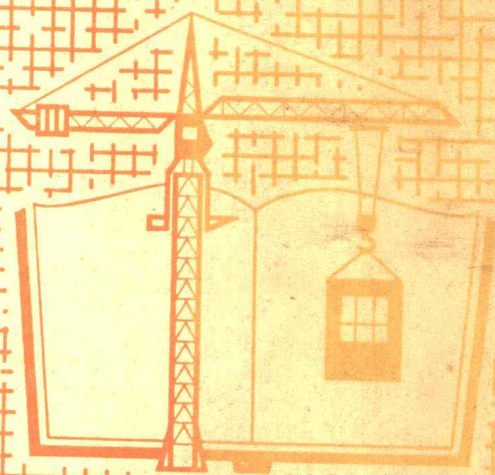


陶瓷物理化学

南京化工学院
华南工学院 编
清华大学



高等学校试用教材

中国建筑工业出版社

高等学校试用教材

陶瓷物理化学

南京化工学院

华南工学院 编

清华大学

中国建筑工业出版社

本书较系统地阐述了陶瓷物理化学的基本理论，特别注意从微观上揭示陶瓷体形成过程的物理与化学现象。书中还扼要介绍了晶体几何的基本知识及陶瓷体显微结构的一些实例。

本书作为高等工科院校陶瓷专业“陶瓷物理化学”课程的试用教材，亦可作为高等院校相近专业教学用书及供有关科技人员参考。

* * *

本教材根据建材部一九七八年陶瓷专业教材会议制订的教学大纲，由南京化工学院范福康主编。编写执笔人：第一、三章为华南工学院陈楷，第二、八、十、十二章为范福康，第四、六、十一章为南京化工学院陆佩文，第五、九章为华南工学院郑忠，第七章为清华大学崔国文、黄勇。庄炳群教授，中国科学院硅酸盐化学与工学研究所副研究员林祖纘、茅志琼，上海科技大学方永汉等同志对书稿的内容和形式进行了审查和指导。

高等学校试用教材
陶 瓷 物 理 化 学
南京化工学院
华南工学院 编
清 华 大 学

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本：787×1092毫米 1/16 印张：22 $\frac{1}{2}$ 字数：545千字

1981年7月第一版 1981年7月第一次印刷

印数：1—5,000册 定价：2.30元

统一书号：15040·3889

目 录

序言	1	§ 6-1 流变学基础	121
第一章 晶体几何	2	§ 6-2 粘土粒子的荷电与水化	124
§ 1-1 晶体的基本性质	2	§ 6-3 粘土—水系统的胶体性质	133
§ 1-2 晶体的对称	4	§ 6-4 瘠性料的悬浮与塑化	144
§ 1-3 点群、晶系和晶族	7	第七章 热力学在陶瓷中的应用	148
§ 1-4 点阵	9	§ 7-1 热力学方程	148
§ 1-5 晶体的坐标与结晶符号	11	§ 7-2 应用实例	157
§ 1-6 空间群	17	第八章 相平衡	165
§ 1-7 晶体的理想形态	20	§ 8-1 基本概念	165
§ 1-8 晶带	22	§ 8-2 单元系统	166
§ 1-9 结晶习性	24	§ 8-3 相平衡图制作方法	171
第二章 晶体结构	26	§ 8-4 二元系统	178
§ 2-1 结晶化学基本原理	26	§ 8-5 三元系统	186
§ 2-2 氧化物晶体结构	39	§ 8-6 多元系统	207
§ 2-3 硅酸盐晶体结构	42	第九章 相变过程	217
§ 2-4 非氧化物晶体结构	61	§ 9-1 概述	217
第三章 晶体的结构缺陷	65	§ 9-2 相变过程热力学	218
§ 3-1 晶体的点缺陷	65	§ 9-3 相变过程动力学	222
§ 3-2 晶体的线缺陷	71	§ 9-4 析晶过程	224
§ 3-3 晶体的面缺陷	72	§ 9-5 相变过程举例—— SiO_2 的相转变	230
§ 3-4 固溶体	73	第十章 固相反应	237
§ 3-5 非化学计量化合物	80	§ 10-1 概述	237
第四章 玻璃体	82	§ 10-2 固相反应类型	237
§ 4-1 玻璃的通性	82	§ 10-3 原子迁移	238
§ 4-2 熔体和玻璃体的结构	83	§ 10-4 扩散基本规律	240
§ 4-3 玻璃的生成规律	88	§ 10-5 扩散系数及其影响因数	243
§ 4-4 常见玻璃类型	91	§ 10-6 氧化物晶体中的扩散	246
§ 4-5 玻璃的性质	95	§ 10-7 液体及玻璃体中的扩散	248
§ 4-6 玻璃的分相	101	§ 10-8 表面和界面上的扩散	249
第五章 表面与界面	106	§ 10-9 固相反应过程	251
§ 5-1 表面能	106	§ 10-10 固相反应机理	253
§ 5-2 表面结构	108	§ 10-11 固相反应动力学	256
§ 5-3 表面性质	109	§ 10-12 影响固相反应的因素	267
§ 5-4 润湿和相分布	118	第十一章 烧结	272
第六章 原料的胶体性质	121		

§ 11-1 基本概念	272	图11 $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{—SiO}_2$ 相图	333
§ 11-2 固态烧结	274	图12 BaO—TiO_2 相图	333
§ 11-3 有液相参加的烧结	290	图13 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2\text{—SiO}_2$ 相图	334
§ 11-4 影响烧结的因素	297	图14 $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—BeO}$ 相图	334
§ 11-5 热压烧结	301	图15 CaO—MgO—SiO_2 相图	335
第十二章 陶瓷体的显微结构	306	图16 $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ 相图	335
§ 12-1 概述	306	图17 $\text{PbO—ZrO}_2\text{—TiO}_2$ 相图	336
§ 12-2 单相多晶陶瓷体	310	图18 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—SiO}_2$ 相图	336
§ 12-3 多相陶瓷体	311	图19 $\text{ZrO}_2\text{—MgO—SiO}_2$ 相图	336
§ 12-4 陶瓷体显微结构图例	312	图20 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ 相图	336
§ 12-5 显微结构特征对性能的影响	320	附表	337
附图	326	附表 I 230种空间群的国际符号与熊夫 利斯符号	337
附图 I 47种单形	326	附表 II 热力学数据表	339
附图 II 陶瓷工业一些常用相图	328	1 常数 R 及能量单位换算	339
图 1 SiO_2 的 $P\text{—}T$ 图	328	2 某些物质的标准生成热、自由能 及熵	339
图 2 MgO—CaO 相图	328	3 某些物质状态变化的数据	344
图 3 BeO—MgO 相图	328	4 某些物质的热容	345
图 4 $\text{BeO—Al}_2\text{O}_3$ 相图	328	5 某些陶瓷材料的热容	349
图 5 $\text{MgO—MgCr}_2\text{O}_4$ 相图	329	6 某些陶瓷材料的生成热	351
图 6 MgO—SiO_2 相图	329	7 某些陶瓷材料的熵 S_{298}^0	352
图 7 CaO—TiO_2 相图	330	参考文献	353
图 8 $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ 相图	330		
图 9 $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ 相图	330		
图10 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ 相图	332		

序 言

我国的陶瓷具有悠久的历史。它制作精巧，晶莹雅致，早就驰名中外。

随着科学技术的发展，陶瓷工业日新月异。今天的陶瓷不再是仅仅局限于传统陶瓷产品的陈旧概念，它和国民经济的许多部门有着十分密切的关系。陶瓷制品不仅在日用方面，而且在建筑、化工、无线电、冶金、机械……等许多工业部门得到了广泛的应用。现代科学技术的发展，迫切地要求研制和发展新型陶瓷材料。寻求强度高、耐温度急变性好、耐化学腐蚀、耐高温、具有特殊的电性能等要求的结构陶瓷和功能陶瓷，是一项具有重大意义的工作。这些陶瓷材料的发展往往成为影响现代科学技术发展的关键。例如宇航技术、电子技术、计算机、激光和新能源等尖端技术的发展以及一般科学技术领域内都离不开新型陶瓷材料的研制。因此研制新型陶瓷材料已成为材料科学领域中一支新兴学科。

新型陶瓷制品在原料方面已扩大到非硅酸盐，甚至非氧化物范围。这样就使陶瓷的古老概念发生了新的变化。目前国内外把“陶瓷”理解为各种无机非金属固体材料的通称。因此，在编写这本教材时不仅对传统陶瓷（日用陶瓷、建筑卫生陶瓷等），而且对工业陶瓷（氧化物、碳化物、氮化物等）也给予一定的重视。

陶瓷工业的发展是和物理化学知识分不开的，如：固体物质（晶体、玻璃体）的结构，由原材料到成品制造的物理化学过程（热力学与动力学），陶瓷体结构和性能之间的关系等。在陶瓷领域内现有工艺的改进，产品质量的提高，新产品、新技术、新工艺和新材料的出现，无一不和物理化学基本原理密切相关。因此，本书在第一至四章阐明了晶体学及结晶化学基本原理，叙述了晶体、玻璃体的结构、缺陷及性质。第五、六两章介绍了原材料在加工过程中涉及到的表面化学及胶体化学有关理论。第七至第十一章论述了热力学和动力学基本理论及其在陶瓷领域中的应用。其中心内容是阐明和叙述陶瓷体显微结构形成过程中的物理化学现象及其规律。最后一章就陶瓷体的显微结构及其与性能之间的依赖关系分别进行了讨论。关于陶瓷材料的物理性能在本教材中未作详细介绍，另有专著《陶瓷材料的物理性能》教材论述。

本教材应在学生学完数、理、化及物理化学等有关课程的基础上讲授，它同时也是《陶瓷材料的物理性能》及《陶瓷工艺学》等课程的先修课程。

本书编写时注意吸收国内外硅酸盐物理化学、陶瓷物理化学、陶瓷学导论、材料科学等书刊及陶瓷、玻璃、耐火材料等方面的先进技术成果。在写作方法上力求理论联系实际，书中引入了许多实例，以利加深对理论的领会。

陶瓷物理化学虽然是一门比较年青的学科，但它是材料科学的重要基础理论部分之一。目前许多国家都非常重视材料科学的发展。因此必将随着无机非金属固体材料科学的发展以及近代陶瓷研究方法的运用，日益积累更多的资料，不断丰富和充实陶瓷物理化学的内容。

第一章 晶体几何

绝大多数陶瓷材料，通常含有一种或一种以上的晶相，一定数量的玻璃相，少量或极少量的气相（气孔），因而呈现出多相结构。晶相是陶瓷材料中最主要的组成部分，这是因为在瓷坯内晶相往往是大量的，同时晶体通常互相连接交织而形成结构的骨架。因此晶相对陶瓷材料的物理-化学性质往往起决定性作用。

晶态物质在自然界中广泛地、大量地存在着，不仅象矿物、岩石、土壤等无机物质中有许许多多的各种晶体，即使是动物的毛发、骨骼等也有晶体存在。

人类在长期的生产实践中，通过细致的观察和科学的抽象，对晶体的形态、性质、生长等逐步有了比较深刻、系统的了解。本世纪初以来，人们发展了用 X-射线等的晶体衍射方法，使晶体的研究深入到结构的内部，人类对晶体的认识跃升到了一个新的阶段。

本章着重研究晶体几何。晶体几何就是几何结晶学，它的任务是研究晶体的外部形态和内部结构的几何规律。只有弄清楚了晶体的结构、形态的规律，才能从本质上去认识晶体的物理-化学性质。

§ 1-1 晶体的基本性质

固体物质有两大类：一类是晶体，就是内部有规则的点阵结构的固体。与此相对应，另一类象玻璃、松香、琥珀、沥青等是非晶态物质，也叫无定形物质。

晶体的基本性质就是表征晶体特性的一些性质，这些性质足以把它和非晶态物质区别开来。下面分别介绍晶体的基本性质。

I 各向异性

晶体对光、热、电、磁以及抵抗机械和化学作用等在各个方向上是不一样的（等轴系晶体除外）。如堇青石在三个不同方向上观察可分别看到灰蓝、黄和深蓝三种颜色。晶体的热导率在各个方向上也不一样，如在一个六方柱状晶体的晶面上薄薄地涂敷一层蜡，以炽热的针尖刺在蜡面上，可得一椭圆形的熔化凹斑。石墨在不同方向上的电导率相差极大，如与层垂直的方向仅为与层平行方向的 $1/10^4$ 。许多矿物不同方向上的硬度也不同，如蓝晶石一个方向为 4.5（莫氏硬度，下同），而另一个方向却为 7。岩盐晶体的抗张强度，以对角线方向为最大，而垂直于晶面的方向最小。对化学侵蚀也同样地表现出在各个方向上不同的抵抗能力，混凝土灰石与方解石晶面上的盐酸蚀刻图可表示出这种情况（见图1-1）。晶体的各向异性，是晶体有别于物质的其他状态的最本质的性质。

II 固定熔点

晶体在熔化时必须吸收一定的熔融热才能转变为液态（同样，在凝固时放出同样大小的结晶热）。晶体的加热曲线一般如图1-2所示。在加热时，随着时间的延续（即热量不断地加入），温度的升高接近线性关系。但当达到晶体的熔点时，温升突然停止，加入的

全部热量均用于使晶体熔化，直至全部熔融为止（这时在图 1-2 加热曲线上呈现出水平区域）。此后，加热才能使系统的温度继续上升。晶体的熔点是固定的，并且范围也很窄，每次重复加热均能固定不变。晶体具有固定的熔点，可以用最小内能来解释，由于晶体在一定热力学条件下最为稳定，内能最低，故在状态转变时需要吸热，这样就使外加热量不能分配于使系统温度升高。因此，在晶体全部熔化完毕之前，温度不可能上升。

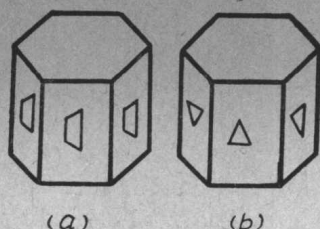


图 1-1 混凝土灰石 (a) 与方解石 (b) 晶面上的蚀象

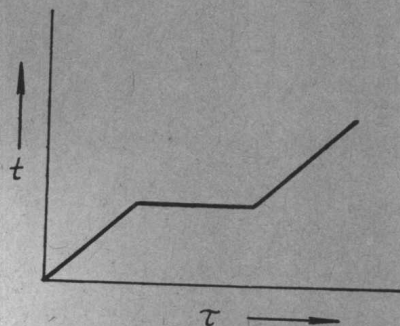


图 1-2 晶体的加热曲线

III 稳定性

晶体能长期保持其固有的状态而不转变成其他形态，更不会自发地变成非晶态。这是由上述最低内能特性所决定的。由于晶体状态比其他状态所具有的内能都要低，因此，如果没有获得额外的能量，就不可能自发地转变为其他状态。但与此相反，玻璃则有自发析晶（失透）的倾向。

IV 自限性

晶体具有自发地生长成为一个封闭的几何多面体的倾向，即它与周围介质的界面经常是平面，这种性质称为晶体的自限性（也叫自范性）。所有的非晶态物质都不可能具有这种性质。因此，凡是能自发生长成几何多面体外形的固态物质必是晶体。

V 对称性

晶体的外形往往会出现对称的形状，即在一定的位置或方向上某一几何形状会有规律地重复出现（详见后）。另外，晶体的某些性质也会在一定的方向（或位置）上出现对称性，如前述在某些晶面上所作的熔化凹斑试验呈椭圆形……等等。非晶态物质不存在外形的对称性。

VI 均匀性

一个晶体各个部分的性质都是一样的，即使任意取出其中一部分，也和其他部分的性质完全相同，这就是晶体的均匀性。晶体的均匀性和它的各向异性并不矛盾，有各向异性的晶体，若从其中任取一小部分，则这一小块晶体仍然表现出与原来晶体所具有的一切性质（包括各向异性）相同，即这晶体内的任何部分都可以完全代表原晶体。非晶态物质与此不同，它也表现出均匀性而且是各向同性的，这是一种统计的均匀性，是和任取气体或液体的一部分所表现出来的均匀性相类似的。

VII 晶面角守恒定律

晶体的晶面随外界条件的变化其形状和大小不同，但同一种晶体的相应晶面（或晶棱）间的夹角却不受外界条件的影响，它们保持恒定不变的值，这就是晶面角守恒定律。

这是晶体学中重要定律之一，它揭示了晶体外形的一种重要规律性，它指导人们怎样去定量地、系统地研究各式各样的晶体。

晶体的宏观性质是它内部微观结构规律性的表现反映。因此，如果不深入研究晶体的内部结构，则对晶体性质的了解，也只能是表面的、片面的。下面，我们将由表及里地对晶体的微观结构作进一步的研究讨论。

§ 1-2 晶体的对称

I 对称形和对称动作

对称图形广泛地存在于自然界之中，人们日常生活中也经常碰到。如蝴蝶和其他昆虫、花朵、人体和动物体以及建筑物等等，都有对称图形。

几何学把具有对称形象的物体的各部分称为等同图形，它包括能完全重迭的相等图形（或称全等图形）（如花瓣）及互成镜象关系的反映相等图形（如左右手）。

对称图形是由两个或两个以上的等同图形构成，并按一定规律重复着的几何图形。也就是说，对称图形中的等同部分经过一定的对称动作以后就能与原图重合，这样将对称图形中某一部分的任意点带到另一个等同部分中的相应点上去，使新图形与原图形重合的动作叫做对称动作（或叫对称操作）。对称动作有旋转、反映、倒反、平移……等（见后）。

II 晶体的宏观对称要素

这类对称要素，存在于结晶多面体之中，有以下几种：

（1）旋转轴（对称轴）

旋转轴是一条直线，相应的对称动作是旋转。当对称图形围绕这根直线旋转一周（ 360° ）时，其等同部分会一次又一次地重复出现，总共发生 n 次重合，则 n 称为轴次。旋转轴的习惯记号为 L^n ，共有 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^6 四种。可以证明不存在五次（ $n=5$ ）及七次（ $n=7$ ）以上的旋转轴，而 L^1 则存在于一切形体的任何方向上，故无实际意义。图1-3示出了一种具有三次旋转轴（简称三次轴）的对称图形。图1-4则是几种不同轴次旋转轴的晶体实例。

旋转只能使全等图形重合，但不能使反映相等图形重合。

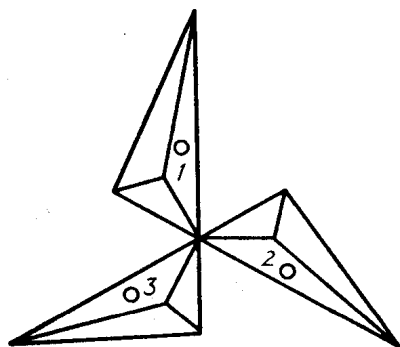


图 1-3 具有三次轴的对称图形
1、2、3—三个全等图形

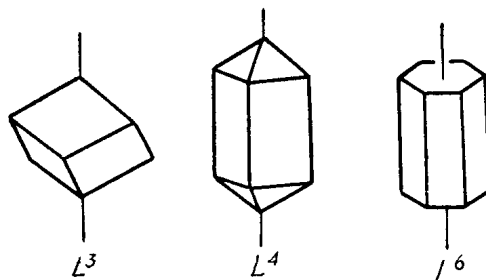


图 1-4 几种不同旋转轴的晶体

(2) 对称面 (反映面、镜面)

对称面是一个平面, 相应的对称动作是反映。如果用这个平面来把一个几何图形划分为两个等同的部分, 则这两个部分的关系就是物体和它的镜象的关系。这样的图形叫做两对映图形 (图1-5)。对称面的习惯记号为 p 。

反映能使某些反映相等图形重合, 但却未必能使两个全等图形重合。

(3) 对称中心

对称中心是一个点, 相应的对称动作是倒反。在图1-6中, 可在该对称图形中找到一点 c , 使图形两部分的任何一对相应点的连线都通过 c , 并且都与点 c 等距离。则 c 点称对称中心。图中的两个组成部分1和2是两个对映图形, 它们的关系就象凸透镜两侧的物体与它的倒立实象的关系一样。对称中心的习惯记号为 c 。

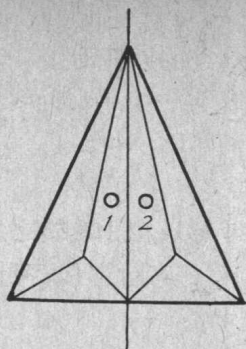


图 1-5 对称面

1、2—两个反映对称图形

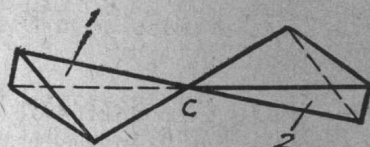


图 1-6 对称中心

c —对称中心; 1、2—中心对映图形

(4) 反轴 (倒转轴)

与反轴相应的对称动作是复合的对称动作——旋转倒反。进行对称动作时, 先绕某一直线旋转一定角度, 然后再通过该直线上某一点进行倒反 (或先倒反再旋转), 该直线就称为反轴。整个动作进行中有一点不动。如在图1-7中有一条四次反轴, 图形围绕这条轴旋转 $\frac{\pi}{2}$, 它并不会和原图形重合。但若再将图形通过该直线上的一个点 o 进行倒反, 就可以和原来的图形完全重合。反轴的习惯记号 L_n^p , 其中 n 是反轴的轴次。

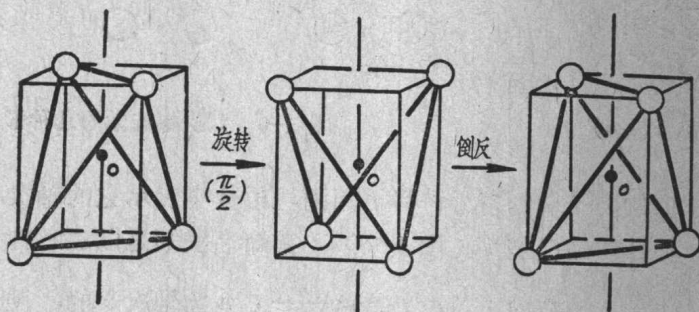


图 1-7 四次反轴

反轴同样有 L_1^1 、 L_2^1 、 L_3^1 、 L_4^1 和 L_6^1 五种。但 $L_1^1=c$; $L_2^1=p$; $L_3^1=L^3+c$; $L_6^1=L^3+p$ ($p \perp L^3$); 只有 L_4^1 是独立的对称要素。但是, 如果 L_6^1 用 L^3+p 来代替它就使轴次降低。

因此，这个对称要素还是保留了，所以实际上采用的反轴只有 L_1 和 L_2 两种。

III 晶体的微观对称要素

上述的宏观对称要素并不是不能存在于微观范围内。而这里所说的微观对称要素，只能存在于微观范围之内。当扩大到肉眼可见的宏观范围，微观对称要素的一些特点随即消失，成为与宏观对称要素不可分辨的一些几何要素。

晶体内部的微观结构是大量结构基元（原子、离子、分子等）按一定规则排列的集合体。如果我们把这样的微观结构放大到适应于普通尺度去观察的话，那它们将成为伸延至无限远处的没有边界的几何形体。对于这样的非封闭图形，除了上面讨论过的那几种对称动作之外，还增加了一个对称动作——平移。平移和其他对称动作的结合，就是晶体的三种微观对称要素：平移轴、螺旋轴和滑移反映面。

（1）平移轴

平移轴是一个方向，相应的对称动作是平移。通过单纯的平移动作，一个点可以扩展为直线、平面以至整个空间图形。但在晶体结构内部，因每一次平移的线度非常微小（ $\text{\AA}$ 的数量级），故在宏观范围内观点，平移就不被察觉。

（2）螺旋轴

螺旋轴是一条直线，相应的对称动作是旋转加轴向平移。由于旋转之后的平移量不一样，因此，每一种某轴次的螺旋轴都有几种不同类型。图 1-8 表示了一种四次螺旋轴。图 1-9 绘出了六次螺旋轴的几种形式。

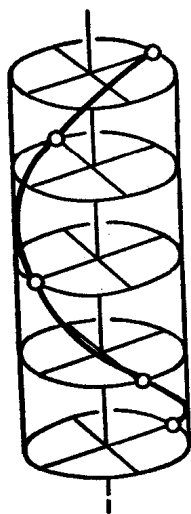


图 1-8 四次螺旋轴

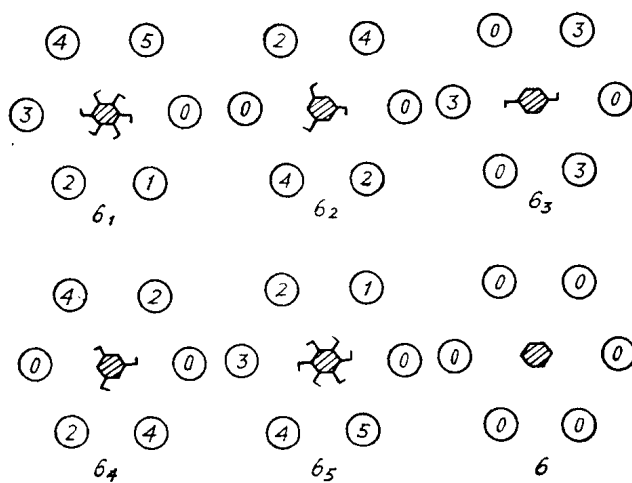


图 1-9 六次螺旋轴的几种形式

螺旋轴的符号也象旋转轴的符号一样，用阿拉伯数字表示它的轴次，并在下标处用小号的数字表示那一种具体的类型（见图 1-9）。其命名法则是以顺时针为轴的旋转方向，每旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 后其平移量为该方向上单位长度的 $\frac{1}{n}$ （ n 为轴次）的，则命名为 N_1 。如图中的 6_1 ，即每旋转 $\frac{2\pi}{6}$ ，平移 $\frac{1}{6}$ 个单位的长度，旋转一周之后，总共在轴的方向上移动了一个单位。同样， 6_2 是每旋转了 $\frac{2\pi}{6}$ 后，沿轴向平移了 $\frac{2}{6}$ 个单位，故在转了一周之

后, 沿轴的方向前进了两个单位, 而在旋转了 $\frac{1}{2}$ 周时即已平移了一个单位。同样, 6_3 是在旋转了 $\frac{1}{3}$ 周时即已前进了一个单位长度。应当注意的是: 6_4 是旋转了 $\frac{2\pi}{6}$ 后, 沿轴向平移了 $\frac{4}{6}$ 个单位, 这种实质上相当于按反时针方向旋转 $\frac{2\pi}{6}$ 后, 沿轴向平移了 $\frac{2}{6}$ 个单位。同样, 6_5 即按反时针方向旋转 $\frac{2\pi}{6}$ 后, 沿轴向平移了 $\frac{1}{6}$ 个单位(均参见图1-9)。

同样, 四次螺旋轴则有 4_1 、 4_2 与 4_3 三种, 三次螺旋轴有 3_1 与 3_2 两种, 两次螺旋轴有 2_1 一种。

(3) 滑移反映面(象移面)

滑移反映面也叫象移面。它是一个平面, 相应的对称动作是反映加沿平面的平移。由于平移量及移动方向的不同, 滑移反映面也分为若干种。它们的定义及表示方法如下:

平 移 量	符 号
$a/2$	a
$b/2$	b
$c/2$	c
$\frac{a+b}{2}, \frac{b+c}{2}$ 或 $\frac{c+a}{2}$	n
$\frac{a+b}{4}, \frac{b+c}{4}$ 或 $\frac{c+a}{4}$	d

这里的 a 、 b 和 c 是指在第 I、II、III 条轴方向上的单位长度。

图1-10给出了滑移反映面和表示了滑移反映动作。

上述的三种微观对称要素是由于在宏观的对称要素中加入平移这一对称动作而组成的。因此在非封闭图形内进行的与上述相对应的对称动作包括点动作和空间动作。当进行对称动作之后, 图形中已没有一个点能保留在原来的位置上。这是与宏观对称要素的根本区别。在封闭图形中依宏观对称要素进行的对称动作时, 图形中最少有一个点不动, 因此, 这些对称动作只有点动作。

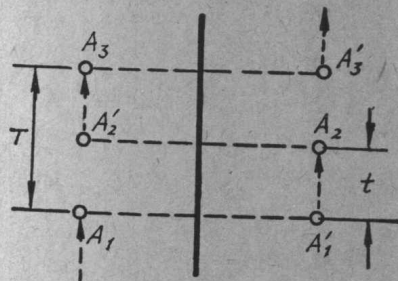


图 1-10 滑移反映面
 $A_1A'_1A_2A'_2A_3A'_3$ —表示反映滑移对称动作

§ 1-3 点群、晶系和晶族

I 32种点群

前述的四种宏观对称要素相互组合, 可得32种点群, 也称为32种对称形式。由于与组成点群的宏观对称要素相应的对称动作全部是点动作, 因此, 有点群的名称。

晶体的32种对称形式列于表1-1中。

从表中可以看出, 把一个晶体的全部对称要素找齐之后, 就可以决定晶体属于那种点群。

晶体的32种对称形式

表 1-1

晶族	晶系	对 称 形 式							对 称 特 征	
		原始式	中心式	平面式	轴式	轴面式	倒转原始式	倒转面式		
低级晶族	三斜晶系	1 O	2 C						无高次轴	只有一次轴
	单斜晶系			3 P	4 L^2	5 L^2, P, C				只在一个方向上有二次轴
	正交晶系 (斜方晶系)			6 $L^2, 2P$	7 $3L^2$	8 $3L^2, 3P, C$				在三个相互正交的方向上有二次轴(如果只有一个 L^2 , 则必有互相垂直的两个P)
中级晶族	三方晶系	9 L^3	10 L^3, C	11 $L^3, 3P$	12 $L^3, 3L^2$	13 $L^3, 3L^2, 3P, C$			有一个高次轴	唯一的高次轴为三次轴
	四方晶系	14 L^4	15 L^4, P, C	16 $L^4, 4P$	17 $L^4, 4L^2$	18 $L^4, 4L^2, 5P, C$	19 L_4^2	20 $L_4^2, 2L^2, 2P$		唯一的高次轴为四次轴
	六方晶系	21 L^6	22 L^6, P, C	23 $L^6, 6P$	24 $L^6, 6L^2$	25 $L^6, 6L^2, 7P, C$	26 L_6^2	27 $L_6^2, 3L^2, 3P$		唯一的高次轴为六次轴
高级晶族	等轴晶系 (立方晶系)	28 $4L^3, 3L^2$	29 $4L^3, 3L^2, 3P, C$	30 $4L^3, 3L^2, 6P$	31 $3L^4, 4L^3, 6L^2$	32 $3L^4, 4L^3, 6L^2, 9P, C$			有一个高于高次轴	必有四个三次轴

晶体的对称形式, 是其内部点阵结构规律性的外在反映, 和晶体表现出来的宏观物理性质也有密切的关系。最明显的例子就是晶体的压电性与它的对称排列紧密相关, 凡属有对称中心的点群, 相应的晶体就不可能出现压电性。

II 晶系与晶族

在自然界里种类繁多的各种晶体中, 我们要设法找到它们的内在联系, 这样就可以根据不同晶体所具有的特殊矛盾, 把各种晶体按一定特点进行分类。

在表 1-1 中可以看出, 各种晶体由于具有不同的对称要素, 并且相应地对称程度也有高低, 因而可以区分为三个晶族、七个晶系。

一切含有四个三次轴的点群都可归入等轴晶系(也叫做立方晶系)。这四个三次轴叫做等轴晶系的特征对称要素。每一个晶系都有它自己的特征对称要素, 在不能归入等轴晶系的点群中, 凡具有一个高次轴(高于两次)即轴次为 6、4、3 的旋转轴或反轴的点群, 可以分别归入六方、四方或三方(或称六角、四角、三角)晶系。在不能归入上述晶系的点群中, 把具备正交晶系(又称斜方晶系)的特征对称要素即有三根互相正交的二次轴的, 或一根二次轴和相互垂直的对称面的点群优先归入正交晶系。然后将含有二次轴或对称面的归入单斜晶系。最后, 不能归入以上任何一个晶系的对称性最低的点群则属于三斜晶系。

晶体的对称形式既然是其内部点阵结构规律性的外在反映, 因而晶系也同样反映这种规律性。确定晶体所属的晶系, 对于鉴定和研究晶体, 特别是决定晶体内部结构以及宏观

性质和它的关系尤为重要。

§ 1-4 点 阵

上面多次提到,晶体的几何形状和它的各种基本性质都是它内部有规律的点阵结构的外在反映。在晶体结构中,由质点(原子或离子)组成的基本单元称为结构单元(或称结构基元)。这个结构基元可以由一个原子(或离子)或一个包含着几个原子的分子组成,也可以由几个同种类的原子或包含着几个分子的复杂原子团所组成。结构基元应包括这个晶体中所有的不等同的原子,但不应该包括完全等同的原子。这里所说的等同,不仅是指属于同一种元素的原子,还包括其周围的物理环境及几何环境也应该相同。结构基元在空间是按一定规律周期性重复出现的。这样,由于结构基元在空间按规律周期性排列而形成各种晶体结构。因此,每一种晶体结构中都可能同时存在几套等同点。为了研究晶体结构的一些共同规律,把晶体结构中任一套等同点抽象为一个个没有重量及尺度的几何点,称这些几何点为结点。那么,这些结点在空间排列的几何图形就称为这个晶体的空间点阵。为了使问题的讨论能逐步深入,下面将从简到繁地依次进行研究。

I 直线点阵

在图1-11中,一组排列在直线上并按某一矢量值(在图中为 $\vec{a}$,其大小相当于两点间的距离)作周期性重复的点列,组成直线点阵。自然界里象纤维素就是一种实际存在的直线点阵。

II 平面点阵——面网

平面点阵可以看成是一组直线的点阵在平面上按一定的规律排列而成,也就是在平面的两个方向上,点阵的结点都按一定的周期而重复出现。

平面点阵也是实际存在的,在自然界中有许多这样的例子,如层状结构的云母、叶蜡石、高岭石等都是。

III 空间点阵

空间点阵可以看成是一组平面点阵在三度空间按一定的规则排列而形成的。也就是说在空间的三个方向上,点阵的结点都作周期性的重复,参看图1-12。

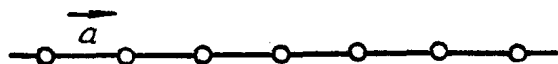


图 1-11 直线点阵

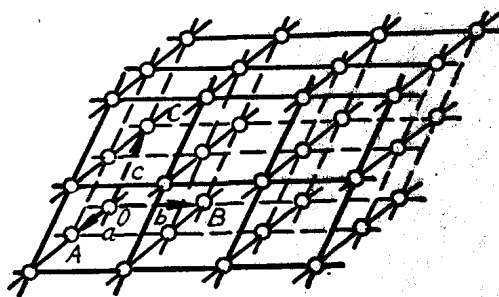


图 1-12 空间点阵

自然界中天然的矿物和人工合成的晶体,绝大部分都具有空间点阵结构。典型的例子到处都可找到。

IV 单位空间格子及晶胞的划分

晶体的空间点阵既然是沿三度空间按一定规律重复排列,必然能找出一些小单位,它可以包含整个空间点阵的全部特点,它们应当是平行六面体。这就象在一块花布中可以找到一小块包括了全部花样及其排列规律的图案一样。这种能代表点阵的全部特点的最小单

位称为单位空间格子，或单位平行六面体，也称单胞。

在空间点阵中划出平行六面体的方法可以是任意的，因而它的数量可以是无限的。但如作为划取单位格子则应遵守以下几条原则：（1）首要的条件是要求所选择的平行六面体能反映空间点阵的宏观对称特征。（2）在满足上述条件下，应该使所选择的平行六面体的直角尽量多。（3）在满足上述两个条件下，尽量选取最小体积的平行六面体。注意，上述条件是有次序的。为了满足第一个条件，有时可以牺牲别的条件。

在平面点阵中划取平面格子（平行四边形），同样应当遵循上述的原则。为了容易看得清楚，这里选择划取平面格子为例来说明单位格子的实际划分。图1-13是单位格子划分的演习。图1-13的平面图形可以看成空间点阵在某个方向上的投影。这个点阵具有四次旋

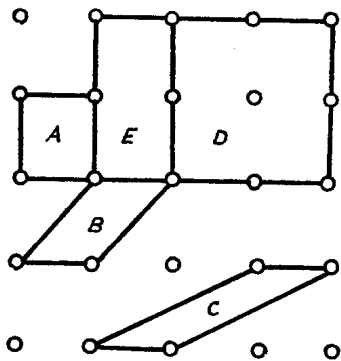


图 1-13 单位格子的划分

转轴，即通过任何结点绕垂直于纸面的轴旋转 90° 或其整数倍，图形可以复原。因此我们要求所选取四边形也具有四次旋转轴。如图所示的A、B、C、D、E各四边形中，只有A及D是符合这个条件，但D的面积比A大，故我们只能选取A这个正方形来代表整个平面点阵。

在空间点阵中划取单位空间格子的平行六面体的原则和方法与上述的完全一样，这里就不再赘述了。

在实际晶体中，选取能代表晶体全部结构特征、化学组成和物理性质的最小单位称为单位晶胞或简称晶胞。应该注意，空间点阵中的单胞（按三原则划出的单位平行六面体）和实际晶体结构中的晶胞相对应，大小相同。点阵常数就是

晶胞常数或晶格常数。

V 14种布拉维点阵

晶体的内部结构往往是比较复杂的。但尽管如此，它们也还是由一些比较简单的基本点阵套迭组成的。只有把这些基本的点阵搞清楚了，才便于弄清晶体的结构。

1848年布拉维提出的14种空间点阵就是基本的点阵，通常就称为布拉维点阵。它们分属于7个晶系。图1-14给出了14种布拉维点阵。从图中可见，它们实际上可归纳为4种基本类型，每种类型的单位格子所包含的结点数目计算如下：

（1）原始式P

在单位平行六面体的八个顶角上都各有一个结构基元。反过来说，每个结构基元又分属于邻近的八个单位平行六面体（上边四个，下边四个），故对每个单位平行六面体来说，某一个结构基元只有 $1/8$ 是属它所有的。因此，每一个原始式点阵的单位平行六面体中只有 $8 \times 1/8 = 1$ 个结构基元。

（2）体心式I

除了在单位平行六面体的八个顶角上各有一个结构基元之外，在六面体的中心处还有另外一个结构基元，因此在体心式点阵的单位平行六面体中，共有 $8 \times 1/8 + 1 = 2$ 个结构基元。

（3）面心式F

除了在单位平行六面体的八个顶角各有一个结构基元外，在六个面的中心处还都有一个结构基元。但是，在每一个面中心处的结构基元则分属相邻的两个单位平行六面体。因

201-250

此对每个单位平行六面体来说，某一个面中心的结构基元只有 $1/2$ 是属于它的。所以，每个面心式点阵的单位格子中包含的结构基元数目就是 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ 个。

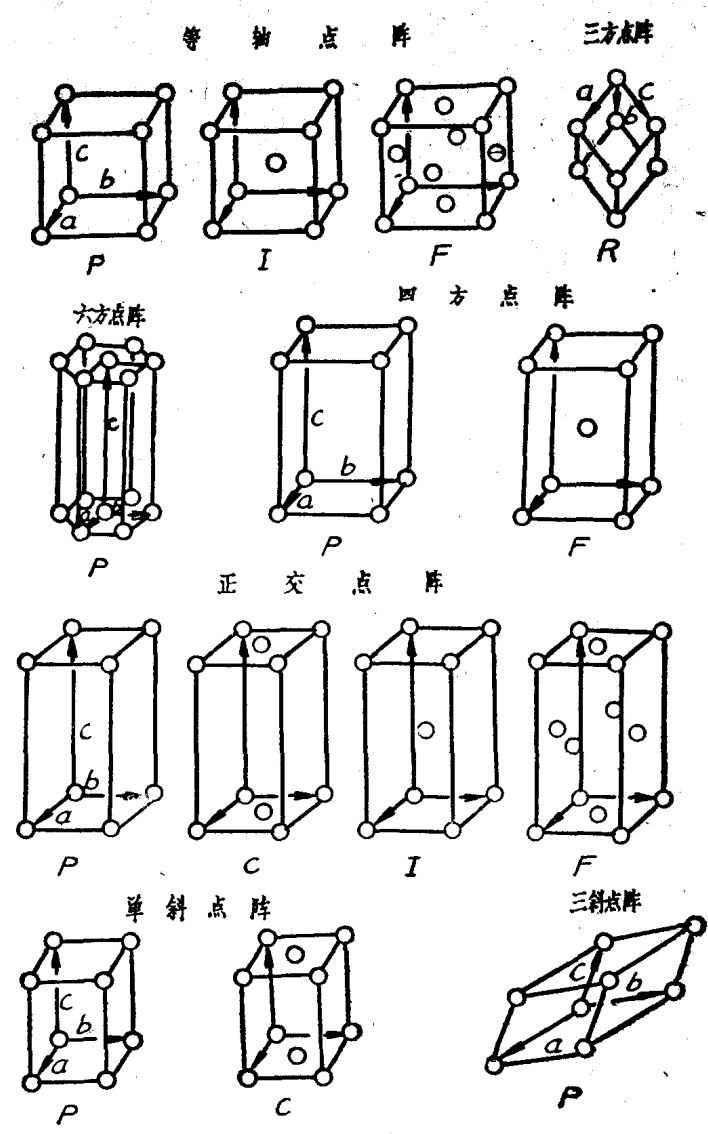


图 1-14 14种布拉维点阵

(4) 底心式 C

除了在单位平行六面体的八个顶角外，在六面体的上下底面的中心处各有一个结构基元，所以叫做底心。如果在左右侧面或前后侧面的中心处有结构基元的就叫做侧心（前后侧心代号为 A、左右侧心代号为 B）。底心式（或侧心式）点阵的单位平行六面体内共有 $8 \times 1/8 + 2 \times 1/2 = 2$ 个结构基元。

§ 1-5 晶体的坐标与结晶符号

从上面讨论的某些问题中可知，对晶体的各部分必须有统一的命名才能有共同的语言。如上面提到的是底心 C，还是侧心 A 或 B？如果没有一致的说法，那末同一个问题可

以说成是不一样的，而不同的问题又可以讲成是一回事，这就引起混乱。结晶学上对晶体的取向有统一的规定，并且还规定了一套“结晶符号”来命名晶体内的几何要素（点、线、面等）。

I 晶体的定向

把晶体按一定的规则安置入坐标轴内就叫做晶体的定向。所选取的坐标轴叫做晶轴（见图1-15）。通常晶轴总是和晶体的某些对称轴特别是高次轴重合的。按结晶学的习惯，OX轴（即前后方向的）叫做a轴，而以向前为正，向后为负。OY轴（即左右方向的）叫做b轴，而以向右为正，向左为负。OZ轴（即上下方向的）叫做c轴，而以向上为正，向下为负。晶轴间的夹角叫做轴角。b轴与c轴间的夹角叫做 α ，c轴与a轴间的夹角叫做 β ，a轴与b轴间的夹角叫做 γ （均见图1-15）。晶体的尺寸，用晶轴方向上的长度来量度，也就是以晶胞的长度a、b、c作为单位来量度的。这里a是指a轴方向上晶胞的长度，b、c的意义同。如 $2a$ 、 $\frac{2}{5}b$ ……等。

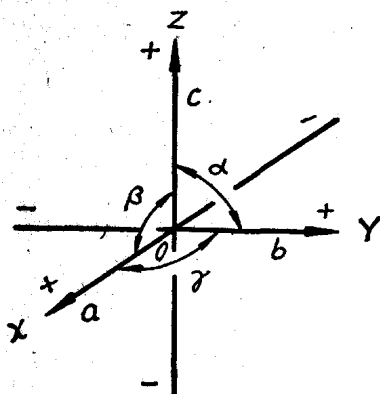


图 1-15 晶轴的安置

a、b、c和 α 、 β 、 γ 这六个数字称为晶格常数。晶格常数是晶体的重要物理常数。根据它可以较好地研究和鉴别晶体。凡开始研究未经研究过的晶体，必须首先测定这些常数，而经过了充分研究的晶体则必然有完整的晶格常数的数据。前面讨论过的晶系的划分问题，实质上就是按晶格常数的区别来分类的。表1-2就是按晶格常数来划分晶系。从表中可以看见，每一个晶系的晶体，它们都各有明显的特征，很容易与另一晶系的晶体区别开来。另外，在同一晶系内不同晶体间，它们的晶格常数也各不相同，也可根据它们不同的常数值加以区分。

七个晶系的特征

表 1-2

晶 系	轴单位间关系式	晶轴角间关系式	特 征
三 斜	$a \neq b \neq c (a < b < c)$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	只有一次轴
单 斜	$a \neq b \neq c (a < c)$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	b轴是二次轴，斜轴为a轴
正交(斜方)	$a \neq b \neq c (a < b < c)$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	三条晶轴都是二次轴
四方(正方)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	c轴是四次轴
三方及六方	$a = b \neq c^*$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ^{**}$	三方晶系c轴是三次轴 六方晶系c轴是六次轴
等轴(立方)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	三条晶轴是四次轴(或二次轴) 必有四条三次轴

除了这里所用的布拉维定向法外，在三方晶系还常常应用密勒定向法。这是以与三次轴成等角度相交，而且相互间亦以等角度相交而不在同一平面内的三个晶棱方向作为三条晶轴。a轴、b轴、c轴分别朝前上方、右后方和左后方，三者绕三次轴成三次对称配置，并且 $a=b \neq c$ ， $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ 。

三方晶系晶体的布拉维定向法及密勒定向法见图1-16。