

# 4

## 固溶体

### 本章基本要求

了解固溶体的概念和分类，知道影响置换型固溶体固溶度的因素，了解固溶体的常见研究方法。

### 4.1 引言

#### 1. 固溶体的定义

将外来组元引入晶体结构占据主晶相质点位置一部分或间隙位置一部分仍保持一个晶相的晶体称为固溶体（即溶质溶解在溶剂中形成固溶体），一般掺杂量高于0.1%~1%。固溶体可以在晶体生长过程中形成，也可以从溶液或者熔体中析晶形成，还可以通过烧结过程中的原子扩散形成。由于杂质原子占据了正常格点的位置，破坏了基质晶体中质点排列的有序性，引起了晶体内周期势场的变化，因此是一种结构缺陷。

#### 2. 固溶体的分类

##### (1) 按杂质原子在固溶体中的位置分

- 置换式固溶体（替代固溶体）：其溶质原子位于点阵点上，替代（置换）了部分溶剂原子。例如在金属氧化物中，主要发生在金属离子位置上的置换。
- 间隙式固溶体（填隙式固溶体）：其溶质原子位于点阵的间隙中，金属和小尺寸的非金属元素 H、B、C、N 等形成的固溶体都是间隙式的。例如在 Fe-C 合金中，C 原子就位于铁原子的 fcc- $\gamma$ -Fe 的八面体间隙中。其中，溶质原子尺寸大小和基质晶体结构中存在的间隙大小是形成间隙型固溶体主要影响因素；同时外来杂质原子进入间隙时，必然引起晶体结构中电价的不平衡，有时可以通过生成空位或产生部分取代或离子的价态变化来保持电价平衡。

##### (2) 按杂质原子在晶体中的溶解度分

- 无限固溶体 (连续固溶体、完全互溶固溶体): 溶质和溶剂可以按任意比例相互固溶. 例如 MgO-CoO 系统中, MgO、CoO 同属 NaCl 型结构,  $r_{\text{Co}} = 0.74$ ,  $r_{\text{Mg}} = 0.72$ , 形成无限固溶体, 分子式可写为  $\text{Mg}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$ ,  $x = 0 \sim 1$  等.
- 有限固溶体: 溶质只能以一定量溶入溶剂, 超过这一限度即出现第二相. 例如 MgO 和 CaO 在  $2000^\circ\text{C}$  只有约 3% 重的 CaO 溶入 MgO, 超过该浓度则会出现第二相.

## 4.2 影响置换型固溶体固溶度的因素

### 1. 温度

高温有利于形成固溶体, 形成固溶体的自由能包括生成焓和熵的贡献. 熵变为正, 有利于自由能的降低, 而生成焓可正可负, 因此一般而言, 高温有利于自由能的降低.

### 2. 原子或离子尺寸的影响

以  $r_1$  和  $r_2$  分别代表半径大和半径小的溶剂 (主晶相) 或溶质 (杂质) 原子 (或离子) 的半径, 定义  $\Delta r$  为

$$\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1}. \quad (4.2.1)$$

(1) 当  $\Delta r < 0.15$  时, 溶质与溶剂之间可以形成连续固溶体;

(2) 当  $0.15 \leq \Delta r \leq 0.30$  时, 溶质与溶剂之间只能形成有限型固溶体;

(3) 当  $\Delta r > 0.30$  时, 溶质与溶剂之间很难形成固溶体或不能形成固溶体, 而容易形成中间相或化合物.

可见,  $\Delta r$  越大, 溶解度越小.

### 3. 晶体结构类型的影响

若溶质与溶剂晶体结构类型相同, 则有利于形成连续固溶体; 若溶质与溶剂晶体结构类型不相同, 则不利于形成连续固溶体, 而是很难形成固溶体或不能形成固溶体.

### 4. 电负性

电负性相近有利于固溶体的生成. 例如 Darkon 发现, 将溶质和溶剂的离子半径之差  $\pm 15\%$  作为横轴, 电负性之差  $\pm 0.4$  作为纵轴画一个椭圆, 发现椭圆之内 65% 具有很大的固溶度, 椭圆之外 85% 固溶度小于 5%. 电负性之差  $\pm 0.4$  可作为衡量固溶度大小的边界.

### 5. 电价因素

离子价和离子价总和相等时可以形成连续置换型固溶体, 如果单一离子取代, 相同电价可以形成固溶体; 如果取代离子价不同, 可以将两种以上的离子组加起来, 满足电中性条件也能形成连续固溶体.

## 4.3 研究固溶体的方法

### 1. X 射线衍射——常见方法

(1) 通过 X 射线衍射图谱找出固溶体的一些标志性的衍射峰, 从而确定晶体结构

的晶胞参数，构建晶胞参数与组分关系。一般而言，加入小尺寸离子降低晶胞参数，而加入大尺寸离子增加晶胞参数；

(2) 点阵常数与成分的关系 (Vegard 定律): 晶胞参数正比于固溶体的组分，但实际固溶体中经常偏离这个规律。

(3) 通过射线衍射的一些技术还可以确定离子、空位或者间隙离子的位置，但是该方法不够精确，研究低组分的固溶体比较困难。

#### 2. 测量密度——配合 X 射线的方法

$$\rho = \frac{m}{V}. \quad (4.3.1)$$

(1) 排水法; (2) 悬浮法; (3) 压缩空气法。

#### 3. 热分析法——相变特征检测