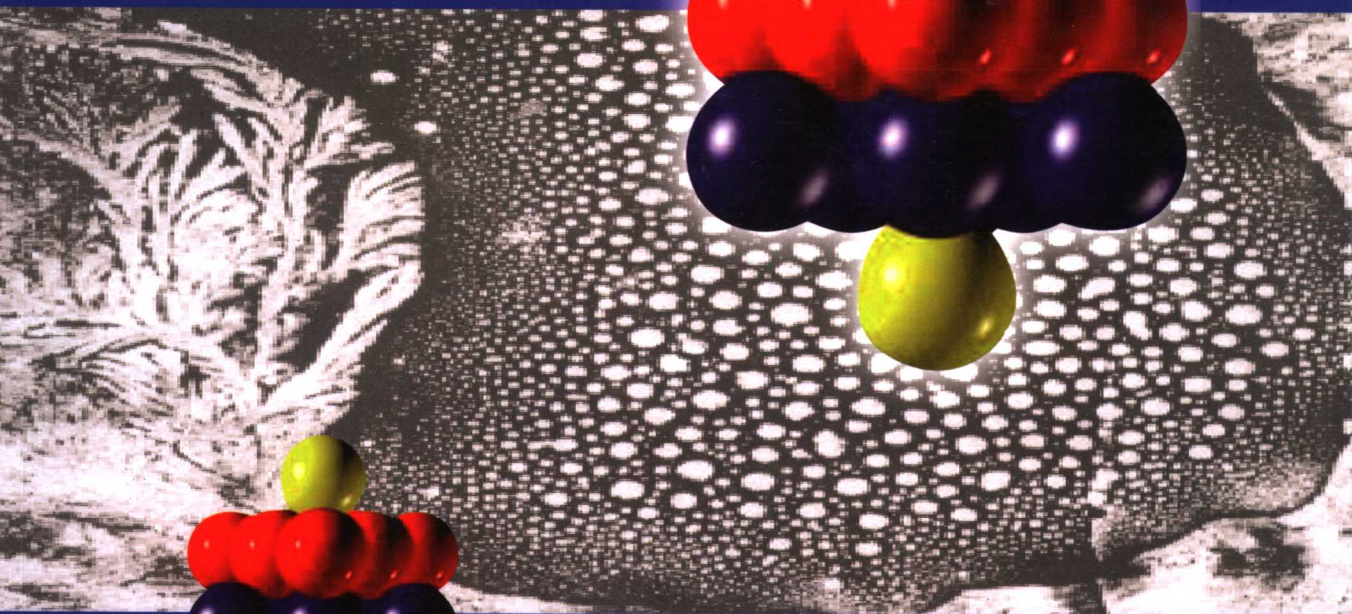


高 等 学 校 教 材
GAODENG XUEXIAO JIAOCAI

材料物理化学

● 张志杰 主编



 化学工业出版社
教材出版中心

图书在版编目 (CIP) 数据

材料物理化学/张志杰主编. —北京: 化学工业出版社, 2006. 2
高等学校教材
ISBN 7-5025-8311-4

I. 材… II. 张… III. 材料科学-物理化学-高等学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 014245 号

高等学校教材

材料物理化学

张志杰 主编

责任编辑: 杨 菁 彭喜英

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 21 $\frac{3}{4}$ 字数 585 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8311-4

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书以材料的结构以及材料结构的形成为主线，从物理化学的角度论述了材料科学与工程的基础理论问题。主要内容有绪论和晶体结构、晶体结构缺陷、熔体和玻璃体、显微结构、热力学应用、表面与界面、相平衡、扩散、固相反应、相变、烧结共 11 章。每章均附习题，均设阅读材料专栏，介绍与本章内容相关的学科新进展或学科发展史。

本书可作为高等学校无机非金属材料科学与工程专业教材，也可供从事无机非金属材料研究和生产的科技人员参考。

前 言

材料是人类用于制造物品、器件、构件、机器或其他产品的物质，是人类赖以生存和发展的物质基础。20世纪70年代，人们把信息、材料和能源称为当代文明的三大支柱。80年代又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。材料科学与工程研究材料组成、结构、制备、材料性能与使用效能以及它们之间的关系。材料的性能和使用效能与其结构密切相关。而组成和性质相同的原料通过不同的合成方法可以得到不同结构的材料，因而其性质和使用效能也不同。所以材料的结构是材料科学的核心问题之一。本书以材料的结构以及材料结构的形成为主线，从物理化学的角度论述材料科学与工程的基础理论问题。

本教材的特点表现在以下几个方面。

1. 在材料结构部分设有“显微结构”一章，介绍材料显微结构的形成、描述以及对材料性能的影响。其中，又特别将纳米结构单独列出，介绍纳米结构和纳米材料，使得材料结构部分更加完整，也将当前进展非常迅速的纳米材料引入教材，激发学生的学习兴趣。

2. 每章设有“阅读材料”专栏，介绍与该章内容相关的新知识或学科的发展史，开阔学生眼界。

3. 绪论部分以简单明了的方式，将本教材的核心问题——材料的结构和结构形成以及结构对材料性能的影响做了介绍，帮助学生理解课程的主线以及本课程在本学科中的位置。

4. 在内容选取上更注意新颖性，有意识地将近20年来材料科学和技术的新进展引入教材。尤其是在扩散、固相反应、相变和烧结等章节的内容，引用了较多的新实例。又如在第一章“晶体结构”部分增加“材料的结构演变”一节，重点介绍材料晶体结构随制备过程的演变过程，帮助学生建立材料结构设计思想，提高其创新能力和综合素质。

本书由华南理工大学张志杰、吕明、刘粤惠和尹芪编写。具体编写分工如下。

张志杰编写绪论、第1章第4节、第6章、第7章、第8章、附录；吕明编写第9章、第10章、第11章、习题；刘粤惠编写第1章第1节~第3节、第2章、第3章；尹芪编写第4章、第5章；阅读材料由尹芪、张志杰、吕明共同编写。由张志杰负责全书统稿。

本教材的编写得到了华南理工大学材料学院“材料物理化学”老一辈主讲教师的关心和支持，特别是曲炳仪老师和夏宇华老师，本书的许多内容来源于两位老师所编写的讲义，在此表示衷心的感谢。

限于编者学识水平有限，书中不足与不妥之处在所难免，恳请读者批评指正。

编者
2006年1月

目 录

绪论 材料的结构	1
0.1 微观结构	1
0.2 显微结构	3
第1章 晶体结构	6
1.1 结晶化学基本理论	6
1.2 典型无机化合物晶体结构	22
1.3 硅酸盐晶体结构	35
1.4 材料的结构演变	47
习题	51
阅读材料 超分子结构与材料	52
第2章 晶体结构缺陷	56
2.1 晶体的点缺陷	56
2.2 晶体的线缺陷	63
2.3 晶体的面缺陷	68
2.4 固溶体	69
习题	75
阅读材料 准晶体	76
第3章 熔体和玻璃体	82
3.1 熔体和玻璃体的结构	82
3.2 熔体的性质	88
3.3 玻璃的形成	89
3.4 玻璃性质	92
习题	94
阅读材料 非线性光学玻璃	94
第4章 显微结构	98
4.1 纳米结构	98
4.2 显微结构	113
习题	123
阅读材料 无机-有机纳米复合材料	123
第5章 热力学应用	127
5.1 热力学在凝聚态体系中应用的特点	127
5.2 热力学应用计算方法	129
5.3 热力学应用实例	134
5.4 自由能-温度曲线及其应用	142
习题	146
阅读材料 氮化硅陶瓷材料的热力学分析	147
第6章 表面与界面	152
6.1 表面能	152

6.2	固体表面结构	154
6.3	表面性质	158
6.4	晶界	168
	习题	177
	阅读材料 BaTiO ₃ 基半导体陶瓷的晶界效应	178
第7章	相平衡	181
7.1	相律	181
7.2	单元系统	188
7.3	二元系统	192
7.4	三元系统	202
	习题	223
	阅读材料 吉布斯相律	225
第8章	扩散	228
8.1	菲克定律	228
8.2	扩散系数	234
8.3	扩散的影响因素	241
	习题	243
	阅读材料 基于扩散机制制备功能梯度陶瓷	244
第9章	固相反应	247
9.1	固相反应机理	247
9.2	固相反应动力学	252
9.3	影响固相反应的因素	261
	习题	267
	阅读材料 中低温固相反应	267
第10章	相变	271
10.1	相变的形式	271
10.2	熔体的析晶	274
10.3	Spinodal 分解	282
10.4	马氏体相变	292
	习题	296
	阅读材料 可擦重写相变光盘的研究进展	297
第11章	烧结	301
11.1	烧结机理	301
11.2	固相烧结	303
11.3	液相烧结	314
11.4	黏性流动烧结	320
11.5	烧结的影响因素	323
	习题	328
	阅读材料 几种新的烧结方法	329
附录一	有效离子半径	333
附录二	氧化物标准自由焓与温度的函数关系	337
附录三	无机物热力学性质数据	338
	参考文献	341

绪论 材料的结构

材料是人类用于制造物品、器件、构件、机器或其他产品的物质，是人类赖以生存和发展的物质基础。20世纪70年代，人们把信息、材料和能源称为当代文明的三大支柱。80年代的新技术革命，又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。第一部《材料科学与工程百科全书》由英国 Pergamon 自1986年起陆续出版。它对材料科学与工程下的定义为：材料科学与工程就是研究有关材料组成、结构、制备与材料性能和用途的关系的知识的产生和应用。换言之，材料科学与工程研究材料组成、结构、制备、材料性能与使用效能以及它们之间的关系。因而把成分与结构、合成与制备、性质及效能称为材料科学与工程的四个基本要素。把四要素连接在一起，变形成一个四面体，如图0.1。

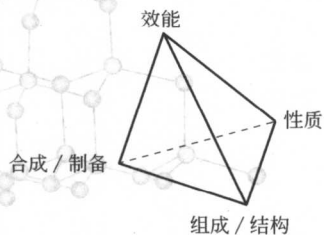


图 0.1 材料科学与工程四要素

材料的性能和使用效能与其结构，包括微观结构和显微组织，密切相关。而组成和性质相同的原料通过不同的合成方法可以得到不同结构的材料，因而其性质和使用效能也不同。所以材料的结构是材料科学的核心问题之一。

按研究尺度的不同，材料的结构一般分为微观结构、显微结构和宏观结构三个层次。其中，微观结构的尺度上限为晶胞常数；宏观结构的下限为日常生活所接触的尺度，约为0.1mm；显微结构位于两者之间，约为1nm到100 μm 之间。从不同的尺度来看，同一材料具有不同的结构层次。以金属锻造材料为例（图0.2），其中，图（a）为晶体结构单胞，即微观结构层次，其尺寸为1nm量级；图（b）~图（e）为显微结构层次；图（f）为宏观结构层次。

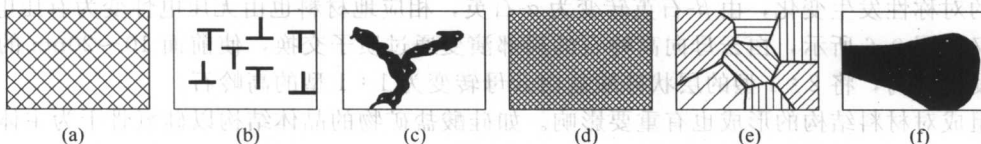


图 0.2 金属锻造材料的多层次结构特征

(a) 原子/晶体 (0.5nm)；(b) 分立的位错 (10nm)；(c) 位错纠结 (0.2 μm)；

(d) 单个晶粒 (10 μm)；(e) 多晶结构 (0.1mm)；(f) 锻造原材料 (10cm)

(引自 Allen S M and Thomas E. The structure of materials, John Wiley & Sons, Inc., 1999)

材料物理化学主要讨论的是材料的结构以及结构的形成，主要涉及微观结构和显微结构两个层次。在学习之前，对材料的微观结构和显微结构做一个初步的了解有助于本课程的学习。

0.1 微观结构

前已述及，材料的微观结构的尺度上限为晶胞常数，在晶胞常数尺度范围以内，原子按

一定的规则来排列，原子之间以化学键相结合，因此化学键的种类以及原子的排列方式是决定晶体结构的主要因素，同时二者也决定了材料的性质及其应用。

如石墨和金刚石两者组成相同，但金刚石中碳原子通过 sp^3 共价键键合，是自然界中最硬的物质。而石墨通过 sp^2 共价键键合，在石墨中， sp^2 键构成二维共价键片状结构，这些片状结构通过范德华键相结合构成三维石墨网络，这种层状结构具有很高的层内强度和非常低的层界强度。金刚石和石墨的键结构分别如图 0.3、图 0.4。

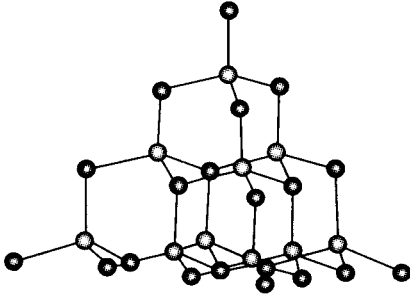


图 0.3 金刚石的键结构

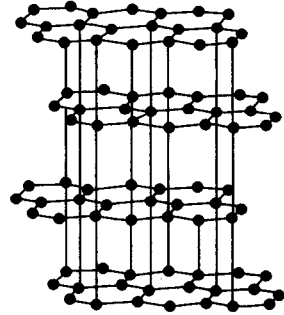


图 0.4 石墨的键结构

又如在离子晶体中，离子键相互作用力产生高硬度和低脆性。部分共价键能够改善脆性和硬度，在提高强度的同时，也提高硬度。在金属键晶体中，金属离子被嵌入电子气中，在晶体发生部分位移后，引力仍然存在，因此金属能够变形而不会破裂。

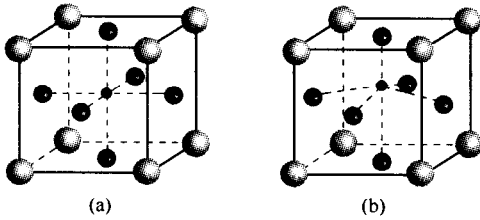


图 0.5 立方相
(a) 钙钛矿和四方相；(b) 钙钛矿

原子的排列方式同样强烈影响材料的性质。如钙钛矿型矿物由立方相变为四方相时，原子排列发生少许畸变，材料即由顺电体转变为铁电体，如图 0.5。

晶体结构在一定条件下会发生演变，并导致性能随之变化。如石英会随着温度的改变而发生结构的演变。随着温度升高，离子位移导致石英的对称性发生变化，由 β -石英转变为 α -石英，相应地材料也由无压电性变为有压电性。

又如图 0.6 所示，白云母向高岭石的局部演变通过质子交换，使前面 10~20nm 的硅酸盐层发生剥离，将 2:1 型的层状硅酸盐白云母转变为 1:1 型的高岭石。

组成对材料结构的形成也有重要影响。如硅酸盐矿物的晶体结构以硅氧骨干为主体。硅

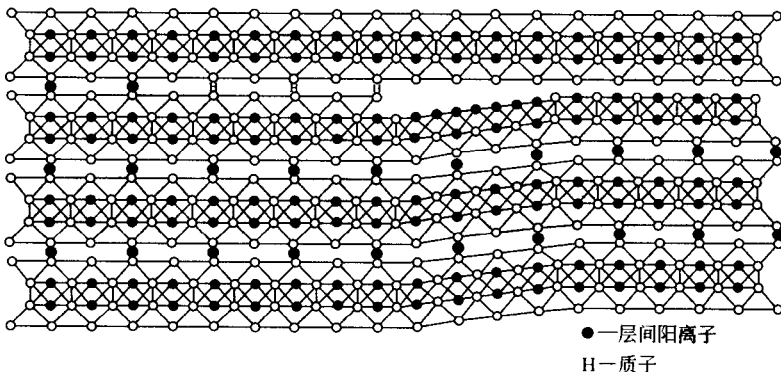


图 0.6 白云母向高岭石的局部演变

氧骨干中 Si—O—Si 的键角可以在 $180^\circ \sim 109^\circ$ 之间变动, 即硅氧骨干有可变形性质, 如图 0.7。由于硅氧骨干的可变形性质, 其连接方式具有晶体化学自由性, 即硅氧骨干只是要求符合近程有序规律, 并没有形成远程有序, 因此容易形成玻璃质。而大多数硅酸盐矿物之所以并非玻璃质, 其原因是阳离子配位多面体的存在。阳离子配位多面体由于配位数较大, 既有形成近程规律的倾向, 又有形成远程规律的倾向。在硅酸盐中, 硅氧骨干只与阳离子配位多面体相配合, 对硅酸盐矿物结构起主导作用的是阳离子配位多面体。而不同的阳离子, 对硅氧骨干的形成和起的作用是有不同的, 导致硅酸盐矿物结构和性质的多样化。

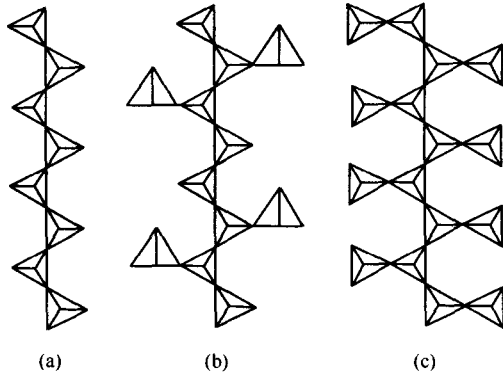


图 0.7 硅酸盐矿物中 Si 和 O 为 1 : 3 时硅氧骨干的变化
(a) 辉石单链; (b) 三斜闪石支链;
(c) 星叶石带状硅氧骨干

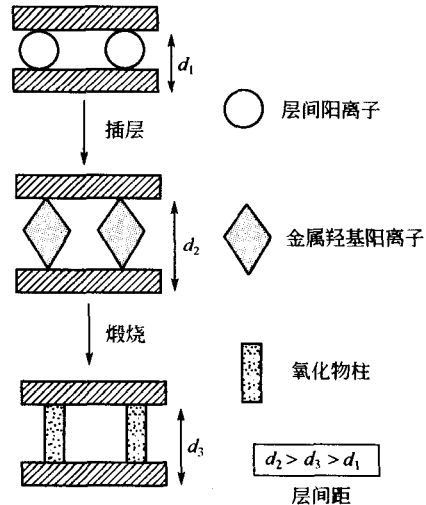


图 0.8 柱撑黏土的结构变化

通过人工设计改变材料的晶胞结构, 得到具有新结构的材料, 已成为材料研究热点。1969 年江崎和朱兆祥提出了由两种不同的半导体薄层构成超晶格、量子阱的概念。后来借助分子束外延等制备技术, 使这一设想得以实现。这一概念开辟了人工设计低微材料并对其能带结构进行人工裁减的先例。20 多年来, 从量子阱到量子线、量子点的研究, 一直是最富有生命力的前沿领域之一。

又如蒙脱石是一种层状黏土矿物, 层间结合力较弱。可以通过离子交换的方式将其他分子或离子团插入层间, 使 c 轴膨胀。如果插入的分子或离子团是金属羟基阳离子, 通过热处理的方式脱水, 金属原子团留在层间, 像支柱一样将层状结构撑开, 称为柱撑蒙脱石。图 0.8 是柱撑过程的示意图。

从上述简单的分析可见, 材料的微观结构对材料的性能具有决定性的影响, 人们可以根据性能的需要设计材料的微观结构, 并采用恰当的方法合成, 研究开发新材料。

0.2 显微结构

人们实际使用的材料很多属于非均质材料, 非均质材料是由许多具有不同几何特性和性质的均匀微域 (单相颗粒) 所组成的。典型的非均质材料包括陶瓷、复合材料等。非均质材料的宏观性质强烈依赖于其显微结构。人们要获得性能优良的材料, 可以通过不同的途径去实现, 但是这些材料的性质都是同显微结构密切相关的。如微晶玻璃和透明陶瓷的产生就是

通过改变显微结构而得到的。而云母微晶玻璃特殊性能地发现，终于打破了玻璃、陶瓷和金属、高分子材料在机械加工性能上的界限，又是因为其特殊的显微结构所造成的。又如作为陶瓷机械部件用的增韧复合材料，则是通过添加剂的引入，使部分氧化锆的相变被控制起来，形成了颗粒间应力做特殊分布的新材料，在断裂强度、韧性、抗热震性和耐高温性等方面有显著的优越性。

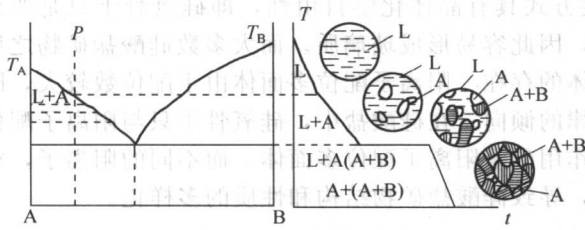


图 0.9 二元低共熔系统中相应于 P 点组成在冷却过程中显微结构的变化

的制备过程密切相关。图 0.9 描述了二元低共熔系统某点组成熔体冷却过程中系统显微结构的变化，图 0.10 描述了二元低共熔系统不同组成熔体凝固后显微结构的差异。

材料显微结构形成于其制备过程中，可以想像制备过程对材料显微结构具有重要的影响。图 0.11 (a)、(b)、(c) 为同一水泥熟料在不同冷却制度下所得的显微结构的对比情况。慢冷时图 (a) 阿利特受熔蚀，边棱呈圆钝不规则形状，黑色中间相可长大成片状。用水淬冷时 [图 (b)]，中间相玻璃体增多，贝利特有裂纹形成。而用风冷时 [图 (c)]，基本接近正常煅烧熟料的显微结构。

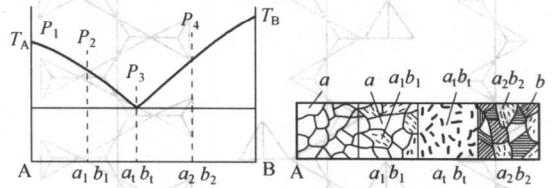


图 0.10 二元低共熔系统中不同组成熔体凝固后显微结构的差异

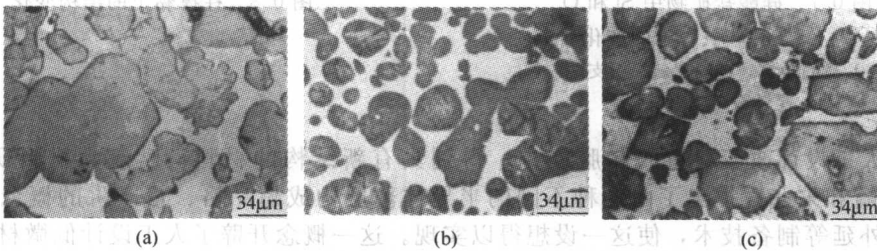
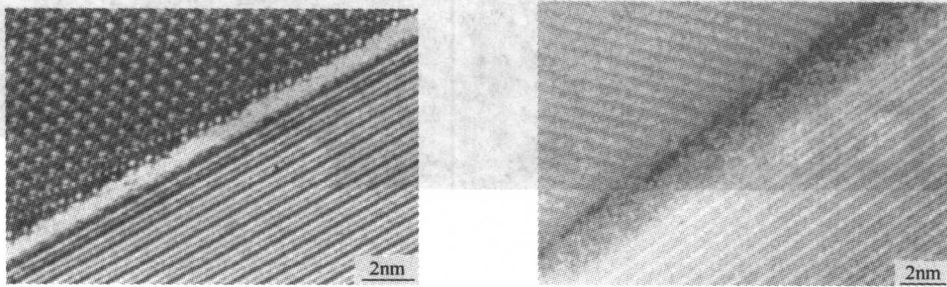


图 0.11 不同冷却制度下水泥熟料显微结构的对比
(a) 慢冷; (b) 水淬冷; (c) 风冷

对于非均质材料而言，在很多情况下，显微结构对材料的性能具有决定性的影响。如以 Y_2O_3 和 La_2O_3 为添加剂的氮化硅材料，通过组成设计和工艺条件控制，制备具有不同晶界宽度的氮化硅材料，如图 0.12 所示。其中图 (a) 的晶界宽度约为 1nm，图 (b) 的晶界宽度约为 2.5nm，它们具有不同的高温蠕变性能。高温蠕变量在相同蠕变条件下 ($1300^{\circ}C$ 、250MPa、100h) 图 (b) 中的蠕变量是图 (a) 中的 2.4 倍。

在显微结构尺度内，1~100nm 范围人们常称为纳米结构。纳米结构以及纳米材料近年来引起科学界和公众的广泛关注。纳米结构单元包括纳米微粒、稳定的团簇或人造超原子 (artificial atoms)、纳米管、纳米棒、纳米丝等。纳米微粒由于具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧道效应等，因而展现出许多特殊的性质，在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景。如典型的原子团簇 C_{60} 固体是绝缘体，用碱金属掺杂之后就成为具有金属性的导体，适当的掺杂其他成分还可使其成为超导体。 C_{60} 是合成金刚石的理想原料。 C_{60} 可以生成单线态氧，因而也具有治疗癌症的作用。



(a) (b)

图 0.12 不同组成和工艺过程氮化硅的显微结构

(a) 晶界宽度 1nm; (b) 晶界宽度 2.5nm

C_{60} 的溶液具有光限性，可以用作数字处理器中的光阈值器件和强光保护敏感器。其结构如图 0.13。

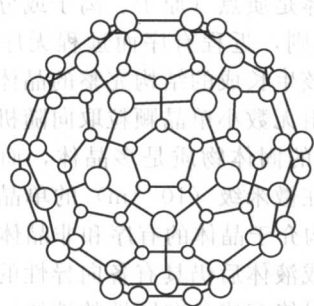


图 0.13 C_{60} 的结构

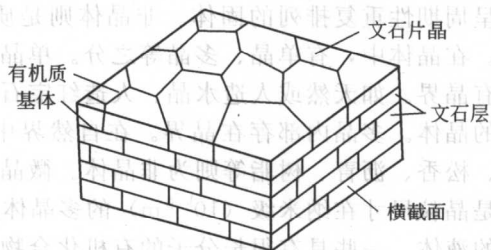


图 0.14 珍珠层结构示意图

根据性能的需要设计非均质材料的显微结构是材料研究的前沿课题。如人们发现珍珠、贝壳等生物矿物与天然的碳酸钙矿物相比，其力学性能（包括断裂韧性、断裂伸长率等）可提高几个数量级，而化学成分的差异前者比后者仅仅增加了约 0.1%~5% 的蛋白质、多糖等高分子物质。经研究发现生物矿化材料所具有的优异力学性能与其独特的显微结构有密切的关系。珍珠层结构示意图如图 0.14。文石片晶一般直径为 2~10 μm ，厚 0.5~0.7 μm ，有机质填充于无机相之间。即珍珠的结构可抽象成软硬交替的多层增韧结构。人们模仿珍珠结构对陶瓷复合材料进行显微结构设计，制备层状复合陶瓷，其力学性能得到大幅度改善。

以上对材料的微观结构和显微结构做了简单介绍，希望能对大家学习本课程有所帮助。

第1章 晶体结构

1.1 结晶化学基本理论

结晶化学是研究晶体结构规律，并通过对晶体结构的理解来探索晶体性质的一门学科。结晶化学基本理论叙述了决定晶体结构的主要因素及有关规律。

1.1.1 晶体

材料大多数为固体，固体可分为晶体和非晶体。晶体是质点（原子、离子或分子）在空间呈周期性重复排列的固体。非晶体则是质点排列不规则，近程有序而远程无序的无定形体。在晶体中，有单晶、多晶等之分。单晶是由一个晶核生长成的结构完整的晶体。单晶内没有晶界。如天然或人造水晶、人造红宝石等。多晶是由无数小单晶颗粒取向随机地结合而成的晶体。多晶内部存在晶界。在自然界中，绝大多数的固体物质是多晶体，而玻璃、塑料、松香、沥青、树脂等则为非晶体。微晶是晶粒尺寸在微米级（ 10^{-6}m ）的单晶体。纳米晶是晶粒尺寸在纳米级（ 10^{-9}m ）的多晶体。液晶是结构介于晶体的有序和非晶体的完全无序的液体。一些具有很长分子的有机化合物晶体，当熔成液体后仍具有各向异性的特点，故称之为液晶。随温度继续升高，分子热运动加剧，液晶最终变成各向同性的液体。晶体与非晶体因结构的差异而呈现不同的特点。

① 晶体具有最小的内能，最稳定。非晶体能自发地向晶体转变，但晶体不可能自发地转变为其他物态。

② 晶体具有固定熔点。例如冰的熔点是 0°C 。而非晶体在整个熔解过程中体系温度是渐变的。

③ 晶体各向异性。单晶内部质点在不同方向上排列周期性各异，使晶体宏观性能呈各向异性。例如，石墨晶体在与 c 轴平行和垂直的两个方向上电导率不同，前者是后者的 10^6 倍。虽然晶体在大多数性质上表现为各向异性，但不能认为无论何种晶体，无论在什么方向均表现出各向异性。例如，霞石晶体底面和柱面上蜡熔凹斑形状分别呈圆形和椭圆形，表明其热导率在底面上为各向同性，在柱面上为各向异性。而这在岩盐（ NaCl ）晶体各晶面上则表现出各向同性。又如立方晶系的钛酸锶钙固溶体（ Sr, Ca ） TiO_3 的光学性质是各向同性的，它在正交偏光下表现为全消光，而四方晶系的钨青铜结构单晶为各向异性，在正交偏光下表现为非全消光。实际使用的材料通常是多晶，多晶的性能是各个取向无规的单晶颗粒性能的平均值。非晶体是各向同性的。各向同性体也称为均质体。

④ 晶体具有均匀性。晶体各部位在同方向上具有相同的性质。这表明用晶体内部的任何部分都可以完全代替原晶体。例如，可用晶胞代表晶体。非晶体也有均匀性，但却是一种统计的均匀性。

⑤ 晶体具有自发形成多面体外形的特性。非晶体的外形是人为塑造的。

⑥ 晶体具有对称性。晶体的内部结构、外形和性质具有对称性。而非晶体不存在对称性。

⑦ 晶体具有衍射效应。当照射晶体的入射线波长与晶体内部面网间距相当时，晶体可作为三维光栅，使波长相当的 X 射线、电子流和中子流经过晶体后产生衍射效应。非晶体不存在周期性结构，只能产生 X 射线的散射效应。

晶体与非晶体特点上的区别不仅取决于化学组分，更主要取决于其结构，包括显微结构、晶体结构、原子结构。实际使用的材料产品（如陶瓷、水泥等）几乎是非均一性的物体，它们由一种或多种晶体组成，晶体周围常为玻璃体，有时还有气孔。产品的显微结构指上述晶体、玻璃体、气孔等的数量、种类和它们的分布情况。显微结构可借助光学或电子显微镜观察。晶体结构指原子在空间周期性排列的情况。原子结构涉及电子构型。晶体的周期性结构实际是离子按一定的化学结合键、离子堆积或配位方式使晶体趋于内能最小的最稳定状态。各离子的空间排列情况确定了各种物体的结构。了解晶体结构有助于加深理解结构与性能的关系。

1.1.2 键型

物质由原子组成。原子由原子核和核外电子构成。电子处于一定的能态，这些能态可用电子云、轨道、电子层或能级形象地表示。在无外来作用时，原子中电子都处于最低能级，使整个原子的能量最低。原子的这种状态称为基态。在无磁场作用下，电子在轨道上的分布状态可用电子组态表示。例如，K 原子 ($Z=19$) 的基态电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 。

原子之间相互作用倾向于形成各种键，并尽可能具有类似惰性气体氦、氖、氩等完整的 $1s^2$ 、 $ns^2 np^6$ 外电子层。8 电子层和 18 电子层结构 $ns^2 np^6 d^{10}$ 或 $(n-1) d^{10} ns^2 np^6$ 是常见的稳定电子结构。原子的外层电子结构决定了原子之间键合类型，化学反应能力，光学、电学等物理性能。原子之间强烈的相互作用形成离子键、共价键和金属键，它们键合时外层电子重新分布、电子不再属于原来的原子，这些键型称为化学键。原子之间键合时外层电子分布没有变化或变化较小的键型有氢键和范德华力，它们是弱键和弱的分子间力。晶体结构可按键型进行分类。

1.1.2.1 离子键和离子晶体

离子键是正离子和负离子之间的静电引力。例如 Na 原子 ($Z=11$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) 和 Cl 原子 ($Z=17$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) 结合时，Na 原子的外层电子进入 Cl 原子的外电子层，形成具有 8 电子层稳定结构的 NaCl 离子晶体。离子键无方向性，在结构上表现为离子力求使其周围有较多的带相反电荷的离子配位。在离子晶体中正、负离子相间排列，整个晶体呈现电中性，且不可能分出单个分子，可以把整个晶体看成是一个庞大的“分子”。离子晶体的“分子数”是指晶胞中所含分子数。

离子晶体在固体材料上占有重要的地位。如二元化合物 MgO、NaCl、LiF、SrO、BaO、TiO₂ 等以及三元和多元化合物，尖晶石 MgO·Al₂O₃、锆钛酸铅 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 等都属于离子晶体。离子晶体是良好的绝缘体（如云母、刚玉等）。但熔融态或溶液中的离子晶体在电场的作用下具有良好的离子导电性（如 NaCl 水溶液）。某些离子晶体在固态也有较好的离子导电性，称为快离子导体（如 CuBr、 β -Al₂O₃ 等）。离子晶体由于键能较高（约 200kcal^①/mol），因此熔点高、硬度大，但其弱点是脆，在受力发生滑移时，容易引起同号离子相斥而破碎。

1.1.2.2 晶格能

离子键的强弱可用晶格能（也称点阵能）的大小来衡量。晶格能是指将 1mol 的离子晶体中各离子拆散至气态时所需的能量，用符号 $U_{晶}$ 表示，单位是 kJ/mol。由晶格能的定义可知，晶格能与系统的总势能数值相等，符号相反。根据库仑定律，一对正、负离子之间的

① 1cal=4.1868J，下同。

相互作用势能总和 u 为吸引能和排斥能的加和：

$$u = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (1.1)$$

式中， $Z_1 e$ 和 $Z_2 e$ 为正、负离子所带的电荷； r 为两离子的平衡间距； B 为比例常数， n 为玻恩指数，其数值的大小与离子的电子构型有关，见表 1.1。

表 1.1 玻恩指数 n

离子的电子层结构类型	He	Ne	Ar, Cu ⁺	Kr, Ag ⁺	Xe, Au ⁺
n	5	7	9	10	12

如果正、负离子属于不同的类型，取其平均值，例如，NaCl 的 $n = \frac{1}{2} \times (7+9) = 8$ 。势能 u 如图 1.1 中实线所示。由图可见，当正、负离子平衡间距为 r_0 时，体系的相互作用势能最低，晶体相对最稳定。对公式 (1.1) 求导并令其为零，可得：

$$B = \frac{Z_1 Z_2 e^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (1.2)$$

将 B 代入式 (1.1) 中，即可得出一对正、负离子在平衡距离 r_0 时所具有的势能：

$$U = -\frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1.3)$$

对于 1mol 的离子晶体来说，其总势能为：

$$U = -\frac{Z_1 Z_2 e^2 N_0 A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1.4)$$

则晶格能为：

$$U_{\text{晶}} = -U = \frac{Z_1 Z_2 e^2 N_0 A}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1.5)$$

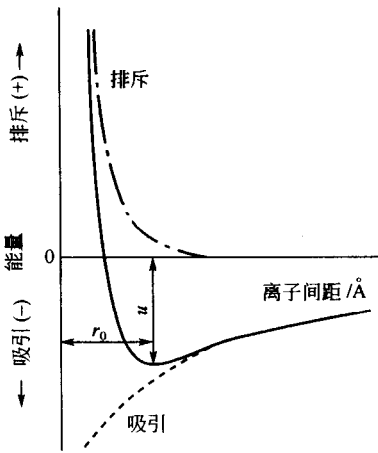


图 1.1 NaCl 中正、负离子相互作用的能量和离子间距关系

这个公式又称玻恩公式。式中， N_0 是阿伏伽德罗常数， A 为马德伦常数，它与离子晶体的结构类型有关，即与离子的排列方式有关。因为在实际的晶体中，正、负离子间的关系比起两个离子间的关系来要复杂得多。例如，对氯化钠晶体来说，每 1 个离子周围有 6 个等距离的异号离子，次邻近又有 12 个等距离的同号离子，再远还有……马德伦常数就是反映这些作用总和的几何因子。一些常见的二元型离子晶体的马德伦常数列于表 1.2。

表 1.2 马德伦常数

结构类型	马德伦常数	结构类型	马德伦常数
CsCl	1.763	CaF ₂	2.408
NaCl	1.748	金红石(TiO ₂)	2.52
六方 ZnS	1.641	刚玉 α -Al ₂ O ₃	4.17
立方 ZnS	1.638		

由玻恩公式 (1.5) 计算得到氯化钠晶体的晶格能为 180kcal/mol。表 1.3 列出几种碱金属卤化物晶体的晶格能。如果把离子的极化作用、最邻近和次邻近离子的排斥作用以及零点能等因素都考虑进去，对玻恩公式加以修正，可以计算出和实验值更为接近的晶格能理论值。

由玻恩公式可见，晶格能数值与正、负离子电价 Z_1 、 Z_2 和马德伦常数 A 成正比，而与

正、负离子的平衡距离 r_0 成反比, $1-1/n$ 变化影响不大。所以对于电价相同、结构类型相同的晶体来说, 平衡距离是直接影响晶格能的因素。离子晶体晶格能越大, 则其硬度和熔点越大, 热膨胀系数越小。表 1.4 列出了几种相同结构类型晶体的晶格能与性能的关系。只有在结构类型相同和没有形变的情况下, 熔点才随晶格能增大而升高。

表 1.3 碱金属卤化物的晶格能

kcal/mol

化合物	实验值	理论值	理论值	化合物	实验值	理论值	理论值
	(玻恩-哈伯循环)	(玻恩公式)	(修正的玻恩公式)		(玻恩-哈伯循环)	(玻恩公式)	(修正的玻恩公式)
NaF	218.5	215.6	218.7	CsF	177.8	172.8	178.7
NaCl	184.1	180.1	185.9	CsCl	150.5	148.8	155.9
NaBr	174.1	171.8	176.7	CsBr	146.4	143.3	151.1
NaI	162.7	158.5	165.4	CsI	139.7	135.8	143.7

表 1.4 氧化物晶格能与性能的关系

氧化物(NaCl型)	晶格能/(kcal/mol)	莫氏硬度	熔点/°C	氧化物(NaCl型)	晶格能/(kcal/mol)	莫氏硬度	熔点/°C
MgO	936	6.5	2800	SrO	784	3.5	2460
CaO	830	4.5	2560	BaO	740	3.3	1925

1.1.2.3 共价键和共价晶体

共价键是原子间共有电子对的静电引力。共价键是原子在轨道上只有一个电子时形成的。两个原子在相应轨道上各有一个自旋相反电子, 当原子相互吸引并保持在平衡间距时达到稳定而形成共价键。例如, H 原子 ($Z=1, 1s^1$) 之间结合时, 2 个 H 原子形成 H_2 时通过共用一对电子获得 $1s^2$ 的稳定结构。C 原子形成金刚石晶体时, C 原子并不处于基态 ($Z=6, 1s^2 2s^2 2p^2$), 而是处于激发态 ($Z=6, 1s^2 2s^1 2p^3$), 为使这种不稳定状态趋于稳定, 每个 C 原子提供 $2s^1 2p^3$ 的 4 个电子与 4 个相邻的 C 原子共用, 每个 C 原子的外层达到 8 电子层的稳定结构, 4 个轨道均匀分布在四面体的角上。键的结合力最强。这种现象称为原子轨道杂化, 这里形成的是 sp^3 杂化, 在硅酸盐化合物中也存在这种杂化现象。

共价键因电子轨道的重叠而具有方向性和饱和性, 从而决定了原子间结合的方位和配位数。共价键可存在于同类原子中, 如 H_2 、 O_2 、 N_2 分子, 也可以存在于异类原子中, 如 H_2O 、 HF 、 CH_4 等分子。共价晶体也称为原子晶体, 在陶瓷材料中占有很大的比例。如金刚石、碳化硅 SiC 、硫化锌 ZnS 、水晶 SiO_2 等陶瓷及硅、锗、砷化镓等半导体材料。

当原子之间共用电子对偏向某原子时, 形成的共价键称为极性共价键。例如, H_2O 中 H、O 原子之间共用电子对偏向氧原子。在 HF 、 NH_3 等物质中, 分子内都通过极性共价键结合。

共价键中成键电子均束缚在原子之间, 不能自由运动, 因此, 共价晶体不导电。共价键的键能从中等到很高的都存在 (约 $100\sim 400\text{kcal/mol}$), 共价键强度随着共用电子数增加而增强, 如三键强于双键, 双键强于单键, 因此, 共价晶体具有较高的熔点。

1.1.2.4 金属键和金属晶体

金属键是共有化的自由价电子与正离子之间的静电引力。金属原子的外层价电子数比较少, 而形成金属晶体时需要高的原子配位数, 各原子不可能通过电子的转移或共用而实现稳定结构, 故各原子贡献出其价电子为所有正离子所共有, 并在整个晶体内自由运动, 使正离子形成外层稳定的电子构型。

构成金属晶体的质点是失去部分或全部价电子的正离子和自由电子。金属晶体因金属键没有方向性而有延展性, 可以形变而不破碎。金属具有良好的导电性和传热性。当温度升高时, 正离子的热振动激化而干扰自由电子的运动, 使金属的电阻加大, 因此金属具有正的温度系数。在陶瓷材料方面, 金属键没有多大意义, 但从自由价电子的运动可以理解金

属、半导体和绝缘体之间电性能的差别。

1.1.2.5 范德瓦尔斯力和分子晶体

范德瓦尔斯力常称范氏力，它是电中性的原子或分子之间偶极子感应形成的结合力。偶极子是电中性的原子或分子接近时，由于电荷偏移所形成的。范氏力包括非极性分子的瞬时偶极、诱导偶极之间的作用力。构成分子晶体的质点是分子。范氏力无方向性，所以分子以密堆积的方式排列。分子间以很弱的范氏力（键能 $<2\text{kcal/mol}$ ）相结合，因此，固态的 N_2 、 H_2 、 I_2 和干冰（固态 CO_2 ）等分子晶体熔点均较低，质地软，在室温下已经是气态，它们可以压缩，也不导电。

以范氏力为主要结合力的分子晶体在陶瓷材料中几乎没有，但这种结合力在各种晶体的粉末颗粒之间以及各种层状晶体（如石墨、滑石、云母等）的层之间却普遍存在。

1.1.2.6 氢键

氢键是氢原子在分子中与一个原子A结合时，由于电子对偏向A原子，使氢原子成为带正电的氢原子核，氢原子核又与另一原子B产生较强的静电引力，这个引力就是氢键。

氢键强于范氏力，但弱于化学键。正离子 H^+ （氢核）比其他原子或离子小约10万倍。氢核的集中电场强烈地使阴离子变形，特别使氧负离子变形。因为氢核的尺寸小，它仅能连接两个阴离子。这样的两个阴离子间的距离小于通过范德瓦尔斯力彼此吸引的两个负离子之间的距离。即氢键强于典型的范氏力。最常形成的氢键是在强电负性原子之间，如O、N和OH、 NH_2 基团。氢键的键能与离子键或共价键相比较是很小的（约 5kcal/mol ），但在许多情况下还是起作用的。铁电晶体磷酸二氢钾（ KH_2PO_4 ）中存在氢键，其自发极化与质点（ H^+ ）的有序排列有密切关系。许多含 OH^- 的陶瓷晶体表面的水蒸气的吸附都与氢键有关。

1.1.2.7 离子键和共价键的杂化

在实际晶体中，往往是几种键型同时存在，很少或根本不单独存在某种键型。混合键也称为键的杂化。陶瓷材料中没有纯粹的离子键和共价键，大多数是这两种键型的过渡。这种过渡状态是连续的。根据元素电负性的不同，可以大致估计原子之间离子键和共价键的成分。

(1) 电负性 元素的电负性(X)是表示元素对电子吸引能力的一个键参数，常以 $X = 0.18(I+Y)$ 表示。式中，I及Y均以eV为单位；I为电离能，表示一个原子失去某个电子所吸收的能量；Y为电子亲和能，表示原子获得一个电子所释放的能量；系数0.18是为了以Li的电负性为1而引入的。表1.5列出了一些元素的电负性值。根据元素间电负性的差值，可以大致估计原子间化学键的成分。电负性相差较大的元素结合时，即成离子键；而电负性相差较小的则形成共价键。计算出两元素电负性差值 $\Delta X = |X_A - X_B|$ ，可以从图1.2中查出两元素结合键中离子键所占百分数。例如，由表1.5可查出Si和O的电负性

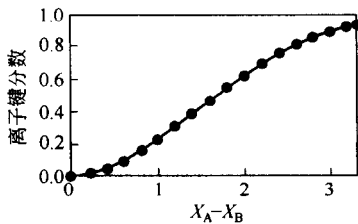


图 1.2 离子键分数与元素电负性差的关系

分别为1.8和3.5，则 ΔX 为1.7。由图1.2可知，Si和O结合时离子键约占50%。

表1.6中列出电负性差值与离子键性关系。表1.7列出一些常见元素的结合键中离子键所占的比例。习惯上仍将离子成分较多的晶体当作离子晶体。

(2) 极化 正、负离子之间如果一个离子具有比较强的正电荷场，则会吸引另一个离子，使电子云产生变形和交叠。离子键失去球形对称而向共价键过渡，键长缩短，这种现象称为离子的极化。如图1.3(b)，图1.4(b)所示。在单位强度电场中，两异号离子的正、负电荷重心不再重合，形成偶极子，产生的偶极矩P与电场强度E和离子极化率 α 关系为：

$$P = \alpha E = el \quad (1.6)$$

式中, e 为电荷, l 为电荷间距。极化率 α 反映了离子被极化的程度。正离子半径一般小于负离子, 电场强, 所以负离子变形性大, 易于极化。半径小、电价高的正离子极化力较强; 具有不饱和较外电子层的正离子的极化力大于较外电子层饱和的正离子的极化力; 当电子层相似, 电价相等时, 半径小的正离子极化力较强。半径大、电价低的负离子易被极化。可见, 最容易变形的离子是半径大的负离子和具有不饱和较外电子层的正离子。(如含有不具有惰性气体电子结构的 d^n 电子的正离子)。

表 1.5 元素电负性

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

表 1.6 电负性差值与离子键性关系

ΔX	离子键/%	ΔX	离子键/%
0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

表 1.7 常见元素结合键

键型	离子键/%	共价键/%
Na F	90	10
Na—O	82	18
Mg—O	73	27
Al—O	63	37
B—O	44	56
Si—O	50	50

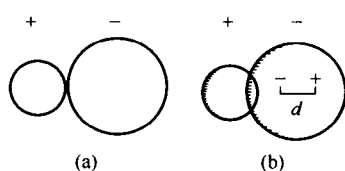


图 1.3 离子极化作用示意
(a) 未极化; (b) 已极化

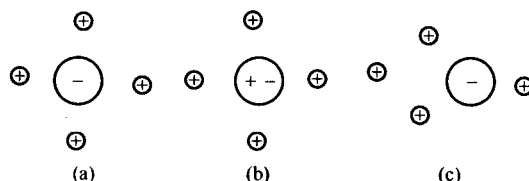


图 1.4 负离子在正离子电场中被极化示意
(a) 未极化; (b) 已极化; (c) 由于极化使负离子配位数降低

1.1.3 离子堆积

1.1.3.1 最紧密堆积原理

从球体堆积角度来看, 晶体内质点间互相结合有如球体的堆积, 球体的堆积密度越大, 系统的内能就越小, 此即球体最紧密堆积原理。因此, 在没有其他因素(例如价键的方向性)的影响下, 晶体中的质点在空间的排列是服从最紧密堆积原理的。

球体的最紧密堆积可分为等径球体的堆积和不等径球体的堆积。如果晶体由同一种质点组成, 则为前一种堆积方式, 如 Cu、Ag、Au 等单质晶体; 如果晶体由不同的质点组成,