

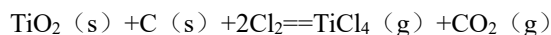
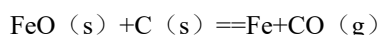
第 1 章 金属冶炼中的化学

金属是从矿石中提取的。作为提取金属的矿石主要成分是金属氧化物及硫化物（少数卤化物）。从矿石提取金属及其化合物的生产过程成为提取冶金（extractive metallurgy），在这类物质生产过程中，离不开化学反应，所以又称为化学冶金（chemical metallurgy）。按提取金属工艺过程的不同，区分为火法冶金、湿法冶金及电冶金。后者包括电炉冶炼、熔盐及水溶液的电解。

从理论方面来说，**火法冶金（pyrometallurgy）**过程是物理化学原理在高温化学反应中的应用，**湿法冶金（hydro-metallurgy）**则是水溶液化学及电化学原理的应用。虽然冶金过程大体分为火法和湿法，但**火法是主要的**。因为大多数金属主要是通过高温冶金反应取得的。即使某些采用湿法的有色金属提取中，也仍要经过某些火法冶炼过程，如焙烧，作为原料的初步处理。这是因为火法冶金生产率高，流程短，设备简单及投资省，但却不利于处理成分结构复杂或贫矿。

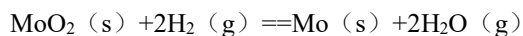
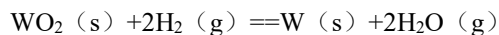
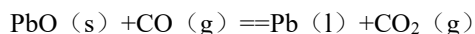
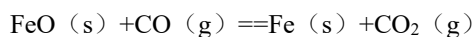
下面主要介绍利用金属化合物的还原反应来制备金属材料。

(1) 利用 C 还原

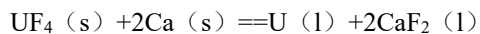
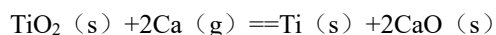
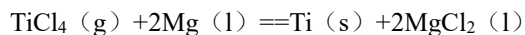
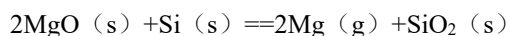
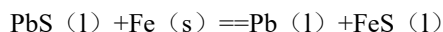


式中：s 代表固体，g 代表气体，l 代表液体。

(2) 气体还原

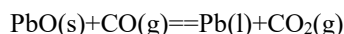
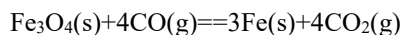


(3) 对化合物 Me_1X ，利用与 X 的结合力比金属物质 Me_1 大的金属 Me_2 进行还原

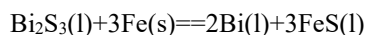
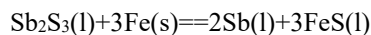
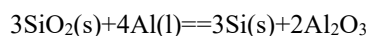


此外，按照反应物所处的状态，材料的还原反应形态还可大致分为：

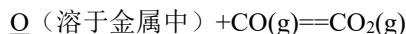
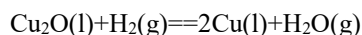
(1) 固—气反应



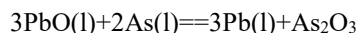
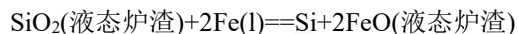
(2) 固—液反应



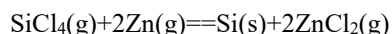
(3) 液—气反应



(4) 液—液反应



(5) 气—气反应



1.1 基础的钢铁冶炼知识

冶金工业通常分为黑色冶金工业和有色冶金工业。炉料中的多个品种均属于黑色冶金，主要包括铁、生铁、钢和铁合金等。

钢铁中均含有少量合金元素和杂质的铁碳合金，按含碳量不同可分为：生铁——含 C 为 2.0~4.5%；钢——含 C 为

0.05～2.0%；熟铁——含 C 小于 0.05%。

铁与钢的区别在于：

生铁中除铁外，还含有碳、硅、锰、磷和硫等元素。这些元素对生铁的性能均有一定的影响。

碳（C）：在生铁中以两种形态存在，一种是游离碳（石墨），主要存在于铸造生铁中，另一种是化合碳（碳化铁），主要存在于炼钢生铁中，碳化铁硬而脆，塑性低，含量适当可提高生铁的强度和硬度，含量过多，则使生铁难于切削加工，这就是炼钢生铁切削性能差的原因。石墨很软，强度低，它的存在能增加生铁的铸造性能。

硅（Si）：能促使生铁中所含的碳分离为石墨状，能去氧，还能减少铸件的气眼，能提高熔化生铁的流动性，降低铸件的收缩量，但含硅过多，也会使生铁变硬变脆。

锰（Mn）：能溶于铁素体和渗碳体。在高炉炼制生铁时，含锰量适当，可提高生铁的铸造性能和切削性能，在高炉里锰还可以和有害杂质硫形成硫化锰，进入炉渣。

磷（P）：属于有害元素，但磷可使铁水的流动性增加，这是因为磷减低了生铁熔点，所以在有的制品内往往含磷量较高。然而磷的存在又使铁增加硬脆性，优良的生铁含磷量应少，有时为了要增加流动性，含磷量可达 1.2%。

硫（S）：在生铁中是有害元素，它促使铁与碳的结合，使铁硬脆，并与铁化合成低熔点的硫化铁，使生铁产生热脆性和减低铁液的流动性，顾含硫高的生铁不适于铸造细件。铸造生铁中硫的含量规定最多不得超过 0.06%（车轮生铁除外）。

含碳量多少是区别钢铁的主要标准。**生铁含碳量大于 2.0%；钢含碳量小于 2.0%。**生铁含碳量高，硬而脆，几乎没有塑性。钢不仅有良好塑性，而且钢制品具有强度高、韧性好、耐高温、耐腐蚀、易加工、抗冲击、易提炼等优良物化应用性能，因此被广泛利用。

1.1.1 生铁的冶炼

将铁矿石炼成生铁的过程，也称炼铁，包括选矿、造块、冶炼等过程。

高炉的构造见图 1.4。可分为炉基、炉缸、炉腹、炉腰、炉身、炉喉和炉顶等。其结构特点主要是为适应高炉内炉料下降、煤气上升及其中进行的化学反应的需要而设计的。炉顶有小钟漏斗和小钟、大钟漏斗和大钟，装料时先打开小钟，关闭大钟，使小钟漏斗内的炉料进入大钟漏斗，而后关闭小钟，打开大钟，将炉料加入高炉后大钟关闭，这样可避免装料时高炉煤气泄出炉外；炉喉为圆柱形，作用是正确布料，获得最好的煤气分布；炉身上小下大是因为炉料下降时受热膨胀，体积要增大；炉腰是由扩大到收缩的过渡段；炉腹为一向下的锥体；炉缸用于储存铁水和液态炉渣。因相对密度不同，炉渣位于铁水之上，在渣层和铁水层分别开有出渣口和出铁口；出渣口、出铁口、风口都有特殊的冷却器冷却。

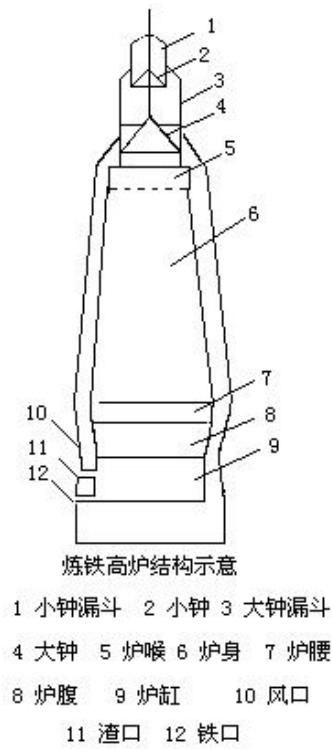


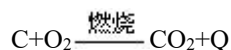
图 1.4 高炉的构造

炼铁用的矿石有赤铁矿 Fe_2O_3 ，磁铁矿 Fe_3O_4 ，褐铁矿 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 及菱铁矿 FeCO_3 等，我国以赤铁矿和磁铁矿为主。选矿过程能除去矿石中的其他矿物（如脉石）及其他有害杂质，使铁矿的含铁量（品位）提高到 60% 左右。经破碎、研磨等过程得到的精矿粉直径小于 0.074 mm，必须将其造块才能入炉；造块是经过焙烧或球团使之成块，一般称之为熟料。

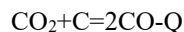
造块可提高高炉产量，降低焦比（每炼 1t 生铁所需要焦炭的公斤数）节约能源。

炼铁时除主要原料矿石外，还需有焦炭（或煤粉、煤气、重油）做燃料，石灰石做造渣用的熔剂，用空气（或纯氧）做助燃剂。以上原料在高炉中冶炼要完成 3 个基本过程。

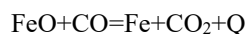
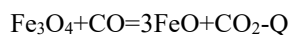
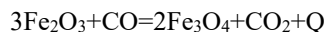
①还原过程去除氧化铁中的氧，制得单质铁，其主要反应为



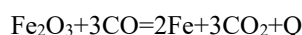
该反应在风口前的燃烧区进行，放出大量热用以提高炉温。由风口送入的氧燃尽后， CO_2 继续与 C 作用：



生成的 CO 是还原铁的主要还原剂，铁的氧化物与 CO 在 570°C 以上依次发生下列还原反应：



总反应式为

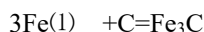


②造渣过程目的是将铁与杂质分开。矿石中脉石的主要成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 ，它们熔点高（ SiO_2 熔点为 1713°C ， Al_2O_3 熔点为 2025°C ，二者的共熔温度为 1545°C ），在高炉条件下难以熔化，因此必须加入熔剂降低其熔点，常用的熔剂是石灰石。造渣过程的反应为



炉渣一般在炉身下部开始形成（温度约 1000°C 以上）。

③渗碳过程铁矿在炉内由上而下逐渐被还原，起初还原出来的为海绵状铁，质纯，熔点高。海绵状铁吸收焦炭中的碳素则变成熔点低而含碳高的铁：



这个过程称渗碳过程。海绵状铁经渗碳并溶解少量在高炉下部还原出来的硅、锰、硫、磷等杂质便形成生铁，当铁渣达一定量时分别排出炉外。这种生铁一部分用于铸件，大部分用做炼钢原料。

高炉炼铁的生产过程大体是将各种原料按计算量配好，用卷扬机送到高炉炉顶，经进料装置加入炉中。反应后生成的炉渣和生铁定时排出，通常 2~4h 出铁一次，排出的铁水和炉渣分别进入铁水罐和渣罐，用火车运走。大型高炉一昼夜可产生生铁 1500t 以上。炉渣可用来制造水泥、绝缘砖或绝缘材料等。

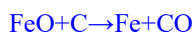
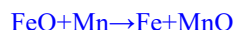
1.1.2 钢的冶炼

炼钢的基本任务是根据所需钢种的要求，把生铁中碳及其他元素的含量增加或减少到规定的范围内。炼钢的主要过程是把炉料在高温下熔化成液体，用氧化铁水中的碳、锰、硅、磷、硫等元素。因此，炼钢的反应特征是氧化。现代炼钢主要有平炉、电弧炉和氧气顶吹转炉炼钢 3 种方法。其中，电弧炉炼钢发展很快，主要用于冶炼高质量合金钢。目前，氧气顶吹转炉炼钢是冶炼普通钢的主要手段。

炼钢所用的原料主要有生铁（液态）、氧气、适量的造渣材料（如生石灰等）、脱氧剂，其热源依靠熔融铁水中的杂质等被氧气氧化所放出的热量，不需要燃料。炼钢主要是在高温下，用氧化剂把生铁里过多的碳和其他杂质氧化成气体或炉渣而除去，其主要的反应分为三个阶段：

第一阶段：氧化造渣

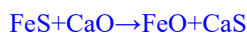
发生的主要化学反应如下：



生成的二氧化硅、氧化锰与造渣材料则与生石灰相互作用成为炉渣。

第二阶段：去硫、去磷

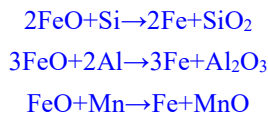
发生的主要化学反应为：



通过这两个主要反应，生铁中所含有的过量硫、磷基本上能够除去很大一部分，达到钢所要求的标准。

第三阶段：脱氧

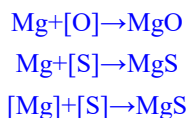
这一阶段主要是用硅铁、锰铁或金属铝来还原钢水中含有的少量 FeO，其主要反应如下：



生成的二氧化硅等大部分形成炉渣而除去，部分的硅、锰等留在钢里以调整钢的成分。钢水合格后，可以浇成钢的铸件或钢锭，钢锭可以再轧成各种钢材。

为了达到更好的标准，炼钢技术必须要求对每一生产步骤都加以优化，如生铁的生产，铁水预处理，废钢挑选，氧气转炉炼钢，出钢，钢包精炼，中间包工艺和连铸等等，尤其是要做好杂质去除。对于脱硫，由于还原气氛有利于硫化物形成的反应，对高炉铁水进行脱硫是最经济的方法，而氧气转炉炼钢时由于氧化气氛的存在脱硫率很低，实际操作中采用与硫亲和力大的物质作为脱硫剂，如钙、镁和稀土（REM）金属等，以及 Na_2CO_3 ， CaO 。在高炉中现在应用以金属镁为基的脱硫剂可获得更好的脱硫率。

在铁水中镁粉脱硫主要以下列三个反应进行：



镁粉进入铁水后首先汽化，然后镁气泡逐渐溶解到铁水中去。由于铁水中氧含量较低，所以反应 $\text{Mg}+[\text{O}]\rightarrow \text{MgO}$ 将很快结束，而剩下两个脱硫反应同时进行。一般工艺采用 CaO/Mg 比例为 2~3 作为石灰、镁粉的喷吹比率，达到较好效果。而用于钢水脱硫的脱硫剂一般有两种。一是钙合金如 CaSi ，二是低熔点合成渣，如含铝的 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CF}_2$ 系合成渣，脱硫效果也很好。

除了需强碱性氧化物如 CaO 外，脱磷的条件和脱硫不同，因为强氧化气氛和较低的温度对脱磷是有利的。因此铁水脱磷和钢包脱磷都不是成本低的首选方法，一是通过两步工艺进行铁水脱磷，另一是在低温出钢时，加入含 $\text{CaO}-\text{FeO}$ 的渣子。常常利用复合吹炼的有点来得到低磷含量。这包括向熔池表面吹氧的喷嘴优化和底吹惰性气体的优化，从而导致钢液和炉渣之间接近于平衡状态。调整炉渣的碱度和数量，可以获得低磷含量。和传统的顶吹工艺相比，熔池的强烈搅拌可获得熔钢较高的金属回收率和较小的 $[\text{C}][\text{O}]$ 溶解积。为了保持在转炉中得到低磷水平，需要采用无渣出钢和应用低磷的铁合金。

氧化精炼终了的钢液中含有过剩的氧，如果随之凝固，则氧将同碳反应生成一氧化碳气泡，使钢中氧化铁系夹杂物增多，因此在炼钢后期需进行脱氧处理。通常所使用的脱氧元素是锰、硅、铝，特殊情况也兼有钛、锆、钙和稀土元素。特种钢的制造需要更加精炼，同时还需加入一些特定的元素，以便达到一定的要求，常见的特种钢有锰钢、硅钢等，这些需更加精细的工艺。对要求高的钢种可增加底吹氩、RH 真空处理、喷粉处理可以有效降低钢中的气体与杂质，并有进一步降碳和降硫的作用。

上述这种方法属于古老的氧化-还原冶炼金属法，但现在应用仍很广泛。决定采用碳还原法之前，必须了解一个问题，即：什么样的金属化合物才被碳还原？这就要依靠金属还原热力学来解决了，其中最直观的是 Ellingham 图。

1.2 金属还原热力学

化学反应的平衡常数可以直接试验测定，但更重要的是利用热力学数据借助热力学方程进行计算。在金属还原反应中，标准摩尔金属氧化物的标准生成自由能 $\Delta_f G^\theta$ 定义为：在给定的温度和一个大气压下，由各自出于标准状态下的指定单质（一般是所讨论温度、压力下的最稳定相态）生成处于标准状态下 1 摩尔氧化物的反应自由能变化定义为在该温度下的标准生成自由能，用符号 $\Delta_f G^\theta(T)$ 表示，单位为 J/mol。一般热力学手册上为了使用方便写成 $\Delta G^\theta = A + BT$ 的形式，

其中， A 和 B 均为常数， T 为开尔文温标。值得注意的是，同一个反应在不同的温度区间的 ΔG^θ 的表达式会不同，原因

是材料发生了相变。在冶金过程和许多无机材料的制备过程中，根据热力学原理，通过对有关反应的 ΔG^θ （必须为负）

和 K 值（必须适当的大）的测定，可以判断这些反应能否进行。最简单的方法是通过 $\Delta G^\theta - T$ 关系图的研究来判断。1944 年，H.J.T.Ellingham 根据已取得的大量实验数据，提出了氧化物等生成自由能与温度的关系图，用来指导冶金工艺，因此

$\Delta G^\theta - T$ 又称为 Ellingham 图。利用关系图能方便地从该图直接读出任意要求温度下的 ΔG^θ 值，可直观地得出那些从一组独立的计算比较难以解释的信息。

1.2.1 $\Delta G^\theta - T$ 关系图的组成

吉布斯—赫姆霍兹方程 $\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$ 包含有 ΔG^θ 与 T 的关系。

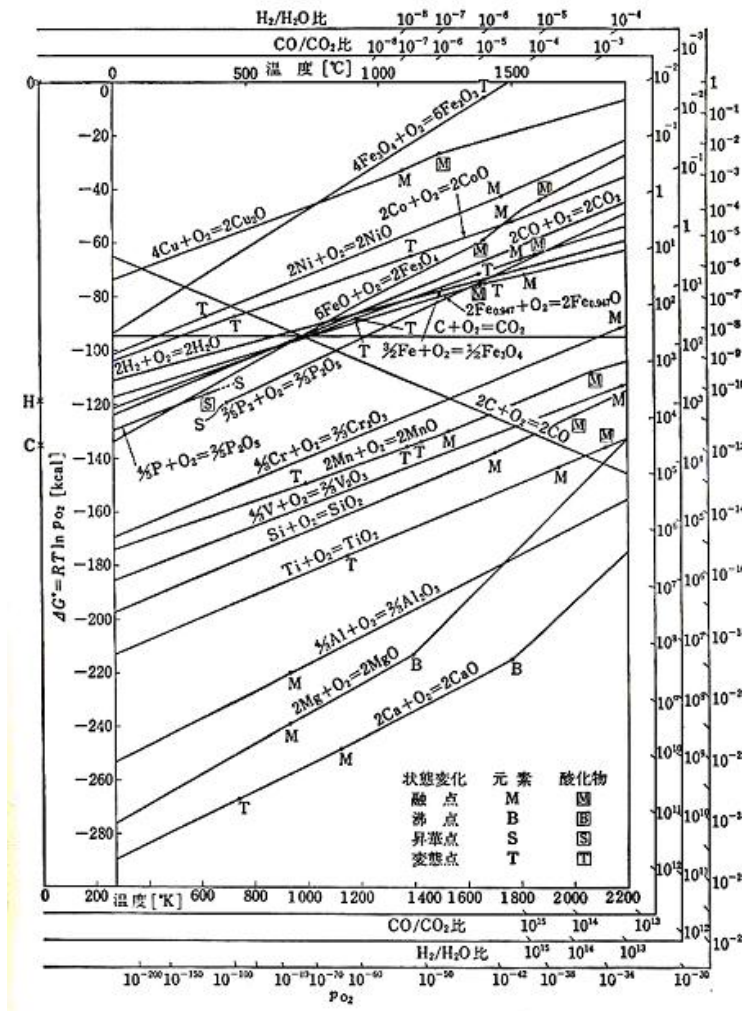


图 1.5 Ellingham 图（氧化物标准生成自由能）

1.3 氯化冶金

各种金属和金属的氧化物、硫化物或其他一些化合物，在一定条件下，绝大多数均能与化学活性很强的氯（氯气或氯离子）反应，生成金属氯化物。各种金属氯化物与相应金属的其他化合物比较，又大都具有低熔点、高挥发性、易被还原、常温下易溶于水及其他溶剂等性质。更为重要的是，氯化物生成的难易和性质的差异，又往往十分明显。因此，在提取冶金过程中，运用金属氯化物的这些特点，常常能够方便而有效地实现金属分离、富集、提取和精炼的目的。

所谓氯化冶金，就是利用氯化剂(氯气或金属氯化物等)焙烧矿石，根据不同金属的氯化顺序，以及生成的氯化物的熔点、沸点及蒸汽压等物理性质的差异，以达到金属间的相互分离提纯，或金属与其它氧化物的分离，制备液态或气态金属氯化物，用以新材料的制备与合成的高纯原料。氯化法多用于提炼各种难熔金属，如钛、锆、钽、铌、钨等有色金属。制备过程中使金属氯化物挥发分离，同时根据不同的金属氯化物的蒸汽压及沸点的差异进行凝聚、分离。

氯化冶金的工艺流程，通常包括以下五个基本过程：

1. 原料准备过程

为了使被处理的物料获得较大的反应能力以加速反应的进行，或者为了得到高质量的产品，氯化冶金如同其他的冶金方法一样，对原料的物理化学性质具有一定的要求。例如，一般地需要将原料破碎、细磨、分析与调整化学组成以及和其他反应剂充分混合；有的时候需要将粉状物料造块；有时还需要将矿石进行预氧化或还原焙烧处理，等等。

2. 氯化过程

诚然，从天然金属氯化物（如氯化钠、氯化镁）中提取相应的金属，也属于氯化冶金的范围，但是由于在绝大多数的冶金原料中，金属并非以氯化物的形态存在，因此，从原料中制取金属氯化物的氯化过程，显然是氯化冶金最基本和最重要的过程。

氯化过程的基本矛盾，是氯化物的生成（氯化）与分解。由于相同条件下，不同的元素及化合物，它们的氯化与相应氯化物分解这一矛盾的发展，彼此表现不同，亦即不同的氯化物，其生成的难易有一定的差异，因此，**氯化过程具有一定的选择性。运用这种选择性，可以实现金属分离的目的。**氯化过程对于金属分离的有效与否，在颇大程度上决定了氯化冶金工艺的技术经济合理性。

氯化过程的方法可以区分为五种不同的类型：

- (1) 氯化焙烧；
- (2) 氯化离析；
- (3) 熔盐介质氯化；
- (4) 粗金属熔体氯化精炼；
- (5) 氯化浸出（包括盐酸浸出、氯盐浸出、氯气浸出及电氯化浸出）。

氯化浸出是指在水溶液介质中进行的一类氯化过程，亦即湿法氯化过程，而其他的氯化法可归属为火法氯化过程。在上述五种氯化法中，熔盐介质氯化尚无工业规模的应用，粗金属熔体氯化精炼的应用也很有限，具有普遍意义的是其余三种氯化法。

3. 氯化物的分离过程

氯化物的分离包括两个方面的内容。一个方面是指金属氯化物与没有被氯化的物料的分离，如固体氯化物与氯化残渣的溶出分离、气体金属氯化物的捕集等；另一方面是指共存的金属氯化物的分离。

由于冶金原料的成分一般比较复杂，如果氯化选择性不够显著，或者为了综合利用的需要，氯化过程同时生成多种金属氯化物的情况是颇为常见的。为了便于随后金属的提取，在大多数氯化冶金工艺流程中，都具有**对共存金属氯化物进行分离**这一环节。这一环节所采用的方法有：

- a) 分步冷凝；
- b) 精馏；
- c) 选择性浸出；
- d) 分步结晶；
- e) 中和水解；
- f) 有机溶剂萃取；
- g) 离子交换。

上列的分离方法均以金属氯化物所具有不同物理化学性质为依据。在重有色金属及贵金属的氯化冶金工艺流程中，主要采用的是后三种分离方法。

4. 从氯化物中提取金属的过程

金属的提取是冶金过程的基本目的。因此，从金属氯化物中提取金属，当然也是氯化冶金中十分重要的过程。

从金属氯化物中提取金属的方法主要有：

- (1) 熔盐电解；
- (2) 金属热还原；
- (3) 气体（如氢气）还原；
- (4) 水溶液电解；
- (5) 金属置换；
- (6) 歧化法。

金属的提取是金属氯化物的还原（分解）过程，除了电解和歧化法以外，上列的金属提取方法均需要相应的还原剂。在金属的提取过程中，对还原剂来说，同时又是一种氯化过程。被提取的金属与还原剂，它们的氯化与分解这一基本矛盾，可以理解为各自朝着相反的方向发展。

如同氯化过程一样，从金属氯化物中提取金属的过程也具有一定的选择性，因而也可以用来分解金属。例如，金属置换法和歧化法，既是提取金属的方法，也常被看作为分离金属氯化物的方法。

5. 氯化剂的再生回收过程

无论火法或者湿法氯化过程，其共同的条件是需要过程中加入氯化剂。氯化剂通常分为气体氯化剂和固体氯化剂两类。例如，氯气、氯化氢、四氯化碳、光气等属于气体氯化剂；氯化钠、氯化钙、氯化镁、氯化铵、氯化铁等属于固体氯化剂；除氯气以外，其他的氯化剂均是氯化物，它们之所以能够被提取的金属及其化合物氯化，只是由于在一定条

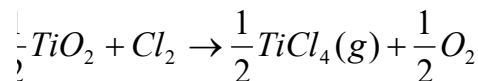
件下比较容易分解罢了。因此，氯化剂具有相对的意义。但是对于一个具体的氯化过程来说，氯化剂的选用，却是确定氯化冶金工艺方案时需要研究的重要内容，通常需要考虑三方面的因素：氯化剂反应能力要强，工艺效果要好；氯化剂来源广泛，价格低廉；氯化剂应该容易再生回收。

氯化冶金工艺在生产中的应用和实验研究的现状，可以根据其处理的原料对象，归结为以下五个方面。

1. 冶金精矿及中间产品的处理

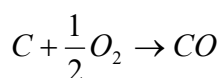
氯化冶金在这一方面应用的典型生产实例，是镁和钛的提取。目前，**氯化镁熔盐电解**仍然是从菱镁矿或其他含镁原料中制取金属镁的主要生产方法；无论从金红石或是从钛铁矿富集所得的高钛渣中提取金属钛，所用的生产方法都仍然是氯化冶金。

例如：用氯化法从高钛渣（主要成分是 TiO_2 ）中提纯钛，先考虑：

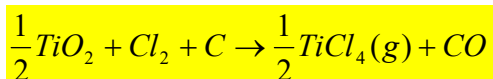


此反应的摩尔标准吉布斯自由能变 $\Delta G^\theta = 22050 - 6.9T(kcal/mol)$ ，常温下 ΔG^θ 为正且值很大，反应很难发生。

但若加入碳，即相当于加入反应：

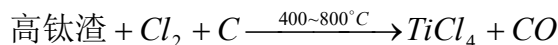


此反应的摩尔标准吉布斯自由能变 $\Delta G^\theta = -27800 - 20.05T(kcal/mol)$ ，总为负值。将上面两个反应式合成为：



此反应的摩尔标准吉布斯自由能变 $\Delta G^\theta = -5750 - 26.95T(kcal/mol)$ ，也总为负值，说明(3) 在任何温度下都可反应，但在室温下反应很慢。

在实际工业生产中，一般采用的原料是高钛渣和石油焦，反应如下：



得到的 $TiCl_4$ 再与氢气反应，方程式为： $TiCl_4 + 2H_2 \longrightarrow Ti + 4HCl$

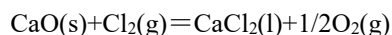
生成松散的金属钛（又叫“海绵钛”），同时排走生成的 HCl 气体。

固体氯化剂比氯气安全，固体氯化剂如 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 $NaCl$ 等。

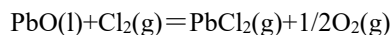
- 低品位或难选矿石的处理；
- 综合利用冶金及化工过程的副产品；
- 金属和合金原料的处理；
- 化学性质相近金属的分离。

结合热力学，可以得到各氯化反应进行所需的条件，举例如下。

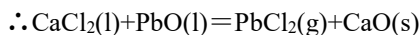
例 1：氯化法炼铅



$$\Delta G^\theta = -27500(\text{cal/mol}) \quad (1127 \sim 1745K)$$



$$\Delta G^\theta = 2350 - 20.6T \quad (1227 \sim 1745K)$$

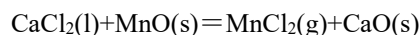


$$\Delta G^\theta = 29850 - 20.6T$$

$$T = 1600K, \Delta G^\theta = -3110\text{cal}$$

故当 $T > 1450K$ 时，反应可以进行。

例 2：氯化法炼锰：

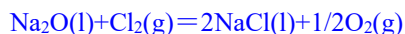


$$\Delta G^\theta = 43550 - 17.7T$$

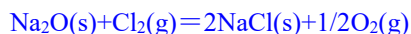
$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln P_{MnCl_2}$$

当分压 P_{MnCl_2} 下降时，自由能 ΔG 降低，有利于反应的进行。

例 3: NaCl 是一种稳定的化合物，不能从别的化合物中夺走氧原子，给出 Cl_2 ，如下所示：

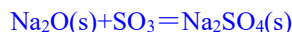


$$\Delta G^\theta = -73250 - 8.8T \quad (1193 \sim 1600\text{K})$$



$$\Delta G^\theta = -95450 + 9.2T$$

可以看到，上述两个反应的逆反应难以进行；但是在有 SO_3 存在时， NaCl 便可用做氯化剂，原因如下：



$$\Delta G^\theta = -137480 - 14.90T \lg T + 83.76T (\text{cal/mol})$$



$$\Delta G^\theta = -42030 - 14.90T \lg T + 74.56T (371 \sim 1073\text{K})$$

即： SO_3 存在时由于形成 Na_2SO_4 的自由能为很大的负值（即降低了反应自由能），可以夺走其他氧化物中的氧，从而给出氯；此外， NaCl 便宜且安全，故是一种理想的固态氯源。

相对于其他冶金方法，氯化法具有以下三方面比较显著的优点：

1. 氯化冶金工艺对原料的适应性强

氯化冶金既可以独立地组成完整的工艺流程，直接从矿物原料中分离出有价金属，继而将金属富集、再分离直至提取，又可以和其他的提取冶金方法相互配合，作为一种预处理手段应用于矿石选矿作业之前（如离析法），或者作为一种提取与精炼方法应用于其他冶金方法制得中间产品与提取金属作业之后。在提取冶金的各个阶段，都可以根据具体情况的需要，运用氯化冶金处理不同类型的原理。因而，氯化冶金可以应用范围是相当广泛的。

2. 氯化冶金工艺的作业温度比较低

金属氯化物所具有的低熔点、高挥发性、易被还原等特性，决定了氯化冶金过程的作业温度，比其他一般的火法冶金过程要低得多。正是氯化冶金这一非常宝贵的优点，才使得许多性质活泼或难熔金属的提取成为可能。例如，钛、锆、钨、钼、铌、钽等金属，它们的性质极为活泼，与氧的结合能力很强，通过制备氧化物而后还原的方法进行生产，不仅需要很高的温度，并且产品容易被氧化污染而降低性能。但若通过相应的氯化物来提取这些金属，则这些困难便会得到克服。对于许多稀有金属的生产来说，氯化冶金目前还是不可缺少的。其中，钛的生产就是最为明显的例子。

3. 氯化冶金分离效率高、综合利用效果好

一般的有价金属及其化合物，在一定条件下都能够被氯化，而且氯化冶金工艺过程的每一环节，又都可能作为金属分离的有效手段，一般常规的提取冶金方法难于处理的各种低品位复杂矿石和冶金、化工过程副产的“废料”，都可以采用氯化冶金方法来处理，而且能够得到较好的综合利用效果。

当然，氯化冶金在它进一步发展的过程中，仍需要认真地研究解决如下两方面的问题，即必须提高氯化冶金的经济效果及解决氯化冶金的腐蚀问题。

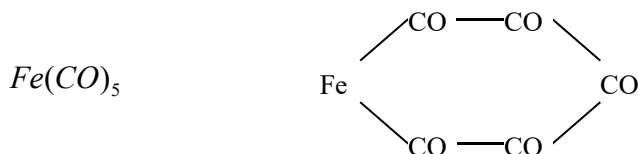
1.4 化学迁移反应

工业上提纯高纯金属时，人们常采用化学迁移反应，在一定条件下使不纯金属与一种物质反应，生成气态或者挥发性的化合物，与杂质分离，此挥发性金属化合物在另一条件下分解出纯金属与原来的反应物质，后者可以再循环使用。

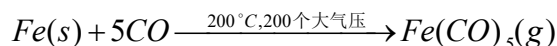
1. 羰基法：原料是金属与 CO 反应形成的羰基化合物，由于其熔点低，故可用于提纯。

例 1. 用羰基铁提纯铁

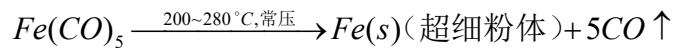
羰基铁在常温下是一种黄色的粘稠液体，其熔点为 -21°C ，沸点为 103°C ，化学式：



具体反应式如下：



$$\Delta G^\theta = -276214 + 804T J / \text{mol}$$



$$\Delta G^\theta = -224884 + 667.63TJ/mol$$

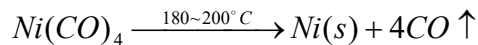
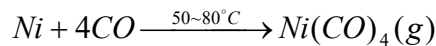
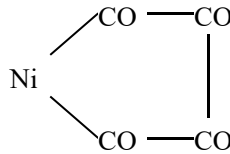
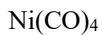
非常压的情况下,

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{P_{Fe(CO)_5}}{P_{CO}^5}$$

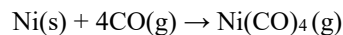
假定生成的 $Fe(CO)_5$ 分压为 20atm, $\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{20}{200^5}$ 以保证反应可以进行。

例 2. 用羰基镍提纯镍

羰基镍常温下是无色的粘稠液体, 熔点 $-25^\circ C$, 沸点 $43^\circ C$, 比羰基铁的沸点低。根据这一性质, 不仅可以提纯镍, 还可以将铁和镍分离, 可用于制造电子材料。化学式:



在该反应中间一定存在一个平衡点, 如图 1.6 所示。平衡点的计算如下: 利用 $\Delta G^\theta = 0$



$$\Delta H_{298}^\theta = -160595.6 \text{ J/mol}; \Delta S_{298}^\theta = -417.75 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$\therefore \Delta G_{298}^\theta = -160595.6 + 417.75T \text{ (J/mol)}$$

反应式中, $Ni(CO)_4(g)$:

$$\Delta H_{298}^\theta = -602338 \text{ J/mol} \quad \Delta S_{298}^\theta = 401.28 \text{ J/mol} \cdot K \quad C_p = 1120.24 + 1.12T$$

Ni:

$$\Delta H_{298}^\theta = 0 \quad \Delta S_{298}^\theta = 29.8 \text{ J/mol} \cdot K \quad C_p = 32.6 - 1.79 \times 10^{-3}T - 5.58 \times 10^{-5}T^2$$

CO:

$$\Delta H_{298}^\theta = -110435.6 \text{ J/mol} \quad \Delta S_{298}^\theta = 197.36 \text{ J/mol} \cdot K$$

$$C_p = 28.38 + 4.096 \times 10^{-3}T - 0.46 \times 10^{-5}T^2$$

$$\Delta C_p = C_{p(Ni(CO)_4)} - (C_{p(Ni)} + 4C_{p(CO)}) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

\therefore 积分计算 T 温度时的 ΔG^θ 为:

$$\Delta G^\theta = \Delta H_{298}^\theta - T\Delta S_{298}^\theta - T(\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2)$$

其中,

$$M_0 = \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1$$

$$M_1 = \frac{(T - 298)^2}{2T}$$

$$M_2 = \frac{(T - 298)^2}{2 \times 298T^2}$$

$$\Delta a = -34.1$$

$$\Delta b = 97.4 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c = 7.42 \times 10^5$$

令 $\Delta G^\theta = 0$, $T = 384K$, 即 $111^\circ C$

故 $T < 111^\circ C$ 时, 有利于 $Ni(CO)_4$ 生成;

$T > 111^\circ C$ 时, 有利于 $Ni(CO)_4$ 分解。

$$\Delta G^\theta = 33.44 \text{ (KJ/mol)}$$

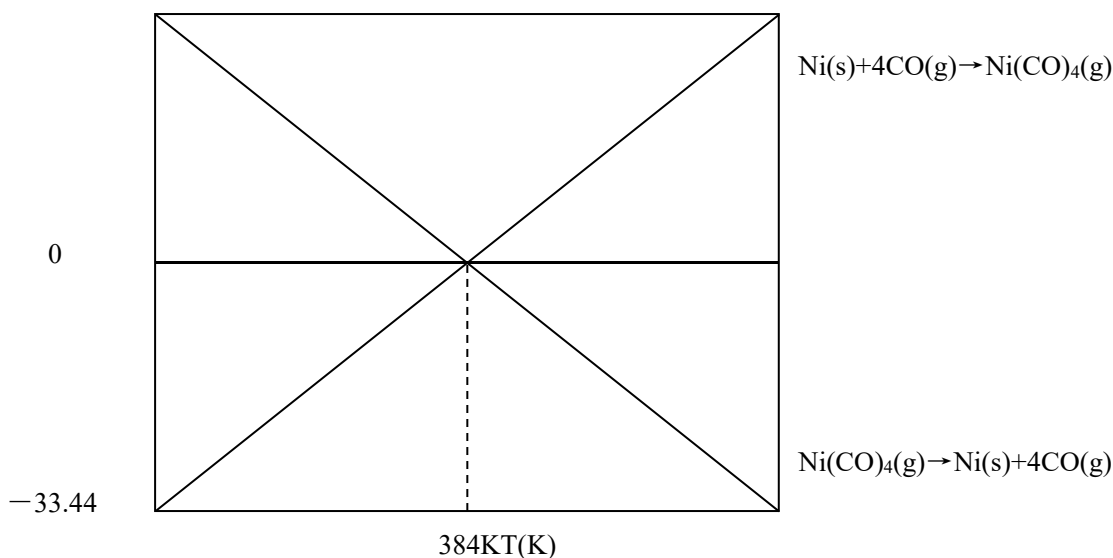


图 1.6 羰基镍提纯镍中的 $\Delta G^\circ \sim T$ 关系

近似的，在 300~500K 下， $\Delta G^\circ = -33440 + 417.75T \text{ J/mol}$

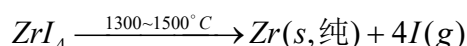
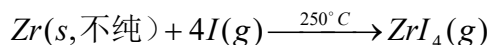
- 注意：
- ① ΔH 应小于零，但不能太负；
 - ② ΔS 的值应使 ΔG° 的线很陡；
 - ③ 使得 ΔG° 在一个比较容易操作的温度下有一个为零的点。

例 3. 用羰基钨 ($W(CO)_6$) 提纯钨

钨是熔点很高的难熔金属，用羰基钨可以在较低的温度下提纯出钨。方程式类似于提纯铁和镍。

(2) 碘化法

此方法属于化学传输合成法，是利用化学反应将难挥发物质从某一个温度区域传输到另一个温度区域的方法。常用的传输剂有氢、氧、氯、碘、一氧化碳、氯化氢等。化学传输反应在反应炉中两个不同的温度区进行，先将所需要的物质（固体）与适当的气体介质在源区温度（ T_2 ）反应，形成一种气态化合物，然后把这种气态化合物传输到不同温度（ T_1 ）的沉积区发生逆向反应，使得所需物质重新沉积下来，如用于金属锆的提纯，碘可循环使用：



第 2 章 无机非金属材料合成

无机非金属材料体系非常复杂，其中包括众多多元化合物，具有化学成分复杂性，结构复杂性，性能多样性等特点。

2.1 固相反应法

广义地讲，凡是有固体参加的反应都可成为固相反应，例如，固体分解、熔化、相变、氧化、还原、固-固反应、固-液反应、固-气反应等等都包括在固相反应的范围内。

2.1.1 固相反应的分类

(1) 固相反应的分类按参加反应的物质状态来划分，可分为：

① 纯固相反应

即反应物和生成物都是固体，反应式可写为： $A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$

② 有液相参加的反应

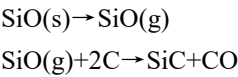
反应物的熔化： $A(s) \rightarrow A(l)$

反应物与反应物生成低共熔物： $A(s) + B(s) \rightarrow (A+B)(l)$, $A(s) + B(s) \rightarrow (A+AB)(l)$ 或 $(A+B+AB)(l)$

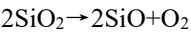
③ 有气体参加的反应

在固相反应中，如有一个反应物升华 $A(s) \rightarrow A(g)$ 或分解 $AB(s) \rightarrow A(g) + B(s)$ 或反应物与第三组分反应都可能出现气体 $A(s) + C(g) \rightarrow (AC)(g)$ 。

例如碳化硅的形成途径可表示为：



一氧化硅可由 SiO_2 的分解得到：



在实际的固相反应中，通常是以上三种形式的各种组合。

(2) 按反应性质

氧化反应、还原反应、加成反应、置换反应和分解反应，如表 1.2 所示。

表 1.2 固相反应的分类

名称	反应式	例子
氧化反应	$A(s) + B(g) \rightarrow AB(s)$	$\text{Zn} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$
还原反应	$AB(s) + C(g) \rightarrow A(s) + BC(g)$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}$
加成反应	$A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$	$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$
置换反应	$A(s) + BC(s) \rightarrow AC(s) + B(s)$ $AC(s) + BD(s) \rightarrow AD(s) + BC(s)$	$\text{Cu} + \text{AgCl} \rightarrow \text{CuCl} + \text{Ag}$ $\text{NaI} + \text{AgCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{AgI}$
分解反应	$AB(s) \rightarrow A(s) + B(g)$	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2(g)$

(3) 按机理划分

扩散控制过程，化学反应成核速率控制过程，晶核速率控制过程和升华控制过程。

(4) 按反应温度

低温固相反应，反应温度在 100℃ 以下；中热固相反应，反应温度在 100~600℃，高温固相反应，反应温度在 600℃ 以上。

2.1.2 固相反应的反应机理

固相化学反应第一步必然是二个反应物体的接触，接着旧键断裂新键生成，发生化学反应。当生成个别产物分子分散在母体中时，只能看作是一种杂质或缺陷。只有当产物分子集积到一定大小时，才能显示产物相，称为成核。随着核的增大，达到一定大小后出现新的晶相。

2.1.3 固相反应特点

固相反应是“表面”反应，因为反应物质只有在它们的接触界面上才能发生反应。所以应考虑反应物质的不均匀性、反应物质的晶体结构、形貌以及组分的能量状态等有关因素。

(1) 固体的点阵缺陷

晶体越是完整，反应性越是小，缺乏完整性的地方就是发生反应的部位，这种点阵缺陷包括原子级的点缺陷、位错、以及像微晶点阵列错乱这样的体缺陷，高角晶界等等。

原子级的缺陷对于固相反应的发生和机理有很大影响，这是因为物质传输受这些缺陷的分布和性质的影响，另外，一旦发生空位之间或空位和杂质原子之间的相互作用时，扩散就变得更加复杂了。

(2) 固体的活化状态

固体反应物质的活化状态，对反应机理和反应速度都有影响，活化状态是由点阵缺陷，点阵不整齐、比表面大小、晶体和非晶体性质区域的共存、非晶态结构所引起的自由能增大所致。

活化状态还可因固体或粉末的制备方式不同而异。由于活化状态表现在固体与气体、液体、固体的化学反应性增加，催化效率提高，热分解温度降低，相变温度下降，烧结性能增加等效应上，所以必须考虑固体的活化状态如何及其活化方法。

(3) 固体反应物的接触状态

对于固体反应我们必须考虑反应物的混合、接触状态，特别是固-固反应，由于反应是从粒子间的接触点开始的，反应受到接触边界的大小、范围的影响，故反应物的表面/容积比值，无论从动力学或热力学来看都是很重要的因素。

预先把反应物进行混合，共沉反应预处理，或在预处理后固相反应之前进行混合研磨操作等，其目的都是为了提高固体反应物的分散接触度。

(4) 固体表面和界面的特殊性

表面与界面的结构、性质，在固体材料领域中，起着非常重要的作用，例如固相反应、烧结、晶体生长、玻璃的强化、陶瓷的显微结构、复合材料性能都与它密切相关，因此了解表面、界面的结构及行为是掌握有关过程原理及材料性质的基础。

(5) 固相反应热力学

固相反应是比较复杂的，反应物 A、B 构成体系，可能有两个、三个甚至更多的反应可以进行，热力学原理能估计晶态物质在某种条件下混合物能否发生化学反应、反应按什么反应类型进行，此外，还可以计算平衡时各物质的量。

固相反应大多数在等温等压下进行，故可以用 ΔG 来判断反应进行的方向、限度。如发生几个反应，生成的相应的几个变体 ($A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$) 的自由能变化分别为 $\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \dots, \Delta G_n$ ，而且自由能变化值大小的顺序为 $\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_3 < \dots < \Delta G_n$ ，则最终产物将是 ΔG 最小变体，即 A_1 相，然而当 $\Delta G_2, \Delta G_3, \dots, \Delta G_n$ 都是负值时，则生成这些相的反应均可能发生，那么生成这些相的实际顺序不完全由 ΔG 值得相对大小决定，还与动力学因素有关，在一定条件下，某反应速度越大，则生成相应变体的可能性越大。

反应物和生成物都是固相的纯固相反应，反应总是向放热方向进行，一直到反应物质耗完为止，出现平衡的可能性很小，这种纯固相反应，反应的熵变 ΔS 可忽略不计，即 $T \Delta S$ 项为零，因此 $\Delta G \approx \Delta H$ ，所以，没有液相或气相参与的固相反应，只有 $\Delta H < 0$ 时，反应才能进行，如果过程中有气体放出和液体参加，则必须考虑 ΔG 的影响。

2.1.4 固相反应工艺特点

2.1.5 固相反应的优势

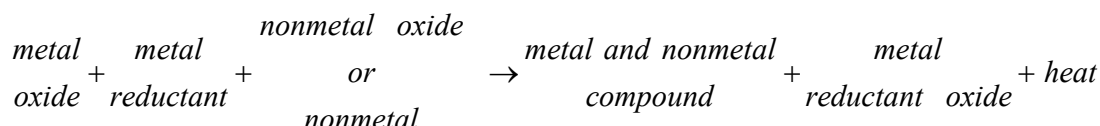
- (1) 工艺简单、容易操作、产量高；
- (2) 生产成本低，适合工业化大批量生产。

2.1.6 固相反应的不足

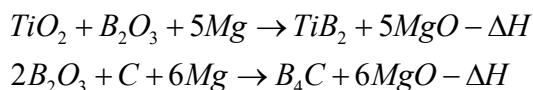
- (1) 反应不易完全彻底；
- (2) 反应所需温度高；
- (3) 成分不易控制；
- (4) 产物需要后机械粉碎处理（由于固相反应伴随固相烧结，晶粒长大），易引入杂质。

2.1.7 自蔓延燃烧法

在固相反应法中，自蔓延燃烧法是一种节能、快速而又实用的合成方法。这种技术是前苏联科学家于 1967 年提出的。该方法利用两种以上物质发生化学反应时放出大量的热量，使得邻近区域的物料温度骤然升高而引发新的化学反应，反应以燃烧波的形式蔓延至整个反应物体系。当燃烧波推行前移时，反应混合物则转变为生成物产品。其反应的通式如下：



利用该方法可以制备一些高温难熔的材料，且有着合成反应温度高，活性大，产品纯度高，工艺简便等优点。例如：



2.2 气相反应法

气相法是直接利用气体，或者通过各种手段将物质转变为气体，使之在气体状态下发生物理变化或者化学反应，最后在冷却过程中凝聚长大形成粉体、薄膜或晶须等产物，常用于生产金属氯化物、金属的烷类，金属的有机化合物。其反应区加热方式有很多种，较为常用的是电炉加热、电弧加热、直流等离子加热、感应等离子加热、微波加热等方式。图 1.7 为一般气相反应装置的原理简图。



图 1.7 气相反应装置的原理简图

气相法可分为气体中蒸发法、化学气相沉积法、溅射源法、流动油面上真空沉积法和金属蒸汽合成法。

2.2.1 气体中蒸发法

气体中蒸发法是在惰性气体(如 He, Ar, Xe 等)或活性气体(如 O₂, CH₄, NH₃ 等)中将金属、合金或化合物进行真空加热蒸发气化,然后在气体介质中冷凝而形成纳米陶瓷粉体。通过蒸发温度、气体种类和压力控制颗粒的大小,一般制得颗粒的粒径为 10nm 左右。其中蒸发源可用电阻加热、高频感应加热,对高熔点物质则可采用等离子体、激光和电子束加热等。1987 年美国的 Argonne 实验室的 Sicgel 等采用此法制备了平均粒径为 12nm 的 TiO₂ 陶瓷粉体,而后该实验室还用该方法制备了粒径在 4—8nm 的 ZrO₂ 和中粒径为 4nm 的 Y₂O₃ 等纳米陶瓷粉体。该方法适合制备熔点较低的粉体,对于高熔点的碳化物和氮化物等,则能量消耗太大,而且装置庞大、结构复杂,设备也较昂贵。

2.2.2 化学气相沉积法(CVD 法)

化学气相沉积法简称 CVD 法,是近二三十年发展起来的制备无机材料的新技术,已被广泛用于提纯物质、研制新晶体、沉积各种单晶、多晶或玻璃态无机薄膜材料。这些材料可以是氧化物、硫化物、氯化物、碳化物,也可以是某些二元(如 GaAs)或多元(如 GaAs_{1-x}P_x)的化合物,而且它们的物理性质可以通过气相掺杂的沉积过程精确控制。因此,化学气相沉积已成为无机合成化学的一个新领域。化学气相沉积所用的反应体系要符合下面一些基本要求:

- (1) 能够形成所需要的材料沉积层或材料层的组合,其他反应产物均易挥发。
- (2) 反应剂在室温下最好是气态,或在不太高温下具有相当的蒸汽压,且容易获得高纯品。
- (3) 沉积装置简单,操作方便,工艺上具有重现性,适于批量生产,成本低廉。

根据这些要求,在实际应用上形成了许多种反应体系和相应的技术。但归纳起来,主要区别是从气相产生固相时所选用的加热源不同(如普通电阻炉、等离子炉或激光反应器等)。其次是所选用的原料不同,如果用金属有机化合物作原料,则为 MO—CVD。另外,反应时所选择的压力不同,或者温度不同。

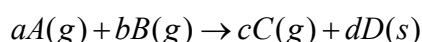
2.2.3 溅射源法

溅射源法用两块金属板作为阳极和阴极,阴极为蒸发用的材料,在两电极间充入惰性气体 Ar(40~250Pa),两电极间施加的电压范围为(0~31.5V)。由于两极间的辉光放电使 Ar 离子形成,在电场的作用下 Ar 离子冲击阴极靶材表面,使靶材原子从表面蒸发出来形成超微粒子,并在附着面上沉积下来。粒子的大小及尺寸分布主要取决于两电极间的电压、电流和气体的压力。靶材的面积愈大,原子的蒸发速度愈高,粉体的获得量就愈多。商用磁控溅射装置可用来制备 7—50nm 直径的纳米陶瓷分子团,已用磁控溅射研究了 TiO₂, ZrO₂ 等陶瓷纳米品的生成。

2.2.4 流动油面上真空沉积法

流动油面上真空沉积法(VEROS 法)的原理是在高真空中将原料用电子束加热蒸发,让蒸发物沉积到旋转圆盘的下表面的流动油面,在油中蒸发原子结合形成纳米陶瓷粉体。其优点是,平均粒径很小,为 3nm 左右,而且粒度很整齐,另外,纳米陶瓷粉体的形成就在油中分散,处于孤立状态。其缺点是,生成的纳米陶瓷粉体与油较难分离,且产率低。

根据凝聚状态和反应物质的不同,气相反应法产物的形态差别很大。其中,过饱和度对产物的形态影响最大。首先来定义什么是气相反应过饱和度。对于反应:



其过饱和度为 $S = \frac{(P_A^a P_B^b / P_C^c)_{\text{反应}}}{(P_A^a P_B^b / P_C^c)_{\text{平衡}}} = K (P_A^a P_B^b / P_C^c)_{\text{反应}}$, 其中, K 为平衡常数,定义 $K = \exp(-\Delta G^0 / kT)$ 。如图 1.8

所示,高过饱和度的产物为颗粒、粉体;低过饱和度时,产物为薄膜、晶须或结晶。

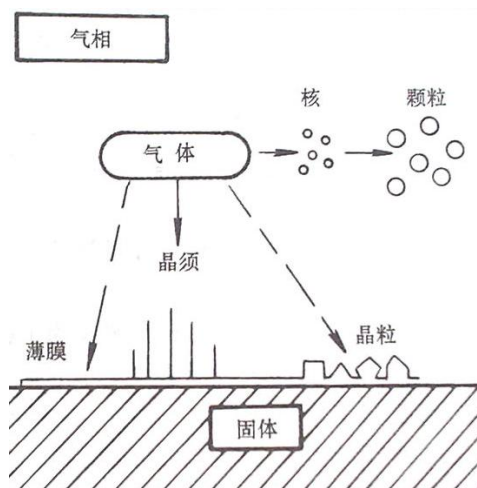


图 1.8 从气相析出固体的各种形态

气相反应过程中粉体的形核速度的表达式如下：

$$I = I_0 \sigma^{1/2} \left(\frac{P}{T} \right)^2 \exp \left(-16\pi \sigma^3 v^2 / 3kT \left(kT \ln \frac{p}{p_0} \right)^2 \right)$$

式中， I 为过饱和蒸汽中的形核速度； σ 为气—固界面的界面张力； v 为 1 个分子的固体的体积； p 为实际气体的蒸汽压。

当气相反应率为 100% 时，气相中固体颗粒粒径表达式为：

$$D = \left(\frac{6C_0 M}{\pi N \rho} \right)^{1/2}$$

其中， D 为固体颗粒的粒径； C_0 (mol/cm^3) 为气相中金属源浓度； M 为固相分子量； ρ 为固体密度； N 为形核粒子数。

影响粉体形成的主要因素为：金属源气体的分压；反应温度；形核速度。

此外，可采用含金属气体源可以是金属氯化物、金属卤烷、金属氧化物、有机金属醇盐和金属蒸汽（易升华的金属）。

2.2.5 气相反应制造粉体的特点

- (1) 通过控制反应条件可得到粒径比较一致的粉体，粒径分布很窄；
- (2) 粉体粒子之间团聚很少；
- (3) 粉体的纯度容易控制；
- (4) 可以制造氧化物、氮化物、碳化物、硼化物等种类繁多的陶瓷粉体或一些超细纳米粉体；
- (5) 成本高、产量小。

2.3 液相法

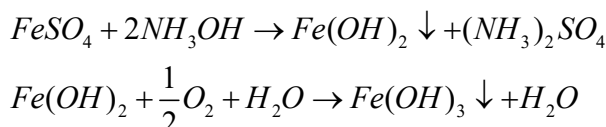
液相法是目前广泛采用的制备纳米陶瓷粉体的方法，其基本过程原理是：选择一种或多种合适的可溶性金属盐类，按所制备的材料组成计量配制成溶液，再选择一种合适的沉淀剂或用蒸发、升华、水解等操作，使金属离子均匀沉淀或结晶出来，最后将沉淀或结晶的脱水或者加热分解而得到纳米陶瓷粉体。利用这种方法可以进行分子修饰、剪裁，实现原子分子量级的混合，且产物均匀，微观形态上达到良好的控制，并可以精确控制化学成分和化学计量。

液相法可分为沉淀法、水解法、水热法、溶胶—凝胶法等等。水热法是通过高温高压在水溶液或蒸汽中合成物质，再经分离和热处理得到纳米微粒。水热条件下离子反应和水解反应可以得到加速和促进，使一些在常温常压下反应速度很慢的热力学反应，在水热条件下可以快速进行。依据反应类型不同可分为：水热氧化、还原、沉淀、合成、水解、结晶等。利用超临界的水热合成装置，可连续地获得 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 等一系列纳米氧化物粉体。水热法比较适合氧化物材料合成和少数对水不敏感的硫化物的制备。而溶胶—凝胶法是利用金属醇盐的水解和聚合反应制备金属氧化物或金属氢氧化物的均匀溶胶，然后利用溶剂、催化剂、配合剂等将溶胶浓缩成透明凝胶，凝胶经干燥，热处理可得到所需纳米微粒。其中，控制溶胶凝胶化的主要参数有溶液的 pH 值、溶液浓度、反应温度和时间等。通过调节工艺条件，可以制备出粒径小、粒径分布窄的纳米微粉。采用溶胶—凝胶法工艺简单，可实现颗粒粒径的控制，制备出的纳米粉体纯度高，但成本相对较大。

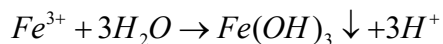
2.3.1 沉淀法（调制 PH）

沉淀法制备晶体材料是利用各种金属离子的盐（硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、草酸盐、氯化物等无机、有机盐）在水溶液中的可溶性盐，加碱调整 PH 值，使之沉淀析出金属氢氧化物，过滤出酸根和其它离子，所得的沉淀再经过洗净、烘干、脱水、培烧，最后粉碎得到所需的氧化物晶体材料。这种方法制得的粉体晶粒细小，成份均匀，纯度高，化学活性好。

例 1：利用沉淀反应制取金属氢氧化物（或水合物）。常用 FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 为原料，而 Fe^{2+} 在空气中易氧化成 Fe^{3+} ，若遇到 OH^- 则生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 红色沉淀，即：



或



沉淀法又可分为直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法等，都是利用生成沉淀的液相反应来制取。

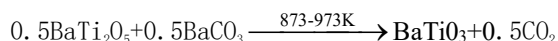
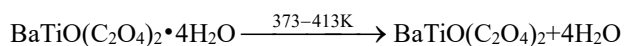
2.3.2 共沉淀法

在混合离子溶液中加入某种沉淀剂或混合沉淀剂使多种离子同时沉淀的过程，叫共沉淀，共沉淀的目的是通过形成中间沉淀物制备多组分陶瓷氧化物，这些中间沉淀通常是水合氧化物，也可以是草酸盐、碳酸盐或者是它们之间的混合物。由于被沉淀的离子在溶液中可精确计量，只要能保证这些离子共沉淀完全，即能得到组成均匀的多组分混合物，从而保证煅烧产物的化学均匀性，并可以降低其烧成温度。对于少量离子掺杂的多组分材料的合成，在共沉淀过程中必须按少量离子完全沉淀的条件来进行控制，对于单一沉淀溶解度差异较大的物质，如 $Mg(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 的共沉淀，如果只用 $NaOH$ 的话， $Mg(OH)_2$ 完全沉淀后（ $pH=10.4$ ）， $Al(OH)_3$ 已形成 $[Al(OH)_4]^-$ 而溶解，不能得到按计量比的混合材料，这时，如果用稀 Na_2CO_3 溶液去做沉淀剂，控制 $pH>7.8$ ，则按计量生成 $MgCO_3$ 和 $Al(OH)_3$ 混合沉淀，煅烧后得 $MgO-Al_2O_3$ 混合物。再如 3 价稀土离子在 SnO_2 中的掺杂，两者沉淀完全混合后的 pH 值相差较大 [$Sn(OH)_4 pH=1$, $Ln(OH)_3 pH=9.5$]，操作时，用 $NaOH$ 或 $NH_3 \cdot H_2O$ 做沉淀剂时，事实上是分步沉淀，若用草酸铵做沉淀剂时，控制溶液 $pH=7$ ，即可共沉淀生成 $Ln_2(C_2O_4)_3$ 和 $Sn(OH)_4$ 均匀混合物。

【例】在工业上共沉淀应用的一个典型例子是 $BaTiO_3$ 的合成，在控制 pH 、温度和反应物浓度的条件下，向 $BaCl_2$ 和 $TiOCl_2$ 混合溶液加入草酸，就得到了钡钛复合草酸盐沉淀：



【例】在共沉淀过程中也可以引入稀土元素形成掺杂共沉淀。将沉淀过滤、洗涤、干燥后煅烧可得 $BaTiO_3$ 或掺杂 $BaTiO_3$ 粉体。



【例】使用该方法可以形成钇和锆的氢氧化物共沉淀，进而得到 $Y-ZrO_2$ 陶瓷。

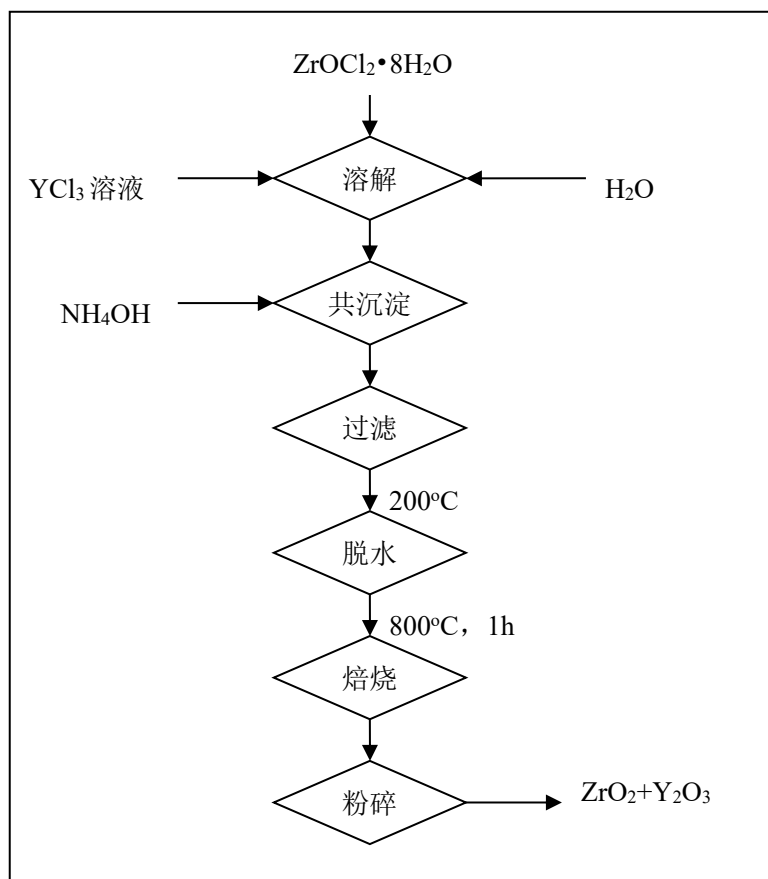


图 1.9 共沉淀法制备 $Y-ZrO_2$ 陶瓷

【例】均匀沉淀法制备无机材料

均匀沉淀法是指沉淀离子之间并不直接发生反应，而是通过溶液中发生的化学反应，缓慢而均匀地在溶液中产生沉淀剂，从而使沉淀在整个溶液中均匀缓慢地析出地沉淀方法。由于该过程的成核条件一致，因此可获得颗粒均匀，结晶较好，纯净且容易过滤的沉淀。

在无机合成中，应用较多的是尿素及硫代乙酰胺的均匀沉淀法。尿素的水解反应如下

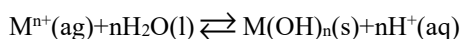


若控制溶液为酸性，升高温度后，由于尿素水解和生成 CO_2 ，可代替 H_2CO_3 做均匀沉淀剂，生成碳酸盐。若控制溶液为碱性，随着温度的升高，尿素逐渐水解生成 CO_3^{2-} 和 NH_3 ，并使溶液 pH 值进一步增大，可代替 Na_2CO_3 做均匀沉淀剂，生成碳酸盐或金属氢氧化物，也可能形成混合沉淀形式。如在含有 Zn^{2+} 的溶液中加入尿素，升高温度至 90°C 保温 10h，可制得均匀的球状 ZnCO_3 ，短少后得到单分散的 ZnO 粉体。若要制取 Zn_2SnO_4 复合氧化物，也可利用均匀沉淀法。在化学计量比为 2:1 的 Zn^{2+} 、 Sn^{4+} 混合液中，加入尿素，并升温到 90°C ，保温 10h 以上，即可得 H_2SnO_3 和 ZnCO_3 的均匀混合物，过滤、洗涤、煅烧后可制得均匀颗粒得 Zn_2SnO_4 微粉，该材料具有良好的气敏性能。

2.3.3 水解法

有很多化合物可用水解生成沉淀，其中有些还广泛用来合成纳米陶瓷粉体。水解反应的产物一般是氢氧化物或水合物，经过滤、干燥、焙烧等过程就可以得到氧化物纳米陶瓷粉体。

水解反应是指盐的组分离子跟水离解的 H^+ 和 OH^- 结合成弱电解质的反应；并且我们可以根据多重平衡规则计算水解反应的程度。在无机合成中主要是利用金属阳离子的水解反应来制备氧化物陶瓷微粒及纳米材料。其反应的通式如下



影响水解反应的因素主要有以下几个方面：

(1) 金属离子本身

根据化学平衡理论，强酸强碱盐不水解，如 NaCl 、 K_2SO_4 等，这些盐类不能利用其水解反应，生成沉淀来制取无机材料。但是由绝大多数金属离子形成的强酸弱碱盐都能在水溶液中发生水解反应，不同的金属离子水解程度不同。水解程度的大小主要取决于金属离子的电荷、半径及电子构型，或者说是取决于金属离子的极化力。金属离子的电荷越高，半径越小，金属离子的极化力越强，金属离子水解程度越大；此外，非 $8e$ 构型的金属离子容易水解，如 p 区、d 区、f 区、ds 区元素离子。高价金属离子的盐类如 SnCl_4 、 TiCl_4 、 SbCl_4 等可直接水解制取氧化物。

(2) 溶液的温度

水解反应为中和反应的逆反应，是吸热反应，因此升高温度，水解常数增大，水解度也增大，有利于水解反应完全。通常对一些在常温不能水解或部分水解的金属盐类，可通过升高温度的方法来制备金属氧化物，如 FeCl_3 紫色溶液由于部分水解而呈黄色，升高到 60°C 以上即可使 Fe^{3+} 水解成橙红色的 FeOOH 或 Fe_2O_3 溶胶或沉淀。

(3) 溶液的酸度

从水解反应通式看，金属离子水解后，使溶液酸度增大。为使水解反应进行完全，可通过在溶液中加入碱，降低溶液酸度促进水解反应完全。

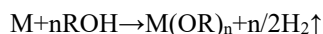
(4) 溶液的浓度

在温度一定时，改变金属盐的浓度，不能影响到水解平衡，但会影响水解程度。金属盐浓度越小，水解程度越大，其规律类同于弱电解质的稀释定律。但利用浓度较大的金属盐水解不易制得均匀的超细颗粒。

利用盐类的直接水解或强制水解均可制备氧化物颗粒，在此值得一提的是利用金属醇盐的水解制备氧化物纳米材料。

2.3.4 金属醇盐

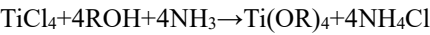
金属醇盐是具有 $\text{M}-\text{O}-\text{C}$ 键的有机金属化合物的一种，它的通式为 $\text{M}(\text{OR})_n$ ，其中 M 是金属，R 是烷基或丙稀基。它的合成受金属的电负性影响较大。碱金属、碱土金属和稀土元素类金属，可以与有机醇直接发生化学反应生成醇盐和氢气。其反应方程式如下



可是 Mg、Be、Al 等金属为了进行反应却需要 HgCl_2 等作催化剂。

在合成由金属与有机醇不能直接反应得到的金属醇盐时，可利用金属卤化物尤其是氯化物来代替金属。氯化物与醇的反应是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，在反应中氯离子与醇盐负离子置换的容易程度，受接受亲核攻击的氯化物金属离子的电负性影响很大。

例如按 Si、Ti、Zr、Th 的顺序，这些元素的电负性减小，随之这些氯化物与乙醇的反应性也减小，故不产生氯离子与醇盐负离子间的完全置换，为了使反应完全，吡啶、三烷基胺和钠醇盐之类的碱的存在是必不可少的，如



金属醇盐容易进行水解，产生构成醇盐的金属元素的氧化物、氢氧化物或水合物的沉淀。产物经过滤、干燥、煅烧可制得纳米粉末。由于与金属醇盐反应的对象都是水，其它离子作为杂质被导入的可能性很小，可以制得高纯度的纳米粉体。醇盐水解反应比较复杂，水含量、pH 值和温度都对反应产物有影响。在低的 pH 值下，水解产生凝胶，煅烧后得氧化物，而在高 pH 值条件下，可从溶液中直接水解成核，得到氧化物粉体。

含有几种金属元素得陶瓷微粉得合成，[可利用两种金属醇盐溶液混合后共水解](#)；也可利用可溶于醇得其他有机金属盐，如乙酸盐、柠檬酸盐等或无机盐，如 TiCl_4 、 FeCl_3 等与另一种金属的醇盐溶液混合共水解后得到混合氧化物，煅烧后得到复合氧化物。用这种方法制得的复合氧化物化学计量比可精确控制。强度高，烧成温度低，颗粒均匀，可达纳米级，是现代高性能陶瓷粉体合成的先进技术之一。

【例】醇盐水解法制备 SrTiO_3 ，其流程如图 1.11 所示。

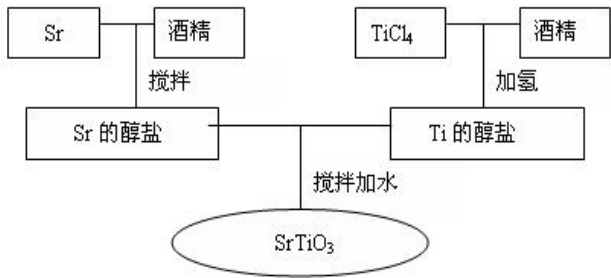


图 1.11 醇盐水解法制备 SrTiO_3

【例】异丙醇铝水解，反应如下，图 1.10 为其工艺流程：

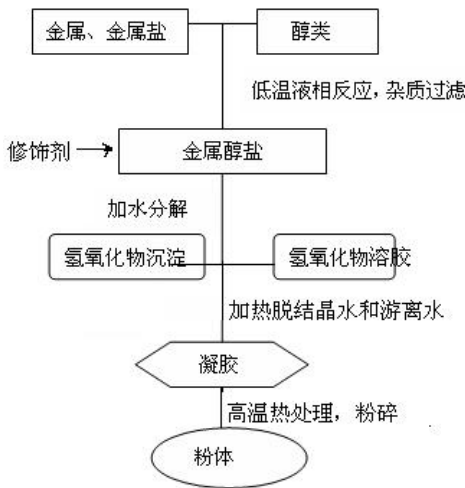
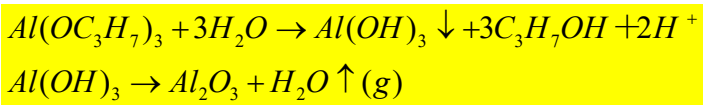


图 1.10 金属醇盐加水分解的工艺流程

总的说来，利用气相法所得的纳米陶瓷粉体纯度高、团聚较少、烧结性能也往往较好，但设备昂贵、产量较低、不易普及；固相法所用设备简单、操作方便，但所得粉体往往不够纯，粒度分布也较大，适用于要求比较低场合；液相法介于气相法与固相法之间，与气相法相比，液相法具有设备简单、无需真空等苛刻物理条件、易放大等优点，同时又比固相法制得的粉体纯净、团聚少，很容易实现工业化生产，因此很有发展前途。

2.4 粉体粒径分布表征

2.4.1 粉体粒径的定义

在粒度测试的实践中的我们引入了[等效粒径](#)这个概念。等效粒径具体有如下几种：

- ①等效体积径：与实际颗粒体积相同的球的直径。一般认为激光法所测的直径为等效体积径。
- ②等效沉速径：在相同条件下与实际颗粒沉降速度相同的球的直径。沉降法所测的粒径为等效沉速径，又叫 Stokes 径。
- ③等效电阻径：在相同条件下与实际颗粒产生相同电阻效果的球形颗粒的直径。库尔特法所测的粒径为等效电阻径。
- ④等效投影面积径：与实际颗粒投影面积相同的球形颗粒的直径。显微镜法和图像法所测的粒径大多是等效投影面积直径。

此外，对于非球形颗粒还有以下几个特定参数：

l ：颗粒长轴长度；

w ：颗粒短轴长度；

h ：颗粒高度；

d ：比表面粒径。单位体积固体的表面积或单位重量固体的表面积称比表面积，可由下式定义比表面粒径。

$$\frac{\pi}{6} d^3 N \rho_p = 1 \quad (N: \text{单位重量粒子数})$$

2.4.2 粒径测定方法：

由于粒度测试所测得的粒径为等效粒径，对同一个颗粒，不同的等效方法可能会得到不同的等效粒径。粒度测试的方法很多，据统计有上百种。目前常用的有筛分法、沉降法、激光法、显微镜法和电导法等。

(1) 筛分法

筛分法是将粉末样品通过一系列不同筛孔的标准筛，分离成若干个粒级。分别称重，求得以重量百分数表示的粒度分布。

$$\text{过筛率} = \text{筛下粉体重量} / \text{总重量}$$

(2) 显微镜法

显微镜法是利用光学显微镜、扫描电子显微镜或透射电子显微镜等来对随机区域内颗粒的粒径进行抽样测量，最后得出粒子的平均粒径。该方法的直观性好，可观察颗粒形状甚至微观结构，但观察统计样本小，测量为 2 维。

(3) 沉降法

沉降法是根据不同粒径的颗粒在液体中的沉降速度不同测量粒度分布的一种方法。它的基本过程是把样品放到某种液体中制成一定浓度的悬浮液，悬浮液中的颗粒在重力或离心力作用下将发生沉降。不同粒径颗粒的沉降速度是不同的，大颗粒的沉降速度较快，小颗粒的沉降速度较慢。利用 Stokes 定律可以得到颗粒的沉降速度与粒径的数量关系。

Stokes 定律：在重力场中，悬浮在液体中的颗粒受重力、浮力和粘滞阻力的作用将发生运动，当颗粒受力达到平衡时将匀速下降，如图 1.12 所示。其运动方程为：

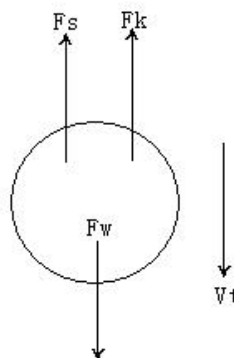


图 1.12 液体中颗粒的受力情况示意图

颗粒所受阻力为： $F_k = 6\pi\eta r V_t$ ， $F_w - F_s = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$ ；平衡时， $F_w - F_s = F_k$ ，因此可得：

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho - \rho_0)g}{\eta}, r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

式中， ρ 为颗粒密度， ρ_0 为介质密度， v 为颗粒沉降速度， r 为颗粒平均粒径， η 为介质粘度系数。

从 Stokes 定律中我们看到，沉降速度与颗粒直径的平方成正比。通常，为了加快细颗粒的沉降速度，缩短测量时间，现代沉降仪大都引入离心沉降方式。在离心沉降状态下，颗粒的沉降速度与粒度的关系如下：

$$d_{st} = \left[\frac{18\eta \ln \frac{r}{s}}{(\rho - \rho_0)\omega^2 t} \right]$$

这就是 Stokes 定律在离心状态下的表达式。式中， ω 为离心转盘的角速度， t 为粒子尺寸为 d_{st} 的颗粒，从距离轴心 s 处到 r 处的时间。

2.5 专题选读

2.5.1 溶胶—凝胶法 (Sol—Gel)

现代 Sol—Gel 技术的研究开始于 19 世纪中叶，利用溶胶和凝胶制备单组分化合物。1846 年，1846 年法国化学家 J.J.Ebelmen 用 SiCl_4 与乙醇混合后，发现在湿空气中发生水解并形成了凝胶，但并没有引起重视。到 20 世纪 30 年代 W.Geffcken 证实金属醇盐的水解和凝胶化可以制备氧化物薄膜。但直到 1971 年德国学者 H.Dislich 利用 Sol—Gel 法成功开发出 $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O—K}_2\text{O}$ 多组分玻璃之后，Sol—Gel 法才引起科学界的广泛关注，1975 年 B.E.Yoldas 和 M.Yamane 制得整块陶瓷材料及多孔透明氧化铝薄膜。80 年代以来，在玻璃、氧化物涂层、功能陶瓷粉料以及传统方法难以制得的复合氧化物材料得到成功应用。

目前，溶胶—凝胶技术是在陶瓷制备方面湿化学合成法中应用最多的一种方法，该法是利用含高化学活性组分的化合物作前驱体，在液相下将这些原料均匀混合，并进行水解、缩合化学反应，在溶液中形成稳定的透明溶胶体系，溶胶经陈化胶粒间缓慢聚合，形成三维空间网络结构，该网络间充满了失去流动性的溶剂，形成凝胶。凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至纳米亚结构的材料。

前驱体一般是使用金属醇盐或烷氧基化合物，制得的无机晶体材料可以是颗粒粉体，也可以是薄膜或纤维等。根据使用原料的不同，可以将 Sol—Gel 法分为两大类，即水溶液 Sol—Gel 法和醇盐 Sol—Gel 法。图 1.13 所示为溶胶—凝胶的几种制备途径。

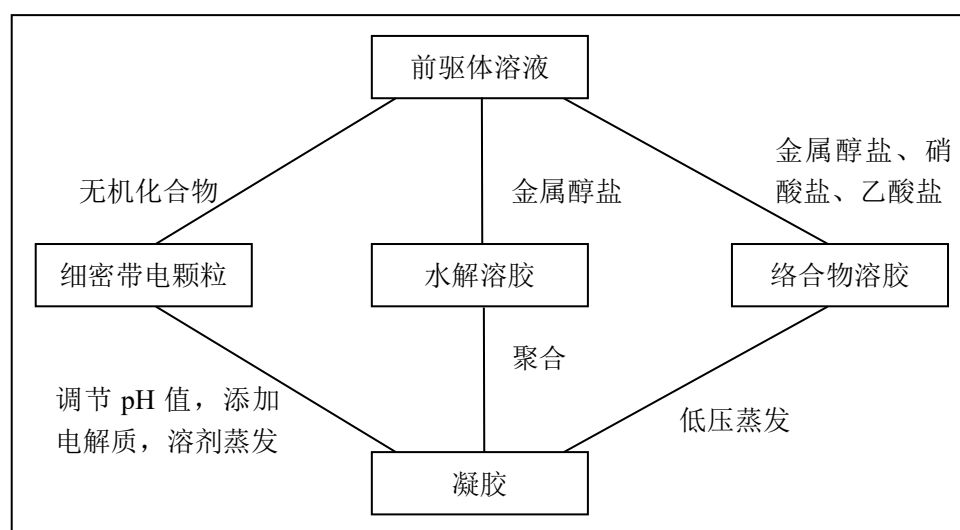
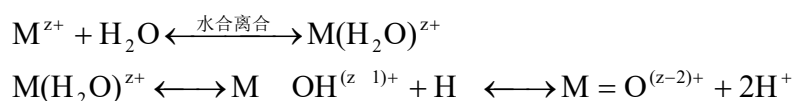
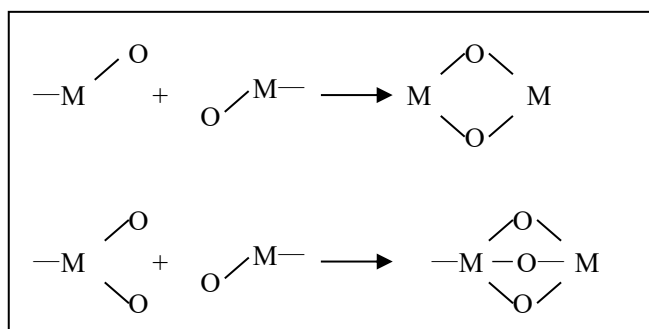


图 1.13 溶胶—凝胶法的制备途径

水溶液 Sol—Gel 法又称为无机 Sol—Gel 法，其原料一般为金属盐的水溶液。这种方法比较简单，首先制得含有全部或部分组分的溶液，经过成胶、胶凝化等过程制得颗粒状的凝胶，再经烘干、煅烧制得所需的粉料颗粒。其反应过程主要如下：





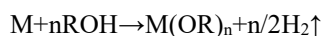
反应与溶液的 pH 值有紧密关系。接下来主要介绍醇盐 Sol-Gel 法。

2.5.2 醇盐 Sol-Gel 法

自从 Ebelmen 首次合成四异戊醇硅 $\text{Si}(\text{i-OC}_5\text{H}_{11})_4$ 以来，众多的金属醇盐（又称金属烷氧化合物，可用 $\text{M}(\text{OR})_n$ 表示）相继被合成出来，例如 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ 等。几乎所有的金属及某些非金属都可制成相应的醇盐。

(1) 醇盐的制备方法

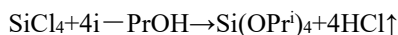
① 金属与醇盐直接反应合成



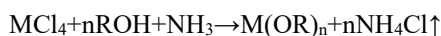
此法可以制备活泼金属，如 Li、K、Na、Ca、Sr、Ba 等的醇盐；而活泼性稍差的金属，如 Y、Al、Be 等的醇盐的制备，则需添加汞或汞的化合物为催化剂。

② 氯化物与醇反应合成

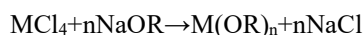
对于一些金属性差的元素，如 B、Si、P 等，常用它们的氯化物与醇反应。例如：



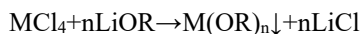
式中 $\text{OPr}^i = \text{i-OC}_3\text{H}_7$ 。为使反应进行完全，常加入 NH_3 、醇胺等碱性物质来制备 Si、Ti、Zr、Nb 等醇盐。反应式如下：



③ 氯化物与醇盐反应



利用此反应可以制备 Ca、Si、Sn 等的醇盐，但对那些不溶于溶剂的醇盐（如 Be、Zn、Cr 等）的制备，则可利用它们的氯化物与锂的醇盐反应，即



由于 LiCl 可以溶解于乙醇等有机溶剂，从而可以与不溶性的产物 $\text{M}(\text{OR})_n$ 分离。

(2) 醇盐 Sol-Gel 法的基本过程

首先将金属醇盐或烷氧基化合物溶于有机溶剂，再加入所需要的其他无机和有机物料，配成均质溶液，在一定温度下进行水解、缩聚等化学反应，由溶胶转变为凝胶，最后经过干燥、预烧制得无机晶体材料。在以上制备过程中，最主要的是溶胶转变为凝胶和凝胶转变为材料这两个过程。

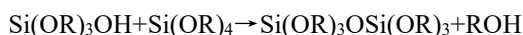
1) 溶胶—凝胶转变

关于溶胶—凝胶转变过程，一般认为包括三种化学反应。若以正硅酸四乙酯 $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ 作为反应物时，其反应过程如下：

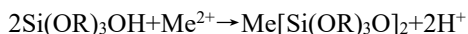
A. 水解反应



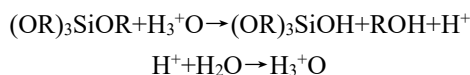
B. 缩聚反应



C. 络合反应

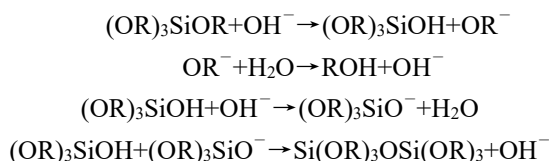


向反应体系中加入酸或碱作为催化剂，可以缩短由溶胶形成凝胶的时间。实验证明，在酸催化体系中，缩聚反应速率远远大于水解反应速率，因此聚合物的形成主要由水解反应机理控制。可以认为其机理主要是 H_3^+O 对 OR 基的亲电取代反应：



正硅酸四乙酯一旦发生水解,就马上开始缩聚反应,并形成 Si—O—SiO 键。因此,导致形成的聚合物分子较小,且交联度不高。

在碱催化体系中,水解反应速率大于缩聚反应速率,凝胶的形成主要由缩聚反应机理控制。一般认为其机理是 OH⁻ 对 OR 基的亲核取代反应:



由于最后一个反应过程决定反应速率,通过大量的 Si—O—Si 键中的氧的桥梁作用进行缩聚,导致二维及三维网状的形成,因此可形成较大分子的聚合物,且具有较大的交联度。此外,碱催化所制得的干凝胶是透明的,其结构致密;而酸催化所得干凝胶结构疏松,并呈半透明或不透明。

2) 凝胶—材料转变

在凝胶—材料转变过程中,主要包括干燥和烧结两个过程。

A. 干燥

在用 Sol—Gel 法制备无机材料的过程中,凝胶的干燥是最困难和最费时的一步。因为凝胶在干燥过程中受许多因素的影响,包括吸附、毛细现象、渗透压、双电层等,所以干燥过程中可能因凝胶在各个方向上收缩不一致而产生龟裂现象。目前可采用超临界溶剂清除法和干燥控制化学添加剂法等方法来防止龟裂的产生。

B. 烧结

研究认为,由多孔疏松凝胶转变成致密玻璃等,至少要经过毛细收缩、缩聚、结构松弛、黏性烧结四个阶段。

(3) Sol—Gel 法在现代无机材料制备中的应用

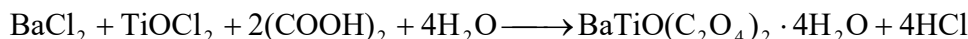
按生成物的形状来分,利用溶胶—凝胶法可以制备块状体、纤维体、薄膜涂层、超细粉末等。目前采用该法所制备的材料多为氧化物,它们大多作为功能性玻璃和陶瓷使用。

A. 发光材料

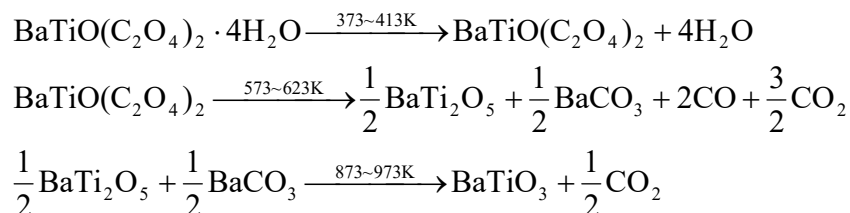
BaMgAl₁₀O₁₇ 是一种优良的荧光材料基质,化学稳定性非常好。BaMgAl₁₀O₁₇: Eu 蓝色荧光粉被广泛应用于阴极射线管、荧光灯及等离子显示平板(PDP)等。现在商用的荧光粉一般是用传统的固相反应法制备的,但是由于粉体的合成温度高,所以生成的荧光粉粒径粗大甚至结成大块。为适应后序工艺的进程,必须经过球磨和过筛等工艺。在此过程中,荧光粉的晶形受到严重的破坏,从而使发光性能下降。溶胶—凝胶法是一种湿化学合成方法。由于反应是从溶液开始的,所以与传统的固相合成技术相比,具有各组分比例易于控制,能达到分子水平的组分混合均匀性好;起始物质活性大,从而使产物的合成温度低,节省能源,粉体较细;由于合成温度低,所以能较好地避免杂质的引入,可以合成高效绿色荧光粉,从而保证最终产品的纯度。

B. 介电材料

例如利用草酸盐制备 BaTiO₃ 介电材料,反应如下:



升温脱水,则:



C. 纳米材料

VO₂ 是一种相变金属化合物,随着温度的降低,大约在 680℃,材料发生从金属到非金属(或半导体)性质的突然转变,电阻率发生 4—5 个数量级的突变,同时还伴随着明显的光学透过率的突变,其晶体结构发生从正方到单斜结构的转变。这些特性使 VO₂ 可以应用到建筑物的太阳能温控装置、光电开关材料、热敏电阻材料、可擦除光存储材料、激光致盲武器防护装置、光色材料、亚微波辐射的调制器、偏光镜及可变反射镜等领域。细粒度的 VO₂ 粉体能显著减少材料相变时的应力,并且随着粒度的减小,电阻突变量级和光学透过率均增加,因此合成细粒度 VO₂ 粉体近年来引起人们的重视。应用喷雾热分解稀 VOSO₄ 溶液仅能得到微米或亚纳米粉体;应用激光诱导气相沉积法才能获得纳米粉体,但此方法实验手段复杂、粉体造价高。采用溶胶—凝胶法制备 VO₂ 纳米粉的平均粒度在 50—70nm,并且具有成本低廉、纯度高、原料

易得、制备过程简单、工艺重复性好、易于实现规模化生产等优点。

D. 生物材料

生物材料是指可对机体组织进行修复、替代与再生，具有特殊功能的材料含有 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系的生物玻璃及陶瓷具有较高的生物活性，但是，在一般情况下，生物玻璃或陶瓷的制备需高温烧结成型，这样有些材料的生物活性不免受到影响而大大降低，因此寻求低温合成制备工艺是今后发展的一个方向。采用溶胶—凝胶工艺制备的 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系生物玻璃工艺简单，合成温度比熔融法低得多，并具有很高的生物活性。

E. 金属表面溶胶—凝胶涂层

铝及钢合金由于它们优良的物理特性，如较高的硬度、比强度，优良的导电性、导热性，易于加工等优点而在建材、海洋、航空、电子、轻工、化工等领域有着广泛地应用。但同时它们又极易被氧化与腐蚀。如何有效地钝化金属合金，解决金属的腐蚀问题具有重要意义。

溶胶—凝胶法制备涂层的基本原理是以无机盐或金属醇盐为前驱物，溶于溶剂中(水或有机溶剂)形成均匀的溶液，溶质与溶剂产生水解或醇解反应，反应产物聚集成几个纳米左右的粒子并形成溶胶。再以溶胶为原料对各种基材进行涂膜处理，溶胶膜经凝胶化及干燥处理后，得到干凝胶膜，最后在一定的温度下烧结即得到所需的涂层。溶胶—凝胶技术作为一种功能化表面处理技术应用于金属表面上，使金属既具有陶瓷材料的耐高温、耐腐蚀、耐磨损等性能，又兼具有金属材料良好的韧性、延展性、导电性等性能等，具有广泛地应用前景。随着溶胶—凝胶技术及其控制技术的进步，溶胶—凝胶法钝化金属合金将对提高金属的抗腐蚀性能及抗氧化性能做出更大的贡献。

此外，用 Sol—Gel 法还可制备快离子导体材料、压电陶瓷材料以及微复合材料等许多现代无机材料，它已成为现代材料制备的重要手段。

2.5.3 胶体的性质

2.5.3.1 丁达尔现象

当一束平行光线通过胶体时，从侧面看到一束光亮的“通路”。这是胶体中胶粒在光照时产生对光的散射作用形成的。对溶液来说，因分散质（溶质）微粒太小，当光线照射时，光可以发生衍射，绕过溶质，从侧面就无法观察到光的“通路”。因此可用这种方法鉴别真溶液和胶体。悬浊液和乳浊液，因其分散质直径较大，对入射光只反射而不散射，再有悬浊液和乳浊液本身也不透过，也不可能观察到光的通路。

2.5.3.2 布朗运动：

胶体中胶粒不停地作无规则运动。其胶粒的运动方向和运动速率随时会发生改变，从而使胶体微粒聚集变难，这是胶体稳定的一个原因。布朗运动属于微粒的热运动的现象。这种现象并非胶体独有的现象。

2.5.3.3 凝聚：

胶体中胶粒在适当的条件下相互结合成直径大于 10^{-7}m 的颗粒而沉淀或沉积下来的过程。如在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体中加入适当的物质（电解质）， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体中胶粒相互聚集成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

胶体稳定的原因是胶粒带有某种相同的电荷互相排斥而稳定，及胶粒间无规则的热运动也使胶粒稳定。其原理在于：中和胶粒的电荷加快其胶粒的热运动及增加胶粒的结合机会，使胶粒聚集而沉淀下来。

胶体凝聚的方法包括：

A、加入电解质

在溶液胶中加入电解质，这就增加了胶体中离子的总浓度，而给带电荷的胶体微粒创造了吸引相反电荷离子的有利条件，从而减少或中和原来胶粒所带电荷，使它们失去了保持稳定的因素。这时由于粒子的布朗运动，在相互碰撞时，就可以聚集起来，迅速沉降。

如由豆浆做豆腐时，在一定温度下，加入 CaSO_4 （或其他电解质溶液），豆浆中的胶体微粒带的电荷被中和，其中的微粒很快聚集而形成胶冻状的豆腐（称为凝胶）。

一般说来，在加入电解质时，高价离子比低价离子使胶体凝聚的效率大。如： $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+}$ ， $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^{-}$ 。

B、加入胶粒带相反电荷的胶体

以适当的数量相混合时，也可以起到和加入电解质同样的作用，使胶体相互聚沉。如把 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体加入硅酸胶体中，两种胶体均会发生凝聚。

C、加热胶体

能量升高胶粒运动加剧，它们之间碰撞机会增多，而使胶核对离子的吸附作用减弱，即减弱胶体的稳定因素，导致

胶体凝聚。如：长时间加热时， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体就发生凝聚而出现红褐色沉淀。

2.5.3.4 光学性质

(1) 散射效应 (Tyndall 效应)

该效应与颗粒粒径有关，即当颗粒粒径 $d \gg \lambda/2$ 时，入射光线被反射；而当 $d < \lambda/2$ ，则入射发生散射。图 1.14 为光电倍增管示意图。

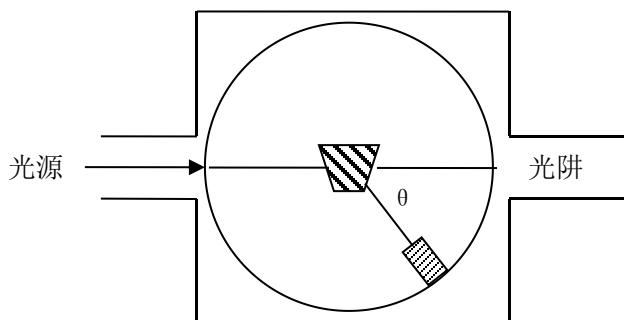


图 1.14 光电倍增管示意图

已知 Reyleigh 公式：

$$I_{\theta} = \frac{9\pi^2 C v^2}{2\lambda^4 R^2} I_0 \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + n_1^2} \right) (1 + \cos^2 \theta)$$

其中， λ ：入射光波长； R ：光电管距样品室的距离； C ：单位体积胶体溶液中粒子个数； I_0 ：入射光强； n_1 、 n_2 ：

介质与分散相的折射率。 N 定义为胶体的重量浓度，即单位体积胶体溶液中粒子重量 $N/\rho = Cv$ ，定义散射能力 Reyleigh

$$\text{比 } R_{\theta} = \frac{I_{\theta} R^2}{I_0 (1 + \cos^2 \theta)}$$

$$R_{\theta} = \frac{9\pi^2}{2\lambda^4} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + n_1^2} \right) \frac{Nv}{\rho} = \frac{9\pi^2}{2\lambda^4} \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + n_1^2} \right) cv^2$$

(2) 散射定律：

A. 散射强度与 λ^4 成反比， λ 越小，散射光强度越大。（蓝光散射能力大于红光）；

B. 散射强度与折射率之差 ($\Delta n = n_2 - n_1$) 有关， Δn 越大，散射光强越大；

C. 散射强度与粒子体积的平方和浓度成正比。

2.5.3.5 电学性质

(1) 电泳现象：

胶粒在外加电场作用下，能在分散剂里向阳极或阴极作定向移动，这种现象叫电泳。电泳现象表明胶粒带电。胶粒带电荷是由于它们具有很大的总表面积，有过剩的吸附力，靠这种强的力吸附着离子。一般来说，金属氢氧化物、金属氧化物的胶体微粒吸附阳离子，带正电荷，如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶体微粒。非金属氧化物、金属硫化物胶体微粒吸附阴离子，带负电荷。如 As_2S_3 胶体， H_2SiO_3 胶体的微粒。当然，胶体中胶粒带的电荷种类可能与反应时用量有关。 AgI 胶体微粒在 I^- 过量时带负电荷， Ag^+ 过量时带正电荷。胶粒带电荷，但整个胶体仍是显电中性的。

同种溶液的胶粒带相同的电荷，具有静电斥力，胶粒间彼此接近时，会产生排斥力，所以胶体稳定，这是胶体稳定的主要而直接的原因。

(2) 电渗

在外电场作用下，介质相对于静止的带电固体表面做定向移动的现象。

(3) 流动电势

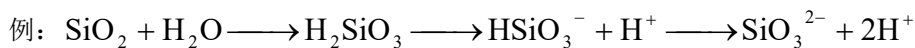
在外力作用下，液体流过毛细管或多孔塞时，两端产生的电位差叫做流动电势。

(4) 沉降电势

在外力（重力）作用下，带电胶粒做相对于介质的运动时，两端产生的电势差称为沉降电势。

产生这些现象的原因主要有以下几个方面：

①、胶体粒子在介质中弱酸弱碱条件下产生电离



②、离子的溶解

例：AgI 胶体颗粒表面的 Ag^+ 容易溶于溶液中表面富集 I^- 。

③、胶体颗粒对溶液中电荷的吸附

例：制备 AgI 胶体，当 AgNO_3 过量时，AgI 胶体吸附 Ag^+ 而带正电；当 KI 过量时，AgI 胶体吸附 I^- 而带负电。

④、产生表面晶格取代

例：粘土胶粒，由铝氧八面体和硅氧四面体构成，表面的 Al^{3+} 、 Si^{4+} 容易被水介质中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 所取代而带电。

⑤、双电层理论

颗粒带电，而整个体系呈电中性，所以必然吸附一部分相反电荷的离子，形成吸附层和扩散层。

2.5.3.6 胶体的稳定性

胶体是高度分散的多相体系，有巨大的界面能，因而是热力学不稳定体系，有聚结从而降低界面能的趋势。

第 3 章 缺陷化学

所有的固体（包括材料），无论是天然的，还是人工制备的，都必定包含缺陷，缺陷可以是晶体结构的不完善，也可以是材料的不纯净，它对固体物的性质有极大的影响，规定了材料，特别是晶体材料的光学、电学、声学、力学和热学等方面的性质及其应用水平。材料的缺陷控制既是过去和现用材料的主要问题，也是现在和将来新材料研制开发的挂念。材料的缺陷控制既可以通过减少材料中的缺陷种类和降低缺陷浓度来改善其性能，也可以通过引入某种缺陷而改变材料的某方面性质。如半导体材料通过引入某些类型的杂质或缺陷而使之获得导带电子或价带空穴，从而大大增强半导体的导电性。可以说，现在几乎没有哪个工业技术部门或者基础理论研究领域不涉及到固体缺陷的理论研究和应用研究的问题。而缺陷化学（Defect Chemistry）是研究固体物质（材料）中的微观、显微微观缺陷（主要是点缺陷）的产生，缺陷的平衡，缺陷存在对材料性质的影响以及如何控制材料中缺陷的种类和浓度问题。缺陷化学是固体化学的一个重要分支学科，属材料科学的范畴。

3.1 缺陷化学基础

近几十年来，在晶体缺陷的研究中已经取得了许多杰出的成果，已经建立起关于晶体缺陷的一整套理论，并成为材料科学基础理论的重要组成部分。在这个领域中，特别值得提出的是瓦格纳(Wagner)首先把固体的缺陷和缺陷运动与固体物性及化学活性联系起来研究；克罗格-文克（Kröger-Vink）应用质量作用定律处理晶格缺陷间的关系，提出了一套缺陷化学符号。加上固体科学及现代检测技术的发展以及后人的工作，从而将其逐渐发展成为一个新的学科领域—缺陷化学。

3.1.1 晶体缺陷的分类

1. 晶体缺陷的主要类型

晶体缺陷的种类繁多，一般按其几何线度分为点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷等；也可按缺陷的形式和结构分类。晶体中重要缺陷的分类如图 3-1 所示。

点缺陷

指在晶体各个方向的延伸都很小，属于原子尺度的缺陷，又叫零维缺陷。这类缺陷包括点阵结构位置上可能存在的空位、取代的外来杂质原子、间隙原子；也包括固体化合物（AB）中部分原子互相错位，即 A 原子占据了 B 原子的位置，B 原子占据了 A 原子的位置，或者

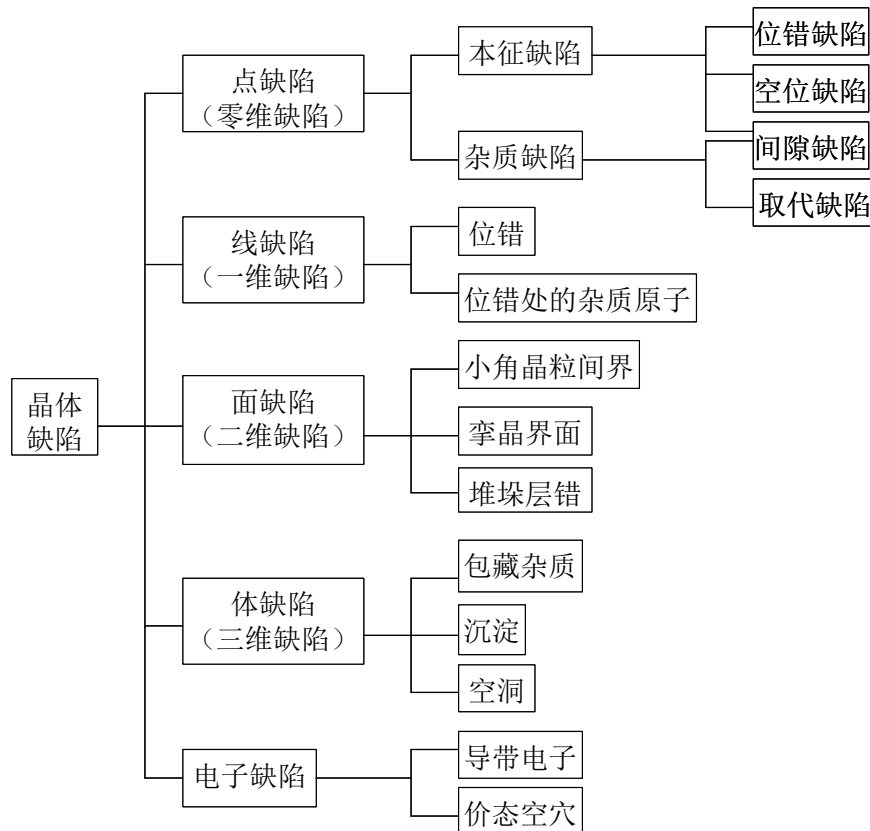


图 3-1 晶体中重要缺陷的分类

在亚晶格点阵上存在有错位原子和变价的原子；还包括由空位、间隙原子和杂质原子等基本点缺陷组成的尺寸很小的复合体，

如双空位、空位—溶质组元复合体等。

2)线缺陷

指晶体中沿某一条线附近的原子的排列偏离了理想晶体点阵结构的缺陷，又叫一维缺陷，例如晶体中的位错等。

3)面缺陷

固体材料的二维缺陷有：表面、晶界、亚晶界、相界和堆垛层错等。它们对塑性变形与断裂，固态相变，材料的物理、化学和力学性能有显著影响。

外表面：晶体表面结构与晶体内部不同，由于表面是原子排列的终止面，另一侧无固体中原子的键合，其配位数少于晶体内部，导致表面原子偏离正常位置，并影响了邻近的几层原子，造成点阵畸变，使其能量高于体内。由于表面能来源于形成表面时，破坏的结合键，不同的晶面为外表面时，所破坏的结合键数目不等，故表面能具有各向异性。一般外表面通常是表面能低的密排面。杂质的吸附会显著改变表面能，所以外表面会吸附外来杂质，与之形成各种化学键，其中物理吸附是依靠分子键，化学吸附是依靠离子键或共价键。

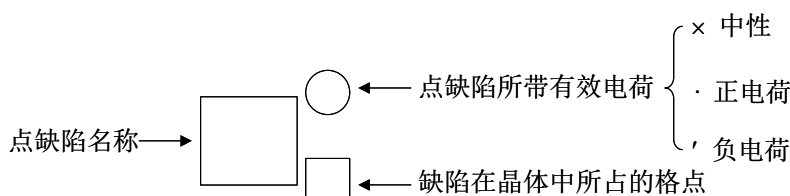
4)体缺陷

指晶体中在三维方向上相对尺寸比较大的缺陷，所以也叫三维缺陷。例如，晶体中包藏的杂质、沉淀和空洞等。这些缺陷和基质晶体已经不属于同一物相，是异相缺陷。

在理想的、完善的晶体中，电子均位于最低的能级，价带中的能级完全被占据着，导带中没有电子，全部空着。但在实际晶体中，由于点缺陷的存在，导致在导带中有电子载流子(用 e' 表示)，在价带中有空穴载流子(用 h^* 表示)。这类电子和空穴也是一种缺陷，总称为电子缺陷。满带中的空穴和导带中的部分电子是使半导体导电的主要原因，可见，实际晶体中的微量杂质和其他缺陷改变了晶体的能带结构并控制着其中电子和空穴的浓度及其运动，对晶体的性能具有重要的影响。固体材料中最基本和最重要的是点缺陷，包括本征缺陷和杂质缺陷，缺陷化学所研究的对象主要也是点缺陷，其次是电子缺陷和位错(即线缺陷)等。

2. 缺陷化学符号

为了描述在离子晶体中可能出现的不同类型的原子尺度的缺陷，克罗格—文克 (Kröger-Vink) 提出了一套缺陷化学符号，现已成为国际上通用的符号。他们发展了应用质量作用定律来处理晶格缺陷间关系的缺陷化学。符号形式如下：



对化合物 $M^{2+}X^{2-}$ 而言，各种点缺陷的克罗格—文克符号如下表示： M 表示正电荷高的组分，符号 X 则表示负电荷高的组分；用符号 F 表示异类杂质；在 M 和 X 中出现空位时，用符号 V 表示，符号 i 表示间隙位置。质点的具体分布位置的情况，用下表注明。例如， V_A 表示晶格格点 A 上的空位，这个位置本来应由 A 原子占据但未占据；用 A_i 表示间隙原子 A ； F_A 表示晶格 A 的格点被杂质原子 F 占据； A_A 表示正常格点 A 上的 A 原子； V_i 表示未被占据（空着）的间隙。若 MX 中产生位错原子，则 X 原子占据了应该由 M 原子正常占据的位置就由 X_M 表示。符合缺陷时一种缺陷，是与其他缺陷缔合起来而形成的，如 V_MV_X 表示相邻的 M 和 X 在晶格上同时出现的空位缔合在一起。带电缺陷一般在缺陷符号的右上角标明所带的有效电荷数，“ \cdot ”表示缺陷是中性的，“ $+$ ”表示缺陷带有正电荷，“ $-$ ”表示缺陷带有负电荷。一个缺陷总共带有几个单位的电荷，则用几个这样的符号。详见表 3-1：

表 3-1 化学缺陷符号

化学缺陷符号	含义
V_M	金属离子空位
M_i	金属离子处在晶格间隙
X_M	非金属阴离子处在金属阳离子位置上
M_X	金属阳离子处在非金属阴离子位置上
(V_MV_X) 或 (M_iX_i)	缺陷缔合
L_M	引入的溶质 L 处在金属离子的位置上
S_X	引入的溶质 S 处在非金属离子的位置上
e'	电子
$h \cdot$	空穴

例如 V_{Na}^- 表示一个钠离子空位，相对于周围环境显出一个单位的负电； Mg_i^{2+} 表示一个镁离子处在晶格间隙，相对于周围环境显出两个单位的正电。另外，缺陷之间的关系也可以通过如下的式子反映出来： $V_{Na} + e' \rightarrow V_{Na}^{\cdot}$ ， $V_{cl} + h \cdot \rightarrow V_{cl}^{\cdot}$ 。

一般情况下阴离子半径远大于阳离子半径，故 V_M 和 M_i 容易形成，而 V_X 和 X_i 不易形成，表中也没有列出。

其中要注意的是有效电荷不同于实际电荷，有效电荷相当于缺陷及其四周的总电荷减去理想晶体中同一区域处的电荷之差。对于电子和空穴而言，它们的有效电荷与实际电荷相等。在原子晶体中，如硅、锗的晶体，因为正常晶格点上的原子不带电荷，所以带电的取代杂质缺陷的有效电荷就等于该杂质离子的实际电荷。在化合物晶体中，缺陷的有效电荷一般是不等于其实际电荷的。例如从含有少量 $CaCl_2$ 的 $NaCl$ 熔体中生长出来的 $NaCl$ 晶体中，可以发现少量的 Ca^{2+} 离子取代了晶格位上的 Na^+ 离子，同时也有少量的 Na^+ 离子格点空位。这两种点缺陷可以分别用符号 Ca_{Na}^{2+} 和 V_{Na}^+ 来表示。若在 HCl 气氛中焙烧 ZnS 时，晶体中将产生 Zn^{2+} 离子空位和 Cl^- 离子取代 S^{2-} 离子的杂质缺陷，这两种缺陷则可分别用符号 V_{Zn}^{2+} 和 Cl_{S}^- 来表示。又如在 SiC 中，当用 N^{3-} 取代 C^{4+} 时，生成的缺陷可表示为 N_{C}^- 。在 Si 中，当 B^{3+} 取代 Si^{4+} 时，生成的缺陷可用符号 B_{Si}^+ 表示。

3.1.2 点缺陷和电子缺陷

1. 本征缺陷

导致点缺陷的有两方面因素：晶体那些不含有外来杂质原子的，由于粒子热运动而形成的缺陷称为本征缺陷或热缺陷，如晶体的组成偏离定比定律、空位、间隙原子、错位等；而外来杂质进入晶体而引起的缺陷，称为杂质缺陷。基本的本征点缺陷有两种。

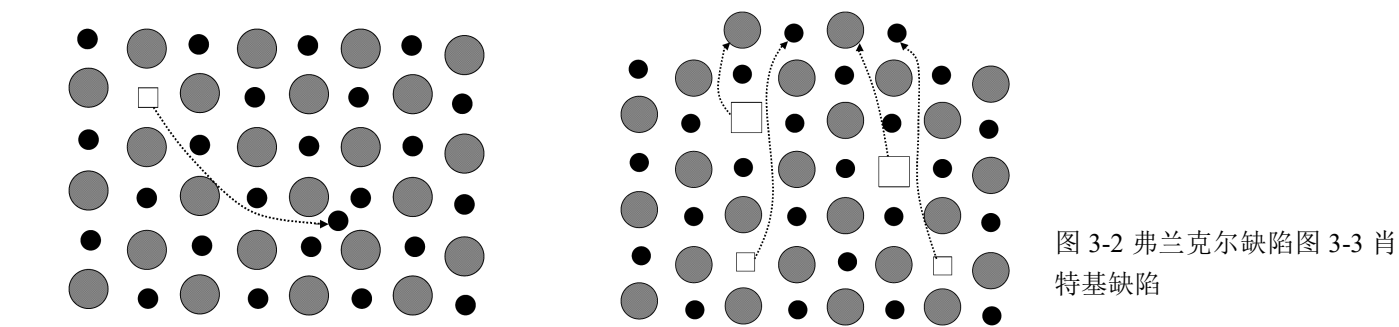
1) 弗兰克尔缺陷(Frenkel defect)

在晶体中，原子一般以其平衡位置为中心作热振动，但当温度升高时，其中某些原子的振动加剧，脱离其平衡位置，进入结构间隙中，原来的位置变成空位。这时空位与间隙原子成对出现，数量相等，称之为弗兰克尔缺陷，如图 3-2 所示。在离子晶体中，通常负离子较正离子大得多，产生一个负离子弗兰克尔缺陷所引起的晶格畸变要比产生一个正离子弗兰克尔缺陷所引起的大得多。因此，离子晶体的弗兰克尔缺陷主要是正离子的弗兰克尔缺陷。弗兰克尔缺陷的产生，既不会改变晶体的体积，也不会破坏晶体的电中性。在这里，空位和填隙原子的数目相等，在一定的温度下，弗兰克尔缺陷的产生和复合的过程相平衡。

2) 肖特基缺陷(Schottky defect)

若晶体中的某一原子脱离其平衡位置后，并不在晶体内部构成间隙原子，而跑到晶体表面上的正常点阵位置，构成新的一层原子。这种在晶体内部只有空位而无间隙原子的本征缺陷，称为肖特基缺陷，如图 3-3 所示。在离子晶体中，由于晶体电中性的要求，肖特基缺陷是由相等数量的正离子空位和负离子空位共同构成的，同时伴随有晶体体积的增加，这

是肖特基缺陷的特点。形成弗兰克尔缺陷所需的能量比形成肖特基缺陷所需的能量大些。热运动和能量的起伏使晶体中点缺陷不断产生、运动；也不断消失。在一定的温度条件下，单位时间内产生、消失的空位或填隙的数量具一定的平衡关系。弗兰克尔和肖特基缺陷及其反型体的最大特点之一是它们的产生主要与热力学条件有关，它们可以在热力学平衡的晶体中存在，是热力学稳定的缺陷，故又可称之为热缺陷。



2. 杂质缺陷

由于外来原子进入晶体中而产生的缺陷，称为杂质缺陷。杂质缺陷又可分为取代式杂质缺陷和间隙式杂质缺陷两类。

1)取代式杂质缺陷

一种杂质原子能否进入基质的晶体中，并取代其中某个原子，这取决于取代时的能量效应（包括离子间的静电作用能、键合能）以及相应的体积效应等因素。杂质原子应到与它的电负性相近的原子位置上去。若晶体的各组成原子的电负性彼此相差不大，或杂质原子的电负性介于它们之间时，则杂质原子的大小等几何因素便成为决定掺杂过程能否进行的主要因素。

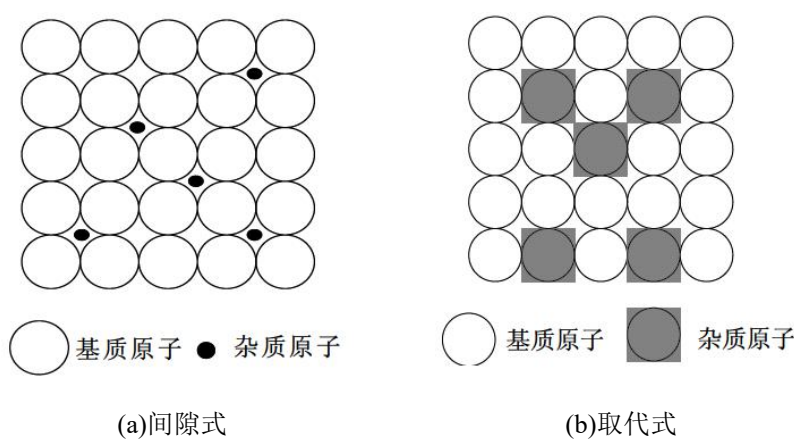


图 3-4 杂质缺陷类型

在各种金属间化合物或共价化合物中，原子半径相近的（相差不大于 15%）元素可以互相取代。例如，Si 在 InSb 中占据 Sb 的位置；但在 GaAs 晶体中，Si 既可占据 Ga 的位置，也可占据 As 的位置。Ge 在 InSb 中可以占据 In 的位置，但在 GaSb 中则可占据 Sb 的位置。

2)间隙式杂质缺陷

杂质原子能否进入晶体原子间隙，主要取决于原子的体积效应，只有那些半径较小的原子或离子才能成为间隙式杂质缺陷。例如 H 原子、Li⁺和 Cu⁺等。H 原子可以大量地进入由 Zr 原子密堆积所形成的四面体间隙中，生成 ZrH_{2-δ}半金属性氢化锆，事实上氢化锆是原子核工业中优良的慢化剂。杂质原子取代点阵格位上的原子或者进入间隙位置时，一般说来并不改变基质晶体的原有结构，如图 3-4 所示。外来的杂质原子，可以以原子的形式存在，也可以以离子化的形式存在，即以失去电子或束缚着的电子状态存在。如果外来的杂质原子以离子化的形式存在，当杂质离子的价态和它所取代的基质晶体中的离子的价态不同时，则会带有额外电荷，这些额外电荷必须同时由具有相反电荷的其他杂质离子来加以补偿，以保持整个晶体的电中性，从而使掺杂反应得以进行。例如，在 BaTiO₃ 晶体中，如果其中少量的 Ba²⁺被 La³⁺所取代，则必须同时有相当数量的 Ti⁴⁺被还原为 Ti³⁺，生成物的组成为 Li_δBa_{1-δ}Ti_δ³⁺Ti_{1-δ}⁴⁺O₃，这种材料是一种 N 型半导体。又如彩色电视荧光屏中的蓝色发光粉 ZnS:Ag，C1 中含有相等数量的、各约为 10⁻⁴ 原子分数的杂质缺陷 Ag'_{Zn}和 C1^{•s}，晶体的电荷才能呈中性。利用上述掺杂过程按电中性原则进行的原理，可以制备具有指定载流子浓度的材料，这方面的例子是很多的，此处就不一一列举了。

电子缺陷

从能带理论分析，非金属固体具有价带、禁带或导带。当温度为 0K 时，导带全部空着，而价带全部被电子填满。由

于热能作用或其他能量传递过程，价带中电子得到能量而被激发到导带中，此时在价带留一空穴，在导带中也存在一个电子，如图 3-5 所示。这时，虽然未破坏原子排列的周期性，但由于出现了空穴和电子而带正电荷和负电荷。因此在它们周围形成了一个附加电场，进而引起周期性势场的畸变，造成晶体的不完整性而产生的缺陷称为电子缺陷(或称电荷缺陷)。产生电子缺陷的材料其组成都有偏离化学计量的现象，因而电子缺陷也可称为非化学计量缺陷，它是生成 N 型(电子导电)或 P 型(空穴导电)半导体的重要基础。例如， TiO_2 在还原气氛下形成 TiO_{2-x} ，它是一种 N 型半导体。

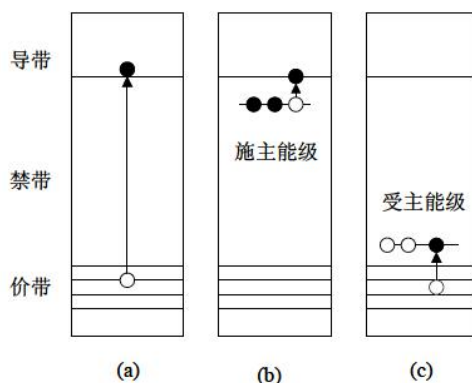


图 3-5 电子缺陷示意图

3. 色心

在离子晶格中，点缺陷还可俘获电子或空穴。当光波入射晶体中时，可使电子发生迁移并与缺陷发生作用、吸收某些波长的光波的能量而呈色。这种能吸收某些光波能量而使晶体呈色的点缺陷又称之为色心。

现象：白色的 Y_2O_3 在真空中煅烧，变成黑色，再退火，又变成白色。

原因：晶体中存在缺陷，阴离子空位能捕获自由电子，阳离子空位能捕获电子空穴，被捕获的电子或空穴处在某一激发态能级上，易受激而发出一定频率的光，从而宏观上显示特定的颜色。这种捕获了电子的阴离子空位和捕获了空穴的阳离子空位叫色中心或简称为色心。 Y_2O_3 中易形成氧空位，捕获自由电子。真空煅烧，色心形成，显出黑色；退火时色心消失，又恢复白色。

- 分类：1) 带一个正电荷的阴离子空位—— α 中心： V_X^\bullet
- 2) 捕获一个电子的阴离子空位——F 色心： $(V_X^\bullet + e')^x$
- 3) 捕获两个电子的阴离子空位—— F' 色心： $(V_X^\bullet + 2e')'$
- 4) 捕获一个空穴的阳离子空位—— V_1 中心： $(V_M' + h^\bullet)^x$
- 5) 捕获两个空穴的阳离子空位—— V_2 中心： $(V_M' + 2h^\bullet)^\bullet$

以上所说的是完全纯净的和结构完整的本征半导体的情况，而在实际的晶体中总会含有一些杂质或其他点缺陷，而且在研究和应用半导体材料时，人们总是有控制地把一定量的杂质或缺陷引入晶体中。含量极微的杂质或其他点缺陷的存在，将改变晶体的能带结构，明显地导致电子和空穴的产生，并规定着晶体中电子和空穴的浓度及其运动，从而对晶体的各种性质产生决定性的影响。

3.2 缺陷化学反应方程式

缺陷的相互作用可以用缺陷反映方程式来表示。缺陷反映方程式应遵守下列四个规则：

1) 质量平衡原则

缺陷反应方程式两边的物质的质量应保持平衡。注意缺陷符号的下标只是表示缺陷位置，对质量平衡无作用，如 V_A 只表

示 A 位置上空位，它不存在质量。

2)格点数比例关系原则

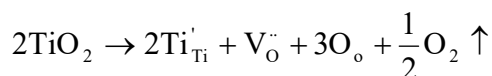
在给定化合物(M_aX_b)中，M 的格点数目必须永远与 X 的格点数目成一个正确的比例。例如在 Al_2O_3 中的 $Al:O=2:3$ 。只要保持比例不变，每一种类的格点总数可以改变。如果在实际晶体中，M 与 X 的比例不符合原有的格点比例关系，则表明晶体中存在缺陷。例如 TiO_2 中的 $Ti:O=1:2$ ，当它在还原气氛中，由于晶体中氧不足而形成 TiO_{2-x} ，此时在晶体中生成氧空位，因而 Ti 与 O 的质量比由原来的 1:2 变为 1: (2-x)，而两者格点比仍为 1:2，其中包括 x 个 $V_{O}^{\cdot\cdot}$ 。

3)格点增殖原则

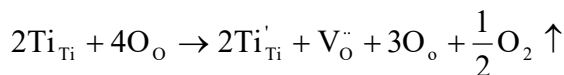
当缺陷发生变化时，有可能引入 M 空位 V_M ，也可能把 V_M 消除。当引入空位或消除空位时，相当于增加或减少 M 格点数。但发生这种变化时，要服从格点数比例关系。引起格点增殖的缺陷有： V_M 、 V_X 、 M_M 、 M_X 、 X_M 、 X_X 等。不发生格点增殖的缺陷有： e' 、 h' 、 M_i 、 X_i 等。例如，发生肖特基缺陷时，晶体中原子迁移到晶体表面（用 S 表示表面格点，如 M 原子从晶体内迁移到表面时，可用 M_s 表示），在晶体内留下空位，增加了格点数目。但这种增殖在离子晶体中是成对出现的，因而它是服从格点数比例关系的。

4)电中性原则

在缺陷反应前后，晶体必须保持电中性，即缺陷反应方程式两边的有效电荷应该相同。例如， TiO_2 在还原气氛中失去部分氧，生成 TiO_{2-x} 应可写成

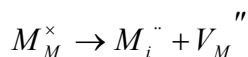


或写成

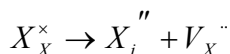


以上方程式表示，晶体中的氧以电中性的氧分子形式逸出，同时在晶体中产生带正电荷的氧空位和与符号相反的带负电荷的 Ti_{Ti}' 来保持电中性，方程式两边总有效电荷都等于零。 Ti_{Ti}' 可以看成是 Ti^{4+} 原为 Ti^{3+} ， Ti^{3+} 据了 Ti^{4+} 的位置，因而带一个有效负电荷。而 2 个 Ti^{3+} 替代了 2 个 Ti^{4+} ， $Ti:O$ 由原来的 2:4 变成 2:3，因而晶体中出现了一个氧空位。基本的缺陷反应方程有如下几种：

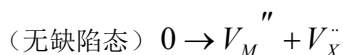
①、具有弗兰克尔缺陷（具有等浓度的晶格空位和填隙缺陷）的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



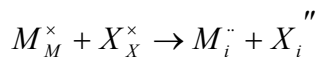
②、具有反弗兰克尔缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



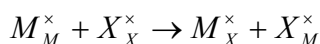
③、具有肖特基缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



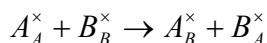
④、肖特基缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



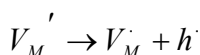
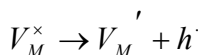
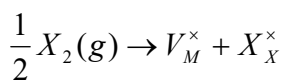
⑤、具有结构缺陷的整比化合物 $M^{2+}X^{2-}$ ：



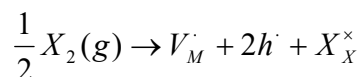
例如在某些尖晶石型结构的化合物 AB_2O_4 中具有这种缺陷，即



⑥、非整比化合物 $M_{1-y}X$ （阳离子缺位）：

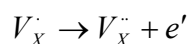
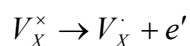
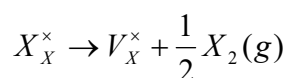


如缺陷反应按上述过程充分进行反应，则有下列式成立：

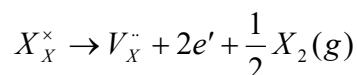


如材料内能导通电流的载流子主要为 h^\cdot ，则这类材料称为 P 型半导体材料。例如 $Ni_{1-y}O$ ， $Fe_{1-y}O$ ， $Co_{1-y}O$ ， $Mn_{1-y}O$ ， $Cu_{2-y}O$ ， $Ti_{1-y}O$ ， $V_{1-y}O$ 等在一定条件下均可制成 P 型半导体材料。

⑦、非整比化合物 MX_{1-y} （阴离子缺位）：

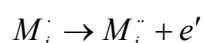
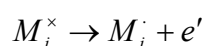
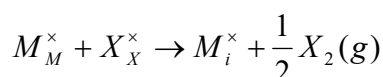


如缺陷反应按上述过程充分进行反应，则有下列式成立：

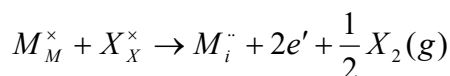


如材料内能导通电流的载流子主要为 e' ，则这类材料称为 N 型半导体材料。例如 TiO_{2-y} ， ZrO_{2-y} ， Nb_2O_{5-y} ， CeO_{2-y} ， WO_{2-y} 等在一定条件下均可制成 N 型半导体材料。

⑧、非整比化合物 $M_{1+y}X$ （阳离子间隙）：

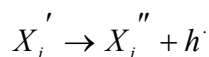
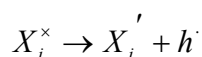
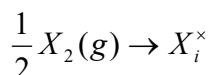


如反应按上述过程充分进行，则有下列反应式：

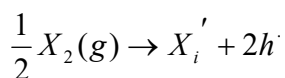


可见， $M_{1+y}X$ 在一定条件下可制成 N 型半导体材料。 $Zn_{1+y}O$ 在一定条件下可制成半导体气敏材料。

⑨、非整比化合物 MX_{1+y} （阴离子间隙）



如反应按上述过程充分进行，则有下列反应式：

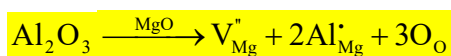


可见， MX_{1+y} 在一定条件下为 P 型半导体材料。如 TiO_{1+y} ， VO_{1+y} ， UO_{2+y} 等属于此类型。

例 1. $NaCl$ 中掺入 $CaCl_2$ ，缺陷反应方程式为：



例 2. MgO 中掺入 Al_2O_3 和 Al_2O_3 中掺入 MgO 的方程式分别为：



3.3 非化学计量化合物

某些金属与非金属的化合物的成分随合成气氛的不同而变化，并不一定严格遵守化学式中的计量配比。这种非化学计量

化合物是陶瓷材料半导体化的原料。掌握这些非化学计量化合物的性质和缺陷化学反应式对研究离子导体的导电性有重要的意义。

作为基础知识，首先要了解晶体中的本征缺陷浓度及其生成能的关系。从缺陷的形成途径来分，有热缺陷和掺杂缺陷（即固溶缺陷）两类。前者是由于热涨落导致的，与材料自身的性能和结构有关，所以又称“本征缺陷”。

热缺陷主要包括弗兰克尔缺陷和肖特基缺陷。弗兰克尔缺陷是在晶体中形成等量的空位和间隙原子，对金属晶体，就是形成等量的金属离子空位和间隙中的金属离子；对离子晶体，由于前述的正负离子半径大小不同的原因，**只形成等量的正离子间隙和正离子空位**。以离子晶体 MX 为例，形成的弗兰克尔缺陷就是 V_M 和 M_i 。用 $[V_M]$ 和 $[M_i]$ 分别表示它们的浓度，则根据热缺陷的波尔兹曼分布，有如下的式子成立：

$$[V_M] \cdot [M_i] = \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right) \quad 3-3-1$$

式中 k 为波尔兹曼常数， R 为常数， E 为生成一个正离子间隙和一个正离子空位所需要的能量， E_m 为生成一摩尔正离子间隙和一摩尔正离子空位所需要的能量，简称缺陷的生成能。在无外界干扰的情况下，因间隙和空位是等量的，有：

$$[V_M] = \exp\left(-\frac{E_m}{2RT}\right) \quad 3-3-2$$

肖脱基缺陷是空位缺陷。对金属，就是形成金属离子空位；对离子晶体，就是形成等量的正离子和负离子空位，即 V_m 和 V_x 。缺陷浓度与其生成能的关系有类似于式 3-3-1 和 3-3-2 的表达式。以 MgO 为例：

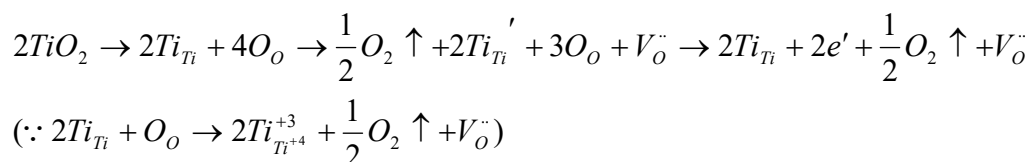
$$[V_{Mg}] \cdot [V_O] = \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right), \quad [V_{Mg}] = \exp\left(-\frac{E_m}{2RT}\right)$$

下面介绍几种不同类型的非化学计量化合物，并研究它们离子电导与氧分压的关系。

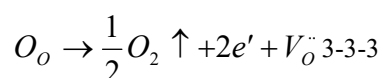
3.3.1 非化学计量化合物主要类型

1. 阴离子空位型

这种类型以 ZrO_2 , TiO_2 , KCl , $NaCl$, KBr 为代表，其特点是在还原气氛下易失氧而产生弱束缚电子。如 TiO_2 在还原气氛中容易形成氧离子空位，并使正四价的钛离子降为正三价，具体过程可以用如下的一系列缺陷反应方程式来表示：



实质为：



由于吸附在 Ti 上的电子的非局域性，这种非化学计量的 TiO_2 有一定的电子导电性，是 **N 型半导体材料**（氧离子迁移速率远小于电子迁移速率，故氧化钛是一电子导电为主）。这种非局域性的电子也叫“**弱束缚电子**”。

式 3-3-3 的反应达平衡时，由物理化学知识，可以得到平衡常数 K 与反应物、生成物浓度的关系：

$$K = \frac{P_{O_2}^{1/2} \cdot [V_O''] \cdot [e']^2}{[O_O]}$$

考虑到体系中失去的氧很少，认为 $[O_O] \approx 100\%$ ；从反应式中可得 $[e'] = 2[V_O'']$ ，则 $K = \frac{1}{2} P_{O_2}^{1/2} \cdot [e']^3 \quad 3-3-4$

平衡常数 K 与反应吉布斯自由能变的关系为：

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = f(T)$$

即对一定的反应， K 是温度的函数。则温度一定的情况下，由式 3-3-4 有：

$$[e'] \propto P_{O_2}^{-1/6}$$

由于 TiO_2 是电子导电，其电导率 $\delta \propto [e']$ ，所以 $\delta \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ 。

从以上的推导中，我们得到了 TiO_2 电导率与氧分压的关系，其它的缺阴离子型非化学计量化合物也有类似的关系成立。利用这种关系，可以制作氧分压传感器、氧离子导体和燃料电池。 ZrO_2 与 TiO_2 不同之处在于： ZrO_2 氧离子空位扩散速度快，氧离子通过空位的扩散是电导的主要因素。图 3-6 为 ZrO_2 氧分压传感器示意图。

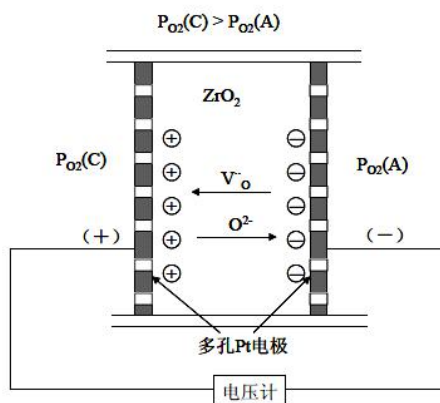
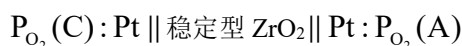
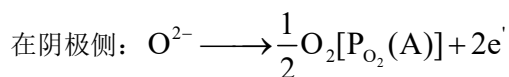
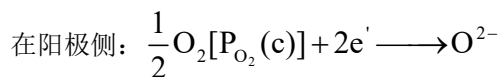


图 3-6 ZrO_2 氧分压传感器的示意图



$P_{\text{O}_2}(\text{C}) > P_{\text{O}_2}(\text{A})$ 氧离子 O^{2-} 从高氧分压侧 $P_{\text{O}_2}(\text{C})$ 向低氧分压侧 $P_{\text{O}_2}(\text{A})$ 移动，结果在高氧分压侧产生电荷积累，在低氧分压侧产生负电荷积累，即



按照能斯特理论，产生的电动势为：

$$E = (RT/4F) \ln \{P_{\text{O}_2}(\text{c}) / P_{\text{O}_2}(\text{A})\}$$

式中， R 为气体常数， F 为法拉第常数， T 是热力学温度。当一侧的氧分压已知的条件下，可以检测另一侧的氧分压的大小。 ZrO_2 氧敏元件广泛应用于汽车锅炉燃烧空燃比的控制、冶炼金属中氧浓度以及氧化物热力学数据的测量等。若从外部施加电压，还可以用作控制氧浓度的化学泵。

可以把 ZrO_2 看作氧离子导体，当其两侧的氧分压不同时，在 ZrO_2 内部会产生由高氧分压到低氧分压的氧离子流。用这种性质制作的氧分压传感器可以用来测燃烧过程中的还原—氧化比。

CO 和 CO_2 的分压比可以看作燃烧过程的还原—氧化比，其反应式为： $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ ，平衡常数

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}} \text{，则还原—氧化比为: } \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = K \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \text{。查得此反应的平衡常数，再用氧分压传感器测氧分压，代入}$$

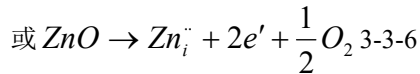
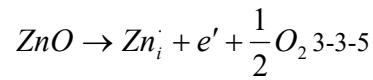
上式，即可得出还原—氧化比。

若将某一侧的氧气换成氢气或一氧化碳，控制该侧的氧分压，则在两侧形成固定的电势差，可制成无汞无污染的“燃料电池”，有很好的前景。

2. 阳离子间隙型

以 ZnO 和 CdO 为代表，它们都是阳离子处在晶格间隙的类型，并由此产生弱束缚电子，是 N 型半导体材料。

将 ZnO 放入 Zn 蒸汽中加热，Zn 会进入 ZnO 的晶格间隙，缺陷反应方程式为：



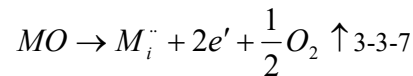
一般以式 3-3-5 为主，因为 Zn 完全电离为 $Zn_i^{\cdot\cdot}$ 比较困难。式 3-3-5 对应的反应平衡常数为：

$$K = \frac{[ZnO]}{[Zn_i^{\cdot}] \cdot [e'] \cdot [P_{O_2}]^{1/2}}$$

从而得到 ZnO 的电导率为：

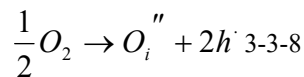
$$\delta \propto [e'] \propto P_{O_2}^{-1/4}$$

对于阳离子间隙型化合物，其缺陷反应的实质就是：



3. 阴离子间隙型

以 UO_2 为代表，其缺陷反应实质为：

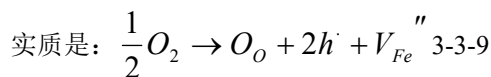
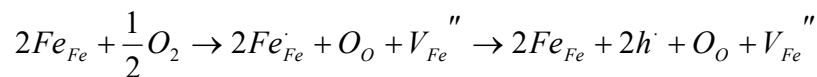


可见阴离子间隙型化合物的导电机制是电子空穴导电，所以是 p 型半导体材料。同样，用平衡常数表达式可以推出其电导率为：

$$\delta \propto [h^{\cdot}] \propto P_{O_2}^{1/6}$$

4. 阳离子空位型

以 FeO 为例，FeO 中总有正二价的亚铁离子变成正三价的铁离子，并产生二价铁离子空位。一般也称 FeO 为“非化学整比化合物”，其缺陷反应方程式如下：



$$K_{eq} = \frac{[V_{Fe}^{\cdot\cdot}] \cdot [h^{\cdot}]^2}{\sqrt{P_{O_2}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{而且 } [h^{\cdot}] = 2[V_{Fe}^{\cdot\cdot}]$$

$$[V_{Fe}^{\cdot\cdot}] = (1/4)^{1/3} \exp\left(-\frac{\Delta G}{3kT}\right) (P_{O_2})^{1/6}$$

由平衡常数表达式推出的电导率为：

$$\delta \propto [h^{\cdot}] \propto P_{O_2}^{1/6}$$

FeO 电导率和氧分压之间的关系可用图 3-7 表示。

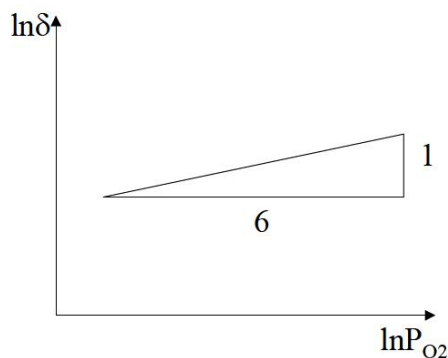


图 3-7 FeO 电导率和氧分压之间的关系

以上给出了四种常见的非化学计量化合物的缺陷反应式，它们的导电机制和电导率与氧分压的关系。为方便查询，将这四种的代表化合物的化学式列出：

I 型（缺阴离子型）： $\text{ZrO}_{2-x}, \text{TiO}_{2-x}, \text{KCl}_{1-x}, \text{NaCl}_{1-x}, \text{KBr}_{1-x}$

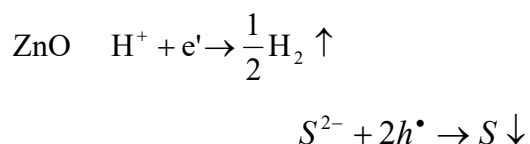
II 型（阳离子间隙型）： $\text{Zn}_{1+x}\text{O}, \text{Cd}_{1+x}\text{O}$

III 型（阴离子间隙型）： UO_{2+x}

IV 型（缺阳离子型）： $\text{Cu}_{2-x}\text{O}, \text{Fe}_{1-x}\text{O}, \text{Ni}_{1-x}\text{O}, \text{Co}_{1-x}\text{O}, \text{Ti}_{1-x}\text{O}_2,$
 $\text{K}_{1-x}\text{Br}, \text{K}_{1-x}\text{I}, \text{Fe}_{1-x}\text{S}, \text{Pb}_{1-x}\text{S}, \text{Cu}_{1-x}\text{S}$

可以看出：首先，对某种化合物来说，分类并不是固定的。如 TiO_2 ，在不同的氧分压下其导电机制是不同的。低氧分压下是电子导电，高氧分压下是空穴导电；其次，由于以上的非化学计量化合物的电导率都与氧分压的次方成比例，故可以做 $\ln \delta \sim \ln P_{\text{O}_2}$ 图，从斜率就可判断该化合物的导电机制。

ZnO 这种材料容易受激，产生弱束缚的电子和空穴。若将 ZnO 放在 H_2S 水溶液中，并用紫外光照射激发，则产生的弱束缚电子和空穴会与 H_2S 反应：

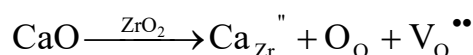


从而除去硫化氢。由于石油裂解过程是在氢气气氛下进行，石油中的硫会形成硫化氢。所以 ZnO 可用于石油的脱硫。

3.3.2 化学式

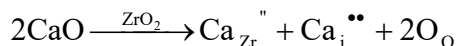
化学式的写法要遵守电中性原则。一般考虑 1mol 基体对应 xmol 置换离子。举例如下：

1) 向 1mol 的 ZrO_2 中掺入 xmol CaO 发生置换反应，方程式为：



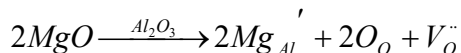
则 ZrO_2 的化学式为： $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-x}$ ，它表示 xmol CaO 提供 xmol 的钙离子，置换了 xmol 的锆离子，并由于置换离子的价数不同，在基体中造成了 xmol 氧空位。用电中性原则检验有： $-2(2-x) + 2x + 4(1-x) = 0$ 。

2) 向 1mol 的 ZrO_2 中掺入 CaO 发生反应：



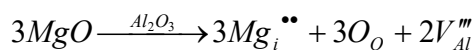
即一部分钙离子置换了锆离子，另一部分钙离子填在氧化锆晶格的间隙中形成间隙离子。仍以置换离子数为 $x\text{mol}$ ，则共有 $2x\text{mol}$ 钙离子反应， ZrO_2 的化学式为： $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_{2x}\text{O}_2$ 。

3) 向 1mol 的 Al_2O_3 中掺入 $x\text{mol MgO}$ 发生置换反应，方程式为：



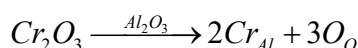
按前述原则， Al_2O_3 的化学式为： $\text{Al}_{2-\frac{1}{2}x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\frac{1}{2}x}$ 。

4) 向 1mol 的 Al_2O_3 中掺入 $x\text{mol MgO}$ 发生填隙反应：



按上述原则， Al_2O_3 的化学式为： $\text{Al}_{2-\frac{2}{3}x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ 。

5) 向 1mol 的 Al_2O_3 中掺入 Cr_2O_3 发生置换反应：



此为等价置换，认为掺杂的铬离子为 $x\text{mol}$ ，则 Al_2O_3 的化学式为 $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 。

6) 1mol 的 5) 中形成的 $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 中再掺入 $x\text{mol NiO}$ ，发生置换反应：

$2\text{NiO} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{Ni}_{\text{Al}}' + 2\text{O}_o + V_o''$ 。则 Al_2O_3 的化学式为 $\text{Al}_{2-x-y}\text{Cr}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\frac{1}{2}y}$ 。用电中性条件检验：

$$3(2-x-y)+3x+2y-2(3-0.5x)=0。$$

3.3.3 化合物密度计算

定义化合物的密度为单位晶胞内所有原子总质量与单位晶胞体积的商。若用 ρ 表示密度，用 W 表示单位晶胞内所有原子总质量，用 V 表示单位晶胞体积，则有 $\rho = \frac{W}{V}$ （单位： g/cm^3 ）。可以看出，要求出化合物密度，需知道晶体类型和晶格常数（可通过 x 射线衍射得到）。

设一个晶胞中有 i 个原子，则：

$$W = \sum_i W_i = \sum_i \frac{(\text{晶胞中}i\text{原子的位置数}) \cdot (\text{实际占据的分数}) \cdot (i\text{原子的原子量})}{N_A}$$

其中 N_A 为阿佛加德罗常数。

比如对于化学式为 $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ 的化合物，其基体是氧化锆，萤石结构，即一个晶胞中有 4 个锆离子和 8 个氧离子；化学式中各元素的下标反映其实际占据的分数（可以认为一个锆离子位置上有 0.85 个锆离子和 0.15 个钙离子，而两个氧离子位置上有 1.85 个氧离子，或一个氧离子位置上有 1.85/2 个氧离子）。

$$W_{\text{Zr}} = \frac{4 \times 0.85 \times 91.22}{N_A}, \quad W_{\text{Ca}} = \frac{4 \times 0.15 \times 40}{N_A}, \quad W_{\text{O}} = \frac{8 \times \frac{1.85}{2} \times 16}{N_A}$$

$$\rho = \frac{W_{Zr} + W_{Ca} + W_O}{V_{ZrO_2}} = 5.565 \text{ g/cm}^3$$

对致密的材料，计算出的结果和用阿基米德法测出的密度符合较好。注意式中氧离子的实际占据分数要按化学式中的下标除以 2 来计算，否则是错误的。

化合物的密度计算可用来判断在给定的化学式中，掺杂的物质是以填隙还是置换的形式进入基体的，因为填隙型和置换型化合物的密度不同，笼统来说，**置换型的密度较填隙型的小**。仍以氧化钙掺杂氧化锆为例，实验发现：1600℃时测出的密度符合置换型的计算密度，而 1800℃时测出的密度符合填隙型的计算密度；氧化钙掺杂浓度小时符合填隙型，而浓度大时符合置换型。图 3-8 所示的两条线分别为按照 CaO 完全填隙和完全置换计算出的理论密度随 CaO 浓度变化的趋势：

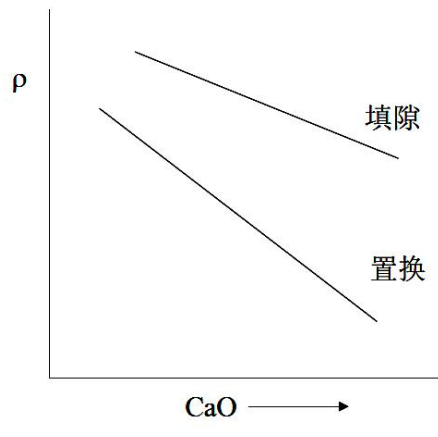


图 3-8ZrO₂ 中掺杂 CaO 后理论密度和 CaO 掺杂量之间的关系

其原因是温度升高使晶格松弛，从而填隙变得容易；而氧化钙浓度小时填隙为主，填隙达饱和后，再增多氧化钙只能发生置换。

可以先分别测出某化合物置换型和填隙型密度与掺杂物质浓度的曲线，这样，当给定该化合物的一个化学式时，先按照置换型来计算其理论密度，再按照化学式中给出的浓度查图，与实测的置换型密度相比：若接近，说明该化学式代表的是置换型；若相差较大，说明该化学式代表的是填隙型。也可以用阿基米德法测出样品的密度，与图线相比，与哪个符合就说明是什么型。

3.4 缺陷缔合

以上讨论了晶体中的缺陷产生，实际上，缺陷在一定条件下可以组合形成缺陷缔合。

考虑 NaCl 的热缺陷产生： $\text{NaCl} \rightarrow V_{\text{Na}}'' + V_{\text{Cl}}^{\bullet\bullet} + \text{Na}_s + \text{Cl}_s$ ，即 NaCl 中产生钠离子和氯离子空位，同时脱离晶格位置的钠离子和氯离子跑到了表面成为自由离子（式中用 s 代表 surface）。在一定条件下，有部分钠离子和氯离子空位组合形成缺陷缔合： $V_{\text{Na}}' + V_{\text{Cl}}^{\bullet} \rightarrow (V_{\text{Na}}' \cdot V_{\text{Cl}}^{\bullet})^x$ ，其中的 x 代表缔合的缺陷呈电中性。形成缺陷缔合的反应式的平

$$\text{平衡常数 } K = \frac{[V_{\text{Na}}' \cdot V_{\text{Cl}}^{\bullet}]}{[V_{\text{Na}}'] \cdot [V_{\text{Cl}}^{\bullet}]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad \text{式 3-4-1}$$

其中 k 为波尔兹曼常数， ΔG_a 代表一个缺陷缔合的缔合能。

由肖脱基缺陷的浓度与生成能关系： $[V_{\text{Na}}'] \cdot [V_{\text{Cl}}^{\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{kT}\right)$ ，其中 ΔG_s 为一个肖脱基缺陷的生成能。代入式 3-4-1，得到：

$$[V_{\text{Na}}' \cdot V_{\text{Cl}}^{\bullet}] = \exp\left(-\frac{\Delta G_a + \Delta G_s}{kT}\right) \quad \text{式 3-4-2}$$

这里的生成能和缔合能实际上是吉布斯自由能变的含义，由热力学中吉布斯自由能变与焓变和熵变的关系，有：

$\Delta G_a = \Delta h_a - T \bullet \Delta S_a$, $\Delta G_s = \Delta h_s - T \bullet \Delta S_s$ 。其中的 ΔS_a 又称作“位形熵”， Δh_a 又称作“相互作用能”。将上述关系代入式 3-4-2 得：

$$[(V_{Na}^{\bullet} \cdot V_{Cl}^{\bullet})] = \exp\left(\frac{\Delta S_a + \Delta S_s}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_a + \Delta h_s}{kT}\right)$$

令 $K' = \exp\left(\frac{\Delta S_a + \Delta S_s}{k}\right)$ ，因为熵变在一定范围内随温度变化不大，可以认为 K' 是个与温度无关的常数，则

$$[(V_{Na}^{\bullet} \cdot V_{Cl}^{\bullet})] = K' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_a + \Delta h_s}{kT}\right) \text{ 式 3-4-3}$$

如果再考虑到相互作用能 Δh_a 与一些微观量的关系，我们有：

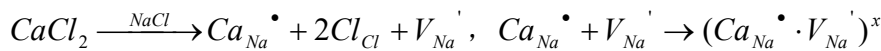
$$\Delta h_a \approx -\frac{q_1 \cdot q_2}{R \cdot \epsilon} (eV) \text{ 式 3-4-4}$$

其中 q_1 和 q_2 分别为缔合的两缺陷带电荷数，单位为电子电量； R 为两相邻缺陷间的距离，可以用原子间距代替，

单位为埃 (\AA)； ϵ 为晶体的静态介电常数。 Δh_s 通常是可测的。这样就把缺陷缔合的浓度与微观量联系起来了。

从式 3-4-2 中还可以看出：温度升高使热骚动加剧，从而促进肖脱基缺陷的生成而有利于缺陷缔合；另外，缺陷缔合能为负绝对值较大的，有利于缺陷缔合。缺陷缔合有多种，也不一定是电中性，现举例如下：

1) 向 $NaCl$ 中加入 $CaCl_2$ ：



2) 向 CdF_2 中加入 Sm^{3+} ： $Sm_{Cd}^{\bullet} + F_i^{\bullet} \rightarrow (Sm_{Cd}^{\bullet} \cdot F_i^{\bullet})^x$

这里氟离子虽然是阴离子，但是由于它半径小，容易进入间隙，故形成了 F_i^{\bullet} 。对硼、碳离子等也有此规律。

3) 向 ZnS 中加入 Al^{3+} ： $Al_{Zn}^{\bullet} + V_{Zn}^{\bullet} \rightarrow (Al_{Zn}^{\bullet} \cdot V_{Zn}^{\bullet})^{\bullet}$

这就是一个带电的缺陷缔合。

3.5 电子结构（电子与空穴）

3.5.1 能带结构和电子密度

导体、半导体和绝缘体的电子能带结构如图 3-9。

可见导体的价带和导带是有重叠的，在外电场的作用下，大量共有化电子很易获得能量，集体定向流动形成电流，从能级图上来看，是因为其共有化电子很易从低能级跃迁到高能级上去。

半导体的价带和导带之间有较窄的能隙，称为禁带，一般禁带宽度 $E_g < 2eV$ ；绝缘体的禁带则较宽，从能级图上来看，是因为满带与空带之间有一个较宽的禁带（ E_g 约 3~6eV），共有化电子很难从低能级（满带）跃迁到高能级（空带）上去。正是由于这种电子结构的差异，才有导电性能的差异。当外电场非常强时，它们的共有化电子还是能越过禁带跃迁到上面的空带中的，绝缘体和半导体可能会发生击穿。

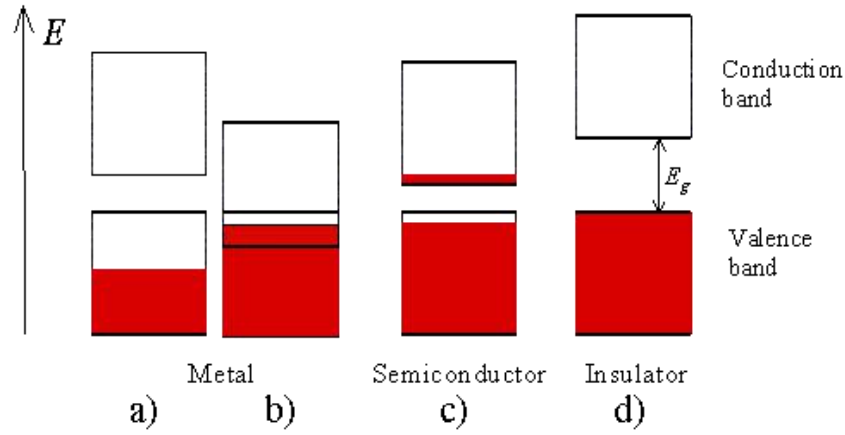


图 3-9 导体、半导体和绝缘体的能带结构

由固体物理的知识，半导体中受激的电子浓度 n_e 是与导带中的有效态密度 N_C 、导带底的能级 E_C 、费米能级 E_f 和温度 T 等有关的，可用下式表述：

$$n_e = N_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_f}{kT}\right) \text{ 式 3-5-1}$$

其中的 $N_C = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ ， m_e^* 是电子的有效质量， h 是普朗克常数；当 $T = 300K$ 时，硅的

N_C 为 $2.8 \times 10^{19} / cm^3$ ，砷化镓的 N_C 为 $4.7 \times 10^{17} / cm^3$ 。

对于被激发的电子空穴浓度，也有：

$$n_p = N_V \exp\left(-\frac{E_f - E_V}{kT}\right) \text{ 式 3-5-2}$$

其中价带中空穴的态密度 $N_V = 2 \cdot \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$ ， m_h^* 是空穴的有效质量，当 $T = 300K$ 时，求出硅的

N_V 为 $1.04 \times 10^{19} / cm^3$ ，砷化镓的 N_V 为 $7.0 \times 10^{18} / cm^3$ 。对本征半导体， $m_e^* = m_h^*$ 。

3.5.2 掺杂后的点缺陷的局域能级

在本征半导体如 Si ($E_g = 1.09eV$) 或 Ge ($E_g = 0.71eV$) 中进行不等价掺杂，形成的点缺陷处在禁带中接近导带底或价带顶的局域能级上，使价电子受激到导带中或使空穴受激到价带中变得容易，大大增加了受激的电子或空穴的数量。

1) Ge 中加入 VA 族的 A_s ：由于 Ge 是 VI 族元素，外层有四个电子，而 A_s 是 VA 族，外层有五个电子，进入 Ge 的晶格后，多余的电子成为非局域性的“准自由电子”，或者说：形成的 As_{Ge}^x 缺陷的能级距导带底很近，容易受激而使该“准自由电子”跃迁到导带中，对电导形成贡献。见图 3-10

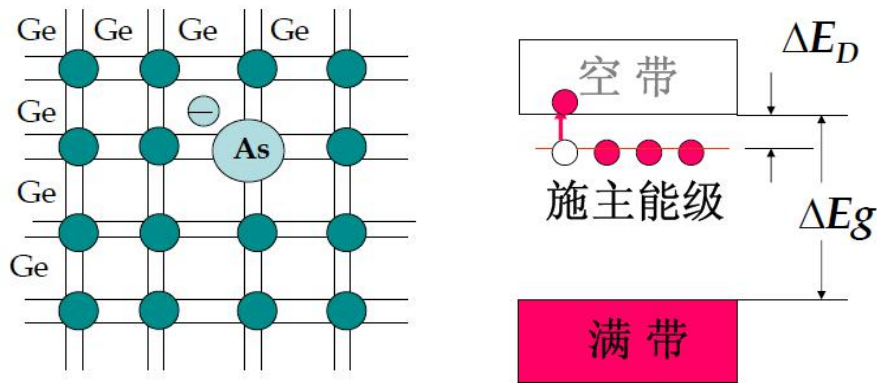


图 3-10 半导体的 N 型掺杂

可以用 $As_{Ge}^x + E_D \rightarrow As_{Ge}^\bullet + e'$ 来描述这一过程，此式中的 E_D 就是 As_{Ge}^x 缺陷所处的局域能级距离导带底的能隙，实验测出 $E_D = 0.0127eV \ll E_g(Ge)$ 。也就是说，由于 As 的掺杂，产生了局域能级，使得电子被激发到导带中去变得容易了。类似于 As_{Ge}^x 这样能提供“准自由电子”的缺陷叫“施主缺陷”，对应的 As 掺杂 Ge 是 n 型半导体。

2) Ge 中加入 IIIA 族的 B: B 的外层有 3 个电子，B 进入 Ge 的晶格后，容易使价带中的电子被激至一距离价带顶很近的局域能级上去，形成 B_{Ge}^+ 缺陷，同时在价带内形成空穴。见图 3-11

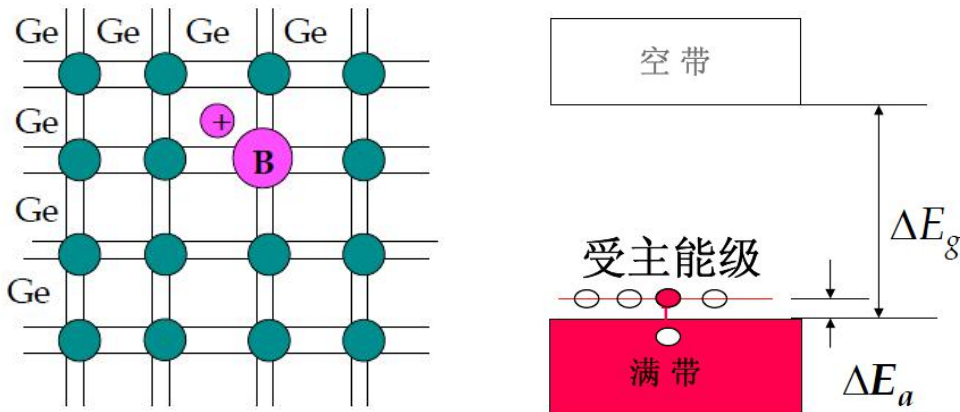


图 3-11 半导体的 P 型掺杂

用 E_a 表示 B_{Ge}^+ 缺陷所在能级与价带顶的能隙，测出的 $E_a = 0.0104eV \ll E_g(Ge)$ 。也就是说，由于 B 的掺入，产生了局域能级，使得空穴被激发到价带中去变得容易了。类似于 B_{Ge}^+ 这样能“吸引”价带中的电子而在价带中产生空穴的缺陷叫“受主缺陷”，对应的 B 掺杂 Ge 是 p 型半导体。

类似的例子还有很多，比如： ZnS 在真空中加热，会由于 S 的逸出而在晶体内留下硫空位和准自由电子： $Vs + 2e' \rightarrow Vs''$ ，形成的 Vs'' 就是一个施主缺陷；但若 ZnS 在硫蒸气中加热，就会产生锌空位和空穴： $V_{Zn} + 2h^\bullet \rightarrow V_{Zn}^{\bullet\bullet}$ ，或者说 $V_{Zn}^{\bullet\bullet}$ 提供空穴，自身变成 V_{Zn} ，则 V_{Zn} 就是一个受主缺陷。见图 3-12

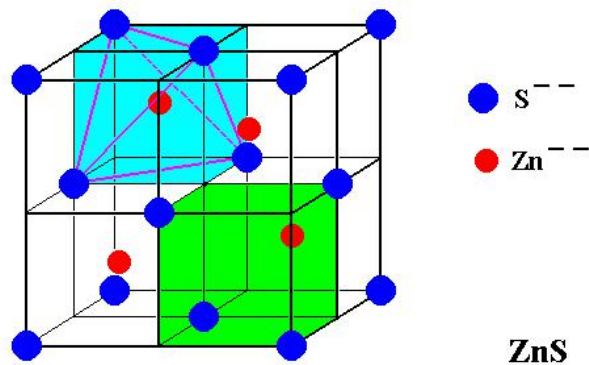
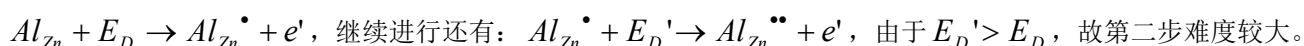
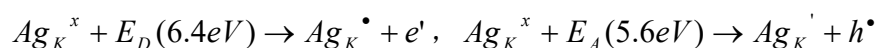


图 3-12 硫化锌的结构示意图

若将 Al^{3+} 加入 ZnS 中，由于是不等价掺杂，情况类似于 Ge 中加入 As：



若将 Ag^+ 加入 KCl 中，生成 Ag_K^x 缺陷。此缺陷既可以给出电子到导带，也可以“吸引”价带中的电子从而在价带中形成空穴，故称为“两性缺陷”（amphoteric defects）。表达式为：



有关的趣味知识：

向掺杂的化合物或某些能产生准自由电子的非化学计量化合物（如 TiO_2 ）提供光、热等能量时，受激产生的准自由电子或空穴相当于处在电离态，有强氧化性。利用这种性质可制成有自净化和抑菌功能的材料如自净化玻璃等。这种玻璃在光照下会由于准自由电子或空穴的激发而使有机物、油污等不易附着，也叫“光催化效果”。

3.6 半导体的光学性质

如果用适当波长的光照射半导体，那么电子在吸收了光子后将由价带跃迁到导带，而在价带上留下一个空穴，这种现象称为光吸收。半导体材料吸收光子能量转换成电能是光电器件的工作基础。光垂直入射到半导体表面时，进入到半导体内的光强遵照吸收定律：

$$I_x = I_0(1-r)e^{-\alpha x}$$

式中， I_x ：距离表面 x 远处的光强； I_0 ：入射光强； r ：材料表面的反射率； α ：材料吸收系数，与材料、入射光波长等因素有关；

3.6.1 本征吸收

半导体吸收光子的能量使价带中的电子激发到导带，在价带中留下空穴，产生等量的电子与空穴，这种吸收过程叫本征吸收。

要发生本征光吸收必须满足能量守恒定律，也就是被吸收光子的能量要大于禁带宽度 E_g ，即

$$h\nu \geq E_g \quad (3-6-1)$$

从而有

$$\nu_0 \geq E_g/h$$

$$\lambda_0 \leq h/E_g = 1.24 \mu m \cdot eV/E_g$$

其中 h 是普朗克常量， ν 是光的频率， C 是光速， ν_0 ：材料的频率阈值， λ_0 ：材料的波长阈值，表 3-2 列出了常见半导体材料的波长阈值。

表 3-2 几种重要半导体材料的波长阈值

材料	温度/K	E_g /eV	$\lambda/\mu\text{m}$	材料	温度/K	E_g /eV	$\lambda/\mu\text{m}$
Se	300	1.8	0.69	InSb	300	0.18	6.9
Ge	300	0.81	1.5	GaAs	300	1.35	0.92
Si	290	1.09	1.1	Gap	300	2.24	0.55
PbS	295	0.43	2.9				

电子被光激发到导带而在价带中留下一个空穴，这种状态是不稳定的，由此产生的电子、空穴称为非平衡载流子。隔了一定时间后，电子将会从导带跃迁回价带，同时发射出一个光子，光子的能量也由式（3-6-1）决定，这种现象称为光发射。光发射现象有许多的应用，如半导体发光管、半导体激光器都是利用光发射原理制成的，只不过其中非平衡载流子不是由光激发产生，而是由电注入产生的。发光管、激光器发射光的波长主要由所用材料的禁带宽度决定，如半导体红色发光管是由 GaP 晶体制成，而光纤通讯用的长波长（1.5 μm ）激光器则是由 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ 或 $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 合金制成的。

3.6.2 非本征吸收

[各种非本征吸收的示意图，表示出不同能量光子的不同吸收]。非本征吸收包括杂质吸收、自由载流子吸收、激子吸收和晶格吸收等。

3.6.3 杂质吸收

杂质能级上的电子（或空穴）吸收光子能量从杂质能级跃迁到导带（空穴跃迁到价带），这种吸收称为杂质吸收。杂质吸收的波长阈值多在红外区或远红外区。

3.6.4 自由载流子吸收

导带内的电子或价带内的空穴也能吸收光子能量，使它在本能带内由低能级迁移到高能级，这种吸收称为自由载流子吸收，表现为红外吸收。

3.6.5 激子吸收

价带中的电子吸收小于禁带宽度的光子能量也能离开价带，但因能量不够还不能跃迁到导带成为自由电子。这时，电子实际还与空穴保持着库仑力的相互作用，形成一个电中性系统，称为激子。能产生激子的光吸收称为激子吸收。这种吸收的光谱多密集与本征吸收波长阈值的红外一侧。

3.6.6 晶格吸收

半导体原子能吸收能量较低的光子，并将其能量直接变为晶格的振动能，从而在远红外区形成一个连续的吸收带，这种吸收称为晶格吸收。

半导体对光的吸收主要是本征吸收。对于硅材料，本征吸收的吸收系数比非本征吸收的吸收系数要大几十倍到几万倍。

不是所有的半导体都能发射光。例如：最常见的半导体硅和锗就不能发射光，这是由它们的能带性质所决定的。它们的能带称为间接能带，电子从导带通过发射光跃迁到价带的几率非常小，而只能通过其它方式，如同时发射一个声子跃迁至价带。因此硅和锗这两种在微电子器件中已得到广泛应用的材料，却不能用作光电子材料。其它的III-V族化合物，如 GaAs、InP 等的能带大部分是直接能带，能发射光，因此被广泛用来制作发光管和激光器。目前科学家正在努力寻求能使硅发光的方法，例如制作硅的纳米结构、超晶格微结构，如果能够成功，则将使微电子器件、光电子器件都做一个硅片上，能大大提高效率，降低成本，这称为光电集成。

3.6.7 半导体的光学性质有如下特点

1) 绝缘体的禁带宽度大，纯净的离子晶体大致为几个电子伏特以上，三氧化二铝为 9eV，氯化钠为 8eV，所以从可见光到红外区不会发生光吸收，是透明的，但对紫外光不透明。

2) 掺杂后造成部分较低的局域能级，如 Cr^{3+} 有未充满的电子组态 $3d^5 4s^1$ ，形成局域能级（1.7eV），可以吸收较高能量的光（蓝、绿光），造成氧化铝显红颜色。

3.6.8 发光二极管

发光二极管是由III-IV族化合物，如 GaAs（砷化镓）、GaP（磷化镓）、GaAsP（磷砷化镓）等半导体，其核心是 PN 结。因此它具有一般 P-N 结的 I-N 特性，即正向导通，反向截止、击穿特性。此外，它还具有发光特性。在正向电压下，电子由 N 区注入 P 区，空穴由 P 区注入 N 区。进入对方区域的少（少子）一部分与多数载流子（多子）复合而发光，如图 3-13 所示。

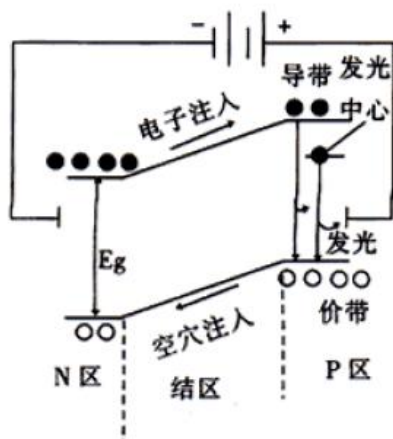


图 3-13PN 结发光二极管示意图

假设发光是在 P 区中发生的，那么注入的电子与价带空穴直接复合而发光，或者先被发光中心捕空穴复合发光。除了这种发光复合外，还有些电子被非发光中心（这个中心介于导带、价带中间附近而后再与空穴复合，每次释放的能量不大，不能形成可见光。发光的复合量相对于非发光复合量的比越大光量子效率越高。由于复合是在少数扩散区内发光的，所以光仅在靠近 PN 结面数微米以内产生。

P-N 结的辐射发光特点：

- (1) 受激发电子越过能隙（禁带）与空穴结合，会发生半导体发光；
- (2) N 型半导体导带中有电子，价带中无空穴，故不发光；
- (3) P 型半导体价带中有空穴，导带中无自由电子，也不发光；
- (4) n 与 p 型半导体结合成为 p-n 结处使得电子与空穴复合发光；
- (5) 一般要在 p-n 结处施加一个小的正向偏压。

3.6.9 光导电现象

在光线作用，电子吸收光子能量从键合状态过渡到自由状态，而引起材料电导率的变化，这种现象被称为光电导效应。当光照射到半导体材料时，材料吸收光子的能量，使非传导态电子变为传导态电子，引起载流子浓度增大，因而导致材料电导率增大。具有如下特点：

- (1) 由于光激发造成自由电子和空穴均可成为载流子，对光导电产生贡献；
- (2) 半导体材料中载流子存在激发、复合、俘获等现象；
- (3) 被光激发的载流子可被复合中心消灭，也会在被消灭前在外电场的作用下运动一段距离；
- (4) 外电场强度越大，则自由电子的漂移距离就增大。

当光照射到半导体材料上时，价带中的电子受到能量大于或等于禁带宽度的光子轰击，并使其由价带越过禁带跃入导带，如图，使材料中导带内的电子和价带内的空穴浓度增加，从而使电导率变大。

半导体无光照时为暗态，此时材料具有暗电导；有光照时为亮态，此时具有亮电导。如果给半导体材料外加电压，通过的电流有暗电流与亮电流之分。亮电导与暗电导之差称为光电导，亮电流与暗电流之差称为光电流。设： τ ：在激发态停留时间称为载流子寿命； n ：载流子数量/单位体积。暗态下，单位时间内被复合中心消灭的电子数 n/τ ，在平衡状态下，产生的载流子密度与被消灭的相等。 A ：单位体积单位时间热激发产生的载流子数

$$A = n_0/\tau$$

亮态下，即存在光照时， $B = \Delta n/\tau$ ， $A + B = (n + \Delta n)/\tau$ ， N ：单位体积中复合中心的数目（ $N = n_0 + \Delta n$ ）， V ：载流子的漂移速度， S ：载流子漂移的截面积

$$\tau = \frac{1}{NVS} \text{ cm}^{-3} \text{ 则 } A + B = (n_0 + \Delta n)NVS$$

$$\therefore n_0 + \Delta n = [(A + B)/VS]^{1/2}$$

对于绝缘体

$$n_0 \ll \Delta n, A \ll B$$

$$\Delta n \approx (B / NS)^{1/2}$$

$$\Delta \sigma (\text{光电导率}) = \Delta n e \mu (\text{电子迁移速度})$$

3.6.10 光电导弛豫过程

光电导材料从光照开始到获得稳定的光电流是要经过一定时间的。同样光照停止后光电流也是逐渐消失的。这些现象称为弛豫过程或惰性。

对光电导体受矩形脉冲光照时，常有上升时间常数 τ_r 和下降时间常数 τ_f 来描述弛豫过程的长短。 τ_r 表示光生载流子浓度从零增长到稳态值 63% 时所需的时间， τ_f 表示从停光前稳态值衰减到 37% 时所需的时间。

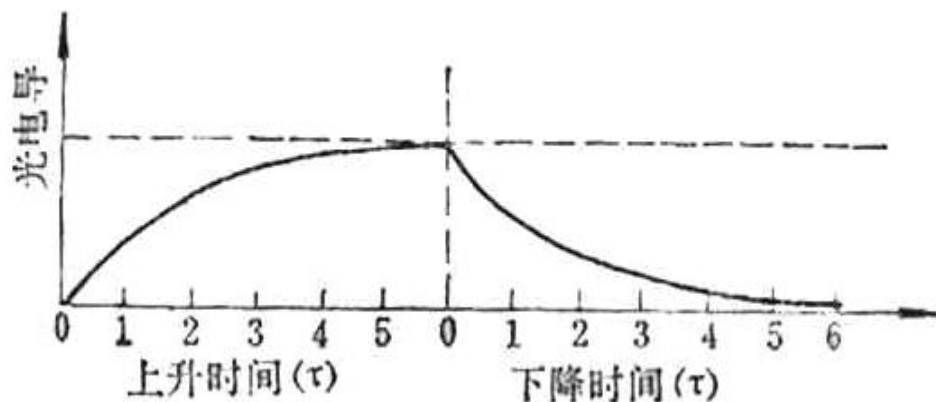


图 3-14 矩形脉冲光照弛豫过程图

当输入光功率按正弦规律变化时，光生载流子浓度（对应于输出光电流）与光功率频率变化的关系，是一个低通特性，说明光电导的弛豫特性限制了器件对调制频率高的光功率的响应：

$$\Delta n = \frac{\Delta n_0}{\sqrt{1 + (\omega \tau)^2}}$$

Δn_0 : 中频时非平衡载流子浓度， ω : 圆频率， $\omega = 2\pi f$ ， τ : 非平衡载流子平均寿命，在这里称时间常数。

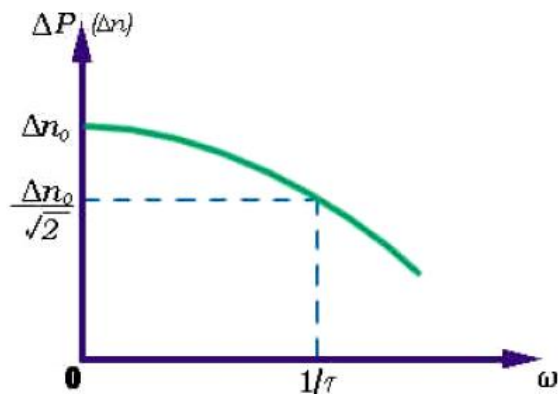


图 3-15 正弦光照弛豫过程图

可见 Δn 随 ω 增加而减小，当 $\omega = 1/\tau$ 时， $\Delta n = \Delta n_0 / \sqrt{2}$ ，称此时 $f = 1/2\pi\tau$ 为上限截止频率或带宽。

光电增益与带宽之积为一常数， $Mf = (\tau_n / t_n + \tau_p / t_p) \cdot (1/2\pi\tau) = (1/t_n + 1/t_p) \cdot (1/2\pi) = \text{常数}$ 。表明材料的光电灵敏度与带宽是矛盾的：材料光电灵敏度高，则带宽窄；材料带宽宽，则光电灵敏度低。此结论对光电效应现象有普遍性。

基于光导电效应的光电器件有光敏电阻(光电导型)和反向工作的光敏二极管、光敏三极管(光电导结型)。

①光敏电阻(光导管): 光敏电阻是一种电阻元件，具有灵敏度高，体积小，重量轻，光谱响应范围宽，机械强度高，耐冲击和振动，寿命长等优点。下图为光敏电阻的工作原理图。在黑暗的环境下，它的阻值很高，当受到光照并且光辐射能量足够大时，光导材料禁带中的电子受到能量大于其禁带宽度 ΔE_g 的光子激发，由价带越过禁带而跃迁到导带，使其导带的电子和价带的空穴增加，电阻率变小。光敏电阻常用的半导体材料有硫化镉(CdS , $\Delta E_g = 2.4eV$)和硒化镉($CdSe$, $\Delta E_g = 1.8eV$)。

②光敏二极管和光敏三极管: 光敏管的工作原理与光敏电阻是相似的，其差别只是光照在半导体结上而已。

第 4 章 扩散与物质迁移

当物体内部存在某一组分的浓度(或分压)差时, 凭借分子的无规则热运动使该组分由高浓处向低浓处迁移的过程, 称为分子扩散或分子传质, 简称扩散。固态物质之间能够进行反应并且具有相当的反应速度, 是需要具备一定条件的, 并且由许多因素来决定。最主要的外因条件是温度和在某温度下的保温时间; 内在因素是固态物质的质点具有扩散作用——质点迁移。烧结过程的关键是质点的迁移, 如果没有质点的迁移就无法实现烧结。根据物质表面的结构学说, 晶体内部具有键强的不一致性, 而表面层键强的一致性最为显著, 所以表面层的质点具有更大的不稳定性, 一旦获得足够的能量就很容易迁移。

4.1 扩散定律

反映扩散规律的基本公式为菲克第一和第二定律:

菲克第一定律: $\vec{J} = -\vec{D} \cdot \vec{\nabla} C$, 式中的 \vec{J} 是扩散通量, 单位为 $g/(cm^2 \cdot sec)$ 或 $mol/(cm^2 \cdot sec)$; C 是扩散物质的浓度; 负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反。第一定律适用于稳态扩散的情况, 对三维扩散, $\vec{J} = -(D_x \frac{\partial C}{\partial x} + D_y \frac{\partial C}{\partial y} + D_z \frac{\partial C}{\partial z})$; 对一维扩散, $\vec{J} = -D_x \frac{\partial C}{\partial x}$ 。

菲克第二定律: $\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla}^2 \cdot (D \cdot C) - V \cdot \vec{\nabla} \cdot C + R_A$, 描述了浓度随时间的变化规律。式中右边的第一项表示直接和物质的扩散性质有关的影响; 第二项表示体系运动的影响; 第三项表示体系中化学反应的影响。

4.1.1 引入: 物质流——菲克第一定律

稳态扩散: 介质中的扩散物质的浓度梯度不随时间、空间变化的扩散, 称为稳态扩散。对于一维扩散

$$W_{Ax} = -D_A \frac{\partial \rho_A}{\partial x}$$

式中 W_{Ax} 为 A 在 X 方向上的质量流通量, 单位为 $g/(cm^2 \cdot sec)$, ρ_A 为扩散介质中单位体积中 A 的质量, 单位为 g/cm^3 ,

D_A 为 A 的扩散系数, 单位为 cm^2/s 。又可表述为:

$$J_{Ax} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

式中 J_{Ax} 为 A 在 X 方向上的摩尔通量, 单位为 mol/cm^2s ; C_A 为扩散介质中单位体积中 A 的摩尔数, 单位为 mol/cm^3 ; D_A 为 A 的扩散系数, 单位为 cm^2/s 。

如果 ρ_A^* 表示 A 物质在体系中的质量分数, ρ 为体系总密度, 则有:

$$W_{Ax} = -D_A \rho \frac{\partial \rho_A^*}{\partial x}$$

如果 N_A 表示 A 的摩尔分数, C 表示单位体积的总摩尔数, 则有:

$$J_{Ax} = -D_A C \frac{\partial N_A}{\partial x}$$

上述讨论均为一维扩散的情况, 对于一般情况下的三维扩散, 菲克第一定律的表达式为:

$$\vec{J} = -\vec{D} \cdot \vec{\nabla} C$$

4.1.2 非稳态扩散——菲克第二定律

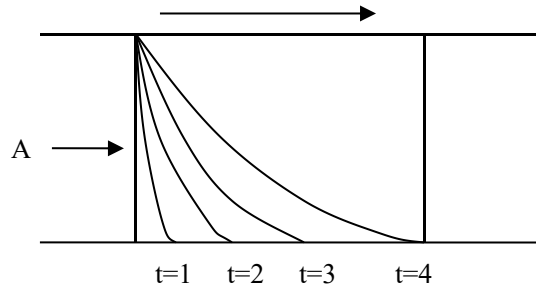


图 5.1 非稳态扩散示意图

在扩散体系中，扩散物质的浓度分布随时间和空间而改变的扩散，称为非稳态扩散。

$$-\frac{\partial J_{Ax}}{\partial x} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

$$J_{Ax} = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \text{ 代入得}$$

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

固定参照系中非稳态扩散 $\vec{\nabla} (D \vec{\nabla} C) + kC^n = \frac{\partial C}{\partial t}$

但实际中很多情况下必须考虑移动参照系的非稳态扩散问题，如：

- ①CVD 制膜、粉体， $A(g)+B(g)=C(s)+D(g)$ ；
- ②反应釜中流动的反应物质；
- ③金属的冶炼过程；
- ④在流动气体冲刷下腐蚀问题等等。

在这些情况下同时存在有扩散、化学反应和宏观运动。

在一般情况下，体系通常总体流动，并伴随有化学反应，考虑流动介质中的扩散问题，二元体系 A、B，B 为介质，A 为扩散组元，扩散系数 D_{AB} ， \vec{n}_A 、 \vec{n}_B 分别表示 A 和 B 的通量， ρ 为体系总密度， ρ_A 为 A 的质量密度，令 $w_A = \rho_A / \rho$ ，则物质总移动速度：

$$\vec{n} = \vec{n}_A + \vec{n}_B$$

$$\vec{n}_A = -D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A + w_A (\vec{n}_A + \vec{n}_B)$$

$$\vec{n}_A = n_{Ax} i + n_{Ay} j + n_{Az} k$$

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k$$

$$J_A = -D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z &= (n_{Ax} \Big|_x - n_{Ax} \Big|_{x+\Delta x}) \Delta y \Delta z + (n_{Ay} \Big|_y - n_{Ay} \Big|_{y+\Delta y}) \Delta z \Delta x \\ &+ (n_{Az} \Big|_z - n_{Az} \Big|_{z+\Delta z}) \Delta x \Delta y + R_A \cdot \Delta x \Delta y \Delta z \end{aligned}$$

两边同除以 $\Delta x \Delta y \Delta z$ ：

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A + R_A$$

对于 (5-1) 式两边加 $\vec{\nabla}$ 算子点积,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = \vec{\nabla}(-D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A) + \vec{n}_A \cdot \vec{\nabla} w_A + w_A \vec{\nabla} \cdot \vec{n}$$

$$\vec{n} / \rho = \vec{v}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_A + \rho_A \vec{\nabla} \cdot \vec{v} - \vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A)$$

对于连续介质, 应用 Laplas 方程结论

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \frac{\partial}{\partial x} v_x + \frac{\partial}{\partial y} v_y + \frac{\partial}{\partial z} v_z = 0$$

$$\therefore \vec{\nabla} \cdot \vec{n}_A = \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_A - \vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A)$$

代入 (5-6) 式, 得

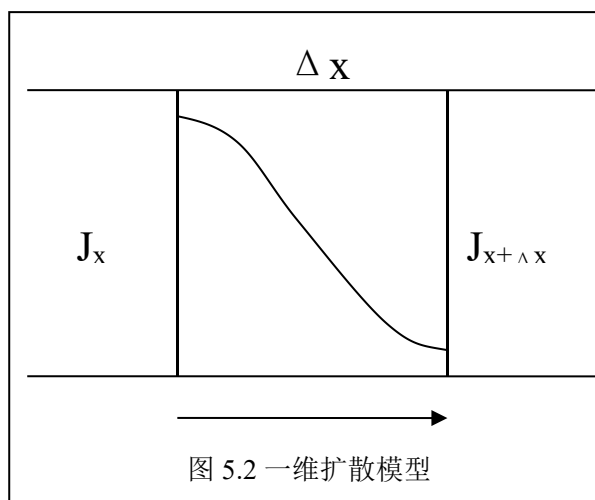
$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_A + \vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A) + R_A$$

其中第一项 $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} \rho_A$ 代表宏观流动, 第二项 $\vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} \rho_A)$ 代表微观扩散, 第三项 R_A 为化学反应速度。也可将两边同除以 A 的原子量 M_A , 得到:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\vec{v} \cdot \vec{\nabla} C_A + \vec{\nabla} (D_{AB} \vec{\nabla} C_A) + R'_A$$

上式便是菲克第二定律的一般表达形式, 其中 \vec{v} 为体系中总的移动速度, R'_A 为单位体积中 A 的反应速率。

4.1.3 求解扩散方程



对于一维扩散模型, 有

$$J_x = -D \frac{dC}{dx}$$

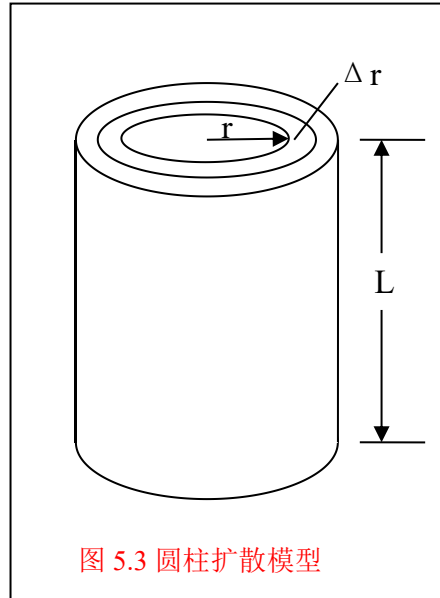
由上图得:

$$J_x \Big|_{x=x} A - J_x \Big|_{x=x+\Delta x} A = A \cdot \Delta x \frac{dC}{dt}$$

$$-\frac{dJ_x}{dx} = \frac{dC}{dt}$$

$$\therefore D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{dC}{dt} \quad (\text{即菲克第二定律})$$

对于稳态扩散，则



$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{dC}{dt} = 0$$

考虑圆柱状材料中的扩散情况，浓度沿径向存在梯度分布，（如右图）

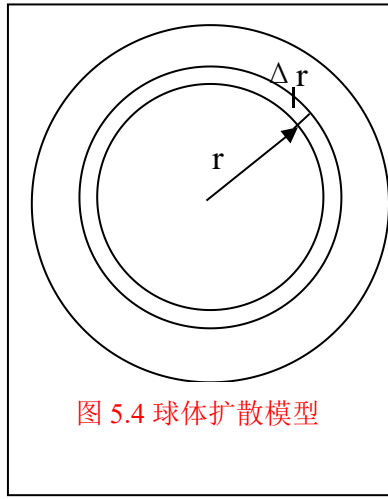
$$J_r \Big|_r 2\pi r L - J_r \Big|_{r+\Delta r} 2\pi(r+\Delta r)L = 2\pi r \cdot \Delta r L \frac{dC}{dt}$$

$$-\frac{dJ_r}{dr} = \frac{dC}{dt} \quad J_r = -D \frac{\partial C}{\partial r}$$

$$\therefore \frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{非稳态扩散})$$

$$\frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (\text{稳态扩散})$$

对于球形体系的扩散，浓度沿径向分布，（如右图）



$$J_r \Big|_r 4\pi r^2 - J_r \Big|_{r+\Delta r} 4\pi (r+\Delta r)^2 = 4\pi r^2 \cdot \Delta r \frac{dC}{dt}$$

$$\therefore \frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (\text{非稳态扩散})$$

$$\frac{D}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0 \quad (\text{稳态扩散})$$

1. 两端成分不受扩散影响的扩散偶

将质量浓度为 ρ_2 的 A 棒和质量浓度为 ρ_1 的 B 棒焊接在一起，焊接面垂直于 x 轴，然后加热保温不同时间，焊接面 ($x=0$) 附近的质量浓度将发生不同程度的变化，如图 5.5 所示。

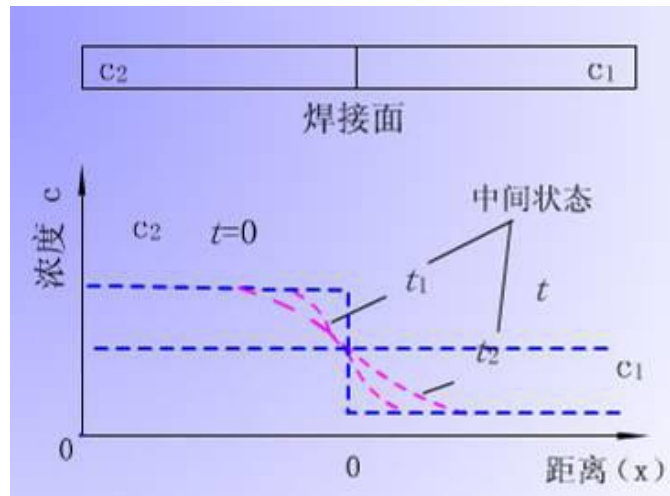


图 5.5 扩散偶的成分-距离曲线

质量浓度 ρ 随距离 x 和时间 t 变化的解析式为

$$\rho(x, t) = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

在界面处 ($x=0$)，则 $\operatorname{erf}(0) = 0$ ，所以

$$\rho_s = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}$$

若焊接面右侧棒的原始质量浓度 ρ_1 为零时，则 (5-13) 式简化为：

$$\rho(x, t) = \frac{\rho_2}{2} [1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)]$$

而界面上的浓度等于 $\rho_2/2$ 。

2. 一端成分不受扩散影响的扩散体

低碳钢高温奥氏体渗碳是提高钢表面性能和降低生产成本的重要生产工艺。此时，原始碳质量浓度为 ρ_0 的渗碳零件可被视为半无限长的扩散体，即远离渗碳源的一端的碳质量浓度在整个渗碳过程中不受扩散的影响，始终保持碳质量浓度为 ρ_0 。

假定渗碳一开始，渗碳源一端表面就达到渗碳气氛的碳质量浓度 ρ_s ，则：

$$\rho(x,t) = \rho_s - (\rho_s - \rho_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

如果渗碳零件为纯铁（ $\rho_0=0$ ），则上式简化为：

$$\rho(x,t) = \rho_s [1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)]$$

在渗碳中，常需要估算满足一定渗碳层深度所需要的时间，则可根据（5-14）式求出。

3. 衰减薄膜源

在金属 B 的长棒一端沉积一薄层金属 A，将这样的两个样品连接起来，就形成在两个金属 B 棒之间的金属 A 薄膜源，然后将此扩散偶进行扩散退火，那么在一定的温度下，金属 A 溶质在金属 B 棒中的浓度将随退火时间 t 而变。

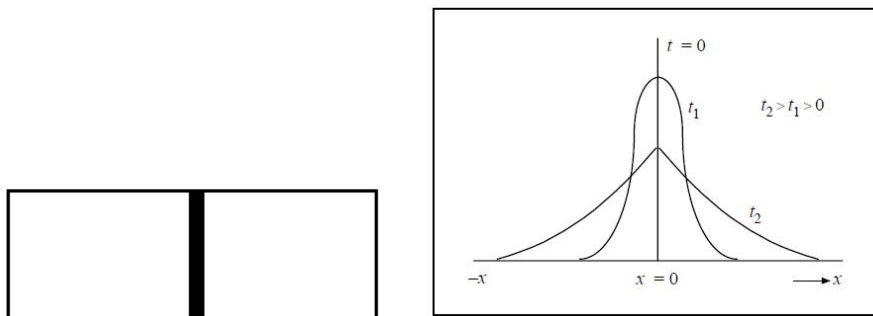


图 5.6 衰减薄膜源扩散示意图

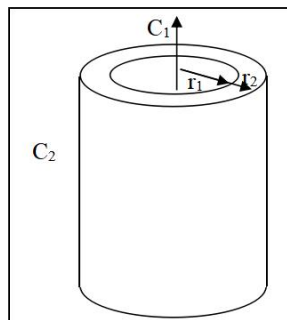
当扩散系数与浓度无关时，这类扩散偶的方程解是下面的形式：

$$\rho = \frac{k}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

式中 k 是待定常数。通过对上式微分就可知其是菲克第二定律的解。

4.1.4 例题

例 1：如右图所示管道，内径为 r_1 ，外径为 r_2 ，将含碳气体通入管内，管内气体碳的浓度为 C_1 ，外部浓度为 C_2 ， $C_1 > C_2$ ，假设为稳态扩散，试求解扩散方程。



解：稳态扩散方程为

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC}{dr} \right) = 0$$

$$\text{令 } r \frac{dC}{dr} = A, \text{ 则: } C = A \ln r + A_1$$

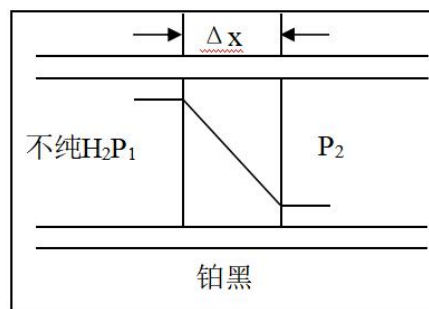
$$C = C_1 \quad r = r_1 \quad C_1 = A \ln r_1 + A_1$$

$$C = C_2 \quad r = r_2 \quad C_2 = A \ln r_2 + A_1$$

$$\therefore A = \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad A_1 = C_2 - \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \ln r_2$$

$$\therefore C = \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \ln r + C_2 - \frac{C_1 - C_2}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \ln r_2$$

例 2：利用带有金属铂层的石英玻璃管对不纯氢气进行过滤净化，如右图所示。体系中存在如下反应： $H_2 \rightleftharpoons 2H$ ，试求解扩散方程。



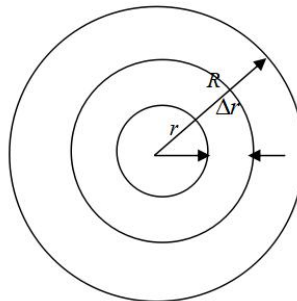
解：设反应的平衡常数为 K
根据西特华（Sievert）定律得：

$$C_1 = KP_1^{1/2}$$

$$C_2 = KP_2^{1/2}$$

$$\therefore J_x = -D \frac{C_2 - C_1}{\Delta x} = D \frac{C_1 - C_2}{\Delta x} = \frac{D}{\Delta x} (K\sqrt{P_1} - K\sqrt{P_2}) = \frac{KD}{\Delta x} (\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2})$$

例 3：在一个充满 A 物质的气体中放入多孔催化剂球，如右图所示，气体 A 在多孔介质表面发生催化反应 $A \rightarrow B$ ，球表面的 A 浓度为 C_{AS} ，求解催化转化表达式与催化效率。



解：反应速度 $n = -k' \cdot C_A \cdot a$

式中， a 为球得单位体积所具有得面积； k' 为反应速度常数。

在稳态下，扩散量等于消耗量，即：

$$4\pi(r + \Delta r)^2 J_r \Big|_{r+\Delta r} - 4\pi r^2 J_r \Big|_r + n \cdot 4\pi r^2 \Delta r = 0$$

两边同时除以 $4\pi r^2 \Delta r$ ，并令 $\Delta r \rightarrow 0$ ，

且有 $J_r = -D_{eff} \frac{\partial C_A}{\partial r}$ ，代入上式并整理得：

$$\frac{D_{eff}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = k' C_A a \quad (*)$$

边界条件：当 $r=R$ 时， $C_A=C_{AS}$ ，当 $r=0$ 时， C_A 为有限值

$$\text{令 } \frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{f(r)}{r}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} \cdot \frac{1}{C_{AS}} = \frac{1}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r} - \frac{f(r)}{r^2}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial r} = C_{AS} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial f(r)}{\partial r} - \frac{f(r)}{r^2} \right)$$

代入 (*) 式得：

$$\begin{aligned} & \frac{D_{eff}}{r^2} C_{AS} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \frac{\partial f(r)}{\partial r} - f(r) \right] \\ &= \frac{D_{eff}}{r^2} C_{AS} \left[\frac{\partial f(r)}{\partial r} + r \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} - \frac{\partial f(r)}{\partial r} \right] \\ &= \frac{D_{eff}}{r^2} C_{AS} \left(r \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} \right) \end{aligned}$$

$$\frac{D_{eff} C_{AS}}{r} \cdot \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} = k' C_A a$$

$$\therefore \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} = \frac{k'a}{D_{eff}} \cdot \frac{C_A \cdot r}{C_{AS}}$$

$$\text{令 } K = \frac{k'a}{D_{eff}}, \text{ 则 } \frac{\partial^2 f(r)}{\partial r^2} = K^2 f(r)$$

方程的解为：

$$f(r) = C_1 \frac{e^{Kr} - e^{-Kr}}{2} + C_2 \frac{e^{Kr} + e^{-Kr}}{2}$$

也可写成

$$f(r) = C_1 \cosh Kr + C_2 \sinh Kr$$

$$r=0 \text{ 时, } 0=C_1+0 \therefore C_1=0$$

$$r=R \text{ 时, } C_A=C_{AS}R=C_2 \sinh KR \therefore C_2 = \frac{R}{\sinh KR}$$

$$\therefore \frac{C_A}{C_{AS}} = \frac{R}{r} \frac{\sinh Kr}{\sinh KR} C_A = \frac{C_{AS}}{r} \cdot R \frac{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} r}{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R}$$

单位时间内 A 的消耗速度为

$$W_{AR} = -k'aC_{AS} \cdot \frac{4}{3}\pi R^3$$

单位时间内进入球内的 A 的物质的量为：

$$\begin{aligned} W_{AD} &= 4\pi R^2 \left(-D_{eff} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \Big|_{r=R} \\ &= -4\pi R^2 D_{eff} \left[\frac{C_{AS} R}{r^2} \frac{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} r}{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R} - \frac{C_{AS} R}{r} \frac{\cosh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} r}{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R} \cdot \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} \right] \\ &= -4\pi R^2 D_{eff} \left[-\frac{C_{AS}}{r^2} \frac{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} r}{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R} + \frac{C_{AS}}{r} \frac{\cosh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} r}{\sinh \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R} \cdot \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} \right] \Big|_{r=R} \\ &= -4\pi R^2 D_{eff} \left[-\frac{C_{AS}}{R} + C_{AS} \cdot \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} \coth \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R \right] \end{aligned}$$

催化效率

$$\begin{aligned} \eta = \frac{W_{AD}}{W_{AR}} &= \frac{-4\pi R^2 D_{eff} \left[-\frac{C_{AS}}{R} + C_{AS} \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} \coth \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R \right]}{-k'aC_{AS} \cdot \frac{4}{3}\pi R^3} \\ &= \frac{3D_{eff} \left[\sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R \coth \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R - 1 \right]}{k'aR^2} \end{aligned}$$

$$\text{令 } K' = \sqrt{\frac{k'a}{D_{eff}}} R, \text{ 则 } \eta = \frac{3(K' \coth K' - 1)}{K'^2}$$

整个过程分为两步，首先气体 A 扩散到球内，然后 A 在多孔介质内发生反应，故当扩散系数 D 增大时，催化效率 η 也增大，而当 $k'a$ 增大时，扩散成为控速环节， η 下降。

4.1.5 置换型固溶体中的扩散

碳在铁中的扩散是间隙型溶质原子的扩散，在这种情况下可以不涉及溶剂铁原子的扩散，因为铁原子扩散速率与原子直径较小、较易迁移的碳原子的扩散速率比较而言是可以忽略的。然而对于置换型溶质原子的扩散，由于溶剂与溶质原子的半径相差不会很大，原子扩散时必须与相邻原子间作置换，两者的可动性大致属于同一数量级，因此，必须考虑溶质和溶剂原子的不同扩散速率。

置换固溶体中的组元扩散通量仍具有菲克第一定律的形式：

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -\tilde{D} \frac{d\rho_1}{dx} \\ J_2 &= -\tilde{D} \frac{d\rho_2}{dx} \end{aligned} \right\}$$

只是用互扩散系数 \tilde{D} 来代替两种原子的扩散系数 D_1 和 D_2 。在上式中, J_1 和 J_2 的扩散方向是相反的。

4.1.6 扩散系数 D 与浓度相关时的求解

前面的求解中, 假设扩散系数 D 与浓度无关, 而实际上 D 往往随浓度而变化。例如, 在奥氏体中, 间隙原子碳的浓度增加, 则其扩散系数 D 也随之增加。因此菲克第二定律应写成下式:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)$$

要求出该偏微分方程解是很困难的。

玻尔兹曼引入参量 η , 使偏微分方程变为常微分方程:

$$-\frac{\eta}{2} d\rho = d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)$$

此时初始条件变为:

当 $t=0$ 时, 若 $\eta=+\infty$, 则 $\rho=\rho_0$;

若 $\eta=-\infty$, 则 $\rho=0$;

现求质量浓度为 ρ 时的扩散系数, 在 η 和 $-\eta$ 之间。对 η 式积分:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \eta d\rho = \int_0^{\rho_1} d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_1} - \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_0}$$

式中 $\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \left(D \sqrt{t} \frac{d\rho}{dx}\right)$

因为当 $\rho=0$ 时, $\frac{d\rho}{dx} = 0$, 则

$$\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=0} = 0$$

$$\text{所以 } D(\rho_1) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{d\rho}\right)_{\rho=\rho_1} \times \int_0^{\rho_1} x d\rho$$

侯野确定了 $\int_0^{\rho_1} x d\rho$ 中 $x=0$ 的平面位置, 该面称为侯野面, 即:

$$\int_0^{\rho_0} \eta d\rho = \frac{1}{\sqrt{t}} \int_0^{\rho_1} x d\rho = 0$$

上式表明, 在 $x=0$ 平面两侧组元的扩散通量相等, 方向相反, 此时扩散的净通量为零, 也就是侯野面两侧的影线面积相等。应注意的是, 只有当扩散偶的体积不变时, 侯野面才与原始焊接面重合。总而言之, 侯野面就是扩散偶中通过它的两组元的反向通量相等的平面。

4.2 扩散驱动力 (淌度)

在介绍扩散驱动力之前, 首先引入淌度的概念。

淌度: 作用在 i 物质上单位力 F_i 时, i 物质所具有的迁移速度。

μ_i : i 物质的化学位, 则 $F \propto -\frac{\delta \mu_i}{\delta x}$, 若 i 还受电场力, 则 $F \propto -\frac{\delta \psi}{\delta x}$

$$v_i = B_i F_i = -B_i \frac{1}{N_A} \frac{\delta \mu_i}{\delta x}$$

$$B_i = -\frac{\text{速度}}{\text{力}} = -\frac{v_i}{\frac{1}{N_A} \frac{\delta \mu_i}{\delta x}}$$

$$J_i = v_i C_i = -B_i \frac{1}{N} \frac{\delta \mu_i}{\delta x} C_i$$

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$$

$$\text{则 } J_i = -B_i \frac{1}{N} \frac{\delta \ln a_i}{\delta x} C_i RT$$

$$= B_i \frac{1}{N} \frac{\delta \ln a_i}{\delta \frac{C_i}{C}} \frac{\delta \frac{C_i}{C}}{\delta x} C_i RT \quad x_i : i \text{ 的摩尔分数}$$

$$\begin{aligned} J_i &= -B_i \frac{1}{N} \frac{\delta \ln a_i}{\delta x_i} \frac{dC_i}{dx} \frac{C_i}{C} RT \\ &= -B_i \frac{1}{N} \frac{\delta \ln a_i}{\delta x_i} \frac{dC_i}{dx} x_i RT \\ &= -B_i \frac{1}{N} \frac{\delta \ln a_i}{\delta \ln x_i} \frac{dC_i}{dx} RT \end{aligned}$$

$$\therefore D_i = B_i kT \frac{\delta \ln a_i}{\delta \ln x_i}$$

$$\ln a_i = \ln x_i + \ln r_i$$

$$\therefore D_i = B_i kT \left(1 + \frac{\delta \ln r_i}{\delta \ln x_i} \right)$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} 1 + \frac{\delta \ln r_i}{\delta \ln x_i} > 0 & \text{物质由高浓度} \rightarrow \text{低浓度扩散} \\ 1 + \frac{\delta \ln r_i}{\delta \ln x_i} = 0 & \text{理想} \\ 1 + \frac{\delta \ln r_i}{\delta \ln x_i} < 0 & \text{物质由低浓度} \rightarrow \text{高浓度扩散 (上坡扩散)} \end{array} \right.$$

淌度单位:

1) 绝对淌度: 是无限稀释溶液中带电离子在单位电场强度下的平均迁移速度。

$$B = \frac{V}{\frac{\partial \mu}{\partial x}} \quad \text{单位: } \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{erg/sec}} \right)$$

$$2) \text{ 化学淌度: } B = \frac{V}{\frac{1}{N} \frac{\partial \mu}{\partial x}} \quad \text{单位: } \left(\frac{\text{mol/cm}^2}{\text{J/sec}} \right)$$

$$3) \text{ 电学淌度: } B = \frac{V}{\frac{\partial \mu}{\partial x}} \quad \text{单位: } \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{V/sec}} \right) = \left(\frac{\text{cm/sec}}{\text{V/cm}} \right)$$

扩散的驱动力是体系中存在的化学位梯度。从微观角度考虑：体系中的 A 物质沿 x 方向扩散时，作用在每一个原子上的力为：

$$F = -\frac{1}{N_a} \bullet \frac{\partial G_A}{\partial x} \quad (5-16)$$

其中的 G_A 是体系中某位置 A 原子的摩尔化学位， N_a 是阿佛加德罗常数。

用 B_A 表示 A 原子的迁移率或称“淌度”，定义 A 原子的运动速度：

$$V_x = B_A \bullet F \quad (5-17)$$

考虑到 A 原子的摩尔化学位 $G_A = RT \ln a_A \approx RT \ln C_A$ (a_A 和 C_A 分别为 A 原子的活度和浓度)，并将以上两式 2-2-2 代入式 2-2-15-16、5-17，得：

$$\begin{aligned} J_A &= C_A \bullet V_x = -C_A \bullet \frac{B_A RT}{N_a} \bullet \frac{\partial \ln C_A}{\partial x} \\ &= -\frac{B_A RT}{N_a} \bullet C_A \bullet \frac{\partial \ln C_A}{\partial x} \bullet \frac{\partial C_A}{\partial C_A} \\ &= -\frac{B_A RT}{N_a} \bullet \frac{\partial \ln C_A}{\partial x} \bullet \frac{\partial C_A}{\partial \ln C_A} \\ &= -B_A kT \bullet \frac{\partial C_A}{\partial x} \end{aligned}$$

参考一维扩散的菲克第一定律，可以从上式得出：

$$D_A = B_A kT \quad (5-18)$$

4.3 扩散的微观机制

4.3.1 原子跳跃频率

原子扩散必须克服一定的能垒，其大小 $\Delta G = G_2 - G_1$ ，只有那些自由能超过 G_2 的原子才能发生跳跃（jump migration）。经推倒在 T 温度下具有跳跃条件的原子分数(称为几率 jump probability) n/N 为：

$$n/N = \exp(-\Delta G/kT)$$

在有一块含有 n 个原子的晶体中，在 dt 时间内共跳跃 m 次，则每个原子在单位时间内跳跃次数(称为跳跃频率)为：

$$\Gamma = m/n \bullet dt$$

根据扩散方程及数学推倒得： $D = Pd^2 \Gamma$

上式从间隙固溶体中求得，也适用于置换固溶体。

4.3.2 五种扩散机制

在晶体中，原子在其平衡位置作热振动，并会从一个平衡位置跳到另一个平衡位置，即发生扩散，一些可能的扩散机制：

(1) 交换机制

相邻原子的直接交换机制，即两个相邻原子互换了位置。4 个原子同时交换，其所涉及到的能量远小于直接交换。

(2) 间隙机制

在间隙扩散机制中，原子从一个晶格中间隙位置迁移到另一个间隙位置。一般对晶格较疏松的晶体或半径较小的离

子适用。置换型溶质原子间隙机制扩散有如下方式：a.推填机制（interstitialcymechnism）（也叫篡位式）b.挤列机制（crowdionconfiguration）c.跃迁机制（jumpmigration）。

离子晶体中只有少数开放型晶体为间隙机制扩散，如 CaF_2 、 UO_2 中的 F^- 、 O^{2-} ，晶体中的扩散系数可以表述为

$$D = \gamma \frac{\lambda^2}{6} N_V v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)。$$

(3) 空位机制

晶体中存在着空位。这些空位的存在使原子迁移更容易，故大多数情况下，原子扩散是借助空位机制。

Smigelkas 和 Kirkendall 实验，把 Cu 和 $w(\text{Zn})=30\%$ 的 Cu-Zn 合金焊合起来，原始焊合面放入细钼丝作为惰性标志物，这个面称为 Kirkendall 平面。实验表明在高温扩散后，标志面移向富 Zn 的一侧，这一现象称之为 Kirkendall 效应。说明 Zn 的扩散比 Cu 快。Kirkendall 效应经常伴随有另一种称为 Frenkel 效应的现象，在扩散退火时焊合面的一侧发生收缩，并出现微空洞，另一侧则有物质堆积。Kirkendall 效应和 Frenkel 效应为空位机制提出了间接的证明。

离子晶体中大部分为空位机制扩散，如 MgO 、 NaCl 、 FeO 、 CoO 等。

共价晶体其化学键具有方向性和饱和性，属开放型晶体，空隙很大（大于金属、离子晶体），扩散机制为空位机制。从能量角度看，间隙扩散不利于成键，不利于能量降低，例如金刚石，其间隙位置尺寸约等于原子尺寸，以空位机制扩散。其特点是扩散系数相当小，这是由于键的方向性和高的键能，使得自扩散活化能 > 熔点相近金属的活化能，所以 $D \downarrow$ 。

(4) 晶界扩散及表面扩散

对于多晶材料，扩散物质可沿三种不同路径进行，即：表面扩散；晶界扩散；位错扩散；晶格扩散

若用 Q_s, Q_g, Q_d, Q_l 分别代表单独通过这四种路径扩散所需能量，用 D_s, D_g, D_d, D_l 分别代表这四种扩散途径的扩

散系数，则有： $Q_s < Q_g < Q_d < Q_l$ ， $D_s > D_g > D_d > D_l$ 。可见扩散由 1) 到 4) 是由易到难的，故一般情况下晶体内的扩散以晶格扩散为控速环节。

(5) 环位扩散

原子通过位错扩散。温度越低，原子在位错中的时间越长，在点阵中跳动的时间越短。把原子在缺陷中的扩散称为短路扩散（short-circuit diffusion）。我们把原子的扩散考虑成从一个平衡位置到相邻的另一个平衡位置的跳动，并假设跳动的距离为 d ，跳动频率为 ν ，在相邻的平衡位置间跳动所需越过的能垒为 ΔG_m ；原子在某平衡位置的振动频率为 f ，配位数为 Z ，则有：

$$\nu = f \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \cdot Z \quad (5-19)$$

由于晶格是三维的，某原子跳动的自由度也是三维的，该原子向某一特定的方向跳动的的几率为向各方向跳动几率总和的 1/6，故：

$$D = \frac{1}{6} d^2 \nu \quad (5-20)$$

对不同机制的扩散，上式右边应再乘以对扩散起作用的缺陷的浓度，如对空位扩散，应乘以空位的浓度；如果是空位的形成以肖脱基缺陷为主，那么由第一章的知识，并把式 5-19 代入式 5-20，得：

$$D = \frac{1}{6} d^2 f Z \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_s}{2kT}\right)$$

由 $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ 和 $\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s$ ，得：

$$D = \frac{1}{6} d^2 f Z \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_s}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \frac{1}{2} \Delta H_s}{kT}\right)$$

把式中与温度无关的项合并设为 D_0 ，则

$$D = D_0 \bullet \exp(-\frac{\Delta H_m + \frac{1}{2}\Delta H_s}{kT}) \quad (5-21)$$

取对数得： $\ln D = (-\frac{\Delta H_m + \frac{\Delta H_s}{2}}{k}) \bullet \frac{1}{T} + \ln D_0$ 。做 $\ln D \sim \frac{1}{T}$ 图线，高温时斜率为 $(-\frac{\Delta H_m + \frac{\Delta H_s}{2}}{k})$ ，低温时热缺陷的贡献小，斜率为 $(-\frac{\Delta H_m}{k})$ ，不同物质在 bcc 铁中的扩散系数如图 5.7 所示。

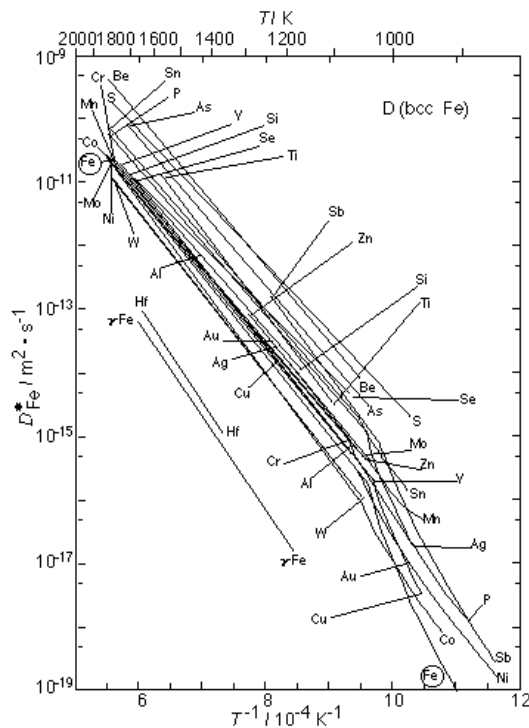


图 5.7 Lattice diffusion coefficients of substitutional solutes in bcc iron.

4.4 扩散系数

4.4.1 自扩散系数

自扩散就是由体系中原子（质点）的热运动造成的无规则行走。当体系结构中间隙比较大时，自扩散主要为间隙机制，而当原子半径相差不大时，扩散主要为空位机制。自扩散在扩散过程中不伴有浓度变化的扩散，与浓度梯度（concentration gradient）（ dp/dx ）无关，与热振动有关。自扩散只发生在纯金属和均匀固溶体中。例如:纯金属晶粒长大过程；均匀溶体的晶粒长大。

4.4.1.1 一维无规则行走

无数次无规则行走得净位移为零 $\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{k=0}^n \lambda_k = 0$

均方位移量 $\langle \lambda_k^2 \rangle$ ，定义为： $\frac{1}{2^n} \sum_{k=0}^n N_k \lambda_k^2 \equiv \langle \lambda_k^2 \rangle = n \lambda^2$

两边开平方得 n 次无规则行走的一维总距离为： $\langle \lambda_k^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = \sqrt{n} \lambda$

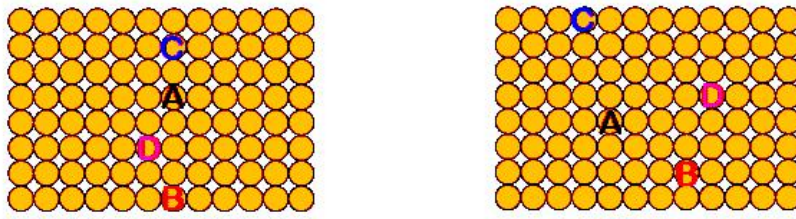


图 5.8 自扩散示意图

4.4.1.2 二维无规则行走

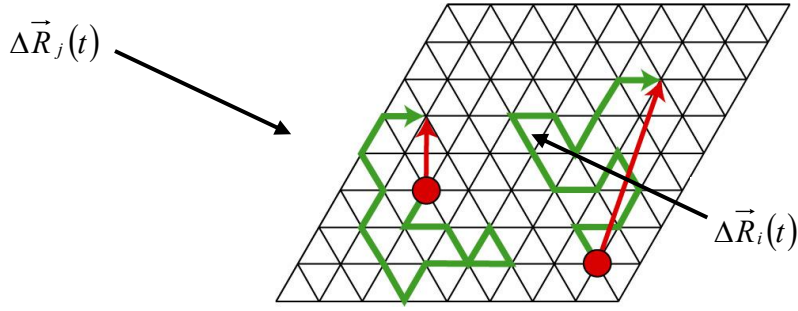


图 5.9 二维无规则行走示意图

$$\text{扩散系数 } D_J = \frac{1}{(2d)t} \left\langle \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N \Delta \vec{R}_i(t) \right)^2 \right\rangle$$

$$R_n = \sum_{i=1}^n r_i$$

$$R_n^2 = R_n \cdot R_n$$

$$= r_1 \cdot r_1 + r_1 \cdot r_2 + r_1 \cdot r_3 + r_1 \cdot r_4 + \dots r_1 \cdot r_n +$$

$$r_2 \cdot r_1 + r_2 \cdot r_2 + r_2 \cdot r_3 + r_2 \cdot r_4 + \dots r_2 \cdot r_n +$$

$$r_3 \cdot r_1 + r_3 \cdot r_2 + r_3 \cdot r_3 + r_3 \cdot r_4 + \dots r_3 \cdot r_n +$$

.....

$$r_n \cdot r_1 + r_n \cdot r_2 + r_n \cdot r_3 + r_n \cdot r_4 + \dots r_n \cdot r_n$$

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i \cdot r_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} r_i \cdot r_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} r_i \cdot r_{i+2} + \dots$$

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n r_i \cdot r_i + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i \cdot r_{i+1} = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} r_i \cdot r_{i+j} \cos \theta_{i,i+j}$$

每次跳跃距离为 λ ，则

$$R_n^2 = na^2 + 2\lambda^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j}$$

$$\langle R_n^2 \rangle = n\lambda^2 \left(1 + (2/n) \left\langle \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right\rangle \right)$$

假定为马尔可夫过程 $\left\langle \sum \sum \cos_{i,i+j} \right\rangle = 0$

$$\text{则 } \langle R_n^2 \rangle = n\lambda^2 \langle R_n^2 \rangle^{1/2} = n^{1/2} \lambda$$

又 $n = f t D = (1/6) \lambda^2 f$

$$\therefore \langle R_n^2 \rangle = n\lambda^2$$

$$= f t \cdot 6 D / f$$

$$= 6 D t \quad (\text{for 3-D})$$

$$= 4 D t \quad (\text{for 2-D})$$

$$= 2 D t \quad (\text{for 1-D})$$

自扩散系数

$$D^* = \frac{1}{6} \delta^2 \nu$$

式中， δ ：原子间距； ν ：原子跳跃频率。

爱因斯坦公式：

$$D^* = B^* k_B T$$

公式认为体系中原子受某种虚拟力的作用以 ν 速度迁移， $\vec{v} = \vec{F} \cdot B^*$ ， B^* 定义为淌度，即没有浓度和化学位梯度下质点在单位作用力下的移动速度，用于表征物质自扩散的能力。

自扩散系数的测定，可以利用示踪剂法，通过放射性同位素进行扩散的观察。

$$D_{tr} = f D^*$$

其中 $f \leq 1$ ，对于间隙扩散， $f \approx 1$ ；而对于空位扩散， $f < 1$ 。

4.4.2 本征扩散系数

体系中存在浓度梯度或化学势梯度作为扩散驱动时，物质的扩散系数为本征扩散系数。当体系中 i 组元在化学位梯度作用下发生扩散：

$$F = -\frac{1}{N} \frac{d\mu_i}{dx} \quad \text{其中 } \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$B_i = \frac{v_i}{F} = -\frac{v_i}{\frac{1}{N} \frac{d\mu_i}{dx}}$$

$$J_i = v_i \cdot C_i = B_i F C_i = -B_i \frac{d\mu_i}{dx} C_i = -B_i R T C_i \frac{d \ln a_i}{dx} = -B_i R T C_i \frac{d \ln a_i}{d C_i} \frac{d C_i}{dx}$$

$$J_i = -B_i R T N_i \frac{d \ln a_i}{d N_i} \frac{d C_i}{dx} = -B_i R T \frac{d \ln a_i}{d \ln N_i} \frac{d C_i}{dx} = -B_i R T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right) \frac{d C_i}{dx}$$

$$D_i = B_i R T \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln N_i} \right)$$

可以看出， D_i 可以为负值，当 $D_i < 0$ 时，即对应为上坡扩散。

菲克第一定律描述了物质从高浓度向低浓度扩散的现象，扩散的结果导致浓度梯度的减小，使成份趋于均匀。但实际上并非所有的扩散过程都是如此，物质也可能从低浓度区向高浓度区扩散，扩散的结果提高了浓度梯度。例如铝铜合

金时效早期形成的富铜偏聚区，以及某些合金固溶体的调幅分解形成的溶质原子富集区等，这种扩散称为“上坡扩散”或“逆向扩散”。从热力学分析可知，扩散的驱动力并不是浓度梯度，而应是化学势梯度，由此不仅能解释通常的扩散现象，也能解释“上坡扩散”等反常现象。决定组元扩散的基本因素是化学势梯度，不管是上坡扩散还是下坡扩散，其结果总是导致扩散组元化学势梯度的减小，直至化学势梯度为零。例如：液态合金的共晶转变；固溶体的共析转变；固溶体中新相析出及新相长大。

引起上坡扩散还可能有以下一些情况：

1)弹性应力的作用。晶体中存在弹性应力梯度时，它促使较大半径的原子跑向点阵伸长部分，较小半径原子跑向受压部分，造成固溶体中溶质原子的不均匀分布。

2)晶界的内吸附。晶界能量比晶内高，原子规则排列较晶内差，如果溶质原子位于晶界上可降低体系总能量，它们会优先向晶界扩散，富集于晶界上，此时溶质在晶界上的浓度就高于在晶内的浓度。

3)化学位不同。这是最主要的因素。

4)形成化合物。如 Fe_3C 形成。

5)大的电场或温度场也促使晶体中原子按一定方向扩散，造成扩散原子的不均匀性。

4.4.3 气体中的扩散系数

气体的扩散系数可以写为： $D = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda}$

$$\begin{cases} \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \\ \bar{\lambda} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \end{cases}$$

其中， \bar{v} ：气体最可几速率； $\bar{\lambda}$ ：分子平均自由程； m ：分子质量； d ：气体分子直径； P ：气体压强。

对于单一气体分子（原子），扩散系数：

$$D = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \cdot \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d^2 P} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B}{\pi^3 m} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P d^2}$$

对于体系中存在 A-B 两种气体的情况：

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \left(\frac{k_B}{\pi} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{P \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2}$$

$$D_{AB} = \frac{1}{3} \bar{V}_{AB} \cdot \bar{\lambda}_{AB}$$

假设气体分子的碰撞为完全弹性碰撞，考虑分子作用，则：

$$D_{AB} = \frac{0.0018583 T^{3/2}}{P(\sigma_{AB})^2 \Omega_{D_{AB}}} \left(\frac{1}{2m_A} + \frac{1}{2m_B} \right)^{1/2}$$

式中， σ_{AB} 为平均碰撞直径， $\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$ ；

$\Omega_{D_{AB}}$ 为 A、B 原子的碰撞积分，与无量纲温度 T_{AB}^* 有关， $T_{AB}^* = \left(\frac{k_B}{\varepsilon} \right)_{AB} T$ 。

不同分子（原子）相互作用力参数： $\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_{AB} = \left[\left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_A \left(\frac{\varepsilon}{k_B} \right)_B \right]^{1/2}$

例如：

$$D_{Fe-Ar} = \frac{0.0018583(1873)^{3/2}}{(\sigma_{Fe-Ar})^2 \Omega_{D_{Fe-Ar}}} \sqrt{\frac{1}{55.85} + \frac{1}{39.54}}$$

$$\sigma_{Fe-Ar} = \frac{2.43 + 3.42}{2} = 2.92 \text{ \AA}$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{Fe-Ar} = \left[\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{Fe} \left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_{Ar}\right]^{1/2} = \sqrt{3521 \times 124} = 655 K \quad T_{Fe-Ar}^* = \left(\frac{k_B}{\varepsilon}\right)_{Fe-Ar} \quad T = \frac{1873}{655} = 2.86$$

$$\therefore D_{Fe-Ar} = 4.00 \text{ cm}^2 / s$$

4.4.4 多孔介质与复合材料中的扩散系数

(a)

(b)

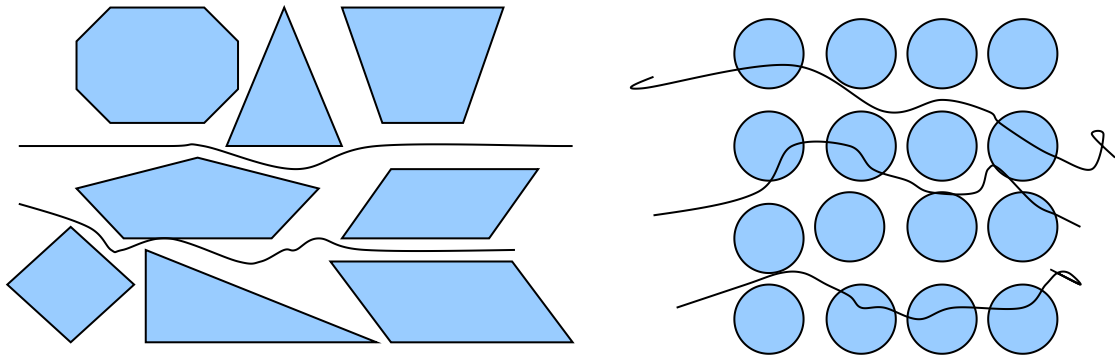


图 5.10 多孔介质中的扩散示意图 (a) 和周期性分布两相介质中的扩散示意图 (b)

多孔介质中的扩散系数与材料的孔隙率和曲折度有关：

$$D_{AB \cdot \text{eff}} = \frac{D_{AB} \omega}{\varepsilon}$$

式中，曲折度： $\varepsilon \geq 1$ ；

$$\text{孔隙率： } \omega = \frac{V_{\text{总体积}} - V_{\text{实际固体体积}}}{V_{\text{总体积}}} = 1 - \frac{V_{\text{实际固体体积}}}{V_{\text{总体积}}}。$$

$$\text{若考虑材料密度： } \rho = \frac{W}{V}$$

$$\frac{W}{V_{\text{总}}} = \rho : \text{表观密度}$$

$$\frac{W}{V_{\text{实}}} = \rho_{\text{实}} : \text{实际密度}$$

$$\text{当气体分子直径约等于介质孔径时， } D = \frac{1}{3} v d$$

$$D_{\text{eff}} = \frac{1}{3} v d \frac{\omega}{\varepsilon}$$

D_1 和 D_2 分别为物质在两相中的扩散系数，则总有效扩散系数 D_{eff} 为：

$$\frac{D_{\text{eff}}}{D_2} = \frac{\frac{2}{D_1} + \frac{1}{D_2} - 2\phi_1 \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)}{\frac{2}{D_1} + \frac{1}{D_2} + \phi_1 \left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2} \right)}$$

式中 D_1 为球形分散相中的扩散系数， D_2 为基体相中的扩散系数， ϕ_1 为球形分散相的体积分数。
当物质在球形分散相中的扩散阻力很大时：

$$\frac{D_{eff}}{D_2} = \frac{2(1-\phi_1)}{2+\phi_1} \quad \text{例如：} \phi_1=0.1 D_{eff}=0.86D_2$$

当物质在球形分散相中的扩散速度无限大时：

$$\frac{D_{eff}}{D_2} = \frac{1+2\phi_1}{1-\phi_1} \quad \text{例如：} \phi_1=0.1 D_{eff}=1.33D_2$$

4.4.5 液体中的扩散系数

假定在给定温度下，半径为 R 的刚性质点在一个介质中以速度 V_∞ 移动，液体的宏观流速为零，粘度为 η ，则质点受到的作用力 $F = f \times V_\infty$ ，质点运动时受的摩擦阻力为 $F = 6\pi\eta R V_\infty$ 。

化学位 μ ，体积中存在化学位梯度 $\nabla\mu$ ，当达到匀速运动时， $-\nabla\mu = 6\pi R \eta V_\infty$

$$\therefore \mu = \mu^0 + k_B T \ln x_1 = \mu^0 + k_B T \ln \frac{c_1}{c_1 + c_2}$$

$$\mu \approx \mu^0 + k_B T \ln c_1 - k_B T \ln(c_1 + c_2)$$

$$\nabla\mu = \frac{k_B T}{c_1} \nabla c_1 \quad c_2 \gg c_1 \text{ 近似为常数}$$

$$J = c_1 V = -\frac{k_B T}{6\pi\eta R} \nabla c_1$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

$$\text{对 } D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \text{ 的修正公式：} D = \frac{k_B T}{4\pi R \eta}$$

$$D = \frac{k_B T}{2\pi} \left(\begin{array}{l} \bar{V} : \text{液体摩尔体积;} \\ N_0 : \text{阿佛加德罗常数;} \end{array} \right)$$

液体中的扩散系数： $D \approx 10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ；

溶质为橄榄球形状时：

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta \left[\frac{(a^2 - b^2)^{1/2}}{\ln \left[\frac{a + (a^2 - b^2)^{1/2}}{b} \right]} \right]} ;$$

溶质为铁饼形状时：

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta \left[\frac{(a^2 - b^2)^{1/2}}{\tan^{-1} \left[\frac{(a^2 - b^2)^{1/2}}{b^2} \right]} \right]}$$

4.4.6 固体中的扩散系数

固体中的扩散系数： $D \approx 10^{-6} \sim 10^{-49} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 。

固体中存在的扩散有：

无序扩散 }
自扩散 } 没有化学浓度梯度的无规行走扩散，无推动力。

失踪扩散是没有空位或原子流动，而只有放射性离子的无规则运动。

晶格扩散晶体体内或晶格内的任何扩散过程。

本征扩散仅由本身的热缺陷作为迁移载体的扩散。

非本征扩散非热能引起，如由杂质引起的缺陷而进行的扩散。

互扩散存在于化学位梯度中的多组元体系扩散。

晶界扩散 }
界面扩散 } 是指在特定区域内原子或离子扩散。
表面扩散 }
体积扩散：晶格内部扩散。

4.5 影响扩散的因素

4.5.1 温度

温度是影响扩散速率的最主要因素。温度越高，原子热激活能量越大，越易发生迁移，扩散系数越大。碳在 γ -Fe中扩散，927℃时， $D=1.61 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ，而在1027℃时， $D=4.74 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。可见，温度从927℃提高到1027℃，就使扩散系数 D 增大3倍，即渗碳速度加快了3倍。所以，生产上各种受扩散控制的过程都要考虑温度的重大影响。

4.5.2 固溶体类型

不同类型的固溶体，原子的扩散机制不同，间隙扩散激活能比置换扩散激活能小得多。C在 γ -Fe中，1200K时， $D_C=1.61 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ；Ni在 γ -Fe中，1200K时， $D_{Ni}=2.08 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ，二者相差约760000倍。

4.5.3 晶体结构

晶体结构对扩散有影响，有些金属存在同素异构转变，当它们的晶体结构改变后，扩散系数也随之发生较大的变化。例如铁在912℃时发生 γ -Fe $\leftrightarrow\alpha$ -Fe转变， α -Fe的自扩散系数大约是 γ -Fe的240倍。所有元素在 α -Fe中的扩散系数都比在 γ -Fe中大，其原因是体心立方结构的致密度比面心立方结构的致密度小，原子较易迁移。

同一元素在不同基体金属中扩散时，其 D_0 和 Q 值都不相同。规律：基体金属原子间的结合力越大，熔点就越高，扩散激活能也越大，扩散越困难。例如，碳原子在 α -Fe(熔点1809K)、V(钒，熔点2108K)、Nb(铌，熔点2793K)、W(钨，熔点3653K)中的扩散激活能 Q 分别为：103、114、159、169 (kJ/mol)。

同一种扩散元素在同一种基体金属的不同晶体结构（具有异构转变的金属）中的扩散系数也不相同。也就是说，晶体结构也对扩散系数有明显的影响。结构不同，原子排列不同致密度不同， D 不同。致密度大， D 小；致密度小， D 大。原子键合力越强， Q 越高。晶体的对称性对 D 也有影响。

例如，900℃时碳在 α -Fe(bcc)和 γ -Fe(fcc)中的扩散系数 D 分别为： $1.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $8.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。这表明，在相同的温度下，碳在 α -Fe中的扩散比在 γ -Fe中的扩散更容易，速度更快。这主要是因为碳原子在 α -Fe中，间隙造成的晶格畸变更大。

不同元素在同一基体金属中扩散，其扩散常数 D_0 和扩散激活能 Q 各不相同。规律：扩散元素在基体金属中造成的晶格畸变越大（间隙原子的半径越大，对基体造成的晶格畸变越大），扩散激活能就越小，则扩散系数越大，扩散越容易，扩散越快。

4.5.4 4) 晶体缺陷

在实际使用中的绝大多数材料是多晶材料，对于多晶材料，正如前已述，扩散物质通常可以沿三种途径扩散，即晶内扩散、晶界扩散和表面扩散。若以 Q_L , Q_S 和 Q_B 分别表示晶内、表面和晶界扩散激活能； D_L , D_S 和 D_B 分别表示晶内、表面和晶界的扩散系数，则一般规律是： $Q_L > Q_B > Q_S$ ，所以 $D_S > D_B > D_L$ 。

晶界、表面和位错等对扩散起着快速通道的作用，这是由于晶体缺陷处点阵畸变较大，原子处于较高的能量状态，易于跳跃，故各种缺陷处的扩散激活能均比晶内扩散激活能小，加快了原子的扩散。

点、线、面缺陷都会影响扩散系数。缺陷的密度增加，扩散系数增加。 $\ln D \sim 1/T$ 成直线关系，图 5.11 为银单、多晶体的 D 随变化图。从图中可以看出：(1)单晶体的扩散系数表征晶内 D_L ；而多晶体的 D 是晶内扩散和晶界扩散共同作用的表观扩散系数。(2)对 Ag 来说 700°C 以上 D 单晶 $\approx D$ 多； 700°C 以下 D 单晶 $< D$ 多晶。(3)晶界扩散也有各向异性。(4)晶界扩散比晶内扩散快的多。而对于间隙固溶体，溶质原子半径小易扩散，其 $D_L \approx D_B$ 。(5)晶体表面扩散比晶界扩散还要快。晶体缺陷对缺陷起着快速通道（high-diffusivity path）的作用称为短路扩散(short-circuit diffusion)。在实际生产中这几种扩散同时进行，并且在温度较低时，所起的作用更大。

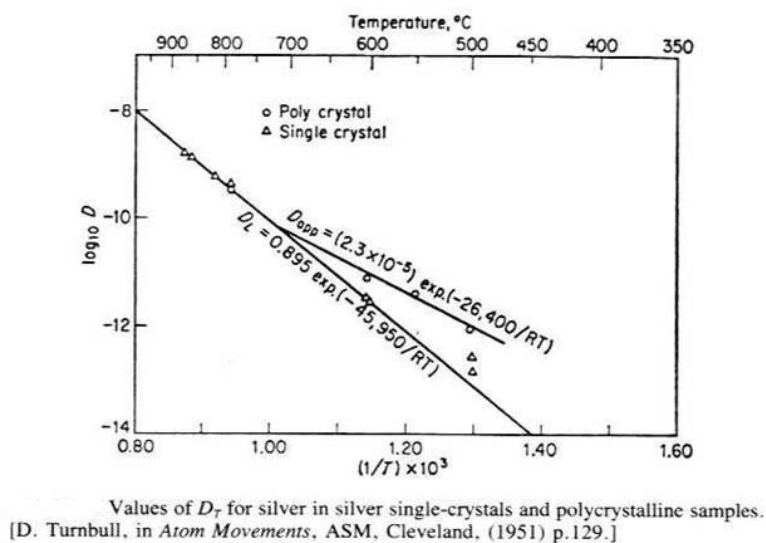


图 5.11 温度对银单晶和多晶扩散系数的影响

4.5.5 化学成分

不同金属的自扩散激活能与其点阵的原子间结合力有关，因而与表征原子间结合力的宏观参量，如熔点、熔化潜热、体积膨胀或压缩系数相关，熔点高的金属的自扩散激活能必然大。

扩散系数大小除了与上述的组元特性有关外，还与溶质的浓度有关，无论是置换固溶体还是间隙固溶体均是如此。

化学成分的影响表现在以下三方面：

- (1) D 的大小与组元特性有关。不同金属自扩散 Q 与其点阵中原子结合力有关。
- (2) D 与溶质浓度有关。
- (3) 第三组元(或杂质)对二元合金扩散也有影响，但很复杂。有些使 D 升高，有的使 D 下降，有的不起作用。例如钢中加入合金元素，对 C 在 γ -Fe 中的 D 的影响：(1)碳化物形成元素：如 W、Mo、Cr 等使 D 下降；(2)非碳化物形成元素，但易溶于碳化物，如 Mn 对 D 影响不大；(3)非碳化物形成元素，但能溶于 Fe 中元素影响不同。Co、Ni 等使 D 升高，Si 等使 D 下降。

4.5.6 应力和磁场的作用

如果合金内部存在着应力梯度，那么，即使溶质分布是均匀的，但也可能出现化学扩散现象。合金内存在应力场、应力提供驱动力；外界施加应力，在合金中产生弹性应力梯度，促进原子迁移。

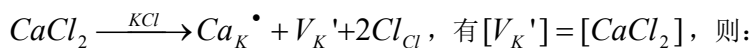
磁性：具有磁性转变的金属在铁磁性状态下的比顺磁性状态下扩散慢， D 小一些。

4.6 掺杂浓度与对扩散的影响

上一节我们讨论了晶体中自发产生的热缺陷（肖脱基缺陷）引起的空位扩散系数与温度的关系，下面我们将讨论在人为掺杂引起的缺陷影响下扩散系数与温度的关系。总的来说，扩散系数仍满足类似式 5-21 的关系，只不过右边应再乘以掺杂引起的空位浓度；另外，必须考虑掺杂的固溶度：加入的杂质质量小于固溶度时，由缺陷反应方程式来确定空位与加入缺陷数量之间的关系；加入的杂质质量大于固溶度时，则由固溶平衡常数来确定晶体中的实际空位浓度。

以 KCl 中掺入 $CaCl_2$ 引起钾离子空位扩散为例:

(1) 当加入微量 $CaCl_2$ (加入量小于 $CaCl_2$ 在 KCl 中的固溶度) 时, 由缺陷反应方程式:



$$D_K = D_{K0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_s / 2}{kT}\right) \cdot [CaCl_2]$$

(2) 当加入的 $CaCl_2$ 超过固溶度时, 由固溶平衡:

$$K = \frac{[Ca_K^\bullet] \cdot [V_K']}{[CaCl_2]} = \exp\left(-\frac{\Delta G_p}{kT}\right), \text{ 则: } D_K = D_{K0} \cdot [CaCl_2]^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_p}{2kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_s / 2}{kT}\right)$$

$$= D_{K0} \cdot [CaCl_2]^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_s / 2 + \Delta G_p / 2}{kT}\right)$$

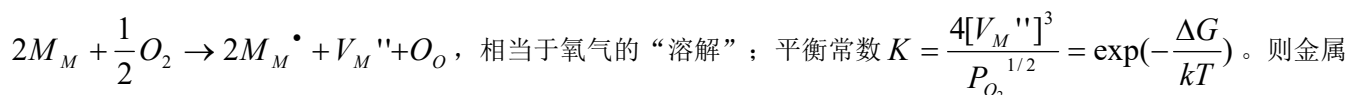
从以上讨论可以看出, 当加入的 $CaCl_2$ 量不同时, $[CaCl_2]$ 对扩散系数的影响程度是不同的。

4.7 非化学计量化合物中的扩散

在第一章中我们学习了一些常见的非化学计量化合物的有关知识, 本节中我们将讨论它们的空位扩散系数与温度和氧分压的关系。

4.7.1 阳离子空位型

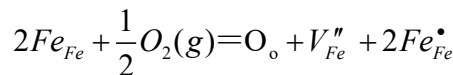
如对 FeO, NiO, CoO, MnO 等缺阳离子型化合物, 其缺陷反应的通式为:



离子通过空位扩散的扩散系数:

$$D_M = \frac{1}{6} f d^2 Z [V_M''] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = \frac{1}{6} f d^2 Z \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} P_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

对上式进行处理, 将与温度有关的焓项提出来, 可做 $\ln D_M \sim \ln P_{O_2}$ (温度一定) 和 $\ln D_M \sim \frac{1}{T}$ (氧分压一定) 图。



以 FeO 为例, 由于 Fe 为变价阳离子, 使得中 $Fe_{1-x}O$ 有 $5 \sim 15\% [V_{Fe}'']$,

$$\text{平衡常数 } K_0 = \frac{[V_{Fe}''] [Fe_{Fe}^\bullet]}{P_{O_2}^{1/2}}$$

$$\begin{aligned} & \downarrow \\ & [Fe_{Fe}^\bullet] = 2[V_{Fe}'] K_0 = \exp(-\Delta G_0 / RT) \\ & \exp(-\Delta G_0 / RT) = \frac{4[V_{Fe}']^3}{P_{O_2}^{1/2}} \\ & \Rightarrow [V_{Fe}'] = \left(\frac{1}{4}\right)^{1/3} \cdot P_{O_2}^{1/6} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
D_{Fe} &= \gamma \frac{\lambda^2}{6} N_V v = \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 [V_{Fe}^{\bullet}] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\
&= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \\
&= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta S_0 / 3}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{RT}\right) \\
&= D_0 \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{RT}\right)
\end{aligned}$$

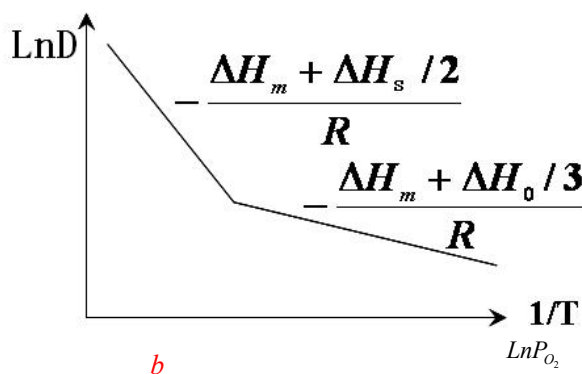


图 5.12 缺氧化合物中 D 与 T 的关系示意图 b

当 T 不变时，由 $\ln D \sim \ln P_{O_2}$ 作图（图 5.12a），直线斜率 $K = \frac{1}{6}$ 。

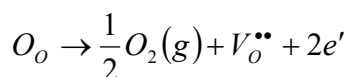
当氧分压不变时，做 $\ln D_M \sim \frac{1}{T}$ 图（图 5.12b），可见高温区由于热缺陷占主要地位，故斜率为 $\left(-\frac{\Delta H_m + \frac{1}{2}\Delta H_s}{k}\right)$ ；

低温区由于热缺陷影响很小，又考虑到非化学计量的影响，斜率为 $\left(-\frac{\Delta H_m + \frac{1}{3}\Delta H_o}{k}\right)$ ，其中的 ΔH_o 表示氧气“溶解”的自由焓。

以上我们详细推导了缺阳离子型的非化学计量化合物，其扩散系数与外界条件（温度、氧分压）的关系，对其他几种类型的非化学计量化合物，大家可以按此方法自行推导，此处不再赘述。

4.7.2 阴离子空位型

以 TiO_2 为例，高温氧分压的降低将导致如下缺陷反应：



$$K = P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot [V_o^{\bullet\bullet}] [e']^2 = 4 P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot [V_o^{\bullet\bullet}]^3 = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow [V_o^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_0}{3RT}\right)$$

$$D_{\text{氧}} = \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 [V_o^{\bullet\bullet}] \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right)$$

$$= \gamma \frac{\lambda^2}{6} v_0 \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta S_m + \Delta S_0 / 3}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{RT}\right)$$

$$= D_0 \cdot P_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{RT}\right)$$

同理，当 T 不变时，由 $\ln D \sim \ln P_{O_2}$ 作图，直线斜率 $K = \frac{1}{6}$ ；当氧分压不变时，由 $\ln D \sim 1/T$ 作图，直线斜率为负，

$$K = -\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{R}。$$

若在非化学计量氧化物中同时考虑本征缺陷空位、杂质缺陷空位以及由于气氛改变而引起的非化学计量空位对扩散系数的贡献，其 $\ln D \sim 1/T$ 图含两个转折点，如图 5.13 所示：

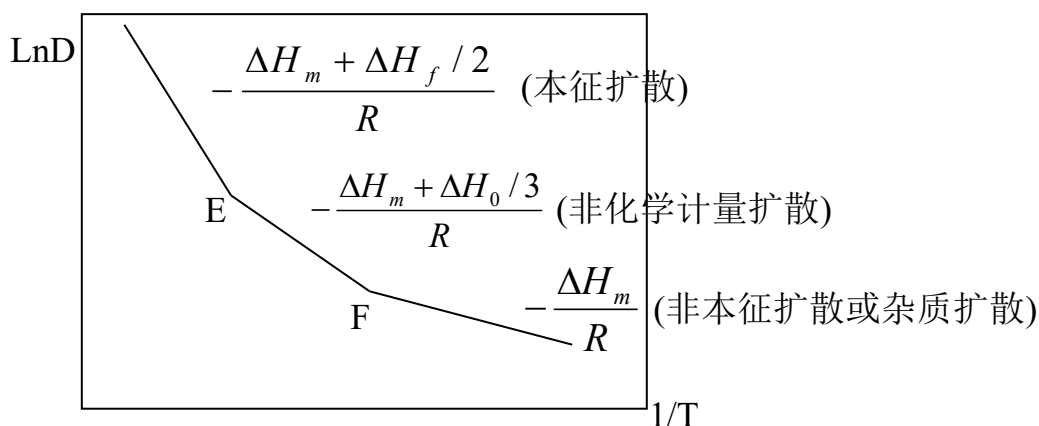


图 5.13 非化学计量氧化物中 D 与 T 的关系示意图

对比我们在 bcc-Fe 中的计算结果： $\ln D = \left(-\frac{\Delta H_m + \frac{\Delta H_s}{2}}{k}\right) \cdot \frac{1}{T} + \ln D_0$ 。做 $\ln D \sim \frac{1}{T}$ 图线，高温时斜率为 $\left(-\frac{\Delta H_m + \frac{\Delta H_s}{2}}{k}\right)$ ，低温时热缺陷的贡献小，斜率为 $\left(-\frac{\Delta H_m}{k}\right)$ ，可以看出二者具有一致性。

4.8 扩散系数与电导率的关系

研究扩散系数的目的之一就是为了研究化合物的导电规律。这节我们主要推导扩散系数和电导率的关系式，并把宏观的扩散系数与微观的离子对电导的贡献联系起来。

电流的表达式： $I = J \cdot Z \cdot e$ ，其中 Z 为导电离子的价数， J 为电流密度， e 为电子电量。晶体中该导电离子沿 x 方向的运动速度：

$$V_x = B \cdot F = B \cdot \left(-\frac{\partial \varphi}{\partial x} eZ\right)$$

其中的 φ 为电势， $-\frac{\partial \varphi}{\partial x} eZ$ 就是作用在该导电离子上的力，也就是前面提到的扩散的驱动力。考虑到 $J = V_x \cdot C$ (C 是该离子的密度)，将式 5-22 代入电流表达式，有：

$$I = V_x C e Z = -B \frac{\partial \varphi}{\partial x} C Z^2 e^2。又电导率 \sigma = \frac{I}{-\frac{\partial \varphi}{\partial x}}，故 \sigma = B C Z^2 e^2。再由 D = B k T，则：$$

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{\sigma}{B k T} = \frac{B C Z^2 e^2}{B k T} = \frac{C Z^2 e^2}{k T}。$$

$$\therefore D = \frac{\sigma kT}{CZ^2 e^2}$$

也可写成： $\sigma = D \bullet \frac{nq^2}{kT}$ ，其中的 n 是载流子浓度， q 是载流子电量。由此，在知道载流子情况的基础上，可以通过测电导率而得知扩散系数。

过测电导率而得知扩散系数。

以上我们只考虑了晶体中的某一种离子的贡献，而实际上可能有多种离子（包括电子和空穴）都参与导电，总的电导率 $\sigma = \sigma_{\text{各种离子}} + \sigma_{\text{电子}} + \sigma_{\text{空穴}}$ 。定义“迁移数” $t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma}$ ，它描述了当晶体中有多种离子导电时，第 i 种离子对总电导率的贡献。当然 $\sum_i t_i = 1$ 。那么第 i 种离子的扩散系数 $D_i = \frac{\sigma_i kT}{C_i Z_i^2 e^2}$ ，同理可以由 σ_i 求出 D_i 。

4.9 专题选读

本节的目的是：通过介绍生产和生活中的实例，进一步理解第一章和第二章的知识点，并掌握非化学计量化合物的特殊用途。

例 1. C_aO 稳定的 ZrO_2 制成的氧分压传感器

其简单原理已在第一章中介绍过，示意图见图 5.14

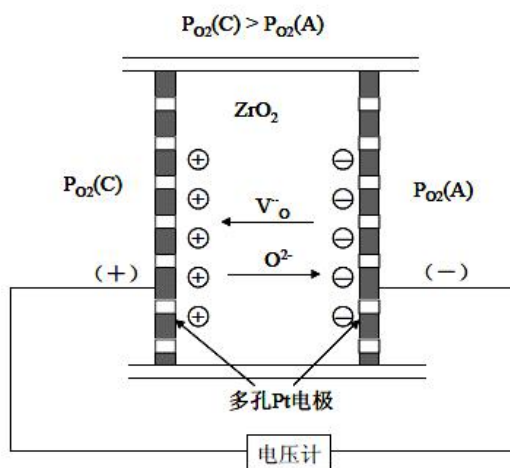
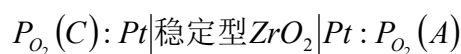


图 5.14 ZrO_2 氧分压传感器的示意图



设 C 端氧分压 $P_{O_2}^1$ 较 A 端 $P_{O_2}^2$ 高，当在 A、C 端的铂电极上通电时，两端的反应式为：

C 端： $O_2 + 4e' \rightarrow 2O^{2-}$ ；A 端： $2O^{2-} \rightarrow 4e' + O_2 \uparrow$ 。总反应的吉布斯自由能变

$\Delta G = RT \ln P_{O_2}^2 - RT \ln P_{O_2}^1 = RT \ln \frac{P_{O_2}^2}{P_{O_2}^1}$ ，又由 *Nerst* 方程：电化学反应的吉布斯自由能变 $\Delta G = -ZEF$ ，其中 Z

为反应所转移的电荷数， E 为电极间的电动势差， F 为法拉第常数。那么： $\Delta G = RT \ln \frac{P_{O_2}^2}{P_{O_2}^1} = -4EF$ 。

$$\therefore P_{O_2}^2 = P_{O_2}^1 \bullet \exp\left(-\frac{4EF}{RT}\right)。$$

上式中的温度 T 和电极间的电动势 E 都是人为可控量，所以知道了 T 和 E ，又知道某一端如 A 端的氧分压，就可求出 B

端的氧分压了。

例 2. 用 $Ni + NiO$ 参比电极测冶炼无氧铜时的瞬时氧分压

测量的示意图见图 5.15。在无氧铜的冶炼过程中，需对液态铜中溶解的氧含量进行不断的监控。我们可以认为外界的氧气溶在液铜中： $\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons \underline{O}$ ，那么溶解的氧含量就可以通过“氧分压”来表示了。

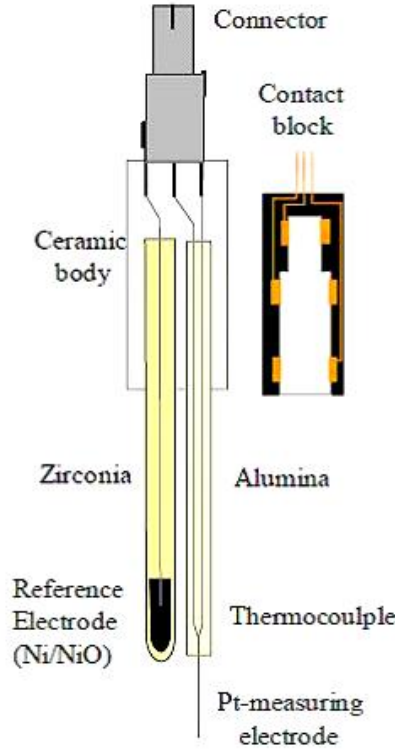


图5.15 ON-LINE REDOX SENSORS IN INDUSTRIAL GLASSMELTING TANKS

P.R.Laimböck*, TNO-TPD, Eindhoven(NL)E-mailaddress:p.laimbock@wxs.nl

这类传感器是用浸在玻璃熔体中的铂作为测量电极，用 Ni/NiO 作为参比电极，氧化锆作为隔离电极只传到氧负离子。 Ni/NiO 参比电极上氧的活度在一定温度下是一定的，这样通过铂电极和参比电极之间的电势差测量出玻璃熔体中氧的活度，熔体的温度通过热电偶测得。

根据能斯特公式，测得的电动势 emf 值可以用下式表示

$$emf = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{a_{O_2}(\text{玻璃熔体})}{a_{O_2}(\text{参比电极})} \right) \quad (5-24)$$

其中， F 是法拉第常数 (C/mol)， R 是气体常数 ($J/mol/K$)， T 是温度。

在参比电极 $Ni + NiO$ 上发生的反应为： $Ni + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiO$ ，此反应可认为是 NiO 的生成反应，则平衡常数：

$$K = \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} = \exp \left(-\frac{\Delta G_{NiO}^\theta}{RT} \right)。$$

这样，

$$\ln a_{O_2}(\text{参比电极}) = \frac{\Delta G_r}{RT} \quad (5-25)$$

这里， $a_{O_2}(\text{参比电极})$ 为氧气活度， ΔG_r 为反应的吉布斯自由能，根据热力学，

$$\Delta G_r = -467543 + 169.996TJ/mol \quad (5-26)$$

由此可测出无氧铜中的瞬时氧分压也即氧的含量。

可以计算得出，

$$\log(pO_2(\text{玻璃熔体})) = \frac{20.171 * emf - 24420}{T} + 8.88$$

Ni/NiO 参比电极气体传感器可以在 1050℃ 到 1400℃ 之间精确的测量氧分压 (Ni 金属的熔点为 1455℃)，如果需要在更高的温度下测量，常采用 Mo/MoO₂ 参比电极，其测量温度可以达到 1650℃。Mo/MoO₂ 的吉布斯自由能为

$\Delta G_r = -586343 + 178.619T \text{ J/mol}$ ，相应的公式为，

$$\log(pO_2(\text{玻璃熔体})) = \frac{20.171 * emf - 30620}{T} + 9.33$$

例 3. 用 C_aO 稳定 ZrO_2 和 $Ni + NiO$ 参比电极测 FeO 的标准生成吉布斯自由能变。

在 $Ni + NiO$ 端，反应式为： $NiO + 2e' \rightarrow Ni + O^{2-}$ (5-27)

在 $Fe + FeO$ 端，反应式为： $Fe + O^{2-} \rightarrow FeO + 2e'$ (5-28)

总反应为： $Fe + NiO \rightarrow Ni + FeO$ (5-29)

由于反应 (5-27) 和 (5-28) 可以看作是 NiO 生成反应的逆反应和 FeO 的生成反应，故由物理化学的知识，总反应的吉布斯自由能变：

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G^\theta_{FeO} - \Delta G^\theta_{NiO} = -2EF$$

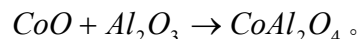
故 FeO 的生成吉布斯自由能变 $\Delta G^\theta_{FeO} = \Delta G^\theta_{NiO} - 2EF$ 。从而可求出 ΔG^θ_{FeO} 。此外，由于 NiO 和 FeO 标准生成

吉布斯自由能变是随温度的不同而变化的，所以通过上式还可得到 ΔG^θ_{FeO} 随温度变化的关系式：

$$\Delta G^\theta_{FeO} = f(T) = A + BT。$$

例 4. 用 C_aO 稳定 ZrO_2 和 $Co + CoO$ 参比电极测 $CoAl_2O_4$ 的标准生成吉布斯自由能变

$CoAl_2O_4$ 是无法用单质直接制取的一种化合物，一般用 CoO 和 Al_2O_3 合成，所以其生成反应是：



在 $Co + CoO$ 端，反应式为： $CoO + 2e' \rightarrow Co + O^{2-}$ (5-30)

在 $Co + Al_2O_3$ 端，反应式为： $Co + Al_2O_3 + O^{2-} \rightarrow CoAl_2O_4 + 2e'$ (5-31)

总的反应式就是： $CoO + Al_2O_3 \rightarrow CoAl_2O_4$ (5-32)

故反应 (5-31) 的吉布斯自由能变就是 $CoAl_2O_4$ 的标准吉布斯生成能， $\Delta G^\theta_{CoAl_2O_4} = -2EF$ 。

第 5 章 固相反应动力学

固相反应和水热法是无机合成化学中的两个最常用的方法。陶瓷和大多数无机材料的制造过程中，固相反应往往是极重要的一个步骤。本章除介绍固相反应的一般概念和特点外，主要讨论其动力学问题：即反应的机理和速度问题。一般说来，固相反应是一个复相反应的问题。经典的化学反应动力学主要是研究均相反应，虽然它能提供认识复相反应的基础，但不能直接用到复相反应和陶瓷学家特别关心的许多问题中。

5.1 固相反应的概念和特点

狭义上，固相反应常指固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程，它有几个特征：

1.与大多数气、液反应不同，固相反应属非均相反应。因此参与反应的固体相互接触是反应物间发生化学作用和物质运输的先决条件。

2.固相反应开始温度常远低于反应物的熔点或系统低共熔点温度。这一温度与反应物内部开始呈现明显扩散作用的温度相一致，称为泰曼温度。

广义上，凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应。例如固体的热分解、氧化以及固体与固体、固体与液体之间的化学反应等都属于固相反应范畴之内。

Kingery 则从下述三个方面来描述固相反应的概念和特点：

(1)复相反应，反应在相界面上进行。

(2)反应一般有三个阶段，即物质传递到界面，在相界面上进行反应形成产物层，及有时反应产物传输离开相界面。

(3)反应伴随着热效应，因而会改变界面的温度并影响反应速率。对于反应物和生成物都是固相的纯固相反应，一般都是放热反应。这种纯固相反应，其反应的熵变 ΔS 小到可以忽略不计，即 $T\Delta S \rightarrow 0$ 。因此 $\Delta G \approx \Delta H$ 。所以，没有液相或气相参与的固相反应只有 $\Delta H < 0$ 时，过程才能发生。因此，对于纯固相反应来说，只有放热反应才能进行，此称为范特荷甫规则。

5.2 固相反应的过程及机理

5.2.1 固相反应的过程

固相反应过程一般包括反应物表面接触，这是反应物之间发生化学反应和物质扩散的先决条件；进行化学反应形成产物；反应物质点通过产物层扩散继续接触；产物晶格长大和结构缺陷消除，晶格校正等阶段。这些阶段是连续进行的。

现以 Fe_2O_3 与 ZnO 合成反应为例说明固相反应过程机理，它可以划分为六个阶段。图 5.1 为六个阶段的示意图。

1) 隐蔽期

如图 5.1 (a) 所示。温度约低于 300°C 。反应物混合时已互相接触。随温度的升高，反应物的质点活动能力提高，使反应物接触得更紧密。在此期间一般是熔点较低的反应物开始“覆盖”另一反应物。

2) 第一活化期

如图 5.1 (b) 所示，温度约在 $300 \sim 450^\circ\text{C}$

3) 第一活化期

如图 5.1 (c) 所示。温度约在 500°C 左右，反应产物已经形成。但产物的正常晶格结构还未形成。随着产物层的增厚，产物层对反应物质点扩散的阻碍作用增加。

4) 第二活化期

如图 5.1 (d) 所示。温度约在 $550 \sim 620^\circ\text{C}$ ，由于温度的升高，一种反应物的质点扩散到另一反应物颗粒内部进行反应。由于此时反应在颗粒内部进行。因此，往往伴随着颗粒表面层的疏松及活化。这时产物的晶核开始形成并开始成长。

5) 晶体成长期

如图 5.1 (e) 所示。温度约在 $620 \sim 820^\circ\text{C}$ ，晶核已成长为晶体颗粒，但此时的反应物结构存在一定缺陷。

6) 晶格校正期

如图 5.1 (f) 所示。温度约在 800°C 以上。晶格结构校正，消除缺陷。使之趋于热力学稳定状态，形成正常晶体结构。

固相反应的以上六个阶段并不是截然分开的，而是连续地相互交错进行的。对于不同的固相反应过程不一定都具有以上六个阶段，但所有的固相反应都包括以下三个过程：即反应物之间的混合接触；产生表面效应进行化学反应在表面形成产物层；反应物质点通过相互扩散使反应向颗粒内部进行以及产物晶体的成长和晶格缺陷的校正。

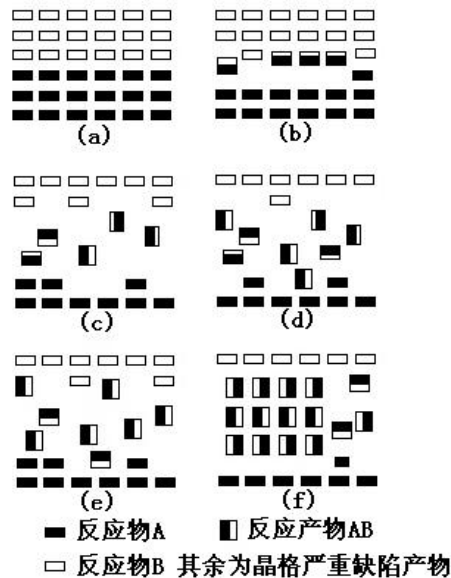


图 5.1 Fe_2O_3 与 ZnO 合成反应过程示意图

5.2.2 固相反应的机理及分类

固相反应的机理一般可分为以下三类：

(1)在相界面上发生化学反应，然后反应物通过固相产物层源源不断地扩散到相界面上。根据连续过程各个阶段的相对速度大小，这类反应可能由相界面上的化学反应控制，但更可能是由扩散传质控制。

(2)流体相比较大参与的反应，反应速率由物质通过流体相传输控制。

(3)反应基本上在单组分纯固相范围内进行，质点的迁移只在局部的小范围内。

第一类固相反应可分为两个阶段：相界面上的化学反应和反应物通过产物层的扩散。第二类固相反应则主要讨论了化学气相沉积(气—固反应)的机理。第三类相变主要涉及晶型转变。

从不同的角度着眼，固相反应可划分为以下几种类型。

1、按参加反应物质状态划分：

a、纯固相反应 b、有液相参与的反应 c、有气体参与的反应

2、按反应的性质分：

a、氧化反应 b、还原反应 c、加成反应 d、置换反应 e、分解反应

3、按反应机理分：

a、化学反应速度控制过程 b、晶体长大控制过程 c、扩散控制过程 d、升华过程控制等等

5.3 固相反应动力学

5.3.1 一般动力学关系

固相反应特点：反应通常由几个简单的物理化学过程组成。如：**吸附**、化学反应、扩散、**脱附**、结晶、熔融、升华等，只有每个步骤都完成反应才结束，因而速度最慢的**步骤**对整体反应速度有决定性作用。

例：以金属氧化为例，建立整体反应速度与各阶段反应速度间的定量关系。

前提：稳定扩散

过程：1、 $\text{M}-\text{O}$ 界面反应生成 MO ；

2、 O_2 通过产物层(MO)扩散到新界面；

3、继续反应， MO 层增厚

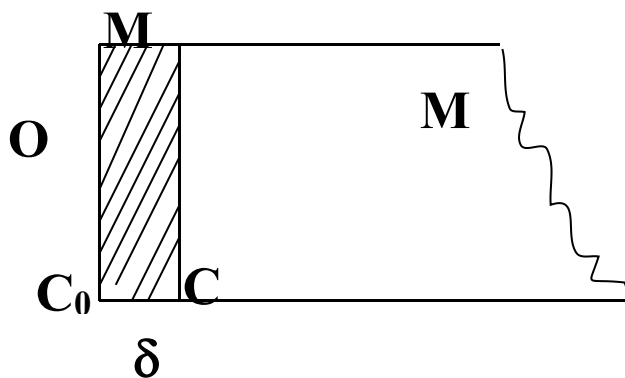


图 5.2 金属氧化过程示意图

根据化学动力学一般原理和扩散第一定律，**界面化学反应速度为：**

$$V_R = KC \quad (5-1)$$

其中 C 为氧化物与金属界面的氧浓度， K 为反应速度常数。

氧化物中氧的扩散速度为：

$$V_D = D \left(\frac{dC}{dx} \right) \Big|_{x=\delta} = \frac{D(C_0 - C)}{\delta} \quad (5-2)$$

当平衡时，**总反应速度：** $V = V_R = V_D$ ，则

$$KC = \frac{D(C_0 - C)}{\delta}$$

$$\Rightarrow C = \frac{C_0}{1 + \frac{K\delta}{D}} \quad (5-3)$$

$$V = KC = \frac{KC_0}{1 + K\delta/D} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1}{KC_0} + \frac{1}{DC_0/\delta} \quad (5-4)$$

说明：整体反应速率由各个反应的速率决定；反应总阻力 = 各分阻力之和。

讨论：

- (1) 扩散速率 \gg 化学反应速率 ($DC_0/\delta \gg KC_0$) **时**，反应阻力主要来源于化学反应——属化学反应动力学范围；
- (2) 化学反应速率 \gg 扩散速率 ($KC_0 \gg DC_0/\delta$) **时**，反应阻力主要来源于扩散——属扩散动力学范围；
- (3) $V_R \approx V_D$ ，属过渡范围，反应阻力同时考虑两方面；

推广 $\frac{1}{V} = \frac{1}{V_D} + \frac{1}{V_R} + \frac{1}{V_{\text{结晶}}} + \dots$

5.3.2 固相反应动力学

1、均相反应

化学反应是固相反应过程的基本环节。由物理化学可知，对于均相二元反应系统，若化学反应依反应式 $mA + nB \rightarrow pC$ 进行，**忽略逆反应**，则化学反应速率的一般表达式为：

$$V_R = \frac{dC_c}{dt} = KC_A^m C_B^n$$

式中 C_A 、 C_B 、 C_C 分别代表 A、B 和 C 的浓度； K 为反应速率常数。

它与温度间存在阿累尼乌斯关系：

$$K = K_0 \exp\{-\Delta G_R / RT\}$$

式中 K_0 为常数， ΔG_R 为反应活化能。

2、非均相反应

固相反应一般是发生在相界面上，反应物、生成物并不是均匀分布于介质中，故为非均相反应，其反应速度是时间和空间的函数。转化率为反应物，在反应过程中占反应了的体积分数。设反应物颗粒呈球状、半径为 R_0 ，则经 t 时间反

应后，反应物颗粒外层 x 厚度已被反应，定义转化率 G ：

$$G = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} \Rightarrow R_0 - x = R_0(1 - G)^{\frac{1}{3}}$$

固相化学反应中动力学一般方程式可写成：

$$\frac{dG}{dt} = KF(1 - G)^n$$

式中 n 为反应级数， K 为反应速率常数。 F 为反应截面。

当反应物颗粒为球形时，有： $x = R_0[1 - (1 - G)^{1/3}]$

每个颗粒的反应表面积 F' 与转化率 G 的关系： $F' = 4\pi R_0^2(1 - G)^{2/3}$

若反应物颗粒总数 N 为，则总接触面积 F 为： $F = 4N\pi R_0^2(1 - G)^{2/3}$

考虑一级反应，动力学方程为： $n=1$ 。由以上两式得：

$$dG/dt = 4kN\pi R_0^2(1 - G)^{2/3}(1 - G) = k_1(1 - G)^{5/3}$$

积分上式，考虑初始条件： $t=0$ ， $G=0$ 得：

$$F(G) = [(1 - G)^{-2/3} - 1] = k_1 t$$

即是反应面为球形时，固相反应转化率与时间的函数关系。

3、杨德尔方程

1) 杨德尔方程的推导

粉状物料作为原料，在反应过程中，颗粒间接触面积是不断变化的，简单的方法来测定大量粉状颗粒上反应产物层厚度是困难的。为此，杨德尔在抛物线速度方程基础上采用了“球体模型”，导出了扩散控制的动力学关系，如图 5.3 所示。

杨德尔假设：

- (a) 反应物是半径为 R_0 的等径球粒；
- (b) 反应物 A 是扩散相，即 A 成分总是包围着 B 的颗粒，而且 A、B 同产物 C 是完全接触的，反应自球表面向中心进行；
- (c) A 在产物层中的浓度梯度是线性的，而扩散层截面积一定。

于是：
$$\frac{dm}{dt} = DS \frac{1}{x}$$

反应物颗粒初始体积 $V_1 = \frac{4}{3}\pi R_0^3$

未反应部分的体积 $V_2 = \frac{4}{3}\pi (R_0 - x)^3$

产物的体积 $V = \frac{4}{3}\pi [(R_0^3 - (R_0 - x)^3)]$

式中 x 为反应产物层厚度。

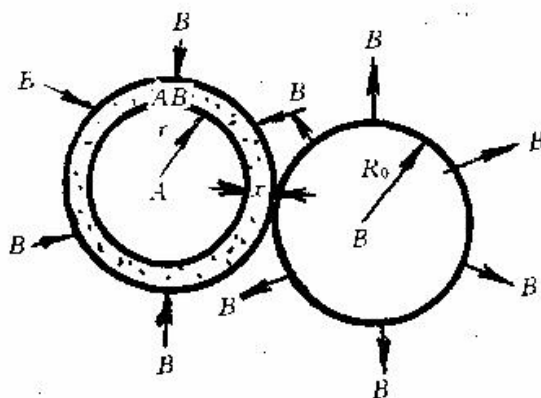


图 5.3 杨德尔球体模型

令以 B 物质为基准的转化程度为 G ，则

$$G = \frac{V}{V_1} = \frac{(R_0^3 - (R_0 - x)^3)}{R_0^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{R_0}\right)^3$$

$$\frac{x}{R_0} = 1 - (1 - G)^{1/3}$$

代入抛物线速度方程式得：

$$x^2 = R_0^2 [1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = Kt$$

即 $[1 - (1 - G)^{1/3}]^2 = K_j t$ ，其中 K_j 称为杨德尔速度常数。

2) 杨德尔方程的局限性

- (a) 只适应转化率很小 (G 很小，即 x/R 很小)，将球型模型转化率代入平板模型抛物线方程式。
- (b) 仅反应物和生成物的比重一样。
- (c) 适用稳定扩散。

3) 杨德尔方程的应用

反应活化能求法： T_1 时 $\rightarrow K_j(T_1)$ 和 T_2 时 $\rightarrow K_j(T_2)$ ： $K_j = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$

$$K_j(T_1) = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT_1}\right) \quad K_j(T_2) = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT_2}\right)$$

$$\text{两式消元得：} \Delta G_R = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \bullet \ln \frac{K_j(T_2)}{K_j(T_1)}$$

4、金斯特林格方程

1) 金斯特林格方程的推导

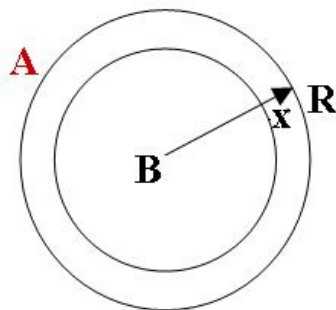


图 5.4 金斯特林格方程之推导模型

模型：仍用球形模型，放弃截面不变假设，同时讨论产物密度变化。在产物层内，

$$4\pi r^2 dx \varepsilon = D 4\pi r^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R-x} dt$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \bullet \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R-x}$$

设单位时间内通过 $4\pi r^2$ 球面扩散入产物层 AB 中 A 的量为 dm/dt ，由 Fick 第一定律

$$\frac{dm_A}{dt} = D \cdot 4\pi r^2 \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R-x} = M(x) \Rightarrow \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r=R-x} = \frac{C_0 R(R-x)}{r^2 x}$$

$$\frac{dx}{dt} = K_0 \frac{R}{x(R-x)} \Rightarrow x^2 \left(1 - \frac{2x}{3R}\right) = 2K_0 t$$

将 G 的关系式代入得

$$\Rightarrow F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{\frac{2}{3}} = \frac{2DC_0\mu}{R_0^2\rho n}t = K_K t \quad \text{——金斯特林格积分方程}$$

$$\frac{dG}{dt} = K'_K \frac{(1-G)^{\frac{1}{3}}}{1-(1-G)^{\frac{1}{3}}} \quad \text{——金斯特林格微分方程}$$

2) 金斯特林格方程和杨德尔方程的比较

(a) 金斯特林格方程比杨德尔方程能适用于更大的反应程度。一般来说杨氏方程仅适用转化率 $G < 0.3$ ，而金氏方程适用转化率 $G < 0.8$ 。

(b) 金斯特林格方程有较好的普遍性，从其方程本身可以得到进一步说明。

$$\frac{dx}{dt} = K_0 \frac{R}{x(R-x)} \quad \text{令 } i = \frac{x}{R} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{K'_0}{i(1-i)}$$

当 i 很小， $dx/dt = K/i$ ，当 $i \uparrow$ ， dx/dt 很快下降并经历一最小值 ($i=0.5$)；当 $i=0$ 或 $i=1 \Rightarrow dx/dt \rightarrow \infty$ ，说明进入化学动力学范围。

$$(c) \text{ 由 } Q \sim G \text{ 作图, } Q = \frac{(dG/dt)_K}{(dG/dt)_J} = K(1-G)^{-\frac{1}{3}}$$

$$(d) \text{ 由 } K_K = \frac{2DC_0\mu}{R_0^2\rho n} \Rightarrow K_K \propto \frac{1}{R_0^2}$$

(e) 金斯特林格方程存在的问题是，该模型假设产物与反应物的密度相等，颗粒粒径 R 不变，但实际产物与反应物的密度肯定不同，故 R 总要变化。

5.3.3 影响固相反应速度的因素

固相反应过程涉及相界面的化学反应和相内部或外部的物质扩散等若干环节，因此，除反应物的化学组成、特性和结构状态以及温度、压力等因素外，还有其它可能的影响因素，如：晶格活化、相变等，都会促进物质内外传输，均会对反应起影响作用。下面就几个主要影响因素加以介绍：

1、反应物化学组成与结构的影响

反应物化学组成与结构是影响固相反应的内因，是决定反应方向和反应速率的重要因素。

(a) 从热力学角度看，在一定温度、压力条件下，反应向自由能减少 ($\Delta G < 0$) 的方向进行，而且 ΔG 的负值越大，反应的热力学推动力也越大。

(b) 从结构上看，反应物的结构状态、质点间的化学键性质以及各种缺陷的多少浓度都将反应速率产生影响。（实验证明，同组成的反应物，其结晶状态、晶型由于其热历史不同易出现很大的差别，从而影响到这种物质的反应活性。）

在同一反应系统中，固相反应速度与各反应物间的比例有关。如果颗粒尺寸相同的 A 和 B 反应形成 AB 产物，若改变 A 与 B 的比例就会影响到反应物表面积和反应界面面积的大小，从而改变产物层的厚度和影响反应速率。例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量，则反应物接触机会和反应界面就会增加，产物层变薄，相应的反应速度就会增加。

2、反应物颗粒尺寸及分布的影响

在其它条件不变的情况下，反应速度受到颗粒尺寸的强烈影响。

颗粒尺寸大小及粒径分布主要是通过以下途径对固相反应起影响：

(a) 颗粒尺寸大小对反应速率的影响是通过改变反应界面和扩散界面以及改变颗粒表面结构等效应来完成的，颗粒尺寸愈小，比表面积愈大，反应界和扩散截面增加，反应产物层厚度减少，反应速度增大。同时，按威尔表面学说，粒度愈小，键强分布曲线变平，弱键比率增加，反应和扩散能力增强。

(b) 颗粒尺寸直接反映在各动力学方程中的速度常数 K ，因为 K 是反比于颗粒半径 R_0^2 。

(c) 同一反应物系由于物料颗粒尺寸不同，反应速度可能会属于不同动力学范围控制。

(d) 实际生产中往往不可能控制均等的物料粒径，反应物料粒径的分布对反应速率的影响也很重要。由于物料颗粒大小以平方关系影响着反应速率，颗粒尺寸分布越是集中对反应速率越是有利。因此缩小颗粒尺寸分布范围，以避免小量较大尺寸的颗粒存在而显著延缓反应进程，是生产工艺在减少颗粒尺寸的同时应注意到的另一问题。

3、反应温度和压力与气氛的影响

(a) 温度：是影响固相反应速度的重要外部条件之一。一般温度升高均有利于反应进行。由于温度升高，固体结构中的质点热振动动能增大、反应能力和扩散能力均得增强。对于化学反应其速率数 $K = A \exp\left\{-\frac{\Delta G_R}{RT}\right\}$ ，扩散系数

$D = D_0 \exp\left\{-\frac{Q}{RT}\right\}$ ，温度升高均提高扩散系数或反应速率常数。由于扩散活化能通常比反应活化能小，而使温度的变

化对化学反应的影响远大于对扩散的影响。

(b) 压力：是影响固相反应的另一外部因素。对于纯固相反应，压力的提高可显著地改善粉料颗粒之间的接触状态，如缩短颗粒之间距离，增大接触面积，加速物质传递过程，使反应速度增加。但对于有液相、气相参与的固相反应中，扩散过程主要不是通过固相粒子直接接触进行的。因此提高压力有时并不表现出积极作用，甚至会适得其反。

(c) 气氛：气氛对固相反应也有重要影响。它可通过改变固体吸附特性而影响表面反应活性。对于一系列能形成非化学计量的化合物如 ZnO 、 CuO 等，气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度和扩散机构与速度。

4、矿化剂及其它影响因素

矿化剂：在固相反应体系中加入少量非反应物物质或由于某些可能存在于原料中的杂质则常会对反应产生特殊作用，它们在反应过程中不与反应物或反应产物起化学反应，但它们以不同的方式和程度影响着反应的某些环节。

矿化剂的作用有：

(a) 改变反应机构降低反应活化能；

(b) 影响晶核的生成速度；

(c) 影响结晶速度及晶格结构；

(d) 降低体系共熔点，改善液相性质等。

例如：在 Na_2CO_3 和 Fe_2O_3 反应体系加入 NaCl ，可使反应转化率提高约 1.5~1.6 倍之多；在硅砖中加入 1%~3% $[\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2]$ 作为矿化剂，能使其大部分 α -石英不断熔解析出 α -鳞石英，从而促使 α -石英向鳞石英的转化。

第 6 章 表面与界面

表面界面现象是自然界普遍存在的现象。界面化学是胶体化学的一个最重要的分支。随着科学的发展，现今界面化学已独立成一门科学。

界面化学是一门既古老又年轻的科学，历史上对界面现象的研究是从力学开始的，早在十九世纪初就形成了界面张力的概念。

1805 年 T.Young 最早提出界面张力的概念，他指出体系中两个相接触的均匀流体，从力学的观点看就象是被一张无限薄的弹性膜所分开，界面张力则存在于这一弹性膜中。杨还将界面张力概念推广应用于有固体的体系，导出了联系气—液、固—液、固—气界面张力与接触角关系的杨氏方程。

1806 年拉普拉斯 (P.S.Laplace) 导出了弯曲液面附加压力与界面张力和曲率半径的关系。可用该公式解释毛细管现象。

1869 年普里 (A.Dapre) 研究了润湿和粘附现象，将粘附功与界面张力联系起来。

1878 年界面热力学的奠基人吉布斯 (Gibbs) 提出了界面相厚度为零的吉布斯界面模型，他还导出了联系吸附量和界面张力随体相浓度变化的普遍关系式即著名的吉布斯吸附等温式。

1859 年开尔文 (Kelvin) 将界面扩展时伴随的热效应与界面张力随温度的变化联系起来。后来，他又导出蒸汽压随界面曲率变化的方程即著名的开尔文方程。

1893 年范德华认识到在界面层中密度实际上是连续变化的。他应用了局部自由能密度的概念，结合范德华方程，并引入半经验修正，从理论上研究了决定于分子间力的状态方程参数与界面张力间的关系。

1913—1942 年期间，美国科学家 Langmuir 在界面科学领域做出了杰出的贡献，特别是对吸附、单分子膜的研究尤为突出。他于 1932 年获诺贝尔奖，被誉为界面化学的开拓者。界面化学的统计力学研究是从范德华开始的。

50 年代以后，界面现象的统计力学的代表性研究者有：勃夫 (F.Buff)、寇克伍德 (Kirkwood)、哈拉西玛 (Harasima) 等，取得了实质性的进展。

界面现象有着广泛的应用。主要有：

(1) 吸附

活性炭脱除有机物；硅胶或活性氧化铝脱除水蒸汽；用分子筛分离氮气和氧气；泡沫浮选等。

(2) 催化作用

多相催化中使用固体催化剂以加速反应；石油工业的催化裂化和催化加氢、胶束催化等。

(3) 表面膜

如微电子集成电路块中有重要应用的 LB 膜；在生物学和医学研究中有重要意义的 BL 膜和人工膜；能延缓湖泊水库水分蒸发的天然糖蛋白膜等。

(4) 新相生成

晶核生成或晶体生长，过冷、过热、过饱和等亚稳现象。

(5) 泡沫乳状液

如油品乳化、破乳；泡沫灭火等。

(6) 润湿作用

如喷洒农药、感光乳液配制、电镀工件的润湿及利用润湿作用进行浮选等。

此外，在超细粉末和纳米材料的制备和粉末团聚方面，界面现象都有重要的应用。

由上可见，界面化学所研究的是包括从宏观到微观的相界面。无论是在科学研究中或是在工业应用上，界面现象均有着极其广泛的应用。

6.1 表面张力与表面自由能

6.1.1 表面和界面(surface and interface)

在一个非均匀的体系中，至少存在着两个性质不同的相。两相共存必然有界面。一般指两相接触的约几个分子厚度的过渡区，若其中一相为气体，这种界面通常称为表面。

严格讲表面应是液体和固体与其饱和蒸气之间的界面，但习惯上把液体或固体与空气的界面称为液体或固体的表面。

常见的界面有：气-液界面，气-固界面，液-液界面，液-固界面，固-固界面。

1、严格讲，界面是“界”而不是“面”。因客观存在的界面是物理面而非几何面，是一个准三维的区域。

2、目前，常用于处理界面的模型有两种：一为 Guggenheim 模型。其处理界面的出发点是：界面是一个有一定厚度的过渡区，它在体系中自成一相—界面相。界面相是一个既占有体积又有物质的不均匀区域。该模型能较客观地反映实际情况但数学处理较复杂。另一个模型是吉布斯（Gibbs）的相界面模型。该模型认为界面是几何面而非物理面，它没有厚度，不占有体积，对纯组分也没有物质存在。该模型可使界面热力学的处理简单化。

6.1.2 表面张力

表面层分子与内部分子相比，它们所处的环境不同。内部分子所受四周邻近相同分子的作用力是对称的（各向同性）；对于单组分体系，这种特性主要来自于同一物质在不同相中的密度不同；对于多组分体系，则特性来自于界面层的组成与任一相的组成均不相同。

如图 6.1 所示，在一纯液体与它的蒸气保持平衡的界面上。处于界面层的分子，由于在它上面气相分子的密度远较液相为小，因此，界面层分子处于一合力指向液体内部的不对称力场中。因此，界面层中的分子有离开界面层而进入液体内部的趋势，，在宏观上，这就表现为界面收缩。汞滴，肥皂泡力呈球形就是这个原因。

图 6.2 所示为一个由铂丝（或金属细丝）做成的框中有一层液膜，液膜前后两面各有一个表面。如果在朝着图示方向施加在活动铂丝上的外力为零或小于其相反方向的力，则液膜就会收缩。这就表明，在沿液膜的切线方向上，存在着与外力方向相反，大小相同，且垂直作用于液膜边缘的收缩力。实验表明，外力 f 与界面边缘长度成正比。即

$$f=2\gamma l \quad (6-1)$$

其中 γ 代表液体的表面张力系数，是垂直通过液体表面上任一单位长度，且与液面相切的收缩张力，常称为表面张力（Surface tension）。式中的系数 2 表示液膜有两个表面。

表面张力是表面相的一个特有的可测量强度性质。在一定的温度、压力下，某一液体具有一定的表面张力值，单位为 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，也常用 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 为单位。

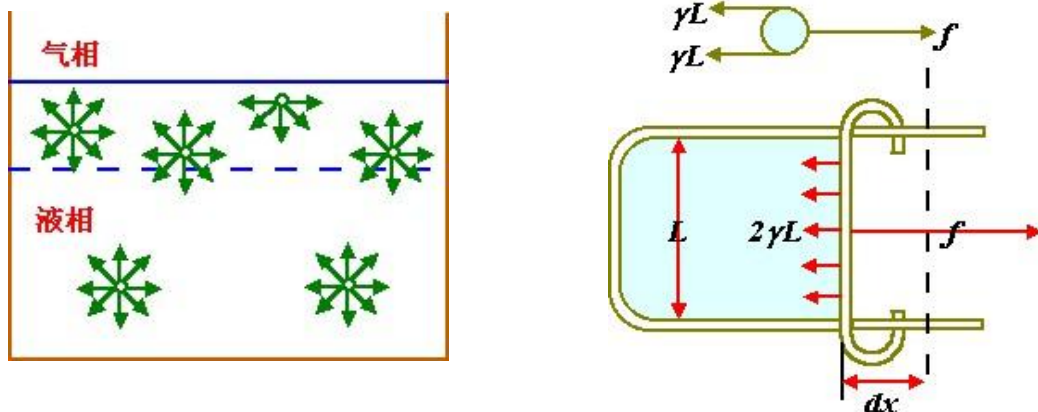


图 6.1 表面层及本体相分子所感受的作用力图 6.2 表面张力

6.1.3 表面自由能

液体表面收缩的现象也可以从能量的角度来研究。在图 6.2 中，如果施加在活动铂丝上的外力大于总的表面张力时，活动边将沿液膜扩大的方向运动。设外力 f 使活动铂丝运动 dx 距离，液膜面积的增加值为 dA_s ，在可逆情况下，体系得到的非体积功（液膜体积不变）为 $\delta W' = f dx = 2\gamma L dx = \gamma dA_s$ 。由封闭体系热力学公式可得：

$$dG = -SdT + Vdp + \delta W' = -SdT + Vdp + \gamma dA_s \quad (6-2)$$

在恒温恒压下，可得：

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p} \quad (6-3)$$

即 γ 相当于恒温恒压下增加单位表面积时，体系自由能的增量，简称为表面自由能（surface free energy），单位为 $J \cdot m^{-2}$ ，亦常用 $mJ \cdot m^{-2}$ 为单位。

由于表面相分子处于一合力指向液体内部的不对称力场之中，因此，表面层分子有离开表面层进入体相的趋势。这一点可从液体表面的自动收缩得以证明。这也说明了处于表面层的分子具有比体相内部的分子更高的能量。

换言之，增加液体的表面积就必须把一定数量的内部分子迁移到表面上，要完成这个过程必须借助于外力做功。因此，体系获得的能量便是表面过剩自由能。可见，构成界面的两相性质不同及分子内存在着相互作用力是产生表面自由能的原因。

表面张力和表面自由能是两个具有不同意义的物理量，在应用上各有特色。采用表面自由能概念，便于用热力学原理和方法处理界面问题，对各种界面有普适性。特别是对于固体表面，由于力的平衡方法难以应用，用表面自由能更合适。而表面张力更适合于实验，对解决流体界面的问题具有直观方便的优点。

6.1.4 温度和压力对表面张力的影响

可以从两个方面解释温度对表面张力的影响。一是温度对液体分子间相互作用力的影响。随着温度升高，分子热运动加剧，动能增加，分子间引力减弱，从而使得液体分子由内部到表面所需的能量减少。二是温度变化对表面两侧的体相密度的影响。温度升高，与表面层相邻的两体相的密度差变小，故表面张力减少。此二因素在宏观上均表现为温度升高表面张力下降。

表示液体表面张力与温度关系的经验公式是：

$$\gamma = \gamma_0 (1 - bT) \quad (6-4)$$

其中 T 为绝对温度。 γ_0 可视为绝对零度时的表面张力，是一与体系有关的经验常数。 b 也是一个随体系而变的常数，其

值与液体的临界温度有关。由于在临界温度 T_c 时，界面消失，表面张力为零，因此 $b = \frac{1}{T_c} (\gamma_0 \neq 0)$ 代入 (6-4) 得

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (6-5)$$

考虑到一般液体在低于临界温度时表面张力已变为零，Ramsay 和 Shields 建议改用下列经验公式：

$$\gamma(Mv)^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T - 6) \quad (6-6)$$

其中 M 为液体的摩尔质量， v 为比容， k 为常数。

VanderWalls 从热力学角度改进了 (6-5)，得出

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (6-7)$$

指数 n 一般为接近 1 的常数。液体金属的 n 为 1，有机物的 n 约为 1.21。

另一类表面张力-温度关系表达式为多项式，

$$\gamma = \gamma_0 + aT + bT^2 + cT^3 \quad (6-8)$$

例如，Harkins 测定的水表面张力和力与温度关系被表示为

$$\gamma = 75.796 - 0.145t - 0.00024t^2 \quad (6-9)$$

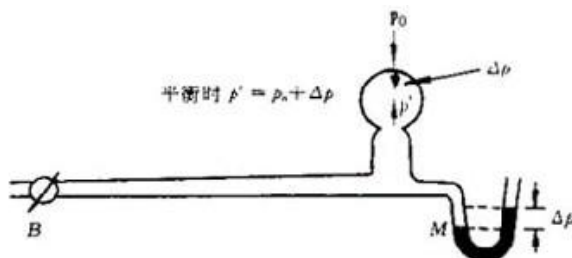
式中 t 为摄氏温度。此式的适用温度范围是 $10-60^\circ\text{C}$ 。

由于表面张力与压力关系的实验研究不易进行，因此，压力对表面张力的影响问题要复杂得多。一般情况下，增加体系的压力，气体在液体表面上的吸附和在液体中溶解度增大，因此，表面张力下降。

6.2 弯曲液面的一些现象

6.2.1 弯曲液面下的附加压力

图 6.3 为一验证附加压力的实验装置。在一吹肥皂泡用的吹管末端接上一压力计。肥皂泡形成之后关闭活塞 B，自压力计可观察到平衡时管内实际压力比管外大。这一现象可解释为肥皂膜有自发减少其表面积的趋势，而收缩使其内部压力增大，当内部压力足以抵消其收缩作用时，则处于平衡。



B—吹管； M—气压计；
 p' —泡内平衡压力； p_0 —大气压；
 Δp —附加压力

图 6.3 验证附加压力实验装置

附加压力的大小与液面曲率半径的关系可借助于图 6.4 推导出，一较大容器下端连有毛细管。具有水平液面的大量液体通过毛细管与位于管端的半径为 r 的小液滴相连接。液滴外压力为 p ，弯曲液面施加在液滴的附加压力为 Δp ，大液面上活塞施加的压力为 p' 。当大量液体与小液滴压力平衡时，有下列关系存在：

$$p' = \Delta p + p, \quad \Delta p = p' - p$$

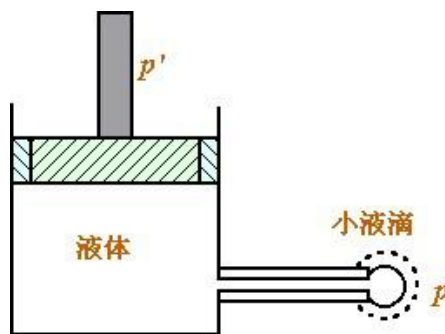


图 6.4 附加压力与曲率半径的关系

设活塞质量可略且液面与毛细管间的高度差很小。下面推导 Δp 与 γ 间的关系：

当活塞的位置向下作一无限小的改变时，大量液体的体积减少了 dV ，而小液滴的体积增加了 dV （注意：体系的总体积不变）。此过程中液体体系净得功为：

$$p'dV - pdV = \Delta p dV$$

因为体系净得功应等于液滴克服表面张力而增大表面积 da 所做的功，即：

$$\Delta p dV = \gamma da, \quad \Delta p = \frac{\gamma da}{dV}$$

因为

$$\begin{aligned} a &= 4\pi r^2 & da &= 8\pi r dr \\ V &= \frac{4}{3}\pi r^3 & dV &= 4\pi r^2 dr \end{aligned}$$

代入整理得

$$\Delta p = \frac{\gamma 8\pi r dr}{4\pi r^2 dr} = \frac{2\gamma}{r} \quad (6-10)$$

上式称为**拉普拉斯（Laplace）公式**，它表达了附加压力与表面张力及曲率半径间的关系。

以下讨论各种情况下的附加压力：

- 若为球形凹面（如液体与悬浮其中的气泡的界面），则曲率半径为负值，因此，附加压力与外力反向，即 $\Delta p < 0$ 。
- 若为平面 $\gamma \rightarrow \infty$ ， $\Delta p = 0$ 。
- 若为球形液膜（如肥皂泡），由于液膜有内外两个表面，每一表面的附加压力为 $\frac{2\gamma}{r}$ 而 $\Delta p = \frac{4\gamma}{r}$ 。
- 若为非球形液滴，当二主曲率半径分别为 r_1 和 r_2 时，可以证明：

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (6-11)$$

式 6-11 为 Laplace 公式的一般式，当液面为球形的一部分时， $r_1 = r_2$ 则 6-11 还原为 6-10。

6.2.2 弯曲液面上的饱和蒸气压

事实证明，弯曲液面所产生的附加压力将使液体在以小液滴形式分散存在时比大量聚集存在时具有更大的饱和蒸气压。有一简单实验可证明这个结论。取一洁净玻璃在上面喷洒水雾，再滴上几大滴，然后密罩恒温。经一段时间后，罩内的水雾（小水滴）变得越来越小，直至消失，而大水滴却变得越来越大，这就相当于小水滴通过气相通道转移到大水滴表面上，而这种转移之所以能产生的原因是因为两者饱和蒸气压是不同的。

以上实验事实给予我们的启示是，液滴的饱和蒸气压与液滴大小有关。下面推导它们之间的关系。

对纯液体，当液滴与其蒸气平衡时，根据相平衡条件有

$$\mu_l = \mu_g = \mu_g^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

因为是纯液体， $\mu_B = G_{m,B}$ ，所以上式亦可写成

$$G_{m(l)} = G_{m(g)} = G_{m(g)}^\ominus + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

恒温下对压力求导得

$$\left(\frac{\partial G_{m(l)}}{\partial p} \right)_T = RT \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)}{\partial p} \right)_T = V_{m(l)} \quad (6-12)$$

$$RT d \ln p = V_{m(l)} dp \quad (6-13)$$

式 6-12 中的 p^\ominus 表示平衡时气相的蒸气压， p 则表示液相的压力。对于平面液体，两者是相同的。但对于弯曲液面，由于附加压力的存在，两者是不相同的，对于弯曲液面，液相的压力为饱和蒸气压与附加压力之和。

现设有一摩尔平衡压力为 p_0 的平面液体分散成半径为 r ，饱和蒸气压为 p_s ($p_s \neq p_0$) 的小液滴，此时小液滴所受的压力为 $p = p_s + 2\gamma/r$ 。将上述条件代入式 6-13 积分得

$$\begin{aligned} RT \int_{p_0}^{p_s} d \ln p &= \int_{p_0}^{p_s + \frac{2\gamma}{r}} V_{m(l)} dp \\ RT \ln \left(\frac{p_s}{p_0} \right) &= V_{m(l)} \left(p_s + \frac{2\gamma}{r} - p_0 \right) \end{aligned} \quad (6-14)$$

由式可见，液滴的饱和蒸气压与液滴的曲率半径和曲率方向有关。对于凸面液体， $r > 0$ ， p_s 与 $|r|$ 成反比；对于凹面液体， $r < 0$ ， p_s 与 $|r|$ 成正比；对于平面液体， $p_s = p_0$ 。

一般情况下， $2\gamma/r \gg p_s - p_0$ ，则式 6-14 变为：

$$\begin{aligned} RT \ln \left(\frac{p_s}{p_0} \right) &= V_{m(l)} \frac{2\gamma}{r} = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{2\gamma}{r} \\ \ln \left(\frac{p_s}{p_0} \right) &= \frac{M 2\gamma}{RT \rho \cdot r} \end{aligned} \quad (6-15)$$

此式称为开尔文方程，其中 M 为液体的摩尔质量， ρ 为液体的密度。

由于式 6-15 右方除 r 外的其余物理量均为正值，因此，当 $r > 0$ (凸面)， $p_s > p_0$ ， r 越小， p_s 越大；当 $r < 0$ (凹面)， $p_s < p_0$ ， $|r|$ 越小， p_s 越小。如水在毛细管中形成凹面，因此凹面液体上方水的饱和蒸气压小于平面液体上方的饱和蒸气压。当将毛细管插入水中时，水面将沿毛细管壁上升，直到上升液柱的静压力等于平面上与凹液面上的压力差值时，体系达平衡。这就是所谓的毛细管上升。

开尔文公式可用以说明一系列涉及相变的介稳状态（如蒸气的过饱和、液体的过冷与过热、微晶熔点下降和溶解度增大等）和许多表面效应（如毛细凝结等）。

(1) 过饱和蒸气纯水在 298K 的蒸气压为 3172Pa，而由开尔文公式，半径为 10^{-8}m 的水滴的蒸气压为此值的 1.1138 倍。在该温度下，若空气中没有尘埃存在，则水蒸气在 3172Pa 的压力下并不能凝结成水。这是因为此时的水蒸气压力对于将要形成的小水滴来说尚未达饱和，因此小水滴难以形成；只有当压力增大至超过小水滴的饱和蒸气压时，才可能有小水滴出现。此即为蒸气的过饱和。蒸气的过饱和现象还有其非平衡的因素。如上所述，当水滴半径为 10^{-8}m 时，水蒸气压比正常值增加 11%，但这样大小的水珠却必须由约 1.4×10^5 个水分子组成。可见，即使空气中的水蒸气可以过饱和 11%，

但这么多的水分子同时聚在一处形成水珠的可能性也是很小的。只有存在一些曲率较小的核心时才有利于水蒸气的凝结，因为此时这些凝结核心的曲率半径远比小水滴大，其对应的饱和蒸气压可小于已有的水蒸气压力，因此蒸气将迅速凝结成水。空气中的微尘及人工降雨过程中飞机喷洒的 AgI 微粒，均起着凝结核心的作用。

(2) 过热液体沸腾是液体从内部形成气泡、在液体表面上剧烈汽化的现象。但如果在液体中没有提供气泡的物质存在时，液体在沸点时将无法沸腾。我们将这种按相平衡条件，**应当沸腾而不沸腾的液体，称为过热液体。**

液体过热现象的产生是由于液体在沸点时无法形成气泡所造成的。根据开尔文公式，小气泡形成时期气泡内饱和蒸气压远小于外压，但由于凹液面附加压力的存在，小气泡要稳定存在需克服的压力又必须大于外压。因此，相平衡条件无法满足，小气泡不能存在，这样便造成了液体在沸点时无法沸腾而液体的温度继续升高的过热现象。过热较多时，极易暴沸。为防止暴沸，可事先加入一些沸石、素烧瓷片等物质。因为这些多孔性物质的孔中存在着曲率半径较大的气泡，加热时这些气体成为新相种子（气化核心），因而绕过了产生极微小气泡的困难阶段，使液体的过热程度大大降低。

（已做）例 1：将正丁醇（摩尔质量 $M=0.074\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）蒸气聚冷至 273K，**发现其过饱和度约达到 4 时方能自行凝结为液滴**，若 273K 时正丁醇的表面张力 $\gamma=0.0261\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ，密度 $\rho=1\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，试计算

- (a) 在此过饱和度下所凝结成液滴的半径 r ；
 (b) 每一液滴中所含正丁醇的分子数。

解：(a) 过饱和度即为 p_s/p_0 ，根据开尔文公式

$$\ln 4 = \frac{2 \times 0.074 \times 0.0261}{8.314 \times 273 \times 10^3 \times r} m$$

$$r = 1.23 \times 10^{-9} m$$

(b)

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = 7.79 \times 10^{-27} m^3$$

$$m = 7.79 \times 10^{-24} kg$$

$$n = \frac{7.79 \times 10^{-24}}{0.074} \times 6.023 \times 10^{23} = 63(\text{个})$$

（）例 2：当水滴半径为 10^{-8}m ，时，其 25°C 饱和蒸气压的增加相当于升高多少温度所产生的效果。已知水的密度为 $0.998 \times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，摩尔蒸发焓为 $44.01\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解：按开尔文公式，

$$\ln \left(\frac{p_s}{p_0} \right) = \frac{2\gamma \cdot M}{RT_1 \rho \cdot r}$$

又根据克拉贝龙—克劳修斯方程

$$\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_s}{p_0}$$

$$\frac{2\gamma M}{RT_1 \rho \cdot r} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R \cdot 2\gamma M}{RT_1 \rho \cdot r \cdot \Delta_v H}$$

$$= \frac{1}{298.15\text{K}} - \frac{2 \times 0.07197 \times 18.02 \times 10^{-3}}{298.15 \times 0.998 \times 10^3 \times 1 \times 10^{-8} \times 44.01 \times 10^3 \text{K}}$$

$$= 3.3342 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$$

$$T_2 = 299.92\text{K} \quad \Delta T = 1.77\text{K}$$

(3) 毛细凝结与等温蒸馏考虑液体及其饱和蒸气与孔性固体构成的体系（图 6.5）。孔中液面与孔外液面的曲率不同，导致蒸气压力不同。在形成凹形液面的情况下，孔中液体的平衡蒸气压低于液体的正常蒸气压。故在体系蒸气压低于正常饱和蒸气压时即可在毛细管中发生凝结。此即所谓毛细凝结现象。**硅胶能作为干燥剂就是因为硅胶能自动地吸附空气中的水蒸气，使得水气在毛细管内发生凝结。**

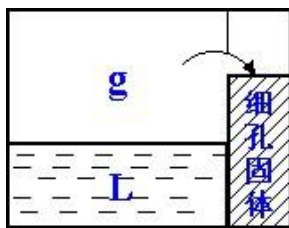


图 6.5 等温蒸馏示意图

毛细凝结的另一应用是等温蒸馏。其过程是，如果在一封闭容器中有曲率大小不同的液面与它们的蒸气相共存，由于在相同温度下不同液面的平衡蒸气压不同，体系中自发进行液体分子从大块液相通过气相转移到曲率大的凹液面处。

虽然开尔文公式是针对两种流体间的界面导出的，但已被成功地应用于固体—流体界面，解释溶液的过饱和现象以及结晶的陈化等。这时，若用浓度代替压力，开尔文公式可以指示溶解度与粒子大小的关系，是 Ostward 陈化理论的基础。

6.3 溶液表面的吸附现象

6.3.1 表面活性

溶液至少由两种分子组成。由于溶质分子与溶剂分子之间的作用力与纯液体不同，因此，溶液的表面张力除与温度、压力、溶剂的性质有关外，还与溶质的性质和浓度有关。实验表明，水溶液表面张力随浓度变化规律大致有如图 6.6 所示的三种类型。图中 γ_0 为纯水在测定温度下的表面张力。

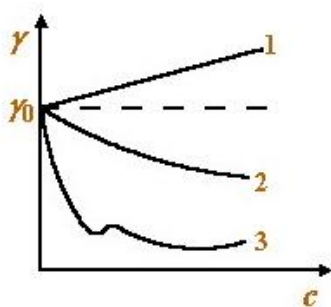


图 6.6 水溶液中三种类型的 $\gamma \sim c$ 曲线

类型 1：溶液表面张力随溶液浓度增加而线性增大。多数无机盐。（如 NaCl, NH_4Cl ）、酸、碱及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物的水溶液属于这一类型。这类物质常称为“非表面活性物质”。

类型 2：溶液表面张力随溶液浓度增加而逐渐降低。这种类型的例子包括大多数低分子量的极性有机物。如醇、醛、酸、酯、胺及其衍生物。由于水溶性有机化合物一般含有一个极性基（如 OH 基或 COOH 基）和一个非极性碳氢基团。这类分子倾向于聚集在表面层，它们的取向是把极性部分指向体相溶液中的极性水分子，非极性部分朝向气相。

类型 3：这种类型的特点是；当浓度增加时， γ 迅速下降并很快达最低点，此后溶液表面张力随浓度变化很小。达到最低点时的浓度一般在 1% 以下。在水中加入高直碳链的有机酸以及烷基磺酸盐（ RCOO^-Na^+ 和 $\text{R-SO}_3^-\text{Na}^+$ ）等属这种类型。

溶质使溶剂表面张力降低的性质称为表面活性，具有表面活性的溶质称为表面活性物质（如类型 2 和类型 3）。由于类型 3 表面活性物质具有在低浓度范围内显著降低表面张力的特点，这类物质也称为表面活性剂。例如在 25°C 时，在 $0.008\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的十二烷基硫酸钠水溶液中，水的表面张力从 $0.072\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 降到 $0.039\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

从能量观点考虑，由于表面活性剂的加入能显著地降低表面张力，因此，这有利于表面活性剂聚集于表面层，在极端情况下，可在表面构成由表面活性剂组成的“单分子层”。这种情况，不仅在气-液界面上可发生，在液-液界面上也可以发生。如图 6.7（a）和（b）所示。如在水中加入肥皂（硬脂酸钠），达一定浓度时， R-COO^- 离子富集于气-液或液-液界面上，极性基 COO^- 朝水相，而非极性基 -R 则朝向气相或油相并在二种界面上形成单分子层。

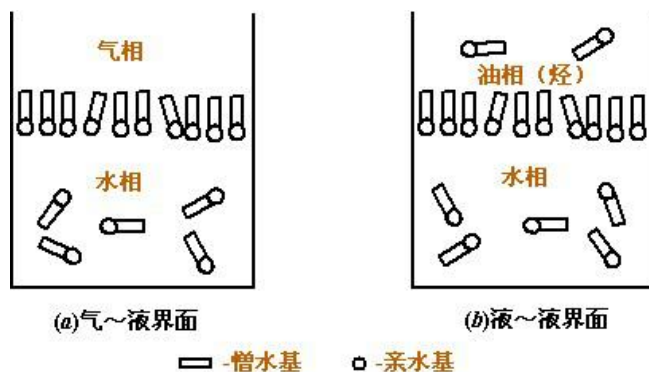


图 6.7 表面活性物质在相界面上的分布（单分子层的形成）

有机物质水溶液的表面张力呈现一定的规律性。属于同系的有机物 $R(\text{CH}_2)_n\text{X}$ （例如脂肪醇 $R(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ ），每增加一个 $-\text{CH}_2$ 基使其在稀溶液中降低同样表面张力所需浓度约减小了 3 倍，即 $(d\gamma/dc)_{c \rightarrow 0}$ 值增加了 3 倍。这一近似规律常称为“特劳贝（Traube）规则”。

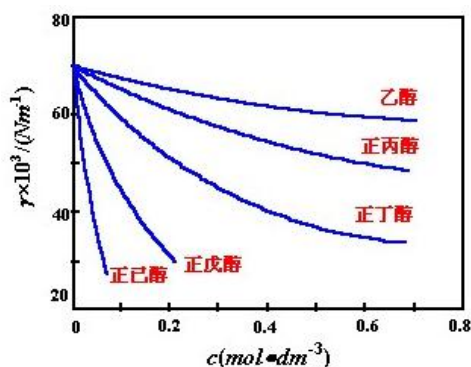


图 6.8 293K 时一些脂肪醇水溶液的表面张力

293K 时一些脂肪醇水溶液的表面张力随浓度变化关系如图 6.8 所示。当浓度不太大时，此类曲线关系可用希什夫斯基经验公式表示：

$$\frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} = b \ln\left(\frac{c}{a} + 1\right) \quad (6-16)$$

式中 γ_0 、 γ 分别为纯水和溶液的表面张力； c 为溶液的浓度，而 a 为与物质有关的常数，在稀溶液中， $\ln(1 + \frac{c}{a}) \approx \frac{c}{a}$ ，上式可改写成：

$$\frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} = \left(\frac{b}{a}\right)c \quad \text{或} \quad \gamma = \gamma_0 - \left(\frac{b}{a}\gamma_0\right)c = \gamma_0 - Kc \quad (6-17)$$

即在稀溶液中溶液的表面张力随浓度增大而线性下降，其中 K 为直线斜率的绝对值。这一结论与实验结果相符。

6.3.2 溶液表面吸附及吉布斯（Gibbs）吸附等温式

(1). 表面过剩

物质在界面上富集的现象叫做吸附。溶液表面的吸附导致表面浓度与内部浓度不同，这种不同称为表面过剩。

由于表面吸附，造成在溶液与气相的交界处存在着一个浓度和性质与两体相不同的表面薄层，它的组成和性质是不均匀的。此表面层也可理解为是两体相的过渡区域。如图 6.9（a）所示。

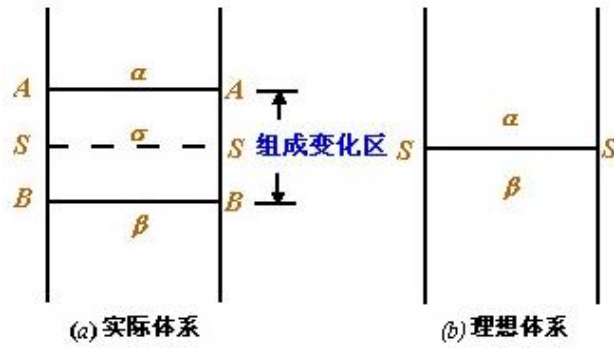


图 6.9 表面相的定义

吉布斯从另一角度定义了表面相，他将表面相理想化为一无厚度的几何平面 SS，如图 6.9 (b) 所示，即将表面层与本体相的差别，都归结于发生在此平面内。根据这个假设，吉布斯应用热力学方法导出了等温条件下溶液表面张力随组成变化关系，称为“吉布斯吸附等温式”。

(2) 吉布斯吸附等温式

根据 $dU^S = TdS^S - pdV^S + \gamma dA_s + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i^S$ 由于表面相 SS 无体积但有表面，因此

$$dU^S = TdS^S + \gamma dA_s + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i^S \quad (6-18)$$

在恒定所有强度量的条件下积分上式得：

$$U^S = TS^S + \gamma A_s + \sum_{i=1}^K \mu_i n_i^S \quad (6-19)$$

上式微分后并与式 (12-45) 相减，可得：

$$0 = S^S dT + \sum_{i=1}^K n_i^S d\mu_i + A_s d\gamma \quad (6-20)$$

在恒温条件下，上式可写成：

$$\sum_{i=1}^K n_i^S d\mu_i + A_s d\gamma = 0$$

$$\text{或} \quad d\gamma = - \sum_{i=1}^K \frac{n_i^S}{A_s} d\mu_i \quad (6-21)$$

若定义“表面过剩” Γ_i ：

$$\Gamma_i = \frac{n_i^S}{A_s} = \frac{n_i - (n_i^\alpha + n_i^\beta)}{A_s} \quad (6-22)$$

其涵义为单位表面上吸附的 i 物质的量。以此定义代入式 (6-21)：

$$d\gamma = - \sum_{i=1}^K \Gamma_i d\mu_i \quad (6-23)$$

称为吉布斯吸附等温式。当应用于双组分体系，则可表示为：

$$d\gamma = - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (6-24)$$

其中 Γ_1 和 Γ_2 分别为组分 1 和组分 2 的表面过剩。应该注意，理想化表面 SS 的位置并非事先已确定，而是可以任意移上或移下。显然， Γ_1 和 Γ_2 的数值与 SS 所处的位置有关，但如适当选择，则可使在某位置时 $\Gamma_1=0$ ，如图 6.10 所示，而式 (6-24) 可改写成：

$$\Gamma_2^{(1)} = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_2} \right)_T$$

图 6.10 实际系统与吉布斯模型中不同高度处溶剂与溶质的浓度

其中 $\Gamma_2^{(1)}$ 的上标表示 $\Gamma_1=0$ ，如以 1 代表溶剂而 2 代表溶质，并应用公式 $\mu_2 = \mu_2^\ominus + RT \ln a_2$ ，则：

$$\begin{aligned} \Gamma_2^{(1)} &= - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_2} \right)_T \\ &= - \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_2} = - \frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_2} \right)_T \end{aligned} \quad (6-25)$$

上式为吉布斯吸附等温式应用于双组分体系稀溶液中的特殊形式。

从式 (6-25) 可看出，吸附量 $\Gamma_2^{(1)}$ 的符号取决于表面张力随浓度的变化率 $d\gamma/dc$ ，若 $d\gamma/dc < 0$ ，则 $\Gamma > 0$ ，溶质发生正吸附；这时溶质在表面上的浓度比溶液内部的大；反之，当 $d\gamma/dc > 0$ ，溶质发生负吸附，这时溶质在表面上的浓度比溶液内部的小，即溶剂在表面上的含量更多。

根据吉布斯吸附等温式亦可定量的计算表面过剩 Γ 。例如在 293K 时测得 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 和 $0.127 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 酚的水溶液的表张力分别为 0.0677 和 $0.0601 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，则浓度介于 $0-0.05 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 之间的 $-d\gamma/dc$ 值为 $(0.0727-0.0677)/0.05 = 0.100 \text{ Kg}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ ，同理可得浓度介于 $0.05 \sim 0.127 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 之间的 $-d\gamma/dc$ 值为 $0.0987 \text{ Kg}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ 。取浓度的平均值 $C = 0.063 \text{ mol} \cdot \text{Kg}^{-1}$ 和 $-d\gamma/dc$ 的平均值为 $0.0993 \text{ Kg}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ 代入式 (6-25) 得出：

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{(0.063)(0.0993)}{8.314 \times 293} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \\ &= 2.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

此值与麦克拜因 (Mcbain) 直接自实验测出的数值 $\Gamma = 2.77 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 相当接近。

6.4 液体的铺展与润湿作用

6.4.1 液体的铺展(spreading)

在纯净的水面上滴入一滴不溶性油，可能产生下列三种情况之一：

(1) 油停留于水面上，形成双凸透镜的液滴，这种情况称为不铺展。如图 6.11 (b) 所示。

(2) 铺展成为一薄膜，此薄膜在均匀分布于表面上形成“双重膜”之前会产生干涉色。（“双重膜”是一厚至足以形成双界面的薄膜，每一界面互为独立并各具特征的表面张力）。如图 6.11 (a) 所示。

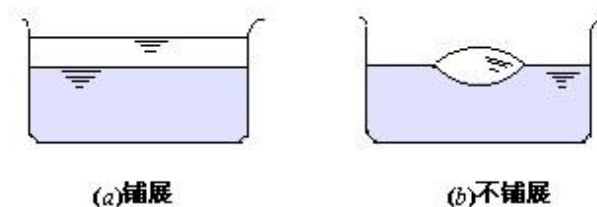


图 6.11 铺展与不铺展

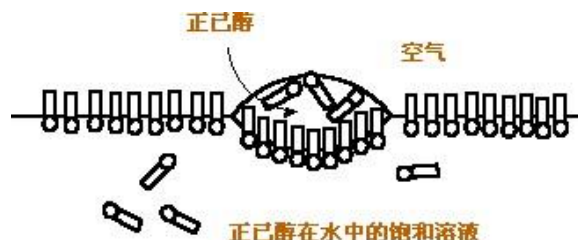


图 6.12 正己醇在水中的饱和铺展

(3) 铺展成为单分子层，过剩的油仍保持透镜状并维持着平衡，如图 6.12 所示。

现在进一步分析油在水面上铺展条件。如图 6.11(a) 所示，油滴在水面上的铺展过程中新产生了油～水 (O/W) 和油～气 (O/G) 界面，原有的水～气 (W/G) 界面则消失，设水面的表面积为 A_s ，油滴的表面很小，可以略去，过程的吉氏函数变化为

$$\Delta G = A_s (\gamma_{O/W} + \gamma_{O/G} - \gamma_{W/G}) \quad (6-26)$$

一定温度和压力条件下只有吉氏自由焓减少的过程才能自发进行，故铺展条件为：

$$\Delta G = A_s (\gamma_{O/W} + \gamma_{O/G} - \gamma_{W/G}) \leq 0$$

(6-27)

$A_s \neq 0$ ，故铺展条件为：

$$\gamma_{W/G} \geq \gamma_{O/W} + \gamma_{O/G} \quad (6-28)$$

哈金斯 (Harkins) 定义起始铺展系数为：

$$S_i = \gamma_{W/G} - (\gamma_{O/W} + \gamma_{O/G}) \quad (6-29)$$

根据上式，铺展条件为：

$$S_i \geq 0 \quad (6-30)$$

表 6.1 列举几种有机液体在水面上的铺展系数

液体	$S_i / (N \cdot m^{-1})$	结论
正一十六烷	$0.0728 - (0.0524 + 0.0300) = -0.0093$	不能在水面上铺展
正一辛烷	$0.0728 - (0.0508 + 0.0218) = +0.0002$	仅能在纯水面上铺展
正一辛醇	$0.0728 - (0.0085 + 0.0275) = +0.0368$	能在污染水面上铺展

若油一水之间具有相互溶解度，则应注意，达饱和之后其铺展系数 S_f 与 S_i 可能不同，甚至结论可以相反。例如正己醇在水面上的起始铺展系数为：

$$S_i = [0.0728 - (0.0068 + 0.0248)] N \cdot m^{-1} = 0.0412 N \cdot m^{-1}$$

故在水中滴入正己醇时先在水面上铺展开来，但过一段时间后由于相互溶解度使 $\gamma_{W/G}$ 发生显著变化，达饱和时：

$$S_f = [0.0285 - (0.0068 + 0.0247)] N \cdot m^{-1} = -0.0030 N \cdot m^{-1}$$

$S_r < 0$ ，不利于铺展，故出现了如图 6.12 所示的膜又收缩成为透镜状的局面，而在其他地方则仍铺展形成单分子层。

液液铺展现象的研究有其实用意义。如彩色胶片生产中，要把多种感光胶液分层涂布在片基上。现在采用的是一次涂布法，这就要求上层液体能很好地铺展在下层液体上，为此，需调节各层液体成分，使 $S_r = 0$ 。再如，扑灭油类火灾的灭火剂，必须要求水溶液在油上铺展。此时，必须选择一合适的表面活性剂，使 $S_r > 0$ 。

6.4.2 润湿作用

将液体滴在固体表面上，由于性质不同，有的会铺展开来，有的则粘附在表面上成为平凸透镜状，这种现象称为润湿作用。前者称为铺展润湿，后者称为粘附润湿。如水滴在干净玻璃板上可以产生铺展润湿。如果液体不粘附而保持球状，则称为不润湿。如汞滴到玻璃板上或水滴到防水布上的情况。此外，如果是能被液体润湿的固体完全浸入液体之中，则称为浸湿。上述各种类型示于图 6.13。

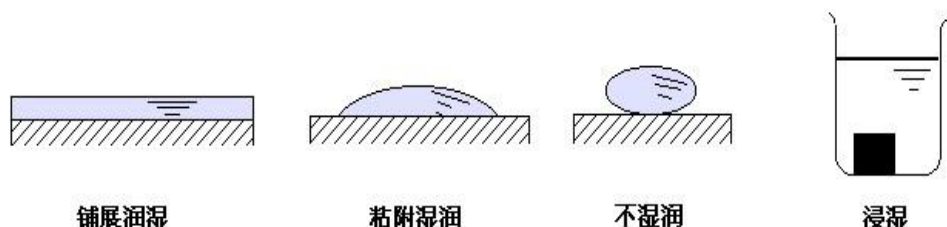


图 6.13 各种类型的润湿

显然，可用前述讨论铺展的方法导出润湿作用的判据。实质上，仅需将式 6-30 中的 O（油）、W（水）分别改为 L（液）、S（固）、而 G（气）不变。则

$$\gamma_{S/G} \geq \gamma_{L/S} + \gamma_{L/G} \quad (6-31)$$

当 $\gamma_{S/G} > \gamma_{L/S} + \gamma_{L/G}$ ，则体系将力图减小气~固界面：液体将在固体表面上铺展开来。如图 6.14 (a) 所示。

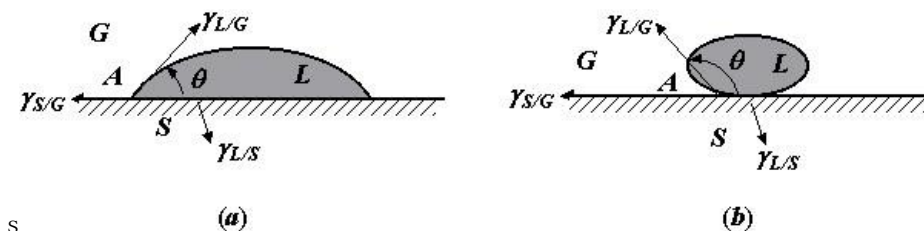


图 6.14 液体在固体表面上的铺展

当 $\gamma_{S/G} < \gamma_{L/S} + \gamma_{L/G}$ ，则体系将有力图增大气~固表面的趋势，液体将收缩以尽量减小它与固体的接触面积。如图 6.14 (b) 所示。

由于目前还难以从实验上测定 $\gamma_{L/S}$ 及 $\gamma_{S/G}$ ，因此，无法得到液体在固体上的铺展系数。为了能定量地运用式 (6-33) 判断润湿过程的方向，必须借助于接触角的测量。

6.4.3 接触角与杨氏方程(spreading)

若定义气~液界面与液~固之间的夹角为接触角 θ （见图 6.14），平衡时可建立下列关系式：

$$\gamma_{S/G} = \gamma_{L/S} + \gamma_{L/G} \cdot \cos \theta \quad (6-32)$$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{S/G} - \gamma_{L/S}}{\gamma_{L/G}} \quad (6-33)$$

或

上式称为杨氏方程。对该式进行讨论。可得如下结论：

(1) 平衡时 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ， $0 < \cos \theta < 1$

$$\gamma_{s/g} > \gamma_{l/s} + \gamma_{l/g} \quad (6-34)$$

在此情况下液体能润湿固体表面。当 $\theta = 0^\circ$ 时，则为完全润湿。

(2) 平衡时 $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ， $-1 < \cos \theta < 0$

$$\gamma_{s/g} < \gamma_{l/s} + \gamma_{l/g} \quad (6-35)$$

在此情况下液体不能润湿固体表面，当 $\theta = 180^\circ$ 时，则为完全不润湿。

当液体能铺展于固体表面而将之完全覆盖时，固体尚未达平衡，不存在接触角，不能应用式（6-32）说明情况。

若定义液体在固体表面的铺展系数为 S' 。则：

$$S' = (\gamma_{s/g} - \gamma_{l/s}) - \gamma_{l/g} \quad (6-36)$$

将（6-32）代入得：

$$S' = \gamma_{l/g} (\cos \theta - 1) \quad (6-37)$$

从实验上测得接触角，由此式即可求出铺展系数 S' 。

润湿作用与液体和固体的结构有密切的关系。原则上说，极性固体易为极性液体所润湿，而非极性固体易为非极性液体所润湿。玻璃是一种极性固体，故易为水所润湿。

6.5 ★专题选读

6.5.1 表面张力的测定方法

6.5.1.1 毛细管上升法

如图 6.15，将一洁净的半径为 r 的均匀毛细管插入能润湿该毛细管的液体中，则由于

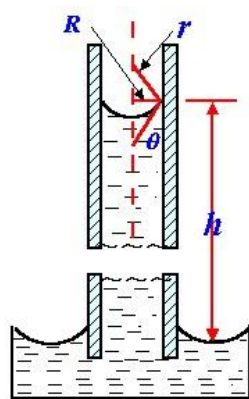


图 6.15 毛细管上升法示意图

表面张力所引起的附加压力，将使液柱上升，达平衡时，附加压力与液柱所形成的压力大小相等，方向相反：

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} = \Delta \rho g h \quad (6-38)$$

式中 h 为达平衡时液柱高度， g 为重力加速度， $\Delta \rho = \rho_{\text{液}} - \rho_{\text{气}}$ (ρ 为密度)。由图中可以看出，曲率半径 r 与毛细管半径 R 以及接触角 θ 之间存在着如下关系，

$$\cos \theta = \frac{R}{r}$$

以之代入式（6-38）：

$$\gamma = \frac{\Delta \rho g h}{2} \cdot r = \frac{\Delta \rho g h R}{2 \cos \theta} \quad (6-39)$$

若接触角 $\theta=0$ ， $\cos\theta=1$ ， $\Delta\rho=\rho_{\text{液}}$ 则

$$\gamma = \frac{1}{2} \rho g h \cdot R \quad (6-40)$$

从式（6-40）可见，若 R 已知，由平衡液柱上升高度可测出液体表面张力。若接触角不为零，则应用公式（6-39）。但由于目前接触角 θ 的测量准确度还难以满足准确测定表面张力的要求，因此，该法一般不用于测定接触角不为零的液体表面张力。

若考虑到对弯液面的修正，常用公式为：

$$\gamma = \frac{(h + \frac{R}{3}) g R \Delta \rho}{2 \cos \theta}$$

毛细管上升法理论完整，方法简单，有足够的测量精度。应用此法时除了要有足够的恒温精度和有足够精度的测高仪外，还须注意选择内径均匀的毛细管。

6.5.1.2 脱环法

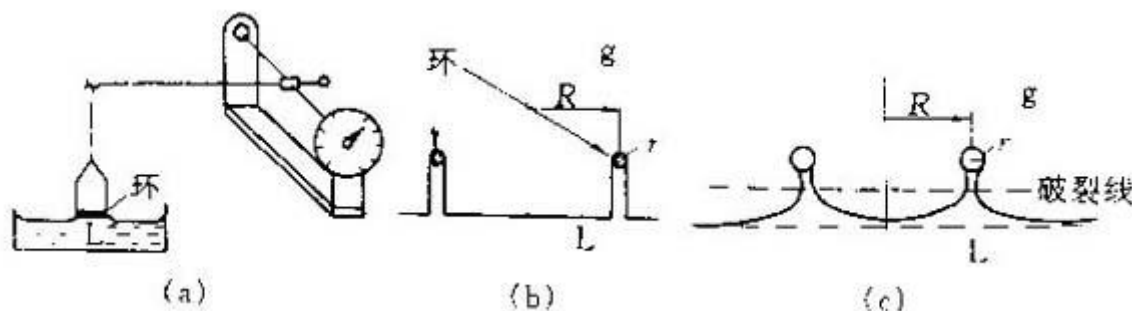


图 6.16 脱环法测定表面张力示意图

在图（6.16）中，水平接触面的圆环（通常用铂环）被提拉时将带起一些液体，形成液柱（6.16(b)）。环对天平所施之力由两个部分组成：环本身的重力 mg 和带起液体的重力 p 。 p 随提起高度增加而增加，但有一极限，超过此值环与液面脱开，此极限值取决于液体的表面张力和环的尺寸。这是因为外力提起液柱是通过液体表面张力实现的。因此，最大液柱重力 mg 应与环受到的液体表面张力垂直分量相等。设拉起的液柱为圆筒形，则

$$\begin{aligned} P = mg &= 2\pi R\gamma + 2\pi(R+2r)\gamma \\ &= 4\pi\gamma(R+r) \end{aligned}$$

其中 R 为环的内半径， r 为环丝的半径。但实际上拉起的液柱并不是圆筒形（图 6.16（b）），而常如图 6.16（c）所示的那样偏离圆筒形。为修正实际所测重力与实际值的偏差，引入校正因子 F 。即

$$\gamma = \frac{FP}{4\pi(R+r)}$$

哈金斯（Harkins）和佐尔丹（Jordan）曾经列出校正因子 F 值的表，朱地玛（Zuidema）和华特斯（Waters）也提出了有关 F 值的计算公式，在此不赘述，必要时可参考有关专著。

脱环法操作简单，但由于应用经验的校正系数使方法带有经验性。对于溶液，由于液面形成的时间受到限制，所得结果不一定是平衡值。

例 3 用最大气泡法测量液体表面张力的装置如图(12-8)所示：将毛细管垂直地插入液体中，其深度为 h 。由上端通入气体，在毛细管下端呈小气泡放出，小气泡内的最大压力可由 U 型管压力计测出。已知 300K 时，某液体的密度 $\rho=1.6\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，毛细管的半径 $r=0.001\text{m}$ ，毛细管插入液体中的深度 $h=0.01\text{m}$ ，小气泡的最大表压 $p(\text{最大})=207\text{Pa}$ 。问该液体在 300k 时的表面张力为若干？

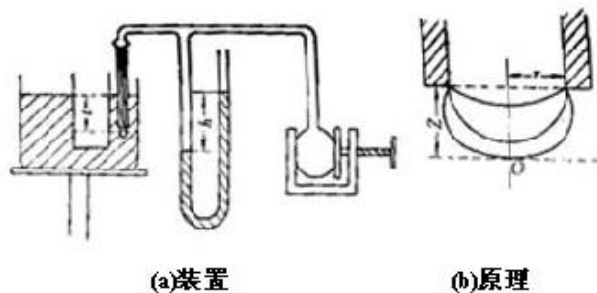


图 6.17 最大气泡压力法测表面张力

解：当毛细管中足够细时，管下端出现的弯月形液面，可视为球面的一部分，随着小气泡的变大，气泡的曲率半径将变小，当气泡的半径等于毛细管的半径时，液面曲率半径最小。由拉普拉斯公式可知，小气泡所承受的附加压力，在数值上应为气泡内外的压力差。

$$\begin{aligned}
 \Delta p &= p_{(\text{内})} - p_{(\text{外})} \\
 &= p_{(\text{大气})} + p_{(\text{最大})} - (p_{(\text{大气})} + \rho gh) \\
 &= p_{(\text{最大})} - \rho gh \\
 &= \frac{2\gamma}{r} \\
 \gamma &= \frac{r}{2} (p_{(\text{最大})} - \rho gh) \\
 &= \frac{1 \times 10^{-3}}{2} (207 - 1.6 \times 10^3 \times 9.8 \times 0.01) \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \\
 &= 25.1 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}
 \end{aligned}$$

一般测量时，若保证毛细管口刚好与液面相接触，则可忽略液柱压差 ρgh 。

第 7 章 烧结动力学模型及其机理

烧结是粉末冶金、陶瓷、耐火材料、超高温材料和金属陶瓷等生产过程的一个重要工序。任何粉体经成型后必须烧结才能赋予材料各种特殊的性能。陶瓷烧结体是一种多晶材料。材料性能不仅与材料组成（化学组成和矿物组成）有关，而且还与材料的显微结构有密切关系。当配方、原料粒度、成型等工序完成以后，烧结是使材料获得预期的显微结构以使材料性能充分发挥的关键工序。因此了解粉末烧结过程的现象及机理，了解烧结过程动力学对控制和改进材料性能有着十分重要的实际意义。

7.1 烧结的定义

烧结通常是指在高温作用下粉体颗粒集合体表面积减少、气孔率降低、颗粒间接触面加大以及机械强度提高的过程。烧结是一复杂的物理化学过程，除物理变化外，有的还伴随有化学变化，如固相反应。这种由固相反应促进的烧结，又称反应烧结。高纯物质通常在烧结温度下基本上无液相出现；而多组分物系在烧结温度下常有液相存在。有无液相参加其烧结机理有原则区别，所以将烧结分为无液相参加的烧结（或称纯固相烧结），及有液相参加的烧结（或称液相烧结）两类。另外还有一些烧结过程，如热压烧结等，其烧结机理有其特殊性。

陶瓷粉料成型后变成具有一定外形的坯体，坯体内一般包含着百分之几十的气孔（约 25-60%）而颗粒之间只有点接触，如图(a)所示。在高温下所发生的主要变化是：颗粒间接触界面扩大，逐渐形成晶界；气孔的形状变化，如图(b)，体积缩小，从连通的气孔变成各自孤立的气孔并逐渐缩小，如图(c)，以致最后大部分甚至全部气孔从坯体中排除。这就是烧结所包含的主要物理过程。

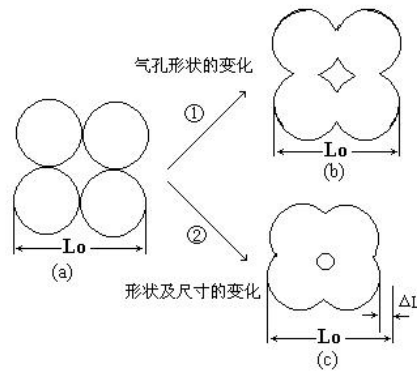


图 7.1 气孔形状及尺寸的变化

烧结必须在高温下进行，但烧结温度及烧结温度范围，因原料种类、制品要求及工艺条件不同而异。纯物质的烧结温度与其熔点间有一近似关系，如金属的开始烧结温度约为 $0.3-0.4T_M$ （熔点），无机盐类约为 $0.57T_M$ ，硅酸盐类约为 $0.8-0.9T_M$ 。由此可见，开始烧结温度都低于其熔融温度。实验证明，物料开始烧结温度，常与其质点开始迁移的温度一致。在烧结过程中也可能出现液相，这通常是由于物料中出现低共熔物之故。烧结是在远低于固态物质的熔融温度下进行的。烧结与熔融之间有共同之处，同时又有本质的区别。其共同之处是：熔融过程和烧结过程都是由原子热振动引起的，即由晶格中原子的振幅在加热影响下增大，使原子间联系减弱而引起的。两者之区别是：熔融时，材料的全部组元都转变成液相；而在烧结时，至少有一种组元仍处于固态。固态物质的烧结与固相反应这两个过程的主要差别在于：前者突出物理变化，后者则为化学反应。从结晶化学观点来看，烧结体除可见的收缩外，微观晶相组成并未变化，仅是晶相在显微组织上排列更致密和结晶程度更完善。随着这些物理变化的出现烧结体的性能与烧结前的细粉相比也有相应的变化。一般为促进烧结，可以人为地加入一些添加物以外，这些少量添加物与杂质的存在，就出现了烧结的第二组元、甚至第三组元，因此固态物质烧结时，就会同时伴随发生固相反应或出现液相。在实际生产中，烧结与固相反应往往是同时穿插着进行的。在有一些陶瓷材料烧结中还会出现晶型转变、化合物分解和形成气体等等的复杂过程。

虽然烧结是一个比较古老的工艺过程，人们很早就利用烧结来生产陶瓷、水泥、耐火材料等，但关于烧结现象及其机理的研究是从 1922 年才开始：立足于近代物理学开展烧结理论的研究则是 1948 年之后的事。到目前为止，对烧结过程的基本动力以及各种传质机构的高温动力学研究已经比较成熟。这些研究成果对解决烧结技术和工艺问题，对于有效地控制制品的显微结构和发展新型无机材料有极重要的意义。

7.2 固相烧结及其动力学模型

固相烧结是指没有液相参加，或液相量极少不起主要作用的烧结。研究烧结，主要是。研究物质迁移机理及其动力学的问题，其次是研究晶粒成长、气孔排除及固相烧结的显微结构特点等。

固态物质烧结在很多工业部门中都是很重要的，特别在粉末冶金、陶瓷、耐火材料、金属陶瓷等生产部门，粉料或坯体的烧结是一道为关键的工序。一般粉末状物料在压制成型后，含有大量气孔，颗粒之间接触面积较小，强度也比较低。经过高温作用后，坯体中颗粒相互烧结，界面逐渐扩大成为晶界，最后数个晶粒结合在一起，产生再结晶与聚集再结晶，使晶粒长大。此时坯体中的气孔体积缩小，大部分甚至全部从坯体中排出，与此同时坯体收缩而致密，强度增加，成一坚固整体。上述整个过程叫烧结过程。一般常用烧成收缩、强度、容重和气孔率等物理指标来衡量物料烧结质量。

科布尔（Coble）把烧结过程划分为初期、中期、末期三个阶段来进行研究。

第一阶段即烧结初期，该阶段包括了一次颗粒间一定程度的界面即颈的形成。烧结初期，正如 Coble 所指出的，不包括晶粒生长。初期阶段，颗粒间接触由点开始，增加到颗粒平均断面积的 0.2 倍左右为止。在此期间内，粒子间的接触部分（颈部）开始烧结，如此部分由于扩散烧结而逐渐成长时，则颗粒间的距离缩小约百分之几。如成型后坯体的密度为理论密度的 50%，则此阶段相当于增加到 60% 左右。烧结开始如图 7.2（a）所示，颗粒间接触面积最小，以后接触面积急剧增大，颈部变粗形成晶界，如图 7.2（b）所示。形成晶界需要消耗能量，因此烧结初期晶界被局限在接触面积最小的颈部而不能移动，晶粒一般不长大。随着晶粒颈部长大，晶界移动比较容易，因此晶粒也能够成长。一旦晶粒开始成长，则开始进入烧结的中期阶段。

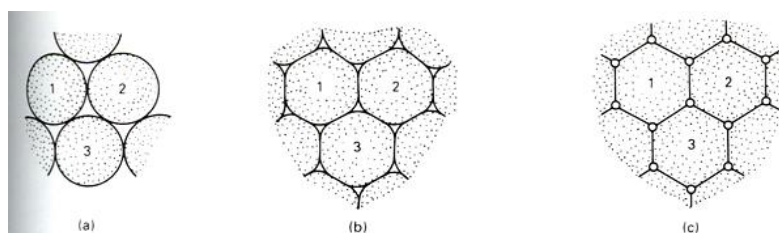


图 7.2 晶粒接触状态的变化

烧结中期，气孔形状接近于气—固（气孔和晶粒）相界面和固—固（晶粒和晶粒）相界面，界面能平衡时所决定的

形状。气孔充填于由三个颗粒包围的管形空隙中，呈交叉状，其特点是互相连接贯通。此阶段晶界移动比较容易，随着晶界的移动晶粒逐渐成长。第二阶段即烧结中期始于晶粒生长开始之时，并伴随颗粒间界面的广泛形成。此时，气孔仍是相互连通成连续网络，而颗粒间的晶界面仍是相互孤立而不形成连续网络。大部分的致密化过程和部分的显微结构发展产生于这一阶段。

烧结进一步进行，坯体渐趋致密，当相对密度达 95% 左右时，气孔逐渐封闭，成为不连续状态。从这种状态开始烧结进入末期。气孔充填于由四个颗粒组成的四面体空隙中，彼此孤立逐渐变成球形。随着烧结的进行，气孔继续变小，晶粒进一步长大。

第三阶段即烧结后期，随着烧结过程中气孔变成孤立而晶界开始形成连续网络。在这一阶段孤立的气孔常位于两晶粒界面、三晶粒间的界线或多晶粒的结合点处，也可能被包裹在晶粒中。烧结后期致密化速率明显减慢，而显微结构发展如晶粒生长则较迅速。烧结末期晶界移动非常容易，个别晶粒有可能急剧成长，将未排出的某些气孔包裹于晶粒内部。如包入晶粒内部的气孔与晶界连接，或距晶界不远，则比较容易通过扩散排除。但如深入晶粒内部则排除比较困难。

在晶粒长大时伴随的晶界移动，可能被杂质或气孔等所阻滞，晶界移动可能有三种情况：

- (1) 晶界移动被气孔或杂质阻销，使正常晶粒长大停止。
- (2) 晶粒带动气孔成杂质继续以正常速度移动，使气孔保持在晶界上，并从晶界排除，坯体继续致密化。
- (3) 晶界越过杂质或气泡继续推移，把气孔等包入晶粒内部。由于气孔离开了晶界难于排除，可能使烧结停滞下来，致密度不再提高。这种情况的出现，是由坯体内部存在着边数较多，界面能特别大的晶粒，这种晶粒越过气池或杂质继续推移，以致把周围晶粒吞并而迅速长成更大晶粒的过程称再结晶。再结晶会导致物系的总表面积缩小，总自由能降低。

为了获得致密的瓷体，必须防止或减缓再结晶过程，工艺上常采用添加物的方法来阻止或减缓晶界移动，以便气孔沿晶界排出。进入烧结末期，凡能排除的气孔都已排走，剩下来的都是孤立的，彼此不相通的闭口气孔，要进一步排除闭口气孔是困难的，这时坯体的收缩和气孔率下降都较缓慢，当收缩率达到最大，气孔率最低时烧结过程结束。

在烧结后期，随着杂质(包括晶界分凝作用析出的溶质)在晶界上的凝聚，晶粒的成长往往会受到阻碍而停止下来，即晶界上凝聚的杂质阻止了晶界的继续移动。但是当由于富集在晶界上的杂质阻碍了晶粒的正常成长之后，也往往还有少数边数比较多的大晶粒将抛开杂质的阻碍而继续长大，并迅速地吞并掉周围的小颗粒而突然变得异常的大。这种过程是二次再结晶过程。二次再结晶过程异常迅速，因此往往把原来处于晶界上的气孔包裹到晶粒的内部，并随着保温时间的持续。包在晶粒内部的气孔也通过扩散而汇集成更大的气孔，这时要想重新迁移到晶界并通过晶界排除掉就十分困难，这实际上就是限制了气孔的排除，使烧结停止下来。

固相烧结初、中及后期理论烧结初期的模型或理论非常多。这些模型均基于相似的双球模型，并假设两个球体之间中心距的变化即等于烧结体的线性收缩。这一假设条件下，表面扩散、气相蒸发、从表面到表面的体积扩散等传质过程被认为对烧结体的线性收缩不起作用；而粘性流动，晶界扩散及从晶界到颗粒间的瓶颈处的体积扩散被认为可导致颗粒间中心距的减小，即对致密化有贡献。中期的烧结现象要比初期复杂得多，这是由于致密化过程自身的复杂性及晶粒和气孔生长对致密化过程的干扰而引起的。

7.2.1 蒸发—凝聚机理和相应速度公式：

该机理认为：在两个相互接触的球体在烧结初期，由于球体表面具有正曲率，所以比同种物质的平面上蒸气压高。此外，由于球体之间颈部的表面具有较小的负曲率，所以蒸气压低。在一个粉末成形体内，这种具有高蒸气压的球体表面和具有低蒸气压的颈部表面相互连接而存在时，物质经由颗粒表面蒸发，通过气相扩散而在蒸气压低的颈部表面凝聚，使颈部长大，这就是蒸发—凝聚机理。

根据恒温膨胀公式：

$$V\Delta p = RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (7-1)$$

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{V\gamma}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{M\gamma}{dRT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-2)$$

式中，R 是气体常数，T 是温度，M 是分子量，d 是密度，p 和 p₀ 分别是曲面上和平面上的蒸气压。

在两个球体接触的模型中，因颈部的曲率半径为 ρ，接触面半径为 x，则 7-2 式变为：

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{M\gamma}{dRT} \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x} \right) \quad (7-3)$$

由于烧结初期，ρ 比 x 小的多，因此 1/x 可以忽略不计，因此上式变为：

$$\Delta p = \frac{M \gamma p_0}{d R T} \frac{1}{\rho} \quad (7-4)$$

如果这种蒸气压差引起的物质在颈部表面上的传递速度等于该部分体积的增加量，则可计算出颈部的生长速率。利用 Langmuir 公式，可以计算出近似凝聚速度：

$$U_m = \alpha \Delta p \left(\frac{M}{2 \pi R T} \right)^{1/2} (g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}) \quad (7-5)$$

式中， U_m 是凝聚速率， α 是接近于 1 的调节系数， Δp 是凹面与平面之间蒸气压差。由于凝聚速度等于颈部体积的增加量，假设颈部的表面积为 A ，则有：

$$\frac{dV}{dt} = U_m A / d (cm^3 \cdot s^{-1}) \quad (7-6)$$

烧结初期颗粒尺寸变化不大，设其半径为 r ，颈部表面的曲率半径为 ρ 。在 x/r 很小时，按不同的几何模型可以计算出颈部的 ρ 、体积 V 及表面积 A ，如表 7.1 所示：

表 7.1 不同烧结模型颈部相应参数的近似值

模型	ρ	A	V
球与球 (中心间距不变)	$x^2/2r$	$\pi^2 x^3/r$	$\pi x^4/2r$
球与球 (中心间距改变)	$x^2/4r$	$\pi^2 x^3/2r$	$\pi x^4/4r$
平板与球	$x^2/2r$	$\pi x^3/r$	$\pi x^4/2r$

因此，对于半径为 r 的双球模型，可以得到质点之间接触面积的生长速率关系式：

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3 \sqrt{\pi} \gamma M^{\frac{2}{3}} P_0}{\sqrt{2} R^{\frac{2}{3}} T^{\frac{2}{3}} d^2} \right)^{\frac{1}{3}} r^{\frac{-2}{3}} t^{\frac{1}{3}} \quad (7-7)$$

由上式可知，由于 x/r 与 $t^{1/3}$ 的关系，颈部增大只在开始时比较显著，随后很快降低。因此这种情况下延长烧结时间，并不能达到促进烧结的效果。蒸发—凝聚传质的特点是烧结时颈部区域扩大，球的形状改变为椭圆，气孔形状改变，但球与球的中心距离不变，这种传质过程坯体基本不发生收缩。即：

$$\frac{\Delta l}{l_0} = 0 \quad (7-8)$$

7.2.2 扩散传质及其机理

陶瓷材料在高温烧结时会出现热缺陷，这种缺陷随温度的升高成指数增加，这些缺位或空位可以在晶格内部或沿着晶界移动。一般烧结过程中的物质迁移均是靠扩散传质来实现的。

在陶瓷颗粒的各个部位，缺陷浓度有一定差异，颗粒表面或晶粒界面上的原子或离子排列不规则，活性较强，导致表面与晶界上的空位浓度较晶粒内部大。而在颗粒接界的颈部，可以视作空位的发源地。在颈部、晶界、表面和晶粒内部存在一个空位浓度梯度。颗粒越细，表面能越大，空位浓度梯度越大，烧结推动力增加。空位浓度梯度的存在促使结构基元定向迁移。一般结构基元由晶粒内部通过表面与晶界向颈部迁移，而空位则进行反方向迁移。烧结初期结构基元的迁移路线如图所示：

表 7.2 烧结初期物质的迁移

编号	路线	物质来源	物质沉积
1	表面扩散	表面	颈部
2	晶格扩散	表面	颈部
3	气相扩散	表面	颈部
4	晶界扩散	晶界	颈部
5	晶格扩散	晶界	颈部
6	晶格扩散	位错	颈部

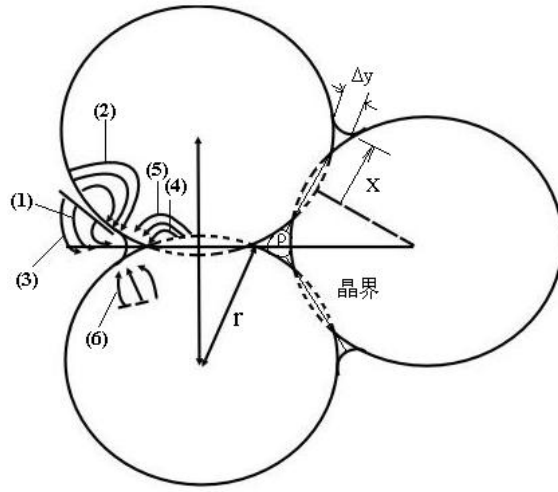


图 7.3 烧结初期物质的迁移路线

物质的迁移，除气相转移外，物质还可以从表面、晶界、晶格通过晶界扩散、晶格扩散向颈部迁移。其中 1 和 3 扩散过程是物质从表面迁移到颈部，这种迁移与蒸发凝聚过程类似。在物质迁移的同时，颗粒中心间距没有改变，这种传质不引起坯体收缩，其余四种物质迁移过程的推动力仍然是表面张力。由于颗粒表面和颈部曲率半径不同，颗粒表面下压强较大，颗粒界面内压强也较大，而颈部凹面下的压强较小。压强小的部位容易产生晶格空位，压强大处不易产生晶格空位，从而形成一个空位浓度梯度，并产生扩散。显而易见，空位先向凹面下颗粒界面处扩散和向凹面附近的颗粒表面扩散，于是界面与表面处空位比颗粒中心多。接着空位从界面和表面向颗粒中心处扩散，由中心最后逐渐扩散到颗粒表面释放。而物质的扩散就相当于晶格空位的反向迁移。

Kuczynski 最先导出了以颈部表面为空位源、按体积扩散进行烧结时的烧结速度公式。选择以球体与平板组合的模型系统，同时将颈部表面过剩空位浓度以如下公式表示：

$$\Delta c = \frac{2\gamma\delta^3}{kT} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot c_0$$

设平面上的空位浓度 C_0 等于平衡空位浓度 $e^{-E/RT}$ ，颈部表面的空位浓度梯度近似地等于 $\Delta c / \rho$ ，则单位时间内在颈部表面积 A 增加的物质质量可按费克公式表示：

$$A \frac{\Delta c}{\rho} D_v' = \frac{dv}{dt}$$

式中 D_v' 为空位扩散系数，与该物质体积扩散系数 D_v 关系如下：

$$D_v = D_v' e^{-E/RT}$$

将与这种几何模型相应的参数近似值代入 (7-10)，进行积分，则有：

$$\frac{x^5}{r^2} = \frac{40\gamma\delta^3}{kT} D_v' t$$

则：

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma\delta^3 D_v'}{kT} \right)^{1/5} r^{-3/5} t^{1/5}$$

因此，按照体积扩散进行烧结时，颈部半径的增大与烧结时间的 1/5 次方成正比。

扩散路径即使为晶粒表面和表面扩散时，其空位浓度梯度和体积增加分数也与上述体积扩散情况相同，而面积，因为为表面扩散则成为：

$$A \approx 2\pi x \delta$$

代入 7-10 进行积分，则有：

$$\frac{x^7}{r^3} = \frac{56\gamma\delta^4}{kT} D_s t$$

式中 D_s 为表面扩散系数。进一步变为整理为：

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{40\gamma\delta^4 D_s}{kT} \right)^{1/7} r^{-4/7} t^{1/7} \quad (7-15)$$

因此，按照表面扩散烧结时，颈部半径 x 的增大与烧结时间的 $1/7$ 次方成正比。

7.3 液相烧结动力学模型与理论

液相烧结的前提条件有三点：第一，体系必须有一定的液相含量；第二，液相必须能较好地润湿固相物质；第三，固相物质在液相中必须有明显的溶解度。在烧结过程中可能出现以下几种物理效应。

(1) 润滑效应。当液相出现时，液相对粉粒的润滑作用，使粉粒之间的摩擦减小，便于粉粒做相对运动，可使成型时留下的内应力下降。(2) 毛细管压力与粉粒的初次重排。当液相能很好地润湿固相时，粉粒间的大多数孔隙都能将被液相所填充，形成毛细管状液膜。这种液膜的存在，使相邻粉体间产生巨大的毛细管压力。再加上液相的润滑作用，促使成型后的坯体中的粉粒重新排布，可达到更紧密的空间堆集。(3) 毛细管压力与接触平滑。相邻粉粒的凸出部分或球状粉粒的接触处间隙小，毛细管压力最大，压应力有助于固体在液体中的溶解。(4) 溶入-析出过程。(5) 熟化适应过程。(6) 固态脉络的形成。

液相的存在往往会加剧烧结过程。有液相参加的烧结一般有三个阶段：其一，液相的形成、移动和对于瓷坯孔隙的填充，即颗粒重排过程。其二，固体颗粒溶解-沉淀过程的进行以及由此导致的瓷坯的显著致密化。其三，固体颗粒的连接和成长，并往往伴随着固体颗粒内部包裹气孔的形成。

只有在液相量足够填充瓷坯气孔的情况下，烧结的第一个阶段才能保证坯体充分致密化。烧结的第二阶段通常是瓷料产生强烈致密化的阶段。实验资料表明，当液相出现后，在形成的液相较少的坯体中，陶瓷颗粒将不再保持球形，而逐渐变成最紧密堆积所要求的形状。

7.3.1 颗粒重排

成形后的坯体在温度作用下开始出现液相，液相处于颗粒与颗粒之间，形成毛细管（见图 1），在毛细管力作用下，颗粒发生相对移动而重新排列，从而得到一个更紧密的堆积，提高了坯体的密度，在这一阶段收缩率依液相数量的多少、粘度的高低而相当于总收缩率的 20%~50%，其收缩率与烧结时间的关系为：

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{\Delta V}{3V_0} = \frac{\Delta V}{3L} \propto t^{1+x}$$

式中： $\Delta L/L_0$ —线收缩率； $\Delta V/L_0$ —体积收缩率； t —烧结时间；指数 $1+x \approx 1$ 。因为随烧结的进行，被包裹的小气孔尺寸减小，作为烧结推动力的毛细管力增大，故 $1+x$ 应稍大于 1。由上可见，收缩率与时间近似成直线关系。由于添加物加入所产生的液相量较少，故进一步的致密化需靠溶解-沉淀来进行。

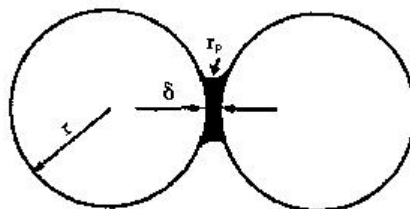


图 7.4 固相颗粒被液相拉紧

7.3.2 溶解-沉淀过程

在烧结温度下，坯体内的固相在液相中有可溶性，这时烧结传质过程就由部分固相溶解而在另一部分固相上沉积，直至晶粒长大和获得致密的烧结体。大量研究表明，发生溶解-沉淀传质过程引起坯体致密化，必须有以下条件：(1) 可观的液相量；(2) 固相在液相中可观的溶解度；(3) 固相能被液相润湿；溶解-沉淀传质过程的推动力是细颗粒间液相的毛细管压力，当液相润湿固相时，每个颗粒之间的空间都组成了一个毛细管。细小颗粒和固体颗粒表面凸起的部分溶解，并通过液相转移并在粗颗粒表面上析出。在颗粒生长和形状改变的同时，使坯体进一步致密化。颗粒之间有液相存在时互相压紧，颗粒间在压力作用下又提高了固体物质在液相中的溶解度。

在液相表面张力的作用下，使固体颗粒相互靠近并趋于接触。在接触点上固体颗粒受到一定的压力，因此使接触点附近的晶格发生畸变，从而导致接触部位的溶解度增加。这样就产生了接触部位（如图中 A 部位）溶解和非接触部位（如图中的 B 部位）组成的溶解-沉淀过程的进行，从而导致了颗粒间的配置逐渐趋于最紧密堆积所要求的形状，也就导致了坯体的显著致密化。液相的存在，往往还有使晶粒溶解并产生重结晶的作用。在液相中细小颗粒（缺陷多）比粗大的颗粒（缺陷少）具有较大的溶解度。当小颗粒溶解时，由于大颗粒的溶解度低，所以就沉积在大颗粒上。这样随着小颗粒的溶解与消失，大颗粒就长大，也在一定程度上导致了坯体的致密。烧结的第三阶段是团粒颗粒骨架的形成和固体颗粒的成长。在这一阶段，如果颗粒迅速长大，则往往闭口气孔被包裹在颗粒内部而不易被排除。

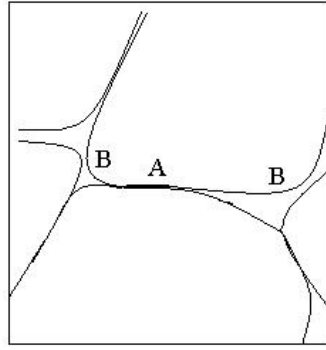


图 7.5 固-液相烧结过程中的物质迁移

由于物质从接触面上转移，以致颗粒中心距离缩短和引起收缩，可用下式计算收缩率：

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^3 = \frac{K\gamma_{LV}\delta DC_0V_0}{RT r^{-4}t}$$

r —球形颗粒半径； K —几何常数，约等于 6； δ —颗粒之间液膜厚度； D —被溶解物质在液相中的扩散系数； C_0 —固体物质在液相中的溶解度； γ_{LV} —液体表面张力； R —气体常数； T —温度； V_0 —被溶解物质的克分子体积。

影响溶解—沉淀传质过程的因素主要有：起始固相颗粒粒度、压块起始孔隙度、原始粉末特性、液相数量和润湿能力等。其中起始颗粒度是最重要影响因素。由于毛细管压力正比于毛细管直径的倒数，颗粒度越细，过程开始进行的速度越快，但速度降低的也越快。主要是由于封闭气孔的形成，由于气孔中的气体不能逸出，气压增高抵消了表面能的作用，使烧结过程趋于停顿。

7.3.3 颗粒成长聚集阶段

随着烧结的进行，致密化速度逐渐减慢而进入固相颗粒成长聚集阶段。此时闭气孔通过晶界、晶格扩散而缓慢排除，坯体达到理论密度的 95% 以上，烧结速度明显下降。但颗粒长大、颗粒之间的连接、液相在气孔中的充填、不同曲面间的溶解—沉淀等现象仍在进行。其颗粒成长可按下式计算：

$$r^3 - r_0^3 = k \frac{\sigma_{SL} DC_0 M}{\rho^2 RT} t$$

式中： σ_{SL} 为固液相之间的界面能； M 为固体物质分子量； ρ 为固体物质密度； r_0 为起始时颗粒半径； r 为成长后颗粒半径。

最终，由于晶粒生长和气孔的停止收缩，烧结逐渐终止并形成一个刚性骨架。在动力学上表现为随烧结时间的延长，收缩趋于零。

7.4 影响烧结的因素

影响烧结的因素一般说来有：液相、加入物、颗粒度、烧结温度和保温时间、烧结气氛及压力的影响等等。

1. 液相

在陶瓷的配方中，往往含有粘土或助熔剂等原料，当升高到一定温度后这些原料就会熔融生成液相。如果液相符合烧结要求，那么液相的产生必能促进烧结。

2. 加入物

实践表明，少量的加入物（包括助熔剂、矿化剂、改性加入物等）往往对烧结起着很重要的作用。如加入 1% 的 TiO_2 ，就能使 Al_2O_3 的烧结温度降低 100℃ 以下。

3. 颗粒度

颗粒度包括颗粒大小、配比和形状，其中颗粒大小对烧结的影响最为明显。颗粒越细，晶格缺陷越多，结构基元的活性越大，因此越容易烧结。如前所述，气孔的消失与晶界有密切关系，沿晶界的气孔比远离晶界的气孔优先消失，颗粒越细，晶界越多这就为消除气孔创造了条件。

4. 烧结气氛

根据燃烧产物中游离氧的含量不同，烧成气氛可分为氧化、还原和中性三种形式。当氧含量为 4-5% 时称氧化气氛；小于 1% 时为还原气氛；在 1-1.5% 时为中性气氛。在还原气氛下，由于氧分压在燃烧产物中低，晶体中的氧便可直接从表面逸出，与气氛中的氢或一氧化碳作用，结果在晶体中留下氧空位，加速了氧在晶格中的扩散速度而促进烧结。在氧化气氛中，由于燃烧产物中的氧分压较高，在氧化物晶体表面上，氧的吸附量增多，加速了晶体内阳离子的扩散，而促进烧结。因此，对于由阳离子的迁移控制传质作用的烧结，采用氧化气氛有利，对于由阴离子的迁移控制传质作用的烧结，采用还原气氛。

5. 压力

压力对烧结的影响，有二个方向。一是粉料成型时的压力，二是烧结过程中的外加压力。

一般而言，成型压力越大，越有利于烧结。因为压力大，可使粉料颗粒之间的接触紧密。但是压力过大，粉料就会发生脆性断裂，反而对烧结不利。

烧成过程的外加压力对烧结的影响，相对来说小于热压温度和热压时间。因为温度高，时间长、晶粒就大，所以压力影响就小。

7.5 反应烧结

为了制出中等坚固的并具有特殊形状的 Si_3N_4 和 SiC 材料，不必经受普通烧结的大量收缩，英国已研制出独特的烧结方法，这种方法称为反应烧结或反应结合。

7.5.1 反应烧结氮化硅

反应烧结 Si_3N_4 是用硅粉末制备的。将硅粉末加工成所需的颗粒尺寸，再用加压、泥浆浇注、注射成型或其他合适的方法制成所需的形状。再将被压实的 Si 成型体放入炉内在氮或氮氢混合气体或氮氢混合气体的气氛下加热，起初加热到约 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ 左右。氮渗透到多孔的 Si 坯体内，开始与 Si 反应生成 Si_3N_4 。起初从 Si 颗粒形成微孔状，生成 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纤维。随着反应的进行，使温度慢慢升高到约 1400°C 接近 Si 的熔点温度。随着温度的提高，反应速率加快，开始形成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。必须小心控制温度提高的速率和氮的流速。 N_2 和 Si 的反应是放热反应，如果使这个反应进行得太快，则会引起 Si 熔化，渗出样品表面。放热反应得以控制而且不会引起硅渗出的典型氮化物反应烧结周期约为 $7\sim 12$ 天，取决于炉内材料的体积和原来的 Si 形成体的坯体密度。

在氮化期间约产生 60% 重量的晶粒，但尺寸变化却小于 0.1%，这就有可能得到最好的尺寸控制。体积密度已经达到 2.8g/cm^3 ， Si_3N_4 的理论密度约 3.2g/cm^3 。

最早应用反应烧结法制备的 Si_3N_4 ，密度为 2.2g/cm^3 左右，强度为 138MPa 以下。现在应用反应烧结法制备的 Si_3N_4 密度可达 2.8g/cm^3 ，4 点弯曲强度为 345MPa。

反应烧结 Si_3N_4 的另一优点是它的抗蠕变性。不用加烧结剂就可达致密化，所以不存在玻璃体晶界相。强度可保持不变，直到温度高于 1400°C ，蠕变速率很慢。

反应烧结制备的 Si_3N_4 的主要缺点是它的多孔性。气孔内部连通起来，能导致高温下的内部氧化并加速表面氧化。内部氧化会影响部件的热稳定性。例如，福特汽车公司观察到，试验的涡轮发动机零件在重晶粒由于氧化而达到 20% 时发生断裂。其机理还未能确定，但是也许与 Si_3N_4 和氧化时生成的方石英之间的热膨胀不匹配而产生的内应力有关。

反应烧结制备的 Si_3N_4 ，具有较低的弹性模量和热膨胀系数，以及较高的热导性（由于它的气孔率）。这些性能加上适宜的高强度，使 Si_3N_4 具有好的抗热震性，因而可适合这些用途如焊嘴端部、燃气轮机静力结构部件及铝金属加工等选用。

7.5.2 反应烧结碳化硅（自结合碳化硅）

反应烧结 SiC 是将 SiC 粉末、硅和碳粉为原料，在烧结的过程中发生硅和碳的反应而将碳化硅粉结合在一起，从而获得高强度。

其工艺过程实例如下：

将 SiC 和 C 粉磨细混合，它们之间的比例取决议 SiC 粉的粗细，当制取细颗粒材料时，应加入较多的 C 粉。由于 SiC 和 C 粉均无塑性，因此为了成型的需要，必须加入工艺结合剂，例如液态酚醛树脂。然后堆混合料进行成型，当采用干压成型时，适宜的压力约为 $500\sim 800$ 公斤/厘米²。成型好的坯体需要进行干燥，以使挥发组分排除并使结合剂聚合。干燥时分两个阶段保温，第一次保温（ $80\sim 110^\circ\text{C}$ ）为排除挥发组分（溶剂蒸发），第二次保温（ $180\sim 190^\circ\text{C}$ ），使酚醛树脂发生聚合凝聚，使挥发组分进一步排除及坯体强度增加。

反应烧结时，应将干燥后的坯体放入坩锅中，周围有 Si 碎块作为提供反应的 Si 原料。常用 Ar 气作为保护气体， N_2 对 Si 有活性，生成 Si_3N_4 ，但是，在 $1800\sim 1870^\circ\text{C}$ 及大气压下， Si_3N_4 分解为元素，因此在较高的温度下，氮气是化学中性气体，可以采用它保护性介质。氢气能够保护参与反应烧结的组分免受氧化，但它对碳和硅有活性，生成挥发性碳氢化合物和硅烷。

当温度升至 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 时，产生胶合剂裂解，放出大量 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 H_2 。此时升温必须缓慢，以免因排出气体而造成破裂。大约在 1200°C 时，有机结合剂中挥发组分 99% 已排除。至 1400°C 时， Si 已达到熔融，通过毛细管作用进入坯体内部，并与坯体的 C 反应，形成次生 SiC 结晶出来，至 2000°C ，结构形成过程基本结束。温度再高则引起过量 Si 蒸发及 SiC 的蒸发分解，气孔率加大。

经过反应烧结 SiC 材料，总是含有 $5\sim 12\%$ 的游离 Si 的，否则整个反应过程无法最终进行。但是这种剩余 Si 将影响材料的高温性能，如果材料的使用温度高于 Si 的熔点，则应事先在惰性气氛或真空中对材料进行补充热处理，以使剩余

Si 排除，热处理的温度为 1600~2000℃。

反应烧结的机理可用示意图来表示（图 7.6）

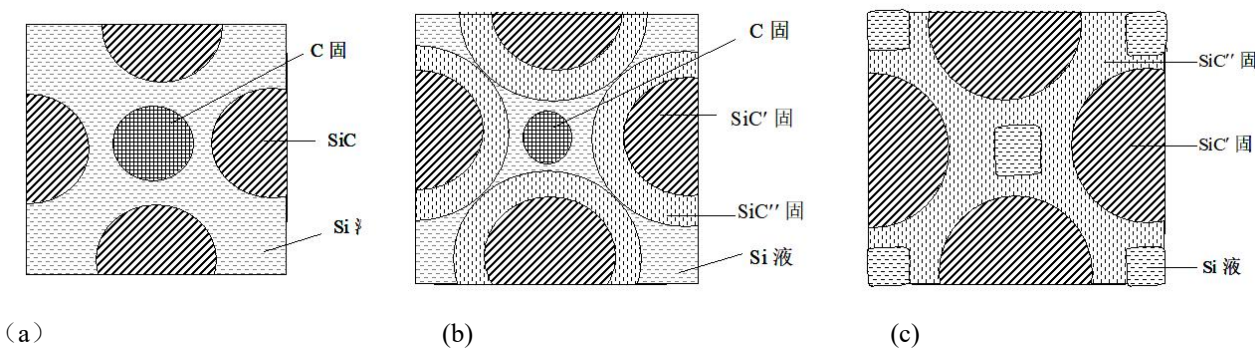


图 7.6 在反应烧结过程的各个阶段相组分分布图

- a. 初始阶段，熔融 Si 沿 SiC+C 的多孔坯体的毛细孔进入倒坯体内部，以致气孔中充满了液态 Si。
- b. 溶解于液态 Si 中，并迅速达到饱和，同时产生 Si 和 C 的反应。碳的溶解原子在液 Si—C 界面及 Si—SiC 界面之间扩散，并通过结晶成次生 SiC 膜的方法不断地从熔融物中“析出”，从热力学最有利地部位来看，次生 SiC 应在原生 SiC 球形颗粒之间地中心距离发生变化。
- 只要材料中地液态 Si 还于固体 C 接触，C 将经过熔融物发生显著迁移，并在原生 SiC 晶体上沉析出次生 SiC 膜。直至 C 完全溶解和反应析出为止。
- c. 碳消耗完毕，通过溶解、反应、扩散，完全形成了次生 SiC 沉析在原生 SiC 颗粒上，此时在 SiC 颗粒之间仍会有少量地液态 Si 存在，冷却后便以固相残留下来。

表 7.3 中列出英国 UKAEA 和美国 Carbrundum 公司生产地反应结合 SiC 的一些性能数据。

表 7.3 反应结合 SiC 的性能

商品名	密度 (kg/cm ³)	抗弯强度 (MPa)	热膨胀系数 (-10 ⁻⁶ /℃)	SiC 含量 (%)	Si 含量 (%)
Refel（英国）	3.10	532	4.3	88~92	8~12
KT-SiC（美国）	3.00	161	5.2	95~98	2~5

在进行反应烧结 SiC 是，某些杂质的加入可使烧结过程活化。例如向 Si 中加入 Fe、Cr 或某些其他过渡金属，可以显著提高碳在 Si 中的溶解度，此外，金属杂质可以稍许提高碳在熔融硅中的扩散系数。因此可以预期，在制取反应烧结 SiC 材料时，特别纯的原料是不适宜的。下面列出某些加入对反应烧结后的 SiC 材料相组成的影响（以重量％表示）：

添加剂	SiC	Si（游离）	C（游离）
半导体纯度硅	85.3	10.2	3.7
工业硅（0.5~0.8%Fe）	93.3	5.7	0.5
工业硅（3%Cr）	97.0	2.7	0.1

反应烧结的 SiC，制造复杂形状的零件，气优点同于反应烧结的 Si₃N₄；它的致密过程中的尺寸变化小于 1%。原来的形状可用浇注、模塑、压制、挤压及其其他适合于陶瓷成型的方法成型。反应烧结的 SiC 特别适合于塑性成型方式如挤压和模压。塑化剂可用固性树脂如酚醛树脂。不必象其他陶瓷生产那样在成型后除去塑化剂，因为塑化剂是提供与硅反应的碳源的载体。

制造反应烧结的 SiC 的其他有价值的方法是用织成的碳纤维或毡开始制造，已由 Hilling 等人作了报道。形成所需的形状，碳纤维织物叠层可堆放得与玻璃纤维同样多。这样的碳纤维织物就与熔融的 Si 反应而生成 SiC-C 或 C-SiC-Si 组分。只要控制纤维和织物的类型。就能设计出 SiC 与 Si 的比值变化的组分的整个范围。含有高 Si 的组分，弹性模量低，强度也比较低；含有高 SiC 的组分，弹性模量高，强度高。在硅化之前将高温分解的碳或玻璃态碳用沥青浸渍或沉积，组分的范围还可以进一步扩大。

7.6 特种陶瓷烧结法

正确地选择烧结方法，是使特种陶瓷具有理想地结构及预定地性能之关键。如在通常地大气压下（无特殊气氛、常压下）烧结，无论怎样选择烧结条件，也很难获得无气孔或高强度制品。在传统陶瓷生产中经常采用常压烧结（pressurelesssintering）方法。这种方法比特殊烧结方法生产成本低，是最普通地烧结方法，这里就不作详细介绍。

7.6.1 低温烧结 (Low temperaturesintering)

在尽可能低的温度下制备陶瓷是人们早有的愿望，这种方法可以降低能耗，是使产品价格降低。

低温烧结方法主要有以下几种：引入添加剂、压力烧结、使易于烧结的粉料等方法。

引入添加剂

这种方法根据添加剂作用机理可分如下两类：添加剂的引入使晶格空位增加，易于扩散，烧结速度加快；添加剂的引入使液相在较低的温度下生成，出现液相后晶体能做粘性流动，因而促进烧结。

当不存在液相时，陶瓷粉料通常是通过扩散传质而烧结的。实际上，理想晶体是不存在的，晶体总是存在一定数量的空位，颈部的空位浓度高，其他部位空位浓度低，空位浓度梯度的存在，导致空位浓度高的部分（通常两颗粒的接界处—颈部）向空位浓度低的部分扩散，而质点（离子）向相反方向扩散，使物料烧结。添加剂的引入固溶于主晶相，空位就增加，促进了扩散，使物料易于烧结，如： Al_2O_3 添加 TiO_2 、 MgO 、 MnO 等添加剂后，就显著地促进了烧结。

当添加剂引入后可以在较低的温度下生成液相，由于粘性流动（以颗粒为单位的迁移）导致烧结，如 Si_3N_4 中添加 MgO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 等均可加快烧结速度。

添加剂能使材料显示出新的功能，提高强度、抑制晶粒生长、促进烧结等优点。

压力烧结 (PressureSintreing) 详见“热压烧结”内容

使用易于烧结的粉料

易于烧结粉料的制备方法大致分为以下两类：(1) 通用粉料制备工艺规程；(2) 特殊粉料制备法。方法(2) 所以区别于(1)，主要是考虑到方法(2) 中制备工艺过程的变化，这是区分两种方法的根据。这里所指的制备工艺过程是母盐的化学组成、母盐的制备条件、煅烧条件、粉碎条件等。由于这些工艺过程的变化，使所得的陶瓷粉料的烧结性发生微妙的变化。如：用四异丙醇钛为原料制得的 TiO_2 粉体平均颗粒度为 $0.08\mu\text{m}$ ，烧结后材料密度达到理论值的 99%，烧成体的晶粒大小约 $0.15\mu\text{m}$ ，烧结温度为 800°C ，比用传统工艺制备的 TiO_2 粉烧结温度降低 $500\sim 600^\circ\text{C}$ （通常 TiO_2 的烧结温度为 $1300\sim 1400^\circ\text{C}$ ）。用四乙醇钛为原料，合成 TiO_2 粉的平均粒度为 $0.3\mu\text{m}$ ，烧结后材料密度为理论密度的 99%，烧成体的晶粒大小约 $1.2\mu\text{m}$ ，烧结温度为 1050°C 。总之，随粉末颗粒的微细化，粉体的显微结构和性能会发生很大的变化，尤其是对亚微米—纳米级的粉体来说，它在内部压力、表面活性、熔点等各方面都会有意想不到的性能，因此能加速粉体在烧结过程中的动力学过程，降低烧结温度，缩短烧结时间。

7.6.2 热压烧结(HotPress 或 HP)

热压烧结又称压力烧结。它是将较难烧结的粉料或生坯采用在模具内加压下烧结的一种工艺。它可以制造高强度、高密度、高透明度的陶瓷制品。热压烧结可以避免在过高温下造成晶粒增长过大和出现二次再结晶。其优点是可降低制品烧结温度，提高致密度。

热压烧结的设备包括压机及热系统以及在高温下具有一定强度且不与原料发生反应的模具。加热方法有电阻加热，高频加热等。加压操作有(1)恒压法即整个升温过程中都施加预定的压力。(2)高温加压法即高温阶段才施加压力。(3)分段加压法即在低温时加低压，到高温时再加入到预定的压力。此外又分为真空热压烧结、气氛热压烧结、连续加压烧结、超高压烧结和超高温高压烧结等。热压烧结的缺点是模具损耗大，不能作形状复杂的制品。

热压工艺是近十多年来，由粉末冶金和高温材料中移植到电子陶瓷中来的。因为普通烧结的瓷体、最后仍含有 5-10% 的残余气孔，密度也只有理论值的 90-95%，不能达到全致密的目的。而采用热压烧结可得到接近理论密度的致密瓷体。

热压烧结促进致密化的机理一般有三种：

其一，由于高温下的塑性流动。

其二，由于压力使颗粒重新排列，使颗粒碎裂以及晶界滑移而形成空位浓度梯度。

其三，由于空位浓度梯度的存在而加速了空位的扩散，通常认为，热压初期主要是颗粒重新排列和塑性流动，热压后期主要是空位的扩散。

在电子陶瓷中能否来用热压烧结，关键在于模具，它要求模具在高温下要有一定的机械强度并不能与瓷料起化学反应。

热压烧结的设备比较简单，窑炉是主体，一般在炉体下面安装一台加压设备就行。比较难解决的是如何保持压力恒定，或者保持一定速度升压的问题。目前这方面多半还是手工控制，未能达到机械方法自动控制的水平。

热压的方法根据加压方式的不同可以分为许多种类、但它们的热压最高温度和最高温度时的热压压力、保温时间都相同，只不过是在加热过程中要不要加压以及如何加压而已。热压烧结控制晶粒生长主要是通过控制热压温度和热压时间来实现的，其中温度的影响很大。若温度高，时间长晶粒就大。压力的影响相对来说小。此外，热压烧结获得的瓷件晶粒小致密度高，故还能提高瓷坯的强度。

热压烧结的不足之处是：由于瓷体在模具中冷却，使瓷坯产生较大的内应力，这样铁电性受到破坏，只能重新退火

才能恢复铁电件。因此烧结温度不能下降太低，否则就没有什么实际意义。

7.6.3 高温等静压法 (highisostaticpressing)

高温等静压法 (HIP)，就受等静压这一点而言，类似于成形方法中的橡皮模加压成形。高温等静压法中用金属箔代替橡皮模，用气体代替液体，使金属箔内的粉料均匀受压。通常所用的气体为氢气、氩气等惰性气体。模具材料有金属箔 (低碳钢、镍、钼)、玻璃等。也可以现在大气压下烧成具有一定形状的非致密体，再进行高温等静压烧结。(可不用金箔模具)

一般在 100~300MPa 下，将被处理物体升到几百度至 2000°C 下压缩烧结。

HIP 和一般热压法比较，HIP 使物体受到各向同性的压力，因为陶瓷的显微结构均匀，另外 HIP 中施加压力高，这样就能使陶瓷坯体在较低温度下烧结，使常压不能烧结的材料有可能烧结。

就氧化铝陶瓷而言，常压下普通烧结，必须烧至 1800°C 以上；热压 (20MPa) 烧结需要烧至 1500°C 左右；而 HIP (400MPa) 烧结，在 1000°C 左右的较低温度下就已经致密化了。

容器法

本方法开始在陶瓷烧结中应用，目的是研究难烧结物质——氮化硅和碳化硅的致密化。该方法的目标是尽量减少对高温材料特性有不利影响的添加剂用量。与热压法相比，它可以进行复杂形状的成型和各向同性的成型。以 Si_3N_4 、 SiC 为例，用普通玻璃为容器材料，在工艺结束时将玻璃除掉，进行精加工。但要切实注意不使被处理物与玻璃之间产生反应。并且温度的准确测定是很重要的。

无容器法

一般的烧结制品都含有百分之几的气孔，而且有微小的缺陷存在，机械性能波动很大，容易产生次品。这种情况在大型化、难烧结物质中是经常出现的。烧结体的密度如果达到 90% 左右，内部气孔因呈闭塞状态，所以原成形品用 HIP 法处理才能取得好的效果。利用这一原理可除掉超硬工具内部的残留气孔，大幅度提高成品率。

目前在 Si_3N_4 、 SiC 、铁氧体等陶瓷材料制造中，HIP 法很适用。

7.6.4 气氛烧结

对于空气中很难烧结的制品 (如透光体或非氧化物)，为防止其氧化等，研究了气氛烧结方法。即在炉膛内通入一定气体，形成所要求的气氛，在此气氛下进行烧结。

1) 制备透光性陶瓷的气氛烧结

透光性陶瓷的烧结方法有气氛烧结和热压烧结两种，如前所述，采用热压法时只能得到形状比较简单的制品，而在常压下的气氛烧结则操作工序比较简单。

目前高压钠蒸汽灯用氧化铝透光灯管，除了要使用烧结体中气孔率尽量降低 (直至零)，但在空气中烧结时，很难消除烧结后期晶粒之间存在的孤立气孔。相反，在真空或氢气中烧结是，气孔内的气体被置换二很快地进行扩散末期开就易被消除。除 Al_2O_3 透光体之外， MgO 、 Y_2O_3 、 BeO 、 ZrO_2 等透光体均采用气氛烧结。

2) 防止氧化气氛烧结

特种陶瓷中引人注目的 Si_3N_4 、 SiC 等非氧化物，由于在高温下易被氧化，因而在氮及惰性气氛中进行烧结。对于在常压下高温易于氧化的材料，可使其在稍高压下烧结。

3) 引入气氛片 (atmospheric pellet) 的烧结

锆钛酸铅压电陶瓷等含有高温下易挥发成分的材料，在密闭烧结时，为抑制低熔点物质的挥发，常在密闭容器内放入一定量的与陶瓷组成相近的坯体即气氛片，也可使用与瓷料组成相近的粉料。其目的是形成较高易挥发成分的分压，以保证材料组成的稳定，达到预期的性能。

7.6.5 微波烧结

微波是频率非常高的电磁波，通常把 300MHz 到 300GHz 的电磁波划为微波波段。微波加热作为一种工业上的处理技术早在五十余年前就产生了，但利用微波加热来进行陶瓷烧结的研究，却仅有十余年的历史。这是因为工业中的微波加热，温度只是在数百度的范围而已，而陶瓷的烧结需要大约 1300~2200 摄氏度的高温。这样无论是微波装置的研究，还是烧结过程的控制，都远远要比常规微波加热要困难和复杂得多。实验室中的微波烧结陶瓷的研究起始于 70 年代中期。经过以后十多年来在微波理论、实验装置和烧结工艺等多方面的探索和研究，这一新技术近年正在迅速发展，被称为向传统烧结法挑战的“新一代陶瓷烧结技术”。

1) 微波烧结技术的发展

微波烧结是利用在微波电磁场中材料的介质损耗使陶瓷及其复合材料整体加热至烧结温度而实现致密化的快速烧结的新技术。微波烧结技术具有广泛的工业应用前景。

国外微波烧结的研究起步于 70 年代中期。1976 年，Berteaud 和 Badot 首先报导了在实验室中用微波烧结成功的实验。但在 80 年代中期以前，微波烧结陶瓷研究的成果主要还只局限于一些容易吸收微波而烧结温度又较低的陶瓷材料，如

BaTiO₃, UO₂ 等等。近几年来已经用微波烧结成功了许多不同的陶瓷材料如: Al₂O₃、ZrO₂, B₄C, PZT, Al₂O₃—TiC 复合材料和超导材料等等。微波低温烧结, 陶瓷微波焊接, 微波加热拉制石英光纤等也取得重大进展。

各种不同类型的微波烧结装置也相继问世, 功能和用途形式各有千秋。烧结温度一般已达 1800°C, 最高可达 2300°C。实验室用低功率微波烧结装置中, 一般采用单模式, 高 Q 值谐振腔, 并配备一系列的新颖构造和测控技术, 如可调式耦合窗、探针、微处理器以至计算机监控。高功率多模烧结系统也有报道, 并成功地进行了 Al₂O₃、Si₃N₄ 的烧结。

这一领域的理论研究和工业应用实验也逐步深入。理论方面, 如烧结装置的优化设计, 烧结过程的电磁场、温度场的模拟计算。材料介电性能与烧结特性的关系等都已开始系统研究。尤其是 TE₁₀₃ 矩形谐振腔的研究比较成熟, 取得了理论分析、计算机模拟和实验相吻的好结果。以工业主产为目的的陶瓷中批量烧结实验和大型微波烧结装置的研制亦已开始。

- 2) 微波烧结的优点
 - a) 经济、简单地获得 2000°C 以上的超高温

普通陶瓷的烧结需要 1300°C 以上的高温, 而近年来发展约多种高技术精细陶瓷 Si₃N₄, AlN, SiC 等则需要在 1700~2200°C 的高温 and 高压下才能烧结, 温度达 2000°C 以上的炉子, 由于对发热元件和绝热材料的苛刻要求, 制造和使用成本都很昂贵, 从而使整个大规模工业应用受到制约。而微波加热由于利用了材料本身的介电损耗发热, 整个未必装置只有试样处于高温而其余部分仍处于常温状态, 所以整个装置结构紧凑、简单、制造和使用成本较低。

- b) 极快的加热和烧结速度

传统陶瓷的加热是通过试样由表及里的传导来达到温度均匀的, 由于多数陶瓷的导热性差, 因此加热和烧透陶瓷需要很长时间, 一般以小时计。大型部件所花的时间就更长了。微波加热是材料内部整体同时发热, 温升速率较快, 一般可达 500°C / min 以上, 从而大大缩短烧结时间, 如 Al₂O₃ 的烧结, 常规法需加热几个小时而微波法仅需 3~4min。这样快的速度, 不仅节约了能量, 而且由于目前尚未弄清的某种特殊烧结机理, 又可能用微波法实现一些常规法难烧结的新型陶瓷的烧结, 进而在某些场合取代目前沿用的极为复杂的热压和热等静压法, 为高技术新型陶瓷材料大规模工业生产开辟新径。

- c) 改进陶瓷材料的纤维结构和宏观性能

由于微波烧结的速度快, 时间短, 从而避免了烧结过程中陶瓷晶粒的异常长大, 最终可获得具有高强度和高韧性的超细晶粒结构。

- d) 高效节能

微波加热的高效节能已是众所周知的, 一般从微波能转换成热能的效率可达 80~90%, 加之微波烧结的时间短, 因此, 微波烧结可以大大降低能耗。美国通用汽车公司 (GeneralMotor) 在 6kW 工业微波炉上对氧化铝火花塞的批量烧结实验标明, 节能可达 50% 左右。

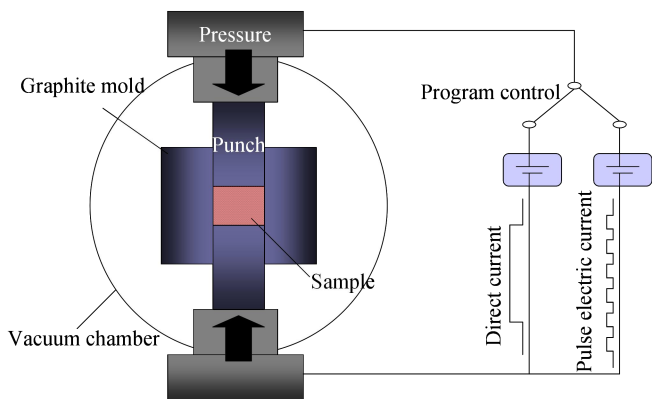
- e) 其它优点

由于微波没有热惯性, 因此便于实现烧结过程的瞬时升、降温自动控制。此外可通过改变磁场的分布或材料成分的分布, 实现微波能的聚焦或试件的局部加热从而满足某些特殊工艺需要, 如微波陶瓷封接及局部热处理等。

7.6.6 放电等离子烧结

近几年来, 日本的一些研究陶瓷、金属和复合材料的实验室纷纷装备了住友石炭矿业株式会社制造的放电等离子烧结系统 (SparkPlasmaSinteringSystem), 取得了不少新的研究结果, 该系统利用脉冲能、放电脉冲压力和焦耳热产生的瞬时高温场来实现烧结过程, 结合最新的软件和硬件技术, 已发展成为可用于工业生产的使用装备。由于放电等离子烧结通过放电等离子直接均匀加热, 因此具有非常高的热效率和容易得到晶粒均匀的高质量的烧结体, 可广泛用于磁性材料、梯度功能材料、纳米陶瓷、纤维增强陶瓷和金属间符合材料等一系列新型材料的烧结, 是一项有重要实用意义和广阔前景的烧结新技术。

放电等离子烧结 (SPS) 过程的原理和特点



SPS 系统的基本装置

如图 7.7 所示, SPS 系统包括一个加压系统, 真空系统, 水冷系统、一个大电流直流脉冲电源和温度控制系统。

图 7.7 等离子放电烧结炉系统结构简图

工作原理

传统的热压烧结主要是由通电产生的焦耳热和加压造成的塑性变形这两个因素来促使烧结过程的进行。而 SPS 过程除了上述作用外，在压实颗粒样品上施加了由特殊电源产生的直流脉冲电压，并有效地利用了在粉料颗粒间放电所产生的自发热作用。在压实颗粒样品上施加脉冲电压产生了如图 7.8 所示的、在通常热压烧结中没有的各种有利于烧结的现象。

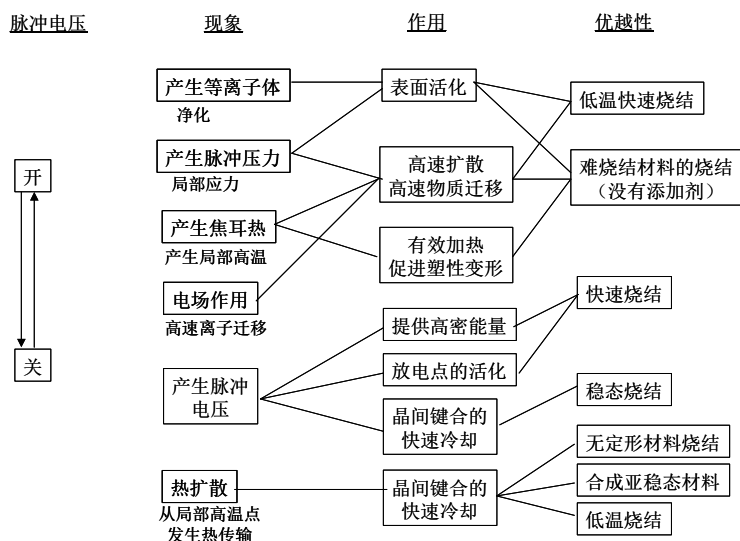


图 7.8 施加直流开关脉冲电压的作用

SPS 烧结有一个非常重要的作用，在粉体颗粒间高速升温后，晶粒间结合处通过热扩散迅速冷却，施加脉冲电压使所加的能量可在观察烧结过程的同时高精度的加以控制，电场的作用也因离子高速迁移而造成高速扩散。通过重复施加开关电压，放电点（局部高温源）在压实颗粒间移动而布满整个样品，这就使样品均匀地发热节约能源。能使高能脉冲集中在晶粒结合处是 SPS 过程不同于其他烧结过程的一个主要特点。

SPS 过程中，当在晶粒间地空隙处放电时，会瞬时产生高达几千度至一万度地局部高温，这在晶粒表面引起蒸发和熔化，并在晶粒接触点形成“颈部”，对金属而言，即形成焊接态。由于热量立即从发热中心传递到晶粒表面和向四周扩散，因此所形成地颈部快速冷却。因颈部和蒸汽压低于其他部位，气相物质凝聚在颈部而达成物质地蒸发—凝固传递。与通常地烧结方法相比，SPS 过程中蒸发—凝固的物质传递要强得多，这是 SPS 过程得另一个特点。同时在 SPS 过程中，晶粒表面容易活化，通过表面扩散的物质传递也得到了促进。晶粒受脉冲电流加热和垂直单向压力的作用，体扩散、晶界扩散都得到了加强，加速了烧结致密化的进程，因此用比较低的温度和比较短的时间就可以得到高质量的烧结体。

SPS 系统可用于短时间、低温、高压（500~1000MPa）烧结，也可用于低压（20~30MPa）、高温（1000~2000℃）烧结，因此可广泛地用于金属、陶瓷和各种复合材料地烧结，包括一些用通常方法难烧结的料，例如表面容易生成硬的氧化层的金属钛和金属铝用 SPS 可以在短时间内烧结到 99~100% 致密。

3) 等离子体烧结的应用

由于具有上述其它烧结方法所没有的特点，SPS 系统已被成功地应用于梯度功能材料（FGM）、金属基复合材料（MMC）、纤维增强复合材料（FRC）、多孔材料和高致密度、细晶粒陶瓷等各种新材料的制备，同时在硬质合金的烧结、多层金属粉末的同步焊接（bonding）、陶瓷粉末和金属粉末的焊接以及固体—粉末—固体的焊接等方面也已有广泛的应用。

A. 梯度功能材料

金属基氧化物梯度功能复合材料是一类既具有金属的强度和韧性，又具有特别高的耐热性，因而可用于航天飞机和核聚变装置上的新型材料，有很重要的应用前景。但是由于金属和氧化物（例如氧化锆）烧结致密的温度差别很大，因此组成为梯度分布的复合材料样品要在温度梯度炉内才能同时进行烧结，这对于无压烧结已相当困难，而如果需要热压烧结的话，就不可能使热压炉内温度实现按希望的梯度分布。这是梯度功能材料制备中最难克服的难点。

B. 高致密度、细晶粒陶瓷

由于在 SPS 中，样品内每一颗晶粒及其相互间的孔隙本身都直接可能是发热源，用通常方法烧结时所必需的传热过程在 SPS 过程中可以忽略不计，因此烧结时间大为缩短，烧结温度也可以显著降低。所以 SPS 对于制备高致密度、细晶粒陶瓷和纳米陶瓷来说，无疑是一种有优势的烧结手段。

用 SPS 来制备高致密度、细晶粒陶瓷不仅降低了烧结温度和提高了致密度，更主要的是加大地缩短了烧结时间，这对于工业生产来说，在节约能源、提高生产效率方面都有极为重要的意义。

7.6.7 选择性激光烧结

选择性激光烧结（Selective Laser Sintering，简称 SLS）是 90 年代发展起来地新的制造技术。其工作原理是：将待制零件放在工作台面上，工作台面可随活塞升降，在台面上铺一层固体粉末材料，用激光束对粉末进行扫描照射，激光束扫描地部位，粉末被烧结，未扫描到的部位，粉末不烧结，但仍留在原处，成为新的一层粉末的支撑部分。按要求烧结好一层后，工作台下降，再铺上第二层粉末，烧结第二层。如此反复一直到将整个零件制造出来。

选择性激光烧结技术具有以下优点：

- a) 可用于快速生产原型机，使产品迅速投放市场试用，征求用户意见，以便于对产品进行改进和提高。
- b) 该技术对零件的复杂性几乎没有任何限制，特别适合于制造具有复杂形状的零件。
- c) 可直接从产品设计图纸制造零件，不需要设计制造模具，也不需要夹具、刀具、无需任何机械加工。

选择性激光烧结技术已经在航空航天、电子、仪器仪表和医疗方面获得广泛应用。