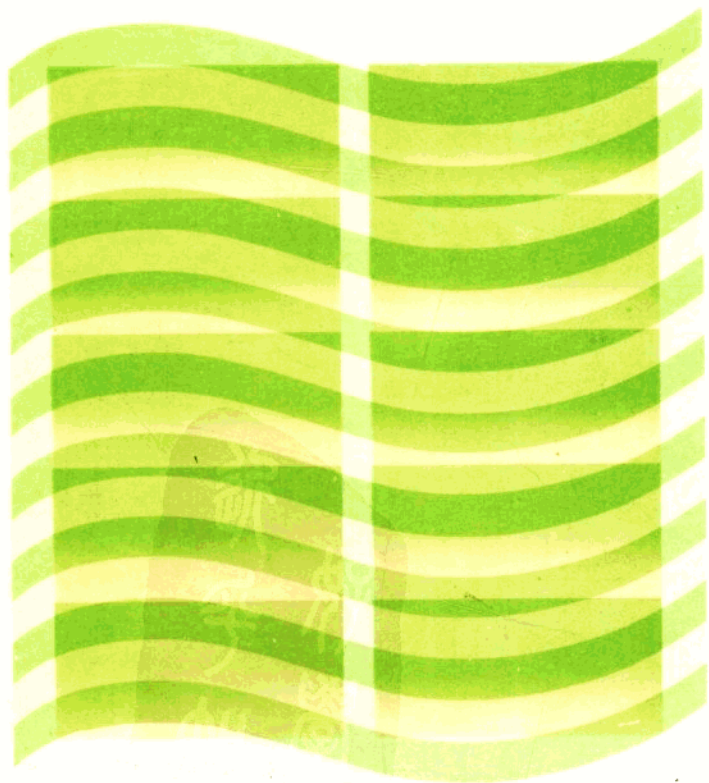


大專用書

精密陶瓷材料概論

現代新工業材料科學—基礎理論
大專機械電子化工適合選修教材



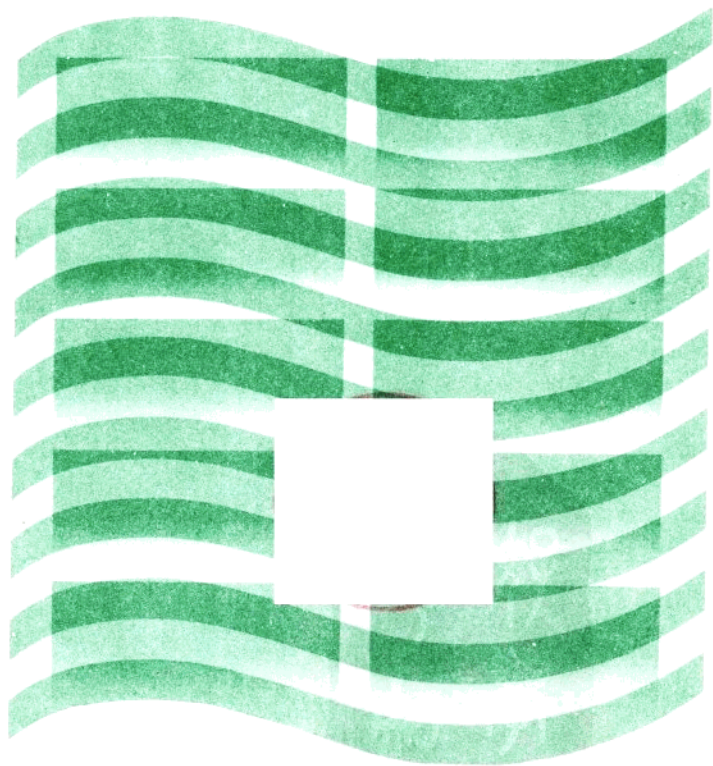
黃忠良編譯

復漢出版社印行

大專用書

精密陶瓷材料概論

現代新工業材料科學—基礎理論
大專機械電子化工適合選修教材



黃忠良編譯

復漢出版社印行

中華民國七十五年十月出版

精密陶瓷材料概論

版權所有
翻印必究

B 平裝 一六〇元
精裝 二〇〇元

譯著者：黃 忠 良

出版者：復 漢 出 版 社

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥〇〇三二五九一一三號

發行人：沈 岳 林

印刷者：國 發 印 刷 廠

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

目前尚難把陶瓷整理成單一學問體系，陶瓷性能受很多要因支配，以極度單純化、理想化的形態整理陶瓷也許容易偏離本質，但是，為促使技術進步，創出新物，總要有踏腳的基礎。

本書討論何謂陶瓷，如何製造，把物質加熱時的變化方向或速度如何決定，概括考察陶瓷全貌。第1章敘述陶瓷在材料中的地位與科學研究的範例。第2章介紹結晶中原子的結合與配列、燒結體的構造，言及粉體、纖維、膜等高次構造。第3章說明相與組成的安定性，扼要記述熱力學與相平衡，着重對陶瓷的應用。第4章敘述不均勻系的速度過程。第5章談到陶瓷科學今後的展望。

陶瓷科學剛起步，期望累積基礎資料、精細的理論，但願本書在此進展中有積極的助益。

編 者

1986年7月

目 次

第一章 引言	1
第二章 陶瓷的構造論	5
2-1 陶瓷構造的多次元性	5
2-2 結晶化學・結晶構造—原子的結合與配列	6
2-2-1 決定結晶構造的要因	6
2-2-2 陶瓷的代表性結晶構造與物性	10
2-2-3 固溶體	19
2-3 格子缺陷構造	20
2-4 燒結體構造	28
2-4-1 單結晶與多結晶體	28
2-4-2 粒界的構造和性質	29
2-4-3 陶瓷的高次構造	33
2-4-4 燒結體的特性分辨	36
2-5 多孔體	39
2-6 表面構造	45
第三章 熱力學與相平衡	47
3-1 序論—陶瓷的平衡	47
3-2 熱力學的基礎	48
3-2-1 熱力學位能—自由能	48
3-2-2 自由能G的性質	48
3-2-3 壓力、溫度與自由能的影響	49
3-2-4 純物質的平衡	51
3-2-5 組成不同的相之熱力學	53

3-2-6	組成不同的相之平衡	55
3-2-7	平衡的判定	57
3-2-8	熱力學資料的探索	57
3-3	平衡狀態圖	58
3-3-1	平衡狀態圖	58
3-3-2	相律	58
3-3-3	1 成分系平衡狀態圖	60
3-3-4	2 成分系平衡狀態圖	61
3-3-5	自由能—組成圖	63
3-3-6	3 成分系平衡狀態圖	64
3-3-7	與氣相有關之系之相平衡	65
3-3-8	安定狀態與準安定狀態	66
3-3-9	平衡狀態圖利用上的注意事項	67
3-4	應用	68
3-4-1	在 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 2 元系的準安定平衡—莫來石 相的舉動	68
3-4-2	$\text{M} - \text{Fe} - \text{O}$ 3 元系狀態圖	70
3-4-3	陶瓷的分配平衡	73
3-4-4	尖晶石型鐵氧磁體的陽離子分佈	74
3-4-5	陶瓷的蒸發	76
3-4-6	$\text{pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3$ 單相領域的測定	78

第四章 陶瓷的速度過程 80

4-1	序論	80
4-1-1	陶瓷的速度過程	80
4-1-2	速度過程的分類	81
4-1-3	速度過程的熱力學	82
4-2	速度論的基礎	85
4-2-1	反應速度式	85
4-2-2	活化能	87
4-2-3	遷移狀態理論	88

4-3	擴散	89
4-3-1	擴散的方程式	90
4-3-2	自己擴散與擴散	92
4-3-3	擴散係數	93
4-3-4	擴散的機構	94
4-3-5	陶瓷的擴散係數	96
4-4	核生成與成長	97
4-4-1	核生成的熱力學	98
4-4-2	核生成速度	100
4-4-3	等溫核生成	101
4-4-4	成長過程	102
4-4-5	1成分系的新相成長	103
4-4-6	從2成分系的單一固相成長新相	104
4-5	燒結	106
4-5-1	燒結現象—何謂燒結	106
4-5-2	燒結的熱力學	107
4-5-3	燒結的速度論	111
4-5-4	燒結的實現	114
4-5-5	氣孔與粒界的相互作用	117
4-5-6	支配燒結的因子	120
4-6	相轉移與固相反應	124
4-6-1	伴有相變化的速度過程之分類	125
4-6-2	相轉移與固相反應的熱力學	125
4-6-3	速度理論	126
4-6-4	固相反應的機構	130
4-6-5	速度式	132
4-6-6	影響速度的要因	135

第五章 陶瓷科學今後的展望138

第一章 引言

陶瓷是繼金屬、塑膠之後的第三材料，也是建立高科技時代的新素材盟生。所謂第三是指材料科學始於金屬，展開到塑膠而得輝煌的成果，陶瓷則是擺脫經驗至上主義，漸整備材料科學的體系。高科技時代要求的素材須具備高機能性、高精密性，陶瓷兼具耐熱性、耐蝕性、硬質性，皆屬高科技必要的基本特性，隨研究的推進，會陸續發見有新機能的物質、構造、材料。偶然要素多的發見形態稱為發掘（serendipity）。以科學手法探索、開發新材料的手法稱為材料設計，陶瓷的材料科學尚未確立是不幸，也是幸，因為這表示今後陶瓷頗可期待，也表示有不少課題。

材料研究者應銘記材料是利用其機能，材料並非用為材料。若開發機能更優秀的新素材，現有材料就不再有用了。或有同等機能的廉價材料供應的話，就被取而代之。材料開發的目標是「改善機能」、「改善形狀賦予性」。人類的文明與材料的關係如圖 1.1 所示，最近的考古學認

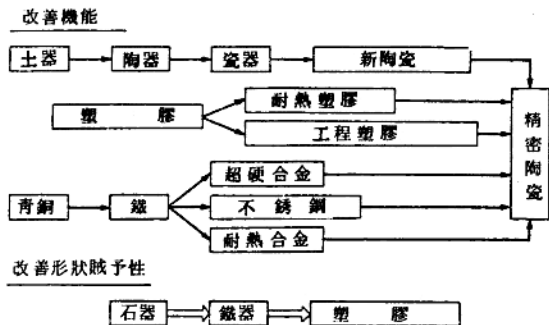


圖 1.1 材料開發的目標

爲人類的發祥與石器時代的開始接近同一時期。亦即人類最早用石塊製造石器，開拓文明，稱爲舊石器時代，也許是有了石器爲工具才能成爲人類。石器的機能是硬質性，可作成箭頭、斧頭等，人類才能狩獵，此時代的社會以狩獵爲主，而由石器支持。後來人類作出土器，成爲土器時代，土器用爲容器，可貯藏糧食等，產生農耕社會，這是靠土器實現。亦即新素材「土」改變了社會，石和土都是非金屬無機質固體，精密陶瓷繼承石材的硬質性和製造土器的燒結法。精密陶瓷似是回歸石器時代，精密陶器應是石器和土器的優性遺傳，子孫也是富變化而頗具個性的材料，人們都知陶瓷比金屬、塑膠耐用，但不可遺漏其感知機能。新素材常是時代的技術指標。日本在二次大戰後的復興中集中增產各種素材，又以鐵爲主角，高度成長的主角却是塑膠。但是，鐵、塑膠似已到窮途末路，景氣不再。另覓其次的主角，陶瓷應運而生。塑膠、鐵都是追求形狀賦予性。工廠生產錠塊或粒材。用戶才加工或希望的形狀，大量生產供給均質廉價的素材爲這些素材產業的使命，正因此才落入今天的不景氣。陶瓷本質上缺乏形狀賦予性，用戶通常無法變形，工廠一開始就須以必要的形狀生產，陶瓷不以易成形性取勝，而是利用其機能，不是鐵或塑膠的替身，而是利用高度機能的技術，本身就是高科技。研究陶瓷須瞭解其機能。

材料的機能是指物質有用的特性。爲使物質成爲材料，須附加有用的機能 and 希望的形狀。物質的特性取決於物質的構造，材料的機能取決於材料的構造。決定材料的構造，才能提供合成法。瞭解機能、構造，然後瞭解合成法，這是陶瓷科學的 3 要素（圖 1-2）。

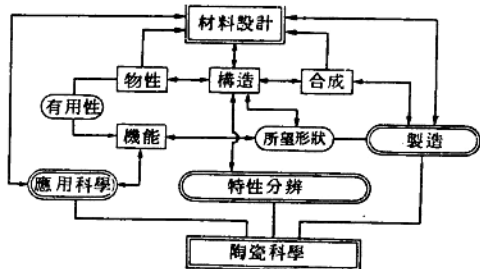


圖 1.2 陶瓷科學的構成

選擇或製造有希望形狀，希望機能的材料而供應的科學手段稱為材料設計。材料設計依材料的開發階段，可分類為之，第1階段是探索新型有用材料候補，第2階段是把第1階段發見的候補物質加工或有用的實用材料，第3階段從資料庫選擇必要材料。第1階段的材料設計又分類利用理論根據者與發掘的個案研究，增高發掘機率的相乘作用之期待（表1.1）。為產生新機能，導入相乘作用等不均質性的手法很有效。為製造可靠的材料，須追求新質性。為瞭解均質性或不均質性，須確立特性分辨手法。為正確評價物性，拾取有用機能，須開發應用科學的評價手法，圖1.3概示這些關係。

表1.1 新型有用物質的探索手法例

	事 例	手 法	備 考
理 論 探 索	超離子導電體 (NASICON等)	導電路徑的結晶化學檢討	現在也有電腦系統
	AlN放熱性基板	相信熱傳導率的理論推定值 以添加物除去AlN中的不純物	AlN以往的熱傳導率實測值小 AlN與 Y_2O_3 的相互作用
	高輝度螢光體 ($Y_2O_3:S:Eu$)	結晶場，導電性	也延用於 $Gd_2O_3:S:Tb$
	高感度氣體感知器 ($ZnO-Al_2O_3-LiF$)	以結晶化學考察燒結性、導電性控制	二段摻雜法
	氧離子導電體 ($ZrO_2+Y_2O_3$)	改善耐火物特性，格子缺陷化學解析	安定化鋯氧
	半導體鈦酸鋁	選擇添加劑改善燒結性	開拓吹風機等用途
發 掘	SiC放熱性基板	為開發耐熱強度材料而選擇燒結助劑	有評價技術 添加物有助於除去不純物
	濕度感知器 MgCr ₂ O ₄ -TiO ₂	鹽基-酸相互作用	也是安定的耐火物，淨化性良好
	NiO-ZnO, CuO-ZnO	p-n相互作用	也可用為氣體感知器
	ZnO-Li ₂ O-Cr ₂ O ₃ -V ₂ O ₅	主、客相互作用	結晶化學解析
對 相 互 作 用 的 期 待	氣體感知器 (NiO-ZnO, TiO ₂ -pd)	非歐姆性接觸	也可用為濕度感知器

在陶瓷開發中，發掘占很大部份，發掘是指「出發尋寶時，無意檢取路旁小石，竟比原先要找尋的更寶貴」，這也許帶點運氣，但其背景不只是幸運而已，以表1.1的SiC放熱性基板為例，為容易燒結耐熱強

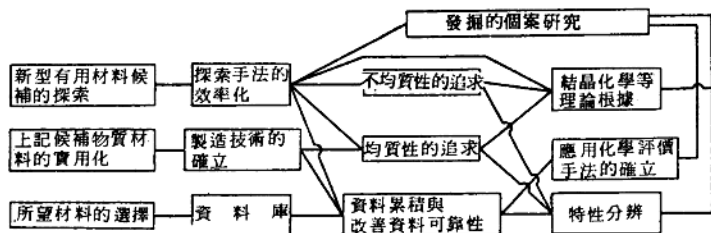


圖 1.3 材料設計的概念構成

度材料 SiC——亦即為改善形狀賦予性，研究中選擇燒結助劑，添加微量 BeO 時，不只耐熱強度材料的特性，絕緣性和傳導性也很良好，首須設定好課題，傾全力邁向目標。成果須有評價初期目的以外特性的餘裕，須有評價能力判斷其特性適用為放熱性絕緣基板，須能好好工作、好好遊戲、好好學習。為解析添加 BeO 是否有助於改善熱傳導性，有待詳細的特性分辨。結果，知道 SiC 粒子中的不純物因添加 BeO 而從粒子除去，這類似 AlN 所含不純物（氧）回添加 Y_2O_3 而成為 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 除去。不純物從粒子除去，粒子的結晶單純，原子比、原子量比也單純，燒結體也緻密，確保材料的均質性。把陶瓷當成學問時，須充分對比相對的概念而求瞭解。可對比的概念有下示 6 對。

- (1) 瞭解構造的多次元性與抽出最重要的構造次元。
- (2) 分辨特性與材料設計。
- (3) 追求均質性而改善性能與導入不均質性而創設新機能。
- (4) 理論推定與確保發掘能力。
- (5) 克服缺點與育成長處。
- (6) 追求精緻性與推展開放性。

本書抽出最重要的結晶化學構造，先介紹陶瓷科學中材料設計的重要性。

陶瓷科學是結合理論性與意外性、初步性與發展性、理學與技術的有趣學問。

第二章 陶瓷的構造論

2-1 陶瓷構造的多次元性

物性的起源在構造，不瞭解構造就不可能瞭解物性。材料製程即在形成顯出物性所必要的構造，但是，陶瓷的構造不單純，從電子層次到燒結體的粒子集合狀態，複合體的相互作用構造，陶瓷構造的次元可分為①物性論構造，②形態學構造，③相乘作用的構造。

物性論構造是指用單結晶研究物性的次元，亦即，電子軌道（混成軌道、配位子場所致的分歧、是否閉殼、電子分極等，尺寸為 $\text{\AA}$ 或更小）、離子或原子充填（配位數、充填的妥當當性等，尺寸為 $\text{\AA}$ 級）、結晶構造（對稱性、異方性等尺寸稍大於 $\text{\AA}$ 的構造）等。

形態學構造是指結晶子的大小、形狀（粒、膜、纖維等）、粒子的集合狀態（充填密度、結晶子配向性等）等。粒徑減小時，融點減低等特異物性是由於表面效果顯著。這是形態學效果影響物性論構造。燒結體的機械性破壞強度是密度大而微粒子時愈大，乃最依存於粒子集合狀態的物性。利用結晶子配向性的物性有壓電性、焦電性、磁性（特別是硬磁性等永久磁鐵的用法）等。

相乘作用的構造是2種以上的物質共存時，其界面附近因異種物質間的相互作用而發生新機能，有p-n接合所致的整流效果等，異於相加作用，產生全新的物性。陶瓷雖大都為單一物質，也是粒子與粒界的複合材料，有粒子與粒界的相互作用。純物質的單結晶物性與微粒子燒結體的物性有時完全不同。硫化銅之類單結晶時為化合物半導體，電子或正孔（電洞）的活動性大，幾無離子導電性。微粒子燒結體的電子、正孔活動性極低，離子却易動，成為離子導體。因粒子與粒界的相互作用而產生新物性之例有氧化鋅變阻體、鈦酸鋁系PTC熱阻體。氣體感知

器是利用多孔性陶瓷半導體與貴金屬觸媒與吸着氧、可燃性氣體之相互作用而呈現的導電率變化。很多人試行設計此次元的構造而開發新物性、機能。

物性論構造的結晶化學、結晶構造詳 2.2 節，格子缺陷構造詳 2.3 節，形態論構造及相乘構造的次元詳 2.4 節以下。

2-2 結晶化學・結晶構造—原子的結合與配列

2-2-1 決定結晶構造的要因

陶瓷處理的物質大都為離子結合（ionic bond，離子鍵）性，先討論支配離子結合性結晶構造的要因，常用 Pauling 五規則，以第 1 規則的一般性最高，這關連配位多面體，亦即「陰離子形成的配位多面體是陰陽離子各有一個，陰陽兩離子間的距離取決於半徑之和，陽離子的配位數取決於半徑比」，離子結合為中心力，大致是陽離子進入陰離子最密充填構造（closest packing structure）空隙在幾何學上可插入的位置而結合。陽離子被幾個陰離子包圍乃取決於陰離子半徑（ r_A ）對陽離子半徑（ r_C ）之比（ r_C/r_A ），此數稱為配位數（coordination number），表 2.1 為離子半徑比與配位數的關係。

以 4 配位為例說明表 2.1，為取 4 配位，理想的離子半徑比為 0.225， r_C/r_A 若小於 0.225，陽離子可在其空隙活動而不安定。在 0.225～0.413 的範圍，等方擴大周圍陰離子，陽離子會接觸全部 4 個陰離子，可安定占有該空隙，達 0.414 以上的話，從 4 配位移行到較安定的 6 配位。

表 2.1 離子半徑比與配位數的關係

配位數	r_C/r_A
3	0.155～0.224
4	0.225～0.413
6	0.414～0.731
8	0.732～0.999
12	1.000～

從格子能量的觀點研討離子結合性結晶的安定性，此結合在本質上是依據庫倫能量，格子能量大部份取決於庫倫能量，陽離子與陰離子的距離接近的話，電子雲重合，依 Pauli 禁制原理，產生 Born 反斥力，因而，全格子能量為庫倫能量與反斥能量之和而表成下式：

$$E = N_0 \left(-\frac{Me^2}{x} + \frac{B}{x^n} \right) \quad (2.1)$$

E 為格子能量， N_0 為亞佛嘉德羅常數， M 為馬迪倫常數， B 與 n 為常數， e 為電子電荷， x 為陰陽兩離子間距離， M 取決於結晶構造， B 與 n 取決於結晶構造和離子種類，由式 (2.1) 知對陰陽兩離子間距離的變化， E 有極小值。為降低庫倫能量，陽離子盡量增大配位數，須同時接觸配位的任一陰離子。為減小反斥能量，配位的陰離子之空間配列須使彼此的反斥成最小。

機械構造材料用陶瓷常成共價鍵性 (covalent bond) 結晶構造。共價鍵是各原子的價電子軌道重合，共有電子而安定化，並非任一軌道的電子全部參與結合，波動函數的軌道部份對結合軸有相同的對稱性，其能階接近。

β -SiC 為共價鍵性結晶之例，此結晶為閃鋅礦型構造，Si 與 C 互取正四面體的 4 配位，這並非由於 Si 與 C 的電子配置都成 $(ns)^2(np_x)^1(np_y)^1$ 。在軌道對稱性與能階接近的限制下，為取 4 配位，需要混成軌道 (hybrid orbital) 的概念。亦即，從 $(ns)^2(np_x)^1(np_y)^1$ 的電子配置，1 個 s 電子升位為 p 軌道，成為 $(ns)^1(np_x)^1(np_y)^1(np_z)^1$ ，此 4 個軌道適當混合，4 個同等形成獨立的軌道 (sp^3 混成軌道)。 sp^3 混成軌道在向正四面體各頂點的方向擴展，所以 β -SiC 取閃鋅礦型構造。離子鍵無方向性，共價鍵却受軌道的方向性左右，因而，共價鍵性結晶未必為密充填構造，圖 2.1 為代表性共價鍵的軌道與形態的關係。

陶瓷大都為離子鍵性結晶，不過，任何物質都有若干共價性。陽離子使對象陰離子分極的力 (起分極力) 常很大，若該陰離子的易被分極性 (分極率) 大，該陰離子的電子雲會變形，與陽離子的電子雲重疊，帶共價鍵性。陽離子的起分極力是離子半徑愈小或電荷愈大時愈大。陰離子的分極率是離子半徑愈大或電荷愈大時愈大。因而，鹼及鹼土類的陽離子之起分極力較小，有形成離子結合性結晶的傾向。 B^{3+} , Si^{4+} , P^{5+} 之類電荷數多的小離子與分極率較小的氧離子也形成共價鍵性強的結合。

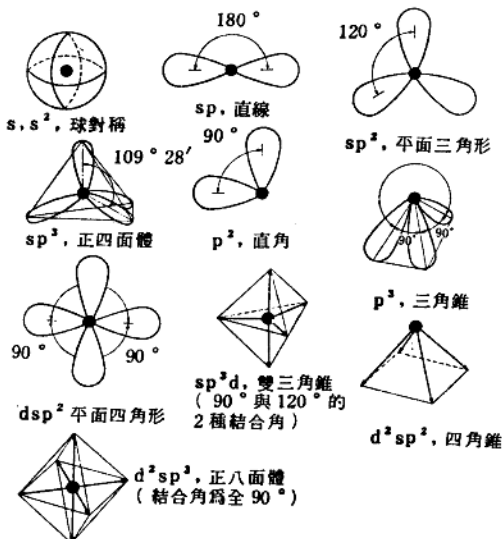


圖 2.1 各種共價鍵

Pauling把離子的電子雲變形而使電子雲重合之事稱為離子鍵與共價鍵之共鳴。設2種原子A-B間的結合能為 $D_{(A-B)}$ ，A-A與B-B間為 $D_{(A-A)}$ ， $D_{(B-B)}$ ，則A-B間的純粹共價鍵能量為 $D_{(A-A)}$ 與 $D_{(B-B)}$ 之平均。此時，離子鍵與共價鍵的共鳴能量表成下式：

$$\Delta_{A-B} = D_{(A-B)} - \frac{1}{2} [D_{(A-A)} + D_{(B-B)}] \quad (2.2)$$

式(2.2)中， $\Delta_{A-B} = 0$ 表示純粹的共價鍵， Δ_{A-B} 的大小表示結合的離子性程度，Pauling如下定義陰電性(electronegativity，電氣陰性度) χ 。

$$\chi_A - \chi_B = \sqrt{\frac{\Delta_{A-B}}{23.06}} \quad (2.3)$$

$\chi_A - \chi_B$ 表示離子鍵性的參與小。陰電性為 2 種 A, B 的相對值, 陰電性 χ 的大小表示該原子在結晶中吸引價電子的能力, χ 小表示價電子易脫離, 易成陽離子, 表 2.2 為 Pauling 陰電性, 用表 2.2 的數值, 以下式推定任意 2 種原子間的離子鍵性程度。

$$P_{AB} = 1 - \exp \left\{ -\frac{1}{4} (\chi_A - \chi_B)^2 \right\} \quad (2.4)$$

表 2.2 電氣陰性度的尺度

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															

例如 $P_{Mg-O} = 0.73$, $P_{Al-O} = 0.63$, $P_{Si-O} = 0.51$, $P_{F-O} = 0.39$, 共價鍵性程度依此序增大。

結晶構造會因溫度、壓力等外在要因而變化, 溫度增高時, 物質膨脹, 原子間距離常擴大。離子鍵性結晶的庫侖能或反斥能、共價鍵性結晶的原子雲重疊程度隨之變化。即使在室溫附近為安定的構造, 一旦溫度變化, 也會變成(相轉移)別的結晶構造。除了少數例外, 會因加熱而減少配位數, 取開放構造, 空間性也紊亂。

若對結晶施加靜水壓, 物質會收縮, 原子間距離減小, 這必然影響結晶的安定性, 配位數因加壓而增大, 密度也增大, 例如 β -方石英的化學組成爲 SiO_2 , Si 爲 4 配位而比重 2.3, 在高壓下有 2 種變態, coesite (柯石英) 是在 35000 氣壓, $500 \sim 800^\circ \text{C}$ 合成, Si 爲 4 配位而比重 3.0, 但在 12 萬氣壓以上, $1200 \sim 1400^\circ \text{C}$ 所得的 stishovite (超石英) 為後述的金紅石型構造, Si 爲 6 配位, 比重 4.3, 超石英中的 Si-O 距離比 β -方石英中的 SiO 距離長很多, 可見 β -方石英因 Si-O 的共價鍵性大, 所以取間隙大的構造。

2-2-2 陶瓷的代表性結晶構造與物性

結晶構造可依陽離子與陰離子數之比或配位數而分類，在此依基本格子分類。

(1) 單純立方（或正方）格子導出的構造。

a. 金紅石型構造（別名 TiO_2 型， SnO_2 型）

在有 AX_2 組成的此構造中，如圖 2.2 所示，A 占有正方格子的角隅，變形的 AX_6 八面體占有中心。陰離子的配列變形，接近六方最密充填，陽離子取 6 配位，陰離子取平面 3 配位。

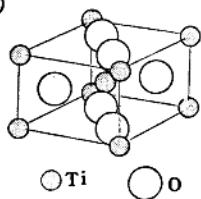


圖 2.2 金紅石型構造

取金紅石型構造的二氧化物的代表 TiO_2 有高介電常數， Ti^{4+} 的電子配置為 d^0 ，位於八面體的中央附近，經陽離子間或陽離子—陰離子間的相互作用引起金屬導電性。在室溫附近為絕緣體。另在 d^1 配置的 VO_2 ，在約 70°C 以下取金紅石型的變形單斜晶系，超此以上轉移為金紅石型，低溫型為絕緣體，高溫型為金屬傳導（稱為 Mott 轉移），兩者的差異是由於 V-V 間的相互作用在低溫型為局部化，高溫型是在 c 軸方向連接。

b. CaB_6 型構造

在有 AB_6 組成的此構造中，如圖 2.3 所示，A 占有立方格子的角隅， B_6 八面體占有中心， B_6 八面體與前後左右上下各 B_6 八面體結合，形成 3 次元網目構造，A 被 24 個 B 包圍，B 取變則 4 配位。

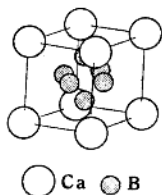


圖 2.3 CaB_6 型構造

有此構造的硼化物融點為 2000°C 以上，比電阻常很小， LaB_6 用為熱電放射材料。

(2) 六方最密充填構造導出的構造

a. WC 型構造

此構造如圖 2.4 所示，六方最密充填構造的單位格子原點的原子以 W，另一方以 C 置換而得（此構造為六方最密充填構造的規則格子），W 與 C 都是 6 配位。