

关振铎 张中太 焦金生 编

无机材料 物理性

清华

无机材料物理性能

关振铎 张中太 焦金生 编著

清华大学出版社

内 容 简 介

本书系统地阐述无机非金属材料的力学性能(包括受力形变、断裂与强度)、热学、光学、导电、介电、磁学等性能及其发展和应用,介绍各种重要性能的原理及微观机制,性能的测定方法以及控制和改善性能的措施,各种材料结构与性能的关系,各性能之间的相互制约与变化规律。本书在无机材料的断裂力学及缺陷电导的应用方面的阐述均有特色,这些是当前无机非金属材料研究中的重要方向。

本书可作为无机非金属材料专业,包括传统陶瓷与新型陶瓷、玻璃、半导体、晶体、石墨和金刚石、耐火材料以及建筑材料等专业的大学生和研究生教材。对从事材料科学的研究、生产、管理、开发和新技术推广等的科技人员也是一本合适的参考书。

(京)新登字 158 号

无机材料物理性能

关振铎等 编著

☆

清华大学出版社出版

(北京 清华园)

清华大学印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 850×1168 1/32 印张: 13 字数: 338 千字

92 年 3 月第 1 版 1992 年 3 月第 1 次印刷

印数: 0001—5000

ISBN 7-302-00955-1/O · 125

定价: 4.00 元

目 录

前 言	1
第一章 无机材料的受力形变	3
§ 1.1 无机材料的应力、应变及弹性形变	3
一、应力	4
二、应变	5
三、无机材料的弹性变形行为	7
§ 1.2 无机材料中晶相的塑性形变	17
一、晶格滑移	18
二、塑性形变的位错运动理论	21
三、塑性形变速率对屈服强度的影响	24
§ 1.3 无机材料的高温蠕变	25
一、高温蠕变的位错运动理论	27
二、扩散蠕变理论	27
三、晶界蠕变理论	27
四、影响蠕变的因素	27
✓ § 1.4 高温下玻璃相的粘性流动	27
一、流动模型	27
二、影响粘度的因素	27
习题	36
第二章 无机材料的脆性断裂与强度	
§ 2.1 脆性断裂现象	
一、弹、粘、塑性形变	
二、脆性断裂行为	
三、突发性断裂与裂纹的缓慢生长	
§ 2.2 理论结合强度	

§ 2.3 Griffith 微裂纹理论	42
§ 2.4 应力场强度因子和平面应变断裂韧性	47
一、裂纹扩展方式	47
二、裂纹尖端应力场分析	48
三、应力场强度因子及几何形状因子	50
四、临界应力场强度因子及断裂韧性	51
五、裂纹扩展的动力与阻力	52
六、柔度标定法求几何形状因子	53
七、线弹性计算公式对试件尺寸的要求	54
八、断裂韧性的测试方法	57
§ 2.5 裂纹的起源与快速扩展	68
一、裂纹的起源	68
二、裂纹的快速扩展	70
三、防止裂纹扩展的措施	71
§ 2.6 无机材料中裂纹的亚临界生长	71
一、应力腐蚀理论	72
二、高温下裂纹尖端的应力空腔作用	73
三、亚临界裂纹生长速率与应力场强度因子的关系	74
四、根据亚临界裂纹扩展预测材料寿命	77
五、蠕变断裂	80
§ 2.7 显微结构对材料脆性断裂的影响	81
一、晶粒尺寸	81
二、气孔的影响	82
§ 2.8 无机材料强度的统计性质	83
一、无机材料强度波动的分析	83
二、强度的统计分析	84
三、求应力函数的方法及韦伯分布	86
四、韦伯函数中 m 及 σ_0 的求法	86
五、有效体积的计算	87
六、韦伯统计的应用及实例	88
七、两参数韦伯分布及其应用	90
§ 2.9 提高无机材料强度改进材料韧性的途径	92
一、微晶、高密度与高纯度	92

二、提高抗裂能力与预加应力	93
三、化学强化	94
四、相变增韧	95
五、弥散增韧	95
§ 2.10 复合材料	96
一、连续纤维单向强化复合材料的强度	97
二、短纤维单向强化复合材料	99
§ 2.11 无机材料的硬度	101
一、测定材料硬度的技术	101
二、Vicker 压痕法测定无机材料的断裂韧性	103
习题	106
第三章 无机材料的热学性能	108
§ 3.1 无机材料的热容	110
一、晶态固体热容的经验定律和经典理论	111
二、晶态固体热容的量子理论回顾	112
三、无机材料的热容	116
§ 3.2 无机材料的热膨胀	119
一、热膨胀系数	119
二、固体材料热膨胀机理	121
三、热膨胀和其他性能的关系	124
四、多晶体和复合材料的热膨胀	126
五、陶瓷制品表面釉层的热膨胀系数	130
§ 3.3 无机材料的热传导	131
一、固体材料热传导的宏观规律	131
二、固体材料热传导的微观机理	132
三、影响热导率的因素	137
四、某些无机材料的热导率	149
§ 3.4 无机材料的热稳定性	150
一、热稳定性的表示方法	150
二、热应力	151
三、抗热冲击断裂性能	154
四、抗热冲击损伤性	159
五、提高抗热冲击断裂性能的措施	162

§ 3.5* 无机材料的熔融与分解	164
一、晶体的熔点与结合能	164
二、间隙相的熔点	167
三、升华与分解	167
习题	169
第四章 无机材料的光学性能	170
§ 4.1 光通过介质的现象	170
一、折射	170
二、色散	174
三、反射	176
§ 4.2 无机材料的透光性	178
一、介质对光的吸收	178
二、介质对光的散射	182
三、无机材料的透光性	184
四、提高无机材料透光性的措施	189
§ 4.3 界面反射和光泽	191
一、镜反射和漫反射	191
二、光泽	192
§ 4.4 不透明性(乳浊)和半透明性	193
一、不透明性	193
二、乳浊剂的成分	194
三、乳浊机理	194
四、常用乳浊剂	196
五、改善乳浊性能的工艺措施	197
六、半透明性	198
§ 4.5 无机材料的颜色	200
§ 4.6 其它光学性能的应用	203
一、荧光物质	203
二、激光器	204
三、通讯用光导纤维	205
四、电光及声光材料	206
习题	207
第五章 无机材料的电导	208

§ 5.1 电导的物理现象	208
一、电导的宏观参数	208
二、电导的物理特性	213
§ 5.2 离子电导	216
一、载流子浓度	216
二、离子迁移率	217
三、离子电导率	220
四、影响离子电导率的因素	225
五、固体电解质 ZrO_2	227
§ 5.3 电子电导	229
一、电子迁移率	229
二、载流子浓度	234
三、电子电导率	240
四、影响电子电导的因素	242
五、晶格缺陷与电子电导	250
§ 5.4 玻璃态电导	256
§ 5.5 无机材料的电导	260
一、多晶多相固体材料的电导	260
二、次级现象	263
三、无机材料电导的混合法则	265
§ 5.6 半导体陶瓷的物理效应	266
一、晶界效应	266
二、表面效应	271
三、西贝克效应	275
四、 $p-n$ 结	277
§ 5.7 超导体	281
一、Josephson 效应	281
二、超导体的应用	282
习题	283
第六章 无机材料的介电性能	287
§ 6.1 介质的极化	288
一、极化现象及其物理量	288
二、克劳修斯-莫索蒂方程	289

三、电子位移极化	292
四、离子位移极化	297
五、松弛极化	299
六、转向极化	304
七、空间电荷极化	306
八、自发极化	306
九、高介晶体的极化	307
十、多晶多相无机材料的极化	315
§ 6.2 介质损耗	321
一、介质损耗的表示方法	321
二、介质损耗和频率、温度的关系	327
三、无机介质的损耗	329
§ 6.3 介电强度	335
一、介质在电场中的破坏	335
二、热击穿	336
三、电击穿	342
四、无机材料的击穿	345
§ 6.4 铁电性	347
一、铁电体	347
二、钛酸钡自发极化的微观机理	350
三、铁电畴	353
四、铁电体的性能及其应用	356
§ 6.5 压电性	361
一、压电效应	361
二、压电振子及其参数	367
三、压电性与晶体结构	369
四、压电陶瓷的预极化及其性能稳定性	371
五、压电材料及其应用	374
习题	377
第七章 无机材料的磁学性能	378
§ 7.1 物质的磁性	378
一、磁性	378
二、磁性的本质	381

三、磁性的分类	382
§ 7.2 磁畴与磁滞回线	387
一、磁畴	387
二、磁滞回线	388
三、磁导率	389
§ 7.3 铁氧体的磁性与结构	391
一、尖晶石型铁氧体	391
二、石榴石型铁氧体	394
三、磁铅石型铁氧体	395
§ 7.4 铁氧体磁性材料	396
一、软磁材料	396
二、硬磁材料	396
三、矩磁材料	398
习题	399
参考文献	400
附录 1 常用重要公式	402
附录 2 性能分类、典型材料和应用举例	404

前 言

无机非金属材料类专业教材编审委员会“材料科学基础理论”教材编审小组,在 1990 年度工作会议(1990 年 10 月 8 日—10 日于天津大学)上,对“无机材料物理性能”教材进行了审查,同意列为全国统编教材。并经国家建筑材料工业局教材办公室审定“同意作为必修课教材出版”。

本书的主要内容是研究无机材料(指无机非金属材料,包括陶瓷、玻璃、耐火材料、建筑材料等)的各种物理性能,不牵涉到化学性能(如耐腐蚀等)。所研究的性能包括无机材料的变形与力学性能、脆性断裂与强度以及热学、光学、电导、介电、压电和磁学等性能。这些性能基本上都是各个领域在研制和应用无机非金属材料中,对它们提出来的一系列技术要求,即所谓材料的本征参数。因此,首先要掌握上述各类本征参数的物理意义和单位以及这些参数在实际问题中所处的地位。其次,要搞懂这些性能参数的来源,即性能和材料的组成、结构和构造的关系。也就是说,掌握这些性能参数的物质规律,从而为判断材料优劣,正确选择和使用材料,改变材料性能,探索新材料、新性能、新工艺打下理论基础。为了全面地掌握材料的结构,对无机材料的原料和工艺也应有所认识,以取得分析性能的正确依据。

书中安排了较多的实验内容,从验证性能参数、掌握检验技术、学习科研方法和分析手段等方面加强学习效果。

本书的先修内容为:材料力学、物理化学、固体材料结构基

础、微观分析方法、硅酸盐工艺等。

无机材料物理性能的研究方法可以分成两种：一种是经验方法，在大量占有实验数据的基础上，经过对数据的分析处理，整理为经验方程，来表示它们的函数关系；另一种是从机理着手，即从反映本质的基本关系（如原子间的相互作用、点阵振动的波形方程等）出发，按照性能的有关规律，建立物理模型，用数学方法求解，得到有关理论方程式。通过以上两种方法的相互验证促进了材料科学的发展。

在材料的性能研究过程中，为了阐明材料的宏观构造和微观结构，在各种性能实验的同时，常常进行材料的金相显微镜形貌、偏光、扫描电镜微观构造以及 X 射线衍射等微观分析，以取得物质结构和成分的宏观及亚微观方面的直观验证。

在本书的一些章节中，介绍了最近发表的科研成果，特别是新型材料和新型工艺下获得的高性能机理（例如超导材料性能机理）。为便于统计运算，个别章节列出了专用程序。

本书适用于无机非金属材料中的新型陶瓷、传统陶瓷、玻璃、晶体、半导体、石墨、薄膜、复合材料以及耐火材料等专业。其它像硅酸盐工程，包括水泥与混凝土材料、建筑及装饰材料等专业也可参考。

本书第一、二、三、四章由关振铎编著，第五章由张中太编著，第六、七章由焦金生编著。全书由关振铎统编。

目录中打星号（*）者，可视为拓宽及加深知识面的内容，不作为基本学习要求。

书中不妥及错误之处，敬请读者指正。

作 者

1991 年 2 月于清华园

第一章 无机材料的受力形变

§ 1.1 无机材料的应力、应变及弹性形变

各种材料在外力作用下,发生形状和大小的变化,称为形变。不同材料的变形行为是很不同的,如图 1.1 所示。

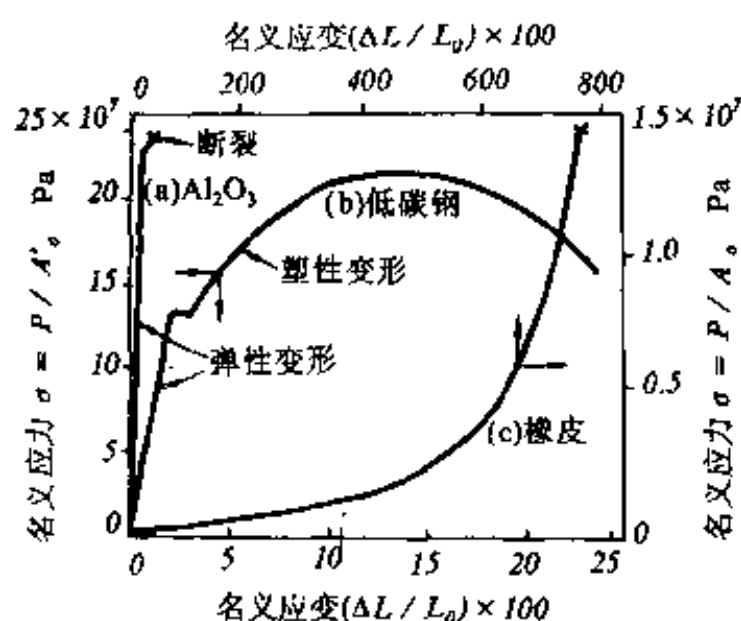


图 1.1 不同材料的拉伸应力-应变曲线

绝大多数无机材料的变形行为如图中曲线(a)所示,即在弹性变形后没有塑性形变(或塑性形变很小),接着就是断裂,总弹性应变能非常小,这是所有脆性材料的特征。对于延性材料,如低碳钢,开始为弹性形变,接着有一段弹塑性形变,然后才断裂,总变形能

很大,如图中曲线(b)所示。橡皮这类高分子材料具有极大的弹性形变,如图中曲线(c)所示,是没有残余形变的材料,称为弹性材料。

无机材料的形变是重要的力学性能,与材料的制造、加工和使用都有密切的关系。因此,研究无机材料在受力情况下产生形变的规律是有重要意义的。

一、应力

在分析形变时通常用应力的概念。应力的定义为单位面积上所受的内力

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

式中 F 为外力, σ 为应力,应力的单位为 Pa, A 为面积。如果材料受力前的初始面积为 A_0 , 则 $\sigma_0 = F/A_0$ 叫名义应力。实用上一般都用名义应力。如果 A 为受力后的真实面积, 则 σ 叫真实应力。但对于形变总量很小的无机材料, 二者数值上相差不大, 只在高温蠕变情况下, 才有显著差别。围绕材料内部一点 P 取一体积单元, 体积元的六个面均垂直于坐标轴 x, y, z 。在这六个面上的作用应力可分解为法向应力 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}$ 和剪应力 $\tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}$ 等, 如图 1.2。每个面上有一个法向应力 σ 和两个剪应力 τ 。应力分量 σ, τ 的下标第一个字母表示应力作用面的法线方向, 第二个字母表示应力作用的方向。法向应力若为拉应力则规定为正; 若为压应力则规定为负。剪应力分量的正负规定如下: 如果体积元任一面上的法向应力与坐标轴的正方向相同, 则该面上的剪应力指向坐标轴的正方向者为正; 如果该面上的法向应力指向坐标轴的负方向, 则剪应力指向坐标轴的负方向者为正。根据上述规定, 图 1.2 上所表示的所有应力分量都是正的。

根据平衡条件, 体积元上相对的两个平行平面上的法向应力

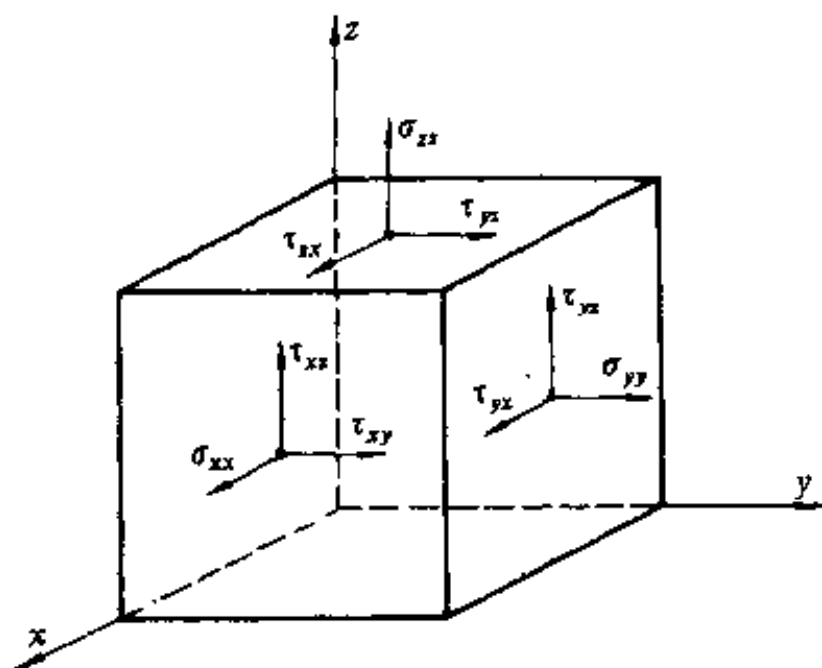


图 1.2 应力分量

应该是大小相等、正负号一样。作用在体积元上任一平面上的两个剪应力应互相垂直。根据剪应力互等定理， $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ ，余类推。故一点的应力状态由六个应力分量决定，即 $\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{zz}, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}$ 。

法向应力导致材料的伸长或缩短，剪应力引起材料的剪切畸变。

二、应变

应变是用来描述物体内部各质点之间的相对位移的。如果材料是理想刚体，就不会有相对位移，物体也就不会发生形变。实际材料为非刚体，在受力之下材料内部各质点之间会发生相对位移。一根长度为 L_0 的杆，在单向拉应力作用下被拉长到 L_1 ，则应变的定义为：

$$\varepsilon = \frac{L_1 - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (1.2)$$

ε 叫名义应变。如果上式中分母不是原来的长度 L_0 ，而是随拉

伸而变化的真实长度 L , 则真实应变定义为

$$\epsilon_{\text{true}} = \int_{L_0}^{L_1} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L_1}{L_0} \quad (1.3)$$

通常为了方便起见都用名义应变。

在剪应力作用下发生剪切形变。剪应变的定义为物体内部一体积元上的二个面元(或特征面上的二个线元)之间的夹角的变化。

如图 1.3, 考察 z 面上的剪应变。形变未发生时线元 oA 及 oB 之间的夹角 $\angle AoB$ 形变后为 $\angle A'oB'$, 则 x, y 间的剪应变定义为

$$\gamma_{xy} = \alpha + \beta \quad (1.4)$$

研究物体中一点(如 o 点)的应变状态, 也和研究应力一样, 在物体内部围绕该点取出一体积元 $dx \, dy \, dz$, 如图 1.3 所示

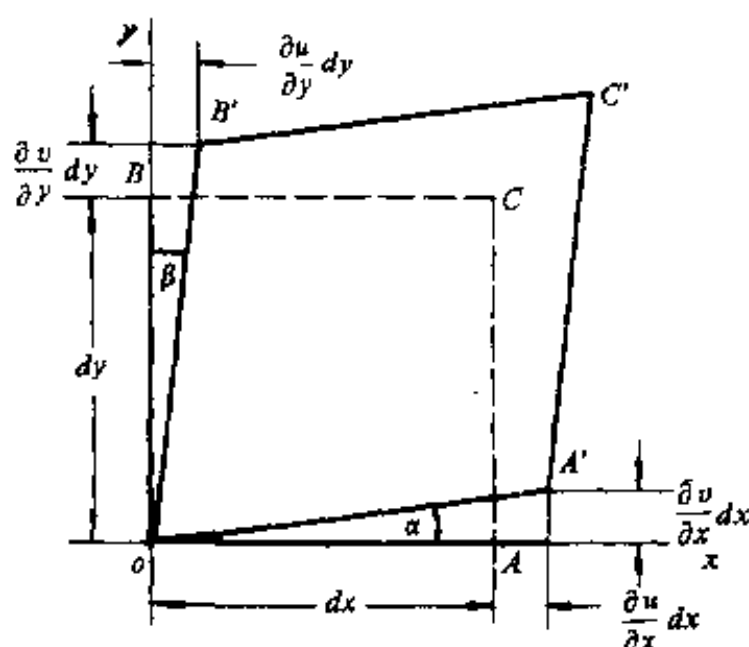


图 1.3 z 面上的剪应力和剪应变

如果该物体发生形变, o 点沿 x, y, z 方向的位移分量为 u, v, w , 那么 x 轴上 o 点邻近的一点 A , 由于 o 点有位移 u , A 点位移随 x 的增加而增加, A 点位移将是 $u + \frac{\partial u}{\partial x} dx$, 则 oA 的长度增加了 $\frac{\partial u}{\partial x} dx$ 。因

此,在 o 点处沿 x 方向的正应变(单位伸长)是 $\frac{\partial u}{\partial x} dx/dx = \frac{\partial u}{\partial x} = \varepsilon_{xx}$ 。同

理 $\varepsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y}$, $\varepsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z}$ 。

现在考察线段 oA 及 oB 之间的夹角变化, A 点沿 y 方向的位移为 $v + \frac{\partial v}{\partial x} dx$, B 点沿 x 方向的位移为 $u + \frac{\partial u}{\partial y} dy$ 。由于这些位移, 线段 oA 的新方向 $o'A'$ 与其原来的方向之间的畸变夹角为 $(v + \frac{\partial v}{\partial x} dx - v) \times \frac{1}{dx} = \frac{\partial v}{\partial x}$ 。同理, oB 与 $o'B'$ 之间的畸变夹角为 $\frac{\partial u}{\partial y}$ 。由此可见, 线段 oA 与 oB 之间原来的直角 $\angle AOB$ 减少了 $\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$ 。因此, 平面 xz 与 yz 之间的剪应变为

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{xy} &= \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ \gamma_{zx} &= \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

和一点的应力状态可由六个应力分量来决定一样, 一点的应变状态也由与应力分量对应的六个应变分量来决定: 即三个剪应变分量 $\gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}$ 及三个伸长应变分量 $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$ 。对于法向应力分量及单位伸长应变分量也可以省去一个下标, 写成 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ 及 $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ 。有了应力、应变分量就可定量地研究物体的受力形变。

三、无机材料的弹性变形行为

1. 广义虎克定律

无机材料、金属、木材等许多重要材料, 在正常温度下, 当应力不大时其变形是单纯的弹性变形, 应力与应变之间的关系已由实验建立, 就是下面要介绍的虎克定律。设想一长方体, 各棱边平行于坐标轴, 在垂直于 x 轴的两个面上受有均匀分布的正应力 σ_x , 如

图 1.4 所示。

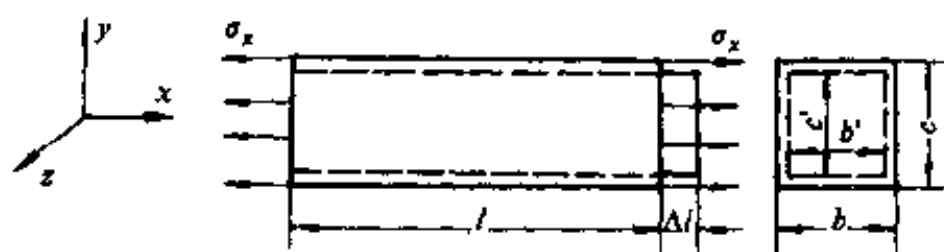


图 1.4 长方体受力形变示意

实验证明,对于各向同性体,这些正应力不会引起长方体的角度改变。长方体在 x 轴向的相对伸长可表示为:

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad (1.6)$$

这就是虎克定律。它说明应力与应变之间为线性关系。式中 $\varepsilon_x = \frac{\Delta L}{L}$ 。 E 为弹性模量,对各向同性体为一常数。

当长方体伸长时,侧向要发生横向收缩,如图 1.4。 σ_x 单独作用时,在 y, z 方向的收缩为

$$\varepsilon_y = \frac{c' - c}{c} = -\frac{\Delta c}{c}$$

$$\varepsilon_z = \frac{b' - b}{b} = -\frac{\Delta b}{b}$$

横向变形系数 μ

$$\mu = \left| \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \right| = \left| \frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \right| \quad (1.7)$$

叫做泊松比,由 (1.7) 式可得

$$\varepsilon_y = -\mu \varepsilon_x = -\mu \frac{\sigma_x}{E}, \quad \varepsilon_z = -\mu \frac{\sigma_x}{E} \quad (1.8)$$

如上述长方体各面分别受有均匀分布的正应力 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$, 则在各方向的总应变可以将三个应力分量中的第一个应力分量所引起的应变分量叠加而求得,此时虎克定律表示为:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \mu(\sigma_x + \sigma_z)] \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \mu(\sigma_x + \sigma_y)] \end{aligned} \right\} \quad (1.9)$$

对于剪切应变,则有

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{xy} &= \frac{\tau_{xy}}{G} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\tau_{yz}}{G} \\ \gamma_{zx} &= \frac{\tau_{zx}}{G} \end{aligned} \right\} \quad (1.10)$$

式中, G 为剪切模量或刚性模量。

G, E, μ 之间有下列关系

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \quad (1.11)$$

在各向同等的压力(等静压) P 作用下, $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = -P$, 则由(1.9)式有

$$\varepsilon = \varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \frac{1}{E} [-P - \mu(-2P)] = \frac{P}{E} (2\mu - 1) \quad (1.12)$$

相应的体积变化为:

$$\frac{\Delta V}{V} = (1 + \varepsilon)(1 + \varepsilon)(1 + \varepsilon) - 1$$

将上式展开, 略去 ε 的二次项以上的微量, 得

$$\frac{\Delta V}{V} \approx 3\varepsilon = \frac{3P}{E} (2\mu - 1) \quad (1.13)$$

定义各向同等的压力 P 除以体积变化为材料的体积模量 K :

$$K = \frac{-P}{\Delta V/V} = \frac{-E}{3(2\mu - 1)} = \frac{E}{3(1 - 2\mu)} \quad (1.14)$$

上述各种结果是假定材料为各向同性体而得出的。大多数多

晶体材料虽然微观上各晶粒具有方向性,但因晶粒数量很大,且随机排列,故宏观上可以当做各向同性体处理。

对于弹性形变,一般金属材料的泊松比为 0.29—0.33,大多数无机材料为 0.2—0.25。无机材料的弹性模量 E 随材料不同变化范围很大,约为 10^9 — 10^{11} Pa。单晶及具有织构的材料或复合材料(用纤维增强的)具有明显的方向性。在这种情况下,各种弹性常数随方向而不同,虎克定律描述了更一般的应力-应变关系。

$E_x \neq E_y \neq E_z, \mu_{xy} \neq \mu_{yz} \neq \mu_{zx}$ 。在单向受应力 σ_x 时, y, z 两个方向的应变为

$$\varepsilon_{yx} = -\mu_{yx}\varepsilon_x = -\mu_{yx}\frac{\sigma_x}{E_x} = S_{21}\sigma_x \quad (1.15)$$

式中 $S_{21} = -\frac{\mu_{yx}}{E_x}$, 称之为弹性柔顺系数。

同理

$$\varepsilon_{zx} = -\mu_{zx}\frac{\sigma_x}{E_x} = S_{31}\sigma_x, \quad S_{31} = -\frac{\mu_{zx}}{E_x}$$

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\sigma_x}{E_x} = S_{11}\sigma_x, \quad S_{11} = \frac{1}{E_x}$$

柔顺系数 S 的下标中,十位数为应变方向,个位数为所受应力的方向。

对于同时受有三向应力的各向异性材料,除正应力对应变有上述关系外,剪应力 τ_{yz} 也会对正应变 ε_x 有影响。而且,正应力 σ_x 也会对剪应变 γ_{xy} 有影响,写成三向通式为

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_x &= S_{11}\sigma_{xx} + S_{12}\sigma_{yy} + S_{13}\sigma_{zz} + S_{14}\tau_{yz} + S_{15}\tau_{zx} + S_{16}\tau_{xy} \\ \varepsilon_y &= S_{21}\sigma_{xx} + S_{22}\sigma_{yy} + S_{23}\sigma_{zz} + S_{24}\tau_{yz} + S_{25}\tau_{zx} + S_{26}\tau_{xy} \\ \varepsilon_z &= S_{31}\sigma_{xx} + S_{32}\sigma_{yy} + S_{33}\sigma_{zz} + S_{34}\tau_{yz} + S_{35}\tau_{zx} + S_{36}\tau_{xy} \\ \gamma_{yz} &= S_{41}\sigma_{xx} + S_{42}\sigma_{yy} + S_{43}\sigma_{zz} + S_{44}\tau_{yz} + S_{45}\tau_{zx} + S_{46}\tau_{xy} \\ \gamma_{zx} &= S_{51}\sigma_{xx} + S_{52}\sigma_{yy} + S_{53}\sigma_{zz} + S_{54}\tau_{yz} + S_{55}\tau_{zx} + S_{56}\tau_{xy} \\ \gamma_{xy} &= S_{61}\sigma_{xx} + S_{62}\sigma_{yy} + S_{63}\sigma_{zz} + S_{64}\tau_{yz} + S_{65}\tau_{zx} + S_{66}\tau_{xy} \end{aligned} \right\} \quad (1.16)$$

据研究,由于倒顺关系, $S_{ij} = S_{ji}$, $-\frac{\mu_{21}}{E_1} \approx -\frac{\mu_{12}}{E_2}$ 。代入式(1.16),

S 的数目由 36 个减至 21 个。

由于晶体的对称性,例如对斜方晶系,晶轴与轴间夹角特征为 $a \neq b \neq c, \alpha = 90^\circ$ 。 S 数减成 9 个 ($S_{11}, S_{22}, S_{33}, S_{44}, S_{55}, S_{66}, S_{12}, S_{23}, S_{31}$),剪应力只影响本平行平面的 γ ,不影响正应变。又如六方晶系减为 5 个 $S(S_{11}, S_{33}, S_{44}, S_{66}, S_{13})$ 。立方晶系减为 3 个 $S(S_{11}, S_{44}, S_{12})$ 。

例如 MgO 的柔顺系数在 25°C 时为: $S_{11} = 4.03 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$; $S_{12} = -0.94 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$; $S_{44} = 6.47 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 。可以证明,对于立方晶系,任一方向上

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{E} &= S_{11} - 2 \left[(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44} \right] (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \\ \frac{1}{G} &= S_{44} + 4 \left[(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44} \right] (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \end{aligned} \right\} \quad (1.17)$$

式中 l 为方向余弦,为所考虑方向与 $\langle 100 \rangle$ 三个轴之间夹角的余弦,见下表:

方向	l_1	l_2	l_3
$\langle 100 \rangle$	1	0	0
$\langle 110 \rangle$	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	0
$\langle 111 \rangle$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$

用上述数据及方向余弦,可算出 MgO 单晶在 $\langle 100 \rangle, \langle 110 \rangle, \langle 111 \rangle$ 方向上的弹性常数,见下表:

	$E(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$
$\langle 100 \rangle$	248.2	154.6
$\langle 110 \rangle$	316.4	121.9
$\langle 111 \rangle$	348.9	113.8

可见各向异性晶体的弹性常数不是均匀的。对于各向同性材

料, $\frac{1}{E}$ 不受方向余弦的影响, 即 $\frac{1}{E} = S_{11}$, 则 $(S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44} = 0$,

故 $S_{44} = 2(S_{11} - S_{12})$, $S_{44} = 2\left(\frac{1}{E} + \frac{\mu}{E}\right) = \frac{2(1+\mu)}{E}$ 。

但在正则方程 (1.16) 中如果只受剪力时, $e_{yz} = S_{44} \tau_{yz}$, 则 $S_{44} = \frac{1}{G}$, 所以

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)} \quad (1.18)$$

2. 弹性模量

弹性模量 E 是一个重要的材料常数。正如熔点、硬度是材料内部原子间结合强度的指标一样, 弹性模量 E 也是原子间结合强度的一个标志。从图 1.5 中原子间的结合力曲线可以看出, 弹性模量 E 实际上和原子间结合力曲线上任一受力点的曲线

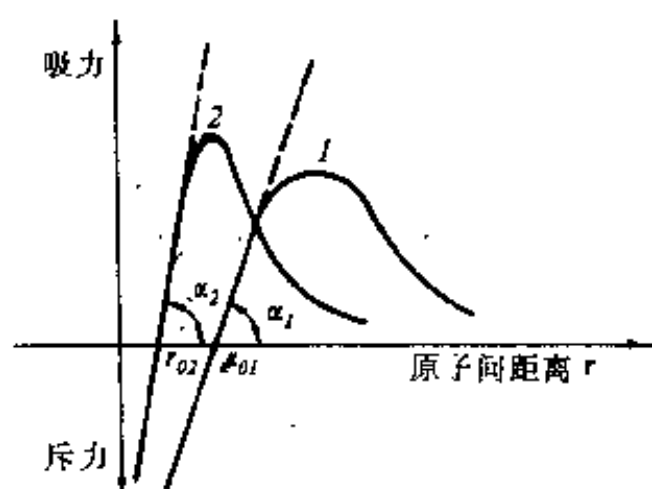


图 1.5 原子间的结合力

斜率有关。在不受外力的情况下, $\tan \alpha$ 就反映了弹性模量 E 的大小。原子间结合力弱, 如图中曲线 1, α_1 较小, $\tan \alpha_1$ 较小, E_1 也就小; 原子间结合力强, 如图中曲线 2, α_2 和 $\tan \alpha_2$ 都较大, E_2 也就大。共价键、离子键结合的晶体, 结合力强, E 都较大。分子键结合力弱, 这样键合的物体 E 较低。由图还可看出, 改变原子间距离将影响弹性模量。例如压应力使原子间距离变小, 曲线上该受力点的斜率增大, 因而 E 将增加; 张应力使原子间距离增加, 因而 E 下降。象陶瓷这样的脆性材料, 在较小的张应力下就会断裂, 原子间距不可能有大的变化; 温度升高, 因热膨胀, 原子间距变大, E 降低。过些已被实验所证实。

在两相系统中,总弹性模量在高弹性模量成分与低弹性模量成分的数值之间。精确的计算要有许多假定,所以都用简化模型估计两相系统的弹性模量。例如假定两相系统的泊松比相同,在力的作用下两相的应变相同,则根据力的平衡条件,可得到下面公式:

$$E_U = E_1V_1 + E_2V_2 \tag{1.19}$$

式中, E_1, E_2 分别为第一相及第二相成分的弹性模量。 V_1, V_2 分别为第一相及第二相成分的体积分数。 E_U 为两相系统弹性模量的最高值,也叫上限模量。式(1.19)用来近似估算金属陶瓷、玻璃纤维、增强塑料以及在玻璃质基体中含有晶体的半透明材料的弹性模量是比较满意的。

如假定两相的应力相同,则可得两相系统弹性模量的最低值 E_L ,该值也叫下限模量。

$$\frac{1}{E_L} = \frac{V_2}{E_2} + \frac{V_1}{E_1} \tag{1.20}$$

气孔也可以认为是第二相,但气孔的弹性量为零,因此就不能应用(1.19)和(1.20)式。对连续基体内的密闭气孔,可用下面经验公式计算弹性模量

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \tag{1.21}$$

式中, E_0 为材料无气孔时的弹性模量, P 为气孔率。当气孔率达50%时此式仍可用。如果气孔变成连续相,则其影响将比(1.21)式计算的还要大。图1.6为氧化铝的相对弹性模量与按(1.21)式计算的曲线对比。由图可以看出,直到气孔率接近50%时理论计算与实验结果仍符合得很好。

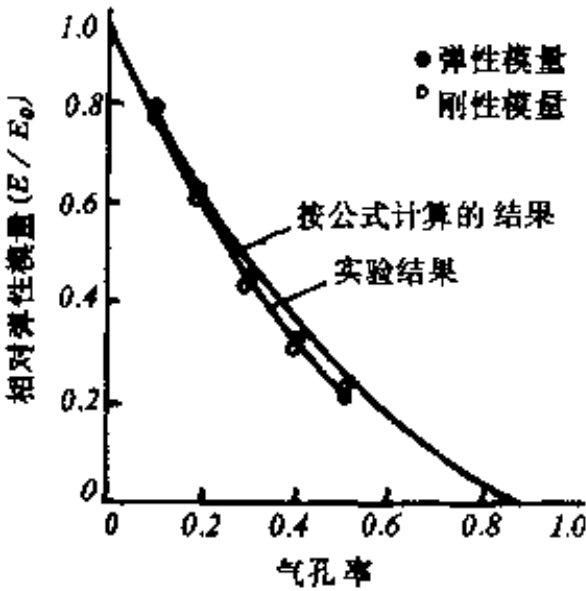


图 1.6 氧化铝相对弹性模量与气孔率的关系

表 1.1 一些无机材料弹性模量的数值

材 料	E (GPa)	材 料	E (GPa)
氧化铝晶体	380	烧结 TiC(气孔率 5%)	310
烧结氧化铝(气孔率 5%)	366	烧结 $MgAl_2O_4$ (气孔率 5%)	238
高铝瓷(90—95% Al_2O_3)	366	密实 SiC(气孔率 5%)	470
烧结氧化锆(气孔率 5%)	310	烧结稳定化 ZrO_2 (气孔率 5%)	150
热压 BN(气孔率 5%)	83	SiO_2 玻璃	72
热压 B_4C (气孔率 5%)	290	莫来石瓷	69
石墨(气孔率 20%)	9	滑石瓷	69
烧结 MgO(气孔率 5%)	210	镁质耐火砖	170
烧结 $MoSi_2$ (气孔率 5%)	407		

3. 粘弹性与滞弹性

一些非晶体,有时甚至多晶体在比较小的应力时可以同时表现出弹性和粘性,称为粘弹性,所有聚合物差不多都表现出这种粘弹性。对于理想的弹性固体,作用应力会立即引起弹性应变,一旦应力消除,应变也随之立刻消除。但对于实际固体这种弹性应变的产生与消除需要有限时间。无机固体和金属这种与时间有关的弹性称为滞弹性。聚合物的粘弹性可以认为仅仅是严重发展的滞弹性。

在转变温度附近的玻璃以及高温下许多含有玻璃相的材料,弹性模量不再是和时间无关的参数,而是随时间的增加而降低。这是由于高温下,应力的作用使一些原子从一个位置移动到另一位置。在这种情况下,形变是滞弹性或粘弹性的。这种形变绝大部分在应力除去后或施加相反方向的应力时,可以恢复,但不是瞬时恢复,是逐渐恢复。

当对粘弹性体施加恒定应力 σ_0 时,其应变随时间而增加。这

种现象叫做蠕变,此时弹性模量 E_c 也将随时间而减小。

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (1.22)$$

如果施加恒定应变 ε_0 ,则应力将随时间而减小,这种现象叫弛豫。此时弹性模量 E_r 也随时间而降低。

$$E_r(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \quad (1.23)$$

可以用力学模型来表示物体在外力作用下的形变行为。例如用弹簧表示虎克定律的弹性元件,用其中有一活塞并充满粘性液体的圆筒来表示符合牛顿定律的粘性元件,见图 1.7。

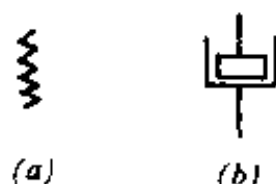


图 1.7 弹性及粘性元件模型

(a)弹性元件, $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$ 及 $\gamma = \frac{\tau}{G}$;

(b)粘性元件, $\dot{\varepsilon} = \frac{\sigma}{\eta}$ 及 $\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \left(\varepsilon = \frac{d\varepsilon}{dt}, \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \right)$ 。

用这两种元件进行各种组合可得各种模型,来表示不同的力学性能。图 1.8(a)就是通常用来表示滞弹性的力学模型。根据此模型可以写出:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_{\text{弹}2} = \varepsilon_{\text{弹}1} + \varepsilon_{\text{粘}} & \sigma_{\text{粘}} &= \eta \dot{\varepsilon}_{\text{粘}} \\ \sigma &= \sigma_{\text{弹}1} + \sigma_{\text{弹}2} & \sigma_{\text{弹}1} &= E_1 \varepsilon_{\text{弹}1} \\ \sigma_{\text{弹}1} &= \sigma_{\text{粘}} & \sigma_{\text{弹}2} &= E_2 \varepsilon_{\text{弹}2} \end{aligned} \right\} \quad (1.24)$$

在(1.24)中消去各元件的应力和应变,得

$$\frac{\eta}{E_1}(E_1 + E_2)\dot{\varepsilon} + E_2\varepsilon = \frac{\eta}{E_1}\dot{\sigma} + \sigma \quad (1.25)$$

或

$$E_2(\tau_e\dot{\varepsilon} + \varepsilon) = \tau_e\dot{\sigma} + \sigma \quad (1.26)$$

式中, $\frac{\eta}{E_1} = \tau_1$ 为恒定应变下应力弛豫时间, $\frac{E_1 + E_2}{E_2} \times E_1 = \tau_2$ 为恒定应力下应变蠕变时间。它们都表示材料在外力作用下从不平衡状态通过内部结构重新组合而达到平衡状态所需的时间。用图 1.8 (a) 的力学模型所表示的物体称为标准线性固体。如果材料的 η 大, E 小, 则 τ_1 和 τ_2 都大, 说明滞弹性也大。如果 $\eta = 0$, 则 $\tau_1 = 0$, $\tau_2 = 0$, 弹性模量为常数, 不随时间变化, 表现出真正的弹性。当我们测定滞弹性材料的形变时, 如果测量的时间小于 τ_1 和 τ_2 , 则由于随时间的形变还没有机会发生, 测得的是应力和初始应变的关系, 这时的弹性模量叫未弛豫模量; 如果测量的时间大于 τ_1 和 τ_2 , 测得的是弛豫模量。弛豫模量总小于未弛豫模量。

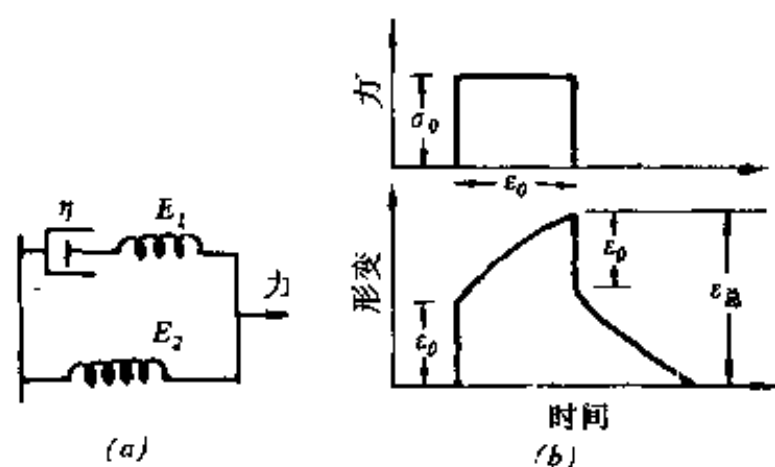


图 1.8 表示弛豫性状的标准线性固体
(a) 模型; (b) 力学性能。

由于材料内部重新组合的复杂性, 仅用标准线性固体还不能很好地描述材料的滞弹性。因为可能有很多种组合过程, 要用无数个蠕变或弛豫模型来表示。这样就具有蠕变时间或弛豫时间的分布。这种分布可以是 $0-\infty$ 的连续的时间谱。

在结晶的陶瓷中, 滞弹性弛豫最主要的根源是残余的玻璃相。这种残余的玻璃相常处在晶粒间界上, 当温度达到玻璃转变温度时, 晶界上的滞弹性弛豫就变得重要起来。

§ 1.2 无机材料中晶相的塑性形变

塑性形变是指一种在外力移去后不能恢复的形变。无机材料的塑性形变,远不如金属塑性变容易。材料经受此种形变而不破坏的能力叫延展性。此种性能在材料加工和使用中都很有用,是一种重要的力学性能。无机材料的致命弱点就是在常温时大都缺乏这种性能,使得材料的应用大大受到限制。50年代发现 AgCl 离子晶体可以冷轧变薄。MgO, KCl, KBr 单晶也可以弯曲而不断裂, LiF 单晶的应力-应变曲线和金属类似,也有上、下屈服点。图 1.9 示出 KBr 和 MgO 晶体受力时的应力应变曲线。

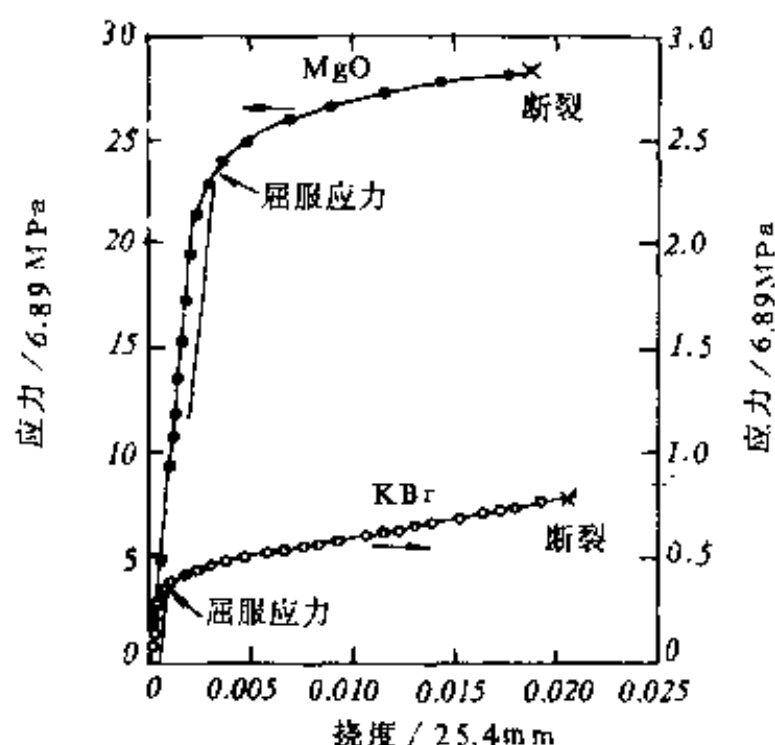


图 1.9 KBr 和 MgO 晶体弯曲试验的应力-应变曲线

能否将陶瓷做成延性材料? 对此,多年来进行了大量的研究,但至今在常温下,除少数例外,大多数无机材料都不具延性,也就是说,没有或只有很小的塑性形变。最近发现,含 CeO_2 的四方 ZrO_2

多晶瓷在应力超过一定值后,表现出很大的塑性变形,因为这种变形是由四方 ZrO_2 相变为单斜 ZrO_2 引起的,所以称为相变塑性。

为什么常温下,大多数无机材料不能产生塑性形变?要回答这个问题,首先要研究塑性形变的机理。我们先从比较简单的单晶入手,这样可以不考虑晶界的影响。

一、晶格滑移

晶体中的塑性形变有两种基本方式:滑移和孪晶。由于滑移现象在晶体中最为常见,所以我们主要讨论晶体的滑移。

晶体受力时,晶体的一部分相对另一部分发生平移滑动,叫做滑移。晶体形变后,表面出现一些条纹,在显微镜下可以看到这些条纹组成一些滑移带,如图 1.10(a)所示。图 1.10(b)为滑移现象的微观示意图。

晶体中滑移总是发生在主要晶面和主要晶向上。这些晶面和

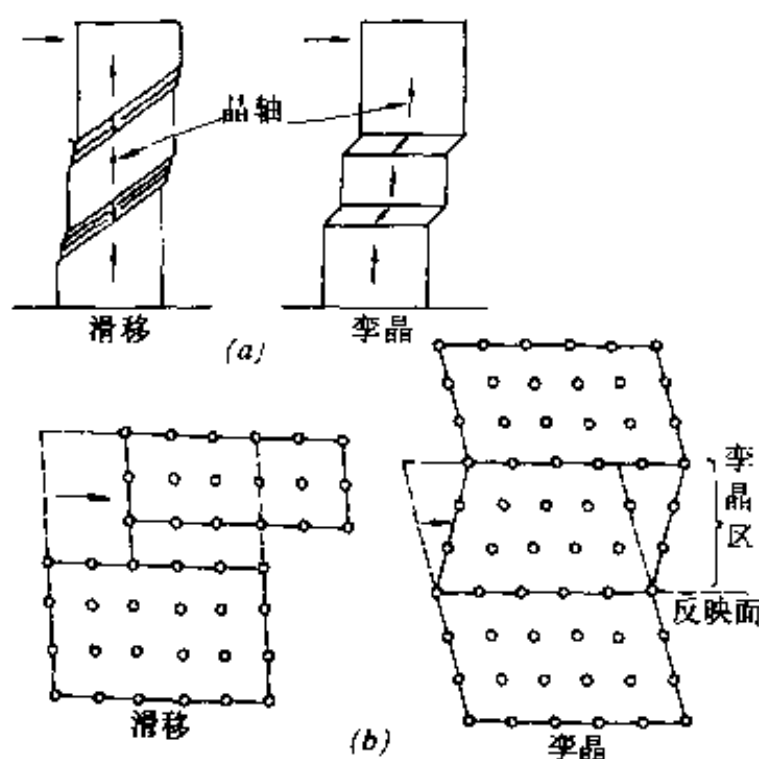


图 1.10 晶体的滑移示意图

晶向指数较小,原子密度大,也就是柏氏矢量 b 较小,只要滑动较小的距离就能使晶体结构复原,所以比较容易滑动。滑动面和滑动方向组成晶体的滑移系统。例如 NaCl 型结构的离子晶体,其滑移系统通常是 $\{110\}$ 面族和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 晶向。

图 1.11 为 MgO 晶体滑移显微示意图。

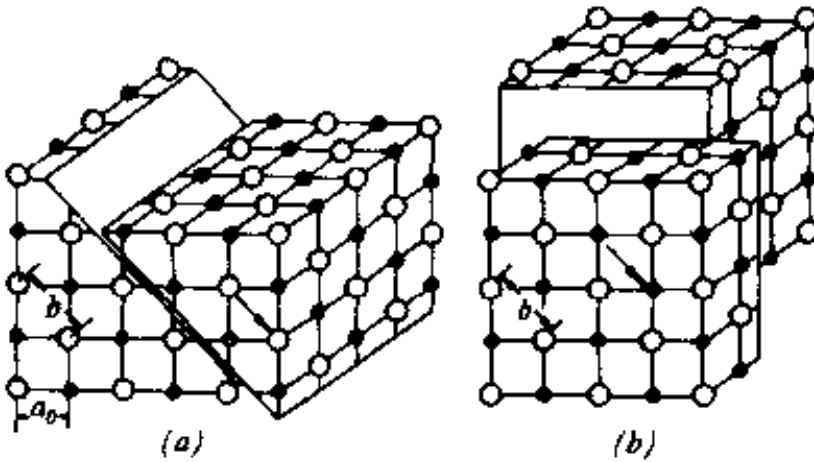


图 1.11 岩盐型结构晶体沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的平移滑动
(a) 在 $\{110\}$ 面族上; (b) 在 $\{100\}$ 面族上。

由图可见: (1) 从几何因素考虑, 在 $\{110\}$ 面, 沿 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向滑移, 同号离子间柏氏矢量较小, 即 $b < b'$; (2) 从静电作用因素考虑, 在滑移过程中不会遇到同号离子的巨大斥力, 因此, 在 $\{110\}$ 面上, 沿 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向滑移比较容易进行。

滑移是在剪应力作用下在一定滑移系统上进行的。

拉伸或压缩都会在滑动面上产生剪应力。由于滑移面的取向不同, 其上的剪应力也不同。现以单晶受拉为例, 看看滑移面上的剪应力要多大才能引起滑移。图 1.12 表示截面为 A 的圆柱单晶, 受拉力 F , 在滑移面上沿滑移方向发生的滑移。

由图可知: 滑移面上 F 方向的应力为

$$\sigma = \frac{F}{A/\cos\varphi} = \frac{F\cos\varphi}{A}$$

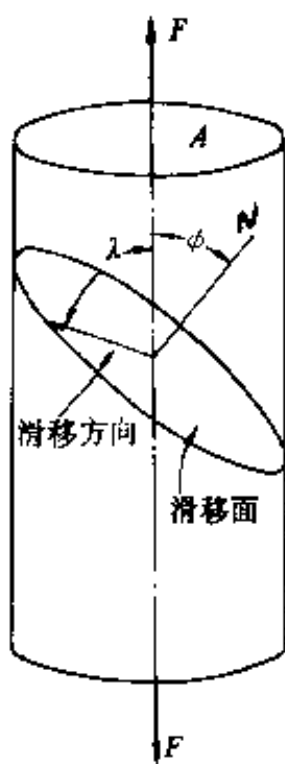


图 1.12

临界剪应力的确定

此应力在滑移方向上的分剪应力为

$$\tau = \frac{F \cos \varphi}{A} \times \cos \lambda \quad (1.27)$$

(1.27)式表明,不同滑移面及滑移方向的剪应力都不一样;同一滑移面上不同滑移方向,剪应力也不一样。当 $\tau \geq \tau_0$ (临界剪应力) 时发生滑移。由于滑移面的法线 N 总是和滑移方向垂直。当 φ 角与 λ 角处于同一平面时, λ 角最小,即 $\lambda + \varphi = 90^\circ$, 所以 $\cos \lambda \cdot \cos \varphi$ 的最大值为 0.5。可见,在外力 F 作用下,在与 N 、 F 处于同一平面内的滑移方向上,剪应力达最大值,其他方向剪应力均较小。

如果晶体只有一个滑移系统,则产生滑移的机会就很小。滑移系统多的话,对其中一个滑移系统来说,可能 $\cos \lambda \cdot \cos \varphi$ 较小,但对另一个系统来说, $\cos \lambda \cdot \cos \varphi$ 可能就较大,达到临界剪应力的机会就较多。金属易于滑移面产生塑性形变,就是因为金属滑移系统很多,如体心立方金属(铁、铜等)滑移系统有 48 种之多,而无机材料的滑移系统却非常少。原因是金属键没有方向性,而无机材料的离子键或共价键具有明显的方向性。同号离子相遇,斥力极大,只有个别滑移系统才能满足几何条件与静电作用条件。晶体结构愈复杂,满足这种条件就愈困难。因此,只有为数不多的无机材料晶体在室温下具有延性。这些晶体都属于一种称为 NaCl 型结构的最简单的离子晶体结构,如 AgCl, KCl, MgO, KBr, LiF 等。Al₂O₃ 属刚玉型晶体结构,比较复杂,因而室温下不能产生滑移。

至于多晶陶瓷,其晶粒在空间随机分布,不同方向的晶粒,其滑移面上的剪应力差别很大。即使个别晶粒已达临界剪应力而发

生滑移,也会受到周围晶粒的制约,使滑移受到阻碍而终止。所以多晶材料更不容易产生滑移。

二、塑性形变的位错运动理论

实际晶体中存在位错缺陷,当受剪应力作用时,并不是晶体内两部分整体相互错动,而是位错在滑移面上沿滑移方向运动。使位错运动所需的力比使晶体两部分整体相互滑移所需的力小得多。所以实际晶体的滑移是位错运动的结果。

位错是一种缺陷,在原子排列有缺陷的地方一般势能较高,如图 1.13 所示。

内力平衡时原子处于势能最低的位置。有了位错情况就不同了,在位错处出现势能空位,邻近的原子 C_2 迁移到空位上需要克服的势垒 h' 比 h 小。克服势垒 h 所需的能量可由升高温度的热能或由外力所做的功来提供。在外力作用下,滑移面 CD 上就有分剪应力 τ ,此时势能曲线变得不对称, C_2 原子迁移到空位要克服的势垒为 $H(\tau)$,且 $H(\tau) < h'$ 。就是说, τ 的作用使 h' 降低, C_2 原子迁移到空位更加容易,也就是刃形

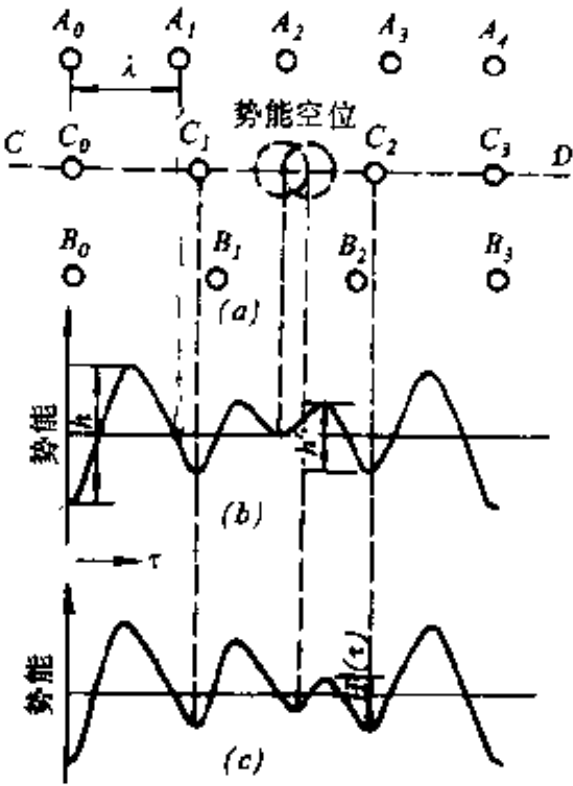


图 1.13

- (a)有位错时原子列中出现势能空位;
- (b)未受力时的势能曲线;
- (c)加剪应力 τ 后的势能曲线。

位错线向右移动更加容易。 τ 的作用提供了克服势垒所需的能量。显然, $H(\tau)$ 叫做“位错运动激活能”,和 τ 有关。 τ 大, $H(\tau)$ 小; τ 小, $H(\tau)$ 大,故 $H(\tau)$ 为 τ 的函数。当没有剪应力作用时, $H(\tau)$ 最

大,此时 $H(\tau)=k$ 。

一个原子能脱离平衡位置的几率是由波尔兹曼因子 $e^{-E/kT}$ 决定的。 E 为激活能。位错既是一种缺陷,其运动速度也应由波尔兹曼因子决定,所以可把位错运动的速度写成:

$$v = v_0 e^{-\frac{H(\tau)}{kT}} \quad (1.28)$$

式中, v_0 : 与原子热振动固有频率有关的常数;

k : 波尔兹曼常数,为 $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$;

T : 绝对温度。

分析(1.28)式可以看出:(1)当无外力时, $H(\tau)=k$, 比 kT 大得多。例如室温 $T=300\text{K}$, 则 $kT=4.14 \times 10^{-21} \text{J}$, $1\text{J}=6.24 \times 10^{18} \text{eV}$, 故 $kT=0.026\text{eV}$ 。金属材料的 k 约为 $0.1-0.2\text{eV}$, 而具有方向性的离子键、共价键的无机材料,其 k 比金属大得多,约为 1eV 数量级,所以室温下无机材料中位错运动十分困难;(2)位错只能在滑移面上运动,只有滑移面上的分剪应力才能使 $H(\tau)$ 降低。无机材料中滑移系统只有有限几个。因此滑移面上分剪应力往往很小,尤其是在多晶陶瓷中更是如此。

不同晶粒的滑移系统的方向不同,在晶粒中的位错运动遇到晶界就会塞积下来,形不成宏观滑移。所以更难产生塑性形变。(3)温度升高时,位错运动的速度加快,因此脆性材料如 Al_2O_3 , 在高温下也有一定塑性形变,如图 1.14 左半所示。

位错运动的理论充分说明无机材料中产生位错运动是困难的。当滑移面上的分剪应力尚未使位错以足够速度运动时,此应力可能已超过微裂纹扩展所需的临界应力而使材料脆断。

由于滑移反映出来的宏观上的塑性形变是位错运动的结果,因此宏观上的形变速率和位错运动有关,图 1.15 的简化模型表示了这种关系。设在时间 t 内,长度为 l 的试件形变量为 Δl ,应变为 $\Delta l/l=\varepsilon$,应变率为 $d\varepsilon/dt=\dot{\varepsilon}$ 。设 $l \times l$ 平面上有 n 个位错,则参与形变

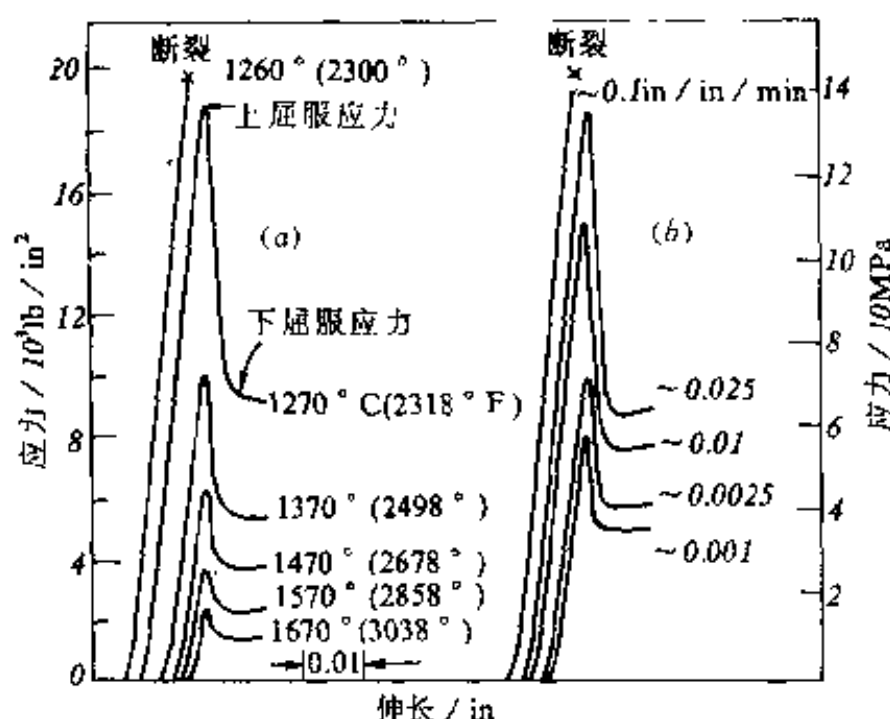


图 1.14 单晶氧化铝的形变行为

(a)温度影响；(b)应变速率的影响。

的滑移平面上的位错密度为

$$D = \frac{n}{l^2} \quad (1.29)$$

如位错运动的平均速度为 \bar{v} , 则

$$\bar{v} = \frac{l}{t} \quad (1.30)$$

即在时间 t 内不但此 n 个位错通过试样边界, 而且还会引起位错增殖, 使通过边界的位错数增加到 nc 个, c 称为位错增殖系数。每个位错的

运动造成在运动方向上一个原子间距大小的滑移, 即一个柏氏矢量的滑移, 以 b 表示, 则单位时间内的滑移量为

$$\frac{nbc}{t} = \frac{\Delta l}{t} \quad (1.31)$$

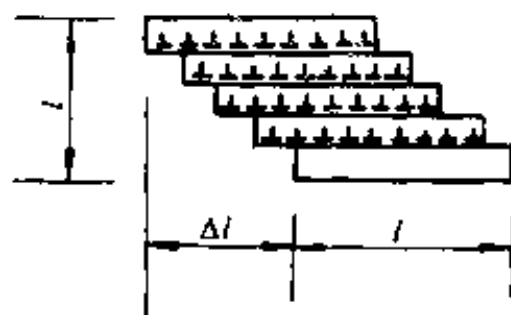


图 1.15 塑性形变的简化模型

则宏观应变率为

$$\dot{\epsilon} = \frac{d\epsilon}{dt} = \frac{\Delta l}{lt} = \frac{nbc}{lt} = \frac{lnbc}{l^2t} = \bar{v}Dbc \quad (1.32)$$

由(1.32)式可知,塑性形变率取决于位错运动的速度 \bar{v} ,位错密度 D 、柏氏矢量 b 和位错增殖系数 c 。因此要造成宏观塑性形变,必须:(1)有足够多的位错;(2)位错有一定的运动速度;(3)从(1.32)式分析,柏氏矢量 b 大的材料 $\dot{\epsilon}$ 大。但另一方面,由于位错的形成需要能量,由弹性理论的计算,位错形成能为

$$E = \alpha Gb^2 \quad (1.33)$$

式中, G 为剪切模量, α 为几何因子,其值为0.5—1.0, b 为柏氏矢量。可见位错能量和 b^2 成正比。 b 大,位错能量也大,也就是说,形成位错的能量大; b 小,形成位错的能量小。也就是说, b 小才容易形成位错。 b 相当于晶格的点阵常数。金属为单元结构,点阵常数较小,一般为 3 \AA^* 左右,因此,形成位错的能量小,容易形成位错。无机材料都是二元以上的多元化合物,结构比较复杂,点阵结点中原子数较多,如 MgAl_2O_4 三元化合物,点阵常数较大,约 8 \AA , Al_2O_3 的点阵常数也在 5 \AA 以上,形成位错的能量较大,因此无机材料中不易形成位错,位错运动也很困难,也就难以产生塑性形变。

三、塑性形变速率对屈服强度的影响

正如上段所述,在一定的剪应力 τ 作用下,将使位错运动激活能 $H(\tau)$ 减小。 τ 愈大, $H(\tau)$ 愈小,因而位错运动速率 \bar{v} 愈大,所以塑性形变速率 $\dot{\epsilon}$ 与所受剪应力 τ 的大小呈正比。应用此概念,在 900°C 温度下对单晶 Al_2O_3 试样进行不同形变速率(即试验机的动梁移走速率)下的拉伸试验,如前述图1.14右半所示。

* $1\text{ \AA} = 10^{-10}\text{m}$

从图中可见,形变速率大的,相应的剪应力最大值也大,表现在宏观上屈服强度点也愈高,因而塑性变形速率 $\dot{\epsilon}$ 与屈服强度有一定关系:

$$\sigma_{ye} = (\dot{\epsilon})^m \quad (1.34)$$

式中, m 为位错运动速率的应力敏感性指数。常温下不同材料的 m 值见表 1.2。

表 1.2 各种材料在常温下的应力敏感性指数值

材 料	结 构	m
LiF	岩盐型	13.5—21
NaCl	岩盐型	7.8—29.5
MgO	岩盐型	2.5—6
CaF	萤石型	7
Si	金刚石型	1.4—1.5

§ 1.3 无机材料的高温蠕变

常温下无机材料呈现脆性,因此常温下使用无机材料时,用不着考虑蠕变,但在高温下无机材料却具有不同程度的蠕变行为,因而在高温下使用无机材料时,就必须考虑蠕变。无机材料是很有前途的高温结构材料,因此对无机材料的高温蠕变的研究愈来愈受重视。

实验发现,典型的蠕变曲线如图 1.16 所示。

该曲线可分为四段:(1)起始段 oa 。在外力作用下发生瞬时弹性形变。若外力超过试验温度下的弹性极限,则 oa 段也包括一部分塑性形变。 oa 段形变是瞬时发生的和时间没有关系;

(2)第一阶段蠕变 ab ,也叫蠕变减速阶段。此段的特点是应变速率随时间递减,即 ab 段的斜率 $\frac{de}{dt}$ 随时间的增加愈来愈小,曲线

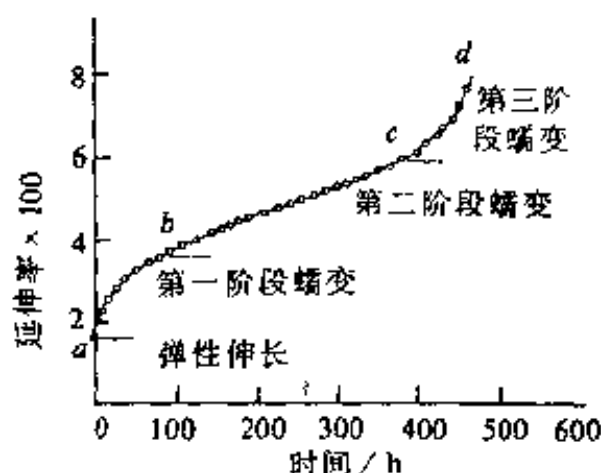


图 1.16 蠕变曲线

愈来愈平缓。这一阶段通常较短暂,其变化规律可用经验公式表示如下:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \dot{\varepsilon} = At^{-n} \quad (1.35)$$

A 为常数。低温时 $n=1$, 得

$$\varepsilon = A \ln t \quad (1.36)$$

高温时, $n=2/3$, 得

$$\varepsilon = Bt^{-2/3} \quad (1.37)$$

(3) 第二阶段蠕变 bc , 也叫稳态蠕变阶段。这一阶段

的特点是蠕变速率几乎保持不变。 $\frac{d\varepsilon}{dt} = K$ (常数), 所以

$$\varepsilon = Kt \quad (1.38)$$

(4) 第三阶段蠕变 cd , 也叫加速蠕变阶段。此段特点是应变率随时间增加而增加, 即蠕变曲线变陡, 最后到 d 点断裂。

当外力和温度不同时, 虽然蠕变曲线仍保持上述几个阶段的特点, 但各段时间及倾斜程度将变化。图 1.17 表示不同温度和应力下的蠕变变化规律。

从图可以看出, 当温度或应力较低时, 稳态蠕变阶段延长; 当应力或温度增加时, 稳定态蠕变阶段缩短, 甚至不出现。外力对应变速率的影响很大, 可表示为

$$\dot{\varepsilon} = K\sigma^n \quad (1.39)$$

K 为常数。 n 为 2—20。

高温蠕变的理论现在还不很完

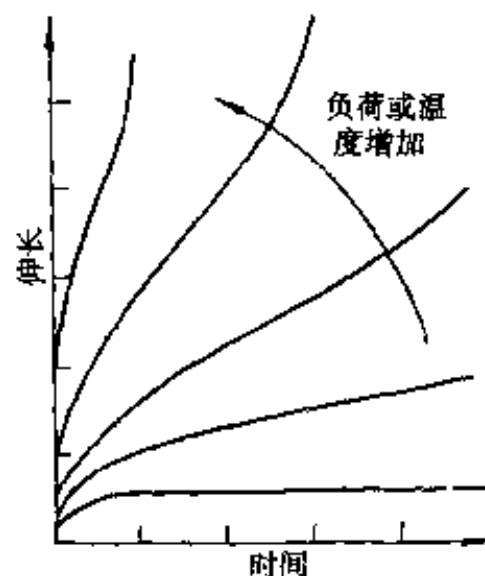


图 1.17 温度和应力对蠕变曲线的影响

善,下面介绍几个理论。

一、高温蠕变的位错运动理论

根据这种理论,无机材料中晶相的位错在低温下受到障碍难以发生运动,在高温下原子热运动加剧,可以使位错从障碍中解放出来,引起蠕变。由前面讨论过的式(1.36)一式(1.38)可知,当温度增加时,位错运动的速度加快。除位错运动产生滑移外,位错攀移也能产生宏观上的形变。攀移是位错运动的另一种形式,图1.18为位错攀移示意图。

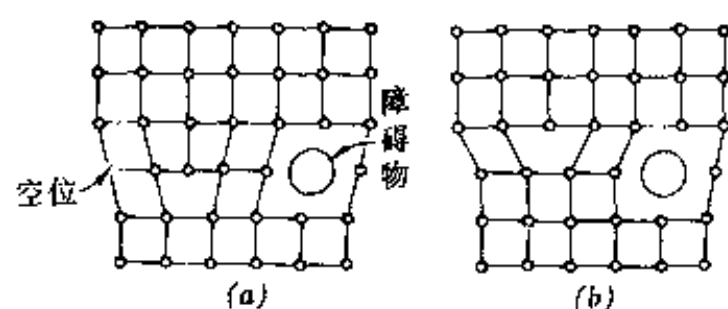


图 1.18 位错攀移示意图

通过吸收空位,位错可攀移到滑移面以外,绕过障碍物,使滑移面移位。攀移是通过扩散进行的。由于晶体中存在过饱和的空位,多余的半片原子可以向空位扩散。如果整个半片

原子扩散走了,位错就移出晶体之外。热运动有助于使位错从障碍中解放出来,并使位错运动加速。当受阻碍较小,容易运动的位错解放出来完成蠕变后,蠕变速率就会降低。这就解释了蠕变减速阶段的特点。如果继续增加温度或延长时间,受阻碍较大的位错也能进一步解放出来,引起最后的加速蠕变阶段。常温高应力下的金属蠕变,多半由于位错运动所致。

二、扩散蠕变理论

这种理论认为高温下的蠕变现象和晶体中的扩散现象类似,并且把蠕变过程看成是外力作用下沿应力作用方向扩散的一种形式。当试件受拉时,受拉晶界的空位浓度 $c_{\text{拉}}$ 增加。

$$c_{\text{拉}} = c_0 \exp(\sigma \Omega / kT) \quad (1.40)$$

式中, Ω 为空位体积, c_0 为平衡空位浓度。在受压晶界上, 空位浓度 $c_{\text{压}}$ 减小

$$c_{\text{压}} = c_0 \exp(-\sigma \Omega / kT) \quad (1.41)$$

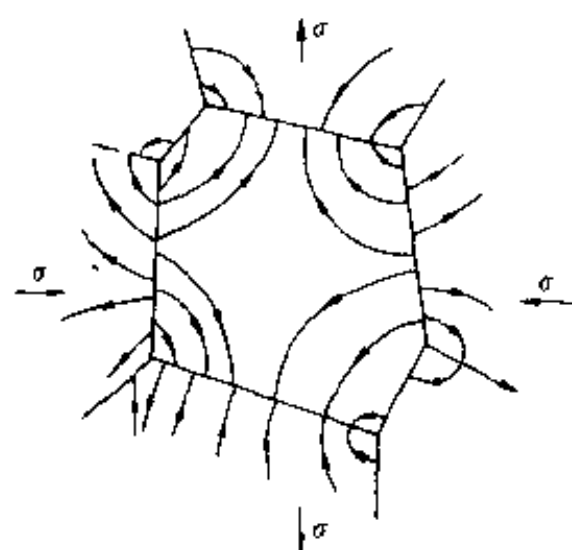


图 1.19 高温受力下晶粒中原子的扩散示意图

这样, 受拉晶界与受压晶界产生了空位浓度差, 受拉晶界的空位向受压晶界迁移, 同时, 原子朝相反方向扩散, 导致沿受拉方向伸长, 发生形变, 如图 1.19 所示。

这种扩散可以是体扩散, 沿晶粒内部进行; 也可以是晶界扩散, 沿晶粒间界进行。Nabarro 和 Herring 计算了沿晶粒内部扩散的稳定态蠕变速率:

$$\dot{\epsilon} = \frac{13.3 \Omega D_v \sigma}{kT d^3} \quad (1.42)$$

式中, D_v : 通过晶粒内部的体扩散率;

d : 晶粒直径;

k : 波尔兹曼常数;

T : 绝对温度。

如果扩散沿晶界进行, 则根据 Coble 的计算, 蠕变率为:

$$\dot{\epsilon} = \frac{47 \Omega \delta D_b \sigma}{kT d^3} \quad (1.43)$$

式中, δ : 晶界宽度;

D_b : 晶界扩散系数。

式(1.42)和(1.43)与扩散传质的烧结公式十分相似。

在晶粒内部,各点的应力状态(或者说最大剪应力方向)不同,不可能产生集中的位错塞积,而是产生高温下短程的位错运动的迭加。每次位错运动均选择最优的滑移系统。所以在显微尺度上,看不出有规律的滑移线组,而是呈宏观塑性变形。

三、晶界蠕变理论

多晶陶瓷中存在着大量晶界,当晶界位向差大时,可以把晶界看成是非晶体,因此在温度较高时,晶界粘度迅速下降,外力导致晶界粘滞流动,发生蠕变。

四、影响蠕变的因素

从上面分析可知,影响蠕变的因素很多,主要有:

1. 温度

前面已提到温度升高,蠕变增大。这是由于温度升高,位错运动和晶界错动加快,扩散系数增大,这些都对蠕变有所贡献。图 1.20 为 SiAlON 及 Si_3N_4 的稳态蠕变率与温度的关系。

2. 应力

从图 1.17 及式

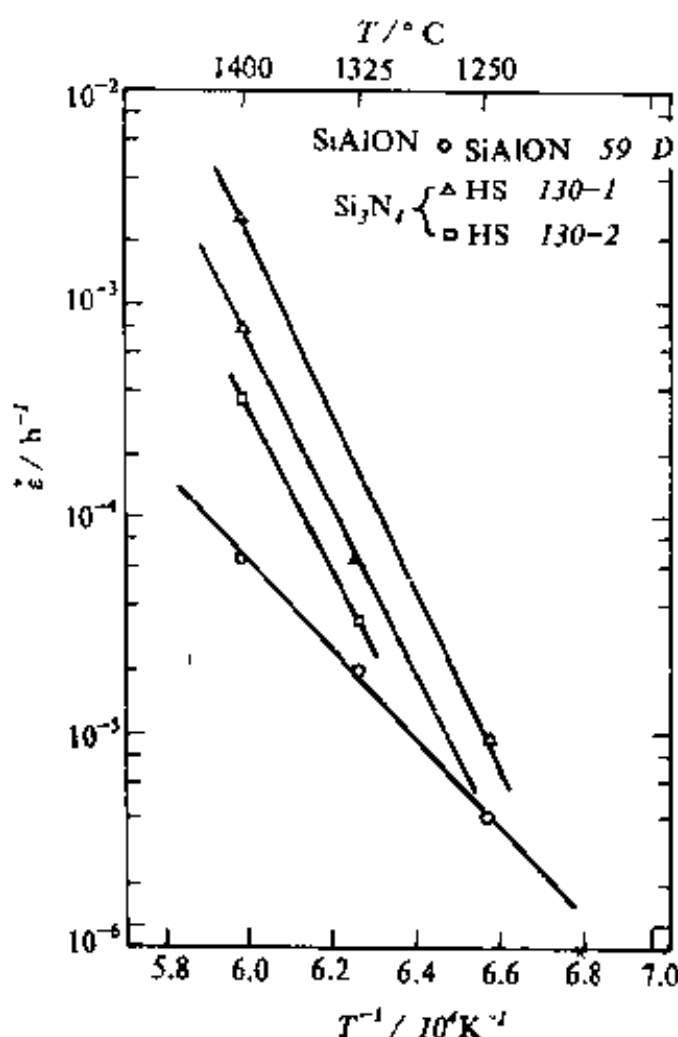


图 1.20 稳态蠕变速率和绝对温度倒数的关系(SiAlON 59D 和 $\text{Si}_3\text{N}_4 \text{ HS 130-1}$ 的试验在空气中进行; HS 130-2 试验在氮气中进行。试验应力为 69 MPa 。)

(1.42)和(1.43)可知,蠕变随应力增加而增大。若对材料施加压应力,则增加了蠕变的阻力。

3. 显微结构的影响

蠕变是结构敏感的性能。气孔、晶粒尺寸、玻璃相等都对蠕变

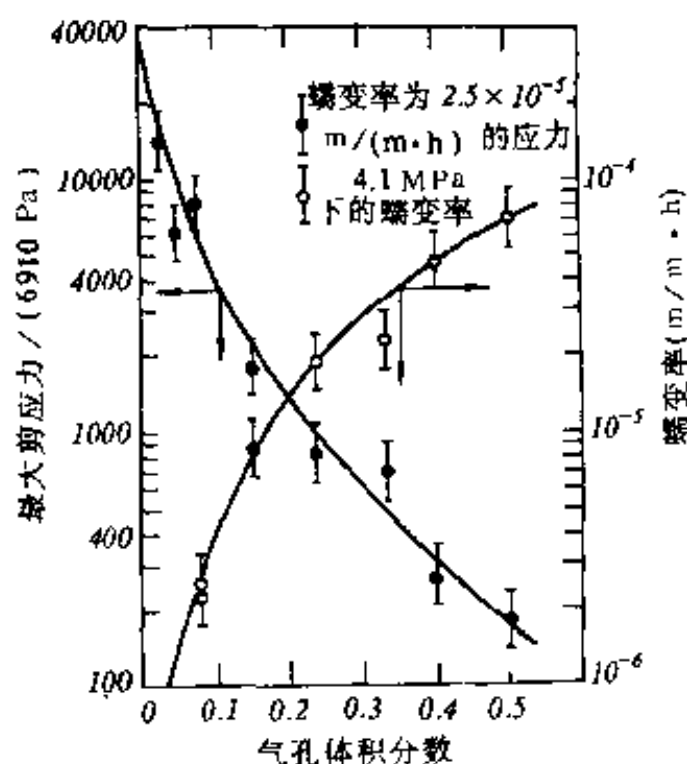


图 1.21 气孔率对多晶氧化铝蠕变的影响

有很大的影响。气孔的影响可以从图 1.21 看出,随着气孔率增加,蠕变率也增大。这是因为气孔减少了抵抗蠕变的有效截面积。此外,当晶界粘性流动起主要作用时,气孔的空余体积可以容纳晶粒所发生的形变。

关于晶粒尺寸的影响,可以从式 (1.42) 和 (1.43) 看出,晶粒愈小,蠕变率愈大。这是因为晶粒愈小,晶界的比例大大增加,晶界扩散及晶界流动对蠕变的贡献也就增大。从表 1.3 的数据看出,尖晶石的晶粒尺寸为 2—5 μm 时, $\dot{\epsilon}=26.3 \times 10^{-5}$; 当晶粒尺寸为 1—3mm 时, $\dot{\epsilon}=0.1 \times 10^{-5}$, 蠕变率减小很多。单晶没有晶界,因此,抗蠕变的性能比多晶材料好。

玻璃相对蠕变的影响也很大。通常多晶陶瓷存在玻璃相。当温度升高时,玻璃相的粘度降低,因而变形速率增大,亦即蠕变率增大。从表 1.3 看出,非晶态玻璃的蠕变率比结晶态要大得多。玻璃相对蠕变的影响还取决于玻璃相对晶相的湿润程度,这可用图 1.22 说明。如果玻璃相不湿润晶相,如图 1.22(a),则在晶界处为晶粒与晶粒结合,抵抗蠕变的性能就好;如果玻璃相完全湿润晶

相,如图 1.22(b),玻璃相穿入晶界,将晶粒包围,形成抗蠕变最弱的结构。其他湿润程度处在以上二者之间。

表 1.3 一些无机材料的蠕变

材 料	蠕 变 率(h^{-1}) (1300°C , $1.24 \times 10^7 \text{Pa}$)
多晶 Al_2O_3	0.13×10^{-6}
多晶 BeO	$30 \times 10^{-5}^*$
多晶 MgO (注浆成型)	33×10^{-5}
多晶 MgO (等静压成型)	33×10^{-5}
多晶 MgAl_2O_4 (2— $3\mu\text{m}$)	26.3×10^{-5}
(1—3mm)	0.1×10^{-5}
多晶 ThO_2	$100 \times 10^{-5}^*$
多晶 ZrO_2	3×10^{-5}
石英玻璃	20000×10^{-5}
软玻璃 Al_2O_3	$1.9 \times 10^9 \times 10^{-5}$
隔热耐火砖	100000×10^{-5}
	(1300°C , $7 \times 10^4 \text{Pa}$)
石英玻璃	0.001
软玻璃	8
隔热耐火砖	0.005
铬砖	0.0005
镁砖	0.00002

* 外推法得到的数据。



图 1.22 玻璃相对晶相的湿润情况

(a)不湿润;(b)完全湿润。

从高温耐火材料中消除玻璃相是必要的,但实践上难以做到。当然也可用控制温度,改变玻璃组成等办法来降低玻璃的湿润特性,但这样一来,又会使得低温下不易烧结成致密的耐火材料。

此外,还可通过改变玻璃组成来改变玻璃相的粘度。在氧化镁中加入氧化铬制成镁砖,由于降低了玻璃相的湿润性,从而提高了抗蠕变的性能;反之,添加 Fe_2O_3 时,由于增加了玻璃相的湿润性而降低了强度。

4. 组成

显然,组成不同的材料其蠕变行为不同。即使组成相同,单独存在和形成化合物,其蠕变行为也不一样。例如 Al_2O_3 和 SiO_2 ,单独存在和形成莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)时,蠕变行为就不相同。

5. 晶体结构

随着共价键结构程度增加,扩散及位错运动降低,因此,像碳化物、硼化物等陶瓷材料的抗蠕变性能就很好。

§ 1.4 高温下玻璃相的粘性流动

玻璃或陶瓷材料中的玻璃相在高温下,粘度降低,同时又有剪应力的作用就会发生粘性流动。在粘性流动中,剪应力与速度梯度成正比。

剪力 F 除以面积 A 等于剪应力 τ , $\frac{dv}{dx}$ 为速度梯度,则

$$\begin{aligned} \tau &\propto \frac{dv}{dx} \\ \text{或} \quad \left. \begin{aligned} \tau &= \eta \times \frac{dv}{dx} \\ \tau &= \eta \times \frac{d\gamma}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (1.44) \end{aligned}$$

式中,比例常数 η 称为粘性系数或粘度,是材料的性能参数。其单

位为(Pa·s)。式(1.44)叫做牛顿定律。可以用在充满粘性液体的圆筒内置活塞的力学模型来表示这一定律。符合这一定律的流体叫做牛顿液体。其特点为应力与应变率之间呈直线比例关系。大多数情况下,氧化物流体可看成是牛顿液体。

一、流动模型

为了揭示粘性流动的本质,曾提出各种流动模型。下面简单介绍其中的一种,即绝对速率理论模型。

这种模型的出发点是认为液体流动是一种速率过程。液体层相对于邻层液体流动时,液体分子从开始的平衡状态过渡到另一平衡状态,其间,液体分子必须越过势垒 E ,如图 1.23 所示。

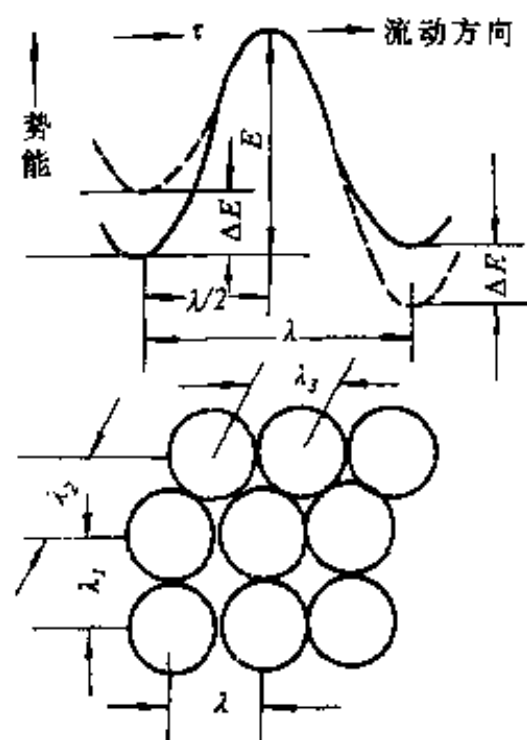


图 1.23 液体流动模型及势能曲线

在没有剪应力 τ 作用时,势能曲线如图中实线所示,是对称的。在剪应力 τ 作用下,势能曲线变得不对称了,沿流动方向上的势垒减小了 ΔE 。根据绝对反应速率理论,可以算出流动速度。

$$\Delta u = 2\lambda\gamma_0 e^{-E/kT} \sinh\left(\frac{\tau\lambda_2\lambda_3\lambda_1}{2kT}\right) \quad (1.45)$$

根据牛顿定律, $\tau = \eta \times \frac{dv}{dx} = \eta \times \frac{\Delta u}{\lambda_1}$, 得

$$\eta = \frac{\tau\lambda_1}{\Delta u} = \frac{\tau\lambda_1}{2\lambda\gamma_0 e^{-E/kT} \sinh\left(\frac{\tau\lambda_2\lambda_3\lambda_1}{2kT}\right)} \quad (1.46)$$

可以认为 $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$, 则

$$\eta = \frac{\tau \exp(E/kT)}{2\gamma_0 \sinh\left(\frac{\tau V_0}{2kT}\right)} \quad (1.47)$$

式中, E 是没有剪应力时的势垒高度; γ_0 为频率, 即每秒超过势垒的次数; k 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度; $V_0 = \lambda^3$, 为流动体积, 与分子体积大小相当。

一般实验条件下, τ 很小, V_0 也很小, 所以 $\tau V_0 \ll kT$, 可近似认为 $\sinh\left(\frac{\tau V_0}{2kT}\right) = \frac{\tau V_0}{2kT}$, 则(1.47)式成为:

$$\eta = \frac{kT}{\gamma_0 V_0} \times e^{\frac{E}{kT}} = \eta_0 e^{\frac{E}{kT}} \quad (1.48)$$

可见, 当剪应力小时, 根据此模型导出的粘度 η 和应力无关; 当剪应力大时, 随着温度升高, η 下降。

二、影响粘度的因素

1. 温度

不同类型的材料, 其粘度随温度的变化规律差别很大。从上面叙述的流动模型可以看出, η 与温度有很大的关系, 一般, 温度升高, 粘度下降。图 1.24 为典型的钠钙硅玻璃的粘度与温度的关系。

这种粘度与温度的关系是玻璃成型工艺, 如吹制、拉制和辗压等的重要依据。一般熔化阶段的粘度为 $5-50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 加工阶段为 $10^3-10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 退火阶段为 $10^{11.5}-10^{12.5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。玻璃加工的实际操作温度都为粘度所要求的温度, 并以测定温度为准。玻

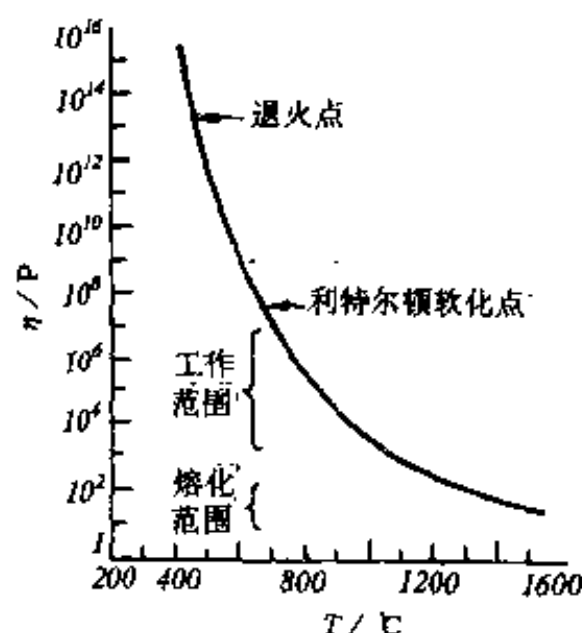


图 1.24 钠钙硅玻璃的粘度与温度的关系

璃加工中广泛使用两种温度；一种为退火点，相当于粘度为 $10^{12.4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度；另一种为软化点，相当于粘度为 $10^{6.6} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的温度。

根据式(1.48)，如果以 η 对 T^{-1} 在半对数坐标纸上画图，典型的钠-钙-硅酸盐玻璃的粘度随温度变化的关系为一直线，该线的斜率决定了激活能 E 。

2. 时间

在玻璃转变区域内，形成玻璃液体的粘度取决于时间，如图 1.25 所示

由图可见，从高温状态冷却到退火点的试件，其粘度随时间而增加（下面一条曲线），而预先在退火点以下保持一定时间的试件，其粘度随时间而降低，但所需时间大大缩短。这种现象可以用自由体积理论来解释。从高温先冷却到退火点，然后再加热

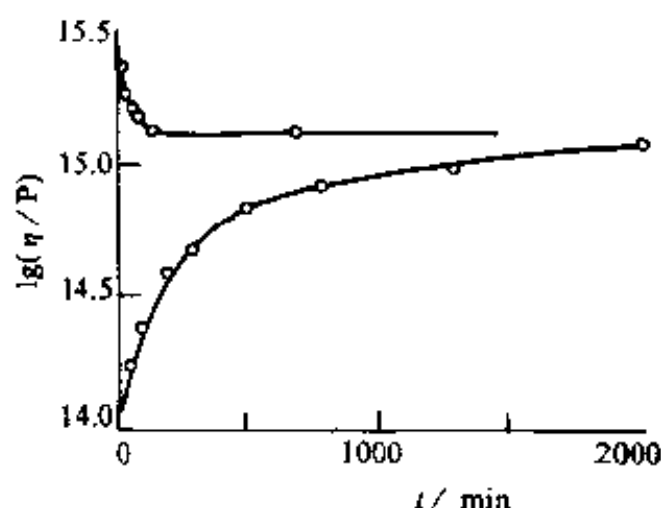


图 1.25 两个钠-钙-硅酸盐玻璃试件在 486.7°C 的粘度-时间曲线。（上面的曲线为试件事先在 477.8°C 下加热 64 小时的情况；下面的曲线为新拉制的试件的实验结果。）

时，液体体积减小，自由体积也减小，使粘度增大，而预先加热一定的时间，则使热膨胀加大，自由体积增加，粘度就下降。

3. 组成

和温度对粘度的影响一样，组成对无机氧化物粘度的影响也很大。硅酸盐材料的粘度总是随着不同改性阳离子的加入而变化。其变化规律如图 1.26 所示。在 1600°C 时，熔融石英的粘度由于加入 $2.5\text{mol}\%$ 的 K_2O 而降低了四个数量级。加入改性离子降低粘度的原因是由于在网络中形成了比较弱的 $\text{Si}-\text{O}$ 键。在复杂的氧化

物玻璃中,改性阳离子的加入在任何给定温度下总会使粘度降低。

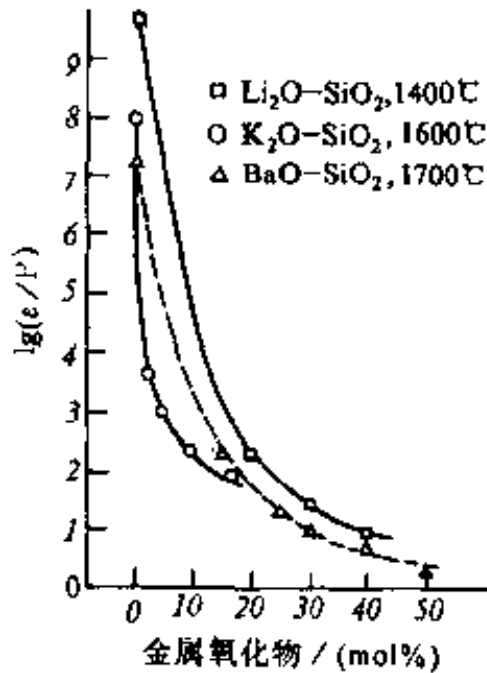


图 1.26 网络变体氧化物对熔融石英粘度的影响

习 题

1. 一 25cm 长的圆杆,直径 2.5mm,承受 4500N 的轴向拉力。如直径拉细成 2.4mm,问:

- 1) 设拉伸变形后,圆杆的体积维持不变,求拉伸后的长度;
- 2) 在此拉力下的真应力和真应变;
- 3) 在此拉力下的名义应力和名义应变。

比较以上计算结果并讨论之。

2. 举一晶系,存在 S_{11} 。

3. 求图 1.27 所示一均匀材料试样上的 A 点处的应力场和应变场。

4. 一陶瓷含体积百分比为 95% 的 Al_2O_3 ($E=380\text{GPa}$) 和 5% 的玻璃相 ($E=84\text{GPa}$), 计算上限及下限弹性模量。如该陶瓷含有 5% 的气孔, 估算其上限及下限弹性模量。

5. 画两个曲线图, 分别示出应力弛豫与时间的关系和应变蠕变与时间的关系。并注出: $t=0$, $t=\infty$ 以及 $t=\tau_c$ (或 τ_σ) 时的纵坐标。

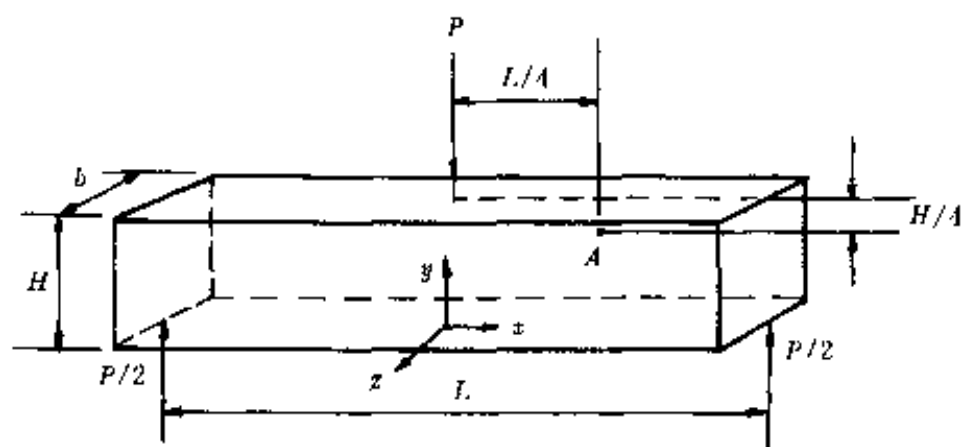


图 1.27 均匀材料试样图

(提示: 当 $t=0$ 时, $\varepsilon_{\text{粘}}=0$ 。)

6. 一 Al_2O_3 晶体圆柱(图 1.28), 直径 3mm, 受轴向拉力 F , 如临界抗剪强度 $\tau_c=130\text{MPa}$, 求沿图中所示之一固定滑移系统产生滑移时, 所需之必要的拉力值。同时计算在滑移面上的法向应力。

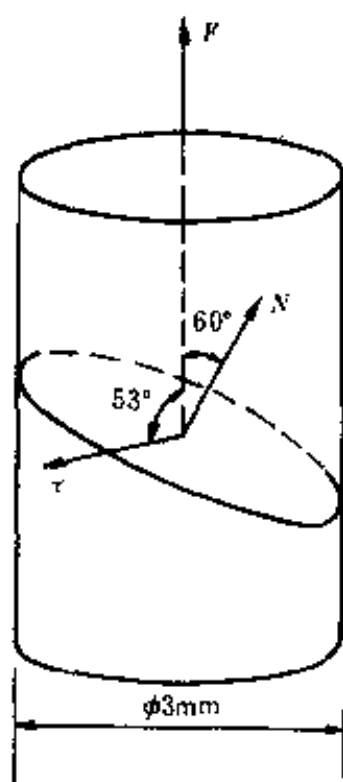


图 1.28 Al_2O_3 晶体圆柱受力情况

第二章 无机材料的脆性断裂与强度

§ 2.1 脆性断裂现象

一、弹、粘、塑性形变

一般固体材料在外力作用下,首先产生正应力下的弹性形变和剪应力下的弹性畸变。随着外力的移去,这两种形变都会完全恢复。

但在足够大的剪应力作用下(或环境温度较高时),材料中的晶体部分将选择最易滑移的系统(当然,对陶瓷材料来说,这些系统为数不多),出现晶粒内部的位错滑移,宏观上表现为材料的塑性形变;无机材料中的晶界非晶相,以及玻璃、有机高分子材料纯属非晶态材料,则会产生另一种变形,称为粘性流动,宏观上表现为材料的粘性形变。这两种形变为不可恢复的永久形变。

当材料长期受载,尤其在高温环境中受载,上述塑性形变及粘性形变将随时间而具有不同的速率,这就是材料的蠕变。蠕变的后期或是蠕变终止;或是导致蠕变断裂。

当剪应力降低(或温度降低)时,此塑性形变及粘性流动减缓,甚至终止。

二、脆性断裂行为

在外力作用下,任意一个结构单元上主应力面的拉应力足够大时,尤其在那些高度应力集中的特征点(例如内部和表面的缺陷

和裂纹)附近的单元上,所受到的局部拉应力为平均应力的数倍时,此过分集中的拉应力如果超过材料的临界拉应力值时,将会产生裂纹或缺陷的扩展,导致脆性断裂。虽然与此同时,由于外力引起的平均剪应力尚小于临界值,不足以产生明显的塑性变形或粘性流动。因此,断裂源往往出现在材料中应力集中度很高的地方,并选择这种地方的某一个缺陷(或裂纹、伤痕)而开裂。

三、突发性断裂与裂纹的缓慢生长

裂纹的存在及其扩展行为,决定了材料抵抗断裂的能力。断裂时,材料的实际平均应力尚低于材料的结合强度(或称理论结合强度)。在临界状态下,断裂源处的裂纹尖端所受的横向拉应力正好等于结合强度时,裂纹产生突发性扩展。一旦扩展,引起周围应力的再分配,导致裂纹的加速扩展,出现突发性断裂,这种断裂往往并无先兆。

有时,当裂纹尖端处的横向拉应力尚不足以引起扩展,但在长期受应力的情况下,特别是同时处于高温环境中时,还会出现裂纹的缓慢生长,尤其在有环境侵蚀,如存在 O_2 , H_2 , SO_2 , H_2O (汽)等的情况下,对金属及玻璃更易出现缓慢开裂。

§ 2.2 理论结合强度

无机材料的抗压强度约为抗拉强度的 10 倍。所以一般集中在抗拉强度上进行研究,也就是研究其最薄弱的环节。

要推导材料的理论强度,应从原子间的结合力入手,只有克服了原子间的结合力,材料才能断裂。如果知道原子间结合力的细节,即知道应力-应变曲线的精确形式,就可算出理论结合强度。这在原则上是可行的,就是说固体的强度都能够根据化学组成、晶体结构与强度之间的关系来计算。但不同的材料有不同的组成、不同

的结构及不同的键合方式,因此这种理论计算是十分复杂的,而且对各种材料都不一样。

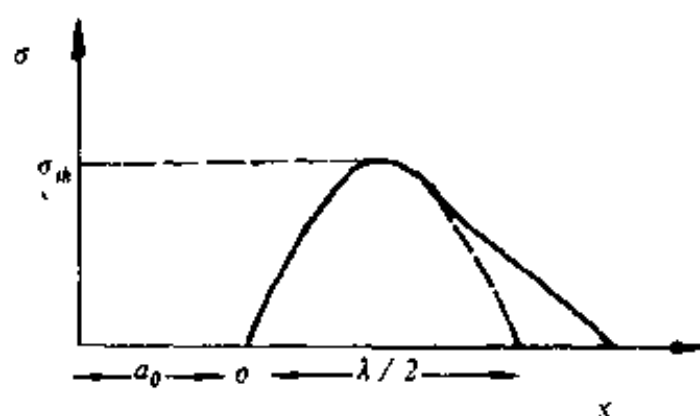


图 2.1 原子间约束力和距离的关系

为了能简单、粗略地估计各种情况都适用的理论强度,Orowan 提出了以正弦曲线来近似原子间约束力随原子间的距离 X 的变化曲线(见图 2.1),得出

$$\sigma = \sigma_{th} \times \sin \frac{2\pi X}{\lambda} \quad (2.1)$$

λ 为正弦曲线的波长。

将材料拉断时,产生两个新表面,因此使单位面积的原子平面分开所作的功应等于产生两个单位面积的新表面所需的表面能,材料才能断裂。设分开单位面积原子平面所作的功为 v ,则

$$\begin{aligned} v &= \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \sigma_{th} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} dx \\ &= \frac{\lambda \sigma_{th}}{2\pi} \left[-\cos \frac{2\pi x}{\lambda} \right]_0^{\frac{\lambda}{2}} = \frac{\lambda \sigma_{th}}{\pi} \end{aligned} \quad (2.2)$$

设材料形成新表面的表面能为 γ (这里是断裂表面能,不是自由表面能),则 $v = 2\gamma$,即

$$\begin{aligned} \frac{\lambda \sigma_{th}}{\pi} &= 2\gamma \\ \sigma_{th} &= \frac{2\pi\gamma}{\lambda} \end{aligned} \quad (2.3)$$

接近平衡位置 o 的区域,曲线可以用直线代替,服从虎克定律

$$\sigma = E\varepsilon = \frac{x}{a} E \quad (2.4)$$

a 为原子间距。 x 很小时

$$\sin \frac{2\pi x}{\lambda} \approx \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (2.5)$$

将(2.3), (2.4)和(2.5)式代入(2.1)式, 得

$$\sigma_{th} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \quad (2.6)$$

式中 a 为晶格常数, 随材料而异。可见理论结合强度只与弹性模量、表面能和晶格距离等材料常数有关。(2.6)式虽是粗略的估计, 但对所有固体均能应用而不涉及原子间的具体结合力。通常 γ 约为 $E/100$, 这样, (2.6)式可写成

$$\sigma_{th} = \frac{E}{10} \quad (2.7)$$

更精确的计算说明(2.6)式的估计稍偏高。

一般材料性能的典型数值为: $E = 300 \text{ GPa}$, $\gamma = 1 \text{ J/m}^2$, $a = 3 \times 10^{-10} \text{ m}$, 代入(2.6)式算出

$$\sigma_{th} = 30 \text{ GPa} \approx \frac{E}{10}$$

要得到高强度的固体, 就要求 E 和 γ 大, a 小。实际材料中只有一些极细的纤维和晶须其强度接近理论强度值。例如熔融石英纤维的强度可达 24.1 GPa , 约为 $E/4$, 碳化硅晶须强度 6.47 GPa , 约为 $E/23$, 氧化铝晶须强度为 15.2 GPa , 约为 $E/33$ 。尺寸较大的材料的实际强度比理论值低得多, 约为 $E/100$ — $E/1000$, 而且实际材料的强度总在一定范围内波动, 即使是用同样材料在相同的条件下制成的试件, 强度值也有波动。一般试件尺寸大, 强度偏低。

1920 年 Griffith 为了解释玻璃的理论强度与实际强度的差异, 提出了微裂纹理论, 后来经过不断的发展和补充, 逐渐成为脆性断裂的主要理论基础。

§ 2.3 Griffith 微裂纹理论

Griffith 认为实际材料中总是存在许多细小的裂纹或缺陷, 在外力作用下, 这些裂纹和缺陷附近产生应力集中现象。当应力达到一定程度时, 裂纹开始扩展而导致断裂。所以断裂并不是两部分晶体同时沿整个界面拉断, 而是裂纹扩展的结果。

Inglis 研究了具有孔洞的板的应力集中问题, 得到的一个重要结论是: 孔洞两个端部的应力几乎取决于孔洞的长度和端部的曲率半径而与孔洞的形状无关。在一个大而薄的平板上, 设有一穿透孔洞, 不管孔洞是椭圆还是菱形, 只要孔洞的长度 ($2c$) 和端部曲率半径 ρ 不变, 则孔洞端部的应力不会有很大的改变。

Griffith 根据弹性理论求得孔洞端部的应力 σ_A 为

$$\frac{\sigma_A}{\sigma} = 1 + 2 \frac{c}{a}, \quad \rho = \frac{a^2}{c}$$
$$\sigma_A = \sigma \left[1 + 2 \sqrt{\frac{c}{\rho}} \right] \quad (2.8)$$

式中, σ 为外加应力。如果 $c \gg \rho$, 即为扁平的锐裂纹, 则 c/ρ 将很大, 这时可略去式中括号内的 1, 得

$$\sigma_A = 2\sigma \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (2.9)$$

Orowan 注意到 ρ 是很小的, 可近似认为与原子间距 a 的数量级相同, 如图 2.2 所示, 这样可将 (2.9) 式写成

$$\sigma_A = 2\sigma \sqrt{\frac{c}{a}} \quad (2.10)$$

当 σ_A 等于 (2.6) 式中的理论结合强度 σ_b 时, 裂纹就被拉开而迅速扩展。裂纹扩展, 使 c 增大, σ_A 又进一步增加。如此恶性循环, 材料很快断裂。裂纹扩展的临界条件是

$$2\sigma \sqrt{\frac{c}{a}} = \sqrt{\frac{E\gamma}{a}} \quad (2.11)$$

临界情况 $\sigma = \sigma_c$, 故

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma}{4c}} \quad (2.12)$$

Inglis 只考虑了裂纹端部一点的应力, 实际上裂纹端部的应力状态是很复杂的。

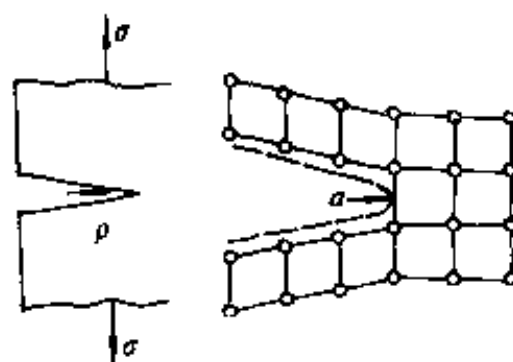


图 2.2 微裂纹端部的曲率
对应于原子间距

Griffith 从能量的角度来研究裂纹扩展的条件。这个条件就是：物体内存存的弹性应变能的降低大于等于由于开裂形成两个新表面所需的表面能。反之，前者小于后者，则裂纹不会扩展。

在求理论强度时曾将此概念用于理想的完整晶体。Griffith 将此概念用于有裂纹的物体，认为物体内存存的弹性应变能的降低（或释放）就是裂纹扩展的动力。我们用图 2.3 来说明这一概念并导出这一临界条件。

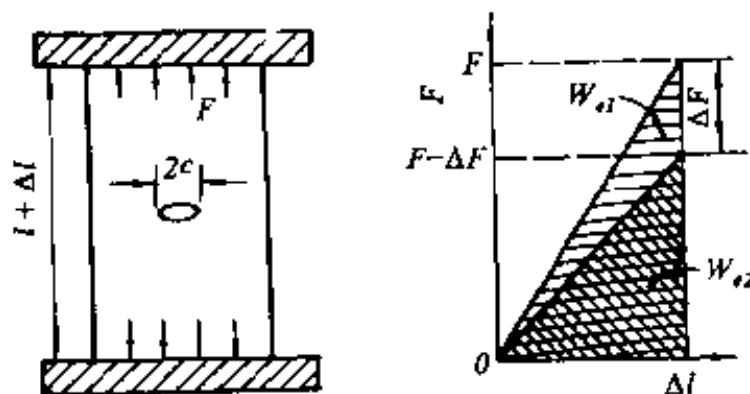


图 2.3 裂纹扩散临界条件的导出

将一单位厚度的薄板拉长到 $l + \Delta l$, 然后将两端固定。此时板中储存的弹性应变能为 $W_{e1} = 1/2(F \cdot \Delta l)$ 。然后人为地在板上割出一条长度为 $2c$ 的裂纹, 产生两个新表面, 原来储存的弹性应变能

就要降低,有裂纹后板内储存的应变能为 $W_{e2} = 1/2(F - \Delta F) \cdot \Delta l$, 应变能降低为 $W_e = W_{e1} - W_{e2} = 1/2\Delta F \cdot \Delta l$, 欲使裂纹进一步扩展, 应变能将进一步降低。降低的数量应等于形成新表面所需的表面能。

由弹性理论可以算出,当人为割开长 $2c$ 的裂纹时,平面应力状态下应变能的降低为

$$W_e = \frac{\pi c^2 \sigma^2}{E} \quad (2.13)$$

式中, c 为裂纹半长; σ 为外加应力; E 是弹性模量。如为厚板,则属平面应变状态,此时

$$W_e = (1 - \mu^2) \frac{\pi c^2 \sigma^2}{E} \quad (2.14)$$

式中, μ 为泊松比。

产生长度为 $2c$, 厚度为 1 的两个新断面所需的表面能为

$$W_s = 4c\gamma \quad (2.15)$$

式中, γ 为单位面积上的断裂表面能, 单位为 J/m^2 。

裂纹进一步扩展 $2dc$, 单位面积所释放的能量为 $\frac{dw_e}{2dc}$, 形成新的单位表面积所需的表面能为 $\frac{dw_s}{2dc}$, 因此, 当 $\frac{dw_e}{2dc} < \frac{dw_s}{2dc}$ 时, 为稳定状态, 裂纹不会扩展; 反之, $\frac{dw_e}{2dc} > \frac{dw_s}{2dc}$ 时, 裂纹失稳, 迅速扩展; 当 $\frac{dw_e}{2dc} = \frac{dw_s}{2dc}$ 时, 为临界状态。又因

$$\frac{dw_e}{2dc} = \frac{d}{2dc} \left(\frac{\pi c^2 \sigma^2}{E} \right) = \frac{\pi \sigma^2 c}{E} \quad (2.16)$$

$$\frac{dw_s}{2dc} = \frac{d}{2dc} (4c\gamma) = 2\gamma \quad (2.17)$$

因此临界条件是

$$\frac{\pi c \sigma^2}{E} = 2\gamma \quad (2.18)$$

由此推出的临界应力为

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad (2.19)$$

如果是平面应变状态,则

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma}{(1-\mu^2)\pi c}} \quad (2.20)$$

这就是 Griffith 从能量观点分析得出的结果。(2.12)式和(2.19)式基本一致,只是系数稍有差别,而且和(2.6)式理论强度的公式很类似。(2.6)式中 a 为原子间距,而式(2.19)中 c 为裂纹半长。可见,如果我们能控制裂纹长度和原子间距在同一数量级,就可使材料达到理论强度。当然,这在实际上很难做到,但已给我们指出了制备高强材料的方向,即 E 和 γ 要大,而裂纹尺寸要小。应注意(2.19)式和(2.20)式是从平板模型推导出来的,物体几何条件的变化,对结果也会有影响。

Griffith 用刚拉制的玻璃棒做试验。玻璃棒的弯曲强度为 6GPa,在空气中放置几小时后强度下降成 0.4GPa。强度下降的原因是由于大气腐蚀形成表面裂纹。还有人用温水溶去氯化钠表面的缺陷,强度即由 5MPa 提高到 1.6GPa。可见表面缺陷对断裂强度影响很大。还有人把石英玻璃纤维分割成几段不同的长度,测其强度时发现,长度为 12cm 时,强度为 275MPa;长度为 0.6cm 时,强度可达 760MPa。这是由于试件长,含有危险裂纹的机会就多。其他形状试件也有类似的规律,大试件强度偏低,这就是所谓的尺寸效应。弯曲试件的强度比拉伸试件强度高,也是因为弯曲试件的横截面上只有一小部分受到最大拉应力的缘故。

从以上实验可知,Griffith 微裂纹理论能说明脆性断裂的本质——微裂纹扩展,且与实验相符,并能解释强度的尺寸效应。

这一理论应用于玻璃等脆性材料上取得了很大的成功,但用到金属与非晶体聚合物时遇到了新的问题。实验得出的 σ_c 值比按

(2.19)式算出的大得多。Orowan 指出延性材料受力时产生大的塑性形变,要消耗大量能量,因此 σ_c 提高。他认为可以在 Griffith 方程中引入扩展单位面积裂纹所需的塑性功 γ_p 来描述延性材料的断裂,即

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E(\gamma + \gamma_p)}{\pi c}} \quad (2.21)$$

通常 $\gamma_p \gg \gamma$, 例如高强度金属 $\gamma_p \approx 10^3 \gamma$, 普通强度钢 $\gamma_p = (10^4 - 10^5) \gamma$ 。因此,对具有延性的材料, γ_p 控制着断裂过程。典型陶瓷材料 $E = 3 \times 10^{11} \text{Pa}$, $\gamma = 1 \text{J/m}^2$, 如有长度 $c = 1 \mu\text{m}$ 的裂纹,则按(2.19)式, $\sigma_c \approx 4 \times 10^8 \text{Pa}$ 。高强度钢,假定 E 值相同, $\gamma_p = 10^3 \gamma = 10^3 \text{J/m}^2$, 则 $\sigma_c = 4 \times 10^8 \text{Pa}$ 时,临界裂纹长度可达 1.25mm ,比陶瓷材料的允许裂纹尺寸大了三个数量级。由此可见,陶瓷材料存在微观尺寸裂纹时便会导致在低于理论强度的应力下发生断裂,而金属材料则要有宏观尺寸的裂纹才能在低应力下断裂。因此,塑性是阻止裂纹扩展的一个重要因素。

实验表明,断裂表面能 γ 比自由表面能大。这是因为储存的弹性应变能除消耗于形成新表面外,还有一部分要消耗在塑性形变、声能、热能等方面。表 2.1 列出了一些单晶材料的断裂表面能。对于多晶陶瓷,由于裂纹路径不规则,阻力较大,测得的断裂表面能比单晶大。

表 2.1 一些单晶的断裂表面能

晶 体	温度(K)	断裂表面能(J/m ²)
云母(真空条件下)	298	4.6
LiF(在液氮中)	77	0.4
MgO(在液氮中)	77	1.5
CaF ₂ (在液氮中)	77	0.5
BaF ₂ (在液氮中)	77	0.3
CaCO ₃ (在液氮中)	77	0.3
Si(在液氮中)	77	1.8

续表

晶 体	温度(K)	断裂表面能(J/m ²)
NaCl(在液氮中)	77	0.3
蓝宝石(10 $\bar{1}$ 1)面	298	6
蓝宝石(10 $\bar{1}$ 0)面	298	7.3
蓝宝石(11 $\bar{2}$ 3)面	77	32
蓝宝石(10 $\bar{1}$ 1)面	77	24
蓝宝石(2243)面	77	16
蓝宝石(1123)面	298	24

§ 2.4 应力场强度因子和平面应变断裂韧性

Griffith 理论提出后,一直被认为只适用于玻璃、陶瓷这类脆性材料,对其在金属材料中的应用没有受到重视。从 40 年代起,金属材料的结构接连发生了一系列重大的脆性断裂事故。例如 1940—1945 年第二次世界大战期间,美国近千艘全焊接“自由轮”(标准船)发生了 1000 多次脆性破坏事故,其中 238 艘完全破坏;1950 年美国北极星导弹固体燃料发动机壳体在试验发射时发生爆炸;1952 年 ESSO 公司的原油罐因脆性断裂倒塌。从大量事故分析中发现,结构件中往往不可避免地存在着宏观裂纹,结构件在低应力下脆性破坏正是这些裂纹扩展的结果。传统的方法难于对断裂进行分析,不能定量地处理问题并直接用于设计。在这样背景下,近 30 年来迅速发展了一门新的力学分支——断裂力学,它是研究含裂纹物体的强度和裂纹扩展规律的科学,也可称为裂纹力学。它说明断裂是裂纹这种宏观缺陷扩展的结果,阐明了宏观裂纹降低断裂强度的作用,突出了缺陷对材料性能的重要影响。这里我们主要介绍一些和材料有关的基本概念。

一、裂纹扩展方式

裂纹有三种扩展方式或类型:掰开型(I 型)、错开型(II 型)

及撕开型(Ⅲ型),见图 2.4。其中掰开型扩展是低应力断裂的主要原因,也是 10 多年来实验和理论研究的主要对象,这里也主要介绍这种扩展类型。

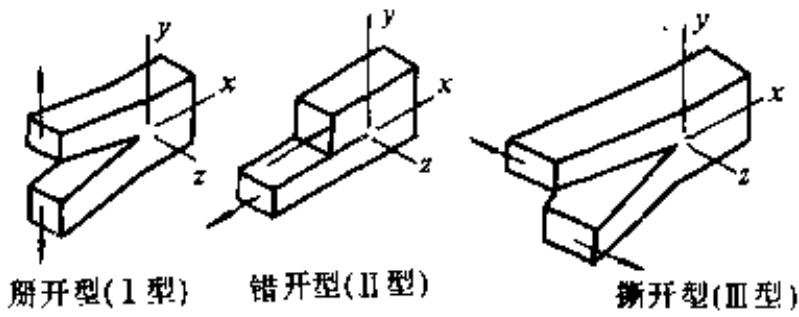


图 2.4 裂纹扩展的三种类型

我们用不同裂纹尺寸 c 的试件做拉伸试验,测出断裂应力 σ_c ,发现断裂应力与裂纹长度有如图 2.5 所示的关系。

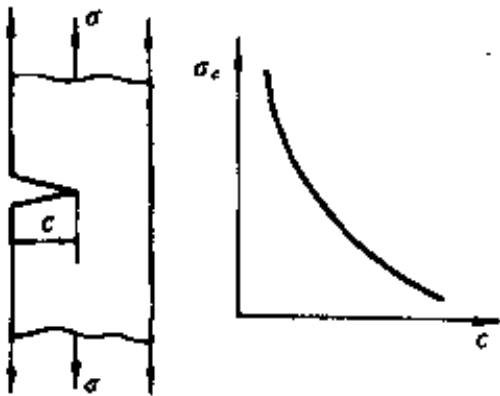


图 2.5 裂纹长度与断裂应力的关系

该关系可表示为

$$\sigma_c = Kc^{-\frac{1}{2}} \quad (2.22)$$

K 为与材料、试件尺寸、形状、受力状态等有关的系数。该式说明,当作用应力 $\sigma = \sigma_c$ 或 $K = \sigma_c c^{\frac{1}{2}}$ 时,断裂立即发生。这是由实验总结出的规律。说明断裂应力受现有裂纹长度制约。

二、裂纹尖端应力场分析

1957 年 Irwin 应用弹性力学的应力场理论对裂纹尖端附近的应力场进行了较深入的分析,对于 I 型裂纹得到如下结果(图 2.6):

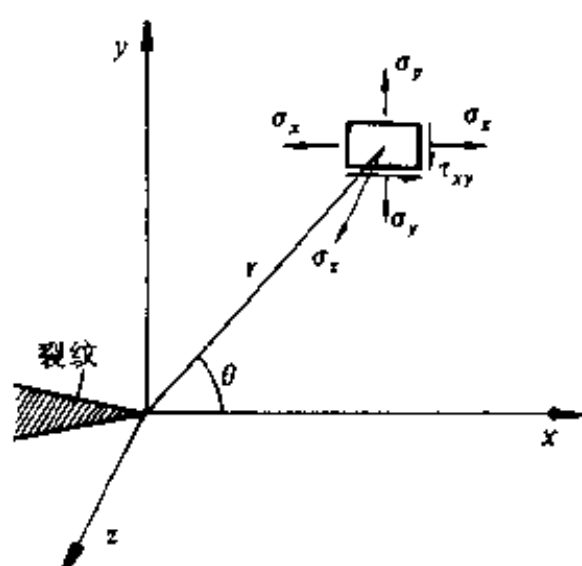


图 2.6 裂纹尖端附近的应力分布

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \\ \sigma_{yy} &= \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \\ \tau_{xy} &= \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \end{aligned} \right\} \quad (2.23)$$

式中, K_1 为与外加应力 σ 、裂纹长度 c 、裂纹种类和受力状态有关的系数, 称为应力场强度因子, 其下标表示系 I 型扩展类型, 单位为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ 。

(2.23) 式也可写成

$$\sigma_{ij} = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad (2.24)$$

式中, r 为半径向量, θ 为角坐标。

当 $r \ll c$, $\theta \rightarrow 0$ 时, 即为裂纹尖端处的一点, 则

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{K_1}{\sqrt{2\pi r}} \quad (2.25)$$

使裂纹扩展的主要动力是 σ_{yy} 。

三、应力场强度因子及几何形状因子

(2.25)式中 σ_m 即(2.9)式的 σ_A , 所以可将(2.25)式改写成

$$K_I = \sqrt{2\pi r} \sigma_A = \frac{2 \sqrt{2\pi r}}{\sqrt{\rho}} \sigma \sqrt{c} = Y \sigma \sqrt{c} \quad (2.26)$$

K_I 是反映裂纹尖端应力场强度的强度因子。 Y 为几何形状因子, 它和裂纹型式、试件几何形状有关。求 K_I 的关键在于求 Y 。求不同条件下的 Y 即为断裂力学的内容, Y 也可通过试验得到。各种情况下的 Y 已汇编成册, 供查索。图 2.7 列举出几种情况下的 Y 值, 例如, 图 2.7(c) 中三点弯曲试样, 当 $S/W=4$ 时, 几何形状因子为

$$Y = [1.93 - 3.07(c/W) + 14.5(c/W)^2 - 25.07(c/W)^3 + 25.8(c/W)^4]$$

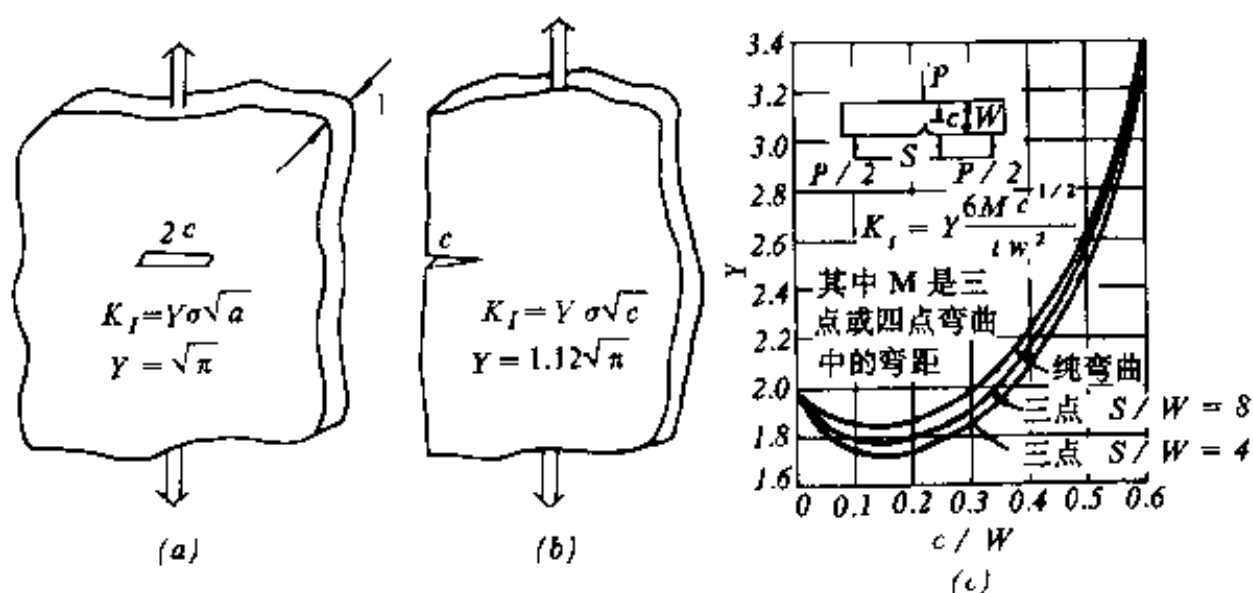


图 2.7 几种情况下的 Y 值

- (a) 大而薄的板, 中心穿透裂纹;
- (b) 大而薄的板, 边缘穿透裂纹;
- (c) 三点弯曲切口梁。

四、临界应力场强度因子及断裂韧性

按照经典强度理论,在设计构件时,断裂准则是 $\sigma \leq [\sigma]$,即使使用应力应小于或等于允许应力。允许应力 $[\sigma] = \sigma_f/n$ 或 σ_{ys}/n , σ_f 为断裂强度, σ_{ys} 为屈服强度, n 为安全系数。 σ_f 与 σ_{ys} 都是材料常数;上面已经谈到,这种设计方法和选材的准则没有抓住断裂的本质,不能防止低应力下的脆性断裂。按断裂力学的观点,必须提出新的设计思想和选材准则,为此采用一个新的表征材料特征的临界值。此临界值叫做平面应变断裂韧性,它也是一个材料常数,从破坏方式为断裂出发,这一判据可表示为

$$K_{Ic} = Y\sigma \sqrt{c} \leq K_{Ic} \quad (2.27)$$

就是说应力场强度因子小于或等于材料的平面应变断裂韧性,所设计的构件才是安全的。这一判据内考虑了裂纹尺寸。

下面举一具体例子来说明两种设计选材方法的差异。有一构件,实际使用应力 σ 为 1.30GPa 有下列两种钢待选:

$$\text{甲钢: } \sigma_{ys} = 1.95\text{GPa}, K_{Ic} = 45\text{MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{乙钢: } \sigma_{ys} = 1.56\text{GPa}, K_{Ic} = 75\text{MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$$

根据传统设计 $\sigma \times \text{安全系数} \leq \text{屈服强度}$ 。

$$\text{甲钢的安全系数: } n = \frac{\sigma_{ys}}{\sigma} = \frac{1.95\text{GPa}}{1.30\text{GPa}} = 1.5$$

$$\text{乙钢的安全系数: } n = \frac{1.56}{1.30} = 1.2$$

可见选择甲钢比选乙钢安全。

但是根据断裂力学观点,构件的脆性断裂是裂纹扩展的结果,所以应该计算 K_I 是否超过 K_{Ic} 。据计算, $Y = 1.5$, 设最大裂纹尺寸为 1mm, 则由 $\sigma_c = \frac{K_{Ic}}{Y \sqrt{c}}$ 算出:

$$\text{甲钢的断裂应力: } \sigma_c = \frac{45 \times 10^6}{1.5 \sqrt{0.001}} = 1.0\text{GPa}$$

$$\text{乙钢的断裂应力: } \sigma_c = \frac{75 \times 10^6}{1.5 \sqrt{0.001}} = 1.67 \text{ GPa}$$

因为甲钢的 σ_c 小于 1.30 GPa, 因此是不安全的, 会导致低应力脆性断裂; 乙钢的 σ_c 大于 1.30 GPa, 因而是安全可靠的。可见, 两种设计方法得出截然相反的结果。按断裂力学观点设计, 既安全可靠, 又能充分发挥材料的强度, 合理使用材料。而按传统观点, 片面追求高强度, 其结果不但不安全, 而且还埋没了乙钢这种非常合用的材料。

从上面分析可以看到 K_{Ic} 这一材料常数的重要性, 有必要进一步研究其物理意义。

五、裂纹扩展的动力与阻力

Irwin 将裂纹扩展单位面积所降低的弹性应变能定义为应变能释放率或裂纹扩展力, 对于有内裂(长 $2c$)的薄板, 上节已推出 (2.16) 公式

$$G = \frac{dW_e}{2dc} = \frac{\pi c \sigma^2}{E} \quad (2.28)$$

为使裂纹扩展的动力。如为临界状态, 则

$$G_c = \frac{\pi c \sigma_c^2}{E} \quad (2.29)$$

对于有内裂的薄板, 由图 2.7(a) 得, $K_I = \sqrt{\pi} \sigma \sqrt{c}$, 将 $K_{Ic}^2 = \pi c \sigma_c^2$ 代入上式, 得

$$G_c = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad (\text{平面应力状态}) \quad (2.30)$$

$$G_c = \frac{(1 - \mu^2) K_{Ic}^2}{E} \quad (\text{平面应变状态}) \quad (2.31)$$

对于脆性材料, $G_c = 2\gamma$, 由此得

$$K_{Ic} = \sqrt{2E\gamma} \quad (\text{平面应力状态}) \quad (2.32)$$

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{1 - \mu^2}} \quad (\text{平面应变状态}) \quad (2.33)$$

可见 K_{Ic} 与材料本征参数 E, γ, μ 等物理量有直接关系, 因而 K_{Ic} 也应是材料的本征参数, 它反映了具有裂纹的材料对外界作用的一种抵抗能力, 也可以说是阻止裂纹扩展的能力, 因此是材料的固有性质。

六、柔度标定法求几何形状因子

对于给定的试样尺寸比例和荷载简图, 如何按照试样上现有裂纹长度 c 及断裂荷载下算出的断裂应力 σ_c , 求该材料的断裂韧性 K_{Ic} , 其关键问题是求几何形状因子 Y 。这一节讨论 Y 值的求法。

这里不是从应力场分析, 而是通过实验求 Y 。用已知弹性及变形常数 E 和 μ 的一种典型脆性材料 (即断裂时, 断口无明显塑性变形的材料, 如高强合金铝) 做成试样, 试样按规定的尺寸比例和荷载简图, 规定的人工切口形状及切口宽, 改变切口的深度 c (模拟裂纹扩展的不同阶段)。测定不同 c/W 下的荷载 F 与试件变形 δ 的关系曲线, 如图 2.8 所示。在弹性变形范围内, 对应于每一 c/W , 试件的柔度 $C = \delta/F$ 为一常数。

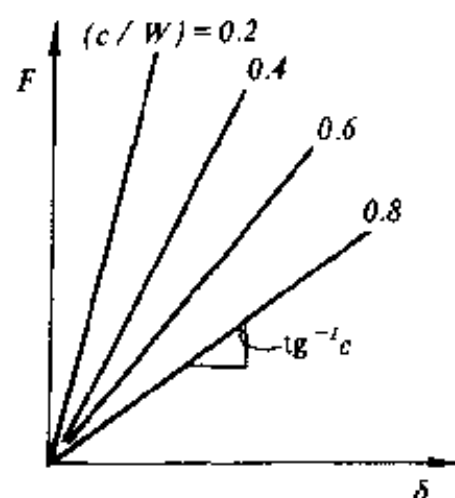


图 2.8 不同相对切口深度下的柔度量测曲线

在缓慢加载下 (位移速率为 0.05mm/min), 裂纹开始扩展的瞬间可视 F_c 为常数, 此时试件存贮的弹性应变能

$$W_e = \frac{F_c \delta_c}{2} = \frac{1}{2} F_c^2 C \quad (2.34)$$

当裂纹扩展了 dc 时, 裂纹扩展动力 (以直通切口为例):

$$G_c = \left(\frac{dW_c}{dA} \right)_c = \frac{1}{2} R_c^2 \left(\frac{dC}{dA} \right)_c = \frac{F_c^2}{2bW} \frac{dC}{d(c/W)} \quad (2.35)$$

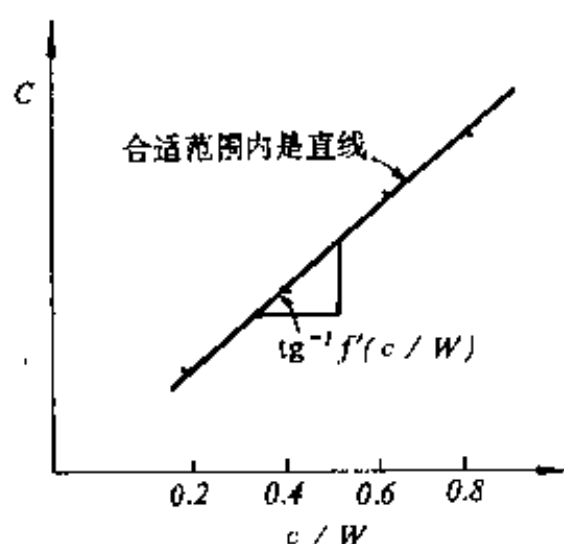


图 2.9 $C-(c/W)$ 曲线

式中的 $\frac{dC}{d(c/W)}$ 可通过测得的 $C-c/W$ 曲线的斜率 $f'(c/W)$ 求得, 见图 2.9。

用曲线拟合法, 选择相关系数最大的曲线形式, 得 $\frac{dC}{d(c/W)} = f'(c/W)$ 。

从另一角度分析, (2.31) 式移项

$$\left. \begin{aligned} K_{Ic}^2 &= \frac{EG_c}{(1-\mu^2)} \\ K_{Ic}^2 &= Y^2 \sigma_c^2 c = Y^2 \sigma_c^2 W \cdot (c/W) \end{aligned} \right\} \quad (2.36)$$

将 (2.35) 式代入 (2.36) 式, 即可求得几何形状因子 Y 随 c/W 而变化的表达式。

七、线弹性计算公式对试件尺寸的要求

上节所推导出来的断裂判据, 是由线弹性力学推导出来的。实际上在裂纹前沿附近, 由于高度的应力集中, 临近临界状态之前就已出现小区域的塑性形变, 从而使此区域内的应力状态发生变化。如果此区域的大小与原有裂纹长度等尺寸相差不大, 则很难将这种应力状态归结为线弹性的。因此, 为了准确地引用由线弹性力学计算出的断裂判据, 必须将可能出现的塑性小区域的大小限制在一定范围之内。具体限制有两个方面:

1. 裂纹前沿的塑性形变区尺寸对裂纹长度的要求

在 Irwin 应力场公式中, 当 $\theta=0$ 时 (即在裂纹前沿附近), y 方

向的应力 $\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}}$, r 为距裂纹尖端的距离。根据分析, 该处的主应力也是 σ_y , σ_y 与 r 的关系见图 2.10 所示。

当 $r=r_0$ 时, $\sigma_y=\sigma_{ys}$ 。由于屈服应力下, 材料可容纳甚多的塑性变形, 所以在 $r<r_0$ 的区域, σ_y 也都等于 σ_{ys} , 此区域即称为塑性变形区。据此可得塑性区尺寸

$$r_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (2.37)$$

对于给定的材料, 应力强度因子 K_I 愈大, 塑性区尺寸 r_0 愈大。

在平面应变状态下, 考虑了原试样的侧向约束, 实际的屈服强度更高一些, 即 $\sigma'_{ys} = \sqrt{2} \sqrt{2} \sigma_{ys}$, 因此平面应变状态下, 塑性区尺寸将减小为

$$r'_0 = \frac{1}{4 \sqrt{2} \pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (2.38)$$

其极限尺寸 $(r'_0)_c = \frac{1}{4 \sqrt{2} \pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (2.39)$

J. F. Knott 用边界配位法计算了紧凑拉伸试样和三点弯曲试样上, 不同 r/c 处的 σ_y 分量的精确解

$$\begin{aligned} \sigma_y(r, \theta) = & c_1 f_1(\theta) r^{-1/2} + c_2 f_2(\theta) r^0 + c_3 f_3(\theta) r^{1/2} + c_4 f_4(\theta) r \\ & + c_5 f_5(\theta) r^{3/2} + \dots \end{aligned}$$

并与近似解 $\sigma_1 = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}}$ 进行对比, 得出相对误差 $\frac{\sigma_1 - \sigma}{\sigma} \times 100\%$ 随 r/c 的变化规律, 见图 2.11。

从曲线可知, 如果 $r/c < \frac{1}{15\pi}$, 则用三点弯曲试件时, 相对误差

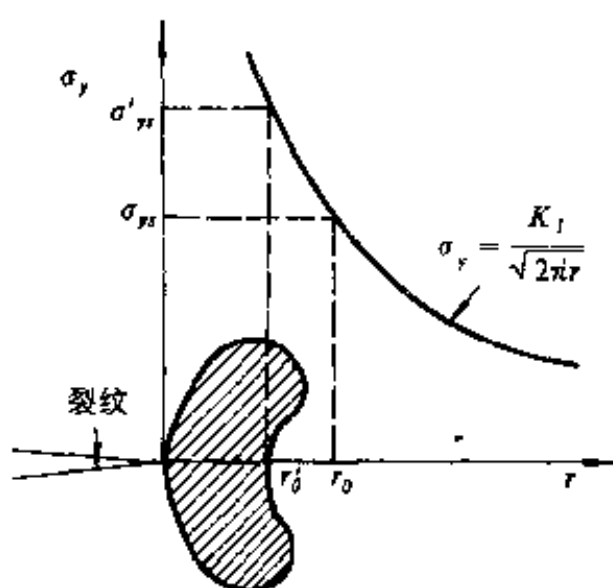


图 2.10 裂纹尖端的塑性变形区

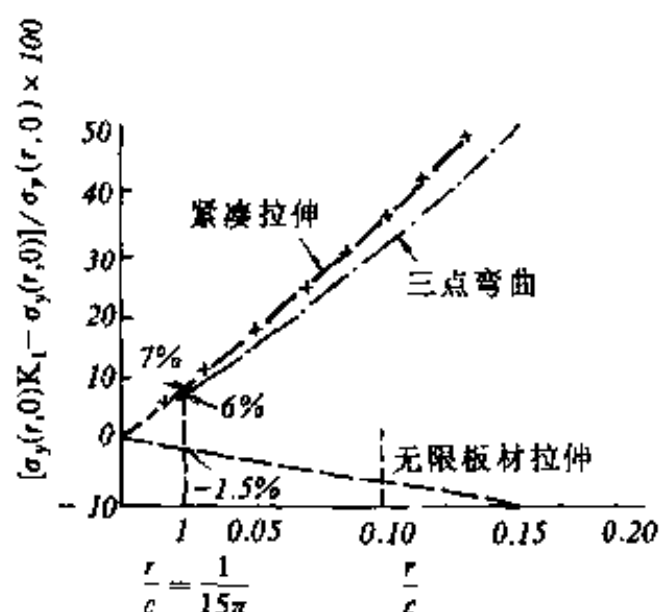


图 2.11 不同试样应力场的近似解与精确解的相对误差

小于 6%，说明近似解法的误差不大，而且应力值偏大，使用时在安全一侧。

因此，如果限制塑性区尺寸 r_0 ，使得 $r/c \leq \frac{1}{15\pi}$ ，近似求解线弹性应力场强度因子 K_I 可行性成立，则

$$\begin{aligned} \text{裂纹长 } c &\geq 15\pi \times (r_0)_c = 15\pi \times \frac{1}{4\sqrt{2}\pi} \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \\ &= 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.40)$$

如果满足这个条件，则称为小范围塑性形变。线弹性断裂判据仅适用于这种条件下。换句话说，用试样测 K_{Ic} 时，裂纹的长度不能太短，要满足上式。例如，对氧化铝瓷

$$c \geq 2.5 \left(\frac{5}{350} \right)^2 = 0.51 \text{ (mm)};$$

对钢材

$$c \geq 2.5 \left(\frac{120}{1600} \right)^2 = 14 \text{ (mm)}$$

所以金属试样和高分子材料试样的预制裂纹不能太小。也就是说,试样的几何尺寸不能太小。

2. 对试样其他尺寸的要求

如果试样的前后表面不受外力,即 $\sigma_z = 0$, 对于太薄的试样,只受 σ_x 及 σ_y , 则为平面应力状态。在这种情况下,倾斜截面上的剪应力 τ_{xy} 较大,所以发生塑性变形的可能性大,因而发生脆性断裂的倾向就小。这也是上节研究裂纹尖端塑性区尺寸时,平面应力状态的塑性区尺寸较大的原因。

一般试样有足够的厚度,在离试件表面一定距离的内部属于平面应变状态,而前后两个表面则属平面应力状态。表面上的较大的应力状态必然要影响到厚度中间的平面应变状态。因此,愈薄的试样,这种影响就愈大,故断裂判据的适用条件还要求试样的厚度

$$B \geq 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (2.41)$$

同样,还对试样的净宽,即开裂剩余部分的尺寸有所限制,即

$$(W - c) \geq 2.5 \left(\frac{K_{Ic}}{\sigma_{ys}} \right)^2 \quad (2.42)$$

式中, W 为试样的宽度。

由于无机材料本身的屈服强度甚高,但断裂韧性 K_{Ic} 却较低,上述限制均不难满足,所以试样的尺寸可以做得相当小,高、宽仅几毫米。

八、断裂韧性的测试方法

近来有好几种脆性材料断裂韧性的测试方法,所得结果大致能相互验证,视具体条件而定。通常,研究较成熟的一种方法是单边直通切口梁法 (SENB 法),此法虽然在国内外已经流行,但因受切口钝化的影响,对于细晶粒瓷,用这种方法测得的断裂韧性往往偏大。尤其受切口宽度的影响很大,而过份要求窄的切口,无论在

国内还是国外,切口技术及其效率尚不足以使之广为推行。所以,至今国内外尚未见到国家试验标准颁布。其它类似的方法还可以举出的有:双扭法,一般国际公认此法较为成熟,因为在加载过程中,达到失稳断裂之前,此法具有一段裂纹缓慢扩展阶段,因而在失稳断裂一刹那,裂纹的形状与自然断裂的裂纹一样,不存在切口模拟问题,而且 K_{Ic} 表达式中,不出现临界裂纹长度值 a_c ,不必量测 a_c ,所以获得的数值较准确。此法的缺点是试件尺寸较大,而且属于大裂纹,与陶瓷具体常见的裂纹有差别。

还可以举出一种较好的山形切口法,它是以一个山形的切口取代直通切口。在断裂过程中,随着裂纹的扩展,裂纹前沿的宽度不断增大,同时也增加了裂纹扩展阻力,使之产生裂纹的亚稳态生长,直到裂纹长度达到临界值 a_c 时,发生失稳断裂。此法的优点与双扭法相同。试件的受力方式有短棒劈裂法、三点弯曲山形切口梁法等,效果均比直通切口梁法好,只是由于开发较迟,尚未广泛采用。

另一类 K_{Ic} 测试方法是针对小裂纹的扩展的。比较成熟的方法是由 Knoop 硬度压头,以不同荷载,在三点弯曲梁试件的受拉面中部,制造各试件上尺寸不等的人工缺陷。根据各试件的断裂强度与缺陷尺寸的规律,经过拟合求得 K_{Ic} 值。此法待推广。

下面介绍几种最常见的方法:

1. 单边切口梁法(SEN B 法)*

试件几何形状及受力状态见图 2.12。试件为矩形截面的长条状,经切、磨、抛光。试件的受拉表面应该采用 W7# 金刚石研磨膏抛光,达到 $\nabla 7$ 。保证棱角互相垂直。边棱应纵向倒角 R0.5。B, W 尺寸在整个试件长度范围内的变化不应超过 0.02mm。然后用内

* 该方法参照(75-70-03)常规性能评价方法标准“高温结构陶瓷平面应变断裂韧性试验方法”1988.10 北京建材院。

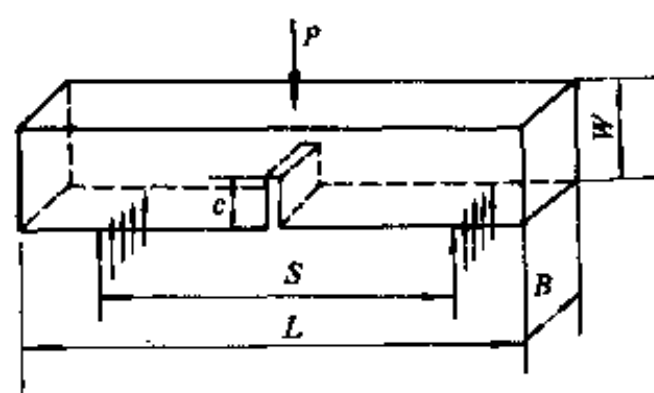


图 2.12 切口梁试件尺寸代号及受力简图

圆切割机切成切口深度为 c , 金刚石锯片的厚度应不超过 0.25mm 。因是盘式内圆锯片, 试件上切口前沿不是直线, 表面的 c 值偏大, 在中心则偏小。按四等分点法, 求中间的三个等分点处的 c 值的平均数作为采用的 c 值。试件尺

寸的比例为: $c/W = 0.4 - 0.6$; $W/S = 1/4$; $B \approx \frac{1}{2}W$ 。

三点弯曲受力下, K_{Ic} 值的计算公式可沿用美国 ASTM E 399-74 中所列公式

$$K_{Ic} = \sigma_c \sqrt{a} Y = \frac{P_c}{B} \frac{S}{W^{3/2}} f(c/W) \quad (\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}) \quad (2.43)$$

式中

$$f(c/W) = 2.9(c/W)^{1/2} - 4.6(c/W)^{3/2} + 21.8(c/W)^{5/2} - 37.6(c/W)^{7/2} + 38.7(c/W)^{9/2}$$

P_c 为临界荷载。陶瓷等脆性材料的临界荷载即为最大荷载。据研究, 加载速度按形变速度来控制, 规定为 0.05mm/min 。实验机上应有记录瞬时最大荷载的装置。切口梁法只适用于 $\bar{d} = 20 - 40\mu\text{m}$ 的粗晶粒陶瓷。如果是细晶粒陶瓷 ($\bar{d} < 2 - 4\mu\text{m}$), 将使测得的 K_{Ic} 数值偏大。

下面列出使用 BASIC 语言的计算程序, 用以计算成组的断裂韧性数据, 并求出平均值及标准离差。程序中 A 为切口深, B 为试件宽, W 为试件高, S 为跨距, P 为断裂荷载, 所得 K_{Ic} 值的单位为 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

```
1 WIDTH 80,25
5 PRINT "KIC CALC."
```

```

10 INPUT N
15 PRINT "N="; N
20 PRINT TAB(0); "T"; TAB(13); "A"; TAB(25); "B"; TAB(37); "W";
    TAB(49); "S"; TAB(61); "P"; TAB(71); "KIC"
25 PRINT TAB(0); "No"; TAB(12); "mm"; TAB(24); "mm"; TAB(36);
    "mm"; TAB(48); "mm"; TAB(60); "kg" TAB(69); "MPam^.5"
30 PRINT
31 X=0
32 E=0
35 FOR I=1 TO N
40 READ A,B,W,S,P
45 C=P*S/(B*W^ 1.5)
50 D=A/W
55 Y=2.9*D^.5-4.6*D^ 1.5+21.8*D^ 2.5-37.6*D^ 3.5
    +38.7*D^ 4.5
60 K(I)=Y*C*10^(-.5)
65 PRINT TAB(0); I; TAB(9); A; TAB(21); B; TAB(33); W; TAB(45);
    S; TAB(57); P; TAB(69); K(I)
70 Q(I)=K(I)^ 2
80 X=X+K(I)
85 E=E+Q(I)
90 NEXT I
95 PRINT
100 T=X/N
110 PRINT "mean KIC="; T
115 U=((E-X^ 2/N)/(N-1))^.5
120 PRINT "standard deviation="; U
125 V=U/T
130 PRINT "coefficient of variation="; V
140 DATA 2.6,5.92,5.96,23.84,16.64,2.681,5.76,6,24,16.4,
    3.133,5.9,6,24.0,12.8

```

2. 双扭法(DT 法)

双扭法适合用于薄片状材料,例如玻璃。此法首先由 Kies 和 Clark 提出,并由 Williams 和 Evans 推导出应变能释放率和应力强度因子。

双扭试件可视为左右对称的两片弹性扭转板,如图 2.13 所示。截面成长方形,厚度比宽度小得多。

在扭矩 $T = \frac{P}{2} \times W_m$ 作用下,横向扭转角

$$\theta = \frac{y}{W_m} = \frac{6Ta}{Wd^3G} \quad (2.44)$$

式中, G 为剪切模量。扭转时板的柔度

$$C = y/P = \frac{3W_m^2 a}{Wd^3G} \quad (2.45)$$

根据断裂力学,裂纹扩展时应变能释放率为

$$G_I = \frac{P^2}{2} \left(\frac{dC}{dA} \right) = \frac{P^2}{2d_a} \left(\frac{dC}{da} \right) \quad (2.46)$$

式中, A 为裂纹的面积。将(2.45)式微分,代入(2.46)式得

$$G_I = \frac{3P^2 W_m^2}{2Wd^3 d_a G} \quad (2.47)$$

则应力强度因子为

$$K_I = \sqrt{EG_I} = \left(\frac{3EP^2 W_m^2}{2Wd^3 d_a G} \right)^{1/2} \quad (2.48)$$

因为 $\frac{E}{G} = 2(1+\mu)$, μ 为波桑比,上式简化成:

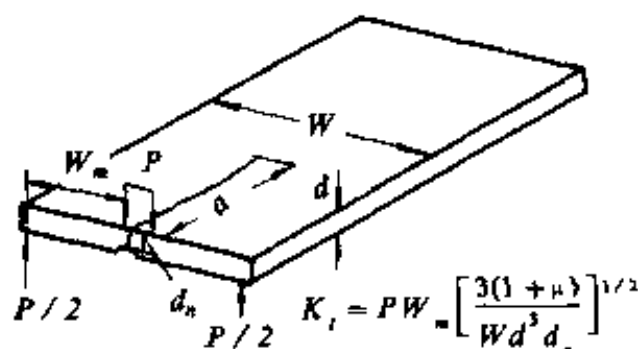


图 2.13 双扭试样

$$K_I = PW_m \left[\frac{3(1+\mu)}{Wd^3d_s} \right]^{1/2} \quad (2.49)$$

一般说,试件尺寸为 $2 \times 24 \times 30 - 2 \times 24 \times 10 (\text{mm}^3)$ 。在试件的底面,沿长度方向,在宽度的中点开一条槽,以保证裂纹沿着此槽向后扩展。槽深占厚度的 $1/3 - 1/2$ 。用固定在压头上的两个钢珠施加载荷于试件的前端。试件对称地支承在两条平行于长度方向的均一凸起棱上。加载速度为 0.05mm/min 。为引导裂纹的出现位置,在二施力点的中间,于试件边缘上刻一浅缺口,宽约 0.3mm ,深约为 0.5mm 。此法的优点是 K_I 值与裂纹长 a 无关。

3. Knoop 压痕三点弯曲梁法*

此法适用于致密的陶瓷及玻璃,其特点是在简支梁试件受拉面的中部,用 Knoop 压头制造一人工的非贯穿尖锐裂纹。裂纹长度方向垂直于梁的纵轴。此裂纹更接近实际无机材料上的表面微裂纹状态。然后进行三点弯曲试验。在断裂后,用读数显微镜观察断口,看到裂纹起始处有半椭圆形断裂区,其中包含较清晰的预制断裂面形状,量测其深度 a 及长度 $2c$ 作为计算的依据。

Knoop 压头的形状如图 2.14

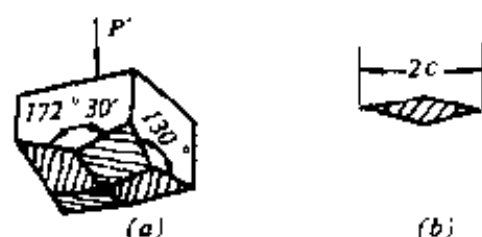


图 2.14 Knoop 压头及压痕形状

(a)所示,用 W0.5 研磨膏在试件表面上抛光,用 $450 - 4600 \text{g}$ 的压力缓慢地将 Knoop 压头压在试件表面,满载持续 30 秒,在试件表面留下一个菱形压痕,如图 2.14(b)所示。在深度方向上留下的半椭圆截面的内

* 参考文献: Z. D. Guan and J. H. Gong, "Investigation of Test Reliability in K_{IC} Determination with Knoop Indented 3 pt. Bending Method", pp. 696-70 in 3rd International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines. (Las Vegas, Nov. 1988). Edited by V. J. Tennery (The American Ceramics Society Inc., 1989)

部挤裂伤痕为试件的隐伤,构成试件受力断裂的起点。

试件在受三点弯曲试验时,折断面应穿过 Knoop 压痕。

带有半椭圆形尖锐裂纹的无机材料,在垂直于裂纹平面方向上受拉应力 σ 时,材料在断面处的应力强度因子

$$K_I = M_\sigma \sigma \sqrt{\frac{\pi a}{Q}} \quad (2.50)$$

式中, M_σ 是裂纹前后表面总的修正因子,由裂纹深度 a 与试件厚度 t 的比值计算,见图 2.15。 Q 是裂纹形状因子,

$$Q = \varphi^2 - 0.212 \left(\frac{\sigma}{\sigma_s} \right)^2 \quad (2.51)$$

式中 σ_s 为拉伸屈服应力。 $0.212 \left(\frac{\sigma}{\sigma_s} \right)^2$ 为塑性区修正因子。因为陶瓷材料的 $\sigma_s \gg \sigma$,故可认为 $Q = \varphi^2$, φ 为椭圆积分

$$\varphi = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[1 - \frac{c^2 - a^2}{c^2} \sin^2 \theta \right]^{1/2} d\theta$$

φ^2 值见表 2.2。

由式(2.50)看出,对同一

种材料, K_{Ic} 是常数,则 σ_c 与 $a^{-1/2}$ 应呈直线关系。采用系列化的压痕荷载可得系列化的压痕尺寸 a 与 $2c$ 。实验证明,同一种材料,压痕的 $a/2c$ 是常数。不同的 a 值的系列化试件,在分别做三点弯曲试验时,其由破坏荷载算出的破坏应力 σ_c 也呈系列化。拟合实验所得的 $\sigma_c - a^{-1/2}$ 直线,由斜率可算得 K_{Ic} 值。实验证明,拟合直线的线性相关系数在 0.995 以上。

此法的特点是压痕较接近于实际材料构件的表面尖锐裂纹,

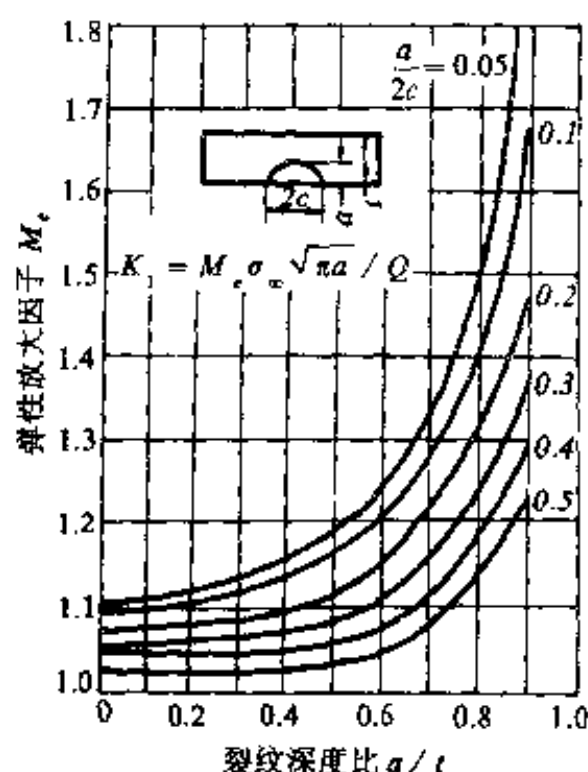


图 2.15 总的表面修正因子曲线

故所得 K_{Ic} 值比较接近实际情况。缺点是压痕尺寸的量测受人为判断的影响。

表 2.2 φ^2 值

φ^2	a/c	φ^2	a/c	φ^2	a/c	φ^2	a/c	φ^2	a/c
1.00	0.00	1.30	0.39	1.60	0.59	1.90	0.76	2.20	0.89
1.02	0.06	1.32	0.41	1.62	0.60	1.92	0.77	2.22	0.90
1.04	0.12	1.34	0.42	1.64	0.61	1.94	0.78	2.24	0.91
1.06	0.15	1.36	0.44	1.66	0.62	1.96	0.79	2.26	0.92
1.08	0.18	1.38	0.45	1.68	0.64	1.98	0.80	2.28	0.93
1.10	0.20	1.40	0.46	1.70	0.65	2.00	0.81	2.30	0.93
1.12	0.23	1.42	0.48	1.72	0.66	2.02	0.81	2.32	0.94
1.14	0.25	1.44	0.49	1.74	0.67	2.04	0.82	2.34	0.95
1.16	0.27	1.46	0.50	1.76	0.68	2.06	0.83	2.36	0.96
1.18	0.29	1.48	0.52	1.78	0.69	2.08	0.84	2.38	0.97
1.20	0.31	1.50	0.53	1.80	0.70	2.10	0.85	2.40	0.98
1.22	0.32	1.52	0.54	1.82	0.71	2.12	0.86	2.42	0.98
1.24	0.34	1.54	0.55	1.84	0.72	2.14	0.86	2.44	0.99
1.26	0.36	1.56	0.56	1.86	0.73	2.16	0.87	2.46	1.00
1.28	0.38	1.58	0.57	1.88	0.74	2.18	0.88		

4. 山形切口劈裂试件法

该法又称短棒法。所用试件如图 2.16 所示。Barker 曾规定了各部分尺寸的比例关系。在 F 力作用下,切口处受劈裂作用。在临界荷载 P_c 时,可求得材料的临界应力强度因子

$$K_{Ic} = \frac{F_c}{B^{3/2} \tan^{1/2} \frac{\theta}{2} (1 - \mu^2)^{1/2}} f(a_0/B) \quad (2.52)$$

式中, μ 为波桑比, $f(a_0/B)$ 为几何形状因子杜新民、关振铎研究得

$$f(a_0/B) = 9.177 + 12.249(a_0/B) + 2.369(a_0/B)^2 \quad (2.53)$$

荷载由拉杆通过刀口加在试件上。安装刀口时注意应保证 a_0 值准确(见图 2.16)。此法不需要预先制造裂纹。

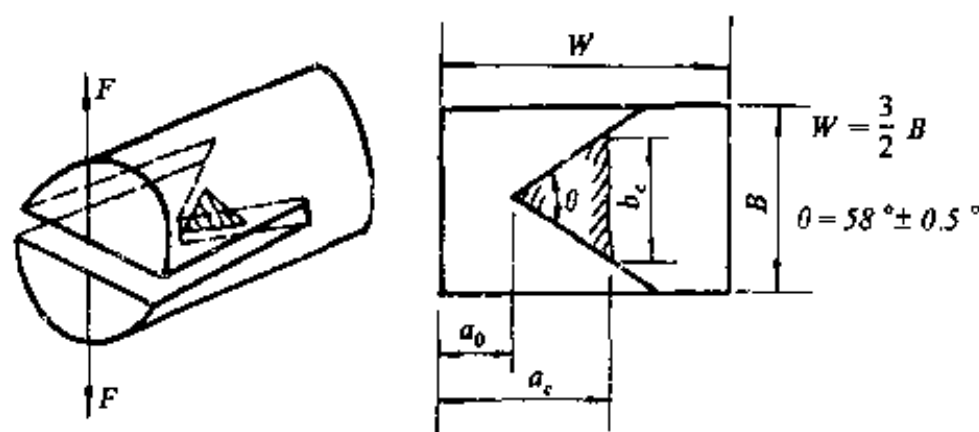


图 2.16 山形切口劈裂试件图

施加荷载的初期,材料处于弹性形变阶段。荷载加到一定值时,在山形尖端处应力加大,发生早期的屈服,金属等延展性材料出现塑性形变。但由于该处上、下、后面三方向均为连续的整体材料,限制了塑性变形区的扩大,故塑变局限在尖端,只能在上下方向上塑变,造成形变能的聚集。在该点达到材料的极限应力时,会突然释放能量,出现裂纹,猝然有声,荷载出现峰值,但不是最大值。至于陶瓷等脆性材料,此现象不明显。

为避免裂纹出现时能量释放过度集中,常在山形尖端处,用废内圆锯片开一很小的锯口(水平方向),这样可以避免突然开裂时荷载超过失稳断裂时的临界荷载。

试件出现裂纹以后,由于试件总的变形量突增,荷载示值马上降低,山形尖端处的应力强度因子立即减小。小于临界值时,裂纹马上停止生长。只有荷载再增至新的临界值时,才继续开裂。这个过程(裂-止裂-裂)称为亚临界裂纹扩展。裂纹一经开裂之后,裂纹宽度因山形之故逐渐增大,使裂纹前缘逐步由平面应力状态过渡

到平面应变状态,使内应力变小。只有增大荷载 F ,才会继续开裂,如前述。

裂纹止裂的另一种解释是:因为开裂面积的增长率大于裂纹长度的增长率。但 $K_{Ic} = \sigma Y \sqrt{c}$,也就是说, σ 的减小率超过 \sqrt{c} 的增加率,使得 K_I 降低,当 K_I 值小于 K_{Ic} 时止裂。只有荷载继续加大时,才会引起裂纹再度扩展。在 σ 及 c 足够大时,由于裂纹长度的增加,使得弹性应变能释放率随裂纹长度的变化超过材料的断裂抗力随裂纹长度的变化,因而发生裂纹的灾难性开裂。

在临界状态下导出

$$bG_{Ic} = \frac{F_c^2}{2} \left(\frac{dC}{da} \right)_{a=a_c} \quad (2.54)$$

$$\frac{d(bG_{Ic})}{da} = \frac{F_c^2}{2} \frac{d^2C}{da^2} \quad (2.55)$$

式中, G_{Ic} 为裂纹扩展动力。 C 为试件柔度 $C = \frac{y}{F}$, y 为受力点的位移。

上二式联立,再加上 $\frac{db}{da} = \frac{b}{a-a_0}$ 的几何条件可导出

$$\frac{\left[\frac{d(CE)}{da} \right]_{a=a_c}}{a-a_0} = \left[\frac{d^2(CE)}{da^2} \right]_{a=a_c} \quad (2.56)$$

E 为弹性模量。

推论和实验验证 $\frac{d(CE)}{da}$ 及 $\frac{d^2(CE)}{da^2}$ 均与材料性质无关。

解上式可知,极限裂纹长度 a_c 与材料基本无关,只与试件的几何形状有关。当试件形状一定时, a_c 即为定值。在测定 K_{Ic} 时不需要量出 a_c 。

根据柔度标定求出不同 a_0 时的 $(dC/da)_{a=a_c}$ 及 $(d^2C/da^2)_{a=a_c}$, 整理出计算断裂韧性的公式(见(2.31)式)

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{G_{Ic} E}{(1 - \mu^2)}} \quad \begin{matrix} (2) \text{ 式时,} \\ \text{核,} \end{matrix}$$

用几何关系得

$$\begin{aligned}\operatorname{tg} \theta / 2 &= \frac{b_c}{2(a_c - a_0)} \\ b_c &= 2(a_c - a_0) \operatorname{tg} \theta / 2\end{aligned}\quad (2.58)$$

将上式代入(2.54)式, 所得 G_{Ic} 值再代入(2.57)式, 可得

$$K_{Ic} = \frac{F_c}{2(a_c - a_0)^{1/2} \operatorname{tg}^{1/2}(\theta/2) (1 - \mu^2)^{1/2}} \left[\frac{d(CE)}{da} \right]_{a=a_c}^{1/2} \quad (2.59)$$

进一步推出

$$K_{Ic} = \frac{F_c}{B^{3/2} \operatorname{tg}^{1/2}(\theta/2) (1 - \mu^2)^{1/2}} f(a_0/B) \quad (2.60)$$

式中
$$f(a_0/B) = \frac{B^{3/2}}{2(a_c - a_0)^{1/2}} \left[\frac{d(CE)}{da} \right]_{a=a_c}^{1/2}$$

$f(a_0/B)$ 称为无量纲几何形状因子, 其实验值见(2.53)式。

上述公式适用于试件几何尺寸变化不大的情况。

短棒试验是受拉加载方法, 规定在拉力试验机上, 以 0.06mm/min 的加载速度加载, 记录最大荷载 F_c 。

山形切口劈裂试件法还采用另一种形状的试件, 即将长方体切成山形切口。这个方法简称为短杆法。其 K_{Ic} 表达式及几何形状因子均与短棒法相似。

此外, 还有一种方法是用山形切口代替直通切口, 然后进行三点弯曲梁法试验求出 K_{Ic} 。此法也在各单位采用, 简图见图 2.17。孙根石、关振铎所得 K_{Ic} 表达式为*:

* 参考文献: Z. D. Guan and G. S. Sun, "Study on Method to Determine K_{Ic} Values of Ceramics by Chevron-Notched 3-pt Bending Specimens", pp. 586-91 in 3rd International Symposium on Ceramic Materials and Components for Engines. (Las Vegas, Nov. 1988). Edited by J. Tennery (The American Ceramics Society Inc. 1989).

$$K_{Ic} = \frac{F_c}{2W^{3/2}(1 - \mu^2)^{1/2} \tan^{1/2} \frac{\theta}{2}} f(a_0/W) \quad (2.61)$$

$$f(a_0/W) = 17.959 + 20.807(a_0/W) + 179.543(a_0/W)^2 \quad (2.62)$$

试件上的山形切口缝宽约为 0.3mm。

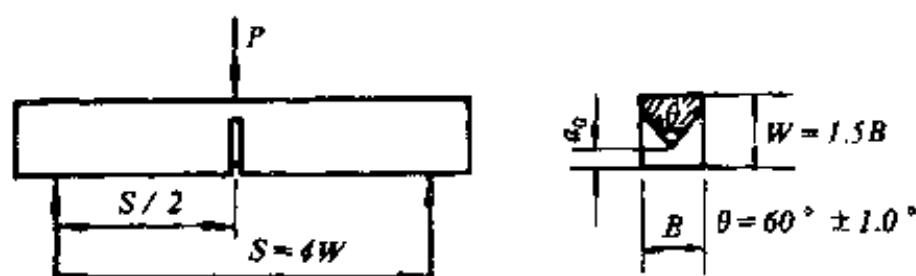


图 2.17 山形切口三点弯曲试件图

此外,在构件或零件上,利用维氏压头压制成正方形的压痕,当选择压制荷载较大时,从压痕四角会有裂纹顺着正方形对角线延伸,如延伸长度 c 大于压痕对角线半长 a 的 2.5 倍时,此裂纹将通过压痕深处贯通,成为相互正交的两条半饼状裂纹,根据裂纹压痕尺寸,可算出材料的断裂韧性值。这一段具体内容,见后面 § 2.11 硬度一节。

§ 2.5 裂纹的起源与快速扩展

一、裂纹的起源

实际材料均带有或大或小、或多或少的裂纹,其形成原因分析如下:

1. 由于晶体微观结构中存在缺陷,当受到外力作用时,在这些缺陷处就会引起应力集中,导致裂纹成核。在介绍位错理论^[1]曾列举位错运动中的塞积、位错组合、交截等都能导致裂纹成

见图 2. 18。

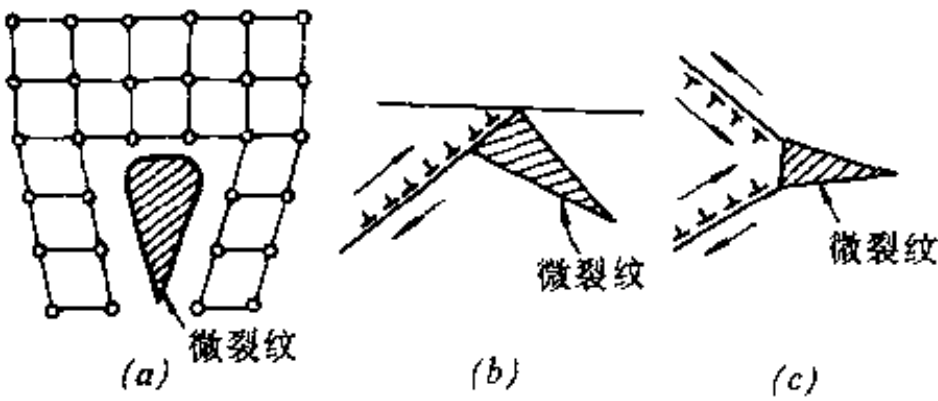


图 2. 18 位错形成微裂纹示意图

- (a)位错组合形成的微裂纹；
- (b)位错在晶界前塞积形成的微裂纹；
- (c)位错交截形成的微裂纹。

2. 材料表面的机械损伤与化学腐蚀形成表面裂纹。这种表面裂纹最危险，裂纹的扩展常常由表面裂纹开始。有人研究过新制备的材料表面，用手触摸就能使强度降低约一个数量级；从几十厘米高度落下的一粒砂子就能在玻璃面上形成微裂纹。直径为 6. 4mm 的玻璃棒，在不同的表面情况下测得的强度值见表 2. 3。大气腐蚀造成表面裂纹的情况前已述及。如果材料处于其他腐蚀性环境中，情况更加严重。此外，在加工、搬运及使用过程中也极易造成表面裂纹。

表 2. 3 不同表面情况对玻璃强度的影响

表面情况	强度(MPa)
工厂刚制得	45. 5
受砂子严重冲刷后	14. 0
用酸腐蚀除去表面缺陷后	1750

3. 由于热应力形成裂纹。大多数无机材料是多晶多相体,晶粒在材料内部取向不同,不同相的热膨胀系数也不同,这样就会因各方向膨胀或收缩不同而在晶界或相界出现应力集中,导致裂纹生成,如图 2.19 所示。



图 2.19 由于热应力形成的裂纹

在制造使用过程中,由高温迅速冷却时,因内部和表面的温度差别引起热应力,导致表面生成裂纹。此外,温度变化时发生晶型转变的材料也会因体积变化而引起裂纹。

总之,裂纹的成因很多,要制造没有裂纹的材料是极困难的,因此假定实际材料都是裂纹体,是符合实际情况的。

二、裂纹的快速扩展

按照 Griffith 微裂纹理论,材料的断裂强度不是取决于裂纹的数量,而是决定于裂纹的大小,即由最危险的裂纹尺寸(临界裂纹尺寸)决定材料的断裂强度。一旦裂纹超过临界尺寸就迅速扩展使材料断裂。因为裂纹扩展力 $G = \pi c \sigma^2 / E$, c 增加, G 变大。而 $dW_s/dc = 2\gamma$ 是常数,因此,裂纹一旦达到临界尺寸开始扩展, G 就愈来愈大于 2γ ,直到破坏。所以对于脆性材料,裂纹的起始扩展就是破坏过程的临界阶段。因为脆性材料基本上没有吸收大量能量的塑性形变。

由于 G 愈来愈大于 2γ ,释放出来的多余的能量一方面使裂纹扩展加速(扩展的速度一般可达到材料中声速的 40%—60%);另一方面,还能使裂纹增殖,产生分枝形成更多的新表面。图 2.20 是四块玻璃板在不同负荷下用高速照相机拍摄的裂纹增殖情况。多余的能量也可能不表现为裂纹增殖,而是使断裂面形成复杂的形

状,如条纹、波纹、梳刷状等。这种表面极不平整,表面积比平的表面大得多,因此能消耗较多能量。对于断裂表面的深入研究,有助于了解裂纹的成因及其扩展的特点,也能提供断裂过程中最大应力的方向变化及缺陷在断裂中的作用等信息。“断裂形貌学”就是专门研究断裂表面特征的科学。

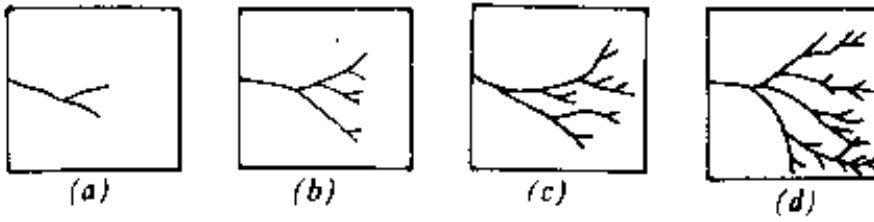


图 2.20 玻璃板在不同负荷下裂纹增殖示意图

三、防止裂纹扩展的措施

首先应使作用应力不超过临界应力,这样裂纹就不会失稳扩展。其次,在材料中设置吸收能量的机构也能阻止裂纹扩展。例如在陶瓷材料基体中加入塑性的粒子或纤维制成金属陶瓷和复合材料。此外,人为地在材料中造成大量极微细的裂纹(小于临界尺寸)也能吸收能量,阻止裂纹扩展。近来出现的韧性陶瓷就是在氧化铝中加入氧化锆,利用氧化锆的相变产生体积变化,在基体上形成大量微裂纹或可观的挤压内应力,从而提高材料的韧性。

§ 2.6 无机材料中裂纹的亚临界生长

裂纹除上述的快速失稳扩展外,还会在使用应力下,随着时间的推移而缓慢扩展。这种缓慢扩展也叫亚临界生长,或称为静态疲劳(材料在循环应力或渐增应力作用下的延时破坏叫做动态疲劳)。裂纹缓慢生长的结果是裂纹尺寸逐渐加大。一旦达到临界尺

寸就会失稳扩展而破坏。就是说,虽然材料在短时间内可以承受给定的使用应力而不断裂,但如果负荷时间足够长,仍然会在较低应力下破坏。也可以说材料的断裂强度取决于时间。例如同样材料,负荷时间长,断裂强度为 σ_1 ;负荷时间短一些,断裂强度为 σ_2 ;负荷时间再缩短,断裂强度为 σ_3 。一般规律为 $\sigma_3 > \sigma_2 > \sigma_1$ 。这在生产上有重要意义。一个构件开始负荷时不会破坏,然而在一定时间后会突然断裂,而且没有先兆。因此,提出了构件的寿命问题,就是在使用应力下,构件能用多长时间就要破坏。如果寿命能预先推测,就可以限制使用应力使之延长,或用到一定时间立即进行检修,撤换超役构件。

关于裂纹缓慢生长的本质至今尚无成熟的理论,这里介绍几个观点:

一、应力腐蚀理论

这种理论的实质在于:在一定的环境温度和应力场强度因子作用下,材料中关键裂纹尖端处,裂纹扩展动力与裂纹扩展阻力的比较,构成裂纹开裂或止裂的条件。

应力腐蚀理论的出发点是考虑材料长期暴露在腐蚀性环境介质中。例如玻璃的主成分是 SiO_2 ,陶瓷中也含各种硅酸盐或游离 SiO_2 ,如果环境中含水或水蒸汽,特别是pH值大于8的碱溶液,由于毛细现象,进入裂纹尖端与 SiO_2 发生化学反应,引起裂纹进一步扩展。

裂纹尖端处的高度的应力集中导致较大的裂纹扩展动力。从物理化学角度分析,在裂纹尖端处的离子键受到破坏,吸附了表面活性物质(H_2O , OH^- 以及极性液体和气体),使材料的自由表面能降低。也就是说,裂纹的扩展阻力降低了。如果此值小于裂纹扩展动力,就会导致在低应力水平下的开裂。新开裂表面的断裂表面,因为还没有来得及被介质腐蚀,其表面能仍然大于裂纹扩展动力,

裂纹立即止裂。接着进行下一个腐蚀-开裂循环,周而复始,形成宏观上的裂纹的缓慢生长。

S. Wiederhorn 对水蒸汽分压对应力腐蚀的影响作过系统的试验。Bradt 认为一般陶瓷即使是放置在真空环境中进行受力试验,也会观察到亚临界裂纹生长现象。他解释这种现象是由于陶瓷中存在气孔、微裂纹等先天性缺陷。在试验之前这些缺陷中预先就吸附了水蒸汽、水溶液等介质,因此虽然在真空环境下受力,仍然存在应力腐蚀现象。

由于裂纹的长度缓慢地增加,使得应力强度因子也跟着慢慢增大,一旦达到 K_{IC} 值,立即发生快速扩展而断裂。从图 2.21 中可以看出,尽管 $K_{\text{初始}}$ 有大有小,但每个试件均在 $K = K_{IC}$ 时断裂。

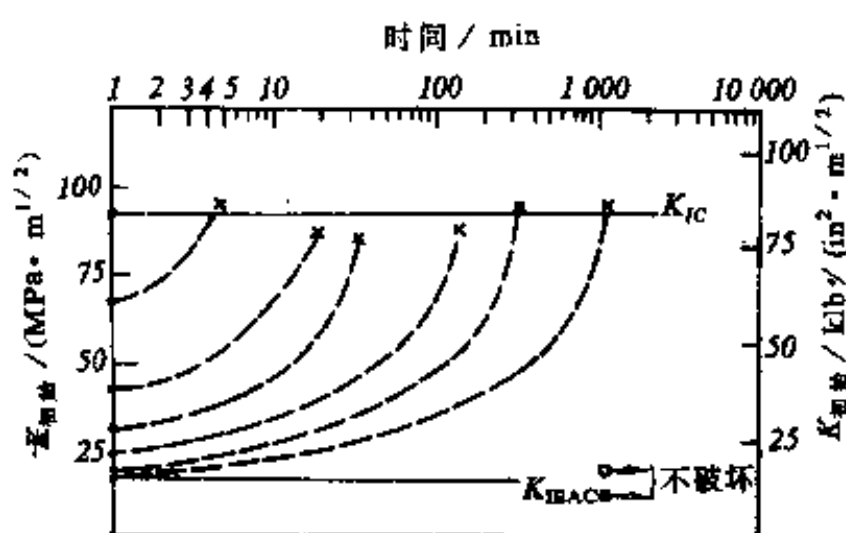


图 2.21 K 值随亚临界裂纹增长的变化

二、高温下裂纹尖端的应力空腔作用

多晶多相陶瓷在高温下长期受力作用时,晶界玻璃相的结构粘度下降,由于该处的应力集中,晶界处于甚高的局部拉应力状态,玻璃相则会发生蠕变或粘性流动,形变发生在气孔、夹杂、晶界层,甚至结构缺陷中。使以上这些缺陷逐渐长大,形成空腔如图

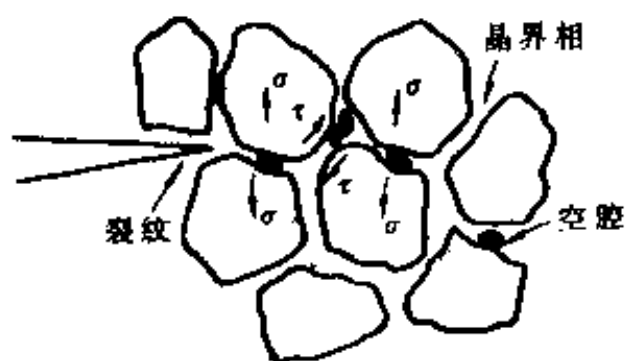


图 2.22 裂纹尖端附近空腔的形成

2.22 所示。这些空腔进一步沿晶界方向长大、联通形成次裂纹,与主裂纹汇合就形成裂纹的缓慢扩展。

高温下亚临界裂纹扩展的特点,与常温或不太高温下亚临界裂纹扩展是不一样的,分属于两种不同的机理。

三、亚临界裂纹生长速率与应力场强度因子的关系

从图 2.21 可以看出,起始不同的 K_I ,随着时间的推移,会由于裂纹的不断增长而缓慢增大,其轨迹如图中虚线所示。虚线的斜率近似于反映裂纹生长的速率 $\frac{dc}{dt} = v$ 。起始 K_I 不同, v 不同。 v 随 K_I 的增大而变大。经大量试验, v 与 K_I 的关系可表示为

$$v = \frac{dc}{dt} = AK_I^n \quad (2.63)$$

式中 c 为裂纹的瞬时长度。

或者 $\ln v = A + BK_I$ (2.64)

A, B, n 是由材料本质及环境条件决定的常数。 $\ln v$ 与 K_I 的关系如图 2.23 所示。该曲线可分为三个区域:第 I 区 $\ln v$ 与 K_I 成直线关系;第 II 区 $\ln v$ 基本和 K_I 无关;第 III 区

$\ln v$ 与 K_I 成直线关系,但曲线更陡。综合上述关于疲劳本质的理论,可以对 $\ln v - K_I$ 关系加以解释。(2.64)式用波尔兹曼因子表示

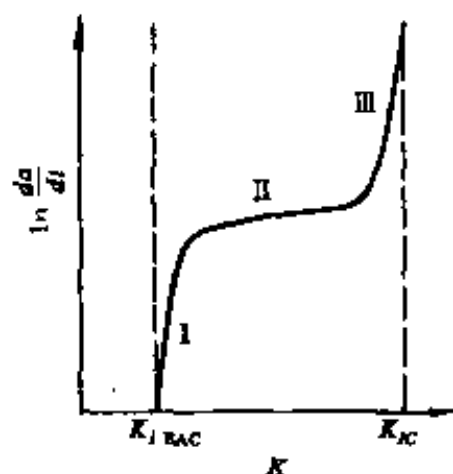


图 2.23 亚临界裂纹扩展的三个阶段示意图

为:

$$v = v_0 \exp \left[- \frac{Q^* - nK_I}{RT} \right] \quad (2.65)$$

式中, v_0 为频率因子。 Q^* 为断裂激活能, 与作用应力无关, 与环境
和温度有关。 n 为常数, 与应力集中状态下受到活化的区域的大小
有关。 R 为气体常数。 T 为热力学温度。

从(2.65)式可知, $\ln v$ 与 $\frac{nK_I - Q^*}{RT}$ 成比例, 第 I 区, 随着 K_I 增
加, Q^* 将因环境的影响而下降(应力腐蚀), 于是 $\ln v$ 增加且与 K_I
成直线关系; 第 II 区, 原子及空位的扩散速度达到了腐蚀介质的
扩散速度, 使得新开裂的裂纹端部没有腐蚀介质, 于是 Q^* 提高, 结
果抵消了 K_I 增加对 $\ln v$ 的影响, $nK_I - Q^* \approx$ 常数, 表现为 $\ln v$ 不随
 K_I 变化; 第 III 区, Q^* 增加到一定值时就不再增加(此值相当于真
空中裂纹扩展的 Q^* 值)。这样, $nK_I - Q^*$ 将愈来愈大, $\ln v$ 又迅速增
加。

大多数氧化物陶瓷由于含有碱性硅酸盐玻璃相, 通常也有疲
劳现象。疲劳过程还受加载速率的影响。加载速率愈慢, 裂纹缓慢
扩展的时间较长, 在较低的应力下就能达到临界尺寸。这种关系已
由实验证实。

作为一个重要实例, Evans 及 Wiederhorn 曾进行过高温下 Si_3N_4
陶瓷的裂纹生长速率与起始应力场强度因子关系的研究, 其结果
见图 2.24 所示。不同温度下的 $v-K_I$ 直线有两种斜率。温度为
 1200°C 时求出的 $n \approx 50$, 高于 1350°C , $n \approx 1$ 。在 $1200-1350^\circ\text{C}$ 有明
显的过渡阶段: 低 K_I 时属于 $n \approx 1$, 高 K_I 时属于 $n \approx 50$ 。这种现象
的解释如下: 温度不太高时 ($\leq 1200^\circ\text{C}$), K_I 稍有增加, 裂纹扩展速
率 v 很快提高。此段直线位于图 2.24 曲线的中段, 说明由于温度
甚高, 曲线的第 II 区相对较短, I 区与 III 区几乎相连曲线总的趋势
很陡, 属于应力腐蚀机理。由 $v = v_0 \exp \left[\frac{nK_I - Q^*}{RT} \right]$, 通过直线求出

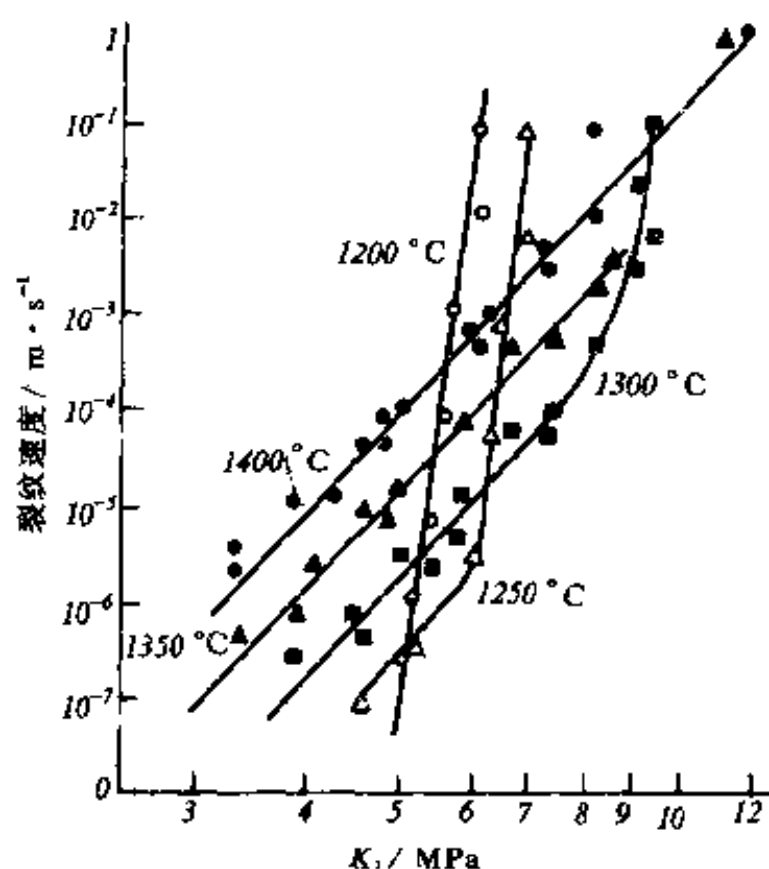


图 2.24 Si_3N_4 材料的 $v-K_I$ 关系(双扭法)

Si_3N_4 的 Q^* 值为 836kJ/mol 。此值远远大于典型玻璃相中的离子扩散激活能,或化学反应激活能,所以,还应有断裂表面能等。

当温度再高时,晶界玻璃相的结构粘度随温度的升高而锐减。在此情况下,除了晶相的蠕变变形加大之外,占主导作用的是晶界玻璃相的粘滞流动。在高度应力集中的裂纹尖端,虽然所加 K_I 不大,但可引起该处附近空腔的生成,并随之长大,连通,引起裂纹的缓慢扩展。虽然 K_I 稍有增大,但上述空腔开裂机制不会使 v 增大很多,从而解释了 $n=1$ 。同样温度下,当 K_I 值甚高时,粘滞体成空腔连通的速度赶不上 K_I 的增长,这一过程符合应力腐蚀机理。此时 Q^* 逐步达到真空中裂纹扩展的激活能,为一常数。 $\ln v$ 与 $\ln K_I$ 成正比, n 值较大。

如果温度继续升高($\geq 1350^\circ\text{C}$),则因晶界玻璃相的结构粘度

进一步降低,空腔连通机理贯穿到整个 K_I 的数值范围。

描述一种材料在某一特定温度下的亚临界裂纹生长特性的参数,是以 $v-K_I$ 曲线上的第 I 区为准,在此区 $\ln v$ 与 $\ln K_I$ 呈线性关系。在公式(2.63)中, A, n 有固定值,它们描述了该温度下的 SCG 特性。

用双扭法、紧揍拉伸法试件直接量测不同时间的裂纹长度 c 值以求 v 及 K_I 值的对应关系,要求试件尺寸足够大,而且还需要具备在高温下直接观测试件表面开裂情况的技术。

除了用上述直接法外,还有两种间接法。其一为静态疲劳法。即在规定温度下,量测受有不同弯曲应力 σ_i 的试件的断裂时间 t_i 。经拟合而得 $t_i = B\sigma_i^{-n}$, 可得应力场强度指数 n 。因此也称为应力疲劳法。为了使缓慢断裂沿着一个固定位置开裂,在弯曲试件受拉区中点,用 knoop 压头制造一条人工裂纹以减少随机误差。研究证明,此法与自然先天裂纹的亚临界扩展行为并无区别。另一法称为动态疲劳法,即在上述试件上,用不同的加载速率 $\dot{\sigma}_i$ 加载,然后测定各自的断裂应力 σ_{fi} 。由 $\sigma_{fi} = B' \dot{\sigma}_i^{1/(n+1)}$ 。求出应力场强度指数 n 。

四、根据亚临界裂纹扩展预测材料寿命

无机材料制品在实际使用温度下,经受长期应力 σ_a 的作用,制品上典型受力区的最长裂纹将会有亚临界裂纹缓慢扩展,最后导致断裂。研究此扩展的始终时间,可预测制品的寿命。

因瞬时裂纹的生长率 $v = \frac{dc}{dt}$

所以
$$dt = \frac{dc}{v} = \frac{dc}{AK_I^n}$$

积分得

$$t = \int dt = \int_{c_i}^{c_r} \frac{dc}{AK_I^n} \quad (2.66)$$

式中, c_i 为起始裂纹长度, c_r 为临界裂纹长度。将 $K_I = Y\sigma_a c^{1/2}$, 代入

上式,得

$$t = \int_{c_0}^{c_c} \frac{dc}{AY^n \sigma_a^n c^{n/2}} = \frac{2[K_{Ic}^{(2-n)} - K_{Ii}^{(2-n)}]}{(2-n)AY^2 \sigma_a^2} \quad (2.67)$$

由于 n 值比较大,例如钠钙硅酸盐玻璃的 $n=16 \sim 17$,而且 $K_{Ic}^{(2-n)} \gg K_{Ii}^{(2-n)}$,则上式变成

$$t = \frac{2K_{Ic}^{(2-n)}}{(n-2)AY^2 \sigma_a^2} \quad (2.68)$$

由(2.68)式可计算由起始裂纹状态,经受力后缓慢扩展直到临界裂纹长度所经历的时间,此即为制品受力后的寿命。

对于某一种无机材料制品,实测不同 K_{Ic} 下的裂纹缓慢扩展速率 v ,通过(2.63)式计算出 A, n 常数,则可按下述二种方法中的一种求得制品的预计寿命。

1. 无损探伤法 例如 γ 射线法或超声显微镜法。用这两种方法只能探测出那些比较长的表面裂纹,设可以测出的最小裂纹长为 c_0 ,则用这类方法逐一检测整批制品之后,淘汰那些裂纹尺寸显然大于允许长度 c_{all} 的不合格制品。所余制品上的最大裂纹长度,显然等于 c_{all} 。按 c_{all} 计算出的 K_{Ic} 值代入(2.68)式,可计算出在 σ_a 应力下的使用寿命。当然,具有小于 c_{all} 的天然裂纹的试件,其使用寿命要超过上述计算值。

但是,现有的各种先进的检测仪器,所能探测出的最小 c_0 值,尚远远大于无机材料所允许的 c_{all} 值。这正是无损探伤目前的攻关课题。

可能检测出来的最长裂纹的长度 $(c_i)_{\max}$ 已知时,对于一批制品的寿命预测,也可以用下列方法求出。

式(2.68)可改写成

$$t = \frac{2Y^{(2-n)} \sigma_a^{(2-n)} c_i^{(2-n)/2}}{(n-2)AY^2 \sigma_a^2} = \frac{2Y^{-n}}{A(n-2)} \sigma_a^{-n} c_i^{(2-n)/2}$$

式中, A, n, Y 均为常数,以 σ_a 为变量,可得不同 c_i 下的寿命 t ,见图 2.25 所示。

如果制品尺寸较小,或者对制品裂纹长度的要求严格,以满足力学、电学等性能需要,则制品上的允许最长裂纹只有十几微米或几十微米,用一般无损探伤技术是检查不出来的。在这种情况下,可用保证试验法间接求得寿命。

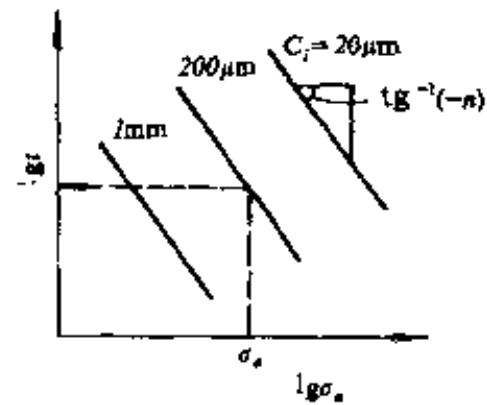


图 2.25 不同 c_t 下 $t-\sigma_a$ 关系图

2. 保证试验法 该法的原理是在一批制品中,每个制品均按实际工作时的受力方式,施加一个检验应力 σ_p 。 σ_p 应超过该制品实际要求的工作应力 σ_a ,但 σ_p 不应达到临界应力 σ_c ,否则制品马上断裂,无寿

命可言。即 $\sigma_a < \sigma_p < \sigma_c$ 。对于同样的 c_t 及 $Y, K_{I,1} < K_{I,p} < K_{I,c}$,式中 $K_{I,p}$ 为检验应力下的应力场强度因子, $K_{I,p} = \sigma_p Y c_t^{1/2}$ 。相对于实际工作应力 σ_a 下的 $K_{I,a} = \sigma_a Y c_t^{1/2}$,上二式联立,得

$$K_{I,1} = \sigma_a \times \frac{K_{I,p}}{\sigma_p} < \frac{\sigma_a}{\sigma_p} \times K_{I,c} \quad (2.69)$$

如果用 $\frac{\sigma_a}{\sigma_p} \cdot K_{I,c}$ 值代替 $K_{I,1}$ 值,将使 $K_{I,1}$ 值偏大,从而使算出的寿命偏小。对制品来说这样处理比较安全,即

$$t_c = \frac{2K_{I,c}^{(2-n)} \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_p} \right)^{(2-n)}}{(n-2)AY^2\sigma_a^2} < t \quad (2.70)$$

式中, $A, n, Y, \sigma_a, K_{I,c}$ 均为已知数,只要选择 σ_p 为检验应力施加于每一制品上,淘汰那些已达临界状态以及明显出现裂纹亚临界扩展的制品,则其余的制品均符合(2.70)式所算出来的寿命值 t_c 。选择的 σ_p 愈大,算出的 t_c 也愈大,但淘汰率也愈大。

Y 值的选用视受力方式而定,对存在浅表面损伤的陶瓷、玻璃、耐火材料,可近似为 $\sqrt{\pi}$,即认为与单边缺口的受拉试件相似。

用作图法可将(2.70)式表现得更为明显,见图 2.26。对具体的无机材料零件,其 A, n, Y, K_{1c} 一定时,则可事先画出图 2.26,然后根据 σ_a 和 t_c 的要求,自图上选择出 σ_r 值,逐一进行受力检验,淘汰不合格的,剩下的制品可满足 σ_a 及 t_c 的要求。

另一种表示方法更为直观,即根据该材料的 A, n, Y, K_{1c} ,画出图 2.27,然后根据要求的 σ_a 及 t_c 选用 σ_r 。

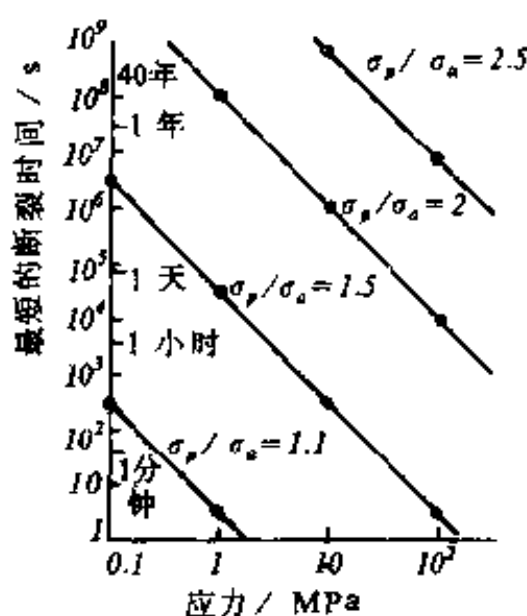


图 2.26 瓷器的保证试验图

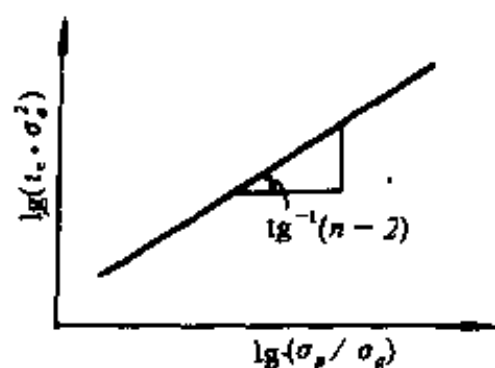


图 2.27 另一种保证试验图

五、蠕变断裂

多晶材料一般在高温环境中,在恒定应力作用下由于形变不断增加而断裂。这称为蠕变断裂。高温下主要的形变是晶界滑动,因此蠕变断裂的主要形式是沿晶界断裂。根据蠕变断裂的粘性流动理论,高温下晶界玻璃相粘度降低,在剪应力作用下发生粘性流动,在晶界处应力集中,如果使相邻晶粒发生塑性形变而滑移,则将使应力弛豫,宏观上表现为高温蠕变。如果不能使邻近晶粒发生塑性形变,则应力集中将使晶界处产生裂纹。这种裂纹逐步扩展导致断裂。

蠕变断裂的另一种观点是空位聚积理论。这种理论认为在应力及热振动作用下,受拉的晶界上空位浓度大大增加。空位大量聚积,形成可观的真空空腔并发展成微裂纹。这种微裂纹逐步扩展连通就导致断裂。

从上述两种理论可知,蠕变断裂明显地取决于温度和外加应力。温度愈低,应力愈小,蠕变断裂所需的时间愈长。蠕变断裂过程中裂纹的扩展属于亚临界扩展。是一种高温下,较低应力水平的亚临界裂纹扩展。

§ 2.7 显微结构对材料脆性断裂的影响

断裂现象极为复杂,许多细节尚不完全清楚,下面简单介绍几个影响因素。

一、晶粒尺寸

对多晶材料,大量试验证明晶粒愈小,强度愈高,因此微晶材料就成为无机材料发展的一个重要方向。近来已出现许多晶粒小于 $1\mu\text{m}$,气孔率近于 0 的高强度高致密无机材料,如表 2.4 所示。

实验证明,断裂强度 σ_f 与晶粒直径 d 的平方根成反比

$$\sigma_f = \sigma_0 + K_1 d^{-1/2} \quad (2.71)$$

式中, σ_0 和 K_1 为材料常数。

如果起始裂纹受晶粒限制,其尺度与晶粒度相当,则脆性断裂与晶粒度的关系为

$$\sigma_f = k_2 d^{-1/2} \quad (2.72)$$

对这一关系解释如下:多晶 Al_2O_3 晶粒的断裂表面能 $\gamma_{sv} = 46\text{J/m}^2$,而晶界的 $\gamma_{sv} = 18\text{J/m}^2$ 。由于晶界比晶粒内部弱,所以多晶材料破坏多是沿晶界断裂。细晶材料晶界比例大,沿晶界破坏时,裂纹的扩展要走迂回曲折的道路。晶粒愈细,此路程愈长。此外,多晶材

料中初始裂纹尺寸与晶粒度相当,晶粒愈细,初始裂纹尺寸就愈小,这样就提高了临界应力。

表 2.4 几种无机材料的断裂强度

材 料	晶粒尺寸 (μm)	气孔率 (%)	强度 (MPa)
高铝砖(99.2% Al_2O_3)	—	24	13.5
烧结 Al_2O_3 (99.8% Al_2O_3)	48	~0	266
热压 Al_2O_3 (99.9% Al_2O_3)	3	<0.15	500
热压 Al_2O_3 (99.9% Al_2O_3)	<1	~0	900
单晶 Al_2O_3 (99.9% Al_2O_3)	—	0	2000
烧结 MgO	20	1.1	70
热压 MgO	<1	~0	340
单晶 MgO	—	0	1300

二、气孔的影响

大多数无机材料的弹性模量和强度都随气孔率的增加而降低。这是因为气孔不仅减小了负荷面积,而且在气孔邻近区域应力集中,减弱材料的负荷能力。

断裂强度与气孔率 P 的关系可由下式表示

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (2.73)$$

n 为常数,一般为 4—7。 σ_0 为没有气孔时的强度。从(2.73)式可知,当气孔率约为 10%时,强度将下降为没有气孔时强度的一半。这样大小的气孔率在一般无机材料中是常见的。透明氧化铝陶瓷的断裂强度与气孔率的关系示于图 2.28,和(2.73)式的规律比较符合。

也可以将晶粒尺寸和气孔率的影响结合起来考虑,表示为

$$\sigma_f = (\sigma_0 + k_1 d^{-1/2}) e^{-\lambda p} \quad (2.74)$$

除气孔率外,气孔的形状及分布也很重要。通常气孔多存在于晶界上,这是特别有害的,它往往成为开裂源。气孔除有害的一面外,在特定情况下,也有有利的一面。就是存在高的应力梯度时(例如由热震引起的应力),气孔能起到容纳变形,阻止裂纹扩展的作用。

其他,如杂质的存在,也会由于应力集中而降低强度。存在弹性模量较低的第二相也会使强度降低。

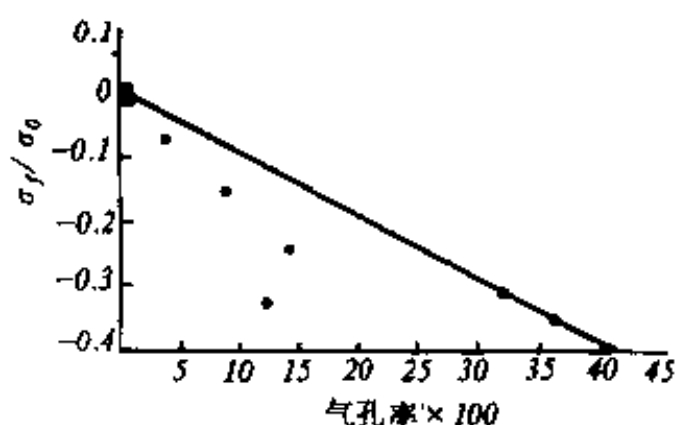


图 2.28 透明氧化铝陶瓷断裂强度与气孔率的关系

§ 2.8 无机材料强度的统计性质

一、无机材料强度波动的分析

根据 Griffith 微裂纹理论,断裂起源于材料中存在的最危险的裂纹。材料的断裂韧性、断裂应力(或临界应力)与特定受拉应力区中最长的一条裂纹的裂纹长度有如下关系

$$(K_{Ic})_c = K_{Ic} = Y \sigma_c \sqrt{c}$$

材料的断裂韧性 K_{Ic} 是材料的本征参数,几何形状因子 Y 在给定试验方法后也是常数。由上式可知,材料的临界应力 σ_c 只随材料中最大裂纹长度 c 变化。

由于裂纹的长度在材料内的分布是随机的,有大有小,所以临界应力也有大有小,具有分散的统计性,因此在材料抽样试验时,有的试件 σ_c 大,有的小。

材料的强度还与试件的体积有关。试件中具有一定长度 c 的

裂纹的几率与试件体积成正比。设材料中,平均每 10cm^3 有一条长度为 c_0 (最长裂纹) 的裂纹,如果试件体积为 10cm^3 ,则出现长度为 c_0 的裂纹的几率为 100%,其平均强度为 σ_0 。如果试件体积为 1cm^3 ,10 个试件中只有一个上有一条 c_0 的裂纹,其余九个只含有更小的裂纹。结果,这十个试件的平均强度值必然大于大试件的 σ_0 。这就是测得的陶瓷强度具有尺寸效应的原因。

此外,通常测得的材料强度还和裂纹的某种分布函数有关。裂纹的大小、疏密使得有的地方 σ_c 大,有的地方 σ_c 小,也就是说材料的强度分布也和断裂应力的分布有密切关系。另外,应力分布还与受力方式有关,例如,同一种材料,抗弯强度比抗拉强度高。这是因为前者的应力分布不均匀,提高了断裂强度。平面应变受力状态的断裂强度比平面应力状态下的断裂强度高。

二、强度的统计分析

将一体积为 V 的试件分为若干个体积为 ΔV 的单元。每个单元中都随机地存在裂纹。

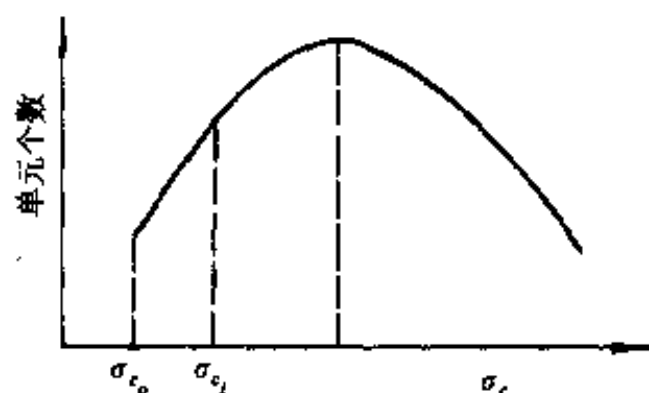


图 2.29 断裂强度分布图

做破坏试验,测得 $\sigma_{c_0}, \sigma_{c_1}, \dots, \sigma_{c_n}$ 然后按断裂强度的大小排队分组,以每组的单元数为纵坐标画图 2.29。

任取一单元,其强度为 σ_c ,则在 $\sigma_{c_0} - \sigma_c$ 区间的曲线下包围的面积占总面积

的分数即为 σ_c 的断裂几率。因为强度等于和小于 σ_c 的诸单元如果经受 σ_c 的应力将全部断裂,因而这一部分的分数即为试件在 σ_c 作用下发生断裂的几率

$$P_{\Delta V} = \Delta V n(\sigma) \quad (2.75)$$

式中,应力分布函数 $n(\sigma)$ 为 $(\sigma_{c_0} - \sigma_c)$ 的总面积。

强度为 σ_c 的单元在 σ_c 应力下不断裂的几率为:

$$1 - P_{\Delta V} = 1 - [\Delta V n(\sigma)] = Q_{\Delta V} \quad (2.76)$$

整个试件中如有 r 个单元,即 $V = r\Delta V$,则整个试件在 σ_c 应力下不断裂的几率为:

$$Q_V = (Q_{\Delta V})^r = [1 - \{\Delta V n(\sigma)\}]^r = \left[1 - \frac{Vn(\sigma)}{r}\right]^r \quad (2.77)$$

此处不能用断裂几率来统计,因为只要有一个 ΔV 断裂,整个试件就断裂。因此,必须用不断裂几率来统计。

当 $r \rightarrow \infty$ 时:

$$Q_V = \lim_{r \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{-Vn(\sigma)}{r}\right]^r = e^{-Vn(\sigma)} \quad (2.78)$$

上式中的 V ,应理解为归一化体积,即有效体积与单位体积的比值,无量纲。

推而广之,如有一批试件共计 N 个,进行断裂试验得断裂强度 $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ 。按断裂强度的数值由小到大排列。设 S 为 $\sigma_1 - \sigma_n$ 试件所占的百分数,也可以说, S 为应力小于 σ_n 的试件的断裂几率,则

$$S = \frac{n - 0.5}{N} \left(\text{或 } S = \frac{n}{N + 1} \right) \quad (2.79)$$

例如, $N=7, n=4$, 则 $S = \frac{3.5}{7} = 50\%$ 。对每一个试验值 σ_i 都可算出

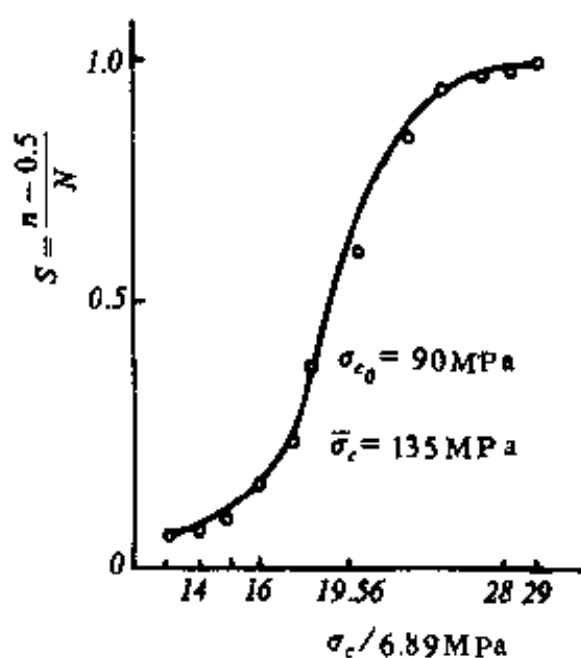


图 2.30 多晶 Al_2O_3 断裂应力的断裂几率

相应的断裂几率,图 2.30 为一组试件的数据。

三、求应力函数的方法及韦伯分布

如果选取的试件有代表性,则单个试件与整批试件的断裂几率相等

$$P_v = S = 1 - Q_v = 1 - e^{-V_n(\sigma)} \quad (2.80)$$

$$1 - S = e^{-V_n(\sigma)}$$

$$\frac{1}{1 - S} = e^{V_n(\sigma)}$$

$$\ln \frac{1}{1 - S} = V_n(\sigma)$$

所以
$$n(\sigma) = \frac{1}{V} \ln \frac{1}{1 - S} \quad (2.81)$$

如果应力函数不是均匀分布,则

$$Q_v = e^{-\int V_n(\sigma) dV} \quad (2.82)$$

求 $n(\sigma)$ 就比较复杂。韦伯提出了一个半经验公式

$$n(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \quad (2.83)$$

这就是著名的韦伯函数。它是一种偏态分布函数。式中, σ 为作用应力, 相当于 σ_c ; σ_u 为最小断裂强度, 当作用应力小于此值时, $Q_v = 1, P_v = 0$, 相当于 σ_c ; m 是表征材料均一性的常数, 称为韦伯模数。 m 越大, 材料越均匀, 材料的强度分散性越小; σ_0 为经验常数。

四、韦伯函数中 m 及 σ_0 的求法

韦伯函数中的几个常数可根据实测强度的数据求得, (2.79) 式, 得

$$1 - S = 1 - \frac{n}{N + 1} = \frac{N + 1 - n}{N + 1}$$

$$\lg \lg \left(\frac{1}{1-S} \right) = \lg \lg \left(\frac{N+1}{N+1-n} \right) \quad (2.84)$$

将(2.83)式代入(2.81)式得

$$\ln \frac{1}{1-S} = Vn(\sigma) = V \times \frac{(\sigma - \sigma_s)^m}{\sigma_0^m}$$

改为常用对数:

$$\begin{aligned} \lg \frac{1}{1-S} &= \lg e \times \ln \frac{1}{1-S} = \lg e \times \frac{V(\sigma - \sigma_s)^m}{\sigma_0^m} \\ &= 0.4343 \times \frac{V(\sigma - \sigma_s)^m}{\sigma_0^m} \end{aligned}$$

$$\lg \lg \frac{1}{1-S} = \lg 0.4343 + \lg V + m \lg(\sigma - \sigma_s) - m \lg \sigma_0 \quad (2.85)$$

由(2.84)式和(2.85)式得

$$\lg \lg \left(\frac{N+1}{N+1-n} \right) = \lg 0.4343 + \lg V + m \lg(\sigma - \sigma_s) - m \lg \sigma_0 \quad (2.86)$$

分析上式,如果断裂强度的最小值 σ_s 选定,则 $\lg \lg \left(\frac{N+1}{N+1-n} \right)$ 与 $\lg(\sigma - \sigma_s)$ 成直线关系。直线斜率为 m ,与 y 轴的截距为 $\lg 0.4343 + \lg V - m \lg \sigma_0$ 。

根据实测的 σ_i 及 n_i 作 $\lg(\sigma - \sigma_s) - \lg \lg \left(\frac{N+1}{N+1-n} \right)$ 图,得一直线,可求出 m 及 σ_0 。该批试件的断裂几率可根据下式算出

$$S = 1 - e^{-\frac{V(\sigma - \sigma_s)^m}{\sigma_0^m}} \quad (2.87a)$$

五、有效体积的计算

上式中的试件体积 V 应指试件的有效体积,即试件中可能开裂的那部分体积。如果是三点弯曲试件,真正可能出现开裂的体积仅指位于跨度中点,且占很小部分的受拉应力区域。另外,这个区

域的大小还与材料的韦伯模数 m 有关。当然在实际计算 V 时,所选用的 m 值只是估计值,待整个问题解决之后,再用求得的 m 值加以修正。

对三点弯曲试件,有效体积 $V = \frac{V_T}{2(m+1)^2}$, 四点弯曲试件,有效体积 $V = \frac{V_T(m+2)}{4(m+1)^2}$ 。式中 V_T 为试件的整个体积。例如当 $m=10$ 时,前者为 $0.004V_T$, 后者为 $0.025V_T$ 。

六、韦伯统计的应用及实例

式(2.87)可用来求使用应力。例如要求不断裂的几率为 95%, 应选用多大的使用应力? 因 $P_v=95\%$, 则 $S=1-0.95=5\%$, 代入(2.87)式, 可求得使用应力 σ 。

如果 σ_s 事先选得不合适, 或者实验时未出现 σ_s , 或者最小强度值, 不代表 σ_s , 则画出的直线有弯曲。遇到这种情况, 应该用试算法, 先假设一个 σ_s 值, 画出不太直的直线, 再改变 σ_s 值, 画直线。如此多次试探, 最后可得满意的直线, 同时也得到合适的 σ_s 。用计算机运算时也要用试算法, 按照直线拟合的相关系数最大, 来选取 σ_s 。

今有一组热压 Al_2O_3 瓷的断裂强度的数据, 见表 2.5。试件的体积为 5cm^3 , 问经过统计处理后如果保证率(不断裂的几率)为 95%, 选用的断裂强度是多少?

根据表 2.5 的 $\lg \lg \frac{N+1}{N+1-n}$ 和 $\lg(\sigma-\sigma_s)$ 作图 2.31 得一直线。如不是直线, 则改变 σ_s , 使此线逐步变直。求出斜率 $m=2.432$ 及截距 -0.505 。

根据(2.86)式,

$$-0.505 = \lg 0.4343 + \lg V - 2.432 \lg \sigma_0$$

设 $m=2.5$, $V = \frac{5}{2(2.5+1)^2} = 0.204$, 解上式, 可得 $\sigma_0 = 0.5954$, 代

表 2.6 不同断裂强度下的断裂几率

σ	$\sigma - 4.0$	$-0.204 \left(\frac{\sigma - 4}{0.5954} \right)^{2.432}$	S
4.5	0.5	-0.1334	0.1248
4.7	0.7	-0.3024	0.2609
4.8	0.8	-0.4184	0.3419
5.0	1.0	-0.7199	0.5123
5.2	1.2	-1.1216	0.6742
5.2	1.2	-1.1216	0.6742
5.6	1.6	-2.2578	0.8954

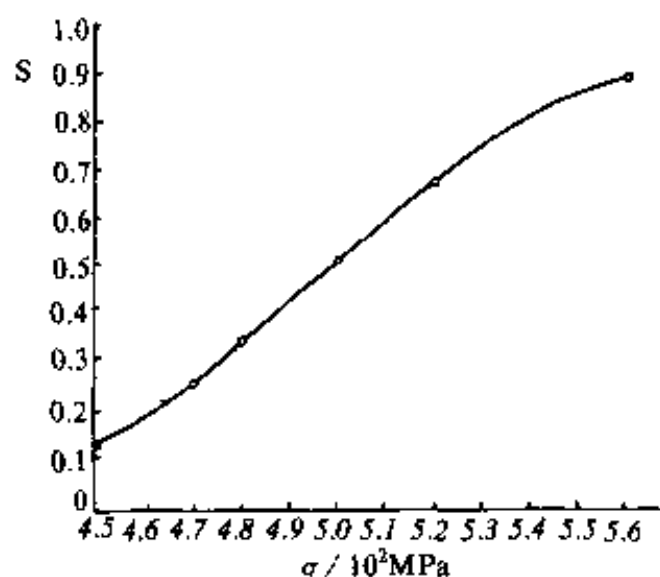


图 2.32 韦伯统计断裂几率图

断裂几率与断裂强度的关系见图 2.32。

如保证率 = 95%，即 $S = 0.05$ ，代入 (2.87b)，求得 $\sigma = 4.337 \times 10^8 \text{N/m}^2$ 。

对于同一批试件， σ_* ， m ， σ_0 都是常数，但对不同批的材料，即使生产条件一样， σ_* ， m ， σ_0 也有差别，就是说，这些常数和制造过程及试验条件有关。

一些典型无机材料的力学性能统计数据见表 2.7 所列。

七、两参数韦伯分布及其应用

为了简化计算，在韦伯断裂概率函数公式 (2.87a) 中，设 σ_* 为零，即假设最小断裂强度为零。则该式变为：

$$S = 1 - e^{-v \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m} \quad (2.88)$$

式中只剩下 m 及 σ_0 两个参数，故称为两参数韦伯分布，而 (2.87a)

式称为三参数韦伯分布。用(2.88)式,可使运算简化。用此法求出的 m 偏大。有时 $\lg \lg \frac{1}{1-S} - \lg \sigma$ 不是一条直线而是三段直线,见图 2.33。从图中可分析不同缺陷所起的作用。

表 2.7 某些材料的强度及断裂韧性数据

材 料	孔隙率 (%)	平均晶粒 (μm)	E (GPa)	K_{Ic} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	断裂表面能 γ (J/m^2)
$\text{Al}_2\text{O}_3 96\% + \text{MgO}$	7.4	20	320	4.46 ± 0.1	3.4
$\text{Al}_2\text{O}_3 97\% + \text{SiO}_2$	7.6	10	350	4.40 ± 0.05	3.2
Lucalox	0.7	50	400	4.02 ± 0.04	2.2
$\text{Al}_2\text{O}_3 99.7\% + \text{MgO}$	4.0	20	380	3.69 ± 0.03	1.8
Al_2O_3 含气孔 11.9%	17.0	—	280	3.72 ± 0.07	2.1
Al_2O_3 含气孔 41.5%	42.3	—	170	1.24 ± 0.08	0.6
R. B. Si_3N_4	$\rho = 2.32$ g/cm^3	—	140	2.54 ± 0.04	2.4
H. P. Si_3N_4	$\rho = 3.22$ g/cm^3	—	308	7.05	—
SiC	2.84	—	320	3.28 ± 0.08	1.7
石墨	1.71	—	10	0.77 ± 0.02	3.1

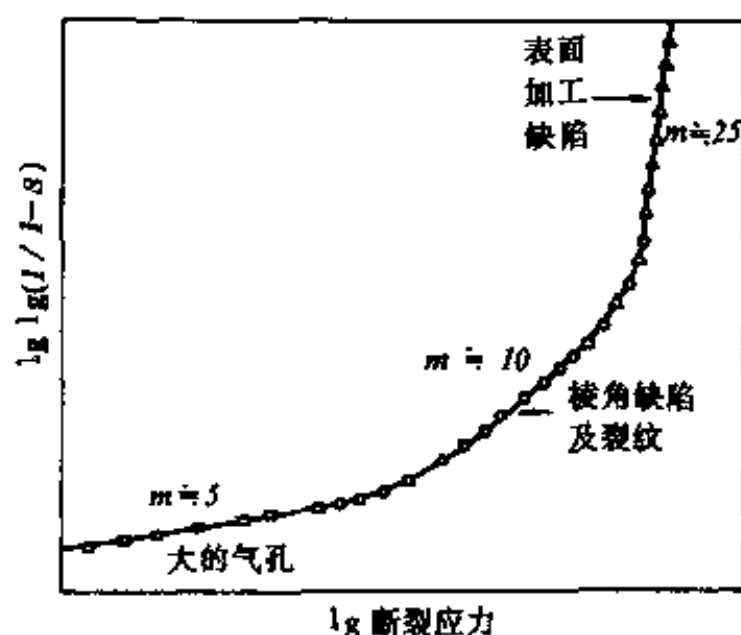


图 2.33 不同缺陷在韦伯分布上的表现

§ 2.9 提高无机材料强度 改进材料韧性的途径

影响无机材料强度的因素是多方面的。材料强度的本质是内部质点间的结合力。为了使材料实际强度提高到理论强度的数值,长期以来进行了大量的研究。从对材料的形变及断裂的分析可知,在晶体结构稳定的情况下,控制强度的主要参数有三个,即弹性模量 E 、断裂功(断裂表面能) γ 和裂纹尺寸 c 。其中 E 是非结构敏感的。 γ 与微观结构有关,但单相材料的微观结构对 γ 的影响不大。唯一可以控制的是材料中的微裂纹,可以把微裂纹理解为各种缺陷的总和。所以强化措施大多从消除缺陷和阻止其发展着手,有下列几方面:

一、微晶、高密度与高纯度

为了消除缺陷,提高晶体的完整性,细、密、匀、纯是当前陶瓷发展的一个重要方面。近年来出现了许多微晶、高密度、高纯度陶瓷,例如用热压工艺制造的 Si_3N_4 陶瓷,密度接近理论值,几乎没有气孔。

表 2.8 几种无机材料的块体、纤维及晶须的抗拉强度比较

材 料	抗 拉 强 度 (GPa)		
	块 体	纤 维	晶 须
Al_2O_3	0.28	2.1	21
BeO	0.14(稳定态)	—	13.3
ZrO_2	0.14(稳定态)	2.1	—
Si_3N_4	0.12~0.14 (反应烧结)	—	11

特别值得提出的是各种纤维材料及晶须。表 2.8 列出了一些纤维和晶须的特性。可以看出,将块体材料制成细纤维,强度大约提高一个数量级,制成晶须则提高两个数量级,与理论强度的大小同数量级。晶须提高强度的主要原因之一就是提高了晶体的完整性。实验指出,晶须强度随晶须截面直径的增加而降低。

二、提高抗裂能力与预加应力

人为地预加应力,在材料表面造成一层压应力层,可以提高材料的抗拉强度。脆性断裂通常是在拉应力作用下,自表面开始断裂。如果在表面造成一层残余压应力层,则在材料使用过程中,表面受到拉伸破坏之前首先要克服表面上残余压应力。通过加热、冷却,在表面层中人为地引入残余压应力过程叫做热韧化。这种技术已被广泛应用于制造安全玻璃(钢化玻璃),如门窗、眼镜用玻璃。方法是将玻璃加热到转变温度以上,熔点以下,然后淬冷,这样,表面立即冷却变成刚性的,而内部仍处于熔融状态。此时表面受拉,内部受压。因内部是软化状态不会破坏,在继续冷却中,内部将比表面以更大的速率收缩,使表面受压,内部受拉,结果在表面形成残留应力,见图 2.34。这种热韧化技术近年来也用于其他结构陶

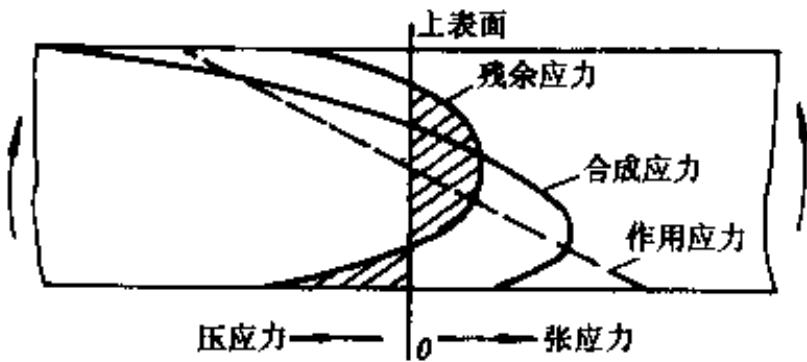


图 2.34 热韧化玻璃板受横向弯曲荷载时,残余应力、作用应力及合成应力的分布

瓷材料。例如将 Al_2O_3 在 1700°C 下于硅油中淬冷,强度就会提高。淬冷不仅在表面造成压应力,而且还可使晶粒细化。利用表面层与内部的热膨胀系数不同,也可以达到预加应力的效果。

三、化学强化

如果要求表面残余压应力更高,则热韧化的办法难以做到,可采用化学强化(离子交换)的办法。这种技术是通过改变表面化学的组成,使表面的摩尔体积比内部的大。由于表面体积膨大受到内部材料的限制,就产生两向状态的压应力。可以认为这种表面压力和体积变化的关系近似服从虎克定律;即

$$\sigma = K \times \frac{\Delta V}{V} = \frac{E}{3(1-2\mu)} \times \frac{\Delta V}{V} \quad (2.89)$$

如果体积变化为 2% , $E = 70\text{GPa}$, $\mu = 0.25$, 则表面压应力高达 930MPa 。

通常是用一种大的离子置换小的离子。由于受扩散限制及受带电离子的影响,实际上,压力层的厚度被限制在数百微米内。

化学强化的玻璃板的应力分布和热韧化玻璃不同。在热韧化玻璃中,应力分布形状接近抛物线,且最大的表面压应力接近内部最大拉压力的两倍。但化学强化的应力分布,通常不是抛物线,而是在内部存在一个小的接近平直的拉应力区,到化学强化区突然变为压应力。表面压应力与内部拉应力之比可达数百倍,如果内部拉应力很小,则化学强化玻璃可以切割和钻孔;但如果压力层较薄而内部拉应力较大,内部裂纹能自发扩展,破坏时可能裂成碎块。化学强化方法目前尚在发展中,相信会得到更广泛的应用。

此外,将表面抛光及化学处理以消除表面缺陷也能提高强度。

强化材料的一个重要发展是复合材料,为近年来迅速发展的领域之一。

四、相变增韧

利用多晶多相陶瓷中某些相成分在不同温度的相变,从而增韧的效果,这统称为相变增韧。例如,利用 ZrO_2 的马氏体相变来改善陶瓷材料的力学性能,是目前引人注目的研究领域。研究了多种 ZrO_2 的相变增韧,由四方相转变成单斜相,体积增大 3—5%,如部分稳定 ZrO_2 (PSZ),四方 ZrO_2 多晶陶瓷 (TZP), ZrO_2 增韧 Al_2O_3 陶瓷 (ZTA), ZrO_2 增韧莫来石陶瓷 (ZTM), ZrO_2 增韧尖晶石陶瓷, ZrO_2 增韧钛酸铝陶瓷, ZrO_2 增韧 Si_3N_4 陶瓷,增韧 SiC 以及增韧 SiAlON 等。

其中 PSZ 陶瓷较为成熟, TZP, ZTA, ZTM 研究得也较多。PSZ, TZP, ZTA 等的断裂韧性 K_{IC} 已达 $11—15\text{MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$, 有的高达 $20\text{MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$, 但温度升高时,相变增韧失效。另外,在高温下长期受力,增韧效果是否有变化,也是尚待研究的课题。

相变增韧以其复杂的成分来说,也可称为一种复合材料。

五、弥散增韧

在基体中渗入具有一定颗粒尺寸的微细粉料,达到增韧的效果,这称为弥散增韧。这种细粉料可能是金属粉末,加入陶瓷基体之后,以其塑性变形,来吸收弹性应变能的释放量,从而增加了断裂表面能,改善了韧性。细粉料也可能是非金属颗粒,在与基体生料颗粒均匀混合之后,在烧结或热压时,多半存在于晶界相中,以其高弹性模量和高温强度增加了整体的断裂表面能,特别是高温断裂韧性。

无论是哪一种弥散粉末,都存在一个弥散的起码要求,即必须具备粉体弥散相和基体之间的化学相容性和物理润湿性,使其在烧结后成为完整的整体,而不致产生有害的第三种物质。弥散增韧陶瓷也是复合材料的一种。

至于纤维增强复合材料,将在下节陈述。

§ 2.10 复 合 材 料

在一种基本材料中加入另一种粉体材料或纤维材料制成复合材料是提高强度和改善脆性的有效措施,在许多方面已得到广泛应用。在陶瓷中加入金属粉末制成金属陶瓷,通过金属的塑性形变吸收一部分能量达到强化的目的。在陶瓷中加入高弹性模量的纤维,纤维均布于陶瓷中。受力时,由于纤维的强度及弹性模量高,大部分应力由纤维承受,减轻了陶瓷的负担,而且纤维还可以阻止裂纹扩展。例如,用钨芯碳化硅纤维强化氮化硅,断裂功从 1J/m^2 提高到 $9 \times 10^7\text{J/m}^2$,用碳纤维增强石英玻璃,抗弯强度为纯石英玻璃的 12 倍,抗冲击强度提高 40 倍,断裂功提高 2—3 个数量级。

纤维的强化作用取决于纤维与基体的性质、二者的结合强度以及纤维在基体中的排列方式等。为了达到强化目的,必须注意下列几个原则:(1)使纤维尽可能多地承担外加负荷。为此,应选用强度及弹性模量比基体高的纤维。因为在受力情况下,当二者应变相同时,纤维与基体所受的应力之比等于二者弹性模量之比;(2)二者的结合强度适当,否则基体中所承受的应力无法传递到纤维上。极端的情况是两者结合强度为零,这时纤维毫无作用,如基体中存在大量气孔群一样,强度反而降低;如果结合太强,虽可分担大部分应力,但在断裂过程中没有纤维自基体拔出这种吸收能量的作用,复合材料将表现为脆性断裂;(3)应力作用的方向应与纤维平行,才能发挥纤维的作用,因此应注意纤维在基体中的排列。排列方式可以是单向、十字交叉或按一定角度交错以及三维空间编织;(4)纤维与基体的热膨胀系数匹配,最好是纤维的热膨胀系数略大于基体的。这样,复合材料在烧成、冷却后纤维处于受拉状态而基体处于受压状态,起到预加应力的作用;(5)还要考虑二者

在高温下的化学相容性。必须保证高温下不发生纤维性能降低的化学反应。

一、连续纤维单向强化复合材料的强度

连续纤维单向强化复合材料的纤维排列及受力情况见图 2.35。设纤维与基体的应变相同,即 $\varepsilon_c = \varepsilon_f = \varepsilon_m$, 则

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m \quad (2.90)$$

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad (2.91)$$

$$V_f + V_m = 1 \quad (2.92)$$

式中, E_c, σ_c 分别为复合材料的弹性模量及强度。 E_f, σ_f, V_f 分别为纤维的弹性模量、强度及体积分数。 E_m, σ_m, V_m 分别为基体的弹性模量、强度及体积分数。

(2.90)式和(2.91)式是理想状态,也是对复合材料弹性模量和强度的最高估计,因此叫做上限模量及上限强度。另外,由于在复合材料中纤维与基体的应变是一样的,即

$$\varepsilon_m = \varepsilon_f = \frac{\sigma_m}{E_m} = \frac{\sigma_f}{E_f} \quad (2.93)$$

设 ε_m 超过基体的临界应变时,复合材料就破坏,但此时纤维还未充分发挥作用,并没有达到它的临界应力。根据这一条件,将(2.93)式代入(2.91)式,即可求得复合材料的下限强度,即复合材料强度的最低值。

$$\sigma_c = \sigma_m \left[1 + V_f \left(\frac{E_f}{E_m} - 1 \right) \right] \quad (2.94)$$

但是,纤维如果与基体共同承受外力,实际的 σ_f 及 σ_m 总会比

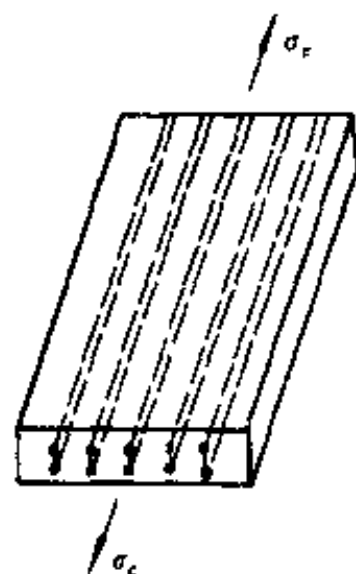


图 2.35 连续纤维单向强化复合材料的纤维排列及受力情况

单独测定时的临界值要高,所以,实际的复合材料强度数值介于上限与下限强度之间。

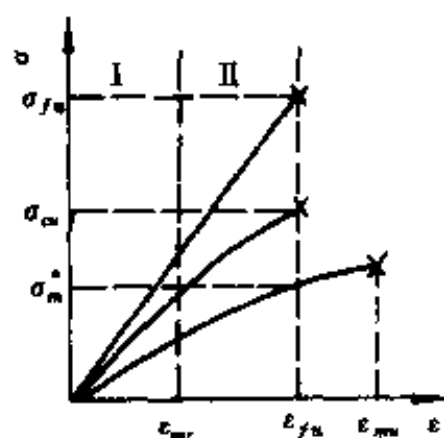


图 2.36 纤维、基体及复合材料的应力应变曲线

对于以玻璃、硼等脆性材料为纤维,以聚酯环氧树脂、铝等延性材料为基体的复合材料,对基体来说,实际起增强的作用,其应力应变曲线如图 2.36。曲线的第 I 区域为弹性区

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m, \quad 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_{mr}$$

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m$$

式中, ε_{mr} 为基体屈服点应变。

基体屈服后进入第 II 区,此时基体弹性模量已不是常数,因此复合材料的弹性模量可写成

$$E_c(\varepsilon) = E_f V_f + \left[\frac{d\sigma_m(\varepsilon)}{d\varepsilon_m} \right] V_m \quad (2.95)$$

在第 II 区域末尾,设复合材料的破坏由纤维断裂引起,此时, $\varepsilon = \varepsilon_{fu}$,

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} V_f + \sigma_m^* V_m = \sigma_{fu} V_f + \sigma_m^* (1 - V_f) \quad (2.96)$$

式中, σ_{cu} , σ_{fu} 分别为复合材料与纤维的断裂应力, σ_m^* 为与纤维断裂时的应变 ε_{fu} 相对应的基体的应力。基体断裂时之应变为 ε_{mu} , 参看图 2.37。

图 2.37 中 ABC 线,是根据 (2.96) 式绘出的 $\sigma_{cu} - V_f$ 关系,为一直线。说明纤维加得愈多,强度愈大。理论上, $V_f = 1$, 则 $\sigma_{cu} = \sigma_{fu}$; 实际上,圆形纤维

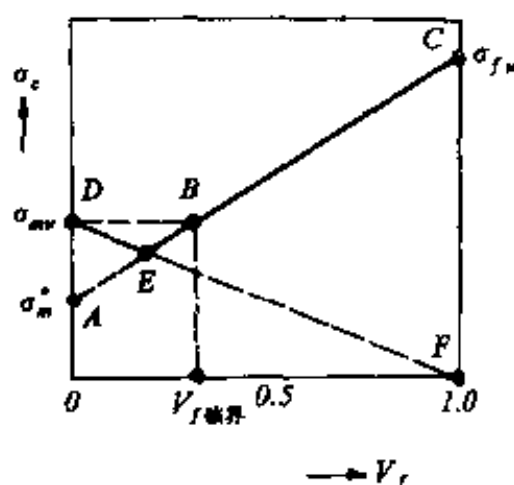


图 2.37 σ_{cu} 与 V_f 的关系

排在一起,当中有空隙, V_f 不可能等于 1。 σ_m^* 通常比基体断裂应力 σ_{mu} 小。 $\sigma_{fu} = \sigma_{mu}$ 的点 B 叫等破坏点,和此点对应的纤维体积含有率叫做临界体积含有率 $V_{f\text{临界}}$,令式(2.96)的左边等于 σ_{mu} ,即可求出 $V_{f\text{临界}}$:

$$\begin{aligned}\sigma_{mu} &= \sigma_{fu} V_{f\text{临界}} + \sigma_m^* V_m \\ V_{f\text{临界}} &= \frac{\sigma_{mu} - \sigma_m^*}{\sigma_{fu} - \sigma_m^*}\end{aligned}\quad (2.97)$$

必须使 $V_f > V_{f\text{临界}}$,才能起到强化的作用。

如果基体是脆性材料,且 $\varepsilon_{mu} < \varepsilon_{fu}$,则当 $\varepsilon_c = \varepsilon_{mu}$ 时,基体就开裂,此时负荷由纤维负担,加给纤维的平均附加应力为:

$$\Delta\sigma_f = \frac{\sigma_{mu} V_m}{V_f} \quad (2.98)$$

如果 $\Delta\sigma_f < \sigma_{fu} - \sigma'_f$, σ'_f 为基体开裂时纤维的应力,则纤维将使复合材料保持在一起而不致断开。由(2.98)式可得:

$$\begin{aligned}\Delta\sigma_f &= \frac{\sigma_{mu}(1 - V_f)}{V_f} \\ V_f &= \frac{\sigma_{mu}}{\sigma_{mu} + \Delta\sigma_f}\end{aligned}\quad (2.99)$$

临界情况 $\Delta\sigma_f = \sigma_{fu} - \sigma'_f$,故

$$V_{f\text{临界}} = \frac{\sigma_{mu}}{\sigma_{mu} + \sigma_{fu} - \sigma'_f} \quad (2.100)$$

如果 $\sigma_{fu} \gg \sigma'_f \gg \sigma_{mu}$,则 $V_{f\text{临界}}$ 近似为:

$$V_{f\text{临界}} \approx \frac{\sigma_{mu}}{\sigma_{fu}} \quad (2.101)$$

二、短纤维单向强化复合材料

如果用短纤维来强化,则纤维长度必须大于临界长度 l_c 才能起到增强作用。此临界长度可以根据力的平衡条件求得。研究基体中只有一根短纤维的情况图 2.38(a)是基体受均匀拉应力 σ_m 的

情况,此时纤维表面作用有由基体引起的剪应力 τ , 纤维断面上作用拉应力 σ_f , 如图 2.39 中(b), (c), (d)所示。图中(b)为纤维与基体接触面上的剪应力, 二者大小相等, 方向相反。纤维表面上的剪应力被截面上的拉应力平衡。(c), (d)分别为纤维表面剪应力和截面拉应力沿纤维长度的分布。剪应力在 A, B 两端最大, 中间近于零, 而截面拉应力正好相反, 中间最大, A, B 两端为零。

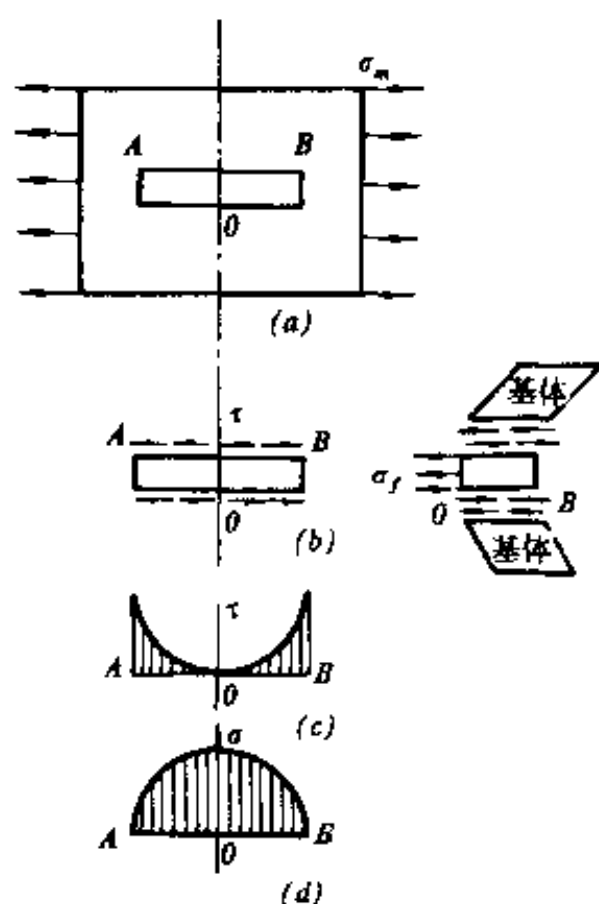


图 2.38 纤维与基体的共同作用

随着作用应力 σ_m 的增加, 剪应力沿纤维全长达到界面的结合强度或基本的屈服强度 τ_{my} 。由 τ_{my} 引起的纤维截面拉应力等于纤维的拉伸屈服应力 σ_{fs} 时所必须的纤维长度, 即临界长度 l_c 。根据力的平衡条件

$$\tau_{my} \pi d \frac{l_c}{2} = \sigma_{fs} \times \frac{\pi d^2}{4} \quad (2.102)$$

由此得

$$l_c = \frac{\sigma_{fs}}{2\tau_{my}} \times d \quad (2.103)$$

式中, d 为纤维直径, $\frac{l_c}{d}$ 叫做临界纵横比。当 $l > l_c$ 时, 才有强化效果。设 $\tau_{my} = 20\text{MPa}$,

$\sigma_{fs} = 2\text{GPa}$, 则 $l_c/d = 50$, 如 $d = 5\mu\text{m}$, 则 $l_c = 0.25\text{mm}$ 。

当 $l \gg l_c$ 时, 其效果接近连续纤维; 当 $l = 10l_c$ 时, 可达连续纤维强化效果的 95%。短纤维复合材料的强度可写为

$$\sigma_c = \sigma_{fs} \left(1 - \frac{l_c}{2l} \right) V_f + \sigma_m^* (1 - V_f) \quad (2.104)$$

式中, σ_m 为应变与纤维屈服应变相同时的基体应力。

由于目前纤维及晶须可供选择的品种不多,所以复合材料的发展受到一定限制,但随着纤维及晶须的品种不断扩大,性能不断提高,复合材料将有更广泛的前景。

§ 2.11 无机材料的硬度

一、测定材料硬度的技术

硬度是材料的一种重要力学性能,但在实际应用中,由于测量方法不同,测得的硬度所代表的材料性能也各异。例如金属材料常用的硬度测量方法是在静荷载下将一个硬的物体压入材料,这样测得的硬度主要仅反映材料抵抗塑性形变的能力。而陶瓷、矿物材料使用的压痕硬度却反映材料抵抗破坏的能力。所以硬度没有统一的意义,各种硬度单位也不同,彼此间没有固定的换算关系。

陶瓷及矿物材料常用的划痕硬度叫做莫氏硬度,它只表示硬

表 2.9 莫氏硬度顺序

顺 序	材 料	顺 序	材 料
1	滑石	1	滑石
2	石膏	2	石膏
3	方解石	3	方解石
4	萤石	4	萤石
5	磷灰石	5	磷灰石
6	正长石	6	正长石
7	石英	7	SiO ₂ 玻璃
8	黄玉	8	石英
9	刚玉	9	黄玉
10	金刚石	10	石榴石
		11	熔融氧化锆
		12	刚玉
		13	碳化硅
		14	碳化硼
		15	金刚石

度由小到大的顺序。不表示软硬的程度。后面的矿物可划破前面的矿物表面。一般莫氏硬度分为 10 级,后来因为出现了一些人工合成的硬度大的材料,又将莫氏硬度分为 15 级。表 2.9 为莫氏硬度两种分级的顺序。

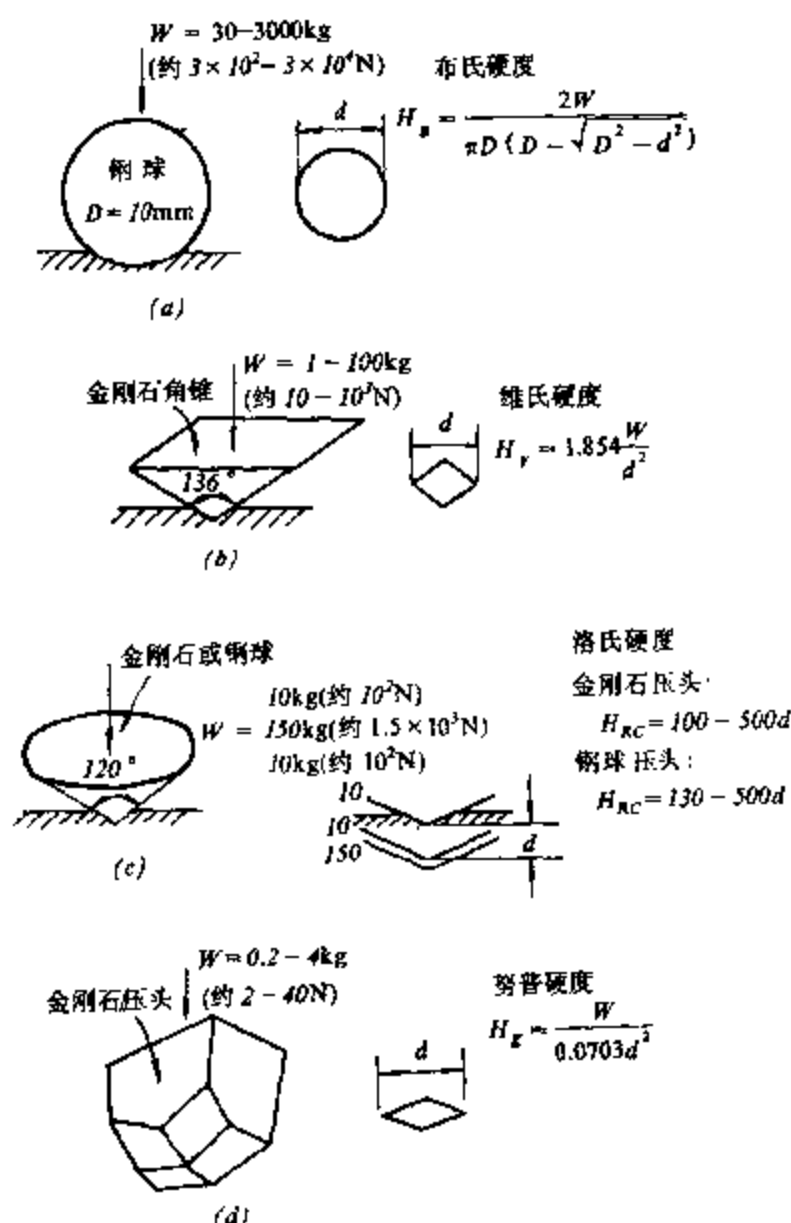


图 2.39 静载压入试验

(a)布氏硬度; (b)维氏硬度;
(c)洛氏硬度; (d)努普硬度。

静载压入的硬度试验法种类很多,常用布氏硬度、维氏硬度及洛氏硬度法。这些方法的原理都是在静压下将一硬的物体压入被测物体表面。以表面压入凹面单位面积上的荷载表示被测物体的硬度。图 2.39 为几种常用硬度的原理及计算方法。

布氏硬度法主要用来测定金属材料中较软及中等硬度的材料,很少用于陶瓷;维氏硬度法及努普硬度法都适用于较硬的材料,也用于测量陶瓷的硬度;洛氏硬度法测量的范围较广,采用不同的压头和负荷可以得到 15 种标准洛氏硬度。此外,还有 15 种表面洛氏硬度。其中, H_{RA} , H_{RC} 能用来测量陶瓷的硬度。一般无机材料也常用显微硬度法测量。其原理和维氏硬度法一样,但其负荷只有 1—200g(约 10^{-2} —2N),其 d 值只有几个微米,故较适用于测量脆性材料。一些材料的硬度值列于表 2.10。

矿物、晶体和陶瓷材料的硬度取决于其组成和结构。离子半径越小,离子电价愈高,配位数越小,结合能就越大,抵抗外力摩擦、刻划和压入的能力也就愈强,所以硬度就较大。陶瓷材料的显微结构、裂纹、杂质等都对硬度有影响。升高温度,硬度将下降。

二、Vicker 压痕法测定无机材料的断裂韧性

在 Vicker 硬度试验机上,在适当荷载下,用 Vicker 压头,在抛光的陶瓷材料试件表面上压出压痕。由于陶瓷性脆,在正方形压痕的四角,沿辐射方向出现裂纹,见图 2.40 所示。若选用荷载适当,在压痕对角线方向的剖面接近半圆形。这一般要求 $c \geq 2.5a$ 。

根据不同荷载下, c 与 a 的关系,并应用直接法测得的 K_{IC} 值,拟合出适用于这类材料的 Vicker 压痕法计算公式。凡是在构件、制品上取的样品,抛光后,测得压出的 c , a 值,即可用上述公式求出这类材料制品的 K_{IC} 。

1976 年 A. G. Evans 和 E. A. Charles 通过对压痕断裂的量纲分析,首先得出了 c 与 a 的关系式

$$K_{Ic} \Phi / H \sqrt{a} = F_1(c/a) F_2(\nu, \mu, R_g/a) \quad (2.105)$$

式中, K_{Ic} 为断裂韧性, H 为材料的 Vicker 硬度; ν 为泊松比, R_g 为塑性变形区半径, μ 为压头与材料间的摩擦系数, Φ 为约束因子 (≈ 3), F_1, F_2 为经试验确定的函数。

表 2.10 一些材料的硬度 ($H_b \approx H_v \approx H_k$)

材 料	条 件	硬度 (kg/mm ²)
99.5% 铝	退火	20
	冷轧	40
铝合金 (Al-Zn-Mg-Cu)	退火	60
	沉淀硬化	170
软钢 (0.2% C)	正火	120
	冷轧	200
轴承钢	正火	200
	淬火 (830℃)	900
	回火 (150℃)	750
陶瓷		
WC	烧结	1500—2400
金属陶瓷 (WC-6% Co)	20℃	1500
	750℃	1000
Al ₂ O ₃		~1500
B ₄ C		2500—3700
BN (立方)		7500
金刚石		6000—10000
玻璃		
硅石		700—750
钠钙玻璃		540—580
光学玻璃		550—600
高分子聚合物		
聚苯乙烯		17
有机玻璃		16

Evans 等人用各种材料试验的结果, 得 (2.105) 式的具体形式为

$$K_{Ic} \Phi / H \sqrt{a} = 0.15k(c/a)^{-3/2} \quad (2.106)$$

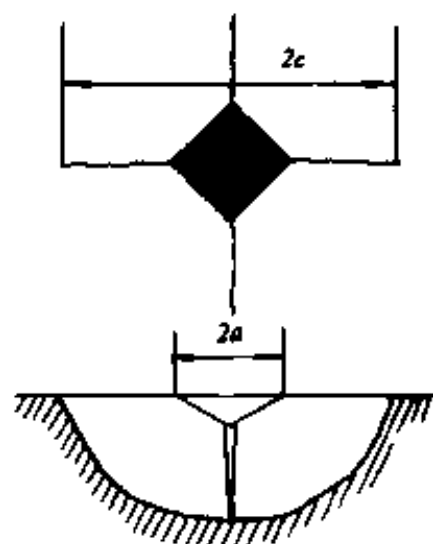


图 2.40 Vicker 压痕及
裂纹示意

式中, k 为(2.105)式中 F_2 的一个修正系数, 约为 3.2。这个公式用于一般陶瓷材料所得 K_{Ic} 的离散性较大, Evans 认为达 $\pm 30\%$ 。故(2.106)式只能用来粗略估计。其后, J. Lankford 对这类裂纹进一步研究, 提出了改进后的 Evans 关系式。

$$(H/E\Phi)^{0.4} (K_{Ic} \Phi / H \sqrt{a}) = 0.129(c/a)^{-3/2} \quad (2.107)$$

许多学者从不同的角度进行研究, 获得了类似的结论。总之, 如果考虑了材料的弹性模量 E 及 Vicker 硬度的实测值, 将会提高压痕法测量 K_{Ic} 的精度。

减少压痕法的误差除了准确测量 a, c 值外, 关键是对不同材料应选择各自适用的关系式, 因各种材料有不同的 (c/a) 项的指数和系数。如含钇 HPSN 陶瓷的压痕关系式为

$$(K_{Ic} \Phi / H \sqrt{a}) (H/E\Phi)^{0.4} = 0.098(c/a)^{-1.433} \quad (2.108)$$

根据(2.107)式, $\ln a$ 与 $\ln c$ 应有线性关系。经多次试验验证, 它们的线性相关系数 r 一般均在 0.999 以上。证明确有上述(2.108)式关系存在。

应用 Vicker 压痕法的具体步骤是: 首先选择与构件的成分、工艺相同的材料制备直接法测 K_{Ic} 值的试件。测得这类材料的 K_{Ic}, E, H_v 等值, 然后在试件抛光(到 $0.5\mu\text{m}$)的表面上, 在 2—50kg 不等的荷载下(选择较小的荷载时, 需能保证 $c/a \geq 2.5$ 的要求), 在维氏硬度试验机上求出一系列的 c, a 值。在同一荷载下, 除掉反常的, 至少应有 6—7 组数值, 求其平均值。按(2.108)式的通式

$$\left(K_{Ic} \Phi / H \sqrt{a} \right) (H/E\Phi)^{0.4} = u(c/a)^{+v} \quad (2.109)$$

以 $\ln a$ 及 $\ln c$ 为变量进行线性拟合,求得 u, v 值。应用所得 u, v 值于待测的同类材料上(包括制品上取样),在取样上再次测得系列化的 c, a 值,并利用已知的 E 及 H_v 值,按下法求其 K_{Ic} 值。

(2.109)式可简化为

$$C^v = S^1 a^{v-1/2} + T^1 \quad (2.110)$$

用测定的 c, a 系列数据对(2.110)式进行拟合,得直线斜率 S^1 ,进而求得 K_{Ic} 值。

习 题

1. 求熔融石英的结合强度,设估计的表面能为 1.75J/m^2 , Si—O 的平衡原子间距为 $1.6 \times 10^{-8}\text{cm}$; 弹性模量值从 60 到 75GPa。

2. 熔融石英玻璃的性能参数为: $E=73\text{GPa}$; $\gamma=1.56\text{J/m}^2$; 理论强度 $\sigma_a=28\text{GPa}$ 。如材料中存在最大长度为 $2\mu\text{m}$ 的内裂,且此内裂垂直于作用力的方向,计算由此而导致的强度折减系数。

3. 证明测定材料断裂韧性的单边切口,三点弯曲梁法的计算公式:

$$K_{Ic} = \frac{6Mc^{1/2}}{BW^2} [1.93 - 3.07(c/W) + 14.5(c/W)^2 \\ - 25.07(c/W)^3 + 25.8(c/W)^5]$$

与
$$K_{Ic} = \frac{P_c S}{BW^{3/2}} [2.9(c/W)^{1/2} - 4.6(c/W)^{3/2} + 21.8(c/W)^{5/2} \\ - 37.6(c/W)^{7/2} + 38.7(c/W)^{9/2}]$$

是一回事。

4. 一陶瓷三点弯曲试件,在受拉面上于跨度中间有一竖向切口如图 2.41 所示。如果 $E=380\text{GPa}$, $\mu=0.24$, 求 K_{Ic} 值,设极限荷载达 50kg。计算此材料的断裂表面能。

5. 一钢板受有长向拉应力 350MPa,如在材料中有一垂直于拉应力方向的中心穿透缺陷,长 8mm($=2c$)。此钢材的屈服强度为 1400MPa,计算塑性区尺寸 r_p 及其与裂缝半长 c 的比值。讨论用此试件来求 K_{Ic} 值的可能性。

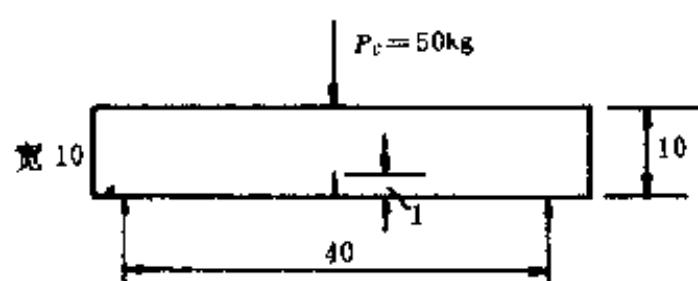


图 2.41 试样切口位置图

6. 一陶瓷零件上有一垂直于拉应力的边裂, 如边裂长度为: ①2mm; ②0.049mm; ③2 μ m, 分别求上述三种情况下的临界应力。设此材料的断裂韧性为 1.62MPa \cdot m^{1/2}。讨论诸结果。

7. 画出作用应力与预期寿命之间的关系曲线。材料系 ZTA 陶瓷零件, 温度在 900℃, K_{Ic} 为 10MPa \cdot m^{1/2}, 慢裂纹扩展指数 $N=40$, 常数 $A=10^{-40}$, Y 取 $\sqrt{\pi}$ 。设保证试验应力取作用应力的两倍。

8. 按照本章图 2.28 所示透明氧化铝陶瓷的强度与气孔率的关系图, 求出经验公式。

9. 弯曲强度数据为: 782, 784, 866, 876, 884, 884, 890, 915, 922, 922, 927, 942, 944, 1012 及 1023MPa。求两参数韦伯模数和求三参数韦伯模数。

第三章 无机材料的热学性能

无机材料的热学性能包括热容、热膨胀、热传导、热稳定性、熔化和升华等等。本章就这些热性能和无机材料的宏观、微观本质关系加以探讨,以便在选材、用材、改善材质、探讨新材料、新工艺方面打下物理理论基础。

材料的各种热性能的物理本质,均与晶格热振动有关。无机材料是由晶体及非晶体组成的。晶体点阵中的质点(原子、离子)总是围绕着平衡位置作微小振动,称为晶格热振动。晶格热振动是三维的,可以根据空间力系将其分解成三个方向的线性振动。设每个质点的质量为 m ,在任一瞬间该质点在 x 方向的位移为 x_s 。其相邻质点的位移为 x_{s-1}, x_{s+1} 。根据牛顿第二定律,该质点的运动方程为

$$m \times \frac{d^2 x_s}{dt^2} = \beta(x_{s+1} + x_{s-1} - 2x_s) \quad (3.1)$$

式中: β 为微观弹性模量。

上述方程是简谐振动方程,其振动频率随 β 的增大而提高。对于每个质点, β 不同即每个质点在热振动时都有一定的频率。某材料内有 N 个质点,就有 N 个频率的振动组合在一起。温度高时动能加大,所以振幅和频率均加大。各质点热运动时动能的总和,即为该物体的热量,即

$$\sum_{i=1}^N (\text{动能})_i = \text{热量} \quad (3.2)$$

由于材料中质点间有着很强的相互作用力,因此一个质点的

振动会使邻近质点随之振动。因相邻质点间的振动存在着一定的位相差,使晶格振动以弹性波的形式(又称格波)在整个材料内传播。弹性波是多频率振动的组合波。

由实验测得弹性波在固体中的传播速度 $v=3\times 10^3\text{m/s}$,晶格的晶格常数 a 约为 10^{-10}m 数量级,而声频振动的最小周期为 $2a$,故它的最大振动频率为

$$\nu_{\max} = \frac{v}{2a} = 1.5 \times 10^{13}(\text{Hz})$$

如果振动着的质点中包含频率甚低的格波,质点彼此之间的位相差不大,则格波类似于弹性体中的应变波,称为“声频支振动”。格波中频率甚高的振动波,质点间的位相差很大,邻近质点的运动几乎相反时,频率往往在红外光区,称为“光频支振动”。

图 3.1 表示晶胞中包含了两种不同的原子,各有独立的振动频率,即使它们的频率都与晶胞振动频率相同,由于两种原子的质量不同,振幅也不同,

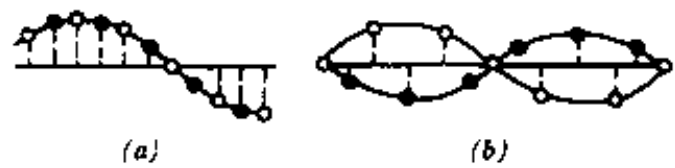


图 3.1 一维双原子点阵中的格波
(a) 声频支; (b) 光频支。

所以两原子间会有相对运动。声频支可以看成是相邻原子具有相同的振动方向。如图 3.1(a)所示;光频支可以看成相邻原子振动方向相反,形成了一个范围很小,频率很高的振动。如果是离子型晶体,就是正、负离子间的相对振动,当异号离子间有反向位移时,便构成了一个偶极子(见第四章),在振动过程中此偶极子的偶极矩是周期性变化的。据电动力学可知,它会发生电磁波,其强度决定于振幅大小。在室温下,所发射的这种电磁波是微弱的,如果从外界辐射入相应频率的红外光,则立即被晶体强烈吸收,从而激发总体振动。这表明离子晶体具有很强的红外光吸收特性,这也就是该支格波被称为光频支的原因。

由于光频支是不同原子相对振动引起的,所以如果一个分子中有 n 个不同的原子,则会有 $(n-1)$ 个不同频率的光频波。如果晶格有 N 个分子,则有 $N(n-1)$ 个光频波。

§ 3.1 无机材料的热容

热容是分子热运动的能量随温度而变化的一个物理量。热容是物体温度升高 1K 所需要增加的能量。不同温度下,物体的热容不一定相同,所以在温度 T 时物体的热容为:

$$C_t = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_T \quad (\text{J/K}) \quad (3.3)$$

显然,物体的质量不同,热容不同。一克物质的热容称为“比热容”,单位是 $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{g})$,一摩尔物质的热容称为“摩尔热容”,单位是 $\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。工程上所用的平均热容是指物质从温度 T_1 到 T_2 所吸收的热量的平均值:

$$C_{\text{均}} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (3.4)$$

平均热容是比较粗略的, $T_1 - T_2$ 的范围愈大,精度愈差,应用时要特别注意适用的温度范围。

另外,物体的热容还与它的热过程有关,假如加热过程是恒压条件下进行的,所测定的热容称为恒压热容(c_p)。假如加热过程保持物体容积不变,所测定的热容称为恒容热容(c_v)。由于恒压加热过程中,物体除温度升高外,还要对外界做功,所以温度每提高 1K 需要吸收更多的热量,即 $c_p > c_v$ 。

$$c_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$c_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

式中: Q 为热量, E 为内能, H 为焓。

c_p 的测定比较简单, 但 c_v 更有理论意义, 因为它可以直接从系统的能量增量计算。根据热力学第二定律可以导出 c_p 和 c_v 的关系如下

$$c_p - c_v = \alpha^2 V_0 T / \beta \quad (3.5)$$

式中: $\alpha = \frac{dV}{VdT}$ 是体膨胀系数, $\beta = \frac{-dV}{Vdp}$ 是压缩系数, V_0 是摩尔容积。

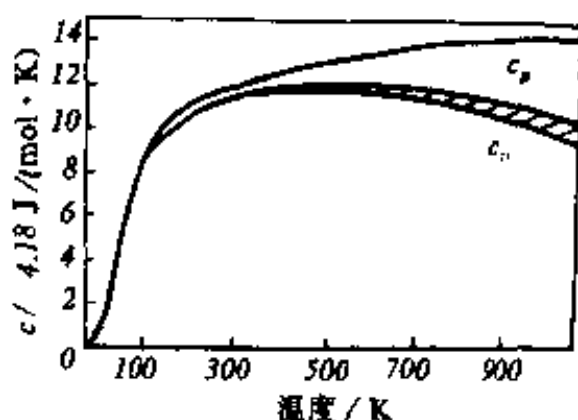


图 3.2 NaCl 的摩尔热容-温度曲线

对于物质的凝聚态, c_p 和 c_v 的差异可以忽略, 但在高温时, 二者的差别就增大了(见图 3.2)。

一、晶态固体热容的经验定律和经典理论

在上世纪已发现了两个有关晶体热容的经验定律。一是元素的热容定律——杜隆-珀替定律: 恒压下元素的原子热容为 $25\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。

实际上, 大部分元素的原子热容都接近该值, 特别在高温时符合得更好。但轻元素的原子热容需改用下值:

元素	H	B	C	O	F	Si	P	S	Cl
$C_p(\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol})$	9.6	11.3	7.5	16.7	20.9	15.9	22.5	22.5	20.4

另一个是化合物的热容定律——柯普定律: 化合物分子热容等于构成此化合物各元素原子热容之和。

经典的热容理论可对此经验定律作如下解释:

根据晶格振动理论, 在固体中可以用谐振子代表每个原子在一个自由度的振动, 按照经典理论, 能量按自由度均分, 每一振动

自由度的平均动能和平均位能都为 $(1/2)kT$ (证明见下节), 一个原子有三个振动自由度, 平均动能和位能的总和就等于 $3kT$ 。一摩尔固体中有 N 个原子, 总能量为:

$$E = 3NkT = 3RT \quad (3.6)$$

式中: $N = 6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$, 为阿佛加德罗常数。 T 为热力学温度 (K), k 为波尔茨曼常数, $k = R/N = 1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 。 $R = 8.314 \text{J/(K} \cdot \text{mol)}$ 。

按热容定义:

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \left[\frac{\partial (3NkT)}{\partial T} \right]_v = 3Nk = 3R \\ \approx 25 \text{ (J/(K} \cdot \text{mol))} \quad (3.7)$$

由 (3.7) 式可知, 热容是与温度无关的常数, 这就是杜隆-珀替定律。对于双原子的固态化合物, 一摩尔中的原子数为 $2N$, 故摩尔热容为 $c_v = 2 \times 25 \text{J/(K} \cdot \text{mol)}$, 三原子固态化合物的摩尔热容 $c_v = 3 \times 25 \text{J/(K} \cdot \text{mol)}$, 余类推。杜隆-珀替定律在高温时与实验结果是很符合的。但在低温时, 热容的实验值并不是一个恒量。它随温度降低而减小, 在接近绝对零度时, 热容值按 T^3 的规律趋于零。对于低温下热容减小的现象使经典理论遇到了困难, 需要用量子理论来解释。

二、晶态固体热容的量子理论回顾

普朗克在研究黑体辐射时, 提出振子能量的量子化理论。他认为在一物体内部, 即使温度 T 相同, 但在不同质点上所表现的热振动 (简谐振动) 的频率 ν 也不尽相同。因此, 在物体内部, 质点热振动时所具有的动能也是有大有小。即使同一质点, 其能量有时大, 有时小。但无论如何, 它们的能量是量子化的, 都是以 $h\nu$ 为最小单位。 $h\nu$ 称为量子能阶, 通过实验测得普朗克常数 h 的平均值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。所以各个质点的能量只能是 $0, h\nu, 2h\nu, \dots, nh\nu$ 。

$n=0,1,2,\dots$ 称为量子数。

如果上述频率 ν 改为以圆频率 ω 计, $h\nu = h \frac{\omega}{2\pi} = \hbar\omega$ 。

式中: \hbar 也称普朗克常数, $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。

$$E = nh\nu = n\hbar\omega$$

频率为 ω 的谐振子的能量也具统计性,按照统计热力学的原理,在温度为 T ,谐振子的频率为 ω 时,它所具有的能量为 $n\hbar\omega$ 值的几率与 $e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}$ 成正比,即

$$\frac{N_n}{\sum_{n=0}^{\infty} N_n} = e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}} / \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}$$

根据麦克斯威-波尔兹曼分配定律可推导出:在温度为 T 时,一个振子的平均能量 \bar{E} 为:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\hbar\omega}{kT}}} \quad (3.8)$$

将上式中多项式展开后,取前几项,化简得

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1} \quad (3.9)$$

在高温时, $kT \gg \hbar\omega$, 所以, $\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{1 - \frac{\hbar\omega}{kT} - 1} = kT$ 。即每个振子单向

振动的总能量与经典理论一致。例如:晶格热振动的最大频率 ω_{\max} 在红外区,即大约为 $6 \times 10^{13} \text{rad/s}$, 所以, $(h\nu)_{\max} = 9.93 \times 10^{-21} \text{J}$ 。室温时 $kT = 4.14 \times 10^{-21} \text{J}$, $kT < \hbar\omega$, 因此 \bar{E} 与 kT 相差较大。只有当温度稍高时, kT 将比 $\hbar\omega$ 大得多,可按经典理论计算热容。

由于 1 摩尔固体中有 N 个原子,每个原子的热振动自由度是 3。所以 1 摩尔固体的振动可看做 $3N$ 个振子的合成振动,则 1 摩尔固体的平均能量为

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{E}_{\omega_i} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{\hbar \omega_i}{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1} \quad (3.10)$$

因而固体的摩尔热容为:

$$c_v = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_v = \sum_{i=1}^{3N} k \left(\frac{\hbar \omega_i}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega_i}{kT}} - 1 \right)^2} \quad (3.11)$$

这就是按照量子理论求得的热容表达式。但是由上式计算 c_v 必须知道谐振子的频谱。这是非常困难的事。实际上,采用简化的爱因斯坦模型和德拜模型。

1. 爱因斯坦模型

爱因斯坦提出的假设是:每一个原子都是一个独立的振子,原子之间彼此无关。并且都是以相同的角频 ω 振动,则(3.11)变为

$$\bar{E} = 3N \times \frac{\hbar \omega}{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1} \quad (3.12)$$

$$c_v = \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = 3Nk \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar \omega}{kT}}}{\left(e^{\frac{\hbar \omega}{kT}} - 1 \right)^2} = 3Nk f_e \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) \quad (3.13)$$

$f_e \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right)$ 称为爱因斯坦比热函数。当选取适当的角频 ω , 可以使理论上的 c_v 值与实验的吻合。

令 $\theta_E = \frac{\hbar \omega}{k}$, θ_E 称为爱因斯坦温度, 则 $f_e \left(\frac{\hbar \omega}{kT} \right) = f_e \left(\frac{\theta_E}{T} \right)$ 。当温度 T 很高时, $T \gg \theta_E$, 此时

$$\begin{aligned} e^{\frac{\theta_E}{T}} &= e^{\frac{\theta_E}{T}} = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2!} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^3 + \dots \\ &\approx 1 + \frac{\theta_E}{T} \end{aligned}$$

则

$$c_v = 3NT \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2} \approx 3Nk \quad (3.14)$$

此即经典的杜隆-珀替公式。也就是说,量子理论所导出的热容值如按爱因斯坦的简化模型计算,在高温时与经典公式一致。

但在低温时,即 $T \ll \theta_E$ 时,情况就不同了。

$$c^{\frac{\theta_E}{T}} \gg 1, \quad c_v = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad (3.15)$$

上式表明: c_v 值按指数律随温度而变化,而不是从实验中得出的按 T^3 变化的规律。这就使得在低温区域,按爱因斯坦模型计算出的 c_v 值与实验值相比,下降太多。这是由于爱因斯坦模型的基本假设有问题。实际固体中,各原子的振动不是彼此独立地以同样频率振动,原子振动间有耦合作用,温度低时这一效应尤其显著。忽略振动之间频率的差别是此模型在低温不准的原因。

德拜模型在这一方面作了改进,故能得到更好的结果。

2. 德拜的比热模型

德拜考虑了晶体中原子的相互作用。由于晶格中对热容的主要贡献是弹性波的振动,也就是波长较长的声频支在低温下的振动占主导地位。由于声频波的波长远大于晶体的晶格常数,可以把晶体近似为连续介质。所以声频支的振动也近似地看作是连续的,具有从 0 到 ω_{\max} 的谱带。高于 ω_{\max} 不在声频支而在光频支范围,对热容贡献很小,可以略而不计。 ω_{\max} 由分子密度及声速决定。由上述假设导出了热容的表达式

$$c_v = 3Nk f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (3.16)$$

式中: $\theta_D = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k} \approx 0.76 \times 10^{-11} \omega_{\max}$ 称为德拜特征温度。 $f_D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx$, 称为德拜比热函数, $x = \frac{\hbar \omega}{kT}$ 。

根据(3.16)式还可以得到如下的结论:

- (1) 当温度较高时,即 $T \gg \theta_D$, $c_v \approx 3Nk$ 。这即是杜隆-珀替定律。
- (2) 当温度很低时,即 $T \ll \theta_D$, 计算得

$$c_v = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (3.17)$$

这表明当 $T \rightarrow 0$ 时, c_v 与 T^3 成比例, 趋于零, 这就是著名的德拜 T^3 定律。它和实验的结果十分符合。温度越低, 近似越好。

随着科学的发展, 实验技术和测量仪器不断完善, 人们发现了德拜理论在低温下还不能完全符合事实。显然还是由于晶体毕竟不是一个连续体。但是在一般的场合下, 德拜模型已是足够精确了。德拜模型解释不了超导现象。

以上所说有关热容的量子理论, 对于原子晶体和一部分较简单的离子晶体, 如 Al , Ag , C , KCl , Al_2O_3 , 在较宽广的温度范围内都与实验结果符合得很好, 但并不完全适用于其他化合物。因为较复杂的分子结构往往会有各种高频振动耦合。至于说到多晶、多相的无机材料, 情况更复杂得多。

三、无机材料的热容

根据德拜热容理论, 在高于德拜温度 θ_D 时, 热容趋于常数 $25\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, 低于 θ_D 时与 T^3 成正比。不同材料的 θ_D 是不同的。例如石墨为 1973K , BeO 为 1173K , Al_2O_3 为 923K 等。它取决于键的强度、材料的弹性模量、熔点等。图 3.3 是几种材料的热容-温度曲线。这些材料的 θ_D 约为熔点(热力学温度)的 $0.2—0.5$ 倍。对于绝大多数氧化物、碳化物, 热容都是从低温时的一个低的数值增加到 1273K 左右的近似于 $25\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$ 的数值。温度进一步增加, 热容基本上没有什么变化。图中几条曲线不仅形状相似, 而且数值也很接近。

无机材料的热容与材料结构的关系是不大的, 如图 3.4 所示。 CaO 和 SiO_2 1:1 的混合物与 CaSiO_3 的热容-温度曲线基本重合。

相变时, 由于热量的不连续变化, 所以热容也出现了突变, 如图 3.4 中 α 型石英转化为 β 型时所出现的明显变化。其他所有晶

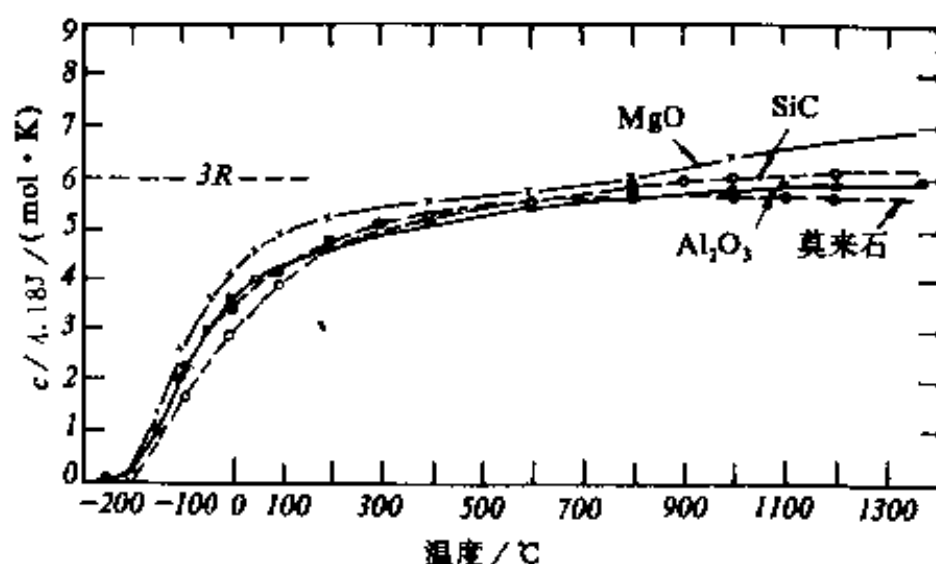


图 3.3 不同温度下某些陶瓷材料的热容

体在多晶转化、铁电转变、有序-无序转变等相变情况下都会发生类似的情况。

虽然固体材料的摩尔热容不是结构敏感的,但是单位体积的热容却与气孔率有关。多孔材料因为质量轻,所以热容小,因此提高轻质隔热砖的温度所需要的热量远低于致密的耐火砖。

材料热容与温度关系应由实验精确测定。根据某些实验结果加以整理,可得如下的经验公式

$$c_p = a + bT + cT^{-2} + \dots \quad (3.18)$$

式中 c_p 的单位为 $4.18\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 表 3.1 列出了某些无机材料的 a, b, c 系数以及它们的应用温度范围。

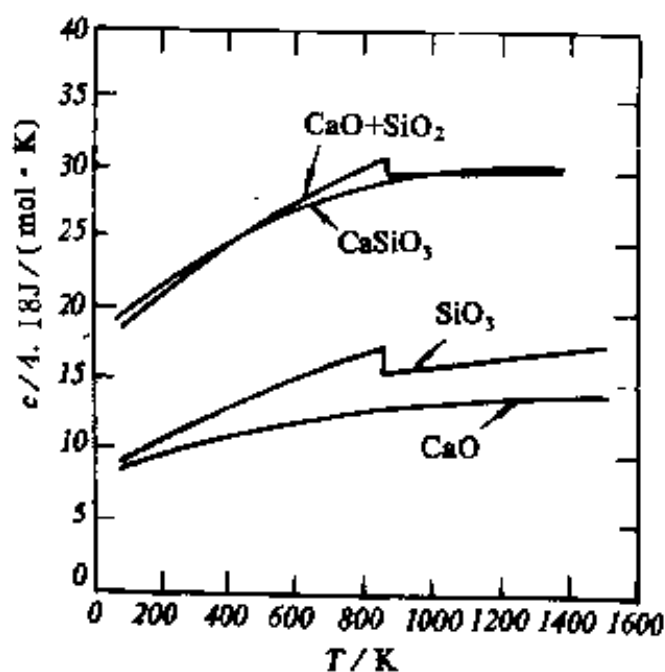


图 3.4 摩尔比为 1:1 的不同形式的 $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ 的热容

表 3.1 某些无机材料的热容-温度关系经验方程式系数

名 称	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$	温度范围(K)
氮化铝	5.47	7.8	—	298—900
刚玉(α - Al_2O_3)	27.43	3.06	-8.47	298—1800
莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	87.55	14.96	-26.68	298—1100
碳化硼	22.99	5.40	10.72	298—1373
氧化铍	8.45	4.00	-3.17	298—1200
氧化铈	24.74	8.00	—	298—800
氮化硼(α -BN)	1.82	3.62	—	273—1173
硅灰石(CaSiO_3)	26.64	3.60	-6.52	298—1450
氧化铬	28.53	2.20	-3.74	298—1800
钾长石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)	63.83	12.90	-17.05	298—1400
氧化镁	10.18	1.74	-1.48	298—2100
碳化硅	8.93	3.09	-3.07	298—1700
α -石英	11.20	8.20	-2.70	298—848
β -石英	14.41	1.94	—	298—2000
石英玻璃	13.38	3.68	-3.45	298—2000
碳化钛	11.83	0.80	-3.58	298—1800
金红石(TiO_2)	17.97	0.28	-4.35	298—1800

实验证明,在较高温度下固体的摩尔热容大约等于构成该化合物各元素原子热容的总和

$$c = \sum n_i C_i \quad (3.19)$$

式中: n_i ——化合物中元素 i 的原子数;

C_i ——化合物中元素 i 的摩尔热容。

这一公式对于计算大多数氧化物和硅酸盐化合物在 573K 以上的热容有较好的结果。同样,对于多相复合材料有如下的计算式

$$c = \sum g_i C_i \quad (3.20)$$

式中: g_i ——材料中第 i 种组成的重量百分数;

C_i ——材料中第 i 种组成的比热容。

周期加热的窑炉,用多孔的硅藻土砖、泡沫刚玉等,因为重量轻可减少热量损耗,加快升降温速度。实验室炉用隔热材料,如用重量小的钼片、碳毡等,可使重量降低,吸热少,便于炉体迅速升降温,同时降低热量损耗。

§ 3.2 无机材料的热膨胀

一、热膨胀系数

物体的体积或长度随温度的升高而增大的现象称为热膨胀。假设物体原来的长度为 l_0 ,温度升高 Δt 后长度的增加量为 Δl ,实验得出

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta t \quad (3.21)$$

α_l 称为线膨胀系数,也就是温度升高 1K 时,物体的相对伸长。因此物体在温度 t 时的长度 l_t 为

$$l_t = l_0 + \Delta l = l_0(1 + \alpha_l \Delta t) \quad (3.22)$$

实际上固体材料的 α_l 值并不是一个常数,而是随温度稍有变化,通常随温度升高而加大。无机材料的线膨胀系数一般都不大,数量级约为 10^{-5} — $10^{-6}/\text{K}$ 。

类似地,物体体积随温度的增长可表示为

$$V_t = V_0(1 + \alpha_v \Delta t) \quad (3.23)$$

α_v 称为体膨胀系数,相当于温度升高 1K 时物体体积相对增长值。

假如物体是立方体则可以得到

$$V_t = l_t^3 = l_0^3(1 + \alpha_l \Delta t)^3 = V_0(1 + \alpha_l \Delta t)^3$$

由于 α 值很小可略 α_l^2 以上的高次项,则

$$V_t = V_0(1 + 3\alpha_l \Delta t) \quad (3.24)$$

与(3.23)式比较,就有了如下的近似关系:

$$\alpha_v \approx 3\alpha_l$$

对于各向异性的晶体,各晶轴方向的线膨胀系数不同,假如分别为 $\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c$, 则

$$V_t = l_{a0}l_{b0}l_{c0} = l_{a0}l_{b0}l_{c0}(1 + \alpha_a\Delta t)(1 + \alpha_b\Delta t)(1 + \alpha_c\Delta t)$$

同样忽略 α 二次方以上的项,得

$$V_t = V_0[1 + (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)\Delta t]$$

所以

$$\alpha_v = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c \quad (3.25)$$

必须指出,由于膨胀系数实际并不是一个恒定的值,而是随温度变化的(图 3.5),所以上述的 α 值,都是指定温度范围内的平均值,因此与平均热容一样,应用时要注意适用的温度范围。膨胀系数的精确表达式为:

$$\alpha_l = \frac{\partial l}{\partial t}, \quad \alpha_v = \frac{\partial V}{\partial t} \quad (3.26)$$

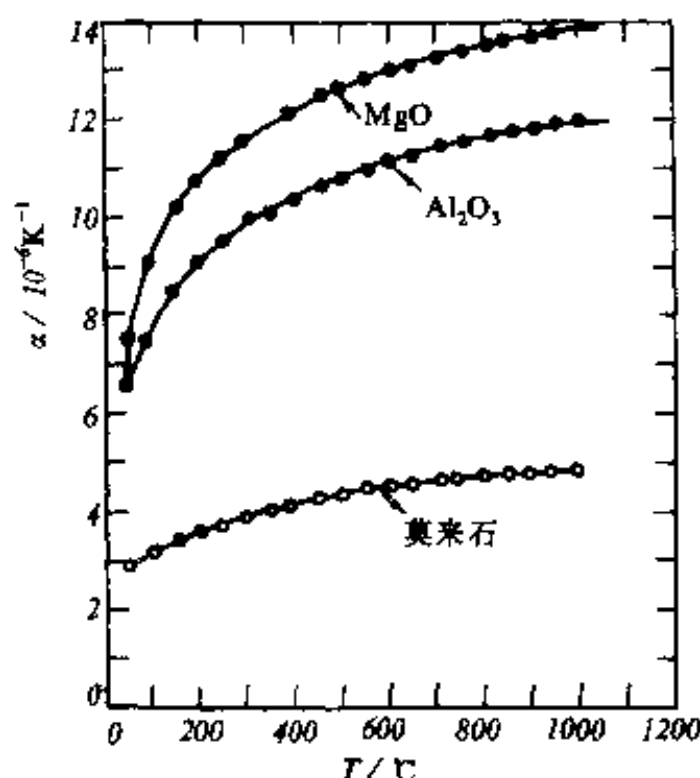


图 3.5 某些无机材料的热膨胀系数与温度的关系

一般隔热用耐火材料的线膨胀系数,常指 20—1000℃范围内的 α_l 的平均数。

热膨胀系数在无机材料中是个重要的性能参数,例如在玻璃陶瓷与金属之间的封接工艺上,由于电真空的要求,需要在低温和高温下两种材料的 α_l 值均相近。所以高温钠蒸灯所用的透明 Al_2O_3 灯管的 $\alpha_l = 8 \times 10^{-6}/\text{K}$,选用的封接导电金属铌的 $\alpha_l = 7.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。二者相近。

在多晶、多相无机材料以及复合材料中,由于各相及各方向的 α_l 不同所引起的热应力问题已成为选材、用材的突出矛盾。例如石墨垂直于 c 轴方向的 $\alpha_l = 1.0 \times 10^{-6}/\text{K}$,平行于 c 轴方向的 $\alpha_l = 27 \times 10^{-6}/\text{K}$,所以石墨在常温下极易因热应力较大而强度不高,但在高温时内应力消除,强度反而升高。

材料的热膨胀系数大小直接与热稳定性有关。一般 α_l 小的,热稳定性就好。 Si_3N_4 的 $\alpha_l = 2.7 \times 10^{-6}/\text{K}$,在陶瓷材料中是偏低的,因此热稳定性也好。

二、固体材料热膨胀机理

固体材料的热膨胀本质,归结为点阵结构中的质点间平均距离随温度升高而增大。在晶格振动中,曾近似地认为质点的热振动是简谐振动。对于简谐振动,升高温度只能增大振幅。并不会改变平衡位置,因此,质点间平均距离不会因温度升高而改变。热量变化不能改变晶体的大小和形状,也就不会有热膨胀。这样的结论显然是不正确的。造成这一错误的原因,是在晶格振动中相邻质点间的作用力实际上是非线性的,即作用力并不简单地与位移成正比。由图 3.6 可以看到,质点在平衡位置两侧时,受力并不对称。在质点平衡位置 r_0 的两侧,合力曲线的斜率是不等的。当 $r < r_0$ 时,曲线的斜率较大; $r > r_0$ 时,斜率较小。所以, $r < r_0$ 时,斥力随位移增大得很快; $r > r_0$ 时,引力随位移的增大要慢一些。在这样的受力情

况下,质点振动时的平均位置就不在 r_0 处,而要向右移。因此相邻质点间平均距离增加。温度越高,振幅越大。质点在 r_0 两侧受力不对称情况越显著,平衡位置向右移动越多,相邻质点间平均距离就增加得越多,以致晶胞参数增大,晶体膨胀。

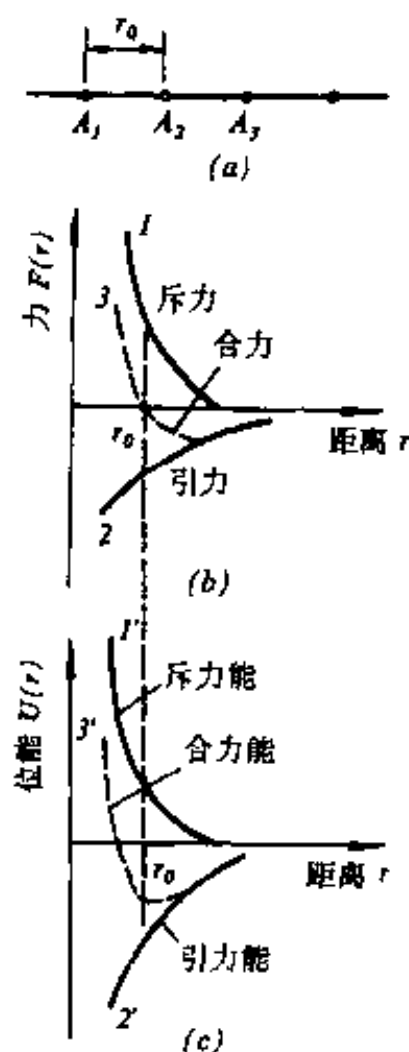


图 3.6 晶体中质点间引力-斥力曲线和位能曲线

从点阵能曲线的非对称性同样可以得到较具体的解释。图 3.7 作平行横轴的平行线 E_1, E_2, \dots , 它们与横轴间距离分别代表了在温度 T_1, T_2, \dots 下质点振动的总能量。当温度为 T_1 时质点的振动位置相当于在 r_a 与 r_b 间变化, 相应的总能量则在 aAb 间变化。位置在 A 时, 即 $r = r_0$, 位能最低, 动能最大。在 $r = r_a$ 和 $r = r_b$ 时, 动能为零, 位能等于总能量。 ab 的非对称性使得平均位置不在 r_0 处, 而在 $r = r_1$ 处。当温度升高到 T_2 时, 同理, 平均位置移到了 $r = r_2$ 处。结果, 平均位置随温度的不同, 沿 AB 曲线变化。所以, 温度越高, 平均位置移得越远, 引起晶体的膨胀。

其次讨论非线性热振动的问题。所谓线性振动, 是指质点间的作用力与距离成正比, 即 (3.1) 式中的微观弹性模量 β 为常数。但在图 3.7 所示的点阵能曲线上, a 点处的斜率 $\left(F = \frac{du}{dr}\right)$ 大, 即斥力大; b 点处的斜率小, 即引力小。所以热振动不是左右对称的线性振动, 而是非线性振动。

在双原子模型中, 如左原子视为不动, 则右原子所具有的点阵

能 $V(r_0)$ 为最小值, 如有伸长量 δ 时, 点阵能变为 $V(r_0 + \delta) = V(r)$ 。将此通式展开

$$V(r) = V(r_0 + \delta) = V(r_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r_0} \delta + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r_0} \delta^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial r^3} \right)_{r_0} \delta^3 + \dots$$

式中第一项为常数, 第二项为零, 则

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2} \beta \delta^2 - \frac{1}{3} \beta' \delta^3 + \dots \quad (3.27)$$

式中: $\beta = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r_0}$; $\beta' = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial r^3} \right)_{r_0}$ 。

如果只考虑 (3.27) 式的前两项, 则

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2} \beta \delta^2 \quad (3.28)$$

点阵能曲线是抛物线, 原子间的引力为

$$F = -\frac{\partial V}{\partial r} = -\beta \delta \quad (3.29)$$

与 (3.1) 式一样, β 是微观弹性系数。为线性简谐振动, 平衡位置仍在 r_0 处, (3.29) 式只适用于热容分析。

但对于热膨胀问题, 如果还只考虑前两项, 就会得出所有固体物质均无热膨胀可言。所以必须再考虑第三项。此时点阵能曲线为三次抛物线。也就是说, 固体的热振动是非线性振动。用波尔兹曼统计法, 可算出平均位移

$$\bar{\delta} = \frac{\beta kT}{\beta^2} \quad (3.30)$$

由此得热膨胀系数

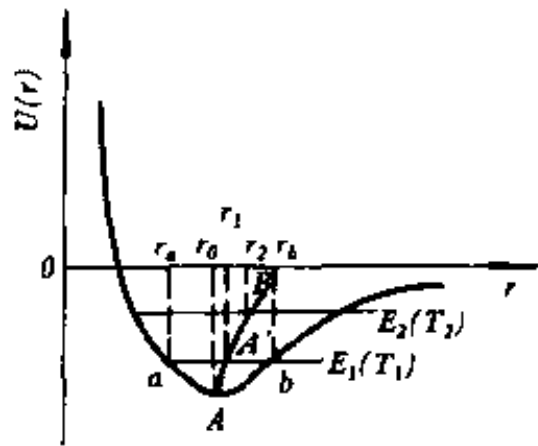


图 3.7 晶体中质点振动非对称性的示意图

$$\alpha = \frac{d\delta}{r_0 dT} = \frac{1}{r_0} \frac{\beta k}{\beta^2} \quad (3.31)$$

对于给定的点阵能曲线, r_0, β, β' 均为常数, 似乎 α 也是常数。但如再多考虑 $\delta^4, \delta^6, \dots$ 时, 则可得 α 随温度而变化的规律。

以上所讨论的是导致热膨胀的主要原因。此外, 晶体中各种热缺陷的形成将造成局部点阵的畸变和膨胀。这虽然是次要的因素, 但随着温度的升高, 热缺陷浓度呈指数增加, 所以在高温时, 这方面的影响对某些晶体也就变得重要了。

三、热膨胀和其他性能的关系

1. 热膨胀和结合能、熔点的关系

由于固体材料的热膨胀与晶体点阵中质点的位能性质有关。质点的位能性质是由质点间的结合力特性所决定的。质点间结合力很强, 则位阱深而狭窄, 升高同样的温度差, 质点振幅增加得较少, 故平均位置的位移量增加得较少, 因此, 热膨胀系数较小。

由于单质的熔点与周期表存在一定规律性, 所以 α 与周期表也存在相应关系, 见下表。

表 3.2

单质材料	$(r_0)_{\text{m/n}} (10^{-10} \text{m})$	结合能 ($\times 10^3 \text{J/mol}$)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	$\alpha_l (\times 10^{-6})$
金刚石	1.54	712.3	3500	2.5
硅	2.35	364.5	1415	3.5
锡	5.3	301.7	232	5.3

2. 热膨胀与温度、热容的关系

晶体中质点热振动的点阵能曲线(图 3.7)有一条平衡位置曲线 $AA'B$ 。这说明当温度增高时, 二质点的平衡距离由 r_0 增至 r_1, r_2 。图中纵坐标 $U(r)$ 也可用温度代替, 如图 3.8 所示。在 AB 曲线上任一点的一阶导数 $\frac{dr}{dT} = \lg \theta$, 与热膨胀系数 α 同一物理意义。 $\alpha = \frac{dL}{LdT}$

$= \frac{\delta}{r_0 dT} = \frac{1}{r_0} \frac{dr}{dT} = \frac{1}{r_0} \cdot \operatorname{tg} \theta$. 温度低, α_i 小, 温度愈高, α_i 愈大。几种无机材料的 α_i 与 T 的关系见图 3.5。

热膨胀是固体材料受热以后晶格振动加剧而引起的容积膨胀, 而晶格振动的激化就是热运动能量的增大。升高单位温度时能量的增量也就是热容的定义。所以热膨胀系数显然与热容密切相关并有着相似的规律。图 3.9 表示 Al_2O_3 的热膨胀系数和热容与温度的关系。可以看出, 这两条曲线近于平行, 变化趋势相同。其他的物质也有类似的规律: 在 0K 时, α 与 C 都趋于零, 由于高温时, 有显著的热缺陷等原因, 使 α 仍有一个连续的增加。

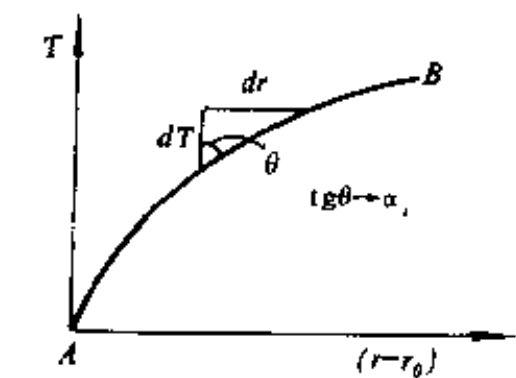


图 3.8 平衡位置随温度的变化

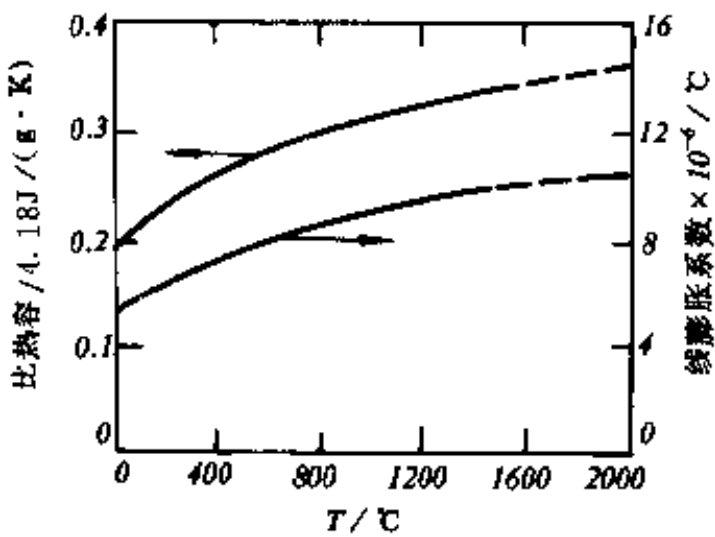


图 3.9 Al_2O_3 的热容与热膨胀系数在宽广的范围内的平行变化

3. 热膨胀和结构的关系

对于相同组成的物质, 由于结构不同, 膨胀系数也不同。通常结构紧密的晶体, 膨胀系数较大, 而类似于无定形的玻璃, 则往往有较小的膨胀系数。最明显的例子是石英的膨胀系数为 12

$\times 10^{-6}/K$, 而石英玻璃则只有 $0.5 \times 10^{-6}/K$ 。结构紧密的多晶二元化合物都具有比玻璃大的膨胀系数。这是由于玻璃的结构较疏松, 内部空隙较多, 所以当温度升高, 原子振幅加大, 原子间距离增加时, 部分地被结构内部的空隙所容纳, 而整个物体宏观的膨胀量就少些。

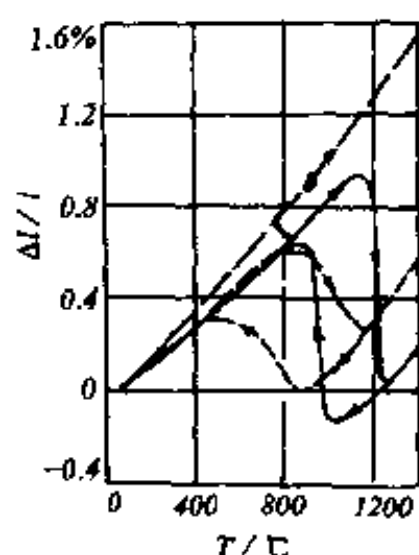


图 3.10 ZrO_2 的热膨胀曲线

— 纯 ZrO_2 ; + 8mol% CaO ; ---
+ 19.8mol% CaO

此外, 由于温度变化时发生晶型转换, 也会引起体积变化。例如 ZrO_2 晶体, 室温时为单斜晶型, $a = 5.19410^{-10}m$, $b = 5.26610^{-10}m$, $c = 5.30810^{-10}m$, $\beta = 80^\circ 48'$, 理论密度为 $5.56g/cm^3$ 。当温度增至 $1000^\circ C$ 以上时, 转变成四方晶型, $a = 5.0710^{-10}m$, $c = 5.1610^{-10}m$, $\gamma = 6.1g/cm^3$ 。发生了 4% 的体积收缩, 如图 3.10 所示, 严重地影响其应用。为改变此现象, 加入 MgO , CaO , Y_2O_3 等氧化物作为稳定剂, 在高温下与 ZrO_2 形成立方晶型的固

溶体, 温度不到 $2000^\circ C$, 均不再发生晶型转变。

在高温下, 晶格的热振动有使晶体更加对称的趋势。四方晶系中 c/a 会下降, α/α_0 也趋于降低, 逐渐接近 1。

有时, 因为材料的各向异性, 会使整体的 α 值为负值, 在陶瓷材料中, α 低的有堇青石、钡长石及硅酸铝锂等(见表 3.3、表 3.4)。

四、多晶体和复合材料的热膨胀

实际上无机材料都是一些多晶体或由几种晶体和玻璃相组成的复合体。各向同性晶体组成的多晶体的热膨胀系数与单晶体相同。假如晶体是各向异性的, 或复合材料中各相的膨胀系数不相

表 3.3 几种无机材料的平均线膨胀系数(273—1273K)

材 料 名 称	$\alpha(\times 10^{-6}/K)$	材 料 名 称	$\alpha(\times 10^{-6}/K)$
Al ₂ O ₃	8.8	钠钙硅玻璃	9.0
BeO	9.0	电瓷	3.5—4.0
MgO	13.5	刚玉瓷	5—5.5
莫来石	5.3	硬质瓷	6
尖晶石	7.6	滑石瓷	7—9
SiC	4.7	镁橄榄石瓷	9—11
ZrO ₂	10.0	金红石瓷	7—8
TiC	7.4	钛酸钡瓷	10
B ₄ C	4.5	堇青石瓷	1.1—2.0
TiC 金属陶瓷	9.0	粘土质耐火砖	5.5
石英玻璃	0.5		

表 3.4 某些各向异性晶体的主膨胀系数

晶 体	主膨胀系数 $\alpha(\times 10^{-6}/K)$	
	垂直 <i>c</i> 轴	平行 <i>c</i> 轴
刚玉	8.3	9.0
Al ₂ TiO ₅	-2.6	11.5
莫来石	4.5	5.7
金红石	6.8	8.3
锆英石	3.7	6.2
方解石	-6	25
石英	14	9
钠长石	4	13
红锌矿	6	5
石墨	1	27

同,则它们在烧成后的冷却过程中产生内应力导致了热膨胀。

假如有一复合材料,所有组成都是各向同性的,而且均匀分布,但是由于各组成的膨胀系数不同,各组成分别都存在着内应力

$$\sigma_i = K(\bar{\alpha}_v - \alpha_i)\Delta T \quad (3.32)$$

式中: σ_i 是第 *i* 部分的应力;

$\bar{\alpha}_v$ 是复合体的平均体积膨胀系数;
 α_i 是第 i 部分组成的体积膨胀系数;
 ΔT 是从应力松弛状态算起的温度变化。

$$K = \frac{E}{3(1-2\mu)}$$

E 是弹性模量, μ 是泊松比。

由于整体的内应力之和为零

$$\sum \sigma_i V_i = \sum K_i (\bar{\alpha}_v - \alpha_i) V_i \Delta T = 0 \quad (3.33)$$

式中, V_i 是第 i 部分的体积。

设: G_i 是第 i 部分的重量, $\frac{G_i}{G} = W_i$ 为重量分数; ρ_i 是第 i 部分的密度, 则

$$V_i = \frac{G_i}{\rho_i} = \frac{GW_i}{\rho_i}$$

代入 (3.33) 式, 整理得

$$\bar{\alpha}_v = \frac{\sum \alpha_i K_i W_i / \rho_i}{\sum K_i W_i / \rho_i} \quad (3.34)$$

将 $\bar{\alpha}_v = \frac{1}{3} \bar{\alpha}_i$ 代入 (3.34)

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\sum \alpha_i K_i W_i / \rho_i}{3 \sum K_i W_i / \rho_i} \quad (3.35)$$

以上把微观的内应力都看成是纯拉应力和压应力, 对交界面上的剪应力略而不计。假如要计入剪应力的影响, 情况就要复杂得多, 对于仅为二相材料的情况有如下的近似式:

$$\begin{aligned} \bar{\alpha}_v &= \alpha_1 + V_2 (\alpha_2 - \alpha_1) \\ &\times \frac{K_1 (3K_2 + 4G_1)^2 + (K_2 - K_1) (16G_1^2 + 12G_1 K_2)}{(4G_1 + 3K_2) [4V_2 G_1 (K_2 - K_1) + 3K_1 K_2 + 4G_1 K_1]} \end{aligned} \quad (3.36)$$

式中: $G_i (i=1, 2)$ 为第 i 相的剪切模量。

图 3.11 中克尔纳曲线是按 (3.36) 式绘出的。特纳曲线是按式

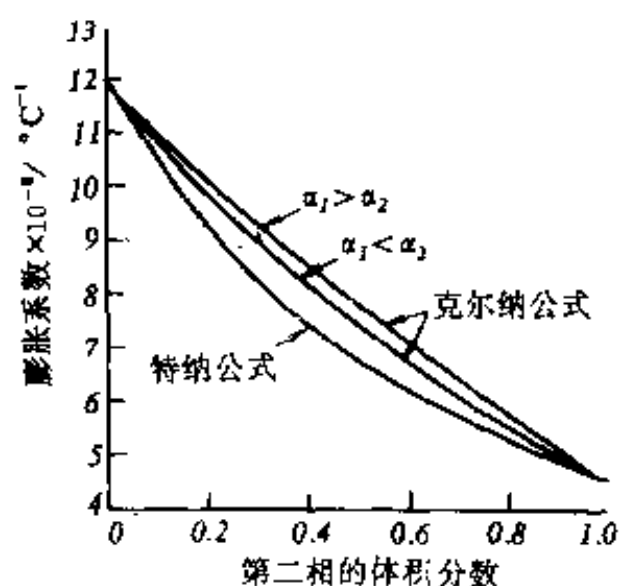


图 3.11 两相材料热膨胀系数
计算值的比较

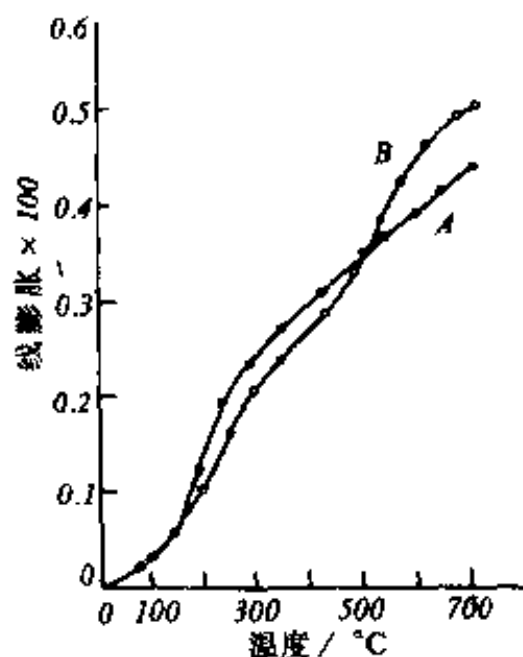


图 3.12 含不同石英晶型的两种瓷坯
的热膨胀曲线

(3.35)绘出的。在很多情况下, (3.35)式和(3.36)式与实验结果是比较符合的。

复合体中有多晶转变的组分时, 因多晶转化的体积不均匀变化导致膨胀系数的不均匀变化。

图 3.12 是含有方石英的坯体 A 和含有 β -石英的坯体 B 的两条热膨胀曲线。坯体 A 在 200°C 附近 (180—270°C) 因有方石英的多晶转化, 所以膨胀系数出现不均匀的变化。坯体 B 因在 573°C 还有 β -石英的晶型转化, 所以在 500—600°C 膨胀系数变化较大。

复合体中不同相或晶粒的不同方向上膨胀系数差别很大时, 有时内应力甚至会发展到使坯体产生微裂纹, 因此, 测得多晶聚集体或复合体出现热膨胀系数的滞后现象。例如某些含有 TiO_2 的复合体和多晶氧化钛, 因在烧成后的冷却过程中坯体内存在微裂纹, 这样, 再加热

时, 这些裂纹趋于愈合。所以在不太高的温度时, 可观察到反常的

低的膨胀系数。只有到达高温时(1273K 以上),由于微裂纹已基本闭合,膨胀系数与单晶时的数值才又一致了。微裂纹带来的影响,突出的例子是石墨,其垂直于 c 轴的膨胀系数约是 $1 \times 10^{-6}/K$,平行于 c 轴的是 $27 \times 10^{-6}/K$ 。而多晶体样品在较低温度下,线膨胀系数只有 $(1-3) \times 10^{-6}/K$ 。

晶体内的微裂纹可以发生在晶粒内和晶界上,但最常见的还是在晶界上。晶界上应力的发展与晶粒大小有关,因而晶界裂纹和热膨胀系数滞后主要是发生在大晶粒样品中。

材料中均匀分布的气孔也可以看作是复合体中的一个相,由于空气体积模数非常小,对于膨胀系数的影响可以忽略。

五、陶瓷制品表面釉层的热膨胀系数

陶瓷材料与其他材料复合使用时,例如在电子管生产中,最常见的与金属材料相封接。为了封接得严密,除了必须考虑陶瓷材料与焊料的结合性能外,还应该使陶瓷和金属的膨胀系数尽可能接近。但对一般陶瓷制品,考虑表面釉层的膨胀系数并不一定按照上述原则。这是因为实践证明,当选择釉的膨胀系数适当地小于坯体的膨胀系数时,制品的力学强度得以提高。釉的膨胀系数比坯小,烧成后的制品在冷却过程中表面釉层的收缩比坯体小,使釉层中存在压应力,均匀分布的预压应力能明显地提高脆性材料的力学强度。同时,这一压应力也抑制釉层微裂纹的发生,并阻碍其发展,因而使强度提高;反之,当釉层的膨胀系数比坯体大,则在釉层中形成张应力,对强度不利,而且过大的张应力还会使釉层龟裂。同样,釉层的膨胀系数也不能比坯小得太多,否则会使釉层剥落,造成缺陷。

对于一无限大的上釉陶瓷平板样品,其釉层对坯体的厚度比是 j ,从应力松弛状态温度 T_0 (在釉的软化温度范围内)逐渐降温,可以按下式计算釉层和坯体的应力(通常习惯以正应力表示张

力)。

$$\sigma_{\text{釉}} = E(T_0 - T)(\alpha_{\text{釉}} - \alpha_{\text{坯}})(1 - 3j + 6j^2) \quad (3.37)$$

$$\sigma_{\text{坯}} = E(T_0 - T)(\alpha_{\text{坯}} - \alpha_{\text{釉}})(j)(1 - 3j + 6j^2) \quad (3.38)$$

上式用于一般陶瓷材料都可得到较好的结果。

对于圆柱体薄釉样品,有如下表达式

$$\sigma_{\text{釉}} = \frac{E}{1 - \mu}(T_0 - T)(\alpha_{\text{釉}} - \alpha_{\text{坯}}) \frac{A_{\text{坯}}}{A} \quad (3.39)$$

$$\sigma_{\text{坯}} = \frac{E}{1 - \mu}(T_0 - T)(\alpha_{\text{坯}} - \alpha_{\text{釉}}) \frac{A_{\text{釉}}}{A_{\text{坯}}} \quad (3.40)$$

式中: $A, A_{\text{坯}}, A_{\text{釉}}$ 分别为圆柱体总横截面积和坯、釉层的横截面积。

陶瓷制品的坯体吸湿会导致体积膨胀而降低釉层中的压应力。某些不够致密的制品,时间长了还会使釉层的压应力转化为张应力,甚至造成釉层龟裂。这在某些精陶产品中最易见到。

§ 3.3 无机材料的热传导

不同的无机材料在导热性能上可以有很大的差别。因此,有些陶瓷材料是极为优良的绝热材料,有些又会是热的良导体。用无机材料作为绝热或导热体是无机材料的主要用途之一。

一、固体材料热传导的宏观规律

当固体材料一端的温度比另一端高时,热量会从热端自动地传向冷端,这个现象就称为热传导。假如固体材料垂直于 x 轴方向的截面积为 ΔS ,材料沿 x 轴方向的温度变化率为 $\frac{dT}{dx}$,在 Δt 时间内沿 x 轴正方向传过 ΔS 截面上的热量为 ΔQ ,则实验表明,对于各向同性的物质,在稳定传热状态下具有如下的关系式

$$\Delta Q = -\lambda \times \frac{dT}{dx} \Delta S \Delta t \quad (3.41)$$

式中的常数 λ 称为热导率(或导热系数), $\frac{dT}{dx}$ 称作 x 方向上的温度梯度。

式中负号表示热流是沿温度梯度向下的方向流动。即:

$\frac{dT}{dx} < 0$ 时, $\Delta Q > 0$, 热量沿 x 轴正方向传递; $\frac{dT}{dx} > 0$ 时, $\Delta Q < 0$,

热量沿 x 轴负方向传递。

导热系数 λ 的物理意义是指单位温度梯度下, 单位时间内通过单位垂直面积的热量, 所以它的单位为 $W/(m^2 \cdot K)$ 或 $J/(m^2 \cdot s \cdot K)$ 。

式(3.41)也称作傅里叶定律。它只适用于稳定传热的条件。即传热过程中, 材料在 x 方向上各处的温度 T 是恒定的, 与时间无关, $\frac{\Delta Q}{\Delta t}$ 是常数。

假如是不稳定传热过程, 即物体内部各处的温度随时间而变化。例如一个与外界无热交换, 本身存在温度梯度的物体, 随着时间的推移温度梯度趋于零的过程, 就存在热端温度不断降低和冷端温度不断升高, 最终达到一致的平衡温度。该物体内部单位面积上温度随时间的变化率为

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \times \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.42)$$

式中: ρ 为密度, c_p 为恒压热容。

二、固体材料热传导的微观机理

在固体中组成晶体的质点牢固地处在一定的位置上, 相互间有一恒定的距离, 质点只能在平衡位置附近作微小的振动, 不能象气体分子那样杂乱地自由运动, 所以也不能象气体那样依靠质点间的直接碰撞来传递热能。固体中的导热主要是由晶格振动的格波和自由电子的运动来实现的。在金属中由于有大量的自由电子, 而且电子的质量很轻, 所以能迅速地实现热量的传递。因此, 金属

一般都具有较大的热导率。虽然晶格振动对金属导热也有贡献,只是很次要的。在非金属晶体,如一般离子晶体的晶格中,自由电子是很少的,因此,晶格振动是它们的主要导热机构。

假设晶格中一质点处于较高的温度下,它的热振动较强烈,平均振幅也较大,而其邻近质点所处的温度较低,热振动较弱。由于质点间存在相互作用力,振动较弱的质点在振动较强质点的影响下,振动加剧,热运动能量增加。这样,热量就能转移和传递,使整个晶体中热量从温度较高处传向温度较低处,产生热传导现象。假如系统对周围是热绝缘的,振动较强的质点受到邻近振动较弱质点的牵制,振动减弱下来,使整个晶体最终趋于一平衡状态。

在上述的过程中,可以看到热量是由晶格振动的格波来传递的。在本章开始时,已经知道格波可分为声频支和光频支两类,下面我们就这两类格波的影响分别进行讨论。

1. 声子和声子热导

在温度不太高时,光频支格波的能量是很微弱的,因此,在讨论热容时就忽略了它的影响。同样,在导热过程中,温度不太高时,也主要是声频支格波有贡献。为了便于讨论,我们还要引入“声子”的概念。

根据量子理论,一个谐振子的能量是不连续的,能量的变化不能取任意值,而只能是最小能量单元——量子的整数倍。一个量子所具有的能量为 $h\nu$ 。晶格振动中的能量同样也应该是量子化的。

我们把声频支格波看成是一种弹性波,类似于在固体中传播的声波。因此,就把声频波的量子称为声子。它所具有能量仍然应该是 $h\nu$,经常用 $\hbar\omega$ 来表示, $\omega=2\pi\nu$ 是格波的角频率。

把格波的传播看成是质点-声子的运动,就可以把格波与物质的相互作用理解为声子和物质的碰撞,把格波在晶体中传播时遇到的散射看作是声子同晶体中质点的碰撞,把理想晶体中热阻归结为声子-声子的碰撞。也正因为如此,可以用气体中热传导的概

念来处理声子热传导的问题。因为气体热传导是气体分子碰撞的结果,晶体热传导是声子碰撞的结果。它们的热导率也就应该具有相似的数学表达式。

气体的热传导公式为

$$\lambda = \frac{1}{3} c \bar{v} l \quad (3.43)$$

将上述结果移植到晶体材料上,可导出声子碰撞传热的同样公式。 c 是声子的体积热容, \bar{v} 是声子平均速度, l 是声子的平均自由程。

声频支声子的速度可以看作是仅与晶体的密度和弹性力学性质有关,与角频率无关。但是热容 c 和自由程 l 都是声子振动频率 ν 的函数,所以固体热导率的普遍形式可写成

$$\lambda = \frac{1}{3} \int c(\nu) \nu l(\nu) d\nu \quad (3.44)$$

下面就声子的平均自由程 l 加以说明。如果我们把晶格热振动看成是严格的线性振动,则晶格上各质点是按各自的频率独立地作简谐振动。也就是说,格波间没有相互作用,各种频率的声子间不相干扰,没有声子-声子碰撞,没有能量转移,声子在晶格中是畅通无阻的。晶体中的热阻也应该为零(仅在到达晶体表面时,受边界效应的影响),这样,热量就以声子的速度在晶体中得到传递。然而,这与实验结果是不符合的。实际上,在很多晶体中热量传递速度很迟缓,这是因为晶格热振动并非是非线性的,格晶间有着一定的耦合作用,声子间会产生碰撞,使声子的平均自由程减小。格波间相互作用愈强,也就是声子间碰撞几率愈大,相应的平均自由程愈小,热导率也就愈低。因此,这种声子间碰撞引起的散射是晶格中热阻的主要来源。

另外,晶体中的各种缺陷、杂质以及晶粒界面都会引起格波的散射,也等效于声子平均自由程的减小,从而降低热导率。

平均自由程还与声子振动频率有关。不同频率的格波,波长不同。波长长的格波容易绕过缺陷,使自由程加大,所以频率 ν 为音频时,波长长, l 大,散射小,因之热导率大。

平均自由程还与温度有关。温度升高,声子的振动能量加大,频率加快,碰撞增多,所以 l 减小。但其减小有一定限度,在高温下,最小的平均自由程等于几个晶格间距;反之,在低温时,最长的平均自由程长达晶粒的尺度。

2. 光子热导

固体中除了声子的热传导外,还有光子的热传导。这是因为固体中分子、原子和电子的振动、转动等运动状态的改变,会辐射出频率较高的电磁波。这类电磁波覆盖了一较宽的频谱。其中具有较强热效应的是波长在 $0.4\text{—}40\mu\text{m}$ 间的可见光与部分近红外光的区域。这部分辐射线就称为热射线。热射线的传递过程称为热辐射。由于它们都在光频范围内,其传播过程和光在介质(透明材料、气体介质)中传播的现象类似,也有光的散射、衍射、吸收和反射、折射。所以可以把它们的导热过程看作是光子在介质中传播的导热过程。

在温度不太高时,固体中电磁辐射能很微弱,但在高温时就明显了。因为其辐射能量与温度的四次方成正比。例如,在温度 T 时黑体单位容积的辐射能 E_r 为

$$E_r = 4\sigma n^3 T^4 / \nu \quad (3.45)$$

式中: σ 是斯蒂芬-波尔兹曼常数(为 $5.67 \times 10^{-8} \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$), n 是折射率, ν 是光速($3 \times 10^{10} \text{cm/s}$)。

由于辐射传热中,容积热容相当于提高辐射温度所需的能量,所以

$$c_R = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{16\sigma n^3 T^3}{\nu} \quad (3.46)$$

同时辐射线在介质中的速度 $v_r = \frac{\nu}{n}$,以此及式(3.46)代入式

(3.43), 可得到辐射能的传导率 λ_r

$$\lambda_r = \frac{16}{3} \sigma n^2 T^3 l_r \quad (3.47)$$

l_r 是辐射线光子的平均自由程。

实际上, 光子传导的 c_r 和 l_r 都依赖于频率, 所以更一般的形式仍应是(3.44)式。

对于介质中辐射传热过程, 可以定性地解释为: 任何温度下的物体既能辐射出一定频率的射线, 同样也能吸收类似的射线。在热稳定状态, 介质中任一体积元平均辐射的能量与平均吸收的能量相等。当介质中存在温度梯度时, 相邻体积间温度高的体积元辐射的能量大, 吸收的能量小; 温度较低的体积元正好相反, 吸收的能量大于辐射的, 因此, 产生能量的转移, 整个介质中热量从高温处向低温处传递。 λ_r 就是描述介质中这种辐射能的传递能力。它极关键地取决于辐射能传播过程中光子的平均自由程 l_r 。对于辐射线是透明的介质, 热阻很小, l_r 较大; 对于辐射线不透明的介质, l_r 很小; 对于完全不透明的介质, $l_r = 0$, 在这种介质中, 辐射传热可以忽略。一般, 单晶和玻璃对于辐射线是比较透明的, 因此在 773—1273K 辐射传热已很明显, 而大多数烧结陶瓷材料是半透明或透明度很差的, 其 l_r 要比单晶和玻璃的小得多, 因此, 一些耐火氧化物在 1773K 高温下辐射传热才明显。

光子的平均自由程除与介质的透明度有关外, 对于频率在可见光和近红外光的光子, 其吸收和散射也很重要。例如, 吸收系数小的透明材料, 当温度为几百度(°C)时, 光辐射是主要的; 吸收系数大的不透明材料, 即使在高温时光子传导也不重要。在无机材料中, 主要是光子的散射问题, 这使得 l_r 比玻璃和单晶都小, 只是在 1500°C 以上, 光子传导才是主要的, 因为高温下的陶瓷呈半透明的亮红色。

三、影响热导率的因素

由于在无机材料中热传导机构和过程是很复杂的,因而对于热导率的定量分析十分困难,下面对影响热导率的一些主要因素进行定性的讨论。

1. 温度的影响

在温度不太高的范围内,主要是声子传导,热导率由(3.43)式给出。其中 v 通常可看作是常数,只有在温度较高时,由于介质的结构松弛而蠕变,使介质的弹性模量迅速下降, v 减小,如一些多晶氧化物在温度高于973—1273K时就出现这一效应。

热容 c 在低温下与 T^3 成比例,在超过德拜温度便趋于一恒定值。

声子平均自由程 l 随着温度升高而降低。实验指出, l 值随温度的变化规律是:低温下 l 值的上限为晶粒的线度;高温下 l 值的下限为晶格间距。图3.13是几种氧化物晶体的 $1/l$ 与 T 的关系曲线。

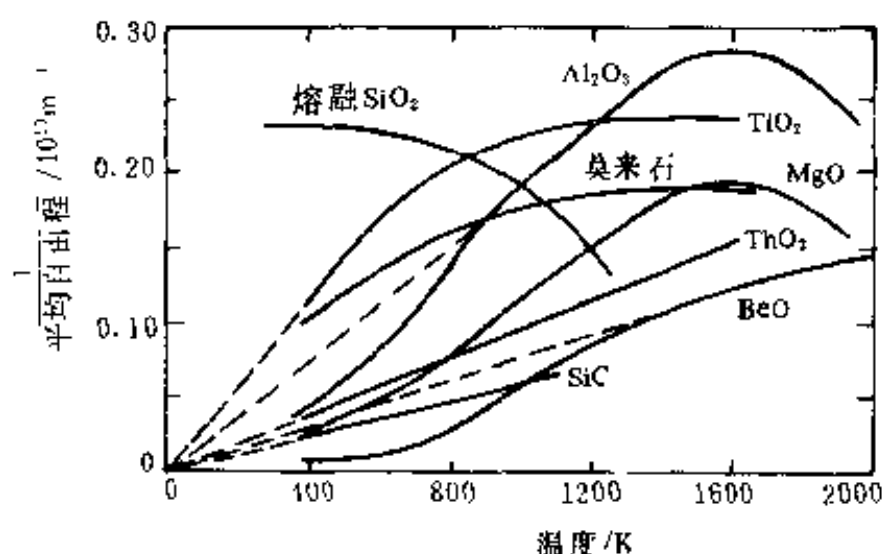


图 3.13 几种晶态氧化物及玻璃态二氧化硅的 $1/l-T$ 曲线

图 3.14 是氧化铝的热导率与温度的关系曲线。在很低温度下

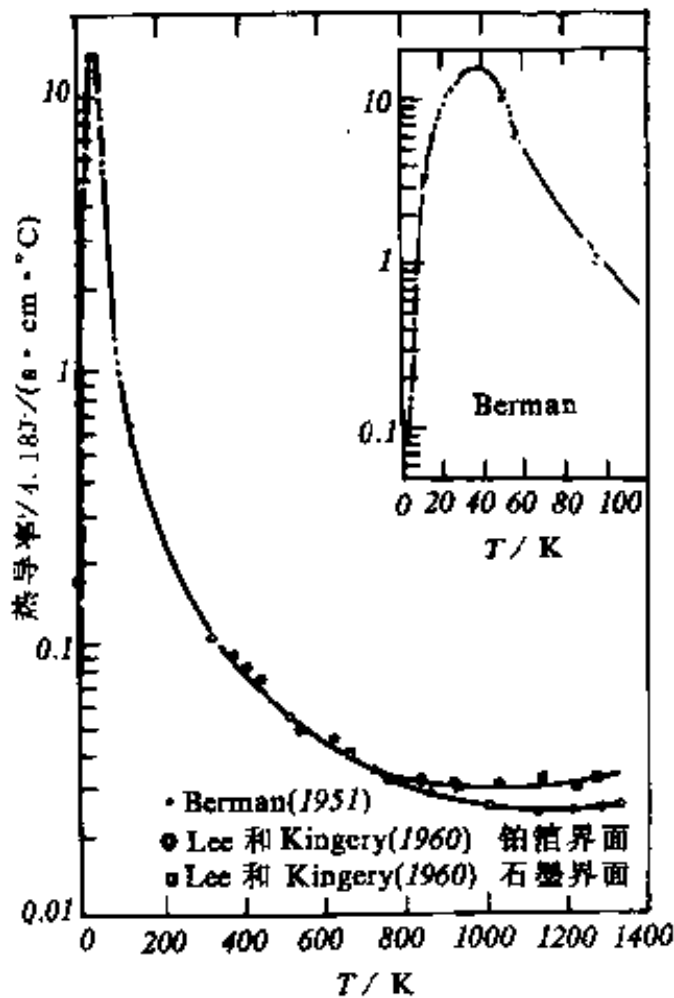


图 3.14 氧化铝单晶的热导率随温度的变化

声子的平均自由程 l 增大到晶粒的大小, 达到了上限, 因此, l 值基本上无多大变化。热容 c_v 在低温下与温度的三次方成正比, 因此 λ 也近似与 T^3 成比例地变化。随着温度的升高, λ 迅速增大, 然而温度继续升高, l 值要减小, c_v 随温度 T 的变化也不再与 T^3 成比例, 并在德拜温度以后, 趋于一恒定值。而 l 值因温度升高而减小, 成了主要影响因素。因此, λ 值随温度升高而迅速减小。这样, 在某个低温处 ($\sim 40\text{K}$), λ 值出现极大值。在更高的温度, 由于 c_v 已基本上无变化, l 值也逐

渐趋于下限, 所以随温度的变化 λ 又变得缓和了。在达到 1600K 的高温后, λ 值又有少许回升。这就是高温时辐射传热带来的影响。

物质种类不同, 导热系数随温度变化的规律也有很大不同。例如, 各种气体随温度上升导热系数增大。这是因为温度升高, 气体分子的平均运动速度增大, 虽然平均自由程因碰撞几率加大而有所缩小, 但前者的作用占主导地位, 因而热导率增大; 对金属材料在温度超过一定值后, 热导率随温度的上升而缓慢下降; 耐火氧化物多晶材料在实用的温度范围内, 随温度的上升, 热导率下降, 见图 3.15 所示。至于不密实的耐火材料, 如粘土砖、硅藻土砖、红砖

等,气孔导热占一定份量,随着温度的上升,热导率略有增大;非晶体材料的 $\lambda-T$ 曲线,则呈另外一种性质,单独放在下一段讲述。

2. 显微结构的影响

(1) 结晶构造的影响

声子传导与晶格振动的非谐性有关。晶体结构愈复杂,晶格振动的非谐性程度愈大。格波受到的散射愈大,因此,声子平均自由程较小,热导率较低。例如,镁铝尖晶石的热导率比 Al_2O_3 和 MgO 的热导率都低。莫来石的结构更复杂,所以热导率比尖晶石还低得多。

(2) 各向异性晶体的热导率

非等轴晶系的晶体热导率呈各向异性。石英、金红石、石墨等都是在膨胀系数低的方向热导率最大。温度升高时,不同方向的热导率差异减小。这是因为温度升高,晶体的结构总是趋于更好的对称。

(3) 多晶体与单晶体的热导率

对于同一种物质,多晶体的热导率总是比单晶小,图 3.16 表示了几种单晶和多晶体热导率与温度的关系。由于多晶体中晶粒尺寸小,晶界多,缺陷多,晶界处杂质也多,声子更易受到散射,它的平均自由程小得多,所以热导率小。另外还可以看到,低温时多晶的热导率与单晶的平均热导率一致,但随着温度升高,差异迅速变大。这也说明了晶界、缺陷、杂质等在较高温度下对声子传导有

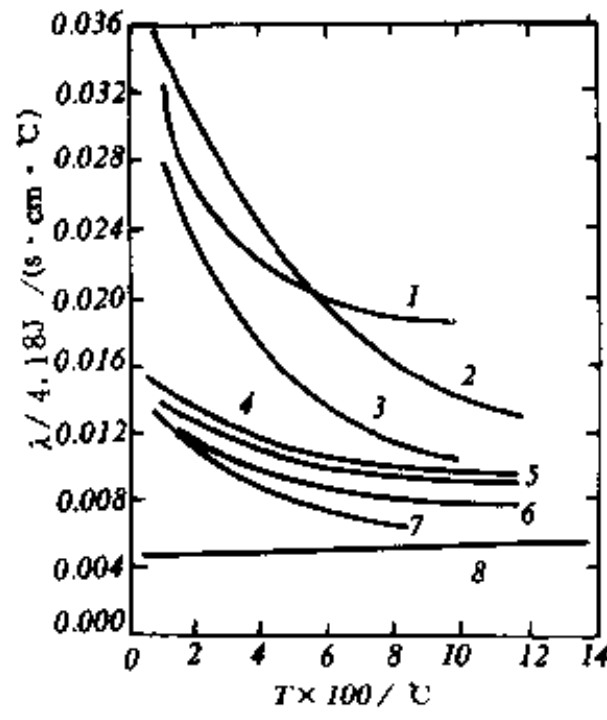


图 3.15 校正到理论密度后的多晶氧化物的热导率曲线

- 1. CaO ; 2. 尖晶石; 3. NiO ;
- 4. 莫来石; 5. 锆英石; 6. TiO_2 ;
- 7. 橄榄石; 8. ZrO_2 (稳定)。

更大的阻碍作用,同时也是单晶在温度升高后比多晶在光子传导方面有更明显的效应。

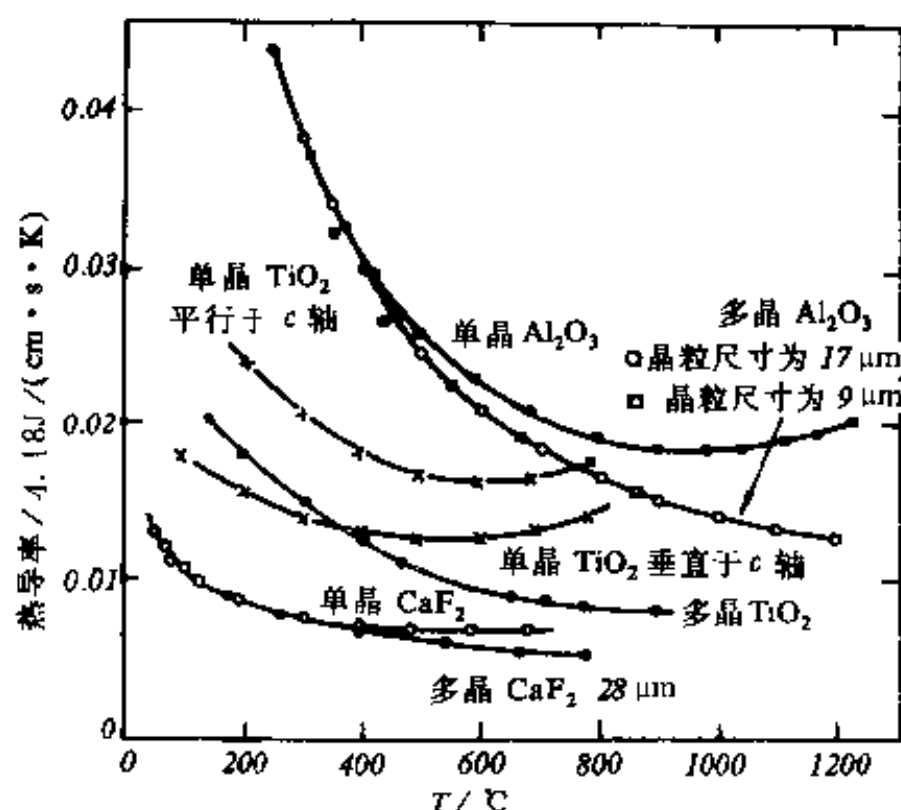


图 3.16 几种不同晶型的无机材料热导率与温度的关系

(4) 非晶体的热导率

关于非晶体无机材料的导热机理和规律,我们以玻璃作为一个实例来进行分析。

玻璃具有近程有序、远程无序的结构。在讨论它的导热机理时,近似地把它当作由直径为几个晶格间距的极细晶粒组成的“晶体”。这样,就可以用声子导热的机构来描述玻璃的导热行为和规律。从前面晶体的声子导热的机构中,已知声子的平均自由程由低温下的晶粒直径大小变化到高温下的几个晶格间距的大小。因此,对于上述晶粒极细的玻璃来说,它的声子平均自由程在不同温度将基本上是常数,其值近似等于几个晶格间距。

根据声子导热的(3.43)式可知,在较高温度下玻璃的导热主

要由热容与温度的关系决定,在较高温度以上则需考虑光子导热的贡献。

① 在中低温(400—600K)以下,光子导热的贡献可忽略不计。声子导热随温度的变化由声子热容随温度变化的规律决定,即随着温度的升高,热容增大,玻璃的导热系数也相应地上升。这相当于图 3.17 中的 oF 段。

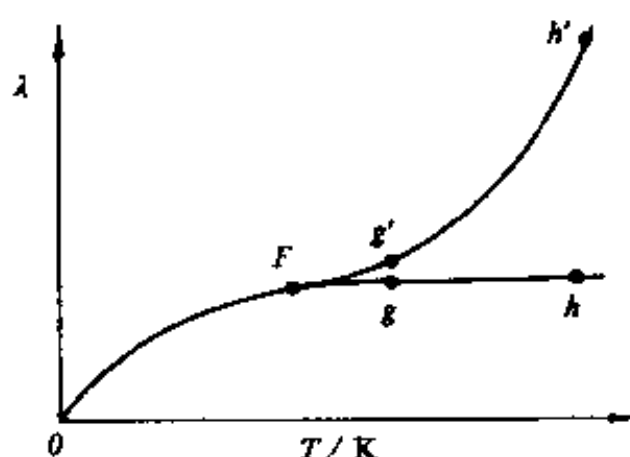


图 3.17 非晶体导热系数曲线

② 从中温到较高温度(600—900K) 随着温度的不断升高,声子热容不再增大,逐渐为一常数,因此,声子导热也不再随温度升高而增大,因而玻璃的导热系数曲线出现一条与横坐标接近平行的直线,这相当于上图中的 Fg 段。如果考虑此时光子导热在总的导热中的贡献已开始增大,则为图 3.18 中的 Fg' 段。

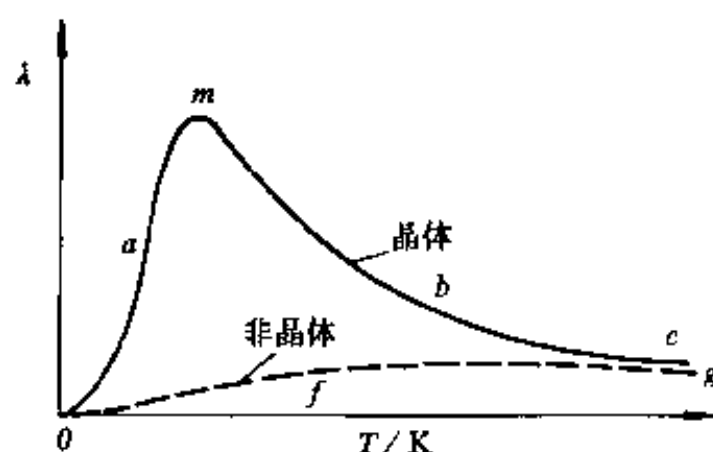


图 3.18 晶体和非晶体材料的导热系数曲线

③ 高温以上(超过 900K) 随着温度的进一步升高,声子导热变化仍不大,这相当于图 3.17 中的 gh 段。但由于光子的平均自

由程明显增大,根据(3.47)式,光子导热系数 λ 将随温度的三次方增大。此时光子导热系数曲线由玻璃的吸收系数、折射率以及气孔率等因素决定。这相当于图 3.17 中的 $g'h$ 段。对于那些不透明的非晶体材料,由于它的光子导热很小,不会出现 $g'h$ 这一段线。

为了验证以上玻璃导热的机理以及导热系数的理论曲线, Lee 等实验测定了石英玻璃的导热系数曲线。其结果与图 3.17 相符。

将晶体和非晶体的导热系数曲线(图 3.17 中的 og 线)画成图 3.18 进行分析对照,可以从理论上解释二者导热系数变化规律的差别。

① 非晶体的导热系数(不考虑光子导热的贡献)在所有温度下都比晶体的小。这主要是因为象玻璃这样一些非晶体的声子平均自由程,在绝大多数温度范围内都比晶体的小得多。

② 晶体和非晶体材料的导热系数在高温时比较接近。主要是因为当温度升到 c 点或 g 点时,晶体的声子平均自由程已减小到下限值,像非晶体的声子平均自由程那样,等于几个晶格间距的大小;而晶体与非晶体的声子热容也都接近为 $3R$;光子导热还未有明显的贡献,因此晶体与非晶体的导热系数在较高温时就比较接近。

③ 非晶体导热系数曲线与晶体导热系数曲线的一个重大区别,是前者没有导热系数的峰值点 m 。这也说明非晶体物质的声子平均自由程在几乎所有温度范围内均接近为一常数。

对许多不同组分玻璃的导热系数实验测定结果表明,它们的导热系数曲线几乎都与导热系数的理论曲线(图 3.18)雷同。几种常用玻璃实测的导热系数曲线见图 3.19。

虽然这几种玻璃的组分差别较大,但其导热系数的差别却比较小。这说明玻璃组分对其导热系数的影响,要比晶体材料中组分的影响小。这一点是由玻璃等非晶体材料所特有的无序结构所决定的。这种结构使得不同组成的玻璃的声子平均自由程都被限制

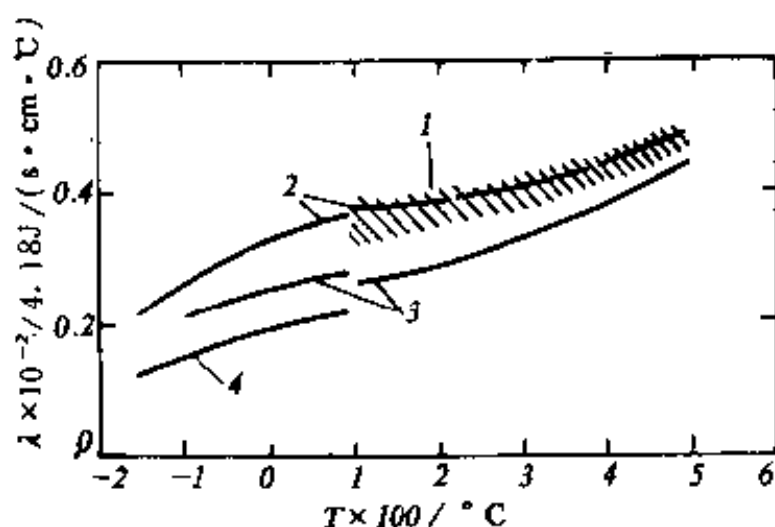


图 3.19 几种不同组分玻璃的导热系数曲线
1. 钠玻璃；2. 熔融 SiO_2 ；3. 耐热玻璃；4. 铅玻璃。

在几个晶格间距的量数。

此外,从图 3.19 还可以发现铅玻璃具有最小的导热系数。这说明,玻璃组分中含有较多的重金属离子(如 Pb),将降低导热系数。

在无机材料中,有许多材料往往是晶体和非晶体同时存在的。对于这种材料,导热系数随温度变化的规律仍然可以用上面讨论的晶体和非晶体材料导热系数变化的规律进行预测和解释。在一般情况下,这种晶体和非晶体共存材料的导热系数曲线,往往介于晶体和非晶体导热系数曲线之间。可能出现三种情况:

① 当材料中所含有的晶相比非晶相多时,在一般温度以上,它的热导率将随温度上升而稍有下降。在高温下热导率基本上不随温度变化;

② 当材料中所含的非晶相比晶相多时,它的热导率通常将随温度升高而增大;

③ 当材料中所含的晶相和非晶相为某一适当的比例时,它的热导率可以在一个相当大的温度范围内基本上保持常数。

3. 化学组成的影响

不同组成的晶体,热导率往往有很大差异。这是因为构成晶体的质点的大小、性质不同,它们的晶格振动状态不同,传导热量的能力也就不同。一般说来,质点的原子量愈小,密度愈小,杨氏模量愈大,德拜温度愈高,则热导率愈大。这样,轻元素的固体和结合能大的固体热导率较大,如金刚石的 $\lambda = 1.7 \times 10^{-2} \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,较轻的硅、锗的热导率分别为 1.0×10^{-2} 和 $0.5 \times 10^{-2} \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

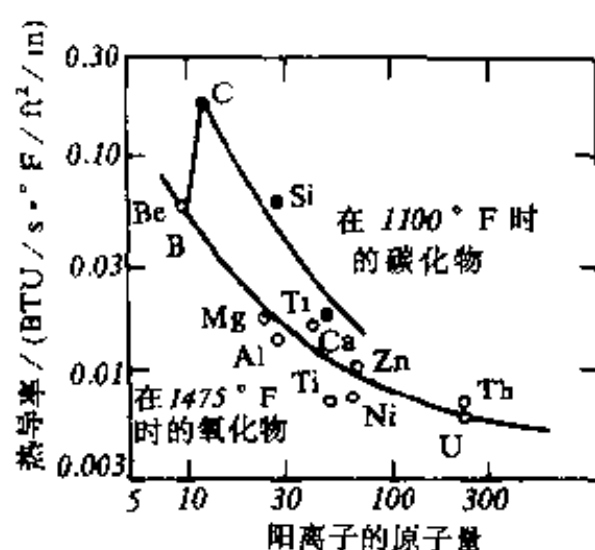


图 3.20 一些氧化物和碳化物中阳离子的原子量对热导率的影响

图 3.20 表示某些氧化物和碳化物中阳离子的原子量与热导率的关系。可以看到,凡是原子量较小的,即与氧及碳的原子量相近的氧化物和碳化物的热导率比原子量较大的要大一些,因此,在氧化物陶瓷中 BeO 具有最大的热导率。

晶体中存在的各种缺陷和杂质会导致声子的散射,降低声子的平均自由程,使热导率变小。固溶体的形成同样也降

低热导率,而且取代元素的质量和大小与基质元素相差愈大,取代后结合力改变愈大,则对热导率的影响愈大。这种影响在低温时随着温度的升高而加剧。当温度高于德拜温度的一半时,与温度无关。这是因为极低温度下,声子传导的平均波长远大于点缺陷的线度,所以并不引起散射。随着温度升高,平均波长减小,在接近点缺陷线度后散射达到最大值,此后温度再升高,散射效应也不变化,从而与温度无关了。

图 3.21 表示 MgO-NiO 固溶体和 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体在不同温度下, $1/\lambda$ 随组成的变化。在取代元素浓度较低时, $1/\lambda$ 与取代元素

的体积百分率成直线关系,即杂质的影响很显著。图中不同温度下的直线是平行的,说明在较高温度下,杂质效应与温度无关。

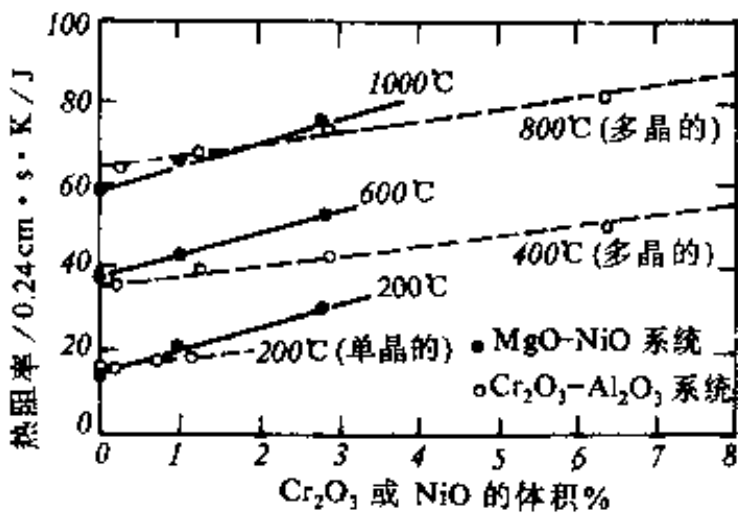


图 3.21 MgO-NiO 及 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体的热阻率

图 3.22 表示了 MgO-NiO 固溶体热导率与组成的关系。在杂质浓度很低时,杂质效应十分显著。所以在接近纯 MgO 或纯 NiO 处,杂质含量稍有增加, λ 值迅速下降。随着杂质含量的增加,这个效应不断减弱。另外,从图中还可以看到,杂质效应在 473K 比 1273K 要强。若低于室温,杂质效应会更强烈。

4. 复相陶瓷的热导率

常见的陶瓷材料典型微观结构是分散相均匀地分散在连续相中,例如,晶相分散在连续

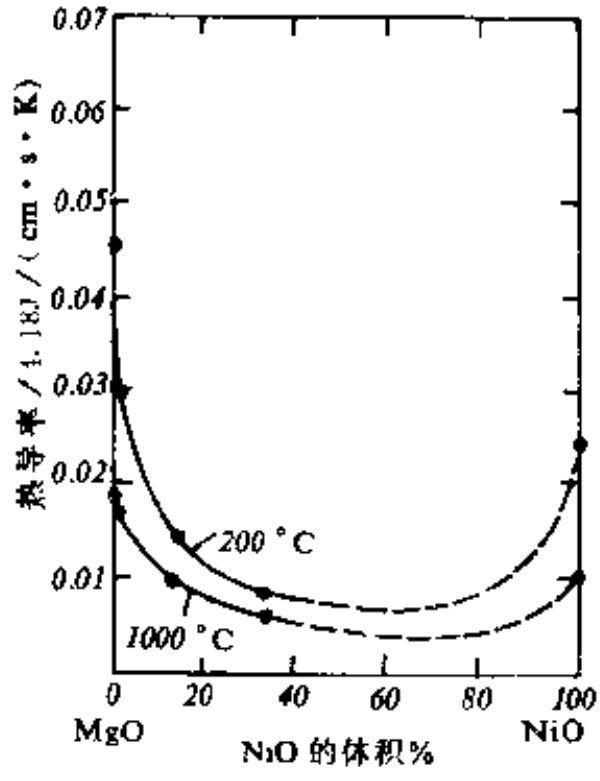


图 3.22 MgO NiO 固溶体的热导率

的玻璃相中。这个类型的陶瓷材料的热导率可按下式计算

$$\lambda = \lambda_c \times \frac{1 + 2V_d \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda_d} \right) / \left(\frac{2\lambda_c}{\lambda_d} + 1 \right)}{1 - V_d \left(1 - \frac{\lambda_c}{\lambda_d} \right) / \left(\frac{2\lambda_c}{\lambda_d} + 1 \right)} \quad (3.48)$$

式中： λ_c, λ_d 分别为连续相和分散相物质的热导率， V_d 为分散相的体积分数。

图 3.23 粗实线表示 MgO 与 MgO-SiO₂ 系统实测的热导率曲线，细实线是按(3.48)式的计算值。可以看到在含 MgO 和 Mg₂SiO₄ 较高的两端，计算值与实验值是很吻合的。这是由于 MgO 含量高于 80%，或 Mg₂SiO₄ 含量高于 60% 时，它们都成为连续相，而在中间组成时，连续相和分散相的区别就不明显了。这种结构上的过渡状态，反映到热导率的变化曲线使曲线呈 S 形。

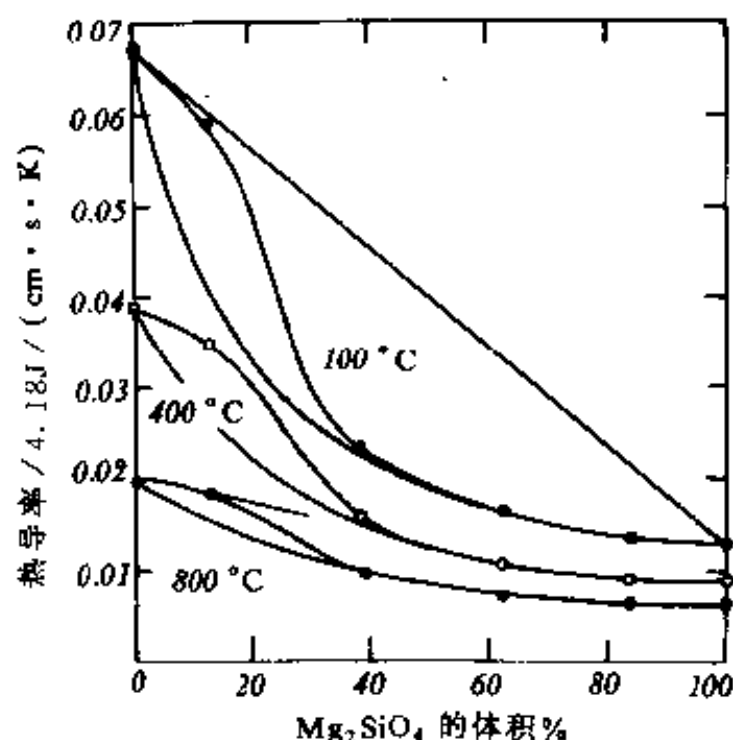


图 3.23 MgO-Mg₂SiO₄ 的热导率

在无机材料中，一般玻璃相是连续相，因此，普通的瓷和粘土制品的热导率更接近其成分中玻璃相的热导率。

5. 气孔的影响

无机材料常含有气孔,气孔对热导率的影响较为复杂。一般,当温度不很高,而且气孔率不大,气孔尺寸很小,又均匀地分散在陶瓷介质中时,这样的气孔可看作为一分散相,陶瓷材料的热导率仍然可以按(3.48)式计算。只是,因为与固体相比,它的热导率很小,可近似看作为零。

Eucken 根据(3.48)式,因 $\lambda_{\text{pore}} (= \lambda_g) \approx 0$, $Q = \frac{\lambda_s}{\lambda_g}$ 很大,则该式成为

$$\lambda = \lambda_s \times \frac{1 + 2V_g \times \frac{1-Q}{2Q+1}}{1 - V_g \times \frac{1-Q}{2Q+1}} = \lambda_s \times \frac{2Q(1-V_g)}{2Q\left(1 + \frac{1}{2}V_g\right)} \\ \approx \lambda_s(1 - V_g) = \lambda_s(1 - p) \quad (3.49)$$

式中: λ_s 是固相的热导率, p 是气孔的体积分数。

更精确一些的计算,是 Loeb 法,在(3.49)式的基础上,再考虑气孔的辐射传热,导出公式

$$\lambda = \lambda_s(1 - p) + \frac{p}{\frac{1}{\lambda_s}(1 - p_L) + \frac{p_L}{4G\epsilon\sigma dT^3}} \quad (3.50)$$

式中: p 是气孔的面积分数, p_L 是气孔的长度分数, ϵ 是辐射面的热发射率, G 是几何因子。顺向长条气孔, $G=1$; 横向圆柱形气孔, $G=\pi/4$; 球形气孔, $G=2/3$ 。 d 是气孔的最大尺寸。

当热发射率 ϵ 较小,或温度低于 500°C 时,可直接使用式(3.49)。

在不改变结构状态的情况下,气孔率的增大,总是使 λ 降低(见图 3.24)。这就是多孔、泡沫硅酸盐、纤维制品、粉末和空心球状轻质陶瓷制品的保温原理。从构造上看,最好是均匀分散的封闭气孔,如是大尺寸的孔洞,且有一定贯穿性,则易发生对流传热,在这种情况下不能单独使用上述公式。

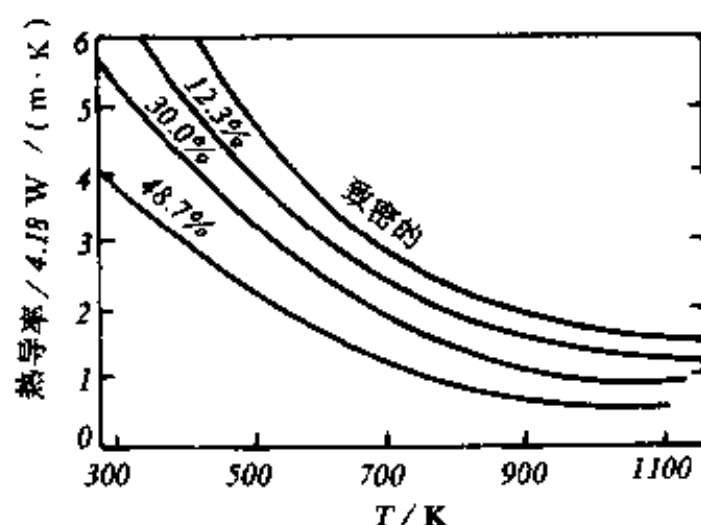


图 3.24 气孔率对 Al_2O_3 陶瓷热导率的影响

含有微小气孔的多晶陶瓷,其光子自由程显著减小,因此,大多数无机材料的光子传导率要比单晶和玻璃的小 1—3 个数量级,光子传导效应只有在温度大于 1773K 时才是重要的;另一方面,少量的大气孔对热导率影响较小,而且当气孔尺寸增大时,气孔内气体会因对流而加强传热。当温度升高时,热辐射的作用增强,它与气孔的大小和温度的三次方成比例。这一效应在温度较高时,随温度的升高加剧。这样气孔对热导率的贡献就不可忽略,(3.49)式也就不适用了。

粉末和纤维材料的热导率比烧结材料的低得多。这是因为在其间气孔形成了连续相。材料的热导率在很大程度上受气孔相热导率所影响。这也是粉末、多孔和纤维类材料有良好热绝缘性能的原因。

一些具有显著的各向异性的材料和膨胀系数较大的多相复合物,由于存在大的内应力会形成微裂纹,气孔以扁平微裂纹出现并沿晶界发展,使热流受到严重的阻碍。这样,即使气孔率很小,材料的热导率也明显地减小。对于复合材料实验测定值也比按(3.49)式的计算值要小。

四、某些无机材料的热导率

根据以上的讨论可以看到,影响无机材料热导率的因素还是比较复杂的。因此,实际材料的热导率一般还得依靠实验测定。图 3.25 所示为某些材料的热导率,其中石墨和 BeO 具有最高的热导率,低温时接近金属铂的热导率。致密稳定的 ZrO_2 是良好的高温耐火材料,它的热导率相当低。气孔率大的保温砖具有更低的热导率。粉状材料的热导率极低,具有最好的保温性能。

通常,低温时有较高热导率的材料,随着温度升高,热导率降低。而低热

导率的材料正相反。前者如 Al_2O_3 , BeO 和 MgO 等,它们的热导率随温度变化的规律相似。根据实验结果,可整理出以下的经验公式

$$\lambda = \frac{A}{T - 125} + 8.5 \times 10^{-36} T^{10} \quad (3.51)$$

式中: T 是热力学温度(K); A 是常数。对于 Al_2O_3 , MgO, BeO, A 分别为 16.2, 18.8, 55.4。

此式适用的温度范围,对 Al_2O_3 和 MgO 是室温到 2073K, 对于 BeO 是 1273—2073K。

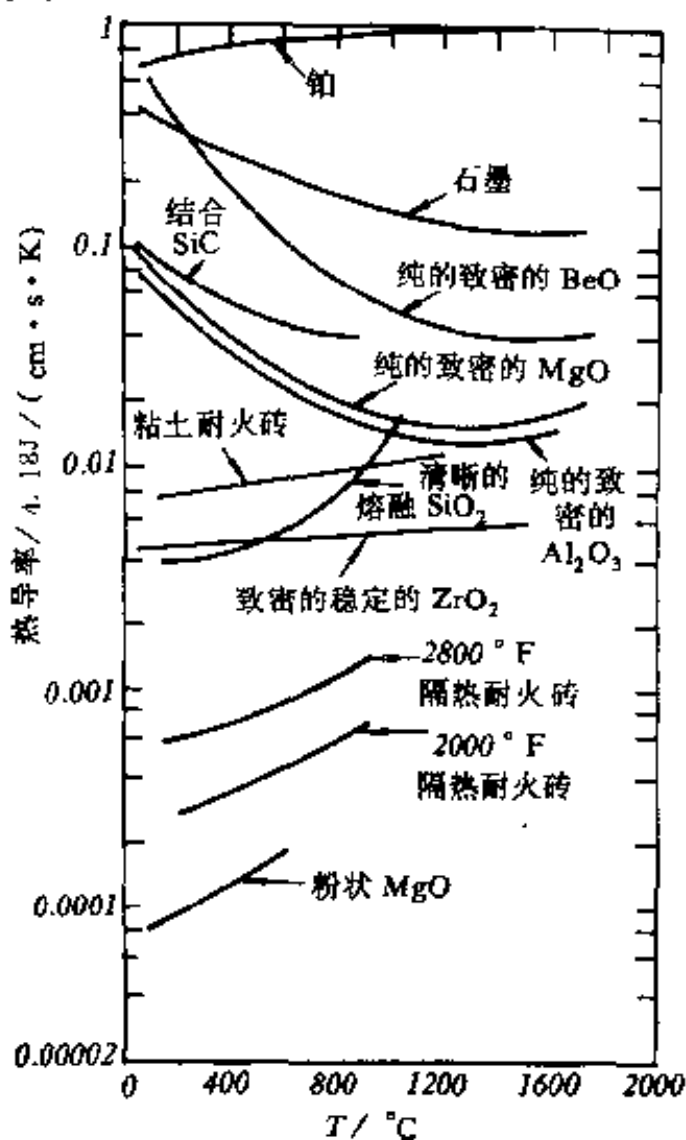


图 3.25 各种无机材料的热导率

玻璃体的热导率随温度的升高而缓慢增大。高于 773K, 由于辐射传热的效应使热导率有较快的上升, 其经验方程式如下

$$\lambda = cT + d \quad (3.52)$$

式中: c, d 为常数。

某些建筑材料、粘土质耐火砖以及保温砖等, 其热导率随温度升高线性增大。一般的经验方程式是

$$\lambda = \lambda_0(1 + bt) \quad (3.53)$$

式中: λ_0 是 0℃ 时材料的热导率, b 是与材料性质有关的常数。

§ 3.4 无机材料的热稳定性

热稳定性是指材料承受温度的急剧变化而不致破坏的能力, 所以又称为抗热震性。由于无机材料在加工和使用过程中, 经常会受到环境温度起伏的热冲击, 因此, 热稳定性是无机材料的一个重要性能。

一般无机材料和其他脆性材料一样, 热稳定性是比较差的。它们的热冲击损坏有两种类型: 一种是材料发生瞬时断裂, 抵抗这类破坏的性能称为抗热冲击断裂性; 另一种是在热冲击循环作用下, 材料表面开裂、剥落, 并不断发展, 最终碎裂或变质。抵抗这类破坏的性能称为抗热冲击损伤性。

一、热稳定性的表示方法

由于应用场合的不同。对材料热稳定性的要求各异。例如对于一般日用瓷器, 只要求能承受温度差为 200K 左右的热冲击, 而火箭喷嘴就要求瞬时能承受高达 3000—4000K 的热冲击, 而且还要经受高气流的机械和化学作用。目前对于热稳定性虽然有一定的理论解释, 但尚不完善, 还不能建立反映实际材料或器件在各种场合下热稳定性的数学模型。因此, 实际上对材料或制品的热稳定

性评定,一般还是采用比较直观的测定方法。例如,日用瓷通常是以一定规格的试样,加热到一定温度,然后立即置于室温的流动水中急冷,并逐次提高温度和重复急冷,直至观测到试样发生龟裂,则以产生龟裂的前一次加热温度来表征其热稳定性。对于普通耐火材料,常将试样的一端加热到 1123K 并保温 40 分钟,然后置于 283—293K 的流动水中 3 分钟或在空气中 5—10 分钟,并重复这样的操作,直至试件失重 20% 为止,以这样操作的次数来表征材料的热稳定性。某些高温陶瓷材料是以加热到一定温度后,在水中急冷,然后测其抗折强度的损失率来评定它的热稳定性。如制品具有较复杂的形状,则在可能的情况下,可直接用制品来进行测定,这样就免除了形状和尺寸带来的影响。如高压电瓷的悬式绝缘子等,就是这样来考核的。测试条件应参照使用条件并更严格一些,以保证实际使用过程中的可靠性。总之,对于无机材料尤其是制品的热稳定性,尚需提出一些评定的因子。从理论上得到的一些评定热稳定性的因子,对探讨材料性能的机理显然还是有意义的。

二、热应力

不改变外力作用状态,材料仅因热冲击造成开裂和断裂而损坏,这必然是由于材料在温度作用下产生的内应力,超过了材料的力学强度极限所致。对于这种内应力的产生和计算,先从下述的简单情况来讨论。假如有一长为 l 的各向同性的均质杆件,当它的温度从 T_0 升到 T 后,杆件膨胀 Δl ,若杆件能自由膨胀,则杆件内不会因膨胀而产生应力;若杆件的两端是完全刚性约束的,则热膨胀不能实现,杆件与支撑体之间就会产生很大的应力。杆件所受的抑制力,相当于把样品自由膨胀后的长度 $(l + \Delta l)$ 仍压缩为 l 时所需的压缩力,因此,杆件所承受的压应力,正比于材料的弹性模量 E 和相应的弹性应变 $-\Delta l/l$,因此,材料中的内应力 σ 可由下式计算

$$\sigma = E \left(- \frac{\Delta l}{l} \right) = - E \alpha (T' - T_0) \quad (3.54)$$

若上述情况是发生在冷却过程中,即 $T_0 > T'$, 则材料中内应力为张应力(正值),这种应力才会使杆件断裂。

这种由于材料热膨胀或收缩引起的内应力称为热应力。

不一定要在机械压缩的情况下才会产生热应力。具有不同膨胀系数的多相复合材料,可以由于结构中各相膨胀收缩的相互牵制产生热应力,例如,上釉陶瓷制品中坯、釉间产生的应力。另外,即使各向同性的材料,当材料中存在温度梯度时也会产生热应力,例如,一块玻璃平板从 373K 的沸水中掉入 273K 的冰水浴中,假设表面层在瞬间降到 273K,则表面层趋于 $\alpha \Delta T = 100\alpha$ 的收缩,然而,此时内层还保留在 373K,并无收缩,这样,在表面层就产生了一个张应力。而内层有一相应的压应力,其后由于内层温度不断下降,材料中热应力逐渐减小见图 3.26。

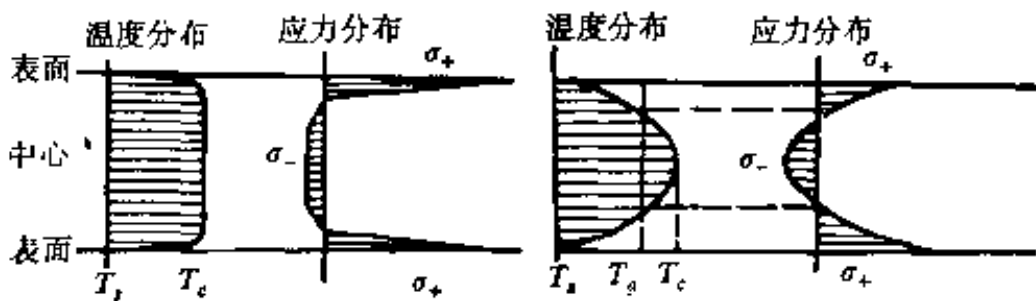


图 3.26 玻璃平板冷却时温度和应力分布示意图

当平板表面以恒定速率冷却时,温度分布呈抛物线,表面温度 T_s 比平均温度 T_a 低,表面产生张应力 σ_+ ,中心温度 T_c 比 T_a 高,所以中心是压应力 σ_- 。假如样品处于加热过程,则情况正好相反。

实际无机材料受三向热应力,三个方向都会有涨缩,而且互相影响。下面分析一陶瓷薄板的热应力状态,见图 3.27。

此薄板 y 方向的厚度较小,在材料突然冷却的瞬间,垂直 y 轴

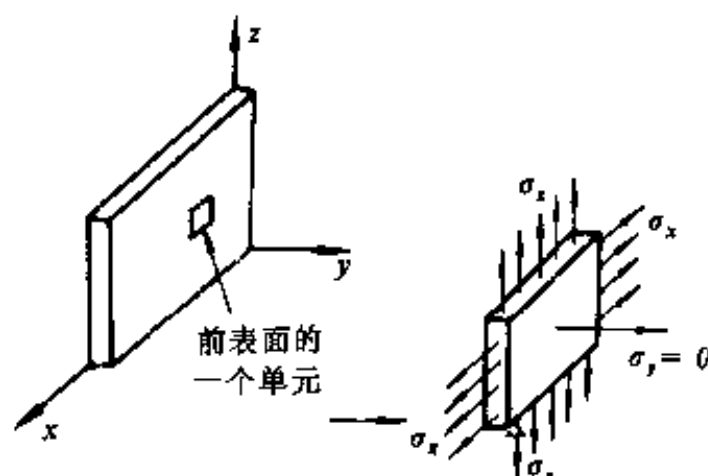


图 3.27 薄板的热应力图

各平面上的温度是一致的；但在 x 轴和 z 轴方向上，瓷体的表面和内部的温度有差异。外表面温度低，中间温度高，它约束前后两个表面的收缩 ($\varepsilon_x = \varepsilon_z = 0$)，因而产生应力 $+\sigma_x$ 及 $+\sigma_z$ 。 y 方向由于可以自由胀缩， $\sigma_y = 0$ 。

根据广义虎克定律

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E} - \mu \left(\frac{\sigma_y}{E} + \frac{\sigma_z}{E} \right) - \alpha \Delta T = 0 \quad (\text{不允许 } x \text{ 方向胀缩})$$

$$\varepsilon_z = \frac{\sigma_z}{E} - \mu \left(\frac{\sigma_x}{E} + \frac{\sigma_y}{E} \right) - \alpha \Delta T = 0 \quad (\text{不允许 } z \text{ 方向胀缩})$$

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} - \mu \left(\frac{\sigma_x}{E} + \frac{\sigma_z}{E} \right) - \alpha \Delta T$$

解得
$$\sigma_x = \sigma_z = \frac{\alpha E}{1 - \mu} \Delta T \quad (3.55)$$

在 $t=0$ 的瞬间， $\sigma_x = \sigma_z = \sigma_{\max}$ ，如果恰好达到材料的极限抗拉强度 σ_f ，则前后二表面将开裂破坏，代入上式

$$\Delta T_{\max} = \frac{\sigma_f(1 - \mu)}{E\alpha} \quad (3.56)$$

对于其它非平面薄板状的材料制品

$$\Delta T_{\max} = S \times \frac{\sigma_f(1 - \mu)}{E\alpha} \quad (3.57)$$

式中： S 为形状因子。

据此限制骤冷时的最大温差。注意此式中仅包含材料的几个本征性能参数，并不包括形状尺寸数据，因而可以推广用于一般形态的陶瓷材料及制品。

三、抗热冲击断裂性能

1. 第一热应力断裂抵抗因子 R

根据上述的分析，只要材料中最大热应力值 σ_{\max} （一般在表面或中心部位）不超过材料的强度极限 σ_f ，材料就不会损坏。

显然， ΔT_{\max} 值愈大，说明材料能承受的温度变化愈大，即热稳定性愈好，所以定义 $R = \frac{\sigma_f(1-\mu)}{\alpha E}$ 为表征材料热稳定性的因子，称为第一热应力断裂抵抗因子或第一热应力因子。 R 的经验值见表 3.5。

表 3.5 R 的经验值

	$\sigma_f(\text{MPa})$	μ	$\alpha(\times 10^{-6}\text{K}^{-1})$	$E(\text{GPa})$	$R(^{\circ}\text{C})$
Al_2O_3	345	0.22	7.4	379	96
SiC	414	0.17	3.8	400	226
RSSN	310	0.24	2.5	172	547
HPSN	690	0.27	3.2	310	500
LAS_4	138	0.27	1.0	70	1460

2. 第二热应力断裂抵抗因子 R'

材料是否出现热应力断裂，固然与热应力 σ_{\max} 密切相关，但还与材料中应力的分布、产生的速率和持续时间，材料的特性（例如塑性、均匀性、驰豫性）以及原先存在的裂纹、缺陷等有关。因此， R 虽然在一定程度上反映了材料抗热冲击性的优劣，但并不能简单

地认为就是材料允许承受的最大温度差, R 只是与 ΔT_{\max} 有一定的关系。

热应力引起的材料断裂破坏, 还涉及到材料的散热问题, 散热使热应力得以缓解。与此有关的因素包括:

(1) 材料的热导率 λ 愈大, 传热愈快, 热应力持续一定时间后很快缓解, 所以对热稳定有利。

(2) 传热的途径, 即材料或制品的厚薄, 薄的传热通道短, 容易很快使温度均匀。

(3) 材料表面散热速率。如果材料表面向外散热快(例如吹风), 材料内、外温差变大, 热应力也大, 如窑内进风会使降温的制品炸裂。所以引入表面热传递系数 h 。 h 定义为: 如果材料表面温度比周围环境温度高 1K (或 1°F), 在单位表面积上, 单位时间带走的热量。

如令 r_m 为材料的半厚(cm), 则令 $hr_m/\lambda = \beta$ 为毕奥(Biot)模数, β 无单位。显然, β 大对热稳定不利。 h 的实测值见表 3.6。

表 3.6 h 实测值

条 件	$h(\text{J}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}))$
空气流过圆柱体	
流率 $287\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$	0.109
流率 $120\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$	0.050
流率 $12\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$	0.0113
流率 $0.12\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$	0.0011
从 1000°C 向 0°C 辐射	0.0147
从 500°C 向 0°C 辐射	0.00398
水淬	0.4—4.1
喷气涡轮机叶片	0.021—0.08

在无机材料的实际应用中, 不会象理想骤冷那样, 瞬时产生最大应力 σ_{\max} , 而是由于散热等因素, 使 σ_{\max} 滞后发生, 且数值也折

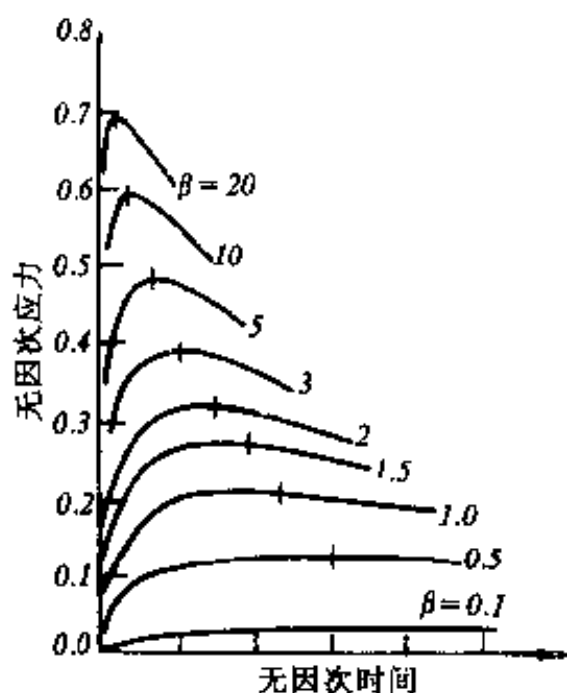


图 3.28 具有不同 β 的无限平板的无因次表面应力随时间的变化

减。设折减后实测应力为 σ , 令 $\sigma^* = \frac{\sigma}{\sigma_{\max}}$, 称之为无因次表面应力。其随时间的变化规律见图 3.28。从图中可见, 不同 β 值下最大应力的折减程度也不一样, β 愈小的折减愈多, 即可能达到的实际最大应力要小得多, 且随 β 值的减小, 实际最大应力的滞后也愈厉害。对于通常在对流及辐射传热条件下观察到的比较低的表面传热系数, S. S. Manson 发现 $[\sigma^*]_{\max} = 0.31\beta$, 即

$$[\sigma^*]_{\max} = 0.31 \frac{\tau_m h}{\lambda} \quad (3.58)$$

由图 3.28 还可看出, 骤冷时的最大温差只适用于 $\beta \geq 20$ 的情况。例如水淬玻璃的 $\lambda = 0.017 \text{ J}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{K})$, $h = 1.67 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$, 则根据 $\beta \geq 20$, 算得 τ_m 必须大于 0.2 cm , 才能用 (3.56) 式。也就是说, 玻璃厚度小于 4 mm 时, 最大热应力会下降。这也说明薄玻璃杯不易因冲开水而炸裂的原因。

将 (3.56) 式与 (3.58) 式合并如下

$$[\sigma^*]_{\max} = \frac{\sigma_f}{E\alpha} \frac{1}{(1-\mu)\Delta T_{\max}} = 0.31 \frac{\tau_m h}{\lambda}$$

$$\Delta T_{\max} = \frac{\lambda \sigma_f (1-\mu)}{E\alpha} \times \frac{1}{0.31 \tau_m h} \quad (3.59)$$

令上式中 $\frac{\lambda \sigma_f (1-\mu)}{E\alpha} = R$ 为第二热应力断裂抵抗因子, 单位为 $\text{J}/(\text{cm} \cdot \text{s})$, 则

$$\Delta T_{\max} = RS \times \frac{1}{0.31r_m h} \quad (3.60)$$

上面的推导是按无限平板计算的, $S=1$ 。其他形状的试样, 应乘以 S 值。不同形状的 S 值见参考文献[1]的第 16 章。

图 3.29 表示某些材料在 673K (其中 Al_2O_3 分别按 373K 及 1273K 计算) 时, $\Delta T_{\max}-r_m h$ 的计算曲线。

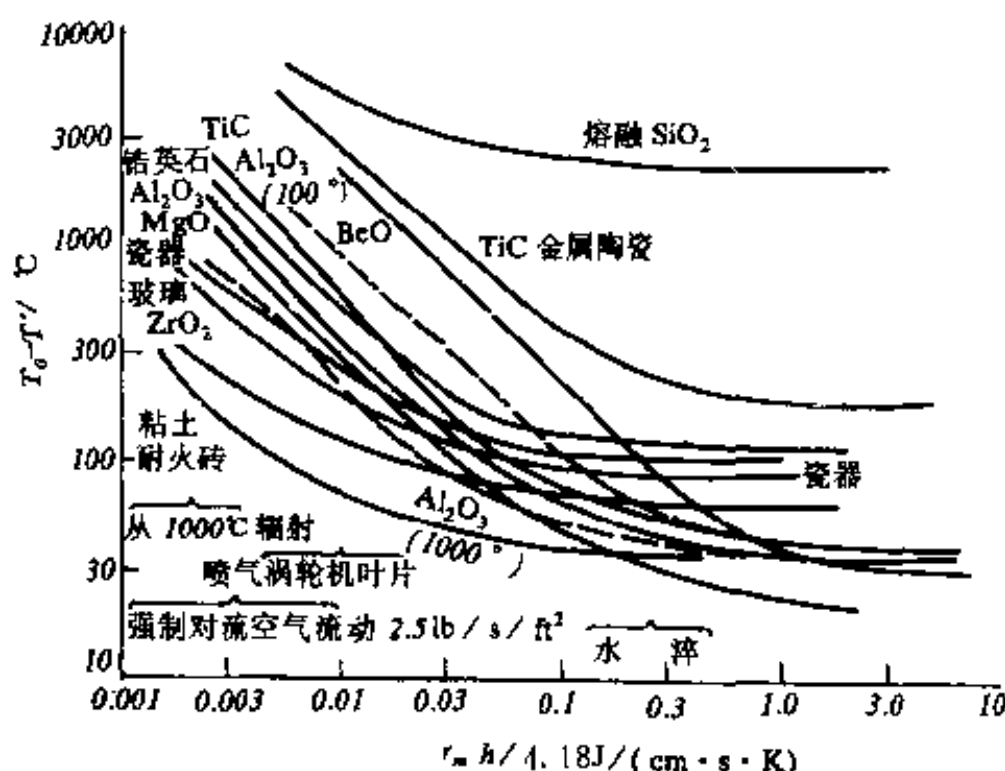


图 3.29 不同传热条件下, 材料淬冷断裂的最大温差

从图中可以看到, 一般材料在 $r_m h$ 值较小时, ΔT_{\max} 与 $r_m h$ 成反比; 当 $r_m h$ 值较大时, ΔT_{\max} 趋于一恒定值。要特别注意的是, 图中几种材料的曲线是交叉的, BeO 最突出。它在 $r_m h$ 很小时具有很大 ΔT_{\max} , 即热稳定性很好, 仅次于石英玻璃和 TiC 金属陶瓷; 而在 $r_m h$ 很大时 (如 >1), 抗热震性就很差, 仅优于 MgO。因此, 不能简单地排列出各种材料抗热冲击断裂性能的顺序来。

3. 冷却速率引起材料中的温度梯度及热应力

在一些实际场合中往往关心材料所允许的最大冷却(或加热)速率 $\frac{dT}{dt}$ 。

对于厚度为 $2r_m$ 的无限平板,在降温过程中,内、外温度的变化见图 3.30 所示。其温度分布呈抛物线形。

$$T_c - T = kx^2$$

$$-\frac{dT}{dx} = 2kx \quad -\frac{d^2T}{dx^2} = 2k \quad (3.61)$$

在平板的表面

$$T_c - T_s = kr_m^2 = T_0$$

代入上式得

$$-\frac{d^2T}{dx^2} = 2 \times \frac{T_0}{r_m^2} \quad (3.62)$$

将(3.62)式代入(3.42)式,得

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{-2T_0}{r_m^2} \quad (3.63)$$

$$T_0 = T_c - T_s = \frac{\frac{dT}{dt} r_m^2 \times 0.5}{\lambda / \rho c_p} \quad (3.64)$$

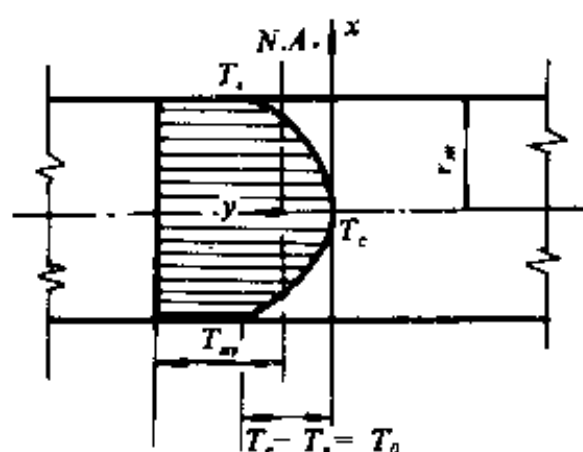


图 3.30 无限平板剖面上的温度分布图

式中: $\frac{\lambda}{\rho c_p}$ 称为导温系数或热扩散率。

上式 T_0 是指由于降温速率不同,导致无限平板上中心与表面的温差。其它形状的材料,只是系数不是 0.5。

表面温度 T_s 低于中心温度 T_c 引起表面张应力,其大小正比于表面温度与平均温度 T_w 之差。由图 3.30 可看出

$$T_w - T_s = \frac{2}{3}(T_c - T_s) = \frac{2}{3}T_0 \quad (3.65)$$

由(3.56)式,在临界温差时

$$T_w - T_s = \frac{\sigma_f(1 - \mu)}{E\alpha} \quad (3.66)$$

将上二式代入(3.63),得允许的最大冷却速率为

$$-\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\sigma_f(1-\mu)}{E\alpha} \frac{3}{r_m^2} \quad (3.67)$$

式中: ρ 为材料的密度(kg/m^3), c_p 为热容。

导温系数 $a \equiv \frac{\lambda}{\rho c_p}$ 表征材料在温度变化时, 内部各部分温度趋于均匀的能力。 a 愈大, 愈有利于热稳定性。所以, 定义 $R' \equiv \frac{\sigma_f(1-\mu)}{\alpha E} \frac{\lambda}{\rho c_p} = \frac{R'}{c_p \rho} = R_c$ 为第三热应力因子。这样, (3.67) 式就具有下列的形式

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{\max} = R' \times \frac{3}{r_m^2} \quad (3.68)$$

这是材料所能经受的最大降温速率。陶瓷在烧成冷却时, 不得超过此值, 否则会出现制品炸裂。有人计算了 ZrO_2 的 $R' = 0.4 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{K/s}$ 。当平板厚 10cm 时, 能承受的降温速率为 0.0483K/s (172K/h)。

四、抗热冲击损伤性

上面讨论的抗热冲击断裂是从热弹性力学的观点出发, 以强度-应力为判据, 认为材料中热应力达到抗张强度极限后, 材料就产生开裂, 一旦有裂纹成核就会导致材料的完全破坏。这样导出的结果对于一般的玻璃、陶瓷和电子陶瓷等都能适用。但是对于一些含有微孔的材料(如粘土质耐火制品建筑砖等)和非均质的金属陶瓷等却不适用。发现这些材料在热冲击下产生裂纹时, 即使裂纹是从表面开始, 在裂纹的瞬时扩张过程中也可能被微孔、晶界或金属相所阻止, 而不致引起材料的完全断裂。明显的例子是在一些筑炉用的耐火砖中, 往往含有 10—20% 气孔率时反而具有最好的抗热冲击损伤性, 而气孔的存在是会降低材料的强度和热导率的。因此, R 和 R' 值都要减小。这一现象按强度-应力理论就不能解释。实际上, 凡是以热冲击损伤为主的热冲击破坏都是如此。因此, 对抗

热震性问题就发展了第二种处理方式,这就是从断裂力学观点出发,以应变能-断裂能为判据的理论。

在强度-应力理论中,计算热应力时认为材料外形是完全受刚性约束的。因此,整个坯体中各处的内应力都处在最大热应力状态。这实际上只是一个条件最恶劣的力学假设。它认为材料是完全刚性的,任何应力释放,例如位错运动或粘滞流动等都是不存在的,裂纹产生和扩展过程中的应力释放也不予考虑,因此,按此计算的热应力破坏会比实际情况更严重。按照断裂力学的观点,对于材料的损坏,不仅要考虑材料中裂纹的产生情况(包括材料中原有的裂纹情况),还要考虑在应力作用下裂纹的扩展、蔓延。如果裂纹的扩展、蔓延能抑制在一个很小的范围内,也可能不致使材料完全破坏。

通常在实际材料中都存在一定大小、数量的微裂纹,在热冲击情况下,这些裂纹产生、扩展以及蔓延的程度与材料积存有弹性应变能和裂纹扩展的断裂表面能有关。当材料中可能积存的弹性应变能较小,则原先裂纹的扩展可能性就小;裂纹蔓延时断裂表面能需要大,则裂纹蔓延的程度小,材料热稳定性就好。因此,抗热应力损伤性正比于断裂表面能,反比于应变能释放率。这样就提出了两个抗热应力损伤因子 R'' 和 R''' :

$$R'' \equiv E/\sigma^2(1 - \mu) \quad (3.69)$$

$$R''' \equiv E \times 2\gamma_{eff}/\sigma^2(1 - \mu) \quad (3.70)$$

式中: $2\gamma_{eff}$ 为断裂表面能(J/m²)(形成两个断裂表面)。 R'' 实际上是材料的弹性应变能释放率的倒数,用来比较具有相同断裂表面能的材料。 R''' 用来比较具有不同断裂表面能的材料。 R'' 或 R''' 值高的材料抗热应力损伤性好。

根据 R'' 和 R''' , 热稳定性好的材料有低的 σ 和高的 E , 这与 R 和 R' 的情况正好相反。原因就在于二者的判据不同。在抗热应力损伤性中,认为强度高的材料,原有裂纹在热应力的作用下容易扩

展蔓延,对热稳定性不利,尤其在一些晶粒较大的样品中经常会遇到这样的情况。

D. P. H. Hasselman 曾试图统一上述二种理论。他将第二断裂抗因子 $R' = \frac{\sigma(1-\mu)}{Ea}$ 中的 σ 用弹性应变能释放率 G 表示(参考

(2.28)式), $G = \frac{\pi c \sigma^2}{E}$, 即 $\sigma = \sqrt{\frac{GE}{\pi c}}$ 代入, 得:

$$R' = \frac{\sqrt{GE}}{\sqrt{\pi c}} \times \frac{\lambda}{Ea} (1 - \mu) = \frac{1}{\sqrt{\pi c}} \sqrt{\frac{G}{E}} \times \frac{\lambda}{a} (1 - \mu)$$

式中 $\sqrt{\frac{G}{E}} \times \frac{\lambda}{a}$ 表达裂纹抗破坏的能力。Hasselman 提出的热应力裂纹安定性因子 R_{st} 定义如下。

$$R_{st} = \left(\frac{\lambda^2 G}{a^2 E_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.71)$$

式中: E_0 是材料无裂纹时的弹性模量。 R_{st} 大, 裂纹不易扩展, 热稳定性好。这实际上与 R 和 R' 的考虑是一致的。

图 3.31 为理论上预期的裂纹长度以及材料强度随 ΔT 的变化。假如原有裂纹长度 l_0 相应的强度为 σ_0 , 当 $\Delta T < \Delta T_c$ 时, 裂纹是稳定的; 当 $\Delta T =$

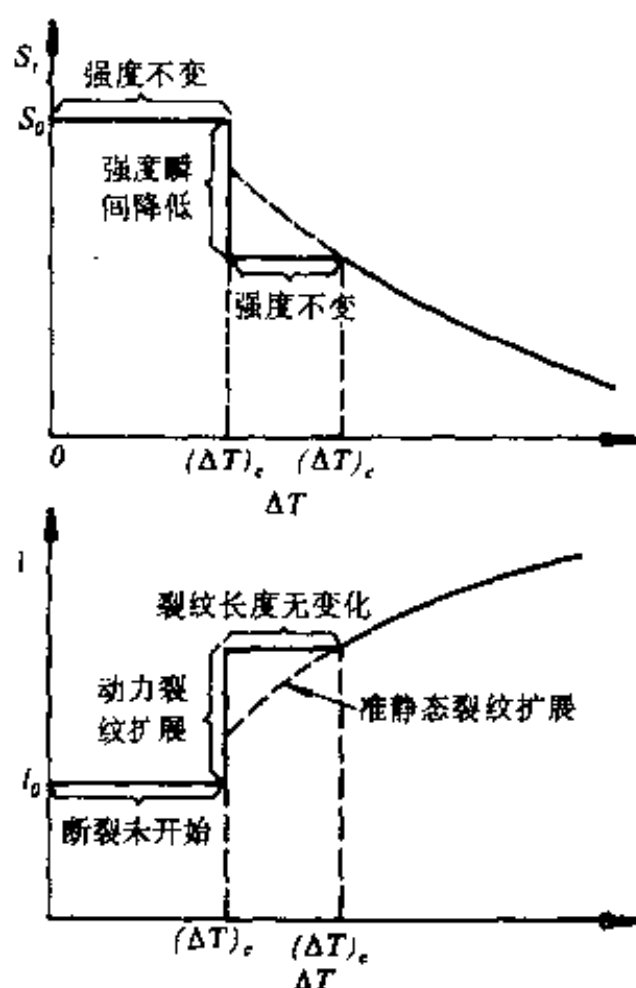


图 3.31 裂纹长度及强度与温差的函数关系

(ΔT_c) 时, 裂纹迅速地从 l_0 扩展到 l_f , 相应地, σ_0 迅速地降到 σ_f 。由于 l_f 对 ΔT_c 是亚临界的, 只有 ΔT 增长到 $\Delta T'_c$ 后, 裂纹才准静态地、连续地扩展。因此, 在 $\Delta T_c < \Delta T < \Delta T'_c$ 区间, 裂纹长度无变化, 相应地强度也不变。 $\Delta T > \Delta T'_c$, 强度同样连续地降低。这一结论为很多实验所证实。

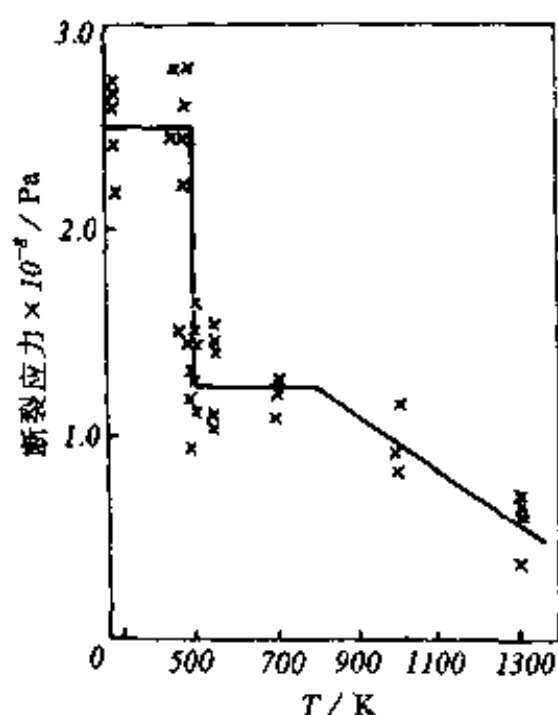


图 3.32 不同温度氧化铝杆在水中急冷后的强度

图 3.32 是直径 5mm 的氧化铝杆, 加热到不同温度后投入水中急冷, 在室温下测得的强度曲线。可以看到与理论预期结果是符合的。

然而, 精确地测定材料中存在的微小裂纹及其分布以及裂纹扩展过程, 目前在技术上还有不少困难。因此还不能对此理论作出直接的验证。另外, 材料中原有裂纹的大小远非是一致的, 而且影响热稳定性的因素是多方面的,

还关系到热冲击的方式、条件和材料中热应力的分布等。而且材料的一些物理性能在不同的条件下也是有变化的。即使是应力 σ 与 ΔT 的关系也完全有不同于图 3.32 所示的形式。因此, 这个理论还在待于进一步发展。目前它在热应力损伤方面获得了应用。

五、提高抗热冲击断裂性能的措施

提高陶瓷材料抗热冲击断裂性能的措施, 主要根据是上述抗热冲击断裂因子所涉及的各个性能参数对热稳定性的影响。分述

如下:

1. 提高材料强度 σ , 减小弹性模量 E , 使 σ/E 提高。这意味着提高材料的柔韧性, 能吸收较多的弹性应变能而不致开裂, 因而提高了热稳定性。

实际无机材料却是 σ 不低但 E 很大, 尤其是普通玻璃更是如此。另一方面, 金属材料则是 σ 大 E 小, 例如钨的断裂强度比陶瓷高几十倍。

同一种材料, 如果晶粒比较细, 晶界缺陷小, 气孔少且分散均匀, 则往往强度高, 抗热冲击性好。

2. 提高材料的热导率 λ , 使 R 提高。 λ 大的材料传递热量快, 使材料内外温差较快地得到缓解、平衡, 因而降低了短时期热应力的聚集。金属的 λ 一般较大, 所以比无机材料的热稳定好。在无机材料中只有 BeO 瓷可与金属类比。

3. 减小材料的热膨胀系数 α 。 α 小的材料, 在同样的温差下, 产生的热应力小。例如石英玻璃的 σ 并不高, 仅为 109MPa, 其 σ/E 比陶瓷稍高一些。但 α 只有 $0.5 \times 10^{-6}/K$, 比一般陶瓷低一个数量级, 所以热应力因子 R 高达 3000, 其 R 在陶瓷类中也是较高的, 故石英玻璃的热稳定性好。

Al_2O_3 的 $\alpha = 8.4 \times 10^{-6}/K$, Si_3N_4 的 $\alpha = 2.75 \times 10^{-6}/K$, 因此虽然二者的 σ 与 E 差不多, 但后者的热稳定性优于前者。

4. 减小表面热传递系数 h 。表 3.6 所列 h 值差别很大。为了降低材料的表面散热速率, 周围环境的散热条件特别重要。例如在烧成冷却工艺阶段, 维持一定的炉内降温速率, 制品表面不吹风, 保持缓慢地散热降温是提高产品质量及成品率的重要措施。

5. 减小产品的有效厚度 r_m 。以上所列, 是针对密实性陶瓷材料、玻璃等的, 目的是提高抗热冲击断裂性能。但对多孔、粗粒、干压和部分烧结的制品, 要从抗热冲击损伤性来考虑。如耐火砖的热稳定不够, 表现为层层剥落。这是表面裂纹、微裂纹扩展所致。根

据 R'' 及 R''' 因子,应减小 G ,这就要求材料具有高的 E 及低的 σ_f ,使材料在胀缩时,所储存的用以开裂的弹性应变能小;另一方面,则要选择断裂表面能 γ_{eff} 大的材料,一旦开裂就会吸收较多的能量使裂纹很快止裂。

这样,降低裂纹扩展的材料特性(高 E 和 γ_{eff} ,低 σ_f),刚好与避免断裂发生的要求(R 和 R' 高)相反。因此,对于具有较多表面孔隙的耐火砖类材料,主要还是避免既有裂纹的长程扩展所引起的深度损伤。

近期的研究工作证实了显微组织对热震损伤的重要性。发现微裂纹,例如晶粒间相互收缩引起的裂纹,对抵抗灾难性破坏有显著的作用。由表面撞击引起的比较尖锐的初始裂纹,在不太严重的热应力作用下就会导致破坏。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 陶瓷内晶粒间的收缩孔隙可使初始裂纹变钝,从而阻止裂纹扩展,显著地降低了热震损伤。在抗张强度关系不大的用途中,利用各向异性热膨胀,有意引入裂纹,乃是避免灾难性热震破坏的途径。

§ 3.5* 无机材料的熔融与分解

一、晶体的熔点与结合能

在一个大气压下,晶体从固态熔化为液态的温度称为该晶体的熔点。

固体材料中只有晶体才有确定的熔点,非晶态物质例如玻璃,随着温度升高,渐渐软化,因此,并无确定的熔点。对于多相组成的陶瓷材料,因其中各类晶体的熔点不同,而且尚有玻璃相的存在,因此也无确定的熔点。

熔点是高温材料的一个重要特性,它与材料的一系列高温作业性能有着密切的联系。晶体的熔化过程有着较复杂的本质。随着温度的升高,晶体中质点的热运动不断加剧,热缺陷浓度随之增

大。当温度升到晶体的熔点时,强烈的热运动克服质点间相互作用力的约束,使质点脱离原来的平衡位置,晶体严格的点阵结构遭到破坏,也就是热缺陷增多到晶格已不能保持稳定。这时,宏观上晶体失去了固定的几何外形而熔化。

显然,晶体的熔点是与质点间的结合力的性质和大小有关。例如离子晶体和共价晶体中键力较强,熔点很少低于 473K,而分子晶体中又几乎没有熔点超过 573K 的。

在耐高温材料中,用得较多的是氧化物,它们多属于离子晶体。根据玻恩-哈伯热化学循环法来测定离子晶体的结合能,但其中电子亲和能不易精确测定,通常以数值上与之相等的相互作用势能 E 来计算。一摩尔二元化合物离子晶体的结合能

$$u = -E = \frac{NAz_1z_2e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (3.72)$$

式中: N 为阿佛加德罗常数, z_1, z_2 为正、负离子的电价数, e 为电子的电荷量, r_0 为平衡位置时离子间距离, n 为与离子的结构类型有关的玻恩指数。 A 为与晶体结构有关的马德隆常数。

由上式可知,同一结构类型中,离子的电价愈高,离子间距离愈小,晶格能愈大,则晶体的熔点就高。同时,硬度大,膨胀系数小,见表 3.7。

在(3.72)式的导出过程中,没有考虑极化作用,并忽略了表面能、范德华力和晶格零点能,因此是近似的。在有较强的极化效应时,计算值有较大的偏差。例如,BeO 有较强的极化作用,因此,虽然铍原子半径比镁原子小,但 BeO 的熔点比 MgO 的低。

因为晶格能是使晶体中的质点转变成气体状态所需的能量,而熔点是从固态到液态的转变温度,显然熔化所需要的能量要比晶格能小,所以熔点的变化规律并不严格地与晶格能的变化规律相一致,但是在结构类型相同时,大体上熔点还是随晶格能的增大而升高的,见表 3.8。

表 3.7 几种 NaCl 型晶体化合物的结合能和熔点

晶 体	离子距离 $r_0(10^{-10}\text{m})$	$z_1 = z_2$	晶格能 (kJ/mol)	熔点 (K)	体膨胀系数 $10^6\alpha$	莫氏 硬度
NaF	2.31	1	890	1265	108	3.2
NaCl	2.82	1	764	1074	120	2.5
NaBr	2.89	1	731	1020	129	—
NaI	3.32	1	686	935	145	—
MgO	2.10	2	3920	3073	40	6.5
CaO	2.40	2	3475	2843	63	4.5
SrO	2.57	2	3200	2703	—	3.5
BaO	2.76	2	3035	2196	—	3.3
NaF	2.31	1	890	1265		3.2
CaO	2.40	2	3475	2843		4.5
ScN	2.2	3	8780	2923		7.5
TiC	2.16	4	16700	3413		8.5

表 3.8 几种氧化物的晶格能和熔点

晶格类型	氧化物	晶格能(kJ/mol)	熔点(K)
岩 盐	MgO	3920	3073
	CaO	3470	2833
	SrO	3280	2733
	BaO	3095	2198
	CdO	3650	—
	FeO	3965	—
	CaO	3975	2078
	NiO	4050	2233
纤 锌 矿	BeO	4520	2843
	ZnO	4110	1533
黄 石	ZrO ₂	11100	2963
	ThO ₂	10200	3573
	UO ₂	10410	3073
金 红 石	TiO ₂	11600	2103
	SnO ₂	11420	2073
石 英	SiO ₂	12850	1996
刚 玉	Al ₂ O ₃	15580	2323
	Cr ₂ O ₃	16400	2473

二、间隙相的熔点

在常见的耐高温材料中,除了氧化物外,还有碳、氮和硼等的化合物。这些化合物,大都是间隙结构,金属元素的质点为简单的密堆积结构,非金属元素填充在其空隙中。金属的结构有八面体空隙和四面体空隙。若非金属的原子半径与金属原子半径的比 $r_z/r_M < 0.41$,则能填入四面体空隙。若 $0.597 > r_z/r_M > 0.41$,则填入八面体空隙。这种间隙结构并不改变金属原子原来的密堆积,故为简单的填隙结构。这样的结晶相称为间隙相。当 $r_z/r_M > 0.59$ 时,因 r_z 较大,金属原子已不能维持紧密堆积的结构,原子之间被非金属质点撑开而膨胀,晶格发生畸变,形成复杂的填隙结构。

这些填隙结构的晶体,一般都具有较高的熔点和硬度,是重要的高温结构材料和超硬材料,同时它们仍保持有一些明显的金属特性,如金属光泽、能导电和极低温度下的超导现象等,而延性较低。

一般认为间隙相中金属原子之间仍存在金属键,但对金属与非金属间的结合力性质至今还不十分清楚。

过渡金属的氮化物、碳化物和硼化物中,因氮的原子半径较小 (0.72 \AA),大多形成简单的填隙结构;碳原子半径约为 0.77 \AA ,有些形成简单填隙结构,有的形成复杂填隙结构;硼原子半径较大 (0.98 \AA),一般形成复杂的填隙结构,金属和非金属原子数的比值,可以是整数,但也可以形成复杂的填隙固熔体。

某些碳化物、氮化物和硼化物的结构和熔点见表 3.9。

三、升华与分解

大多数高温材料的蒸气压都很小,例如, Al_2O_3 在接近熔化温度时的蒸气压只有 10^{-2} Pa ,因此,常压下是稳定的,不会气化分解。大多数晶体材料的平衡状态图中,三相点的饱和蒸气压都低于

表 3.9 某些碳化物、氮化物和硼化物的熔点

化合物	结构类型	熔点(K)	化合物	结构类型	熔点(K)
HfC	面心立方	4160	TiB ₂	六方	2873
MoC	六方	2965	ZrB ₂	六方	3273
Mo ₂ C	正交	2960	HfB ₂	六方	3355
NbC	面心立方	3773	NbB ₂	六方	3273
TaC	面心立方	4150	TaB ₂	六方	3373
ThC	面心立方	2898	WB	四方	3193
TiC	面心立方	3413	TiN	立方	3223
VC	面心立方	4173	ZrN	立方	3253
UC	面心立方	2523	HfN	立方	3583
WC	六方	3140	VN	立方	2303
ZrC	面心立方	3803	UN	面心立方	2903
Ta ₂ C	六方	3673	TaN	—	3253

常压。因此,常压下加热,先在熔点温度熔化,再在更高的沸点温度气化,但是有些材料三相点的饱和蒸气压高于常压。因此,在常压下是没有熔点的,只有从固态直接到气态的升华温度,如石墨的三相点约为 100 个大气压和 4000K,在高温时,蒸气压迅速增大(表 3.10),常压下约在 3323K 升华,只有在高于 100 个大气压下才能使石墨熔化成液态。这类材料的高温状态稳定性与升华温度密切相关。升华温度与熔点一样,与晶格能有关,晶格能高的升华温度高。表 3.11 为几种材料的升华温度。

表 3.10 不同温度下石墨的蒸气压

温 度(K)	2273	2523	2773	3023	4373
蒸气压(Pa)	8×10^{-4}	28×10^{-2}	0.51	6.9	1×10^5

有些材料虽然在常压下并无明显的升华现象,但随着温度的升高,蒸气压强烈增大,在高温使用时严重挥发,这就限制了它们的使用温度 and 高温使用寿命。例如 MgO 虽然熔点高达 2650℃,但

在真空下,不宜在超过 1873—1973K 的温度下使用。某些材料出现大量挥发的温度见表 3.12。

表 3.11 几种材料的升华温度

材 料	C	BN	AlN	Si ₃ N ₄	B ₄ C	SiC
升华温度(K)	3773	3273	2723	2173	2623	2873

表 3.12 几种氧化物大量挥发时的温度

氧 化 物	BeO	MgO	CeO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SrO	TiO ₂	ZrO ₂
挥发温度(K)	2673	2173	2148	2073	2023	1973	1873	>2573	>2573

除此以外,有些材料在加热过程中未经熔化就发生分解,如粘土矿物。分解产物中全部或部分仍是固态物质,因此,它们也无熔点。有些材料容易被氧化,如碳化物、氮化物等,必须在保护气氛下才能测得其熔点。

习 题

1. 计算室温(298K)及高温(1273K)时莫来石瓷的摩尔热容值,并请和按杜龙-伯蒂规律计算的结果比较。
2. 请证明固体材料的热膨胀系数不因内含均匀分散的气孔而改变。
3. 掺杂固溶体瓷与两相陶瓷的热导率随成分体积分数而变化的规律有何不同。
4. 康宁 1723 玻璃(硅酸铝玻璃)具有下列性能参数: $\lambda=0.021\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C})$; $\alpha=4.6\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$; $\sigma_r=7.0\text{kg}/\text{mm}^2$, $E=6700\text{kg}/\text{mm}^2$, $\nu=0.25$ 。求第一及第二热冲击断裂抵抗因子。
5. 一热机部件由反应烧结氮化硅制成,其热导率 $\lambda=0.184\text{J}/(\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C})$,最大厚度=120mm。如果表面热传递系数 $h=0.05\text{J}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C})$,假设形状因子 $S=1$,估算可兹应用的热冲击最大允许温差。

第四章 无机材料的光学性能

利用无机材料的光学性能和各种不同的用途有关。其中比较重要的是那些用作窗口、透镜、棱镜、滤光镜、激光器、光导纤维等的以光学性能为主要功能的光学玻璃、晶体等。有些特殊用途的光学零件,例如高温窗口、高温透镜等,不宜采用玻璃材料,需采用透明陶瓷材料,例如成功地应用在高压钠灯灯管上的透明陶瓷。因为它需要能承受上千度的高温,以及钠蒸气的腐蚀,对它的主要光学性能要求是透光性。

其它方面应用的无机材料,例如建筑瓷砖(面砖)、餐具、艺术瓷、搪瓷、卫生瓷等,对它们的光学性能则要求颜色、光泽、半透明度等各式各样的表面效果。我国著名的艺术瓷,餐具瓷等等,其表面光学性能久负盛名,被视为国际上的珍品。

另外,光学玻璃等透光材料,折射率和色散这两个光学参数,是其应用的基本性能。从面涉及到光在透明介质中的折射、散射、反射和吸收,以及诸如光泽、乳浊等与釉彩相关的陶瓷表面光学性能。

§ 4.1 光通过介质的现象

一、折射

当光从真空进入较致密的材料时,其速度降低。光在真空和材料中的速度之比即为材料的折射率

$$n = v_{\text{真空}}/v_{\text{材料}} = c/v_{\text{材料}} \quad (4.1)$$

如果光从材料 1, 通过界面传入材料 2 时, 与界面法向所形成的入射角 i_1 、折射角 i_2 与两种材料的折射率 n_1 和 n_2 有下述关系

$$\frac{\sin i_1}{\sin i_2} = \frac{n_2}{n_1} = n_{21} = \frac{v_1}{v_2} \quad (4.2)$$

式中: v_1 及 v_2 分别表示光在材料 1 及 2 中的传播速度, n_{21} 为材料 2 相对于材料 1 的相对折射率。

介质的折射率永远是大于 1 的正数。如空气的 $n=1.0003$, 固体氧化物 $n=1.3-2.7$, 硅酸盐玻璃 $n=1.5-1.9$ 。不同组成、不同结构的介质的折射率是不同的。影响 n 值的因素有下列四方面:

1. 构成材料元素的离子半径

根据马克斯威尔电磁波理论, 光在介质中的传播速度应为

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (4.3)$$

式中: c 为真空中的光速, ϵ 为介质的介电常数, μ 为介质的导磁率。根据(4.1)式和(4.3)式可得

$$n = \sqrt{\epsilon\mu} \quad (4.4)$$

在无机材料这样的电介质中, $\mu=1, \epsilon \neq 1$

$$\text{则} \quad n = \sqrt{\epsilon} \quad (4.5)$$

亦即介质的折射率随介质的介电常数 ϵ 的增大而增大。 ϵ 与介质的极化现象有关。当光的电磁幅射作用到介质上时, 介质的原子受到外加电场的作用而极化, 正电荷沿着电场方向移动, 负电荷沿着反电场方向移动, 这样正负电荷的中心发生相对位移。外电场越强, 原子正负电荷中心距离愈大。由于电磁幅射和原子的电子体系的相互作用, 光波被减速了。

在本书的第六章中, 将论证介质材料的离子半径与介电常数的关系, 当离子半径增大时, 其 ϵ 增大, 因而 n 也随之增大。因此, 可以用大离子得到高折射率的材料, 如 PbS 的 $n=3.912$, 用小离

子得到低折射率的材料,如 SiCl_4 的 $n=1.412$ 。

2. 材料的结构、晶型和非晶态

折射率除与离子半径有关外,还和离子的排列密切相关。象非晶态(无定型体)和立方晶体这些各向同性的材料,当光通过时,光速不因传播方向改变而变化,材料只有一个折射率,称之为均质介质。但是除立方晶体以外的其他晶型,都是非均质介质。光进入非均质介质时,一般都要分为振动方向相互垂直、传播速度不等的两个波,它们分别构成两条折射光线,这个现象称为双折射。双折射是非均质晶体的特性,这类晶体的所有光学性能都和双折射有关。

上述两条折射光线,平行于入射面的光线的折射率,称为常光折射率 n_0 ,不论入射光的入射角如何变化, n_0 始终为一常数,因而常光折射率严格服从折射定律。另一条与之垂直的光线所构成的折射率,则随入射线方向的改变而变化,称为非常光折射率 n_e 。它不遵守折射定律,随入射光的方向而变化。当光沿晶体光轴方向入射时,只有 n_0 存在,与光轴方向垂直入射时, n_e 达最大值,此值是材料特性。石英的 $n_0=1.543$, $n_e=1.552$;方解石的 $n_0=1.658$, $n_e=1.486$;刚玉的 $n_0=1.760$, $n_e=1.768$ 。总之,沿着晶体密堆积程度较大的方向 n_e 较大。

3. 材料所受的内应力

有内应力的透明材料,垂直于受拉主应力方向的 n 大,平行于受拉主应力方向的 n 小。

4. 同质异构体

在同质异构材料中,高温时的晶型折射率较低,低温时存在的晶型折射率较高。例如常温下的石英玻璃, $n=1.46$,数值最小。常温下的石英晶体, $n=1.55$,数值最大;高温时的鳞石英, $n=1.47$;方石英, $n=1.49$ 。至于普通钠钙硅酸盐玻璃, $n=1.51$,比石英的折射率小。提高玻璃折射率的有效措施是掺入铅和钡的氧化物。例如含 $\text{PbO}90\%$ (体积)的铅玻璃 $n=2.1$ 。在表 4.1 列出了各种玻璃

和晶体的折射率。

表 4.1 各种玻璃和晶体的折射率

材 料	平均折射率	双 折 射
玻璃组成:		
由正长石(KAlSi_3O_8)组成的	1.51	
由钠长石($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)组成的	1.49	
由霞石正长岩组成的	1.50	
氧化硅玻璃	1.458	
高硼硅酸玻璃(90% SiO_2)	1.458	
钠钙硅玻璃	1.51—1.52	
硼硅酸玻璃	1.47	
重燧石光学玻璃	1.6—1.7	
硫化钾玻璃	2.66	
晶体:		
四氯化硅	1.412	
氯化锂	1.392	
氯化钠	1.326	
氯化钙	1.434	
刚玉(Al_2O_3)	1.76	0.008
方镁石 MgO	1.74	
石英	1.55	0.009
尖晶石 MgAl_2O_4	1.72	
锆英石 ZnSiO_4	1.95	0.055
正长石 KAlSi_3O_8	1.525	0.007
钠长石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1.529	0.008
钙长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1.585	0.008
硅线石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1.65	0.021
莫来石 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1.64	0.010
金红石 TiO_2	2.71	0.287
碳化硅	2.68	0.043
氧化铅	2.61	
硫化铅	3.912	
方解石 CaCO_3	1.65	0.17
硅	3.49	

续表

材 料	平均折射率	双 折 射
碲化镉	2.74	
硫化镉	2.50	
钛酸钡	2.49	
铌酸锂	2.31	
氧化钇	1.92	
硒化锌	2.62	
钛酸钡	2.40	

二、色散

材料的折射率随入射光的频率的减小(或波长的增加)而减小的性质,称为折射率的色散。几种材料的色散见图 4.1(a)及(b)所示。

在给定入射光波长的情况下,材料的色散为

$$\text{色散} = \frac{dn}{d\lambda} \quad (4.6)$$

色散值可以直接由图 4.1 确定。然而最实用的方法是用固定波长下的折射率来表达,而不是去确定完整的色散曲线。最常用的数值是倒数相对色散,即色散系数

$$\gamma = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (4.7)$$

式中 n_D , n_F 和 n_C 分别为以钠的 D 谱线、氢的 F 谱线和 C 谱线(5893 Å, 4861 Å 和 6563 Å)为光源,测得的折射率。描述光学玻璃的色散还用平均色散($=n_F - n_C$)。由于光学玻璃一般都或多或少具有色散现象,因而使用这种材料制成的单片透镜,成象不够清晰,在自然光的透过下,在象的周围环绕了一圈色带。克服的方法是用不同牌号的光学玻璃,分别磨成凸透镜和凹透镜组成复合镜头,就可以消除色差,这叫做消色差镜头。

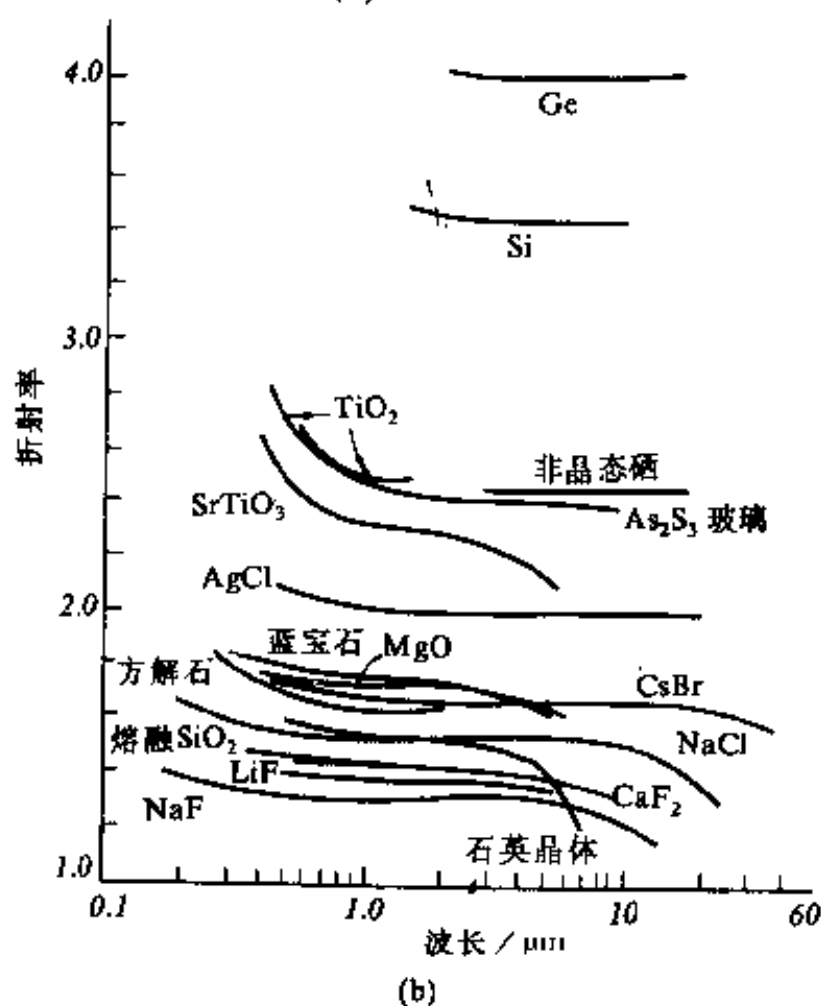
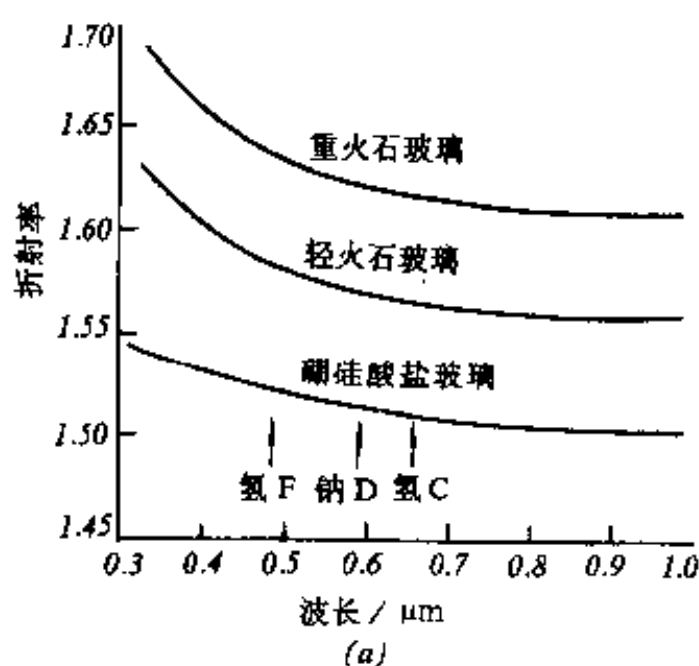


图 4.1 (a)几种玻璃的色散
(b)几种晶体和玻璃的色散

三、反射

当光线由介质 1 入射到介质 2 时,光在介质面上分成了反射光和折射光,如图 4.2 所示。这种反射和折射,可以连续发生。例如当光线从空气进入介质时,一部分反射出来了,另一部分折射进入介质。当遇到另一界面时,又有一部分发生反射,另一部分折射进入空气。

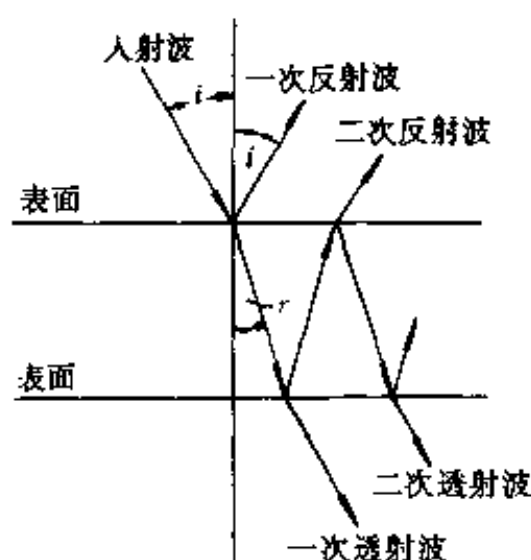


图 4.2 光通过透明介质分界面时的反射与透射

由于反射,使得透过部分的强度减弱。需要知道光强度的这种反射损失,使光尽可能多地透过。

设光的总能量流 W 为

$$W = W' + W'' \quad (4.8)$$

W, W', W'' 分别为单位时间通过单位面积的入射光、反射光和折射光的能量流。根据波动理论

$$W \propto A^2 v S \quad (4.9)$$

由于反射波的传播速度及横截面积都与入射波相同,所以

$$\frac{W'}{W} = \left(\frac{A'}{A} \right)^2 \quad (4.10)$$

A', A 分别为反射波、入射波的振幅。把光波振动分为垂直于入射面的振动和平行于入射面的振动, Fresnel 推导出

$$\left(\frac{W'}{W} \right)_{\perp} = \left(\frac{A'_s}{A_s} \right)^2 = \frac{\sin^2(i - r)}{\sin^2(i + r)} \quad (4.11)$$

$$\left(\frac{W'}{W} \right)_{\parallel} = \left(\frac{A'_p}{A_p} \right)^2 = \frac{\tan^2(i - r)}{\tan^2(i + r)} \quad (4.12)$$

自然光在各方向振动的机会均等,可以认为一半能量属于同入射面平行的振动,另一半属于同入射面垂直的振动,所以总的能

量流之比为

$$\frac{W'}{W} = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} \right] \quad (4.13)$$

当角度很小时,即垂直入射

$$\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} = \frac{\operatorname{tg}^2(i-r)}{\operatorname{tg}^2(i+r)} = \frac{(i-r)^2}{(i+r)^2} = \frac{\left(\frac{i}{r} - 1\right)^2}{\left(\frac{i}{r} + 1\right)^2}$$

因介质 2 对于介质 1 的相对折射率 $n_{21} = \frac{\sin i}{\sin r}$, 故

$$n_{21} = \frac{i}{r}$$

$$\frac{W'}{W} = \left(\frac{n_{21} - 1}{n_{21} + 1} \right)^2 = m \quad (4.14)$$

m 称为反射系数,根据能量守恒定律

$$W = W' + W''$$

$$\frac{W''}{W} = 1 - \frac{W'}{W} = 1 - m \quad (4.15)$$

$(1-m)$ 称为透射系数。(4.14)式可知,在垂直入射的情况下,光在界面上的反射的多少取决于两种介质的相对折射率 n_{21} 。

如果介质 1 为空气,可以认为 $n_1=1$,则 $n_{21}=n_2$ 。如果 n_1 和 n_2 相差很大,那么界面反射损失就严重;如果 $n_1=n_2$,则 $m=0$,因此在垂直入射的情况下,几乎没有反射损失。

设一块折射率 $n=1.5$ 的玻璃,光反射损失为 $m=0.04$,透过部分为 $1-m=0.96$ 。如果透射光又从另一界面射入空气,即透过两个界面,此时透过部分为 $(1-m)^2=0.922$ 。如果连续透过 x 块平板玻璃,则透过部分应为 $(1-m)^{2x}$ 。

由于陶瓷、玻璃等材料的折射率较空气的大,所以反射损失严重。如果透镜系统由许多块玻璃组成,则反射损失更可观。为了减小这种界面损失,常常采用折射率和玻璃相近的胶将它们粘起来,

这样,除了最外和最内的表面是玻璃和空气的相对折射率外,内部各界面都是玻璃和胶的较小的相对折射率,从而大大减小了界面的反射损失。

§ 4.2 无机材料的透光性

一、介质对光的吸收

1. 吸收的一般规律

光作为一种能量流,在穿过介质时,引起介质的价电子跃迁,或使原子振动而消耗能量。此外,介质中的价电子当吸收光子能量而激发,当尚未退激而发出光子时,在运动中与其它分子碰撞,电子的能量转变成分子的动能亦即热能,从而构成光能的衰减。

即使在对光不发生散射的透明介质,如玻璃、水溶液中,光也会有能量的损失,即光的吸收。

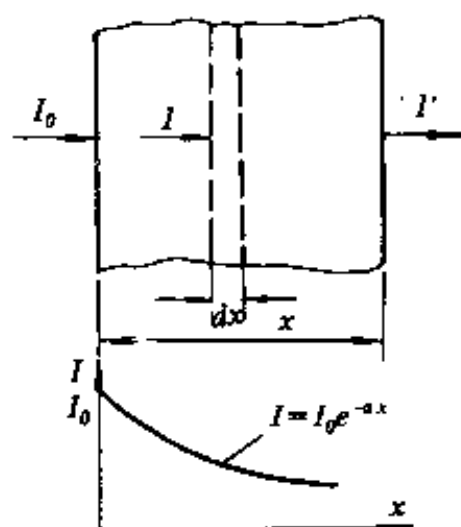


图 4.3 光通过材料时的衰减规律

设有一块厚度为 x 的平板材料(如图 4.3),入射光的强度为 I ,通过此材料后光强度为 I' 。选取其中一薄层,并认为光通过此薄层的吸收损失 $-dI$ 正比于在此处的光强度 I 和薄层的厚度 dx ,即

$$-dI = \alpha I dx$$

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^x dx$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha x$$

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (4.16)$$

(4.16)式表明,光强度随厚度的变化符合指数衰减规律。此式称为朗伯特定律。

式中 α 为物质对光的吸收系数,其单位为 cm^{-1} 。 α 取决于材料的性质和光的波长。 α 越大材料越厚,光就被吸收得越多,因而透过后的光强度就越小。

不同的材料 α 差别很大,空气的 $\alpha \approx 10^{-5} \text{cm}^{-1}$,玻璃的 $\alpha = 10^{-2} \text{cm}^{-1}$,金属的 α 则达几万到几十万,所以金属实际上是不透明的。

2. 光吸收与光波长的关系

如上所述,金属对光能吸收很强烈。这是因为金属的价电子处于未满带,吸收光子后即呈激发态,用不着跃迁到导带即能发生碰撞而发热。从图 4.4 中可见,在电磁波谱的可见光区,金属和半导体的吸收系数都是很大的。但是电介质材料,包括玻璃、陶瓷等无机材料的大部分在这个波谱区内都有良好的透过性。也就是说吸收系数很小。这是因为电介质材料的价电子所处的能带是填满了的。它不能吸收光子而自由运动,而光子的能量又不足以使价电子跃迁到导带,所以在一定的波长范围内,吸收系数很小。

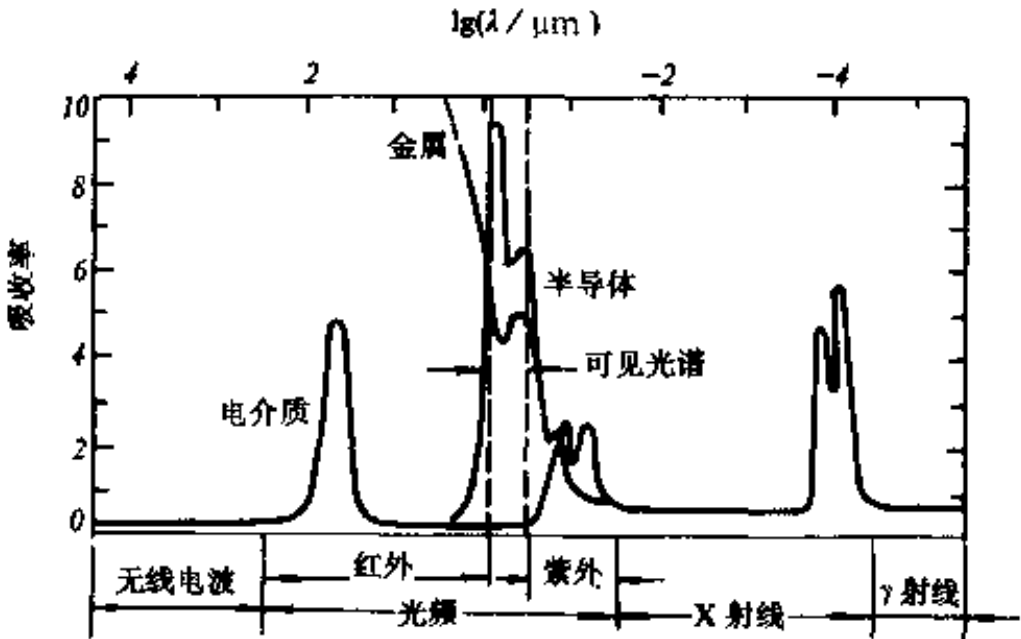


图 4.4 金属、半导体和电介质的吸收率随波长的变化

但是在紫外区出现了紫外吸收端,这是因为波长愈短,光子能量越来越大。当光子能量达到禁带宽度时,电子就会吸收光子能量从满带跃迁到导带,此时吸收系数将骤然增大。此紫外吸收端相应的波长可根据材料的禁带宽度 E_g 求得

$$E_g = h\nu = h \times \frac{c}{\lambda} \quad (4.17)$$

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} \quad (4.18)$$

式中: h 为普朗克常数, $h=6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ 。 c 为光速。

从式中可见,禁带宽度大的材料,紫外吸收端的波长比较小。希望材料在电磁波谱的可见光区的透过范围大,这就希望紫外吸收端的波长要小,因此要求 E_g 大。如果 E_g 小,甚至可能在可见区也会被吸收而不透明。

常见材料的禁带宽度变化较大,如硅的 $E_g=1.2\text{eV}$, 锗的 $E_g=0.75\text{eV}$, 其它半导体材料的 E_g 约为 1.0eV 。电介质材料的 E_g 一般在 10eV 左右。NaCl 的 $E_g=9.6\text{eV}$, 因此发生吸收峰的波长为

$$\lambda = \frac{6.624 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^8}{9.6 \times 1.602 \times 10^{-12}} = 0.129(\mu\text{m})$$

此波长位于极远紫外区。

另外,在红外区的吸收峰是因为离子的弹性振动与光子辐射发生谐振消耗能量所致。要使谐振点的波长尽可能远离可见光区,即吸收峰处的频率尽可能小,则需选择较小的材料热振频率 ν 。此频率 ν 与材料其它常数呈下列关系:

$$\nu^2 = 2\beta \left(\frac{1}{M_c} + \frac{1}{M_a} \right) \quad (4.19)$$

式中 β 是与力有关的常数,由离子间结合力决定。 M_c 和 M_a 分别为阳离子和阴离子质量。为了有较宽的透明频率范围,最好有高的电子能隙值和弱的原子间结合力以及大的离子质量。对于高原子量的一价碱金属卤化物,这些条件都是最优的。表 4.2 列出一些厚度

为 2mm 的材料的透光超过 10% 波长范围。

表 4.2 各种材料透光波长范围

材 料	能透过的波长范围 $\lambda(\mu\text{m})$
熔融二氧化硅	0.16—4
熔融石英	0.18—4.2
铝酸钙玻璃	0.4—5.5
偏铌酸锂	0.35—5.5
方解石	0.2—5.5
二氧化钛	0.43—6.2
钛酸钡	0.39—6.8
三氧化二铝	0.2—7
蓝宝石	0.15—7.5
氟化锂	0.12—8.5
多晶氟化镁	0.45—9
氧化钇	0.26—9.2
单晶氧化镁	0.25—9.5
多晶氧化镁	0.3—9.5
单晶氟化镁	0.15—9.6
多晶氟化钙	0.13—11.8
单晶氟化钙	0.13—12
氟化钡-氟化钙	0.75—12
三硫化砷玻璃	0.6—13
硫化锌	0.6—14.5
氟化钠	0.14—15
氟化钡	0.13—15
硅	1.2—15
氟化铅	0.29—15
硫化镉	0.55—16
硒化锌	0.48—22
锗	1.8—23
碘化钠	0.25—25
氯化钠	0.2—25
氯化钾	0.21—25

续表

材 料	能透过的波长范围 $\lambda(\mu\text{m})$
氯化银	0.4—30
氯化铯	0.42—30
碲化镉	0.9—31
氟溴化铯	0.4—35
溴化钾	0.2—38
碘化钾	0.25—47
溴碘化铯	0.55—50
溴化铯	0.2—55
碘化铯	0.25—70

吸收还可分为选择吸收和均匀吸收。同一物质对某一种波长的吸收系数可以非常大,而对另一种波长的吸收系数可以非常小。这各现象称为选择吸收。透明材料的选择吸收使其呈不同的颜色。

如果介质在可见光范围对各种波长的吸收程度相同,则称为均匀吸收。在此情况下,随着吸收程度的增加,颜色从灰变到黑。

二、介质对光的散射

材料中如果有光学性能不均匀的结构,例如含有小粒子的透明介质、光性能不同的晶界相、气孔或其它夹杂物,都会引起一部分光束被散射,从而减弱光束强度。

光波遇到不均匀结构产生的次级波,与主波方向不一致,与主波合成出现干涉现象,使光偏离原来的方向,从而引起散射。

由于散射,光在前进方向上的强度减弱了,对于相分布均匀的材料,其减弱的规律与吸收规律具有相同的形式

$$I = I_0 e^{-Sz} \quad (4.20)$$

式中 I_0 为光的原始强度。 I 为光束通过厚度为 z 的试件后,由于散射,在光前进方向上的剩余强度。 S 为散射系数,与散射(质点)的大小、数量以及散射质点与基体的相对折射率等因素有关(图

4.5)。其单位为 cm^{-1} 。当光的波长约等于散射质点的直径时,出现散射的峰值。

如果将吸收定律与散射规律的式子统一起来,则可得到

$$I = I_0 e^{-(\alpha + S)x} \quad (4.21)$$

对于图 4.5,所用光线为 NaD 谱线 ($\lambda = 0.589\mu\text{m}$),材料是玻璃,其中所含有 1%(体积)的 TiO_2 为散射质点。二者的相对折射率 $n_{21} = 1.8$ 。散射最强时,质点的直径为

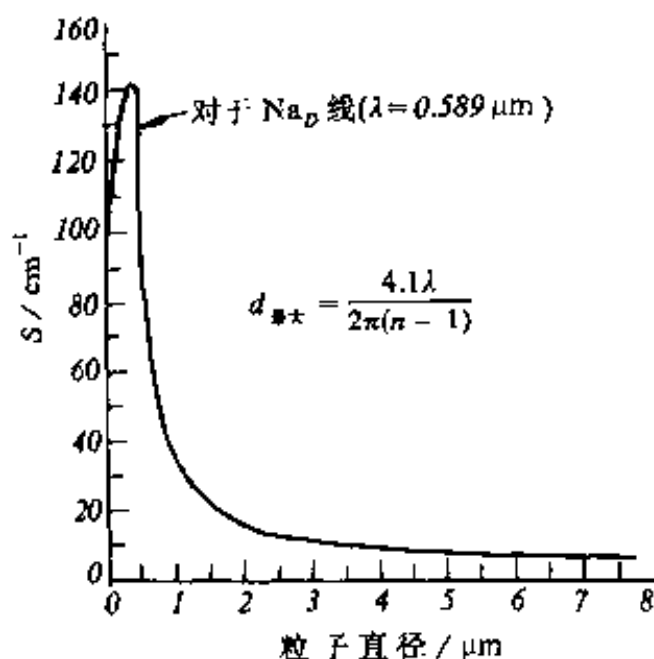


图 4.5 质点尺寸对散射系数的影响

$$d_{\max} = \frac{4.1\lambda}{2\pi(n - 1)} = 0.48(\mu\text{m}) \quad (4.22)$$

显然,光的波长不同时散射系数达最大时的质点直径也有所变化。

从图 4.5 中可以看出,曲线由左右两条不同形状的曲线所组成,各自有着不同的规律。

若散射质点的体积浓度不变,当 $d < \lambda$ 时,则随着 d 的增加,散射系数 S 也随之增大;当 $d > \lambda$ 时,则随着 d 的增加, S 反而减小;当 $d \approx \lambda$ 时, S 达最大值。所以可根据散射中心尺寸和波长的相对大小,分别用不同的散射基因和规律进行处理,可求出 S 与其他因素的关系。

当 $d > \lambda$ 时,基于 Fresnel 规律,即反射、折射引起的总体散射起主导作用。此时,由于散射质点和基体的折射率的差别,当光线

碰到质点与基体的界面时,就要产生界面反射和折射。由于连续的反射和折射,总的效果相当于光线被散射了。对于这种散射,可以认为散射系数正比于散射质点的投影面积

$$S = KN\pi R^2 \quad (4.23)$$

式中: N 为单位体积内的散射质点数, R 为散射质点的平均半径, K 为散射因素,取决于基体与质点的相对折射率。当两者相近时,由于无界面反射, $K \approx 0$ 。由于 N 不好计算,设散射质点的体积含量为 V ,则

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 N$$

则(4.23)式变为

$$S = \frac{3KV}{4R} \quad (4.24)$$

故
$$\frac{I}{I_0} = e^{-sx} = e^{-3KV\frac{x}{4R}} \quad (4.25)$$

由式中可见, $d > \lambda$ 时, R 越小, V 越大, 则 S 愈大。这符合实验规律。同时 S 随相对折射率的增大而增大。

当 $d < \frac{1}{3}\lambda$ 时,可近似地采用 Rayleigh 散射来处理,此时散射系数

$$S = \frac{32\pi^4 R^3 V}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (4.26)$$

总之,不管在上述哪种情况下,散射质点的折射率与基体的折射率相差越大,将产生越严重的散射。

$d \approx \lambda$ 的情况属于 Mie 散射为主的散射,不在这里讨论。

三、无机材料的透光性

无机材料是一种多晶多相体系,内含杂质、气孔、晶界、微裂纹等缺陷,光通过无机材料时会遇到一系列的阻碍,所以无机材料并

不象晶体、玻璃体那样透光。多数无机材料看上去是不透明的。这主要是由于散射引起的。

透光性是个综合指标,即光能通过陶瓷材料后,剩余光能所占的百分比。光的能量(强度)可以用照度来代表,也可用一定距离外的光电池转换得到的电流强度来表示。按照图 4.3 所示,将光源照在一定距离之外的光电池上,测定其光电流强度 I_0 ,然后在光路中插入一厚度为 x 的无机材料,同样测得剩余光电流强度 I ,按 (4.16) 式算出综合吸收系数。

显然,算出的 α 内,除吸收系数外,实际还包括散射系数以及材料两个表面的界面损失 $(1-m)^2$ 。

光通过厚度为 x 的透明陶瓷片时,各种光能的损失见图 4.6 所示。强度为 I_0 的光束垂直地入射到陶瓷左表面。由于陶瓷片与左侧空间介质之间存在相对折射率 n_{21} ,因而在表面上有反射损失①

$$L_{\text{①}} = mI_0 = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 I_0 \tag{4.27}$$

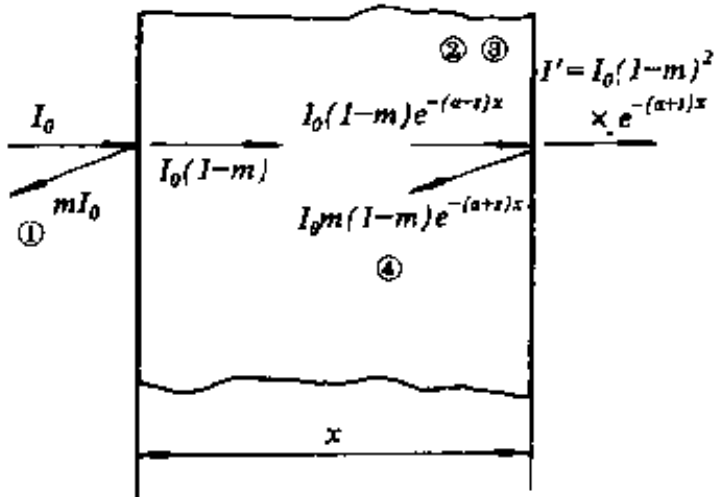


图 4.6 光通过陶瓷片的吸收损失与反射损失
透进材料中的光强度为 $I_0(1-m)$ 。

这一部分光能穿过厚度为 x 的材料后,又消耗于吸收损失②和散射损失③。到达材料右表面时,光强度剩下 $I_0(1-m)e^{-(\alpha+S)x}$ 。

再经过表面,一部分光能反射进材料内部,其数量为

$$L_4 = I_0 m(1-m)e^{-(\alpha+S)x} \quad (4.28)$$

另一部分传至右侧空间,其光强度为

$$I = I_0(1-m)^2 e^{-(\alpha+S)x} \quad (4.29)$$

显然 I/I_0 才是真正的透光率。如此所得的 I 中并未包括 L_4 反射回去的光能。再经左、右表面,进行二、三次反射之后,仍然会有从右侧表面传出的那一部分光能。这部分光能显然与材料的吸收系数、散热系数有密切关系,也和材料表面光洁度、材料厚度以及光束入射角有关。影响因素复杂,无法具体算出数据。当然,如果考虑这一部分透光,将会使整个透光率提高。实验观测结果往往偏高就是这个原因。

下面具体分析影响材料透光性的各种因素。

1. 吸收系数

对于陶瓷、玻璃等电介质材料,材料的吸收率或吸收系数在可见光范围内是比较低的,见图 4.4 所示。所以,陶瓷材料的可见光吸收损失相对来说是比较小的,在影响透光率的因素中不占主要地位。

2. 反射系数

材料对周围环境的相对折射率大,反射损失也大。另一方面,材料表面的光洁度也影响透光性能,这一点在后面界面反射一节中细述。

3. 散射系数

这一因素最影响陶瓷材料的透光率。细分析起来,有以下几个方面:

(1) 材料的宏观及显微缺陷

材料中的夹杂物、掺杂、晶界等对光的折射性能与主晶相不

同,因而在不均匀界面上形成相对折射率。此值越大则反射系数(在界面上的,不是指材料表面的)越大,散射因子也越大,因而散射系数变大。

(2) 晶粒排列方向的影响

如果材料不是各向同性的立方晶体或玻璃态,则存在有双折射问题。与晶轴成不同角度的方向上的折射率均不相同。这样,由多晶材料组成的无机材料,晶粒与晶粒之间,结晶的取向不见得都一致。因此,晶粒之间产生折射率的差别,引起晶界处的反射及

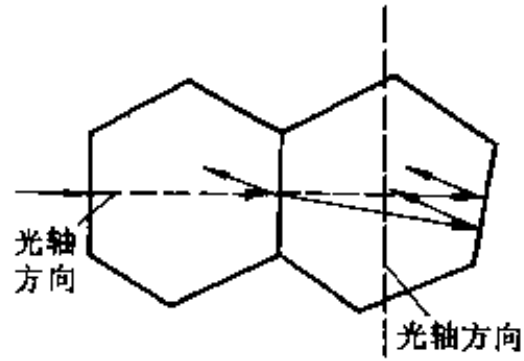


图 4.7 双折射晶体在晶粒界面产生连续的反射和折射

散射损失。图 4.7 所示为一个典型的双折射引起的不同晶粒取向的晶界损失。图中两个相邻晶粒的光轴互相垂直。设光线沿左晶粒的光轴方向射入,则在左晶粒中只存在常光折射率 n_o 。右晶粒的光轴垂直于左晶粒的光轴,也就垂直于晶界处的入射光。由于此晶体有双折射现象,因而不但有常光折射率 n_o ,还有非常光折射率 n_e 。左晶粒的 n_o 与右晶粒的 n_o 相对折射率为 $n_o/n_o=1$, $m=0$,无反射损失,但左晶粒的 n_o 与右晶粒的 n_e 则形成相对折射率 $n_o/n_e \neq 1$ 。此值导致反射系数和散射系数,亦即引起相当可观的晶界散射损失。因此对多晶无机材料说,影响透光率的主要因素在于组成材料的晶体的双折射率。例如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的 $n_o=1.760$, $n_e=1.768$ 。假设相邻晶粒的取向彼此垂直,则晶界面的反射系数 $m = \left(\frac{1.768/1.760 - 1}{1.768/1.760 + 1} \right)^2 = 5.14 \times 10^{-6}$,数值虽不大,但许多晶粒之间经多次反射损失之后,光能仍有积累起来的可观损失。譬如材料厚 2mm,晶粒平均直径 $10\mu\text{m}$,理论上具有 200 个晶界,则除去晶界反射损失后,剩余光强占 $(1-m)^{200} = 0.99897$,损失并不大。从散

射损失来分析,设入射光系可见光, $\lambda=0.39-0.77\mu\text{m}$ 。今 $d=10\mu\text{m}\gg\lambda$,采用 $S=K\times\frac{3V}{4R}$ 计算,现在 $n_{21}=\frac{1.768}{1.760}\approx 1$,所以 $K\approx 0$,亦即 $S\approx 0$ 。也就是说,散射损失也很小。这就是氧化铝陶瓷有可能制成透光率很高的灯管的原因。

同样可以证明,无论是石英玻璃,还是微晶玻璃,透光率都是很高的。

但是,像金红石瓷那样的陶瓷材料则不能制成透明陶瓷。金红石晶体的 $n_0=2.854$, $n_e=2.567$,因而其反射系数 $m=2.8\times 10^{-3}$ 。如材料厚度 3mm ,平均晶粒直径 $3\mu\text{m}$,则剩余光能只剩下 $(1-m)^{1000}=0.06$ 了。此外,由于 n_{21} 较大,因之 K 较大, S 大,散射损失较大,故金红石瓷不透光。

MgO , Y_2O_3 等立方晶系材料,没有双折射现象,本身透明度较高。如果使晶界玻璃相的折射率与主晶相的相差不大,可望得到透光性较好的透明陶瓷材料。但这是相当不容易做到的。

多晶体陶瓷的透光率远不如同成分的玻璃大,因为相对来说,玻璃内不存在晶界反射和散射这两种损失。

(3) 气孔引起的散射损失

存在于晶粒之内的以及在晶界玻璃相内的气孔、孔洞,从光学上讲构成了第二相。其折射率 n_1 可视为 1 ,与基体材料之 n_2 相差较大,所以相对折射率 $n_{21}=n_2$ 也较大。由此引起的反射损失、散射损失远较杂质、不等向晶粒排列等因素引起的损失为大。

一般陶瓷材料的气孔直径大约在 $1\mu\text{m}$,均大于可见光的波长($\lambda=0.39-0.79\mu\text{m}$),所以计算散射损失时应采用公式 $S=K\times\frac{3V}{4R}$ 。

散射因子 K 与相对折射率 n_{21} 有关。上面已经说过,气孔与陶瓷材料的相对折射率几乎等于材料的折射率 n_2 ,数值较大,所以 K 值也较大。气孔的体积含量 V 越大,散射损失也越大。例如,一材

料含气孔 0.2% (体积), $\bar{d}=2\mu\text{m}$, 试验所得散射因子 $K=2-4$, 则散射系数

$$S = K \times \frac{3V}{4R} = 2 \times \frac{3 \times 0.002}{4 \times 0.002} = 1.5 (\text{mm}^{-1})$$

如果此材料厚为 3mm, $I = I_0 e^{-1.5 \times 3} = 0.011 I_0$ 。剩余光能只为 1% 左右, 可见气孔对透光率影响之大。

反之, 可以采用真空干压成型等静压工艺消除较大的气孔。假如只剩下 $\bar{d}=0.01\mu\text{m}$ 的微小气孔, 情况就有根本的变化。此时, Al_2O_3 陶瓷的 $\bar{d} < \lambda/3$, (λ 设为可见光的波长), 即使气孔体积含量高达 0.63%, 陶瓷也是透光的。利用 (4.27) 式

$$S = \frac{32\pi^4 (0.005 \times 0.001)^3 \times 0.0063}{(0.6 \times 0.001)^4} \left(\frac{1.76^2 - 1}{1.76^2 + 2} \right)^2$$

$$= 0.0032 (\text{mm}^{-1})$$

如果陶瓷材料厚 2mm, $I = I_0 e^{-0.0032 \times 2} = 0.994 I_0$, 散射损失不大, 仍是透光性材料。

四、提高无机材料透光性的措施

1. 提高原材料纯度

在无机材料中杂质形成的异相, 其折射率与基体不同, 等于在基体中形成分散的散射中心, 使 S 提高。杂质的颗粒大小影响到 S 的数值, 尤其当其尺度与光的波长相近时, S 达到峰值。所以杂质浓度以及与基体之间的相对折射率都会影响到散射系数的大小。

从材料的吸收损失角度, 不但对基体材料, 而且对杂质的成分也要求在使用光的波段范围内, 吸收系数 α 不得出现峰值。这是因为不同波长的光, 对材料及杂质的 α 值均有显著影响。特别是在紫外波段, 吸收率 k 有一峰值, 正象前面所述, 要求材料及杂质具有尽可能大的禁带宽度 E_g , 这样可使吸收峰处的光的波长尽可能短一些, 因而不受吸收影响的光的频带宽度可放宽。

2. 掺加外加剂

表面看起来,掺加主成分以外的其它成分,虽然掺量很少,也会显著地影响材料的透光率,因为这些杂质质点,会大幅度地提高散射损失。但是,正如前面分析的那样,影响材料透光性的主要因素是材料中所含的气孔。气孔由于相对折射率的关系,其影响程度远大于杂质等其它结构因素。此处所说的掺加外加剂,目的是降低材料的气孔率,特别是降低材料烧成时的闭孔(大尺寸的闭孔称为孔洞)这是提高透光率的有力措施。

闭孔的生成是在烧结阶段。成瓷或烧结后晶粒长大,把坯体中的气孔赶至晶界,成为存在于晶界玻璃相中的气孔和相界面上的孔洞。这些气孔很难逸出。另外,在晶粒内部还有一个一个的圆形闭孔,与外界隔绝得很好。这些小气孔虽然对材料强度无多大影响,但对其光学性能特别是透光率影响颇大。

R. L. Coble 提出在 Al_2O_3 中加入少量 MgO 来抑制晶粒长大,在新生成晶粒表面形成一层粘度较低的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石,一方面,在烧结后期阻碍 Al_2O_3 晶粒的迅速长大;另一方面,又使气泡有充分时间逸出,从而使透明度增大。

但是新生成的尖晶石的折射率 $n=1.72$,比 Al_2O_3 的折射率(1.76)小,使 Al_2O_3 与尖晶石的相界面上产生的相对折射率不等于 1,从而增加了反射和散射。所以 MgO 虽有排除气孔的作用,掺得过多也会引起透光率下降。适宜的掺量一般约为 Al_2O_3 总重的 0.05—0.5%。

为了进一步提高 Al_2O_3 陶瓷的透光性,近年来,除了加入 MgO 以外,还加入 Y_2O_3 , La_2O_3 等外加剂。这些氧化物溶于尖晶石中,形成固溶体。根据 Lorentz-Lorenz 公式,离子半径越大的元素,电子位移极化率越大,因而折射率也越大。上述氧化物中, Mg^{2+} 的半径为 0.65 \AA , Y^{3+} 的为 0.93 \AA , La^{3+} 的为 1.15 \AA 。由 MgO 及 Al_2O_3 组成的尖晶石的折射率(1.72)偏离了 Al_2O_3 和 MgO 的折射率。将 Y_2O_3

固溶于尖晶石后,将使尖晶石的折射率接近于主晶相的折射率(1.76),从而减少了晶界的界面反射和散射。

3. 工艺措施

一般,采取热压法要比普通烧结法更便于排除气孔。因而是获得透明陶瓷较为有效的工艺。热等静压法效果更好。

几年前,有人采用热锻法使陶瓷织构化,从而改善其性能。这种方法就是在热压时采用较高的温度和较大的压力,使坯体产生较大的塑性变形。由于大压力下的流动变形,使得晶粒定向排列,结果大多数晶粒的光轴趋于平行。这样在同一个方向上,晶粒之间的折射率就变得一致了,从而减少了界面反射。用热锻法制得的 Al_2O_3 陶瓷是相当透明的。

§ 4.3 界面反射和光泽

一、镜反射和漫反射

上面各节所分析的光的反射,是指材料表面光洁度非常高的情况下的反射,反射光线具有明确的方向性,一般称之为镜反射。在光学材料中利用这个性能达到各种应用目的。例如雕花玻璃器皿,含铅量高,折射率高,因而反射率约为普通钠钙硅酸盐玻璃的两倍,达到装饰效果。同样,宝石的高折射率使之具有强折射和高反射性能。玻璃纤维作为通讯的光导管时,有赖于光束总的内反射。这是用一种可变折射率的玻璃或用涂层来实现的。

有的光学应用中,希望得到强折射和低反射相结合的玻璃产品。这可以在镜片上涂一层折射率为中等、厚度为光波长 $1/4$ 的涂层来实现。所指光的波长可采用可见光谱的中部波长(即 $0.60\mu\text{m}$ 左右)。这样,当光线射至带有涂层的玻璃上时,其一次反射波刚好被涂层与玻璃接触平面反射的大小相等、位相相反的二次反射波所抵消。在大多数显微镜和许多其他光学系统中都采用这种涂层

的物镜。同样的系统被用来制作“不可见”的窗户。

陶瓷中大多数表面并不是十分光滑的,因此当光照射到粗糙不平的材料表面上时,发生相当的漫反射。对一不透明材料,测量单一入射光束在不同方向上的反射能量,得到图 4.8 的结果。漫反射的原因是由于材料表面粗糙,在局部地方的入射角参差不一,反射光的方向也各式各样,致使总的反射能量分散在各个方向上,形成漫反射。材料表面越粗糙,镜反射所占的能量分数越小。



图 4.8 粗糙度增加的镜反射、漫反射能量图

二、光泽

要对光泽下个精确的定义是困难的,但它与镜反射和漫反射的相对含量密切相关。已经发现表面光泽与反射影象的清晰度和完整性,亦即与镜反射光带的宽度和它的强度有密切的关系。这些因素主要由折射率和表面光洁度决定。为了获得高的表面光泽,需要采用铅基的釉或搪瓷组分,烧到足够高的温度,使釉铺展而形成完整的光滑表面。为了减小表面光泽,可以采用低折射率玻璃相或增加表面粗糙度,例如采用研磨或喷砂的方法,表面化学腐蚀的方法以及由悬浮液、溶液或者气相沉积一层细粒材料的方法产生粗糙表面。获得高光泽的釉和搪瓷的困难通常是由于晶体形成时造成的表面粗糙、表面起伏或者气泡爆裂造成的凹坑。

§ 4.4 不透明性(乳浊)和半透明性

一、不透明性

陶瓷坯体有气孔,而且色泽不均匀,颜色较深,缺乏光泽,因此常用釉加以覆盖。釉的主体为玻璃相,有较高的表面光泽和不透明性。搪瓷珐琅也是要求具有不透明性,否则底层的铁皮就要显露出来。

乳白玻璃也是利用光的散射效果,使光线柔和,釉、搪瓷、乳白玻璃和瓷器的外观和用途在很大程度上取决于它们的反射和透射性能。图 4.9 所示为釉或搪瓷以及玻璃板或瓷体中小颗粒散射的总效果。影响该效果的光学特性是:镜反射光的分数(它决定光泽);直接透射光的分数;入射光漫反射的分数以及入射光漫透射的分数。要获得高度乳浊(不透明性)和覆盖能力,就要求光在达到具有不同光学特性的底层之前被漫反射掉。为了有高的半透明性,光应该被散射。透射的光是扩散开的,但是大部分入射光应当透射过去而不是被漫反射掉。

正如以前所述,决定总散射系数从而影响两相系统乳浊度的

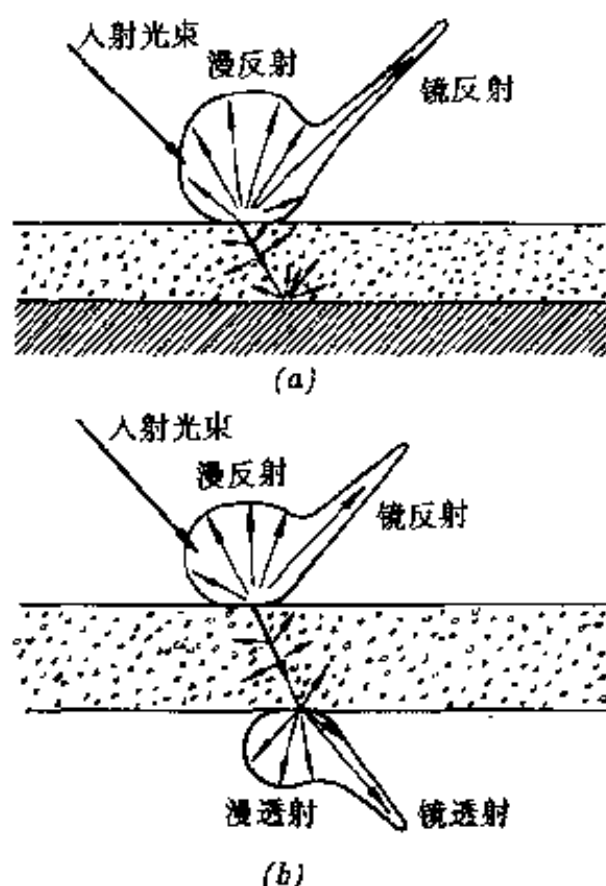


图 4.9 镜面反射和漫反射
(a)釉或搪瓷; (b)毛玻璃或瓷体

主要因素是颗粒尺寸、相对折射率以及第二相颗粒的体积百分比。为了得到最大的散射效果,颗粒及基体材料的折射率数值应当有较大的差别,颗粒尺寸应当和入射波长约略相等,并且颗粒的体积分数要高。

二、乳浊剂的成分

构成釉及搪瓷的主要成分的硅酸盐玻璃,其折射率限定在1.49—1.65。作为一种有效的散射剂,加进玻璃内的乳浊剂必须具有和上述数值显著不同的折射率。此外,乳浊剂还必须能够在硅酸盐玻璃基体中形成小颗粒。

乳浊剂可以是与玻璃相完全不起反应的材料,它们是在熔制时形成的惰性产物,或者是在冷却或再加热时从熔体中结晶出来的。后者是经常使用的,是获得所希望颗粒尺寸的最有效方法。釉、搪瓷和玻璃中常用的乳浊剂及其平均折射率见表4.3。由表中可见,最有效的乳浊剂是 TiO_2 。由于它能够成核并结晶成非常细的颗粒,所以广泛地用于要求高乳浊度的搪瓷釉中。

三、乳浊机理

入射光被反射、吸收和透射所占的分数取决于釉层的厚度、釉的散射和吸收特性。对于无限厚的釉层,其反射率 m_∞ 等于釉层的总反射(入射光被漫反射和镜面反射)的分数。对于没有光吸收的釉层, $m_\infty=1$ 。吸收系数大的材料,其反射率低。好的乳浊剂必须具有低的吸收系数,亦即在微观尺度上,具有良好的透射特性。 m_∞ 决定于吸收系数和散射系数之比

$$m_\infty = 1 + \frac{\alpha}{S} - \left(\frac{\alpha^2}{S^2} + \frac{2\alpha}{S} \right)^{1/2} \quad (4.30)$$

也就是说,釉层的反射同等程度地由吸收系数和散射系数所决定。

但是,在实际的釉、搪瓷的应用中,釉层厚度是有限的。釉层底

表 4.3 适用于硅酸盐玻璃介质($n_{\text{玻}}=1.5$)的乳浊剂

乳 油 剂	n 分数	n _晶 /n _玻
惰性添加物: SnO ₂	1.98—2.09	1.33
ZrSiO ₄	1.94	1.30
ZrO ₂	2.13—2.20	1.47
ZnS	2.4	1.6
TiO ₂	2.50—2.90	1.8
熔制反应的惰性产物: 气孔	1.0	0.67
As ₂ O ₅ 和 Ca ₄ Sb ₄ O ₁₃ F ₂	2.2	1.47
玻璃中成核、结晶成的: NaF	1.32	0.87
CaF ₂	1.43	0.93
CaTiSiO ₅	1.9	1.27
ZrO ₂	2.2	1.47
CaTiO ₃	2.35	1.57
TiO ₂ (锐钛矿)	2.52	1.58
TiO ₂ (金红石)	2.76	1.84

部与基底材料的界面,也会有反射上来的光线增加到总反射率中去。下面分两种情况分析:① 设釉层与底材之间的反射率 $m=0$, (底材为一种完全吸收或完全透过入射光的材料),则釉层表面的反射率为 m_0 ; ② 与反射率为 m' 的底材相接触的釉层的表面光反射率 m'_R 由 R. Kubelka 和 F. Munk 给出的公式计算

$$m'_R = \frac{(1-m_\infty)(m'-m_\infty)-m_\infty(m'-1/m_\infty)\exp[Sx(1/m_\infty-m_\infty)]}{(m'-m_\infty)-(m'-1/m_\infty)\exp[Sx(1/m_\infty-m_\infty)]} \quad (4.31)$$

这个方程的求解是困难的,但它表明,当底材的反射率、散射系数、釉层厚度以及釉层反射率增加时,实际反射率也增加。

釉层的覆盖能力和 m_0 与 m'_R 的比值有关。 $C'_R=m_0/m'_R$ 称为对比度或乳浊能力。取基底的反射率 $m'=0.80$ 比较方便,这样上式变为

$$C'_{0.80} = m_0/m_{0.80} \quad (4.32)$$

式中 $m_{0.80}$ 是指基底反射率为 0.80 时,釉层表面的反射率。用高的

反射率、厚的釉层和高的散射系数或它们的某些结合,可以得到良好的乳浊效果。

四、常用乳浊剂

前面所列的乳浊剂大都是折射率显著高于玻璃折射率的晶体,氟化物的折射率较低,但比起玻璃的折射率又不会低得太多,磷灰石的折射率与玻璃的相近。它们多与其它乳浊剂合用才有较好的乳浊效果。但在玻璃中的乳浊机理有些不同,其中所含的氟或磷酐有促进其它晶体在玻璃中析出的作用,因而显示乳浊效果。

含锌的釉也有达到较好乳浊效果的。可能是析出了锌铝尖晶石的晶粒。由于含锌化合物在釉中溶解度高,即使有乳浊作用,烧成温度范围也是窄的。 TiO_2 的折射率特别高,但在釉和玻璃中都没有用作乳浊剂,这是由于高温,特别是在还原气氛下,会使釉着色。但在搪瓷中, TiO_2 却是良好的乳浊剂。由于烧搪瓷的温度仅为 973—1073K 的低温范围,不会出现变色情况,因而在搪瓷工业中 TiO_2 是一种有良好遮盖能力的乳浊剂。 Sb_2O_5 在釉和玻璃中有较大的溶解度,一般也不用作为它们的乳浊剂,但却是搪瓷的主要乳浊剂之一, CeO 也是良好的乳浊剂,效果很好,但由于稀有而昂贵,限制了它的推广使用。 ZnS 在高温时易溶于玻璃中,降温时从玻璃中析出微小的 ZnS 结晶而具乳浊效果,在某些乳白玻璃中常有使用。 SnO_2 是另一种广泛使用的优质乳浊剂,在釉及珐琅中普遍使用,已有几十年的历史。在多种不同组成的釉中,含量一定的 SnO_2 都能保证良好的乳浊效果。其缺点是烧成时如遇还原气氛则还原成 SnO 而溶于釉中,乳浊效果消失。并且比较稀少,价格较贵,使得它的应用受到一定限制。近年较深入地研究了锆化合物乳浊剂,推广使用效果很好。它的优点是乳浊效果稳定,不受气氛影响。通常使用天然的锆英石(ZrSiO_4)而不用它的加工制品 ZrO_2 ,这样成本要低得多。

五、改善乳浊性能的工艺措施

釉和珐琅都是把原料细磨成浆,施于制品上,入窑煅烧的。制做珐琅时,先把绝大部分原料熔融淬冷,再湿磨成琅浆。釉也有先把部分原料制成熔块,再配其它生料湿磨成釉浆。这称为熔块釉。但也有全用生料的生料釉。乳浊釉浆制备方法不同,乳浊效果差别很大。

组成相同的两份乳浊釉,一份乳浊釉全部配在熔块中,另一份乳浊釉不加入熔块,全部在磨釉时加入(预先经振动磨细至 $3-6\mu\text{m}$)。试验结果,前者的乳浊效果比后者好得多。经显微镜观察,前者的乳浊剂结晶颗粒全是细小且尺寸一致的微晶粒。都是在熔体中的析晶产物。后者则基本上是乳浊剂的残余颗粒,只有少数的微晶析出。对于等量的乳浊剂,均匀的小晶粒的数量当然比粗大的残余颗粒的量要多得多。另外,析出的小晶粒的大小与光波波长接近,散射强烈,因而有更良好的乳浊效果。搪瓷制品由于烧成温度低,所用原料基本上事先熔融淬冷后磨细,因而保证乳浊剂粒子绝大部分都是从熔体中析出的微小颗粒,从而获得良好的乳浊效果。

乳浊釉的烧成制度对乳浊性能影响很大。以锆英石为乳浊剂,全部进入熔块的乳浊釉为例,将釉施于坯体上,从 973K 开始到 1573K ,以 $100\text{K}/\text{小时}$ 的速度均匀升温。每 50K 取一次试样,再均匀冷却。发现釉的乳浊程度随着温度上升,开始增加,到一定温度后达到最大,以后又下降,最终变成透明。又将细磨的釉粉填充于瓷舟中,放在温度 $873-1573\text{K}$ 的梯温电炉中煅烧,所得结果与上相仿。瓷舟中部乳浊程度最高,向两端逐渐减弱,在高温端则变成透明的玻璃体,低温端是未烧结的粉料。从 923K 开始,釉粉烧结成块。用电子显微镜可以察看到微小的晶核。甚至在约 900K 的未烧结釉粉中也可以找到这种晶核。将已发现了晶核的烧结釉块或未烧结的釉粉置于乳浊最适宜的温度下,保温一段时间,就能达到

很好的乳浊效果。而经过高温完全熔透的那部分釉块,即使放在最适宜的乳浊温度下保温长时间,也只是在表面有少量结晶,釉失去光泽,没有明显的乳浊效果。以上说明了晶核容易在两相界面生成,在熔体内部析出相当困难。没有晶核的存在,即使外界条件再好也不能生长出导致显著乳浊效果的晶粒。釉料是经过细磨成浆,施于器物表面再焙烧的,因而颗粒与空气充分接触,有许许多多的界面,大大有利于晶核的生成,所以有显著的乳浊效果。

六、半透明性

乳白玻璃和半透明瓷器(包括半透明釉)的一个重要光学性质是半透明性。即除了由玻璃内部散射所引起的漫反射以外,入射光中漫透射的分数对于材料的半透明性起着决定作用。对于乳白玻璃来说,最好是具有明显的散射而吸收最小,这样就会有最大的漫透射。最好的方法是在这种玻璃中掺入和基质材料的折射率相近的 NaF 和 CaF_2 。这两种乳浊剂的主要作用不是乳浊剂本身的析出,而是起矿化作用,促使其它晶体从熔体中析出。例如,含氟乳白玻璃中析出的主要晶相是方石英,有时也会有失透石($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$)和硅灰石。这些颗粒细小的析晶起着乳浊作用。有时在使用氟化物乳浊剂的同时,其组成中应增加 Al_2O_3 等的含量,目的是提高熔体的高温粘度,在析晶过程中生成大量的晶核,使得分散相的尺寸得以控制,从而获得良好的乳浊效果。

单相氧化物陶瓷的半透明性是它的质量标志。在这类陶瓷中存在的气孔往往具有固定的尺寸,因而半透明性几乎只取决于气孔的含量。例如,氧化铝瓷的折射率比较高,而气相的折射率接近1,相对折射率 $n_{21} \approx 1.80$ 。气孔的尺寸通常和原料的原始颗粒尺寸相当,一般是 $0.5\text{—}2.0\mu\text{m}$,接近于入射光的波长,所以散射最大。因此,如图4.10所示,当气孔率增加到3%左右时,透射率将降低到0.01%;而当气孔率降低到0.3%时,透射率仍然只有完全密致

试件的 10%。这就是说,对于含有小气孔率的高密度单相陶瓷,半透明度是衡量残留气孔率的一种敏感的尺度,因而也是瓷品的一种良好的质量标志。

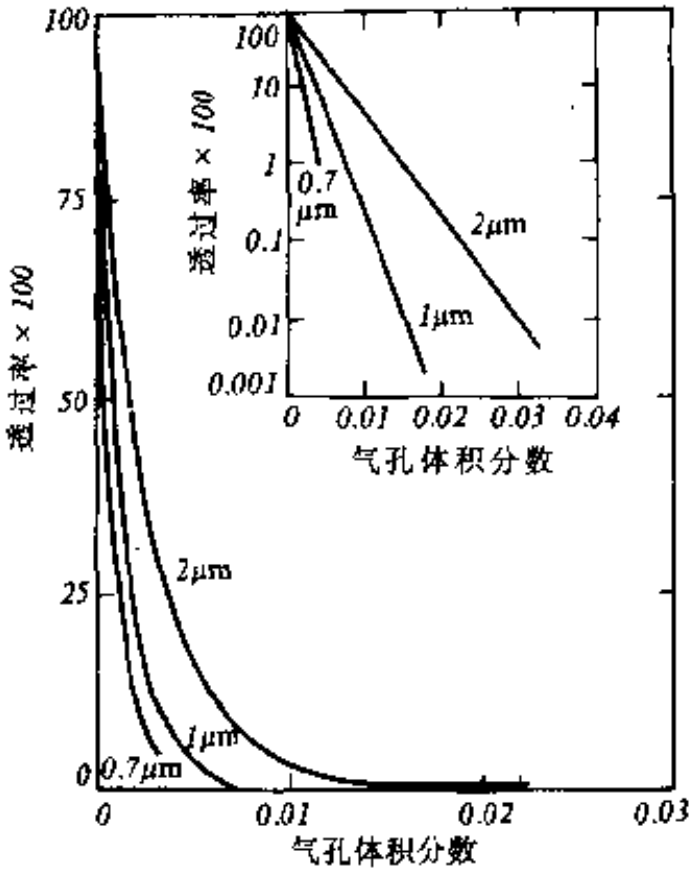


图 4.10 含有少量气孔的多晶 Al_2O_3 瓷的透射率

一些重要的工艺瓷,像骨灰瓷和硬瓷,半透明性是主要的鉴定指标。通常构成瓷体的相是折射率接近 1.5 的玻璃、莫来石和石英。在致密的玻化瓷的显微组织中,细针状莫来石结晶出现在具有较大的石英晶体的玻璃基体之中。这种石英晶体是未溶解的或部分溶解的。因此虽然莫来石的晶粒尺寸是在微米级范围,但石英的晶粒尺寸要大得多。由于晶粒尺寸和折射率的差别,莫来石在陶瓷体内对于散射和降低半透明性起着主要的作用。因此提高半透明性的主要方法是增加玻璃含量,减少莫来石的量。提高长石对粘土的比例可实现此要求。

如前所述,气孔在瓷体中的存在会降低半透明性。只有把制品烧到足够的温度,使由粘土颗粒间的孔隙形成的细孔完全排除,才能得到半透明的瓷件。当制品成分中长石或熔块含量高,因而形成大量玻璃相的情况下可以制成这种制品。把制品加热到足够高的温度,因而致密化过程得以充分进行,这样可得到半透明瓷。

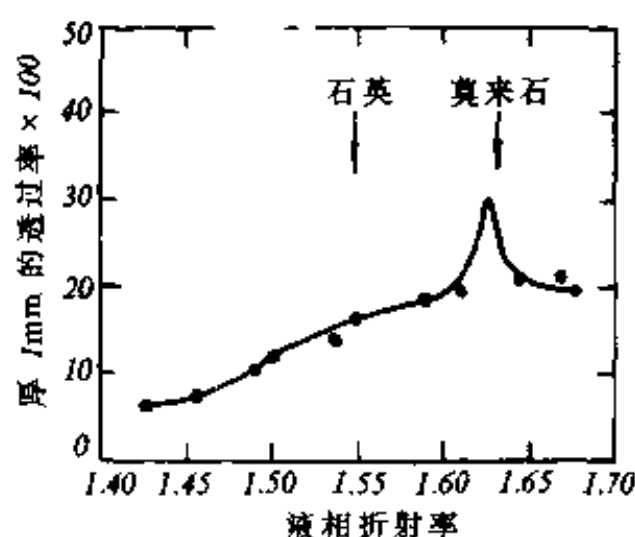


图 4.11 液相折射率对陶瓷半透明性的影响(含 20%石英、20%莫来石、60%液相)

获得高度半透明体的另一个方法是调整各个相的折射率使之有较好的匹配。但由于石英和莫来石的折射率相差较大,改变由这两种成分组成的瓷的配方效果不大。有人改变玻璃的折射率使之接近细颗粒的莫来石的折射率。有一种骨灰瓷,含有折射率约为 1.56 的液相,其折射率几乎等于所出现的晶相的数值。利用这一措施,并结合低气孔率,使骨灰瓷具有

很好的半透明性。液相折射率对陶瓷透光性的影响见图 4.11。

§ 4.5 无机材料的颜色

硅酸盐工业中,陶瓷、玻璃、搪瓷、水泥的使用中都离不开颜料,如玻璃工业中的彩色玻璃和物理脱色剂,搪瓷上用的彩色珐琅罩粉和水泥生产中的彩色水泥。陶瓷使用颜料的范围最广,色料和色坯中都要使用颜料。

低温颜料色彩丰富。高温颜料受到温度高的限制,因为高温稳定的着色化合物不太多,故色彩比较单调。在陶瓷坯釉中起着色

作用的有着色化合物(简单离子着色或复合离子着色)、胶体粒子。形成色心也能着色。色心的出现不是我们所希望的(如粘土中作为杂质的氧化钛)。用作陶瓷颜料的有分子(离子)着色剂与胶态着色剂两大类。其显色的原因和普通的颜料、染料一样,是由于着色剂对光的选择性吸收而引起选择性反射或选择性透射,从而呈现出颜色。

从本质上说,某种物质对光的选择性吸收,是吸收了连续光谱中特定波长的光量子,以激发吸收物质本身原子的电子跃迁。当然,在固体状态下,由于原子的相互作用、能级分裂,发射光谱谱线变宽。同样道理,吸收光谱的谱线也要加宽,成为吸收带或有较宽的吸收区域。这样,剩下的就是较窄的(即色调较纯的)反射或透射光。

在分子着色剂中,主要起作用的是其中的离子。或是简单离子本身可着色,或是复合离子才可以着色。对于简单离子来说,当外层电子是惰性气体型或铜型时,本身比较稳定,因此需要较大的能量才能激发电子进入上层轨道,这就需要吸收波长较短的量子来激发外层电子,因而造成了紫外区的选择性吸收,对可见光则无影响,因此往往是无色的。过渡元素的次外层有未成对的 d 电子,镧系元素的第三外层含未成对的 f 电子,它们较不稳定,能量较高,需要较少的能量即可激发,故能选择吸收可见光。常见的例子是过渡元素 Co^{2+} , 吸收橙、黄和部分绿光,呈带紫的蓝色; Cu^{2+} 吸收红、橙、黄及紫光,让蓝、绿光通过; Cr^{2+} 着黄色; Cr^{3+} 吸收橙、黄着成鲜艳的紫色。铜系与镧系相同,系放射性元素,如铀 U^{6+} , 吸收紫、蓝光,着成带绿荧光的黄绿色。复合离子如其中有显色的简单离子则显色;如全为无色离子,但互作用强烈,产生较大的极化,也会由 d 轨道变形,而激发吸收可见光。如 V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+} , O^{2-} 均无色, VO_3^- 显黄色, CrO_4^{2-} 也呈黄色, MnO_4^- 显紫色。化合物的颜色多取决于离子的颜色。离子有色则化合物必然有色。通常为使高温

色料(如釉下彩料等)的颜色稳定,一般都先将显色离子合成到人造矿物中去。最常见的是形成尖晶石形式 $AO \cdot B_2O_3$, 这里 A 是二价离子, B 是三价离子。因此只要离子的尺寸合适, 则二价三价离子均可固溶进去。由于堆积紧密, 结构稳定, 所制成的色料稳定度高。此外, 也有以钙钛矿型矿物为载体, 把发色离子固溶进去而制成陶瓷高温色料的。

胶态着色剂最常见的有胶体金(红)、银(黄)、铜(红)以及硫硒化镉等几种。但金属与非金属胶体粒子有完全不同的表现。金属胶体粒子的吸收光谱或者说呈现的色调, 决定于粒子的大小, 而非金属胶体粒子则主要决定于它的化学组成, 粒子尺寸的影响很小。如有人以胶态金属的水溶液作试验, $d \approx 20-50\text{nm}$ 时, 是强烈的红色。这是最好的粒度。当 $d < 20\text{nm}$ 时, 溶液逐渐变成接近金盐溶液的弱黄色, 而 $d \approx 50-100\text{nm}$ 时, 则依次从红变到紫红再变到蓝色, $d \approx 100-150\text{nm}$ 时, 透射呈蓝色, 反射呈棕色, 已接近金的颜色。说明这时已形成晶态金的颗粒。因此, 以金属胶态着色剂着色的玻璃或釉, 它的色调决定于胶体粒子的大小, 而颜色的深浅则决定于粒子的浓度。但在非金属胶态溶液, 如金属硫化物中, 则颗粒尺寸增大对颜色的影响甚小, 而当粒子尺寸达到 100nm 或以上时, 溶液开始混浊, 但颜色仍然不变。在玻璃中的情况也完全相同, 最好的例子就是以硫硒化镉胶体着色的著名的硒红宝石, 总能得到色调相同、颜色鲜艳的大红玻璃。但当颗粒的尺寸增大至 100nm 或以上时, 玻璃开始失去透明。通常含胶态着色剂的玻璃要在较低的温度下以一定的制度进行热处理显色, 使胶体粒子形成所需要的大小和数量, 才能出现预期的颜色。假如冷却太快, 则制品将是无色的, 必须经过再一次的热处理, 方能显现出应有的颜色。

陶瓷坯釉、色料等的颜色, 除主要决定于高温下形成的着色化合物的颜色外, 加入的某些无色化合物如 ZnO , Al_2O_3 等对色调的改变也有作用。烧成温度的高低, 特别是气氛的影响, 关系更大。某

些色料应在规定的气氛下才能产生指定的色调,否则将变成另外的颜色。如钧红釉是我国一种著名的传统铜红釉,在强还原气氛下烧成,便能获得由于金属铜胶体粒子析出而着成的红色。但控制不好,还原不够或又重新氧化,偶然也会出现红蓝相间,杂以多种中间色调的“窑变”制品,绚丽斑斓,异彩多姿,其装饰效果反而超过原来单纯的红色。温度的高低,对颜料所显颜色的色调影响不大,但与浓淡、深浅则直接有关。通常制品只有在正烧的条件下才能得到预期的颜色效果,生烧往往颜色浅淡,而过烧则颜色昏暗。成套餐具、成套彩色卫生洁具、锦砖等产品出现的色差,往往是烧成时的温差引起的。这种色差会影响配套。

§ 4.6 其它光学性能的应用

随着新技术的发展,某些新材料的光学性能方面的运用,开拓了对无机材料化学和物理本质的深入认识。下面举几种常见的应用:

一、荧光物质

电子从激发能级向较低能级的衰变可能伴随有热量向周围传递,或者产生辐射,在此过程中,光的发射称为荧光或磷光,取决于激发和发射之间的时间。

荧光物质广泛地用在荧光灯、阴极射线管及电视的荧光屏以及闪烁计数器中。荧光物质的光发射主要受其中的杂质影响,甚至低浓度的杂质即可起到激活剂的作用。

荧光灯的工作是由于在汞蒸气和惰性气体的混合气体中的放电作用,使得大部分电能转变成汞谱线的单色光的辐射(2537 \AA)。这种辐射激发了涂在放电管壁上的荧光剂,造成在可见光范围的宽频带发射。

例如,灯用荧光剂的基质,选用卤代磷酸钙,激活剂采用铈和锰,能提供两条在可见光区重叠发射带的激活带,发射出的荧光颜色从蓝到橙和白。

用于阴极射线管时,荧光剂的激发是由电子束提供的,在彩色电视应用中,对应于每一种原色的频率范围的发射,采用不同的荧光剂。在用于这类电子扫描显示屏幕仪器时,荧光剂的衰减时间是个重要的性能参数,例如用于雷达扫描显示器的荧光剂是 Zn_2SiO_4 ,激活剂用 Mn,发射波长为 530nm 的黄绿色光,其衰减至 10%的时间为 2.45×10^{-2} 秒。

二、激光器

许多陶瓷材料已用作固体激光器的基质和气体激光器的窗口材料。固体激光物质是一种发光的固体,在其中,一个激发中心的荧光发射激发其它中心作同位相的发射。

红宝石激光器是由掺少量($<0.05\%$)Cr 的蓝宝石单晶组成,呈棒状,两端面要求平行。靠近两个端面各放置一面镜子,以便使一些自发发射的光通过激光棒来回反射。其中一个镜子起完全反射的作用,另一个镜子只是部分反射。激光棒沿着它的长度方向被闪光灯激发。大部分闪光的能量以热的形式散失,一小部分被激光棒吸收,用来激发 Cr 离子到高能级。在宽的频带内激发的能量被吸收;而在 6943 Å 处三价 Cr 离子以窄的谱线进行发射,构成输出的辐射,自激光棒的一端(部分反射端)穿出。

另一个重要的晶体激光物质是掺 Nd 的钇铝石榴石单晶($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$),其辐射波长为 $1.06\mu\text{m}$ 。

某些陶瓷材料,以其在固定的波段(例如红外区)具有高的透射率,因而应用于气体激光器的窗口材料。例如按波长的不同,分别选用 Al_2O_3 单晶材料、 CaF_2 类碱土金属卤化物和各种 I 到 VI 族化合物如 ZnSe 或 CdTe。

三、通讯用光导纤维

当光线在玻璃纤维内部传播时,遇到纤维的表面,出射到空气中时,产生光的折射。改变光的入射角 i ,折射角 r 也跟着改变。当 r 大于 90° 时,光线全部向玻璃内部反射回来,对于典型玻璃 $n=1.50$,按照公式:

$$\sin i_{\text{crit}} = \frac{1}{n} \quad (4.33)$$

临界入射角 i_{crit} 约为 42° 。也就是说,在光导纤维内传播的光线,其方向与纤维表面的法向所成夹角,如果大于 42° ,则光线全部内反射,无折射能量损失。因而一玻璃纤维能围绕各个弯曲之处传递光线而不必顾虑能量损失。

然而,从纤维一端射入的图象,在另一端仅看到近于均匀光强的整个面积。如采用一束细纤维,则每根纤维只传递入射到它上面的光线,集合起来,一个图象就能以具有等于单根纤维直径那样的清晰度被传递过去。

光导纤维传输图象时的损耗,来源于各个纤维之间的接触点,发生纤维之间同种材料的透射,对图象起模糊作用;此外,纤维表面的划痕、油污和尘粒,均会导致散射损耗。这个问题可以通过在纤维表面而包覆一层折射率较低的玻璃来解决。在这种情况下,反射主要发生在由包覆层保护的纤维与包覆层的界面上,而不是在包覆层的外表面上,因此,包覆层的厚度大约是光波长的两倍左右以避免损耗。对纤维及包覆层的物理性能要求是相对热膨胀与粘性流动行为、相对软化点与光学性能的匹配。这种纤维的直径一般约为 $50\mu\text{m}$ 。由之组成的纤维束内的包覆玻璃可在高温下熔融,并加以真空密封,以提高器件效能,构成整体的纤维光导组件。

四、电光及声光材料

以激光技术为基础的系统,除了激光器和波导以外,还需要许多附加的硬件。例如频率的调制、开关、调幅和转换装置,光学信号的程控及自控装置。这些需求促进了材料的发展,以便能以低的损耗来进行光的传输,而由电场、磁场或外加应力来调整这些材料的光学性能,使之按规定的方式与光学信号相互作用。在这些材料中占重要的地位的是电光晶体及声光晶体。

当外加电场引起光学介电性能的改变时,产生电光效应。外加电场可能是静电场、微波电场或者是光学电磁场。在有些晶体中,电光作用基本上来源于电子;在其他晶体中,电光作用主要与振荡模式有关。在有些情况下,电光效应随着外加电场而线性地变化;另一些情况下,它随场强的二次方变化。

如用单独的电子振子来描述折射率,则低频电场 E 的作用改变特征频率从 ν_0 到 ν :

$$\nu^2 - \nu_0^2 = \frac{2ve(e_0 + 2)E}{3m\nu_0^2} \quad (4.34)$$

式中 v 是非谐力常数, e 是电子电荷, m 是电子质量, e_0 是低频介电常数。折射率 n 随 $(\nu^2 - \nu_0^2)^{-1}$ 而变化,因此上述方程直接表示折射率随电场呈线性变化。

主要的电光效应可以用半波的场强与距离的乘积 $[El]\lambda/2$ 来描述,式中 E 是电场强度, l 是光程长度。这个乘积表示几何形状 $l/d=1$ 时,产生半波延迟所需要的电压,这里 d 是晶体在外加电场方向上的厚度。

重要的电光材料有 LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$, KH_2PO_4 , $\text{K}(\text{Ta}_x\text{Nb}_{1-x})\text{O}_3$ 及 $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$ 。在这些晶体中,其基本结构单元是 Nb 或 Ta 离子由氧离子八面体配位。由于折射率随电场而变,电光晶体可以应用在光学振荡器、频率倍增器、激光频振腔

中的电压控制开关以及用在光学通讯系统中的调制器。

除外加电场以外,晶体的折射率还可以由应变引起变化(所谓声光效应)。应变的作用是改变晶格的内部势能,这就使得约束弱的电子轨道的形状和尺寸发生变化,因而引起极化率及折射率的变化。应变对晶体折射率的影响取决于应变轴的方向以及光学极化相对于晶轴的方向。

当在晶体中激发一平面弹性波时,产生一种周期性的应变模式,其间距等于声波长。应变模式引起折射率的声光变化,它相当于体积衍射光栅。声光设备是根据光线以适当的角度入射到声光光栅时,发生部分衍射这一现象制成的。在这类设备中晶体的应用一般取决于压电耦合性、超声衰减以及各种声光系数。重要的声光晶体有 LiNbO_3 , LiTaO_3 , PbNbO_4 以及 PbMoO_4 。所有这些晶体的折射率都在 2.2 左右,而且在可见光区都是高度透明的。

习 题

1. 一入射光以较小的入射角 i 和折射角 r 穿过一透明玻璃板。证明透过后的光强系数为 $(1-m)^2$ 。设玻璃对光的衰减不计。

2. 一透明 Al_2O_3 板厚度为 1mm,用以测定光的吸收系数。如果光通过板厚之后,其强度降低了 15%,计算吸收及散射系数的总和。

第五章 无机材料的电导

随着生产和科学技术的发展,无机材料已广泛应用于电子技术、敏感技术、高温技术、能源技术、自动控制和信息处理等许多新兴领域。其中陶瓷材料的研究和生产已经突破了传统陶瓷的概念和范畴,形成一门崭新的材料科学——精细陶瓷。精细陶瓷一般分为功能陶瓷和结构陶瓷两大类。结构陶瓷是以高温、高强、超硬、耐磨、抗腐等机械力学性能为主要特征;功能陶瓷则是以电、磁、光、声、热和力学等性能及其相互转换为主要特征。功能陶瓷已经成为电子材料中的重要组成部分。按照陶瓷材料的电学功能可分为绝缘陶瓷、介电陶瓷、压电陶瓷、铁电陶瓷、半导体陶瓷、导电陶瓷、超导陶瓷等。在无机材料的许多应用中,电导性能是十分重要的。

§ 5.1 电导的物理现象

一、电导的宏观参数

1. 电导率和电阻率

一个长 L , 横截面 S 的均匀导电体, 两端加电压 V (图 5.1), 根据欧姆定律

$$I = \frac{V}{R} \quad (5.1)$$

在这样一个形状规则的均匀材料中, 电流是均匀的, 电流密度 J 在各处是一样的, 总电流强度

$$I = SJ \quad (5.2)$$

同时,电场强度也是均匀的,则

$$V = LE \quad (5.3)$$

把式(5.2)和式(5.3)代入式(5.1)则

$$SJ = \frac{LE}{R} \quad (5.4)$$

除以 S 得

$$J = \frac{L}{SR} E = \frac{1}{\rho} E \quad (5.5)$$

式中 $\rho = R(S/L)$, 为材料的电阻率。电阻率的倒数定义为电导率, 即 $\sigma = 1/\rho$ 。上式可写为

$$J = \sigma E \quad (5.6)$$

这就是欧姆定律的微分形式, 它适用于非均匀导体。

微分式说明导体中某点的电流密度正比于该点的电场, 比例系数为电导率 σ 。这些物理量的常用单位是: 电流密度 J , 安培/厘米² (A/cm²); 电场强度 E , 伏特/厘米 (V/cm); 电阻率 ρ , 欧姆·厘米 ($\Omega \cdot \text{cm}$); 电导率 σ , 欧姆⁻¹·厘米⁻¹ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)。

2. 体积电阻与体积电阻率

图 5.1 中的电流由两部分组成:

$$I = I_v + I_s \quad (5.7)$$

式中 I_v 为体积电流, I_s 为表面电流, 因而定义体积电阻 R_v 及表面电阻 R_s

$$R_v = V/I_v \quad (5.8)$$

$$R_s = V/I_s \quad (5.9)$$

分别代入(5.7)式可得

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_v} + \frac{1}{R_s} \quad (5.10)$$

式(5.10)表示了总绝缘电阻、体积电阻、表面电阻之间的关系。由

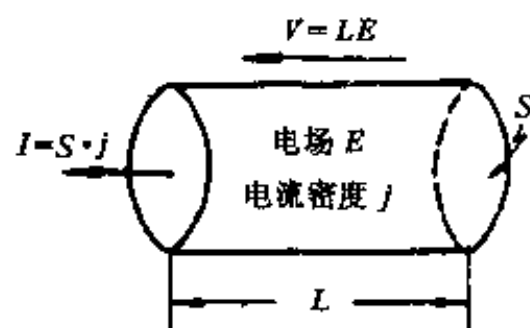


图 5.1 欧姆定律示意图

于表面电阻与样品表面环境有关,因而只有体积电阻反映材料的导电能力。通常主要研究材料的体积电阻。

体积电阻 R_v 与材料性质及样品几何尺寸有关

$$R_v = \rho_v \times \frac{h}{S} \quad (5.11)$$

式中 h 为板状样品厚度(cm), S 为板状样品的电极面积(cm^2), R_v 为体积电阻(Ω), 因面定义 ρ_v 为体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)。 ρ_v 是描写材料电阻性能的参数, 它只与材料有关。

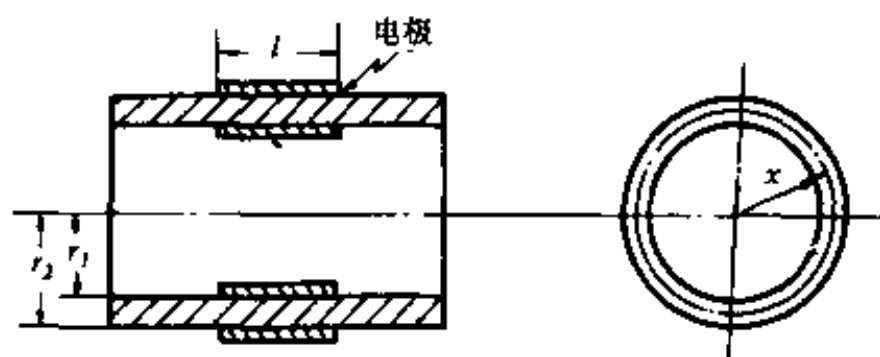


图 5.2 管状试样

对于管状试样, 如图 5.2, 其体积电阻可由下式求得

$$dR_v = \rho_v \times \frac{dx}{2\pi x l}$$

$$R_v = \int_{r_1}^{r_2} \frac{\rho_v}{2\pi l} \times \frac{dx}{x} = \frac{\rho_v}{2\pi l} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (5.12)$$

对于圆片试样, 如图 5.3, 两环形电极 a, g 间为等电位, 其表面电阻可以忽略。设主电极 a 的有效面积为 S , 则

$$S = \pi r_1^2 \quad (5.13)$$

那么体积电阻

$$R_v = \frac{V}{I} = \rho_v \times \frac{h}{S} = \rho_v \times \frac{h}{\pi r_1^2} \quad (5.14)$$

$$\rho_v = \left(\frac{\pi r_1^2}{h} \times \frac{V}{I} \right) \quad (5.15)$$

如果要得到更精确的测定结果, 可以采用下面经验公式:

$$S = \frac{\pi}{4} (r_1 + r_2)^2 \quad (5.13')$$

$$R_v = \rho_v \times \frac{4h}{\pi (r_1 + r_2)^2} \quad (5.14')$$

$$\rho_v = \frac{\pi (r_1 + r_2)^2}{4h} \times \frac{V}{I} \quad (5.15')$$

3. 表面电阻与表面电阻率

在一材料试样表面放置两块长条电极,如图 5.4,两电极间的表面电阻 R_s 由下式决定

$$R_s = \rho_s \times \frac{l}{b} \quad (5.16)$$

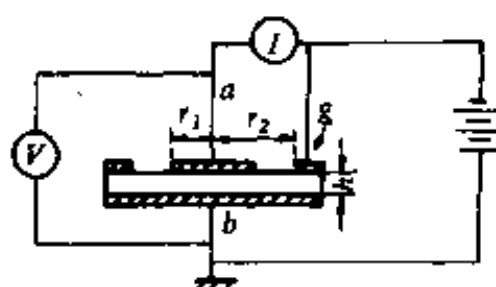


图 5.3 圆片试样体积电阻率的测量

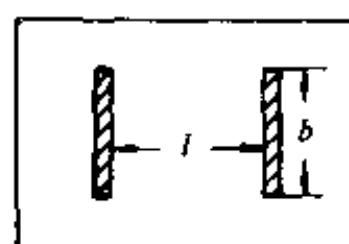


图 5.4 板状试样

式中 l 为电极间的距离, b 为电极的长度, ρ_s 为样品的表面电阻率, ρ_s 和 R_s 的单位相同,均为欧姆。

对于圆片试样,设环形电极的内外半径分别为 r_1, r_2 (图 5.5), 则两环形电极间的表面电阻 R_s

$$R_s = \int_{r_1}^{r_2} \rho_s \times \frac{dx}{2\pi x} = \rho_s \times \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi} \quad (5.17)$$

ρ_s 不反映材料性质,它决定于样品表面状态,可用实验得出。

4. 直流四端电极法

对于具有中、高电导率的材料,为消除电极非欧姆接触对测量

结果的影响,通常采用直流四端电极法测量试件的电导率。图 5.6

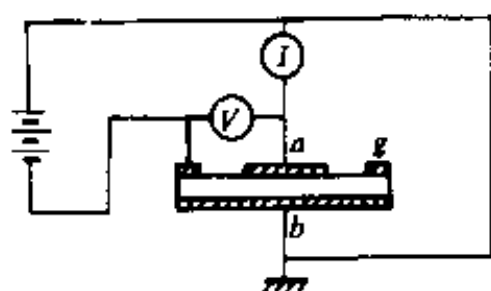


图 5.5 圆片试样表面电阻率的测量

为四端电极法测量用试样。若内侧两电极间的电压为 V , 电极间距离为 l , 试样截面积为 S , 则其电导率为

$$\sigma = \frac{l}{s} \times \frac{I}{V} \quad (5.18)$$

在室温下测量电导率通常采用简单的四探针法。如图 5.7 所示, 四

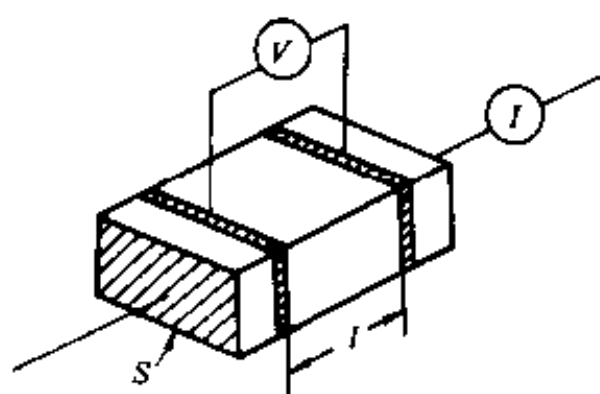


图 5.6 四端电极法测量试样

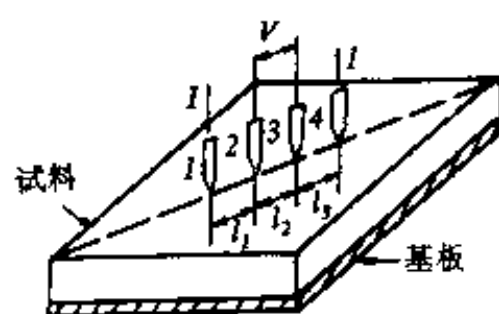


图 5.7 四探针法

根探针直线排列,并以一定的荷载压附于试样表面。若流经 1,4 探针间的电流为 I , 探针 2,3 间的测量电压为 V , 探针间的距离分别为 l_1, l_2, l_3 , 则其电导率为

$$\sigma = \frac{I}{2\pi V} \left(\frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_3} - \frac{1}{l_1 + l_2} - \frac{1}{l_2 + l_3} \right) \quad (5.19)$$

如果 $l_1 = l_2 = l_3 = l$, 则

$$\sigma = I/2\pi lV \quad (5.20)$$

应该指出, (5.19) 和 (5.20) 式在试样尺寸比探针间距近似无限大的情况下成立。若测量薄膜等试样, 其结果必须进行修正。

二、电导的物理特性

1. 载流子

电流是电荷在空间的定向运动。任何一种物质,只要存在电荷的自由粒子——载流子,就可以在电场作用下产生导电电流。金属导体中的载流子是自由电子,无机材料中的载流子可以是电子(负电子,空穴)、离子(正、负离子,空位)。载流子为离子的电导称为离子电导,载流子为电子的电导称为电子电导。

电子电导和离子电导具有不同的物理效应,由此可以确定材料的电导性质。

(1) 霍尔效应 电子电导的特征是具有霍尔效应。沿试样 x 轴方向通入电流 I (电流密度 J_x), z 轴方向加一磁场 H_z , 那么在 y 轴方向将产生一电场 E_y , 这一现象称为霍尔效应。所产生的电场

$$E_y = R_H J_x H_z \quad (5.21)$$

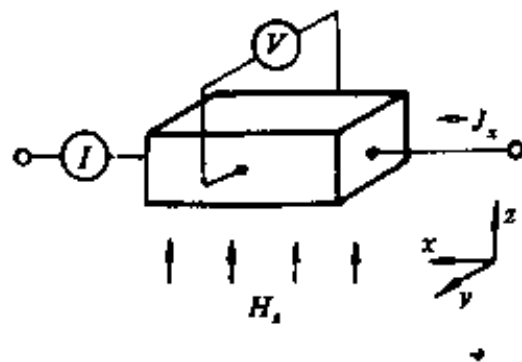


图 5.8 霍尔系数的测量

R_H 为霍尔系数。若载流子浓度为 n , 则

$$R_H = \pm \frac{1}{n_e} \quad (5.22)$$

其正负号同载流子带电符号相一致。根据电导率公式 $\sigma = n_e \mu_n$, 则

$$\mu_H = R_H \sigma \quad (5.23)$$

μ_H 称为霍尔迁移率。测量过程中,为防止外界干扰,通常加以屏

蔽。为了消除直流法中热磁效应以及磁阻效应所带来的误差,测量时可以改变电流或磁场方向以及采用交流法等。

霍尔效应的产生是由于电子在磁场作用下,产生横向移动的结果,离子的质量比电子大得多,磁场作用力不足以使它产生横向位移,因而纯离子电导不呈现霍尔效应。利用霍尔效应可检验材料是否存在电子电导。

(2) 电解效应 离子电导的特征是存在电解效应。离子的迁移伴随着一定的质量变化,离子在电极附近发生电子得失,产生新的物质,这就是电解现象。法拉第电解定律指出:电解物质与通过的电量成正比,即

$$g = CQ = Q/F \quad (5.24)$$

式中 g 为电解物质的量, Q 为通过的电量, C 为电化当量, F 为法拉第常数。固体电解质的 Tubandt 实验原理如图 5.9 所示。当在 MX 型化合物中通过电量 Q 进行电解时,其总电流可以分为迁移数为 t_e^- , t_z^- , t_M^+ 三部分电流,结果产生如图中所示各部分的重量变化。由此可以检验陶瓷材料是否存在离子电导,并且可以判定载流子是正离子还是负离子。

2. 迁移率和电导率的一般表达式

物体的导电现象,其微观本质是载流子在电场作用下的定向迁移。如图 5.10,设单位截面积为 $S(1\text{cm}^2)$,在单位体积(1cm^3)内载流子数为 $n(\text{cm}^{-3})$,每一载流子的荷电量为 q ,则单位体积内参加导电的自由电荷为 nq 。如果介质处在外电场中,则作用子每一个载流子的力等于 qE 。在这个力的作用下,每一载流子在 E 方向发生漂移,其平均速度为 $v(\text{cm/s})$ 。容易看出,单位时间(1s)通过单位截面 S 的电荷量为

$$J = nqv$$

J 即为电流密度。显然, $J = I/S$,因为在单位时间内通过单位截面的电荷量就等于 J 。长度为 v ,截面为 S 的体积内的载流子总电荷

各部分 重量变化	$M(I)$	$MX(I)$	$MX(II)$	$MX(III)$	$M(II)$
			$\xleftarrow{t_e^- Q} e^-$ $\xleftarrow{t_X^- Q} X$ $\xrightarrow{t_M^+ Q} M^+$		
	$-(1-t_e^-)Mg$	$+t_X^- MXg$	± 0	$-t_X^- MXg + (1-t_e^-)Mg$	
	$(-t_M^+ M + t_X^- X)g$			$(t_M^+ M - t_X^- X)g$	

图 5.9 Tubandt 法原理(M, X, MX 分别为各物质原子量或分子量)

量 nqv 。根据欧姆定律及 $R = \rho l/s$, 可得

$$J = E/\rho = E\sigma \quad (5.25)$$

(5.25) 式为欧姆定律最一般的形式。因为 ρ, σ 只决定于材料的性质, 所以电流密度 J 与几何因子无关, 这就给讨论电导的物理本质带来了方便。

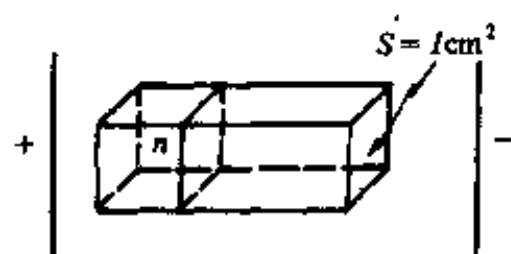


图 5.10 导电现象

由(5.25)式可以得到电导率为

$$\sigma = J/E = nqv/E \quad (5.26)$$

令 $\mu = v/E$, 并定义其为载流子的迁移率。其物理意义为载流子在单位电场中的迁移速度。

$$\sigma = nq\mu \quad (5.27)$$

电导率的一般表达式为

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (5.28)$$

(5.28)式反映电导率的微观本质,即宏观电导率 σ 与微观载流子的浓度 n ,每一种载流子的电荷量 q 以及每种载流子的迁移率的关系。以后我们将主要依据(5.28)式讨论电导的性能。

§ 5.2 离子电导

离子晶体中的电导主要为离子电导。晶体的离子电导可以分为两类:第一类源于晶体点阵的基本离子的运动,称为固有离子电导(或本征电导)。这种离子自身随着热振动离开晶格形成热缺陷。这种热缺陷无论是离子或者空位都是带电的,因而都可作为离子电导载流子。显然固有电导在高温下特别显著;第二类是由固定较弱的离子的运动造成的,主要是杂质离子。因而常称为杂质电导。杂质离子是弱联系离子,所以在较低温度下杂质电导表现得显著。

一、载流子浓度

对于固有电导(本征电导),载流子由晶体本身热缺陷——弗伦克尔缺陷和肖特基缺陷提供。弗伦克尔缺陷的填隙离子和空位的浓度是相等的,都可表示为

$$N_f = N \exp(-E_f/2kT) \quad (5.29)$$

式中 N 为单位体积内离子结点数, E_f 为形成一个弗伦克尔缺陷(即同时生成一个填隙离子和一个空位)所需要的能量, k 为波尔兹曼常数, T 为热力学温度(K)

肖特基空位浓度,在离子晶体中可表示为:

$$N_s = N \exp(-E_s/2kT) \quad (5.30)$$

式中 N 为单位体积内离子对的数目, E_s 为离解一个阴离子和一个阳离子并到达表面所需要的能量。

由以上两式可以看出,热缺陷的浓度决定于温度 T 和离解能 E 。常温下, kT 比起 E 来很小,因而只有在高温下,热缺陷浓度才显

著大起来,即固有电导在高温下显著。 E 和晶体结构有关,在离子晶体中,一般肖特基缺陷形成能比弗仑克尔缺陷形成能低许多,只有在结构很松,离子半径很小的情况下,才易形成弗仑克尔缺陷,如AgCl晶体,易生成间隙离子 Ag_i^+ 。

表5.1列出了碱卤晶体中缺陷形成以及缺陷扩散的能量。可以看出,扩散能比离解能小许多。

表 5.1 碱金属卤化物晶体内的作用能量(eV)

	NaCl	KCl	KBr
离解正离子的能量	4.62	4.47	4.23
离解负离子的能量	5.18	4.79	4.60
一对离子的晶格能	7.94	7.18	6.91
阴离子空位扩散能	0.56	—	—
阳离子空位扩散能	0.51	—	—
填隙离子的扩散能	2.9	—	—
一对离子的扩散能	0.38	0.44	—

杂质离子载流子的浓度决定于杂质的数量和种类。因为杂质离子的存在,不仅增加了电流载体数,而且使点阵发生畸变,杂质离子离解活化能变小。和固有电导不同,在低温下,离子晶体的电导主要由杂质载流子浓度决定。

二、离子迁移率

离子电导的微观机构为载流子-离子的扩散。下面讨论间隙离子在晶格间隙的扩散现象。间隙离子处于间隙位置时,受周围离子的作用,处于一定的平衡位置(称此为半稳定位置)。如果它要从一个间隙位置跃入相邻原子的间隙位置,需克服一个高度为 U_0 的“势垒”。完成一次跃迁,又处于新的平衡位置(间隙位置)上。如图

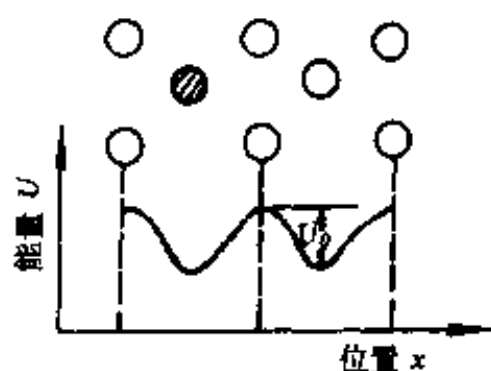


图 5.11 间隙离子的势垒

5.11 所示。这种扩散过程就构成了宏观的离子“迁移”。下面专门讨论离子迁移率。

由于 U_0 相当大,远大于一般的电场能,即在一般的电场强度下,间隙离子单从电场中获得的能量不足以克服势垒 U_0 进行跃迁,因而热运动能是间隙离子迁移所需要能量的主要来源。通常热运动平均能量仍比 U_0 小许多(相应于 1eV 的温度为 10^4K),因而可用热运动的涨落现象来解释。

考虑某一间隙离子由于热运动,越过位垒跃迁到邻近间隙位置的情况。根据玻尔兹曼统计规律,单位时间沿某一方向跃迁的次数为

$$P = \frac{\nu_0}{6} \exp(-U_0/kT) \quad (5.31)$$

式中 ν_0 为间隙离子在半稳定位置上振动的频率。

无外加电场时,间隙离子在晶体中各方向的“迁移”次数都相同,宏观上无电荷定向运动,故介质中无电导现象。

加上电场后,由于电场力的作用,晶体中间隙离子的势垒不再对称,如图 5.12,对于正离子,受电场力作用, $F=qE$, F 与 E 同方向,因而正离子顺电场方向“迁移”容易,反电场方向“迁移”困难。设电场 E 在 $\delta/2$ 距离上(δ 为相邻半稳定位置间的距离)造成的位势差 $\Delta U = F \cdot \delta/2 = qE \cdot \delta/2$, 则顺电场方向和逆电场方向填隙离子单位时间内跃迁的次数分别为

$$P_{\text{顺}} = \frac{\nu_0}{6} \exp[-(U_0 - \Delta U)/kT] \quad (5.32)$$

$$P_{\text{逆}} = \frac{\nu_0}{6} \exp[-(U_0 + \Delta U)/kT] \quad (5.33)$$

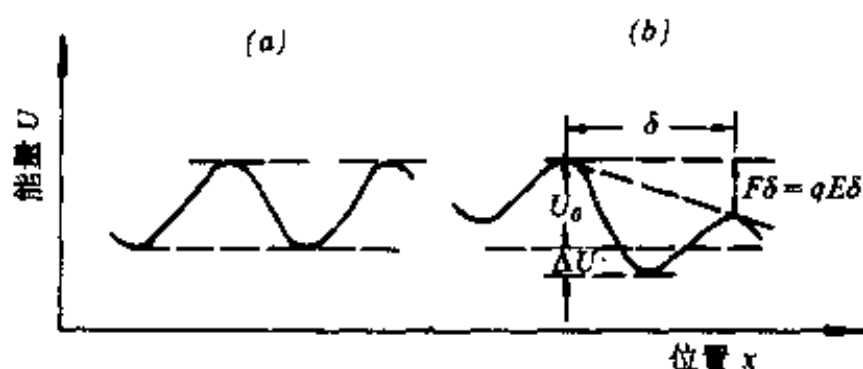


图 5.12 间隙离子的势垒变化

(a) 无电场; (b) 施加外电场 E 。

由此, 单位时间内每一间隙离子沿电场方向的剩余跃迁次数应该为

$$\begin{aligned}
 \Delta P &= P_{\text{顺}} - P_{\text{逆}} \\
 &= \frac{\gamma_0}{6} \{ \exp[-(U_0 - \Delta U)/kT] - \exp[-(U_0 + \Delta U)/kT] \} \\
 &= \frac{\gamma_0}{6} \exp(-U_0/kT) [\exp(+\Delta U/kT) - \exp(-\Delta U/kT)]
 \end{aligned}
 \tag{5.34}$$

每跃迁一次的距离为 δ , 所以载流子沿电场方向的迁移速度 V 可视为

$$\begin{aligned}
 V &= \Delta P \cdot \delta \\
 &= \frac{\delta \gamma_0}{6} \exp(-U_0/kT) [\exp(\Delta U/kT) - \exp(-\Delta U/kT)]
 \end{aligned}
 \tag{5.35}$$

当电场强度不太大时, $\Delta U \ll kT$, 则指数式 $\exp(\Delta U/kT)$ 可展开为

$$\exp \frac{\Delta U}{kT} = 1 + \frac{\Delta U}{kT} + \frac{\left(\frac{\Delta U}{kT}\right)^2}{2!} + \frac{\left(\frac{\Delta U}{kT}\right)^3}{3!} + \dots \approx 1 + \frac{\Delta U}{kT}$$

同样

$$e^{-\frac{\Delta U}{kT}} = 1 - \frac{\Delta U}{kT}$$

将以上二式一齐代入(5.35)式,并且,因为 $\Delta U = \frac{1}{2}qE\delta$,所以

$$v = \frac{\gamma_0 \delta}{6} \times \frac{q\delta}{kT} \exp\left(-\frac{U_0}{kT}\right) \times E \quad (5.36)$$

故载流子沿电流方向的迁移率为

$$\mu = \frac{v}{E} = \frac{\delta^2 \gamma_0 q}{6kT} \exp(-U_0/kT) \quad (5.37)$$

式中 δ 为相邻半稳定位置间的距离,等于晶格距离(cm), γ_0 为间隙离子的振动频率(s^{-1}), q 为间隙离子的电荷数(C), k 的数值为 $0.86 \times 10^{-4} (eV/K)$; U 为无外电场时间隙离子的势垒(eV)。

应当指明,不同类型的载流子,在不同的晶体中,其扩散时所需克服的势垒都是不同的,由表 5.1 看出,空位扩散能与间隙离子扩散能小许多,因此碱卤晶体的电导主要为空位电导。

通常离子迁移率约为 $10^{-13} \sim 10^{-16} m^2/(s \cdot V)$ 。

[例] 求离子迁移率的数量级

解: 设离子晶体晶格常数为 $5 \times 10^{-8} cm$, 振动频率为 $10^{12} Hz$, 位能 $U = 0.5 eV$, 在常温下 $T = 300K$, 则

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{\delta^2 \gamma_0 q}{6kT} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \\ &= \frac{(5 \times 10^{-8})^2 \times 10^{12} \times 1e}{6 \times 0.86 \times 10^{-4} \times 300} \times \exp\left(-\frac{0.5}{0.86 \times 10^{-4} \times 300}\right) \\ &\approx 6.19 \times 10^{-11} (cm^2/(s \cdot V)) \end{aligned}$$

三、离子电导率

1. 离子电导的一般表达式

载流子浓度及迁移率确定以后,其电导率可按 $\sigma = nq\mu$ 确定。

如果本征电导主要由肖特基缺陷引起,其本征电导率可写成

$$\begin{aligned}
\sigma_0 &= N_1 \exp\left(-\frac{E_s}{2kT}\right) \times \frac{q^2 \delta^2}{6kT} \times \gamma_0 \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right) \\
&= N_1 \times \frac{q^2 \delta^2}{6kT} \times \gamma_0 \exp\left[-\frac{U_s + \frac{1}{2}E_s}{kT}\right] \\
&= A_s \exp(-W_s/kT)
\end{aligned} \tag{5.38}$$

式中 W_s 称为电导活化能。它包括缺陷形成能和迁移能。在温度不大的范围内,可认为 A_s 是常数,因而电导率主要由指数式决定。

本征离子电导率的一般表达式为

$$\sigma = A_1 \exp(-W/kT) = A_1 \exp(-B_1/T) \tag{5.39}$$

式中 $B_1 = W/k$, A_1 为常数。

杂质离子在晶格中的存在方式,若是间隙位置,则形成间隙离子;若是置换原晶格中的离子,则间隙离子和空位都可能存在。不管哪一种情况,都可以仿照上式写出:

$$\sigma = A_2 \exp(-B_2/T) \tag{5.40}$$

式中 $A_2 = N_2 q^2 \delta^2 \gamma / 6kT$ 。 N_2 为杂质离子浓度。虽然一般 N_2 比 N_1 小得多,但因为 $B_2 < B_1$, $e^{-B_2} \gg e^{-B_1}$, 所以杂质电导率比本征电导率仍然大得多,离子晶体的电导主要为杂质电导。

如果只有一种载流子,电导率可用单项式表示 $\sigma = \sigma_0 \exp(-B/T)$ 。写成对数形式

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - B/T \tag{5.41}$$

以 $\ln \sigma$ 和 $1/T$ 为坐标,可绘得一直线,从直线斜率 B 可求出活化能

$$W = BK$$

表 5.2 所列非碱卤晶体,其离子电导主要来自杂质离子,其 B 的数值已由实验得出,见表 5.2。

表 5.2 某些非碱卤晶体的活化能数据

晶体	B	$W=BK$	
		(10^{-19}J)	(eV)
石英(// c 轴)	21000	2.88	1.81
方镁石	13500	1.85	1.16
白云母	8750	1.2	0.75

对于碱卤晶体,电导率大多满足二项公式:

$$\sigma = A_1 \exp(-B_1/T) + A_2 \exp(-B_2/T)$$

式中第一项由本征缺陷决定,第二项由杂质决定,其实验数据见表 5.3。表中 $W=Bk$ 。

表 5.3 卤化物的实验数据

	$A_1(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	$W_1(\text{kJ/mol})$	$A_2(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	$W_2(\text{kJ/mol})$
NaF	2×10^8	216	—	—
NaCl	5×10^7	169	50	82
NaBr	2×10^7	168	20	77
NaI	1×10^6	118	6	59

如果物质存在多种载流子,其总电导率可表示为

$$\sigma = \sum_i A_i \exp(-B_i/T) \quad (5.42)$$

2. 扩散与离子电导

(1) 离子扩散机构 离子电导是在电场作用下离子的扩散现象。离子扩散机构如图 5.13 所示,主要有:(1)空位扩散;(2)间隙扩散;(3)亚晶格间隙扩散。空位扩散以 MgO 中的 V_{Mg}^{\bullet} 作为载流子的扩散运动为代表;间隙扩散则是间隙离子作为载流子的直接扩散运动,即从某一个间隙位置扩散到另一个间隙位置。一般间隙扩

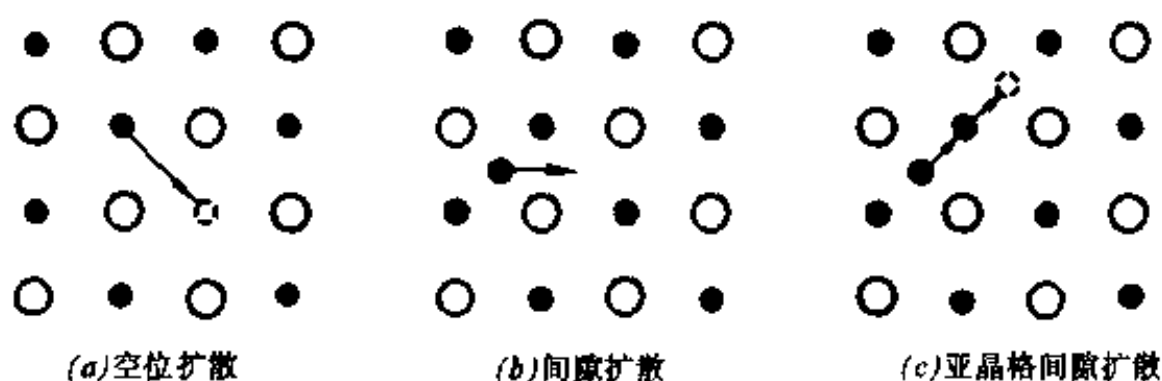


图 5.13 离子扩散机构模式图

散比空位扩散需要更大的能量。若间隙离子较大,如果直接进行间隙扩散,势必要产生较大的晶格畸变,因此扩散很难进行。在这种情况下,往往产生间隙-亚晶格扩散,即某一间隙离子取代附近的晶格离子,被取代的晶格离子进入晶格间隙,从而产生离子移动。此种扩散运动由于晶格变形小,比较容易产生。 AgBr 中的 Ag^{1-} 就是这种扩散形式。

(2) 能斯脱-爱因斯坦方程 陶瓷材料中,由于载流子离子浓度梯度所形成的电流密度为

$$J_1 = -Dq \times \frac{\partial n}{\partial x} \quad (5.43)$$

式中 n 为单位体积浓度, x 为扩散方向, q 为离子电荷量, D 为扩散系数。在式(5.43)中, D 是一个比例系数。当有电场存在时,其所产生的电流密度可以用欧姆定律的微分式表示

$$J_2 = \sigma E = \sigma \times \frac{\partial V}{\partial x} \quad (5.44)$$

式中 V 为电位。这样一来,总电流密度 J_t 可用如下公式表示

$$J_t = -Dq \times \frac{\partial n}{\partial x} - \sigma \times \frac{\partial V}{\partial x} \quad (5.45)$$

当处于热平衡状态下,可以认为 $J_t = 0$ 。根据 Boltzmann 分布规律,建立下式

$$n = n_0 \exp(-qV/kT) \quad (5.46)$$

式中 n_0 为常数。因此,浓度梯度为

$$\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{qn}{kT} \times \frac{\partial V}{\partial x} \quad (5.47)$$

将式(5.47)代入式(5.45),得到

$$J_i = 0 = \frac{nDq^2}{kT} \times \frac{\partial V}{\partial x} - \sigma \times \frac{\partial V}{\partial x} \quad (5.48)$$

$$\sigma = D \times \frac{nq^2}{kT} \quad (5.49)$$

这个式子称为能斯脱-爱因斯坦方程。此方程建立了离子电导率与扩散系数的联系,是一个重要公式。由电导率公式: $\sigma = nq\mu$ 和式(5.49)还可以建立扩散系数 D 和离子迁移率 μ 的关系

$$D = \frac{\mu}{q} kT = BkT \quad (5.50)$$

式中 B 称为离子绝对迁移率。

扩散系数 D 按指数规律随温度变化

$$D = D_0 \exp(-W/kT) \quad (5.51)$$

W 为扩散活化能。扩散系数 D 可由实验测得。

[例] 根据表 5.3 数据,计算 NaCl 的电导率(设 $T=300\text{K}$)。

解 $\sigma = A_1 \exp(-B_1/T) + A_2 \exp(-B_2/T)$

$$\begin{aligned} B_1 &= \frac{W_1}{k} = \frac{169 \times 10^3 (\text{J})}{6.03 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} (\text{J/K})} \\ &= 2.03 \times 10^4 (\text{K}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_2 &= \frac{W_2}{k} = \frac{82 \times 10^3 (\text{J})}{6.03 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} (\text{J/K})} \\ &= 9.85 \times 10^3 (\text{K}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma &= 5 \times 10^7 e^{-\frac{2.03 \times 10^4}{300}} + 50 e^{-\frac{9.85 \times 10^3}{300}} \\ &= 5 \times 10^7 e^{-67.7} + 50 e^{-32.85} \\ &= 1.98 \times 10^{-22} + 2.7 \times 10^{-13} \end{aligned}$$

$$\approx 2.7 \times 10^{-13} (\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$$

可见电导主要由第二项(杂质电导)引起。

四、影响离子电导率的因素

1. 温度

随着温度的升高,由式(5.39)和(5.40)可以看出,电导按指数规律增加。图 5.14 表示含有杂质的电解质的电导率随温度的变化曲线。在低温下(曲线 1)杂质电导占主要地位。这是由于杂质活化能比基本点阵离子的活化能小许多的缘故。在高温下(曲线 2),固有电导起主要作用。因为热运动能量的增高,使本征电导的载流子数显著增多。这两种不同的导电机构,使曲线出现了转折点 A。

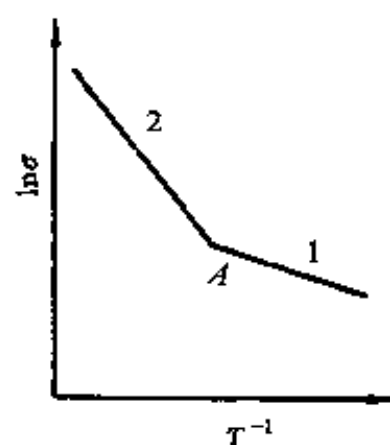


图 5.14 杂质离子电导与温度的关系

但是温度曲线中的转折点并不一定都是由两种不同的离子导电机构引起的。刚玉瓷在低温下发生杂质离子电导,高温下则发生电子电导。

2. 晶体结构

电导率随活化能按指数规律变化,而活化能反映离子的固定程度,它与晶体结构有关。那些熔点高的晶体,晶体结合力大,相应活化能也高,电导率就低。从表 5.3 列出的碱卤化合物离子活化能的数据可以看出,负离子半径增大,正离子活化能显著降低。

离子电荷的高低对活化能也有影响。一价正离子尺寸小,电荷少,活化能小;高价正离子,价键强,所以活化能大,故迁移率较低。图 5.15(a), (b) 分别表示离子电荷、半径与电导(扩散)的关系。

除了离子的状态以外,晶体的结构状态对离子活化能也有影响。显然,结构紧密的离子晶体,由于可供移动的间隙小,则间隙离

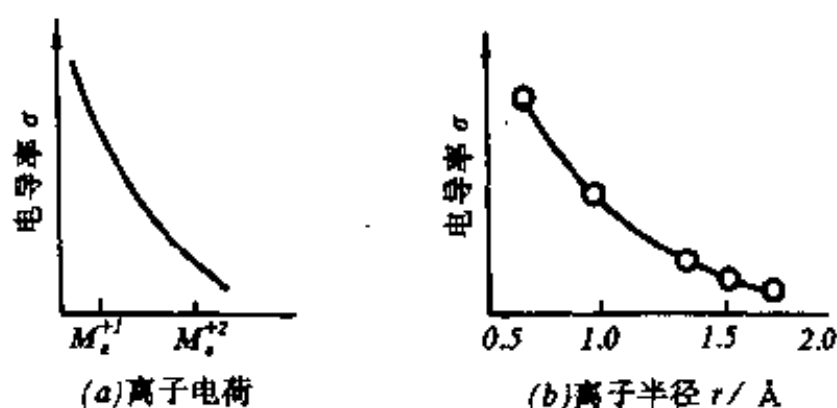


图 5.15 离子晶体中阳离子电荷和半径对电导的影响

子迁移困难, 即其活化能高, 因而可获得较低的电导率。

3. 晶格缺陷

具有离子电导的固体物质称为固体电解质。实际上, 只有离子晶体才能成为固体电解质, 共价键晶体和分子晶体都不能成为固体电解质。但是并非所有的离子晶体都能成为固体电解质。离子晶体要具有离子电导的特性, 必须具备以下两个条件:

(1) 电子载流子的浓度小;

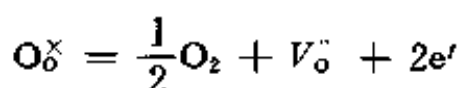
(2) 离子晶格缺陷浓度大并参与电导。因此离子性晶格缺陷的生成及其浓度大小是决定离子电导的关键。

影响晶格缺陷生成和浓度的主要原因是:

(1) 由于热激励生成晶格缺陷。理想离子晶体中离子不可能脱离晶格点阵位置而移动。但是由于热激励, 晶体中产生肖特基缺陷 (V_A^+ 和 V_B^-) 或弗仑克尔缺陷 (A_i^+ 和 V_A^+);

(2) 不等价固溶掺杂形成晶格缺陷。例如在 AgBr 中掺杂 Cd-Br_2 , 从而生成 $\text{Cd}_{\text{Ag}}^{2+}$ 和 V_{Ag}^- ;

(3) 离子晶体中正负离子计量比随气氛的变化发生偏离, 形成非化学计量比化合物, 因而产生晶格缺陷。例如稳定型 ZrO_2 , 由于氧的脱离形成氧空位, 其平衡式为:



这时不仅产生离子性缺陷,还同时产生电子性缺陷。因此几乎所有的电解质都或多或少地具有电子电导。

固体电解质的总电导率 σ 为离子电导率和电子电导率之和。

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e \quad (5.52)$$

$$\sigma_i = n_i |Z_i e| \mu_i$$

$$\sigma_e = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h$$

式中 n_i , n_e 和 n_h 分别为离子性缺陷、电子和空穴的浓度, Z_i 为离子缺陷的有效价数。 μ_i , μ_e 和 μ_h 为离子缺陷、电子和空穴的迁移率。

迁移数的定义:指定种类的载流子所运载的电流与总电流之比。

$$\text{离子迁移数} \quad t_i = \sigma_i / \sigma = \sigma_i / (\sigma_i + \sigma_e) \quad (5.53)$$

$$\text{电子迁移数} \quad t_e = \sigma_e / \sigma = \sigma_e / (\sigma_i + \sigma_e) \quad (5.54)$$

通常把离子迁移数 $t_i > 0.99$ 的导体称为离子电导体,把 $t_i < 0.99$ 的称为混合导体。

在图 5.16 中列出了有代表性的离子电导体。

五、固体电解质 ZrO_2

纯 ZrO_2 发生多晶型相变,其相变过程与温度为

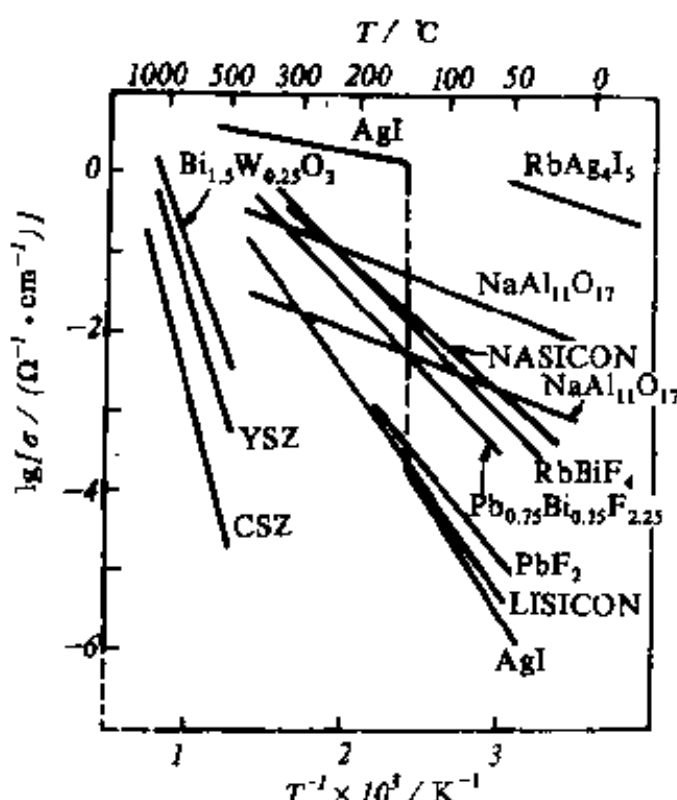
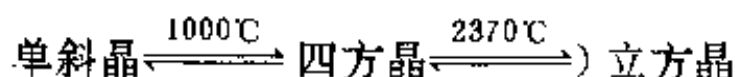


图 5.16 代表性离子电导体

NASICON: $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$

LISICON: $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$

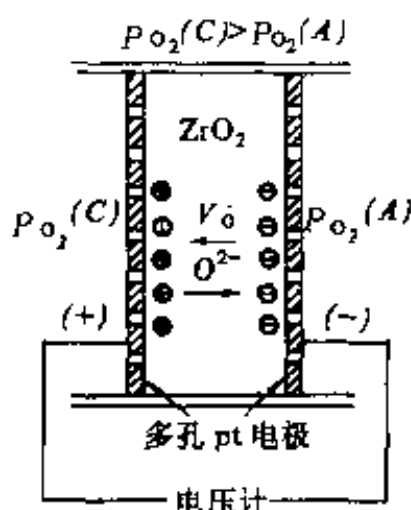
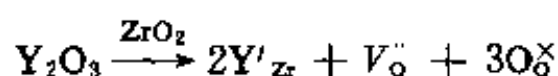
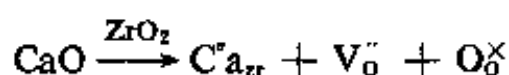


图 5.17 稳定型 ZrO_2 氧敏感元件

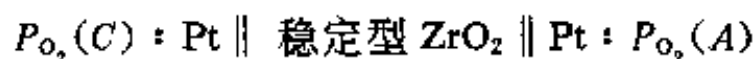
在单斜晶 \rightleftharpoons 四方晶的相变过程中, 大约有 9% 的体积变化, 因此难以获得稳定的 ZrO_2 烧结体。如果在 ZrO_2 中固溶 CaO , Y_2O_3 等可以获得稳定型 ZrO_2 。固溶过程中产生如下反应形成 V_{O} 。



ZrO_2 中 V_{O} 的大量产生, 使高温下 O^{2-} 容易移动。当 V_{O} 浓度比较小时, 离子电导率 σ_i 与 $[V_{\text{O}}]$ 成正比,

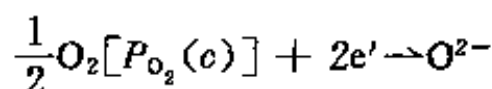
但是在 V_{O} 浓度比较大时, σ_i 达到饱和, 然后, 随 V_{O} 浓度进一步增大, 电导率反而下降。这是因为 V_{O} 与固溶阳离子发生综合作用, 生成 $(V_{\text{O}}'' \cdot \text{Ca}_{\text{Zr}}')$ 所造成的。实验结果, 在 1000°C 下, 固溶 13mol% CaO 或 8mol% Y_2O_3 , 其电导率呈现极大值。

稳定型 ZrO_2 的重要应用之一是作为氧敏感元件。图 5.17 为 ZrO_2 氧敏元件的构造。

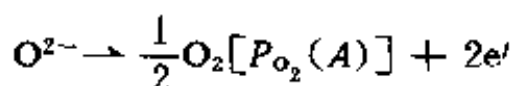


$P_{\text{O}_2}(\text{C}) > P_{\text{O}_2}(\text{A})$ 氧离子 O^{2-} 从高氧分压侧 $P_{\text{O}_2}(\text{C})$ 向低氧分压侧 $P_{\text{O}_2}(\text{A})$ 移动, 结果在高氧分压侧产生正电荷积累, 在低氧分压侧产生负电荷积累, 即

在阳极侧:



在阴极侧:



按照能期脱理论,产生的电动势为

$$E = (RT/4F)\ln\{P_{O_2}(C)/P_{O_2}(A)\} \quad (5.55)$$

式中, R 为气体常数, F 为法拉第常数, T 是热力学温度。当一侧的氧分压已知的条件下,可以检测另一侧的氧分压的大小。 ZrO_2 氧敏元件广泛应用于汽车锅炉燃烧空燃比的控制、冶炼金属中氧浓度以及氧化物热力学数据的测量等。若从外部施加电压,还可以用作控制氧浓度的化学泵。

§ 5.3 电子电导

电子电导的载流子是电子或空穴(即电子空位)。电子电导主要发生在导体和半导体中。电子在晶体中的运动状态用量子力学理论来描述。能带理论指出,在具有严格周期性电场的理想晶体中的电子和空穴,在绝对零度下的运动像理想气体分子在真空中的运动一样,电子运动时不受阻力,迁移率为无限大。只有当周期性受到破坏时,才产生阻碍电子运动的条件。电场周期破坏的来源是:晶格热振动、杂质的引入、位错和裂缝等。在电子电导的材料中,电子与点阵的非弹性碰撞引起电子波的散射是电子运动受阻的原因之一。下面我们仍从载流子的迁移率以及浓度两个方面来讨论电子电导问题。

一、电子迁移率

先讨论金属中自由电子的运动。自由电子的运动可以在经典力学的基础上结合波粒二象性来讨论,这是因为它的量子化特征不很显著的缘故,例如它的能量就不是量子化的,而是可以连续变化。下面用经典力学理论讨论。

在外电场 E 作用下,金属中的自由电子可被加速,其加速度为

$$a = eE/m_e$$

实际上导体都有电阻,因而电子不会无限地被加速,速度不会无限大。所以我们假定电子由于和声子、杂质、缺陷相碰撞而散射,从而失去前进方向上的速度分量。这就是金属有电阻的原因。发生碰撞瞬间,由于电子向四而八方散射,因而对大量电子平均而言,电子在前进方向上的平均迁移速度为 0,然后又由于电场的作用,电子仍被电场加速,获得定向速度。设每两次碰撞之间的平均时间为 2τ ,则电子的平均速度为

$$\bar{v} = \tau eE/m_e$$

可以求出自由电子的迁移率

$$\mu_e = \bar{v}/E$$

$$\mu_e = \tau e/m_e$$

式中 e 为电子电荷, m_e 为电子质量。 τ 为松驰时间,则 $1/2\tau$ 为单位时间平均散射次数。 τ 与晶格缺陷及温度有关。温度越高,晶体缺陷越多,电子散射几率越大, τ 越小。

以上是用经典力学模型来讨论自由电子的运动,实际晶体中的电子不是“自由”的。对于半导体和绝缘体中的电子能态,必须用量子力学理论来描述。

根据量子力学,电子波的波包速度(群速)即为电子的前进速度,群速

$$v_g = 2\pi \times \frac{d\nu}{dk} \quad (5.56)$$

式中 ν 为德布罗意波的频率, k 为波数。

由于 $E = h\nu$, 则

$$v_g = \frac{2\pi}{h} \times \frac{dE}{dk} \quad (5.57)$$

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{2\pi}{h} \times \frac{d}{dt} \left(\frac{dE}{dk} \right)$$

$$= \frac{2\pi}{h} \times \frac{d^2 E}{dk^2} \times \frac{dk}{dt} \quad (5.58)$$

现在仿照自由电子的运动形式(由于晶体中的共有化电子在每一个能带内能量变化也几乎是连续的,所以它与自由电子运动具有一定的相似性),写出加速度 a 与电场力 eE_0 的关系。

设电子被电场 E_0 加速时,在 dt 时间内,能量增加 dE

$$dE = \frac{dE}{dk} \times dk = eE_0 dx = eE_0 (v_g \times dt) \quad (5.59)$$

将(5.57)式代入(5.59)式得

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dk} \times dk &= \frac{2\pi e E_0}{h} \times \frac{dE}{dk} \times dt \\ \frac{dk}{dt} &= \frac{2\pi}{h} \times e E_0 \end{aligned} \quad (5.60)$$

上式代入(5.58)式得

$$a = eE_0 \times \frac{4\pi^2}{h^2} \times \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (5.61)$$

$$\text{令} \quad m^* = \frac{h^2}{4\pi^2} \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} \quad (5.62)$$

m^* 定义为电子的有效质量,则晶体中电子的运动状态也可写成 $F = m^* a$ 的形式。 F 为外力,这里是电场力 eE_0 , m^* 为电子的有效质量,对自由电子, $m^* = m_e$; 对晶体中的电子, m^* 与 m_e 不同, m^* 决定于能态(电子与晶格的相互作用强度),如图 5.18 所示。在第 I 区, E 与 k 符合抛物线关系,属于自由电子的性质,即经典现象。在这一区的底部附近, $m^* = m_e$ 。在第 II 区,曲线的曲率 $d^2 E/dk^2$ 为负值,因而有效质量是负的,即价带(满带)顶部附近电子的有效质量是负的。第 III 区为禁带,第 IV 区,曲率是正的因而有效质量是正的,而且由于 IV 区的曲率比 I 区的大,所以有效质量比 I 区小。此区的电子称为“轻电子”。大多数导体,由于价带只是一部分充满,所以 $m^* = m_e$, 半导体和绝缘体以及部分导体,由于价带充满或几乎充满,

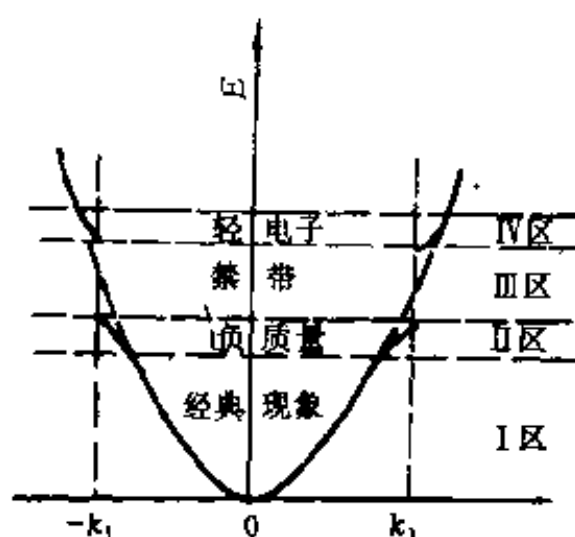


图 5.18 一维周期场中电子能量 E 与波数 k 的关系

因而 $m^* \neq m_e$ 。

必须指出,晶格中的电子的有效质量与自由电子真实质量不同的地方在于,有效质量已将晶格场对电子的作用包括在内了,使得外力(电场力)与电子加速度之间的关系可以简单地表示为 $F = m^* a$ 的形式,这样我们就可避免对晶格场的复杂作用的讨论,从而把问题简化。对于一定的材料结构,晶格场一定,则有效质量有确定

的值,可通过实验测定。

有了有效质量的概念之后,我们可以仿照自由电子的迁移率 μ_e 的求法,计算出晶格场中的电子迁移率为

$$\mu = e\tau/m^*$$

式中 e 为电子电荷。

m^* 决定于晶格,对氧化物 m^* 一般为 m_e 的 2—10 倍;对碱性盐 $m^* = \frac{1}{2}m_e$ 。 τ 除与晶格缺陷有关外,还决定于温度。通常电子与空穴的迁移率不相等,一般约为 $1—100\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$,金属中 μ_e 为 $20—50\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$ 。详见表 5.4。

电子和空穴的有效质量的大小是由半导体材料的性质所决定的。所以不同的半导体材料,电子和空穴的有效质量也不同。平均自由运动时间的长短是由载流子的散射的强弱来决定的。散射越弱, τ 越长,迁移率也就越高。掺杂浓度和温度对迁移率的影响,本质上是对载流子散射强弱的影响。散射主要有以下两方面的原因:

表 5.4 室温下载流子的近似迁移率($\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$)

晶体	迁 移 率		晶体	迁 移 率	
	电 子	空 穴		电 子	空 穴
金刚石	1800	1200	GaSb	2500—4000	650
Si	1600	400	PbS	600	200
Ge	3800	1800	PbSe	900	700
InSb	100000	1700	PbTe	1700	930
InAs	23000	200	AgCl	50	
GaP	150	120	CdTe	600	
InP	3400	650	GaAs	8000	3000
AlN		10	SnO ₂	160	
FeO			SrTiO ₃	6	
MnO		0.1	Fe ₂ O ₃	0.1	
CoO			TiO ₂	0.2	
NiO			Fe ₃ O ₄	—	0.1

(1) 晶格散射

半导体晶体中规则排列的晶格,在其晶格点阵附近产生热振动,称为晶格振动。由于这种晶格振动引起的散射叫做晶格散射。温度越高,晶格振动越强,对载流子的晶格散射也将增强。在低掺杂半导体中,迁移率随温度升高而大幅度下降的原因就在于此。

(2) 电离杂质散射

杂质原子和晶格缺陷都可以对载流子产生一定的散射作用。但最重要的是由电离杂质产生的正负电中心对载流子有吸引或排斥作用,当载流子经过带电中心附近,就会发生散射作用。如图 5.19 所示。

电离杂质散射的影响与掺杂浓度有关。掺杂越多,载流子和电

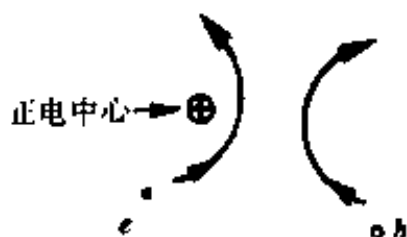


图 5.19 电离杂质散射

离杂质相遇而被散射的机会也就越多。

电离杂质散射的强弱也和温度有关。温度越高,载流子运动速度越大,因而对于同样的吸引和排斥作用所受影响相对就越小,散射作用越弱。这和晶格散射情况是相反的,所以在高掺杂时,由于电离杂质散射随温度变化的趋势与晶格散射相反,因此迁移率随温度变化较小。

二、载流子浓度

根据能带理论,晶体中并非所有电子,也并非所有的价电子都参与导电,只有导带中的电子或价带顶部的空穴才能参与导电。从图 5.20 可以看出,导体中导带和价带之间没有禁区,电子进入导带不需要能量,因而导电电子的浓度很大。在绝缘体中价带和导带隔着一个宽的禁带 E_g ,电子由价带到导带需要外界供给能量,使电子激发,实现电子由价带到导带的跃迁,因而通常导带中导电电子浓度很小。

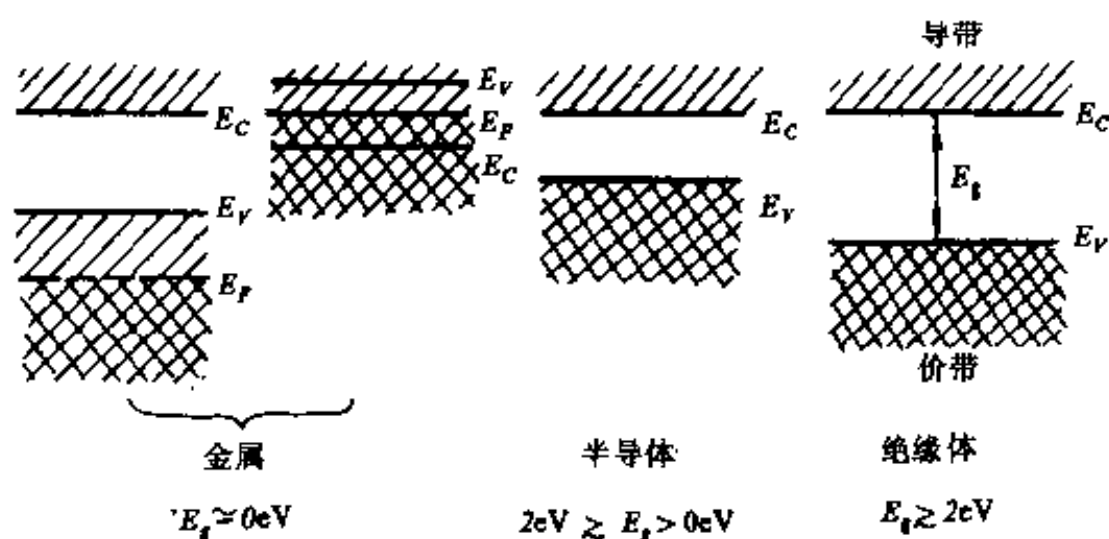


图 5.20 金属、半导体和绝缘体的能带结构

半导体和绝缘体有相类似的能带结构,只是半导体的禁带较窄(E_g 小),电子跃迁比较容易。一般绝缘体禁带宽度约为6—12eV,半导体禁带宽度小于2eV。表5.5列出了某些化合物的禁带宽度。

表 5.5 本征半导体室温下的禁带宽度(eV)

晶 体	E_g	晶 体	E_g
BaTiO ₃	2.5—3.2	TiO ₂	3.05—3.8
C(金刚石)	5.2—5.6	CaF ₂	12
Si	1.1	PN	4.8
α -SiO ₂	2.8—3	CdO	2.1
PbS	0.35	LiF	12
PbSe	0.27—0.5	Ga ₂ O ₃	4.6
PbTe	0.25—0.30	CoO	4
Cu ₂ O	2.1	GaP	2.25
Fe ₂ O ₃	3.1	Cds	2.42
AgI	2.8	GaAs	1.4
KCl	7	ZnSe	2.6
MgO	>7.8	Te	1.45
α -Al ₂ O ₃	>8	r-Al ₂ O ₃	2.5

陶瓷材料中电子电导比较显著的主要是半导体陶瓷。下面以半导体为例,讨论载流子的浓度。

1. 本征半导体中的载流子浓度

半导体的价带和导带中隔着一个禁带 E_g ,在绝对零度下,无外界能量,价带中的电子不可能跃迁到导带中去。如果存在外界作用(如热、光辐射),则价带中的电子获得能量,可能跃迁到导带中

去。这样,不仅在导带中出现了导电电子,而且在价带中出现了这个电子留下的空位,叫做空穴。如图 5.21 所示。在外电场作用下,

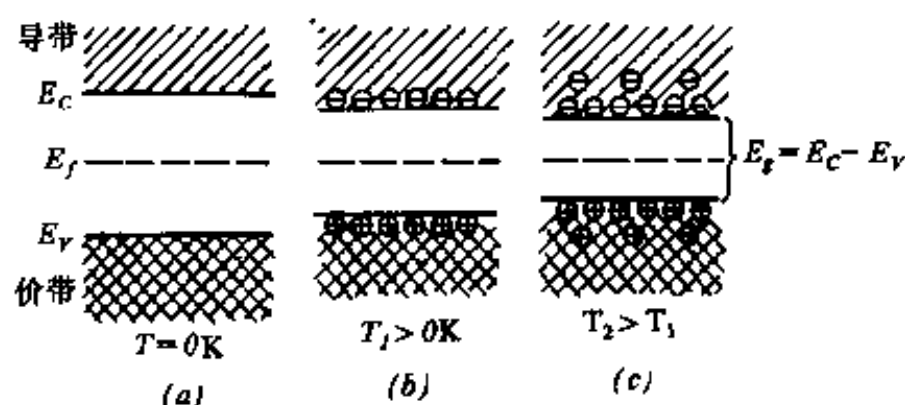


图 5.21 本征半导体的能带结构

价带中的电子可以逆电场方向运动到这些空位上来,而本身又留下新的空位。换句话说,空位顺电场方向运动,所以称此种导电为空穴导电。空穴好象一个带正电的电荷,因此空穴导电也是属于电子电导的一种形式。

上面这种空带中的电子导电和价带中的空穴导电同时存在,称为本征电导。本征导电的载流子电子和空穴的浓度是相等的。这类载流子只由半导体晶格本身提供,所以叫本征半导体。本征半导体的载流子是由热激发产生的,其浓度与温度成指数关系。

根据费米统计理论,可以计算出导带中电子浓度以及价带中的空穴浓度。

在某一能带(E_1 和 E_2 之间),存在的电子浓度 n_e 可以表示为

$$n_e = \int_{E_1}^{E_2} G(E) F_e(E) dE \quad (5.63)$$

式中 $G(E)$ 为电子允许状态密度, $F_e(E)$ 为电子存在的几率。根据费米-狄拉克分布函数, $F_e(E)$ 为

$$F_e(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_f)/kT]} \quad (5.64)$$

E_f 为费米能级,也就是电子存在几率为 $1/2$ 的能级。室温下 ($kT = 0.025\text{eV}$), $E - E_f \gg kT$, 则电子分布函数能近似为

$$F_e(E) \doteq \exp[-(E - E_f)/kT] \quad (5.65)$$

图 5.21 的能带构造中, E_c, E_v, E_f 分别为导带底部能级、价带顶部能级和费米能级。由式(5.63)导带中存在的导电电子浓度 n_e 为

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} G_c(E) F_e(E) dE \quad (5.66)$$

$G_c(E)$ 为导带的电子状态密度,其值为

$$G_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (5.67)$$

式中 m_e^* 为电子有效质量, h 是普朗克常数。将式(5.65)和式(5.67)代入式(5.66),得到

$$\begin{aligned} n_e &= \int_{E_c}^{\infty} G_c(E) F_e(E) dE \\ &= \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{8\pi^2 m_e^*}{h^2} \right)^{3/2} e^{E_f/kT} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-E/kT} dE \end{aligned} \quad (5.68)$$

经过积分,得出

$$n_e = 2(2\pi m_e^* kT/h^2)^{3/2} \exp[-(E_c - E_f)/kT] \quad (5.69)$$

令 $N_c = 2(2\pi m_e^* kT/h^2)^{3/2}$, 为导带的有效状态密度, 则

$$n_e = N_c \exp[-(E_c - E_f)/kT] \quad (5.70)$$

本征半导体中,价带中的空穴和导带中的电子浓度相等,空穴的分布函数 F_h 和电子的分布函数 F_e 之间的关系是 $F_h = 1 - F_e$, 只要 $(E_f - E) \gg kT$, 便有

$$\begin{aligned} F_h(E) &= 1 - \frac{1}{1 + e^{(E - E_f)/kT}} \\ &= \frac{1}{1 + e^{(E_f - E)/kT}} \\ &\doteq e^{(E - E_f)/kT} \end{aligned} \quad (5.71)$$

价带中的空穴的浓度,可仿照导带电子浓度运算

$$\begin{aligned} n_h &= \int_{-\infty}^{E_f} G_v(E) F_h(E) dE \\ &= 2(2\pi m_h^* kT/h^2)^{\frac{3}{2}} \exp[-(E_f - E_v)/kT] \\ &= N_v \exp[-(E_f - E_v)/kT] \end{aligned} \quad (5.72)$$

式中 $G_v(E)$ 为价带的空穴状态密度, N_v 为价带的有效状态密度

$$N_v = 2(2\pi m_h^* kT/h^2)^{\frac{3}{2}}$$

本征半导体中, $n_e = n_h$, 由式(5.70)、式(5.72)可以求出费米能级 E_f

$$E_f = \frac{1}{2}(E_c + E_v) - \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_c}{N_v} \quad (5.73)$$

代入式(5.70)和式(5.72)得到

$$\begin{aligned} n_e = n_h &= 2(2\pi kT/h^2)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} \exp\left[-\frac{(E_c - E_v)}{2kT}\right] \\ &= 2(2\pi kT/h^2)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}} \exp(-E_g/2kT) \\ &= N \exp(-E_g/2kT) \end{aligned} \quad (5.74)$$

式中 N 为等效状态密度。

$$N = 2(2\pi kT/h^2)^{\frac{3}{2}} (m_e^* m_h^*)^{\frac{3}{4}}$$

[例] 设 pbS $m_e^* = m_h^* = 0.5m_e$, $E_g = 0.35\text{eV}$
求室温下载流子的浓度。

解: 载流子浓度 $n_e = n_h = N \exp(-E_g/2kT)$

$$\begin{aligned} \exp(-E_g/2kT) &= e^{-\frac{0.35 \times 1.6 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300}} \\ &= e^{-6.8} \\ &= 1.1 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$N = 2 \left[\frac{2\pi kT (m_e^* m_h^*)^{\frac{1}{2}}}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}}$$

$$\begin{aligned}
&= 2 \times \left[\frac{2 \times 3.14 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 \times 0.5 \times 9 \times 10^{-28}}{(6.6 \times 10^{-34})^2} \right]^{\frac{3}{2}} \\
&= 2 \times 4.4 \times 10^{18} \\
&= 8.8 \times 10^{18}
\end{aligned}$$

故 $n_e = n_h = 8.8 \times 10^{18} \times 1.1 \times 10^{-3} = 9.68 \times 10^{15} (1/\text{cm}^3)$

2. 杂质半导体中的载流子浓度

杂质对半导体的导电性能影响极大,例如在硅单晶中掺入十万分之一的硼原子,可使硅的导电能力增加一千倍。

杂质半导体分为 n 型半导体和 p 型半导体。例如在四价的半导体硅单晶中掺入五价的杂质砷,一个砷原子在硅晶体中取代了一个硅原子,由于砷原子外层有五个价电子,其中四个同相邻的四个硅原子形成共价以后,还多出一个电子,这个“多余”的电子能级离导带很近(图5.22),只差 $E_1 = 0.05\text{eV}$,大约为硅的禁带宽度的

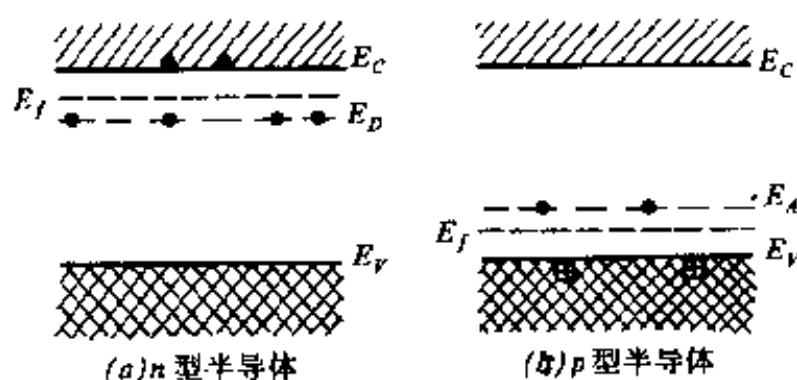


图 5.22 n 型与 p 型半导体能带结构

5%,因此它比满带中的电子容易激发得多。这种“多余”电子的杂质能级称为施主能级。这类掺入施主杂质的半导体称为 n 型半导体。

若在半导体硅中掺入第三族元素(如硼),因为这类元素的外层只有三个价电子,这样它和硅形成共价键就少了一个电子,或者说出现了一个空穴能级。此能级距价带很近,只差 $E_1 = 0.045\text{eV}$,

如图 5.22 所示。显然价带中的电子激发到空穴能级上比越过整个禁带(1.1eV)到导带要容易得多。这个空穴能级能容纳由价带激发上来的电子,所以称这种杂质能级为受主能级,掺入受主杂质的半导体称为 *p* 型半导体或空穴型半导体,因为其中的载流子为空穴。

n 型半导体的载流子主要为导带中的电子。设单位体积中有 N_D 个施主原子,施主能级为 E_D ,具有电离能 $E_i = E - E_D$ 。当温度不很高时,即 $E_i \ll E_g$,导带中的电子几乎全部由施主能级提供。按照上述的推导,将 E_v, N_v 换为 E_D, N_D ,则导带中的电子浓度 n_e 和费米能级便为

$$n_e = (N_c N_D)^{\frac{1}{2}} \exp[-(E_c - E_D)/2kT] \quad (5.75)$$

$$E_f = \frac{1}{2}(E_c + E_D) - \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_c}{N_D} \quad (5.76)$$

p 型半导体的载流子主要为空穴,仿照上式,在温度不很高时,同样可以写出:

$$\begin{aligned} n_h &= (N_v N_A)^{\frac{1}{2}} \exp[-(E_A - E_v)/2kT] \\ &= (N_v N_A)^{\frac{1}{2}} \exp(-E_i/2kT) \end{aligned} \quad (5.77)$$

$$E_f = \frac{1}{2}(E_v + E_A) - \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_A}{N_v} \quad (5.78)$$

式中 N_A 为受主杂质浓度, E_A 为受主能级, E_i 为电离能, $E_i = E_A - E_v$ 。

由此可见,杂质半导体的载流子浓度与温度的关系符合指数规律。

三、电子电导率

和离子电导率一样,电子电导率仍可按公式 $\sigma = nq\mu$ 计算。但在电子电导中,载流子电子、空穴浓度、迁移率常常不一样,计算时

应分别考虑。

对本征半导体,其电导率为

$$\begin{aligned}\sigma &= n_e e \mu_e + n_h e \mu_h \\ &= N e^{-E_g/2kT} (\mu_e + \mu_h) e\end{aligned}\quad (5.79)$$

式中 μ_e, μ_h 分别为电子与空穴的迁移率。

n 型半导体的电导率为

$$\sigma = \frac{N \exp(-E_g/2kT) (\mu_e + \mu_h) e + (N_c N_D)^{1/2} \exp(-E_i/2kT) \mu_e e}{(5.80)}$$

第一项与杂质浓度无关。第二项与施主杂质浓度 N_D 有关,因为 $E_i > E_g$,故在低温时,上式第二项起主要作用;高温时,杂质能级上的有关电子已全部离解激发,温度继续升高时,电导率增加是属于本征电导性(即第一项起主要作用)。本征半导体或高温时的杂质半导体的电导率与温度的关系可简写成

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT) \quad (5.81)$$

σ_0 与温度变化关系不太显著,故在温度变化范围不太大时, σ_0 可视为常数,因此 $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 成直线关系,由直线斜率可求出禁带宽度 E_g 。

取上式倒数,可得电阻率与温度关系

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_0 \exp(E_g/2kT) \\ \ln \rho &= \ln \rho_0 + E_g/2kT\end{aligned}$$

由实验测得一些本征半导体的电阻率与温度关系如图 5.23 所示。

同样也可以求出 p 型半导体的导电率为

$$\sigma = N \exp(-E_g/2kT) (\mu_e + \mu_h) e + (N_v N_A)^{1/2} \exp(-E_i/2kT)$$

实际晶体具有比较复杂的导电机构。图 5.24 示出电子电导率

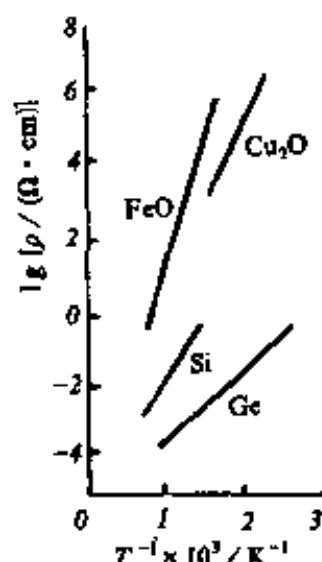


图 5.23 本征半导体 $\log \rho$ 与 $1/T$ 的关系

与温度关系的典型曲线。

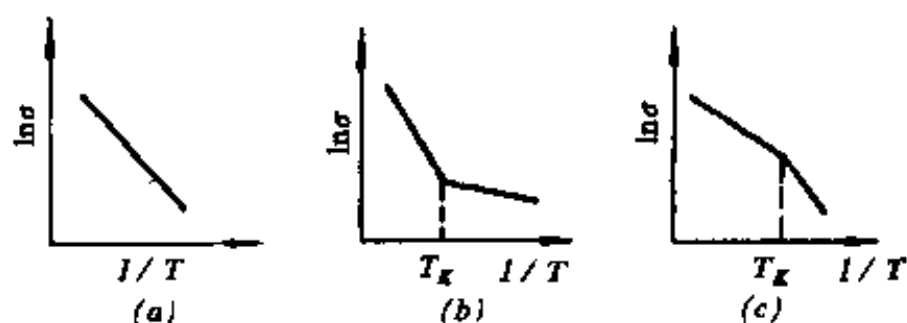


图 5.24 电导率与温度关系的典型曲线

(a) 具有线性特性, 表示该温度区间具有始终如一的电子跃迁机构; (b) 和 (c) 都在 T_K 处出现明显的曲折, 其中 (b) 表示低温区主要是杂质电子电导, 高温区以本征电子电导为主 (c) 表示在同一晶体中同时存在两种杂质时的电导特性。

四、影响电子电导的因素

1. 温度对电导率的影响

在温度变化不大时, 电导率与温度关系符合指数式。下面详细分析温度的影响。

在迁移率 $\mu = e\tau/m^*$ 的公式中, τ 是载流子和声子碰撞的特征弛豫时间。它除了与杂质有关外, 主要决定于温度。 τ 的温度关系决定了迁移率的温度关系。总的迁移率 μ 受散射的控制, 设其包括以下两大部分:

(1) 声子对迁移率的影响可写成

$$\mu_L = aT^{-3/2} \quad (5.82)$$

(2) 杂质离子对迁移率的影响可写成

$$\mu_i = bT^{3/2} \quad (5.83)$$

上两式中, a, b 为常数, 决定于不同的材料。由于 $\rho = 1/\sigma = 1/ne\mu$, 而总的电阻由声子、杂质两类散射机构叠加而成, 因而可求出总迁移

率

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_i} + \frac{1}{\mu_L} \quad (5.84)$$

图 5.25 表示了 μ 与 T 的关系。可以看出,低温下杂质离子散射项起主要作用;高温下,声子散射项起主要作用。一般 μ 受 T 的影响比起载流子浓度 n 受 T 的影响要小得多。因此电导率对温度的依赖关系主要取决于浓度项。

载流子浓度与温度关系很大,符合指数式,图 5.26 表示 $\ln n$ 与 $1/T$ 的关系。图中低温阶段为杂质电导,高温阶段为本征电导中间出现了饱和区,此时杂质全部电离解完,载流子浓度变为与温度无关。

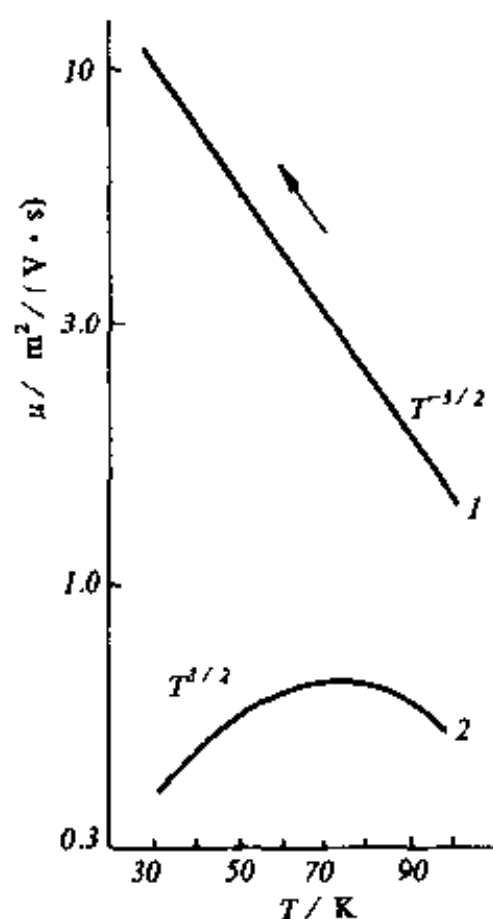


图 5.25 迁移率与温度的关系

综合迁移率、浓度两个方面,对于实际材料 $\ln \sigma$ 与 $1/T$ 的关系曲线是非线性的(图 5.27)。

2. 杂质及缺陷的影响

我们已经介绍了共价键半导体中不等价原子替代在禁带中形成杂质能级的情况,这对离子晶体也是适用的。但是在离子晶体中情况要复杂得多。大多数半导体氧化物陶瓷,成者由于掺杂产生非本征的缺陷(杂质缺陷),或由于烧成条件使它们成为非化学计量而形成组分缺陷。下面讨论杂质缺陷及组分缺陷(离子空位等)对半导体性能的影响。有关晶格缺陷与电导的关系,将在专门一节中加以讨论。

(1) 杂质缺陷

杂质对半导体性能的影响是由于杂质离子(原子)引起的新局

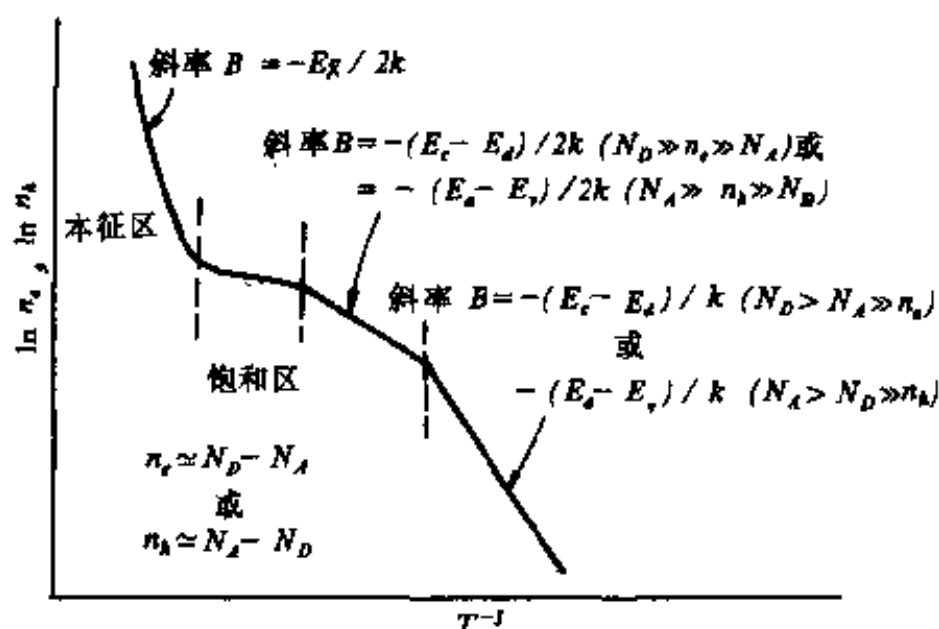
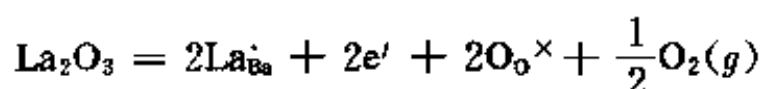
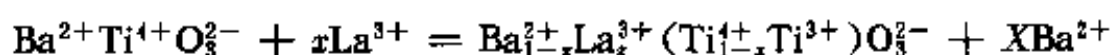


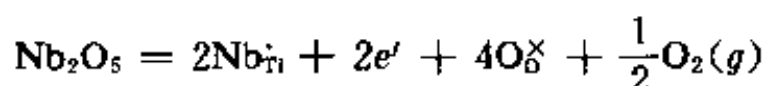
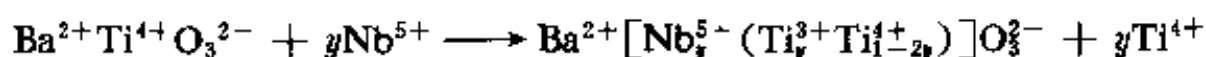
图 5.26 $\ln n$ 与 $1/T$ 的关系图

部能级。生产上研究得比较多的价控半导体就是通过杂质的引入，导致主要成份中离子电价的变化，从而出现新的局部能级。

BaTiO_3 的半导化常通过添加微量的稀土元素形成价控半导体。添加 La 的 BaTiO_3 原料在空气中烧成，其反应式如下



La^{3+} 占据晶格中 Ba^{2+} 位置，但每添加一个 La^{3+} 离子，晶体中多余一个正电荷，为了保持电中性， Ti^{4+} 俘获了一个电子，形成 Ti^{3+} 。这个被俘获的电子只处于半束缚状态，容易激发，参与导电。此过程提供施主能级，因而 BaTiO_3 变成 n 型半导体。添加微量 Nb^{5+} 的 BaTiO_3 在空气中烧成，其反应式如下



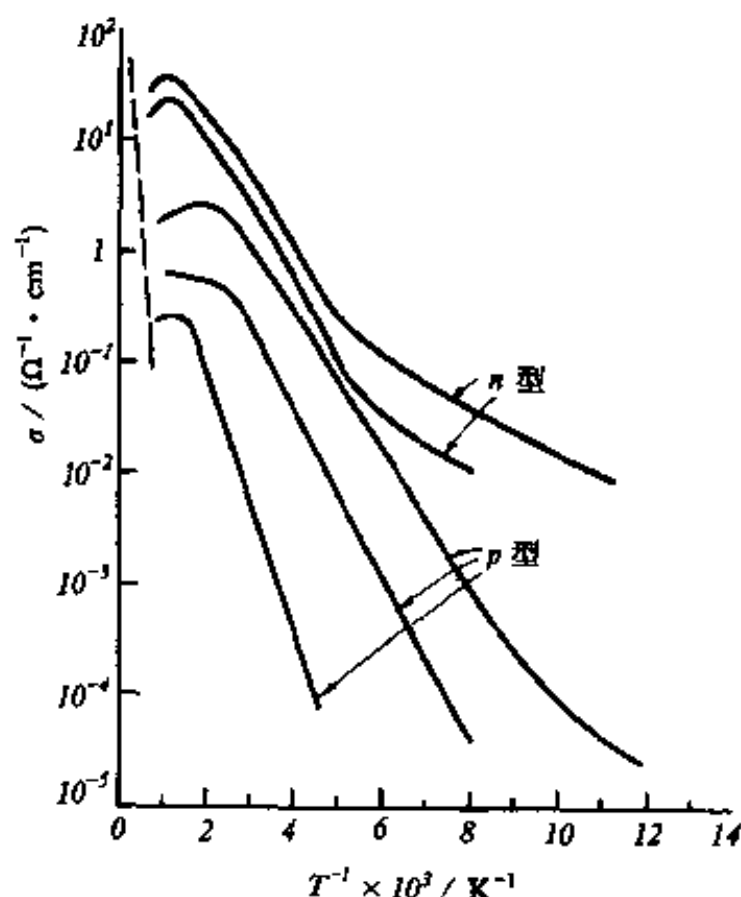
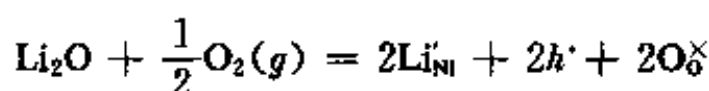
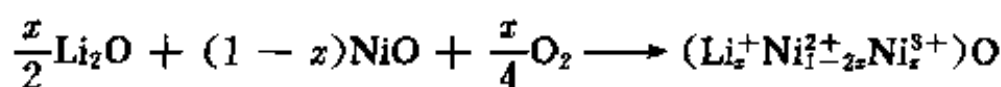


图 5.27 SiC 半导体的电导特性

置换固溶的结果同样可以形成 *n* 型半导体。

把少量氧化锂加入氧化镍中,将此混合物在空气中烧成,可得电阻率极低的半导体($\rho=1\Omega\cdot\text{cm}$)其反应式如下



结果在正常的阳离子位置上,通过引进低价离子 Li^+ 促进了高价的 Ni^{3+} 的离子的生成。 Ni^{3+} 离子可以看成($\text{Ni}^{2+} + \text{空穴}$)。此过程提供与 Li 掺杂量相同数量的空穴,因而为 *p* 型半导体。

对于价控半导体,可以通过改变杂质的组成,获得不同的电性

能,但必须注意杂质离子应具有和被取代离子几乎相同的尺寸,而且杂质离子本身有固定的价数,具有高的离子化势能。表 5.6 列举了一些价控半导体的代表。

表 5.6 价控半导体陶瓷

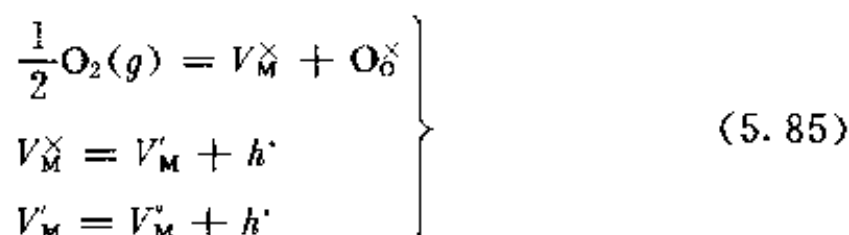
基 体	掺 杂	生成缺陷种类		半导体类型	应 用
NiO	Li ₂ O	Li _{Ni}	Ni _{Li}	p	热敏电阻
CoO	Li ₂ O	Li _{Co}	Co _{Li}	p	热敏电阻
FeO	Li ₂ O	Li _{Fe}	Fe _{Li}	p	热敏电阻
MnO	Li ₂ O	Li _{Mn}	Mn _{Li}	p	热敏电阻
ZnO	Al ₂ O ₃	Al _{Zn}	Zn _{Al}	n	气敏元件
TiO ₂	Ta ₂ O ₅	Ta _{Ti}	Ti _{Ta}	n	气敏元件
Bi ₂ O ₃	BaO	Ba _{Bi}	Bi _{Ba}	p	高阻压敏材料组分
Cr ₂ O ₃	MgO	Mg _{Cr}	Cr _{Mg}	p	高阻压敏材料组分
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ti _{Fe}	Fe _{Ti}	n	
BaTiO ₃	La ₂ O ₃	La _{Ba}	Ti _{La}	n	PTC
BaTiO ₃	Ta ₂ O ₅	Ta _{Ti}	Ti _{Ta}	n	PTC
LaCrO ₃	CaO	Ca _{La}	Cr _{Ca}	p	高温电阻发热体
LaMnO ₃	SrO	Sr _{La}	Mn _{Sr}	p	高温电阻发热体
K ₂ O · 11Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ti _K	Fe _{Ti}	n	离子-电子混合电导
SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Sb _{Sn}	Sn _{Sb}	n	透明电极

(2) 组分缺陷

非化学计量配比的化合物中,由于晶体化学组成的偏离,形成离子空位或间隙离子等晶格缺陷称为组分缺陷。这些晶格缺陷的种类、浓度将给材料的电导带来很大的影响。

阳离子空位 金属氧化物 MnO, FeO, CoO, NiO 等由于氧过剩,通常写为 M_{1-δ}O。δ 值决定于温度和周围氧分压的大小,并因物

质种类而异。在平衡状态下,缺陷化学反应如下:



在这些金属氧化物中,阳离子通常为正二价,一旦氧过剩,为了保持电中性条件,一部分阳离子变成正三价,这可视为二价阳离子俘获一个空穴,形成弱束缚空穴。通过热激活,极易放出空穴而参与电导,成为 p 型半导体。从能带构造来看,如图 5.28 所示, $V_{\text{M}}^{\times}, V_{\text{M}}'$

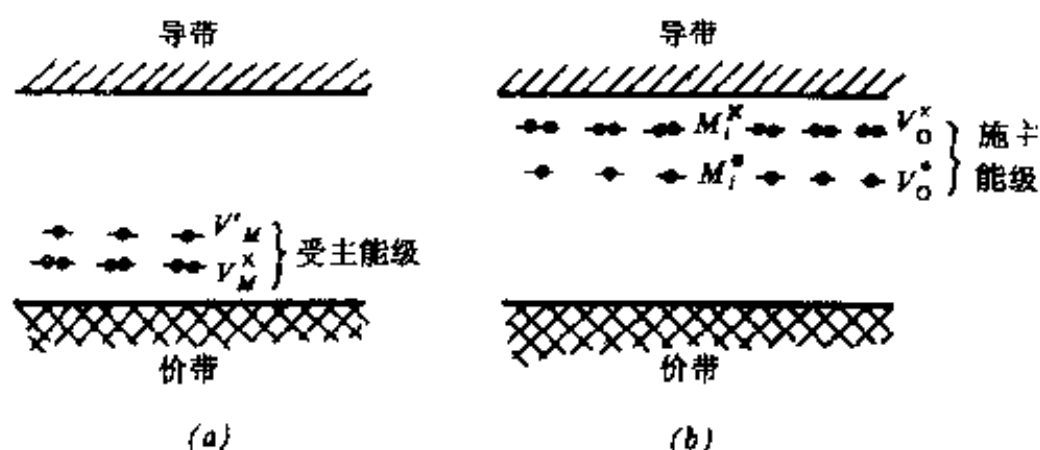


图 5.28 氧过剩型(a)、氧不足型(b)的非化学计量配比氧化物的能带构造和晶格缺陷的能级模型

在能带间隙内形成受主能级,这些空位的电离在价带顶部产生空穴,从而形成 p 型半导体。如果在一定温度下,阳离子空位全部电离成 V_{M}'' ,根据质量作用定律,由式 5.85 可写出平衡常数

$$K_p = [V_{\text{M}}''] [\text{O}_{\text{O}}^{\times}] [h^{\cdot}]^2 / P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

从而得到

$$[h^{\cdot}] = 2[V_{\text{M}}''] \propto P_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (5.86)$$

因此,在一定温度下,空穴浓度和氧分压的 $1/6$ 次方成正比。若迁移率 μ 不随氧分压变化,则电导率和 $P_{\text{O}_2}^{1/6}$ 成正比。图 5.29 为 NiO

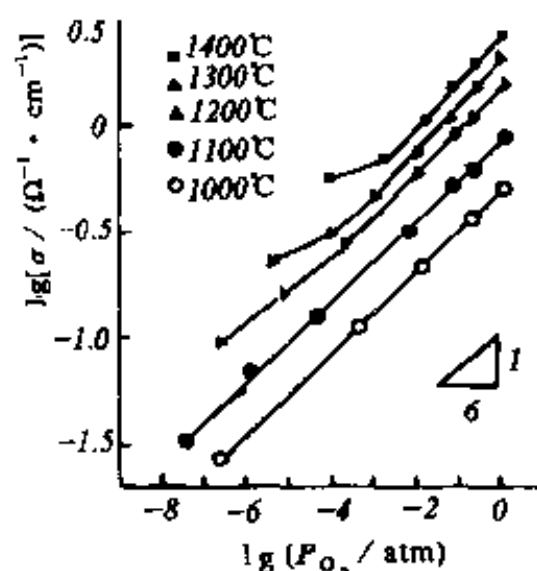
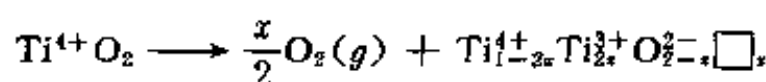


图 5.29 NiO 单晶高温电导与氧分压的关系

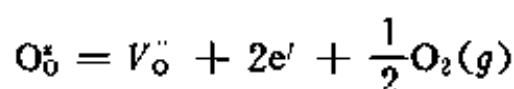
单晶高温电导与氧分压关系的实际测量结果。

阳离子空位是一个负电中心，能束缚空穴。此空穴是弱束缚的。这种束缚了空穴的阳离子空位的能级距价带顶部很近，当吸收外来能量时，价带中的电子很容易跃迁到此能级上，形成导电的空穴。吸收能量对应一定波长的可见光能量，从而使晶体具有某种特殊的颜色。这种俘获了空穴的阳离子空位(负电中心)叫做 V^- -心。 V^- -心也称为色心。

阴离子空位 TiO_2 等金属氧化物，在还原气氛焙烧时，还原气氛夺取了 TiO_2 中的部分氧在晶格中产生氧空位。每个氧离子在离开晶格时要交出两个电子。这两个电子可将两个 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} ，但三价 Ti^{3+} 离子不稳定，会恢复四价放出两个电子



式中 \square 为氧离子缺位。由于氧离子缺位，分子表达式为 TiO_{2-x} 。上述反应的缺陷平衡式为



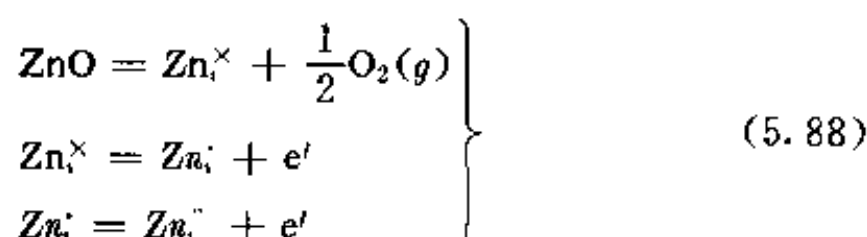
同样，利用质量作用定律，可以得到

$$[e'] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (5.87)$$

氧离子空位相当于一个带正电荷的中心，能束缚电子。被束缚的电子处在氧离子空位上，为最邻近的 Ti^{4+} 所共有，它的能级距导带很近，如图 5.28(b) 所示。当受激发时，该电子可跃迁到导带中

去,因而具有导电能力,形成 n 型半导体。因此俘获了电子的阴离子空位的性质同杂质半导体的施主能级很相似,相当于 n 型半导体的特征。通常将以上这类俘获了电子的阴离子空位称为 F -心。当吸收外来能量时,这个电子跃迁到激发态能级上,这个能量对应于一定波长的可见光的能量。因此这种晶体对某种波长的光具有特殊的吸收能力,也即具有某种特殊的颜色。这就是 TiO_2 在还原气氛中会发黑的原因。所以 F -心也称为色心。

间隙离子 金属氧化物 ZnO 中,由于金属离子过剩形成间隙离子缺陷,通常表示为 Zn_{1+x}O 。在一定温度下, ZnO 晶体和周围氧分压处于平衡状态,其缺陷化学反应为



同样,利用质量作用定律,当生成的主要缺陷为 Zn_i^\times 时,其电子浓度为

$$[e'] = [\text{Zn}_i^\times] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (5.89)$$

当主要缺陷为 Zn_i'' 时,其电子浓度为

$$[e'] = 2[\text{Zn}_i''] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6} \quad (5.90)$$

间隙离子缺陷在能带间隙内,形成施主中心,如图 5.28(b)所示,其施主能级距导带底部很近,例如 Zn_i^\times 的能级距导带底部约为 0.05eV , Zn_i' 的能级距导带底部约为 2.2eV ,因此 Zn_i^\times 较易吸收外界能量而电离。电子跃迁至导带,从而参与电导,形成 n 型半导体。

某一材料是 n 型半导体还是 p 型半导体?或者说它主要为电子电导还是空穴电导?可以用霍尔效应或温差电动势效应来判断。实际材料所属半导体类型见表 5.7。

表 5.7 部分半导体材料

n-型					
TiO ₂	Nb ₂ O ₅	CdS	Cs ₂ Se	BaTiO ₃	Hg ₂ S
V ₂ O ₅	MoO ₃	CdSe	BaO	PbCrO ₄	ZnF ₂
V ₃ O ₅	CdO	SnO ₂	Ta ₂ O ₅	Fe ₃ O ₄	ZnO
Ag ₂ S	CsS	WO ₃			
p-型					
Ag ₂ O	CoO	Cu ₂ O	SnS	Bi ₂ Te ₃	MoO ₂
Cr ₂ O ₃	SnO	Cu ₂ S	Sb ₂ S ₃	Te	Hg ₂ O
MnO	NiO	Pr ₂ O ₃	CuI	Se	
两性的					
Al ₂ O ₃	SiC	PbTe	Si	Ti ₂ S	Mn ₃ O ₄
PbS	UO ₂	Ge	Co ₃ O ₄	PbSe	IrO ₂ , Sn

五、晶格缺陷与电子电导

实际晶体中的缺陷结构是比较复杂的,为简化起见,在研究缺陷的平衡过程中,我们把缺陷的生成反应看作化学反应,而且质量作用定律适用于缺陷化学反应。

下面以离子晶体 MO 为例,研究该晶体中缺陷种类、浓度与温度、氧分压和杂质的关系。在 MO 晶体中假定存在着 $V''_M, V^{\bullet}_O, e', h'$ 四种点缺陷。当缺陷浓度较小时,缺陷之间的相互作用可以忽略。当 MO 与周围氧分压处于平衡状态下,以下四种关系式成立。

$$null^* = V''_M + V^{\bullet}_O, [V''_M][V^{\bullet}_O] = K_s \quad (5.91)$$

$$null = h' + e', pn = K_i \quad (5.92)$$

$$\frac{1}{2}O_2 = V''_M + 2h' + O^{\times}_O, [V''_M]p^2 = KP_{O_2}^{1/2} \quad (5.93)$$

$$2[V''_M] + n = 2[V^{\bullet}_O] + p \quad (5.94)$$

这里 * null 表示零状态。四个未知数可由此四个方程求解,将式中的 $[V_M]$, $[V_O]$, n 均用 p 表示,然后互代化简,得到下式

$$2K_s P_{O_2}^{1/2} p^4 + K p^3 - K K_s p^2 - 2K^2 P_{O_2}^{1/2} = 0$$

但是 p 的四次方程的求解是困难的。采用最初由 Brouwer 提出,并由 Kröger-Vink 进一步完善的近似方法,比较简单方便。

1. 在温度一定的条件下,氧分压的影响

当 $K_i > K_s$ 时,即电子缺陷较肖特基缺陷容易生成时,氧分压的影响分成三个区介绍如下:

(I) 高氧分压区 因为 $p \gg 2[V_O]$, $2[V_M] \gg n$, 所以电中性条件可以简化为

$$2[V_M] = p \quad (5.95)$$

由式(5.91)、(5.92)、(5.93),可以得到

$$p = 2[V_M] = \sqrt[3]{2K P_{O_2}^{1/2}}$$

$$n = K_i / \sqrt[3]{2K P_{O_2}^{1/2}}$$

$$[V_O] = (2K_s / \sqrt[3]{2K}) P_{O_2}^{-1/3}$$

在该氧分压区,各种缺陷浓度随氧分压的变化曲线如图 5.33 (I) 所示。

(II) 中氧分压区 在(I)区中,随着氧分压的降低,电子浓度 n 升高。进入中氧分压区时, $p \gg 2[V_O]$, $n \gg 2[V_M]$, 所以电中性条件为

$$n = p \quad (5.96)$$

从而可得

$$p = n = \sqrt{K_i}$$

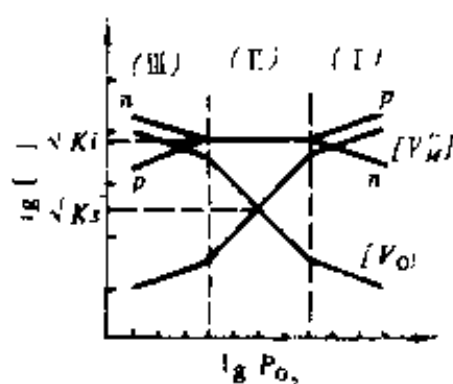


图 5.30 Kröger-Vink 图
($K_i > K_s$)

$$[V_M^*] = (K/K_i)P_{O_2}^{1/2}$$

$$[V_O^*] = (K_i K_s/K)P_{O_2}^{-1/2}$$

这样便得到图 5.30(Ⅰ)的变化曲线。

(Ⅱ) 低氧分压区 随着氧分压的降低, $[V_O^*]$ 浓度升高。进入Ⅲ区, $2[V_O^*] \gg p, n \gg 2[V_M^*]$, 此时电中性条件变为

$$n = 2[V_O^*] \quad (5.97)$$

可以得到如下关系, 见图 5.33(Ⅲ)

$$n = 2[V_O^*] = \sqrt[3]{2K_s K_i^2 / K} P_{O_2}^{-1/6}$$

$$p = K_i \sqrt[3]{K / 2K_s K_i^2} \times P_{O_2}^{1/6}$$

$$[V_M^*] = 2K_s \sqrt[3]{K / 2K_s K_i^2} \times P_{O_2}^{1/6}$$

当 $K_s > K_i$ 时, 在各个氧分压区中的电中性条件可以近似简化如下:

$$(I) \text{ 区: } 2[V_M^*] = p$$

$$(II) \text{ 区: } [V_M^*] = [V_O^*]$$

$$(III) \text{ 区: } n = 2[V_O^*]$$

同与前面一样的分析法, 可以求得 Kröger-Vink 图, 如图 5.31 所示。

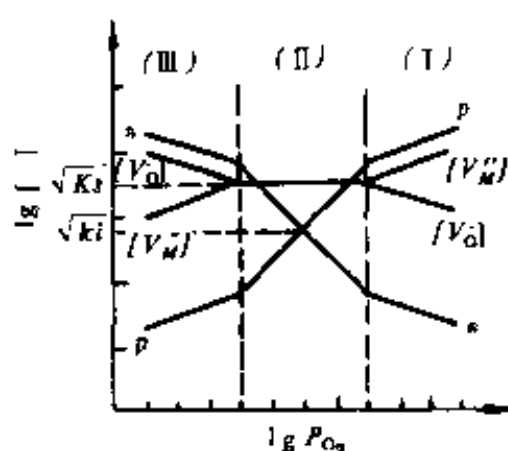


图 5.31 Kröger-Vink 图 ($K_s > K_i$)

2. 杂质的影响

下面我们讨论晶体中含有杂质或有意识地掺杂后, 缺陷浓度将发生怎样的变化。当 $K_i > K_s$ 时, 如果杂质含量极微, 即远小于 $\sqrt{K_i}$ 的情况下, 杂质的影响可以忽略。若杂质含量大于 $\sqrt{K_i}$, 且缺陷之间无相互作用, 那么杂质将对缺陷的生成产生影响。

若杂质是一价阳离子 L_m^+ 时, 其电中性条件为

$$[L_m^+] + 2[V_M^*] + n = 2[V_O^*] + p \quad (5.98)$$

若杂质是三价阳离子 N_M^\bullet 时,其电中性条件为

$$2[V_M^\bullet] + n = [N_M^\bullet] + 2[V_O^\bullet] + p \quad (5.99)$$

(1) 三价阳离子的影响

(I) 高氧分压区 电中性条件近似为

$$2[V_M^\bullet] = p$$

因此各缺陷浓度随氧分压的变化与前一节(I)区相同

$$p = 2[V_M^\bullet] = \sqrt[3]{2K} P_{O_2}^{1/6}$$

随着氧分压下降, $[V_M^\bullet]$ 浓度减小, 于是进入次高氧分压区。

(II) 次高氧分压区 电中性条件为

$$2[V_M^\bullet] = [N_M^\bullet] \quad (5.100)$$

在该区内

$$p = (2K/[N_M^\bullet])^{1/2} P_{O_2}^{1/4}$$

$$n = K_s([N_M^\bullet]/2K)^{1/2} P_{O_2}^{-1/4}$$

$$[V_O^\bullet] = 2K_s/[N_M^\bullet]$$

氧分压进一步降低, n 将增加, 从而进入(III)区。

(III) 中氧分压区 电中性条件为

$$n = [N_M^\bullet] \quad (5.101)$$

各缺陷浓度随氧分压的变化式为

$$p = K_s/[N_M^\bullet]$$

$$[V_M^\bullet] = (K[N_M^\bullet]^2/K_s^2) P_{O_2}^{1/2}$$

$$[V_O^\bullet] = (K_s K_s^2 / K [N_M^\bullet]^2) P_{O_2}^{-1/2}$$

(IV) 低氧分压区 这时 $[N_M^\bullet]$ 很小, 可忽略不计, 电中性条件为

$$n = 2[V_O^\bullet]$$

因此与前一节的(III)区相同。三价阳离子杂质对缺陷浓度随氧分压变化的影响示于图 5.32。

(2) 一价阳离子杂质的影响

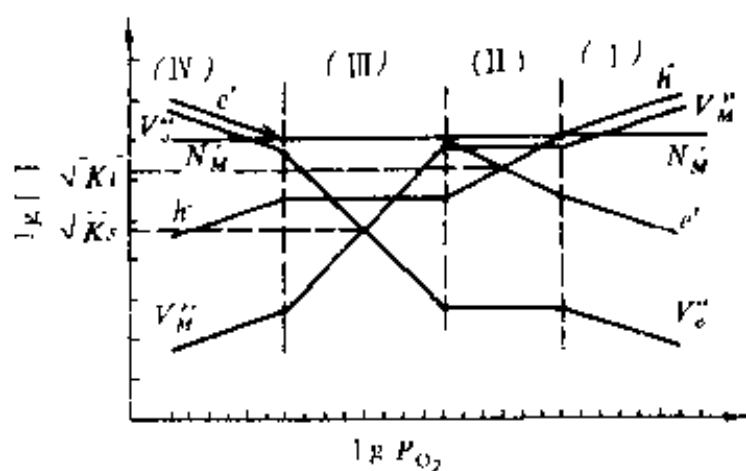


图 5.32 掺三价阳离子的 Kroger-Vink 图($K_i > K_s$)

--价阳离子杂质(I),(IV)区氧分压区的电中性条件与三价杂质的情况相同。

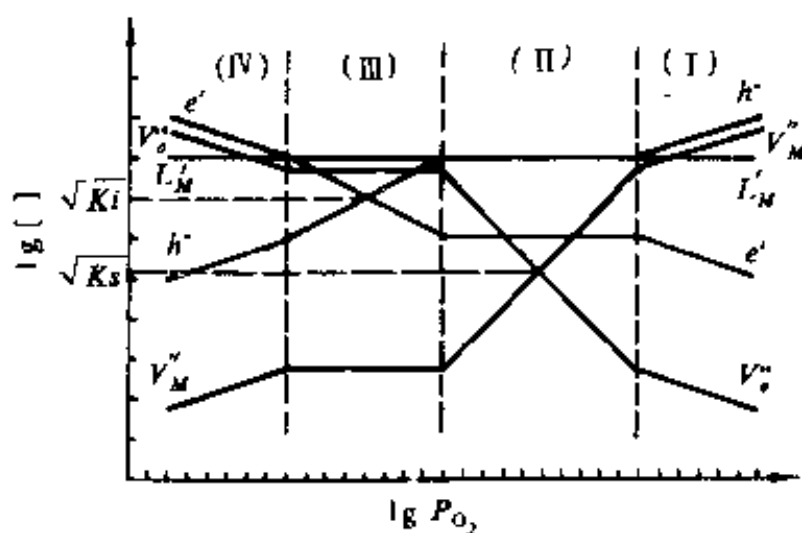


图 5.33 掺--价阳离子的 Kroger-Vink 图($K_i > K_s$)

(II) 次高氧分压区 其电中性条件为

$$P = [L_M^{\cdot}] \quad (5.102)$$

因此

$$n = K_i/[L_M^{\cdot}]$$

$$[V_M^{\cdot}] = K/[L_M^{\cdot}]^2 P_{O_2}^{1/2}$$

$$[V_{\text{O}}^{\bullet}] = K_s [L_M]^2 / K P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

(II) 中氧分压区, 电中性条件为

$$2[V_{\text{O}}^{\bullet}] = [V_M^{\bullet}] \quad (5.103)$$

由此可得

$$[V_M^{\bullet}] = 2K_s / [V_M^{\bullet}]$$

$$p = (K[L_M] / 2K_s)^{1/2} P_{\text{O}_2}^{1/4}$$

$$n = K_s (2K_s / K[L_M])^{1/2} P_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

3. 温度的影响

下面我们研究氧分压一定的条件下, 改变温度时, 缺陷浓度是如何变化的。

缺陷生成反应的平衡常数包括二部分: 熵变和焓变。熵变若不随温度变化, 则平衡常数的一般表达式为

$$K = K^0 \exp(-\Delta H/kT) \quad (5.104)$$

其中 K^0 包含熵变项, 且是不随温度变化的常数, 因此, 焓变 ΔH 的大小与符号都直接影响缺陷浓度随温度的变化。

对于图 5.30 中 $K_1 > K_2$ 的情况, 若在中氧分压区, 电中性条件为 $n=p$, 因此

$$n = p = \sqrt{K_1} = \sqrt{K_1^0} \exp(-\Delta H_1/2kT) \quad (5.105)$$

在上式成立的温度范围内,

$$[V_M^{\bullet}] = K/p^2 = (K^0/K_1^0) \exp[-(\Delta H - \Delta H_1)/kT]$$

$$[V_{\text{O}}^{\bullet}] = K_s/[V_M^{\bullet}] = (K_s^0 K_1^0/K^0) \exp[-(\Delta H_s - \Delta H + \Delta H_1)/kT]$$

若令 $\Delta H : \Delta H_1 : \Delta H_s = 1 : 2 : 3$, 那么 $\ln n - \frac{1}{T}$, $\ln p - \frac{1}{T}$, $\ln [V_M^{\bullet}]$

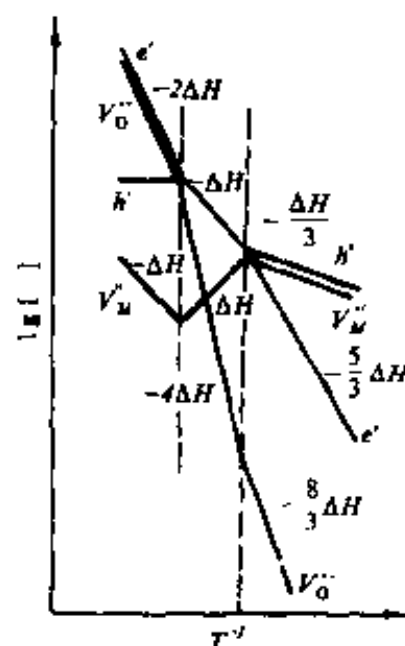


图 5.34 缺陷浓度与温度的关系

$-\frac{1}{T}, \ln[V_{\text{O}}^{\bullet}] - \frac{1}{T}$ 图的斜率分别为 $-\Delta H/k, \Delta H/k, -4\Delta H/k$ 。因此, 当温度升高, $[V_{\text{O}}^{\bullet}]$ 的浓度激增, 电中性条件将进入 $n=2[V_{\text{O}}^{\bullet}]$ 的温度范围内; 相反, 若温度降低, $[V_{\text{M}}^{\bullet}]$ 的浓度增大, 电中性条件将变为

$$2[V_{\text{M}}^{\bullet}] = p \quad (5.106)$$

由此可得到图 5.34 所示温度对缺陷的影响结果。图 5.30 中的低氧分压区和高氧分压区内, 温度对缺陷浓度的影响结果基本上同图 5.34 类似, 只是实际温度范围有差别而已。

以上我们分析了氧分压、杂质和温度对缺陷的种类和浓度的影响。根据电导率的一般公式

$$\sigma = \sum_i n_i e \mu_i$$

在一定温度范围内, 迁移率 μ 通常可视为常数, 因此电导率的变化趋势将同载流子浓度的变化趋势相似。而载流子浓度决定于主缺陷的浓度。因此晶格缺陷和缺陷化学理论是研究材料电导的基础。

§ 5.4 玻璃态电导

在这一节里, 着重讨论玻璃相对材料电导的影响, 也介绍玻璃材料的电导特性。

在含有碱金属离子的玻璃中, 基本上表现为离子电导。玻璃体的结构比晶体疏松, 碱金属离子能够穿过大于其原子大小的距离而迁移, 同时克服一些位垒。玻璃与晶体不同, 玻璃中碱金属离子的能阱不是单一的数值, 有高有低, 如图 5.35 所示。这些位垒的体积平均值就是载流子的活化能。

纯净玻璃的电导一般较小, 但如含有少量的碱金属离子就会使电导大大增加。这是由于玻璃的结构松散, 碱金属离子不能与两个氧原子联系以延长点阵网络, 从而造成弱联系离子, 因而电导大

大增加。在碱金属氧化物含量不大的情况下,电导率 σ 与碱金属离子浓度有直线关系。到一定限度时,电导率指数增长。这是因为碱金属离子首先填充在玻璃结构的松散处,此时碱金属离子的增加只是增加电导载流子数。当孔隙被填满之后继续增加碱金属离子,就开始破坏原来结构紧密的部位,使整个玻璃体结构进一步松散,因而活化能降低,电导率指数式上升。

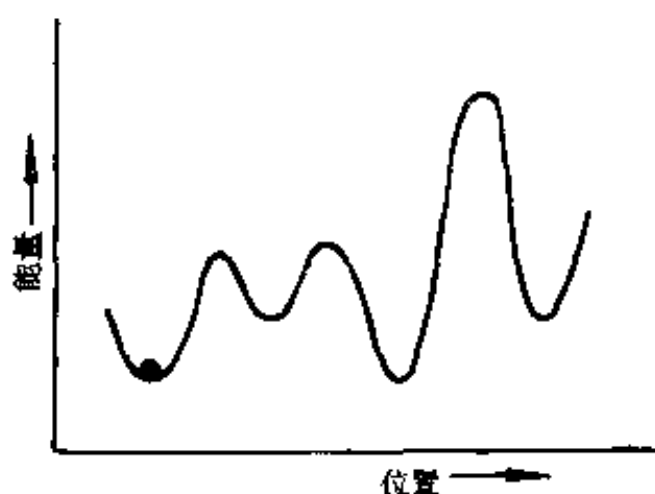


图 5.35 一价正离子在玻璃中的位垒

在生产实际中发现,利用双碱效应和压碱效应,可以减少玻璃的电导率,甚至可以使玻璃电导率降低 4—5 个数量级。

双碱效应是指当玻璃中碱金属离子总浓度较大时(占玻璃组成 25—30%),碱金属离子总浓度相同的情况下,含两种碱金属离子比含一种碱金属离子的玻璃电导率要小。当两种碱金属浓度比例适当时,电导率可以降到很低(图 5.36)。

这种现象的解释如下: K_2O ,

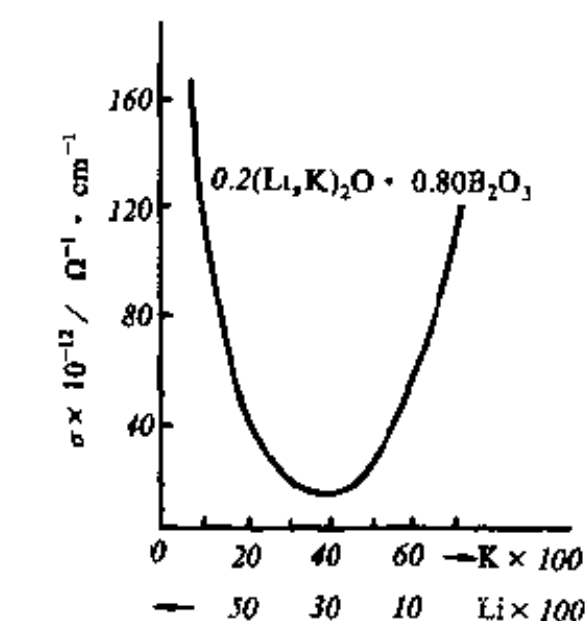


图 5.36 硼钾锂玻璃电导率与锂、钾含量的关系

Li_2O 氧化物中, K^+ 和 Li^+ 占据的空间与其半径有关。因为 $(r_{K^+} >$

r_{Li^+}), 在外电场作用下, 一价金属离子移动时, Li^+ 离子留下的空位比 K^+ 留下的空位小, 这样 K^+ 只能通过本身的空位。 Li^+ 进入体积大的 K^+ 空位中, 产生应力, 不稳定, 因而也是进入同种离子空位较为稳定。这样互相干扰的结果使电导率大大下降。此外由于大离子 K^+ 不能进入小空位, 使通路堵塞, 妨碍小离子的运动, 迁移率也降低。

压碱效应是指含碱玻璃中加入二价金属氧化物, 特别是重金属氧化物, 使玻璃的电导率降低。相应的阳离子半径越大, 这种效应越强。这是由于二价离子与玻璃中氧离子结合比较牢固, 能嵌入玻璃网络结构, 以致堵住了迁移通道, 使碱金属离子移动困难, 因而电导率降低。当然, 如用二价离子取代碱金属离子, 也得到同样效果。图 5.37 为 $0.18\text{Na}_2\text{O}-0.82\text{SiO}_2$ 玻璃中, 各种氧化物置换 SiO_2 后, 其电阻率的变化情况, 表明 CaO 提高电阻率的作用最显著。

无机材料中的玻璃相, 往往也含有复杂的组成, 一般玻璃相的电导率比晶体相高, 因此对介质材料应尽量减少玻璃相的电导。上述规律对陶瓷中的玻璃相也是适用的。

半导体玻璃作为新型电子材料非常引人注目。半导体玻璃按其组成可分为: (1) 金属氧化物玻璃 (SiO_2 等); (2) 硫属化物玻璃 (如 $\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ 等与金属的化合物); (3) $\text{Ge}, \text{Si}, \text{Se}$ 等元素非晶态半导体。表 5.8 列出代表性硫属化物半导体玻璃的组成与性能。

含有变价过渡金属离子的某些氧化物玻璃呈现出电子电导性。最有名的是磷酸钒和磷酸铁玻璃。硫属化物玻璃是以 $\text{As}, \text{Te}, \text{S}, \text{Se}$ 等为主, 添加 $\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sb}$ 等形成多成分系玻璃。硫属化物多成分系玻璃由于成分不同, 具有特有的玻璃化区域和物理状态。其中以 $\text{Si}-\text{As}-\text{Te}$ 系玻璃研究较多。该系材料在其玻璃化区域内呈现出半导体性质; 在玻璃化区域以外, 存在着结晶化状态, 形成多晶体, 表现出金属电导性。大多数硫属化物玻璃的电导过程为热激活过程, 与本征半导体的电导相似。这是因为非晶态的半导体玻璃存在

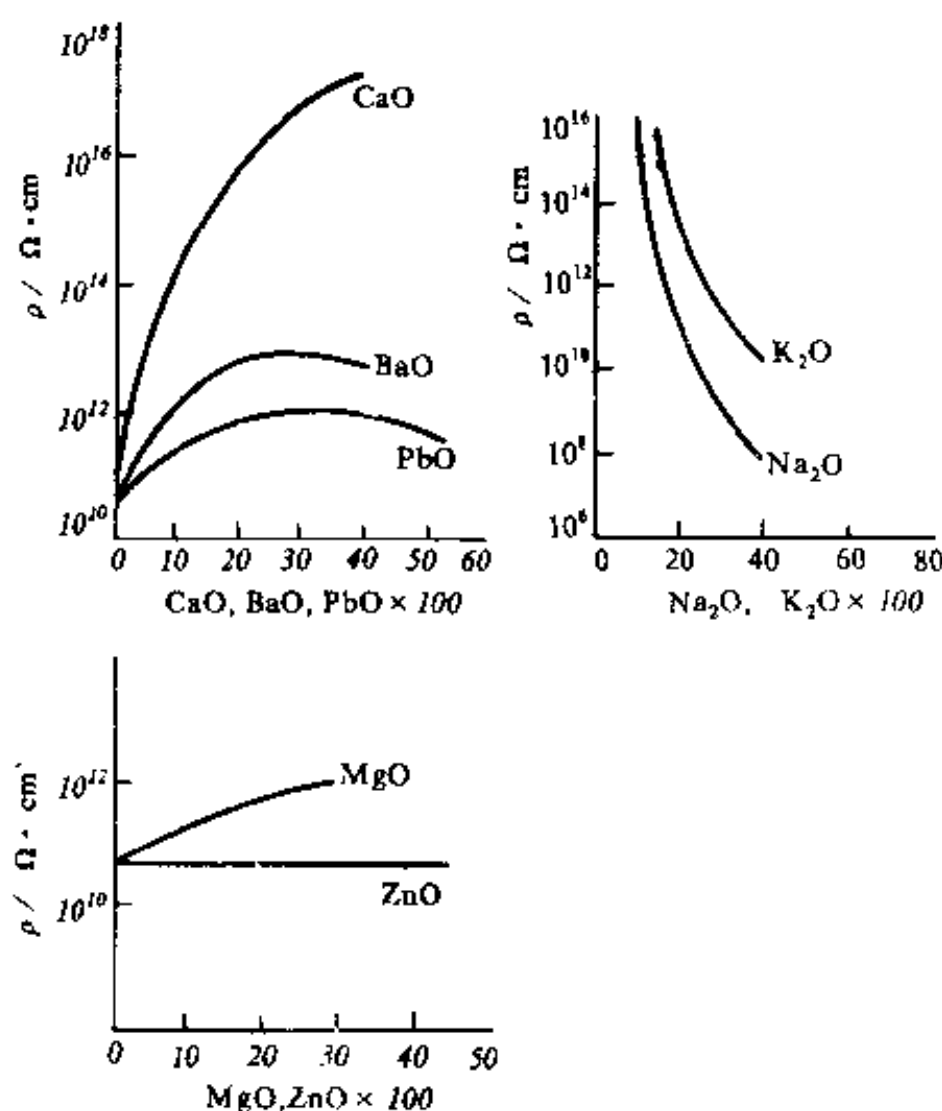


图 5.37 $0.18\text{Na}_2\text{O}-0.82\text{SiO}_2$ 玻璃中 SiO_2 被其它氧化物置换的效应

很多悬空键和区域化的电荷位置,从能带结构来看,在价带和导带之间存在很多局部能级,因此对杂质不敏感。从而难于进行价控,难于形成 $p-n$ 结。采用 SiH_4 的辉光放电法所形成的非晶态硅,由于悬空键被 H 所补偿成为 $\alpha\text{-Si:H}$,能实现价控,并在太阳能电池上获得应用。

表 5.8 硫属化物半导体玻璃的组成与性能

材料组成	透光范围 (μm)	折射率 N	软化点 ($^{\circ}\text{C}$)	热膨胀系数 α ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	硬度 (Knoop)	弹性模量 (GPa)
$\text{Si}_{25}\text{As}_{25}\text{Te}_{50}$	2—9	2.93	317	13	167	—
$\text{Ge}_{10}\text{As}_{20}\text{Te}_{70}$	2—20	3.55	178	18	111	—
$\text{Si}_{15}\text{Ge}_{10}\text{As}_{25}\text{Al}_{50}$	2—12.5	3.06	320	10	179	—
$\text{Ge}_{30}\text{P}_{10}\text{S}_{60}$	2—8	2.15	520	15	185	—
$\text{Ge}_{40}\text{S}_{60}$	0.9—12	2.30	420	14	179	—
$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	1—15	2.62	326	15	154	29
$\text{As}_{50}\text{S}_{20}\text{Se}_{30}$	1—13	2.53	218	20	121	14
$\text{As}_{60}\text{S}_{20}\text{Se}_{20}\text{Te}_{10}$	1—13	2.51	195	27	94	10
$\text{As}_{95}\text{S}_{10}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$	1—12	2.70	176	25	106	17
$\text{As}_{38.7}\text{Se}_{61.3}$	1—15	2.79	202	19	114	17
$\text{As}_8\text{Se}_{92}$	1—19	2.48	70	34	—	—
$\text{As}_{40}\text{S}_{60}(\text{As}_2\text{S}_3)$	1—11	2.41	210	25	109	16

§ 5.5 无机材料的电导

无机材料具有较复杂的显微结构、往往为多晶多相,含有晶粒、晶界、气孔等。因此,无机材料的电导比起单晶和均质材料要复杂得多。本节所论述的无机材料的电导一般原理,同样适用于其它结构复杂的无机材料。

一、多晶多相固体材料的电导

陶瓷材料通常为多晶多相材料。一般,微晶相、玻璃相的电导率较高。因为玻璃相结构松弛,微晶相缺陷多,活化能比较低。由于玻璃相几乎填充了坯体的晶粒间隙,形成连续网络,因而含玻璃相的陶瓷,其电导很大程度上决定于玻璃相。含有大量碱性氧化物的无定形相的陶瓷材料的电导率较高。实际材料中,作绝缘子用的

电瓷含有大量碱金属氧化物,因而电导率较大,刚玉瓷(Al_2O_3)含玻璃相少,电导率就小。

无机材料的固溶体和均匀混合体的电阻率如图 5.38 所示。但是陶瓷材料情况比较复杂,其导电机构有电子电导又有离子电导。一般杂质及缺陷的存在是影响导电性的主要内在因素,因而多晶多相材料中,如形成间隙或缺陷固溶体,其电导率增大。对于多价阳离子的固溶体,当非金属原子过剩,形成空穴半导体;当金属原子过剩时,形成电子半导体。

晶界对多晶材料的电导影响应联系到离子运动的自由程及电子运动的自由程。对离子电导,离子运动的自由程的数量级为原子间距;对电子电导,电子运动的自由程为 $100\text{--}150\text{ \AA}$ 。因此,除了薄膜及超细颗粒外,晶界的散射效应比晶格小得多,因而均匀材料的晶粒大小对电导影响很小。相反,半导体材料急剧冷却时,晶界在低温已达平衡,结果晶界比晶粒内部有较高的电阻率。由于晶界包围晶粒,所以整个材料有很高的直流电阻。例如 SiC 电热元件,二氧化硅在半导体颗粒间形成,晶界中 SiO_2 越多,电阻越大。对于少量气孔分散相,气孔率增加,陶瓷材料的电导率减少。这是由于一般气孔相电导率较低。如果气孔量很大,形成连续相,电导主要受气相控制。这些气孔形成通

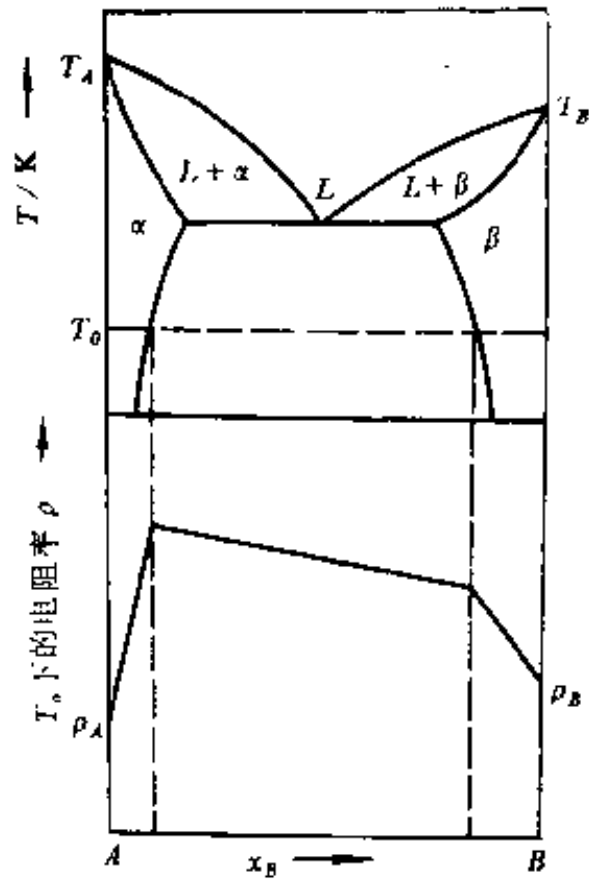


图 5.38 二元低共熔体系中
电阻率-组成关系

道,使环境中的潮气、杂质很易进入,对电导有很大的影响。因此提高密度仍是很重要的。

与气孔相类似,各相组成对电导率的影响可参阅热导部分,其规律性类似。

材料的电导在很大程度上决定于电子电导。这是由于与弱束缚离子比较,杂质半束缚电子的离解能很小,容易被激发,因而载流子的浓度可随温度剧增。此外,电子或空穴的迁移率比离子迁移率要大许多个数量级。例如对于岩盐中钠离子活化能为 1.75eV ,而半导体硅的施主能级才 0.04eV ,相差 44 倍。二者迁移率相差更大。二氧化钛中电子迁移率约为 $0.2\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$,而铝硅酸盐陶瓷中离子迁移率只有 $10^{-9}—10^{-12}\text{cm}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$,因此材料中电子载流子只要有离子载流子的 $(10^9—10^{12})$ 分之一,就可以达到相同的电导数值。所以在绝缘材料生产工艺中,严格控制烧成气氛,减少电子电导是很关键的。

总之,对于多晶多相陶瓷材料来说,其电导是各种电导机制的综合作用, $\sigma = \sum \sigma_i$,但可归纳为离子电导,电子电导。表 5.9 列出了一些材料的各种电导机构的成分 $t_i, t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma}$ 。

· 表 5.9 一些材料的导电机构

化 合 物	温度(°C)	t_+	t_-	t_e
NaCl	400	1.00	0.00	
	600	0.95	0.05	
KCl	435	0.96	0.04	
	600	0.88	0.12	
AgCl	20—350	1.00		
AgBr	20—300	1.00		
BF ₃	500		1.00	
PbF ₂	200		1.00	

续表

化 合 物	温度(℃)	t_{+}	t_{-}	t_e
CuCl	20	0.00		1.00
	360	1.00		0.00
ZrO ₂ +7%CaO	>700	0.00	1.00	10 ⁻⁴
FeO	800	10 ⁻⁴		1.00
ZrO ₂ +18%CeO ₂	1500	—	0.52	0.48
ZrO ₂ +50%CeO ₂	1500	—	0.15	0.85
Na ₂ O·CaO·SiO ₂	—	1.00(Na ⁺)		
	1500	0.1(Ca ²⁺)	—	0.9

二、次级现象

1. 空间电荷效应

在测量陶瓷电阻时,经常可以发现,加上直流电压后,电阻需要经过一定的时间才能稳定。切断电源后,将电极短路,发现类似的反向放电电流,并随时间减小到零,如图 5.39,随时间变化的这部分电流称为吸收电流,最后恒定的电流称为漏导电流,这种现象称为吸收现象。

吸收现象主要是因为在外电场作用下,瓷体内自由电荷重新分布的结果。当不加电场时,因热扩散,正负离子在瓷体内均匀分布,各点的密度、能级大致一致。但在电场作用下,正负离子分别向负、正极移动,引起介质内各点离子密度变化,

并保持在高势垒状态。在介质内部,离子减少,在电极附近离子增加,或在某地方积聚,这样形成自由电荷的积累,称空间电荷,也叫容积电荷。空间电荷的形成和电位分布改变了外电场在瓷体内的

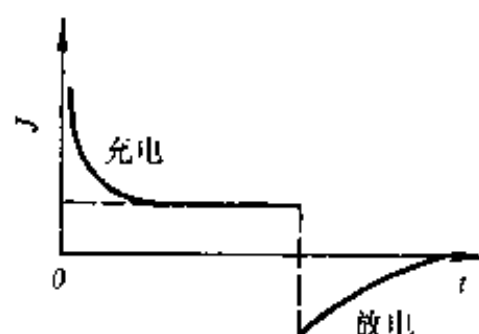


图 5.39 电流吸收现象

电位分布,因此引起电流变化。

空间电荷的形成主要是因为陶瓷内部具有微观不均匀结构,因而各部分的电导率不一样。运动的离子被杂质、晶格畸变、晶界所阻止,致使电荷聚集在结构不均匀处;其次在直流电场中,离子电导的结果,在电极附近生成大量的新物质,形成宏观绝缘电阻不同的两层或多层介质;另外,介质内的气泡、夹层等宏观不均匀性,在其分界面上有电荷积聚,形成电荷极化;这些都可导致吸收电流产生。

电流吸收现象主要发生在离子电导为主的陶瓷材料中。电子电导为主的陶瓷材料,因电子迁移率很高,所以不存在空间电荷和吸收电流现象。

2. 电化学老化现象

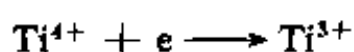
不仅离子电导,而且电子电导为主的瓷介材料都有可能发生电化学老化现象。电化学老化是指在电场作用下,由于化学变化引起材料电性能不可逆的恶化。

一般电化学老化的原因主要是离子在电极附近发生氧化还原过程,有下面几种情况:

(1) 阳离子-阳离子电导 参加导电的为阳离子。晶相玻璃相中的一价正离子活动能力强,迁移率大;同时电极的 Ag^+ 也能参与漏导。最后两种离子在阴极处都被电子中和,形成新物质。

(2) 阴离子-阳离子电导 参加导电的既有正离子,也有负离子。它们分别在阴极、阳极被中和,形成新物质。

(3) 电子-阳离子电导 参加导电的为一种阳离子,还有电子。这种机构通常在具有变价阳离子的介质中发生。例如含钛陶瓷,除了纯电子电导以外,阳离子 Ti^{4+} 发生电还原过程



(4) 电子-阴离子电导 参加导电的为一种阴离子,还有电子。例如 TiO_2 在高温下发生缺氧过程,在高温下,氧离子在阳极放

出氧气和电子,在阴极 Ti^{4+} 被还原成 Ti^{3+}



由上可看出陶瓷电化学老化的必要条件是介质中的离子至少有一种参加电导。如果电导纯属电子,则电化学老化不可能发生。

金红石瓷、钙钛矿瓷的离子电导虽比电子电导小得多,但在高温和使用银电极的情况下,银电极容易发生 Ag^+ 扩散入介质,并经过一定时间后,足以使材料老化。

含钛陶瓷、滑石瓷等在高温和银电极情况下老化十分严重,因而不宜在高温下运行。对于使用严格的场合,除选用无钛陶瓷以外,还可以使用铂(金)电极或钯银电极,以避免老化过程。

三、无机材料电导的混合法则

陶瓷材料由晶粒、晶界、气孔等所组成的复杂的显微结构,给陶瓷电导的理论计算带来复杂的因素。为简化起见,假设陶瓷材料由晶粒和晶界组成,并且其界面的影响和局部电场的变化等因素可以忽略,则总电导率为:

$$\sigma_T^n = V_G \sigma_G^n + V_B \sigma_B^n \quad (5.107)$$

式中 σ_G, σ_B 分别为晶粒、晶界的电导率, V_G, V_B 分别为晶粒、晶界的体积分数。 $n=-1$, 相当于图 5.40(a) 的串联状态, $n=1$ 为图 5.40(b) 的并联状态。图 5.40(c) 相当于晶粒均匀分散在晶界中的混合状态, 可以认为 n 趋近于零。将式(5.107)微分。

$$n\sigma_T^{n-1}d\sigma_T = nV_G\sigma_G^{n-1}d\sigma_G + nV_B\sigma_B^{n-1}d\sigma_B$$

因为 $n \rightarrow 0$, 则

$$\frac{d\sigma_T}{\sigma_T} = V_G \frac{d\sigma_G}{\sigma_G} + V_B \frac{d\sigma_B}{\sigma_B}$$

即

$$\ln \sigma_T = V_G \ln \sigma_G + V_B \ln \sigma_B \quad (5.108)$$

这就是陶瓷电导的对数混合法则。图 5.41 表示当 $\sigma_B/\sigma_G = 0.1$ 及

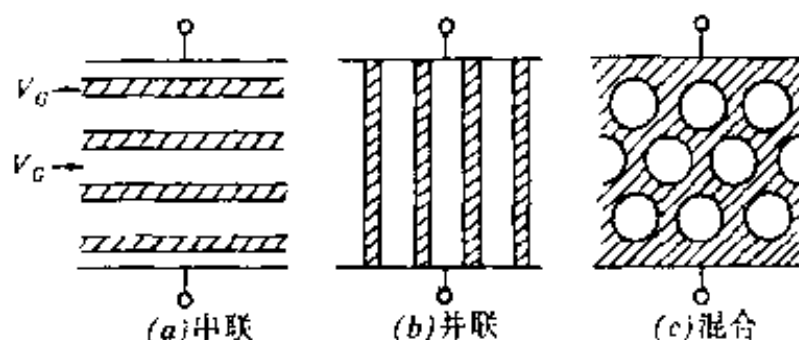


图 5.40 层状与混合模式

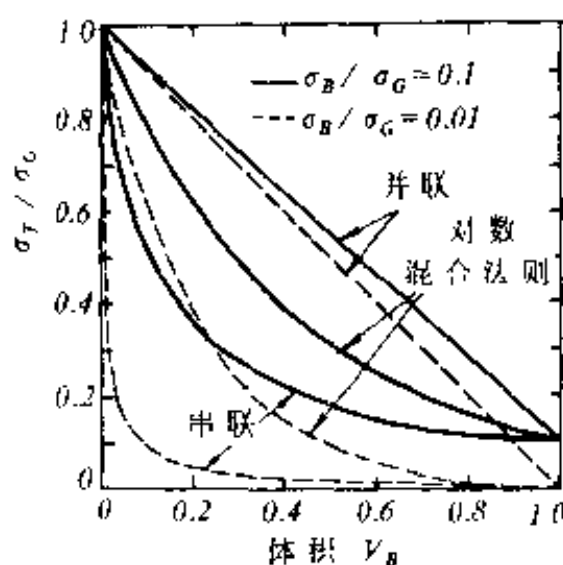


图 5.41 各种模式的 σ_T/σ_G 和 V_B 的关系

$\sigma_B/\sigma_G = 0.01$ 时, 总电导率 σ_T 和 V_B 的关系。通常由于陶瓷烧结体中 V_B 的值非常小, 所以总电导率 σ_T 随 σ_B 和 V_B 值的变化较大。

但是, 在实际陶瓷材料中, 当晶粒和晶界之间的电导率、介电常数、多数载流子差异很大时, 往往在晶粒和晶界之间产生相互作用, 引起各种陶瓷材料特有的晶界效应, 例如 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 系陶瓷的压敏效应、半导体 BaTiO_3 的 PTC 效应、晶

界层电容器的高介电特性等。

§ 5.6 半导体陶瓷的物理效应

一、晶界效应

1. 压敏效应 (Varistor effect)

压敏效应是指对电压变化敏感的非线性电阻效应, 即在某一

临界电压以下,电阻值非常之高,几乎无电流通过;超过该临界电压(敏感电压),电阻迅速降低,让电流通过。ZnO 压敏电阻器具有的对称非线性电压-电流特性如图 5.42 所示。

压敏电阻器的电压-电流特性可以用下式近似表示:

$$I = (V/C)^{\alpha} \tag{5.109}$$

式中, I 为压敏电阻器流过的电流, V 为施加电压, α 为非线性指数, C 为相当于电阻值的量,是一常数。压敏特征通常由 α 和 C 值决定。 α 值大于 1,其值越大,压敏特性越好。 C 值的测定是相当困难的。常用在一定电流下(通常为 1mA)所施加的电压 V_c 来代替 C 值。 V_c 定义为压敏电阻器电压,其值为厚 1mm 试样流过 1mA 电流的电压值。因此压敏电阻器特性可以用 V_c 和 α 来表示。

目前实际使用的 ZnO 压敏电阻器添加物是 Bi_2O_3 和 Pr_6O_{11} 。添加 Bi_2O_3 的典型配方为 (mol%): 96.5% ZnO, 0.5% Bi_2O_3 , 1% CoO, 0.5% MnO_2 , 1% Sb_2O_3 及 0.5% Cr_2O_3 。其压敏电阻器电压 $V_{1\text{mA}} = 135\text{V/mm}$, 非线性指数 $\alpha \div 50$ 。压敏电阻器添加物的种类及其作用列于表 5.10。

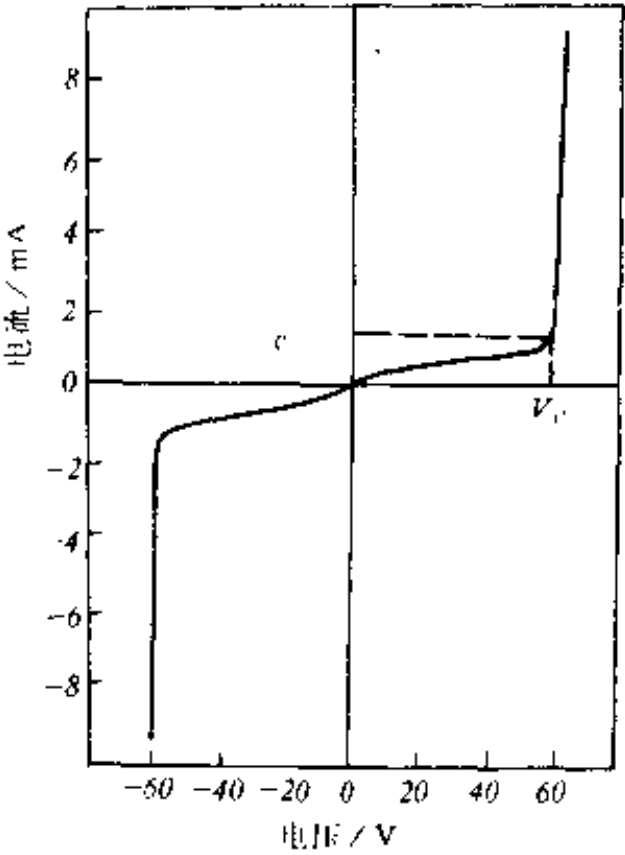


图 5.42 ZnO 压敏电阻器的电压-电流特性曲线

表 5.10 ZnO 压敏电阻的添加物及其作用

添 加 物	作 用
$\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 等	压敏特性的基本添加物, 形成晶界势垒
$\text{CoO}, \text{MnO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ 等	提高非线性指数值
$\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$ 玻璃料	改善元件的稳定性

ZnO 压敏电阻器的生产过程中, 烧成温度、烧成气氛、冷却速度等对陶瓷微观结构有很大的影响, 因而影响压敏特性。要获得压敏特性的一个很重要的条件是, 要在空气中(氧化气氛下)烧成, 缓慢冷却, 使晶界充分氧化。所得烧结体表面往往覆盖着高电阻氧化层, 因此在被电极前应将此氧化层去除。

压敏效应是陶瓷的一种晶界效应。为了解释压敏特性的机理, 对 ZnO 压敏电阻器晶界的微观结构和组成做了大量的研究工作。通过俄歇谱仪、透射电镜、扫描电镜、电子能谱仪等分析表明, Bi_2O_3 副成分相很少存在于两个晶粒间的晶界处, 大部分存在于三晶粒所形成的晶界部位。另外还发现, 在 ZnO 晶粒和晶粒直接接触的晶界面附近 20-100 Å 内含有很高浓度的铋离子, 即铋偏析。 Bi^{3+} 置换固溶 Zn^{2+} 的位置在距晶界面 20 Å 的地方形成电子耗尽层。晶界上具有负电荷吸附的受主能级, 从而形成相对于晶界面对称的双肖特基势垒。图 5.43 为 ZnO 压敏电阻双肖特基势垒, 图中 (a) 为施加电压前的肖特基势垒; (b) 为施加电压后的情形。当电压较低时, 由于热激励电子, 必须越过肖特基势垒而流过(热电离过程)。电压到某一值以上, 晶界面上所捕获的电子, 由于隧道效应通过势垒, 造成电流急剧增大, 从而呈现出异常的非线性关系。

ZnO 压敏电阻已广泛用于半导体和电子仪器的稳压和过压保护以及设备的避雷器等。

2. PTC 效应

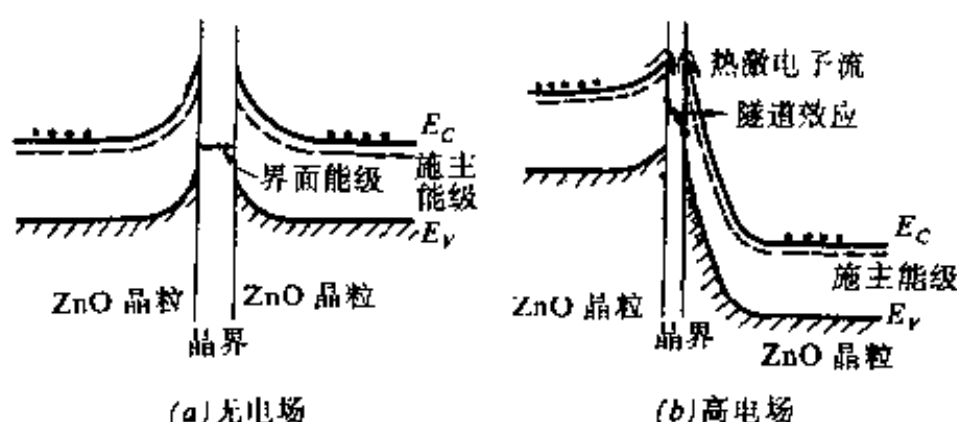
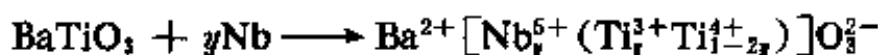
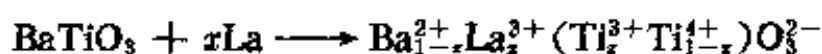


图 5.43 ZnO 压敏电阻双肖特基势垒模型

(1) PTC 现象 1940 年发现了 BaTiO_3 的铁电压电性。1955 年, Haayman 第一个发表了价控型 BaTiO_3 半导体专利, 继而发现 BaTiO_3 半导体陶瓷的 PTC 效应(正温度系数, Positive Temperature Coefficient)。采用阳离子半径同 Ba^{2+} , Ti^{4+} 相近、原子价不同的元素去置换固溶 Ba^{2+} , Ti^{4+} 位置, 例如用 La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 等稀土元素置换 Ba^{2+} ; 用 Nb^{5+} , Sb^{5+} , Ta^{5+} 等元素置换 Ti^{4+} , 在氧化气氛中进行烧结, 形成 n 型半导体。此外采用高温还原法也可使 BaTiO_3 半导体化。 BaTiO_3 半导化的模式有以下两种:

① 价控型



② 还原型



价控型 BaTiO_3 半导体最大特征是在材料的正方相 \rightleftharpoons 立方相相变点(居里点)附近, 电阻率随温度上升发生突变, 增大了 3—4 个数量级, 即所谓 PTC 现象。图 5.44 为 PTC 陶瓷代表性的电阻率-温度特性曲线。PTC 现象是价控型 BaTiO_3 半导体所特有的, BaTiO_3 单晶和还原型半导体都不具有这种特性。

(2) PTC 现象的机理 PTC 现象发现以来,有各种各样的理论试图说明这种现象。其中,Heywang 理论能较好地说明 PTC 现象。图 5.45 为 Heywang 晶界模式图。该理论认为 n 型半导体陶瓷的晶界上具有表面能级,此表面能级可以捕获载流子,从而在两边晶粒内产生一层电子耗尽层,形成肖特基势垒。这种肖特基势垒的

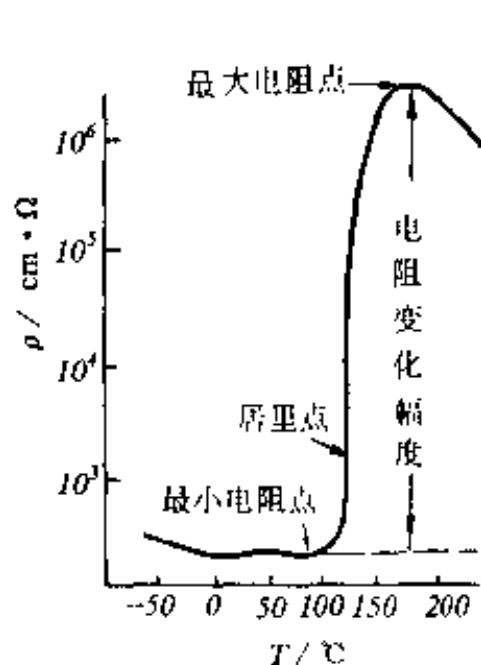


图 5.44 PTC 电阻率-温度特性

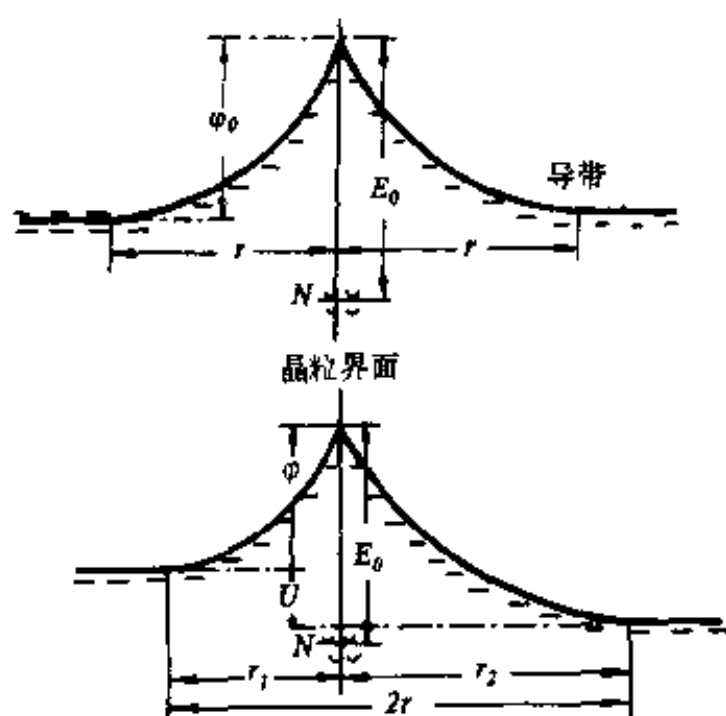


图 5.45 Heywang 晶界模式图

高度与介电常数有关。在铁电相范围内,介电系数大,势垒低。当温度超过居里点,根据居里-外斯定律,材料的介电系数急剧减少,势垒增高,从而引起电阻率的急剧增加。

由泊松方程,可以得到

$$\Phi_0 = \frac{eN_D r^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (5.110)$$

式中 Φ_0 为势垒高度, $2r$ 为势垒厚度, ϵ 为介电系数, N_D 为施主密度, e 为电子电荷。PTC 陶瓷的电阻率可以用下式表示

$$\rho = \rho_0 \exp(e\Phi_0/kT) \quad (5.111)$$

铁电体在居里温度以上的介电系数遵循居里-外斯定律

$$\varepsilon = C/(T - T_c) \quad (5.112)$$

式中, C 为居里常数, T_c 为居里温度。

由此可以看出, 在居里点以下的铁电相范围内, 介电系数大, ϕ_0 小, 所以 ρ 就低; 温度超过居里点, ε 就急剧减少, ϕ_0 变大, ρ 就增高。Heywang 模型能较好地定性说明 PTC 现象。

(3) PTC 陶瓷的应用 PTC 大体应用于温度敏感元件、限电流元件以及恒温发热体等方面。

温度敏感元件有二种类型: 一是利用 PTC 电阻-温度特性, 主要用于各种家用电器的过热报警器以及马达的过热保护; 另一类是利用 PTC 静态特性的温度变化, 主要用于液位计。

限电流元件应用于电子电路的过流保护、彩电的自动消磁。近年来广泛应用于冰箱、空调机等的马达起动。

PTC 恒温发热元件应用于家用电器具有构造简单, 容易恒温, 无过热危险, 安全可靠等优点。从小功率发热元件, 诸如电子灭蚊器、电热水壶、电吹风机、电饭锅等发展为大功率蜂窝状发热元件, 广泛应用于干燥机、温风暖房机等。目前进一步获得了多种工业用途, 如电烙铁、石油汽化发热元件、汽车冷起动恒温加热器等。

二、表面效应

1. 半导体表面空间电荷层的形成

陶瓷气敏元件主要是利用半导体表面的气体吸附反应。因此了解半导体表面的能带结构是十分重要的。半导体表面存在着各种表面能级, 诸如晶格原子周期排列终止处所产生的达姆(Tamm)能级、晶格缺陷或表面吸附原子所形成的电子能级等等。这些表面能级将作为施主或受主和半导体内部产生电子授受关系。当表面能级低于半导体的费米能级即为受主表面能级时, 从半导体内部俘获电子而带负电, 内层带正电在表面附近形成表面空间电荷层,

这种电子的转移将持续到表面能级中电子的平均自由能与半导体内部的费米能级相等为止。图 5.46

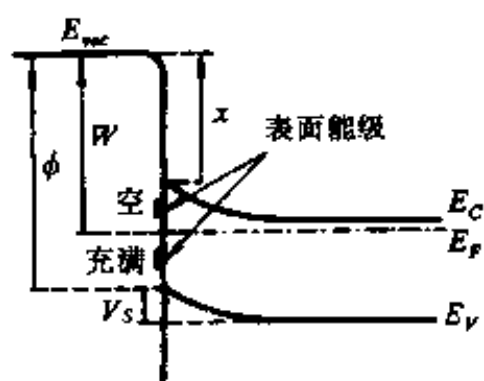


图 5.46 半导体表面能带结构图

W : 功函数, ϕ : 光电子放出端;
 X : 电子亲和力; V_s : 表面电荷势垒;
 E_C : 导带底; E_V : 价带顶; E_F : 费米能级。

为 n 型半导体表面存在受主型表面能级时, 平衡状态下的表面能带图。图中, 表面附近的能带往上弯曲, 空间电荷层中的电子浓度比内部小, 这种空间电荷层称为耗尽层。

通常, 根据表面能级所捕获的电荷和数量大小, 可以形成积累层、耗尽层、反型层三种空间电荷层。空间电荷层中的多数载流子的浓度比内部大, 称为积累层。这种由气体吸附所形成的积累层的状态称为积累层吸附。 n 型半导体情况下, 若发生下列吸附反应, 将形成积累层。



式中, D_{gas} 为气体分子, D_{ad} 为吸附分子。相反, 气体分子为受主时,

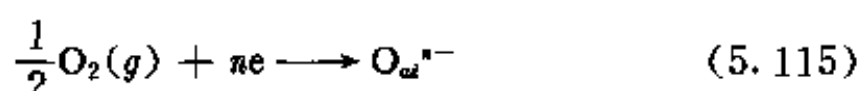


吸附气体捕获内部电子而带负电。这样一来, 所形成的空间电荷层中的多数载流子浓度 (n 型为电子) 比内部少, 称为耗尽层。依据质量作用定律 $np = n_i^2$ (n_i 为本征载流子浓度), 积累层中少数载流子浓度比内部小, 耗尽层中少数载流子浓度比内部大。假若电子大规模转移的结果, 使 $n < n_i$, 则 $p > n_i$, 空间电荷层中少数载流子 p 变为多数载流子。把这种空间电荷层称为反型层。

2. 半导体表面吸附气体时电导率的变化

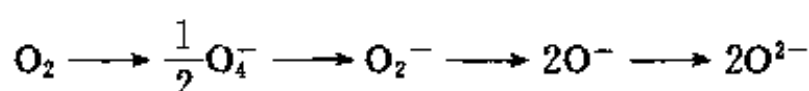
半导体表面吸附气体时, 半导体和吸附气体分子 (或气体分子

分解后所形成的基团)之间,即使电子的转移不那么显著,也会在半导体和吸附分子间产生电荷的偏离。如果吸附分子的电子亲和力 α 比半导体的功函数 W 大,则吸附分子从半导体捕获电子而带负电;相反,吸附分子的电离势 I 比半导体的电子亲和力 χ 小,则吸附分子向半导体供给电子而带正电。因此,如果知道吸附分子(或基团)的 χ 和 I 及半导体的 W 和 χ ,那么就可以判断吸附状态和对电导率的影响。通常,根据对电导率的影响来判断半导体的类型和吸附状态。当 n 型半导体负电吸附, p 型半导体正电吸附时,表面均形成耗尽层,因此表面电导率减少而功函数增加。当 n 型半导体正电吸附, p 型半导体负电吸附时,表面均形成积累层,因此表面电导率增加。比如氧分子对 n 型和 p 型半导体都捕获电子而带负电(负电吸附)

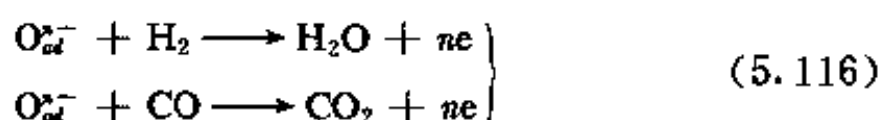


而 H_2 , CO 和酒精等,往往产生正电吸附。但是,它们对半导体表面电导率的影响,则使同一类型的半导体也会因氧化物的不同而不同。

半导体气敏元件的表面与空气接触时,氧常以 O^{n-} 的形式被吸附。实验表明,温度不同,吸附氧离子的形态也不一样。随着温度的升高,氧的吸附状态变化如下:



例如, ZnO 半导体在温度 $200\text{--}500^\circ\text{C}$ 时,氧离子吸附为 O^- , O^{2-} 。氧吸附的结果,半导体表面电导减少,电阻增加。在这种情况下,如果接触 H_2 , CO 等还原性气体,则它们与已吸附的氧反应



结果释放出电子,因此表面电导率增加。表面控制型气敏元件就是

利用表面电导率变化的信号来检测各种气体的存在和浓度。

下面进一步研究气体吸附电导率的变化。以厚度为 d , 宽度为 W , 电极间距离为 L 的半导体片状试样为例。设空间电荷层宽度为 l , 在空间电荷层内宽为 x 处的电导率为 $\sigma(x)$, 半导体内部电导率为 σ_b 时, 那么, 试样的电导为

$$\begin{aligned} G &= \sigma_b \times \frac{W}{L} \times (d - l) + \int_0^l \sigma(x) \times \frac{W}{L} dx \\ &= \sigma_b \times \frac{W}{L} \times d + \frac{W}{L} \int_0^l [\sigma(x) - \sigma_b] dx \end{aligned} \quad (5.117)$$

因此由吸附气体所引起的电导变化量为

$$\Delta G = \Delta \sigma \times \frac{W}{L} = \frac{W}{L} \int_0^l [\sigma(x) - \sigma_b] dx \quad (5.118)$$

这里,
$$\Delta \sigma = \int_0^l [\sigma(x) - \sigma_b] dx \quad (5.119)$$

$\Delta \sigma$ 常称为表面电导率。它由载流子的电荷、浓度以及迁移率的乘积来表示, 即

$$\Delta \sigma = e(\bar{\mu}_p \delta_p + \bar{\mu}_n \delta_n) \quad (5.120)$$

式中, δ_p, δ_n 分别为 1cm^2 表面的空间电荷层中的空穴和电子的过剩浓度(以半导体内部为基准)。 $\bar{\mu}_p, \bar{\mu}_n$ 分别为表面空间电荷层中空穴和电子的平均迁移率。由于表面散射的原因, 它们的值仅是半导体内部 μ_p 和 μ_n 的 $1/10-1/5$ 。

对 n 型半导体, $\Delta \sigma_s = e\bar{\mu}_n \delta_n$ (空穴传导忽略); 对 p 型半导体, $\Delta \sigma_s = e\bar{\mu}_p \delta_p$ (电子传导忽略)。

从上述情况也说明, n 型半导体气敏元件中正电荷吸附时电导率增加, 负电荷吸附时电导率减少。

半导体陶瓷气敏元件是一种多晶体, 存在着晶粒之间的接触或颈部接合。如图 5.47 所示, 图中(a)为晶粒相接触形成晶界。半导体接触气体时, 因为在晶粒表面形成空间电荷层, 因此两个晶粒之间介入这个空间电荷层部分。当 n 型半导体晶粒发生负电荷吸

附时,晶粒之间便形成图 5.47(a)那样的电势垒,阻止晶粒之间的电子转移。电势垒的高度因气体种类、浓度不同而异,从而使电导率随之改变。在空气中,氧的负电荷吸附结果,电势垒高,电导率小。若接触可燃气体,则与吸附氧反应,负电荷吸附减少,电势垒降低,电导率增加。

图 5.47(b)所示的晶粒间颈部接合厚度的不同,对电导率的影响也不尽相同。若颈部厚度很大,如图 5.47(b)中(2)的情况,吸附气体和半导体之间的电子转移仅仅发生在相当于空间电荷层的表面层内,不影响内部的能带构造。但是,若颈部厚度小于空间电荷层的厚度,如图 5.47(b)中(1)的情况,整个颈部厚度都直接参与和吸附气体之间的电子平衡,因而表现出吸附气体对颈部电导率较强的影响,即电导率变化最大。因此可以认为半导体气敏元件

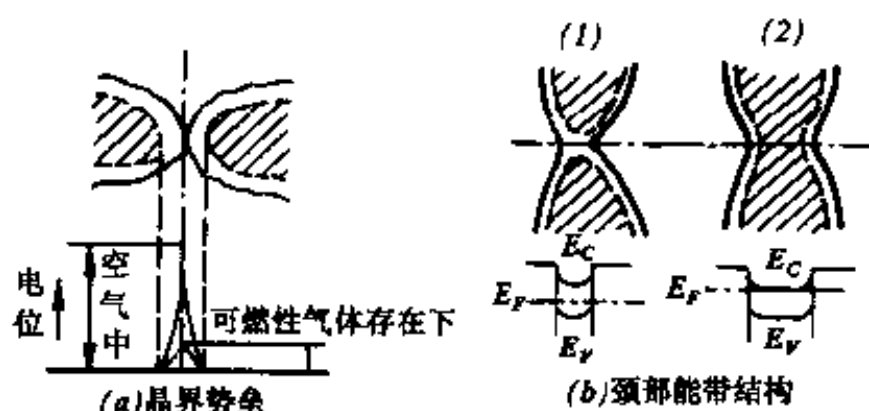


图 5.47 晶界和颈部的电导

晶粒大小、接触部的形状等对气敏元件的性能有很大影响。

三、西贝克效应

半导体材料的两端如果有温度差,那么在较高的温度区有更多的电子被激发到导带中去,但热电子趋向于扩散到较冷的区域。当这两种效应引起的化学势梯度和电场梯度相等且方向相反时,

就达到稳定状态。多数载流子扩散到冷端,产生 $\Delta V/\Delta T$,结果在半导体两端就产生温差电动势。这种现象称为温差电动势效应。如图 5.48 所示。此现象首先由西贝克(seeback)发现,因此也称为西贝克效应。

温差电动势系数 α 定义为

$$\alpha = \frac{dV}{dT} = -(V_h - V_c)/(T_h - T_c) \quad (5.121)$$

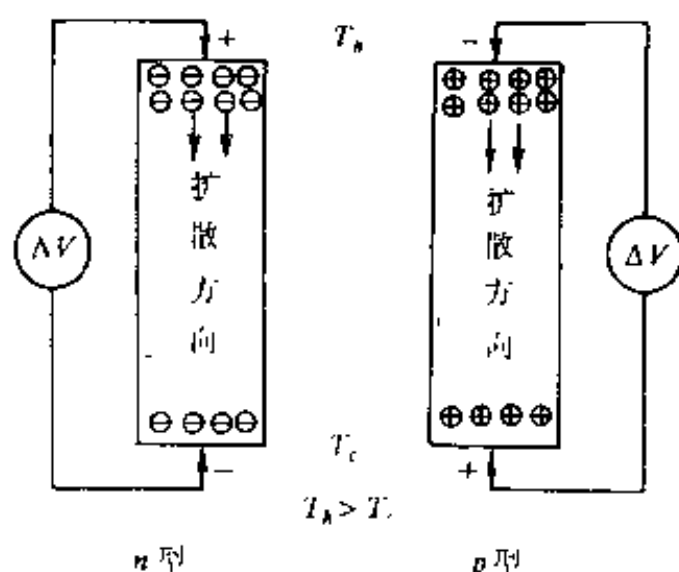


图 5.48 半导体陶瓷的西贝克效应

式中 $(V_h - V_c)$ 为半导体高温区和低温区之间的电位差(V), $(T_h - T_c)$ 为温度差(K)。温差电动势系数的符号同载流子带电符号一致,因此测量 α 还可以判断半导体是 p 型还是 n 型。

当半导体中存在一种类型的载流子(电子或空穴),其浓度分布规律近似于玻尔兹曼函数分布时, α 可表达为

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left(\ln \frac{N_v}{n_i} + A \right) \quad (5.122)$$

式中 N_v 为状态密度。 A 为能量输出项,是一常数。 n_i 为载流子电子或空穴的浓度。

因此,要想通过 α 的测量来求载流子的浓度,就要知道 N_v 和 A 的值。它们与导电机理有关。若载流子在宽能带内传导(能带传导机理), N_v 值为

$$N_v (m^{-3}) = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{\frac{3}{2}}$$

$$\doteq 4.84 \times 10^{21} (m^* T / m)^{\frac{3}{2}} \quad (5.123)$$

h 为普朗克常数, m 和 m^* 分别为电子的质量和有效质量。这时 A 近似为 2; 若载流子和晶格极化作用较强, 形成小极化子在很窄的能带内进行完全电子跃迁传导, 则 N_v 可以看作是单位体积内的有效阳离子数量, 其值可达 $10^{28} (\text{m}^{-3})$, 而 A 值近似为零。

根据电导率公式 $\sigma = ne\mu$, 从电导率 σ 和载流子浓度 n 的测量值, 可以求出迁移率 μ 值。

表 5.11 列出一些主要半导体材料的温差电动势系数的值。

表 5.11 主要半导体材料的温差电动势系数

材料	温差电动势系数($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	材料	温差电动势系数($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	材料	温差电动势系数($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)
ZnO	-710	MoS ₂	-770 (30-230 $^\circ\text{C}$)	PbTe(n)	-120—-230 (20—400 $^\circ\text{C}$)
CuO	-700	CuS	-10	PbTe(p)	+150—+180 (20—110 $^\circ\text{C}$)
FeO	-500	FeS	+30	Sb ₂ Te ₃ (p)	+30—+130 (-220—30 $^\circ\text{C}$)
NiO	+240	PbSe(n)	-180—-220	Bi ₂ Te ₃ (n)	-240
Mn ₂ O ₃	+390	PbSe(p)	+190—+230	Bi ₂ Te ₃ (p)	+220
Cu ₂ O	+470—+1150 (-180—360 $^\circ\text{C}$)	ZnSb	+150—+200 (-40—180 $^\circ\text{C}$)	As ₂ Te ₃	+230—+260

四、p-n 结

1. p-n 结势垒的形成

半导体中电子和空穴的数目分别决定于费米能级与导带底和

满带顶的距离。 n 型半导体在杂质激发的范围,电子数远多于空穴,因此 E_F 应在禁带的上半部,接近导带;而 p 型半导体空穴远多于电子, E_F 将在禁带下部,接近于满带,于是

$$\left. \begin{aligned} n &= (N_c N_D)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \\ p &= (N_v N_A)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \end{aligned} \right\} \quad (5.124)$$

当 n 型半导体和 p 型半导体相接触时,或半导体内一部分为 n 型,另一部分为 p 型时,由于 n 型和 p 型费米能级不同,因而引起电子的流动,在接触面两侧形成正负电荷积累,产生一定的接触电势差。这种情况在能带图中的反映如图 5.49 所示。接触电势差使 p 型相对于 n 型带负的电势 $-V_d$,在 p 区电子静电势能提高 eV_d ,表

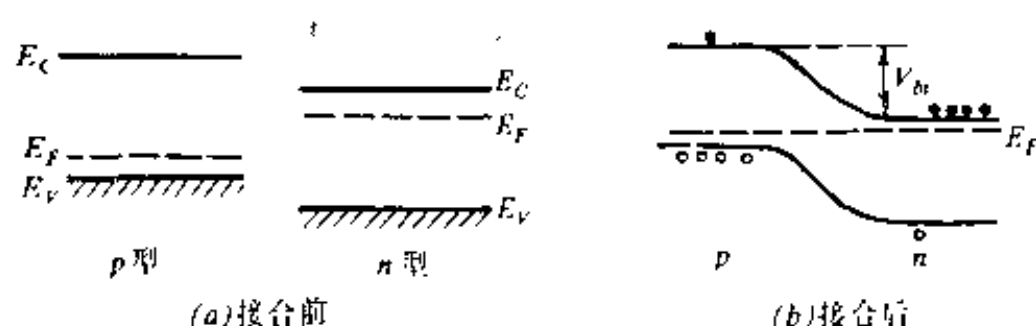


图 5.49 p 型与 n 型半导体接合前后的能带结构

现在 p 区整个电子能级向上移动 eV_d ,恰好补偿 E_F 原来的差别,即

$$eV_d = (E_F)_n - (E_F)_p, \quad (5.125)$$

使两边 E_F 拉平。这种状态为热平衡状态。能带弯曲处相当于 p - n 结的空间电荷区。其中存在强的电场,对 n 区电子或 p 区空穴来说,都是高度为 eV_d 的一个势垒。

如果从具体载流子的平衡来看,势垒电场恰好能阻止密度大的 n 区电子向 p 区扩散;对空穴,由于电荷符号和电子相反, p - n 结的势垒也正好阻止空穴由密度高的 p 区向密度低的 n 区扩散。假

定只考虑电子运动,那么在平衡状态下, p 区极少量的电子由于势垒的降低而产生一定的电流(饱和电流 $-I_0$)与 n 区电子由于势垒增高 eV_A 而产生的电流(扩散电流 I_A)相互抵消。以类似的方法分析空穴的运动。扩散电流 I_A 可以用下式表示

$$I_A = A \exp(-eV_A/kT) \tag{5.126}$$

式中 A 为常数。

2. 偏压下的 p - n 结势垒和整流作用

如果在 p - n 结上外加偏置电压 V ,且 p 区接电压正极, n 区接负极,即外加正偏压,则 p 区相对于 n 区的电势由无偏压时的 $-V_A$,改变为 $-(V_A - V)$,这时势垒高度为 $e(V_A - V)$,能带图中势垒将降低,如图 5.50 所示。在这种情况下,势垒就不再能完全抵消电子

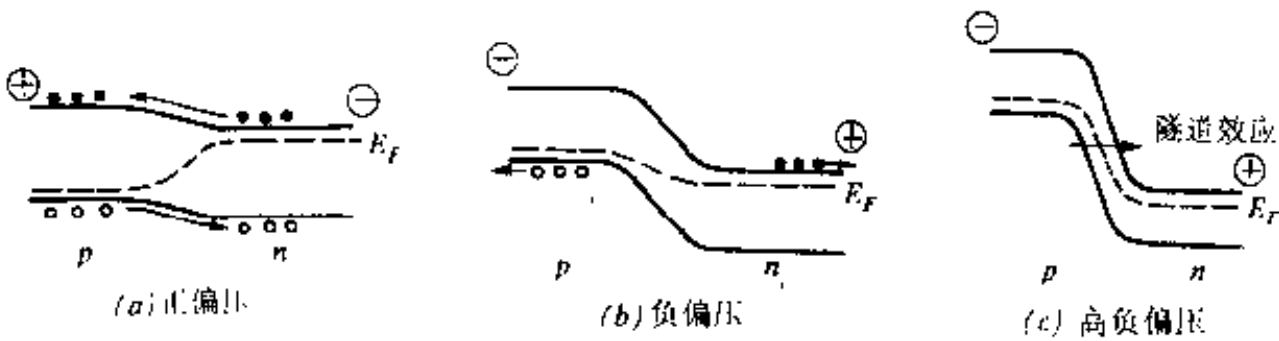


图 5.50 偏压下的 p - n 结势垒

和空穴的扩散作用,结果由电子所产生的净电流为

$$\begin{aligned} I_e &= I_{Ae} - I_{Ae} \\ &= A_e \exp[-e(V_A - V)/kT] - A_e \exp(-eV_A/kT) \\ &= A_e \exp(-eV_A/kT) [\exp(eV/kT) - 1] \\ &= I_e^0 [\exp(eV/kT) - 1] \end{aligned} \tag{5.127}$$

式中 $I_e^0 = A_e \exp(-eV_A/kT)$ 。同样,空穴所产生的净电流有类似的结果。因此通过 p - n 结的总电流可以表达为

$$I = I_0 [\exp(eV/kT) - 1] \tag{5.128}$$

式中 I_0 为常数。当 p - n 结上施加负偏压时,如图 5.50(b)所示, p 区

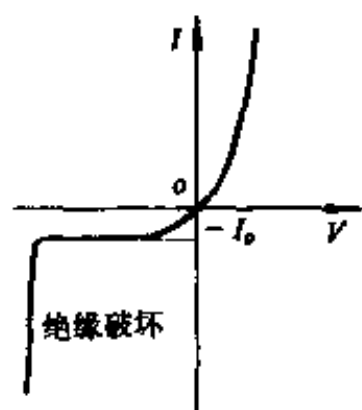


图 5.51 $p-n$ 结的 $V-I$ 特性

的电子和 n 区的空穴浓度都很低, 仅流过极小的电流。这时的电流虽然符合式 (5.128), 但不能超过 $-I_0$ 。当负偏压继续增大时, 能带弯曲变大, 如图 5.50(c) 所示, 出现隧道效应。电流急剧增大, 产生绝缘破坏, 此时的电压称为反向击穿电压。 $p-n$ 结的 $V-I$ 特性如图 5.51 所示。

3. 光生伏特效应

如果用能量比半导体禁带宽度还大的光照射 $p-n$ 结, 半导体吸收光能, 电子从价带激发至导带, 价带中产生空穴, 如图 5.52 所示。 p 区的电子向 n 区移动, n 区的空穴向 p 区移动, 结果产生电荷积累, p 区带正电, n 区带负电, 从而产生电位差。这和费米能级的弯曲相对应。若 $p-n$ 结两侧被覆欧姆接触电极, 与外电路相连就有电流通过。利用这种原理, 可以将太阳能转换为电能, 制造出太阳能电池或光检测器件。例如, 将 n 型半导体 CdS 烧结体上电析一层 p 型半导体 Cu_2S , Cu_2S 扩散在局部晶界上形成 $p-n$ 结, 从而增大 $p-n$ 结的接触面积提高光电流的收集效率, 制得高效能的太阳能电池。

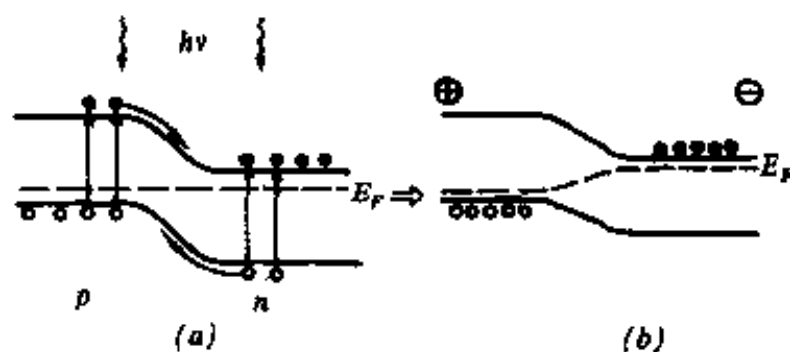


图 5.52 光生伏特效应

§ 5.7 超 导 体

一、Josephson 效应

近年来,随着低温技术的发展以及高临界温度陶瓷超导材料的发现,世界各国竞相开展了超导材料的研究。所谓超导体就是在液氮甚至液氮的低温下,具有零阻导电现象的物质。这是一种固体材料内特有的电子现象。自 1986 年瑞士的 J. G. Bednorz 等人发现 Ba-La-Cu-O 系中存在 33K 下的超导现象以来,在半年时间内,把从 1973 年发现 Nb_3Ge (23.2K) 之后十几年来没有多大进展的超导零阻温度提高到了液氮温度 77K 以上,其超导薄膜、线材也相继问世。

英国的 B. D Josephson 1962 年就从理论上预测了超导电子的隧道效应——超导电子(电子对)能在极薄的绝缘体阻挡层中通过。这称之为 Josephson 效应。图 5.53 为 Josephson 效应元件,由两块超导体中间夹一层绝缘体构成。若绝缘体较厚即使将其冷却到超导临界温度以下,由于绝缘层的阻挡,超导电子不能通过;但若绝缘层超薄至数 \AA , 超导电子便可通过中间绝缘层而导通,产生约瑟夫逊效应。在两边的超导体上设置电极,就可以观测到绝缘体上产生的电压 V 。如果从外部通入电流 I , 那么就可以观察到超导电子的隧道效应。约瑟夫逊元件的 I - V 特性如图 5.54 所示。电流 I 是绝缘体阻挡层电压 V 的函数。若电流由零逐渐增大,由于超导电子的隧道效应,绝缘体上不产生压降,好象不存在绝缘层的零阻超导状态。当电流超过某一

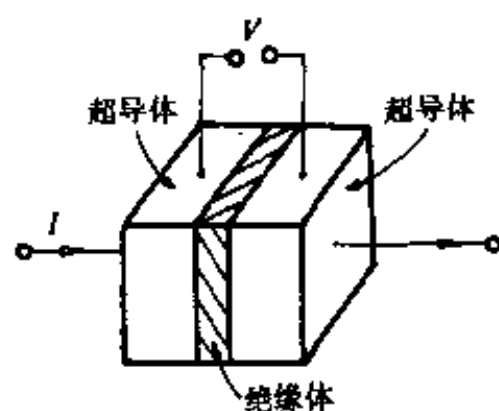


图 5.53 约瑟夫逊器件

临界电流值 I_0 (A 点) 时, 即达最大约瑟夫逊电流, 超导状态被破坏, 过渡到有阻状况 ($A \rightarrow B$), 电流进一步增大, 将沿 $B \rightarrow C \rightarrow D$ 变化; 相反, 电流由大变小, 那么将沿 $D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow E \rightarrow 0$ 变化, 出现 $I-V$ 特性的滞后现象。如果通过方向相反的电流, 则出现与图中曲线对称的 $I-V$ 特性曲线。

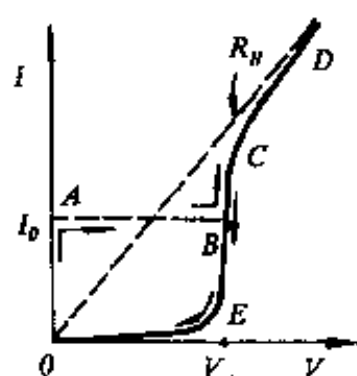


图 5.54 约瑟夫逊器件的 $I-V$ 特性

超导状态下的电流 I 与最大约瑟夫逊电流 I_0 的关系为:

$$I = I_0 \sin \theta \quad (5.129)$$

式中 θ 表示两超导体的量子状态的相位差。当 $\theta = 90^\circ$ 时, 出现 $A \rightarrow B$ 的开关特性。这是由于超导电子对隧道电流和超导电子对的破坏以及热激励的单电子亚微子的隧道电流的综合结果。为了把这种超导电子电流与超导状态的直流约瑟夫逊电流加以区别, 将这种超导电子电

流称为交流约瑟夫逊电流。单一电子隧道电流称为亚粒子隧道电流。交流约瑟夫逊电流与隧道阻挡层产生的直流电压 V 的关系为

$$I = I_0 \sin \left(\frac{2|e|V}{h} \times t + \theta_0 \right) \quad (5.130)$$

式中 θ_0 为夹有隧道阻挡层的两超导体间的相位差, h 为普朗克常数 ($h = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), $|e|$ 为电子电荷 ($|e| = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)。式 (5.130) 表示超导电子电流是以时间 t 和角频率 $\omega = 2|e|V/h$ 作交变的交流电流。

Ba-La-Cu-O 系层状钙钛矿结构等超导体的发现, 原有超导理论很难解释, 因此有关超导理论还有待进一步研究。

二、超导体的应用

超导材料是具有广泛应用前景的重要功能材料。超导材料可

在超导体电机、磁悬浮列车等方面应用。利用超导体约瑟夫逊效应可以制作新型的电子器件。这种器件具有以下特点：

(1) 小功率(μW 级)超高速开关动作(PS 级, $\text{PS} = 10^{-12}\text{s}$)。

(2) 具有显著的非线性电阻特性。

(3) 施加几毫伏的直流电压可以获得高达 10THz ($1\text{THz} = 10^{12}\text{Hz}$) 的超高频振荡信号。从外部输入电磁波可以产生与之相对应的一定的直流电压,即具有量子效应。

(4) 产生的噪音极小,制成超导环(闭回路)可以获得高灵敏度的磁敏感器件。

以上特点可以应用于超高速计算机运算存储器件、各种频率范围的高灵敏度电磁波检测器件、超高精度电位计、超导量子干涉器件等。随着高临界温度的超导材料的研制成功,超导材料的应用还会不断扩大。

习 题

1. 无机材料绝缘电阻的测量试件的外径 $\Phi = 50\text{mm}$, 厚度 $d = 2\text{mm}$, 电极尺寸如图 5.55 所示: $D_1 = 26\text{mm}$, $D_2 = 38\text{mm}$, $D_3 = 48\text{mm}$, 另一面为全电极。采用直流三端电极法进行测量。

(1) 请画出测量试件体电阻率和表面电阻率的接线电路图。

(2) 若采用 500V 直流电源测出试体的体电阻为 $250\text{M}\Omega$, 表面电阻为 $50\text{M}\Omega$, 计算该材料的体电阻率和表面电阻率。

2. 实验测出离子型电导体的电导率与温度的相关数据, 经数学回归分析得出关系式为

$$\lg \sigma = A + B \frac{1}{T}$$

(1) 试求在测量温度范围内的电导活化能表达式。

(2) 若给出 $T_1 = 500\text{K}$ 时, $\sigma_1 = 10^{-9}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

$T_2 = 1000\text{K}$ 时, $\sigma_2 = 10^{-5}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$

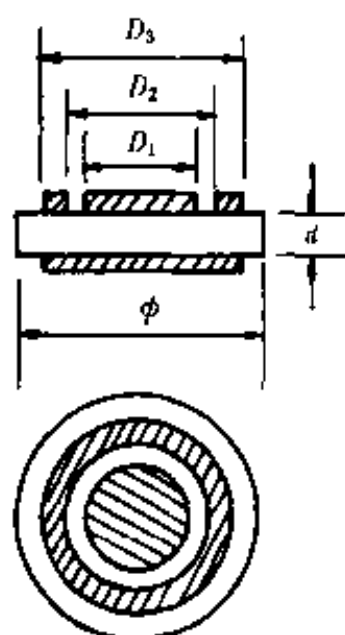


图 5.55 试样尺寸

计算电导活化能的值。

3. 本征半导体中,从价带激发至导带的电子和价带产生的空穴参与电导。激发的电子数 n 可近似表示为:

$$n = N \exp(-E_g/2kT)$$

式中 N 为状态密度, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度。

试回答以下问题:

(1) 设 $N = 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, $k = 8.6 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$ 时, Si ($E_g = 1.1 \text{ eV}$), TiO_2 ($E_g = 3.0 \text{ eV}$) 在室温 (20°C) 和 500°C 时所激发的电子数 (cm^{-3}) 各是多少?

(2) 半导体的电导率 $\sigma (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$ 可表示为

$$\sigma = ne\mu$$

式中 n 为载流子浓度 (cm^{-3}), e 为载流子电荷 (电子电荷 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), μ 为迁移率 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)。当电子 (e) 和空穴 (h) 同时为载流子时,

$$\sigma = n_e e \mu_e + n_h e \mu_h$$

假设 Si 的迁移率 $\mu_e = 1450 (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$, $\mu_h = 500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 且不随温度变化。求 Si 在室温 (20°C) 和 500°C 时的电导率。

4. 根据费米-狄拉克分布函数, 半导体中电子占有某一能级 E 的允许状态几率 $f(E)$ 为:

$$f(E) = [1 + \exp(E - E_f)/kT]^{-1}$$

E_f 为费米能级, 它是电子存在几率为 $1/2$ 的能级。

如图 5.56 所示的能带结构, 本征半导体导带中的电子浓度 n , 价带中的空穴浓度 p 分别为

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_c - E_f}{kT} \right)$$

$$p = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_f - E_v}{kT} \right)$$

式中: m_e^* , m_h^* 分别为电子和空穴的有效质量, h 为普朗克常数。

试回答以下问题:

(1) 本征半导体中 $n=p$, 利用上二式写出 E_f 的表达式。

(2) 当 $m_e^* = m_h^*$ 时, E_f 位于能带结构的什么位置。通常 $m_e^* < m_h^*$, E_f 的位置随温度将如何变化。

(3) 令 $n=p = \sqrt{np}$, $E_f = E_c - E_s$, 试求 n 随温度变化的函数关系(含 E_s 的函数)。

(4) 如图 5.56 所示, 施主能级为 E_D , 施主浓度为 N_D , E_f 在 E_c 和 E_D 之间, 电离施主浓度 n_D 为:

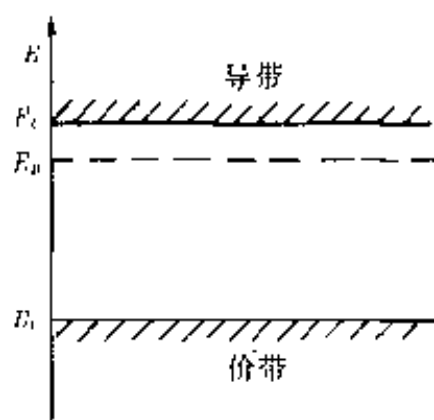


图 5.56 能带结构

$$n_D = N_D \exp\left(-\frac{E_f - E_D}{kT}\right)$$

若 $n=n_D$, 试写出 E_f 的表达式。当 $T=0$ 时, E_f 位于能带结构的什么位置。

(5) 令 $n=n_D = \sqrt{np}$, 试写出 n 随温度变化的关系式。

5.

(1) 根据缺陷化学原理, 推导 NiO 电导率与氧分压的关系。

(2) 讨论添加 Al_2O_3 对 NiO 电导率的影响, 并写出空穴浓度与氧分压的关系。

6.

(1). 根据缺陷化学原理推导 ZnO 电导率与氧分压的关系。

(2) 讨论添加 Al_2O_3 , Li_2O 对 ZnO 电导率的影响。

7. $p-n$ 结的能带结构如图 5.57(a) 所示, 如果只考虑电子的运动, 那么在热平衡状态下, p 区的极少量电子由于势垒的降低而产生一定的电流(饱和电流 $-I_0$) 与 n 区的电子由于势垒的升高 V_A , 靠扩散产生的电流(扩散电流 I_A) 相抵消。 I_A 可表示为

$$I_A = A \exp(-eV_A/kT)$$

式中 A 为常数, 当 $p-n$ 结上施加偏压 V , 能带结构如图 5.57(b), 势垒高度为 $(V_A - V)$ 。

求: (1) 此时的扩散电流 I_A 的表达式。

(2) 试证明正偏压下电子产生的净电流公式为

$$I = I_0 [\exp(eV/kT) - 1]$$

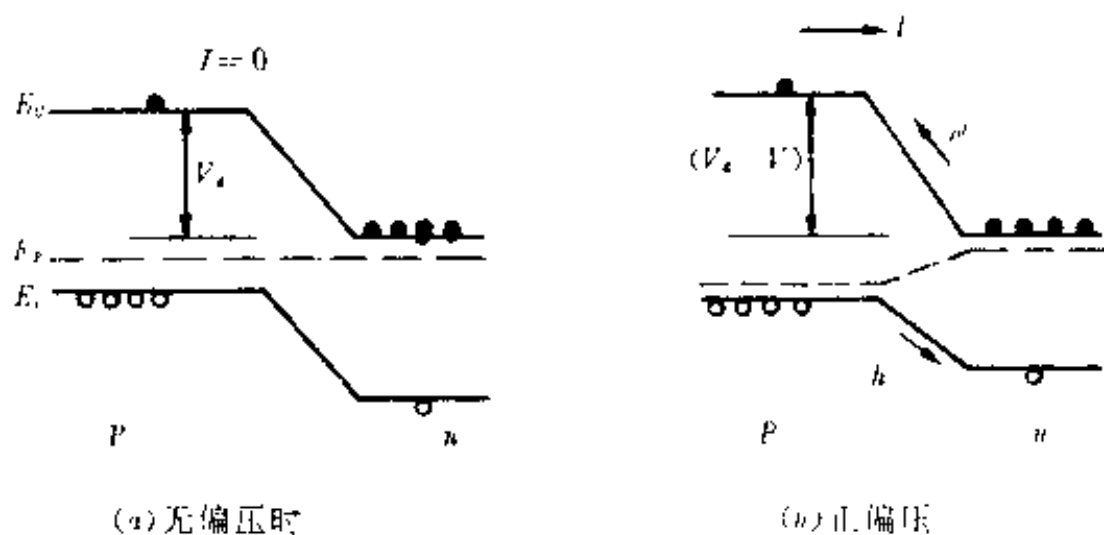


图 5.57 能带结构

(3) 设正偏压为 V_1 时的电流为 I_1 , 那么, 电压为 $2V_1$ 时, 电流 I_2 为多少 (用含 I_1 的函数表示)?

(4) 负偏压下, 施加电压极大时 ($V \rightarrow \infty$), I 的极限值为多少. 但是实际当施加电压至某一值 ($-V_0$) 时, 电流会突然增大, 引起压降, 试定性描绘 $p-n$ 结在正负偏压时的 $V-I$ 特性。

第六章 无机材料的介电性能

“电介质”一词,概括了范围很广的材料。具有介电常数的任何物质,都可以看作是电介质,至少在高频下是这样。

电介质系指在电场作用下,能建立极化的一切物质。当在一个真空平行板电容器的电极板间嵌入一块电介质时,如果在电极之间施加外电场,则可发现在介质表面上感应出了电荷,即正极板附近的介质表面上感应出了负电荷,负极板附近的介质表面上感应出正电荷,这种表面电荷称为感应电荷,也称束缚电荷。束缚电荷不会形成漏导电流。电介质在电场作用下产生感应电荷的现象,称之为电介质的极化。

电路中的电容器 C 包含几何的和材料的两种因素。对以上真空平行板电容器

$$C_0 = \frac{A}{d} \epsilon_0$$

式中 A 为面积, d 为板极间距, ϵ_0 是真空介电常数, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m(法拉/米)。如果在真空电容器中嵌入电介质,则

$$C = C_0 \times \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = C_0 \epsilon_r$$

式中 ϵ 是电介质的介电常数, ϵ_r 称相对介电常数。由以上两式不难推出,

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{1}{\epsilon_0} \times \frac{Cd}{A}$$

ϵ_r 反映了电介质极化的能力。

本章讨论无机材料最一般的介电性能,包括介质的极化、介质的损耗、介电强度,着重讨论这些参数的物理概念及其与物质微观结构之间的关系。

§ 6.1 介质的极化

一、极化现象及其物理量

介质最重要的性质是在外电场作用下能够极化。所谓极化,就是介质内质点(原子、分子、离子)正负电荷重心的分离,从而转变成偶极子。在电场作用下,构成质点的正负电荷沿电场方向在有限范围内短程移动,组成一个偶极子(图 6.1)。设正电荷与负电荷的位移矢量为 l ,则定义此偶极子的电偶极矩 $\mu = ql$,规定其方向从负

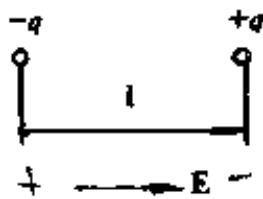


图 6.1 偶极子

电荷指向正电荷,即电偶极矩的方向与外电场 E 的方向一致。

如果介质中含有极性分子,则这些极性分子都可看作偶极子。在外电场作用下,这些极性分子发生转向,转向的结果是每一个极性轴趋于电场方向,所以每一个偶极子的电偶极矩 μ 应看作原极性分子偶极矩在电场方向的投影。

单位电场强度下,质点电偶极矩的大小称为质点的极化率 α

$$\alpha = \frac{\mu}{E_{loc}} \quad (6.1)$$

这里 E_{loc} 为作用在微观质点上的局部电场,它与宏观外电场并不相同。 α 表征材料的极化能力,只与材料的性质有关,其单位为 $[\text{法} \cdot \text{米}^2]$ (即 $\text{F} \cdot \text{m}^2$)。

定义介质单位体积内的电偶极矩总和 P 为介质的极化强度

$$P = \frac{\sum \mu}{V} \quad (6.2)$$

其单位为[库仑/米²](即 C/m²)和面电荷密度单位一样。

如果介质单位体积中的极化质点数等于 n , 由于每一偶极子的电偶极矩具有同一方向(电场方向), 所以表示矢量和的(6.2)式可用标量代替

$$P = \mu n = n \alpha E_{loc} \quad (6.3)$$

式中 μ 为各质点的平均偶极矩。对一定材料来说, n 和 α 一定, 则 P 与宏观平均电场 E 成正比。定义

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (6.4)$$

χ 称为电介质极化系数, 它将介质的宏观电场 E 和宏观物理量 P 联系起来。

二、克劳修斯-莫索蒂方程

1. 宏观电场 E

上面已提到介质宏观平均电场强度的概念。对于介质宏观电场的贡献, 一是外加电场(由物体外部固定的电荷所产生的电场); 二是构成物体的所有质点电荷的电场之和。

为了求出极化强度 P 对于宏观电场的贡献, 可以对样品所有偶极子的和加以简化, 如图 6.2 所示。极化强度 P 造成的电场可认为是由表面束缚电荷引起的。根据静电学原理, 由均匀极化所产生的电场等于分布在物体表面上的束缚电荷在真空中产生的电场。 令此电场强度为 E_1 , 它和外加电场 $E_{外}$ 方向相反, 因而称之为退极化场, 见图 6.2。一个椭球形样品在外电场下能产生均匀的极化强度和均匀的退极化场。这样对宏观场的贡献完全来自 $E_{外}$ 和 E_1 (矢量和)。

$$E = E_{外} + E_1 \quad (6.5)$$

2. 原子位置上的局部电场 E_{loc}

作用在一个原子位置上的局部电场(有时称为有效电场), 其

数值与宏观电场之间相差甚大。晶体中作用于一个原子位置上的局部电场是外加电场 $E_{\text{外}}$ 及晶体中其它原子所产生的电场之和。

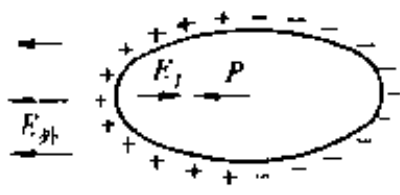


图 6.2 退极化场 E_1

对其它原子的偶极子场求和的标准方法是以一个想象的参考原子为球心划出一个球,见图 6.3,该圆球半径应比原子间距大得多;这样对讨论的球心原子来说,球外电介质可作为连续介质,即为均匀介质;同时,球半径又比整个介质(椭球样品)小得多,因此对宏观来说,可视球内为均匀的,即宏观电场对球内各点作用一样。一般可选球半径为原子间距的几十到几百倍。

洛伦兹(Lorentz)设想把球挖空,使球外介质的作用归结为空球表面极化电荷作用场(E_2)和整个介质外边界表面极化电荷作用场(E_1)之和,球内则只考虑原点附近偶极子的影响即 E_3 ,如图 6.3 所示。

所以对一个参考原子(球心)来说,局部电场为

$$E_{\text{loc}} = E_{\text{外}} + E_1 + E_2 + E_3 \quad (6.6)$$

式中 E_2 称为洛伦兹场。洛伦兹曾计算此设想的空腔表面上的极化电荷所产生的电场 E_2 。如图 6.4,以 θ 表示相对于极化方向的夹角, θ 处空腔表面上的面电荷密度就是一 $P \cos \theta$,取 $d\theta$ 角对应的微小环球面,其表面积 dS 为:

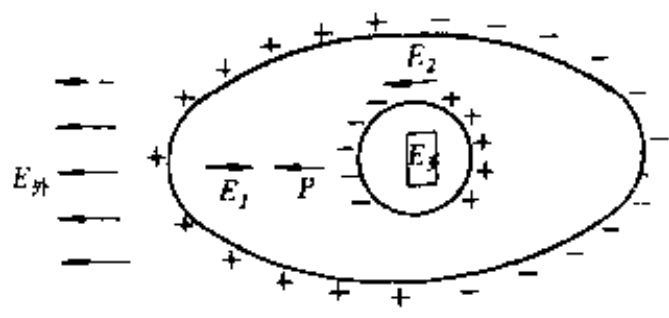


图 6.3 晶体中原子上的内电场

$$dS = 2\pi r \sin \theta r d\theta = 2\pi r^2 \sin \theta d\theta$$

dS 面上的电荷为:

$$dq = - P \cos \theta dS$$

$$dq = -2\pi r^2 P \cos\theta \sin\theta d\theta$$

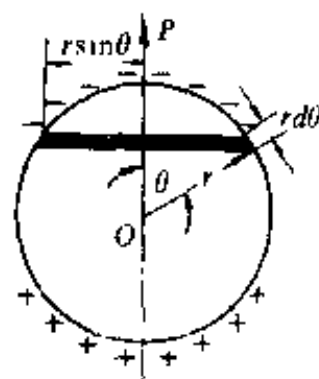
dq 在空腔球心 O 点产生的电场(在 P 方向上投影)为

$$dE = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{dq}{r^2} \cos\theta = \frac{1}{2\epsilon_0} P \cos^2\theta \sin\theta d\theta$$

则整个空腔球面上的电荷在 O 点产生的电场(洛伦兹场)为

$$\begin{aligned} \vec{E}_2 &= \int_0^\pi dE = \int_0^\pi \frac{1}{2\epsilon_0} P \cos^2\theta \sin\theta d\theta \\ &= \int_0^\pi -\frac{1}{2\epsilon_0} P \cos^2\theta d(\cos\theta) \\ &= \frac{1}{3\epsilon_0} P \end{aligned}$$

图 6.4 球形空腔电场的计算



空腔内诸偶极子的电场 E_3 是唯一的由晶体结构决定的项。已经证明,对于球体中具有立方对称的参考位置,如果所有的原子都可以用彼此平行的点型偶极子来代替,则 $E_3 = 0$, 所以

$$E_{loc} = E_{外} + E_1 + \frac{1}{3\epsilon_0} P = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P \quad (6.8)$$

这就是洛伦兹关系。

关于立方对称离子晶体的实验数据证明洛伦兹关系是正确的。

3. 克劳修斯-莫索蒂方程

根据 D, E 和 P 的关系可知

$$P = D - \epsilon_0 E = (\epsilon - \epsilon_0) E = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E$$

代入(6.8),得

$$E_{loc} = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P = E + \frac{1}{3\epsilon_0} \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E$$

即

$$E_{loc} = \frac{\epsilon_r + 2}{3} E \quad (6.9)$$

由 $P = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E$, 以及 $P = n\alpha E_{\infty}$, 可得

$$P = n\alpha E_{\infty} = n\alpha \times \frac{\epsilon_r + 2}{3} E = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)E$$

即

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{n\alpha}{3\epsilon_0} \quad (6.10)$$

此式称为克劳修斯-莫索蒂方程。它建立了宏观量 ϵ_r 与微观量 α 之间的关系。此式适用于分子间作用很弱的气体、非极性液体和非极性固体以及一些 NaCl 型离子晶体和具有适当对称的晶体。

对具有两种以上极化质点的介质, 上式可变为

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i n_i \alpha_i \quad (6.11)$$

由(6.10)式可看出, 为了获得高介电常数, 除了选择 α 大的离子外, 还要求 n 大, 即单位体积的极化质点数要多。

三、电子位移极化

介质的总极化一般包括三个部分: 电子极化、离子极化和偶极子转向极化。这些极化的基本形式又分为两种: 第一种是位移式极化。这是一种弹性的、瞬时完成的极化, 不消耗能量。电子位移极化、离子位移极化属这种情况; 第二种是松弛极化。这种极化与热运动有关, 完成这种极化需要一定的时间, 并且是非弹性的, 因而消耗一定的能量。电子松弛极化、离子松弛极化属这种类型。

1. 电子位移极化的经典理论

在外电场作用下, 原子外围的电子云相对于原子核发生位移形成的极化叫电子位移极化。电子位移极化的性质具有一个弹性束缚电荷在强迫振动中所表现出来的特性。设想一个质量为 m , 带电为 $-e$ 的粒子, 为一带正电 $+e$ 的中心所束缚, 弹性恢复力为 $-kx$ 。这里 k 是弹性恢复系数, x 表示粒子的位移。我们考虑它在交变电场下运动, 电场用复数表示:

$$E_{\text{loc}} = E_0 e^{i\omega t}$$

电荷 $-e$ 的运动方程为

$$m\ddot{x} = -kx - eE_0 e^{i\omega t}$$

式中 \ddot{x} 表示 x 对于时间 t 的二阶导数。这个振动方程的解显然是

$$x = \left(\frac{-e}{k - m\omega^2} \right) E_0 e^{i\omega t} \quad (6.12)$$

由此得电偶极矩为

$$\mu = -ex = \frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{\left(\frac{k}{m} \right) - \omega^2} \right) E_0 e^{i\omega t} \quad (6.13)$$

由于弹性偶极子的固有振动频率

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

又

$$\mu = \alpha e E_{\text{loc}}$$

所以

$$\alpha_e = \frac{e^2}{m} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad (6.14)$$

令 $\omega \rightarrow 0$, 得静态极化率

$$\alpha_e = \frac{e^2}{m\omega_0^2} \quad (6.15)$$

电子极化率依赖于频率, ω_0 可由共振吸收频率测出。

采用不同的经典理论模型, 可具体估算出 α_e 的大小。下面用玻尔原子模型来处理原子。

一个点电荷($-e$)环绕以电荷 $+q$ 为圆心的圆周轨道运行。垂直于轨道平面的电场 E_{loc} 使 $+q$ 沿轴线从轨道中心移至点 M , 则原子感生偶极矩为 $\mu = ed$, 其中 $d = |\text{OM}|$ 。点 M 的位置由图 6.5(b) 确定。

$$\frac{d}{R} = \frac{eE}{F_R}$$

式中 F_R 为沿轨道运行的电子的离心力。在施加电场之前,由于核与电子吸引力 $e^2/4\pi\epsilon_0 R^2$ 和 F_R 之间平衡而形成稳定的轨道,因此有

$$\frac{d}{R} = \frac{eE_{loc}}{F_R} = \frac{eE_{loc}}{e^2/4\pi\epsilon_0 R^2}$$

所以

$$\frac{d}{R} = \frac{4\pi\epsilon_0 R^2 E_{loc}}{e} \quad (6.16)$$

则

$$\mu = ed = 4\pi\epsilon_0 R^3 E_{loc}$$

即

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 R^3 \quad (6.17)$$

可见电子极化率的大小与原子(离子)半径有关。

若考虑同类原子的一个集合,它们所有轨道是随机取向,则在电场方向上平均感生偶极矩为

$$\langle \mu \rangle = \mu \langle \cos^2 \theta \rangle$$

式中尖括号表示对其中的物理量求平均值。如电场较低,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$$

所以

$$\langle \mu \rangle = \frac{4}{3} \pi \epsilon_0 R^3 E_{loc}$$

则

$$\alpha_e = \frac{4}{3} \pi \epsilon_0 R^3 \quad (6.18)$$

表 6.1 为离子的电子极化率,其物理量采用 CGS 单位制 (cm^3),如要化为 SI 单位制,则应乘以 $(1/9) \times 10^{-16}$,单位为

[法·米²](即 F·m²)。

表 8.1 离子的电子极化率(单位:10⁻¹⁸cm³)

Pauling			He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺
JS			0.201	0.029 0.029	0.008	0.003	0.0013
Pauling	O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Si ⁴⁺
JS-(TKS)	3.88 (2.4)	1.04 0.858	0.390	0.179 0.290	0.094	0.052	0.0165
Pauling	S ²⁻	Cl ⁻	Ar	K ⁺	Ca ²⁺	Sc ³⁺	Ti ⁴⁺
JS-(TKS)	10.2 (5.5)	3.66 2.947	1.62	0.83 1.133	0.47 (1.1)	0.286	0.185 (0.19)
Pauling	Se ²⁻	Br ⁻	Kr	Rb ⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Zr ⁴⁺
JS-(TKS)	10.5 (7.)	4.77 4.091	2.46	1.40 1.679	0.86 (1.6)	0.55	0.37
Pauling	Te ²⁻	I ⁻	Xe	Cs ⁺	Ba ²⁺	La ³⁺	Ce ⁴⁺
JS-(TKS)	14.0 (9.)	7.10 6.116	3.99	2.42 2.743	1.55 (2.5)	1.04	0.73

表中数值引自 L. Pauling, *Proc. Roy. Soc.*, (London) A114, 181(1927); S. S. Jaswal and T. P. sharma, *J. Phys. chem. solids*, 34, 509 (1973) 及 J. Tessman, A. Kahn and W. Shockley, *Phys. Rev.*, 92, 890(1953)。

JS 和 TKS 给出的极化率是使用钠的 D 线频率得到的结果。

2. 电子极化率的量子理论

根据量子力学,极化率的计算是非常复杂的,这里只给出了一个简单的介绍。事实上,上节的经典模型所得出的结果与实验值还是比较吻合的。

关于 Van Vleck 的电子极化的量子理论,简述如下:

一个极化单元的哈密顿量(电场沿 ox 方向)可以写为

$$H = H_0 - (e \sum x_i) E \quad (6.19)$$

式中 H_0 是无电场时极化单元的哈密顿量, x_i 是电子位移。对于所考虑的极化单元体系,在电场的微扰作用下,能量的第一个修正值是零,第二个修正值是

$$\Delta W = - \sum_{j \neq 0} \frac{(0|e \sum x_i|j)(j|e \sum x_i|0)}{W_j - W_0} E^2 \quad (6.20)$$

式中 $|0\rangle$ 指基态, $|j\rangle$ 指允许的受激态。

$$(0|e \sum x_i|j) = P_{0j}$$

为该两种状态之间的偶极矩的矩阵元。

$$(j|e \sum x_i|0) = P_{j0} = P_{0j}^*$$

$$W_j - W_0 = \hbar\omega_{j0}$$

考虑到 $\Delta W = -\frac{1}{2}\alpha_e E^2$, 可求得

$$\alpha_e = 2 \sum_j \frac{P_{0j}^2}{\hbar\omega_{j0}} = \frac{e^2}{m} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{j0}^2} \quad (6.21)$$

式中 $f_j = \frac{2m}{e^2\hbar} \omega_{j0} P_{j0}^2$, 代表电偶极子跃迁的振子强度。

对于固体材料, $(W_j - W_0)$ 与禁带宽度有关。禁带愈窄, α_e 愈高。表 6.2 列出了几种物质的禁带宽度 E_g 及光频下的介电常数 ϵ_{∞} 。

表 6.2

物 质	$E_g(\text{eV})$	ϵ_{∞}
Ge	0.7	16
Si	1.1	12
NaCl	9	2.25

对于少数简单离子(具有完整电子壳层的原子)已能用量子力学方法计算极化率 α 。已计算出氢原子电子极化率为 7.52×10^{-41} 法·米², 其它离子的计算结果列于表 6.3 的第 1 栏中。

用上面讨论的经典模型, 可推出 α 和离子半径 R 的关系, 求出的离子半径分别列在第 2 栏、第 3 栏中。

表 6.3 经典理论与量子理论计算结果检验

离子	$10^{42}\alpha$ (根据量子力学)	$R = (\alpha/4\pi\epsilon_0)^{1/3}$ (Å) (根据经典 理论 6.17 式)	$R = (\alpha/\pi\epsilon_0)^{1/3}$ (Å) (根据经典 理论 6.18 式)	$R(\text{Å})$ (用 X 射线测量)
O ⁻	1.52	1.11	1.76	1.32
F ⁻	1.18	1.02	1.60	1.33
Na ⁺	0.838	0.91	1.42	1.01
Mg ²⁺	0.724	0.87	1.36	0.75
S ⁻	2.387	1.29	2.02	1.69
Cl ⁻	1.97	1.21	1.90	1.72
K ⁺	1.48	1.10	1.72	1.30
Ca ²⁺	1.287	1.05	1.65	1.02

对离子晶体用 X 射线结晶学方法测出真实的离子半径,其结果列在第 4 栏中。

离子半径的测量值与计算值比较表明,经典模型是有效的(测量值处于两种模型计算值之间),但 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 离子例外。

式(6.14)中极化率与频率的关系反映了极化的惯性。测量电子极化一般在光频(紫光)下进行,此时,其它极化机构(分子、离子极化)由于惯性跟不上电场的变化,因而此时的介电常数(ϵ_∞)几乎完全来自电子极化率的贡献。

在光频范围内,相对介电常数等于介质折射率的平方。

$$\epsilon_r = n^2$$

四、离子位移极化

离子在电场作用下偏移平衡位置的移动相当于形成一个感生

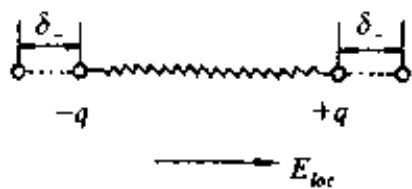


图 6.6 离子位移极化模型

偶极矩,其简化模型如图 6.6。

与电子位移极化类似,在电场中离子的位移,仍然受到弹性恢复力的限制(这里恢复力包括离子位移引起的电场作用)。设正离子位移 δ_+ , 负离子位移 δ_- , δ_+ 和 δ_- 符号相反,则感生的电偶极矩为

$$\mu = q(\delta_+ - \delta_-) \quad (6.22)$$

$$\mu = \alpha_i E_{loc} \quad (6.23)$$

α_i 称为离子极化率。

如图 6.6, 正离子受到的弹性恢复力为 $-k(\delta_+ - \delta_-)$, 力的方向与电场反向; 负离子受到的弹性恢复力为 $-k(\delta_- - \delta_+)$, 力的方向与电场同向。但无论何种离子, 受力的方向与位移方向相反。

设电场为交变电场, 运动方程可写为

$$\begin{cases} M_+ \ddot{\delta}_+ = -k(\delta_+ - \delta_-) + qE_0 e^{i\omega t} \\ M_- \ddot{\delta}_- = -k(\delta_- - \delta_+) - qE_0 e^{i\omega t} \end{cases} \quad (6.24)$$

式中 M_+ , M_- 分别为正负离子的质量, 两式分别除以 M_+ , M_- , 然后相减, 并引入相对运动约化质量

$$M^* = \frac{M_+ M_-}{M_+ + M_-}$$

得

$$\frac{d^2}{dt^2}(\delta_+ - \delta_-) = -\frac{k}{M^*}(\delta_+ - \delta_-) + \frac{q}{M^*}E_0 e^{i\omega t} \quad (6.25)$$

设 $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{M^*}}$ 为相对振动的固有频率, 则上式的解为

$$(\delta_+ - \delta_-) = \frac{q}{M^*} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) E_0 e^{i\omega t} \quad (6.26)$$

则离子位移极化率

$$\alpha_i = \frac{q^2}{M^*} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad (6.27)$$

令 $\omega \rightarrow 0$, 可得静态极化率

$$\alpha_{i0} = \frac{q^2}{M^* \omega_0^2} = \frac{q^2}{k} \quad (6.28)$$

可见, 离子位移极化和电子位移极化的表达式一样, 都具有弹性偶极子的极化性质。 ω_0 可由晶格振动红外吸收频率测量出来, 从而得到离子位移极化建立的时间约为 10^{-12} — 10^{-13} 秒。可以看出, 这里考虑的两种离子的相对运动, 正是以前讨论过的晶格振动光学模。

上式中 $M^* \omega_0^2$ 相应于弹性恢复力常数 k , 以 NaCl 型晶体为例, 其计算结果如下

$$k = \frac{n-1}{a^3} \times q^2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

式中 a 为晶格常数, n 为电子层斥力指数, 对离子晶体 $n=7$ — 11 , 代入(6.28)可估计 α_i 的数量级为 10^{-40} 法·米²。

$$\alpha_i = \frac{a^3}{n-1} 4\pi\epsilon_0 \quad (6.29)$$

五、松弛极化

有一种极化, 虽然也由于电场作用造成, 但是它还与质点的热运动有关。例如, 当材料中存在着弱联系电子、离子和偶极子等松弛质点时, 热运动使这些松弛质点分布混乱, 而电场力图使这些质点按电场规律分布, 最后在一定的温度下发生极化。这种极化具有统计性质, 叫做热松弛极化。松弛极化的带电质点在热运动时移动的距离, 可与分子大小相比拟, 甚至更大。并且质点需要克服一定的势垒才能移动, 因此这种极化建立的时间较长(可达 10^{-2} — 10^{-9} 秒), 并且需要吸收一定的能量, 因而与弹性位移极化不同, 它是一种非可逆的过程。

松弛极化包括离子松弛极化、电子松弛极化和偶极子松弛极化，多发生在晶体缺陷区或玻璃体内；有极分子物质也会发生。

1. 离子松弛极化

在完整的离子晶体中，离子处于正常结点（即平衡位置），能量最低，最稳定，离子牢固地束缚在结点上，称为强联系离子。它们在电场作用下，只能产生弹性位移极化，即极化质点仍束缚于原平衡位置附近。但是在玻璃态物质、结构松散的离子晶体中以及晶体的杂质和缺陷区域，离子本身能量较高，易被活化迁移，称为弱联系离子。弱联系离子的极化可以从一个平衡位置到另一个平衡位置，当去掉外电场时，离子不能回到原来的平衡位置，因而是不可逆的迁移。这种迁移的行程可与晶格常数相比较，因而比弹性位移距离大。但是离子松弛极化的迁移又和离子电导不同。离子电导是离子作远程迁移，而离子松弛极化质点仅作有限距离的迁移，它只能在结构松散区或缺陷区附近移动，需要（越过势垒 $U_{\text{松}}$ ），如图 6.7 所示。由于 $U_{\text{松}} < U_{\text{电导}}$ ，所以离子参加极化的几率远大于参加电导

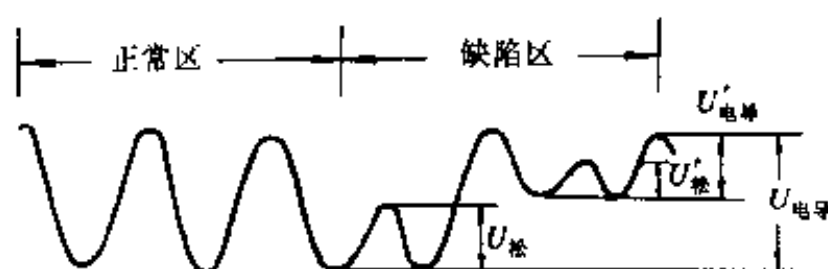


图6.7 离子松弛极化与离子电导势垒

U ——结点上离子迁移需克服的势垒；

U' ——填隙离子迁移需克服的势垒。

的几率。

设缺陷区内有两个平衡位置 1 及 2（图 6.8），当离子热运动超过位垒 U 时，离子就会从 1 转移到 2，或从 2 转移到 1。设单位体积

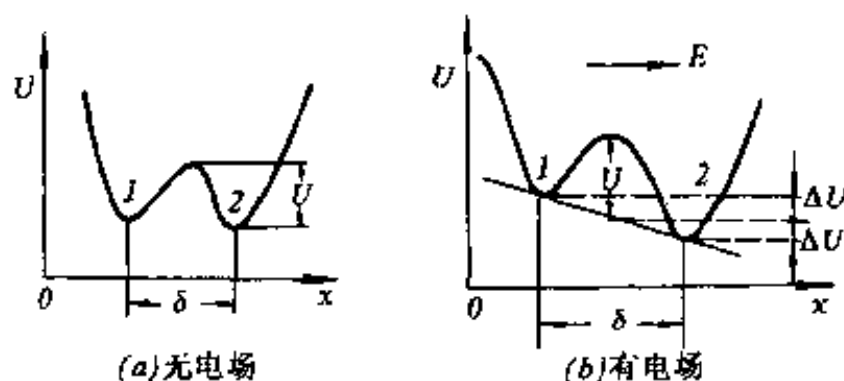


图 6.8 具有两个平衡位置的势能分布

的介质中弱联系离子总数为 n_0 , 则沿 x 轴向热运动的离子数为 $n_0/3$, 沿 x 轴正向热运动的离子数为 $n_0/6$, 沿 x 轴负向热运动的离子数也为 $n_0/6$ 。

设单位体积内占有位置 1 和 2 的离子数分别为 n_1, n_2 , 则

$$n_1 + n_2 = \frac{n_0}{3} \quad (6.30)$$

当有外电场 E 作用时, 离子从 1 到 2 与从 2 到 1 所克服的势垒不同, 分别为 $(U - \Delta U)$, $(U + \Delta U)$, 这样沿 x 轴正向转移的离子数就会大于沿 x 轴负向转移的离子数。平衡时, 设位置 1 离子减少 Δn , 则位置 2 的离子数增加 Δn , 因而

$$n_2 - n_1 = 2\Delta n \quad (6.31)$$

与离子电导过程类似, 单位时间内由 1 到 2 的离子数应为 $n_1 \gamma e^{-(U - \Delta U)/kT}$, 由 2 到 1 的离子数应为 $n_2 \gamma e^{-(U + \Delta U)/kT}$, γ 为离子的固有振动频率, 则 dt 时间内, n_1 的变化为

$$dn_1 = (-n_1 \gamma e^{-(U - \Delta U)/kT} + n_2 \gamma e^{-(U + \Delta U)/kT}) dt \quad (6.32)$$

式中负号表示对位置 1 来说为减少。为了积分的方便, 把 n_1, n_2 写成变量 Δn 的表达式。由 (6.30) 和 (6.31) 解出

$$n_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{n_0}{3} - 2\Delta n \right)$$

$$n_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{n_0}{3} + 2\Delta n \right)$$

n_0 为定值, Δn 为变量, 把 n_1, n_2 代入 (6.32) 式得

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \gamma e^{-U/kT} \left(\frac{1}{6} n_0 e^{\Delta U/kT} - \Delta n e^{\Delta U/kT} - \frac{1}{6} n_0 e^{-\Delta U/kT} - \Delta n e^{-\Delta U/kT} \right) \quad (6.33)$$

当 $\Delta U \ll kT$ 时,

$$e^{\pm \Delta U/kT} \approx 1 \pm \Delta U/kT$$

于是 (6.33) 式可变为

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -2\Delta n \gamma e^{-U/kT} + \frac{1}{3} n_0 \times \frac{\Delta U}{kT} \gamma e^{-U/kT} \quad (6.34)$$

设极化过程中 ΔU 不变, 并令

$$\tau = e^{U/kT} \times \frac{1}{2\gamma} \quad (6.35)$$

$$\text{则} \quad \frac{d(\Delta n)}{dt} = \frac{-\Delta n}{\tau} + \frac{n_0 \Delta U}{6kT\tau} \quad (6.36)$$

积分得

$$\Delta n = C e^{-t/\tau} + n_0 \Delta U / (6kT)$$

其中 C 是常数, 如果 $t=0$, Δn 也等于 0, 则 $C = -n_0 \Delta U / (6kT)$, 所以

$$\Delta n = \frac{n_0 \Delta U}{6kT} (1 - e^{-t/\tau})$$

电场作用下, 由于 $F=qE$, $\Delta U = F \times \frac{\delta}{2} = \frac{1}{2} qE\delta$, 则

$$\Delta n = \frac{n_0 q E \delta}{12kT} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (6.37)$$

式中 τ 称为弱联系离子的松弛时间, Δn 实际上为 $+x$ 方向转移的净离子数 (称为过剩转移离子数)。从上式可以看出, $t \rightarrow \infty$ 时, Δn 才稳定。实际上, $t=3\tau$ 时, 极化就基本完成了。

$$\Delta n_{t \rightarrow \infty} = \frac{n_0 q E \delta}{12kT} \quad (6.38)$$

由于 Δn 引起介质中弱联系离子分布不对称, 产生的偶极矩总

和为 $\Delta n q \delta$, 因而极化强度 P 为:

$$P_{t \rightarrow \infty} = \Delta n_{t \rightarrow \infty} q \delta = \frac{n_0 q^2 \delta^2}{12kT} \times E$$

式中 E 即为局部电场, 因而热松弛极化率为:

$$\alpha_T = \frac{q^2 \delta^2}{12kT} \quad (6.39)$$

温度越高, 热运动对质点的规则运动阻碍增强, 因而 α_T 减小。

由计算可知, 离子松弛极化率比电子位移极化率以及离子位移极化率大一个数量级, 因而导致较大的介电常数。

松弛极化 P 与温度的关系中往往出现极大值。这是由于, 一方面, 温度升高, τ 减小, 松弛过程加快, 极化建立得更充分些, 这时 ϵ 可升高; 另一方面, 温度升高, 极化率 α_T 下降, 使 ϵ 降低, 所以在适当温度下, ϵ 有极大值。

一些具有离子松弛极化的陶瓷材料, 其 $\epsilon-T$ 关系中未出现极大值, 这是因为参加松弛极化的离子数随温度连续地增加。

离子松弛极化随频率的变化, 在无线电频率下就比较明显。由于一般松弛时间长达 $10^{-2}—10^{-5}$ 秒, 所以在无线电频率下 ($\nu = 10^6 \text{ Hz}$) 离子松弛极化来不及建立, 因而介电系数随频率升高明显下降。频率很高时, 无松弛极化, 只存在电子和离子位移极化 (ϵ 趋近于 ϵ_∞)。

2. 电子松弛极化

电子松弛极化是由弱束缚电子引起的极化。在讨论电子电导时已经提到, 晶格的热振动、晶格缺陷、杂质的引入、化学组成的局部改变等因素都能使电子能态发生改变, 出现位于禁带中的局部能级, 形成弱束缚电子。如“ F -心”就是由一个负离子空位俘获了一个电子所形成的。“ F -心”的弱束缚电子为周围结点上的阳离子所共有, 在晶格热振动下, 吸收一定的能量由较低的局部能级跃迁到较高的能级而处于激发态, 连续地由一个阳离子结点转移到另一

个阳离子结点,类似于弱联系离子的迁移。外加电场力图使弱束缚电子的运动具有方向性。这就形成了极化状态。这种极化与热运动有关,也是一个热松弛过程,所以叫电子松弛极化。电子松弛极化的过程是不可逆的,必然有能量的损耗。

电子松弛极化和电子弹性位移极化不同,由于电子是弱束缚状态,所以极化作用强烈得多,即电子轨道变形厉害得多,而且因吸收一定能量,可作短距离迁移。

但弱束缚电子和自由电子也不同,不能自由运动,即不能远程迁移。因此电子松弛极化和电导不同,只有当弱束缚电子获得更高的能量时,受激发跃迁到导带成为自由电子,才形成电导。由此可见,具有电子松弛极化的介质往往具有电子电导特性。

电子松弛极化主要是折射率大、结构紧密、内电场大和电子电导大的电介质的特性。一般以 TiO_2 为基础的电容器陶瓷很容易出现弱束缚电子,形成电子松弛极化。含有 Nb^{+5} , Ca^{+2} , Ba^{+2} 杂质的钛质瓷和以铌、铋氧化物为基础的陶瓷,也具有电子松弛极化。

电子松弛极化建立的时间约 10^{-2} — 10^{-9} 秒,当电场频率高于 10^9Hz 时,这种极化形式就不存在了。因此具有电子松弛极化的陶瓷,其介电常数随频率升高而减小,类似于离子松弛极化。同样, ϵ 随温度的变化中也有极大值。和离子松弛极化相比,电子松弛极化可能出现异常高的介电系数。

六、转向极化

转向极化主要发生在极性分子介质中。具有恒定偶极矩 μ_0 的分子称为极性分子。无外加电场时,这些极性分子的取向在各个方向的几率是相等的,因此就介质整体来看,偶极矩等于零。当极性分子受到外电场作用时,偶极子发生转向,趋子和外加电场方向一致。但热运动抵抗这种趋势,所以体系最后建立一个新的统计平衡。在这种状态下,沿外场方向取向的偶极子比和它反向的偶极子

的数目多,所以介质整体出现宏观偶极矩。这种极化现象称为偶极子转向极化。

根据经典统计,求得极性分子的转向极化率

$$\alpha_{or} = \frac{\mu_0^2}{3kT} \quad (6.40)$$

转向极化一般需要较长时间,约为 $10^{-2} \sim 10^{-10}$ 秒。对于一个典型的偶极子, $\mu_0 = e \times 10^{-10} \text{C} \cdot \text{m}$, 因此 $\alpha_{or} \approx 2 \times 10^{-38} \text{F} \cdot \text{m}^2$, 比电子极化率 ($10^{-40} \text{F} \cdot \text{m}^2$) 高得多。

转向极化的机理可应用于离子晶体介质中。带有正负电荷的成对的晶格缺陷所组成的离子晶体中的“偶极子”, 在外电场作用下也可发生转向极化。图 6.9 所示的极化, 是由杂质离子(通常是带大电荷的阳离子)在阴离子空位周围跳跃引起, 有时也称为离子跃迁极化, 其极化机构相当于偶极子的转动。

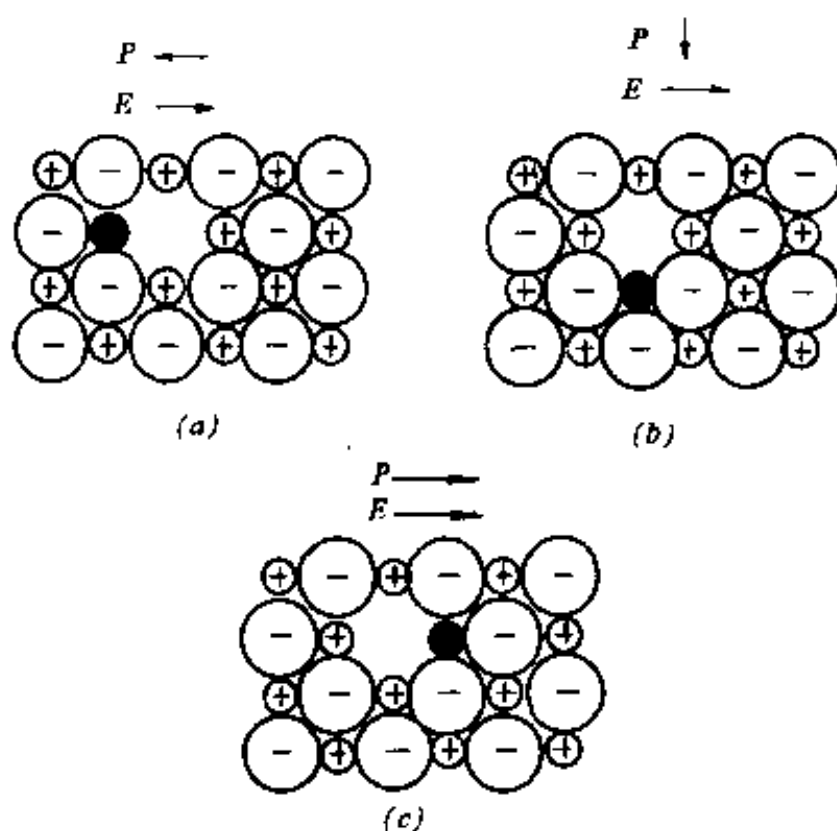


图 6.9 离子跃迁极化

七、空间电荷极化

空间电荷极化常常发生在不均匀介质中。在电场作用下,不均匀介质内部的正负间隙离子分别向负、正极移动,引起瓷体内各点离子密度变化,即出现电偶极矩。这种极化叫做空间电荷极化。在电极附近积聚的离子电荷就是空间电荷。

实际上晶界、相界、晶格畸变、杂质等缺陷区都可成为自由电荷(间隙离子、空位、引入的电子等)运动的障碍。在这些障碍处,自由电荷积聚,形成空间电荷极化。宏观不均匀性,例如夹层、气泡,也可形成空间电荷极化。所以上述极化又称界面极化。由于空间电荷的积聚,可形成很高的与外电场方向相反的电场,因此这种极化有时称为高压式极化。

空间电荷极化随温度升高而下降。因为温度升高,离子运动加剧,离子扩散容易,因而空间电荷减小。

空间电荷的建立需要较长的时间,大约几秒到数十分钟,甚至数十小时,因而空间电荷极化只对直流和低频下的介电性质有影响。

八、自发极化

以上介绍的各种极化机构是介质在外电场作用下引起的,没有外加电场时,这些介质的极化强度等于 0。还有一种极化叫自发极化,这是一种特殊的极化形式。这种极化状态并非由外电场引起,而是由晶体的内部结构造成的。在这类晶体中,每一个晶胞里存在有固有电矩。这类晶体称为极性晶体。

自发极化现象通常发生在一些具有特殊结构的晶体中。铁电体就具有这种特殊的晶体结构。有关铁电体的晶体结构及其自发极化机理将在 § 6.4 节里详细介绍。

各种极化形式的综合比较见表 6.4 及图 6.10。

表 8.4 各种极化形式的比较

极化形式	具有此种极化的电介质	发生极化的频率范围	和温度的关系	能量消耗
电子位移极化	发生在一切陶瓷介质中	直流—光频	无关	没有
离子位移极化	离子结构介质	直流—红外	温度升高, 极化增强	很微弱
离子松弛极化	离子结构的玻璃、结构不紧密的晶体及陶瓷	直流—超高频	随温度变化有极大值	有
电子松弛极化	钛质瓷、以高价金属氧化物为基的陶瓷	直流—超高频	随温度变化有极大值	有
转向极化	有机材料	直流—超高频	随温度变化有极大值	有
空间电荷极化	结构不均匀的陶瓷介质	直流—高频	随温度升高而减弱	有
自发极化	温度低于居里点的铁电材料	直流—超高频	随温度变化有显著极大值	很大

九、高介晶体的极化

由实验得知,大部分离子晶体,例如碱卤晶体、碱土金属的氧化物和硫化物的相对介电系数 ϵ_{∞} 约为 1.6—3.5, ϵ 约为 5—12。但是有少数晶体,如金红石(TiO_2)和钙钛矿(CaTiO_3)型晶体,其相对介电常数 ϵ_{∞} 和 ϵ 都相当高,金红石多晶体的 $\epsilon_{\infty} = 7.8$, $\epsilon = 110$ —

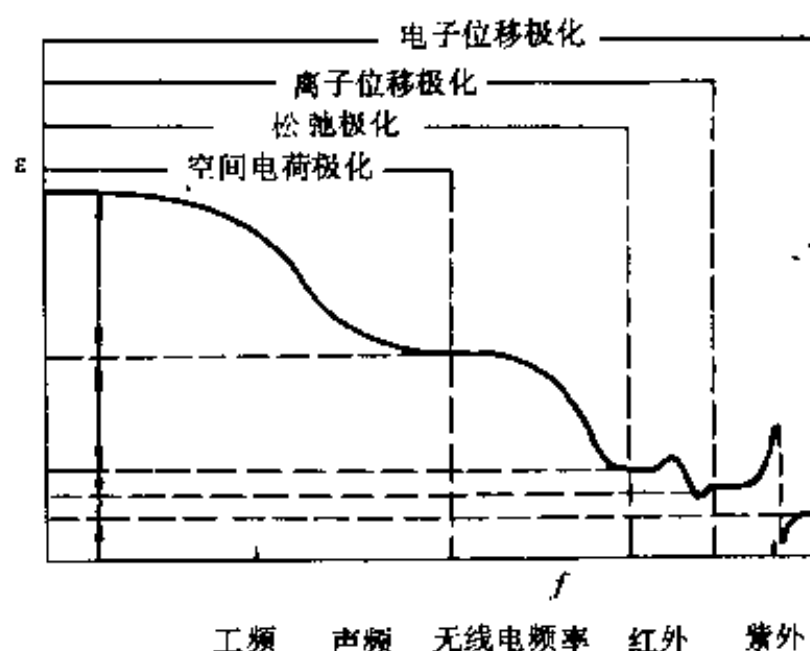


图 6.10 各种极化的频率范围及其对 ϵ 的贡献

114; 钙钛矿晶体的 $\epsilon_{\infty} = 5.3$, $\epsilon = 150$ 。随着电子技术的发展, 这些介电常数大的物质是有着广阔发展前景的电子材料。研究这些材料介电常数大的原因、其介电特性与组成和结构的关系, 是重要的课题。

实验发现, 这类材料的介电常数与温度和频率的关系不大, 即没有松弛极化的特征。人们设想, 其基本极化形式仍然是电子和离子位移极化。由于 ϵ_{∞} 比 ϵ 低得多, 因此很容易想象, 可能是离子位移极化率较大。但实验表明, 这种设想也与事实不符合。为了说明这类晶体介电常数大的原因, 于是又提出了一个新的假设: 这一类晶体的晶体结构比较特殊, 在外电场作用下, 由于离子之间的相互作用, 引起了极其强烈的局部内电场。在此内电场的作用下, 离子的电子壳层发生了强烈的变形, 离子本身也发生了强烈的位移, 这就使材料具有很高的介电常数。

计算这类晶体的介电常数时,一定要考虑内电场。作用在被考察的离子上的局部电场强度 E_{loc} 为

$$E_{loc} = E_{\text{宏}} + E_{\text{洛}} + E_{\text{内}}$$

式中 $E_{\text{宏}}$ 为平均宏观电场强度。 $E_{\text{洛}}$ 为洛伦兹电场,即洛伦兹空球表面极化电荷作用在被考察的离子(位于球心)上的电场强度。 $E_{\text{内}}$ 是洛伦兹球内的极化离子作用在被考察的离子上的内电场强度。在 SI 制单位中, $E_{\text{洛}} = \frac{1}{3\epsilon_0}P$ (6.7 式), P 为介质的宏观极化强度。

在金红石和钙钛矿型晶体中, $E_{\text{内}}$ 不但等于零,而且有很大的数值。如果认为金红石和钙钛矿的点阵内离子的电子壳是球形,则可认为电场内的晶体点阵由点电荷构成,离子在电场作用下发生极化后所形成的感应电矩也可看成是点偶极矩。设被考察的离子位于洛伦兹球心上,则作用在被考察离子上的内电场强度 $E_{\text{内}}$ 应该是洛伦兹球内所有离子在外电场作用下所形成的点偶极矩 μ 在球心处所建立的电场的矢量和。设外电场方向沿晶体 z 轴,则洛伦兹球内离子的感应偶极矩在球心所造成的内电场(沿 z 轴分量)为

$$E_{\text{内}} = \sum_{i=1}^n \frac{2z_i^2 - (x_i^2 + y_i^2)}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{5/2}} \alpha_i E_i \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \quad (6.41)$$

式中, α_i 为周围离子的极化率, E_i 为作用于每一个周围离子上的局部电场强度, x_i, y_i, z_i 是周围离子相对于球心离子的坐标, i 是周围离子, n 是洛伦兹球内的周围离子数。

通常,晶体中总存在着好几种性质和相互位置不同的离子。为了研究方便起见,有必要把它们所建立的附加内电场区分开来。如果晶体中共有 m 种性质不同的离子,设第 k 种离子的感应偶极矩 $\mu_k = \alpha_k E_k$, 第 j 种离子的感应偶极矩为 $\mu_j = \alpha_j E_j$, 则所有第 k 种离子的感应偶极矩作用在某一被考察的第 k 种离子上的内电场为

$$E_{\text{内}kk} = \alpha_k E_k \sum_{i=1}^n \frac{2z_i^2 - (x_i^2 + y_i^2)}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{5/2}} \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$$

即

$$E_{\text{内}k} = \alpha_k E_k C_{kk} \quad (6.42)$$

上式中设各 k 种离子的 α_k 和 E_k 都一样, 因而 $\alpha_k E_k$ 可放在连加号外面。同样第 j 种离子作用在某一被考察的第 k 种离子上的内电场为

$$E_{\text{内}kj} = \alpha_j E_j C_{kj} \quad (6.43)$$

(6.42)式中 n_k 为洛伦兹球内第 k 种离子的总数。

C_{kk}, C_{kj} 分别为同种离子间、不同种离子间的内电场结构系数。

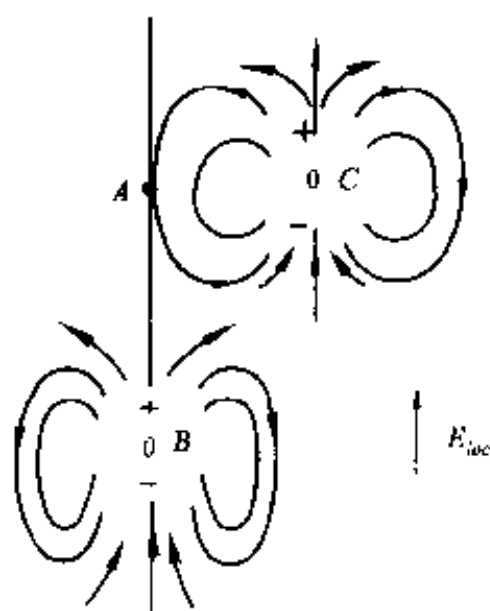


图 6.11 内电场示意图

它们仅决定于晶胞参数。结构系数可能是正的,也可能是负的。它表示被考察离子周围晶格内其它离子的影响。例如在图 6.11 中,如果离子 A 周围处于 B 位置上的离子占优势,则感应电矩作用在离子 A 上的附加内电场与外电场的方向相同,此时附加内电场加强了外电场的作用,结构系数就是正的。反之,如果处于 C 位置上的离子占优势,则附加内电场与外电场反向,削弱了外电场的作用,结构系数就是负的。

如果晶体点阵中含有 m 种不同性质和不同相对位置的离子,则结构系数的数目为 m^2 。 m 种离子中的每一种离子除了受其他种类离子的影响外,还受到同种离子的作用。从图 6.12 可见,金红石型晶体中只有两类离子:钛和氧离子,并且它们只有一种相对位置(一个 Ti^{4+} 与六个 O^{2-} 相联;一个 O^{2-} 与三个 Ti^{4+} 相联,一边一个,一边两个),所以 $m=2$,结构系数有四个。如果计及被考察离子周围150个离子的作用时,由结构系数计算公式所得的结果见表 6.5 所示。表中结构系数的准确度约为 1%—2%,如果计及更多离子的影响,则准确度可更高一些。在钙钛矿型晶体中,有三种不同

表 6.5 金红石型晶体的内电场结构系数

中心离子	周围离子	
	Ti^{4+}	O^{2-}
Ti^{4+}	$C_{11} = -\frac{0.8}{a^3}$	$C_{12} = +\frac{36.3}{a^3}$
O^{2-}	$C_{21} = +\frac{18.15}{a^3}$	$C_{22} = -\frac{12.0}{a^3}$

Ti^{4+} 用下标“1”， O^{2-} 用下标“2”表示。 a 为金红石型晶体的棱长， TiO_2 的 $a = 4.58 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

表内数值的单位为 c. g. s 制，如化为 SI 制应乘以 $1/(4\pi\epsilon_0)$ 。

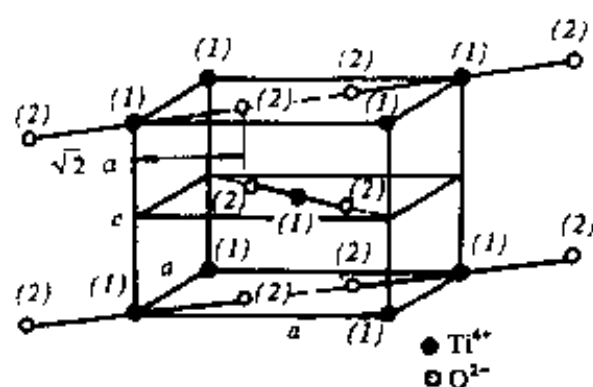


图 6.12 金红石 TiO_2 晶体点阵

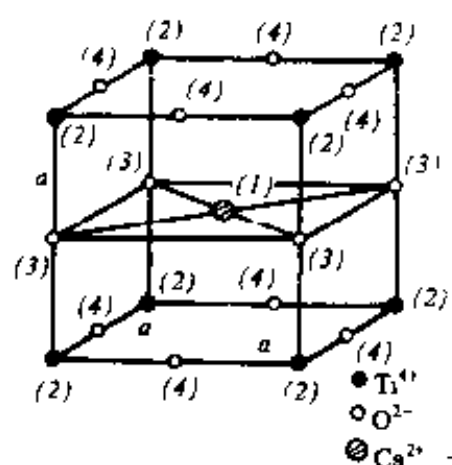


图 6.13 CaTiO_3 晶体点阵

离子。但从离子间的相对位置来看，氧离子有两类 $\text{O}_{(3)}$ 和 $\text{O}_{(4)}$ ，如图 6.13 所示，因此 $m=4$ ，结构系数有 16 个，如表 6.6 所示。结构系数表示被考察离子周围晶格内其它离子的影响，它仅决定于晶胞参数，可能是正，也可能是负的。

对于金红石型晶体介电常数的计算，Сканавиц 曾经提出了一个概念很清楚的近似公式。在金红石晶体中有两类离子，其中钛离子在电场 E' 的作用下相对子平衡位置位移了 ΔZ_1 ，氧离子在电场

表 8.6 钙钛矿晶体的内电场结构系数

中心离子	周围离子			
	Ca^{2+}	Ti^{4+}	$\text{O}_{(3)}^{2-}$	$\text{O}_{(4)}^{2-}$
Ca^{2+}	$C_{11}=0$	$C_{12}=0$	$C_{13}=+\frac{7.7}{a^3}$	$C_{14}=+\frac{4.1}{a^3}$
Ti^{4+}	$C_{21}=0$	$C_{22}=0$	$C_{23}=+\frac{28.0}{a^3}$	$C_{24}=-\frac{-14.1}{a^3}$
$\text{O}_{(3)}^{2-}$	$C_{31}=-\frac{7.7}{a^3}$	$C_{32}=+\frac{28.0}{a^3}$	$C_{33}=0$	$C_{34}=+\frac{4.1}{a^3}$
$\text{O}_{(4)}^{2-}$	$C_{41}=+\frac{7.7}{a^3}$	$C_{42}=-\frac{28.0}{a^3}$	$C_{43}=+\frac{7.7}{a^3}$	$C_{44}=-\frac{5.7}{a^3}$

表内数值的单位为 c. g. s 制, 如化为 SI 制应乘以 $1/(4\pi\epsilon_0)$ 。

Ca^{2+} 用下标“1”, Ti^{4+} 用下标“2”, $\text{O}_{(3)}^{2-}$ 用下标“3”, $\text{O}_{(4)}^{2-}$ 用下标“4”分别表示, a 为晶胞棱长, CaTiO_3 的 $a=3.8\times 10^{-10}\text{m}$ 。

E'_2 的作用下相对于平衡位置位移了 ΔZ_2 。在近似的讨论中, 可以勿需仔细地划分究竟钛离子和氧离子各位移了多少, 只需注意钛离子相对于氧离子位移了 $\Delta Z=\Delta Z_1+\Delta Z_2$ 。假定一个 TiO_2 “分子”在点阵中的离子位移极化系数是 α , 则当考虑作用在氧离子上的真实电场强度时, 可以近似地假定氧离子没有发生位移, 全部位移 ΔZ 均由钛离子完成。此时钛离子的等效位移极化系数为 α_1 ; 而当考虑作用在钛离子上的真实电场强度时, 我们又假定钛离子没有发生位移, 全部位移均由氧离子完成, 由于一个 TiO_2 “分子”中有二个氧离子, 因此每个氧离子的等效位移极化系数为 $\alpha_1/2$ 。钛离子和氧离子实际上各自在电场 E'_1 和 E'_2 下发生位移, 但当我们把全部相对位移均折算成由钛离子或氧离子完成时, 只能近似地假定钛离子和氧离子既不是在电场 E'_1 下移动, 也不是在电场 E'_2 下移动, 而是在电场 $(E'_1+E'_2)/2$ 的作用下移动。上面所述只是一个近似的假定。根据这一假定, 设钛离子和氧离子的电子极化率分别为 α_1, α_2 , 计及离子位移极化时, 作用在钛离子和氧离子上的局部电场强度分别为

$$E_1 = E + \frac{1}{3\varepsilon_0} \times P + \alpha_1 E_1 C_{11} + \alpha_2 E_2 C_{12} + \frac{\alpha_i}{2} \times \frac{E_1 + E_2}{2} \times C_{12} \quad (6.44)$$

$$E_2 = E + \frac{1}{3\varepsilon_0} \times P + \alpha_1 E_1 C_{21} + \alpha_2 E_2 C_{22} + \alpha_i \times \frac{E_1 + E_2}{2} \times C_{21} \quad (6.45)$$

两式相减并略加整理可得

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{1 + \alpha_2(C_{12} - C_{22})}{1 - \alpha_1(C_{11} - C_{21})} \quad (6.46)$$

将 $E = \frac{P}{\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)}$ 代入式(6.44)得

$$E_1 = \frac{1}{3\varepsilon_0} \times P \times \frac{\varepsilon_r + 2}{\varepsilon_r - 1} + \alpha_1 E_1 C_{11} + \alpha_2 E_2 C_{12} + \frac{\alpha_i}{2} \times \frac{E_1 + E_2}{2} \times C_{12} \quad (6.47)$$

将 $P = n\alpha_1 E_1 + 2n\alpha_2 E_2 + n\alpha_i \times \frac{E_1 + E_2}{2}$ 代入式(6.47)得

$$E_1 = \frac{1}{3\varepsilon_0} \times n \times \frac{\varepsilon_r + 2}{\varepsilon_r - 1} \left(\alpha_1 E_1 + 2\alpha_2 E_2 + \alpha_i \frac{E_1 + E_2}{2} \right) + \alpha_1 E_1 C_{11} + \alpha_2 E_2 C_{12} + \frac{\alpha_i}{2} \times \frac{E_1 + E_2}{2} \times C_{12} \quad (6.48)$$

整理得

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \times n \times \frac{\alpha_1 E_1 + 2\alpha_2 E_2 + \alpha_i \times \frac{E_1 + E_2}{2}}{E_1 - \alpha_1 E_1 C_{11} - \alpha_2 E_2 C_{12} - \frac{\alpha_i}{4} \times C_{12} (E_1 + E_2)} \quad (6.49)$$

或

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \times n \times \frac{a_1 \times \frac{E_1}{E_2} + 2a_2 + \frac{1}{2}a_3 \times \frac{E_1}{E_2} + \frac{1}{2}a_1}{\frac{E_1}{E_2} - a_1 C_{11} \times \frac{E_1}{E_2} - a_2 C_{12} - \frac{1}{4}a_3 C_{12} \times \frac{E_1}{E_2} - \frac{1}{4}a_1 C_{12}} \quad (6.50)$$

将式(6.46)代入式(6.50)并略去含有极化系数乘积的各项得

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \approx \frac{n}{3\varepsilon_0} \times \frac{a_1 + 2a_2 + a_3}{1 - a_1 C_{11} - a_2 C_{22} - a_3 C_{21}} \quad (6.51)$$

注意到金红石型晶体中 $|C_{11}| \ll |C_{22}|$, 则得

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} \approx \frac{n}{3\varepsilon_0} \times \frac{a_1 + 2a_2 + a_3}{1 - a_2 C_{22} - a_3 C_{21}} \quad (6.52)$$

当离子位移极化不存在时, $a_i = 0$, 则得纯电子极化时的公式为

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \approx \frac{n}{3\varepsilon_0} \times \frac{a_1 + 2a_2}{1 - a_2 C_{22}} \quad (6.53)$$

比较(6.52)和(6.53), 可见, 只要加入不大的离子极化率 a_i , ε_r 比起 ε_∞ 来就剧增, 因为这时右边不仅分子增大, 而且分母减小。

Сканавиц 根据(6.51)式计算出金红石晶体的 ε_r 为 170, 与实验值 173 很接近。

从以上结果可以看出, 金红石晶体的介电常数 ε_r 很高, 并不是由于其 a_i 很大(TiO_2 的 a_i 与其它晶体的很相近), 主要原因是其晶体结构很特殊, 其附加内电场特别大。从表 6.5 中看出, 表示钛离子和氧离子本身相互作用的内电场结构系数 C_{11} 和 C_{22} 均为负值, 这表明同种离子之间都有削弱外电场的作用。反之, 表示钛离子和氧离子之间相互作用的内电场结构系数 C_{12} 和 C_{21} 相当大, 并且都是正值, 这表明异种离子之间都有加强外电场的作用。其结果使氧离子和钛离子的极化加强, 而且这种加强远远超过了同种离子削弱外电场的作用, 这就使得晶体的介电常数很大。

以上分析也适用于钙钛矿晶体, 不过应注意到相对于钛离子

而言,氧离子有两类,这里不拟详细讨论。

综上所述,介电常数大的晶体所具备的条件是:有比较特殊的点阵结构,而且还含有尺寸大、电荷小、电子壳层易变形的阴离子(如氧离子)以及尺寸小、电荷大、易产生离子位移极化的阳离子(如 Ti^{4+})。在外电场作用下,这两类离子通过晶体内附加内电场产生强烈的极化,因而导致相当高的介电常数。

十、多晶多相无机材料的极化

1. 混合物法则

随着电子技术的发展,需要一系列具有不同介电常数和介电常数的温度系数也不同的材料。因此,由两个成分,即由结构和化学组成不同的两种晶体所制成的多晶材料,或介电常数小的有机材料和介电常数大的无机固体细碎材料所组成的复合材料,愈来愈引起人们的兴趣。

陶瓷材料是一个典型的多相系统,一般说来,它既含有结晶相又含有玻璃相和气相。多相系统的介电常数取决于各相的介电常数、体积浓度以及相与相之间的配置情况。下面我们讨论只有两相的简单情况。设两相的介电常数分别为 ϵ_1 和 ϵ_2 , 浓度分别为 x_1 和 x_2 ($x_1 + x_2 = 1$), 当两相并联时,系统的介电常数 ϵ 可以利用并联电容器的模型表示为

$$\epsilon = x_1 \epsilon_1 + x_2 \epsilon_2 \quad (6.54)$$

当两相串联时,系统的介电常数 ϵ 可以利用串联电容器的模型表示为

$$\epsilon^{-1} = x_1 \epsilon_1^{-1} + x_2 \epsilon_2^{-1} \quad (6.55)$$

当两相混合分布时,情况比较复杂,在最简单的情况下可以把系统看成是既不倾向并联也不倾向串联,此时系统的介电常数,用下式表示

$$\epsilon^{\frac{1}{2}} = x_1 \epsilon_1^{\frac{1}{2}} + x_2 \epsilon_2^{\frac{1}{2}} \quad (6.56)$$

其中二相并联时 $k=1$ ；二相串联时 $k=-1$ ，因此在二相混合分布时 $k \rightarrow 0$ 。

对式(6.56)求 ε 的全微分可得

$$k\varepsilon^{k-1}d\varepsilon = x_1 k\varepsilon_1^{k-1}d\varepsilon_1 + x_2 k\varepsilon_2^{k-1}d\varepsilon_2 \quad (6.57)$$

两边除以 k ，当 $k \rightarrow 0$ 时得

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = x_1 \frac{d\varepsilon_1}{\varepsilon_1} + x_2 \frac{d\varepsilon_2}{\varepsilon_2} \quad (6.58)$$

对上式积分得二相混合物的介电常数 ε 为

$$\ln \varepsilon = x_1 \ln \varepsilon_1 + x_2 \ln \varepsilon_2 \quad (6.59)$$

上式只适用于二相的介电常数相差不大，而且均匀分布的场合。

当介电常数为 ε_d 的球形颗粒均匀地分散在介电常数为 ε_m 的基相中时，Maxwell 推导出如下一个计算该混合物介电常数 ε 的一般关系式

$$\varepsilon = \frac{x_m \varepsilon_m \left(\frac{2}{3} + \frac{\varepsilon_d}{3\varepsilon_m} \right) + x_d \varepsilon_d}{x_m \left(\frac{2}{3} + \frac{\varepsilon_d}{3\varepsilon_m} \right) + x_d} \quad (6.60)$$

复合介质的介电常数也可以根据上式进行调节。表 6.7 列出了根据(6.59)式计算的结果，其数值与实验值也比较接近。

2. 陶瓷介质的极化

陶瓷介质一般为多晶多相材料，其极化机构可以不止一种。一般都含有电子位移极化和离子位移极化。介质中如有缺陷存在，则通常存在松弛极化。

电工陶瓷按其极化形式可分类如下：

(1) 主要是电子位移极化的电介质，包括金红石瓷、钙钛矿瓷以及某些含锆陶瓷。

(2) 主要是离子位移极化的材料，包括刚玉、斜顽辉石为基础的陶瓷以及碱性氧化物含量不多的玻璃。

表 6.7 复合材料的介电常数

成分	体积浓度%	根据(5.65)式 计算	测量结果		
			10 ² Hz	10 ⁶ Hz	10 ¹⁰ Hz
TiO ₂ + 聚二氯苯乙烯	41.9	5.2	5.3	5.3	5.3
	65.3	10.2	10.2	10.2	10.2
	81.4	22.1	23.6	23.0	23.0
SrTiO ₃ + 聚二氯苯乙烯	37.0	4.9	5.20	5.18	4.9
	59.5	9.6	9.65	9.61	9.36
	74.8	18.0	18.0	16.6	15.2
	80.6	28.5	25.0	20.2	20.2

引自华南工学院等,《陶瓷材料物理性能》,中国建筑工业出版社,1980.

(3) 具有显著离子松弛极化和电子松弛极化的材料,包括绝缘子瓷、碱玻璃和高温含钛陶瓷。一般折射率小、结构松散的电介质,如硅酸盐玻璃、绿宝石、堇青石等矿物,主要表现为离子松弛极化;折射率大、结构紧密、内电场大、电子电导大的电介质,如含钛瓷,主要表现为电子松弛极化。

表 6.8 列出了一些无机材料的 ϵ_r 数值,它们都反映了不同的极化性质。

表 6.8 一些无机材料的相对介电常数(25℃,10⁶Hz)

材料	ϵ_r	材料	ϵ_r
LiF	9.00	BaO	34
MgO	9.65	金刚石	5.68
KBr	4.90	多铝红柱石	6.60
NaCl	5.90	Mg ₂ SiO ₄	6.22
TiO ₂ (//c轴)	170	熔凝石英玻璃	3.78
TiO ₂ (⊥c轴)	85.8	Na-Li-Si 玻璃	6.90
Al ₂ O ₃ (//c轴)	10.55	高铅玻璃	19.0
Al ₂ O ₃ (⊥c轴)	8.6	CaTiO ₃	130
		SrTiO ₃	200

3. 介电常数的温度系数

根据介电常数与温度的关系,电子陶瓷可分为两大类:一类是介电常数与温度成典型非线性的陶瓷介质。属于这类介质的有铁电陶瓷和松弛极化十分明显的材料。另一类是介电常数与温度成线性关系的材料。这类材料可用介电常数的温度系数来描述其 ϵ 与温度的关系。

介电常数的温度系数是指随温度变化,介电常数的相对变化率,即

$$TK\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} \quad (6.61)$$

实际工作中采用实验方法求 $TK\epsilon$

$$TK\epsilon = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_0\Delta t} = \frac{\epsilon_t - \epsilon_0}{\epsilon_0(t - t_0)} \quad (6.62)$$

式中 t_0 为原始温度,一般为室温, t 为改变后的温度, ϵ_0, ϵ_t 分别为介质在 t_0, t 时的介电常数。生产上经常通过测量 TKC 来代表 $TK\epsilon$, 实际上是一种近似。

不同的材料,由于不同的极化形式,其介电系数的温度系数也不同,可正、可负。

如果电介质只有电子式极化,因为温度升高,介质密度降低,极化强度降低,这类材料的介电系数的温度系数是负的。

以离子极化为主的材料随温度升高,其离子极化率增加,并且对极化强度增加的影响超过了密度降低对极化强度的影响,因而这类材料的介电常数有正的温度系数。

由前面的分析可知,以松弛极化为主的材料,其 ϵ 和 T 的关系中可能出现极大值,因而 $TK\epsilon$ 可正、可负。但是大多数此类材料,在广阔的温度范围内, $TK\epsilon$ 为正值。

对于瓷介电容器来说,陶瓷材料的介电常数的温度系数是十分重要的。根据不同的用途,对电容器的温度系数有不同的要求,

有的要求 TK_e 为正值,如滤波旁路和隔直流的电容器;有的要求 TK_e 为一定的负值,如热补偿电容器。这种电容器除了可以作为振荡回路的主振电容器外,还能同时补偿振荡回路中电感线圈的正温度系数值;有的则要求 TK_e 接近零,如要求电容量热稳定度高的回路中的电容器和高精度的电子仪器中的电容器。根据 TK_e 值的不同,可把电容器分成若干组。瓷介电容器各温度系数组及其标称温度系数、偏差等级和标志颜色见表 6.9。目前制作电容器用的高介陶瓷的一重要任务,就是如何获得 TK_e 接近于零而介电常数

表 6.9 瓷介电容器标称温度系数、偏差等级及标志颜色

组别代号	标称温度系数 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	温度系数偏差 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	标志颜色
A	+120*	± 30	蓝色
V	+33*		灰色
O	0*		黑色
K	-33		褐色
Q	-47*		浅蓝色
B	-75		白色
D	-150*	± 40	黄色
N	-220		紫红色
J	-330*	± 60	浅棕色
I	-470	± 90	粉红色
H	-750*	± 100	红色
L	-1300*	± 200	绿色
Z	-2200*	± 400	黄底白点
G	-3300	± 600	黄底绿点
R	-4700	± 800	绿底蓝点
W	-5600	± 1000	绿底红点

1. 带*号者为优选组别。

2. 表中所指的温度系数是+20—+85℃温度的数值。

尽可能高的材料。

在生产实践中,人们往往采用改变双组分或多组分固溶体的相对含量来有效地调节系统的 $TK\epsilon$ 值,也就是用介电常数的温度系数符号相反的两种(或多种)化合物配制成所需 $TK\epsilon$ 值的瓷料(混合物或固溶体)。具有负 $TK\epsilon$ 值的化合物有: TiO_2 , CaTiO_3 , SrTiO_3 等;具有正 $TK\epsilon$ 值的化合物有: CaSnO_3 , $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$, CaZrO_3 , CaSiO_3 , $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 以及 Al_2O_3 , MgO , CaO , ZrO_2 等。

当一种材料由两种介质(包括两种不同成分,不同晶体结构的化合物)复合而成,而这两种介质的粒度都非常小,分布又很均匀时,可用式

$$\ln \epsilon = x_1 \ln \epsilon_1 + x_2 \ln \epsilon_2$$

计算介电常数,如果把上式两边对温度微分可得

$$\frac{1}{\epsilon} \times \frac{d\epsilon}{dT} = x_1 \times \frac{1}{\epsilon_1} \times \frac{d\epsilon_1}{dT} + x_2 \times \frac{1}{\epsilon_2} \times \frac{d\epsilon_2}{dT}$$

即
$$TK\epsilon = x_1 TK\epsilon_1 + x_2 TK\epsilon_2 \quad (6.63)$$

从上式可以看出,如果要做一种热稳定陶瓷电容器,就可以用一种 $TK\epsilon$ 值为很小正值的晶体作为主晶相,再加入适量的另一种具有负 $TK\epsilon$ 值的晶体,调节材料 $TK\epsilon$ 的绝对值到最小值。如钛酸镁瓷是在正钛酸镁($2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)中加入 2—3% 的 CaTiO_3 使 $TK\epsilon$ 值降至很小的正值,并且使 ϵ 值升高。纯 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 的 $\epsilon = 16$, $TK\epsilon = 60 \times 10^{-5}$, 调制后的钛酸镁瓷, $\epsilon = 16-17$, $TK\epsilon = (30-40) \times 10^{-5}$ 。又如 CaSnO_3 的 $\epsilon = 14$, $TK\epsilon = 110 \times 10^{-5}$, 加入 3% 或 6.5% 的 CaTiO_3 所制得的锡酸钙瓷,其 $TK\epsilon$ 为 $(30 \pm 20) \times 10^{-5}$ 或 $TK\epsilon$ 为 $-(60 \pm 20) \times 10^{-5}$, ϵ 为 15—16 或 17—18。以上几种瓷料虽然 $TK\epsilon$ 的绝对值可以调节到很小的数值甚至等于零,但是 ϵ 值都不大,要制成小型化的电容器有一定的困难。人们经过研究发现:在金红石瓷中加入一定数量的稀土金属氧化物如 La_2O_3 , Y_2O_3 等,可以降低瓷料的 $TK\epsilon$ 值,提高瓷料的热稳定性,并使 ϵ 仍然保持较高的数

值,例如当 $TK\varepsilon=0$ 时,

$$\text{TiO}_2\text{-BeO} \quad \varepsilon=10-11;$$

$$\text{TiO}_2\text{-MgO} \quad \varepsilon=15-16;$$

$$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2 \quad \varepsilon=15-17;$$

$$\text{TiO}_2\text{-BaO} \quad \varepsilon=28-30;$$

$$\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3 \quad \varepsilon=34-41。$$

可见 $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 具有较大的 ε 值。后来还发展了 TiO_2 -稀土元素氧化物的高介电稳定电容器陶瓷材料。

上述调节原则在研制和发展新瓷料中是经常用到的。

§ 6.2 介质损耗

一、介质损耗的表示方法

1. 介质损耗的形式

电介质在恒定电场作用下所损耗的能量与通过其内部的电流有关。加上电场后通过介质的全部电流包括:

- (1) 由样品的几何电容的充电所造成的电流;
- (2) 由各种介质极化的建立所造成的电流;
- (3) 由介质的电导(漏导)造成的电流。

第一种电流简称电容电流,不损耗能量;第二种电流引起的损耗称为极化损耗;第三种电流引起的损耗称为电导损耗。

极化损耗主要与极化的弛豫(松弛)过程有关。电介质在恒定电场作用下,从建立极化到其稳定状态,一般说来要经过一定时间。建立电子位移极化和离子位移极化,到达其稳态所需时间约为 10^{-16} — 10^{-12} 秒,这在无线电频率(5×10^{12} Hz 以下)范围仍可认为是极短的,因此这类极化又称为无惯性极化或瞬时位移极化。这类

极化几乎不产生能量损耗。另一类极化,如偶极子转向极化和空间电荷极化,在电场作用下则要经过相当长的时间(10^{-10} 秒或更长)才能达到其稳态,所以这类极化称为有惯性极化或弛豫极化。这种极化损耗能量。

2. 复介电常数

考虑一个在真空中的容量为 $C_0 = \epsilon_0 S/d$ 的平行平板式电容器,如果把交变电压 $U = U_0 e^{i\omega t}$ 加在这个电容器上,则在电极上出现电荷 $Q = C_0 U$,并且与外电压同相位。该电容上的电流为

$$I_0 = \dot{Q} = i\omega C_0 U \quad (6.64)$$

它与外电压相差 90° 的相位,如图 6.14 所示,是一种非损耗性的电流。

当两电极间充以非极性的完全绝缘的材料时, $C = \epsilon_r C_0$ ($\epsilon_r > 1$, 为介质的相对介电常数),则电流变为

$$I = \dot{Q} = i\omega C U = \epsilon_r I_0 \quad (6.65)$$

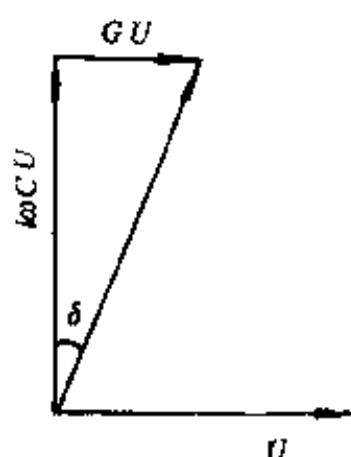


图 6.14 电容器上的电流

它比 I_0 大,但与外电压仍相差 90° 相位。

如果试样材料是弱导电性的,或是极性的,或兼有此两种特性,那么电容器不再是理想的,电流与电压的相位不恰好相差 90° 。这是由于存在一个与电压相位相同的很小的电导分量 GU ,它来源于电荷的运动。如果这些电荷是自由的,则电导 G 实际上与外电压频率无关;如果这些电荷是被符号相反的电荷所束缚,如振动偶极子的情况,则 G 为频率的函数。

在上述两种情况下,合成电流为

$$I = (i\omega C + G)U \quad (6.66)$$

设 G 是由自由电荷产生的纯电导,则 $G = \sigma S/d$ 。由于 $C = \epsilon S/d$,故电流密度 j 为

$$j = (i\omega\epsilon + \sigma)E \quad (6.67)$$

$i\omega\epsilon E$ 项为位移电流密度 D , σE 项为传导电流密度, ϵ 为绝对介电系数。

于是可以由 $j = \sigma^* E$ 定义复电导率 σ^*

$$\sigma^* = i\omega\epsilon + \sigma \quad (6.68)$$

也可以由 $j = i\omega\epsilon^* E$ 定义复介电常数 ϵ^*

$$\epsilon^* = \frac{\sigma^*}{i\omega} = \epsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \quad (6.69)$$

损耗角(图 6.14 中的 δ)由下式定义

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\text{损耗项}}{\text{电容项}} = \frac{\sigma}{\omega\epsilon} \quad (6.70)$$

只要电导(或损耗)不完全由自由电荷产生,也由束缚电荷产生,那么电导率 σ 本身就是一个依赖于频率的复量,所以 ϵ^* 的实部不是精确地等于 ϵ , 虚部也不是精确地等于 $\frac{|\sigma|}{\omega}$ 。

复介电常数最普通的表示式是

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (6.71)$$

这里, ϵ' 和 ϵ'' 是依赖于频率的量。所以

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6.72)$$

由此可知,损耗由复介电常数的虚部 ϵ'' 引起。通常电容电流由实部 ϵ' 引起, ϵ' 相当于测得的介电常数 ϵ (即绝对介电常数。以下如不说明, ϵ 系指绝对介电常数)。

3. 介质弛豫和德拜方程

介质在交变电场中通常发生弛豫现象。

在一个实际介质的样品上突然加上一电场(阶跃电场),所产生的极化过程不是瞬时的,见图 6.15。 P_0 代表瞬时建立的极化(位移极化), P_1 代表松弛极化, $P_1(t)$ 渐渐达到一稳定值。这一滞后通常是由偶极子极化和空间电荷极化所致。在外电场施加或移去后,

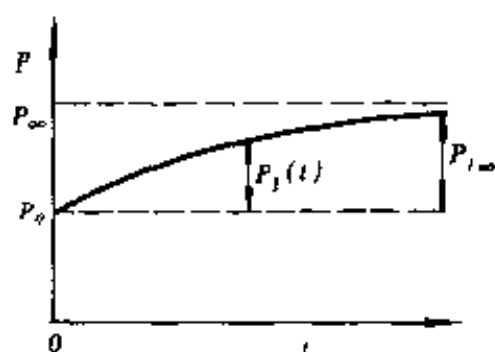


图 6.15 介质的弛豫过程

系统逐渐达到平衡状态的过程叫介
质弛豫。

由图 6.15, 极化包括两项:

$$P(t) = P_0 + P_1(t) \quad (6.73)$$

当时间足够长时, $P_1(t) \rightarrow P_{1\infty}$, 而总
极化 $P(t) \rightarrow P_\infty$ 。

设 $P_0 = \chi_0 E$, $P_{1\infty} = \chi_1 E$ (χ_0, χ_1 可
认为是绝对极化系数) 根据弛豫过
程的特征方程*, 可以写出

$$\frac{dP_1}{dt} = \frac{P_{1\infty} - P_1}{\tau} \quad (6.74)$$

式中 τ 是弛豫时间常数。当 $t=0$ 时, 对于阶跃电场, $P_1(t)$ 满足初始
条件 $P_1(0)=0$, 因而可以得到

$$\begin{aligned} P(t) &= P_0 + P_1(t) = \chi_0 E + \chi_1 E(1 - e^{-t/\tau}) \\ &= [\chi_0 + \chi_1(1 - e^{-t/\tau})]E \end{aligned} \quad (6.75)$$

当外施电场是交变电场时, 考虑同相运动, $P_1(t)$ 也是一个振
动函数

$$P_1(t) = A \exp(i\omega t) \quad (6.76)$$

代入(6.74)式, 考虑 $P_{1\infty} = \chi_1 E$, 可得

$$A = \chi_1 E_0 / (1 + i\omega\tau)$$

式中 $E_0 = E e^{-i\omega t}$, 代入(6.76)式得

* 由弛豫的力学模拟可写出电荷在电场 E 中运动, 并且受到与它速度成正比的摩
擦力 f 的动力学方程:

$$m \frac{dv}{dt} = eE - fv \quad \text{或} \quad \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\tau} (v_s - v)$$

式中 $\tau = \frac{m}{f}$, $v_s = \frac{eE}{f}$ 是末速度。

$$P_1(t) = \frac{\chi_1 E}{1 + i\omega\tau}$$

所以(6.75)式变为

$$P = \left(\chi_0 + \frac{\chi_1}{1 + i\omega\tau} \right) E = \epsilon_0 \chi'_r E \quad (6.77)$$

式中 χ'_r 为复极化系数(相对), 令 $\chi'_0 = \frac{\chi_0}{\epsilon_0}$, $\chi'_1 = \frac{\chi_1}{\epsilon_0}$, 则

$$\begin{aligned} \epsilon'_r &= 1 + \chi'_r = 1 + \chi'_0 + \frac{\chi'_1}{1 + i\omega\tau} \\ &= \epsilon'_r - i\epsilon''_r \end{aligned} \quad (6.78)$$

所以

$$\begin{cases} \epsilon'_r = 1 + \chi'_0 + \frac{\chi'_1}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \epsilon''_r = \frac{\chi'_1\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{cases} \quad (6.79)$$

上二式中, 字母上的圆点代表复数, 上标 r 表示相对。低频或者静态时, ϵ'_r 取 $\epsilon(0)$; 频率 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\epsilon'_r = \epsilon_\infty$ ($\epsilon(0)$ 代表静态相对介电常数, ϵ_∞ 代表光频相对介电常数)

$$\text{所以} \quad \begin{cases} \epsilon(0) = 1 + \chi'_0 + \chi'_1 \\ \epsilon_\infty = 1 + \chi'_0 \end{cases} \quad (6.80)$$

解(6.78), (6.79), (6.80)可得

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (6.81)$$

$$\begin{cases} \epsilon'_r = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \epsilon''_r = \frac{[\epsilon(0) - \epsilon_\infty]\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{cases} \quad (6.82)$$

方程(6.81)和(6.82)连同 $\text{tg}\delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r}$ 即德拜(Debye)公式。

图 6.16 示出了 ϵ'_r 和 ϵ''_r 同 ω 的关系。横坐标是 $\lg(\omega\tau)$, 当 $\omega\tau = 1$ 时, ϵ''_r 极大, 因而 $\text{tg}\delta$ 极大。

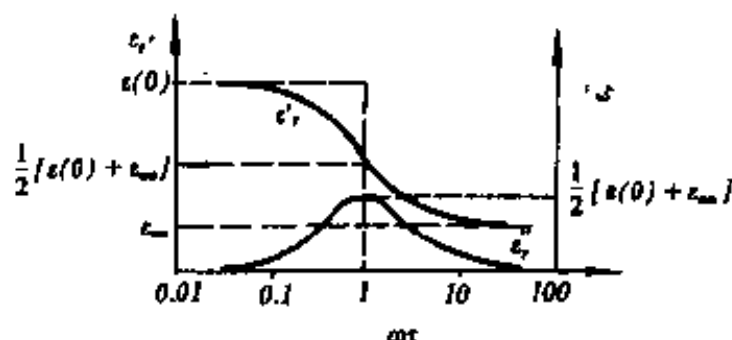


图 6.16 ϵ' , ϵ'' 与 $\omega\tau$ 的关系

4. 介质损耗的表示法

电介质在电场作用下,单位时间内消耗的电能叫介质损耗。在直流电压下,介质损耗仅由电导引起,损耗功率为

$$P_w = IU = GU^2 \quad (6.83)$$

式中 G 为介质的电导,单位为西门子(S)。

定义单位体积的介质损耗为介质损耗率 p ,则

$$p = \frac{P_w}{V} = \frac{GU^2}{V} = \sigma E^2 \quad (6.84)$$

式中 V 为介质体积, σ 为纯自由电荷产生的电导率(S/m)。由此可见,在一定的直流电场下,介质损耗率取决于材料的电导率。

在交变电场下,介质损耗不仅与自由电荷的电导有关,还与松弛极化过程有关,所以 δ 不仅决定于自由电荷电导,还由束缚电荷产生,它与频率有关。由(6.70)式可得

$$\sigma = \omega \epsilon \tan \delta \quad (6.85)$$

当外界条件(外施电压)一定时,介质损耗只与 $\epsilon \tan \delta$ 有关。 $\epsilon \tan \delta$ 仅由介质本身决定,称为损耗因素。

(6.85)式中的 σ 应理解为交流电压下的介质等效电导率。设 σ 只与松弛极化损耗有关,则

$$\sigma = \omega \epsilon \tan \delta = \omega \epsilon \times \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

由于 ϵ' 即为通常测量的 ϵ_r , 则上式变为

$$\sigma = \omega \epsilon'' \epsilon_0 \quad (6.86)$$

由德拜公式, 将 ϵ'' 代入上式可得

$$\sigma = \frac{(\epsilon(0) - \epsilon_\infty) \omega^2 \tau \epsilon_0}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (6.87)$$

在高频电压下, $\omega \tau \gg 1$, $\sigma = \frac{\epsilon(0) - \epsilon_\infty}{\tau} \times \epsilon_0$; 在低频区, $\omega \tau \ll 1$, σ 与 ω^2 成正比。

二、介质损耗和频率、温度的关系

1. 频率的影响

(1) 当外加电场频率很低, 即 $\omega \rightarrow 0$ 时, 介质的各种极化都能跟上外加电场的变化, 此时不存在极化损耗, 介电常数达最大值。介电损耗主要由漏导引起, P_w 和频率无关。由定义(6.70)可知, $\text{tg} \delta = \frac{\delta}{\omega \epsilon}$, 则当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $\text{tg} \delta \rightarrow \infty$ 。随着 ω 的升高, $\text{tg} \delta$ 减小。

(2) 当外加电场频率逐渐升高时, 松弛极化在某一频率开始跟不上外电场的变化, 松弛极化对介电常数的贡献逐渐减小, 因而 ϵ_r 随 ω 升高而减少。在这一频率范围内, 由于 $\omega \tau \ll 1$, 由(6.82)式可知 $\text{tg} \delta$ 随 ω 升高而增大, 同时 P_w 也增大。

(3) 当 ω 很高时, $\epsilon_r \rightarrow \epsilon_\infty$, 介电常数仅由位移极化决定, ϵ_r 趋于最小值。此时由于 $\omega \tau \gg 1$, 由(6.82)式可知, $\text{tg} \delta$ 随 ω 升高而减小。 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\text{tg} \delta \rightarrow 0$ 。

由图 6.17 看出, 在 ω_m 下, $\text{tg} \delta$ 达最大值, ω_m 可由(6.82)式对 $\text{tg} \delta$ 微分得到

$$\omega_m = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_\infty}} \quad (6.88)$$

$\text{tg} \delta$ 的最大值主要由松弛过程决定。如果介质电导显著变大, 则 $\text{tg} \delta$ 的最大值变得平坦, 最后在很大的电导下, $\text{tg} \delta$ 无最大值, 主

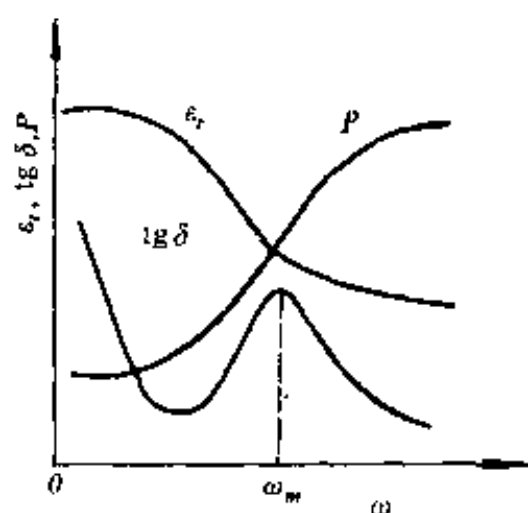


图 6.17 $\epsilon_r, \operatorname{tg} \delta, P$ 与 ω 的关系

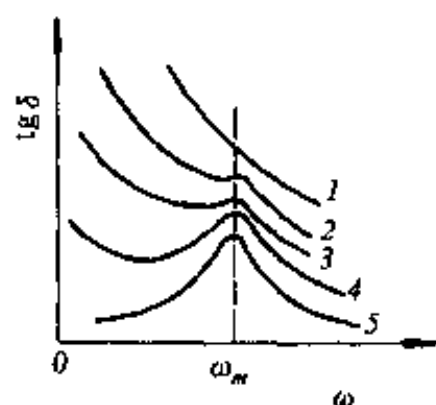


图 6.18 不同带穿电导的介质
 $\operatorname{tg} \delta$ 与 ω 的关系

要表现为电导损耗特征: $\operatorname{tg} \delta$ 与 ω 成反比, 如图 6.18。

2. 温度的影响

温度对松弛极化产生影响, 因而 P, ϵ 和 $\operatorname{tg} \delta$ 与温度关系很大。松弛极化随温度升高而增加, 此时, 离子间易发生移动, 松弛时间常数 τ 减小。

(1) 当温度很低时, τ 较大, 由德拜关系式可知, ϵ_r 较小, $\operatorname{tg} \delta$ 也较小。此时, 由于 $\omega^2 \tau^2 \gg 1$, 由 (6.82) 式可得

$$\operatorname{tg} \delta \propto \frac{1}{\omega \tau}$$

$$\epsilon' \propto \frac{1}{\omega^2 \tau^2}$$

在此温度范围内, 随温度上升, τ 减小, 因而 ϵ_r 上升, $\operatorname{tg} \delta$ 上升, P_w 上升。

(2) 当温度较高时, τ 较小, 此时 $\omega^2 \tau^2 \ll 1$, 因而

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{[\epsilon(0) - \epsilon_\infty] \omega \tau}{\epsilon(0) + \epsilon_\infty \omega^2 \tau^2} = \frac{[\epsilon(0) - \epsilon_\infty] \omega \tau}{\epsilon(0)}$$

在此温度范围内, 随温度上升, τ 减小, $\operatorname{tg} \delta$ 减小。这时电导上升并不明显, 所以 P_w 主要决定于极化过程, P_w 也随温度上升而减小。

由此看出,在某一温度 T_m 下, P_w 和 $\lg \delta$ 有极大值,如图 6.19。

(3) 当温度继续升高,达到很大值时,离子热运动能量很大,离子在电场作用下的定向迁移受到热运动的阻碍,因而极化减弱, ϵ_r 下降。此时电导损耗剧烈上升, $\lg \delta$ 也随温度上升急剧上升。

比较不同频率下的 $\lg \delta$ 与温度的关系,可以看出,高频下, T_m 点向高温方向移动。由(6.88)式

可知, $(\omega\tau)_m = \sqrt{\frac{\epsilon(0)}{\epsilon_\infty}}$ 为常数, ω 增加时, τ_m 应减小,即 T_m 增加。

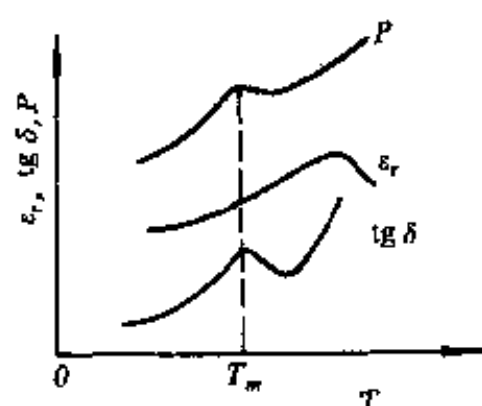


图 6.19 $\epsilon_r, \lg \delta, P$ 与 T 的关系

根据以上分析可以看出,如果介质的贯穿电导很小,则松弛极化介质损耗的特征是: $\lg \delta$ 在与频率、温度的关系曲线中出现极大值。

三、无机介质的损耗

上而已经分析了无机材料的损耗形式主要有电导损耗和松弛极化损耗,此外,还有两种损耗形式:电离损耗和结构损耗。

电离损耗主要发生在含有气相的材料中。含有气孔的固体介质在外电场强度超过了气孔内气体电离所需要的电场强度时,由于气体电离而吸收能量,造成损耗。这种损耗称为电离损耗。电离损耗的功率可以用下式近似计算

$$P_w = A\omega(U - U_0)^2 \quad (6.89)$$

式中, A 为常数, ω 为频率, U 为外施电压, U_0 为气体的电离电压。该式只有在 $U > U_0$ 时才适用。当 $U > U_0$ 时, $\lg \delta$ 剧烈增大。

固体电介质内气孔引起的电离损耗,可能导致整个介质的热破坏和化学破坏,应尽量避免。

在高频、低温下,有一类和介质内部结构的紧密程度密切相关的介质损耗称为结构损耗。结构损耗与温度的关系很小,损耗功率随频率升高而增大,但 $\tan\delta$ 则和频率无关。实验表明,结构紧密的晶体或玻璃体的结构损耗都是很小的,但是当某些原因(如杂质的掺入,试样经淬火急冷的热处理等)使它的内部结构变松散了,会使结构损耗大为提高。

一般材料,在高温、低频下,主要为电导损耗,在常温、高频下,主要为松弛极化损耗,在高频、低温下主要为结构损耗。

材料的结构和组成对损耗的影响是根本性的,下面分别讨论离子晶体与玻璃的损耗情况,然后再加以综合分析。

1. 离子晶体的损耗

各种离子晶体根据其内部结构的紧密程度,可以分为两类:一类是结构紧密的晶体;另一类是结构不紧密的离子晶体。前一类晶体的内部,离子都堆积得十分紧密,排列很有规则,离子键强度比较大,如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、镁橄榄石晶体,在外电场作用下很难发生离子松弛极化(除非有严重的点缺陷存在),只有电子式和离子式的弹性位移极化,所以无极化损耗,仅有的一点损耗是由漏导引起(包括本征电导和少量杂质引起的杂质电导)。在常温下热缺陷很少,因而损耗也很小。这类晶体的介质损耗功率与频率无关。而 $\tan\delta$ 随频率的升高而降低。因此以这类晶体为主晶相的陶瓷往往用在高频的场合。如刚玉瓷、滑石瓷、金红石瓷、镁橄榄石瓷等,它们的 $\tan\delta$ 随温度的变化呈现出电导损耗的特征。

另一类是结构不紧密的离子晶体,如电瓷中的莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、耐热性瓷中的堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)等,这类晶体的内部有较大的空隙或晶格畸变,含有缺陷或较多的杂质,离子的活动范围扩大了。在外电场作用下,晶体中的弱联系离子有可能贯穿电极运动(包括接力式的运动),产生电导损耗。弱联系离子也可能在一定范围内来回运动,形成热离子松弛,出现极化损耗。所以

这类晶体的损耗较大,由这类晶体作主晶相的陶瓷材料不适用于高频,只能应用于低频。

另外,如果两种晶体生成固溶体,则因或多或少带来各种点阵畸变和结构缺陷,通常有较大的损耗,并且有可能在某一比例时达到很大的数值,远远超过两种原始组分的损耗。例如 ZrO_2 和 MgO 的原始性能都很好,但将两者混合烧结, MgO 溶进 ZrO_2 中生成氧离子不足的缺位固溶体后,使损耗大大增加,当 MgO 含量约为 25mol% 时,损耗有极大值。

2. 玻璃的损耗

无机材料除了结晶相外,还有含量不等的玻璃,一般可含 20%—40%,有的甚至可达 60%(如电工陶瓷),通常电子陶瓷含的玻璃相不多。无机材料的玻璃相是造成介质损耗的一个重要原因。复杂玻璃中的介质损耗主要包括三个部分:电导损耗、松弛损耗和结构损耗。哪一种损耗占优势,决定于外界因素——温度和外加电压的频率。在工程频率和很高的温度下,电导损耗占优势;在高频下,主要的是由联系弱的离子在有限范围内的移动造成的松弛损耗;在高频和低温下,主要是结构损耗,其损耗机理目前还不清楚,大概与结构的紧密程度有关。

玻璃中的各种损耗与温度的关系示于图 6.20。

一般简单纯玻璃的损耗都是很小的,例如石英玻璃在 50 赫及 10^6 赫时, $\text{tg}\delta$ 为 2×10^{-4} — 3×10^{-4} ,硼玻璃的损耗也相当低。这是因为简单玻璃中的“分子”接近规则的排列,结构紧密,没有联系弱的松弛离子。在纯玻璃中加入碱金属氧化物后,介质损耗大大增加,并且损耗随碱性氧化物浓度的增大按指数增大。这是因为碱性氧化物进入玻璃的点阵结构后,使离子所在处点阵受到破坏。金属离子是一价的,不能保证相邻单元间的联系,因此,玻璃中碱性氧化物浓度愈大,玻璃结构就愈疏松,离子就有可能发生移动,造成电导损耗和松弛损耗,使总的损耗增大。

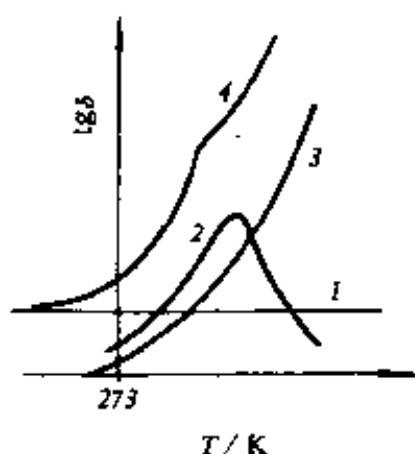


图 6.20 玻璃的 $\text{tg}\delta$ 与温度的关系

1: 结构损耗; 2: 松弛损耗;
3: 电导损耗; 4: 总损耗

这里值得注意的是, 在玻璃电导中出现的“双碱效应”(中和效应)和“压碱效应”(压抑效应)在玻璃的介质损耗方面也同样存在, 即当碱离子的总浓度不变时, 由两种碱性氧化物组成的玻璃, $\text{tg}\delta$ 大大降低, 而且有一最佳的比值。图 6.21 表示 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系玻璃的 $\text{tg}\delta$ 与组成的关系, 其中 B_2O_3 数量为 100, Na^+ 离子和 K^+ 离子的总量为 60。当两种碱

同时存在时, $\text{tg}\delta$ 总是降低, 而最佳比值约为等分子比。这可能是两种碱性氧化物加入后, 在玻璃中形成微晶结构, 玻璃由不同结构的微晶所组成。可以设想, 在碱性氧化物的一定比值下, 形成的化合物中, 离子与主体结构较强地固定着, 实际上不参加引起介质损耗的过程; 在离开最佳比值的情况下, 一部分碱金属离子位于微晶的外面, 即在结构的不紧密处, 使介质损耗增大。

在含碱玻璃中加入二价金属氧化物, 特别是重金属氧化物时, 压抑效应特别明显。因为二价离子有二个键能使松弛的碱玻璃的结构网巩固起来, 减少松弛极化作用, 因而使 $\text{tg}\delta$ 降低。例如含有大量 PbO 及 BaO , 少量碱的电容器玻璃, 在 1×10^6 赫时, $\text{tg}\delta$ 为 $6 \times 10^{-4} \sim 9 \times 10^{-4}$ 。制造玻璃釉电

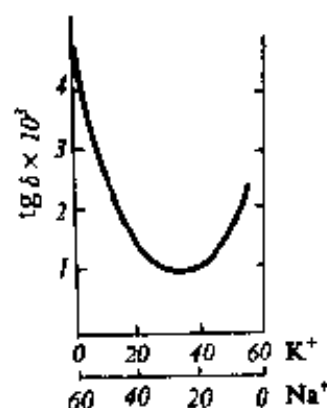


图 6.21 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃的 $\text{tg}\delta$ 与组成的关系

容器的玻璃含有大量 PbO 和 BaO , $\text{tg}\delta$ 可降低到 4×10^{-4} , 并且可使用到 250°C 的高温。

3. 陶瓷材料的损耗

陶瓷材料的损耗主要来源于电导损耗、松弛质点的极化损耗及结构损耗。此外无机材料表面气孔吸附水分、油污及灰尘等造成表面电导也会引起较大的损耗。

以结构紧密的离子晶体为主晶相的陶瓷材料, 损耗主要来源于玻璃相。为了改善某些陶瓷的工艺性能, 往往在配方中引入一些易熔物质(如粘土), 形成玻璃相, 这样就使损耗增大。如滑石瓷、尖晶石瓷随粘土含量的增大, 其损耗也增大。因而一般高频瓷, 如氧化铝瓷、金红石瓷等很少含有玻璃相。

大多数电工陶瓷的离子松弛极化损耗较大, 主要原因是: 主晶相结构松散, 生成了缺陷固溶体, 多晶形转变等。

如果陶瓷材料中含有可变价离子, 如含钛陶瓷, 往往具有显著的电子松弛极化损耗。

因此, 陶瓷材料的介质损耗是不能只按照瓷料成分中纯化合物的性能来推测的。在陶瓷烧结过程中, 除了基本物理化学过程外, 还会形成玻璃相和各种固溶体。固溶体的电性能可能不亚于, 也可能不如各组成成分。这是在估计陶瓷材料的损耗时必须考虑的。

上面我们分析了陶瓷松弛材料中的各种损耗形式及其影响因素, 概括起来可以这样说: 介质损耗是介质的电导和松弛极化引起的。电导和极化过程中带电质点(弱束缚电子和弱联系离子, 并包括空穴和缺位)移动时, 将它在电场中所吸收的能量部分地传给周围“分子”, 使电磁场能量转变为“分子”的热振动, 能量消耗在使电介质发热效应上。因此降低材料的介质损耗应从考虑降低材料的电导损耗和极化损耗入手。

(1) 选择合适的主晶相。根据要求尽量选择结构紧密的晶体

作为主晶相。

(2) 在改善主晶相性能时, 尽量避免产生缺位固溶体或填隙固溶体, 最好形成连续固溶体。这样弱联系离子少, 可避免损耗显著增大。

(3) 尽量减少玻璃相。为了改善工艺性能引入较多玻璃相时, 应采用“中和效应”和“压抑效应”, 以降低玻璃相的损耗。

(4) 防止产生多晶转变, 因为多晶转变时晶格缺陷多, 电性能下降, 损耗增加。如滑石转变为原顽辉石时析出游离方石英



游离方石英在高温下会发生晶形转变产生体积效应, 使材料不稳定, 损耗增大。因此往往加入少量(1%)的 Al_2O_3 , 使 Al_2O_3 和 SiO_2 生成硅线石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)来提高产品的机电性能。

(5) 注意焙烧气氛。含钛陶瓷不宜在还原气氛中焙烧。烧成过程中升温速度要合适, 防止产品急冷急热。

(6) 控制好最终烧结温度, 使产品“正烧”, 防止“生烧”和“过烧”, 以减少气孔率。

此外, 在工艺过程中应防止杂质的混入, 坯体要致密。

在表 6.10—6.12 中列出一些常用瓷料的损耗数据供参考。

表 6.10 常用装置瓷的 $\text{tg}\delta$ 值($f=10^4\text{Hz}$)

瓷 料		莫来石 ($\times 10^{-4}$)	刚玉瓷 ($\times 10^{-4}$)	纯刚玉瓷 ($\times 10^{-4}$)	钽长石瓷 ($\times 10^{-4}$)	滑石瓷 ($\times 10^{-4}$)	镁橄榄石瓷 ($\times 10^{-4}$)
$\text{tg}\delta$	$293 \pm 5\text{K}$	30—40	3—5	1.0—1.5	2—4	7—8	3—4
	$353 \pm 5\text{K}$	50—60	4—8	1.0—1.5	4—6	8—10	5

表 6.11 电容器瓷的 $\text{tg}\delta$ 值($f=10^4\text{Hz}$, $T=293 \pm 5\text{K}$)

瓷 料	金红石瓷	钛酸钙瓷	钛酸锶瓷	钛酸镁瓷	钛酸钡瓷	锡酸钙瓷
$\text{tg}\delta(\times 10^{-4})$	4—5	3—4	3	1.7—2.7	3—4	3—4

表 8.12 电工陶瓷介质损耗的分类

损耗的主要机构	损耗的种类	引起该类损耗的条件
极化介质损耗	离子松弛损耗	①具有松散晶格的单体化合物晶体,如蓝晶石、绿宝石
		②缺陷固溶体
		③玻璃相中,特别是存在碱性氧化物
	电子松弛损耗	破坏了化学组成的电子半导体晶格
	共振损耗	频率接近离子(或电子)固有振动频率
	自发极化损耗	温度低于居里点的铁电晶体
漏导介质损耗	表面电导损耗	制品表面污秽,空气湿度高
	体积电导损耗	材料受热温度高,毛细管吸湿
不均匀结构 介质损耗	电离损耗	存在闭口孔隙和高电场强度
	由杂质引起的 极化和漏导损耗	存在吸附水分、开口孔隙吸潮以及 半导体杂质等

§ 6.3 介电强度

一、介质在电场中的破坏

介质的特性,如绝缘、介电能力,都是指在一定的电场强度范围内的材料的特性,即介质只能在一定的电场强度以内保持这些性质。当电场强度超过某一临界值时,介质由介电状态变为导电状态。这种现象称介电强度的破坏,或叫介质的击穿。相应的临界电场强度称为介电强度,或称为击穿电场强度。

对于凝聚态绝缘体,通常所观测到的击穿电场范围约为 $(10^5—5 \times 10^6) \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。从宏观尺度看,这些电场属于高电场,但从原子的尺度看,这些电场是非常低的, $10^6 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 可表示为 $10^{-2} \text{V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ ($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$)。这清楚地表明,除了在非常特殊的实

验室条件下,击穿决不是由于电场对原子或分子的直接作用所导致。电击穿是一种集体现象。能量通过其它粒子(例如,已经从电场中获得了足够能量的电子和离子)传送到被击穿的组分中的原子或分子上。

虽然严格地划分击穿类型是很困难的,但为了便于叙述和理解,通常将击穿类型分为三种:热击穿、电击穿、局部放电击穿。

二、热击穿

热击穿的本质是:处于电场中的介质,由于其中的介质损耗而受热,当外加电压足够高时,可能从散热与发热的热平衡状态转入不平衡状态,若发出的热量比散去的多,介质温度将愈来愈高,直至出现永久性损坏,这就是热击穿。

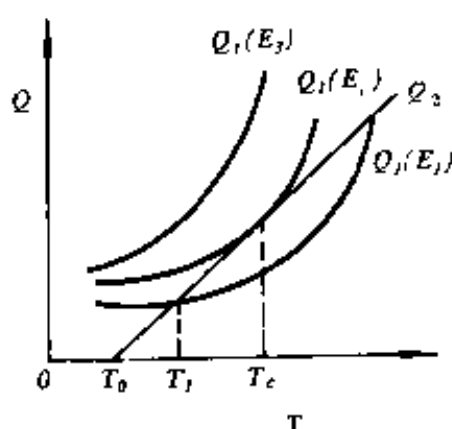


图 6.22 介质中发热与散热平衡关系示意图

设介质的电导率为 σ , 当施加电场 E 于介质上时, 在单位时间内单位体积中就要产生 σE^2 焦耳热。这些热量一方面使介质温度上升; 而另一方面也通过热传导向周围环境散发。如环境温度为 T_0 , 介质平均温度为 T , 则散热与温差 $(T - T_0)$ 成正比。介质由电导产生的热量 Q 是温度的指数函数, 这是因为电导率 σ 是温度的指数函数。图 6.22 表示介质中发热量 Q_1 和散热量 Q_2 的

平衡关系。

加电场 E_1 , 最初, 发热量大于散热量, 介质温度上升至 T_1 达到平衡, 此时发热量等于散热量。提高场强到 E_3 , 则在任何温度下, 发热量都大于散热量, 热平衡被破坏, 介质温度继续上升, 直至被击穿。在临界电场 E_c 时, 击穿刚巧可能发生, 发热曲线 Q_1 和散热

曲线 Q_2 相切于临界温度 T_c 点。如果介质发生热破坏的温度大于 T_c , 则只要电场稍高于 E_c , 介质温度就会持续升高到其破坏温度。所以临界场强 E_c 可作为介质热击穿场强。在 T_c 点满足以下两个条件:

$$\begin{aligned} Q_1(E_c, T_c) &= Q_2(T_c) \\ \left. \frac{\partial Q_1(E_c, T)}{\partial T} \right|_{T_c} &= \left. \frac{\partial Q_2}{\partial T} \right|_{T_c} \end{aligned} \quad (6.90)$$

从而可求解介质热击穿的电场强度。

由以上简单分析可知, 研究热击穿可归结为建立电场作用下的介质热平衡方程, 从而求解热击穿电压的问题。但是该方程的求解往往比较困难, 通常简化为两种极端情况:

(1) 电压长期作用, 介质内温度变化极慢, 称这种状态下的击穿为稳态热击穿;

(2) 电压作用时间很短, 散热来不及进行, 称这种情况下的击穿为脉冲热击穿。

下面主要讨论第(1)种情况。

设有厚度为 d , 面积相对于厚度可以看作无限大的平板电容器, 外施直流电压 U 。选取坐标如图 6.23。设介质导热系数为 K , 只考虑 x 方向热流, 得包含温升、散热、发热在内的热平衡方程

$$C_v \times \frac{dT}{dt} - K \times \frac{d^2T}{dx^2} = \sigma E^2 \quad (6.91)$$

式中 C_v 为单位体积的热容。当处于热稳定状态时, 方程中第一项可略去, 于是有

$$\frac{d}{dx} \left(K \times \frac{dT}{dx} \right) + \sigma \left(\frac{dU}{dx} \right)^2 = 0 \quad (6.92)$$

如果采用电流密度 $J = \sigma E$ 则上式可化为

$$\frac{d}{dx} \left(K \times \frac{dT}{dx} \right) - J \times \frac{dU}{dx} = 0 \quad (6.93)$$

解此方程, 可求出热击穿电压 U_c (临界电压)。

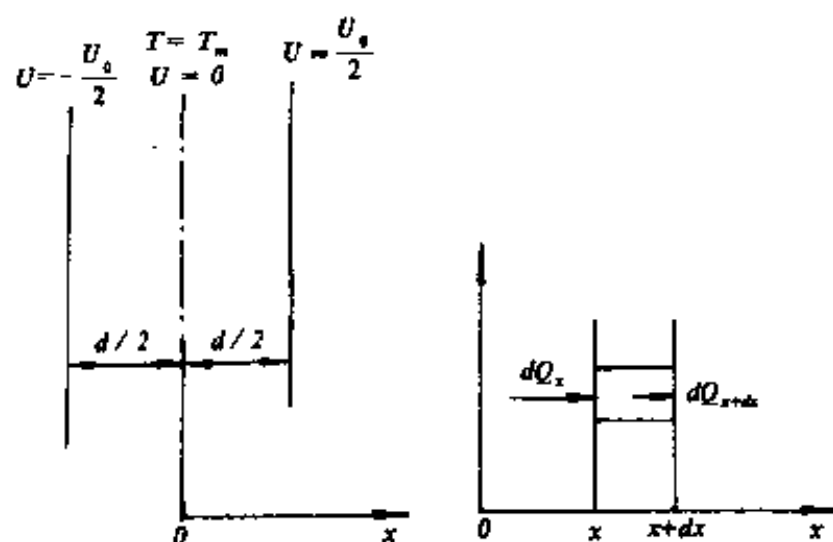


图 6.23 无限大平板介质模型

1. 温度不均匀的厚膜介质

厚膜介质中心 $x=0$ 处温度最高, 记为 T_m 。设电极温度 T_1 接近于环境温度 T_0 , 即 $T_1 \rightarrow T_0$, 所以 (6.93) 式对 x 积分得:

$$JU = \int \frac{d}{dx} \left(K \times \frac{dT}{dx} \right) dx \quad (6.94)$$

由于 $x=0$ 时, $\frac{dT}{dx}=0, U=0$, 所以积分常数为零, 上式变为

$$JU = K \times \frac{dT}{dx} \quad (6.95)$$

将 $J=\sigma E=-\sigma dU/dx$ 代入上式得

$$UdU = -\frac{K}{\sigma} dT \quad (6.96)$$

从中心 $x=0$ 至任一位置 x 积分, 并颠倒积分上下限, 则得

$$U^2 = 2 \int_{T_1}^{T_m} \frac{K}{\sigma} dT \quad (6.97)$$

如从 $x=0, U=0, T=T_m$ 到 $x=\frac{d}{2}, U=\frac{U_0}{2}, T=T_1$ 积分, 则得

$$U_0^2 = 8 \int_{T_1}^{T_m} \frac{K}{\sigma} dT$$

设临界电压 $U_{\infty} = U_0$, 则

$$U_{\infty}^2 = 8 \int_{T_0}^{T_m} \frac{K}{\sigma} dT \quad (6.98)$$

一般电场不太强时,介质的电导率可表示为

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT) \quad (6.99)$$

代入(6.98)得

$$U_{\infty}^2 = 8 \int_{T_0}^{T_m} \frac{K}{\sigma_0} e^{\frac{W}{kT}} dT \quad (6.100)$$

一般 T_0 不太高时, $W \gg kT_0$, $T_m > T_0$, 上式积分近似为

$$U_{\infty} \approx \left(\frac{8KT_0^2 k}{\sigma_0 W} \right)^{1/2} e^{\frac{W}{2kT_0}} \quad (6.101)$$

式中 U_{∞} 随 T_0 升高远不如随 e^{1/T_0} 降低快, 所以可近似为

$$U_{\infty} \approx A e^{B/2T_0} \quad (6.102)$$

A, B 是与材料有关的常数。

由(6.102)式可得出以下两点结论:

(1) 热击穿电压随环境温度升高而降低。对(6.102)取对数, 得

$$\ln U_{\infty} = \ln A + B/2T_0 \quad (6.103)$$

而介质电阻率与温度关系为

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + B/T_0 \quad (6.104)$$

两式比较, $\ln U_{\infty}, \ln \rho_0$ 与 $1/T_0$ 都是直线关系, 但斜率相差一倍。热击穿理论的这一结果与实验数据十分一致, 见图 6.24, 故常用这一关系作为热击穿的实验判据。

(2) 热击穿电压与介质厚度无关, 因此介质厚度增大时, 热击穿场强降低。

典型的热击穿电压与介质厚度的关系试验结果如图 6.24(b) 所示, 700°C 时, NaCl 试样在 $d \approx 10\text{mm}$ 以上, 击穿电压大致不随厚度变化。

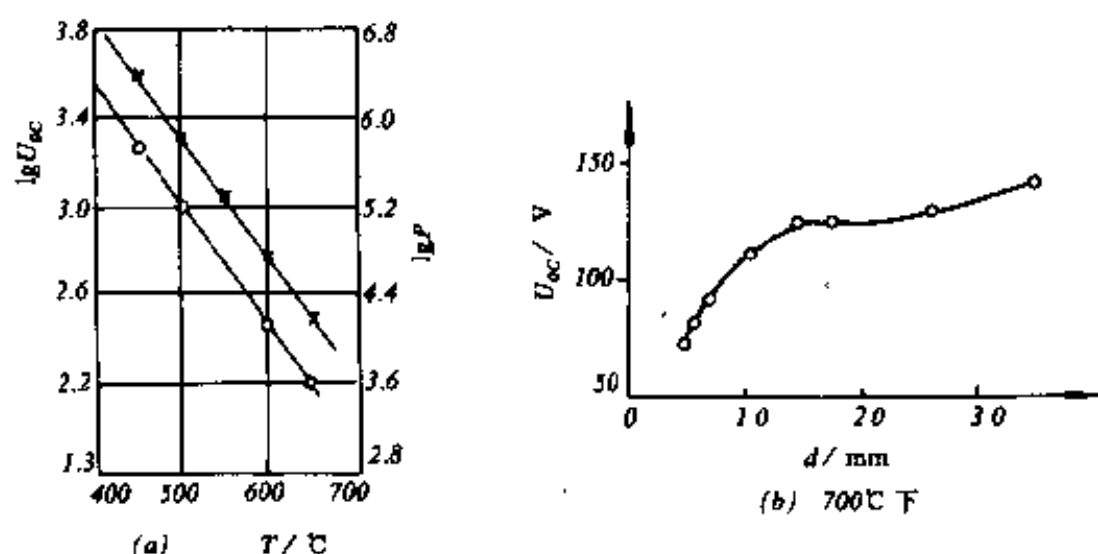


图 6.24 NaCl 单晶热击穿电压与温度及厚度的关系

2. 温度均匀薄膜介质

与厚膜介质相反,我们假设:(1)试样内始终是等温的(对于薄试样来说,这一点完全符合实际情况);(2)从温度为 T 的试样到温度为 T_0 的周围介质有热通量传递,其形式可简化为 $\Gamma(T-T_0)$,其中 Γ 为计及热传导和热对流两类过程的热传导系数。

设 J 为电流密度,则

$$J = \sigma(T) \frac{U}{d} \quad (6.105)$$

其中 $\sigma(T)$ 为试样电导率, U 为外加电压, d 为样品厚度。试样温度稳定时,下列平衡满足,样品不会发生击穿。

$$UJ = \Gamma(T - T_0) \quad (6.106)$$

设 $\sigma(T)$ 不依赖于外电场

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (6.107)$$

取简单形式

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \lambda (T - T_0) \quad (6.108)$$

如果 T 与 T_0 相差不大,上式就是(6.107)式的较好近似。比较

(6.107)与(6.108),可以发现

$$\lambda = \frac{W}{kT_0^2}$$

根据(6.105),(6.106)和(6.108),可把平衡方程写为

$$\frac{U^2}{d} \sigma_0 \exp \lambda (T - T_0) - \Gamma (T - T_0) = 0 \quad (6.109)$$

在同一坐标中分别绘出以上方程中两项的曲线,可求解方程,类似于图 6.22。很明显,最终击穿时的临界电压 U_c 就是指数曲线和直线相切的电压。切点对应的温度 T_c 即为临界温度。在该切点,下列方程组成立

$$\begin{cases} \frac{U_c^2}{d} \sigma_0 \exp \lambda (T_c - T_0) = \Gamma (T_c - T_0) \\ \left. \frac{\partial \left[\frac{U_c^2}{d} \sigma_0 \exp \lambda (T - T_0) \right]}{\partial T} \right|_{T_c} = \left. \frac{\partial \Gamma (T - T_0)}{\partial T} \right|_{T_c} \end{cases} \quad (6.110)$$

解方程组(6.110)可得

$$T_c = T_0 + \frac{1}{\lambda} \quad (6.111)$$

将(6.111)代入(6.109)

可求得

$$U_c = \left(\frac{d\Gamma}{e\sigma_0\lambda} \right)^{1/2} \quad (6.112)$$

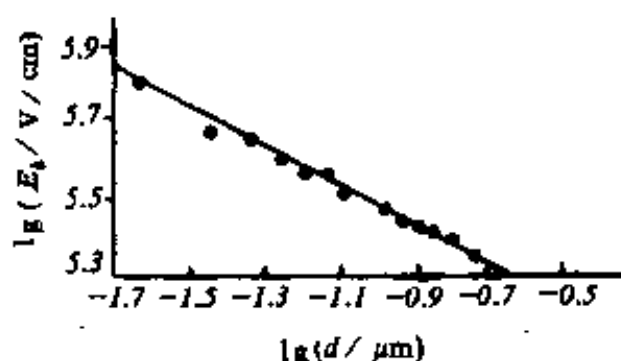


图 6.25 击穿电场 E_b 与棕榈酸钡

e 为自然对数的底, U_c (230—1850 Å) 试样厚度之间的对数关系图随试样厚度的平方根而

变化。这种击穿电压对厚度的依赖关系常可观察到,也可作为产生热击穿的判据。图 6.25 示出由 Agarwal 和 Srivastave(1972 年)所测定的棕榈酸钡试样的厚度与击穿电场的关系。其结果与理论一

致。

在上述两个极限之间的情形,可根据图表法求 U_{∞} 的值。请参阅 B. Tareev, *Physics of Dielectric Materials*, Mir Publishers, 1979。

三、电击穿

固体介质电击穿理论是在气体放电的碰撞电离理论基础上建立的。大约在本世纪 30 年代,以 A. Von Hippel 和 Fröhlich 为代表,在固体物理基础上,以量子力学为工具,逐步建立了固体介质电击穿的碰撞电离理论,这一理论可简述如下:

在强电场下,固体导带中可能因冷发射或热发射存在一些电子。这些电子一方面在外电场作用下被加速,获得动能;另一方面与晶格振动相互作用,把电场能量传递给晶格。当这两个过程在一定的温度和场强下平衡时,固体介质有稳定的电导;当电子从电场中得到的能量大于传递给晶格振动的能量时,电子的动能就越来越大,至电子能量大到一定值时,电子与晶格振动的相互作用导致电离产生新电子,使自由电子数迅速增加,电导进入不稳定阶段,击穿发生。

1. 本征电击穿理论

这种击穿与介质中的自由电子有关,室温下即可发生,发生时间很短(10^{-8} — 10^{-7} s)。介质中的自由电子的来源:(1) 杂质或缺陷能级;(2) 价带。

以 A 表示单位时间电子从电场获得的能量,则

$$A = \frac{e^2 E^2 \bar{\tau}}{m^*} \quad (6.113)$$

式中, e 为电子电荷, m^* 为电子有效质量, E 是外施电场强度, $\bar{\tau}$ 为电子平均自由行程时间,又称松弛时间。

一般来说,松弛时间与电子能量有关,高能电子速度快,松弛时间短;低能电子速度慢,松弛时间长。因此

$$A = \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_E = A(E, u) \quad (6.114)$$

式中 u 为电子能量, 脚注 E 表示电场的作用。

以 B 表示电子与晶格波相互作用时单位时间能量的损失。由于晶格振动与温度有关, 所以

$$B = \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right)_T = B(T_0, u) \quad (6.115)$$

式中 T_0 为晶格温度。平衡时

$$A(E, u) = B(T_0, u) \quad (6.116)$$

当电场上升到使平衡破坏时, 碰撞电离过程便立即发生。把这一一起始场强作为介质电击穿场强的理论即为本征击穿理论。

本征电击穿理论分为单电子近似和集合电子近似两种。Fröhlich 利用集合电子近似, 即考虑电子间相互作用的方法, 建立了关于杂质晶体电击穿的理论, 根据他的计算, 击穿场强为

$$\ln E = \text{常数} + \frac{\Delta u}{2kT_0} \quad (6.117)$$

式中 Δu 为能带中杂质能级激发态与导带底的距离的一半。

由集合电子近似得出的本征电击穿场强, 随温度升高而降低, 式(6.117)与热击穿有类似关系, 因而可以看成热击穿的微观理论。单电子近似方法由于只考虑单电子作用, 因此低温时适用。在低温区, 由于温度升高, 引起晶格振动加强, 电子散射增加, 电子松弛时间变短, 因而使击穿场强反而提高。这与实验结果定性相符。

根据本征击穿模型可知, 击穿强度与试样形状无关, 特别是击穿场强与试样厚度无关。

2. “雪崩”电击穿理论

本征电击穿理论只考虑电子的非稳定态, 不考虑晶格的破坏过程。引起非稳定态(即平衡方程的破坏)的起始场强定义为介质的电击穿场强。

“雪崩”电击穿理论则以碰撞电离后自由电子数倍增到一定数

值(足以破坏介质绝缘状态)作为电击穿判据。

碰撞电离“雪崩”击穿的理论模型与气体放电击穿理论类似。Seitz 提出以电子“崩”传递给介质的能量足以破坏介质晶体结构作为击穿判据,他用如下方法来计算介质击穿场强:

设电场强度为 10^8V/m , 电子迁移率 $\mu = 10^{-4} \text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。从阴极出发的电子,一方面进行“雪崩”倍增;另一方面向阳极运动。与此同时,也在垂直于电子“崩”的前进方向进行浓度扩散,若扩散系数 $D = 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$,则在 $t = 1 \mu\text{s}$ 的时间中,“崩头”扩散长度为 $r = \sqrt{2Dt} = 10^{-5} \text{m}$ 。近似认为,在这个半径为 r ,长 1cm 的圆柱形中(体积为 $\pi \times 10^{-12} \text{m}^3$)产生的电子都给出能量。该体积中共有原子约 10^{17} 个。松散晶格中一个原子所需能量约为 10eV ,则松散上述小体积介质总共需 10^{18}eV 的能量。当场强为 10^8V/m 时,每个电子经过 1cm 距离由电场加速获得的能量约为 10^6eV ,则总共需要“崩”内有 10^{12} 个电子就足以破坏介质晶格。已知碰撞电离过程中,电子数以 2^α 关系增加。设经 α 次碰撞,共有 2^α 个电子,那么当

$$2^\alpha = 10^{12}, \alpha = 40$$

时,介质晶格就破坏了。也就是说,由阴极出发的初始电子,在其向阳极运动的过程中, 1cm 内的电离次数达到 40 次,介质便击穿。Seitz 的上述估计虽然粗糙,但概念明确,因此一般用来说明“雪崩”击穿的形成,并被称之为“四十代理论”。更严格的数学计算,得出 $\alpha = 38$,说明 Seitz 的估计误差是不太大的。

由“四十代理论”可以推断,当介质很薄时,碰撞电离不足以发展到四十代,电子崩已进入阳极复合,此时介质不能击穿,即这时的介质击穿场强将要提高。这就定性地解释了薄层介质具有较高击穿场强的原因。

由隧道效应产生的击穿也是一种“雪崩”电击穿,这里不再详述。

“雪崩”电击穿和本征电击穿一般很难区分,但理论上,它们的

关系是明显的:本征击穿理论中增加导电电子是继稳态破坏后突然发生的,而“雪崩”击穿是考虑到高场强时,导电电子倍增过程逐渐达到难以忍受的程度,最终介质晶格破坏。

四、无机材料的击穿

1. 不均匀介质中的电压分配

无机材料常常为不均匀介质,有晶相、玻璃相和气孔存在,这使无机材料的击穿性质与均匀材料不同。

不均匀介质最简单的情况是双层介质。设双层介质具有各不相同的电性质, $\epsilon_1, \sigma_1, d_1$ 和 $\epsilon_2, \sigma_2, d_2$ 分别代表第一层、第二层的介电常数、电导率、厚度。

若在此系统上加直流电压 U ,则各层内的电场强度 E_1, E_2 都不等于平均电场强度 E (推证从略)

$$\begin{cases} E_1 = \frac{\sigma_2(d_1 + d_2)}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \times E \\ E_2 = \frac{\sigma_1(d_1 + d_2)}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \times E \end{cases} \quad (6.118)$$

上式表明:电导率小的介质承受场强高,电导率大的介质承受场强低。在交流电压下也有类似的关系。如果 σ_1 和 σ_2 相差甚大,则必然其中一层的电场强度将大于平均场强 E ,这一层可能首先达到击穿强度而被击穿。一层击穿以后,增加了另一层的电压,且电场因此大大畸变,结果另一层也随之击穿。由此可见,材料的不均匀性可能引起击穿场强的降低。

陶瓷中的晶相和玻璃相的分布可看成多层介质的串联和并联,上述的分析方法同样适用。

2. 内电离

材料中含有气泡时,气泡的 ϵ 及 σ 很小,因此加上电压后气泡上的电场较高,而气泡本身的抗电强度比固体介质要低得多(一般

空气的 $E_0 \approx 33\text{kv/cm}$, 而陶瓷的 $E_0 \approx 80\text{kv/cm}$), 所以首先气泡击穿, 引起气体放电(电离), 产生大量的热, 容易引起整个介质击穿。由于在产生热量的同时, 形成相当高的内应力, 材料也易丧失机械强度而被破坏, 这种击穿称为电-机械-热击穿。

气泡中的放电实际上是不连续的。可以把含气孔的介质看成电阻、电容串并联等效电路。由电路充放电理论分析可知, 在交流 50 周情况下, 每秒至少放电 200 次, 可想而知, 在高频下内电离的后果是相当严重的。这对在高频、高压下使用的电容器陶瓷是值得重视的问题。

大量的气泡放电, 一方面导致介电-机械-热击穿; 另一方面介质内引起不可逆的物理化学变化, 使介质击穿电压下降。这种现象称为电压老化或化学击穿。

3. 表面放电和边缘击穿

固体介质的表面放电属于气体放电。固体介质常处于周围气体媒质中, 击穿时, 常发现介质本身并未击穿, 但有火花掠过它的表面, 这就是表面放电。

固体介质的表面击穿电压总是低于没有固体介质时的空气击穿电压, 其降低的程度视介质材料的不同、电极接触情况以及电压性质而定。

(1) 固体介质材料不同, 表面放电电压也不同。陶瓷介质由于介电常数大、表面吸湿等原因, 引起离子式高压极化(空间电荷极化), 使表面电场畸变, 降低表面击穿电压。

(2) 固体介质与电极接触不好, 则表面击穿电压降低, 尤其当不良接触在阴极处时更是如此。其机理是空气隙介电常数低, 根据夹层介质原理, 电场畸变, 气隙易放电。材料介电常数愈大, 此效应愈显著。

(3) 电场的频率不同, 表面击穿电压也不同。随频率升高, 击穿电压降低。这是由于气体正离子的迁移率比电子小, 形成正的体

积电荷,频率高时,这种现象更为突出。固体介质本身也因空间电荷极化导致电场畸变,因而表面击穿电压下降。

总之,表面放电与电场畸变有关系。电极边缘常常电场集中,因而击穿常在电极边缘发生,即边缘击穿。表面放电与边缘击穿决定于电极周围媒质以及电场的分布(电极的形状、相互位置),还决定于材料的介电系数、电导率,因而表面放电和边缘击穿电压并不能表征材料的介电强度,它与装置条件有关。

提高表面放电电压,防止边缘击穿以发挥材料介电强度的有效作用,这对于高压下工作的元件,尤其是高频、高压下工作的元件,是极为重要的。另外,对材料介电强度的测量工作也有意义。

为消除表面放电,防止边缘击穿,应选用电导率或介电常数较高的媒质,同时媒质本身介电强度要高,通常选用变压器油。

此外,在瓷介表面施釉,可保持介质表面清洁,而且釉的电导率较大,对电场均匀化有好处。如果在电极边缘施以半导体釉,则效果更好。

为了消除表面放电,还应注意元件结构,电极形状的设计。一方面要增大表面放电途径;另一方面要使边缘电场均匀。

§ 6.4 铁电性

一、铁电体

在第一节里,我们介绍了介质的各种极化机构。所有这些极化都是介质在外加电场中的性质。没有外加电场时,这些介质的极化强度等于零。有外电场时,介质的极化强度与宏观电场 E 成正比,所以这类介质又叫线性介质。

另外有一类介质,其极化强度和外施电压的关系是非线性的,叫非线性介质。铁电体就是一种典型的非线性介质。

在铁电体中存在另外一种极化机构——自发极化。所谓自发

极化,即这种极化状态并非由外电场所造成,而是由晶体的内部结构特点造成的,晶体中每一个晶胞里存在固有电偶极矩,这类晶体通常称为极性晶体。

铁电体是在一定温度范围内含有能自发极化,并且自发极化方向可随外电场作可逆转动的晶体。很明显,铁电晶体一定是极性晶体,但并非所有的极性晶体都具有这种自发极化可随外电场转动的性质,只有某些特殊的晶体结构,在自发极化改变方向时,晶体构造不发生大的畸变,才能产生以上的反向转动。铁电体就具有这些特殊的晶体结构。

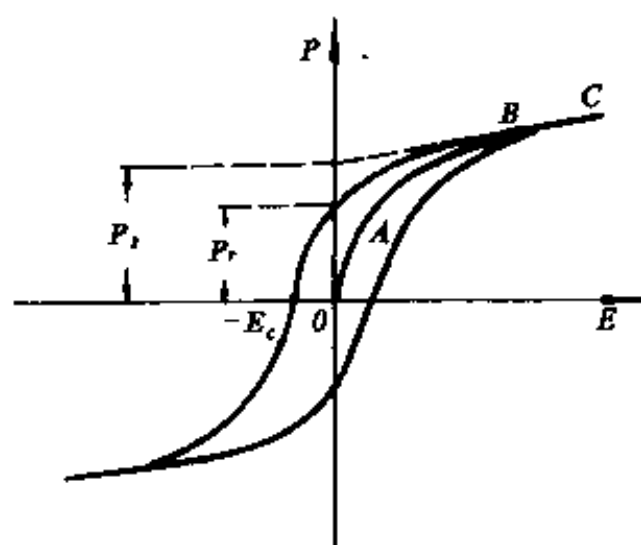


图 6.26 铁电电滞回线(P_s 为自发极化强度, E_c 为矫顽力)

在铁电态下,晶体的极化与电场的关系见图 6.26。这个回线称为电滞回线,它是铁电态的一个标志。同铁磁体具有磁滞回线一样,所以人们把这类晶体称作“铁电体”,其实晶体中并不含有铁。

铁电晶体可区分为两大类:有序-无序型铁

电体和位移型铁电体。前者的自发极化同个别离子的有序化相联系,后者的自发极化同一类离子的亚点阵相对于另一类亚点阵的整体位移相联系。

典型的有序-无序型铁电体是含有氢键的晶体。这类晶体中质子的有序运动与铁电性相联系,例如 KH_2PO_4 就是如此。

位移型铁电体的结构大多同钙钛矿结构及钛铁矿结构紧密相关。钛酸钡是典型的钙钛矿型的铁电体(图 6.27)。 BaTiO_3 在 120°C 以上为立方结构,晶体无铁电性(无自发极化), 120°C 以下晶体结

构稍有畸变,为四方结构, Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 相对于 O^{2-} 发生一个位移,由此产生一个偶极矩(自发极化)。上面和下面的氧离子可能稍稍向下移动。通常把这种转变温度称为居里温度或居里点。居里点以上晶体无铁电性,处于顺电态,居里点以下,晶体处于铁电态。可以看出,铁电相的晶体结构对称性要比顺电相的对称性低。

BaTiO_3 的自发极化强度 P_s 与温度的关系可由实验得出。 120°C 以上晶体为立方晶系,无自发极化; $120-5^\circ\text{C}$ 为四方晶系,自发极化沿 c 轴 $[001]$ 方向; $5-80^\circ\text{C}$ 为斜方晶系,自发极化沿 $[011]$ 方向; -80°C 以下为菱形结构。自发极化沿 $[111]$ 方向。

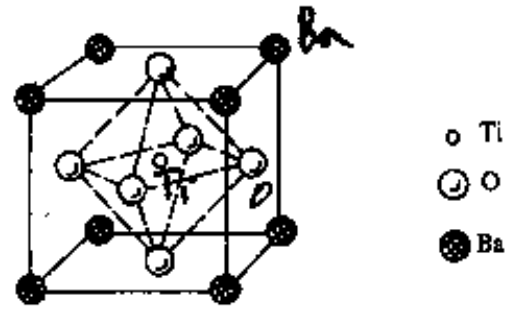


图 6.27 钛酸钡晶体结构

铁电体中自发极化的突变引起介电系数的显著变化,尤其在居点处。 BaTiO_3 晶体的介电常数与温度的关系见图 6.28。实验发

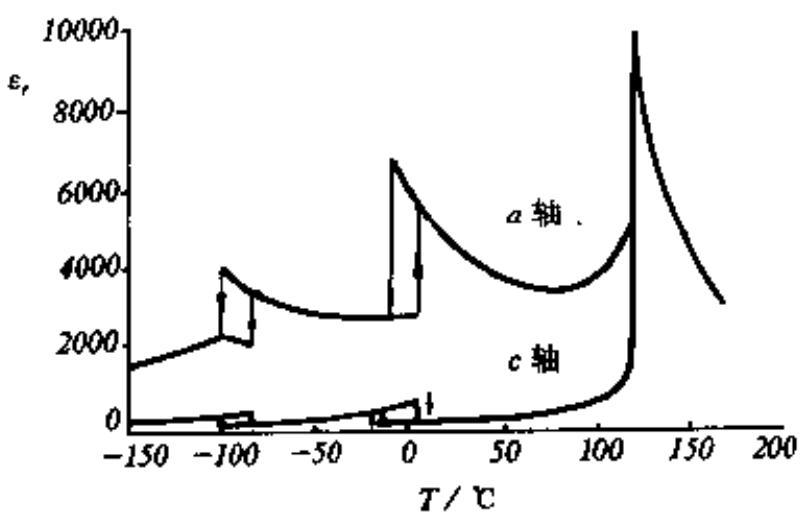


图 6.28 BaTiO_3 相对介电常数与温度的关系

现,当温度高于居里点 120°C 时,介电常数随温度的变化遵从居里-外斯定理:

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - \theta_0} + \epsilon_\infty \quad (6.119)$$

其中 C 为居里常数, θ 为特征温度。对 BaTiO_3 , T_c 略大于 θ_0 。 $C = 1.7 \times 10^5 \text{K}$ 。 ϵ_∞ 代表电子位移极化对介电常数的贡献。由于 ϵ_∞ 的数量级为 1, 故在居里点附近 ϵ_∞ 可忽略, 上述可写为

$$\epsilon_r = \frac{C}{T - \theta_0} \quad (6.120)$$

一些铁电晶体的性质列于表 6.13 中。

表 6.13 部分铁电晶体性能

化学式	相转变温度(°C)	自发极化 P_s ($\times 10^{-2} \text{C/m}^2$)
BaTiO_3	120, 5, -90	26
PbTiO_3	490	57
KNbO_3	435, 225, -10	30
LiNbO_3	1210	71
LiTaO_3	665	50
BiFeO_3	850	~60*
$\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$	560, 300	40
KH_2PO_4 (KDP)	-150	4.8

二、钛酸钡自发极化的微观机理

关于铁电现象, 定量的微观理论还不成熟, 下面以钛酸钡为例, 介绍其自发极化的微观模型。

由于 BaTiO_3 从非铁电相到铁电相的过渡总是伴随着晶格结构的改变, 晶体从立方晶系转变为四方晶系, 晶体的对称性降低。因此人们提出了一种离子位移理论, 认为自发极化主要是由晶体中某些离子偏离了平衡位置造成的。由于离子偏离了平衡位置, 使得单位晶胞中出现了电矩。电矩之间的相互作用使偏离平衡位置

的离子在新的位置上稳定下来,与此同时晶体结构发生了畸变。

钛酸钡的结构为钙钛矿型晶体,钛离子位于氧八面体中心。在居里温度(120°C)以上,钛酸钡属于等轴晶系, $a=4.01\text{ \AA}$,因为 O^{2-} 离子半径为 1.32 \AA ,所以两个 O^{2-} 离子间的空隙为 $4.01-2\times 1.32=1.37\text{ \AA}$,而 Ti^{4+} 的离子半径为 0.64 \AA ,直径为 1.28 \AA ,小于 1.37 \AA ,即钛酸钡中氧八面体空腔大于 Ti^{4+} 离子的体积, Ti^{4+} 离子在氧八面体内有位移动余的余地,在较高温度时(大于 120°C),因为离子热振动能比较大, Ti^{4+} 不可能在偏离中心的某一个位置固定下来,因此它接近周围6个 O^{2-} 离子的几率是相等的,所以晶体结构仍保持较高的对称性(等轴晶系),晶胞内不会产生电矩,即自发极化为0;当温度降低时(小于 120°C), Ti^{4+} 离子的平均热振动能降低了。那些因热涨落所形成的热振动能量特别低的 Ti^{4+} 离子不足以克服 Ti^{4+} 和 O^{2-} 离子间的电场作用,就有可能向某一个 O^{2-} 离子靠近图(6.29),在此新的平衡位置上固定下来,发生自发位移,

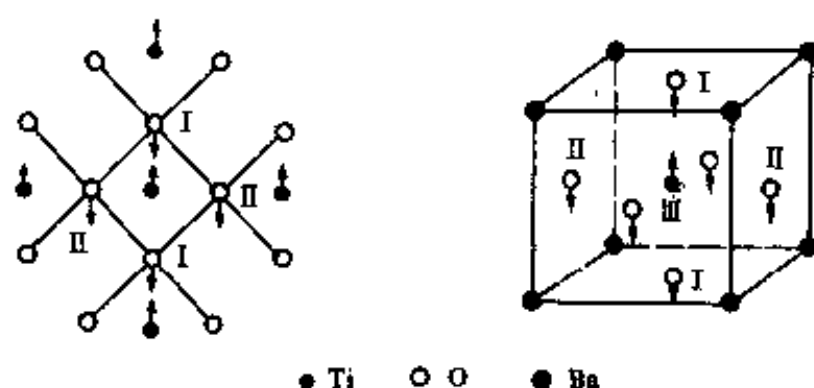


图 6.29 正方结构 BaTiO_3 中,钛、氧离子位移情况

并使这个 O^{2-} 离子出现强烈的电子位移极化。结果使晶体顺着这个方向延长,晶胞发生轻微的畸变。在 Ti^{4+} 离子位移的方向(c 轴)晶轴略有伸长,在其它方向(a, b 轴)缩短,晶体从立方结构转变为四方结构。室温下, $c=4.03\text{ \AA}$, $a=b=3.99\text{ \AA}$ 。结果晶胞中出现了电矩,即发生了自发极化。图 6.30 为离子位移的图形,其数据以中

央的四个 O^{2-} 离子作为参考点得出。从这些数据可对离子位移引起的极化强度进行估计。一般,自发极化包括两部分:一部分是直接由于离子位移;另一部分是由于电子云的形变。应用洛伦兹表达式可以估计出离子位移极化大约占总极化的 39%。

以上 $BaTiO_3$ 铁电性的微观模型可以用极化强度突变的现象来讨论。即在居里点以上,自发极化 $P_s=0$;在居里点处, $P_s \neq 0$,出现自发极化。在极化强度突变中,由极化造成的局部电场的增大比作用在晶体中的一个离子上的弹性恢复力增大为快,这就导致离子位置非对称移动。这个移动由于弹性力场中高阶恢复力的存在,受到一定的限制。有相当多钙钛矿结构的晶体为铁电体,因为这种结构有利于发生极化强度的突变。关于局部场的计算,揭示了钙钛

矿中有利于极化强度突变的物理原因。由第一节中,对钙钛矿型晶体内电场结构的讨论可知, Ti^{4+} 和立方晶体中上下两面面心上的 O^{2-} 有着强烈的正作用系数 $\left(C=\frac{28}{a^3}\right)$,表示钛、氧离子间有强烈的耦合作用。J. C. Slater 对作用在钛离子的内电场进行了详细的计算,发现 Ti 和 O_1 (图 6.29)之间的相互作用场强约为洛伦兹场的 8 倍,按这个理论,其离子位移模型和衍射实验结果是符合的。

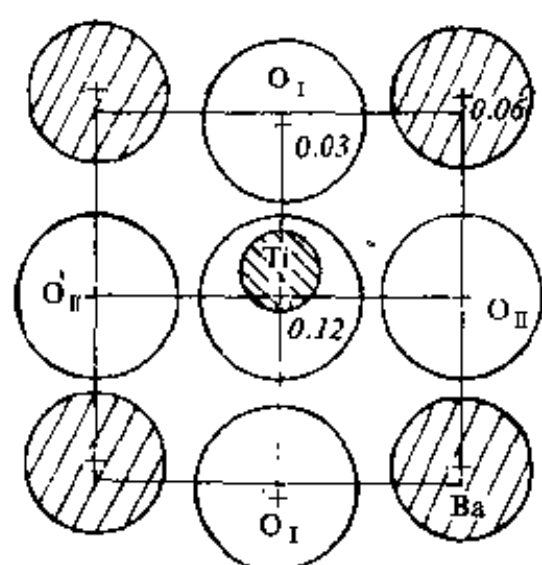


图 6.30 以中央四个 O^{2-} 为参考,各离子位移情况

以上理论基本是 Slater 的钛、氧离子强耦合理论。这里特别应该提到的是最近关于铁电性的理解已发展成为“软模理论”,它对位移型铁电体是非常成功的。其主要概念是:在一定情况下,晶体

结构的铁电相变是布里渊区中心的横向光学晶格振动的“软化”结果。所谓软化，即声子横光学振动频率接近于零。按量子力学理论，此时振幅无限大，因而晶格结构发生转变，出现铁电相变。软模的频率及其与温度的关系在实验上可通过非弹性中子散射和光子散射测量出来。

三、铁电畴

通常，一个铁电体并不是在一个方向上单一地产生自发极化。例如 BaTiO_3 晶体在居里点以下(四方晶系)每一个晶胞内自发极化沿 c 轴方向，但由于四方晶系的 c 轴是由原立方晶系中三根轴的任一轴变成的，所以晶体中的自发极化方向一般不相同，互相成 90° 或 180° 的角度。但在一个小区域内，各晶胞的自发极化方向都相同。这个小区域称为铁电畴。两畴之间的界壁称为畴壁。若两个电畴的自发极化方向互成 90° ，则其畴壁叫 90° 畴壁。此外，还有 180° 畴壁，如图 6.31。 180° 畴壁较薄，一般为 $5-20 \text{ \AA}$ ， 90° 畴壁较厚一般为 $50-100 \text{ \AA}$ 。为了使体系的能量最低，各电畴的极化方向通常“首尾相连”。

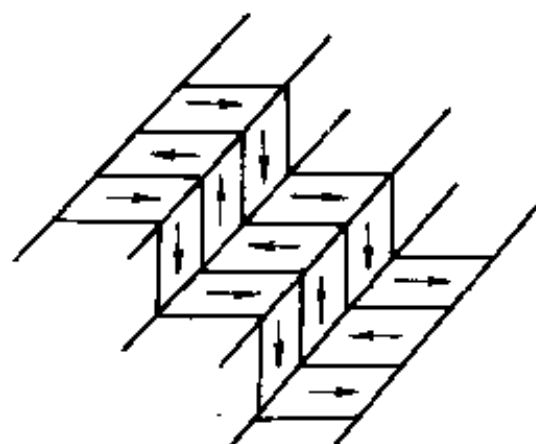


图 6.31 畴壁

电畴结构与晶体结构有关。 BaTiO_3 的铁电相晶体结构有四方、斜方、菱形三种晶系，它们的自发极化方向分别沿 $[001]$ ， $[011]$ ， $[111]$ 方向，这样，除了 90° 和 180° 畴壁外，在斜方晶系中还有 60° 和 120° 畴壁，在菱形晶系中还有 71° ， 109° 畴壁。

电畴可用各种实验方法显示，例如可用弱酸溶液侵蚀晶体表面。由显微观察可以看到，多晶陶瓷中每个小晶粒可包含多个电畴。由于晶粒本身取向无规则，所以各电畴分布是混乱的，因而对

外不显示极性。对于单晶体,各电畴的取向成一定的角度,如 $90^\circ, 180^\circ$ 。

电畴的形成及其运动的微观机理是复杂的。对于 BaTiO_3 ,如果其自发极化的产生由钛、氧离子间的强耦合作用引起(斯莱脱理论),则电畴的形成可加以定性解释。如图 6.29,设中间部位的钛离子因热运动的涨落在某一瞬间向氧离子 O_i 有微小位移,则又使氧离子向钛离子靠拢,接着由于比较大的内电场力的传递,使自发极化首先沿 $\text{Ti}-\text{O}_i$ 离子线展开。同时,由于电场力以及弹性力的传递,周围的 O_i 离子也被向下挤。如此,自发极化向横向发展。横向发展是间接的,比较弱,因此以上形成的畴核及其发展如针状。最后的电畴图案总是电场力与弹性力平衡的结果,整个体系保持能量最低。

铁电畴在外电场作用下,总是要趋向于与外电场方向一致。这形象地称作电畴“转向”。实际上电畴运动是通过在外电场作用下新畴的出现、发展以及畴壁的移动来实现的。实验发现,在电场作用下, 180° 畴的“转向”是通过许多尖劈形新畴的出现、发展而实现的。尖劈形新畴迅速沿前端向前发展,如图 6.32。对 90° 畴的“转向”虽然也产生针状电畴,但主要是通过 90° 畴壁的侧向移动来实

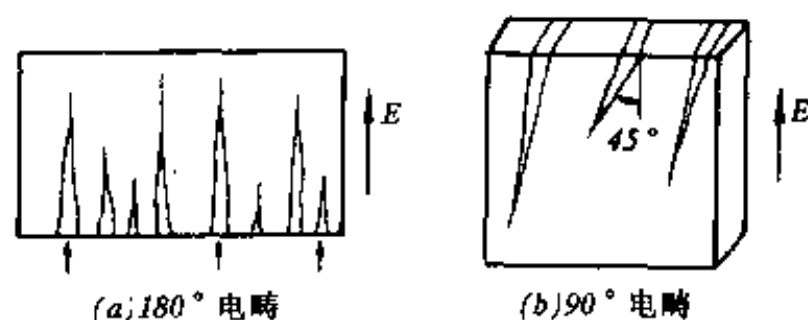


图 6.32 电畴中针状新畴的出现和发展

现的。实验证明,这种侧向移动所需要的能量比产生针状新畴所需要的能量还要低。一般在外电场作用下(人工极化), 180° 电畴转向

比较充分;同时由于“转向”时结构畸变小,内应力小,因而这种转向比较稳定。而 90° 电畴的转向是不充分的,对 BaTiO_3 陶瓷, 90° 畴只有 13% 转向,而且,由于转向时引起较大内应力,所以这种转向不稳定。当外加电场撤去后,则有小部分电畴偏离极化方向,恢复原位,大部分电畴则停留在新转向的极化方向上,这叫剩余极化。

实际上,新畴的成核和畴壁的运动,与晶体的各种性质,如应力分布、空间电荷、缺陷等都有很大关系。在缺陷处容易形成新畴。

铁电体的电滞回线是铁电畴在外电场作用下运动的宏观描述。这里我们只考虑单晶体的电滞回线,并且设极化强度的取向只有两种可能(即沿某轴的正向或负向)。设在无外电场时,晶体总电矩为 0(能量最低)。当电场施加于晶体时,沿电场方向的电畴扩展,变大;而与电场反平行方向的电畴则变小。这样,极化强度随外电场增加而增加,如图 6.26 中 OA 段曲线。电场强度继续增大,最后晶体电畴方向都趋于电场方向,类似于单畴,极化强度达到饱和,这相当于图中 C 附近的部分。此时再增加电场, P 与 E 成线性关系(类似于单个弹性偶极子),将这线性部分外推至 $E=0$ 时的情况,此时在纵轴 P 上的截距称为饱和极化强度或自发极化强度 P_s 。实际上 P_s 为原来每个单畴的自发极化强度,是对每个单畴而言的。如果电场自图中 C 处开始降低,晶体的极化强度亦随之减小。在零电场处,仍存在剩余极化强度 P_r 。这是因为电场减低时,部分电畴由于晶体内应力的作用偏离了极化方向。但当 $E=0$ 时,大部分电畴仍停留在极化方向,因而宏观上还有剩余极化强度。由此,剩余极化强度 P_r 是对整个晶体而言。当电场反向达到 $-E_c$ 时,剩余极化全部消失。反向电场继续增大,极化强度才开始反向。 E_c 常称为矫顽电场强度。如果它大于晶体的击穿场强,那末在极化强度反向前,晶体就被击穿,则不能说该晶体具有铁电性。

由于极化的非线性,铁电体的介电常数不是常数。一般以 OA 在原点的斜率来代表介电常数。所以在测量介电常数时,所加的外

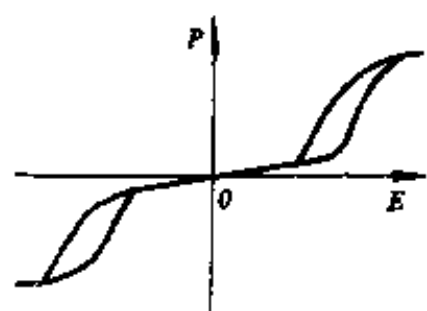


图 6.33 PbZrO_3 的
双电滞回线

电场(测试电场)应很小。

另外,有一类物体在转变温度以下,邻近的晶胞彼此沿反平行方向自发极化。这类晶体叫反铁电体。反铁电体一般宏观无剩余极化强度,但在很强的外电场作用下,可以诱导成铁电相,其 $P-E$ 呈双电滞回线。如图 6.33, PbZrO_3 在 E 较小时,无电滞回线,当 E 很大时,出现了双电滞回线。

反铁电体也具有临界温度——反铁电居里温度。在居里温度附近,也具有介电反常特性。

四、铁电体的性能及其应用

1. 电滞回线

判定铁电体的依据是电滞回线。电滞回线由介电实验得出。根据前述分析,它是材料内部电畴运动的宏观表现。

铁电材料在外加交变电场作用下都能形成电滞回线,然而不同材料和不同工艺条件对电滞回线的形状都有很大的影响,因而应用也各不相同,所以掌握电滞回线及其影响因素,对研究铁电材料的特性是十分重要的。

(1) 温度对电滞回线的影响

铁电畴在外电场作用下的“转向”,使得陶瓷材料具有宏观剩余极化强度,即材料具有“极性”。通常把这种工艺过程称为“人工极化”。

极化温度对电滞回线的形状有影响,因为极化温度的高低影响到电畴运动和转向的难易。不难理解,矫顽场强和饱和场强随温度升高而降低。所以在一定条件下,极化温度较高,可以在较低的极化电压下达到同样的效果。由实验可以看出,极化温度较高的,

其电滞回线形状比较瘦长。这是因为温度高时电畴运动容易,因而矫顽场强和饱和场强都小,即要达到饱和极化强度只需要较低的极化电压。

环境温度对电滞回线的影响不仅表现在电畴运动的难易程度上,而且对材料的晶体结构有影响,因而其内部自发极化发生改变,尤其是在相界处(晶型转变温度点)变化最为显著。例如, BaTiO_3 在居里温度附近,电滞回线逐渐闭合为一直线(铁电性消失)。

(2) 极化时间和极化电压对电滞回线的影响

电畴转向需要一定的时间,时间适当长一点,极化就可以充分些,即电畴定向排列完全一些。实验表明,在相同的电场强度 E 作用下,极化时间长的,具有较高的极化强度,也具有较高的剩余极化强度。

极化电压对电畴转向有类似的影响。极化电压加大,电畴转向程度高,剩余极化变大。

(3) 晶体结构对滞回线的影响。

同一种材料,单晶体和多晶体的电滞回线是不同的。图 6.34 反映 BaTiO_3 单晶和陶瓷电滞回线的差异。单晶体的电滞回线很接近于矩形, P_r 和 P_s 很接近,而且 P_r 较高;陶瓷的电滞回线中 P_r 与 P_s 相差较多,表明陶瓷多晶体不易成为单畴,即不易定向排列。

电滞回线的特性在实际中有重要的应用。由于它有剩余极化强度,因而铁电体可用来作信息存储、图象显示。目前已经研制出一些透明铁电陶瓷器件,如铁电存储和显示器件、光阀,全息照相器件等,就是利用外加电场使铁电畴作一定的取向,使透明陶瓷的光学性质变化。铁电体在光记忆应用方面也已受到重视,日前得到应用的是掺镧的锆钛酸铅(PLZT)透明铁电陶瓷以及 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜。

由于铁电体的极化随 E 而改变。因而晶体的折射率也将随 E 改变。这种由于外电场引起晶体折射率的变化称为电光效应。利

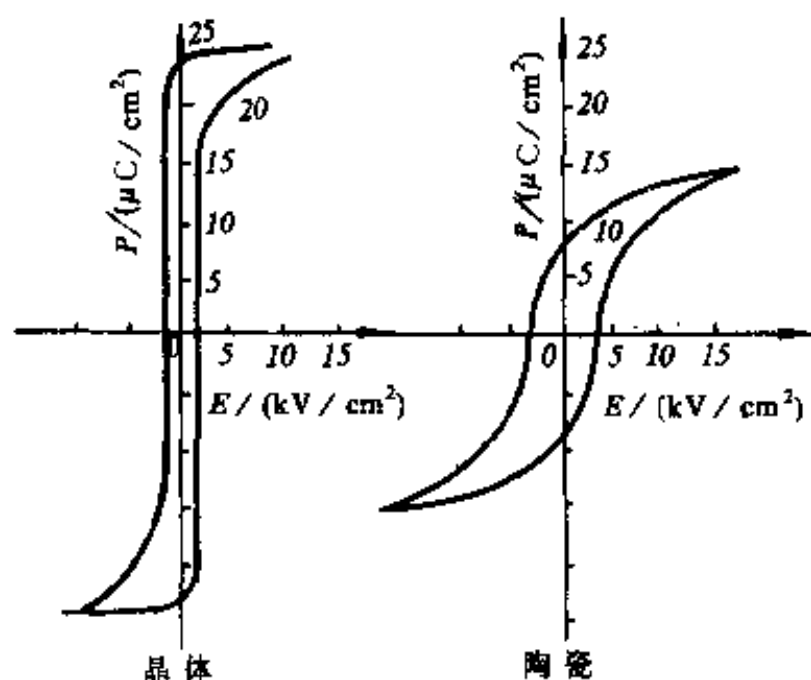


图 6.34 BaTiO₃ 的电滞回线

用晶体的电光效应可制作光调制器、晶体光阀、电光开关等光器件。目前应用到激光技术中的晶体很多是铁电晶体，如 LiNbO₃，LiTaO₃，KTN(铌铯酸钾)等。

2. 介电特性

象 BaTiO₃ 一类的钙钛矿型铁电体具有很高的介电常数。纯钛酸钡陶瓷的介电常数在室温时约 1400；而在居里点(120℃)附近，介电常数增加很快，可高达 6000—10000。由图 6.35 可以看出，室温下 ϵ_r 随温度变化比较平坦，这可以用来制造小体积大容量的陶瓷电容器。为了提高室温下材料的介电常数，可添加其它钙钛矿型铁电体，形成固溶体。在实际制造中需要解决调整居里点和居里点处介电常数的峰值问题，这就是所谓“移峰效应”和“压峰效应”。

在铁电体中引入某种添加物生成固溶体，改变原来的晶胞参数和离子间的相互联系，使居里点向低温或高温方向移动，这就是“移峰效应”。移峰的目的是为了在工作情况下(室温附近)材料的介电常数和温度关系尽可能平缓，即要求居里点远离室温温度，如

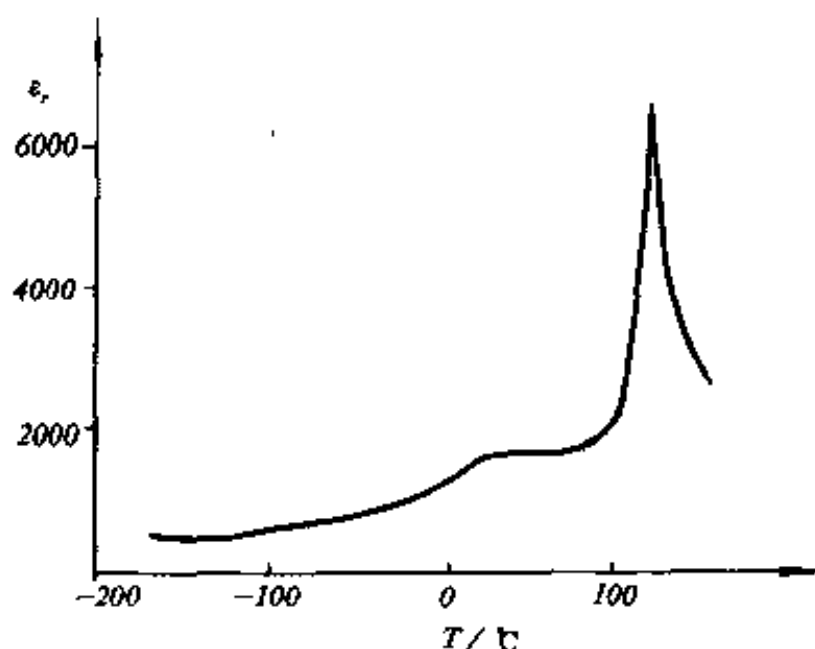


图 6.35 BaTiO₃ 陶瓷介电常数与温度的关系

加入 PbTiO₃ 可使 BaTiO₃ 居里点升高。

“压峰效应”是为了降低居里点处的介电常数的峰值，即降低 ϵ - T 非线性，也使工作状态相应于 ϵ - T 平缓区。例如在 BaTiO₃ 中加入 CaTiO₃ 可使居里峰值下降。常用的压峰剂（或称展宽剂）为非铁电体。如在 BaTiO₃ 中加入 Bi_{2/3}SnO₃，其居里点几乎完全消失，显示出直线性的温度特性可认为其机理是加入非铁电体后，破坏了原来的内电场，使自发极化减弱，即铁电性减小。

3. 非线性

铁电体的非线性是指介电常数 ϵ 随外加电场强度非线性地变化。从电滞回线也可看出这种非线性关系。在工程中，常采用交流电场强度 E_{\max} 和非线性系数 N_{\sim} 来表示材料的非线性。 E_{\max} 指介电常数最大值 ϵ_{\max} 时的电场强度， N_{\sim} 表示 ϵ_{\max} 和介电常数初始值 ϵ_5 之比。 ϵ_5 指交流 50 周，电压 5 伏时的介电常数。

$$N_{\sim} = \frac{\epsilon_{\max}}{\epsilon_5} \quad (6.121)$$

或

$$N_{\sim} = \frac{C_{\max}}{C_5} \quad (6.122)$$

强非线性只有在 N_{\sim} 很大, 同时 E_{\max} 较低时才出现。

非线性的影响因素主要是材料结构。可以用电畴的观点来分析非线性。电畴在外加电场下能沿外电场取向, 主要是通过新畴的形成、发展和畴壁的位移等实现的。当所有电畴都沿外电场方向排列定向时, 极化达到最大值。所以为了使材料具有强非线性, 就必须使所有的电畴能在较低电场作用下全部定向, 这时 $\epsilon-E$ 曲线一定很陡。在低电场强度作用下, 电畴转向主要取决于 90° 和 180° 畴壁的位移。但畴壁通常位于晶体缺陷附近。缺陷区存在内应力, 畴壁不易移动。因此要获得强非线性, 就要减少晶体缺陷, 防止杂质掺入, 选择最佳工艺条件。此外要选择适当的主晶相材料, 要求矫顽场强低, 体积电致伸缩小, 以免产生应力。

强非线性铁电陶瓷主要用于制造电压敏感元件、介质放大器、脉冲发生器、稳压器、开关、频率调制等方面。已获得应用的材料有 $\text{BaTiO}_3\text{-BaSnO}_3$, $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ 等。

4. 晶界效应

陶瓷材料晶界特性的重要性不亚于晶粒本身特性的。例如 BaTiO_3 铁电材料, 由于晶界效应, 可以表现出各种不同的半导体特性。

在高纯度 BaTiO_3 原料中添加微量稀土元素(例如 La)用普通陶瓷工艺烧成, 可得到室温体电阻率为 $10-10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 的半导体陶瓷。这是因为象 La^{3+} 这样的三价离子, 占据晶格中 Ba^{2+} 的位置。每添加一个 La^{3+} 离子便多余了一价正电荷, 为了保持电中性, Ti^{4+} 俘获一个电子。这个电子只处于半束缚状态, 容易激发, 参与导电, 因而陶瓷具有 n 型半导体的性质。

另一类型的 BaTiO_3 半导体陶瓷不用添加稀土离子, 只把这种陶瓷放在真空中或还原气氛中加热, 使之“失氧”, 材料也会具有弱

n 型半导体特性。

利用半导体陶瓷的晶界效应,可制造出边界层(或晶界层)电容器。如将上述两种半导体 BaTiO_3 陶瓷表面涂以金属氧化物,如 Bi_2O_3 , CuO 等,然后在 $950-1250^\circ\text{C}$ 氧化气氛下热处理,使金属氧化物沿晶粒边界扩散。这样晶界变成绝缘层,而晶粒内部仍为半导体,晶粒边界厚度相当于电容器介质层。这样制作的电容器介电常数可达 $20000-80000$ 。用很薄的这种陶瓷材料就可以做成击穿电压为 45 伏以上,容量为 0.5 微法的电容器。它除了体积小,容量大外,还适合于高频(100 兆赫以上)电路使用。在集成电路中是很有前途的。

§ 6.5 压 电 性

压电性,就是某些晶体材料按所施加的机械应力成比例地产生电荷的能力。压电性是 J. 居里和 P. 居里在 1880 年发现的,同年,居里兄弟证实了这类压电晶体具有可逆的性质,即按所施加的电压成比例地产生几何应变(或应力)。多年来,压电学是晶体物理学的一个分支。在各向同性的物体里,原则上不存在压电性。直到 1944 年,压电陶瓷这个术语仍使物理学家难以理解。今天,获得压电性所需要的极性,可以通过暂时施加强电场的方法,使原来各向同性的多晶陶瓷发生“极化”,这种极化可以在铁电陶瓷中发生,类似于永久磁铁的磁化过程。近年来,压电陶瓷发展较快,在不少场合已经取代了压电单晶,它在电、磁、光、声、热和力等交互效应的功能转换器件中得到了广泛的应用。

一、压电效应

1. 压电效应与压电常数

1880 年,居里兄弟在 α 石英晶体上最先发现了压电效应。当

对石英晶体在一定方向上施加机械应力时,在其两端表面上会出现数量相等、符号相反的束缚电荷;作用力反向时,表面荷电性质亦反号,面且在一定范围内电荷密度与作用力成正比。反之,石英晶体在一定方向的电场作用下,则会产生外形尺寸的变化,在一定范围内,其形变与电场强度成正比。前者称为正压电效应,后者称为逆压电效应,统称为压电效应。具有压电效应的物体称为压电体 (piezoelectrics)。

晶体的压电效应的本质是因为机械作用(应力与应变)引起了晶体介质的极化,从而导致介质两端表面内出现符号相反的束缚电荷。其机理可用图 6.36 加以解释。图中(a)表示压电晶体中质点在某方向上的投影。此时晶体不受外力作用,正电荷重心与负电荷重心重合,整个晶体总电矩为 0(这是简化了的假定),因而晶体表面不荷电。但是当沿某一方向对晶体施加机械力时,晶体由于形变导致正、负电荷重心不重合,即电矩发生变化,从而引起晶体表面荷电;(b) 为晶体在压缩时荷电的情况;(c) 是拉伸时的荷电情况。在后两种情况下,晶体表面电荷符号相反。如果将一块压电晶体置于外电场中,由于电场作用,晶体内部正、负电荷重心产生位移。这一位移又导致晶体发生形变,这个效应即为逆压电效应。

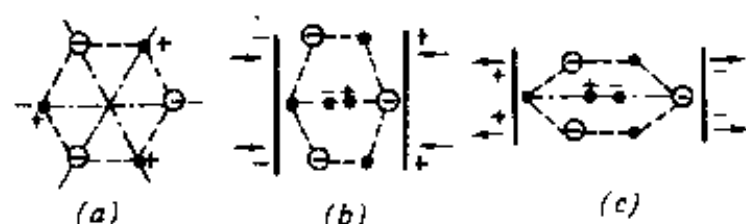


图 6.36 压电效应机理示意图

面不荷电。但是当沿某一方向对晶体施加机械力时,晶体由于形变导致正、负电荷重心不重合,即电矩发生变化,从而引起晶体表面荷电;(b) 为晶体在压缩时荷电的情况;(c) 是拉伸时的荷电情况。在后两种情况下,晶体表面电荷符号相反。如果将一块压电晶体置于外电场中,由于电场作用,晶体内部正、负电荷重心产生位移。这一位移又导致晶体发生形变,这个效应即为逆压电效应。

在正压电效应中,电荷与应力是成比例的,用介质电位移 D (单位面积的电荷)和应力 T 表达如下:

$$D = dT \quad (6.123)$$

式中 D 的单位为 C/m^2 , T 的为 N/m^2 , d 称为压电常数 (C/N)。对于逆压电效应, 其应变 S 与电场强度 $E(V/m)$ 的关系为

$$S = dE \quad (6.124)$$

对于正和逆压电效应, 比例常数 d 在数值上是相同的

$$d = D/T = S/E$$

实际在以上表示式中, D, E 为矢量, T, S 为张量 (二阶对称)。完整地表示压电晶体的压电效应中其力学量 (T, S) 和电学量 (D, E) 关系的方程式叫压电方程。下面简单介绍只有一个力学量或电学量作用的情况 (即只有一个自变量)。

2. 压电效应的方程式

先讨论正压电效应, 根据定义可写出方程式:

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= d_{11}T_1 + d_{12}T_2 + d_{13}T_3 + d_{14}T_4 + d_{15}T_5 + d_{16}T_6 \\ D_2 &= d_{21}T_1 + d_{22}T_2 + d_{23}T_3 + d_{24}T_4 + d_{25}T_5 + d_{26}T_6 \\ D_3 &= d_{31}T_1 + d_{32}T_2 + d_{33}T_3 + d_{34}T_4 + d_{35}T_5 + d_{36}T_6 \end{aligned} \right\} \quad (6.125)$$

式中 d 的第一个下标代表电的方向, 第 2 个下标代表机械的 (力或形变) 方向。

实际使用时由于压电陶瓷的对称性, 脚标可简化, 压电常数的矩阵是

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

举例证明如下:

假设有一极化方向为轴 3 向的压电陶瓷, 如图 6.37。当仅施加应力 T_3 时 (电场 E 为恒量, 下同), 有压电效应

$$D_3 = d_{33}T_3$$

虽然在 T_3 作用下, 介质在轴 1 和轴 2 方向产生应变 S_1 和 S_2 , 但轴 1 和轴 2 方向是不呈现极化现象的, 因此,

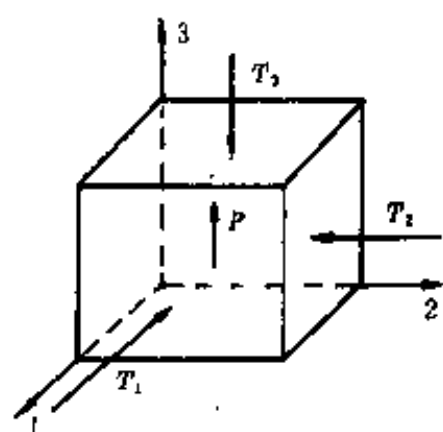


图 6.37 极化方向为轴 3 向的压电陶瓷

即

$$D_1 = d_{13}T_3 = 0$$

$$D_2 = d_{23}T_3 = 0$$

$$d_{13} = d_{23} = 0$$

若仅仅施加应力 T_2 , 类似地可得

到

$$D_3 = d_{32}T_2$$

$$D_1 = D_2 = 0$$

即

$$d_{12} = d_{22} = 0$$

若仅仅施加应力 T_1 , 同样可得

$$D_3 = d_{31}T_1$$

$$D_1 = D_2 = 0$$

即

$$d_{11} = d_{21} = 0$$

又从对称关系可知 T_2 和 T_1 的作用是等效的, 即

$$d_{31} = d_{32}$$

以上是 3 个正应力作用情况。现讨论切应力作用。若仅有切应力 T_4 作用, 法线方向为轴 1 向的平面产生切应变如图 6.38。原

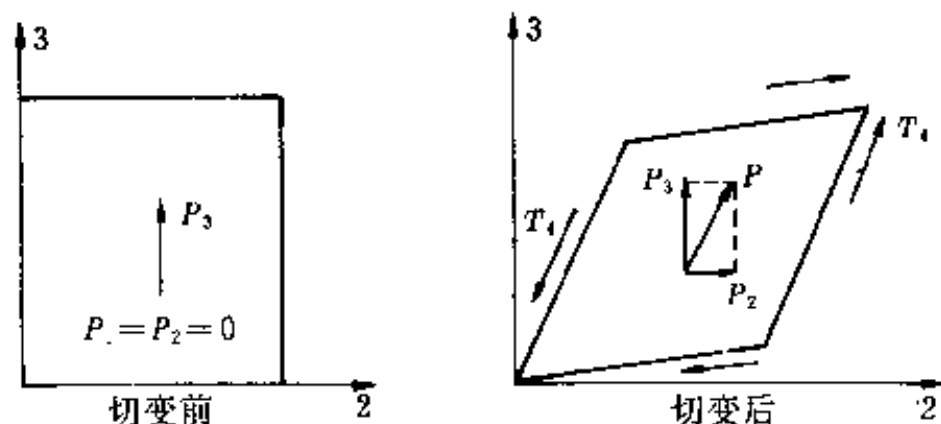


图 6.38 切应力 T_4 引起的压电效应

来的极化强度 P 发生偏转。不考虑正应力作用, $D_3 = 0, d_{34} = 0$, 而轴 2 向出现了极化分量 P_2 , 因而有

$$D_2 = d_{24}T_4$$

轴 1 向也无变化,即 $D_1 = 0, d_{14} = 0$ 。

显然 T_5 的效应与 T_4 类同,因此有:

$$D_1 = d_{15}T_5$$

$$D_2 = d_{25}T_5 = 0 \quad D_3 = d_{35}T_5 = 0$$

即 $d_{25} = d_{35} = 0$ 。而且 T_4 与 T_5 作用类似,即 $d_{24} = d_{15}$

考虑仅有 T_6 的作用情况。切应力 T_6 作用面垂直于轴 3 方向,轴 3 方向极化强度并无改变;由于原极化是在轴 3 方向,故应变前后,轴 1,2 方向极化分量都为零,即

$$D_1 = D_2 = D_3 = 0, d_{16} = d_{26} = d_{36} = 0$$

根据以上分析,压电常数只有 3 个独立参量,即 d_{31}, d_{33}, d_{15} , 因而式 (6.125) 变为:

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= d_{15}T_5 \\ D_2 &= d_{15}T_4 \\ D_3 &= d_{31}T_1 + d_{31}T_2 + d_{33}T_3 \end{aligned} \right\} \quad (6.126)$$

此即简化的正压电效应方程式。

现在再来讨论逆压电效应的情况。极化方向仍为轴 3 方向,若仅施加电场 E (应力 T 为恒定), E 的分量分别为 E_1, E_2, E_3 见图 6.39(a)。

先考虑 E_3 的效应,它导致应变 S_1, S_2, S_3 , 而不产生切应变,所以有

$$S_1 = d_{31}E_3$$

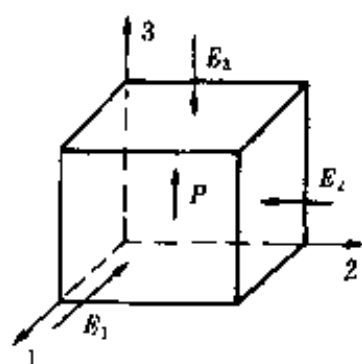
$$S_2 = d_{32}E_3$$

$$S_3 = d_{33}E_3$$

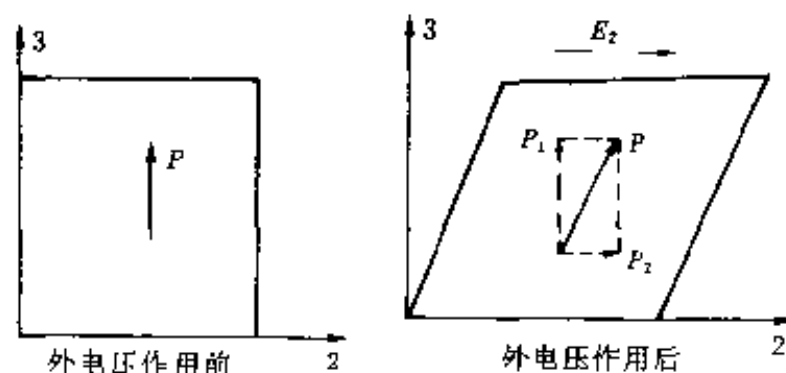
而且 $S_1 = S_2$, 所以 $d_{31} = d_{32}$ 。

若只考虑 E_2 的作用,由于 E_2 的方向垂直于极化方向 P , 因此不产生伸缩变形。但 E_2 的作用使极化强度 P 的方向发生偏转,产生了 P_2 分量(图 6.39(b)), 有了切应变 S_4 :

$$S_4 = d_{24}E_2$$



(a) 电场作用图



(b) 电场 E_2 的作用效应图

图 6.39 压电体的电场作用分析

若仅考虑 E_1 的作用, 它与 E_2 类似, 只产生切应变 S_5 :

$$S_5 = d_{15}E_1$$

从对称关系可知 $d_{15} = d_{24}$, 因此逆压电效应的方程式可归纳为:

$$\left. \begin{aligned} S_1 &= d_{31}E_3 \\ S_2 &= d_{31}E_3 \\ S_3 &= d_{33}E_3 \\ S_4 &= d_{15}E_2 \\ S_5 &= d_{15}E_1 \end{aligned} \right\} \quad (6.127)$$

在逆压电效应中常数 d 的第一个下标也是“电的”分量, 而第二个下标是机械形变或应力的分量。

如果同时考虑力学参量 (T, S) 和电学参量 (E, D) 的复合作用,

可用简式表示如下:

$$\left. \begin{aligned} D &= dT + \epsilon^T E \\ S &= S^E T + dE \end{aligned} \right\} \quad (6.128)$$

式中 ϵ^T 是在恒定应力(或零应力)下测量出的机械自由介电常数, S^E 为电短路情况下测得的弹性常数。由于压电材料沿极化方向的性质与其它方向性质不一样, 所以其弹性、介电常数各个方向也不一样, 并且与边界条件有关。

二、压电振子及其参数

压电振子是最基本的压电元件, 它是由被覆激励电极的压电体。样品的几何形状不同, 可以形成各种不同的振动模式(见表 6.14)。表征压电效应的主要参数, 除以前讨论的介电常数、弹性常数和压电常数等压电材料的常数外, 还有表征压电元件的参数, 这里重点讨论谐振频率、频率常数和机电耦合系数。

1. 谐振频率与反谐振频率

若压电振子是具有固有振动频率 f_s 的弹性体, 当施加于压电振子上的激励信号频率等于 f_s 时, 压电振子由于逆压电效应产生机械谐振, 这种机械谐振又借助于正压电效应而输出电信号。

压电振子谐振时, 输出电流达最大值, 此时的频率为最小阻抗频率 f_m 。当信号频率继续增大到 f_a , 输出电流达最小值, f_a 叫最大阻抗频率, 如图 6.40。

根据谐振理论, 压电振子在最小阻抗频率 f_m 附近, 存在一个使信号电压与电流同位相的频率, 这个频率就是压电振子的谐振频率 f_s , 同样在 f_a 附近存在另一个使信号电压与电流同位相的频率, 这个频率叫压电振子的反谐振频率 f_a 。只有压电振子在机械损耗为零的条件下, $f_m = f_s$, $f_a = f_a$ 。

根据谐振电路理论, 可以画出压电振子的等效电路。这里不再详述。

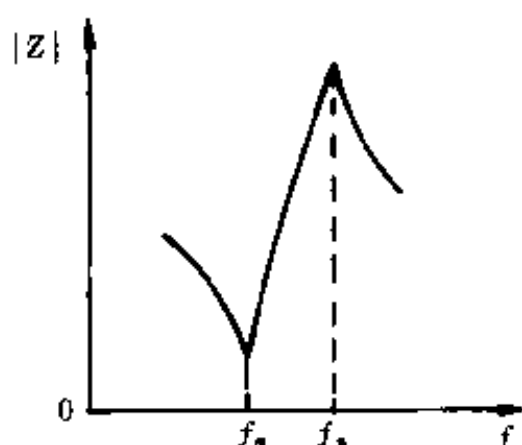


图 6.40 压电振子的阻抗特性曲线示意图

2. 频率常数

压电元件的谐振频率与沿振动方向的长度的乘积为一常数,称为频率常数 $N(\text{kHz} \cdot \text{m})$ 。例如陶瓷薄长片沿长度方向伸缩振动的频率常数 N_l 为:

$$N_l = f_r l$$

因为

$$f_r = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

Y 为杨氏模量, ρ 为材料的密度,所以

$$N_l = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{Y}{\rho}}$$

由此可见,频率常数只与材料的性质有关。若知道材料的频率常数即可根据所要求的频率来设计元件的外形尺寸。

3. 机电耦合系数

机电耦合系数 k 是综合反映压电材料性能的参数。它表示压电材料的机械能与电能的耦合效应,定义为:

$$k^2 = \frac{\text{由机械能转换的电能}}{\text{输入的总机械能}}$$

或

$$k^2 = \frac{\text{由电能转换的机械能}}{\text{输入的总电能}}$$

由于压电元件的机械能与它的形状和振动方式有关,因此不同形状和不同振动方式所对应的机电耦合系数也不相同。表 6.14 给出了常用的几种机电耦合系数。由定义可推证

$$k = d \sqrt{\frac{1}{e^T S^E}}$$

详细证明如下:

当施加 E_3 时,产生电位移 $D_3 = \epsilon_{33}^T E_3$, 单位体积输入电能

$$U_E = \frac{1}{2} D_3 E_3 = \frac{1}{2} \epsilon_{33}^T E_3^2$$

根据逆压电效应, E_3 引起应变 $S_1 = d_{31} E_3$, 则应变能(即由电能转换的机械能) U_M 为

$$U_M = \frac{1}{2} S_1 T_1 = \frac{1}{2} d_{31} E_3 \frac{S_1}{s_{11}^E} = \frac{1}{2} \frac{d_{31}^2}{s_{11}^E} E_3^2$$

所以

$$k_{31} = \sqrt{\frac{U_M}{U_E}} = d_{31} \sqrt{\frac{1}{s_{11}^E \epsilon_{33}^T}}$$

压电材料的参数可通过谐振试验测量谐振频率、反谐振频率计算出来。

三、压电性与晶体结构

1. 晶体的对称性和压电效应




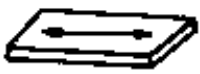






晶体结构的对称性与其物理性能有密切联系。压电效应与晶体的对称性有关。由图 6.36 看出,压电效应的本质是对晶体施加应力时,改变了晶体内的电极化,这种电极化只能在不具有对称中心的晶体内才可能发生。具有对称中心的晶体都不具有压电效应,因为这类晶体受到应力作用后,内部发生均匀变形,仍然保持质点间的对称排列规律,并无不对称的相对位移,因而正、负电荷重心重合,不产生电极化,没有压电效应。如果晶体不具有对称中心,质点排列并不对称,在应力作用下,它们就受到不对称的内应力,产生不对称的相对位移,结果形成新的电矩,呈现出压电效应。

在 32 种宏观对称类型中,不具有对称中心的有 21 种,其中有一种(点群 43)压电常数为零,其余 20 种都具有压电效应。

2. 热电性和极性

含有固有电偶极矩的晶体叫极性晶体,在 21 种无对称中心的

表 6.14 压电陶瓷的振动方式及其机电耦合系数

样品形状	振动方式	机电耦合系数
	沿径向伸缩振动 	平面机电耦合系数 k_p
	沿长度方向伸缩振动 	横向机电耦合系数 k_{21}
	沿轴向伸缩振动 	纵向机电耦合系数 k_{33}
	沿厚度方向伸缩振动 	厚度机电耦合系数 k_t
	厚度切变振动 	厚度切变机电耦合系数 k_{15}

晶体中,有 10 种是极性晶体。极性晶体除了由于应力产生电荷以外,由于温度变化也可以引起电极化状态的改变,因此当均匀加热时,这类晶体能够产生电荷。这种偶极子的效应称为热电性,具有热电性的物体叫热电器(pyroelectrics)。通常,在热电器宏观电矩正端表面将吸引负电荷,负端表面吸引正电荷,直到它的电矩的电场完全被屏蔽为止。但当温度变化时,宏观电极化强度改变,使屏蔽电荷失去平衡,多余的屏蔽电荷便释放出来,因此从形式上把这种

效应称为热释电效应。在 20 种压电晶体类型中,有 10 种是含有一个唯一的极性轴(电偶极矩)的晶体,它们都具有热释电效应。

前已所述,铁电体是一种极性晶体,属于热电体。它的结构是非中心对称的,因而也一定是压电体。必须指出,压电体必须是电介质。电介质、压电体、热电体、铁电体的关系见图 6.41。

3. 铁电、压电陶瓷

自然界中虽然具有压电效应的压电晶体很多,但是成为陶瓷材料以后,往往不呈现出压电性能,这是因为陶瓷是一种多晶体,由于其中各细小晶体的紊乱取向,因而各晶粒间压电效应会互相抵消,宏观不呈现压电效

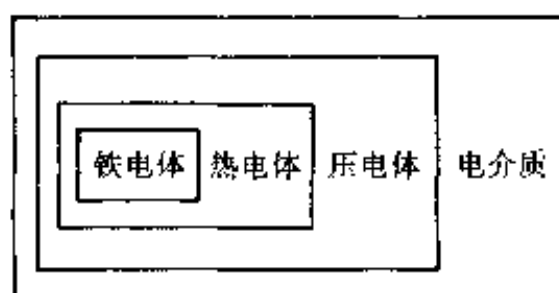


图 6.41 电介质、压电体、热电体和铁电体的关系

应。铁电陶瓷中虽存在自发极化,但各晶粒间自发极化方向杂乱,因此宏观无极性。若将铁电陶瓷预先经强直流电场作用,使各晶粒的自发极化方向都择优取向成为有规则的排列(这一过程称为人工极化),当直流电场去除后,陶瓷内仍能保留相当的剩余极化强度,则陶瓷材料宏观具有极性,也就具有了压电性能。因此铁电陶瓷只有经过“极化”处理,才能具有压电性;压电陶瓷一般是铁电体,只有铁电陶瓷才能在外电场作用下,使电畴运动转向,达到“极化”的目的,成为压电陶瓷,因而把这类陶瓷称为铁电、压电陶瓷。

四、压电陶瓷的预极化及其性能稳定性

所谓极化,就是在压电陶瓷上加一个强直流电场,使陶瓷中的电畴沿电场方向取向排列。只有经过极化工序处理的陶瓷,才能显示压电效应。

关于铁电体中电畴的运动以及极化工艺对电滞回线的影响,

这些在 6.4 节中已有简要分析,这里从压电性能出发,讨论极化的条件。

1. 极化电场

极化电场是极化诸条件中的主要因素。极化电场越高,促使电畴取向排列的作用越大,极化就越充分。一般以 k_p 达到最大值的电场为极化电场,但应注意,不同的机电耦合系数达到最大值的极化电场不一样。例如钛酸铅, k_p 与 k_{31} 在 2kV/mm 时达到最大,而 k_{33} , k_{15} , k_t 需在 6kV/mm 时才接近最大。极化电场必须大于样品的矫顽场,通常为矫顽场的二、三倍。矫顽场与样品的成分、结构及温度有关。以锆钛酸铅为例,在四方相区,其矫顽场随锆钛比的减小而变大。除锆钛比外,取代元素和添加物也有影响。例如钛酸铅陶瓷难极化,而以镧取代部分铅后,极化电压可降低。这是因为镧取代铅后引起晶轴比 c/a 减小,使电畴 90° 转向内应力小,故极化充分。

2. 极化温度

在极化电场和时间一定的条件下,极化温度高,电畴取向排列较易,极化效果好。这可从两方面理解:(1) 结晶各向异性随温度升高而降低,自发极化重新取向克服的应力阻抗较小;同时由于热运动,电畴运动能力加强;(2) 温度越高,电阻率越小,由杂质引起的空间电荷效应所产生的电场屏蔽作用小,故外加电场的极化效果好,但是温度过高,击穿强度降低,常用压电陶瓷材料的极化温度通常取 $320\text{—}420\text{K}$ 。

3. 极化时间

极化时间长,电畴取向排列的程度高,极化效果较好。极化初期主要是 180° 电畴的反转,以后的变化是 90° 电畴的转向。 90° 电畴转向由于内应力的阻碍而较难进行,因而适当延长极化时间,可提高极化程度。一般极化时间从几分钟到几十分钟。

总之,极化电场,极化温度,极化时间三者必须统一考虑,因为

它们之间相互有影响,应通过实验选取最佳条件。

经过极化后的压电陶瓷具备了各项压电性能,但实际使用时发现压电陶瓷的性能在极化后随时间变化,而且在环境温度发生改变时,各项压电性能也变化。因此如何考核和改善压电陶瓷性能稳定性问题,一直受到人们的重视。

压电陶瓷性能的时间稳定性,常称为材料的老化或经时老化。关于老化的机理,还不很清楚。一般认为,极化过程中,90°畴的取向,使晶体 c 轴方向改变,伴随着较大的应变。极化后,在内应力作用下,已转向的90°畴有部分复原而释放应力,但尚有一定数量的剩余应力,电畴在剩余应力作用下,随着时间的延长复原部分逐渐增多,因此剩余极化强度不断下降,压电性减弱。此外,180°畴的转向,虽然不产生应力,但转向后处于势能较高状态,因此仍趋于重新分裂成180°畴壁,这也是老化的因素。总之老化的本质是极化后电畴由能量较高状态自发地转变到能量较低状态,这是一个不可逆过程。然而老化过程要克服介质内部摩擦阻尼,这和材料组成、结构有关,因而老化的速率又是可以在一定程度上加以控制和改善的。目前有两种途径可以改善稳定性:一是改变配方成分,寻找性能比较稳定的锆钛比和添加物;另一种是把极化好的压电陶瓷片进行“人工老化”处理,如加交变电场,或作温度循环等。人工老化的目的,是为了加速自然老化过程,以便在尽量短的时间内,达到足够的相对稳定阶段(一般自然老化开始速率大,随时间延续,趋于相对稳定)。

压电陶瓷的温度稳定性主要与晶体结构特性有关。改善温度稳定性主要通过改变配方成分和添加物的方法,使材料结构随温度变化减小到最低限度,例如,一般不取在相界附近的组成,对于PZT瓷,其Zr与Ti的比值取在偏离相界的四方相侧,使结构稳定。

五、压电材料及其应用

自从 1880 年发现压电效应以来,直至 20 世纪 40 年代,压电材料只局限于晶体材料。自 40 年代中期出现了 BaTiO_3 陶瓷以后,压电陶瓷的发展较快。当前,晶体和陶瓷是压电材料的两类主要分支,柔性材料则是另一个分支,它是高分子聚合物。几种压电材料的主要性能列于表 6.15。下面仅介绍典型的压电陶瓷材料及其应用。

表 6.15 几种压电材料的主要性能

材料	耦合系数(%)		相对介电常数 ϵ_{33}/ϵ_0	压电常数(10^{-12}C/N)		频率常数($\text{Hz} \cdot \text{m}$)	
	k_p	k_{31}		d_{31}	d_{33}	$f_{r31}L$	$f_{r33}L$
BaTiO_3 单晶		31.5	168	-34.5	85.6		
BaTiO_3 陶瓷	36	21	1700	-79	191	2200	2520
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$	52.9	31.3	730	-93.5	223		
PbTiO_3 陶瓷	7—9.6	4.2—6.0	~150			~2000	~2000

1. 钛酸钡

钛酸钡是首先发展起来的压电陶瓷,至今仍然得到广泛的应用。关于钛酸钡的结构与自发极化机构在 6.4 节中已介绍。由于它的机电耦合系数较高,化学性质稳定,有较大的工作温度范围。因而应用广泛。早在 40 年代末已在拾音器、换能器、滤波器等方面得到应用,后来的大量试验工作是掺杂改性,以改变其居里点,提高温度稳定性。

2. 钛酸铅

钛酸铅的结构与钛酸钡相类似,其居里温度为 495°C ,居里温度下为四方晶系。其压电性能较低,纯钛酸铅陶瓷很难烧结,当冷却通过居里点时,就会碎裂成为粉末,因此目前测量只能用不纯的样品。少量添加物可抑制开裂。例如含 $\text{Nb}^{+5}4\%$ (原子)的材料, d_{33}

可达 $40 \times 10^{-12} \text{C/N}$ 。

3. 锆酸铅

锆酸铅为反铁电体,具有双电滞回线(图 6.33)。居里温度 230°C ,居里点以下为斜方晶系。在以后的介绍中将会看到, PbTiO_3 和 PbZrO_3 的固溶体陶瓷具有优良的压电性能。

4. 锆钛酸铅(PZT)

60 年代以来,人们对复合钙钛矿型化合物进行了系统的研究,这对压电材料的发展起了积极作用。PZT 为二元系压电陶瓷, $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ 压电陶瓷在四方晶相(富钛边)和菱形晶相(富锆一边)的相界附近,其耦合系数和介电常数是最高。这是因为在相界附近,极化时更容易重新取向。相界大约在 $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.465}\text{Zr}_{0.535})\text{O}_3$ 的地方,其组成的机电耦合系数 k_{33} 可到 0.6, d_{33} 可到 $200 \times 10^{-12} \text{C/N}$ 。

为了满足不同的使用要求,在 PZT 中添加某些元素,可达到改性的目的,比如添加物 La, Nd, Bi, Nb 等,属“软性”添加物,它们可使陶瓷弹性柔顺常数增高,矫顽场降低, k_p 增大;添加物 Fe, Co, Mn, Ni 等,属“硬性”添加物,它们可使陶瓷性能向“硬”的方面变化,即矫顽场增大, k_p 下降,同时介质损耗降低。

为了进一步改性,在 PZT 陶瓷中掺入铌镁酸铅制成三元系压电陶瓷(简称 PCM)。该三元系陶瓷具有可以广泛调节压电性能的特点。

5. 其它压电陶瓷材料

其它还有钨青铜型、含铋层状化合物、焦绿石型和钛铁矿型等非钙钛矿压电材料。这些材料具有很大的潜力。此外硫化锗、氧化锌、氮化铝等压电半导体薄膜也得到了研究与发展,70 年代以来,为了满足光电子学发展需要又研制出掺镧锆钛酸铅(PLZT)透明铁电陶瓷,用它制成各种光电器件。

几种压电材料的主要类型列于表 6.16。

表 6.16 几种压电材料的主要类型

结 构	晶系	点群	实 例	类 型	$T_c(K)$
氢键型	单斜	2	TGS(硫酸三甘肽)	热电晶体	322
层状化合物型	单斜	m	$Bi_4Ti_3O_{12}$	电光晶体	648
石英型	三方	32	水晶	压电晶体	850
铌酸锂型	三方	3m	LN(铌酸锂)	高温铁电晶体	1483
钙钛矿型	四方	4mm	BT(钛酸钡)	铁电晶体	393
铌青铜型	斜方	mm2	BNN(铌酸钡)	非线性光学晶体	833
烧绿石型	斜方	mm2	$Sr_2Nb_2O_7$	高温电光晶体	1615
纤锌矿型	六方	6mm	CdS	压电半导体	—
—	—	∞m	极化后铁电陶瓷	压电铁电陶瓷	393—1483

近年来,压电陶瓷得到了广泛的应用。例如,用于电声器件中的扬声器、送话器、拾声器等;用于水下通讯和探测的水声换能器和鱼群探测器等;用于雷达中的陶瓷表面波器件;用于导航中的压电加速度计和压电陀螺等;用于通讯设备中的陶瓷滤波器、陶瓷鉴频器等;用于精密测量中的陶瓷压力计、压电流量计、压电厚度计等;用于红外技术中的陶瓷红外热电探测器;用于超声探伤、超声清洗、超声显像中的陶瓷超声换能器;用于高压电源的陶瓷变压器。这些压电陶瓷器件除了选择合适的瓷料以外,还要有先进的结构设计。

必须指出,不同应用领域对压电参数也有不同的要求。例如高频器件要求材料介电常数和高频损耗小;滤波器材料要求谐振频率稳定性好, k_p 值则取决于滤波器的带宽;电声材料要求 k_p 高,介电常数高等等。

习 题

1. 金红石(TiO_2)的介电常数是 100, 求气孔率为 10% 的一块金红石陶瓷介质的介电常数。

2. 一块 $1\text{cm} \times 4\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 的陶瓷介质, 其电容为 $2.4 \times 10^{-8} \mu\text{F}$, 损耗因子 $\tan \delta$ 为 0.02。求: ① 相对介电常数; ② 损耗因素。

3. 镁橄榄石(Mg_2SiO_4)瓷的组成为 45% SiO_2 , 5% Al_2O_3 和 50% MgO , 在 1400°C 烧成并急冷(保留玻璃相), 陶瓷的 $\epsilon_r = 5.4$ 。由于 Mg_2SiO_4 的介电常数是 6.2, 估算玻璃的介电常数 ϵ_r 。(设玻璃体积浓度为 Mg_2SiO_4 的 1/2)。

4. 如果 A 原子的原子半径为 B 原子的两倍, 那么在其它条件都相同的情况下, 原子 A 的电子极化率大约是 B 原子的多少倍?

5. 试解释为什么碳化硅的介电常数和其折射率的平方 n^2 相等。

6. 从结构上解释, 为什么含碱土金属的玻璃适用于介电绝缘?

7. 细晶粒金红石陶瓷样品在 20°C , 100Hz 时, $\epsilon_r = 100$, 这种陶瓷 ϵ_r 高的原因是什么? 如何用实验来鉴别各种起作用的机制。

8. 叙述 BaTiO_3 典型电介质中在居里点以下存在的四种极化机制。

9. 画出典型的铁电体的电滞回线, 用有关机制解释引起非线性关系的原因。

10. 根据压电振子的谐振特性和交流电路理论, 画出压电振子的等效电路图, 并计算当等效电阻为零时, 各等效电路的参数(用谐振频率与反谐振频率表示)。

第七章 无机材料的磁学性能

随着近代科学技术的发展,金属和合金磁性材料,由于它的电阻率低、损耗大,已不能满足应用的需要,尤其在高频范围。

磁性无机材料除了有高电阻、低损耗的优点以外,还具有各种不同的磁学性能,因此它们在无线电电子学、自动控制、电子计算机、信息存储、激光调制等方面,都有广泛的应用。磁性无机材料一般是含铁及其它元素的复合氧化物,通常称为铁氧体(ferrite)。它的电阻率为 $10-10^6 \Omega \cdot m$, 属于半导体范畴。目前,铁氧体已发展成为一门独立的学科。

本章介绍磁性材料的一般磁性能,着重讨论铁氧体材料的性能与应用。

§ 7.1 物质的磁性

一、磁性

在普通物理学中,我们已经学过了磁学的一些基本概念。物质的磁性,来源于电子的运动以及原子、电子内部的永久磁矩,因而了解电子磁矩和原子磁矩的产生及其特性,是研究物质磁性的基础。

1. 磁矩

磁矩是表示磁体本质的一个物理量。任何一个封闭的电流都具有磁矩 m 。其方向与环形电流法线的方向一致,其大小为电流与

封闭环形的面积的乘积 $I\Delta S$ (图 7.1)。在均匀磁场中,磁矩受到磁场作用的力矩 J

$$J = m \times B \quad (7.1)$$

J 为矢量积, B 为磁感应强度,其单位为

$$[B] = \left[\frac{J}{m} \right] = \frac{N \cdot m}{A \cdot m^2} = \frac{V \cdot s}{m^2} = \frac{Wb}{m^2}$$

其中 Wb(韦伯)是磁通量的单位。

为了求得磁矩在磁场中所受的力,对一维情况可以写出

$$F_x = m \times \frac{dB}{dx} \quad (7.2)$$

所以,磁矩是表征磁性物体磁性大小的物理量。磁矩愈大,磁性愈强,即物体在磁场中所受的力也大。磁矩只与物体本身有关,与外磁场无关。

磁矩的概念可用于说明原子、分子等微观世界产生磁性的原因。电子绕原子核运动,产生电子轨道磁矩;电子本身自旋,产生电子自旋磁矩。以上两种微观磁矩是物质具有磁性的根源。

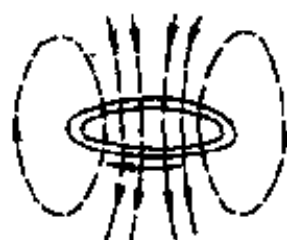


图 7.1 磁矩

2. 磁化强度

电场中的电介质由于电极化而影响电场,同样,磁场中的磁介质由于磁化也能影响磁场。

设真空中 $B_0 = \mu_0 H$ 。式中 B_0 和 H 分别为磁感强度 ($Wb \cdot m^{-2}$) 和磁场强度 ($A \cdot m^{-1}$), μ_0 为真空磁导率, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} (H/m)$ 。

在一外磁场 H 中放入一磁介质,磁介质受外磁场作用,处于磁化状态,则磁介质内部的磁感强度 B 将发生变化

$$B = \mu H \quad (7.3)$$

式中 μ 为介质的磁导率, μ 只与介质有关。定义

$$B \equiv \mu_0 (H + M) = \mu H \quad (7.4)$$

式中 M 称为磁化强度。它表征物质被磁化的程度。对于一般磁介质, 无外加磁场时, 其内部各磁矩的取向不一, 宏观无磁性。但在外磁场作用下, 各磁矩有规则地取向, 使磁介质宏观显示磁性, 这就叫磁化。磁化强度的物理意义是单位体积的磁矩。设体积元 ΔV 内磁矩的矢量和为 Σm , 则磁化强度 M 为

$$M = \frac{\Sigma m}{\Delta V} \quad (7.5)$$

式中 m 的单位为 $A \cdot m^2$, V 的单位为 m^3 , 因而磁化强度 M 的单位为 $A \cdot m^{-1}$, 即与 H 的单位一致。

磁介质在外磁场中的磁化状态, 主要由磁化强度 M 决定。 M 可正、可负, 由磁体内磁矩矢量和的方向决定, 因而磁化了的磁介质内部的磁感强度 B 可能大于, 也可能小于磁介质不存在时真空中的磁感应强度 B_0 , 其本质将在以后介绍。

现在讨论 H 与 M 的关系。由(7.4)式可得

$$\left(\frac{\mu}{\mu_0} - 1 \right) H = M$$

定义 $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$ 为介质的相对磁导率, 则

$$M = (\mu_r - 1)H$$

如果定义 $\chi \equiv \mu_r - 1$ 为介质的磁化率, 则可得磁化强度与磁场强度的关系

$$M = \chi H \quad (7.6)$$

式中比例系数 χ 仅与磁介质性质有关。它反映材料磁化的能力。由上式可知, χ 没有单位, 为一纯数。 χ 可正、可负, 决定于材料的不同磁性类别。

M 可由实验测定。一小块磁体在外磁场中受力(一维)。

$$F_z = VM \times \frac{\partial B}{\partial X} \quad (7.7)$$

式中 V 为样品的体积。如果外磁场分布已知, 则 M 可由力的测定

计算出。

二、磁性的本质

磁现象和电现象有着本质的联系。物质的磁性和原子、电子结构有着密切的关系。

1. 电子的磁矩

电子磁矩由电子的轨道磁矩和自旋磁矩组成。实验证明,电子的自旋磁矩比轨道磁矩要大得多。在晶体中,电子的轨道磁矩受晶格场的作用,其方向是变化的,不能形成一个联合磁矩,对外没有磁性作用。因此,物质的磁性不是由电子的轨道磁矩引起,而是主要由自旋磁矩引起。每个电子自旋磁矩的近似值等于一个波尔磁子 μ_B 。 μ_B 是原子磁矩的单位,是一个极小的量, $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 。

因为原子核比电子重 1000 多倍,运动速度仅为电子速度的几千分之一,所以原子核的自旋磁矩仅为电子自旋磁矩的千分之几,因而可以忽略不计。

孤立原子可以具有磁矩,也可以没有。这决定于原子的结构。原子中如果有未被填满的电子壳层,其电子的自旋磁矩未被抵消(方向相反的电子自旋磁矩可以互相抵消),原子就具有“永久磁矩”。例如,铁原子的原子序数为 26,共有 26 个电子,电子层分布为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 。可以看出,除 3d 子层外各层均被电子填满,自旋磁矩被抵消。根据洪特法则,电子在 3d 子层中应尽可能填充到不同的轨道,并且它们的自旋尽量在同一个方向上(平行自旋)。因此 5 个轨道中除了有一条轨道必须填入 2 个电子(自旋反平行)外,其余 4 个轨道均只有一个电子,且这些电子的自旋方向平行,由此总的电子自旋磁矩为 $4\mu_B$ 。

某些元素,例如锌,具有各层都充满电子的原子结构,其电子磁矩相互抵消,因而不显磁性。

2. “交换”作用

象铁这类元素,具有很强的磁性。这种磁性称为铁磁性。铁磁性除与电子结构有关外,还决定于晶体结构。实践证明,处于不同原子间的、未被填满壳层上的电子发生特殊的相互作用。这种相互作用称为“交换”作用。这是因为在晶体内,参与这种相互作用的电子已不再局限于原来的原子,而是“公有化”了。原子间好象在交换电子,故称为“交换”作用。而由这种“交换”作用所产生的“交换能” J 与晶格的原子间距有密切关系。当距离很大时, J 接近于零。随着距离的减小,相互作用有所增加, J 为正值,就呈现出铁磁性,如图 7.2 所示。当原子间距 a 与未被填满的电子壳层直径 D 之比大于 3 时,交换能为正值,当 $\frac{a}{D} < 3$ 时,交换能为负值,为反铁磁性。这将在下面讨论。

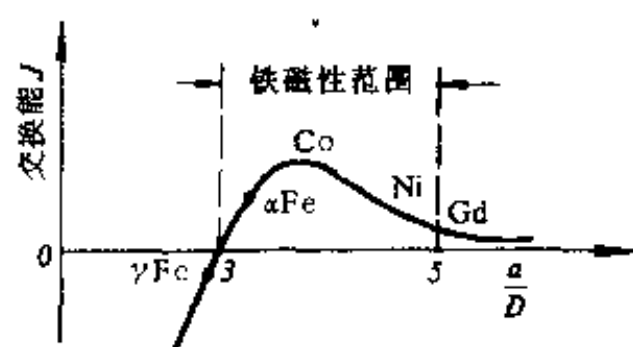


图 7.2 交换能与铁磁性的关系

三、磁性的分类

1. 抗磁性

当磁化强度 M 为负时,固体表现为抗磁性。Bi, Cu, Ag, Au 等金属具有这种性质。在外磁场中,这类磁化了的介质内部, B 小于真空中的 B_0 。抗磁性物质的原子(离子)的磁矩应为零,即不存在永久磁矩。当抗磁性物质放入外磁场中,外磁场使电子轨道改变,

感生一个磁矩。按照楞次定律,其方向应与外磁场方向相反,表现为抗磁性。所以抗磁性来源于原子中电子轨道状态的变化。抗磁性物质的抗磁性一般很微弱,磁化率 χ 一般约为 -10^{-5} , χ 为负值。陶瓷材料的大多原子是抗磁性的。周期表中前 18 个元素主要表现为抗磁性。这些元素构成了陶瓷材料中,几乎所有的阴离子,如 O^{2-} , F^{-} , Cl^{-} , S^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , N^{3-} , OH^{-} 等。在这些阴离子中,电子填满壳层,自旋磁矩平衡。

2. 顺磁性

顺磁性物质的主要特征是,不论外加磁场是否存在,原子内部存在永久磁矩。但在无外加磁场时,由于顺磁物质的原子做无规则的热振动,宏观看来,没有磁性;在外加磁场作用下,每个原子磁矩比较规则地取向,物质显示极弱的磁性。磁化强度 M 与外磁场方向一致, M 为正,而且 M 严格地与外磁场 H 成正比。

顺磁性物质的磁性除了与 H 有关外,还依赖于温度。其磁化率 χ 与绝对温度 T 成反比。

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (7.8)$$

式中, C 称为居里常数,取决于顺磁物质的磁化强度和磁矩大小。

顺磁性物质的磁化率一般也很小,室温下 χ 约为 10^{-5} 。一般含有奇数个电子的原子或分子,电子未填满壳层的原子或离子,如过渡元素、稀土元素、锕系元素,还有铝铂等金属,都属于顺磁物质。

3. 铁磁性

以上两种磁性物质,其磁化率的绝对值都很小,因而都属弱磁性物质。另有一类物质如 Fe, Co, Ni, 室温下磁化率可达 10^3 数量级,属于强磁性物质。这类物质的磁性称为铁磁性。

铁磁性物质和顺磁性物质的主要差异在于:即使在较弱的磁场内,前者也可得到极高的磁化强度,而且当外磁场移去后,仍可

保留极强的磁性。

铁磁体的磁化率为正值,而且很大,但当外场增大时,由于磁化强度迅速达到饱和,其 χ 变小。各类磁性物质的 $M-H$ 曲线示于图7.3。

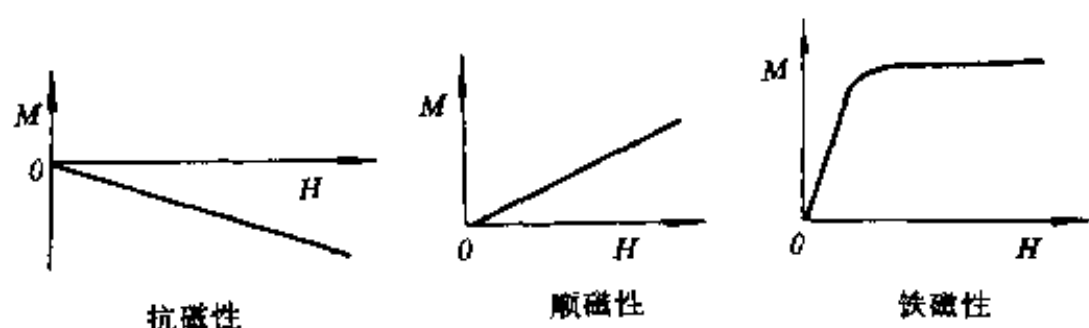


图7.3 磁化强度 M 与外加磁场 H 的关系

铁磁性物质很强的磁性来源于其很强的内部交换场。由图7.2可知,铁磁物质的交换能为正值,而且较大,使得相邻原子的磁矩平行取向(相应于稳定状态),在物质内部形成许多小区域——磁畴。每个磁畴大约有 10^{15} 个原子。这些原子的磁矩沿同一方向排列,外斯假设晶体内部存在很强的称为“分子场”的内场,“分子场”足以使每个磁畴自动磁化达饱和状态。这种自生的磁化强度叫自发磁化强度。由于它的存在,铁磁物质能在弱磁场下强烈地磁化。因此自发磁化是铁磁物质的基本特征,也是铁磁物质和顺磁物质的区别所在。

铁磁体的铁磁性只在某一温度以下才表现出来,超过这一温度,由于物质内部热骚动破坏电子自旋磁矩的平行取向,因而自发磁化强度变为0,铁磁性消失。这一温度称为居里点 T_c 。在居里点以上,材料表现为强顺磁性,其磁化率与温度的关系服从居里-外斯定律,

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (7.9)$$

式中 C 为居里常数。

4. 反铁磁性

反铁磁性是指由于“交换”作用为负值(图 7.2), 电子自旋反向平行排列。在同一子晶格中有自发磁化强度, 电子磁矩是同向排列的; 在不同子晶格中, 电子磁矩反向排列。两个子晶格中自发磁化强度大小相同, 方向相反, 整个晶体 $M=0$ 。反铁磁性物质大都是非金属化合物, 如 MnO 。

不论在什么温度下, 都不能观察到反铁磁性物质的任何自发磁化现象, 因此其宏观特性是顺磁性的, M 与 H 处于同一方向, 磁化率 χ 为正值。温度很高时, χ 极小; 温度降低, χ 逐渐增大。在一定温度 T_c 时, χ 达最大值 χ_c 。称 T_c (或 θ_c) 为反铁磁性物质的居里点或尼尔点。对尼尔点存在 χ_c 的解释是: 在极低温度下, 由于相邻原子的自旋完全反向, 其磁矩几乎完全抵消, 故磁化率 χ 几乎接近于 0。当温度上升时, 使自旋反向的作用减弱, χ 增加。当温度升至尼尔点以上时, 热骚动的影响较大, 此时反铁磁体与顺磁体有相同的磁化行为。

上面指出反铁磁体中相邻原子的磁矩为反平行取向。根据中子衍射测出的 MnO 点阵中 Mn^{2+} 的自旋排列示于图 7.4。从图上可以看出, 在某一个 (111) 面上的离子有相同方向的自旋, 而在相邻的 (111) 面上离子的自旋方向均与之相反。故对任一 Mn^{2+} 离子来说, 所有相邻的 Mn^{2+} 离子均与它有相反的自旋方向。 MnO 的结构属 $NaCl$ 型, O^{2-} 在 Mn^{2+} 之间(图中未画出)。因此, 图中给出的元晶胞是按磁性来划分的, 它比按结晶化学原则划分的元晶胞大 8 倍。

按前所述, MnO 点阵中任一 Mn^{2+} 邻近两种 Mn^{2+} , 其一为同一 (111) 面上具有平行自旋的 Mn^{2+} , 另一为中间介有一个 O^{2-} 的反平行自旋的 Mn^{2+} 。在反铁磁体中, 具有反平行磁矩的相邻离子间的交换作用应占优势, 但从图 7.4 中容易看出, 这种离子间的距离比之平行自旋的离子间距离要大。根据前面的讨论, 交换能的大小

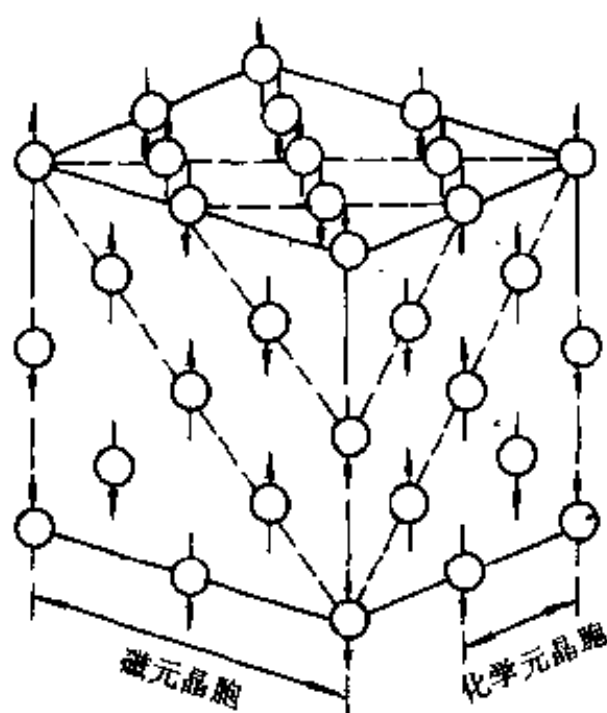


图 7.4 MnO 点阵中 Mn^{2+} 的自旋排列

取决于物质的原(离)子间距离,相距远的交换力小。怎样克服这个矛盾,解释这种离子间所具有的较大的交换能呢?超交换理论或称间接交换理论可以提供适当的解释。根据此理论,能够通过邻近阳离子的激发态而完成间接交换作用,即经中间的激发态氧离子的传递交换作用,把相距很远无法发生直接交换作用的两个金属离子的自旋系统连接起来。在激发态下, O^{2-} 将一个 $2p$ 电子

给予相邻的 Mn^{2+} 而成为 O^- , Mn^{2+} 获得这个电子变成 Mn^+ , 此时它们的电子自旋排列如图 7.5 所示。

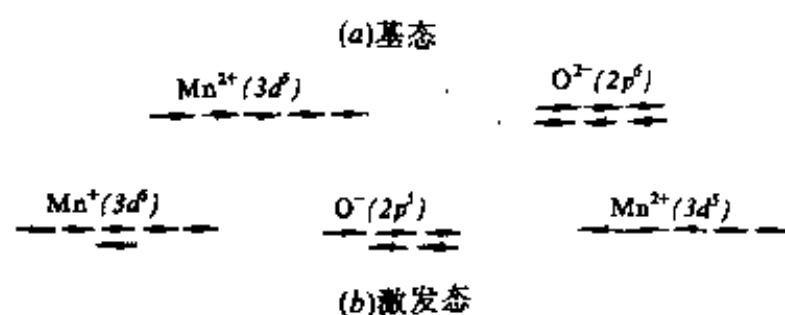


图 7.5 MnO 晶体中离子的自旋

从图中可见, O^- 的自旋与左方 Mn^+ 自旋方向相同。当右方的 Mn^{2+} 的自旋与 O^- 的自旋方向相反时,系统有较低的能量。此时,左方的 Mn^+ 与右方的 Mn^{2+} 的自旋方向相反,这是 Mn^{2+} 通过 O^- 的相互作用出现的情况。激发态的出现,是 O^{2-} 提供了一个 $2p$ 电子导

致的,而 p 电子的空间分布是 ∞ 型,故 $M-O-M$ 间的夹角 $\varphi=180^\circ$ 时间接交换作用最强,而 $\varphi=90^\circ$ 时的作用最弱。超交换理论也可以说明铁氧体所具有的亚铁磁性,这将在下面有关章节讨论。

§ 7.2 磁畴与磁滞回线

一、磁畴

前面已经分析,铁磁体在很弱的外加磁场作用下能显示出强磁性,这是由于物质内部存在着自发磁化的小区域——磁畴的缘故。但是对未经外磁场磁化的(或处于退磁状态的)铁磁体,它们在宏观上并不显示磁性,这说明物质内部各部分的自发磁化强度的取向是杂乱的。因而物质的磁畴决不会是单畴,而是由许多小磁畴组成的。大量实验证明,磁畴结构的形成是由于这种磁体为了保持自发磁化的稳定性,必须使强磁体的能量达最低值,因而就分裂成无数微小的磁畴。每个磁畴大约为 10^{-9}cm^3 。

磁畴结构总是要保证体系的能量最小。由图 7.6 可以看出,各个磁畴之间彼此取向不同,首尾相接,形成闭合的磁路,使磁体在空气中的自由静磁能下降为 0,对外不显现磁性。磁畴之间被畴壁隔开。畴壁实质是相邻磁畴间的过渡层。为了降低交换能,在这个过渡层中,磁矩不是突然改变方向,而是逐渐地改变,因此过渡层有一定厚度。这个过渡层称为磁畴壁。

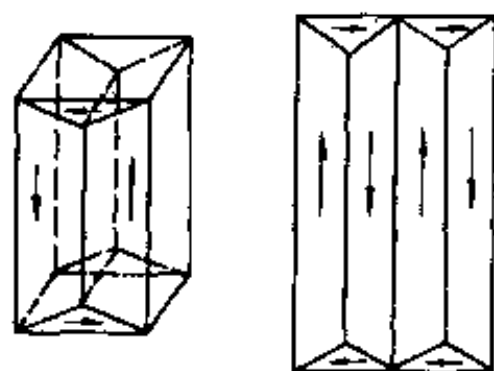


图 7.6 闭合磁畴示意图

畴壁的厚度取决于交换能和磁结晶各向异,性能平衡的结果,一般为 10^{-5}cm 。

铁磁体在外磁场中的磁化过程主要为畴壁的移动和畴内磁矩的转向。这一磁化过程使得铁磁体只需在很弱的外磁中就能得到较大的磁化强度。

二、磁滞回线

将一未经磁化的或退磁状态的铁磁体，放入外磁场 H 中，其磁体内部的 B 随外磁场 H 的变化是非线性的。见图 7.7 中的磁化曲线。

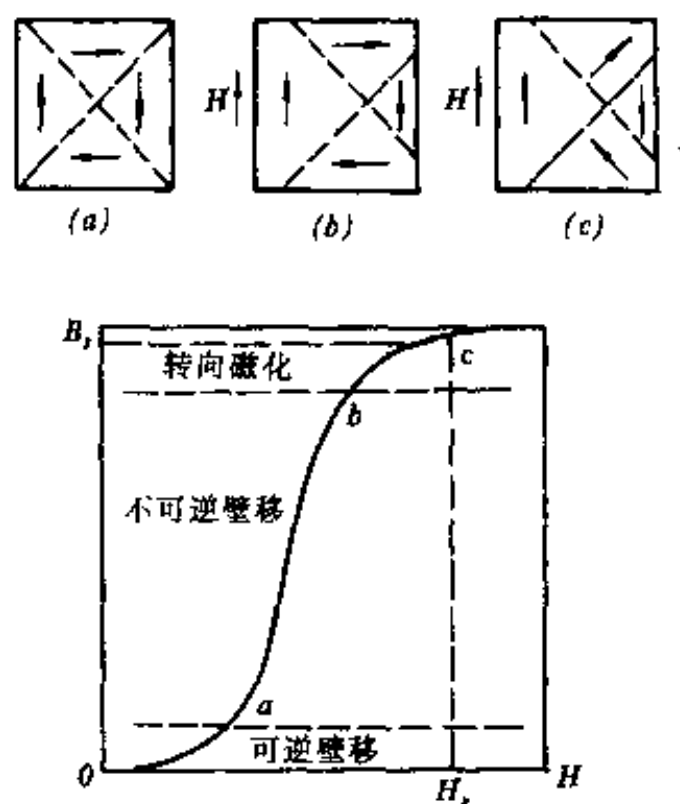


图 7.7 由畴壁扩大(b)及磁化矢量转向(c)引起的磁化过程,(a)是退磁状态下的畴壁分布。
(在下方的磁化曲线上标明了对应的阶段)

图 7.7 表示畴壁的移动和畴的磁化矢量的转向及其在磁化曲线上起作用的范围。从图中可以看出,当无外施磁场,即样品

在退磁状态时,具有不同磁化方向的磁畴的磁矩大体可以互相抵消,样品对外不显磁性。在外施磁场强度不太大的情况下,畴壁发生移动,使与外磁场方向一致的磁畴范围扩大,其他方向的相应缩小。这种效应不能进行到底,当外施磁场强度继续增至比较大时,与外磁场方向不一致的磁畴的磁化矢量会按外场方向转动。这样在每一个磁畴中,磁矩都向外磁场 H 方向排列,处于饱和状态,如图 7.7 中 c 点,此时饱和磁感强度用 B_s 表示,饱和磁化强度用 M_s 表示,对应的外磁场为 H_s 。此后, H 再增加, B 增加极其缓慢,与顺磁物质磁化过程相似。其后,磁化强度的微小提高主要是由于外磁场克服了部分热骚动能量,使磁畴内部各电子自旋方向逐渐都和外磁场方向一致造成的。

如果外磁场 H 为交变磁场,则与电滞回线类似,可得磁滞回线,如图 7.8。图中 B_r 称为剩余磁感应强度(剩磁)。为了消除剩磁,需加反向磁场 $-H_c$ 。 H_c 称为矫顽磁场强度,亦称“矫顽力”。加 $-H_c$ 后,磁体内 $B=0$ 。

和电滞回线一样,磁滞回线表示铁磁材料的一个基本特征。它的形状、大小,均有一定的实用意义。比如材料的磁滞损耗就与回线面积成正比。

三、磁导率

磁导率是磁性材料最重要的物理量之一,用 μ 表示。磁导率是表示磁性材料传导和通过磁力线的能力。一般磁介质 $B=\mu H$, μ 不变, $B-H$ 为线性关系;铁磁体, $B-H$ 为非线性, μ 随外磁场变化。图 7.8 磁化曲线 $oabc$ 上各点斜率即为磁导率。图中 od 切线的斜率表示起始磁导率 μ_0 。当 $H \ll H_c$ 时,在 ΔH 很小的范围内, μ 与 μ_0 接近。图中 oa 切线的斜率表示最大磁导率 μ_{max} ,这一段磁化主要由畴壁移动造成。

生产上为了获得高磁导率的磁性材料,一方面要提高材料的

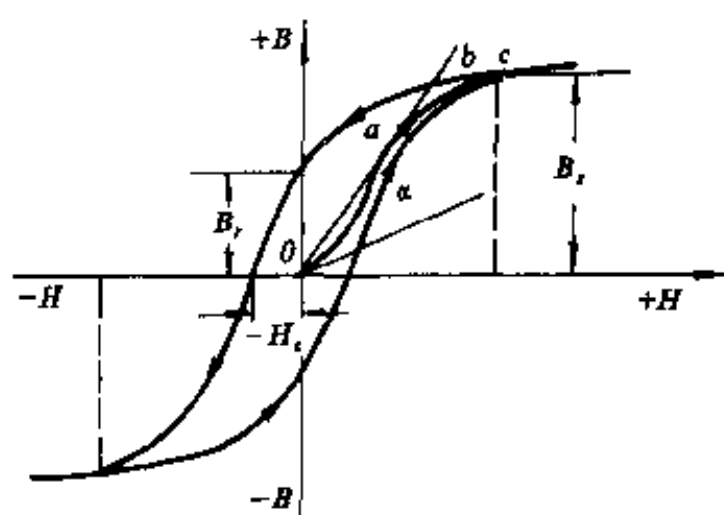


图 7.8 磁滞回线

表 7.1(a) 磁介质的磁导率

顺磁质		抗磁质	
物质	$(\mu - 1)/10^{-6}$	物质	$(1 - \mu_r)/10^{-6}$
氧(1 大气压)	1.9	氢	0.063
铝	23	铜	8.8
铂	360	岩盐	12.6
		铋	176

表 7.1(b) 常用铁磁物质、铁氧体的磁性能

物质	μ_0 (起始)	居里温度(K)
Fe	150	1043
Ni	110	627
Fe_3O_4	70	858
NiFe_2O_4	10	858
$\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$	1500	400

M_s 值,这由材料的成分和原子结构决定;另一方面要减小磁化过程中的阻力,这主要取决于磁畴结构和材料的晶体结构。因此必须严格控制材料成分和生产工艺。表7.1列出了各种磁介质的磁

导率。

铁磁性和铁电性有相似的规律,但应该强调的是它们的本质差别:铁电性是由离子位移引起的,而铁磁性则是由原子取向引起的;铁电性在非对称的晶体中发生,而铁磁性发生在次价电子的非平衡自旋中;铁电体的居里点是由于熵的增加(晶体相变),而铁磁体的居里点是原子的无规则振动破坏了原子间的“交换”作用,从而使自发磁化消失引起的。

§ 7.3 铁氧体的磁性与结构

铁氧体是含铁酸盐的陶瓷磁性材料。铁氧体磁性与铁磁性相同之处在于有自发磁化强度和磁畴,因此有时也被统称为铁磁性物质。其与铁磁物质不同点在于:铁氧体一般都是多种金属的氧化物复合而成,因此铁氧体磁性来自两种不同的磁矩。一种磁矩在一个方向相互排列整齐;另一种磁矩在相反的方向排列。这两种磁矩方向相反,大小不等,两个磁矩之差,就产生了自发磁化现象。因此铁氧体磁性又称亚铁磁性。

按材料结构分,目前已有尖晶石型、石榴石型、磁铅石型、钙钛矿型、钛铁矿型和钨青铜型等6种。重要的是前三种。我们将分别讨论它们的结构,并以尖晶石为代表,研究铁氧体的亚铁磁性以及其产生的微观机理。

一、尖晶石型铁氧体

1. 尖晶石结构

铁氧体亚铁磁性氧化物的通式为 $M^{2+}O \cdot Fe_2^{3+}O_3$, 其中 M^{2+} 是二价金属离子,如 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} 等。复合铁氧体中二价阳离子可以是几种离子的混合物(如 $Mg_{1-x}Mn_xFe_2O_4$), 因此组成和磁性范围宽广。它们的结构属于尖晶石型,其中氧离子近乎密堆立方

排列(图 7.9)。通常把氧四面体空隙位置称为 A 位,八面体空隙位置称为 B 位。如果两价离子都处于四面体 A 位,如 $\text{Zn}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$,称为正尖晶石;如果二价离子占有 B 位,三价离子占有 A 位及其

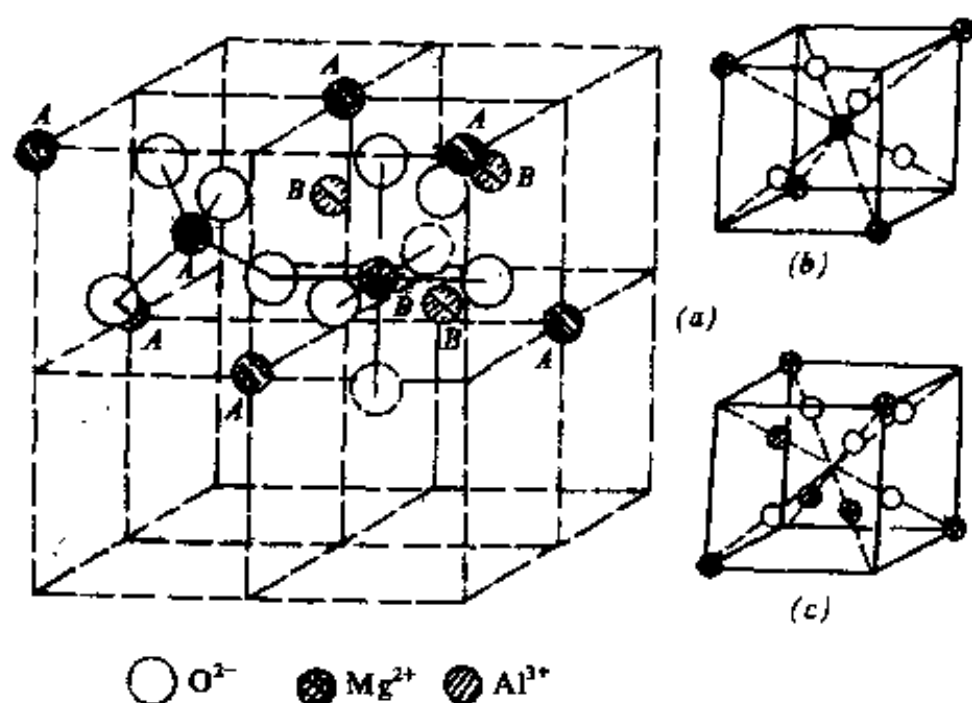
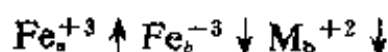


图 7.9 尖晶石的元晶胞(a)及子晶胞(b)、(c)

余的 B 位,则称为反尖晶石,如 $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{M}^{2+})\text{O}_4$ 。

所有的亚铁磁性(下面将专门论述)尖晶石几乎都是反型的;这可设想由于较大的两价离子趋于占据较大的八面体位置。 A 位离子与反平行态的 B 位离子之间,借助于电子自旋耦合而形成二价离子的净磁矩,即



阳离子出现于反型的程度,取决于热处理条件。一般来说,提高正尖晶石的温度会使离子激发至反型位置。所以在制备类似于 CuFe_2O_4 的铁氧体时,必须将反型结构高温淬火才能得到存在于低温的反型结构。

锰铁氧体约为 80% 正型尖晶石,这种离子分布随热处理变化

不大。

2. 亚铁磁性

为了解释铁氧体的磁性,尼尔认为铁氧体中 A 位与 B 位的离子的磁矩应是反平行取向的,这样彼此的磁矩就会抵消。但由于铁氧体内总是含有两种或两种以上的阳离子,这些离子各具有大小不等的磁矩(有些离子完全没有磁性),加以占 A 位或 B 位的离子数目也不相同,因此晶体内由于磁矩的反平行取向而导致的抵消作用通常并不一定会使磁性完全消失而变成反铁磁体,往往保留了剩余磁矩,表现出一定的铁磁性。这称为亚铁磁性或铁氧体磁性。图 7.10 形象地表示在居里点或尼尔点以下时铁磁性,反铁磁



图 7.10 铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性的自旋排列

性及亚铁磁性的自旋排列。

例如磁铁矿属反尖晶石结构,一个元晶胞含有 8 个 Fe_3O_4 “分子”,8 个 Fe^{2+} 占据了 8 个 B 位,16 个 Fe^{3+} 中有 8 个占 A 位,另有 8 个占 B 位。对于任一个 Fe_3O_4 “分子”来说,两个 Fe^{3+} 分别处于 A 位及 B 位,它们是反平行自旋的,因而这种离子的磁矩必然全部抵消,但在 B 位的 Fe^{2+} 离子的磁矩依然存在。 Fe^{2+} 有 6 个 $3d$ 电子分布在 5 条 d 轨道上,其中只有一对处在同一条 d 轨道上的电子反平行自旋,磁矩抵消。其余尚有 4 个平行自旋的电子,因而应当有 4 个 μ_B ,亦即整个“分子”的波尔磁子数为 4。实验测定的结果为 4.2 μ_B 与理论值相当接近。

铁氧体亚铁磁性的来源是金属离子间通过氧离子而发生的超

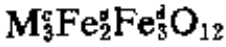
交换作用。由于 O^{2-} 离子上 $2p$ 电子分布呈哑铃形,因而在 O^{2-} 两旁成 180° 的两个金属离子的超交换作用最强,而且必定是反向平行。在尖晶石结构中存在 $A-A, B-B, A-B$ 三种交换作用。因 A, B 在 O^{2-} 两旁近似成 180° , 而且距离较近,所以 $A-B$ 型超交换作用占优势,而且 A, B 位磁矩是反向排列的。即 $A-B$ 型的超交换作用导致了铁氧体的亚铁磁性。

必须指出,当 A 或 B 位离子不具有磁矩时, $A-B$ 交换作用就非常弱,上述结论不适用。例如锌铁氧体 $ZnFe_2O_4$ 是正尖晶石结构,是反铁磁性的。由于 Zn^{2+} 的固有磁矩为 0, 故在 B 位上的 Fe^{3+} 的总磁矩也应为 0, 否则不能使整个“分子”的磁矩为 0, 表现出反铁磁性, 因此决定了即使在 $B-B$ 间的交换作用也必须是反铁磁性的。(事实上在 $A-A, B-B$, 以及 $A-B$ 间的交换作用一般都是反铁磁性的, 而在 $A-B$ 间的交换作用通常是最强的, 为了保持 A 的自旋反平行于 B 位的自旋, 就迫使 B 位的全部离子不得不保持平行取向。但在这里讨论的锌铁尖晶石中, B 位离子相间地按反平行取向排列以使整个铁氧体表现出反铁磁性)。

二、石榴石型铁氧体

稀土石榴石也具有重要的磁性能, 其通式为 $M_3Fe_c^cFe_d^dO_{12}$, 式中 M 为稀土离子或钇离子, 都是三价。上标 c, a, d 表示该离子所占晶格位置的类型。晶体是立方结构, 每个晶胞包括 8 个化学式单元, 共有 160 个原子。 a 离子位于体心立方晶格上, c 离子和 d 离子位于立方体的各个面(图 7.11)。每个晶胞有 8 个子单元。每个 a 离子占据一个八面体位置, 每个 c 离子占据十二面体位置, 每个 d 离子处于一个四面体位置。

与尖晶石类似, 石榴石的净磁矩起因子反平行自旋的不规则贡献: a 离子和 d 离子的磁矩是反平行排列的, c 离子和 d 离子的磁矩也是反平行排列的。如果假设每个 Fe^{3+} 离子磁矩为 $5\mu_B$, 则对



$$\mu_{\text{净}} = 3\mu_c - (3\mu_d - 2\mu_a) = 3\mu_a - 5\mu_B$$

三、磁铅石型铁氧体

磁铅石型铁氧体的结构与天然的磁铅石 $\text{Pb}(\text{Fe}_{7.5}\text{Mn}_{3.6}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_{19}$ 相同，属六方晶系，结构比较复杂。其中氧离子呈密堆积，系由六方密堆积与等轴面心堆积交替重叠。根据天然磁铅石结构的启发，在 50 年代初制成了称为钡恒磁的永磁铁氧体。它是含钡的铁氧体，化学式为 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ，结构与天然磁铅石相同。元晶胞包括 10

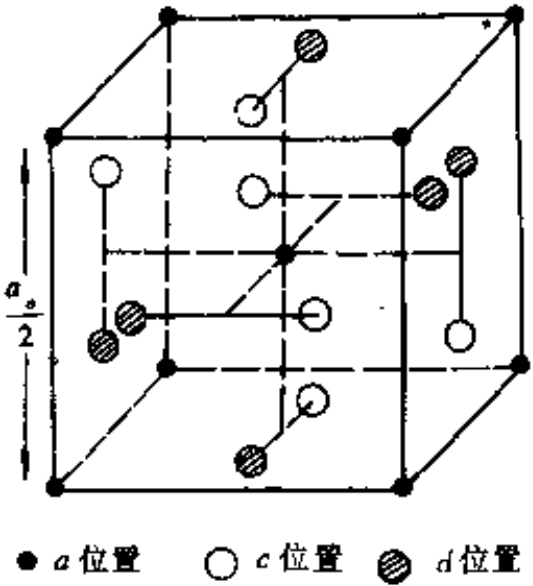


图 7.11 石榴石结构的简化模型
(只表示了元晶胞的 $\frac{1}{8}$, O^{2-} 未标出)

层氧离子密堆积层，每层有 4 个氧离子，两层一组的六方与四层一组的等轴面心交替出现，即按密堆积的 $ABABCA\cdots$ 层依次排列。在两层一组的六方密堆积中有一个氧离子被 Ba^{2+} 所取代，并有 3 个 Fe^{3+} 填充在空隙中。四层一组的等轴面心堆积中共有 9 个 Fe^{3+} 分别占据 7 个 B 位和 2 个 A 位，类似尖晶石的结构，故这四层一组的又叫尖晶石块。因此一个元晶胞中共含 O^{2-} 为 $4 \times 10 - 2 = 38$ 个， Ba^{2+} 2 个， Fe^{2+} 为 $2(3+9) = 24$ 个，即每一元晶胞中包含了两个 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ “分子”。

磁化起因于铁离子的磁矩，尖晶石块和六方密堆块中的自旋取向是：

- 尖晶石块： 2↑ 四面体
- 2↑ 4↓ 3↓ 八面体
- 六方密堆块： 1↓ 位于五个氧离子围成的双锥体中

由于六角晶系铁氧体具有高的磁晶各向异性,故适宜作永磁体,它们具有高矫顽力。

§ 7.4 铁氧体磁性材料

一、软磁材料

这类材料要求磁导率高,饱和磁感应强度大,电阻高,损耗低,稳定性好等。其中尤以高磁导率和低损耗最重要。起始磁导率 μ_0 高,即使在较弱的磁场下也有可能储藏更多的磁能。损耗低,当然要求电阻率高,也要求尽可能小的矫顽力和高的截止频率 f_c 。但磁导率和截止频率的要求往往是矛盾的,在不同频段和不同器件上使用时又有不同要求,因此通常根据不同频段下的使用情况选用系统、成分、性能不同的铁氧体。如在音频、中频和高频范围选用的尖晶石铁氧体,基本上是含锌的尖晶石,最主要的是 Ni-Zn, Mn-Zn, Li-Zn 铁氧体;在超高频范围 ($>10^8$ 赫),则用磁铅石型六方铁氧体。这两类软磁材料的磁学性能列于表 7.2 和 7.3 中。

表 7.2 几种含 Zn 铁氧体(尖晶石型)的常温性质

材 料	$\mu_0 (10^{-6} \text{H/m})$	$\lg \delta (1 \text{MHz})$	$\theta_f (\text{K})$	$\rho (\Omega/\text{m})$
$\text{Ca}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$	138	0.100	363	10^3
$\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	50.3	0.130	373	10^4
$\text{Mn}_{0.455}\text{Zn}_{0.495}\text{Fe}_{0.05}^{2+}\text{Fe}_2\text{O}_4$	125.7	0.170	383	1
$\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	10.3	0.055	353	10^4

软磁材料主要应用于电感线圈、小型变压器、脉冲变压器、中频变压器等的磁芯以及天线棒磁芯、录音磁头、电视偏转磁轭、磁放大器等。

二、硬磁材料

硬磁材料也称为永磁材料,其主要特点是剩磁 B_r 大,这样

表 7.3 几种六方(磁铅石型)铁氧体的常温磁性

材 料	$\mu_0 (10^{-6} \text{H/m})$	$\mu_r M_s (10^{-4} \text{A/m})$	$\theta_f (\text{K})$	$f_c^{①} (\text{MHz})$
$\text{Co}_2\text{Y}^{②}$	5.03	2.3	613	—
Ni_2Y	8.16	1.6	663	—
Zn_2Y	33.9	2.85	403	—
$\text{Co}_2\text{Z}^{③}$	15.08	3.35	683	1400
$\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Z}$	30.16	—	—	530

① f_c 是 μ 下降至最大值一半时的频率。

② $\text{Y} = \text{Ba}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{23}$;

③ $\text{Z} = \text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ 。

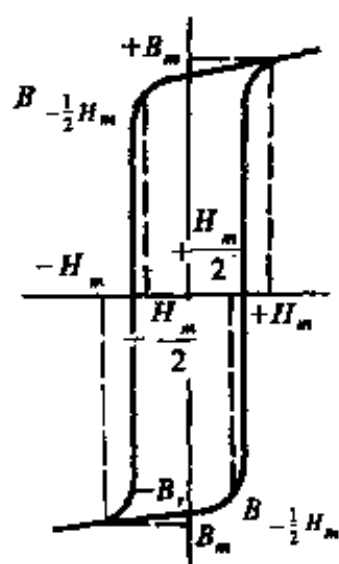
保存的磁能就多,而且矫顽力 H_c 也大,才不容易退磁,否则留下的磁能也不易保存。因此用最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 就可以全面地反映硬磁材料储有磁能的能力:最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 越大,则在外磁场撤去后,单位面积所储存的磁能也越大,性能也越好。此外对温度、时间、振动和其它干扰的稳定性也要好。这类材料主要用于磁路系统中作永磁以产生恒稳磁场,如扬声器、微音器、拾音器、助听器、录音磁头、电视聚焦器、各种磁电式仪表、磁通计、磁强计、示波器以及各种控制设备。最重要的铁氧体硬磁材料是钡恒磁 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$,它与金属硬磁材料相比的优点是电阻大、涡流损失小、成本低。

前面指出,磁化过程包括畴壁移动和磁畴转向两个过程,据研究,如果晶粒小到全部都只包括一个磁畴(单畴),则不可能发生壁移而只有畴转过程,这就可以提高矫顽力。

因此在生产铁氧体的工艺过程中,通过延长球磨时间,使粒子小于单畴的临界尺寸和适当提高烧成温度(但不能太高,否则使晶粒由于重结晶而重新长大),可以比较有效地提高矫顽力。另外,用所谓磁致晶粒取向法,即把已经过高温合成和通过球磨的钡铁氧体粉末,在磁场作用下进行模压,使得晶粒更好地择优取向,形成与外磁场基本一致的结构,可以提高剩磁。这样,虽然使矫顽力稍有降低,但总的最大磁能积 $(BH)_{\max}$ 还是有所增加,从而改善了材料的性能。

三、矩磁材料

有些磁性材料的磁滞回线近似矩形。并且有很好的矩形度。图 7.12 表示了比较典型的矩形磁滞回线。可用剩磁比 B_r/B_m 来表征回线的矩形。另外,也可用 $B_{-1/2H_m}/B_m$ (或简写为 $B_{-1/2}/B_m$) 来描述回线的矩形度,其中 $B_{-1/2H_m}$ 表示静磁场达到 H_m 一半时的 B 值。可以看出前者是描述 I、II 象限的矩形程度,后者是描述 III、IV 象限的矩形程度。因为 B_r/B_m 在开关元件中是重要的参数,因此又称为开关矩形比; $B_{-1/2}/B_m$ 在记忆元件中是重要的参数,故也可称为记忆



矩形比。利用 $+B_r$ 和 $-B_r$ 的剩磁状态,可使磁芯作为记忆元件、开关元件或逻辑元件。如以 $+B_r$ 代表“1”, $-B_r$ 代表“0”,就可得到电子计算机中的二进制逻辑元件。对磁芯输入讯号,从其感应电流上升到最大值的 10% 时算起,到感应电流又下降到最大值的 10% 时的时间间隔定义为开关时间 t_s 。它与外磁场 H_s 之间的关系如下:

$$(H_s - H_0)t_s = S_s$$

图 7.12 矩形磁滞回线 式中, $H_0 \approx H_c$ (矫顽力), S_s 称为开关常数,对常用的矩磁铁氧体材料, S_s 为 $2.4 \times 10^{-6} - 12 \times 10^{-6} (\text{c/m})$

从应用的观点看,对于矩磁铁氧体材料有以下的一些主要要求:① 高的剩磁比 B_r/B_m ,在特殊情况下还要求有高的 $B_{-1/2}/B_m$;② 矫顽力 H_c 小;③ 开关系数 S_s 小;④ 损耗低;⑤ 对温度、振动和时间稳定度好。对于大型高速电子计算机,运算率在一定程度上受磁芯存取速率所制约,除前面所说的开关常数 S_s 外,磁芯尺寸的小型化将大大降低驱动电流,因而是高速开关所必需的。

除少数几种石榴石型以外,有矩形磁滞回线的铁氧体材料都

是尖晶石结构。矩形磁滞回线,一类是自发地出现,另一类是需经磁场退火后才出现。自发矩磁铁氧体主要是 Mg-Mn 铁氧体,在 $\text{MgO-MnO-Fe}_2\text{O}_3$ 三元系统中有一个形成矩磁铁氧体材料的宽广范围(在 12—56% MgO , 7—46% MnO , 28—50% Fe_2O_3 所包围的区域内)。为了改善性能,还可适量加入少许其它氧化物,如 ZnO , CaO 等。表 7.4 给出几种铁氧体矩磁材料及其磁性。经磁场退火感生矩形回线的铁氧体有 Co-Fe, Ni-Fe, Ni-Zn-Co, Co-Zn-Fe 等系统,其组成、磁场退火的温度、制度等都对材料的矩磁性有影响。

表 7.4 几种铁氧体矩磁材料的磁性

铁氧体系统	B_r/B_m	$B_{-1/2}/B_m$	$H_c(\text{A/m})$	$S_w(10^{-5}\text{C/m})$
Mg-Mn	0.90—0.96	0.83—0.95	52—200	6.4
Mg-Mn-Zn	>0.90	—	32—200	1.6—2.4
Mg-Mn-Zn-Cu	0.95	0.83	59	—
Mg-Mn-Ca-Cr	—	—	223	4.0
Cu-Mn	0.93	0.76	53	6.4
Mg-Ni	0.94	0.84	—	17.5
Mg-Ni-Mn	0.95	0.83	—	—
Li-Ni	—	0.78	—	8.0
Co-Mg-Ni	—	0.85—0.95	—	20.7

习 题

1. 当正型尖晶石 CdFe_2O_4 掺入反型尖晶石如磁铁矿 Fe_3O_4 时, Cd 离子仍保持正型分布。试计算下列组成的磁矩: $\text{Cd}_x\text{Fe}_{3-2x}\text{O}_4$, 当 (a) $x=0$; (b) $x=0.1$; (c) $x=0.5$

2. 试述下列反型尖晶石结构的单位体积饱和磁矩,以玻尔磁子数表示:



3. 导致铁磁性和亚铁磁性物质的离子结构有什么特征?

4. 为什么含有未满电子壳层的原子组成的物质中只有一部分具有铁磁性?

参 考 文 献

[1] Kingery, W. D., H. K. Bowen, D. R. Uhlmann,《陶瓷导论》,第四篇陶瓷的性能,中国建筑工业出版社(1982).

[2] Hertzberg, R. W., Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials, John Wiley & Sons(1976)中译本:赫次伯格,《工程材料的变形与断裂力学》,机械工业出版社(1982).

[3] Roman Pampuch, Ceramic Materials——An Introduction to their Properties, Pwn-Polish Scientific Publishers (1976).

[4] 张复初等译,《无机非金属材料断裂力学》,建筑工业出版社(1982)

[5] Brock, D.,《工程断裂力学基础》,科学出版社(1980).

[6] 罗尔斯 K. M., T. H. 考特尼, J. 伍尔夫,《材料科学与材料工程导论》,科学出版社(1982).

[7] 基泰尔, C.《固体物理导论》,科学出版社(1979).

[8] 黄昆,《固体物理学》,人民教育出版社(1979).

[9] 奚同庚著,《无机材料热物性学》(1981).

[10] 柳田博明编著,セウミックスの科学,技报堂出版社,东京(1981).

[11] 堂山昌男等编著,セウミックス材料,东京大学出版社(1986).

[12] 津田惟雄编著,电气传导性酸化物,裳华房,东京(1983).

[13] 河口武夫著,半导体の化学,丸善社,东京(1974).

[14] Kröger, F. A., Chemistry of Imperfect Crystals, Vol. 1—3, North-Holland Amsterdam (1974).

[15] Van Gool, W., Principles of Defect Chemistry of Crystalline Solids, Academic Press(1966).

[16] Kofstad, P., Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, John Wiley (1972).

[17] Ion Bunget, Mihai Popescu, Physics of Solid Dielectrics, Elsevier (1984).

[18] [法]R. 科埃略著,吕景楼、李守义译,《电介质物理学》,科学出版社(1984).

- [19] Tareev. B. ,Physics of Dielectric Materials,Mir Publishers (1979)。
- [20] 陈秀丹、刘子玉主编,《电介质物理学》,机械工业出版社(1982)。
- [21] 方俊鑫、殷之文主编,《电介质物理学》,科学出版社(1989)。
- [22] [美]B. 贾菲等著,林声和译,《压电陶瓷》,科学出版社(1979)。
- [23] 北京大学物理系,《铁磁学》,科学出版社(1976)。
- [24] 戴道生、钱昆明,《铁磁学》(上册),科学出版社,(1987)。
- [25] 周志刚,《铁氧体磁性材料》,科学出版社(1981)。

附录 1 常用重要公式

名 称	公式 (SI 制)
应变	$\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}$
剪应变	$\gamma = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$
弹性模量	$E = \sigma / \varepsilon$
剪切模量	$G = \tau / \gamma$
波松比	$\mu_y = \varepsilon_y / \varepsilon_x $
弹性柔顺系数	$S_{ij} = -\mu_{ij} / E_j$
体积模量	$K = \frac{E}{3(1-2\mu)}$
蠕变模量	$E_c(t) = \sigma_0 / \varepsilon(t)$
弛豫模量	$E_r(t) = \sigma(t) / \varepsilon_0$
结构粘度	$\eta = \tau / \dot{\gamma}$
位错运动平均速率	$\bar{v} = v_0 \exp[-H(\tau)/KT]$
蠕变速率	$\dot{\varepsilon} = A \sigma^n \exp[-Q_c/RT] \times \frac{1}{T}$
理论结合强度	$\sigma_{th} = (E\gamma/a)^{1/2}$
断裂强度	$\sigma_c = (2E\gamma/\pi c)^{1/2}; \sigma_c = (2E\gamma/(1-\mu^2)\pi c)^{1/2}$
断裂韧性	$K_{IC} = Y\sigma_c \sqrt{C}$ (或 $= Y\sigma_c \sqrt{C_0}$) $K_{IC} = (2E\gamma)^{1/2}; K_{IC} = [2E\gamma/(1-\mu^2)]^{1/2}$
亚临界裂纹扩展速率	$v = AK_I^N$ $v = v_0 \exp\left[-\frac{Q^* - nK_I}{RT}\right]$
静态疲劳寿命	$t_f = B'\sigma^{-N}$
动态疲劳强度	$\sigma_f = K\sigma_0^{\frac{1}{N+1}}$
韦伯断裂概率方程	$P_f = 1 - \exp\left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma - \sigma_*}{\sigma_0}\right)^n\right]$

名 称	公式(SI 制)
热导率	$\lambda = \frac{1}{3} c \bar{v} l$
第一热应力断裂抵抗因子	$R = \frac{\sigma_f(1-\mu)}{E\alpha}$
第二热应力断裂抵抗因子	$R' = \frac{\lambda \sigma_f(1-\mu)}{E\alpha}$
第三热应力断裂抵抗因子	$R'' = \frac{\sigma_f(1-\mu)}{E\alpha} \times \frac{\lambda}{\rho c_p}$
热应力损伤抵抗因子之一	$R^* = \frac{E}{\sigma^2(1-\mu)}$
热应力损伤抵抗因子之二	$R^{**} = \frac{E \gamma_{eff}}{\sigma^2(1-\mu)}$
热应力裂纹稳定因子	$R_s = \left(\frac{\lambda^2 G}{\sigma^2 E} \right)^{1/2}$
光折射率	$n = \sqrt{\epsilon \mu}$
反射系数	$m = \left(\frac{n_{21} - 1}{n_{21} + 1} \right)^2$
吸收系数 $\alpha(1/m)$	$I = I_0 e^{-\alpha}$
散射系数 S	$I = I_0 e^{-Sx}$
库仑定律	$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi \epsilon r^2}$
点电荷的宏观平均场强	$E = \frac{q}{4\pi \epsilon r^2}$
电感应强度	$D = \epsilon_0 E + P$
	$D = \epsilon E$
介电常数	$P = (\epsilon - \epsilon_0) E$
静电能密度	$dW = D dE$
	$W = \frac{1}{2} \epsilon E^2 \quad (\text{各向同性物质})$
平板电容	$C = \frac{\epsilon S}{d}$
洛伦兹局部电场	$E_{loc} = E + \frac{1}{3\epsilon_0} P$
克-莫方程	$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N \alpha$
磁感应强度	$B = \mu H, B = \mu_0 (H + M)$
磁化强度	$M = \frac{\Sigma m}{\Delta V}, M = (\mu_r - 1) H$
磁矩在磁场中的作用力矩	$J = m \times B$

附录 2 性能分类、典型材料和应用举例

性 能		典型材料	应用元件	应用装置
力学性能	高温、高强度、高耐磨性	注塑、气氛烧结 Si_3N_4 , SiC , SiAlon	燃气轮机部件 (转子、喷嘴、燃烧器)	高效率燃气轮机
		热等静压、热压 Si_3N_4 , SiC , SiAlon ZTA 等	内燃机部件 (活塞、气缸衬、密封环、 涡轮增压器, 风扇)	绝热内燃机
	高耐磨性	热压、无压烧结 Al_2O_3 , 复合 SiC , 复合 Si_3N_4	凸轮、转柄、导杆、轴承	高速接触部件
	高硬度、高耐磨性	复合 Si_3N_4 , Al_2O_3 复合金钢石	切削刀具	车刀、铣刀
		复合金钢石制品	砂轮、抛光膏	圆盘锯, 砂轮
	高耐磨性、耐热冲击性	复合 BN	浇铸水口	水平连续铸钢的孔口
热学性能	耐热、抗热冲击	堇青石瓷 MAS 锂辉石瓷 LAS	热交换器、排气触媒载体用蜂巢状材料	燃气轮机
	高温隔热性	碳纤维、碳纤维毡、 硅酸铝纤维、 氧化铝空心球制品	高温隔热部件	高温炉
	耐热性	耐火粘土砖、硅砖、镁砖	耐热结构材料	高温炉衬、热交换器
		ZrO_2 瓷 SiC	耐热、抗冲刷	磁流体发电
		SiC , MoSi_2 , ZrO_2	发热体	电炉发热元件
	传热性	BeO , BN, SiC	绝缘底板	集成电路

续表

性 能		典型材料	应用元件	应用装置
光 学 性 能	荧光性	$Y_2O_3:Eu$ (粉末)	荧光体	彩电显像管
	透光性	Al_2O_3 (透明陶瓷) SnO_2 (涂布膜)	用于耐热,耐腐蚀透 光灯管、防雾障玻璃	高压钠灯
	偏振光性	PLZT	光开关、光偏转器件	防护镜立体电视观 察眼镜
	光记录 调制	PLZT, $LiNbO_3$, BN	光存储器, 光调制器	
	光反射性	TiN(金属光泽表面)	太阳能聚光器	
	红外线 反射性	SnO_2 (涂布膜) TiO_2 (涂布膜)	窗玻璃	省能型玻璃
	光导性	SiO_2 (高纯纤维)	光导纤维	光通讯电缆, 胃镜
电 学 性 能	高 绝 缘 性	Al_2O_3 (高纯致密烧结 体、薄板单晶)	集成电路基板	集成电路
		SiC , BeO (高纯致密烧 结体)	散热性绝缘基板	集成电路
		C(高纯单晶)	散热性绝缘基板	集成电路
	介 电 性	$BaTiO_3$, $SrTiO_3$ (致密 烧结体)	大容量电容器	电子线路
		$Bi_2O_3 \cdot 3SnO_2$ (致密 烧结体)	大容量电容器	电子线路
	压 电 性	PZT, $PbTiO_3$ (极化烧 结体)	压电滤波器、压电变 压器、点火元件、蜂鸣 器振子	电子线路、超声 波元件
		ZnO (定向薄膜) SiO_2 (单晶)	声表面波元件 振子	电子线路 电子钟表
热释 电性	$PbTiO_3$, PZT(烧结体) $Pb_5Ge_3O_{11}$ (单晶)	红外传感器	红外探测装置	
铁 电 性	PLZT (致密透明烧结体)	图象存储 电光偏转 光电开关	立体电视眼镜 防护镜	

续表

性能		典型材料	应用元件	应用装置
电学性能	半 导 性	La _{1-x} Ca _x CrO ₃ (烧结体) SnO ₂ , ZnO, γ-Fe ₂ O ₃ TiO ₂ (多孔烧结体) ZnO-Bi ₂ O ₃ (烧结体) SiC 半导性 BaTiO ₃ (价控半导烧结体) NiO, CoO 过渡金 属氧化物(烧结体) MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂ (烧结体)	电阻发热元件 气体传感器 压敏电阻器 自控电阻发热体 热敏电阻器(PTC) NTC 热敏电阻器 温度传感器	高温电炉 气体泄漏报警器、 汽车发动机空燃 比控制器 避雷器 过压保护装置 彩电消磁器、温度 控制器、电饭锅、干燥器 温度控制器、 电子电路温度补偿 湿度控制测量仪
	离子 电导性	β-Al ₂ O ₃ (烧结体) 稳定化的 ZrO ₂ (烧结体)	Na-S 电池 氧浓淡电池式 传感器	电力负载调平 汽车、锅炉空 燃比控制器
	电子 辐射性	LaB ₆	电子枪用热阴极	热电子装置
	超导性	Ba-Y-Cu-O 系 陶瓷(烧结体)	超导体 Josephson 效应元件	输送电力装置 计算机磁束计
磁学 功能	软磁性	Zn _{1-x} Mn _x Fe ₂ O ₃ (烧结 体) γ-Fe ₂ O ₃ (针状粉末)	存储元件、磁芯 磁带 \$ \$ \$	计算机、变压器 录音机
磁学 性能	硬磁性	SrO · 6Fe ₂ O ₃ (定向性烧结体) SrO · 6Fe ₃ O ₃ (粉体)	磁石 挠性磁铁	电视显象管 密封门(电冰箱)
		代 替 生 物 骨 材	Al ₂ O ₃ Ca ₅ (F, Cl)P ₃ O ₁₂	人造骨、人造齿
生化 性能	载 体 性	SiO ₂ (孔径可控多孔体) Al ₂ O ₃ , TiO ₂ (多孔体)	催化剂载体 固定化酵素载体	生化类装置 控制化学反应类装置
	催 化 剂	K ₂ O · nSiO ₂ (多孔)	水煤气反应 催化剂	耐热性催化剂

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 无机材料物理性能

作者 =

页数 = 4 0 6

S S 号 = 0

出版日期 =

V s s 号 = 5 2 2 0 1 4 1 0

封面
书名
版权
目录
正文