

无机絕緣材料

成都電訊工程學院

北京科學教育出版社

1961.9.



緒 論

1、无机絕緣材料在电工絕緣技術中 所佔的地位

任何一个电气設備都回避不了絕緣問題，如果沒有絕緣材料，就无法控制电流，也就无法制成各种电气設備。因而絕緣材料是一切电气設備最主要的基础之一。这种重要地位就促使了它的迅速发展，也促进了相应的專門研究系統的形成。随着电气工程的发展和要求，新材料的研究和制造亦日益重要，目前各国都极为重視这个工作。

所謂絕緣材料，就是指的那些基本上不傳导电流的材料。如果用体积比电阻 ρ_v 来区别，則凡是該值大于 10^9 歐姆—厘米的材料都是絕緣材料(实际运用的大致在 $10^9 \sim 10^{11}$ 歐姆—厘米範圍內)， $\rho_v \approx 10^{-2} \sim 10^3$ 歐姆—厘米称为半导体材料， $\rho_v \approx 10^{-6} \sim 10^{-8}$ 歐姆—厘米的，則称为导电材料。

絕緣材料包括有机的和无机的两种。前者主要是指用含碳的有机物制成的絕緣材料，后者主要是指各种以硅酸盐或磷酸盐、錳酸盐、鋁酸盐为基础的絕緣材料，而这正是本课程研究的内容。

无机絕緣材料与有机絕緣材料，各自具有其独特的优点。但在高频、超高频乃至微波絕緣技術中；在高压工程中；在要求具有耐高温和具有高稳定性的場合，則无机材料具有更为重要的地位。近代有机絕緣材料，由于具有优良的电性能、理化性能、易加工性能以及可以通过人工合成法获得大量性质优异的新产品，所以有了日新月异的发展。但是正如前面所述，它在高温、高频和稳定性能方面，則較无机材料逊色。

例如，雷达机中常用的聚乙烯，具有良好的高频电特性，但是它的软化温度只不过 $104 \sim 115^\circ\text{C}$ 左右。又如被称为“塑料之王”的聚四氟乙烯，虽然高频特性更好，但是也只能在 250°C 以下正常工作，并且热脹系数也很高，約为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ 度 $^{-1}$ ，这要比无机材料大2个数量級。而常用的YФ-46型陶瓷材料，介电系数、介質損耗等值在很寬的频率範圍內都十分稳定，而且熔点大于 1500°C ，热脹系数小至 $(5 \sim 5.5) \times 10^{-6}$ 度 $^{-1}$ 。又如鋁长石瓷，在工作温度为 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 时，介質損耗值仍保持在 10^{-4} 数量級的範圍內，而热脹系数也仅为 2.5×10^{-6} 度 $^{-1}$ 。

由此可見，无机絕緣材料不但不会为有机材料所代替，而且它的重要地位还会日渐巩固和有更新的发展。在国防工业和人造卫星、宇宙火箭等現代技術中，特別要求絕緣材料具有极低的介質損耗、极高的比电阻、高度的精确性、耐高温性和非常輕的重量。这些要求，只有无机材料才能比較好地得到滿足，所以这些新技术的实现，是和无机材料的发展分不开的。尤其是高频无线电陶瓷，它是現代无线电設備运用的材料中，最为优越的一种。在很多情況下，可以用陶瓷絕緣材料使用的程度，来評定无线电設備的技术水平。

2、无机絕緣材料的分类

近代使用的无机絕緣材料的品种是非常繁多的。为了使讀者在学习本課程之前，就能对整个无机絕緣材料領域的主要輪廓有所了解，这里先綜合地作一个梗概的分类。至于更詳細的划分，将分別在各章节中进行。

天然无机絕緣材料

- ①云母（也可以用人工合成）；
- ②石棉；
- ③石类。

人造无机絕緣材料

- ①玻璃，其中包括：

- 装置玻璃；
- 电容器玻璃；
- 电真空玻璃；
- 玻璃釉；
- 玻璃纖維。

- ②陶瓷，其中包括：

- 装置瓷；
- 电容器瓷；
- 多孔瓷；
- 强性瓷。

- ③氧化膜层，如作为电解电容器介質用的氧化鋁薄膜。

3、我国的无机絕緣材料工业及目前該領域的发展概况

解放前，由于反动政府的統治和帝国主义的經濟侵略，我国的电工材料制造工业是极端落后的，可以說是一穷二白。整个絕緣材料工业都十分殘缺和陈腐，当然就当时，全国只仅仅有四个这方面的工厂，只能生产一些一般性能的輸配綫用电工絕緣子，而且都是依附于帝国主义的。随着整个国民經济的衰退和破产，根本談不上什么巩固和发展，而都处于奄奄一息的境地。

解放以后，由于党和政府的极大重視和正确領導，苏联和兄弟国家无私的援助，经过10多年来的努力，一个独立、完整、初具規模的絕緣材料工业体系已經建立起来，无机絕緣材料的研究和生产也已經达到了很先进的水平。很多高品质的无綫电陶瓷都已能成批生产。对高频、高介、高温和高稳定性方面的新型无机絕緣材料的研究，进行了大量工作，也取得了很大成就。特别是1958年大跃进以来，在党的三面紅旗的光輝照耀下，无数这方面的工厂和科学研究机关象雨后春筍般地兴办起来，所取得的巨大成就，

是难以在此一一列举的。

目前在国际上，对于无机绝缘材料的研究，都受到了越来越大的重视，尤其是其中的无机电陶瓷。因此，整个无机绝缘材料领域的新成就，较多地集中在这一范围内。

对于高频装置瓷，最重要的是研究获得介电系数很小、介质损耗极小、能耐高温和热稳定性高的瓷料。高铝氧的超高频瓷、硅灰石瓷及钼长石瓷就是这方面的新成就。

对于电容器瓷，则要求介电系数高、介质损耗小，而它们的频率、温度的稳定性高。以 TiO_2 为基的含钛陶瓷一如金红石瓷、钙钛矿瓷就是这个范围内性能比较好的一种瓷料。近年来发展起来的铌—钽—钛瓷，在频率和温度不高的条件下，有更好的比率特性和介电性能。而 $\text{CaO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{SrO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ 、 BaO 、 SrO_2 等陶瓷，也是晚近的新成就，它们都具有极小的 $\text{TK}\epsilon$ 值。

在强性瓷领域内，近年来取得的成就更大。以 BaTiO_3 及与之有类似结构的各种固溶体为基础的强性瓷，在工程技术上已被广泛地应用。如用来作为大容量电容器的介质；非线性元件—介质放大器、倍频器、调制器等；压电元件；单晶记忆元件以及驻极体。

此外，玻璃釉介质也是无机绝缘材料领域内的一个重要方面。因为它给电容器提供了一种性质优良、烧结温度不高、可以制成多层结构，从而获得大容量的无机介质，所以目前的发展也很快。

在对电工陶瓷的研究中，由于运用了X—射线分析法、光谱分析法、显微镜分析法来进行测量和分析，所以能够得到相当深入和精确的结果，这对它的发展起了很大推动作用。

无机电陶瓷目前还正在飞跃发展中，它的发展方向，可以归结为下面三个方面：

- 1、寻求新型的陶瓷材料和改善现有陶瓷材料的性能；
- 2、寻求陶瓷零件新型的和更合理的结构；
- 3、研究改善陶瓷制品的生产工艺过程。

4、学习本课程的目的和课程内容

随着无机绝缘材料工业的迅速发展，近年来在这个领域内积累了大量的经验，发现了很多重要的规律，同时也提出了一系列迫切需要解决的新问题。为了解决这些矛盾，就要求在学术上和理论上也必须有相应的发展。这样，就产生了“无机绝缘材料”这门崭新的学科，在高等院校中，也建立了相应的新专业。

但是，直到现在我们还看不到一本系统论述“无机绝缘材料”的专著，以往也没有开设过这方面的专门课程。现有的资料和课本，有的不够深入，有的又不够全面和系统。为了满足新专业教学上的需要，我们根据现有资料，作了一些系统的归纳和选编，写成这本讲义。因为时间仓促，我们的水平有限，一定存在很多缺点甚至错误，希望同志们热情地给予帮助和指正，从而使它更能反映当前的最新成就，更能满足实际工作中所提出的要求。

为了使读者通过这门课程的学习后，对实际问题具有一定分析能力，又获得拟制和设计新材料的基础知识，本课程内容包括下列几方面：

(1) 固体理论基础

- 1、有关物质结晶状态的基础理论；
- 2、有关物质玻璃状态的基础理论。

(2) 硅酸盐物理化学基础

- 1、硅酸盐系统多相平衡理论；
- 2、固相反应理论；
- 3、硅酸盐系统的热化学基础。

(3) 无机绝缘材料的电物理基础

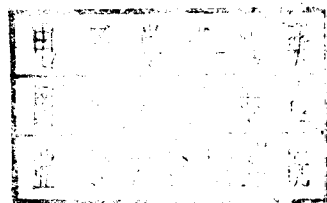
- 1、玻璃的电物理基础；
- 2、陶瓷的电物理基础。

(4) 无机绝缘材料的物理、化学、机械性质

(5) 各种实际材料

主要是玻璃、陶瓷和云母材料。包括它们的组成、特性、制造工艺和用途。

73.173
206



目 录

緒 論

1. 无机絕緣材料在电工絕緣技术中所佔的地位
2. 无机絕緣材料的分类
3. 我国的无机絕緣材料工业及目前該領域的发展概况
4. 学习本課程的目的和課程內容

第一篇 無机絕緣材料的物理、化学基礎

第一章 物質晶体状态的基本概念

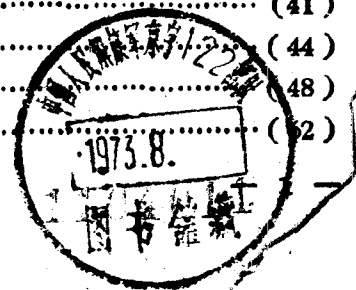
§ 1—1 物質的晶体状态·····	(1)
§ 1—2 晶体的分类·····	(2)
§ 1—3 結晶化学基本定律·····	(6)
§ 1—4 晶体的X射綫结构分析基础·····	(13)
§ 1—5 晶体缺陷·····	(17)
§ 1—6 硅酸盐的晶体结构·····	(25)

第二章 物質玻璃状态的基本概念

§ 2—1 概述·····	(31)
§ 2—2 玻璃结构的微晶理論·····	(32)
§ 2—3 玻璃的不規則連續网状结构理論·····	(34)
§ 2—4 玻璃的高聚结构理論·····	(36)

第三章 硅酸盐系統的多相平衡

§ 3—1 相律与相图·····	(41)
§ 3—2 单元系統·····	(44)
§ 3—3 二元系統·····	(48)
§ 3—4 三元系統·····	(52)



第四章 固相反应

§ 4—1	概述.....	(80)
§ 4—2	古典固相反应基本概念.....	(81)
§ 4—3	古典固相反应动力学.....	(84)
§ 4—4	固相反应的近代概念.....	(90)

第五章 硅酸盐热化学

§ 5—1	热化学概述.....	(97)
§ 5—2	热化学第一定律.....	(97)
§ 5—3	硅酸盐的热化学性质.....	(100)
§ 5—4	硅酸盐的热分析.....	(104)

第二篇 无机绝缘材料的一般性能

第六章 无机绝缘材料的物理、化学、机械性质

§ 6—1	无机绝缘材料的吸潮性.....	(107)
§ 6—2	无机绝缘材料的热性质.....	(114)
§ 6—3	无机绝缘材料的机械性质.....	(117)
§ 6—4	无机绝缘材料的老化.....	(119)

第三篇 无綫电技术中的无机绝缘材料

第七章 玻 璃

§ 7—1	玻璃的分类和特点.....	(123)
§ 7—2	加和性法则.....	(124)
§ 7—3	玻璃的物理、化学、机械性质.....	(125)
§ 7—4	玻璃电气性质的諸实验结果.....	(132)
§ 7—5	玻璃电性质諸实验结果的理論解釋.....	(139)
§ 7—6	提高玻璃介电性质的途径.....	(144)
§ 7—7	玻璃绝缘材料.....	(146)
§ 7—8	玻璃及玻璃釉介质的研究方向.....	(159)

第八章 陶 瓷

§ 8—1	概述	(162)
§ 8—2	陶瓷原料及陶瓷制品的制造工艺	(164)
§ 8—3	絕緣陶瓷的性質及其与成分、結構和制造工艺的关系	(177)
§ 8—4	低頻电工瓷	(186)
§ 8—5	$\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系高頻裝置瓷	(190)
§ 8—6	$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系高頻裝置瓷	(195)
§ 8—7	$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系高頻裝置瓷	(201)
§ 8—8	$\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系高頻裝置瓷	(201)
§ 8—9	电容器陶瓷	(202)
§ 8—10	强介陶瓷概述	(210)
§ 8—11	BaTiO_3 的結構和电性質	(211)
§ 8—12	其它不含氫的强介陶瓷材料	(217)
§ 8—13	强介陶瓷材料的应用	(224)

第九章 云 母

§ 9—1	云母的成分、分类及云母材料的获得	(227)
§ 9—2	云母的結構及一般性質	(230)
§ 9—3	云母的电性質及其与各种因素的关系	(237)
§ 9—4	云母制品	(242)
§ 9—5	人工合成云母	(247)



第一篇 无机絕緣材料的物理化学基础

第一章 物质晶体状态的基本概念

§ 1—1 物质的晶体状态

物质的晶体状态是构成物质质点的一种低能稳定状态。处于这种状态的物质分子、原子或离子相互間具有强烈的相互作用力。因此这些质点不同于在气体、液体状态中那样可以自由的运动。而只能在固定的平衡中心振动。无定形固体虽然也有上述特点，但是它們沒有晶体那样的质点远程序态，沒有晶体那样規則的外形，此外也沒有晶体物质那样的各向異性。

晶体的一般特征，是在一定压力下，具有一定的熔化温度和某种固定的外形。在常压下加热純物质的晶体，有一个显著的晶体轉变为液体的熔点，而无定形物质是沒有的。晶体的另一特征，是具有各向異性的現象，即在不同的方向上测定单晶物理性質时，可以得到不同的性質，如折光率、导电度、导热性、机械强度等在各个方向上經常是不一样的。例如我們很容易把云母分成平行于底面的薄片，但如果在垂直的方向上把它分成小块，就費事的多。多晶物质因为每个晶体排列的方向不同这种性質常常显现不出来。

晶体外形的規律性反映出晶体內质点有規律的排列——晶体內质点的有序性。这样的排列使晶体內的质点处于最稳定的平衡状态。我們可以通过质点間相互作用能的概念进一步定性的理解。

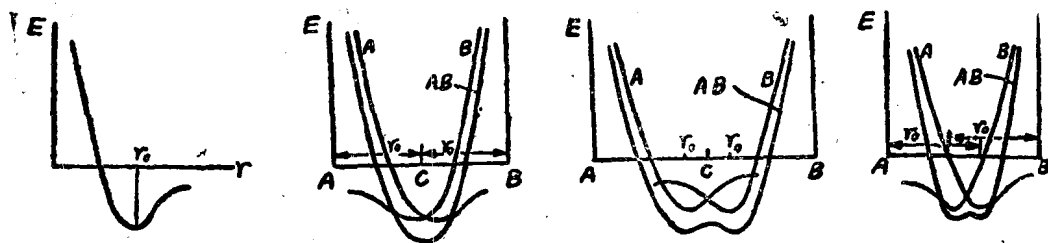


图 1—1 质点間相互作用位能曲线

上图(a)表示一个质点对第二质点的作用能曲线，在 r_0 处作用能最小。設有两个质点位于A B两点，其間距离为 r ，若 $r=2r_0$ ，則相互作用能将如上图(b)所示，能量最低点为C。若有第三个质点进入A B之間，必然落入此能量最低最稳定之处，这就保证了各质点間有一个固定的距离。若 $A B > 2r_0$ ，則如图(c)所示，第三个质点进入A B之間时

將落入C点左右之間 C_1 或 C_2 处，而質点自 C_1 运动至 C_2 只需要克服微微高起的位垒即可。当 $AB < 2r_0$ 时，情况也是如此，如图(c)所示。 $AB \approx 2r_0$ 的条件符合于在液体中質点的情形，因为液体中質点間沒有固定的距离，因而液体不是物質最低位能的稳定状态。

任何物質都要尽量設法使自己处于能量最低的状态（位置），这是自然界最基本的原理之一，故当物質質点間相互作用力足夠克服外界因素（如溫度）的影响时，都要使自己处于晶体状态，因为晶体中質点間有一固定距离，而这一距离正好对应于質点間互相作用能曲綫的最低点，所以晶体状态是物質的最稳定的状态。在这种状态时，各質点有一定的距离，所以保證了晶体的規則外形。

上面的討論只是从同一种原子組成的晶体出发的，对于由不同原子組成的物質，情况要复杂的多，但晶体状态能量最低，最稳定还是共同的。

基于上述討論我們也不难理解晶体为什么在一定压力下具有固定的熔点。因为在具有相同单位（单元晶胞）的晶体中，任一个单位由于热运动加剧而使組織破坏时，必然全部单位同时发生。

同样，晶体的各向異性也可以由此解釋。因为晶体中質点的排列虽然是有序的，但沿各个方向的排列却不一定都是相同的。例如立方晶系沿 $x y z$ 軸的性質是一样的，但正交晶系沿 $x y z$ 軸的性質却不相同。

§1—2 晶体的分类

晶体可以按結構的对称性、晶体的几何形状分类，也可以根据晶体中質点間的化学鍵来分类。

几何結晶学是研究晶体結構的重要手段。在几何結晶学里按照晶体的对称要素把晶体分成32种晶形，14种空間点陣和七个晶系。这里我們只介紹七种晶系。为了說明晶体空間点陣的配置，通常引入一組对称軸綫，称为晶軸。晶体圍繞晶軸轉动时，相同的結構可以周期性的重复出現。七种晶系就是根据晶軸的方向、軸心到晶面間的距离——晶

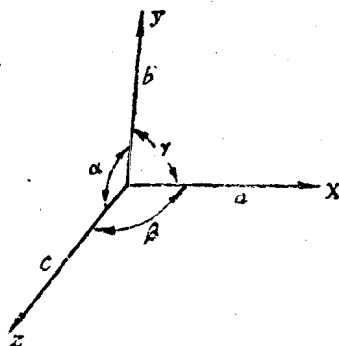


图1—2 晶軸示意

軸长度来区分的。表1—1列出各种晶系的特征。图1—3是各种晶系空間点陣的图形，其中等軸晶系、正方晶系、正交晶系、单斜晶系又分別具有簡單、面心、体心、底心等几种不同的点陣。

表 1-1

晶系的特征

晶系	晶系		
等轴晶系 (立方晶系)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
正方晶系	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
正交晶系	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
六方晶系	三个轴等长 a_1 、 a_2 、 a_3 在同一平面内作 120° 角, 第四轴 C 与它们垂直 $a\neq c$		
三方晶系	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$	
单斜晶系	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$	
三斜晶系	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$	

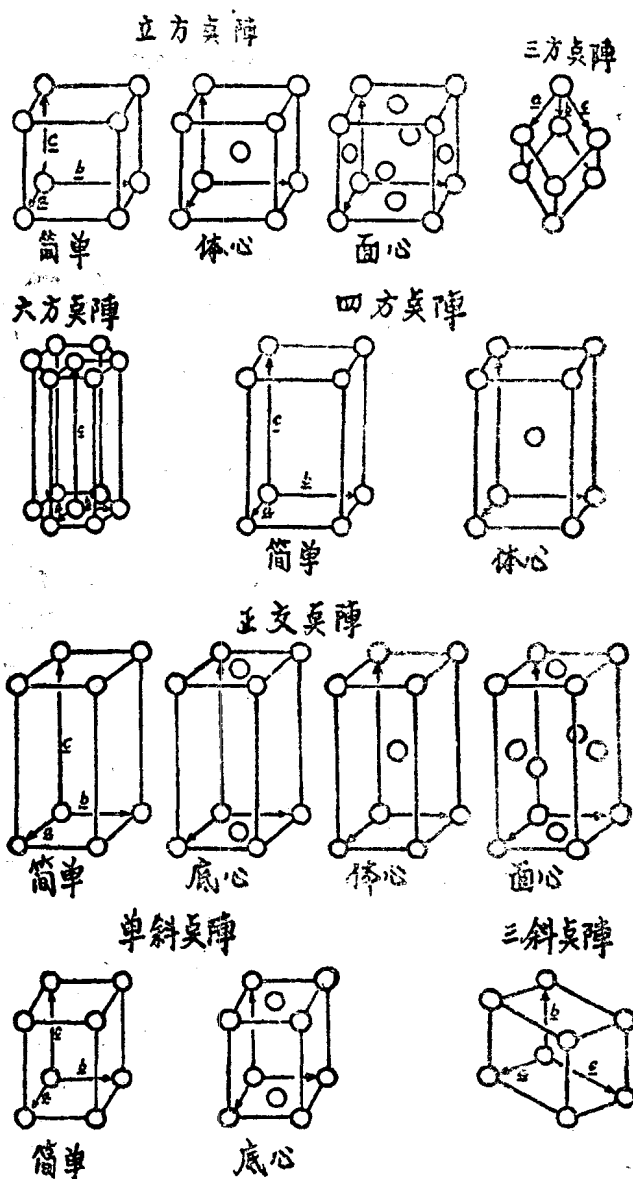


图 1-3 14种晶体点阵

以上这种分类虽出自晶体的微观结构，但却纯粹是从晶体内质点间几何排列形式来考虑的，并未计及什么样的力来维持这些质点间的平衡。当然，要研究晶体中质点间力的平衡情况，不能脱离这些质点几何排列的图形来进行，但只有研究了晶体内质点间作用力的性质方能对晶体的物理和化学性质得到完整的认识，也才能对形成上列排列的原因有进一步的理解。

维持晶体内质点在一定点阵上的力有以下四种：

1. 离子键 强正电性的金属元素与强负电性的元素（如卤素、氧、硫等）所形成的盐是理想的离子晶体。这些晶体中正负离子间的键即离子键。例如氯化钠，钠原子失去一个电子以后成为正一价的正离子，氯原子在获得一个电子以后成为负一价的负离子，这两种离子靠库仑力互相结合。离子键的最主要特点是没有方向性和饱和性。如上例中 Na^+ 在它的周围各个方向上形成的电场是相同的，因此在任何方向上都可以和负离子结合。当 Na^+ 在某一个方向上和一个 Cl^- 结合后，并不影响它在其他方向上与其它 Cl^- 结合。因此在一个晶体里每一个正离子都同时与几个负离子结合，每个负离子也同样可以与几个正离子结合，这样联下去就形成一个晶体。图 1—4 是 NaCl 所形成的简单立方晶体的结构。

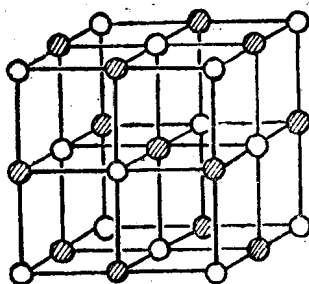


图 1—4 氯化钠晶体点阵

2. 共价键 共价键理论远比离子键复杂的多，不能用静电作用来解释，而必须用量子力学来解释。海特勒——伦敦 (Heitler—London) 根据薛丁格 (Schrödinger) 方程式氢分子中的函数关系，把两个原子间的位能和距离的关系用图表示出来(图 1—5)。

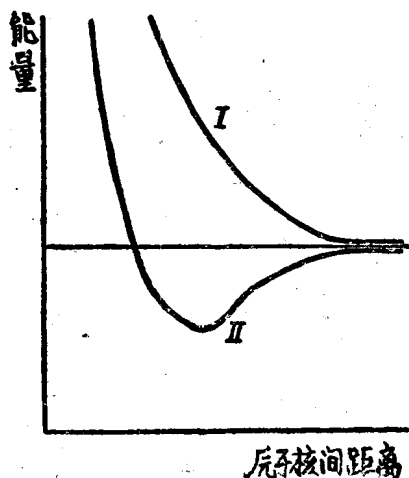


图 1—5 氢原子间键能与氢原子间距离的关系

图中曲线 I 是假设两个氢原子中电子自旋方向是相同的情况,当两个原子互相接近时,能量不断增加。因为系统须在它的能量最小时才稳定,所以具有两个自旋方向相同的电子不能形成共价键。曲线 II 是两个氢原子中电子自旋方向不同的情况,当两个原子互相接近时,有一个位能最低的位置,这时形成的分子最稳定。因此两个原子中电子自旋方向相反时可以形成分子。如果考虑到电子云的分布,则在电子自旋方向相同时,两个原子间电子云互相排斥,电子云密度最小。在电子自旋方向相反时两个原子之间的电子云密度最大,这种情况我们通常看作是这两个电子的电子云互相重叠的结果。

共价键的最主要特征是它的饱和性和方向性。例如氢分子具有两个自旋方向相反的电子 1 和 2。如果再让这两个电子和第三个氢原子中的电子共价就不可能了。设第三个氢原子的电子是 3,则电子 3 不是和电子 1 自旋方向相同,就是和电子 2 的自旋方向相同。我们假定它和电子 1 的自旋方向一致,分别用 $H_{2\uparrow\downarrow}$, $H_3\uparrow$ 表示。1 和 3 自旋方向

相同,不能形成共价键。2 和 3 如果能够共价,则在形成键以后,电子 3 就会以和电子 2 具有同样几率出现在电子 2 的电子云范围内,这样和电子 1 就会发生排斥,因此也不能形成共价键。所以氢分子只能由两个氢原子组成。这种性质叫做共价键的饱和性。

共价键既可以看作是电子云重叠的结果,两个原子在结合时就不能采取任意方向。因为我们知道除 S 电子的电子云是球形的不具有方向性以外,其他电子的电子云都是在一定的方向上伸展着的,因此两个电子电子云的重叠也只能沿着这个方向方能达到最稳定状态。

3. 金属键 金属元素原子一般都倾向于丢失电子,从而形成正离子。因此,金属原子之间不能形成离子键,但可形成金属键。金属原子在形成金属键时,先丢失若干容易失去的电子,从而形成正离子,然后这些所谓“自由电子”将全部正离子胶合在一起,从而显得正离子间也形成某种结合。这种结合称为金属键。自由电子在金属中的活动范围很大,一般称为“自由电子气”。因此,金属一般可看作自由电子气和沉浸在其中的正离子。金属键也没有饱和性和方向性。

4. 范德华(vander wall)力 在分子晶体中质点间的结合力就是这种力。这是一种靠分子的偶极(固有偶极、诱导偶极、瞬时偶极)互相作用而产生的力。由这种力所产生的结合能比一般化学键的键能要小的多。

根据晶体质点间作用力,可以把晶体分为四类:

1. 离子晶体 硅酸盐系统中一系列氧化物都可以算作这一类(虽非完全离子键)。如: CaO 、 SrO 、 BaO 、 Na_2O 等。

2. 共价晶体 如金刚石、碳化硅等的晶体中每一个原子都以共价键和相邻另一些原子结合联成大的晶体。

3. 金属晶体 各种金属。

4. 分子晶体 为大部分有机化合物,构成晶体的质点是分子,彼此之间以范德华力结合。因为这种力比较弱,所以它们常具有低的熔点和高的挥发性。冰也是分子晶体,不过它的结合力除范德华力外还有一种氢键起着主要的作用。

必须指出,这样的分类是非常概括的,因为由纯粹的一种键所构成的晶体是极少的,大部分晶体都存在着几种键。有时一种晶体既具有离子键的特点又具有共价键的特

点，如 SiO_2 就是这样一种过渡形式的键。在这种情况下，就很难确切地把它归入那一类里。

§1—3 结晶化学基本定律

1. 结晶化学第一定律

我們已經討論过晶体与液体、气体、无定形体的区别，晶体的结构形状，维系晶体点阵的力等问题。但是还未能解决为什么由不同原子组成的晶体常有不同的结构形式。晶体结构到底决定于那些因素呢？结晶化学第一定律告诉我们：“晶体结构取决于单元晶胞中质点的数目，大小和极化性质”。至于如何由晶胞中质点的数目、大小和极化性质来决定晶体的结构，我们可以由以下几点来讨论。

(1) 紧密堆积原理 晶体结构的一个重要特征是符合最紧密堆积原理，这个原理说明：在晶体內，离子、原子或分子排列的最紧密的结构是最稳定的结构。因而也是最可能的结构。所谓排列的最紧密，也就是质点间的自由空间最少。

让我们来看看各种金属元素的晶体。这种晶体都是由同一种质点组成的，假设这种质点相互作用力场具有球形的对称性，就可以把这些质点看成半径相同的许多圆球。这些圆球用排列的最紧密的方式堆积起来，就可以得到相当于面心立方晶系的结构，或者相当于六方晶系的结构，如图1—6中的a和b。图1—7表示两种堆积的方法。其中实

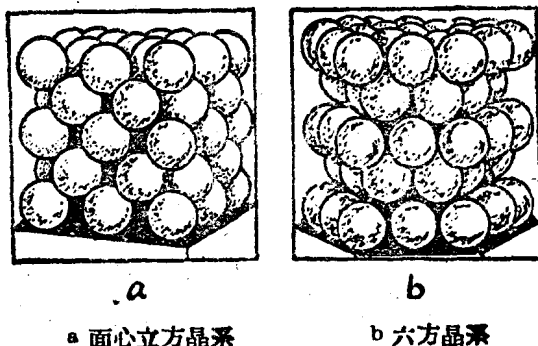


图1—6 同样大小圆球所堆积成的最紧密堆积。

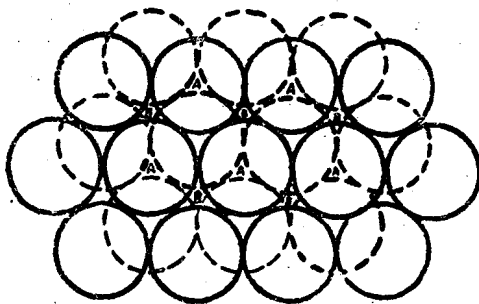


图1—7 圆球的两种最紧密堆积方法

线表示平行于纸面的第一层球排列情况，在第二层中每个球的位置落在第一层球所形成的空穴上排列才最紧密，如图中虚线所示的位置。第三层球也只有落在第二层球所形成的空穴上，才能得到最紧密的堆积。不过在第三层可以有两种不同摆法：一种是落在图中所示A的空穴上，结果第三层和第一层在垂直于纸面的方向上完全重叠，形成六方晶体。另一种是落在图中所示B的空穴上，这就要到第四层才能和第一层完全重叠，形成面心立方晶体。这两种排列方法紧密程度是完全相同的，圆球佔总容积的74%。所有其他结构都没有这两种紧密。事实上大部分金属的结构都属于这两种类型，这是最紧密堆积原理的直接证明。

(2) 配位数 配位数也是结晶化学的一个重要概念。直接同某一原子作用的原子数叫做配位数。上述面心立方晶体与六方晶体的配位数都是12。在离子晶体里，离子的大小或离子的半径对晶体的结构、配位数的大小起着很重要的作用。

因为离子键没有方向性和饱和性，故离子晶体的结构也能符合最紧密堆积原理。对于两种一价元素所形成的晶体（即AB型），最紧密堆积所形成的结构主要决定于阳离子和阴离子半径的比，而和是什么离子没有关系。我们先从平面上的晶体模型开始讨论。设阳离子A具有很小的半径，而阴离子B的半径很大，在一定的对比之下，排列成如图1—8a所示的方式最为紧密。当阳离子的半径增大时，阴离子将被推开而加大了缝隙的容积，这时就不如排列成b的形式紧密。换言之，即此时b的结构比加大了缝隙的a的结构稳定。这是平面上的情况，事实上晶体当然是立体的，图中a所示的三角

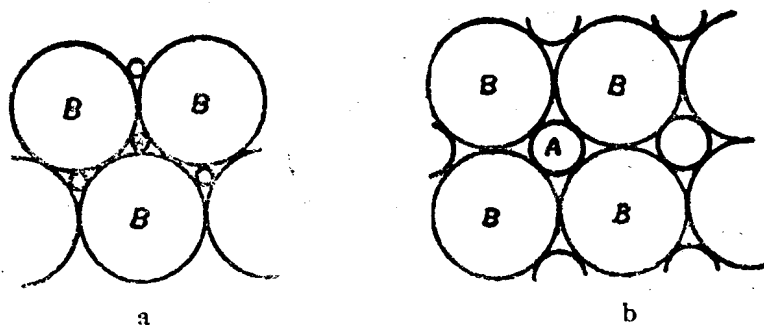


图1—8 离子半径比对晶体结构的影响。

构（配位数为3）首先变成四面体结构（配位数为4）。从几何上很容易得出，当阳离子和阴离子半径之比 $r_A/r_B=0.225$ 时，就开始了这种转变。如果继续增大阳离子半径，当达到 $r_A/r_B=0.414$ 时就形成了氯化钠晶体结构的立方晶体（配位数为6）。当 r_A/r_B 等于或超过0.732时，则形成体心立方晶体（配位数为8）。当 $r_A/r_B=1$ 时，则形成面心立方晶体或六方晶体（配位数为12）。表1—2列出离子半径比和配位数的关系。

表1—2 离子半径比与配位数的关系

r_A/r_B	配 位 数	r_A/r_B	配 位 数
0.155~0.225	3	0.732~1	8
0.225~0.414	4	> 1	12
0.414~0.732	6		

(3) 极化因素 上面我們一直是把离子当做圆球考虑的, 事实上一个离子在另一个异号离子电场影响下会发生变形。这种变化叫做极化。两个离子在相互极化后, 一般会在原来作用力的基础上产生新的作用力。这种力是由于离子变形后, 正负电荷中心不再重合, 每个离子都变成了一个偶极子而产生的。

离子的极化程度主要取决于离子本身的结构和离子配位情况。具有相同电荷的阴离子, 可极化性随离子半径的增大而增加, 如在 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中 I^- 的可极化性最大。具有相同电子壳层的离子, 其可极化性随核电荷的增加而减少, 如 O^{2-} 、 F^- 、 Ne 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 都具有 Ne 原子的电子壳层, 其中 Mg^{2+} 的可极化性最小。因此正离子的可极化性是很小的, 在一般情况下负离子是主要的被极化者。

离子的极化力取决于它对周围所施电场的强度。因此, 电价愈高、半径愈小极化力也就愈强。正离子极化力要比负离子强的多, 故一般情况下是极化者。

离子配位数的增加导致极化作用的减弱。

离子发生极化后, 形状、半径都发生了改变, 因此也就会使某些晶体不符合上述离子半径比和配位数的关系。

这里还要说明一下: 共价键的方向性也导致晶体不能按最紧密原理来排列。例如金刚石虽然是由相同大小的碳原子组成的, 但它并不形成配位数最大的六方晶系或面心立方晶系, 而形成四面体结构。每个碳原子位于四面体中心与另外四个碳原子以共价键结合, 键与键之间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。要改变这种结构, 就要消耗大量的能量。

2. 结晶化学第二定律

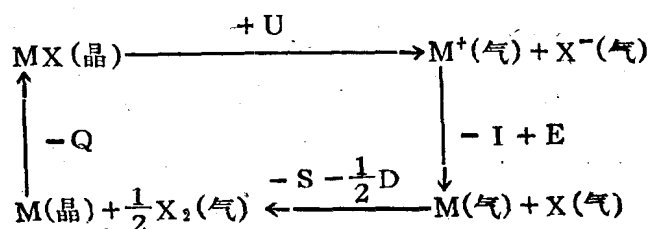
第一定律讨论了晶点阵的排列和质点数目、大小的关系。第二定律则主要是讨论晶体点阵结合的强度, 即点阵能问题。第二定律告诉我们: “晶体点阵中质点的数量、大小、化合价及极化性质决定着晶体的点阵能”。

点阵能是分离一克分子的离子化合物, 并将其移至无穷远所消耗的能量。下式中 U 为离子化合物 MX 的点阵能:



点阵能可以根据玻恩——哈伯 (Born-Harber) 热化学循环予以测定, 也可以从理论上加以计算。

(1) 玻恩——哈伯循环



式中 S 为 $M(\text{晶})$ 的升华热, D 为 $X_2(\text{气})$ 的离解热, Q 为 $MX(\text{晶})$ 的生成热, I 为 $M(\text{气})$ 的电离能, E 为 $X(\text{气})$ 的电子亲和能。从以上循环中, 点阵能的实验值可推引如下:

$$U = Q + S + I + \frac{1}{2} D - E。$$

根据上式，氯化钠晶体点阵能U可推算如下：

$$Q = 98.2$$

$$S = 26.0$$

$$I = 118.0$$

$$\frac{1}{2} D = 28.9$$

$$-E = -88.0$$

$$U = 183.1 \text{ 千卡/克分子。}$$

通过玻恩—哈伯循环已取得一系列离子化合物点阵能的数值。

(2) 点阵能的计算

在理论上点阵能可从破裂晶体所做的功来计算。这样，就需要知道在破裂点阵时必须克服的离子间结合力，这种力乃是吸力与引力的总和。

如果认为离子都是不可压缩的小圆球，则吸力 f_1 可由库仑定律确定：

$$f_1 = \frac{\omega_1 \cdot \omega_2 \cdot e^2}{r^2} \quad (1-1)$$

式中： ω_1 和 ω_2 ——离子的价数， e ——单位电荷量（电子电荷）， r ——正负离子间的平衡距离。

玻恩与朗德（Landé）进一步指出，在这个体系中，由于两个离子的电子外层发生交盖，它们之间的斥力为：

$$f = -\frac{B}{r^{m+1}} \quad (1-2)$$

式中： B 为比例常数， m 叫做玻恩指数，与晶格的结构有关，并变动在6~12之间。

最后结果为：

$$f = \frac{\omega_1 \cdot \omega_2 \cdot e^2}{r^2} - \frac{B}{r^{m+1}} \quad (1-3)$$

上面的式子里， r 都是指两个相邻异名离子间的距离，然而实际上对某一个指定离子有力的作用的不只是相邻离子，而且非紧邻的离子也发生影响。故在具体晶体中，需根据晶体的类型而引入两个常数 a （叫做马德隆 Madelung 常数）和 b 。由于晶体点阵的周期性，故 a 和 b 是可以通过计算而得到的。某些晶体的马德隆常数列于表1—3中

表1—3

某些晶体的马德隆常数

晶体类型	a	化学式中 离子数	晶体类型	a	化学式中 离子数
NaCl	1.75	2	SiO ₂ (石英)	2.22	3
CsCl	1.76	2	TiO ₂ (金红石)	2.40	3
ZnS	1.64	2	Al ₂ O ₃ (刚玉)	2.17	5
CaF ₂	2.52	3			