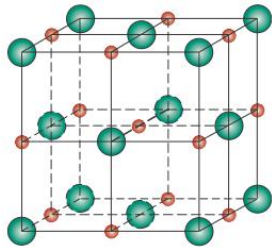
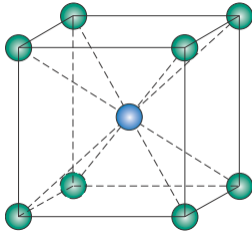
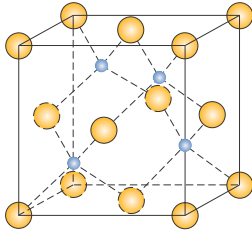
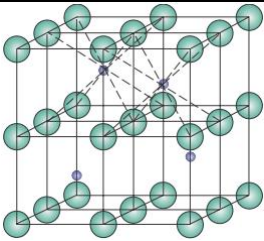


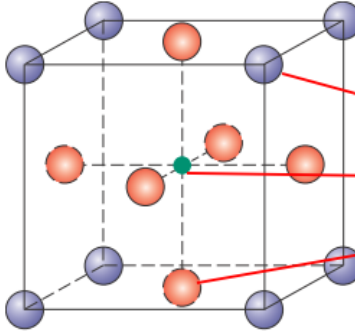
CH12.陶瓷的結構和性質

CN	陽/陰(陽<陰)
2	<0.155
3	<u>0.155</u> ~0.225
4	<u>0.225</u> ~0.414
6	<u>0.414</u> ~0.732
8	<u>0.732</u> ~1

背起來! 2.3.4.6.8→155.225.414.732

※想:配位沒有在配 5 個和 7 個的吧!

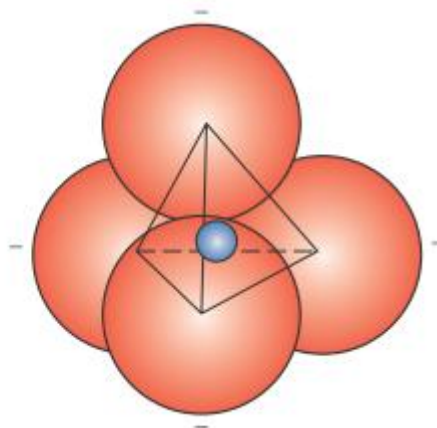
<p>Rock salt</p> <p>CN=6→0.414~0.732</p> <p>兩互相穿透的 FCC</p> <p>EX. NaCl, MgO, MnS, LiF, and FeO</p>	
<p>CsCl</p> <p>CN=8, BCC 位置, 角落&體心位置</p> <p>有兩種離子, 不能叫 BCC</p>	
<p>Zinc Blende Structure(sphalerite)</p> <p>CN=4, 面心&四面體位置, 高度共價鍵</p> <p>EX. ZnS, ZnTe, Si</p>	
<p>$A_mX_p(AX_2)$</p> <p>陰陽離子電荷不同</p> <p>CN=8, 類似 CsCl, 但體心位置只占一半</p> <p>(8 個 CsCl, 只占 4 個體心)</p> <p>EX. Fluorite(CaF₂)、ZrO₂.. AX₂</p>	

$A_mB_nX_p$ EX. Perovskite($BaTiO_3$)(背太癢) 溫度大於 120°C 是 cubic 摳(corner)背、太中心、癢面心	 <p>Figure 1 structur</p> <p>Ba^{2+}</p> <p>Ti^{4+}</p> <p>O^{2-}</p>
Closepacking 平面由陰離子組成，陽離子間隙其中 ※tetrahedral position \rightarrow CN=4 ※octahedral position \rightarrow CN=8 每個陰離子，有 1 個八面體位，2 個四面體位 此種陶瓷結構取決於 1.堆疊方式 2.間隙填陽離子方式	

Structure Name	Structure Type	Anion Packing	Coordination Numbers		Examples
			Cation	Anion	
Rock salt (sodium chloride)	AX	FCC	6	6	NaCl, MgO, FeO
Cesium chloride	AX	Simple cubic	8	8	CsCl
Zinc blende (sphalerite)	AX	FCC	4	4	ZnS, SiC
Fluorite	AX_2	Simple cubic	8	4	CaF_2 , UO_2 , ThO_2
Perovskite	ABX_3	FCC	12(A) 6(B)	6	$BaTiO_3$, $SrZrO_3$, $SrSnO_3$
Spinel	AB_2X_4	FCC	4(A) 6(B)	4	$MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$

Silicate ceramic

Figure 12.9 A silicon-oxygen (SiO_4^{4-}) tetrahedron.



S-O \rightarrow 共價性!!

Silica(結晶)

→SiO₂(網狀結構)→三種主要的 polymorphic→1.quartz 2.cristobalite 3.tridymite
密度很低，因為共價鍵的方向性，高熔點(Si-O 強鍵結)

Silica glasses(非晶)

又叫 fuse silica、vitreous silica

Network former	可形成玻璃網狀結構 SiO ₂ 、B ₂ O ₃ 、GeO ₂
Network modifier	不形成多面網狀，藉由陽離子修飾網狀結構 EX.CaO、Na ₂ O(陽離子間隙其中)
Intermediates	自己不能形成多面網狀，但可以置換 Si 原子，成為一部分 EX.TiO ₂ 、Al ₂ O ₃

※modifier、Intermediates 都有降低熔點和黏度，使玻璃更容易成形的效果

The silicates

矽酸鹽類的陽離子有 2 個功用

- 1.維持電中性
- 2.利用離子性鍵結和 SiO₄⁴⁻鍵結再一起

Simple silicates	isolated tetrahedral EX.Mg ₂ SiO ₄
Layer silicates	Kaolinite clay Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ 層與層間以微弱的凡德瓦鍵結

Carbon

diamond	介穩狀態 結構: a variant of the zinc blende(碳占有所有 ZnS 位置) 每個碳和其他 4 個碳鍵結，共價鍵，鑽石立方 很硬、低導電、 <u>不尋常的高導熱(比金屬還高哦!)</u> 、高折射、光學透明 最近用薄膜技術
graphite	每個碳和其他 3 個共平面碳鍵結，層之間凡德瓦→潤滑 平行於層狀方向的導電度很高
Fullerenes	20 hexagons and 12 pentagons(會推) C ₆₀ 、buckeyball 電絕緣，若添加雜質，可做成高導電 or 半導體
Carbon nanotubes	石墨捲成管狀，兩端 C ₆₀ ，剛性極高、延性，最 strongest 的材料，彈性模數 order→TPa(10 ³ GPa)

鑽石和石墨→network solid

C₆₀→face-centered cubic array

陶瓷中缺陷(離子晶體的缺陷)→會增加導電率!!

Frenkel defect→陽離子空位&陽離子間隙(陽離子亂跑)

Schottky defect→陽離子空位&陰離子空位(陰陽一起跑掉)

(陰離子太大，比較不會 Frenkel!)

$$N_{fr} = N \exp\left(-\frac{Q_{fr}}{2kT}\right) \quad N_s = N \exp\left(-\frac{Q_s}{2kT}\right)$$

Nonstoichiometry

例如 Iron oxide (wüstite, FeO)→Fe²⁺、Fe³⁺

2 種離子的數目取決於溫度和壓力

形成 2 個 Fe³⁺→多 2 個正電荷→要想辦法平衡(需移去 2 正電荷)→一個 Fe²⁺空位

雜質

間隙型→要很小

置換型→取代最相近電性的(陽離子取代陽離子；陰離子取代陰離子)

擴散→vacancy mechanism

1.離子空位成對出現

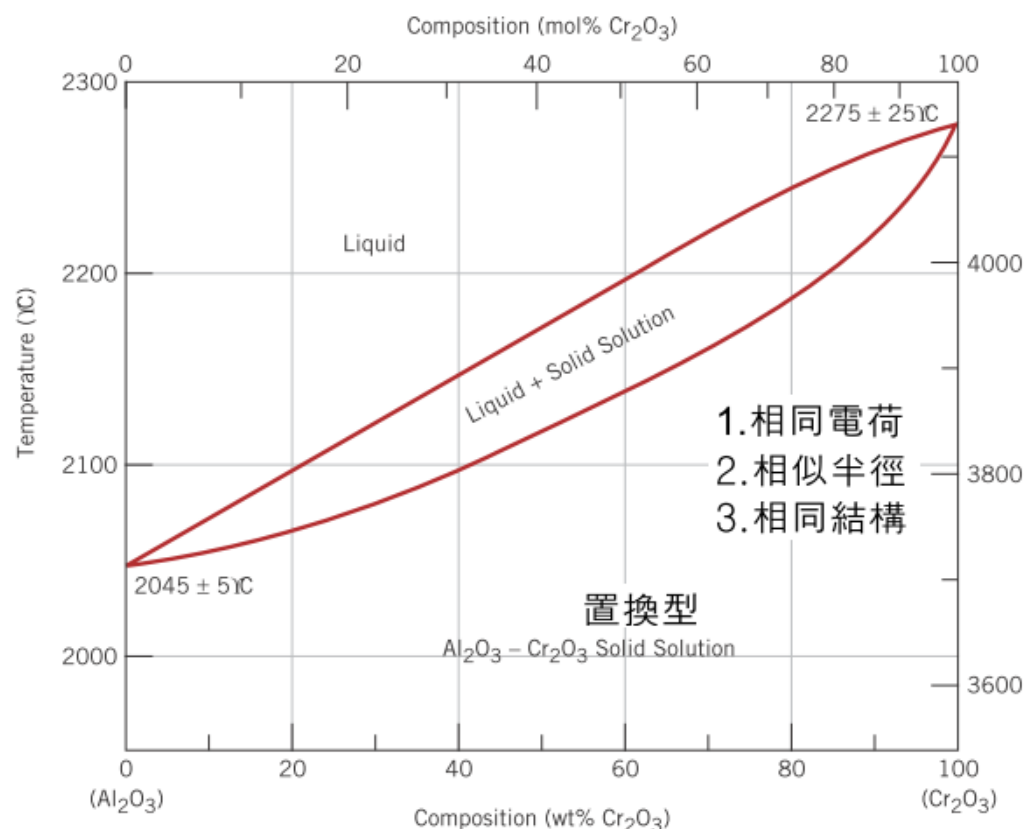
2.形成 Nonstoichiometry

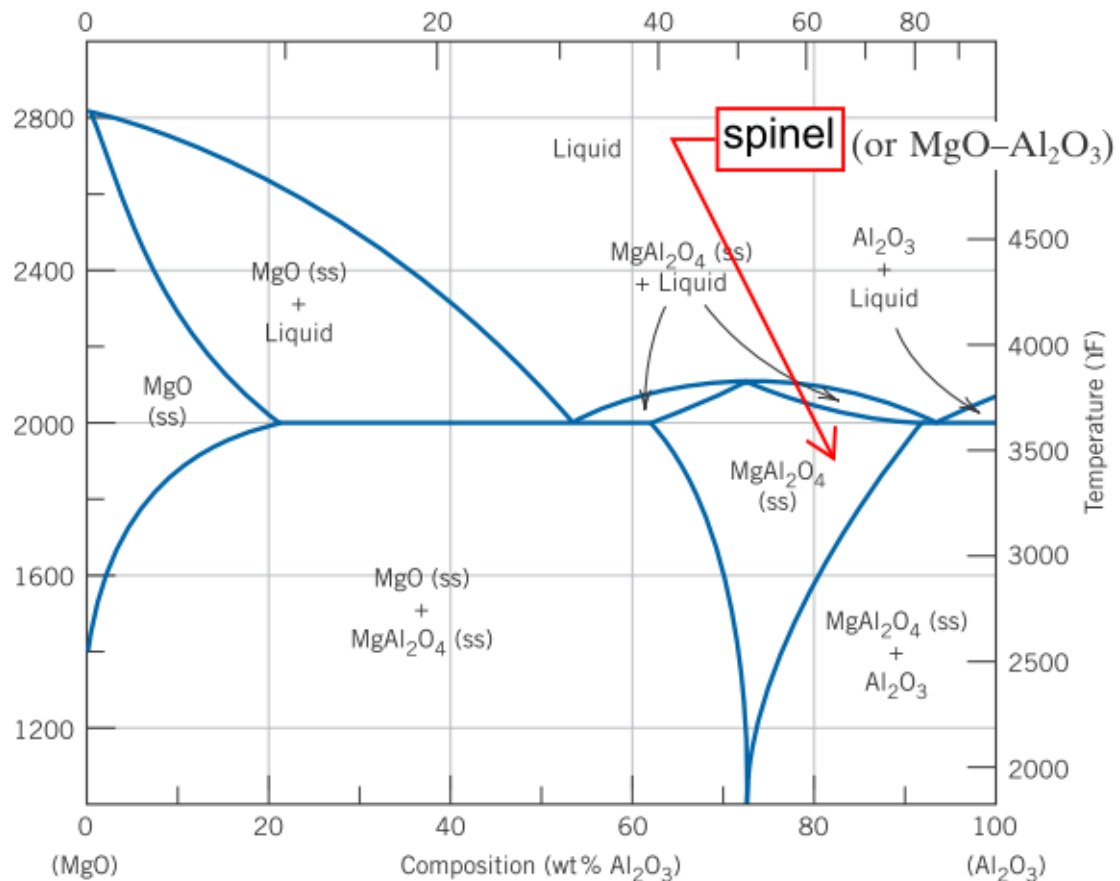
3.可藉由取代電荷具有不同 charge state

速率受移動最慢的物種限制

擴散是對電導性的一種量測

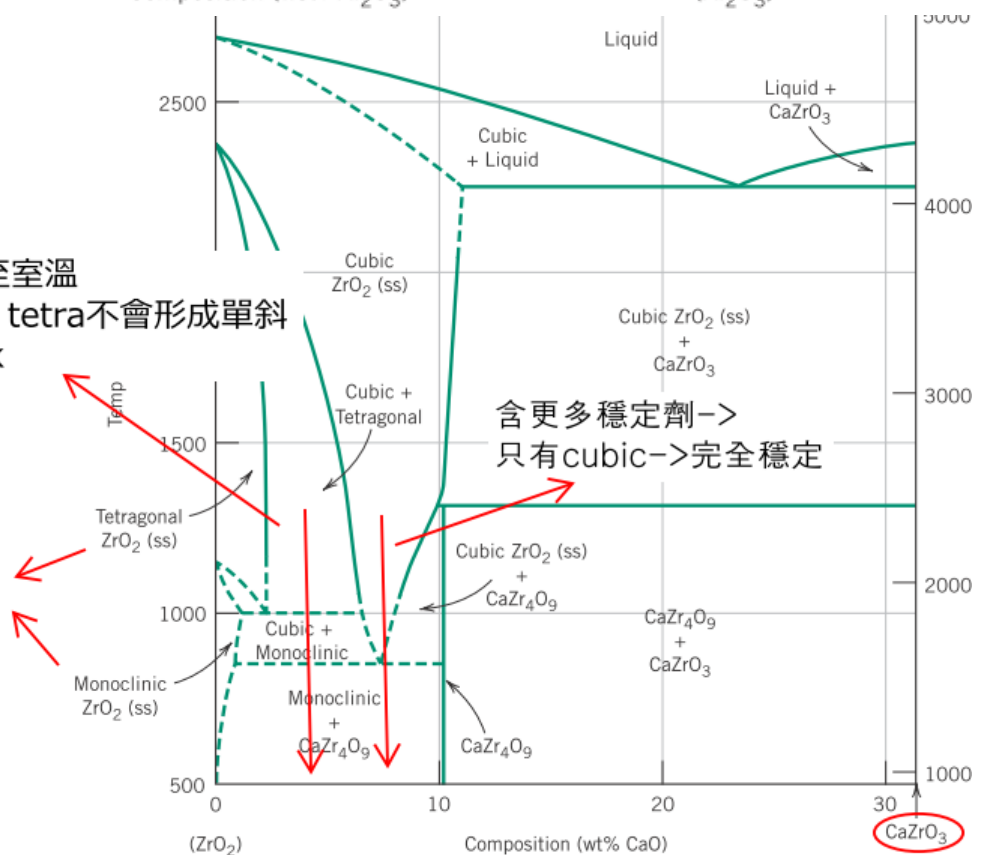
陶瓷相圖





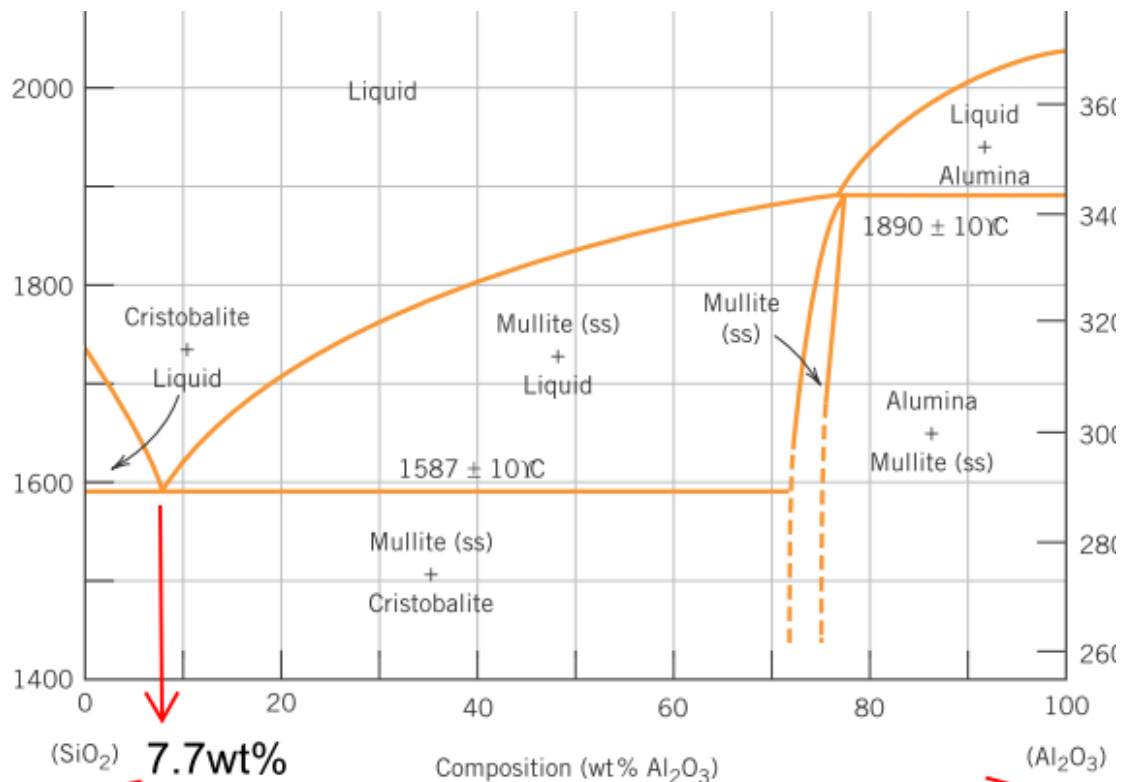
這個成份降至室溫
維持cubic & tetra不會形成單斜
->不會crack

很大的體積改變
導致crack
藉由添加3~7wt% CaO
stabilizing
-->PSZ
(partially stabilized
zirconia)
穩定劑
CaO(MgO.Y2O3亦可)



含更多穩定劑->
只有cubic->完全穩定

zirconia-calcia-->三種不同晶體結構



很多陶瓷材料的成份!

機械性質

Brittle fracture

陶瓷材料段列強度的預測值低於原子間鍵結理論的預測值

→因為有許多 flaw 為 stress raiser

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a}$$

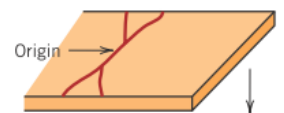
只要此值沒有比平面應變破壞韌性大，crack propagation 不會發生

陶瓷材料的 plane strain fracture toughness 比金屬小，一般低於 $10\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$

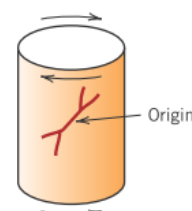
在有些狀況，當施加 static fatigue，即使低於 plane strain fracture toughness，crack 還是會很慢的 propagation → static fatigue、delayed fracture



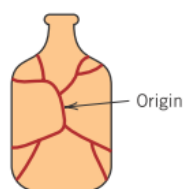
Impact or point loading
(a)



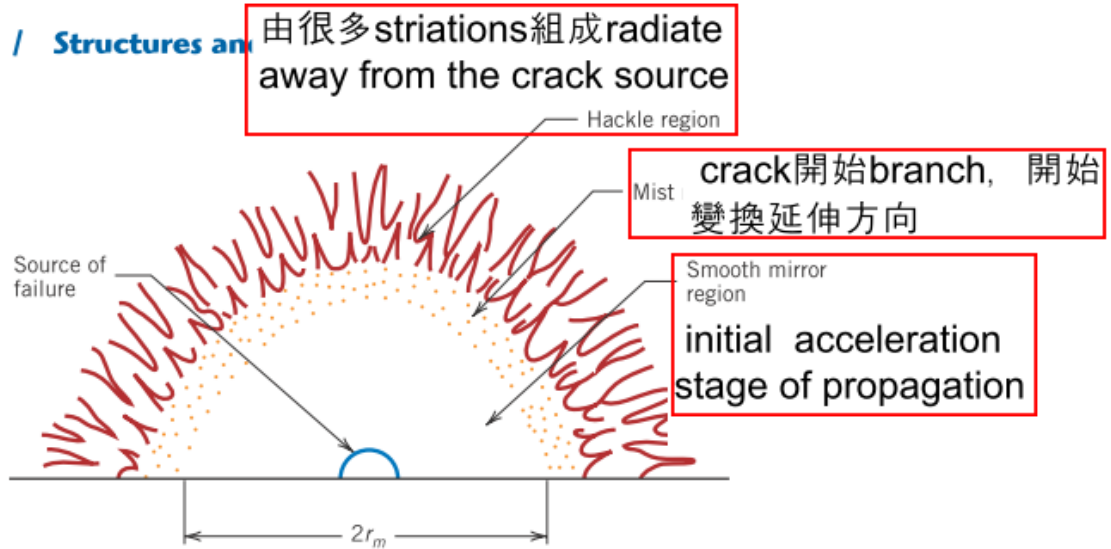
Bending
(b)



Torsion
(c)



Internal pressure
(d)



fracture-producing stress 的定量

$$\sigma_f \propto \frac{1}{r_m^{0.5}}$$

← the stress level at which fracture occurred

Elastic (sonic) waves are generated also during a fracture event, and the locus of intersections of these waves with a propagating crack front give rise to another type of surface feature known as a **Wallner line**. Wallner lines are arc shaped, and they provide information regarding stress distributions and directions of crack propagation.

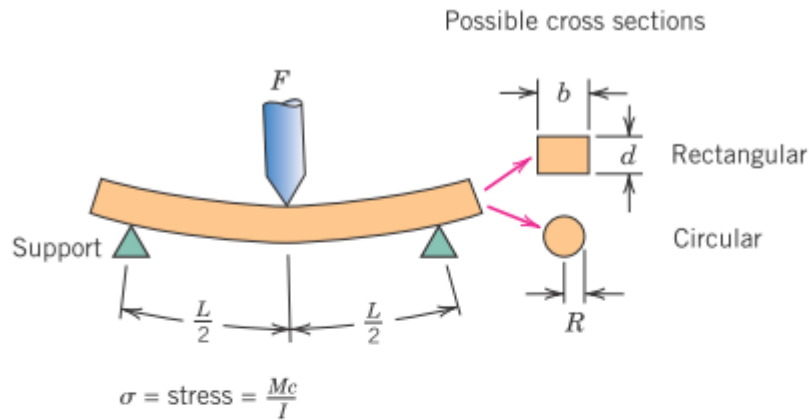
※至少知道 wallner line 跟 crack propagation 有關!

STRESS-STRAIN BEHAVIOR

對於陶瓷這種脆性材料

通常採用側向彎曲試驗(3 點或 4 點)

flexural strength=modulus of rupture, fracture strength= the bend strength



where M = maximum bending moment
 c = distance from center of specimen to outer fibers
 I = moment of inertia of cross section
 F = applied load

	$\frac{M}{FL}$	$\frac{c}{d}$	$\frac{I}{bd^3}$	$\frac{\sigma}{\frac{3FL}{2bd^2}}$	$\sigma_{fs} = \frac{3F_f L}{2bd^2}$ 矩形
Rectangular	$\frac{FL}{4}$	$\frac{d}{2}$	$\frac{bd^3}{12}$	$\frac{3FL}{2bd^2}$	
Circular	$\frac{FL}{4}$	R	$\frac{\pi R^4}{4}$	$\frac{FL}{\pi R^3}$	$\sigma_{fs} = \frac{F_f L}{\pi R^3}$ 圓形

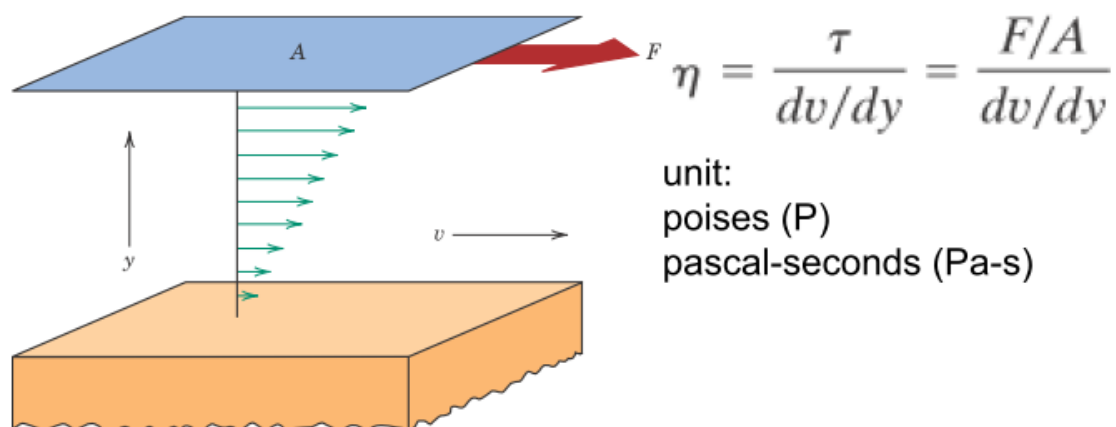
塑性變形機構

結晶陶瓷→差排

主要離子鍵→淨電排斥→滑動受限→滑動系統減少

主要共價鍵→鍵結很強→滑動系統受限→差排結構複雜

非晶陶瓷→viscous flow



※水在室溫→ 10^{-3} Pa-s

Porosity 的影響

背!

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2)$$

P 是孔隙體積分率

1. 孔隙降低負荷施加的橫截面面積
2. 應力集中

$$\sigma_{fs} = \sigma_0 \exp(-nP)$$