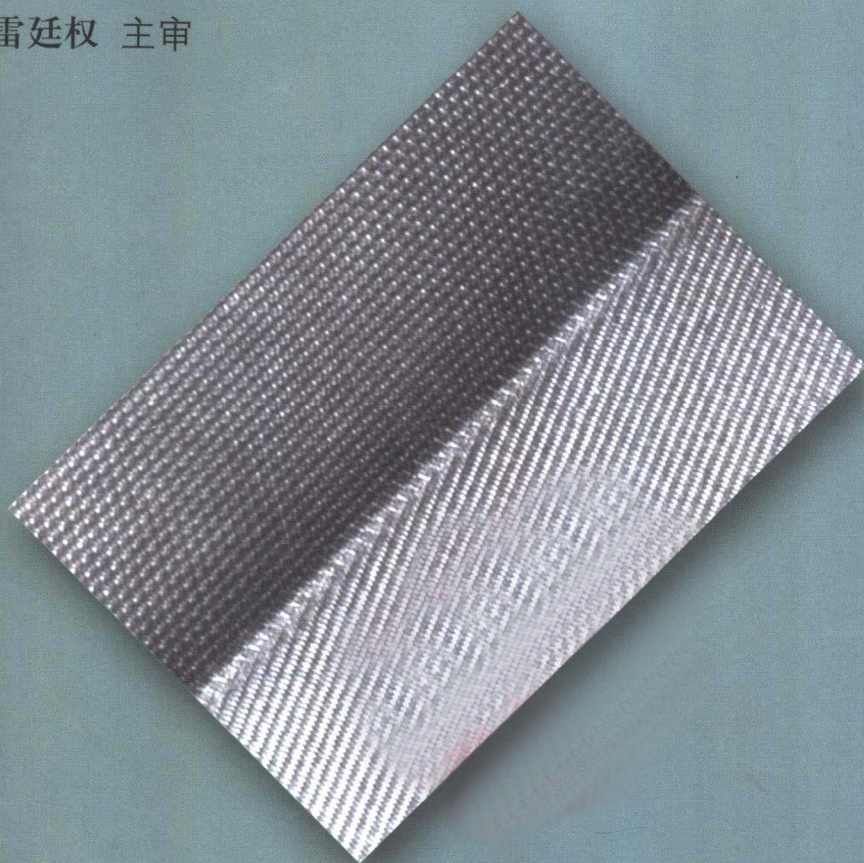


CERAMIC
MATERIALS

陶瓷材料学

周 玉 编著
雷廷权 主审

(第二版)



科学出版社
www.sciencep.com

陶 瓷 材 料 学

(第二版)

周 玉 编著

雷廷权 主审

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书以成分、组织、性能之间的关系为主线,系统地分析和阐述了陶瓷的化学键类与分子结构、晶体结构与晶体缺陷、相平衡与相图、扩散与相变、显微组织形成、陶瓷的韧化、陶瓷材料的力学性能及抗热震性等。本书内容全面,结构完整,层次分明,并附有英文专业词汇索引。

本书可作为材料专业本科生和研究生教材,也可供从事陶瓷材料研究和生产的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

陶瓷材料学/周玉编著. —2 版. —北京: 科学出版社, 2004
ISBN 7-03-013927-5

I. 陶… II. 周… III. 陶瓷—无机材料 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 082997 号

责任编辑:马长芳 董 斌 / 责任校对:鲁 素
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:耕者创作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1995 年 8 月哈尔滨工业大学出版社第一版

2004 年 11 月第 二 版 开本:B5(720×1000)

2004 年 11 月第一次印刷 印张:24

印数:1—3 000 字数:470 000

定价:48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

第二版 前 言

《陶瓷材料学》(第一版)于1995年在哈尔滨工业大学出版社出版发行,经三次印刷,发行量已达5500册,并由台湾中央图书出版社购买版权(经修订后)于1998年在台湾出版发行。本书是一本专业性较强的专著,其中相当部分内容是作者及其合作者多年科研成果的提炼,全书以材料的成分—工艺—组织结构—性能及其之间关系为主线,从材料学的角度进行论述,在阐述共性理论的基础上,融入大量的实际例证,既有理论统领,又有试验结果支撑。

此次修订主要对其中一部分内容进行修改和补充,将作者课题组近年来的部分相关的科研成果融入其中,同时将该领域世界上具有典型性的最新成果纳入书中。具体修订方案如下:

(1) 在开头加上“绪论”部分(由周玉执笔),其内容包括陶瓷材料的概念、分类和特点等。

(2) 第1章中删去“晶体几何学”一节(因为在X射线衍射、电子显微镜、金属学及材料科学基础等书中均有介绍);增加“共价型晶体的结构与性质”一节,介绍Si、SiC和金刚石等典型共价型晶体的结构与性质,并与典型离子型晶体进行对比(由温广武执笔)。

(3) 在第2章“非晶态与玻璃结构”中增加关于非晶态的晶化及其纳米晶的析出一节,并增加非晶相在陶瓷相组成中的作用与利弊方面的内容(由温广武执笔)。

(4) 在第5章“陶瓷的相图”中增加若干二元及三元系的实例(由周玉执笔)。

(5) 在第6章中增加“陶瓷复合材料的界面”一节(由叶枫执笔)。

(6) 在第7章中陶瓷的铁电相变部分,除 BaTiO_3 外,增加 LiTaO_3 及SBT相变的内容(由王文执笔)。

(7) 在第9章中增加陶瓷材料的原位增韧的内容(由叶枫执笔)。

由于作者水平所限,书中恐有不当之处,敬请读者批评指正。

作 者

2004年6月

第一版 前 言

新型陶瓷（或称精细陶瓷），是近年来在传统陶瓷基础上发展起来的新型材料。由于它既具有传统陶瓷耐高温、耐磨损、耐腐蚀的特点，又具有相对于传统陶瓷高强高韧的优良特性，因而在航天航空等国防尖端技术领域和机械、冶金、化工等一般工业领域均有着广阔的应用前景。目前，世界各工业发达国家都投入大量的人力和物力进行新型陶瓷材料的研究。在欧洲的尤里卡计划、美国的星球大战计划及日本的 21 世纪新材料发展战略规划中，都将新型陶瓷材料列为重要的发展项目。我国有关新型陶瓷材料的研究虽起步较晚，与世界发达国家相比，有一定的差距，但发展很快，不少高等院校及科研院所都开展了陶瓷材料的研究，并取得了显著成果。国家自然科学基金、国家 863 高技术及国家“七五”、“八五”科技攻关项目都将新型陶瓷材料研究列为重要的研究课题。与此同时，有关高等院校及科研院所相继为本科学生及研究生开设了陶瓷材料课程，但到目前为止，国内尚未见到从材料学角度对新型陶瓷的化学成分、组织结构、力学性能及其相互关系进行系统论述的专著或教材，因此，无论是科研还是教学，都亟需出版一部《陶瓷材料学》。

本书在写作过程中，充分利用金属材料专业研究微观组织结构的特点，同时吸收硅酸盐化学专业在分子结构、化学合成上的长处，从材料学的角度，以成分、组织和性能之间的关系为主线，系统地分析和阐述了陶瓷的化学键类、晶体结构与缺陷、相平衡与相图、扩散与相变、陶瓷的微观组织形成、陶瓷的韧化、陶瓷材料的力学性能及抗热震性。全书共分 12 章，其中第 1 章中的第五节由温广武执笔，第 12 章由贾德昌执笔，其余各章节全部由周玉执笔。全书由周玉教授统稿定稿，并经国际热处理联合会主席、哈尔滨工业大学教授雷廷权审阅。本书是黑龙江省重点图书。

本书在图片引用方面得到了国内外专家学者的大力支持与热情帮助，他们有的寄来原始图片，有的寄来复印件，有的来信表示同意在本书中翻拍。在此，谨向曾对本书的引用给予支持的同行专家和学者表示最诚挚的谢意，并特别感谢郭

景坤教授、黄勇教授、张宗涛博士、佐久間健人教授、越後谷淳一教授、Tzer-Shin Sheu 教授和 I. J. Brennan 博士的帮助和支持。

由于作者水平有限，书中不当之处在所难免，敬请同行专家批评指正。

作 者

1995 年 8 月

于哈尔滨工业大学

目 录

绪论	1
0.1 陶瓷材料发展历史及其概念的内涵	1
0.2 陶瓷材料的分类	2
0.3 陶瓷材料的特点	3
第1章 陶瓷的晶体结构	5
1.1 原子间的结合力	5
1.2 陶瓷的晶体结构	8
1.3 代表性晶体结构	13
1.4 硅酸盐晶体结构	23
1.5 离子型晶体的结构与性质	35
1.6 共价型晶体的结构与性质	40
参考文献	41
第2章 非晶态与玻璃结构	42
2.1 非晶态	42
2.2 玻璃结构	45
2.3 非晶的晶化	47
2.4 无机玻璃的种类	51
参考文献	53
第3章 晶体缺陷	55
3.1 点缺陷	55
3.2 不定比化合物	57
3.3 位错(线缺陷)	61
3.4 晶界	66
参考文献	70
第4章 陶瓷中的扩散	72
4.1 扩散定律及其解	72
4.2 扩散机理与扩散系数	79

4.3 热激活过程的扩散·····	81
4.4 扩散与温度、杂质的关系·····	85
4.5 晶态化合物中的扩散·····	88
4.6 位错、晶界和表面扩散·····	97
4.7 玻璃中的扩散·····	102
4.8 扩散与离子传导·····	106
参考文献·····	107
第5章 陶瓷的相图·····	109
5.1 热力学与相平衡·····	109
5.2 单组元体系相图·····	113
5.3 二元相图·····	115
5.4 三元相图的特征·····	132
5.5 三元共晶与包晶反应·····	141
5.6 可置换式盐化合物相图·····	148
参考文献·····	152
第6章 陶瓷的显微组织·····	154
6.1 单相多晶陶瓷显微组织·····	154
6.2 复相多晶陶瓷的显微组织·····	156
6.3 晶界与晶界相·····	158
6.4 陶瓷复合材料的显微组织·····	159
6.5 陶瓷基复合材料的界面·····	162
参考文献·····	166
第7章 陶瓷中的无扩散型相变·····	168
7.1 相变级数与类型·····	168
7.2 ZrO_2 基陶瓷中的 $c \rightarrow t'$ 无扩散相变·····	170
7.3 ZrO_2 基陶瓷中的 $t \rightarrow m$ 马氏体相变·····	176
7.4 BaTiO_3 介电陶瓷中的相变·····	185
参考文献·····	188
第8章 陶瓷中的扩散型相变·····	190
8.1 过饱和固溶体中的析出·····	190

8.2 调幅分解	197
8.3 共晶及共析反应	201
参考文献	204
第9章 陶瓷的韧化	206
9.1 相变韧化	206
9.2 纤维韧化	218
9.3 短纤维、晶须及颗粒韧化	227
参考文献	237
第10章 陶瓷的机械性能	239
10.1 弹性性能	239
10.2 硬度	246
10.3 强度	250
10.4 断裂韧性	262
参考文献	277
第11章 陶瓷材料的塑性变形及蠕变	280
11.1 陶瓷的塑性变形行为	280
11.2 陶瓷的超塑性	293
11.3 陶瓷材料的蠕变	301
参考文献	316
第12章 陶瓷的热学性质和抗热震性	319
12.1 热学性质	319
12.2 热应力	338
12.3 陶瓷材料的抗热震性	342
参考文献	363
附录 英文专业词汇索引	366

绪 论

0.1 陶瓷材料发展历史及其概念的内涵

陶瓷是人类生活和生产中不可缺少的一种材料。陶瓷产品的应用范围遍及国民经济各个领域。它的发展经历了从简单到复杂、从粗糙到精细、从无釉到施釉、从低温到高温的过程。随着生产力的发展和技术水平的提高,各个历史阶段赋予陶瓷的涵义和范围也随之发生变化。

传统的陶瓷和日用陶瓷、建筑陶瓷、电瓷等都是采用黏土类及其他天然矿物原料,经过粉碎加工、成型、烧结等过程而得到器皿的。由于它使用的原料主要是硅酸盐矿物,所以归属于硅酸盐类材料。生产的发展与科学技术的进步要求充分利用陶瓷材料的力学性质和物理化学性质,因而制造出许多新的品种,使陶瓷从古老的工艺与艺术领域进入现代材料科学的行列中。这些陶瓷新品种,如高温陶瓷(氧化物: Al_2O_3 、 SiO_2 、莫来石;非氧化物: SiC 、 Si_3N_4)、超硬刀具及耐磨陶瓷(CBN 、 Si_3N_4 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$ 、 B_4C 等)、介电陶瓷(BaTiO_3)、压电陶瓷(PZT)、集成电路板用高导热陶瓷(AlN)、高耐腐蚀性的化工及化学陶瓷等常称为特种陶瓷。特种陶瓷的生产过程虽然基本上还是沿用粉末原料处理—成型—烧结这种传统的工艺方法,但所采用的原料已不单单是天然矿物,而是扩大到经过人工提纯加工或合成的化工原料,组成范围已扩展到无机非金属材料的范畴。

现代陶瓷材料是以特种陶瓷为基础,由传统陶瓷发展起来的,具有与传统陶瓷不同的鲜明特点的一类新型陶瓷。它早已超出了传统陶瓷的概念和范畴,是高新技术的产物。因此说,陶瓷材料是一门古老而又年轻的学科。

所谓现代陶瓷材料,即无机非金属材料,它是与金属和有机材料相并列的三大类现代材料之一,也是除金属材料和有机材料以外其他所有材料的统称。

本书讨论的对象是现代陶瓷材料或称现代无机非金属材料。

现代陶瓷材料具有高新技术内涵,与传统材料相比,主要具有以下三个特点:

- (1) 以现代科技发展的要求为背景,是现代科技发展的产物,为高新技术产品。
- (2) 制造工艺复杂,需要现代科技成果的指导,因而为技术知识密集型产品。
- (3) 具有优异的或特殊的性能,能满足高新技术产业的要求。

0.2 陶瓷材料的分类

随着生产与科学技术的发展,陶瓷材料及产品种类日益增多。为了便于掌握各种材料或产品的特征,通常从不同的角度加以分类。

1. 按化学成分分类

(1) 氧化物陶瓷。氧化物陶瓷种类繁多,在陶瓷家族中占有非常重要的地位。最常用的氧化物陶瓷是 Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 CaO 、 Cr_2O_3 及莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_4$) 和尖晶石 (MgAl_2O_4) 等。陶瓷中的 Al_2O_3 和 SiO_2 相当于金属材料中的钢铁和铝合金一样被广泛应用。表 0.1 中列出了一些氧化物陶瓷;硅酸盐亦属氧化物系列,如 ZrSiO_4 、 CaSiO_3 等;复合氧化物,如 BaTiO_3 、 CaTiO_3 等亦属此类。

(2) 碳化物陶瓷。碳化物陶瓷一般具有比氧化物更高的熔点。最常用的是 SiC 、 WC 、 B_4C 、 TiC 等。碳化物陶瓷在制备过程中应有气氛保护。

(3) 氮化物陶瓷。氮化物中应用最广泛的是 Si_3N_4 ,它具有优良的综合力学性能和耐高温性能。另外, TiN 、 BN 、 AlN 等氮化物陶瓷的应用也日趋广泛。最近刚刚出现的 C_3N_4 , 可望其性能超过 Si_3N_4 。

(4) 硼化物陶瓷。硼化物陶瓷的应用并不很广泛,主要是作为添加剂或第二相加入其他陶瓷基体中,以达到改善性能的目的。常用的有 TiB_2 、 ZrB_2 等。

表 0.1 陶瓷按化学成分分类表

氧化物	Al_2O_3 、 SiO_2 、 MgO 、 Cr_2O_3 、 BeO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 B_2O_3 、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Y_2O_3 、 CaO 、 CeO_2 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 BaTiO_3 、 CaTiO_3 、 PbZrTiO_3 、 ZrSiO_4
碳化物	SiC 、 TiC 、 WC 、 ZrC 、 B_4C 、 HfC 、 TaC 、 Be_2C 、 UC 、 VC 、 NbC 、 Mo_2C 、 MoC
氮化物	Si_3N_4 、 TiN 、 BN 、 AlN 、 C_3N_4 、 ZrN 、 VN 、 TaN 、 NbN 、 ScN
硼化物	TiB_2 、 ZrB_2 、 Mo_2B 、 WB_6 、 LaB_6 、 HfB 、 WB 、 ZrB

2. 按性能和用途分类

(1) 结构陶瓷。结构陶瓷作为结构材料用来制造结构零部件,主要使用其力学性能,如强度、韧性、硬度、模量、耐磨性、耐高温性能(高温强度、抗热震性、耐烧蚀性)等。上面讲到的按化学成分分类的四种陶瓷大多数均为结构陶瓷,如 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 ZrO_2 都是力学性能优越的代表性结构陶瓷材料。

(2) 功能陶瓷。功能陶瓷作为功能材料用来制造功能器件,主要使用其物理性能,如电性能、磁性能、热性能、光性能、生物性能等。例如铁氧体,铁电陶

瓷主要使用其电磁性能,用来制造电磁元件;介电陶瓷用来制造电容器;压电陶瓷用来制作位移或压力传感器;固体电解质陶瓷利用其离子传导特性可以制作氧探测器;生物陶瓷用来制造人工骨骼和人工牙齿等。高温超导材料和玻璃光导纤维也属于功能陶瓷的范畴。

值得提出的是,上述分类是相对的,而不是绝对的。结构陶瓷和功能陶瓷有时并无严格界限,对于某些陶瓷材料,二者兼而有之。如压电陶瓷,虽然可将它划分为功能陶瓷之列,但对其力学性能,如抗压强度、韧性、硬度、弹性模量亦有一定的要求。首先必须有足够的强度,在承受压力时不致破坏,才能实现其压电特性。另外,如高温结构陶瓷或航天器防热部件用抗热震耐烧蚀陶瓷,虽属结构陶瓷之列,但抗热震性不但决定于它本身的强度、韧性、模量,而且导热系数、热膨胀系数也与力学性能一样,对抗热震性有着十分重要的影响。耐腐蚀性是化工陶瓷(如耐酸泵)的重要性能,但要求其必须具有一定的力学性能,才能满足承载要求。陶瓷超导材料就是因为脆性大,做成导线困难,因而目前尚不能进入实际应用阶段。综上所述,不论是结构陶瓷还是功能陶瓷,力学性能是陶瓷材料的最基本性能,只不过是不同用途对力学性能要求的高低不同而已。

本书所讨论的对象是以结构陶瓷为主。

0.3 陶瓷材料的特点

1. 陶瓷材料的性能特点

众所周知,金属材料(纯金属或合金)的化学键大都是金属键,是由金属正离子和充满其间的电子云所组成。金属键没有方向性,因此金属有很好的塑性变形性能。而作为无机非金属化合物的陶瓷来讲,其化学键是离子键和共价键。这种化学键有很强的方向性和很高的结合能。因此,陶瓷材料很难产生塑性变形,脆性大、裂纹敏感性强。这就是陶瓷材料的致命弱点。但也正是由于它具有这种化学键类型,因而结构陶瓷具有一系列比金属材料优异的特殊性能。

- (1) 高硬度,决定了它具有优异的耐磨性;
- (2) 高熔点,决定了它具有杰出的耐热性;
- (3) 高化学稳定性,决定了它具有良好的耐蚀性。

尽管陶瓷材料有如此优异的特殊性能,但其致命的缺点——脆性,限制了其特性的发挥和实际应用。因此,陶瓷的韧化成为世界瞩目的陶瓷材料研究领域的核心课题(详见第9章陶瓷的韧化)。

2. 现代(先进)陶瓷与传统陶瓷的比较

现代陶瓷与传统陶瓷相比,从原料组成、制备工艺、组织结构及性能均有显

著的区别。表 0.2 给出二者的对比情况。

表 0.2 传统陶瓷与现代陶瓷的对比

性 质 种 类	化学成分	组织结构	烧结温度	力学性能
传统陶瓷	多元化合物复合物、天然矿物	多孔体表面上釉	$\leq 1300^{\circ}\text{C}$	强度韧性低
现代陶瓷	人工提纯或合成高纯组元	致密无孔不上釉	$> 1300^{\circ}\text{C}$	高强高韧

第 1 章 陶瓷的晶体结构

1.1 原子间的结合力

1.1.1 化学键

晶体中的原子间是靠化学键（结合力）结合的。化学键的种类有共价键（covalent bond）、离子键（ionic bond）、金属键（metallic bond）三种强结合键以及范德华键（Van der Waals bond）和氢键（hydrogen bond）两种弱结合键。平时常见的固体中的原子间都是以强键结合的。对于陶瓷材料来讲，其化学键主要是离子键和共价键。

1.1.2 电负性

在实际陶瓷材料中，纯粹的离子键或纯粹的共价键物质几乎是没有的，绝大多数陶瓷的化学键都是介于离子键与共价键之间的混合键。为了判断某种陶瓷化学键的离子结合程度，可以用电负性这一参数来作为衡量的标准。表 1.1 列出了由 Pauling 给出的元素的电负性值^[1,2]。

表 1.1 元素的电负性^[1,2]

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

一般情况下，可以用经验公式（1.1）估算由 A、B 两种元素组成的陶瓷中离子键性比例。

$$P_{AB} = 1 - \exp[-(x_A - x_B)^2/4] \quad (1.1)$$

式中， x_A 、 x_B 分别为 A、B 元素的电负性， P_{AB} 为陶瓷的离子键性比例，即 x_A 与 x_B 的差值越大，离子键性越强，或者说离子键性比例越大。反之， x_A 与 x_B

的差值越小, 共价键性比例越大。当 $x_A = x_B$ 时, 成为纯粹的共价键。表 1.2 给出部分二元素陶瓷的电负性及离子键性与共价键性的比例。可以看出, CaO 及 MgO 等氧化物的离子键性强, 而 WC 及 SiC 等共价键性强。一般来说, 氧化物的离子键性要比碳化物及氮化物强。

表 1.2 陶瓷的离子键性与共价键性比例^[3]

材 料	CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	TiN	Si ₃ N ₄	BN	WC	SiC
电负性差	2.5	2.3	2.1	2.0	1.9	1.7	1.5	1.2	1.0	0.8	0.7
离子键性比例	0.79	0.73	0.67	0.63	0.59	0.51	0.43	0.30	0.22	0.15	0.12
共价键性比例	0.21	0.27	0.33	0.37	0.41	0.49	0.57	0.70	0.78	0.85	0.88

1.1.3 离子型晶体的结合能与马德隆常数

构成晶体的各原子间靠化学键(结合力)的作用而相互吸引, 这种结合力随原子间距离的缩小而增大, 但各原子间不能无限地靠近, 而有一个最小的临界距离。这是因为原子间距离太近时, 原子核外电子云相互重叠而产生排斥力, 原子间的距离就是靠这种吸引力和排斥力的平衡所决定的。原子间结合能(内能)如图 1.1 所示。原子间的相互作用常常用结合能 U 来表征, 即

$$U = \frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (1.2)$$

式中, r 为原子间距离, A 、 B 为常数, 右侧的两项分别表示引力和斥力。

在 $r=r_0$ 时内能最低, 即结合力最强, 也最稳定。 r_0 为绝对零度时的离子间距。由 $dU/dr=0$ 可得

$$U_0 = A \left(\frac{m-n}{n} \right) \frac{1}{r_0^n} \quad (1.3)$$

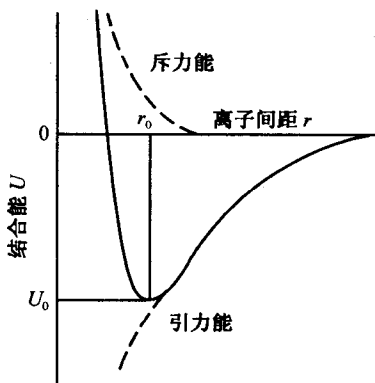


图 1.1 原子间结合能

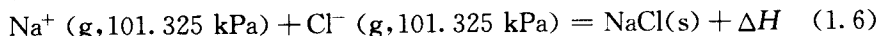
这就是物质的结合能, 它相当于将固体物质分解成原子或离子所需要的能量。以一离子键为例, 电荷为 $+Ze$ 及 $-Ze$ 的两离子间的静电引力为 $(Ze)^2/r^2$, 当原子间距为 r_0 时, 引力能为

$$U_0 = \int_{\infty}^{r_0} \frac{(Ze)^2}{r^2} dr = -\frac{(Ze)^2}{r_0} \quad (1.4)$$

上式只表示一对阴阳离子之间的引力能, 也称晶格能。但对实际离子型晶体来说, 由于库仑场的作用距离较远, 在相当距离范围内的离子间均有相互作用, 因此, 必须考虑相当数量的离子间相互作用的叠加进行计算。其叠加结果, 静电引力能的总和可以通过马德隆常数 (Madelung constant) M 用下式计算:

$$U = -M \frac{(Ze)^2}{r_0} \quad (1.5)$$

M 与阳离子及阴离子之间的相互排列规律有关, 即与晶体结构有关。现以 NaCl 结构为例来求晶格能及马德隆常数。设通过如下反应形成 NaCl:



式中, ΔH 为生成热, 为一对正负离子的气体, 生成固态晶体时所放出的能量, 即为 NaCl 的晶格能。

对于共价键晶体来说, 只要把所有相邻全部原子形成共价键时的 ΔH 相加 (代数求和), 即得到整个晶体的晶格能。但对于离子键晶体来说, 则不能简单叠加, 而必须考虑不同距离的离子间产生的性质不同的作用的叠加。距离为 r 的两个一价离子间的库仑场能为

$$U = \pm \frac{e^2}{r} \quad (1.7)$$

式中, e 为电荷, 当两离子同号时取正值, 异号时取负值。如图 1.2 所示, 以 Na^+ 为原点, 并设 Na^+ 与 Cl^- 间的最短距离为 x , 则 Na^+ 周围, 距离 x 的 Cl^- 有 6 个, 距离为 $\sqrt{2}x$ 的 Na^+ 有 12 个, 距离为 $\sqrt{3}x$ 的 Cl^- 有 8 个, 距离为 $2x$ 的 Na^+ 有 6 个, 以此类推, 则原点的 Na^+ 所得到的库仑场能为

$$U_a = -\frac{e^2}{x} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \dots \right) \quad (1.8)$$

如将括号中的部分用 M 代表, 则有

$$U_a = -\frac{Me^2}{x} \quad (1.9)$$

式中的 M 是一个收敛级数, 将其中项的顺序进行变化, 使其快速收敛并求和, 所得到的数值称为马德隆常数。表 1.3 列出了部分陶瓷的 M 值。

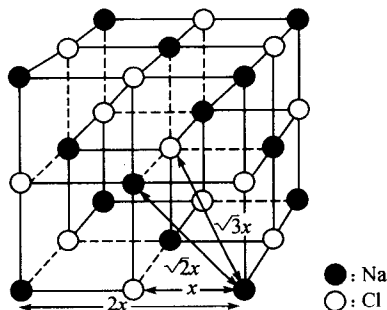


图 1.2 NaCl 结构中的 Na^+ 与其他离子的间距

表 1.3 部分晶体结构类型的马德隆常数

晶体结构类型	马德隆常数 M 值
NaCl 型	1.748
CsCl 型	1.763
闪锌矿型	1.638
纤锌矿型	1.641
萤石型	5.039
金红石型	4.816
刚玉型	25.031

一般情况下,晶格能都以 1 mol 的晶格能的大小来度量,记为 U_1 ,因此要将上式乘以阿伏伽德罗常数 N_0 ,得

$$U_1 = N_0 \cdot U_a = -\frac{N_0 M e^2}{x} \quad (1.10)$$

考虑到离子间的排斥力 $U_r = B/x^n$, 利用式(1.2)可同时得

$$U_i = N_0 \left(-\frac{M e^2}{x} + \frac{B}{x^n} \right) \quad (1.11)$$

式中, M 为 5~12, B 为正数。 U_r 与 U_1 符号相反,有互相抵消的作用,但 U_r 所占比例为 10%~20%,所以可以认为 U_i 大部分为 U_a 。

从 U_a 的意义上讲,式中含有 M 、 e 、 x 三项。 M 取决于晶体结构类型, e 为常数,所以同一结构类型的晶体, U_a 只取决于 x 。例如, LiCl 与 NaCl 相比, x 值基本等于二者离子半径的和,即 $x_{\text{NaCl}} > x_{\text{LiCl}}$,所以 U_a 与 x 相反,即 $U_a(\text{LiCl}) > U_a(\text{NaCl})$,晶格能的实际测定结果也是如此。

1.2 陶瓷的晶体结构

1.2.1 基本结构

由于陶瓷(无机非金属)是化合物而不是单质,所以其晶体结构不像金属与合金那样简单,而是复杂多样。要了解陶瓷复杂多样的晶体结构,还必须从简单的基本结构入手。首先假定构成晶体的原子为球形,同种原子(单质晶体)或多种原子(化合物)球,按不同的方式排列堆积便构成了不同的陶瓷晶体。

现在考虑半径为 r 的同种球在平面上一层层堆积,按最密的堆积方式(图 1.3),第一层构成正六边形,球心 A 为原子中心即晶格阵点。在第一层上再堆积第二层时,则位置有 B 和 C 两种选择,如果第二层选 B 位置,则第三层还有 C 和 A 两种选择。第三层如果选择 C 位置,则层堆积原子位置顺序为 $ABCACB C \dots$,三层为一个周期,此为面心立方结构。如果第三层选择 A 位置,则层堆积原子位置顺序为 $ABABAB \dots$,二层为一个周期,此为密排六方结构。

1. 面心立方结构 (FCC)

在图 1.3 中各层如按 $ABCACB \dots$ 顺序排列,在立方点阵晶胞中,原子的坐标只能是 (000) 、 $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ 、 $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ 及 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$,即如图 1.4 所示的面心立方(face centered cubic, FCC)结构。在这种 FCC 单胞中,原子位于 8 个顶角及 6 个面心上,晶格常数 $a=b=c$,且三轴相互垂直。图 1.4 中画阴影的面为 (111) 面。与图 1.3 中的各层上六角形点阵相对应,即从晶体的 $[111]$ 方向上看下去,原子面的堆积顺序为 $ABCACB \dots$,这种结构是球填充结构模型中的最密排列结