

无机材料基础

李志成

中南大学
材料科学与工程学院
材料化学研究所

第4章 固溶体

本章学习的基本内容:

- ① **了解**: 无机材料(金属与无机非金属, 侧重后者)的**固溶体基本含义及其特征**。
- ② **理解并掌握**: 固溶体的影响因素; 固溶对材料特性的作用(或贡献)。(金属与无机非金属材料固溶体略有差异)



1 固溶体的概念及分类

1.1 固溶体的概念

将外来组元引入晶体结构中，占据主晶相质点位置或间隙位置，不改变主晶相的晶体结构，这种晶体称为**固溶体**。

即溶质溶解在溶剂中形成固溶体。

形成途径：

- (1) 在晶体生长过程中形成
- (2) 在熔体析晶时形成
- (3) 通过高温处理过程的原子扩散而形成
- (4) 其他，如电过程或电化学过程



1 固溶体的概念及分类

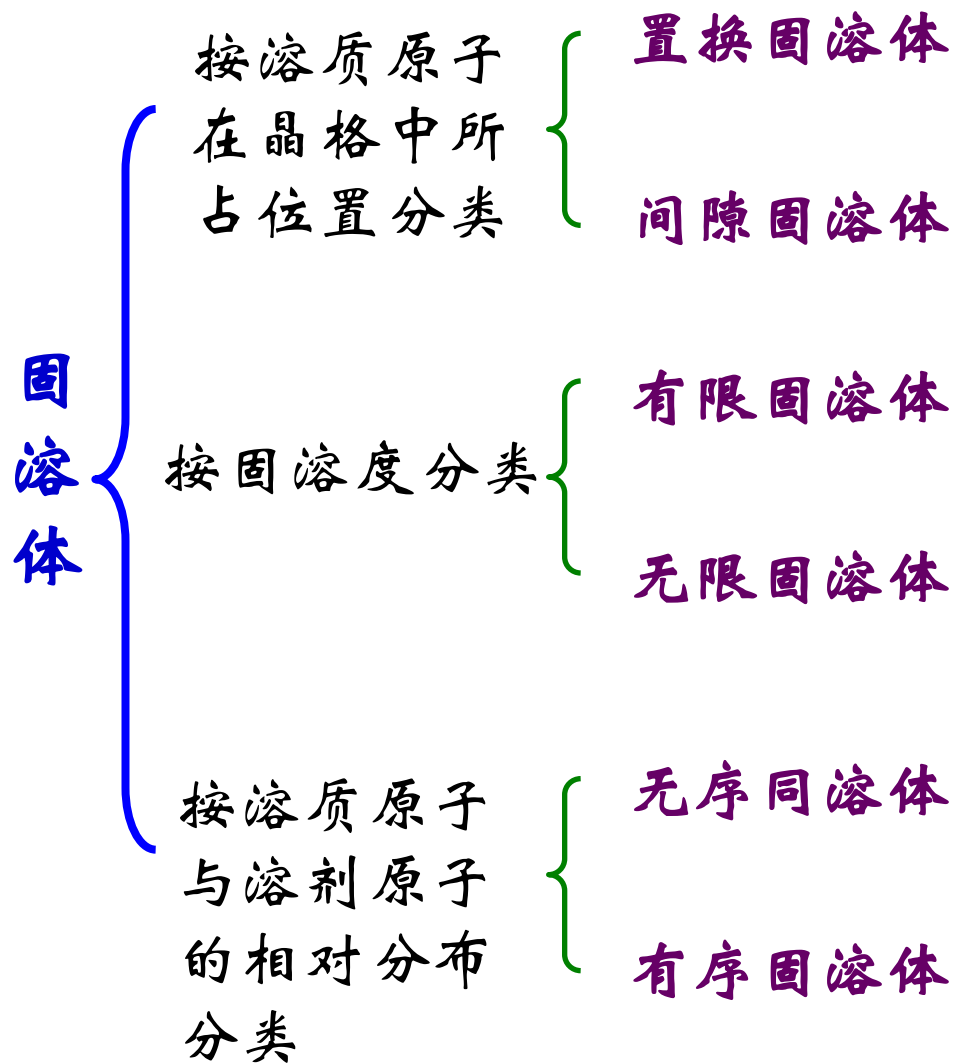
1.2 固溶体的特征

- (1) 溶质和溶剂原子占据一个共同的布拉菲点阵，
且此点阵类型和溶剂的点阵类型相同。
- (2) 有一定的成分范围，即：组元的含量可在一定
范围内改变而不会导致固溶体点阵类型的改变。
- (3) 固溶体具有比较明显的溶剂的特性。



1 固溶体的概念及分类

1.3 固溶体的分类



溶质占据的方式无明显规律性、在溶剂中任意分布

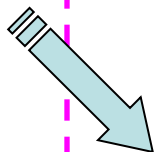
溶质原子按一定比例和有规律分布在溶剂晶格的点阵或间隙里。



1 固溶体的概念及分类

1.3 固溶体的分类

置换固溶体



间隙固溶体

有限固溶体

连续固溶体

亦称替代固溶体，其溶质原子位于点阵结点上，替代(置换)了部分溶剂原子。在金属氧化物中，主要发生在金属离子位置上的置换，如： MgO-CaO ， MgO-CoO ， $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ， $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 等；也可发生在阴离子位置。



1 固溶体的概念及分类

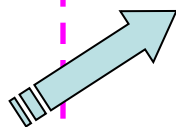
1.3 固溶体的分类

置换固溶体

间隙固溶体

有限固溶体

连续固溶体



亦称填隙式固溶体，其溶质原子位于点阵的间隙中。

溶解度(固溶度)：一般都很小，只能形成有限固溶体。

影响因素：离子半径和溶剂结构(间隙的大小等)。

- 半径较小原子或离子[如 B^{3+} 离子(12 pm)、C原子等]易进入晶格间隙中形成间隙型固溶体。
- 大离子半径的离子难形成间隙固溶体。仅少数情况下能够发生。



1 固溶体的概念及分类

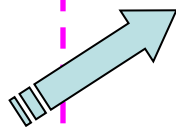
1.3 固溶体的分类

置换固溶体

间隙固溶体

有限固溶体

连续固溶体



- 在一定条件下，溶质原子(或离子)在溶剂中的溶解量有一个上限，超过这个限度就形成新相。(部分互溶固溶体)，其固溶度小于100%。
- 两种晶体结构不同或相互取代的离子半径差别较大，只能生成有限固溶体。
- 如MgO-CaO系统，虽然都是NaCl型结构，但阳离子半径相差较大， $r_{\text{Mg}^{2+}}=72 \text{ pm}$ ， $r_{\text{Ca}^{2+}}=100 \text{ pm}$ ，取代只能到一定限度。



1 固溶体的概念及分类

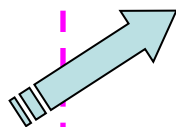
1.3 固溶体的分类

置换固溶体

间隙固溶体

有限固溶体

连续固溶体



也称为**无限固溶体**(连续固溶体、完全互溶固溶体), 是由两个(或多个)晶体结构相同的组元形成的, 任一组元的成分范围均为0~100%。

- MgO-CoO系统, MgO、CoO同属NaCl型结构, Co^{2+} 、 Mg^{2+} 离子半径非常接近, 形成无限固溶体, 分子式可写为 $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, $x=0\sim1$;
- PbTiO_3 与 PbZrO_3 也可形成无限固溶体, 分子式写成: $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, $x=0\sim1$ 。(但这两者的晶体结构不完全相同)



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

溶质原子取代了溶剂中原子而形成的固溶体就称为**置换固溶体**。

除了少数原子半径很小的非金属元素之外，绝大多数金属元素之间都能形成置换固溶体，例如Fe-Cr、Fe-Mn、Fe-V、Cu-Ni等。

但对大多数元素而言，常常形成有限固溶体。在室温下，Si在 α -Fe中的固溶度 $\leq 15\%$ ，Al在 α -Fe中固溶度 $\leq 35\%$ 。

只有少部分金属元素之间，可以形成无限固溶体，例如Cu-Ni、Fe-Cr等，

即不同溶质元素在不同溶剂中的固溶度大小是不相同的。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力

电子浓度因素

外界因素(温度等)

① 形成无限固溶体的必要条件：组元间晶体结构类型必须要相同。因为只有这样，组元之间才可能连续不断地置换而不改变溶剂的晶格类型。

例如，Cu、Ni两种元素皆为面心立方结构，因而二者才有可能形成无限固溶体。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力

电子浓度因素

外界因素(温度等)

② 形成有限固溶体时，如果溶质与溶剂的晶体结构类型相同，则溶解度通常也较不同结构时为大；否则，反之。

例如Ti、Mo、W、V、Cr等体心立方结构的溶质元素，在体心立方溶剂(例如 α -Fe)中具有较大的固溶度，而在面心立方的溶剂(例如 γ -Fe)中固溶度相对较小。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力

电子浓度因素

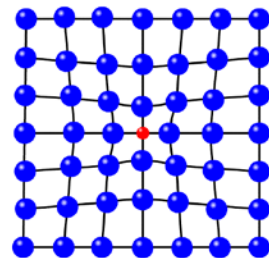
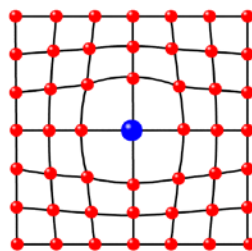
外界因素(温度等)

是指形成固溶体的溶质原子半径 R_B 与溶剂原子半径 R_A 的相对差值大小，常以 ΔR 表示。

$$\Delta R = (R_A - R_B)/R_A \times 100\%$$

ΔR 越大，固溶度越小。

这是因为溶质原子溶入将引起溶剂晶格产生畸变。



形成置换固溶体时的点阵畸变

2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力

电子浓度因素

外界因素(温度等)

- 如果溶质原子尺寸大于溶剂原子，则溶质原子溶入后将排挤它周围的溶剂原子。
- 如果溶质原子尺寸小于溶剂原子，则其周围的溶剂原子将产生松弛，向溶质原子靠拢。
- 随着溶质原子溶入量的增加，引起的晶格畸变亦越严重，畸变能越高，结构稳定性越低。
- ΔR 越大，引起的晶格畸变越大，畸变能越高，极限溶解度就越小。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力

电子浓度因素

外界因素(温度等)

对一系列合金系所作的统计表明，只有当溶质与溶剂原子半径的相对差 $\Delta R < 15\%$ 时，才可能形成溶解度较大甚至无限溶解的固溶体。反之，则溶解度非常有限。

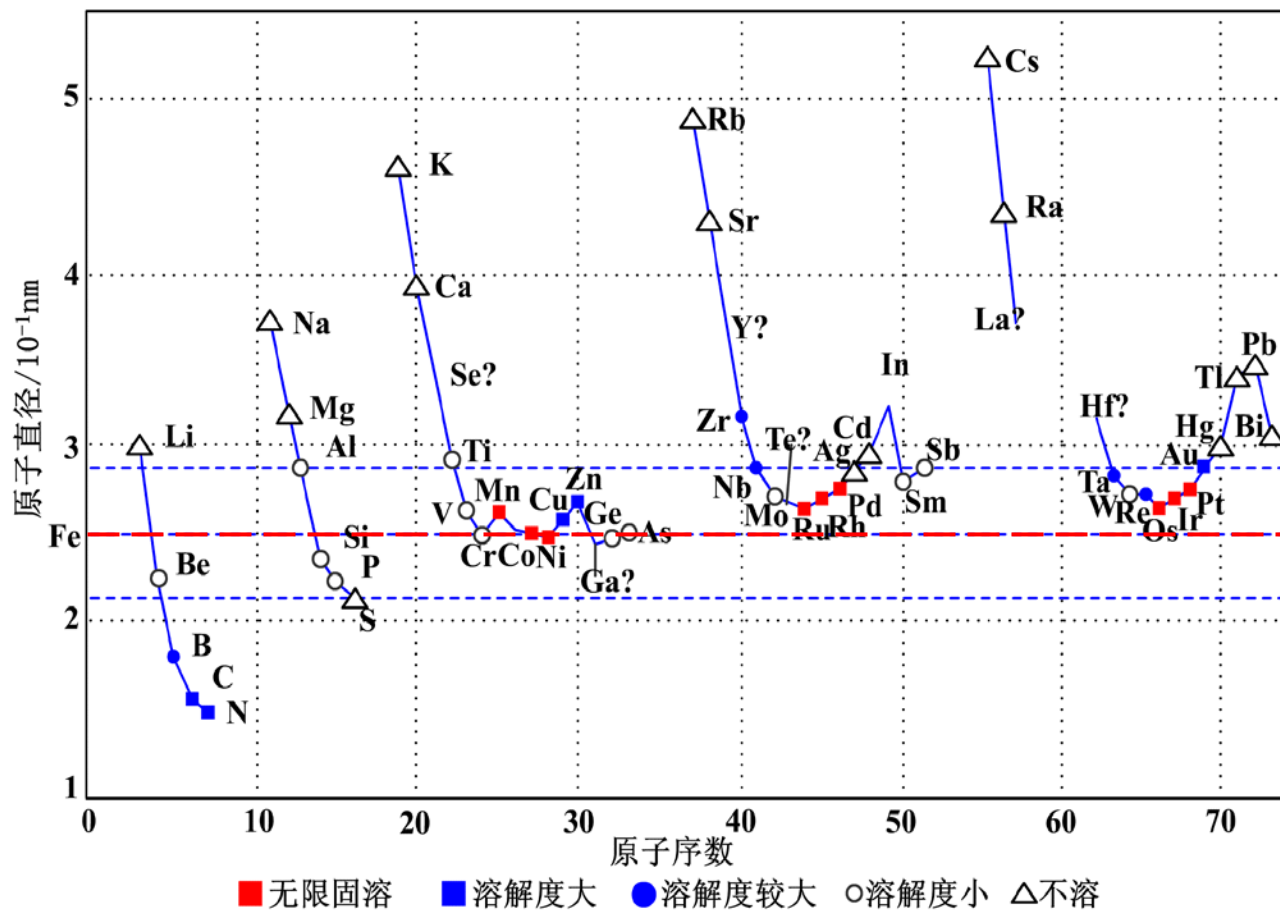
在其它条件相近的情况下，原子半径的相对差越大，其溶解度越受限制。



2 金属与合金中的固溶体

下图表示了各元素的原子直径， α -Fe和 γ -Fe的原子直径分别为2.48和2.52 Å。

因此取铁的原子直径为2.5 Å。在该图中以2.5 Å为基准线，在其上下绘出了与铁的原子尺寸相差为 $\pm 15\%$ 的两条虚线。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力

电子浓度因素

外界因素(温度等)

元素间化学亲和力的大小显著影响它们之间的固溶度。

如果它们之间的化学亲和力很强，则倾向于形成化合物而不利于形成固溶体；即使形成固溶体，固溶度亦很小。

形成化合物稳定性越高，则固溶体的固溶度越小。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力

电子浓度因素

外界因素(温度等)

泡利提出可以用元素相对电负性来度量其化学亲和力的大小。

Pb、Sn、Si分别与Mg形成固溶体时：

- ① Pb与Mg的电负性差最小，形成的化合物 Mg_2Pb 稳定性低，Pb在Mg中的最大固溶度可达7.75%。
- ② Si和Mg的电负性差较大，形成的 Mg_2Si 稳定性较高，Si只能微量溶解在Mg中。
- ③ Sn与Mg电负性差大小居中，Sn在Mg中最大固溶度为3.35%。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力
(电负性因素)

电子浓度因素

外界因素(温度等)

电子浓度是指固溶体中价电子数目与原子数目之比。

人们在研究以Cu、Ag、Au为基的固溶体时，发现随着溶质原子价的增大，其溶解度极限减少。

例如：Zn、Ga、Ge、As分别为2~5价，它们在Cu中的固溶度极限以Zn最大，为38%；Ga为20%；Ge为12%；As最小，仅为7.0%。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

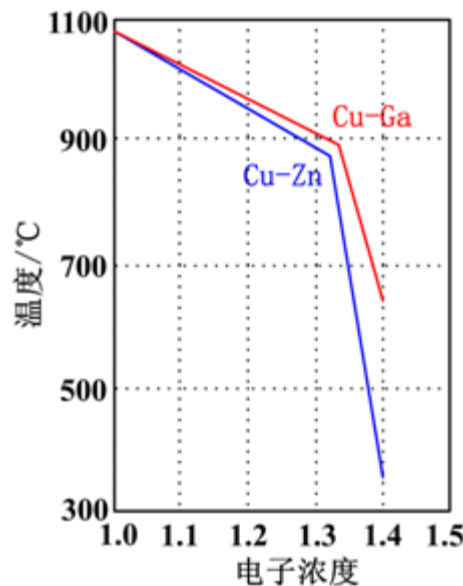
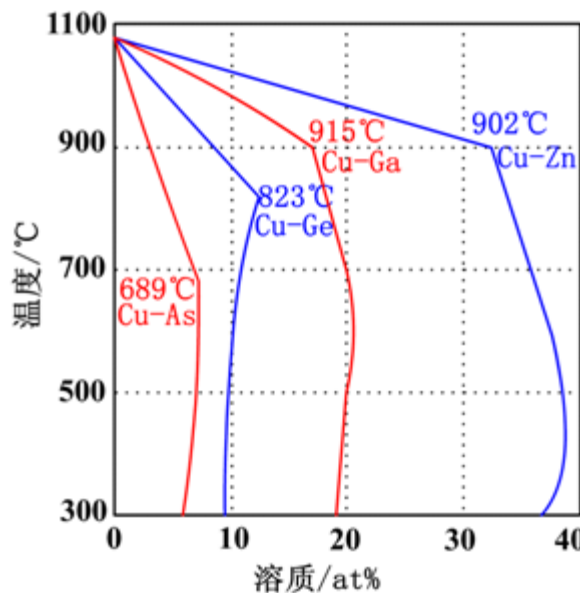
原子尺寸因素

化学亲和力
(电负性因素)

电子浓度因素

外界因素(温度等)

如果将以电子浓度来表示浓度坐标，则它们的溶解度极限是近似重合的，都在电子浓度为1.4%附近。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力
(电负性因素)

电子浓度因素

外界因素(温度等)

进一步研究发现，当溶剂金属为1价面心立方时，溶入2价或2价以上溶质元素时最大溶解度极限对应的电子浓度为1.36%。

1价体心立方结构金属为溶剂时，此极限值为1.48%，而以密排六方金属为溶剂时，此极限值为1.75%。

所以

溶质与溶剂的原子价相差越大，固溶度越小。



2 金属与合金中的固溶体

2.1 置换固溶体

影响固溶度的因素

组元的晶体结构

原子尺寸因素

化学亲和力
(电负性因素)

电子浓度因素

外界因素(温度等)

固溶度还与温度有密切关系。在大多数情况下温度越高，固溶度越大。而对少数含有中间相的复杂合金系(例Cu-Zn)，则随温度升高，固溶度减小。

由上可知，各种因素对固溶度的影响是极其复杂的，在分析问题时必须孤立的考虑某一个因素，而必须考虑各因素的综合影响。而且，在不同的体系中，应考虑影响固溶度的各因素所处的地位和不同的作用。



2 金属与合金中的固溶体

2.2 间隙固溶体

当一些原子半径比较小的非金属元素作为溶质溶入金属或化合物的溶剂中时，这些小的溶质原子不占有溶剂晶格的结点位置，而存在于间隙位置，形成**间隙固溶体**。

形成间隙固溶体的溶剂元素大多是过渡族元素，溶质元素一般是原子半径小于 $1\text{ \AA}$ 的一些非金属元素，即氢、硼、碳、氮、氧等。



2 金属与合金中的固溶体

2.2 间隙固溶体

溶质原子存在于间隙位置上引起点阵畸变较大，所以**它们不可能填满全部间隙**，而且一般固溶度都很小。

固溶度大小除与溶质原子半径大小有关以外，还与溶剂元素的晶格类型有关，因为它决定了间隙的大小。

碳和氮与铁形成的间隙固溶体是钢中的重要合金相。在面心立方结构的 γ -Fe中，八面体间隙比较大，C、N原子常常存在于此种位置。



2 金属与合金中的固溶体

2.2 间隙固溶体

如果C、N原子能够填满八面体间隙，则 γ -Fe中最大溶碳量将为50%(原子)或18%(重量)。最大溶氮量为50%(原子)或20%(重量)。

而实际上在 γ -Fe中最大溶碳量和溶氮量仅为2.11%(重量)和2.8%(重量)。

在体心立方结构的 α -Fe中，单个间隙尺寸比较小，因此，C、N原子溶入后引起的点阵畸变较大，C、N在 α -Fe中的固溶度远比在 γ -Fe中的固溶度小。



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

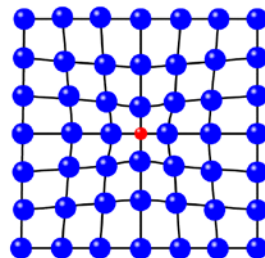
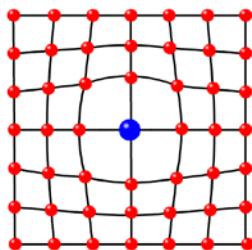
点阵畸变



形成固溶体时，虽然仍然保持溶剂的晶体结构，但由于溶质原子的大小与溶剂不同，点阵产生局部畸变，导致点阵常数的改变。

强度和硬度

物理性能



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

点阵畸变



形成置换固溶体时，若溶质原子比溶剂原子大，则溶质原子周围点阵发生膨胀，平均点阵常数增大。

反之，若溶质原子较小，在溶质原子附近的点阵发生收缩，使固溶体的平均点阵常数减小。

强度和硬度

可见，固溶体点阵常数的变化大小也反映了点阵畸变的情况。

物理性能

形成间隙固溶体时，点阵常数总是随溶质原子的溶入而增大。



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能

点阵畸变

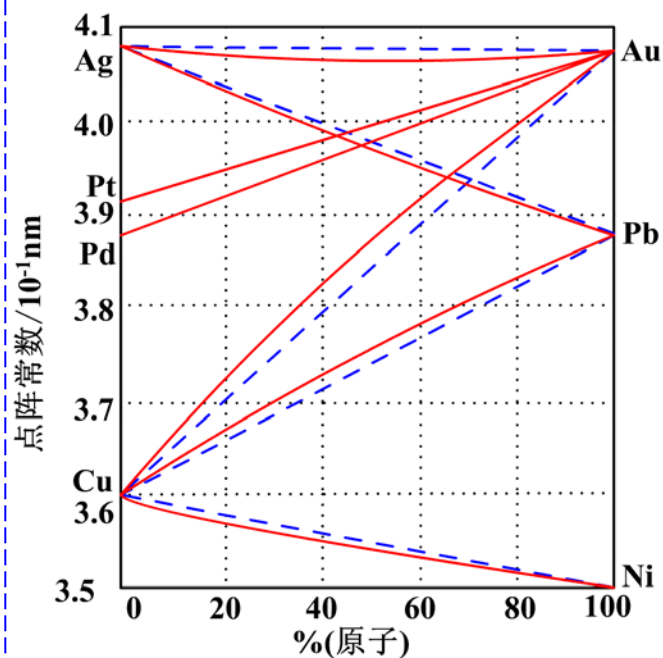


强度和硬度

物理性能

L. Vigard在研究盐类晶体形成固溶体时得出：固溶体的点阵常数与溶质的浓度之间呈线性关系。这一关系一般称为**维加定律**。

但固溶体合金的点阵常数常常偏离直线关系：有些合金呈现正偏差，有些合金则呈现负偏差。这表明固溶体的点阵常数还受其他一些因素如溶质与溶剂之间的原子价差别、电负性差别等的影响



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

点阵畸变

固溶体的强度和硬度往往高于各组元，而塑性则较低，这种现象就称为**固溶强化**。

强度和硬度



强化的程度(或效果)不仅取决于它的成分，还取决于固溶体的类型、结构特点、固溶度、组元原子半径差等一系列因素。

物理性能



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

点阵畸变

强度和硬度



物理性能

固溶强化的特点和规律：

① 间隙式溶质原子的强化效果一般要比置换式溶质原子更显著。

这是因为间隙式溶原子往往择优分布在位错线上，形成间隙原子“气团”，将位错牢牢地钉扎住，从而造成强化。

相反，置换式溶质原子往往均匀分布在点阵内，虽然由于溶质和溶剂原子尺寸不同，造成点阵畸变，从而增加位错运动的阻力，但这种阻力比间隙原子气团的钉扎力小得多，因而强化作用也小得多。



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

点阵畸变

强度和硬度



物理性能

②溶质和溶剂原子尺寸相差越大或固溶度极限越小，固溶强化越显著，则单位浓度溶质原子所引起的强化效果越大。

但是也有些置换式固溶体的强化效果非常显著，并能保持到高温。这是由于某些置换溶质原子在这种固溶体中有特定的分布。例如在面心立方的18Cr-8Ni不锈钢中，合金元素镍往往择优分布在{111}面上的扩展位错层错区，使位错的运动十分困难。



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

点阵畸变

强度和硬度



物理性能

③某些具有无序-有序转变的中间固溶体来说，有序状态的强度高于无序状态。

这是因为在有序固溶体中最近邻原子是异类原子，因而结合键是A-B键；而在无序固溶体中结合键是平均原子间的键（平均原子是指 C_A 个A原子和 C_B 个B原子组成的原子）。由于在具有无序—有序转变的合金中A-B原子间的键力必然大于A-A和B-B原子间的键力，故有序固溶体要破坏大量的A-B键而发生塑性变形和断裂就比无序固溶困难得多。这种现象也叫**有序强化**。



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

点阵畸变

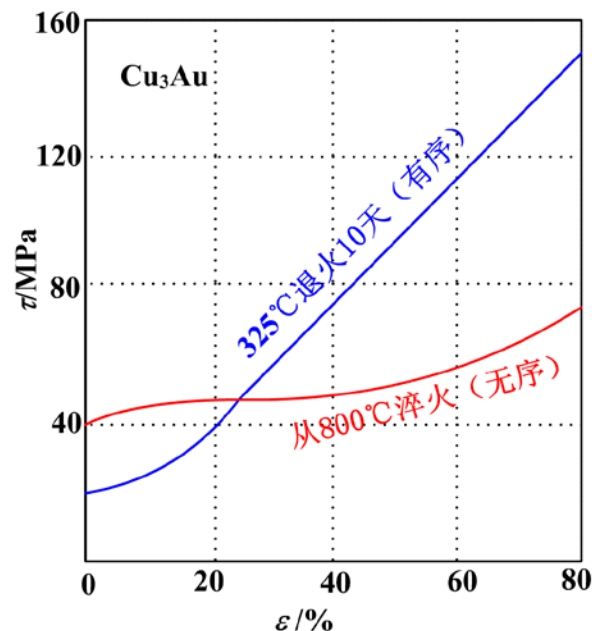
强度和硬度



物理性能

③某些具有无序-有序转变的中间固溶体来说，有序状态的强度高于无序状态。

实际上，有序强化就是利用反相畴界的强化作用而使固溶体强度、硬度提高，而且最好的强化效果是与一定的有序度、一定的有序畴尺寸相对应的。这一点，可以从图中 Cu_3Au 的应力-应变曲线上看出。



Cu_3Au 单晶在有序和无序状态下的应力-应变曲线



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

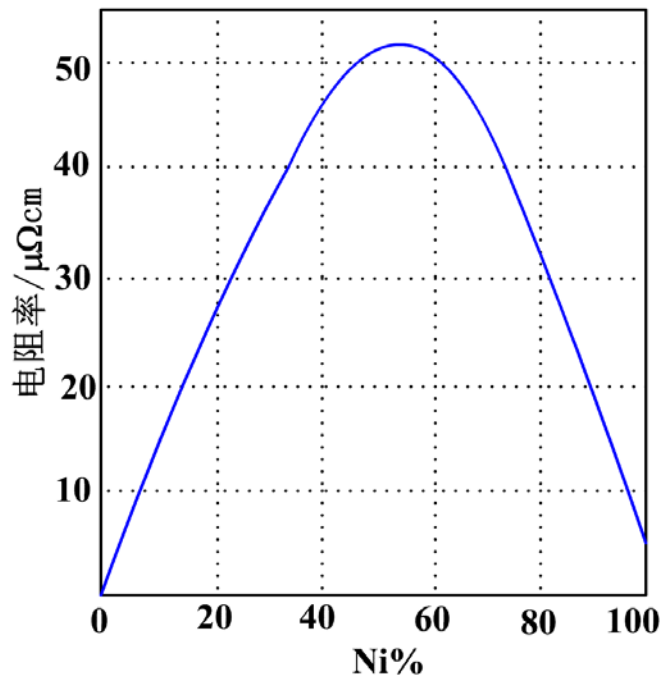
点阵畸变

强度和硬度

物理性能



固溶体的电学、热学、磁学等物理性质也随成分而连续变化，但一般都不是线性关系。图中给出了Cu-Ni合金(连续固溶体)在 0°C 的电阻率随含镍量(重量百分数)的变化曲线。从中可以看出，固溶体的电阻率是随溶质浓度的增加而增加的，而且在某一中间浓度时电阻率最大。



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

点阵畸变

强度和硬度

物理性能



这是由于溶质原子加入后破坏了纯溶剂中的周期势场，在溶质原子附近电子波受到更强烈的散射，因而电阻率增加。

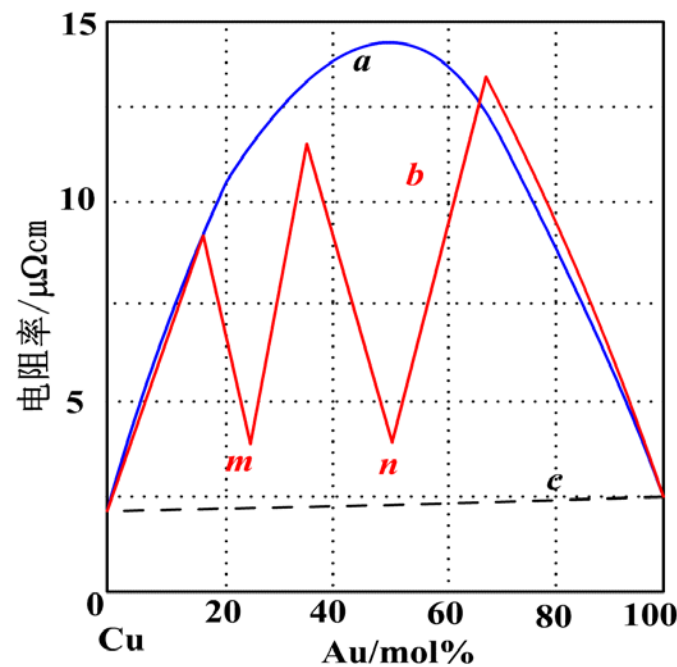
但是，如果在某一成分下合金呈有序状态，则电阻率急剧下降。

因为有序合金中势场也是严格周期性的，因而电子波受到的散射较小。



2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点



物理性能



右图分别给出了从650℃淬火和200℃退火的Cu-Au连续固溶体的电阻率随成分的变化。

淬火状态的合金是无序固溶体，其电阻率(曲线a)随溶质浓度而连续增大，在浓度为50%时电阻率达到极大值。

退火状态的合金是部分有序合金，且成分越接近完全有序的Cu₃Au和CuAu合金时有序度越高，因而电阻率(折线b)越低(与同样成分无序固溶体相比较)，而Cu₃Au和CuAu合金的电阻率则达到极小值。

2 金属与合金中的固溶体

2.3 固溶体的性能特点

点阵畸变

强度和硬度

物理性能



溶质原子的溶入还可改变溶剂的导磁率、电极电位等，

故一般要求高导磁率(例如硅钢片)、高塑性和耐蚀性合金(例如不锈钢)，大多为固溶体合金。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

结构类型

离子电价

电负性

外界因素

相互取代的离子尺寸越接近，就越容易形成固溶体；离子半径相差越大，溶解度越小。

若以 r_1 和 r_2 分别代表溶剂或溶质离子半径，则：

$$\delta = \left| \frac{r_1 - r_2}{r_1} \right| \begin{cases} < 15\% & \text{可形成连续固溶体} \\ 15 \sim 30\% & \text{可形成有限固溶体} \\ > 30\% & \text{不能/很难形成固溶体} \end{cases}$$

注：这是形成连续固溶体的必要条件，而不是充分必要条件。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

例如MgO—NiO之间，

结构类型

$r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.072 \text{ nm}$, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.070 \text{ nm}$, $\delta = 2.8\%$, 因而它们可以形成连续固溶体。

离子电价

CaO—MgO之间，计算离子半径差别约30%，它们不易生成固溶体(仅在高温下有少量固溶)

电 负 性

外界因素



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

结构类型

离子电价

电负性

外界因素

相同的晶体结构，容易形成SS。

连续固溶体，两个组分应具有相同的晶体结构或化学式类似。

MgO和NiO、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 、 Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 、

PbZrO_3 和 PbTiO_3 的 Zr^{4+} (0.072 nm)与 Ti^{4+} (0.061 nm),
比值：

$$\frac{0.072 - 0.061}{0.072} = 15.28\% > 15\%$$

虽然半径之差略大于15%，但由于相变温度以上，任何锆钛比情况下，立方晶系的结构是稳定的，它们之间仍能形成连续置换型固溶体 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

结构类型

离子电价

电负性

外界因素

TiO_2 和 SiO_2 结构类型不同，不能形成连续SS，但能形成有限的SS。

在钙钛矿和尖晶石结构中，SS特别易发生。它们的结构基本上是：较小的阳离子占据在大离子的骨架的空隙里，只要保持电中性，只要这些阳离子的半径在允许的界限内，阳离子种类无关紧要的。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

结构类型

离子电价

电 负 性

外界因素

即

化学式相同，晶体结构类型不一样，肯定不能形成连续固溶体，但可形成有限固溶体。

结构类型一样时，有三种情况：

- (1) 半径大小合适，完全固溶体。
- (2) 半径差别大时，不完全固溶体。
- (3) 结构宽容度好时，完全固溶体。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

结构类型

离子电价

电 负 性

外界因素

离子价态对形成固溶体有明显的影响。

两种晶体只有在离子价相同或同一性质离子(如阴离子、或阳离子)价态之和相同,才可能满足电中性条件,可形成连续固溶体。这是必要条件。

如: NiO-MgO ; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$; $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

结构类型

离子电价

电 负 性

外界因素

置换离子价态不同时，一般形成的固溶体的溶解度比较小。

因为离子价态不同，在形成固溶体时，必然导致偏离电中性，而产生结构缺陷（如空位或间隙）。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

结构类型

离子电价

电 负 性

外界因素

电负性相近：有利于SS的形成；
电负性差别大：趋向生成化合物。

Darken认为电负性差 $\Delta < \pm 0.4$ 时，一般具有很大的固溶度，是固溶溶解度大小的一条边界。

但离子半径相对差 $< 15\%$ 规律更重要！因为离子半径相对差 $> 15\%$ 的系统中，90%以上是不能生成SS的。

总之，对于氧化物系统，SS的生成主要决定于离子尺寸与电价的因素。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

结构类型

离子电价

电 负 性

外界因素



温度、压力、电场。。。。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.1 影响置换固溶体溶解度的因素

离子大小

这几个影响因素，并不是同时起作用，在某些条件下，有的因素会起主要因素，有的不起主要作用。

结构类型

离子电价

例如， $r_{\text{Si}^{4+}}=0.26 \text{ \AA}$ ， $r_{\text{Al}^{3+}}=0.39 \text{ \AA}$ (4配位)，相差达45%以上，电价又不同，但Si-O、Al-O键性接近，键长亦接近，仍能形成固溶体。

电 负 性

在铝硅酸盐中，常见 Al^{3+} 置换 Si^{4+} 形成置换固溶体的现象。

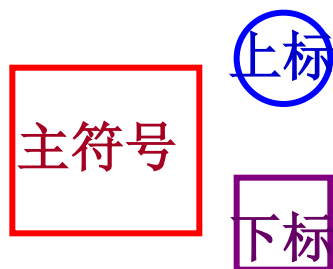
外界因素



3 无机非金属材料中的固溶体

3.2 点缺陷表示方法 (Kröger-Vink符号体系)

[1] 缺陷的符号



主符号：表明缺陷种类；

下标：表示缺陷位置；

上标：表示缺陷有效电荷：

“ $\cdot$ ”表示有效正电荷；

“ $'$ ”表示有效负电荷；

“ $\times$ ”表示电中性[电中性(零电荷)可以省略不标]。

空位缺陷：V

电子：e

空穴：h

间隙原子：间隙原子的元素符号

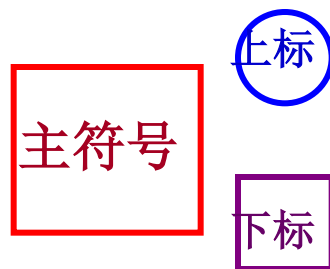
杂质缺陷：杂质原子的元素符号



3 无机非金属材料中的固溶体

3.2 点缺陷表示方法 (Kröger-Vink符号体系)

[2] 缺陷所处位置



A_A : A原子在正常格位其该在的A位置

V_A : 空位在晶格A的位置

A_i : A原子处于间隙位置

A_B : A原子处于晶格B位置

Interstice
[ɪnˈtɜːrstɪs]



3 无机非金属材料中的固溶体

3.2 点缺陷表示方法 (Kröger-Vink符号体系)

[3] 缺陷有效电荷

点缺陷有效电荷：相当于当前主晶体晶格位置上的缺陷的电荷与理想晶体中原晶格位置的电荷之差。

注意：点缺陷的有效电荷与原子或离子的实际电价并非一回事！！大部分情况下，有效电荷并不等于实际离子的电荷。

[a] **空位缺陷**的有效电荷等于原来处于空位位置离子电价的负值。

例如：NaCl晶体中出现 Na^+ 空位： V_{Na}'

ZnS中的 Zn^{2+} 、 S^{2-} 空位： V_{Zn}'' 、 V_{S}''



3 无机非金属材料中的固溶体

3.2 点缺陷表示方法 (Kröger-Vink符号体系)

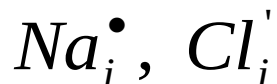
[3] 缺陷有效电荷

[b] **置换缺陷**：有效电荷 = 置换离子的电价 - 被置换离子的电价，
差值为正表示有效电荷为正，差值为负表示有效电荷为负。

如： Ca^{2+} 取代 Na^+ ，有效电荷为 $+2-1=1$ ，可表示为： $\text{Ca}_{\text{Na}}^{\bullet}$
 Y^{3+} 取代 Zr^{4+} ，有效电荷为 $3-4=-1$ ，可表示为： Y_{Zr}'

[c] **间隙缺陷**：有效电荷 = 处于间隙位置离子的自身电荷。

如： NaCl 中，处于间隙位置的 Na^+ 、 Cl^- 缺陷分别表示为：



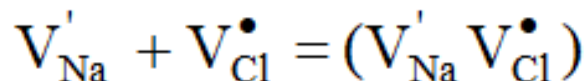
3 无机非金属材料中的固溶体

3.2 点缺陷表示方法 (Kröger-Vink符号体系)

[3] 缺陷有效电荷

[d] **缔合中心**：缔合中心是指一个带电的点缺陷与另一个带相反电荷的点缺陷相互缔合形成的一组新缺陷，它不是两种缺陷的中和消失。将两缔合缺陷放在括号内表示这种新缺陷，

如：



[e] **自由电子及电子空穴**：有些情况下，价电子并不一定属于某个特定位置的原子，在光、电、热的作用下可以在晶体中运动。这样的电子与空穴称为自由电子和电子空穴，分别用 e' 和 h' 表示。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.3 固溶过程中点缺陷化学反应方程式的基本原则

① 格点数比例

② 质量平衡

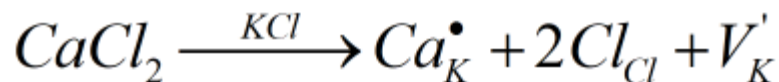
③ 电中性

④ 表面位置



晶体 M_aX_b 中各种格点数的固有比例关系必须保持不变（即 $a:b$ 不变）。

如： $CaCl_2$ 引入KCl中，K格点与Cl格点数之比在反应前后都必须是**1:1**。



箭头上方的KCl标示主晶格物质，也可以不标注它。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.3 固溶过程中点缺陷化学反应方程式的基本原则

① 格点数比例

② 质量平衡

③ 电中性

④ 表面位置



如果M和X的格点数关系不符合原有的比例关系，则说明材料中存在点缺陷。

如： TiO_2 在还原气氛中形成 TiO_{2-x} ，

表面上看 $\text{Ti}:\text{O} = 1:(2-x)$ ，

实际上，生成了 x 个氧离子空位 $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ ， $\text{Ti}:\text{O}$ 的总格点位置比仍为 1:2。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.3 固溶过程中点缺陷化学反应方程式的基本原则

① 格点数比例

② 质量平衡

③ 电中性

④ 表面位置



➤ 缺陷方程的两边必须保持质量平衡。缺陷符号的下标只是表示缺陷位置，对质量平衡没有作用。

➤ 即：反应式左边出现的原子、离子，也必须以同样数量出现在反应式右边。

➤ 注意：空位的质量为零；如： V_M 为 M 位置上的空位，不存在质量。

➤ 电子缺陷也要保持质量守恒。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.3 固溶过程中点缺陷化学反应方程式的基本原则

① 格点数比例

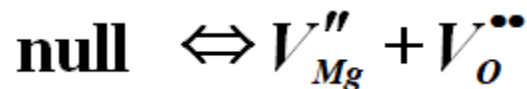
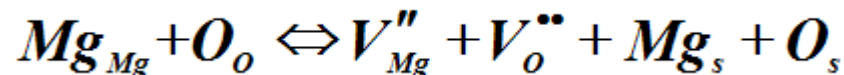
② 质量平衡

③ 电中性

④ 表面位置

缺陷反应两边总的有效电荷必须相等。

当一个M原子从晶体内部迁移到表面时，用符号 M_S 表示(S表示表面位置)。在缺陷化学反应中表面位置一般不特别标示。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.3 固溶过程中点缺陷化学反应方程式的基本原则

① 格点数比例

② 质量平衡

③ 电中性

④ 表面位置

缺陷反应方程式除了应满足以上原则外，还需要根据实际情况确定合适的缺陷反应式。

因为根据基本原则可能有几个满足要求的反应式，但并非都实际可行。详细内容将在第四章“点缺陷与缺陷化学”中介绍。

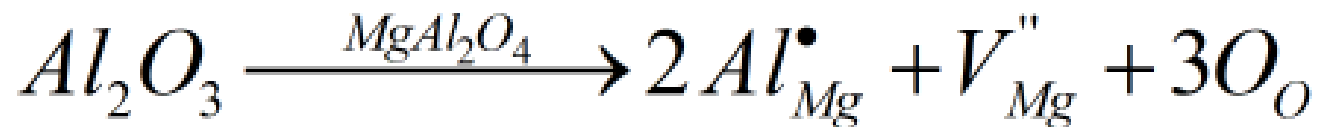


3 无机非金属材料中的固溶体

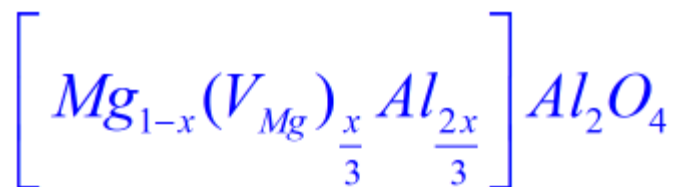
3.4 置换固溶体的组分缺陷

——产生阳离子空位

用焰熔法制备镁铝尖晶石——得不到纯尖晶石，而生成“富Al尖晶石”。因尖晶石与 Al_2O_3 形成SS时存在 2Al^{3+} 置换 3Mg^{2+} 的不等价置换。缺陷反应式为：



通式：



3 无机非金属材料中的固溶体

3.4 置换固溶体的组分缺陷

——产生阴离子空位

如CaO加入到ZrO₂中，缺陷反应式为：



加入CaO的原因：

由于在1200 °C时ZrO₂由单斜→四方的晶型转变，伴有很大的体积膨胀，而不适用于耐高温材料。

若添加CaO并与ZrO₂形成立方CaF₂型SS，则无晶型转变，成为一种极有价值的高温材料，（叫稳定化氧化锆）。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.6 固溶体的特性及应用

稳定晶型

活化晶格

固溶强化

影响物性

阻止某些晶型转变。

例如： PbTiO_3 是一种铁电体，纯 PbTiO_3 烧结性能极差，在烧结过程中晶粒长得很大，晶粒间结合力差；居里点为 490°C ，相变时，晶格常数剧烈变化，在常温下发生开裂。所以没有纯的 PbTiO_3 陶瓷。 PbZrO_3 是一种反铁电体，居里点为 230°C 。

两者结构相同， Zr^{4+} 、 Ti^{4+} 离子尺寸相差不多，能生成连续固溶体 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 。

在斜方铁电体和四方铁电体的边界组成 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46})\text{O}_3$ ，压电性能、介电常数都达到最大值，烧结性能也很好，被命名为PZT陶瓷。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.6 固溶体的特性及应用

稳定晶型

活化晶格

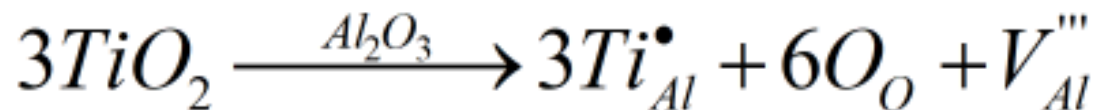
固溶强化

影响物性

形成固溶体后，晶格结构有一定畸变，处于高能量的活化状态，有利于进行化学反应。

如， Al_2O_3 熔点高（ 2050°C ），不利于烧结，若加入 TiO_2 ，可使烧结温度下降到 1600°C 。

这是因为 Al_2O_3 与 TiO_2 形成固溶体， Ti^{4+} 置换 Al^{3+} 后， $\text{Ti}_{\text{Al}}^\bullet$ 带正电，为平衡电价，产生了正离子空位，加快扩散，有利于烧结进行。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.6 固溶体的特性及应用

稳定晶型

活化晶格

固溶强化

影响物性

固溶强化的特点和规律：固溶强化的程度(或效果)不仅取决于它的成分，还取决于固溶体的类型、结构特点、固溶度、组元原子半径差等一系列因素。

1) 间隙式溶质原子的强化效果一般要比置换式溶质原子更显著。

2) 溶质和溶剂原子尺寸相差越大或固溶度越小，固溶强化越显著。



3 无机非金属材料中的固溶体

3.6 固溶体的特性及应用

稳定晶型

活化晶格

固溶强化

影响物性

在许多功能材料中，通过固溶（掺杂）可以显著提高材料的物理性质。

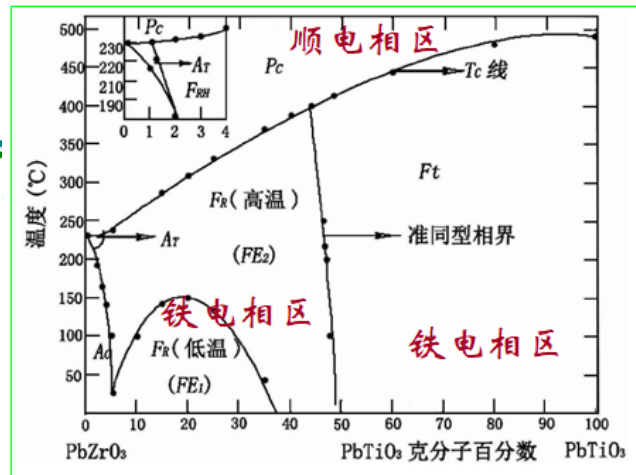
如：半导体掺杂；氧离子导电体等



3 无机非金属材料中的固溶体

3.7 固溶体的特性及应用举例

[1] 等价置换 介电性能



固溶体的电性能随杂质（溶质）浓度而变化，一般出现连续甚至是线性的变化。然而，在相界上往往出现突变。

例如， PbTiO_3 是铁电体， PbZrO_3 是反铁电体，这两个化合物的结构相同， Zr^{4+} 和 Ti^{4+} 尺寸差不多，可生成连续固溶体。形成固溶体结构完整电场基本均衡，电导没有显著变化，一般情况下，介电性能也改变不大。

但在三方结构和四方结构的晶型边界(MPB)处，获得的固溶体PZT的介电常数和压电性能皆优于纯粹的 PbTiO_3 和 PbZrO_3 ，其烧结性能也很好。

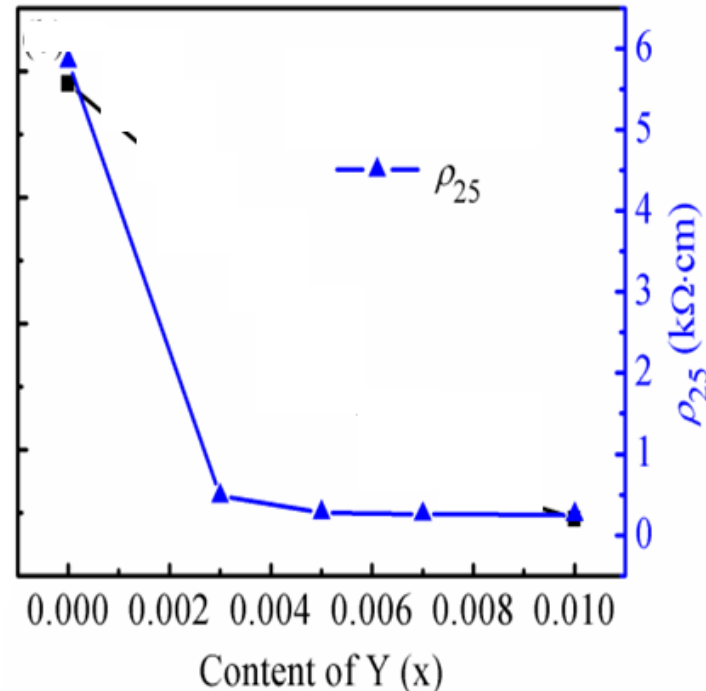
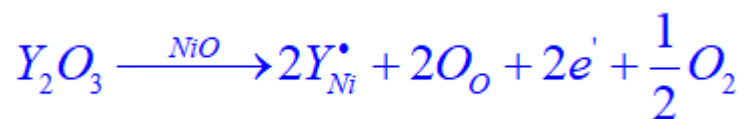
3 无机非金属材料中的固溶体

3.7 固溶体的特性及应用举例

[2] 异价置换 电导性能

异价置换的结果是产生离子性缺陷、**引起材料导电性能的重大变化**，而且这个改变是与杂质缺陷浓度成正比例的。

例如纯的NiO是一种绝缘体，当加入Y₂O₃生成固溶体时，Y³⁺进入Ni²⁺晶格位置，并引入电子，是NiO呈现电子导电性。缺陷反应如下：



4 无机非金属材料中的化合物

4.1 化合物分类

通行的化合物分类方法是按化合物分子的不同来分类。

按化学性质的不同分类

氧化物、酸类、碱类和盐类。

按是否含碳氢元素分类

按化学键种类分类



4 无机非金属材料中的化合物

4.1 化合物分类

通行的化合物分类方法是按化合物分子的不同来分类。

按化学性质的不同分类

按是否含碳氢元素分类

按化学键种类分类

有机化合物：有机化合物是含碳元素的化合物(除 CO_2 、 CO 、 H_2CO_3 以及碳酸盐外)；如 CH_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 CH_3COOH 都含有碳(C)元素。含有碳氢化合物(或叫做烃)，如甲烷(CH_4)，分为：糖类、核酸、脂质和蛋白质。

无机化合物：



4 无机非金属材料中的化合物

4.1 化合物分类

通行的化合物分类方法是按化合物分子的不同来分类。

按化学性质的不同分类

按是否含碳氢元素分类

按化学键种类分类

有机化合物：

无机化合物：无机化合物不含碳氢化合物，如硫酸铅(PbSO_4)，分为：酸、碱、盐和氧化物。如 H_2O 、 KClO_3 、 MnO_2 、 KMnO_4 、 NaOH 等等，都是无机物。



4 无机非金属材料中的化合物

4.1 化合物分类

通行的化合物分类方法是按化合物分子的不同来分类。

按化学性质的不同分类

按是否含碳氢元素分类

按化学键种类分类

离子化合物：

共价化合物：

配位化合物：



4 无机非金属材料中的化合物

4.1 化合物分类

通行的化合物分类方法是按化合物分子的不同来分类。

按化学性质的不同分类

按是否含碳氢元素分类

按化学键种类分类

离子化合物：由阴、阳离子相互作用而构成的化合物。

如氯化钠(NaI)、氯化钾(KCl)、氧化镁(MgO)、氯化钙(CaCl_2)、氟化钙(CaF_2)、硫酸锌(ZnSO_4)、碳酸钠(Na_2CO_3)、氢氧化钠(NaOH)等

4 无机非金属材料中的化合物

4.1 化合物分类

通行的化合物分类方法是按化合物分子的不同来分类。

按化学性质的不同分类

按是否含碳氢元素分类

按化学键种类分类

共价化合物：以共用电子对形成分子的化合物。

如水、二氧化碳等



4 无机非金属材料中的化合物

4.1 化合物分类

通行的化合物分类方法是

按化学性质的不同分类

按是否含碳氢元素分类

按化学键种类分类

配位化合物：一类具有特征化学结构的化合物，由中心原子或离子（统称中心原子）和围绕它的称为配位体（简称配体）的分子或离子，完全或部分由配位键结合形成。

包含由中心原子或离子与几个配体分子或离子以配位键相结合而形成的复杂分子或离子，通常称为配位单元。

凡是含有配位单元的化合物都称做配位化合物

