

基于键价模型的 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷热机械性能预测

冯明星, 王斌, 徐鹏宇, 涂兵田, 王皓

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 尖晶石型陶瓷具有优异的热机械性能, 在高温结构材料领域具有良好的应用前景。本研究将键价模型与高温机械性能理论表征模型相结合, 建立了从变温晶体结构出发预测尖晶石型陶瓷高温热机械性能的方法, 阐明了晶体结构与高温热机械性能之间的关系。采用该方法预测了 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷的高温断裂强度和断裂韧性, 其预测结果与实验值吻合。研究表明, $MgAl_2O_4$ 中阳离子反位率、化学键硬度和体模量随温度的变化在 800 °C 上下存在显著差异, 然而由于配位多面体的耦合作用, 阳离子反位的温度效应不会显著影响 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷的高温热机械性能。

关键词: 尖晶石型陶瓷; $MgAl_2O_4$; 透明陶瓷; 键价模型; 热机械性能; 理论表征模型

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Predicting Thermomechanical Properties of $MgAl_2O_4$ Transparent Ceramic Based on Bond Valence Models

FENG Mingxing, WANG Bin, XU Pengyu, TU Bingtian, WANG Hao

(State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Spinel-type ceramics have great application prospects owing to their excellent thermomechanical properties in the field of high-temperature structural materials. In this study, a new approach that combined bond valence models with high-temperature mechanical theoretical characterization models was established to predict the high-temperature thermomechanical properties of spinel-type ceramics based on temperature-dependent crystal structure. Furthermore, the relationship between crystalline structure and high-temperature properties was clarified. The high-temperature fracture strength and fracture toughness of $MgAl_2O_4$ transparent ceramic, were predicted by this approach, which agreed well with the experimental values. It is shown that the ratio of cation inversion, hardness and bulk modulus of chemical bonds in $MgAl_2O_4$ vary significantly with temperature around 800 °C. However, due to coupling effect of the coordinated polyhedra, the temperature-dependent cation inversion can hardly affect the high-temperature thermomechanical properties of $MgAl_2O_4$ transparent ceramic.

Key words: spinel-type ceramics; magnesium aluminate; transparent ceramic; bond valence models; thermo-mechanical property; theoretical characterization model

随着现代科学技术的进步与发展, 陶瓷材料在 高温领域的应用越来越广泛, 表征及提高陶瓷材料

收稿日期: 2021-01-18; 收到修改稿日期: 2021-03-08; 网络出版日期: 2021-04-05

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310500); 国家自然科学基金(51472195, 51502219)

National Key Research and Development Program of China (2017YFB0310500); National Natural Science Foundation of China (51472195, 51502219)

作者简介: 冯明星(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: 15200227687@163.com

FENG Mingxing(1996-), male, Master candidate. E-mail: 15200227687@163.com

通信作者: 王皓, 教授. E-mail: shswangh@whut.edu.cn

WANG Hao, professor. E-mail: shswangh@whut.edu.cn

的高温热机械性能备受关注。由于高温实验环境营造困难,诸多因素影响高温性能评价,目前的实验研究仍面临极大挑战。与此同时,科研工作者们在理论研究方面取得了系列进展:针对陶瓷材料建立了高温机械性能理论表征模型^[1-3],发展了预测 HfB₂、TiC 和 ZrB₂ 陶瓷高温断裂强度的理论模型^[4],提出了预测 YAG 透明陶瓷高温断裂韧性的新方法^[5]。然而,这些模型中材料的热物性参数大多难以准确获取。因此,需要发展更具普适性的理论方法对陶瓷材料的高温热机械性能进行表征。

尖晶石型陶瓷因其优异的物理和化学性能在高温领域具有良好的发展前景,可望用于透明装甲、高温窗口和光学镜头等器件^[6-7]。表征尖晶石型陶瓷的高温性能对极端服役条件下的工程应用具有重要指导意义。高温机械性能理论表征模型是预测尖晶石型陶瓷高温机械性能的有效工具^[1-3],但模型中温度相关性杨氏模量和热容参数的获取仍是一大难题。

键价模型是一种探索无机晶体组成-结构相关联的本征性质的方法^[8]。Liu 等^[9-10]发展的基于键价的经验方法已广泛用于复杂尖晶石型晶体体模量、硬度和热膨胀系数等本征性质的预测。但这些研究仅涉及常温下键价模型的应用。Brown 等^[11]研究了温度对晶体化学键的影响,并给出了确定高温下键价参数的方法,为键价模型应用于高温领域奠定了基础。因此,通过实验测定晶体结构后,采用键价模型可以计算材料的高温性质,如温度相关性杨氏模量和热容,同时还可以揭示晶体组成-结构-高温性能之间的关系。

尖晶石型透明陶瓷的性能主要由晶体本征性质决定,而 MgAl₂O₄ 透明陶瓷在 1600 °C 下不发生结构相变^[12],且高温热机械性能实验值的报道较多^[7],这有利于验证所发展的方法的适用性。本研究以 MgAl₂O₄ 透明陶瓷为例,首先采用键价模型由变温晶体结构数据计算得到了温度相关性杨氏模量和热容。然后,结合高温机械性能理论表征模型,预测了 MgAl₂O₄ 的高温断裂强度和断裂韧性,并将预测结果与实验值进行比较,验证了新方法的预测能力。最后,通过评价配位多面体耦合作用对晶体性质的影响,深入探究了 MgAl₂O₄ 晶体结构与高温热机械性能之间的关系。

1 计算方法

1.1 键价模型计算

根据键价模型,*i* 原子和 *j* 原子之间的键价(S_{ij})为^[8]:

$$S_{ij} = \exp((R_0 - R_{ij})/b) \quad (1)$$

式中, R_{ij} 为 *i* 原子和 *j* 原子之间的键长, R_0 和 b 为键价参数。 b 为常数,取 0.037 nm。室温下 Mg-O 和 Al-O 键的 R_0 值分别为 1.693 和 1.651^[11]。基于 Brown 等^[11]给出的变温键价参数 $R_0^T = R_0 + \Delta R = R_0 + (dR/dT)\Delta T$ 和 $dR/dT - S_{ij}$ 的函数关系,可以对 R_0 进行修正(补充材料 1)。键价的组成加权平均值(S_{Ave})为^[9]:

$$S_{Ave} = \sum_i \left[X_i \left[\sum_j (Y_j S_{ij}) \right] \right] \quad (2)$$

式中, X_i 和 Y_j 分别是一种阳离子和阴离子在配位多面体中的比例分数。化学键键力常数(F_C)为^[9]:

$$F_C = \frac{\beta \left(\frac{8S_{ij}}{3} \right)^2 \left(\frac{1}{b} - \frac{2}{R_{ij}} \right)}{R_{ij}^2} \quad (3)$$

式中, β 取 23 nN·Å²·electrons⁻² (1 Å=0.1 nm)。通过式(2)和式(3)可以分别计算尖晶石晶体四面体和八面体化学键键力常数的组成加权平均值(F_{Ave}^T 和 F_{Ave}^M)。

根据键价模型^[9],可计算化学键和晶体的体模量:

$$B_T = F_{Ave}^T / 3g_1R_T \quad (4)$$

$$B_M = F_{Ave}^M / 3g_2R_M \quad (5)$$

$$B = \frac{B_T + B_M}{2} \quad (6)$$

式中, B_T 、 B_M 和 B 分别为四面体键、八面体键和晶体的体模量。 R_T 和 R_M 分别为四面体和八面体键长。 g_1 和 g_2 为 1 阶几何因子,分别取 2.31 和 1。

μ 型的化学键的硬度 H_μ 由化学键密度 N_ν^μ , 键长 $R_{ij,\mu}$, 键价 $S_{ij,\mu}$ 决定^[10]:

$$H_\mu = 680.3 \left(\frac{AS_{ij,\mu}^B}{R_{ij,\mu}^3} \right)^{\frac{2}{3}} N_\nu^\mu \quad (7)$$

式中, A 和 B 为拟合常数,对于 MgAl₂O₄ 分别取 0.54 和 1.64^[8]。复杂晶体的硬度(H)可以通过加权晶体中所有化学键的几何平均硬度计算得到^[10]:

$$H = \left(\prod_{\mu=1}^n H_\mu \right)^{1/n} \quad (8)$$

1.2 温度相关性杨氏模量和热容计算

在获得不同温度下晶体体模量和硬度等本征性

质的基础上, 可以根据以下公式计算 MgAl₂O₄ 的温度相关性杨氏模量 (E) 和热容 ($C_p(T)$)^[13]:

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (9)$$

$$C_p(T) = C_v(T)(1 + \alpha\gamma_{th}T) \quad (10)$$

式中, G 为剪切模量, α 为热膨胀系数, γ_{th} 为格林艾森常数, $C_v(T)$ 为定容热容。这些参数的计算公式见补充材料 2。

1.3 高温机械性能计算

根据 Li 等^[1-3]建立的高温机械性能理论表征模型, 高温断裂强度和断裂表面能计算公式分别为:

$$\sigma_{th}(T) = \sigma_{th}(T_0) \left[\frac{E(T)}{E(T_0)} \left(1 - \frac{\int_{T_0}^T C_p(T) dT}{\int_{T_0}^{T_m} C_p(T) dT} \right) \right]^{1/2} \quad (11)$$

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \left[1 - \frac{\int_{T_0}^T C_p(T) dT + \Delta H}{\int_{T_0}^{T_m} C_p(T) dT + \Delta H_M} \right] \quad (12)$$

通过 Griffith 能量准则可以将断裂表面能转化成断裂韧性:

$$K_{Ic}(T) = \left[\frac{2\gamma(T)E(T)}{1-\nu^2} \right]^{1/2} \quad (13)$$

式中, $E(T_0)$ 、 $\sigma_{th}(T_0)$ 和 $\gamma(T_0)$ 分别为温度 T_0 下材料的杨氏模量、断裂强度和断裂表面能, $E(T)$ 、 $C_p(T)$ 、 $\sigma_{th}(T)$ 、 $\gamma(T)$ 和 $K_{Ic}(T)$ 分别为温度 T 下材料的杨氏模量、定压热容、断裂强度、断裂表面能和断裂韧性, T_m 和 ν 分别为材料的熔点和泊松比。

ΔH 为晶体在熔化过程中消耗热能 ($T < T_m$, $\Delta H = 0$; $T = T_m$, $\Delta H = \Delta H_M$), ΔH_M 为材料的熔化热。本研究中 T_0 取 298 K, ΔH_M 取 (55.81 ± 4.62) kJ/mol^[14], T_m 取 2408 K^[14], $\gamma(T_0)$ 取 6 J/m²^[15] 或 6.7 J/m²^[16], $\sigma_{th}(T_0)$ 取 78.4 MPa^[17] 或 104 MPa^[18]。

2 结果与讨论

2.1 MgAl₂O₄ 的高温本征性质

以 Redfren 等^[12]报道的 MgAl₂O₄ 的变温晶体结构数据作为本研究计算工作的出发点, 通过 1.1 节键价模型的系列公式计算得到不同温度下 MgAl₂O₄ 的体模量和硬度, 如图 1 所示。由图可知, 在低温区 (< 800 °C), 两种化学键的体模量和硬度均随温度升

高而减小; 在高温区 (> 800 °C), 四面体键的体模量和硬度随温度升高而增大, 但八面体键的体模量和硬度随温度升高而减小, 且减小幅度相比于低温区更大。在室温至 1600 °C 范围内, 晶体的体模量和硬度都随温度升高而近似线性减小, 与实验值变化趋势接近。

2.2 MgAl₂O₄ 的温度相关性杨氏模量和热容

在采用键价模型计算得到 MgAl₂O₄ 高温本征性质的基础上, 根据式(9)和式(10)计算得到 MgAl₂O₄ 的温度相关性杨氏模量和热容。MgAl₂O₄ 杨氏模量随温度的变化如图 2, 温度升高, 杨氏模量呈现近似线性减小的规律。这与实验结果一致^[16,20-21]。对预测值采用线性拟合得到 $E(T) = 282.84 - 0.014T$ 。其中, dE/dT 为 0.014 GPa/°C, 仅为图中多晶透明陶瓷实验值的一半, 但与单晶在 [100] 和 [111] 晶向上的 dE/dT 十分接近^[21]。在 1200 °C 以上, 杨氏模量实验值出现了大幅度下降, 与预测值的变化趋势不同, 这是由于高温下 MgAl₂O₄ 透明陶瓷出现了非弹性现象^[20]。

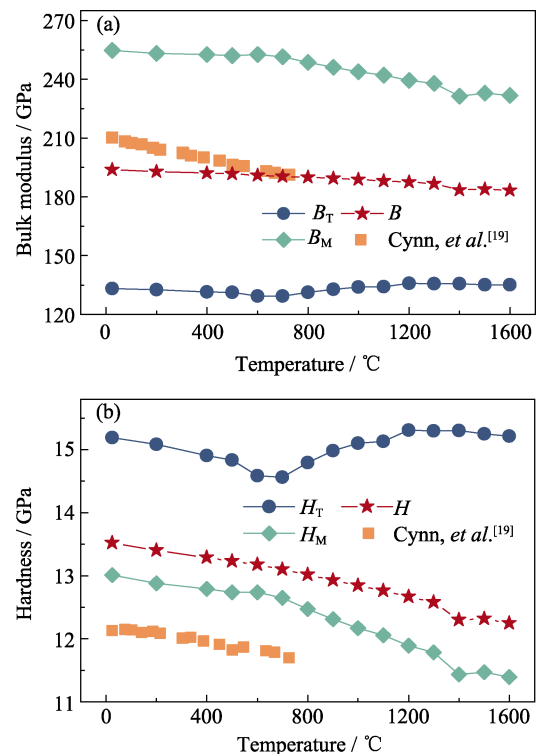


图 1 不同温度下 MgAl₂O₄ 的(a)体模量和(b)硬度(实验值来源于文献^[19])

Fig. 1 (a) Bulk modulus and (b) hardness of MgAl₂O₄ under various temperatures (experimental data obtained from the literature^[19])

B_T and B_M denote the bulk modulus of bonds in tetrahedra and octahedra, respectively; B is the bulk modulus of MgAl₂O₄ crystal; H_T and H_M represent the hardness of bonds in tetrahedra and octahedra, respectively; H is the hardness of MgAl₂O₄ crystal

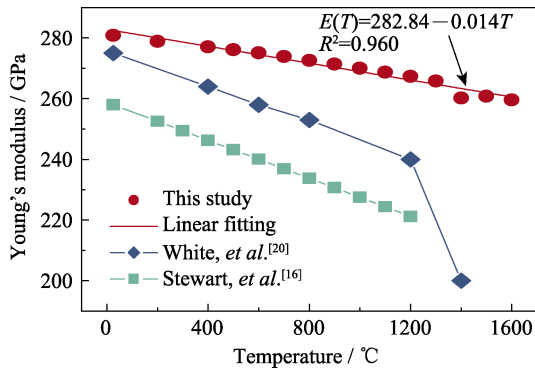


图2 MgAl_2O_4 的温度相关性杨氏模量(实验值来源于文献^[16,20])
Fig. 2 Temperature dependence of Young's modulus of MgAl_2O_4 (experimental data obtained from literature^[16,20])

图3显示了 MgAl_2O_4 热容的预测值与实验值。图中热容计算值采用经验公式拟合^[24], 得到 $C_p(T) = 169.21 + 4.61 \times 10^{-3}T - 4.73 \times 10^{-6}T^2$ 。由图可知, 在 800 K 以下, 预测值与实验值吻合很好。在 800 K 以上, 随着温度升高, 热容预测值渐渐偏离实验值。这是由于热容实验值均由量热法测定, 所用样品淬火前后的阳离子反位率都未知^[22-24]。在 800 K 下, 由于阳离子反位率不会发生变化, 实验值不会受到影响。然而, 在 800 K 以上, 阳离子反位率随温度升高而大幅度增大^[12,25], 从而显著影响 MgAl_2O_4 焓值的测定, 导致实验值偏大^[26]。

2.3 MgAl_2O_4 高温机械性能预测

将 $E(T)$ 和 $C_p(T)$ 拟合结果代入式(11)至式(13), 计算 MgAl_2O_4 的高温断裂强度和断裂韧性。不同温度下 MgAl_2O_4 的断裂强度预测值与实验值的对比如图4所示。结果表明, 在 1000 °C 以下, 断裂强度随温度升高而降低, 预测值与实验值吻合。在 1000 °C 以上, 断裂强度实验值随温度升高而异常增加, 这与预测值的变化趋势相反。

图5为 MgAl_2O_4 温度相关性断裂韧性预测值和

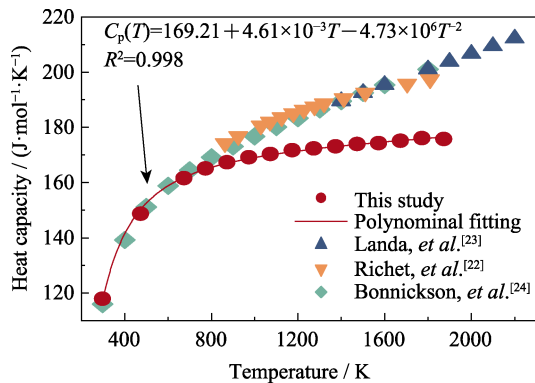


图3 MgAl_2O_4 热容的预测值(实验值来源于文献^[22-24])
Fig. 3 Predicted value of the heat capacity of MgAl_2O_4 (experimental data obtained from literature^[22-24])

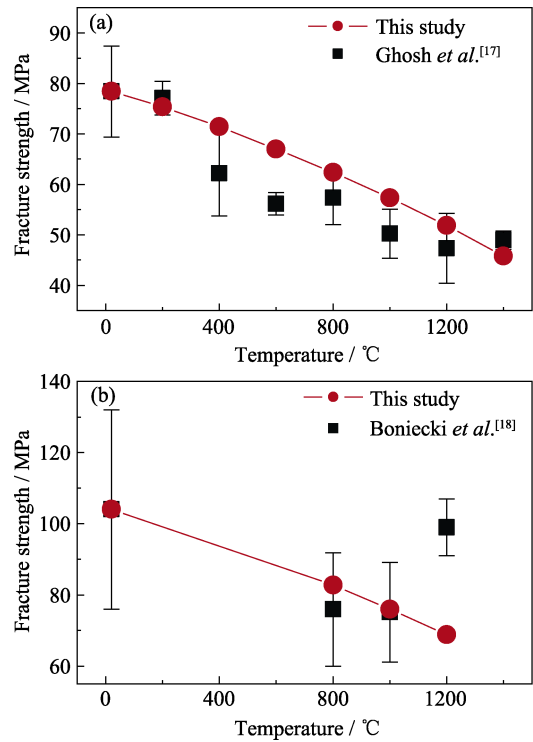


图4 MgAl_2O_4 温度相关性断裂强度的预测值与(a) Ghosh 等^[17], (b) Boniecki 等^[18]的实验值的对比

Fig. 4 Comparison of prediction with experimental data (a) of Ghosh, et al.^[17], (b) Boniecki, et al.^[18] of the temperature dependent fracture strengths of MgAl_2O_4

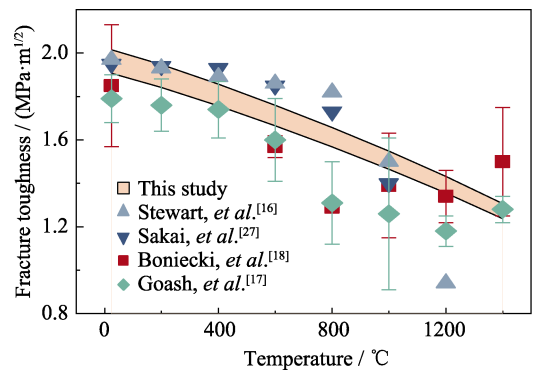


图5 MgAl_2O_4 温度相关性断裂韧性的预测值与实验值^[16-18,27]的对比

Fig. 5 Comparison of prediction with experimental data of temperature dependent fracture toughnesses of MgAl_2O_4 ^[16-18,27]

实验值的对比结果。其中, 由于文献报道的室温下断裂表面能($\gamma(T_0)$)实验值不唯一, 因此得到的断裂韧性预测结果为一个区域, 图中阴影区域的上下限分别为 $\gamma(T_0)$ 取 6.7 和 6 时计算得到的断裂韧性值。结果显示, 在低温区, 断裂韧性的预测结果与实验值取得了很好的一致性。低温区 MgAl_2O_4 的断裂行为表现为线弹性变化^[16-18,20]。在高温区, 断裂韧性预测值与实验值之间存在偏差。实验值随温度升高出现了突变, 部分随温度升高而迅速减小, 部分随

温度升高而增大。

结合图 4 和图 5 可知, 在高温区可能存在非本征因素的显著作用, 导致 $MgAl_2O_4$ 多晶陶瓷产生了反常断裂行为, 表现为断裂强度和断裂韧性的增大(大幅度减小)^[17-18]。文献[16-18, 20-21,28]指出, 非本征因素主要有裂纹尖端塑性、高温下断裂机理差异、晶界微裂纹、烧结助剂和杂质等。 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷的高温断裂行为往往是这些因素耦合作用的结果。同时, 图 4 中断裂强度的两组实验值之间, 以及图 5 中断裂韧性实验值之间都存在一定的差异, 表明在高温区 $MgAl_2O_4$ 多晶透明陶瓷断裂行为本身具有不寻常的复杂性。

2.4 $MgAl_2O_4$ 高温性能与晶体结构的关系

$MgAl_2O_4$ 高温热机械性能预测结果与实验值吻合, 证实了所提出新方法的适用性。在此基础上进一步利用该方法可以深入认识晶体结构与高温性能之间的关系。图 6 显示了 $MgAl_2O_4$ 晶体结构参数与温度的关系。其中实验值是通过原位中子衍射^[12]、单晶衍射^[25]和核磁共振^[29]进行测定。室温下样品不同的阳离子反位率可能是热工艺和淬火类型不一致造成的^[25]。结果表明, 在低温区, 晶体结构对温度的响应为热膨胀, 阳离子反位率几乎保持不变, 四面体和八面体的平均键长以相似的热膨胀方式增大;

在高温区, 晶体结构对温度的响应为热膨胀和阳离子反位^[12], 阳离子反位率随温度升高而显著增大。四面体键长随温度升高而缩短, 八面体键长则大幅度延长。

$MgAl_2O_4$ 有两种配位多面体, 即四面体和八面体。同样也有两种类型的化学键, 即四面体键和八面体键^[7]。 $MgAl_2O_4$ 晶体结构中两种配位多面体或化学键相互关联^[7], 当高温下 $MgAl_2O_4$ 的晶体结构发生改变时, 其化学键的键长和组成化学键的成分均会受到影响, 晶体的高温性质归因于两种化学键的耦合效应。

根据式(2)获得四面体键和八面体键的平均键价, 由此计算出不同温度下 $MgAl_2O_4$ 的键价与键长之比, 结果如图 7 所示。由图可知, 在低温区, 由于阳离子反位率几乎保持恒定, 温度升高不改变晶体化学键上价电子分布^[11]。因此, 随着温度升高, 四面体和八面体键价几乎保持不变, S_{Ave}^T/R_T 和 S_{Ave}^M/R_M 则减小。在高温区, 阳离子反位率显著增大, 导致四面体中 Al-O 键的比例增大。而无论是在四面体还是八面体中, Al-O 键的键价始终大于 Mg-O 键的键价。因此, 随着温度升高, 四面体的键价增大, 八面体的键价减小。 S_{Ave}^T/R_T 和 S_{Ave}^M/R_M 呈现相反的变化规律, 前者随温度升高而增大, 后者则大幅度减小。

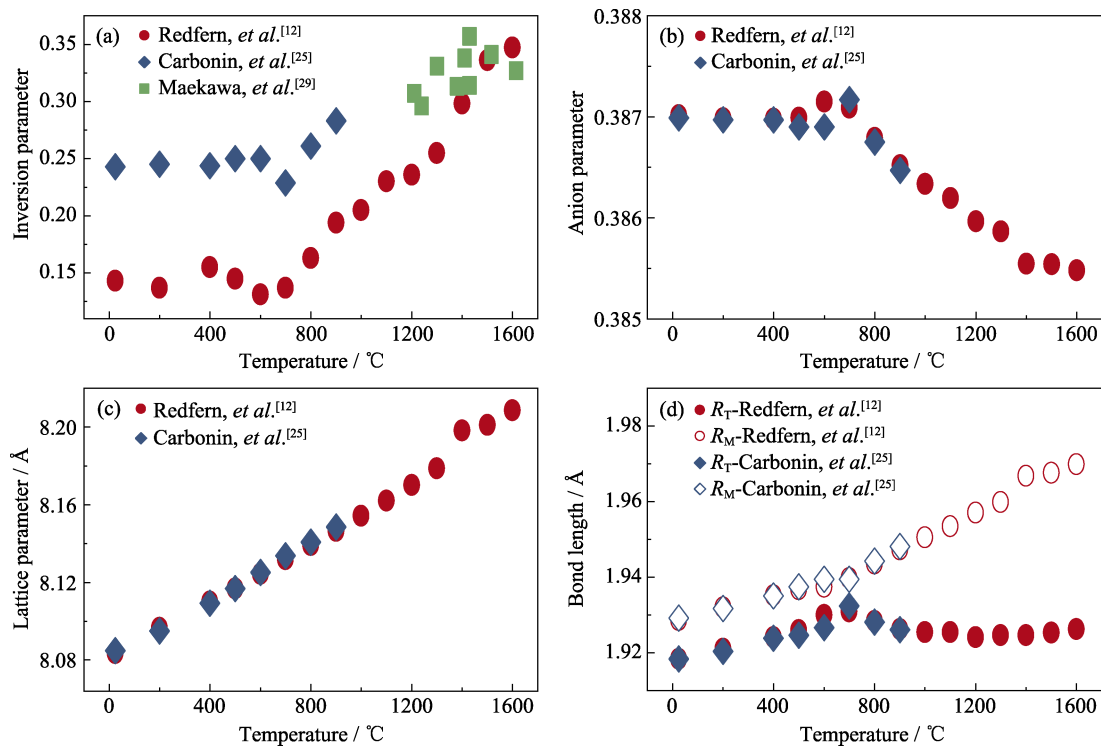


图 6 不同温度下 $MgAl_2O_4$ 的(a)反位率, (b)阴离子参数, (c)晶格常数和(d)平均键长^[12,25,29]
 Fig. 6 Temperature dependence of (a) inversion parameter, (b) anion parameter, (c) lattice constant, and (d) averaged bond length for $MgAl_2O_4$ ^[12,25,29]

R_T and R_M denote the bond length in tetrahedra and octahedra, respectively (1 Å=0.1 nm)

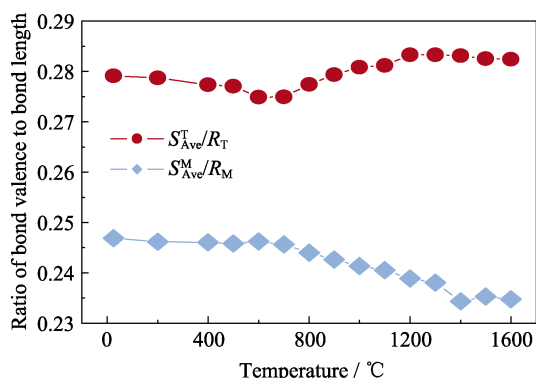


图 7 不同温度下 $MgAl_2O_4$ 的键价与键长之比

Fig. 7 Ratio of bond valence to bond length of $MgAl_2O_4$ under various temperatures

S_{Ave}^T / R_T and S_{Ave}^M / R_M represent the ratio of bond valence to bond length in tetrahedra and octahedra, respectively

Ren 等^[30]指出, 相同配位环境下, 化学键的体模量和硬度与键长呈负相关, 而与键价呈正相关。因此, 从图 1 可以看到, 相同配位环境下, 化学键的体模量和硬度随温度变化的趋势与键价与键长之比的变化趋势一致。同时, 高温区晶体的体模量和硬度随温度的变化与低温区的趋势一致, 无异常突变。这是由于高温区 S_{Ave}^T / R_T 和 S_{Ave}^M / R_M 随温度变化趋势相反, 导致四面体键体模量和硬度的增加部分与八面体键体模量和硬度的减小部分数值上接近, 从而抵消了阳离子反位的温度效应对晶体体模量和硬度的影响。

本研究对 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷高温热机械性能的预测是在晶体本征性质基础上得到的。因此, 阳离子反位的温度效应虽然会显著影响两种化学键的本征性质, 但在两种配位多面体的耦合作用下, $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷的高温热机械性能没有受到明显影响。因此, 可以观察到, 在高温区 $MgAl_2O_4$ 杨氏模量、热容、断裂强度和断裂韧性的预测值随温度变化的趋势均未出现异常突变。以上对 $MgAl_2O_4$ 晶体结构与高温热机械性能之间关系的新认识, 不仅为 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷在高温领域更广泛的应用奠定了基础, 而且也对其高温热机械性能的特征具有指导意义。

3 结论

本研究提出了一种将键价模型与高温机械性能理论表征模型相结合的新方法, 从变温晶体结构出发预测了尖晶石型陶瓷的高温热机械性能, 并揭示了晶体结构和高温性能之间的关系。结果表明, 不同温度下 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷的断裂强度和断裂韧性

的预测结果和实验值吻合。 $MgAl_2O_4$ 中阳离子反位率、化学键的硬度和体模量随温度升高的变化规律, 在 800 °C 上下显著不同。然而, 由于配位多面体的耦合作用, 阳离子反位的温度效应不会明显影响 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷的高温热机械性能。本研究以 $MgAl_2O_4$ 透明陶瓷为例证明了新方法的可行性, 此外该方法还可应用于其他尖晶石型陶瓷材料的高温热机械性能研究。

补充材料

本文相关补充材料可登陆 <https://doi.org/10.15541/jim202100157> 查看。

参考文献:

- [1] LI WEIGUO, YANG FAN, FANG DAINING. The temperature-dependent fracture strength model for ultra-high temperature ceramics. *Acta Mechanica Sinica*, 2010, **26(2)**: 235–239.
- [2] CHENG TIANBAO, LI WEIGUO. The temperature-dependent ideal tensile strength of ZrB_2 , HfB_2 , and TiB_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 2015, **98(1)**: 190–196.
- [3] WANG RUZHUAN, LI WEIGUO, LI DINGYU, *et al.* A new temperature dependent fracture strength model for the ZrB_2 -SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35(10)**: 2957–2962.
- [4] DENG YONG, LI WEIGUO, SHAO JIXING, *et al.* A novel theoretical model to predict the temperature-dependent fracture strength of ceramic materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(15)**: 5071–5077.
- [5] WANG HAOMIN, HUANG ZHANGYI, QI JIANQI, *et al.* A new methodology to obtain the fracture toughness of YAG transparent ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8(3)**: 418–426.
- [6] ZERR A, RIEDEL R, SEKINE T, *et al.* Recent advances in new hard high-pressure nitrides. *Advanced Materials*, 2006, **18(22)**: 2933–2948.
- [7] GOLDSTEIN A, KRELL A. Transparent ceramics at 50: progress made and further prospects. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99(10)**: 3173–3197.
- [8] BROWN I D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chemical Reviews*, 2009, **109(12)**: 6858–6919.
- [9] LIU XIAO, WANG HAO, LAVINA B, *et al.* Chemical composition, crystal structure, and their relationships with the intrinsic properties of spinel-type crystals based on bond valences. *Inorganic Chemistry*, 2014, **53(12)**: 5986–5992.
- [10] LIU XIAO, WANG HAO, WANG WEIMIN, *et al.* Simple method for the hardness estimation of inorganic crystals by the bond valence model. *Inorganic Chemistry*, 2016, **55(21)**: 11089–11095.
- [11] BROWN I D, DABKOWSKI A, MCCLEARY A. Thermal expansion of chemical bonds. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1997, **53(5)**: 750–761.
- [12] REDFERN S A, HARRISON R J, O'NEILL H S C, *et al.* Thermodynamics and kinetics of cation ordering in $MgAl_2O_4$ spinel up to 1600 °C from *in situ* neutron diffraction. *American Mineralogist*, 1999, **84(3)**: 299–310.
- [13] MICHAEL B. Handbook of Optics: Volume IV-Optical Properties

- of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics, 3rd. New York: McGraw-Hill Education, 2010: 118–120.
- [14] SHORNIKOV S. Thermodynamic properties of spinel MgAl_2O_4 : a mass spectrometric study. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2017, **91(1)**: 287–294.
- [15] MECHOLSKY J J, FREIMAM S W, RICE R W. Fracture surface analysis of ceramics. *Journal of Materials Science*, 1976, **11(7)**: 1310–1319.
- [16] STEWART R L, BRADT R C. Fracture of polycrystalline MgAl_2O_4 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1980, **63(11)**: 619–623.
- [17] GHOSH A, WHITE K W, JENKINS M G, *et al.* Fracture-resistance of a transparent magnesium aluminate spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74(7)**: 1624–1630.
- [18] BONIECKI M, LIBRANT Z, SADOWSKI T, *et al.* The Thermal Shock Resistance and Mechanical Properties at Elevated Temperature of Transparent Ceramics. in: ÖCHSNER A, DA SILVA L F M, ALTENBACH H. *Materials with Complex Behaviour II: Properties, Non-Classical Materials and New Technologies*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2012: 307–321.
- [19] CYNN H, ANDERSON O L, NICOL M. Effects of cation disordering in a natural MgAl_2O_4 spinel observed by rectangular parallelepiped ultrasonic resonance and Raman measurements. *Pure and Applied Geophysics*, 1993, **141(2)**: 415–444.
- [20] WHITE K W, KELKAR G P. Fracture mechanisms of a coarse-grained, transparent MgAl_2O_4 at elevated temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **75(12)**: 3440–3444.
- [21] BRADT R C. Fracture of single crystal MgAl_2O_4 . *Journal of Materials Science*, 1980, **15(1)**: 67–72.
- [22] RICHEL P, FIQUET G. High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1991, **96(1)**: 445–456.
- [23] LANDA Y A, NAUMOVA I A. Determining the enthalpy and specific heat of magnesia spinels in the range 1400–2200 K. *Refractories*, 1979, **20(5)**: 335–337.
- [24] BONNICKSON K R. High temperature heat contents of aluminates of calcium and magnesium. *The Journal of Physical Chemistry*, 1955, **59(3)**: 220–221.
- [25] CARBONIN S, MARTIGNAGO F, MENEGAZZO G, *et al.* X-ray single-crystal study of spinels: *in situ* heating. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2002, **29(8)**: 503–514.
- [26] HALLSTEDT B. Thermodynamic assessment of the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, **75(6)**: 1497–1507.
- [27] SAKAI M, BRADT R C, KOBAYASHI A S. The toughness of polycrystalline MgAl_2O_4 . *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1988, **96(5)**: 525–531.
- [28] BAUDIN C, MARTINEZ R, PENA P. High-temperature mechanical behavior of stoichiometric magnesium spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **78(7)**: 1857–1862.
- [29] MAEKAWA H, KATO S, KAWAMURA K, *et al.* Cation mixing in natural MgAl_2O_4 spinel: a high-temperature ^{27}Al NMR study. *American Mineralogist*, 1997, **82(11)**: 1125–1132.
- [30] REN LU, WANG HAO, TU BINGTIAN, *et al.* Theoretical study on composition- and pressure-dependent mechanical properties of AlON solid solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(8)**: 4390–4401.

补充材料:

基于键价模型的 MgAl_2O_4 透明陶瓷热机械性能预测

冯明星, 王 斌, 徐鹏宇, 涂兵田, 王 皓

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

1 化学键性质参数

表 1 MgAl_2O_4 化学键性质参数

Table 1 Chemical bond properties of MgAl_2O_4

| | $S_{ij}/(\text{v.u.})$ | $\frac{dR}{dT}/(\times 10^{-7}, \text{nm}/^\circ\text{C})$ | R_0 |
|-------------------|------------------------|--|-------|
| $[\text{Mg-O}]^T$ | 0.54 | 13 | 1.693 |
| $[\text{Al-O}]^T$ | 0.49 | 16 | 1.651 |
| $[\text{Mg-O}]^M$ | 0.53 | 14 | 1.693 |
| $[\text{Al-O}]^M$ | 0.47 | 17 | 1.651 |

*表中 $[\text{Mg-O}]^T$ 和 $[\text{Al-O}]^T$ 分别为四面体中的 Mg-O 键和 Al-O 键, $[\text{Mg-O}]^M$ 和 $[\text{Al-O}]^M$ 分别为八面体中的 Mg-O 键和 Al-O 键, S_{ij} 和 R_0 分别为室温下 MgAl_2O_4 化学键的键价和键价参数, $dR/dT - S_{ij}$ 的函数关系由 Brown 等^[1]给出。

2 计算方法

(1) 剪切模型计算

根据 Tian 模型, 剪切模量(G)为^[2]:

$$H = 0.92k^{1.137}G^{0.708} \quad (\text{S1})$$

式中, $k = \frac{G}{B}$, B 为体模量。

(2) 定容热容计算

根据德拜比热模型, 定容热容 ($C_v(T)$) 为^[3]:

$$C_v(T) = 9nkN_a \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{T/\Theta} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{S2})$$

式中, k 是波尔兹曼常数, N_a 是阿伏伽德罗常数, n 为分子中的原子数(尖晶石 AB_2X_4 中, $n = 7$), Θ 为德拜温度, 其计算公式如下^[4]:

$$\Theta = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_a}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{S3})$$

$$\frac{3}{v_m^3} = \frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_p^3} \quad (\text{S4})$$

$$v_s = \sqrt{G/\rho} \quad (\text{S5})$$

$$v_p = \sqrt{(B + 4G/3)/\rho} \quad (\text{S6})$$

式中, h 是普朗克常数, ρ 和 M 分别为晶体密度与摩尔质量, v_m 、 v_s 和 v_p 分别为平均声速、横波声速和纵波声速。

(3) 热膨胀系数计算

尖晶石型化合物的热膨胀系数为^[5]:

$$\alpha_T = 1.35k/F_{\text{Ave}}^T R_T \quad (\text{S7})$$

$$\alpha_M = 1.35k/F_{\text{Ave}}^M R_M \quad (\text{S8})$$

$$\alpha = \frac{3\alpha_M + \alpha_T}{4} \quad (\text{S9})$$

式中, α_T 、 α_M 和 α 分别为四面体键、八面体键和晶体的热膨胀系数。

(4) 格林艾森常数计算

格林艾森常数 (γ_{th}) 根据以下公式计算^[4]:

$$\gamma_{\text{th}} = \frac{3}{2} \left(\frac{1+\nu}{2-3\nu} \right) \quad (\text{S10})$$

式中, ν 为泊松比, 其计算公式为^[4]:

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{S11})$$

参考文献:

- [1] BROWN I D, DABKOWSKI A, MCCLEARY A. Thermal expansion of chemical bonds. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 1997, **53(5)**: 750-761.
- [2] TIAN YONGJUN, XU BO, ZHAO ZHISHENG. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, **33(1)**: 93-106.
- [3] MICHAEL B. Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics. In: *Handbook of Optics: Volume IV*, 3rd. New York: McGraw-Hill Education, 2010: 118-120.
- [4] LUO YI-XIU, WANG JIE-MIN, LI JING-YANG, et al. Theoretical predictions on elastic stiffness and intrinsic thermal conductivities of yttrium silicates. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97(3)**: 945-951.
- [5] LIU XIAO, WANG HAO, LAVINA B, et al. Chemical composition, crystal structure, and their relationships with the intrinsic properties of spinel-type crystals based on bond valences. *Inorganic Chemistry*, 2014, **53(12)**: 5986-5992.