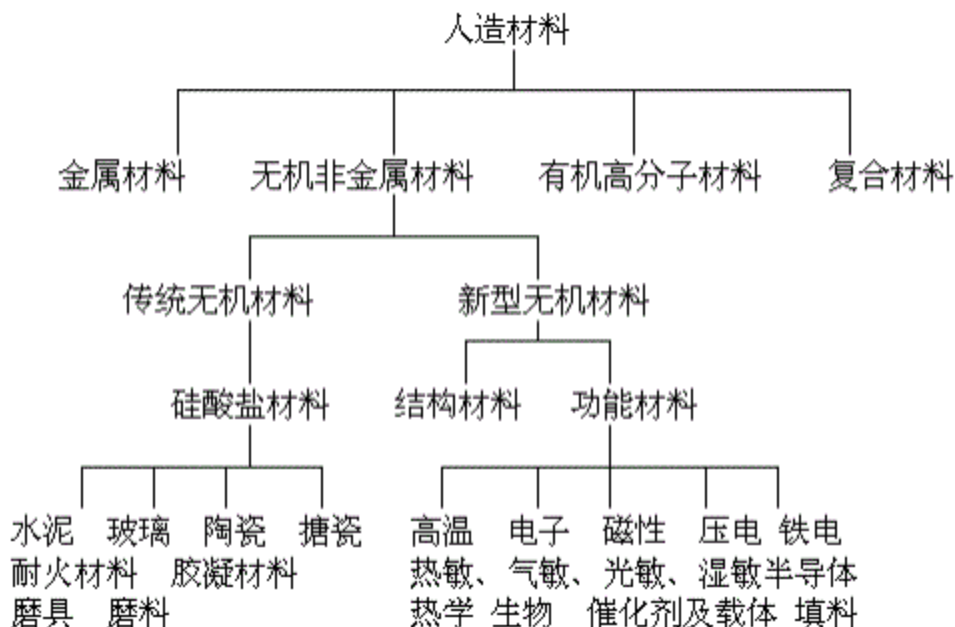


# 无机材料科学基础

## 诸论

### 一、课程意义



在人民的日常生活中，在基本建设工程中，在各种工业生产中，在现代国防和现代科学技术中，无机材料都有着各式各样的用途，其用量之大居于所有人造材料首位。因此在无机材料的生产过程中，如何合理地使用原材料，提高产品质量，改善产品性能，缩短生产周期，减少能源消耗，降低生产成本，对于提高人民生活水平和促进国民经济和科学技术发展，具有十分重要的意义。

不言而喻，要解决上述问题，必须深入研究各种无机材料制备和生产过程中的内在物理化学变化规律，用现代科学理论来指导生产实际活动。

无机材料是一门高温化学工业，其生产过程包括多种物理化学变化，所以说，无机材料的发展，依赖于物理化学知识的丰富。

### 二、课程形成、地位及内容

1. 形成：《物理化学》→《硅酸盐物理化学》→《无机材料物理化学》→《无机材料科学基础》

2. 地位：《物理化学》、《结晶化学》→《无机材料物理化学》→《无机材料工艺学》

《硅酸盐物理化学》是在《物理化学》原理的基础上总结了硅酸盐工业生产的共性规律而形成，是硅酸盐材料科学的重要基础理论部分。近二十年来，技术革新的浪潮席卷全世界，作为技术革新支柱的新材料也飞速发展，在传统硅酸盐材料基础上发展出各种结构和功能材料，其成分已远远超出硅酸盐范畴，总称为无机非金属材料。与此相应，作为基础理论的《硅酸盐物理化学》也有了蓬勃发展。除《物理化学》

原理以外,《固体物理》、《结构化学》、《结晶化学》等的理论不断渗透进来,涉及的范围日益广泛,理论日益深化,从而改名为《无机材料科学基础》。所以说《无机材料科学基础》是从无机材料领域内的各种材料制品的工艺技术实践中总结出来的共性规律而形成的。这门课程把基础科学理论,如《物理化学》、《固体物理》、《结构化学》、《结晶化学》中的基本理论,具体应用到无机材料的制备工艺和性能研究中,用理论来阐明无机材料形成过程的本质,阐述如何应用基础理论来解决生产实际问题,为生产、研究和开发新材料提供理论依据。因此,《无机材料科学基础》是一门新兴的、正在不断发展的应用型学科,是材料科学的一个重要分支,已成为无机非金属材料科学与工程及其相关专业必修的、介于基础科学和专业技术之间的一门非常重要的专业基础课程。

## **1. 内容:**

### **四面体: 顶点—结构、物性、反应、材料**

《无机材料科学基础》着重于探求无机材料的结构、物理性能和化学反应三者的规律以及它们之间的有机联系,所包含的内容组成了一个以固体的“结构”、“反应”、“物性”及“材料”为顶点的四面体,因而是一个具有立体性质的科学领域,也是无机材料科学中理论与实际结合得最为紧密的专业基础课。本专业的学生是未来的无机材料研制与生产的工程技术人员,掌握上述立体四面体顶点的专门知识,并了解材料的结构、物性和化学反应的规律及相互联系,无疑对今后从事复杂的技术工作十分有益。

分析这课程的立体四面体,可以看到构成四面体的四个顶点之间既相互联系,有相互独立。我们知道,物质的结构将决定其物性和反应;反过来,物质的性质又可促使我们进一步了解物质的结构,而只有充分利用物质的结构、物性及化学反应的知识的基础上,才能真正得到优良性能的材料。

## **三、课程特点**

### **1. 死记硬背内容少, 综合分析结论多**

作为专业基础课,是基础理论在专业领域的应用,因此许多结论都是建立在实验结果基础上,由实验结果总结出的共性规律。所以,只要学会分析方法,就不必记住死的结论。这一点与基础理论大不相同。

### **2. 实验数据、图表多, 分析方法实用性强**

本课程中许多结论都是从实验数据分析而来,因此分析过程更接近实用,为今后的研究及分析所借鉴。

### **3. 各章节之间既相对独立又有有机的联系**

## **四、学习方法**

1. 多分析, 多思考, 举一反三, 理论联系实际
2. 学习分析问题的方法, 这一点比记住结论更重要

学生在学习中先自己分析数据,得出自己的结论,然后再与书中的结论进行比较,不断提高自己分析问题的能力。

3. 按时完成老师布置的作业及思考题

## 五、参考书目

1. 宋晓岚, 黄学辉. 无机材料科学基础. 北京: 化学工业出版社, 2006年
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年
3. 叶瑞伦等. 无机材料物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986年
4. 周亚栋. 无机材料物理化学. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1994年
5. 陆佩文. 无机材料科学基础(硅酸盐物理化学). 南京: 东南大学出版社, 1996年
6. [美]W·D·金格瑞等著. 清华大学无机非金属材料教研组译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982年
7. 中国建筑工业出版社、中国硅酸盐学会. 硅酸盐辞典. 北京: 中国建筑工业出版社, 1984
8. 宓锦校. 无机材料晶体结构(光盘版). 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000
9. 郭丽萍等. 晶体结构基础(光盘版). 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000

# 第一章 无机材料引论

## 本章提要

材料是人类社会赖以生存的物质基础和科学技术发展的技术核心与先导。材料按其化学特征可划分为无机非金属材料(简称无机材料, inorganic materials)、无机金属材料(简称金属材料, metallic materials)、有机高分子(聚合物)材料(organic polymer materials)和复合材料(complex materials)四大类。其中无机材料因原料资源丰富, 成本低廉, 生产过程能耗低, 产品应用范围广, 能在许多场合替代金属或有机高分子材料, 使材料的利用更加合理和经济, 从而日益受到人们的重视, 成为材料领域研究和开发的重点。

本章通过介绍无机材料的分类与特点, 阐述无机材料学科内涵及其结构—性能—工艺—环境间的关系, 提出无机材料的选用原则, 分析无机材料的地位与作用, 综述无机材料研究现状与发展趋势, 以初步建立起对无机材料的感性认识。

### 1.1 无机材料的分类

无机材料是由硅酸盐、铝酸盐、硼酸盐、磷酸盐、钨酸盐等原料和(或)氧化物、氮化物、碳化物、

硼化物、硫化物、硅化物、卤化物等原料经一定的工艺制备而成的材料，是除金属材料、高分子材料以外所有材料的总称。

无机材料分为传统的（普通的）和新型的（先进的）无机材料两大类。

### 一、传统无机材料

指以  $\text{SiO}_2$  及其硅酸盐化合物为主要成分制成的材料，因此亦称硅酸盐材料，主要有陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四种。

此外，还有搪瓷、磨料、铸石（辉绿岩、玄武岩等）、碳素材料、非金属矿（石棉、云母、大理石等）。

传统的无机材料是工业和基本建设所必需的基础材料。

#### （一）陶瓷（ceramic）

指以粘土为主要原料与其他天然矿物原料经过粉碎混练、成形、煅烧等过程而制成的各种普通陶瓷制品，包括日用陶瓷、卫生陶瓷、建筑陶瓷、化工陶瓷、电瓷以及其他工业用陶瓷。

（1）陶器：粗陶器、普陶器和细陶器，坯体结构较疏松，致密度较低，有一定吸水率，断口粗糙无光，没有半透明性，断面成面状或贝壳状。

（2）瓷器。

#### （二）玻璃（glass）

由熔体过冷所制得的非晶态材料。普通玻璃是指采用天然原料，能够大规模生产的玻璃，包括日用玻璃、建筑玻璃、微晶玻璃、光学玻璃和玻璃纤维等。

根据其形成网络的组分不同，玻璃又可分为硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等；

网络形成体分为  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$ 。

#### （三）水泥（cement）

加入适量水后可成塑性浆体，既能在空气中硬化又能在水中硬化，并能够将砂、石等材料牢固地胶结在一起的细粉状水硬性材料。

水泥的种类：通用水泥、专用水泥和特性水泥

（1）通用水泥：大量土木工程所使用的一般用途的水泥，如硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥和复合硅酸盐水泥等。

（2）专用水泥：指有专门用途的水泥，如油井水泥、砌筑水泥等。

（3）：特性水泥：某种性能比较突出的一类水泥，如快硬硅酸盐水泥、抗硫酸盐硅酸盐水泥、中热硅酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥、自应力铝酸盐水泥等。

按其所含的主要水硬性矿物，水泥又可分为硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥



以及以工业废渣和地方材料为主要组分的水泥。

#### **(四) 耐火材料 (refractory materials)**

指耐火度不低于1580℃的专门为高温技术服务的无机非金属材料，用作高温窑炉等热工设备的结构材料，以及用作工业高温容器和部件的材料，并能承受相应的物理化学变化及机械作用。

(1) 按矿物组成：可分为氧化硅质、硅酸铝质、镁质、白云石质、橄榄石质、尖晶石质、含碳质、含锆质耐火材料及特殊耐火材料；

(2) 按其制造方法：可分为天然矿石和人造制品；

(3) 按其形状：可分为块状制品和不定形耐火材料；

(4) 按其热处理方式：可分为不烧制品、烧成制品和熔铸制品；

(5) 按其耐火度：可分为普通、高级及特级耐火制品；

(6) 按化学性质：可分为酸性、中性及碱性耐火材料；

(7) 按其密度：可分为轻质及重质耐火材料。

(8) 按其制品的形状和尺寸：可分为标准砖、异型砖、特异型砖、管和耐火器皿等。

(9) 按应用：分为高炉用、水泥窑用、玻璃窑用、陶瓷窑用耐火材料等等。

## **二、新型无机材料**

用氧化物、氮化物、碳化物、硼化物、硫化物、硅化物以及各种无机非金属化合物经特殊的先进工艺制成的材料。主要包括新型陶瓷、特种玻璃、人工晶体、半导体材料、薄膜材料、无机纤维、多孔材料等。

### **(一) 新型陶瓷 (advanced ceramic)**

指以精制的高纯天然无机物或人工合成的无机化合物为原料，采用精密控制的制造加工工艺烧结，具有优异特性，主要用于各种现代工业及尖端科学技术领域的高性能陶瓷，包括：

(1) 结构陶瓷 (structural ceramic) 以具有优良的力学性能 (高强度、高硬度、耐磨损)、热学性能 (抗热冲击、抗蠕变) 和化学性能 (抗氧化、抗腐蚀) 的陶瓷材料，主要应用于高强度、高硬度、高刚性的切削刀具和要求耐高温、耐腐蚀、耐磨损、耐热冲击等的结构部件，包括氮化硅系统、碳化硅系统和氧化铝系统、氧化铝系统的高温结构陶瓷等；

(2) 功能陶瓷 (functional ceramic)。利用其电、磁、声、光、热等直接效应和耦合效应所提供的一种或多种性质来实现某种使用功能的陶瓷材料，主要包括装置瓷 (即电绝缘瓷)、电容器陶瓷、压电陶瓷、磁性陶瓷 (又称为铁氧体)、导电陶瓷、超导陶瓷、半导体陶瓷 (又称为敏感陶瓷)、热学功能陶瓷 (热释电陶瓷、导热陶瓷、低膨胀陶瓷、红外辐射陶瓷等)、化学功能陶瓷 (多孔陶瓷载体等)、生物功能陶瓷等。

### **(二) 特种玻璃 (special glass)**

特种玻璃（亦称为新型玻璃）是指采用精制、高纯或新型原料，通过新工艺在特殊条件下或严格控制形成过程制成的具有特殊功能或特殊用途的非晶态材料，包括经玻璃晶化获得的微晶玻璃。它们是在普通玻璃所具有的透光性、耐久性、气密性、形状不变性、耐热性、电绝缘性、组成多样性、易成形性和可加工性等优异性能的基础上，通过使玻璃具有特殊的功能，或将上述某项特性发挥至极点，或将上述某项特性置换为另一种特性，或牺牲上述某些性能而赋予某项有用的特性之后获得的。特种玻璃包括  $\text{SiO}_2$  含量在 85% 以上或 55% 以下的硅酸盐玻璃、非硅酸盐氧化物玻璃（硼酸盐、磷酸盐、锗酸盐、碲酸盐、铝酸盐及氧氮玻璃、氧碳玻璃等）以及非氧化物玻璃（卤化物、氮化物、硫化物、硫卤化物、金属玻璃等）等。根据用途不同，特种玻璃分为防辐射玻璃、激光玻璃、生物玻璃、多孔玻璃和非线性光学玻璃等。

### （三）人工晶体（synthetic crystal）

指采用精密控制的人工方法合成和生长的具有多种独特物理性能的无机功能单晶材料，主要用于实现电、光、声、热、磁、力等不同能量形式的交互作用的转换。

（1）按化学：可分为无机晶体和有机晶体（包括有机—无机复合晶体）等；

（2）按生长方法：可分为水溶性晶体和高温晶体等；按形态（或维度）分类可分为体块晶体、薄膜晶体、超薄层晶体和纤维晶体等；

（3）按其物理性质（功能）：可分为半导体晶体、激光晶体、非线性光学晶体、光折变晶体、电光晶体、磁光晶体、声光晶体、闪烁晶体等。

### （四）半导体材料（semiconductor materials）

指其电阻率介于导体和绝缘体之间，数值一般在  $10^4 \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  范围内，并对外界因素，如电场、磁场、光温度、压力及周围环境气氛非常敏感的材料。

（1）按成分，可分为由同一种元素组成的元素半导体和由两种或两种以上元素组成的化合物半导体；

（2）按结构，可分为单晶态、多晶态和非晶态；按物质类别，可分为无机材料和有机材料；

（3）按形态，可分为块体材料和薄膜材料；

（4）按性能，多数材料在通常状态下就呈半导体性质，但有些材料需在特定条件下才表现出半导体性能。

### （五）薄膜材料（film materials）

也称无机涂层（inorganic coating），是相对于体材料而言，指采用特殊的方法，在体材料的表面沉积或制备的一层性质与体材料性质完全不同的物质层，从而具有特殊的材料性能或性能组合。

按功能特性：可分为半导体薄膜，主要有半导体单晶薄膜、薄膜晶体管、太阳能电池、场致发光薄膜等；电学薄膜，包括集成电路（IC）中的布线、透明导电膜、绝缘膜、压电薄膜等；信息记录用薄膜，如磁记录材料、巨磁电阻材料、光记录元件材料等；各种热、气敏感薄膜；光学薄膜，包括防反射膜、薄膜激光器等。

## **(六) 无机纤维 (inorganic fibre)**

指长径比非常大、有足够高的强度和柔韧性的长形固体。可分为无机、有机、金属三大类。

无机纤维分类:

(1) 按材料来源,可分为天然矿物纤维和人造纤维;

(2) 按化学组成,可分为单质纤维(如碳纤维、硼纤维等)、硬质纤维(如碳化硅纤维、氮化硅纤维等)、氧化物纤维(如石英纤维、氧化铝纤维、氧化锆纤维等)、硅酸盐纤维(如玻璃纤维、陶瓷纤维和矿物纤维等);

(3) 按晶体结构,可分为晶须(根截面直径约 $1\sim 20\mu\text{m}$ ,长约几厘米的发形或针状单晶体)、单晶纤维和多晶纤维;

(4) 按应用,可分为普通纤维、光导纤维、增强纤维等。其中玻璃光导纤维和先进复合材料用无机增强纤维现已在现代高科技领域发挥着重要作用。

## **(七) 多孔材料 (porous materials)**

指具有很高孔隙率和很大比表面积的一类材料。

特点:密度小,孔隙率高,比表面积大,对气体有选择性透过作用。

分类:

(1) 小于 $2\text{nm}$ 为微孔 (micropore);

(2)  $2\sim 50\text{nm}$ 为介孔 (mesopore);

(3) 大于 $50\text{nm}$ 为大孔 (macropore),有时也将小于 $0.7\text{nm}$ 的微孔称为超微孔材料。

## **1.2 无机材料的特点**

(1) 在晶体结构上,质点间结合力主要为离子键、共价键或离子—共价混合键,具有高键能、高键强、大极性的特点,赋予高熔点、高强度、耐磨损、高硬度、耐腐蚀和抗氧化的基本属性,同时具有宽广的导电性、导热性和透光性以及良好的铁电性、铁磁性和压电性和高温超导性。

(2) 在化学组成上,不局限于硅酸盐,还包括其他含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物、硫系化合物、硅、锗、III—V族及II—VI族化合物等。

(3) 在形态上和显微结构上,薄膜(二维)、纤维(一维)、纳米(零维)材料、多孔材料、单晶和非晶材料。

(4) 在合成与制备上,高纯度、高细度的原料并在化学组成、添加物的数量和分布、晶体结构和材料微观结构上能精确加以控制。

(5) 在应用领域上,已成为传统工业技术改造和现代高新技术、新兴产业以及发展现代国防和生物医学所不可缺少的重要组成部分而广泛应用于化工、冶金、信息、通讯、能源、环境、生物、空间、军事、国防等各个方面。

### 1.3 无机材料组成、结构、性能、工艺及其与环境的关系

#### 一、无机材料学科内涵

无机材料科学与工程就是一门研究无机材料合成与制备、组成与结构、性能与使用效能四者之间相互关系与制约规律的科学，其相互关系可用图1-1的四面体表示。

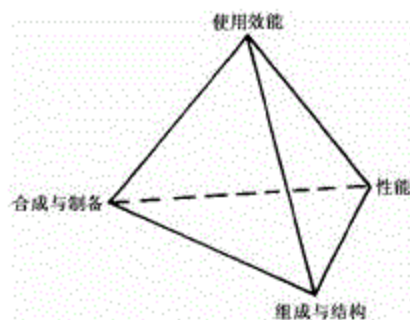


图1-1 构成无机材料科学与工程四面体的四个组元

无机材料科学：偏重于研究无机材料的合成与制备、组成与结构、性能及使用效能各组元本身及其相互间关系的规律；

无机材料工程：着重于研究如何利用这些规律性的研究成果以新的或更有效的方式开发并生产出材料，提高材料的使用效能，以满足社会的需要；同时还应包括材料制备与表征所需的仪器、设备的设计与制造。

在无机材料学科发展中，科学与工程彼此密切结合，构成一个学科整体。

(1) 合成与制备：将原子、分子聚合起来并最终转变为有用产品的一系列连续过程，是提高材料质量、降低生产成本和提高经济效益的关键，也是开发新材料、新器件的中心环节。在合成与制备中，基础研究与工程性研究同样重要，如对材料合成与制备的动力学过程的研究可以揭示过程的本质，为改进制备方法、建立新的制备技术提供科学依据。

(2) 组成与结构：是材料的基本表征，一方面是特定的合成与制备条件的产物，另一方面又是决定材料性能与使用效能的内在因素，因而在材料科学与工程的四面体（图1-1）中占有独特的承前启后的地位，并起着指导性的作用。

组成与结构：组成指构成材料物质的原子、分子及其分布；除主要组成以外，杂质及对无机材料结构与性能有重要影响的微量添加物亦不能忽略。

(3) 性能：指材料固有的物理与化学特性，也是确定材料用途的依据。广义地说，性能是材料在一定的条件下对外部作用的反应的定量表述。

(4) 使用效能：是材料以特定产品形式在使用条件下所表现的效能。它是材料的固有性能、产品设计、工程特性、使用环境和效益的综合表现，通常以寿命、效率、耐用性、可靠性、效益及成本等指标衡量。材料的使用效能是材料科学与工程所追求的最终目标，而且在很大程度上代表这一学科的发展水平。

#### 二、无机材料结构—性能—工艺之间的关系

材料的性质是组成与结构的外在反映，对材料的使用性能有决定性影响，而使用性能又与材料的使用环境密切相关。要有效地使用无机材料，必须了解产生特定性质的原因——组成和结构、无机材料所具有的性能、实现这些性能的途径和方法——工艺以及环境对无机材料性能的影响，见图1-2。

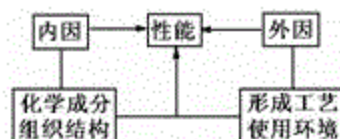


图1-2 无机材料的组成—结构—性能—工艺之间的关系

### （一）无机材料的结构层次

（1）原子及电子结构。原子中电子的排列在很大程度上决定原子间的结合方式，决定材料类型及其热学、力学、光学、电学、磁学等性质。

（2）原子的空间排列。形成晶态结构或非晶态结构。不同的结晶状态具有不同的性能。原子排列中存在缺陷会使无机材料性能发生显著变化。

（3）组织结构或相结构。晶粒之间的原子排列变化，改变了它们之间的取向，从而影响无机材料的性能，其中晶粒的大小和形状起关键作用。另外，大多数无机材料属于多相材料，其中每一相都有自己独特的原子排列和性能，因而控制无机材料结构中相的种类、大小、分布和数量就成为控制性能的有效方法。

### （二）无机材料常见性能

如表1-1列举了无机材料典型的使用性能。

表1-1 无机材料的性能

类 别	典 型 性 能
力学性能	硬度（磨损率，冲击，耐划痕性）；强度（弹性模量，拉伸强度，屈服强度）；蠕变（蠕变速率，应力断裂性能）；延性（延伸率，断面收缩率）；疲劳（疲劳极限，疲劳寿命）；其他性质（密度，气孔率）
热学性能	热容量；导热性；热膨胀；转变温度；抗热冲击性
光学性能	光吸收；光反射；光折射；光透射；颜色；光衍射；激光作用；光电导性；光辐射
电学性能	导电性；介电性（绝缘）；铁电性；压电性
磁学性能	铁氧体磁性；铁磁性；顺磁性；抗磁性；磁导率
声学性能	声吸收；声反射；声透射；吸声系数；降噪系数
化学性能	化学稳定性；腐蚀；氧化；催化性能；纯度



### **(三) 无机材料的合成与制备工艺**

无机材料的合成与制备工艺可分为五个过程：原料的加工处理与粉体制备→成形→干燥与排塑→固化→制品的加工处理。

#### **1. 原料的加工处理与粉体制备**

对原料矿物进行加工处理，再利用合格粉料配料，然后才能进行各种成形或固化处理。粉体颗粒的大小、级配、形态及其均匀性往往直接影响材料的质量。随着材料性能的不断提高，对矿物原料的要求也愈来愈高。

#### **2. 成形**

使粉体又快又好的形成某种特定的形状，并具有较高强度和准确尺寸的制品。通过成形工艺，以制造出具有特定形状的各种功能材料。

#### **3. 干燥与排塑**

干燥：借助热能使物料中的水分汽化，并由干燥介质带走的过程。

脱水：重力脱水、机械脱水、加热脱水。

排塑：排除成形体中往增塑剂或粘合剂的过程。

#### **4. 固化**

按固化原理分为：熔融固化、烧结固化和胶结固化。

(1) 熔融固化：加工好的原料经配料后形成的配合料经过高温熔融，并将透明的熔体在高温下澄清、均化、然后冷凝形成结晶态或非结晶态材料的过程。

(2) 烧结（或称烧成）固化：原料粉末成形体在低于熔点相当多的高温条件下固化成为坚硬密实烧结型材料的过程。

(3) 胶结固化：不经过相互热反应的烧结，而是由第三种媒介物质将分离物质连接固化的现象。

#### **5. 制品的加工处理**

加工处理是指对无机材料制品的外观质量、结构形状、装配与使用规格尺寸等进行最终加工处理而形成产品，也包括进一步改善与稳定制品质量、性能以及加工成复合产品的生产工艺。主要有热处理，去除加工；表面处理及接合与包覆四大类。

### **三、无机材料的环境效应**

(1) 环境对无机材料的影响，即无机材料使用时，由于环境（力学的、化学的、热学的等）的影响，性能随着时间而下降，直至达到寿命终结的现象。

(2) 无机材料对环境的影响，即以人类生物圈大环境为视角研究材料如何与其相适应，使材料的制造、流通、使用、废弃的整个生命周期都具有与生态环境的协调性，如低环境负荷型材料、新型陶瓷生态材料、材料的循环再生等。



#### 1.4 无机材料的选用原则

无机材料选用所遵循的通用原则:

##### (1) 使用性能原则

是材料在使用过程中,能够安全可靠地工作所必须具备的性能。它包含材料的力学性能、物理性能和化学性能。

##### (2) 工艺性能原则

是指材料在不同的制造工艺条件下所表现出的承受加工的能力。它是物理、化学和力学性能的综合。

##### (3) 经济性选材原则

在满足器件性能要求前提下,选材时应考虑材料的价格、加工费用和国家资源等情况,以降低产品成本。

##### (4) 环境协调性原则

人类社会要实现可持续发展,在原材料获取、材料制备与加工、材料服役以及材料废弃等材料循环周期内,必须考虑环境负荷及环境协调性。原材料开采对资源造成的破坏应降低到最低程度,废弃材料应最大程度地回收利用并进入材料的再循环圈。

#### 1.5 无机材料的地位与作用

传统无机材料是工业和基本建设所必需的基础材料,新型无机材料则是现代高新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础,也是发展现代国防和生物医学所不可缺少的重要部分,它本身也被视为当代新技术的核心而普遍受到重视。

(1) 促进科学技术的发展。如微电子技术、激光技术、光纤技术、光电子技术、高温超导技术、空间技术等。

(2) 推动工业及社会的进步。无机材料对建立和发展新技术产业、改造传统工业、节约资源、节约能源和发展新能源都起着十分重要的作用。

(3) 巩固国防和发展军用技术。当今世界的军备竞争早已不着眼于武器数量上的增加,而是武器性能和军用技术的抗衡。在武器和军用技术的发展上:无机新材料及以之为基础的新技术占有举足轻重的地位。

(4) 推动生物医学的发展。如生物陶瓷,一方面须满足人体相应组织或器官功能的需要,另一方面又须与周围组织的生理、生化特征相容。碳、氧化铝、氧化硅、氧化钽、羟基磷酸钙、磷酸钠、玻璃、复合材料及涂层等无机材料已应用于人工心瓣、人工膝关节和髋关节、牙齿植入等。据调查,20世纪90年代日本生物陶瓷市场年增长率为30%,居各种无机材料之首。

#### 1.6 无机材料的研究与发展

(1) 功能陶瓷; (2) 结构陶瓷; (3) 半导体材料; (4) 特种玻璃; (5) 人工晶体; (6) 耐火材

料：（7）水泥

## 本章小结

无机材料可分为传统型和新型两大类。传统无机材料主要有陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料四种，新型无机材料则包括新型陶瓷、特种玻璃、人工晶体、半导体材料、薄膜材料、无机纤维、多孔材料等，特点为，其质点间结合力以离子键、共价键或离子—共价混合键为主，表现出高熔点、高强度、耐磨损、高硬度、耐腐蚀和抗氧化的基本属性，并具有宽广的导电性、导热性、透光性以及良好的铁电性、铁磁性和压电性和高温超导性；其化学组成不再局限于硅酸盐，还包括其他含氧酸盐、氧化物、氮化物、碳与碳化物、硼化物、氟化物、硫系化合物、硅、锗、III—V 族及 II—VI 族化合物等；其形态和形状趋于多样化，薄膜、纤维、纳米材料，多孔，单晶和非晶材料日显重要；在制备上普遍要求高纯度、高细度的原料并在化学组成、添加物的数量和分布、晶体结构和材料微观结构上能精确加以控制。

无机材料的结构取决于组成以及合成和制备条件，并决定无机材料的性质和用途；无机材料的性能是结构的外在反映，对无机材料的使用效能有决定性影响，而使用效能又与无机材料的使用环境密切相关。无机材料的结构可以从原子及电子结构、原子的空间排列、组织结构或相结构等层次上来描述。无机材料的合成和制备方法决定了无机材料的结构和性能，无机材料的性能变化及性能衰减又与无机材料所处的条件及使用环境密切相关。无机材料科学与工程就是研究合成与制备、组成与结构、性能与使用效能四者之间相互关系与制约规律的科学。无机材料的选用遵循使用性能、工艺性能、经济性及环境协调性原则。

无机材料作为工业和建设所必需的基础材料，现代高新技术、新兴产业和传统工业技术改造的物质基础和技术核心，在促进科学技术的发展，推动工业及社会的进步，巩固国防和发展军用技术，推动生物医学发展方面发挥着重要作用，而成为当今材料学科领域中发展最为迅速的一大类材料。

## 第2章 晶体结构

### 内容提要

大多数无机材料为晶态材料，其质点的排列具有周期性和规则性。不同的晶体，其质点间结合力的本质不同，质点在三维空间的排列方式不同，使得晶体的微观结构各异，反映在宏观性质上，不同晶体具有

截然不同的性质。1912年以后，由于X射线晶体衍射实验的成功，不仅使晶体微观结构的测定成为现实，而且在晶体结构与晶体性质之间相互关系的研究领域中，取得了巨大的进展。许多科学家，如鲍林（Pauling）、哥希密特（Goldschmidt）、查哈里阿生（Zachariasen）等在这一领域作出了巨大的贡献，本章所述内容很多是他们研究的结晶。

要描述晶体的微观结构，需要具备结晶学和晶体化学方面的基本知识。本章从微观层次出发，介绍结晶学的基本知识和晶体化学基本原理，以奠定描述晶体中质点空间排列的理论基础；通过讨论有代表性的无机单质、化合物和硅酸盐晶体结构，以掌握与无机材料有关的各种典型晶体结构类型，建立理想无机晶体中质点空间排列的立体图像，进一步理解晶体的组成—结构—性质之间的相互关系及其制约规律，为认识 and 了解实际材料结构以及材料设计、开发和应用提供必要的科学基础。

## 2.1 晶体化学基本原理

由于天然的硅酸盐矿物和人工制备的无机材料制品及其所用的原料大多数是离子晶体，所以在这一节主要讨论离子晶体的晶体化学原理。

### 一、晶体中键的性质（键性的判别）

过去的教学中，以电子云的重要情况讨论键型。Na—Cl 认为是典型的离子键。

硅酸盐晶体中比较典型的结合键方式：



Me—O、Al—O 键通常认为是比较典型的离子键，而 Si—O 键中 Si—O 键离子键、共价键成分相当。为了方便，通常也认为是离子键。那么键的成分是如何确定的？即通常如何判断键的类型呢？

Pauling 通过大量的研究发现，可以根据各元素的电负性差别判断键的类型（由于电负性反映元素原子得失电子的能力）。

元素原子的电负性  $x = \sqrt{\text{元素原子的电离能力 } I + \text{元素原子的电子亲和能 } E}$ 。

$$x \propto \sqrt{I+E}$$

实际上， $x \propto \sqrt{(I+E)/K}$

$I$ ——元素的原子失去一个电子时所需消耗的能量（—），称为元素的电离能；

$E$ ——元素的原子获得一个电子时所放出的能量（+），称为元素的电子亲和能。

$x$  是衡量一个原子对键合电子的吸引能力，示于教材 P24表2-3。

两种元素的原子相互结合时：

$x$  大：倾向于形成负离子即获得电子的倾向比较大。

$x$  小：倾向于形成正离子。

所以元素原子的电负性可表示原子获得电子的倾向性的相对大小。

如果 A、B 两元素相结合，其中一个电负性大，一个电负性小，即  $\Delta x$  大，则倾向于形成离子键。而  $\Delta x$  小时，则倾向于形成共价键。

$$x_A - x_B = \Delta x$$

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

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

如 Si-O:

$$x_{\text{Si}}=1.8 \quad x_{\text{O}}=3.5 \quad \Delta x=1.7$$

计算得：离子键占50%

$\Delta x > 1.7$ ，两元素的结合以离子键为主，随着数值的增加，离子键的成分越来越多。

$\Delta x < 1.7$ ，两元素的结合以共价键为主，随着数值的减小，共价键的成分越来越多。

## 二、晶格能

晶格能的概念对了解离子晶体结构性质很有用。

### 1. 晶格能的概念及意义

晶格能是拆散晶格所需要的能量，或者说拆散一克式量的离子晶体使其离子呈气体状态时所需要的能量（量纲：J/克式量）。

克式量是与摩尔量相当的一个量因为在离子晶体中，正负离子连续不断的排列，而没有单独的分子存在，所以不叫分子量或克分子量，而称为克式量。如同对于晶体，以化学式代表晶体的化学组成，而不称为分子式。

晶格能可以作为离子键强度的量度。

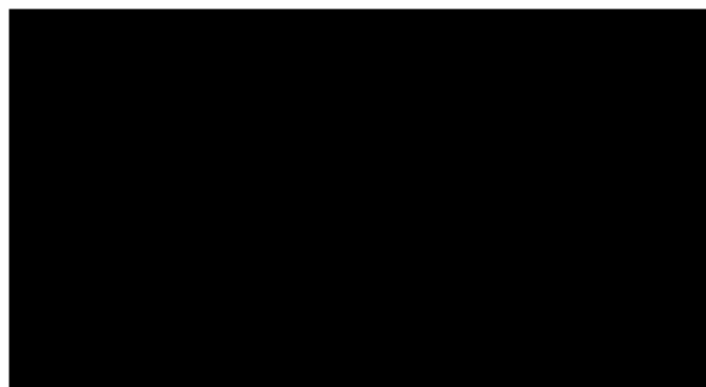
晶格能	硬度	熔点	膨胀系数	稳定性
大	大（难磨）	高（难熔）	小	大（不易发生反应）

教材中 P4表2-6和 P28表2-7列出了部分氧化物和硅酸盐晶体的晶格能大小和熔点、硬度、热膨胀系数等的相应关系。

晶格能可以通过实验测定和理论计算来求得。

#### (1) 晶格能的实验测定

可以通过以下波恩（Born）—哈勃（Haber）循环来求得，也就是利用反应热、汽化热等实测数据，根据热化学中的盖斯定理求出。



$$-Q = S + I + \frac{D}{2} - E - \upsilon$$

$$\upsilon = S + I + \frac{D}{2} - E + Q$$

## (2) 晶格能的理论计算

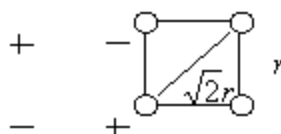
要把晶格拆散所需要消耗的能量也就是要把其化学键拆散所消耗的能量，它们的数值是相等的。晶格能与键能的符号不同。

晶格能（拆散）= -键能（形成）

离子之间相互作用能（离子键能）由三部分组成：

1) 正、负离子的吸引能；

2) 同性离子键的排斥能；



3) 核外电子间的斥力所引起的排斥能。

总的来说还是吸引为主，离子才能相互结合。

正负离子间存在吸引力：
$$u_{\text{吸引}} = -4 \frac{e^2}{r}$$
（此系统中有四对异号离子）

正—正、负—负离子之间存在斥力：
$$u_{\text{排斥}} = +2 \frac{e^2}{\sqrt{2} r}$$
（此系统中有两对同号离子）

总吸引时：
$$u_{\text{吸引}} = -4 \frac{e^2}{r} + 2 \frac{e^2}{\sqrt{2} r}$$

在这个系统中，每对正、负离子之间都有吸引能，有12对距离为  $r$  的正负离子将相互吸引，四条体对

角线两端的正负离子也存在着相互吸引力，其距离为  $\sqrt{3}r$ 。

每个面有两对同号离子产生相斥力，6面共12对。所以

$$u_{\text{吸引}} = -12 \frac{e^2}{r} - 4 \frac{e^2}{\sqrt{3}r} + 12 \frac{e^2}{\sqrt{2}r}$$

$$\frac{e^2}{r}$$

其中每项都有  $\frac{e^2}{r}$ ，只是前面系数不同而已。所以对任何结构来说，其吸引能均可概括为：

$$u_{\text{吸引}} = -A \frac{e^2}{r}$$

其中，A 为马德伦常数，不同结构式 A 值不同，即 A 与结构类型有关（教材 P26表2-4）。

$$u_{\text{排斥}} = \frac{B}{r^n}$$

波恩根据实验提出的经验公式。

其中，n 为波恩指数，与离子的电子层结构有关。若正、负离子的电子层结构由于不同类型，则 n 取这两类型的平均值。

教材 P27表2-5列出了各种惰性气体型的离子中电子层结构类型的 n 值。

例如，Ne：n=7 即与 Ne 相同构型电子层的离子如  $\text{Na}^+$  其 n 均为7，n=7

而  $\text{Cl}^-$  属于 Ar 电子构型，其 n=9

所以  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  所形成的键取其平均值8

对于一对正负离子相互作用能等于  $u_{\text{吸引}} + u_{\text{排斥}}$

$$u = u_{\text{吸引}} + u_{\text{排斥}} = -A \frac{e^2 z_1 z_2}{r} + \frac{B}{r^n}$$

（当相互作用的离子价数为  $z_1$  和  $z_2$  时，应乘以  $z_1$ 、 $z_2$ ， $z_1 e$  和  $z_2 e$  分别为正、负离子所带电荷）

正、负离子间的  $u_{\text{吸引}}$  和  $u_{\text{排斥}}$  都和距离 r 有关。从教材 P25图2-14中可以看到， $u_{\text{排斥}}$  随 r 增加下降很快，并与 n 值有关。

$u_{\text{吸引}}$  随 r 增加下降比  $u_{\text{排斥}}$  慢。

总能量曲线上有一能量最低点，即处于最稳定状态。对应此点的 r，就是离子晶体中正、负离子的平衡距离  $r_0$ 。NaCl 的  $r_0$  为  $2.819 \text{ \AA}$ （正负离子半径之和）。

把离子相互作用能对 r 求导，则有：

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



因为当  $r=r_0$  时，曲线上出现极小值，所以

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

$$B = \frac{Az_1z_2e^2r_0^{n-1}}{n} \quad (\text{可以看到不同的 } r_0、z、A、n \text{ 有不同的常数 } B)$$

以 B 值代入  $u = -A \frac{e^2z_1z_2}{r} + \frac{B}{r^n}$  式则：

$$u = -A \frac{e^2z_1z_2e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

这个总的相互作用能即键能。

$$u_{\text{晶}} = -u_{\text{键}} = \frac{Az_1z_2e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

对于一克式量离子晶体的总相互作用能为：

$$u = \frac{Az_1z_2e^2N_0}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

其中  $1/n$  为波恩常数

式中： $r_0$ ：单位厘米，表示正负离子间距，如 NaCl 的  $r_0$  为  $2.819 \times 10^{-8}$ ；

$N_0 = 6.023 \times 10^{23}$ /克式量；

$e = 4.803 \times 10^{-10}$  静电单位，质子电荷式基本电荷；

这样所得  $u$  的单位是：尔格/克式量

标准国际单位：J/克式量

1 焦耳 (J) =  $10^7$  尔格 (erg) = 0.24 卡 (cal)

影响离子键强度的因素：

- 1) 离子电荷
- 2) 离子半径 (离子晶体平衡时的能量主要是库仑能)
- 3) A

一般的说， $(1-1/n)$  差值不大，主要是价数和离子间距  $r_0$  (即与粒子大小有关)。不同结构类型 A 不同。相同结构类型则决定  $r_0$  和  $z_1、z_2$ 。

如价数高——键强：

价数相同，则  $r_0$  大——键弱。

较早的实验发现碱金属和卤族化合物晶体中的离子间距  $D$  具有一定的规律性。

如 NaF 和 KF 晶体的离子间距分别是  $2.31\text{\AA}$  和  $2.66\text{\AA}$

相差  $2.66 - 2.31 = 0.35\text{\AA}$

NaCl 和 KCl:

$$D_{KF} - D_{NaF} = 0.35\text{\AA} = r_{K^+} - r_{Na^+}$$

$$D_{KCl} - D_{NaCl} = 0.33\text{\AA} = r_{K^+} - r_{Na^+}$$

$$D_{KBr} - D_{NaCl} = 0.33\text{\AA}$$

$$D_{KI} - D_{NaI} = 0.30\text{\AA}$$

这些数值表明其差值近似为一常数，因此可以设想，这个差值就是钠离子及钾离子半径之差。

$$r_{K^+} - r_{Na^+} = D_{KF} - D_{NaF} = 0.35\text{\AA}$$

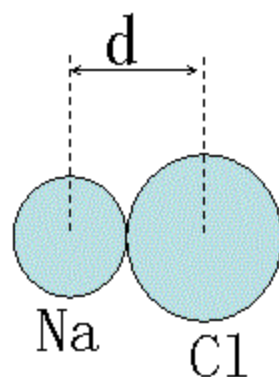
### 三、决定离子晶体结构的基本因素

#### (一) 离子半径

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

有效离子半径：在晶体结构中，都用原子或离子的有效半径。有效半径的概念是指离子或原子在晶体结构中处与相接触时的半径。在这种状态下，离子间的静电吸引和排斥作用达到平衡。认为一对相接触的阴—阳离子中心距，即为该阴—阳离子的离子半径之和。

以 NaCl 为例，由 X-Ray 结构分析所测出的晶面间距，也就是正负离子半径之和。假如能定出一个元素的半径（见下图），其它元素的有效离子半径就可以从有关面间距数值推算出来。



$$d = r_{+} + r_{-}$$

哥希密特把离子半径近似地看成了一个常数。以  $O^{2-}=1.32\text{\AA}$  或  $F^{-}=1.33\text{\AA}$  为基础，计算出一套离子半径数值。在晶体化学计算时常用它来计算。

书后面附录的元素离子半径表中，每一种元素的离子半径常有好几个数值。这是容易理解的。左边的阿拉伯数字表示氧化态（价态），罗马字表示配位数。

硫酸盐晶体中常见的离子半径：

$$O^{2-}=1.32\text{\AA}, Si^{4+}=0.39\text{\AA}, Al^{3+}=0.57\text{\AA}, Fe^{3+}=0.67\text{\AA}$$

$$Fe^{2+}=0.82\text{\AA}, Ca^{2+}=1.06\text{\AA}, Na^{+}=0.98\text{\AA}, Mg^{2+}=0.78\text{\AA}$$

所以说，离子半径是决定离子晶体结构的最基本要素。

## （二）最紧密堆积原理

离子晶体由于离子键无饱和性和方向性，电磁场的分布是均匀的，所以离子之间可以做最紧密的堆积，也就是离子将尽可能的靠紧，占据尽可能小的空间，即遵循着内能最小的原则。故从球体堆积角度来看，球体的堆积密度愈大，系统的内能就愈小。这就是球体最紧密堆积原理。

原子晶体以共价键结合。共价键有饱和性和方向性。所以原子相互之间只能在一定的方向上进行结合，所以不做最紧密堆积。只有离子晶体、金属等没有饱和性和方向性要求的晶体才做最紧密堆积。

最紧密堆积有两种情况：

（1）等径球体的最紧密堆积，如 Cu、Ag、Au 等单质晶体。

（2）不等径球体的最紧密堆积，如 NaCl、CaO 等。

### 1. 等径球体的最紧密堆积（见教材 P29图2-15）

（1）六方最紧密堆积：堆积后形成六方底心格子（内有六个球  $1/6 \cdot 12 + 1/2 \cdot 2 + 3 \cdot 1 = 6$ ）

是 ABAB……排列形式（见教材 P29图2-16）

（2）面心立方最密堆积：堆积后形成面心立方格子（内有四个球）

是 ABCABC 排列形式（见教材 P30图2-17）

最紧密堆积还有空隙，其空间利用率也不是100%

空间利用率=离子所占有体积/一定空间×100%

最紧密堆积空间利用率：74.05%

空隙：25.95%

按最紧密堆积原理，对于等径球体，自然知道，空间利用率愈高，结构愈稳定。

## 2. 不等径球体的密堆积

这可以看成由较大球体作等径球体的最紧密堆积后，在其空隙位置中填入较小的球体。

最紧密堆积的空隙有两种：

（1）四面体空隙。由四球围成，球中心连线呈四面体

八面体空隙。由六球构成，球中心连线呈八面体

（2）较小的离子填入四面体空隙，较大的填入八面体空隙

每个球的周围都有八个四面体空隙，六个八面体空隙。因此，在几个等径球堆积而成的系统：

四面体空隙： $8n/4=2n$  个

八面体空隙： $6n/6=n$  个

在硅酸盐晶体中， $O^{2-}$ 比阳离子  $Si^{4+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 等半径大得多。所以可以认为是由  $O^{2-}$ 作紧密堆积， $Si^{4+}$ 和其它金属离子填在所形成的空隙中。（正离子在空隙中可能移动或大于空隙）

那么多大的离子可填入四面体空隙，多大的离子可填入八面体空隙呢？也就是决定一个离子配位数的因素是什么？

### （三）配位数

在一个原子的周围所包围的同种原子数目叫做原子的配位数。在一个离子的周围所包围的异号离子的数目叫做离子配位数。作为球体的离子在通常的温度和压力情况下，其配位数的大小主要与正离子半径和负离子半径的比值有关。

以正离子填充八面体空隙为例。NaCl 型结构最密堆积时， $r^+/r^- = 0.414$ ，这是正、负离子都相互接触的必要条件。

若  $r^+/r^- < 0.414$ ，负离子虽然仍相互密切接触，而正离子却与负离子脱离接触，这时负离子间斥力很大，能量较高，使结构不稳定。

若  $r^+/r^- > 0.414$ ，正负离子能密切接触，而负离子之间却脱离接触，这是正负离子引力很大，负离子间斥力较小，能量较低，结构稳定。（但正离子配位相对变小，即屏蔽作用小）

在晶体结构中，还要求正离子周围阴离子愈多则结构与稳定。从几何学上可推算当  $r^+/r^- = 0.732$ 时，

阳离子的周围就可安排八个阴离子，所以  $r^+/r^-$  为 0.414~0.732 时阳离子是六配位。 $r^+/r^-$  比值的不同数值范围的相应配位数可参看表 1-7。如 NaCl 中 Na 的配位数为 6。

各种阳离子对氧离子的配位数可参看教材 P33 表 2-8。

用  $r^+/r^-$  确定配位数反适用于典型的离子晶体。但是我们会发现， $\text{CuCl}_2$  的  $r^+/r^- = 0.53$ ，而  $\text{Cu}^{2+}$  的配位数却只有 4，这是由于离子的极化造成的。下面就讨论离子极化问题。

#### (四) 离子的极化

在前面的讨论中，我们都是把离子看成是刚性球体，但是实际上带电荷的离子所产生的电场必然要对另一离子的电子发生作用，而使这个离子的大小和形状发生改变，这种现象称为极化。换句话说，离子在外电场的作用下改变其形状和大小的现象称为离子极化。

对于每一个离子来说，极化时都具有双重的作用：一方面是离子受到由周围其它离子所产生的外电场的作用，导致本身发生极化即被极化。被极化的程度已极化率来表示。另一方面是离子以其本身的电场作用于周围的其它离子使其它离子发生极化，即主极化。其大小以极化力来衡量。

极化率： $\alpha \propto e \cdot L$  ( $L$  为极化后正负电荷中心的距离)

极化力： $\beta \propto 1/r^2$

各种离子由于它们的电子构型、离子半径核电价的不同，极化情况也不同。其规律如下：

- (1) 离子半径越大，极化率越大，极化力越小
- (2) 阳离子电价越高，极化率越小，极化力越大
- (3) 阴离子电价越高，极化率和极化力都大

(4) 最外层具有  $d^*$  电子 (即  $d$  轨道具有  $n$  个电子) 的阳离子，极化率和极化力都较大，且随着电子数  $n$  的增加而增大；外层具有 18、18+2、8+2 或 2 个电子的阳离子，极化力更大；最外层具有 8 个电子的极化力最弱。

总的看来，阴离子易于被极化，阳离子主要表现为主极化作用。但是铜型离子 (18 电子构型) 由于其外层电子多，因此它既属于被极化，又有较大的主极化能力。

极化对晶体结构的影响

- (1) 极化能使离子间距离缩短，电子云发生部分重叠，使配位数下降。
- (2) 极化将导致键型由离子间过渡为共价键。

$\text{NaF} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{AlN} \rightarrow \text{SiC}$       典型的离子键  $\rightarrow$  共价键

#### (五) 结晶化学定律

哥希密特曾经指出：“晶体的结构取决于其组成质点的数量关系、大小关系及极化性能。”这就是所谓结晶化学定律。

(1) 数量关系：即组成的数量比，如 NaCl 为 1: 1 (AX 型)， $\text{SiO}_2$  为 1: 2 ( $\text{AX}_2$  型)，数量比不同，结构类型也不同。

(2) 大小关系：反映了离子半径的比值  $r^+/r^-$  不同，因而配位数和晶体结构也不同。

(3) 极化性能：反映了各离子的极化率不同，则晶体结构也不同。

实际上上述三点则决定于晶体的化学组成，与晶体的化学组成有关。

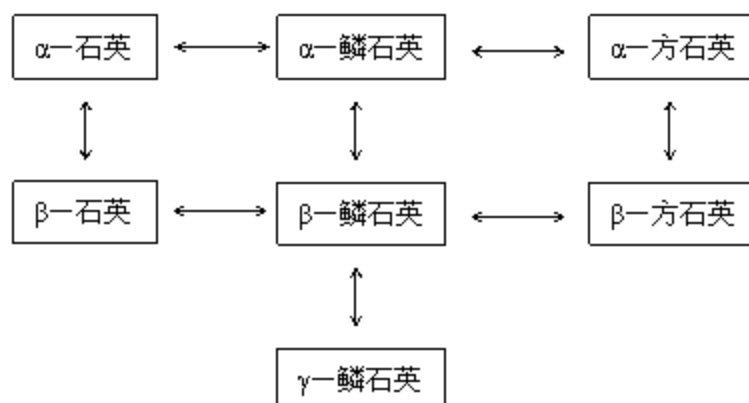
#### 四、同质多晶（外因）

我们知道晶体的结构除了和它的组成有关外，还和它的形成条件有关。这些条件如温度、压力等。这种固体的化学组成相同。而在不同条件下形成不同晶体的现象叫同质多晶现象。

组成为 C:

金刚石	配位数: 4	立方晶系	共价键
石墨	配位数: 3	六方晶系	混合键

但组成为  $\text{SiO}_2$ :



同一晶体的不同变体在不同热力学条件下的转变称为多晶转变。

多晶转变的类型:

根据转变的速度和结构变化的大小分为两类:

(1) 位移型转变: (见教材 P36图2-21, a→b、c)

结构发生畸变，不打开任何键，仅原子或离子作位移，无键的破坏和重建。转变快，同类晶型之间的转变。如  $\beta\text{-石英} \leftrightarrow \alpha\text{-石英}$

(2) 重建型转变 (见教材 P36图2-21, a→d)

发生化学键的破坏，重建新结构。这种转变时的速度缓慢。需要经历旧键的破坏和新键的形成过程，这种过程需要克服的能量障碍大，如  $\text{SiO}_2$  的横向转变，高温型往往不易转变成低温型，而过冷保持了介稳状态。

#### 2.2 无机化合物晶体结构



这一部分通过具体的晶体结构介绍，使我们（1）更进一步掌握结晶化学定律；（2）学会描绘晶体结构的方法，为以后学习复杂结构打下基础；（3）了解结构与性质之间的关系。

## 一、AX型晶体

为二元化合物中最简单的一个类型。有四种主要结构型式：氯化铯（CsCl）型、氯化钠（NaCl 型）、闪锌矿（立方 ZnS 型）、纤锌矿（六方 ZnS 型）。

### 1. NaCl 型结构（立方晶系）

MgO, CaO, FeO, CoO, NiO 等都属于这种结构类型，是典型离子晶体的结构。

在 NaCl 晶体中， $r_{Na^+}/r_{Cl^-}=0.98/1.72=0.56$ ，处于 0.414 ~ 0.732 范围内，故  $Na^+$  的配位数为 6。

在 NaCl 晶体中， $Cl^-$  作面心立方密堆积， $Na^+$  填入八面体空隙中。

$Cl^-$  按照面心立方格子分布在立方体的角顶和每一个面的中心，形成面心立方结构。每 2 个  $Cl^-$  之间距离为  $5.638 \text{ \AA}$ 。整个 NaCl 晶体由一套  $Cl^-$ —一套  $Na^+$  按相同的面心立方格子穿插构成的。所以晶体也称为具有格子构造的固体。

这里所说的格子构造是抽象的几何概念。如果把抽象的点换成是具体的质点就是具体的晶体。

格子构造的最小单位为平行六面体。在这平行六面体的节点上接上具体的质点，则称为晶胞。晶胞是能够充分的反映晶体特性的基本构造单位。通常在描述一种晶体时只需要描述一个晶胞的情况就行了。晶胞的形状和大小以晶胞参数表示（与晶格常数一致）。以六面体的三条相交的棱长度和其夹角  $a$ 、 $b$ 、 $c$  和  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  来表示。

晶胞的分子数“ $z$ ”也是结构的特性之一。

在 NaCl 晶胞中，

$Cl^-$  数：角上 8 个，每个为 8 晶胞共用，所以  $8 \times 1/8$

面心 6 个，每个为两个晶胞共用， $6 \times 1/2$

$$8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$$

$Na^+$  数： $12 \times 1/4 + 1 = 4$

所以  $z=4$

$Na^+$  的配位数=6       $Cl^-$  的配位数=6

MgO、CaO 也都是 NaCl 型结构，但晶胞大小和离子间距并不同。

NaCl:  $a=5.628 \text{ \AA}$

MgO:  $a=4.213 \text{ \AA}$

CaO:  $a=4.811 \text{ \AA}$

## 2. 闪锌矿（立方 ZnS）型结构

$\text{Zn}^{2+}$  是 18 电子构型，离子极化严重。故在闪锌矿中， $\text{Zn-S}$  结合极化较大，其键带有共价性。

### (1) 立方图（教材 P42 图 2-33a）

$\text{S}^{2-}$  作面心立方堆积， $\text{S}^{2-}$  排列于立方体的顶角和面心上， $\text{Zn}^{2+}$  填充在四面体空隙中。（占半数的 4 四面体空隙）

一个  $\text{S}^{2-}$  离子形成 2 个四面体空隙。4 个  $\text{S}^{2-}$  有 8 个空隙。但  $\text{Zn}^{2+}$  并没有全部占据，而只占据 1/2。上面两个  $\text{Zn}^{2+}$  处于同一对角线上，下面 2 个  $\text{Zn}^{2+}$  处于与上面对角线交叉的对角线上，而构成了立方 ZnS 晶胞。

### (2) 投影图（教材 P42 图 2-33b）

晶胞还可通过投影图来描述，(b) 为在 (001) 面上的投影，即沿 C 轴向下投影。a、b 方向的质点方位由平面来表示，c 轴方向的质点位置以标高表示。它是以投影方向晶胞全高为 100（或以全高为 10。若离子处于晶胞底面，标径为 0。若在最高处则为 100。若在半高处，则标注为 50，余类推。从晶胞及空间格子的概念出发，若在 0 处有某种离子，则于 100 处必有一该离子存在，因为 100 处对于上面的晶胞来说则为 0。而 0 处的离子对于下面的晶胞来说则处于 100。若在 50 处有某一离子则在 150 及 -50 处必然也存在一个这样的离子，但已不在本晶胞之内了。 $\text{Zn}^{2+}$  两个在 75 (3/4) 处，两个在 25 (1/4) 处。

### (3) 多面体图（教材 P42 图 2-33c）

以  $\text{S-Zn}$  四面体的为单位构成立体图形来表示。/

在 ZnS 中，Zn 和 S 的配位数均为 4

晶胞的分子数  $z=4$ ，Zn、S 各一套立方体心穿插而成。

由多面体图可以清楚的看到 [ZnS] 中四面体只共顶相连。

## 二、 $\text{AX}_2$ 型晶体

### 1. 萤石 ( $\text{CaF}_2$ ) 结构（教材 P44 图 2-36）

$\text{Ca}^{2+}$  位于立方晶胞的各个顶角及面的中心，形成面心立方结构， $\text{F}^-$  填充在四面体空隙中。因为  $\text{F}^-$  为  $\text{Ca}^{2+}$  的两倍，所以可以把所有的空隙都填满。（F 占居所有四面体空隙）

$\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 8。（从顶角或面心上的  $\text{Ca}^{2+}$  可看出）

$\text{F}^-$  的配位数为 4。（ $\text{Ca}^{2+}$  位于  $\text{F}^-$  形成的立方体中心）

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  等的结构与萤石相同，但阳离子和阴离子的位置刚好相反，即  $\text{Li}^+$  处于  $\text{F}^-$  的位置，而  $\text{O}^{2-}$  处于  $\text{Ca}^{2+}$  的位置。所以称为反萤石型结构。这中正、负离子位置颠倒的结构叫作反型体。（氧占据 1/2 立方体，氧的配位数为 8）

由于在 (111) 面网方向上存在互邻的同号离子层，因而斥力强，容易解理成八面体晶型。3 套立方面心错位。

$\text{CaF}_2$ 中由于  $\text{Ca}^{2+}$  只占据  $1/2$  立方体空隙, 给  $\text{F}^-$  留下了大的空洞, 易于扩散。

## 2. 碘化镉 ( $\text{CdI}_2$ ) 型结构 (教材 P45图2-38)

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  等都属于  $\text{CdI}_2$  型结构, 为什么它们能形成片状小晶体, 可以从结构中得到解释。

$\text{CdI}_2$  是具有层状结构的晶体,  $\text{Cd}^{2+}$  处于六方柱大晶胞的各个角顶和底心的位置。每个  $\text{Cd}^{2+}$  处于六个  $\text{I}^-$  组成的八面体中央, 三个  $\text{I}^-$  在下面, 每个  $\text{I}^-$  与三个在同一边的  $\text{Cd}^{2+}$  相连。 $\text{I}^-$  在结构中按变形的六方最紧密堆积排列,  $\text{Cd}^{2+}$  处于上下两层 (AB) 所形成的八面体空隙中, 但只填充其一半, 从而形成层状结构。每一层中由上下两层  $\text{I}^-$  和中间一层  $\text{Cd}^{2+}$  构成, 层内质点之间由于极化作用形成以共价键为主的化学键。结构层之间靠分子间力联系, 其作用力弱, 所以  $\text{CdI}_2$  的晶体是有平行 (0001) 面完全解理。石灰水中结晶的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  也为片状六角形。

$\text{Cd}^{2+}$  的配位数为6,  $\text{I}^-$  的配位数是3。

只填充半数八面体空隙, 则周围只有3个  $\text{Cd}^{2+}$ 。

## 三、 $\text{A}_2\text{X}_3$ 型晶体

这一类型的晶体只简单的介绍一下刚玉 ( $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 型结构。

刚玉 ( $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 型结构

$\text{Al}_2\text{O}_3$  有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\theta$ 、 $\lambda$  等晶型, 最重要的为  $\alpha$ 、 $\gamma$  型。天然刚玉为  $\alpha$  型。由铝矾土煅烧成的为  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$  是一种新型的无机材料, 可用作固体电池之材料,  $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$  为刚玉型结构。 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$  为尖晶石型结构。

在刚玉型结构中 (教材 P46图2-40)

$\text{O}^{2-}$  作六方密堆积, 按 A、B 重复排列。

$\text{Al}^{3+}$  在  $\text{O}^{2-}$  所堆积形成的八面体空隙中, 八面体空隙应当与  $\text{O}^{2-}$  数相等, 而  $\text{Al}:\text{O}=2:3$ , 即  $\text{Al}^{3+}$  只能占据  $2/3$  的空隙。 $\text{Al}^{3+}$  的排列是一排中填两个空一个。A-B 平面上是这样, c 轴上也是排成填两个空一个。

刚玉硬度高 (莫氏9级), 结构强, 可作磨料及耐高温绝缘材料。刚玉有天然的也可人工合成红宝石 (加  $\text{Cr}^{3+}$ )、蓝宝石 (加  $\text{Ti}^{4+}$ ) 等。

$\text{Al}^{3+}$  的配位数为6 (占据八面体空隙)

$\text{O}^{2-}$  的配位数为4 ( $2/3 \times 6=4$ )

## 四、 $\text{ABO}_3$ 型晶体

### 1. 钙钛矿 ( $\text{CaTiO}_3$ ) 型结构 (教材 P49图2-47)

$\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{O}^{2-}$  一起作面心立方堆积 (顶角为钙, 面心为氧)。Ti 在立方体中心, 配位数为6。处于六个  $\text{O}^{2-}$  所形成的八面体空隙的中心。这个  $[\text{TiO}_6]$  八面体群互相以顶角相连呈空间结构。填充在  $[\text{TiO}_6]$

八面体形成的空隙内的  $\text{Ca}^{2+}$  被 12 个  $\text{O}^{2-}$  所包围, 所以  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 12。

$\text{O}^{2-}$  的周围有 4  $\text{Ca}^{2+}$  2 个  $\text{Ti}^{4+}$  配位, 所以  $\text{O}^{2-}$  的配位数为 6。

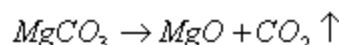
每个晶胞中有 3 个 O, 一个 Ti, 一个 Ca, 所以晶胞分子数  $z=1$ 。

## 2. 方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 型结构

方解石的结构是变了型的 NaCl 型结构, 即在三次轴方向压扁而成, 使原来的边间直角 ( $90^\circ$ ) 变成  $101^\circ 55'$ , 呈菱面体。故方解石为三方晶系。以  $\text{Ca}^{2+}$  代替  $\text{Na}^+$ , 以  $\text{CO}_3^{2-}$  代替  $\text{Cl}^-$ 。在  $\text{CO}_3^{2-}$  中 C 处于中心, 三个 O 围绕 C 在一平面上, 形成一等边三角形。其晶胞分子数  $z=4$ 。

菱镁矿  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  都是三方晶系。解理成菱形块状, 外观难于区别。可借助差热分析将其区分开。

$\text{MgCO}_3$  分解温度比  $\text{CaCO}_3$  低。因为  $\text{Mg}^{2+}$  半径小, 易于将  $\text{CO}_3$  中的一个  $\text{O}^{2-}$  夺过来形成  $\text{MgO}$ 。



在  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  中,  $\text{MgCO}_3$  先分解,  $\text{CaCO}_3$  后分解。

## 五、 $\text{AB}_2\text{O}_4$ 型晶体

$\text{A}^{2+}$ —— $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等, A 为二价离子。

$\text{B}^{3+}$ —— $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等, B 为三价离子。

尖晶石型结构 (以尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  型为代表)

镁铝尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (教材 P53 图 2-53)

$\text{O}^{2-}$  作面心立方密堆积。

$\text{Mg}^{2+}$  进入四面体空隙, 且只占有 1/8 的空隙。

$\text{Al}^{3+}$  进入八面体空隙, 且只占有 1/2 的空隙。(择优配位)

尖晶石晶胞中含有“八个”分子, 即  $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$ 。 $\text{O}^{2-}$  堆积形成 64 个四面体空隙, 32 个八面体空隙。 $\text{Mg}^{2+}$  只占有 8 个空隙,  $\text{Al}^{3+}$  只占有 16 个空隙。

可以将尖晶石  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  结构看成由四个 A 块和四个 B 块交叉排列而成的。现以 AB 并排的两块空间的各种离子分布情况加以分析。

AB 两块共 8 个  $\text{O}^{2-}$  则有 16 个四面体空隙, 而只有 2 个  $\text{Mg}^{2+}$  填充, 所以只有 1/2 的空隙为  $\text{Al}^{3+}$  所占有。

有时  $\text{A}^{2+}$  占有的 8 个四面体空隙被 8 个  $\text{B}^{3+}$  填充, 而另外 8 个  $\text{B}^{3+}$  则和 8 个  $\text{A}^{2+}$  填充到 16 个八面体空隙中, 可以用通式:  $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$  表示。这种结构称为反尖晶石型结构。

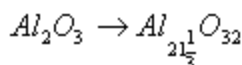
反尖晶石型:       $\text{A}^{2+}$                        $\text{B}^{3+}$

二、三价离子分布      8              8              8 (个数)

八              八              四(面体)

反尖晶石型是构成氧化物磁性材料的重要结构。

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的结构和尖晶石相似。 $\text{Al}^{3+}$ 分布在8个 $\text{A}^{2+}$ 和16个 $\text{B}^{3+}$ 的位置上,而且比尖晶石多1/9的空位置。在 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶胞中只有 $21+1/3$ 个 $\text{Al}^{3+}$ 和32个 $\text{O}^{2-}$ ,即



$$(8+16=24, 24-21\frac{1}{3}=2\frac{2}{3}, 2\frac{2}{3}/24=1/9)$$

教材 P55表2-16, Si-C, Si-N 是共价键和金属键的组合。共价键成分越强,金属键成分越弱。

## 六、离子晶体结构的几个规则—鲍林规则

这个规则是1928年鲍林通过分析晶体结构的共同特点而提出的,并经过长时间的实践检验,证明是正确的。

### (一) 第一规则

在离子晶体的结构中,阳离子处于阴离子所包围成的配位多面体中。阳离子和阴离子间的距离由离子半径之和决定,配位数则决定于半径之比与价权无关。

关于这个问题前面已讲了不少,这里就不多讲。

### (二) 第二规则

电价规则:在一个稳定的结构中,每一个阴离子的电价等于或近似等于邻近阳离子分配给阴离子静电键强度的总和。

什么叫静电键强度?如果阳离子的电价为 $z^+$ ,阳离子的配位数为 $n$ ,那么阳离子分配到每一个阴离子的静电键强度为 $S_i = z^+/n$ 。又设 $z^-$ 为负离子电价,则电价规则可用下式表示:

$$z^- = \sum S_i = \sum \frac{z_i^+}{n_i}$$

以 NaCl 晶体为例:

每一个 $\text{Na}^+$ 周围有六个 $\text{Cl}^-$ ,所以 $S_i = 1/6 \times 1 = 1/6$

每一个 $\text{Cl}^-$ 周围有六个 $\text{Na}^+$ ,所以 $\text{Cl}^-$ 的静电键总和为:

$$\sum S_i = 6 \times \frac{1}{6} = 1 = z^-$$

其结果与 $\text{Cl}^-$ 的电价相等,所以此结构为稳定结构。

如果不相等稳定性就差一些,但是偏差一般不大,不超过1/4价。

电价规则很有用，其用处：

(1) 判断结构的稳定性。从阴离子的电价是否为静电键强度总和所饱和来判别其稳定性。

(2) 确定共用同一顶点的配位多面体的数目。

$[\text{SiO}_4]$ ：每个  $\text{O}^{2-}$  从 Si 得到  $4/4=1$  价

$[\text{MgO}_6]$ ：每个  $\text{O}^{2-}$  从 Mg 得到  $2/6=1/3$  价

$[\text{AlO}_6]$ ：每个  $\text{O}^{2-}$  从 Al 得到  $1/2$  价

所以一个  $\text{O}^{2-}$  可同时与一个  $\text{Si}^{4+}$ 、3个  $\text{Mg}^{2+}$  配位，或同时与一个  $\text{Si}^{4+}$ 、2个  $\text{Al}^{3+}$  配位。这样，每个  $\text{O}^{2-}$  的电价才能饱和，因而结构才最稳定。

### (三) 第三规则

可以说晶体结构都是由阴离子配位多面体组成。

第三规则即阴离子多面体的共顶、共棱和共面规则。

无论是四面体或八面体相互联结时，两个多面体之间共用顶点数不一定相同，可以是1、2或3，即可以通过点、棱或面相互联结。可是哪一种结构比较稳定呢？

关于这个问题，鲍林总结了第三规则，指出：“在一个配位结构中，公用棱、特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性。对高电价和低配位数的阴离子来说，这个效应特别巨大。

很明显，随着多面体之间共用顶点数的增加，两个多面体中心的阳离子之间的距离将很快缩短，阳离子之间的斥力则显著增加，结构自然也趋于不稳定，由几何学可以证明：

	共顶	共棱	共面
	(共用一个氧)	(共用两个氧)	(共用三个氧)
两四面体中心距离	1	0.58	0.33
两八面体中心距离	1	0.71	0.58

从这些数据可以看出，在四面体的相互联结中，这个效应要比八面体更为突出，由于四面体配位数比八面体配位数低，所以其影响更为显著。

静电斥力除了与阳离子之间的距离有关外，还与阳离子的电价有关。也就是高价的阳离子比低价的阳离子有更大的影响。

因此，阴离子配位多面体之间有共棱或共面存在时，会降低结构的稳定性，特别是在共面的情况下。

$[\text{SiO}_4]$  在相互联系时，一般只共用一个顶点。 $[\text{AlO}_6]$  和  $[\text{TiO}_6]$  八面体却可以共棱。在某些情况下（如刚玉中）， $[\text{AlO}_6]$  八面体还可以共面就是这个道理。

总结：1. 四面体比八面体更显著



## 2. 高电价比低电价更显著

### (四) 第四规则 (第三规则的进一步说明, 第三规则的特例)

如果晶体中具有一种以上的阳离子时, 就会产生一种以上的配位多面体, 阳离子的电价有高有低, 配位数有多有少, 这些多面体之间的结合(共用顶点)就不是任意的了。根据前面所讲的原则, 可以推想到, 具有高电价低配位数的阳离子的配位多面体之间, 应当尽量不相互连结, 这样就引出了第四规则:

“在含有一种以上的阳离子的晶体中, 电价大, 配位数低的那些阳离子的配位多面体之间, 有尽量不互相结合的趋势。”

例如岛式结构的镁橄榄石( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。由于 $\text{Si}^{4+}$ 之间斥力较大, 因而 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间并不互相结合, 而是孤立存在的。但是 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Si}^{4+}$ 之间斥力较小, 故 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体之间却有共顶和共棱。 $[\text{MgO}_6]$ 八面体之间也有共棱的情况。

### 五、第五规则 (节约规则)

“同一晶体中将尽可能少的含有不同组成的构造单元的数目。”

例如黄玉 $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ 中, 每个 $\text{Al}^{3+}$ 总是按八面体方式被四个 $\text{O}^{2-}$ 和两个 $\text{F}^-$ 所包围。每一个 $\text{Si}^{4+}$ 总是按四面体方式被四个 $\text{O}^{2-}$ 包围。

同一晶体中相同离子的结晶化学性质应尽量相同。

这五条规则是适用于绝大多数离子晶体的普遍规律。它对我们分析晶体结构, 特别是比较复杂的晶体结构时, 有很大的指导意义。

## 2.3 硅酸盐晶体结构

### 一、概述

#### (一) 硅酸盐晶体结构特点

1. 在硅酸盐晶体中, 每一个 $\text{Si}^{4+}$ 总是被4个氧离子所包围, 而构成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。这 $[\text{SiO}_4]$ 四面体是硅酸盐晶体的基本结构单元。
2.  $[\text{SiO}_4]$ 四面体只能共顶相连, 而组成各种络阴离子团。这些络阴离子团则构成硅酸盐晶体的骨架。
3.  $[\text{SiO}_4]$ 中的 $\text{O}^{2-}$ 除与 $\text{Si}$ 结合外, 还可以和其他金属离子结合。硅氧络阴离子团通过与其它金属离子的连接, 形成了整个晶体。在晶体中 $\text{Si}-\text{O}$ 键是强键。相对的 $\text{Me}-\text{O}$ 键为弱键。断键常发生在弱键上。

因此硅酸盐晶体的型态与 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的连接状态有着密切的关系, 如链状结构的石棉呈丝状, 层状结构的云母呈片状。

#### (二) 硅酸盐矿物结构分类

按 $[\text{Si}-\text{O}]_4$ 的连接方式分类:

##### 1. 岛式结构

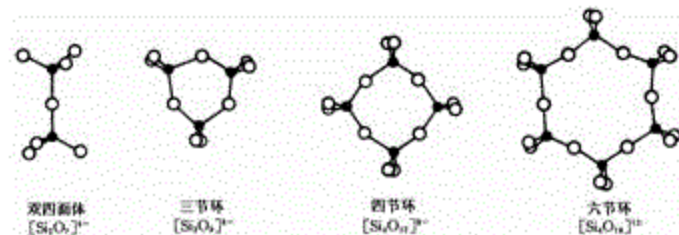
$[\text{SiO}_4]$  四面体彼此之间不互相连接。

$\text{Si}:\text{O}=1:4$        $[\text{SiO}_4]$  是化学特征

## 2. 组群状结构

有限个  $[\text{SiO}_4]$  四面体连接成环状结构，成结构组元。

用简单图形表示：



结构式特征：  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ ， $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ ， $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ ， $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

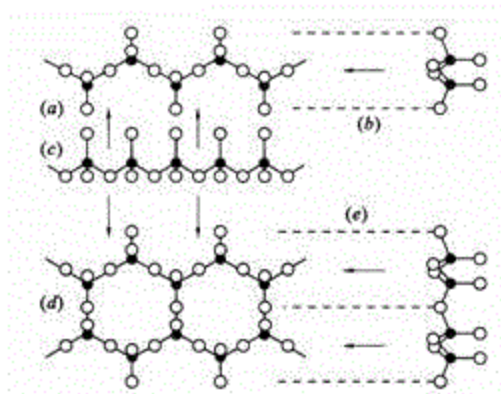
## 3. 链状结构

无限个  $[\text{SiO}_4]$  连接成一维空间的长链。

单链结构：“无限”长链  $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$

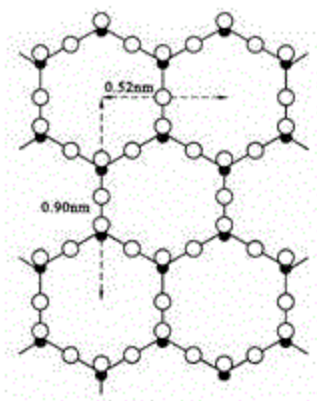
如果是双链，平面带状延伸  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$

单链结构解理成丝状，双链呈带状，板片状



## 4. 层状结构

无限个  $[\text{SiO}_4]$  以三个顶点互相连接，形成二维方向无限的平面层， $[\text{SiO}_4]$  连接成无限多的六节环的蜂窝状结构形式：



二维方向无限延伸，黑点代表顶角的氧，这个“O”可以和“M”连接。

通式： $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n^{4n-}$ ，但一般均写成 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 。“解理成片状”

## 5. 架状结构

无限个 $[\text{SiO}_4]$ 以四个顶角相互连接在三维方向上形成无限的架状结构。图

### (三) 硅酸盐矿物的化学式表示法

硅酸盐的组成复杂，化学式也复杂，习惯上采用如下两种表示方法：

#### 1. 以氧化物形式表示

硅酸二钙： $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

钾长石： $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

写时先写一价金属氧化物再写二价金属氧化物，然后写三价金属氧化物，最后写 $\text{SiO}_2$ 。

#### 2. 无机络盐的写法

硅酸二钙： $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$

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

括号内为络阴离子，络阴离子表示矿物的骨架，这种写法可以把矿物结构特点写出来。

## 二、岛式结构

在这一类结构中， $[\text{SiO}_4]$ 四面体不相互连接，而是通过其它阳离子联系起来的。

橄榄石、莫来石、 $\gamma-\text{C}_2\text{S}$ 、 $\beta-\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ 都属于这一类结构。现以镁橄榄石为例( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )说明这一类结构的特点。如果采用无机络盐的写法， $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ ，就可以很容易的看出它是岛式结构。

教材 P59图2-57(a) 是镁橄榄石结构在(100)面的投影。可以看出其中 $(\text{SiO}_4)$ 是通过 $\text{Mg}^{2+}$ 连接起来的，也可以说其结构是由 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和 $[\text{MgO}_6]$ 八面体组合而成的。究竟他们之间关系怎样，下面再慢慢分析。

#### (一) 各离子标高

$\text{O}^{2-}$ ：28、22（近似看成25）

72、73 (—27)、77、78 (近似看成75)

25处有  $O^{2-}$ ，则  $25+100=125$  和  $25-100=-75$  处也有  $O^{2-}$  存在。同理，75处有  $O^{2-}$  则—25处及175处也有  $O^{2-}$  存在。

$Si^{4+}$ : 43、57 (近似看成50)

7, 93 (近似看成100)

$Mg^{2+}$ : 49, 50, 51 (近似于50)

0, 1, —1 (近似于0, 100)

## (二) 配位多面体 (配位数的情形)

其中  $O^{2-}$  近似于作立方密堆积。25、75、125、175的作 AB、AB 型式排列。

$Si^{4+}$  填充于  $O^{2-}$  的四面体空隙中，形成  $[SiO_4]$

$Mg^{2+}$  填充于  $O^{2-}$  的八面体空隙中，形成  $[MgO_6]$

(1)  $[SiO_4]$ ：四面体在图中画得很清楚，与  $Si^{4+}$  重叠的  $O^{2-}$  实线表示  $[SiO_4]$  顶朝上，虚线表示  $[SiO_4]$  顶朝下。与每一个  $Si^{4+}$  配位的氧，图上标得很清楚。

(2)  $[MgO_6]$ ：与50处  $Mg^{2+}$  相配位的  $O^{2-}$  是3个25，3个75。

与0处  $Mg^{2+}$  相配位的  $O^{2-}$  是3个25，3个—25。

与100处  $Mg^{2+}$  相配位的  $O^{2-}$  是3个125，3个75。

由4个  $[SiO_4]$  提供如左线100处  $Mg^{2+}$  由177, 272、72, 3125, 4128, 128

50处: 122、22, 227, 378、78, 473 (二层，三上三下)

51处: 122、22, 228, 372, 472, 573

1处: 123, 222, 322, 422, 528、—28

T 处: 128、28, 222, 3—23, 4—22、—22 (二层，三上三下)

49处: 178、78, 272, 328, 427, 528 (二层，三上三下)

## (三) 共顶多面体数

每个  $O^{2-}$  同时和一个  $Si^{4+}$  三个  $Mg^{2+}$  相配位，及结构中一个  $[SiO_4]$  和三个  $[MgO_6]$  共用一个顶点。

## (四) 各配位多面体的连接方式

$[SiO_4]$ ：相互之间不连接

$[MgO_6]$ ：在不同高度以共顶连接 (共用一个氧离子)，在同一高度以共棱连接 (共用两个氧原子)。

49—7 28

50—50 22, 73

51-1 22                      0-0      28-23

$[\text{MgO}_6]$ : 在左边线上两个0处的  $\text{Mg}^{2+}$  的  $[\text{MgO}_6]$  共棱 25, -25

在左边线上两个100处的  $\text{Mg}^{2+}$  的  $[\text{MgO}_6]$  共棱 75, 125

50处  $[\text{MgO}_6]$  和0处  $[\text{MgO}_6]$  只共用一顶点 (28处  $\text{O}^{2-}$ )

沿 c 轴方向形成一条条  $[\text{MgO}_6]$  的长链。 $\text{Mg}^{2+}$  等高于不等高间隔出现。

$[\text{SiO}_4]$  与  $[\text{MgO}_6]$  之间以共顶式共棱连接。

### (五) 晶胞的“分子”数 z

结构图上所画的长方形为晶胞范围。在长方形范围内标高从0到100, 在此六面体范围内称为一个晶胞。

根据结构图可以算出其中的“ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ”数目。

$\text{Mg}^{2+}$ : 8个顶点  $8 \times 1/8 = 1$                       0和100 处的棱上  $4 \times 1/4 = 1$

50处的边面上  $2 \times 1/2 = 1$                       0和100的底、顶面上  $4 \times 1/2 = 2$

晶胞内3个50处 3

共有  $1+1+1+2+3=8$  个

$\text{Si}^{4+}$ : 4个都在晶胞内, 共有4个

$\text{O}^{2-}$ : 28、22、78、72处各占  $1/2$ ,  $8 \times 1/2 = 4$

晶胞内有12个,  $4+12=16$                       所以  $z=4$

### (六) $\text{O}^{2-}$ 电价核算

122处 0 属于50、51、1

$4/4 + 3 \times 2/6 = 2$                       故饱和, 符合电价规则

镁橄榄石很稳定, 硬度6.5~7, 熔点1890℃, 是良好的耐火材料。

水泥矿物中  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  结构与  $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$  相同, 以 Ca 很有规则的代替 Mg 就可以, 所以很稳定, 不易和水作用, 是水泥熟料中不希望出现的矿物。 $\text{B-C}_2\text{S}$  虽然也是岛式结构, 但其中 CaO 配位不规则, 有等于8和6 两种, 所以内能高, 活性大, 具有水硬性, 是熟料中有用的矿物。 $\text{C}_3\text{S}$  也是岛式结构, Ca 配位数也不规则, 并且形成空洞, 活性大, 易水化。

### 总结:

1. 高电价, 低配位数, 相互不连结, 结构对称, 稳定性高, 熔点高。
2. 镁氧、硅氧都结合力强, 硬度大。
3. 结构分布差异不大, 三轴分布结合力均匀。

### 三、组群状结构

在这一结构中，两个、三个、四个或六个  $[\text{SiO}_4]$  通过公共氧的联接，形成单独的硅氧络合离子。硅氧络合离子相互之间靠其它金属离子连接起来。

在硅氧络阴离子中，凡是同时与两个  $\text{Si}^{4+}$  相配位的  $\text{O}^{2-}$  也就是同时属于两个  $[\text{SiO}_4]$  的  $\text{O}^{2-}$  称为公共氧，它的电价已经同时由两个  $\text{Si}^{4+}$  提供而饱和了。由于这些  $\text{O}^{2-}$  的电价已经饱和了，所以，一般不再与其他金属阳离子再配位。所以公共氧也叫做“桥氧”、“非活性氧”，另一些  $\text{O}^{2-}$  只和一个  $\text{Si}^{4+}$  配位，还剩下一个电价可以与其他阳离子配位，这样的氧则称为活性氧或非桥氧。这就是桥氧（非活性氧）和非桥氧（活性氧）的概念，在后面的结构讨论中还会提到它。

在所有的组群状结构的硅氧络离子中，都同时存在活性氧和非活性氧。并依靠活性氧与其他阳离子的配位，将硅氧络阴离子相互连结起来。

$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ 、 $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ 、 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  分别为2、3、4、6个  $[\text{SiO}_4]$  所组成的络阴离子。注意在环状结构中， $\text{Si}:\text{O}=1:3$ 。

现在的绿宝石的结构为例进行讨论。

$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ （教材 P60图2-59）

图2-59是绿宝石结构在（0001）面上的投影，表示绿宝石的半个晶胞，反应面在50处。一个晶胞含有2个  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$  即  $z=2$ 。

硅氧络阴离子  $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$  的存在说明结构中存在硅氧六节环，所有的硅都与和它配位的二个  $\text{O}^{2-}$  处于同一高度，另外两个  $\text{O}^{2-}$  则一高一低。

Si 在50和100处各有一六节环，但梁换不相互连结，并交叉 $30^\circ$ 。与 Si 等高的  $\text{O}^{2-}$  为非活性氧，另外一高一低的氧为活性氧。

各硅氧六节环靠  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Be}^{2+}$  连接起来。

$\text{Al}^{3+}$  在75高度，与其配位的有3个65、3个85的  $\text{O}^{2-}$ ，联系6个六节环。

$\text{Be}^{2+}$  在75高度，与其配位的有2个65、2个85的  $\text{O}^{2-}$ ，联系4个六节环。

每个活性氧都同时和一个  $\text{Al}^{3+}$ ，一个  $\text{Be}^{2+}$  联系。

$$\frac{4}{4} + 3 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{4} = 1$$

所以其电价饱和。

陶瓷中的堇青石  $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$  也具有这种结构，在六节环上  $\text{Al}^{3+}$  取代了一个  $\text{Si}^{4+}$ 。这样每个六节环就少了一个正电荷，3个 Be 和2个 Al 换成了2个 Mg，3个 Al 则多了一个正电荷。这样正电价总的不变。

堇青石由于有六节环，故有空洞，机械强度低，膨胀系数小，其中还存在电荷小的离子，并在电场下能够移动，所以其介电性差一些，介电损耗高。

以上两类结构中的硅氧结构单元内所含  $[\text{SiO}_4]$  四面体的数目是有限的。

#### 四、链状结构

由  $[\text{SiO}_4]$  所组成的链状络阴离子，是  $[\text{SiO}_4]$  通过公共氧连成向一维空间伸展的链状结构。链状结构有单链和双链两种。

##### (一) 分类

###### 1. 单链

链中的每一个  $[\text{SiO}_4]$  中有两个非活性氧，两个活性氧。如果每两个  $[\text{SiO}_4]$  重复一次的结构称为2节链，也就是每两个  $[\text{SiO}_4]$  才能构成周期重复的最小单元。这样这个  $\text{Si}-\text{O}$  结构单元就包含2个  $\text{Si}^{4+}$  和6个  $\text{O}^{2-}$ 。  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$  这时可以用  $[\text{Si}_2\text{O}_6]_n^{4n-}$  来表示。但是还有经三个  $[\text{SiO}_4]$  才出现重复的三节链、四节链……。到目前为止，已发现有七节链的（1、2、3、4、5、6、7节链）。在这些结构中， $\text{Si}:\text{O}=1:3$ 。

硅灰石 ( $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ) 中的  $[\text{SiO}_4]$  链为三节链，辉石类硅酸盐中存在单链结构。

###### 2. 双链

2条单链通过公共氧可连成双链。在双链结构中是2节重复。其中的  $[\text{SiO}_4]$  上的非活性氧并不都是2，而是一半的  $[\text{SiO}_4]$  为2，一半为3。其结构单元的表达式是：



角闪石类的硅酸盐中存在双链结构，石棉就是其中的一种。

不管是单链还是双链，链中结构牢固，链间通过其它金属阳离子连接。而金属阳离子与  $\text{O}^{2-}$  之间的键比  $\text{Si}-\text{O}$  键弱，容易断。所以具有这种结构的矿物总是形成柱状或纤维状。下面以透辉石为例对其结构作个粗略的分析：

##### (二) 透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 结构 (教材 P62图2-62)

单斜晶系： $z=4$

###### 1. $[\text{SiO}_4]$ 链

$z=4$  单链：二节链

(a) 图为在 (010) 面上的投影，即  $a-c$  面投影。从  $[\text{Si}_2\text{O}_6]$  可以看到有一个单链，硅氧链沿  $c$  轴发展。链与链之间通过  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  连接起来，链与链不直接结合。

$\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  在  $b$  轴方向是重叠的，现在稍稍错开便于观察其位置。

链中的四面体在  $b$  方向是一高一低排列呈锯齿状。即在 (a) 图中， $[\text{SiO}_4]$  中的一个活性氧朝上朝下的重复排列。

从 (a) 和 (b) 中可以看出：在沿  $a$  和  $b$  的方向上相邻的链上  $[\text{SiO}_4]$  同指向的活性氧的所指向方向是相反的，而且是交替出现的。



## 2. $Mg^{2+}$ 和 $Ca^{2+}$ 的配位

(1) 8处的  $Mg^{2+}$ 与2个25、2个—10、2个10的  $O^{2-}$ 配位，配位数为6。三层（上二、中二、下二）八面体空隙。

(2) 31处的  $Ca^{2+}$ 与2个52，2个75，2个10，2个48  $O^{2-}$ 配位，配位数为8。（上二、中四、下二）

## 3. 电价规则的检验

在这个结构中出现电价过饱和情况（非活性氧只有一种情况，即与2个  $[SiO_4]$  连接又与一个  $[CaO_8]$  配位）。

52处的  $O^{2-}$ （非活性氧）与2个  $Si^{4+}$ 连接，又和1个  $Ca$  配位。则

$$\frac{4}{4} + \frac{4}{4} + \frac{2}{8} = 2\frac{1}{4} \quad \text{……非活性氧}$$

即有过饱和的氧也会有不饱和的氧。

图（b）上部顶朝下， $[SiO_4]$  顶端的氧（活性氧）同时与1个  $Si^{4+}$ 、2个  $Mg^{2+}$ 、1个  $Ca^{2+}$ 配位。

$$\text{则 } \frac{4}{4} + 2 \times \frac{2}{6} + \frac{2}{8} = 1\frac{11}{12} \quad \text{……活性氧}$$

图（b）上顶朝上， $[SiO_4]$  底部的  $O^{2-}$ （活性氧）同时与1个  $Si^{4+}$ 、2个  $Mg^{2+}$ 、1个  $Ca^{2+}$ 配位，则

$$\frac{4}{4} + \frac{2}{6} + \frac{2}{8} = 1\frac{7}{12} \quad \text{……活性氧}$$

$$\text{平均: } \frac{1\frac{11}{12} + 1\frac{7}{12}}{2} = 1\frac{3}{4} \quad \text{……活性氧}$$

非活性氧和活性氧的电价平均值：

$$\frac{2\frac{1}{4} + 1\frac{3}{4}}{2} = 2 \quad \text{所以总的电价是平衡的。}$$

## （三）键型与解理角的关系

透辉石的解理角面交角为 $93^\circ$ ，透闪石为 $56^\circ$ 。这个竭力上的不同可由结构中存在单链和双链得到解释。

教材 P 63图2-63是透辉石和透闪石的（001）面的投影。由于  $Si-O$  键强于  $Ca-O$  和  $Mg-O$  之间的键，所以破裂总发生在金属离子和  $O^{2-}$ 之间，而不在  $Si-O$  键。 $Mg^{2+}$ 负责  $[SiO_4]$  四面体顶角与顶角之间的联系。 $Ca^{2+}$ 负责  $[SiO_4]$  四面体底面和底面之间的联系。由于  $Mg^{2+}$ 的半径小，所以  $Mg-O$  键强于  $Ca-O$  键。所以矿物受到外力作用破坏时将沿图2-63所示的虚线断裂。由于辉石是单键，所以其夹角为

93°。而角闪石式双键，所以其夹角为56°。这种由于微观结构反映到宏观的解理石夹角的不同常作为区分灰石类和角闪石类晶体的基本特征之一。

## 五、层状结构

### (一) 概述

粘土、云母、滑石等都属于层状结构的硅酸盐。层状结构的硅酸盐种类多，与专业关系也密切。

在层状结构中， $[\text{SiO}_4]$ 彼此用三个顶角连成平面层，因而组成蜂窝状的六节环。硅氧层（如教材 P63图2-64），虽然 $[\text{SiO}_4]$ 中的活性氧有交替指上和指下的，但是常见的是活性氧朝着同一方向。硅氧层的化学式以 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4n-}$ 表示。与活性氧相配位的金属离子也作层状分布。这种金属离子常只有 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ，它们的半径都比较接近，配位数为6，构成8面体。

所以 $[\text{SiO}_4]$ 层和由 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 所组成的八面体是层状结构晶体的基本结构层。

由基本结构层连接成结构单元层。

结构单元层有单网层和复网层之分。

1. **单网层**（又称双层型，高岭石型）由一层 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体和一层八面体构成。

2. **双网层**（又称双层型，滑石型）由两层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中间夹一层八面体构成，又叫作夹心层。

### (二) 滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 结构（教材 P64图2-66）

$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 表示具有层状结构。

滑石为复网层结构。上下两层 $[\text{SiO}_4]$ ，中间夹一层 $\text{Mg}$ 八面体。每一个硅氧六节环的中心，与活性氧同样高度处有一个 $\text{OH}^-$ ，上下两层 $[\text{SiO}_4]$ 的活性氧是相对朝着中间的。这样上下两层活性氧和 $\text{OH}^-$ 所堆积成的八面体空隙， $\text{Mg}^{2+}$ 处于八面体的空隙中，上下两层硅氧六节环的位置是错开的。也就是上层为 $[\text{SiO}_4]$ 四面体，中间为 $\text{MgO}_4(\text{OH})_2$ 八面体，下面还是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。

(a) 图是在(001)面上的投影，可以看到硅氧六节环。六节环的中心大白圆圈为 $\text{OH}^-$ 。上层的2个 $\text{O}^{2-}$ ，一个 $\text{OH}^-$ 与下层的2个 $\text{O}^{2-}$ ，一个 $\text{OH}^-$ 包围 $\text{Mg}^{2+}$ 形成八面体配位。每个活性氧都与周围的三个

$\text{Mg}^{2+}$ 配位，其静电键强度为： $\frac{4}{4} + 3 \times \frac{2}{6} = 2$ 。活性氧的电价饱和，层内是电中性的。

层与层之间靠分子力作用，比较弱。所以滑石容易沿复网层之间解理成片状小晶体，手摸上去有滑腻的感觉。

页腊石  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 也是复网层结构。所不同之处是2个 $\text{Al}^{3+}$ 取代了3个 $\text{Mg}^{2+}$ 。在滑石中 $\text{Mg}^{2+}$ 将全部八面体空隙都占满了，所以称它为三八面体型。而在叶腊石中， $\text{Al}^{3+}$ 只占有八面体空隙的2/3。所以称为二八面体型。

### (三) 粘土矿物

## 1. 分类

常见的粘土矿物可分三类

高岭石类：高岭石、迪开石、珍珠陶土等

蒙脱石类：蒙脱石、贝得石、皂石等

伊利石类：各种水云母

各类中的结构类型基本一致，但成分有变化，所以结构也稍有变化。

## 2. 高岭石 $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$ 结构 (教材 P64图2-67)

也可写成： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

从结构式可以知道为层状结构硅酸盐。

高岭石具有单网层结构，即  $[\text{SiO}_4]$  层 +  $[\text{AlO}_2(\text{OH})_2]$

硅氧六节环上的活性氧和处于六节环中心的和活性氧同样高度的  $\text{OH}^-$  为一层。这两层阴离子作密堆积，形成八面体的空隙， $\text{Al}^{3+}$  就填充于此八面体的空隙中，但  $\text{Al}^{3+}$  只填充于八面体空隙的2/3。这样的单网层无限重复就构成了高岭石晶体结构。

高岭石属于单斜晶系或三斜晶系，这是由于单网层相互错开一个角度而成的。如果一个方向错开，则为单斜。如果二个方向错开则为三斜。偏斜大小决定于  $\alpha$ 、 $\beta$  角。

图2-67 (a) 是高岭石在 (001) 面上的投影。

硅氧六节环上的活性氧和同样高度的六节环中心的  $\text{OH}^-$  处于2.19Å，上面一层  $\text{OH}^-$  处于4.37，其所形成的八面体空隙中的  $\text{Al}^{3+}$  处于3.27。在图中可以清楚的看到活性氧， $\text{OH}^-$  和  $\text{Al}^{3+}$  的位置。

### 电价规则的检验：

公共氧电价饱和，非活性氧电价饱和。

活性氧：1个  $\text{Si}^{4+}$  给予4/4=1价，2个  $\text{Al}^{3+}$  给与2 x 3/6=1价，所以电价是饱和的，即在层内所有活性氧和非活性氧的电价都饱和。

但高岭石单网层之间的作用力有一特点：由于下面的  $\text{OH}^-$  层与上面的  $\text{O}^{2-}$  层挨着，所以有氢氧键作用。这种作用力虽然比共价键和离子键弱，但比分子力强。所以高岭石的解理不像滑石那样完善，颗粒粗一些。没有滑石那种滑腻感。

在高岭石中几乎不发生同晶取代，即  $\text{Al}^{3+}$  不轻易被  $\text{Fe}^{3+}$  等所取代，故成分比较纯，为陶瓷生产的重要原料。

结构中的  $\text{OH}^-$  称为结构水，以离子形式占据在晶格的节点上，一般要加热到450~550° 时才能除去。这时结构也就破坏了。如果是层间的吸附水，排除时并不破坏结构，而且只要在100℃以下就可排除。高岭石层间由于 O—OH 之间有一定的吸力，所以水分不易进去，不会因为水含量增加而膨胀。

### 3. 蒙脱石 (理论化学式 $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) 结构 (教材 P65图2-68)

为复网层结构

$[\text{SiO}_4]$  层

中间夹层  $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$  八面体层

$[\text{SiO}_4]$  层

上下两层的  $\text{O}^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  作密堆积,  $\text{Al}^{3+}$  只占据  $2/3$  的八面体空隙。这种复网层无限重复构成蒙脱石的结构。在蒙脱石的结构中常发生同晶取代。

四面体内的  $\text{Si}^{4+}$  可能成为  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{P}^{5+}$  或微量的  $\text{Ti}^{4+}$  所取代, 只能是少量的, 多了则成为伊利石。主要是八面体内的  $\text{Al}^{3+}$  可为  $\text{Mg}^{2+}$  所取代。还可能为  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+$  所置换, 所以其化学组成比较复杂。

当蒙脱石中的  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  所取代后, 正电荷就少了一个。这时会有  $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Ca}$  等金属离子填入到层中间。所以实际的蒙脱石有各种写法, 其中一个典型的写法如下:



$n\text{H}_2\text{O}$  为层间结合水, 由于  $\text{Al}^{3+}$  被  $\text{Mg}^{2+}$  所取代, 使每一个复网层带有少量的负电荷。(一般为  $0.35$  左右) 所以复网层之间有斥力。

使略带正点的水化正离子容易进入, 使蒙脱石沿  $c$  轴方向发生膨胀。所以其  $c$  轴不是一个固定数值, 变化于  $9.6 \sim 21.4 \text{ \AA}$  之间并随空气的湿度而变化。膨润土及蒙脱石, 鄂城生产, 其颗粒比高岭石细。

### 4. 伊利石 $\text{K}_{1-1.5}\text{Al}_4[\text{Si}_{7-8.5}\text{Al}_{1-1.5}\text{O}_{20}](\text{OH})_2$ 结构

为复网层结构。

其结构也是2层  $[\text{SiO}_4]$  中间夹  $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$  八面体层, 与蒙脱石不同之处为一部分  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  所取代, 使层内正电荷更少。所以有  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$  等正离子进入晶层之内, 但不随便分布, 而是处于六节环的中心, 与  $\text{O}^{2-}$  有较弱的正电作用, 使复网层之间的作用力大一些, 颗粒比蒙脱石粗一些, 成分也更复杂。

伊利石的结构与云母也相同或相似, 在云母中  $\text{Si}^{4+}$  也被  $\text{Al}^{3+}$  取代, 而且更多。

云母:  $1/4$   $\text{Si}$  为  $\text{Al}$  取代, 或更多一些

伊利石:  $1/6$   $\text{Si}$  为  $\text{Al}$  取代, 或少一些

所以云母中补偿电荷的  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$  等多一些, 要求作有规则排列。

### 5. 三类粘土矿物的比较

	结构	同晶取代	纯度	层间键	颗粒	膨胀	解理	用途
高岭石	单网层	无	高	氢键 因为下层的 $\text{OH}$	粗	不	差些	陶瓷

与上层的 O 相  
邻，小于共价  
离子键，大于  
分子间力

蒙脱石	复网层	微量 $Al^{3+}$ 取代 $Si^{4+}$ ，微量到 全部 $Mg^{2+}$ 取代 $Al^{3+}$ ，水化正 离子 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ ， 可进入层间 (离子随便分 布)	较复 杂	分子间力	细	可 (c 轴方 向膨 胀)	完善	水泥 耗热 塑性好
		$Al^{3+}$ 取代 $Si^{4+}$ ， $Na^+$ 、 $K^+$ + 进入层间并一 定处于六节环 中心	更复 杂	弱静电力 比分子间力大	粗	不	差些	水泥不好 用，陶瓷 更不用

#### (四) 白云母 $KAl_2 [AlSi_3O_{10}] (OH)_2$ 的结构 (教材 P66图2-69)

云母的化学成分比较复杂，是单斜晶系。

白云母的结构中，两硅氧层通过  $Al^{3+}$  连接起来， $Al^{3+}$  配位数为6。其中4个  $O^{2-}$ ，2个  $OH^-$ ，形成  $[AlO_4(OH)_2]$  八面体。

从 (a) 图可看出两相邻复网层之间出现对称状态，所以相邻两硅氧六节环处，形成一个巨大的空隙。

还可以看出，白云母的结构与蒙脱石很相似。但因其硅氧层中，有1/4的  $Si^{4+}$  被  $Al^{3+}$  取代，因而表现并不是中性。所以在白云母的复网层之间有  $K^+$  进入的平衡负电荷， $K^+$  的配位数为12，处于两复网层的六节环的空隙间。

$K^+$  统计性的均匀分布着。所以与硅氧层的结合力很弱，所以云母在平衡 a—b 面的方向容易发生解理，可以被剥成片。

当白云母中呈八面体配位的两个  $Al^{3+}$  被3个  $Mg^{2+}$  取代时，可得到金云母，化学式为  $KMg_3 [AlSi_3O_{10}] (OH)_2$ 。

人工合成的氟金云母，是以  $F^-$  代替结构中的  $OH^-$ ，用作绝缘材料，可耐1000℃。

云母微晶玻璃具有良好的切削性能。

## 六、架状结构

在架状结构中，每一个 $[\text{SiO}_4]$ 的四个顶角都是和另外的四个 $[\text{SiO}_4]$ 所共有，即每一个氧都同时和两个Si配位， $\text{Si}:\text{O}=1:2$ ，其结构单元为 $[\text{SiO}_2]^n$ 。四个氧全部为非活性氧。

$\text{SiO}_2$ 的各种晶体就是典型的架状结构。

当 $\text{Si}^{4+}$ 被 $\text{Al}^{3+}$ 取代时，所形成的骨架便带负电荷，而要其他金属离子来平衡。如：

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

霞石： $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$

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

$\text{SiO}_2$ 的结构：各晶体都由 $[\text{SiO}_4]$ 以四顶角相连，只是连接方式不同。

### （一） $\alpha$ -方石英（立方面心）（教材 P68图2-71）

2个 $[\text{SiO}_4]$ 连接中，有以公共氧为中心的对称中心，使两个 $[\text{SiO}_4]$ 成对称关系，（见教材 P68图2-70（a））。整个结构也可以看成是由 $[\text{SiO}_4]$ 连成六节环。但 $\text{O}^{2-}$ 是一上一下的交错排列，从而可以从上下层连接成一个整体。从图2-71可看出这种结构形式。图2-72沿三次轴方向也能看出这个关系。这种结构空隙大，密度小。

$\beta$ -方石英与 $\alpha$ -方石英结构类似，键角稍有变动，为四方晶系。

### （二） $\alpha$ -鳞石英（教材 P69图2-73）

2个 $[\text{SiO}_4]$ 的排列可通过公共氧存在一个对称面，其结构形成六方底心格子，为六方晶系。在c轴方向 $[\text{SiO}_4]$ 是直立的。 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键角为 $180^\circ$ （见教材 P68图2-70（b））。

$\beta$ -鳞石英只是键角稍有变化。

### （三） $\alpha$ -石英（教材 P69图2-75）

$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 夹角为 $150^\circ$ 。如果将 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 夹角拉直成 $180^\circ$ ，则2个 $[\text{SiO}_4]$ 的排列就和 $\alpha$ -方石英相同（见图2-70（c））。

图2-76为垂直c轴的投影图，沿c轴存在六次螺旋轴，为六方晶系。

$\beta$ -石英键角稍有变化，为三方晶系。

## 本章小结

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

晶体化学主要研究晶体组成—结构—性质三者之间的相互关系和制约规律。晶体化学基本原理是通过

质点之间结合力和结合能、原子或离子半径、球体紧密堆积、配位数、离子极化和鲍林规则等方面阐述它们对研究晶体结构及性质的意义。

晶体中质点依靠相互结合力结合在一起，根据结合力的本质不同，有离子键、共价键、金属键、范德华键（分子键）等，分别对应典型的离子晶体、共价晶体、金属晶体及分子晶体。对于没有方向性和饱和性的离子晶体及金属晶体而言，质点间堆积符合球体的最紧密堆积原理。而典型的共价晶体，质点间堆积不符合最紧密堆积原理。对于大多数晶体来说，结合力的性质是属于综合性的。实际晶体中的键可以用键型四面体来表征。

决定晶体结构的内在因素有质点的相对大小、配位数、以及离子极化等。影响晶体结构的外在因素有压力、温度等。晶体结构与它的化学组成、质点的相对大小和极化性质有关。但并非所有化学组成不同的晶体都有不相同的结构，而完全相同的化学组成的晶体也可以出现不同的结构。这就是晶体中有同质多晶和类质同晶之分的原因。鲍林在研究了离子晶体结构的基础上，归纳出五条离子晶体结构形成的规则。其中重要的三条为：（1）配位多面体规则；（2）电价规则，是离子晶体中较严格的规则，它使晶体保持总的电性平衡，还可用于求得阴离子的配位数；（3）配位多面体连接方式规则。

考察无机晶体结构时，通常从离子或原子的堆积方式、配位数与配位多面体及其连接方式，晶胞分子数、空隙填充情况、空间格子构造、同晶取代（质点置换）等方面来揭示、理解晶体的微观结构及其与晶体性质之间的关系。对于结构较复杂的硅酸盐晶体，通常从基本结构单元的构造（包括配位数与配位多面体及其连接方式）、基本结构单元之间的连接、晶胞分子数、空隙填充情况、同晶取代（质点置换）等方面来描述、揭示晶体的微观结构及其与晶体宏观性质之间的关系。



## 第三章 晶体结构缺陷

### 内容提要

在讨论晶体结构时，人们认为质点在三维空间的排列遵循严格的周期性，这是一种仅在绝对零度才可能出现的理想状况。通常把这种质点严格按照空间点阵排列的晶体称为理想晶体。由于质点排列的周期性和规则性，使得晶体中的势场也具有严格的周期性。在实际晶体中，因其所处的温度高于绝对零度，因而其质点排列总会或多或少地偏离理想晶体中的周期性、规则性排列，即实际晶体中存在着各种尺度上的结构不完整性。通常把晶体点阵结构中周期性势场的畸变称为晶体的结构缺陷。正是由于缺陷的存在，才使晶体表现出各种各样的性质，使材料制备过程中的动力学过程得以进行，使材料加工、使用过程中的各种性能得以有效控制和改变，使材料性能的改善和复合材料的制备得以实现。缺陷的产生、类型、数量及其运动规律，对晶体的许多物理与化学性质会产生巨大的影响。晶体材料所固有的电、磁、声、光、热和力学等性能和材料加工、使用过程中所表现出来的行为大都具有结构敏感性，晶体缺陷则是研究晶体结构敏感性的关键问题和研究材料质量的核心内容。有位科学家说过：“能够控制晶体中的缺陷，就等于拿到了控制实际晶体的钥匙”。由此可见，了解和掌握各种缺陷的成因、特点及其变化规律，对于材料工艺过程的控制，材料性能的改善，新型结构和功能材料的设计、研究与开发具有重要意义。

本章从微观层次上介绍晶体中缺陷产生的原因和缺陷的类型，阐述缺陷的产生、复合、运动以及缺陷的控制与利用，建立缺陷与材料性质和材料加工之间的相互联系，为最终利用或控制缺陷对材料实施改性奠定科学基础。

### 概述

#### 一、晶体结构缺陷的概念

在学习晶体结构的时候，我们知道了晶体结构的特征是晶体中的质点在三维空间规则与周期性排列。晶体中的每一个质点都是处在相邻质点的周期性势场之中，具有这种性质的晶体称之为理想晶体，这是为了研究晶体而总结出来的理想状态。

在自然界中绝对完整的晶体是不存在的，在绝对零度以上，由于热运动等种种原因，晶体中质点的排列都或多或少不那么完全有规则。相对于理想晶体其质点的排列出现偏离，造成质点所处周期性势场发生畸变，这种造成晶体点阵结构周期性势场畸变的一切因素就称之为晶体结构缺陷（或称晶体结构不完整性）。

## 二、晶体结构缺陷的特点

请大家注意：实际晶体中存在缺陷并不破坏晶体的基本结构及其规律性。其质子或离子仍可作有规则、周期性排列为主要特征。排列不那么规则，即缺陷是少数的、数量不多、类型有限，但这少数不规则排列所形成的缺陷对晶体的性质及物理、化学过程有很大影响。

## 三、晶体结构缺陷研究的意义

缺陷对各种晶体性质的影响是广泛的，在硅酸盐水泥生产中，为保证水泥熟料中  $b-C_2S$ （常温下的介稳相，具有胶凝性及水硬活性）的常温稳定，加入少量稳定剂（ $P_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $BaO$ 、 $MnO$  等）与其形成固溶体、使其晶格稳定，防止  $b-C_2S$  转变与  $g-C_2S$ ； $ZrO_2$  陶瓷及耐高温材料生产中， $ZrO_2$  稳定剂的选择更是缺陷化学的典型应用，具有得大意义；另外，几乎所有离子晶体的颜色、发光、导电以及固体的强度等性质均与缺陷有关；缺陷对于无机材料高温过程中的扩散、烧结、固相反应等也有极为重要的关系。

有时我们希望材料中形成较多的缺陷，例如固相反应，烧结等过程，有时又希望尽可能消除缺陷，例如单晶制造，因此研究缺陷的形成及运动规律对于材料的生产和性质有着极大的意义。有位科学家说过：

**“控制晶体中的缺陷，就等于拿到了控制实际晶体的钥匙。”**

晶体结构缺陷是材料科学的基础，但关于缺陷形成了许多理论仍不很成熟，特别是不能理论地确定结构中形成缺陷的种类，数量，很多结论而是建立在大量的实验基础上。因此希望同学们学会分析问题的方法，总结其内在规律，为今后的科研工作打下良好的基础。

## 四、晶体结构缺陷的分类

根据缺陷的大小，形状和作用范围，可把缺陷分为三类：点缺陷、线缺陷一位错、面缺陷—晶界。

点缺陷——是在三维方向上尺度都很小的缺陷，它只在点阵的某些结点位置上发生，影响范围仅限于周围邻近的几个位子，是一种微观缺陷，如：空位、间隙质点、杂质质点等。

线缺陷——是晶体中产生的一维方向上的缺陷，在其它二维方向上尺度都很小，这种缺陷可以直接用电子显微镜观察到，是一种显微缺陷，又称位错。

面缺陷——是一种在二维方向上伸展的缺陷，这种缺陷也可以用光学显微镜观察到，范围更大，如表面、晶界。

### 3.1 点缺陷

点缺陷是指晶格周期性破坏发生在一个或几个质点间距线度范围内，一般是由结点上质点（原子或离子）的变化而引起的。点缺陷是几种类型缺陷中最基本也是最重要的一种。

#### 一、点缺陷的研究意义

点缺陷在实践中有重要意义。在无机材料制备工艺中，有大量的烧成、烧结和固相反应过程，这些过程是和原子在晶体内部或表面上的运动有关，因此热缺陷能加速这些过程。由于热缺陷具有局部不平衡电场存在，在外电场作用下会有导电性，这样对电绝缘用的陶瓷及半导体也有重要意义。此外，热缺陷存在，使某些晶体变成有颜色。间隙离子能阻止晶格面相互间的滑移，使晶体的强度增加。杂质原子还能使金属

的腐蚀加速和延缓等。

## 二、点缺陷的基本形式和类型

### （一）点缺陷的基本形式

根据点缺陷在晶格中分布方式，其存在形式分为如下三种：

#### 1. 空位

在晶体正常晶格结点位置上，某个质点跑掉了，即正常晶格结点没有被质点所占据，成为空结点，形成空位。

#### 2. 间隙质点

质点进入晶体中正常晶格结点之间的间隙位置，形成间隙质点。

#### 3. 杂质质点

外来杂质质点进入晶体晶格中，形成杂质质点。根据外来杂质质点所处的位置，可以进一步分为两种形式：（1）占据正常晶格结点位置，取代原有质点——置换质点；（2）进入晶格间隙位置——间隙质点。

### （二）点缺陷的类型

根据点缺陷产生原因，可将点缺陷分为以下四类：

#### 1. 热缺陷

温度高于绝对零度时，由于热运动，晶体中一些质点离开它的平衡位置所造成的缺陷，称为热缺陷（也称为晶格位置缺陷）。

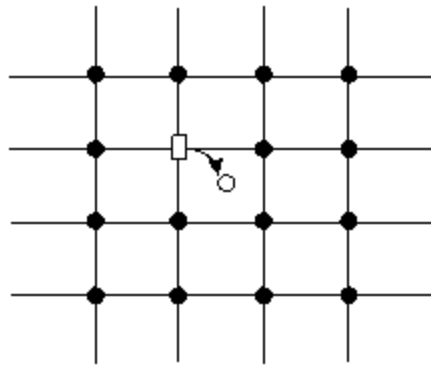
不是说对晶体加热才能产生的缺陷，而是晶体的质点由于热运动而产生的缺陷。在绝对零度以上，质点都在不停的运动，运动时可以越位一个距离。一般情况下，只能在平衡位置上作振动，振动频率为 $10^{13}$ 次/s，振幅为0.01nm，这种振动为质点的主要运动。当温度升高时，质点就有可能离开平衡位置，以至整个晶体扩散成熔融状态。当温度升高时，质点的振幅加大，而每个质点的振幅都不是孤立的，而是相互影响，使其振动频率、能量发生变化，这种能量大小的变化较为能量起伏，可能其中有少数质点克服周围质点对它的束缚而发生迁移，产生空位，也就在晶体中产生热缺陷。

#### （1）热缺陷的类型

根据热运动使质点离开平衡位置的去向，可将热缺陷分为如下两类：

##### 1) 弗伦克尔（Frenkel）缺陷

晶体中正常晶格结点位置上的质点进入间隙位置，成为间隙质点，原来的结点位置留下了空位，称之为弗伦克尔缺陷。



特点：

- ① 为介稳态；
- ② 空位与间隙质点成对出现；
- ③ 晶体体积不变，晶格常数不发生变化；
- ④ 缺陷的形成与复合（即间隙质点回到原来结点位置，使缺陷消失）是动态平衡，在一定温度下有确定的平衡浓度；
- ⑤ 晶体结构中当正、负离子半径相差较大或有较大空隙存在时较易形成。

1926年，弗伦克尔首先提出这种缺陷的存在，所以以其名来命名。

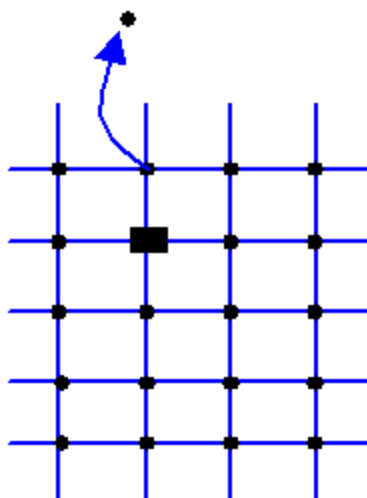
由于离开正常晶格结点位置的质点是挤进了正常晶格的结点间隙，所以间隙周围晶体结构便产生畸变。从（图2-2）可以看出：（1）质点进入间隙位置，要回到平衡位置并不容易，需克服一定的势垒才能到平衡位置，所以是处于介稳状态；（2）间隙质点可能越过其周围的势垒回到原来的位置或进入附近的其它空位中，也可能再进入另一个间隙中去。

由于热运动，新缺陷不断产生，原缺陷不断消失，从而处于一定的平衡状态，即在一定温度下，缺陷有对应的平衡浓度。

一般正负离子半径相差较大或结构中较大空隙存在时易形成弗伦克尔缺陷，如  $\text{CaF}_2$  结构中存在立方体空隙，易形成弗伦克尔缺陷。

## 2) 肖特基 (Schottky) 缺陷

正常晶格结点上的质点迁移到晶体的表面，在晶体内部正常格点上留下空位，称之为肖特基缺陷。



特点：

- ① 为介稳态；
- ② 在晶体中只形成空位而没有间隙质点；
- ③ 在离子晶体中，正、负离子空位成对产生。
- ④ 晶体体积增大，晶格常数改变；
- ⑤ 缺陷的形成与消失是动态平衡，在一定温度下有确定的平衡浓度；
- ⑥ 晶体中当正、负离子半径相差较小或结构比较紧密时较易形成。

这是在1934年由肖特基提出的一种晶体缺陷。

在离子晶体中，为了保持电中性和不同离子间的位置关系，在形成肖特基缺陷时，新的正、负离子空位是同时产生的。在一般结构比较紧密，没有较大空隙的晶体中或在正、负离子半径相差较小的晶体中比较容易形成肖特基缺陷，如 NaCl 结构中，只存在四面体空隙，则产生的缺陷以肖特基缺陷为主。

肖特基缺陷的形成，是晶体表面上的质点迁移至表面外新的结点位置上，内部正常晶格结点位置上的质点依次往外移，而不是从内部一下子移到表面去，因为这样需要的能量大。

## 2. 杂质缺陷

由于外来杂质质点进入晶体结构中而产生的缺陷，称为杂质缺陷，又称为组成缺陷。固溶体即是一种组成缺陷。

杂质质点又可分为置换杂质质点及间隙杂质质点两种。前者是杂质质点替代了原有晶格质点，由此形成的固溶体称为置换型固溶体；后者是杂质质点进入正常晶格的间隙中，由此形成的固溶体称为间隙型固溶体。

杂质缺陷的浓度不受温度的影响，只与杂质的含量有关，这与热缺陷不同。

在固态条件下，一种组分内“溶解”了其他组分而形成的单一、均匀的晶态固体。

自然界的纯是相对的，不纯是绝对的。不管用什么方法，怎样细心的制备，都会有杂质存在，最纯的

锗也含有10个杂质/ $\text{m}^3$ 。

杂质质点（掺杂质点）进入晶体后，因杂质质点和原有的质点性质不同，故它不仅破坏了质点有规则的排列，而且在杂质质点周围的周期势场一起改变，因此形成一种缺陷。

### 3. 非化学计量结构缺陷

有些化合物，其化学组成会明显的随着周围气氛的性质和压力的大小的变化而发生组成偏离化学计量的现象，称为非化学计量化合物，由此而产生的缺陷，称为非化学计量缺陷。

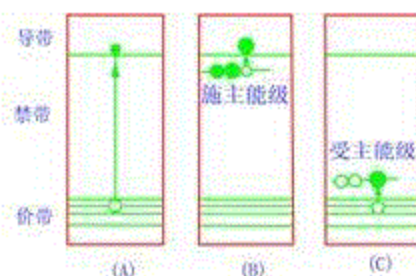
偏离化学式的化合物，称为非化学计量化合物。

定比定律指出：化合物中不同原子间的数量比是一定的，即化合物中原子间的数量是按分子式所表明的原子比例关系即化学计量关系而存在的。但是实际的化合物组成有时会随着周围气氛性质、压力大小发生变化，也就是其组成偏离化学计量，可能某种原子不够而形成空位，或某种原子过量而出现间隙原子，形成非化学计量化合物。例如： $\text{ZnO}$  在  $\text{Zn}$  蒸汽中加热，有些  $\text{Zn}$  原子将形成  $\text{Zn}^{2+}$  进入间隙中而成为  $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ ，这就是非化学计量化合物。

非化学计量化合物很多为  $n$  型或  $p$  型半导体，非化学计量结构缺陷是形成半导体的重要基础，所以这是一个很重要的缺陷。例如  $\text{TiO}_2$  在还原气氛下形成非化学计量化合物  $\text{TiO}_{2-x}$  ( $x=0\sim 1$ )，这是一种  $n$  型半导体。

### 4. 电荷缺陷

从物理学中固体的能带理论来看，非金属固体具有价带，禁带和导带。当在  $0\text{K}$  时导带全部空着，价带全部被电子填满。由于热能作用或其他能量传递过程，价带中电子得到能量  $E_g$ ，而被激发入导带，此时在价带留一孔穴，在导带中存在一个电子，见图2-3 (A)。这样虽未破坏原子排列的周期性，但是由于孔穴和电子带正和负电荷，因此在它们附近形成了一个附加电场，引起周期势场的畸变，造成了晶体的不完整性，称电荷缺陷。



如纯硅中掺入磷和硼，形成组成缺陷，杂质磷原子替代了固有的硅原子，见图2-3 (B)。从能量理论，磷和硅相比较多了一个电子，因此磷在禁带中产生施主能级，易使导带中产生电子缺陷，见图2-3 (C)。故此在电场作用下使上述电子缺陷晶体变成易于导电，即所谓  $n$  型或  $p$  型半导体。硅中掺杂磷或硼，既有组成缺陷也有电荷缺陷。同样  $\text{ZnO}$  掺进  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  或  $\text{Li}_2\text{O}$  也有类似作用。

### 三、点缺陷及其反应的表示方法



晶体中点缺陷的类型很多，并且还能互相反应，所以要用特别的符号来表示。

### (一) 点缺陷表示方法

点缺陷表示方法中应用最广的为克罗格-明克符号 (Kroge-Vink 符号)，即在晶体中加入或去掉一个原子时，视为加入或去掉一个中性原子；对于离子来说，则还要分别加入或去掉电子。例如，从 NaCl 晶体中取出一个  $\text{Na}^+$  离子。根据上述原则，必然在原来 Na 结点位置上留下一个电子。

下面以化合物 MX 为例说明克罗格-明克符号的用法。

#### 1. 空位 $V_M$ $V_X$

V——空位；

下标 M、X——产生空位的正常晶格结点位置；

$V_M$ ——在 M 晶格结点位置上产生 M 质点的空位；

$V_X$ ——在 X 晶格结点位置上产生 X 质点的空位

例如： $V_{\text{Na}}$  ——钠原子空位，取走一个 Na 原子，即取走一个  $\text{Na}^+$  的同时还带走一个电子；

$V_{\text{Cl}}$  ——氯原子空位 取走一个 Cl 原子，即取走一个  $\text{Cl}^-$  并不带走多余的一个电子。

这种空位不带电。

#### 2. 间隙原子 $M_i$ $X_i$

M、X——晶格质点；

下标 i——间隙位置；

$M_i$ ——M 原子处于间隙位置；

$X_i$ ——X 原子处于间隙位置。

#### 3. 置换质点 $M_X$ $X_M$

M、X——现有正常晶格位置上的质点；

下标 X、M——原有正常晶格位置上的质点；

$M_X$ ——M 质点占据了 X 质点的位置；

$X_M$ ——X 质点占据了 M 质点的位置

#### 4. 带电缺陷 $'$ $\cdot$

上标 “ $'$ ” ——带一个单位负电荷；

上标 “ $\cdot$ ” ——带一个单位正电荷。

#### 5. 自由电子和电子空穴 $e'$ $h'$



在强离子性材料中（如 NaCl），价电子局限与某一位置上，可用离子价来表示。有些材料价电子不是固定在某一位置上，稍给以光或热，即可自由移动称为自由电子。移去电子变成为电子空穴。电子空穴也可在晶体中移动。

$e$ ——自由电子；

$h$ ——电子空穴；

$e'$ ——带一个单位负电荷的自由电子；

$h^+$ ——带一个单位正电荷的电子空穴。

例如： $P_{Si} \Leftrightarrow P_{Si}^+ + e'$

$P_{Si}$ ：原子缺陷本来应不带电，但由于 P 和 Si 的特殊性，使价电子很易脱离，带电而具有半导体性。

## 6. 缔合缺陷 (C)

( ) ——缔合缺陷；

例如： $(V_M V_X)$  ——M 原子空位与 X 原子空位形成缔合缺陷；

$(M_i X_i)$  ——处于间隙位置的 M、X 原子形成的缔合缺陷；

$(M_X X_i)$  ——处于 X 位置的 M 原子与处于间隙位置的 X 形成缔合缺陷。

举例：说明以下点缺陷符号及其含义：

$V'_{Na}$  ——带一个单位负电荷的钠离子空位，即取走一个  $Na^+$ ；

说明：如果和取走一个钠原子相比，少取了一个电子，因此这时 Na 空位必然带有一个负电荷的电子。

电中性  $Na = Na^+ + e \xrightarrow{\text{取走一个 } Na^+} V'_{Na}$

$V_{Cl}^+$  ——带一个单位正电荷的氯离子空位，即取走一个  $Cl^-$ ；

说明：如果和取走一个氯原子相比，多取一个电子，留下电子空穴而必然带有一个正电荷。

电中性： $Cl = Cl^- + e = Cl^- + h \xrightarrow{\text{取走一个 } Cl^-} V_{Cl}^+$

$Ca_i^{\cdot\cdot}$  ——处于间隙位置的  $Ca^{2+}$  离子；

$Ca_i$  ——处于间隙位置的 Ca 原子；

$Ca_{Na}^{\cdot}$  ——钙离子取代 Na 离子从而带一个正电荷；

$Na_{\infty}$ ——钠原子在钠原子的位置，不带电；或钠离子在钠离子的位置，不带电；

$Fe_{\bullet}^{\cdot}$ —— $Fe^{3+}$ 占据  $Fe^{2+}$ 位置，带一个正电荷；

$Fe_{\bullet}$ ——同电价的 Fe 离子在原来 Fe 离子的位置上；

$Fe'_{Fe}$ —— $Fe^{2+}$ 占据  $Fe^{3+}$ 的位置，带一个负电荷；

$V_{Zn}''$ ——带二个负电荷的 Zn 离子空位；

$V_{Zn}$ ——Zn 原子空位，不带电。

## (二) 点缺陷反应表示法

如果把晶体中的缺陷看成化学物质，把缺陷的形成、转变看成准化学反应，则其间的浓度关系可以用质量作用关系来处理，用化学方法来描述，由此发展为一个科学分支——缺陷化学。

在写缺陷反应方程式时，必须遵守以下的基本原则：

### 1. 位置关系

化合物  $M_aX_b$  中，a:b 要保持不变，即 M 位置的数目必须永远与 X 的位置数目保持不变的比值。如  $SiO_2$  中，Si 与 O 的位置比为 1:2； $Al_2O_3$  中，Al 与 O 的位置比为 2:3。化合物的位置比应为一定的，反应式两边的位置比应相等。只要比例保持不变，位置的总数是可以改变的。如肖特基缺陷，形成 n 个缺陷，得  $N+n$  个位置。

如果在实际晶体中，M 与 X 数的比不符合比例关系，表明存在缺陷。例如在  $TiO_2$  中，Ti 与 O 位置之比应为 1:2，若实际晶体中氧不足而为  $TiO_{2-x}$ ，那就是晶体中生成氧空位。（非化学计量影响）

### 2. 质量平衡

和在化学平衡一样，缺陷方程的两边必须保持质量平衡。空位的质量为零。

### 3. 电中性与电荷平衡

缺陷反应的两边有效电荷总数应相等。

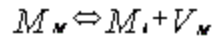
### 4. 可逆箭头与单箭头

由于热缺陷有产生和复合的可能，必须用可逆箭头表示其缺陷反应；其余过程，如对于固溶体或非化学计量化合物，其缺陷反应均用单箭头表示。

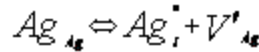
举例如下：

#### (1) 弗伦克尔缺陷反应式

单质晶体 M:

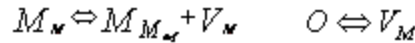


离子晶体 MX 中形成 M 离子的弗伦克尔缺陷，例如 AgBr 中的 Ag 离子形成弗伦克尔缺陷：



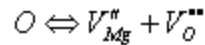
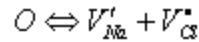
## (2) 肖特基缺陷

单质晶体 M:



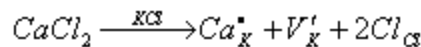
“O”表示完整晶体，在质量上也可看成无。

离子晶体 MX，例如 NaCl、MgO:

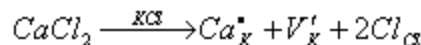


## (3) 基质晶体中溶入外来组分（杂质）后形成固溶体（杂质缺陷、组成缺陷）的缺陷反应式

如外来组分  $CaCl_2$  溶入基质晶体 KCl 中形成固溶体的缺陷反应式：

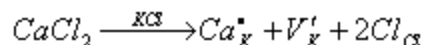
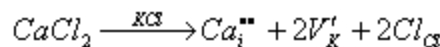
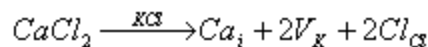
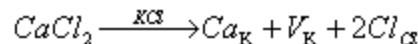


说明：当引入一个  $CaCl_2$  分子到 KCl 中时，同时带进二个氯原子和一个 Ca 原子，二个氯原子处于二个氯的位置，一个 Ca 原子占据一个 K 的位置。而作为基体的 KCl 中，K:Cl=1:1。因此根据基质晶体 KCl 的位置关系，另一个 K 的位置是空的，即形成 K 离子空位。则为了满足电中性和质量平衡要求必然有反应式：

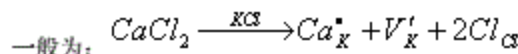


从上式中可看出，位置关系符合 1:1，满足电中性，符合质量平衡。

注意：一般固溶体有两种缺陷类型：置换离子和间隙离子。若仅从满足位置关系、电中性和质量平衡要求考虑，缺陷反应式可有如下几种：



这四种反应式究竟以哪种方式实现，要根据固溶体的生成条件及实际情况而定。

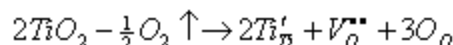


#### (4) 非化学计量缺陷

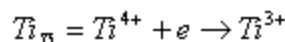
尽管非化学计量的原因是由于气氛变化所引起，但是总可以在化学上把它理解成有变价化合物之间所形成的固溶体或杂质缺陷。

例如： $TiO_{2-x}$  为还原气氛下  $TiO_2$  中氧跑掉后产生  $O^{2-}$  空位缺陷而形成的非化学计量化合物；同时  $TiO_{2-x}$  也可以看成  $Ti_2O_3$  溶入  $TiO_2$  中形成的固溶体。

若  $TiO_2$  中如果有一部分氧跑掉，其缺陷反应可写成：



$Ti_N'$ 、 $V_O^{\bullet\bullet}$ 、 $O_O$  中下标表示位置，整个符号分别表示  $Ti^{3+}$  处于  $Ti^{4+}$  的位置、 $O^{2-}$  空位、 $O$  处于  $O$  的位置。

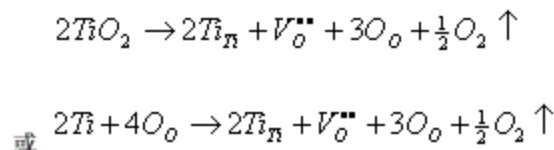


即为四价的  $Ti$  变为三价的  $Ti$ 。

$V_O^{\bullet\bullet}$  为带两个正电荷的  $O^{2-}$  空位。

可以看出，这个反应式表示氧以电中性的氧分子的形式从  $Ti_2O_3$  中跑出时，在晶体内产生带正电的氧离子空位和其符号相反的带负电荷的  $Ti_N'$  来保持电中性，反应式的两边总有效电荷数都等于零。

反应式还可写成：



位置关系： $TiO_2$  中， $Ti:O=1:2$

氧跑出后： $Ti$  位置为 2， $O$  位置为  $1+3=4$ ， $2:4=1:2$ ，且满足质量平衡和电荷中性。

#### 四、点缺陷的平衡浓度

热缺陷是由热起伏引起的，在热平衡条件下，热缺陷的数目仅和晶体所处的温度有关，温度一定，热缺陷的浓度也就一定了。

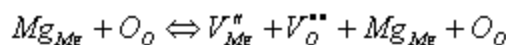
##### (一) 平衡浓度的计算

##### 1. 肖特基缺陷的平衡浓度

下面以 MgO 为例来计算其平衡浓度：



在离子迁移到表面时，也是覆盖在原晶体表面，所以可以作为正常晶格处理，式子可写成：



又可写成： $O \rightleftharpoons V_{Mg}'' + V_O^{'''}$

O：表示没有形成缺陷状态。

根据质量作用定律可知其平衡常数  $K_s$  应为：

$$K_s = \frac{[V_{Mg}''] \cdot [V_O^{'''}]}{[O]}$$

[O]：原始态浓度，因无缺陷，所以其值为100%=1；



式中： $n_v$ ：空位对数目；

N：离子对的总数（Mg 式 O 的总数）；

$E_f$ ：形成一对阴、阳离子空位所需要的能量；

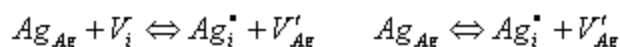
$k$ ：玻耳兹曼常数；

$T$ ：温度。

## 2. 弗伦克尔缺陷的平衡浓度

下面以 AgBr 为例来计算其平衡浓度：

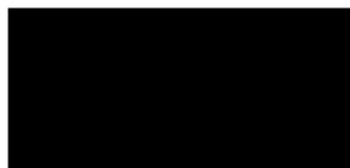
AgBr 一般总是 Ag<sup>+</sup>进入间隙，Ag<sup>+</sup>浓度的计算方法如下：



正常净格上未 Ag<sup>+</sup>被占据的间隙位置=间隙 Ag<sup>+</sup>+ Ag<sup>+</sup>空位

把它看成化学反应过程，可由平衡常数  $K_F$  表示：

$$K_F = \frac{[Ag_i^\bullet] \cdot [V_{Ag}']}{[Ag_{Ag}] \cdot [V_i]} \quad \text{间隙离子很少时} \cdot [V_i] = 1$$



$$\text{令} \quad [Ag_i^\bullet] = [V_{Ag}'] = \frac{n_i}{N} \quad \frac{n_i}{N} = \exp\left(-\frac{E_f}{2kT}\right)$$

式中：  $n_i$  ：晶体中弗伦克尔缺陷的个数；

$N$  ：晶体中原子的个数；

$E_f$  ：每个弗伦克尔缺陷的形成能；

$k$  ：玻耳兹曼常数；

$T$  ：温度；

### 3. 小结

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$$

$\frac{n}{N}$  ：缺陷浓度。

#### (1) 肖特基缺陷：

$$\text{原子晶体：} \frac{n}{N} \text{ ：空位浓度} \quad \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$$

离子晶体：  $\frac{n}{N}$  ：空位对的浓度 空位对除以离子数的总对数，对于  $A_x$  型化合物来说，也可作为某种离子的空位浓度。

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$$

#### (2) 弗伦克尔缺陷：

$$\frac{n}{N} \text{ ：间隙离子浓度或空位浓度} \quad \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right)$$

$n$ ：间隙离子；

N: 离子总结点数;

n: 已被填满的间隙数;

N: 总间隙数;

E: 缺陷形成能。

严格的说 E 应为  $\Delta G$ , 不严格是指一般缺陷形成所要的能量。

$$\frac{E}{2kT} \text{——E: 焦耳·尔格/每个缺陷}$$

$$\frac{E}{2RT} \text{——E: 焦耳·尔格/每 mol 缺陷}$$

$$ev = 1.6 \times 10^{-19} J \quad E \text{——J/每个缺陷。}$$

$$k = 1.38 \times 10^{-2} J / \text{开} \quad R = 8.314 J / \text{mol} \cdot \text{开}$$

肖特基缺陷:

$$\frac{E}{2} = E' \quad \text{AB 离子晶体所需能量只是} \frac{E}{2}, \text{形成一个空位所需能量为形成一对空位的} 1/2。$$

弗伦克尔缺陷:

E: 一对弗伦克尔缺陷所需形成能, 空位形成能+间隙原子形成能。

## (二) 影响点缺陷平衡浓度的因素

由热缺陷浓度的计算公式可以看出影响热缺陷浓度的因素主要是温度和缺陷形成能。

### 1. 温度影响

热缺陷浓度随温度的升高呈指数增加。当缺陷形成能为 2 ev 时, 100℃下的空位浓度为  $\frac{n}{N} \approx 3 \times 10^{-14}$ , 1000℃下的空位浓度为  $\frac{n}{N} \approx 1 \times 10^{-4}$ , 温度升高了10倍, 缺陷浓度增加了 $10^{10}$ 倍。所以通过控制温度来控制晶体内的热缺陷浓度是一种有效的方法。

### 2. 缺陷形成能的影响

在温度不变的条件下, 缺陷浓度随缺陷形成能的升高而下降。缺陷形成能愈高, 表明形成缺陷时需要的能量愈大, 形成缺陷愈困难, 因此缺陷浓度也愈低。反之, 缺陷形成能愈低, 形成缺陷愈容易, 晶体中缺陷浓度也愈高, 在1000℃时, 缺陷形成能由6ev 降到2ev, 则缺陷浓度由 $1 \times 10^{-12}$  升高到 $1 \times 10^{-4}$ , 增



加了 $10^8$ 倍。

所以当晶体的缺陷形成能较低，而温度又较高时，有可能产生相当可观的热缺陷。

缺陷形成能的大小到目前为止还不能精确计算，但它与组成、晶体结构及离子极化率等都有关，实际上还与温度有关。

例如：

(1) NaCl 结构：  $r_{Na^+}$  与  $r_{Cl^-}$  相差不大，所成间隙小，如果进入间隙，所需能量大，变形大，所以形成一个空位和一个间隙离子需要7—8ev。

如形成肖特基缺陷，其  $E=2ev$

所以 NaCl 结构的晶体还要形成肖特基缺陷。

(2)  $CaF_2$  结构：其中存在八配位的大空洞，所以有利于  $F^-$  进入其间隙中。

弗伦克尔缺陷：  $E = 2.8ev$

肖特基缺陷：  $E = 5.5ev$

所形成弗伦克尔缺陷为主。

当知道  $T$  与缺陷浓度关系后，可知烧结时  $T$  提高有利于质量传递，单晶时不希望有缺陷，所以不要温度太高，而是根据需要来确定温度。

### 3.2 固溶体

实际生产中得到的无机材料几乎都不是理想晶体，因为在结构中不仅存在着空位、间隙原子等各种可能的缺陷，而且还经常有外组份的“掺杂”，导致成分和结构都不同于理想晶体，从而形成了各种不同类型的固溶体。从无机材料的发展过程来看，固溶体占有重要的地位，而且这种作用和地位还在进一步加强，人们正在不断地利用物质间形成固溶体这一途径，发展和合成着各种性能优异的新材料。

#### 一、固溶体的概念

外来的杂质进入晶体便形成点缺陷，如果外来物质：在一定范围内量不变；不与原来的质点发生化学反应形成化合物；不改变原来晶体结构，则可将所形成的固体物质称为固溶体，亦固态溶液。由固体溶质和溶剂所组成的均匀固体溶液。

液体可以改变溶质浓度仍旧是单一相，固溶体也有同样特性，所以可以这样定义：一种组分内溶解其他组分而仍旧保持单一均匀的相的固体称为固溶体。

从结构上来看，对于原来溶剂来说，外加的物质是杂质其原子尺寸，电子组态，极化性能，电价等也不相同，所以将影响晶体的性能，如熔点，导电性等性质要发生变化，当我们掌握其规律，使之沿我们所需要的方向发展，就对人们更加有用。

选岩矿物除石英外，都是固溶体，在层状结构矿物中，阳离子取代是经常发生的，水泥熟料中

C<sub>3</sub>S 称阿利特，陶瓷中的 Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>（莫来石）都是固溶体，铅钛酸盐的压电陶瓷为铅酸盐和钛酸铅固溶体。

## 二、固溶体的分类

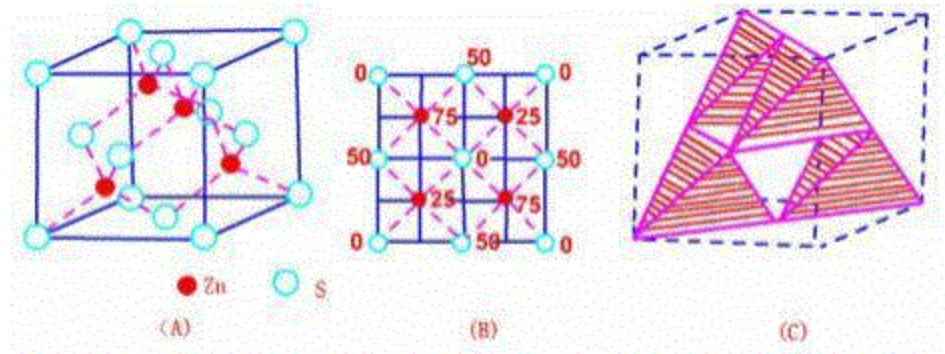
在无机材料中各种类型的固溶体很多。对固溶体可以从不同的角度进行分类。

### （一）按照外来质点在晶格中的位置分类

固溶体实际是一种杂质缺陷，外来杂质的质点进入主晶体晶格后可以占据不同的位置。根据溶质质点在溶剂晶格中的位置可以将固溶体分为两类：

#### 1. 置换型固溶体

溶质原子进入溶剂晶格后占据某些结点位置，这种固溶体称置换型固溶体型，这是硅酸盐中最重要的固溶体，根据硅酸盐结构的特点，多数是离子晶体。例如 MgO 溶入 CoO 时，Co<sup>2+</sup> 进入溶剂 MgO 的晶格后取代 Mg<sup>2+</sup> 离子，占据 Mg<sup>2+</sup> 离子的位置所形成的便是置换型固溶体，如图所示：



置换型固溶体中离子间的置换可以是等价置换，也可以是不等价的置换。不等价置换时，为了保持晶体的电中性，必然会在晶体结构中出现空位或间隙原子。这种缺陷和热缺陷不同，热缺陷浓度是温度的函数，在晶体中具有普遍意义，而不等价置换引起的空位或间隙原子的浓度则取决于掺杂的数量和固溶度。

当溶质离子的电价高于溶剂离子的电价时，也有可能生成阴离子填隙，但是这种情况很少，因为阴离子一般半径比较大，进入晶格间隙比较困难。

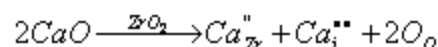
当溶质离子的电价低于溶剂离子的电价时，置换的结果有可能生成阴离子空位，也有可能生成阳离子填隙。

金属中许多合金都是置换型固溶体。在金属氧化物中置换主要发生在金属离子的位置上。

#### 2. 间隙型固溶体

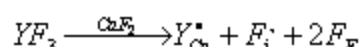
若所加的原子比较小，它们能进入晶格的间隙位置内，这样形成的固溶体称为间隙型固溶体。外来杂质进入原由晶格的间隙中，其溶解度有限只能  $\leq 10\%$ 。在金属键的物质中这类固溶体很普遍，添入的 H、C、B 都很容易处在这些晶格的间隙位置中，例如钢便是碳在铁中的间隙型固溶体。在无机材料中一般是半径小的阳离子进入半径大的阴离子或阴离子团形成的间隙位置中。

例如：少量的 CaO 加入到 ZrO<sub>2</sub> 中时，就有 Ca<sup>2+</sup> 进入间隙的情况：



阴离子进入晶格间隙位置比较难，但在孔隙比较大的萤石型结构中有可能形成阴离子进入间隙的间隙型固溶体。

例如：



## （二）按照溶质在溶剂中的溶解度分类

固溶体和溶液一样，溶质在溶剂中的溶解度是不同的。根据溶质在溶剂中的溶解度可将固溶体分为两类。

### 1. 连续固溶体

溶质和溶剂可以以任意比例互溶的固溶体称为连续固溶体。

在连续固溶体中溶质和溶剂是相对的。

例如：MgO 晶体内常会有 FeO 或 NiO，即  $Fe^{2+}$  离子或  $Ni^{2+}$  离子置换了  $Mg^{2+}$  离子，这种置换是任意的，可以从 0 到 100%。除此之外，还有  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ 、 $ThO_2$ - $UO_2$ 、 $PbZrO_3$ - $PbTiO_3$  等等都可以形成连续固溶体。

### 2. 有限固溶体

溶质只能以一定的限量溶入溶剂，超过限度便会出现第二相，这种固溶体称为有限固溶体。

例如：CaO 掺入 MgO 中形成固溶体时，在 2000℃ 时约有 3wt% 的 CaO 溶入 MgO，超过这一限量就会出现第二相—氧化钙固溶体，可以形成有限固溶体的还有： $MgO$ - $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ -CaO 等等系统。凡是不等价离子置换形成的都是有限固溶体。

结构类型相同时，但当离子半径的差为 >15% 只能生成有限固溶体，如  $Ca \rightarrow MgO$

$$\frac{r_{大} - r_{小}}{r_{大}}$$

$$r_{Mg^{2+}} = 0.078nm$$

$$r_{Ca^{2+}} = 0.103nm$$

差值超过 15% 只能生成有限固溶体。

对于结构类型不相同的当然只能生成不连续固溶体。

## 三、影响固溶体形成的因素

### （一）影响形成置换型固溶体的因素

#### 1. 结构类型

溶剂晶体结构类型与溶质晶体结构类型要相同。相同容易置换，不同则困难，甚至不能。

如：MgO, FeO 都是 NaCl 型，能形成连续固溶体，结构类型不同，则很难形成连续型固溶体。结构类型不同的两种晶体最多只能生成有限固溶体。

## 2. 离子尺寸

在置换型固溶体中，相互置换的离子尺寸的大小对形成连续固溶体或是有限固溶体有直接的影响。从晶体稳定的观点看，相互替代的离子尺寸愈接近，则固溶体愈稳定。以  $r_{\text{大}}$  和  $r_{\text{小}}$  分别代表相互替代的大离子的半径和小离子的半径，经验表明

当  $\left| \frac{r_{\text{大}} - r_{\text{小}}}{r_{\text{大}}} \right| < 15\%$  时，有可能形成连续固溶体；若比值在  $15\% \sim 30\%$ ，可以形成有限固溶体；而比值大于  $30\%$  时，则不能形成固溶体。这一规律称为 15% 规律。

例如：MgO-NiO 中， $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072 \text{ nm}$ ， $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.070 \text{ nm}$ ， $\left| \frac{0.072 - 0.070}{0.072} \right| = 2.8\%$

所以，它们可以形成连续型固溶体。

在  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  中， $\left| \frac{r_{\text{大}} - r_{\text{小}}}{r_{\text{大}}} \right| = 14.5\% < 15\%$ ，所以它们也可以形成固溶体。

而 CaO-MgO 中  $\left| \frac{r_{\text{大}} - r_{\text{小}}}{r_{\text{大}}} \right|$  接近  $30\%$ ，所以它们之间不易生成固溶体，仅仅在高温下有少量固溶。

## 3. 离子类型和键性

离子类型是指离子外层电子的构型。若相互取代的离子类型相同，容易形成固溶体。另外化学键性质相同，容易形成固溶体；价数相差大，不易形成连续型固溶体。例如  $\text{Na}_2\text{O-Cu}_2\text{O}$  中，Na 与  $\text{Cu}^+$  的半径分别为  $0.098 \text{ nm}$ ,  $0.096 \text{ nm}$ ，半径相差小于  $15\%$ ，但不能形成固溶体，这是因为  $\text{Cu}^+$  是具有 18 电子构型的晶体，与  $\text{Na}^+$  的电子构型不同，键性也有差别。

### (1) 价数不同要保持电价平衡有两种方式

#### ① 离子间进行置换

例如： $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$

其中总的电价保持平衡。（这种置换方式有可能形成连续型，因为置换过程没引起缺陷）

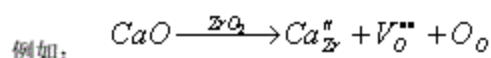
#### ② 通过形成空位或间隙离子来保持电价平衡，因此其置换能力是有限的。

例如： $\text{CaO} \xrightarrow{2x\text{O}_2} \text{Ca}_{\frac{x}{2}}^{\text{II}} + \text{V}_\text{O}^{\text{III}} + \text{O}_\text{O}$

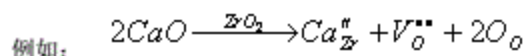
这形成了  $\text{CaF}_2$  型固溶体。

## (2) 正离子电价不等的置换, 要保持电价平衡, 有两种模型

### ① 空位模型



### ② 间隙模型



## 4. 晶胞大小

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 只能形成有限固溶体, 但在复杂的  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  中,  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  可以以任意比相互置换, 能够形成连续固溶体。这是因为  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$  的晶胞比氧化物的晶胞大八倍, 对离子半径差的宽容性提高了的缘故。

## 5. 离子电价

离子间只有进行等价置换成电价总和相等的置换时, 才能形成连续固溶体。如果相互取代的离子电价不相同, 则要求用两种不同离子组合起来, 满足电价总和相等的取代, 才能形成连续固溶体。

如果离子电价不等的两种化合物生成固溶体时, 为了保持电中性, 必然在晶体中产生空位或填隙, 这是不等价取代只能生成有限固溶体的根本原因。

## 6. 电负性

离子的电负性对固溶体溶度有一定的影响。电负性接近, 有利于固溶体的生成。电负性差别大, 倾向于生成化合物。电负性差别大于 0.4, 生成固溶体的可能性小。

## (二) 影响形成间隙型固溶体的因素

### 1. 添加原子的大小和晶体结构密切相关的

溶质原子半径比较小, 容易进入晶格间隙, 则有利于间隙固溶体的生成。溶剂晶格中有较多或较大的孔隙, 也有利于间隙固溶体的生成。表 3-1 列出了  $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaF}_2$  和沸石的晶体结构。

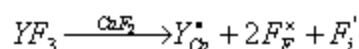
#### 溶剂晶体结构

	结构型	阳离子填充情况	剩余空隙
$\text{MgO}$	面心立方	全部填满八面体	四面体
$\text{TiO}_2$	金红石	1/2 八面体	1/2 八面体
$\text{CaF}_2$	氟化钙	1/2 立方体	1/2 六方体
沸石	架状		六节环空腔

从表2-1可以看出：形成间隙型固溶体的次序必然是：沸石> CaF<sub>2</sub>> TiO<sub>2</sub>> MgO

2. 添加到间隙位置中的离子，必定需要一些电荷来平衡，以便保持电中性，方法是形成空位，生成置换型固溶体（改变电子结构状态）。

例如：将 YF<sub>3</sub> 加到 CaF<sub>2</sub> 形成固溶体，F<sup>-</sup> 离子跑到 CaF<sub>2</sub> 晶格的间隙位置中，同时 Y<sup>3+</sup> 置换了 Ca<sup>2+</sup>，仍然保持电中性，缺陷反应如下：



#### 四、固溶体的性质和作用

- (1) 在固溶体中，晶胞的尺寸随着组成连续地变化。
- (2) 固溶体的电性随着杂质浓度的变化往往出现线性或连续的变化。
- (3) 固溶体的光学性能可以利用加入的杂质离子进行调节和改变。
- (4) 固溶体的机械强度可以通过杂质的加入量进行调节。

#### 五、固溶体的研究方法

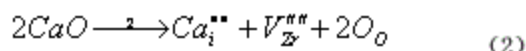
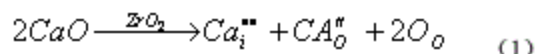
固溶体的研究方法，有几种不同的方法。对于金属氧化物系统，最可靠而又简单的方法是写出不同类型固溶体的缺陷反应方程。根据缺陷反应方程计算出杂质浓度与固溶体密度的关系，并画出曲线，然后把这些数据与实验值相比较，哪一种类型与实验相符合，就是什么类型，下面举个例子。

把 CaO 假如到 ZrO<sub>2</sub> 中时，可有可能生成二种形式的固溶体。

##### (一) 生成置换式固溶体——阴离子模型



##### (二) 生成间隙式固溶体——阳离子间隙模型



(1) 式所得出的固溶体化学式为： $Zr_{1-x}Ce_xO_{2-x}$

(2) 式得出的固溶体化学式为： $Zr_{1-x}Ce_{2x}O_2$

式中 x——Ca<sup>2+</sup>离子进入 Zr 位置数 (x 为 Ca<sup>2+</sup>取代 Zr<sup>4+</sup>的 mol 数，Ca<sup>2+</sup>取代 Zr<sup>4+</sup>的 mol 数)

理论密度是根据 x 光分析得到晶格常数，计算晶胞体积再根据固溶体的缺陷模型，计算出含有一定杂质的固溶体的晶胞重量，再按下式计算：

以添加  $x=0.15\text{CaO}$  的  $\text{ZrO}_2$  固溶体为例

根据置换型固溶体的化学式为:  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$

因为萤石型结构中有4个阳离子, 8个阴离子, 所以

X 射线衍射分析所得晶格常数为  $0.513\text{nm}$ ,  $\text{ZrO}_2$  属立方晶系, (要搞清晶胞内现有的离子个数, 完全时, 4个阳离子, 8个阴离子)

晶胞体积为:  $135.1 \times 10^{-23} \text{cm}^3$

实际测得固溶体密度为:  $\rho = 5.477 \text{克}/\text{cm}^3$

间隙型固溶体的化学式为:  $\text{Zr}_{1-\frac{x}{2}}\text{Ce}_x\text{O}_2$

$x=0.15$  时  $\text{Zr}_{0.925}\text{Ce}_{0.15}\text{O}_2$

一分子  $\text{ZrO}_2$  中  $\text{Zr}^{4+}$  为 0.85,

$$W = 4 \times 0.925 \times 91.22 + 4 \times 0.15 \times 4.08 + 8 \times 16 \times \frac{2}{2}$$
$$\rho = \frac{W_i}{a}$$

比较结果得知:

1600℃ 时, 实测固溶体密度与阴离子空位型相近 (不同量的  $\text{CaO}$ )

1800℃ 时, 当  $\text{CaO}$  少时, 实测值与阳离子间隙型固溶体相近

当  $\text{CaO}$  多时, 与阴离子相近。

六、形成固溶体在无机材料工业上的意义



### (一) 活化晶格

当溶质进入溶剂时，由于离子的大小、价数、电子组态的不同，使原来晶体发生畸变。能量增加，质点不稳定，晶格便活化了，烧结时可利用活化 Ca 加快速度，降低熔点，在  $Al_2O_3$  中假如  $TiO_2$  烧结温度可降到  $1600^{\circ}C$ 。

### (二) 稳定晶格

固溶体可起到稳定晶格，组织多晶转变的作用。例如  $ZrO_2$  的熔点为  $2980^{\circ}C$ ，但是在  $930-1230^{\circ}C$  时发生了单斜  $\rightleftharpoons$  四方的多晶转变，并伴随着 7-9% 体积效应，而且速度快，是发生开裂，如果假如百分之几到百分之十几的 CaO，可形成固溶体后，就可组织其发生多晶转变。

水泥熟料中的  $\beta-C_2S$  在小于  $560^{\circ}C$  时边转变为无水硬性的  $\gamma-C_2S$ 。要阻止这一过程的发生，除了采取快冷却，还可通过假如 SrO, BaO,  $B_2O_3$  等以形成固溶体而得到阻止。

事实上，上面两条中第一条是绝对的，普通的；第二条则是局部的，相对的。

### (三) 提高材料的强度，如 Pt-Ra 合金

提高材料的强度，如铁中加 C 钢，但其脆性增加。

固溶体可改变材料性能，从而得到新型材料。

## 3.3 非化学计量化合物

### 一、非化学计量结构缺陷的概念

有些化合物，其化学组成会明显的随着周围气氛的性质和压力的大小的变化而发生组成偏离化学计量的现象，称为非化学计量化合物，由此而产生的缺陷，称为非化学计量缺陷。

非化学计量化合物有如下特点：

- ① 金属离子不同价态互相溶解所形成固溶体，由于有缺陷存在各原子数量上不按化学计量。
- ② 晶体通过产生间隙离子、离子空位、准自由电子、电子空位而保持电价平衡而成 P 型或 n 型半导体。
- ③ 浓度与气氛性质、压力大小有关。

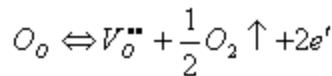
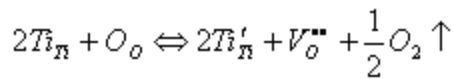
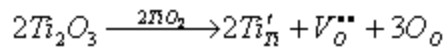
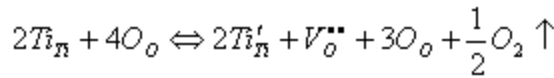
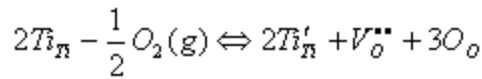
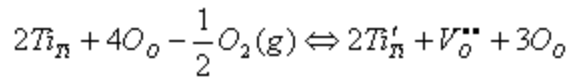
### 二、非化学计量化合物的类型

非化学计量化合物按缺陷的种类分为四大类

#### (一) 阴离子缺位型

$TiO_2$  会产生这种缺陷，分子式可以写成  $TiO_{2-x}$ 。从化学计量的观点，在这种化合物中，阳离子与阴离子的比例应是 1: 2，但由于环境中缺氧，晶格中的氧会逸到大气中，这时晶体中会出现氧空位。

$TiO_2$  的缺陷反应如下：



正常位置上的氧由于中性氧原子跑掉，形成 O 的空位，并有 2 个负电荷，电子浓度比氧空位大 2 倍。

根据质量作用定律，平衡时：

$$K = \frac{[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \cdot [P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}} \cdot [e']^2}{[O_{\text{O}}]}$$

自由电子  $e'$  是被束缚于空位附近的  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ，若  $e'$  被束缚于  $\text{Ti}^{4+}$  附近便成 n 型半导体。

$$\text{因为 } [e']_{=2} [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad [e']_{=4} [V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]_2$$

当 T 一定时，K 一定，上述平衡式可简化为：

$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto \frac{1}{[P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}}$$

即 
$$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \propto \frac{1}{[P_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}}$$

说明氧空位浓度和氧分压的 1/6 次方成反比，所以  $\text{TiO}_2$  的非化学计量对氧压力是敏感的，在烧结含有  $\text{TiO}_2$  的陶瓷时，要注意氧压力。

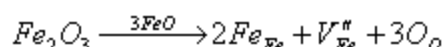
凡是电子陷落在阴离子空位中而形成的一种缺陷称为 F-色心。它是由一个阴离子空位和一个在此位置上的电子组成的。

例如：当 NaCl 在 Na 蒸汽中加热时，Na 扩散到晶体的内部，以一种过剩的 Na 离子浓度存在。过剩的 Na 原子将伴随一个相应数目的氯离子空位，为了保持电中性，从 Na 来的一个价电子被吸引到负离子空位上并在那里被捕获，这样由一个阴离子的空位和一个在此位置上的电子组成的色心称为 F 色心。

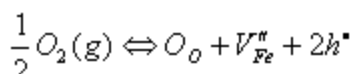
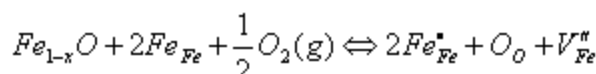
：“色心”是由于电子补偿而引起的一种缺陷，一些晶体用 x-ray、r-ray、中子或电子辐射，往往回产生颜色，例如用电子轰击金刚石回产生蓝色，被中子辐射的石英则显示棕色，这些都是由于辐射产生各种点缺陷的结果，为了保持电中性，过剩电子或过剩正电荷（电子空穴）就出在缺陷的位置上，和原子周围的电子具有一系列分离的允许能级一样，在点缺陷上的电荷，也是有这样一组能级，这些允许能级相当于在可见光谱区域的光子能级，因而在缺陷位置上，也就能吸收一定波长的光，这种材料就出现某种颜色，这便是“色心”这个名称的由来。

## （二）阳离子空位型

以  $Fe_{1-x}O$  为例，FeO 在氧化气氛下，氧气溶入晶格，占据正常结点位置，出现阳离子空位，使  $O^{2-}$  离子相对过剩。每缺少一个  $Fe^{2+}$  离子，便出现一个  $V_{Fe}''$ 。为了保持电中性，要有两个  $Fe^{2+}$  转变为  $Fe^{3+}$ 。从化学的观点可以看作是  $Fe_2O_3$  在 FeO 中的固溶体。缺陷反应方程式可表示为：



FeO 在氧化气氛下：



根据质量作用定律，平衡时：

$$K = \frac{[O_O] \cdot [V_{Fe}''] \cdot [h']^2}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{即 } [V_{Fe}''] \propto P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$$

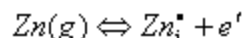
说明缺陷浓度与氧分压的1/6次方成正比，随氧分压升高，缺陷浓度增大。

空穴移动可以导电，因此这种非化学计量化合物是一种 P 型半导体。

## （三）阳离子填隙型

$Zn_{1+x}O$  是属于这种类型的非计量化合物。在这种化合物中过剩的金属离子进入晶格间隙位置，带正电荷。为了保持电中性，等价的电子被束缚在间隙阳离子周围。ZnO 在 Zn 蒸汽中加热，颜色逐渐变深，即是形成缺陷的结果。

Zn(g) 按下列反应进入 ZnO 中：



$Zn_i^\bullet$ ：一价 Zn，Zn 离子化程度不足， $Zn_i^\bullet$  将  $e'$  吸引与其周围。

$$\text{平衡常数 } K_1 = \frac{[Zn_i^\bullet][e']}{P_{Zn}}$$

$$[e'] = [Zn_i^\bullet] \propto P_{Zn}^{\frac{1}{2}}$$

同时进行氧化反应  $Zn(g) + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons ZnO(S)$

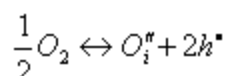
$$\text{平衡常数 } K_2 = \frac{1}{P_{Zn} P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

$$\text{故此, } [Zn_i^\bullet] = [e'] \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$$

这就是说，锌间隙原子的浓度与氧分压的  $\frac{1}{4}$  次方成反比，随氧分压增大，缺陷浓度减少，所以这种缺陷是在还原（缺氧）气氛下生成。由于结构中引入自由电子，自由电子在电场下会运动，因此，这种材料是 n 型半导体。

#### （四）阴离子填隙型

目前只发现  $UO_{2+x}$  具有这样的结构，这是由于阴离子半径大，进入间隙位置比较困难。为了保持电中性，结构中引入了电子空穴，相应的阳离子升价。缺陷方程式表示为：



根据质量作用定律，平衡常数

$$K = \frac{[O_i''] [h^\bullet]^2}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$\text{由于 } [h^\bullet] = 2 [O_i'']$$

$$\text{所以 } [O_i''] \propto P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$$

上述关系说明随着氧分压升高，缺陷浓度增大。这种非化学计量缺陷必须在氧化气氛下形成。引入的电子空穴也不局限于某个特定的离子，它在电场作用下运动，形成空穴导电。因此，这种材料属于 P 型半导体。

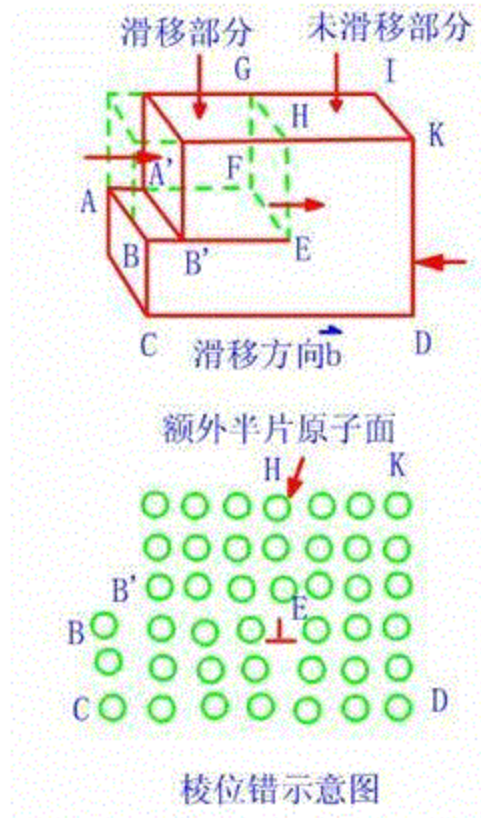
由以上的讨论可以清楚地看出，非化学计量缺陷的浓度与气氛有关，这是它与别的缺陷之间的最大区

别。当然，这种缺陷的浓度和温度也有关，这可以从平衡常数与温度的关系中反映出来。

#### 第四节 线缺陷（位错）

##### 一、位错的概念

一块晶体受压应力上半部受压缩而向里滑移，滑移区与非滑移区交界线附近晶体质点的排列与原晶体相滑移，而不再符合理想晶格的有序排列，这样形成的线状的缺陷，称位错。这个概念主要是从研究金属晶体的理论屈服强度而得到的。



弗伦克尔以理想晶体模型进行计算得到：

铜晶体理论剪切强度  $640 \text{ kg/mm}^2$

锌晶体理论剪切强度  $580 \text{ kg/mm}^2$

而实际上 Cu 为  $0.1 \text{ kg/mm}^2$ ，Zn 为  $0.094 \text{ kg/mm}^2$ ，理论和实际相差很大，发现问题这在计

算时是以晶体整体滑移为模型。而实际不是整体滑移，如蛇爬行一样，蛇的爬行是先从尾巴拱起再往前移动，这样阻力小，而晶体的滑移是局部的逐渐滑移，所以需要的力也小，1934年泰勒等三人提出了位错概念。三十年代实验技术还不行，到了五十年代由实验得到证明，于是很多人才相信，最早看到位错的是研究金属玻璃的莫特。

##### 二、位错的两种基本类型

位错可以分为棱（刃）位错和螺旋位错这两种基本类型。

### (一) 刃位错的集合模型

往里压一个原子间距，即晶体往里滑移矢量  $\vec{b}$ ，滑移区与不滑移区的相交线 EF 称为位错线。

EF 线上原子排列与原来的原子之间排列不同。从图上可以看成多个 F 插进半个原子而像刀刃一样故称为刃位错。用符号  $\perp$  表示，垂直线指向它的半个原子面。 $\perp$  标示的位置也就是位错线的位置，其周围原子都发生畸变，位错线实际上是一个通道。位错线上的晶格受压缩，下面的晶格受伸张，说明在位错心周围存在一个弹性的应力场。应力集中严重，能量比较高，所需要的能量称位错能。

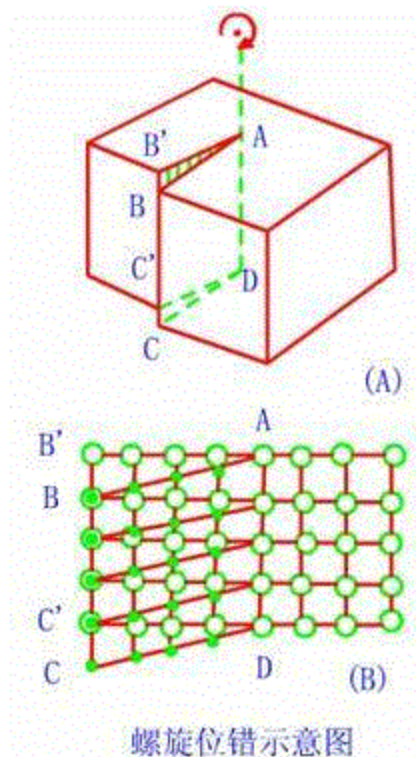
半个原子面在上面称为正位错以  $\perp$  表示。

半个原子面在下面称为负位错以  $\text{T}$  表示。

同一滑移面正负位错能发生同向相斥异向相吸的作用相似。结果导致位错消失。

### (二) 螺旋位错的集合模型

下图为沿 ABCD 切开，当沿 CB 方向施加一个剪切应力， $AB'C'D$  面和 ABCD 面在  $BB'$  位置上错开一个原子间距，晶体已滑移部分与后面未滑移部分中间的交线 AD 为螺旋位错线，AD 周围有畸变。



由于和位错线 AD 垂直的平面不是水平的，而是像螺旋形的，故称为螺旋位错，用符号 P 表示。

螺旋位错的特点： $BB'$  是向下滑移，所以滑移矢量与位错线平行。

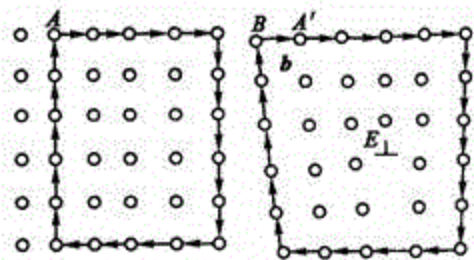
### (三) 混合位错

A 点位错线与滑移矢量垂直为刃位错。B 点位错线与滑移矢量平行，为螺旋位错。a、b 两点见的各点位错线方向和滑移矢量既不垂直又不平行，它们可以分解为垂直和平行的两组分，这种位错称为混合位错。

### 三、位错的基本理论

#### (一) 位错的柏格斯矢量

四十多年前由柏格斯设想一个理想晶格和实际晶格相当，如图所示，



在理想晶格中，从 A 点开始向右位移四布拉维格子矢量  $\vec{b}$ ，然后五步向下，再向左四步，向上五步，刚好回到 A 点，构成一个闭合回路。但在实际晶体（存在位错）中。从  $A'$  点开始，顺序依照理想晶格中的回路，用同样的步数，则不能回到起始点  $A'$ ，而是 B 点。为了使它形成闭合回路，只有作 B 到  $A'$  的矢量  $\vec{b}$ 。该矢量就叫做柏格斯矢量。它等于晶格间距（或其倍数）。由此看来，柏格斯回路只是把存在位错线周围原子间距的畸变量叠加起来，其总的结果就是柏格斯矢量。

图2—10 (a) 示出晶体左侧面螺旋位错上点 E 的柏格斯回路，可以得出从 B 到  $A'$  的柏格斯矢量  $\vec{b}$ 。

理想晶体的柏格斯矢量  $\vec{b}$  为 0。

#### (二) 位错周围的应力场和弹性应变能

根据力学观点，一个规则结晶格子受力歪曲后，则该结晶格子内产生应力场和应变能。从位错形成过程知道，在位错线附近原子的排列是缺乏规则性的。例如刃位错的情况，一层额外原子平面塞入，使位错上面原子处于压应力，下面原子处于张应力。总之在位错的周围产生应力场和应变能。同样在围绕一个螺旋位错的晶体圆柱体区域也有应力场和应变能存在。

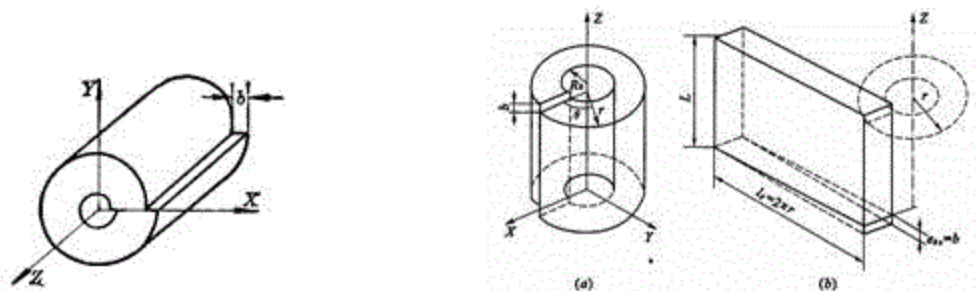
单位长度位错的弹性应变能 E 和柏格斯矢量 b 与如下关系：

$$E = \alpha G b^2$$

其中  $\alpha$ ：系数 0.5~1；

G：剪切模量。





刃位错的连续介质模型

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

现若忽略如图所示中心核部分 (约占10%位错能, 并设离中心半径为  $r$  时的位移已经是柏格斯矢量, 则此后任何点上的剪切应变  $\varepsilon$  用下式表示:

$$\varepsilon = \frac{b}{2\pi r}$$

若设  $G$  是剪切模数, 则相应的剪切应力是:

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi r}$$

从以上两式知道, 应变和应力是和半径成反比。由于单位体积的弹性能是  $\frac{1}{2}$  (应力 $\times$ 应变), 所以单位长度的圆柱弹性能  $E$ :

$$E = \frac{1}{2} \int_{r_0}^R \frac{Gb}{2\pi r} \cdot \frac{b}{2\pi r} \cdot 2\pi r dr$$

$$= \frac{Gb^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right)$$

此处  $R$  是晶体的外径,  $r_0$  是位错核心的半径。设  $\alpha = \frac{1}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$ , 则  $E = \alpha Gb^2$

$E$  与  $b^2$  成正比, 因此可以利用柏格斯矢量的大小来判断晶体哪些地方最易形成错位。柏格斯矢量最小的地方, 弹性应变能最小, 也是最易形成位错的地方, 所以晶体重排面也是最易断裂的地方。

由于位错存在弹性应变能, 所以是属于一种介稳状态, 位错线上的原子价不饱和, 这就有利于杂质离子 (或原子) 聚集在位错线附近, 因为杂质离子的半径和晶体基质离子不同, 在实际晶体中沿位错线上的受压应力的基质离子要和小的杂质离子结合在一起, 这样有利于晶体内能的降低, 即在这种系统中杂质离子聚集在位错线上比统计分布在整个晶体中更加稳定。

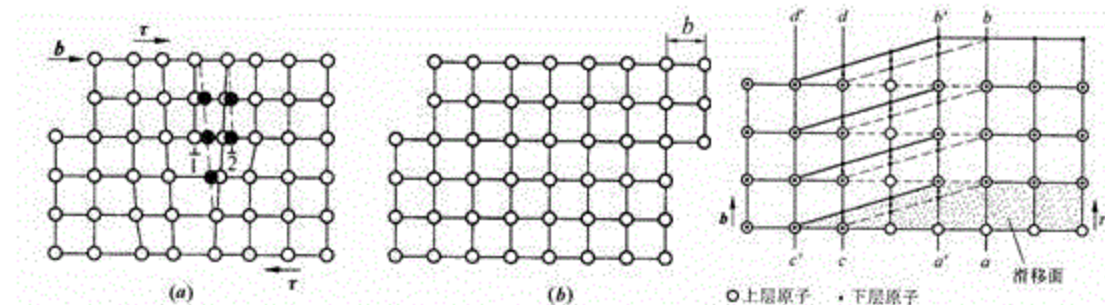
### (三) 位错的滑移和攀移

位错的滑移运动和攀移运动是性质完全不同的两种位错运动。前者和外力有关, 后者和晶体中空位和

间隙原子的数目有关。

## 1. 滑移

位错在滑移面上的运动，称为位错的滑移。晶体的滑移实际是原子的运动（滑移）。



刃型位错的滑移

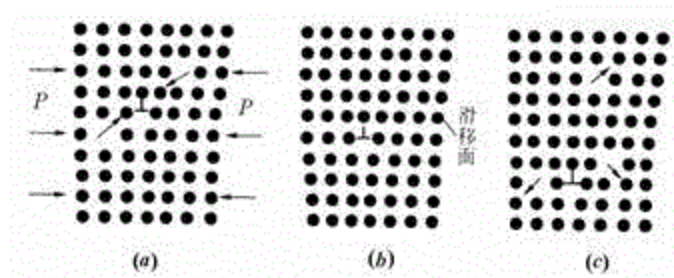
螺位错的滑移

上图是垂直刃位错截面，原子A的下面就是刃位错通过的地方。它处在下一层原子平面中B和C的中间，并受到原子B和C的吸引力。B原子对A原子的吸引力使A原子沿水平方向向左移动，C原子的作用则相反。然而在B、C两原子中间，A原子所受的向右的力基本上抵销。但是当外界有力使A原子有一个小的向左移动时，B原子对A原子的吸引力将增加，而C原子对A原子的吸引力减小。此时A原子将受到向左的推力，也就是使位错向左移动一个距离。

对于完整的单晶体，若要使晶体中某个原子移动一个原子距离，需要克服一系列原子间（A和B，C和D，E和F……）的约束力，移动比有位错存在的晶体困难得多。因此，具有刃位错的单晶，以刃位错和滑移方向组成的平面（即滑移面）为界的两部分晶体中，它们相对移动比较容易的。这就是无位错晶体的屈服力比实际晶体的屈服应力大的原因。

## 2. 攀移

位错在垂直与滑移面的方向运动，称为位错的攀移。在刃位错线处的一系列原子可以由热运动移去成为间隙原子或吸收空穴而移去，这就使位错线上移一个滑移面，如图所示。



刃位错的攀移

(a) 正攀移；(b) 原始位置；(c) 负攀移

或者在刃位错线处，其他处的间隙原子移入而增添一系列原子，使位错线向下移一个滑移面。位错线是空位源，也是空位消失地。当一对正、负位错在同一滑移面上相遇时，它们将相互抵消，以为这两个半原子面将合并成一个完整的原子面。

#### 四、位错密度

位错密度是指单位体积内全部位错线的总长，也可用单位截面上位错线的露头数目表示。位错密度可以衡量单晶质量的好坏。

$$\rho_v = \frac{\sum l}{V}$$

即

其中： $\rho_v$  为位错密度；

$l$  为单晶的长度；

$V$  为单晶的体积；

$$\frac{nl}{V} = \frac{nl}{Sl} = \frac{n}{S}$$

如果每条位错线长度和  $l$  相当，则位错密度等于  $\frac{n}{S}$ ，其中： $n$  为位错线的数目； $S$  为单晶的截面积。即单位面积的露头数目表示位错密度。

不同状态的晶体，位错密度波动很大。锆、硅中约  $10^2 - 10^3 \text{ 条/cm}^2$ 。高度变形金属：

$$10^{11} - 10^{12} \text{ 条/cm}^2。$$

#### 3.5 面缺陷

晶体的面缺陷是指在晶面的两侧原子的排列不同，这里指的是晶体的表面和晶体中的晶界，关于固体的表面以后再讲，这里只讨论晶界的结构。

晶粒间界简称为晶界，是多晶体常见的缺陷，晶界是多晶体中由于晶粒的取向不同而形成的，根据相邻两个晶粒取向之间的偏差大小，可分为小角度 ( $<10^\circ$ ) 晶界和大角度 ( $>10^\circ$ ) 晶界二类。

小角度晶界的倾斜角通常为  $2 \sim 3^\circ$ ，可以看成是由一系列刃位错排列而成，为了填补相邻二个晶粒取向之间的偏差，使原子的排列尽量接近原来的完整晶格，每隔几行就插入一片原子，这样小角度晶界就成为一系列平行排列的刃位错。如果原子间距为  $b$ ，则每隔  $D$  ( $D=b/12$ ) 就可插入一片原子，所以小

$$\frac{b}{D} = \sin 12 = 12$$

角度晶界上位错的间距是  $D=b/12$ 。

还有一种面缺陷是由于结晶过程开始时，形成许多晶核。当进一步长大时，形成相互交错接触的许多晶粒聚集体较多晶体，各晶粒晶面交角大， $D$  值小，如像位错相互靠得很近，以至达到原子数量级，所以晶面处带有无定形性质。

#### 本章小结

固体在热力学上最稳定的状态是处于 0K 时的完整晶体状态，此时，其内部能量最低。在高于 0K 任何温度下的实际晶体，由于质点的热运动，或在形成过程中环境因素的作用，或在合成、制备过程中由于原

料纯度等因素的影响，或者在加工、使用过程中由于外场的物理化学作用等，使得晶体结构的周期性势场发生畸变，出现各种结构不完整性，此即结构缺陷。晶体的结构缺陷不等于晶体的缺点，实际上，正是由于晶体结构缺陷的存在，才赋予晶体各种各样的性质或性能。结构缺陷的存在及其运动规律，对固体的电学性质、机械强度、扩散、烧结、化学反应性、非化学计量组成以及材料的物理化学性能都密切相关。只有在理解了晶体结构缺陷的基础上，才能阐明涉及到质点迁移的速度过程，因而掌握晶体缺陷的知识是掌握无机材料科学的基础。

缺陷按几何形态分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。这种分类方法符合人们认识事物的基本规律，易建立起有关缺陷的空间概念。缺陷按其产生的原因分为：热缺陷、杂质缺陷、非化学计量缺陷、电荷缺陷和辐照缺陷等。此种分类方法有利于了解缺陷产生的原因和条件，有利于实施对缺陷的控制和利用。

点缺陷是材料中最常见的一种缺陷，包括热缺陷、组成缺陷、非化学计量缺陷、色心等。材料中的点缺陷始终处于产生与复合动态平衡状态，它们之间可以像化学反应似地相互反应。书写组成缺陷反应方程式时，杂质中的正负离子对应地进入基质中正负离子的位置。离子间价态不同时，若低价正离子占据高价正离子位置时，该位置带有负电荷，为了保持电中性，会产生负离子空位或间隙正离子；若高价正离子占据低价正离子位置时，该位置带有正电荷，保持电中性，会产生正离子空位或间隙负离子。

固溶体按照外来组元在基质晶体中所处位置不同，可分为置换型固溶体和间隙型固溶体。外来组元在基质晶体中的固溶度，可分为连续型（无限型）固溶体和有限型固溶体。形成固溶体后，继之晶体的结构变化不大，但性质变化却非常显著，据此可以对材料进行改性。当材料中有变价离子存在，或晶体中质点间的键合作用比较弱时，材料与介质之间发生物质交换成非化学计量化合物，此类化合物是一种半导体材料。

点缺陷的浓度表征非常灵活，只要选择合适的比较标准，可以得出多种正确的浓度表征结果。点缺陷的存在及其相互作用与半导体材料的制备、材料的高温动力学过程，材料的光电学性质等密切相关。

线缺陷是晶体在结晶时受到杂质、温度变化或振动等产生的应力作用，或者晶体在使用受到打击、切削、研磨等机械应力作用或高能射线辐照作用而产生的线状缺陷，也称为位错。位错分为刃位错、螺位错和混合位错等。位错以及运动与晶体力学、塑性变形行为等密切相关。运用位错理论可以成功地解释晶体的屈服强度、脆性、断裂和蠕变等晶体强度理论中的重要问题。

面缺陷是块体材料中若干区域的边界。每个区域内具有相同的晶体结构，区域之间有不同的取向。面缺陷包括表面、晶界、层错、孪晶界、相界等。晶界是不同取向的晶粒之间界面。界面分为位错界面、孪晶界面和平移界面。根据界面上质点排列情况不同有共格、半共格和非共格界面。面缺陷对解释材料的力学性质——断裂韧性具有重要意义。

## 第4章 非晶态结构与性质

### 内容提要

熔体和玻璃体是物质另外两种聚集状态。相对于晶体而言，熔体和玻璃体中质点排列具有不规则性，至少在长距离范围结构具有无序性，因此，这类材料属于非晶态材料。从认识论角度看，本章将从晶体中质点的周期性规则形排列过渡到质点微观排列的非周期性、非规则性来认识非晶态材料的结构和性质。

熔体特指加热到较高温度才能液化的物质的液体，即较高熔点物质的液体。熔体快速冷却则变成玻璃体。因此，熔体和玻璃体是相互联系、性质相近的两种聚集状态，这两种聚集状态的研究对理解无机材料的形成和性质有着重要的作用。

传统玻璃的整个生产过程就是熔体和玻璃体的转化过程。在其他无机材料（如陶瓷、耐火材料、水泥等）的生产过程中一般也都会出现一定数量的高温熔融相，常温下以玻璃相存在于各晶相之间，其含量及性质对这些材料的形成过程及制品性能都有重要影响。如水泥行业，高温液相的性质（如粘度、表面张力）常常决定水泥烧成的难易程度和质量好坏。陶瓷和耐火材料行业，它通常是强度和美观的有机结合，有时希望有较多的熔融相，而有时又希望熔融相含量较少，而更重要的是希望能控制熔体的粘度及表面张力等性质。所有这些愿望，都必须在充分认识熔体结构和性质及其结构与性质之间的关系之后才能实现。本章主要介绍熔体的结构及性质，玻璃的通性、玻璃的形成、玻璃的结构理论以及典型玻璃类型等内容，这些基本知识对控制无机材料的制造过程和改善无机材料性能具有重要的意义。

### 4.1 熔体的结构

#### 一、对熔体的一般认识

自然界中，物质通常以气态、液态和固态三种聚集状态存在。这些物质状态在空间的有限部分则称为气体、液体和固体。固体又分为晶体和非晶体两种形式。晶体的结构特点是质点在三维空间作规则排列，即远程有序；非晶体包括用熔体过冷而得到的传统玻璃和用非熔融法（如气相沉积、真空蒸发和溅射、离子注入等）所获得的新型玻璃，也称无定形体，其结构特点是近程有序，远程无序。

习惯上把高熔点物质的液体称为熔体（指熔点温度以上，具有一定流动性的液体），所以对于硅酸盐来说，它的液体一般称之为熔体。



熔体或液体介于气体和晶体之间，高温时其结构状态接近气体，在低温时接近晶体。可从以下几个方面来说明通常所接触到的熔体，其结构更接近于晶体。

### （一）通常的熔体是处于离熔点不远的状态

以  $\text{H}_2\text{O}$  为例，其冰的熔点为  $0^\circ\text{C}$ ，水的汽化点为  $100^\circ\text{C}$ ，所以通常所研究的水（常温液态  $\text{H}_2\text{O}$ ）是处于离熔点不远的状态。

硅酸盐物质的熔点一般都很高，多数处于  $1000^\circ\text{C}$  以上，而所研究的熔体都只比熔点高几百度，即远离气化点，处于靠近熔点的温度，这时的熔体状态更接近于晶体。

### （二）固体熔融时体积变化不大

晶体转化为液体时，体积变化  $\Delta V < 10\%$ ；

$\text{SiO}_2$  转化为液体时，体积变化  $\Delta V < 3\%$ 。

说明：固体和液体中的质点之间距离变化不大。

### （三）固体熔化热比液体气化热小得多

冰的熔化热为  $6.02 \text{ kJ/mol}$ ，而水的气化热为  $40.40 \text{ kJ/mol}$

熔化热 Na:  $2.51 \text{ kJ/mol}$

Zn:  $6.69 \text{ kJ/mol}$

说明：固体和液体的内能差别不大，即内部质点之间作用力差别不大。

### （四）固液态热容相近

表4-1 几种金属固、液态时的热容值

物 质 名 称	Pb	Cu	Sb	Mn
固体热容 ( $\text{J/mol}$ )	27.30	31.11	29.81	46.47
液体热容 ( $\text{J/mol}$ )	28.47	31.40	29.94	46.06

说明：液体中质点的热运动状态与固体中相类似，即基本上仍是在平衡位置作谐振动。

### （五）X射线衍射图相似



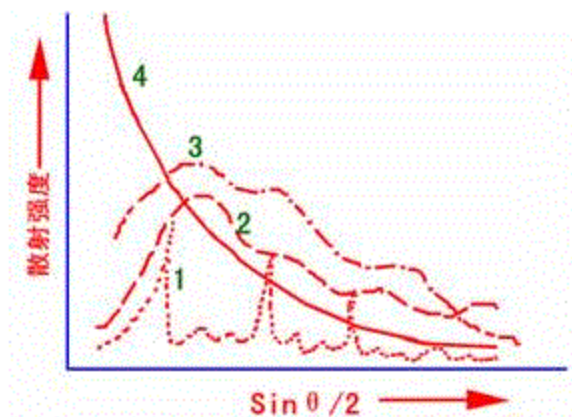


图4-1 不同聚集状态物质的X射线衍射强度随入射角度变化的分布曲线

1—晶体；2—玻璃体；3—熔体；4—气体

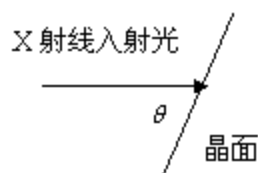


图4-1中  $\theta$  为X射线衍射角，即X射线入射光与晶面之间的夹角。

曲线 1—晶体：衍射强度时强时弱，在不同  $\theta$  处出现尖锐的衍射“峰”；

4—气体：小角度衍射衍射强度很大，并随  $\theta$  值的增大逐渐减弱，没有“峰”或类似的“峰”出现；

3—熔体：相当于晶体对应衍射峰位置出现突起，呈现宽阔的衍射“峰”，无气体所特有的小角度衍射；

2—玻璃体：与熔体衍射峰近似，衍射峰最高点的位置与晶体相近。

由以上分析可以认为，在高于熔点不太多的温度下，熔体内部质点的排列不象气体那样杂乱无章，而是具有某种程度的规律性，即体现了熔体近程有序和远程无序的结构特征，熔体中某一质点最邻近的几个质点的排列形式与间距和晶体中的相似；熔体衍射图中衍射峰都很宽阔，这与熔体质点的有规则排列区域的高度分散有关。玻璃体的衍射图与熔体相似，说明玻璃在很大程度上继承了熔体的结构。

## 二、硅酸盐熔体结构

### (一) 硅酸盐熔体中的质点单元

一般盐类的熔体结构质点是简单的分子、原子或离子。但硅酸盐熔体的结构要复杂得多，这是因为硅酸盐晶体结构中的Si—O或Al—O之间的结合力强，在转变成熔体时难以破坏造成的。因此，硅酸盐熔体中的质点不可能全部以简单的离子形式存在。硅酸盐熔体具有粘度大的特点，说明熔体中存在较大的难活动的质点或质点组合体。

实验表明，硅酸盐熔体和玻璃体的结构很相似，它们的结构中都存在着简单离子和近程有序的离子团：



1.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ 等电荷少、半径大的离子一般呈单个离子形式存在;
2.  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ 等电荷多、配位数小的离子往往与  $\text{O}^{2-}$ 结合成络阴离子, 成为聚合程度不等的复合阴离子团;
3. 整个熔体是电中性, 阳离子和阴离子团之间仍旧存在静电吸引力;
4. 熔体结构特征仍然是在阳离子周围包围阴离子, 阴离子周围包围阳离子;
5. 复合阴离子团的种类、大小和复杂程度随熔体的组成和温度而变, 可以解聚或继续聚合成更复杂的阴离子团。其聚合和解聚反应为:



.....








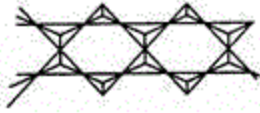
即: 熔体在一定组成、一定温度时存在相应的复合阴离子团。

## (二) 影响复合阴离子团结构的因素

### 1. 组成(内因)

表4-2 硅酸盐复合阴离子团结构

$\text{O}:\text{Si}$	名称	负离子团类型	共 氧 离子数	每 个 硅 负电荷数	负离子团结构
4:1	岛状硅酸盐	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	0	4	
3.5:1	组群状硅酸盐	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	1	3	
	环状硅酸盐	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{6-}$			
3:1	六节环(三节环、 四节环)	$([\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}, [\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{6-})$	2	2	
3:1	链状硅酸盐	$1[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	2	2	

2.75 :1	带状硅酸盐	1 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	2.5	1.5	
2.5: 1	层状硅酸盐	2 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	3	1	二维方向无限延伸
2:1	架状硅酸盐	3 $[\text{SiO}_2]$	4	0	三维方向无限延伸

在硅酸盐熔体中，最基本的离子是硅、氧和碱金属或碱土金属离子。由于  $\text{Si}^{4+}$  电价高，半径小，它有着很强的形成硅氧四面体  $[\text{SiO}_4]$  的能力。根据鲍林电负性计算， $\text{Si}-\text{O}$  间电负性差值  $\Delta x=1.7$ ，所以  $\text{Si}-\text{O}$  键既有离子键又有共价键的成分，其中50%为共价键。 $\text{Si}-\text{O}$  键这种键合方式，使它具有高键能、方向性和低配位等特点。熔体中  $\text{R}-\text{O}$  键（ $\text{R}$  指碱金属或碱土金属离子）的键型是以离子键为主，比  $\text{Si}-\text{O}$  键弱得多。当  $\text{R}_2\text{O}$ 、 $\text{RO}$  引入硅酸盐熔体中时， $\text{Si}^{4+}$  将把  $\text{R}-\text{O}$  上的  $\text{O}^{2-}$  拉向自己一边，使  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  中的  $\text{Si}-\text{O}$  键断裂，导致  $\text{Si}-\text{O}$  键的键强、键长、键角都会发生变动。也即  $\text{R}_2\text{O}$ 、 $\text{RO}$  起到了提供“游离”氧的作用。

如图4-2以  $\text{Na}_2\text{O}$  为例，说明以上的变化。图中与两个  $\text{Si}^{4+}$  相连的氧称为桥氧（与两个网络形成阳离子相连接的、电价已饱和的氧离子，该种氧离子不能再与其他金属阳离子相连接，也称非活性氧或公共氧。），与一个  $\text{Si}^{4+}$  相连的氧称为非桥氧（只与一个网络形成阳离子连接，电价不饱和的氧离子。该种氧离子还能再与其它金属阳离子相连接以达到电中性（中和），也称活性氧或非公共氧。）。在  $\text{SiO}_2$  石英熔体中， $\text{O}/\text{Si}$  比为2:1， $[\text{SiO}_4]$  连接成架状。当引入  $\text{Na}_2\text{O}$  时，由于  $\text{Na}_2\text{O}$  提供“游离”氧， $\text{O}/\text{Si}$  比升高，结果使部分桥氧断裂成为非桥氧。随  $\text{Na}_2\text{O}$  的加入量的增加， $\text{O}/\text{Si}$  比可由原来2:1逐步升高至4:1，此时  $[\text{SiO}_4]$  的连接方式可从架状、层状、带状、链状、环状最后桥氧全部断裂而形成  $[\text{SiO}_4]$  岛状， $[\text{SiO}_4]$  连接程度降低。

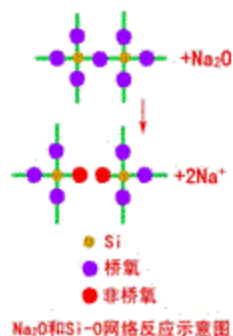


图4-2  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Si}-\text{O}$  网络（二维模型）反应示意图

在熔体中结构单元之间的排列是无规则的，结构单元本身也有变形。

除硅的氧化物能聚合成各种复合阴离子团以外，熔体中含有磷、硼、锆、锶等氧化物时也会形成类似的聚合。如：

$\text{P}_2$ :  $[\text{PO}_4]^{3-}$ ,  $[\text{PO}_4]^{5-}$ , 可形成双四面体、链状、架状：

B:  $[BO_3]^{3-}$ ,  $[BO_4]^{5-}$ , 可形成环状、链状, 层状。

这类具有和  $O^{2-}$  形成网络复合阴离子团的离子称为网络形成离子, 其氧化物称为网络形成体。

复合阴离子团大小随 O/Si (硅酸盐) 或 O/B (硼酸盐)、O/P (磷酸盐)、O/Ge (锗酸盐)、O/As (砷酸盐) 比值而变化: 比值愈大, 复合阴离子团愈小; 比值愈小, 复合阴离子团愈大。

硅酸盐熔体中除了网络形成离子外, 也可能有其它离子如 Al。Al 不能独立形成硅酸盐类型的网络, 但能和 Si 置换, 形成  $[AlO_4]^{5-}$ 。置换后的熔体和纯  $SiO_2$  熔体相比, Al 离子并不明显地改变熔体结构, 称为网络中间离子, 其氧化物称为网络中间体

在硅酸盐熔体中引入碱金属或碱土金属氧化物 ( $R_2O$  或  $RO$ ) 时, 由于  $R^+$ 、 $R^{2+}$  电荷小、半径大, 与  $O^{2-}$  的结合力比 Si 弱,  $Si^{4+}$  可以把它们所带入的  $O^{2-}$  吸引过去, 即  $R_2O$  或  $RO$  提供“游离”氧, 使 O/Si 比值增加, 导致  $[SiO_4]$  四面体网络中部分和二硅相连的桥氧的断裂, 形成非桥氧, 起断网作用, 促使复合阴离子团变小, 粘度降低, 熔体相对比较均匀, 存在于熔体中的  $R^+$ 、 $R^{2+}$  以统计方式均匀分布于非桥氧附近, 由于这类离子改变了网络, 在结构上处于网络之外, 故称为网络改变离子或网络外体离子, 其氧化物称为网络改变体或网络外体。

## 2. 温度 (外因)

温度升高, 使质点间的作用力减弱, 使复合阴离子团解聚; 温度降低, 则使阴离子团进一步聚合。

### (三) 硅酸盐熔体的分相

硅酸盐熔体分成二种或两种以上的不混溶液相, 称为分相。

硅酸盐熔体分相与熔体中的 Si—O 聚合体、其它阳离子—氧多面体的几何结构以及阳离子—氧的键性有关。如果外加的阳离子在熔体中和氧形成较强的键, 以致氧很难被硅离子夺去, 在熔体表现为独立的 R—O 离子聚合体, 其中只会有少数 Si 离子, 这样就出现两种液相共存, 一种含少量 Si 的富 R—O 液相, 一种是含 R 少的富 Si—O 液相, 使系统自由焓降低, 从而在熔体中观察到两种液相的不混溶现象。

R—O 的键强近似地决定于阳离子电荷  $Z$  与半径  $r$  之比 ( $Z/r$ , 称为离子势),  $Z/r$  越大, 熔体分成二液不混溶液滴的倾向越明显。

$Sr^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等离子的  $Z/r$  比值大, 容易导致熔体分相;  $K^+$ 、 $Cs^+$ 、 $Rb^+$  的  $Z/r$  比值较小, 不易导致熔体分相。

## 4.2 熔体的性质

物质的宏观性质是它微观结构的反映, 下面我们将从结构的观点来讨论硅酸盐熔体的二个重要物理化学性质。

### 一、粘度

#### (一) 基本概念

## 1. 定义

当相邻内层液体作相对运动时，两层之间存在着一种阻碍运动的内摩擦力  $f$ ，而单位面积的内摩擦力和垂直于液体运动方向的速度梯度的关系如下：

$$\frac{f}{A} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (3-1)$$

式中： $f$ —内摩擦力；

$A$ —接触面积；

$\frac{dv}{dy}$  —垂直于运动方向的速度梯度；

$\eta$  —比例系数，称为粘度系数，简称粘度。

粘度的倒数称为流动度 ( $\psi$ )， $\psi = \frac{1}{\eta}$ ，很显然液体的粘度愈大，其流动度愈差。

## 2. 物理意义

$\eta$  的物理意义单位接触面积单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力。

## 3. 单位

$\eta$  的单位：P (泊)， $1\text{P} = 1\text{dyne} \cdot \text{s} / \text{cm}^2$  或  $\text{g} / (\text{cm} \cdot \text{s})$

$\text{Pa} \cdot \text{s}$  (帕·秒)， $1\text{Pa} \cdot \text{s} = 1\text{N} \cdot \text{s} / \text{m}^2 = 10\text{dyne} \cdot \text{s} / \text{cm}^2 = 10\text{P}$

$\text{dPa} \cdot \text{s}$  (分帕·秒)， $1\text{dPa} \cdot \text{s}$  (分帕·秒) =  $1\text{P}$  (泊)

一般液体的粘度都比较小，而硅酸盐熔体的粘度很大，通常为几 P (帕斯卡) 到几万 P。25℃时水的粘度为  $0.89 \times 10^{-2} \text{cP}$ 。

## (二) 工艺意义

粘度在无机材料生产工艺上很重要。玻璃生产的各个阶段，从熔制、澄清、均化、成型、加工，直到退火的每一工序都与粘度密切相关，如熔制玻璃时，粘度小，熔体内气泡容易逸出，在玻璃成型和退火方面粘度起控制性作用，玻璃制品的加工范围和加工方法的选择取决于熔体粘度及其随温度变化的速率；粘度也是影响水泥、陶瓷、耐火材料烧成速率快慢的重要因素，降低粘度对促进烧结有利，但粘度过低又增加了坯体变形的能力；在瓷釉中如果熔体粘度控制不当就会形成流釉等缺陷。此外，熔渣对耐火材料的腐蚀，对高炉和锅炉的操作也和粘度有关。因此熔体的粘度是无机材料制造过程中需要控制的一个重要工艺参数。

## (三) 影响粘度的因素

影响熔体粘度的主要因素是温度和化学组成。硅酸盐熔体在不同温度下的粘度相差很大，可以从  $10^{-2}$

变化至 $10^{15} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ；组成不同的熔体在同一温度下的粘度也有很大差别。在硅酸盐熔体结构中，有聚合程度不同的多种聚合物交织而成的网络，使得质点之间的移动很困难，因此硅酸盐熔体的粘度比一般液体高得多，如表4-3所示。

表4-3 几种熔体的粘度

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

## 1. 温度—粘度关系

### (1) 弗伦格尔公式

熔体的粘滞流动受到阻碍与其内部结构有关。从熔体结构可知，在熔体中各质点的距离和相互作用力的大小都与晶体接近，每个质点都处在相邻质点的键力作用之下，也即落在一定大小的势垒 $\Delta u$ 之间。在平衡状态下，质点处于位能比较低的状态。如要使质点流动，就得使它活化，即要有克服势垒 $\Delta u$ 的足够能量，见图4-3所示。因此这种活化质点的数目越多，流动性就越大，按波尔兹曼能量分布定律，活优质点的数目与 $e^{-\Delta u/kT}$ 成比例，即：

$$n = A_1 e^{-\frac{\Delta u}{kT}} \quad \text{或} \quad n = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right)$$

式中： $n$ —具有活化能 $\Delta u$ 的活化质点数目；

$\Delta u$ —质点粘滞活化能；

$k$ —波尔兹曼常数；

$T$ —绝对温标；

$A_1$ —与熔体组成有关的常数。

流动度  $\psi$  与活化质点成正比：

$$\psi = A_2 \exp\left(-\frac{\Delta u}{kT}\right)$$

所以：

$$\eta = \frac{1}{\psi} = A_3 \exp\left(\frac{\Delta u}{kT}\right)$$

对上式取对数，得：

$$\log \eta = \log A_3 + \frac{\Delta u}{kT} \log e$$

假设 $\Delta u$ 与温度无关，则：

$$\log \eta = A + \frac{B}{T}$$

式中， $A = \log A_3$ ， $B = \Delta u / k \log e$ ， $A$ 和 $B$ 均为与温度无关而与组成有关的常数。即 $\log \eta$ 与 $1/T$ 成直线关系。这正是由于温度升高，质点动能增大，使更多的质点成为活化质点之故。从直线斜率可算出 $\Delta u$ 。

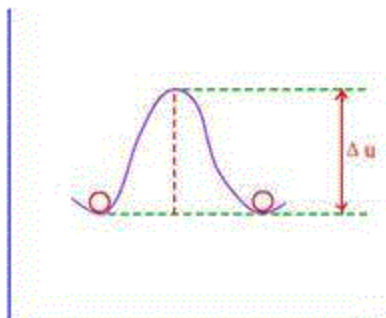


图4-3 熔体中活化质点流动示意图

但因这个公式假定粘滞活化能 $\Delta u$ 只是和温度无关的常数，所以只能应用于简单的不聚合的液体或在一定温度范围内聚合度不变的熔体，如在高温区或低温区的熔体。对于硅酸盐熔体在较大温度范围时，斜率会发生变化，因而在较大温度范围内以上公式不适用。

说明：如图4-4为钠硅酸盐玻璃熔体的 $\log \eta - 1/T$ 关系曲线，表明在较宽温度范围内 $\log \eta \sim 1/T$ 并非直线，说明 $\Delta u$ 不是常数。如在曲线上一定温度处作切线，即可计算这一温度下的活化能。从图中标出的计算值，可看出活化能随温度降低而增大。研究指出：大多数氧化物熔体的 $\Delta u$ 在低温时为高温时的2~3倍。

这是因为：熔体粘性流动时，并不使键断裂，而只是使原子从一个平衡位置移到另一个位置。因此活化能应是液体质点作直线运动所必需的能量。它不仅与熔体组成，还与熔体 $[\text{SiO}_4]$ 聚合程度有关。当温度高时，低聚物居多数，而温度低时高聚合物明显增多。在高温区或低温区域 $\log \eta \sim 1/T$ 可近似看成直线。但在玻璃转变温度范围（ $T_g \sim T_f$ ）（注：对应于粘度为 $10^{12} \sim 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度范围）内，由于熔体结构发生突变，也就是复合阴离子团分布随温度变化而剧烈改变从而导致活化能随温度变化。

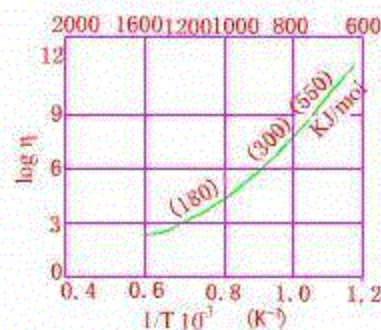


图4-4 钠硅酸盐玻璃熔体的粘度—温度关系曲线

由于硅酸盐熔体的结构特性，因而与晶体（如金属、盐类）的粘度随温度的变化有显著的差别。熔融金属和盐类，在高于熔点时，粘度变化很小，当达到凝固点时，由于熔融态转变成晶态的缘故，粘度呈直线上升。而硅酸盐熔体的粘度随温度的变化则是连续的。

## (2) VFG (Vogel—Fulcher—Tamman 式) 公式

在讨论熔体的结构中，我们已知若温度升高，复合阴离子团将解聚成较小的离子团。反过来，温度降低时，较小的离子团又将聚合成更复杂的大阴离子团。因此，对于多数硅酸盐熔体来说，在低温时，必然发生聚合作用，由于熔体的粘度主要取决于体积大的难活动的质点，即复合阴离子团，故随着复合阴离子团的聚合或解聚过程，其粘滞活化能  $\Delta u$  也会随着改变，所以弗仑格尔公式只适用于表示高温或低温段的熔体粘度和温度的关系，而在熔体结构发生剧烈变化的温度范围内是不适用的。

VFG 公式为更适用的粘度—温度关系公式：

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

式中： $A$ 、 $B$ 、 $T_0$ 是和组成有关的常数。其基本假设： $\Delta u$  与  $T$  有关，所以适用于玻璃转变温度范围。

可从自由体积结构模型说明 VFG 公式：

自由体积结构模型认为：在液体中存在许多大小不等、数目不等的空洞，这些空洞的总和称为自由体积  $V_f$ ，自由体积愈大，液体愈容易流动；自由体积愈小，流动愈困难，即粘度愈大。

$$V_f = V - V_0$$

式中： $V$ ——温度  $T$  时液体体积；

$V_0$ —— $T_0$  时液体所具有的最小体积，紧密堆积时所需要的容积；

$T_0$ ——液体不能再移动时的温度，可理解为：当液体过冷到  $T_0$  时，其中的质点不再可能作在一般液体中的迁移运动。

在  $T_0$  时液体分子运动是不可能的。只有当温度升高、体积膨胀，在液体中形成了自由体积或额外体积  $V_f$  时，才能为液体分子运动及流动提供“空间”。自由体积越大，液体越易流动，粘度就越小。这时粘度和温度的关系以粘度和自由体积的关系表示如下：

$$\eta = B \exp\left(\frac{KV_0}{V_f}\right)$$

式中： $B$ 、 $K$  是与熔体组成有关的常数。该式与 VFG 公式等效。

公式的形式为：

**证明**



$$\text{膨胀系数: } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\alpha dT = \frac{dV}{V} = d \ln V$$



$$\alpha(T - T_0) = \ln \frac{V}{V_0}$$

$\alpha$  为常数: 则

$$\frac{V}{V_0} = \exp[\alpha(T - T_0)]$$

$$(e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 + \dots)$$

$$e^{\alpha(T-T_0)} \Leftrightarrow 1 + \alpha(T - T_0)$$

$$V = V_0 e^{\alpha(T-T_0)} = V_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

$$V_f = V - V_0 = V_0 \alpha (T - T_0) \quad \text{代入} \quad \eta = B \exp\left(\frac{kV_0}{V_f}\right) \quad \text{得:}$$

$$\eta = B \exp\left[\frac{kV_0}{V_0 \alpha (T - T_0)}\right]$$

$$\lg \eta = \lg A + \frac{k}{\alpha(T - T_0)} \lg e$$

$$\lg \eta = \lg A + \frac{B}{(T - T_0)},$$

上面两个公式都是经验公式, 所以目前  $\eta$  仍不能通过计算而得到精确的数值, 主要仍旧靠实验测定。

### (3) 特征温度

由于温度对玻璃熔体的粘度影响很大, 在玻璃成形退火工艺中, 温度稍有变动就造成粘度较大的变化, 导致控制上的困难, 为此通常用特定粘度下的温度来反映不同玻璃熔体的性质差异, 见图4-5。

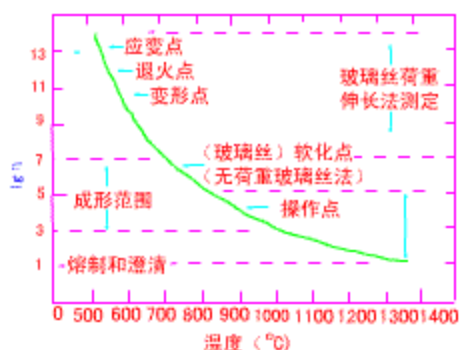


图4-5 硅酸盐玻璃的粘度—温度曲线

### 1) 应变点

粘度相当于 $4 \times 10^{13} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 时的温度称为应变点。在此温度，玻璃不能产生粘性流动，玻璃在该温度退火时不能除去其应力。

### 2) 退火点 ( $T_g$ )

粘度为 $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 时的温度。退火点是玻璃中消除应力的上限温度，此温度下玻璃内部应力在15分钟内消除。也称为玻璃转变温度。

### 3) 变形点

粘度相当于 $10^{10} \sim 10^{10.5} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的温度，是指变形开始温度，对应于热膨胀曲线上最高点温度，又称为膨胀软化点。

### 4) Littleton 软化点

粘度相当于 $4.5 \times 10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的温度，按照 Littleton 所指出的，它是用 0.55~0.75 mm 直径，23 cm 长的玻璃丝在特制炉中以 5 °C/min 速率加热，在自重下达到伸长1 mm/min 的温度。

### 5) 操作点

粘度相当于 $10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 时的温度，也就是玻璃成形的温度。

### 6) 成形温度范围

粘度相当于 $10^3 \sim 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。指准备成形操作与成形时能保持制品形状所对应的温度范围。该温度范围可用来判别玻璃料性的长短。

料性是指玻璃随温度变化时粘度的变化速率。如图4-6，若成形粘度范围（ $10^3 \sim 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ）所对应的温度变化范围大，则称为料性长，也称为长性玻璃或慢凝玻璃，如硼硅酸盐玻璃；若在相同粘度变化范围内，所对应的温度变化范围小，则称为料性短，也称为短性玻璃或快凝玻璃，如铝硅酸盐玻璃；生产中可通过改变组成来调节玻璃料性的长短或凝结时间的快慢来适应各种不同的成形方法。

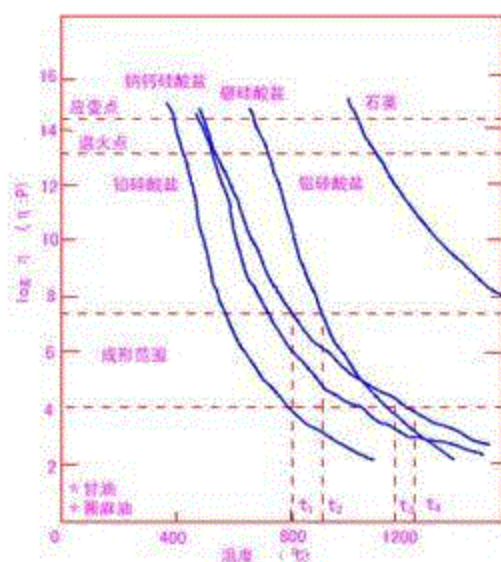


图4-6 某些工业玻璃的粘度—温度曲线

## 7) 熔化温度

粘度相当于 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。在此温度下，玻璃能以一般要求的速度熔化。玻璃液的澄清、均化得以完成。

以上这些特性温度都是用标准方法测定的。

## 2. 组成对硅酸盐熔体粘度的影响

### (1) O/Si 比

熔体的结构取决于 O/Si 的值，即  $\text{SiO}_2$  的含量， $\text{SiO}_2$  含量增高则 O/Si 比下降，结构由岛→组群→链→层→架状，随着结构复杂程度增加， $\eta$  增大。见表4-4。

表4-4  $1400^\circ\text{C}$  时  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统玻璃粘度

熔体的分子式	O/Si 比值	结构式	$[\text{SiO}_4]$ 连接形式	$1400^\circ\text{C}$ 粘度值 ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
$\text{SiO}_2$	2/1	$[\text{SiO}_2]$	架状	$10^9$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	5/2	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$	层状	28
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	3/1	$[\text{SiO}_3]^{2-}$	链状	1.6
$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	4/1	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	岛状	<1

### (2) 一价碱金属氧化物 $\text{R}_2\text{O}$

由于  $\text{R}^+$  电荷少、半径大、和  $\text{O}^{2-}$  的作用力较小，能提供“游离”氧使熔体中 O/Si 比增加，起断网作用使硅氧复合阴离子团解聚，粘滞活化能  $\Delta u$  减低，则加入碱金属氧化物

$\text{R}_2\text{O}$  ( $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ ) 能显著降低熔体粘度。

由图4-7可见， $\text{SiO}_2$  熔体中仅加 2.5mol%  $\text{K}_2\text{O}$  就使  $1600^\circ\text{C}$  时的粘度降低 4 个数量级。

由图4-8可见，粘滞活化 $\Delta u$ 能随 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量增加而变小，并在约30%处曲线出现转折。

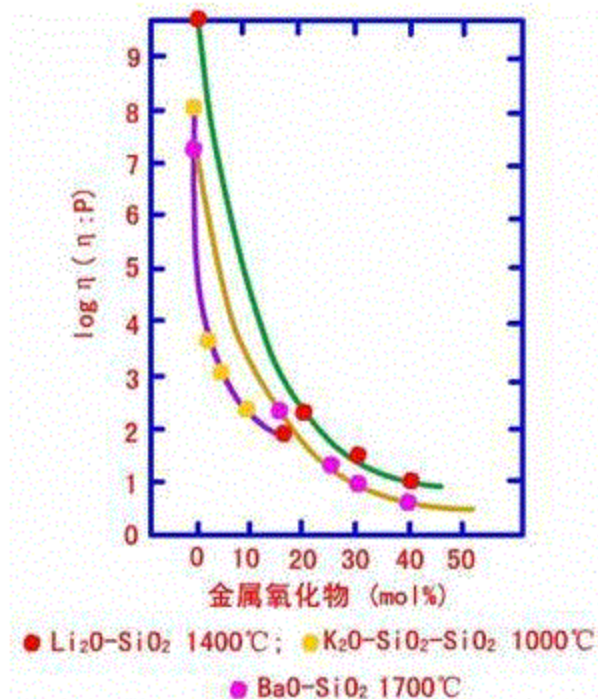


图4-7 网络改变体氧化物对熔融石英粘度的影响

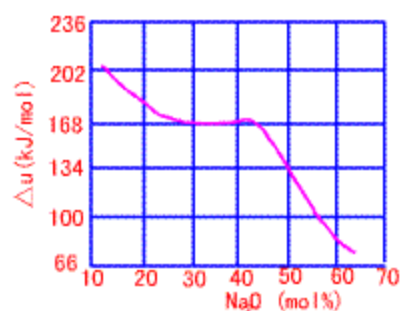


图4-8  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统玻璃的粘滞活化能与组成的关系

在简单碱金属硅酸盐系统 ( $\text{R}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ) 中，碱金属离子  $\text{R}^+$  对粘度的影响与本身含量（或 O/Si 比）有关，如图4-9所示。

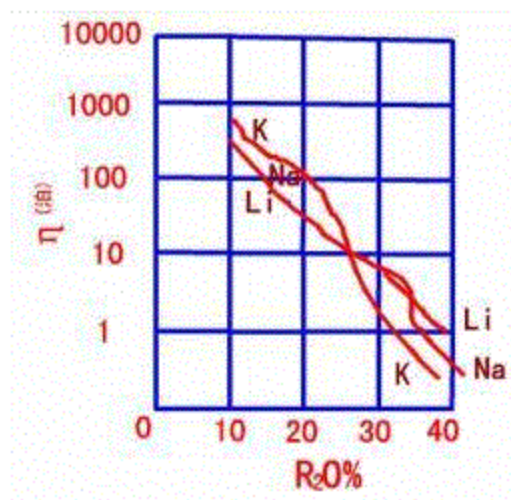


图4-9  $R_2O-SiO_2$ 系统玻璃在1400℃时的粘度变化

### 1) $R_2O$ 含量较低

当  $R_2O$  含量较低（即  $O/Si$  较低）时，熔体中硅氧复合阴离子团较大，对粘度起主要作用的是  $[SiO_4]$  四面体间的  $O-Si$  键力。这时  $R^+$  除了能提供“游离”氧，打断硅氧网络以外，在网络中还对  $Si-O$  键有反极化作用，从而减弱  $Si-O$  键力。则加入的阳离子的半径越小，电场强度越强，其离子势  $Z/r$  越大，反极化作用越强，故降低粘度的作用越大，其顺序为： $Li^+ > Na^+ > K^+$ 。

### 2) $R_2O$ 含量较高

当熔体中  $R_2O$  含量较高（即  $O/Si$  比较高）时，熔体中硅氧复合阴离子团接近最简单的岛状  $[SiO_4]^{4-}$  形式，同时熔体中有大量  $O^{2-}$  存在， $[SiO_4]^{4-}$  四面体之间主要依靠  $R-O$  键力连接，则作用力矩最大的  $Li^+$  具有较大的粘度，其降低粘度作用的顺序为： $K^+ > Na^+ > Li^+$ 。

### (3) 二价碱土金属氧化物 $RO$

$RO$  的加入对粘度的影响具有双重作用：① 断网作用（主要作用）：由于  $RO$  同样为网络改变体氧化物，能提供“游离”氧使  $O/Si$  比增加，硅氧复合阴离子团解聚，则降低粘度；② 积聚作用：由于  $R^{2+}$  电价较  $R^+$  高一倍而半径又不大，因此其离子势  $Z/r$  较大，能夺取硅氧复合阴离子团中的  $O^{2-}$  来包围自己，导致硅氧复合阴离子团聚合，则增大粘度。综合以上两个相反效应， $RO$  降低粘度的顺序为：

$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ ，见图4-10。

根据文献报道，提供“游离”氧的能力： $R_2O=1$ ， $BaO=1$ ， $CaO=0.7$ ， $MgO=0.3$

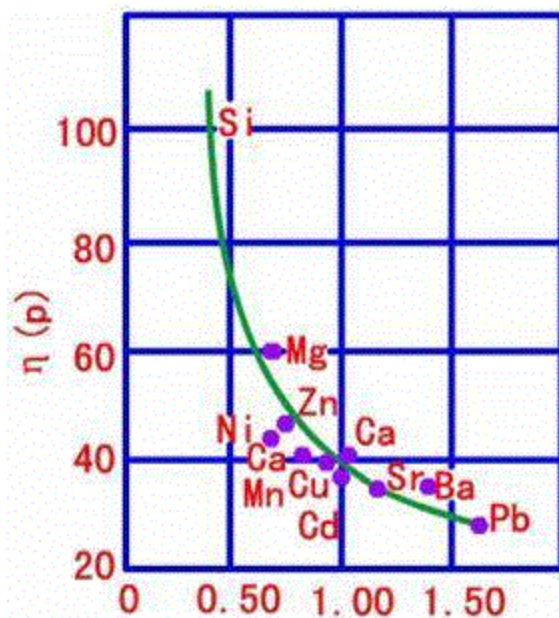


图4-10 二价阳离子对硅酸盐熔体粘度的影响

### (4) 极化作用

极化使离子变形、共价键成分增加，从而减弱  $Si-O$  键力，起降低粘度作用。具有18电子层结构的二价副族元素离子  $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  等因其极化能力和被极化能力都较大，则较含8个电子层的碱土金属离

子更能降低粘度。

### (5) 高价金属氧化物

一般说来,在熔体中引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ThO}_2$  等氧化物时,因其阳离子所带电荷多,离子半径又小,则离子势  $Z/r$  大,总是倾向于形成更为复杂巨大的复合阴离子团,使粘滞活化能变大,从而导致熔体粘度增高。

### (6) 阳离子配位数

图4-11为硅酸盐  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  玻璃中,以  $\text{B}_2\text{O}_3$  代  $\text{SiO}_2$  时,粘度随  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的变化曲线。当  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量较少时,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ , 结构中“游离”氧充足,  $\text{B}^{3+}$  离子处于  $[\text{BO}_4]$  四面体状态加入到  $[\text{SiO}_4]$  四面体网络,使结构紧密,粘度随含量升高而增加;当  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量和  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的比例约为1时 ( $\text{B}_2\text{O}_3$  含量约为15%),  $\text{B}^{3+}$  离子形成  $[\text{BO}_4]$  四面体最多,粘度达到最高点;  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量继续增加,使  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 < 1$ , “游离”氧不足,增加的  $\text{B}^{3+}$  开始处于  $[\text{BO}_3]$  中,结构趋于疏松,粘度又逐步下降,从而出现“硼反常”现象(指由于  $\text{B}^{3+}$  配位数的变化而引起玻璃性能曲线上出现转折的现象。).

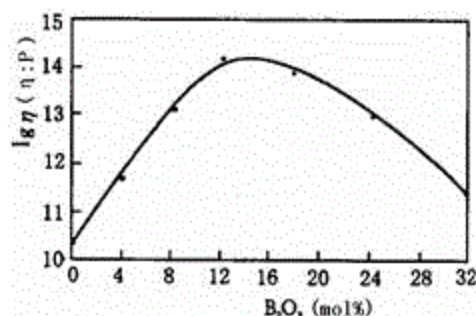


图4-11  $16\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (84-x)\text{SiO}_2$  系统玻璃中  $560^\circ\text{C}$  时的粘度变化

当  $\text{Na}_2\text{O}$  加入到硼酸盐中时,随  $\text{Na}_2\text{O}$  量增多,“游离”氧出现,使部分  $[\text{BO}_3]$  三角体转变成  $[\text{BO}_4]$  四面体,  $\text{B}-\text{O}$  复合阴离子团由片状转向架状结构,网络连接程度增加,结构密度增大,则粘度增大。由于  $[\text{BO}_4]$  带有一个负电荷,所以不能直接相连,其间必须由电中性的  $[\text{BO}_3]$  隔开,所以当系统中所形成的  $[\text{BO}_4]$  到达一定的比例(理论上  $[\text{BO}_4]/([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$  为  $1/5$ ) 时,就不再形成  $[\text{BO}_4]$ ,这时粘度达到最大;若继续引入  $\text{Na}_2\text{O}$ ,则只能引起  $\text{B}-\text{O}$  复合阴离子团解聚,粘度相应下降,同样出现“硼反常”现象。但与硼硅酸盐玻璃不同的是,在硼硅酸盐玻璃中不存在  $[\text{BO}_4]$  的这一极限值,因为  $[\text{BO}_3]$  之间的隔离作用可通过电中性  $[\text{SiO}_4]$  来承担。

### (7) 混合碱效应

熔体中同时引入一种以上的  $\text{R}_2\text{O}$  或  $\text{RO}$  时,粘度比等量的一种  $\text{R}_2\text{O}$  或  $\text{RO}$  高,称为混合碱效应,这可能与离子的半径、配位等结晶化学条件不同而相互制约有关。

### (8) 其它化合物

$\text{CaF}_2$  能使熔体粘度急剧下降,其原因是  $\text{F}^-$  的离子半径与  $\text{O}^{2-}$  的相近,较容易发生取代,但  $\text{F}^-$  只有一价,将原来网络破坏后难以形成新网络,所以粘度大大下降。稀土元素氧化物如  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  等,以及氯

化物、硫酸盐在熔体中一般也起降低粘度的作用。

**结语：加入某种化合物所引起熔体粘度的改变既取决于加入的化合物的本性，也取决于原来基础熔体的组成。**

二、表面张力

(一) 基本概念

1. 定义

熔体表面层的质点受到内部质点的吸引力比表面层空气介质的引力为大，因此表面层质点有趋向于熔体内部使表面积有尽量收缩的趋势，结果在表面切线方向上有一种缩小表面的力作用，这个力称为表面张力。

2. 物理意义与单位

表面张力的物理意义为：作用于表面单位长度上与表面相切的力，单位是 N/m。若要使表面增大，相当于使更多的质点移到表面，则必须对系统做功。通常将熔体与另一相接触的相分界面上（一般另一相指空气），在恒温、恒容条件下增加一个单位新表面积时所做的功，称为比表面能，简称表面能，单位为 J/m<sup>2</sup>，简化后其因次为 N/m。因此，熔体的表面能和表面张力的数值与因次相同（但物理意义不同）。以后涉及熔体表面能时往往就用表面张力来代替。表面张力以  $\sigma$  表示之。

(二) 工艺意义

熔体表面张力对玻璃的熔制、成形以及加工工序有重要的作用。在玻璃熔制过程中，表面张力在一定程度上决定了玻璃液中气泡的长大和排除；在玻璃成形中，人工挑料或吹小泡及滴料供料都要借助于表面张力，使之达到一定形状。拉制玻璃管、玻璃棒、玻璃丝时，由于表面张力的作用才能获得正确的圆形；玻璃制品的烘口、火抛光也需借助于表面张力作用；近代浮法平板玻璃生产是基于表面张力而获得可与磨光玻璃表面质量相媲美的优质玻璃。在硅酸盐材料中熔体的表面张力的会影响液、固表面润湿程度和影响陶瓷材料坯、釉结合程度。因此熔体的表面张力是无机材料制造过程中需要控制的另一个重要工艺参数。

(三) 影响表面张力的因素

水的表面张力约为  $70 \times 10^{-3}$  N/m 左右，熔融盐类为 100 N/m 左右，硅酸盐熔体的表面张力通常波动在  $(220 \sim 380) \times 10^{-3}$  N/m 范围内，与熔融金属的表面张力数值相近，随组成与温度而变化。一些熔体的表面张力数值列于表4-5。

表4-5 熔体的表面张力  $\sigma$  ( $\times 10^{-3}$  N/m)

熔体	温度 (°C)	$\sigma$	熔体	温度 (°C)	$\sigma$
H <sub>2</sub> O	25	72	SiO <sub>2</sub>	1300	307
NaCl	1080	95		1800	290



B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	80	FeO	1420	585
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1000	60	钠钙硅酸盐熔体		
PbO	1000	128	(Na <sub>2</sub> O : CaO : SiO <sub>2</sub> = 16 : 10 : 74)	1000	316
Na <sub>2</sub> O	1300	290			
Li <sub>2</sub> O	1300	450	钠硼硅酸盐熔体		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1300	550	(Na <sub>2</sub> O : B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub> = 20 : 10 : 70)	1000	265
	2150	380			
ZrO <sub>2</sub>	1300	350	瓷器中玻璃相	1000	320
GeO <sub>2</sub>	1150	250	瓷釉	1000	250~280

表面张力是由于排列在表面层的质点受力不均衡引起的，则这个力场相差愈大，表面张力也愈大，因此凡是影响熔体质点间相互作用力的因素，都将直接影响到表面张力的大小。

## 1. 温度

经验公式： $\sigma = \sigma_0 (1 - bT)$

式中：b—与组成有关的经验常数；

$\sigma_0$ —一定条件下开始的表面张力值；

T—温度变动值。

温度升高，质点热运动增加，体积膨胀，相互作用力松弛，则液—气界面上的质点在界面两侧所受的力场差异也随之减少，表面张力降低。

上式对于不缔合或解离的液体具有良好的适用性，但由于在硅酸盐熔体中存在复合硅氧阴离子团的缔合或解离，因此在软化温度附近出现转折，不呈直线关系，不能用上述经验公式表示。

在高温时，熔体的表面张力受温度变化的影响不大，一般温度每增加 100℃，表面张力约减少  $(4 \sim 10) \times 10^{-3} \text{N/m}$ 。当熔体温度降到靠近其软化温度范围时，其表面张力会显著增加，这是因为此时体积突然收缩，质点间作用力显著加大而致。如图4-12所示为钾铅硅酸盐玻璃的表面张力与温度的关系。该玻璃的相应成分 (wt%) 如下：

SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
57.5	4.2	8.0	28.6	1.4	0.4	0.4

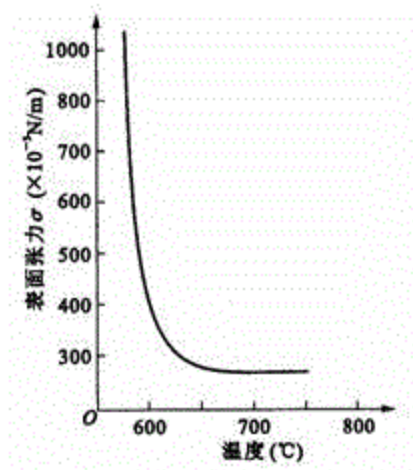


图4-12 钾铅硅酸盐玻璃表面张力与温度的关系

## 2. 熔体组成和结构

### (1) 化学键型与晶格能

具有金属键熔体的表面张力>共价键>离子键>分子键。硅酸盐熔体中既有共价键合又有离子键合，其表面张力介于典型共价键熔体与离子键熔体之间。

结构类型相同的离子晶体，其晶格能越大，则其熔体的表面张力也越大；其单位晶胞边长越小，熔体的表面张力也越大。即熔体表面张力随内部质点间的相互作用力的增加而增大。

### (2) 组成

#### 1) 增大熔体表面张力的氧化物

能增加熔体表面张力的物质无表面活性，称为表面惰性物质。如  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等氧化物。

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  能提供“游离”氧，使  $\text{O}/\text{Si}$  比值增大，复合阴离子团解聚变小，其离子势  $Z/r$  变大，小阴离子团比大阴离子团表面不均匀性高，使熔体表面张力增大。且随阳离子半径增大，这种作用依次减少，表现为： $\sigma_{\text{Li}^+} > \sigma_{\text{Na}^+} > \sigma_{\text{K}^+}$ ，到  $\text{K}_2\text{O}$  已起降低熔体表面张力作用。

#### 2) 降低熔体表面张力的氧化物

能降低熔体表面张力的物质具有表面活性，称为表面活性物质。如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  等氧化物，加入量较大时，能显著降低熔体表面张力。

熔体中随  $\text{SiO}_2$  含量增加， $\text{O}/\text{Si}$  比值增大，硅氧复合阴离子团尺寸增大，其离子势  $Z/r$  变小，这些硅氧复合阴离子团被排挤到熔体表面，是表面张力降低。

$\text{P}^{5+}$  容易与  $\text{O}^{2-}$  形成大复合阴离子团，使表面张力降低。

$\text{B}^{3+}$  与  $\text{O}^{2-}$  形成  $[\text{BO}_3]$  层状结构，铺展于熔体表面，降低表面张力作用较大。对硼酸盐熔体，随着碱含量减少，表面张力的温度系数由负逐渐接近零值，当碱含量再减少时  $d\sigma/dT$  也将出现正值。这是由于温度升高时，熔体中各组分的活动能力增强，扰乱了熔体表面  $[\text{BO}_3]$  平面基团的整齐排列，至使表面张力增

大。 $B_2O_3$ 熔体在1000℃左右的  $d\sigma/dT \approx 0.04 \times 10^{-3} \text{N/m}$ 。

$Pb^{2+}$ 极化力和极化率都较大,  $Pb^{2+}$ 与  $O^{2-}$ 在表面层作定向排列, 其电矩方向  $- \rightarrow +$ 指向内部, 从而降低表面能, 且温度系数为正值。如  $PbO-SiO_2$ 系统玻璃的表面张力随温度升高而变大, 这是因为随温度升高,  $Pb^{2+}$ 与  $O^{2-}$ 在表面层的定向排列被破坏, 则表面张力增加。一般含有表面活性物质的系统也出现此正温度系数, 这可能与在较高温度下出现“解吸”过程有关。

一般硅酸盐熔体的表面张力温度系数并不大, 波动在  $(-0.06 \sim +0.06) \times 10^{-3} \text{N/(m} \cdot ^\circ\text{C)}$  之间。

### 3) 显著降低表面张力的氧化物

能显著降低熔体表面张力的物质称为表面活性剂, 如  $Cr_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $MoO_3$ 、 $WO_3$ 等难熔氧化物, 加入少量, 也可剧烈降低熔体表面张力。其原因是  $M-O$  键力强, 可以把阴离子团连成更大的复合阴离子团, 使表面张力下降。

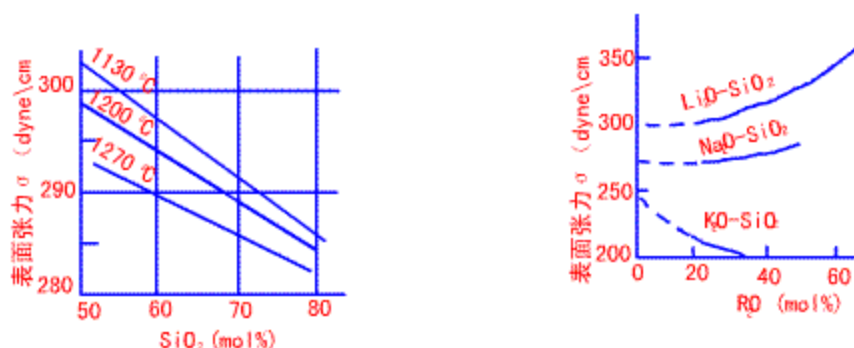


图4-13  $R_2O-SiO_2$ 二元熔体表面张力随组成变化关系

### (3) 气体介质

非极性气体: 如干燥的空气、 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $He$  等对熔体的表面张力基本上不影响。

极性气体: 如  $H_2O$  蒸汽、 $SO_2$ 、 $NH_3$ 、 $HCl$  等通常使熔体表面张力明显降低, 且介质的极性愈强, 表面张力降低得也愈多, 即与气体的偶极矩成正比。特别在低温时 (如 550℃左右), 此现象较明显, 当温度升高时, 由于气体被吸收能力降低, 气氛的影响同时减小, 在温度超过850℃或更高时, 此现象将完全消失。

气体介质的性质: 还原气氛下熔体的表面张力较氧化气氛下大20%。这对于熔制棕色玻璃时色泽的均匀性有着重大意义, 由于表面张力的增大, 玻璃熔体表面趋于收缩, 这样便不断促使新的玻璃液达到表面而起到混合搅拌作用。

## 4.3 玻璃的通性与转变

玻璃是一种无定形固体, 在结构上与熔体有相似之处。玻璃是固体材料中重要的一类。

传统玻璃一般通过熔融法, 即玻璃原料经加热、熔融、过冷来制取。随着近代科学技术的发展, 现在也可由非熔融法, 如: 气相化学和电沉积、液相的水解、真空蒸发和射频溅射、高能射线辐照、离子注入、冲击波等方法来获得以结构近程无序、远程有序为主要特征的玻璃态 (通常称为非晶态) (介于晶态和熔

融态之间的一种特殊状态，其内能和构形熵高于相应的晶态；其结构特征为近程无序，远程有序。），无论用何种方法得到的玻璃，其基本性质是相同的。

### 一、玻璃的通性

一般无机玻璃的外部特征是有较高的硬度，较大的脆性，对可见光具有一定的透明度并在开裂时具有贝壳及蜡状断裂面。较严格说来，玻璃具有以下物理通性。

#### （一）各向同性

无内应力存在的均质玻璃在各个方向的物理性质，如折射率、导电性、硬度、热膨胀系数、导热系数以及机械性能等都相同，即各向同性（均质玻璃体其各个方向的性质如折射率、硬度、弹性模量、热膨胀系数等性能都是相同的。玻璃的各向同性是其内部质点无序排列而呈现统计均质结构的外在表现。）。这与非等轴晶系的晶体具有各向异性的特性不同，却与液体相似，是其内部质点的随机分布而呈现统计均质结构的宏观表现。

但玻璃存在内应力时，结构均匀性就遭受破坏，显示出各向异性，例如：出现明显的光程差。

#### （二）介稳性

在一定的热力学条件下，系统虽未处于最低能量状态，却处于一种可以较长时间存在的状态，称为处于介稳状态，也即热力学不稳定而动力学稳定的状态。当熔体冷却成玻璃体时，其状态不是处于最低的能量状态，含有过剩内能，但能长时间在低温下保留高温时的结构而不变化，因而为介稳状态或具有介稳的性质。

如图4-14，熔体结晶情况下，其内能与体积随温度变化如折线 abcd 所示；熔体过冷形成玻璃时的情况如折线 abefh 所示。由图中可见，玻璃态内能大于晶态。

从热力学观点看，玻璃态是一种高能量状态，必然有向低能量状态转化的趋势，也即有析晶的可能。然而事实上，很多玻璃在常温下经数百年之久仍未结晶，这是由于在常温下，玻璃粘度非常大，使得玻璃态自发转变为晶态很困难，其速率十分小。因而从动力学观点看，它又是稳定的。

如图4-15，A→B 为自发过程，能量降低；但 A→B 要越过能量势垒，所以过程难于发生。

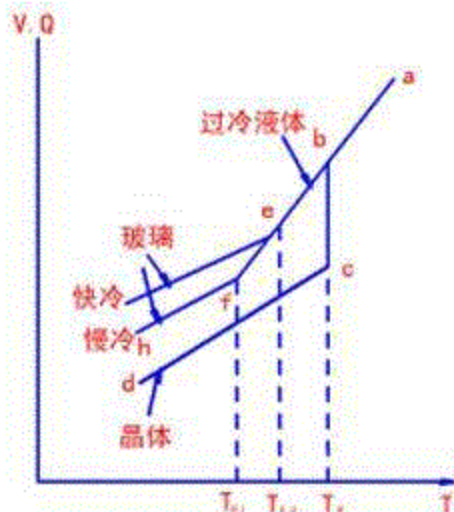


图4-14 物质体积与内能随温度变化关系

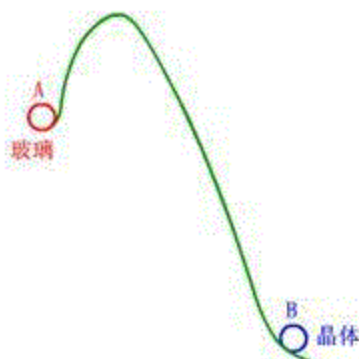


图4-15 玻璃与晶体的能量差

**(三) 由熔体转变为玻璃体的过程是可逆与渐变的，在一定温度范围内完成，无固定熔点**

如图4-13

**1. 熔体→晶体**

熔体冷却时，若是结晶过程，则由于出现新相，在熔点  $T_M$  处内能、体积发生突变，由 b 降至 c，整个曲线出现不连续，粘度剧烈上升。

**2. 熔体→玻璃体**

熔体冷却时，若是向玻璃转变，当熔体冷却到  $T_M$  时，体积、内能不发生异常变化，而是沿着 be 变为过冷液体，当达到 f 点时，熔体开始固化，对应温度  $T_g$  称为玻璃转变温度，对应粘度为  $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ；继续冷却，曲线出现弯曲，fh 一段斜率变小了一些，但整个曲线为连续变化。通常把粘度为  $10^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$  对应的温度  $T_f$  称为玻璃软化温度，玻璃加热到此温度即软化，高于此温度玻璃呈现液态的一般性质， $T_g \sim T_f$  的温度范围称为玻璃转变范围，它是玻璃转变特有的过渡温度范围。

熔体向玻璃体转变过程是在较宽广温度范围内完成，随着温度下降，熔体的粘度越来越大，最后形成固态的玻璃，其间没有新相出现。相反，由玻璃加热变为熔体的过程也是渐变的，因此具有可逆性。玻璃体没有固定的熔点，只有一个从  $T_g$  转变温度到  $T_f$  软化温度的范围，该范围内玻璃由弹性变形转为塑性变形。

不同成分同一冷却速率下的玻璃的  $T_g$  随成分而变，如石英玻璃为  $1150^\circ\text{C}$  左右，而钠硅酸盐玻璃为  $500 \sim 550^\circ\text{C}$  左右；同一种玻璃，以不同冷却速率冷却得到的  $T_g$  也会不同，如图4-13中  $T_{g1}$  和  $T_{g2}$ ，冷却速率越快， $T_g$  越高。但不管转变温度  $T_g$  如何变化，对应的粘度值却是不变的，均为  $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

一些非熔融法制得的新型玻璃如气相沉积方法制备的 Si 无定形薄膜或急速淬火形成的无定形金属膜，在再次加热到液态前就会产生析晶的相变。虽然它们在结构上也属于玻璃态，但在宏观特性上与传统玻璃有一定差别，故而通常称这类物质为无定形物。

玻璃转变温度  $T_g$  是区分玻璃与其它非晶态固体（如硅胶、树脂等）的重要特征。

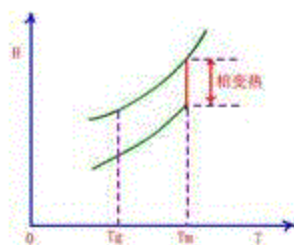


图4-16 玻璃热焓随温度变化关系

如图4-16，在玻璃热焓—温度曲线上也可见到从熔体变成玻璃体的过程中，热焓的变化也是连续的，还可看到在低温时玻璃体和晶体的热焓差值不大。

#### （四）由熔体向玻璃体的转化过程中，其物理、化学性质随温度连续变化

玻璃体由熔融状态冷却转变为机械固态，或者加热的相反转变过程，其物理化学性质的变化是连续的。如图4-17，玻璃性质随温度变化曲线可分为三类：

曲线 I：第一类性质—如电导、比容、粘度等；

曲线 II：第二类性质—如热容、膨胀系数、密度、折射率等；

曲线 III：第三类性质—如导热系数和一些机械性质（弹性常数等）等，它们在  $T_g \sim T_f$  转变范围内有极大值的变化。

在图4-17上有两个特征温度，即  $T_g$  与  $T_f$ 。

$T_g$ ：玻璃转变温度，是玻璃出现脆性的最高温度，相应的粘度为  $10^{12} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，由于在该温度时，可以消除玻璃制品因不均匀冷却而产生的内应力，因而也称为退火上限温度（退火点）。

$T_f$ ：玻璃软化温度，为玻璃开始出现液体状态典型性质的温度，相应的粘度为  $10^6 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，在该温度下玻璃可以拉制成丝。

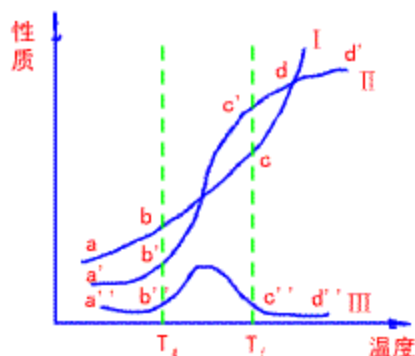


图4-17 玻璃性质随温度的变化

所有的从熔体转变为玻璃体时的性质随温度变化曲线可分为三段：

低温段（ab、a'b'、a''b''）： $T_g$  以下，直线关系，为固体状态；

高温段（cd、c'd'、c''d''）： $T_f$  以上，直线关系，为熔体状态；



中温部分 (bc、b`c`、b``c``) :  $T_g \sim T_f$  转变温度范围, 是固态玻璃向玻璃熔体转变的区域, 由于结构随温度急速的变化, 因而性质变化虽然有连续性, 但变化剧烈, 并不呈直线关系。由此可见  $T_g \sim T_f$  对于控制玻璃的物理性质有重要意义。

### (五) 玻璃物理、化学性质随成分连续变化

除形成连续固溶体外, 二元以上晶体化合物有固定的原子或分子比, 其性质变化为非连续。

玻璃化学成分在一定范围内可连续和逐渐的变化。与此相应, 性质也随之发生连续和逐渐的变化。由此而带来玻璃性质的加和性, 即: 玻璃的一些性能 (图4-17中第二类性质) 随成分含量呈加和性变化, 成分含量越大, 对这些性质影响的贡献越大。这些性质是玻璃中所含各氧化物特定部分性质之和。利用玻璃性质的加和性可由已知玻璃成分粗略计算该玻璃的性质。

如图4-18, 分子体积随  $R_2O$  的增加或者连续下降 (加入  $Li_2O$  或  $Na_2O$  时), 或者连续增加 (加入  $K_2O$  时)

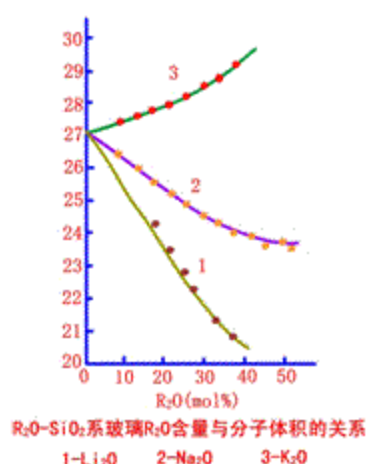


图4-18  $R_2O-SiO_2$  系统玻璃  $R_2O$  含量与分子体积的变化

1- $Li_2O$ ; 2- $Na_2O$ ; 3- $K_2O$

以上五个特性是玻璃态物质所特有的。因此, 任何物质不论其化学组成如何, 只要具有这五个特性, 都称为玻璃。

### 二、玻璃的转变

由熔融态转变到玻璃态或相反过程, 中间出现的是一个和液态-晶态相变性质完全不同的玻璃转变过程, 它不仅表明液固相转变的一个界限范围, 而且还决定了冷却过程时处于低温区玻璃的结构, 因此理解玻璃转变的本质是认识玻璃的一个中心问题。

研究了不同物质的熔点  $T_M$  (液态-晶态的温度) 和玻璃转变温度  $T_g$  (液态-玻璃态的温度) 的关系, 如图4-19所示, 它们之间呈简单线性关系。且不论高分子、低分子有机化合物, 还是无机化合物都较好地符合达线性关系, 即:

$$T_g/T_M \approx 2/3 = 0.667$$



$T_g$  受冷却速率的影响很大。由图4-20得出冷却速率  $q$  和  $T_g$  的关系可用指数公式表示:

$$q = q_0 \exp [-E_g / RT_g]$$

式中:  $E_g$ —与玻璃转变有关的活化能;

$R$ —气体常数;

$q_0$ —常数。

上式表明:  $T_g$  的性质与  $T_M$  不同, 是一个和动力学有关的量度。这是因为: 熔体在冷却时要放出热量, 说明熔体内的质点 (原子、离子或分子) 在冷却到某一温度时, 结构相应进行调整或重排, 以达该温度时的平衡结构, 同时放出能量, 称为结构松弛 (熔体内的质点 (原子、离子或分子) 在冷却到某一温度时, 结构相应进行调整或重排, 以达该温度时的平衡结构, 同时放出能量)。反映在宏观上就是体积的缩小。结构调整能否达到该温度的平衡结构取决于结构的调整速率, 即由结构松弛所需时间的长短决定。结构松弛的快慢与熔体组成有关。熔体粘度越小, 松弛所需时间越短, 结构调整速率就越快。

熔体在冷却过程中, 若:

结构调整速率 > 冷却速率: 熔体冷却时能达到平衡结构;

结构调整速率 < 冷却速率: 熔体结构来不及调整, 则偏离平衡结构而呈玻璃态。

结语:

1. 根据冷却速率和结构调整速率的相对大小可以判断熔体何时失去平衡, 即决定  $T_g$  值。所以在物质熔点以下, 冷却速率对玻璃转变的影响很大。许多熔体在接近熔点的温度区域冷却时析晶很快, 除非快速冷却或淬火, 使它很快偏离熔体的平衡结构, 否则就得不到玻璃。

2.  $T_g$  不是一个固定值, 随玻璃成分和冷却速率不同而改变, 所以玻璃没有固定的熔点。一般的工业玻璃  $T_g$  约为 500℃ 左右。

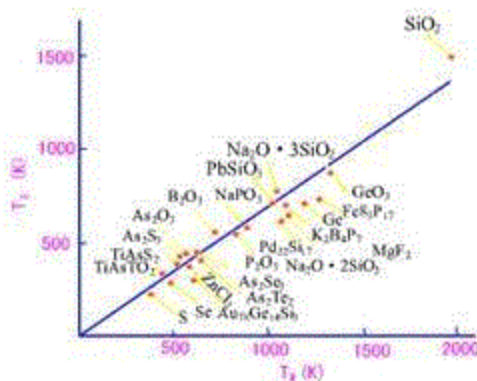


图4-19 一些化合物的熔点 ( $T_M$ ) 和转变温度 ( $T_g$ ) 的关系

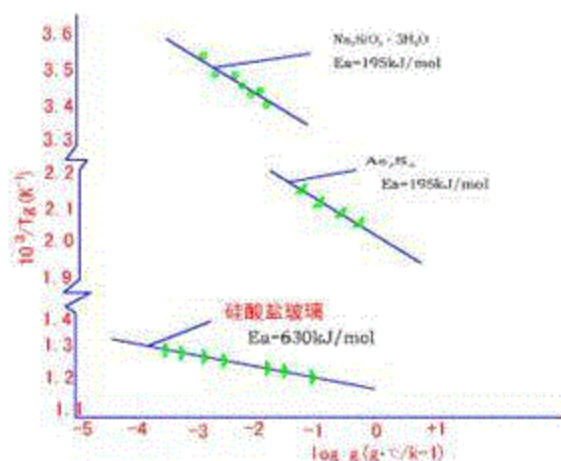


图4-20 冷却速率对玻璃转变的影响

#### 4.4 玻璃形成规律

玻璃态是物质的一种聚集状态，研究和认识玻璃的形成规律，即形成玻璃的物质及方法、玻璃形成的条件和影响因素对于揭示玻璃的结构和合成更多具有特殊性能的新型非晶态固体材料具有重要的理论与实际意义。

##### 一、形成玻璃的物质及方法

只有冷却速率足够快，几乎任何物质都能形成玻璃，参见表4-6、3-7。

形成玻璃的方法分为熔融法和非熔融法：

##### (一) 熔融法

熔融法是形成玻璃的传统方法，即玻璃原料经加热、熔融和在常规条件下进行冷却而形成玻璃态物质，在玻璃工业生产中大量采用这种方法。不足之处：冷却速率较慢，工业生产一般为40~60℃/h，实验室样品急冷也仅为1~10℃/s，这样的冷却速率不能使金属、合金或一些离子化合物形成玻璃。

##### (二) 非熔融法

如今除传统熔融法以外出现了许多非熔融法，且熔融法在冷却速率上也有很大的突破，例如溅射冷却或冷冻技术，冷却速率可达 $10^6 \sim 10^7$ ℃/s以上，这使得用传统熔融法不能得到玻璃态的物质，也可以转变成玻璃。表4-6、3-7示出各种不同聚集状态的物质向玻璃态转变的方法。

表4-6 由熔融法形成玻璃的物质

种 类	物 质
元 素	O、S、Se、P
氧化物	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 、B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、GeO <sub>2</sub> 、Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Te <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SnO <sub>2</sub> 、PbO、SeO
硫化物	B、Ga、In、Tl、Ge、Sn、N、P、As、Sb、Bi、O、Sc的硫化物：As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 、CS <sub>2</sub> 等

硒化物	Tl、Si、Sn、Pb、P、As、Sb、Bi、O、S、Te 的硒化物
碲化物	Tl、Sn、Pb、Sb、Bi、O、Se、As、Ge 的碲化物
卤化物	BeF <sub>2</sub> 、AlF <sub>3</sub> 、ZnCl <sub>2</sub> 、Ag (Cl、Br、I)、Pb (Cl <sub>2</sub> 、Br <sub>2</sub> 、I <sub>2</sub> ) 和多组分混合物
硝酸盐	R <sup>1</sup> NO <sub>3</sub> —R <sup>2</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 其中 R <sup>1</sup> =碱金属离子, R <sup>2</sup> =碱土金属离子
碳酸盐	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> —MgCO <sub>3</sub>
硫酸盐	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、KHSO <sub>4</sub> 等
硅酸盐	
硼酸盐	例子很多
磷酸盐	
有 机	非聚合物: 甲苯、乙醚、甲醇、乙醇、甘油、葡萄糖等
化合物	聚合物: 聚乙烯等, 种类很多
水溶液	酸、碱、氧化物、硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐等, 种类很多
金 属	Au <sub>4</sub> Si、Pd <sub>4</sub> Si、Te <sub>x</sub> —Cu <sub>2.5</sub> —Au <sub>5</sub> 及其它用特殊急冷法获得

表4-7 由非熔融法形成玻璃的物质

原始物质	形成原因	获得方法	实 例
晶 体	剪切应力	冲击波	石英、长石等晶体, 通过爆炸的冲击波而非晶化
		磨 碎	晶体通过磨碎, 粒子表面层逐渐非晶化
	放射线照射	高速中子线	石英晶体经高速中子线或 α 粒子线的照射后转变为
		α 粒子线	非晶体石英
液 体	形成络合物	金属醇盐水解	Si、B、P、Al、Na、K 等醇盐酒精溶液加水分解得到胶体, 加热形成单组分或多组分氧化物玻璃
气 体	升 华	真空蒸发沉积	在低温基板上用蒸发沉积形成非晶质薄膜, 如 Bi、Si、Ge、B、MgO、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、TiO <sub>2</sub> 、SiC 等化合物
		阴极飞溅和	在低压氧化气氛中, 把金属或合金做成阴极, 飞溅
	气相反应	氧化反应	在基板上形成非晶态氧化物薄膜, 有 SiO <sub>2</sub> 、PbO—TeO <sub>2</sub> 、Pb—SiO <sub>2</sub> 系统薄膜等
		气相反应	SiCl <sub>4</sub> 水解或 SiH <sub>4</sub> 氧化形成 SiO <sub>2</sub> 玻璃。在真空中加热 B(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 到700℃~900℃形成 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 玻璃

电 解	辉光放电	利用辉光放电形成原子态氧和低压中金属有机化合物分解，在基板上形成非晶态氧化物薄膜，如 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 \rightarrow \text{SiO}_2$ 及其它例子
	阴极法	利用电介质溶液的电解反应，在阴极上析出非晶质氧化物，如 $\text{Ta}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 等

## 二、形成玻璃的条件

### (一) 热力学条件

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

1. 结晶化：即有序度不断增加，直到释放全部多余能量而使整个熔体晶化为止，处于稳定状态；
2. 玻璃化：即过冷熔体在转变温度  $T_g$  硬化为固态玻璃的过程。没有释放出全部多余的能量，处于介稳状态；
3. 分相：即质点迁移使熔体内某些组成偏聚，从而形成不同组成、互不溶解的两个或两个以上玻璃相。

大部分熔体在过冷时，以上三种过程总是程度不等地发生的。

从热力学观点分析，玻璃态物质总有降低内能向晶态转变的趋势，在一定条件下通过析晶或分相放出能量使其处于低能量表4-8列出了几种硅酸盐晶体和相应组成玻璃体内能的比较，可知玻璃体和晶体两种状态的内能差值不大，故析晶动力较小，则处于介稳态的玻璃实际上能够长时间稳定存在。

从表4-8中的数据可见这些热力学参数对玻璃的形成并没有十分直接关系，以此来判断玻璃形成能力是困难的。所以形成玻璃的条件除了热力学条件，还有其他更直接的条件。

表4-8 几种硅酸盐晶体与玻璃体的生成热

组 成	状 态	$-\Delta H$ (kJ/mol)
$\text{Pb}_2\text{SiO}_4$	晶态	1309
	玻璃态	1294
	$\beta$ -石英	860
$\text{SiO}_2$	$\beta$ -鳞石英	854
	$\beta$ -方石英	858
	玻璃态	848
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	晶态	1258

## (二) 动力学条件

从动力学观点分析,析晶过程必须克服一定的势垒,包括形成晶核所需建立新界面的界面能以及晶核长大成晶体所需的质点扩散的活化能等。若这些势垒较大,尤其当熔体冷却速率很快时,粘度增加甚大,质点来不及进行有规则排列,晶核形成和晶体长大均难于实现,从而有利于玻璃的形成。近代研究证实,如果冷却速率足够快时,即使金属亦有可能保持其高温的无定形状态;反之,如在低于熔点范围内保温足够长的时间,则任何玻璃形成体都能结晶,因此形成玻璃的关键是熔体的冷却速率。

熔体能否形成玻璃,主要取决于在一定冷却速率下能否析晶。由于析晶需要时间,如果能快冷使晶体结构来不及形成,则熔体转变成玻璃;相反,就不能得到玻璃。因此讨论玻璃形成的动力学条件,实质上就是讨论如何控制析晶。探讨熔体冷却以避免产生可以探测到的晶体所需的临界冷却速率(最小冷却速率)对研究玻璃形成规律和制定玻璃形成工艺具有非常重要的意义。

### 1. 析晶特征曲线

泰曼(Tammann)首先系统研究了熔体的冷却析晶行为。

核化过程—晶核生成

均态核化:熔体内部自发均匀的成核过程。

非均态核化:由表面、界面效应,杂质或引入晶核剂析晶过程等各种因素支配的成核过程。

晶化过程—晶体生长

$$\text{析晶速率} \begin{cases} \text{晶核生成速率 } (I_V): \text{单位时间内单位体积熔体中所生成的晶核数目, 个/cm}^3 \cdot \text{s} \\ \text{晶体生长速率 } (u): \text{单位时间内晶体的线增长速率, cm/s} \end{cases}$$

若只考虑均匀成核,有:

$$I_V = f(T) = f(\Delta T)$$

$$u = f(T) = f(\Delta T)$$

其中:  $\Delta T = T_g - T$ , 称为过冷度;  $T_g$  为熔点。

图4-21示出晶核生成速率  $I_V$  与晶体生长速率  $u$  随过冷度  $\Delta T$  变化曲线,称为物质析晶特征曲线—泰曼曲线。

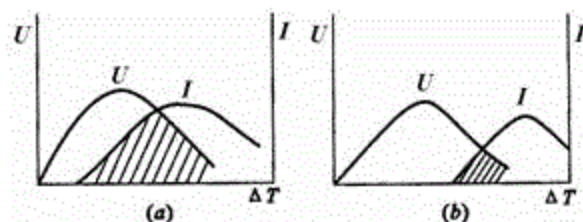


图4-21 晶核生成速率  $I_V$  与晶体生长速率  $u$  随过冷度变化曲线

根据图4-21分析:

(1)  $I_V$  与  $u$  曲线上都存在极大值,  $I_V$  在较低温度达最大值,  $u$  在较高温度达最大值。

(2) 玻璃的形成, 即是由于过冷熔体中晶核生成最大速率对应的温度低于晶体生长最大速率对应的温度所致。因为熔体冷却时, 当温度降到晶体生长最大速率时, 晶核生成速率很小, 只有少量的晶核长大; 当熔体继续冷却到晶核生成最大速率时, 晶体生长速率则较小, 晶核不可能充分长大, 则最终不能结晶而形成玻璃。

(3) 二曲线越靠近, 即晶核生成速率与晶体生长速率的极大值所处的温度相差越小 (如图4-21a), 熔体越易析晶而不易形成玻璃; 二曲线相离越远, 即晶核生成速率与晶体生长速率的极大值所处的温度相差越大 (如图4-21b), 熔体越不易析晶而易形成玻璃。

(4) 两曲线重叠的区域 (图4-21中画上阴影的区域),  $I_V$ 、 $u$  都较大, 该温度区域最容易析晶, 也就是玻璃形成过程的危险区域, 称为析晶区域或玻璃不易形成区域。

(5) 如果熔体在玻璃转变温度 ( $T_g$ ) 附近粘度很大, 这时晶核生成和晶体生长阻力均很大, 这时熔体易形成过冷液体而不易析晶。因此熔体是析晶还是形成玻璃与熔体组成 (决定熔体粘度)、过冷度、成核速率、晶体生长速率均有关。

## 2. 3T 图

尤曼 (Uhlmann) 在1969年将冶金工业中使用的3T 图或 T-T-T 图

(Time-Temperature-Transformation) 应用于玻璃转变并取得很大成功, 目前已成为玻璃形成动力学理论中的重要方法之一。

### (1) 析晶体积分数

判断一种物质能否形成玻璃: ① 确定玻璃中可以检测到的晶体的最小体积; ② 确定熔体需多快的冷却速率以防止这一析晶量的产生从而获得检测上合格的玻璃。

实验证明: 当晶体混乱地分布于熔体中时, 析出晶体的体积分数为  $10^{-6}$  时, 刚好为仪器可探测出来的晶体浓度。有:

$$\text{析晶体积分数: } \frac{V^P}{V} = \frac{\pi}{3} I_V u^3 t^4 = 10^{-6}$$

式中:  $V^P$ —析出晶体体积;

$V$ —熔体总体积;

$I_V$ —晶核生成速率;

$u$ —晶体生长速率;

$t$ —时间。

## (2) 3T 图的绘制

根据  $I_v$ ,  $u$  与  $\Delta T$  关系式: (8-1) 式和 (8-2) 式:

$$I_v = f(T) = f(\Delta T)$$

$$u = f(T) = f(\Delta T)$$

计算一系列温度  $T_i$  或过冷度  $\Delta T_i$  下成核速率  $I_{vi}$  及晶体生长速率  $u_i$ 。把计算得到  $I_{vi}$ ,  $u_i$  代入 (3-1) 式求出对应的时间  $t_i$ 。以过冷度  $\Delta T_i$  为纵坐标, 冷却时间  $t_i$  为横坐标, 则可作出 3T 图, 见 3-22。

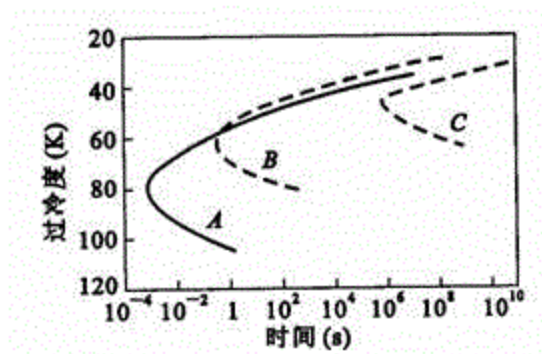


图4-22 析晶体积分数为  $10^{-6}$  时具有不同熔点物质的 3T 图

A— $T_M=356.6\text{K}$ ; B— $T_M=318.8\text{K}$ ; C— $T_M=276.6\text{K}$

由于析晶驱动力 (过冷度) 随温度降低而增加, 质点迁移率随温度降低而降低, 因而造成 3T 曲线弯曲而出现头部突出点, 其中凸面部分为该熔点的物质在一定过冷度下形成晶体的区域, 而凸面部分外围是一定过冷度下形成玻璃体的区域。3T 曲线头部的顶点对应了析出晶体体积分数为  $10^{-6}$  时的最短时间。

## (3) 临界冷却速率

熔体是否析晶的界线为  $V^\beta/V = 10^{-1}$ 。为避免形成给定的晶体体积分数  $V^\beta/V = 10^{-6}$  所需最小冷却速率, 称为临界冷却速度  $(\frac{dT}{dt})_c$ , 可近似由下式求得:

$$(\frac{dT}{dt})_c \approx \frac{\Delta T_n}{t_n}$$

式中:  $\Delta T_n$ —3T 曲线顶点对应的过冷度;

$t_n$ —3T 曲线顶点对应的的时间;

由于:  $t \propto (\frac{V^\beta}{V})^{\frac{1}{4}}$ , 即 3T 曲线上任何温度下的时间对析晶体积分数不甚敏感, 则临界冷却速率

对析晶体积分数也不敏感。这样有了某熔体 3T 图, 对该熔体求临界冷却速率才有普遍意义。



形成玻璃的临界冷却速率随熔体组成而变化。表4-9列举了几种化合物的临界冷却速率和熔融温度时的粘度。

表4-9 几种化合物生成玻璃的性能

性能	化合物									
	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeF <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	LiCl	Ni	Se
$T_M$ (°C)	1710	1115	450	2050	280	540	320	613	1380	225
$\eta_{T_M}$ (P)	10 <sup>7</sup>	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>	0.6	10 <sup>5</sup>	10 <sup>6</sup>	30	0.02	0.01	10 <sup>3</sup>
$T_g/T_M$	0.74	0.67	0.72	~0.5	0.75	0.67	0.58	0.3	0.3	0.65
$(dT/dt)_c$ (°C/s)	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>8</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>-3</sup>

分析表4-9可以得出：

1) 凡是熔体在熔点时具有高的粘度，且粘度随温度降低而剧烈地增高，将使析晶势垒升高。这类熔体易形成玻璃。而一些在熔点附近粘度很小的熔体如 LiCl、金属 Ni 等易析晶而不易形成玻璃。ZnCl<sub>2</sub>只有在快速冷却条件下才生成玻璃。

2) 玻璃转变温度  $T_g$  与熔点之间的相关性 ( $T_g/T_M$ ) 也是判别能否形成玻璃的标志。由图4-19可知，易生成玻璃的氧化物位于直线的上方，而较难生成玻璃的非氧化物，特别是金属合金位于直线的下方。当  $T_g/T_M \approx 0.5$  时，形成玻璃的临界冷却速率  $\left(\frac{dT}{dt}\right)_c$  约要 10<sup>6</sup> °C/s。

#### (4) 3T 图的作用

- 1) 确定一定熔体的临界冷却速率；
- 2) 比较同条件下各熔体形成玻璃能力大小：临界冷却速率越小，该熔体越易形成玻璃；
- 3) 确定熔体的最佳形成玻璃条件。

### 3. 冷却速率

#### (1) 冷却速率对玻璃形成的影响

熔体冷却速率越大，熔体越易过冷形成玻璃。如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在快速冷却条件下可得到玻璃体。近十几年所发现的金属玻璃都是在高速冷却下获得的。

#### (2) 冷却速率对玻璃形成范围的影响

几乎所有物质的玻璃形成范围都随着冷却速率的增加而扩大。

结语：粘度和熔点是生成玻璃的重要标志，冷却速率是形成玻璃的重要条件。但这些都是反映物质内部结构的外部属性。因此还需从物质内部的化学键特性、质点的排列状况等去探讨玻璃形成得根本条件。

### (三) 结晶化学条件

## 1. 复合阴离子团大小与排列方式

### (1) 复合阴离子团结构与玻璃形成的关系

熔体结构中含有多种复合阴离子团,例如硅酸盐熔体中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 、 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ 、 $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ 、 $[\text{SiO}_3]^{2n-n}$ 、 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{4n-n}$ ,这些阴离子团可能时分时合。随着温度下降,聚合过程渐占优势,而后形成大型阴离子团。这种大型阴离子团可以看作由不等数目的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 以不同的连接方式歪扭地聚合而成,宛如歪扭的链状或网络结构。

在熔体结构中不同O/Si比对应着一定的聚合阴离子团结构,例如当O/Si为2时,熔体中含有大小不等的歪扭的 $[\text{SiO}_2]_n$ 聚集团(即石英玻璃熔体);随着O/Si比的增加,硅氧阴离子集团不断变小,当O/Si增至4时,硅氧阴离子团全部折散成为分立状的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ,这就很难形成玻璃。因此形成玻璃的倾向大小和熔体中复合阴离子团的聚合程度有关。聚合程度越低,越不易形成玻璃;聚合程度越高,特别当具有三维网络或歪扭链状结构时,越容易形成玻璃。因为这时网络或链错杂交织,质点作空间位置的调整以析出对称性良好,远程有序的晶体就比较困难。

硼酸盐、锗酸盐、磷酸盐等无机熔体中,也可采用类似硅酸盐的方法,根据O/B、O/Ge、O/P比来粗略估计阴离子团的大小。根据实验,形成玻璃的O/B、O/Si、O/Ge、O/P比有最高限值,如表4-10。这个限值表明熔体中阴离子团只有以高聚合的歪曲链状或环状方式存在时,方能形成玻璃。

表4-10 形成硼酸盐、硅酸盐等玻璃的O/B、O/Si等比值的最高限值

与不同系统配合加入的氧 化物	硼酸盐系统 O/B	硅酸盐系统 O/Si	锗酸盐系统 O/Ge	磷酸盐系统 O/P
$\text{Li}_2\text{O}$	1.9	2.55	2.30	3.25
$\text{Na}_2\text{O}$	1.8	3.40	2.60	3.25
$\text{K}_2\text{O}$	1.8	3.20	3.50	2.90
$\text{MgO}$	1.95	2.70	—	3.25
$\text{CaO}$	1.90	2.30	2.55	3.10
$\text{SrO}$	1.90	2.70	2.65	3.10
$\text{BaO}$	1.85	2.70	2.40	3.20

### (2) 玻璃网络结构参数

史蒂维斯(Stevens)提出用网络结构参数快速确定玻璃网络结构状态的方法。设:

$X$ —每个配位多面体中平均非桥氧数;

$Y$ —每个配位多面体中平均桥氧数;

$Z$ —网络形成离子的氧配位数;

$R$ —玻璃中氧离子摩尔总数/网络形成离子摩尔总数。 $R$  通常用摩尔组成计算。

则四个参数之间的关系：

$$\begin{cases} X + Y = Z \\ X + \frac{1}{2}Y = R \end{cases} \rightarrow \begin{cases} X = 2R - Z \\ Y = 2Z - 2R \end{cases}$$

硅酸盐和磷酸盐玻璃： $Z=4$ ，硼酸盐玻璃： $Z=3$ ； $R$  可从玻璃摩尔组成计算，因此很容易确定  $X$  和  $Y$ 。主要通过求出  $Y$  值来判断玻璃网络结构状态。

### (3) 玻璃结构参数计算

1)  $\text{SiO}_2$  石英玻璃： $R=2/1=2$

$$X=2 \times 2 - 4 = 0$$

$$Y=8 - 2 \times 2 = 4 \quad \text{无非桥氧，架状三维结构，网络强度达最大值。}$$

2)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  玻璃： $R=5/2=2.5$

$$X=2 \times 2.5 - 4 = 1$$

$$Y=8 - 2 \times 2.5 = 3 \quad \text{为层状结构。}$$

3)  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  玻璃： $R=3/1=3$

$$X=2 \times 3 - 4 = 2$$

$$Y=8 - 2 \times 3 = 2 \quad \text{为链状结构。}$$

4)  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  玻璃： $R=4/1=4$

$$X=2 \times 4 - 4 = 4$$

$$Y=8 - 2 \times 4 = 0 \quad \text{无桥氧，为孤岛状结构。}$$

5)  $10\text{mol}\%\text{Na}_2\text{O} \cdot 18\text{mol}\%\text{CaO} \cdot 72\text{mol}\%\text{SiO}_2$  玻璃：

$$R = (10 + 18 + 72 \times 2) / 72 = 2.39$$

$$X = 2 \times 2.39 - 4 = 0.78$$

$$Y = 8 - 2 \times 2.39 = 3.22$$

注意：实际玻璃中出现的离子不一定是典型的网络形成离子或网络改变离子，这时则不能准确计算  $R$  值。

1) 玻璃中存在网络中间离子，例如  $\text{Al}^{3+}$ 。硅酸盐玻璃中，当组成中  $R_2\text{O} + \text{RO} / \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 1$  时， $\text{Al}^{3+}$  处于网络内  $[\text{AlO}_4]$  四面体中，将  $\text{Al}^{3+}$  作为网络形成离子计算。因此添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  引入的氧量是每个网络形成正离子引入 1.5 个氧，结果使结构中非桥氧转变为桥氧。

若  $R_2\text{O} + \text{RO} / \text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ ，由于部分  $\text{Al}^{3+}$  处于网络外  $[\text{AlO}_6]$  八面体中，则将  $\text{Al}^{3+}$  全部作为网络改变离子计

算, 则计算出来的  $Y$  值比实际  $Y$  值小。

2) 玻璃中存在过渡离子, 如  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等。实际计算中全部列入网络改变离子计算, 则计算的  $Y$  值也比实际  $Y$  值小。

表4-11列出一些玻璃的网络参数。

表4-11 典型玻璃的网络参数  $X$ 、 $Y$  和  $R$  值

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

(结语)

表5-13 典型玻璃的网络参数  $X$ 、 $Y$  和  $R$  值表

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

表5-14  $Y$  对玻璃性质的影响

组 成	$Y$	熔 融 温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	膨 胀 系 数 $\alpha \times 10^{-7}$
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	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

1) 对于硅酸盐熔体,  $Y \geq 2$  时, 能形成链状以上网络结构, 其中大阴离子团难于位移和重排, 即由熔体的无序排列到晶体整齐排列困难, 则析晶困难而易形成玻璃; 且  $Y$  越大, 网络连接越紧密, 强度越大, 表现出热膨胀系数减小、电导率降低和粘度增大;  $Y < 2$  时, 不可能构成三维网络, 因为四面体间公有的桥

氧数少于2，结构多半是不同长度的四面体短链，小阴离子团易于移动和重排，则易析晶而不能形成玻璃。从表4-12可看出Y对玻璃一些性质的影响。表中每一对玻璃的两种化学组成完全不同，但它们都具有相同的Y值，因而具有几乎相同的物理性质。

表4-12 Y对玻璃性质的影响

组 成	Y	熔融温度	膨胀系数
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	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

2) 熔体在冷却时，质点重排不仅取决于复合阴离子团的大小和结构，并且与质点组成晶格的几率有关。在低共熔点或界线附近，因多种晶体同时析出，质点或离子团要同时组合成几种晶格，交错影响大，组成晶格的几率也比单纯排列为一种晶格的几率小小得多。故从相图上看，处于低共熔点或界线附近组成的熔体易于形成玻璃。因此实际生产玻璃时，在满足其他工艺条件下，为使玻璃稳定，常常采用多组分配方，组成尽可能选在多元系统的低共熔点和相界线附近。

2. 单键强度

美籍华人孙光汉于1947年提出可用元素与氧结合的单键强度大小来判断氧化物形成玻璃的能力。在无机氧化物熔体中， $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$ 等配位多面体能以阴离子团存在而不分解为相应的个别离子，与B—O，Si—O间的键强有关。熔体结晶化过程中，熔体结构中质点间原有化学键会连续破坏，质点重排，并重新组合形成新键，从不规则的熔体结构调整成周期排列的有序晶格。化学键越强，断键越困难，则结晶倾向越小，越易形成玻璃。

(1) 定义

通过测定各种氧化物( $\text{MO}_x$ )的离解能( $\text{MO}_x$ 离解为气态原子时所需的总能量)，将这个能量除以该种氧化物阳离子M的氧配位数，可得出M—O单键强度(单位：kJ/mol)。即：

$$\text{M—O单键强度} = \frac{\text{MO}_x \text{离解能}}{\text{M的氧配位数}}$$

各种氧化物的单键强度数值列于表4-13。

表4-13 一些氧化物的单键强度与形成玻璃的关系

$\text{M}_x\text{O}_y$ 中的M	原子价	配位数	M—O单键强度 (kJ/mol)	在结构中的作用
B	3	3	498	网络形成体
	3	4	373	

Si	4	4	444	
Ge	4	4	445	
P	5	4	465~389	
V	5	4	469~377	
As	5	4	364~293	
Sb	5	4	356~360	
Zr	4	6	339	
Zn	2	2	302	
Pb	2	2	306	网络中间体
Al	3	6	250	
Be	2	4	264	
Na	1	6	84	
K	1	9	54	
Cs	2	8	134	
Mg	2	6	155	
Ba	2	8	136	网络改变体
Li	1	4	151	
Pb	2	4	151	
Rb	1	10	48	
Cs	1	12	40+	

## (2) 氧化物分类

根据单键强度大小,可将不同氧化物分为以下三类:

- (1) 网络形成体(其中阳离子为网络形成离子):单键强度 $>335\text{kJ/mol}$ ,能单独形成玻璃。
- (2) 网络改变体(其中阳离子称为网络改变离子):单键强度 $<250\text{kJ/mol}$ ,不能形成玻璃,但能改变网络结构,从而改变玻璃性质。
- (3) 网络中间体(其中阳离子称为网络中间离子):单键强度介于 $250\sim 335\text{kJ/mol}$ 之间,作用介于

玻璃形成体和网络改变体之间。根据“游离”氧存在情况，可处于网络中，起网络形成体作用；也可处于网络外，起网络改变体作用。

在“游离”氧充足情况下，各种网络中间体的阳离子形成四面体进入网络的能力大小顺序为：



注意： $\text{B}_2\text{O}_3$ 不是网络中间体，在这里仅仅用以说明由 $[\text{BO}_3] \rightarrow [\text{BO}_4]$ 的难易。

由表4-11可以看出，网络形成体的键强比网络改变体高得多，在一定温度和组成时，键强愈高，熔体中阴离子团愈牢固，键的破坏和重新组合愈困难，成核势垒也愈高，故不易析晶而形成玻璃。

### (3) 孙氏理论的发展

罗生(Rawson)进一步发展了孙氏理论，认为不仅单键强度，破坏原有键使之析晶需要的热能也很重要，提出用单键强度除以各种氧化物熔点的比率更能说明玻璃形成倾向。则单键强度越高，熔点越低的氧化物越易于形成玻璃。这个比率在所有氧化物中 $\text{B}_2\text{O}_3$ 最大，这可说明为什么 $\text{B}_2\text{O}_3$ 析晶十分困难。

## 3. 键型

### (1) 离子键

离子键化合物形成的熔体其结构质点是正、负离子，如 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaF}_2$ 等，在熔融状态以单独离子存在，流动性很大，在凝固温度靠静电引力迅速组成晶格。离子键作用范围大，又无方向性，并且一般离子键化合物具有较高的配位数(6、8)，离子相遇组成晶格的几率也较高。所以一般离子键化合物在凝固点粘度很低，很难形成玻璃。

### (2) 金属键

金属键化合物如单质金属或合金，在熔融时失去联系较弱的电子后，以正离子状态存在。金属键无方向性并在金属晶格内出现晶体的最高配位数(12)，原子相遇组成晶格的几率最大。因此最不易形成玻璃。

### (3) 共价键

共价键化合物大都为分子结构。在分子内部，原子间由共价键连接，而作用于分子间的是范德华力。由于范氏键无方向性，一般在冷却过程中质点易进入点阵而构成分子晶格。

以上三种键型都不易形成玻璃。

### (4) 混合键

当离子键和金属键向共价键过渡时，通过强烈的极化作用，化学键既具有共价键的方向性和饱和性趋势，在能量上有利于形成一种低配位数(3、4)或一种非等轴式构造；也具有离子键和金属的无方向性和无饱和性趋势，促使配位多面体之间的无规则任意连接。

#### 1) 极性共价键

离子向共价键过渡的混合键称为极性共价键，它主要在于有s-p电子形成杂化轨道，并构成 $\sigma$ 键和



$\pi$  键。极性共价键的物质比较易形成玻璃态。

1 共价键成分：具有方向性和饱和性、不易改变键长和键角的倾向，促进生成具有固定结构的配位多面体，构成玻璃的近程有序。

2 离子键成分：具有无方向性和无饱和性、易改变键角、易形成无对称变形的趋势，促进配位多面体不按一定方向连接的不对称变形，构成玻璃远程无序的网络结构。

例如： $\text{SiO}_2$ 为典型的极性共价键， $\text{SiO}_2$ 中 Si—O 键的共价键分数和离子键分数各占50%，Si 的  $\text{sp}^3$ 电子云和四个 O 结合的 O—Si—O 键角理论值是 $109.4^\circ$ ，而当四面体共顶角时，Si—O—Si 键角可以在 $131^\circ\sim 180^\circ$ 范围内变化，这种变化可解释为氧原子从纯  $p^2$ （键角 $90^\circ$ ）到  $\text{sp}$ （键角 $180^\circ$ ）杂化轨道的连续变化。这里基本的配位多面体 $[\text{SiO}_4]$ 表现为共价特性，而 Si—O—Si 键角能在较大范围内无方向性地连结起来，表现了离子键的特性，氧化物玻璃中其他网络生成体  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 等也是主要靠  $s-p$  电子形成杂化轨道。

## 2) 金属共价键

金属键向共价键过渡的混合键称为金属共价键，在金属中加入半径小电荷高的半金属离子（ $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{P}^{5+}$ 、 $\text{B}^{3+}$ 等）或加入场强大的过渡元素，它们能对金属原子产生强烈的极化作用，从而形成  $\text{spd}$  或  $\text{spdf}$  杂化轨道，形成金属和加入元素组成的原子团，这种原子团类似于  $[\text{SiO}_4]$  四面体，也可形成金属玻璃的近程有序，但金属键的无方向性和无饱和性则使这些原子团之间可以自由连接，形成无对称变形的趋势从而产生金属玻璃的远程无序。

例如：负离子为 S、Se、Te 等的半导体玻璃中正离子  $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Ge}^{4+}$ 等极化能力很强，形成金属共价键化合物，能以结构键 $[-\text{S}-\text{S}-\text{S}-]_n$ 、 $[-\text{Se}-\text{Se}-\text{Se}-]_n$ 、 $[-\text{S}-\text{As}-\text{S}-]_n$ 的状态存在，它们互相连成层状、链状或架状，因而熔融时粘度很大；冷却时分子集团开始聚集，容易形成无规则的网络结构。用特殊方法（气相沉积、真空溅射等）形成的玻璃，如  $\text{Pd}-\text{Si}$ 、 $\text{Co}-\text{P}$ 、 $\text{Fe}-\text{P}-\text{C}$ 、 $\text{V}-\text{Cu}$ 、 $\text{Ti}-\text{Ni}$  等金属玻璃，有  $\text{spd}$  和  $\text{spdf}$  杂化轨道形成强的极化效应，其中共价键成分依然起主要作用。

综上所述，形成玻璃必须具有离子键或金属键向共价键过渡的混合键型。一般来说，阴、阳离子的电负性差 $\Delta x$  约在1.5~2.5之间，其中阳离子具有较强的极化本领，单键强度（ $\text{M}-\text{O}$ ） $>335\text{kJ/mol}$ ，成键时出现  $s-p$  电子形成杂化轨道，这样的键型在能量上有利于形成一种低配位数的负离子团构造或结构键，易形成无规则的网络，因而形成玻璃倾向很大。

结语：从结晶化的条件看，熔体的高聚合状态（链状以上），多组分、结晶的互相干扰，键强 $>335\text{kJ/mol}$ ，键性为极性（或金属）共价键的四个因素，使物质易成玻璃。

## 4.5 玻璃结构学说

玻璃结构是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度及它们彼此间的结合状态。由于玻璃结构具有远程无序的特点以及影响玻璃结构的因素众多，与晶体结构相比，玻璃结构理论发展缓慢。关于玻璃结构的信息是通过特定条件下某种性质的测量而间接获得的。往往用一种研究方法根据一种性质只能从一个方面得到玻璃结构的局部认识。长期以来，人们对玻璃的结构提出了许多假说，如微晶学说、无规则连续网

络学说、高分子学说、凝胶学说、核前群理论、离子配位学说等等。由于玻璃结构的复杂性，还没有一种学说能将玻璃的结构完整严密地揭示清楚。到目前为止，在各种学说中最有影响最为流行的玻璃结构学说是微晶学说和无规则网络学说。

### 一、微晶学说

微晶学说（一种玻璃结构理论，认为玻璃是由“微晶体”和无定形体两部分构成，“微晶体”分散在无定形介质中，从“微晶体”部分向无定形部分的过渡是逐步完成，两者无明显界线；“微晶体”的化学性质取决于玻璃的化学组成；“微晶体”不同于一般晶体，是极其微小、极度变形的晶体；在微晶体中心，质点排列较有规律，离中心越远，则变形程度越大。）由苏联学者列别捷夫（А. А. Лебедев）在1921年提出。

#### （一）要点

1. 玻璃结构是一种不连续的原子集合体，即无数“微晶体”分散在无定形介质中；
2. “微晶体”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成，可以是独立原子团或一定组成的化合物和固溶体等微观多相体，与该玻璃物系的相平衡有关，即“微晶体”与相图上可能出现的晶相对应；
3. “微晶体”不同于一般微晶，而是带有晶格极度变形的微小有序区域，在“微晶体”中心质点排列较有规律，愈远离中心则变形程度愈大；
4. 从“微晶体”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界线。
5. 由一种“微晶体”可以通过无定形中间层逐渐过渡到另一种“微晶体”，表现出玻璃结构的近程有序和微不均匀性。

#### （二）实验依据

##### 1. 玻璃折射率测定

列别捷夫对硅酸盐玻璃进行加热和冷却并分别测定出不同温度下玻璃的折射率，结果如图4-23所示，折射率在573℃左右均发生急剧变化。而573℃正是 $\alpha$ 石英与 $\beta$ 石英的晶型转变温度。该现象对不同玻璃有一定的普遍性。因此，他认为玻璃结构中有高分散的石英微晶体。在较低温度范围内，测量玻璃折射率时也发生若干突变。如图4-24，将 $\text{SiO}_2$ 含量高于70%的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 与 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 系统的玻璃，在50~300℃范围内加热并测定折射率时，观察到85~120℃、145~165℃和180~210℃温度范围内折射率有明显的变化，而这些温度恰巧与鳞石英及方石英的多晶转变温度符合，且折射率变化幅度与玻璃中 $\text{SiO}_2$ 含量有关。这些实验数据，证明在玻璃中含有多种“微晶体”。以后又有很多学者借助X射线分析法和其它方法为微晶学说取得了新的实验数据。

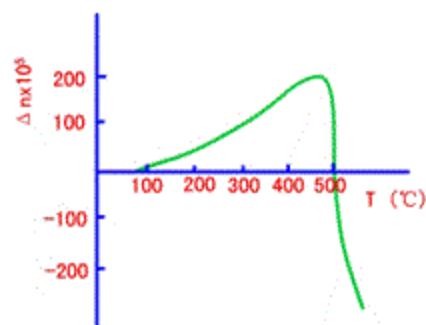


图4-23 硅酸盐玻璃折射率随温度变化曲线

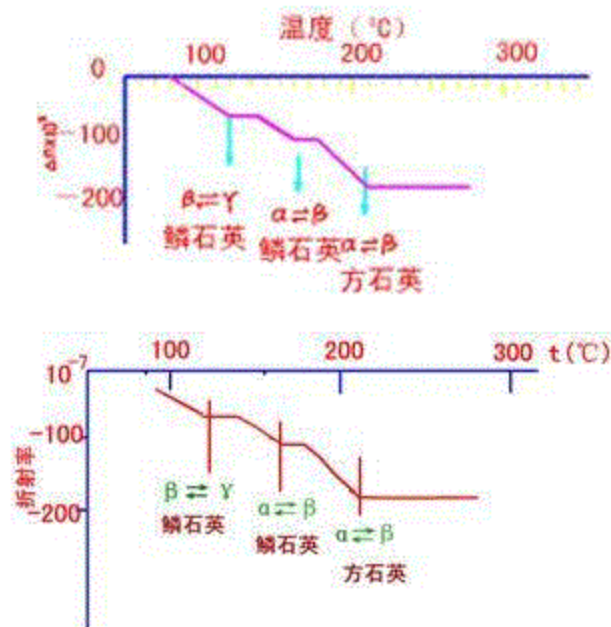


图3-46 硅酸盐玻璃(含SiO<sub>2</sub>76.4%)的折射率随温度变化的曲线

图4-24 SiO<sub>2</sub>含量为76.4%的钠硅酸盐玻璃的折射率随温度的变化曲线

## (2) X射线衍射图谱

瓦连可夫 (H. H. Валенков) 和波拉依-柯希茨 (E. A. Лоран Коцилу) 研究了成分递变的钠硅双组分玻璃的 X 射线衍射强度曲线, 发现第一峰是石英玻璃衍射线的主峰与石英晶体的特征峰相符。第二峰是 Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub> 玻璃的衍射线主峰与偏硅酸钠晶体的特征峰一致。在钠硅玻璃中上述两个峰均同时出现。随着钠硅玻璃中 SiO<sub>2</sub> 含量增加, 第一峰愈明显, 而第二峰愈模糊。他们认为钠硅玻璃中同时存在方石英微晶体和偏硅酸钠微晶体, 这是 X 射线衍射强度曲线上有两个极大值的原因。他们又研究了升温到 400~800℃ 再淬火、退火和保温几小时的玻璃的 X 射线衍射图谱, 如图 4-25, 发现 X 射线衍射强度不仅与成分有关, 而且与玻璃制备条件有关。提高温度, 延长加热时间, 主峰陡度增加, 衍射图也愈清晰。他们认为这是微晶体长大所造成的。由实验数据推论, 普通石英玻璃中的方石英微晶体尺寸平均为 1.0nm。

如图 4-26, 将 SiO<sub>2</sub> 玻璃和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Na<sub>2</sub>O · SiO<sub>2</sub>) 玻璃的 X 射线衍射强度曲线叠加后, 与实测 Na<sub>2</sub>O · 2SiO<sub>2</sub> X 射线衍射强度曲线比较, 说明在 Na<sub>2</sub>O · 2SiO<sub>2</sub> 玻璃中同时存在 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 微晶。

但虽然结晶物质和相应玻璃态物质 X 射线衍射强度曲线极大值的位置大体相似，却也存在明显的不一致。很多学者认为这是玻璃中微晶体点阵图有变形所致。并估计玻璃中方石英微晶体的固定点阵比方石英晶体的固定点阵大6.6%。

### (3) 红外光谱

弗洛林斯卡娅 (В. А. Флоринская) 观察到，在许多情况下玻璃与析晶时以初晶析出的晶体的红外反射和吸收光谱极大值一致，即玻璃中有局部不均匀区，其原子排列与相应晶体的原子排列相近。图4-27比较了  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统在原始玻璃态和析晶态的红外反射光谱，结果表明：结构的不均匀性和有序性是所有硅酸盐玻璃的共性。

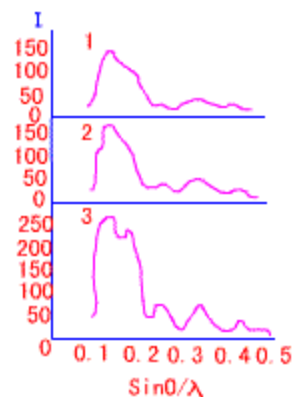


图4-25  $27\text{Na}_2\text{O} \cdot 73\text{SiO}_2$  玻璃的 X 射线衍射强度曲线

1—未加热；2—在618℃保温1小时；3—在800℃保温10分钟和670℃保温20小时

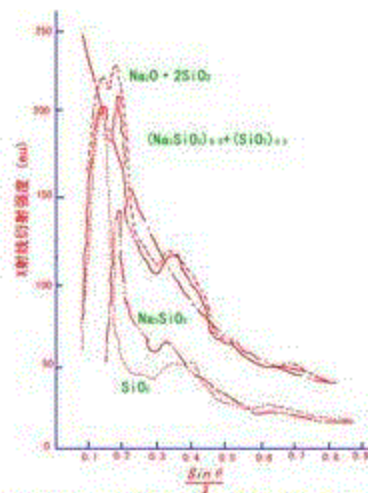


图4-26  $\text{SiO}_2$  玻璃和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  玻璃的 X 射线衍射强度曲线之和，与  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  玻璃的实测曲线比较

图4-26  $\text{SiO}_2$  玻璃和  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ) 玻璃的 X 射线衍射强度曲线之和，

与实测  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  X 射线衍射强度曲线的比较

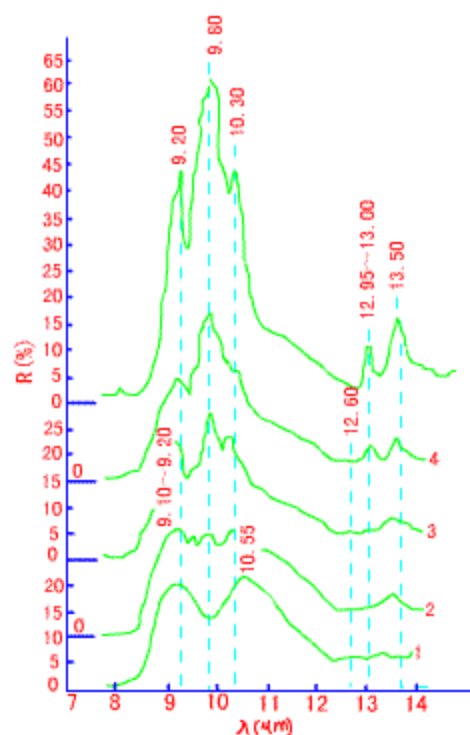


图4-27 33.3Na<sub>2</sub>O · 66.7SiO<sub>2</sub>玻璃的红外反射光谱

## 二、无规则连续网络学说

1932年德国学者查哈里阿生 (W. H. Zachariasen) 基于玻璃与同组成晶体的机械强度的相似性以及玻璃的通性, 应用晶体化学的成就, 提出无规则连续网络学说 (一种玻璃结构理论, 认为玻璃态物质的结构也与相应晶体结构一样, 由离子多面体形成的三度空间网络所构成, 但晶体结构是由多面体有规律、周期性重复构成, 而玻璃结构中多面体重复没有规律性和周期性。)。以后逐渐发展成为玻璃结构理论的一种学派。

### (一) 要点

1. 玻璃结构与同组成晶体结构相似, 同样形成连续的三维空间网络结构;
2. 玻璃结构网络与晶体结构网络不同, 玻璃结构网络是不规则的、非周期性的, 因此玻璃的内能比晶体的内能大;
3. 由于玻璃的强度与晶体的强度属于同一个数量级, 玻璃的内能与相应晶体的内能相差并不多, 因此它们的结构单元 (四面体或三角体) 应是相同的, 不同之处在于排列的周期性。

### (二) 氧化物形成玻璃的条件

查哈里阿生提出氧化物 (A<sub>n</sub>O<sub>n</sub>) 形成玻璃时, 应具备如下四个条件:

1. 网络中每个氧离子最多与两个 A 离子相联;
2. 氧多面体中, A 离子配位数必须是小的, 即为4或3。
3. 氧多面体相互连接只能共顶而不能共棱或共面。



4. 每个氧多面体至少有三个顶角是与相邻多面体共有以形成连续的无规则空间结构网络。

对照表4-13, 根据单键强度划分的三种类型的氧化物中,  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 等氧化物都能形成四面体配位, 成为网络的基本结构单元, 属于网络形成体;  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{BaO}$ 等氧化物, 不能满足上述条件, 本身不能构成网络形成玻璃, 只能作为网络改变体参加玻璃结构;

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等氧化物, 配位数有4有6, 有时可在一定程度上满足以上条件形成网络, 有时只能处于网络之外, 成为网络中间体。

### (三) 结构模型

1. 石英玻璃和石英晶体的基本结构单元都是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 。各硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 都通过顶点连接成为三维空间网络, 但在石英晶体中硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 有着严格的规则排列, 如图4-28 (a) 所示;

2. 石英玻璃中硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的排列是无序的, 缺乏对称性和周期性的重复, 图4-28 (b) 所示;

3. 石英玻璃与石英晶体在两硅氧四面体之间键角的差别由图4-29所示。石英玻璃中  $\text{Si}-\text{O}$  键角分布在 $120^\circ \sim 180^\circ$  的范围内, 中心在 $145^\circ$ , 键角范围比石英晶体宽。由于  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角变动范围大, 使石英玻璃中的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体排列成无规则网络结构而不象方石英晶体中四面体有良好的对称性;

4. 当石英玻璃中引入网络改变体氧化物  $\text{R}_2\text{O}$  或  $\text{RO}$  时, 它们引入的氧离子, 将使部分  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键断裂, 致使原来某些与两个  $\text{Si}^{4+}$  键合的桥氧变为仅与一个  $\text{Si}^{4+}$  键合的非桥氧, 而  $\text{R}^+$  或  $\text{R}^{2+}$  均匀而无序地分布在四面体骨架的空隙中, 以维持网络中局部的电中性, 如图4-28 (c)。表4-14为石英晶体、石英玻璃与钠钙硅玻璃结构的比较;

5.  $[\text{SiO}_4]$ 四面体的结合程度甚至整个网络结合程度都取决于桥氧离子的百分数。

6. 根据熔体不同组成 (不同  $\text{O}/\text{Si}$ 、 $\text{O}/\text{P}$ 、 $\text{O}/\text{B}$  比等) 时的阴离子团聚合程度不等, 而玻璃结构对熔体结构又有继承性, 故玻璃中的无规则连续网络也随玻璃的不同组成和网络被切断的不同程度而异, 可以是三维骨架, 也可以是二维层状结构或一维链状结构, 甚至是大小不等的环状结构, 也可能多种不同结构共存。

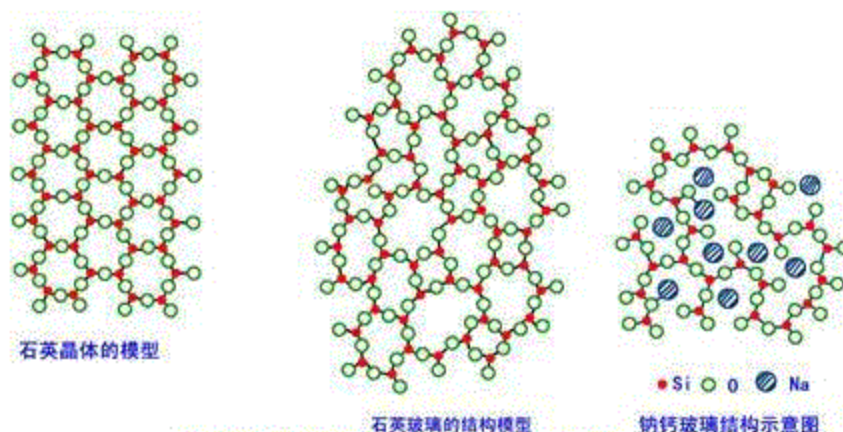


图3-32 按无规则网络结构学说的玻璃结构模型示意图

图4-28 按无规则连续网络学说的玻璃结构模型示意图

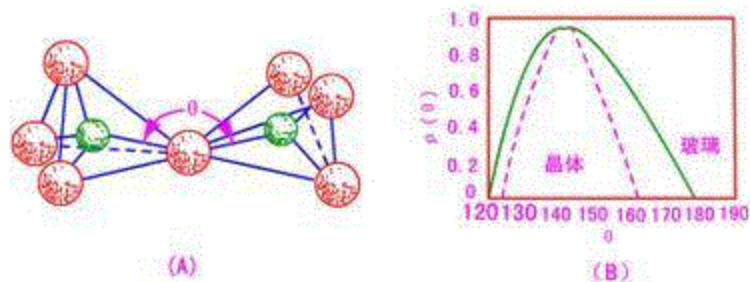


图4-29 (A) 硅氧四面体中 Si—O—Si 键角, 大球为氧, 小球为硅  
(B) 石英玻璃和方石英晶体中 Si—O—Si 键角分布曲线

表4-14 石英晶体、石英玻璃与钠钙硅玻璃结构的比较

物 质	相 同 点	不 同 点
石英晶体		有规则的格子构造, 远程有序
石英玻璃	基本结构单元[SiO <sub>4</sub> ] [SiO <sub>4</sub> ]顶角相连成三维网络	近程有序, 远程无序, Si—O—Si 键角不定, 一般在144℃ ±10%范围变化
钠钙硅玻璃		网络断裂, 一部分桥氧变为非桥氧, Na <sup>+</sup> 处于网络空隙中, 统计均匀分布

#### (四) 实验依据

##### 1. X 射线衍射图谱

瓦伦 (B. E. Warren) 对玻璃的 X 射线衍射光谱的一系列卓越的研究, 使无规则连续网络学说获得有力的实验证明, 如图4-30所示:

(1) 玻璃的衍射线与方石英的特征谱线重合, 仅说明石英玻璃和方石英中原子间距大体一致。按强度—角度曲线半高处的宽度计算出石英玻璃内如有晶体, 其大小也只有0.77nm。这与方石英单位晶胞尺寸0.70nm 相似。晶体必须是由晶胞在空间有规则地重复, 因此“晶体”此名称在石英玻璃中失去其意义;

(2) 硅胶有显著的小角度散射而玻璃中没有。强烈的散射是由于物质具有不均匀性的缘故。由于硅胶是由尺寸为1.0~10.0nm 不连续粒子组成, 粒子间有间距和空隙。但石英玻璃小角度没有散射, 说明是一种密实体, 其中没有不连续的粒子或粒子之间没有很大空隙。该结果与微晶学说的微不均匀性又有矛盾。

##### 2. 原子径向分布曲线

瓦伦用傅立叶分析法将实验获得的玻璃衍射强度曲线在傅立叶积分公式基础上换算成围绕某一原子的径向分布曲线, 再利用该物质的晶体结构数据, 即可以得到近距离内原子排列的大致图形。在原子径向分



布曲线上第一个极大值是该原子与邻近原子间的距离，而极大值曲线下的面积是该原子的配位数。如图4-31表示  $\text{SiO}_2$  玻璃径向原子分布曲线。

(1) 第一个极大值表示出  $\text{Si}-\text{O}$  距离为  $0.162\text{nm}$ ，这与结晶硅酸盐中发现的  $\text{SiO}_2$  平均间距 ( $0.160\text{nm}$ ) 非常符合；

(2) 按第一个极大值曲线下的面积计算得配位数为  $4.3$ ，接近硅原子配位数  $4$ ；

(3)  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ， $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ， $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ ， $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  等系统玻璃，随着原子径向距离的增加，分布曲线中极大值逐渐模糊；

(4) X 射线分析结果表明：在石英玻璃中的每一个硅原子，平均约为四个氧原子以大致  $0.162\text{nm}$  的距离所围绕；玻璃结构有序部分距离在  $1.0\sim 1.2\text{nm}$  附近，即接近晶胞大小；玻璃物质的主要部分不可能以方石英晶体的形式存在。而每个原子的周围原子配位，对玻璃和方石英来说都是一样的。

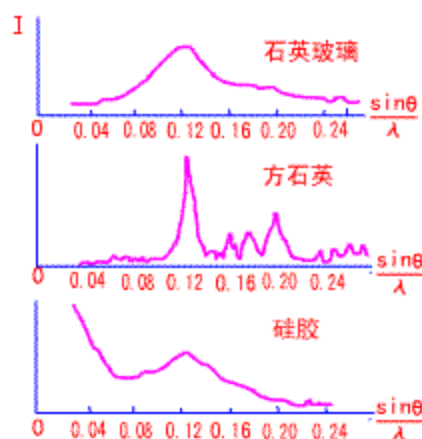


图3-31 石英等物的x射线衍射图

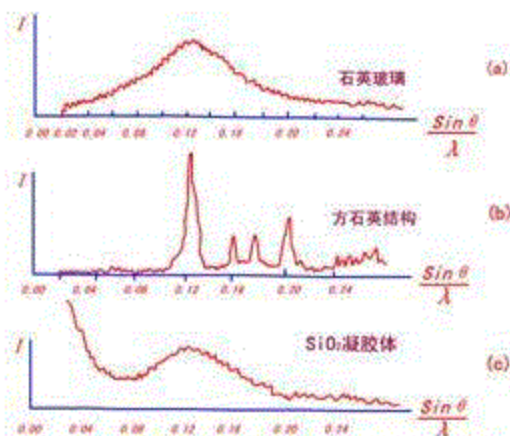


图3-33 石英玻璃、方石英晶体、硅胶的X射线衍射象

图4-30 石英玻璃、方石英晶体、硅胶的 X 射线衍射图

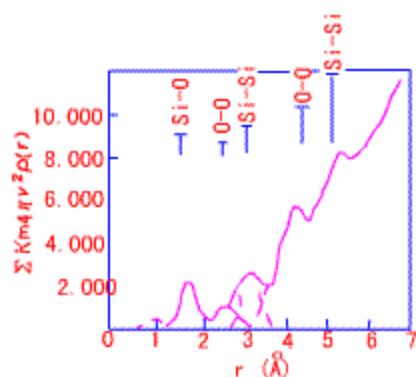


图4-31 石英玻璃的原子径向分布曲线

### 三、两大学说的比较

#### (一) 二大学说的成就与不足

1. 微晶学说强调了玻璃结构的不均匀性、不连续性及有序性，成功地解释了玻璃折射率在加热过程中的突变现象；但至今有一系列重要原则问题尚未解决：① 对玻璃中“微晶体”的大小与数量尚有异议。根据许多学者估计，微晶体含量只占 10%~20%，大小波动在0.7~2.0nm 之间，只相当于 2~1个多面体作规则排列，而且还有较大的变形，所以不能过分夸大微晶体在玻璃中的作用和对性质的影响；② 微晶体的化学成分还没有得到合理的确定。

2. 无规则连续网络学说强调了玻璃结构的均匀性、连续性及无序性，成功地解释了玻璃的各向同性、介稳性、无固定熔点、物理性质随温度和组成的连续变化等基本特性，如：

各向同性：由于形成网络的多面体（如硅氧四面体）的取向不规则，质点的统计均匀分布；

无固定熔点与性质连续变化：由于形成无规则网络，结构中的键强度（角度、长度、方向）不一，因此加热时弱键先断裂强键后断裂，结构被连续破坏，宏观上表现出玻璃的逐渐软化，物理化学性质表现出渐变与连续性。

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

#### (二) 二大学说的发展

随着对玻璃性质及其结构研究的日趋深入，两大学说都力图克服本身的局限，彼此在不断的争论和辩论的过程中得到进一步的充实和发展：

1. 微晶学说认识到玻璃结构中除了有极度变形的较有规则排列的微晶体外，尚有无定形中间层存在，最规则结构大约在微晶体中心部分，通过有序程度的逐渐降低，相邻两个微晶体将熔融在无定形介质中。由于微晶体外沿边界完全不确定，讨论微晶体占据玻璃总体积的份额也就毫无意义，因此将微晶体的概念

转变成有序性最大的区域：

2. 无规则网络学说意识到阳离子在玻璃结构网络中所处的位置不是任意的，而是有一定配位关系。多面体的排列也有一定的规律，并且在玻璃中可能不只存在一种网络（骨架）。因而承认了玻璃结构的近程有序和微不均匀性，把玻璃作为无序网络描述仅是平均统计性的体现；

3. 两大学统一的观点：玻璃态物质的结构特点是近程有序、远程无序。玻璃是具有近程有序区域的无定形物质。但双方对于无序与有序区大小、比例和结构等仍有分歧；

4. 从哲学的角度讲，玻璃结构的远程无序性与近程有序性，连续性与不连续性，均匀性与不均匀性并不是绝对的，在一定条件下可以相互转化。

**（结语）** 玻璃态是一种复杂多变的热力学不稳定状态，玻璃的成分、形成条件和热历史过程都会对其结构产生影响，不能以局部的、特定条件下的结构来代表所有玻璃在任何条件下的结构状态。要把玻璃结构揭示清楚还须做深入研究，才能运用玻璃结构理论指导生产实践，合成具有预期性能的玻璃，并为这类非晶态固体材料的应用开拓更广泛的领域。

## 本章小结

熔体是介于固体与液体之间的一种状态，在结构上更接近于固体。掌握熔体的结构和性质的相互关系及制约规律，对了解无机材料的结构及性质、无机材料制备与加工方法及工艺参数的选择具有重要意义。熔体的粘度及表面张力是对无机材料的工艺过程非常敏感的两个性质，常称为工艺性质。粘度、表面张力与组成及温度的关系是需要重点掌握的内容。

玻璃的形成条件包括热力学条件、动力学条件及结晶化学条件，热力学条件是形成玻璃可能性大小的一种判据，并非对玻璃的形成的必然条件。动力学条件给出形成玻璃所需要的工艺条件——冷却速率的大小。只要提高冷却速率，在常规冷却条件下不能形成玻璃的物质，在极高的冷却速率下也有可能形成玻璃。结晶化学条件则是从内在结构因素方面阐述形成玻璃所需具备的基本条件，对玻璃组分的选择与设计具有指导意义。

描述玻璃结构的理论有无规则网络学说及量子学说等，这两个理论分别从不同侧面描述了玻璃的微观结构。由于玻璃的长程无序结构是相对于晶体内的长程有序结构的一种偏离，而且这种偏离与玻璃形成过程中经历的动力学条件密切相关，因而玻璃结构具有复杂性，目前还没有一个全面的、普遍适应的描述玻璃微观结构的理论。

## 第5章 固体表面与界面

### 本章提要

无机材料制备及使用过程发生的种种物理化学变化，都是由无机材料表面向内部逐渐进行的，这些过程的进行都依赖于无机材料的表面结构与性质。人们平时遇到和使用的各种无机材料其体积大小都是有限的，即无机材料总有表面暴露在与其相接触的介质内。相互接触的界面上或快或慢地会发生一系列物理化学作用。产生表面现象的根本原因在于无机材料表面质点排列不同于内部，无机材料表面处于高能量状态。基于此，本章主要介绍无机固体的表面及结构，陶瓷晶界及结构，界面行为，包括弯曲表面效应、吸附与表面改性、润湿与粘附，以及近30年来从原子、分子水平上研究固体表面组成、结构和性能的各种表面分析及测试方法等知识。并讨论粘土—水系统中粘土胶粒带电与水化等一系列由于粘土粒子表面效应而引起的胶体化学性质，如泥浆的稳定性、流动性、滤水性、触变性和泥团的可塑性等。为了解和运用表面科学知识解决无机材料相关科学与工程问题奠定基本的必要的理论基础。

处在物体表面的质点其境遇和内部质点不同，表面的质点由于受力不均衡而处于较高的能阶，从而使物体表面呈现一系列特殊的性质。例如，将1kg 石英砂从直径为 $10^{-2}\text{m}$  粉碎到 $10^{-9}\text{m}$ ，比表面积（单位质量或单位体积物质所具有的总表面积，单位： $\text{m}^2/\text{kg}$  或  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ）与比表面能（等温等压条件下，增加单位新表面所需要的可逆非膨胀功称为比表面能，简称表面能。单位： $\text{J}/\text{m}^2$ ）的变化如表5-1示，可看出仅仅由于分散度（物料被分散的程度，是物质粒度的一种度量。分散度越大，物质粒径越小）的变化而使细粉石英比表面能增加1千万倍，相当于650kg 水升高 $1^\circ\text{C}$ 需要的能量。粉碎石英的机械能转化为表面能贮存的石英

粉内。由于高分散度物系比低分散度物系能量高得多，必然使物系由于分散度的变化而使两者在物理性质（如熔点、沸点、蒸气压、溶解度、吸附、润湿和烧结等）和化学性质（化学活性、催化、固相反应）方面有很大的差别。随着材料科学的发展，固体表面的结构和性能日益受到科学界的重视，而逐渐形成一门独立学科——表面化学和表面物理。

表5-1 石英粉表面积与表面能

直径 (m)	比表面积 A ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	比表面能 ( $\text{J}/\text{m}^2$ )
$10^{-2}$	0.26	0.27
$10^{-9}$	$2.6 \times 10^6$	$2.7 \times 10^6$

## 5.1 固体的表面结构

### 一、固体表面力与表面能

#### （一）固体表面力

通常把一个相和它本身蒸气（或真空）接触的分界面称为表面。一个相与另一相（结构不同）接触的分界面称为界面。

表面能与表面力是表面化学中最基本的，最重要的概念，也是界面现象的根本原因。构成固体的质点将在其周围产生一定力场。固体内部质点受力是对称的，即内部质点的力场是饱和的。在固体表面，质点排列的周期重复性中断，使处于表面边界上的质点力场对称性破坏，表现出剩余键力，即固体表面力（指固体表面由于质点排列的周期性重复性中断，使处于表面边界上的质点力场对称性破坏而表现出的剩余键力）。例如，新买的塑料袋可互相粘在一起，新拉出来的玻璃丝可粘住很多碎玻璃丝，就是由于存在剩余力场和表面力的原因。

表面力有两类：化学力和分子力。

#### 1. 化学力

化学力本质上是静电力，比分子间力大得多，是固体表面产生化学吸附的原因，起因于质点的不饱和价键，可用表面能的数值来估计。对于离子晶体，表面能主要取决于晶格能和分子体积。

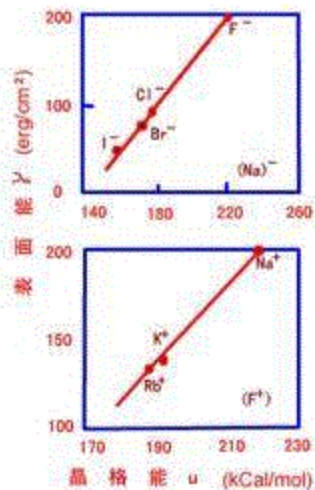


图4-1 卤化物表面能与晶格能的关系

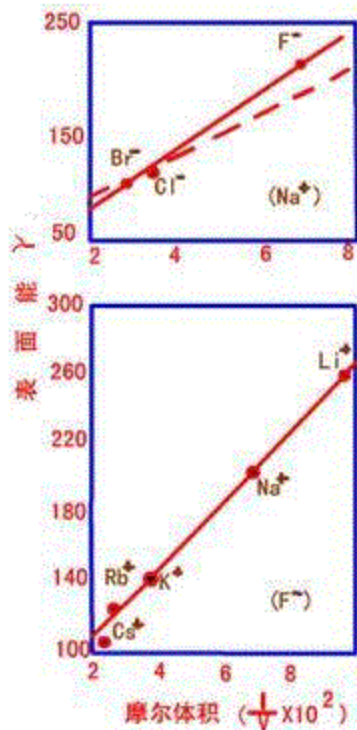


图4-2 卤化物表面能与晶格能的关系

晶格能越大，即质点间键力越强，不饱和键力也越强，表面能越高；摩尔体积降低，质点间作用距离越小，不饱和价键的作用越强，表面能增大。

## 2. 范德华力

范德华力又称为分子引力，它是固体表面产生物理吸附和气体凝聚的原因。

力与作用距离的乘积即为能量，分子间相互作用习惯上常以能量形式而不以力的形式来讨论。

### (1) 范德华力分类

范德华力起因于分子之间的作用力，主要来源于三种不同的效应。

### 1) 定向作用力（静电力）

主要发生在极性分子（离子）之间，指相邻两个极化电矩因极性不同而发生作用的力。

若两个极性分子具有永久偶极矩  $\mu$ ，从经典静电学求得两个极性分子间定向作用位能为  $E_K$ 。

$$E_K = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kTr^6} \quad (4-1)$$

即在一定温度下，定向作用能与分子极化电矩（ $\mu$ ）的四次方成正比；与分子间距离（ $r$ ）的六次方成反比。温度（ $T$ ）升高使定向作用力减小。式中  $k$  为波尔兹曼常数。

### 2) 诱导作用力

主要发生在极性分子与非极性分子之间，指在极性分子作用下，非极性分子被极化诱导出一个暂时的极化电矩，随后与原来的极性分子产生的定向作用力。

从经典静电学求得诱导作用能  $E_D$ 。

$$E_D = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} \quad (4-2)$$

诱导作用能随极性分子电矩（ $\mu$ ）和非极性分子的极化率（ $\alpha$ ）的增大而加强；随分子距离（ $r$ ）增大而减弱。

### 3) 分散作用力（色散力）

主要发生在非极性分子之间。非极性分子是指其核外电子云是球形对称而不显示永久的偶极矩。但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，将呈现出瞬间的极化电矩。许多瞬间极化电矩之间以及它对相邻分子的诱导作用会引起相互作用效应，称为色散力。

应用量子力学微扰理论可以近似地求分散作用位能  $E_L$ 。

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

式中： $\nu_0$ —分子内的振动频率；

$h$ —普朗克常数；

$\alpha$ —极化率。

### （2）范德华力特点

1) 对于不同物质，三种作用力并非均等：

非极性分子间—色散力



极性、非极性分子之间—色散力、诱导力

极性分子间—色散力、诱导力、定向力

2) 范德华力一般仅几个 kJ/mol, 比化学力小1到2个数量级。其中色散力是普遍存在的。定向力与诱导力是有极性很强的分子上才表现出来。此时, 定向力可达较大值, 并可超过色散力。

3) 范德华力是引力, 无饱和性和方向性:

4) 范德华力与  $\frac{1}{r^7}$  成正比,  $r$  (分子间距) 增大, 范德华力迅速变小, 故作用范围  $0.3 \sim 0.5 \text{ nm}$ 。

5) 当两个分子过份靠近而引起电子层间斥力约等于  $B/r^{13}$ 。与分子引力相比, 这种斥力随距离的递减速率要大  $10^6$  倍, 故范氏力通常只表现出引力作用。  $r$  过小则电子云互斥, 表现出斥力效应。

## (二) 表面能

表面上的质点受到不平衡的作用力, 要将内部质点迁移到表面时, 要克服向内的引力, 即要增强新表面, 必须反抗内部引力而作用, 所做功为表面分子的位能。

表面分子比内部分子高出的能量称为表面能, 表面能不是指表面分子所含的能量。

在一定的温度压力下, 增加单位面积所需要的可逆非膨胀功为比表面能, 简称表面能, 单位:  $\text{J/m}^2$ 。

液体和固体在高温时, 表面能和表面张力数值相等。常温时, 因固体能承受剪应力, 产生塑性形变, 表面张力与表面能数值不等, 表面张力大于表面能。正因为晶体表面有极大的表面张力或表面能, 因此, 其表面结构也会有所变化。

## 二、晶体表面结构

固体表面结构可以从微观质点的排列状态—表面微观结构和表面几何状态—表面几何结构两方面来描述。表面微观结构: 属于原子尺寸范围的超细结构, 可通过电子显微镜研究和观察。表面几何结构: 属于一般的显微结构, 可通过光学显微镜观察。

如果是理想表面, 那么在表面上仅仅是质点排列周期性的中断, 并不产生其他变化。而实际上, 由于表面力的存在, 使固体表面处于较高的能量状态, 于是导致真空状态下晶体表面微观结构不同于晶体内部。

### 1. 真空状态下离子晶体表面结构特点

在真空状态下, 不必讨论杂质、气体等的吸附作用, 而是纯粹的质点表面力场作用。

1) 表面力的存在使物质表面处于较高能量状态, 但系统总会通过各种途径来降低这部分能量。液体总是力图形成球形表面来降低系统的表面能。而固体质点由于不能象液体不能自由流动来缩小表面积以降低表面能, 因此只能借助离子极化、变形、位移、重排并引起晶格畸变来降低一部分表面能;

2) 表面质点通过电子云极化变形来降低表面能的过程称为松弛。松弛所需要的时间极短, 在瞬间即可完成。表面质点发生变形并形成偶极矩, 改变表面层质点间键性, 并表面质点重排以进一步降低表面能。

若是离子晶体，离子键逐步过渡为共价键，表面层质点间距和配位数改变，引起键强和键长交替地增大和减少，形成0.5nm左右的表面无定形层；

3) 对于阴离子半径较大的离子型化合物，如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等，极化重排的结果将导致表面双电层的形成，表面将被阴离子所屏蔽，这可由真空分解所得  $\text{MgO}$  颗粒互相排斥得到证明；

4) 无论怎样极化、重排以及形成表面双电层，但固体表面能仍很高，则还是具有强烈的吸附作用。

## 2. 真空状态下离子晶体表面结构研究

以  $\text{NaCl}$  为例来分析离子晶体在表面力的作用下，离子通过极化与重排从而形成表面最外层的表面双电层的过程，见图5-3。

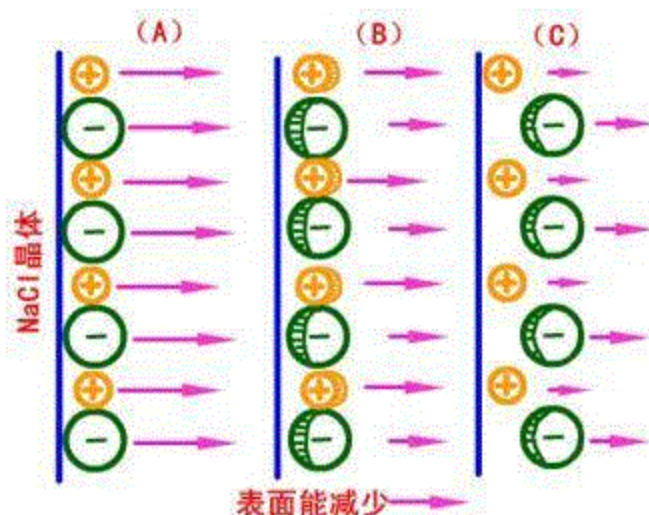


图5-3 离子晶体  $\text{NaCl}$  表面的电子云变形和离子重排

(A) 图为理想表面。表面上每个离子都只受到上下和内侧异号离子的作用，外侧是不饱和的，电子云将发生极化变形，诱导成偶极子；

(B) 图表示表面离子发生极化。其原因是内层的异号离子对最外层离子的极化作用，极化结果： $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  都成为偶极子， $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  之间的离子键向共价键过渡。由于这是在晶体表面力作用下发生的，也就是能量降低的自发过程，即 (B) 比 (A) 稳定，表面能低；

(C) 图表示发生离子重排过程。为进一步降低表面能，各离子周围作用能应尽量趋于对称，因而  $\text{Na}^+$  在内部质点作用下向晶体内部靠拢，而易极化的  $\text{Cl}^-$  受诱导极化偶极子排斥而被推向外侧，从而形成表面双电层，即  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  不处于同一层内，相距0.02nm。由于  $\text{Cl}^-$  位于外侧，成为外面的屏蔽层，重排结果使  $\text{NaCl}$  表面带负电，见图5-4所示，是维尔威 (Verwey) 以氯化钠晶体作为例所作的计算结果：在  $\text{NaCl}$  晶体表面，最外层和次层质点面网之间  $\text{Na}^+$  离子的距离为0.266nm，而  $\text{Cl}^-$  离子间距离为0.286nm。因而形成一个厚度为0.020nm 的表面双电层。

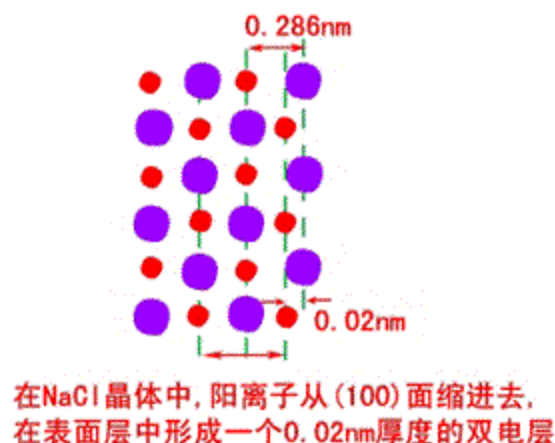


图5-4 NaCl 晶体表面双电层

注意:

(1) 极化主要是指阴离子极化, 因其半径较大。但某些阳离子如  $\text{Pb}^{2+}$  极化也很厉害, 产生这种变化的程度主要取决于离子极化性能。由表5-2所示数据可见,  $\text{PbI}_2$  表面能最小,  $\text{PbF}_2$  次之,  $\text{CaF}_2$  最大。这是因为  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{I}^-$  都具有最大的极化性能, 双电层厚导致表面能和硬度都降低。如用极化性能小的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{F}^-$  依次置换  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{I}^-$ , 表面能和硬度迅速增加, 可以预料相应的双电层厚度将减小。

表5-2 某些晶体中极化性能与表面能关系

化合物	表面能 (N/m)	硬度
$\text{PbI}_2$	0.13	1
$\text{PbF}_2$	0.90	2
$\text{BaSO}_4$	1.25	2.5~3.5
$\text{SrSO}_4$	1.40	3~3.5
$\text{CaF}_2$	2.50	4

(2) 重排主要指阳离子配位数降低, 最外层负离子外移, 正离子相应内移。因为阳离子半径小, 作用力大, 晶体中密堆积是指阴离子。

(3) 随着重排的进行, 表面层中离子键逐渐过渡为共价键, 固体表面好象被一层阴离子所屏蔽并导致表面层在组成上为非化学计量, 晶体表面能量上趋于稳定。重排结果: 固体表面一般带负电。真空分解的  $\text{MgCO}_3$  所得  $\text{MgO}$  粒子相互排斥, 因为  $\text{O}^{2-}$  的屏蔽层。  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  等氧化物表面可能大部分由  $\text{O}^{2-}$  组成。

(4) 真空表面的能量仍比内部高。表面力场的存在使表面质点极化、变形、重排, 力求降低表面能。但仍不能抵消表面力场作用。真空表面仍处于能量较高的状态。能吸附其它物质以降低表面能。抵消表面力场。所以有表面吸附现象。

### 3. 真空状态下 NaCl 晶体表面结构分析

当晶体表面最外层形成双电层以后，会将对次内层发生作用，并引起内层离子的极化与重排，这种作用随着向晶体的纵深推移而逐步衰减。表面效应所能达到的深度，与阴、阳离子的半径差有关，如 NaCl 那样半径差大时，大约延伸到第5层，半径差小者，大约到2~3层。

图4-5 为本生 (Benson) 等人计算的 NaCl (100) 面的离子极化递变情况，可作为 NaCl 表面结构的说明。横坐标为 NaCl 从表面层起的原子顺序，有0、1、2、3、4等5个离子层。纵坐标为离子偏离正常晶格位置的位移，正号表示离子垂直于晶面向外侧位移，负号表示离子垂直于晶面向内侧位移；箭头大小和方向为离子极化电矩的大小和方向。

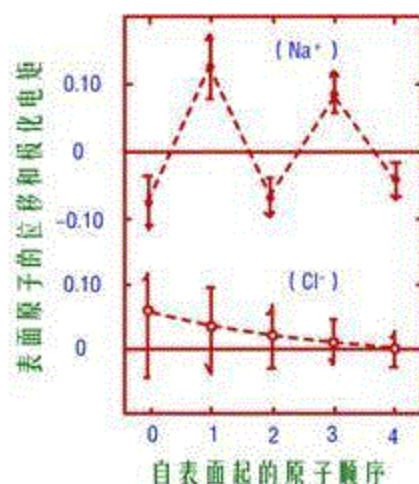


图5-5 NaCl (100) 面的离子位移和极化电矩

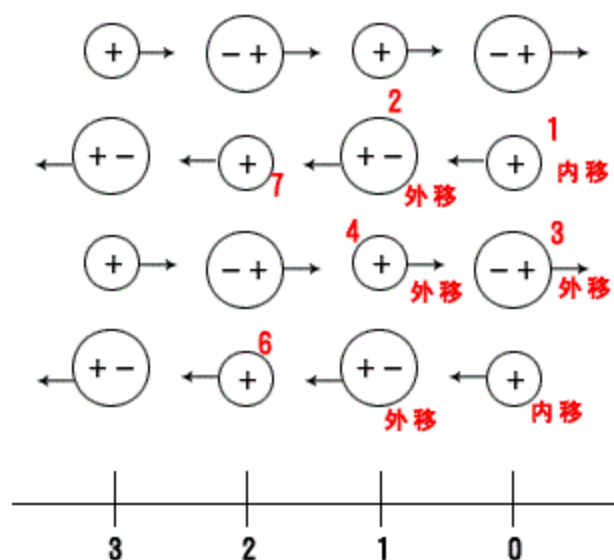


图5-6 NaCl (100) 面的离子位移示意图

(1)  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的位移量随极化电矩依次减小，晶格畸变层为5个离子层左右。这是由于在表面力场作用下，最外层形成双电层。其质点的极化、重排最大，而内层质点的极化和重排是由于外层的双电层引起的。因此由外向内，极化电矩及位移依次减小，到第5离子层以后，这种效应便消失。

(2)  $\text{Cl}^-$  电矩方向朝外、朝里更迭变化，总趋向外移； $\text{Na}^+$  电矩方向朝里、朝外更迭变化，位移交替

向内、向外移动，根据图5-6分析如下：

1) 外层形成双电层，第一层  $\text{Cl}^-$  由于极化电矩向外，外移；而  $\text{Na}^+$  极化电矩向内，内移。

2) 点1内移的结果：质点2极化外移。故第二层  $\text{Cl}^-$  外移，电矩朝内。

3) 点3、2的外移的结果：质点4外移。故第二层  $\text{Na}^+$  外移。

4) 类似双电层形成的情况，第三层  $\text{Cl}^-$  又要极化：因为力不平衡，受到内部的力大些，受第四层极化，又要重排：外移，电矩朝外，而  $\text{Na}^+$  内移，电矩朝内。

依次类推：第一层  $\text{Cl}^-$  外移，电矩朝内。第二层  $\text{Cl}^-$  外移，电矩朝外……即  $\text{Cl}^-$  总是外移，但电矩方向更迭变化。

(3)  $\text{Na}^+$  电矩与同层  $\text{Cl}^-$  相反。同一层内， $\text{Na}^+$  电矩必须与  $\text{Cl}^-$  相反，才能相斥，故  $\text{Na}^+$  移动方向须与  $\text{Cl}^-$  电矩方向相反。

(4) 表面键强分布，见图5-7为键强分布示意图。横坐标标  $B$  为键强，纵坐标  $dN/dB$ 。曲线面积  $\int \frac{dN}{dB} dB = N$  为键强数目。则理想晶体（大晶体）键能分布曲线陡，表面（微细粉体）键强分布均匀平坦，键强相近。在键强度变化不大的  $dB$  小范围内，对于大晶体所分布的键数目多，如阴影所示，对于表面层的键分布较少。从图可见在大晶体中键强比较集中、接近，表面层键强较分散，晶体畸变厉害。

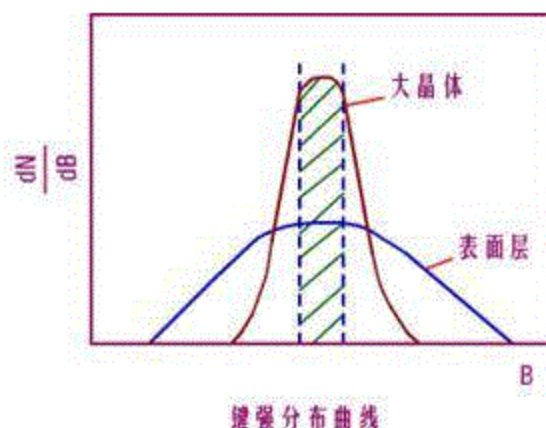


图5-7 键强分布示意图

#### 4. 晶体表面力场、表面能、表面结构与液体的区别

(1) 晶体表面不同处的质点的表面力场、表面能不等，其表面张力值大于表面能。例如图4-8中质点2和点3的周围环境便不同，其表面力场的数值也必须不同，这一点可解释固体选择催化的性能：液体表面各处能量相等。

在液体中，原子和原子团易于移动，拉伸表面时，液体原子间距离并不改变，附加原子几乎立即迁移到表面。所以，与最初状态相比，表面结构保持不变。因此液体表面张力和表面能在数值上相等，只是同一事物从不同角度提出的物理量。在考虑界面性质的热力学问题时，用表面能恰当，而在分析各种界面交

接时的相互作用以及它们的平衡关系时，则采用表面张力较方便。在液体中这两个概念常交替使用。然而，对于固体，仅仅当缓慢的扩散过程引起表面或界面积发生变化时，例如晶粒生长过程中晶界运动时，上述两个量在数值上相等。

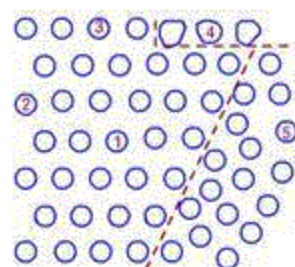
(2) 晶体通过表面质点极化，重排来降低表面能；液体通过缩小表面积来降低自由能。

(3) 典型的离子晶体表面由双电层形成，双电层厚度增加，表面能降低，硬度降低。表面积层结构复杂，表面带负电，但必须是新表面，否则有吸附膜则不显示电性；液体表面不带电。液体表面无此情况。

(4) 固体和液体的表面能与周围环境条件，如温度、气压、第二相的性质等条件有关。随着温度上升，表面能是下降的。一些物质在真空中或惰性气氛中的表面能值如表5-3所示。

表5-3 一些材料在真空或惰性气氛中表面能值

材料	温度 (°C)	表面能 (mJ/m <sup>2</sup> )
水	25	72
NaCl (液)	801	114
NaCl (晶)	25	300
硅酸钠 (液)	1000	250
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (液)	2080	700
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (固)	1850	905
MgO (固)	25	1000
TiC (固)	1100	1190
0.13Na <sub>2</sub> O—0.13CaO—0.74SiO <sub>2</sub> (液)	1350	350



1—正常排列的质点；2、3—表面的质点；4—变形的质点；5—不规则排列的质点

图5-8 晶体与表面与内部质点排列示意图

1—正常排列的质点；2、3—表面的质点；4—变形的质点；5—不规则排列的质点



### 三、粉体表面结构

在无机材料生产中，通常把原料破碎研磨成粉体以便于成型和高温烧结。粉体是指微细固体粒子的集合体，颗粒粒径在 $1000\sim 0.1\mu\text{m}$ 范围内。

粉体： $1000\sim 0.1\mu\text{m}$

胶体： $0.1\sim 10^{-3}\mu\text{m}$

粉体经反复破碎而形成很多新表面，粉体表面层质点除了极化变形和重排使表面晶格畸变外，随着粒子微细化过程还因机械力作用而使表面层结构发生更大破坏。表面层离子的有序性降低，并不断向纵深扩展。粉体表面结构主要有两种模型：无定形结构和微晶体结构。这类似于玻璃的两大派学说。

#### （一）无定形结构

该模型认为：粉体表面质点是无规则排列。在研磨过程中，质点的排列受到强烈的扰乱，表面层的有规则排列被破坏，不只是三、五层的质点，而是以 $\mu$ 作为其厚度的数量级。

实验证明：

（1） $\text{SiO}_2$ 粉末的差热分析： $\beta\text{-石英}\xrightarrow{573^\circ\text{C}}\alpha\text{-石英}$ ，测出相变吸热峰面积可确定发生相变的石英数量。

石英晶体：100%发生相变

论证：当粒度减小到 $5\sim 10\mu$ ，相变石英显著减小；

当粒度减小到 $1.3\mu$ ，相变石英只有50%；

用HF溶液处理上述石英细粉，以溶去表面层，发生相变的又有100%。

则：石英粉体表面是无定形结构。粉体颗粒变小，表面无定形层比例增加，参与相转变的石英减小。

（2）密度：粉体密度介于晶体（2.85）和无定形（2.2）之间。

（3）X射线衍射强度：强度明显减弱，也说明了无定形表面层的形成。

#### （二）微晶结构

该模型认为，粉体表面是覆盖了一层尺寸极小的微晶体，即表面呈微晶化状态。由于微晶体是晶格是严重畸变的，因此其晶格常数不同于正常的数值，而是变化较大的值。

实验证明：不仅X射线衍射谱强度减弱，且密度也明显增加，这就是微晶体的晶格畸变、晶体常数变化较大引起。

这两种模型各自强调其要点，实际上也还是认为粉体表面具有近程有序，远程无序的结构状态。

### 四、玻璃表面结构

这里着重讨论玻璃表面结构与晶体表面结构的区别。



### 1. 表面力场、表面能比晶体高

原因是玻璃具有较高的内能。从表面力场、表面能的起因看，它直接和内能有关。故玻璃表面力场较晶体明显，表面能数值一般高于晶体。

### 2. 表面的成分不同于内部

由熔体转变成玻璃体的过程，为保持最小表面能，表面活性大的离子自发聚集于表面。其次，成型、退火过程某些物质，如硼、碱、氟等易挥发成分自表面的挥发损失。

### 3. 高极化离子对表面结构性质的影响

以  $\text{Pb}^{2+}$  为例。

#### (1) 降低表面能

极化力升高，极化率也高，双电层厚度增加，表面能降低，其电矩方向指向内部。如同  $\text{NaCl}$  晶体中外层的  $\text{Na}^+$  电矩取向，在熔体性质中提到  $\text{PbO}$  具有表面活性，就是由于  $\text{Pb}^{2+}$  具有高极化性的原因。

#### (2) 具有正温度系数

一般玻璃随温度  $T$  升高，表面张力  $\gamma$  降低，具有负的温度系数；而铅玻璃的  $\gamma$  温度系数为正值，即  $T$  升高， $\gamma$  增大。这是由于热运动破坏了  $\text{Pb}^{2+}$  偶极子的定向排列。

## 五、固体表面的几何结构

### (一) 表面原子密度

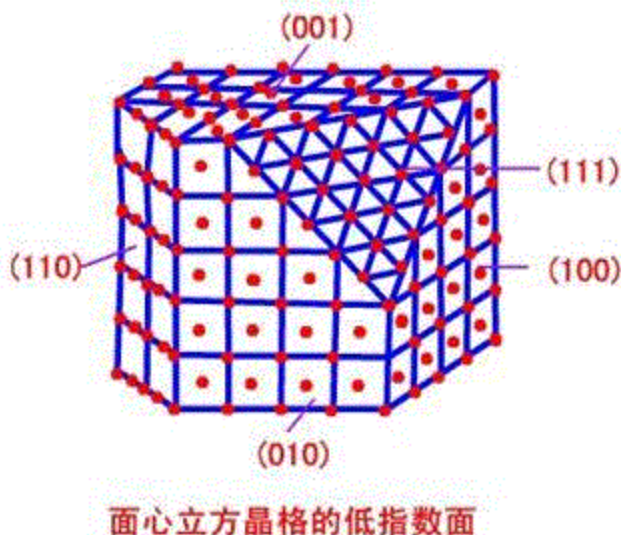


图5-9 面心立方晶格的低指数面

图5-9是一个具有面心立方结构的晶体表面构造，描述了  $(100)$ 、 $(010)$ 、 $(111)$  三个低指数面上原子的分布。可以看到，随着结晶面的不同，表面上原子的密度也不同。各个晶面上原子的密度如表5-3所示。

$(100)$ 、 $(010)$ 、 $(111)$  三个晶面上原子的密度存在着很大的差别，这也是不同结晶面上吸附性、晶体生长、溶解度及反应活性不同的原因。

表5-3 结晶面、表面原子密度及邻近原子数

构 造	结晶面	表面密度	最邻近原子	次近邻原子
简 立 方	(100)	0.785	4	1
	(110)	0.555	2	2
	(111)	0.453	0	3
体心立方	(110)	0.833	4	2
	(100)	0.589	0	4
	(111)	0.340	0	4
面心立方	(111)	0.907	6	3
	(100)	0.785	4	4
	(110)	0.555	2	5

## (二) 表面粗糙度

通过显微镜或精密干涉仪可以观察到，即使是完整解理的云母表面也存在着从2~100nm，甚至达到200nm的不同高度的台阶；因此，实际固体表面是不规则和粗糙的，存在着无数台阶、裂缝和凹凸不平的山峰谷。这些不同的几何状态必然会对表面性质产生影响。

### 1. 引起表面力场变化

如图5-10为粗糙固体表面示意图。图中：

色散力  $A > B > C$

化学力  $A < B < C$

一般半圆形凹处质点间色散力要比平面处大4倍。原因：色散力产生于质点分子相互作用力，A点周围质点多，C点最少；化学力产生于静电相互作用力，断键多，作用力强。即表面粗糙度将使表面力场变得不均匀，其活性及其它表面性质也随之发生变化。



图5-10 粗糙固体表面示意图

### 2. 比表面积增大

表面粗糙度直接影响固体比表面积、内、外表面积比值以及与之相关的属性，如强度、密度、润湿、孔隙率、透气性……等

### 3. 加强界面相互吻合的程度

表面粗糙度影响两种材料间的封接和结合界面间的啮合和结合强度。

## （二）表面微裂纹

表面微裂纹可以因晶体缺陷或外力而产生，严重影响脆性材料的强度，特别是对于硅酸盐类脆性材料，表面微裂纹的存在会使强度大大降低。

裂纹会引起材料应力集中，在材料中起着应力倍增器的作用，使位于裂纹尖端的实际应力远远大于所施加的应力。根据格里菲斯（Griffith）材料断裂应力（ $\sigma_c$ ）与微裂纹长度（ $c$ ）的关系式：

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (4-4)$$

式中：E—弹性模量；

$\gamma$ —表面能。

即：高强度材料，E 和  $\gamma$  应大而裂纹尺寸  $c$  应小。

例如：刚拉制的玻璃棒，其弯曲强度为  $6 \times 10^8 \text{N/m}^2$ ，该棒在空气中放置几小时后强度下降为  $4 \times 10^8 \text{N/m}^2$ 。原因：由于大气腐蚀而形成表面微裂纹。由此可见，控制表面裂纹的大小、数目和扩展，就能更充分地利用材料固有的强度。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处于压应力状态，从而闭合表面微裂纹。

注意：

固体表面的各种性质不是其内部性质的延续，由于表面吸附使内外性质相差较大。

金属：表面被一层氧化膜所覆盖。如铁在  $570^\circ\text{C}$  以下形成  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  的表面结构，表面层为高价氧化物，次层为低价氧化物，最里层才是金属；

非氧化物，如  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ：表面也有一层氧化物；

氧化物，如氧化铝：表面被  $\text{OH}^-$  基所覆盖。

因此，为研究真实晶体表面结构或一些高技术材料制备的需要，欲获得洁净的表面，可用真空镀膜、真空劈裂、离子冲击、电解脱离及蒸发或其它物理化学方法来清洁被污染的固体表面。

## 5.2 界面行为

固体的表面总是与气相、液相或其它固相接触。在表面力的作用下，接触界面上将发生一系列物理或化学过程。界面化学是以多相体系为研究对象，研究在相界面发生的各种物理化学过程的一门科学。硅酸盐材料制造的技术领域中，有很多涉及相界面间的物理变化和化学变化的问题，如果应用界面化学的规律就可以改变界面的物性、改善工艺条件和开拓新的技术领域。

### 一、弯曲表面效应

#### （一）曲面上的压差

由于表面张力的存在，使弯曲表面上产生一个附加压力。若平面的压力为  $P_0$ ，弯曲表面产生的压力差为  $\Delta P$ ，则总压力为  $P = P_0 + \Delta P$ 。附加压力  $\Delta P$  有正负，其符号取决于  $r$ （曲面的曲率）。

凸面： $r$  为正值；

凹面： $r$  为负值。

图5-11示意不同曲率表面上附加压力的产生。如果液面取小面积  $AB$ ， $AB$  面上受表面张力的作用，力的方向与表面相切。

平面：沿四周表面张力抵消，液体表面内外压力相等，有： $P_{\text{平}} = P_0$ ；

凸面：表面张力合力指向液体内部，与外压力  $P_0$  方向相同，即所受到的压力比外部压力  $P_0$  大，有：

$P_{\text{凸}} = P_0 + \Delta P > P_{\text{平}}$ ， $\Delta P$  为正；

凹面：表面张力合力指向液体表面的外部，与外压力  $P_0$  方向相反，附加压力  $\Delta P$  有把液面往外拉的趋势，即凹面所受到的压力  $P$  比平面的  $P_0$  小，有：

$P_{\text{凹}} = P_0 - \Delta P < P_{\text{平}}$ 。 $\Delta P$  为负。

结论：弯曲表面的附加压力  $\Delta P$  总是指向曲面的曲率中心，当曲面为凸面时， $\Delta P$  为正值；当凹面时， $\Delta P$  为负值。



图5-11 弯曲表面上的附加压力的产生

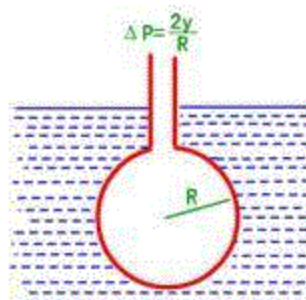


图5-12 液体中气泡的形成

附加压力与表面张力的关系：

如图5-12，把一根毛细管插入液体中，向毛细管吹气，在管端形成一个半径为  $r$  的气泡。如果管内压力增加，气泡体积增加，相应表面积也增加  $dA$ 。如果液体密度是均匀的，不计重力的作用，那么阻碍气泡体积增加的唯一阻力是由于扩大表面积所需要的总表面能。为了克服表面张力，环境所做的功为

$(P - P_0) dV$ , 平衡时这个功应等于系统表面能的增加:



得: 
$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (4-5)$$

对于非球面的曲面, 有著名的拉普拉斯 (Laplace) 公式: 
$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4-6)$$

式中:  $r_1$ 、 $r_2$ —曲面的主曲率半径。

当  $r_1 = r_2$  时, (4-2) 式即为 (4-1)。此式对固体表面也同样适用。

当曲率半径很小时, 由于表面张力引起的压力差可以达到每平方厘米几十千克的压力。正是这个附加压力推动了烧结过程的进行。一些物质的曲面所造成的压力差如表5-4所示。由表中可见, 附加压力与曲面半径成反比而与表面张力成正比。

表5-4 弯曲表面的压力差

物 质	表面张力 (mN/m)	曲率半径 (μm)	压力差 (MPa)
石英玻璃	300	0.1	12.3
		1.0	1.23
		10.0	0.123
液态钴 (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
固体 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1850℃)	905	0.1	7.4
		1.0	0.74
		10.0	0.074
硅酸盐熔体	300	100	0.006

## (二) 毛细现象

两块相互平行的平板间的液体液面上附加压力 (因为  $r_2 = \infty$ ) 为  $\Delta P = \gamma / r_1$ , 当  $r_1$  很小时, 这种压力称为毛细管力。如将一毛细管插入液体中:

(1) 液体润湿管壁: 即润湿角  $\theta < 90^\circ$ , 则管内液面呈凹面, 有  $P_{凹} < P_{平}$ , 管内液面将沿管壁上升, 如图5-13, 按式 (4-5) 得到的负压被吸入毛细管中的液柱静压所平衡, 并与  $\theta$  有如下关系:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} = \rho h g \quad (4-7)$$

式中:  $\rho$ —液体密度;

$g$ —重力加速度;

$h$ —液柱上升高度;

$R$ —液面曲率半径;

$\gamma$ —液体表面张力;

$r$ —毛细管半径。

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

即: 液柱上升高度

(4-8)

(2) 液体不润湿管壁: 即润湿角  $\theta > 90^\circ$ , 则管内液面呈凸面, 有  $P_{凸} > P_{平}$ , 管内液面将沿管壁下降至管外水平面以下, 液柱下降高度 也是

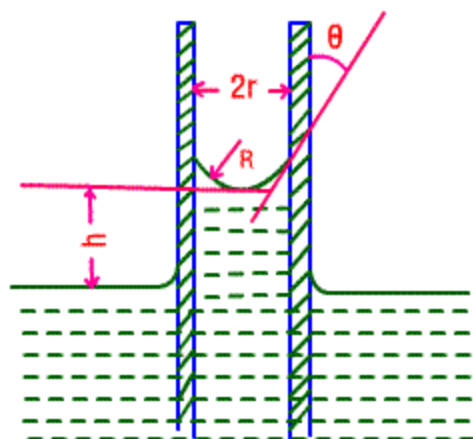
$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$$


图5-13 液体在毛细管中上升示意图

## (三) 曲面的饱和蒸汽压

### 1. 凸面

将一杯液体分散成微小液滴时, 液面就由平面变成凸面, 凸面对液滴所施加的附加压力使液体的化学

位增加，从而使液滴随之增大。所以，液滴的蒸气压必然大于同温度下平面液体的蒸气压。它们之间的关系可以用开尔文（Kelvin）方程描述。

$$\ln P/P_0 = \frac{2M\gamma}{\rho RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (4-9)$$

$$\text{或} \quad \ln P/P_0 = \frac{M\gamma}{\rho RT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4-10)$$

式中：P—曲面上蒸气压；

$P_0$ —平面上蒸气压；

r—球形液滴之半径；

$P_1$ 、 $P_2$ —分别为曲率半径为  $r_1$  和  $r_2$  曲面上的饱和蒸气压；

$\rho$ —液体密度；

M—分子量；

R—气体常数。

结论：凸面蒸气压>平面>凹面；球形液滴表面蒸气压随半径减小而增大。

由表5-4可以看出，当表面曲率在 $1\mu\text{m}$ 时，由曲率半径差异而引起的压差已十分显著。这种蒸气压差，在高温下足以引起微细粉体表面上出现由凸面蒸发而向凹面凝聚的气相传质过程，这是粉体烧结传质的一种方式。

## 2. 凹面

开尔文公式也可应用于毛细管内液体的蒸气压变化：

$$\ln P/P_0 = -\frac{2\gamma M}{\rho RT} \cdot \frac{1}{r} \cdot \cos \theta \quad (4-11)$$

式中：r 为毛细管半径。若  $\theta \approx 0^\circ$ ，即液体对毛细管壁完全润湿，液面在毛细管中呈半球形凹面，则：

$$\ln P/P_0 = -\frac{2\gamma M}{\rho RT} \cdot \frac{1}{r} \quad (4-12)$$

即：凹面上蒸气压低于平面上蒸气压。

毛细管凝聚现象：如果在指定温度下，环境蒸气压为  $P_0$  时 ( $P_m < P_1 < P_0$ )，则该蒸气压对平面液体未达饱和，但对管内凹面液体已呈过饱和，此蒸气在毛细管内会凝聚成液体。

毛细管凝聚现象在生活和生产中常可遇到。例如，陶瓷生坯中有很多毛细孔，从而有



许多毛细管凝聚水，这些水由于蒸气压低而不易被排除，若不预先充分干燥，入窑将易炸裂。又如水泥地面在冬天易冻裂也与毛细管凝聚水的存在有关。

#### (四) 微晶的溶解度

开水文公式可用于固体的溶解度：

$$\ln C/C_0 = \frac{2\gamma_{LS}M}{dRT_r} \quad (4-13)$$

式中： $\gamma_{LS}$ —固液界面张力；

$C$ 、 $C_0$ —分别为半径为  $r$  的小晶体与大晶体的溶解度；

$D$ —固体密度。

结论：微小晶粒溶解度大于普通晶体的溶解度。

#### (五) 微晶的熔点

固体颗粒半径对其熔化温度的影响可用下式表示：

$$\Delta T = T_m - T = \frac{2\gamma_{sv}MT_m}{d\Delta H r}$$

式中： $T$ 、 $T_m$ —分别为半径为  $r$  的小晶体和大晶体的熔化温度；

$\gamma_{sv}$ —晶体表面张力；

$\Delta H$ —熔化热。

综上所述，表面曲率对其蒸气压、溶解度和熔化温度等物理性质有着重要的影响。固体颗粒愈小，表面曲率愈大，则蒸气压和溶解度增高而熔化温度降低。

## 二、吸附

固体表面如未受到特别的处理，其表面总是被吸附膜所覆盖。这是因为新鲜表面具有较强的表面力，能迅速从空气中吸附气体或其它物质来满足它的结合要求。

#### (一) 吸附及其本质

吸附是固—气界面行为，指一种物质的原子或分子（即吸附物，通常为气体）附着在另一种物质表面（即吸附剂，通常为固体）的现象。

(1) 吸附的起因：表面力场不饱和。

(2) 吸附的本质：是固体表面力场与被吸附的气体分子发出的力场相互作用的结果。

(3) 吸附的分类：根据相互作用力的性质不同，可分为物理吸附和化学吸附两种。

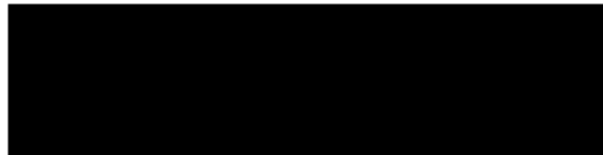
1) 物理吸附—由分子引力引起。吸附物分子与固体表面是两个分立系统，两者间平衡距离  $r_0$  大，为

多层吸附，无选择性。随温度增高，物理吸附变强。

2) 化学吸附—由化学力引起。吸附分子与与固体表面为一个统一系统，两者间平衡距离  $r_0$  小，并伴有电子转移，为单层吸附，选择性明显，伴有界面反应。故随温度增高，化学吸附变强，且吸附热较大。

物理吸附与化学吸附并非毫不相关或不相容。

例如： $O_2$ 在钨表面上的吸附



## (二) 表面结构对吸附的影响

### 1. 表面粗糙度

表面凹处：色散力强，化学力弱，物理吸附；

表面凸处：色散力弱，化学力强，化学吸附。

### 2. 表面结构

吸附的选择性：固体表面优先吸附其组成或结构相近的基团。

例如，玻璃或其他硅酸盐材料，其表面有未断裂的  $Si-O-Si$  键和断裂的  $Si-O-Si$  键（见图5-14， $Si-O-Si$  键沿虚线处断裂）。选择性表现为：首先吸附  $H_2O$ （气），然后才是其它气体。 $O_2$ 与  $H_2O$ （g）比较，后者是氧化物，结构较接近于  $SiO_2$ ，故顺序为： $H_2O \rightarrow O_2 \rightarrow$  其它气体。

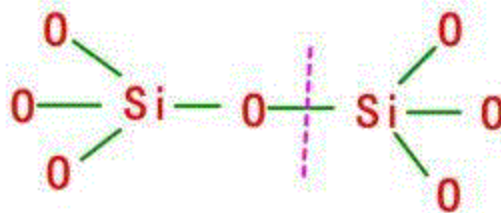


图5-14  $Si-O-Si$  键沿虚线处断裂示意图

断裂的  $Si-O-Si$  键和未断裂的  $Si-O-Si$  键都可以和水蒸气实现化学吸附，形成带  $OH^-$  基团的表面吸附层（硅醇基团），随后再通过  $OH^-$  层上的氢键吸附水分子，形成吸附水膜，如图5-15所示。 $OH^-$  基团需在  $400^\circ C$  才能除去，吸附水可通过红外光谱检测到。

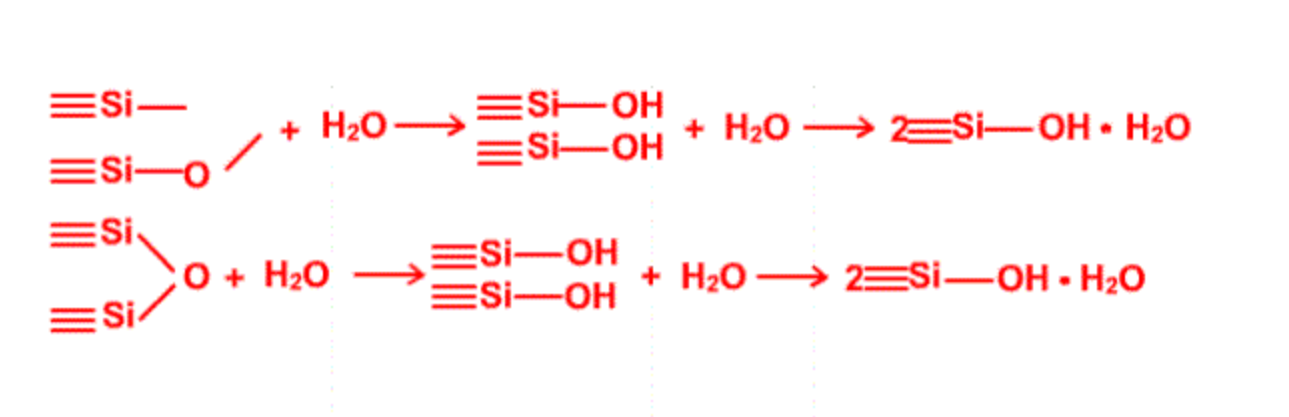


图5-15 硅酸盐材料表面吸附水膜形成示意图

### (三) 吸附对材料表面结构和性质的影响

#### 1. 降低表面能

吸附膜降低固体表面能，使之较难被润湿，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。

#### 2. 降低材料机械强度

根据式 (4-4) 格里菲斯 (Griffith) 材料断裂应力 ( $\sigma_c$ ) 公式：

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}}$$

式中： $E$ —弹性模量；

$\gamma$ —表面能；

$c$ —裂纹长度。

吸附膜形成： $\gamma$  降低，则  $\sigma_c$  降低。

普通钠钙硅酸盐玻璃在真空中强度  $1.2 \times 10^{11} \text{kg/m}^2$ ，而在饱和水蒸汽中为  $5.8 \times 10^{10} \text{kg/m}^2$ 。其他玻璃和陶瓷材料等也有类似效应。温球磨可以提高粉磨效率就是一例。此外，材料的滞后破坏现象也可用吸附膜概念加以阐明。

#### 3. 改变金属材料功函数

吸附膜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 ( $\Phi$ )：指电子从它在金属中所占据的最高能级迁移到真空介质时所需的功。

(1) 活泼金属：吸附物电离势 (原子失去一个电子所需要消耗的能量)  $<$  吸附剂功函数  $\Phi$ ，则电子从吸附物  $\rightarrow$  吸附剂表面，在吸附界面上形成一个正端朝外的电矩，如图4-16 (a)，使  $\Phi$  降低；

(2) 非金属原子：吸附物电子亲和能 (原子获得一个电子所放出的能量)  $>$  吸附剂功函数  $\Phi$ ，则电子从吸附剂表面  $\rightarrow$  吸附物，在吸附界面上形成一个负端朝外的电矩如图4-16 (b)，使  $\Phi$  增加。

由于功函数的变化改变了电子的发射能力和转移方向，因此吸附膜的这种行为与电真空器件中的阴极材料和化学工业中的催化材料的性能关系甚大。



图5-16 金属表面的气体吸附膜中形成的电矩

#### 4. 使润湿变差，粘附降低

吸附膜生成使固体表面能降低，从而与其它液体的润湿（固—液界面行为，是指液体在固体表面上铺展，将固体表面沾湿的能力。）变差，界面间粘附降低。

#### 5. 调节固体间的摩擦和润滑

润滑作用的本质是基于吸附膜效应。因为摩擦起因于粘附，吸附膜可以通过降低接触界面的表面能而使粘附作用减弱。

例如，石墨作为一种固体润滑剂，其摩擦系数：

{	真空中	$f=0.80$	无润滑作用；
	空气中	$f=0.18$	$\gamma$ 下降，表面粘附力降低，具有润滑作用。

### 三、润湿

润湿是固—液界面行为。润湿是近代很多工业技术的基础。例如：机械的润滑，注水采油，油漆涂布，金属焊接，陶瓷、搪瓷的坯釉结合，陶瓷或玻璃与金属的封接等工艺和理论都与润湿作用有密切关系。无机材料因其蒸气压小，所以固—液界面问题要比固—气界面重要得多。

#### （一）润湿的量度

##### 1. 润湿定义

液相（L）被吸附于固相（S）表面，使固相表面能降低的现象称为润湿。

##### 2. 润湿角（ $\theta$ ）

固液界面与液相表面切线所夹的包含液相的角度称为润湿角  $\theta$ ，见图5-17所示。

从热力学观点看，一液滴落在清洁平滑的固体表面上，当忽略液体的重力和粘度影响时，则液滴在固体表面上的铺展是由固—气（SV）、固—液（SL）和液—气（LV）三个界面张力  $\gamma_{SV}$ 、 $\gamma_{SL}$  和  $\gamma_{LV}$  决定，其平衡关系可由下式确定：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

$$\text{则：} \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (4-14)$$

$\theta$  可以用来衡量润湿情况，见图5-18所示。可见  $\theta$  减小，则润湿性增大。

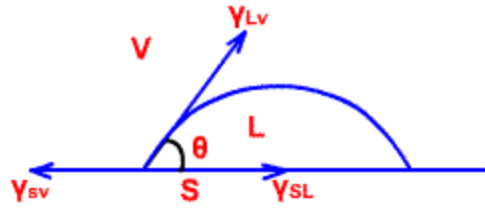


图5-17 液滴在平滑固体表面上的润湿角

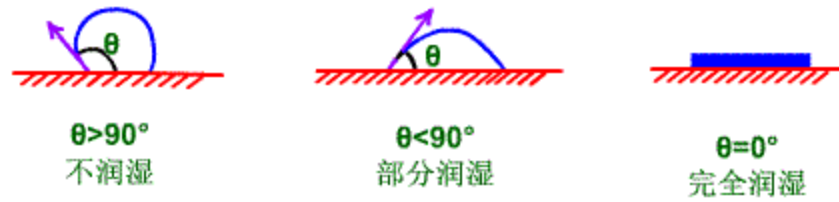


图5-18 润湿与液滴的形状及润湿角  $\theta$  的关系

$\theta > 90^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta = 0^\circ$
不润湿，其固体为憎液物质	润湿，其固体为亲液物质	完全润湿，液体在固体表面上自由铺展

### 3. 润湿张力 ( $F$ )

由式 (4-14)，得：
$$F = \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4-15)$$

式中： $F$ —润湿张力。则：当  $\theta > 90^\circ$  时，因润湿张力小而不润湿； $\theta < 90^\circ$  则润湿；而  $\theta = 0^\circ$ ，润湿张力  $F$  最大，可以完全润湿，即液体在固体表面上自由铺展。

### 4. 临界表面张力 ( $\gamma_c$ )

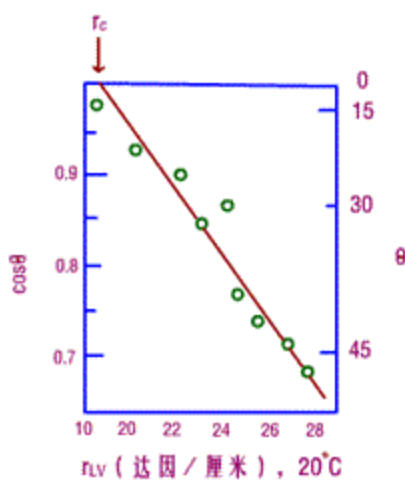


图5-19  $\gamma_{LV}$  与  $\cos \theta$  的关系

对某一固体表面而言, 可用  $\cos \theta = 1$  时的  $\gamma_{LV}$  来定义该固体润湿的临界表面张力。

临界表面张力: 并非固体真正的表面张力, 而是能使该固体表面完全润湿的液体的表面张力, 其求法为: 测定已知表面张力的一系列液体在同一固体表面上的润湿角  $\theta$ , 作  $\gamma_{LV} \sim \cos \theta$  关系图, 将图中所示直线处外延到  $\cos \theta = 1$  处, 则与此对应的  $\gamma_{LV}$  值定义为该固体润湿时的临界表面张力。

$$\text{有: } \gamma_C = \gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (4-16)$$

用临界表面张力  $\gamma_C$  作为固体润湿特性的参数在实用上更为方便。 $\gamma_C$  愈高, 即为高能表面, 愈容易润湿。

注意:  $F$  是对界面而言,  $F$  是一个变值。

$\gamma_C$  是对固体而言,  $\gamma_C$  是定植。

结语:  $\theta$  下降,

$F$  升高, 则: 润湿增强

$\gamma_C$  升高。

## (二) 铺展压 ( $P$ )

定义:  $P = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$

$$1. \quad P = 0, \quad \gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$$

比较  $\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$ , 可知此时  $\theta = 0^\circ$ , 完全润湿, 处于平衡状态, 即铺展开始。

$$2. \quad P > 0, \quad \gamma_{SV} > \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$$

从能量角度看, 系统不平衡, 存在流动推动力, 故液相继续铺展开, 这是个不平衡过程。

$$3. \quad P < 0, \quad \gamma_{SV} < \gamma_{SL} + \gamma_{LV}$$

液相在固体表面团聚, 不铺展。

结语:  $P > 0$  是铺展继续进行的条件。

## (三) 影响润湿的因素

润湿是人们生产实践和日常生活中经常遇到的现象。很多工业技术中要求改善固—液界面的润湿性, 但也有很多场合要求固—液界面不润湿。如陶瓷表面的釉料希望能很好地润湿坯体, 搪瓷也希望能很好地润湿铁坯。而耐火材料就不希望熔体对它润湿。矿物浮选, 要求分离去的杂质为水润湿, 而有用的矿石不为水所润湿。又如防雨布、防水涂层等。

## 1. 界面张力

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

根据：，若要求润湿好，则  $\theta$  小 ( $\cos \theta$  大)。

(1) 在玻璃纤维的生产中，常在纤维表面涂一层润湿剂，以提高其润湿性，便于后续工序的处理。

(2) 硅酸盐熔体往往通过改变成分来改变其  $\gamma_{SL}$  和  $\gamma_{LV}$ 。

例如：玻璃生产中，加入  $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ ，则  $\gamma_{LV}$  增大；

加入  $K_2O$ 、 $PbO$ 、 $B_2O_3$ ，则  $\gamma_{LV}$  降低；

加入  $Cr_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $Mn_2O_5$ 、 $WO_3$ ，则  $\gamma_{LV}$  显著降低。

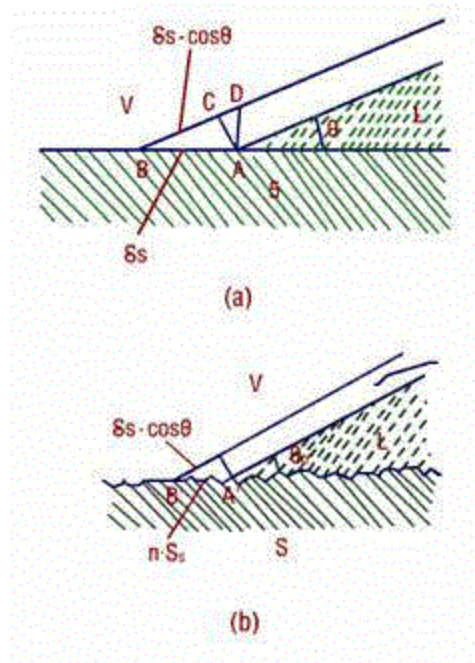
陶瓷釉料中：加入  $PbO$  和  $B_2O_3$  来降低  $\gamma_{LV}$ 。

(3) 金属陶瓷中，纯钢与碳化锆 ( $ZrC$ ) 之间接触角  $\theta = 135^\circ$  ( $1100^\circ C$ )。当钢中加入少量镍 (0.25%)， $\theta$  降为  $54^\circ$ ，Ni 的作用是降低  $\gamma_{SL}$ ，使钢—碳化锆结合性能得到改善。

(4) 如果固液两相化学组成及结构相近， $\gamma_{SL}$  降低，说明两者结构相近，相溶性好，所以硅酸盐熔体在氧化物表面上的润湿比在金属表面好。搪瓷的铁坯体表面预先经氧化处理以形成氧化物膜，就是这个道理。

## 2. 固体表面粗糙度

实际的固体表面都具有一定的粗糙度。





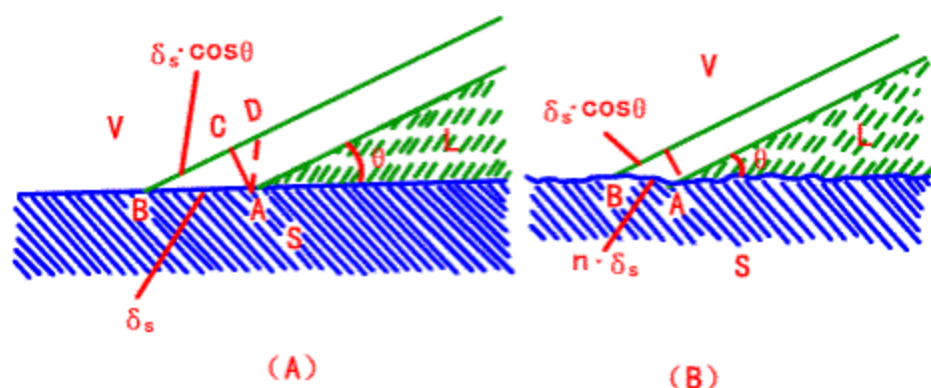


图5-20 表面粗糙度对润湿的影响

对于固体表面，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为零。

由图5-20 (A)，设：固液界面从A点推进到B点，

则：固—液界面扩大  $\delta_s$ ，

固—气界面减小了  $\delta_s$ ，

液—气界面增加了  $\delta_s \cos \theta$ ，平衡时有：

$$\gamma_{SL} \delta_s + \gamma_{LV} \cos \theta \delta_s - \gamma_{SV} \delta_s = 0$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

由图5-20 (B)，设：固液界面由A'点推进到B'，润湿角为  $\theta_n$ ，

则：固—液界面面积增加了  $n \delta_s$

固—气界面减少  $n \delta_s$

液—气界面增加  $\delta_s \cos \theta$ ，平衡时有（界面能量变化为零）：

$$\gamma_{SL} n \delta_s + \gamma_{LV} \cos \theta_n n \delta_s - \gamma_{SV} n \delta_s = 0$$

$$\frac{\cos \theta_n}{\cos \theta} = n$$

式中： $n$ —表面粗糙度系数；

$\cos \theta_n$ —粗糙表面的表观接触角。

因为： $n$ 总是大于1 所以： $\cos \theta_n > \cos \theta$ ，故： $\theta$ 和 $\theta_n$ 的相对关系将按图5-21所示的余弦曲

线变化，即：

当  $\theta < 90^\circ$ ， $\theta_n < \theta$

当  $\theta = 90^\circ$ ， $\theta_n = \theta$

当  $\theta > 90^\circ$ ， $\theta_n > \theta$

结论：当  $\theta < 90^\circ$  时，粗糙度愈大，表观接触角愈小，就容易润湿；

当  $\theta > 90^\circ$  时，则粗糙度愈大，越不利于润湿。

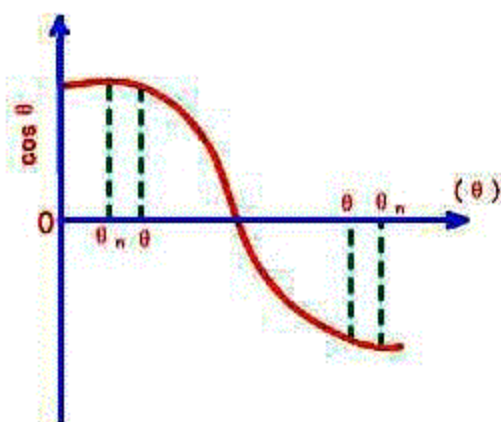


图5-21  $\theta$  与  $\theta_n$  的关系

粗糙度对改善润湿的实例生活中随时可见。例如水泥与混凝土之间，表面愈粗糙，润湿性愈好；而陶瓷元件表面披银，必须先将瓷件表面磨平并抛光，才能提高瓷件与银层之间润湿性。

### 3. 固体表面吸附膜

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

其中  $\gamma_{sv}$  都是指固体置于蒸气或空气中的表面张力。

固体暴露于蒸气中，必带有吸附膜，使表面能降低，对润湿不利

硅酸盐手册上一般给定的是固体在真空中的表面张力  $\gamma_{so}$ 。由于吸附膜的影响，使得  $\gamma_{sv} < \gamma_{so}$ 。

表面张力  $\gamma_{sv}$  下降， $\cos \theta$  减小， $\theta$  增大，润湿性下降。

例如：在陶瓷生坯上釉前和金属与陶瓷片接等工艺中，都要使坯体或工件保持清洁，其目的是去除吸附膜，提高  $\gamma_{sv}$ ，以改善润湿性。

小结：润湿良好的条件：

- (1) 固—液组成或结构相近： $\gamma_{sl}$  降低；
- (2) 液相中引入表面活性氧化物： $\gamma_{lv}$  降低；
- (3) 润湿的情况下表面粗糙度增大： $\theta_n$  减小，润湿性增加；
- (4) 除去固体表面吸附膜：使  $\gamma_{sv} \geq \gamma_{so}$

#### 四. 固体表面活性对化学反应的作用

##### (一) 固体表面活性

###### 1. 定义

固体活性无严格定义, 可以近似地认为是促进化学或物化反应的能力。

固体表面活性起因于表面处于较高能量状态。

(1) 从热力学角度分析: 反应的自由焓变化  $\Delta G$  负值越大, 反应的自发性越大;

(2) 从动力学角度分析: 活性能  $E$  越小, 说明反应所需克服的能垒越小, 反应速度越快。

因此, 固体的活性状态意味着固体处于较高的能位。

###### 2. 影响固体表面活性的因素

###### (1) 比表面积

比表面积大, 比表面能高, 则活性强。通常认为比表面  $\geq 1\text{m}^2/\text{g}$ , 便显示表面活性。

###### (2) 表面结构

晶格畸变、结构缺陷均能提高表面活性。

###### 3. 获得活性固体的方法

###### (1) 研磨

如图5-22示出高岭土研磨时间与其比表面积和它在0.75N HCl 中溶解速度之间的关系。曲线表明, 随研磨时间增长, 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; 而作为活性指标的酸溶解速度却持续提高。

分析:

由于研磨时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粘附并反抗其分散和粉碎。起初, 机械力远大于表面力的作用, 物料随研磨而变细, 随物料比表面的增加, 表面力作用随之显著, 逐渐抵消甚至超过机械粉碎作用, 最终达到研磨平衡。这时继续研磨, 比表面不再增加, 但是物料活性却持续提高, 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。

X 射线和热分析的结果同样表明, 对于在达到研磨平衡后, 继续研磨的试样, 脱去高岭土结构水的温度逐渐降低, 脱水温度范围则变宽。与此同时, X 射线衍射谱线的强度变弱。而经过1000h 研磨后, 其 X 射线衍射谱线则几乎消失。可见随着研磨的继续, 颗粒的晶格不断变形使其间距扩大或压缩、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富于活性。

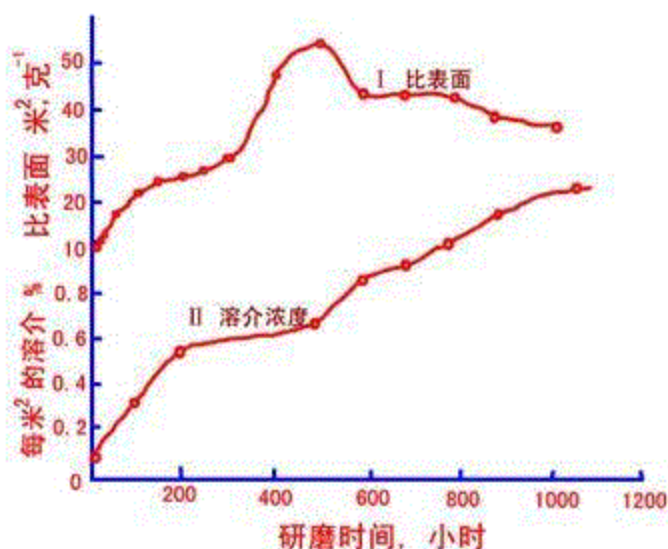


图4-29 研磨时间对高岭土的火花作用

图5-22 研磨时间对高岭土的活化作用

I — 比表面积（在 $-183^{\circ}\text{C}$ 的液氮中测定）；

II — 酸溶解速度（在室温 $0.75\text{NHCl}$ 中经48小时后，每平方米表面所溶解的重量百分数）

## (2) 低温煅烧

举例说明：

(1) 煅烧石灰石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 得到生石灰 ( $\text{CaO}$ )， $900^{\circ}\text{C}$ 煅烧得到的  $\text{CaO}$  反应很激烈，放出大量热，很快水化生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，即这种  $\text{CaO}$  是有活性的；同样的石灰石在 $1400^{\circ}\text{C}$ 下煅烧得到的  $\text{CaO}$ ，没有活性或者活性很小，称为死烧  $\text{CaO}$ 。水泥熟料要尽可能避免出现游离  $\text{CaO}$ ，因为这种经过高温死烧的  $\text{CaO}$  与水反应很慢，在水泥硬化以后才水化，产生很大的膨胀应力，使水泥开裂，安定性不良。

(2) 菱镁矿  $\text{MgCO}_3$ ：低温煅烧 ( $850\sim 900^{\circ}\text{C}$ )，得到苛性  $\text{MgO}$ ，有活性；

高温煅烧 ( $1200^{\circ}\text{C}$ )，得到惰性  $\text{MgO}$ （称为方镁石），无活性。

问题：为什么经高低温煅烧得到的  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  活性不同？

说明：

以  $\text{MgO}$  为例加以说明：

苛性  $\text{MgO}$ ：晶粒细小，密度 $3.3\sim 3.4\times 10^3\text{kg/m}^3$ ，晶格常数  $a=4.212\text{\AA}$

方镁石：晶粒较粗，密度 $3.674\times 10^3\text{kg/m}^3$ ，晶格常数  $a=4.201\text{\AA}$

则：苛性氧化镁晶粒细小，比表面积大，密度小，即晶格比较松弛，质点排列规律性差；从晶格常数  $a$  较大也说明晶格畸变，即含有较高的能量。

原因：低温煅烧动能小，晶格来不及调整迁移，所以晶格畸变大。

教师提示：凡是能够通过机械或化学方法使固体微细化，比表面积增加；或使晶格畸变，结构疏松，

结构缺陷增加，就能使固体的活性增加，获得活性固体。

## （二）表面的选择性反应活性

表面活性起因于表面自由能，表面的选择反应活性则起因于表面官能团的种类和极性。

如图5-23、图5-24，由于表面结构不同于内部，含有不饱和的价键。使固体表面形成带有不同极性的表面官能团，从而具有不同的选择性反应的能力。随着比表面增大，表面官能团数目增多。对表面选择性反应的影响增大。

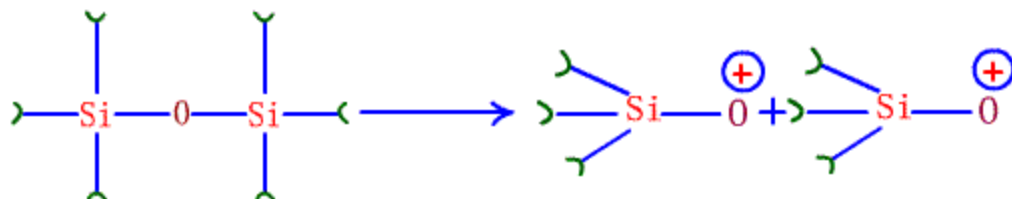


图5-23 表面 Si—O—Si 键沿虚线处断裂形成不同极性官能团示意图

—：桥氧；O—：非桥氧



(a)



(b)

图5-24 不同极性表面官能团

—：桥氧；O—：非桥氧

不同极性的基团呈现选择活性。它可以和苯、苯乙烯、1-丁醇、环己烷等反应。随着反应物不同，其反应产物和历程也不同，从而改变丁表面化学性质。例如和苯乙烯反应时，反应首先在表面的图5-24 (a) 处开始引起聚合反应，当遇到图5-24 (b) 时，聚合物反应终止，其结果在固相表面生成有机物，使其表面成为亲油憎水。即  $\text{SiO}_2$  表面原来是亲水，能吸附水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 形成硅醇基团，现在却成为憎水的了。

教师提示：由于表面官能团的存在造成选择性反应活性结果，使  $\text{SiO}_2$  表面由亲水变成亲油，从而改变其表面特性。

## （三）表面改性及表面活性剂

表面改性即通过改变表面结构和表面官能团来改变表面性质。

无机材料常因吸附水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 造成硅醇基团，由于亲水，无法与有机物质连接，常通过表面改性，使

其变为亲油：

1. 具有表面活性， $\gamma$  小。
2. 同时具有亲水和憎水两种基团。其分子一端亲水（极性），一端亲油（非极性）。

从胶冻状硅酸中除去大部分干燥剂，可得白色稍透明的固体，此物体具有极细的孔隙，因而具有很强的系缚能力。

例：硅胶常用来干燥剂，吸水力强。但经丁醇处理后，吸水能力大大降低。即将原来的亲水表面被改变为憎水表面了。（P139图5-34）

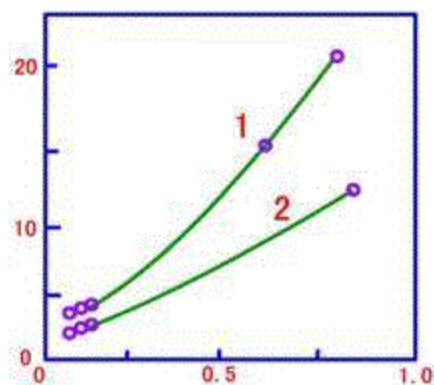


图5-24

水泥里面常用的 NF 减水剂，它是一种阴离子型的有机表面活性剂（能显著降低表面张力（或界面张力）的亲水基或憎水基构成的一系列有机化合物。）。

$\text{RSO}_3\text{Na}$  在水中离解： $\text{R-SO}_3\text{Na} \rightarrow \text{R-SO}_3^- + \text{Na}^+$

1. 吸附在水泥在表面使水泥颗粒带同一电荷，互相排斥分散，起到润滑作用使和易性升高。
2. 由于带同一电荷，不使水泥成为板状结构，又能释放包裹水。

由于这两方向的作用使水泥用水量大大降低，但又不影响水泥流动性。

水泥颗粒由于颗粒细小，表面积极大，极易发生吸附，且有些学者认为：水泥颗粒水化初期是带正电荷的，随着水化的阴离子的延续，水泥胶粒表面逐渐转化成带负电荷。大分子的阴离子极易被水泥颗粒吸附。使水泥颗粒表面形成一层溶剂化的单分子膜，使水泥颗粒间的凝聚作用减弱，颗粒间的摩擦阻力减少，因而使水泥颗粒分散，水泥浆体的流动性得到改善。

有些研究者还研究了水泥胶粒对高效减水剂的吸附曲线（等温吸附曲线）。结果证实减水剂在水泥颗粒表面的吸附符合朗格缪尔分散。由于水泥粒子表面的吸附作用。减水剂在水泥颗粒表面达极限吸附量时，便形成较完整的溶剂化分子膜。以后若减水剂的浓度继续增加，其吸附量几乎不再有多大增加。

因此可以说，高效减水剂使水泥颗粒具有较强分散作用的本质是：高效减水剂被水泥颗粒所吸附，使颗粒不形成一层颗粒间凝聚的作用。

助磨剂：1) 对微细裂纹的“劈裂作用”由于吸附使裂纹内部表面能降低，不易愈合并对尖端又有似挤压作用。

2) 表面活性物质吸附在表面，在颗粒表面形成一层均匀的镀膜，一方面起到润滑作用。是颗粒均匀分布于研磨体中，另一方面有阻止细粉聚集，提高研磨效率。

### 5.3 粘土—水系统

粘土在水中的分散系统。以细分散的粘土—水系统具有一系列胶体性质。泥团的可塑性和泥浆的流动性首先与粘土颗粒带电有关，同时也受所吸附的阳离子的重大影响。吸附氢离子或高价阳离子的粘土具有较好的可塑性，而吸附除氢离子以外的一价阳离子的粘土则有较好的流动性。

#### 一、粘土胶体

胶体：0.001~0.1  $\mu$

分散度在 $10^{-3}$ ~ $10^{-7}$ 厘米范围内物质存在的状态。被分散物质以颗粒、纤维、薄膜等状态而分散在另一均匀介质中，成为分散系统。由于分散相有很高的分散度，其比表面积远远大于常态物质，因而带来一系列物理化学性质。

1809年卢斯发现分散在水中的颗粒可以在电位的影响下向阳极移动。

粘土矿物有两个特点：

(1) 粒度小，表面积大

粒度 $<2\mu$  比表面：高岭石 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、蒙脱石 $100\text{m}^2/\text{g}$

(2) 胶体是指分散相 $1\text{m}\mu \sim 0.1\mu$  范围。粘土矿物虽然颗粒大些，但层厚符合胶体范围。从整体上来讲，它是界面也是很大的，所以能表现出胶体的性质。

所谓胶体当然不是干燥的粘土，而是指加水后的粘土—水两相系统。

对于胶体来说，除了分散相（分散系统中分散着的颗粒。）的尺寸、大小外，其分散相与分散介质的界面结构特性也是很重要的。所以，虽然许多粘土几乎不含 $0.1\mu$  以下的粒子。但是它的水系统仍旧表面出胶体的性质来。

粘土—水系统所表现的胶体性质，显然还必须从界面化学的角度来讨论，所以其本质是表面化学问题。

#### (一) 粘土与水的结合

粘土中的水分分为结合水和吸附水两种。

结合水—以  $\text{OH}^-$  形成存在于粘土晶格中，约在 $400\sim 600^\circ\text{C}$  脱去，可用红外光谱检测。

吸附水—层间吸附水，约 $100\sim 200^\circ\text{C}$  除去，与粘土颗粒的中的 O 或 OH 以氢键结合水。

牢固结合水—紧挨粘土表面，通过氢键与粘土结合作有规则的排列，一般厚度 $3\sim 10$ 个水分子。

松结合水—在牢固结合水外面。从有规则排列到无规则排列的过渡层。



自由水—无规则排列的流动水层。

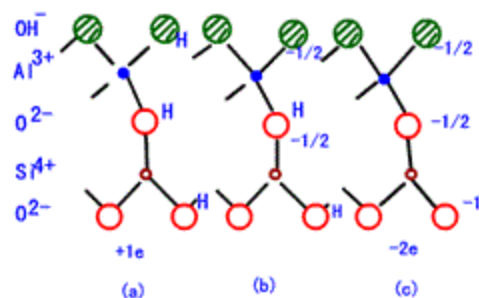
## (二) 粘土粒子带电原因

### 1. 同晶取代结果：使解理面带负电

Si—O 层中的 Si 被 Al 取代。八面体层中的 Al 被  $M^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$  取代，都会使粘土的结构层带负电。蒙脱石的同晶取代，多在板面上，带负电荷。

### 2. 由破键引起的边棱带电

如图



(a) PH<6 ; (b) PH≈7 ; (c) PH>8

在酸性介质中 (pH<6)，使边棱带正电；

碱性介质中 (pH>8)，使边棱带负电；

中性介质 (pH≈7)，边棱所带电正负电量相等。

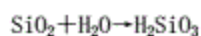
解释： $Al^{3+}$  配位为 6， $Al^{3+}$  给每个阴离子静电键强度  $\frac{3}{6} = +\frac{1}{2}$  价。

pH>8 (碱性介质)， $H^+$  极低。

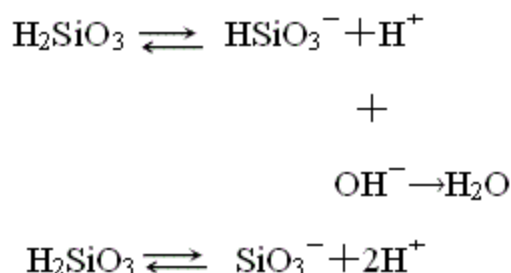
pH=7， $H^+$  提高， $H^+$  被吸附于  $O^{2-}$  附近。

### 3. 电离作用带电

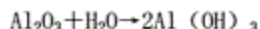
固体表面与水分子作用发生电离



在碱性介质中，



使表面带负电。



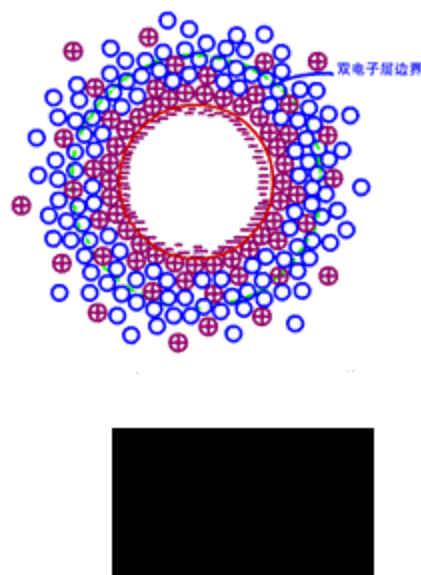
在酸性介质中，电离残存  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ， $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ ， $\text{Al}^{3+}$  使胶粒表面带正电。

#### 4. 表面吸附带电

粘土的负电荷还可以由吸附在粘土表面的腐殖质离解而产生，这主要是由于腐殖质的羧基和酚羟基的氢离解而引起的。这部分负电荷的数量随介质的 pH 而改变，在碱性介质中有利于  $\text{H}^+$  离解而产生更多的负电荷。

粘土的正电荷和负电荷的代数和就是粘土的净电荷。由于粘土的负电荷一般都大于正电荷，因此粘土是带负电荷的。

#### (三) 粘土胶团的结构



在粘土胶团内，粘土质点本身称为胶核，胶粒是带电负电的。

紧靠胶核周围吸附着一些定向偶极水分子和一些水化的阳离子。这部分构成了围绕胶核的吸附层，它们能随着胶核在介质中一起移动。

胶核与吸附层内的阳离子不是以补偿胶核的负电荷。因此，随着离胶核距离增加，分布逐渐减少的阳离子，形成一个阳离子浓度逐渐递减的扩散层。

胶粒加上扩散层总称为胶团。胶团是电中性的。

由于随着离胶核的距离增加，阳离子水化程度增加，阳离子所带水分子增加，形成了水化的外壳，把一个胶粒隔开，使胶团稳定。

#### 二、土的离子交换

离子交换是指：可以用一种离子取代原先吸附于粘土上的另一种离子。按粘土上原先吸附的离子所带电荷的不同，可分阳离子交换和阴离子交换两种。

### （一）离子交换容量

粘土阳离子交换容量通常代表粘土在一定 pH 条件下的净负电荷数。

离子交换容量通常用来表示离子交换能力。

离子交换容量主要由吸附量来决定。通常以 pH=7 时，吸附离子毫克当量数/100g 干粘土表示。

吸附量决定于中和表面电荷所需的吸附物的量主要由两个因素决定。

#### 1. 粘土种类

表5-8 某些粘土的离子交换容量

矿物	阳离子交换容量	阴离子交换容量
高岭土	3—15	7—20
埃洛石 (2H <sub>2</sub> O)	5—10	
埃洛石 (4H <sub>2</sub> O)	40—50	≈80
蒙脱石	80—150	20—30
伊利石	10—40	—
绿泥石		
蛭石	100—150	—

高岭石：无同晶取代，破键，边棱带正电，负电荷相近（PH=7）故阴阳离子的吸附容量相近：

蒙托石：有同晶取代 破键，阳离子吸附量 > 阴离子吸附量，解理面带负电。

#### 2. 粒度大小

表5-9 不同粒度高岭土的离子交换容量

$N_0$	平均粒径 (μ)	比表面积 (米 <sup>2</sup> /克)	交换容量 (NaOH 毫克 /100克粘土)
1	10.0	1.1	0.4
2	4.4	2.5	0.6
3	1.8	4.5	1.0
4	1.2	11.7	2.3
5	0.56	21.4	4.4
6	0.29	39.8	8.1

粒度下降，表比面升高，破键升高边棱带正负电荷总数升高，阴阳离子交换容量均升高，此外，温度

和 PH 值都有某些影响。

### 3. 粘土矿物结晶完整程度

对这点高岭石影响最甚结晶较差的高岭石除破键引起粘土荷电外，晶格内离子替代占阳离子交换总量的20%~50%。

### 4. 粘土内有机质的影响

腐殖质带大量的负电荷，有机质升高，阳离子交换量升高。

## (二) 离子的置换能力

### 1. 阳离子置换能力

(1) 离子的置换能力有离子的吸附能力所决定。取决于被吸附离子的作用立场。即电荷数/水化后总半径= $z/r$ 。在电荷数相等时。水化半径  $r$  接近于  $1/\text{离子半径}$ 。

		Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
Y	小					大
水化半径	大	←				小
吸附能力						

电价不同时：

		Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	
电荷数	小				大
吸附能力	小				大

按照结合能力（或吸附能力）将阳离子排成顺序（Hofmester 顺序）

$H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$

从上述顺序可看出：

- (1) 高价离子的吸附能力强。置换顺序在前。
- (2) 同价离子半径大。水化半径小的在前。
- (3)  $H^+$  例外，因其水化半径小。

### 2. 阴离子置换能力

置换能力取决于作用力场和阳离子几何结构。

作用力场由电荷数  $Z$  和水化半径  $R$  决定。

几何结构对阳离子置换能力有较大影响。类似  $[SiO_4]$  结构易被吸附。

综合两方面的作用： $OH^- > CO_3^{2-} > P_2O_7^{4-} > I^- > Br^- > Cl^- > NO_3^- > F^- > SO_4^{2-}$

阴阳离子的置换顺序称为霍夫曼斯特顺序。

### 3. 浓度因素的影响

(1) 置换能力大小取决于吸附能力，并由吸附平衡常数表现出来，吸附常数  $k$  小，浓度一定时，吸附小。

而  $k$  一定时，浓度增加则吸附增加，这样就类似提高吸附能力，改变顺序，也就是可使原来不被吸附的离子，改变为可被吸附的离子。

这种浓度效应还与被置换的离子种类、电价和离子大小有关。如  $K^+$  由于尺寸大，易进入层间的节环 ( $Si-O$ ) 的空腔中心位置并成  $[K O_12]$  配位。从而使它失去交换能力。成为非交换性阳离子。白云母中的  $K^+$  既典型的例子。

$\zeta$  电位 (动电位) 计算公式 (从静电力学原理求得)：

$$\zeta = \frac{4\pi d}{\epsilon}$$

$\gamma$ ：表面电荷密度；

$d$ ：扩散层厚度；

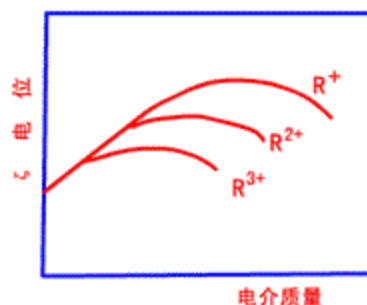
$\epsilon$ ：分散介质介电常数；

#### (2) 影响因素

##### 1 固相表面电荷密度

$\gamma$  增大， $\zeta$  升高 (因为  $\gamma$  增大，即  $E$  增大)

##### 2 电解质浓度



随电解质的加入， $\zeta$  出现极值。

少量电解质加入时  $\zeta$  上升。其原因是当其它阳离子取代  $H^+$  时，由于其它阳离子所带水化分子多，占据空间大，所以使双电层加厚，即扩散层变厚，相应  $\zeta$  电位 (指粘土胶团结构中扩散层内的电位差，即：粘土相对于均匀液相介质所具有的电位，也称电动电位。) 升高。

电解质浓度变大，吸附层的异号离子增多，导致扩散层变薄， $\zeta$  降低。当电解质浓度极大时，异号离子甚至在吸附层中和固相表面电荷，使  $\zeta$  显著下降，甚至使  $\zeta = 0$ 。

##### 3 吸附阳离子的影响

$$M^+ > M^{2+} > M^{3+} \quad \zeta_{M^+} > \zeta_{M^{2+}} > \zeta_{M^{3+}}$$

离子电价高，没个离子所平衡的胶核负电荷数越多，胶团中的电位下降越快，扩散层越薄， $\zeta$  降低。

$$\text{对于同价 } Li^+ > Na^+ > K^+ \quad \zeta_{Li^+} > \zeta_{Na^+} > \zeta_{K^+}$$

$Li^+$ 离子半径小，水化离子半径最大，水分子所占空间越多，这些阳离子平衡固相表面的负电荷越慢，则扩散层越大， $\zeta$  电位越高。

pH 值的影响

表5-12 pH 值对  $\zeta$  电位的影响

pH 值	$\zeta$ 电 位 (mV)		
	氢高岭石	氢伊利石	氢蒙脱石
4	23	30	—
5	29	32	40
6	34	35	45
7	38	44	49
8	42	52	51
9	46	59	53
10	49	51	43
11	47	46	33
12	44	42	21

pH 降低， $[H^+]$  升高， $\zeta$  在 pH=9~10 出现极值。

pH 值的影响实质上是  $[H^+][OH^-]$  电介质的影响，其出现极值的规律与图4-43结果吻合。

### 三、聚沉值

$\zeta$  电位较高，粘土粒子间能保持一定距离，削弱和抵消范德华力，从而提高了溶胶系统的稳定性。

$\zeta \downarrow$  胶粒间斥力减小，并逐步趋近。当进入范德华引力范围内，泥浆就会失去稳定性，粘土离子就很快聚集沉降，并分出清液，泥浆的悬浮性被破坏，从而产生絮凝和聚沉（指与泥浆稳定截然相反的过程，即当泥浆中粘土粒子间斥力减小，引力增加到一定程度发生粘结而下沉的过程。）现象。

电介质对聚凝的影响用聚凝值表示。

聚凝值—使溶液聚集沉降所需要的最低电介质浓度（g/L，克/升）。

服从下述规律：

- (1) 聚凝值随离子价数提高迅速变小。
- (2) 聚凝值随霍夫曼斯特顺序向右递增。

霍氏顺序向右，即置换能力弱—与固相结合力弱—扩散层厚度增大— $\zeta$  增高，故使较大的  $\zeta$  为零需较多的电介质。

- (3) 有机离子聚沉能力强。

这是由于有机离子能被强烈吸附，中和固体表面电荷。另外，有机离子一般半径较大，故易聚凝。

#### 四、粘土—水系统流变性质

##### (一) 流变学概念

流变性—物体在外力作用下流动及变形的特性。

流变学—研究物体在外力作用下流动及变形的科学。

##### 1. 几种理想的流变学模型

流变学模型	符号	特点
虎克型（理想弹性体）	H	符合虎克定律 $\gamma = E \epsilon$ 剪应力 弹性模型 主变
牛顿型（理想粘性体）	N	符合牛顿粘度定理 $\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}$
圣维南型（理想塑性体）	S <sub>tv</sub>	$\gamma < f$ 物体刚性 $\gamma \geq f$ 物体迅速变形 $f$ —流动极限或屈服点 $f$ : 屈服应力
宾汉型	$B = H - [N/Stv]$	$\frac{dV}{d\gamma} = 0$ $\gamma \leq f$ 弹性体 $\gamma \geq f$ 粘性体 $\sigma - f = \eta \frac{d\gamma}{dt}$

##### (二) 泥浆结构

##### 1. 介质 pH 值的影响



粘土离子一般常带负电，这主要由于同晶取代，吸附  $\text{SiO}_3^{2-}$ ，使表面带上负电荷。

通常的粘土指钙土，异离子钙存在于吸附层与扩散层之间。

由于有机物的存在，一般粘土—水系统可认为处于酸性介质中， $\text{pH} < 6$ 。这时由于边棱断键在  $\text{pH} < 6$  时带正电，故粘土通常表面层上带负电。边棱带正电，此时，由于电荷相互作用结果。造成卡片结构。如同扑克牌搭起的架子，卡片间隙可以填入大量的水分，致使泥浆的流动性变差，粘度变大。

加入碱性介质（如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）时，则  $\text{pH} > 8$ ，变棱上断键带负电，电荷相互作用，结果使粘土粒子定向排列，粘度变小。

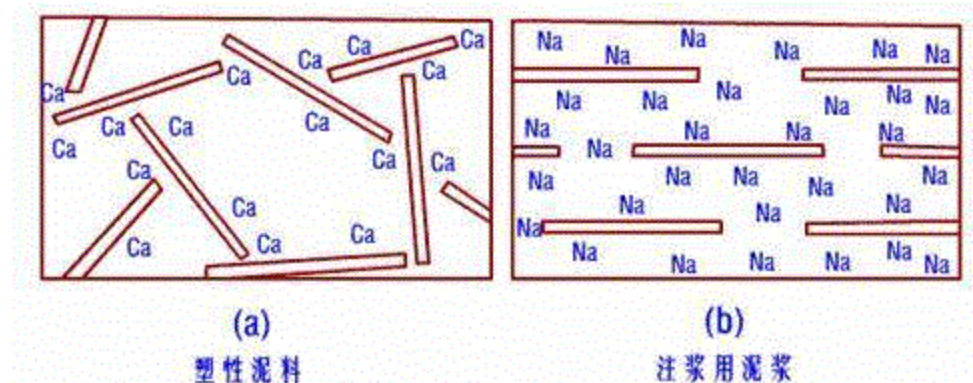
## 2. 阳离子价数的影响

上面讲述过造成泥浆卡片结构与定向排列主要取决于介质  $\text{pH}$  影响，对边棱带电的改变。

另外，阳离子价数也有一定的影响，它主要通过表面覆盖系数影响泥浆粘度。

当形成钙土时，每个钙离子对应二个表面电荷。当钙土变为钠土时，则每一钠离子对应一个表面负电荷。这样，同种粘土离子以钠土表面覆盖系数小，钠土表面覆盖系数大，在形成卡片结构时，每二个钙离子之间空出一个位置给邻近的微粒有嵌入的可能，所以更易形成卡片结构，使  $\eta$  增高。

钠土表面覆盖系数大，形成卡片结构可能性小，趋向于定向整齐排列，使  $\eta$  降低。故：影响泥浆结构因素有二：一是静电作用，二是几何因素。前者为主要因素。



## （三）泥浆粘度

测定规定直径孔嘴流出一定量泥浆所需的时间

### 1. 粘度颗粒形状、大小和浓度的影响

$$\eta = \eta_0(1 + KC)$$

$\eta$ ：表观粘度，即粘度实验值，不是均相液体的粘度值；

$\eta_0$ ：纯水的粘度；

C：粘土的体积浓度；

K：分散对粘土颗粒、形状、大小有关；

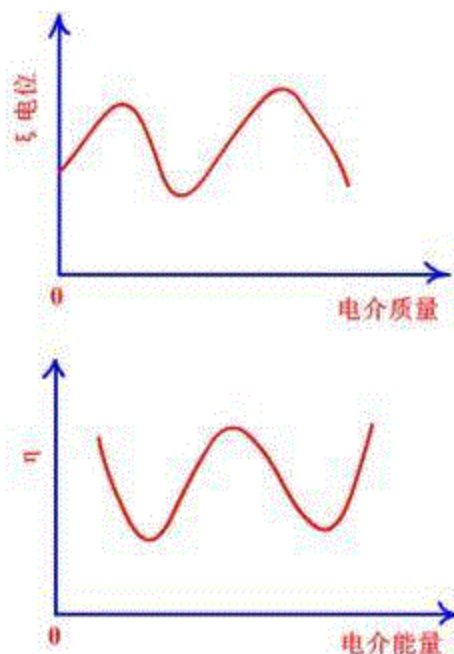
由公式可见， $\eta$  与粘土颗粒的形状，大小和浓度有关，颗粒形状 K 值影响见 P151 表4-13

表5-13 K值与颗粒形状的关系

颗粒形状	尺寸比例	K值
球形		2.5
平板形	直径：厚度=12.5	53
棒形	长：宽：高=20：26：23	80
椭圆形	a：b=50	4

## 2. 电介质对泥浆粘度的影响

### (1) $\zeta$ 电位对粘度的影响



电介质加入，改变粘土—水系统的  $\zeta$  电位，从而改变泥浆粘度，电介质对  $\zeta$  电位影响如图所示。

1先使  $\zeta$  升高

2再增加使  $\zeta$  降低 ( $E \neq 0$ ,  $\zeta = 0$ )

3由于吸附“反带电”， $\zeta$  增大（或称重带电）

4继续增加， $\zeta$  降低，经历二个极大值

$\zeta$  升高，即扩散层厚度增大，泥浆稳定性好， $\eta$  降低

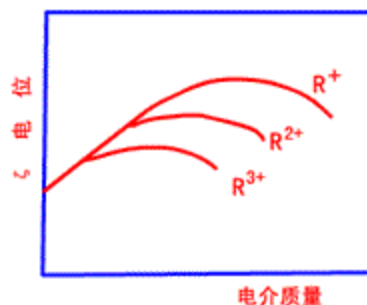
故  $\zeta$  与  $\eta$  正好反向。

### (2) 阳离子的影响

阳离子对  $\zeta$  电位影响主要由置换顺序表现出来。

少量电介质加入时，低价（一价）的阳离子，其置换顺序在后，与粘土粒子结合弱，扩散层厚，使  $\zeta$  增加显著， $\eta$  降低显著。高价（二价、三价）的阳离子，其置换顺序在前，与粘土粒子结合强，双电层薄，使  $\zeta$  增加不显著， $\eta$  降低不严重。

加入电介质多时，低价阳离子对胶体聚凝能力不大， $\eta$  增加不显著，高价阳离子聚凝能力强， $\eta$  增加显著。（由图4-43间接说明）



一价  $R-OH$  能使  $\eta$  成百倍下降，这些现象被称为液化，这种电介质被称为液化剂。

### (3) 阴离子对 $\zeta$ 电位的影响

阴离子与粘土所带电荷相同，所以对泥浆粘度的影响也不同阳离子，但是凡能够影响泥浆  $\zeta$  电位的因素也都会影响泥浆的粘度， $\zeta$  增加， $\eta$  降低。

偏硅酸盐， $Na_2SiO_3$  具有良好的液化效果与  $SiO_3^{2-}$  能游离出  $SiO_2$ ，起胶体保护剂作用有关。 $SiO_3^{2-}$  还是粘土原由基因能强烈被吸附，使  $\zeta$  增加，所以使  $\eta$  显著降低。

### (4) 泥浆结构对 $\eta$ 的影响

当粘土粒子以定向平行排列时，泥浆  $\eta$  降低；

当粘土粒子以卡片结构排列时，泥浆  $\eta$  增加。

例：分析  $Na_2CO_3$  稀释泥浆作用。

①天然粘土为钙土  $Na^+$  置换顺序在  $Ca^{2+}$  之后， $[Na^+]$  增加，可置换  $Ca^{2+}$ 。

②  $Ca$ -高岭土 +  $Na_2CO_3 \rightarrow Na$ -高岭土 +  $CaCO_3 \downarrow$

这个反应因  $CaCO_3 \downarrow$  而进行到底，此时可以认为胶粒表面基本无  $Ca^{2+}$ ，即  $Na^+$  结合力小于  $Ca^{2+}$ ，其粘土粒子的扩散层厚度增大， $\zeta$  增加，使  $\eta$  降低，稀释。

③  $Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2CO_3$  介质呈碱性

碱性介质边棱带负电，而天然粘土一般层面上带负电，这样易成平行定向结构， $\eta$  降低。

此外， $Na^+$  覆盖面积大于  $Ca^{2+}$ ，则不易于形成卡片机构，也促进了形成平行结构。

综上所述， $Na_2CO_3$  使  $\eta$  减小，泥浆稀释。

## 3. 改善非粘土质原料的料浆性能

在水泥生产中因为有含碱不能太高的问题，所以水泥料浆中不能用碱性稀释剂，而要用表面活性物质，如亚硫酸纸浆废液，亚硫酸酒精废液，减少内摩擦，把结构内自由水释放出，流动性好。

(1) 因为能够单分子层吸附于粘土表面，降低表面能，颗粒不趋于凝聚；

(2) 有亲水物质，水化性好，使水膜变厚，也不利于凝聚。

粘土颗粒间存在两种力：

(1) 吸力 主要有范德华力、局部边一面静电引力等

由于表面上有不平衡力场而产生的范德华吸力和偶极相互作用力，这种力作用范围约距粘土表面 $20\text{\AA}$ 左右。

(2) 斥力 带电粘土表面的同号离子间引起静电斥力。在水介质中这种力作用范围较大，约为距粘土表面 $200\text{\AA}$ 左右。

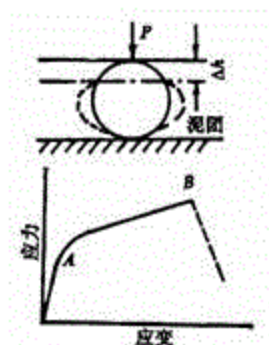
由于粘土颗粒间存在这两种力：当水含量高时，粘土颗粒相距较远，可以表现出颗粒间斥力为主，这即粘土泥浆状态；当水含量少时，颗粒接近，又表现出吸力加大，此时为粘土塑性体。但是，干的原料或泥料只有弹性而无塑性，颗粒之间靠范德华力而聚集在一起，这种力作用范围很小，仅在点接触区发生作用，很小的外力就可使泥料断裂。

#### (四) 可塑性

##### 1. 定义

可塑性：物体在外力作用力，可塑造成各种形状，并保持这形状而不失去物料颗粒之间联系的性能。受力将变形，保持变形后形状但并不出现裂痕。

用公式表示：泥团可塑性 = 屈服应力  $\times$  最大应变



塑性泥料的应力—应变图

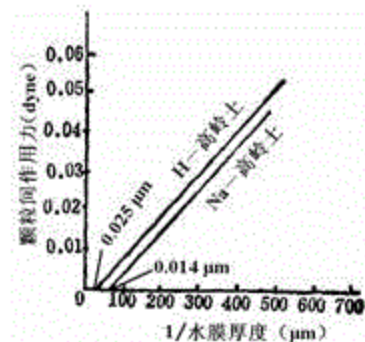
##### 2. 产生可塑性原因

干粘土受力易裂，加水过多易流动，故可塑性与含水量有关，可塑性产生原因，目前有三种解释：

(1) 可塑性是由于粘土—水界面键力作用的结果，粘土粒子与水结合有三种状态：牢固结合水、松散结合水、自由水（流动水层）

当含水量过多，处于自由水时，则流动性好，但屈服应力小，可塑性不好。当含水量减少，由自由水—松结合水过渡时，可以想象，此时流动性亦好，屈服应力也有一个极大值，此时粘土颗粒间水层起着类似于固体键作用。

## (2) 张紧薄膜理论（毛细管作用）



### 颗粒间力与水膜厚度的关系

水膜包裹着粘土粒子，颈部曲率半径小，形成毛细管，毛细管力>斥力。

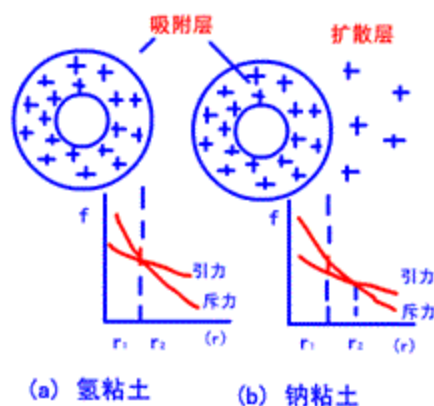
$$\Delta P = 2a/r$$

可知，造成附加压力往外，使两个粒子拉紧，大于粒子间斥力，表现出可塑性。含水量过少时，则不足以成水膜。含水量过多时，则毛细管现象减弱，甚至没有，水膜松弛，故含水量一定时，塑性最好。

## (3) 胶团中的引力与胶团间斥力相互作用

引力一来源于固相胶核与异离子的吸引力

斥力一来源于胶团间系统离子的斥力，二胶团接近到吸附层内，斥力表现出来。



a 图代表氢土。由于  $H^+$  在置换顺序第一位，与粘土粒子结合力最强。故  $H^+$  几乎全在吸附层内。由图可见，在粒子界面处，引力、斥力平衡。 $R_2$ —粒子表面与引力、斥力平衡点的距离。即  $r_2$  在吸附界面，在  $r > r_2$ ，则出现引力，易吸附其它粒子，表现为可塑性好。

b 图为钠土。 $Na^+$  与粘土粒子结合力较弱，故一部分  $Na^+$  处于扩散层内， $r_2$  处于远离吸附水膜的地方，故在粒子界面处，斥力 > 引力，表现出可塑性差。（可通过阳离子交换来调节粘土可塑性）

### 3. 影响可塑性因素

#### (1) 含水量

过多过少都不好。

#### (2) 电介质影响

随着阳离子置换顺序：左→右，吸附力降低，吸附尺寸厚度减小， $r_2$ 外移，结果吸附层界面斥力增加，吸引其它粘土粒子包围自己，呈可塑性的能力差，可塑性降低。

#### (3) 粘土种类及颗粒大小与形状

颗粒小，接触点多，可塑性好。

片状结构可在层间滑移，而不破坏结构，可塑性好。

#### (4) 液体介质影响

水有可塑性，有机介质则没有，这是由于硅酸盐亲水不亲油。

### 本章小结

固体间的接触界面包括表面、界面和相界面。表面是指固体与真空介质接触的界面；其中弛豫表面和重构表面是两个重要的概念，这两种表面结构对材料的表面催化性能有重要影响。界面是指相邻两个结晶空间的交界面；界面有共熔性和反应性两种。相界面是指相邻相之间的交界面，这两个相互接触的相不要求都是晶相。相界面有三类，如固相与固相的相界面（S-S）、固相与气相之间的相界面（S-V）、固相与液相之间的相界面（S-L）等。以上相关概念是科学角度的定义，在实际运用中，有些术语并未严格按照上述概念来运用。例如，通常把固体与气体接触的相界面笼统地成为表面，把晶相与玻璃相接触的固-固相界面简单地称为界面。这是科学与工程领域的认同的一种差异。

吸附、润湿与粘附是分别发生在固-气、固-液或固-固界面上非常重要的界面行为，影响固体的表面结构和性能，并与熔体对耐火材料的侵蚀、液相对固体的润湿及铺展等无机材料的制备过程、无机材料的显微结构形成过程、复合材料内不同相间的结合工艺等物理化学过程密切相关，涉及无机材料制备和服务中性能变化的方方面面。

了解无机材料表面组成、表面结构分析的现代方法及技术，是表征无机材料表面结构，研究表面性质与性能的基本手段，应该掌握相关测试手段所能得到的结构信息。

粘土是陶瓷生产的主要原料。经加工细磨的粘土的粒度一般均在 $0.1\sim 40\mu\text{m}$ 之间，若按分散物系的种类来按分，并不纯属胶体，胶体只占一定比例。但由于粘土-水系统呈现出明显的胶体性质，因此将之当做胶体来研究。为满足陶瓷成形的需要，对注浆成形的泥浆，要求必须具有良好的稳定性和流动性，一定的滤水性和触变性；对可塑成形的泥团，要求有优越的可塑性。泥浆和泥团的这些性质都与粘土-水系统的胶体性质有关，学习胶体理论，掌握泥浆、泥料的胶体性质是控制陶瓷生产过程和改进工艺方法所必须具备的基础知识。



## 第六章 相平衡和相图

### 本章提要

相平衡主要研究多组分（或单组分）多相系统中相的平衡问题，即多相系统的平衡状态（包括相的个数，每相的组成，各相的相对含量等）如何随着影响平衡的因素（温度、压力、组分的浓度等）变化而改变的规律。

一个多相系统中，在一定条件下，当每一相的生成速度与它的消失速度相等时，宏观上没有任何物质在相间传递，系统中每一个相的数量均不随时间而变化，这时系统便达到了相平衡。相平衡是一种动态平衡。根据多相平衡的实验结果，可以绘制成几何图形用来描述这些在平衡状态下的变化关系，这种图形就称为相图（或称为平衡状态图）。它是处于平衡状态下系统的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。

相图是相平衡的直观表现，其原理属于热力学范畴，而热力学的一个重要作用是判断一个过程的方向和限度。几种化合物混合在一起能合成出什么（即方向）？最后能得到多少预计的相组成（即限度）？这些都是无机材料研制过程中人们迫切关心的问题，而相图能有效和方便地解决这类问题。

无机新材料的开发，一般都是根据所要求的性能确定其矿物组成。若根据所需要的矿物组成由相图来确定其配料范围，可以大大缩小实验范围，节约人力物力，取得事半功倍的效果。因此，相图对于材料科学工作者的作用就如同航海图对于航海家一样重要。相图在材料的研究或实际生产中应用广泛，起着重要的指导作用。例如，水泥、玻璃、陶瓷、耐火材料等无机材料的形成过程等都是在多相系统中实现的，都是将一定配比的原料经过煅烧而形成的，并且要经历多次相变过程，通过相平衡的研究就能了解在不同条件下系统所处的状态，并能通过一定的工艺处理控制这些变化过程，制备出预期性能的材料。

本章涉及相律及相平衡研究方法，单元、多元相图的基本原理及应用，不同组元无机材料专业相图及其在无机材料组成设计、工艺方法选择、矿物组成控制及性能预测等方面的应用等理论与实践知识。

### 6.1 相律及相平衡研究方法

#### 一、相变过程

在一定条件下物质由一相迁移到另一相的过程称为相变过程（在一定条件下物质由一相迁移到另一相



的过程，如：液体的蒸发、蒸汽的凝结、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相变过程）。

**特点：**在相变过程中新相不断地生成，旧相不断地消失。

## 二、相平衡

多相系统在一定条件下，相的生成速度等于相的消失速度，则系统达到相平衡（相平衡是指多相系统在一定条件下，相的生成速度等于相的消失速度。相平衡主要研究一个多组分（或单组分）多相系统中相的平衡问题，即多相系统的平衡状态（包括相的个数，每相的组成，各相的相对含量等）如何随着影响平衡的因素（温度、压力、组分的浓度等）变化而改变的规律。）。

### 1. 特点

- （1）宏观上相间无任何物质传递；
- （2）系统中每一相的数量不随时间而变化；
- （3）为动态平衡

### 2. 相平衡条件

各组分在各相中的化学位相等，即 等温等压条件下：
$$dG = \sum \mu_i dn_i = 0$$

## 三、相图

用来描述相平衡关系的几何图形称为相图（或称为平衡状态图）（在平衡条件下，纯物质可以以蒸汽、液相或晶体状态存在，但需由温度和压力的条件来决定。根据多相平衡的试验结果，可以绘制成几何图形用来描述这些在平衡状态下的变化关系，这种图形称为相图。）。

### 1. 相图的意义

- （1）相图是处于平衡状态下系统的组份、物相和外界条件相互关系的几何描述；
- （2）相图可以指出：某一组成的系统，在指定条件下，达到平衡时，系统中存在的：
  - 1) 相的数目（方向）
  - 2) 各相的形态、组成及相对含量（限度）。

### 2. 相图的应用

相图是相平衡的直观表现，其原理属于热力学范畴，而热力学的一个重要作用是判断一个过程的方向和限度。几种化合物混合在一起能合成出什么（即方向）？最后能得到多少预计的相组成（即限度）？这些都是无机材料研制过程中需要重点了解的问题，而通过相图能有效和方便地解决。因此，相图是研究和预测各种无机材料的制备方法和性能的重要手段之一，在无机材料的研究或实际生产中应用广泛，起着重要的指导作用。

#### 1. 指导配方

根据材料性能要求，确定配料范围及组成点位置。

说明：新材料的开发，一般都是根据所要求的性能确定其矿物组成，若根据所需要的矿物组成由相图来确定其配料范围，可以大大缩小实验范围，节约人力物力，取得事半功倍的效果。

## **2. 选择工艺制度**

根据系统加热过程相的变化，确定烧成制度（如：陶瓷、水泥、耐火材料等）和熔制制度（如：玻璃等）。

说明：水泥、玻璃、陶瓷、耐火材料等传统硅酸盐制品的形成过程都是在多相系统中实现的，都是将一定配比的原料经过煅烧而形成的，并且要经历多次相变过程。通过相平衡的研究就能了解在不同条件下，系统所处的状态，并能通过一定的工艺处理控制这些变化过程，生产出预期的制品。

## **3. 估计产品性能**

根据配料组成点位置，计算相含量，估计产品性能。

提示：相图对于材料科学工作者的作用就如同地图对于旅行者、航海图对于航海家一样重要。

# **6.2 相平衡及其研究方法**

## **一、相平衡的基本概念**

### **1. 系统**

选择的研究对象称为系统。

### **2. 环境**

系统以外的一切物质称为环境。

说明：在硅碳棒炉中烧制压电陶瓷 PZT，那么 PZT 就是研究对象，即 PZT 为系统。炉壁、垫板和炉内的气氛均为环境。如果研究 PZT 和气氛的关系，则 PZT 和气氛为系统，其它为环境。所以系统是人们根据实际研究情况而确定的。

当外界条件不变时，若系统的各种性质不随时间而改变，则系统处于平衡状态。

没有气相或虽有气相但其影响可忽略不计的系统称为凝聚系统。合金和硅酸盐系统一般属于凝聚系统。但对于某些硅酸盐系统，气相不能忽略，则不能按一般凝聚系统对待。

### **3. 相**

系统中物理与化学性质相同且完全均匀部分的总和称为相。

#### **(1) 特点**

- (1) 相与相之间有界面，可用机械方法分离，越过界面时性质突变
- (2) 一个相在物理性质和化学性质上都是微观尺度的均匀，但不一定只含有一种物质
- (3) 一种物质可以有几个相

说明：水和水蒸气共存时，其组成虽同为  $H_2O$ ，但因有完全不同的物理性质，所以是两个不同的相；乙醇和水混合形成的溶液，由于乙醇和水能以分子形式按任意比例互溶，混合后成为各部分物理性质、化学性质都相同，而且完全均匀的系统，尽管它含有两种物质，但整个系统只是一个液相。而油和水混合时，由于不互溶而出现分层，两者之间存在着明显的界面，油和水各自保持着本身的物理性质和化学性质，因此这是一个二相系统；水可有固相（冰）、气相（水汽）和液相（水）；水中的许多冰块，所有冰块的总和为一相（固相）。

(4) 相与物质的数量多少无关，也与物质是否连续无关

(5) 气体：不论多少种气体混在一起都一样形成一个气相

液体：可以是一个相（真溶液：完全互溶），也可以是两个相（互溶程度有限）

固体：形成固溶体为一相；其它情况下，一种固体物质是一个相。

① 形成机械混合物：有几种物质就有几个相

② 生成化合物：产生新相

③ 形成固溶体：为一个相

④ 同质多晶现象：有几种变体，即有几个相

说明：对于系统中的气体，因其能够以分子形式按任何比例互相均匀混合，所以如果所指的平衡不是在高压下的话，则不论有多少种气体都只可能有一个气相。如空气，其中含有多种气体：氧气、氮气、水汽、二氧化碳气等，但只是一个相。

对于系统中液体，纯液体是一个相。混合液体则视其互溶程度而定，能完全互溶形成真溶液的，即为一相；若出现液相分层便不止一相。如  $NaCl$  溶于水成为  $NaCl$  水溶液，虽然此溶液中有  $NaCl$  和水两种物质，但仍然组成一个液相。而  $30^\circ C$  时，酚—水系统中若含40%酚及60%水（均为 wt%），这个浓度超过了该温度时酚在水中的溶解度及水在酚中的溶解度，于是此系统就分成两个液相：一个是酚溶于水的溶液（含酚9%）；另一个是水溶于酚的溶液（含酚70%）。

对于系统中的固体，则有以下几种情况：

形成机械混合物：几种固态物质形成的机械混合物，不管其粉磨得多细，都不可能达到相所要求的微观均匀，因而都不能视为单相。有几种物质就有几个相。例如，水泥生料是将石灰石、粘土、铁粉等按一定比例粉磨得到的，表面上看起来好象很均匀，但实际上各种原料仍保持着自己本身的物理和化学性质，相互间存在着界面，可以用机械的方法把它们分离开，因此水泥生料不是一个相，而是多相的。

在硅酸盐系统中，在低共熔温度下从具有低共熔组成的液相中析出的低共熔混合物是几种晶体的机械混合物。因而，从液相中析出几种晶体，即产生几种新相。

生成化合物：固态物质间每生成一个新的化合物，则形成一种新的固态物质，即产生一个新相。

形成固溶体：由于在固溶体晶格上各物质的化学质点是随机均匀分布的，其物理性质和化学性质符合相的均匀性要求，因而几个物质间形成的固溶体为一个相。

同质多晶现象：在硅酸盐物系中，这是极为普遍的现象。同一物质的不同晶型（变体）虽具有相同化学组成，但由于其晶体结构和物理性质不同，因而分别各自成相。有几种变体，即有几个相。

## 2. 相数

一个系统中所含相的数目称为相数，以  $P$  表示。

按照相数的不同，系统可分为：单相系统（ $P=1$ ），二相系统（ $P=2$ ），三相系统（ $P=3$ ）等。含有两个相以上的系统，统称为多相系统。

### （三）独立组元（独立组分）

物种（组元）：系统中每一个能单独分离出来并能独立存在的化学纯物质。

例如：在盐水溶液中， $\text{NaCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  都是物种，因为它们都能分离出来并独立存在。而  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  等离子就不是物种，因为它们不能独立存在。

独立组元：足以表示形成平衡系统中各相组成所需要的最少数目的物种（组元）。

独立组元数：独立组元的数目，以  $C$  表示。

通常把具有  $n$  个独立组元的系统称为  $n$  元系统。按照独立组分数目的不同，可将系统分为单元系统（ $C=1$ ）、二元系统（ $C=2$ ）、三元系统（ $C=3$ ）等。

若系统中不发生化学反应，则：

$$\text{独立组元数} = \text{物种数}$$

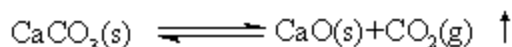
例如：砂糖和砂子混在一起，不发生反应，则物种数为2，独立组元数也是2。盐水，也不发生化学反应，所以物种数为2，独立组元数也是2。

若系统中发生化学反应，则：

$$\text{独立组元数} = \text{物种数} - \text{独立化学平衡关系式数}$$

说明：在系统中若存在化学反应，则每一个独立化学反应都要建立一个化学反应平衡关系式，就有一个化学反应平衡常数  $K$ 。当体系中有  $n$  个物种（即  $n$  种物质），并且存在一个化学平衡，于是就有  $(n-1)$  个物种的组成可以任意指定，余下一个物种的组成由化学平衡常数  $K$  来确定，不能任意改变了。所以，在一个体系中若发生一个独立的化学反应，则独立组元数就比物种数减少一个。

例如  $\text{CaCO}_3$  加热分解，存在下述反应：



三种物质在一定温度压力下建立平衡关系，有一个化学反应关系式，有一个独立的化学反应平衡常数。所以独立组元数  $= 3 - 1 = 2$ 。那么习惯上称这个系统为二元系统，可以在三种物质中任选两种作为独立组元。

若系统中的同一相内存在一定的浓度关系，则：

$$\text{独立组元数} = \text{物种数} - \text{独立化学平衡关系式数} - \text{独立浓度关系数}$$

例如： $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  分解为  $\text{NH}_3(\text{g})$  与  $\text{HCl}(\text{g})$  达平衡的系统中，因为  $\text{NH}_3(\text{g})$  和  $\text{HCl}(\text{g})$  存在浓度关系  $n_{\text{HCl}} = n_{\text{NH}_3}$ （摩尔比为1：1）。所以独立组元数  $= 3 - 5 - 1 = 1$ 。必须注意，只考虑同一相中的这种浓度关系。

对于硅酸盐系统来说，通常以各氧化物作为系统的独立组元，例如  $\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等等。而在研究一个复杂系统的局部时，例如研究  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统的高钙区，即  $\text{CaO}-2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2-12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  系统，则将以较复杂的化合物  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  作为系统的独立组元。

#### （四）自由度

在一定范围内可以任意改变而不引起旧相消失或新相产生的独立变量，如：组成  $C$ （即组分的浓度）、温  $T$  和压力  $P$  等，称为自由度；独立变量的数目，称为自由度数，用  $F$  表示。

对于给定的相平衡系统，在保持系统中相的数目和相的状态不发生变化的条件下，并不是温度、压力、组分的浓度等所有的变量都可以任意改变。

按照自由度数可对系统进行分类： $F=0$  无变量系统

$F=1$  单变量系统

$F=2$  双变量系统

#### （五）外界影响因素

外界影响因素：指温度、压力、电场、磁场、重力场等影响系统平衡状态的外界因素。

影响因素数：用  $n$  表示。因为在不同情况下，影响系统平衡状态的因素数目不同，所以  $n$  值要视具体情况而定。

一般情况：只考虑温度和压力的影响，即  $n=2$

凝聚系统：外界影响因素主要是温度，即  $n=1$

说明：这是由于，对于凝聚系统，在一定条件下并不具有足以觉察的蒸气压，主要是液相和固相参加相平衡。系统本身没有或只有很少的气相，而外部压力实际是保持一定的，即在相变过程中压力保持常数，这样就可以不考虑压力对相平衡的影响。因此，需要指出的是，压力对陶瓷系统中相平衡的影响并不总是可以忽略不计的，在非常高的温度或在加压下研究系统时，压力必须做为变量予以考虑。

## 二、相律

1876年，吉布斯（WGibbs）根据前人的实验素材，并用严谨的热力学作为工具，导出多相平衡系统的普遍规律——相律。

相律确定了多相平衡系统中，系统的自由度数（F）、独立组元数（C）、相数（P）和对系统的平衡状态能够发生影响的外界影响因素数（n）之间的关系。

**相律的数学表达式：**

$$F = C - P + n \quad (6-1)$$

一般情况下， $n=2$ （只考虑温度和压力对系统的平衡状态的影响），即：

$$F = C - P + 2 \quad (6-2)$$

凝聚系统， $n=1$ （仅需考虑温度的影响），即：

$$F = C - P + 1 \quad (6-3)$$

**相律的推导**

设：一个平衡系统中有  $C$  个组分分布在  $P$  个相中，且  $C$  个组分在每个相中都存在

那么：对每一个相来讲，只要任意指定  $(C-1)$  个组分的浓度就可以表示出该相中所有组分的浓度，因为余下的一个组分的浓度可以从100中减去  $(C-1)$  个组分浓度之和即可求得。由于系统中有  $P$  个相，所以需要指定的浓度数总共有  $P(C-1)$  个，这样才能确定体系中各相浓度。在平衡时，各相的温度、压力相同（其它外界条件不考虑），应再加上这两个变量。这样体系需要任意指定的变量数应为： $F = P(C-1) + 2$ 。但是这些变量还不全为独立变量，由热力学可知，平衡时每个组分在各相间的分配应满足平衡条件，即每个组分在各相中的化学位应该相等：

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(3)} = \dots = \mu_1^{(P)} \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \mu_2^{(3)} = \dots = \mu_2^{(P)} \\ &\dots \dots \dots \\ \mu_C^{(1)} &= \mu_C^{(2)} = \mu_C^{(3)} = \dots = \mu_C^{(P)} \end{aligned}$$

此处  $\mu_C^{(P)}$  为第  $C$  个组分在第  $P$  个相中的化学位。这样，每一个化学位相等的关系式就相应地有一个浓度关系式，因此就应减少系统内一个独立变数。 $C$  个组分在  $P$  个相中总共有  $C(P-1)$  个化学位相等的关系式。体系中总可变量数应减去这个关系式数目，即：

$$F = P(C-1) + 2 - C(P-1) = C - P + 2$$

这就是式（6-2）所表示的 Gibbs 相律。

提示：由相律可知：系统中组分数  $C$  越多，则自由度  $F$  就越大；相数  $P$  越多，自由度  $F$  越小；自由度为零时，相数最大；相数最小时，自由度最大。应用相律可以很方便地确定平衡体系的自由度数。

### 三、相平衡的研究方法

系统发生相变时，由于结构发生了变化，必然会引起能量或物理化学性质的变化。凝聚系统（指没有



气相或虽有气相但其影响可忽略不计的系统)相平衡研究方法的实质,即是利用系统发生相变时的能量或物理化学性质的变化,用各种实验方法准确地测出相变时的温度,如:对应于液相线和固相线温度,以及多晶转变、化合物的分解和形成等的温度。

### (一) 动态法

最普通的动态法是热分析法,主要是观察系统中的物质在加热和冷却过程中所发生的热效应。当系统以一定速度加热或冷却时,如系统中发生某了相变,则必然伴随吸热或放热的能量效应,测定此热效应产生的温度,即为相变发生的温度。

#### 1. 加热或冷却(步冷)曲线法

##### (1) 基本原理

将一定组成的体系,均匀加热至完全熔融或加热完全溶解后,使之均匀冷却,测定体系在每一时刻下的温度。作出时间—温度曲线,称为加热曲线或步冷曲线(常用)。

如果系统在均匀加热或冷却过程中不发生相变化:则温度的变化是均匀的,曲线是圆滑的;

若发生相变化:则因有热效应产生,在曲线上必有突变和转折。曲线的转折程度和热效应的大小有关,相变时热效应小,曲线出现一个小的转折点,相变时热效应大,曲线上便会出现一个平台。

单一化合物:转折处的温度是其熔点或凝固点或分解反应点。

混合物:加热时的情况较复杂,可能是其中某一化合物的熔点,也可能是同别的化合物发生反应的反应点,因此用步冷曲线法较为合适。因为当系统从熔融状态冷却时,析出的晶相是有次序的,结晶能力大的先析出。因此,在相平衡的研究中,步冷曲线是重要的研究方法。但是,有些硅酸盐系统的过冷现象很显著,反而不及加热曲线所得结果好,所以应根据具体情况而选用不同的方法。

如果试验的组成点增加,可以提高相图的精度。采用加热曲线也可以获得同样的结果。有时加热曲线和冷却曲线配合使用,可提高试验结果的可靠性。

##### (2) 要求

试样均匀,测温要快而准。

##### (3) 特点

方法简单,测定速度较快。

对于相变迟缓的系统的测定,准确性较差。尤其对相变时产生的热效应很小(例如多晶转变)的系统,在加热和冷却曲线上将不易观察出来。为了准确地测出这种相变过程的微小热效应,通常采用差热分析法。

#### 2. 差热分析(DTA)法

##### (1) 基本原理

如图6-1所示为差热分析装置示意图。首先由二根普通热偶的冷端相互对接构成差热电偶,其中冷端



的二条铂丝（或镍铬丝）和检流计相连，而中间二条铂丝（或镍铬丝）则自相连接。a 和 b 是差热电偶的两个热端，分别插入被测试样和标准试样内，A 和 B 是放在加热器中的用来盛被测试样和标准试样的容器。作为标准试样的物料，应是在所测定的温度范围内不发生任何热效应的物质。对于硅酸盐物质的分析，常常采用高温煅烧过的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为标准试样。

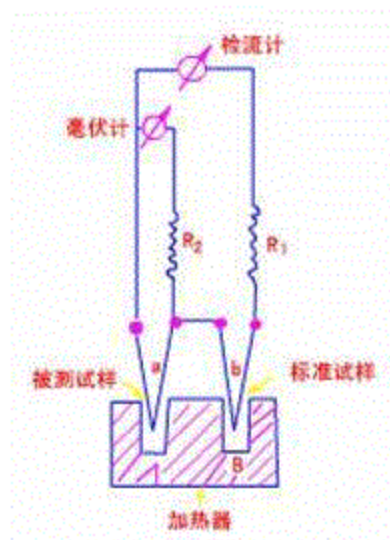


图6-1 差热分析装置示意图

当加热器（电炉）均匀升温时，若检测试样无热效应产生，则试样和中性体升高的温度相同，于是两对差热电偶所产生的热电势相等，但因方向相反而抵销，检流计指针不发生偏转。当试样发生相变时，由于产生了热效应，试样和中性体之间的温度差破坏了热电势的平衡，使差热电偶中产生电流，此电流用光电检流计量得，检流计指针发生偏转，偏转的程度与热效应的大小相对应。显然放热和吸热效应使检流计的偏转方向不同，相应地将出现放热峰和吸热峰。毫伏计则用于记录系统的温度。以系统的温度为横坐标，检流计读数为纵坐标，可以作出差热曲线（DTA 曲线）。在试样没有热效应时，曲线是平直形状；在有热效应时，曲线上则有谷（吸热峰）和峰（放热峰）出现。根据差热曲线上谷或峰的位置，可以判断试样中相变发生的温度。如图6-2为  $\text{ZrO}_2$  的差热曲线。

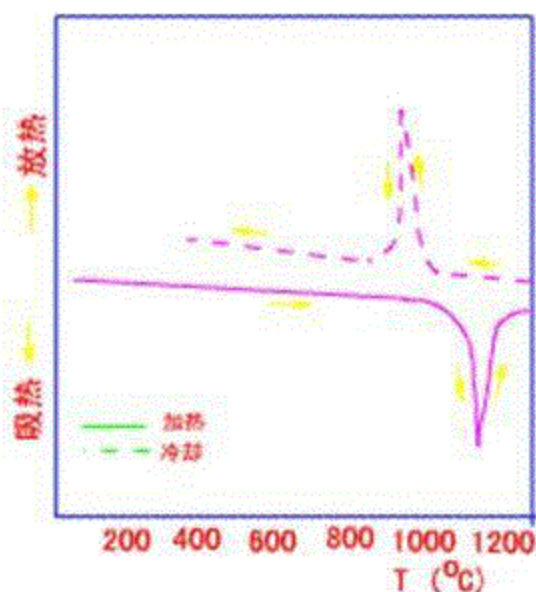


图6-2  $\text{ZrO}_2$ 的差热曲线

### 1) 放热效应

- ① 不稳定变体转变为稳定变体的多晶转变现象；
- ② 无定形物质变成结晶物质；
- ③ 从不平衡介质中吸收气体（如氧化反应）；
- ④ 某些不产生气体的固相反应（或在产生气体的条件下放热效应很大，因而超过气体的膨胀所吸收的热量时）；
- ⑤ 由熔融态转变成晶态；
- ⑥ 微晶玻璃的核化过程。

### 2) 吸热效应

- ① 矿物受热分解放出二氧化碳、水蒸气或其它气体；
- ② 由晶态转变为熔融态；
- ③ 可逆多晶转变等（一般是指从低温相转变成高温相）。

### (2) 要求

加热升温速度适当，以保证结果的准确性；此外还应当注意：试样的形状和质量、粉料的颗粒度等。

### (3) 特点

灵敏度较高，能把系统中热效应甚小、用普通热电偶难以察觉的物理化学变化感觉出来。

由于差热分析法对于加热过程中物质的脱水、分解、相变、氧化、还原、升华、熔融、晶格破坏及重建等物理化学现象都能精确地测定和记录，所以被广泛地应用于材料、地质、化工、冶金等各个部门的研

究及生产之中。

#### (4) 具体应用

a. 准确地测出物质的相变温度

b. 鉴定未知矿物 因为每一矿物都具有一定的差热分析特征曲线。

在研究相图中如果采用差热分析、X光、显微镜等几种分析技术配合，将会获得更好的结果。

#### 3. 热膨胀曲线法

材料在相变时常常伴随着体积变化（或长度变化）。如果测量试样长度  $L$  随温度变化的膨胀曲线，就可以通过曲线上的转折点找到相应的相变点。

#### 4. 电导（或电阻）法

物质在不同温度下的电阻率（或电导率）是不同的，在相变前后，物质的电阻率或电导率随温度变化的规律也不同。根据这个特点，测定不同配比试样的电阻率  $\rho$  随温度变化的曲线，然后根据曲线上转折点找出相图中对应点。

物质的电阻率还随其组成的不同而变化。固溶体中各组分比例不同，其电阻率也不同，而且呈非线性变化。当固溶体中某组分达饱和后，电阻率随系统组成的变化就不很明显，而且呈线性关系。根据这些特性也可以通过电阻率曲线推测固溶体的固溶度曲线。

提示：

动态法优越性：方法简单又不需要复杂设备，凡是相变时伴随的各种性能变化参数均可用来测绘相图。

局限性：（1）粘度大的材料很难达到平衡状态，因此存在较大误差；

（2）只能确定相变温度，不能确定相变物质的种类和数量

因此，在实际工作中，动态法往往配合其它研究方法来测绘相图而不是单独使用。

#### (二) 静态法（即淬冷法）

##### 1. 基本原理

淬冷法是在室温下研究高温相平衡状态，其原理是将选定的具有不同组成的试样在一系列预定的温度下长时间加热、保温，使它们达到该温度下的平衡状态。然后将试样迅速投入水浴（油浴或汞浴）中淬冷。由于相变来不及进行，因而冷却后的试样就保存了高温下的平衡状态。把所得的淬冷试样进行显微镜或X射线物相分析，就可以确定相的数目及其性质随组成、淬冷温度而改变的关系。将测定结果记入图中的对应位置上，即可绘制出相图。

##### 2. 要求

（1）. 对试样要求严格，原料纯度及试样的均匀性越高越好 说明

按设计配方要求准确配料，混合均匀后获得合乎要求的混合料。有时采用混合后熔化，然后冷却再磨细来制备混合料。为了确保混合料的均匀性，可采用多次重复操作最后获得理想的均一混合料。试验时取少量制备好的混合料约0.5—0.01g（试样少，易淬冷），放置在坩埚内（最好用铂金坩埚）。在炉内加热达到设计温度，恒温使试样达到平衡状态，然后将试样淬冷就可得到相分析用的试样。

## **（2）试样达平衡**

说明：在制备分析试样时，主要问题是如何判断试样是否已达平衡。硅酸盐材料因粘度大，到达平衡是很困难的，有时要持续相当长的时间才能达到平衡。一般采用相对平衡来缩短研究周期。具体办法是将第一次相分析的试样磨细再进行第二次相同条件的试验，只要延长保温时间即可。若延长保温时间的第二次试验，其相态没有发生进一步变化，就认为第一次试验条件下的试样已达平衡状态；若第二次试验结果，相态发生变化，则需进一步延长保温时间重复试验直到相邻两次试验的相态不发生变化为止。

淬冷试样的物相分析鉴定通常采用显微镜或X射线分析法或者两者配合使用。显微镜分析鉴别相态，是有效而方便的方法。但要求试验者有熟练的技能和经验才能获得满意的结果。必要的时候可以采用X射线衍射实验配合显微镜进行晶相的定性和定量分析，确定晶相的种类和数量，并进一步确定相区的范围和界限。

## **3. 特点**

简单、直观，测定相变温度的准确程度相当高，但工作量相当大，除了以同一组成的物质在不同温度下作试验外，还应该取不同组成的物质在同一温度下作试验。而且对于某些相变速度特别快的系统，淬冷有时也难以阻止降温过程中发生新的相变。

淬冷法研究相平衡简单、直观，可以用肉眼借助显微镜观察相态。对粘度较大的材料如硅酸盐材料的相平衡研究，一般采用淬冷法。淬冷法测定相变温度的准确程度相当高，但必须经过一系列的试验，先由温度间隔范围较宽试验起，然后逐步把间隔缩小，从而可得到精确的结果。此外，除了以同一组成的物质在不同温度下作试验外，还应该取不同组成的物质在同一温度下作试验。因此法的工作量相当大。而且对于某些相变速度特别快的系统，淬冷有时也难以阻止降温过程中发生新的相变。

淬冷过程中能否很好地保存高温下的状态，往往成为试验是否成功的关键。近年来由于实验技术的迅速发展，已经能用高温X射线衍射仪、高温显微镜以及其它高温技术直接研究高温下的相平衡关系。这大大促进了相平衡的研究，提高了相图的准确性和可靠性。

提示：在相变速度很慢或有相变滞后现象产生时，应用动态法常不易准确测定出真正的相变温度，而产生严重的误差。在这种情况下，用静态法（即淬冷法）则可以有效地克服这种困难。

## **四、应用相图时需注意的几个问题**

由于相图所指示的平衡状态表示了在一定条件下系统所进行的物理化学变化的本质、方向和限度，因而它对于我们从事无机材料科学研究以及解决实际问题，如：实际生产中确定配料范围、选择工艺制度、估计产品性能等具有重要的理论指导意义。但应当注意：

### **1. 实际生产过程与相图所表示的平衡过程有差别**

造成这些差别的原因首先是：相图所反映的都是热力学平衡状态，即一个不再随时间而发生变化的状态。系统在一定热力学条件下从原先的非平衡态变化到该条件下的平衡态，需要通过相与相之间的物质传递，因而需要一定的时间。但这个时间可长可短，依系统的性质而定。从  $0^{\circ}\text{C}$  的水中结晶出冰，显然比从高温  $\text{SiO}_2$  熔体中结晶方石英要快得多。这是由相变过程的动力学因素所决定的。然而，这种动力学因素在相图中完全不能反映，相图仅指出在一定条件下体系所处的平衡状态（即其中所包含的相数，各相的形态、组成和数量），而不管达到这个平衡状态所需要的时间。硅酸盐是一种固体材料，与气体、液体相比，固体中的化学质点由于受近邻粒子的强烈束缚，其活动能力要小得多。即使处于高温熔融状态，由于硅酸盐熔体的粘度很大，其扩散能力仍然是有限的。这就是说，硅酸盐系统的高温物理化学过程要达到一定条件下的热力学平衡状态，所需要的时间往往比较长。而工业生产要考虑经济核算，保证一定的劳动生产率，其生产周期是受到限制的。因此，生产上实际进行的过程不一定达到相图上所指示的平衡状态。至于距平衡状态的远近，则要视系统的动力学性质及过程所经历的时间这两方面因素综合判断。因此，由于上述的动力学原因，热力学非平衡态，即介稳态，经常出现于硅酸盐系统中。如方石英从高温冷却时，只要冷却速度不是足够慢，由于多晶转变的困难，往往不是转变为低温下稳定的  $\alpha$ -鳞石英、 $\alpha$ -石英和  $\beta$ -石英，而是转变为介稳态的  $\beta$ -方石英。 $\alpha$ -鳞石英也有类似现象，冷却时往往直接转变为介稳态的  $\beta$ -鳞石英和  $\gamma$ -鳞石英，而不是热力学稳定态的  $\alpha$ -石英和  $\beta$ -石英。鉴于相图的绘制是以热力学平衡态为依据的，介稳态的频繁出现，我们利用硅酸盐相图分析实际问题时，必须加以充分注意。需要说明的是，介稳态的出现不一定都是不利的。由于某些介稳态具有我们所需要的性质，人们有时还创造条件（快速冷却，掺加杂质等）有意把它保存下来。如水泥中的  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ ，陶瓷中介稳的四方氧化锆，耐火材料硅砖中的鳞石英以及所有的玻璃材料，都是我们创造动力学条件有意保存下来的介稳态。这些介稳态在热力学上是不稳定的，处于较高的能量状态，始终存在着向室温下的稳定态变化的趋势，但由于其转变速度极其缓慢，因而使它们实际上可以长期存在下去，即从动力学来讲，又在一定程度上是稳定的，所以称为介稳态，而非不稳态。

**2. 相图是根据实验结果绘制出来的，但实验时多采用将系统升至高温再平衡冷却的方法，而实际生产则是由低温到高温的过程；**

**3. 相图是用纯组分做实验，而实际生产中所用的原料都含有杂质。**

因此，我们必须坚持对具体事物作具体分析，而不能用教条主义的态度看待相图。

### 6.3 单元系统

#### 一、单元系统相律

$$F = C - P + n, \quad n = 2 \text{ (T, P)}, \quad C = 1$$

$$F = C - P + 2 = 3 - P,$$

$$\text{当: } P_{\min} = 1 \text{ 时 } F_{\max} = 2 \text{ (T, P)}$$

$$P = 2 \text{ 时 } F = 1$$

$$P_{\min}=3\text{时} \quad F_{\max}=0$$

单元系统相图用温度和压力作坐标的平面图，即：T—P 图

**提示：**由于相图上每一个点都对应着系统的某一个状态，因此相图上的每一个点称为状态点。

## 二、单元系相图中点、线、区域的含义

### （一）三相点（ $P=3, F=0$ ）

同一物质可成气态、液态或固态，在固态中还可能产生相变，即同一物质在不同的温度、压力下可以不同相状态存在。但是三相同共存只能在唯一的温度和唯一的压强下，在 T—p 图中表现为一个确定的坐标点。该点必然是三条平衡曲线的交点，称之为三相点。在这点周围可以是三个固相并存，也可以是二个固相一个液相，也可以是气、液、固三相共存。

以图6-3水的相图为例说明。O 点为水、冰、气三相共存的三相点，其  $T=0.0099^{\circ}\text{C}$ ， $P=610.483\text{Pa}$ 。由于很接近  $0^{\circ}\text{C}$ ，所以有些初学者往往误认为三相点就是水的冰点，实际完全不是一回事。有人认为应是在  $101325\text{Pa}$  处作温度轴的平行线和固液平衡曲线的交点 K 的温度即为冰点（见图）。但此点并不是  $0^{\circ}\text{C}$ ，而是比  $0^{\circ}\text{C}$  稍高。

引起误差的原因：三相点是严格的单组分体系，而通常的水的冰点则是暴露在  $101325\text{Pa}$  空气中的冰—水两相平衡体系。其中水已被空气中的其它组分（如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  等）所饱和，严格地说已不是单组分体系。由于空气中其它组分溶于水中要使单组分体系的三相点温度降低  $0.0024^{\circ}\text{C}$ 。压力从  $610.483\text{Pa}$  增大到  $101325\text{Pa}$ ，温度又要降低  $0.0075^{\circ}\text{C}$ 。于是有

$$0.099^{\circ}\text{C} - 0.0024^{\circ}\text{C} - 0.0075^{\circ}\text{C} = 0^{\circ}\text{C}$$

这才是通常所说在大气中水的冰点—— $0^{\circ}\text{C}$ 。

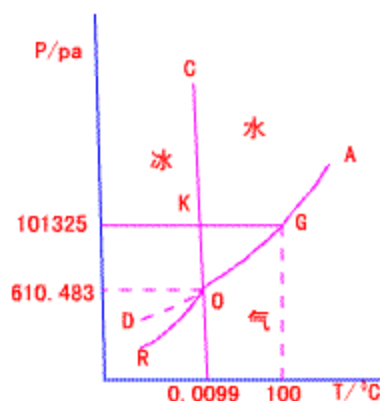


图6-3 水的相图

### （二）各条平衡曲线的斜率及位置规律（ $P=2, F=1$ ）

交汇于三相点的各单变量平衡曲线的相互排列是其中任一个单变量平衡曲线在三相点外的延长部分必须在其它二曲线之间通过，且有：



$$\left| \frac{dP}{dT} \right|_{\text{溶解}} > \left| \frac{dP}{dT} \right|_{\text{升华}} > \left| \frac{dP}{dT} \right|_{\text{蒸发}}$$

这一位置排列的规律可用热力学中克拉贝龙—克劳修斯公式（简称克—克方程）证明：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

式中  $p$ ——压力；

$T$ ——温度；

$\Delta H$ ——相变热效应；

$\Delta V$ ——相变前后的体积变化。

$$\text{讨论：升华，吸热 } \Delta H \text{ 为正，} V_{\text{气}} > V_{\text{固}} \text{ 则：} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} > 0$$

$$\text{蒸发，吸热 } \Delta H \text{ 为正，} V_{\text{气}} > V_{\text{液}} \text{ 则：} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} > 0$$

因为：对于同一物质来说肯定有  $\Delta H_{\text{升华}} > \Delta H_{\text{蒸发}}$ ，所以必有

$$\left| \frac{dP}{dT} \right|_{\text{升华}} > \left| \frac{dP}{dT} \right|_{\text{蒸发}}$$

在熔融的情况下  $\Delta V$  很小，所以斜率一定很大，于是有

$$\left| \frac{dP}{dT} \right|_{\text{溶解}} > \left| \frac{dP}{dT} \right|_{\text{升华}} > \left| \frac{dP}{dT} \right|_{\text{蒸发}}$$

这就证明了平衡曲线位置排列规律。

用克—克方程也可定量地解释冰为什么随压力升高而熔点下降。把方程改写为：

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \cdot \Delta V}{\Delta H}$$

这里  $\Delta V = V_{\text{水}} - V_{\text{冰}}$ ，因为  $V_{\text{冰}} > V_{\text{水}}$ ，故  $\Delta V < 0$ ，所以  $\frac{dT}{dP} < 0$ 。即若  $P$  升高，则熔点  $T$  下降。

克—克方程式适用于单元系统任何两相平衡，如液—气平衡、固—气平衡、固—液平衡和多晶转变平衡等。

### 1. 水型物质

OC 线靠近压力轴向左倾斜，表示熔点随压力增加而降低，冰、铋、镓、锗、三氯化铁等少数物质属于这种情况，它们熔化时体积收缩，统称为水型物质。印刷用的铅字，可以用铅铋合金浇铸，就是利用其凝固



时的体积膨胀以充填铸模；

## 2. 硫型物质

OC 线远离压力轴向右倾斜，表示压力增大时熔点升高，大多数物质熔化时体积膨胀，因此属于这种情况，统称为硫型物质。

### （三）介稳区和介稳相

如果实验时小心控制好条件，可使水冷至  $0^{\circ}\text{C}$  以下而仍无冰出现，这种现象称为过冷现象。这时图 1 中的 AO 线可延伸到 D 点。OD 线在 OB 线之上，这表示过冷水的蒸气压要比同温度下的冰的蒸气压大。过冷水不如冰稳定，因此，在 OD 线上水和蒸气是处于正稳的平衡状态。过冷水可作为介稳相，同样许多物质从高温熔融状态冷却地冷却过熔点时来不及结晶得到的玻璃相也是一种介稳相。在 OD 线之上的整个区域称为介稳区。因为在各种不同的压力下都可以得到过冷液。显然过冷液的介稳区是和部分的冰的稳定区域重叠于这在后面讨论较为复杂的单元相图时还要遇到。

## 讨论

### （1）为什么不把过冷水及玻璃称做不稳定相而称为介稳相呢？

**原因：**一方面介稳相的蒸气压比同一温度范围内的稳定相高，从热力学的观点看它不如稳定相稳定，迟早要向稳定相转化；另一方面由于热力学所讨论的是平衡过强，这过程可能较快，也可能无限缓慢，但并不能从相图上得到与时间有关的任何信息。所以热力学虽然规定了总的变化趋势，但有许多介稳相却能在大自然界长期的存在。如玻璃常常经过几百年也未发现结晶。又如室温、常压下的金刚石不如石墨稳定，但大自然的金刚石很少看到有石墨化的迹象，有人估算在常温、常压下须经  $10^{100}$  年，金刚石中的石墨化才能被检测出来。所以从另一方面看，这些相又是在一定限度内是稳定的。这样，只有称介稳相较为恰当。

### （2）为什么会有在一定限度内的稳定性呢？

**原因：**一个处在介稳态的介稳相要向稳定相转化时，在开始一段有限的范围内是要克服一个势垒，吉布斯自由焓是增加的，系统有一个力图回复到原介稳态的趋势。只有克服了势垒之后才能自发地向稳定相转化。而介稳态和稳定态之间的能量势垒又是来自界面能。这一点将在讨论相变过程时进行较详细地分析。

## 二、同质多晶现象

同一种化学组成的物质，在不同热力学条件（如：温度和压力等）下结晶形成结构不同的晶体的现象称为同质多晶现象；由此而产生的组成相同，结构不同的晶体称为变体（晶型）；当热力学条件（如：温度和压力等）改变时，变体之间发生转变称为多晶转变。例如金刚石和石墨， $\alpha$ -石英和  $\beta$ -石英等。这些虽都是在熔点之下产生的、但在相图中能很明确地表示出来。

### （一）固相具有多晶转变的单元系统相图

如图 6-4，该系统中的物质在固态时有两种晶型： $\alpha$  和  $\beta$ ， $\alpha$  晶型在较高的温度范围内稳定，称为高温稳定型； $\beta$  晶型在较低的温度范围内稳定，称为低温稳定型。

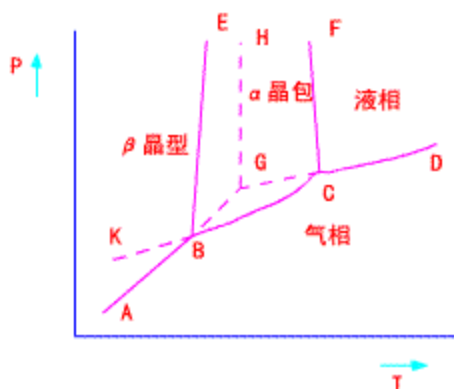


图6-4 具有多晶转变的单元系统相图

## 1. 相图中点、线、区域的含意

### (1) 稳定的相平衡（实线）

**区：**共有四相：α晶型、β晶型、液相和气相。每一相都有自己的相区

FCD——液相区

ABE——β晶型的相区

EBCF——α晶型的相区

ABCD 以下——气相的单相区

在单相区内，相数  $P=1$ ，自由度  $F=3-P=2$ ，即在各单相区范围内，温度和压力均可自由改变。

**线：**划分这些相区的曲线是两相平衡共存的单变量平衡曲线

CD——液相的蒸发曲线（线上液相和气相两相平衡共存）

BC——α晶型的升华曲线（线上α晶型和气相两相平衡共存）

AB——β晶型的升华曲线（线上β晶型和气相两相平衡共存）

CF——α晶型的熔融曲线（线上α晶型和液相两相平衡共存）

BE——两种晶型之间的多晶转变曲线（线上α晶型和β晶型两相平衡共存）

由于在这些线上是两相平衡共存， $P=2$ ，根据相律  $F=3-P=1$ ，所以在线上温度和压力两个变量中只有一个独立可变的。

**点：**B——多晶转变点（点上α晶型、β晶型和气相平衡共存）

C——α晶型的熔点（点上的是α晶型、液相和气相平衡共存）

由于在点上是三相平衡共存， $P=3$ ，则  $F=0$ ，故单元系统中的三相点无自由度，即为无变量点。也就是说，要维持三相平衡共存，必须严格保持温度和压力不变，否则就会有相的消失。

### (2) 介稳的相平衡（虚线）

**区：**FCGH——过冷液体的介稳状态区

EBGH——过热  $\beta$  晶型的介稳相区

EBK——过冷  $\alpha$  晶型的介稳相区

**线：**BK——过冷  $\alpha$  晶型的升华曲线

BG——过热  $\beta$  晶型的升华曲线

CG——过冷液相的蒸发曲线

GH——过热  $\beta$  晶型的熔融曲线

**点：**G——过热  $\beta$  晶型的熔点（点上过热  $\beta$  晶型、过冷液相和蒸气三相平衡共存，且过热  $\beta$  晶型与过冷液相蒸气压相等）

上述这些过热晶体、过冷晶体或过冷液体都是介稳相。

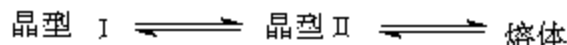
当系统处于能从一个相转变为另一相的条件下，由于某种原因（例如快速加热或快速冷却），这种转变并不发生而出现了延滞转变的现象，从而使某一相在它稳定存在的范围之外并不转变成新条件下的稳定相而继续保持了原有状态，这样的相称为介稳相。这里介稳包含了两方面的含意：一方面在新条件下的介稳相只要适当控制条件可以长时间存在而不发生相变；另一方面，介稳相与相应条件下的稳定相相比含有较高的能量，因此，它存在着自发转变成稳定相的趋势，而且这种转变是不可逆的。

## 2. 可逆（双向）与不可逆（单向）多晶转变

### （1）可逆多晶转变：

图6-5所示的单元系统中， $\alpha$  晶型与  $\beta$  晶型之间的转变是可逆的，因为  $\beta$  晶型加热到转变温度会转变成  $\alpha$  晶型；而高温稳定的  $\alpha$  晶型冷却到转变温度又会转变成  $\beta$  晶型。为便于分析，现将这种类型的相图表示于图6-5中。

图中点1是过热的晶型 I 的升华曲线与过冷的熔体蒸发曲线的交点，因此点1是晶型 I 的熔点，它所对应的温度为  $T_1$ ；点2是晶型 II 的熔点，对应的温度为  $T_2$ ；点3是晶型 I 和晶型 II 之间的多晶转变点，其温度为  $T_3$ 。忽略压力对熔点和转变点的影响、将晶型 I 加热到  $T_3$  时，即转变成晶型 II；从高温冷却时，晶型 II 又可在  $T_3$  温度转变为晶型 I。若晶型 I 转变为晶型 II 后再继续升高温度到  $T_2$  以上时，晶相将消失而变为熔体。可以下式表示：



这是由于在低于  $T_3$  温度时，晶型 I 是稳定的，晶型 II 是介稳的；而当温度高于  $T_3$  时，晶型 II 是稳定的，晶型 I 是介稳的。根据热力学定律可知介稳的晶型要自发地转变成稳定的晶型。因此晶型 I 和晶型 II 之间的转变是可逆的（双向的）。

**相图特点：**多晶转变的温度低于两种晶型的熔点，即： $T_3 < T_1$ 、 $T_2$

SiO<sub>2</sub>的各种变体之间的转变大部分属于这种类型。

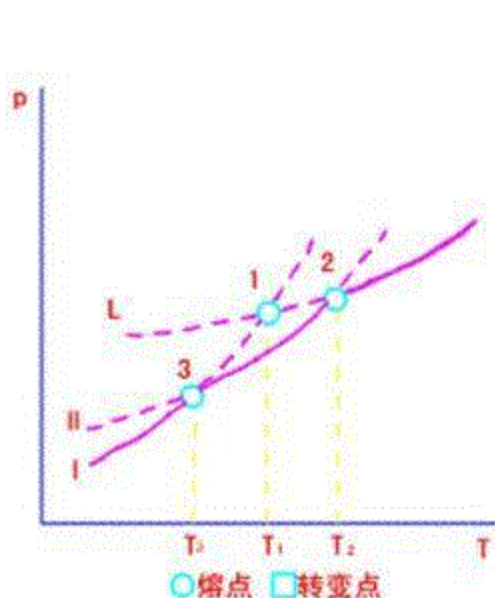


图6-5 具有可逆多晶转变的单元系统相图

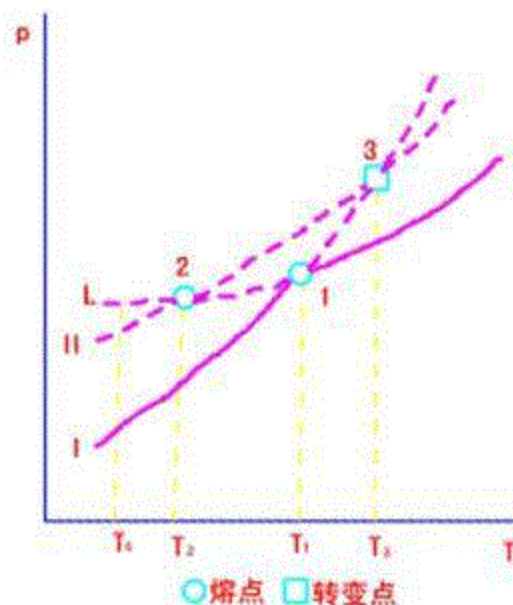
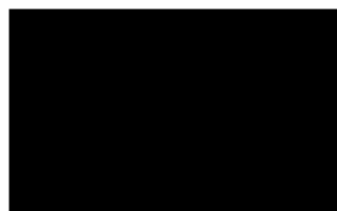


图6-6 具有不可逆多晶转变的单元系统相图

图6-6是具有不可逆多晶转变物质的单元系统相图。图中点1是晶型I的熔点，点2是晶型II的熔点；点3是晶型I和晶型II的升华曲线延长线的交点，是多晶转变点。然而这个三相点实际是得不到的，因为晶体不能过热而超过其熔点，即没有超过熔点的过热态。

由于晶型II的蒸气压不论在高温还是低温阶段都比晶型I的蒸气压高，因此晶型II处于介稳状态，随时都有向晶型I转变的倾向。加热晶型I到T<sub>1</sub>温度，晶相熔融成为熔体，熔体冷却到T<sub>1</sub>温度又结晶成为晶型I。要获得晶型II，必须使熔体过冷，而不能直接加热晶型I得到。可以下式表示：



即晶型I和晶型II之间的转变是不可逆的（单向的），晶型I和熔体之间的转变才是可逆的。

**相图特点：**多晶转变的温度高于两种晶型的熔点，即： $T_3 > T_1, T_2$

**阶段转变定律：**系统处于介稳状态时具有的能量比较高，有自发地降低自身的能量向稳定态转变的倾向，但这种转变过程有时不是直接完成的，它先要依次经过中间的介稳状态，最后才变为在该温度下的稳定状态。

例如

在图6-6中选择某一个任意的温度T<sub>x</sub>，在此温度时，真正稳定的应该具有最小蒸气压的晶型I，但是，在T<sub>x</sub>温度结晶时，并不是从过冷液体中直接结晶出晶型I，而是先结晶出处于介稳状态的晶型II，最后

才由晶型Ⅱ转变成相同温度下的稳定晶型Ⅰ。如果晶型Ⅱ变成晶型Ⅰ的转变速度很快，则立即形成真正稳定的晶型Ⅰ；反之，如果晶型Ⅱ变成晶型Ⅰ的转变速度很慢，则晶型Ⅱ来不及在冷却速度很快的过程中转变成晶型Ⅰ而被过冷，并在常温下保持在介稳状态。这也就是在硅砖中常含有鳞石英和方石英等介稳相，在硅酸盐水泥熟料中含有  $B-C_2S$  的原因。

### 三、专业单元系统相图举例

#### (一) $SiO_2$ 系统相图

$SiO_2$ ：共有23种变体，其中20种晶型，3种无定形。说明

$SiO_2$ 是具有多晶转变的典型氧化物，在自然界分布极广。它的存在形态很多，以原生状态存在的有水晶、脉石英、玛瑙；以次生状态存在的则有砂岩、蛋白石、玉髓、燧石等。此外，尚有变质作用的产物如石英岩等。近年来，随着高压实验技术的进步又相继发现了新的二氧化硅变体，如杰石英 (Keatite)、柯石英 (Coesite) 和超石英 (Stishovite) 等。它们是以发现者的名字来命名的，在一定的温度和压力下可以互相转变。因此， $SiO_2$ 系统是具有复杂多晶转变的单元系统。

$SiO_2$ 在工业上应用极为广泛。石英砂是玻璃、陶瓷、耐火材料工业的基本原料，特别是在熔制玻璃和生产硅质耐火材料中用量更大。石英玻璃可做光学仪器，也可做耐高温、化学稳定性良好的石英坩埚。以鳞石英为主晶相的硅砖是一种重要的耐高温材料，用于冶金和玻璃工业。 $\beta$ -石英可做压电晶体用在各种换能器上，而透明的水晶可用来制造紫外光谱仪棱镜、补色器、压电元件等。正因为其用途广泛，所以  $SiO_2$ 的单元相图是一个被仔细研究过的比较成熟的一个相图。它对上述各种材料的制备和使用有着重要的指导作用。

#### 1. $SiO_2$ 的多晶转变

在常压和有矿化剂（或杂质）存在的条件下， $SiO_2$ 有七种晶型，可分为三个系列，即石英、鳞石英和方石英系列，每个系列中又有高温型变体和低温型变体，即  $\alpha$ 、 $\beta$ -石英， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ -鳞石英， $\alpha$ 、 $\beta$ -方石英。

各  $SiO_2$ 变体间的转变关系如图6-7所示（箭头的虚实线与图5—8 的单变量平衡曲线相对应）：

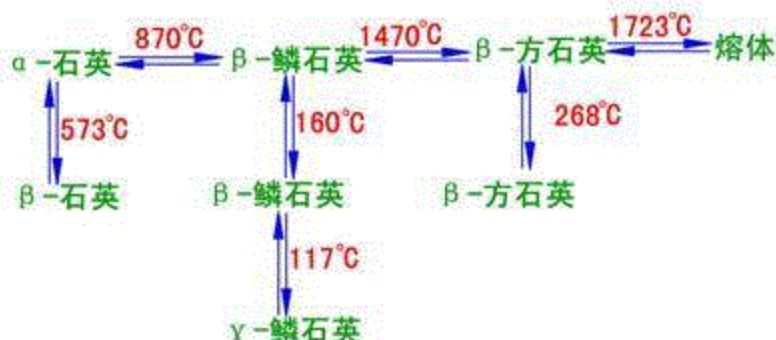


图6-7  $SiO_2$ 各变体间的多晶转变

体积变化：  $\pm 0.82\%$        $\pm 0.2\%$        $\pm 2.8\%$



根据多晶转变的速度和转变时晶体结构发生变化的不同，可以将 SiO<sub>2</sub>变体之间的转变分成两类：

**(1) 横向（重建性、一级变体间）转变**

不同系列如石英、鳞石英、方石英和熔体之间的相互转变，即：各高温型态的相互转变。

**特点：**结构变化大，体积变化大，

转变速度慢，由表面开始逐渐向内部进行

体积变化对生产影响不大

说明

结构差别显著，故转变时要破坏原有结构，形成新的结构，即发生重建性的转变，转变速度非常缓慢。此外，这种转变通常是由晶体的表面开始逐渐向内部进行的。因此，必须在转变温度下，保持相当长的时间才能实现这种转变。要使转变加快，必须加入矿化剂。

由于这类转变速度缓慢，所以高温型的 SiO<sub>2</sub>变体，经常以介稳状态在常温下存在，而不发生转变。

**(2) 纵向（位移性、二级变体间）转变**

为同系列中的 α、β、γ 形态之间的转变，也称高低温型转变。

**特点：**结构变化小，体积变化小

转变速度快，于全部晶体内发生

体积变化对生产影响大：炸裂

说明

各变体在结构上差别不大，转变时不必打开结合键，只是原子的位置发生位移和 Si—O—Si 键角稍有变化，即发生位移性转变，转变速度迅速，而且是可逆的；转变在一个确定的温度下，于全部晶体内发生。

物质在发生多晶转变时，由于其内部结构发生了变化，所以必然伴随着体积的变化。对于 SiO<sub>2</sub>这种效应尤为显著，这是由于无机材料制备和使用过程中需特别注意的。

表6-1列出 SiO<sub>2</sub>多晶转变时体积变化的理论计算值，（+）值表示膨胀，（-）值表示收缩。从表6-1看出两种类型的多晶转变中，一级变体间的转变以 α—石英→α—鳞石英时体积变化最大；二级变体间的转变以方石英变体间体积变化最大，而鳞石英变体间的变化最小。但须指出，重建性的转变体积变化虽大，但由于转变速度缓慢，时间长，所以在实际生产中的正常加热或冷却速度下，体系温度变化速度快于多晶转变速度，因此往往转变来不及发生就偏离转变温度，致使体积效应不明显或者根本不存在，因而对制品不会产生破坏作用。但是发生位移性转变的体积变化虽小，但由于转变速度快，时间短，在实际生产中，转变速度快于体系温度变化速度，这样多晶转变体积效应比较突出，对制品会产生破坏作用。例如在升温 and 降温过程中控制不当，往往使制品开裂，成为影响制品质量或影响窑炉寿命的重要因素。

表6-1 SiO<sub>2</sub>多晶转变时的体积变化理论计算值

一级变体间的转变	计算采取的	在该温度下转变	二级变体间的转变	计算采取的	在该温度下转变
----------	-------	---------	----------	-------	---------

	温度 (°C)	时 体积效应 (%)	变	的温度 (°C)	时 体积效应 (%)
$\alpha$ -石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	1000	+16.0	$\beta$ -石英 $\rightarrow\alpha$ -石英	573	+0.82
$\alpha$ -石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	+15.4	$\gamma$ -鳞石英 $\rightarrow\beta$ -鳞石英	117	+0.2
$\alpha$ -石英 $\rightarrow$ 石英玻璃	1000	+15.5	$\beta$ -鳞石英 $\rightarrow\alpha$ -鳞石英	163	+0.2
石英玻璃 $\rightarrow\alpha$ -方石英	1000	-0.9	$\beta$ -方石英 $\rightarrow\alpha$ -方石英	150	+2.8

## 2. 常压下有矿化剂存在时的 $\text{SiO}_2$ 系统相图

1912~1914年, 芬奈 (Fenner) 制作, 如图6-8。

### (1) 实验条件

常压下长时间地加热细粉碎的石英, 并且加有矿化剂钨酸钠  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

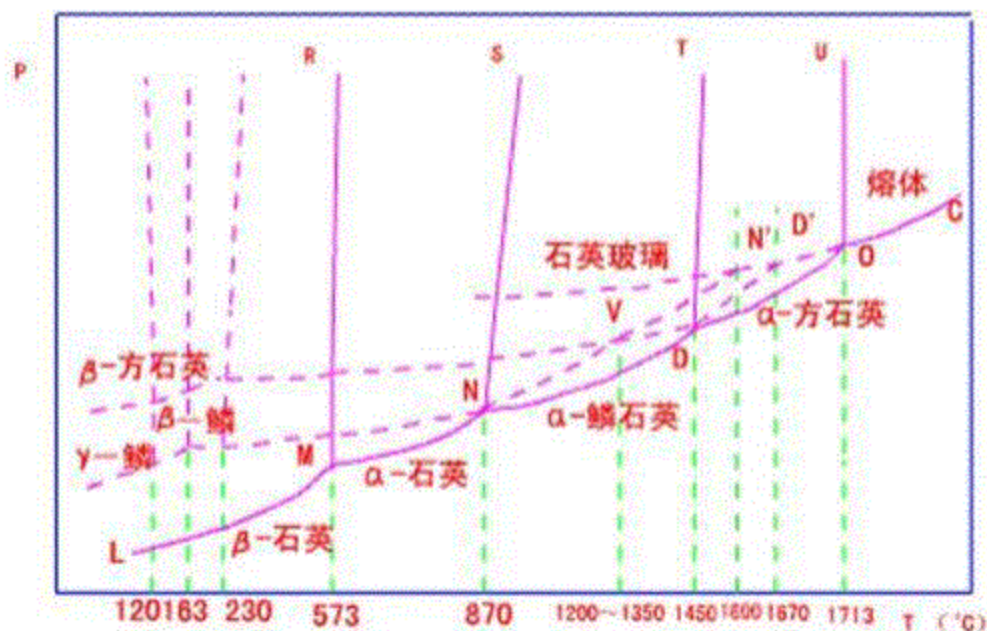


图6-8  $\text{SiO}_2$  相图

注意

(1) 斯契克 (H.L. Schick) 估计  $\text{SiO}_2$  在 101.325kPa 的空气中, 1727°C 时的分压为 0.101325Pa, 3327°C 时才达到 101.325kPa。说明  $\text{SiO}_2$  蒸气压极小, 所以图中的纵轴不表示实际压力数值, 画出来的曲线仅表示在温度变化时压力变化的趋势。

(2) 只有在微量杂离子存在时才形成鳞石英, 即: 纯  $\text{SiO}_2$  多晶转变时, 将没有转变成鳞石英的过

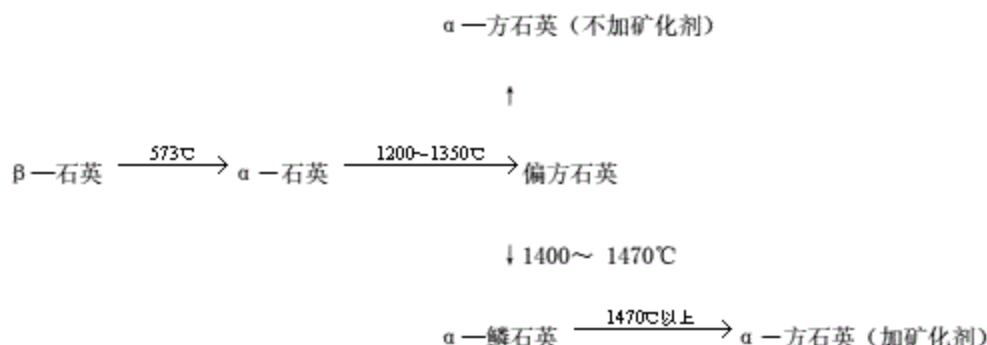


程。对于纯  $\text{SiO}_2$  系统石英—方石英的转变温度是  $1025^\circ\text{C}$ 。

(3) 相图是在完全平衡条件下制作，与生产实际过程存在差别，应用该相图时必须注意。

由  $\text{SiO}_2$  相图可见，忽略压力的影响，在  $573^\circ\text{C}$  以下，只有  $\beta$ —石英是热力学稳定的变体，这说明在自然界或在低温时最常见的是  $\beta$ —石英。当温度达到  $573^\circ\text{C}$  时， $\beta$ —石英很快地转变为  $\alpha$ —石英。 $\alpha$ —石英继续加热到  $870^\circ\text{C}$  应转变为  $\alpha$ —鳞石英，但因这一类转变速度较慢，当加热速度较快时，就可能过热，到  $1600^\circ\text{C}$  时熔融。如果加热速度慢，使在平衡条件下转变， $\alpha$ —石英就转变为  $\alpha$ —鳞石英，且稳定的温度一直可达到  $1470^\circ\text{C}$ 。同样，按平衡条件  $\alpha$ —鳞石英在  $1470^\circ\text{C}$  将转变为  $\alpha$ —方石英，否则也将过热，在  $1600^\circ\text{C}$  熔融。不论是  $\alpha$ —鳞石英，还是  $\alpha$ —方石英，当冷却速度不够慢时，都将按不平衡条件转化为它们自身的低温形态，这些低温形态（ $\beta$ —鳞石英、 $\gamma$ —鳞石英、 $\beta$ —方石英）虽处于介稳状态，但由于它们转变为稳定状态的速度极慢，因此仍能长期保持自己的形态。

### (2) 在硅砖生产的实际加热过程中（加热速度不够慢）的多晶转变



说明

$\text{SiO}_2$  的实际多晶转变过程并不完全遵循  $\text{SiO}_2$  相图中的变化。例如制造硅砖时， $\beta$ —石英在加热过程中，并不按顺序地依次变为  $\alpha$ —石英， $\alpha$ —鳞石英，再转变为  $\alpha$ —方石英，而是在  $1200\sim 1350^\circ\text{C}$  时，直接从  $\alpha$ —石英转变为方石英的中间介稳状态（称偏方石英）。特别是不加矿化剂时， $\alpha$ —石英先转变为偏方石英，后变为  $\alpha$ —方石英。只有在矿化剂存在时，进一步加热至  $1400\sim 1470^\circ\text{C}$  时，介稳的方石英才转变为  $\alpha$ —鳞石英，然后在  $1470^\circ\text{C}$  以上再转变为  $\alpha$ —方石英。

**原因：**这种实际转变过程与相图的偏差，是由于  $\alpha$ —石英变为  $\alpha$ —鳞石英的速度很慢引起的。从结晶化学观点来看，则可以从  $\text{SiO}_2$  各变体的结构特点得到解释。由于石英与方石英的结构较之石英与鳞石英的结构更为相似，所以石英转变为方石英时不需要硅氧四面体围绕对称轴对着另一个四面体回转，而为了获得鳞石英的结构，这种回转则是必需的。显然，前一种转变速度要快得多。因此，在  $\text{SiO}_2$  的实际多晶转变过程中有偏方石英产生。由此可知，相图中的规律是从热力学平衡角度来推导和考虑问题的，它只考虑转变过程的方向和限度，而不考虑过程的动力学速度问题，在实际转变过程上的差异正是由此引起的，这在应用相图时必须注意。

### (3) $\text{SiO}_2$ 相图的实际应用

#### 1) 硅质耐火材料的制备

SiO<sub>2</sub>相图在实际生产上有着重要的实用意义，硅质耐火材料的生产和使用就是一例。

**硅砖生产：**由97~98%天然石英或砂岩与2~3%的 CaO，分别粉碎成一定颗粒级配，混合成型，经高温烧成。

**要求：**含有尽可能多的鳞石英，而方石英晶体越少越好，以获得稳定的致密制品。说明

根据相图和表6-1所列 SiO<sub>2</sub>多晶转变时的体积变化可知，在各 SiO<sub>2</sub> 变体的高低温型的转变中，方石英之间的体积变化最为剧烈，石英次之，而鳞石英之间的体积变化最微弱。因此，为了获得稳定的致密硅砖制品，就希望硅砖中含有尽可能多的鳞石英，而方石英晶体越少越好。这也就是硅砖烧成过程的实质所在。

**相图指导：**a. 确定合理烧成温度和烧成制度

b. 加入少量矿化剂（杂质：如 Fe、Mn、Ca 的氧化物），促进 α—石英转变为 α—鳞石英

c. 在使用有硅质耐火材料砌筑的新窑点火时，制订合理的烘炉升温制度，以防止砌砖炸裂

说明

根据 SiO<sub>2</sub>相图可以确定为此目的所必须的合理烧成温度和烧成制度（升温 and 冷却曲线）。例如为了防止制品“爆裂”，在接近 β—石英转变为 α—石英的温度范围（573℃）和 α—石英转变为介稳的偏方石英的温度范围（1200~1350℃）等，必须谨慎控制升温 and 降温速度。此外，为了缓冲由于 α—石英转变为偏方石英时所伴随的巨大体积效应所产生的应力，故在硅砖生产上往往加入少量矿化剂（杂质），如 Fe、Mn、Ca 的氧化物，使之在 1000℃ 左右先产生一定量的液相（约5~7%），以促进 α—石英转变为 α—鳞石英。铁的氧化物之所以能促进石英的转化，是因为方石英在易熔的铁硅酸盐中的溶解度比鳞石英的大，所以在硅砖烧成过程中石和方石英不断溶解，而鳞石英不断从液相中析出。

硅砖常用作冶金炉、玻璃或陶瓷窑炉的窑顶或胸墙的砌筑材料。尽管在硅砖生产中采取了各种措施促使鳞石英的生成，但硅砖中总还会残存一部分方石英。由于残留方石英的多晶转变，常会引起窑炉砌砖炸裂。因此，在使用有硅质耐火材料砌筑的新窑点火时，应根据 SiO<sub>2</sub>相图来制订合理的烘炉升温制度，以防止砌砖炸裂。

**矿化剂：**在反应过程中，为促进或控制结晶化合物的形成或反应而加入的少量物质，它有利于烧成和改善制品性能

作用：形成液相，促进 α—鳞石英形成；吸收应力，增加制品强度，防止炸裂

综上所述，根据 SiO<sub>2</sub>相图，对硅质耐火材料的制备和使用可得出如下几条原则：

- ① 根据降温 and 升温时的体积变化，选定以鳞石英为主晶相，烧成温度在870~ 1470℃ 之间选择一恰当温度，一般取中间偏高，并应有较长的保温期和加矿化剂以保证充分鳞石英化。
- ② 烧成之后降温可以加快，使其按 α—鳞石英→β—鳞石英→γ—鳞石英变化。
- ③ 在使用时，烤窑过程中应在 120℃ 、 163℃ 、 230℃ 、 573℃ 均有所注意，要缓慢进行。在 573℃ 以后可加快升温速度。

④ 该种材料在870~ 1470℃ 温度范围内使用较为适宜。

## 2) 对压电材料制备的指导作用。

**压电效应：**在无对称性的晶体上施加一应力时，晶体发生与应力成比例的极化，导致晶体两端表面出现符号相反的电荷（正压电效应）；或当这类晶体施加一电场时，晶体将产生与电场强度成比例的应变（逆压电效应） 即：

有对称中心：无压电性，如  $\alpha$  - 方石英

无对称中心：有压电性，如  $\beta$  - 石英、 $\beta$  - 方石英

在32个点群中，凡是具有对称中心的没有压电性，而没有 对称中心的有压电性。通过 x 射线结构分析得知  $\alpha$  - 方石英的点群是  $O_h = m \bar{3}m$ ，（即  $3L^4L^36L^29PC$ ）。 $\beta$  - 石英的点群是  $D_3 = 32$ （即  $L^3L^2$ ）。显然， $\alpha$  - 方石英是有对称中心，而  $\beta$  - 石英没有对称中心，因而具有压电性。

**SiO<sub>2</sub>单晶生产：**a. 恰克洛斯法（即直拉法）

b. 水热合成法

恰克洛斯法（即直拉法）是将 SiO<sub>2</sub>熔融，在 1713℃ 附近引晶提拉。根据相图，这样得到的必是  $\alpha$  - 方石英。如果按一般冷却速度降温，得到的最后产物是  $\beta$  - 方石英。虽然  $\beta$  - 方石英的点群符号是  $D_2 = 222$ （即  $3L^2$ ），应具有压电性，但由于  $\alpha$  - 方石英到  $\beta$  - 方石英的转变过程伴随有较大的体积变化（ $\Delta V = 2.8\%$ ），在降温过程必然很容易开裂。而且从相图看到  $\beta$  - 方石英在室温下毕竟是一种亚稳相，从热力学的角度看它最终是要转变为最稳定的相—— $\beta$  - 石英的。所以从各方面考虑，不采用恰克洛斯基方法来培养单晶，而是利用水热合成的方法直接培养  $\beta$  - 石英。

水热合成法示意图如图6-8。将石英的籽晶挂在高压釜上端保持温度在 300℃ 左右，底部是无定形二氧化硅石英碎块，保持温度在 400℃ 左右。整个高压釜内压力是40530kPa 并充有稀 NaHCO<sub>3</sub>溶液。由于底部温度高又是无定形二氧化硅，所以溶解度大，这些溶解了的 SiO<sub>2</sub>随着上下温差所造成的热对流上升到上部，在上部由于温度低，溶解度减少出现过饱和，于是在籽晶周围生长，长大成一块大的 SiO<sub>2</sub>单晶。由于温度是在 573℃ 以下进行（虽然压力是40530kPa，但  $\alpha$  - 石英和  $\beta$  - 石英的转变曲线几乎是直立，而且是向高温方向偏斜），所以生长出的单晶一定是  $\beta$  - 石英，具有良好压电性能并且是常温下热力学最稳定的相。

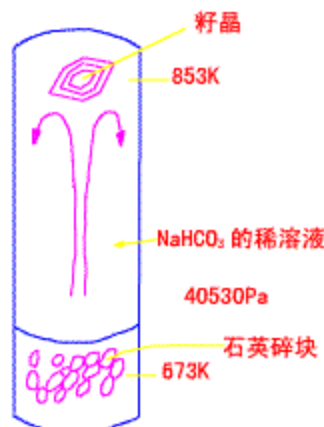


图6-9 水热合成法制备 SiO<sub>2</sub>单晶装置示意图

(二) C<sub>2</sub>S 系统相图

硅酸二钙 (2CaO · SiO<sub>2</sub>, 缩写为 C<sub>2</sub>S) 是硅酸盐水泥熟料中重要的矿物组成之一, 其多晶转变对水泥生产具有重要的指导意义。同时在碱性矿渣及石灰质耐火材料中都含有大量的 C<sub>2</sub>S。

C<sub>2</sub>S 有 α、α'、α'、β 和 γ 五种晶型。常温下的稳定相是 γ-C<sub>2</sub>S, 介稳相是 β-C<sub>2</sub>S。C<sub>2</sub>S 的各种晶型之间的转变关系如下:

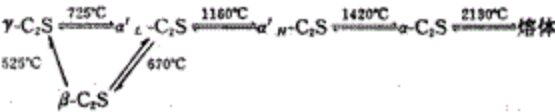


图6-10 C<sub>2</sub>S 各晶型之间的转变关系

说明: 加热时多晶转变的顺序是: γ-C<sub>2</sub>S→α'-C<sub>2</sub>S→α'-C<sub>2</sub>S→α-C<sub>2</sub>S。但冷却时多晶转变的顺序是 α-C<sub>2</sub>S→α'-C<sub>2</sub>S→α'-C<sub>2</sub>S→β-C<sub>2</sub>S→γ-C<sub>2</sub>S。α'-C<sub>2</sub>S 平衡冷却时在 725℃ 可以转变为 γ-C<sub>2</sub>S。但通常是过冷到 670℃ 左右转变为 β-C<sub>2</sub>S。这是由于 α'-C<sub>2</sub>S 与 β-C<sub>2</sub>S 在结构和性质上非常相近, 转变更容易, 而 α'-C<sub>2</sub>S 与 γ-C<sub>2</sub>S 则相差较大的缘故。

表6-2为 α'-C<sub>2</sub>S、β-C<sub>2</sub>S、γ-C<sub>2</sub>S 结构及特性。

表6-2 α'-C<sub>2</sub>S、β-C<sub>2</sub>S、γ-C<sub>2</sub>S 结构及特性

晶型	结构类型	单位晶胞轴长	X 射线 特征谱线	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	N <sub>g</sub>	N <sub>p</sub>
α'-C <sub>2</sub> S	与低温型 K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 结构相似 (略有变形)	a=18.80 b=11.07 c=6.85	d=2.78, 2.76, 2.7 2	3.14	1.737 ①	1.715①
β-C <sub>2</sub> S	同上	a=9.28 b=5.48 c=6.76	d=2.778, 2.740, 2 .607	3.20	1.735	1.717
γ-C <sub>2</sub> S	橄榄石结构	a=5.091 b=6.782 c=11.371	d=3.002, 2.728, 1 .928	2.94	1.654	1.642

① 此处为 α'-C<sub>2</sub>S 的 (未区别 α'-C<sub>2</sub>S 和 α'-C<sub>2</sub>S)

表中单位晶胞轴长, α'-C<sub>2</sub>S 与 β-C<sub>2</sub>S 的 c 轴相近, a 轴与 a 轴、b 轴与 b 轴接近为倍数关系, 而 α'-C<sub>2</sub>S 与 γ-C<sub>2</sub>S 相差较大。x-射线特征谱线 (列出衍射最强的三根) 的 d 值 α'-C<sub>2</sub>S 与 β-C<sub>2</sub>S 较接近, 而与 γ-C<sub>2</sub>S 相差较大。d 值相差较大, 晶面指数不同, 说明晶体 (结构) 形状不同。

另外，结构类型和比重、光学指数  $n_g$ 、 $n_p$ ，其  $\alpha'$ - $C_2S$  与  $\beta$ - $C_2S$  相同或相近，而  $\alpha'$ - $C_2S$  与  $\gamma$ - $C_2S$  不同或相差较大。

从上述可知，结构和性质方面  $\alpha'$ - $C_2S$  与  $\beta$ - $C_2S$  非常相近，而  $\alpha'$ - $C_2S$  与  $\gamma$ - $C_2S$  相差较大，所以  $\alpha'$ - $C_2S$  常常转变为  $\beta$ - $C_2S$ 。

$\beta$ - $C_2S$  的能量高于  $\gamma$ - $C_2S$ ，处于介稳状态，有自发转变成  $\gamma$ - $C_2S$  的趋势，转变从 525℃ 开始，这一转变是不可逆的。

图6-9 给出  $C_2S$  系统相图，图中  $\alpha'$ - $C_2S$  未分高、低温型。

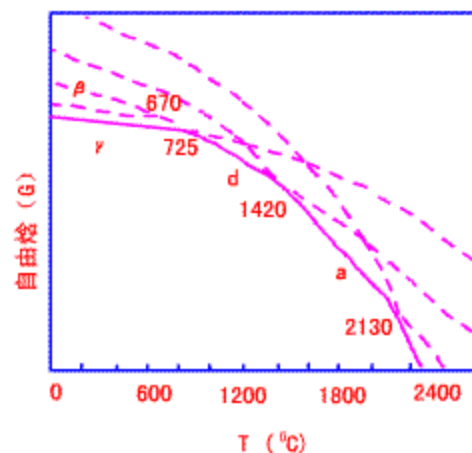


图6 -11  $C_2S$  系统相图

**水泥生产要求：**在水泥熟料中希望  $C_2S$  是以  $\beta$  晶型存在的，而且要防止介稳的  $\beta$ - $C_2S$  向稳定的  $\gamma$ - $C_2S$  转化。

原因

$\beta$ - $C_2S$  具有胶凝性质，而  $\gamma$ - $C_2S$  没有胶凝性。

$\beta$ - $C_2S$  向  $\gamma$ - $C_2S$  转化时，发生体积膨胀（约增大9%）使  $C_2S$  晶体粉碎，水泥熟料粉化，水泥质量下降。

**措施：**急冷工艺，使  $\beta$ - $C_2S$  来不及转变为  $\gamma$ - $C_2S$ ，以  $\beta$ - $C_2S$  型过冷的介稳状态存在下来。

为了防止这种转变，在烧制硅酸盐水泥熟料时，必须采用急冷工艺，使  $\beta$ - $C_2S$  来不及转变为  $\gamma$ - $C_2S$ ，以  $\beta$ - $C_2S$  型过冷的介稳状态存在下来。也可以采用加入少量稳定剂（如： $P_2O_5$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $V_2O_5$ 、 $BaO$ 、 $Mn_2O_3$ 等）的方法。稳定剂能溶入  $\beta$ - $C_2S$  的晶格内，与  $\beta$ - $C_2S$  形成固溶体，使其晶格稳定，防止  $\beta$ - $C_2S$  转变成  $\gamma$ - $C_2S$ ，并在常温下长期存在。

### （三） $ZrO_2$ 系统相图

#### 1. $ZrO_2$ 的应用

（1）是最耐高温的氧化物之一。熔点达到 2680℃，具有良好的热化学稳定性，可做超高温耐火材料制作熔炼某些金属（如钾、钠、铝、铁等）的坩埚；

(2) 作为一种高温固体电解质可用来做氧敏传感器，利用其高温导电性能还可做高温发热元件；

(3) 作为原料，可以生产无线电陶瓷，在高温结构陶瓷中使用适当可起到增韧作用。

ZrO<sub>2</sub>的相图如图6-12所示，有三种晶型，常温下稳定的为单斜 ZrO<sub>2</sub>，高温稳定的为立方 ZrO<sub>2</sub>，它们之间的多晶转变如下：

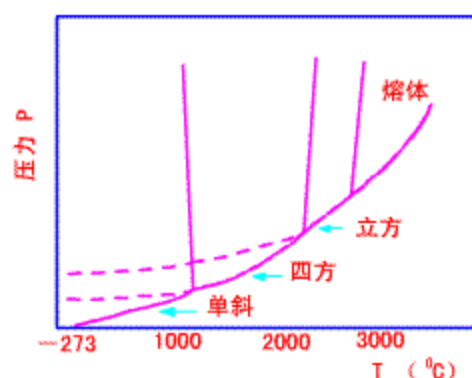
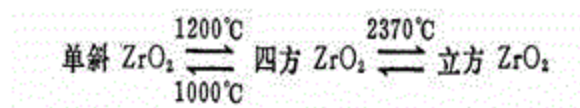


图6-12 ZrO<sub>2</sub>的相图

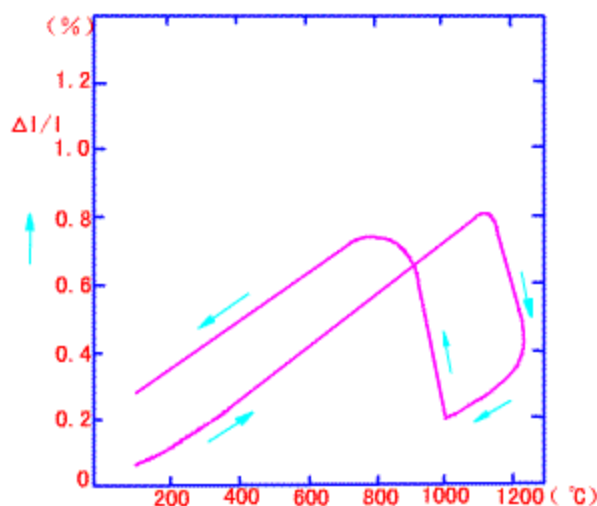


图6-13 ZrO<sub>2</sub>的热膨胀曲线图

图6-13为 ZrO<sub>2</sub>的热膨胀曲线图，由图可见，当温度升高到近 1200℃ 时，单斜多晶转变成四方晶型（转变温度受到 ZrO<sub>2</sub>中杂质的影响），并伴有5%的体积收缩和5936J/mol 的吸热效应。这个过程不但是可逆的，而且转变速度很快。从图6-11的热膨胀曲线及图6-2的差热曲线也可以发现在加热过程中，由单斜转变成四方 ZrO<sub>2</sub>的温度（~ 1200℃ ）和冷却过程中，后者可逆地转化成前者的温度（~100 0℃ ）并不一致。也就是说，出现了多晶转变中常见的滞后现象。

由于 ZrO<sub>2</sub>晶型转化伴有较大的体积变化，因此在加热或冷却纯 ZrO<sub>2</sub>制品过程中会引起开裂，这样就限制了直接使用二氧化锆 ZrO<sub>2</sub>的范围。为了抑制其晶型转化，不使制品开裂，必须向 ZrO<sub>2</sub>中添加外加物，



使其稳定成立方晶型  $\text{ZrO}_2$  (固溶体)。外加物通常都选择氧化物, 例如  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{ThO}_2$  等。应用最广的为  $\text{CaO}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 。在纯  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$  含量  $>99\%$ ) 中加入  $6\sim 8\%\text{CaO}$  或  $15\%\text{Y}_2\text{O}_3$ , 就可使  $\text{ZrO}_2$  完全稳定成立方  $\text{ZrO}_2$  (称为完全稳定  $\text{ZrO}_2$ ), 不再出现单斜  $\text{ZrO}_2$ , 因而也就有效地防止了制品出现开裂的现象。

近年来的研究发现,  $\text{ZrO}_2$  晶型变化所伴随的体积变化还有可以利用的一面。目前在文献中经常提到的部分稳定二氧化锆材料 (Partially Stabilized Zirconia, 简称 PSZ) 就是利用  $\text{ZrO}_2$  的部分相变来起到增韧的作用。这种 PSZ 材料制作方法简述如下: 通过添加  $\text{CaO}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3$  在高温下合成稳定的立方晶  $\text{ZrO}_2$ 。然后, 在四方晶稳定的温度范围内进行热处理, 析出微细的四方晶, 形成立方晶与四方晶两相混合的陶瓷即所谓部分稳定立方晶材料。这种材料的增韧机理是: 含有部分四方相  $\text{ZrO}_2$  的陶瓷在受到外力作用时微裂纹尖端附近产生张应力, 松弛了四方相  $\text{ZrO}_2$  所受的压应力, 微裂纹表面有一层四方相转变到单斜相。由于相变而产生  $5\%$  左右体积膨胀和剪切应变均导致压应力, 不仅抵消外力所造成的张应力而且阻止进一步相变, 相变时, 裂纹尖端能量被吸收, 这能量是裂纹继续扩展所需要的能量, 使得裂纹不能再扩展到前方的压应力区, 裂纹的扩展便停止, 从而提高了陶瓷的断裂韧性和强度。

#### (四) 金刚石相图

石墨和金刚石都是碳的不同变体。金刚石是自然界最硬的物质, 广泛应用于研磨、抛光、切割、钻探等行业。因此金刚石和冶金、煤灰、石油、机械、光学仪器、玻璃陶瓷、电子工业和空间技术等的发展都有紧密的关系。天然金刚石资源很少, 开采也有限, 只有在人造金刚石出现后, 金刚石才得到广泛的应用。图6-14是 C 在高温高压下的相平衡图。从相图可以看出稳定金刚石要采用高温高压技术由石墨转变获得。如果有金属催化剂 (如钴), 可以大大加速这种转变。

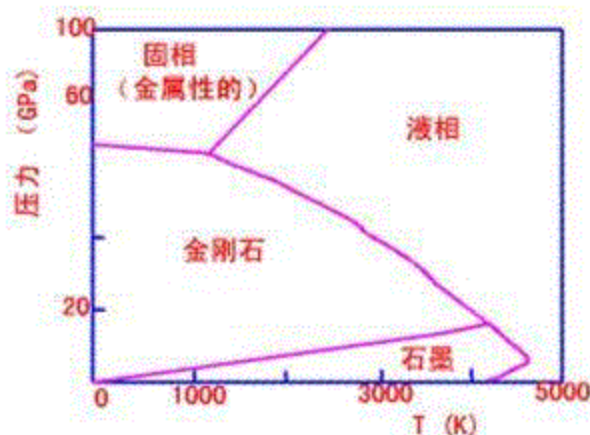


图6-14 高温高压下 C 的相图

#### (五) 硫的相图

硫有两种变体: 正交硫和单斜硫。在普通温度下硫的相平衡图如图6-15所示, 分为四个相区即正交硫、单斜硫、硫蒸汽和液态硫。在这些相区中  $P=1$ ,  $C=1$ ,  $F=2$ 。两相平衡线 AO, OB, BE, OC, BC 和 CD 上,  $P=2$ ,  $C=1$ ,  $F=1$ 。压力和温度两因素中只要一个因素确定了, 另一个因素则随之固定。虚线为介稳相平衡线。



O、B、C 为三相平衡点， $F=0$ 。b 是正交硫、液态硫和蒸汽的介稳三相点，在这点上正交硫和液态硫都处于介稳态，其蒸汽压比单斜硫蒸汽压高。b 点是正交流的亚稳熔点比稳定晶型的熔点低。图中各点的温度为：O 点  $95.5^{\circ}\text{C}$ ，B 点  $120^{\circ}\text{C}$ ，b 点  $115^{\circ}\text{C}$ ，C 点  $151^{\circ}\text{C}$ （130.506MPa）。

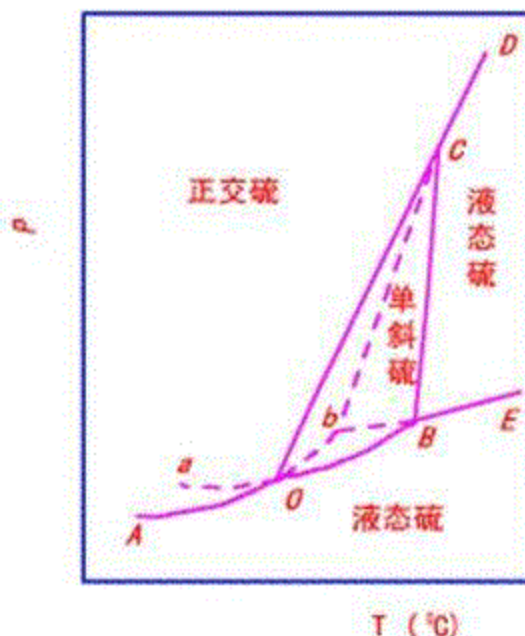


图6-15 硫的相图

#### 6.4 二元系统

二元系统是含有二个组元 ( $C=2$ ) 的系统，如： $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系统， $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统等。根据相律  $F=C-P+2=4-P$ ，由于所讨论的系统至少应有一个相，所以系统最大自由度数为3，即独立变量除温度、压力外，还要考虑组元的浓度。对于三个变量的系统，必须用三个坐标的立体模型来表示。但是，在通常情况下，硅酸盐系统是凝聚系统，可以不考虑压力的改变对系统相平衡的影响，此时相律可以下式表示：

$$F=C-P+1$$

在后面所要讨论的二元、三元、四元系统都是凝聚系统，不再做特别的说明。

对于二元凝聚系统：

$$F=C-P+1=3-P$$

$$\begin{array}{ll} \text{当} & P_{\min}=1 \text{ 时} & F_{\max}=2 \\ & P_{\max}=3 \text{ 时} & F_{\min}=0 \end{array}$$

可见，在二元凝聚系统中平衡共存的相数最多为三个，最大自由度数为2。这两个自由度就是指温度 ( $T$ ) 和两组元中任一组元的浓度 ( $X$ )。因此二元凝聚系统相图仍然可以用平面图来表示，即以温度—组成图表示。

#### 一、二元系统相图的表示方法及杠杆规则

##### 1. 相图表示方法

二元系统相图中横坐标表示系统的组成，因此又称为组成轴。组成轴的两个端点分别表示两个纯组元，中间任意一点都表示由这两个组元组成的一个二元系统。

说明

假设二元系统由AB两组元构成，则两个端点A和B分别表示纯A和纯B。组成轴分为100等份，从A点到B点，B的含量由0%增加到100%，A的含量由100%减少到0%；从B点到A点则相反，B的含量由100%减少到0%，A的含量由0%增加到100%（见图6-16）。AB之间的任意点都是由AB组成的二元系统，如图中的m点是由30%的A和70%的B组成的二元系统。在相图中组成可以用质量百分数表示，也可以用摩尔百分数或摩尔分数表示，其图形有明显差别，应加以注意。

纵坐标表示温度，又称为温度轴。

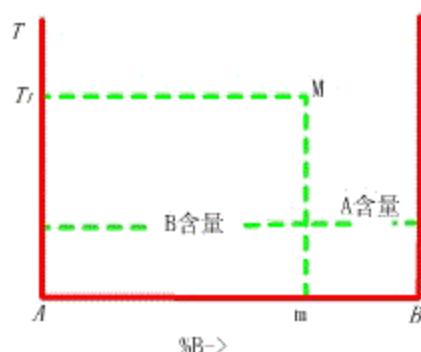


图6-16 二元系统的温度—组成坐标图

相图中的任意一点既代表一定的组成又代表系统所处的温度，如M点表示组成为30%的A和70%的B的系统处于 $T_1$ 温度。由于在二元凝聚系统中温度和组成一定，系统的状态就确定了，所以相图中的每一点都和系统的一个状态相对应，即为状态点。

## 2. 杠杆规则

杠杆规则是相图分析中一个重要的规则，它可以计算在一定条件下，系统中平衡各相间的数量关系。

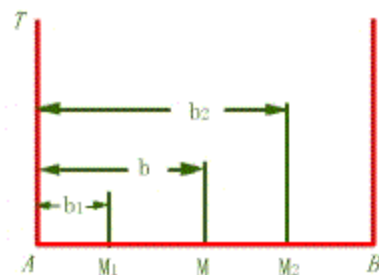


图6-17 杠杆规则示意图

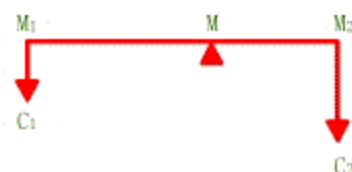


图6-18 杠杆示意图

说明：假设由A和B组成的原始混合物（或熔体）的组成为M，在某一温度下，此混合物分成两个新相，两相的组成分别为 $M_1$ 和 $M_2$ （见图6-17）。若组成为M的原始混合物含B为 $b\%$ ，总质量为 $G$ ；新相 $M_1$ 含B为 $b_1\%$ ，质量为 $G_1$ ；新相 $M_2$ 含B为 $b_2\%$ ，质量为 $G_2$ 。因变化前、后的总量不变，所以：

$$G = G_1 + G_2 \quad (6-5)$$

原始混合物中 B 的质量为  $G \cdot b\%$ ，新相  $M_1$  中 B 的质量为  $G_1 \cdot b_1\%$ ，新相  $M_2$  中 B 的质量为  $G_2 \cdot b_2\%$ 。

所以：

$$Gb\% = G_1b_1\% + G_2b_2\%$$

将 (6-5) 式代入，得

$$(G_1 + G_2) b\% = G_1b_1\% + G_2b_2\%$$

$$G_1(b - b_1) = G_2(b_2 - b)$$

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{b_2 - b}{b - b_1} \quad (6-6)$$

由图 6-24 可知： $b_2 - b = MM_2$

$$b - b_1 = MM_1$$

所以

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{MM_2}{MM_1} \quad (6-7)$$

两个新相  $M_1$  和  $M_2$  在系统中的含量则为。

$$\frac{G_1}{G} = \frac{MM_2}{M_1M_2} \quad (6-8)$$

$$\frac{G_2}{G} = \frac{MM_1}{M_1M_2} \quad (6-9)$$

上式表明：如果一个相分解为二个相，则生成的两个相的数量与原始相的组成点到两个新生相的组成点之间线段成反比。此关系式与力学上的杠杆很相似，如图 6-26 所示，M 点相当于杠杆的支点， $M_1$  和  $M_2$  则相当于两个力点，因此称为杠杆规则。可以看出，系统中平衡共存的两相的含量与两相状态点到系统总状态点的距离成反比。即含量愈多的相，其状态点到系统总状态点的距离愈近。

使用杠杆规则的关键是要分清系统的总状态点，成平衡的两相的状态点，找准在某一温度下，它们各自在相图中的位置。

## 二、二元系统相图的基本类型

### 1. 具有一个低共熔点的二元系统相图

这类系统的特点是：两个组元在液态时能以任意比例互溶，形成单相溶液；固相完全不互溶，两个组元各自从液相分别结晶；组元间不生成化合物。这种相图是最简单的二元系统相图。

图6-19是最简单的（具有一个低共熔点的）二元系统相图。铝方柱石，即铝黄长石（ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ）—钙长石（ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）系统相图就是属于这种类型。

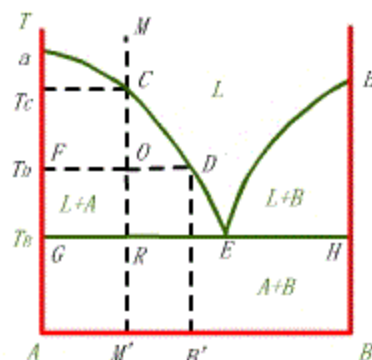


图6-19 具有一个低共熔点的二元系统相图

### (1) 相图分析

图6-19示出一个最简单的二元系统相图。图中的  $a$  点是纯组元  $A$  的熔点， $b$  点是纯组元  $B$  的熔点。 $aE$  线是组成不同的高温熔体在冷却过程中开始析出  $A$  晶相的温度的连线，在这条线上液相和  $A$  晶相两相平衡共存。 $bE$  线是不同组成的高温熔体冷却过程中开始析出  $B$  晶相的温度的连线，线上液相和  $B$  晶相两相平衡共存。 $aE$  线、 $bE$  线都称之为液相线，分别表示不同温度下的固相  $A$ 、 $B$  和相应的液相之间的平衡，实际上也可以理解为由于第二组元加入而使熔点（或凝固点）变化的曲线。根据相律，在液相线上  $P=2$ ， $F=1$ 。通过  $E$  点的水平线  $GH$  称为固相线，是不同组成的熔体结晶结束温度的连线。两条液相线和固相线把整个相图分为四个相区：液相线以上的区域是液相的单相区，用  $L$  表示，在单相区内  $P=1$ ， $F=2$ 。液相线和固相线之间的两个相区  $aEG$  和  $bEH$  分别为  $A$  晶相和液相平衡共存（ $L+A$ ）以及  $B$  晶相和液相平衡共存（ $L+B$ ）的二相区，在该两区域内的液相组成可用结线（等温线）与对应曲线的交点决定。图6-27中的  $FD$  线表示温度在  $T_D$  时的  $A$  晶相与该温度下组成为  $D$  的液相平衡。固相线以下的区域是  $A$  晶相和  $B$  晶相平衡共存（ $A+B$ ）的相区。在两相平衡共存的相区内  $P=2$ ， $F=1$ 。两条液相线与固相线的交点  $E$  称为低共熔点。在这点上组成为  $E'$  的液相与  $A$  晶相、 $B$  晶相三相平衡并存，其平衡关系为  $L_E \rightleftharpoons A+B$ 。就是说，冷却时在  $E$  点，按  $E'$  点的  $A$ 、 $B$  比例同时析出  $A$  晶相和  $B$  晶相；加热时按  $E'$  点的  $A$ 、 $B$  比例， $A$  晶相和  $B$  晶相共同熔融成组成为  $E'$  的液相。这是系统加热时熔融成液相的最低温度，称为低共熔点，在该点析出的固体混合物称为低共熔混合物。在  $E$  点相数  $P=3$ ，自由度数  $F=0$ ，表示系统的温度和液相的组成都不能变，故  $E$  点是二元无变量点。在此点，当系统被加热或冷却时，只是引起液相对固相的比例量的增加或减少，温度和组成没有变化。

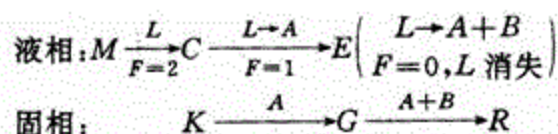
### (2) 熔体的冷却析晶过程

所谓熔体的冷却析晶过程是指将一定组成的二元混合物加热熔化后再将其平衡冷却而析晶的过程。通过对平衡冷却析晶过程的分析可以看出系统的平衡状态随温度的改变而变化的规律。

以组成为  $M'$  的熔体的冷却析晶过程为例。组成为  $M'$  的二元混合物加热成为高温熔体后处于液相区内的  $M$  点，将此高温熔体进行平衡冷却。在温度下降到  $T_c$  以前，系统为双变量，说明在系统组成已确定的情况下，改变系统的温度不会导致新相的出现。由于系统组成已定，故系统的状态点只能沿着等组成线

(MM')变化。当熔体温度下降到  $T_c$  时,液相开始对组元 A 饱和,从液相中开始析出 A 晶相 ( $L \rightarrow A$ ),系统由单相平衡状态进入二相平衡状态。由于析出的是纯 A,所以固相的状态点应在 K 点。同时因 A 的析出,液相的组成发生变化。随着温度的下降,液相组成沿着 aE 线由 C 点向 E 点变化,也就是说,向液相中组 B 含量增加的方向变化。这时,  $P=2, F=1$ 。当温度到达  $T_E$  时,液相组成到 E 点,固相的状态点由 K 点到达 G 点,此时液相不仅对 A 晶相饱和而且对 B 晶相也达到饱和,因而将从液相中按 E 点组成中 A 和 B 的比例同时析出 A 晶相和 B 晶相 ( $L \rightarrow A+B$ )。由于系统中三相平衡共存,  $P=3, F=0$ , 因此,系统的温度和液相的组成都不能变。但随着析晶过程的进行液相量在不断地减少。由于有 B 晶相析出,固相的组成不再停在 G 点,而由 G 点向 R 点变化,当最后一滴液体消失时,固相组成到达 R 点,与系统的状态点重合。液相消失,析晶过程结束,析晶产物为 A 和 B 两个晶相。由于系统中只剩下 A、B 两种晶相,  $P=2, F=1$ , 温度又可以继续下降了。

上述析晶过程中固、液相的变化途径可用下列式子表示出来:



若是加热,则和上述过程相反。当系统温度升高到  $T_E$  时才出现液相,液相组成为 E。因  $P=3, F=0$ , 系统为无变量,所以系统的温度维持在  $T_E$  不变, A 和 B 两晶相的量不断减少。E 组成的液相量不断增加。当 B 晶相全部熔融后,系统中两相平衡共存,成为单变量,温度才能继续上升,此时 A 晶相的量继续减少,液相组成沿着 aE 线向 a 点变化。当温度到达  $T_c$  时, A 晶相也完全熔融,系统全部成为熔体。

熔体 M 的冷却析晶过程具有普遍性,只是如果熔体的组成点在 B 点和 E' 点之间时,冷却时首先析出的应是 B 晶相。

由以上的冷却析晶过程可以看出,在这类最简单的二元系统中:凡是组成在 AE' 范围的熔体,冷却到析晶温度时首先析出 A 晶相;凡是组成在 BE' 范围内的熔体,冷却到析晶温度时首先析出的是 B 晶相。所有的二元熔体冷却时都在 E 点结晶结束,产物都是 A 晶相和 B 晶相,只是 A、B 的比例不同而已。在整个析晶过程中,尽管组元 A 和组元 B 在固相与液相间不断转移,但仍在系统内,不会逸出系统外。因而系统的总组成是不会改变的,系统总的状态点直沿着原始熔体的等组成线变化,而且成平衡的两相的状态点始终与总状态点在一条水平线上,并分别在其左右两边。

### (3) 冷却析晶过程中各相含量的计算

在图6-27所给出的最简单的二元系统相图中, M 熔体冷却到  $T_D$  时,系统中平衡共存两相是 A 晶相和液相。这时,系统的总状态点在 O 点, A 晶相的状态点在 F 点,液相在 D 点。根据杠杆规则:

$$\frac{\text{固相 (A) 量}}{\text{液相量}} = \frac{OD}{OF}$$

系统中:

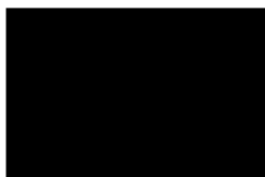


冷却过程当液相的状态点刚到 E 点，固相的状态点为 G 点时，由于 B 晶相尚未析出，系统中仍然是 A 晶相和液相两相平衡共存，此时，根据杠杆规则：

$$A\% = \frac{RE}{GE} \times 100\%$$

$$L\% = \frac{RG}{GE} \times 100\%$$

当液相在 E 点消失后，系统中平衡共存的是 A 晶相和 B 晶相，这两相的含量则分别为：



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的情况。甚至多相系统中，都可以利用杠杆规则，根据已知条件计算平衡共存的各相的相对数量及百分含量。

因此，我们可以应用相图确定配料组成已定的制品，在不同的状态下所具有的相组成及其相对含量，以预测和估计产品的性能。这对指导生产和研制新产品具有重要意义。

## 2. 具有一个一致熔融合物的二元系统相图

一致熔融合合物是一种稳定的化合物，与正常的纯物质一样具有固定的熔点，加热这样的化合物到熔点时，即熔化为液态，所产生的液相与化合物的晶相组成相同，故称一致熔融或同成分熔融，其化合物则称为一致熔融合合物或同成分熔融合合物。由于这种化合物有确定的同成分熔点，并且此熔点在加入其它任一纯组元时会降低，直到和两边纯组元的液相线相交得到两个低共熔点  $E_1$ 、 $E_2$  为止。这类系统的典型相图如图6-20所示，组元 A 和组元 B 生成一个一致熔融合合物  $A_mB_n$ ，M 点是该化合物的熔点。曲线  $aE_1$  是组元 A 的液相线， $bE_2$  是组元 B 的液相线， $E_1ME_2$  则是化合物  $A_mB_n$  的液相线。一致熔融合合物在相图上的特点是化合物组成点位于其液相线的组成范围内，即化合物  $A_mB_n$  的等组成线  $A_mB_n - M$  与液相线相交，交点 M（化合物的熔点）是液相线上的温度最高点。因此， $A_mB_n - M$  线将此相区分成两个最简单的分二元系统。 $E_1$  是 A— $A_mB_n$  分二元系统的低共熔点，在这点上进行的过程是  $L_{E_1} \rightleftharpoons A + A_mB_n$ ，凡是组成在 A— $A_mB_n$  范围内的原始熔体都在  $E_1$  点结晶结束，结晶产物为 A 和  $A_mB_n$  两种晶相。 $E_2$  点是  $A_mB_n$ —B 分二元系统的低共熔点，在这点上进行的过程是  $L_{E_2} \rightleftharpoons A_mB_n + B$ ，凡组成在  $A_mB_n$ —B 范围内的熔体都在  $E_2$  点结晶结束，结晶产物是  $A_mB_n$  和 B 两种晶相。其结晶路程（固、液相的变化途径）与最简单的二元系统完全相同。整个相图可看成是由两个最简单的低共熔类型相图所组成。因此，当系统中存在 n 个一致熔融合合物而使相图复杂化时，只要以一致熔融合合物的等组成线为分界线，便能将该复杂相图划分成 n+1 个简单系统，则问题



的讨论就显得简单而容易了。

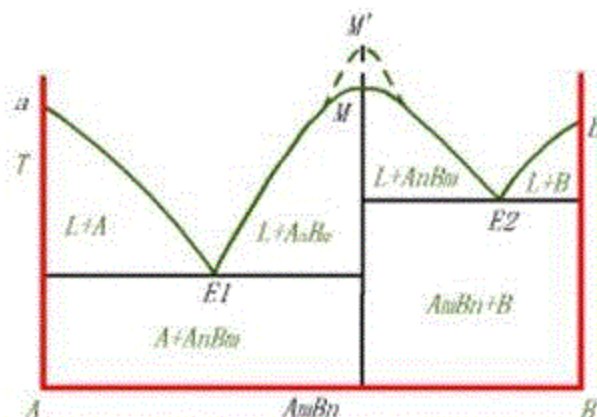


图6-20 具有一个一致熔融合化合物的二元系统相图

一致熔融合合物若是一个非常稳定的化合物，甚至在熔融时也不分解，那么相应的液相线就会出现尖峭高峰形（见图6-28的M'点），若化合物部分分解时，熔化温度将降低，则化合物愈不稳定，最高点也愈平滑（见图6-20的M点）

硅灰石（ $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ）和镁橄榄石（ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ）便是一致熔融合合物。

### 3. 具有一个不一致熔融合化合物的二元系统相图

不一致熔融合合物是一种不稳定的化合物，加热这种化合物到某一温度便发生分解，分解产物是一种液相和一种晶相，二者组成与原来化合物组成完全不同，故称不一致熔融或异成分熔融，其化合物称为不一致熔融合合物或异成分熔融合合物，它只能在固态中存在，不能在液态中存在。

这类系统的典型相图如图6-21所示。组元A和组元B生成的化合物 $A_m B_n$ 加热到 $T_P$ 温度分解为P点组成的液相和B晶相，因此 $A_m B_n$ 是一个不一致熔融合合物。

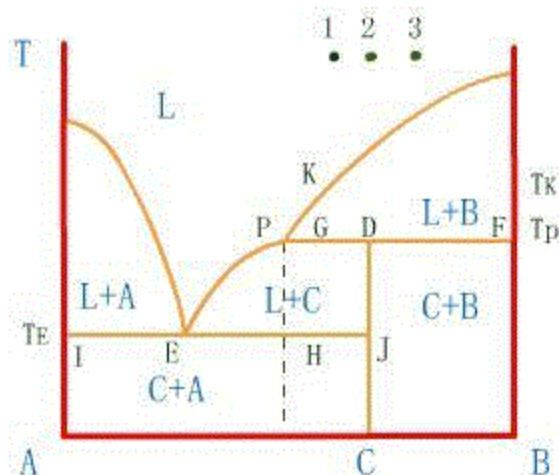


图6-21 具有一个不一致熔融合化合物的二元系统相图

图中aE是与晶相A平衡的液相线，bP是与晶相B平衡的液相线，PE是与化合物 $A_m B_n$ 平衡的液相线。无变量点E是低共熔点，在E点发生的相变化为 $L_E \rightleftharpoons A + A_m B_n$ 。另一无变量点P称为转熔点，在P点



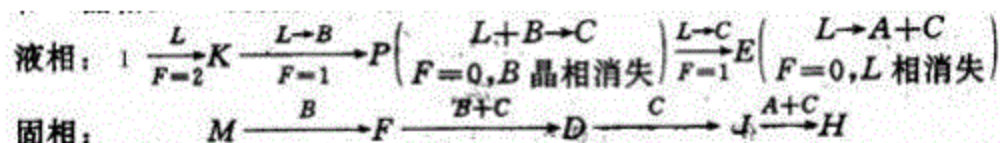
发生的相变化是  $L_P + B \rightleftharpoons A_mB_n$ ，就是说，冷却时组成为 P 的液相要回吸 B 晶相（B 溶解于液相），结晶析出  $A_mB_n$  晶相；加热时化合物  $A_mB_n$  要分解为液相 P 和 B 晶相，这一过程称转熔过程，故 P 点为转熔点。由于在 P 点是三相平衡共存， $P=3$ ， $F=0$ ，所以温度不能变，液相的组成也不能改变。

需要注意，转熔点 P 位于与 P 点液相平衡的两个晶相  $A_mB_n$  和 B 的组成点 D、F 的一侧，这与低共熔点 E 位于与 E 点液相平衡的两个晶相 A 和  $A_mB_n$  的组成点 I、J 的中间是不同的。运用杠杆规则不难理解这种差别。不一致熔化合物在相图上的特点是化合物  $A_mB_n$  的组成点位于其液相线 PE 的组成范围以外。即化合物的等组成线  $A_mB_n-D$  不与其液相线相交，而处于液相线 PE 的一边，且被转熔温度  $T_P$  的等温线截断。

这类相图不能划分成两个简单的二元相图。因此其析晶过程就比较复杂，特别是当冷却过程中液相路线经过转熔点 P 时。

下面以熔体 1、2、3 为例分析其冷却析晶过程：

将高温熔体 1 冷却到  $T_P$  温度，熔体对 B 晶相饱和，开始析出 B 晶相，析出的 B 晶相的状态点在 M 点。随后液相点沿着液相线 KP 向 P 点变化，从液相中不断析出 B 晶相，固相点则从 M 点向 F 点变化。达到转熔温度  $T_P$ ，发生  $L_P + B \rightarrow A_mB_n$  的转熔过程，即原先析出的 B 晶相又溶入  $L_P$  液相（或者说被液相回吸）而结晶出化合物  $A_mB_n$ 。在转熔过程中，系统温度保持不变，液相组成保持在 P 点不变，但液相量和 B 晶相量不断减少， $A_mB_n$  晶相量不断增加，因而固相的状态点离开 F 点向 D 点移动。当固相点到达 D 点，B 晶相被回吸完，转熔过程结束。由于 B 晶相消失，系统中只剩下液相和  $A_mB_n$  晶相，根据相律  $P=2$ ， $F=1$ ，温度又可以继续下降。随着温度的降低，液相将离开 P 点沿着液相线 PE 向 E 点变化，从液相中不断地析出  $A_mB_n$  晶相（ $L \rightarrow A_mB_n$ ）；由于只有  $A_mB_n$  晶相，因此固相点沿着化合物  $A_mB_n$  的等组成线由 D 点向 J 点变化。到达低共熔温度 E，进行  $L_E \rightarrow A + A_mB_n$  的低共熔过程。当最后一滴液相在 E 点消失时，固相点从 J 点到达 H 点，与系统总的状态点重合，析晶过程结束。最后的析晶产物是 A 晶相和  $A_mB_n$  晶相。上述析晶过程可用下式表示：



熔体 2 冷却到析晶温度也是首先析出 B 晶相，然后液相沿着液相线向 P 点变化，固相沿着纯 B 的组成轴向 F 点变化。液相到达 P 点后，进行转熔过程：液相回吸 B 晶相，析出  $A_mB_n$  晶相；由于有  $A_mB_n$  晶相析出，固相沿着 FP 线向  $A_mB_n$  晶相量增多的方向移动。当最后一滴液相在 P 点消失时，固相的状态点与系统的状态点重合。熔体 2 在 P 点结晶结束，结晶产物是 B、 $A_mB_n$  两种晶相。

熔体 3 的结晶过程与熔体 2 相似，首先析出 B 晶相，并在 P 点结晶结束，但当液相在 P 点消失时，B 晶相同时也被回吸完毕，结晶产物只有  $A_mB_n$  一种晶相。

从上述冷却结晶过程的讨论可以看出：低共熔点一定是结晶结束点；而转熔点则不一定是结晶结束点，要视熔体的组成而定。就图 6-28 而言，组成在  $A_mB_n-B$  之间的熔体（包括  $A_mB_n$ ），在 P 点结晶结束，结晶产物为 B 和  $A_mB_n$ （组成为  $A_mB_n$  的熔体，结晶产物只有  $A_mB_n$ ）；而组成在  $p-A_mB_n$  之间的熔体（包括 p，不

包括  $A_mB_n$ ), 结晶过程经过 P 点, 但不在 P 点结晶结束, 而是在 E 点结晶结束, 结晶产物为 A 和  $A_mB_n$ 。

冷却结晶过程中各相含量的计算仍使用杠杆规则。例如:

熔体1冷却到液相刚刚到达 P 点时, 系统中两相平衡共存, 各相的含量分别为:

$$L\% = \frac{FG}{PF} \times 100\%$$

$$B\% = \frac{PG}{PF} \times 100\%$$

当 B 晶相被回吸完, 转熔过程结束, 液相组成要离开 P 点时, 系统中平衡共存的液相和  $A_mB_n$  晶相的量分别为:



转熔过程还有一个现象需注意, 即不平衡结晶的情况。当不一致熔融化合物生成时, 转熔过程可能进行得不平衡, 即由液相析出的化合物晶体可能会将待溶解的剩余的固相包围起来与液体隔离开 (又称为包晶反应), 而使转熔过程中断。由于液相只和一种固相 (如图6-22中的  $A_mB_n$ ) 直接接触, 出现二相平衡的假象, 当继续冷却时, 液相组成将变化到低共熔点处结晶才最后结束。凝固后的产物的显微结构由于结晶不平衡的结果, 会导致不平衡的三相结构出现, 即转熔物质的晶体 (如 B 晶体)、不一致熔融化合物的晶体 (如  $A_mB_n$ ) 和低共熔物 (如  $A + A_mB_n$ )。

这种不平衡结晶的情况, 在低共熔过程中是不会出现的。

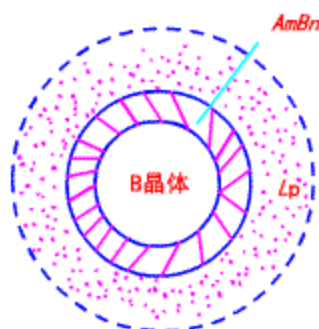


图6-22 包晶反应示意图

不一致熔融化合物在硅酸盐材料中很多。例如硅酸盐水泥中的重要矿物组成  $C_2S$  和  $C_3A$  都是不一致熔融的化合物。

#### 4. 固相中有化合物生成与分解的二元系统相图

图7-23所示为固相中有化合物生成与分解的二元系统相图。化合物  $A_mB_n$  不能直接从二元熔液中结晶析出。从液相中只能析出 A 晶相和 B 晶相。A、B 通过固相反应形成化合物  $A_mB_n$ 。这类化合物只能存在于某

一温度范围内（如  $T_1 \sim T_2$ ），超出这个范围，化合物  $A_mB_n$  便分解为晶相 A 和晶相 B。不同组成的二元系统在  $T_1$ （或  $T_2$ ）温度下发生固相反应时可能有三种不同的结果：① 组成在  $A \sim A_mB_n$  范围内的二元系统，由于 A 组元的含量比较高，冷却到  $T_1$ （或加热到  $T_2$ ）时，固相反应的结果是 B 晶相消失，剩余 A 晶相和新生成的化合物  $A_mB_n$ 。② 组成在  $A_mB_n \sim B$  范围内的二元系统，冷却到  $T_1$ （或加热到  $T_2$ ）时，固相反应的结果是 A 晶相消失，剩余 B 晶相和新生成的化合物  $A_mB_n$ 。③ 组成刚好为  $A_mB_n$  的二元系统，冷却到  $T_1$ （或加热到  $T_2$ ）时，固相反应的结果是 A、B 全部化合生成化合物  $A_mB_n$ 。实际上，由于固态物质之间的反应速度很慢，因而达到平衡状态需要的时间将是很长的。尤其是在低温下，上述平衡状态是很难达到的，系统往往处于 A、 $A_mB_n$ 、B 三种晶体同时存在的非平衡状态。

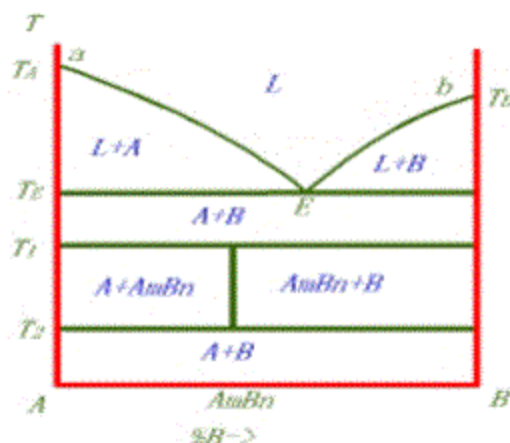


图6-23 化合物固相分解发生在二个温度的二元系统相图

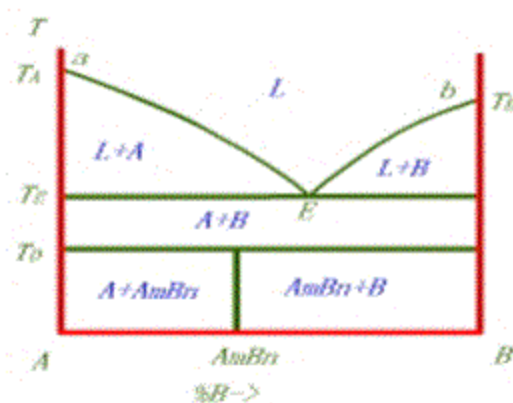


图6-24 化合物固相分解发生在一个温度的二元系统相图

水泥熟料中的  $C_3S$  就是在  $1250 \sim 2150^\circ\text{C}$  范围内稳定存在的化合物，又不过这种化合物到  $2150^\circ\text{C}$  时发生不一致熔融，分解为液相和  $\text{CaO}$ 。

若二元化合物在低共熔温度以下只是在  $T_0$  以上发生分解，而在低温时却是稳定的，其相图便如图6-32所示。

## 5. 具有多晶转变的二元系统相图

二元系统中某组元或化合物具有多晶转变时，相图上该组元或化合物所对应的相区内便会出现一些新的界线，把同一种物质的不同晶型稳定存在的范围划分开来，使该物质的每一种稳定晶型都有其存在的相区。

根据晶型转变温度 ( $T_P$ ) 与低共熔温度 ( $T_E$ ) 的相对高低，此类相图又可分为两种类型。

(1)  $T_P > T_E$

多晶转变温度高于低共熔温度，说明多晶转变是在有液相存在时发生的。图6-25为此种类型的相图。图中组元 A 有  $\alpha$  和  $\beta$  两种晶型，其中  $A_\alpha$  相在  $T_P$  温度以上稳定，而  $A_\beta$  相在  $T_P$  温度以下稳定，发生晶型转变的温度为  $T_P$ 。P 点称为多晶转变点，在这个点上进行的平衡过程为： $A_\alpha \xrightleftharpoons{L} A_\beta$ 。由于系统中三相平衡共存， $F=0$ ，所以多晶转变点也是二元无变量点。通过多晶转变点 P 的水平线 DP，称为晶型转变

的等温线，它把  $A_\alpha$  和  $A_\beta$  稳定存在的相区划分开来。

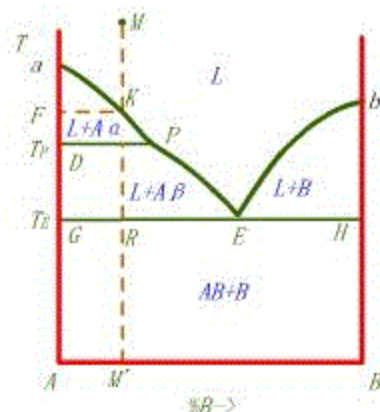
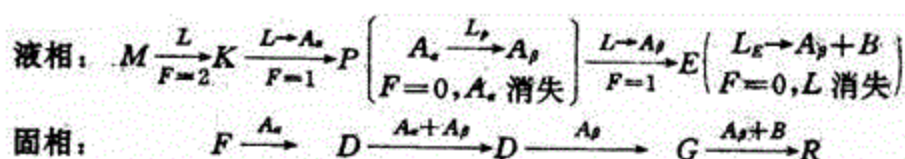


图6-25 低共熔点温度以上发生多晶转变的二元系统相图

图中熔体 M 的冷却结晶过程可用下式表示：



可以看出，当液相点到达 P 点后，系统为无变量，液相组成不能变，系统温度也不能变。除此之外，实际上，这时的液相量亦不改变，因为液相刚到 P 点时，固相点在 D 点，晶型转变结束，液相要离开 P 点时，固相点仍然在 D 点，根据杠杆规则可以很容易地看出晶型转变过程中液相量不变。因此，晶型转变点一定不会是结晶的结束点。

## (2) $T_P < T_E$

多晶转变温度低于低共熔温度，说明多晶转变是在固相中发生的。图6-26示出此种类型的相图。图中 P 点为组元 A 的多晶转变点，显然在 A—B 二元系统中的纯 A 晶体在  $T_P$  温度下都会发生这一转变，因此 P 点发展为一条晶型转变等温线。在此线以上的相区，A 晶体以  $\alpha$  形态存在，此线以下的相区，则以  $\beta$  形态存在。在  $T_P$  等温线上进行的平衡过程为： $A_\alpha \xrightleftharpoons{B} A_\beta$ ，此时  $P=3$ ， $F=0$ ，为无变量过程。

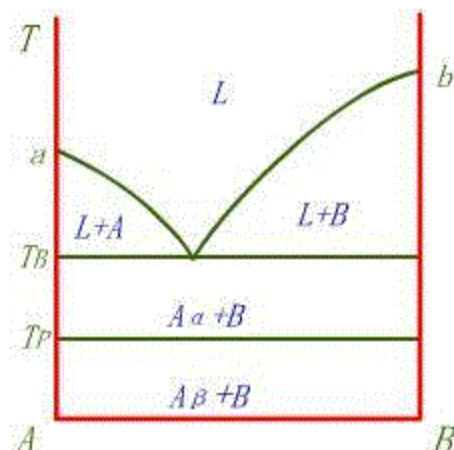


图6-26 低共熔点温度以下发生多晶转变的二元系统相图

多晶转变在硅酸盐系统中普遍存在，如在  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  二元系统中  $\text{CS}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$  和  $\text{SiO}_2$  都具有多晶转变；在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统中，除  $\text{SiO}_2$  外， $\text{NS}_2$  也存在多晶转变。

## 6. 形成连续固溶体的二元系统相图

溶质和溶剂能以任意比例相互溶解的固溶体称连续（也称完全互溶或无限互溶）固溶体。形成连续固溶体的二元系统相图如图6-27所示。由于组元 A 和 B 在固态和液态下都能以任意比例互溶而不生成化合物，在相图中没有低共熔点也没有最高点，因而液相线和固相线都是平滑连续曲线。A 和 B 形成的连续固溶体用 S 表示。整个相图分为三个相区。图中曲线  $aL_2b$  是液相线，曲线  $aS_3b$  是固相线，液相线和固相线上都是液相和固溶体两相平衡共存， $P=2$ ， $F=1$ 。液相线以上的相区是高温熔体单相区，固相线以下的相区是固溶体的单相区，处于液相线与固相线之间的相区则是液相与固溶体平衡共存的二相区。在单相区内， $F=2$ ，在二相区内  $F=1$ 。由于此系统内只有液相和固溶体两相，不可能出现三相平衡状态，因此，这种类型相图的特点是没有一般二元相图上常常出现的二元无变量点。

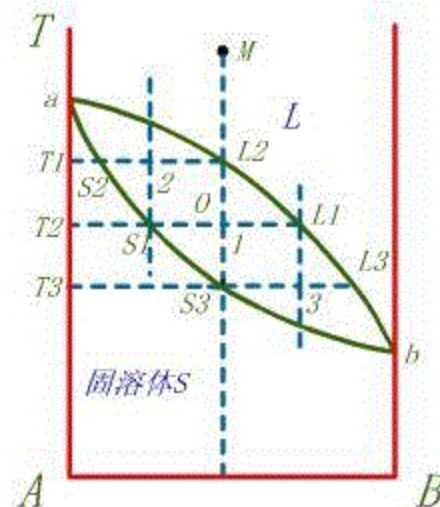


图6-27 形成连续固溶体的二元系统相图

高温熔体 M 冷却到  $T_1$  温度时开始析出组成为  $S_1$  的固溶体，随后液相组成沿液相线向  $L_3$  变化，固相组成沿固相线向  $S_3$  变化。冷却到  $T_2$  温度，液相点到达  $L_2$  点，固相点到达  $S_2$  点，系统的状态点则在 O 点。根据杠杆规则。此时液相量：固相量 =  $OS_2 : OL_2$ 。冷却到  $T_3$  温度，固相点  $S_3$  与系统的状态点重合，意味着最后一滴液相在  $L_3$  消失，液相消失，结晶结束。所以熔体 M 的结晶结束点在  $L_3$  点，结晶产物是单相的固溶体。

在液相从  $L_1$  到  $L_3$  的析晶过程中，固溶体的组成从  $S_1$  变化到  $S_3$ ，连接同一温度下成平衡的两相组成点的线段称为结线，如图中的  $L_1S_1$  线， $L_2S_2$  线等。由结线可以看出，在互成平衡的两相中，液相总是含有较多的低熔点组元，而固相则含有较多的高熔点组元。由于在析晶过程中固溶体要不断地调整组成以便与液相保持平衡，而固溶体是晶体，原子的扩散迁移速度很慢，不象液态溶液那样容易调节组成。可以想像，若冷却过程足够缓慢，析出固溶体和液相处于平衡状态，且固溶体有足够的时间进行内部扩散使整个固相均匀一致；若冷却过程不是足够缓慢，则很容易发生不平衡析晶，即产生偏析现象。



为了描述偏析，引入分布系数  $K_0$ 。分布系数表示溶质在固相中的浓度  $C_S$  与在液相中的浓度  $C_L$  的比值，即

$$K_0 = C_S / C_L$$

$K_0$  是浓度的函数。溶质使体系熔点降低者， $K_0 < 1$ ，如图6-28 (a)，例如掺  $\text{Nd}^{3+}$  的 YAG 体系属此种情况 (YAG 为钇榴石)。溶质使体系熔点升高者， $K_0 > 1$ ，图6-28 (b)，例如掺  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系统 (即红宝石) 属这种情况。对于固液同成分点， $K_0 = 1$ 。

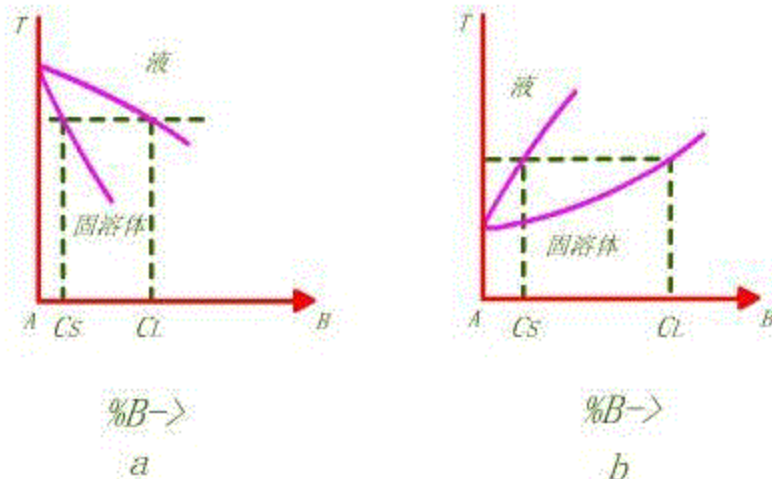


图6-28

在形成连续固溶体的系统中，任一组成的熔体的凝固点都介于两个纯组元的凝固点之间。因此可以从熔体中把两组元分离获得纯粹的 A 和 B。其方法如下：见图6-29，将某熔体 M 冷却到1点，系统由固溶体  $S_1$  及和液相  $L_1$  两部分组成。这时  $S_1$  中 A 的百分含量比原熔体 M 中的 A 百分含量多， $L_1$  中 B 的百分含量比原熔体中 B 的百分含量多。将  $L_1$  分离出来并冷却到3点，则可获得  $L_3$  液相且其 B 的百分含量又比  $L_1$  中 B 的百分含量多。如此重复，可获得纯 B (确切地讲比较纯的 B)；另一方面，将  $S_1$  重新熔化，然后再冷却到2点获得固溶体  $S_2$ ，其中 A 的百分含量比  $S_1$  多。重复几次可得比较纯的 A。这种办法叫做分步结晶法，可以把固溶体中两组元分离开。

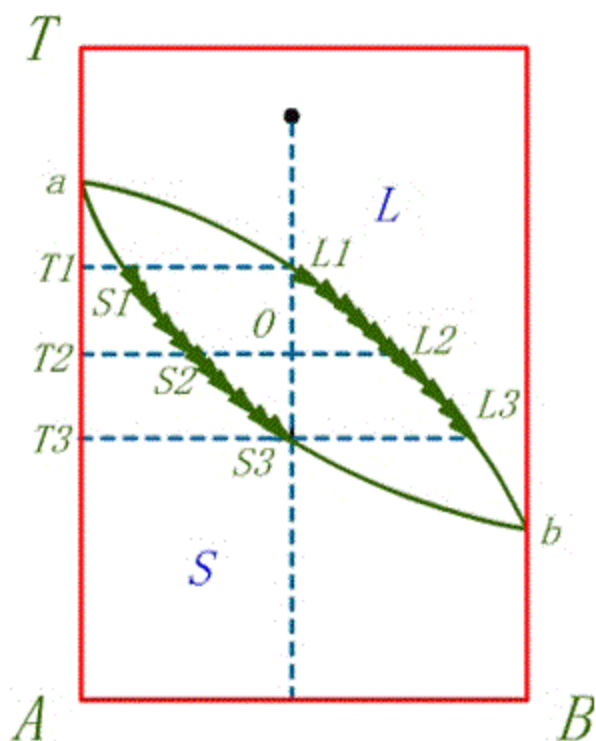


图6-29

在连续固溶体相图中还有两种特殊情况即具有最高熔点和最低熔点的系统，见图6-30。

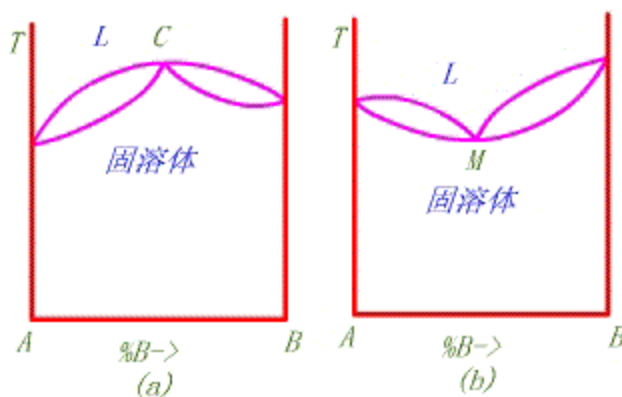


图6-30

这两种相图可以看成是由二个简单连续固溶体二元相图构成的。体系中的平衡关系可由分相图来分析；也可以把相图中的最高熔点（图6-30（a）中的C点）和最低熔点（图6-30（b）中的M点）看成是同成分熔点。

镁橄榄石—铁橄榄石（ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ）系统以及硅酸盐工业重要原料之一的长石类矿物（如钙长石和钠长石）都能形成连续固溶体。

## 7. 形成不连续固溶体的二元系统相图

溶质只能以一定的限量溶入溶剂，超过限度便会出现第二相，这种固溶体称为不连续（也称部分互溶或有限互溶）固溶体。在A、B两组元形成有限固溶体系统中，以 $S_{A(B)}$ 表示B组元溶解在A晶体中所形

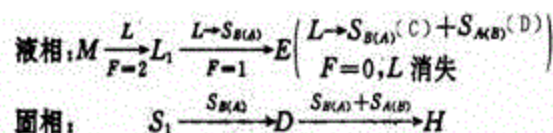


成的固溶体,  $S_{B(A)}$  表示 A 组元溶解在 B 晶体中所形成的固溶体, 根据无变量点性质的不同, 这类相图又可以分为具有低共熔点的和具有转熔点的两种类型。

### (1) 具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图

如图6-31所示。图中 aE 线是与  $S_{A(B)}$  固溶体平衡的液相线。bE 线是与  $S_{B(A)}$  固溶体平衡的液相线。aC 和 bD 是两条固相线。E 点是低共熔点, 从 E 点液相中将同时析出组成为 C 的  $S_{A(B)}$  和组成为 D 的  $S_{B(A)}$  固溶体, 其相平衡方程为:  $L_E \rightleftharpoons S_{A(B)}(C) + S_{B(A)}(D)$ 。C 点表示了组元 B 在组元 A 中的最大固溶度。D 点则表示了组元 A 在组元 B 中的最大固溶度。CF 是固溶体  $S_{A(B)}$  的溶解度曲线, DG 则是固溶体  $S_{B(A)}$  的溶解度曲线。从这两条溶解度曲线的走向可以看出 A、B 二个组元在固态互溶的溶解度是随温度下降而下降的。相图中的六个相区里有三个单相区和三个二相区。

将熔体 M 冷却到  $T_1$  温度, 液相对固溶体  $S_{B(A)}$  饱和, 并从  $L_1$  液相中析出组成为  $S_1$  的溶体  $S_{B(A)}$ 。继续冷却, 液相点沿着液相线向 E 点移动, 固相点沿着固相线从  $S_1$  向 D 点移动。到达低共熔温度  $T_E$  时, 进行低共熔过程, 从液相  $L_E$  中同时析出组成为 C 的固溶体  $S_{A(B)}$  和组成为 D 的固溶体  $S_{B(A)}$ , 系统进入三相平衡状态,  $F=0$ , 系统的温度不能变, 液相的组成也不能变。但液相量在不断减少,  $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  的量在不断增加。由于有  $S_{A(B)}$  析出, 所以固相组成要由 D 向 H 点移动, 当固相组成到达 H 点与系统的状态点重合时, 最后一滴液相在 E 点消失, 结晶结束。最后的析晶产物是  $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  两种固溶体。温度继续下降时,  $S_{A(B)}$  的组成沿 CF 线变化,  $S_{B(A)}$  的组成沿 DG 变化, 到达  $T_3$  温度时,  $S_{A(B)}$  的组成为 Q, 而  $S_{B(A)}$  的组成为 N, 两种固溶体的相对含量为:  $S_{A(B)} : S_{B(A)} = ON : OQ$ 。熔体 M 的冷却析晶过程可用下式表示:



在这种类型的二元系统相图中, 并不是所有的高温熔体都要在 E 点结晶结束, 有一部分高温熔体 (如组成在 C' 点以左和组成在 D' 点以右的系统) 其冷却结晶过程类似于连续固溶体, 是在液相线上的某一点结晶结束, 且结晶结束时系统的自由度  $F=1$ 。具体的结晶结束点的位置与原始熔体的组成有关。

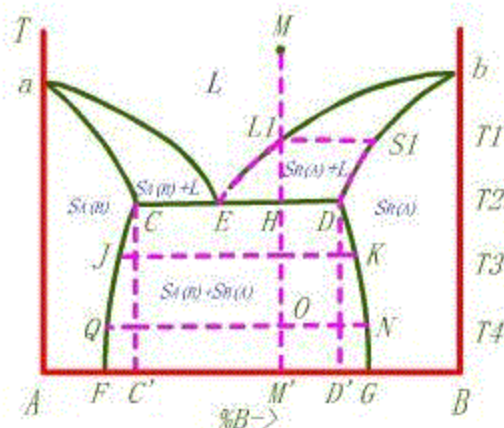


图6-31 具有低共熔点的有限固溶体的二元系统相图

### (2) 具有转熔点的有限固溶体的二元系统相图

如图6-32所示。固熔体  $S_{A(B)}$  和  $S_{B(A)}$  之间没有低共熔点，而有一个转熔点  $P$ 。在  $P$  点进行的平衡过程为： $L_P + S_{B(A)}(D) \rightleftharpoons S_{A(B)}(C)$ 。

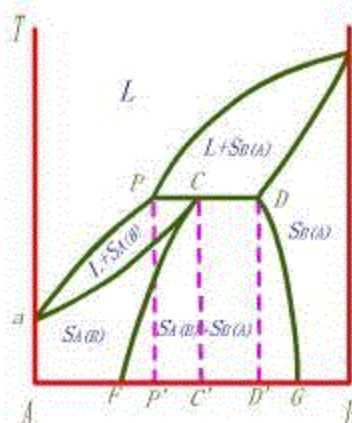


图6-32 具有转熔熔点的有限固溶体的二元系统相图

在这类相图中，组成在  $P' \sim D'$  范围内的原始熔体冷却到  $T_P$  温度时都将发生上述转熔过程，但是只有组成在  $C' \sim D'$  范围内的熔体在  $P$  点液相消失，结晶结束。组成在  $P' \sim C'$  范围内的熔体是  $S_{B(A)}$  先消失，转熔过程结束，但结晶并没有结束，它们和组成在  $A \sim P'$  范围的熔体都是在与  $S_{A(B)}$  平衡的液相线上的某一点结晶结束。组成在  $D' \sim B$  范围内的原始熔体则在与  $S_{B(A)}$  平衡的液相线上结晶结束。

## 8. 具有液相分层的二元系统相图

前面所讨论的各类二元系统中二个组元的液相都是完全互溶的，但实际中有些系统二个组元在液态并不完全互溶，只能有限互溶。这时就会出现液相分层现象。两层液相中，一层是组元  $B$  在组元  $A$  中的饱和溶液，另一层是组元  $A$  在组元  $B$  中的饱和溶液。例如，水和酚只能部分互溶。30℃ 时，酚在水中的溶解度是含酚9%，含水 91% (wt%)；而水在酚中的溶解度是含水30%，含酚70%。因此，30℃ 时，酚与水构成的二元系统中，当酚的含量小于9%时，系统只有一相；当酚的含量达到9%时，酚在水中的溶解达到饱和，继续增加酚的含量，系统就会分为两个液层：一层是酚在水中的饱和溶液，另一层是水在酚中的饱和溶液；当系统中酚的含量超过70%时，酚能将水全部溶解，系统又成为单一的液相。因此含酚量大于9%和小于70%的所有酚、水二元系统，在 30℃ 时都会分为两部分，由于两者的密度不同而分为上、下两层，这时系统处于两相平衡。这种现象在硅酸盐系统中相当普遍，二价金属氧化物，如碱土金属氧化物与二氧化硅构成的二元系统（如  $CaO-SiO_2$  系统、 $FeO-SiO_2$  系统等）均表现出不同程度的液相分层现象。

图6-33是这类相图的一般形式。这类相图可以看作是具有很低共熔点的相图上插入一个液体分相的区域CKD。二液区内的等温结线  $L'_1 L'_2$ ,  $L''_1 L''_2$ ,  $L'''_1 L'''_2$  的两端表示各个温度下互相平衡的两个液相的组成。温度升高，两层液相的溶解度都增大，因而其组成越来越接近，到达  $K$  点，两层液相的组成已完全一致，分层现象消失，故  $K$  点是个临界点， $K$  点的温度称为临界温度。在二液区CKD以外，不再发生二液分层现象，而成为液相的单相区。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，系统中还有一个无变量点  $D$ ，在  $D$  点发生的平衡过程为： $L_c \rightleftharpoons L_b + A$ ，即冷却时从液相  $L_c$  中析出  $A$  晶相，同时液相  $L_c$  转变为液相  $L_b$ ；加热时过程反向进行。

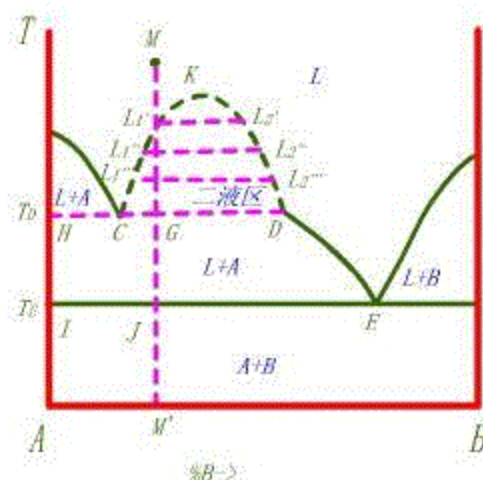
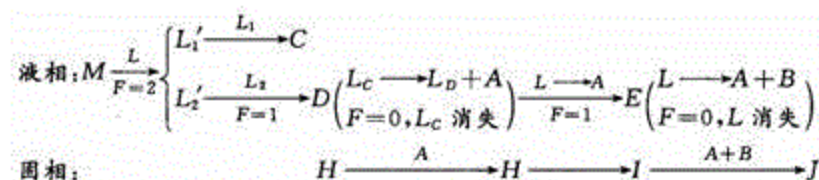


图6-33 具有液相分层的二元系统相图

组成为  $M'$  的高温熔体从  $M$  点冷却到状态点到达  $L'_1$  时，液相开始分层，第一滴组成为  $L'_2$  的液相出现，随后  $L_1$  液相沿  $KC$  线向  $C$  点变化， $L_2$  液相沿  $KD$  线向  $D$  点变化。冷却到  $T_D$  温度， $L_1$  液相到达  $C$  点， $L_2$  液相到达  $D$  点， $L_c$  液相（即到达  $C$  点的  $L_1$  液相）不断分解为  $L_D$  液相和  $A$  晶相，系统中三相平衡， $F=0$ ，系统的温度维持恒定，直到  $L_c$  液相消失。 $L_c$  消失后，系统温度又可继续下降，液相组成从  $D$  点沿液相线  $DE$  向  $E$  点变化，在这个过程中不断地从液相中析出  $A$  晶相。当温度到达  $T_E$  时，液相在  $E$  点进行低共熔过程，从液相中同时析出  $A$  和  $B$  晶相，直到结晶结束。上述析晶过程可用下式表示：



二液区内相互平衡的两个液相的含量也可通过杠杆规则来计算。例如，刚到  $T_D$  温度， $A$  晶相还未析出，系统中只有  $L_c$  和  $L_D$  两种液相时，这两种成平衡的液相的相对含量为  $L_c : L_D = GD : GC$ 。当  $L_c$  液相消失，液相即将离开  $D$  点时，系统中  $A$  晶相与  $L_D$  液相平衡共存，此时  $L_D : A = HG : GD$ 。

### 三、二元系统专业相图举例

#### (一) $Al_2O_3-SiO_2$ 系统

在这个系统中存在一个一致熔化合物  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ （莫来石  $A_3S_2$ ），其重量组成是 72%  $Al_2O_3$  和 28%  $SiO_2$ ，如图 6-34 所示。

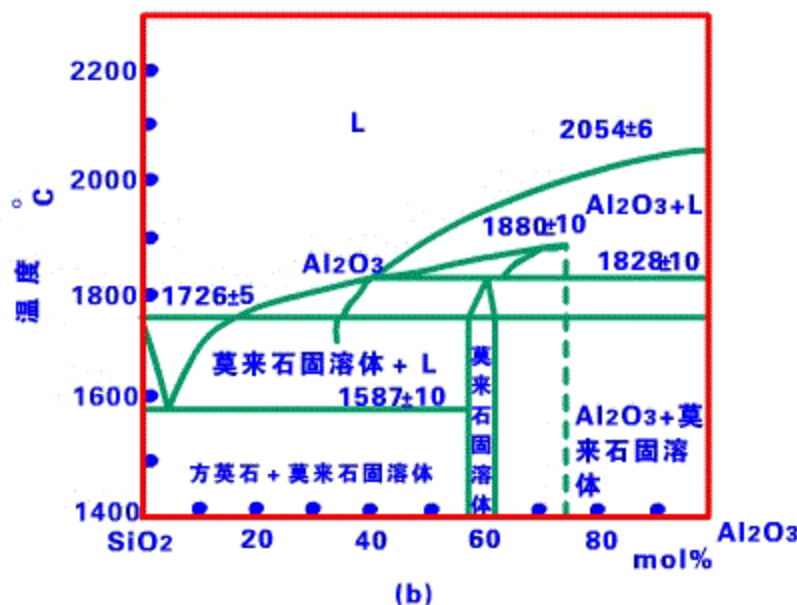


图6-34  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系统相图

莫来石是普通陶瓷和铝硅质耐火材料的重要矿物组成。在  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  的晶格中可溶于一些  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成固溶体，但有一定的限度，相当于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量处于60~63%（分子）范围内。

### （一）相图介绍

1.  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  为不一致熔化合物（试样纯度不变）， $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  的转熔点为 1828℃。
2.  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  为一致熔化合物（试样纯度变并防止  $\text{SiO}_2$  挥发）， $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  熔点为 1850℃。

### （二）相图应用

相图对铝、硅质耐火材料的研究和生产具有指导意义，几种有关的耐火材料组成如下：

硅砖：	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.2~1%
粘土砖：	$\text{Al}_2\text{O}_3$	30~46%
高铝砖：	$\text{Al}_2\text{O}_3$	46~90%
莫来石砖：	$\text{Al}_2\text{O}_3$	65~75%
刚玉砖：	$\text{Al}_2\text{O}_3$	>90%

可以了解化学组成对耐火材料晶相组成和砖的质量的影响。如对硅砖来说： $\text{Al}_2\text{O}_3$  是有害物质，引入少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  将会大大降低硅砖的熔化温度。在粘土砖和高铝砖中，随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的提高质量相应提高。一般粘土砖的最高使用温度为 1500℃，高铝砖的最高使用温度为 1700℃。

## 二、 $\text{CaO-SiO}_2$ 系统

$\text{CaO-SiO}_2$  系统的相图如图6-35所示，

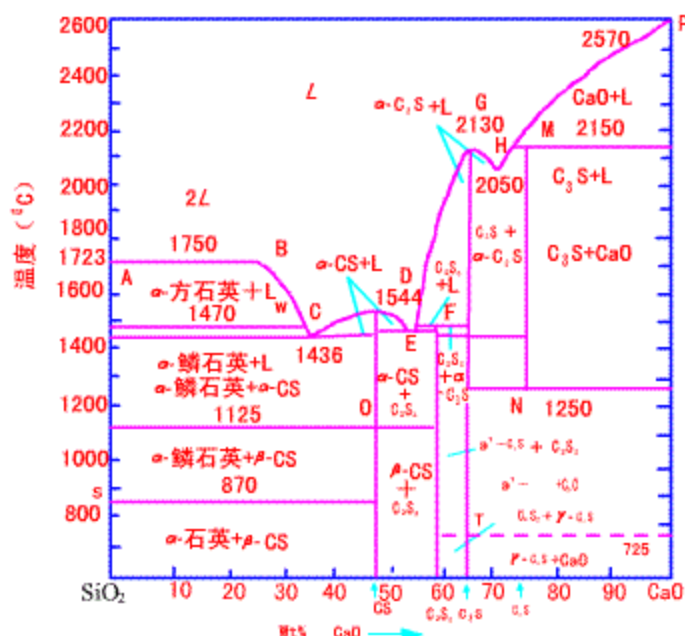


图6-35 CaO-SiO<sub>2</sub>系统的相图

这个系统有四个化合物，其中  $C_3S_2$ （即  $3CaO \cdot 2SiO_2$ ）和  $C_3S$ （即  $3CaO \cdot SiO_2$ ）是不一致熔融合合物，CS（即  $CaO \cdot SiO_2$ ）和  $C_2S$ （即  $2CaO \cdot SiO_2$ ）是一致熔融合合物。

CaO 在硅砖的生产中，是作为矿化剂而引入，可以看出 CaO 的加入，对硅砖在各不同温度下的液相量的增加影响不大，所以对硅砖的耐火度没有多大的影响。

这样的存在多种二元化合物的复杂相图，可以用一致熔融合合物作为界线，将系统划分成若干分系统，如以一致熔融合合物 CS 和  $C_2S$  为界线，将系统分成  $SiO_2$ -CS、CS- $C_2S$ ……然后分别进行讨论，问题就简单多了。

其中  $C_2S$  和  $C_3S$  是水泥塑料中的主要矿物， $C_3S$  是高温分解低温也分解的化合物。

## 6.5 三元系统

三元系统是包括三个独立组元的系统，即  $C=3$ ，比二元系统要复杂得多。例如： $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系统、 $Na_2O-CaO-SiO_2$  系统等都是无机材料中常见的三元系统。

对于三元凝聚系统，其相律可写成：

$$F=C+P-1=4-P$$

$$\text{当 } P_{\min}=1 \text{ 时, } F_{\max}=3$$

$$P_{\max}=4 \text{ 时, } F_{\min}=0$$

就是说，在三元凝聚系统中，最多可以四相平衡并存，四相平衡时为无变量过程；系统的最大自由度数为3，这三个独立变量是温度和三组元中任意两个组元的浓度。由于有三个变量，用平面图形已无法表示，所以三元系统相图采用空间中的三方棱柱体来表示。三棱柱的底面三角形表示三元系统的组成，三棱柱的高是温度坐标。

## 一、基本原理

### (一) 三元系统组成的表示方法和浓度三角形性质

#### 1. 组成表示法

(1) 浓度三角形：通常用等边三角形来表示三元系统的组成，这种三角形又称为浓度三角形，如图6-36所示。

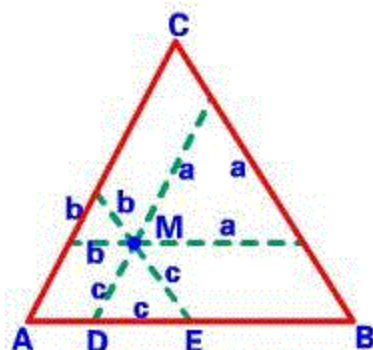


图6-36 浓度三角形

三个顶点表示三个纯组分A、B和C的组成（百分组成）；三条边（A-B、B-C、AC）表示三个二元系统的组成；三角形内任意一点均表示含有A、B和C三个组分的三元系统，组各点中A、B、C（量各不相同）。

求M点组成的方法很多，不过这里介绍最基本而又最简便的方法。M点（三元系统的任意一个组成）的组成可以应用等边三角形的一个性质来确定。这就是，经等边三角形内的任意一点作平行于三角形各边的直线时，则在每条边上所截的截线之和等于三角形一边之长（ $a+b+c=AB=BC=AC$ ），这样若组成用百分数表示，则

$$B\% = \frac{b}{BC} \times 100\% \quad C = \frac{C}{AC} \times 100\% \quad A = \frac{a}{AB} \times 100\%$$

(2) 简化法：可通过M点作平行于三角形两条边的直线然后根据它们在第三条边上所得截线来表示。

(3) 小结：无论在何种三角形中，任何一点的组成都可采用上述的作平行线方法求得，反过来已知组成也可在图中找到相应的点。

#### 2. 浓度三角形性质

浓度三角形的下面几个性质对我们分析相图是有用的，下面分别作介绍：

(1) 等含量规则：平行于三角形一边的直线，线上任意一个组成点所含对面顶点组分的含量不变，如EF线上， $C\% = \text{常数}$

(2) 定比例规则：三角形一顶点和其对边任意点的连线，线上任何一个组成点中其余两组分含量比例不变。在CD连线上的任意一点O，作BC和AC边的平行线，所截取的线为AB和AP分别表示A的含量



a 和 B 的含量 b，即：

$$\frac{a}{b} = \frac{QB}{AP} \quad \text{而} \quad QB:OF = AP:EO$$

$$\therefore \frac{a}{b} = \frac{OF}{EO} \quad \text{又} \because \frac{CO}{CD} = \frac{OF}{DB} = \frac{EO}{AP}$$

$$\therefore \frac{a}{b} = \frac{DB}{AD}$$

也就是在 CD 线上，A、B 含量比 a/b 都等于 DB/AD 是不变的。

(3) 背向性规则：在 ABC 系统中的 M 点液相，如果析出 C，那么液相组成必定沿着 CM 连线的延长线向着背离 C 的方向变化。

## (二) 杠杆规则

在二元系统中所介绍的杠杆规则，在三元系统中同样适用。设有两个三元混合物的组成为 M 和 N（图 6-37）。

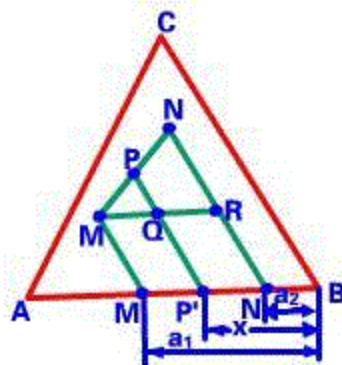


图6-37 三元系统杠杆规则

其重量分别为 m 和 n。从二元杠杆规则可知，混合后的新混合物的组成点 P，一定落在 MN 连线上，且有下列关系：

$$\frac{MP}{PN} = \frac{n}{m}$$

现证明如下：通过 M 作 AB 边的平行线，再通过 M、N 及 P 点，作 BC 边的平行线，则 AB 边上对应的截线为各混合物中组分 A 的含量，即：M 中 A 的百分含量 =  $a_1$ ，N 中 A 的百分含量 =  $a_2$ 。P 中 A 的百分含量

= x。根据物料平衡原理，混合前后 A 的总量应该不变。故得： $a_1 m + a_2 n = x(m + n)$ ，所以

$$\frac{n}{m} = \frac{a_1 - x}{x - a_2} \quad \text{由图可知：} \quad a_1 - x = MQ, \quad x - a_2 = QR \quad \text{于是} \quad \frac{n}{m} = \frac{MQ}{QR} \quad \text{。在三角形 MNR 中}$$

$$\text{PQ} \parallel \text{NR}, \text{ 故} \quad \frac{MQ}{QR} = \frac{MP}{PN} \quad \text{。即得：} \quad \frac{MP}{PN} = \frac{n}{m}$$



因此，三元系统的杠杆规则可叙述为：“两种混合物（或相）的重量比例，与连结两混合物组成点至新（总）混合物组成点线段长度成反比”。

### （三）重心规则

如果有三个组成混合成一个新的混合物时，应该怎么确定新混合物的组成和量呢？

我们可以利用力学的重心规则来求得新混合物的组成点及其量。

例如图6-38（a）中，M、N、Q（此符号即代表组成又代表量）混合后的组成，可通过下述方法求得。首先，可以应用杠杆规则求出M、N的混合物组成点S，然后再将Q和S混合，得出总的混合物组成点P。其关系式如下： $M+N=S$ ， $Q+S=P$ 。故：

$$M + N + Q = P$$

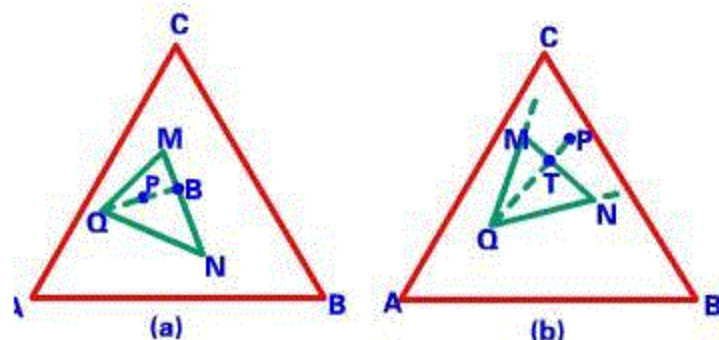
不难看出，P点的位置一定是落在M、N、Q三角形的内部，而且是在力学重心位置上。也就是说：新混合物的组成点必定落在原始三个组成点所联成三角形的重心位置上（力学重心），这种关系我们称它为重心规则。P点的位置也就是“重心位置”。

如果M、N、Q量相等，P点一定在三角形MNQ的几何重心上。反过来如果P点组成分解，则可得到相当量的组成为M、N、Q的三个混合物。如果新出现的混合物或化合物的组成点不在原始已知的三个混合物所联成的三角形内时，就不能用相加的方法求得，而要用下面的方法求得。

如图6-38（b）所示的情况，新组成点P落在三角形MNQ的外边，并在MQ和QN的延长线的范围内，则P的组成及量与M、N、Q的关系由下式求得：因 $M+N=t$ ； $Q+P=t$ ；则可得到 $M+N=Q+P$ ；故 $M+N-Q=P$ 。也就是说需要从混合物M+N中取出一定量的Q才能得到P，相反P要分解为N和M时，需要加入一定量的Q，此时，P点的位置叫“交叉位置”。

又如如图6-38（c）的情况，新组成点P落在三角形MNQ的外边，并在MQ和NM的延长线所包围的范围内，其组成及量与M、N、Q的关系由下式求得：因 $Q+N+P=M$ ，故 $M-(Q+N)=P$ 。也就是说：要从混合物M中取出一定量的Q+N才能得到P。反过来，P分解时，要加入相应量的Q+N才能得到M，P的这种位置叫“共轭位置”。

这些基本原理只作一般的介绍，待分析相图时，应用到这些规则时再加深理解。



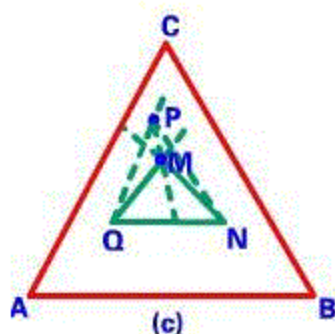


图6-38 三元系统重心规则

## 二 具有一个低共熔点的三元相图

### (一) 立体图

三元系统相图是以浓度三角形为底，温度坐标为高所围成的三棱柱的立体模型来表示，如图6-39 (a) 所示。

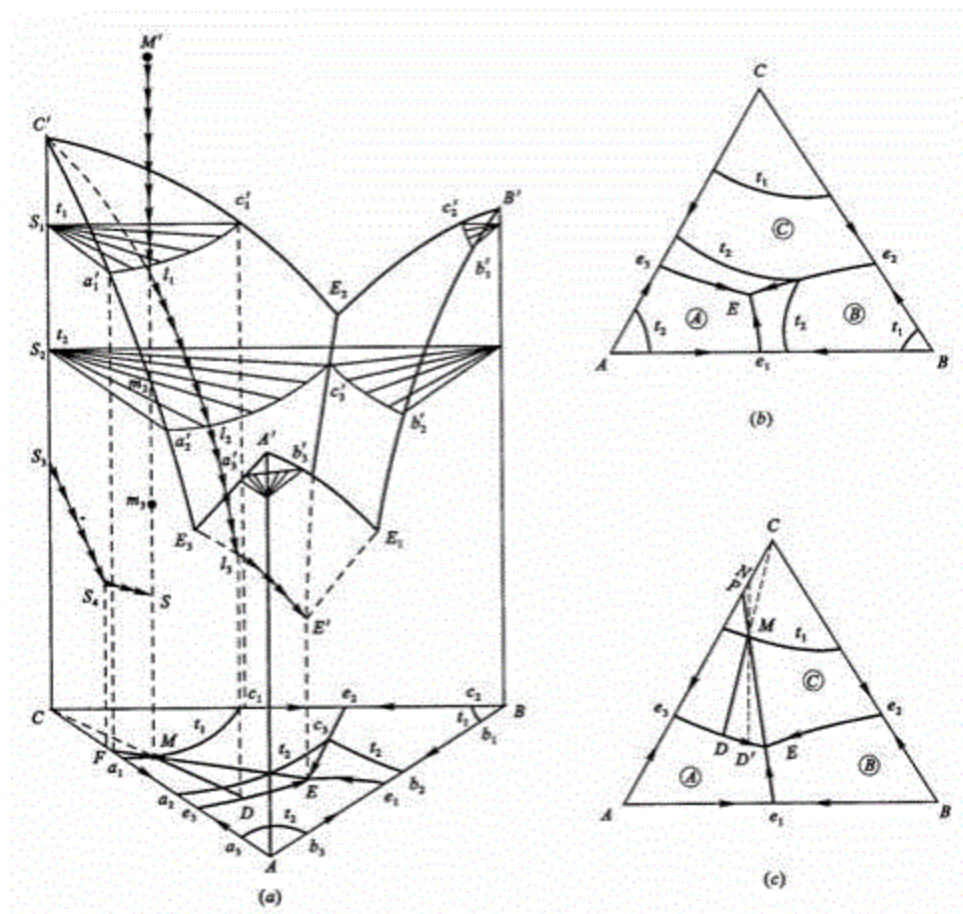


图6-39 具有一个低共熔点的简单三元系统相图

(a) 具有一个低共熔点的简单三元系统立体相图；(b) 平面投影图，(c) 结晶路线

相图的棱边  $AA'$ 、 $BB'$ 、 $CC'$  分别表示纯组分 A、B、C 的状态，其最高点  $A'$ 、 $B'$ 、 $C'$  为 A、B、C 的熔点。每一个侧面分别表示二元系统 A-B、B-C、C-A 的相图， $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  为相应的二元低共熔点。

在三棱柱的上面有三个液相面： $A'E_1E'E_3$ ， $B'E_1E'E_2$ 及 $C'E_2E'E_3$ ，它们是由三个向下弯曲像花瓣一样弧形的曲面组成，液面以上是液相的单相区。这些液面是液相同一个固相的两相平衡面，在液相面上按相图的不同区域，首先析出一个纯组分 A、B 或 C 的晶相。与二元系统的液相线相比较，不难理解此时由于第三组分的加入，使线变成了面。

每两个液相面相交成一条曲线，即  $E_1E'$ ， $E_2E'$  和  $E_3E'$  叫做低共熔线或称界线。界线上的液相同时对两种晶相饱和。这时两个晶相与液相三相共存，如果降低温度，就有两个晶相同时析出。由于第三组分的加入，使二元低共熔点变成低共熔线了，界线上的温度随着离开二元低共熔点而下降。三条界线的交点是三元无变量点，这里是低共熔点，它的液相同时对三种晶相饱和。所以是四相共存 ( $F=0$ )，低共熔点也是存在液相的最低温度点。

通过低共熔点平行于底面的平面称为固相面或结晶结束面。固相面之下全部是固相。归纳一下上面的分析，可以看出：

液相面	$P=2$	$F=2$	双变量平衡
界线	$P=3$	$F=1$	单变量平衡
低共熔点	$P=4$	$F=0$	无变量平衡

## (二) 相图特点

1. 液相互溶
2. 固相完全不互溶
3. 不生成化合物
4. 只有一个三元低共熔点

## (三) 投影图

使用立体图是很不方便的，所以实际上都是用立体模型的投影图来表示系统的状态。投影图是由无变量点及界线向浓度三角形投影而成的，如图6-39 (b) 所示。

被界线和侧面二元系统 (三角的边) 所包围的液相面投影下来成为析晶区 (A) (B) 和 (C)，三个二元系统为 AB、BC、CA。相对应的二元低共熔点为  $e_1, e_2, e_3$ ，界线为  $e_1E$ ， $e_2E$ ， $e_3E$ 。三元低共熔点为 E。三个顶点为三个纯组分 A、B、C。

在投影图上表示温度的方法有以下三种：

1. 在界线上用箭头表示温度下降的方向。从图中可以看到从三元共熔点开始到三元低共熔点结束的界线温度是逐渐下降的。边上二元系统的温度则是从内端线组分向二元低共熔点下降。

2. 二元及三元的无变量点。纯组分及化合物的熔点可直接标出或单独注明。

3. 在立体图上通过温度轴作等温面 (如每隔  $100^{\circ}\text{C}$  作一个) 与系统的液相面相截，则可得到等温线。将等温线投影在浓度三角形内，并标上温度。有了等温线可以确定：

- (1) 溶体在什么温度下开始析晶。

(2) 在某一温度下与固相平衡的液相组成。

(3) 液相面的陡度。

#### (四) 冷却与加热过程

由于实际应用的主要是投影图，而不是立体状态图，所以三元熔体的冷却析晶过程的讨论乃以投影图为主。在投影图上分析一个熔体的冷却析晶过程，亦即讨论冷却过程中液相组成点和固相组成点的变化路线以及最终析晶的产物。现以图6-39 (c) 投影图中的熔体 M 为例并结合图6-39 (a) 立体图进行分析。

三元熔体 M 在析晶过程中虽然不断有晶体析出，固、液相组成都在不断地变化，但它们仍都在系统内，并没有逸出，所以系统的总组成不发生变化，只是温度下降，表现在投影图上，系统的组成点 M 在冷却过程中始终不变。M 点位于组分 C 的初晶区内，且处在  $t_1$  等温线上，完全熔融后，系统所处的状态由图6-50上的 M' 点表示。冷却时，系统的状态点沿着 M' M 线移动到组分 C 的液相面  $C'E_2E'E_3$  上的  $l_1$  点， $l_1$  是  $t_1$  等温线  $a_1'c_1'$  上的一点。说明冷却到  $t_1$  时的瞬间，组分 C 的晶相开始结晶析出，即  $L \rightarrow C$ 。因为只有 C 析出，在液相中的 A 和 B 的量的比例固定不变，所以在投影图 L 液相组成将沿着 CM 射线，向着离开 C 的方向移动到 D 点。在液相面上的液相状态点从  $l_1$  移动到  $l_3$ ，这条曲线是通过 CM 和  $CC'$  作的平面与液相面的交线。根据相律，此时系统中  $P=2$ ，则  $F=2$ ，因受液相中 A 和 B 的量的比例不变这一条件的限制，因而系统表现出单变的性质，即随着系统温度的下降，液相状态点只能沿着液相面  $C'E_2E'E_3$  上的  $l_1l_3$  线，从  $l_1$  变化到  $l_3$ ，在投影图上液相组成沿 MD 线由 M 点向 D 移动。因只有 C 析出，相应的固相状态点从  $CC'$  棱上的  $S_1$  变化到  $S_3$ ，在投影图上固相组成在 C 点。

当结晶过程到达界线  $E_3E'$  上的  $l_3$  点即投影图中界线  $e_3E$  上的 D 点时，因  $E_3E'$  是 C 和 A 的液相面相交的界线，液相对 C 和 A 都达到饱和，继续冷却，晶体 C 和 A 将同时结晶析出，即  $L \rightarrow A+C$ ，此时三相共存。根据相律， $P=3$ ，则  $F=1$ ，故系统温度可再下降，液相状态点沿着  $E_3E'$  向  $E'$  点变化，在投影图上液相组成沿着 DE 向 E 点变化。相应的固相状态点从  $S_3$  向  $S_4$  变化，因固相中只有 C 和 A 的晶体，所以其组成点只能在投影图中的 CA 二元系统上，从 C 向 F 点变化。根据杠杆规则，液相组成点、固相组成点和系统的总组成点 M 应在同一条直线上，这样随着析晶过程的进行杠杆以系统的总组成点 M 为支点旋转，当液相线沿界线变化时，杠杆与 CA 边的交点即为与液相平衡的固相组成点。例如，当液相组成点达到 D' 点时，与该液相平衡的固相的组成点在杠杆与 CA 边的交点 N 处。当液相组成刚变化到 E 点时，相应的固相组成点即到达 F 点。

当结晶过程到达三元低共熔点  $E'$  即投影图中的 E 点时，再继续冷却，晶体 C、A 和 B 将同时结晶析出，即： $L \rightarrow A+B+C$ ，此时四相平衡共存。根据相律， $P=4$ ，则  $F=0$ ，系统为无变量平衡，温度保持不变。在此析晶过程中，液相组成在投影图中的 E 点不变，但液相的量在逐渐减少。由于固相已是 A、B、C 三种晶相的混合物，所以固相组成点离开 F 点进入三角形内部，沿 FM 线从 F 向 M 变化。当固相组成点与系统总组成点 M 重合时，液相消失，析晶过程结束，最终的析晶产物是 A、B、C 三种晶相，因  $P=3$  则  $F=1$ ，系统的温度可以继续下降直到室温为止。

图6-39 (c) 投影图中熔体 M 的冷却析晶过程和图6-39 (a) 中熔体 M' 的冷却析晶过程是一致的。将

两图结合起来者更能加深对三元系统中熔体冷却析晶过程的理解。

投影图中熔体 M 的冷却析晶过程可用下式表示：



从以上析晶过程的讨论，可以总结出在具有一个低共熔点的三元系统投影图上表示熔体冷却析晶过程的规律：

- 1) 原始熔体 M 在哪个初晶区内，冷却时，从液相中首先析出该初晶区所对应的那种晶相，M 熔体所处等温线温度表示析出初晶相的温度。在初晶相的析出过程中，液相组成点的变化路线遵守背向规则。
- 2) 冷却过程中系统的总组成点即原始组成点在投影图上的位置始终不变，而且系统的总组成点、液相组成点和固相组成点始终在一条直线上，形成杠杆。此杠杆随着固、液相组成的变化，以系统总组成点为支点旋转。液相组成点的变化途径一般是从系统的组成点开始，经过相应的初晶区、界线，直到三元低共熔点为止；固相组成点的变化途径则一般是从三角形的某一个顶点开始（只析出一种晶相），经过三角形的一条边（同时析出两种晶相），进入三角形内部（同时析出三种晶相），直到与系统的总组成点重合（结晶结束）。固、液相的变化途径形成一条首尾相接的曲线。

- 3) 无论熔体 M 在三角形 ABC 内的何种位置，析晶产物都是 A、B、C 三种晶相，而且都在 (A)、(B)、(C) 三个初晶区所包围的三元无变量的低共熔点上结晶结束。因此三元低共熔点一定是结晶的结束点。

加热过程与冷却析晶过程相反。组成为 M 的三元混合物加热到  $T_E$  温度时 A、B、C 共同熔融，开始出现组成为 E 的液相，系统中四相平衡， $P=4$ ， $F=0$ 。系统温度保持恒定，液相组成保持在 E 点不变，但液相量不断增加，A、B、C 三种晶相的量不断减少，固相组成沿着 EM 连线的延长线由 M 向 F 变化。当固相组成达到 F 点时，B 晶相首先熔融完，这样系统处于三相平衡，温度可以继续升高。随着温度的升高，液相组成离开 E 点沿界线向 D 点变化，固相沿 CA 边由 F 点向 C 点变化，A 晶相和 C 晶相不断熔融，液相量继续增加。当固相组成达到 C 点时，A 晶相熔融完毕，系统中只剩下液相和 C 晶相两相，这时液相组成为 D。继续加热，C 晶相不断熔融，液相组成点在初晶区内沿 DMC 线，由 D 点向 M 点变化。当液相组成点到达 M 点时，C 晶相也完全熔融，系统成为单一的液相。M 点所对应等温线温度为 M 三元固体混合物完全熔融温度。

## （五）各相量的计算

根据杠杆规则，在三元系统的投影图上，可以确定冷却或加热过程中，每一时刻内，成平衡的液相和固相的组成及各相相对含量。现以 M 点的熔体冷却为例：

以原始组成点为轴心的杠杆进行计算，任何时刻固相组成点，原始组成点，液相组成点总是在一条直线上。

1. 液相组成刚到达 D 时，系统存在两相：液相 D 和固相 C。根据杠杆规则，它们的相对含量：



$$\frac{L}{S_C} = \frac{CM}{MD}$$

$$S_C = \frac{MD}{CM} \quad S_C\% = \frac{MD}{CD} \times 100\%$$

2. 液相组成刚到达 E 时，这时固相 A, C 共同析晶的过程结束，系统中存在液相及 A+C 固相。则：

$$\frac{L}{S_{A+C}} = \frac{FM}{ME}$$

$$L\% = \frac{FM}{FE} \times 100\% \quad S_{C+A}\% = \frac{ME}{FE} \times 100\%$$

$$S_C\% = \frac{ME}{FE} \times \frac{AF}{AC} \times 100\% \quad S_A\% = \frac{ME}{FE} \times \frac{FC}{AC} \times 100\%$$

这里计算的  $S_C$  是一、二两次析晶过程所析至 C 的总和。液相到达 E 后析出的晶相即液相刚到 E 时尚剩余的液相量：

$$\frac{EM}{EF} \times 100\%$$

3. 全部结晶结束，系统只存在固相，不再有液相了，这时系统存在哪几个相，其含量各多少？ 同学们先自己想一想。（解答：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。）

### 三、具有一个一致熔融二元化合物的三元相图

图6-40为具有一个一致熔融二元化合物 S 的三元系统相图。下方以虚线表示的，是与 AB 对应的具有一致熔融化合物的二元系统相图。组成点 S 相当与化合物的液相曲线的温度最高点， $e_1$ 、 $e_2$  为两个对应的二元低共熔点。所以 AB 边上温度下降的方向如箭头所示。

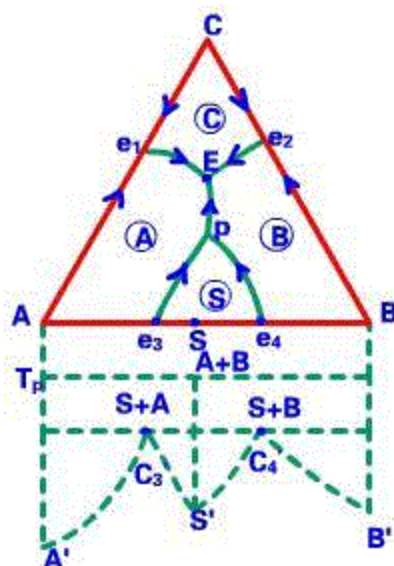


图6-40 具有一个一致熔融二元化合物S的三元系统相图

### (一) 相图分析

此三元相图有以下几个特点：

1. 两个三元无变量点  $E_1, E_2$

2. 五条界线

3. 四个初晶区

4. 化合物S有自己的结晶区。S的组成点落在基相区内，这是在三元系统中判断化合物是否一致

熔融的依据。将图中的C和S内点连接起来，则可将  $\triangle ABC$  分为两个小三角形  $\triangle ABC$  和  $\triangle BSC$ 。在

判断每条线上温度变化时， $E_1, E_2$  上温度又该如何变化呢？由此引出连接线规则。

### (二) 连接线规则

如图6-41所示，C-S连线称为连接线，它是两个化合物（包括线组分）组成点之间的连线，与界线不同（界线是两个初晶区的分界线）。

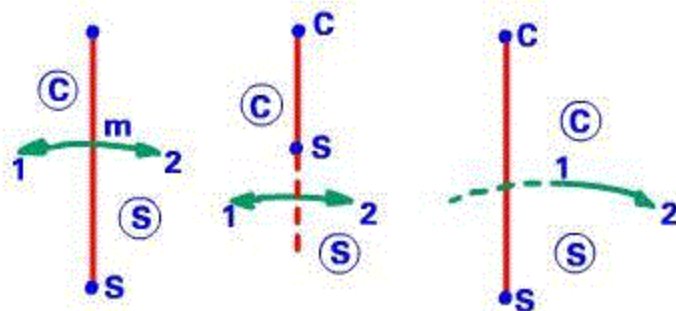


图6-41 连接线规则

C-S连线实质上是一个由C和S为组分构成的真正二元系统，m点是C-S连线和划分这两个相的初晶区（C），（S）的界线  $E_1, E_2$  的交点。m点是CS系统的低共熔点，也是CS连线上的温度最低点。CS连线上任何一点组成的熔体，冷却时结晶都在m点结束，在m点同时析出C和S的低共熔混合物。在CS连线上组成的熔体，冷却结晶时，液相的组成只能在CS连线上变化，而不会离开CS连线。

m点有是  $E_1, E_2$  界线上的温度最高点。可以这样来理解，m这个二元低共熔点，随着加入第三组分A或B使m点变成了线（界线）m  $E_1$  和 m  $E_2$ 。温度由m向  $E_1$  和  $E_2$  降低，所以m点又是界线上的最高点。

所以这样的连接线和相应的相区界线的交点是连接线上的温度最低点，界线上的温度最高点，这种点称为“鞍形点”。连接线与界线相交的情况有：



- (1) 连线与界线相交
- (2) 界线的延长线与连线相交
- (3) 连线的延长线与界线相交
- (4) 连线的延长线与界线的延长线相交

常见的有上面三种，最后一种在存在双降点的相图中会遇到。在所有上述几种情况中，界线上的温度都随着离开交点而下降。图6-41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。

根据上面的讨论，可以得出判断界线上温度变化方向的规则—连接线规则，可以叙述如下：如果连结两个晶相的组成点的直线（或其延长线）与划分这两个晶相的初晶区的界线（或其延长线）相交，则界线上的温度随着离开这个交点而下降。以此可用来判断界线上温度变化的方向。应用时要注意对应问题，即为晶相组成点的连线必须与其相对应的相区界线一起讨论。

### （三）三角形规则

CS 连线将三角形 ABC 划分成两个独立的简单三元系统， $\triangle ASC$  和  $\triangle BSC$ ，这两个三角形称为副三角形（或分三元系统），每个分三角形有对应的低共熔点（ $E_1$  和  $E_2$ ），每个副三角形内的冷却结晶过程和前面讲的最简单三元系统是完全一样的。

其最终产物可根据重心规则来确定，如果原始熔体组成点在  $\triangle ASC$  内，则最后产物为 A+S+C 并在三元低共熔点  $E_1$  结晶结束，若在  $\triangle BSC$  内，则为 B+S+C，并在  $E_2$  点结晶结束。 $E_1$  和  $E_2$  均在所对应的副三角形内，所以称为三元低共熔点，在此点进行的四相平衡过程为  $L \xrightarrow{F=0} A+S+C$ 。

从而可以得出确定结晶产物和结晶结束点的三角形规则：“原始熔体组成点所在三角形的三个顶点所表示的物质即是结晶产物；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”。

综合上面所讲，划分副三角形方法对研究复杂的三元系统相图很重要，这可以预先判断结晶结束点及最终产物。即判断哪些物质可同时得到。而哪些则不能。那么究竟哪些点可以连起来，使系统副三角形化呢？应当根据实验结果及合理的判断来划分。要划分出有意义的副三角形。所谓有意义的副三角形，即划分出来的三角形相应有无变量点。此无变量点可以在三角形内（出现于有一致熔化合物系统），也可以在三角形之外（出现于有不一致熔化合物的系统）。

因此，一般的讲，有一个三元无变量点，就应有对应的一个副三角形，这也是划分有意义的副三角形的根据。

### 四、具有一个一致熔三元化合物的三元相图

如图6-42所示，在三元系统中有一个一致熔三元化合物 S 组成点在它自己的初晶区（S）内，S 点是相应相区液相面的最高点。

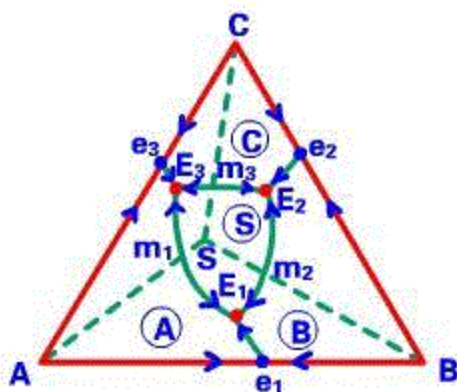


图6-42 具有一个一致熔融三元化合物的三元相图

将相图三角形化后，可看出有三个副三角形对应的无变量点  $E_1$ ， $E_2$  和  $E_3$ ，均为低共熔点。S-A，S-B，S-C 都是二元系统，并且都有相对应的等变形点。界线温度的变化用连接线规则来判断。

## 五、具有一个不一致熔融二元化合物的三元相图

### (一) 相图简介

1. 图6-43为具有一个不一致熔融二元化合物 S 的三元系统相图。下方虚线表示的是与 AB 对应的具有一个不一致熔化合物二元系统相图，AB 就是这个二元系统相图的投影。

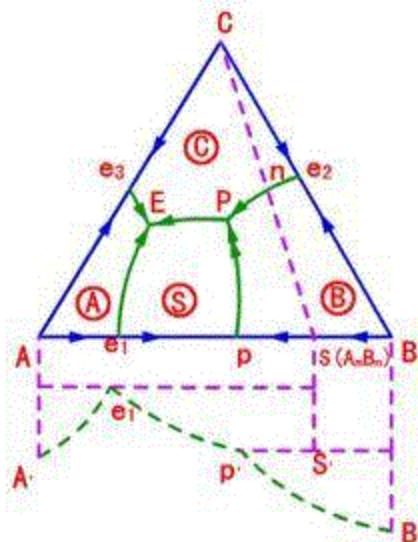


图6-43 具有一个不一致熔融二元化合物的三元相图

2. 三元相图中有一个二元化合物，两个三元无变量点，四个初晶区，五条界线。与有个一致熔二元化合物相图相比较，可以看到：

(1) 化合物的组成点落在其初晶区之外，这是不一致熔化合物在相图上的特征。

(2) CS 连线与  $P_{e2}$  界线的交点不是鞍形点，CS 连线不是真的二元系统，组成点落在 CS 连线上的熔体在冷却结晶过程中，将会自动离开 CS 连线。

(3) 系统中虽然也有两个三元无变量点在 E 和 P, E 点落在包围它的三个初晶区的相应组成点所构成三角形之内 ( $\triangle ASC$ )。P 点则落在这包围它的三个初晶区的相应组成点所构成的三角形 ( $\triangle BSC$ ) 之外, 所以系统的性质是不同的, E 为低共熔点, P 是转熔点。

(4) pP 界线和其他几条如  $e_1E$  和  $e_2E$  等不同, 它是一条转熔线。

下面我们将分别讨论 pP 界线的性质和 P 点的性质。

## (二) 切线规则与 pP 线

$e_1E$  是低共熔线, 组成点在线上的熔体冷却时, 同时析出相邻两个初晶区相应的晶相 A 和 S,

$L \rightarrow A + S$ 。在 pP 线上的熔体冷却时, 相邻两个初相区的晶相 B 和 S 不是同时析出, 而是析出晶相 S, 晶相 B 转熔到液相中去, 即在 pP 线上的熔体对 S 是饱和的, 对 B 是不饱和的。所以发生的过程是  $L + B \rightarrow S$ 。究竟怎么判断界线的性质呢? 如果是转熔线又怎么判断是哪个晶相析出, 哪个晶相被转熔掉呢? 一般又用切线规则来判断, 如图6-44所示。

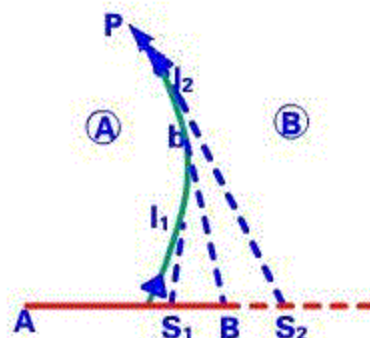


图6-44 切线规则

### 1. 瞬时组成

假设在界线  $e_1E$  上的一个组成点 M 的熔体, 当液相的组成为  $a'$  时, 固相组成为  $b'$ , 相应晶相在 AS 连线上, 如果温度高一些, 液相为  $a''$  时候, 固相为  $b''$ , 根据杠杆规则, 可见当溶体 M 刚开始析晶时, 刚通过 M 点做界线的切线与 AS 连线上的交点 b, 就是通体 M 刚析晶时的产物组成点, b 点的组成称为熔体 M 析晶的瞬时组成。通过杠杆规则所得到的固相组成 B 是瞬时组成的累计结果。

### 2. 两种过程

(1) 瞬时组成落在相应的连接线内, 此时发生共熔过程  $L \rightarrow A + S$ ,  $e_1E$  为共熔线。

(2) 瞬时组成点落在相应的连接线之外, 此时发生转熔过程  $L + B \rightarrow S$ , pP 线称为转熔线, 熔体与 B 晶相作用产生晶相 S。

### 3切线规则

瞬时组成点落在相应连接线内，则冷却时在该点所进行的是低共熔过程。瞬时组成点落在相应连接线外，则进行的是转熔过程，被转熔的是远离瞬时组成点的晶相。

也可以这样叙述：“作界线上某一点的切线，与相应的晶相组成点连线相交，如果交点落在两组组成点连线之间，则在此点所进行的是低共熔过程，如果交点落在两组组成点连线外，则此点进行的是转熔过程，被转熔的是远离交点的那个晶相”。

因此 pP 线是一条转熔线，那么相图上如何表示呢？在转熔线上用两个紧跟的箭头表示温度下降的方向。在实际的相图中，会碰到界线性质发生变化的情况，即同一条界线上，其中一段是低共熔的，而另一段是转熔的。

### （三）转熔点 P

P 点是一个三元无变量点，这种点称为双升点，单转熔点或一次转熔点。相交界线的温度变化中，二条离开 P 点时温度是上升的，一条离开时温度是下降的，所以称为双升点。P 点处于相应  $\Delta BSC$  之外的交叉位置上，因而也就决定在 P 点进行的四相过程称为转熔过程为： $L_p + B \rightleftharpoons C + S$ 。即熔体在 P 点时，冷却所进行的过程是一个转熔过程，析出 S+C 而 B 晶相被转熔进液相，只有这样才能保持四相平衡，因为只有一个晶相被转熔进去，故又叫做“单转熔点”。

转熔时怎么判断那一个晶相被转熔，可采用相对位规则来判断，也就是应该转熔点相对（位置）的那一相被转熔。E 点一定是结晶结束点，而 P 点的情况又怎样呢？冷却时，在 P 点所进行的转熔过程中，由于原始混合物的组成不同，可能有三种情况：

（1）当液相 P 与 B 相互作用，除生成化合物 S 和 C 之外，最后还残留过量的 B，这时 L 已消失，结晶结束。

（2）当液相 P 与 B 作用生成 S 及 C，如果 B 先消失，残留过剩液相，这时少了一个相，增加了一个自由度，继续冷却时，液相即沿界线 PE 变化，一直到 E 点结晶结束，这时 P 点就不是结晶结束点。

（3）当液相 P 与 B 同时用完，结晶结束。

上面所讲的三种情况，实质上是由原始组成点所处的位置来决定的，如果组成点在  $\Delta BSC$  中，结晶作用在 P 点结束，结晶产物为 B+C+S；如果组成点在  $\Delta ASC$  中，结晶作用在 E 点结束，结晶产物为 A+S+C；如果组成点在 CS 线上，结晶作用在 P 点结束结晶产物只有 C+S。

### （四）析晶过程

下面举例分析这类系统中熔体的结晶过程。固液相组成变化的途径，表示于图6-45中，该图是图6-43的部分放大图。

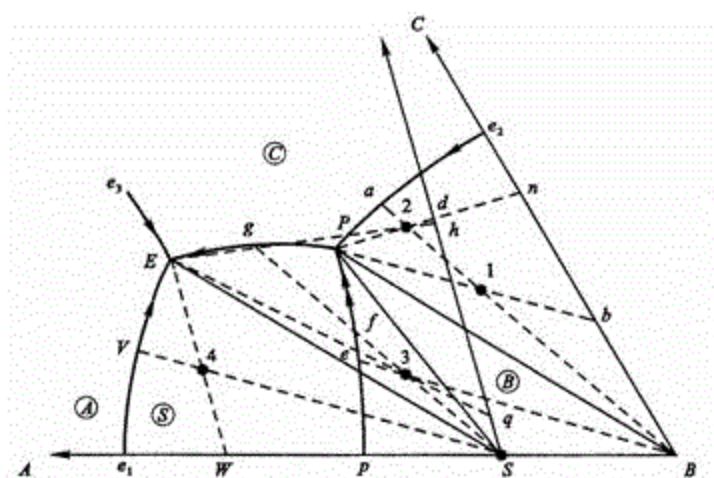
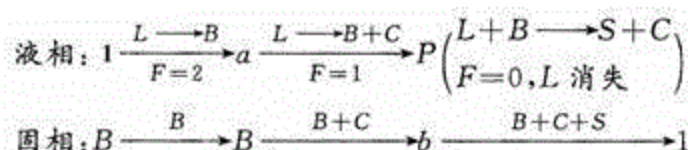


图6-45 图6-43的富B部分放大图

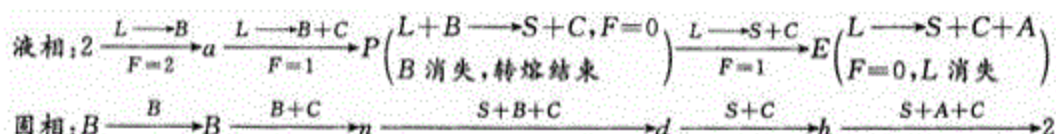
熔体1位于B的初晶区内，冷却到析晶温度，首先析出B晶相。此时固相组成在B点。液相组成则沿着B1射线向背离B的方向移动，在这个过程中从液相中不断地析出B晶相。当液相组成到达低共熔界线 $e_2P$ 上的a点时，从液相中同时析出B和C两种晶相，此时 $P=3$ ， $F=1$ 。系统的温度可以继续下降，液相组成将沿着 $e_2P$ 线逐渐向P点变化，相应的固相组成则离开B点沿着BC边向C点方向移动。当液相组成到达P点时，固相组成在BC边上到达b点。液相在P点进行转熔过程，液相回吸原来析出的B晶相，析出S和C晶相，即 $L+B \rightarrow S+C$ ，这时 $P=4$ ， $P=0$ 。系统的温度不变，液相组成也在P点不改变，但液相量在不断减少。由于固相中增加了S晶相，所以固相组成点不再停留在BC边上，而沿着b1线向 $\triangle BSC$ 内的1点变化。当固相组成到达1点，与原始熔体的组成点重合时，P点的液相消失，转熔过程结束，结晶亦结束。最后的析晶产物为B、S、C三种晶相。

熔体1的析晶路程可用下式表示：



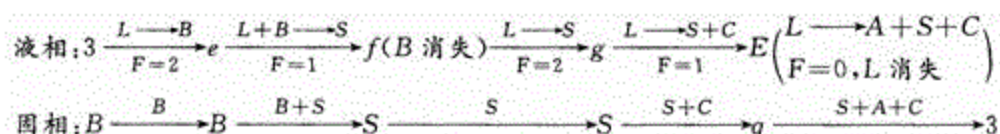
熔体2，组成点在 $\triangle ASC$ 内，结晶产物为A+S+C结晶结束点为E。结晶过程如下：当冷却达到析晶温度时，首先析出B液相组成沿B2连线的延长线背离B的方向变化，当液相组成到达 $e_2P$ 界线上的a点时，开始对B、C两晶相同时饱和。也就是继续冷却，同时析出B和C，液相组成沿 $e_2P$ 界线从a向p变化，相应的固相组成从B点沿BC连线向n点移动。当系统温度降低到 $T_p$ ，液相组成刚到p点，固相组成到达n点。在p点进行单转熔过程： $L+B \rightarrow C+S$ ，固相组成将沿n2线向2点移动，当固相组成达到CS连线上的d点时，说明这时系统中B全部用完，转熔过程已告结束，但结晶过程并未结束，因为还余有液相。这时 $P=3$ ，故 $F=1$ ，液相组成沿PE界线向E点变化，并同时析出S+C。当液相组成刚到达E点时，固相组成由CS线上的d变化到h点，液相组成刚到达E点后，开始从液相中同时析出A、S、C，这时四相平衡， $F=0$ ，系统的温度保持不变，直到液相完全消失为止，固相组成则由h点到达2点。结晶结束，最后结晶产物为A+C+S。

整个结晶过程可用下式表示:



过程的特点: 先经过 P 点转熔结束, 液相继续沿界线向 E 点变化, 最后在 E 点结束结晶。注意固相组成的变化。

熔体 3, 组成点在  $\Delta ASC$  内, 结晶产物为 A+S+C, 结晶结束点 E。由于组成点落在 B 初晶区, 当温度下降到析晶温度时, 首先析出 B 晶相, 液相组成由 3 向 e 变化。当液相组成到达 pP 界线上的 e 点时, 发生单转熔过程,  $L+B \rightarrow S$  即析出 S 而 B 则转熔进液相。液相组成沿 pP 界限由 e 向 p 变化, 固相组成由 B 点沿 BS 连线向 S 点移动。当液相组成达到 f 点时, 固相组成到达 S 点。说明着时 B 晶相已完全转熔完。系统中只剩下 S 晶相和液相两相。P=2, F=2, 液相组成离开 pP 界限, 发生“穿相区”的情况, 即液相从 f 点开始沿 S3 射线向背离 S 的方向在 S 的初晶区内变化, 同时从熔体中直接析出 S 晶相来, 当液相组成到达 PE 界线上的 g 点时, 液相开始同时析出 S 和 C, 此时 P=3, F=1, 随着温度的下降, 液相组成将沿着 PE 界线变化, 固相组成则离开 S 沿着 SC 连线变化, 当液相组成刚到达 E 点时, 固相组成到达 CS 连线上的 q 点。在 E 点进行四相共存的无变量过程, 在冷却过程中, 不断从组成为 E 的液相中析出 A, S, C。直到液相完全消失, 结晶即告结束, 固相的组成由 q 向 3 点移动, 最后到达 3 点, 结晶产物为 A+S+C, 整个析晶过程可由下式表示:



发生穿相区条件: (1) 从转熔线上开始  $L+B \rightarrow S$ ; (2) 固相组成点到达 S (说明系统中 B 用完, 减少一相, 增加一个自由度)。

## 六、具有一个不一致熔三元化合物的三元相图

三元系统中, 有一个不一致熔融三元化合物 S 时, 反映在相图中, 为组成点 S 在其初晶区 (S) 之外, 如图 6-46 所示。



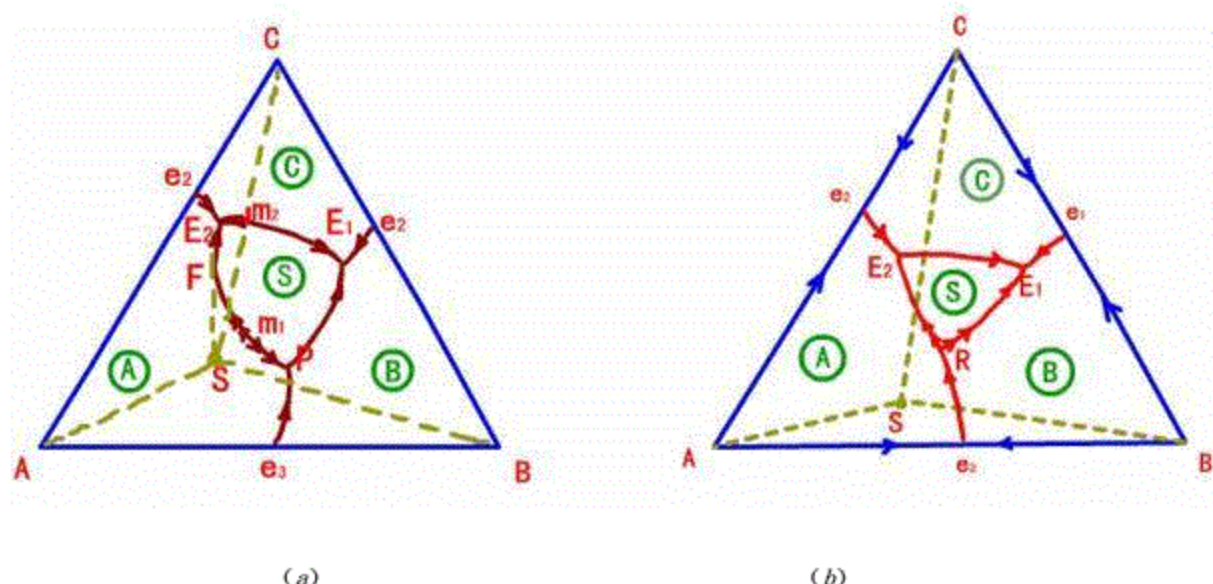


图6-46 具有一个不一致熔融三元化合物的三元系统相图

(a) 具有双升点；(b) 具有双降点

根据其中无变量点性质的不同，这类相图又有两种类型。一为有双升点的，一为有双降点的。

图6-46 (a) 为具有双升点类型的情况。划分副三角形后，相区界线的温度下降方向如箭头所示。 $m_2$  为界线  $E_1E_2$  上的温度最高点。 $E_1$  及  $E_2$  为对应于三角形 BSC 及三角形 ASC 的低共熔点。 $P$  为对应于三角形 ABS 的无变量点，从箭头的方向，可知  $P$  为双升点，并处于交叉位置。所以在  $P$  点进行单转熔过程： $L + A \rightleftharpoons B + S$ 。界线  $E_2P$  的性质比较复杂。由于  $m_1$  为  $E_2P$  线上的温度最高点，线上的温度由  $m_1$  分别向  $P$  及  $E_2$  下降。 $m_1P$  段为转熔线；而  $m_1E_2$  段的性质则有变化， $m_1F$  段为转熔性质，而  $FE_2$  段为低共熔性质， $F$  点为转折点。所以由  $m_1$  到  $E_2$ ，先进行转熔过程： $L + A \rightleftharpoons S$ ，到  $F$  点转变为低共熔过程： $L \rightleftharpoons A + S$ 。

图6-46 (b) 为具有双降点类型的情况。由箭头方向可知，界线  $RE_2$  及  $RE_1$  上的温度都从  $R$  点下降的，只有  $e_3R$  线是从  $R$  点上升的，所以， $R$  点叫做双降点。 $R$  点和对应的三角形 ABS 处于共轭位置。因而在  $R$  点进行的四相无变量过程为： $L + B + A \rightleftharpoons S$ ，即两个晶相 A 与 B 同时被转熔。所以，双降点  $R$  也叫作双转熔点。

## 七、形成一个高温分解、低温稳定存在的二元化合物的三元相图

图6-47为具有这类型二元化合物的三元系统相图。



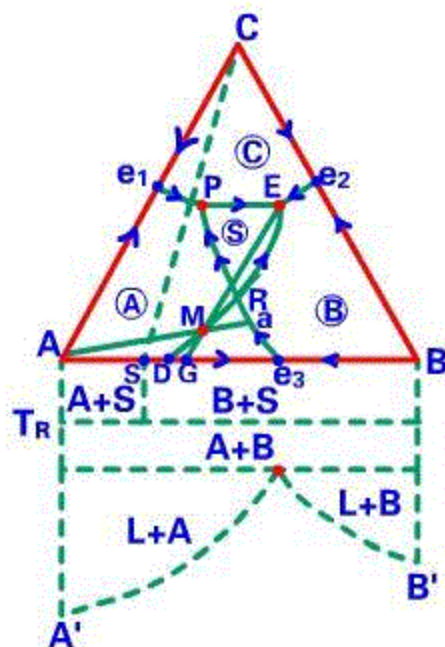
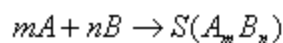


图6-47 形成一个高温分解、低温稳定存在的二元化合物的三元相图

(1) 化合物的特点：高温分解，低温稳定。组成点落在 AB 边上，为二元化合物；析晶区落在三角形内部，不与任一条边接触

(2) 过渡点 R 具有双降点形成。A、B、S、 $L_R$  四相平衡无交叉点其过程为：



这时  $L_R$  仅起介质作用，量不变。点 R 不是结晶结束点，只是过渡点。过渡点的相应三角形是一直线划不出副三角形（这是判断过渡点的依据）。R 点所发生过渡的两种情况：

1. A 先消失，系统剩  $L_R$ 、B、S、L 沿 RP 移动。在 E 点结晶结束。

2. B 先消失，系统剩  $L_R$ 、A、S、L 沿 RP 移动。在 P 点结晶结束，在 P 点结晶结束。原始组成点 M 与 R 连线与 AB 连线的交点 D 的位置可以空来判断 A 或 B 先消失。当 D 在 BS 内，A 先消失。当 D 在 AS 内，B 先消失。

## 八、固相具有多晶转变的三元相图

### （一）晶型转变等温线

图6-48中  $t_n$  都是代表晶型转变等温线，又称为转变曲线。对于某一晶相来说，其晶型转变的温度是不变的。如  $A_\alpha \rightarrow A_\beta$  的温度是恒定的。相图上的晶型转变等温线都是转变温度的等温面和液相面相交成的等温线的投影线。

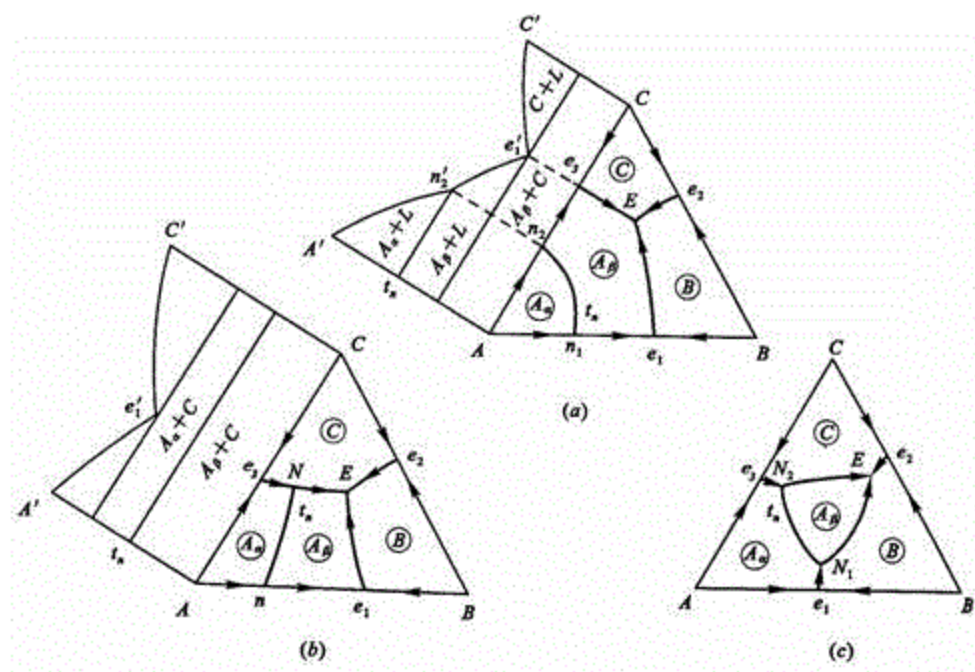


图6-48 具有多晶转变的三元系统相图

(a)  $t_n > t_{e1}, t_n > t_{e3}$ ; (b)  $t_n < t_{e1}, t_n > t_{e3}$ ; (c)  $t_n < t_{e1}, t_n < t_{e3}$

## (二) 类型

(1)  $t_n > e_1, t_n > e_2$  ( $t_n$ : 晶型转变温度)

(2)  $t_n > e_3, t_n < e_2$

(3)  $t_n < e_1, t_n < e_3$

(4) 如果晶型转变温度低于三元低共熔点。即在固相面以下，则不能在相图上反映出来，即这种多晶转变在相图上没有标法，如  $\alpha$ -石英  $\xrightarrow{573^\circ\text{C}}$   $\beta$ -石英。在许多含  $\text{SiO}_2$  的三元相图中没有表示。

## 九. $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系统相图

$\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{SiO}_2$  是一般工业玻璃的基本化学组成， $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  相图可以帮助我们确定合理的玻璃组成和融化温度及其解决析晶解。所以相图对钠，钙，硅玻璃的生产有一定的指导意义。有实用意义的组成处于  $\text{SiO}_2$  含量高的部分，此外， $\text{Na}_2\text{O}$  含量高的熔体，化学活性很高也造成研究上的困难。所以经过详细研究的是  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  (NS) —  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (CS) —  $\text{SiO}_2$  部分。

### (一) 相图介绍

图6-77是谢希法 (K. A. Shahid) 等1971年发表的最新的  $\text{NS}-\text{CS}-\text{SiO}_2$  相图。

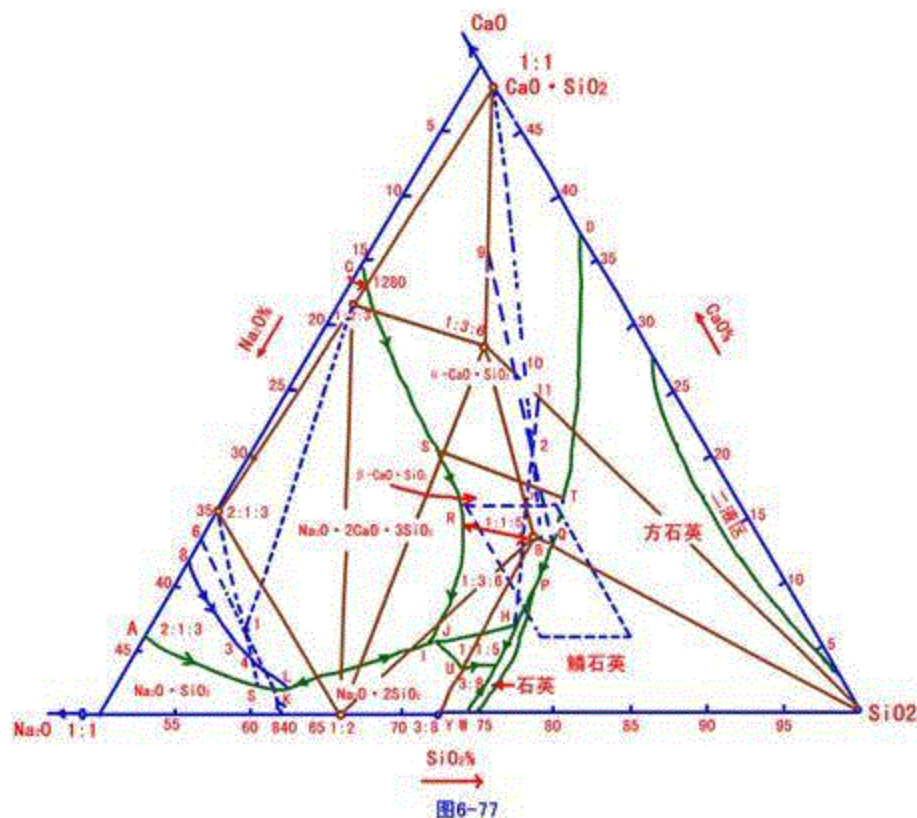


图6-49 Na<sub>2</sub>O—CaO—SiO<sub>2</sub>系统相图

## 1. 化合物

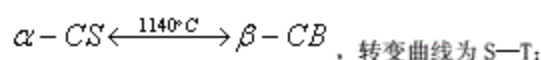
此相图有三个二元一致熔化合物：NS、 $NS_2$ 、CS；三元一致熔化合物有 $NC_2S_3$ ；三元不一致熔化合物有 $N_2CS_3$ 、 $NC_3S_6$ 。 $NC_2S_3$ 和 $N_2CS_3$ 在 $NS—CS$ 连线上。 $NC_3S_6$ 称为失透石是工业玻璃中常见的析晶。参看表6-3。

表6-3 NS—CS—SiO<sub>2</sub>系统中化合物的性质

化合物	性质	熔点 (°C)	化合物	性质	分解温度 (°C)
Na <sub>2</sub> O · SiO <sub>2</sub> (NS)	一致熔融	1088	2Na <sub>2</sub> O · CaO · 3SiO <sub>2</sub> ( $N_2C_2S_3$ )	不一致熔融	1141
Na <sub>2</sub> O · 2SiO <sub>2</sub>	一致熔融	874	Na <sub>2</sub> O · 3CaO · 6SiO <sub>2</sub> ( $NC_3S_6$ , 失透石)	不一致熔融	1047
CaO · SiO <sub>2</sub> (CS, 硅灰石)	一致熔融	1540	3Na <sub>2</sub> O · 8SiO <sub>2</sub> ( $N_3S_8$ )	不一致熔融	793
Na <sub>2</sub> O · 2CaO · 3SiO <sub>2</sub>	一致熔融	1284	Na <sub>2</sub> O · CaO · 5SiO <sub>2</sub> ( $NCS_5$ )	不一致熔融	827

## 2. 晶型转变

相图中的晶型转变有:

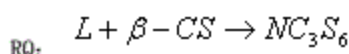
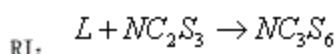
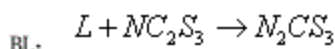


## 3. 二液分层区

在接近  $CaO-SiO_2$  底边,  $Na_2O$  含量很少, 靠近  $SiO_2$  的部分, 出现一个狭长的二液区。

## 4. 界线

相图中存在的界线有:



## 5. 无变量点

参看表6-4。

表6-4 NS-CS-SiO<sub>2</sub>系统中三元无变量点的性质

图 上 标 号	相平衡关系	平衡性质	平衡温 度 (°C)	化学组成 (%)		
				Na <sub>2</sub> O	CaO	SiO <sub>2</sub>
K	$L \rightleftharpoons NS + NS_2 + N_2CS_3$	低共熔点	821	37.5	1.8	60.7
L	$L + NC_2S_3 \rightleftharpoons NS_2 + N_2CS_3$	单转熔点	827	36.6	2.0	61.4
I	$L + NC_2S_3 \rightleftharpoons NS_2 + NC_3S_6$	单转熔点	785	25.4	5.4	69.2
J	$L + NC_3S_6 \rightleftharpoons NS_2 + NCS_5$	单转熔点	785	25.0	5.4	69.6
U	$L \rightleftharpoons NS_2 + N_2S_3 + NCS_5$	低共熔点	755	24.4	3.6	72.0
V	$L \rightleftharpoons N_3S_6 + NCS_5 + S \text{ (石英)}$	低共熔点	755	22.0	3.8	74.2
H	$L + S \text{ (石英)} + NC_3S_6 \rightleftharpoons NCS_5$	双转熔点	827	19.0	6.8	74.2
P	$\alpha - \text{石英} \xrightleftharpoons{L, NC_3S_6} \alpha - \text{鳞}$	多晶转变 点	870	18.7	7.0	74.3

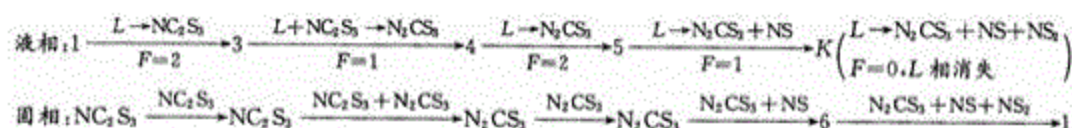
石英							
Q	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_2\text{S}_3 + \text{S}$	单转熔点	1035	13.7	12.9	73.4	
R	$L + \beta\text{-CS} \rightleftharpoons \text{NC}_2\text{S}_3 + \text{NC}_3\text{S}_6$	单转熔点	1035	19.0	14.5	66.5	
T	$\alpha\text{-CS} \xleftarrow{L, \alpha\text{-石英}} \beta\text{-CS}$	多晶转变点	1110	14.4	15.6	73.0	
S	$\alpha\text{-CS} \xleftarrow{L, \text{NC}_2\text{S}_3} \beta\text{-CS}$	多晶转变点	1110	17.7	16.5	62.8	

表中列出平衡性质，相间平衡及平衡温度。其中有低共熔点 K, U, V；双升点：L, Q, R, I, J；双降点：H；晶型转变点：P, S, T，无对应副三角形。共有9个副三角形（D, N 点在新图中没有）。

## （二）结晶过程

玻璃的析晶都是不平衡过程，所以平衡结晶过程对于玻璃系统来说是不那么切合实际的。图6-49中的熔体1和熔体2的结晶过程，由于组成点所处的位置决定了它没有什么实际意义。不过作为联系溶体结晶过程的分析还是很有意思的，所以希望同学们自己看看。1点发生穿相区，最后在低共熔点 K 结晶结束，2点溶体经过转变曲线，转熔线，双升点，最后在双降点 H 结晶结束，整个过程变化比较多。

熔体1组成处于  $\Delta\text{NS}-\text{CS}_2-\text{N}_2\text{CS}_3$  内，最后结晶产物为  $\text{NS} + \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$ ，结晶结束于低共熔点 K。由于组成落在  $\text{NC}_2\text{S}_3$  初晶区内，当平衡冷却到析晶温度时首先析出  $\text{NC}_2\text{S}_3$ ，液相组成沿着  $\text{NC}_2\text{S}_3$  组成点与点1的连线。向背离  $\text{NC}_2\text{S}_3$  的方向变化，当液相组成到达 BL 界线上点3时，开始发生转熔， $\text{NC}_2\text{S}_3$  溶入，析出  $\text{N}_2\text{CS}_3$ 。其过程可以表示如下： $L + \text{NC}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{CS}_3$ ，固相组成沿着  $\text{NC}_2\text{S}_3 - \text{N}_2\text{CS}_3$  连线由  $\text{NC}_2\text{S}_3$  向  $\text{N}_2\text{CS}_3$  变化。当液相组成到达点4时，固相组成已到达  $\text{N}_2\text{CS}_3$  点。说明  $\text{NC}_2\text{S}_3$  已用完。系统只剩下  $\text{N}_2\text{CS}_3$  和液相， $F=2$ 。继续冷却液相将进入  $\text{N}_2\text{CS}_3$  初晶区，随着  $\text{N}_2\text{CS}_3$  不断析出，液相组成由4点向5点变化，到达5点时已进入 AK 界线，AK 界线为低共熔线。从5点开始温度下降时，液相组成朝着 K 点变化，并同时析出  $\text{NS} + \text{N}_2\text{CS}_3$ ： $L \rightarrow \text{NS} + \text{N}_2\text{CS}_3$ ，液相组成刚到达 K 点时，固相组成在6点，在 K 点进行低共熔过程： $L \rightarrow \text{NS} + \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$ 。固相组成由6向1变化，当固相组成点到达1点时，结晶结束，最后产物为  $\text{NS} + \text{NS}_2 + \text{N}_2\text{CS}_3$ 。其过程表示方式如下：



熔体2组成处于  $\Delta NC_3S_6 - NCS_5 - Si_2O$  内, 最后结晶产物为在  $\alpha-CS$  初晶区内, 当平衡冷却到析晶温度时, 首先析出  $\alpha-CS$  晶相。液相组成沿着 CS—2 连线的延长线向背离 CS 的方向变化, 在液相组成到达 ST 转变曲线上的 T 点时,  $\alpha-CS$  转变为  $\beta-CS$ , 液相组成停止变化, 直到  $\alpha-CS$  完全转变成  $\beta-CS$  后, 液相组成才离开 T 点, 进入  $\beta-CS$  相区, 向 8 点变化。并从液相中不断析出  $\beta-CS$ , 当液相组成到达 RQ 界线上的 8 点时, 开始发生转熔过程:

$$L + \beta-CS \rightarrow NC_3S_6$$

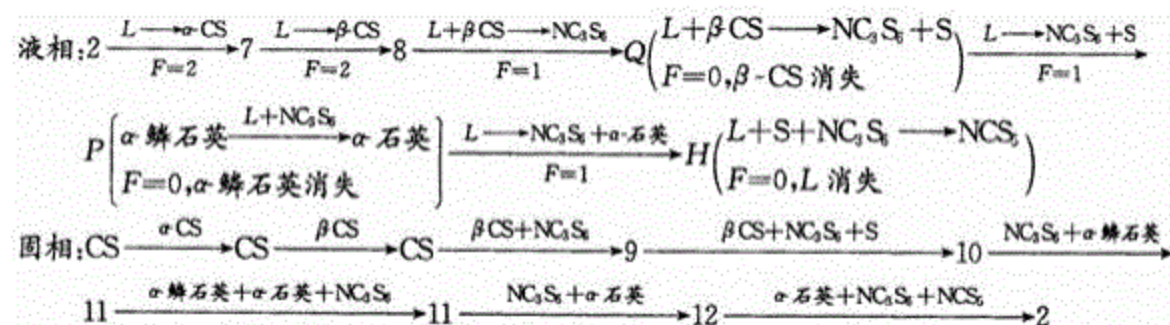
这时液相组成沿着 RQ 界线向 Q 变化, 相应固相组成则沿着 CS— $NC_3S_6$  连线向  $NC_3S_6$  组成点的方向变化。当液相组成到达 Q 点时, 固相组成到达 9 点。在 Q 点将发生无变量的单转熔过程:

$$L + \beta-CS \rightarrow NC_3S_6 + SiO_2$$

一直到  $\beta-CS$  完全被转熔为止, 液相组成和温度都不变。固相组成则由点 9 向点 2 方向变化, 当  $\beta-CS$  消失时, 固相组成即到达  $NC_3S_6$  和  $SiO_2$  组成点连线上的 10 点, 这时只剩下三个相,  $F=1$ , 所以继续冷却时, 液相组成将离开 P 点向 H 点变化, 同时析出  $NC_3S_6$  和  $\alpha$ -石英, 当液相组成到达 H 点时, 固相组成到达  $NC_3S_6$  和  $SiO_2$  组成点的连线上的 11 点。在 H 点发生无变量的双转熔过程:

$$L + NC_3S_6 + SiO_2 (\alpha\text{-石英}) \rightarrow NCS_5$$

固相组成由 11 点向 2 点变化, 直到用完, 结晶结束, 最后产物为  $NC_3S_6$ ,  $NCS_5$ ,  $SiO_2$ 。熔体 2 结晶过程可表示为:



### (三) 相图应用

#### 1. 组成的选择

一般位于界线附近的组成比初晶区内不易析晶。而靠近低共熔点的组成比界线附近的组成更不容易析晶。这已被大量的实践证实。这些组成点熔化温度一般都相对的低, 有利于玻璃的溶制。此外在界线和低共熔点处由于有几种晶相通同时析出, 在结晶时不同结构之间互相干扰, 降低了每种晶相的析晶能力, 以钠钙硅为基础的玻璃配料组成通常处于 PQ 界线附近, 因为低共熔点处的组成所形成的玻璃化学稳定性和强度都很差, 使用性能不好, 不适于使用要求。



## 2. 析晶的分析

PQ 界线附近组成所熔制的玻璃如果出现磷石英或方石英晶体, 说明配料中  $\text{SiO}_2$  含量太多, 如果产生硅灰石 ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 析晶, 则是  $\text{CaO}$  含量多了, 在  $\text{Na}_2\text{O}$  多的情况下, 则容易生成失透石 ( $1: 3: 6$ ) 析晶。

玻璃的析晶不仅与配料有关,与工艺的关系也很大,往往由于工艺制度被破坏,而造成玻璃产生结晶,所以当玻璃出现析晶时要全面进行分析,才能采取合适的措施。

#### 十、 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

本系统主要与陶瓷的组成和制造工艺关系较大。由于  $K_2O$  在高温时容易挥发。因此给研究工作带来困难, 所以相图仅给出  $SiO_2$  30%以上范围的比较详细的相关系。

### (一) 相图介绍

相图见图6-50、图6-51、图6-52。



图6-50  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图

表6-5  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统中化合物的性质[illegible]



四硅酸钾 $K_2O \cdot 4SiO_2$ ( $KS_4$ )	一致熔融	765
二硅酸钾 $K_2O \cdot 2SiO_2$ ( $KS_2$ )	一致熔融	1045
偏硅酸钾 $K_2O \cdot SiO_2$ ( $KS$ )	一致熔融	976
莫来石 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ( $A_3S_2$ )	一致熔融	1850
钾长石 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ( $KAS_6$ , W)	不一致熔融	1150 (分解)
白榴子石 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ( $KAS_4$ , X)	一致熔融	1686
钾霞石 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ( $KAS_2$ , Y)	一致熔融	1800
钾铝硅酸盐 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ( $KAS$ , Z)	尚未确定	
偏铝酸钾 $K_2O \cdot Al_2O_3$ (KA)	尚未确定	

注：表中 W、X、Y、Z 分别为三元化合物在相图中的组成点位置

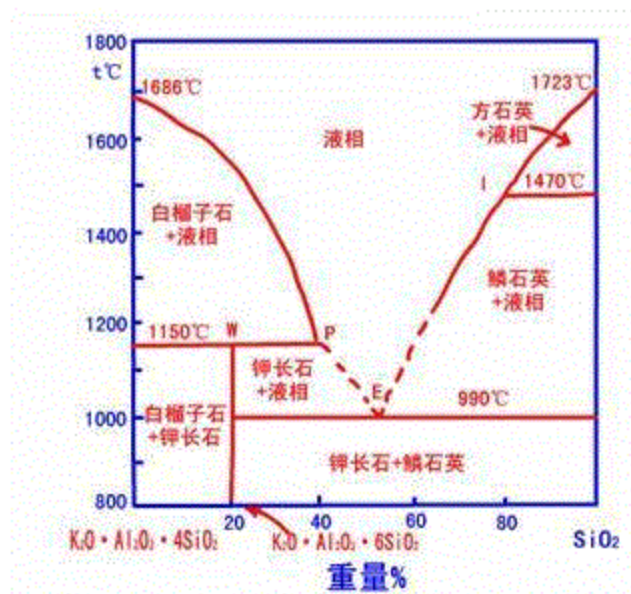


图6-51  $KAS_4-SiO_2$ 系统相图

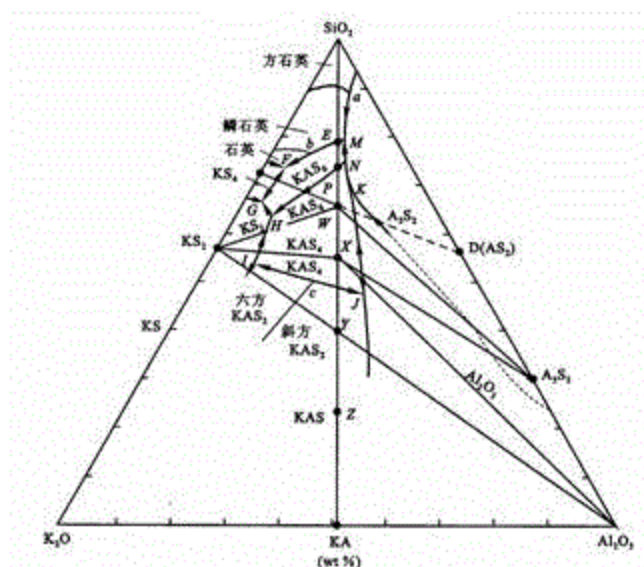


图6-52  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统三元无变量点与对应副三角形表6-6  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统中三元无变量点的性质

图上标号	相平衡关系	平衡性质	平衡温度 (°C)
M	$L \rightleftharpoons S(\text{磷石英}) + KAS_6 + A_3S_2$	低共熔点	985
F	$L \rightleftharpoons S(\text{石英}) + KS_4 + KAS_6$	低共熔点	800
G	$L \rightleftharpoons KS_4 + KS_2 + KAS_6$	低共熔点	695
H	$L + KAS_4 \rightleftharpoons KS_2 + KAS_6$	单转熔点	810
I	$L \rightleftharpoons KS_2 + KAS_2 + KAS_4$	低共熔点	905
J	$L \rightleftharpoons KAS_4 + KAS_2 + Al_2O_3$	低共熔点	1556
K	$L + Al_2O_3 \rightleftharpoons KAS_4 + A_3S_2$	单转熔点	1315
N	$L + KAS_4 \rightleftharpoons KAS_6 + A_3S_2$	单转熔点	1140
a	方—石英 $\xleftrightarrow{L, A_3S_2}$ 磷石英	多晶转变点	1470
b	磷石英 $\xleftrightarrow{L, KAS_6}$ 石英	多晶转变点	867
c	斜方钾霞石 $\xleftrightarrow{L, KAS_4}$ 六方钾霞石	多晶转变点	1540

有四个三元化合物:

- (1)  $KAS_6(W)$  钾长石 不一致熔  $KAS_6 \xrightarrow{1150^\circ C} KAS_4 + L$
- (2)  $KAS_4(X)$  白木留子石 一致熔  $KAS_4 \xrightarrow{1686^\circ C} L$
- (3)  $KAS_2(Y)$  钾霞石 一致熔  $KAS_2 \xrightarrow{1800^\circ C} L$
- (4)  $KAS(Z)$

四个化合物组成点都处于  $SiO_2 - K_2O_3 \cdot Al_2O_3$  的直线上, 其中  $SiO_2$  的分子数按比例逐渐减少。

$SiO_2 - KAS_4$  系统为三元中的真正二元系统, 其低共熔点为  $1619^\circ C$ 。磷石英, 长石, 莫来石之间的

三元低共熔点 M ( $985^\circ C$ ) 附近的莫来石初晶区中, 等温线很靠近, 说明液相很陡。这样当温度稍有变化时, 对液相量的影响不大, 所以有利于陶瓷的生产。其他无变量点的性质和温度都可以从图中看出。

## (二) 相图应用

### 1. 烧结温度的选择

以图6-53中2点为例,

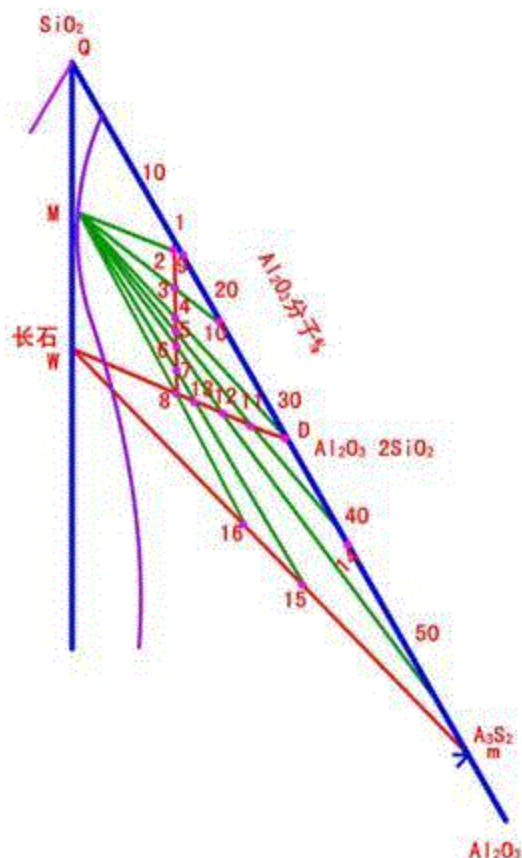


图6-53 配料三角形与产物三角形

在低共熔 M 的  $985^{\circ}\text{C}$  开始出现液相:

$985^{\circ}\text{C}$	$L\% = \frac{29}{M9} = 13\%$
$1200^{\circ}\text{C}$	$L\% = 14\%$
$1300^{\circ}\text{C}$	$L\% = 15\%$
$1400^{\circ}\text{C}$	$L\% = 17\%$

3点在  $985^{\circ}\text{C}$  开始出现液相:

$985^{\circ}\text{C}$	$L\% = \frac{310}{M10} = 37\%$
$1200^{\circ}\text{C}$	$L\% = 38\%$
$1300^{\circ}\text{C}$	$L\% = 39\%$
$1400^{\circ}\text{C}$	$L\% = 42\%$

根据对液相量的要求, 可选择相应的烧结温度。

## 2. 陶瓷配料组成

希望在瓷中有较多的莫来石晶相, 所以单用石英和长石得不到莫来石, 只有用高岭土-石英-长石配料, 而且配在莫来石的初晶区内, 则在瓷中有较多的莫来石生成。图6-81中有两个三角形。QWD (D点是偏高岭土组成点) 是和配料有关的三角形; QWm 则是和产物有关的三角形。从三角形 QWm 来看, 要得到莫来石,

只有加高岭石，使原始组成点移到三角形内，而且高岭土的加入量决定着莫来石量。若高岭土量一定时，虽用不同比例的长石和石英，在相图上莫来石的读数应该是相同的。图中1-8线对于配料三角形表示  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  的含量，对于产物三角形则表示  $A_3S_2$  的量。图6-81中的1-8线表示偏高岭土含量为50%的系列配料从1—8  $SiO_2$  由50%逐渐减少到0，而长石从0增加到50%。如果系统冷却时完全析晶，则莫来石的含量是恒定不变的，但是由于液相的黏度大，出现过冷情况，有一定量的液相保留下来，因此各配料点的莫来石并不相同。在低共熔点 (M) ( $985^{\circ}C$  时) 有下表：

配料点	长石	过冷存在相	L%	$A_3S_2$ %
玻：				
1—6	增加	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	增加	增加
7—8	增加	玻： $A_3S_2$ 长石	减少	减少

一般电瓷配料配在3、4之间，烧成只有莫来石和石英结晶相。若在低共熔温度下 ( $T_m$ ) 液相全部冷却，则瓷中约含莫来石  $A_3S_2$  25%。钾长石熔体的黏度很高，向钾长石组成加入  $SiO_2$  也会增加黏度，而低共熔点 M 靠长石- $SiO_2$  线很近。所以  $\frac{Al_2O_3}{K_2}$  只是稍稍大于1，绝大多数  $Al^{3+}$  处于四配位和  $Si^{4+}$  连成连续的网络，因而 M 点液相的黏度也很高，这就妨碍了晶相的析出而促使凝固为玻璃体。

#### 十一、 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统相图相图

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系统包括一系列重要的硅酸盐工艺产品，高炉矿渣及天然矿物。它们的组成表示于图6-54中，这说明了这一系统对硅酸盐工业具有很大的实际意义。

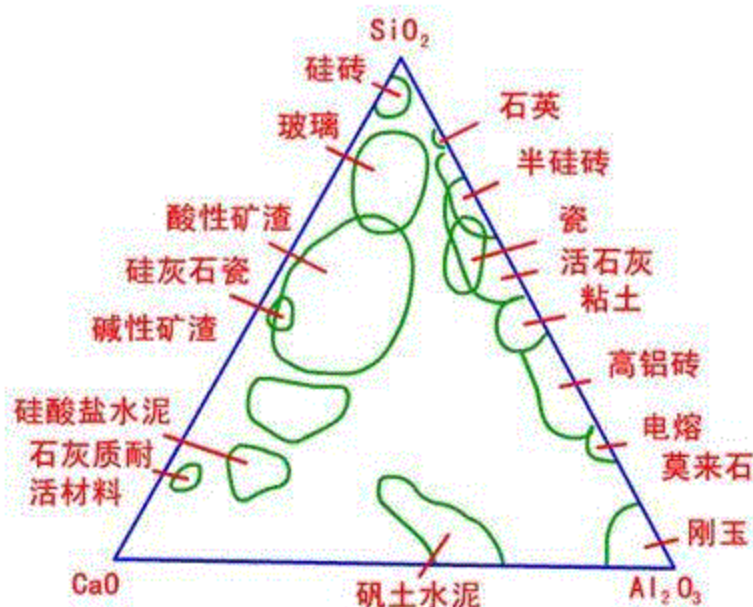


图6-54  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系统相图

这个图对我们来说显然不是学习的重点，因为它即不是相图也很容易看懂，一般的人是不会重视的。但是据说前几年一个学校的制品研究生考题中有一题要求画出矿渣的位置来，这件事提醒了我们，重点的地方要搞透，一般的地方也要搞清楚。

### (一) 相图一般介绍

相图中有十个二元化合物：一致熔的化合物共四个： $CS, C_2S, C_{12}A_7, A_3S_2$ ；

不一致熔的化合物共六个： $C_3S_2, C_3A, CA, CA_2, C_6A, C_3S$ 。两个一致熔三元化合物：

$CAS_2$ （钙长石）、 $C_2AS$ （铝方柱石）。12个化合物连同三个纯组分： $Al_2O_3, CaO, SiO_2$

共有15个化合物，且都有其初晶区，共有15个分三角形，15个相应无变量点。有人研究表明在

$CaO$  初晶区内，靠近  $C_3S$  组成点处有  $C_3S$  固溶体生成。相图三条边上都是二元系统相图，要会标处其上温度变化方向。

### (二) 高钙区 $CaO-C_2S-C_{12}A_7$ 分系统

相图如图6-55所示。

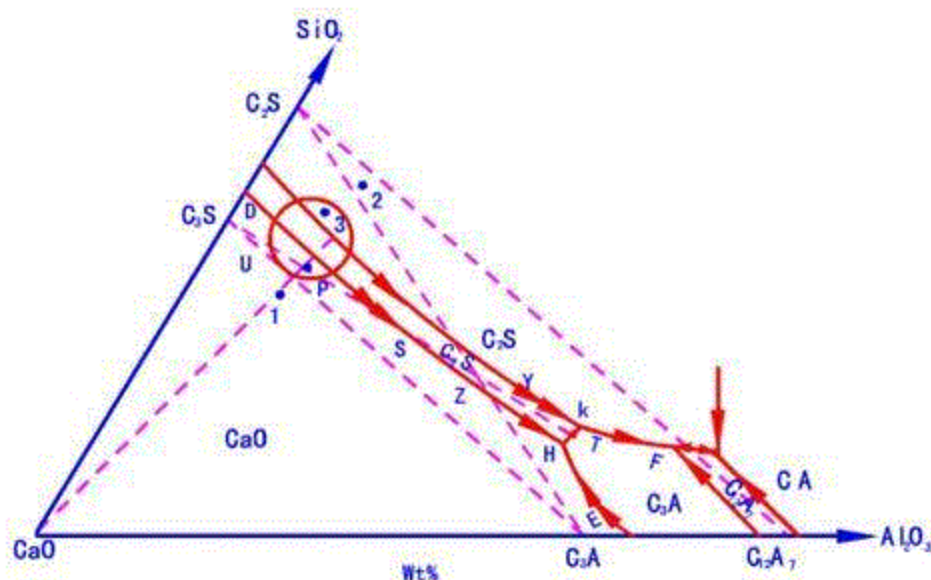
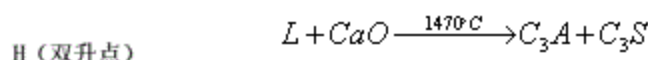
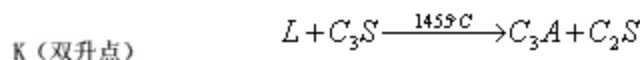
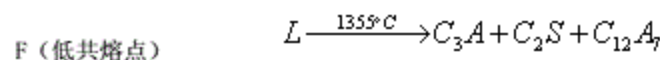


图6-55  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  系统高钙区部分相图

相图中有三个无变点，分属三个分三角形： $CaO-C_2S-C_3A$   $C_3S-C_3A-C_2S$  和

$C_2S-C_3A-C_{12}A_7$ ，无变量点的性质如下：





相图界线的温度下降方向和性质可以根据连接线规则和切线规则来确定。这里特别提出要大家注意的内容对水泥熟料生成的分析很重要的界线：(1)  $CaO - C_3S$  相区界线：高温段为一致熔。低温段为不一致熔，转折点为 Z。(2)  $C_3S - C_2S$  相区界线：高温段为不一致熔。低温段为一致熔，转折点为 Y。

硅酸盐水泥熟料矿物含量一般为  $C_3S$  40~60%； $C_2S$  15~30%； $C_3A$  6~12%； $C_4AF$  10~16%。一般认为应该把硅酸盐水泥熟料的配料控制在  $\Delta C_2S - C_3A - C_{12}A_7$  的圆圈范围内。生产通常在  $1450^{\circ}C$  左右烧成，要求有30%左右的液相。

配料点落在  $\Delta CaO - C_2S - C_3A$  内（如点1），析晶产物为  $C_3S$ ， $C_3A$ ， $CaO$ ，析晶终点为相应的无变量点 H。不管在短少和冷却过程中做了怎样的努力，最后所得的熟料含有过高的游离  $CaO$ ，使水泥安定性不好。

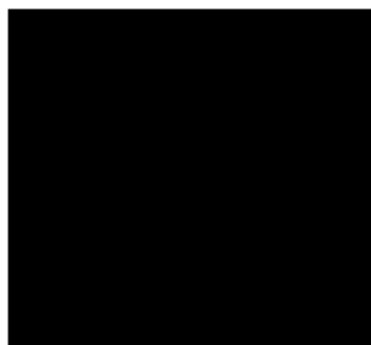
配料点落在  $\Delta C_2S - C_3A - C_{12}A_7$  内（如点2），析晶产物为  $C_2S$ ， $C_3A$ ， $C_{12}A_7$ 。析晶终点为相应的无变量点 F，由于最后熟料矿物中没有  $C_3S$ ，熟料强度极低，较多的水硬性很小的  $C_{12}A_7$  存在也没有好处。所以水泥熟料的配料组成点都不应落在上述两个范围内。

点3落在  $\Delta C_3S - C_3A - C_2S$  的小圆圈内，析晶产物为  $C_3S$ ， $C_2S$  和  $C_3A$ ，并在 K 点结晶结束。此点落在  $C_2S$  初晶区内，首先析出  $C_2S$ ，液相组成点沿着  $C_2S$ —3 连线方向移动，到达  $C_2S - C_3S$  相界线时，同时析出  $C_3S$  和  $C_2S$ （ $L \rightleftharpoons C_2S + C_3S$ ）液相组成点沿相界线向 K 点移动，到达 Y 点后，相界线从一致熔变成不一致熔。产生转熔（ $L + C_2S \rightleftharpoons C_3S$ ），液相组成到达 K 点时，进行无变量过程  $L + C_3S \rightleftharpoons C_3A + C_2S$ 。直到液相消失，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3附近是大多数硅酸盐水泥熟料的组成点所处的区域。在实际生产中，水泥熟料是在物料部分焙烧（变温液相量约占30%）而不是在全部焙烧的情况下烧成的。

在实际生产中，由于冷却时没有足够的时间来完成上述的平衡，液相来不及与原先析出的晶相反应以完成转熔过程，而单独结晶。也就是这时的液相好像一个原始的熔体一样，单独地析晶，如原始组成点3析晶时，在 K 点发生如下转熔过程： $L + C_3S \rightleftharpoons C_2S + C_3A$ 。

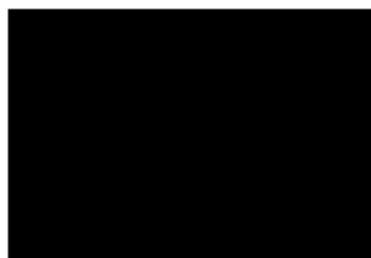
若  $C_3S$  被析出的  $C_2S$  和  $C_3A$  所包裹时就无法被转熔。此时的液相组成已处于  $\Delta C_2S-C_3A-C_{12}A_7$  内，系统则好像只有三个相一样所以液相能继续沿  $C_2S-C_3S$  相界线向 F 点移动。甚至有可能出现  $C_{12}A_7$  的结晶。不过这种液相单独结晶也不一定会进行到底，而仍旧残留在部分的玻璃相。

冷却情况与矿物组成的数量关系如下，以 3 点为例：（1）平衡过程：最后固相为  $C_3S$ ， $C_2S$  和  $C_3A$ ，其他组成点即 3 点，各晶相含量可通过杠杆规则求得，从  $\Delta C_3S-C_3A-C_2S$  的任意一顶点 H 与 3 连线相交于对边的 Q 点 则：



（2）液相组成刚到达 K 点并急冷，则：

$$\text{玻璃相}\% = \frac{C_3}{CK} \times 100\%$$



## 十二、总结

### （一）主要规则

1. 线上的温度变化主要根据连接线规则；
2. 线性质根据切线规则；
3. 合物性质（是否一致熔）根据其组成点是否落在其初晶区内；
4. 最后结晶产物和结晶结束点根据三角形规则；
5. 变量点性质与处于相应三角形的什么位置有关；



6. 任一平衡状态下各相之间的数量关系可应用杠杆规则求得。

## (二) 三元无变量点

表6-7 三元无变量点类型及判别方法

性 质	低共熔点 (三升 点)	单转熔点 (双升点)	双转熔点 (双降点)	过渡点 (化合物分解或形成)	
				双升点形式	双降点形式
图 例					
相平 衡关 系	$L_{(E)} \rightleftharpoons A+B+C$ 三固相共析晶或共 熔	$L_{(P)} + A \rightleftharpoons D+C$ 远离 P 点的晶 相 (A) 被转熔	$L_{(R)} + A+B \rightleftharpoons S$ 远离 R 点的两 晶相 (A+B) 被转熔	$AmBn \xrightleftharpoons[(L)T \geq T_P, T \leq T_R]{(L)T \leq T_P, T \geq T_R} mA+nB$ 化合物 $AmBn$ (D) 的分解或形成	
判 别 方 法	E 点对应副三角 形之内构成重心位 置关系	P 点对应副三角 形之外构成 交叉位置关系	R 点对应副三角 形之外构成 共轭位置关系	过渡点无对应三角形, 相平衡的三 晶相组成点在一条直线上	
是否 结晶 终点	是	视物系组成点 位置而定	视物系组成点 位置而定	否 (只是结晶过程经过点)	

## (三) 液相处于区、线、点时系统的性质

相区:	$P=2, F=2$	此时与一个晶相平衡
界线:	$P=3, F=1$	液相与两个晶相平衡
无变点:	$P=4, F=0$	液相与两个晶相平衡

## 本章小结

相图是处于平衡状态下系统的组分、物相和外界条件相互关系的几何描述。通过相图可以了解某一组成的系统, 在指定条件下达到平衡时, 系统中存在的相的数目、各相的形态、组成及其相对含量。

分析单元系统相图时, 应该搞清楚不同晶型之间的平衡关系及转变规律, 并会运用相图分析、指导实

实际生产过程出现的各种问题。二元以上的相图为多元相图，多元系统相图之间的几何要素有着必然的内在联系。例如，由二元相图过渡到三元相图时，二元系统的液相线变成三元系统的液相面，二元系统的固相线变成三元系统的固相面，相应的二元系统的液相区、液-固相平衡共存区、固相区等变成三元系统的液相空间、液-固相平衡共存空间及固相空间。三元系统相图知识是多元系统相图理论的基础，因为三元以上的多元相图有许多可以等价于三元系统相图来分析。分析实际三元系统相图时涉及以下主要问题：判断化合物的性质、划分副三角形、判断界线温度变化方向及界线性质、确定三元无变量点的性质、分析冷却析晶过程或加热熔融过程以及冷却加热过程相组成的计算。

相平衡虽然描述的是热力学平衡条件下的变化规律，但对非平衡状态下的实际生产过程有着非常重要的参考价值和指导意义。

## 第七章 固体中扩散

### 内容提要

扩散是物质内质点运动的基本方式，当温度高于绝对零度时，任何物系内的质点都在作热运动。当物质内有梯度（化学位、浓度、应力梯度等）存在时，由于热运动而导致质点定向迁移即所谓的扩散。因此，扩散是一种传质过程，宏观上表现出物质的定向迁移。在气体和液体中，物质的传递方式除扩散外还可以通过对流等方式进行；在固体中，扩散往往是物质传递的唯一方式。扩散的本质是质点的无规则运动。晶体中缺陷的产生与复合就是一种宏观上无质点定向迁移的无序扩散。晶体结构的主要特征是其原子或离子的规则排列。然而实际晶体中原子或离子的排列总是或多或少地偏离了严格的周期性。在热起伏的过程中，晶体的某些原子或离子由于振动剧烈而脱离格点进入晶格中的间隙位置或晶体表面，同时在晶体内部留下

空位。显然，这些处于间隙位置上的原子或原格点上留下来的空位并不会永久固定下来，它们将从热涨落的过程中重新获取能量，在晶体结构中不断地改变位置而出现由一处向另一处的无规则迁移运动。在日常生活和生产过程中遇到的大气污染、液体渗漏、氧气罐泄漏等现象，则是有梯度存在情况下，气体在气体介质、液体在固体介质中以及气体在固体介质中的定向迁移即扩散过程。由此可见，扩散现象是普遍存在的。

晶体中原子或离子的扩散是固态传质和反应的基础。无机材料制备和使用中很多重要的物理化学过程，如半导体的掺杂、固溶体的形成、金属材料的涂搪或与陶瓷和玻璃材料的封接、耐火材料的侵蚀等都与扩散密切相关，受到扩散过程的控制。通过扩散的研究可以对这些过程进行定量或半定量的计算以及理论分析。无机材料的高温动力学过程——相变、固相反应、烧结等进行的速度与进程亦取决于扩散进行的快慢。并且，无机材料的很多性质，如导电性、导热性等亦直接取决于微观带电粒子或载流子在外场——电场或温度场作用下的迁移行为。因此，研究扩散现象及扩散动力学规律，不仅可以从理论上了解和分析固体的结构、原子的结合状态以及固态相变的机理；而且可以对无机材料制备、加工及应用中的许多动力学过程进行有效控制，具有重要的理论及实际意义。

本章主要介绍固态扩散的宏观规律及其动力学、扩散的微观机构及扩散系数，通过宏观—微观—宏观的渐进循环，认识扩散现象及本质，总结出影响扩散的微观和宏观因素，最终达到对基本动力学过程——扩散的控制与有效利用。

## 7.1 固相扩散机构

### 一、不存在外场影响的固体扩散（无序扩散）

#### （一）无序扩散产生的原因：热起伏的影响

从统计观点看，晶体中质点仅在其平衡位置附近作微小振动，其振幅约为原子间距的1/10，故晶体中质点不会脱离平衡位置而造成扩散。

但实际上，固体中粒子的能量不是均匀分布的，存在着所谓“热起伏”现象。热起伏是造成**无序扩散**（不存在化学位梯度时，质点纯粹由于热起伏而引起的扩散。）的原因。

所谓“热起伏”，即对于一定的物质，在一定温度下，其大部分粒子处于一定的能量状态。但仍有一部分粒子的能量高于或低于这一能量状态。

粒子的能量状态分布服从波尔兹曼分布律。设质点克服势垒进而扩散所需要的能量为  $\Delta G$ 。则  $\Delta G$ ，为扩散活化能，那么高于  $\Delta G$  的活化粒子数为：

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{KT}\right)$$

其物理意义为：能量高于  $\Delta G$  的活化分子数所占的百分数。

$$K = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{KT}\right)$$

类似于动力学的阿累尼乌斯公式。

K——速度常数；A——指前因子； $\Delta G$ ——化学反应活化能。

因此我们说： $\exp(-\frac{\Delta G}{KT})$  的物理意义指活化分子所占的百分数。

小结：由于热起伏的原因，一定T下，一定固体（指 $\Delta G$ 一定）时，存在一定的激活粒子数n能参加扩散，n个粒子能由一个平衡位置跳到另一个平衡位置。使得扩散得以进行。

## （二）影响无序扩散的因素

由  $n = n_0 \exp(-\frac{\Delta G}{KT})$  讨论：

### 1. 温度的影响。

T升高，n数目增多，扩散进行强烈。

### 2. $\Delta G$ 的影响。

对于一定的物质， $\Delta G$ 的主要原因有两方面：（一定温度下，一定扩散机构， $\Delta G$ 对与一定的固体影响是一定的）

#### （1）缺陷的影响：

缺陷能显著改变 $\Delta G$ ， $\Delta G \uparrow$ ， $n \uparrow$ ，扩散越慢。

实际上没有空位，就不会有空位扩散。

（a）图为质点从平衡位置跳到间隙位置（注意：平衡位置能量最低）间隙位置能量高。

（b）为质点从间隙位置跳到间隙位置。

a、b图比较，由于间隙缺陷位置的形成，使得始态的能量提高，迁移所需克服的位垒降低，即扩散活化能降低，扩散更易进行。

图 7-3 说明缺陷能显著改变 $\Delta G$ 。

下面将详细讨论不同的扩散机构及不同 $\Delta G$ ，特别讨论缺陷对扩散的影响。

## （三）扩散机构及扩散活化能

晶体中粒子的迁移方式有以下几种：图7-1

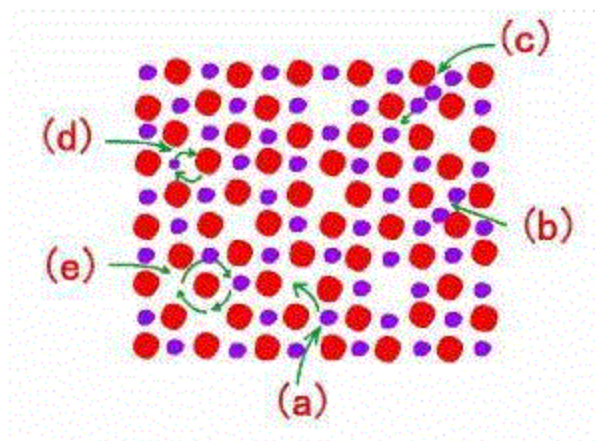


图7-1 晶体中质点的扩散机构

## 1. 扩散机构

### (1) 易位扩散:

图 a 为粒子间的直接易位扩散。

A、B 粒子易位扩散，可分为二个过程：

- 1) 即 A 粒子 A 空位扩散。A 原子迁移，A 空位反向迁移。
- 2) 即 B 粒子的迁移与 B 空位的反向迁移。

### (2) 环形扩散:

图 b 为同种粒子间易位扩散。可视为易位扩散的特例。

### (3) 间隙扩散:

图 c (这里应注意是：有间隙存在和形成间隙后扩散的区别) 间隙粒子移动到另一个间隙位置，实际上间隙粒子沿间隙位扩散 (C、H、N 原子小，在金属中沿间隙扩散)。

### (4) 准间隙扩散

图 d 间隙粒子挤掉正常位置的粒子，使正常位置的粒子处于新的间隙位。

### (5) 空位扩散

图 e 粒子沿空位扩散，空位反向迁移。

氧化物晶体，正负离子半径相差不大，造成弗仑克尔缺陷困难。因此氧化物晶体主要是空位扩散。

Δ 空位扩散机构包含二个因素：

空位迁移：无序游动扩散系数  $D_v'$ 。

原子迁移：空扩散——自扩散系数 D (有一定方向性)

自扩散：粒子在其本身晶格内扩散 (无定向推动力)。

例:

空位迁移和原子迁移二因素不包含在上述另外四种扩散机构中。

## 2. 扩散活化能（缺陷形成能 + 缺陷迁移能）

上述五种扩散机构的扩散活化能不同，以  $Cu$  原子在  $Cu$  晶体中的扩散为例：

扩散机构	缺陷形成能 $\Delta u_v$	扩散原子迁移能 $\Delta u$	扩散活化能 $\Delta G$ kcal/g 分子
易位扩散	无空位	240	240
环行扩散	无空位	91	91
间隙扩散	115	4.6	119.6
空位扩散	23	23	46

从表中可见：

1) 扩散一般包括缺陷形成（除易位、环行扩散外）及原子迁移。故扩散活化能 = 缺陷形成能 + 扩散原子迁移能。

2) 易位扩散所需要活化能最大。

离子晶体中，离子的尺寸、电荷、配位情况不同，直接易位扩散几乎是不可能的。

3) 环行扩散所需要活化能虽不大，但实际上由于几率较小，故实际不可能。

4) 间隙扩散所需活化能较高，但其中原子迁移能较小，在有间隙原子缺陷存在时，（无  $\Delta u_v$  项），实际晶体中，间隙扩散仍是常见的。（C、N、H 在金属铁中）

5) 空位扩散，活化能最低，故空位扩散是最常见的。

在离子晶体中，主要是空位扩散（最常见）以及间隙扩散，准间隙扩散三种。（易位扩散几乎不存在）

氧化物晶体中，由于+、-离子半径相差不大，故形成弗仑克尔缺陷可能性小。粒子不处于间隙位，由于缺陷形成能  $\Delta u_v$  大，故间隙扩散及准扩散可能性不大，以空位扩散为主。通过对无序扩散的讨论使我们明白：

6) 晶体中的扩散的空位和面隙扩散为主。

7) 扩散活化能通常包括缺陷形成能和缺陷迁移能。

8) 扩散方式不同，扩散活化能不同。

## 二、有外场存在情况下的扩散

### (一) 扩散推动力——扩散所需的外场

从物理化学中我们知道，化学位梯度是物质迁移的推动力，即  $\Delta \mu$  是扩散推动力。

对于一个定量纯物体系：一个热力学参量可由任何两个参量来表示： $\mu = \mu(T, P)$ 。

对于一般体系，影响参量较多，则是  $\mu = \mu(T, P, C, \dots)$  的函数。其中，T、C、P 分别表示温度、浓度、压力。

一般不考虑其它更多的参数，而认为  $\mu = \mu(T, P, C)$

所以在  $(T, P)$  下（表示恒温恒压）， $\mu_{T,P} = \mu(C)$

故在通常情况下， $(T, P)$  又可认为  $\Delta C$  是扩散的推动力。

强调这一点要让学习者明白，扩散的推动力是能量的降低过程。

### (二) 有无外场存在时二种扩散的比较

相同点：两种扩散均与粒子热运动有关。

不同点：无外场影响的扩散是无序运动，是随机的；

有外场影响的扩散是定向运动，起因在于  $\Delta u$ 。

可以说扩散分为**稳定扩散**（指扩散粒子的浓度仅随位置变化而不随时会变化的扩散。）和**不稳定扩散**（指扩散粒子的浓度不仅随位置变化而且随时间变化的扩散。）两种。

## 7.2 扩散动力学方程

### 一、菲克第一定律

从宏观统计的角度看，介质中质点的扩散行为都遵循相同的统计规律。1855年德国物理学家 A·菲克于大量扩散现象的研究基础之上，首先对这种质点扩散过程作出了定量描述，并提出了浓度场下物质扩散的动力学方程——菲克第一和第二定律。第一定律推导如下：

$$\text{对于稳定扩散: } \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad C=C(x, y, z)$$

$$\text{对于不稳定扩散: } C=C(x, y, z, t) \quad \frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$$

$$\text{即: } C=C(x, y, z, t) \quad \frac{\partial J}{\partial t} = 0$$

在一维情况下： $C=C(x)$

在扩散过程中，单位时间内通过单位横截面的质点数目（或称扩散流量密度）J 正比于扩散质点的浓



度梯度  $\frac{\partial C}{\partial x}$

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7-1)$$

这是菲克第一定律的一维表达式。

在各区域浓度不随时间而改变的情况下发生的扩散称为稳定扩散。

式中 D: 扩散系数。在 C 值较低、() T 时认为是常数。

D 的量纲为  $L^2 T^{-1}$ ，通常为  $cm^2/s$ 。

式中 负号表示扩散方向与浓度梯度  $\frac{\partial C}{\partial x}$  增加的方向相反，即扩散由浓度高→浓度低。

$J_x$ : 沿 x 方向的扩散通量。表示单位时间内，通过单位截面的粒子数。

$J_x$  的单位: 粒子个数/sec ·  $cm^2$

推广到三维情况，则有菲克第一定律:

$$J = -D(\vec{i} \frac{\partial C}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial C}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial C}{\partial z})$$

式中  $\vec{i}$ 、 $\vec{j}$ 、 $\vec{k}$  为 x、y、z 方向的单位矢量。

注意: 1) 对于稳定扩散，由于 T 为一定值，所以用第一定律即可解决稳定扩散中的计算解。2) 对于不稳定扩散，T 随时间而变化，所以第一定律并不能解决第二定律的浓度计算解，但是菲克第一定律仍然适用。3) 上述公式 D 提出来，仅适用与各向同性介质，(玻璃及多晶) 或立方晶体。才能使 x、y、z 三方向的 D 始终为一常数。

## 二、不稳定扩散与菲克第二定律

菲克第一定律的实际应用在于求解稳定扩散解的通量 J。

下面分析不稳定扩散的情况:

$$\text{不稳定扩散 } C=C(x, y, z, t) \quad \frac{\partial C}{\partial x} \neq 0 \quad \frac{\partial J}{\partial t} \neq 0$$

$$\text{先考虑一维情况: 则 } C=C(x, t) \quad \frac{\partial C}{\partial x} \neq 0 \quad \frac{\partial J}{\partial x} \neq 0$$

设有一厚度为  $d_x$  的单位面积元 ( $A=1$ )，如图7-2所示。

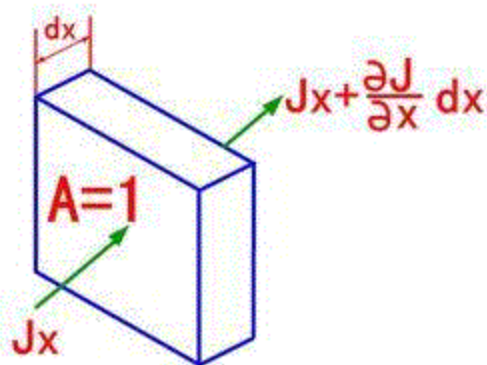


图7-2 扩散流通过微小体积元的情况

该  $x$  粒子流为  $J_x$ ，由数学上可知：经  $d_x$  厚度流出粒子流：

$$J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} \cdot d_x$$

单位时间该体积中粒子数增量：

$$\Delta J_x = -\frac{\partial J_x}{\partial x} \cdot d_x \quad (7-2)$$

又由粒子数守恒可知：

$$\Delta J_x = \frac{dc}{dt} \cdot dv$$

即：单位时间内通过单位截面的粒子数的变化量即为在单位时间内，深层中的粒子数的变化量。

∵ 单位截面， $A=1$       ∴  $dv = dx$

$$\therefore \Delta J_x = \frac{dc}{dt} \cdot dx \quad (7-3)$$

联立 (7-2) 和 (7-3) 式得：

$$-\frac{\partial J_x}{\partial x} \cdot d_x = \frac{\partial C}{\partial t} d_x \quad (7-4)$$

将菲克第一定律：

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{代入3式得：}$$

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{\partial C}{\partial t}$$

设  $D$  为常数，忽略  $C$  对  $D$  的影响得到一维条件下的菲克第二定律：

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (7-5)$$

推广到三维情况则有情况下的菲克第二定律：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (7-6)$$

由于  $C$  是标量，所以表达式中无须加  $\vec{i}$ 、 $\vec{j}$ 、 $\vec{k}$ 。

对于不稳定扩散问题，可由菲克第二定律根据不同的边界条件得到浓度随时间的分布情况。而不是得到晶体的位置，或定时的浓度，而只是浓度的一定时间分布。（物理定义）

### 三、扩散方程的应用

#### （一）稳定扩散：

以气体对玻璃的渗透为例，如图7-3所示。

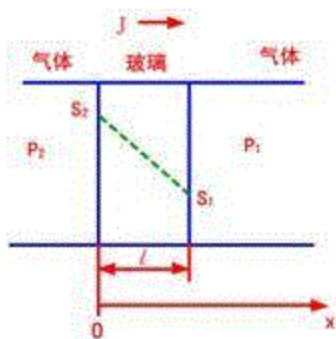


图7-3 气体对玻璃的渗透

玻璃的厚度为  $l$ ，二侧压力  $P_1$ 、 $P_2$  保持不变。气体在玻璃两侧的溶解度为  $S_1$ 、 $S_2$ 。设该过程为稳定扩散：

由给定条件： $C|_{x=0} = S_2$ 、 $C|_{x=l} = S_1$

由菲克第一定律： $J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x}$

该过程是一维稳定扩散，故可写成全导数：

$$J \cdot dx = -D \cdot dc$$

积分后有：

$$\int_0^l J dx = -D \int_{s_2}^{s_1} dc \quad \rightarrow \quad J = D \frac{S_1 - S_2}{l}$$

由亨利定律:  $P=hs \rightarrow S = \frac{P}{h}$        $h$ : 亨利常数, 与介质有关

$s$ : 溶解度 (克分子数)

$$\therefore J = \frac{D}{h} \left( \frac{P_1 - P_2}{l} \right) \quad \text{令 } K = \frac{D}{h} \quad (K \text{ 表示透气率})$$

扩散通量:  $J = K \left( \frac{P_2 - P_1}{l} \right)$       ( $J$  表示单位时间流过单位的粒子数)

流量  $F=J \cdot A$       ( $F$  表示单位时间流过面积  $A$  的物质质量)

推出  $F = \frac{K(P_2 - P_1)A}{l}$

$$\therefore F = \frac{K(P_2 - P_1)A}{l}$$

$$\frac{D}{h}$$

由于  $K = \frac{D}{h}$ , 因此扩散系数  $D$ 、亨利常数  $h$  均与介质有关。故  $k$  也与介质有关。一般来说, 玻璃骨架

$S_iO_2$ 、 $B_2O_3$  成分越高, 结构空隙越小,  $k$  值越小。 $R^+$ 、 $R^{2+}$  半径越大, 结构空隙越小。这种测定也

可知对玻璃的性质定性描述。

## (二) 恒扩散源向半无限大介质的不稳定扩散

物理模型如图7-4所示。

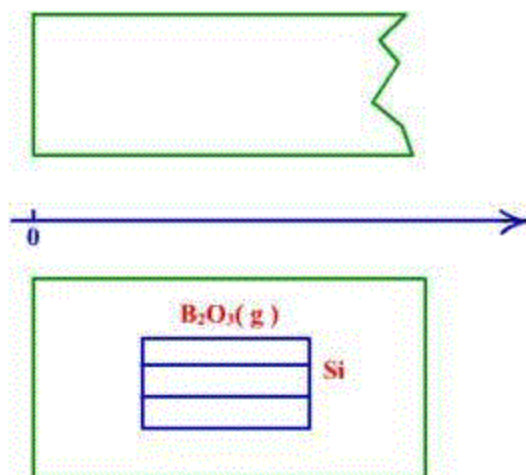


图7-4 恒扩散源向半无限大介质的不稳定扩散

半无限大的介质，左侧有一扩散源，其浓度恒为  $C_s$ 。实验模型：硅片在  $B_2O_3$  气体中，当  $P_{B_2O_3}$  达一定值时， $S_i$  表面  $B_2O_3$  溶解度达饱和，即保持  $C_s$  恒定， $B_2O_3$  向硅内部扩散，且硅厚度相当大。

$$C_s = 3 \times 10^{26} \text{ 原子/cm}^3。$$

其初始及边界条件为：

$$C \Big|_{x=0} = C_s \quad (\text{恒源条件, } C_s \text{ 为表面饱和溶解度})$$

$$C \Big|_{t=0} = 0 \quad (x>0) \quad (\text{扩散开始时})$$

$$C \Big|_{x=\infty} = 0 \quad (\text{半无限大介质})$$

由此边界条件解  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  偏微分方程，

则解为：
$$C(x,t) = C_s \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

余误差函数：
$$\operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

可由数学手册表示误差函数的值，从而算出误差函数。

当  $C_s, D, t$  值确定后，可求出  $C \sim x$  的关系，即浓度随位置坐标变化的规律。

其结果如图7-5所示。

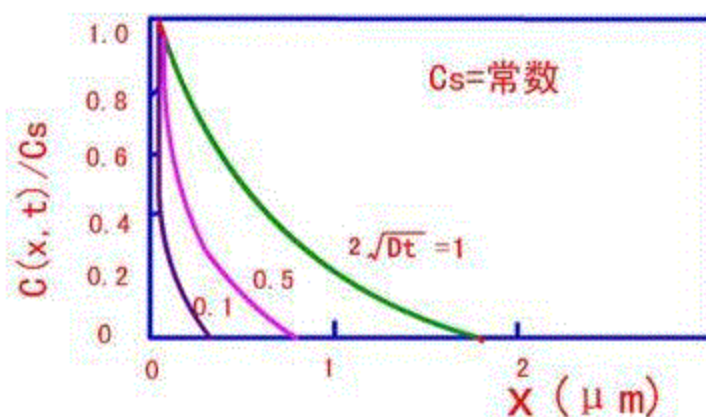


图7-5  $C \sim x$  关系

### (三) 有限源的不稳定扩散及扩散系数的测定 (示踪原子法)

实验模型如图7-6所示。

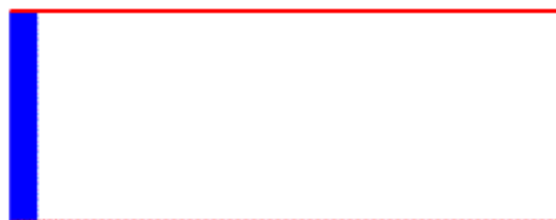


图7-6 扩散系数测定实验模型

在一定尺寸的介质左侧涂一定量的扩散源。左侧扩散源为放射性同位素涂层。

物理模型可简化为：有限源的无限层向半无限大的介质作一维扩散的解。(薄层厚度  $a$  趋近于0)

$$\text{初始时, } \int_0^{\infty} C(x,0)dx = \int_0^a C(x,0)dx = Q$$

(扩散未开始时, 扩散源集中于  $a$ )

$$\text{边界上: } J = D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0$$

其总量  $Q$  有限源, 扩散过程无外界源。

$$C \Big|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad \text{半无限大介质。}$$

由边界条件确定不稳定扩散的菲克第二定律  $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  的解为:

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

由于放射性同位素的强度  $I$  正比于  $C$ , 即  $I \propto C$

$$\text{所以 } I = \frac{K'Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad K' \text{ 为一常数}$$

$$\text{推出 } \ln I = A - \frac{x^2}{4Dt}$$

以  $\ln I \sim x^2$  作图 ( $x$  可由样品量出,  $I$  可由切片测定)

$$\text{可推出斜率 } \operatorname{tg} \alpha = -\frac{1}{4Dt} \rightarrow D = \frac{-1}{4t \operatorname{tg} \alpha}$$

因此，可由曲线斜率求得扩散系数。

同学们在学习这一个知识点的时候要掌握基本概念及物理意义。

如果所用的示踪原子与扩散介质组成相同，则测得的D为示踪原子扩散系数。当加入的示踪原子量很少（通常如此）时，可以认为扩散是无序的。D值也相当于自扩散系数。

### 7.3 扩散系数

菲克第一、二定律定量地描述了质点扩散的宏观行为，在人们认识和掌握扩散定律过程中起了重要作用。然而，菲克第一定律仅仅是一种现象的描述，它将除浓度以外的一切影响扩散的因素都包括在扩散系数之内，而又未能于其明确的意义。

#### 一、无序扩散系数与自扩散系数

##### （一）空位无序运动的平均平方位移 $\overrightarrow{R_n}^2$

无序扩散是一种随机的布朗运动。具有统计的性质。故空位运动的位移须用均方根位移  $\sqrt{\overrightarrow{R_n}^2}$  表示。故需求平均距离平方  $\overrightarrow{R_n}^2$

图7-7表示空位A由始点经1，2，3，…….n次跃迁后到达终点示意图。

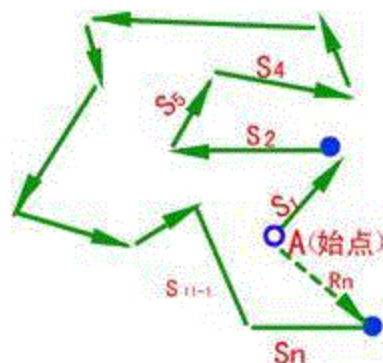


图7-8 空位随机行走轨迹与净位移示意图

则净位移等于多次跃迁的矢量和。

$$\overrightarrow{R_n} = \overrightarrow{S_1} + \overrightarrow{S_2} + \dots + \overrightarrow{S_n} \quad (7-9)$$

$$R_n^2 = \overrightarrow{R_n} \cdot \overrightarrow{R_n} = (\overrightarrow{S_1} + \overrightarrow{S_2} + \dots + \overrightarrow{S_n}) (\overrightarrow{S_1} + \overrightarrow{S_2} + \dots + \overrightarrow{S_n})$$

$$= \overrightarrow{S_1} \cdot \overrightarrow{S_1} + \overrightarrow{S_2} \cdot \overrightarrow{S_2} + \dots + \overrightarrow{S_n} \cdot \overrightarrow{S_n} + 2\overrightarrow{S_1} \cdot \overrightarrow{S_2} + 2\overrightarrow{S_1} \cdot \overrightarrow{S_3} + \dots + 2\overrightarrow{S_1} \cdot \overrightarrow{S_n} + 2\overrightarrow{S_2} \cdot \overrightarrow{S_3} + \dots + 2\overrightarrow{S_2} \cdot \overrightarrow{S_n} + \dots + 2\overrightarrow{S_{n-1}} \cdot \overrightarrow{S_n}$$

$$= n \overrightarrow{S} \cdot \overrightarrow{S} + 2\overrightarrow{S_1} \cdot \overrightarrow{S_2} + 2\overrightarrow{S_1} \cdot \overrightarrow{S_3} + \dots + 2\overrightarrow{S_1} \cdot \overrightarrow{S_n} + 2\overrightarrow{S_2} \cdot \overrightarrow{S_3} + \dots + 2\overrightarrow{S_2} \cdot \overrightarrow{S_n} + \dots + 2\overrightarrow{S_{n-1}} \cdot \overrightarrow{S_n}$$





(7-10)

第二项称干涉项  $\overline{S_j \cdot S_k} = S_j \cdot S_k \cos Q \quad Q = \overline{S_j \cdot S_k}$

由于  $\cos Q$  可能出现+、-值，故  $S_j \cdot S_k$  可能出现+、-值。由于空位跃迁是有无数次 ( $n \rightarrow \infty$ )，按统计规律，+、-值出现的几率约为1/2。还由于无序扩散发生于晶体中，每次跃迁的距离相等。故有  $|S_1| = |S_2| = |S_3| = \dots = S$ 。

$\therefore$  当  $n \rightarrow \infty$  时，干涉项为零。

$\therefore R_n^2 = \sum_{j=1}^n S_j^2 = nS^2$  上述以引进统计的概念，故  $R_n^2$  实际上是平均平方距离。用  $\vec{R}_n^2$  表示。即

$\vec{R}_n^2 = nS^2$

## (二) 无序扩散系数 $D_r$ (空位的迁移)

如图7-9有 I 区和 II 区。

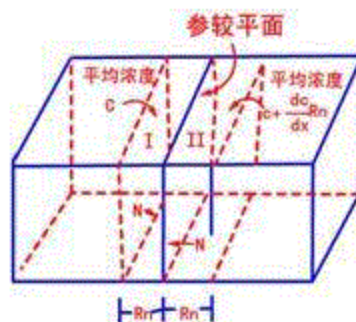


图7-9 一维扩散的微观模型

存在空位浓度梯度  $\frac{dc}{dx}$ 。取微小厚度  $R_n$ ，单位截面积讨论。空位扩散经 I 区越过参考平面到 II 区。

故认为空位跃迁的平均距离为  $\vec{R}_n$ 。I 区空位浓度为  $C$ ，空位总数为  $R_n \cdot C$ ，向 x、y、z 正负共六个方向扩散。则在 x 迁向有  $1/6 R_n \cdot C$  的空位扩散到 II 区。

II 区空位浓度为  $C + \frac{dc}{dx} R_n$  则向 I 区扩散的空位总数为： $\frac{1}{6} (R_n C + \frac{dc}{dx} R_n^2)$

I 区

II 区

空位浓度

C

$C + \frac{dc}{dx} R_n$

$$\text{空位} \quad R_n \cdot C \quad \left(C + \frac{dc}{dx} R_n\right) R_n$$

$$\text{相向扩散空位浓度数} \quad 1/6 R_n C \quad \frac{1}{6} \left(C + \frac{dc}{dx} R_n\right) R_n$$

$$\text{综合上述二效应 通量: } J_{I \rightarrow II} = \frac{N_{\text{净}}}{t} \quad N_{\text{净}} \text{ 表示由 I 区向 II 区扩散的净空位数。}$$

$$J = -\frac{1}{6} \frac{R_n^2}{t} \frac{dc}{dx}$$

由上述分析可知，此  $R_n$  即  $\bar{R}_n$ 。

$$\because \bar{R}_n^2 = nS^2, \quad J = -\frac{1}{6} \frac{nS^2}{t} \frac{dc}{dx}, \quad \text{代入上式得:}$$

$$\text{比较菲克第一定律: } J = -D_r \frac{dC}{dx}$$

(此处讨论无需扩散，故  $D=D_r$ )

$$\text{得出} \quad D_r = \frac{1}{6} \frac{nS^2}{t} \quad (7-7)$$

$$\text{单位时间内空位跃迁次数: } \frac{n}{t} = zN_d \gamma$$



$z$ : 空位周围可供跳跃的质点数，与晶体结构及扩散机构有关。以体心立方为例，中心处为空位， $z=8$  (空位扩散)。

注意：此处  $z$  须等距跃迁，因为在推导 (7-11) 式时，已假定  $|S_1| = |S_2| = |S_3| = \dots = S$ 。

$$\therefore D_r = \frac{1}{6} z N_d \gamma S^2$$

对于体心立方：中心处空位：

$$S = \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad z=8 \quad D_r = a_0^2 N_d \gamma$$

对于面心立方：面心为空位， $z=12$ ， $S = \frac{\sqrt{2}}{2} a$

$$\therefore D_r = \alpha a_0^2 N_d \gamma$$

对于一般的结构， $\alpha$  有不同的值。

对于体心和面心， $\alpha=1$ ， $\alpha$  称为几何因子结构因子。

此公式以后常用它，书中未体现出来。

下面讨论公式  $D_r = \alpha a_0^2 N_d \gamma$ ；

晶体中，空位跃迁的距离  $s$  与晶格常数有关，即：

$$s=f(a)$$

其函数关系取决于晶体的集合结构。

$N_d$  可由缺陷理论给出。借助波尔兹曼定律，有：

$$N_d = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{R}\right)$$

$\Delta G_f$ ：空位形成能（缺陷形成能）

如果将  $R$  改为  $K$ ，对公式有何影响？下面就此问题进行讨论。

改后仅影响  $\Delta G_f$  单位：取  $R$  时，因指数项无因次，故  $\Delta G_f$  的单位为 cal/mol，取  $K$  时

$\therefore R = N_0 K, \frac{\Delta G_f}{N_0}$  所得出的  $\Delta G_f$  单位为 cal/个原子·K。因为热力学是大量质点的统计所为，故取  $R$

更为合理。但取  $K$ ，以单个原子讨论时，有计算上的方便。

$$D_r = \alpha a_0^2 N_d \gamma = \alpha a_0^2 N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{R}\right) \gamma$$

(7-8)

$\gamma$ ——空位成功地跳跃的次数，次即跳跃的几率因子  $\rho=1$

由波尔兹曼定律： $\gamma = \gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$

$\Delta G^*$ ：跳跃活化能；

$\gamma_0$ ：原子在晶格平衡位置上振动频率。

跳跃频率=振动频率×活化分子数

按照量子力学理论：量子能量= $\hbar\gamma_0=KT$ 。

经典力学计算：一维振子平均能力为  $KT$ （动能和势能各1/2）

$$\therefore \gamma_0 = \frac{KT}{\hbar}$$

T 不变时， $\gamma_0 = 10^{13} / \text{sec}$

$$\therefore \gamma = \gamma_0 \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$$

考虑到  $\exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)$  与热振动有关，而  $\exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)$  与空位间或原子间相互作用有关：

写成表达式：

### （三）自扩散系数 D（原子向空位迁移）

在讨论无序扩散系数时，我们是以空位的迁移来讨论的。也就是说，仅讨论空位扩散机构中的空位迁移，而不讨论原子反向迁移。对其他扩散结构亦如此。

以体心立方晶体为例，设中心处有一空位，则此空位向周围八个质点跳跃均有可能。故此种扩散的跳跃方向是无序的，且每一次跳跃与前一次无关。

而原子向空位迁移则不然，对一个给定的原子，其向中心处跃迁只有1/8机会。因为其它的7个原子也可能向此空位跃迁。因此，对于这个给定的原子，每次跃迁均会影响到下一次的跳跃。

故讨论原子向空位迁移的自扩散系数时，须考虑一个与结构有关的相关因子 f。

$$D = fD_v \quad (7-9)$$

继续推导可得：

面心立方结构:  $f \approx 0.781$

简单立方结构  $f \approx 0.65$

体心立方结构:  $f \approx 0.721$

金刚石型结构:  $f \approx 0.5$

## 二、扩散机构与扩散系数的关系

我们前面已经得到了扩散系数的两种表达式:

1) 宏观式: 一般通式(或温度、活化能)与扩散系数关系式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

2) 微观计算式: (与晶体结构、扩散机构决定的扩散系数)

$$\therefore D = \alpha a_0^2 N_d \gamma$$

这两种表达式都有自己的作用。前者是常用式, 而后者主要用于讨论晶体结构和扩散机构时间, 因此在这一部分我们主要讨论后式的某些应用。

### (一) 本征扩散和非本征扩散

在离子晶体中, 点缺陷之一是热缺陷, 即弗伦克尔缺陷和肖特基缺陷。这是缺陷由于晶体本身热运动

而产生的。其数量可由温度决定:  $\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$ 。由这类缺陷引起的扩散叫本征扩散(指仅仅由固体本身热运动所产生的点缺陷作为迁移载体的扩散。).

对于杂质缺陷而引起的扩散, 比如  $\text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{KCl}} \text{Ca}_k' + V_k' + 2\text{Cl}_{\text{产生}} V_k'$  空位。由这类缺陷所引起的扩散为非本征扩散(由于掺入与晶体中离子不等价的杂质离子而产生的掺杂点缺陷而引起的扩散。). 很显然这类扩散主要取决于杂质浓度。

### (二) 利用扩散系数判断扩散机构

从上面 KCl 的分析可以看出, 对于空位扩散而言, 空位浓度  $[N_v] = [N_v^0] + [N_I]$

$[N_v^0]$ : 本征扩散浓度

$N_I$ : 非本征扩散浓度

$$D = \alpha a_0^2 \gamma \{ [N_v^0] + [N_I] \}$$

#### 1. 当温度足够高时 (见图7-10)

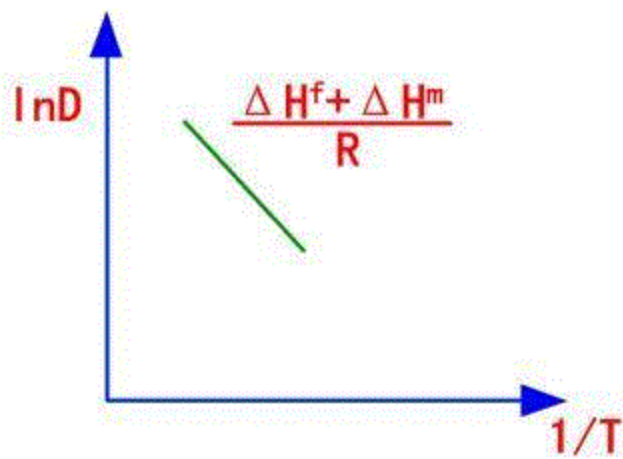
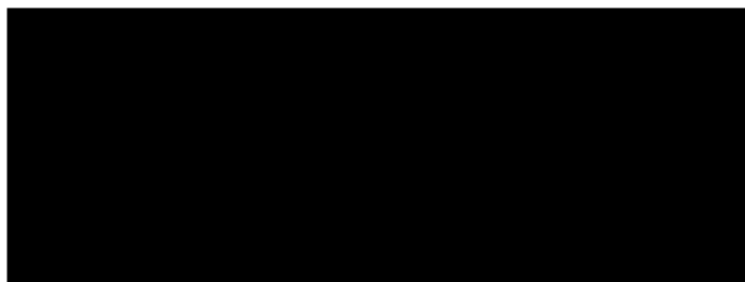


图7-10

$$[N_v^0] \gg [N_I]$$

此时  $\therefore D = \alpha z_0^2 N_d \gamma$



$$Q = \Delta H^* + \Delta H_f$$

$\Delta H^*$ : 缺陷形成能;

$\Delta H_f$ : 热缺陷形成能。

2. 当温度足够低时 (见图7-11)

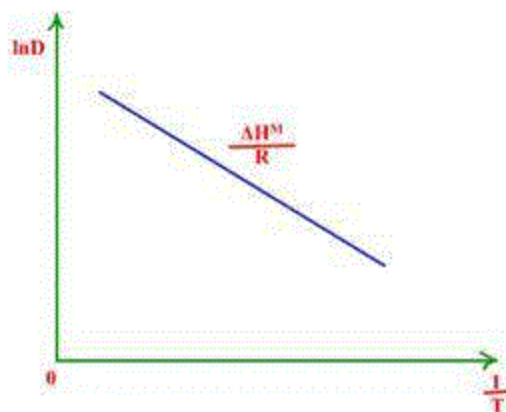


图7-11

$$\text{常数} = [N_I] \gg [N_v^0]$$



从上面的讨论可以看出：两类扩散有着不同的扩散活化能，本征扩散活化能远大于非本征扩散。因为

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad \ln D \propto \frac{1}{T}$$

不同的扩散系数在曲线上会出现转折，因此在实验中可以根据

系判断扩散属于何种机构和类型。

NaCl 的实验测定确定证实了这一点。

$$\text{高温区直线斜率为 } \frac{\Delta H^* + \Delta H_f}{R} \quad \text{以本征扩散为主。 (见图7-12)}$$

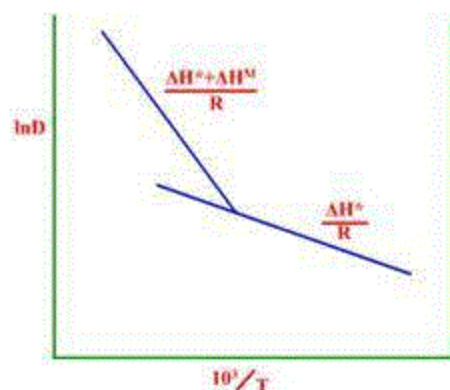


图7-12

$$\text{低温区直线斜率为 } \frac{\Delta H^*}{R} \quad \text{说明以非本征扩散为主，即主要为杂质扩散。}$$

不同的扩散机构，从理论上可推导，仅  $D_0$ 、 $Q$  的形式不同而已。

注意间隙扩散  $\Delta H_f = 0$ ， $Q = \Delta H^*$ ，推导过程一般了解即可。

### 三、多元系统的扩散系数

多元系统的扩散系数分为全扩散系数和互扩散系数。

#### (一) 分扩散系数——能斯特—爱因斯坦公式

设 CoO—NiO 二元系统，高温时相互作用。

$Co^{2+}$  向 NiO 扩散， $M^{2+}$  向 CoO 扩散。

这两种扩散相互牵制，均不是独立的，其中每一种扩散均不能看成是自扩散。其扩散系数故不能看成



是自扩散系数，而是多元系统的分扩散系数，相应的扩散系数称为扩散系数。显然，这是一种理论上的抽象。

## (二) 扩散系数的热力学推导

如图7-14多元系统，

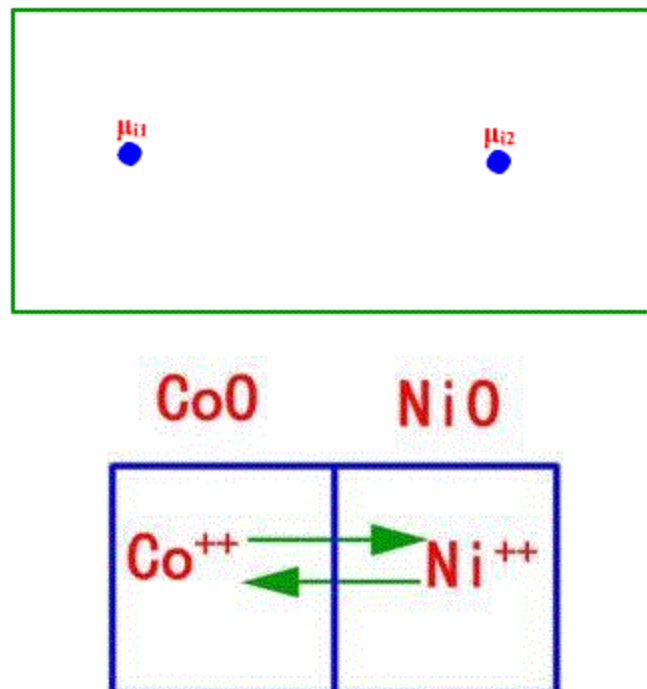


图7-13

组元在1、2处的化学位分别为  $\mu_{i1}$ 、 $\mu_{i2}$ 。设  $\mu_{i1} > \mu_{i2}$ ，则引起扩散。

设1mol 的物质（组元） 纯物化学位  $\mu_i = \bar{G}$

$$\Delta \tilde{G} = \mu_{i1} - \mu_{i2} = \Delta \mu_i \cong \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \cdot \Delta x \quad (\text{展开成级数，取一级近似})$$

$$\Delta \mu_i = -F \Delta \phi \quad (\text{展开成级数，取一级近似})$$

类比重力场势能变化  $\Delta \mu = -F \Delta x$  （负号表示  $\Delta \mu$  与 F 反向）

所以  $\frac{\partial \mu}{\partial x}$  为力的性质，作用于1mol 的 i 组元。

则作用于  $i$  组元一个粒子上的力  $F_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \cdot \frac{1}{N_0}$

据固体物理中的隧道效应，此力和粒子力最终达到的平均速度 $V_i$ 成正比：

$$V_i = -\frac{B_i}{N_0} \cdot \frac{\partial u_i}{\partial x}$$

$B_i$ ：绝对迁移率

$$\text{从公式可很清楚地看出：} \quad B_i = -\frac{V_i N_0}{\frac{\partial u}{\partial x}}$$

此即为单位作用力下粒子的平均迁移速度。

若粒子浓度为 $C_i$ （单位体积的粒子个数），则有

$$J_i = -C_i \cdot \frac{B_i}{N_0} \cdot \frac{\partial u}{\partial x} = -C_i \cdot V_i \quad \text{①}$$

$J_i$ ：单位时间、单位面积上的通过的粒子个数。

得到这一公式并不是我们的根本目的，我们的主要目的是要求得分扩散系数，也就是须将其与菲克第一定律进行比较。

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{第一定律在分扩散时的应用})$$

左边已经相等，如果能把①式写成 $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ 的形式，则其前面的公式表达为 $D_i$ 。

下面从化学位入手解决 $\frac{\partial u_i}{\partial x}$ 的问题。因为化学位与浓度是有一定关系的。

对于理想溶液： $M_i = M_i^0 + RT \ln a_i$

非理想溶液： $M_i = M_{i0} + RT \ln(r_i c_i)$

$\therefore a_i = r_i c_i$ （非理想溶液，若理想溶液则 $r_i = 1$ ）

$$\frac{\partial u_i}{\partial x} = RT \frac{\partial [\ln r_i + \ln c_i]}{\partial x}$$

$$\therefore J_i = -\frac{B_i}{N_0} RT c_i \frac{\partial}{\partial x} [l_{\pi} r_i + l_i c_i]$$

$$J_i = -B_i KT \left[ c_i \frac{\partial}{\partial x} (l_{\pi} r_i + l_i c_i) \right]$$

$$= -B_i KT$$

$$= -B_i KT \left[ c_i \left( \frac{\partial l_{\pi} r_i}{\partial c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{1}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \right]$$

$$= -B_i KT \left( \frac{\partial l_{\pi} r_i}{\partial l_{\pi} c_i} + 1 \right) \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

$$= -B_i KT \left( 1 + \frac{\partial l_{\pi} r_i}{\partial l_{\pi} c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

$$\text{注意: } \frac{\partial l_{\pi} c_i}{\partial c_i} = \frac{1}{c_i} \quad \text{即} \quad c_i = \frac{\partial c_i}{\partial l_{\pi} c_i}$$

与菲克第一定律比较得:

$$\therefore D_i = B_i KT \left( 1 + \frac{\partial l_{\pi} r_i}{\partial l_{\pi} c_i} \right) \quad (7-10)$$

此式适用于非理想溶液。

讨论: 若为稀溶液或理想溶液是什么情况 ( $r_i = 1$ ,  $D_i = B_i KT$ ) ?

固体扩散 (指氧化物) 的机理是:  $O^{\cdot-}$  作为基质不动, 较少的阳离子沿空位扩散, 故从溶液的角度,

可认为  $O^{2-}$  是溶剂, 而阳离子是溶质。  $r_i = 1$  即溶液极稀, 扩散介质的阳离子可以认为基本上不存在,

那么, 只有  $i$  组元的阳离子在  $O^{2-}$  基质中扩散。这种情况与  $i$  组元阳离子在本身的晶格 ( $O^{2-}$  作为基质)

进行自扩散相同。故  $P_i = D_i^{\cdot}$  (自扩散系数)

$$\therefore \text{稀溶液或理想溶液 } D_i^{\cdot} = B_i KT = D \quad (7-11)$$

它表明扩散系数直接和原子迁移度  $B_i$  成比例。

(7-34) 代入 (7-33)

$$D_i = D_i^* \left( 1 + \frac{\partial l_i}{\partial \ln c_i} \right) \quad (7-12)$$

此公式适用于非理想溶液，能斯特-爱因斯坦公式。

讨论 (7-35) 成立的条件：

我们为了分解  $\frac{\partial u_i}{\partial x} \rightarrow \frac{\partial l_i}{\partial x}$  的问题，曾经定为理想溶液，引入了式  $u_i = u_{i0} + RT \ln a_i$ ，但下面假

设  $a_i = r_i c_i$ ，在  $r_i \neq 1$  时，是非理想溶液，所以说到非理想溶液，故 (7-10) 便对非理想溶液成立。

(7-11) 仅在理想溶液中成立。故 (7-11) 代入 (7-10) 仅是一种近似。所以 (7-12) 是一个近似的公式，并且适用于非理想溶液。

分扩散系数相互间有一定关系：

$$D_i = D_i^* \left( 1 + \frac{\partial l_i}{\partial \ln c_i} \right)$$

式中： $1 + \frac{\partial l_i}{\partial \ln c_i}$  称为扩散系数的热力学因子。

很显然：

1) 当  $1 + \frac{\partial l_i}{\partial \ln c_i} > 0$  时，此时  $D_i > 0$  称为正常扩散。在这种情况下物质流将由高浓度处流向低浓度处，扩散的结果使溶质趋于均匀化。

2) 当  $1 + \frac{\partial l_i}{\partial \ln c_i} < 0$  时， $D_i < 0$ ，称为反常扩散或逆扩散。与上述情况相反，扩散的结果将使溶质偏聚式分相。

3) 当  $1 + \frac{\partial l_i}{\partial \ln c_i} = 0$  时， $D_i = 0$ ，扩散不进行。由此可见，化学位推动是扩散的最一般推动力。

吉布斯-杜亥姆方程：

$$\sum_i h_i du_i = 0 \quad \text{恒 } T \text{ 恒 } P \text{ 下成立}$$

经变换得： $\frac{\partial l_1}{\partial \ln c_1} = \frac{\partial l_2}{\partial \ln c_2}$

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{D_1^*}{D_2^*} \quad (7-13)$$

对 (7-12) 处理:

即多元系统中的扩散系数的差异是因为它们的自扩散系数有差异。

小结: 稀溶液或理想溶液

$$\text{分扩散系数 } D_i = D_i^* \quad (\text{自扩散系数})$$

$$D_i^* = B_i K T$$

$$\text{非理想溶液: } D_i = D_i^* \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right)$$

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{D_1^*}{D_2^*}$$

### (三) 互扩散系数、达肯公式

如前所述  $CoO$ ,  $NiO$  二元系统, 二个分扩散系数不是独立的, 而是有一定联系, 具体由公式 (7-37) 便可看出: 把两个分扩散系数综合考虑, 即考虑多元系统中扩散的总效应, 此即互扩散系数  $\tilde{D}$ 。

按菲克第一定律, 实际发生的过程应为:

$$J_{Co^{2+}} = -\tilde{D} \frac{dC_{Co^{2+}}}{dx}$$

$$J_{Ni^{2+}} = -\tilde{D} \frac{dC_{Ni^{2+}}}{dx}$$

这一扩散过程是  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  在  $O^{\cdot}$  中的扩散, 故  $C_{Co^{2+}} + C_{Ni^{2+}} = 1$

$$\text{代入上式, } J_{Co^{2+}} = -J_{Ni^{2+}}$$

负号表示两个通量方向相反。

等号成立, 使系统物质粒子、电荷达平衡。

我们也可由系统比达平衡,  $J_{Co^{2+}} = -J_{Ni^{2+}}$ , 反推出菲克第一定律中, 对于两个扩散通量必存在一个相同的互扩散系数  $\tilde{D}$ , 更证实多元系统互扩散中, 互扩散系统的真实存在, 故  $\tilde{D}$  是多元系统中实际存在的互扩散系数。

达肯公式：

互扩散系数  $\tilde{D}$  与二组元的自扩散系数关系如下：

$$\text{达肯公式: } \tilde{D} = [N_2 D_1^* + N_1 D_2^*] \left[ 1 + \frac{dl_s r_1}{dl_s v_1} \right]$$

$N_1, N_2$ ：克分子数

在稀溶液中： $v_1 = 1$

$$\tilde{D} = [N_2 D_1^* + N_1 D_2^*] \left[ 1 + \frac{dl_s r_1}{dl_s v_1} \right]$$

$D_1^*, D_2^*$  为自扩散系数。

$$\tilde{D} = N_2 D_1 + N_1 D_2$$

$D_1, D_2$  分别为分扩散系数。

小结：分扩散系数  $D_i$  仅是一种理论上的抽象，但在稀溶液中， $D_i = D_i^*$ （自扩散），分扩散系数

可用来推导达肯公式。  $\tilde{D} = N_2 D_1 + N_1 D_2$

互扩散系数是实际存在的，可由达肯公式表示。

本节公式推导不要求掌握，但须了解各公式的成立条件及物理意义。

## 7.4 影响扩散系数D的因素

### 一、温度的影响

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

不同 T 时，D 不同，则扩散机理不同。（如图7-14）

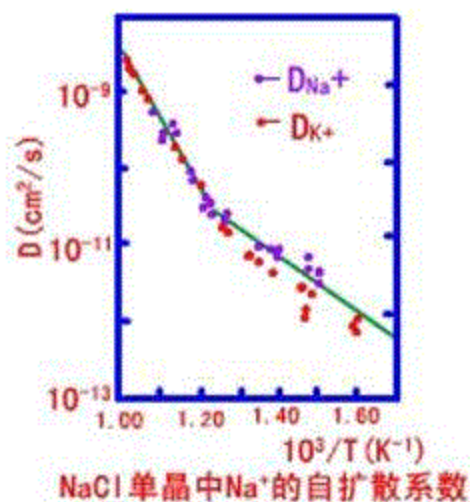


图7-14

不考虑杂质影响时：变温时，主要是空位扩散，低温时，空位少，扩散主要是通过晶界、位错、表面进行的。

故 T 的影响主要通过改变扩散机理，增加空位浓度来改变 D 值。

下面分述 Q 对 D 的影响。

## 二、扩散物质的性质

扩散物质与介质性质差异越大，则 D 越大。

这是由于性质差异大的扩散物，使介质的应力场畸变厉害，易成空位而降低 Q。参见表7-1。

表7-1 若干金属在铅中的扩散系数

扩散元素	原子半径 (nm)	在铅中的溶解度 (极限%，原子比)	扩散元素的熔化温 度 (°C)	扩散系数 (cm²/s)
Au	0.144	0.05	1063	$4.6 \times 10^{-5}$
Ti	0.171	79	303	$3.6 \times 10^{-10}$
Pb (自扩散)	0.174	100	327	$7 \times 10^{-11}$
Bi	0.182	35	271	$4.4 \times 10^{-10}$
Ag	0.144	0.12	960	$9.1 \times 10^{-8}$
Cd	0.152	1.7	321	$2 \times 10^{-9}$
Sn	0.158	2.9	232	$1.6 \times 10^{-10}$
Sb	0.161	3.5	630	$6.4 \times 10^{-10}$



### 三、扩散介质的影响

介质越密，则  $D$  小，同一物质在玻璃中易扩散，而在晶体则不然。

### 四、杂质的影响

杂质加入，使晶格畸变， $D$  增大。

杂质加入，可能与扩散介质成化合物，造成附加键力，则  $D$  减小，故杂质影响应综合上述二因素考虑。

### 五、位错、晶界、表面对扩散的影响

1. 位错、晶界、表面处原子能量较高，故扩散活化能小。因此，它们就成为原子（或空位）扩散的快速通道。

2. 表面能是由于表面不平衡力引起，表面不平衡性，比晶界不平衡情况大，故前者能量高，活化能小，扩散快。

3. 位错、晶界、表面对  $J$  的影响，只能在一定条件下才能显示出来。具体分析如下：

$$D_{\text{表面}} > D_{\text{晶界}} > D_{\text{晶内}}$$

(1) 表面扩散中，试棒直径的影响：

实例： $D_{\text{表}} = 10^4 D_{\text{体}}$ ，但表面扩散仅  $r \leq 10^5 A^0$  时才表现出来。

$$\text{菲克第一定律: } J = -D f_e \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

$f_e$ ：已讨论的扩散界面占总扩散界面的分数。

以往讨论的是纯体积扩散， $f_e=1$ ，故仍有： $J = -D \frac{dc}{dx}$ ，这是我们熟悉的形式。表面扩散情

况下，设表面厚度为  $\delta$ 。

$$\text{则: } f_e = \frac{2\pi r \delta}{\pi r^2} = \frac{2\delta}{r} \quad \delta \cong 5A^0 = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{若 } r=1\text{cm} \quad f_e=10^{-7}$$

实例： $D_{\text{表}} = 10^4 D_{\text{体}}$

由 (1) 知： $J_{\text{表}} = 10^{-3} J_{\text{体}}$

所以，表面扩散通量可以忽略。

$$\text{若 } r = 10\mu = 10 \times 10^4 \text{ \AA}^0 = 10^5 \text{ \AA}^0$$

$$f_e = \frac{2 \times 5}{10^5} = 10^{-4}$$

D 表=D 体, 才不能忽略。但一般  $r = 10\mu$  很困难, 故表面扩散对 D 影响一般不考虑。

## (2) 位错对扩散的影响:

D 位错 =  $10^8$  D 体。

设位错线半径为  $\delta$ ,

$$f_e = \frac{\pi \delta^2}{\pi r^2} = \left(\frac{\delta}{r}\right)^2$$

$$\text{若: } \delta = 5 \text{ \AA}^0 \quad r = 1 \text{ cm} \quad f_e \cong 10^{-15}$$

∴ J 位错可以忽略不计。

当位错线密度很大, 高于  $10^7$  时,  $f_e = 10^7 \times 10^{-15} = 10^{-8}$  400℃时, D 位错 =  $10^8$  D 体, 此时

位错的贡献方才考虑。J 位错 = J 体。

$$\frac{D_{\text{位错}}}{D_{\text{体}}}$$

但 T 升高,  $\frac{D_{\text{位错}}}{D_{\text{体}}}$  降低, 位错贡献不计。故只有低温, 且位错线 D 高时, 位错线对 D 的影响才表现出来。

## (3) 晶界对扩散的影响:

晶界是扩散的快速通道。

晶界往往带电, 和晶界带电相同的粒子因电荷互斥, 不被吸附, 而表现出优先扩散加强的作用。

## 总结:

(1) 从扩散速度看, (考虑 D), 表面、位错、晶界均为扩散的快速通道, 即比体积扩散快。但表面扩散又比晶界扩散快。晶界对同种电荷粒子, 有优先扩散加强的作用。

(2) 总效应看 (考虑 J)。表面对 D 影响一般可略。位错对 D 影响仅低 T, 位错密度时才显著。但在一般条件下, 扩散均以体积扩散为主。在不特指的情况下, 扩散即指体积扩散。

## 本章小结

固体中的扩散是极具研究和应用价值的动力学现象, 对固体材料中其他动力学过程的进行及控制具有决定性作用, 对材料加工过程中显微结构的形成及材料使用过程中的性能变化具有重要影响, 是一个基本的动力学过程。研究固体中扩散的基本规律对认识材料的性质, 制备和生产具有一定性能的材料均有十分

重大的意义。

根据扩散机构，如果材料内部存在浓度梯度，其质点就会通过固体材料运动，特别是在高温下更是如此。晶格中原子或离子的扩散是晶体中发生物质运输的基础。无机材料的相变、固相反应、烧结，金属的真空熔炼、高温下的蠕变以及金属的腐蚀、氧化，粉末冶金及扩散连接等都包含扩散过程。此外，用于材料显微结构或组织结构及材料性能控制的许多处理工艺及强化机制，都受扩散过程的控制。材料使用期间，特别是高温下使用时，其结构及性能的稳定性也取决于扩散。通过有意识地控制扩散过程的进行，可以形成非平衡相，从而制备出许多性能优异的材料。

## 第八章 固相反应

### 内容提要

固相反应是无机固体材料的高温过程中一个普遍的物理化学现象，是一系列合金、传统硅酸盐材料以及各种新型无机材料生产所涉及到的基本过程之一。由于固体的反应能力比气体和液体低很多，在较长时间内人们对它的了解和认识甚少。尽管像铁中渗碳这样的固相反应过程人们早就了解并加以应用，但系统的研究工作却只是20世纪30~40年代以后的事。在固相反应研究领域，泰曼（Tammann）及其学派在合金系统方面；海德华（Hedvall）、扬德（Jander）以及瓦格纳（Wagner）等人在非合金系统方面的工作是占有重要地位。

如今，固相反应已成为材料制备过程中的基础反应，它直接影响这些材料的生产过程、产品质量及材料的使用寿命。鉴于与一般气、液相反应相比，固相反应在反应机理、动力学和研究方法方面都具有特点。因此，本章将着重讨论固相反应的机理及动力学关系推导及其适用的范围，分析影响固相反应的因素。

### 8.1 固相反应过程及机理

固相反应（指在固相间发生的化学反应，也指有气相或液相参与，而反应物和产物中都有固相的反应。其特征是反应在界面上进行和物质在相内部扩散。）在无机固体材料的高温过程中是一个普遍的物理化学现象，它是一系列合金、传统硅酸盐材料以及各种新型无机材料生产所涉及到的基本过程之一。广义地讲凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应。例如固体的热分解，氧化以及固体与固体、固体与液体之间的化学反应等都属于固相反应范畴之内。但在狭义上，固相反应常指固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程。

#### 一、固相反应特点

（1）固相反应是发生在两组分相界面上的非均相反应，反应首先在相界面上发生，然后逐渐向其内部深入发展直至完全反应为止；通常包括相界面上的化学反应和反应物通过产物层的扩散两个过程；

图8-1所示为物质A和B进行固相反应生成C的反应过程模型：反应一开始是反应物颗粒之间的混合接触，并在界面发生化学反应形成细薄且含大量结构缺陷的产物新相，随后发生产物新相的晶体生长和结

构调整。当在两反应颗粒间所形成的产物层达到一定厚度后，进一步的反应将依赖于一种或几种反应物通过产物层的扩散，这种扩散过程可能通过晶体表面、晶界、位错晶体裂缝或晶格内部（空位）进行。

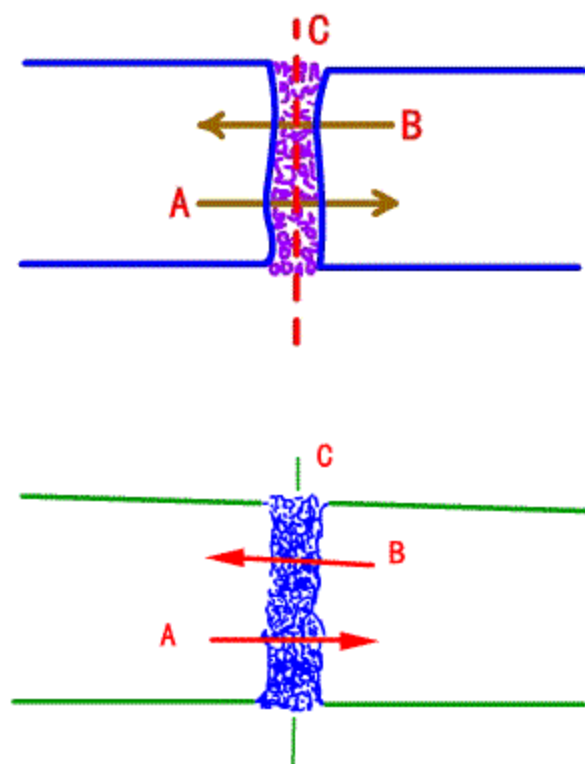


图8-1 物质A和B进行固相反应生成C的反应过程模型

(3) 固相反应开始温度远低于反应物的熔点或系统低共熔点，通常相当于反应物内部开始呈现明显扩散作用的温度，称为泰曼温度或烧结开始温度。不同物质的泰曼温度与其熔点 ( $T_M$ ) 间存在对应关系：

金属：0.3~0.4  $T_M$ ；

盐类：0.57  $T_M$

硅酸盐：0.8~0.9  $T_M$

当反应物之一存在有多晶转变时，此转变温度往往也是反应开始变得显著的温度—海德华定律。

(4) 固相反应速率较慢。原因：① 由于晶体质点间作用力大，拆散晶格需要较大能量，则界面化学反应进行较慢；② 固体质点由于迁移困难，扩散系数小，则扩散进行较慢。

(5) 固相反应在有气相、液相参加的情况下，由于扩散过程可在气相或液相中发生，则气相或液相的存在将对固相反应起到重要作用。

(6) 固相反应一般在高温下才能显著发生。温度升高，界面化学反应速率加快，特别是扩散速率加快，则固相反应加速。

(7) 浓度因素在固相反应中相对不很重要。由于有界面的存在，所以固体的面结构缺陷对固相反应有很大的影响。

(8) 固相反应是固体直接参与化学作用并起化学变化，同时至少在固体内部或外部的某一过程中起控制作用的反应，则控制反应速率的不仅限于化学反应本身，如反应新相晶格缺陷调整速率、晶粒生长速率以及反应体系中物质和能量的输送速率等因素都将影响反应速率。

## 二、固相反应过程

### (一) 相界面上化学反应

以  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  固相反应合成  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (锌铁尖晶石) 为例来说明相界面化学反应过程，其反应式为： $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4(\text{s})$ ，将反应混合物  $\text{ZnO}(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$  加热到不同温度，然后迅速冷却后综合研究其状态及性能变化，如图8-2所示。上下横坐标分别表示反应的各阶段以及温度范围，而各种性质变化是对照0—0线的纵坐标标出的。其中最主要的是曲线1、曲线2以及曲线8。

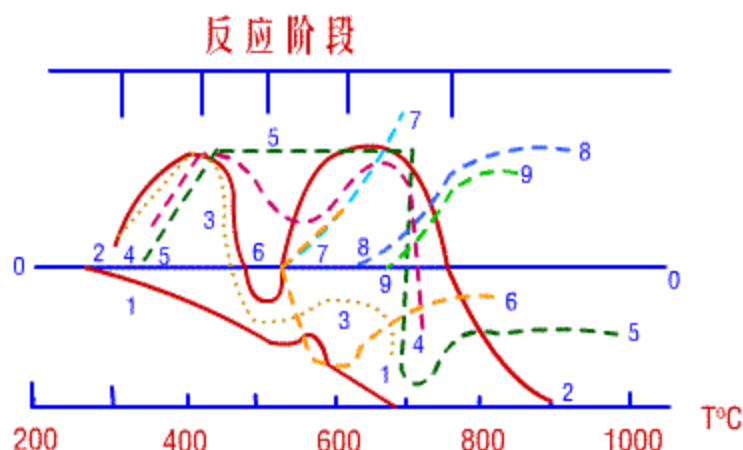


图8-2  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  混合物在加热过程中的性质变化

1—对色剂的吸附特性；

2—在250℃时，对 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ 反应的催化特性；

3—物系的吸湿性；

4—在510℃时对 $2\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$ 反应的催化活性；

5—染色 (Ostwald 色标)；6—密度；

7—磁化率；8— $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的X射线衍射谱线；

9—荧光性

曲线1：对色剂的吸收性能，取决于表面积大小（主要因素）与表面结构的紧密程度，故曲线1一般下降；

曲线2：在250℃时，对 $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ 反应的催化特性。由于反应前后均是气相，这时的催化作用称为气相催化。固体催化剂对于气相的催化作用一般经历了吸附、表面反应、脱附等步骤。催化作用取决于固体的表面活性。表面活性大，催化作用强。固体混合物的催化特性的变化，反映了固体混合物的表面活性的变化；

曲线8:  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的X射线衍射谱线强度。每一种晶体都有其特征的X射线衍射谱线,其谱线强度反映了该晶体的含量。所以  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的X射线谱线强度的出现及增大,反映了混合物中尖晶石的产生及量的增加。

可根据固相反应合成  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的相界面化学反应历程,分析一般固相反应的相界面化学反应的普遍规律。表8-1为  $\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应各阶段划分及各阶段的反应过程和性质变化情况,把整个反应过程划分为六个阶段。

表8-1  $\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应各阶段划分及各阶段反应过程和性质变化情况

阶段	名称	温度	现象	原因
I	隐蔽期	$<300^\circ\text{C}$	曲线1下降, 吸附色剂能力下降	低熔点反应物开始松散并覆盖高熔点反应物, 反应物由点接触转变为面接触, 比表面积降低, 故称隐蔽期
II	第一活化期	$300\sim 400^\circ\text{C}$	曲线2上升 曲线8未出现	产生表面效应, 形成产物的局部分子表面膜, 表面处于不稳定疏松状态, 表现出极大活性, 质点活动力增加, 催化活性增强, 但未构成产物品核, 故曲线8未出现
III	第一脱化期	$400\sim 500^\circ\text{C}$	曲线2下降, 曲线8未出现	产物层加强致密, 形成分子表面膜, 阻碍扩散, 质点活动力降低, 催化活性降低。因产物层仅限于表面膜范围, 未构成产物品核
IV	二次活化期	$500\sim 620^\circ\text{C}$	曲线2上升 曲线8仍未出现	反应物质点冲破产物表面膜进入另一反应物品格进行反应, 形成产物品核, 伴随着颗粒表面层的疏松和活化, 催化活性增加, 仍未出现 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的X射线谱线
V	晶体形成期	$620\sim 750^\circ\text{C}$	曲线2下降 曲线8开始出现并上升	产物品核逐渐成长, 产物层加强, 但结构不完整, 为有缺陷晶体, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的X射线谱线出现, 并由弱变强, 表面活性减弱, 催化活性降低
VI	产物品格校正期	$750^\circ\text{C}$ 以上	曲线2下降	产物结构缺陷得到校正, 形成完整品格, X射线谱线为完整 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 谱线

说明:

(1) 对于不同反应系统, 相界面化学反应不一定都划分为六个阶段, 但都包括三个过程: ① 反应物混合接触, 产生表面效应—固相反应发生; ② 化学反应, 新相形成—固相反应结果; ③ 晶体长大, 结构缺陷校正—固相反应达到稳定。

(2) 反应阶段的划分主要取决于温度。由于在不同温度下, 反应物质点所处的能量状态不同, 扩散



能力和反应活性也不同，因此，对不同反应系统，各阶段所处的温度区间也不同，但反应开始温度都明显低于相应新相形成温度，其差值称为反应潜伏温差。

即：反应潜伏温差=新相形成温度-反应开始温度

例如，上述  $\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$  系统，新相形成温度为  $620^\circ\text{C}$ ，反应开始温度为  $300^\circ\text{C}$ 。反应潜伏温度  $=620-300=320^\circ\text{C}$ 。

反应潜伏温差： $\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$        $320^\circ\text{C}$

$\text{ZnO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$        $300^\circ\text{C}$

$\text{NiO}+\text{Al}_2\text{O}_3$        $250^\circ\text{C}$

## （二）反应物通过产物层的扩散

固相反应通过相界面化学反应形成产物层后，进一步化学反应将依赖于一种或几种反应物通过产物层的扩散。扩散的一般规律如第六章扩散过程所描述。扩散通道有：表面、晶界、位错、裂缝、内部晶格（空位）。一般来讲，硅酸盐的固相反应，往往扩散步骤高于相界面反应，反应由扩散过程控制。

## 三、固相反应机理

### （一）固相反应分类

固相反应可依据参加反应物质聚集状态、反应的性质或反应进行的机理进行分类。按照反应的性质划分，固相反应可分成如表8-2所示的不同类别。而依反应机理划分，可分成化学反应速率控制过程、晶体长大控制过程、扩散控制过程等等。不同性质的反应，其反应机理可以相同也可以不同，甚至不同的外部条件也可导致反应机理的改变。

表8-2 固相反应依性质分类

名 称	反 应 式	例 子
加成反应	$\text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{s}) \rightarrow \text{AB}(\text{s})$	$\text{MgO}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4(\text{s})$
造膜(氧化)反应	$\text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{AB}(\text{s})$	$\text{Zn}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{ZnO}(\text{s})$
还原反应	$\text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow \text{AB}(\text{s})$	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cr}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
置换反应	$\text{A}(\text{s}) + \text{BC}(\text{s}) \rightarrow \text{AC}(\text{s}) + \text{B}(\text{s})$	$\text{Cu}(\text{s}) + \text{AgCl}(\text{s}) \rightarrow \text{CuCl}(\text{s}) + \text{Ag}(\text{s})$
	$\text{AB}(\text{s}) + \text{CD}(\text{s}) \rightarrow \text{AD}(\text{s}) + \text{BC}(\text{s})$	$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{NaI}(\text{s}) \rightarrow \text{AgI}(\text{s}) + \text{NaCl}(\text{s})$



转变反应	$\beta - A(s) \rightarrow \alpha - A(s)$	$\beta - \text{石英}(s) \rightarrow \alpha - \text{石英}(s)$
分解反应	$AB(s) \rightarrow A(s) + B(g)$	$MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

## (二) 固相反应机理

### 1. 加成反应(s-s 反应)

加成反应是固相反应的一个重要类型，其通式为： $A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$ ，其中A、B可为任意元素或化合物。当化合物AB不溶于A或B任一相时，则在A、B的两层间形成产物层C。这类反应的典型代表，是尖晶石的形成反应： $AO + B_2O_3 \rightarrow AB_2O_4$ 。

尖晶石反应机理：是由两种正离子( $A^{2+}$ 、 $B^{3+}$ )逆向经过两种氧化物界面层的扩散所决定，而 $O^{2-}$ 作为基质，不参与扩散迁移。该理论将离子扩散与相界面化学反应之间建立起联系。

例：镁铝尖晶石形成  $MgO(s) + Al_2O_3(s) \rightarrow MgAl_2O_4(s)$

扩散离子： $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$

界面反应：S1界面  $2Al^{3+} + 4MgO \rightarrow MgAl_2O_4 + 3Mg^{2+}$

S2界面  $3Mg^{2+} + 4Al_2O_3 \rightarrow 3MgAl_2O_4 + 2Al^{3+}$

其中，为达电荷平衡，在扩散中有： $2Al^{3+} + VA = 3Mg^{2+}$ ，即二个 $Al^{3+}$ 加一个中性Al空位与3个 $Mg^{2+}$ 平衡。在S1、S2界面所形成的产物层厚度之比为： $1 : R = 1 : 3$ ，如图8-3所示。

这类反应中，当产物中间层形成后，反应速率取决于 $A^{2+}$ 、 $B^{3+}$ 在 $AB_2O_4$ 产物层中的扩散。

一般加成反应的开始温度接近于反应物的泰曼温度。

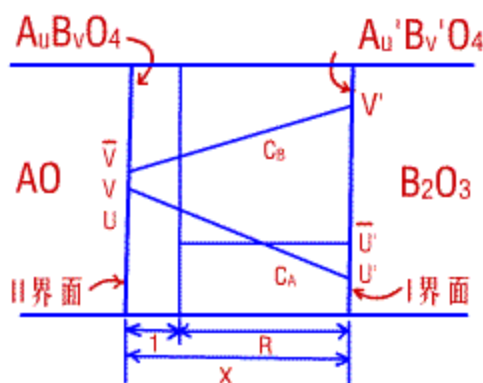
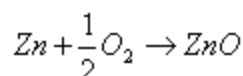


图8-3 由 $AO + B_2O_3$ 形成尖晶石过程示意图

### 2. 造膜反应(s-g 反应)

造膜反应实质上也是加成反应，其通式也是 $A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$ ，但A、B常是单质元素。金属氧化反应为其代表，例如：



(8-1)

由于 ZnO 是金属过剩型的非化学计量氧化物。过剩的  $Zn^{\bullet}$  存在于晶格间隙中，并保持如下的解离平衡：



故有：
$$\frac{[Zn_i^{\bullet}][e]}{P_{Zn}} = K \quad (8-3)$$

由式 (8-1) 得：
$$P_{Zn} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}} = \text{恒值} \quad (8-4)$$

代入式 (8-3) 则：
$$[Zn_i^{\bullet}][e] = K' P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (8-5)$$

或：
$$[Zn_i^{\bullet}] = [e] = K' P_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (8-6)$$

ZnO 膜的增厚过程是 Zn 从 Zn—ZnO 界面进入 ZnO 晶格，并依式 (8-2) 解离成  $Zn_i^{\bullet}$  和 e 的缺陷形态，

在浓度梯度推动下向 O<sub>2</sub> 侧扩散，在 ZnO—O<sub>2</sub> 界面进行  $Zn_i^{\bullet} + \frac{1}{2} O_2 + e \rightarrow ZnO$  反应，并消除缺陷形成 ZnO 晶格。

### 3. 转变反应

石英的多晶转变反应是硅酸盐工业上最常见的实例。转变反应的特点是：

- (1) 反应仅在一个固相内进行，反应物或生成物不必参与迁移；
- (2) 反应通常是吸热的，在转变点附近会出现比热值异常增大；
- (3) 传热对转变反应速率有着决定性影响。

### 4. 热分解反应

热分解反应是造膜反应的逆反应，常伴有较大的吸热效应，并在某一狭窄温度范围内迅速进行。热分解反应伴随有分解产物的扩散过程。例如： $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

热分解反应的特点：

- (1) 反应在界面处进行，球面上有缺陷处是反应的触发点，然后再扩大；
- (2) 产生的气体必须迅速排除，反应才能继续顺利进行；
- (3) 反应一般较大的热效应。如  $CaCO_3$  分解的吸热效应  $Q_p = 184 \text{ kJ/mol}$ 。

### 5. 连续反应与中间产物

连续反应：在多相反应中，有时反应不是一步完成，而是由经不同的中间产物最后才完成。

通常可根据反应自由焓差  $\Delta G$  来判断各种可能反应的方向和顺序。

图8-4、7-5分别示出  $\text{CaO}+\text{SiO}_2$  系统的反应进程和部分反应的自由焓变化。图8-4表明，反应首先形成  $\text{C}_2\text{S}$ ，进而  $\text{C}_3\text{S}_2$  和  $\text{C}_3\text{S}$ ，最后才转变为  $\text{CS}$ 。这与图8-5所示温度在  $1000\sim 1400^\circ\text{C}$  范围内形成各种钙硅酸盐时自由焓变化的大小顺序一致，即从较大的负值→较小的负值。

说明：

对于反应  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \xrightarrow{1000\sim 1200^\circ\text{C}} \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\text{s})$  有：



∴ 最初产物： $\text{C}_2\text{S}$

中间产物： $\text{C}_3\text{S}_2$ 、 $\text{C}_3\text{S}$

最终产物： $\text{CS}$

**分析：**

(1) 在高温时，曲线2（代表  $\text{C}_2\text{S}$ ）的  $\Delta G$  最负，故首先生成  $\text{C}_2\text{S}$ ；

(2) 第二个中间产物是  $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_3\text{S}_2$ 。这是由于  $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{C}_2\text{S}$  互相扩散加成反应的结果，此过程不仅仅由  $\Delta G$  决定，且有动力学的因素，过程推动力是  $\Delta\mu$ ，即存在着化学位梯度；

(3) 由一系列步骤后最终产物为  $\text{CS}$ ，这由最初反应物配比决定。

**连续反应特点：**

(1) 最初产物：总是为熔点较高、结构较简单的化合物，因而最稳定，其能量最低；

(2) 各中间产物组成与原始配料中各成分摩尔比无关；

(3) 最终产物：取决于原始配料的摩尔比。

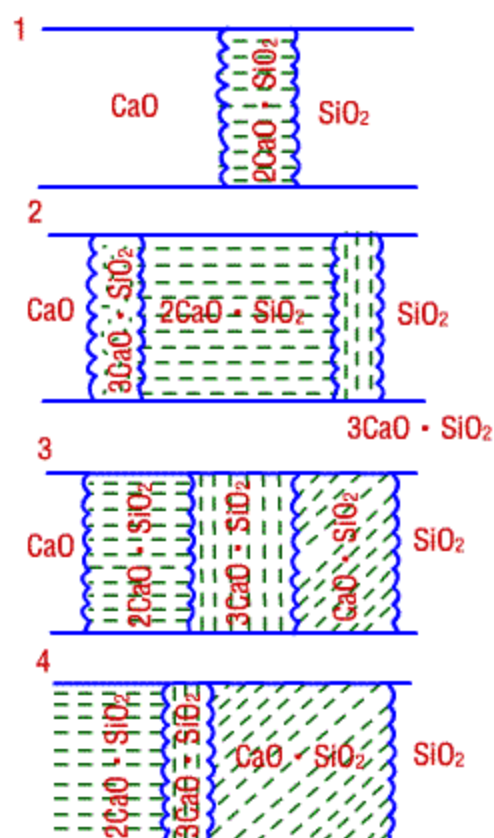


图8-4 CaO + SiO<sub>2</sub>反应形成多钙硅酸盐过程示意图

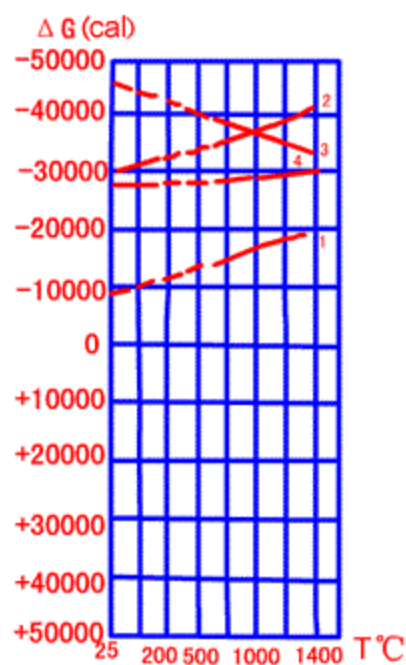
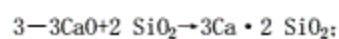
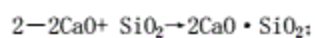
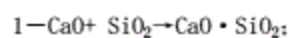
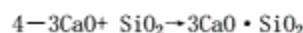


图8-5 CaO + SiO<sub>2</sub>形成钙硅酸盐时自由焓的变化





## 8.2 固相反应动力学

### 一、一般固相反应动力学关系

固相反应实际上由若干简单的物理和化学过程，如：化学反应、扩散、熔融、结晶、升华等综合而成。整个过程的速率将由其中速率最慢的一环所控制。

例：金属氧化反应  $\text{M}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MO}(\text{s})$

反应过程如图8-6所示：首先在 I 界面（M—O 界面）上形成一层 MO 氧化膜，经  $t$  时间后，MO 氧化膜厚度为  $\delta$ ；然后  $\text{O}_2$  通过 MO 层扩散到 II 界面（M—MO 界面）并继续进行氧化反应。整个固相反应过程由金属氧化反应和  $\text{O}_2$  通过 MO 层的扩散两个过程所组成。根据化学动力学的质量作用定律（加化学反应速率与反应物浓度的乘积成正比）和菲克（Fick）第一定律，有：

$$\text{反应速率} \quad \boxed{\text{X}} \quad (8-7)$$

$$\text{扩散速率} \quad \boxed{\text{X}} \quad (8-8)$$

式中： $dQ_F/dt$ —时间内消耗于反应的  $\text{O}_2$  量；

$dQ_D/dt$ —时间内扩散到 M—MO 界面的  $\text{O}_2$  量；

$C_0$ 、 $C$ —MO 表面和 M—MO 界面上  $\text{O}_2$  的浓度；

$K$ —化学反应速率常数；

$D$ — $\text{O}_2$  通过 MO 层的扩散系数。

当过程达到平衡时，固相反应总速率为

$$\boxed{\text{X}} \quad (8-9)$$

即：

$$\boxed{\text{X}}$$

$$\boxed{\text{X}}$$

$\therefore$

$$\boxed{\text{X}}$$

$$\text{则：} \quad (8-10)$$

讨论：

(1) 当  $\boxed{\text{X}} \ll \boxed{\text{X}}$  时，即： $K \ll \frac{D}{\delta}$ （或  $C=C_0$ ）则： $V = KC_0 = V_{P_{\text{最大}}}$

说明固相反应总速率由相界面化学反应速率控制—称为化学动力学范围；

(2) 当  $V_p \gg V_D$  时, 即:  $K \gg \frac{D}{\delta}$  (或  $C=0$ ) 则:  $V = D \frac{C_0}{\delta} = V_{D\text{最大}}$

说明固相反应总速率由扩散速率控制—称为扩散动力学范围；

(3) 当  $V_p \approx V_D$  时, 即:  $K \approx \frac{D}{\delta}$  则: 
$$V = \frac{1}{\frac{1}{KC_0} + \frac{\delta}{DC_0}} = \frac{1}{\frac{1}{V_{p\text{最大}}} + \frac{1}{V_{D\text{最大}}}}$$

说明固相反应总速率由化学反应速率及扩散速率控制—称为过渡动力学范围。

**结论:** 对于由若干物理和化学步骤综合组成的固相反应过程的一般动力学关系为:

$$V = \frac{1}{\frac{1}{V_{1\text{最大}}} + \frac{1}{V_{2\text{最大}}} + \frac{1}{V_{3\text{最大}}} + \dots + \frac{1}{V_{n\text{最大}}}} \quad (8-11)$$

式中  $V_{1\text{最大}}$ 、 $V_{2\text{最大}}$ 、 $V_{3\text{最大}} \dots V_{n\text{最大}}$  一分别相应于化学反应、扩散、熔融、结晶、升华...等步骤的最大可能速率。

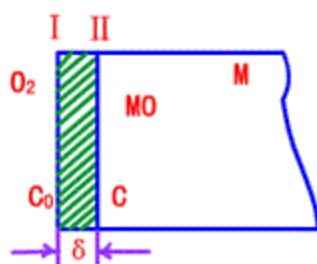


图8-6 金属 M 氧化反应模型

## 二、化学动力学范围

对于均相二元系统的化学反应的速率方程为:

$$V = KC_A^m C_B^n \quad (8-12)$$

设: 只有一个反应物浓度为可变

$$\text{则: } V = \frac{dX}{dt} = \frac{-d(C_0 - X)}{dt} = K_n (C_0 - X)^n \quad (8-13)$$

式中:  $C_0$ —反应物初始浓度;

$X$ —消耗掉的反应物浓度;

$(C_0 - X)$ —剩余反应物浓度。

将  $(C_0 - X)$  用转化率  $G$  表示, 设  $G = \frac{X}{C_0}$ , 故:

因固相反应是在相界面上进行的非均相反应，除了与浓度、温度等因素有关系，还与反应物颗粒之间接触面积  $F$  关系很大。 $F$  不仅与反应物分散度有关，而且还随反应进程而变化。因此，须将上述公式修正为：

$$V = \frac{dG}{dt} = K_n F (1-G)^n \quad (8-15)$$

又设：反应物为半径为  $R_0$  的球状颗粒，经过任意时间  $t$  后，形成的产物层厚度为  $x$ ，并假设反应物与产物密度变化不大，则转化率  $G$  可用体积的形式来表示，称为体积转化率：

$$\begin{aligned} &= \frac{\frac{4}{3}\pi[R_0^3 - (R_0 - x)^3]}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} \\ &= \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} \end{aligned} \quad (8-16)$$

则有： $R_0 - x = R_0 (1-G)^{\frac{1}{3}}$

即：对于每个球状颗粒，产物层厚度  $x$  与转化率  $G$  的关系为：

$$x = R_0 [1 - (1-G)^{\frac{1}{3}}] \quad (8-17)$$

$$\text{又} \because 4\pi (R_0 - x)^2 = 4\pi R_0^2 (1-G)^{\frac{2}{3}}$$

$\therefore$  对于每个球状颗粒，反应表面积  $F'$  与转化率  $G$  的关系为：

$$F' = 4\pi R_0^2 (1-G)^{\frac{2}{3}} \quad (8-18)$$

若：系统中反应物颗粒总数为  $N$ ，反应物总体积为  $V_{\text{总}}$ ，反应物表观密度为  $\gamma$ ，

$$\text{有：} \gamma = \frac{1}{V_{\text{总}}}$$



$$\text{则: } N = \frac{V_0}{V} = \frac{1}{\gamma \frac{4\pi}{3} R_0^3} = \frac{3}{4\pi R_0^3 \gamma}$$

$$\therefore F = NF' = \frac{3}{4\pi R_0^3 \gamma} \times 4\pi R_0^2 (1-G)^{\frac{2}{3}} = \frac{3}{R_0 \gamma} (1-G)^{\frac{2}{3}} \quad (8-19) \text{ 那}$$

$$\text{么: } V = \frac{dG}{dt} = K_n F (1-G)^n = K_n \frac{3}{R_0 \gamma} (1-G)^{\frac{2}{3}} (1-G)^n$$

$$= K_n' (1-G)^{\frac{2}{3}} (1-G)^n \quad (8-20)$$

$$(\text{其中: } K_n' = K_n \frac{3}{R_0 \gamma})$$

则: 零级反应  $n=0$

$$\text{有: } \frac{dG}{dt} = K_0' (1-G)^{\frac{2}{3}}$$

(8-21)

$$\text{积分, 得: } F_0(G) = 1 - (1-G)^{\frac{1}{3}} = K_0 t \quad (8-22)$$

22)

同理: 一级反应  $n=1$

$$\text{有: } \frac{dG}{dt} = K_1' (1-G)^{\frac{2}{3}} (1-G) = K_1' (1-G)^{\frac{5}{3}}$$

(8-23)

$$\text{积分, 得: } F_1(G) = (1-G)^{-\frac{2}{3}} - 1 = \frac{2}{3} K_1' t = K_1 t \quad (8-24)$$

24)

式(8-24)适用于非均相二元系统、只有一个反应物浓度可变、一级反应、反应物为球形颗粒情况。

例: 对于固相反应  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

在有 NaCl 参与下, 颗粒半径  $R_0=0.036\text{mm}$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{CO}_3=1$ , 于  $740^\circ\text{C}$  时反应的动力学实验结果如图8-7所示。由于反应物颗粒足够细, 并加入 NaCl 作熔剂, 使过程的扩散阻力大为减小而处于化学动力学范围, 实验结果满地验证了式(8-24)关系。

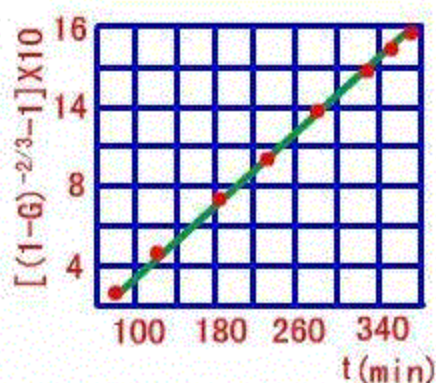


图8-7 在有 NaCl 参与下  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{SiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  反应动力学  
( $T=740^\circ\text{C}$ )

### 三、扩散动力学范围

由于物质质点在固体中的扩散速率较慢，特别是随着反应时间的延长，产物层厚度增加，扩散阻力相应增大，使扩散速率减慢，从而使扩散速率逐渐控制整个固相反应速率。因此，由扩散速率控制的固相反应情况较为普遍。

又由于固体中的扩散，常常是通过缺陷进行，故晶体缺陷、界面、物料分散度、颗粒形状等因素对扩散速率有本质影响。根据不同的条件，提出了多种动力学方程。

#### (一) 抛物线型方程

##### 1. 推导模型

为平板模型，反应物 A、B 均为平板状，如图8-8所示，界面反应产物为 AB。由于界面反应快，A 在产物层中的浓度[A]直线下降，从100%直到0。

##### 2. 推导条件

为稳定扩散，且扩散截面积保持不变。

##### 3. 推导过程

例：固相反应  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$

设：经  $t$  时间形成的 AB 产物层的厚度为  $x$ ，A 物质为扩散相，A 物质在 a、b 两

点处的浓度分别为100%和0%，浓度梯度为  $\frac{dC}{dx}$ ，A、B 两平板颗粒间的接触面积为  $S$ ， $dt$  时间内通过 AB 层扩散的 A 物质量为  $dm$ ，根据菲克（Fick）第一定律：

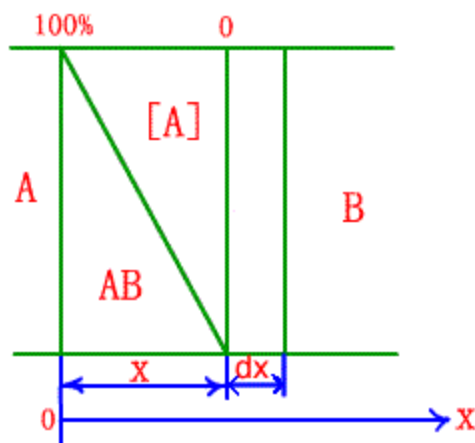


图8-8 平板扩散模型

$$\frac{dS}{dt} = \frac{D}{a} \frac{1}{x} \quad (8-25)$$

由于:  $dm = aSdx$

式中:  $Sdx$ —产物体积:

$a$ —系数

$$\therefore \frac{aSdx}{dt} = DS \frac{1}{x}$$

$$\text{即: } \frac{dx}{dt} = \frac{D}{a} \frac{1}{x}$$

(8-

26)

$$\text{积分, 得: } F_2(G) = x^2 = 2 \frac{D}{a} t = K_2 t$$

(8-27)

因  $x-t$  曲线为抛物线, 故称其为抛物线速率方程。其物理意义为: 产物层的厚度与时间的平方根成正比。

#### 4. 适用范围

抛物线型方程适用条件: 反应物是平板状, 且反应面积不变。如图8-9所示金属 Ni 的氧化增重曲线就是一个例证。另外, 当反应物为球形颗粒时, 在反应初期, 即  $x$  很小时, 因颗粒的接触面积很少, 平板扩散模型能近似适用。

原因: 通常扩散控制的固相反应的实际情况与推导条件相差甚远。由于采用平板模型, 忽略了反应物间接接触面积随时间变化的因素, 则方程的适应性和准确性受到限制。

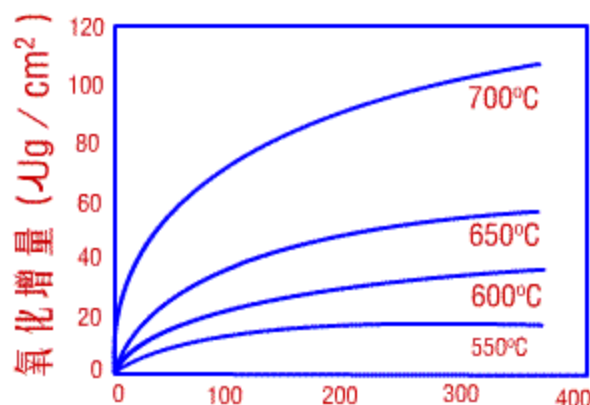


图8-9 金属镍的氧化增重曲线

## (二) 杨德 (Jander) 方程

### 1. 推导模型

为球体模型，假设反应物为球状颗粒，称为杨德模型，如图8-10所示。

### 2. 推导条件

杨德球体模型三个基本条件为：

(1) 反应物 B 为半径为  $R_0$  的球体；

(2) 反应物 A 是扩散相，即 A 成分总是包围着 B 的颗粒，且 A、B 同产物 AB 是完全接触。A 通过产物层 AB 到达 B 表面，反应从 B 球表面向中心进行，经  $t$  时间形成的产物层 AB 的厚度为  $x$ ；

(3) A 在产物层 AB 中的浓度梯度是线性的，反应产物扩散层的截面不变。

### 3. 推导过程

∴ 对于球状颗粒，有： $x=R_0[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]$ 代入抛物线型方程 (8-27) 式

得： $x^2=[R_0[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]]^2=K_3't$

$$\therefore F_J(G)=[1-(1-G)^{\frac{1}{3}}]^2=\frac{k_3'}{R_0^2}t=K_Jt \quad (8-28)$$

$$\frac{dG}{dt}=K_J \frac{(1-G)^{\frac{2}{3}}}{1-(1-G)^{\frac{1}{3}}} \quad (8-29)$$

微分，得：

式中： $K_J$ ——杨德方程速率常数。

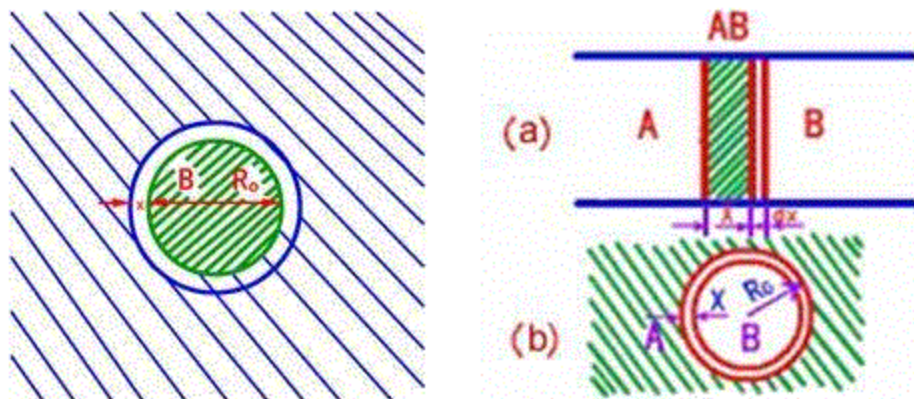


图8-10 杨德模型

**注意：**平板模型假定了浓度梯度是线性的，故由此要求杨德模型中的 A、B 在 AB 中的浓度梯度也是线性的。

#### 4. 适用范围

(1) 引用抛物线型方程的近似，杨德方程仅适用于转化率较小 ( $G < 0.5$ ) 或  $\frac{x}{R_0}$  比值较小的范围，且随  $G$  增加，误差增大；

**原因：**虽然采用球状颗粒，但保留扩散截面积不变的不合理假设。随反应的进行，尤其到反应后期，反应物间的接触面积有较大改变，应用抛物线型方程（扩散面积不变）则会产生误差，从而给杨德方程也带来误差；

(2) 模型的假设中，B 的体积缩小，代表产物 AB 的体积增加。引入 B、AB 密度相同的条件，故杨德方程仅适用于反应物 A 和产物 C 密度相差不大的状况。

杨德方程在反应初期的正确性在许多固相反应的实例中都得到证实。图8-11和图8-12分别表示了反应  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$  和  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_3$ ，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：

$$\Delta G_R = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_j(T_2)}{K_j(T_1)}$$

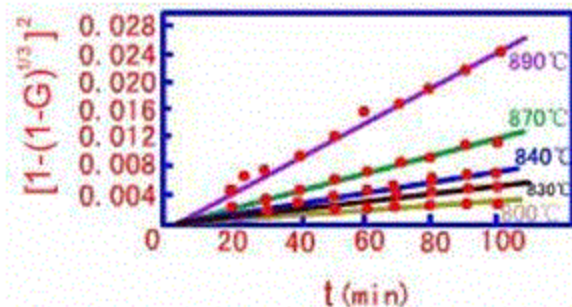


图8-11 不同温度下  $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$  反应的杨德方程动力学关系

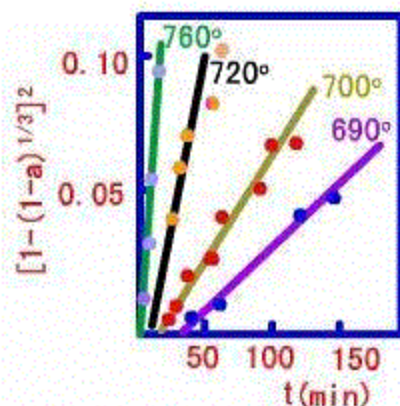


图8-12 在不同温度下  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_3$  反应的杨德方程动力学关系

### (三) 金斯特林格方程

#### 1. 推导模型

金斯特林格模型是在杨德模型的基础上，采用球体模型，假设反应物是半径为  $R_0$  的球状颗粒，在  $R_0$  不变情况下，认为产物层厚度  $x$  可变，如图8-13所示。

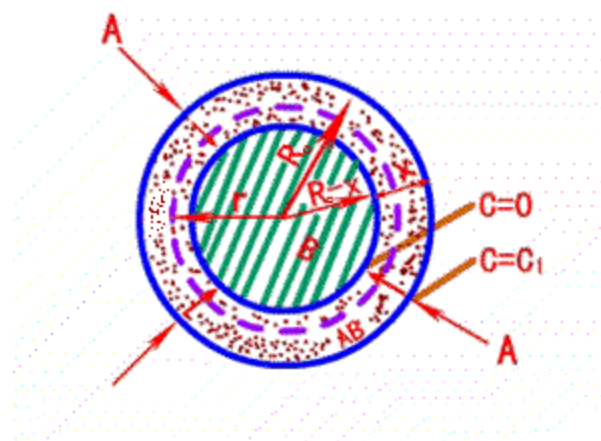


图8-13 金斯特林格模型

$C$ : A 在产物层 AB 中的浓度;  $C_1$ : A 在 A-AB 界面上的浓度;  
 $r$ : 在扩散方向上产物层中任意时刻的球面半径

#### 2. 推导条件

(1) 考虑反应过程中反应截面随反应进程变化这一事实，认为实际反应开始以后生成的 AB 产物层是一个球壳而不是一个平面；

(2) 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；

(3) 在产物层 AB 生成之后，反应物 A 在产物层中扩散速率远大于 B，并且在整个反应过程中，反应产物球壳外壁（即 A-AB 界面）上，扩散相 A 的浓度恒为  $C_0$ ；而产物球壳内壁（即 B-AB 界面）上，由于化学反应速率远大于扩散速率，扩散到 B 界面的反应物 A 可马上与 B 反应生成 AB，其扩散相 A 的浓度恒为 0。故整个反应速率完全由 A 在产物球壳 AB 中的扩散速率所决定。

#### 3. 推导过程

(1) A 物质在 AB 层内的浓度分布

过程为不稳定扩散，符合菲克第二定律，以球坐标形式表示，即：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (8-30)$$

有：初始条件： $t=0, x=0$ ；

边界条件： $t>0, r=R_0, C(R_0, t) = C_0$

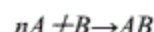
$t>0, r=R_0-x, C(R_0-x, t) = 0$

## (2) AB产物层增厚速率 ( $dx/dt$ ) 与 A 物质在 AB 中浓度梯度 ( $\partial C/\partial r$ ) 的关系

根据：在  $dt$  时间通过球面  $4r^2$  的 A 物质量 = 在  $dt$  时间新增加产物中的 A 物质量

即：

式中： $n$ —反应的化学计量常数，即和一个 B 分子反应所需的 A 分子数，也即一个 AB 分子中新增加的 A 分子数：



$n$           1

$nx$          $x$

$\mu$ —产物 AB 的分子量；

$\rho$ —产物 AB 的密度；

$D$ —A 在 AB 中的扩散系数。

$$\text{令： } \varepsilon = \frac{\rho}{\mu} n$$

$$\text{得： } \frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \left( \frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R_0-x} \quad (8-$$

31)

## (3) 转化率 ( $G$ ) 与时间 ( $t$ ) 的关系—速率方程

为化简求解，设：等效稳定扩散条件下，在 AB 层厚度为任意  $x$  时，单位时间通过该层的 A 物质量  $M(x)$  仅与位置  $x$  有关，而与时间无关，因而单位时间内将有相同数量的 A 扩散通过任一指定的  $r$  球面。

$$\text{即： } M(x) = D \left( \frac{\partial c}{\partial r} \right) 4\pi r^2 = \text{常数}$$

$$\text{则： } \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{M(x)}{4\pi r^2 D}$$

(8-32)



$$\int_0^x \frac{M(x)}{4\pi D R_0(R_0-x)} dx = C_0$$

积分:

$$\text{得: } C_0 = \frac{M(x)x}{4\pi D R_0(R_0-x)}$$

(8-33)

$$\therefore M(x) = \frac{C_0 R_0 (R_0 - x) 4\pi D}{x} \quad \text{代入}$$

$$\text{则: } \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{C_0 R_0 (R_0 - x) 4\pi D}{x^2}$$

$$\text{那么: } \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{D C_0}{\varepsilon} \quad (8-34)$$

$$\text{式中 } K_4'' = \frac{D C_0}{\varepsilon}$$

$$\text{积分: } \int \left( \frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{3 R_0} x^3 \right) dx = K_4'' t$$

$$\text{即: } \frac{1}{2} x^2 - \frac{1}{3 R_0} x^3 = K_4'' t$$

$$x^2 \left( 1 - \frac{2x}{3R_0} \right) = 2K_4' t = K_4' t$$

(8-

35)

$$\text{将 } x = R_0 [1 - (1-G)^{\frac{1}{3}}] \text{ 代入上式}$$

$$\text{有: } R_0^2 [1 - (1-G)^{\frac{1}{3}}]^2 \{ 1 - \frac{2}{3} [1 - (1-G)^{\frac{1}{3}}] \} = K_4' t$$

$$\text{整理, 得: } R_0^2 [1 - \frac{2}{3} G - (1-G)^{\frac{2}{3}}] = K_4' t$$

$$\text{则: } \frac{dG}{dt} = K_4' \frac{(1-G)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1-G)^{\frac{1}{3}}}$$

(8-36)

$$\text{微分, 得: } \frac{dG}{dt} = K_4' \frac{(1-G)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1-G)^{\frac{1}{3}}}$$

(8-37)

$$\text{式中: } K_4' = \frac{1}{3} K_4, \text{ 均称为金斯特林格方程速率常数。}$$

#### 4. 适用范围

金斯特林格方程具有很好的普遍性，与实际较吻合，适用范围达 $0.5 < G < 0.9$ ，但 $G > 0.9$ 以后就不准确了，这是因为：

(1) 与杨德方程一样，金斯特林格方程假定了产物 AB 和反应物 B 的密度相同，这是一种近似；

(2) 金斯特林格方程推导中，以稳定扩散代替不稳定扩散，引入误差，但一般硅酸盐反应进行很慢，扩散过程很慢，上述假定引入的误差并不大。

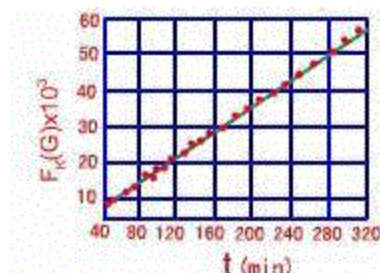


图8-14  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$ 反应的金斯特林格动力学关系  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SiO}_2=1$ ,  $R_0=0.036\text{mm}$ ,  $T=820^\circ\text{C}$

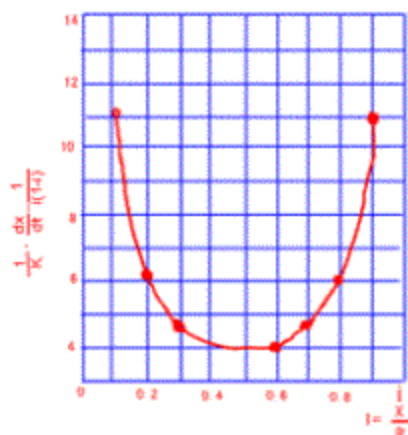


图8-15

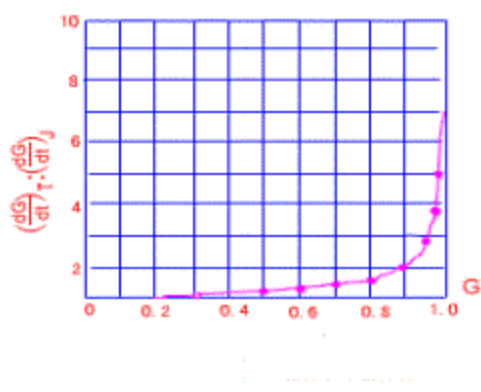


图8-16 金斯特林格方程与杨德方程的比较

#### (四) 金斯特林格方程与杨德方程的比较

(1) 实验证明金斯特林格方程比杨德方程适用于更大反应程度

例如，碳酸钠与二氧化硅在820°C下的固相反应，测定不同反应时间的二氧化硅转化率  $G$  得表8-3的实验数据。根据金斯特林格方程拟合实验结果，在转化率从0.246变到0.616区间内， $F_K(G)$  与  $t$  有相当好的线性关系，其速率常数  $K_K$  恒等于1.83，如图8-14所示。但若以杨德方程处理实验结果， $F_J(G)$  与  $t$  线性很差， $K_J$  值从1.83偏离到2.25。

表8-3  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$  反应动力学数据 ( $R_0 = 0.036\text{mm}$ ,  $T = 820^\circ\text{C}$ )

时间 $t$ (min)	$\text{SiO}_2$ 转化率 $G$	$K_K \times 10^4$	$K_J \times 10^4$
41.5	0.2458	1.83	1.81
49.0	0.2666	1.83	1.96
77.0	0.3280	1.83	2.00
99.5	0.3686	1.83	2.02
168.0	0.4640	1.83	2.10
193.0	0.4920	1.83	2.12
222.0	0.5196	1.83	2.14
263.5	0.5600	1.83	2.18
296.0	0.5876	1.83	2.20
312.0	0.6010	1.83	2.24
332.0	0.6156	1.83	2.25

(2) 金斯特林格方程本身说明具有更好的普遍性

令：  $\xi = \frac{x}{R_0}$ ，由 (8-34) 式得：

$$\frac{dx}{dt} = K_4 \frac{R_0}{x(R_0 - x)}$$

$$\frac{1}{K} \frac{dx}{dt} \sim \xi$$

(8-38)

作  $\frac{1}{K} \frac{dx}{dt} \sim \xi$  关系曲线 (示于图8-15)，得产物层增厚速率  $\frac{dx}{dt}$  随  $\xi$  变化规律。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K}{x}$$

当  $\xi$  很小即转化率很低时， $\frac{dx}{dt} = \frac{K}{x}$ ，方程转为抛物线速率方程。此时金斯特林格方

$$\frac{dx}{dt}$$

程等价于杨德方程。随着  $\xi$  增大， $\frac{dx}{dt}$  很快下降并经历一最小值 ( $\xi = 0.5$ ) 后逐渐上升。当  $\xi \rightarrow 1$  (或  $\xi \rightarrow 0$ ) 时，这说明在反应的初期或终期扩散速率极快，故而反应进入化学反应动力学范围，其速率由化学反应速率控制。

比较式 (8-29) 和式 (8-37), 令  $Q = \left(\frac{dG}{dt}\right)_x / \left(\frac{dG}{dt}\right)_j$  得:

$$Q = \frac{1 - G}{1 - G} \quad (8-39)$$

作  $Q \sim G$  曲线, 如图8-16, 可见当  $G$  值较小时,  $Q=1$ , 说明两方程一致; 随着  $G$  逐渐增加,  $Q$  值不断增大, 尤其到反应后期  $Q$  值随  $G$  陡然上升。这意味着两方程偏差越来越大。因此, 如果说金斯特林格方程能够描述转化率很大情况下的固相反应, 那么杨德方程只能在转化率较小时才适用。

(3) 金斯特林格方程并非对所有扩散控制的固相反应都能适用。从以上推导可看出。杨德方程和金斯特林格方程均以稳定扩散为基本假设, 它们之间所不同的仅在于其几何模型的差别。因此, 不同的颗粒形状的反应物必然对应着不同形式的动力学方程。例如, 对于半径为  $R$  的圆柱状颗粒, 当反应物沿圆柱表面形成的产物层扩散的过程起控制作用时, 其反应动力学过程符合依轴对称稳定扩散模式推得的动力学方程式:

$$F_3(G) = (1-G) \ln(1-G) + G = Kt \quad (8-40)$$

(4) 金斯特林格方程与杨德方程一样, 也没有考虑反应物与产物密度不同所带来的体积效应, 因此仍然存在误差。

#### 四、过渡范围

当整个反应中各个过程的速率可以相比拟而都不能忽略时, 较难用一个简单方程来描述, 只能按不同情况采用一些近似关系式表达。

例如: 当化学反应速率和扩散速率均不能忽略时, 有泰曼经验式:  $\frac{dx}{dt} = \frac{K}{t}$

积分得:  $x = K \ln t \quad (8-41)$

式中:  $K$ —速率常数, 与温度、扩散系数和颗粒接触条件有关;

$x$ —产物层厚度;

$t$ —反应时间。

### 8.3 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扩散等若干环节, 因此, 除象均相反应一样, 反应物的化学组成, 特性和结构状态以及温度、压力等因素外, 凡是可能活化晶格, 促进物质的内外传输作用的因素均会对反应起影响作用。

#### 一、反应物化学组成与结构

反应物化学组成与结构是影响固相反应的内因, 是决定反应方向和反应速率的重要因素。

从热力学角度看, 在一定温度、压力条件下, 反应可能进行的方向是自由焓减少 ( $\Delta G < 0$ ) 的方向。而且  $\Delta G$  的负值越大, 反应的热力学推动力也越大

从结构的观点着, 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。

## 1. 反应物活性

同组成反应物，由于其热历史的不同，结晶状态和晶型将出现很大差别，从而影响反应活性。晶格松解、结构内部缺陷增多，则反应和扩散能力增加。

例如用氧化铝和氧化钴生成钴铝尖晶石 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CoO}$ 、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) 的反应中若分别采用轻烧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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十倍。原因：轻烧  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是由于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  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。

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。

## 2. 各反应物间的比例

颗粒尺寸相同的 A 和 B 反应形成产物 AB，若改变 A 与 B 的比例就会影响到反应物表面积和反应截面积的大小从而改变产物层的厚度和影响反应速率。例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量，则反应物接触机会和反应截面就会增加，产物层变薄，相应的反应速率就会增加。

## 二、反应物颗粒尺寸及分布

### 1. 反应物颗粒尺寸

#### (1) 影响固相反应速率常数

在杨德方程 (8-28) 式、金斯特林格方程 (8-39) 式中反应速率常数  $K \propto \frac{1}{R_0^2}$ ，则在其它条件不变的情况下反应速率受到颗粒尺寸大小的强烈影响。

图8-17表示出不同颗粒尺寸对  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  在  $600^\circ\text{C}$  反应生成  $\text{CaMoO}_4$  的影响，比较曲线1和曲线2，可以看出颗粒尺寸的微小差别对反应速率有明显的影响。

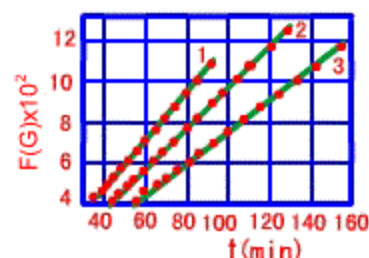


图8-17  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$  反应生成  $\text{CaMoO}_4$  的反应动力学

$R_0(\text{MoO}_3) = 0.0360\text{mm}$ ， $\text{MoO}_3:\text{CaCO}_3 = 1$

1— $R_0(\text{CaCO}_3) = 0.130\text{mm}$ ， $T = 600^\circ\text{C}$ ;

2— $R_0(\text{CaCO}_3) = 0.135\text{mm}$ ， $T = 600^\circ\text{C}$ ;

3— $R_0(\text{CaCO}_3) = 0.130\text{mm}$ ， $T = 580^\circ\text{C}$

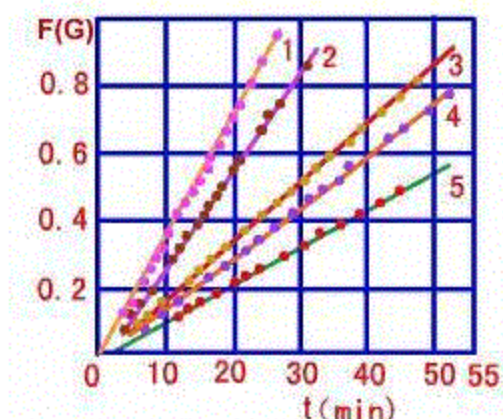


图8-18  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$  反应生成  $\text{CaMoO}_4$  的反应动力学

$R_0(\text{CaCO}_3) < 0.030\text{mm}$ ,  $\text{CaCO}_3:\text{MoO}_3=15$ ,  $T=620^\circ\text{C}$

$\text{MoO}_3$  颗粒尺寸 (mm): 1—0.052; 2—0.064; 3—0.119; 4—0.13; 5—0.153

## (2) 改变反应界面、扩散截面及颗粒表面结构

1) 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相应增加则反应速率增大;

2) 按威尔表面学说, 随颗粒尺寸减小, 键强分布曲线变平, 弱键比例增加, 使反应和扩散能力增强;

3) 同一反应体系, 由于物料颗粒尺寸不同, 其反应机理可能发生变化而属不同动力学范围控制。

例如, 前面提及的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MoO}_3$  反应, 当取等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  $\text{CaCO}_3$  颗粒度减少而加速; 若  $\text{CaCO}_3$  颗粒尺寸减少到小于  $\text{MoO}_3$ , 且体系中存在过量的  $\text{CaCO}_3$  时, 则由于产物层变薄, 扩散阻力减少, 反应由  $\text{MoO}_3$  的升华过程所控制, 并随  $\text{MoO}_3$  粒径减少而加剧。图8-18为  $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$  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:

$$F(G) = 1 - (1-G)^{\frac{2}{3}} = Kt \quad (8-42)$$

## 2. 反应物料粒径分布

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, 颗粒尺寸分布越是对反应速率越是有利。因此缩小颗粒尺寸分布范围, 以避免小量较大尺寸的颗粒存在, 而显著延缓反应进程, 是生产工艺在减少颗粒尺寸的同时应注意到的另一问题。

## 三、反应温度和压力与气氛

### 1. 反应温度

温度是影响固相反应速率的重要外部条件之一。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增强, 则大大有利于固相反应进行。

对于化学反应, 其速率常数  $K = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$ , 式中,  $\Delta G_R$  为化学反应活化能,  $A$  是

与质点活化机构相关的指前因子; 对于扩散, 其扩散系数  $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ , 式中,  $Q$  为扩



散活化能,  $D_0$ 是频率因子。因此无论是扩散控制的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化学反应速率常数, 且由于扩散活化能 ( $Q$ ) < 化学反应活化能 ( $\Delta G_R$ ), 而使温度的变化对化学反应影响远大于对扩散的影响。

## 2. 压力

压力是影响固相反应的另一外部因素。

(1) 纯固相反应: 提高压力可显著地改善粉料颗粒之间的接触状态, 如缩短颗粒之间距离, 增加接触面积等并提高固相反应速率;

(2) 有液相、气相参与的固相反应: 扩散过程主要不是通过固相粒子直接接触进行的。因此提高压力有时并不表现出积极作用, 甚至会适得其反。

例如, 粘土矿物脱水反应和伴有气相产物的热分解反应以及某些由升华控制的固相反应等等, 增加压力会使反应速率下降, 由表8-4所列数据可见随着水蒸气压的增高、高岭土的脱水温度和活化能明显提高, 脱水速率降低。

表8-4 不同水蒸汽压力下高岭土的脱水活化能

水蒸汽压 $P_{H_2O}$ (Pa)	温度 T (°C)	活化能 $\Delta G_R$ (kJ/mol)
<0.10	390~450	214
613	435~475	352
1867	450~480	377
6265	470~495	469

## 3. 气氛

(1) 气氛可以通过改变固体吸附特性而影响表面反应活性;

(2) 对于能形成非化学计量的化合物如 ZnO、CuO 等, 气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度和扩散机构与速率。

## 四、矿化剂

在固相反应体系中加入少量非反应物物质或由于某些可能存在于原料中的杂质则常会对反应产生特殊的作用, 这些物质常被称为矿化剂, 它们在反应过程中不与反应物或反应产物起化学反应, 但它们以不同的方式和程度影响着反应的某些环节。

矿化剂作用:

(1) 与反应物形成固溶体, 使其晶格化, 反应能力增加;

(2) 与反应物形成低共熔物, 使物系在较低温度下出现液相, 加速扩散和对固相的溶解作用;

(3) 与反应物形成活性中间体而处于活化状态;

(4) 矿化剂离子对反应物的极化作用, 促使其晶格畸变和活化。

例如, 在  $Na_2CO_3$  和  $Fe_2O_3$  反应体系加入 NaCl, 可使反应转化率提高约0.5~0.6倍之多。而且当颗粒尺寸越大, 这种矿化效果越明显。又例如, 在硅砖中加入 1%~3% [ $Fe_2O_3 + Ca(OH)_2$ ] 作为矿化剂, 能使其大部分  $\alpha$ -石英不断熔解而同时不断析出  $\alpha$ -鳞石英, 从而促使了  $\alpha$ -石英向鳞石英的转化。

矿化剂的机理复杂多样, 可因反应体系的不同而完全不同, 但可以认为矿化剂总是以



某种方式参与到固相反应过程中去。

以上从物理化学角度对影响固相反应速率的诸因素进行了分析讨论，但必须提出、实际生产科研过程中遇到的各种影响因素可能会更多更复杂。对于工业性的固相反应除了有物理化学因素外，还有工程方面的因素。因此从反应工程的角度考虑传质传热效率对固相反应的影响是具有同样重要性的。尤其是由于无机材料，生产通常都要求高温条件，此时传热速率对反应进行的影响极为显著。

例如，水泥工业中的碳酸钙分解速率，一方面受到物理化学基本规律的影响，另一方面与工程上的换热传质效率有关。在同温度下，普通旋窑中的分解率要低于窑外分解炉中的。这是因为在分解炉中处于悬浮状态的碳酸钙颗粒在传质换热条件上比普通旋窑中好得多。

又例如，把石英砂压成直径为50mm的球，约以 $8^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 的速率进行加热使之进行 $\beta \Leftrightarrow \alpha$ 相变，约需75min完成。而在同样加热速率下，用相同直径的石英单晶球作实验，则相变所需时间仅为13min。产生这种差异的原因除两者的传热系数不同外（单晶体约为 $5.23\text{W} / \text{m}^2 \cdot \text{K}$ ，而石英砂球约为 $0.58\text{W} / \text{m}^2 \cdot \text{K}$ ）还由于石英单晶是透辐射的。其传热方式不同于石英砂球。即不是传导机构连续传热而可以直接进行透射传热。因此相变反应不是在依序向球中心推进的界面上进行，而是在具有一定厚度范围内以至于在整个体积内同时进行，从而大大加速了相变反应的速率。

## 本章小结

固态之间的反应较液态、气态间的反应在速度上要慢得多。不同的固相反应在反应机理上可能相差很大，但都包含接触界面上的化学反应以及反应物通过产物层的扩散这两个基本过程。如果在接触界面上发生化学反应形成产物层后，随后的反应物通过产物层的扩散不能进行，或进行的速度非常缓慢，则可以认为固相反应基本上中止了。例如，有些金属表面的氧化即属于这种情况。若能设法阻止扩散，就能防止金属进一步氧化。相反，在材料合成与制备中，则往往希望反应能够快速、持续地进行下去，以获得更多的反应产物。这时，通常采取各种技术手段，改变反应物的活性、反应物的接触状况及接触面积、控制反应气氛及分压大小，以达到控制固相反应进程的目的。

固相反应动力学方程的建立，依赖于对固相反应机理的了解，依赖于建立动力学方程时所采用的模型及其与实际反应物接触状况吻合的程度，以及求解动力学方程时定解条件的确定及获得等多种因素。因此，目前已建立的动力学方程的应用都是非常有限的。

实际应用中，要控制固相反应，通常从影响固相反应的系列因素入手，通过改变相关条件来实现对固相反应的控制。

## 第九章 相变过程

### 内容提要

在一定条件（温度、压力或特定的外场等）下，物质将以一种与外界条件相适应的聚集状态或结构形式存在，这种形式就是相。相变是指在外界条件发生变化的过程中，物相于某一特定的条件下（或临界值时）发生突变。突变可以体现为：（1）从一种结构变化为另一种结构，例如气相、液相和固相间的相互转变，或在固相中不同晶体结构或聚集状态之间的转变；（2）化学成分的不连续变化，例如固溶体的脱溶分解或溶液的脱溶沉淀；（3）某些物理性质突变，如顺磁体—铁磁体转变，顺电体—铁电体转变，正常导体—超导体转变等，反映了某一种长程有序相的出现或消失；又如金属—非金属转变，液态—玻璃态转变等，则对应于构成物相的某一种粒子（电子或原子）在两种明显不同的状态（如扩展态与局域态）之间的转变。上述三种变化可以单独地出现，也可以两种或三种变化兼而有之。如脱溶沉淀往往是结构与成分的变化同时发生，铁电相变则总是和结构相变耦合在一起的，而铁磁相的沉淀析出则兼备三种变化。

相变在无机材料领域中十分重要。例如陶瓷、耐火材料的烧成和重结晶，或引入矿化剂控制其晶型转化；玻璃中防止失透或控制结晶来制造各种微晶玻璃；单晶、多晶和晶须中采用的液相或气相外延生长；瓷釉、搪瓷和各种复合材料的熔融和析晶；以及新型铁电材料中由自发极化产生的压电、热释电、电光效应等都可归之为相变过程。相变过程中涉及的基本理论对获得特定性能的材料和制订合理工艺过程极为重要，目前已成为研究无机材料的重要课题。

相变理论要解决的问题是：（1）相变为何会发生？（2）相变是如何进行的？前一个问题的热力学答案是明确的，但不足以解决具体问题，有待于微观理论将一些参量计算出来。后一个问题的处理则涉及物理动力学（physical kinetics）、晶格动力学、各向异性的弹性力学，乃至远离平衡态的形态发生（morphogenesis）。这方面的理论还处于从定性或半定量阶段向定量阶段过渡的状态。对相变过程基本规律的学习、研究和掌握有助于人们合理、科学地优化材料制备的工艺过程，并对材料性能进行能动地设计和剪裁具有重要意义。

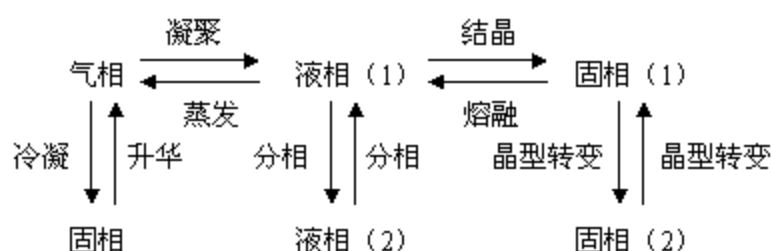
### 9.1 相变的热力学分类

相变过程是物质从一个相转变为另一个相的过程。一般相变前后相的化学组成不变，因而相变是个物理过程不涉及化学反应。

相变在无机材料的生产与制备中十分重要。例如陶瓷、水泥、耐火材料的烧成、重结晶或引入矿化剂控制其晶型转化；玻璃中防止失透或控制结晶来制造各种微晶玻璃；单晶、多晶和晶须中采用的液相或气相外延生长；瓷釉、搪瓷和各种复合材料的熔融和析晶，以及新型铁电材料中由自发极化产生的压电、热释电、电光效应等都可归之为相变过程。相变过程中涉及的基本理论对获得特定性能的材料和制订合理工艺过程是极为重要的。目前已成为研究无机材料的重要课题。

## 一、相变的类型

根据物质相变前后形态的物理化学性质，可分为：



本章主要介绍：液相→固相，即熔体析晶相变过程。

## 二、相变的热力学分类

物质的相变种类和方式很多，特征各异。在热力学中根据各个相的能量状态在不同的外界条件下所发生的变化把相变分为一级相变与二级相变。

**（一）一级相变**（发生于特定的温度和压力下，并伴随有显著结构变化的相变。在相变温度和压力时，系统自由焓的一阶偏导数不连续。例如：液体 $\rightleftharpoons$ 晶体相变。）

### 1. 特点

（1）相变时，两相的自由焓相等（见图9-1所示），但自由焓的一阶偏导数不相等，即：

$$G_1 = G_2$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial G_2}{\partial P}\right)_T$$

（2）相变时，熵（S）和体积（V）有不连续变化（见图9-2所示）。

$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad \text{即: } S_1 \neq S_2; V_1 \neq V_2$$

即：一级相变时有相变潜热，并伴随有体积改变。

## 2. 实例

晶体的熔融、升华；液体的结晶、蒸发；气体的凝聚、冷凝以及晶体中大多数晶型转变都属一级相变，这是最普遍的相变类型。

**(二) 二级相变**（发生于一定温度范围内，不伴有显著结构变化的相变。在转变温度范围内，系统自由焓的一阶导数连续，二阶导数不连续。例如：熔体  $\rightleftharpoons$  玻璃体相变。）

### 1. 特点

(1) 相变时，两相的自由焓相等，其一阶导数也相等，但二阶导数不相等，即：

$$G_1 = G_2$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial P}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T \partial P}\right)$$

(2) 相变时，两相化学势 ( $G$ )、熵 ( $S$ ) 和体积 ( $V$ ) 相等，但热容 ( $C_p$ )、热膨胀系数 ( $\alpha$ )、压缩系数 ( $\beta$ ) 却不相等。

$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V;$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_p}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\beta, \quad \beta: \text{等温压缩系数}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha, \quad \alpha: \text{等压热膨胀系数}$$



即：二级相变无相变潜热，无体积变化，而有热容、热膨胀系数和压缩系数的不连续变化。由于这类相变中热容随温度的变化在相变温度  $T_0$  时趋于无穷大，因此可根据  $C_p-T$  曲线具有  $\lambda$  形状而称二级相变为  $\lambda$  相变，其相变点可称为  $\lambda$  点或居里点，如图9-3 所示。

## 2. 实例

熔体—玻璃体的转变、合金的有序—无序转变、铁磁性—顺磁性转变、超导态转变等均属于二级相变。

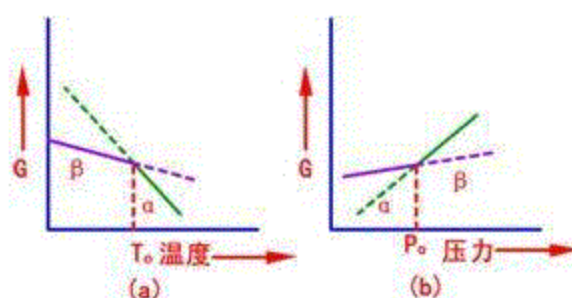


图9-1 一级相变自由焓的变化

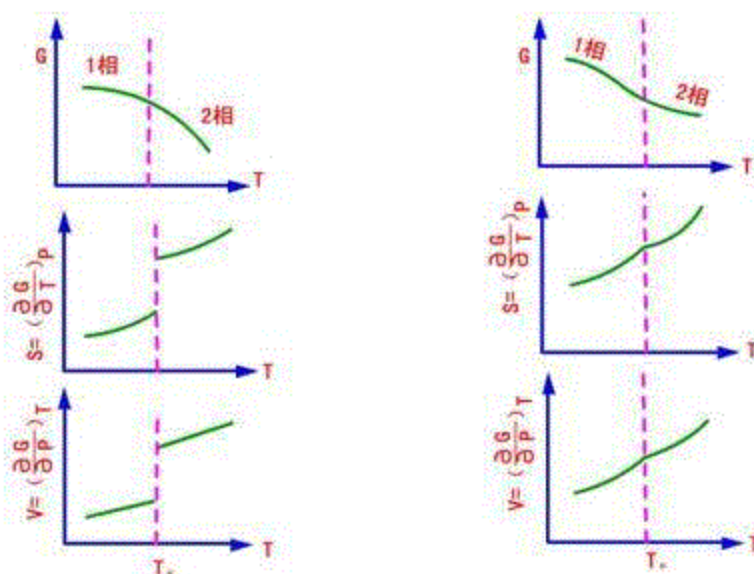


图9-2 一级相变时两相的自由焓、熵及体积的变化 图9-3 二级相变时两相的自由焓、熵及体积的变化

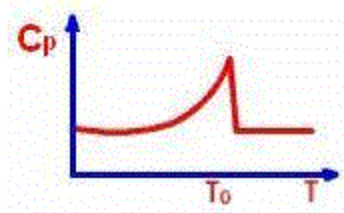


图9-4 在二级相变中热容的变化

## 9.2 液—固相变过程热力学

### 一、相变过程的不平衡状态及亚稳区

从热力学平衡的观点看，将物体冷却（或者加热）到相变温度，则会发生相变而形成新相。由图9-5的单元系统  $T$ - $P$  相图中可以看到，OX 线为气—液相平衡线；OY 线为液—固相平衡线；OZ 线为气—固相平衡线。当处于 A 状态的气相在恒压  $P'$  下冷却到 B 点时，达到气—液平衡温度，开始出现液相，直到全部气相转变为液相为止，然后离开 B 点进入 BD 段液相区。继续冷却到 D 点达到液—固反应温度，开始出现固相。直至全部转变为固相，温度才能下降离开 D 点进入 DP' 段的固相区。

但实际上，当温度冷到 B 或 D 的相变温度时，系统并不会自发产生相变，也不会有新相产生。而要冷却到比相变温度更低的某一温度，例如 C（气—液）和 E（液—固）点时才能发生相变，即凝聚成液相或析出固相。这种在理论上应发生相变而实际上不能发生相转变的区域（如图9-5所示的阴影区）称为介稳区。在介稳区内，旧相能以亚稳态存在，而新相还不能生成。这是由于当一个新相形成时，它是以一微小液滴或微小晶粒出现。由于颗粒很小，其饱和蒸汽压和溶解度远高于平面状态的蒸汽压和溶解度，在相平衡温度下，这些微粒还未达到饱和就重新蒸发和溶解。

#### 结论：

- （1）亚稳区具有不平衡状态的特征，是物相在理论上不能稳定存在，而实际上却能稳定存在的区域；
- （2）亚稳区内，物系不能自发产生新相，要产生新相，必然要越过亚稳区，这就是过冷却的原因；
- （3）在亚稳区内虽然不能自发产生新相，但是当有外来杂质存在时，或在外界能量影响下，也有可能在此亚稳区内形成新相，此时使亚稳区缩小。

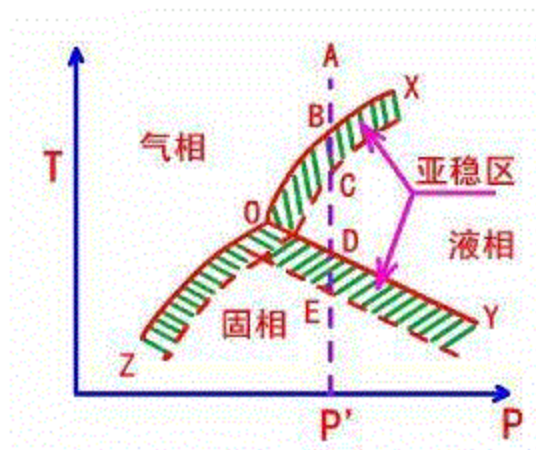


图9-5 单元系统相变过程图

## 二、相变过程推动力

相变过程推动力是相变过程前后自由焓的差值

$$\begin{cases} \Delta G_{T, P} < 0 & \text{—过程自发进行} \\ \Delta G_{T, P} = 0 & \text{—过程达到平衡} \end{cases}$$

### (一) 相变过程温度条件

$$\text{由热力学可知, 在等温等压下有: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9-1)$$

$$\text{在相变温度 (即熔点 } T_m) \text{ 时的平衡条件下, 有: } \Delta G = \Delta H - T_m\Delta S = 0 \quad (9-2)$$

$$\text{则: } \Delta S = \frac{\Delta H}{T_m} \quad (9-3)$$

式中:  $T_m$ —相变平衡温度, 即熔点;

$\Delta H$ —相变热。

$$\text{在任意一温度 } T \text{ 的不平衡条件下, 则有: } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0 \quad (9-4)$$

若 $\Delta H$ 与 $\Delta S$ 不随温度而变化, 将(9-3)式代入上式, 得:

$$\Delta G = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_m} = \Delta H \frac{T_m - T}{T_m} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} \quad (9-5)$$

其中:  $\Delta T = T_m - T$

(1) 结晶过程(放热):  $\Delta H < 0$ , 若相变自发进行必须 $\Delta G < 0$ , 则要求:  $\Delta T < 0$ , 即  $T < T_m$ , 即过程须过冷才能保证析晶继续进行。

(2) 熔融过程(吸热):  $\Delta H > 0$ , 若相变自发进行必须 $\Delta G < 0$ , 则要求:  $\Delta T > 0$ , 即  $T > T_m$ , 即过程须过热才能保证熔融继续进行。

### 结论:

相变推动力可以表示为过冷度(过热度)的函数, 即相平衡理论温度与系统实际温度之差 $\Delta T = T_m - T$ 为该相变过程的推动力。

### (二) 相变过程压力和浓度条件

从热力学知道, 在恒温可逆不作有用功时:  $\Delta G = VdP$



(1) 对理想气体而言:

若气液(固)平衡蒸汽压力为  $P_0$ , 当过饱和蒸汽压力为  $P$  的气相凝聚成液相或固相时, 有:

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (9-6)$$

则: 要使凝聚相变能自发进行, 必须  $\Delta G < 0$ ,  $P > P_0$ , 即系统的饱和蒸汽压  $P$  应大于平衡蒸汽压  $P_0$ 。这种过饱和蒸汽压差  $\Delta P = P - P_0$  为凝聚相变过程的推动力。

(2) 对溶液而言, 当液相析晶时, 可用浓度  $C$  代替式 (9-6) 中压力  $P$ , 有:

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_0}{C} \quad (9-7)$$

式中:  $C_0$ —饱和溶液浓度;

$C$ —过饱和溶液浓度。

则: 要使结晶相变过程自发进行, 必须  $\Delta G < 0$ ,  $C > C_0$ , 即液相要有过饱和浓度, 其间的差值  $\Delta C = C - C_0$  即为结晶相变过程的推动力。

综上所述, 相变过程的推动力为: 过冷度  $\Delta T = T_s - T > 0$ 、过饱和浓度  $\Delta C = C - C_0 > 0$ 、过饱和蒸汽压  $\Delta P = P - P_0 > 0$ , 即相变时系统温度、浓度和压力与相平衡时温度、浓度和压力之差值。

### 三、晶核形成条件

均匀单相并处于稳定条件下的熔体或溶液, 一旦进入过冷或过饱和状态, 系统就具有结晶的趋向, 但此时所形成的新相的核胚十分微小, 其溶解度很大, 很容易溶入母相熔体(溶液)中。只有当新相的晶核形成足够大时, 它才不会消失而继续长大形成新相。

从液相形成晶核, 不仅包含了一种液固相的转变, 而且还需要形成固—液界面, 这使体系在能量上出现两个变化: ① 一部分原子(离子)从高自由焓状态(液态)转变为低自由焓的另一状态(晶态), 使系统自由焓减少 ( $\Delta G_1$ ); ② 产生新相, 形成新的固—液界面需要作功, 使系统的自由焓增加 ( $\Delta G_2$ )。

假设生成的新相核胚呈半径为  $r$  的球形, 则系统在整个相变过程中的自由焓变 ( $\Delta G$ ) 为:

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = V \Delta G_v + A \gamma_{ls} =$$

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma_{ls} \quad (9-7)$$

$$V = \frac{M}{\rho}$$

式中:  $V$ —新相的体积,

$M$ —新相的摩尔质量；

$\rho$ —新相的密度；

$\Delta G_v$ —单位体积旧相与新相间的自由焓差 ( $G_{\text{液}} - G_{\text{固}}$ )，有：

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G}{V} = \frac{\Delta H \Delta T}{VT_m} \quad (9-8)$$

$A$ —新相总表面积；

$\gamma_{LS}$ —液—固界面能；

$r$ —球形核胚的半径；

$n$ —单位体积中半径为  $r$  的核胚数；

图9-6分别示出  $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$ 、 $\Delta G$  与核胚半径  $r$  的关系曲线，分析可得：

(1) 曲线  $\Delta G_1$  为负值，表示由液态转变为晶态时自由焓降低；曲线  $\Delta G_2$  为正值，表示新相形成的界面自由焓增加；

(2) 当新相核胚很小 ( $r$  很小) 和  $\Delta T$  很小时，也即系统温度接近熔点  $T_m$  时， $\Delta G_1 < \Delta G_2$ ，如图中  $T_3$  温度时， $\Delta G$  随  $r$  增加而增大并始终为正值；

(3) 当系统温度远离  $T_m$  时，即温度下降且核胚半径逐渐增大， $\Delta G$  开始随  $r$  而增加，接着随  $r$  增加而降低， $\Delta G \sim r$  曲线出现极大值，如图9-6中  $T_2$ 、 $T_1$  温度时，对应核胚半径分别为  $r_{k2}$ 、 $r_{k1}$ ，称为临界半径；

(4) 当  $r < r_k$  时， $\Delta G$  随  $r_k$  增长而增加即  $\Delta G > 0$ ，此时系统内产生的新相不稳定；当  $r > r_k$  时， $\Delta G$  随新相核胚长大而减少，即  $\Delta G < 0$ ，故此核胚在母相中能稳定存在，并继续长大；

(5) 在低于熔点  $T_m$  的温度下  $r_k$  才能存在，而且温度愈低， $r_k$  值愈小。图中

$T_3 > T_2 > T_1$ ， $r_{k2} > r_{k1}$ 。 $r_k$  值可通过曲线极大值处  $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$  点来确定，即有：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{LS} \quad (9-9)$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma_{LS} = 0 \quad (9-10)$$

从 (9-10) 式可以得出：

(1)  $r_k$  是新相可以长大而不消失的最小晶核半径， $r_k$  值愈小，表明新相形成愈容易；

(2) 系统温度接近相变温度 (即熔点)  $T_m$  时， $\Delta T \rightarrow 0$ ，则  $r_k \rightarrow \infty$ ，即要求  $r_k$  无限大，显然析晶不可

能发生： $\Delta T$ 愈大，则  $r_k$  愈小，析晶愈易进行；

(3) 在析晶过程中， $\gamma_{LS}$  和  $T_m$  均为正值；析晶相变系放热过程，则  $\Delta H < 0$ ，若要 (9-10) 式成立 ( $r_k$  永远为正值)，则  $\Delta T > 0$ ，也即  $T_m > T$ ，表明系统要发生相变必须过冷，而且过冷度愈大， $r_k$  值愈小；

例如铁，当  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$  时， $r^* = 0.04 \mu\text{m}$ ，临界晶核由 1700 万个晶胞所组成。而当  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$  时， $r_k = 0.004 \mu\text{m}$ ，即由 1.7 万个晶胞就可以构成一个临界晶核。从熔体中析晶，一般  $r_k$  值在 10~100nm 的范围内；

(4) 影响  $r_k$  因素：① 物系本身的性质（如  $M$ 、 $\rho$ 、 $T_m$ 、 $\gamma_{LS}$ 、 $\Delta H$  等）。经验证明，原子量小（即  $M$  小）的元素，熔点  $T_m$  和液—固界面能  $\gamma_{LS}$  降低以及相变热  $\Delta H$  增加均可使  $r_k$  变小，有利于结晶成核；② 外界条件（如  $\Delta T$ ）。 $\Delta T \rightarrow 0$ ，则  $r_k \rightarrow \infty$ ，即无过冷和过热，新相无法生成。

相应于临界半径  $r_k$  时系统中单位体积的自由焓变化可计算如下：

以方程 (9-10) 代入方程 (9-7)，得：

$$\Delta G_k = \frac{4}{3}\pi r_k^3 \Delta G_v - 4\pi r_k^2 \gamma_{LS} \quad (9-11)$$

$$A_k = 4\pi r_k^2, \quad n = \frac{16\pi\gamma_{LS}^2}{\Delta G_v^2} \quad (9-12)$$

$$\Delta G_k = \frac{1}{3} A_k \gamma_{LS} \quad (9-13)$$

由式 (9-13) 可见：

(1) 要形成临界半径大小的新相，则需要对系统做功，其值等于新相界面能的三分之一，这个能量 ( $\Delta G_k$ ) 称为成核势垒，它是描述相变发生时所必须克服的势垒。这一数值越低，相变过程越容易进行；

(2) 液—固间的自由焓差值只能供给形成临界晶核所需表面能的三分之二，而另外的三分之一 ( $\Delta G_k$ )，对于均匀成核而言，则需依靠系统内部存在的能量起伏来补足

(3) 通常描述系统的能量均为平均值，但从微观角度看，系统内不同部位由于质点运动的不均衡性，而存在能量起伏，动能低的质点偶而较为集中，即引起系统局部温度的降低，为临界晶核产生创造了必要条件。

系统内形成半径为  $r^*$  的临界晶核分数  $\frac{n_k}{n}$  可用下式描述：

$$\frac{n_k}{n} = \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right) \quad (9-14)$$

式中:  $n_k$ —单位体积中半径为  $r_k$  的临界晶核数目;

$n$ —单位体积中原子或分子数目。

即:  $\Delta G_k$  愈小, 具有临界半径  $r_k$  的晶核粒子数愈多。

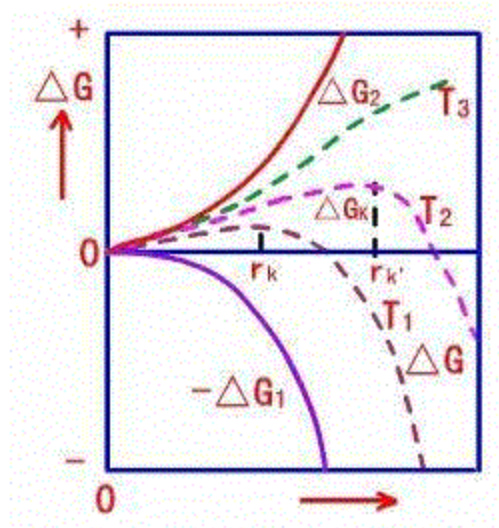


图9-6 体系自由焓与晶核大小的关系

### 9.3 液—固相变过程动力学

#### 一、晶核形成过程动力学

晶核形成过程是析晶第一步, 分为均匀成核和非均匀成核。

均匀成核: 是指熔体均匀自发成核。即晶核从均匀的单相熔体中产生的几率处处相等, 又称均态核化。

非均匀成核: 是指借助于异相界面, 如熔体表面、气泡界面、容器壁以及杂质、成核剂等位置处形成晶核的过程, 又称非均态核化。

##### (一) 均匀成核

母相中产生临界核胚后必须从母相中有原子或分子一个个逐步加到核胚上, 使其生长成稳定的晶核, 则成核速率取决于单位体积母相中核胚的数目及母相中原子或分子加到核胚上的速率:

$$I_V = \nu \cdot n_i \cdot n_k \quad (9-15)$$

式中:  $I_V$ —成核速率, 指单位时间、单位体积中所生成的晶核数目, 其单位: 晶核个数/ $s \cdot cm^3$ ;

$\nu$ —单个原子或分子同临界晶核碰撞的频率;

$n_i$ —临界晶核周界上的原子或分子数。

$$\text{碰撞频率 } \nu \text{ 表示为: } \nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (9-16)$$

式中： $\nu_0$ —原子或分子的跃迁频率；

$\Delta G_m$ —原子或分子跃过新旧界面的迁移活化能。

成核速率随温度变化的关系可以写成：

$$I_v = B \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (9-17)$$

式中： $P = \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right)$ ，  
P—受成核势垒影响的成核率因子，

$D = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$ ，  
D—受原子扩散影响的成核率因子，

B—常数。

图9-7为成核速率  $I_v$  随温度的变化曲线，可知  $I_v$  随着过冷度  $\Delta T$  的增加而增加，经过最大值后继续冷却时， $I_v$  降低。原因：

(1) 当过冷度  $\Delta T$  较小，温度  $T$  较高时，由 (9-11) 可知：成核势垒  $\Delta G_k \propto \frac{1}{\Delta T^2}$ ，因而随  $\Delta T$  增大， $\Delta G_k$  下降，成核速率增大，直至达到最大值；随温度  $T$  继续下降， $\Delta T$  增大，液相粘度增加， $\Delta G_m$  增大，原子或分子扩散速率显著下降，致使  $D$  因子剧烈下降，其影响占为优势， $I_v$  随之降低；

(2) 成核速率  $I_v$  与温度的关系是曲线 P 和 D 的综合结果。在温度低时，D 项因子抑制了  $I_v$  的增长。温度高时，P 项因子抑制了  $I_v$  的增长。只有在合适的过冷度下，P 与 D 因子的综合结果使  $I_v$  有最大值。

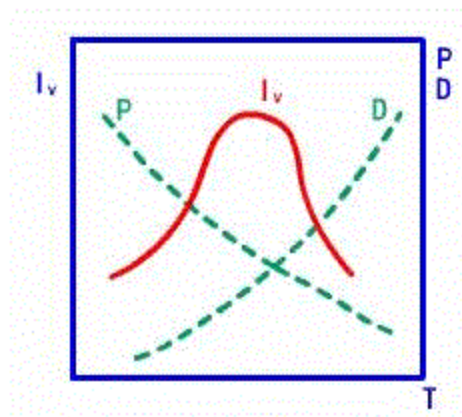


图9-7 成核速率  $I_v$  与温度  $T$  的关系

## (二) 非均匀成核

熔体过冷或液体过饱和后不能立即成核的主要障碍是晶核要形成液—固相界面需要能量。如果晶核依

附于已有的界面上（如容器壁、杂质、成核剂、气泡等）形成，则高能量的晶核与液体的界面被低能量的晶核与成核基体之间的界面所取代。这种界面的代换比界面的创生所需要的能量要少。因此，成核基体的存在可降低成核势垒，使非均匀成核能在较小的过冷度下进行。非均匀成核势垒 $\Delta G_s^*$ 取决于晶核在平面成核基体上接触角 $\theta$ 的大小。

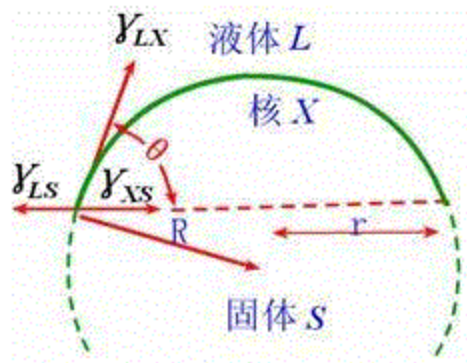


图9-8 非均匀成核的球帽模型

如图9-8，假设晶核是在和液体相接触的固体界面上生成，晶核形状为球帽模型，其曲率半径为 $R$ ，核与固体接触界面的半径为 $r$ ，液体（L）—核（X）、核（X）—固体（S）和液体（L）—固体（S）的各界面能分别为 $\gamma_{LX}$ 、 $\gamma_{XS}$ 和 $\gamma_{LS}$ ，液体—核界面的面积为 $A_{LX}$ 。当形成新的液—核界面（LX）和核—固界面（XS）时，液—固界面（LS）减少了 $\pi r^2$ ，则形成新界面的自由焓变化是：

$$\Delta G_s = \gamma_{LX} A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LS} + \pi r^2 \gamma_{XS} \quad (9-18)$$

若 $\gamma_{LS} > \gamma_{XS}$ ，则 $\Delta G_s < \gamma_{LX} A_{LX}$ ，说明在固体界面上形成晶核所需能量小于均匀成核所需要能量。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{LS} - \gamma_{XS}}{\gamma_{LX}} \quad (9-19)$$

晶核在固体上接触角 $\theta$ 和界面能的关系为：

$$\text{将 (9-19) 代入 (9-18) 得: } \Delta G_s = \gamma_{LX} A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LX} \cos \theta \quad (9-20)$$

$$V = \pi R^3 \left( \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \quad (9-21)$$

又有：晶核球帽的体积为：

$$\text{晶核球帽的表面积为: } A_{LX} = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \quad (9-22)$$

$$\text{接触界面的半径为: } r = R \sin \theta \quad (9-23)$$

则：由式（9-7），非均匀晶核形成时，系统总自由焓变化：

(9-24)

将 (9-21)、(9-22)、(9-23) 式代入求  $\frac{d(\Delta G^*)}{dR} \Big|_{R=R^*} = 0$ ，得非均匀成核临界半径：

$$R^* = -\frac{2\gamma_{LX}}{\Delta G_v} \quad (9-25)$$

将 (9-25) 式代入 (9-24) 式，得出：

$$\Delta G_k^* = \Delta G_k \cdot f(\theta) \quad (9-26)$$

$$\text{设: } f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (9-27)$$

$$\text{则: } \Delta G_k^* = \Delta G_k \cdot f(\theta) \quad (9-28)$$

式中： $\Delta G_k^*$ —非均匀成核势垒；

$\Delta G_k$ —均匀成核势垒。

由式 (9-28) 可见，在成核基体上形成晶核时，成核势垒随接触角  $\theta$  的减小而下降，表9-1示出  $\theta$  角对  $\Delta G_k^*$  的影响。

当  $\theta = 180^\circ$ （即晶核完全不润湿固体）， $\cos \theta = -1$ ，则  $\Delta G_k^* = \Delta G_k$ ；

当  $\theta = 90^\circ$ ， $\cos \theta = 0$  时， $\Delta G_k^* = \frac{1}{2} \Delta G_k$ ；

若  $\theta = 0$ （即在有液相存在时，晶核完全润湿固体）， $\cos \theta = 1$ ， $f(\theta)$  等于零，则  $\Delta G_k^* = 0$ 。

**结语：**接触角越小的成核剂，越有利于核的生成，也即当晶核和成核剂有相似的原子排列或结构时，形成的界面有强烈的吸引力，这将提供成核最有利条件。

表9-1 接触角对非均匀成核势垒的影响

润 湿	$\theta$	$\cos \theta$	$f(\theta)$	$\Delta G_k^*$
润湿	$0 \sim 90^\circ$	$1 \sim 0$	$0 \sim \frac{1}{2}$	$(0 \sim \frac{1}{2}) \Delta G_k$



不润湿	90~180	0~(-1)	$\frac{1}{2} \sim 1$	$(\frac{1}{2} \sim 1) \Delta G_k$
-----	--------	--------	----------------------	-----------------------------------

由表9-1可见，由于  $f(0) \leq 1$ ，所以非均匀成核比均匀成核的势垒低，析晶过程容易进行；而润湿的非均匀成核又比不润湿的势垒更低，更易形成晶核。因此在生产实际中。为了在制品中获得晶体，往往选定某种成核基体（成核剂）加入到熔体中去。例如在铸石生产中，一般用铬铁砂作为成核剂；在陶瓷结晶釉中，常加入硅酸锌和氧化锌作为成核剂。

非均匀晶核形成速率为，

$$I_s = B_s \exp\left(-\frac{G_k^* + \Delta G_m}{RT}\right) \quad (9-29)$$

式中： $\Delta G_k^*$ —非均匀成核势垒；

$B_s$ —常数。

$I_s$ 与均匀成核速率  $I_v$  公式极为相似，只是以  $\Delta G_k^*$  代替  $\Delta G_k$ ，用  $B_s$  代  $B$  而已。

## 二、晶体生长过程动力学

在稳定的晶核形成后，母相中的质点按照晶体格子构造不断地堆积到晶核上去，使晶体得以生长。晶体生长速率  $u$  受温度（过冷度）和浓度（过饱和度）等条件所控制，可用物质扩散到晶核表面的速率和物质由液体结构转变为晶体结构的速率来确定。

图9-9表示熔体析晶时液—固界面处质点排列情况，图9-10表示液—固界面的能垒图，图中  $q$  为液相质点通过相界面迁移到固相的扩散活化能； $\Delta G$  为液体与固体自由焓之差，即析晶过程自由焓的变化； $\Delta G + q$  为质点从固相迁移到液相所需的活化能； $\lambda$  为界面层厚度，约为分子直径大小，表示液体质点必须跳跃距离  $\lambda$  才能迁移到固体表面。

质点由液相向固相迁移的速率应等于界面的质点数目  $n$  乘以跃迁频率  $\nu$ ，并应符合波尔兹曼能量分布定律，即：

$$U_{L \rightarrow S} = n \nu = n \nu_0 \exp\left(-\frac{q}{RT}\right)$$

质点从固相到液相的迁移速率应为：

$$U_{S \rightarrow L} = n \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G + q}{RT}\right)$$

所以，质点从液相到固相的净速率为

$$U = U_{L \rightarrow S} - U_{S \rightarrow L} = n \nu_0 \left[ \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G + q}{RT}\right) \right]$$

晶体生长速率是以单位时间内晶体长大的线性长度来表示的，因此也称为线性生长速率，用  $u$  表示。

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_m} - \nu q \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) \quad (9-30)$$

又因为： $\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_m}$ ， $\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{q}{RT}\right)$  为液-晶相界面迁移的频率因子， $B = nA$ ，则：

$$u = B \nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (9-31)$$

分析：

(1) 当过程离开平衡态很小，即  $T \rightarrow T_m$ ， $\Delta T$  很小时，有： $\Delta G \ll RT$ ， $\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$  是个很小的负值，且  $\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$  可展开为级数形式  $e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$ ，略去第二项以后的各项，则：  
 $\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = 1 - \frac{\Delta G}{RT}$ ，那么 (9-31) 式可写成：

$$u \approx B \nu (1 - 0) \approx B \nu \quad (9-32)$$

即：此时晶体生长速率  $u$  与过冷度  $\Delta T$  成线性关系，随  $\Delta T$  增大， $u$  增大。

(2) 当过程离平衡态很远，即  $T \ll T_m$  时，则  $\Delta G \gg RT$ ， $\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \approx 0$ ，则 (9-31) 式可写为：

$$u \approx B \nu (1 - 0) \approx B \nu$$

即：此时晶体生长速率  $u$  与频率因子  $\nu$  成线性关系，随  $\Delta T$  增大，液相粘度增加， $q$  增大，质点迁移速率显著降低， $\nu$  下降， $u$  随之降低。

则  $u$  随过冷度  $\Delta T$  的变化曲线上也存在极大值， $u$  先随过冷度  $\Delta T$  增加而增加，达最大值后继续冷却时， $u$  降低。晶体生长速率极限值约在  $10^{-5}$  cm/s 的范围内。

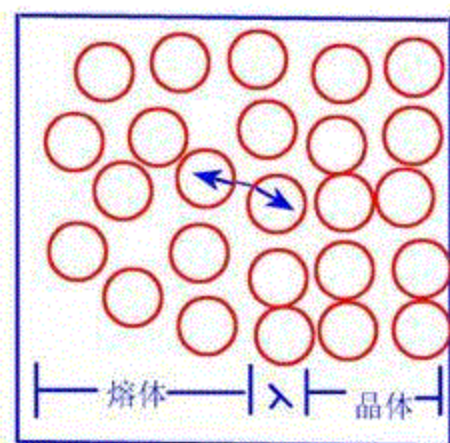


图9-9 熔体析晶时液—固界面处质点排列情况

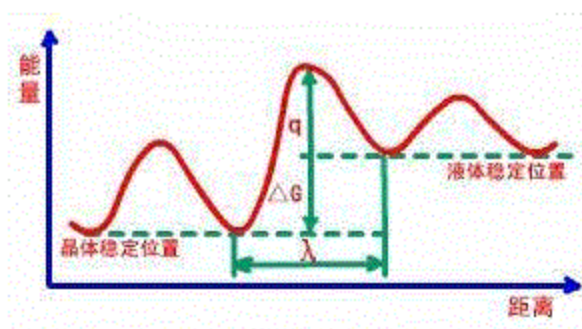


图9-10 液—固相界面的能垒示意图

乌尔曼曾对  $\text{GeO}_2$  晶体研究时，作出晶体生长速率与过冷度关系图，如图9-11所示，在熔点  $T_m$  时晶体生长速率为零，开始时随着过冷度增加而增加，并成直线关系增至最大值后，由于进一步过冷，粘度增加使相界面迁移的频率因子  $\nu$  下降，故导致生长速率下降。

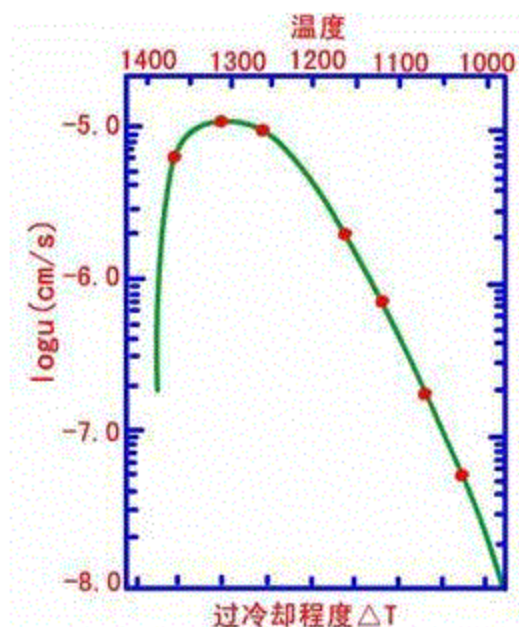


图9-11  $\text{CeO}_2$  生长速率与过冷度的关系

$u \sim \Delta T$  曲线出现极大值是由于在高温阶段主要由液相变成晶相的速率控制，增大过冷度，对该过程有利，即生长速率增加；在低温阶段，过程主要由相界面扩散所控制，低温对扩散不利，放生长速率减慢，这与图9-7的晶核形成速率  $I_f$  与过冷度  $\Delta T$  的关系相似，只是  $u$  最大值较  $I_f$  最大值对应的过冷度  $\Delta T$  更小而已。

### 三、总的结晶速率

结晶过程包括成核和晶体生长两个过程，若考虑总的结晶速率，则必须将这两个过程结合起来。

总的结晶速率常用结晶过程中已经结晶出晶体体积占原来液体体积的分数 ( $\frac{V^\beta}{V}$ ) 和结晶时间 ( $t$ ) 的关系来表示。

假设将一物相  $\alpha$  快速冷却到与它平衡的新相  $\beta$  的稳定区，并将维持一定的时间  $t$ ，则生成新相的体积为  $V^\beta$ ，原始相余下的体积为  $V^\alpha$ ，即：

	$\alpha$ 相	$\rightarrow$	$\beta$ 相
$t=0$	$V$		0
$t=\tau$	$V=V-V^\beta$		$V^\beta$

在  $dt$  时间内形成新相的粒子数  $N_x$  为：

$$N_x = I_f V^\alpha dt \quad (9-33)$$

式中： $I_f$ —成核速率，即单位时间，单位体积内形成新相的颗粒数。

又假设形成新相为球状： $u$  为新相生长速率，即单位时间内球形半径的增长； $u$  为常数，不随时间  $t$  而变化。

在  $dt$  时间内，新相  $\beta$  形成的体积  $dV^\beta$  等于在  $dt$  时间内形成新相的颗粒数与一个新相颗粒体积  $V^\beta$  的乘积，即：

$$dV^\beta = V^\beta \cdot N_x \quad (9-34)$$

经过  $t$  时间：

$$V^\beta = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi (ut)^3 \quad (9-35)$$

将方程 (9-33)、(9-35) 代入方程 (9-34) 得：

$$dV^\beta = \frac{4}{3} \pi u^3 t^3 \cdot I_f V^\alpha dt \quad (9-36)$$

在相转变开始阶段  $V_\alpha \approx V_\beta$ ，所以有：

$$dV^{\beta} \approx \frac{4}{3} \pi u^3 t^3 \cdot I_V V dt$$

在  $t$  时间内产生新相的体积分数为：

$$\frac{V^{\beta}}{V} = \frac{4}{3} \pi \int_0^t I_V u^3 t^3 dt \quad (9-37)$$

又：在相转变初期  $I_V$  和  $u$  为常数，与  $t$  无关

$$\frac{V^{\beta}}{V} = \frac{4}{3} \pi I_V u^3 t^4 \quad (9-38)$$

(9-38) 式是析晶相变初期的近似速率方程，随着相变过程的进行， $I_V$  与  $u$  并非都与时间无关，而且  $V^{\beta}$  也不等于  $V$ ，所以该方程会产生偏差。

阿弗拉米 (M. Avrami) 1939 年对相变动力学方程作了适当的校正，导出公式：

$$\frac{V^{\beta}}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3} \pi u^3 I_V t^4\right) \quad (9-39)$$

在相变初期，转化率较小时则方程 (9-39) 可写成

$$\frac{V^{\beta}}{V} \approx \frac{1}{3} \pi u^3 I_V t^4$$

即在这种特殊条件下 (9-39) 式可还原为 (9-38) 式。

克拉斯汀 (I. W. Christin) 在 1965 年对相变动力学方程作了进一步修正，考虑到时间  $t$  对新相核的形成速率  $I_V$  及新相的生长速率  $u$  的影响，导出如下公式：

$$\frac{V^{\beta}}{V} = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (9-40)$$

式中： $V^{\beta}/V$ —相转变的转化率；

$n$ —阿弗拉米指数；

$K$ —新相核形成速率及新相的生长速率的系数。

当  $I_V$  随  $t$  减少时，阿弗拉米指数可取  $3 < n < 4$  之间；而  $I_V$  随  $t$  增大时，可取  $n > 4$ 。图 9-12 是伯克 (Burke) 所作的转变率  $V^{\beta}/V$  随时间  $t$  的典型变化曲线，其中  $n$  和  $K$  的值是通过将 (9-40) 式取两次对数后由  $\log \log[1/(1-x)]$  对  $\log t$  求得的 ( $x$  为  $V^{\beta}/V$ )。由图可见，当  $n=1$ ，阿弗拉米方程表示出类似于一级动力学方程的情况，而对于较高数值的  $n$ ， $V^{\beta}/V \sim t$  曲线具有中心区域为最大长大速度的 S 形状。阿弗拉米方程可用来研究两类相变，其一是属于扩散控制的转变，另一类是蜂窝状转变，其典型代表为多晶转变。

从图9-12可见，转变曲线均以  $V_p/V=100\%$  的水平线为渐近线。开始阶段，形成新相核的速率  $I_v$  的影响较大，新相长大速度  $u$  的影响稍次，曲线平缓，这阶段主要为进一步相变创造条件，故称为“诱导期”。中间阶段由于大量新相核已存在，故可以在这些大量核上长大，此时  $u$  较大，而它是以  $u^3$  形式对  $V_p/V$  产生影响，所以转化率迅速增长，曲线变陡，类似加入催化剂使化学反应速度加快那样，故称为“自动催化期”。相变的后期，相变已接近结束，新相大量形成，过饱和度减少，故转化率减慢，曲线趋于平滑并接近于100%转化率。

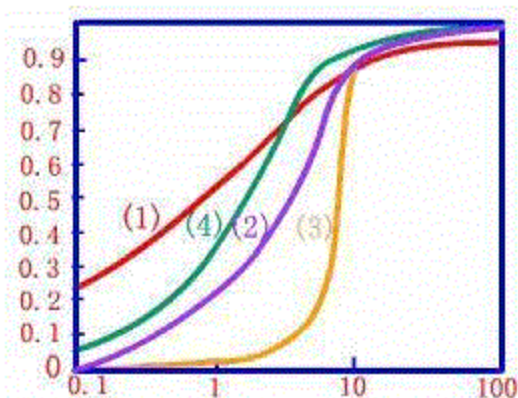


图9-12 根据阿弗拉米方程计算的转变动力学方程

曲线 (1) (2) (3) :  $K$  值相同,  $n$  值分别为  $1/2$ 、 $1$  和  $4$ ;

曲线 (4) :  $K$  值是前面几条曲线的一半,  $n=1$

#### 四、析晶过程分析

当熔体过冷却到析晶温度时，由于粒子动能的降低，液体中粒子的“近程有序”排列得到了延伸，为进一步形成稳定的晶核准备了条件，这就是“核胚”，也有人称之为“核前群”。在一定条件下，核胚数量一定，一些核胚消失，另一些核胚又会出现。温度回升，核胚解体。如果继续冷却，可以形成稳定的晶核，并不断长大形成晶体。因而析晶过程是由晶核形成过程和晶粒长大过程共同构成，这两个过程都各自需要有适当的过冷却程度。但并非过冷度愈大，温度愈低愈有利于这两个过程的进行。因为成核与生长都受着二个互相制约的因素共同的影响：① 当过冷度增大，温度下降，熔体质点动能降低，粒子间吸引力相对增大，因而容易聚结和附在晶核表面上，有利于晶核形成；② 由于过冷度增大，熔体粘度增加粒子不易移动，从熔体中扩散到晶核表面也困难。对晶核形成和长大过程都不利，尤其对晶粒长大过程影响更大。由此可见，过冷却程度  $\Delta T$  对晶核形成和长大速率的影响必有一最佳值。

以  $\Delta T$  对成核和生长速率作图得图9-13，可以看出：

(1) 过冷度过大或过小对成核与生长速率均不利，只有在一定过冷度下才能有最大成核和生长速率。

(2) 图中对应有  $I_v$  和  $u$  的两个极大值。从理论上极大值的过冷度可以用  $\frac{\partial I_v}{\partial T} = 0$  和  $\frac{\partial u}{\partial T} = 0$  来求

得。由于， $I_v = f_1(T)$ ， $u = f_2(T)$ ， $f_1(T) \neq f_2(T)$ ，因此成核速率和生长速率两曲线极大值往往不重叠。而且成核速率曲线的极大值一般位于较低温度处。



(3) 成核速率与晶体生长速率两曲线的重叠区称为“析晶区”。在这一区域内，两个速率都有一个较大的数值，所以最有利于析晶。

(4) 图中 A 点温度为熔融温度  $T_m$ ，图中两侧阴影区是亚稳区。高温亚稳区内表示理论上应该析出晶体，而实际上却不能析晶的区域。B 点对应的温度为初始析晶温度。在  $T_m$  温度， $\Delta T \rightarrow 0$  而  $r_k \rightarrow \infty$ ，此时无晶核产生。而此时如有外加成核剂，晶体仍能在成核剂上成长，因此晶体生长速率在高温亚稳区内不为零，其曲线起始于 A 点。图中右侧为低温亚稳区。在此区域内，由于温度太低，粘度过大，以致质点难以移动而无法成核与生长。在此区域内不能析晶而只能形成过冷液体—玻璃体。

(5) 成核速率与晶体生长速率两曲线极大值的大小、它们的相对位置（即曲线重叠面积的大小）、亚稳区的宽狭等都是由系统本身性质所决定，而它们又直接影响析晶过程及制品的性质。如果成核与生长曲线重叠面积大，析晶区宽则可以用控制过冷度大小来获得数量和尺寸不等的晶体。若  $\Delta T$  大，控制在成核率较大处析晶，则往往容易获得晶粒多而尺寸小的细晶，如搪瓷中  $TiO_2$  析晶；若  $\Delta T$  小，控制在生长速率较大处析晶则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶，如陶瓷结晶釉中的大晶花。如果成核与生长两曲线完全分开而不重叠，则无析晶区，该熔体易形成玻璃而不易析晶。若要使其在一定过冷度下析晶，一般采用移动成核曲线的位置，使它向生长曲线靠拢，可以用加入适当的成核剂，使成核势垒降低，用非均匀成核代替均匀成核，使两曲线重叠而容易析晶。

(6) 熔体形成玻璃正是由于过冷熔体中晶核形成最大速率所对应的温度低于晶体生长最大速率所对应的温度所致。当熔体冷却到生长速率最大处，因为成核率很小，当温度降到最大成核速率时，生长速率又很小，因此，两曲线重叠区愈小，愈易形成玻璃；反之，重叠区愈大，则容易析晶而难于玻璃化。由此可见。要使自发析晶能力大的熔体形成玻璃，只有采取增加冷却速度以迅速超过析晶区的方法，使熔体来不及析晶而玻璃化。

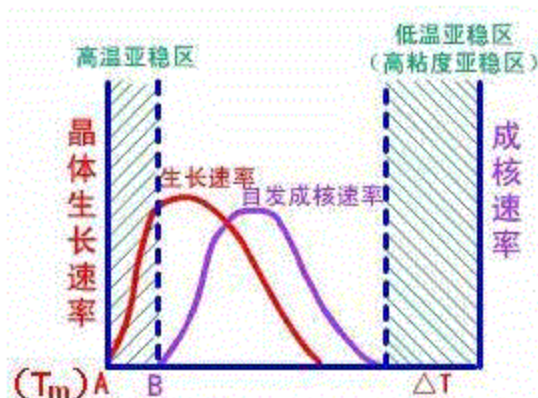


图9-13  $\Delta T$  对晶核生成和晶体生长速率的影响

## 五、影响结晶速率因素

### (一) 温度的影响

即过冷程度的影响。低温阶段，物质粒子的动能低，聚集成晶体的速率快。但另一方面，液体粘度较大，扩散速率慢，因而它控制整个析晶过程。在这个阶段内如温度升高，则扩散速率加快，所以晶体生长速率提高。



## (二) 粘度影响

$\eta$  增大, 扩散变慢, 如在低温度, 则成核和晶体生长速率均变慢。

## (三) 相界面能的影响

液相界面能愈小, 则成核和晶体生长所需要的能量越低, 因而析晶速率越快。

## (四) 杂质的影响

杂质存在既会影响晶核形成, 也会影响晶体生长。表面活性物质有时易被吸附而抑制晶核的形成(比如吸附在容器壁上)。杂质影响晶体生长的机理也不一样, 有的是通过改变溶液的结构或其饱和浓度; 有的是通过改变固液相界面层的物性而影响溶质长入界面; 有的是通过吸附在晶面上而发生阻挡作用。

# 六、影响析晶能力的因素

## (一) 熔体组成

不同组成的熔体其析晶本领各异, 析晶机理也有所不同。从相平衡观点出发, 熔体系统中组成愈简单, 则当熔体冷却到液相线温度时, 化合物各组成部分相互碰撞排列成一定晶格的几率愈大, 这种熔体也愈容易析晶。同理, 相应于相图中一定化合物组成的玻璃也较易析晶。当熔体组成位于相图中的相界线上, 特别是在低共熔点时, 因系统要同时析出两种以上的晶体。在初期形成晶核结构对相互产生干扰, 从而降低玻璃的析晶能力。因此从降低熔制温度和防止析晶的角度出发, 玻璃的组分应考虑多组分并且其组成应尽量选择在相界线或共熔点附近。

## (二) 熔体结构

从熔体结构分析, 还应考虑熔体中不同质点间的排列状态及其相互作用的化学键强度和性质。干福熹认为熔体的析晶能力主要决定于两方面因素:

### 1. 熔体结构网络的断裂程度

网络断裂愈多, 熔体愈易析晶。表9-2列举二元  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统玻璃析晶能力的变化。

表9-2  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系统熔体的析晶能力

玻璃成分	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$
$R = \frac{O}{Si}$	2	2.5	3	4
相应晶体结构状态	骨架	层状	链状	岛状
结晶能力	难	易析晶, 保温 1小时表面结晶	极易析晶, 保温 1小时全析晶	不成玻璃

在碱金属氧化物含量相同时, 阳离子对熔体结构网络的断裂作用大小决定于其离子半径。例如一价阳离子中随半径增大而析晶本领增加, 即  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 。而在熔体结构网络破坏比较严重时, 加入中间体

氧化物可使断裂的硅氧四面体重新相连接,从而熔体析晶能力下降。

例如含钡硼酸盐玻璃 $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{R}_2\text{O}_n \cdot 20\text{BaO}$ 中添加网络外氧化物如 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 等促使熔体析晶能力增加,而添加中间体氧化物如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BeO}$ 等则使析晶能力减弱。

## 2. 熔体中所含网络变性体及中间体氧化物的作用

电场强度较大的网络改变离子由于对硅氧四面体的配位要求,使近程有序范围增加,容易产生局部积

聚现象,因此含有电场强度较大的( $\frac{Z}{r^2} > 1.5$ )网络改变离子如( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 等)的熔体皆易析晶。当阳离子的电场强度相同时,加入易极化的阳离子如( $\text{Pd}^{2+}$ 及 $\text{Bi}^{3+}$ 等)使熔体析晶能力降低。添加中间体氧化物如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 等时,由于四面体 $[\text{AlO}_4]^-$ 、 $[\text{GaO}_4]^-$ 等带有负电,吸引了部分网络改变离子使积聚程度下降,因而熔体析晶能力也减弱。

以上两种因素应全面考虑。当熔体中碱金属氧化物含量高时,前一因素对析晶起主要作用;当碱金属氧化物含量不多时,则后一因素影响较大。

### (三) 熔体粘度

熔体粘度增大,熔体质点扩散变慢,则成核和晶体生长速率均变慢。

### (四) 界面情况

虽然晶态比玻璃态更稳定,具有更低的自由焓。但由过冷熔体变为晶态的相变过程却不会自发进行。如要使这过程得以进行,必须消耗一定的能量以克服由亚稳的熔融态转变为稳定的晶态所须越过的势垒,则各相的分界面对析晶最有利,在它上面较易形成晶核,所以存在相分界面是熔体析晶的必要条件。又如微分相液滴、微小杂质、坩埚壁、熔体—空气界面等均可以是相分界面。且相界面能愈小,则成核和晶体生长所需要的能量越低,因而析晶速率越快。

### (五) 外加剂

微量外加剂或杂质存在会促进晶体的生长,因为外加剂在晶体表面上引起的不规则性犹如晶核的作用。熔体中杂质还会增加界面处的流动度,使晶格更快地定向。

## 本章小结

固态相变理论是材料动力学理论中发展较为成熟和完善,也是极其重要的动力学理论之一。相变过程及其控制是材料制备、加工及材料性能控制的基础。固态相变的种类很多,分类方法各异。常见的分类方法有按热力学分类、按动力学分类和按相变机理分类等。其中按相变时原子迁移的情况可分为两类:一类是扩散型相变,如多晶转变、固溶体的脱溶转变、共析转变,调幅分解和有序化等;另一类是无扩散型相交,如低温进行的纯金属同素异构转变、马氏体转变等。无机材料中可以产生多种类型的固态相变,通过适当的工艺处理,可以人为地控制这些转变。工艺处理与控制的目的是使无机材料显微结构或组织中的两相或更多相之间形成最佳分布。无机材料的性能取决于无机材料的结构,这种结构很大程度上就是无机材料的显微结构或相结构。而相变过程正是无机材料的显微结构形成过程,因此,研究、控制、利用相变

就可以有效地改善无机材料的使用性能，这正是无机材料科学与工程最终目标。

## 第十章 烧结过程

### 本章提要

烧结是一门古老的工艺，早在公元前3000年人类就在粉末冶金技术中掌握了这门工艺，但对烧结理论的研究和发展仅始于20世纪中期。现在，烧结在许多工业领域得到广泛应用，如陶瓷、耐火材料、粉末冶金、超高温材料等生产过程中都含有烧结过程。

烧结的目的是把粉状材料转变为块体材料，并赋予材料特有的性能。烧结得到的块体材料是一种多晶材料，其显微结构由晶体、玻璃体和气孔组成。烧结直接影响显微结构中晶粒尺寸和分布、气孔大小形状和分布及晶界的体积分数等。从材料动力学角度看，烧结过程的进行，依赖于基本动力学过程——扩散，因为所有传质过程都依赖于质点的迁移。烧结中粉状物料间的种种变化，还会涉及到相变、固相反应等动力学过程，尽管烧结的进行在某些情况下并不依赖于相变和固相反应的进行。由此可见，烧结是材料高温动力学中最复杂的动力学过程。

无机材料的性能不仅与材料组成（化学组成和矿物组成）有关，还与材料的显微结构有密切关系。配方相同而晶粒尺寸不同的烧结体，由于晶粒在长度或宽度方向上某些参数的叠加，晶界出现频率不同而引起材料性能产生差异。如细小晶粒有利于强度的提高；材料的电学和磁学参数在很宽的范围内也受晶粒尺寸的影响；为提高磁导率希望晶粒择优取向，要求晶粒大而定向。除晶粒尺寸外，显微结构中气孔常成为应力的集中点而影响材料的强度；气孔又是光散射中心而使材料不透明；气孔也对畴壁运动起阻碍作用而影响铁电性和磁性等，而烧结过程可以通过控制晶界移动而抑制晶粒的异常生长或通过控制表面扩散、晶界扩散和晶格扩散而充填气孔，用改变显微结构的方法使材料性能改善。因此，当配方、原料粒度、成形等工序完成以后，烧结是使材料获得预期的显微结构以使材料性能充分发挥的关键工序。

研究物质在烧结过程中的各种物理化学变化，掌握粉末成形体烧结过程的现象和机理，了解烧结动力学及影响烧结因素，对指导生产，控制产品质量，改进材料性能，研制新型材料有着十分重要的实际意义。本章在简要介绍烧结理论的研究与发展基础上，着重阐述了纯固相和有液相参与的烧结过程、机理及动力学，烧结过程中的晶粒长大与再结晶以及影响烧结的因素等烧结基础理论知识，并扼要介绍了对一些应用于新型无机材料的特种烧结方法。

## 10.1 烧结基本概念

烧结过程是陶瓷、水泥熟料、耐火材料、粉末冶金、超高温材料等生产过程中的一个重要环节。粉状物料经过烧结过程转变成具有一定显微结构的烧结致密体，它是一种由晶体、玻璃体和气孔组成的多晶材料。烧结过程直接影响显微结构中晶粒尺寸和分布、气孔尺寸和分布以及晶界体积分数等，从而影响无机材料的性能。如果有配方相同而晶粒尺寸不同的两个烧结体，由于晶粒在长度或宽度方向上某些参数的叠加，晶界出现频率不同而引起材料性能的差异；细小晶粒有利于强度的提高；材料的电学和磁学参数在很宽的范围内也受晶粒尺寸的影响；为提高导磁率希望晶粒择优取向，要求晶粒大而定向。除晶粒尺寸外，显微结构中气孔常成为应力的集中点而影响材料的强度；气孔又是光散射中心而使材料不透明；气孔对畴壁运动起阻碍作用而影响铁电性和磁性等，而烧结过程可以通过控制晶界移动而抑制晶粒的异常生长或通过控制表面扩散、晶界扩散和晶格扩散而充填气孔，用改变显微结构的方法使材料性能改善。因此，当配方、原料粒度、成型等工序完成以后，烧结是使材料获得预期的显微结构以使材料性能充分发挥的关键工序。由此可见，了解粉末烧结过程的现象和机理，了解烧结动力学及影响烧结因素对控制和改进材料的性能有着十分重要的实际意义。

### 一、烧结现象

粉料成型后形成具有一定外形的坯体，坯体内一般包含约35~60%气孔，颗粒之间为点接触（图10-1（a））。在高温下发生的主要变化是：颗粒间接触面积扩大；颗粒聚集；颗粒中心距逼近（图10-1（b））；逐渐形成晶界；气孔形状变化；体积缩小；从通连的气孔变成各自孤立的气孔并逐渐缩小，以致最后大部分甚至全部气孔从晶体中排除，这些就是烧结所包含的主要物理过程，随烧结温度的升高而逐渐推进。同时，粉末压块的性质也随这些物理过程的进展而出现坯体体积收缩、气孔率下降、致密度提高、强度增加、电阻率下降、晶粒尺寸增大等变化如图10-2所示。因此烧结程度可以用坯体收缩率、气孔率、吸水率或烧结体密度与理论密度之比（相对密度）等指标来衡量。

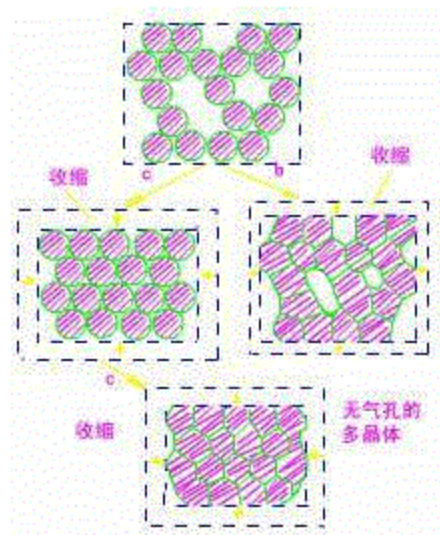


图10-1 烧结现象示意图

a—颗粒聚集；b—开口堆积体中颗粒中心逼近；c—封闭堆积体中颗粒中心逼近

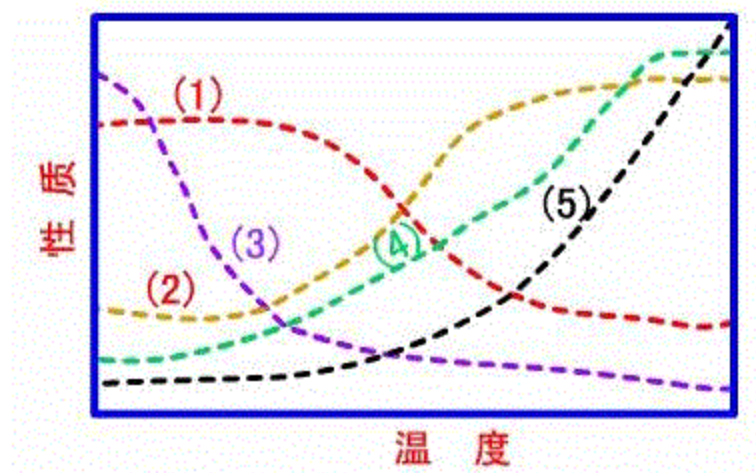


图10-2 烧结温度对气孔率 (1)、密度 (2)、电阻 (3)、强度 (4)、晶粒尺寸 (5) 的影响

## 二、烧结分类与定义

材料的烧结有两种类型：固相烧结和液相烧结。

**固相烧结：**发生在单纯固相之间的烧结过程，指一种或多种固体（金属、氧化物、氮化物、粘土…）粉末成型体在加热到一定温度（即烧结开始温度，也称泰曼温度）后开始收缩致密，由于固态中分子（或原子）的相互吸引，使粉末体产生颗粒粘结，经过物质迁移使粉末体产生强度并导致致密化和再结晶，从而在低于熔点温度下转变成具有一定几何外形及一定性能的坚硬密实烧结体的过程。一般高纯度物质的烧结属于固相烧结，其主要传质方式为：蒸发—冷凝传质（即气相传质）和扩散传质。

**液相烧结：**有液相参与的烧结过程。指烧结温度超过粉料中易熔组分或低共熔混合物的熔点，在出现一定数量液相的情况下通过物质传递而完成体积收缩和致密化过程。一般多组分物质的烧结大多属于液相烧结，其主要传质方式为：流动传质和溶解—沉淀传质（即液相传质）。

## 三、与烧结有关的概念

### 1. 烧成与烧结

(1) 烧成包括多种物理和化学变化，如脱水、坯体内气体分解、多相反应和熔融、溶解、烧结等，一般都发生在多相系统内；烧结仅仅指粉料经加热而致密化的简单物理过程。

(2) 烧成的含义及包括的范围更宽，而烧结只是烧成过程的一个重要部分。

### 2. 烧结和熔融

(1) 烧结是在远低于固态物质的熔融温度下进行；

(2) 烧结开始温度 ( $T_s$ ，也称为泰曼温度)：指固体物质开始烧结的温度，在该温度下，固体质点具有明显可动性，呈现出显著扩散，烧结以可以度量的速度进行。

(3) 烧结开始温度 ( $T_s$ ) 和熔融温度 ( $T_m$ ) 的关系：

$$\text{金属粉末 } T_s \approx (0.3 \sim 0.4) T_m$$



盐类  $T_S \approx 0.5 \sim 0.7 T_m$

硅酸盐  $T_S \approx 0.8 \sim 0.9 T_m$

(4) 烧结和熔融都是由原子热振动而引起, 但熔融时全部组元都转变为液相, 而烧结时至少有一组元是处于固态。

### 3. 烧结与固相反应

(1) **相同点:** 烧结与固相反应均在低于材料熔点或熔融温度之下进行, 且在过程的自始至终都至少有一相是固态; **不同点:** 固相反应必须至少有两组元参加, 如 A 和 B 并发生化学反应并生成化合物 AB, AB 结构与性能不同于 A 与 B; 烧结过程可以只有单组元, 或者两组元参加, 但两组元并不发生化学反应, 即可以在不发生任何化学反应的情况下, 仅仅通过表面能驱动, 简单地将固体粉末成型体加热而转变坚硬密实的烧结体;

(2) 烧结体除可见的收缩外, 微观晶相组成并未变化, 仅仅是晶相显微组织上排列致密和结晶程度更完善, 但随着粉末体变为致密体, 物理性能随之有相应的变化;

(4) 实际生产中, 烧结与固相反应往往同时穿插进行。由于实际生产中不可能是纯物质的烧结, 例如纯氧化铝烧结时, 除了为促进烧结而人为地加入一些添加剂外, 往往“纯”原料氧化铝中还或多或少含有杂质。少量添加剂与杂质的存在, 将出现烧结的第二组元、甚至第三组元, 因此固态物质烧结时, 可能同时伴随固相反应或局部熔融出现液相。

## 四、烧结过程推动力

### 1. 烧结推动力

粉末状物料经压制成型后, 颗粒之间仅仅是点接触, 可以不通过任何化学反应而紧密结合成坚硬的多晶烧结体, 该过程是烧结推动力在起作用。

物料在粉碎与研磨过程中消耗的机械能以表面能形式贮存在粉体中。粉碎使得物料比表面积增大并引起晶格缺陷, 使粉体具有较高能量和活性, 与烧结体相比处于高能不稳定状态, 降低其能量是自发展趋势。则粉状物料的表面能大于多晶烧结体的晶界能, 两者之差值就是烧结的推动力。粉体经烧结后以晶界能取代表面能, 使多晶材料得以稳定存在。

烧结推动力与相变和化学反应的能量相比很小, 因此烧结并不能自发进行, 必须对粉体加以高温, 才能促使粉末体转变为烧结体。例如: 粒度为  $1\mu\text{m}$  的材料烧结时所发生的自由焓降低约  $8.3\text{J/g}$ 。而  $\alpha$ -石英转变为  $\beta$ -石英时能量变化为  $1.7\text{kJ/mol}$ , 一般化学反应前后能量变化达  $200\text{kJ/mol}$ 。

### 2. 烧结难易程度

为了促进烧结, 必须使晶界能 ( $\gamma_{GB}$ )  $\ll$  表面能 ( $\gamma_{SV}$ )。常用  $\gamma_{GB}/\gamma_{SV}$  来衡量材料烧结的难易程度:  $\gamma_{GB}/\gamma_{SV}$  愈小, 愈容易烧结。例如:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粉:  $\gamma_{SV}$  为  $1\text{J/m}^2$ ,  $\gamma_{GB}$  为  $0.4\text{J/m}^2$ , 两者之差较大, 即较易烧结;

共价键化合物, 如  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{AlN}$  等:  $\gamma_{GB}/\gamma_{SV}$  比值高, 烧结推动力小, 因而不易烧结。清洁的

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉:  $\gamma_{SF}$ 为1.8J/m<sup>2</sup>, 但极易在空气中被氧污染而使  $\gamma_{SF}$  降低; 同时由于共价键材料原子之间强烈的方向性而使  $\gamma_{SF}$ 增高。

### 3. 弯曲表面引起的烧结推动力

对于固体表面能一般不等于表面张力, 但当界面上原子排列是无序的, 或在高温下烧结时, 这两者仍可当作数值相同来对待。

粉末体紧密堆积以后, 颗粒间仍有很多细小气孔通过, 在这些弯曲的表面上由于表面张力的作用而造成的压力差为:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (10-1)$$

其中:  $\gamma$ —粉末体表面张力;

$r$ —粉末球形半径。

若为非球形曲面, 可用两个主曲率  $r_1$  和  $r_2$  表示:

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (10-2)$$

以上两个公式表明, 弯曲表面上的附加压力与球形颗粒(或曲面)曲率半径成反比, 与粉料表面张力成正比。由此可见, 粉料愈细, 由曲率而引起的烧结推动力愈大。

## 五、烧结模型

陶瓷或粉末冶金的粉体压块是由很多细粉颗粒紧密堆积起来的, 由于颗粒大小不一、形状不一、堆积紧密程度不一, 因此无法进行如此复杂压块的定量化研究。1949年, 库津斯基(G. C. Kuczynski)提出用孤立的两个颗粒(双球模型)或颗粒与平板(球—平板模型)作为烧结模型, 为研究烧结机理开拓了新的方法。库津斯基(G. C. Kuczynski)提出粉末压块用等径球体作为模型。随着烧结的进行, 各接触点处开始形成颈部, 并逐渐扩大, 最后烧结成一个整体。由于各颈部所处的环境和几何条件相同, 所以只需确定二个颗粒形成的颈部的成长速率就基本代表了整个烧结初期的动力学关系。双球模型便于测定原子的迁移量, 从而更易定量地掌握烧结过程并为进一步研究物质迁移的各种机理奠定基础。

在烧结时, 由于传质机理各异而引起颈部增长的方式不同, 因此双球模型的中心距可以有二种情况: 一种中心距不变如图10-3(a); 另一种中心距缩短图10-3(b)。



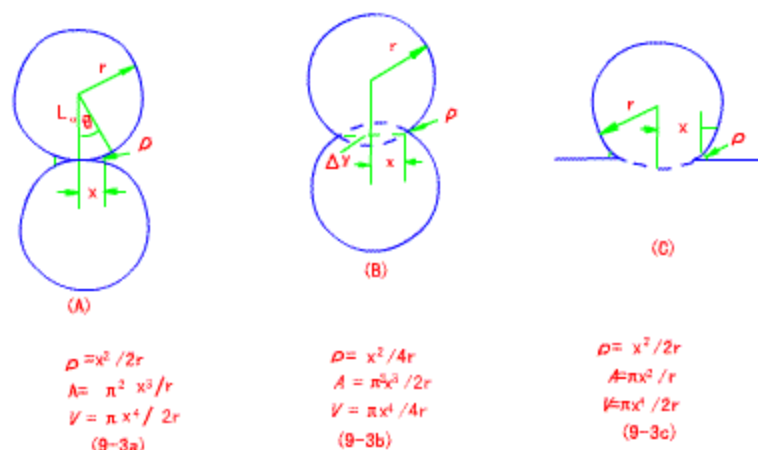


图10-3 烧结模型

图10-3介绍了三种模型，并列出了由简单几何关系计算得到的颈部曲率半径  $\rho$ ，颈部 体积  $V$ ，颈部表面积  $A$  与颗粒半径  $r$  和接触颈部半径  $x$  之间的关系（假设烧结初期  $r$  变化很小， $x \gg \rho$ ）。

以上三个模型对烧结初期一般是适用的，但随烧结的进行，球形颗粒逐渐变形，因此在烧结中、后期应采用其它模型。

## 10.2 烧结传质机理

**烧结传质机理：**描述烧结过程中粉料压块中物质迁移的理论，物质质点可以从不同部位出发，通过不同的方式，经历不同的路径而在颗粒交界处的“颈部”终止。

### 一、气相传质（蒸发—冷凝）

我们以双球模型讨论，如图 9-1。

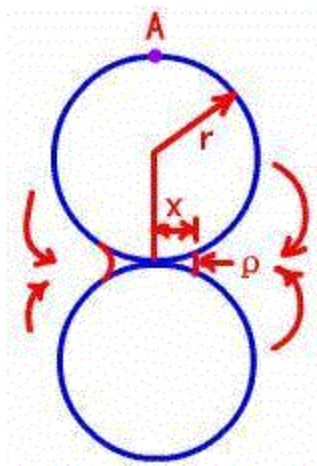


图10-4

两个黏附在一起的固体小球，其接触部分为凹面，小球的其它部分为凸面。从开尔文公式可以知道：凸面的蒸汽压大于凹面蒸汽压，即  $P_{\text{凸}} > P_{\text{凹}}$  具体表示如下：

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\gamma \cdot M}{d \cdot R \cdot T} \cdot \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{x} \right) \quad (10-3)$$

式中  $P_1$  为颈部蒸汽压； $P_0$  为球型颗粒表面蒸汽压（近似平面）； $d$ ：为固体密度； $r$  为表面张力； $\rho$  为

负曲率半径。因为  $\ln \frac{P_1}{P_2} \approx \frac{P_1}{P_2} - 1 = \frac{\Delta P}{P_0}$  且  $x \gg \rho$ ，所以推动力  $\Delta P$  为：

$$\Delta P = \frac{\gamma \cdot M \cdot P_0}{d \cdot R \cdot T \cdot \rho} \quad (10-4)$$

实验表明：在陶瓷，粉末冶金生产中，只有当颗粒半径在  $50 \mu$  以下时，蒸汽压差才能较明显地表现出来。而约在  $5 \mu$  以下时，由颗粒半径的差异而造成的压差已十分显著。因此，一般粉末烧结过程中较合适的粒度至少是  $10 \mu$ 。

温度较高时，物质从凸面处蒸发，而在凹面处冷凝。物质传递推动力是凹凸面间的蒸汽压差  $\Delta P$ 。这将导致其颈部变粗，强度增大，颗粒从球体向椭球体转变。但是，蒸发-冷凝过程不造成致密化。在双球模型中，是否致密化的标志是双球球心距是否改变。在气相传质中，因物质传递量少，仅挥发性大的物质在高温时才变化明显。

气相传质机理仅适用于挥发性较大的物质的烧结，例如 BeO 陶瓷的烧结。

## 二、溶解-沉淀

在物理化学中我们知道：在有液相存在的情况下，小颗粒的溶解度大于大颗粒的溶解度。其间存在关系式：

$$\ln \frac{c}{c_0} = \frac{2r_{SL}M}{dRT} \quad (10-5)$$

式中  $r_{SL}$  为固液界面张力； $c$ ， $c_0$  分别为半径为  $r$  的小晶体与大晶体的溶解度。

由上式可知，溶解度随颗粒半径减小而增大，小颗粒不断溶解，大颗粒不断长大，大小颗粒之间的空间被填充，导致致密化和强度提高。其传质方式为：小颗粒首先溶解于液相中，使液相浓度增加，大颗粒先达到饱和，物质在大颗粒上沉积下来。

## 三、扩散传质

扩散是指质点借助与浓度梯度推动而迁移传递的。例如  $Al_2O_3$  烧结，速度较快，但它挥发性很小，说明不具有气相传质机理。另外， $Al_2O_3$  熔点温度也很高，出现液相可能性不大，也不可能具有溶解-沉淀机理。经分析， $Al_2O_3$  烧结属于扩散传质机理。有人提出了颈部应力模型，即双球接触处形成颈部，表面为张应力，合力向外。按照弹性理论，颈部两边受拉，中间必受压应力（如图10-5和图10-6）。

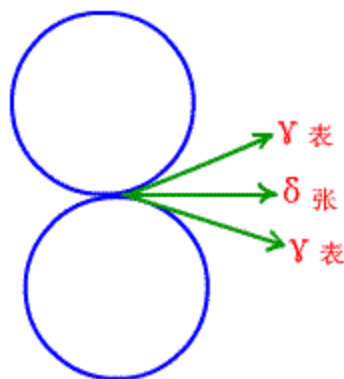


图10-5

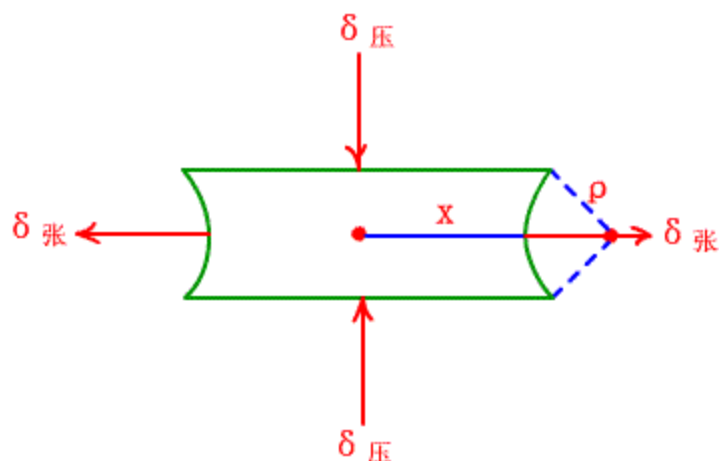


图10-6

当  $\delta_{\text{张}} = \delta_{\text{压}}$  时达到平衡此时  $\delta = \Delta P$ 。两个直径相同的球体在接触颈部，由于曲面特性所引起的毛细管引力或压强差是：

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{\rho} + \frac{1}{x} \right) \quad (10-6)$$

式中  $r$  为表面张力； $\rho$  为颈部曲率半径。因为  $x \gg \rho$  所以  $\Delta P = \delta \approx r/\rho$ 。这个压力差  $\Delta P$  就代表颈部凹面受到的张应力。因为  $\rho$  较小所以  $\delta$  较大。设质点的直径为  $a$ ，近似认为空位为立方体，其体积为  $a^3$  故在颈部处形成一个空位是，应力所做的功为：

$$W = \Delta P \cdot V = \delta \cdot a^3 = \frac{r \cdot a^3}{\rho} \quad (10-7)$$

张应力有把颈部往外拉的趋势，故有利于空位形成。反之，压应力不利于空位形成。它们的影响表现在改变空位的形成能。不受应力时完整晶体空位浓度为：

$$\frac{N}{N_0} = C_0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (10-8)$$

式中  $\Delta G_f$ —空位形成能。张应力区空位浓度：

$$C_{\text{张}} = \exp\left[-\frac{(\Delta G_f - \frac{r\sigma^3}{\rho})}{kT}\right] = C_0 \exp\left(-\frac{r\sigma^3}{\rho kT}\right)$$

即张应力区空位形成能下降。压应力区空位浓度：

$$C_{\text{压}} = \exp\left[-\frac{(\Delta G_f + \frac{r\sigma^3}{\rho})}{kT}\right] = C_0 \exp\left(-\frac{r\sigma^3}{\rho kT}\right)$$

所以：[C<sub>张</sub>] > [C<sub>0</sub>] > [C<sub>压</sub>]，

即张应力区的空位浓度大于不受应力区的大于压应力区的。

在张应力区及压应力区存在空位浓度梯度。在此浓度梯度的推动下，空位不断由张应力区向压应力区迁移，而质点则反向迁移。由球颈应力模型可知，颈部二侧弯曲处受张应力。颈部上下两个圆面受压应力。故物质不断由内部向弯曲处扩散，而空位则反向迁移，此即扩散传质。

**【小结】：**

扩散传质的推动力是空位浓度差。而式  $\Delta C = \frac{r\sigma^3}{\rho kT} \cdot C_0$  可知空位浓度差与表面张力  $\gamma$  成正比，故扩散传质的推动力归结为表面张力。

(1) 扩散传质结果：物质从内部流向颗粒相接触的弯曲处，导致两相间的球心距缩短。故扩散传质伴随着致密化和强度增大（颈部变粗）。

(2) 这种扩散传质是以体积扩散为例来分析的，实际上还存在着表面扩散。所以在一般情况下，扩散传质指的是体积扩散，在表面扩散情况下，类似于气相传质情况，不引起致密化，仅使强度增大。

#### 四、流动传质

这是指在表面张力作用下通过变形、流动引起的物质迁移。属于这类机理的有粘性流动和塑性流动。

普通陶瓷生产过程中液相较多，其烧结主要是通过液相流动填充空隙造成的，其推动力仍是表面张力

所造成的。其流动符合粘性流动的关系式  $\frac{F}{S} = \eta \frac{\partial V}{\partial X}$ （F：层间作用力；S：面积；F/S：剪切应力；

$\frac{\partial V}{\partial X}$ ：流动速度梯度）。没有外力的流动不会造成定向扩散流，只有在表面张力作用下才形成扩散流动。

还有另一种流动传质，是通过“位错滑移”或晶面的滑移来实现的，它是高温下液相量较少时的另一种传质方式，即在表面张力作用下，晶体产生位错，质点通过晶面的滑移（位错线的运动）来实现物质传递。显然只有剪切应力达到一定值以后，方能形成位错线并使其滑移，或克服晶面间的静摩擦力使晶面

滑移，所以其流动方程为： $\frac{F}{S} - \tau = \eta \frac{dV}{dX}$ （ $\tau$ ：极限剪切应力）即只有当作用力（可以是毛细孔引

力或表面张力) 超过极限剪切力  $\tau$  时, 才会产生流动, 故此种流动属塑性流动。

**[小结]:**

1. 流动传质的推动力是表面张力;
2. 物质传递是通过变形, 流动来实现的, 烧结结果产生致密化及强度增加。
3. 流动传质为粘性流动和塑性流动二种, 前者是通过液相流动来实现的, 后者是通过位错的形成, 位错及晶面的滑移实现。二者均包括变形, 流动两方面因素。

### 10.3 烧结动力学

#### 一、烧结初期

烧结初期指颗粒形状和间隙形状未发生明显变化阶段。此时, 颗粒粘结成颈, 空隙形状不规则, 烧结

速度慢。线收缩率  $\frac{\Delta L}{L}$  在小于6%左右, 颈部半径生长率  $x/r$  小于0.3。苏联学者提出烧结初期扩散传质的三种模型: 1) 球-平板模型; 2) 中心距不变的双球模型3) 中心距改变的双球模型。

下面我们以球-平板模型加以讨论, 如图10-4。

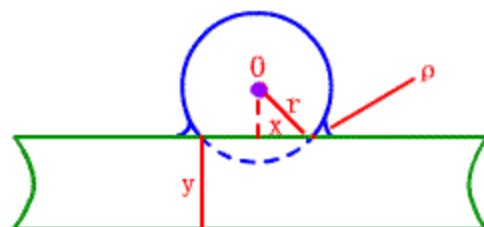


图10-4

由图可得下式:

$$x^2 + (r - y)^2 = r^2 \quad (10-9)$$

令  $y = \rho$  得 
$$x^2 + (r - \rho)^2 = r^2 \quad (10-10)$$

因为  $\rho$  很小, 可略去  $\rho^2$  项得 
$$\rho = \frac{x^2}{2r} \quad (10-11)$$

则可得颈部侧面积为:  $A = 2\pi x \cdot y = 2\pi x \cdot \rho = \frac{\pi x^3}{r}$  (扩散截面积) 
$$(10-12)$$

可得颈部体积为:  $V = \pi x^2 \cdot y = \pi x^2 \cdot \rho = \frac{\pi x^4}{2r}$  (空位源) 
$$(10-13)$$

令颈部表面做为空位源, 质点从颗粒间界扩散到颈部表面, 空位反向扩散到界面上消失。将菲克第一

定律  $\frac{dN}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dN}{dx}$  (N: 溶质质点数;  $\frac{dN}{dx}$ : 溶液浓度梯度) 应用到空位扩散时, 其形式为:

$$\frac{dV}{dt} = D'_r A \frac{\Delta l}{\rho} \quad (10-14)$$

式中  $\frac{dV}{dt}$  为颈部体积增长速度,  $\frac{\Delta l}{\rho}$  为类似浓度梯度(空位), V 为颈部体积, A 为扩散面积,  $D'_r$  为无序扩散系数(不包括空位浓度  $C_0$ )。因为平表面的空位浓度  $C_0$  应等于平衡空位浓度, 所以张应力与压应力区空位浓度差

$\Delta C = \frac{2r\delta^3}{\rho kT} C_0$ 。根据所设模型的几何关系有:

$$V = \frac{\pi x^4}{2r} \quad dV = \frac{2\pi x^3}{r} \cdot dx \quad A = \frac{\pi x^3}{r} \quad \rho = \frac{x^2}{2r} \quad D'_r = \frac{D_r}{C_0 f} \quad (10-15)$$

代入菲克扩散方程整理得:

$$\frac{x^5}{5} = \frac{4r^2 \delta^3 D_r}{kTf} t \quad (10-17)$$

$$\text{或: } \frac{x}{r} = \left( \frac{20\gamma\delta^3 D_r}{kTf} \right)^{\frac{1}{5}} r^{-\frac{3}{5}} t^{\frac{1}{5}} \quad (10-18)$$

随着颈部的长大, 颗粒中心至平板的距离缩短, 其收缩率可由所设模型图的几何关系, 得:

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{y}{r} = \frac{\rho}{r} = \frac{x^2}{2r^2} \quad (10-19)$$

$$\therefore \frac{\Delta L}{L} = \left( \frac{5\gamma\delta^3 D_r}{\sqrt{2}kTf} \right)^{\frac{2}{5}} \gamma^{-\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (10-20)$$

由此可知烧结初期颈部半径增长率  $x/r$  与  $t^{\frac{1}{5}}$  成正比。线收缩率  $\frac{\Delta L}{L_0}$  与  $t$  的  $2/5$  成正比。故初期烧结速度缓慢。工艺上宜采取快烧, 保温对它没什么意义。

## 二、烧结中期

进一步烧结, 颗粒将不保持球形, 考波提出了如图所示的十四面体的简化模型。依此模型可把圆柱形空隙作为空位源, 质点向圆柱形空隙扩散, 空位反向扩散, 扩散是放射状的, 烧结速度变快。如图10-5。

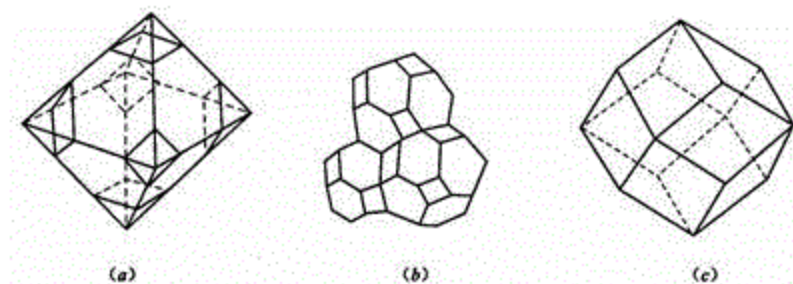


图10-5 十四面体模型及十二面体模型

为十四面体模型，可由正八面体切去六个顶角所得，切去部分截面为正方形，共有六个，其余为正六边形共有8个。故总共有六个正方形，八个正六边形。共十四个面。设十四面体的边长为1，圆柱形空隙的半径为 $r$ ，根据图中的几何关系，考虑到每个边棱（空隙）系三个十四面体所共有，则可分别计算十四面体的体积 $V$ 和空隙体积 $v$ ：

$$V = 8\sqrt{2}l^3 \quad v = \frac{1}{3}(36\pi r^2 l) = 12\pi r^2 l \quad (10-21)$$

$$P_c = \frac{v}{V} = 3.24 \frac{r^2}{l^2}$$

由此可得： (10-22)

假设空位从圆柱形空隙表面向颗粒界面扩散是放射状的，则可与相应的传热过程相比拟。故在单位圆柱体长度的空位扩散流 $J$ 可用下式表示：

$$\frac{J}{l} = 4\pi D' \delta^3 \Delta c \quad (10-23)$$

式中， $\delta^3$  是空位体积； $D'$  是空位扩散系数； $\Delta c$  是空位浓度差； $l$  是圆柱形空隙的长度，相当于扩散流的宽度。为了简化可视作 $l = 2r$ 。考虑到从空位源出发的每一个空位扩散流分岔，故有：

$$\frac{J}{l} = \frac{J}{2r} = 2 \times 4\pi D' \delta^3 \Delta c \quad (10-24)$$

因每个十四面体有十四面，而每个面为两个十四面体所共有。故单位时间内每个十四面体中空位的体积流动速度为：

$$\frac{dv}{dt} = \frac{14}{2} J = 112\pi D' \delta^3 \Delta c \quad (10-25)$$

$$D_v = D' \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{kT}\right) \quad \Delta c = \frac{2\gamma\delta^3}{kT\rho} e^{\left(\frac{\Delta G_f}{kT}\right)}$$

因为 且 ，将两式代入得：

$$\frac{dv}{dt} = \frac{112\pi D_v \delta^3 \gamma}{kT} \quad (10-26)$$



积分并考虑到式 (10-20) 得:

$$\frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{1}{\sqrt{t_f}} + \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (10-27)$$

式中  $t_f$ ——空隙完全消失所需的时间,  $t$  ——任意选定的时间。

对于界面扩散, 用类似方法可求得:

$$\frac{1}{\sqrt{t}} = \frac{1}{\sqrt{t_f}} + \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (10-28)$$

式中,  $D_b$ 、 $W$ ——分别为界面扩散系数和界面宽度。

### 三、烧结末期

在这一阶段, 胚体一般已达95%以上的理论密度, 多数孔隙已变成孤立的闭气孔, 从十四面体模型看, 此过程可看作是相邻的三个圆柱形孔隙向顶点收缩, 因而形成的闭气孔将分布在十四面体的24个顶点处。据此, 考波导出烧结后期的动力学公式。

设独立气孔半径为  $r_s$  并考虑到每个气孔是分属四个十四面体。从几何关系可求出每个十四面体中的气孔体积  $v=8 \pi r_s^3$ 。则气孔率  $P_s$  为:

$$P_s = \frac{v}{V} = \frac{8\pi r_s^3}{8\sqrt{2}l^3} = \frac{\pi r_s^3}{l^3} \quad (10-29)$$

若以球形气孔表面作为空位源, 则空位向外扩散是球对称的, 用于上述相似的方法处理, 既可求出烧结后的动力学关系:

$$P_s = \frac{6\pi D_v \gamma \delta^3 (t_f - t)}{\sqrt{2} k T^3} \quad (10-30)$$

烧结后期, 对于扩散传质, 体积扩散情况下, 气孔率与时间一次方成正比, 故烧结进程较快。

### 四、烧结三个时期比较

表10-1 烧结三个时期比较

	初期	中期	末期
固体颗粒形状	球形, 粘结成颈	十四面体模型	十四面体互相粘附, 颈部粗大
气孔形状	无一定形状	圆柱形, 并连通	球形 (封闭在顶点)
致密化情况	$\Delta L/L_0 < 6\%$ 并与 $t$ 的2/5次方成正比	$P_c$ 与 $t$ 的一次方成正比	达95%以上, 理论密度 $P_s$ 与 $t$ 的一次方成正比

烧结速度

慢

快

快

### [工艺上的应用]:

烧结初期致密化速率小, 故初期用快烧, 以节省燃料, 中后期慢烧使烧结完全。

## 10.4 再结晶与颗粒长大

再结晶与晶体长大是与烧结并列的高温动力学过程。它不依赖于烧结机理, 但又与烧结并列发生, 在烧结后期特别明显。

### 一、初次再结晶

**初次再结晶:** 烧结过程中, 从塑性变形的具有应变的基质中产生出新的无变形晶粒的成核和长大过程 (即为了消除晶体中的残余应力而重新结晶)。

初次再结晶, 是指从塑性变形的具有应变的基质中, 长大成新的无变形的晶粒的成核和晶体长大的过程。此过程的推动力主要是由于基质塑性变形所增加的能量即应变能。有人把 NaCl 晶体在 400 °C 加压变形, 再在 470 °C 退火烧结, 结果发现晶粒在棱角上首先形成晶核, 随后晶粒长大。

我们可以一般的理解为: 原料在粉碎过程中受力, 颗粒发生塑性变形。在烧结的过程中, 质点发生重新排列, 变形得到校正并发生成核与晶体长大过程。由于存在应变的基质, 可以是晶体, 所以这一过程称为再结晶。

### 二、晶粒长大

**晶粒长大:** 在烧结过程中晶粒的平均尺寸增大, 并伴随有一些较小晶粒被兼并和消失的过程。

不管初次再结晶是否发生, 细颗粒晶体聚集在高温下平均晶粒尺寸总会增大, 并伴有一些细小颗粒被兼并和消失。所以晶粒长大速度是与这些被兼并晶粒的消失速度相当。这一过程的推动力是晶界过剩的表面能。其主要特点是晶粒平均尺寸的增大, 伴有小晶粒被吸收与晶界的移动, 不引起致密化。

由于晶粒长大其晶界曲率也会随之变化, 这时晶界两侧晶粒的自由焓变化  $\Delta G$  为:

$$\Delta G = V\gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (10-31)$$

式中,  $\gamma$  为表面能,  $V$  为分子体积;  $r_1$  和  $r_2$  分别是两晶粒表面的曲率半径。自由焓差  $\Delta G$  既是该晶界移向曲率中心的推动力。而晶界移动的速度是和晶界的曲率及原子跃过界面的速度成比例。如图 10-6。

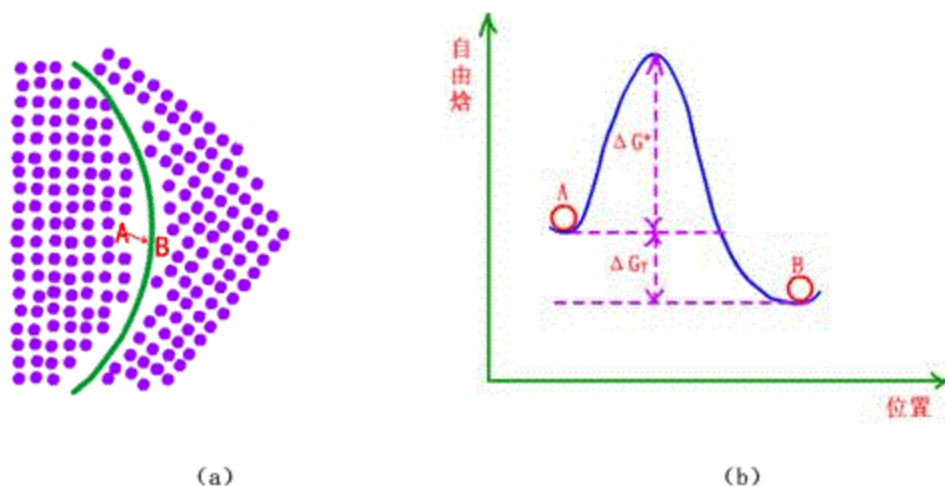


图10-6 晶界结构及原子位能图

(a) 晶界结构图； (b) 晶界两侧原子位置的自由焓图

根据决对反应速度理论，总过程的速度是由原子跃迁过界面的速度决定的。

原子自 A 向 B 跃迁的频率  $f_{AB}$  为：

$$f_{AB} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (10-32)$$

原子反向跃迁的频率  $f_{BA}$  为：

$$f_{BA} = \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G}{RT}\right) \quad (10-33)$$

式中 R 为气体常数；N 为亚佛加德罗常数；h 为普朗克常数。令原子每次跃迁距离为  $\lambda$ ，则晶界移动速度

$u = \lambda f$ ，则：

$$u = \lambda \left( \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) - \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G}{RT}\right) \right) \quad (10-34)$$

因为  $\frac{\Delta G}{RT}$  不大时  $1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \approx \frac{\Delta G}{RT}$ ；而  $\Delta G = V\gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$ ； $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$  故得：

$$u = \lambda \left( \frac{RT}{Nh} \exp\left(-\frac{\Delta H^* - T\Delta S^*}{RT}\right) \left( 1 - \exp\left(-\frac{V\gamma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)}{RT}\right) \right) \right) \quad (10-35)$$

结论：

- 1) 晶粒长大速度随温度呈指数律而增加。

2) 因为每个晶粒边界的曲率半径是直接和颗粒直径  $D$  成正比, 所以晶界移动和相应的晶粒长大速度  $u$  和晶粒尺寸成反比, 即:

$$u = \frac{dD}{dt} = \frac{k'}{D} \quad (10-36)$$

$$\text{积分得: } D^2 - D_0^2 = kT \quad (10-37)$$

式中  $D_0$  为时间  $t=0$  时的颗粒平均直径。到烧结后期  $D \gg D_0$ , 故有:

$$D = kT^{\frac{1}{2}} \quad (10-38)$$

3) 烧结中的晶体长大特征是由于凸面处粒子向凹面跃迁, 导致凹面处平均晶粒尺寸增大, (伴随着晶粒被吞并) 及晶界移动, 可以认为不引起致密化。因为不引起致密化, 所以与烧结平行发生的晶体长大可认为不影响烧结速率。

### 三、二次再结晶 (异常晶体长大)

二次再结晶: 当正常的晶粒长大由于杂质或气孔等的阻碍作用而停止以后。如果基质晶相中存在少量尺寸大的多、晶面多的多的晶粒, 以至晶粒可以越过杂质或气孔继续推移, 从而以大晶粒为晶核, 不断吞并周围小晶粒而迅速长大成更大晶粒的过程。)

晶粒长大时伴随的晶界移动, 可能被杂质或气泡等所阻滞, 此时晶界移动停止, 晶粒长大 (平均尺寸增大) 停止。但如果存在着某些边数较多, 晶界能特别大的大颗粒时, 它们可能越过杂质或气孔继续推移, 以致把周围邻近的均匀基质晶粒吞并, 而迅速长大成更大的晶粒, 此称为二次再结晶, 或异常晶体长大。二次再结晶伴随着气孔长大, 其推动力仍是弯曲晶界处自由焓差 (压强差)。

二次再结晶与晶粒长大不同: 1) 前者是在晶界移动受阻的情况下发生的 (全面晶界移动受阻, 个别晶界移动), 所以在烧结过程中, 控制得当时可以不存在二次再结晶或相对减少二次再结晶, 但晶粒长大永远存在。二次再结晶有时在十分平直的界面上也同样发生, 因此二次再结晶不仅与表面张力, 曲率半径有关, 还与取向有关。2) 处于晶界上的气孔, 可沿晶界快速通道移动, 集中最终排除掉。因此晶粒长大有利于气孔的排除。而二次再结晶则由于晶界移动速度快, 有可能把晶界上的气泡, 杂质等全部包含到晶体中, 造成晶体不能和气孔排除的困难。3) 二次再结晶讨论个别晶体异常长大, 而晶粒生长是讨论晶体“平均尺寸”长大。所以二次再结晶速度不仅与基质晶粒平均直径  $D$  成反比, 并与气孔平均直径  $D_g$  成反

比, 考虑到  $D$  与  $D_g$  成比例, 则有式:  $u = \frac{k'}{D} \cdot \frac{k''}{D_g} = \frac{k'''}{D^2} = \frac{dD}{dt}$ , 积分得式:  $D^3 - D_0^3 = kt$ 。此

式反映了基质原始物料和气孔平均尺寸 ( $D_0$ ) 对二次再结晶速率的影响。原始物料颗粒长大时,  $D$  变大变小。另外, 大于平均尺寸  $D$  的颗粒容易发生二次再结晶。

二次再结晶是有害的, 因为晶体异常长大, 降低致密度, 并且影响产物的显微结构, 强度性能变坏。工艺上认为二次再结晶主要是原料起始粒度不均匀, 烧结温度偏高造成的。防止二次再结晶的因素有:

1) 增加和均匀原料颗粒度  $D$ , 以降低二次再结晶速度及减少二次再结晶机会。2) 增加杂质。使晶界停止移动, 气孔沿晶界迅速排除, 在二次再结晶未开始时, 胚体已达足够致密度, 烧结完毕, 不致继续烧结产生二次再结晶。

## 10.5 影响烧结的因素

### 一、物料活性的影响

$300^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$  低温分解  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  制得的  $\text{MgO}$ , 比高温分解的具有极高的活性, 较易烧结。因此选择合理的分解温度, 得到活性最高物质很重要。

### 二、添加物的影响

(1) 与烧结物形成固溶体, 造成大量空位缺陷, 扩散加强, 烧结变快。

(2) 阻止晶型转变。

(3) 抑制晶粒长大。例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中加入  $\text{MgO}$ , 应注意抑制异常长大有利于烧结, 但抑制正常长大显然不利于烧结。

(4) 产生液相。

### 三、气氛的影响

气氛不仅影响物料本身的烧结, 也会影响添加物的效果。气氛对烧结的影响是复杂的, 但就作用机理而言, 不外乎是物理的和化学的两方面的作用。不同气氛缺陷不同, 对变价氮化物烧结更为有利。

### 四、压力的影响

外压对烧结的影响主要表现在两个方面: 生坯成型压力和烧结时的外加压力(热压)。

## 本章小结

烧结是一个非常复杂的高温动力学过程, 可能包含扩散、相变、固相反应等动力学过程。烧结及其中后期所伴随的晶粒长大和再结晶等, 决定了材料显微结构的形成, 也决定了材料最终的性质或性能。

由于烧结过程的复杂性, 对其进行动力学描述时, 只能针对不同的传质机理以及烧结不同阶段坯体中颗粒、气孔的不同形状和接触状况, 采用简化模型, 来建立相应的动力学关系。因此, 目前所建立的动力学方程的应用范围极其有限, 因为物料的接触状况很难与简化模型完全一致。实际上, 目前对烧结过程的控制, 绝大多数情况下, 是从影响烧结的因素出发, 利用已积累的实验数据, 定性地或经验性地控制烧结过程。

尽管如此, 研究物质在烧结过程中的各种物理化学变化, 对指导生产、控制产品质量, 开发新材料仍然是非常重要的。并且随着计算机科学技术在烧结理论研究中的应用, 烧结动力学方面的研究定会取得新的突破。

# 第十一章 无机材料的环境效应

## 内容提要

在无机材料的提取、制备、生产、使用及废弃过程中，常常消耗大量的资源和能源，并排放大量的污染物，造成环境污染。无机材料工业要实现可持续发展，必须要重视无机材料的环境效应。

无机材料的环境效应包括两个方面内容，一是环境对无机材料的影响，即无机材料使用时，由于环境（力学的、化学的、热学的等）的影响，性能随着时间而下降，直至达到寿命终结的现象。环境对无机材料的影响主要包括材料腐蚀与疲劳。二是无机材料对环境的影响，即以人类生物圈大环境为视角研究材料如何与其相适应，使材料的制造、流通、使用、废弃的整个生命周期都具有与生态环境的协调性，如低环境负荷型材料、新型陶瓷生态材料、材料的循环再生等。

本章从无机材料的环境效应两个方面着手，着重分析无机材料腐蚀产生的原因，讨论腐蚀对材料性能的影响；分析无机材料疲劳裂纹扩展的力学行为与特征及材料的高温蠕变特征；同时通过无机材料生命周期评估和生态设计，提出大力发展环境协调材料，推进无机材料的再生与利用。

## 11.1 无机材料的腐蚀

腐蚀：材料在遭受化学介质、湿气、光、氧、热等环境因素作用下会发生恶化变质的现象。

### 一、腐蚀产生的原因

#### （一）材料腐蚀分类

- （1）按作用性质：分为物理腐蚀、化学腐蚀和电化学腐蚀；
- （2）按发生腐蚀过程的环境和条件：可分为高温腐蚀、大气腐蚀、溶剂腐蚀、固体腐蚀等；
- （3）按腐蚀形态：可分为全面腐蚀和局部腐蚀。

#### （二）无机材料腐蚀特点

无机材料的腐蚀是由于环境包括高温腐蚀、液体腐蚀、气体腐蚀、固体腐蚀等侵蚀无机材料，形成了反应产物。

无机材料的化学成分和矿物组成、表面自由能、孔隙和结构都对材料的腐蚀带来较大的影响。

- (1) 具有酸性特征的无机材料容易被具有碱性特征的环境所腐蚀，反之亦然；
- (2) 共价键材料的蒸气压通常要比离子键材料的蒸气压大，所以前者往往更快地蒸发或升华；
- (3) 离子键材料易于溶于极性溶剂中，而共价键材料易于溶于非极性溶剂中；
- (4) 固体在液体中的溶解度通常随温度的升高而增加；
- (5) 材料的孔隙率会降低材料的耐腐蚀性。

## (二) 液体腐蚀

液体对固体晶体材料的腐蚀是通过在固态晶体材料和溶剂之间形成一层界面或反应产物而进行的。

(1) 间接溶解（非协同溶解、非均匀溶解）：反应产物的溶解度比整个固体的低，有可能形成或不形成附着表面层。

(2) 直接溶解（协同性溶解、均匀溶解）：固体晶体材料通过分解或通过溶剂反应而直接溶解到液体。

在以密度为驱动力的自由对流状态下，描述溶解速率的基本方程是：

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\rho_i - \rho_\infty}{\rho_\infty} \frac{g}{\nu} \quad (11-1)$$

式中  $g$ ——重力加速度；

$\rho_i$ ——饱和液体密度， $\rho_\infty$  为原始密度；

$\nu$ ——动力学粘度；

$x$ ——距液体表面的距离；

$D_i$ ——界面扩散系数；

$C^*$ ——浓度参数；

$\delta^*$ ——有效边界层厚度；

$R$ ——溶质半径。

**[注意]：**液体粘度是液体腐蚀材料的主要因素。在等热条件下，粘度因成分变化而变化，且液体成分也影响无机固体材料的溶解度，尤其是对于液面下的无机固体材料腐蚀。

## (二) 固体腐蚀

指两个彼此接触的不同类的固体材料间相互发生反应所引起的腐蚀，其结果是在界面形成固体、液体或气体的第三相。

固体与固体的反应是以扩散为主的反应。扩散方程为：



$$D = D_0 \exp \left( -\frac{Q}{RT} \right) \quad (11-2)$$

式中  $D$  —— 扩散系数;

$D_0$  —— 常数;

$Q$  —— 扩散活化能;

$R$  —— 气体常数;

$T$  —— 绝对温度。

活化能  $Q$  的值越大, 扩散系数受温度的影响就越大。

扩散形式: 体积扩散、晶界扩散和表面扩散。

由于物质迁移速度较慢限制了反应速率, 则完全以固体状态进行的化学反应比含有气体或液体的反应少。

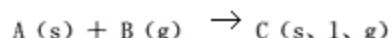
### (三) 气体腐蚀

#### 1. 气体侵蚀情况

**气体侵蚀:** 气体渗透进材料孔隙中与材料进行反应导致腐蚀的现象。气体侵蚀现象比液体或固体腐蚀严重, 取决于孔隙度或渗透性, 其中关键因素: 材料的孔隙体积和孔隙尺寸分布。

#### 2. 气体侵蚀产物

气体侵蚀反应产物可能为固体、液体或气体:



例如, 受  $Na_2O$  蒸气侵蚀的  $SiO_2$  能生成液态的硅酸钠。

#### 3. 气体与液体联合侵蚀效应

气体和液体侵蚀可产生联合而持续的效应:

- (1) 气体在热梯度作用下, 会渗透入材料并凝结成液体溶液来溶解材料;
- (2) 液体溶液能进一步沿着温度梯度渗透, 直到完全凝结;
- (3) 若材料热梯度改变, 固体反应产物有可能熔化, 在熔点附近引起腐蚀和剥落。

气—固反应过程控制速率的可能步骤:

- (1) 气体向固体扩散;
- (2) 气体分子吸附于固体表面;
- (3) 被吸附气体的表面扩散;
- (4) 在表面特定部位的反应物分解;

- (5) 表面反应;
- (6) 反应产物从反应部位脱落;
- (7) 反应产物的表面扩散;
- (8) 气体分子从固体中扩散出来。

以上步骤中的任何一个都可能控制气体腐蚀速率。

#### 4. 非氧化物陶瓷的氧化

非氧化物陶瓷: 如碳化硅、氮化物等

##### (1) 非氧化物的稳定性

氧化物与氮化物之间的稳定性可由如下方程表示:



随氧化物与氮化物之间的形成自由能差负值更大, 反应朝右进行的趋势越大。

若用氧分压来表示反应自由能的变化, 可根据下式计算出能使氧化物或氮化物在任何要求的温度下保持稳定的分压比。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{(p_{N_2})^y}{p_{O_2}} \quad (11-4)$$

例如, 氮化硅1800K 被氧化为二氧化硅的过程导致大约 $10^7$ 的氮与氧分压比, 因此需要很高的氮分压来保持氮化物的稳定。

只要生成物气体穿过反应层的渗透率比反应物气体的小, 那么由于在反应界面层的气泡或裂缝的作用, 会在界面处产生很高的生成物气压, 导致随后的连续反应。

##### (2) 在不同氧分压下氧化物的还原

例如: 对于莫来石的还原, 通过减少  $RT \ln p_{O_2}$ , 存在着一个形成该化合物的更稳定氧化物, 它可增加次稳定氧化物的稳定性, 但不足以增加更稳定氧化物的稳定性。因此莫来石的形成自由能介于氧化硅和氧化铝的形成自由能之间, 但更接近于氧化硅的形成自由能。

此外, 更稳定更低价的氧化物形成以及反应产物的蒸发, 如在高温下氧化硅被氢还原为在高于300℃时极易挥发的氧化物, 可加速氧化物的还原。

氧化成更高阶的挥发性的氧化物会造成质量损失, 如  $Cr_2O_3$  的伪蒸发:



##### (3) 水蒸气腐蚀

指湿度存在时引起腐蚀速率增加, 与形成气态氢氧化物组分的容易程度有关。

#### (4) 气体反应物的到达速率和脱离速率

Hertz-Langmuir 方程:

$$Z = \frac{P}{(2\pi MRT)^{\frac{1}{2}}} \quad (11-6)$$

式中  $Z$  —— 在单位时间内到达单位面积上的气体物质的量;

$P$  —— 反应气体的分压;

$M$  —— 气体相对分子质量;

$R$  —— 气体常数;

$T$  —— 绝对温度。

利用气体产物的分压  $P$  和气体的相对分子质量  $M$ , 也可用同样的方程计算气体产物的脱离速率。

## 二、腐蚀对无机材料性能的影响

### (一) 机械强度

#### 1. 应力腐蚀断裂

无机非金属材料置于腐蚀环境中并受到外部机械负荷影响时导致材料失效。撤除外加应力或腐蚀环境将阻止断裂。

造成应力腐蚀断裂的因素:

- (1) 由于表面和基体之间热膨胀的过度不匹配, 而造成表面改性层开裂;
- (2) 二次相在高温下熔融;
- (3) 高温下玻璃晶界相的粘度降低;
- (4) 在表面晶体相中的多晶形转变引起的表面开裂;
- (5) 形成低强度相的变异;
- (6) 空洞和蚀坑的形成, 对于氧化腐蚀尤其明显;
- (7) 裂纹生长。

#### 2. 疲劳

##### 1) 关于疲劳(或延迟失效)的几个基本概念

**静态疲劳:** 受低于临界应力的恒定负荷长期作用后材料的失效。

**动态疲劳:** 在以不变的应力速率施加的负荷长期作用后材料的失效。

**循环疲劳:** 所受负荷被加载、卸载, 然后又被加载, 长时间如此循环后所造成的材料失效。

对于脆性材料, 断裂之前常发生亚临界裂纹的生长。疲劳优先发生在裂缝尖端的应变材料分子键的化

学反应，与材料成分、温度和环境（例如 pH 值）有关。

## 2) 裂纹速度方程

$$v = A \left( \frac{k_I}{k_{IC}} \right)^n \quad (11-7)$$

式中  $A$  —— 材料常数（强烈依赖于环境、温度等）；

$n$  —— 应力腐蚀敏感性参数（较少依赖于环境），决定材料对亚临界裂纹生长的敏感性，最终决定材料的使用寿命；

$K_I$  —— 外加应力强度；

$K_{IC}$  —— 临界应力强度因子。

## 3. 腐蚀对陶瓷力学性能影响的评估方法

(1) 在不透明试样上根据强度测量来推测裂纹生长速度。把失效时间作为外加负荷的函数，采用恒负荷技术、恒应变技术测定。

(2) 在室温进行强度试验，测量暴露于腐蚀性环境中，断裂强度损失百分比；

(3) 暴露于腐蚀性环境期间，在某一高温下断裂强度的测量；

(4) 暴露于腐蚀性环境期间，蠕变抗力的评估；

(5) 暴露于腐蚀性环境和静态负荷之后，强度分布的确定。

## (二) 材料性能降低机理

### 1. 晶体材料

晶体材料高温应力腐蚀的两种方式：

(1) 直接向裂纹尖端提供非晶相；

(2) 通过改性在裂纹尖端形成非晶相。

Cao 等人观点：晶体材料高温应力腐蚀机理是因为从裂纹表面到腐蚀性非晶相的扩散，这个被应力增强的扩散加速了裂纹沿晶界的扩散。最有可能发生在含有不连续非晶相的晶体材料中。在晶界具有较小两面角和含有低粘度的非晶相的系统对快速裂纹扩展的系统最敏感，主要是由于固体被非晶相润湿，形成诱发尖锐裂纹尖端的小二面角。基于如下假设：

(1) 在裂纹尖端之后是平的裂纹表面；

(2) 主扩散流流向裂纹尖端；

(3) 液体中的固体处于平衡浓度；

(4) 裂纹表面曲率引起裂纹尖端液体中的固体量减少；

(5) 足够慢的裂缝尖端速度使粘滞的液体能够流入尖端;

(6) 忽略垂直于裂缝平面的化学位梯度。

Cao 等人指出, 这一机理

## 2. 玻璃体材料性能降低机理

玻璃的静态疲劳: 由于水蒸气和玻璃表面之间的反应, 并在玻璃受到静态负荷时, 最终导致失效。

### (1) 水蒸气和玻璃表面之间的反应

取决于应力、湿度和玻璃成分。应力越大, 裂缝速度越快; 湿度越高, 裂缝扩展越快, 而且能在更低外力下扩展; 玻璃成分抗应力腐蚀的顺序为: 熔融氧化硅>铝硅酸盐>硼硅酸盐>碱石灰硅酸盐>硅酸铅。

### (2) 玻璃中的裂缝生长

取决于裂缝尖端环境的 pH 值, 并且受玻璃成分所控制。在高裂缝速度下, 玻璃成分(氧化硅、硼硅酸盐、碱石灰硅酸盐)控制裂缝尖端的 pH 值; 在低裂缝速度下, 电解质控制裂缝尖端的 pH 值。

裂缝尖端的 pH 值取决于裂缝尖端溶液与玻璃成分之间的反应以及主体溶液与裂缝尖端溶液之间的扩散。裂缝尖端溶液中的质子与玻璃中的碱之间的离子交换产生  $\text{OH}^-$  离子, 因而在裂缝尖端导致碱性的 pH 值; 而玻璃表面的硅酸的电离在裂缝尖端导致酸性的 pH 值。裂缝尖端的 pH 值范围从氧化硅玻璃的大约 4.5 到碱石灰玻璃的大约 12。在高裂缝速度下, 裂缝尖端的反应加快, 玻璃成分控制溶液的 pH 值; 在低裂缝速度下, 扩散消耗了裂缝尖端溶液, 使之类似于主体溶液。因此在中性和碱性的溶液里, 氧化硅玻璃最耐静态疲劳; 而在酸性溶液里, 硼硅酸盐玻璃最佳。

## 3. 氧化造成的性能降低

氧化导致表面产生压应力, 若压应力处于最佳状态, 会增加表面强度; 若压应力变得过大, 则会造成强度下降的剥落。

(1) SiC 在高温下的强度低于室温强度, 随在空气环境中暴露时间的增加, SiC 室温抗弯强度提高。这是由于冷却时在表面形成了具有压应力的表面层, 使亚临界裂纹的生长;

(2) 高于室温下, 随  $\text{Si}_3\text{N}_4$  暴露时间延长, 其强度略显增加, 这是由于高温下表面氧化层逐渐完整, 使裂纹尖端的钝化。

## 4. 湿度造成的性能降低

暴露于  $1300^\circ\text{C}$  和  $1400^\circ\text{C}$  的  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  气氛后, SiC 晶须增强氧化铝复合材料的室温抗弯强度受到  $P_{120}$  的显著影响。

SiC 的活性氧化发生在  $P_{120} < 2 \times 10^{-5} \text{MPa}$  时, 强度减少; 超过 10h 的长时间暴露, 强度几乎无损失; 在更高水蒸气气压下, 因表面形成铝硅酸盐玻璃和莫来石, 强度减少量更小。在  $P_{120} > 5 \times 10^{-4} \text{MPa}$  和  $1400^\circ\text{C}$  的条件下暴露 10h 后, 强度增加, 这是因为试样表面玻璃相的形成导致裂纹愈合。

## 11.2 无机材料的疲劳

无机非金属材料在使用中的破坏，除腐蚀外，很大一部分都是由于疲劳造成的，因此对无机材料疲劳的研究，尤其是在交变负荷场合下的结构材料疲劳的研究，提高材料的使用寿命，具有重要的意义。

## 一、疲劳的基本概念

工程构件在服役过程中，由于承受变动载荷或反复承受应力和应变，即使所受的应力低于屈服强度，也会导致裂纹萌生和扩展，以至构件材料断裂而失效，或使其力学性质变坏的现象或全过程。

### （一）疲劳破坏基本特征

（1）是一种“潜藏”的失效方式，在静载下无论显示脆性与否，在疲劳断裂时都不会产生明显的塑性变形，其断裂却常常是突发性的，没有预兆，所以，对承受疲劳负荷的构件，通常有必要事先进行安全评价：

（2）由于构件上不可避免地存在缺陷（特别是表面缺陷，如缺口、沟槽等），因而可能在名义应力不高的情况下，由局部应力集中而形成裂纹，随着加载循环的增长，裂纹不断扩展，直至剩余截面不再能承担负荷而突然断裂，所以实际构件的疲劳破坏过程总可以明显地分出裂纹萌生、裂纹扩展和最终断裂三个组成部分。

#### （3）疲劳源（或疲劳核）

材料的疲劳破坏，往往是由局部的应力集中引起的裂纹萌生而造成的，该裂纹萌生处一般称为疲劳源，或疲劳核。

（4）应力的循环特征参数：

1) 应力幅  $\sigma_a$  和应力范围  $\Delta\sigma$ ，有  $\sigma_a = \Delta\sigma/2 = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2$ ，

其中， $\sigma_{\max}$  和  $\sigma_{\min}$ ——循环最大应力和循环最小应力；

2) 平均应力  $\sigma_m$  或应力比  $R$ ，有  $\sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})/2$ ， $R = \sigma_{\min}/\sigma_{\max}$ 。

### （二）疲劳寿命曲线

疲劳寿命：在特定的振动条件下，使材料破坏所必需的周期数。

疲劳寿命曲线：疲劳失效的标准宏观格式，又叫 Wohler 曲线，习惯上又称  $S-N$  曲线，是给定应力  $S$  与该应力引起材料失效的周期次数  $N$  的关系曲线。

在不同的应力下试验一组试件，得到一组点，即可描绘出  $S-N$  曲线，如图11-1所示。该图表明应力  $S$  高，到失效的周期次数  $N$  小；应力  $S$  低，则失效的周期次数  $N$  大。当失效的周期次数  $N$  无限大时，应力  $S$  较低， $S$  的上限值称为疲劳极限。实际上不可能在长时间内无限制地试验下去，一般达到规定的失效周期数而不发生疲劳失效时，应力的上限值就定为疲劳极限。

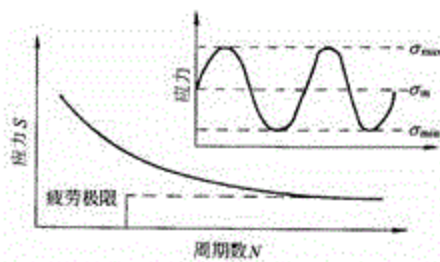


图11-1 疲劳寿命曲线

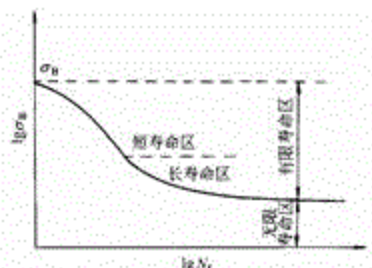


图11-2 典型的疲劳寿命曲线分区图

疲劳寿命曲线可以分为3个区，如图11-2所示。

(1) 低循环疲劳区，在很高的应力下和很少的循环次数后，试件即发生断裂，并有较明显的塑性变形。一般认为低循环疲劳发生在循环应力超出弹性极限，疲劳寿命  $N_f = 1/(4 \sim 10^4 \text{ 或 } 10^5)$  之间。因此低循环疲劳又称为短寿命疲劳。

(2) 高循环疲劳区，在高循环疲劳区，循环应力低于弹性极限，疲劳寿命长， $N_f > 10^5$  次循环，且随循环应力降低而大大地延长。试件在最终断裂前，整体上无可测的塑性变形，因而在宏观上表现为脆性断裂。在此区内，试件的疲劳寿命长，故可将高循环疲劳称为长寿命疲劳。不论在低循环疲劳区或高循环疲劳区，试件的疲劳寿命总是有限的，故可将上述两个合称为有限寿命区。

(3) 无限寿命区或安全区，试件在低于某一临界应力幅  $\sigma_{ac}$  下，可以经受无数次应力循环而不发生断裂，疲劳寿命趋于无限；即  $\sigma_a \leq \sigma_{ac}$ ， $N_f = \infty$ 。故可将  $\sigma_{ac}$  称为材料的理论疲劳极限或耐久限。在大多数情况下， $S-N$  曲线存在一条水平渐近线，其高度即为  $\sigma_{ac}$ ，又称为疲劳极限。

疲劳寿命曲线的数学表达式，反映材料疲劳的宏观规律。

在高循环疲劳区，当  $R = -1$  时，疲劳寿命与应力幅间的关系可表示为：

$$N_f = A' (\sigma_a - \sigma_{ac})^{-2} \quad (11-8)$$

式中  $N_f$  —— 疲劳寿命；

$A'$  —— 与材料拉伸性能有关的常数；

$\sigma_{ac}$  —— 临界应力幅；

$\sigma_a$  —— 应力幅。

可见，材料的疲劳寿命与其拉伸性能相关，并且受应力和应力幅大小的影响。在非对称循环应力作用下，在给定应力幅下，平均应力升高，疲劳寿命缩短；对于给定的疲劳寿命，平均应力升高，材料所能承受的应力幅降低。

### (三) 疲劳极限与疲劳强度

材料的疲劳强度通常用疲劳极限表示，因此在某种程度上疲劳极限即疲劳强度。

疲劳极限：在指定的疲劳寿命下，试件所能承受的上限应力幅值。

疲劳极限测定方法：单点试验法。



假定在应力  $\sigma_{a,i}$  下, 试样的疲劳寿命  $N_f$  小于材料的疲劳寿命额定值; 而在应力  $\sigma_{a,i+1}$  下, 若试样的疲劳寿命  $N_f$  大于材料的疲劳寿命额定值 (这种情况称越出); 若  $\Delta \sigma = (\sigma_{a,i} - \sigma_{a,i+1}) \leq 5\% \sigma_{a,i}$ , 则试件的疲劳极限:

$$\sigma_{-1} = \frac{\sigma_{a,i} + \sigma_{a,i+1}}{2} \quad (11-9)$$

非对称循环应力, 随平均应力升高, 用应力幅表示的疲劳极限值下降。

材料的疲劳强度值远低于材料的静态强度, 如金属的疲劳极限一般为其静态拉伸强度的40%~50%; 高分子材料 (塑料) 的疲劳极限仅为其拉伸强度的20%~30%; 但是纤维增强的无机复合材料却有较高的疲劳强度, 碳纤维增强聚酯树脂的疲劳极限相当于其拉伸强度的70%~80%。

#### (四) 改善疲劳强度的方法

##### 1. 表面处理

疲劳裂纹影响材料的疲劳强度, 多数疲劳裂纹都是在材料的表面产生, 任何表面组织结构的变化都会影响到疲劳裂纹的抗力, 从而影响疲劳强度。因此, 改善疲劳强度的方法主要从表面进行。

表面处理方法大致有三类: 机械处理, 如喷丸、冷滚压、研磨和抛光; 热处理, 如火焰和感应加热淬火; 渗、镀处理, 如氮化和电镀等。

##### 2. 改善疲劳裂纹扩展的抗力

改善疲劳裂纹扩展的抗力, 要按中等速率区和近门槛速率区分别对待。中等速率区 ( $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{mm/周}$ 次), 只要材料基体相同, 组织对裂纹扩展速率的影响不大; 但在近门槛区, 减少夹杂物的体积和数量, 对阻止裂纹扩展有一定效果。减小晶粒尺寸, 对降低平直滑移型材料的扩展速率是有效的。

#### 二、疲劳裂纹扩展的力学行为与特征

疲劳断裂: 指材料在交变荷载作用下发生的滞后断裂。

##### 1. 金属的疲劳断裂

实例: 铁丝反复弯曲而折断。

机理: 在循环应力作用下发生的循环塑性形变。

如图11-3, 说明在循环应力作用下疲劳裂纹的形成与塑性形变之间的关系。在循环的升载阶段, 在择优取向的滑移面上将产生滑移; 在降载阶段, 由于第一个滑移面上的滑移被应变硬化以及新形成的自由表面的氧化所阻碍, 因此在平行的滑移面上将产生方向相反的滑移。第一个循环的滑移会在金属表面产生一个“挤出”或“挤入”。在后续的循环中, 这种挤入就会发育为一条疲劳裂纹。

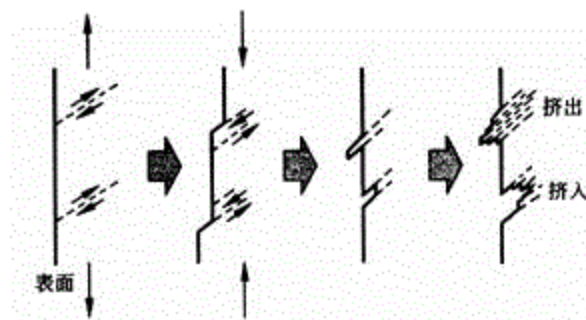


图11-3 Wood 的疲劳裂纹形成模型图

## 2. 陶瓷的疲劳断裂

一些陶瓷材料，如  $ZrO_2$  基陶瓷以及一系列新型的陶瓷基复合材料，对循环荷载作用较为敏感。与受到静态荷载作用情况相比，在循环荷载作用下，这些材料的断裂寿命明显偏低，如图11-4所示。

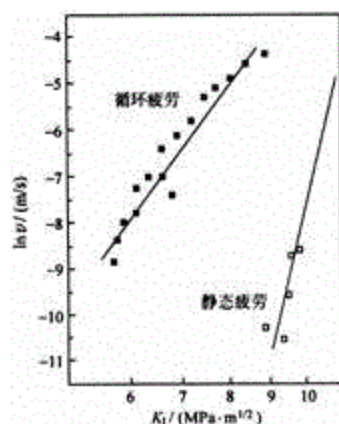


图11-4 Mg-PSZ 陶瓷循环疲劳行为

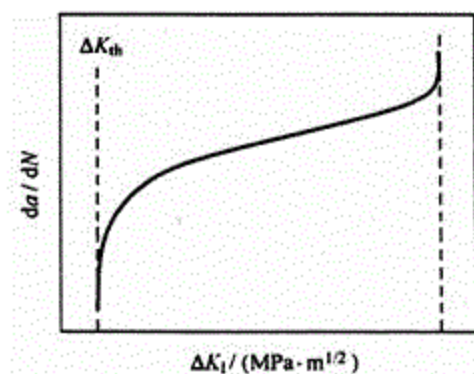


图11-5 循环疲劳裂纹扩展曲线

与静态疲劳行为的对比

## 3. 疲劳裂纹扩展速率

疲劳裂纹扩展速率：裂纹扩展量  $da$  随应力循环次数（即疲劳周次） $N$  的变化率  $da/dN$ ，与裂纹尖端处应力场强度的变化幅度  $\Delta K_I$  之间的关系如图11-5所示。其中，应力场强度幅度  $\Delta K_I$  定义为

$$\Delta K_I = K_{I_{max}} - K_{I_{min}} \quad (11-10)$$

式中  $\Delta K_I$  —— 应力场强度幅度；

$K_{I_{max}}$  —— 在应力作用过程的某一循环中裂纹尖端处应力场强度  $K_I$  的最大值；

$K_{I_{min}}$  —— 在应力作用过程的某一循环中裂纹尖端处应力场强度  $K_I$  的最小值。

当裂纹尖端处的应力场强度幅度  $\Delta K_I$  高于裂纹扩展门槛值  $\Delta K_{th}$  时  $(da/dN) \sim \Delta K_I$  之间满足 Paris 经验关系式：

$$\left( \frac{da}{dN} \right) = C(\Delta K_I)^m \quad (11-11)$$

式中,  $C$  和  $m$  是与试验条件有关的材料常数。试验条件: 试验环境、试验温度以及循环荷载的波形、循环荷载的频率、应力比  $R$  等。

循环疲劳实验中常用的荷载波形主要有正弦波、矩形波、梯形波等, 而应力比  $R$  则定义为荷载波形曲线上的最小值与最大值之比, 即:

$$R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} \quad (11-12)$$

#### 4. 疲劳断裂行为研究方法

##### (1) 疲劳裂纹扩展曲线的测定

在具有一定构型的试样中引进一条人工裂纹, 而后在指定条件下对试样施加某一波形的交变荷载作用, 作出裂纹尺寸  $a$  随疲劳周次  $N$  的变化关系曲线, 即  $a \sim N$  曲线, 而  $da/dN$  即为  $a \sim N$  曲线的斜率。在陶瓷材料循环疲劳断裂研究中常用的试样构型包括: 三点(或四点)弯曲切口梁、单悬臂梁、双悬臂梁以及紧凑拉伸试样等。压痕弯曲梁有时也得到一些应用。

##### (2) 应力/寿命试验

对试样施加一个周期性变化的荷载作用, 测定其疲劳断裂寿命。

习惯上人们通常将疲劳断裂寿命定义为材料所能承受的应力循环次数, 即临界疲劳周次  $N_f$ 。因此, 应力/寿命试验在文献中通常就简记为  $S/N$  试验。

### 三、无机材料的高温蠕变

高温蠕变: 高温时材料在恒载荷的持续作用下, 发生与时间相关的塑性变形。

陶瓷材料的高温蠕变断裂分为两个阶段: 蠕变损伤的发育过程和蠕变裂纹的缓慢扩展过程。

#### (一) 蠕变损伤的发育过程

无论材料中是否含有晶界玻璃相, 在受力蠕变的过程中, 总会在晶界处产生大量的空腔, 而蠕变损伤的发育过程则通常表现为晶界空腔的成核、生长及连通等三个特征阶段。

##### 1. 空腔成核速率 $N_c$



(11-13)

式中  $\gamma_s$  —— 材料的热力学自由表面能;

$n_s$  —— 有效成核位置的数量;

$Z$  —— Zel-dorich 因子;

$\gamma$  —— 空腔—晶界界面处的二面角;

$s_n$  —— 作用于成核位置处的正应力；

$\Omega$  —— 原子体积； $D_b$  为晶界扩散系数；

$d_b$  —— 晶界厚度； $F_v$  为空腔形状参数；

$T$  —— 温度；

$k$  —— 玻尔兹曼常数。

在恒定外力作用下材料发生蠕变的过程中，空腔的成核速率一般随蠕变时间  $t$  的延长而变化，二者间的经验关系为

$$N_c = at^p \quad (11-14)$$

式中  $N_c$  —— 空腔的成核速率；

$a$  —— 常数；

$t$  —— 蠕变时间；

$p$  —— 常数。陶瓷材料的  $p$  值范围为  $-0.8 \sim 0.0$ 。

(1)  $p=0$ ：稳态成核过程，较为少见，常见的是随蠕变的延续，空腔成核速率持续降低。

(2) 通常  $p$  为  $-0.81 \sim -0.68$ 。因为必须满足一定的应力条件，陶瓷材料内部空腔成核位置是有限的；而随着空腔成核数量的增多，这些有限的成核位置的数量也就逐渐减少了。

## 2. 空腔生长速率

空腔半径  $R$  随时间的变化率，有：

$$\dot{R} = \frac{2\sqrt{3} \delta_b^2 - \beta' \pi R^2}{2\pi R \delta_b \beta'} \quad (11-15)$$

式中  $\dot{R}$  —— 空腔生长速率；

$R$  —— 空腔半径；

$l$  —— 空腔间距；

$f$  —— 空腔半径  $R$  和空腔间距  $l$  的函数；

对于含有晶界玻璃相的材料，空腔的生长则通常被认为是通过玻璃相的粘滞流动进行的，其生长速率为：

$$\dot{R} = \frac{(2\sqrt{3} \delta_b^2 - \beta' \pi R^2) \dot{\delta}_b}{2\pi R \delta_b \beta'} \quad (11-16)$$

其中

$$\dot{\delta}_b = \frac{D_b}{l} \quad (11-17a)$$

式中  $\dot{\delta}_b$  ——晶界厚度  $d_b$  随时间的变化率;

$\xi$  —— 空腔半径与空腔间距之比 ( $R/D$ );

$\eta$  —— 玻璃相的粘度;  $\beta'$  为空腔形状因子;

$\lambda$  —— 与材料性能和空腔半径有关的参数;

在拉伸蠕变过程中, 作用在空腔/晶界界面处的空腔生长驱动力跟外加应力和局部约束应力之差有关, 而在压缩蠕变过程中, 驱动空腔生长的局部应力则由与空腔相邻的晶界产生相对滑移而引起。在稳态压缩蠕变条件下, 平均空腔生长驱动力  $s_a$  与材料整体的蠕变速率  $\dot{\epsilon}$  有关:

$$\bar{\sigma}_n = \frac{33\eta\dot{\epsilon}}{2\pi} \quad (11-18)$$

在空腔的生长过程中, 由于玻璃相的粘滞流动或原子向晶界处的扩散作用, 另一个逆向的过程——空腔的填充也将同时发生。这一逆向过程的驱动力是温度对粘滞流动或晶界扩散的激活作用。由于这种空腔的填充与陶瓷材料典型的烧结过程较为相似, 因此有人将空腔填充过程的驱动力称为“烧结应力”。当填充过程的速率大于生长过程的速率时, 空腔在成核之后有可能慢慢地消失; 而反之, 空腔的生长将持续进行, 逐渐与邻近空腔连通, 最终在整个晶界上形成一条裂纹。这种由空腔发育而成的裂纹称为蠕变裂纹。

## (二) 蠕变裂纹缓慢扩展机理

### 1. 蠕变裂纹直接扩展机理

认为蠕变裂纹形成之后便在外力作用下, 以晶界扩散或粘滞流动的形式沿晶界向前扩展。有三个较有代表性的模型, 分别如图11-6~11-8所示。

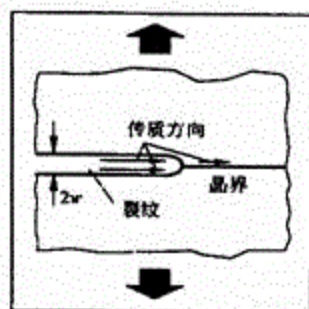


图11-6 Chuang 蠕变裂纹扩展模型

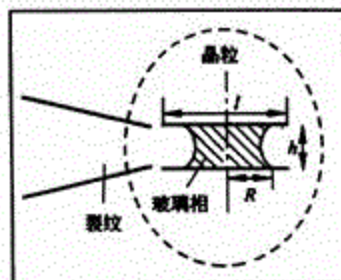
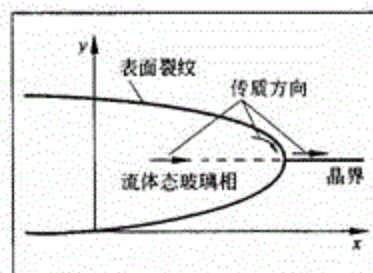


图11-7 Cao 等人蠕变裂纹扩展模型 图11-8 Thouless-Evans 的蠕变裂纹扩展模型

### (1) Chuang 蠕变裂纹扩展模型

认为晶界处的蠕变裂纹将借助于裂纹表面间及晶界间的扩散过程而向前扩展。在弹性应力场作用下，裂纹表面处的原子向裂纹尖端扩散，而在裂纹尖端处，原子又将通过晶界扩散而淤积到与裂纹尖端相邻的晶粒处，从而使得裂纹尖端以一定的速率  $v$  逐渐向前推进。裂纹扩展过程中的  $\dot{v}-K_I$  关系为：

$$\dot{v} = \frac{D_s}{D_b} \left( \frac{K_I}{K_{min}} \right)^N \quad (11-19)$$

式中  $K_I$  —— 裂纹尖端处的应力场强度；

$K_{min}$  —— 蠕变裂纹扩展的门槛值；

$v$  —— 裂纹扩展速度；

$v_{min}$  —— 蠕变裂纹扩展的最低速率。

$$\text{而 } \dot{v} = \frac{D_s}{D_b} \left( \frac{K_I}{K_{min}} \right)^N \quad (11-19a)$$

$$K_{min} = 1.69 \sqrt{\frac{E(2\gamma_s - \gamma_b)}{1 - \nu^2}} \quad (11-19b)$$

式中  $D_s$  —— 表面的扩散系数；

$D_b$  —— 晶界的扩散系数；

$\gamma_s$  —— 自由表面能；

$\gamma_b$  —— 晶界表面能；

$E$  —— 材料弹性模量；

裂纹扩展指数  $N$  不是一个定值，而是一个与  $v/v_{min}$  值有关的变量。当  $v/v_{min}$  由 1 逐渐增大至无穷大时， $N$  值相应将由 1 逐渐增大至 12。

### (2) Cao 等人蠕变裂纹扩展模型

考虑含有晶界玻璃相的陶瓷材料，认为裂纹尖端尾部的过程区中被假定充满了呈流体状态的玻璃相。由于具有相对较低的粘度，流体态玻璃相的存在将有效地提高原子迁移的速率，从而提高裂纹扩展速率，其  $\dot{v}-K_I$  关系为：

$$\dot{v} = \frac{D_s}{D_b} \left( \frac{K_I}{K_{min}} \right)^N \quad (11-20)$$

$$\text{而 } \dot{v} = \frac{D_s}{D_b} \left( \frac{K_I}{K_{min}} \right)^N \quad (11-20a)$$

$$K_{\text{Ic}} = 1.4 \sqrt{\frac{E\gamma}{1-\nu^2}} \sin\left(\frac{\Psi}{2}\right) \quad (11-20b)$$

式中  $D_I$  ——原子在液相中的扩散系数；

$c_0$  ——原子在液相中的平衡浓度；

$g$  ——液-固界面能；

### (3) Thouless-Evans 的蠕变裂纹扩展模型

同样考虑玻璃相存在，认为裂纹尖端处有一个月牙形的非晶相，其初始厚度为  $d_0$ ；这个月牙形非晶相沿晶界的生长导致了裂纹的扩展，最后附着在新生成的裂纹表面上，厚度为  $d_c$ ，其裂纹扩展的  $v \sim K_I$  关系为：

$$\ln v = \ln \left( \frac{K_I}{K_{Ic}} \right) \left( \frac{d_c}{d_0} \right)^{-1} \quad (11-21)$$

式中  $d$  ——晶粒尺寸；

图11-9为 Lewis 等人对三种 Sialon 陶瓷进行蠕变裂纹扩展测试所得到的结果与标准理论模型进行的对比。表明，Chuang 模型与其中两种 Sialon 的实验结果吻合得比较好。由于这两种 Sialon 只在三交晶界处才含有零星的玻璃相，而且这些零星玻璃相的尺寸也小于空腔成核所需的临界尺寸，因此认为此处发生的蠕变裂纹缓慢扩展是由晶界或表面的扩散过程导致。

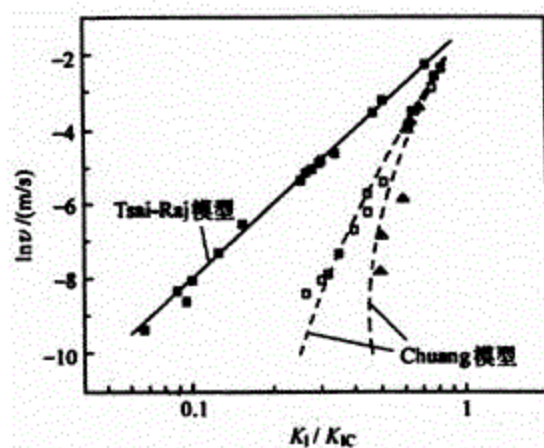


图11-9 三种热压 Sialon 陶瓷蠕变裂纹扩展数据与理论模型比较

## 2. 损伤累积机理

认为蠕变裂纹的扩展是由裂纹尖端前缘局部区域内蠕变空腔的成核、生长及连通过程导致。

如图11-9中，不能借助于上述三个基本扩散模型中任何一个解释第三种 Sialon 陶瓷的实验结果。由于第三种 Sialon 陶瓷在三交晶界处的玻璃相尺寸已经超过了空腔成核所必需的临界尺寸，因此认为这种材料中蠕变裂纹的扩展是由主裂纹尖端前缘的局部区域内蠕变损伤累积过程主导。



几乎所有的关于蠕变裂纹缓慢扩展的损伤累积模型都有一个共同之处，即认为：裂纹在发生每一次微小扩展之前都将经历一个等待阶段，其时间为  $t_w$ 。在这一阶段中，裂纹尖端前部将形成一个损伤区。图 11-10 是这个等待阶段中损伤区发育过程示意图。裂纹扩展过程中损伤的发育包括空腔在裂纹尖端前部晶界处的成核、生长及连通。连通后的空腔可能与主裂纹汇合，也可能形成一条晶界微裂纹。在这两种情况下，裂纹发生增量为  $Da$  的扩展都是间歇性的，即只有当裂纹尖端与连通的空腔或由空腔形成的晶界微裂纹汇合后才能发生扩展。

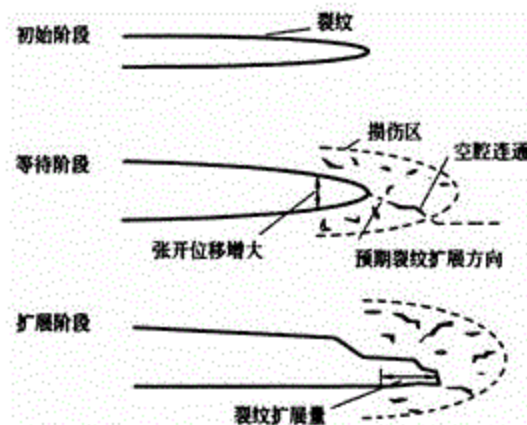


图11-10 损伤累积机理作用下蠕变裂纹的扩展过程

裂纹尖端前部损伤区的形成与材料在蠕变过程中的空腔化过程完全一样，损伤区形成可通过扩散过程进行，也可借助于粘滞流动过程进行，取决于材料中是否含有足够多的晶界玻璃相。

代表性模型：Tsai-Raj 的蠕变裂纹扩展模型，如图 11-11 所示，1982 年提出。

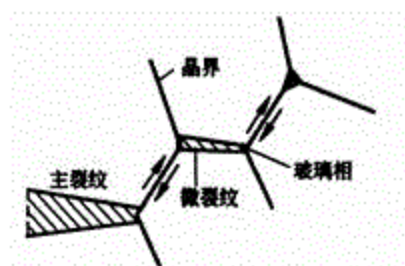


图11-11 Tsai-Raj 的蠕变裂纹扩展模型

空腔在三交晶界处成核，而后沿着含有玻璃相的晶界生长并形成一条晶间裂纹；这种位于主裂纹尖端前部区域内并与主裂纹共面的晶间裂纹的生长将使得主裂纹尖端持续向前推进，而晶间裂纹的生长驱动力则是主裂纹尖端附近的应力场以及晶界滑移引起的剪应力，其蠕变裂纹扩展  $\dot{v}$  与  $K_I$  关系为

$$\dot{v} = \frac{A}{K_I} \left( \frac{K_I}{K_{Ic}} \right)^{b_1} \left( \frac{K_I}{K_{Ic}} \right)^{b_2} \quad (11-22)$$

式中  $b_1$  —— 数值常数；

上式中的右边第一项对应于只发生小范围蠕变及损伤的情况下由  $K_I$  控制的裂纹扩展过程，而后两项

则对应于大范围损伤条件下的情况，此时裂纹扩展速率将由  $K_I$  和外加应力  $s_a$  共同决定。 $v_0$  为参考速率，与晶界初始厚度  $d_0$ 、玻璃相粘度  $\eta$  以及材料的弹性模量  $E$ 、晶粒尺寸  $d$  有关

$$v_0 = \frac{3 \times 10^4 \delta_0^3 E}{d^2 \eta} \quad (11-22a)$$

不足之处：关于空腔在三交晶界处成核并生长的假定过于简单。

许多陶瓷材料空腔的成核往往发生在两晶粒的界面处，这些空腔一般都具有近乎相同的尺寸和间距。在成核之后，空腔有可能进一步生长，也可能不生长。在前一种情况下，空腔的连通发生在生长之后，而对于后一种情况，连续的空腔成核将使得空腔发生连通。

### 11.3 无机材料的再生与利用

#### 一、无机材料的可持续发展原则

- (1) 开发节约资源、低污染的生产流程。
- (2) 发展环境友好材料。
- (3) 开发高性能、长寿命材料是节约资源、减少污染最有效的途径。
- (4) 用新技术改造无机材料生产流程。

#### 二、无机材料生命周期评估和生态设计

##### (一) 陶瓷材料的生命周期评估

生命周期评估 (Life Cycle Assessment, LCA)。如表11-1所示。

表11-1 陶瓷类和一般材料制造阶段能耗及 CO<sub>2</sub>排放量

材料种类	能耗 (10 <sup>3</sup> kJ/kg)	CO <sub>2</sub> 排放量 (kg/kg)
陶瓷	氮化硅	3885.4
	碳化硅	4132.3
	堇青石	167.5
	二氧化硅	1046.7
一般材料	冷轧钢板	7.5
	电解铜	13.8
	塑料	62.8
	铝锭	184.2

客观反映 LCA，应当在材料组装后，进行产品的功能单位计算。材料制造的 LCA 计算是提供其计算的基础。

## （二）陶瓷生态设计

### 1. 陶瓷生态设计

#### （1）设计内容

长寿命设计、功能设计、节能设计

#### （2）设计重点

使用阶段降低环境负载。

#### （3）陶瓷生态功能的改善

通过材料微观变化来体现。

- 1) 调节材料的组成，使不同相在微观级复合，形成不同性质的晶界面等；
- 2) 改变工艺条件，包括原料物化性能和状态、加工成型、烧结状态和成品加工条件等。

#### （4）设计方法

以高温长寿命结构陶瓷为例：

- 1) 了解陶瓷高温氧化破坏和高温应力破坏的显微结构
- 2) 提高陶瓷断裂韧性
  - ① 通过相变增韧；
  - ② 自生复合陶瓷；
  - ③ 纳米复合陶瓷；
  - ④ 强化复合陶瓷

## 三、环境协调无机材料

### （一）陶瓷生产生态化

#### 1. 陶瓷烧成阶段的节能

表11-2为烧成陶瓷不同连续式窑炉的对比，从中可以得到辊道窑是热效率最高的一种窑形，目前辊道窑总体向高温、宽截面、大型化方向发展。

表11-2 烧成陶瓷不同连续式窑形的对比

窑 型	燃料	烧成方式	烧成时间 (h)	生产能力 (件/车)	单位热耗 (MJ/kg)
旧式隧道窑	煤	明焰装烧	72	10	111.37
隔焰隧道窑	重油	隔焰裸烧	21	25	19.81

新型宽体隧道窑	煤气	明焰裸烧	12	60	6.28
辊道窑	天然气	明焰裸烧	8	36	4.19

## 2. 低环境负载的陶瓷工艺和技术

### (1) 软溶液工艺

由日本学者古村昌弘提出，指采用环境负载最少的水溶液类工艺制取陶瓷和复合材料等高性能材料。如图11-12所示为各种材料合成中的压力—温度图解，表明水溶液法具有环境负载低的优点。由表11-3软水溶液工艺的特点和作用，说明比起固相、气相或真空系统有更多的优点。

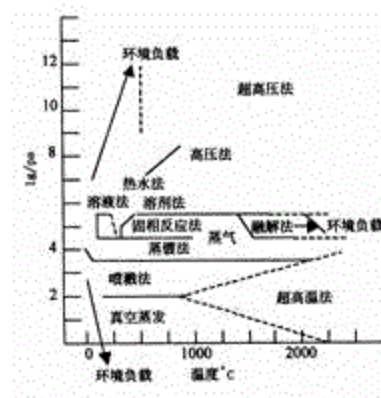


图11-12 材料合成中的  $P$ - $T$  图解

表11-3 软水溶液工艺的特点和作用

工 艺 特 点	作 用
条件温和（温度、压力）	
低能耗（不需要真空或等离子体化）	
低成本（不需要特殊药品、特殊设备）	有利于降低环境负载
密闭系统（能加料、输送、反应、分离、循环）	
非平衡状态，也生成准稳定相	
不受形状、大小限制	有利于产生新材料、新功能
溶液态具有均匀性、选择性、加速性	
多样性（溶媒、溶质、添加剂、基材可以是有机、无机、金属）	
激发可能性（热、光、电、超声波、机械、络合物、生物）	体系的需要
从原子（离子）水平到粒子	有利于产生新材料、新功能
避免真空、电子束等系统复杂性	

从溶液直接制造陶瓷的方法:

基材 A 成分和溶液 B 成分在具有氧的界面反应生成  $ABO_2$  复合氧化物。溶液和基材的反应要有热、电、光的激发, 即水热反应、电化学反应、光化学反应等。在溶液反应中可以利用溶解、析出、氧化、还原, 水解, 离子交换, 整合等物化过程或酶反应和生物反应, 见图11-13所示。

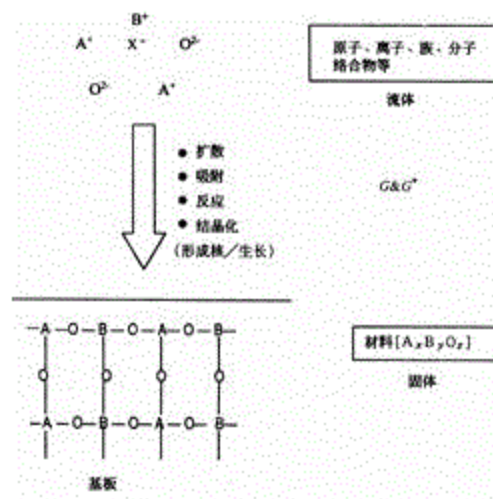


图11-13 从多成分材料的流体直接制造方法

#### 软溶液工艺举例

- (1) 荧光陶瓷膜  $AWO_4$  ( $A=Ca, Sr, Ba$ ) 的常温合成;
- (2)  $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$  薄膜水热电化学合成;
- (3) 热水法在  $TiAl$  上的  $SrTiO_3$  涂层;
- (4) 热水法在  $SiC$  纤维的碳涂层;
- (5) 磷灰石晶须的水热法合成;
- (6) 热水热压法在  $200\sim 300^\circ C$  制造的很多陶瓷 (包括从  $Si$ 、 $TiO_2$  到焚烧灰、放射性废弃物为原料)。
- (7) 采用溶液电化学法合成锂电池电极材料  $LiNiO_2$ 。

### 3. 原料绿色化

(1) 合理开发利用各种工业废渣、低品位原料乃至各种污泥来生产建筑陶瓷, 不仅可直接降低产品成本, 而且提高了社会效益和环境效益;

(2) 利用矿物原料或工业矿渣制备色料, 减少有毒有害原料的使用。

#### (二) 新型陶瓷生态材料

陶瓷生态材料: 通过改变陶瓷的化学成分和微观结构研制新材料或改进现有材料, 使之成为具有高性能、高功能, 用以取代其他高能耗、寿命短等环境负载高的材料。

现代陶瓷材料的功能和应用简介见表11-4。

表11-4 现代陶瓷材料的功能和应用简介

		功能	材料	应用
氧化 物 陶 瓷	电气、电 子功能	绝缘性	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , BeO	基板
		介电性	$\text{BaTiO}_3$ , $\text{TiO}_2$	电容器
		压电性	$\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_x)\text{O}_3$	振荡器、点火元件、表面 弹性
			$\text{ZnO}$ , $\text{SiO}_2$	波延迟元件
		磁性	$\text{Zr}_x \text{Mn}_x \text{Fe}_2\text{O}_3$	记忆运算元件、磁芯
		半导体	$\text{SnO}_2$	电阻元件、气体传感器、
			$\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$	可变电阻
		离子导电性	$\text{BaTiO}_3$ , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,	NaS 电池, 氧传感器
			稳定化 $\text{ZrO}_2$	
		耐磨耗性	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$	研磨材料、切削工具
非 氧 化 物	机械 功能	切削性		
		荧光性	$\text{Y}_2\text{O}_3$	荧光体
		透光性	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Na 灯套管
			PLZT	光学偏光元件
		偏光性		
		导光性	$\text{SiO}_2$ , 多成分系统玻璃	光缆
		耐热性	$\text{Al}_2\text{O}_3$	耐热结构材料
		绝热性	$\text{K}_2\text{O} \cdot n \text{TiO}_2$ , $\text{CaO} \cdot n$	绝热材料
			$\text{SiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$	
		热传导性	BeO	基板
核能相关 功能	核能相关 功能	反应堆	$\text{UO}_2$	核燃料
			BeO	减速材料
		绝缘性	C, SiC, AlN	基板
		导电性	SiC, MoSi	发热体
非 氧 化 物	电气、电 子功能	半导体	SiC	可变电阻、避雷器
		电子放射性	$\text{LaB}_6$	电子枪用热阴极

陶瓷	机械	耐磨耗性	$B_4C$ , 金刚石	耐磨耗材料
		切削性	C-BN, TiC, WC, TiN	切削工具
		强度功能	$Si_3N_4$ , SiC	耐热, 耐腐蚀材料, 发动机
	光学	润滑功能	C, $MoS_2$ , h-BN	高温轴承润滑剂
		透光性	AlON, 含氮玻璃	窗材
		光反射性	TiN	集光材料
	热功能	耐热性	SiC, $Si_3N_4$ , h-BN, C	各种耐热材料
		绝热性	SiC, C	各种耐热材料
		热传导性	SiC, C, AlN	基板
	核能相关功能	反应堆	UC	核燃料
			SiC, C	核燃料包覆材料
			C	减速剂
	生物化学功能	耐腐蚀性	$B_4C$	控制材料
			h-BN, TiB, $Si_3N_4$	蒸汽容器, 泵材, 其他各种
			SiC, C	种耐腐蚀材料

## 1. 结构陶瓷

现代结构陶瓷则具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损、高硬度、低膨胀系数、高导热性和质轻等优点, 被广泛应用在能源、石油化工、空间技术等领域。

### (1) 能源材料

能源材料是指提高能源设备效率和节约能源的材料。氮化硅、碳化硅陶瓷、赛隆(Sialon)陶瓷、陶瓷纤维增强合金以及陶瓷颗粒弥散增强合金, 具有导热系数低、耐高温性能, 可提高能源利用率, 减少大气污染, 是可以承担氧化物陶瓷和金属材料无法胜任条件下使用的材料。表11-5是对300kW发电规模气体涡轮机的热效率和二氧化碳排放量分析, 采用金属制涡轮机热效率为20%, 而陶瓷涡轮机叶的涡轮机耐高温, 入口温度可达到1350℃, 所以热效应可提高到42%, 二氧化碳排放量可减少50%以上。

表11-5 300kW发电规模气体涡轮机的热效率和二氧化碳排放量分析

项 目	金属制气体涡轮机	陶瓷制涡轮机叶(再生式)
使用燃料	液化天然气	液化天然气
冷却系统	无	无



涡轮机入口温度 (°C)	900	1350
热效率 (%)	20	42
CO <sub>2</sub> 产生量 (kg/月)	59900	28600
发电单耗 (kcal/kW·h)	4300	2050
CO <sub>2</sub> 产生量 (g/kW·h)	1020	490

注：CO<sub>2</sub>产生量是以1日24 h 运转30天，换算成碳计算；液化天然气按主要成分甲烷89%，乙烷5%，丙烷5%，丁烷1%核算。

陶瓷发动机的优点：不需要冷却水系统，因而重量轻，体积小，故障率低。耐热陶瓷还可以用在高温发热炉、高温反应器、核反应堆吸收热中子控制棒，高导热性陶瓷可用于作大规模和超大规模集成电路的散热片。

## **(2) 长寿命材料**

材料的长寿命化是减轻环境负荷的有效措施，传统陶瓷材料作为日常用品除具有脆性和不耐冲击外基本上是长寿命材料。现代陶瓷具有更高的理化性能，被广泛地应用在要求长寿命的设备和部件中。

## **(3) 纳米陶瓷材料**

纳米陶瓷是指显微结构中的物相具有纳米量级尺度的陶瓷材料，即包括晶粒尺寸、晶界宽度、第二相分布、气孔尺寸、缺陷尺寸等均在纳米量级上，包括纳米陶瓷粉体、单相和复相的纳米陶瓷、纳米-微米复相陶瓷和纳米陶瓷薄膜。

纳米陶瓷粉体的比表面巨大，烧结时的扩散速度大，烧结速度加快，缩短了烧结时间，节省能源。纳米陶瓷材料从根本上改变了材料的结构和制造技术，可望能够清洁生产，产品具有高生态性能，例如，使用寿命长、降低能源消耗及能够净化和修复环境，具有广阔的前景。

# **2. 环境净化和修复陶瓷材料**

## **(1) 催化剂载体陶瓷**

氧化物陶瓷由于其具有热膨胀系数小，抗热震性，热容量小等特点，制成蜂窝状陶瓷、泡沫陶瓷、陶瓷纤维，表面积大，成为优秀的高温催化剂载体。

## **(2) 陶瓷过滤器**

陶瓷过滤器具有耐高温性能，处理高温废气有特殊的优点，使用时不需要冷却装置。核能发电排放出大量放射性废物，燃烧物的高温废气均可通过以碳化硅制成的约40 μm 孔径陶瓷过滤器过滤固体颗粒，使废气净化后排放。

## **(3) 陶瓷分离膜**

陶瓷分离膜可以在高温下高效率的分离二氧化碳，分为控制孔径型和表面改性型。

#### (4) 二氧化碳吸收陶瓷

二氧化碳吸收陶瓷采用铅酸锂，与二氧化碳呈可逆反应，在500℃附近与氧化锂反应，700℃以上发生逆反应，分解出二氧化碳。可在300℃以上反复使用，按体积比二氧化碳可吸收520倍（见表11-6）。二氧化碳吸收陶瓷可在发电厂排放高温燃烧气体中用于吸收器材料，吸收装置可小型化，可以通过切换装置连续分离。

表11-6 氧化碳吸收陶瓷和现有技术的比较

吸收特点	操作温度	单位体积吸收倍数	气体选择性（对氢、氮）	制造工艺
铅酸锂陶瓷	400—700℃	500以上（确认400）	仅分离二氧化碳，分离完全	一般陶瓷工艺，容易制造
物理吸收	室温附近	70~80	仅分离二氧化碳	一般陶瓷工艺，容易制造
化学吸收（液体）	室温附近	20~30	仅分离二氧化碳，分离完全	合成有机物，制造不困难
无机膜	目标350℃	原理不同，不能比较	温度越高选择性越低	微孔薄膜制造困难

#### (5) 环境除臭材料

以方石英和火山灰为主要成分的陶瓷吸附材料具有吸臭、吸湿和增加活性等特性，可用于包装袋、尿布等用品。以铂-氧化铝或铂-堇青石为催化剂用于除臭装置，具有恶臭的可燃性有机物质通过预热到150~300℃的蜂窝状铂催化剂于空气混合燃烧除臭。这种除臭装置可广泛用于化工厂、印刷、涂料施工、食品、畜产等部门。

#### (6) 降低噪音节料

多孔陶瓷具有阻尼作用，可以使高速排气管的排气速度降低。如排气速度降低1/2，则噪音降低24dB。

### 四、无机材料的再生与利用

#### (一) 烧成废品的再利用

如图11-14为烧成废品的利用举例。

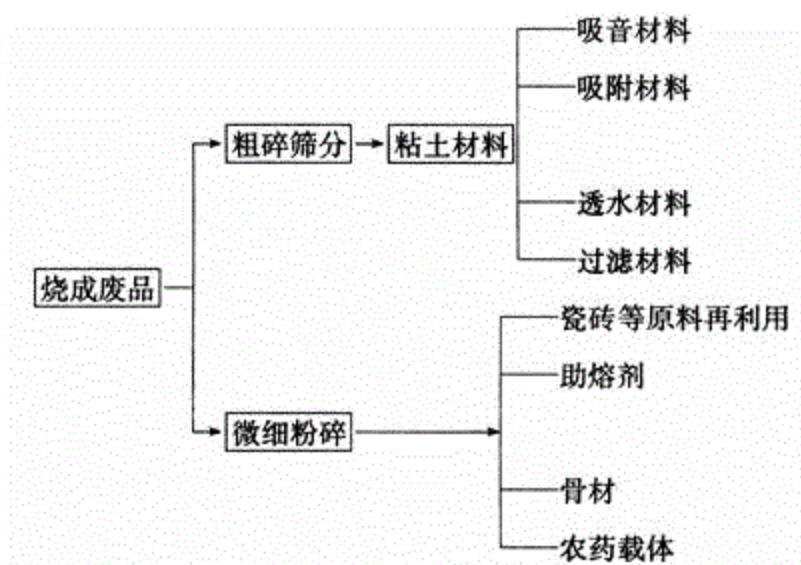


图11-14 烧成废品的利用举例

(1) 吸音材料。废料粉体、熟料和助熔剂混合，成型和烧成，生成多孔吸音材料，根据粉碎粒度和性能调节气孔量和孔径，达到要求的吸音性能。

(2) 吸附材料。利用熟料的吸附能力，可吸附放射性废弃物中的放射性离子。烧成熟料对放射性离子有隐蔽能力。

(3) 透水材料。制造方法和吸音材料相同，可以制作地砖等。

(4) 过滤材料。与有机过滤材料相比，有耐药品性、耐热、长寿命等优点。

(5) 作为原料再利用。废陶瓷微细粉体在坯料配制中加入5%~10%作为原料使用。作原料用废陶瓷，要求洁净、分类保管。

(6) 用做助熔剂。废陶瓷微细粉体用做耐火性能相对高的建材和低级耐火材料的助熔剂。

(7) 骨材。在耐火高的（1500℃以上）湿法瓷器熟料利用其作为骨料。湿法成型坯料使用骨材可以减少烧成收缩率和干燥收缩率，保证骨料尺寸稳定性。

(8) 农药载体。将不吸水的瓷器熟料粉碎，用做农药载体。

## (二) 污泥、未烧成废料的再利用

如图11-15是污泥利用的方向。

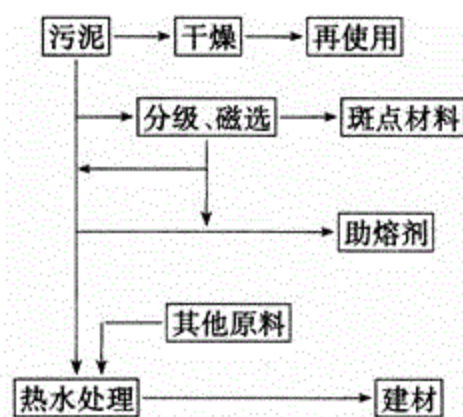


图11-15 污泥利用的方向

### (三) 废水的再利用

废水处理系统见图11-16。

在陶瓷行业积极实施清洁生产，提高资源利用效率，减少和避免污染物的产生，保护和改善环境，保障人体健康，促进行业可持续发展等具有十分重要的意义。

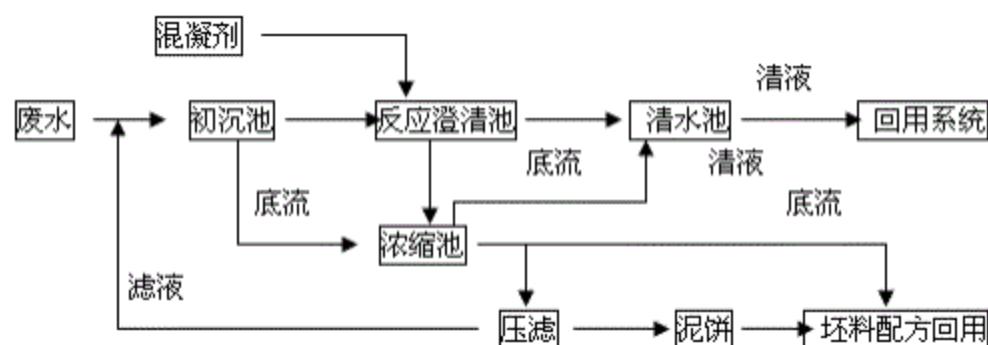


图11-16 建筑卫生陶瓷工业废水处理系统

### 本章小结

无机材料的腐蚀是由于环境包括高温腐蚀、液体腐蚀、气体腐蚀、固体腐蚀等侵蚀无机材料，形成了反应产物。其中无机材料的化学成分和矿物组成、表面自由能、孔隙和结构对材料的腐蚀带来较大的影响。不同环境状况下对结构不同的无机材料性能的影响各不相同。

无机材料的疲劳主要是由于承受变动载荷或反复承受应力和应变，即使所受的应力低于屈服强度，也会导致材料裂纹萌生和扩展，导致构件材料断裂而失效，或使其力学性质变坏的现象。无机材料疲劳破坏过程一般包括裂纹萌生、裂纹扩展和最终断裂三个组成部分。裂纹萌生是材料疲劳破坏的关键，裂纹扩展是材料疲劳破坏的进一步发展。无机材料的高温蠕变过程包括高温蠕变损伤的发育过程和蠕变裂纹的扩展过程，指出蠕变损伤的发育过程表现为晶界空腔的成核、生长及连通等三个特征阶段，空腔的成核是蠕变损伤的发育过程最关键的阶段，并从理论分析给出空腔成核速率的计算方法。在蠕变裂纹扩展机理中，较有代表性的蠕变裂纹扩展模型有 Chuang 蠕变裂纹扩展模型，Cao 等人的蠕变裂纹扩展模型及 Thouless-

Evans 的蠕变裂纹扩展模型，分别给出三种模型的裂纹扩展速率的计算方法。

通过对无机材料生命周期评估和生态设计，提出无机材料的长寿命设计、功能设计和节能设计，从降低环境负载、节约能源、环境保护和净化环境等方面介绍了环境协调材料的特征及工艺技术，无机材料的再生与利用，为无机非金属材料工业的可持续发展奠定基础。