

工程陶瓷材料

金志浩 高积强 乔冠军



西安交通大学出版社

工程陶瓷材料

金志浩 高积强 乔冠军

西安交通大学出版社

内容提要

本书全面介绍了工程陶瓷材料的基础知识,概要总结了近年来陶瓷材料领域的国内外最新进展,并融入了作者 10 余年来从事工程陶瓷研究工作的观点和体会。本书在考虑学科完整性的同时,突出了陶瓷制备工艺、常用工程陶瓷材料和陶瓷力学性能等与结构材料相关的内容,强调了陶瓷学领域各种基础知识与专业知识的应用。同时兼顾了对有关陶瓷材料物理性能与功能陶瓷、陶瓷基复合材料,陶瓷表面工程等工程陶瓷材料前沿研究领域的介绍,适合材料学科宽口径教学的要求。本书可作为材料专业本科生教材,也可供有关研究生和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

工程陶瓷材料/金志浩,高积强,乔冠军编著. —西安:西安交通大学出版社,2000.8
ISBN 7-5605-1284-4

I. 工… II. ①金… ②高… ③乔… III. 工业-陶瓷 IV. TQ174.75

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 68137 号

*

西安交通大学出版社出版发行
(西安市咸宁西路 28 号 邮政编码:710049 电话:(029)2668316)
西安正华印刷厂印装
各地新华书店经销

*

开本:787 mm×1092 mm 1/16 印张:24.5 字数:601 千字
2000 年 9 月第 1 版 2000 年 9 月第 1 次印刷
印数:0 001~1 000 定价:30.00 元

若发现本社图书有倒页、白页、少页及影响阅读的质量问题,请去当地销售部门调换或与我社发行科联系调换。发行科电话:(029)2668357,2667874

前言

陶瓷是一种古老的材料,在我国有着悠久的历史。近十几年来,随着新技术的进步和基础理论的建立,陶瓷材料得到了迅速发展,进入了一个崭新的时期,相继出现了以高温结构陶瓷和功能陶瓷为代表的一大批新型陶瓷材料,在工业生产、国防军工和高技术领域得到日益广泛的应用。陶瓷又称无机非金属材料,或简称无机材料,它与金属、高分子一起,并称为三大材料,共同构成了工程材料的主体。陶瓷材料组织结构、制备技术、性能及应用等方面的知识,是材料科学与工程学科的重要组成部分。

1997年,根据西安交通大学材料学科教学改革和专业模块课程建设的要求,我们编写了《工程陶瓷材料》讲义,作为材料学科的本科专业教材。通过3年的教学实践过程,不断修改完善;其后,根据审稿专家的意见,又作了大量修改,才最终定稿。根据本专业以结构材料教学为主的特点,对本书的有关章节进行了安排。第1,第2章系统介绍了陶瓷材料的结构和显微组织,是陶瓷材料学习、研究与应用的基础知识。第3,4,5章侧重于陶瓷制备工艺、常用工程陶瓷材料与陶瓷力学性能,是工程陶瓷材料课程教学的主要核心内容,也是从事工程陶瓷研究、开发和使用的知识。第6,7,8章通过对陶瓷材料物理性能与功能陶瓷、陶瓷基复合材料、陶瓷表面工程的介绍,进一步拓宽了学生对工程陶瓷材料前沿研究领域的了解。

本书全面介绍了工程陶瓷材料的基础知识,也概要总结了近年来陶瓷材料领域的国内外最新进展。本书编写过程中,融入了作者10余年来从事工程陶瓷研究工作的观点和体会。着重陶瓷学领域基础知识与专业知识的应用,是本书的重要特色。本书可以作为材料类专业的本科生教材,对于相关专业研究生和工程技术人员,也具有重要的参考价值。编写工作是由3位作者密切合作完成的,其中也有分工侧重。其中:绪论、第4、第5章由金志浩教授编写,第1章、第2章、第3章、第7章由高积强教授编写,第6章、第8章由乔冠军副教授编写。王红洁副教授参与了本教材的主要教学工作,提出了许多建设性的修改意见,并参加了大量的文字处理工作。在本书编写过程中,王永兰教授提出了许多建设性意见,并作了第4,第5章的资料收集和整理工作。

本书初稿完成后,西安交通大学材料学院沈莲教授仔细阅读了全文,提出了许多宝贵的修改意见。本书最终由西安交通大学化工学院李运康教授主审,李教授在百忙中仔细审阅了全书,提出了许多宝贵意见,在此表示感谢。

由于编者水平有限,同时陶瓷材料的前沿研究领域发展很快,书中不妥之处一定很多,恳请读者和专家批评指正。

编者

2000年5月于西安

目录

绪论	(1)
0.1 传统陶瓷与先进陶瓷	(1)
0.2 陶瓷科学与工程的研究内涵	(1)
0.3 陶瓷晶体结构与陶瓷特性	(2)
0.4 陶瓷在工程应用中应注意的几个问题	(3)
0.5 陶瓷材料与环境协调性	(5)
第1章 陶瓷材料的结构	(6)
1.1 陶瓷材料的结合键	(6)
1.2 陶瓷材料的晶体结构	(10)
1.3 陶瓷晶体结构的同质多象现象	(27)
1.4 陶瓷晶体结构中的缺陷与固溶体	(32)
1.5 玻璃结构	(40)
第2章 陶瓷材料的显微结构与相结构	(50)
2.1 陶瓷材料的显微结构	(50)
2.2 陶瓷材料基本相图	(52)
2.3 陶瓷材料中的非平衡相结构	(63)
第3章 陶瓷材料的工艺制备过程	(67)
3.1 陶瓷工艺过程中的原材料及其制备	(67)
3.2 工程陶瓷的成型	(79)
3.3 工程陶瓷的烧结	(99)
第4章 常用工程结构陶瓷材料	(130)
4.1 氧化物陶瓷	(131)
4.2 氮化物陶瓷	(149)
4.3 碳化物陶瓷	(161)
4.4 玻璃陶瓷材料	(170)
第5章 陶瓷材料的力学性能	(183)
5.1 陶瓷材料的弹性	(183)
5.2 陶瓷材料的塑性	(186)
5.3 陶瓷材料的强度	(193)

5.4	陶瓷材料的断裂韧性与陶瓷增韧途径	(198)
5.5	陶瓷材料的硬度与磨损	(206)
5.6	陶瓷材料的热冲击	(208)
5.7	陶瓷材料的蠕变	(211)
5.8	陶瓷材料的疲劳	(218)
5.9	陶瓷材料的合理使用	(227)
第6章	陶瓷材料物理性能与功能陶瓷	(233)
6.1	陶瓷材料的导电性与导电陶瓷	(233)
6.2	陶瓷材料的半导体性能与敏感陶瓷	(244)
6.3	陶瓷材料的超导性能与陶瓷超导	(258)
6.4	陶瓷材料的介电性能与介电陶瓷	(263)
6.5	陶瓷材料的磁性与铁氧体	(277)
6.6	陶瓷材料的热性能及应用	(284)
第7章	陶瓷基复合材料	(292)
7.1	陶瓷基复合材料中的增强纤维	(293)
7.2	复合材料力学行为	(302)
7.3	纤维增强陶瓷基复合材料的力学行为	(319)
7.4	纤维增强陶瓷基复合材料及其制备	(330)
第8章	陶瓷表面工程	(352)
8.1	与表面有关的基础理论	(352)
8.2	陶瓷表面金属化与封接(焊接)	(358)
8.3	表面涂覆	(367)
8.4	陶瓷的加工	(382)

绪论

0.1 传统陶瓷与先进陶瓷

陶瓷是最古老的一种材料,是人类征服自然中获得的第一种经化学变化而制成的产品。它的出现比金属材料早得多,它是人类文明的象征之一,也是人类文明史上重要的研究对象。陶瓷在我国有着悠久的历史,也是我国古代灿烂文化的重要组成部分。根据出土文物考证,我国陶器早在距今 8 千至 1 万年左右的新石器时代便已经出现。瓷器是我国劳动人民的重要发明之一,它出现于东汉时期,距今已有 1 800 多年的历史。我国在唐代时期已有相当数量的瓷器出口。瓷器是中国独有的商品。到了明代,中国瓷器几乎遍及亚、非、欧、美各大洲。世界许多国家的大型博物馆都藏有中国明代瓷器。

长期以来陶瓷材料的发展是靠工匠技艺的传授,产品主要是日用器皿、建筑材料(如砖、玻璃)等,通常称为传统陶瓷。近 30 多年来,随着许多新技术(如电子技术、空间技术、激光技术、计算机技术等)的兴起,以及基础理论(如矿物学、冶金学、物理学等)和测试技术(如电子显微技术、X 射线衍射技术和各种谱仪等)的发展,陶瓷材料研究突飞猛进,进入了四新的发展期或称“开花期”。由于材料科学的发展,人们对材料结构和性能之间的关系有了深刻的认识,通过控制材料化学成分和微观结构(组织),相继研制成功具有不同性能的陶瓷材料。例如,高温结构陶瓷,各种功能陶瓷(电子材料、光导纤维、敏感陶瓷材料等)得到了越来越广泛的应用,日益受到人们的重视。目前,工程陶瓷材料被看作单独的一类工程材料,其研究和开发已经成为材料科学和工程的一个重要组成部分。

陶瓷材料可以分为传统陶瓷和先进陶瓷,传统陶瓷主要的原料是石英、长石和粘土等自然界中存在的矿物。先进陶瓷的原料一般采用一系列人工合成或提炼处理过的化工原料。近年来先进陶瓷取得长足发展,倍受人们重视,国内外相继出现很多新的名词,如新型陶瓷(new ceramics),精细陶瓷(fine ceramics),现代陶瓷(modern ceramics),高技术陶瓷(high technology ceramics),特种陶瓷(special ceramics)等,各种文献和著作均不统一,最近我国材料专家们经反复商讨,大家一致认为还是采用先进陶瓷为好。

0.2 陶瓷科学与工程的研究内涵

陶瓷科学与工程是材料科学与工程的一部分,它与材料科学与工程的研究内容相似,也是一门研究陶瓷材料合成与制备、组成与结构、性能与使用效能四者的关系与规律的科学,如图 0-1 所示。

陶瓷科学偏重于研究材料的合成与制备、组成与结构、性能及使用效能各组元本身及其相

互关系的规律;陶瓷工程则着重于研究如何利用这些规律性的研究成果去研制、开发并生产新材料、新产品。陶瓷材料由于塑韧性差、硬度高、加工性能差,其开发、生产与金属材料和高分子材料不同,不是生产大量不同品种与规格的原材料,而是直接生产成产品走向市场。因此,陶瓷工作者不仅要具备材料的知识,还应当具备机械设计与机械加工的知识,才能生产出使用效能好的材料与产品。开发高新技术领域或严酷工况下工作的陶瓷材料与制品时,更需加强跨学科、综合性的科学与工程方面的研究,保证陶瓷材料充分发挥其特殊功能。

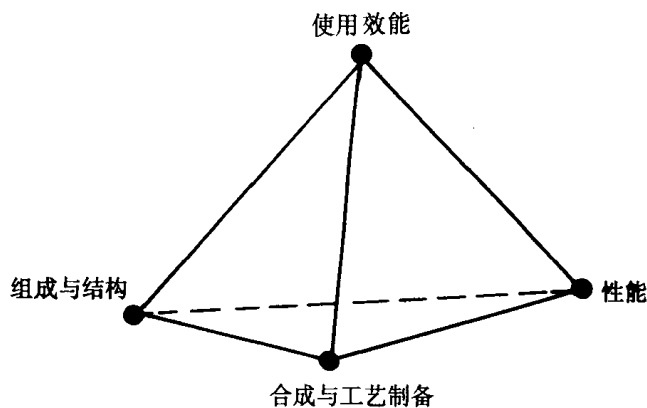


图 0-1 材料科学与工程四面体的四个组元

0.3 陶瓷晶体结构与陶瓷特性

从晶体结构看,陶瓷材料的原子间结合力主要为离子键、共价键或离子-共价混合键。这些化学键不仅结合强度高,而且还具有方向性。

陶瓷的离子键与共价键是十分强固的。为了说明其强固性,表 0-1 比较了钢铁和典型陶瓷材料的熔点。可以看出,由于结合键的不同,材料的性质发生了极大的变化(熔点提高了 10 倍到几十倍)。共价键结合最典型的材料是金刚石,金刚石的硬度是目前已知工业材料中最硬的,其努氏硬度(HK)可达 7 000,(而一般钢铁材料中最硬的高碳高合金淬火钢的努氏硬度在 1 000 以下)。材料的熔点和硬度通常可以反映材料原子键的结合强度。

表 0-1 典型陶瓷材料与钢铁的熔点和硬度

材料	熔点/℃	硬度		材料	熔点/℃	硬度	
		HK	莫氏			HK	莫氏
Al ₂ O ₃	2 050	2 000	9	石墨(C)	3 700 ± 100	-	-
MgO	2 800	1 220	6	金刚石(C)	-	7 000	10
ZrO ₂ (稳定)	2 600	-	6.5	Si ₃ N ₄	1 900(分解)	1 700	>9
TiO ₂	1 830	-	5.5~6	BN(六方)	2 700~3 000 (分解)	-	2
B ₄ C	2 450	2 800	9.3	AlN	2 500	-	7
SiC	2 200(分解)	2 550	9.2	MoSi ₂	1 870	-	-
ZrC	3 530 ± 125	1 560	8~9	淬火钢	-	740	-
TiC	3 140	2 460	8~9	纯铁	1 646	-	-
WC	2 867	1 880	>9				

金属键由晶体所有原子(或正离子)共有的自由电子(或价电子)所组成。原子(或正离子)以十分简单的晶体结构(如面心立方、体心立方、密排六方、简单立方等)呈密排排列。晶体缺陷(特别是线缺陷、位错)可以在晶体中运动,位错沿最密排面、最密排方向运动所需的临界切应力很小。这种位错的大量运动,使晶面产生明显的滑移现象,并产生宏观塑性变形。宏观塑性变形前后,金属键的结合强度并不明显改变。但是陶瓷中的离子键、共价键则与金属键不同,不仅晶体结构复杂,对称性低,如果位错沿滑移面运动时,晶体结构难以复原(因破坏了正负离子排列的最小能量原理等),可能导致原子键的破坏,出现毫无塑性变形的脆性断裂。

陶瓷材料结构的另一个特点是显微结构的不均匀性和复杂性。金属材料通常是从相当均匀的金属液体状态凝固而成,随后还可以通过冷热加工等手段来改善材料的显微结构,使之均匀化,金属材料不含或含极少量气孔。而陶瓷材料一般由粉料成型、烧结而成,存在相当数量的气孔相。不同成分和粒度的粉料虽经球磨混料,仍难以达到十分均匀的程度。此外,陶瓷晶界上还经常存在与基体成分、结构不同的低熔点玻璃相。

结构特性直接决定了各种陶瓷材料所具备的特殊力学性能和物理性能(电、磁、声、光、热等性能)。基于上述结构特点,一方面我们不难理解结构陶瓷为什么具有高熔点、耐磨损、高强度、耐腐蚀等基本属性,但存在脆性大(塑韧性极差)、难加工、可靠性与重现性差等致命弱点,给陶瓷材料的工程应用带来许多困难;另一方面,陶瓷材料又成为一种十分活跃的、神奇的、具有发展前景的电子功能材料。陶瓷材料可以是绝缘体、半导体,也可以成为导体甚至超导体。在电、磁、声、光、热等诸性能及相互转化方面显示其特殊的优越性,这方面是金属与高分子材料所难以比拟的。陶瓷材料在微电子技术、激光技术、光纤技术、光电子技术、传感技术、超导技术和空间技术的发展中占有十分重要甚至是核心的地位。

0.4 陶瓷在工程应用中应注意的几个问题

工程陶瓷作为结构材料在工程中能否得到广泛应用,应当注意以下几个问题:

1. 脆性大、塑韧性低

陶瓷材料由于原子间结合键和显微结构的特点,造成该材料塑韧性低、脆性大。作为工程材料有一定塑性不仅有利于机械加工,而且材料塑韧性在工程应用中还起到削减应力峰,保障安全的作用。工程用材料与构件,材料内部难免存在各种缺陷,构件与零部件表面难免存在各种沟槽、截面变化等显微与宏观应力集中现象,这种应力集中往往是造成材料过载破坏、低应力脆断和疲劳破坏。

材料缺陷发展成裂纹后,裂纹顶端塑性变形给裂纹扩展造成严重阻力,即裂纹通过大量消耗塑性功才得以扩展。陶瓷材料几乎没有塑性,难以通过塑变来阻止裂纹扩展。近20年来,人们通过相变增韧、微裂纹增韧、残余压应力增韧、纤维(或晶须)增韧、超细或纳米晶强韧化、表面精细加工等手段,大幅度提高了结构陶瓷的强韧性,满足了国防、军工、航空航天等高新技术领域特殊的性能要求。另外,在超高温领域(1000℃以上)、超高速切削刀具、特殊耐磨等领域,陶瓷材料起到了其它材料难以取代的作用。

作为工程材料,安全与可靠性十分重要。目前的先进结构陶瓷材料,即使经过各种韧化处理,其断裂韧性也只有约 $10 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 左右,与一般钢铁材料相比还相差一个数量级,而生产成

本则比钢铁材料高 2~3 个数量级。因此先进陶瓷也只能应用于某些特殊的工作条件下。

如何看待陶瓷脆性大、韧性差,应当从两方面来考虑:① 应当进一步加强陶瓷韧化的基础科学研究,通过新的韧化途径(例如,利用纳米晶等)进一步大幅度提高陶瓷材料的韧性,但是应当看到由于结合键与晶体结构的特征,不可能把陶瓷也搞成与金属一样富有延展性,完全取代金属材料。② 充分发挥陶瓷材料的优良特性,尽可能注意避免它的缺点。一般把它用在十分严酷的工况条件下(如 1 000 ℃ 以上超高温,高温无润滑,高温带腐蚀,强烈腐蚀磨损),再注意避免冲击碰撞和大的拉应力,便能充分发挥高温结构陶瓷的作用,达到其它材料无法胜任的作用。

2. 陶瓷材料的成本与应用

众所周知,传统陶瓷(包括日用瓷、建筑卫生瓷等),部分工业耐火材料、玻璃和水泥等无机非金属材料,又称硅酸盐材料,已在人们日常生活、房屋建筑、冶金、化工等领域得到广泛应用。它们具有十分优良的性能,如耐腐蚀、耐磨损、耐高温、经久耐用、清洁卫生。由于陶瓷的原料大多来源于天然矿物(如粘土、石英和长石等),成型与烧结相对比较简单,并且直接批量形成制品,无需再进行机加工,因此成本低廉,用量之大是其它材料所难以比拟的。传统陶瓷已有数千年的生产历史,经久不衰,有的与美术工艺相结合,具有极高的观赏价值与经济价值。

但是传统陶瓷强度低,性质极脆,经不起碰撞与冲击,在较大的应力(特别是拉应力)作用下,极易发生脆性断裂。因此,无法做成工程构件或工程零件,承受机械载荷的作用,也经不起急冷急热(热冲击或热震)的作用。

为了大幅度提高陶瓷的强韧性,以适应工程需要,先进陶瓷的发展适应了这种要求。但是先进陶瓷首先对原料粉末提出了苛刻的要求,如要求高纯、超细(粉体粒度在 1 μm 以下)甚至纳米粉料。天然原料无法满足此要求,需要经复杂的化学合成过程才能制得昂贵的原料粉体,经过特殊的成型(如半干压、冷等静压、热压、热等静压)和气氛高温烧结,才能制得高性能的工程陶瓷制品。基于目前的生产技术,1 kg 超细高纯粉体(如 Si_3N_4 , ZrO_2 , SiC 等)需数百元,1 kg 纳米粉体需数千元。如把上述粉体制造成产品,还需经特殊的烧结与成型和机械加工,生产成本还需提高一个数量级以上。一台以铁制作的柴油机仅数千元,要用全陶瓷做成发动机其成本要提高 2~3 个数量级。这种昂贵的价格,使人们难以接受。这里还没有考虑由于断裂韧性低而带来的可靠性低的问题。

为了扩大先进陶瓷的应用领域,降低成本成为十分重要的研究课题。低成本的高性能原料制备技术、低成本成型与烧结技术是高温结构陶瓷产业化的关键技术。

3. 陶瓷强度设计与陶瓷材料的合理使用

高温结构陶瓷与一般的传统陶瓷相比,具有较高的强度和韧性,但与金属材料相比,强度特别是高温强度并不差,但塑性仍很低,抗拉强度大大低于抗压强度。另一方面陶瓷加工性能很差,除精细的磨加工外,其它形式的机械加工难以进行,且成本很高。陶瓷制品或机械零部件的使用效能(或服役性能),不仅取决于材料本身的力学性能(这些性能一般通过标准的小试样进行测定与评价),还与制品或零部件的机械设计和使用条件有关。机械产品过去主要材料是钢铁材料和有色金属材料,因此机械设计师习惯于采用金属材料的设计与加工制造方法,对先进陶瓷材料的特性了解甚少,如果搬用传统的设计方法于陶瓷,很多情况下是要失败的。

金属材料机械零件设计,一般进行强度设计,辅以安全系数,保证产品运行过程中的安全可靠。对于一般结构件和结构零件,钢铁材料和有色金属材料的塑性、韧性是有相当富裕

的,上述设计方法比较安全可靠。70年代发展起来的断裂力学表明,对于高强、低塑性的脆性材料或特大型的构件,上述强度设计方法是危险的,无法保证产品在运行过程中的安全可靠,容易发生事前毫无征兆的、灾难性的脆性断裂。

高温结构陶瓷在减少脆性、增加韧性方面,虽经20余年的努力,在材料设计、原料粉体制备技术和成型、烧结工艺等方面的改进,(如相变增韧、纤维增韧、显微结构增韧、原料粉体的超细化,纳米化,成型烧结的致密化等)使其韧性有大幅度提高。但尽管如此,高温结构陶瓷的塑韧性尚比一般的脆性金属材料还要低得多。因此,如何防止结构陶瓷材料在服役过程中的低应力脆性断裂,是结构陶瓷工程应用中十分重要的课题。

如何充分发挥陶瓷材料耐高温、耐腐蚀、耐磨损等一系列独特优点,又避免结构陶瓷具有脆性大、可靠性低的致命缺点,这就要求人们对结构陶瓷材料开展特殊的强度设计和合理的使用陶瓷材料。

从陶瓷强度的观点看,由于陶瓷的抗拉强度低,而抗压、抗剪强度高,陶瓷材料的抗拉伸力差,而抗压、抗剪切能力很强,因此应把陶瓷材料应用于很软的应力状态,即在该应力状态下材料内部的拉应力分量很小,压应力或剪应力分量可以很大,这是陶瓷材料开展产品设计中,应当十分注意的问题。

0.5 陶瓷材料与环境协调性

环境材料(ecomaterial)是指使用性能优良、环境协调性好的一类材料。环境协调性指资源、能源消耗少,无污染,可以再循环或再生利用。过去,人们为了追求高性能,往往不考虑环境协调性。而材料的开采与生产过程是当今社会资源、能源消耗和环境严重污染的源头,它直接影响着人类社会的生存和人类社会能否持续发展,环境材料就是在这样的背景下提出来的。

陶瓷材料又称无机非金属材料,它包括玻璃、水泥等材料,是人类社会用量最大的一类材料。从资源看,它不同于金属,据报道金属矿山资源,往后50年左右,即将耗竭。而陶瓷材料的资源主要由Si,Al,C,N,O等元素组成,是地球上最丰富的元素,短期内很难耗竭。如果使用得当,它又是最经久耐用的材料。在金属生产中的固体污染,大量堆积如山的废矿渣、废炉渣、能源领域的粉煤灰、煤矸石等,目前正在越来越多地占用良田,污染江河。这些固体废弃物均可通过适当的工艺处理,变成有用的建筑陶瓷材料或高性能的陶瓷材料。

1996年5月在英国召开的国际环境材料会议上专家们一致提出,“今日的废料将是明天的原料”,在这个意义上陶瓷材料的发展前景将是十分美好的。

第 1 章 陶瓷材料的结构

与所有固体材料一样,物质结构和显微结构决定了陶瓷材料的各种基本性能,并影响了各种制造陶瓷材料的基本工艺。物质结构是指材料的化学结合键和晶体结构;显微结构是指在光学显微镜或电子显微镜下所观察到的组织结构,包括相分布、晶粒尺寸和形状、气孔大小和分布、杂质缺陷及晶界等。因此,研究使用工程陶瓷材料,必须对有关陶瓷结构的各种基本知识有所了解。

1.1 陶瓷材料的结合键

工程材料主要有四种键合形式,即金属键、分子键、离子键和共价键。键性质不同,材料的基本性能会存在很大差异(表 1-1)。形成稳定无机晶体的主要作用力是正负离子间的静电引力(如 KCl),以及原子间共有电子对形成的共价结合,离子键和共价键晶体一般具有高熔点和硬度。

表 1-1 不同键合对应晶体的基本性质

结合键种类	熔点	硬度	导电性	键的性质
离子键	高	较大	固体不导电, 熔化或溶解后导电	无饱和性,无方向性
共价键	高	大	不导电	有饱和性,有方向性
金属键	有高有低	有大有小	良导体	无饱和性,无方向性
分子键	低	小	不导电	有饱和性,有方向性

1.1.1 离子键化合物

1. 离子键

离子键是化学键中最简单的类型,它本质上完全可以归结于静电吸引。以 KCl 的生成为例,当将一个中性的钾原子电离成 K^{1+} 离子时消耗电离能 4.34 eV。而一个中性氯原子获得一个电子变为 Cl^{1-} 时可得到电子亲和能 3.82 eV。就是说,将两者离子化需要净消耗 0.52 eV 的能量(图 1-1)。当正负离子靠近时所产生的库仑引力能 $E = -e^2/(4\pi\epsilon_0 R)$,这里 e 是电子电荷, ϵ_0 是真空介电常数, R 是离子间距。随着离子靠拢,分子将更加稳定;然而,当互相接近离子的电子层开始重叠在一起时,会产生强大的斥力,这种排斥能在离子相距较远时很小,而当电子壳层相互重叠时则迅速增加。假设这一项能量按 $1/R^n$ 变化, n 的典型值为 10 时可以

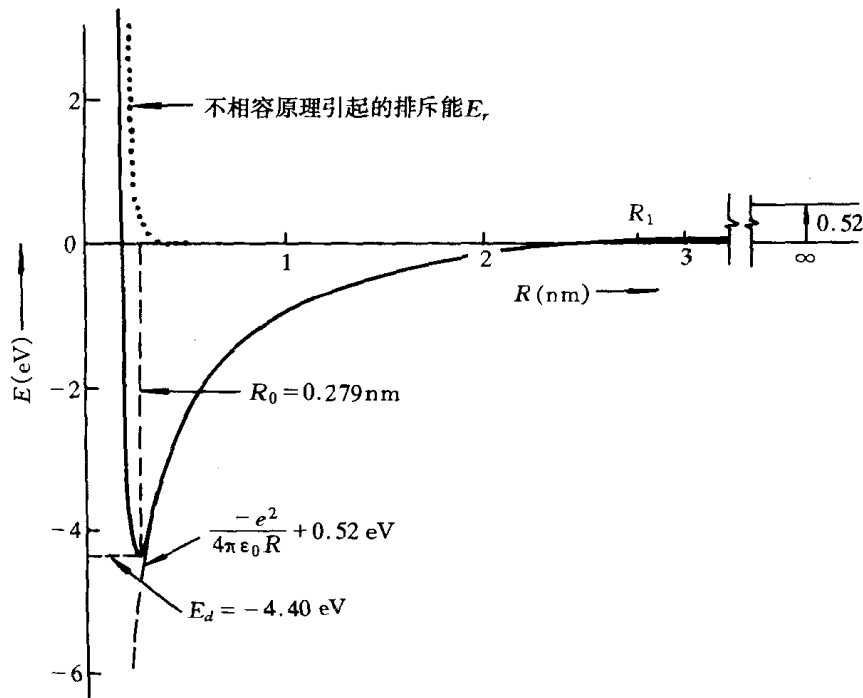


图 1-1 K^{1+} 和 Cl^{1-} 的总能量与核间距 R 的关系

满意地描述这种行为。这样, KCl 分子的总能量为

$$E = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 R} + \frac{B}{R^n} + 0.52 \text{ eV} \quad (1-1)$$

公式中的经验常数 B 与指数 n 可以从物理性质来计算。式 1-1 中第一项(库仑引力项)使系统能量降低, 而斥力项使系统能量增加, 综合计算就存在有一个能量的最低值。结果, 从孤立的原子合成 KCl 分子时, 就有 -4.4 eV 左右的生成能。

离子键常发生在正电性元素(位于周期表左侧的金属)和负电性元素(位于周期表右侧的非金属)之间。一般说来, 由于形成离子键的静电力来源于离子的过剩电荷, 晶体中离子的电子云密度对称分布, 通常不会产生变形。因此离子键具有无饱和性和无方向性的特点, 这也是离子键化合物具有配位数高、堆积致密的一个很重要的原因。

离子晶体中所有的键是各向同性的, 可将其晶体结构看作球状离子的最密堆积, 从而显示出各种特征。但是在一般情况下, 由于阴离子半径比阳离子半径大, 所以阴离子堆积方式决定了晶体的基本结构型式(在阳离子半径大于阴离子半径时, 阳离子的堆积方式则起决定作用)。离子晶体的基本结构为立方密堆积(ccp)和六方最密堆积(hcp), 而离子半径小的离子则以不同方式填充在各种密堆积结构的不同间隙处, 从而得到不同的离子晶体结构。

阴离子形成的密堆积结构要处于稳定状态, 阳离子必须被尽可能多的阴离子包围, 并尽量与阴离子接触, 同时阴离子之间必须保持适当的距离以使阴离子与阴离子之间的斥力最小。通过简单几何模型的考虑, 由阳离子与阴离子的离子半径比, 可判断出满足这个条件的结果。这种离子半径与配位数之间的关系不仅适用于所有离子晶体, 在某些情况下, 也适用于共价性很强的二氧化硅及金属氧化物(电子陶瓷的主要化合物)。

虽然离子间的作用力主要来源于过剩电荷, 但在一定条件下也会通过电场相互作用产生

极化,离子极化经常造成键力加强、键长缩短和配位反常;严重的极化还能使离子键向共价键过渡。

将以上所有有关堆积的概念用于硅酸盐等实际复杂晶体结构时,并不完全合适。关于这方面的问题,鲍林(Pauling)提出了规定配位关系的一组规则,将在后面加以讨论。

2. 离子晶体

离子键化合物构成整个无机材料的很大一部分,由离子构成的晶态化合物称为离子晶体。离子晶体中电子在离子间的分布和单一离子键的情况是一样的,然而在晶体中每个正离子周围有若干个负离子,而每个负离子周围也有若干正离子存在。晶体的能量通过对晶体中离子相互作用势的求和可以得到。

AB型离子化合物(A为正离子,B为负离子)是离子晶体中比较重要的类型,它包括碱金属的卤化物、碱土金属的氧化物、硫化物、硒化物、碲化物;AB₂型化合物则主要包括氟化物和氧化物,具有代表性的是CaF₂型与金红石(TiO₂)型两种;在AB₃型化合物中,离子键化合物主要有BiF₃型、ScF₃型和UCl₃型;在A₂B₃型化合物中的金属氧化物大多为离子化合物,刚玉型结构为它们的代表性结构型式。

此外有相当一部分多元化合物也属于离子键化合物。例如方解石(CaCO₃)结构,可看成在NaCl结构中,用Ca²⁺代替Na⁺,用(CO₃)²⁻代替Cl⁻,并把原子间距做适当调整,就得到方解石结构的一部分;ABO₃型化合物中的主要结构型式为FeTiO₃型和CaTiO₃型两种,其中FeTiO₃型的结构可归为α-Al₂O₃型,它们都属于离子型结构;在ABO₄型化合物中,无论CaSO₄和BaSO₄结构,还是CePO₄,ZrSiO₄,AlPO₄,BPO₄型结构,甚至CaWO₄,FeWO₄型结构,也都是典型的离子型结构;在A₂BO₄型化合物中,尖晶石(MgAl₂O₄)型最有代表性,在这种结构中,甚至A-O与A-O的结合也都是离子键。

1.1.2 共价键化合物

1. 共价键

除了惰性气体以外,所有非金属元素原子之间一般都倾向于形成共价键。由于共价键起源于电子共享,因此,原子形成共价键的数目受到电子结构的限制,这就是共价键具有饱和性的原因。此外,共价键形成时,由于能量上的原因,总是选择在合适的方向上成键,使得共价键具有方向性。

2. 共价晶体

共价键的本质使得典型的共价键晶体总是具有很高的熔点和硬度,具有良好的光学特性和不良的导电特性。

金刚石是一种典型的共价键晶体,它的每个碳原子形成四个电子对,结果每个原子分别被四个C以四面体方式包围,成为金刚石结构。金刚石具有自然界中最高硬度,它的热导率极高,甚至比金属铜、银还要高上5倍。在周期表中与C同族的Si,Ge和Sn(灰锡)也形成金刚石结构。

除了单质以外,共价键还大量存在于化合物中。ⅢA族元素(B,Al,Ga,In)和ⅤA族元素(P,As,Sb),ⅡB族元素(Zn,Cd)和ⅥA族元素(O,S,Se)代替Ⅳ族元素组合成的Ⅲ-Ⅴ化合物与Ⅱ-Ⅵ族化合物,以及类似于金刚石的闪锌矿结构也都具有稳定的共价键。碳化硅是一种典型的共价晶体,其硬度高,熔点高,在低温下(纯净晶体)电导率小。

3. 分子键与分子晶体

在固相中,像甲烷这样的有机分子以及惰性气体原子没有可供晶体结合所需的电子,它们一般是依靠电荷极化而获得微弱的引力,即范德瓦尔斯力形成键合。这是一种最弱的物理结合,称作分子键结合。完全由分子键结合的晶体称为分子晶体。

在陶瓷材料中,层状硅酸盐结构的粘土层与层之间主要通过分子键使之联接成整体,在云母型矿物结构、石墨结构等结构中分子键也都是很重要的结合方式。

4. 氢键与氢键晶体

在无机晶体中一种特殊的但常见的结合是氢离子在两个阴离子之间形成的一种较强的键,即氢键。氢键主要是离子性的,而且只与高电负性的阴离子 O^{2-} 和 F^- 形成,绝大多数氢键具有饱和性与方向性。这个键在水、冰和很多含氢、氧的化合物,如水合盐类等的结构中是很重要的,它导致HF和某些有机酸的聚合以及很多对于无机胶、水泥等很重要的无机聚合物的形成。

5. 金属键

金属键与离子键、共价键一样是一种重要的化学键,但就陶瓷而言,并不十分重要。

6. 实际陶瓷材料的结合键

虽然陶瓷材料的键性主要为离子键和共价键,但实际上许多陶瓷材料的结合键处于以上所述的键之间,存在许多中间类型,它们的电子可以从典型的离子型排布逐渐变化到共价键所特有的排布。键的离子性程度可用电负性的概念作半经验性的估计。电负性可以衡量价电子被正原子实吸引的程度,电负性显著不同的元素之间的相互结合是离子性的,而具有相近电负性原子之间的相互结合从本质上讲是共价性的。表1-2为典型化合物陶瓷材料的结合键特点。

表 1-2 化合物陶瓷材料的结合键

化合物	LiF	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiC	Si
电负性(eV)	3.0	2.3	2.0	1.7	1.2	0.7	0
离子键(%)	89	73	63	51	30	11	0
共价键(%)	11	27	37	49	70	89	100

1.2 陶瓷材料的晶体结构

陶瓷的绝大部分为晶体材料。晶体是由原子或分子周期性排列组成的,最稳定的晶体结构要求原子堆积最紧密,并同时满足每个原子价键数、原子大小和价键方向等的要求。晶体学有关空间点阵的概念对陶瓷材料是完全适用的。

1.2.1 离子的组合与鲍林规则

以离子键为主的晶体(一般为卤化物、氧化物和硅酸盐)的结构主要取决于正负离子如何结合在一起,同时又能具有最大的静电引力和最小的静电斥力。晶体结构中的离子排列属于能量最低状态,不同排列之间的能量差别一般很小。通过对晶体结构的长期研究,鲍林提出了五条规则,成功地解释了大多数离子型晶体结构。这些规则不仅对复杂离子晶体结构的理解具有重要的实用意义,而且对共价键结合并同时具有部分离子键性质的晶体也具有意义。但对于完全为共价键结合的晶体,这些原则是不适用的。

1. 鲍林第一规则

鲍林第一规则把正离子配位体看成是离子晶体的结构单元。在稳定的结构中,这样的基本单元在三维空间的排布应该使次近邻的相互作用最为有利。一个稳定的结构不仅在宏观范围内是电中性的,在原子尺度上也必须是电中性的。

鲍林第一规则指出:晶体结构中每一个正离子周围的负离子形成一个配位多面体,负离子占据配位多面体的各个顶角位置,正、负离子的半径之和决定了它们之间的距离,两种离子的半径比决定了配位数(正离子周围的负离子)。

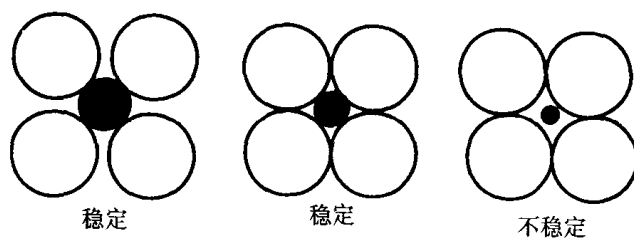


图 1-2 稳定与不稳定的配位构型

从图 1-2 可以看出:为什么两种离子半径之比会影响配位数。当负离子半径大于一定的临界值时,在给定尺寸的中心,正离子就不可能与周围所有的负离子接触。当配位数一定时,只有在正离子与负离子半径比大于某个临界值时才是稳定的。这些极限条件表示在图 1-3 中。

晶体结构中的负离子周围也存在正离子的配位多面体,其临界半径比同样也控制着负离子周围正离子的配位数。一般情况下负离子比正离子大,如表 1-3 和表 1-4 所示,因此一个结构的临界半径比通常是由正离子周围负离子配位情况来决定的,所以鲍林第一规则强调的

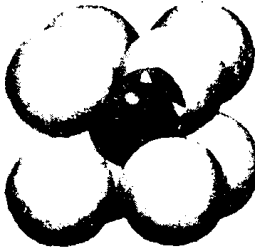
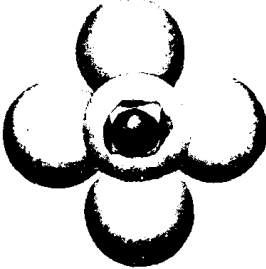
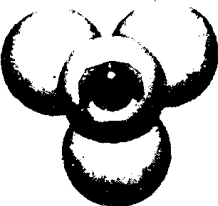
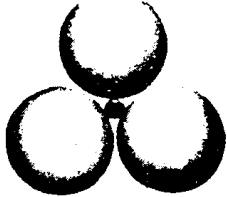

配位数	中心离子周围离子的配置	阳离子和阴离子半径比的范围	
8	立方体的角	≥ 0.732	
6	八面体角	≥ 0.414	
4	四面体角	≥ 0.225	
3	三角形的角	≥ 0.155	
2	直线	≥ 0	

图 1-3 不同配位数的临界半径比

是正离子配位多面体。

对给定的一对离子,其离子半径比给出了正离子配位数的上限。一般情况下,在几何上允许形成比这个配位数更小的任何结构类型,然而最稳定的结构总是具有最大容许的配位数。因为晶体的静电能会随着相互接触的异号离子数的增多而明显降低。图 1-3 所给出的临界半径比也并不是不可变动的,因为在讨论几何排列时把离子看成刚性球体,如果配位数增加使静电能的增加超过了使周围离子形变所消耗的能量,则配位数也可以大于离子半径比的限制。特别在中心正离子荷电量较大或周围负离子原子序数高、尺寸大、容易变形时,这种情况就显得特别重要。具有方向性的共价键的存在对这种情况也有影响。表 1-5 给出了一些实验测定的配位数与预计值的比较。