)}$  共生体，而  $S_{A(B)}$  相总量占晶相总量的 50%，实验数据均在达到平衡状态时测定。

7. 试完成图 6-45 中的配料点 1、2、3 的结晶路程（表明液、固相组成点的变化及其结晶过程各阶段系统中发生的相变化）。

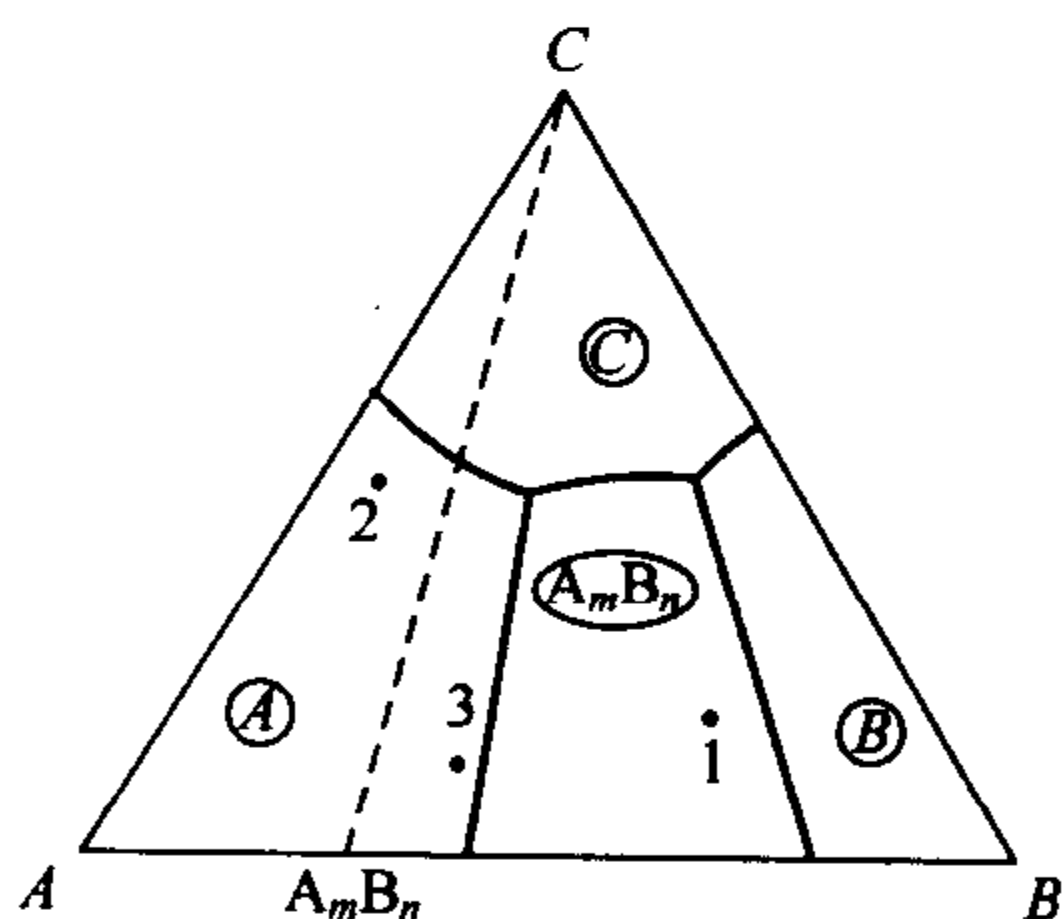


图 6-45 第 7 题相图

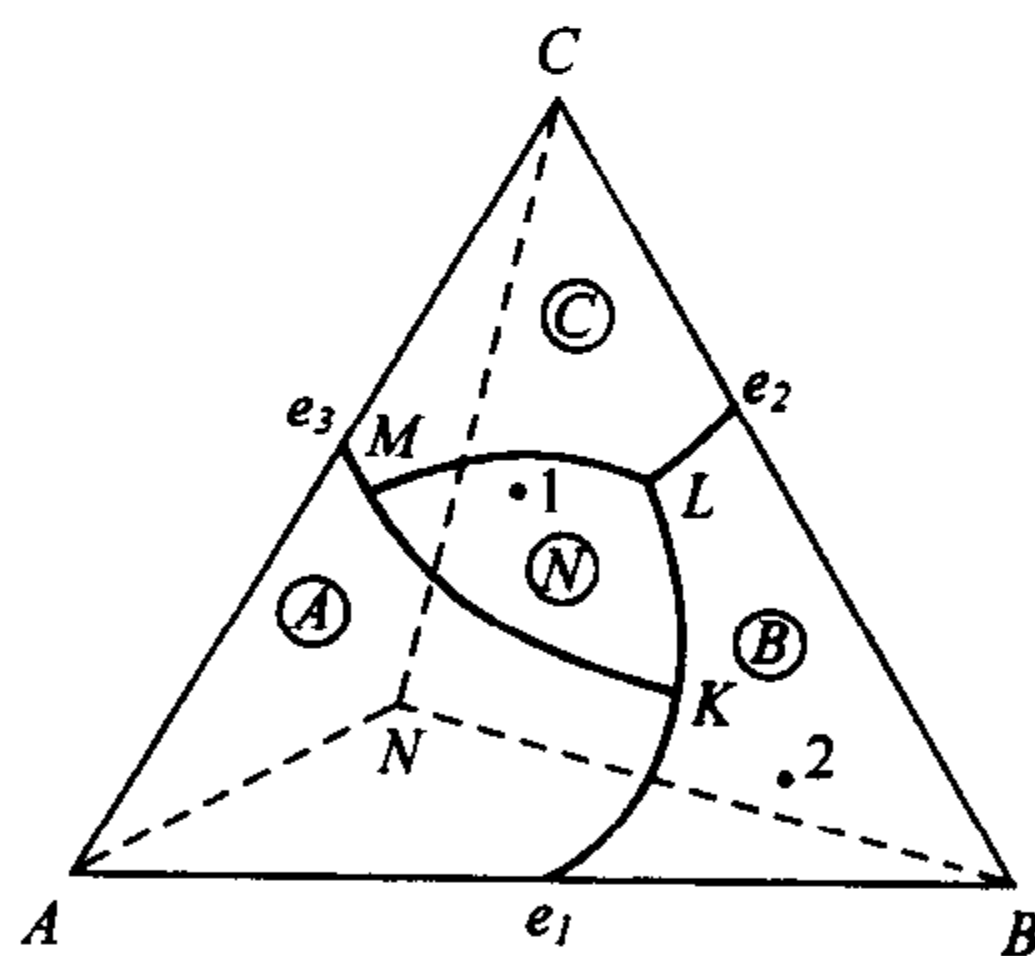


图 6-46 第 8 题图

8. 图 6-46 所示为一个三元化合物的三元相图。

- (1) 判断三元化合物 N 的性质；
- (2) 标出边界曲线的降温方向（转熔界线用双箭头）；
- (3) 指出无变量点 K、L、M 的性质；

(4) 分析点 1、2 的结晶路程 (表明液固相组成的变化及各阶段的相变化)。

9. 如图 6-43, 配合料 P 的液相在无变量点 K 发生独立析晶, 最终在低共熔点 F 结束结晶。试问此时所获得的  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  和  $C_{12}A_7$  四种晶相的含量各为多少?, 如果在 F 点仍未达到平衡, 残留液相能否离开 F 点向其他无变量点继续转移? 为什么?

10. 如图 6-43, 今取配合料成分恰好如无变量点 h 的组成, 在充分平衡条件下, 问:

(1) 加热该配合料, 什么温度开始出现液相?

(2) 要使物料全部熔融, 至少要加热到多高温度?

(3) 写出配合料加热到开始出现液相时和全部熔融时的反应过程。

11. 如图 6-43, 若原始液相组成位于配合料圈内, 并恰好在  $CaO$  和  $C_3S$  初相区的边界曲线上:

(1) 说明此液相的结晶路程。

(2) 在缓慢冷却到无变量点 K 的温度  $1455^{\circ}C$  时急剧冷却到室温, 则最终获得哪些相? 各相含量如何?

12. 高铝水泥的配料通常选择在 CA 相区范围内, 生产时常常烧至熔融后冷却制得高铝石水泥, 其主要矿物为 CA, 由于  $C_2AS$  没有水硬性, 因此不希望水泥中含  $C_2AS$ , 这样在 CA 相区内应选取什么范围的配方为好? (生产中不可能完全平衡冷却, 会出现独立结晶过程。)

## 第7章 扩散过程

扩散是一个传质过程，材料生产中的许多工艺过程，如固相反应、烧结和相变等都涉及质点的扩散，所以扩散过程可以说是上述其他过程共同的一个基础问题。由于扩散现象与固体中原子的微观运动有关，因此，研究扩散问题有助于增进对晶体材料中原子微观运动的深入了解。

对于扩散过程，本章将重点阐述以下两方面的问题：一是扩散系数，以及它和扩散的微观机构、晶体结构、组成、温度等诸多因素之间的关系；二是扩散的宏观规律，即宏观的扩散流一经产生，将遵循怎样的规律进行。

### 7.1 固体中的扩散机构

和气体、液体一样，固体中的质点也因热运动而不断地发生混合。不同的是，由于固体中质点间有很大的相互束缚力，质点迁移时必须克服一定势垒，所以混合的过程十分缓慢。但是由于存在热起伏，所以质点的能量状态服从玻耳兹曼分布，在  $0K$  以上，总有一些质点能够获得从一个晶格平衡位置跳跃过势垒  $\Delta H$  迁移到另一个平衡位置的能力，使扩散得以进行。 $\Delta H$  称为扩散活化能，具有能跃过势垒的质点数目随温度升高而迅速增加，扩散活化能  $\Delta H$  的大小与晶体结构、质点迁移方式等因素有关。如图 7-1 所示，质点在晶体中扩散可能有以下几种迁移的方式即扩散机构：

(a) 直接易位 这种机构因为两个原子相互挤过对方进行换位时需要很高的应变能，特别是在离子型晶体中是很难实现的。

(b) 环形易位 能量上虽然可行，但因需多个原子同时协调进行，所以实际上很难发生。

(c) 间隙扩散 如果晶体结构的间隙或扩散质点的大小适合于使质点从正常位置移动到间隙位置，如形成弗伦克尔缺陷那样，则这种扩散方式是质点迁移的一种有效机制。

(d) 准间隙扩散 也称为推填式扩散机构，这个机制是填隙原子从它的间隙位置移动到点阵位置，而把点阵上的原子撞离开点阵位置，使其进入一个新的间隙位置。据研究，这种间隙扩散机制派生的迁移方式在某些少数的晶体如  $UO_2$  中是有可能发生的。

(e) 空位扩散 由这种过程引起的扩散速度取决于原子从正常点阵位置移动到空位的难易程度，同时也取决于空位的浓度。由于在能量上是比较有利的，所以空位扩散机构被认为是引起原子迁移的最普遍的过程。原子通过空位迁移相当于空位向相反的方向移动。

上述扩散机构表明，即使在不存在外场时，晶体中的质点也会因热起伏而引起无规则的非定向的迁移。而当存在外场作用，比如浓度场作用时，这种质点的迁移就会形成定向的扩散流，也即形成定向扩散流需要有定向推动力。这推动力一般情况下即是扩散物质的浓度梯

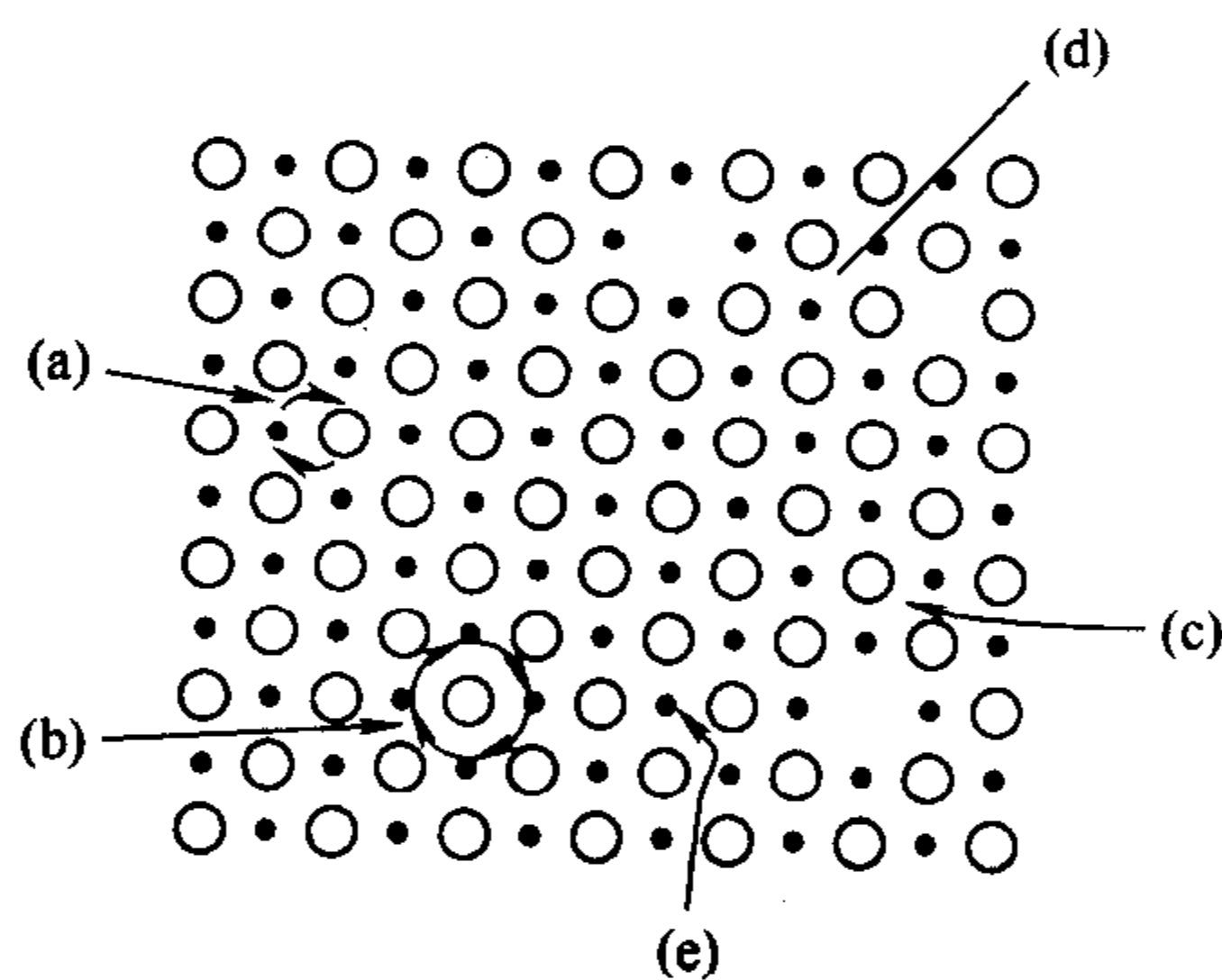


图 7-1 质点在晶体中的扩散机构

度。但应指出的是，在更普遍的情况下，宏观扩散的推动力应该是系统中存在的化学位梯度。这将在后面进行讨论。

## 7.2 扩散动力学方程

### 7.2.1 菲克定律

如果考虑在恒温恒压下的单相组成的单向扩散，那么传质是沿着浓度梯度（化学位梯度）减少的方向进行的。菲克第一定律指出：单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积上扩散的物质数量和浓度梯度成正比。可用下式表示

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7-1)$$

式中， $c$  是单位体积内扩散物质的浓度； $x$  是扩散方向； $J$  是流量（单位时间内流过单位面积上的扩散量）；比例系数  $D$  称为扩散系数，通常用  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  作为单位，负号表示扩散流是朝着浓度降低的方向。

通过测定给定单位时间内体积单元中扩散物质流进和流出的流量差，可以确定扩散过程中任一点的浓度随时间的变化。考虑两个相距为  $dx$  的单位平面如图 7-2 所示，通过第一平面的流量为

$$J_1 = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

通过第二平面的流量为

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx \quad (7-2)$$

$J_1$  与  $J_2$  相减得

$$\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (7-3)$$

因为流量随距离发生的变化  $\frac{\partial J}{\partial x}$  应等于在两平面之内扩散物质浓度随时间的变化  $\frac{\partial c}{\partial t}$ ，由此得到菲克第二定律

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (7-4)$$

若  $D$  和浓度无关，可视作常数，上式可写成：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7-5)$$

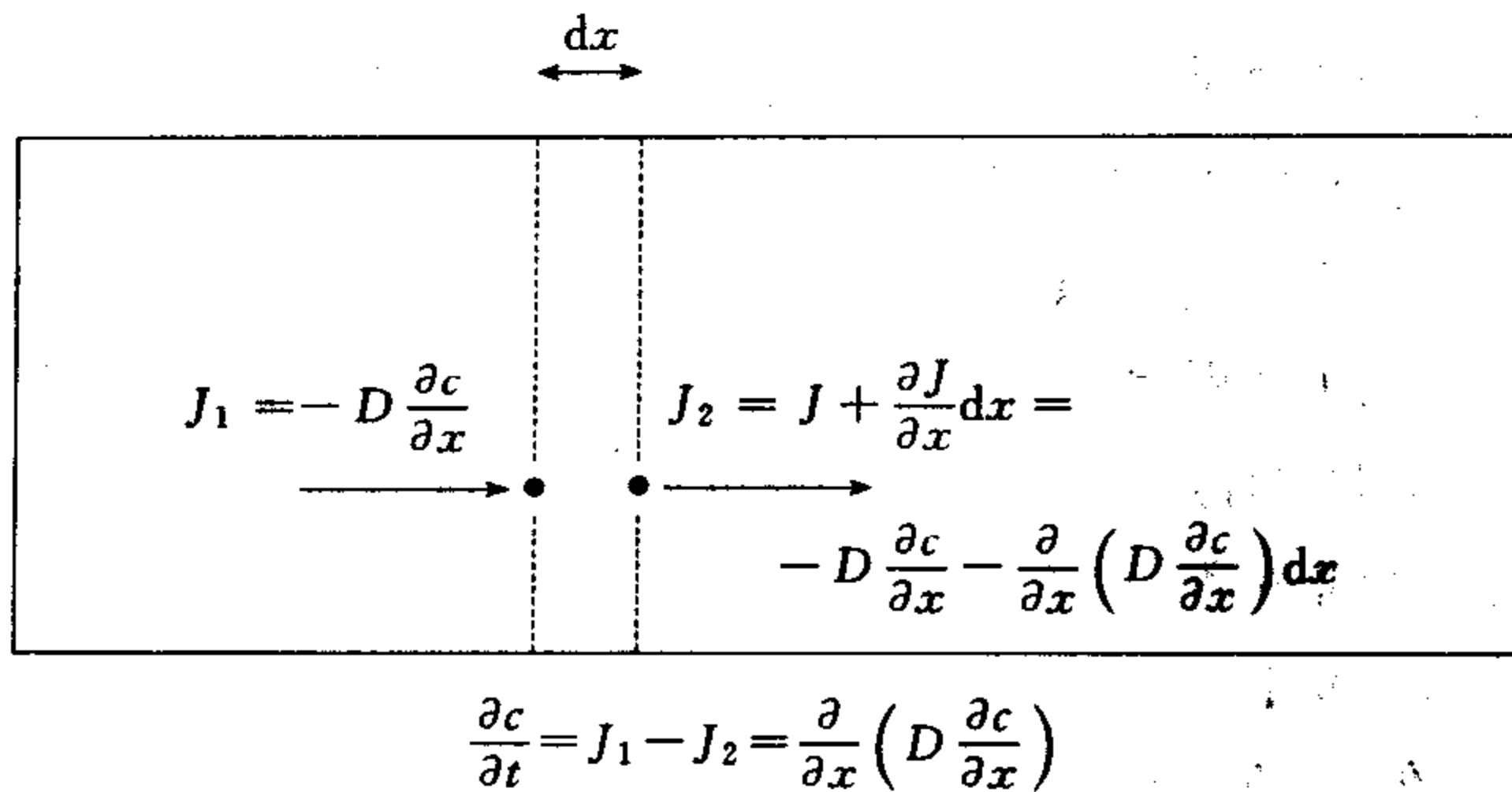


图 7-2 菲克第二定律的推导

菲克第一定律和菲克第二定律所针对和解决的扩散问题是不同的。对于浓度梯度固定不变的所谓稳定态扩散的条件下，就可应用菲克第一定律 [式 (7-1)] 确定流量，如气体通过玻璃或陶瓷隔板而扩散就是这种情况。而对于浓度梯度随时间的变化的所谓非稳定态扩散问题，求解菲克第二定律 [式 (7-5)]，可求得扩散介质中扩散物质的浓度  $c(x, t)$ ，它是位置 and 时间的函数。

首先考虑浓度梯度不随时间而变的稳定态扩散条件的情况，即由式 (7-1) 来确定流量。用一薄板作为隔板，如在板的一边使气体保持压力  $p_1$ ，另一边保持较低的气压  $p_0$ ，则达到一种稳定状态，此时气体以恒定速率通过隔板进行渗透。板两边任一表面上的浓度由气体在板中的溶解度确定。对于许多双原子气体，如氧气，是作为二个独立的离子而溶解的，溶解度通常和压力的平方根成比例，所以浓度正比于压力的平方根 ( $c=b\sqrt{p}$ )，因而单位时间的流量可以用压力表示

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} = -Db \frac{\sqrt{p_1} - \sqrt{p_0}}{\Delta X} \quad (7-6)$$

式中， $\Delta X$  为薄板的厚度； $b$  为常数。

在实际中常需探讨的是一种扩散进入半无限固体或液体时的边界条件，即在扩散方向上这种固体或液体的尺寸与扩散深度相比大得多。可以考虑开始时组成是均匀的，时间为零时，表面就有了某一表面浓度  $c_s$ ，并且在整个过程中该表面浓度保持不变。这种扩散问题被称为恒定源半无限介质扩散问题，相应的例子如本征半导体硅单晶片利用  $B_2O_3$  或  $BCl_3$  在高温下将硼扩散进去的过程。当  $t \geq 0$  时，在  $X=0$  处， $c$  等于  $c_s$ ，则在一段时间以后，扩散物质的浓度分布由以下关系式给出

$$\frac{c(x, t) - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda \quad (7-7)$$

式中， $c_0$  为扩散介质中起始浓度，右端是 1 减去误差函数，即  $1 - \text{erf}(z)$ ，此处  $z = x/2\sqrt{Dt}$ 。若  $c_0$  可视为零，则

$$c(x, t) = c_s \left[ 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (7-8)$$

上述积分（误差函数）常常在扩散和传热问题中出现。 $x/(2\sqrt{Dt})$  值从 0 变到 3 左右时，它从 0 变到 1。在一定的时间和距离，组成的变化  $c(x, t)$  示于图 7-3。

据以测出大多数物质的扩散系数的实验技术是在基质材料上涂敷放射性材料的薄膜。如

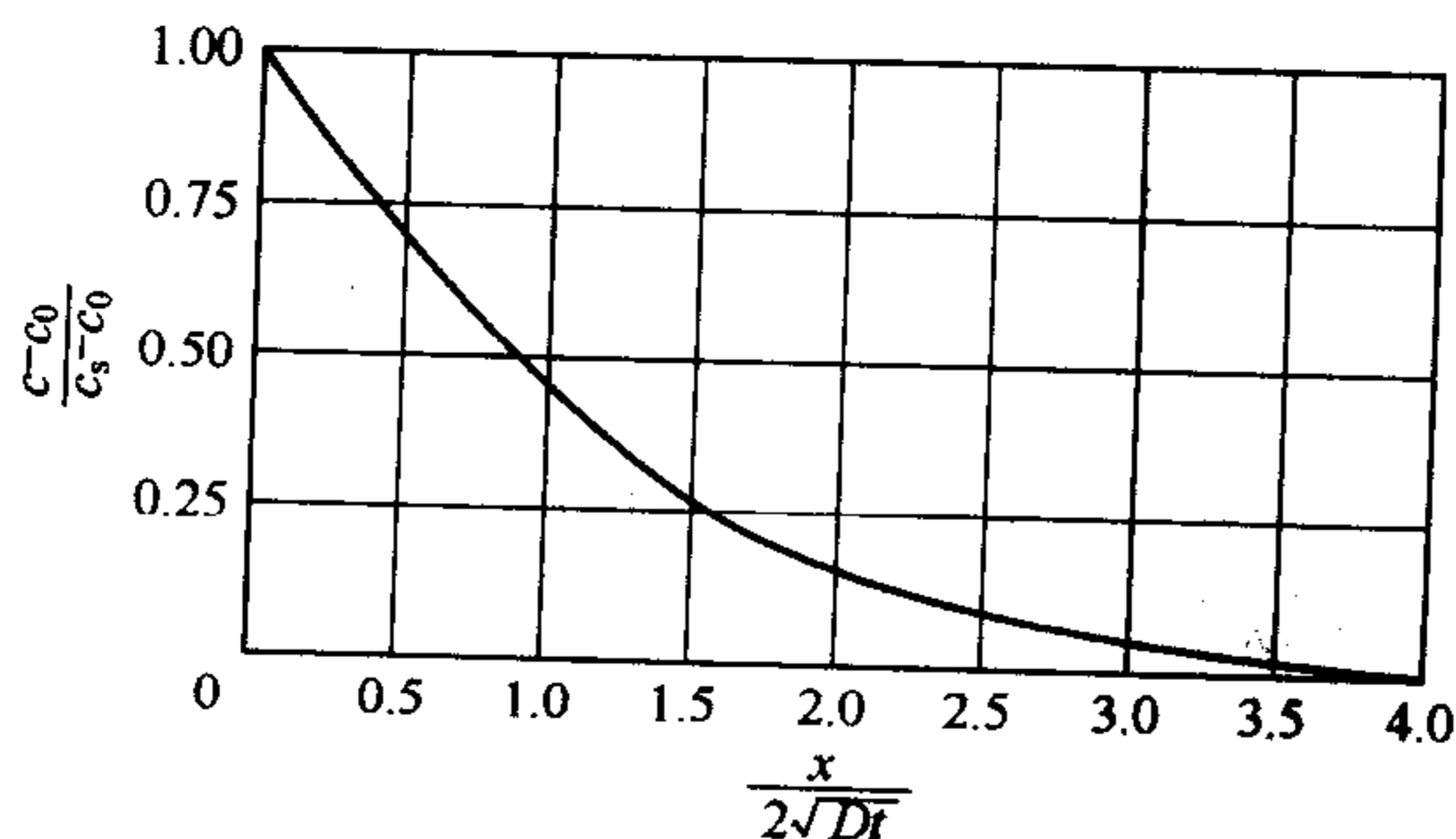


图 7-3 在表面浓度  $c_s$  恒定、起始浓度为  $c_0$  的半无限均匀介质中一维扩散的渗透曲线 ( $c$  是在  $x$  处和  $t$  时的浓度)



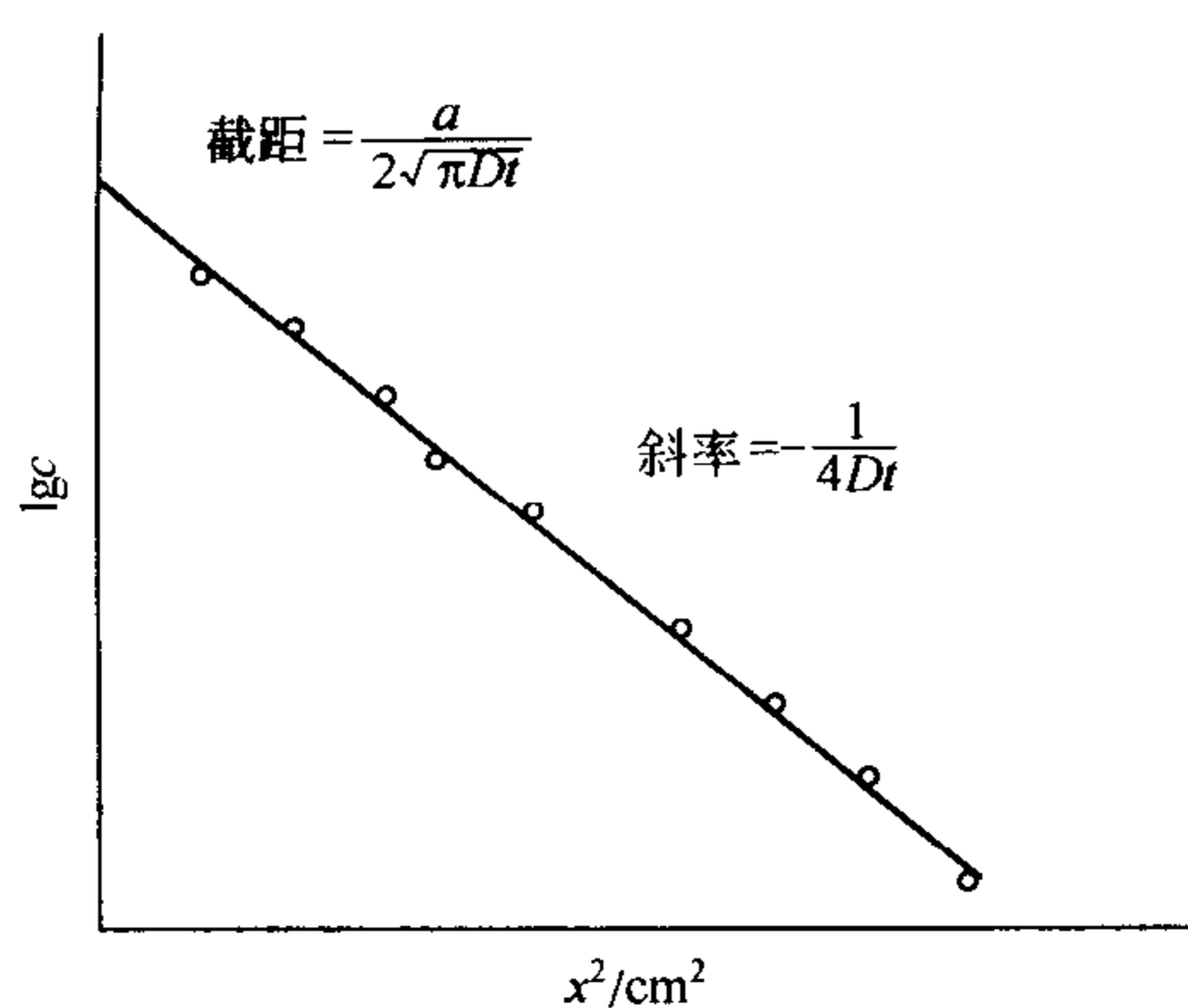


图 7-4 时间  $t$  时, 扩散到半无限介质中的放射性示踪物的渗透曲线

果在时间  $t$  时, 放射性示踪物扩散进入半无限介质中的总量恒为  $a$ , (起始条件为  $|x| > 0$  处,  $t=0$ ,  $c=0$ ), 则菲克定律的薄膜解为

$$c(x, t) = \frac{a}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7-9)$$

测量从表面到不同深度放射性原子的浓度, 由上式的函数关系可直接求得扩散系数 (图 7-4)。这个扩散问题也被称为有限源半无限介质的扩散问题。

### 7.2.2 扩散的一般推动力

在菲克第一定律和第二定律中, 扩散的推动力都是用浓度梯度表示的。由爱因斯坦最早提出的观点是在一个扩散着的原子上作用着一个虚力, 这个

虚力是化学势或偏摩尔自由能的负梯度  $\left(-\frac{d\mu_i}{dx}\right)$ 。在该化学势梯度的作用力下, 该种原子的平均迁移速度为  $V_i$ , 其比例系数称为淌度  $B_i$ 。

$$V_i = -B_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (7-10)$$

该组分的扩散通量  $J_i$  应等于该组分浓度  $c_i$  乘以  $V_i$ , 从而得到用化学势梯度概念描述扩散的一般方程式

$$J_i = c_i V_i = -c_i B_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (7-11)$$

若化学势不受外场作用, 仅是系统温度与组成活度的函数, 则上式可写成

$$J_i = -c_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \times \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (7-12)$$

此式与式 (7-1) 比较可得扩散系数  $D_i$

$$D_i = c_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i} \quad (7-13)$$

因为  $c_i / \partial c_i = 1 / \partial \ln c_i$ ,  $c_i / c = N_i$ ,  $d \ln c_i = d \ln N_i$

所以上式成为

$$D_i = B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln N_i} \quad (7-14)$$

又因为  $\mu_i = \mu^0(T, p) + RT \ln a_i = \mu^0(T, p) + RT(\ln N_i + \ln \gamma_i)$

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \ln N_i} = RT(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i)$$

所以式 (7-14) 成为

$$D_i = RT B_i (1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) \quad (7-15)$$

上式即是扩散系数的一般热力学关系式, 式中括号项称为热力学因子。对于理想混合体系, 活度系数  $\gamma_i = 1$ , 所以,  $D_i = RT B_i$ 。对于非理想混合体系可以存在两种情况: 一是  $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) > 0$ , 所以  $D_i > 0$ , 称为正扩散或正常扩散, 此时扩散流的方向与浓度梯度方向一致, 即由高浓度处流向低浓度处, 扩散的结果是趋于均匀化; 二是  $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln N_i) < 0$ , 此时  $D_i < 0$ , 称为逆扩散或爬坡扩散, 此种情况下扩散的结果是使溶质偏析或分相。

由上述用化学势梯度作为扩散的一般推动力的讨论可以看到，化学势梯度和浓度可以是一致的，也可以是不一致的。一切影响扩散的外场（浓度场、电场、磁场、温度场、应力场等）都可以统一于化学势梯度中，且仅当化学势梯度为零时，系统扩散方可达到平衡。

### 7.3 扩散系数

扩散系数与扩散机构、扩散介质及外部条件如温度等因素有关，因此可以认为扩散系数是物质一个物性指标，了解扩散系数就是对晶体中扩散的本质的了解。

#### 7.3.1 无序扩散过程及无序扩散系数

在讨论扩散机制及其数学以前，先讨论一个比较简单的一维无规行走过程的情况，以获得扩散系数的近似值，这个值与跃迁频率和跃迁距离有关而不必考虑其扩散机制的细节。设晶体沿  $x$  轴具有一个组成梯度（图 7-5），原子沿晶体  $x$  轴方向向左或向右移动时每一跳跃的距离为  $r$ 。将某两个相邻的点阵面分别记为 1 和 2，这两个面相距为  $r$ 。在平面 1 的单位面积上扩散溶质原子数为  $n_1$ ，平面 2

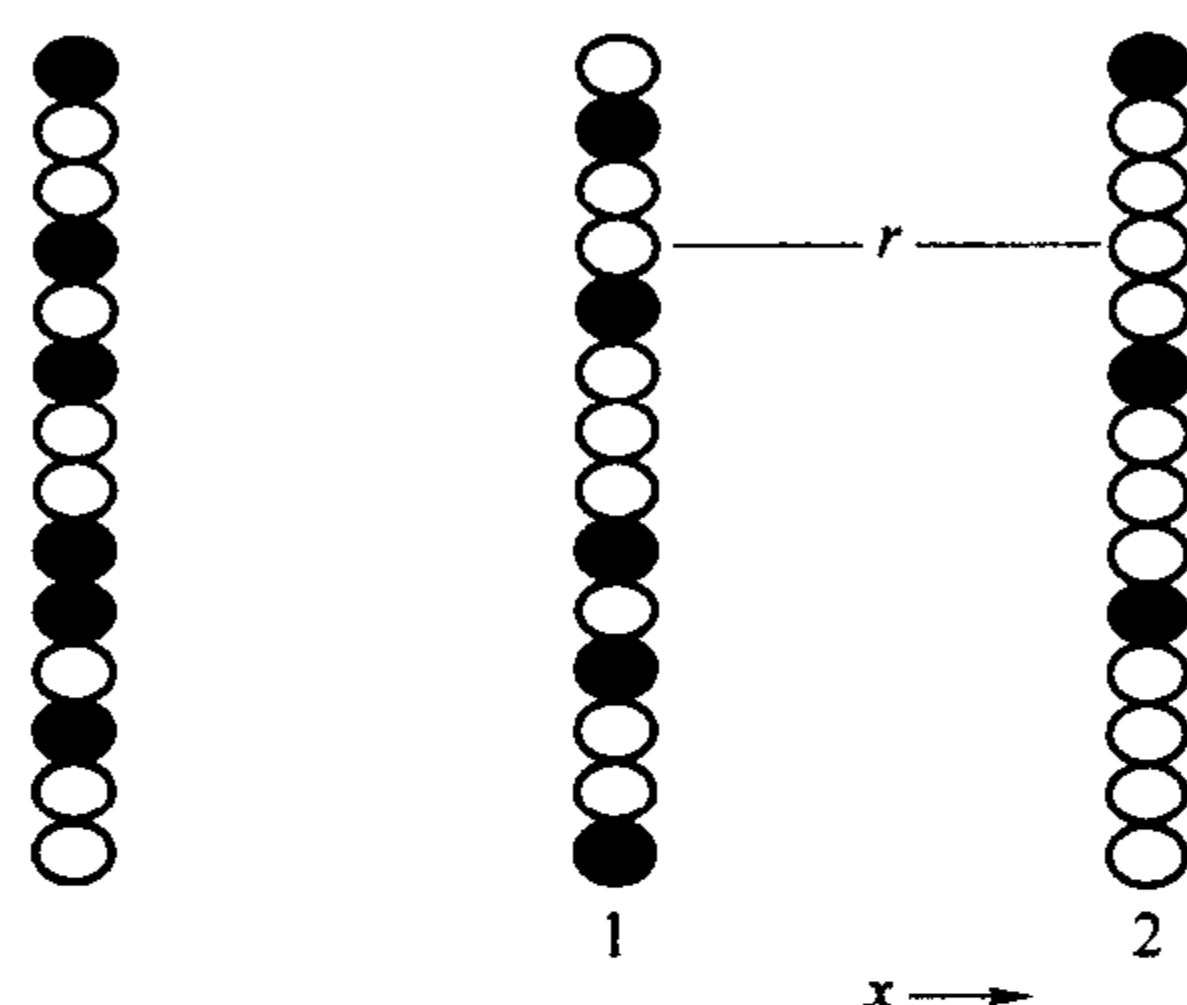


图 7-5 一维扩散

上为  $n_2$ 。跃迁频率  $f$  是一个原子每秒内离开该平面的跳跃次数的平均值。因此，在  $\delta t$  时间内跃出平面 1 的原子数为  $n_1 f \delta t$ 。这些原子中一半跃迁到右边的平面 2 上为  $\frac{1}{2} n_1 f \delta t$ ，另一半则跃迁到左边平面上。同样，在时间间隔  $\delta t$  内从平面 2 跃迁到平面 1 的原子数为  $\frac{1}{2} n_2 f \delta t$ ，由此得出从平面 1 到平面 2 单位时间内的流量

$$J = \frac{1}{2} (n_1 - n_2) f = \frac{\text{原子数}}{\text{面积} \times \text{时间}} \quad (7-16)$$

注意到  $n_1/r = c_1$ ， $n_2/r = c_2$  和  $(c_1 - c_2)/r = -\frac{\partial c}{\partial x}$ ，则  $n_1 - n_2 = -\frac{1}{2} r^2 \frac{\partial c}{\partial x}$ ，因此，可以将量  $(n_1 - n_2)$  和浓度或单位体积内溶质原子数联系起来。因此流量为

$$J = -\frac{1}{2} r^2 f \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7-17)$$

如果把扩散系数写成如下形式

$$D = \frac{1}{2} r^2 f \quad (7-18)$$

则式 (7-16) 和菲克第一定律式 (7-1) 相同。若跳跃发生在三个方向，则上述值将减少为三分之一，则严格推导的三维无规行走过程给出的扩散系数为

$$D = \frac{1}{6} r^2 f \quad (7-19)$$

上述这个结果对于无规行走过程是精确的，而且在全过程未曾设有会导致择优方向扩散的因素或驱动力，原子的每次跃迁和上一次跃迁没有制约关系，跃迁完全是无规的。此种状况下，求得的扩散系数即为无规行走扩散系数，将其记作  $D_r$ 。

#### 7.3.2 原子自扩散系数

对于晶体中实际原子的扩散，必须结合具体的晶体结构以及不同的扩散机构（空位或间隙）等进行分析。

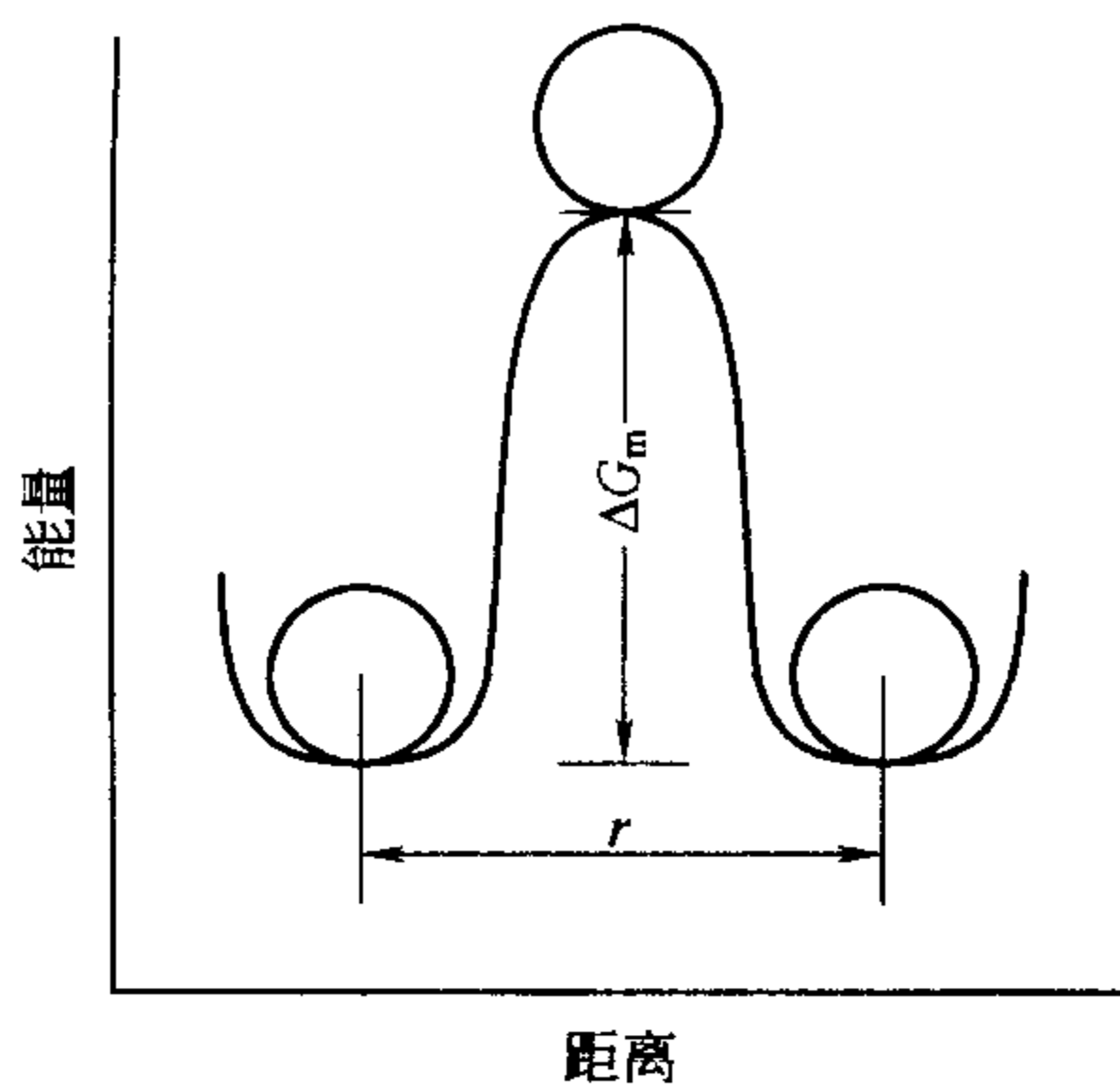


图 7-6 在扩散中原子的能量变化

下面讨论原子通过空位机构进行扩散的情况。在空位机构中,  $r$  是空位与邻近结点原子的距离, 亦即邻近晶格结点之间的距离, 结点原子跃迁到空位的频率  $f$  与原子的振动频率  $\nu_0$  成正比, 但在实际上, 原子在振动中只有获得了大于一定的能量  $\Delta G_m$  的值时才能跃迁, 该  $\Delta G_m$  值等于原子从一个结点跳到下一个结点之间能量势垒的高度, 如图 7-6 所示。然而, 即使原子能够获得  $\Delta G_m$  的能量, 如果邻近的结点上无空位时也仍然不能跃迁, 即跃迁概率不仅与能量的玻耳兹曼分布而且与邻近的空位概率也就是与体系内空位的浓度  $N_v$  成正比。因而

$$f = AN_v\nu = A\nu_0 N_v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (7-20)$$

此处,  $A$  是一个与晶体结构和扩散机构有关的常数。将式 (7-19) 代入式 (7-18), 就得到了原子通过空位机构进行扩散时的扩散系数

$$D = \frac{1}{6} Ar^2 \nu_0 N_v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (7-21)$$

对于间隙机构也同样可以导出扩散系数

$$D = \frac{1}{6} Ar^2 \nu_0 N_i \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (7-22)$$

式中,  $N_i$  是体系内间隙原子存在的概率即浓度。

假定空位来自于弗伦克尔缺陷, 对于单质晶体而言,  $N_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right)$ , 则式 (7-20) 可写成以下形式

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{6} Ar^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{2RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= \frac{1}{6} Ar^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f/2 + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f/2 + \Delta H_m}{RT}\right) \\ &= D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \end{aligned} \quad (7-23)$$

式中,  $D_0 = \frac{1}{6} Ar^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_f/2 + \Delta S_m}{R}\right)$ , 称为原子自扩散频率因子;  $Q = \frac{\Delta H_f}{2} + \Delta H_m$ , 称为扩散活化能。在这里, 扩散活化能由两项组成, 一项是缺陷形成所需要的能量, 另一项是原子迁移所需要的能量。

下面以体心立方单质晶体中通过空位机构进行扩散的原子自扩散系数为例进一步加以说明。体心立方中每个原子的配位数, 即每个原子邻近的有可能跃迁的位置数为 8, 亦即公式 (7-19) 中的  $A$  值, 原子的跃迁自由程即原子间距  $r = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0$ , 并假定空位来自于肖特基缺陷,

$N_v = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{RT}\right)$ , 则原子自扩散系数为

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{6} \times 8 \times \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a_0\right)^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\ &= a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_s + \Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_s + \Delta H_m}{RT}\right) \end{aligned} \quad (7-24)$$

对于原子通过间隙机构进行扩散的情况，以  $\text{CaF}_2$  晶体中  $\text{F}^-$  离子的扩散为例进行说明。 $\text{CaF}_2$  晶体中  $\text{Ca}^{2+}$  离子以面心立方格子排列，其中  $\text{F}^-$  占据了所有的四面体空隙，而八面体空隙全部未被占据，所以易形成  $\text{F}^-$  的间隙离子，其缺陷反应为



其缺陷浓度为  $[\text{F}_\text{i}'] = \exp\left(-\frac{\Delta G_\text{f}}{2RT}\right)$ ，间隙  $\text{F}^-$  离子的扩散自由程为  $\frac{\sqrt{2}}{2}a_0$ ，每个间隙  $\text{F}^-$  离子邻近的可跃迁的位置数为 12，所以

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{6} \times 12 \times \left(\frac{\sqrt{2}}{2}a_0\right)^2 \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_\text{f}}{2RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_\text{m}}{RT}\right) \\ &= a_0^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_\text{f}/2 + \Delta S_\text{m}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_\text{f}/2 + \Delta H_\text{m}}{RT}\right) \end{aligned} \quad (7-26)$$

### 7.3.3 扩散过程的术语和概念

表 7-1 列举了文献中用来说明扩散系数的一些专门名词。自扩散这个名词是指没有化学浓度梯度情况下成分原子的扩散；示踪物扩散系数指的是没有空位或原子的净流动时，对放射性原子作无规运动时所测得的常数。严格地讲，当 A 覆盖在 B 或 AB 固溶体上面时，总是有浓度梯度的，但是所加的具有放射性示踪物的溶质的量很小，以致组成的变化可以忽略不计。

表 7-1 扩散系数的通用符号和名词

名 词	意 义	符 号
(1)示踪物扩散系数或自扩散系数	仅仅表示成分原子的无规行走扩散过程，即没有化学势梯度的过程	$D^*, D^*, D_\text{自}$
(2)晶格扩散系数	指晶体体内或晶格内的任何扩散过程	$D_\text{l}$
(3)表面扩散系数	表示沿表面扩散	$D_\text{s}$
(4)界面扩散	沿界面或边界，如沿晶界发生；此名词也可包括沿位错的扩散（位错管扩散）	$D_\text{b}$
(5)杂质扩散	仅指杂质在介质内的扩散	$D_\text{杂}$
(6)化学扩散系数、有效扩散系数或互扩散系数	是指多元系统中在化学势梯度作用下的扩散	$\tilde{D}$
(7)本征扩散	是指仅仅由本身的点缺陷（热引起的）作为迁移载体的扩散。非本征扩散指的是原子通过非热能引起的，例如由杂质引起的缺陷而进行的扩散。表观扩散系数是指由若干扩散途径的贡献合成的一个净扩散系数	$D^\text{in}, D^\text{ex}, D_\text{a}$
(8)缺陷扩散系数	是指特定点缺陷的扩散能力，通常除了无规运动外，还有浓度梯度偏移的影响。通常指空位扩散系数和间隙扩散系数	$D_\text{v}, D_\text{i}$

前面讨论经典的菲克定律时是以浓度梯度为前提的，而要建立起浓度梯度，必须有溶剂（第二成分）的存在，因而菲克定律本质上就是讨论溶质和溶剂的互扩散的，这无论对于溶液还是固体的情况都是相同的。即使溶质和溶剂的自扩散系数不同，相对于外部坐标而言，实测出的相反方向扩散的溶质和溶剂的扩散量也是相同的，也就是对于两个扩散成分可以测出同一的扩散系数，称互扩散系数，有时也称为化学扩散系数。

设第一、第二成分的自扩散系数为  $D_1$ 、 $D_2$ ，达肯（Darken）把菲克第一定律对这种二元体系的互扩散，描述如下

$$J_1 = -\tilde{D}(dc_1/dx) \quad (7-26a)$$

$$J_2 = -\tilde{D}(dc_2/dx) \quad (7-26b)$$

$$\tilde{D} = N_2 D_1 + N_1 D_2 \quad (7-27)$$

式中,  $\tilde{D}$  是互扩散系数;  $N_1$ 、 $N_2$  是两个扩散成分的摩尔分数。 $\tilde{D}$  值大小介于  $D_1$  和  $D_2$  之间, 为组成的函数。式 (7-27) 是对于热力学上理想的二元混合体系而言的, 对于非理想混合体系则可写成

$$\tilde{D} = (N_2 D_1 + N_1 D_2) \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln N_1} \right) \quad (7-28)$$

$\gamma_1$  是成分 1 的活度系数。当对于理想的或稀释的溶液,  $\frac{d \ln \gamma_1}{d \ln N_1 \rightarrow 0}$ , 使式 (7-28) 变为式 (7-27)。达肯互扩散方程适用于大多数二元体系的金属合金和有机溶液体系。

但是, 在把这个公式应用于离子化合物的固溶体体系时, 尽管正负离子的自扩散系数不同, 在进行互扩散的过程中也仍然要求保持体系局部的电中性, 因此也就增加了复杂的因素。而对于 MgO 与 NiO 的互扩散, 相同电价的正离子在固定不变的氧基质中扩散, 则问题就比较简单, 可直接用公式 (7-27) 的互扩散系数来处理  $Mg^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  的反向扩散。

所谓缺陷扩散系数是指特定点缺陷 (空位或间隙缺陷) 自身的扩散能力, 而不论缺陷产生的原因或机制如何。由于空位与格点上的原子交换位置或间隙缺陷在广大的间隙之间跃迁成功的概率是很高的, 所以缺陷扩散系数有很高的数值。而当成分原子通过空位机构或间隙机构进行扩散时, 原子的自扩散系数就等于空位扩散系数和空位浓度的乘积或间隙扩散系数和间隙原子浓度的乘积

$$D = N_V D_V \quad (7-29)$$

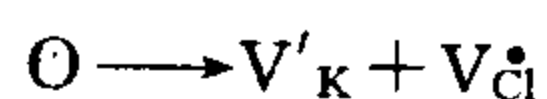
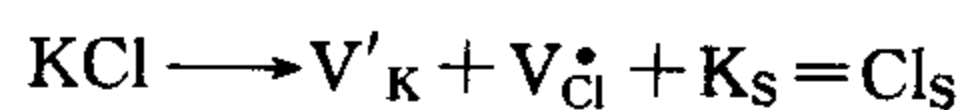
$$D = N_I D_I \quad (7-30)$$

其他常用的专有名词是用来区别晶格内部扩散和沿线缺陷或面缺陷的扩散。晶格扩散系数或体扩散系数用来表示前者, 并且可能指的是示踪物扩散或化学扩散; 后一类扩散系数称为位错扩散系数、晶界扩散系数和表面扩散系数, 指的是在指定区域内原子或离子的扩散, 这些区域常常是高扩散能力途径, 也被称“短程扩散”, 这将在后面讨论。

## 7.4 扩散系数与温度、杂质的关系

温度、周围气氛、杂质以及扩散途径都强烈地影响原子的扩散能力。凝聚态物质中原子的运动是热激活过程, 如上节所述扩散系数通常写作  $D = D_0 e^{-Q/(kT)}$ ,  $Q$  称为扩散活化能。但是对于不同的扩散机构和不同的扩散物质,  $Q$  值所包含的内容是不一样的。下面以 KCl 晶体为例加以说明。

由于氯化钾晶格中  $Cl^-$  所形成的面心立方格子中所有的八面体空隙都被  $K^+$  离子所占据, 只有四面体空隙未被占据, 因其较小的体积使间隙钾离子不易产生。因此, 在氯化钾中钾离子的扩散是通过钾离子和钾离子空位的交换而发生的。由第 3 章得知, 对于 KCl 晶体中的空位浓度当由肖脱基缺陷生成能给出时, 可写为



因此有

$$[V'_K] = e^{-\Delta G_s/(2kT)} \quad (7-31)$$

合并缺陷浓度项和迁移项, 由方程式 (7-20), 可得到钾离子的自扩散系数为



$$D_K = \frac{1}{6} Ar^2 \nu_0 [V'_K] e^{-\Delta G_m/kT}$$

$$= \frac{1}{6} Ar^2 \nu_0 e^{(\frac{\Delta S_s}{2} + \Delta S_m)/k} e^{[-\Delta H_m - (\Delta H_s/2)]/kT} \quad (7-32)$$

由此可见，对 KCl 之类纯化学计量化合物， $Q = \Delta H_m + \frac{\Delta H_s}{2}$ ，它由两项构成。 $D_0$  值一般可估计为： $D_0 = Ar^2 \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_s/2}{k}\right) = 10^{-3} - 10^{+1}$

上面的估计值是假设  $r \approx 2\text{\AA} = 2 \times 10^{-8} \text{cm}$ ， $\nu_0 = 10^{13} \text{s}^{-1}$ ， $\Delta S_m/k$  和  $\Delta S_s/k$  是小的正数而得出的。对于 KCl，方程 7-32 中的激活熵和焓两项列于表 7-2。

表 7-2 在 KCl 中扩散的焓和熵值

项 目	数 值	项 目	数 值
肖脱基缺陷生成		氯离子迁移	
焓 $\Delta H_s/\text{eV}$	2.6	焓 $\Delta H_m/\text{eV}$	1.0
熵 $\Delta S_s/\text{K}$	9.6	熵 $\Delta S_m/\text{K}$	4.1
钾离子迁移			
焓 $\Delta H_m/\text{eV}$	0.7		
熵 $\Delta S_m/\text{K}$	2.7		

在大多数晶体中，由于杂质含量以及过去的热历史的影响，扩散变得复杂。在图 7-7 中，高温区域代表纯 KCl 的本征特性，在这个区域内  $\lg D$  对  $1/T$  曲线的斜率为

$$\left(\frac{\Delta H_m}{k} + \frac{\Delta H_s}{2k}\right)$$

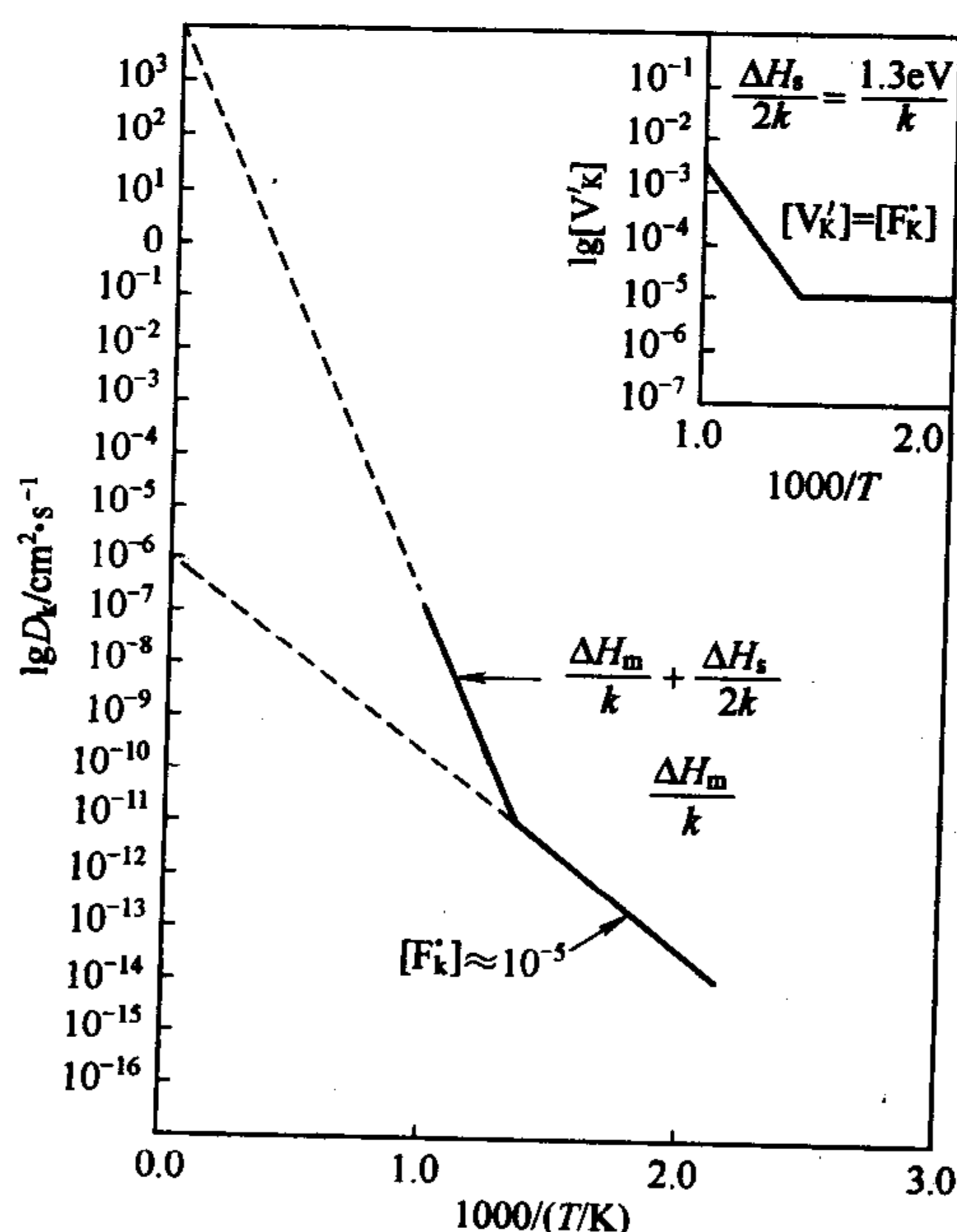


图 7-7 二价阳离子杂质为  $10^{-5}$  原子分数的 KCl 扩散-温度关系图  
(插入的图表示  $[V'_K]$  随温度的变化)

在 KCl 的情况中，这表示钾离子迁移焓和钾空位生成焓。对本征晶体， $1/T=0$  时的截距给出  $D_0^{\text{in}}$ 。表 7-3 列出某些卤化物的肖脱基缺陷生成焓和迁移焓。

在较低温度区，晶体内的杂质使空位浓度保持不变，这是非本征区域。其扩散系数由下式给出

$$D_k = \frac{1}{6}Ar^2\nu_0[F_K^\bullet]e^{-(\Delta G_m/kT)} \tag{7-33}$$

式中， $[F_K^\bullet]$  是二价阳离子杂质例如  $Ca^{2+}$  的浓度。

图 7-7 中曲线的转折部分发生在本征缺陷浓度和由杂质引起的非本征缺陷浓度相近的区域内。当肖特基形成焓在 630kJ/mol (6eV) 左右，如 BeO、MgO、CaO、 $Al_2O_3$  等化合物，在 2000℃时，晶体必须具有小于  $10^{-5}$  的异价杂质浓度才有可能观察到本征扩散。因此，在这些氧化物中不大容易观察到本征扩散，因为只要存在百万分之几的异价杂质含量就足以控制空位浓度基本上不随温度而变化。

当有空位和溶质的缔合或者有溶质的淀析物存在时，所观察到的扩散激活能可能有不同的数值，以掺  $CaCl_2$  的 KCl 为例，如果  $Ca_K^\bullet$  和  $V_K'$  之间发生缔合，形成缔合缺陷 ( $Ca_K^\bullet V_K'$ )，则总的钾空位浓度  $[V_K']_{总}$  应包括和杂质缔合的空位在内，因此  $[V_K']_{总}$  增大成为

$$[V_K']_{总} = [V_K'] + (Ca_K^\bullet V_K') \tag{7-34}$$

式中， $[V_K']$  是和热平衡的空位浓度，从而导致扩散系数提高。

当温度降低时，如果达到溶质的饱和度而使溶质最终淀析，则会由于非本征空位浓度降低而导致扩散能力下降。

表 7-3 某些卤化物的肖特基生成焓  $\Delta H_s$  和阳离子跃迁焓  $\Delta H_m$  值

物 质	$\Delta H_s/\text{eV}$	$\Delta H_m/\text{eV}$	物 质	$\Delta H_s/\text{eV}$	$\Delta H_m/\text{eV}$
LiF	2.34	0.70	NaBr	1.68	0.80
LiCl	2.12	0.40	KCl	2.6	0.71
LiBr	1.8	0.39	KBr	2.37	0.67
LiI	1.34, 1.06	0.38, 0.43	KI	1.60	0.72
NaCl	2.30	0.68			

### 7.5 氧化物中的扩散

氧化物的扩散特征可以按照化学计量与非化学计量及本征扩散控制与受杂质扩散控制的特征进行分类讨论。

图 7-8 收集了一些氧化物中扩散的实验数据，激活能  $Q$  由斜率和插入法估计。有很多化学计量氧化物的数据明显地是和受组分控制的扩散系数相符。在这些氧化物中有一组具有萤石结构，如  $UO_2$ 、 $ThO_2$ 、 $ZrO_2$ ，当加入二价的或三价的阳离子氧化物如  $La_2O_3$  和  $CaO$  就形成固溶体。由 X 射线和电导率的研究得知，所形成的结构中氧离子空位浓度是由组成确定的且与温度无关。例如，在  $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$  中氧离子空位浓度高，且和温度无关。因此，氧离子扩散系数和温度的关系完全由氧离子迁移所需的激活能来确定 ( $120\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。同样，在化学计量和非化学计量的两种  $UO_2$  中发现，氧离子低温扩散是由推填式机制引起的，填隙离子运动到正常的晶格位置上，而将晶格离子撞到邻近的间隙位。这时激活能是  $112\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在氧化锆-氧化钙系统中，氧离子扩散系数随着氧离子空位浓度的增加（氧对金属之比减少）而增加。反之，在  $UO_2$  推填式机制中，氧离子扩散系数随着填隙氧离子浓度的增加（氧对金属之比增加）而增加，至少对于低浓度的间隙氧离子是这样的。

图 7-8 中的在诸如氧化镁、氧化钙和尖晶石系统中扩散的高激活能表明，在研究的高温下测得的数值可能是本征扩散而与杂质无关。

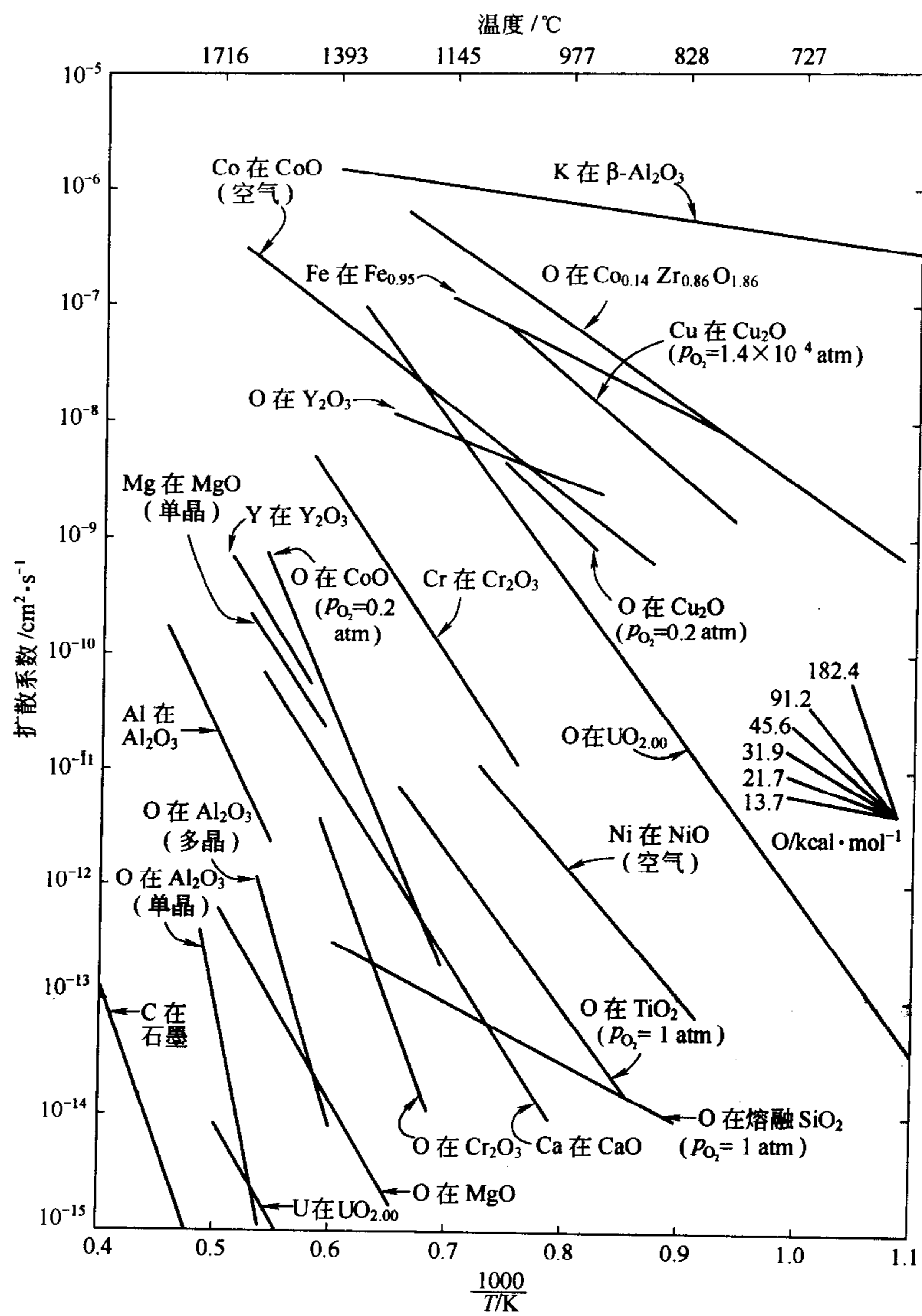
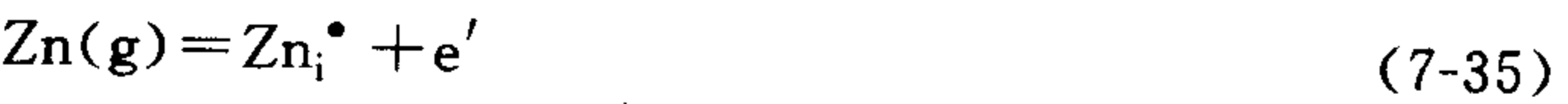


图 7-8 一些常见陶瓷系统中的扩散系数  
(1atm=101.325Pa, 1kcal·mol<sup>-1</sup>=4.1868kJ·mol<sup>-1</sup>)

许多氧化物材料作为本征非化学计量半导体与氧化或还原气氛处于平衡状态。这种行为的典型例子是在氧化锌中形成填隙锌离子和在氧化钴中形成阳离子空位和在氧化钛中形成氧离子空位等，下面进行简单分述。

(1) 金属离子过剩氧化物（例如 Zn<sub>1+x</sub>O 等） 如第 3 章所述，在高温下，锌蒸气与氧化锌中填隙锌离子及过剩电子保持平衡关系



填隙锌离子浓度和锌蒸气压有关

$$c_{\text{Zn}_i^\bullet} = [\text{Zn}_i^\bullet] \approx p_{\text{Zn}}^{1/2} \tag{7-36}$$

锌离子扩散通过间隙机构而发生，因此根据式 (7-21)，扩散系数随  $p_{Zn}$  而增加 (图 7-9)。与此相似的一种类型是在非化学计量  $UO_{2+x}$  中进行的氧的间隙扩散。

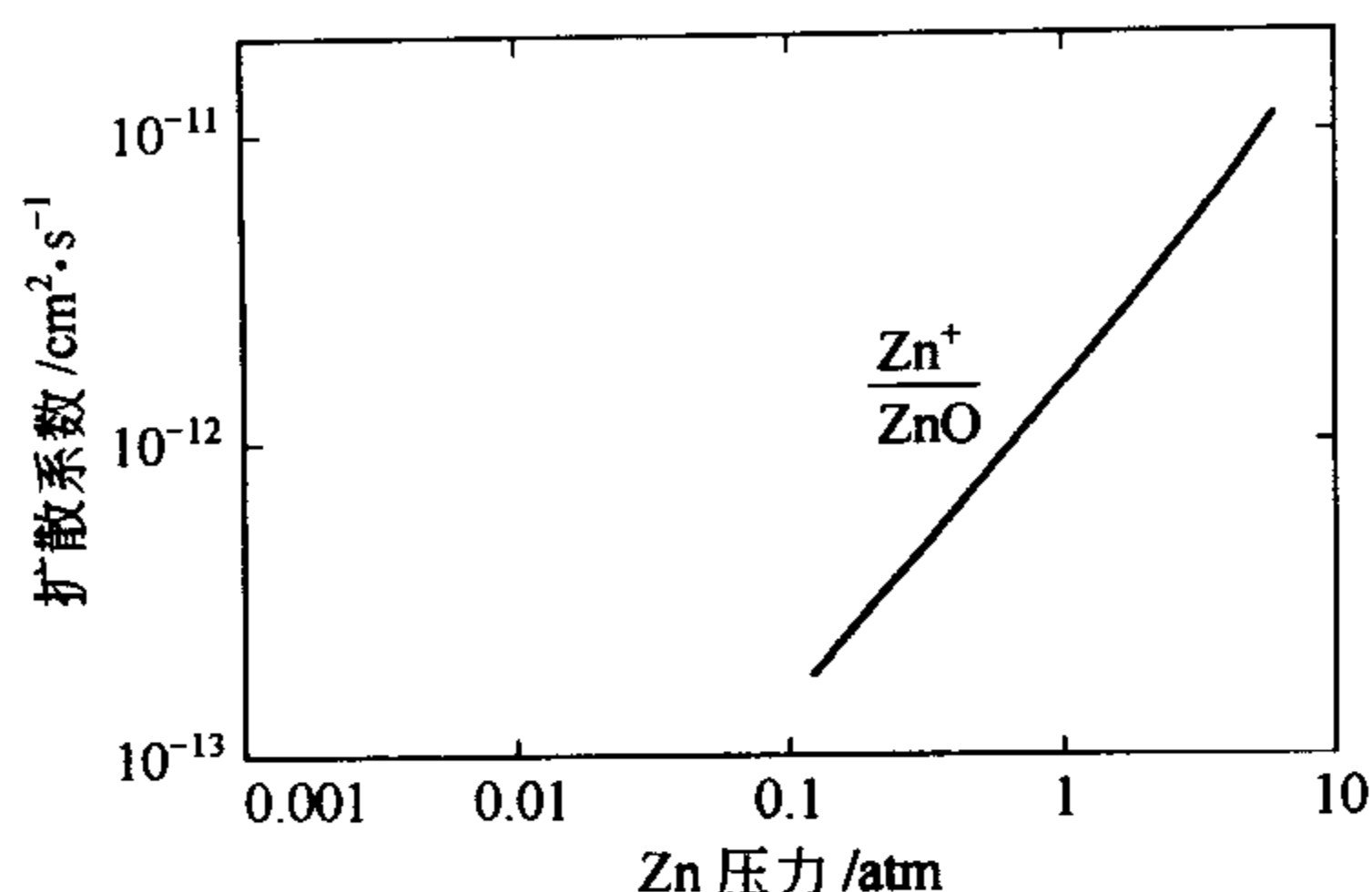
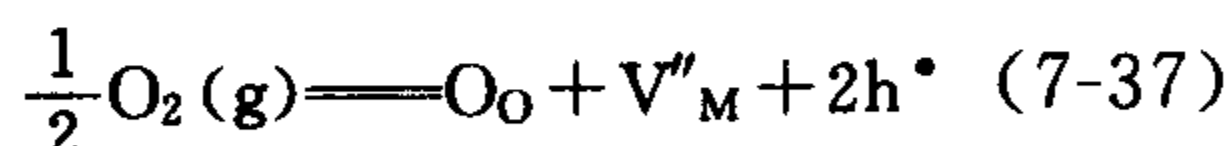
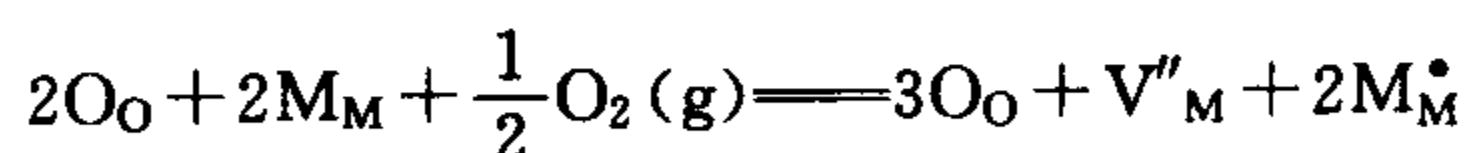


图 7-9 气氛对 ZnO 中锌离子扩散系数的影响  
(1atm=101.325Pa)

非化学计量氧化物中的空位扩散可分为缺金属的氧化物或缺氧的氧化物。

(2) 缺金属的氧化物 (例如  $Fe_{1-x}O$ 、 $Ni_{1-x}O$ 、 $Co_{1-x}O$ 、 $Mn_{1-x}O$ ) 许多非化学计量化合物，特别是过渡金属氧化物，因为有变价阳离子，所以阳离子空位浓度是大的，例如  $Fe_{1-x}O$  含有 5%~15% 的铁空位。简单的缺陷反应为



式中， $M_M^\bullet$  表示阳离子位置上的电子空穴  $h^\bullet$ 。(例如  $M_M^\bullet = Co^{3+}$ ， $Fe^{3+}$ ， $Mn^{3+}$ )。方程式

(7-37) 是氧溶解在金属氧化物 MO 中的溶解反应，平衡浓度由溶解自由能  $\Delta G_0$  决定

$$\frac{4[V''_M]^3}{p_{O_2}^{1/2}} = K_0 = e^{-\Delta G_0/kT} \quad (7-38)$$

在由上述溶解反应来控制缺陷浓度的温度范围内，阳离子的扩散由下式给出

$$\begin{aligned} D_M &= \frac{1}{6} A \nu_0 r^2 [V''_M] \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right] \\ &= \frac{1}{6} A \nu_0 r^2 \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \times p_{O_2}^{1/6} \exp\left[-\frac{\Delta G_0}{3kT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right] \end{aligned} \quad (7-39)$$

图 7-10 示意地表示氧分压和温度对  $D_M$  的影响。图 7-11 表示不同温度时，所测得的钴的示踪扩散系数对氧分压的关系。

(3) 缺氧的氧化物 (例如  $TiO_{2-x}$ ) 对于有阴离子空位的结构缺陷，存在着另一组相似的关系：



$$[V_O^{\bullet\bullet}] \approx (1/4)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \exp\left[-\frac{\Delta G_0}{3kT}\right] \quad (7-41)$$

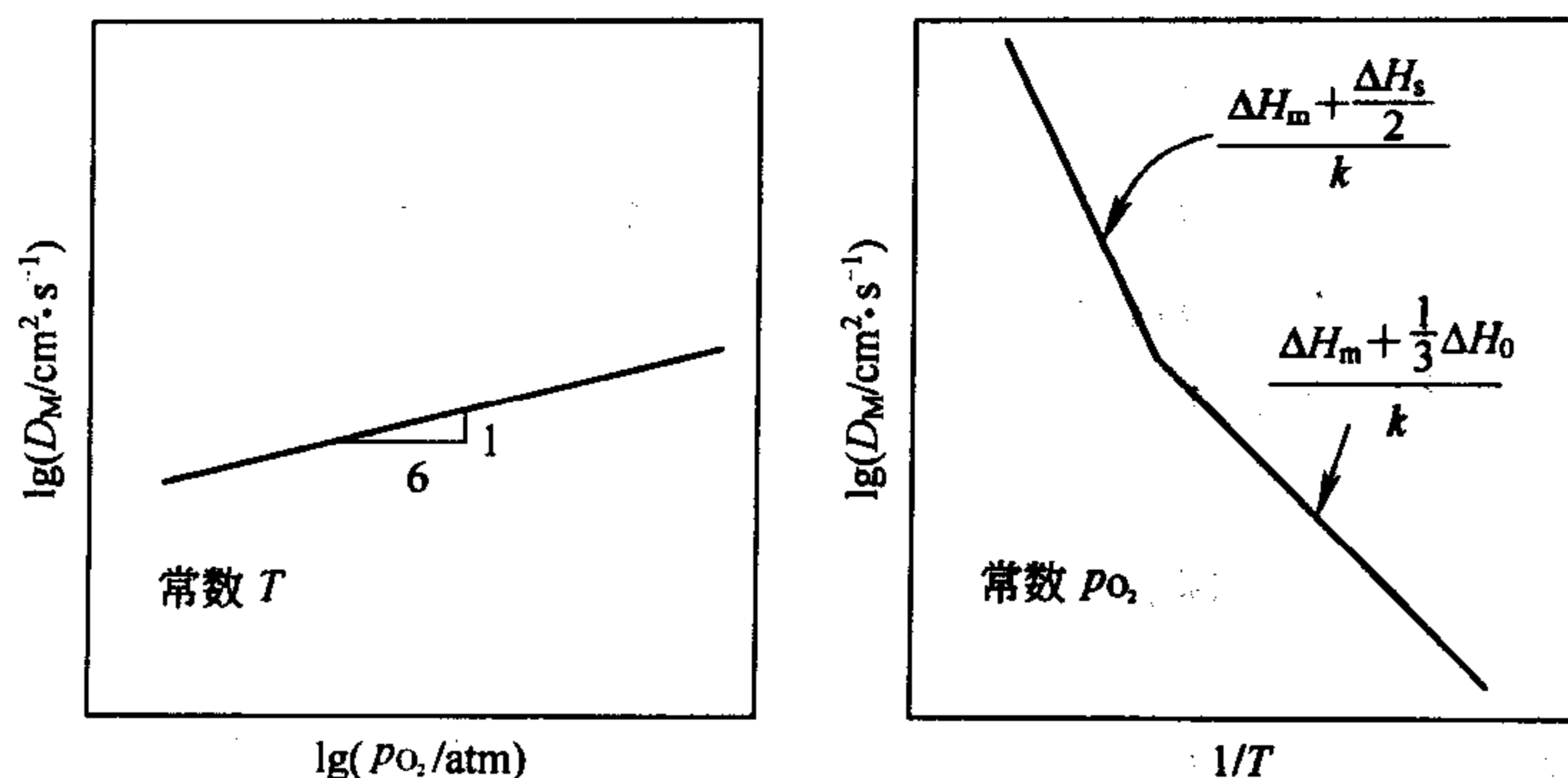


图 7-10 在缺金属氧化物中扩散系数  $D_M$  随温度和氧分压变化示意图

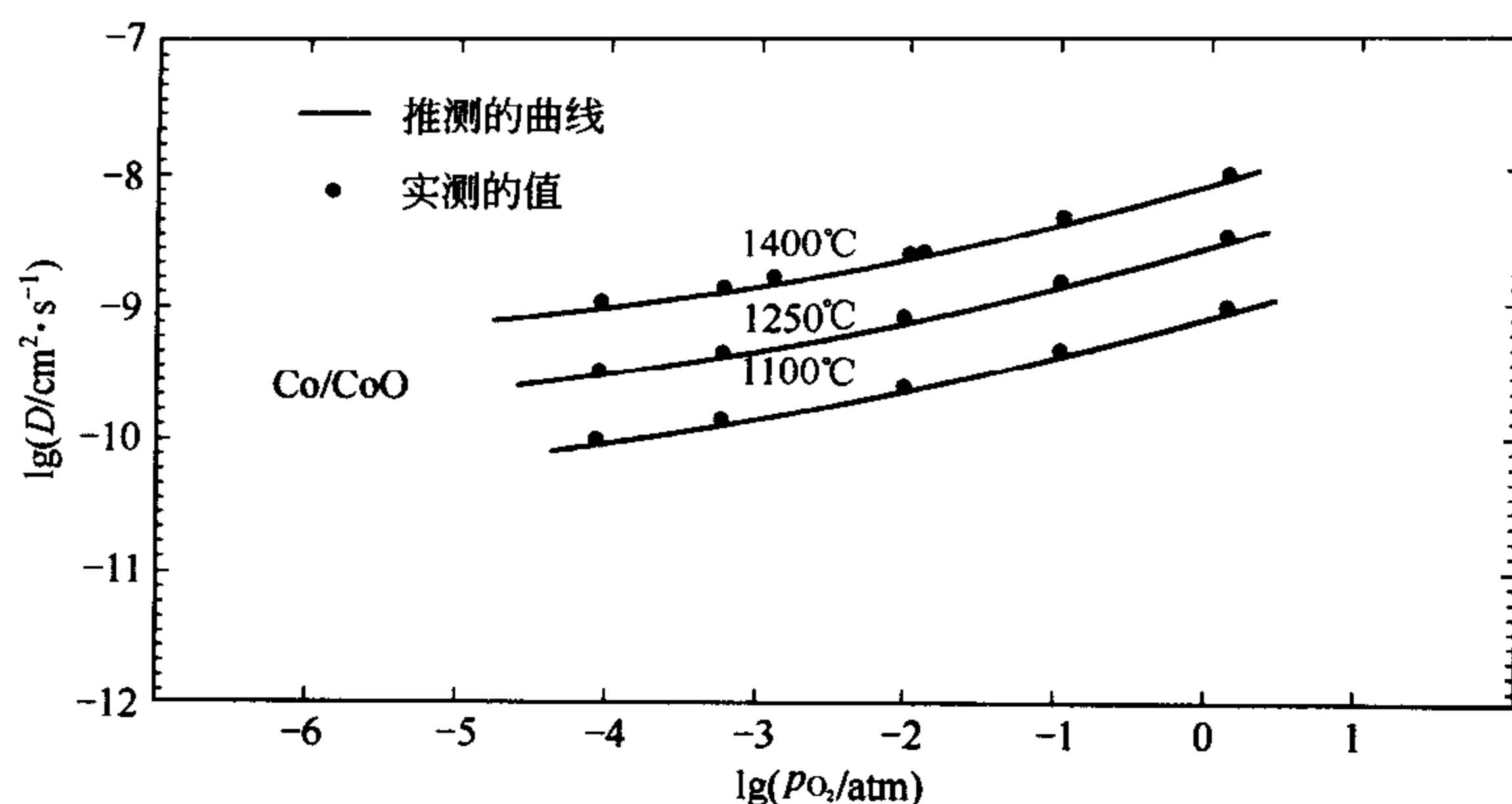


图 7-11 氧分压对 CoO 中钴示踪物扩散系数的影响

因此，氧的扩散系数是：

$$\begin{aligned}
 D_O &= \frac{1}{6} A \nu_0 r^2 [V_{O^{\bullet\bullet}}] \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right] \\
 &= \frac{1}{6} A \nu_0 r^2 \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \times p_{O_2}^{-1/6} \exp\left[-\frac{\Delta G_0}{3kT}\right] \exp\left[-\frac{\Delta G_m}{kT}\right]
 \end{aligned} \quad (7-42)$$

图 7-12 示意地表示氧分压和温度对  $D_O$  的影响。图中示出了三种可能的温度范围：①低温区，此时氧空位浓度由杂质控制；②中温区，由于氧的溶解度随温度而变化（非化学计量），所以此时氧空位浓度发生变化；③高温区，此时占支配地位的是热缺陷空位。

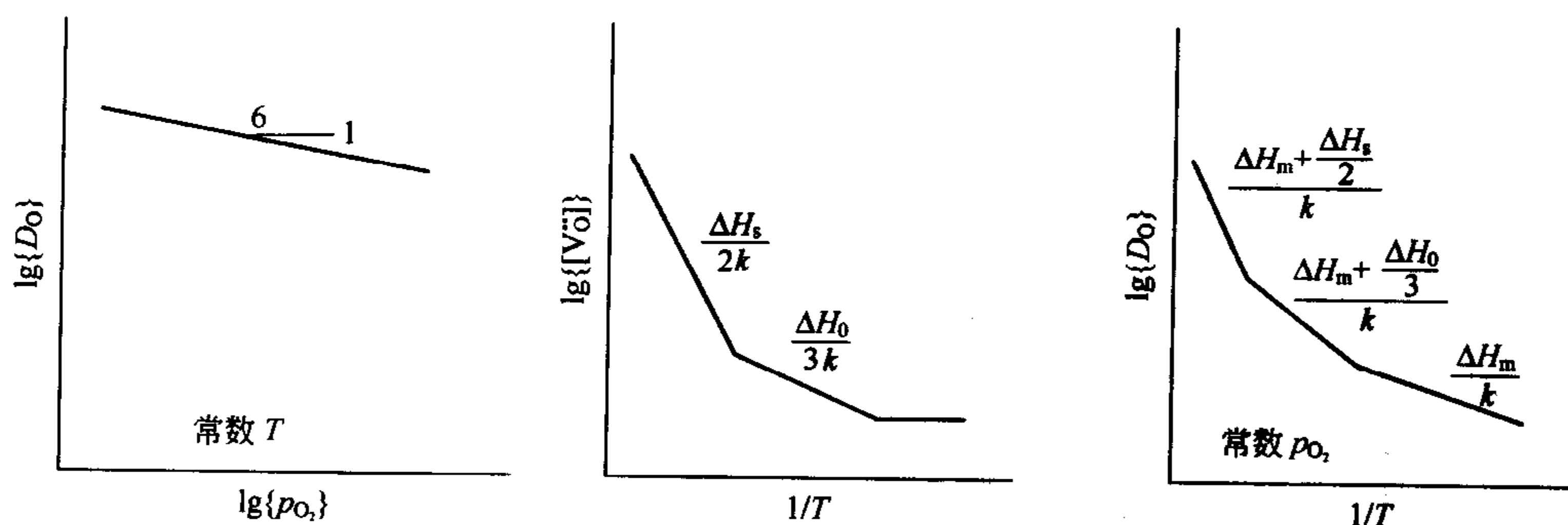


图 7-12 在缺氧的氧化物中氧的扩散示意图

## 7.6 外电场与离子电导

在没有外电场时，晶格势垒是对称的，当加上外电场时，沿  $x$  方向就形成了一个附加势能  $qE\delta$ ，其中  $q$  是电量， $E$  是电场， $\delta$  是相邻两结点之间的距离（图 7-13）。 $qE\delta$  叠加在晶体中周期性势能上，导致势垒高度变化了  $qE\delta$ 。于是从  $a$  到  $b$  的迁移概率将大于从  $b$  到  $a$  的反向迁移概率，即在电场  $E$  的方向上将出现离子电导。

若上述电场方向的相反方向存在一个浓度梯度  $\frac{dc}{dx}$ 。当电场引起的离子电导和由于浓度梯度  $\frac{dc}{dx}$  引起的扩散作用处于平衡时，那么系统将没有电流，即  $j=0$ 。在一维情况下，单位



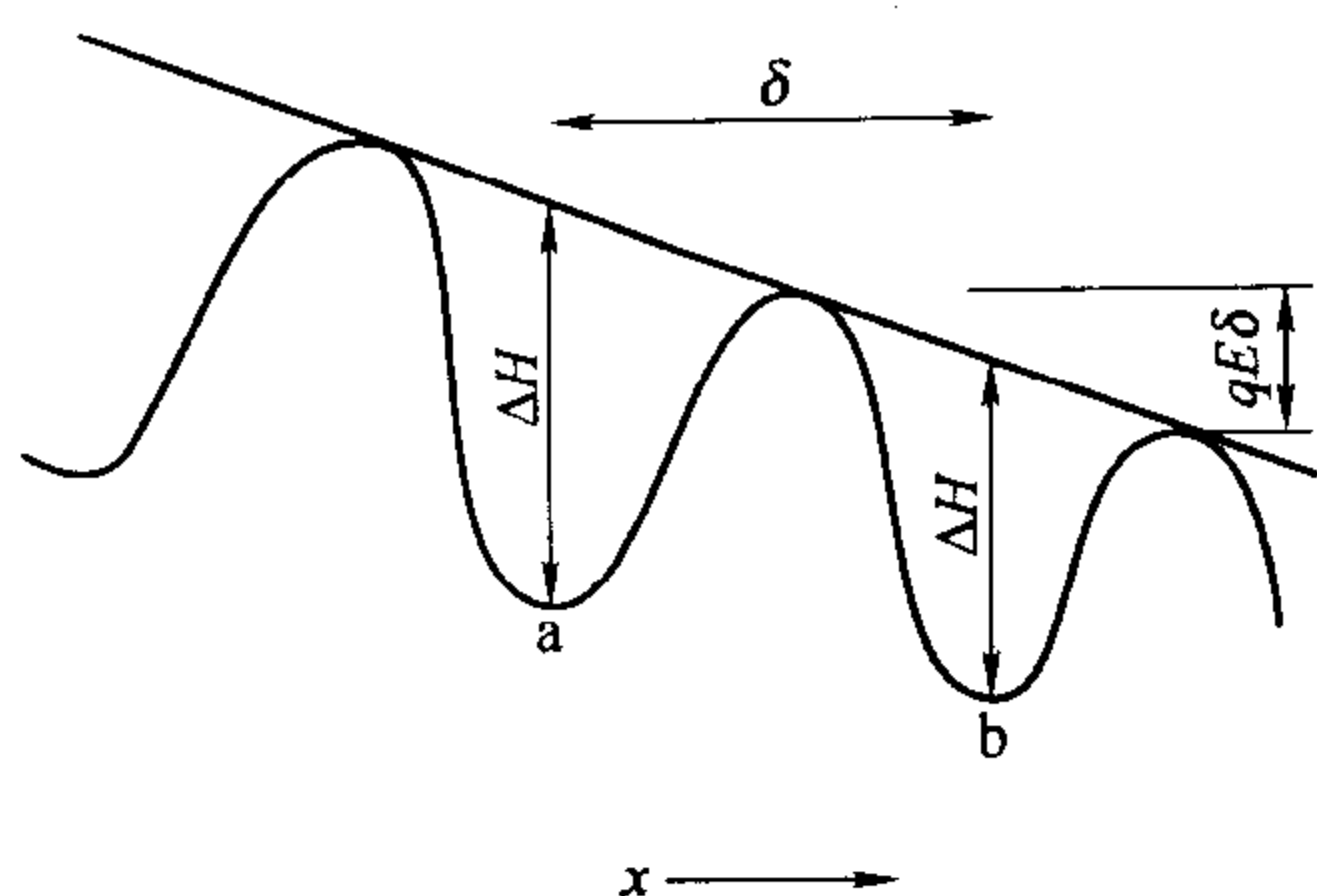


图 7-13 加上外电场后晶体中的势场变化

时间通过单位截面的电荷量（电流密度）为

$$j = qE\mu c - Dq \frac{dc}{dx} = 0 \quad (7-43)$$

式中， $c$  是载流子浓度； $\mu$  是单位电场作用下带电质点的迁移速度或称载流子迁移率。且  $E = -\frac{d\varphi}{dx}$ ， $\varphi$  是电场  $E$  的电势。将其代入式 (7-43)，整理后再积分得

$$c = K \exp\left(-\frac{\mu}{D}\varphi\right) \quad (7-44)$$

式中， $K$  为积分常数。注意到带电质点即有能力参与电导的离子的浓度与温度有关，因为其能量服从玻耳兹曼分布，所以  $c$  又可以写成

$$c = K' \exp\left(-\frac{q\varphi}{kT}\right) \quad (7-45)$$

比较式 (7-45) 和式 (7-44) 可得

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT} \quad (7-46)$$

按欧姆定律，电导  $\sigma$  为

$$\sigma = \frac{j}{E} = q\mu c \quad (7-47)$$

将式 (7-47) 代入式 (7-46)，则得到以下公式

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{q^2 c}{kT} \quad (7-48)$$

此式也称为能斯特-爱因斯坦公式。公式表示离子晶体中扩散与电导是由相同的一些载流子实现的，因而离子晶体的电导和自扩散系数间存在单一的关系，自扩散系数越大，电导率越大。其中如果存在传导率特别大的离子，则从电导率反过来计算出的扩散系数一般是反映了自扩散系数最大的离子的扩散系数。其次，电导率和自扩散系数同样地都随温度而指数地上升，且指数因子中的指数值相同。图 7-14 是 NaCl 中  $\text{Na}^+$  的自扩散系数实测值和根据式 (7-48) 的计算值的比较。 $T > 500^\circ\text{C}$  时两者符合得很好，但  $T < 500^\circ\text{C}$  时，计算值稍低于实测值。引起这一偏差被认为可能与存在着不参与电导但对扩散作贡献的中性缺陷有关。

外电场与离子电导之间的关系式 (7-48) 有很大的实用价值。一类具有氧离子或其他碱金属离子快速通道的化合物称为快离子导体，如含 8%（摩尔分数） $\text{Y}_2\text{O}_3$  的稳定化立方  $\text{ZrO}$  陶瓷中存在大量的氧缺位。将  $\text{ZrO}$  陶瓷管置于高温下的冶金炉中，钢水中溶解的

$\text{O}^{2-}$  和空气中的  $\text{O}_2$  浓度不同，在  $\text{ZrO}_{2-x}$  陶瓷管壁中产生一个浓度差，从而产生电流，当

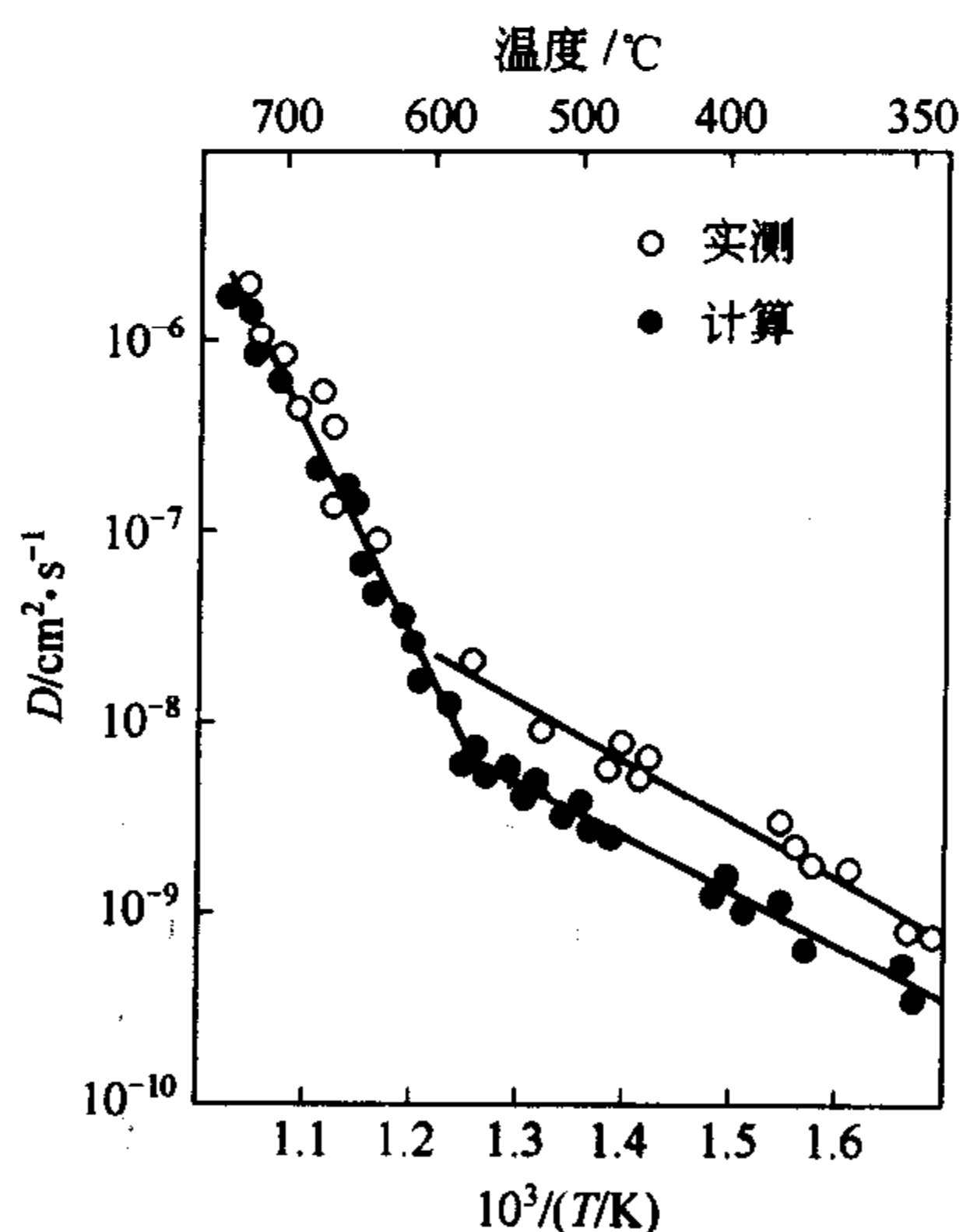


图 7-14 NaCl 中钠离子的自扩散系数实测值与计算值比较

$D$ 、 $\mu$  已知时, 通过测定  $E$ , 可以求出  $\text{ZrO}_2$  中  $\text{O}^{2-}$  的浓度梯度  $\frac{dc}{dx}$ , 从而测得钢水中氧的浓度, 达到控制钢水熔炼质量的目的。

## 7.7 影响扩散系数的其他因素

在前面分析了固体中扩散的推动力, 并分析了扩散机构及温度和扩散介质对扩散的影响, 实际上对各种固体材料而言, 扩散问题是复杂得多的。材料的组成、结构、键性及位错、晶界、表面等结构缺陷, 对扩散的影响都是不可忽视的, 下面作一简单分析。

### 7.7.1 键性的影响

研究发现, 相似的熔点, 通常金属的扩散系数大于离子晶体, 而离子晶体又大于共价晶体。对于以上三者, 扩散能够明显进行的温度分别为  $(0.3 \sim 0.4)T_m$ 、 $(0.5 \sim 0.6)T_m$  和  $(0.8 \sim 0.9)T_m$ , 即所谓泰曼温度具有很大的差别。上述材料一般都是以空位机构为质点迁移的主要方式, 但它们的扩散活化能 (空位迁移能  $\Delta H_m$  和空位形成能  $\Delta H_f$  之和) 大小是很不同的。如 Ag 和 Ge 熔点相近, Ge 的自扩散活化能为  $289\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而 Ag 的活化能仅为  $184\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 两者相差如此之大, 其根本原因是 Ge 晶体共价键的方向性和饱和性限制了空位的迁移。另外, 共价键一般晶体结构相对较空旷, 如金刚石的原子空间堆积系数仅为 34%, 但同样是由于键性的原因, 间隙机构不适合于共价晶体。而当金属材料的扩散原子尺寸较小时, 间隙机构则有可能在扩散中占优势。例如体心立方格子 Fe 的原子空间堆积系数虽然高达 68%, 但 C、H、N 原子在其间仍可依间隙机构进行扩散, 并有较大的扩散系数。

### 7.7.2 晶体结构缺陷的影响

多晶陶瓷材料由不同取向的晶粒相互结合而成, 因此存在着原子排列相对紊乱的、结构相对开放的晶界区域。实验表明, 在晶界上的扩散远比在晶体内部快得多, 还发现与晶界电荷相同的离子有选择性优先扩散的加强作用。

表面是质点被束缚得最不牢固的地方, 所以也是扩散最易进行的地方, 如实际测得金属银中 Ag 原子在表面、界面和体积内部的扩散活化能分别是  $43\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $85\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $184\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在离子化合物中一般三者之比为  $0.5 : 0.65 : 1$ , 而扩散系数则如图 7-15 所示, 各相差约 3~4 个数量级。

位错也往往是原子或离子进行扩散的快速通道, 结构中位错密度越高, 对扩散的贡献就越大。但是一般位错线管占的面积和晶体的截面相比在  $10^{-10}$  甚至更小的比例, 所以在总的扩散通量中所占比例并不大。当温度比较低的时候, 表面、界面和位错上的扩散分量比较大, 但随着温度的升高, 晶体体积中的扩散则变得越来越重要。据计算, 当晶粒的尺寸达到  $2\mu$  以下时, 晶界的扩散分量可达到与晶体内部同样的数量级。

### 7.7.3 热历史的影响

所谓热历史是指材料在先前加热和冷却处理过程的特点。最常见的如快速冷却过程 (称为淬火) 和慢速冷却过程 (称为退火) 对材料结构性能的影响。典型实例如熔体冷却成为玻璃过程中, 淬火得到的玻璃比慢冷的玻璃具有更大的比容, 结构较为空旷, 所以显示出有较

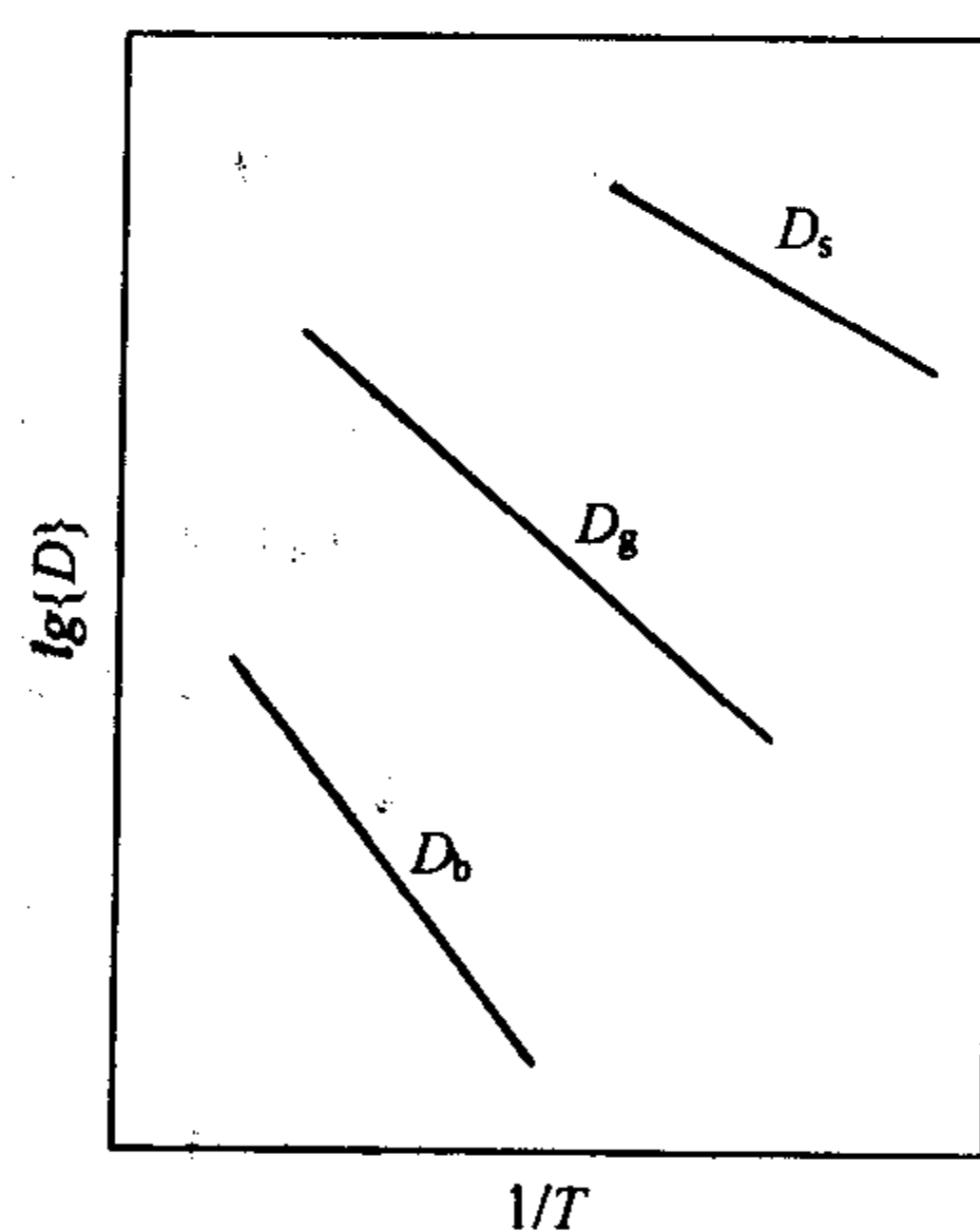


图 7-15 表面、晶界和体积内扩散系数的比较

大的扩散系数和较大的电导率。此外，晶体材料当它是快速冷却时，也有可能将高温时平衡的缺陷浓度“冻结”到了室温，这样，在室温时会显示出有较大的原子自扩散系数。

## 习 题

### 1. 名词解释：

无序扩散 晶界扩散 表面扩散 本征扩散 非本征扩散 自扩散 互扩散 稳定扩散 不稳定扩散 扩散活化能 扩散通量

2. 给扩散系数下一个科学的定义，并指出其量纲，当空位为主要扩散机制时，试分析影响扩散系数的主要因素是什么？

3. 已知 CaO 的肖特基缺陷生成能为 6eV，欲使  $\text{Ca}^{2+}$  在 CaO 中的扩散直至 CaO 的熔点 ( $2600^\circ\text{C}$ ) 都是非本征扩散，要求三价杂质离子的浓度是多少？

4. 设有一条内径为 30mm 的厚壁管道，被厚度为 0.1mm 的铁膜隔开。通过管子的一端向管内输送氮气，以保持膜片一侧氮气浓度为  $1200\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ，而另一侧的氮气浓度为  $100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。如在  $700^\circ\text{C}$  下测得通过管道的氮气流量为  $2.8\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ，求此时氮气在铁中的扩散系数。

5. 试分析在具有肖特基缺陷的晶体中的阴离子扩散系数小于阳离子扩散系数的原因。

6. 试定性地分析和讨论从室温到熔融温度范围内，氯化锌添加剂（摩尔分数为  $10^{-4}\%$ ）对氯化钠单晶中所有离子 ( $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Cl}^{-}$ ) 的扩散能力的影响。

7. 试从扩散介质的结构、性质、晶粒尺寸、扩散物浓度、杂质等方面分析影响扩散的主要因素。

8. 根据 ZnS 烧结的数据测定了扩散系数，在  $450^\circ\text{C}$  和  $563^\circ\text{C}$  时，分别测得扩散系数为  $1.0\times 10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  和  $3.0\times 10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。(1) 确定激活能和  $D_0$ ；(2) 根据你对结构的了解，试从运动的观点和缺陷的产生来推断激活能的含义；(3) 根据 ZnS 和 ZnO 相互类似的特点，预测  $D$  随硫的分压而变化的关系。

9. 压力能影响一些由扩散控制的过程，列举几个自扩散受压力影响的过程。如果增加压力，对空位扩散和间隙扩散来说，扩散系数会如何变化？

10. 指出以下概念中的错误：

(1) 如果固体中不存在扩散流，则说明原子没有扩散；

(2) 因固体原子每次跳动方向是随机的，所以在任何情况下扩散流量为零；

(3) 晶界上原子排列混乱，不存在空位，所以以空位机制扩散的原子在晶界处无法扩散；

(4) 间隙固溶体中溶质浓度较高，则溶质所占据的间隙越多，供扩散的空余间隙越少，即  $Z$  值越小，越容易导致扩散系数的降低。

11. 以空位机制进行扩散时，原子每次跳动一次就相当于空位反向跳动一次，并未形成新的空位，而扩散活化能中却包含着空位形成能，此说法正确吗？请给出说明。

12. 对于缺铁的非计量化合物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  来说， $p_{\text{O}_2}$  与铁离子的扩散关系曲线如何？如果是铁离子过量，它们的关系曲线又将如何？

## 第8章 相变过程

相变过程是物质从一个相转变为另一个相的过程。狭义上相变仅限于同组成的两固相之间的结构变化,即限于单元系统,如晶型转变  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ,但广义上讲  $S \rightleftharpoons L$ 、 $L \rightleftharpoons G$ 、 $S \rightleftharpoons G$  (S表示固相、L表示液相、G表示气相)都是相变,而且多组分系统中的反应,如  $A(\text{结构 } X) \rightarrow B(\text{结构 } Y) + C(\text{结构 } Z)$ ,以及玻璃中的分相等过程都属于相变。

相变过程在无机材料中是十分普遍的。如其广泛出现在陶瓷、耐火材料的烧成过程中;此外用引入助熔剂来控制晶型转化;玻璃中防止失透(析晶)和通过控制结晶制造微晶玻璃;单晶和晶须制备中采用液相或气相外延生长;以及铁电材料中的自发极化(由此产生压电、热释电与电光效应)等都属于相变过程。相变过程涉及的基本理论对获取特定性能的材料以及制定合理的工艺制度都是极为重要的。相变问题目前已经成为研究无机材料的中心课题之一。

### 8.1 相变的分类

相变可以根据热力学特征和相变机理等特点进行分类。

根据热力学,当外界的温度、压力等条件变化时,系统向自由能减少的方向变化。从一个相变为另一个相的温度称为临界温度。将在此温度时自由能的一次导数  $\left[ \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]$  不连续的一类相变称为一级相变。 $S \rightleftharpoons L$  相变及石英各变体之间的相变即属于一级相变,与自由能的一次导数有关的性质有体积  $V$  和熵  $S$ 。而将自由能一次导数连续而二次导数不连续  $\left[ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T, \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p, \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right) \right]$  的一类相变称为二级相变。二次导数的不连续性表现在比热容  $C_p$ 、可压缩性  $k$  和热膨胀系数  $\alpha$  在相变点有突然的变化。铁电晶体的四方相和立方相之间的转变即属于二级相变,从熔体到玻璃体之间的转变也可以看作是二级相变。二级相变点亦称为  $\lambda$  点或居里点  $T_c$ ,图 8-1 是金属镍在相变点  $358^\circ\text{C}$  时,比热容发生尖锐的转折, $\lambda$  相变的名称也即由此类形状而来。

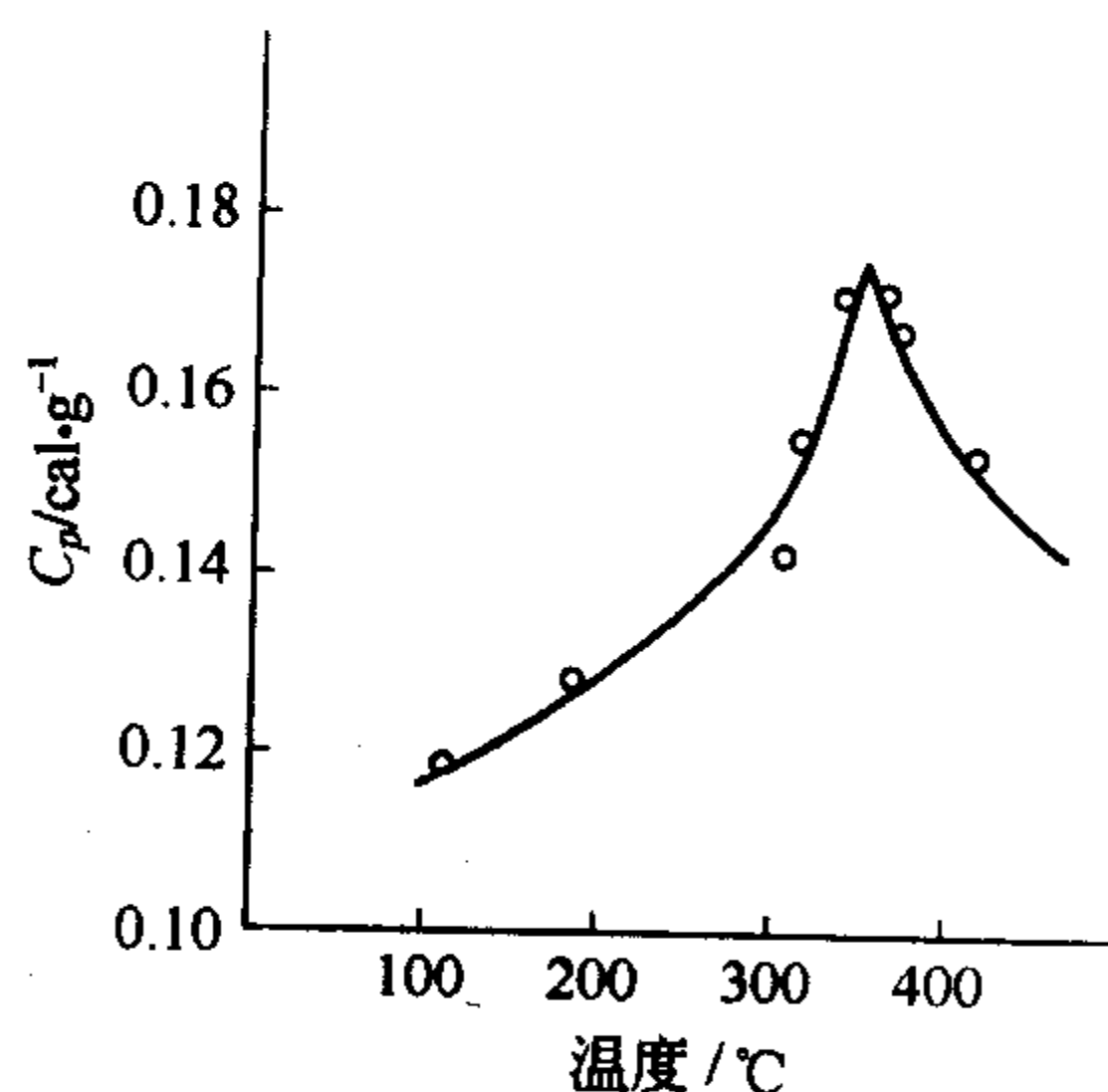


图 8-1 金属 Ni 在临界温度下的二级相变  
( $1\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} = 4.1868\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ )

从相变的机理上划分,可将相变分为成核与生长机理、Spinodal 分解机理等类型。此外,从有无扩散的特点等又可划分出马氏体相变、有序—无序转变等类型。成核与生长的相变理论已经成功地用于许多材料的相变动力学研究中,绝大多数的相变,包括一般的液-固相变、气-液相变以及大多数的液-液、固-固相变都属于这种机理。

### 8.2 成核与生长的机理

相变中的成核与生长机理是最普通的和最重要的机理。在这种过程中,新相的核以一种特有的速率先形成,接着这个新相便以更快的速率生长。为简便起见,在这里较详细地介绍

固相从液相中通过成核与生长机理来完成相变的全过程。其中的基本原理也同样适用于在固体中进行的许多相变过程。

### 8.2.1 晶核生成速率

从热力学观点，物体冷却到相变温度，就会发生相变而形成新相。但实际上，当冷却到相变温度时，系统内并不自发产生相变，而要到更低一点温度时才会发生相变产生新相。这段在理论上应发生相变而实际上不能发生相变的温度区间称为亚稳区。在亚稳区内，旧相能以亚稳态存在。亚稳区对液体冷却而言是  $T_m - \Delta T$ ，这就是所谓过冷（对气相冷凝亦然）。而要产生新相，必须要经过这段亚稳区。这是由于当一个新相刚形成时，不论是与液相同组成的还是不同组成的都是以微小晶胚的形式出现，由于其太小，因此其溶解度高于平面状态的溶解度，在相平衡温度下，这些微小晶胚会因为未达饱和而重新溶解。那么，当微小晶胚达到多大尺寸，才能成为一个稳定的晶核而继续长大不会消失呢？处于过冷状态的液体，由于热运动引起组成和结构上的起伏，部分质点按新相结构排列形成新相的核胚，造成系统的体积自由能  $\Delta G_V$  的减少；而与此同时，新生核胚与液相之间形成界面，又造成系统的界面自由能  $\Delta G_s$  的增加。对整个系统而言自由能的变化应是这两部分的和： $\Delta G_r = \Delta G_V + \Delta G_s$ 。当起伏小，颗粒的尺寸太小时，界面面积对体积的比例大，系统的自由能反而增加，新相就会因溶解度太大而重新溶入母相。只有当起伏大到使核胚的尺寸超过某一临界值时，核胚才有可能成为稳定的晶核，继续长大。热力学上不稳定的核胚变为稳定晶核的过程称为核化。核化可分为均态核化和非均态核化两种。均态核化是在均匀的介质中进行，整个介质中的核化可能性处处相同；非均态核化是在异相界面（如介质表面、容器壁、外来不溶性杂质相的表面等）上发生。

#### 8.2.1.1 均态核化

假定在恒温恒压下，从过冷液体中形成的新相呈球形，则系统自由能的变化可写成

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LS} \quad (8-1)$$

式中， $r$  是球形核胚半径； $\gamma_{LS}$  是界面能； $\Delta G_V$  是新旧两相单位体积的自由能变化。式 (8-1) 中，第一项为负值，第二项为正值，这两项的值随着核胚尺寸  $r$  变化如图 8-2 中虚线所示，而两项之和用实线表示。由图 8-2 可见，对颗粒很小的新相区来说，由于界面对体积的比例大，所以第二项占优， $\Delta G_r$  为正值；对颗粒较大的新相区，第一项占优， $\Delta G_r$  为负值。这当中存在一个临界的半径  $r^*$ ，可以由  $\Delta G_r$  对  $r$  微分，并对其求极值得到

$$\frac{d(\Delta G_r)}{dr} = \frac{12}{3}\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \gamma_{LS} = 0 \quad (8-2)$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V} \quad (8-3)$$

通常，将  $r < r^*$  的核胚称为亚临界核胚， $r = r^*$  的称之为临界晶核， $r > r^*$  称为稳定的晶核。而只有形成临界晶核  $r^*$ ，才有可能长大成为稳定的晶核。

当形成稳定晶核时，系统自由能在变化过程中要经历极大值，此值可将式 (8-3) 代入式 (8-1) 求得，称为临界自由能或核化势垒

$$\Delta G_r^* = -\frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (8-4)$$

当大小不同的核胚和液体中的原子建立平衡时，由于热起伏，单位体积中具有半径为



$r^*$  的核胚数目  $n_r^*$  符合玻耳兹曼分布

$$n_r^* = n \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{kT}\right) \quad (8-5)$$

式中,  $n$  是单位体积总的原子数目。

所谓核化过程就是液体中一个个原子加到临界晶核上的过程, 这样临界的晶核就可能成为稳定的晶核。因此核化速率  $I$  取决于单位体积液体中临界晶核数目  $n_r^*$  和原子加到晶核上的速率  $g$ , 而  $g$  值正比于原子的振动频率  $\nu_0$  并和原子从液相中迁移到晶核界面必须克服的势垒  $\Delta G_a$  有关, 因此核化速率  $I$  可以写为

$$\begin{aligned} I &= n_r^* \cdot g = a_0 \nu_0 n \exp[-(\Delta G_a + \Delta G_r^*)/kT] \\ &= a_0 \nu_0 n \exp\left[-\left(\Delta G_a + \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_V)^2}\right)/kT\right] \end{aligned} \quad (8-6)$$

由于原子从液相中迁移到晶核的过程就是扩散过程, 因此可用扩散系数代入上式

$$I = K_0 D n \exp\left(-\frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_V)^2 kT}\right) \quad (8-7)$$

在熔点  $T_m$  时, 固液两相自由能相等,  $\Delta G_V = \Delta H_f - T_m \Delta S_f = 0$ ,  $\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_m}$ ,  $\Delta H_f$ 、 $\Delta S_f$  是熔化时的焓变与熵变。所以, 当液体过冷时, 固液两相的体积自由能之差可表示为

$$\Delta G_V = \Delta H_f - T \frac{\Delta H_f}{T_m} = \frac{\Delta H_f (T_m - T)}{T_m} = \frac{\Delta H_f \Delta T}{T_m}$$

因此,  $\Delta G_V$  随过冷度  $\Delta T$  而变大。图 8-4 表示均态成核速率随温度的变化。 $I$  随  $\Delta T$  的增加而变大, 直至最大值; 继续冷却时, 核化速率降低, 这是由于在过冷度很大时, 液体黏度值  $\eta$  也变大, 扩散活化能增大, 使扩散过程变缓, 此时  $\exp(-\Delta G_a/kT)$  项将占优势, 使得  $I \propto D$ 。

### 8.2.1.2 非均态核化

实际上, 大多数相变是采取非均态核化的方式, 即核化过程在异相的容器界面、不溶性杂质颗粒上、内部气泡壁和介质表面等处进行。如图 8-3 所示的新相核, 是在和液体相接触的固体界面上生成的, 这种促进核化的固体表面是通过与核的润湿作用使核化的势垒减小的。假设晶核为一球冠, 其曲率半径为  $R$ , 核在固体界面上的半径为  $r$ , 液体-核 (LX)、核-固体 (XS) 和液体-固体 (LS) 三者的界面能分别为  $\gamma_{LX}$ 、 $\gamma_{XS}$  和  $\gamma_{LS}$ , 液体-核界面的面积为  $A_{LX}$ , 则核化所形成的新界面的自由能变化为

$$\Delta G_s = \gamma_{LX} A_{LX} + \pi r^2 (\gamma_{XS} - \gamma_{LS}) \quad (8-8)$$

当形成新界面 LX 和 XS 的同时, 原先存在的液固界面 LS 减少了  $\pi r^2$ 。假如  $\gamma_{LS} > \gamma_{XS}$ , 则  $\Delta G_s$  小于  $\gamma_{LS} A_{LX}$ , 说明在固体表面上形成晶核所增加的总界面能小于均态核化所增加的能量。

图 8-3 中接触角  $\theta$  和界面能的关系为

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{LS} - \gamma_{XS}}{\gamma_{LX}} \quad (8-9)$$

将式 (8-9) 代入式 (8-8) 得到

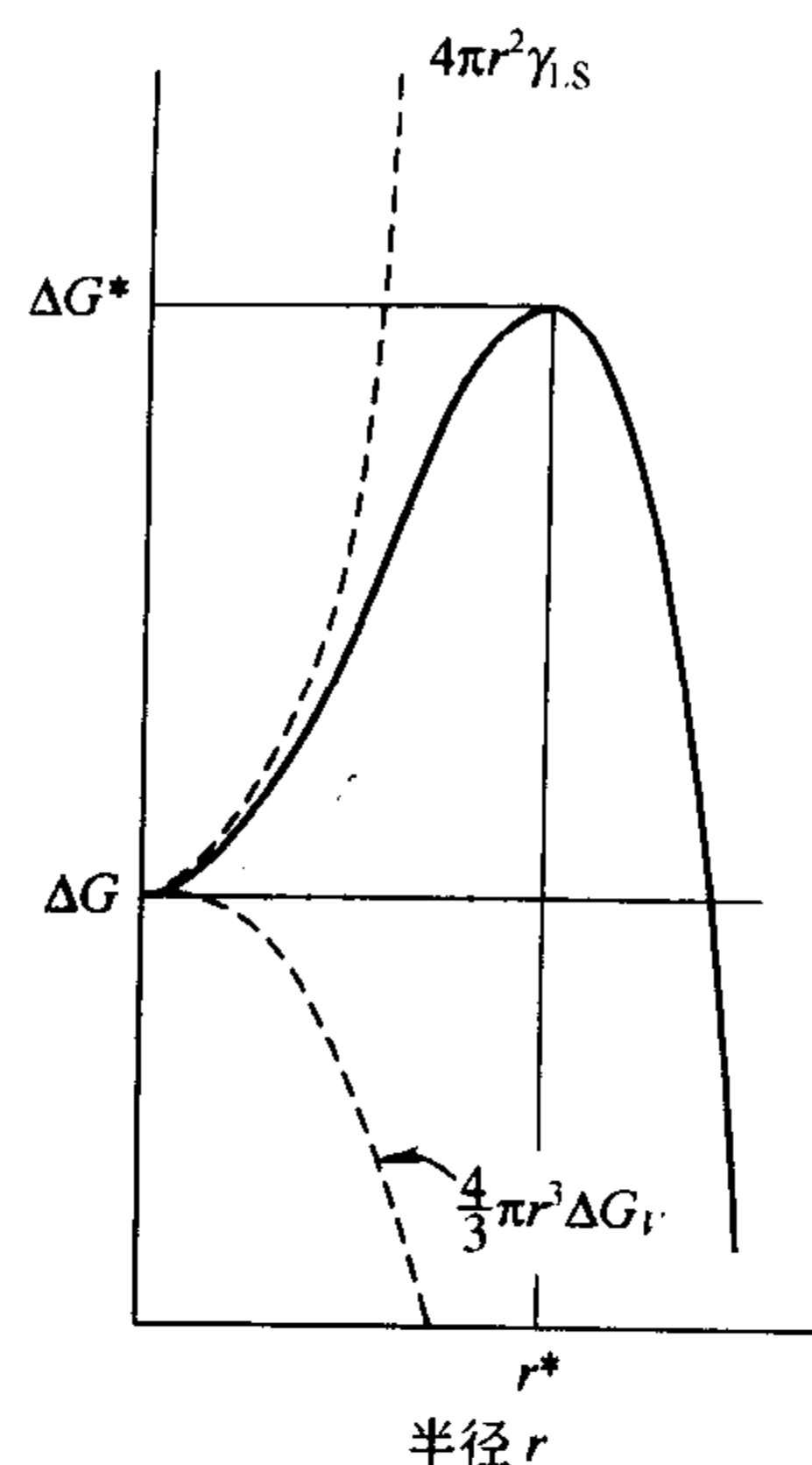


图 8-2 球形核胚自由能随半径的变化

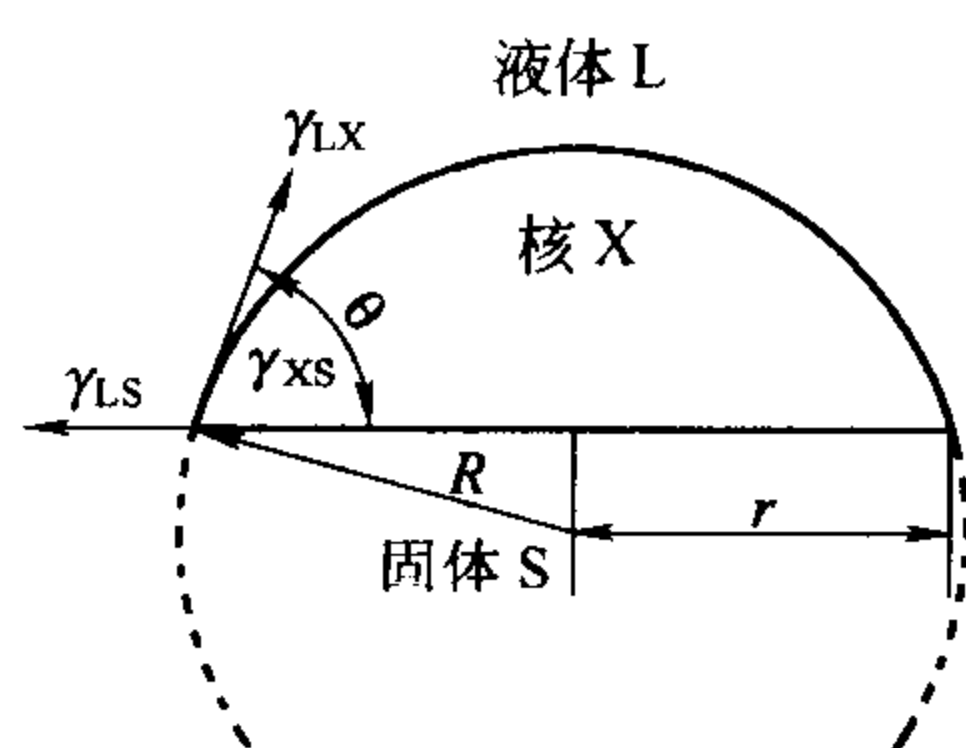


图 8-3 液体-固体界面非均态成核时界面能的关系

$$\Delta G_s = \gamma_{LX} A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LX} \cos \theta \quad (8-10)$$

图 8-3 中假设的球冠形晶核的体积为

$$V = \pi R^2 \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \quad (8-11)$$

晶核的表面积为

$$A_{LX} = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \quad (8-12)$$

接触面的半径为

$$r = R \sin \theta \quad (8-13)$$

对非均态晶核形成时系统自由能变化  $\Delta G_h$  的计算如同式

(8-1) 一样:  $\Delta G_h = \Delta G_s + \Delta G_v$ , 则

$$\Delta G_h = \gamma_{LX} A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LS} \cos \theta + V \Delta G_v$$

将式 (8-11)、式 (8-12) 代入上式并对  $R$  求极值, 得出非均态晶核的临界半径为

$$R^* = \frac{-2\gamma_{LX}}{\Delta G_v} \quad (8-14)$$

将它代入式 (8-14), 得出

$$\Delta G_h^* = \frac{16\pi\gamma_{LX}^2}{3(\Delta G_v)} \left[ \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \right] \quad (8-15)$$

设  $f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$ , 则

$$\Delta G_h^* = \Delta G_r^* f(\theta) \quad (8-16)$$

将式 (8-15) 和式 (8-4) 比较可见, 非均态核化势垒等于均态核化势垒乘上一个系数  $f(\theta)$ 。当接触角  $\theta=0$  (指在有液相存在时, 固体被晶体完全润湿),  $\cos \theta=1$ ,  $f(\theta)=0$ , 则  $\Delta G_h^*=0$ ; 当  $\theta=90^\circ$ ,  $\cos \theta=0$ ,  $f(\theta)=\frac{1}{2}$ , 则  $\Delta G_h^*=\frac{1}{2}\Delta G_r^*$ ; 当  $\theta=180^\circ$ ,  $\cos \theta=-1$ ,  $f(\theta)=1$ , 式 (8-16) 变为式 (8-4), 此时, 晶体完全不润湿固体, 即异相表面对成核不起作用。 $f(\theta)$  称作非均态核化的形状因子。

可见, 接触角越小的非均态核化剂, 对成核越有利。这里,  $f(\theta)=0$ 、 $\Delta G_h^*=0$  的状态的物理意义是: 当核化剂与析出的晶核有相同或相似的原子排列时将提供核化最有利的条件, 原子可以通过“附生”而形成晶核, 而无需克服核化势垒。

非均态核化速率  $I_h$  可以表示为

$$I_h = N_s \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_h^*}{kT}\right) \quad (8-17)$$

式中,  $N_s$  是接触固体的单位面积上的原子数。图 8-4 是均态核化速率和非均态核化速率两者的比较。

在硅酸盐熔体中引入核化剂 (如不易溶入的  $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  等), 在液相中可观察到大量的内部核化过程。如果在系统中发生液-液分相, 则这些相界面将提供核化的有利条件。引入核化剂和利用液-液分相促进核化, 这在微晶玻璃、釉以及珐琅的工艺过程中起着重要的作用。

### 8.2.2 晶体生长速率

当稳定晶核形成后, 在一定的温度和过饱和度条件下, 晶体生长速率与原子或分子加到晶核上去的速率及液体-固体的界面状态有关。图 8-5 是一致熔融化合物 (液-固同组分) 的

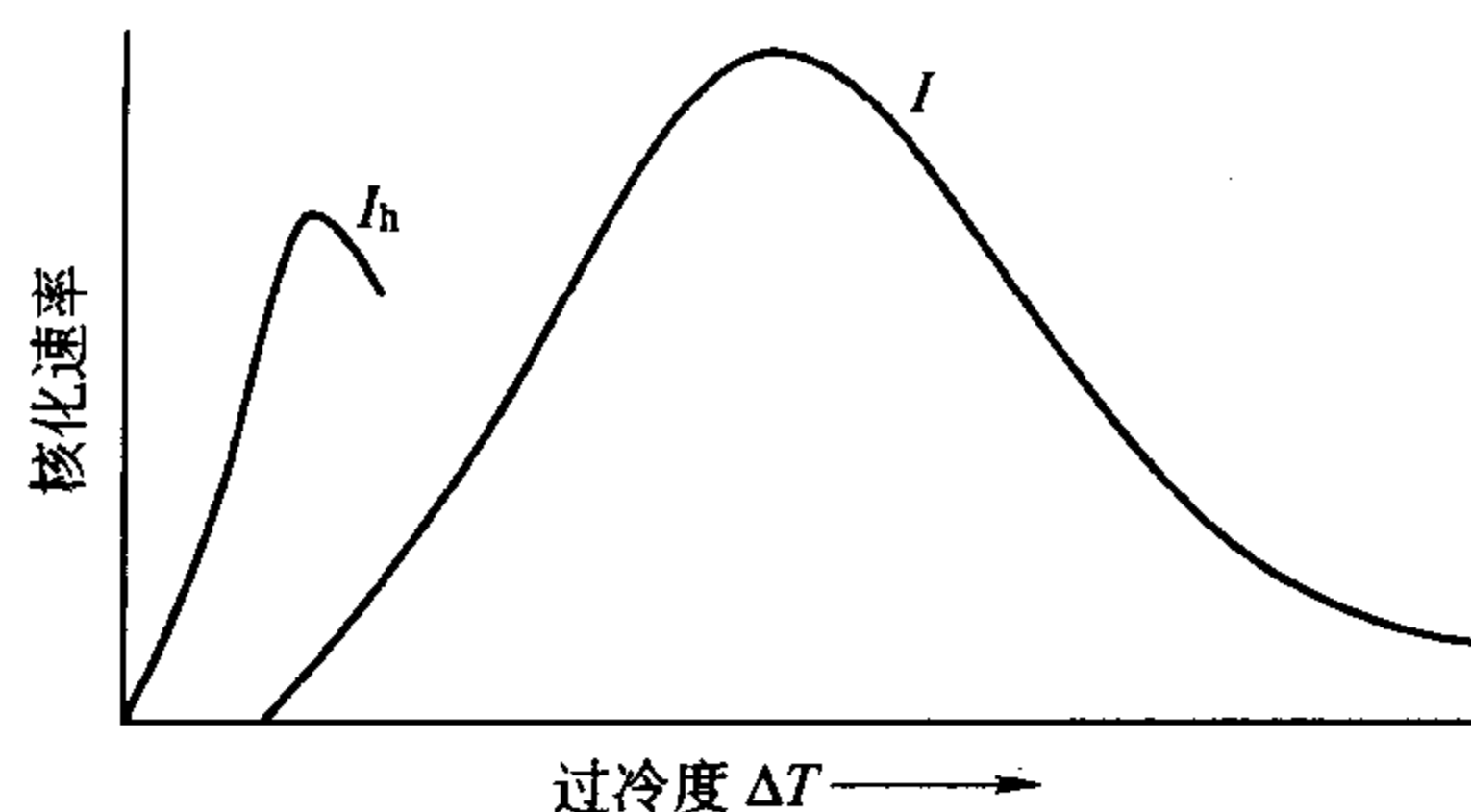


图 8-4 均态核化速率  $I$ 、非均态核化速率  $I_h$  与过冷度  $\Delta T$  的关系

晶体-液体界面上质点排列的示意图。图中显示出晶体生长类似于扩散过程，其生长速率取决于原子从液相中向液-固界面上扩散和反方向扩散之差。图 8-6 表示在界面的液相侧原子的自由能是  $\Delta G_L$ ，晶体侧原子自由能为  $\Delta G_c$ ，两者之差值为  $V\Delta G_v$ ，从液相侧到晶体侧和从晶体侧到液相侧，原子迁移所需克服的势垒高度是不同的。

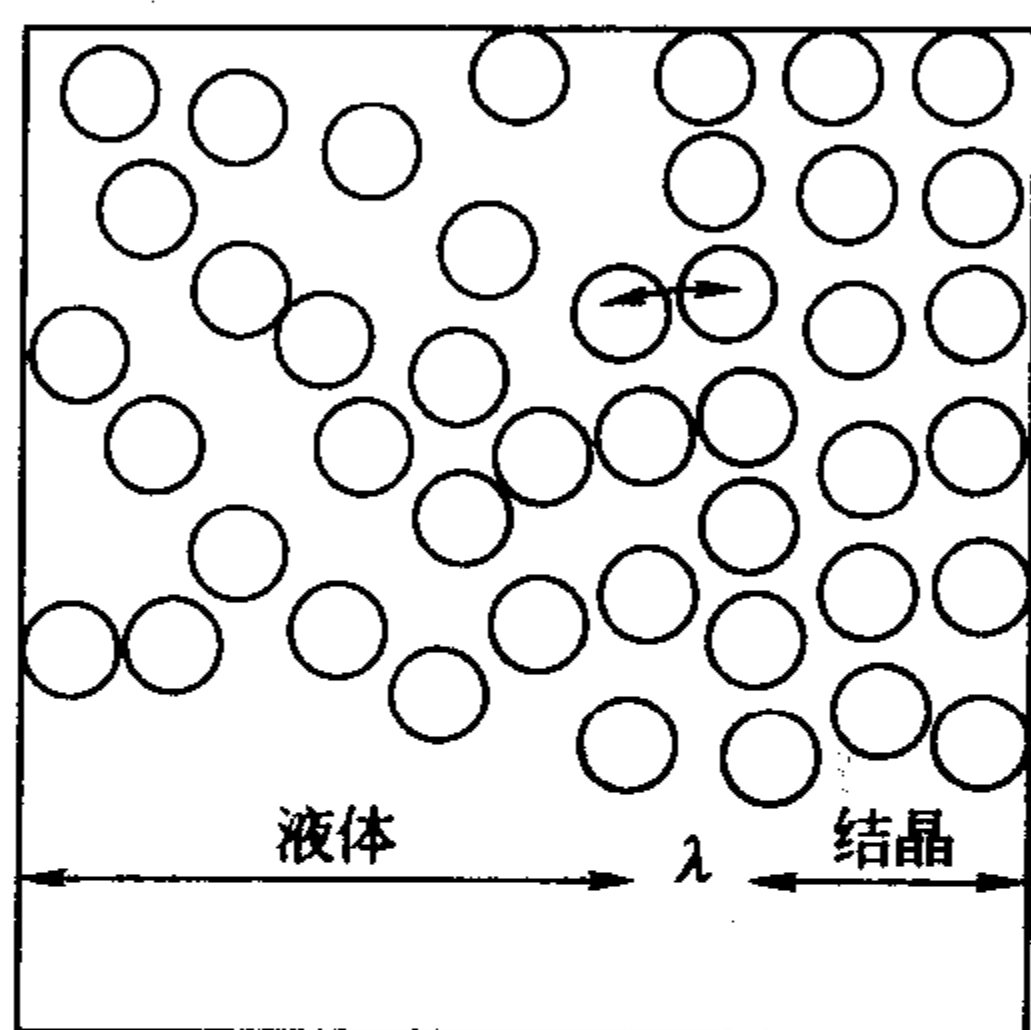


图 8-5 晶体-液体界面的质点排列示意图

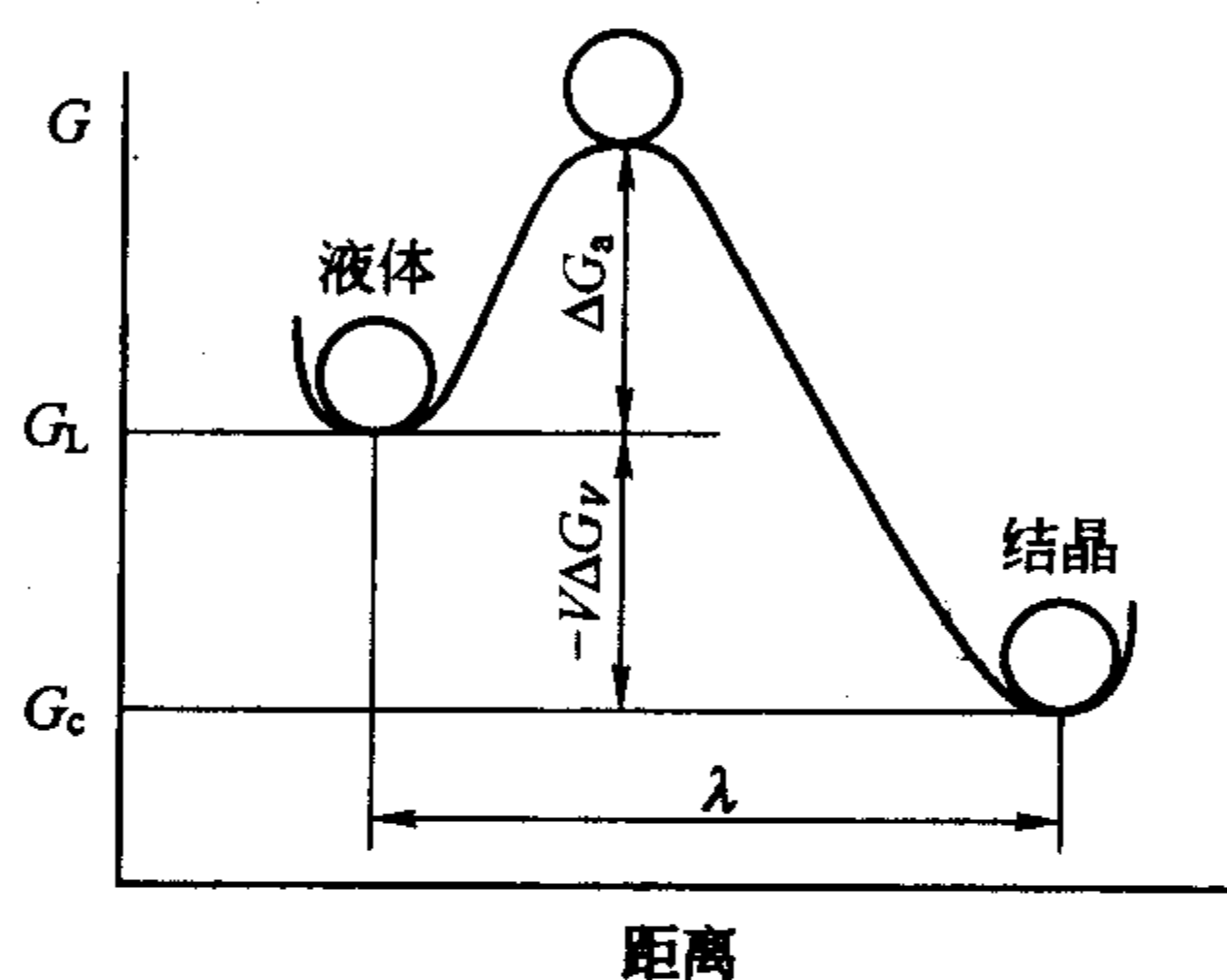


图 8-6 从液相迁移一个原子到固相时的自由能变化

原子从液相向晶相迁移的速率等于界面的原子数目  $S$  乘以跃迁频率  $\nu$ 。即

$$\frac{dn_{L \rightarrow c}}{dt} = S\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (8-18)$$

而从晶相向液相反向迁移的速率为

$$\frac{dn_{c \rightarrow L}}{dt} = S\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a - V\Delta G_v}{kT}\right) \quad (8-19)$$

因此，从液相到晶相迁移的净速率为

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{dn_{L \rightarrow c}}{dt} - \frac{dn_{c \rightarrow L}}{dt}\right) = S\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V\Delta G_v}{kT}\right)\right] \quad (8-20)$$

定义晶体线性生长速率  $U$  等于单位时间内净迁移的原子数目除以界面原子数  $S$ ，再乘以原子间距  $\lambda$ ，即得到

$$U = \frac{dn}{dt} \times \frac{\lambda}{S} = \lambda\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V\Delta G_v}{kT}\right)\right] \quad (8-21)$$

对晶体生长速率  $U$  随过冷度的变化可以分为两种情况进行讨论：

① 当过冷度  $\Delta T$  较小时， $V\Delta G_v$  是一个较小的负值， $\exp\left(\frac{V\Delta G_v}{kT}\right)$  项可以展开为幂级数  $e^x = 1 + x + x^2/2! + \dots$ ，取二级近似，则

$$\exp\left(\frac{V\Delta G_V}{kT}\right) = 1 + \frac{V\Delta G_V}{kT} \quad (8-22)$$

和

$$1 - \exp\left(\frac{V\Delta G_V}{kT}\right) = -\frac{V\Delta G_V}{kT} \quad (8-23)$$

即在较小过冷度条件下，晶体线性生长速率为

$$U = \lambda\nu_0 \left(-\frac{V\Delta G_V}{kT}\right) \exp\left(-\frac{V\Delta G_a}{kT}\right) \quad (8-24)$$

并因为在熔点时  $\Delta G_V = \Delta H_f - T_m \Delta S = 0$ ,  $\Delta H_f = T_m \Delta S$ , 即在很小过冷度情况下体积自由能变化可写为  $\Delta G_V = \Delta S(T_m - T) = \Delta S \Delta T$ , 代入上式得

$$U = \lambda\nu_0 \left(-\frac{V\Delta S \Delta T}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (8-25)$$

上式表示当  $\Delta T$  很小时,  $U$  值正比于  $\Delta T$ , 随着过冷度增加, 晶体生长速率加快。

② 当过冷度  $\Delta T$  较大时, 从液相迁移到晶相的体积自由能差  $\Delta G_V$  变大, 并且作为晶体生长推动力的项  $\left[1 - \exp\left(-\frac{V\Delta G_V}{kT}\right)\right]$  趋近于 1, 这时候, 方程 (8-21) 可以近似地简化成为

$$U = \lambda\nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad (8-26)$$

即  $U \propto D$ , 此种条件下晶体生长速率完全受原子通过界面的扩散速率的控制。因此, 在较大过冷度条件下, 生长速率按  $e^{-1/T}$  指数地变化。 $U$  值随温度变化的情况如图 8-7 所示。

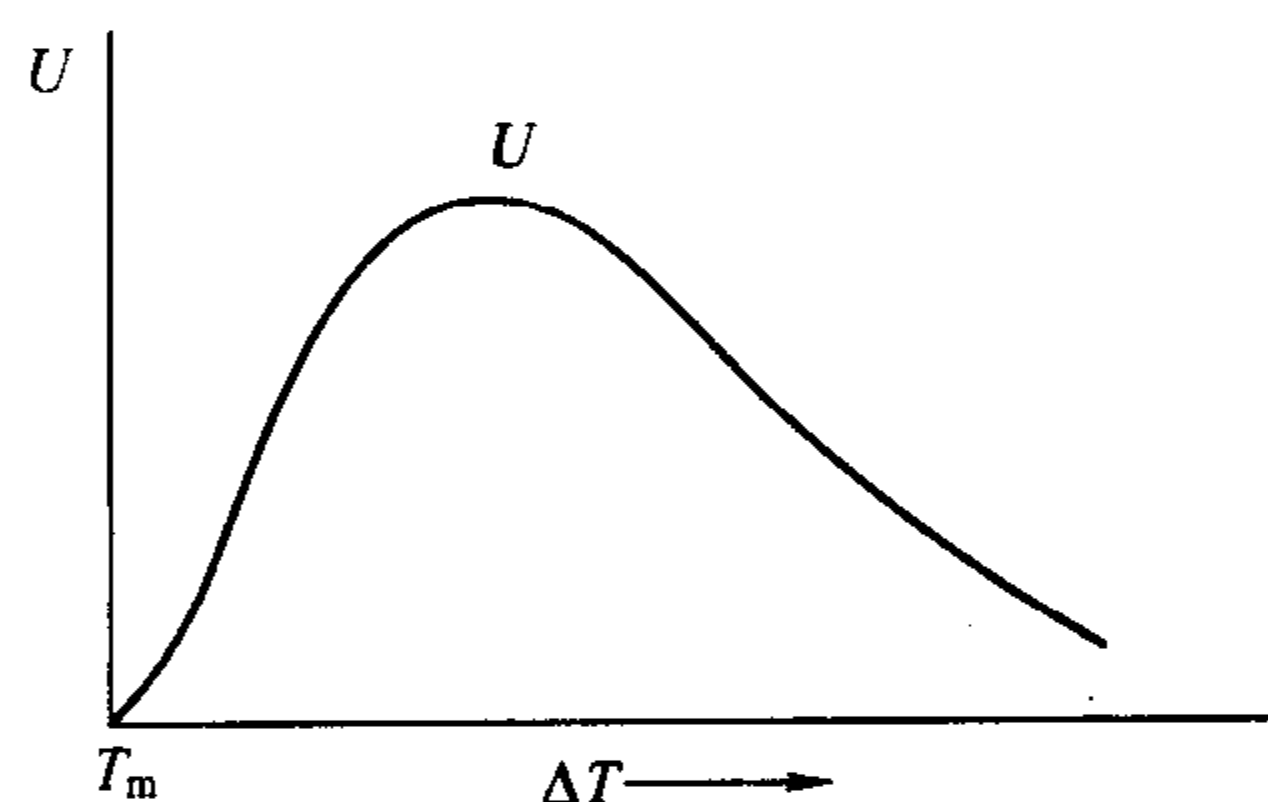


图 8-7 晶体生长速率  $U$  随温度的变化

在研究单晶生长过程中发现, 在晶体的界面上并不是所有的位置都能有效地附上原子的。如在表面与界面一章所述, 晶体表面可以有若干种不同的位置, 在这些位置上, 原子与周围原子的结合牢度是不同的。因此在  $U$  的表达式中应该乘上一个与位置有关的附加因子  $F$ , 表示能够有效附上原子的位置在界面上所占的分数。单晶生长过程中的所谓螺旋生长机构是最具有代表性的

关于  $F$  因子的说明。在这里, 螺型位错成为晶体生长的中心轴, 原子沿着螺型位错所形成的台阶一圈圈地附加上去, 而这个螺线在晶体生长过程中永远不会消失。螺线台阶上位置的数目和总的界面上原子位置数目之比即是  $F$ 。

### 8.2.3 相变的总速率

前面已经分别讨论了成核和晶体生长两个过程, 而从  $L \rightarrow S$  (或相 I 变为相 II 的) 转变的总速率是由成核与晶体生长两方面的速率决定的。假定成核速率与  $t$  无关, 则在时间  $d\tau$  内形成新相颗粒的数目为

$$N_\tau = IV^L d\tau \quad (8-27)$$

式中,  $V^L$  是残留的液体的体积。假定晶粒是球形的, 系统经过  $\tau$  时间后开始晶体生长, 单颗晶粒在时间  $t$  内长成的体积是

$$V_\tau^S = \frac{4}{3}\pi U^3 (t - \tau)^3 \quad (8-28)$$

对于整个系统, 可以写出结晶体积与时间的关系为

$$dV^S = N_\tau V_\tau^S = \frac{4}{3}\pi V^L I U^3 (t - \tau)^3 dt$$

在结晶初期，晶粒很小，所以  $V^L \approx V$ ，上式可以写为

$$dV^S = \frac{4}{3}\pi VIU^3(t-\tau)^3 dt \quad (8-29)$$

若将  $V$  作为 1， $x$  是  $t$  时结晶相的体积分数，则  $dV^S = dx$ ，则总的结晶速率可以用  $\frac{dx}{dt}$  来表示。考虑到质点之间的碰撞因素和母液因晶相析出而减少的因素，上式中乘以因子  $(1-x)$ ，得到

$$dx = (1-x) \frac{4}{3}\pi IU^3(t-\tau)^3 dt \quad (8-30)$$

假定  $t \gg \tau$ ，并设  $I$ 、 $U$  与  $t$  无关，则积分得

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}IU^3t^4\right) \quad (8-31)$$

上式就是由阿弗拉米推导出的著名的 JMA (Johnson-Mehl-Avrami) 式。如不考虑  $(1-x)$  因子的修正，式 (8-30) 积分后得到第 4 章的式 (4-1)；若考虑  $I$ 、 $U$  与  $t$  有关，则上式可以写成以下的通式

$$x = 1 - \exp(-kt^n) \quad (8-32)$$

式中， $n$  称为阿弗拉米指数； $k$  是速率常数。对于  $I$  与  $U$  不随时间而变的，即所谓恒速成核恒速生长的动力学，如式 (8-31) 所示， $n=4$ ；对于  $I$  随  $t$  而下降的动力学， $n=3\sim 4$ ；而对于  $I$  随  $t$  而增大的， $n>4$ 。上述方程已经被广泛用于研究成核-生长过程的等温相变动力学，图 8-8 是根据 JMA 公式作出的不同  $n$  值曲线。对于较高的  $n$  值， $x-t$  曲线均呈现 S 形，在中心点处，具有最高的结晶速率。

图 8-9 是金属锡相变的阿弗拉米图。白锡  $\rightleftharpoons$  灰锡的相转变和 JMA 公式一致，灰锡的分数作为不同温度下时间的函数，呈现出 S 形特征，其  $n$  值为 3。

JMA 公式可应用于两种主要的相变类型，一种是扩散控制的相变，如固相的淀析，即从母相中析出第二相，第二相的形成伴随有质点的远程扩散，其  $n$  值较小，在 1~2 之间；另一种是以多晶转变为代表的无扩散型转变即所谓蜂窝状转变，这类转变中也需先成核，但质点不需要进行扩散，基本上保留在原先的位置附近作结构调整。图 8-8 中的  $n=4$  及图 8-9 中的相变即属于这类。必须指出的是，JMA 公式中温度对总的相变速率的影响是体现在对  $I$  值和  $U$  值的影响上。

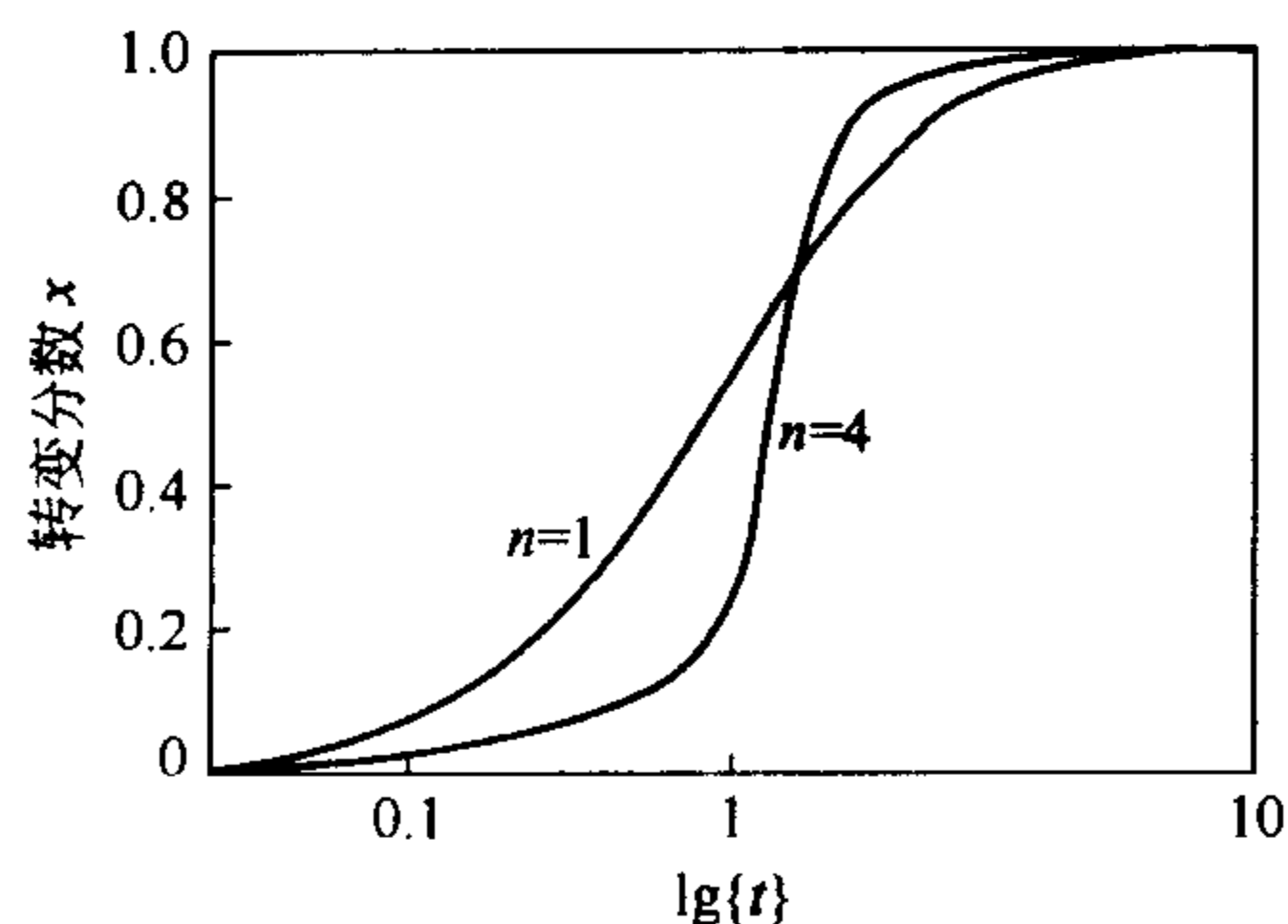


图 8-8 JMA 曲线

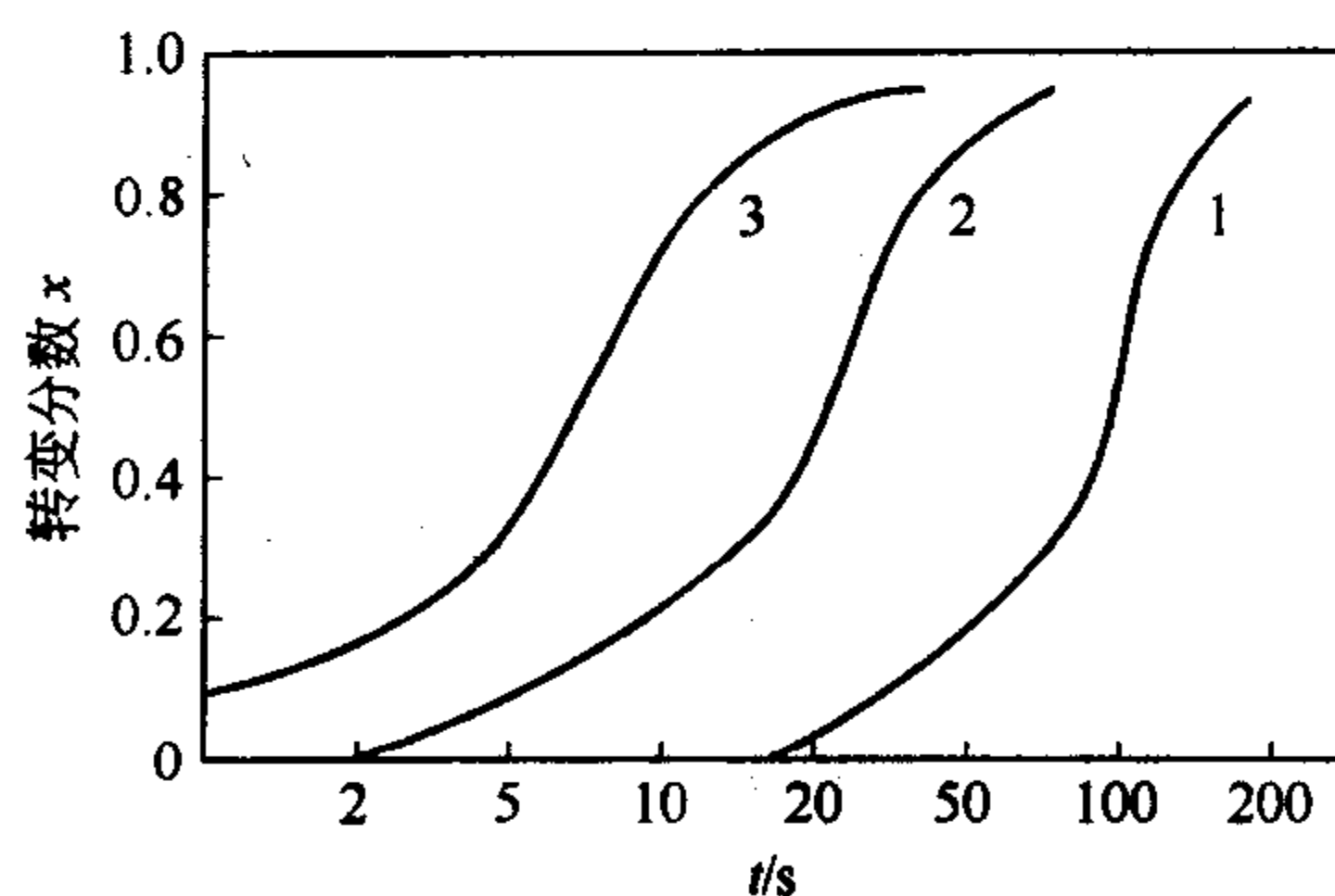


图 8-9 白锡  $\rightleftharpoons$  灰锡相变的阿弗拉米图

从式 (8-31) 也可以看出，总的结晶速率与  $I$ 、 $U$  的乘积有关，只有  $I$  和  $U$  都有一可观的量值时，总的结晶速率才会有可观的量值，反映在  $I$  与  $U$  对  $\Delta T$  的曲线上两者应该有较大的重叠，如图 8-10 所示。



#### 8.2.4 成核—生长相变机理的应用举例

(1) 玻璃-陶瓷 玻璃-陶瓷材料是用适当的玻璃基体，控制其结晶化而制成的。这种材料含有很大比例的微小晶体，通常为 95%~98% (体积分数)，其晶体尺寸通常小于  $1\mu\text{m}$ ，此外还含有少量的玻璃相，与陶瓷的不同处在于材料中不含有气孔。因为它是一种微晶体和玻璃组成的复合材料，所以也称为微晶玻璃。

一般玻璃结晶，往往总是从表面或玻璃内部的气孔和杂质的位置上开始结晶，然后晶体长入玻璃内部，而生成大晶粒尺寸的不均匀的结晶玻璃体，这样的玻璃体是玻璃的一种严重缺陷。对于玻璃陶瓷材料则要求晶粒尺寸小并占有大的体积分数，因此每立方厘米必须有  $10^{12}\sim 10^{15}$  数量级的均匀的晶核密度。为了达到这样的目的，一般在玻璃配料中，加入适当的成核剂，使其成为不均匀成核的诱发剂。这种玻璃料，可以用常规的玻璃工艺熔制并加工成所需要的形状，这时玻璃是均匀透明的，和一般的玻璃在外观上没有什么差别，但可能会有一些相分离的区域或会有一些非常小的成核相的晶体。成型以后冷却到室温，然后将试样以较快的速率加热到某一个成核温度下保温，使主晶相能有效地成核，此时熔体的黏度通常在  $10^{11}\sim 10^{12}\text{Pa}\cdot\text{s}$  范围内。初始晶核的尺寸大小通常在  $3\sim 7\text{nm}$  范围内。成核以后，把样品的温度进一步升到晶体生长速率最大的温度下保温，该温度和保温时间随着具体材料而不同。整个热处理过程如图 8-11 所示。

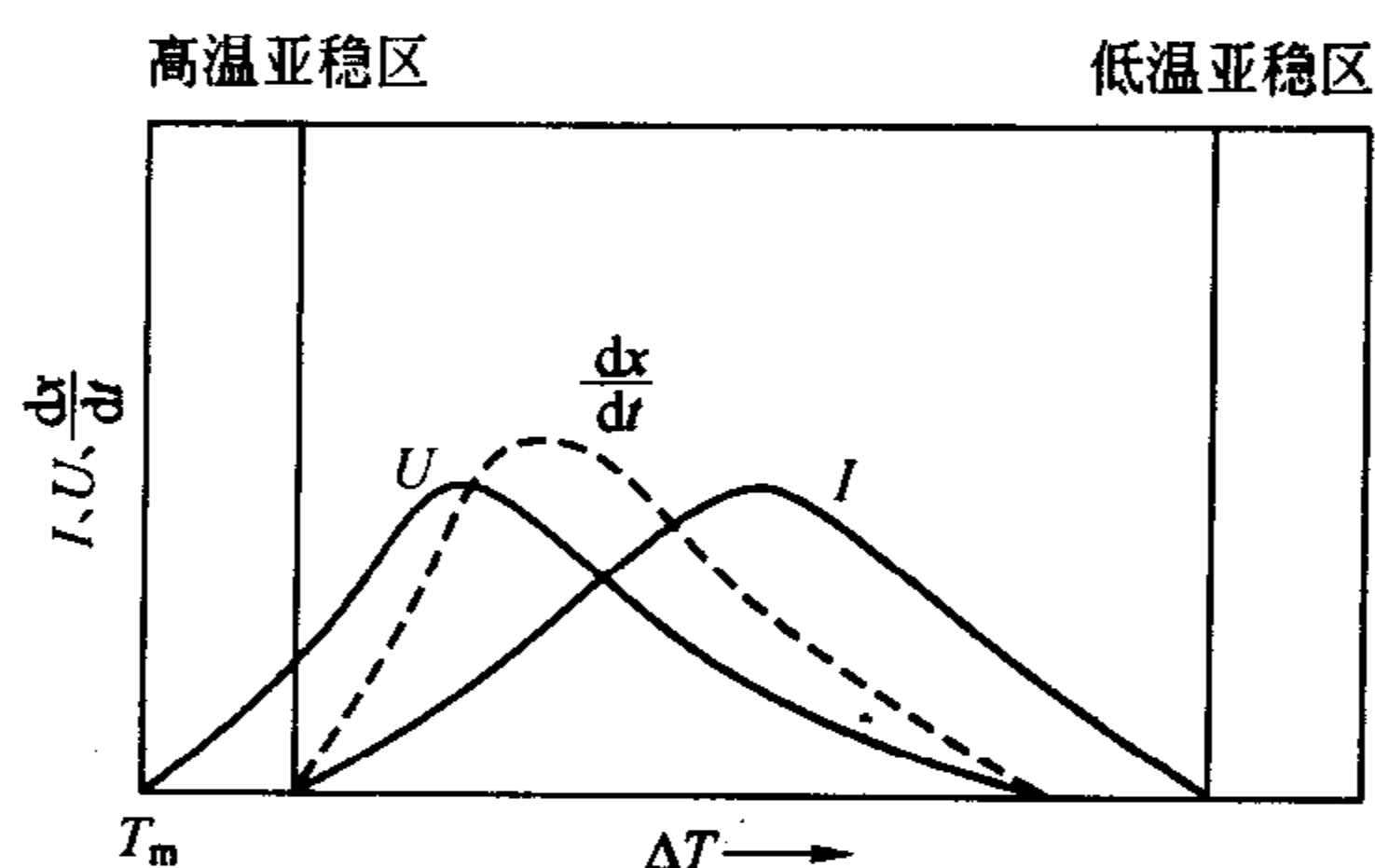


图 8-10 总的结晶速率与  $I$ 、 $U$  之间的关系

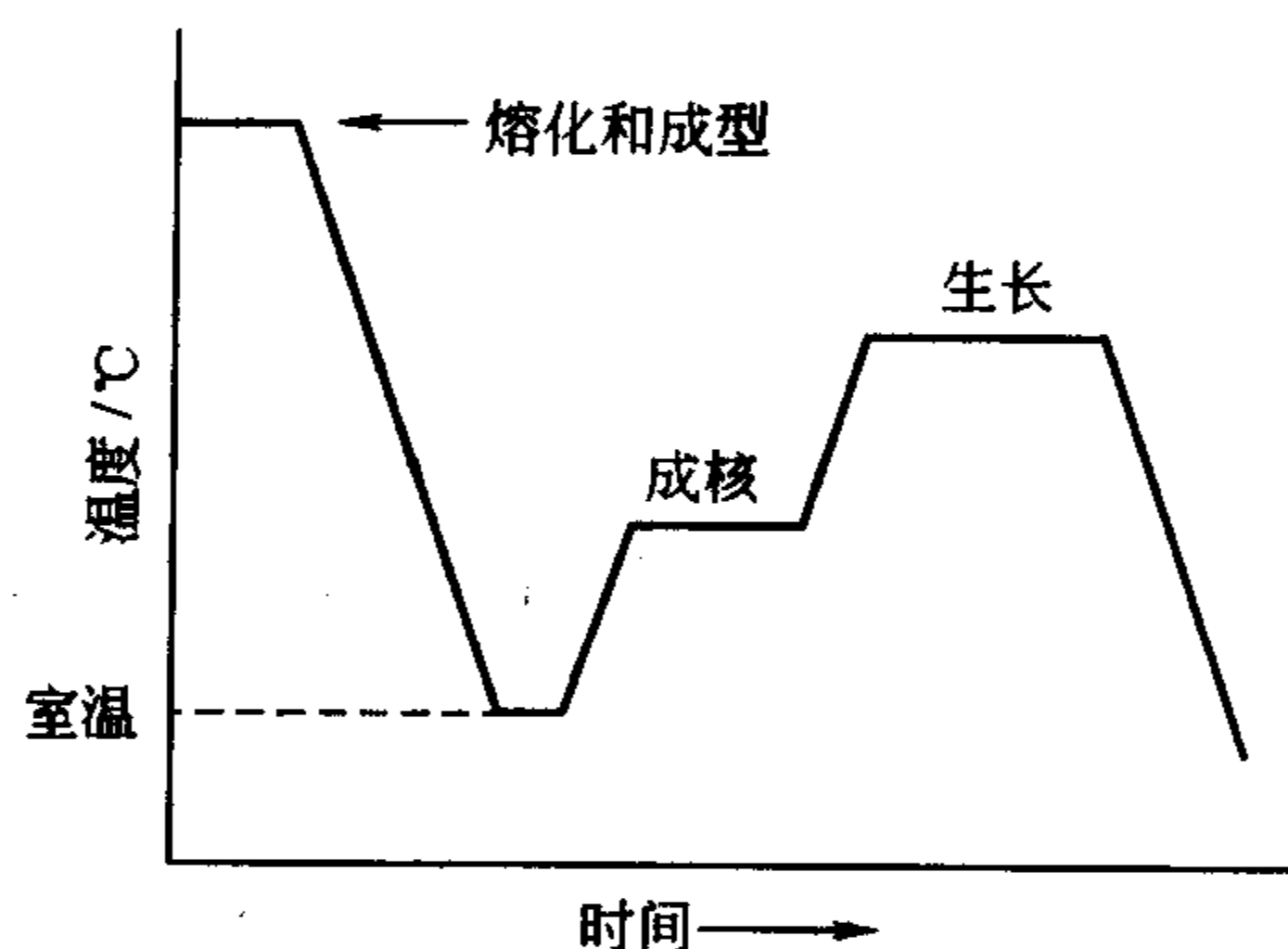


图 8-11 玻璃-陶瓷材料受控结晶过程的温度-时间循环示意图

最常用的成核剂是  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$ ，也有采用  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、铂族贵金属以及氟化物等。常用的  $\text{TiO}_2$  含量为 4%~12% (质量分数)， $\text{ZrO}_2$  的使用浓度接近其溶解度的极限值，在硅酸盐熔体，大多数为 4%~5% (质量分数)。有时也把  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  结合使用，以便在最后晶体中获得所希望的性能。如在用约 5% (质量分数) 的  $\text{TiO}_2$  成核剂的  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统玻璃-陶瓷中，成核阶段包括尺寸为 5nm 的相分离，随后形成结晶的富  $\text{TiO}_2$  成核相，估计这种相大约会有 35% (质量分数) 的  $\text{TiO}_2$  和 20% (质量分数) 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

在玻璃-陶瓷材料的制造过程中，由于热处理条件的不同，可以得到不同的晶体尺寸的材料。例如一个组成为  $\text{SiO}_2$  70% (质量分数，下同)； $\text{Al}_2\text{O}_3$  18%； $\text{MgO}$  3%； $\text{Li}_2\text{O}$  3%； $\text{TiO}_2$  5% 的玻璃，估计约含有 35% 的富  $\text{TiO}_2$  晶核在  $725^\circ\text{C}$  左右开始形成，在  $800^\circ\text{C}$  和  $825^\circ\text{C}$  之间，形成速率达到最大值，而在  $850^\circ\text{C}$  左右，速率又下降。主晶相  $\beta$ -锂霞石即在富  $\text{TiO}_2$  晶核上形成，在  $825^\circ\text{C}$  左右，锂霞石晶体的生长速率变得很显著，在这个温度以上的一个区域，随着温度的上升而增大，把样品快速加热到  $875^\circ\text{C}$  并保温 25min，得到晶粒数量少而尺寸大的材料，锂霞石晶体尺寸大至几个微米，这是因为快速升温时，快速通过成核区，所产

生的晶核少。而同一组成的样品，在  $775^{\circ}\text{C}$  下，保温 2h，这个温度是  $\beta$ -锂霞石成核速率大的温度，然后在  $975^{\circ}\text{C}$  再保温 2h，得到的材料晶体尺寸很小，在  $0.1\mu\text{m}$  之内。由于晶体尺寸不同，材料的性质也不同，特别是强度，尺寸大则强度低。因此如果要得到高强度的微晶玻璃，严格、合理地控制热处理条件是极重要的。

(2) 单晶体生长 成核-生长相变机理的理论在单晶体的人工合成生长中得到充分的应用。迄今为止，已经实用化的单晶体人工合成的技术针对不同的材料系统有溶液法、热溶液法和熔体的提拉法、坩埚下降法等多种。溶液法和热溶液法是通过让溶液达到过饱和和使置放在溶液中的籽晶生长。如热溶液法生长石英单晶，对高温高压下含有少量  $\text{NaOH}$  助剂的过饱和的二氧化硅水溶液，加入少量几颗石英单晶体的籽晶，石英单晶体就会缓慢地生长。在生长过程中，二氧化硅的饱和度要控制在系统不会自发成核的范围，并且在饱和度减少时要及时地补充溶质。

提拉法人工合成单晶体的装置示意如图 8-12 所示。

坩埚中的熔体被加热，与熔体同成分的籽晶置放在熔体

中，缓慢旋转并上升，熔体中的原子或离子就按照籽晶与熔体接触的晶面上的排列方式长到晶体上去。其中关键的控制是必须使与晶体接触处熔体的温度处于一个小的过冷度中。在这个温度范围，熔体处于亚稳态，不会自发成核，所以只有籽晶能够生长。为了得到高质量的单晶体，温度的精密控制以及晶体旋转上升的速度控制是十分重要的。

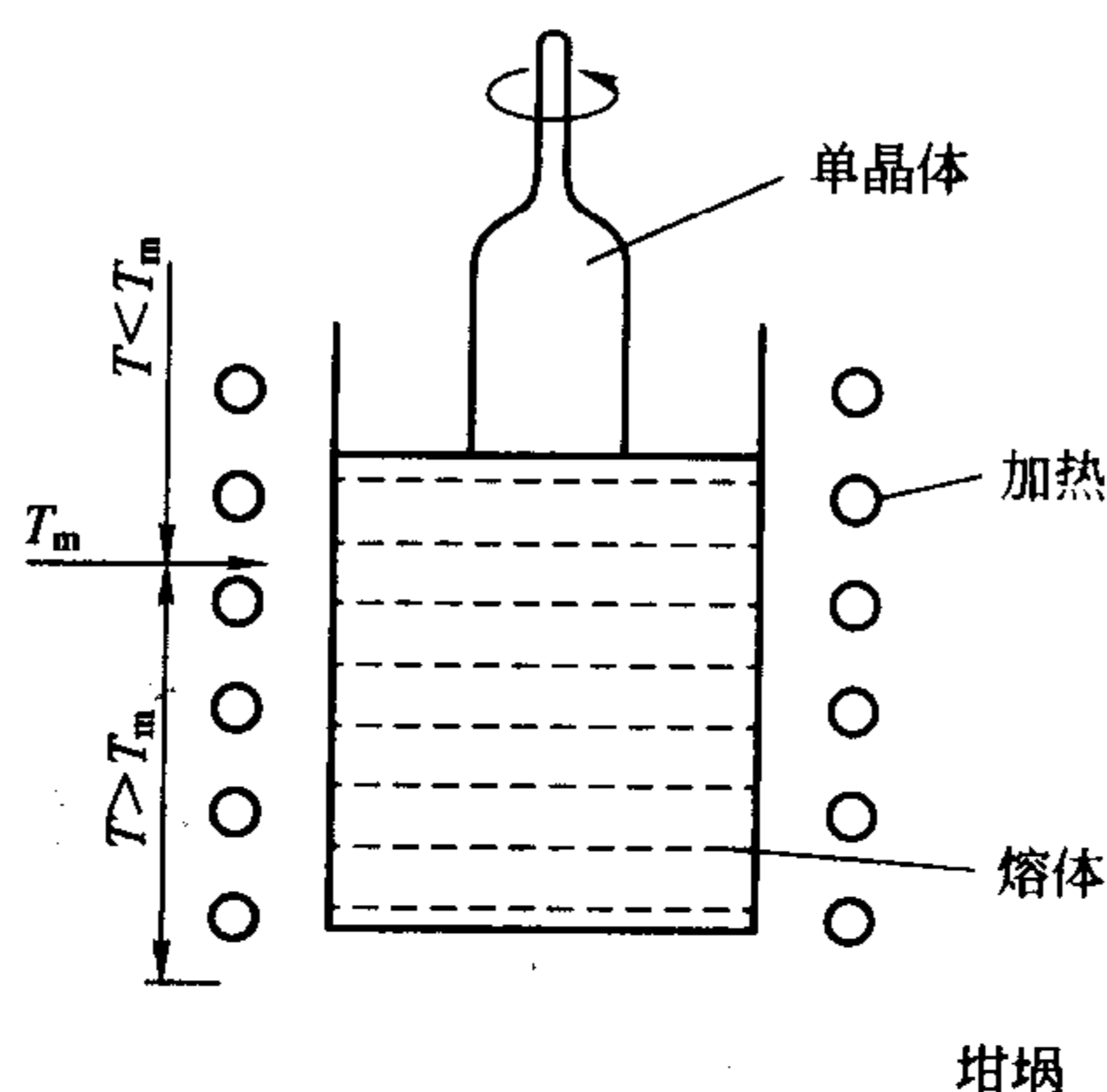


图 8-12 提拉法人工合成单晶示意图

## 8.3 马氏体相变与有序—无序相变

### 8.3.1 马氏体相变

在金属、非金属系统中存在的第二种相变类型，是马氏体机理相变。马氏体 (Martensite) 是在钢淬火时得到的一种高硬度晶相的名称。马氏体相变在动力学和热力学上都有自己的特征，但最主要的特征是在结晶学上。这种转变发生时，质点不发生扩散，转变是以一种通过材料的一个分立的体积的剪切作用而以极快的速度进行的。到目前为止，还很难给马氏体相变下一个严格的定义，而只能评述它所具有的若干特征。

图 8-13 所示的为一四方形的奥氏体 (austenite) 块，也就是母相 (parent phase)，其中已经有一部分已转变为马氏体，沿  $A_1B_1C_1D_1A_2B_2C_2D_2$  切下的部分是已转变的马氏体。转变是通过晶体的一个分立的体积的剪切作用进行的，可以看到，在本来的抛光面上的  $PQRS$  直线，相变时被破坏成为  $PQ$ 、 $QR'$  和  $R'S'$  三条直线，但是，在宏观上它仍然是连续的。 $A_2B_2C_2D_2$  和  $A'_1B'_1C'_1D'_1$  两个平面在相变中保持既不扭曲变形也不旋转的状态，把母相奥氏体和转变相马氏体之间界面上的这两个平面叫做习性平面 (habit planes)，通过习性平面，马氏体和奥氏体有共格关系。

马氏体相变的第一个特点是有习性平面的存在。习性平面表示母相和马氏体之间不改变结晶学方位的关系。这种结晶学上的特性是马氏体相变所特有的。图 8-14 是晶体中通过剪切作用发生马氏体相变形成新的晶格的二维示意图，新旧晶体在箭头方向有共格关系。

第二个特点是马氏体转变中无扩散产生，所谓无扩散通常是指相变前后原子移动的距离

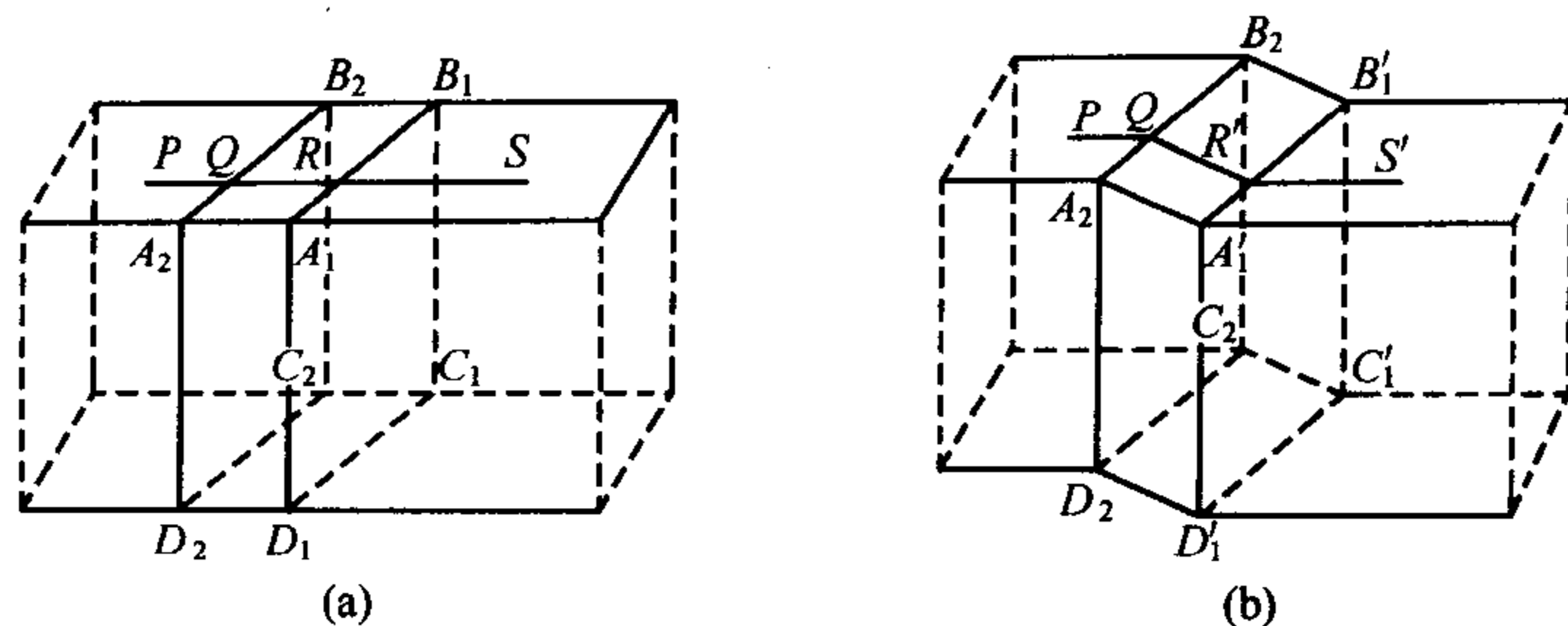


图 8-13 从一个母晶体四方块 (a) 形成一个马氏体块 (b) 的示意图

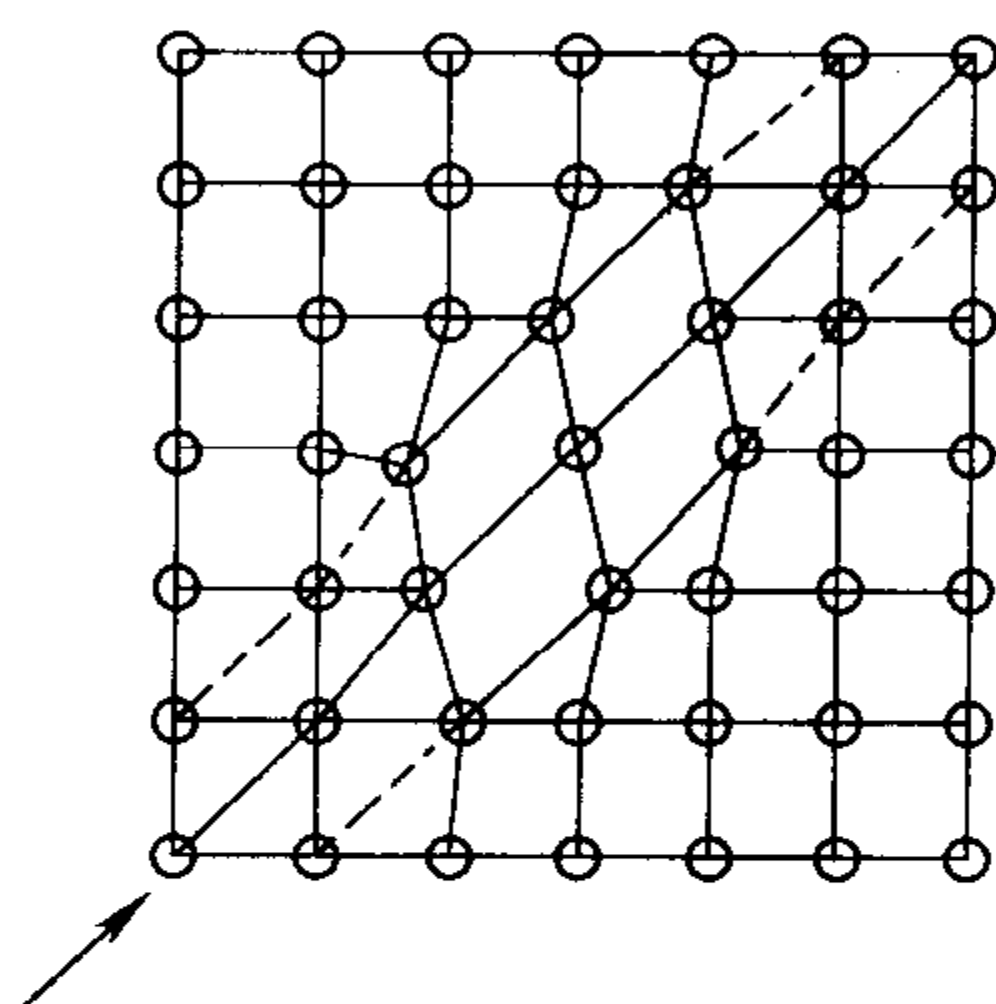


图 8-14 晶格中的剪切共格关系

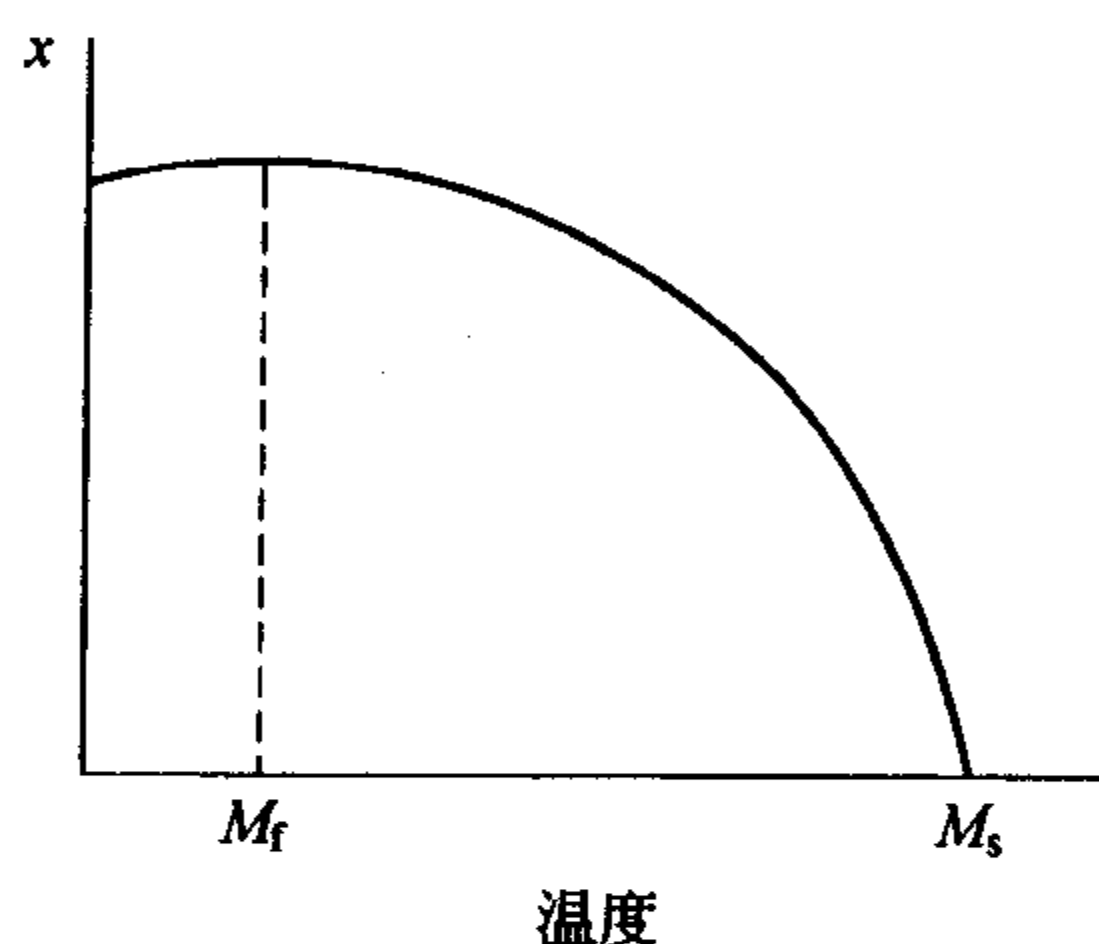


图 8-15 马氏体转变的程度与温度的关系

小于晶体中的格点之间的距离。

第三个特点是马氏体转变往往以非常快的速率进行，这也与无长距离扩散有关。在一个很宽的温度范围内，转变的动力学与温度无关，但是相变可因所受应力或应变而被加强或抑制。

第四个特点是当母相冷却时，通常马氏体相变在一个用  $M_s$  表示的温度下开始，转变程度取决于  $M_s$  以下的范围，通常转变的数量  $x$  与温度的关系如图 8-15 所示。 $M_f$  表示发生马氏体转变的最低温度，低于  $M_f$  马氏体转变基本结束。

马氏体相变不仅发生在金属中，在非金属无机固体材料中也出现。例如  $\text{BaTiO}_3$ ， $\text{KTa}_{0.65}\text{Nb}_{0.35}\text{O}_3$  (KTN) 和  $\text{ZrO}_2$  中都存在这种相变。在  $\text{ZrO}_2$  系统中，由四方晶系转变成单斜晶系，本质上就是马氏体相变。前已述及，作为马氏体相变的特征之一，是存在习性平面和晶面的定向关系，因此通常利用这两个特征来检查是否是马氏体相变。对于  $\text{ZrO}_2$ ，定向关系是  $(100)_m \parallel (100)_p$  和  $(010)_m \parallel (001)_p$ ，式中注脚  $m$  表示马氏体单斜晶格， $p$  表示母相四方晶格。

### 8.3.2 有序—无序转变

有序—无序转变是固体相变中的另一种机理。晶态固体的主要特征是原子的排列在三维空间存在着周期性，由于这种三维的周期性要求晶体中每个原子的位置和方向都必须是固定的，具有这样排列的晶体的状态就是理想的有序的状态。可是，这种理想的有序的状态，在高于 0K 的任何温度下，在任何实际材料中都是不可能出现的。因为由于热激发的原因，在高于 0K 的温度下，原子或原子团都倾向于离开理想的位置，而减小这种有序程度。为了说明这种有序—无序的程度，引入有序参数  $S$  的概念 (order parameters)，假如定义理想有序态的有序参数值为 1，定义完全无序的状态的有序参数值为零，则有序

参数  $S$  可表示为

$$S = \frac{R - W}{R + W} \quad (8-33)$$

式中,  $R$  表示原子占据了应该占据的位置数;  $W$  表示原子占据了不应该占据的位置数;  $R+W$  表示该种原子的总数。这种发生错位的有序—无序转变在金属晶体中时常可以观察到。一般说来, 在高温, 倾向于无序, 在低温倾向于有序。以上所述只是有序—无序转变中的一种——位置无序。有序—无序转变一般有三种类型, 即位置无序、方向无序及电子或核旋转的无序性转变。在许多系统中存在位置或方向的有序—无序转变。例如磁性体的转变(铁磁—顺磁性的转变), 介电体的转变(铁电体—顺电体的转变)就是属于这种有序—无序的转变, 有序参数可以用于检查这些相变的存在与程度。

为了帮助对有序—无序相变中有序参数概念的理解, 以分子式  $\text{CuZn}$  表示的合金( $\beta$ -黄铜)(图 8-16)为例加以说明。 $\beta$ -黄铜具有体心立方结构, 在体心位置上是一种类型的原子( $\text{Zn}$  或  $\text{Cu}$ ), 在角顶上是另一种原子(相对地是  $\text{Cu}$  或  $\text{Zn}$ )。这个晶格可以再细分为两个等价的相互贯穿的亚晶格。每一个亚晶格都是简单立方晶格, 并且每一个亚晶格都是完全被一种特定类型的原子( $\text{Zn}$  或  $\text{Cu}$ ) 占据的。这样的排列是相当于完全有序的合金的结构。实际上, 这种情况只能在非常低的温度下才能存在, 当温度升高时, 在这两个亚晶格中的原子就发生相互交换, 也就是产生错位原子, 使得无序性增大。当 50% 的  $\text{Cu}$  原子与 50%  $\text{Zn}$  原子无规则地交换时, 相当于最大的无序状态, 这时两个亚晶格之间是无法区别的。在最低温度下, 也就是 0K 时,  $\text{Zn}$  或  $\text{Cu}$  原子处在对应的“正确的”位置的概率等于 1。在足够高的温度下, 当原子在晶格上的占据是完全无规则时, 这个概率减小到 0.5, 而有序参数  $S$  则为零。

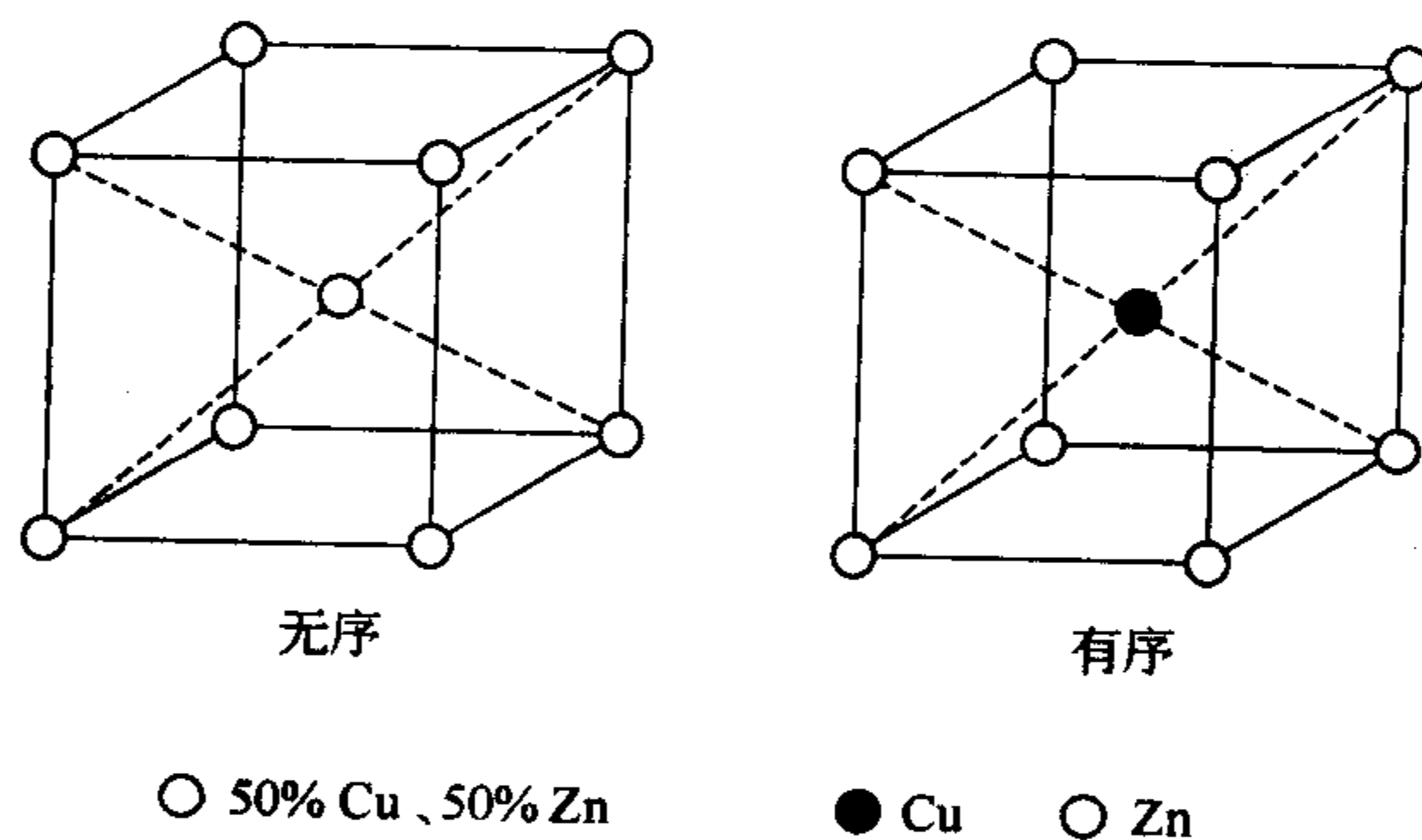


图 8-16  $\text{CuZn}$  的有序和无序结构

有序—无序相变的发生对于各种不同的材料有自己特有的温度, 通常称为临界温度  $T_c$ , 例如, 磁性体  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有尖晶石的结构, 在室温时,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  是无序排列的, 但是在 120K 以下,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  就在八面体位置作一种有序的排列, 这种转变是与斜方的变形及电导率的增加相关联的。在  $\text{TiO}_{1.19}$  中发生的有序—无序相变, 不是晶格中离子排列的有序—无序性, 而是在晶格变形时由于非化学计量而产生的空位排列的有序—无序性。当从 1570K 冷却到 1260K 发生转变时,  $\text{TiO}_{1.19}$  产生氧空位在 (110) 面作有序排列的结构。

#### 8.4 玻璃中的分相现象

长期以来, 人们都认为玻璃是均匀的单相物质, 随着结构分析技术的发展, 积累了愈来愈多的关于玻璃内部不均匀性的资料。例如分相现象首先在硼硅酸盐玻璃中发现。用 75%



(质量分数, 下同)  $\text{SiO}_2$ 、20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  和 5%  $\text{Na}_2\text{O}$  熔融并形成玻璃, 然后在  $500\sim 600^\circ\text{C}$  范围内进行热处理, 结果使玻璃分成两个组成上截然不同的相, 一相约含 95%  $\text{SiO}_2$ , 而另一相富含  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。这种玻璃经酸处理除去  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  后, 可以制得包含截面直径在  $4\sim 15\text{nm}$  连通微孔的  $\text{SiO}_2$  玻璃。目前已发现在几十纳米范围内存在不均匀性的亚微观结构是很多玻璃系统的特征, 并已在硅酸盐、硼酸盐、硫族化合物和熔盐玻璃中观察到这种结构。因此, 分相是玻璃形成过程中的普遍现象, 它对玻璃结构和性质有重大影响。

### 8.4.1 液相的不混溶现象 (玻璃的分相)

一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内分成两个互不溶解或部分溶解的玻璃相 (或液相) 并相互共存的现象称为玻璃的分相 (或称液相不混溶现象)。

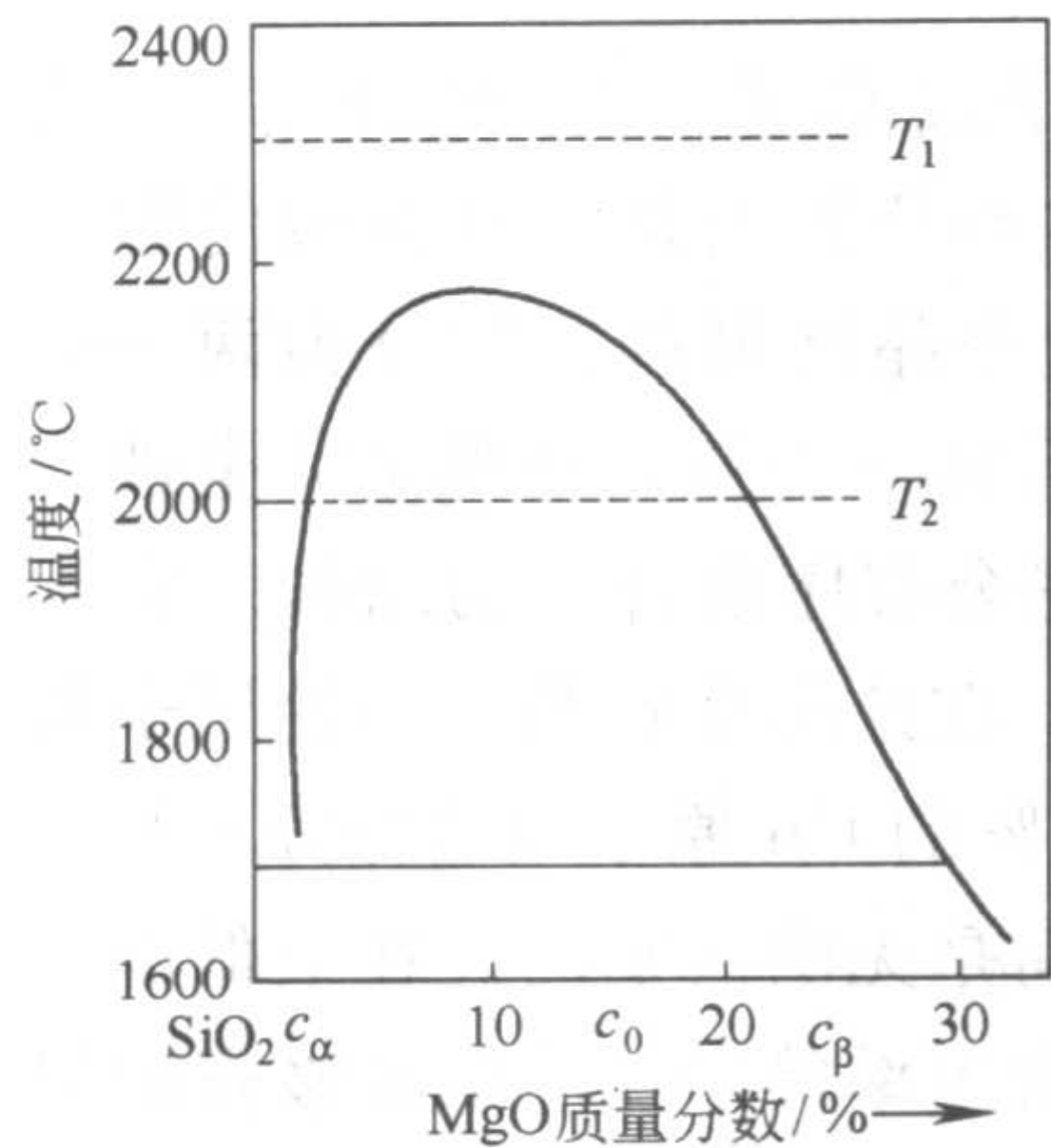


图 8-17  $\text{MgO-SiO}_2$  系统相图中, 富  $\text{SiO}_2$  部分的不混溶区

在硅酸盐或硼酸盐熔体中, 发现在相图的液相线以上或以下有两类液相的不混溶区。

如在  $\text{MgO-SiO}_2$  系统中, 液相线以上出现的相分离现象如图 8-17 所示。在  $T_1$  温度时, 任何组成都是均匀熔体。在  $T_2$  温度时, 原始组成  $c_0$  分为组成  $c_\alpha$  和  $c_\beta$  两个熔融相。这类分相区在热力学上是稳定的。

常见的另一类液-液不混溶区是出现在如图 8-20 (b)、(c) 所示的 S 形液相线以下, 如  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  分别和  $\text{SiO}_2$  组成的二元系统。图 8-18 (b) 是  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  二元系统液相线以下的分相区。在  $T_K$  温度以上 (图中约  $850^\circ\text{C}$ ), 任何组成都是单一均匀的液相 (玻璃相), 在  $T_K$  温度以下该区又分为两部分:

① 亚稳定区 (成核-生长区), 即图中有剖面线的区域。

如系统组成点落在该区域的  $c_1$  点, 在  $T_1$  温度时不混溶的第二相 (富  $\text{SiO}_2$  相) 通过成

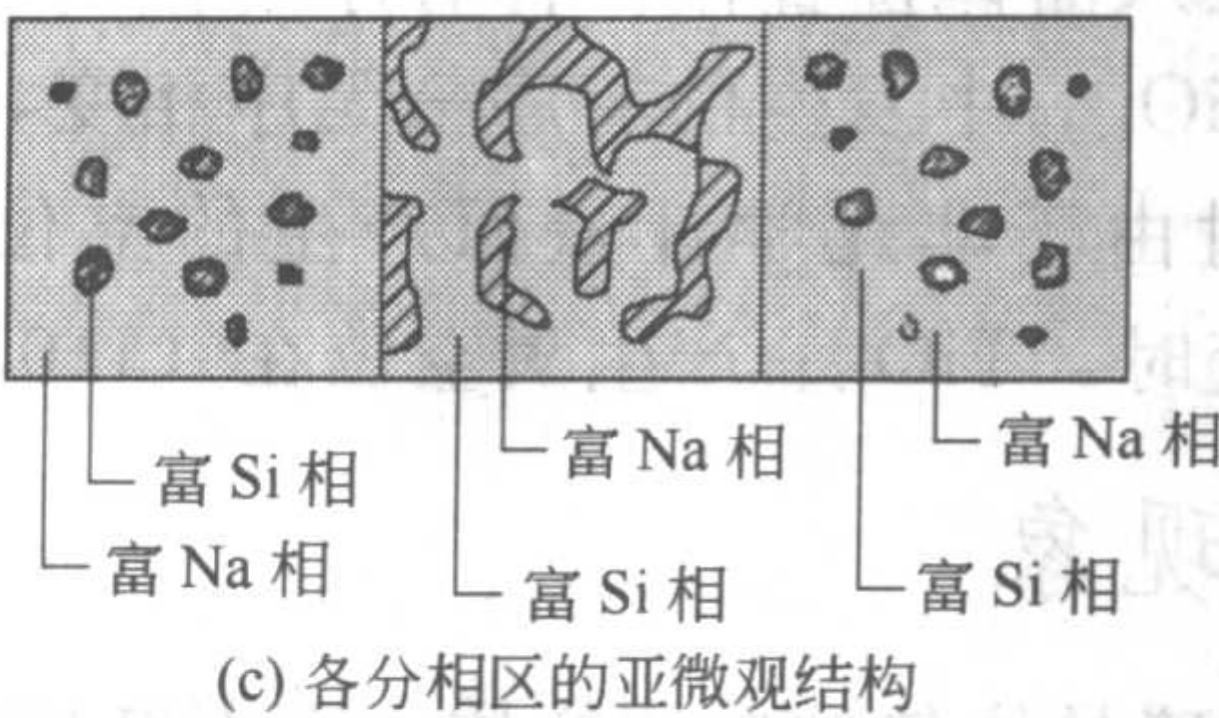
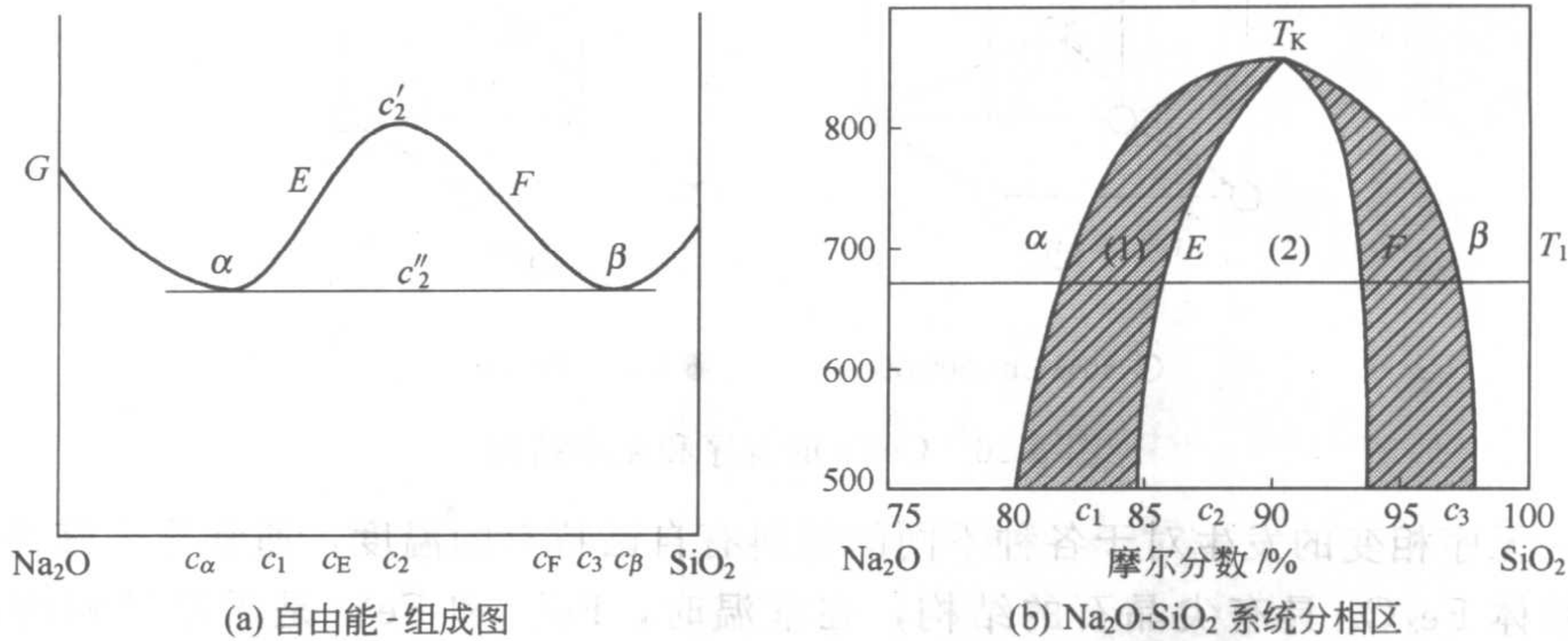


图 8-18  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系统的分相区



核-生长方式而从母液（富  $\text{Na}_2\text{O}$  相）中析出。颗粒状的富  $\text{SiO}_2$  相在母液中是不连续的，颗粒尺寸约在  $3\sim 15\text{nm}$  左右，其亚微观结构如图 8-18 (c) 两侧的图所示。若组成点落在该区的  $c_3$  点，在  $T_1$  温度时，同样通过成核-生长方式从富  $\text{SiO}_2$  的母液中析出富  $\text{Na}_2\text{O}$  的第二相。

② 不稳区 (Spinodale)。当组成点落在图 8-18 (b) 的 (2) 区的  $c_2$  点时，在  $T_1$  温度时熔体迅速分为两个不混溶的液相。相的分离不是通过成核-生长方式，而是通过浓度的波形起伏方式。相界面开始时是弥散的，但逐渐出现明显的界面轮廓，在此时间内相的成分在不断变化，直至达到平衡值为止。析出的第二相（富  $\text{Na}_2\text{O}$  相）在母液中互相贯通、连续，并与母液交织而成为两种成分不同的玻璃。其亚微观结构如图 8-18 (c) 当中的图所示。

两种不混溶区的浓度剖面如图 8-19 所示。图 8-19 (a) 表示亚稳区内第二相成核-生长的浓度变化。若分相时母液平均浓度为  $c_0$ ，第二相浓度为  $c'_a$ ，成核-生长时，由于核的形成，使局部区域由平均浓度  $c_0$  降至  $c_a$ ，同时出现一个浓度为  $c'_a$  的“核胚”，此后的质点迁移就是一种由高浓度  $c_0$  向低浓度  $c_a$  的正扩散，这种扩散的结果导致核胚粗化直到最后第二相的长大。这种分相的特点是相变起始时两相的浓度变化程度大，而涉及的空间尺寸范围小，第二相成分自始至终不随时间而变化。分相析出的第二相始终有显著的界面，但它是玻璃而不是晶体。图 8-19 (b) 表示不稳分解时第二相的浓度变化。相变开始时新相与母相相比浓度变化程度很小，但空间尺寸范围很大，它是发生于平均浓度为  $c_0$  的母相中瞬间的浓度波形起伏。相变早期第二相组成形成类似于波的变化，而构成第二相的组成质点则形成一种从浓度低处  $c_0$  向浓度高处  $c'_a$  的负扩散（爬坡扩散），第二相浓度随时间而持续变化直至达平衡成分。

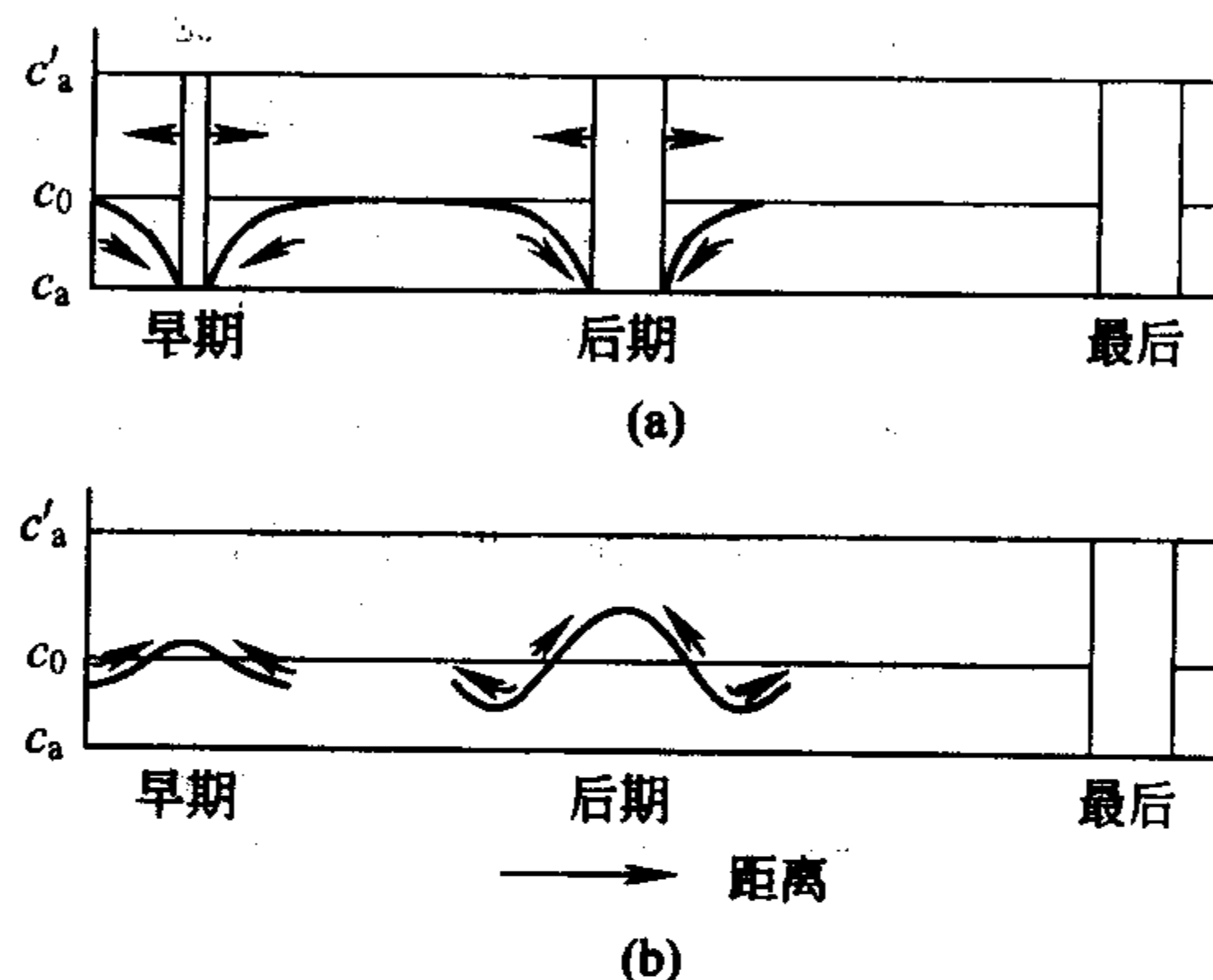


图 8-19 浓度剖面示意图  
(a) 成核-生长；(b) 不稳分解

从相平衡角度考虑，相图上平衡状态下析出的固态都是晶体，而在不混溶区中析出的是富  $\text{Na}_2\text{O}$  或  $\text{SiO}_2$  的非晶态固体，严格地说不应该用相图表示，因为析出产物不是处于平衡状态。所以为了示意液相线以下的不混溶区，一般在相图中用虚线画出分相区。

液相线以下不混溶区的确切位置可以从一系列热力学活度数据根据自由能-组成的关系式推算出来。图 8-18 (a) 即为  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  二元系统在温度  $T_1$  时的自由能( $G$ )-组成( $c$ )曲线，曲线由两条正曲率曲线和一条负曲率曲线组成。 $G$ - $c$  曲线上存在一条公切线  $\alpha\beta$ 。根据吉布斯 (Gibbs) 自由能-组成曲线建立相图的两条基本原理：①在温度、压力和组成不变的条件下，具有最小吉布斯自由能的状态是最稳定的；②当两相平衡时，两相的自由能-组成曲线上具有公切线，切线上的切点分别表示两平衡相的成分。现分析图 8-18 (a)  $G$ - $c$  曲线各部分如下：

a. 当组成落在 75% (摩尔分数)  $\text{SiO}_2$  与  $c_a$  之间，由于  $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} > 0$ ，存在的富  $\text{Na}_2\text{O}$  单相均匀熔体在热力学上具有最低的自由能。同理，当组成在  $c_\beta$  与 100% (摩尔分数)  $\text{SiO}_2$  之间时，富  $\text{SiO}_2$  单相均匀熔体是稳定的。

b. 组成在  $c_a \rightarrow c_E$  之间，虽然  $(\partial G / \partial c^2)_{T,p} > 0$ ，但由于有  $\alpha\beta$  公切线存在。这时分解成  $c_a$  和  $c_\beta$  两相比均匀单相有更低的自由能。因此分相比单相更稳定。如组成点在  $c_1$ ，则富

SiO<sub>2</sub> 相自母液富 Na<sub>2</sub>O 相中析出。两相的组成分别在  $c_\alpha$  和  $c_\beta$  上读得，两相的相对数量由  $c_1$  在公切线  $\alpha\beta$  上的位置，根据杠杆规则读得。

c. 当组成在 E 点和 F 点。这是两条正曲率曲线与负曲率曲线相交的点亦称为拐点，用数学式表示为  $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} = 0$ 。此点为亚稳和不稳分相区的转折点。

d. 组成在  $c_E \rightarrow c_F$  之间，由于  $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} < 0$ ，因此是热力学不稳定区。当组成落在  $c_2$  时，不仅是由于  $G'_{c_2} \gg G''_{c_2}$ ，能量上差异很大，而且微小组成变化均能引起系统自由能减小，分相动力学障碍小，分相很易进行。

由以上分析可知，一个均一相对于组成微小起伏的稳定性或亚稳性的必要条件之一是相应的化学位随组分的变化应该是正值，至少为零。 $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} \geq 0$  可以作为一种判据来判断由于过冷所形成的液相（熔融体）对分相是亚稳的还是不稳的。当  $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} > 0$  时，系统对微小的组成起伏是亚稳的，分相如同析晶中的成核-生长，需要克服一定的成核位垒才能形成稳定的核，而后新相再得到扩大。如果系统不足以提供此位垒，则系统不分相呈亚稳态。当  $(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} < 0$  时，系统对微小的组成起伏是不稳定的，组成起伏由小逐渐增大，初期新相界面弥散，因而不需要克服成核位垒，分相是必然发生的。

如果将  $T_K$  温度以下，每个温度的自由能-组成曲线的各个切点轨迹相连即得出亚稳分相区的范围。若把各个曲线的拐点轨迹相连即得不稳分相区的范围。表 8-1 比较了亚稳和不稳分相的特点。

表 8-1 液相的亚稳和不稳分解比较

项 目	亚 稳	不 稳
热力学	$(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} > 0$	$(\partial^2 G / \partial c^2)_{T,p} < 0$
成分	第二相组成不随时间变化	第二相组成随时间而连续向两个极端组成变化，直至达到平衡组成
形貌	第二相分离成孤立的球形颗粒	第二相分离成有高度连续性的非球形颗粒
有序	颗粒尺寸和位置在母液中是无序的	第二相分布在尺寸上和间距上均有规则
界面	在分相开始界面有突变	分相开始界面是弥散的，然后逐渐明显
能量	分相需要克服位垒	不存在位垒
扩散	正扩散	负扩散
时间	分相所需时间长、动力学障碍大	分相所需时间极短、动力学障碍小

分相原来是冶金学家所熟悉和研究的相变现象，吉布斯曾在一个世纪前就详细讨论过其热力学理论。20 世纪 20 年代初分相理论开始引用到硅酸盐系统中来，当时主要研究液相线以上的稳定分相，因为这种液-液稳定分相使玻璃分层或乳浊，这是人们用肉眼或光学显微镜即可以观察到的现象，例如 MgO、CaO、SrO、ZnO、NiO 的富 SiO<sub>2</sub> 二元系统熔融时都可以分为两种液相。特纳 (Turner) 等在 1926 年首先指出硼硅酸盐玻璃中存在着微分相现象。1952 年鲍拉依-库西茨 (Poray-Koshits) 应用 X 射线小角度散射技术测得了玻璃中的微分相尺寸，而电子显微镜的应用使玻璃分相研究得到迅速发展。近年来大量研究表明许多硅酸盐、硼酸盐、硫系化合物及氟化物等玻璃中都存在分相现象，从而进一步揭示了玻璃结构和化学组成的微不均匀性特征。

玻璃分相及其形貌几乎对玻璃的所有性质都会发生或大或小的影响。例如凡是与迁移性能有关的性质，如黏度、电导、化学稳定性等都与玻璃分相及其亚微观结构有很大关系。如图 8-18 (c) 中所示 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃中，富硅相为高黏度、高电阻和高化学稳定相，当

其呈相互分离的液滴状时,则整个玻璃呈现出比较低的黏度、电阻率和化学稳定性;而当富硅相连续时其电阻与黏度均可提高几个数量级,其电阻近似于高  $\text{SiO}_2$  端组成玻璃的数值。经研究发现玻璃态的分相过程总是发生在核化和晶化之前,分相产生的界面为晶相的成核提供了有利的成核位置。总之,玻璃分相是一个广泛而十分有意义的研究课题,它对充实玻璃结构理论和改进生产工艺制造新型功能玻璃方面都具有密切关系。

#### 8.4.2 分相的结晶化学观点

对于玻璃分相,在结晶化学方面可以从能量、静电键和离子电势等原因进行较合理的解释。

玻璃熔体中离子间相互作用程度与静电键  $E$  的大小有关。

$$E = Z_1 Z_2 e^2 / r_{1,2}$$

式中,  $Z_1$ 、 $Z_2$  是离子 1 和 2 的电价;  $e$  是电荷;  $r_{1,2}$  是两个离子的间距。例如玻璃熔体中  $\text{Si}-\text{O}$  间键能较强,而  $\text{Na}-\text{O}$  间键能相对较弱;如果除  $\text{Si}-\text{O}$  键外还有另一个阳离子与氧的键能也相当高时,就容易导致不混溶。这表明分相结构取决于这两者间键力的竞争。具体说,如果外加阳离子在熔体中与氧形成强键,以致氧很难被硅夺去,在熔体中表现为相对独立的离子聚集体,这样就出现了两个液相共存,一种是含少量  $\text{Si}$  的富  $\text{R}-\text{O}$  相,另一种是含少量  $\text{R}$  的富  $\text{Si}-\text{O}$  相,造成熔体的不混溶。若对于氧化物系统,键能公式可以简化为离子电势  $Z/r$ ,其中  $r$  是阳离子半径。表 8-2 列出不同阳离子的  $Z/r$  值以及它们和  $\text{SiO}_2$  一起熔融时的液相曲线类型。S 形液相线表示该温度以下有亚稳不混溶区存在。从表中还可以看出随  $Z/r$  的增大不混溶趋势也加大,如  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的  $Z/r$  较大,故可导致熔体分相;而  $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rd}^+$  的  $Z/r$  小,故不易引起熔体分相。其中  $\text{Li}^+$  因半径小使得  $Z/r$  值较大,因而使含锂的硅酸盐熔体产生分相呈乳光现象,由表 8-2 说明,含有不同离子系统的液相线形状与分相有很大关系。图 8-20 表示液-液不混溶区的三种可能的位置,即 (a) 与液相线相交(形成一个稳定的二液区);(b) 液相线相切;(c) 在液相线之下(完全是亚稳的)。当不混溶区接近液相线时[图 8-20(a)、(b)],液相线上将有 S 形或有趋向于水平的部分。因此,可以根据相图中液相线的坡度来推知液相不混溶区的存在及可能的位置。例如,对于一系列二元碱土金属和碱金属,氧化物与二氧化硅组成的系统,其组成为 55%~100% (摩尔分数)  $\text{SiO}_2$  之间的液相线,  $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  及  $\text{SrO}-\text{SiO}_2$  系统显示出稳定的液相不混溶性,如图 8-20 (a) 所示;而  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  及  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统显示出其液相线的 S 形有依次减弱的趋势,如图 8-20 (b)、(c) 所示。这就说明,当后一类系统在连续降温时,将出现一个亚稳不混溶区。由于这类系统的黏度随着温度降低而增加,可以预期在形成玻璃时,  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$  系统发生分相的范围最大,而  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统为最小。实际工作中如将组成为 5%~10% (摩尔分数)  $\text{BaO}$  的  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$  系统急冷后也不易得到澄清玻璃而呈乳白色,而在  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统中还未发现乳光。这种液相平台愈宽,分相愈严重的现象和液相线 S 形愈宽亚稳分相区组成范围愈宽的结论是一致的。因此液相线的 S 形状可以作为系统当中存在液-液亚稳分相的一个标志。

由此可见,从热力学相平衡角度分析所得到的一些规律可以用离子势观点来解释,也即当其他正离子与  $\text{Si}^{4+}$  离子的离子势差别(场强差)愈小,愈趋于分相。沃伦和匹卡斯(Pincas)指出,当离子的离子势  $Z/r > 1.40$  时(如例  $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ ),系统的液相区中会出现一个圆顶形的不混溶区域;而若  $Z/r$  在 1.40 和 1.00 之间(例如  $\text{Ba}$ 、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ ),液相便呈 S 形,这是系统中发生亚稳分相的特征;  $Z/r < 1.00$  时(例如  $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ ),系统不会发生分相。

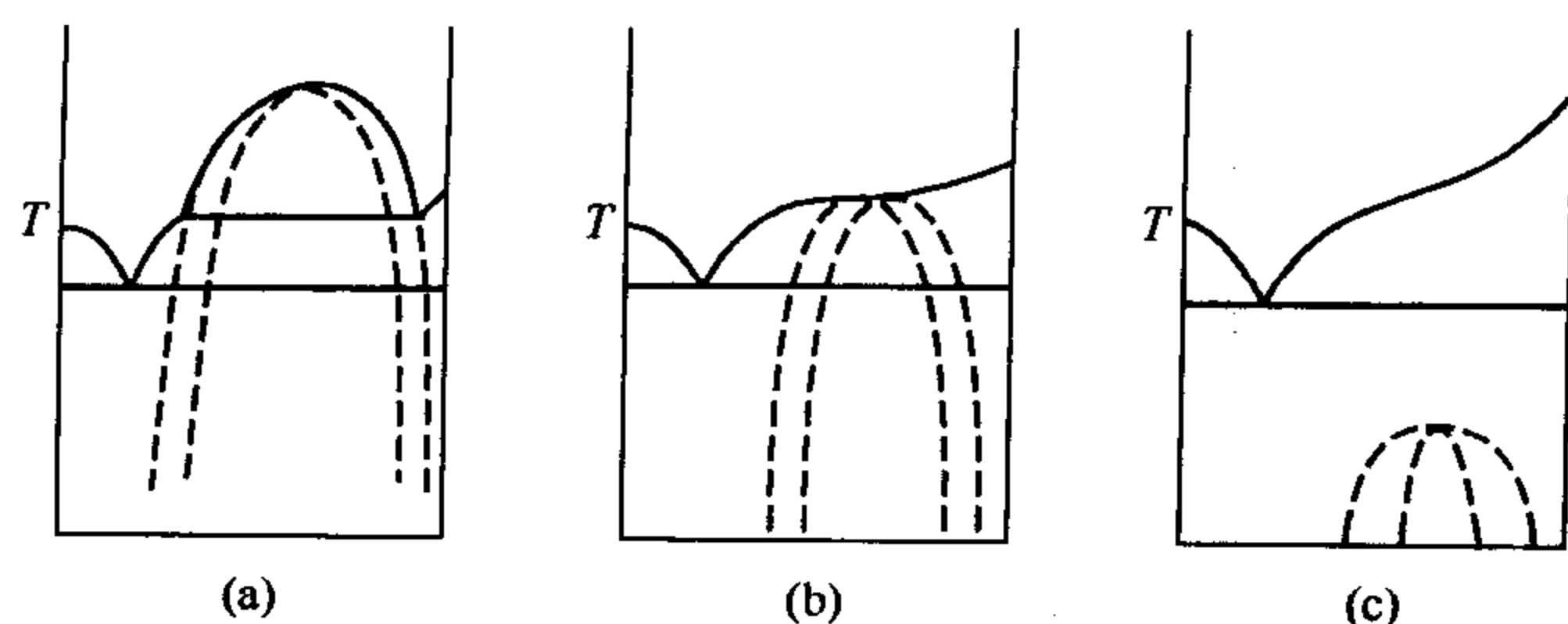


图 8-20 液相不混溶区的三种可能位置

表 8-2 离子电势和液相曲线的类型

阳 离 子	$Z$	$Z/r$	曲 线 类 型
$\text{Cs}^+$	1	0.61	近直线[图 8-20(c)]
$\text{Rb}^+$	1	0.67	
$\text{K}^+$	1	0.75	
$\text{Na}^+$	1	1.02	S 形线[图 8-20(b)]
$\text{Li}^+$	1	1.28	
$\text{Ba}^{2+}$	2	1.40	
$\text{Sr}^{2+}$	2	1.57	不混溶[图 8-20(a)]
$\text{Ca}^{2+}$	2	1.89	
$\text{Mg}^{2+}$	2	2.56	

随着实验数据的不断积累，目前许多最重要的二元体系中的分相区域边界线都已大致被确定了，例如图 8-20 的  $\text{R}_2\text{O}$ 、 $\text{RO}$  与  $\text{SiO}_2$ ；图 8-21 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  和图 8-22 的  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  系统的分相区。在  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  系统有个很宽的分相区，如在其中加入碱金属氧化物化还可以扩大系统的不混溶性范围，这就是  $\text{TiO}_2$  能有效地作为许多釉、搪瓷和玻璃-陶瓷的成核剂的原因。

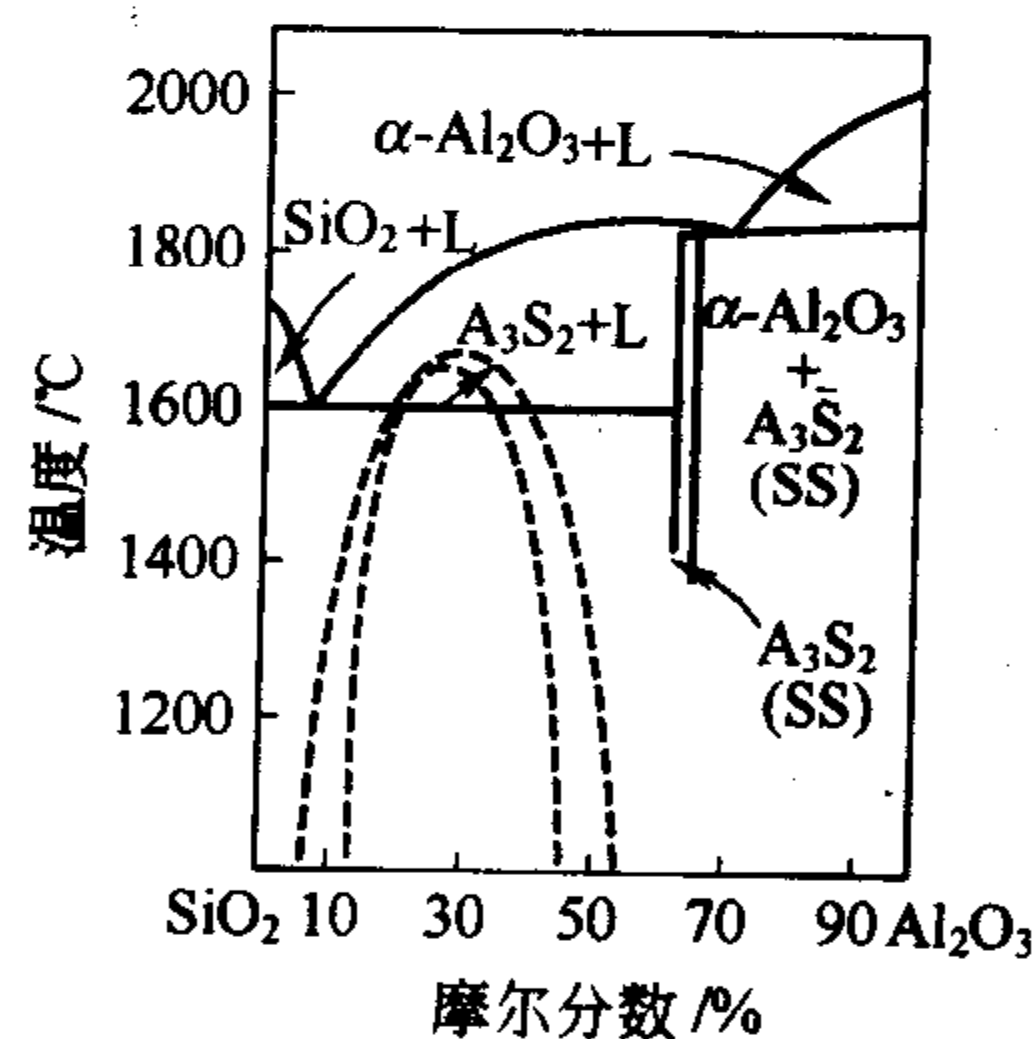


图 8-21  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统的分相区

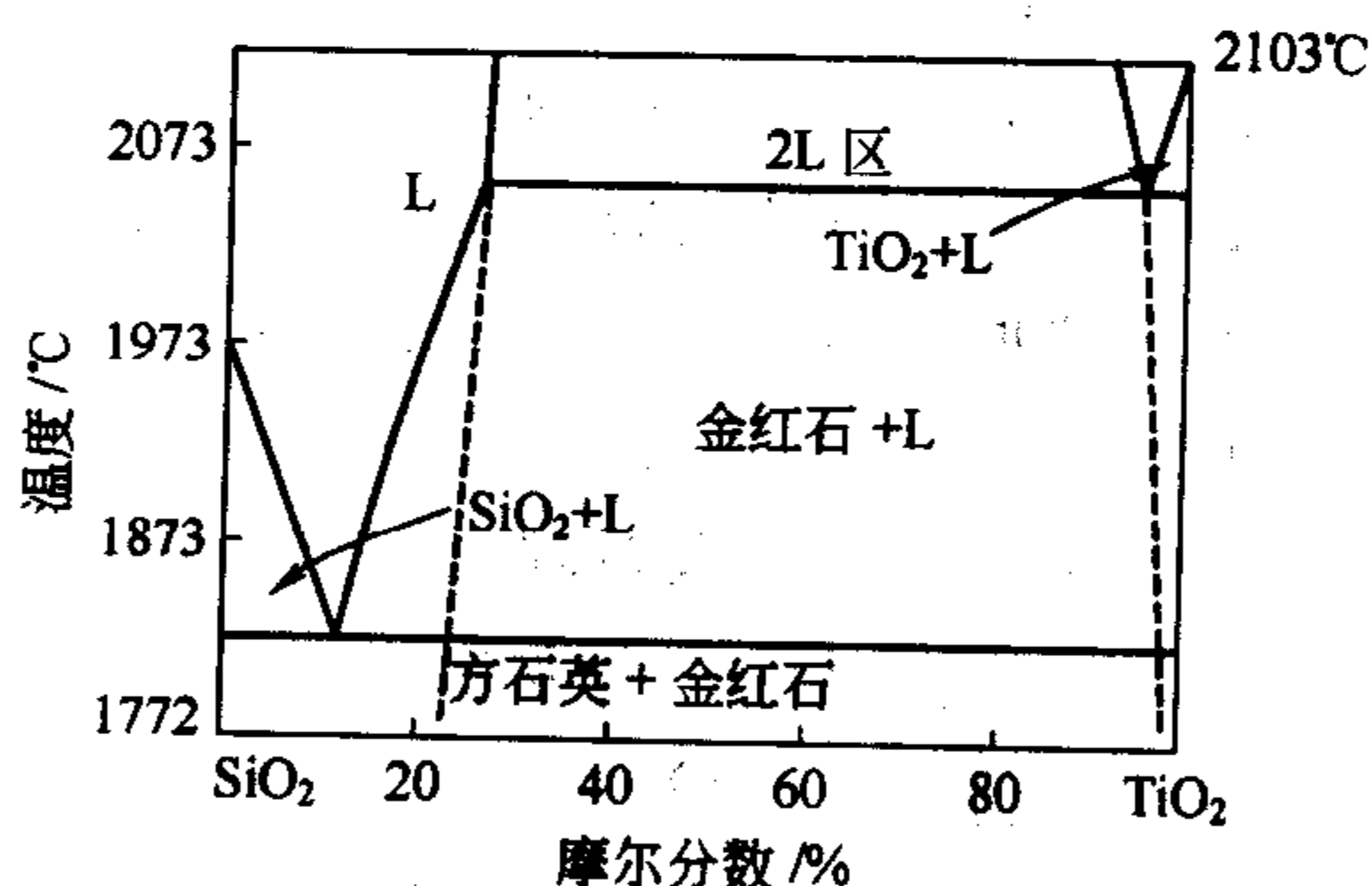


图 8-22  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  系统的分相区

## 习 题

1.  $\text{MgO}$  和  $\text{SiO}_2$  固相反应生成  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ，反应时扩散离子是什么？写出界面反应方程。
2.  $\text{MoO}_3$  和  $\text{CaCO}_3$  反应时，反应机理受到  $\text{CaCO}_3$  颗粒大小的影响。当  $n(\text{MoO}_3) : n(\text{CaCO}_3) = 1 : 1$ ， $\text{MoO}_3$  的粒径  $r_1$  为  $0.036\text{mm}$ ， $\text{CaCO}_3$  的粒径  $r_2$  为  $0.13\text{mm}$  时，反应是

扩散控制的；而当  $n(\text{CaCO}_3) : n(\text{MoO}_3) = 15 : 1$ ,  $r_2 < 0.03$  时，反应由升华控制，试解释这种现象。

3. 试比较杨德方程和金斯特林格方程的优缺点及其适用条件。

4. 设固相反应  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  符合杨德方程，并测得不同温度下的反应速率常数  $K$  如下所示，求该反应的活化能（气体常数  $R = 1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ）

反应温度/ $^\circ\text{C}$	$K$ 值
800	$6.1 \times 10^{-4}$
1200	$4.1 \times 10^{-4}$
1400	$3.1 \times 10^{-4}$

5. 当测量氧化铝-水化物的分解速率时，发现在等温试验期间，质量损失随时间线性增加到 50% 左右，超过 50% 时，质量损失的速率就小于线性规律。线性等温速率随温度指数地增加，温度从  $451^\circ\text{C}$  增大到  $493^\circ\text{C}$  时速率增大 10 倍，试计算激活能，并说明这是一个扩散控制的反应？还是一般反应或是界面控制的反应。

6. 平均粒径为  $1\mu\text{m}$  的  $\text{MgO}$  粉料与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉料以 1:1 摩尔比配料并均匀混合。将原料在  $1300^\circ\text{C}$  恒温 3600h 后，有 0.3mol 的粉料发生反应生成  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ，该固相反应为扩散控制的反应。试求在 300h 后，反应完成的摩尔分数以及反应全部完成所需的时间。



## 第9章 固相反应

固相反应是一系列硅酸盐材料和无机功能材料生产过程中的基础反应，它直接影响到这些材料的生产过程和产品质量。固相反应与一般的气相、液相反应相比，在反应机理、动力学和研究方法等方面都具有特殊性，本章将着重讨论固相反应的机理及动力学关系。

### 9.1 固相反应的特点及分类

#### 9.1.1 固相反应的特点

广义上讲凡是有固相参与的化学反应都是固相反应。例如固体的热分解、氧化，以及固体与固体、固体与液体之间的化学反应都属于固相反应的范畴之内。但在狭义上，固相反应常常仅指固体与固体之间发生化学反应并生成新的固体产物的过程。

固相反应与一般气、液反应相比在反应机理和反应速率等方面有其自己特点：①与大多数气、液反应不同，固相反应属非均相反应。因此参与反应的固相相互接触是反应物间发生化学作用和物质输送的先决条件。②固相反应开始温度常远低于反应物的熔点或系统低共熔温度。这一温度与反应物内部开始呈现明显扩散作用的温度相一致，常称为泰曼温度或烧结开始温度。对于不同物质的泰曼温度与其熔点 ( $T_m$ ) 间存在一定的关系。例如，对于金属为  $(0.3 \sim 0.4)T_m$ ；盐类和硅酸盐则分别为  $0.57T_m$  和  $(0.8 \sim 0.9)T_m$ 。此外当反应物之一存在有多晶转变时，则此转变也往往是反应开始变得显著的温度，这一规律常称为海德华定律。

由于固相反应中质点迁移速率远比气相与液相中慢，所以固相反应完成所需的时间往往很长，并且在许多系统中，反应很难达到完全的热力学平衡程度。

#### 9.1.2 固相反应的一般历程

图 9-1 表示了物质 A 和 B 进行化学反应生成 C，然后 A 和 B 逆向地通过 C 继续扩散到

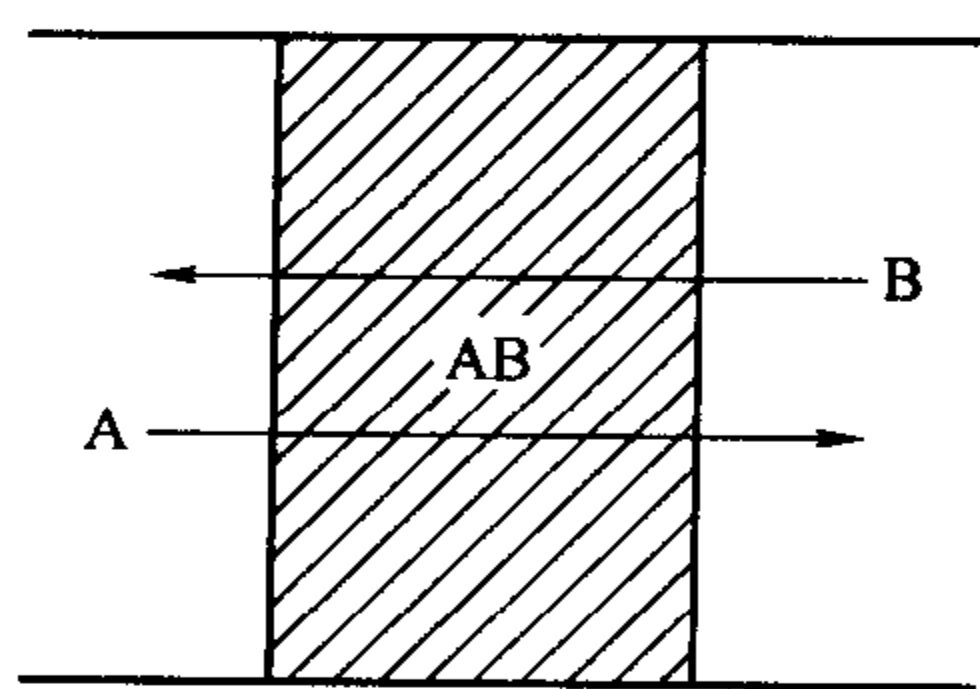


图 9-1 固相 A、B 化学反应过程的模型

B 与 A 侧进行反应的示意图。一般反应历程一开始是反应物颗粒之间的混合接触，并在表面发生化学反应形成细薄且含大量结构缺陷的新相；随后发生产物新相的结构调整和晶体生长；当在两反应颗粒间形成的产物层达到一定厚度后，进一步的反应将依赖于一种或几种反应物通过产物层的扩散而得以进行，这种物质的输运过程可以通过晶体的晶格内部、表面、晶界、位错或由于反应物和产物体积不同引起的晶体裂纹进行扩散。

图 9-2 是  $ZnO$  和  $Fe_2O_3$  反应生成  $ZnFe_2O_4$  尖晶石的固相反应过程中所表现出的物理和化学性质的变化。这些变化十分具体地反映出了系统在加热过程中发生的物理化学的变化，即先是通过较低温度时的表面扩散进行表面反应，因为新生成的产物相结构极不完整，所以催化活性增大；然后表面产物层得到巩固，此情况在图 9-2 中对应于约  $500^\circ C$  左右体系催化活性的降低；再接下来是反应物扩散到另一反应物内部进行反应和产物晶体的生长，此时可能因为新旧相的体积不同而产生裂纹等原因，使催化活性重新增加；最后是晶格调整和缺陷的校正和消除，从而催化活性又趋降低。对于不同的固相反应系统，

也许各有其许多不同的特性，但以上的物理化学过程应该说是相当具有共性的。（当然对于广义的固相反应而言，由于存在气相或液相，反应所需的传质过程往往可能通过气相或液相进行，此时气相与液相对固相反应具有重要作用）。从这里也可以看到，固相反应的历程是复杂的，是由许多方面的过程组成的，一般至少在固体内部或外部有一个或两个过程（环节）起着控制整个固相反应速度即地控制的作用，它可能是化学反应，也可能是扩散，也可能是新相的生长速率或体系内的能量传输速率等。

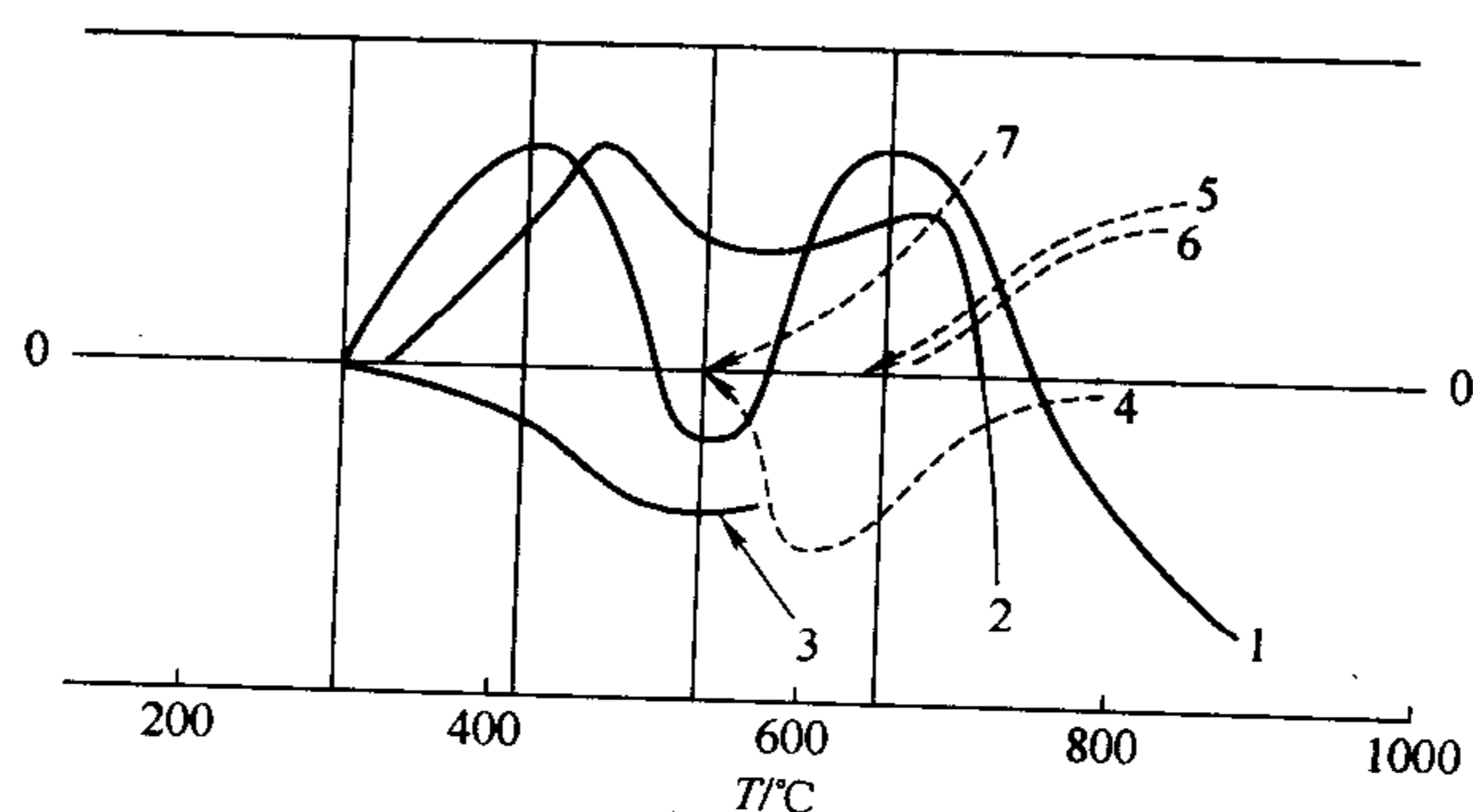


图 9-2  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  反应过程中系统的性质变化  
1—对  $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$  反应的催化活性；2—对  $2\text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$  反应的催化活性；3—对色剂的吸附性能；4—密度；5— $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的 X 射线强度；6—荧光性；7—磁化率

### 9.1.3 固相反应分类

在固相反应的实际研究中，常将固相反应按照反应物质的聚集状态、反应的性质或反应进行的机理进行分类。按反应物聚集状态划分，可将固相反应分成纯固相反应、有气相参与的反应和有液相参与的反应等；按反应的性质划分，固相反应可以分成氧化反应、还原反应、加成反应、置换反应和分解反应等；而按反应机理划分，则可以分成化学反应速率控制的过程、晶体长大控制的过程和扩散控制过程等。显然，分类的研究方法往往是强调了问题的某一个方面，以寻找其内部规律性，而实际上不同性质的反应其反应机理可以相同也可以不相同，即使是同一系统，外部条件的变化也可能导致反应机理的改变。因此，要真正了解固相反应所遵循的规律，于分类研究的基础上还必须对过程作进一步的综合分析。

### 9.1.4 固相反应中相图的应用

固相反应的推动力应是该温度、压力条件下反应产物和反应物的自由能差，而在反应过程中，反应物质点的化学势梯度作为反应系统中位置的函数，决定着质量的流动方向。反应就是处于非平衡状态向着平衡状态靠拢的过程。对于固相体系的平衡关系，利用相图进行研究是比较方便的。通常相图是表示完全的平衡关系，对应反应系统平均的组成或反应局部系统的平均组成与温度的关系，能够了解哪种相之间有平衡关系，哪种反应能够进行。

在实际的固相反应中，当反应物之间可能存在两个以上反应物时，有时反应不是一步完成的，而是会经由一个或几个介稳定的中间产物直至最后完成，这通常称为连续反应，即奥斯特华德（Ostwald）定律。连续反应在各种不同反应类型中都可能出现，它对于掌握和控制反应的进程往往是很重要的。如  $\text{CaO}$  与  $\text{SiO}_2$  进行固相反应，在相图上可以看到在  $\text{CaO}$  与  $\text{SiO}_2$  之间可以形成  $\text{CS}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}_2$  和  $\text{C}_3\text{S}$ （C 代表  $\text{CaO}$ ，S 代表  $\text{SiO}_2$ ）四种化合物。但实际上发现系统进行固相反应时，其最初产物往往是  $\text{C}_2\text{S}$ ，且中间产物组成也与配料中各成

分的比例无关，但最终产物的组成与配料成分趋于一致。图 9-3 是  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  系统反应进程的示意图。图 9-4 是其部分反应的自由能变化。图 9-3 表示当配料组成为  $n(\text{CaO}) : n(\text{SiO}_2) = 1 : 1$  时，反应首先形成  $\text{C}_2\text{S}$ ，进而有  $\text{C}_3\text{S}_2$  和  $\text{C}_3\text{S}$  生成，最后才转变为  $\text{CS}$ ，这与图 9-4 所示的温度在  $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$  范围内形成各种钙硅酸盐时自由能变化的大小顺序是一致的。其中一般的规律是：最初的产物往往是熔点最高的即在高温下最稳定的化合物，而最终产物通常可依据配料组成在相平衡图上查得。如  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$  系统进行固相反应，最初产物往往是熔点较高的镁橄榄石  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ，即使起始配料组成和原顽辉石完全一样，为  $n(\text{MgO}) : n(\text{SiO}_2) = 1 : 1$ 。这个情况可以由固相反应是非均相反应，其反应主要在界面上进行，所以在反应的初始与中间阶段，每个局部一定程度上都会独立地按照自由能下降的方向进行来解释。这也是固相反应需要很长时间，否则往往得不到预想结果的重要原因之一。

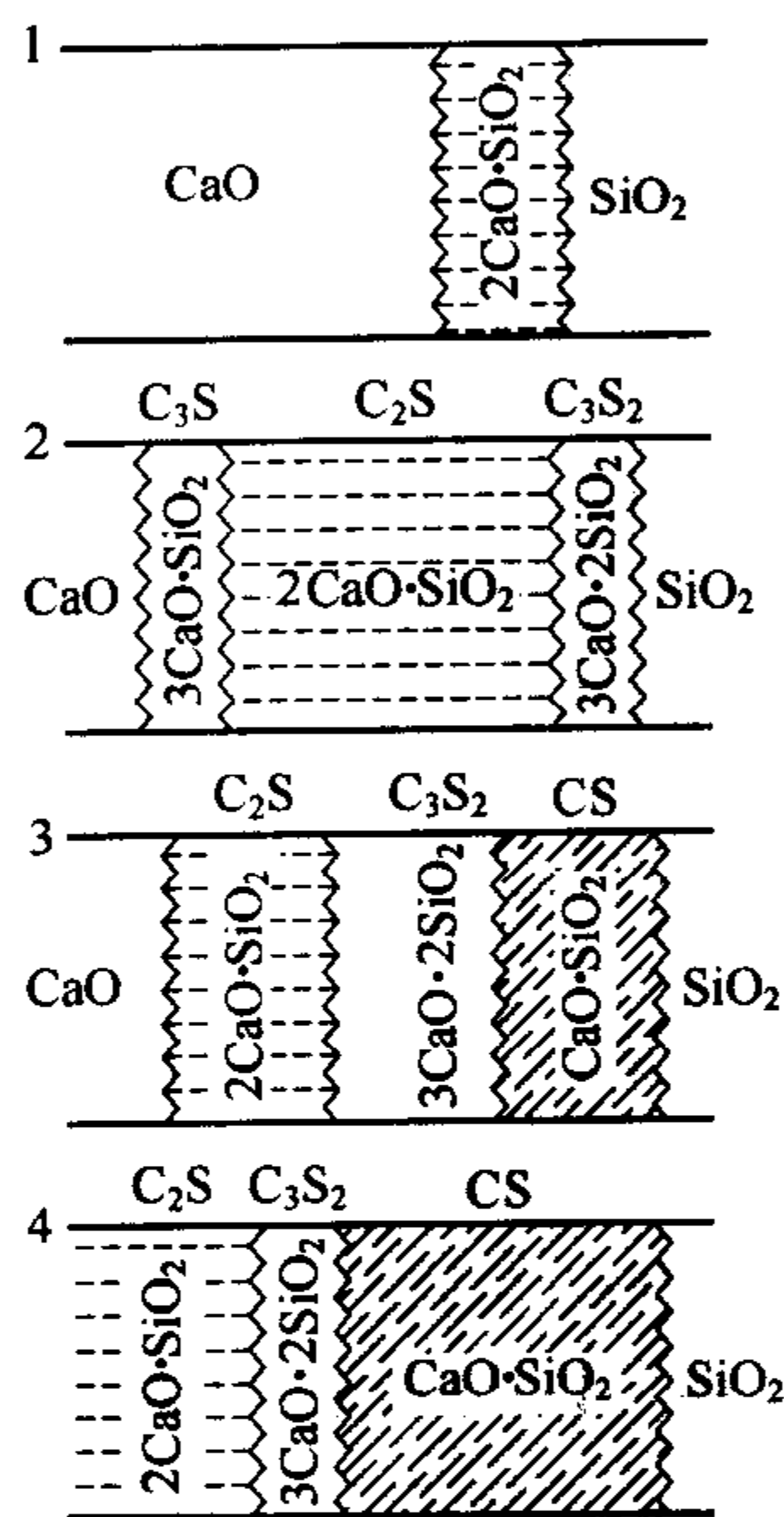


图 9-3  $\text{CaO} + \text{SiO}_2$  反应形成钙硅酸盐过程的示意图

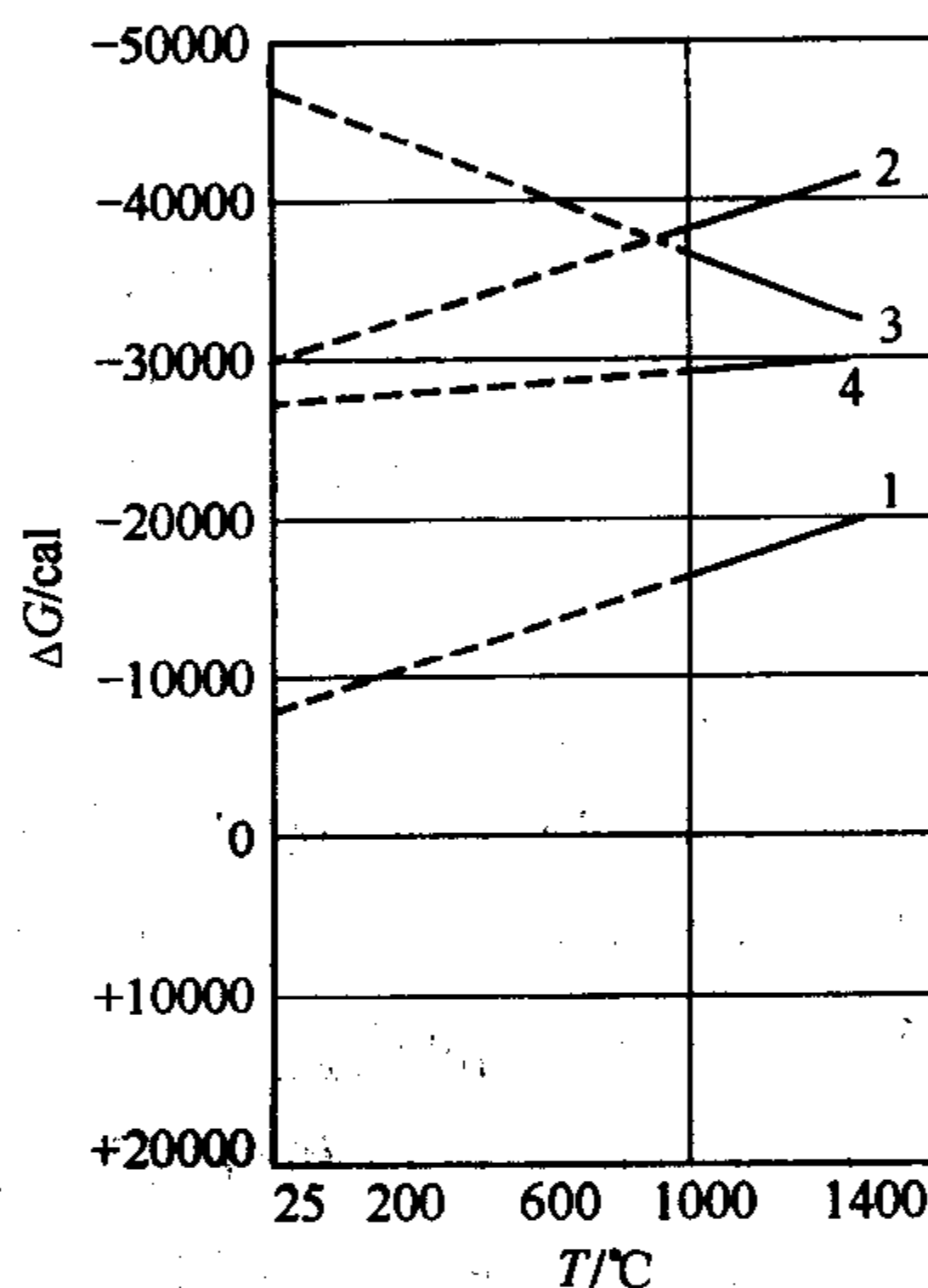
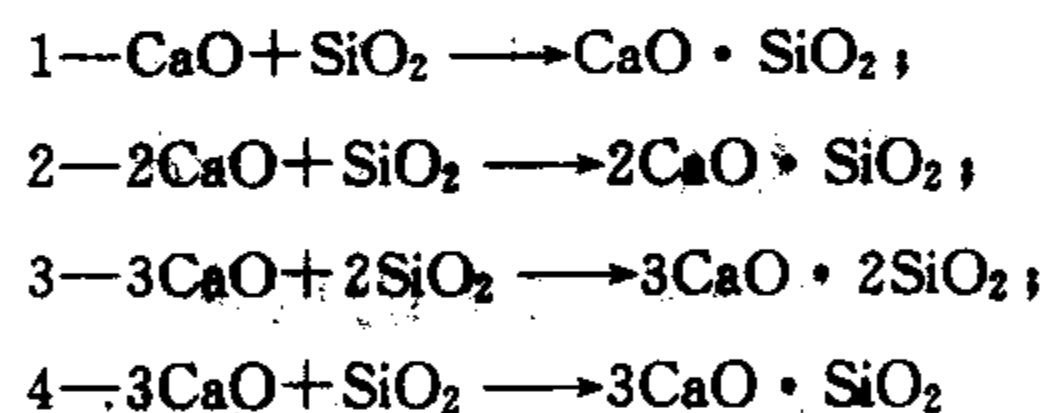


图 9-4 形成钙硅酸盐时自由能的变化



## 9.2 固相反应动力学方程

固相反应动力学旨在通过反应机理的研究提供有关反应体系的反应随时间变化的规律性信息。由于固相反应的机理可以是多样的，对于不同的反应，乃至同一反应的不同阶段，其动力关系也往往不同。因此，在实际研究中应注意加以判断与区别。

### 9.2.1 固相反应一般动力学关系

上节已经指出：固相反应的基本特点在于反应通常是由几个简单的物理化学过程，如化学反应、扩散、结晶、熔融、升华等步骤构成。因此，整个反应的速率将受到其所涉及各个动力学阶段所进行速率的影响。显然所有环节中速率最慢的一环，将对整体反应速率有着决定性的影响。

现以金属氧化过程为例，建立反应系统的整体反应速率与各阶段反应速率间的定量关系。

设反应依图 9-5 所示模式进行，其反应方程式为

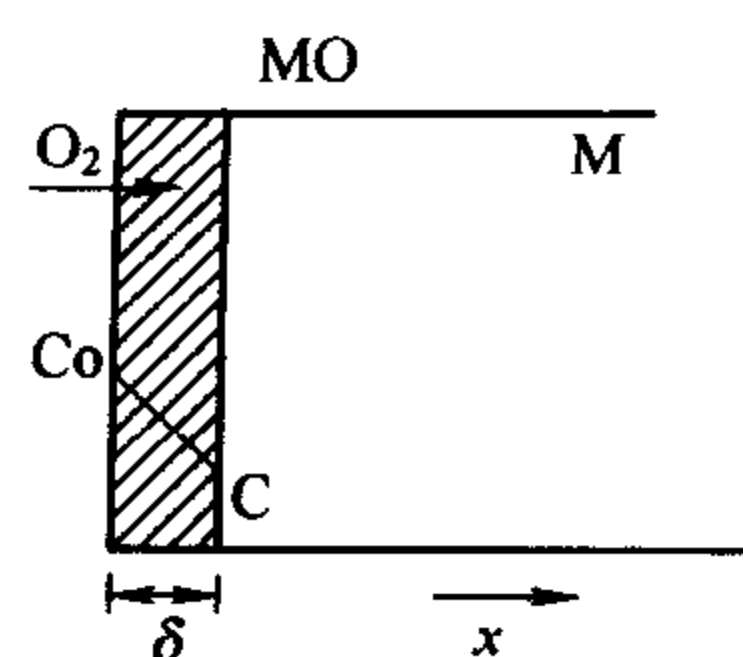
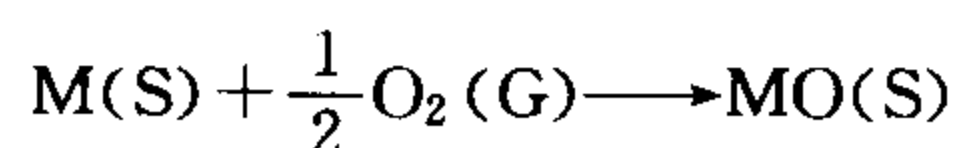


图 9-5 金属 M 表面氧化反应模型

反应经  $t$  时间后，金属 M 表面已形成厚度为  $\delta$  的产物层 MO。进一步的反应将由氧通过产物层 MO 扩散到 M-MO 界面以及氧和金属反应两个过程所组成。根据化学反应动力学一般原理和扩散第一定律，单位面积界面上金属的氧化速率  $V_R$  和氧气扩散速率  $V_D$  分别有如下关系

$$V_R = Kc \quad (9-1)$$

$$V_D = D \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=\delta} \quad (9-2)$$

式中， $K$  为化学反应速率常数； $c$  为界面处氧的溶解度； $D$  为氧在产物层中的扩散系数。显然，当整个反应过程达到稳定时系统的整体反应速率  $V$  为

$$V = V_R = V_D \quad (9-3)$$

由  $Kc = D \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=\delta} = D \frac{c_0 - c}{\delta}$  得界面氧浓度

$$c = c_0 / \left( 1 + \frac{K\delta}{D} \right)$$

将上式代入式 (9-1) 得到 
$$\frac{1}{V} = \frac{1}{Kc_0} + \frac{1}{Dc_0/\delta} \quad (9-4)$$

由此可见，由扩散和化学反应两个过程构成的固相反应其整体反应速度的倒数为扩散最大速率的倒数和化学反应最大速率的倒数之和。若将反应速率的倒数理解成反应的阻力，则式 (9-4) 将具有与串联电路欧姆定律完全类同的内容：反应的总阻力等于各环节分阻力之和。反应过程与串联电路的这一类同对于研究复杂反应过程有着很大的方便。例如当固相反应不仅包括化学反应和物质扩散，还包括结晶、熔融、升华等物理化学过程时，那么固相反应总速率将是上述各环节的最大可能速率的倒数之和。

因此，为了确定过程总的动力学速率，对整个过程中各个基本步骤的具体动力学关系加以确定是必须予以解决的问题。例如，当固相反应各环节中物质扩散的速率较其他各环节都慢得多，则可以认为反应阻力主要来源于扩散，其他各项阻力较扩散项相比是一小量而加以忽略的话，则反应速率将完全受控于扩散速率。对于其他情况也可以此类推。

### 9.2.2 化学反应动力学范围

化学反应是固相反应过程的基本环节。已知对于均相的二元反应系统，若化学反应依反应式  $mA + nB \rightarrow pC$  进行，则化学反应速率的一般表达式为

$$V_R = \frac{dc_C}{dt} = Kc_A^m c_B^n \quad (9-5)$$

式中， $c_A$ 、 $c_B$ 、 $c_C$  分别代表反应物 A、B 和产物 C 的浓度； $K$  为反应速率常数，它与温度之间存在阿伦尼乌斯关系

$$K = K_0 \exp(-\Delta G_R/RT) \quad (9-6)$$

式中， $K_0$  为常数， $\Delta G_R$  为反应活化能。

然而，对于非均相的固相反应，式 (9-6) 不能直接用于描述化学反应的动力学关系。

首先是对于大多数固相反应，浓度的概念对反应整体已失去了意义。其次是多数固相反应以固相反应物间的直接接触为基本条件。因此在固相反应中将引入转化率  $G$  的概念，取代式 (9-5) 中的浓度，同时还考虑了反应过程中反应物间的接触面积  $F$ 。

所谓转化率一般定义为参与反应的一种反应物在反应过程中被反应了的体积分数，该种反应物的量按化学配比在理论上是能完全被反应的。设反应物颗粒呈球状、半径为  $R$ ，则经  $t$  时间反应后，反应物颗粒外层  $x$  厚度已被反应，则定义转化率  $G$

$$G = \frac{R^3 - (R - x)^3}{R^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R}\right)^3 \quad (9-7)$$

因此根据式 (9-5) 的含义，固相的化学反应动力学的一般方程式可写成

$$\frac{dG}{dt} = KF(1 - G)^n \quad (9-8)$$

式中， $n$  为反应级数； $K$  为反应速率常数； $F$  为反应截面积。在式 (9-5) 中浓度  $c$  既反映了反应物的多寡又反映了反应物之中接触或碰撞的概率，而这两个因素在式 (9-8) 中则用反应截面积  $F$  和剩余转化率  $(1 - G)$  得到了充分的反映。对于一级反应，式 (9-8) 成为

$$\frac{dG}{dt} = KF(1 - G) \quad (9-9)$$

当反应物颗粒为球形时，由式 (9-7) 得到

$$F = 4\pi(R - x)^2 = 4\pi R^2(1 - G)^{\frac{2}{3}}$$

代入式 (9-9) 成为

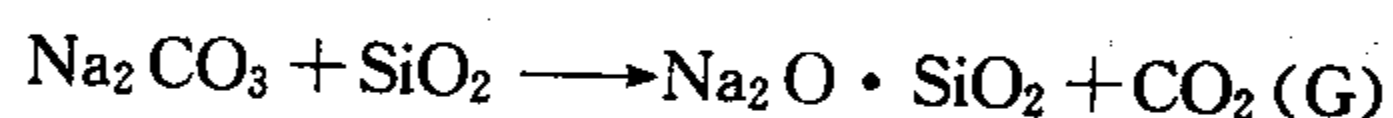
$$\frac{dG}{dt} = 4K\pi R^2(1 - G)^{\frac{2}{3}} \times (1 - G) = K_1(1 - G)^{\frac{5}{3}} \quad (9-10)$$

对式 (9-10) 积分并考虑到初始条件  $t=0, G=0$  得

$$F_1(G) = [(1 - G)^{-\frac{2}{3}} - 1] = K_1 t \quad (9-11)$$

式 (9-11) 便是反应截面依球形模型变化时，一般反应的固相反应转化率或反应速率与时间的函数关系。

碳酸钠  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和二氧化硅  $\text{SiO}_2$  粉体在  $740^\circ\text{C}$  下进行固相反应



当颗粒  $R=0.036\text{mm}$ ，并加入少许  $\text{NaCl}$  作溶剂时，整个反应动力学过程完全符合式 (9-11) 关系，如图 9-6 所示。其转化率  $G$  与  $t$  之间关系很好地符合方程 (9-10)，这说明该反应体系在该反应条件下，反应总速率为化学反应动力学过程所控制，而扩散的阻力相对较小，可忽略不计，且反应属于一级化学反应。依式 (9-8) 同样地可以得到零级反应的固相反应动力学方程。按同样思路也可以推导出如板状的反应物化学反应动力学方程。

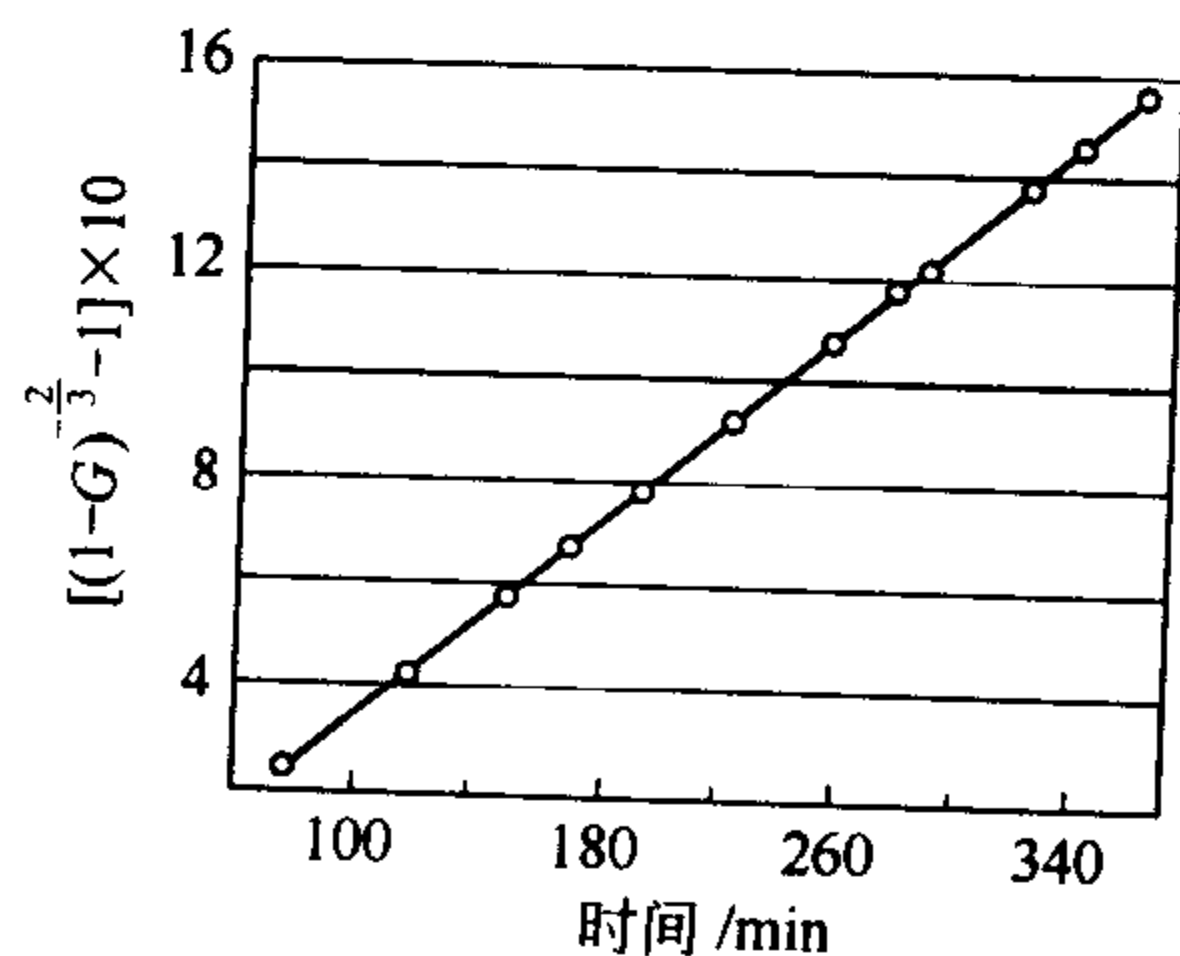


图 9-6 在  $\text{NaCl}$  参与下  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$  反应动力学曲线 ( $T=740^\circ\text{C}$ )

### 9.2.3 扩散动力学范围

固相反应一般都伴随有物质的迁移。由于在固相中的扩散速率通常较为缓慢，因而在多数情况下，扩散速率控制整个反应的速率往往是常见的。根据反应截面的形状和变化情况，扩散控制的反应动力学方程也将不同。在众多的反应动力学方程式中，基于平行板模型和球体模型所导出的杨德尔和金斯林格方程式具有一定的代表性。



(1) 杨德尔方程 如图 9-7 所示, 设反应物 A 和 B 以平板模式相互接触反应和扩散, 并形成厚度为  $x$  的产物 AB 层, 随后 A 质点通过 AB 层扩散到 B-AB 界面继续反应。若界面化学反应速率远大于扩散速率, 则过程由扩散控制。经  $dt$  时间通过 AB 层单位截面的 A 物质质量为  $dm$ 。显然, 在反应过程中的任一时刻, 反应界面 AB-B 处 A 物质浓度为零, 而界面 A-AB 处 A 物质浓度为  $c_0$ 。由扩散第一定律得

$$\frac{dm}{dt} = D \left( \frac{dc}{dx} \right)_{\xi=x} \quad (9-12)$$

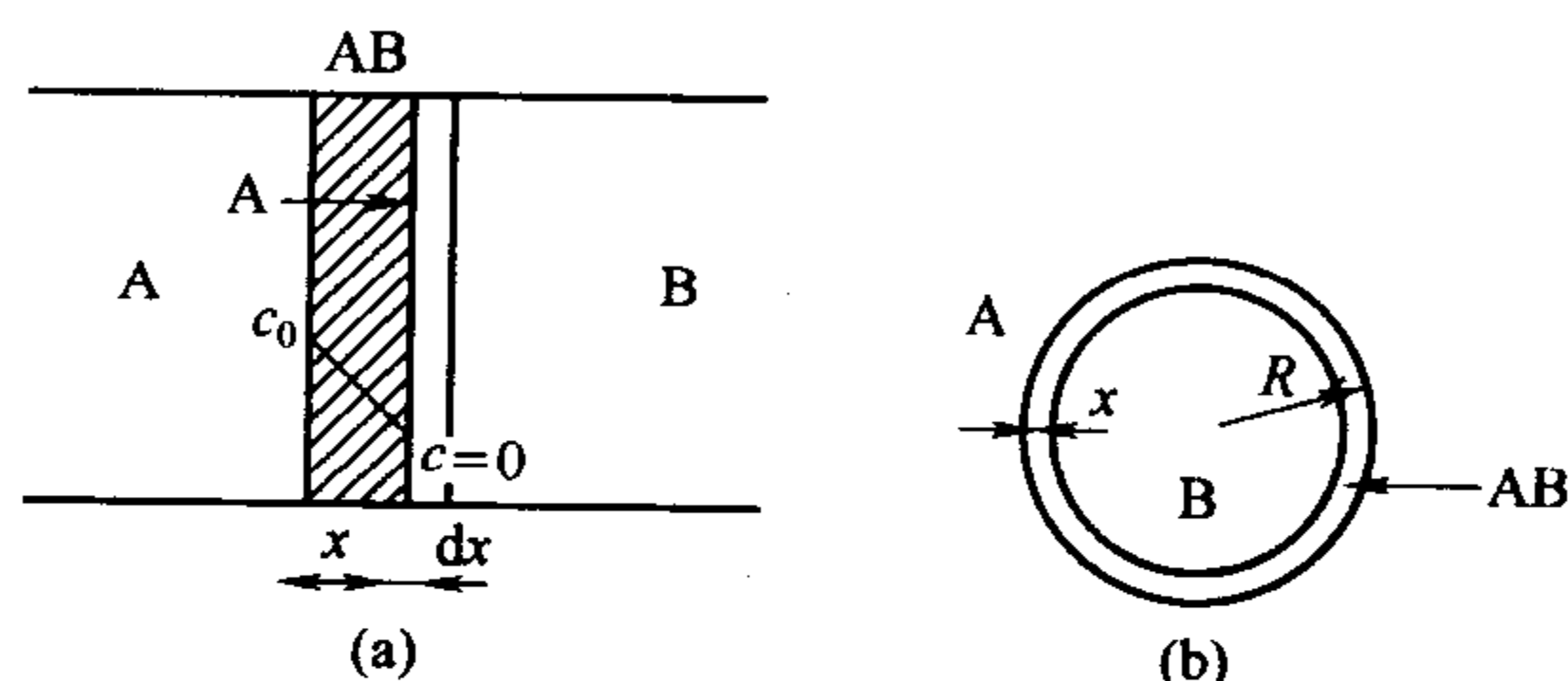


图 9-7 固相反应的杨德尔模型

该反应产物 AB 密度为  $\rho$ , 相对分子质量为  $\mu$ , 则  $dm = \frac{\rho dx}{\mu}$ ; 又考虑扩散属稳定扩散, 因此有

$$\left( \frac{dc}{dx} \right)_{\xi=x} = \frac{c_0}{x}$$

将它们代入式 (9-12) 得

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\mu D c_0}{\rho x} \quad (9-13)$$

对上式积分并考虑边界条件  $t=0, x=0$  得

$$x^2 = \frac{2\mu D c_0}{\rho} t = Kt \quad (9-14)$$

式 (9-14) 说明, 反应物以平行板模式接触时, 反应产物层厚度与时间的平方根成正比。由于式 (9-14) 存在二次方关系, 故常称之为抛物线速率方程式。

考虑实际情况中, 固相反应通常以粉状物料为原料。为此杨德尔假设: ①反应物 B 是半径为  $R$  的等径球粒; ②反应物 A 是扩散相, A 向 B 的扩散速率远大于 B 向 A 的扩散速率, A 成分总是包围着 B 的颗粒, 即在系统中只有 A 作单向扩散, 反应自 B 球面向中心进行 [如图 9-7(b) 所示]。因为由式 (9-7) 可得产物层厚度  $x$  为

$$x = R[1 - (1 - G)^{1/3}]$$

将上式代入式 (9-14) 即得到杨德尔方程的积分式

$$x^2 = R^2[1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = Kt$$

$$\text{或} \quad F_J(G) = [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = \frac{K}{R^2} t = K_J t \quad (9-15)$$

对式 (9-15) 微分得杨德尔方程的微分式

$$\frac{dG}{dt} = K_J \frac{(1 - G)^{2/3}}{1 - (1 - G)^{1/3}} \quad (9-16)$$

杨德尔方程在较长时间以来是一个较经典的描述扩散控制的粉体系统的固相反应动力学方程。但由于其是将圆球模型的转化率代入平板模型的抛物线速率方程而得到的, 反应截面

$F$  的变化未加考虑, 因此就限制了杨德尔方程只能用于反应初期即反应转化率较小 (或  $\frac{x}{R}$  比值较小) 的情况。

杨德尔方程在反应初期的适用性在不少固相反应的实例中得到证实。图 9-8 和图 9-9 分别表示了反应  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$  和  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  在不同温度下  $F_J(G) \sim t$  关系。显然温度的变化所引起直线斜率的变化完全由反应速率常数  $K_J$  变化所致, 由此变化可求得反应的活化能

$$\Delta G_R = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_J(T_2)}{K_J(T_1)} \quad (9-17)$$

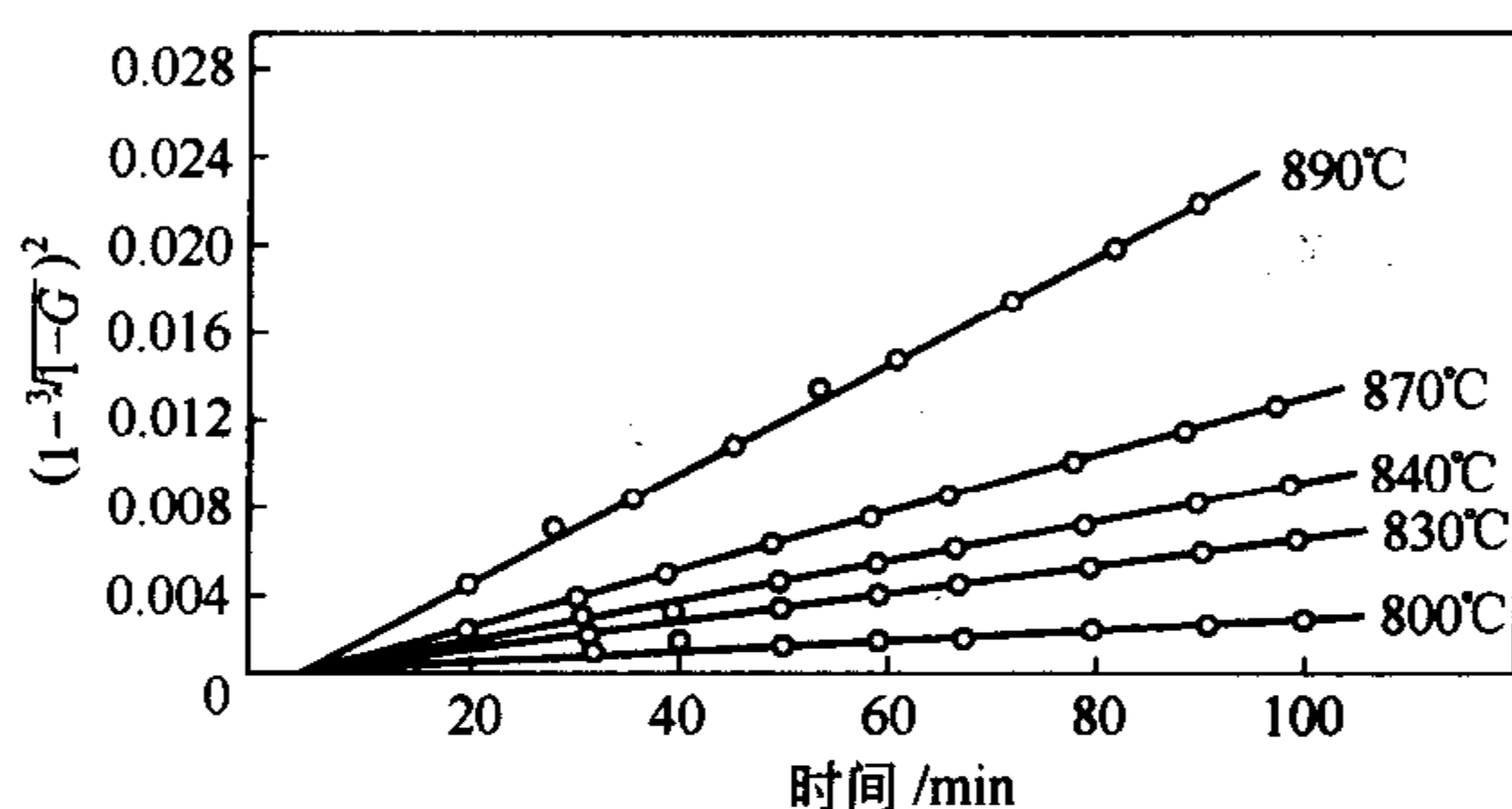


图 9-8 在不同温度下  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$  的反应 (按杨德尔方程)

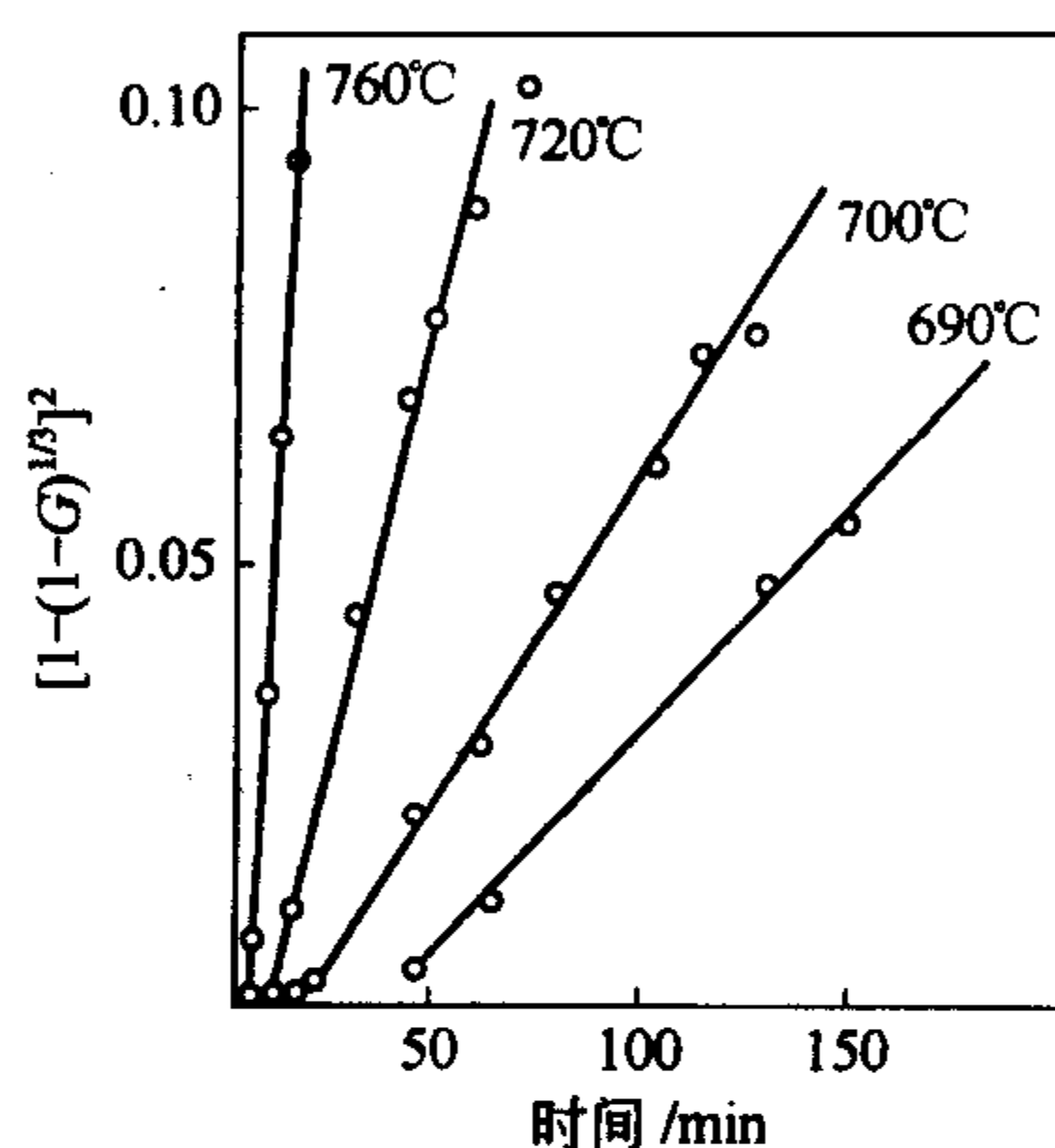


图 9-9  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的生成反应动力学

(2) 金斯特林格方程 金斯特林格针对杨德尔方程只能适用于转化率不大的情况, 考虑在反应过程中反应截面随反应进程变化这一事实, 认为实际反应开始以后产物层是一球壳而不是一个平面。

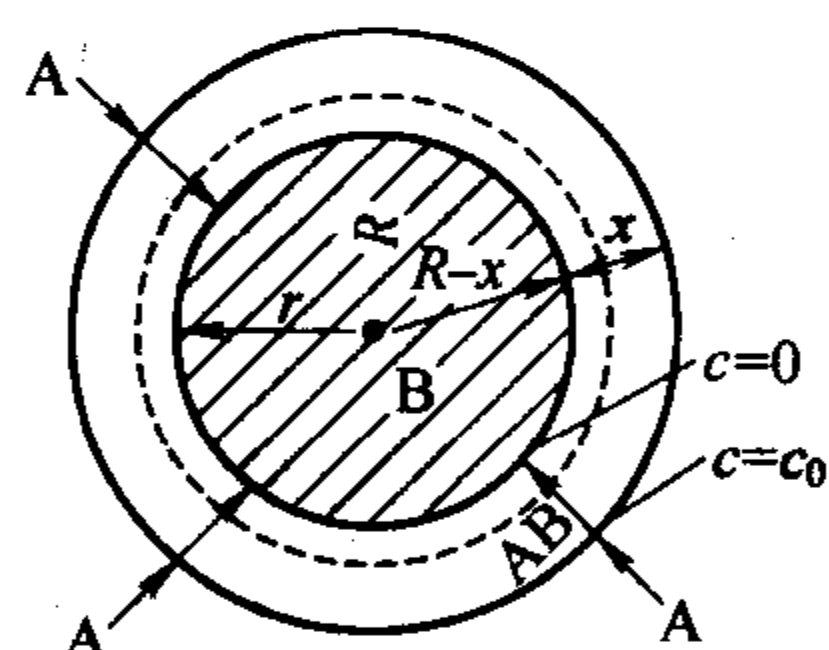


图 9-10 固相反应的金斯特林格模型

为此, 金斯特林格提出了如图 9-10 所示的反应扩散模型: 当反应物 A 和 B 混合均匀后, 若 A 熔点低于 B, A 可以通过表面扩散或通过气相扩散而布满整个 B 的表面。在产物层 AB 生成之后, 反应物 A 在产物层中的扩散速率将远大于 B, 并且在整个反应过程中, 球壳形产物层的外壁 (即 A 界面) 上, 扩散相 A 浓度恒为  $c_0$ , 而产物层内壁 (即 B 界面) 上, 由于化学反应速率远大于扩散速率, 扩散到 B 界面的反应物 A 可马上与 B 反应生成 AB, 该面上 A 的浓度值为零, 故整个反应的速率完全由 A 在产物层 AB 中的扩散速率所决定。设单位时间内通过  $4\pi r^2$  球面积扩散入产物层 AB 中 A 的量为  $\frac{dm_A}{dt}$ , 由扩散第一定律

$$\frac{dm_A}{dt} = D4\pi r^2 \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R-x} = M(x) \quad (9-18)$$

并假定这是稳定扩散过程, 因而同时将有相同数量的 A 扩散通过任一指定的  $r$  球面, 但扩散量随产物层厚度  $x$  增大而变化, 亦即随  $t$  而变化, 其量为  $M(x)$ 。若反应产物 AB 密度为  $\rho$ 、相对分子质量为  $\mu$ 、AB 中 A 的分子数为  $n$ , 令  $\rho n / \mu = \epsilon$ , 这时产物层  $4\pi r^2 dx$  体积中积聚的 A 的量为

$$4\pi r^2 \epsilon dx = D4\pi r^2 \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R-x} dt$$

所以

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\epsilon} \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R-x} \quad (9-19)$$

由式 (9-18) 移项并积分可得

$$\left( \frac{\partial c}{\partial r} \right)_{r=R-x} = \frac{c_0 R(R-x)}{r^2 x} \quad (9-20)$$

将上式代入式 (9-19), 并令  $K_0 = D/(\epsilon c_0)$  得

$$\frac{dx}{dt} = K_0 \frac{R}{x(R-x)}$$

积分上式得

$$x^2 \left( 1 - \frac{2}{3} \times \frac{x}{R} \right) = 2K_0 t \quad (9-21)$$

将  $x$  用球形颗粒转化率关系式 (9-7) 表示并代入式 (9-21), 经整理即可得出以转化率  $G$  表示的金斯特林格动力学方程的积分式

$$F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = \frac{2D\mu c_0}{R^2 \rho n} t = K_K t \quad (9-22)$$

和微分式

$$\frac{dG}{dt} = K'_K \frac{(1-G)^{1/3}}{1 - (1-G)^{1/3}} \quad (9-23)$$

式中,  $K'_K = \frac{1}{3} K_K$ 。

许多实验研究表明, 金斯特林格方程比杨德尔方程能适用于更大的反应程度。例如, 碳酸钠与二氧化硅在  $820^\circ\text{C}$  下的固相反应, 测定不同反应时间的二氧化硅转化率  $G$ , 得到表9-1的实验数据。将实验结果代入金斯特林格方程, 在转化率从 0.246 变到 0.616 区间内,  $F_K(G)$  对于  $t$  有相当好的线性关系, 其速率常数  $K_K$  恒等于 1.83。但若以杨德尔方程处理实验结果,  $F_J(G)$  与  $t$  线性很差,  $K_J$  值从 1.81 偏离到 2.25。因此, 如果说金斯格林方程能够描述转化率很大情况下的固相反应, 那么杨德尔方程只能在转化率较小时才能使用, 两者优劣可见。

虽然金斯特林格方程并非十分完善, 比如, 其未考虑产物与生成物之间的体积变化, 反应物并非都可以简化成等径的球体状, 而且推导方程的过程中仍是以单向的稳定扩散为前提等, 但方程能较好地适合许多由扩散控制的固相反应全过程, 所以是比较成功的。

表 9-1 二氧化硅-碳酸钠反应动力学数据 ( $R_{\text{SiO}_2} = 0.036\text{mm}$ ,  $T = 820^\circ\text{C}$ )

时间/min	SiO <sub>2</sub> 转化率 $G$	$K_K \times 10^4$	$K_J \times 10^4$
41.5	0.2458	1.83	1.81
99.5	0.3686	1.83	2.02
168.0	0.4540	1.83	2.10
222.0	0.5196	1.83	2.14
296.0	0.5876	1.83	2.20
332.0	0.6156	1.83	2.25

### 9.3 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统固相反应举例

MgO 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成镁铝尖晶石是典型的加成反应, 许多酸性氧化物与碱性氧化物反应都具有与之相似的特点, 并且由于镁铝尖晶石具有固溶体性质, 所以又丰富了反应的机

理，因此用该反应为例进一步具体了解固相反应的一些特点。

将 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶或多晶陶瓷的接合面充分磨光，将两者的接合体于高温下加热。对在边界上生成的尖晶石层进行研究，观察到尖晶石层是从接合面的两侧开始生长的，在 MgO 一侧的厚度小，在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一侧的厚度大，两者厚度之比称为分离比，用 R 表示。电子探针对尖晶石层的成分进行测定的结果表明，在两个反应界面上尖晶石的组成是不同的：在 MgO 一侧的尖晶石中  $n(\text{MgO}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : 1$ ，在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一侧的尖晶石中  $n(\text{MgO}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1 : \mu$ ， $\mu$  是大于 1 的值。其化学组成大致如图 9-11 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元相图中该温度下镁铝尖晶石的固溶饱和度限所示。在产物层中 Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 的分布呈现出直线的浓度梯度，如图 9-12 所示。在各种实验条件下，得到产物层的增厚速率为  $x^2 = kt$ ，符合式 (9-14) 的抛物线方程。 $k$  值表现出仅为温度的函数，如在 1595℃ 时基本上全部相等（见表 9-2），从  $k$  值的阿仑尼乌斯关系  $k = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{kt}\right)$ ，求得反应活化能为 385.2 kJ · mol<sup>-1</sup> (92 kcal · mol<sup>-1</sup>)。并且不论是单晶还是多晶，反应速率并无明显差别，说明该固相反应是受体积扩散控制的。采用含 O<sup>18</sup> 的 MgO，并用固体质谱法对所生成的尖晶石层的 O<sup>18</sup> 分布进行测定的结果表明，氧离子的迁移是可以忽略不计的，即氧离子基本上在原处作结构调整，并不参与扩散，相对扩散的是 Mg<sup>2+</sup> 和 Al<sup>3+</sup>。

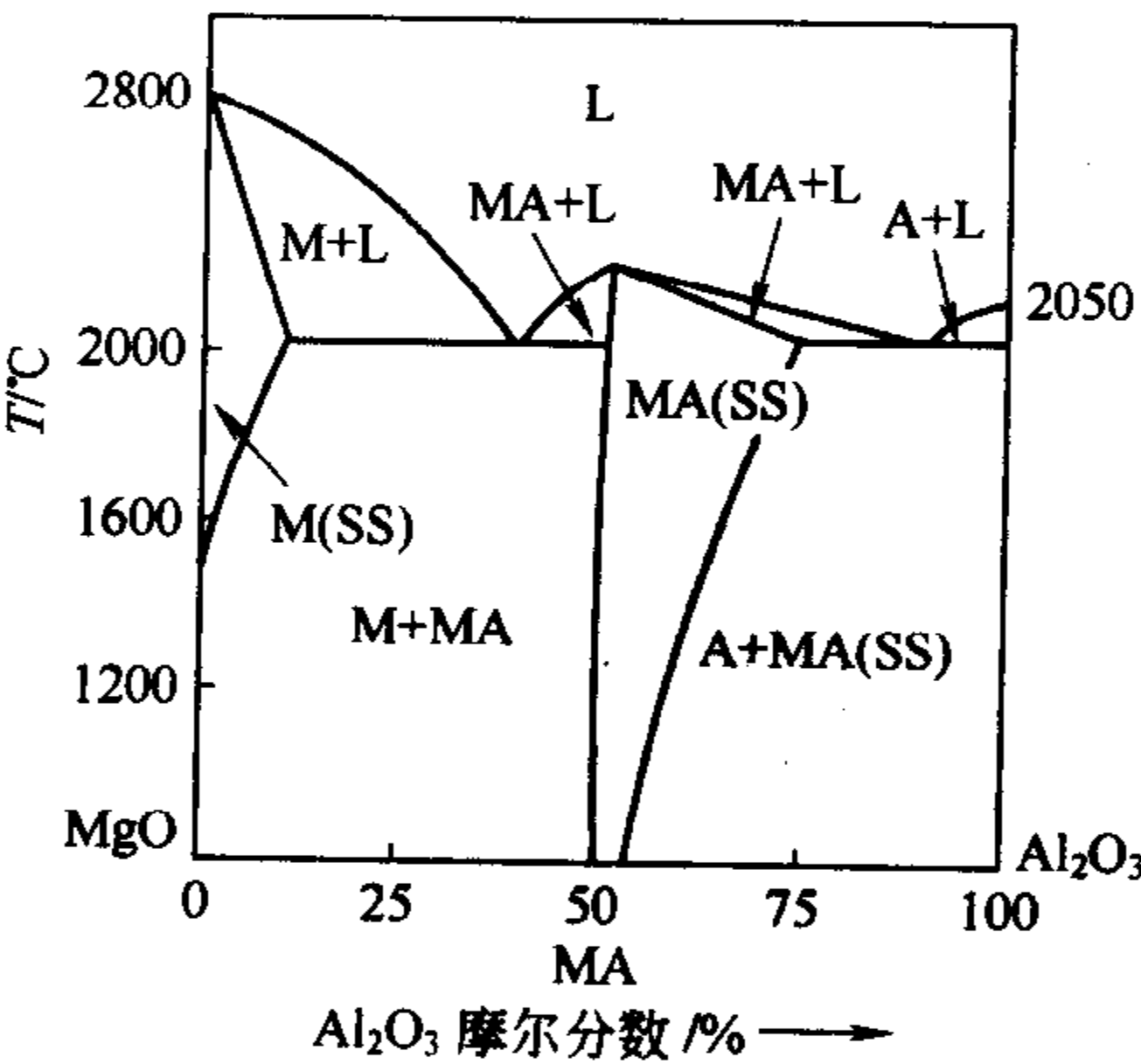


图 9-11 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系统相图

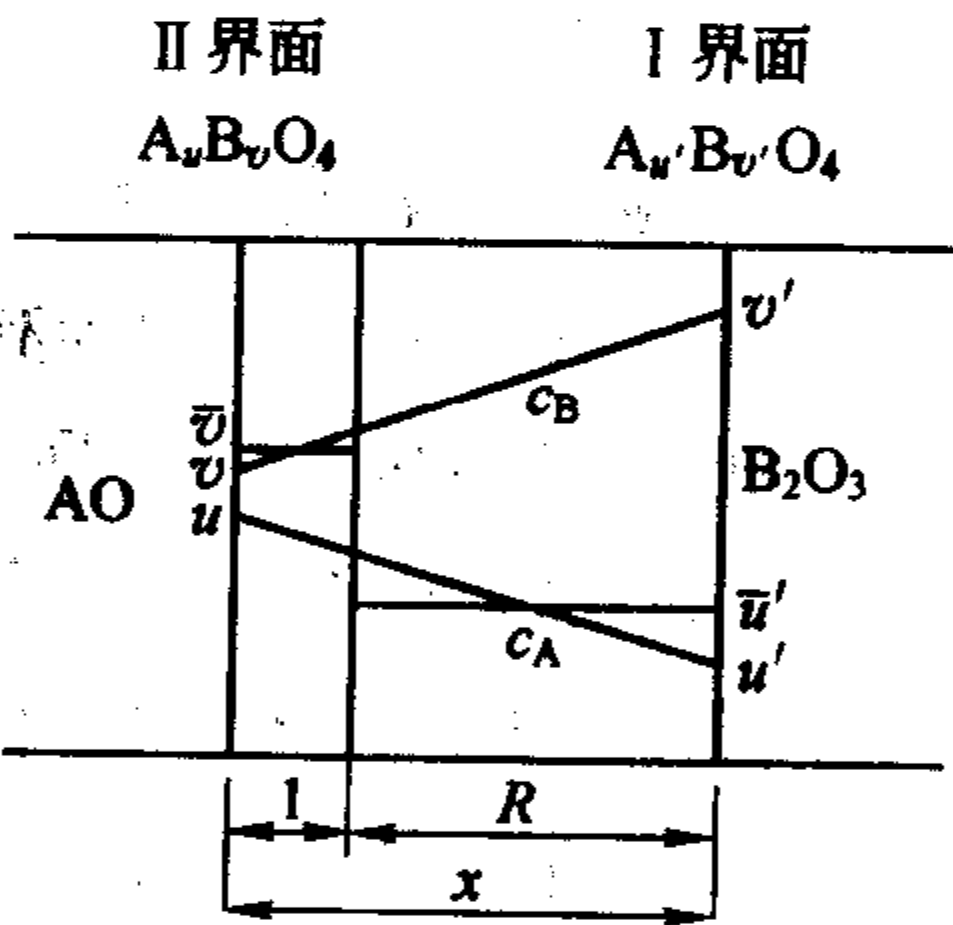


图 9-12 由 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 生成尖晶石过程示意图

表 9-2 由偶合生成尖晶石的实验数据

耦合 MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	反应温度/℃	反应时间/h	分离比 R	生成尖晶石厚度 /μm	$k(x^2/t)/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
P—P	1415	230	3.4	340	$1.4 \times 10^{-9}$
P—S	1415	230	3.2	340	$1.4 \times 10^{-9}$
S—S	1415	230	3.4	300	$1.1 \times 10^{-9}$
P—P	1535	160	3.9	620	$6.9 \times 10^{-9}$
S—S	1535	160	4.7	620	$6.9 \times 10^{-9}$
P—P	1595	24	4.3	400	$1.8 \times 10^{-8}$
P—S	1595	24	4.4	400	$1.9 \times 10^{-8}$
S—S	1595	24	4.6	400	$1.8 \times 10^{-8}$

注：P——多晶；S——单晶。

如果把 MgO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面生成的尖晶石固溶体，折合成以每 4 个氧离子为单位，则可分别表示为 A<sub>u</sub>B<sub>v</sub>O<sub>4</sub> 和 A<sub>u'</sub>B<sub>v'</sub>O<sub>4</sub>，若用通常的分子比表示，则可写成  $m\text{AO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{AO} \cdot$

$n\text{B}_2\text{O}_3$ ，并有如下关系

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{4m}{m+3}; & v &= \frac{8}{m+3} \\ u' &= \frac{4}{3n+1}; & v' &= \frac{8n}{3n+1} \end{aligned} \right\} \quad (9-24)$$

因为 A、B 离子浓度分布是线性的，令尖晶石层厚度为  $x$ ，折合成 4 个氧离子的尖晶石体积为  $V$ ，故 A、B 离子的浓度梯度分别为  $(u-u')/Vx$  和  $(v'-v)/Vx$ 。设  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  和尖晶石产物层中有相同的互扩散系数  $\tilde{D}$ ，按扩散方程可求得经  $t$  时间反应后，通过单位初始界面扩散到界面 I 与 II 进行反应的 A 和 B 的离子数目  $n_A$  和  $n_B$  分别应是

$$n_A = \tilde{D} \frac{(u-u')}{V} \int_0^t dt/x \quad (9-25)$$

$$n_B = \tilde{D} \frac{(v'-v)}{V} \int_0^t dt/x \quad (9-26)$$

而在初始界面的 AO 和  $\text{B}_2\text{O}_3$  侧，在图 9-12 的长度 1 与  $R$  内生成的尖晶石平均组成分别是  $A_{\bar{u}}B_{\bar{v}}\text{O}_4$  和  $A_{\bar{u}'}B_{\bar{v}'}\text{O}_4$ ，则  $t$  时间内在此两侧形成的尖晶石层厚度  $l_{\text{AO侧}}$  和  $l_{\text{B}_2\text{O}_3\text{侧}}$  为

$$l_{\text{AO侧}} = n_B \frac{V}{\bar{v}} = \tilde{D} \frac{(v'-v)}{\bar{v}} \int_0^t dt/x \quad (9-27)$$

$$l_{\text{B}_2\text{O}_3\text{侧}} = n_A \frac{V}{\bar{u}'} = \tilde{D} \frac{(u-u')}{\bar{u}'} \int_0^t dt/x \quad (9-28)$$

设  $\text{B}_2\text{O}_3$  侧和 AO 侧两层厚度比（分离比）为  $R:1$ ，则由式 (9-27) 和式 (9-28) 得：

$$R = \frac{l_{\text{B}_2\text{O}_3\text{侧}}}{l_{\text{AO侧}}} = \frac{u-u'}{v'-v} \times \frac{\bar{v}}{\bar{u}'} \quad (9-29)$$

考虑到浓度分布是线性的，故有

$$\bar{u}' = \frac{\frac{R}{2}u + \left(\frac{R}{2} + 1\right)u'}{1+R} \quad (9-30a)$$

$$\bar{v} = \frac{\left(\frac{1}{2} + R\right)v + \frac{1}{2}v'}{1+R} \quad (9-30b)$$

将式 (9-30) 代入式 (9-29)，并将式 (9-24) 代入得

$$R = \frac{(u-u')(v+v')}{(u+u')(v-v')} \quad (9-31)$$

或

$$R = \frac{3(mn+6n+1)}{3mn+2m+3} \quad (9-32)$$

为了应用式 (9-32)，必须从反应温度时 AO 及  $\text{B}_2\text{O}_3$  溶于尖晶石相的固溶界限求得  $m$ 、 $n$  值。如前所述，对于  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  系统，在一般实验温度范围内与  $\text{MgO}$  处于平衡状态的尖晶石组成是  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  即  $m=1$ ，故式 (9-32) 可改写成

$$R = \frac{3(7n+1)}{3n+5}$$

对于一般的酸性氧化物和碱性氧化物的  $A_i\text{O}_j + B_p\text{O}_q \longrightarrow A_i\text{O}_j \cdot B_p\text{O}_q$  合成反应，上述机理通常也是适用的。



## 9.4 影响固相反应的因素

由于固相反应过程涉及相界面的化学反应和相内部或外部的物质输送等若干环节，因此，除了反应物的化学组成、特性和结构状态以及温度、压力等因素外，凡是可能活化晶格和促进物质的内外传输作用的因素均会对反应起影响作用。

### 9.4.1 反应物化学组成与结构的影响

反应物化学组成与结构是影响固相反应的内因和决定反应方向和反应速率的重要因素。从热力学角度来看，在一定温度、压力条件下，反应可能进行的方向是自由能减少 ( $\Delta G < 0$ ) 的方向，而且  $\Delta G$  的负值越大，反应的热力学推动力也越大。从结构的观点看，反应物的结构状态、质点间的化学键性质以及各种缺陷的多寡都将对反应速率产生影响。事实表明，同组成的反应物，其结晶状态、晶型由于其热历史的不同也会出现很大的差别，从而影响到这种物质的反应活性。例如用氧化铝和氧化钴生成钴铝尖晶石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO} \longrightarrow \text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) 的反应中若分别采用低温轻烧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和在较高温度下死烧的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作原料，其反应速率可相差近 10 倍。研究表明，轻烧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是由于在反应中存在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的多晶转变，而大大提高了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的反应活性，即物质在相转变温度附近质点可动性显著增大，晶格松懈、结构内部缺陷增多，故而反应和扩散能力增强。因此在生产实践中往往可以利用多晶转变、热分解和脱水反应等过程引起的晶格活化效应来选择反应原料和设计反应工艺条件以达到高的生产效率。

其次，在同一反应系统中，固相反应速率还与各反应物间的比例有关，若在 A 与 B 反应形成物 AB 中改变 A 与 B 的比例就会影响到反应物表面积和反应截面积的大小从而改变产物层的厚度和影响反应速率。例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量，则反应物接触机会和反应截面就会增加，同样量的产物层被摊薄，相应的反应速率就会增加。

### 9.4.2 反应物颗粒尺寸及分布的影响

反应物颗粒尺寸对反应速率的影响，首先在杨德尔、金斯特林格动力学方程式中明显地得到反映：反应速率常数  $K$  值反比于颗粒半径的平方 ( $R^2$ )。因此，在其他条件不变的情况下反应速率受颗粒尺寸大小的影响极大。

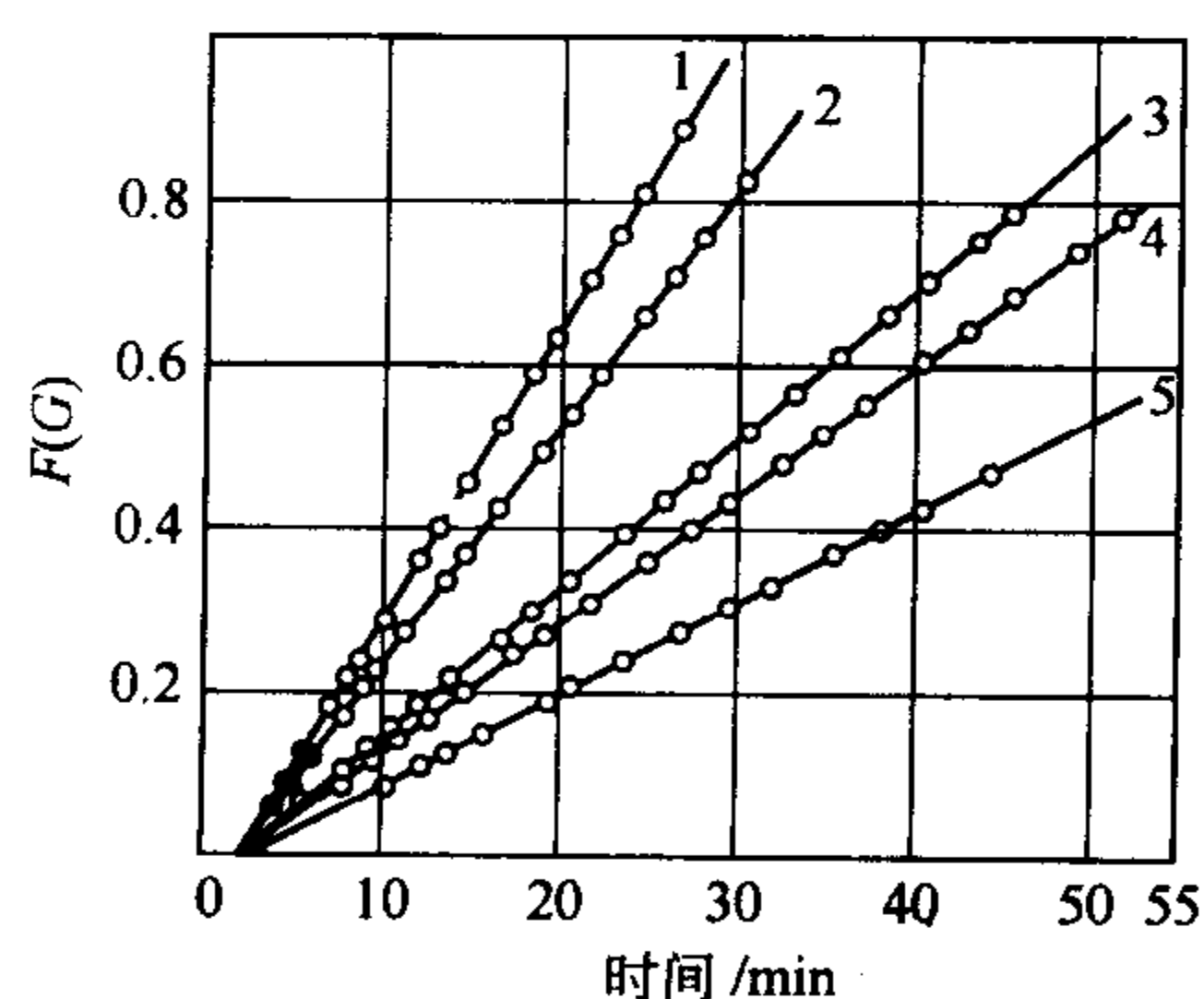


图 9-13  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3 \longrightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$  固相反应动力学  
 $r(\text{CaCO}_3) < 0.03\text{mm}$ ,  $[\text{CaCO}_3]$  :  
 $[\text{MoO}_3] = 15:1$ ,  $T = 620^\circ\text{C}$ ,  $r\text{MoO}_3$  :  
1—0.052mm; 2—0.064mm; 3—0.119mm;  
4—0.130mm; 5—0.153mm

颗粒尺寸对反应速率产生影响是通过改变反应界面或扩散截面的大小以及改变颗粒表面结构等效应来完成的。颗粒尺寸越小，反应体系比表面积越大，反应界面和扩散截面也相应增加，因此反应速率增大。而根据威尔表面学说，随颗粒尺寸减小，键强分布曲线变平，弱键比例增加，故而使反应和扩散能力增强。

此外，还有一个值得指出现象是：同一反应体系由于物料颗粒尺寸不同其反应机理也可能会发生变化，而属不同动力学控制范围。例如  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  反应， $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3 \longrightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2 \uparrow$ ，在当取等摩尔比并在较高温度 ( $620^\circ\text{C}$ ) 下反应时，若  $\text{CaCO}_3$  颗粒大于  $\text{MoO}_3$  则反应由扩散控制，反应速率随  $\text{CaCO}_3$  颗粒度减小而加速；倘若  $\text{CaCO}_3$  颗粒小于  $\text{MoO}_3$ ，并

且体系中存在过量的  $\text{CaCO}_3$  时, 则由于产物层变薄, 扩散阻力减少, 反应由  $\text{MoO}_3$  的升华过程所控制, 并随  $\text{MoO}_3$  粒径减小而加剧。图 9-13 是  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$  反应受  $\text{MoO}_3$  升华所控制的动力学情况, 其动力学规律符合由布特尼柯夫和金斯特林格推导的升华控制动力学方程

$$F(G) = 1 - (1 - G)^{2/3} = K, \quad (9-33)$$

还应该指出, 在实际生产中往往不可能控制尺寸均等的物料粒径, 这时反应物料粒径的分布对反应速率的影响同样是重要的。理论分析表明由于物料颗粒大小以平方关系影响着反应速率, 颗粒尺寸分布越是集中对反应速率越是有利, 少数大颗粒反应物的存在往往使反应难以进行彻底。因此缩小颗粒尺寸分布范围, 以避免少量较大尺寸颗粒的存在而显著延缓反应进程, 是生产工艺中同时应注意到的一个问题。

#### 9.4.3 反应温度和压力与气氛的影响

温度是影响固相反应速度的重要外部条件之一。一般可以认为温度升高均有利于反应进行。这是由于温度升高, 固体结构中质点热振动动能增大、反应能力和扩散能力均得到增强的原因所致。对于化学反应其速率常数

$$K = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$$

式中,  $\Delta G_R$  为化学反应活化能;  $A$  是与质点活化机构相关的因子。对于扩散过程其扩散系数  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 。

因此无论是扩散控制或化学反应控制的固相反应, 温度的升高都将提高扩散系数或反应速率常数。而且由于化学反应活化能  $Q$  通常比扩散活化能  $\Delta G_R$  大, 而使温度的变化对化学反应影响远大于对扩散的影响。

压力是影响固相反应的另一外部因素。对于纯固相反应, 压力的提高可显著地改善粉料颗粒之间的接触状态, 如缩短颗粒之间距离, 增加接触面积等从而提高固相反应速率。但对于有液相、气相参与的固相反应中, 扩散过程主要不是通过固相质点直接接触进行的, 因此提高压力有时并不表现出积极作用, 甚至会适得其反。例如黏土矿物脱水反应和伴有气相产物的热分解反应以及某些由升华控制的固相反应等, 增加压力可能会使反应速率下降。

此外, 气氛对固相反应也有重要影响。它可以通过改变固体吸附特性而影响表面反应活性。对于一系列能形成非化学计量的化合物如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$  等, 气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度和扩散速率。

#### 9.4.4 矿化剂及其他影响因素

在固相反应体系中加入小量非反应物物质或由于某些可能存在于原料中的杂质常会对反应产生特殊的作用, 这些物质常被称为矿化剂。它们在反应过程中不与反应物或反应产物起化学反应, 但它们以不同的方式和程度影响着反应的某些环节。实验表明, 矿化剂可以产生如下作用: ①影响晶核的生成速率; ②影响结晶速率及晶格结构; ③降低体系共熔点, 改善液相性质等。例如在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  反应体系中加入  $\text{NaCl}$ , 可使反应转化率提高约 0.5~0.6 倍之多。而且当颗粒尺寸越大, 这种矿化效果越明显。又例如在硅砖中加入 1%~3% ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ ) 作为矿化剂, 能使其大部分  $\alpha$ -石英不断溶解而同时不断析出  $\alpha$ -鳞石英, 从而促使了  $\alpha$ -石英向鳞石英的转化。实验表明, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系统中惟一的化合物

莫来石 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), 如果无液相参与, 仅通过纯固相反应是难以合成的。关于矿化剂的矿化机理是复杂多样的, 可因反应体系的不同而不同, 但可以认为矿化剂总是以某种方式参与到反应过程中去的。

以上从物理化学角度对影响固相反应速率的诸因素进行了分析讨论, 但必须提出, 实际生产科研过程中遇到的各种影响因素可能会更多更复杂。例如水泥工业中的碳酸钙分解速率, 除遵循物理化学一般基本规律外, 还与工程上的传质换热效率有关。在同温度下, 普通旋窑中的分解率要低于窑外分解炉中的分解率。这是因为在分解炉中处于悬浮状态的碳酸钙颗粒在传质明显换热条件上比普通旋窑中好得多。因此从反应工程的角度考虑传质传热效率对固相反应的影响是具有同样重要性的。由于硅酸盐材料的生产通常都要求高温条件, 此时传热速率对反应进行的影响极为显著。例如把石英砂压成直径为 50mm 的球, 约以  $8^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$  的速率进行加热使之进行  $\beta \rightleftharpoons \alpha$  相变反应, 约需 75min 完成。而在同样加热速度下, 用相同直径的石英单晶球做实验, 则相变所需时间仅为 13min。产生这种差异的原因除两者的传热系数不同外 (单晶体约为  $5.23\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ , 而石英砂球约为  $0.58\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ), 还由于石英单晶是透辐射的, 其传热方式不同于石英砂球。因此相变反应不是在依序向球中心推进的界面上进行, 而是在具有一定厚度范围内以至于在整个体积内同时进行, 从而大大加速了相变反应的速率。

## 习 题

### 1. 名词解释:

一级相变 二级相变 玻璃析晶 玻璃分相 均态成核 非均态成核 马氏体相变 亚稳分解 不稳分解

2. 为什么成核生长机理的相变过程需要有一定的过冷或过热, 相变才能发生, 在什么情况下需要过冷, 什么情况下需要过热? 一般物质具有的最大成核速率的过冷度应该如何求得?

3. 当一个球形晶核在液态中形成时, 其自由能的变化  $\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$ 。式中,  $r$  为球形晶核的半径;  $\gamma$  为液态中晶核的表面能;  $\Delta G_V$  为单位体积晶核形成时释放的体积自由能, 求临界半径  $r_k$  和临界核化自由能  $\Delta G_k$ 。

4. 如果液态中形成一个边长为  $a$  的立方体晶核时, 其自由能  $\Delta G$  将写出什么形式? 求出此时晶核的临界立方体边长  $a_k$  和临界核化自由能  $\Delta G_k$ , 并比较球状晶核时, 哪一种形状的  $\Delta G$  值更大, 为什么?

5. 由 A 向 B 转变的相变过程中, 单位体积能变化  $\Delta G_V$  在  $1000^\circ\text{C}$  时为  $-419\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 在  $900^\circ\text{C}$  时为  $-2093\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 设 A-B 间界面能为  $5 \times 10^{-5}\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 求:

(1) 在  $900^\circ\text{C}$  和  $1000^\circ\text{C}$  时的临界半径;

(2) 在  $1000^\circ\text{C}$  进行相变时所需的能量。

6. 试从热力学、动力学和形貌等方面比较亚稳分解和不稳分解这两种分相过程的特点。

7. 某物质从熔体析晶, 当时间分别为 1s 和 5s 时, 测得晶相的体积分数分别为 0.1% 与 11.8%, 试用  $V_p/V = 1 - \exp(-Kt^n)$  式计算 Avrami 指数及其速率常数  $K$ 。

8. 如果直径为  $20\mu\text{m}$  的液滴, 测得成核速率  $I_V = 10^{-1} \text{S}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 如果锆能够过冷  $227^\circ\text{C}$ , 试计算锆的晶-液界面能? ( $T_M = 1231\text{K}$ ,  $\Delta H = 34.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\rho = 5.35\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

9. 举例说明相变理论在科学研究和生产实际中的应用。

## 第 10 章 烧结过程

在制造陶瓷和耐火材料过程中，烧结是必不可少的一个环节。烧结的定义是固体粉料成型体，在低于其熔点的温度下加热，使物质自发地充填颗粒间的空隙，使成型体的致密度和强度增加，成为具有一定性能和几何外形的整体。人们把完成这样一个烧结过程的工艺称为烧成。在烧结过程中，往往发生多种物理的、化学的和物理化学的变化，如脱水、热分解、多晶转变、熔融、固相反应、析晶和晶粒长大等。烧结过程中可以有液相参加，也可以只有固相参加；可以有化学反应，也可以没有化学反应。水泥熟料在高温下进行处理，是为了通过固相反应得到所需的相，但是由于处理后粉料球团变得坚硬和致密，所以，也称之为烧成。由于烧结对于陶瓷材料、耐火材料及粉末冶金材料的最终产品性能具有极大的影响，因此探讨烧结的机理，了解其定性甚至定量的规律具有重要的意义。

### 10.1 烧结的推动力和传质机理

由于烧结过程的复杂性，虽然已对其进行了大量的研究，但迄今为止仍未建立一个统一的较为普遍的理论体系，与无机材料物理化学的其他几个方面的研究相比，它显然是比较不成熟的。已有的研究，基本上是根据烧结伴随的宏观变化，并用十分简化的模型来考察烧结的机理和动力学关系。

#### 10.1.1 烧结过程的大致描述

图 10-1 是新鲜电解铜粉成型体在氢气氛下烧结时，密度、电导率和抗拉强度的变化，它们随着温度的升高而增高，但是密度的增加是在温度进一步提高时才快速增大。如图 10-2 所示，是用一个具象的图案来描绘铜粉颗粒在烧结过程中的变化。

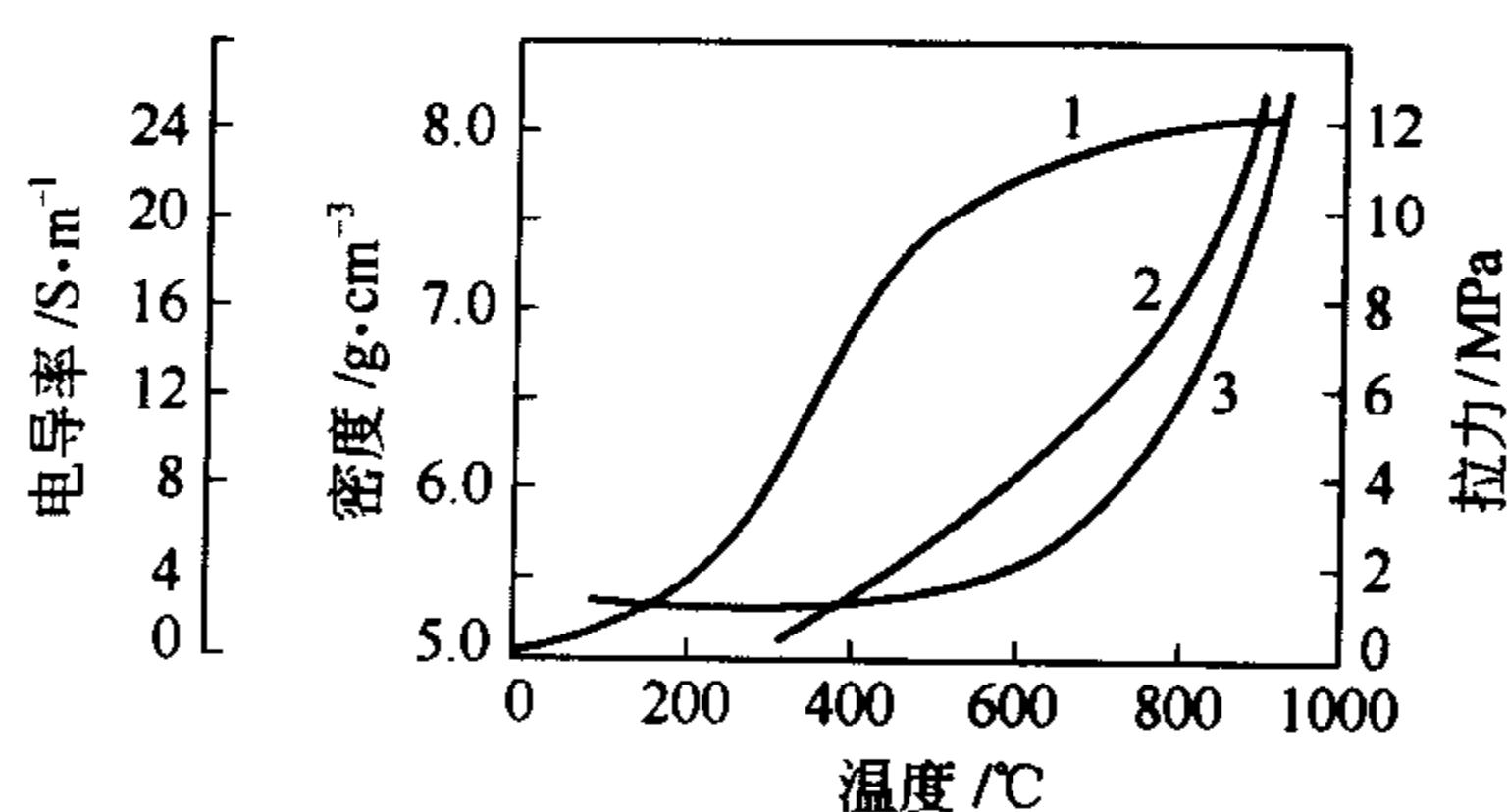


图 10-1 烧结温度对 Cu 粉烧结体性质的影响

1—电导率；2—抗拉强度；3—密度

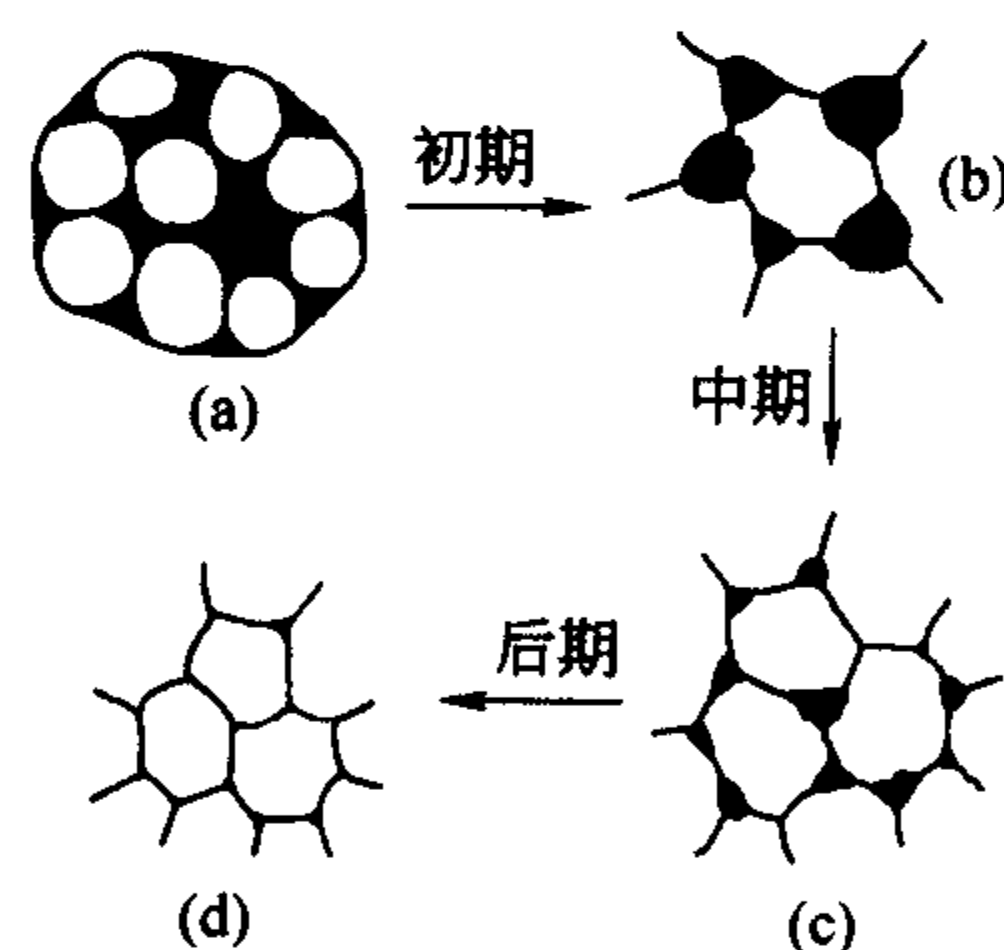


图 10-2 粉状颗粒成型体的  
烧结进程示意图

烧结开始时先产生颗粒间的黏合和重排，颗粒因此而相互靠拢，这时大空隙逐渐消失，气孔的总体积迅速减少，但颗粒之间仍以点接触为主，总表面积并未减少，如图 10-2 (a) 所示。而从图 10-2 (a) → (b) 阶段开始有明显的传质过程，颗粒间由点接触逐渐扩大为面接触，粒界的面积增加，而固-气表面积则相应地减少，但空隙仍然是连通的，如图 10-2 (b) 所示。从图 10-2 (b) → (c) 显示出粒界进一步扩大，气孔则变小而成为孤立状的封闭气孔，同时粒界开始移动，晶粒发育长大而数目减少。通常当气孔体积小到一个一定的数目



(约 $\leq 5\%$ )时, 密度不再增加, 烧结过程也就结束了, 如图 10-2 (d) 所示。所以, 基于以上分析, 整个烧结过程可以分为初期 (a)  $\rightarrow$  (b), 中期 (b)  $\rightarrow$  (c) 和后期 (c)  $\rightarrow$  (d) 三个阶段。

以上所述是纯固相烧结的情况。如果有液相参与, 虽然其传质的途径及动力学是不同的, 但是颗粒之间的关系基本上与图 10-2 相似。

### 10.1.2 烧结推动力与传质机理

从上所述可见, 烧结中的致密化过程是依靠物质的定向迁移实现的。因此, 在系统中必须存在能使物质发生定向迁移的推动力。这个推动力就是构成坯体的原料粉体具有很大的比表面积而使系统具有很高的表面能。根据最小能量原理, 系统具有自发地向低能量状态变化的趋势。当高温下质点具有足够的可动性时, 这个变化的趋势就会变成颗粒之间通过形成点接触并发展成为粒界从而使颗粒的两个表面被一个界面所代替的实际过程, 系统的能量得到降低, 密度与强度得以提高, 坯体达到烧结的目的。如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的表面能为  $1\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ , 而界面能为  $0.4\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ , 因此表面被界面所替代在能量上是有利的。但是共价键化合物的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等由于原子之间成键时具有饱和性和强烈的方向性特点, 使得界面能比较高, 与表面能之间差值减小。这也是共价键化合物比离子键化合物难以烧结的基本原因之一。

那么, 系统中过剩的表面能作为推动力是如何使质点定向地迁移的呢? 下面按传质方式不同分别加以简述。

#### 10.1.2.1 蒸发-凝聚传质机理

当系统在高温下具有较高的蒸气压时, 有可能通过蒸发-凝聚的方式进行传质。按开尔文公式

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2M\gamma}{\rho RTr}$$

式中,  $p_0$  是平表面的平衡蒸气压;  $p$  是凸表面或凹表面的蒸气压。由于平表面  $r=\infty$ , 凸表面  $r$  为正值, 凹表面  $r$  为负值。所以,  $p_{\text{凸}} > p_0 > p_{\text{凹}}$ , 当粉体颗粒 (近似地可看作球形) 相互接触时, 两颗粒之间就会形成主曲率为凹的曲面 (两颗粒接触颈部的外表面), 见图 10-3。由于凸表面的蒸气压大于凹表面的蒸气压, 在同一系统中对凸表面来说蒸气压是不饱和的, 而对于凹表面而言已经是饱和了, 因此物质不断地从凸表面蒸发而在凹表面处凝聚下来, 从而使两个颗粒之间接触颈部 (其当中即粒界) 长大, 达到密度和强度增加的结果。这种通过气相传质的烧结过程要求系统在高温下有可观的蒸气压, 如对尺寸为微米级的粉体颗粒, 其蒸气压的数量级要求为  $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ atm}$  ( $1\text{ atm}=101.325\text{ kPa}$ )。在卤化物如  $\text{NaCl}$  的烧结机理的研究中发现, 蒸发-凝聚的气相传质起着重要的作用。但是因为绝大多数氧化物材料高温下的蒸气压甚低, 所以蒸发-凝聚的传质机理通常不起主导作用。

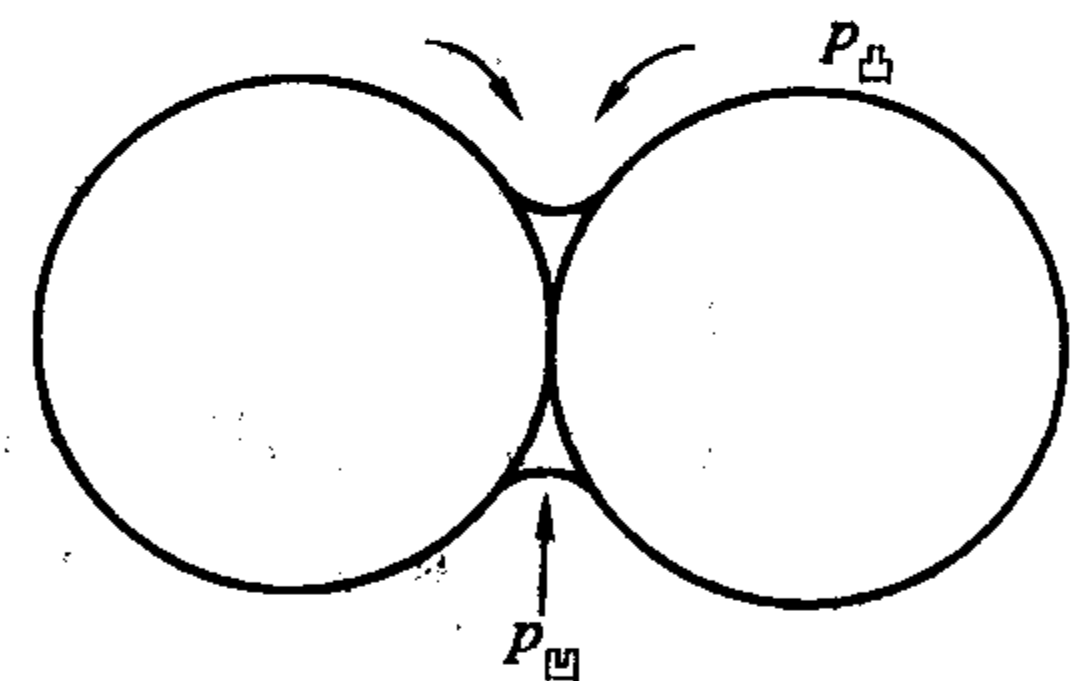


图 10-3 蒸发-凝聚传质示意图

#### 10.1.2.2 溶解-沉淀传质机理

当系统在高温下具有足够的液相且液相的黏度不太高时, 有可能通过溶解-沉淀的传质机理进行烧结。溶解-沉淀的传质方式中, 首要条件是液相必须润湿固相。当液固相接触并达平衡时, 有如下关系

$$\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\varphi}{2}$$

式中,  $\varphi$  称为二面角。当满足  $\gamma_{SS} \geq 2\gamma_{SL}$  时, 固体颗粒将被液相润湿并拉紧, 在两颗粒之间形成一层薄膜。如图 10-4 所示, 在液相膜的拉紧作用下, 两颗粒接触点处受到很大的压应力, 其值应等于张应力, 此压应力将引起接触点处固相物质的化学位或活度增加, 如下式所示

$$\mu - \mu_0 = RT \ln \frac{a}{a_0} = \Delta p V_0 \quad (10-1)$$

式中,  $\mu$ 、 $a$  和  $\mu_0$ 、 $a_0$  分别是接触点处物质的化学位、活度和非接触的表面的化学位、活度;  $V_0$  是摩尔体积;  $\Delta p$  是由于表面张力引起的压应力。由于接触点处活度增加, 使物质在接触点处溶解, 然后在颗粒表面处沉淀下来, 其结果是颗粒之间的接触面积扩大, 颗粒中心距离接近, 整个坯体致密化, 这就是所谓溶解-沉淀的传质机理。此外, 由于小颗粒具有比大颗粒更大的溶解度, 所以在液相中小颗粒将会优先溶解, 通过液相扩散并在大颗粒表面沉淀析出, 也会使粒界不断推移, 空隙被填充, 而达到致密化目的。在含少量低黏度的液相的 MgO 以及添加了碱土金属硅酸盐的高铝瓷的烧结中, 这种传质机理起着重要的作用。

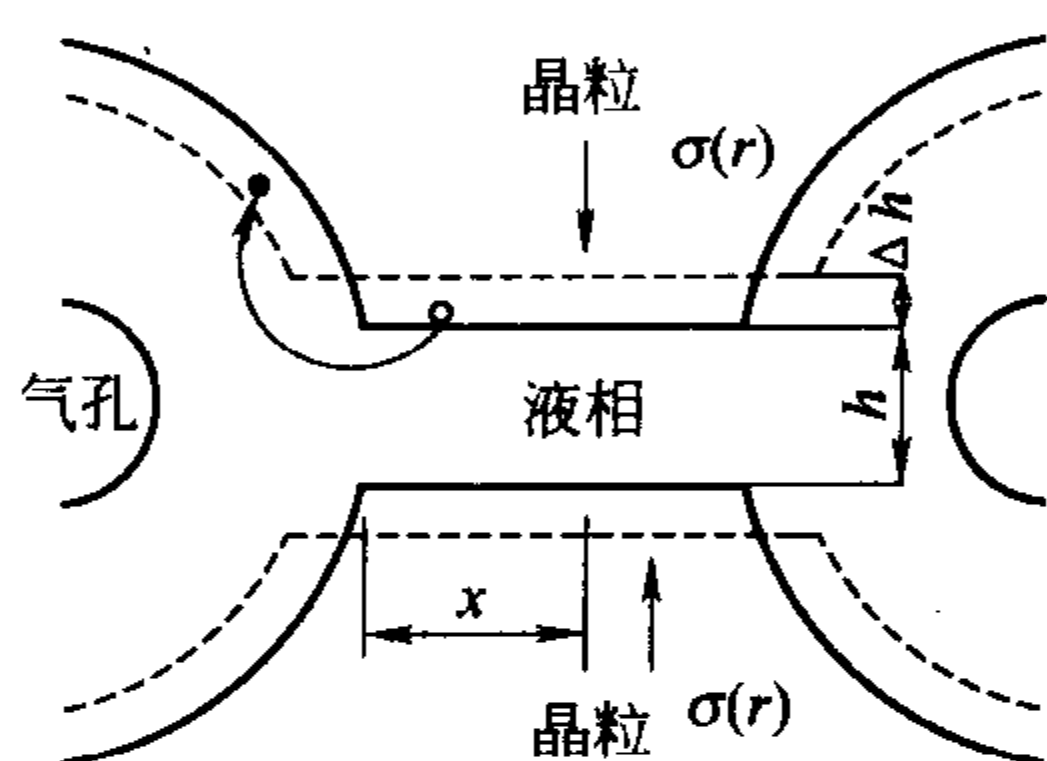


图 10-4 溶解-沉淀传质示意图

### 10.1.2.3 流动传质机理

所谓流动传质就是物质在表面张力的作用下通过变形、流动产生的迁移。属于这类机理的有黏性流动和塑性流动两种。

(1) 黏性流动 玻璃粉末成型体在高温下发生软化, 这时在表面张力引起的外力场作用下, 质点就会优先沿着表面张力作用的方向进行移动, 如图 10-5 所示。而对于晶体物质, 当温度升高时, 空位浓度增高, 在表面张力的作用下, 有可能成排的原子而非单个的发生依序向相邻的空位位置移动, 出现相应的物质流。其迁移量与表面张力成比例, 并且服从牛顿型黏性流动的规律

$$\sigma = \eta \epsilon = \frac{\partial V}{\partial x}$$

式中,  $\sigma$  为应力;  $\epsilon$  为应度;  $\eta$  为黏度系数。

弗伦克尔最早利用此关系式研究了相互接触的两固体颗粒和颈部曲面在毛细孔引力作用下, 使固体表面层物质产生黏性流动传质的烧结问题。大多数硅酸盐系统的烧结, 因有液相参与, 多属于黏性流动传质机理。如由 50% 高岭土、25% 长石和 25% 硅石组成的半透明日用瓷在烧结过程中产生大量的高黏度玻璃相, 其主要传质机理即属于此。

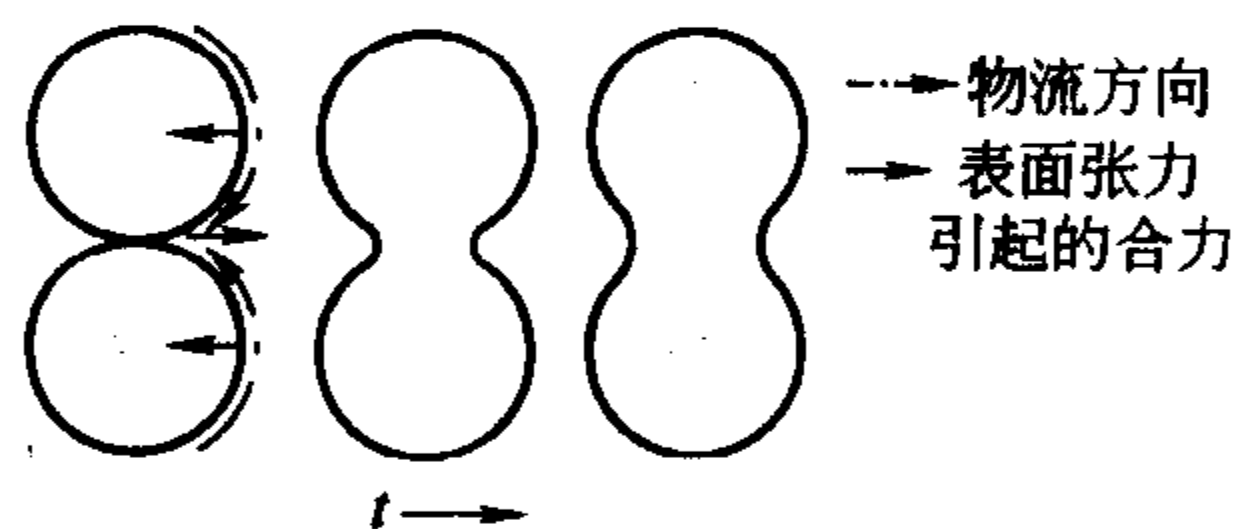


图 10-5 玻璃烧结时黏性流动的示意图

(2) 塑性流动 如果表面张力足以使晶体产生位错, 这时质点可以通过整排原子的运动或晶面的滑移来实现物质传递。这种流动传质过程在流变学上相当于具有屈服点的塑性流动类型

$$\sigma = \frac{f}{S} = \eta \frac{\partial V}{\partial x} + \tau$$

式中,  $\tau$  是屈服剪切力。塑性流动与黏性流动不同, 塑性流动只有在作用力超过固体屈服点时才能产生。在陶瓷烧结过程中, 塑性流动是表面张力作用下位错运动的结

果。20 世纪 60~70 年代以来十分活跃的热压烧结方法能在较低温度下快速地进行烧结，其主要传质机理就是在外加压力下通过高温下的蠕变，烧结体中的空隙以及封闭气孔通过材料的塑性流动得以快速消除。氧化物和共价键陶瓷都能通过热压烧结方法进行快速的烧结。

#### 10.1.2.4 扩散传质机理

扩散传质是指质点借助于空位浓度梯度推动而迁移的一种传质机理。当颗粒由于表面不饱和键引起的黏附作用使颗粒间形成接触点并扩大成为具有负曲率的接触区即颈部，如图 10-6 所示。颈部表面由于曲面特征所引起的毛细孔引力为

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{r} \right) \approx \frac{\gamma}{\rho} \quad (10-2)$$

对于一个不受应力的晶体，其空位浓度  $c_0$  取决于温度和空位形成能  $\Delta G_f$ ，即

$$c_0 = \frac{n}{N} = \exp \left( -\frac{\Delta G_f}{kT} \right) \quad (10-3)$$

若空位体积为  $\delta^3$ ，则在颈部表面区域每形成一个

空位时，毛细孔引力所做的功  $\Delta W = \frac{\gamma \delta^3}{\rho}$ ，则在颈部表面形成一个空位所需的能量则变为  $\Delta G_f - \frac{\gamma \delta^3}{\rho}$ ，而相应的空位浓度  $c'$  为

$$c' = \exp \left( -\frac{\Delta G_f}{kT} + \frac{\gamma \delta^3}{\rho kT} \right) \quad (10-4)$$

则颈部表面相对于其他正常区域的过剩空位浓度  $\Delta c$  由下式得出

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \frac{c' - c_0}{c_0} = \exp \left( \frac{\gamma \delta^3}{\rho kT} \right) - 1 \approx \frac{\gamma \delta^3}{\rho kT} \quad (10-5)$$

$$\Delta c = \frac{\gamma \delta^3}{\rho kT} c_0 \quad (10-6)$$

又由于颈部表面受到张应力，与此张应力平衡，粒界中心处受到一个大小也为  $\Delta p$  的压应力，所以在粒界中心处要产生一个空位所需的能量是  $\Delta G_f + \frac{\gamma \delta^3}{\rho}$ ，所以该处的空位浓度最小。若将粒界中心处的空位浓度记为  $c''$ ，则在颈部表面、正常区域或平表面和粒界中心三者的空位浓度大小次序为：

$$c' > c_0 > c''$$

由于存在以上空位浓度差，就形成物质定向迁移的推动力。在此推动力作用下，空位从颈部表面不断地向颗粒其他地方扩散，而质点则反方向地向颈部表面扩散。这样，颈面表面起着提供空位的空位源的作用。而迁移出去的空位最终将在粒界、颗粒表面等处消失，这个消失空位的地方也称为空位井，实际上也就是提供使颈部长大所需的原子或离子的物质源。所以由扩散传质机理进行的烧结过程的推动力也是表面张力。

由于空位的扩散从颈部表面出发可以沿颗粒表面、界面和颗粒内部进行，并在颗粒表面和颗粒间界上等处消失，通常称之为表面扩散、界面扩散和体积扩散等。图 10-7 表示不同

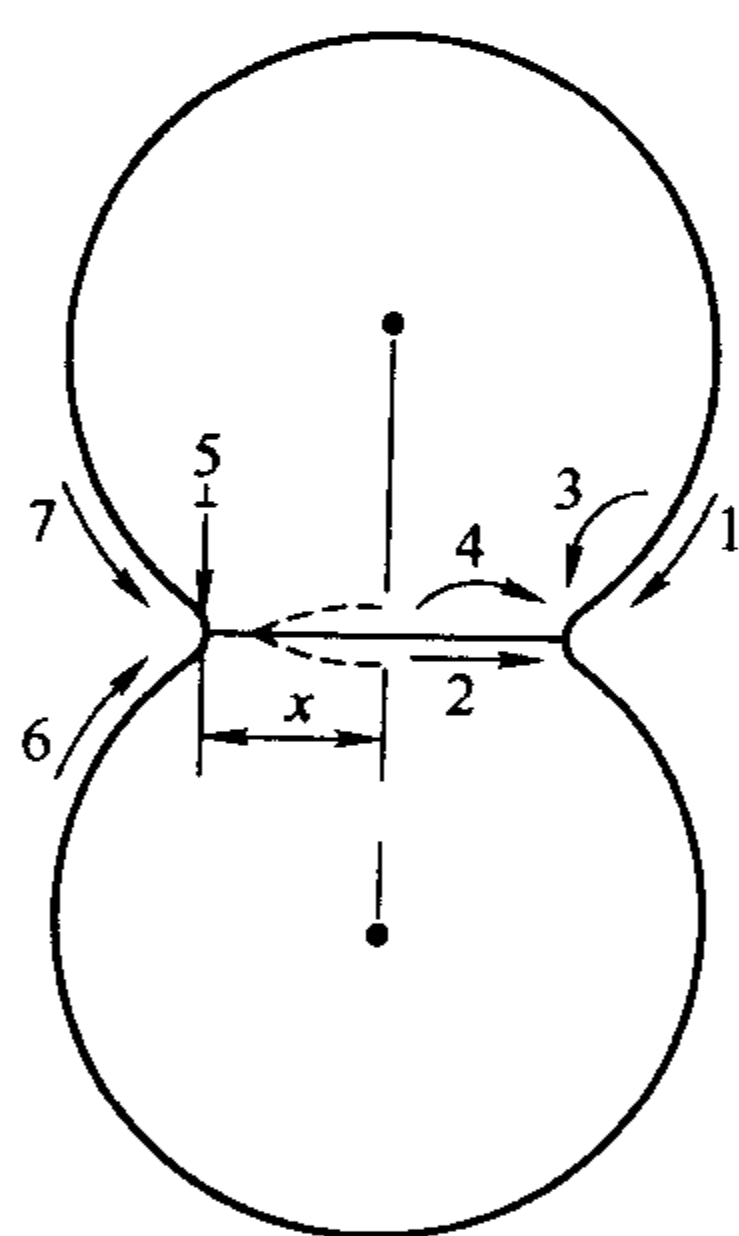


图 10-7 固相烧结时的传质途径

1—表面扩散；2—晶界扩散；3—物质源是表面的体积扩散；4—物质源是晶界的体积扩散；5—物质源是位错的体积扩散；6—蒸发-凝聚；7—从颗粒表面向颈部或从小颗粒向大颗粒的溶解-沉淀（液相烧结）

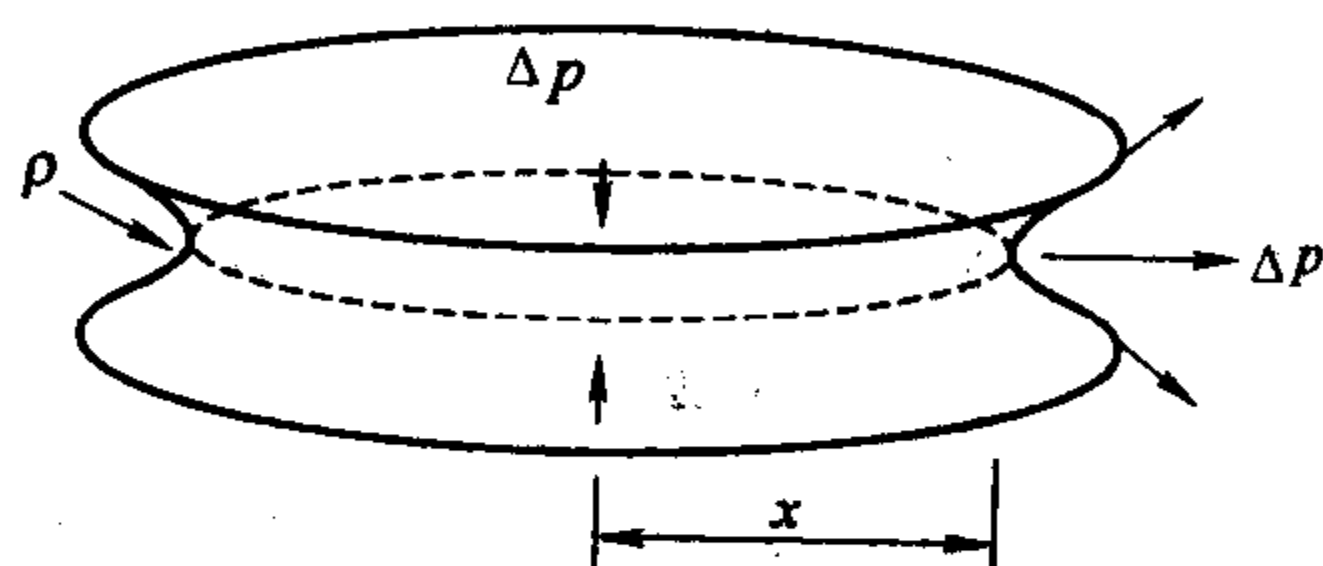


图 10-6 两个颗粒形成的颈部区域

烧结机理的传质途径，箭头所指的方向是物质流的迁移方向。在这些途径当中，必须特别指出的一点是：只有以粒界处为物质源的扩散方式（如图中的 2、4）方可以使两颗粒的中心间距缩短，而其他的一些方式（如 1、3、6）并不会使两颗粒中心的距离缩短（对系统来说是形成宏观的收缩）而仅仅是颈部长大，并伴随气孔的形状发生变化。在烧结过程中，应该说不会只有一种传质机理在起作用，但在不同的烧结阶段，一般总有某一二种传质机理起主导作用。

## 10.2 固相烧结动力学

由于烧结对象的多样性和烧结机理的复杂性，以及研究手段的欠缺，所以迄今为止常用的方法主要是从各种烧结机理出发，提出简化的模型，个别地建立动力学方程。以下是针对扩散传质机理，建立其动力学方程并加以讨论。

### 10.2.1 烧结模型

被烧结的坯体是由颗粒状粉料通过压制和挤制等成型方法得到的粉体的集合体，为了便于研究，必须建立合理的简化的模型。通常假设颗粒是等径的球体，并在坯体中趋向于紧密堆积，在二维平面上每个球分别与四个或六个球相接触，在立体堆积中则与 12 个球相接触。随着烧结的开始，在接触点处形成颈部并逐渐扩大，最后彼此烧结成为一个整体。所以整个成型体的烧结可以看作是通过每一个颈部的长大加和而成。这样就可以从一个接触点的颈部长大速率来近似地描述整个成型体的烧结过程，并由此推导出动力学关系。图 10-8 是在研究烧结机理中最常用的三种简化模型，分别是两种双球模型与一种球-板模型。图 10-8 (a)、(c) 两种模型是在颈部增大的同时引起两球体间中心距离的缩短，图 10-8 (b) 所示的模型则不引起缩短。以上模型分别适合于如上节所述不同的传质途径。

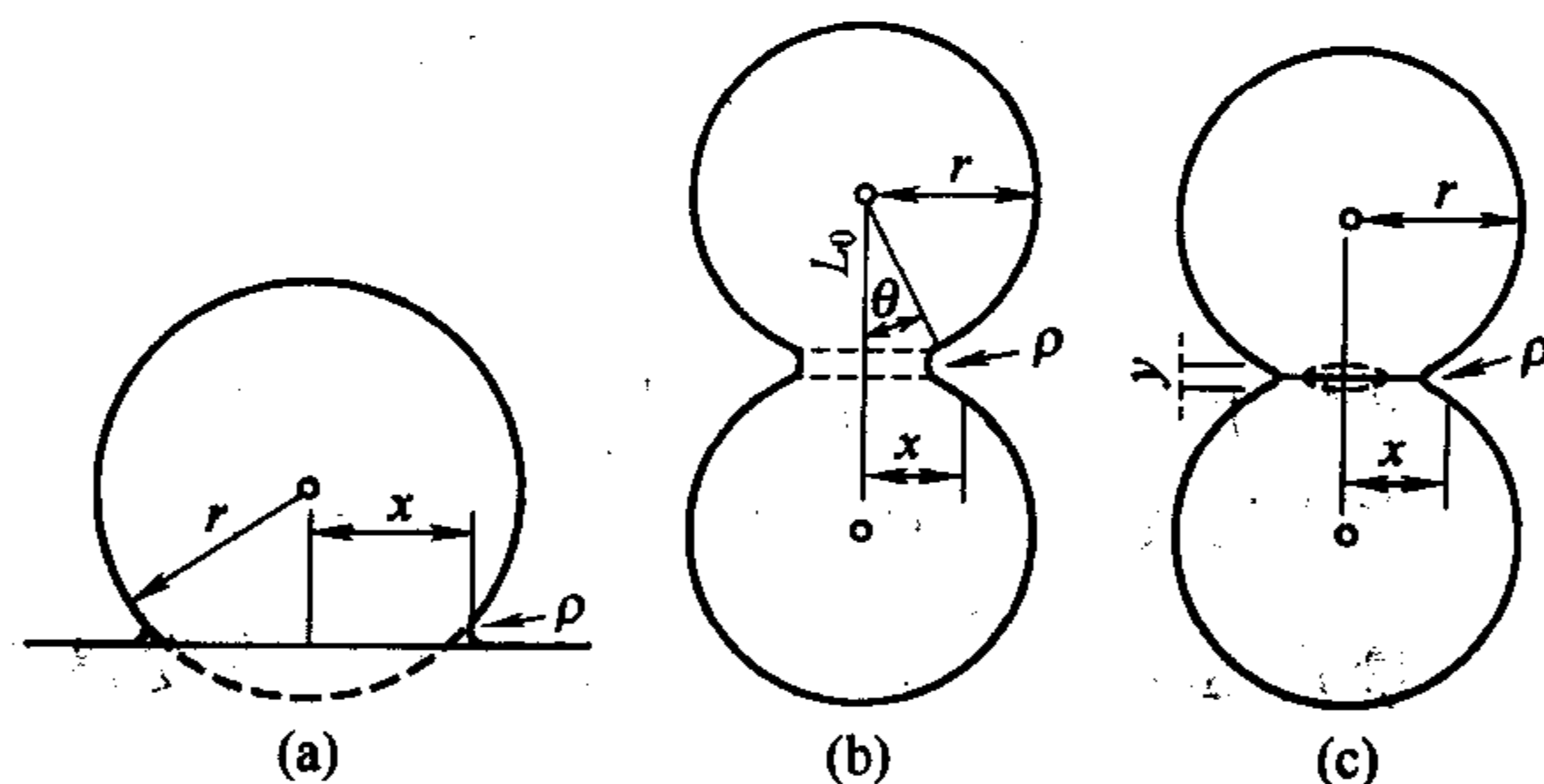


图 10-8 烧结模型

$\rho$ —颈部表面的曲率半径； $r$ —球粒的初始半径； $x$ —颈部半径

因为在烧结初期形成的颈部半径  $x$  值很小，所以可认为颗粒半径  $r$  基本上无变化。则从图 10-8 中的几何关系，可以求出颈部的体积  $V$ 、表面积  $A$  和曲率半径  $\rho$  的近似值，列于表 10-1。

烧结的过程就是颈部长大的过程，因此，在微观上可以用  $\frac{x}{r}$  对时间  $t$  的关系，在宏观上则可以用坯体收缩率  $\frac{\Delta L}{L}$  对  $t$  的关系来表示烧结动力学关系。但是随烧结程度变大，进入烧结的中后期后，原先的颗粒形状将会产生大的变化，因此球状模型不再适合，而应该采用其他的多面体的模型，这将在后面讲述。



表 10-1 不同烧结模型中颈部几何参数的近似值

模型	$\rho$	$A$	$V$
球-板(a)	$\frac{x^2}{2r}$	$\frac{\pi x^3}{r}$	$\frac{\pi x^4}{2r}$
双球(b)	$\frac{x^2}{2r}$	$\frac{\pi x^3}{r}$	$\frac{\pi x^4}{2r}$
双球(c)	$\frac{x^2}{4r}$	$\frac{\pi x^3}{2r}$	$\frac{\pi x^4}{2r}$

### 10.2.2 固相烧结动力学方程

对于高熔点氧化物的烧结,通过体积扩散途径进行传质一般被认为是最主要的机理。本节中将以此传质方式为例讨论固相烧结动力学关系。根据颗粒接触后形成的颈部尺寸、气孔形状与气孔体积,可以将固相烧结动力学组成烧结初期、中期和末期 3 个不同的阶段。

(1) 烧结初期 烧结初期通常指颗粒形状和气孔形状未发生明显变化,颈部尺寸与颗粒尺寸之比  $\frac{x}{r} < 0.3$ 、线收缩率  $\frac{\Delta L}{L} \leq 6\%$  和相对密度<sup>①</sup>在 40%~70% 的阶段。其显微结构如图 10-9 所示。

设颈部表面为空位源,质点从颗粒间通过体积扩散到颈部表面而空位则反向扩散到界面上,在界面上通过质点之间的位置调整而消失掉,并采用图 10-8 中的双球模型(c)。根据上节所述,粒界中心与颈部表面的空位浓度差应为  $\Delta c = \frac{2\gamma\delta^3}{kT\rho}c_0$ ,即为式(10-6)的 2 倍。因为在单位时间内空位通过颈部表面积  $A$  的扩散速率应该等于颈部体积增长的速率,并假定空位的平均扩散距离为  $\rho$ ,  $\frac{dc}{dx} \propto \frac{\Delta c}{\rho}$ ,由菲克第一定律得

$$\frac{dV}{dt} = A \frac{\Delta c}{\rho} D_V \quad (10-7)$$

式中,  $D_V$  是空位扩散系数,由第 7 章可知,它与原子自扩散系数(原子的体积扩散系数)  $D$  的关系为

$$D = D_V c_0$$

将空位浓度差  $\Delta c = \frac{2\gamma\delta^3}{kT\rho}c_0$  和上式代入式(10-7),得

$$\frac{dV}{dt} = A \frac{2\gamma\delta^3}{kT\rho^2} D \quad (10-8)$$

将表 10-1 中模型(c)的几何关系  $\rho$ 、 $A$ 、 $V$ ,以及  $dV = \frac{2\pi x^3}{r} dx$  代入上式,得

$$x^4 \frac{dx}{dt} = \frac{8\gamma D \delta^3}{kT} r^2 \quad (10-9)$$

对上式从  $x=0 \sim x$ ,  $t=0 \sim t$  积分,得

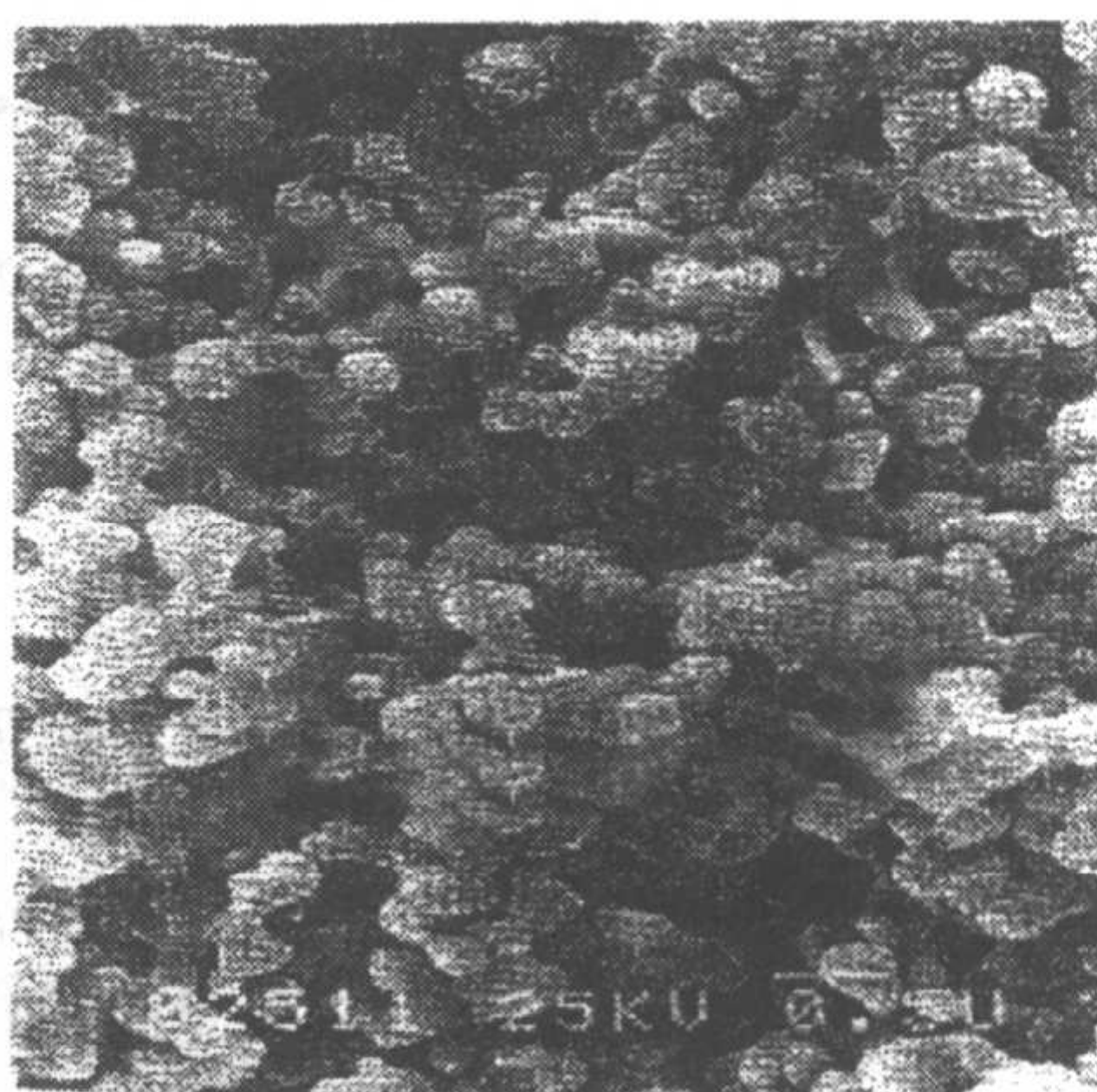
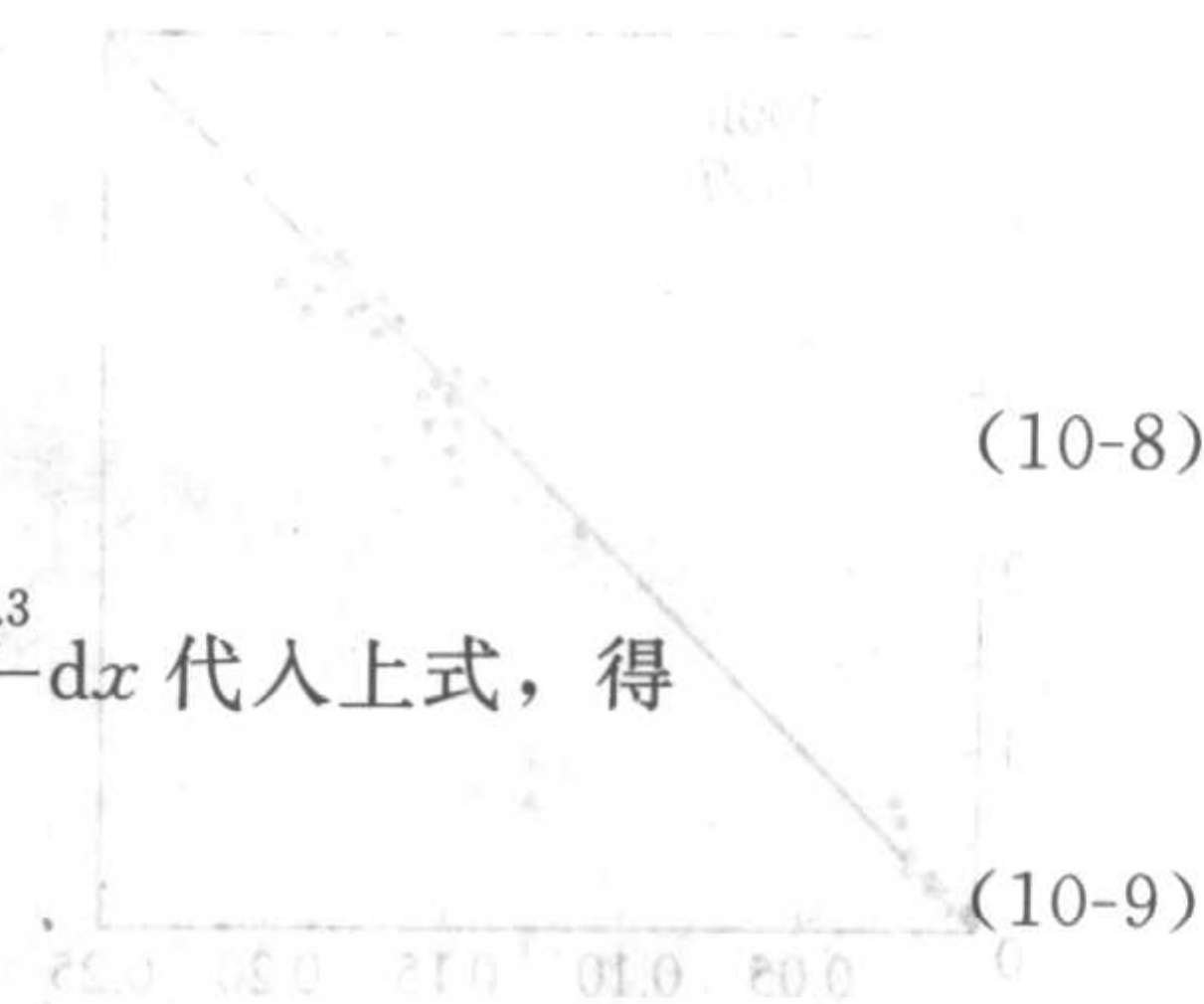


图 10-9 烧结初期阶段的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坯体晶粒结构(相对密度 67%,  $\times 10000$ )



① 本章中所提“相对密度”均指实际密度与理论密度的比值。



$$x^5 = \frac{40\gamma D\delta^3}{kT} r^2 t \quad (10-10)$$

或

$$\frac{x}{r} = \left[ \frac{40\gamma D\delta^3}{kT} \right]^{1/5} r^{-3/5} t^{1/5} \quad (10-11)$$

这样，对于体积扩散传质的烧结，其颈部半径增长率  $\frac{x}{r}$  与时间的  $\frac{1}{5}$  次方成比例。而随着颈部的长大，而颗粒中心的距离缩短，其收缩率为： $\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{y}{r}$ 。[见图 10-8 (c)]，由于烧结初期颈部很小，可以近似认为  $y \approx \rho$ ，则

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{y}{r} \approx \frac{\rho}{r} = \frac{x^2}{4r^2} = \left( \frac{x}{2r} \right)^2$$

所以

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 4 \left[ \frac{40\gamma D\delta^3}{kT} \right]^{2/5} r^{-6/5} t^{2/5} \quad (10-12)$$

这样，实验上容易测定的坯体的宏观线收缩率显示出与时间的  $2/5$  次方成比例。图 10-10 是 NaF 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在烧结初期  $\frac{\Delta L}{L}$  和时间的关系，均很好地符合式 (10-12)。

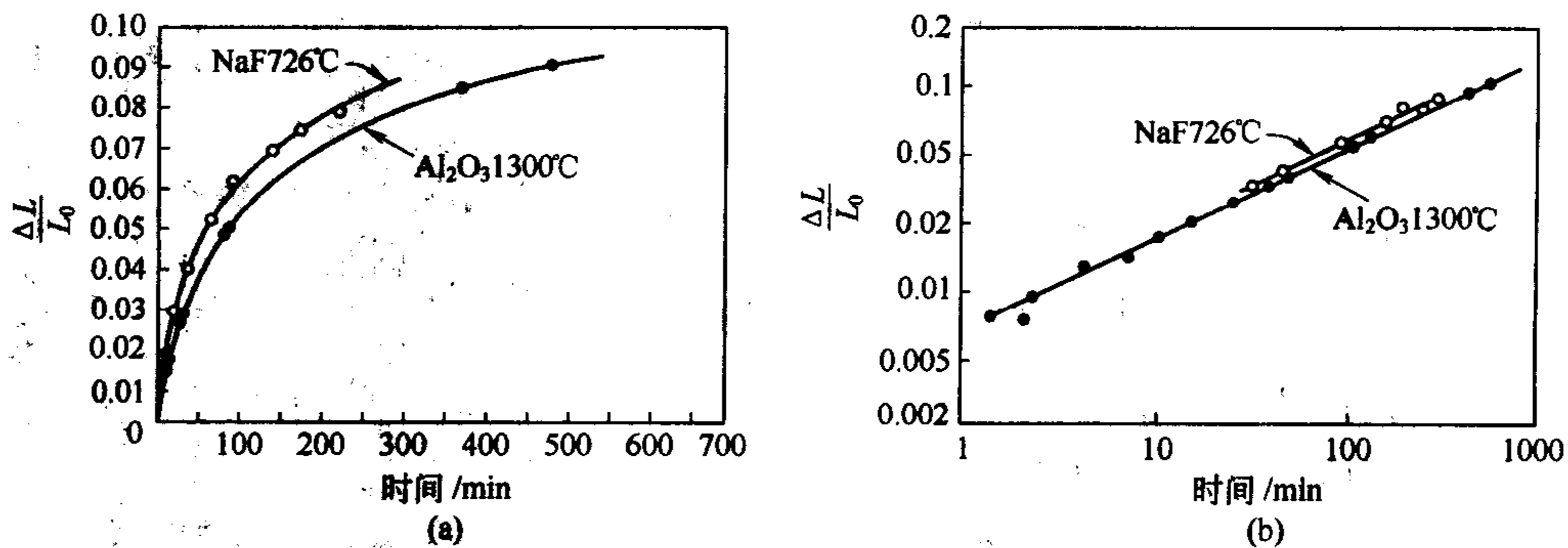


图 10-10 NaF 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结线收缩率对时间的对数图和线性图

图 10-11 是颗粒尺寸  $r$  对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结时颈部增长率  $\left(\frac{x}{r}\right)$  的影响。从式 (10-11)、式 (10-12) 和图 10-10、图 10-11 可以得出以下结论，即温度、保温时间和原料的颗粒尺寸是 3

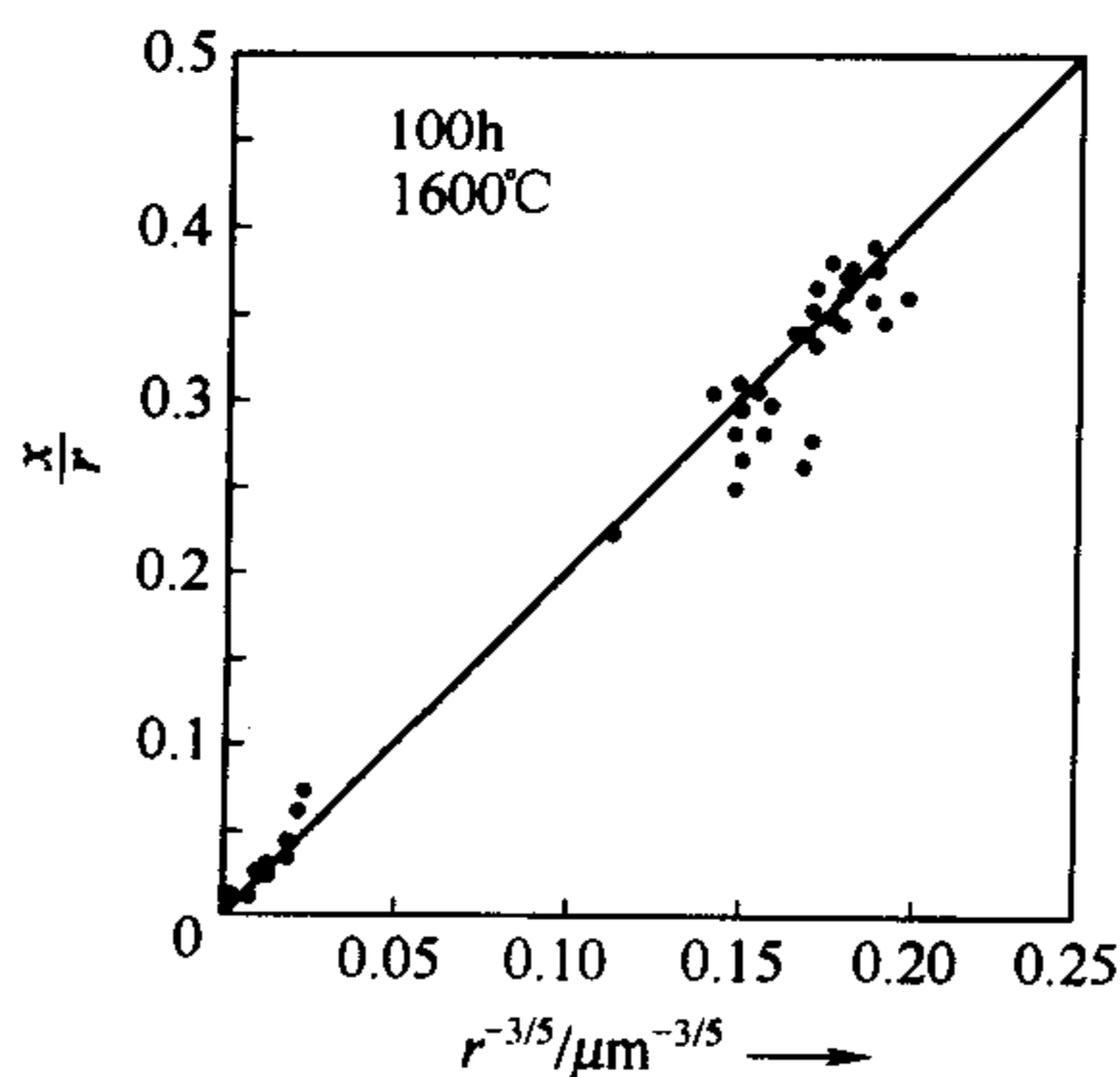


图 10-11 颗粒尺寸  $r$  对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颈部增长率  $x/r$  的影响 (1600°C、100h)

个可以加以控制的影响烧结速率的重要因素：①从图 10-10 看到，线收缩率随时间的延续而减少。这是因为随着烧结的进行，颈部扩大，颈部曲率减小，由此引起的毛细孔引力和空位浓度差亦减小之故。所以试图单纯地采用延长保温时间的方法来最终提高致密度是不太有效和不经济的。②原料粉体的颗粒尺寸对于烧结速率具有十分重要的作用，从式 (10-12) 可知，颗粒尺寸减小对提高烧结速率有十分显著的效率。因此，在高熔点氧化物陶瓷的制备过程中，如何提高原料粉体的细度是一个非常被重视的问题。③烧结速率随着温度是呈指数地上升的。式 (10-11)

和式 (10-12) 可以表示为  $\frac{x}{r} \propto \left(\frac{D}{T}\right)^{1/5}$  和  $\frac{\Delta L}{L} \propto \left(\frac{D}{T}\right)^{2/5}$

因为  $D \propto e^{-\frac{Q}{RT}}$ ，所以温度的作用主要是影响了质点的扩散系数。以上三个影响因素——温度、粒度和时间也是控制烧结的最基本的工艺环节。

除体积扩散外，质点（或空位）还可以沿着表面、界面或位错等途径扩散，其相应的烧结动力学方程也有所不同，但都可以将它们用以下的一般关系式进行描述

$$x^n = \frac{K_1 \gamma \delta^3 D}{kT} r^m t \tag{10-13}$$

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^q = \frac{K_2 \gamma \delta^3 D}{kT} r^s t \tag{10-14}$$

对于不同的扩散机理，式中只是指数  $n$ 、 $m$ 、 $q$ 、 $s$  和系数  $K_1$ 、 $K_2$  不同，见表 10-2。在实际的烧结过程中，不仅只有一种扩散途径起主导作用的情况也是经常发生的，但是以上从简单模型和单一扩散途径推导出的动力学方程对于探讨烧结机理仍具有十分重要的指导意义。

下面是用以上公式对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结机理的研究的实例。式 (10-14) 可简化为

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^q = k' t$$

或  $\lg\left\{\frac{\Delta L}{L_0}\right\} = A + \frac{1}{q} \lg\{t\}$  (10-15)

表 10-2 公式 (10-13) 中的指数

传质方式	$m$	$n$
溶解-沉淀	2	6
蒸发-凝聚	1	3
体积扩散	2	5
晶界扩散	2	6
表面扩散	3	7
黏性流动	1	2

这样，以扩散传质为主的烧结过程其烧结初期收缩率的对数与时间的对数呈简单的线性关系，其斜率  $\frac{1}{q}$  与扩散机构有关。图 10-12 是平均粒径为  $0.2\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $1150\sim 1350^\circ\text{C}$  不同温度下分别进行恒温烧结时的  $\lg\left\{\frac{\Delta L}{L_0}\right\} \sim \lg\{t\}$  曲线，曲线均呈较好的直线形且相互平行。其斜率  $\frac{1}{q}$  均接近  $\frac{2}{5}$ 。即符合式 (10-12)，故可以认为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结初期是属于体积扩散机理。

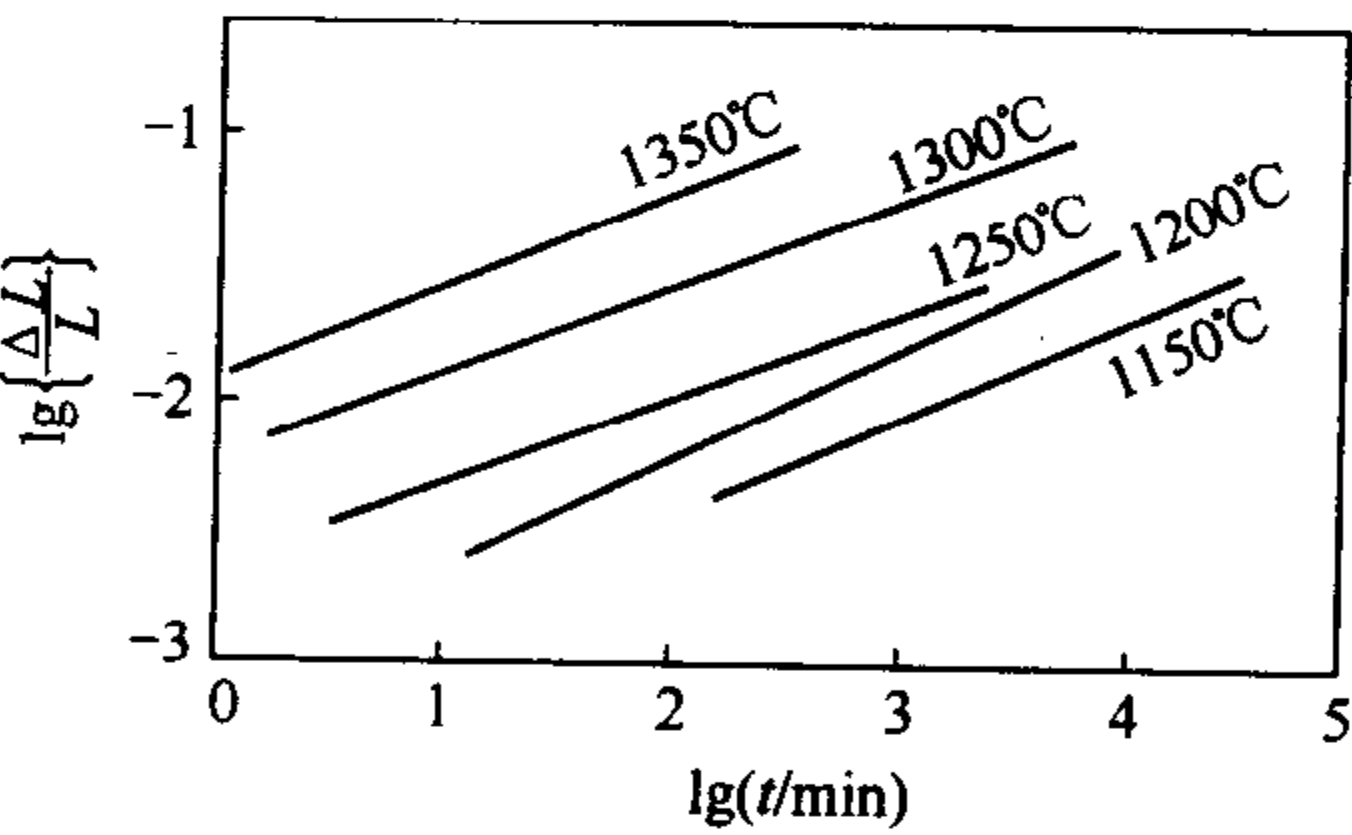


图 10-12  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在烧结初期的线收缩率

在图 10-12 中，各直线的截距  $A$  随温度升高而增大，反映了温度对烧结的影响作用。截距  $A$  也称为烧结速率常数，与温度关系服从阿仑尼乌斯方程  $\ln A = B + \frac{Q}{RT}$ ， $Q$  为烧结活化能，因而可以用不同温度所对应的  $A$  值求得烧结活化能  $Q$ 。由图 10-12 求得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的烧结活化能约为  $669.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $160\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )，和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的体积扩散活化能基本相当。

(2) 烧结中期 烧结进入中期，其特征是颈部的扩大使气孔由不规则形状变成由三个颗粒包围的圆柱形管道，气孔呈相互连通状。这个阶段相当于  $\frac{x}{r} > 0.3$  直至坯体气孔率约为 5% 左右，其显微结构如图 10-13 (a) 所示。库柏 (coble) 提出一个十四面体模型来描述中期时晶粒之间的几何关系 (图 10-14)：十四面体相当于截角的正八面体，



每个顶点处是四个晶粒的交汇点，每条边是三个粒界的交界线，它相当于圆柱形气孔通道。空位从圆柱形气孔表面（空位源）向晶粒接触面即晶界（物质源）迁移，原子则反向扩散。

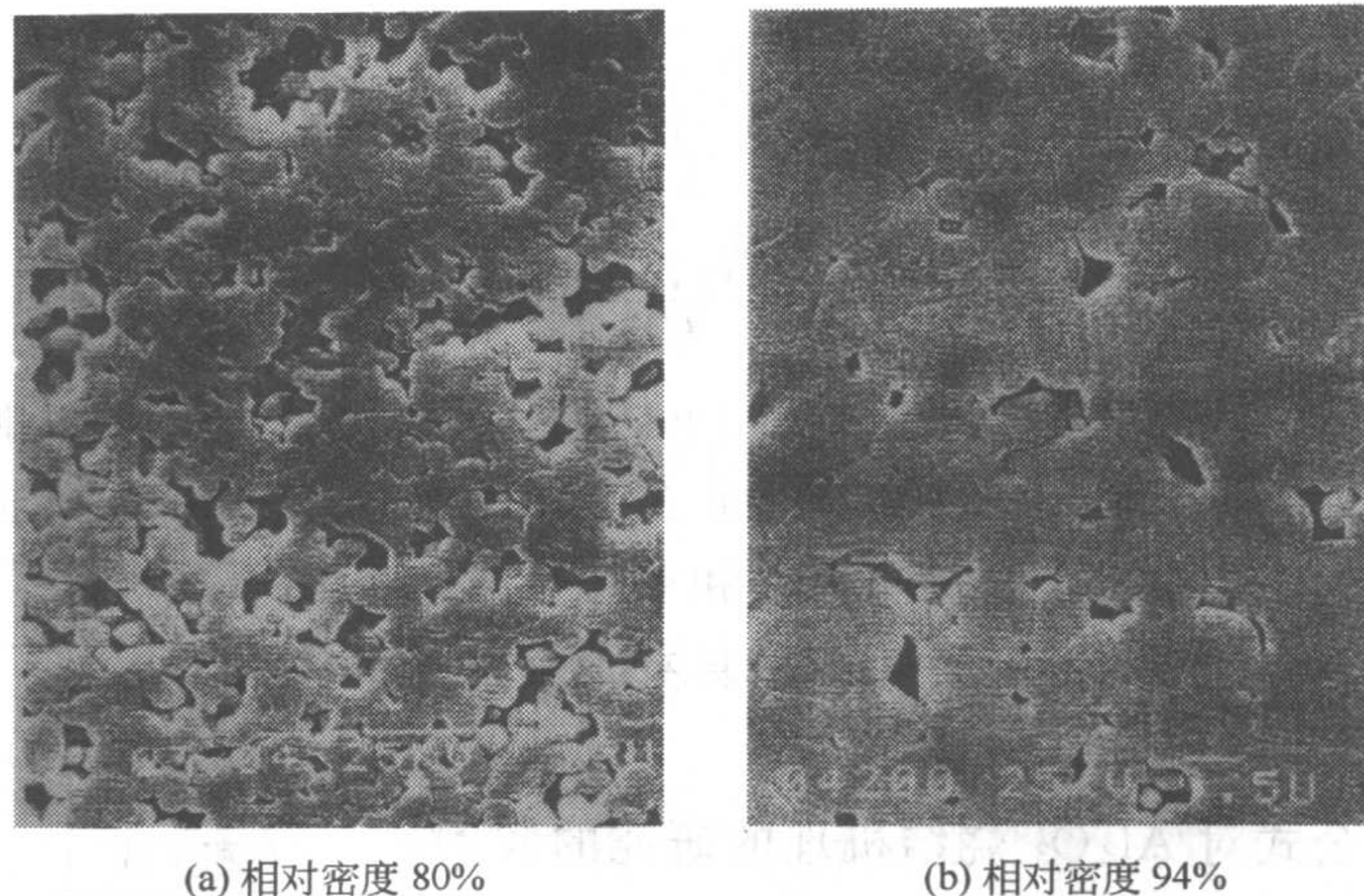


图 10-13 烧结中期 (a) 和后期 (b) 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷晶粒结构 ( $\times 10000$ )

根据这种模型推导出体积扩散传质机理的烧结中期坯体气孔率  $P_c$  随时间  $t$  变化的关系式为

$$P_c = \frac{10\pi D\delta^3 \gamma}{RTL^3} (t_f - t) \quad (10-16)$$

式中， $L$  是圆柱形气孔的长度； $t$  和  $t_f$  分别是任意时间和理论上气孔全部消失所需要时间。由式 (10-16) 可见，若保持温度不变，则气孔率  $P_c$  应随时间延续而比例地减少。

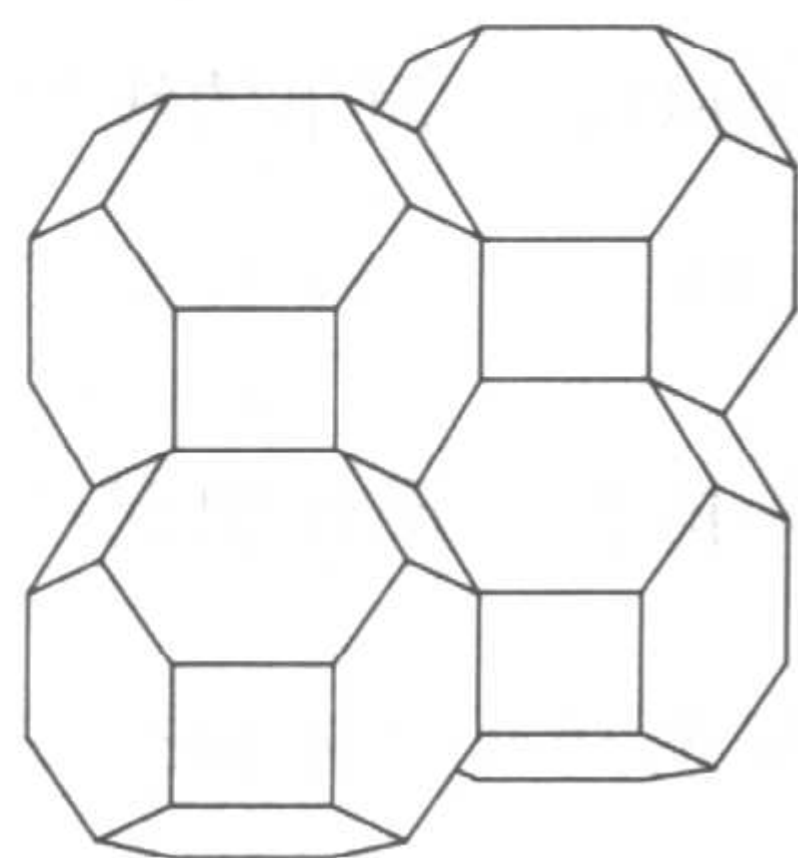


图 10-14 随着烧结的进展，颗粒的球体模型变化为十四面体模型

(3) 烧结末期 烧结进入后期，其特点是气孔呈孤立状，相对密度（实际密度/理论密度） $\geq 95\%$ 。其显微结构如图 10-13 (b) 所示。在图 10-14 中可以认为气孔已由圆柱形管道收缩而成为仅位于十四面体各个顶角处的孤立气孔。根据此模型导出的后期坯体气孔率为

$$P_t = \frac{6\pi D\delta^3 \gamma}{\sqrt{2}kTL^3} (t_f - t) \quad (10-17)$$

上式表明，烧结后期与烧结中期气孔率随时间降低的关系并无大的差别，只是公式前面的系数小一些，所以致密化速率更加慢。

## 10.3 液相参与的烧结动力学

### 10.3.1 类型和特点

凡是有液相参与的烧结过程称液相烧结。由于粉体中杂质的存在，因而大多数材料在烧结中都会或多或少地出现液相。即使在没有杂质的纯固相系统中，高温下也会出现“接触”熔融现象，因而纯粹的固态烧结实际上不易实现。液相烧结的应用范围很广泛，例如传统陶瓷、水泥熟料、共价键陶瓷（如氮化物、碳化物）等都采用液相烧结方式。



液相烧结与固态烧结的共同之点是烧结的推动力都是表面能，烧结过程也是由颗粒重排、气孔充填和晶粒生长等阶段组成。不同点是：由于流动传质速率比扩散传质快，因而液相烧结致密化速率高，可使坯体在比固态烧结低得多的温度条件下较快地获得致密的烧结体。此外，液相烧结过程的速率与液相数量、液相性质（黏度和表面张力等）、液相与固相的润湿状况、固相在液相中的溶解度等因素有密切的关系，因此影响液相烧结的因素比固相烧结更为复杂。下面分别对流动传质和溶解-沉淀的动力学进行简单阐述。

### 10.3.2 流动传质

(1) 黏性流动 在高温下依靠黏性液体的流动而导致致密化是大多数硅酸盐材料烧结的主要传质过程。

在液相烧结时，由于高温下黏性液体（熔融体）出现牛顿型流动而产生的传质称为黏性流动传质或黏性蠕变传质。

1945年弗伦克尔以烧结模型图10-3(c)模拟两个粉末颗粒以液相的黏性流动传质进行烧结的早期过程。认为在高温下物质的黏性流动可以分为两个阶段：首先是相邻颗粒黏结导致接触面增大直至孔隙封闭；然后是封闭气孔被表面张力黏性压紧，残留闭气孔逐渐缩小。

假如两个颗粒相接触，与颗粒表面比较在曲率半径为 $\rho$ 的颈部有一个负压力，在此压力作用下引起物质黏性流动，结果使颈部填充，从表面积减小的能量变化等于黏性流动消耗的能量出发，弗伦克尔导出颈部增长公式

$$x/r = \left(\frac{3\gamma}{2\eta}\right)^{\frac{1}{2}} r^{-\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (10-18)$$

式中， $r$ 为颗粒半径； $x$ 为颈部半径； $\eta$ 为液体黏度； $\gamma$ 为液-气表面张力； $t$ 为烧结时间。由颗粒间中心距逼近而引起的收缩是

$$\Delta V/V = 3\Delta L/L = \frac{9\gamma}{4\eta r} t \quad (10-19)$$

上式说明收缩率正比于表面张力、反比于黏度和颗粒尺寸。因为是从球体模型出发，所以式(10-18)和式(10-19)仅适用于黏性流动初期的情况。

随着烧结进行，坯体中的小气孔经过长时间烧结后，会逐渐缩小形成半径为 $r$ 的封闭气孔。这时，每个闭口孤立气孔内部有一个负压力等于 $-2\gamma/r$ ，相当于作用在坯体外面使其趋于致密的一个相等的正压。麦肯基(J. K. Mackenzie)等推导了带有相等尺寸的孤立气孔的坯体黏性流动传质时的收缩率关系式为

$$d\theta/dt = \frac{3}{2} \times \frac{\gamma}{r\eta} (1 - \theta) \quad (10-20)$$

式中， $\eta$ 为黏度； $r$ 为颗粒尺寸。上式是适合于黏性流动传质全过程的烧结速率公式。

图10-15是一种玻璃粉体致密化的试验数据。图中实线是由方程式(10-20)计算而得，起始烧结速率用虚线表示，它们是由方程式(10-19)计算而得。由图10-15可见随温度升高，因黏度降低而导致致密化速率迅速提高。图中圆点是实验结果，它与实线很吻合，说明式(10-20)能用于黏性流动的致密化全过程。

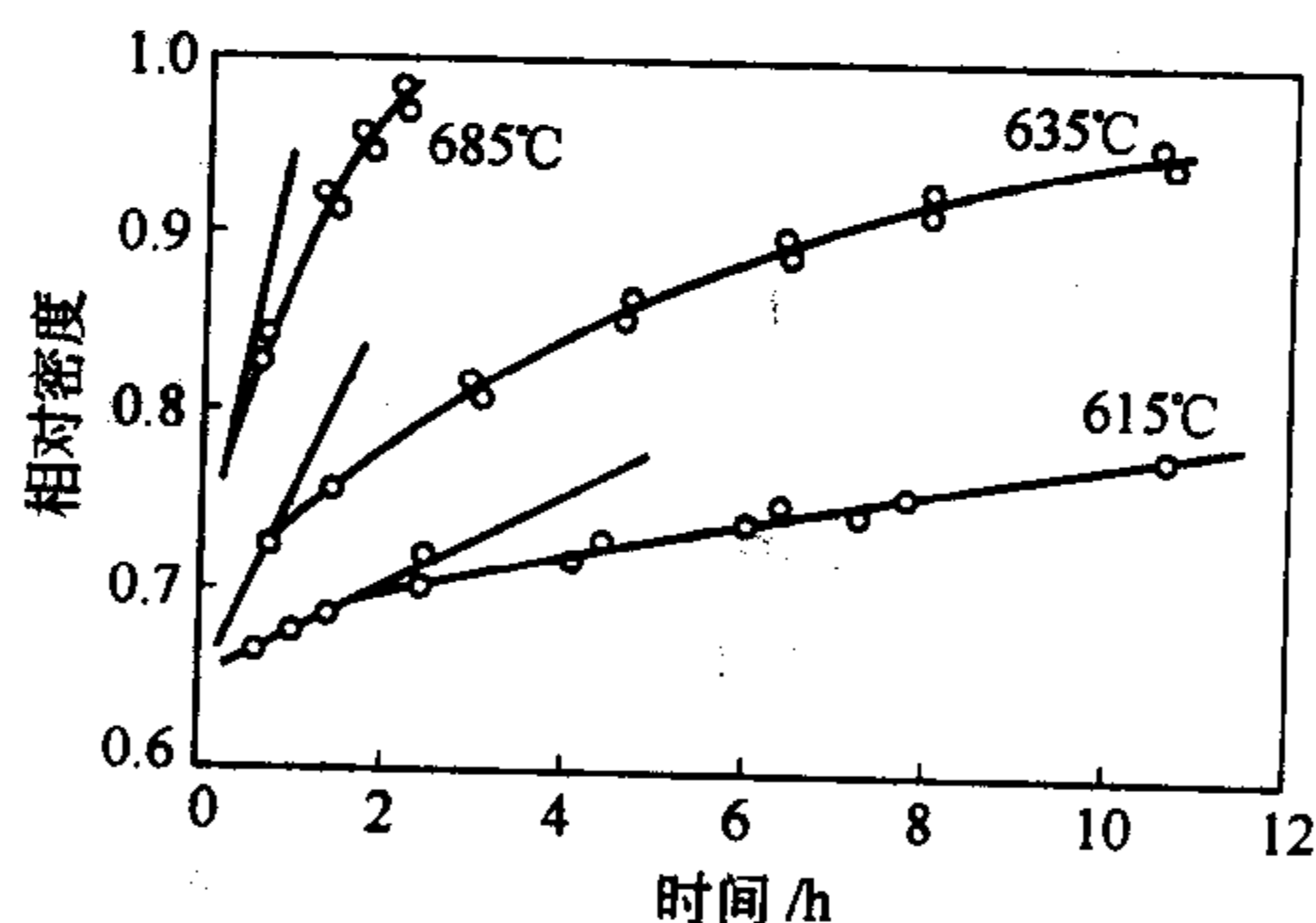


图 10-15 钠-钙-硅酸盐玻璃的致密化

由黏性流动传质动力学公式可以看出, 决定烧结速率的主要三个参数是: 颗粒起始粒径、黏度和表面张力。颗粒尺寸从  $10\mu\text{m}$  减小至  $1\mu\text{m}$ , 烧结速率增大 10 倍。黏度及其随温度的变化是需要控制的最重要的因素。一个典型的钠-钙-硅玻璃, 若温度变化  $100^\circ\text{C}$ , 黏度约变化 1000 倍。因此, 如果坯体烧结速率太低, 可以采用液相黏度较低的组成来提高, 这是十分有效的。

(2) 塑性流动 当坯体中液相含量很少时, 高温下流动传质不能看成是纯牛顿型流动, 而是属于塑性流动型。也即只有作用力超过屈服值  $f$  时, 流动速度才与作用的剪应力成正比。此时式 (10-20) 改变为

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta} \times \frac{1}{r} (1-\theta) \left[ 1 - \frac{fr}{\sqrt{2}\gamma} \ln\left(\frac{1}{1-\theta}\right) \right] \quad (10-21)$$

式中,  $\eta$  是当作用力超过  $f$  时液体的黏度;  $r$  为颗粒原始半径。 $f$  值愈大, 烧结速率愈低。当屈服值  $f=0$  时, 式 (10-21) 即成为式 (10-20)。当方括号中的数值为零时,  $\frac{d\theta}{dt}$  也趋于零, 此时坯体的密度即为终点密度。为了尽可能达到致密烧结, 应选择较小的  $r$ 、 $\eta$  和较大的  $\gamma$ 。

在固态烧结中也可以存在塑性流动。对于金属和  $\text{MgO}$  之类位错运动阻力较小的系统, 在烧结早期, 表面张力较大, 塑性流动可以靠位错的运动来实现; 而烧结后期, 在低应力作用下靠空位自扩散而形成黏性蠕变, 高温下发生的蠕变是以位错的滑移或攀移来完成的。塑性流动机理目前应用在热压烧结的动力学过程是很成功的。

### 10.3.3 溶解-沉淀传质

在液相参与的烧结中, 当固相在液相中有较大的可溶性, 这时烧结传质过程是由部分固体溶解而在另一部分固相上沉积, 直至晶粒长大和获得致密的烧结体。研究表明, 发生溶解-沉淀传质的条件有: ①显著数量的液相; ②固相在液相内有显著的可溶性; ③液体润湿固相。

溶解-沉淀传质过程的推动力仍是颗粒的表面能。由于液相润湿固相, 每个颗粒之间的空间都组成一系列毛细管, 表面张力以毛细管力的方式使颗粒拉紧, 毛细管中的熔体起着把分散在其中的固态颗粒结合起来的作用。毛细管力的数值为  $\Delta P = 2\gamma_{LV}/r$  ( $r$  为毛细管半径), 微米级颗粒之间约有  $0.1 \sim 1\mu\text{m}$  直径的毛细管, 如果其中充满硅酸盐液相, 毛细管压力达  $1.23 \sim 12.3\text{MPa}$ 。可见毛细管压力所造成的烧结推动力是很大的。

溶解-沉淀传质过程是以下面方式进行: 首先随烧结温度升高, 出现足够量液相; 分散在液相中的固体颗粒在毛细管力作用下, 颗粒相对移动, 发生重新排列, 颗粒的堆积趋于紧密。第二, 由于较小的颗粒或颗粒接触点处固相溶解, 通过液相传质, 而在较大的颗粒或颗粒的自由表面上沉积从而出现晶粒长大和晶粒形状的变化, 同时颗粒不断进行重排使气孔消除而致密化。

现将颗粒重排和溶解-沉淀过程中的两个阶段分述如下:

(1) 颗粒重排 颗粒在毛细管力作用下, 通过黏性流动或在一些颗粒间接触点上由于局部应力的作用而进行重新排列, 结果得到了更紧密的堆积。在这阶段可粗略地认为, 致密化速率是与黏性流动相应, 线收缩与时间大致地呈线性关系

$$\Delta L/L \sim t^{1+x} \quad (10-22)$$

式中, 指数  $1+x$  的意义是略大于 1。



颗粒重排对坯体致密度的影响取决于液体的数量。如果熔体数量不足以能够完全地包围颗粒,也不能够填充质点间空隙,这时虽然也能产生颗粒重排但不足以进一步消除气孔。当液相数量超过颗粒边界薄层变形所需的量时,在重排完成后,固体颗粒约占总体积的60%~70%,多余液相可以进一步通过流动传质和溶解-沉淀传质进一步填充气孔,这样可使坯体在这一阶段的烧结收缩率达总收缩率的60%以上。图10-16表示液相数量与坯体气孔率的关系。

颗粒重排促进致密化的效果还与固-液两面角及固-液润湿性有关。当两面角愈小,熔体对固体的润湿性愈好时,对致密化愈是有利。

(2) 溶解-沉淀传质 溶解-沉淀传质根据液相数量少和多而有 Kingery 模型(颗粒在接触点处溶解至自由表面上沉淀)和 LSW (Lifshitz-Slyozow-Wagner) 模型(小晶粒溶解至大晶粒处沉淀)。其原理是由于颗粒接触点处(或小晶粒)在液相中的溶解度大于自由表面(或大晶粒)处的溶解度,这样就在两个对应部位上产生化学位梯度  $\Delta\mu$ 。

$$\Delta\mu = RT \ln(a/a_0)$$

式中,  $a$  为凸面处(或小晶粒处)的离子活度;  $a_0$  为平面(或大晶粒)的离子活度。化学位梯度使物质发生迁移,通过液相传递而导致晶粒生长和坯体致密化,如图10-4所示。

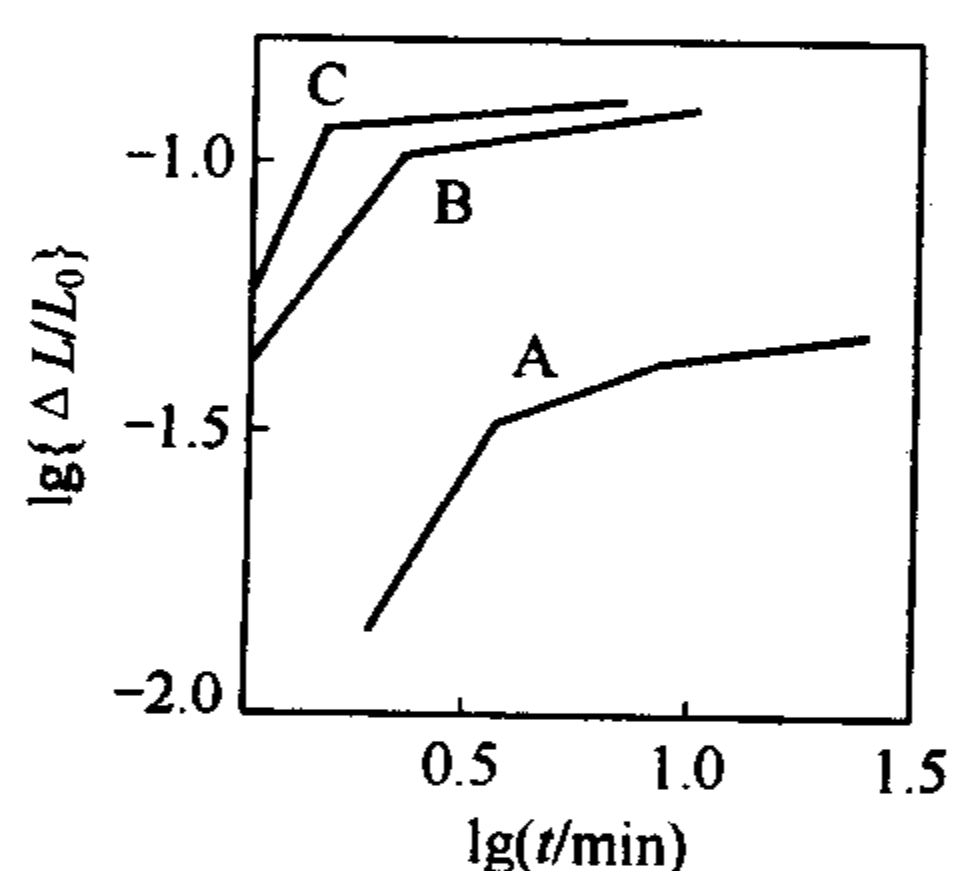


图10-17 MgO+2% (质量分数) 高岭土在1730℃下烧结的情况, MgO 原料粒度

A=3μm; B=1μm;  
C=0.52μm

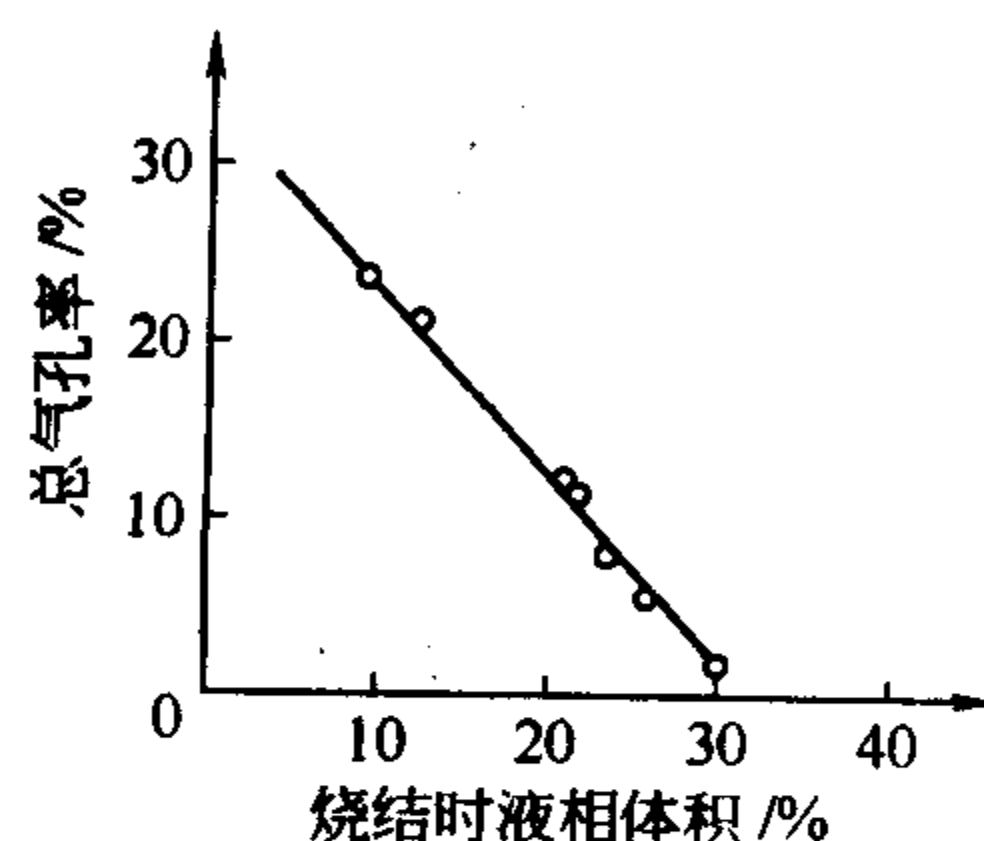


图10-16 黏土耐火砖烧成时液相含量与气孔率关系

Kingery 运用与推导固相烧结动力学公式类似的方法并作了合理的分析得出溶解-沉淀过程收缩率公式为

$$\Delta L/L = \Delta\rho/r = \left( \frac{K\gamma_{LV}\delta Dc_0V_0}{RT} \right)^{1/3} r^{-4/3} t^{1/3} \quad (10-23)$$

式中,  $\Delta\rho$  为两颗粒中心距离的收缩;  $K$  为常数;  $\gamma_{LV}$  为液-气表面张力;  $D$  为被溶解物质在液相中的扩散系数;  $\delta$  为颗粒间液膜厚度;  $c_0$  为固相在液相中的溶解度;  $V_0$  为液相体积分数;  $r$  为颗粒起始粒径;  $t$  为烧结时间。

式(10-23)中  $\gamma_{LV}$ 、 $\delta$ 、 $D$ 、 $c_0$ 、 $V_0$  均是与温度有关的物理量,因此当烧结温度和起始粒径确定以后,上式可写为

$$\Delta L/L = Kt^{1/3} \quad (10-24)$$

由式(10-23)、式(10-24)可以看出溶解-沉淀的致密化速率大致与时间  $t$  的  $1/3$  次方成正比。影响溶解-沉淀传质过程的因素有:颗粒起始粒度、粉体特性(溶解度、润湿性)、液相数量、烧结温度等。由于固相在液相中的溶解度、扩散系数以及固液润湿性等目前没有太多确切数值可以利用,因此液相烧结的研究远比固相烧结更为复杂。

图10-17列出 MgO+2% (质量分数) 高岭土在1730℃时测得的  $\lg\{\Delta L/L\} \sim \lg\{t\}$  关系图。由图可以明显看出典型的液相烧结三个不同的传质阶段。开始阶段直线斜率均为1,符合颗粒重排过程即方程(10-22);第二阶段直线斜率约为  $1/3$ ,符合方程(10-24)即为溶解-沉淀传质过程;最后阶段曲线趋于水平。说明致密化速率愈加缓慢,坯体已接近终点密度。此时气孔在液相中形成封闭气孔,只有依靠扩散传质消除气孔。若气孔内气体不溶入液相,则随着烧结温度升高,气孔内气压会增高,抵消了表面张力的作用,烧结就停止了。

从图 10-17 中还可以看出，在这类烧结中，起始粉体颗粒度对烧结速率有显著影响。图中粒度是  $A > B > C$ ，而  $\Delta L/L$  是  $C < B < A$ 。

用适合于液相量较多的 LSW 模型推导出的烧结速率通常要比 Kingery 模型要大，在此不作详细介绍。

10.3.4 各种传质机理分析比较

在本章第 10.2、10.3 节中分别讨论了四种烧结传质过程，在实际的固相或液相烧结中，这四种过程可以单独进行或几种传质同时进行，但每种传质的产生都有其特有的条件。现用表 10-3 对各种传质进行综合比较。

表 10-3 各种传质产生原因、条件、特点等综合比较表

传质方式	原因	条件	特点	工艺控制
蒸发-凝聚	压力差 $\Delta p$	$\Delta p = 1 \sim 10 \text{ Pa}$ $r < 10 \mu\text{m}$	1. 凸面蒸发-凹面凝聚 2. $\Delta L/L = 0$	温度(蒸气压) 粒度
扩散	空位浓度差 $\Delta c$	颈部表面空位浓度大于正常区域的平衡空位浓度 $r < 5 \mu\text{m}$	1. 空位与质点相对扩散 2. 中心距缩短	温度(扩散系数) 粒度
流动	应力-应变	黏度 $\eta$ 小 塑性流动 $\tau > f$	1. 流动同时引起颗粒重排 2. 致密化速率最高	黏度 粒度
溶解-沉淀	溶解度差 $\Delta c$	1. 可观的液相量 2. 固相在液相中溶解度大 3. 固-液润湿	1. 接触点溶解到平面上沉积，小晶粒处溶解到大晶粒沉积 2. 传质同时又是晶粒生长过程	粒度 温度(溶解度) 黏度 液相数量

从固态烧结和有液相参加的烧结过程传质机理的讨论可以看出，烧结是一个复杂的过程。前面的讨论主要是限于单元纯固态烧结或液相烧结，并未考虑在高温下可能发生固相反应以及固态烧结时也可能会出现少量液相，此外进行烧结动力学分析时是以十分简化的两颗粒圆球模型为基础，这对于纯固态烧结的氧化物材料和纯液相烧结的玻璃料来说，情况还是比较接近的。

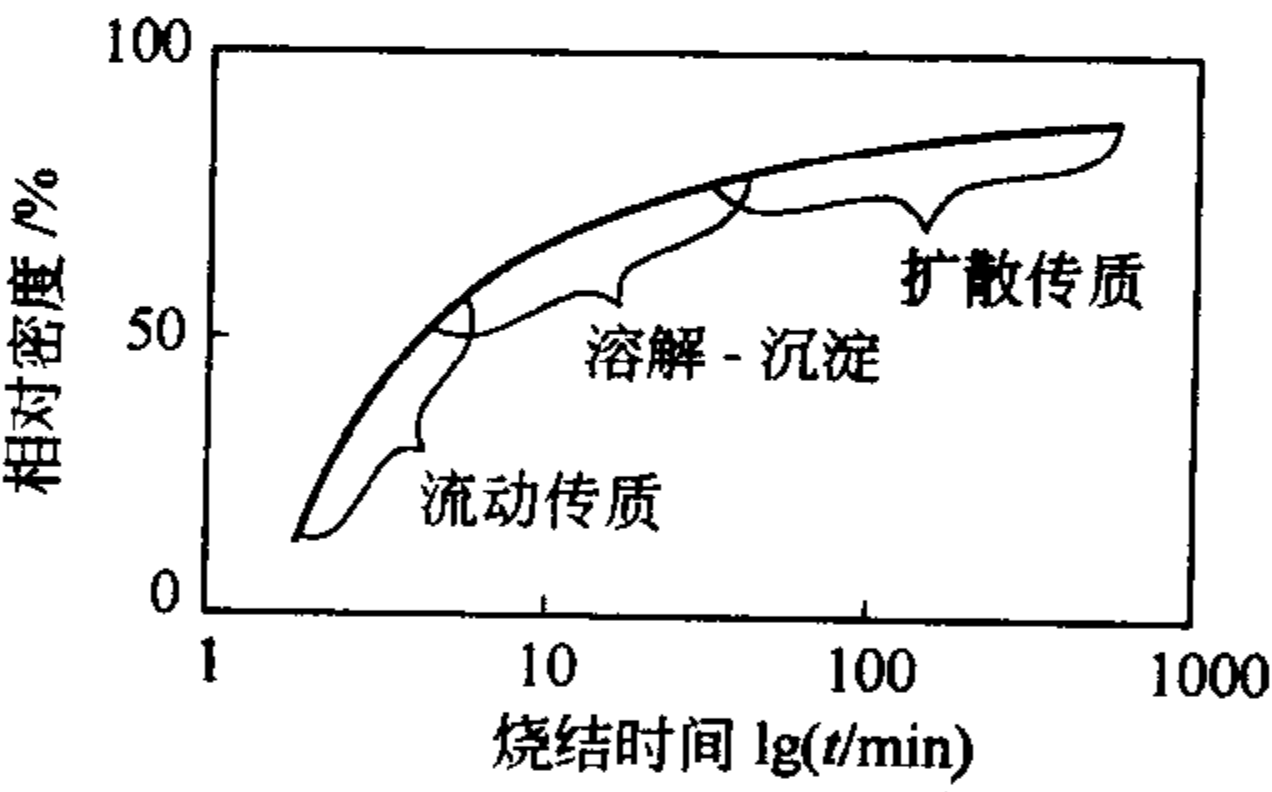


图 10-18 液相烧结的致密化过程

从科学研究的观点看，把复杂的问题作这样的分解与简化，以求得比较接近的定量了解是必要的，但从制备材料的角度看，问题常常要复杂得多。就以固态烧结的扩散传质机理而论，有时是某种途径起主导作用，有时则是几种途径同时有大的作用，有时条件改变了传质方式也随之变化。例如 BeO 陶瓷的固态烧结，在干燥气氛中，扩散是主导的传质方式，而当气氛中水汽分压很高时，则蒸发-凝聚变为主导传质方式。又例如长石瓷或滑石瓷都是有液相参加的烧结，随着烧结进行，往往是几种传质交替发生的。

如图 10-18 所示的致密化与烧结时间的关系图中，表示出在不同烧结阶段当中，坯体分别由流动、溶解-沉淀和扩散传质而导致致密化。

再如韦特莫尔 (Whitmore) 等研究  $\text{TiO}_2$  在真空下的烧结得出符合体积扩散传质的结果，并认为氧空位的扩散是控制因素。但又有些研究者将氧化钛在空气和湿氢条件下烧结，则得出与塑性流动传质相符的结果，并认为因大量空位产生位错从而导致塑性流动。从理论上分析认为空位扩散和晶体内塑性流动是有联系的，在固体中的塑性流动可以是位错运动的

结果，也可以是晶界滑移的结果。一整排原子的运动（位错运动）可以导致点缺陷的消除；而处于晶界上的气孔在剪切应力的作用下，也可能通过两个晶粒的相对滑移，在晶界上吸收来自气孔表面的空位而把气孔消除。从而使空位扩散与塑性流动传质这两个机理在某种程度上得到统一。

液相烧结还有一个特点是在一些系统中可以发育出具有特征结晶形态的晶相，如铝硅酸盐系统中产生针状莫来石晶体等。这在固相烧结中是不易发生的。

总之，烧结体在高温下的变化是很复杂的，影响烧结体致密化的因素也是很多的。产生典型的传质方式都是有一定条件的。因此必须对烧结全过程的各个方面（原料、粒度、粒度分布、杂质、成型条件、烧结气氛、温度、时间等）都有充分的了解，才能真正掌握和控制整个烧结过程。

## 10.4 晶粒生长与二次再结晶

晶粒生长与二次再结晶过程往往与烧结中、后期的传质过程是同时进行的。

初次再结晶是在已发生塑性变形的基质中出现新生的无应变晶粒的成核和长大过程。这个过程的推动力是基质塑性变形所增加的能量，约为  $0.4 \sim 4.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  的数量级，虽然此数值与熔融热相比是很小的（熔融热是此值的 1000 倍或更多倍）。初次再结晶在金属中较为重要，而陶瓷材料在热处理时塑性变形较小。

晶粒生长是无应变的材料在热处理时，平均晶粒尺寸在不改变其分布的情况下，连续增大的过程。

二次再结晶（或称晶粒异常生长和晶粒不连续生长）是少数巨大晶粒在细晶消耗时快速长大的过程。

### 10.4.1 晶粒生长

在烧结的中、后期，晶粒要逐渐长大，而晶粒生长过程也是另一部分晶粒缩小或消灭的过程，其结果是平均晶粒尺寸的增长和晶粒数量的减少。这种晶粒长大并不是小晶粒的相互黏结，而是晶界移动的结果。在晶界两边物质的自由能之差是使界面向曲率中心移动的驱动力。小晶粒生长为大晶粒，则使总的界面面积和界面能降低，如晶粒尺寸由  $1 \mu\text{m}$  变化到  $1 \text{ cm}$ ，对应的能量变化约为  $0.42 \sim 2.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 10-19 (a) 表示两个晶粒之间的晶界结构，弯曲晶界两边各为一晶粒，小圆代表各个晶粒中的原子。因为同一晶界两侧的曲率为正（凸面）的晶面上的 A 点自由能高于曲率为

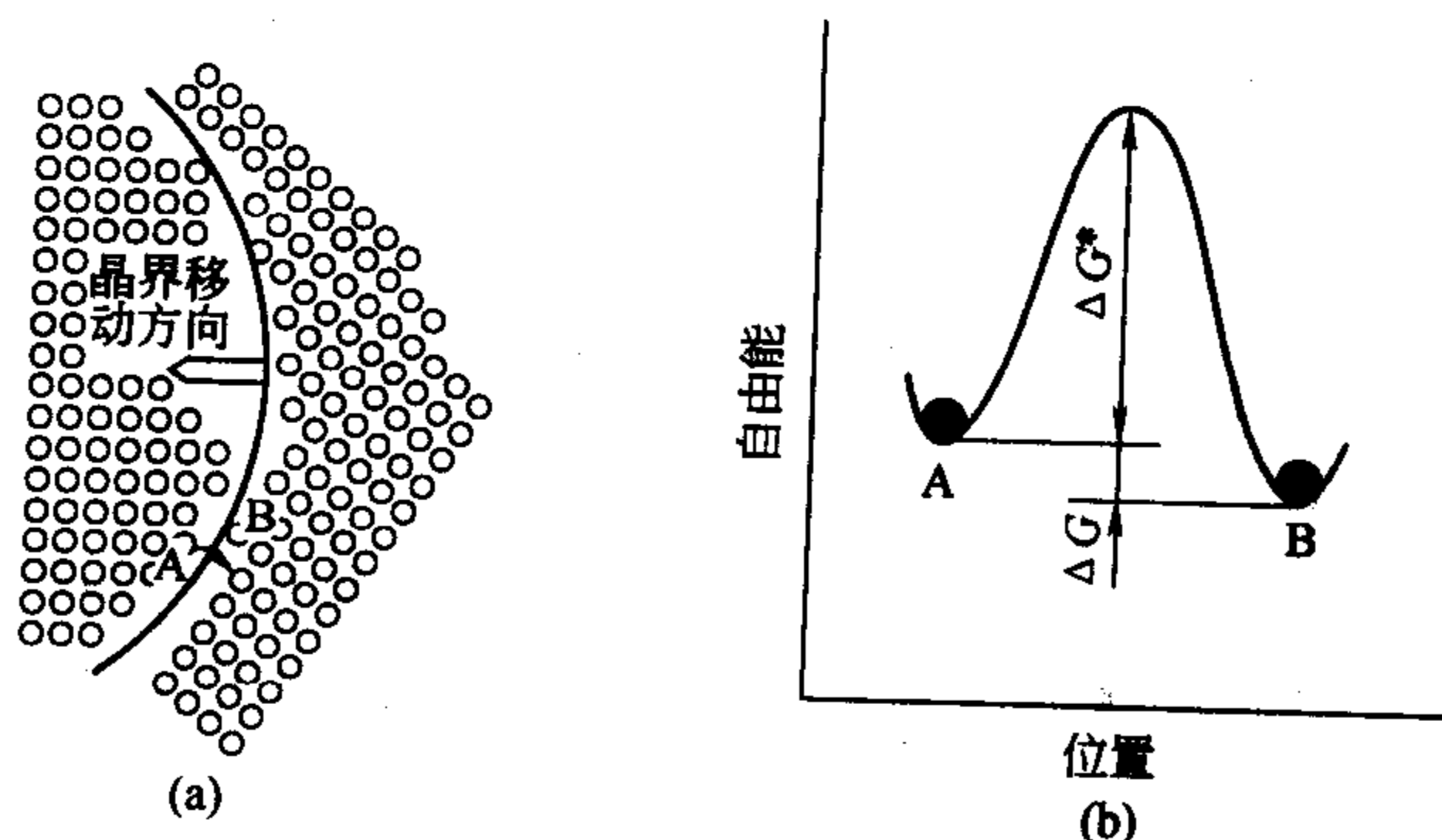


图 10-19 晶界移动

(a) 晶界结构；(b) 原子跃迁的能量变化

负（凹面）的晶面上的B点，所以位于A点位置的原子必然有自发地向能量低的B点位置跃迁的趋势。当A点原子到达B点并释放出 $\Delta G^*$  [图 10-19 (b)] 的能量后就稳定在B晶粒内。如果这种跃迁不断发生，则晶界就向着A晶粒曲率中心不断推移，导致B晶粒长大而A晶粒缩小，直至晶界平直化，界面两侧自由能相等为止。由此可见晶粒生长是晶界移动的结果，而不是简单的小晶粒之间的黏结，晶粒生长速度取决于晶界移动的速率。

如图 10-19 (a) 所示，A、B 晶粒之间由于曲率不同而产生的压差为

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

式中， $\gamma$  为表面张力； $r_1$ 、 $r_2$  为曲面的主曲率半径。

由热力学可知，当系统只做膨胀功时

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta p$$

当温度不变时

$$\Delta G = V\Delta p = \gamma \bar{V} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

式中， $\Delta G$  为跃过一个弯曲界面的自由能变化； $\bar{V}$  为摩尔体积。

晶界移动速率还与原子跃过粒界的速率有关。原子由 A→B 的频率  $f$  为原子振动频率 ( $\nu$ ) 与获得  $\Delta G^*$  能量的质点的概率 ( $P$ ) 的乘积

$$f = \nu P = \nu \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (10-25)$$

由于可跃迁的原子的能量是量子化的，即  $E = h\nu$ ，一个原子平均振动能量  $E = kT$ ，所以

$$\nu = E/h = kT/h = RT/Nh \quad (10-26)$$

式中， $h$  为普朗克常数； $k$  为玻耳兹曼常数； $R$  为气体常数； $N$  为阿伏加德罗常数。因此，原子由 A→B 跳跃频率为

$$f_{AB} = \frac{RT}{Nh} \exp(-\Delta G^*/RT)$$

原子由 B→A 跳跃频率为

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G}{RT}\right)$$

晶界移动速率  $u = \lambda f$ ， $\lambda$  为每次跃迁的距离，所以

$$u = \lambda(f_{AB} - f_{BA}) = \frac{RT}{Nh} \lambda \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)\right]$$

因为  $1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \approx \Delta G/RT$ ；式中  $\Delta G = \gamma \bar{V} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$  和

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

$$\text{所以：} u = \frac{RT}{Nh} \lambda \left[ \frac{\gamma \bar{V}}{RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right] \exp \frac{\Delta S^*}{R} \left( -\frac{\Delta H^*}{RT} \right)$$

(10-27)

由式 (10-27) 得出：晶粒生长速率随温度成指数规律增加，温度升高和晶界的曲率半径愈小，晶界向其曲率中心移动的速度也愈快。

由许多颗粒组成的多晶体界面移动情况如图 10-20 所示。所有晶粒长大的几何学情况可以从以下的一般原则

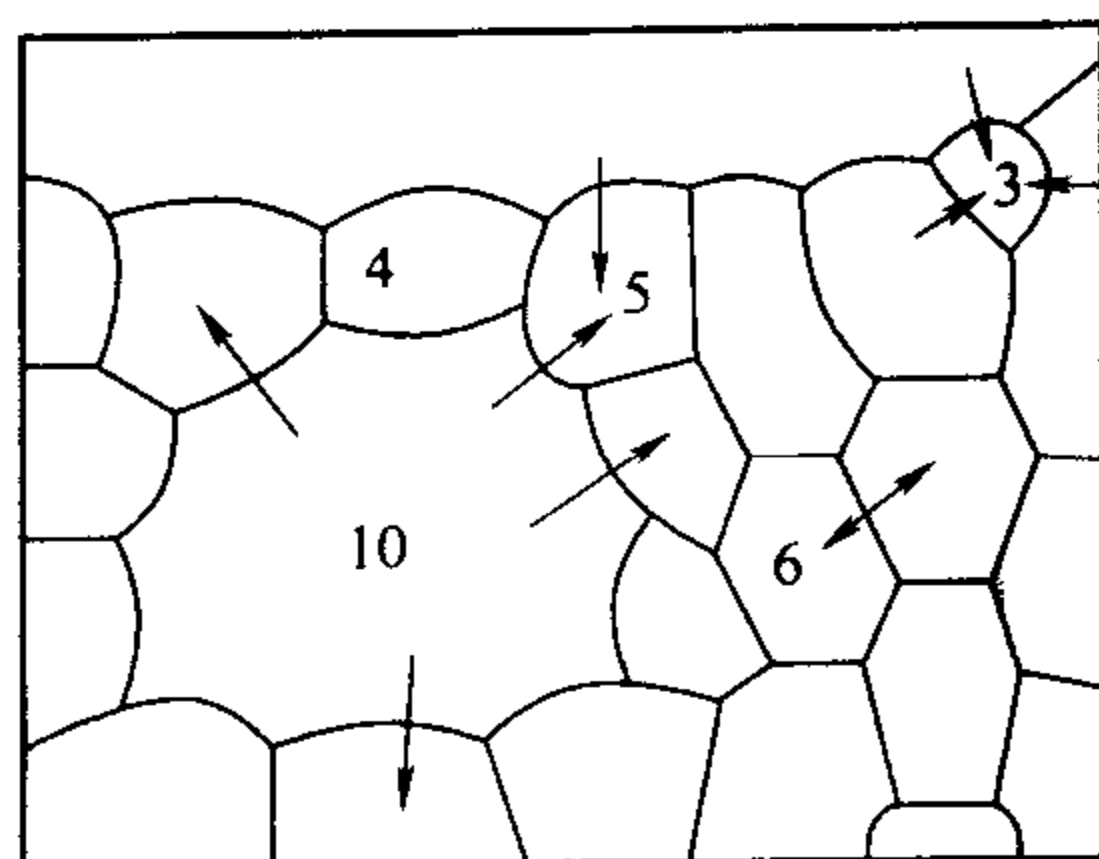


图 10-20 多晶坯体中晶粒长大示意图

(图中数字表示晶粒在二维平面上的边界数)

推知：

① 晶界上有晶界能的作用，因此晶粒形成一个在几何学上与皂泡相似的三维阵列。

② 晶粒边界如果都具有基本上相同的表面张力，则在二维平面上界面间交角最终成 $120^\circ$ ，晶粒呈正六边形。实际多晶系统中多数晶粒间界面能不等，因此从一个三界汇合点延伸至另一个三界汇合点的晶界都具有一定曲率，表面张力将使晶界移向其曲率中心。

③ 在晶界上的第二相夹杂物（杂质或气泡），如果它们在烧结温度下不与主晶相形成液相则将阻碍晶界移动。

从图 10-20 看出，大多数晶界都是弯曲的。在二维平面上，基本上的情况是：大于六条边时边界向内凹，小于六条边时边界向外凸。结果是小于六条边的晶粒缩小，甚至消失，而大于六条边的晶粒长大，总的结果是平均晶粒增长。

由式 (10-28) 可知，晶界移动速率与弯曲晶界的半径成反比，因而晶粒长大的平均速率与晶粒的直径成反比。晶粒长大定律可表示为

$$dD/dt = K/D$$

式中， $D$  为时间  $t$  时的晶粒平均直径； $K$  为常数。积分后得

$$D^2 - D_0^2 = Kt \quad (10-28)$$

式中， $D_0$  为时间  $t=0$  时的晶粒平均尺寸。当达到晶粒生长后期， $D \gg D_0$ ，此时式 (10-28) 成为  $D = Kt^{1/2}$ 。用  $\lg\{D\}$  对  $\lg\{t\}$  作图得到直线，其斜率为  $1/2$ 。然而一些氧化物材料的晶粒生长实验表明，直线的斜率常常在  $1/2 \sim 1/3$ ，主要原因是晶界移动时遇到杂质或气孔而限制了晶粒的生长。

晶界移动时遇到夹杂物如图 10-21 示。晶界通过夹杂物后界面能就被降低，降低的量正比于夹杂物的横截面积。通过障碍以后，弥补界面又要付出能量，结果使界面继续前进的能力减弱，界面变得平直，晶粒生长就逐渐停止。

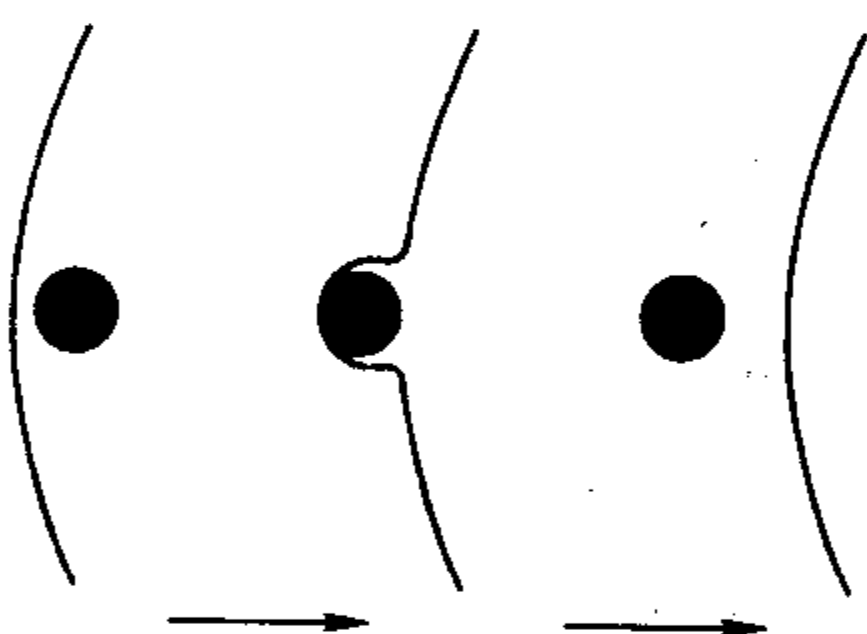


图 10-21 界面通过夹杂物时形状的变化

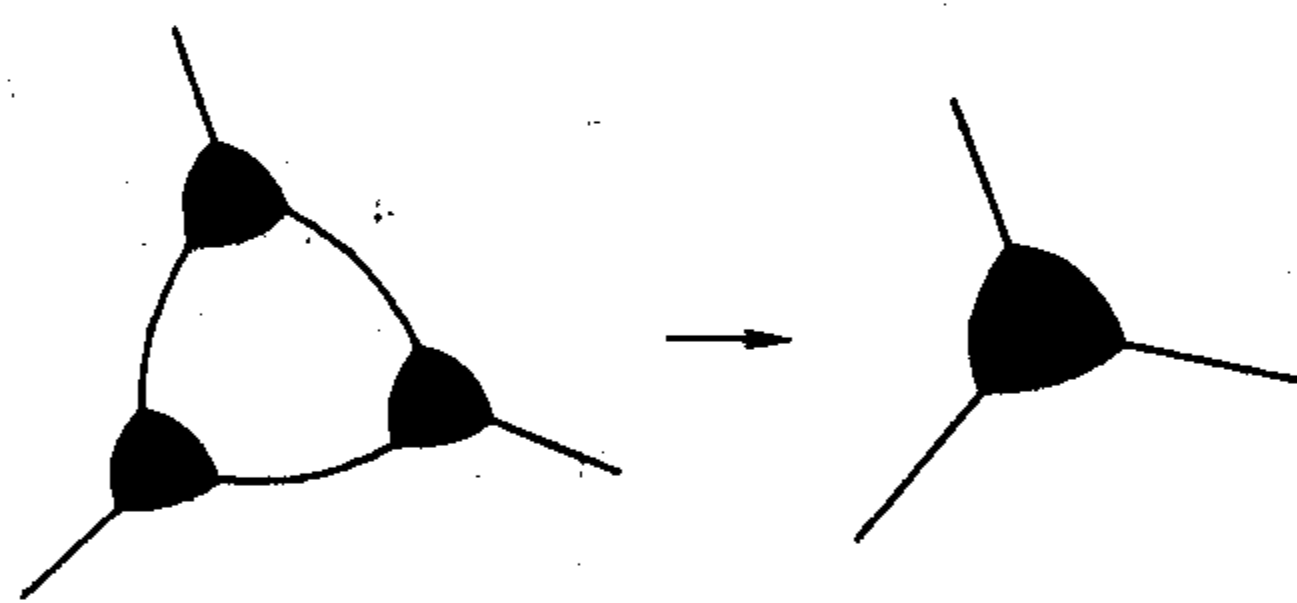


图 10-22 随着晶粒长大气体孔在三晶粒交汇点聚集

随着烧结的进行，气孔往往位于晶界上或三个晶粒交汇点上。气孔在晶界上是随晶界移动还是阻止晶界移动，这与晶界曲率有关，也与气孔直径、数量、气孔作为空位源向晶界扩散的速率、气孔内气体压力大小、包围气孔的晶粒数等因素有关。当气孔汇集在晶界上时，晶界移动会出现以下几种情况：在烧结初期，晶界上气孔数目很多，气孔牵制了晶界的移动。如果晶界移动速率为  $V_b$ ，气孔移动速率为  $V_p$ ，此时气孔阻止晶界移动，因而  $V_b = 0$ 。烧结中、后期，气孔逐渐减少，温度控制适当，可以出现  $V_b = V_p$ ，此时晶界带动气孔以正常速率移动，使气孔保持在晶界上，气孔可以利用晶界作为空位迁移的快速通道而迅速汇集或消失。图 10-22 示意了气孔随晶界移动而聚集在三晶粒交汇点的情况。当烧结达到  $V_b = V_p$  时，烧结过程已接近完成，应严格控制温度以继续维持  $V_b = V_p$ ，此时烧结体应适当保温。如果再继续升高温度，由于晶界移动速率随温度而呈指数增加，必然导致  $V_b \gg V_p$ ，晶



界越过气孔而向曲率中心移动，一旦气孔包入晶体内部，只能通过体积扩散来排除，那就十分困难了。处于晶粒内的气孔不仅使坯体难以致密化，而且还会严重影响材料的各种性能。因此，烧结中控制晶界的移动速率是十分重要的。

约束晶粒生长的另一个因素是有少量液相出现在晶界上。少量液相使晶界上形成两个新的固-液界面，从而使界面移动的推动力降低和扩散距离增加，因此少量液相可以起到抑制晶粒长大的作用。例如 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中加入少量石英和黏土，使之产生少量硅酸盐液相，可以阻止晶粒异常生长。但是当坯体中有大量液相时，变成液相烧结，反而可以促进晶粒生长。

气孔在烧结过程中能否排除，除了与晶界移动速率有关外，还与气孔内压力的大小有关。随着烧结的进行，气孔逐渐缩小，而气孔内的气压不断增高，当气压增加至  $2\gamma/r$  时，即气孔内气压等于烧结推动力，此时烧结就停止了。如果继续升高温度，气孔内气压  $> 2\gamma/r$ ，这时气孔不仅不能缩小，反而膨胀，对致密化是不利的。烧结如果不采取特殊措施是不可能达到坯体完全致密化的。如要获得接近理论密度的制品，通常要采用气氛或真空烧结和热压烧结等特殊方法。

在晶粒正常生长过程中，由于夹杂物对晶界移动的牵制而使晶粒大小不能超过某一极限尺寸。采纳 (Zener) 曾对极限晶粒直径  $D_l$  作了粗略的估计， $D_l$  的含义是晶粒正常生长时的极限尺寸，由下式决定

$$D_l = d/f \quad (10-29)$$

式中， $d$  是夹杂物或气孔的平均直径； $f$  是夹杂物或气孔的体积分数。 $D_l$  在烧结过程中是随  $d$  和  $f$  的改变而变化。当  $f$  愈大时则  $D_l$  将愈小，当  $f$  一定时， $d$  愈大则晶界移动时与夹杂物相遇的机会愈小，于是晶粒长大而形成的平均晶粒尺寸就愈大。

#### 10.4.2 二次再结晶

当正常的晶粒生长由于夹杂物或气孔等的阻碍作用而停止以后，如果在均匀基相中存在

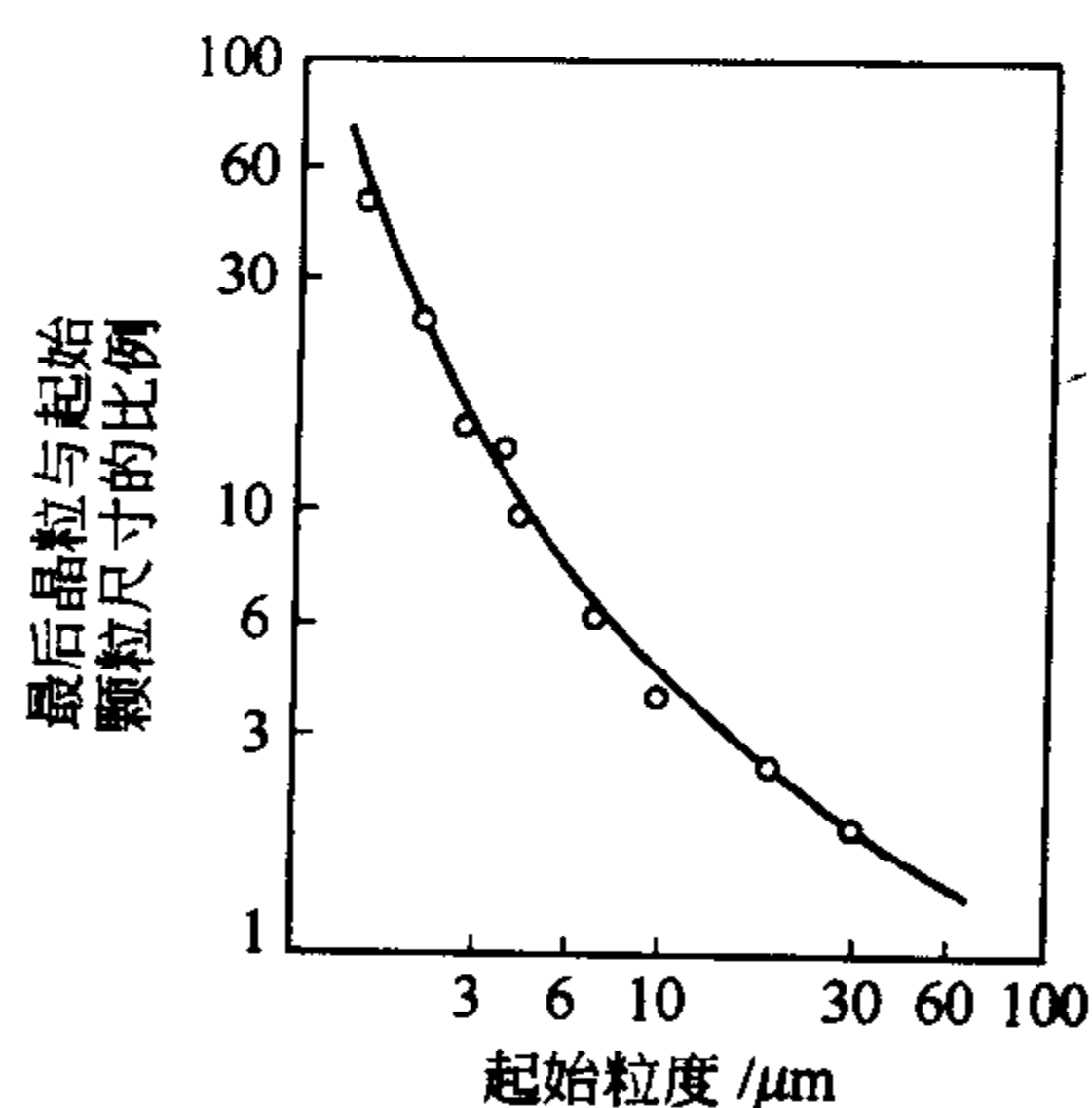


图 10-23  $\text{BeO}$  在  $200^\circ\text{C}$  下保温 0.5h 晶粒生长率与原始粒度关系

若干大晶粒如图 10-20 所示 10 条边一类的晶粒，这种晶粒比邻近晶粒的边界多得多，且晶界呈负的大曲率，以至于晶界可以越过气孔或夹杂物而进一步向邻近小晶粒曲率中心推进，使大晶粒成为二次再结晶的核心，不断吞并周围小晶粒而迅速长大，直至与邻近大晶粒接触为止。在二次再结晶过程中，大晶粒长大的驱动力随着晶粒长大不是减少反而增加，晶界快速移动，造成晶粒间的气孔来不及得到排除，而生成含有封闭气孔的大晶粒，这就导致所谓不连续的晶粒生长。

晶粒生长与二次再结晶的区别在于：①前者是坯体内晶粒尺寸的均匀生长，服从式 (10-28)，而二次再结晶是个别晶粒的异常生长，不服从式 (10-28)；②晶粒生长因为是平均尺寸增长，各界面相对地处于平衡状态，界面上无应力，而二次再结晶时，大晶粒的界面上有应力存在；③晶粒生长时气孔都维持在晶界上或晶界交汇处，二次再结晶时气孔被包裹到晶粒内部。

研究发现，二次再结晶很大程度上取决于起始材料颗粒的大小。若无控制，细的起始粉料相对的晶粒长大反而要大得多。如图 10-23 为氧化铍晶粒相对生长率与原始粒度的关系，



起始粒度为  $2\mu\text{m}$ ，二次再结晶后晶粒尺寸为  $60\mu\text{m}$ ，长大约 30 倍；而起始粒度为  $10\mu\text{m}$ ，二次再结晶粒度约为  $30\mu\text{m}$ ，长大只有 3 倍。

从工艺控制考虑，造成二次再结晶的原因主要是原始粒度不均匀、烧结温度偏高和烧结速率太快。其他还有坯体成型压力不均匀、局部有不均匀液相等。研究表明原始颗粒尺寸分布对烧结后多晶结构的影响很大，在原始粉料很细的基质中如夹杂有少数粗颗粒，最易产生二次再结晶而形成粗化的多晶结构。图 10-24 是掺钇的部分稳定氧化锆超细粉体制备的致密化的增韧氧化锆陶瓷的显微照片，其中有极少数大颗粒有可能成为二次再结晶的晶核。

为避免晶粒异常生长和气孔封闭在晶粒内，应防止致密化速率过快。在烧结体达到一定的体积密度以前，应控制温度来防止晶界快速移动。例如镁铝尖晶石在烧结时，坯体密度达到理论密度的 94% 以前，致密化速率应以  $1.7 \times 10^{-3} \text{min}^{-1}$  为宜。

防止二次再结晶的最好方法是适当地引入能抑制晶界迁移和加速气孔排除的添加剂。如少量  $\text{MgO}$  加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中可制成接近理论密度的制品， $\text{Y}_2\text{O}_3$  加入  $\text{ThO}_2$  中或  $\text{ThO}_2$  加入  $\text{CaO}$  中等也都是很有效的。当采用晶界迁移抑制剂时，晶粒生长公式 (10-28) 将变成以下形式

$$D^3 - D_0^3 = kt \quad (10-30)$$

烧结体中出现二次再结晶，由于晶体的各向异性原因使大晶粒受到周围晶粒的应力作用以及大晶粒本身缺陷较多，结果常在大晶粒内出现隐裂纹，并由于二次再结晶的产品致密度较低，导致材料机、电、热等性能恶化。但在硬磁铁氧体  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{14}$  的烧结中，成型时通过高强磁场的作用，使晶体颗粒择优取向，烧结时有意地控制大晶粒为二次再结晶的核，从而得到高度取向的高导磁率的材料，这是一种很少的特例。

#### 10.4.3 晶界在烧结中的作用

晶界是多晶体中晶粒之间的界面，根据材料系统和具体组成不同，晶界宽度可在  $3 \sim 30\text{nm}$  很大范围内变化。通常晶界上原子排列较为疏松混乱，在烧结的传质和晶粒生长过程中晶界对坯体致密化起着十分重要的作用。

晶界是气孔表面（空位源）的空位消失的主要位置，空位和晶界上的原子反向扩散迁移，达到气孔收缩的结果。晶界也是气孔内气体原子通向烧结体外的重要扩散通道，气体原子通过晶界扩散，最后排除出坯体表面，使气孔内压力降低，致密化得以继续进行。

由于烧结体中气孔形状是不规则的，晶界上气孔的扩大、收缩或稳定与表面张力、润湿角和包围气孔的晶粒数有关，还与晶界移动速率及气孔内气压高低等因素有关。

离子晶体的烧结与金属材料不同，阴、阳离子必须同时扩散才能导致物质的传递与烧结。究竟何种离子的扩散决定着烧结速率，目前尚不能作简单的回答。一般地说阴离子体积大，扩散总比阳离子慢，因此烧结速率一般由阴离子扩散速率控制。一些实验表明，在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中， $\text{O}^{2-}$  离子在晶粒尺寸为  $20 \sim 30\mu\text{m}$  多晶体中自扩散系数比在单晶体中约大两个数量级，而  $\text{Al}^{3+}$  的自扩散系数则与晶粒尺寸无关。Coble 等提出在晶粒尺寸细小的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  多

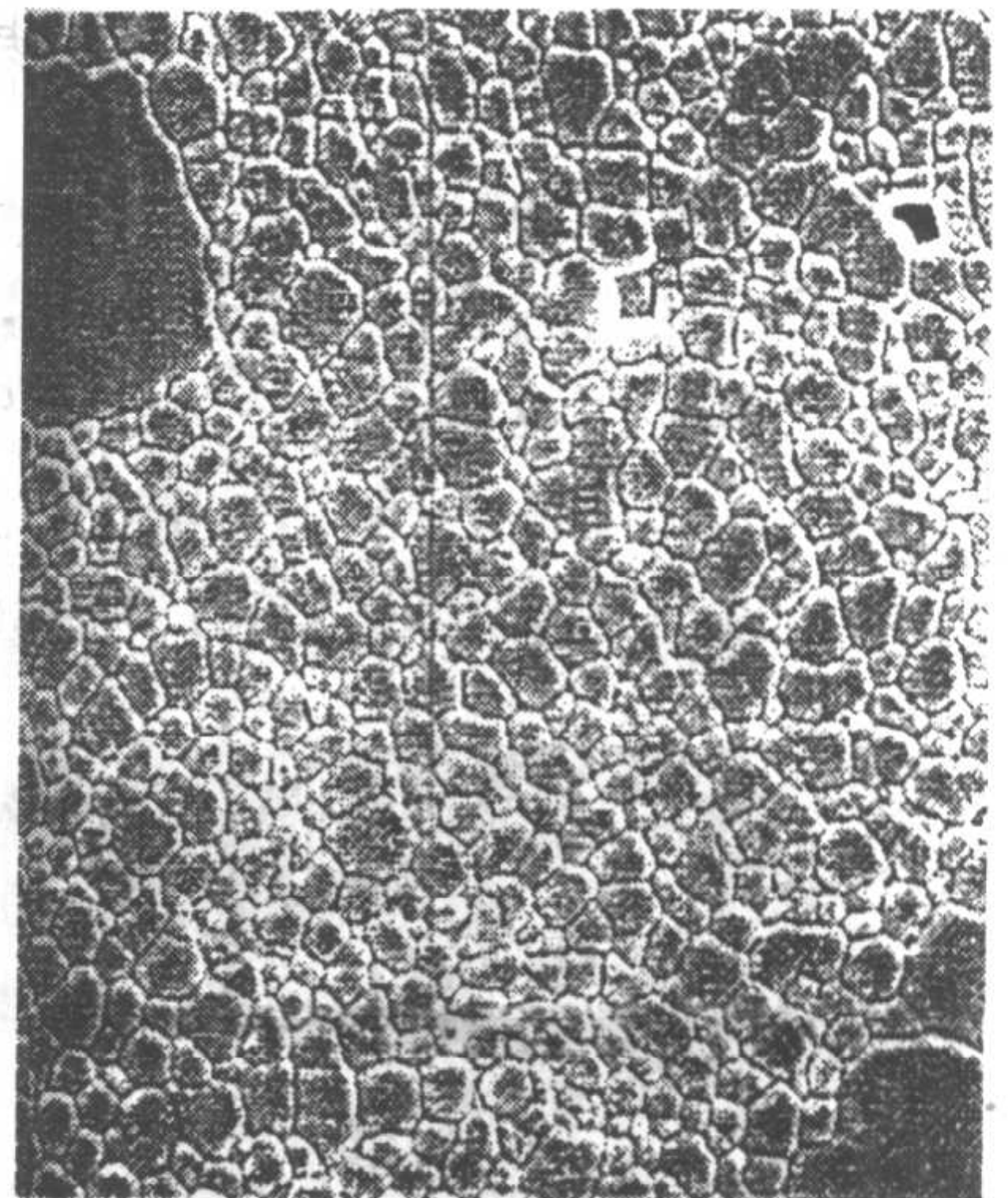


图 10-24 含 3% (摩尔分数)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的部分稳定氧化锆陶瓷的显微结构 ( $\times 20000$ )



晶体中,  $O^{2-}$  离子依靠晶界区域所提供的通道而大大加速其扩散速率, 并有可能使  $Al^{3+}$  离子的体积扩散成为控制因素。所以, 晶界对扩散传质的烧结过程是有利的。

晶界上溶质的偏聚可以延缓晶界的移动, 加速坯体致密化。为了从坯体中完全排除气孔, 获得致密的烧结体, 空位扩散必须在晶界上保持相当高的速率。只有通过抑制晶界的移动才能使气孔在烧结时始终都保持在晶界上, 避免晶粒的不连续生长。利用溶质易在晶界上偏析的特征, 在坯体中添加少量溶质 (烧结助剂), 就能达到抑制晶界移动的目的。

由于晶界范围仅几十个原子间距, 以及研究手段的限制, 晶界组成、结构和特性还有待进一步探索。

## 10.5 影响烧结的因素

### 10.5.1 原始粉料的粒度

无论在固态或液态的烧结中, 细颗粒由于增加了烧结的推动力, 缩短了原子扩散距离和提高了颗粒在液相中的溶解度而导致烧结过程的加速。如果烧结速率与起始粒度的  $1/3$  次方成比例, 从理论上计算, 当起始粒度从  $2\mu m$  缩小到  $0.5\mu m$ , 烧结速率增加 64 倍, 这结果相当于可以使烧结温度降低  $150\sim 300^{\circ}C$ 。

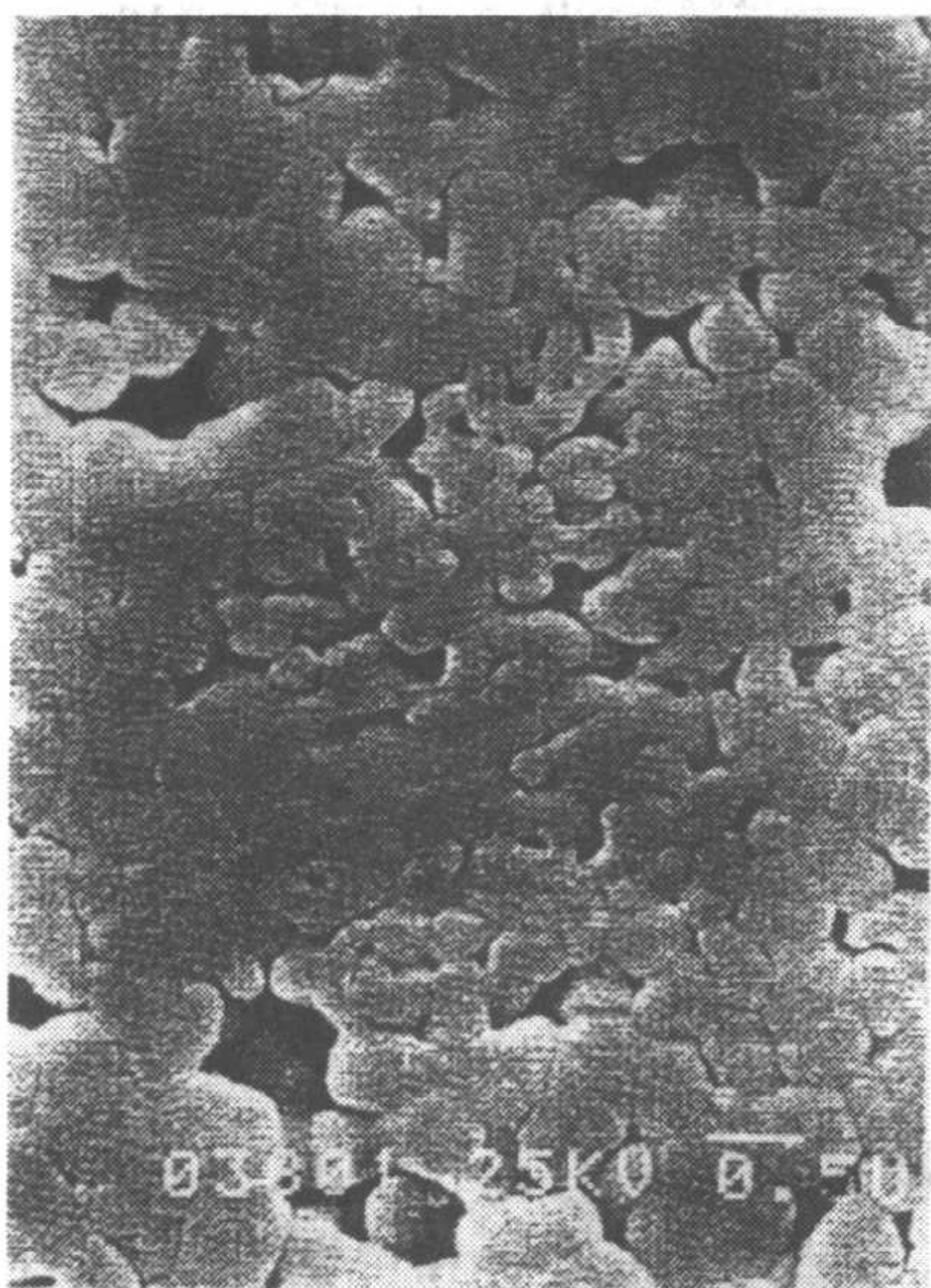


图 10-25 由团聚引起的  $Al_2O_3$  陶瓷中的低密度区域。颗粒之间的低配位数, 使晶粒生长几乎不可能 ( $\times 10000$ )

有资料报道  $MgO$  的起始粉料为  $20\mu m$  以上时, 即使在  $1400^{\circ}C$  保持很长时间, 仅能达到相对密度 70% 而不能进一步致密化; 若粒径小于  $20\mu m$ 、温度为  $1400^{\circ}C$  或粒径小于  $1\mu m$ 、温度为  $1000^{\circ}C$  时, 烧结速率就很快; 如果粒径在  $0.1\mu m$  ( $100nm$ ) 以下时, 其烧结速率与热压烧结相差无几。

从防止二次再结晶考虑, 起始粒径必须细而均匀, 如果细颗粒内有少量大颗粒存在, 则易发生晶粒异常生长而不利烧结。欲制备高性能的陶瓷材料, 最适宜的粉末粒度为  $0.05\sim 0.5\mu m$ 。

原料粉末的粒度不同, 烧结机理有时也会发生变化。例如  $AlN$  烧结, 据报道当粒度从  $0.78\mu m$  变化到  $4.4\mu m$  时, 粗颗粒成型体按体积扩散机理进行烧结, 而细颗粒成型体则按晶界扩散或表面扩散机理进行烧结。

采用超细的亚微米级和纳米级尺寸的原料粉体制备高性能陶瓷的研究发现: 由于超细粉体的高表面能引起的粉体团聚现象是阻碍烧结体致密化的关键之一。如果在坯体成型之前不能将团聚体充分地破坏, 则存在团聚体的局部直至烧结完成仍是疏松而多孔的, 如图 10-25 所示。

### 10.5.2 外加剂的作用

在固相烧结中, 少量外加剂可与主晶相形成固溶体促进缺陷浓度增加; 在液相烧结中, 外加剂能改变液相的黏度等性质, 因而能起促进烧结的作用。外加剂在烧结体中的作用简述如下:

(1) 外加剂与烧结主体形成固溶体 当外加剂与烧结主体互溶而形成固溶体时, 会使主晶相晶格畸变、缺陷增加, 便于结构基元移动而促进烧结。一般地说它们之间形成有限置换



型固溶体比形成连续固溶体更有助于促进烧结。外加剂离子的电价和半径与烧结主体离子的电价、半径相差愈大，使晶格畸变程度增加，促进烧结的作用也愈明显。例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结时，加入 3%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形成连续固溶体可以在 1860℃ 烧结，而加入 1%~2%  $\text{TiO}_2$  只需在 1600℃ 左右就能致密化。

(2) 外加剂与烧结主体形成液相 外加剂与烧结体的某些组分生成液相，由于液相中扩散传质阻力小、流动传质速率快，因而降低了烧结温度和提高了坯体的致密化速率。例如在制造 95%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷材料时，加入  $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  的质量比等于 1:1 时，由于生成  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  液相，而使材料在 1540℃ 即能烧结。

(3) 外加剂与烧结主体形成化合物 在烧结透明的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制品时，为抑制二次再结晶，消除晶界上的气孔，一般加入  $\text{MgO}$  或  $\text{MgF}_2$ ，在高温下形成镁铝尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) 而包裹在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒表面，可抑制晶界移动，充分排除晶界上的气孔，对促进坯体致密化有显著作用。

(4) 外加剂阻止多晶转变  $\text{ZrO}_2$  由于多晶转变的体积变化较大而使烧结发生困难，当加入 5%  $\text{CaO}$  以后， $\text{Ca}^{2+}$  离子进入晶格置换  $\text{Zr}^{4+}$  离子，由于电价不等而生成阴离子缺位固溶体，抑制了晶型转变，使致密化易于进行。

(5) 外加剂起扩大烧结范围的作用 加入适当外加剂能扩大烧结温度范围，给工艺控制带来方便。例如锆钛酸铅材料的烧结范围只有 20~40℃，如加入适量  $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  以后，烧结范围可以扩大到 80℃。

必须指出的是外加剂只有加入量适当时才能促进烧结，如不恰当地选择外加剂或加入量过多，反而会起阻碍烧结的作用，因为过多量的外加剂会妨碍烧结相颗粒的直接接触，影响传质过程的进行。表 10-4 是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结时外加剂种类和数量对烧结活化能的影响。当加入 2% (质量分数) 氧化镁时可使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结活化能降低到  $398\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  活化能  $502\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  低，因而促进烧结过程；而加入 5%  $\text{MgO}$  时，烧结活化能则升高到  $540\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，反而起抑制烧结的作用。

烧结加入何种外加剂，加入量多少较合适，目前尚不能完全从理论上解释或计算，基本上是根据材料性能要求通过试验来决定。

表 10-4 外加剂种类和数量对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  烧结活化能 ( $E$ ) 的影响

添加剂	无	MgO		$\text{Co}_3\text{O}_4$		$\text{TiO}_2$		$\text{MnO}_2$	
		2%	5%	2%	5%	2%	5%	2%	5%
$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	500	400	540	630	560	380	500	270	250

### 10.5.3 烧结温度和保温时间

在晶体中晶格能愈大，离子结合也愈牢固，离子的扩散也愈困难，所需烧结温度也就愈高。各种晶体键合情况不同，因此烧结温度也相差很大，即使对同一种材料烧结温度也不是固定不变的值。提高烧结温度对固相扩散或对溶解沉淀等传质无疑都是有利的，但是单纯提高烧结温度不仅很不经济，而且还会促使二次再结晶而使制品性能恶化；在有液相的烧结中，温度过高会使液相过度增加、黏度下降而使制品变形。因此不同制品的烧结温度必须通过仔细试验来确定。

由烧结机理可知，表面扩散只能改变气孔形状而不能引起颗粒中心距离的接近，因此不会导致坯体致密化。从第 7 章已知在烧结高温阶段以体积扩散为主，而在低温阶段以表面扩

散为主。如果材料的烧结在低温时间较长，不仅不引起致密化反而会因表面扩散改变了气孔的形状而给后面的烧结致密化带来不利。因此从理论上分析认为应尽可能快地从低温升到高温以创造体积扩散的条件。一般认为高温短时间烧结是制造致密陶瓷材料的好方法，但还要结合考虑材料的传热系数、二次再结晶温度、扩散系数等各种因素合理制定烧结制度。

#### 10.5.4 盐类的选择及其煅烧条件

在通常条件下，原始配料时不少是以盐类形式加入，经过加热后成为氧化物并发生烧结。盐类大多具有层状结构，当其分解时，这种结构往往不能完全被破坏。原料盐类与生成物之间若保持结构上的关联性，那么盐类的种类、分解温度和时间将影响到烧结体的结构缺陷和内部应变，从而影响到烧结速率与最终性能。

(1) 煅烧条件 关于盐类的分解温度与生成氧化物性质之间的关系有大量研究报道。例如  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  煅烧温度与生成的  $\text{MgO}$  的性质关系如图 10-26 和图 10-27 所示。由图 10-26 可见，低温下煅烧所得的  $\text{MgO}$ ，其晶格常数较大，结构缺陷较多。随着煅烧温度升高，结晶性变好，而烧结温度则相应提高。图 10-27 显示，随  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  煅烧温度的改变烧结活化能  $E$  及频率因子  $A$  的变化。实验结果显示在  $900^\circ\text{C}$  煅烧的  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  所得的烧结活化能最小，烧结活性较高。可以认为，煅烧温度愈高，烧结性能愈差的原因是由于  $\text{MgO}$  的结晶性良好，导致活化能增高造成的。

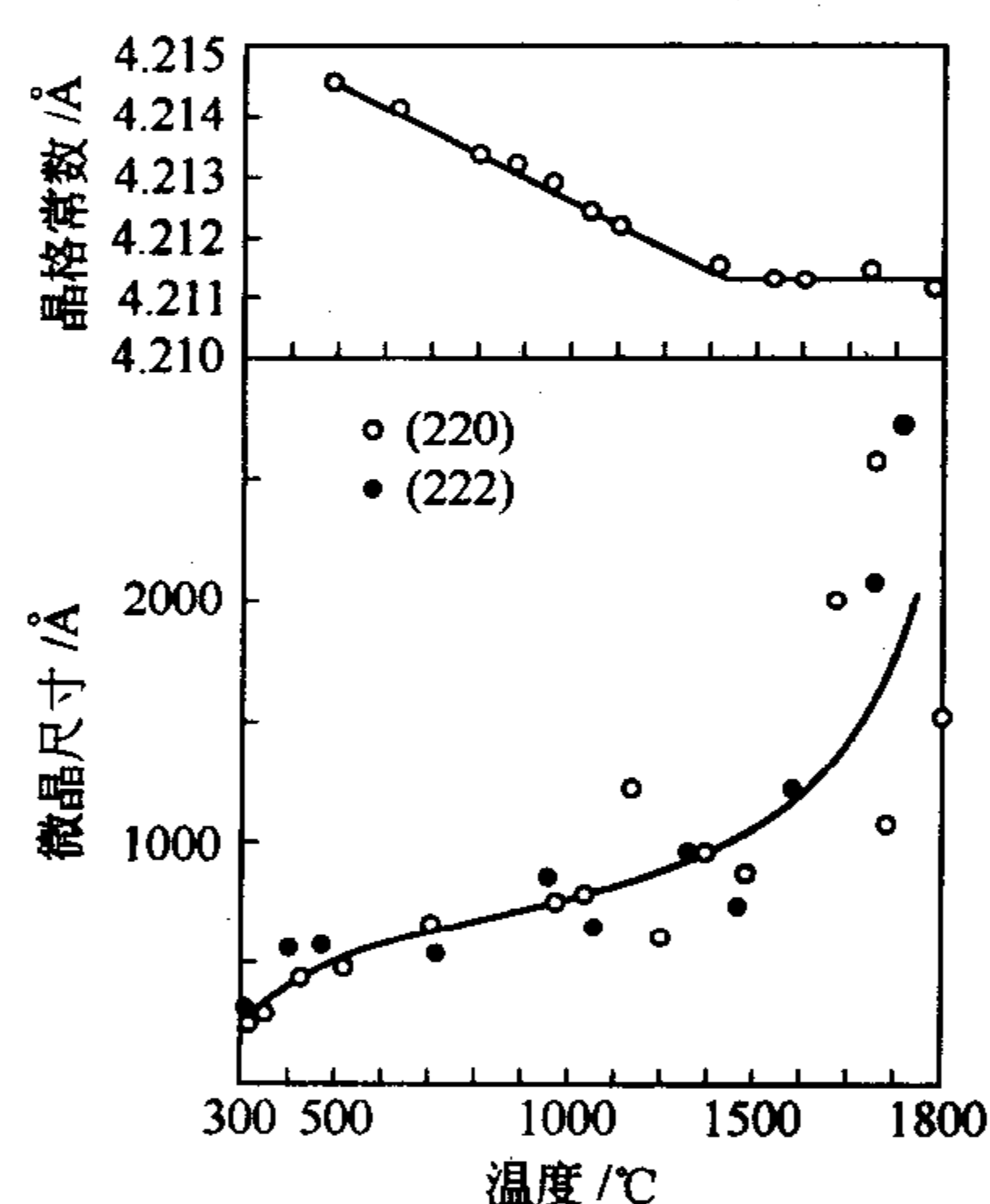


图 10-26  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的煅烧温度与生成的  $\text{MgO}$  的晶格常数及微晶尺寸的关系  
( $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ )

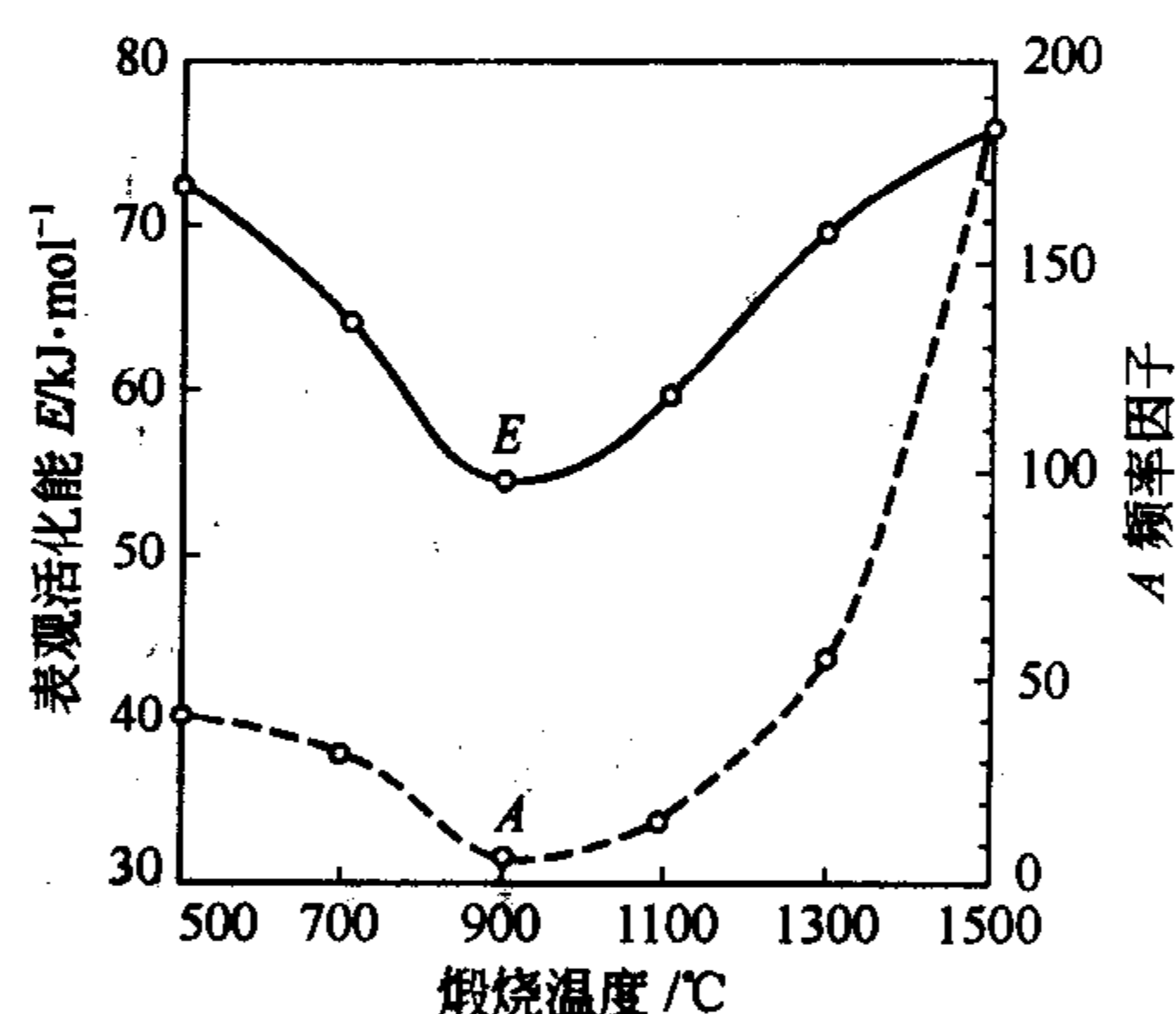


图 10-27  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的煅烧温度及所得  $\text{MgO}$  成型体与扩散烧结的表观活化能和频率因子之间的关系

(2) 盐类的选择 表 10-5 表示用不同的镁盐分解得的  $\text{MgO}$  烧结性能的比较。从表中所列数据可以看出，随着原料盐的种类不同，所制得的  $\text{MgO}$  烧结性能有明显差别，由碱式碳酸镁、醋酸镁、草酸镁和氢氧化镁制得的  $\text{MgO}$ ，其烧结体可以分别达到理论密度的  $82\%\sim 93\%$ ，而由氯化镁、硝酸镁和硫酸镁等制得的  $\text{MgO}$ ，在同样条件下烧结，仅能达到理论密度的  $50\%\sim 66\%$ ，如将煅烧获得的  $\text{MgO}$  性质进行比较，则可看出，用能够生成粒度小、晶格常数较大、微晶较小、结构松弛的  $\text{MgO}$  的原料盐来获得活性  $\text{MgO}$ ，其烧结性良好；反之，用生成结晶性较完好，粒度大的  $\text{MgO}$  的原料盐来制备  $\text{MgO}$ ，其烧结性差。



表 10-5 镁化合物分解条件与 MgO 性能的关系

镁化合物	最佳温度/℃	颗粒尺寸/nm	所得 MgO/nm		1400℃ 3h 烧结体	
			晶格常数	微晶尺寸	体积密度/g·cm <sup>-3</sup>	相对密度
碱式碳酸镁	900	50~60	0.4212	50	3.33	93
醋酸镁	900	50~60	0.4212	60	3.09	87
草酸镁	700	20~30	0.4216	25	3.03	85
氢氧化镁	900	50~60	0.4213	60	2.92	82
氯化镁	900	200	0.4211	80	2.36	66
硝酸镁	700	600	0.4211	90	2.08	58
硫酸镁	1200~1500	106	0.4211	30	1.76	50

### 10.5.5 气氛的影响

烧结气氛一般分为氧化、还原和中性三种，在烧结中气氛的影响是很复杂的。

一般地说，在由扩散控制的氧化物烧结中，气氛的影响与扩散控制因素有关，与气孔内气体的扩散和溶解能力有关。例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料是由阴离子  $\text{O}^{2-}$  扩散速率控制的烧结过程，当它在还原气氛中烧结时，晶体中的氧从表面脱离，从而在晶格表面产生很多氧离子空位，使  $\text{O}^{2-}$  扩散系数增大导致烧结过程加速。表 10-6 是不同气氛下  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{O}^{2-}$  离子扩散系数和温度的关系。应用于钠光灯管的透明氧化铝必须在氢气炉内烧结，就是利用可以加速  $\text{O}^{2-}$  扩散并且气孔内气体在还原气氛下易于逸出的原理来使材料致密从而提高透光度。若氧化物的烧结是由阳离子扩散速率控制，则应在氧化气氛中烧结，此时晶粒表面积聚了大量氧，使阳离子空位增加，则有利于阳离子扩散而促进烧结。

表 10-6 不同气氛下  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{O}^{2-}$  离子扩散系数与温度关系

温度/℃	不同气氛下的扩散系数/cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	
	氢 气	空 气
1400		$8.09 \times 10^{-12}$
1450	$2.36 \times 10^{-11}$	$2.97 \times 10^{-12}$
1500	$7.11 \times 10^{-11}$	$2.7 \times 10^{-11}$
1550	$2.51 \times 10^{-10}$	$1.97 \times 10^{-10}$
1600	$7.5 \times 10^{-10}$	$4.9 \times 10^{-10}$

进入封闭气孔内气体的原子尺寸愈小愈易于扩散，气孔消除也愈容易。例如氩或氮那样的大分子气体，在氧化物晶格内不易扩散最终将残留在坯体中；但如氢或氮那样的小分子气体，可以在晶格内快速扩散，因而不会影响烧结的致密化。

当样品中含有铅、锂、铋等易挥发物质时，控制烧结时的气氛更为重要。如锆钛酸铅材料烧结时，必须要控制一定分压的铅气氛，以抑制坯体中铅的大量逸出，从而保持材料严格的化学组成，否则将影响材料的性能。

关于烧结气氛的影响常会出现不同的结论，这与材料组成、烧结条件、外加剂的种类和数量等因素有关，必须根据具体情况慎重选择。

### 10.5.6 压力的影响

对烧结而言，压力可以分为成型时的压力和烧结时的压力两种。粉料成型时必须施加一定压力，除了使其具有一定形状和强度外，同时也给烧结创造了颗粒间紧密接触的条件，使烧结时扩散距离减小。但是成型压力不可以无限增加，通常施加压力的最大值以不超过材料的脆性断裂强度值为极限。

在高温下同时施加外压的烧结方法称为热压烧结 (HP)，这种方法的烧结机理类似于塑性流动。默瑞 (Murry) 提出热压使封闭气孔表面受到的压力从无压时的  $2\gamma/r$  增加到  $2\gamma/r + p$ ，这个  $p$  是以静水压方式施加到气孔的表面上的。若将此值除以 2，代替式 (10-21) 中的  $\gamma/r$  项，就得到

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\gamma}{2\eta} \times \frac{1}{\gamma} \left(1 + \frac{pr}{2\gamma}\right) (1 - \theta) \left[1 - \frac{fr}{\sqrt{2}\gamma \left(1 + \frac{pr}{2\gamma}\right)} \ln\left(\frac{1}{1 - \theta}\right)\right] \quad (10-31)$$

上式即是热压烧结时致密化速率方程。

许多学者研究了大多数氧化物和碳化物的热压烧结实验后，认为热压烧结的初始阶段主要是颗粒滑移、重排和塑性变形，此阶段的致密化速率最快，其速率取决于粉体粒度、形状和材料的屈服强度。此时的线收缩率  $\Delta L/L$  约与  $t^{0.17 \sim 0.58}$  成比例。此后就是塑性流动阶段，致密化速率符合式 (10-31)。由于外加压力  $p$  的存在，不仅使得致密化加快，而且可以克服烧结后期封闭气孔中增大的气体压力对表面张力的抵消作用，使烧结得以继续，提高坯体的最终密度。

由上述讨论，可以得出热压烧结的三大优点：①可在短时间内且在较低的温度下快速烧成；②可以达到比正常无压烧结更高的致密度；③由于烧结温度低，晶粒不易长大，可以得到细晶结构的陶瓷材料。表 10-7 是 MgO 在不同条件下的烧结致密度。图 10-28 是 BeO 在 14MPa 压力下热压烧结与无压烧结时致密化速率的比较。

表 10-7 不同烧结条件下 MgO 的烧结致密度

烧结条件	热压压力/MPa	烧结温度/℃	烧结时间/h	表观密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	相对密度/%
普通烧结	—	1500	4	3.37	94
热压烧结	15	1300	4	3.44	96
热压烧结	30	1350	10	3.48	97
活性热压烧结 <sup>①</sup>	48	1100	1	3.55	99.2

① 所谓活性热压烧结是指采用了特种粉体技术制备的颗粒特别细且具有特别大的反应活性的陶瓷粉体。

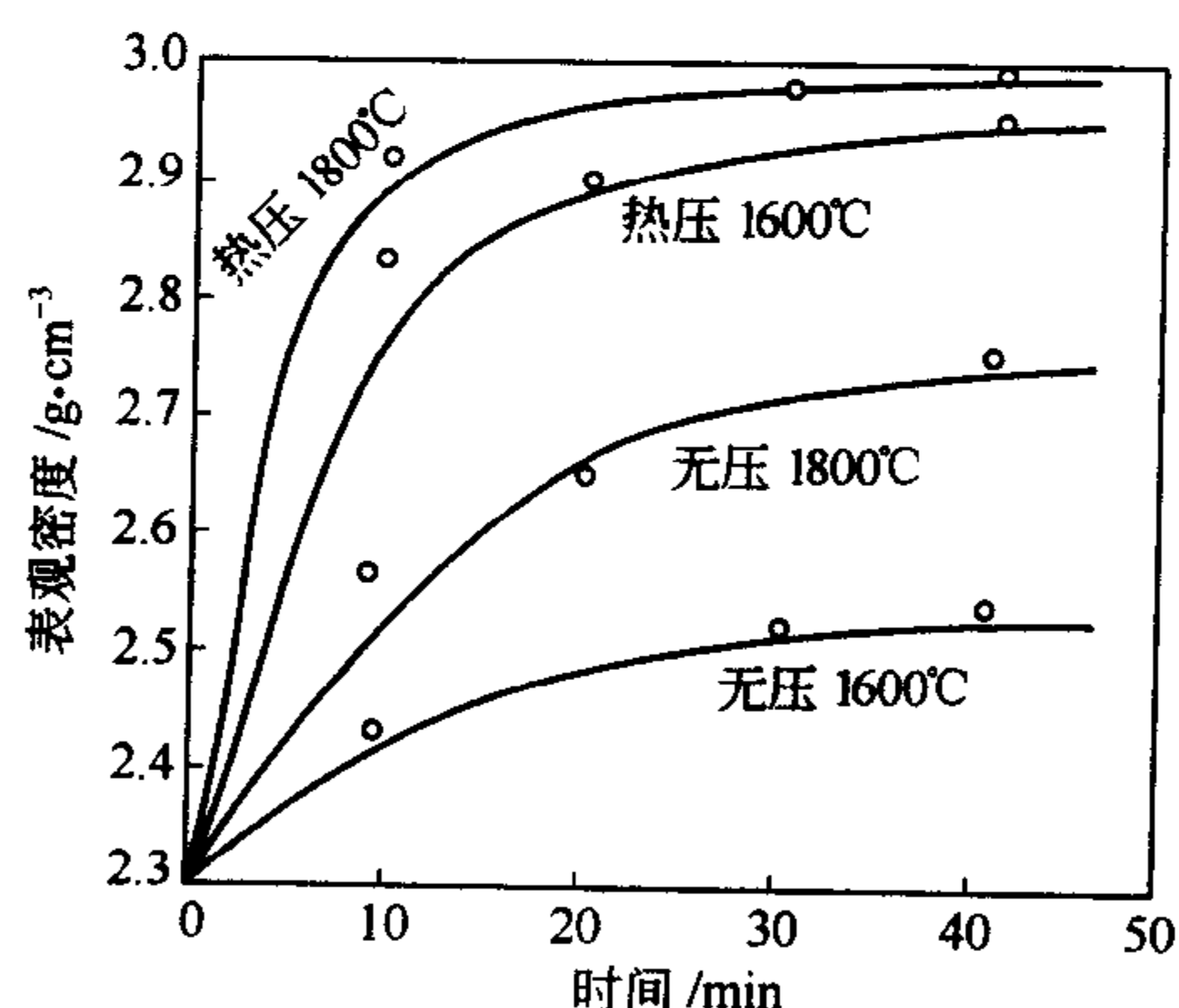


图 10-28 BeO 在热压与无压烧结时的致密化速率

由于热压烧结方法具有上述的诸多优点，现已广泛使用在高熔点氧化物陶瓷、共价键陶瓷和粉末冶金生产中。以共价键结合为主的陶瓷材料如碳化物、氮化物、硼化物等，由于它们在正常烧结温度下有高的分解压力和低的原子迁移率，因此难以使其致密化。如 BN 粉体在等静压力 200MPa 下成型后，2500℃ 高温下进行无压烧结，相对密度仅为 0.66；而在压力 25MPa，温度 1700℃ 条件下进行热压烧结，相对密度可达到 0.97。SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 BC 等采用热压烧结可达到接近于理论密度。材料中加入少量液相（如 MgO 中加 LiF，SiC 中加 B，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中加 MgO 等），使颗粒之间产生液体薄膜，有利于

在压力下的颗粒重排与传质（也称为压诱烧结），在热压烧结中常常是十分有效的方法。

热压烧结的不足之处是由于加压方式限制，能够制备的产品形状比较简单，且生产效率较低，因此在产品的品种上和经济上受到一定限制。

近十几年发展起来的热等静压技术 (HIP) 则可以改变产品形状简单的缺点。数十至数百兆帕压力的氮气或氩气各向同性地作用于烧结体上, 在比常压时低数百度的烧结温度下保温数分钟即可使制品达到接近理论密度的水平, 并获得超细的晶粒结构。

影响烧结的因素很多, 而且相互之间的关系也很复杂。在研究烧结时如不充分地考虑到这些众多的因素, 并恰当地加以运用, 就不能获得高致密度的制品, 从而对烧结体的显微结构和机、电、光、热等材料性能产生显著的影响。对大型的和形状复杂的制品, 在烧结过程中的受热问题和传热问题也是十分重要的, 但这已经进入了陶瓷工艺学的范围了, 在此不作进一步的讨论。

## 习 题

### 1. 名词解释:

熔融温度 烧结温度 烧结 烧成 液相烧结 固相烧结 晶粒生长 二次再结晶 晶粒极限尺寸 晶粒平均尺寸

### 2. 烧结的模型主要有哪几种? 各适用于哪些典型的传质过程?

3. 若固-气界面能为  $0.1\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ , 如果用直径为  $1\mu\text{m}$  的粒子组成压块的体积为  $1\text{cm}^3$ , 试计算由烧结推动力而产生的能量是多少?

4. 设有粉料粒度为  $5\mu\text{m}$ , 若经 2h 烧结后,  $x/r=0.1$ 。如果不考虑晶粒的生长, 若烧结至  $x/r=0.2$ 。并分别通过蒸发-凝聚; 体积扩散; 黏性流动; 溶解-沉淀传质, 则各需要多少时间? 若烧结 8h, 则各传质过程的颈部增长  $x/r$  又是多少?

5. 如上题粉料的粒度改为  $16\mu\text{m}$ , 烧结至  $x/r=0.2$ , 各传质需要多少时间? 若烧结时间为 8h, 各个过程的  $x/r$  又是多少? 从两题计算的结果讨论粒度与烧结时间对四种传质过程的影响程度?

6. 下列过程中, 哪些能使烧结强度增加, 而不产生致密化过程? 试说明理由。

(1) 蒸发-凝聚; (2) 体积扩散; (3) 黏性流动; (4) 晶界扩散; (5) 表面扩散; (6) 溶解-沉淀。

7. 制造透明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  材料时, 原始粉料粒度为  $2\mu\text{m}$ , 烧结至最高温度保温 0.5h, 测得晶粒尺寸  $10\mu\text{m}$ , 试问若保温时间为 2h, 晶粒尺寸多大? 为抑制晶粒生长加入 0.1%  $\text{MgO}$ , 此时若保温时间为 2h, 晶粒尺寸又有多大?

8. 晶界遇到夹杂物时会出现几种情况, 从实现致密化目的考虑, 晶界应该如何移动? 怎样控制?

9. 在烧结时, 晶粒生长能够促进坯体致密化吗? 晶粒生长会影响烧结速率吗? 试说明之。

10. 影响烧结的因素有哪些? 最易控的因素是哪几个?

# 附录 1 晶体结构的 230 种空间群

对称型	空 间 群		对称型	空 间 群		对称型	空 间 群	
	国际符号	熊夫里符号		国际符号	熊夫里符号		国际符号	熊夫里符号
1C <sub>1</sub>	P1	C <sub>1</sub> <sup>1</sup>	mm2 C <sub>2v</sub>	Pba2	C <sub>2v</sub> <sup>8</sup>	Mmm D <sub>2h</sub>	Cmmm	D <sub>2h</sub> <sup>19</sup>
1C <sub>1</sub>	P1	C <sub>1</sub> <sup>1</sup>		Pna2 <sub>1</sub>	C <sub>2v</sub> <sup>9</sup>		Cccm	D <sub>2h</sub> <sup>20</sup>
2 C <sub>2</sub>	P2	C <sub>2</sub> <sup>1</sup>		Pnn2	C <sub>2v</sub> <sup>10</sup>		Cmma	D <sub>2h</sub> <sup>21</sup>
	P2 <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> <sup>2</sup>		Cmm2	C <sub>2v</sub> <sup>11</sup>		Ccca	D <sub>2h</sub> <sup>22</sup>
	C2	C <sub>2</sub> <sup>3</sup>		Cmc2 <sub>1</sub>	C <sub>2v</sub> <sup>12</sup>		Fmmm	D <sub>2h</sub> <sup>23</sup>
m C <sub>s</sub>	Pm	C <sub>s</sub> <sup>1</sup>		Ccc2	C <sub>2v</sub> <sup>13</sup>		Fddd	D <sub>2h</sub> <sup>24</sup>
	Pc	C <sub>s</sub> <sup>2</sup>		Amm2	C <sub>2v</sub> <sup>14</sup>		Immm	D <sub>2h</sub> <sup>25</sup>
	Cm	C <sub>s</sub> <sup>3</sup>		Abm2	C <sub>2v</sub> <sup>15</sup>		Ibam	D <sub>2h</sub> <sup>26</sup>
	Cc	C <sub>s</sub> <sup>4</sup>		Ama2	C <sub>2v</sub> <sup>16</sup>		Ibca	D <sub>2h</sub> <sup>27</sup>
2/m C <sub>2h</sub>	P2/m	C <sub>2h</sub> <sup>1</sup>		Aba2	C <sub>2v</sub> <sup>17</sup>	4 C <sub>4</sub>	Imma	D <sub>2h</sub> <sup>28</sup>
	P2 <sub>1</sub> /m	C <sub>2h</sub> <sup>2</sup>		Fmm2	C <sub>2v</sub> <sup>18</sup>		P4	C <sub>4</sub> <sup>1</sup>
	C2/m	C <sub>2h</sub> <sup>3</sup>		Fdd2	C <sub>2v</sub> <sup>19</sup>		P4 <sub>1</sub>	C <sub>4</sub> <sup>2</sup>
	P2/c	C <sub>2h</sub> <sup>4</sup>		Imm2	C <sub>2v</sub> <sup>20</sup>		C4	P4 <sub>2</sub>
	P2/c	C <sub>2h</sub> <sup>5</sup>		Iba2	C <sub>2v</sub> <sup>21</sup>		P4 <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> <sup>4</sup>
	C2/c	C <sub>2h</sub> <sup>6</sup>		Ima2	C <sub>2v</sub> <sup>22</sup>		I4	C <sub>4</sub> <sup>5</sup>
222 D <sub>2</sub>	P222	D <sub>2</sub> <sup>1</sup>	Mmm D <sub>2h</sub>	Pmmm	D <sub>2h</sub> <sup>1</sup>		I4 <sub>1</sub>	C <sub>4</sub> <sup>6</sup>
	P222 <sub>1</sub>	D <sub>2</sub> <sup>2</sup>		Pnnn	D <sub>2h</sub> <sup>2</sup>	4 S <sub>4</sub>	P4	S <sub>4</sub> <sup>1</sup>
	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	D <sub>2</sub> <sup>3</sup>		Pccm	D <sub>2h</sub> <sup>3</sup>		I4	S <sub>4</sub> <sup>2</sup>
	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	D <sub>2</sub> <sup>4</sup>		Pban	D <sub>2h</sub> <sup>4</sup>	4/m C <sub>4h</sub>	P4/m	C <sub>4h</sub> <sup>1</sup>
	C222 <sub>1</sub>	D <sub>2</sub> <sup>5</sup>		Pmma	D <sub>2h</sub> <sup>5</sup>		P4 <sub>2</sub> /m	C <sub>4h</sub> <sup>2</sup>
	C222	D <sub>2</sub> <sup>6</sup>		Pnna	D <sub>2h</sub> <sup>6</sup>		P4/n	C <sub>4h</sub> <sup>3</sup>
	F222	D <sub>2</sub> <sup>7</sup>		Pmna	D <sub>2h</sub> <sup>7</sup>		P4 <sub>2</sub> /n	C <sub>4h</sub> <sup>4</sup>
	I222	D <sub>2</sub> <sup>8</sup>		Pcca	D <sub>2h</sub> <sup>8</sup>		I4/m	C <sub>4h</sub> <sup>5</sup>
	I2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	D <sub>2</sub> <sup>9</sup>		Pbam	D <sub>2h</sub> <sup>9</sup>	422 D <sub>4</sub>	I4 <sub>1</sub> /a	C <sub>4h</sub> <sup>6</sup>
mm2 C <sub>2v</sub>	Pmmm	D <sub>2</sub> <sup>1</sup>		Pccn	D <sub>2h</sub> <sup>10</sup>		P422	D <sub>4</sub> <sup>1</sup>
	Pmc2 <sub>1</sub>	D <sub>2v</sub> <sup>2</sup>		Pbcm	D <sub>2h</sub> <sup>11</sup>		P4 <sub>2</sub> 2	D <sub>4</sub> <sup>2</sup>
	Pcc2	D <sub>2v</sub> <sup>3</sup>		Pnnm	D <sub>2h</sub> <sup>12</sup>		P4 <sub>1</sub> 22	D <sub>4</sub> <sup>3</sup>
	Pma2	D <sub>2v</sub> <sup>4</sup>		Pmmm	D <sub>2h</sub> <sup>13</sup>		P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	D <sub>4</sub> <sup>4</sup>
	Pca2 <sub>1</sub>	D <sub>2v</sub> <sup>5</sup>		Pbcn	D <sub>2h</sub> <sup>14</sup>		P4 <sub>2</sub> 22	D <sub>4</sub> <sup>5</sup>
	Pnc2	D <sub>2v</sub> <sup>6</sup>		Pbca	D <sub>2h</sub> <sup>15</sup>		P4 <sub>2</sub> 2 <sub>1</sub> 2	D <sub>4</sub> <sup>6</sup>
	Pmn2 <sub>1</sub>	C <sub>2v</sub> <sup>7</sup>		Pnma	D <sub>2h</sub> <sup>16</sup>		P4 <sub>3</sub> 22	D <sub>4</sub> <sup>7</sup>
				Cmcm	D <sub>2h</sub> <sup>17</sup>		P4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2	D <sub>4</sub> <sup>8</sup>
				Cmca	D <sub>2h</sub> <sup>18</sup>		I422	D <sub>4</sub> <sup>9</sup>
							I4 <sub>1</sub> 22	D <sub>4</sub> <sup>10</sup>

对称型	空 间 群		对称型	空 间 群		对称型	空 间 群	
	国际符号	熊夫里符号		国际符号	熊夫里符号		国际符号	熊夫里符号
4mm C <sub>4v</sub>	P4mm	C <sub>4v</sub> <sup>1</sup>	4/mmm D <sub>4h</sub>	P <sub>42</sub> /mcm	D <sub>4h</sub> <sup>10</sup>	6 C <sub>6</sub>	P6	D <sub>6</sub> <sup>1</sup>
	P4bm	C <sub>4v</sub> <sup>2</sup>		P <sub>42</sub> /nbc	D <sub>4h</sub> <sup>11</sup>		P6 <sub>1</sub>	D <sub>6</sub> <sup>2</sup>
	P <sub>42</sub> cm	C <sub>4v</sub> <sup>3</sup>		P <sub>42</sub> /nnm	D <sub>4h</sub> <sup>12</sup>		P6 <sub>5</sub>	D <sub>6</sub> <sup>3</sup>
	P <sub>42</sub> nm	C <sub>4v</sub> <sup>4</sup>		P <sub>42</sub> /mbc	D <sub>4h</sub> <sup>13</sup>		P6 <sub>2</sub>	D <sub>6</sub> <sup>4</sup>
	P4cc	C <sub>4v</sub> <sup>5</sup>		P <sub>42</sub> /mmm	D <sub>4h</sub> <sup>14</sup>		P6 <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> <sup>5</sup>
	P4nc	C <sub>4v</sub> <sup>6</sup>		P <sub>42</sub> /nmc	D <sub>4h</sub> <sup>15</sup>		P6 <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> <sup>6</sup>
	P <sub>42</sub> mc	C <sub>4v</sub> <sup>7</sup>		P <sub>42</sub> /ncm	D <sub>4h</sub> <sup>16</sup>	$\bar{6}$ C <sub>3h</sub>	P $\bar{6}$	C <sub>3h</sub> <sup>1</sup>
	P <sub>42</sub> bc	C <sub>4v</sub> <sup>8</sup>		I4/mmm	D <sub>4h</sub> <sup>17</sup>			
	I4mm	C <sub>4v</sub> <sup>9</sup>		I4/mcm	D <sub>4h</sub> <sup>18</sup>	6/m C <sub>6h</sub>	P6/m	C <sub>6h</sub> <sup>1</sup>
	I4cm	C <sub>4v</sub> <sup>10</sup>		I4 <sub>1</sub> /amd	D <sub>4h</sub> <sup>19</sup>	622 D <sub>6</sub>	P6 <sub>3</sub> /m	C <sub>6h</sub> <sup>2</sup>
	I4 <sub>1</sub> md	C <sub>4v</sub> <sup>11</sup>		I4 <sub>1</sub> /acd	D <sub>4h</sub> <sup>20</sup>		P622	D <sub>6</sub> <sup>1</sup>
	I4 <sub>1</sub> cd	C <sub>4v</sub> <sup>12</sup>					P6 <sub>1</sub> 22	D <sub>6</sub> <sup>2</sup>
$\bar{4}2m$ D <sub>2d</sub>	P $\bar{4}2m$	D <sub>2d</sub> <sup>1</sup>	3 C <sub>3</sub>	P3	C <sub>3</sub> <sup>1</sup>		P6 <sub>5</sub> 22	D <sub>6</sub> <sup>3</sup>
	P $\bar{4}2c$	D <sub>2d</sub> <sup>2</sup>		P3 <sub>1</sub>	C <sub>3</sub> <sup>2</sup>		P6 <sub>2</sub> 22	D <sub>6</sub> <sup>4</sup>
	P $\bar{4}2_1m$	D <sub>2d</sub> <sup>3</sup>		P3 <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> <sup>3</sup>		P6 <sub>4</sub> 22	D <sub>6</sub> <sup>5</sup>
	P $\bar{4}2_1c$	D <sub>2d</sub> <sup>4</sup>	$\bar{3}$ C <sub>3i</sub>	R3	C <sub>3</sub> <sup>4</sup>		P6 <sub>3</sub> 22	D <sub>6</sub> <sup>6</sup>
	P $\bar{4}m2$	D <sub>2d</sub> <sup>5</sup>		P $\bar{3}$	C <sub>3i</sub> <sup>1</sup>	6mm C <sub>6v</sub>	P6mm	C <sub>6v</sub> <sup>1</sup>
	P $\bar{4}c2$	D <sub>2d</sub> <sup>6</sup>		R $\bar{3}$	C <sub>3i</sub> <sup>2</sup>		P6cc	C <sub>6v</sub> <sup>2</sup>
	P $\bar{4}b2$	D <sub>2d</sub> <sup>7</sup>	32 D <sub>3</sub>	P312	D <sub>3</sub> <sup>1</sup>		P6 <sub>3</sub> cm	C <sub>6v</sub> <sup>3</sup>
	P $\bar{4}n2$	D <sub>2d</sub> <sup>8</sup>		P321	D <sub>3</sub> <sup>2</sup>	$\bar{6}m2$ D <sub>3h</sub>	P6 <sub>3</sub> mc	C <sub>6v</sub> <sup>4</sup>
	I $\bar{4}m2$	D <sub>2d</sub> <sup>9</sup>		P3 <sub>1</sub> 12	D <sub>3</sub> <sup>3</sup>		P $\bar{6}m2$	D <sub>3h</sub> <sup>1</sup>
	I $\bar{4}c2$	D <sub>2d</sub> <sup>10</sup>		P3 <sub>1</sub> 21	D <sub>3</sub> <sup>4</sup>		P $\bar{6}c2$	D <sub>3h</sub> <sup>2</sup>
	I $\bar{4}2m$	D <sub>2d</sub> <sup>11</sup>	C <sub>3v</sub> <sup>3</sup> C <sub>3v</sub>	P3 <sub>2</sub> 12	D <sub>3</sub> <sup>5</sup>	6/mmm D <sub>6h</sub>	P $\bar{6}2m$	D <sub>3h</sub> <sup>3</sup>
	I $\bar{4}2d$	D <sub>2d</sub> <sup>12</sup>		P3 <sub>2</sub> 21	D <sub>3</sub> <sup>6</sup>		P $\bar{6}2c$	D <sub>3h</sub> <sup>4</sup>
4/mmm D <sub>4h</sub>	P4/mmm	D <sub>4h</sub> <sup>1</sup>		R32	D <sub>3</sub> <sup>7</sup>		P6/mmm	D <sub>6h</sub> <sup>1</sup>
	P4/mcc	D <sub>4h</sub> <sup>2</sup>		P3m1	C <sub>3v</sub> <sup>1</sup>		P6/mcc	D <sub>6h</sub> <sup>2</sup>
	P4/nbc	D <sub>4h</sub> <sup>3</sup>		P31m	C <sub>3v</sub> <sup>2</sup>	23 T	P6 <sub>3</sub> /mcm	D <sub>6h</sub> <sup>3</sup>
	P4/nnc	D <sub>4h</sub> <sup>4</sup>		3m	P3c1		P6 <sub>3</sub> /mcc	D <sub>6h</sub> <sup>4</sup>
	P4/mbm	D <sub>4h</sub> <sup>5</sup>	$\bar{3}m$ D <sub>3d</sub>	P31c	C <sub>3v</sub> <sup>4</sup>			
	P4/mnc	D <sub>4h</sub> <sup>6</sup>		R3m	C <sub>3v</sub> <sup>5</sup>			
	P4/nmm	D <sub>4h</sub> <sup>7</sup>		R3c	C <sub>3v</sub> <sup>6</sup>			
	P4/ncc	D <sub>4h</sub> <sup>8</sup>		P $\bar{3}1m$	D <sub>3d</sub> <sup>1</sup>			
	P <sub>42</sub> /nmc	D <sub>4h</sub> <sup>9</sup>		P $\bar{3}1c$	D <sub>3d</sub> <sup>2</sup>			
				P $\bar{3}m1$	D <sub>3d</sub> <sup>3</sup>			
				P $\bar{3}c1$	D <sub>3d</sub> <sup>4</sup>			
				R $\bar{3}m$	D <sub>3d</sub> <sup>5</sup>			
				R $\bar{3}c$	D <sub>3d</sub> <sup>6</sup>			



续表

对称型	空 间 群		对称型	空 间 群		对称型	空 间 群	
	国际符号	熊夫里符号		国际符号	熊夫里符号		国际符号	熊夫里符号
$m\bar{3}$ $T_h$	$Pm\bar{3}$	$T_h^1$	$432$ $O$	$F4_1\bar{3}2$	$O^4$	$m\bar{3}m$ $O_h$	$Pm\bar{3}m$	$O_h^1$
	$Pn\bar{3}$	$T_h^2$		$I432$	$O^5$		$Pn\bar{3}n$	$O_h^2$
	$Fm\bar{3}$	$T_h^3$		$P4_3\bar{3}2$	$O^6$		$Pm\bar{3}n$	$O_h^3$
	$Fd\bar{3}$	$T_h^4$		$P4_1\bar{3}2$	$O^7$		$Pn\bar{3}m$	$O_h^4$
	$Im\bar{3}$	$T_h^5$		$I4_1\bar{3}2$	$O^8$		$Fm\bar{3}m$	$O_h^5$
	$Pa\bar{3}$	$T_h^6$	$\bar{4}3m$ $T_d$	$P\bar{4}3m$	$T_d^1$		$Fm\bar{3}c$	$O_h^6$
	$Ia\bar{3}$	$T_h^7$		$F\bar{4}3m$	$T_d^2$		$Fd\bar{3}m$	$O_h^7$
$432$ $O$	$P432$	$O^1$		$I\bar{4}3m$	$T_d^3$		$Fd\bar{3}c$	$O_h^8$
	$P4_2\bar{3}2$	$O^2$		$P\bar{4}3n$	$T_d^4$		$Im\bar{3}m$	$O_h^9$
	$F432$	$O^3$		$F\bar{4}3c$	$T_d^5$		$Ia\bar{3}d$	$O_h^{10}$
				$I\bar{4}3d$	$T_d^6$			

注：早先的空间群国际符号中，凡属  $mm2$  和  $422$ 、 $622$  对称型的所有空间群，其最后一个位上的二次轴均不列出；属于  $4mm$  对称型的六个具有四次螺旋轴的空间群，其符号中的  $4_2$  和  $4_1$  均只写为  $4$ ；凡六方  $P$  格子均标记为  $C$ ；此外，属于  $4/mmm$ 、 $6/mmm$ 、 $6mm$  对称型的 14 个具四次或六次螺旋轴的空间群，其符号中的  $4_2$ 、 $4_1$  或  $6_3$  均只写为  $4$  或  $6$ 。

## 附录2 有效离子半径 (据 Shannon, 1976)

离子	配位数	半径/nm	离子	配位数	半径/nm	离子	配位数	半径/nm	
Ac <sup>3+</sup>	6	0.112	Be <sup>2+</sup>	3	0.016	Cf <sup>3+</sup>	6	0.095	
Ag <sup>+</sup>	2	0.067		4	0.027	Cf <sup>4+</sup>	6	0.082	
	4	0.100		6	0.045		8	0.092	
	4(Sp)	0.102		5	0.096		Cl <sup>-</sup>	6	0.181
	5	0.109		6	0.103	Cl <sup>5+</sup>	3(Py)	0.012	
	6	0.115		8	0.117	Cl <sup>7+</sup>	4	0.008	
	7	0.122		Bi <sup>5+</sup>	6	0.076		6	0.027
	8	0.128	Bk <sup>5+</sup>	6	0.096	Cm <sup>3+</sup>		6	0.097
Ag <sup>2+</sup>	4(Sp)	0.079	Bk <sup>4+</sup>	6	0.083		6	0.085	
	6	0.094	8	0.093	8		0.095		
Ag <sup>3+</sup>	4(Sp)	0.067	Br <sup>-</sup>	6	0.196	Co <sup>2+</sup>	4(HS)	0.058	
	6	0.075	Br <sup>3+</sup>	4(Sp)	0.059		5	0.067	
Al <sup>3+</sup>	4	0.039	Br <sup>5+</sup>	3(Py)	0.031		6(LS)	0.065	
	5	0.048	Br <sup>7+</sup>	4	0.025		6(HS)	0.075	
	6	0.054		6	0.039		8	0.090	
Am <sup>2+</sup>	7	0.121	C <sup>4+</sup>	3	-0.008	Co <sup>3+</sup>	6(LS)	0.055	
	8	0.126		4	0.015		6(HS)	0.061	
	9	0.131		6	0.016	Co <sup>4+</sup>	4	0.040	
Am <sup>3+</sup>	6	0.098	Ca <sup>2+</sup>	6	0.100		6(HS)	0.053	
	8	0.109		7	0.106	Cr <sup>2+</sup>		6(LS)	0.073
Am <sup>4+</sup>	6	0.085		8	0.112		6(HS)	0.080	
	8	0.095		9	0.118		Cr <sup>3+</sup>	6	0.062
As <sup>3+</sup>	6	0.058		10	0.123	Cr <sup>4+</sup>		4	0.041
As <sup>5+</sup>	4	0.034		Cd <sup>2+</sup>	12		0.134	6	0.055
	6	0.046	4		0.078	Cr <sup>5+</sup>	4	0.035	
At <sup>7+</sup>	6	0.062	5		0.087		6	0.049	
	Au <sup>+</sup>	6	0.137		6		0.095	8	0.057
Au <sup>3+</sup>		4(Sp)	0.068		7	0.103	Cr <sup>6+</sup>	4	0.026
		6	0.085		8	0.125		6	0.044
Au <sup>5+</sup>	6	0.057	9		0.130	Cs <sup>+</sup>	6	0.167	
	B <sup>3+</sup>	3	0.001	10	0.135		8	0.174	
		4	0.011	Ce <sup>3+</sup>	8		0.110	9	0.178
6		0.027	12		0.131		10	0.181	
Ba <sup>2+</sup>	6	0.135	6		0.101		11	0.185	
	7	0.138	7		0.107		12	0.188	
	8	0.142	8		0.114	Cu <sup>+</sup>	2	0.046	
	9	0.147	Ce <sup>3+</sup>	9	0.120		4	0.060	
	10	0.152		10	0.125		6	0.077	
	11	0.157		12	0.134	Cu <sup>2+</sup>	4	0.057	
	12	0.161		Ce <sup>4+</sup>	6		0.087		
			8		0.097				
		10	0.107						
		12	0.114						

续表

离子	配位数	半径/nm	离子	配位数	半径/nm	离子	配位数	半径/nm
$\text{Cu}^{2+}$	4(Sp)	0.057	$\text{Ge}^{2+}$	6	0.073	$\text{Mg}^{2+}$	4	0.057
	5	0.065	$\text{Ge}^{4+}$	4	0.039		5	0.066
	6	0.073		6	0.053		6	0.072
$\text{Cu}^{3+}$	6(LS)	0.054	$\text{H}^{+}$	1	-0.038		8	0.089
$\text{D}^{+}$	2	-0.010		2	-0.018	$\text{Mn}^{2+}$	4(HS)	0.066
$\text{Dy}^{2+}$	6	0.107	$\text{Hf}^{4+}$	4	0.058		5(HS)	0.075
	7	0.113		6	0.071		6(LS)	0.067
	8	0.119		7	0.076		6(HS)	0.083
$\text{Dy}^{3+}$	6	0.019		8	0.083		7(HS)	0.090
	7	0.097	$\text{Hg}^{+}$	3	0.097		8	0.096
	8	0.103		6	0.119	$\text{Mn}^{3+}$	5	0.058
	9	0.108	$\text{Hg}^{2+}$	2	0.069		6(LS)	0.058
$\text{Er}^{3+}$	6	0.189		4	0.096		6(HS)	0.065
	7	0.095		6	0.102	$\text{Mn}^{4+}$	4	0.039
	8	0.100		8	0.114		6	0.053
	9	0.106	$\text{Ho}^{3+}$	6	0.090		4	0.033
$\text{Eu}^{2+}$	6	0.117		8	0.102	$\text{Mn}^{5+}$	4	0.026
	7	0.102		9	0.107		4	0.025
	8	0.125		10	0.112	$\text{Mn}^{6+}$	4	0.046
	9	0.130	$\text{I}^{-}$	6	0.220		6	0.069
	10	0.135		3(Py)	0.044	$\text{Mn}^{7+}$	4	0.065
$\text{Eu}^{3+}$	6	0.095		6	0.095		6	0.069
	7	0.101	$\text{I}^{5+}$	4	0.042	$\text{Mo}^{3+}$	6	0.065
	8	0.107		6	0.053	$\text{Mo}^{4+}$	4	0.046
	9	0.112	$\text{I}^{7+}$	4	0.062		6	0.061
$\text{F}^{-}$	2	0.129		6	0.080		4	0.041
	3	0.130		8	0.092	$\text{Mo}^{5+}$	5	0.050
	4	0.131	$\text{In}^{3+}$	6	0.068		6	0.059
	6	0.133		6	0.063		7	0.073
$\text{F}^{7+}$	6	0.008	$\text{Ir}^{3+}$	6	0.057		4	0.146
$\text{Fe}^{2+}$	4(HS)	0.063	$\text{K}^{+}$	4	0.137	$\text{N}^{3+}$	6	0.016
	4(Sq, HS)	0.064		6	0.138		3	-0.010
	6(LS)	0.061		7	0.146	$\text{N}^{5+}$	6	0.013
	6(HS)	0.078		8	0.151		4	0.099
	8(HS)	0.092		9	0.155		5	0.100
$\text{Fe}^{3+}$	4(HS)	0.049		10	0.159	$\text{Na}^{+}$	6	0.102
	5	0.058		12	0.164		7	0.112
	6(LS)	0.055	$\text{La}^{3+}$	6	0.103		8	0.118
	6(HS)	0.065		7	0.110		9	0.124
	8(HS)	0.078		8	0.116		12	0.139
$\text{Fe}^{4+}$	6	0.059		9	0.122	$\text{Nb}^{3+}$	6	0.072
$\text{Fe}^{3+}$	4	0.025		10	0.127		6	0.068
$\text{Fr}^{+}$	6	0.180		12	0.136	$\text{Nb}^{4+}$	8	0.079
$\text{Ga}^{3+}$	4	0.047	$\text{Li}^{+}$	4	0.059		4	0.048
	5	0.055		6	0.076	$\text{Nb}^{5+}$	6	0.064
	6	0.062		8	0.092		7	0.069
$\text{Gd}^{3+}$	6	0.094	$\text{Lu}^{3+}$	6	0.086		8	0.074
	7	0.100		8	0.098			
	8	0.105		9	0.103			
	9	0.111						

续表

离子	配位数	半径/nm	离子	配位数	半径/nm	离子	配位数	半径/nm
Nd <sup>2+</sup>	8	0.129	Pb <sup>2+</sup>	8	0.129	Rh <sup>3+</sup>	6	0.067
	9	0.135		9	0.135	Rh <sup>4+</sup>	6	0.060
Nd <sup>3+</sup>	6	0.098		10	0.140	Rh <sup>5+</sup>	6	0.055
	8	0.111		11	0.145	Ru <sup>3+</sup>	6	0.068
	9	0.116		12	0.149	Ru <sup>4+</sup>	6	0.062
	12	0.127	Pb <sup>4+</sup>	4	0.065	Ru <sup>5+</sup>	6	0.057
Ni <sup>2+</sup>	4	0.055		5	0.073	Ru <sup>7+</sup>	6	0.038
	4(Sq)	0.049		6	0.078	Ru <sup>8+</sup>	4	0.036
	5	0.063		8	0.094	S <sup>2-</sup>	6	0.184
	6	0.069	Pd <sup>+</sup>	2	0.059	S <sup>4+</sup>	6	0.037
Ni <sup>3+</sup>	6(LS)	0.056	Pd <sup>2+</sup>	4(Sq)	0.064	S <sup>6+</sup>	4	0.012
	6(HS)	0.060		6	0.086		6	0.029
Ni <sup>4+</sup>	6(LS)	0.048	Pd <sup>3+</sup>	6	0.076		Sb <sup>3+</sup>	4(Py)
No <sup>2+</sup>	6	0.110	Pd <sup>4+</sup>	6	0.062	5		0.080
Np <sup>2+</sup>	6	0.110	Pm <sup>3+</sup>	6	0.097	6		0.076
Np <sup>3+</sup>	6	0.101		8	0.109	Sb <sup>5+</sup>	6	0.060
Np <sup>4+</sup>	6	0.087		9	0.114		Sc <sup>3+</sup>	6
	8	0.098	Po <sup>4+</sup>	6	0.094	8	0.087	
Np <sup>5+</sup>	6	0.075		8	0.108	Se <sup>2-</sup>	6	0.198
Np <sup>6+</sup>	6	0.072	Po <sup>6+</sup>	6	0.067	Se <sup>4+</sup>	6	0.050
Np <sup>7+</sup>	6	0.071	Pr <sup>3+</sup>	6	0.099	Se <sup>6+</sup>	4	0.028
O <sup>2-</sup>	2	0.135		8	0.113	6	0.042	
	3	0.136		9	0.118	Si <sup>4+</sup>	4	0.026
	4	0.138	8	0.096	6		0.040	
	6	0.140	Pr <sup>4+</sup>	6	0.085	Sm <sup>2+</sup>	7	0.122
	8	0.142		8	0.096		8	0.127
OH <sup>-</sup>	2	0.132	Pt <sup>2+</sup>	4(Sq)	0.060		9	0.132
	3	0.134		6	0.080	Sm <sup>3+</sup>	6	0.096
	4	0.135	Pt <sup>4+</sup>	6	0.063		7	0.102
	6	0.137	Pt <sup>5+</sup>	6	0.057		8	0.108
Os <sup>4+</sup>	6	0.063	Pu <sup>3+</sup>	6	0.100		9	0.113
Os <sup>5+</sup>	6	0.058	Pu <sup>4+</sup>	6	0.086		12	0.124
Os <sup>6+</sup>	5	0.049		8	0.096	Sn <sup>4+</sup>	4	0.055
	6	0.055	Pu <sup>5+</sup>	6	0.074		5	0.062
Os <sup>7+</sup>	6	0.053	Pu <sup>6+</sup>	6	0.071		6	0.069
Os <sup>8+</sup>	4	0.039	Ra <sup>2+</sup>	8	0.148		7	0.075
P <sup>3+</sup>	6	0.044		12	0.170		8	0.081
P <sup>5+</sup>	4	0.017	Rb <sup>+</sup>	6	0.152	Sr <sup>2+</sup>	6	0.118
	5	0.029		7	0.156		7	0.121
	6	0.038		8	0.161		8	0.126
Pa <sup>3+</sup>	6	0.104		9	0.163		9	0.131
	Pa <sup>4+</sup>	6		0.090	10		0.166	10
8		0.101		11	0.169	12	0.144	
Pa <sup>5+</sup>	6	0.078		12	0.172	Ta <sup>3+</sup>	6	0.072
	8	0.091		14	0.183		Ta <sup>4+</sup>	6
	9	0.095	Re <sup>4+</sup>	6	0.063			Ta <sup>5+</sup>
Pb <sup>2+</sup>	4(Py)	0.098	Re <sup>5+</sup>	6	0.058	7		
	6	0.119	Re <sup>6+</sup>	6	0.055	8	0.074	
	7	0.123	Re <sup>7+</sup>	4	0.038			
				6	0.053			

续表

离子	配位数	半径/nm	离子	配位数	半径/nm	离子	配位数	半径/nm
$Tb^{3+}$	6	0.092	$Tl^{+}$	8	0.159	$V^{5+}$	5	0.046
	7	0.098		12	0.170		6	0.054
	8	0.104	$Tl^{3+}$	4	0.075	$W^{4+}$	6	0.066
	9	0.110		6	0.089	$W^{5+}$	6	0.062
$Tb^{4+}$	6	0.076		8	0.098	$W^{6+}$	4	0.042
	8	0.088	$Tm^{2+}$	6	0.103		5	0.051
$Tc^{4+}$	6	0.065	$Tm^{3+}$	7	0.109		6	0.060
$Tc^{5+}$	6	0.060		6	0.088	$Xe^{8+}$	4	0.040
$Tc^{7+}$	4	0.037		8	0.099		6	0.048
	6	0.056	$U^{3+}$	9	0.105	$Y^{3+}$	6	0.090
$Te^{2-}$	6	0.221					7	0.096
$Te^{4+}$	3	0.052	$U^{4+}$	6	0.103		8	0.102
	4	0.066		6	0.089		9	0.108
	6	0.097		7	0.095	$Yb^{2+}$	6	0.102
$Te^{6+}$	4	0.043		8	0.100		7	0.108
	6	0.056		9	0.105		8	0.114
$Th^{4+}$	6	0.094		12	0.117	$Yb^{6+}$	6	0.087
	8	0.105	$U^{5+}$	6	0.076		7	0.093
	9	0.109		7	0.084		8	0.099
	10	0.113	$U^{6+}$	2	0.045		9	0.104
	11	0.118		4	0.052	$Zn^{2+}$	4	0.060
	12	0.121		6	0.073		5	0.068
$Ti^{2+}$	6	0.086		7	0.081		6	0.074
				8	0.086		8	0.090
$Ti^{3+}$	6	0.067	$V^{2+}$	6	0.079	$Zr^{4+}$	4	0.059
$Ti^{4+}$	4	0.042	$V^{3+}$	6	0.064		5	0.066
	5	0.051	$V^{4+}$	5	0.053		6	0.072
	6	0.061		6	0.058		7	0.078
	8	0.074		8	0.072		8	0.084
$Tl^{+}$	6	0.150		4	0.036		9	0.089

注:  $Sq$  为平面正方形配位;  $Py$  为锥状配位;  $HS$  为高自旋态;  $LS$  为低自旋态。



## 参考文献

- 1 陆佩文等. 无机材料科学基础. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996
- 2 浙江大学等. 硅酸盐物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980
- 3 洪广言. 无机固体化学. 北京: 科学出版社, 2002
- 4 Anthony R. West. 固体化学及其应用. 上海: 复旦大学出版社, 1989
- 5 邵国有. 硅酸盐岩相学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1991
- 6 李宗全. 陈湘明等. 材料结构与性能. 杭州: 浙江大学出版社, 2001
- 7 钱逸泰. 结晶化学导论. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2002
- 8 陈敬中. 现代晶体化学——理论与方法. 北京: 高等教育出版社, 2001
- 9 麦松威等. 高等无机结构化学. 北京: 北京大学出版社, 2001
- 10 陈进化. 位错基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1984
- 11 西北轻工业学院. 玻璃工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 1985
- 12 干福熹. 现代玻璃科学技术(上、下). 上海: 上海科学技术出版社, 1988、1990
- 13 作花济夫. 玻璃非晶态科学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986
- 14 黄勇等. 相图与相变. 北京: 清华大学出版社, 1987
- 15 张孝文. 固体材料结构基础. 北京: 中国建筑工业出版社, 1980
- 16 杜丕一. 材料科学基础. 北京: 中国建材工业出版社, 2002
- 17 杨久俊. 无机材料科学. 郑州: 河南科学技术出版社, 1998
- 18 姜兆华等. 应用表面化与技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000
- 19 郭祝昆. 高温相平衡与相图. 上海: 上海科学技术出版社, 1987
- 20 日本化学会编. 无机固体反应. 北京: 科学出版社, 1986
- 21 理查德 J. 布鲁克. 陶瓷工艺. 材料科学与技术丛书(第 17B 卷). 北京: 科学出版社, 1996

[ G e n e r a l   I n f o r m a t i o n ]

书名 = 高等学校教材      无机材料物理化学

作者 =

页数 = 2 2 3

S S 号 = 0

出版日期 =

V s s 号 = 8 9 5 3 7 4 9 4

封面  
书名  
版权  
前言  
目录  
正文