

一、填空题

0001. 烧结过程的主要传质机制有____、____、____、____，当烧结分别进行四种传质时，颈部增长 x/r 与时间 t 的关系分别是____、____、____、____。
0002. 晶体的对称要素中点对称要素种类有____、____、____、____，含有平移操作的对称要素种类有____、____。
0003. 晶族、晶系、对称型、结晶学单形、几何单形、布拉菲格子、空间群的数目分别是____、____、____、____、____、____。
0004. 晶体有两种理想形态，分别是____和____。
0005. 晶体是指内部质点_____排列的固体。
0006. 以 NaCl 晶胞中 (001) 面心的一个球 (Cl^- 离子) 为例，属于这个球的八面体空隙数为____，所以属于这个球的四面体空隙数为____。
0007. 与非晶体比较晶体具有自限性、____、____、____、____和稳定性。
0008. 一个立方晶系晶胞中，一晶面在晶轴 X、Y、Z 上的截距分别为 $2a$ 、 $1/2a$ 、 $2/3a$ ，其晶面的晶面指数是_____。
0009. 固体表面粗糙度直接影响液固湿润性，当真实接触角 θ _____时，粗糙度越大，表面接触角____，就越容易湿润；当 θ _____，则粗糙度____，越不利于湿润。
0010. 硼酸盐玻璃中，随着 Na_2O (R_2O) 含量的增加，桥氧数____，热膨胀系数逐渐下降。当 Na_2O 含量达到 15%—16% 时，桥氧又开始____，热膨胀系数重新上升，这种反常现象就是硼反常现象。
0011. 晶体结构中的点缺陷类型共分____、____和____三种， CaCl_2 中 Ca^{2+} 进入到 KCl 间隙中而形成点缺陷的反应式为_____。
0012. 固体质点扩散的推动力是_____。
0013. 本征扩散是指____，其扩散系数 $D =$ _____，其扩散活化能由____和____组成。
0014. 析晶过程分两个阶段，先____后_____。
0015. 晶体产生 Frankel 缺陷时，晶体体积____，晶体密度____；而有 Schottky 缺陷时，晶体体积____，晶体密度____。一般说离子晶体中正、负离子半径相差不大时，____是主要的；两种离子半径相差大时，____是主要的。

0016. 少量 CaCl_2 在 KCl 中形成固溶体后, 实测密度值随 Ca^{2+} 离子数/ K^+ 离子数比值增加而减少, 由此可判断其缺陷反应式为_____。
0017. T_g 是_____, 它与玻璃形成过程的冷却速率有关, 同组分熔体快冷时 T_g 比慢冷时_____, 淬冷玻璃比慢冷玻璃的密度_____, 热膨胀系数_____。
0018. 同温度下, 组成分别为: (1) $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.8\text{SiO}_2$; (2) $0.1\text{Na}_2\text{O}-0.1\text{CaO}-0.8\text{SiO}_2$; (3) $0.2\text{CaO}-0.8\text{SiO}_2$ 的三种熔体, 其粘度大小的顺序为_____。
0019. 三 T 图中三个 T 代表_____, _____, 和_____。
0020. 粘滞活化能越_____, 粘度越_____。硅酸盐熔体或玻璃的电导主要决定于_____。
0021. $0.2\text{Na}_2\text{O}-0.8\text{SiO}_2$ 组成的熔体, 若保持 Na_2O 含量不变, 用 CaO 置换部分 SiO_2 后, 电导_____。
0022. 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 熔体中加入 Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$), 熔体粘度_____。
0023. 组成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 的玻璃中氧多面体平均非桥氧数为_____。
0024. 在等大球体的最紧密堆积中, 六方最紧密堆积与六方格子相对应, 立方最紧密堆积与_____ 相对应。
0025. 在硅酸盐晶体中, 硅氧四面体之间如果相连, 只能是_____方式相连。
0026. 离子晶体生成 Schottky 缺陷时, 正离子空位和负离子空位是同时成对产生的, 同时伴随_____的增加。
0027. 多种聚合物同时并存而不是一种独存这就是熔体结构_____的实质。在熔体组成不变时, 各级聚合物的数量还与温度有关, 温度升高, 低聚物浓度增加。
0028. 系统中每一个能单独分离出来并_____的化学均匀物质, 称为物种或组元, 即组份。例如, 对于食盐的水溶液来说, NaCl 与 H_2O 都是组元。而 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 等离子却不能算是组元, 因为它们都不能作为独立的物质存在。
0029. 在弯曲表面效应中, 附加压力 ΔP 总是指向曲面的_____, 当曲面为凸面时, ΔP 为正值。
0030. 矿化剂在硅酸盐工业中使用普遍, 其作用机理各异, 例在硅砖中加入 1-3% $[\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ca}_2(\text{OH})_2]$ 做矿化剂, 能使大部分 α -石英不断溶解同时不断析出 α -磷石英, 从而促进 α -石英向磷石英的转化。水泥生产中_____用_____作矿化剂, 可以降低熟料中液相生成温度和降低液相粘度, 提高离子扩散速率, 加速 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$

的形成。

0031. 一级相变是指体系由一相变为另一相时，两相的化学势相等但化学势的_____不相等，有相变潜热，并伴随有体积改变。

0032. 在固体介质中，做无规则布朗运动的大量质点的扩散系数取决于质点的_____和迁移自由程 r 平方的乘积。

0033. 烧结的推动力是_____，它可凭下列方式推动物质的迁移：蒸发-凝聚传质，扩散传质，流动传质，溶解-沉淀传质。

0034. 固体质点扩散的推动力是_____。

0035. 固相分解反应的特点是：(1) _____；(2) _____；(3) _____。

0036. 在 $\text{MoO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2$ 反应中，当 $\text{CaCO}_3 : \text{MoO}_3 = 15$ ，时，由于产物层_____和扩散阻力_____，反应由_____控制，并随_____减小而加速。

0037. 本征扩散是指：_____，其扩散系数 $D =$ _____，其扩散活化能由_____和_____组成。

0038. 杂质原子在其它晶格中扩散时的推动力为_____，同种原子在自己晶格中自扩散的推动力为_____。

0039. 晶体中五种扩散机制为____、____、____、____和____，其中____是离子晶体中最常见的扩散机制，其扩散活化能包括____和_____。

0040. 析晶过程分两个阶段，先_____后_____。在析晶作用曲线上_____速率曲线在高温区。

0041. 玻璃分相的两种机理是_____机理和_____机理。前者分相时质点作____扩散，分相速率____；后者分相后具有_____结构，分相开始界面____突变。

0042. 将下面四个概念的序号 a、b、c、d 分别填入各分相特点前的括号内。

a. 稳定分相 b. 介稳分相 c. 成核-长大分相 d. 旋节分相

(c) 第二相组成不随时间变化； (a) 分相区在液相线上； (d) 分相开始界面呈弥散状，并逐渐明显；

(c) 分相后具有液滴状孤立结构； (c) 分相速度慢； (b) 分相后的两相均为热力学介稳相；

(c) 有分相势垒； (d) 分相时质点作负扩散； (d)

(b) 分相区在液相线下;

0043. 液-固相变中的非均匀成核是指_____形成晶核的过程。它的成核位垒随接触角 θ 的_____而降低, 当由 $0 \sim 90^\circ$ 时, 成核位垒 ΔG_K^* 与均匀成核位垒 ΔG_K 的关系为_____。

0044. MgO 具有_____型结构, 其对称型_____, 空间群_____, 属于_____晶族和_____晶系, 正负离子配位数为_____, 单个晶胞占有正负离子的数目为_____。

0045. KCl , $AgCl$ 和 Cu_2S 极化程度的大小顺序是_____, 极化结果改变配位数的是_____, 不极化结果改变配位数的是_____。

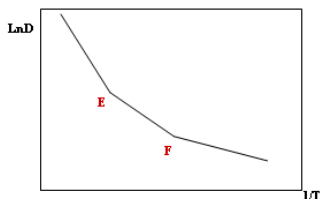
0046. 下列化合物属于什么结构 (1) 蓝维矿 $BaTi[Si_3O_9]$ _____, (2) 透辉石 $CaMg[Si_2O_6]$ _____, (3) 滑石 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ _____, (4) 石英 SiO_2 _____, (5) 镁橄榄石 $Mg_2[SiO_4]$ _____

0047. 液相烧结与固相烧结相同的是其过程都由_____, _____, _____等三个阶段组成, 不同点是_____, _____, _____。

0048. 烧结有_____, _____, _____, _____等四种传质方式, 产生的原因分别是_____, _____, _____, _____。

0049. 在烧结初期, 若 x/r 与 $t^{1/3}$ 成正比, 其属于_____传质过程, 这种烧结的推动力是_____, 收缩率为_____。

0050. 一种扩散过程: $\ln D$ 与 $1/T$ 的变化关系如图所示, 该扩散属于_____扩散过程, 图中各部分线段的斜率分别是 (1) _____ (2) _____ (3) _____, 各部分线段所表示的扩散类型是 (1) _____ (2) _____ (3) _____。



0051. 造成二次再结晶的原因主要是_____, 及_____, 其次是_____, 及_____等。

0052. $NaCl$ 晶胞中 Cl^- 离子作_____最紧密堆积, Na^+ 填充_____面体空隙的 100%, 以 (001) 面心的一个球 (Cl^- 离子) 为例, 属于这个球的八面体空隙数为_____, 所

以属于这个球的四面体空隙数为____，正负离子配位数为____，配位多面体之间共____连接，单个晶胞占有正负离子的数目为_____。

0053. 晶体结构中的点缺陷类型共分____、____和____三种，CaO 加入到 ZrO_2 中形成间隙式固溶体的缺陷反应式为____，固溶式分子式：_____。形成置换式固溶体的缺陷反应式为____，固溶式分子式：_____。

填空题答案

0001. 蒸发—冷凝，扩散，溶解—沉淀，流动；1/3，1/5，1/6，1/2。

0002. 对称面、对称中心、对称轴，旋转反伸轴；滑移面、螺旋轴；C、m。

0003. 3、7、32、146、47、14、230。

0004. 单形、聚形。

0005. 内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体。

0006. 1，2

0007. 自限性、均一性、异向性、对称性、最小内能。

0008. (143)

0009. 小于 90° ，越小；大于 90° ，越大

0010. 增大，减少

0011. 间隙原子、空位、杂质原子； $CaCl_2 \xrightarrow{KCl} Ca_i^{\bullet} + 2V_k' + 2Cl_{Cl}$ 。

0012. 化学位梯度

0013. 由晶体内本身的热缺陷引起质点迁移的扩散， $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ，空位形成能，空位迁移能

0014. 成核，长大

0015. 不变，不变，变大，变小，Schottky 缺陷，Frankel 缺陷

0016. $CaCl_2 \xrightarrow{KCl} Ca_k^{\bullet} + V_k' + 2Cl_{Cl}$

0017. 玻璃形成温度 高 小 大

0018. (2) > (3) > (1)

0019. 时间—温度—相转变

0020. 大(小) 大(小) 结构参数 Y

0021. 降低

0022. 降低

0023. $1/3$

0024. 立方面心格子。

0025. 共顶方式。

0026. 晶体体积。

0027. 远程无序。

0028. 独立存在。

0029. 曲率中心。

0030. 萤石。

0031. 一级偏微商。

0032. 有效跃迁频率。

0033. 表面能的降低。

0034. 化学位梯度

0035. (1) 属非均相反应，参与反应的固相相互接触是反应发生化学作用和物质输送的先决条件。(2) 固相反应开始温度远低于反应物的熔点或系统低共熔点温度。(泰曼温度)。(3) 存在多晶转变时，此转变也常是反应开始变得明显的温度。(海德华温度)

0036. 变薄，减少， MoO_3 的升华过程， MoO_3 粒径

0036. 由晶体内本身的热缺陷引起质点迁移的扩散, $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ，空位形成能，空位迁移能

0038. 缺陷浓度，0

0039. 易位，环形扩散，空位扩散，间隙扩散，准间隙扩散，空位扩散，空位形成能，空位迁移能

0040. 成核，生长，生长

0041. 成长—成核，调幅分解，正，慢，连续非球形，不稳定

0042. 略

0043. ，减少， $\Delta G_k^* = 1/2 \Delta G_k$

0044. NaCl ， $m3m$ ， $Fm3m$ ，高级，立方，6，4

0045. $\text{AgCl} < \text{KCl} < \text{Cu}_2\text{S}$, Cu_2S , AgCl

0046. 组群状, 链状, 层状, 架状, 岛状。

0047. 颗粒重排, 气孔填充, 晶粒生长; 传质方式不同, 传质速率不同, 达到相同致密烧结体的温度不同。

0048. 蒸发-凝聚, 扩散, 流动, 溶解-沉淀; 压力差, 空位浓度差, 应力-应变, 溶解度差。

0049. 蒸发-凝聚, 粉末体球形颗粒凸面与颗粒接触点颈部之间的蒸气压差, 零。

0050. 缺氧条件下非计量化合物空位扩散, $-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 2}{R}$, $-\frac{\Delta H_m + \Delta H_0 / 3}{R}$, $-\frac{\Delta H_m}{R}$

本征扩散, 非化学计量扩散, 非本征扩散或杂质扩散

0051. , 原始物料粒度不均匀, 烧结温度偏高, 成型压力不均匀, 局部有不均匀。

0052. 面心立方, 八, 1, 2, 6, 棱, 4。

0053. 间隙原子、空位、杂质原子; $2\text{CaO} \xrightarrow{\text{ZrO}_2} \text{Ca}_i'' + 2\text{O}_o + \text{Ca}_{\text{Zr}}''$, $\text{Ca}_{2x}\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$,
 $\text{CaO} \xrightarrow{\text{ZrO}_2} \text{Ca}_i'' + \text{O}_o + \text{V}_o''$, $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}$

二、判断题

0001. $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系统中随 SiO_2 含量的增加, 熔体的粘度将降低。
()

0002. 扩散的推动力是浓度梯度, 所有扩散系统中, 物质都是由高浓度处向低浓度处扩散。()

0003. 晶粒正常长大是小晶粒吞食大晶粒, 反常长大是大晶粒吞食小晶粒。()

0004. 固溶体是在固态条件下, 一种物质以原子尺寸溶解在另一种物质中形成的单相均匀的固体。()

0005. 在热力学平衡条件下, 二元凝聚系统最多可以 3 相平衡共存, 它们是一个固相、一个液相和一个气相。()

0006. 纯物质在一定压力下的熔点是定值。()

0007. 纯液体在一定温度下的蒸汽压为定值。()

0008. 纯物质在一定温度下, 固、液、气可以三相平衡共存。()

0009. 粉状物料的表面能大于多晶烧结体的晶界能, 这是烧结过程的推动力。()

0010. 烧结过程中,如果晶界移动速率等于气孔扩散速率,可达到烧结体致密化。()

0011. 逆扩散的推动力是浓度梯度。()

0012. 成核—生成相变亚稳区 $G'' < 0$, 斯宾那多分解的不稳区 $G'' > 0$ 。()

0013. 分开单位面积的粘附表面所需的功。粘附性越好,粘附功越小。()

0014. 问:螺位错可以攀移。()

0015. 浓度差会引起扩散,扩散总是从高浓度处向低浓度处进行。()

0016. 多晶转变点一定不会是析晶终点,过渡点一定不会是析晶终点。()

0001. 答:不正确。粘度增加。

0002. 答:不正确。扩散也可以从低浓度向高浓度进行。

0003. 答:不正确。都是晶界移动的结果。正常长大是晶粒平均尺寸增加,反常长大是个别大晶粒尺寸异常增加。

0004. 答:正确。

0005. 答:不正确。两个固相和一个液相。

0006. 答:正确。根据相律 $F=C-P+2$, $C=1$ 。熔化时 $P=2$, $F=1-2+2$, 当压力确定后温度就确定了。

0007. 答:正确。

0008. 答:不正确。固、液、气可以三相平衡时,自由度 $F=0$, 这是外界条件(温度和压力)都是确定的特定值,不能随意变化,因此温度不能任意指定。

0009. 答:正确。

0010. 答:不正确。晶粒正常生长时,晶界移动受到杂质或气孔的牵制,为了利用晶界作为原子移动的快速通道,希望气孔维持在晶界或三个晶粒的交汇点上,晶界移动速率等于气孔扩散速率,晶界在牵制气孔移动的同时,气孔作为空位源而快速向烧结体外排除。随着烧结进行,气孔率逐渐减小,气孔内气压不断提高,当内气压增至 $2\gamma/r$ 时,即其孔内气压等于烧结推动力,烧结就停止了,继续升高温度,气孔内气压 $> 2\gamma/r$, 气孔膨胀而出现反致密化过程。

0011 答:不对,是化学位梯度。

0012. 答:不对。相反。

0013. 答:不对。 $W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$, 粘附性越好,粘附功越大。

0014. 答:不正确。螺型位错只能滑移。螺型位错运动时,螺型位错的移动方向与位

错线垂直，也与柏氏矢量垂直。对于螺型位错，由于位错线与柏氏矢量平行，故它的滑移不限于单一的滑移面上。对于螺型位错，另一滑移面上去继续滑移，这一过程称为交滑移。

0015. 答：不正确。扩散的基本推动力是化学位梯度，只不过在一般情况下以浓度梯度的方式表现出来；扩散是从高化学位处流向低化学位处，最终系统各处的化学位相等。如果低浓度处化学势高，则可进行负扩散，如玻璃的分相过程。

0016. 答：正确。

三、名词解释

0001 晶体点	0002 等同点	0003 空间点阵	0004 结
0005 晶体定向型	0006 晶体常数	0007 对称	0008 对称
0009 晶类菲格子	0010 单形	0011 聚形	0012 布拉
0013 晶胞和缩聚	0014 空间群	0015 单键强	0016 分化
0017 网络形成体、网络中间体、网络改性体平衡		0018 凝聚系统	0019 介稳
0020 低共熔点	0021 双升点	0022 双降点	0023 马鞍点
0024 连线规则	0025 切线规则	0026 三角形规则	0027 重心规则
0028 稳定扩散与不稳定扩散		0029 本征扩散与非本征扩散	
0030 自扩散与互扩散		0031 扩散系数与扩散通量	
0032 配位数与配位体		0033 同质多晶与多晶转变	
0034 位移性转变与重建性转变		0035 弗伦克尔缺陷与肖特基缺陷	
0036 刃型位错和螺型位错		0037 晶子学说和无规则网络学说	
0038 晶体场理论	0039 配位场理论	0040 萤石型和反萤石型	

0041 类质同晶和同质多晶		0042 二八面体型与三八面体型	
0043 同晶取代与阳离子交换		0044 尖晶石与反尖晶石	
0045 米勒指数	0046 离子晶体的晶格能	0047 离子极化	0048 铁电效应
0049 压电效应	0050 硼反常现象	0051 熔体、玻璃体	0052 界核半径
0053 无序扩散	0054 烧结宏观定义	0055 非均相成核	0056 矿化剂
0057 晶界结构	0058 桥氧离子	0059 吸附	0060 表面能：
0061 初次再结晶	0062 二次再结晶	0063 晶粒长大	

名词解释参考答案

0001. 晶体是内部质点在三维空间成周期性重复排列的固体。或晶体是具格子构造的固体。

0002. 等同点晶体结构中在同一取向上几何环境和物质环境皆相同的点称为等同点。

0003. 空间点阵是表示晶体结构中各类等同点排列规律的几何图形。或是表示晶体内部结构中质点重复规律的几何图形。

0004. 空间点阵中的阵点，称为结点。

0005. 晶体定向就是在晶体中确定坐标轴（称晶轴）及轴单位或轴率（轴单位之比）。

0006. 晶体常数：晶轴轴率或轴单位，轴角。表示晶体结构特征的参数（ a 、 b 、 c ， α ($b \wedge c$)、 β ($a \wedge c$)、 γ ($a \wedge b$)）称为晶胞常数，晶胞参数也即晶体常数。

0007. 对称是指物体相同部分作有规律的重复。

0008. 对称型晶体结构中所有点对称要素（对称面、对称中心、对称轴和旋转反伸轴）的集合称为对称型，也称点群。

0009. 晶类将对称型相同的晶体归为一类，称为晶类。

0010. 单形是由一组同形等大的晶面所组成，这些晶面可以借助其所属对称型的对称要素彼此实现重复。也就是说，单形是由对称要素联系起来的一组晶面的集合。

0011. 聚形含有两个或两个以上单形的晶形称为聚形。

0012. 所有晶体结构的点阵可划分成十四种类型的空间格子，这 14 种空间格子称布拉菲格子。

0013. 任何晶体都对应一种布拉菲格子，因此任何晶体都可划分出与此种布拉菲格子平行六面体相对应的部分，这一部分晶体就称为晶胞。晶胞是能够反映晶体结构特征的最小单位。

0014. 空间群是指一个晶体结构中所有对称要素集合。

0015. 单键强即为各种化合物分解能与该种化合物配位数的商。

0016. 分化过程：架状[SiO₄]断裂称为熔融石英的分化过程。缩聚过程：分化过程产生的低聚化合物相互发生作用，形成级次较高的聚合物，次过程为缩聚过程。

0017. 网络形成体、网络中间体、网络改性体

网络形成体：正离子是网络形成离子，对应氧化物能单独形成玻璃。即凡氧化物的单键强度 $> 335\text{kJ/mol}$ 者称为网络形成体，这类氧化物能单独形成玻璃。

网络变性体：单键强度 $< 250\text{kJ/mol}$ ，这类氧化物不能形成玻璃，但能改变网络结构，从而使玻璃性质改变，即称为网络变性体。

网络中间体：单键强度介于 $250\sim 335\text{kJ/mol}$ ，这类氧化物的作用介于网络形成体和网络改性体之间，称为网络中间体。

0018. 凝聚系统：不含气相或气相可以忽略的系统。

0019. 介稳平衡：即热力学非平衡态，能量处于较高状态，经常出现于硅酸盐系统中。

0020. 低共熔点：是一种无变量点，系统冷却时几种晶相同时从熔液中析出，或加热时同时融化。

0021. 双升点：处于交叉位的单转熔点。

0022. 双降点：处于共轭位的双转熔点。

0023. 马鞍点：三元相图界线上温度最高点，同时又是二元系统温度的最低点。

0024. 连线规则：将一界线（或其延长线）与相应的连线（或其延长线）相交，其交点是该界线上的温度最高点。

0025. 切线规则：将界线上某一点所作的切线与相应的连线相交，如交点在连线上，则表示界线上该处具有共熔性质；如交点在连线的延长线上，则表示界线上该处具有转熔性质，远离交点的晶相被回吸。

0026. 三角形规则：原始熔体组成点所在副三角形的三个顶点表示的物质即为其结晶产物；与这三个物质相应的初晶区所包围的三元无变量点是其结晶结束点。

0027. 重心规则：如无变点处于其相应副三角形的重心位，则该无变点为低共熔点：如无变点处于其相应副三角形的交叉位，则该无变点为单转熔点；如无变点处于其相应副三角形的共轭位，则该无变点为双转熔点。

0028. 稳定扩散与不稳定扩散：扩散过程中任一点浓度随时间变化称为不稳定扩散。

0029. 本征扩散与非本征扩散：由此点缺陷引起的扩散为本征扩散，主要出现了肖特基和弗兰克尔点缺陷。由不等价离子造成晶格空位，由此引起的质点迁移称为非本征扩散。

0030. 自扩散：

互扩散：

0031. 扩散系数：

扩散通量：

0032. 配位数：晶体结构中 与一个离子直接相邻的异号离子数。配位体：晶体结构中 与某一个阳离子直接相邻、形成配位关系的各个阴离子中心连线所构成的多面体。

0033. 同质多晶：同一化学组成在不同外界条件下（温度、压力、pH 值等），结晶成为两种以上不同结构晶体的现象。多晶转变：当外界条件改变到一定程度时，各种变体之间发生结构转变，从一种变体转变成为另一种变体的现象。

0034. 位移性转变：不打开任何键，也不改变原子最邻近的配位数，仅仅使结构发生畸变，原子从原来位置发生少许位移，使次级配位有所改变的一种多晶转变形式。重建性转变：破坏原有原子间化学键，改变原子最邻近配位数，使晶体结构完全改变原样的一种多晶转变形式。

0035. 当晶体热振动时，一些能量足够大的原子离开平衡位置而挤到晶格点的间隙中，形成间隙原子，而原来位置上形成空位，这种缺陷称为弗伦克尔缺陷。如果正常格点上原子，热起伏后获得能量离开平衡位置，跃迁到晶体的表面，在原正常格点上留下空位，这种缺陷称为肖特基缺陷。

0036. 滑移方向与位错线垂直的位错称为刃型位错。位错线与滑移方向相互平行的位错称为螺型位错。

0037. 晶子学说：玻璃内部是由无数“晶子”组成，微晶子是带有晶格变形的有序区域。它们分散在无定形介质中，晶子向无定形部分过渡是逐渐完成时，二者没有明显界限。无规则网络学说：凡是成为玻璃态的物质和相应的晶体结构一样，也是由一个三度空间网络所构成。这种网络是由离子多面体（三角体或四面体）构筑起来的。

晶体结构网是由多面体无数次有规律重复构成，而玻璃中结构多面体的重复没有规律性。

0038. 晶体场理论：认为在晶体结构中，中心阳离子与配位体之间是离子键，不存在电子轨道的重迭，并将配位体作为点电荷来处理的理论。

0039. 配位场理论：除了考虑到由配位体所引起的纯静电效应以外，还考虑了共价成键的效应的理论。

0040. 萤石型： CaF_2 型结构中， Ca^{2+} 按面心立方紧密排列， F^- 占据晶胞中全部四面体空隙。反萤石型：阳离子和阴离子的位置与 CaF_2 型结构完全相反，即碱金属离子占据 F^- 的位置， O^{2-} 占据 Ca^{2+} 的位置。

0041. 类质同象：物质结晶时，其晶体结构中部分原有的离子或原子位置被性质相似的其它离子或原子所占有，共同组成均匀的、呈单一相的晶体，不引起键性和晶体结构变化的现象。

同质多晶：同一化学组成在不同热力学条件下形成结构不同的晶体的现象。

0042. 二八面体型：在层状硅酸盐矿物中，若有三分之二的八面体空隙被阳离子所填充称为二八面体型结构。三八面体型：在层状硅酸盐矿物中，若全部的八面体空隙被阳离子所填充称为三八面体型结构。

0043. 同晶取代：杂质离子取代晶体结构中某一结点上的离子而不改变晶体结构类型的现象。阳离子交换：在粘土矿物中，当结构中的同晶取代主要发生在铝氧层时，一些电价低、半径大的阳离子（如 K^+ 、 Na^+ 等）将进入晶体结构来平衡多余的负电荷，它们与晶体的结合不很牢固，在一定条件下可以被其它阳离子交换。

0044. 正尖晶石：在 AB_2O_4 尖晶石型晶体结构中，若 A^{2+} 分布在四面体空隙、而 B^{3+} 分布于八面体空隙，称为正尖晶石；反尖晶石：若 A^{2+} 分布在八面体空隙、而 B^{3+} 一半分布于四面体空隙另一半分布于八面体空隙，通式为 $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$ ，称为反尖晶石。

0045. 米勒指数

0046. 离子晶体的晶格能

0047. 离子极化：指正、负离子在电场作用下，使正，负电荷重心不重合，并产生偶极距的现象。

0048. 铁电效应

0049. 压电效应

0050. 当数量不多的碱金属氧化物同 B_2O_3 一起熔融时, 碱金属所提供的氧不像熔融 SiO_2 玻璃中作为非桥氧出现在结构中, 而是使硼转变为由桥氧组成的硼氧四面体。致使 B_2O_3 玻璃从原来二度空间层状结构部分转变为三度空间的架状结构, 从而加强了网络结构, 并使玻璃的各种物理性能变好。

0051. 熔体特指加热到较高温度才能液化的物质的液体, 即较高熔点物质的液体。熔体快速冷却则变成玻璃体玻璃体。

0052. 聚集的原子群超过一定尺寸能够稳定存在的最小的晶体颗粒半径。

0053. 无化学位梯度、浓度梯度、无外场推动力, 由热起伏引起的扩散。质点的扩散是无序的、随机的。

0054. 粉体在一定温度作用下, 发生团结, 使气孔率下降, 致密度提高, 强度增大, 晶粒增长, 这种现象即为烧结。

0055. 母液中存在某界面 (空位、杂质、位错), 成核会优先在界面上进行, 这种成核系统为非均相成核。

0056. 在固相反应中加入少量非反应物, 反应过程中不与反应物起化学反应只起加速反应作用的物质。

0057. 晶界结构是指晶界在多晶体中的形状、结构和分布。

0058. 桥氧离子: 指一个氧离子与两个硅离子的连结起来, 此氧离子称为桥氧离子。

0059. 固体和液体表面存在大量不饱和键的原子和离子, 它们都能吸引外来的原子、离子、分子的这一现象。

0060. 当 T , P 及组成不变的条件下, 增加单位表面积对系统所做的功。

0061. 初次再结晶是指从塑性变形的、具有应变的基质中, 生长出新的无应变晶粒的成核和长大过程。

0062. 当坯体中有若干大晶粒存在时, 这些大晶粒边数较多, 晶界曲率较大, 能量较高, 使晶界可以越过杂质或气孔而继续移向邻近小晶粒的曲率中心。晶粒的进一步生长, 增大了晶界的曲率使生长过程不断加速, 直到大晶粒的边界相互接触为止。这个过程称为二次再结晶或异常的晶粒长大。

0063. 在烧结中、后期, 细小晶粒逐渐长大, 而一些晶粒的长大过程也是另一部分晶粒的缩小或消失过程, 其结果是平均晶粒尺寸增加。这一过程并不依赖于初次再结晶过程; 晶粒长大不是小晶粒的相互粘接, 而是晶界移动的结果。其含义的核心是晶粒平均尺寸增加。

三、 选择题

0001. 材料科学的核心内容是：

- A. 成分
- B. 理论
- C. 工艺设计
- D. 结构与性能

0002. “材料科学”的概念是什么时候明确提出的：

- A. 20 世纪 50 年代
- B. 19 世纪 80 年代
- C. 21 世纪
- D. 20 世纪 40 年代

00003. 材料是人类文明进步的里程碑，按照材料的使用，人类文明阶段的顺序为：

- A. 青铜器时代，石器时代，陶器时代，铁器时代。
- B. 石器时代，青铜器时代，陶器时代，铁器时代。
- C. 石器时代，陶器时代，青铜器时代，铁器时代。
- D. 陶器时代，青铜器时代，石器时代，铁器时代。

0004. 面角守恒定律中的守恒指：

- A. 能量守恒
- B. 晶面夹角相等
- C. 晶面指数相同
- D. 晶格常数相同

0005. 晶面通常被面网密度大的晶面所包围，这称为

- A. 布拉维法则
- B. 晶面法则
- C. 能量最低法则
- D. 平衡法则

0006. 晶体中不可能存在的对称轴是：

- A. 一次对称轴
- B. 三次对称轴
- C. 四次对称轴
- D. 五次对称轴

0007. 晶体学中，3L4 表示：

- A. 三个四次轴
- B. 四个三次轴
- C. 三个反映面
- D. 三个对称轴

0008. 在晶体结构中，种类、性质及其周围环境完全相同的质点位置称为：

- A. 格点
- B. 点缺陷
- C. 等同点
- D. 阵点

0009. 晶体的本质特征是：

- A. 内部质点在三维空间周期排列
- B. 具有规则的几何外形
- C. 具有对称性
- D. 具有各向异性

0010. 如果某晶体具有 9 个对称面，应表示为：

- A. P_9
- B. $9P$
- C. P_9
- D. P_9

0011. 与 L_2 的对称操作等效的对称操作为：

- A. C
- B. $2P$
- C. P
- D. $P+C$

0012. 空间格子是一种_____。

- A. 几何图形
- B. 有限图形
- C. 无限图形
- D. 等同点的周期排列

0013. 布拉维法则认为，晶体通常被_____的晶面所包围。

- A. 面网密度大
- B. 面网密度小
- C. 面网密度居中

0014. 晶体的基本性质主要包括_____种。

- A. 3
- B. 4
- C. 5
- D. 6

0015. 晶体的宏观对称要素中，对称面的对称操作是_____。

- A. 旋转
- B. 反伸
- C. 反映
- D. 旋转+反映

0016. 晶体的宏观对称要素中，对称轴的对称操作是_____。

- A. 旋转
- B. 反伸
- C. 旋转+反伸
- D. 旋转+反映

0017. 晶体的对称轴除一次轴 L_1 外，允许存在的其它轴次有_____种。

- A. 3
- B. 4
- C. 5
- D. 6

0018. 旋转反伸轴 L_2 可以等效表达为：

- A. C
- B. P
- C. L_2+C
- D. $P+C$

0019. 旋转反伸轴 L_3 可以等效表达为：

- A. C
- B. P
- C. L_3+C
- D. L_3+P

0020. 旋转反映轴 L_2 可以等效表达为：

- A. C

- B. L_i1
 C. $L2+C$
 D. $L2+P$
0021. 对晶体进行宏观对称要素组合分析, 可得到_____种点群。
 A. 23
 B. 32
 C. 230
 D. 34
0022. 晶体的宏观对称要素中, 对称中心的对称操作是。
 A. 旋转
 B. 反伸
 C. 反映
 D. 旋转+反伸
0023. 晶体的宏观对称要素中, 倒转轴的对称操作是。
 A. 旋转
 B. 反伸
 C. 旋转+反伸
 D. 旋转+反映
0024. 晶体的宏观对称要素中, 映转轴的对称操作是。
 A. 旋转
 B. 反映
 C. 旋转+反伸
 D. 旋转+反映
0025. 晶体上可以存在_____对称面。
 A. 1 个
 B. 任意多个
 C. 最多 9 个
 D. 0 个
0026. 晶体上可以有_____对称中心。
 A. 1 个
 B. 多个
 C. 最多 9 个
 D. 0 个
0027. 旋转反伸轴 L_i6 可以等效表达为:
 A. $L6+C$
 B. $P+C$
 C. $L3+C$
 D. $L3+P$
0028. 旋转反映轴 L_s3 可以等效表达为:
 A. C
 B. L_i6
 C. $L3+C$
 D. $L3+P$
0029. 旋转反映轴 L_s6 可以等效表达为:
 A. L_i6
 B. L_i3
 C. $L3+C$
 D. $L3+P$
0030. 对称型 (点群) 可以划分出_____个晶族。
 A. 5
 B. 3
 C. 4
 D. 6
0031. 四方晶系的晶体常数特征为:

- A. $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 B. $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 C. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 D. $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
0032. 斜方晶系的晶体常数特征为:
 A. $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 B. $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 C. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
 D. $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
0033. 下面的晶面指数是:
 A. (hkl)
 B. $[uvw]$
 C. $\{hkl\}$
 D. $(hk \cdot l)$
0034. 下面的晶带符号是:
 A. (hkl)
 B. $[uvw]$
 C. $\{hkl\}$
 D. $[uv \cdot w]$
0035. 三斜晶系的布拉维格子有_____种。
 A. 1
 B. 2
 C. 3
 D. 4
0036. 斜方晶系的布拉维格子有_____种。
 A. 1
 B. 2
 C. 3
- D. 4
0037. 六方晶系的布拉维格子有_____种。
 A. 1
 B. 2
 C. 3
 D. 4
0038. 晶体的微观对称要素是_____。
 A. 对称面
 B. 滑移面
 C. 螺旋轴
 D. 对称轴
0039. 螺旋轴按基转角不同可分为_____种。
 A. 2
 B. 3
 C. 4
 D. 5
0040. 对晶体所有对称要素进行组合分析, 可得到_____种空间群。
 A. 240
 B. 220
 C. 230
 D. 210
0041. 若有 n 个等大球体作最紧密堆积, 将有_____个八面体空隙存在。
 A. $2n$
 B. $2n+1$
 C. $n+1$
 D. n

0042. 对称型（点群）可以划分出_____个晶系。
- A. 5
B. 6
C. 7
D. 8
0043. 立方晶系的晶体常数特征为：
- A. $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
B. $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
C. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
D. $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
0044. 三斜晶系的晶体常数特征为：
- A. $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
B. $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
C. $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
D. $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
0045. 下面的晶向指数是：
- A. (hkl)
B. [uvw]
C. {hkl}
D. [uv • w]
0046. 单斜晶系的布拉维格子有_____种。
- A. 1
B. 2
C. 3
D. 4
0047. 滑移面按平移方向和平移距离可分为_____种。
- A. 3
B. 4
C. 5
D. 6
0048. 螺旋轴共有_____种。
- A. 10
B. 11
C. 12
D. 13
0049. 属于等大球体最紧密堆积的方式是：
- A. 体心立方堆积
B. 面心立方堆积
C. 体心四方堆积
D. 六方堆积
0050. 四方晶系的布拉维格子有_____种。
- A. 1
B. 2
C. 3
D. 4
0051. 若有 n 个等大球体作最紧密堆积，将有_____个四面体空隙存在。
- A. 2n
B. 2n+1
C. n+1
D. n
0052. 物质的结合键可分为_____大类。
- A. 1

- B. 2
C. 3
D. 4
0053. 物质的结合键具体键型共有_____种。
A. 3
B. 4
C. 5
D. 6
0054. 范德华力来源于_____种效应。
A. 1
B. 2
C. 3
D. 4
0055. 范德华力与距离的_____次方成反比。
A. 4
B. 6
C. 7
D. 8
0056. 对于稳定的晶体结构,可能存在的配位数有_____个。
A. 4
B. 6
C. 7
D. 8
0057. 当配位多面体为四面体时,正负离子半径比为:
A. 0-0.155
B. 0.155-0.225
C. 0.225-0.414
D. 0.414-0.732
0058. 当配位多面体为八面体时,正负离子半径比为_____。
A. 0.732-1
B. 0.414-0.732
C. 0.225-0.414
D. 0.155-0.225
0059. 金刚石属于_____晶系。
A. 立方
B. 六方
C. 四方
D. 斜方
0060. 金刚石晶胞中有_____套等同点。
A. 1
B. 2
C. 3
D. 4
0061. ZnO 属于_____晶系。
A. 正交
B. 六方
C. 立方
D. 单斜
0062. 金刚石晶胞含有_____个原子。
A. 2
B. 4
C. 6
D. 8

0063. 石墨属于_____晶系。
 A. 四方
 B. 六方
 C. 单斜
 D. 斜方
0064. 氧化镁晶胞中含有_____个分子。
 A. 2
 B. 3
 C. 4
 D. 6
0065. β -SiC 晶胞中有_____套等同点。
 A. 2
 B. 3
 C. 4
 D. 6
0066. ZnO 晶胞中含有_____个分子。
 A. 2
 B. 3
 C. 4
 D. 6
0067. ZrO_2 (高温型) 属于_____晶系。
 A. 正交
 B. 单斜
 C. 立方
 D. 四方
0068. TiO_2 (金红石) 晶胞中有_____套等同点。
 A. 2
- B. 3
 C. 4
 D. 6
0069. $\alpha-Al_2O_3$ 晶体中 Al^{3+} 离子填充在_____八面体空隙中。
 A. $1/2$
 B. $1/3$
 C. $2/3$
 D. $3/4$
0070. $CaTiO_3$ 在高温时为_____晶系。
 A. 三斜
 B. 六方
 C. 四方
 D. 立方
0071. $CaTiO_3$ 从高温冷却过程中晶胞会发生畸变有_____种可能的方式。
 A. 2
 B. 3
 C. 4
 D. 5
0072. 金刚石晶体具有_____特性。
 A. 高硬
 B. 低密度
 C. 低键强
 D. 高热导
0073. 石墨晶胞含有_____个分子。
 A. 3
 B. 4
 C. 5

- D. 6
0074. 氧化镁属于_____晶系。
- A. 正交
- B. 六方
- C. 四方
- D. 立方
0075. β -SiC 属于_____晶系。
- A. 正交
- B. 六方
- C. 立方
- D. 四方
0076. ZnO 晶胞中有_____套等同点。
- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6
0077. ZrO_2 （高温型）晶胞中含有_____个分子。
- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6
0078. TiO_2 （金红石）属于_____晶系。
- A. 正交
- B. 六方
- C. 三方
- D. 四方
0079. α - Al_2O_3 晶体是以 O 和 Al 原子层经过_____层重复而得到。
- A. 10
- B. 12
- C. 1
- D. 16
0080. CaTiO_3 晶胞中含有_____个分子。
- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4
0081. 尖晶石为_____晶系。
- A. 三斜
- B. 六方
- C. 立方
- D. 正交
0082. 石墨晶体具有_____特性。
- A. 低硬度
- B. 抗氧化
- C. 导电
- D. 易加工
0083. 氧化镁晶胞中有_____套等同点。
- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6
0084. β -SiC 晶胞中含有_____个分子。
- A. 2
- B. 3
- C. 4

- D. 6
0085. ZrO_2 (高温型) 晶胞中有_____套等同点。
- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6
0086. TiO_2 (金红石) 晶胞中含有_____个分子。
- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6
0087. $\alpha-Al_2O_3$ 属于_____晶系。
- A. 正交
- B. 三方
- C. 六方
- D. 四方
0088. $\alpha-Al_2O_3$ 晶体具有_____特性。
- A. 低膨胀
- B. 硬度高
- C. 熔点高
- D. 不耐磨
0089. $CaTiO_3$ 晶胞中有_____套等同点。
- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 5
0090. 硅酸盐晶体结构中主要存在有_____种多面体形式。
- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4
0091. SiO_2 晶体共有_____种变体。
- A. 6
- B. 7
- C. 8
- D. 10
0092. 硅酸盐晶体结构类型主要有_____种。
- A. 3
- B. 4
- C. 5
- D. 8
0093. 玻璃态物质具有_____大通性。
- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6
0094. 单键强 $>335kJ/mol$, 这类氧化物属于_____。
- A. 玻璃网络形成体
- B. 网络变性体
- C. 中间体
- D. 不知道

0095. 单键强 $<250\text{kJ/mol}$ ，这类氧化物属于。

- A. 中间体
- B. 玻璃网络形成体
- C. 网络变性体
- D. 不知道

0096. _____ 键型物质容易形成玻璃。

- A. 纯离子键
- B. 金属键向共价键过渡
- C. 纯金属键
- D. 离子键向共价键过渡

0097. 根据无规则网络学说，氧多面体中正离子配位数一般为_____。

- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6

0098. 在硅酸盐玻璃中，每个氧离子最多和_____个正离子连接。

- A. 1
- B. 2
- C. 3
- D. 4

0099. 在计算硅酸盐玻璃结构参数时， $Z=_____$ 。

- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6

0100. 根据无规则网络学说，氧多面体至少有_____个顶角和相邻氧多面体共有。

- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6

0101. 在计算硼酸盐玻璃结构参数时， $Z=_____$ 。

- A. 2
- B. 3
- C. 4
- D. 6

0102. 高分子晶体的基本结构单元是_____。

- A. 原子
- B. 分子
- C. 离子
- D. 分子链链段

0103. 由 $\text{C}-\text{C}$ 单键内旋转而形成的构像有_____种。

- A. 6
- B. 7
- C. 8
- D. 9

0104. 晶体中高分子的构像决定于_____和_____两种因素。

- A. 分子链本身
- B. 晶体缺陷
- C. 分子链间相互作用

- D. 方向性
0105. 高分子结晶形态主要有_____:
- A. 单晶
B. 球晶
C. 面心立方
D. 六方
0106. 液晶高分子是_____键合而成。
- A. 高分子链段
B. 分子
C. 小分子液晶基元
D. 离子
0107. 液晶的结构类型有_____:
- A. 向列型
B. 胆甾型
C. 近晶型
D. 溶液型
0108. 高分子链的旋光异构体有_____:
- A. 同规立构
B. 全同立构
C. 间同立构
D. 无规立构
0109. 高分子共聚物有_____:
- A. 无规共聚物
B. 交替共聚物
C. 嵌段共聚物
D. 接枝共聚物
0110. 非晶高聚物的力学状态有_____:
- A. 玻璃态
- B. 高弹态
C. 液态
D. 粘流态
0111. 高聚物的热转变有_____。
- A. 玻璃化转变
B. 黏性流动
C. 熔化
D. 汽化
0112. 晶体结构中的缺陷在温度为_____时才能生成。
- A. 0K
B. >298K
C. >0K
D. >0℃
0113. 晶体结构缺陷按照其尺度范围（即按照偏离理想结构的周期性有规律排列的区域大小）来分类，可分为_____类。
- A. 2
B. 3
C. 4
D. 6
0114. 点缺陷根据成分可以分为_____类。
- A. 1
B. 2
C. 3
D. 4
0115. 热缺陷可以分为_____类。
- A. 1

- B. 2
C. 3
D. 4
0116. 在书写晶体结构缺陷符号时，上标''表示带_____个电荷。
A. -1
B. +2
C. -2
D. +1
0117. 对于离子化合物，晶体中总共有_____种点缺陷基本形式。
A. 5
B. 6
C. 8
D. 10
0118. 温度越高，热缺陷生成能_____。
A. 越高
B. 不变
C. 越低
0119. 生成固溶体时，在固溶限度以内固溶体是_____相。
A. 2
B. 3
C. 1
D. 4
0120. 对于二元体系生成固溶体时，当超过固溶限度时，固溶体是_____。
A. 单相
B. 2相
- C. 3相
D. 4相
0121. 固溶体按溶质质点在溶剂晶格中的位置来划分，可以分为_____类。
A. 1
B. 2
C. 3
D. 4
0122. 点缺陷根据位置可以分为_____类。
A. 1
B. 2
C. 3
D. 4
0123. 在书写晶体结构缺陷符号时，上标•••表示带_____个电荷。
A. +1
B. 2
C. -2
D. +3
0124. 固溶体有_____种分类方法。
A. 2
B. 3
C. 4
D. 6
0125. 对于置换型固溶体仅从离子尺寸考虑，当 $\Delta = (r_1 - r_2) / r_1 < 15\%$ 时，生成_____。
A. 化合物
B. 连续型固溶体

- C. 有限型固溶体
D. 不生成固溶体
0126. 对于无机化合物，当 $\Delta = (r_1 - r_2) / r_1 < 15\%$ ，晶体结构类型相同、电价不等，则生成_____。
- A. 化合物
B. 连续型固溶体
C. 有限型固溶体
D. 不生成固溶体
0127. 置换型固溶体中的“组分缺陷”有_____种。
- A. 3
B. 4
C. 5
D. 6
0128. 对于金属材料，设 D 为实验测定密度值， D_0 为计算的理论密度，若 $D < D_0$ ，则固溶体为_____。
- A. 缺位型
B. 置换型
C. 间隙型
D. 不生成
0129. 非化学计量化合物有_____种类型。
- A. 3
B. 4
C. 5
D. 6
0130. TiO_{2-x} 当环境中氧气分压减小或者在还原性气氛中，则其电导率与氧分压的_____次方成反比。
- A. $1/3$
B. $1/4$
C. $1/5$
D. $1/6$
0131. Fe_{1-x}O 当环境氧分压升高时，则其电导率与氧分压的_____次方成正比。
- A. $1/3$
B. $1/4$
C. $1/5$
D. $1/6$
0132. 点缺陷根据产生原因可以分为_____类。
- A. 1
B. 2
C. 3
D. 4
0133. 在书写晶体结构缺陷符号时，上标不写表示带_____个电荷。
- A. 0
B. -1
C. +2
D. +3
0134. 在书写晶体结构缺陷符号时，上标为 \bullet 表示带_____个电荷。
- A. +2
B. +3

C. -1

D. +1

0135. 固溶体按溶质在溶剂中的溶解度分类, 可以分为_____类。

A. 1

B. 2

C. 3

0136. 对于置换型固溶体仅从离子尺寸考虑, 当 $\Delta = (r_1 - r_2) / r_1 > 30\%$ 时, 生成_____。

A. 化合物

B. 连续型固溶体

C. 有限型固溶体

D. 不生成固溶体

0137. 间隙型固溶体中共有_____种缺陷形式。

A. 2

B. 3

C. 4

D. 5

0138. 对于无机化合物, 当 $\Delta = (r_1 - r_2) / r_1 < 15\%$ 、晶体结构类型相同、电价相等, 则生成_____。

A. 化合物

B. 连续型固溶体

C. 有限型固溶体

D. 不生成固溶体

0139. 对于金属材料, 设 D 为实验测定密度值, D_0 为计算的理论密度, 若 $D = D_0$, 则固溶体为_____。

A. 缺位型

B. 置换型

C. 间隙型

D. 不生成

0140. 对于无机化合物, 当 $\Delta = (r_1 - r_2) / r_1 = 15-30\%$ 、晶体结构类型相同、电价相等、电负性差值 > 0.4 , 则生成_____。

A. 化合物

B. 连续型固溶体

C. 有限型固溶体

D. 不生成固溶体

0141. 对于金属材料, 设 D 为实验测定密度值, D_0 为计算的理论密度, 若 $D > D_0$, 则固溶体为_____。

A. 缺位型

B. 置换型

C. 间隙型

D. 不生成

0142. 一般情况下, 液体的表面张力随温度的升高会_____。

A. 增大

B. 减小

C. 不变

D. 先增大再减小

0143. 一般情况下, 固体的表面能随温度的升高会_____。

- A. 增大
B. 减小
C. 不变
D. 先增大再减小
0144. 弯曲表面的附加压力 ΔP 总是_____曲面的曲率中心。
A. 指向
B. 背向
C. 平行
D. 垂直
0145. 凸形表面上的蒸气压会_____凹形表面上的蒸气压。
A. 小于
B. 等于
C. 大于
D. 大于等于
0146. 相同环境条件下, 相同物质小晶粒的溶解度会_____大颗粒的溶解度。
A. 等于
B. 大于
C. 小于
D. 大于等于
0147. 润湿的过程是体系吉布斯自由能_____的过程。
A. 升高
B. 降低
C. 不变
D. 变化无规律
0148. 小角度晶界模型中的倾转晶界是由_____组成的。
- A. 刃型位错
B. 螺旋位错
C. 混合位错
D. 位错中心重叠
0149. 小角度晶界模型中的扭转晶界是由_____组成的。
A. 刃型位错
B. 螺旋位错
C. 混合位错
D. 位错中心重叠
0150. 离子晶体中晶界电荷的产生是由_____引起的。
A. 阴、阳离子的空位形成能不同
B. 阴、阳离子的填隙形成能不同
C. 溶质
D. 两种溶质
0151. 在稳态扩散中, 任一点的_____不随时间变化。
A. 温度
B. 浓度梯度
C. 密度
D. 浓度
0152. 固体材料中原子扩散的驱动力是_____。
A. 浓度梯度
B. 温度梯度
C. 化学势梯度
D. 活度
0153. 在间隙固溶体中, 溶质原子的扩散方式一般为_____。

- A. 间隙机制
B. 原子互换机制
C. 空位机制
D. 置换机制
0154. 在柯肯达尔效应中，惰性标记移动的主要原因是_____。
- A. 两组元的原子半径不同
B. 两组元的扩散速度不同
C. 仅一组元扩散
D. 两组元中的空位浓度不同
0155. 通常情况下，间隙扩散的激活能要比空位扩散的激活能_____。
- A. 一样
B. 相等
C. 小
D. 大
0156. Fick 第一定律中的负号表示扩散方向与浓度降低方向_____。
- A. 垂直
B. 一致
C. 相反
D. 可逆
0159. 形成临界晶核时体积自由能的减少只能补偿表面能的_____。
- A. 1/3
B. 2/3
C. 3/4
D. 1/2
0160. 一级相变的特点是，相变发生时，两平衡相的_____相等，但其一阶偏微分不相等。
- A. 熵
B. 体积
C. 化学势
D. 热容
0161. 马氏体转变是_____。
- A. 扩散型相变
B. 二级相变
C. 液-固相变
D. 无扩散型相变
0162. 根据相变过程的温度条件，若相变过程是放热过程，则该过程必须_____。
- A. 过热
B. 过冷却
C. 吸热
D. 平衡
0163. 晶体的表面能与所显露的那个晶面有关，密排的晶面表面能_____。
- A. 最低
B. 最高
C. 适中
D. 不确定
0001. D 0002. A 0003. C 0004. B
0005. A 0006. D 0007. A 0008. C
0009. A 0010. B 0011. C 0012. ACD
0013. A 0014. C 0015. C 0016. A

0017. B	0018. B	0019. C	0020. AB	0093. C	0094. A	0095. C	0096. BD
0021. B	0022. B	0023. C	0024. D	0097. BC	0098. B	0099. C	0100. B
0025. ACD	0026. AD	0027. D	0028. BD	0101. B	0102. D	0103. C	0104. AC
0029. BC	0030. B	0031. B	0032. A	0105. AB	0106. C		0107. ABC
0033. AD	0034. BD	0035. A	0036. D	0108. BCD	0109. ABCD		0110. ABD
0037. A	0038. BC	0039. C	0040. C	0111. AB	0112. A	0113. C	0114. B
0041. D	0042. C	0043. C	0044. D	0115. B	0116. C	0117. A	0118. C
0045. BD	0046. B	0047. C	0048. B	0119. C	0120. B	0121. B	0122. B
0049. BD	0050. B	0051. A	0052. B	0123. D	0124. C	0125. B	0126. C
0053. C	0054. C	0055. C	0056. B	0127. B	0128. A	0129. B	0130. D
0057. C	0058. B	0059. A	0060. B	0131. D	0132. C	0133. A	0134. D
0061. B	0062. D	0063. B	0064. C	0135. B	0136. D	0137. B	0138. B
0065. A	0066. A	0067. C	0068. D	0139. B	0140. A	0141. C	0142. B
0069. C	0070. D	0071. B	0072. ABD	0143. B	0144. A	0145. C	0146. B
0073. B	0074. D	0075. C	0076. C	0147. B	0148. A	0149. B	0150. ABC
0077. C	0078. D	0079. B	0080. A	0151. D	0152. C	0153. A	0154. B
0081. C	0082. ACD	0083. A	0084. C	0155. C	0156. B	0157. D	0158. C
0085. B	0086. A	0087. B	0088. BC	0159. A	0160. C	0161. D	0162. B0
0089. D	0090. B	0091. B	0092. C	163. A			

四、简答题

0001. 试述玻璃和晶体的差别。

解：晶体的内部质点在三维空间作有规律的重复排列，兼具短程有序和长程有序的结构。而玻璃的内部质点则呈近程有序而远程无序的无规网络结构或微晶子结构。与非晶体比较晶体具有自限性、均一性、异向性、对称性、最小内能和稳定性。

0002. 晶胞与空间格子是何种关系？

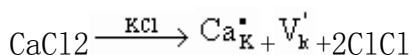
解：晶胞是指能够充分反映整个晶体结构特征的最小结构单位，晶体可看成晶胞的无间隙堆垛而成。晶胞的形状大小与对应的单位平行六面体完全一致，并可用与平行六面体相同的参数来表征晶胞的几何特征。其区别是单位平行六面体是不具任何物理、化学特征的几何点（等同点）构成的。而晶胞则是实在的具体质点构成。

0003. 以 NaCl 晶胞为例，试说明面心立方紧密堆积中的八面体和四面体空隙的位置和数量。

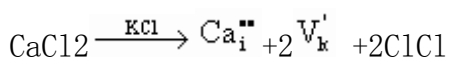
解：以 NaCl 晶胞中 (001) 面心的一个球 (Cl⁻离子) 为例，它的正下方有 1 个八面体空隙 (体心位置)，与其对称，正上方也有 1 个八面体空隙；前后左右各有 1 个八面体空隙 (棱心位置)。所以共有 6 个八面体空隙与其直接相邻，由于每个八面体空隙由 6 个球构成，所以属于这个球的八面体空隙数为 $6 \times 1/6 = 1$ 。在这个晶胞中，这个球还与另外 2 个面心、1 个顶角上的球构成 4 个四面体空隙 (即 1/8 小立方体的体心位置)；由于对称性，在上面的晶胞中，也有 4 个四面体空隙由这个参与构成。所以共有 8 个四面体空隙与其直接相邻，由于每个四面体空隙由 4 个球构成，所以属于这个球的四面体空隙数为 $8 \times 1/4 = 2$ 。

0004. 试述晶体结构中点缺陷的类型。以通用的表示法写出晶体中各种点缺陷的表示符号。试举例写出 CaCl₂ 中 Ca²⁺ 置换 KCl 中 K⁺ 或进入到 KCl 间隙中去的两种点缺陷反应表示式。

解：晶体结构中的点缺陷类型共分：间隙原子、空位和杂质原子等三种。在 MX 晶体中，间隙原子的表示符号为 M_i 或 X_i；空位缺陷的表示符号为：V_M 或 V_X。如果进入 MX 晶体的杂质原子是 A，则其表示符号可写成：A_M 或 A_X (取代式) 以及 A_i (间隙式)。当 CaCl₂ 中 Ca²⁺ 置换 KCl 中 K⁺ 而出现点缺陷，其缺陷反应式如下：



CaCl₂ 中 Ca²⁺ 进入到 KCl 间隙中而形成点缺陷的反应式为：



0005. 在缺陷反应方程式中，所谓位置平衡、电中性、质量平衡是指什么？

解：位置平衡是指在化合物 MaXb 中，M 格点数与 X 格点数保持正确的比例关系，即 M: X = a: b。电中性是指在方程式两边应具有相同的有效电荷。质量平衡是指方程式两边应保持物质质量的守恒。

0006. 试比较刃型位错和螺型位错的异同点。

解：刃型位错和螺型位错的异同点见下表所示。

	刃型位错	螺型位错
--	------	------

与柏格斯矢量 \vec{b} 的位置关系	柏格斯矢量 \vec{b} 与刃性 位错线垂直	柏格斯矢量 \vec{b} 与螺型 位错线平行
位错分类	刃性位错有正负之分	螺形位错分为左旋和 右旋
位错是否引起 晶体畸变和形 成应力场	引起晶体畸变和形成 应力场，且离位错线 越远，晶格畸变越小	引起晶体畸变和形成 应力场，且离位错线 越远，晶格畸变越小
位错类型	只有几个原子间距的 线缺陷	只有几个原子间距的 线缺陷

0007. 试述影响置换型固溶体的固溶度的条件。

解：1、离子尺寸因素

从晶体稳定性考虑，相互替代的离子尺寸愈相近，则固溶体愈稳定。若以 r_1 和 r_2 分别代表半径大和半径小的两种离子的半径。当它们半径差 $\frac{r_1 - r_2}{r_1} < 15\%$ 时，形成连续置换型固溶体。若此值在 $15 \sim 30\%$ 时，可以形成有限置换型固溶体。而此值 $> 30\%$ 时，不能形成固溶体。

2、晶体的结构类型

形成连续固溶体的两个组分必须具有完全相同的晶体结构。结构不同最多只能生成有限固溶体。

3、离子的电价因素

只有离子价相同或复合替代离子价总和相同时，才可能形成连续置换型固溶体。

4、电负性因素

电负性相近，有利于固溶体的生成。

0008. 从化学组成、相组成考虑，试比较固溶体与化合物、机械混合物的差别。

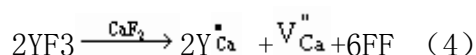
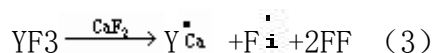
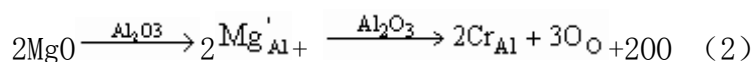
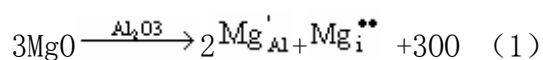
解：从化学组成、相组成考虑，固溶体、化合物和机械混合物的区别以 AO 溶质溶解在 B2O3 溶剂中为例列下表比较之。

比 较	固 溶 体	化 合 物	机 械 混 合
-----	-------	-------	---------

项			物
化学组成	$B_{2-x}A_xO^{3-\frac{x}{2}}$ ($x = 0 \sim 2$)	AB2O4	AO+B2O3
相组成	均匀单相	单相	两相有界面

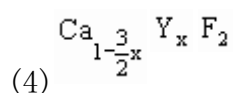
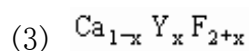
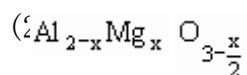
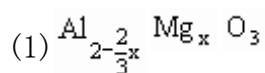
0009. 试写出少量 MgO 掺杂到 Al₂O₃ 中和少量 YF₃ 掺杂到 CaF₂ 中的缺陷方程。(a) 判断方程的合理性。(b) 写出每一方程对应的固溶式。

解:



(a) 书写缺陷方程首先考虑电价平衡, 如方程 (1) 和 (4)。在不等价置换时, $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$; $2Y^{3+} \rightarrow 3Ca^{2+}$ 。这样即可写出一组缺陷方程。其次考虑不等价离子等量置换, 如方程 (2) 和 (3) $2Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$; $Y^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ 。这样又可写出一组缺陷方程。在这两组方程中, 从结晶化学的晶体稳定性考虑, 在离子晶体中除萤石型晶体结构可以产生间隙型固溶体以外, 由于离子晶体中阴离子紧密堆积, 间隙阴离子或阳离子都会破坏晶体的稳定性。因而间隙型缺陷在离子晶体中 (除萤石型) 较少见。上述四个方程以 (2) 和 (3) 较合理。当然正确的判断必须用固溶体密度测定法来决定。

(b)



0010. 对于 MgO、Al₂O₃ 和 Cr₂O₃，其正、负离子半径比分别为 0.47、0.36 和 0.40。Al₂O₃ 和 Cr₂O₃ 形成连续固溶体。（a）这个结果可能吗？为什么？（b）试预计，在 MgO—Cr₂O₃ 系统中的固溶度是有限还是很大？为什么？

解：（a）Al₂O₃ 与 Cr₂O₃ 有可能形成连续固溶体。因为：

$$\textcircled{1} \frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{0.40 - 0.36}{0.40} = 10\% < 15\%$$

②结构类型相同，均属刚玉型结构。

（b）对于 MgO—Cr₂O₃ 系统，结构类型相差较大，前者为 NaCl 型， $\frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{0.47 - 0.4}{0.47} = 14.89\% < 15\%$ ，也不可能形成完全互溶的固溶体，而只能是有限固溶。

0011. 在 Na₂O—SiO₂ 系统及 RO—SiO₂ 系统中随着 SiO₂ 含量的增加，熔体的粘度将升高而表面张力则降低，说明原因。

解：Na₂O—SiO₂ 系统中，SiO₂ 含量增加， η 增大， σ 减小；因为 SiO₂ 含量增加，聚合离子团尺寸增大，迁移阻力增大， η 增大， e/r 减小，相互作用力减小， σ 减小；RO—SiO₂ 系统中，SiO₂ 含量增加， η 增大， σ 减小；因为无 SiO₂ 时 RO—O₂ 系统 η 很低，表面张力大；加入 SiO₂，系统中出现聚合离子团，SiO₂ 增加，聚合离子团尺寸增大，数目增大， η 增大， σ 减小。

0012. 试述石英晶体、石英熔体、Na₂O•2SiO₂ 熔体结构和性质上的区别。

	石英晶体	石英熔体	Na ₂ O•2SiO ₂
结构	[SiO ₄] 按共顶方式对称有规律有序排列，远程有序	基本结构单元 [SiO ₄] 呈架状结构，远程无序	基本结构单元 [SiO ₄] 呈六节环或八节环，远程无序
性质	固体无流动性，熔点高，硬度大，导电性差，结构稳定，化学稳定性好	有流动性， η 大，电导率大，表面张力大	有流动性， η 较石英熔体小，电导率大，表面张力大

0013. 说明在一定温度下同组成的玻璃比晶体具有较高的内能及晶体具有一定的熔点而玻璃体没有固定熔点的原因。

解：玻璃的介稳性：熔体转变为玻璃过程中，是快速冷却，使玻璃在低温下保留了高温时的结构状态，玻璃态是能量的介稳态，有自发放热而转变为晶体的趋势；玻璃无

固定熔点：熔体的结晶过程中，系统必有多个相出现，有固定熔点；熔体向玻璃体转变时，其过程是渐变的，无多个相出现，无固定的熔点，只有一个转化温度范围。

0014. 简述影响熔体粘度的因素？

解：影响熔体粘度的主要因素：温度和熔体的组成。碱性氧化物含量增加，剧烈降低粘度。随温度降低，熔体粘度按指数关系递增。

0015. 试用实验方法鉴别晶体 SiO_2 、 SiO_2 玻璃、硅胶和 SiO_2 熔体。它们的结构有什么不同？

解：利用 X—射线检测。晶体 SiO_2 —质点在三维空间做有规律的排列，各向异性。

SiO_2 熔体—内部结构为架状，近程有序，远程无序。

SiO_2 玻璃—各向同性。

硅胶—疏松多孔。

0016. 试比较硅酸盐玻璃与硼酸盐玻璃在结构与性能上的差异。

解：

结构差异：硅酸盐玻璃：石英玻璃是硅酸盐玻璃的基础。石英玻璃是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 以顶角相连而组成的三维架状结构。由于 Si—O—Si 键角变动范围大，使石英玻璃中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体排列成无规则网络结构。 SiO_2 是硅酸盐玻璃中的主要氧化物。

硼酸盐玻璃：B 和 O 交替排列的平面六角环的 B—O 集团是硼酸盐玻璃的重要基元，这些环通过 B—O—B 链连成三维网络。 B_2O_3 是网络形成剂。这种连环结构与石英玻璃硅氧四面体的不规则网络不同，任何 O—B 三角体的周围空间并不完全被临接的三角体所填充，两个原子接近的可能性较小。

性能差异：硅酸盐玻璃：试剂和气体介质化学稳定性好、硬度高、生产方法简单等优点。

硼酸盐玻璃：硼酸盐玻璃有某些优异的特性。例如：硼酐是唯一能用以制造有吸收慢中子的氧化物玻璃；氧化硼玻璃的转化温度比硅酸盐玻璃低得多；硼对中子射线的灵敏度高，硼酸盐玻璃作为原子反应堆的窗口对材料起屏蔽中子射线的作用。

0017. 网络外体(如 Na_2O)加到 SiO_2 熔体中，使氧硅比增加，当 $\text{O}/\text{Si} \approx 2.5 \sim 3$ 时，即达到形成玻璃的极限， $\text{O}/\text{Si} > 3$ 时，则不能形成玻璃，为什么？

解：在熔体结构中，O/Si 比值对应着一定的聚集负离子团结构，如当 O/Si 比值为 2 时，熔体中含有大小不等的歪扭的 $[\text{SiO}_2]_n$ 聚集团（即石英玻璃熔体）；随着 O/Si 比值的增加，硅氧负离子集团不断变小，当 O/Si 比值增至 4 时，硅-氧负离子集团全部拆散成为分立状的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ，这就很难形成玻璃。

0014. 解释硼酸盐玻璃的硼反常现象？

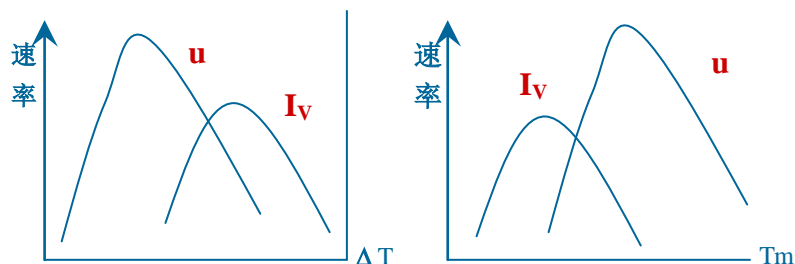
解：硼反常现象：随着 Na_2O (R_2O) 含量的增加，桥氧数增大，热膨胀系数逐渐下降。当 Na_2O 含量达到 15%—16% 时，桥氧又开始减少，热膨胀系数重新上升，这种反常现象就是硼反常现象。

硼反常现象原因：当数量不多的碱金属氧化物同 B_2O_3 一起熔融时，碱金属所提供的氧不像熔融 SiO_2 玻璃中作为非桥氧出现在结构中，而是使硼转变为由桥氧组成的硼氧四面体。致使 B_2O_3 玻璃从原来二度空间层状结构部分转变为三度空间的架状结构，从而加强了网络结构，并使玻璃的各种物理性能变好。这与相同条件下的硅酸盐玻璃性能随碱金属或碱土金属加入量的变化规律相反。

0018. 试述微晶学说与无规则网络学说的主要观点，并比较两种学说在解释玻璃结构上的共同点和分歧。

解：微晶学说：玻璃结构是一种不连续的原子集合体，即无数“晶子”分散在无定形介质中；“晶子”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成，可以是独立原子团或一定组成的化合物和固溶体等微晶多相体，与该玻璃物系的相平衡有关；“晶子”不同于一般微晶，而是带有晶格极度变形的微小有序区域，在“晶子”中心质点排列较有规律，愈远离中心则变形程度愈大；从“晶子”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界限。无规则网络学说：玻璃的结构与相应的晶体结构相似，同样形成连续的三维空间网络结构。但玻璃的网络与晶体的网络不同，玻璃的网络是不规则的、非周期性的，因此玻璃的内能比晶体的内能要大。由于玻璃的强度与晶体的强度属于同一个数量级，玻璃的内能与相应晶体的内能相差并不多，因此它们的结构单元（四面体或三角体）应是相同的，不同之处在与排列的周期性。微晶学说强调了玻璃结构的不均匀性、不连续性及有序性等方面特征，成功地解释了玻璃折射率在加热过程中的突变现象。网络学说强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面结构特征。

0019. 在硅酸盐熔体析晶的成核速率、生长速率随 ΔT 变化的关系图中，标出哪一条曲线代表成核速率，哪一条曲线代表生长速率？为什么？



原因：低温熔体粘度大，质点移动困难易聚结在一起而成核，即低温有利于成核；
高温熔体粘度小，质点移动速率大，晶核易相遇形成
大的晶核而长大，即高温有利于生长。

0020. 什么叫表面张力和表面能？在固态下和液态下这两者有何差别？

解：表面张力：垂直作用在单位长度线段上的表面紧缩力或将物体表面增大一个单位所需作的功； $\sigma = \text{力} / \text{总长度}$ N/m

表面能：恒温、恒压、恒组成情况下，可逆地增加物系表面积须对物质所做的非体积功称为表面能； $\text{J/m}^2 = \text{N/m}$

液体：不能承受剪应力，外力所做的功表现为表面积的扩展，因为表面张力与表面能数量是相同的；

固体：能承受剪切应力，外力的作用表现为表面积的增加和部分的塑性形变，表面张力与表面能不等。

0021. 一般说来，同一种物质，其固体的表面能要比液体的表面能大，试说明原因。

解：同一种物质，其液体固体的表面结构不同，液体分子可自由移动，总是通过形成球形表面来降低其表面能；固体则不能，固体质点不能自由移动，只能通过表面质点的极化、变形、重排来降低系统的表面能，固体表面处于高能量状态（由于表面力的存在）。

0022. 影响湿润的因素有那些？

解：(1) 固体表面粗糙度 当真实接触角 θ 小于 90° 时，粗糙度越大，表面接触角越小，就越容易湿润；当 θ 大于 90° ，则粗糙度越大，越不利于湿润。(2) 吸附膜 吸附膜的存在使接触角增大，起着阻碍作用。

0023. 说明吸附的本质？

解：吸附是固体表面力场与吸附分子发出的力场相互作用的结果，它是发生在固体上的。根据相互作用力的性质不同，可分为物理吸附和化学吸附两种。

物理吸附：由分子间引力引起的，这时吸附物分子与吸附剂晶格可看作是两个分立的系统。

化学吸附：伴随有电子转移的键合过程，这时应把吸附分子与吸附剂晶格作为一个统一的系统来处理。

0024. 试说明晶粒之间的晶界应力的对晶体性能的影响？

解：两种不同热膨胀系数的晶相，在高温燃烧时，两个相完全密合接触，处于一种无应力状态，但当它们冷却时，由于热膨胀系数不同，收缩不同，晶界中就会存在应力。晶界中的应力大则有可能在晶界上出现裂纹，甚至使多晶体破裂，小则保持在晶界内。

0025. 从 SiO_2 的多晶转变现象说明硅酸盐制品中为什么经常出现介稳态晶相？

解：在 573°C 以下的低温， SiO_2 的稳定晶型为 β —石英，加热至 573°C 转变为高温型的 α —石英，这种转变较快；冷却时在同一温度下以同样的速度发生逆转变。如果加热速度过快，则 α —石英过热而在 1600°C 时熔融。如果加热速度很慢，则在 870°C 转变为 α —鳞石英。 α —鳞石英在加热较快时，过热到 1670°C 时熔融。当缓慢冷却时，在 870°C 仍可逆地转变为 α —石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在 163°C 转变为介稳态的 β —鳞石英，在 117°C 转变为介稳态的 γ —鳞石英。加热时 γ —鳞石英仍在原转变温度以同样的速度先后转变为 β —鳞石英和 α —鳞石英。 α —鳞石英缓慢加热，在 1470°C 时转变为 α —方石英，继续加热到 1713°C 熔融。当缓慢冷却时，在 1470°C 时可逆地转变为 α —鳞石英；当迅速冷却时，沿虚线过冷，在 $180\sim 270^\circ\text{C}$ 转变为介稳状态的 β —方石英；当加热 β —方石英仍在 $180\sim 270^\circ\text{C}$ 迅速转变为稳定状态的 α —方石英。熔融状态的 SiO_2 由于粘度很大，冷却时往往成为过冷的液相——石英玻璃。虽然它是介稳态，由于粘度很大在常温下可以长期不变。如果在 1000°C 以上持久加热，也会产生析晶。熔融状态的 SiO_2 ，只有极其缓慢的冷却，才会在 1713°C 可逆地转变为 α —方石英。对 SiO_2 的相图进行分析发现， SiO_2 的所有处于介稳状态的熔体的饱和蒸汽压都比相同温度范围内处于热力学稳定态的熔体的饱和蒸汽压高。而理论和实践证明，在给定的温度范围，具有最小蒸汽压的相一定是最稳定的相。所以由于晶型转变速度不同，在不同的加热或冷却速率下，硅酸盐制品中经常出现介稳态晶相。

0026. 今有配料（1）3kg，配料（2）2kg，配料（3）5kg，若将此三配料混合加热至完全熔融，试根据杠杆规则用作图法求熔体的组成。

解：根据题中所给条件，在浓度三角形中找到三个配料组成点的位置。连接配料（1）与配料（2）的组成点，按杠杆规则求其混合后的组成点。再将此点与配料（3）的组成点连接，此连线的中点即为所求的熔体组成点。

0027. 说明影响固相反应的因素？

解：反应物化学组成与结构的影响；颗粒度和分布影响；反应温度、压力、气氛影响；矿化剂的影响。

0028. 为什么在成核—生成机理相变中，要有一点过冷或过热才能发生相变？什么情况下需过冷，什么情况下需过热，试证明之。

解：由热力学可知，在等温、等压下有 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

在平衡条件下， $\Delta G = 0$ ，则有 $\Delta H - T_0\Delta S = 0$ $\Delta S = \Delta H / T_0$

式中： T_0 是相变的平衡温度； ΔH 为相变热。

若在任意温度 T 的不平衡条件下，则有 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \neq 0$

若 ΔH 与 ΔS 不随温度而变化，将上式代入上式得：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta H / T_0 = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$$

可见，相变过程要自发进行，必须有 $\Delta G < 0$ ，则 $\Delta H\Delta T / T_0 < 0$ 。

若相变过程放热（如凝聚、结晶等） $\Delta H < 0$ 。要使 $\Delta G < 0$ ，必须有 $\Delta T > 0$ ， $\Delta T = T_0 - T > 0$ ，即 $T_0 > T$ ，这表明系统必须“过冷”。

若相变过程吸热（如蒸发、熔融等） $\Delta H > 0$ ，要满足 $\Delta G < 0$ 这一条件则必须 $\Delta T < 0$ ，即 $T_0 < T$ ，这表明系统要自发相变则必须“过热”。

0029. 叙述硅酸盐晶体结构分类原则及各种类型的特点，并举一例说明之。

解：硅酸盐矿物按照硅氧四面体的连接方式进行分类，具体类型见下表。

结构类型	共用氧数	形状	络阴离子	氧硅比	实例
岛状	0	四面体	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	4	镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$
组群状	1~2	六节环	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	123.5~3	绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$

链状	2~3	单链	[Si ₂ O ₆] ⁴⁻	3~2.5	透辉石 CaMg[Si ₂ O ₆]
层状	3	平面层	[Si ₄ O ₁₀] ⁴⁻	2.5	滑石 Mg ₃ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂
架状	4	骨架	[SiO ₂]	2	石英 SiO ₂

0030. (a) 什么叫阳离子交换?

答: 在粘土矿物中, 如果[AlO₆]层中部分 Al³⁺被 Mg²⁺、Fe²⁺代替时, 一些水化阳离子 (如 Na⁺、Ca²⁺等) 进入层间, 来平衡多余的负电荷, 在一定条件下这些阳离子可以被其它阳离子交换, 这种现象称为阳离子交换。

0031. 从结构上说明高岭石、蒙脱石阳离子交换容量差异的原因。

答: 高岭石的阳离子交换容量较小, 而蒙脱石的阳离子交换容量较大。因为高岭石是 1:1 型结构, 单网层与单网层之间以氢键相连, 氢键强于范氏键, 水化阳离子不易进入层间, 因此阳离子交换容量较小。而蒙脱石是为 2:1 型结构, 复网层间以范氏键相连, 层间联系较弱, 水化阳离子容易进入复网层间以平衡多余的负电荷, 因此蒙脱石的阳离子交换容量较大。

0032. 比较蒙脱石、伊利石同晶取代的不同, 说明在平衡负电荷时为什么前者以水化阳离子形式进入结构单元层, 而后者以配位阳离子形式进入结构单元层。

答: 蒙脱石和伊利石均为 2:1 型结构。但是, 蒙脱石的铝氧八面体层中大约有 1/3 的 Al³⁺被 Mg²⁺所取代, 平衡电荷的水化阳离子半径大, 而且水化阳离子与负电荷之间距离远, 覆网层之间的结合力弱, 所以进入层间位置。伊利石的硅氧四面体层中约 1/6 的 Si⁴⁺被 Al³⁺所取代, K⁺进入复网层间以平衡多余的负电荷, K⁺位于上下二层硅氧层的六边形网络的中心, 构成[KO₁₂], K⁺与硅氧层中的负电荷距离近, 结合力较强, 因此以配位离子形式进入结构单元。

0033. 同为碱土金属阳离子 Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺, 其卤化物 BeF₂ 和 SiO₂ 结构同, MgF₂ 与 TiO₂ (金红石型) 结构同, CaF₂ 则有萤石型结构, 分析其原因。

答: 碱土金属离子 Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺, 随着原子序数的增大, 离子半径逐渐增大, 极化性能变化不大。当阴离子同为 F⁻时, 使得其 r⁺/r⁻增大, 配位数增大, 由 BeF₂ 的 4 配位到 MgF₂ 的 6 配位, 再到 CaF₂ 的 8 配位。

0034. 金刚石结构中 C 原子按面心立方排列, 为什么其堆积系数仅为 34%。

答：为了分析晶体结构方便起见，金刚石结构中 C 原子可以看成按面心立方排列。但实际上由于 C 原子之间是共价键，具有方向性和饱和性，每个 C 原子只与 4 个 C 原子形成价键（紧密相邻），所以并没有达到紧密堆积（紧密堆积时每个原子同时与 12 个原子紧密相邻），其晶体结构内部存在很多空隙。所以其堆积系数仅为 34%，远远小于紧密堆积的 74.05%。

0035. MgO 和 CaO 同属 NaCl 型结构，而它们与水作用时则 CaO 要比 MgO 活泼，试解释之。

解： $r_{Mg^{2+}}$ 与 $r_{Ca^{2+}}$ 不同， $r_{Ca^{2+}} > r_{Mg^{2+}}$ ，使 CaO 结构较 MgO 疏松，H₂O 易于进入，所以活泼。

0036. 下列硅酸盐矿物各属何种结构类型： $Mg_2[SiO_4]$ ， $K[AlSi_3O_8]$ ， $CaMg[Si_2O_6]$ ， $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ ， $Ca_2Al[AlSi_7O_{20}]$ 。

解：岛状；架状；单链；层状（复网）；组群（双四面体）。

0037. 石棉矿如透闪石 $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}](OH)_2$ 具有纤维状结晶习性，而滑石 $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ 却具有片状结晶习性，试解释之。

解：透闪石双链结构，链内的 Si-O 键要比链间的 Ca-O、Mg-O 键强很多，所以很容易沿链间结合力较弱处劈裂成为纤维状；滑石复网层结构，复网层由两个 $[SiO_4]$ 层和中间的水镁石层结构构成，复网层与复网层之间靠较弱的分之间作用力联系，因分子间力弱，所以易沿分子间力联系处解理成片状。

0038. 石墨、滑石和高岭石具有层状结构，说明它们结构的区别及由此引起的性质上的差异。

解：石墨中同层 C 原子进行 SP² 杂化，形成大 π 键，每一层都是六边形网状结构。由于间隙较大，电子可在同层中运动，可以导电，层间分子间力作用，所以石墨比较软。

0039. 在硅酸盐晶体中， Al^{3+} 为什么能部分置换硅氧骨架中的 Si^{4+} ；(2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 后，对硅酸盐组成有何影响？ (3)用电价规则说明 Al^{3+} 置换骨架中的 Si^{4+} 时，通常不超过一半，否则将使结构不稳定。

解：(1) Al^{3+} 可与 O^{2-} 形成 $[AlO_4]^{5-}$ ； Al^{3+} 与 Si^{4+} 处于第二周期，性质类似，易于进入硅酸盐晶体结构中，与 Si^{4+} 发生同晶取代，由于鲍林规则，只能部分取代；(2) Al^{3+} 置换 Si^{4+} 是部分取代， Al^{3+} 取代 Si^{4+} 时，结构单元 $[AlSiO_4][AlSiO_5]$ ，失去了电

中性，有过剩的负电荷，为了保持电中性，将有一些半径较大而电荷较低的阳离子如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 进入结构中；（3）设 Al^{3+} 置换了一半的 Si^{4+} ，则 O^{2-} 与一个 Si^{4+} 一个 Al^{3+} 相连，阳离子静电键强度 $=3/4 \times 1 + 4/4 \times 1 = 7/4$ ， O^{2-} 电荷数为 -2，二者相差为 $1/4$ ，若取代超过一半，二者相差必然 $>1/4$ ，造成结构不稳定。

0040. 举例说明粗糙度对润湿与粘附强度的影响，并说明原因。

答：如水泥与混凝土集料之间，表面愈粗糙，润湿性愈好；陶瓷元件表面被银，必须先将瓷件表面磨平并抛光，才能提高瓷件与银层之间润湿性。

原因：当真实接触角小于 90° 时，粗糙度愈大，就容易润湿；当真实接触角大于 90° 时，则粗糙度愈大，愈不利于润湿。

0041. 试从结构和能量的观点解释为什么 $D_{\text{晶界}} > D_{\text{晶内}}$ ？

答：晶界上质点排列结构不同于内部，较晶体内部疏松，原子排列混乱，存在着许多空位、位错、键变形等缺陷，使之处于应力畸变状态，具有较高能量，质点在晶界迁移所需活化能较晶内为小，扩散系数为大。

0042. 玻璃形成的热力学观点（内部条件）

答：熔体在冷却过程中，会出现三种相变过程：结晶化、玻璃化和分相。熔体在冷却过程中发生何种相变取决于熔体组成和冷却速率。（1）结晶化：有序度不断增加，直到释放全部多余能量而使整个熔体晶化为止。（2）玻璃化：过冷熔体在转变温度 T_g 硬化为固态玻璃的过程。（3）分相：质点迁移过程使熔体内某些组成偏聚，从而形成互不混溶的组成不同的两个玻璃相。（4）比较：玻璃化和分相均没有释放出全部多余的能量，因此与结晶化比较，玻璃化和分相都处于比较能量高的亚稳态。然而由于玻璃与晶体的内能差值不大，故析晶能力比较小，因此这种亚稳态在实际上能够长时间稳定存在。

0043. 杨德尔方程与金斯特林格方程主要差异在于：

答：（1）杨氏模型中假设球形颗粒反应截面积始终不变，而金氏模型中假设反应产物层厚度 x 随时间而向球中心推进。（2）杨氏方程仅适用转化率 < 0.3 ，而金氏方程能适应更大的反应程度，适合转化率 < 0.8 。（3）金氏方程有较好的普遍性，可从其方程本身得到进一步的说明。

0045. 晶粒生长与二次再结晶的区别

答：①前者胚体内晶粒尺寸均匀生长，服从公式 $DL \propto d/f$ ，而后者是个别晶粒异常生长，不服从该公式。②前者是平均尺寸增长，不存在晶核，界面处于平衡状态，界面无应力，而后者的大晶粒界面上有应力存在。③前者气孔都维持在晶界上或晶界交汇处，而后者气孔被包裹到晶核内部。

0046. 写出下列缺陷反应式

1、NaCl 形成肖特基缺陷； 2、AgI 形成弗仑克尔缺陷（Ag⁺进入间隙）；

3、TiO₂ 掺入到 Nb₂O₃ 中，请写出二个合理的方程，并判断可能成立的方程是哪一种？再写出每个方程的固溶体的化学式。

4、NaCl 溶入 CaCl₂ 中形成空位型固溶体。

5、CaCl₂ 溶解到 KCl 中形成间隙固溶体

解：1、 $0 \leftrightarrow V_{Na}^{\cdot} + V_{Cl}^{\cdot}$

2、 $Ag_{Ag} \rightarrow Ag_i^{\cdot} + V_{Ag}^{\cdot}$

3、 $3TiO_2 \xrightarrow{Nb_2O_3} 3TiNb^{\cdot} + VNb^{\cdot\cdot\cdot} + 6O_0$

$Nb_{2-4x}Ti_{3x}O_3$ 可能成立

$2TiO_2 \xrightarrow{Nb_2O_3} 2TiNb^{\cdot} + O_i^{\cdot\cdot} + 3O_0$

$Nb_{2-2x}Ti_{2x}O_{3+x}$

4、 $NaCl \xrightarrow{CaCl_2} NaCa^{\cdot} + Cl_{Cl} + V_{Cl}^{\cdot}$

5、 $CaCl_2 - (2KCl) \rightarrow Cai_{..} + 2Cl_{cl} + 2V_k$,

0047. 分析说明：为什么非均相成核比均相成核更易进行？

解：因为 $\Delta G^{\#}_c = \Delta G_c \cdot f(\theta)$ 并且： $f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^{2/4}$,

当： $\theta = 90^\circ$ 度时， $f(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^{2/4} = (2 + 0)(1 - 0)^{2/4} = 2/4 = 1/2$,

所以： $\Delta G^{\#}_c = \Delta G_c \cdot f(\theta) = 1/2 \cdot \Delta G_c$ ，即：非均相成核所需能量是均相成核的一半，杂质存在有利成核。

0048. 相变过程的推动力：相变推动力为过冷度（过热度）的函数，相平衡理论温度与系统实际温度之差即为相变过程的推动力。

$\Delta G = \Delta H - T \Delta H/T_0 = \Delta H T_0 - T/T_0 = \Delta H \cdot \Delta T/T_0$ 式中： T_0 —相变平衡温度， ΔH —相变热， T —任意温度。

自发反应时： $\Delta G < 0$, 即 $\Delta H - \Delta T/T_0 < 0$

相变放热（凝聚，结晶）： $\Delta H < 0$ 则须： $\Delta T > 0$, $T_0 > T$ ，过冷，即实际温度比理论温度要低，相变才能自发进行。

相变吸热（蒸发，熔融）： $\Delta H > 0$ ， $\Delta T < 0$ ， $T_0 < T$ ，过热。即实际温度比理论温度要高，相变才能自发进行。

0049. 说明斯宾那多分解相变和成核-生长相变的主要区别？

解：组成变-不变；相分布和尺寸有规律-无规律；相颗粒高度连续性非球型-连续性差的球型

0050. 什么是马氏体相变？说明其相变的特点？

钢淬火时得到的一种高硬度结构的变化过程。

特点：具有剪切均匀整齐性、不发生原子扩散、相变速度快可达声速、相变有一定范围。

0051. 说明影响烧结的因素？

解：1、粉末的粒度。细颗粒增加了烧结推动力，缩短原子扩散距离，提高颗粒在液相中的溶解度，从而导致烧结过程的加速。2、外加剂的作用。在固相烧结中，有少量外加剂可与主晶相形成固溶体，促进缺陷增加，在液相烧结中，外加剂改变液相的性质（如粘度，组成等），促进烧结。3、烧结温度：晶体中晶格能越大，离子结合也越牢固，离子扩散也越困难，烧结温度越高。保温时间：高温段以体积扩散为主，以短时间为好，低温段为表面扩散为主，低温时间越长，不仅不引起致密化，反而会因表面扩散，改变了气孔的形状而给制品性能带来损害，要尽可能快地从低温升到高温，以创造体积扩散条件。4、气氛的影响：氧化，还原，中性。5、成形压力影响：一般说成型压力越大颗粒间接触越紧密，对烧结越有利。

0052. 在三元系统中，分界曲线有几种，各有什么特点？

答：分界曲线有2种：一致分界曲线，特点是两个固相一致熔融或两个固相一致析出。不一致分界曲线，两个固相一致析出后有一个固相被回析。

0053. 菲克第一定律 $J = -Ddc/dx$ ，菲克第二定律 $dc/dt = Dd^2c/dx^2$ ，应用条件

答：菲克第一定律应用于稳定扩散，菲克第二定律应用于非稳定扩散。

0054. 相变过程的推动力

答：过冷度；过饱和浓度；过饱和蒸汽压。

0055. 在三元系统中，无变量点有三种，分别是什么？

答：最低共熔点；双升点；双降点。

0056. 简述烧结过程的推动力是什么？

答：能量差，压力差，空位差。

0057. 简述固体内粒子的迁移方式有几种？

答：易位，环转位，空位扩散，间隙扩散，推填式。

0058. 说明外加剂对烧结的影响？

答：1) 外加剂与烧结主体形成固溶体使主晶格畸变，缺陷增加，有利结构基元移动而促进烧结。2) 外加剂与烧结主体形成液相，促进烧结。3) 外加剂与烧结主体形成化合物，促进烧结。4) 外加剂阻止多晶转变，促进烧结。

5) 外加剂起扩大烧结范围的作用。

0059. 影响固相反应因素有哪些？

答：1) 反应物化学组成与结构的影响；2) 反应物颗粒度及分布的影响；3) 反应温度、压力、气氛的影响；

4) 矿化剂及其它的影响。

0060. 分析反应颗粒尺寸对加快固相反应的影响。

答：杨德尔方程： $Kt = R_0^2 [1 - (1 - G)^{1/3}]^2$ ；

金斯特林格动力学方程积分式： $Kk \cdot t = (2D \mu C_0 / R_0^2 \rho n) t = 1 - 2/3G - (1 - G)^{2/3}$

公式中： R_0 ——反应物等径球颗粒半径； G ——转化率； Kk ——速度常数； t ——时间；

D ——扩散系数； n ——分子数； C_0 ——初始气体浓度； μ ——分子量； ρ ——产物密度。

由公式可见：速度常数 K 与 R_0 颗粒半径平方成反比，颗粒越小，反应体系比表面积越大，反应界面和扩散截面也相应增加，因此反应速率增大。威尔表面学说：颗粒尺寸减小，键强分布曲线变平，弱键比例增加，故而使反应和扩散能力增强。

0061. SiO_2 熔体中随着 Na_2O 加入量的不同，粘度如何变化，为什么？

答： SiO_2 熔体中加入 Na_2O ，粘度随着 Na_2O 增多，使 O/Si 值上升， m 下降， $[SiO_4]$ 从网络变成孤岛状，粘度迅速下降。

0062. 说明最紧密堆积原理，并说明晶胞中球个数与空隙个数的关系。

答：原理：晶体内质点相互结合是以内能最小为原则，即球体堆积密度越大，系统内能越小。

关系：晶胞内球体个数 n ，四面体个数有 $2n$ 个，八面体有 n 个。

0063. 请说明玻璃形成的热力学和动力学条件。

答：热力学条件：同种物质，玻璃态内能与晶态内能差越小，越易形成玻璃。

动力学条件：形成玻璃要避免析晶，过冷度大，冷却速度快，防止成核并变大。

0064. 为什么气孔弯曲表面会出现过剩空位浓度。

答：与平表面比较，弯曲表面有附加压力。在附加压力作用下，质点易于移出，而出现空位。

0065. 叙述鲍林二规则内容，并举例说明应用。

答：鲍林二规则：在一个稳定的离子化合物结构中，每一个负离子的电价等于或近似等于相邻正离子分配给这个离子的静电键强度总和。譬如： $[\text{MgO}_6]$ 八面体中，Mg 离子分给每一个 O 离子静电键强度为 $S=2/6=1/3$ 。

0066. 弯曲表面的附加压力是如何产生的？数学表达式？

答：产生：弯曲表面上表面张力分力产生附加压力。表达式： $\Delta p=2\gamma/r$ (球形)， $\Delta p=\gamma(1/r_1+1/r_2)$ (非球形)。

0067. 说明影响置换型固溶体形成的因素有哪些？

答：影响因素：(1) 离子尺寸：15%规律：1. $(R_1-R_2)/R_1 > 15\%$ 不连续。2. $< 15\%$ 连续。3. $> 40\%$ 不能形成固溶体。(2) 离子价：电价相同，形成连续固溶体。(3) 晶体结构因素：基质，杂质结构相同，形成连续固溶体。

(4) 场强因素。(5) 电负性：差值小，形成固溶体。差值大形成化合物。

0068. 金属合金是不是金属晶体？

答：通常的金属及合金（除非晶态合金以外）都属于晶体。合金是由不同的合金相组成的，这些合金相具有比纯金属更复杂的结构，而且往往不是完整的晶体，而是存在各种缺陷的晶体。

0069. 在三元相图中讲到的重心法则中的“重心”是不是几何学中三角形的重心？

答：重心法则中的“重心”与几何学中的重心是有区别的。在几何学中，重心位于三条中线的交点，这里的三角形实际上是一个厚度均匀、密度均匀的三角形的板状物。而三元相图水平截面中代表三相平衡区的共轭三角形，在用重心法则计算三个平衡相相对量时被看作是一个无质量的三角形框架，三个相的质量被分别“挂在”三个顶点上，其“重心”就是合金的成分点。

0070. 高分子合金与普通合金（金属）有何区别？又有何特有的用途？

答：从传统上说，合金是指金属合金，即在一种金属元素基础上，加入其他元素，组成具有金属特性的新材料；是由两种或两种以上金属元素，或金属元素与非金属元素，一般通过熔炼而结合在一起并形成具有金属特性的物质。例如黄铜是以铜为基础的铜锌合金，钢铁是以铁为基础的铁碳合金。高分子合金是由两种或两种以上高分子材料构成的复合体系，是由两种或两种以上不同种类的树脂，或者树脂与少量橡胶，或者树脂与少量热塑性弹性体，在熔融状态下，经过共混，由于机械剪切力作用，使部分高聚物断链，再接枝或嵌段，亦或基团与链段交换，从而形成聚合物-聚合物之间的复合新材料，称之为高分子合金。

0071. 点群和空间群有何区别？

答：点群是晶体宏观对称要素组合的所有形式，可将自然界的所有晶体按晶体外形对称不同分为 32 种。空间群是晶体所有对称要素组合的全部形式，可将自然界的所有晶体按晶体格子构造对称不同分为 230 种，这两种都是对晶体进行对称性不同的理论分类体系。

0072. 钛酸钡晶体空间点阵中有几套等同点？分别是哪几套？

答：有 5 套，处于晶胞 8 个顶点的 Ba 是一套，体心 Ti 是一套，处于 6 个面心的 O 分别属于 3 套，一组对面的 2 个 O 是一套，有 3 组对面所以共 3 套。

0073. 部分微晶玻璃也含有金属元素，它与金属玻璃有何区别，和普通玻璃又有何区别阿？如何来制备？

答：微晶玻璃是指将玻璃在一定条件下进行微晶化处理，即先在成核速率最高的条件下生成大量晶核，然后再让晶核适度长大，从而在玻璃中产生数量众多、非常细小、呈弥散分布的微晶。都是以氧化物形式存在，不可能存在金属。如果这种玻璃在还原性气氛中处理，也许会有少许氧化物被还原析出金属。它与金属玻璃（全部是金属原子作无序排列）有着根本区别。普通玻璃一般不存在析晶。

0074. 用氧化钇或氧化铈稳定的氧化锆有何区别？那种体系在常温下能形成稳定立方氧化锆？

答：氧化钇和氧化铈都能固溶到氧化锆中，只要固溶量达到一定数量后都能形成稳定的立方氧化锆。但是前者属于不等价取代，而后者属于等价取代，在固溶体中生成的缺陷不一样，从而造成一系列物理性能也不一样。

0075. 螺位错区别于刃位错的特征是什么？

答：螺型位错具有以下特征：（1）螺型位错无额外半原子面，原子错排是呈轴对称的。（2）根据位错线附近呈螺旋形排列的原子的旋转方向不同，螺型位错可分为右旋和左旋螺型位错。（3）螺型位错线与滑移矢量平行，因此一定是直线，而且位错线的移动方向与晶体滑移方向互相垂直。（4）纯螺型位错的滑移面不是唯一的。凡是包含螺型位错线的平面都可以作为它的滑移面。但实际上，滑移通常是在那些原子密排面上进行。（5）螺型位错线周围的点阵也发生了弹性畸变，但是，只有平行于位错线的切应变而无正应变，即不会引起体积膨胀和收缩，且在垂直于位错线的平面投影上，看不到原子的位移，看不出有缺陷。（6）螺型位错周围的点阵畸变随离位错线距离的增加而急剧减少，故它也是包含几个原子宽度的线缺陷。

0076. 什么是柯肯达尔效应？

答：将一块纯铜和纯镍对焊起来，在焊接面上嵌上几根细钨丝（惰性）作为标记。将试样加热到接近熔点的高温长时间保温，然后冷却。经剥层化学分析发现，经扩散后惰性的钨丝向纯镍一侧移动了一段距离。

0077. 为什么晶体的实际强度远低于其理论强度？

答：这是因为实际晶体的塑性变形是通过局部滑移进行的，所加外力仅需破坏局部区域滑移面两边原子的结合键。而局部区域是有缺陷（位错）的区域，此处原子处于亚稳态，只需很低的外力就能使其离开平衡位置，发生局部滑移。

0078. 试分析离子晶体中，阴离子扩散系数一般都小于阳离子扩散系数的原因？

解：离子晶体一般为阴离子作密堆积，阳离子填充在四面体或八面体空隙中。所以阳离子较易扩散。如果阴离子进行扩散，则要改变晶体堆积方式，阻力大。从而就会拆散离子晶体的结构骨架。

0079. 试从结构和能量的观点解释为什么 $D_{\text{表面}} > D_{\text{晶面}} > D_{\text{晶内}}$

解：固体表面质点在表面力作用下，导致表面质点的极化、变形、重排并引起原来的晶格畸变，表面结构不同于内部，并使表面处于较高的能量状态。晶体的内部质点排列有周期性，每个质点力场是对称的，质点在表面迁移所需活化能较晶体内部小，则相应的扩散系数大。同理，晶界上质点排列方式不同于内部，排列混乱，存在着空位、位错等缺陷，使之处于应力畸变状态，具有较高能量，质点在晶界迁移所需的活化能较晶内小，扩散系数大。但晶界上质点与晶体内部相比，由于晶界上质点受两个晶

粒作用达到平衡态，处于某种过渡的排列方式，其能量较晶体表面质点低，质点迁移阻力较大因而 D 晶界 < D 表面。

0080. 马氏体相变具有什么特征？它和成核—生长机理有何差别？

解：特征：①母相与马氏体之间不改变结晶学方位关系（新相总是沿一定的结晶学面形成，新相与母相之间有严格的取向关系）；②相变时不发生扩散，是一种无扩散相变，马氏体在化学组成上与母体完全相同；③转变速度极快；④马氏体相变过程需要成核驱动力，有开始温度和终了温度。区别：成核—生长过程中存在扩散相变，母相与晶相组成可相同可不同，转变速度较慢，无明显的开始和终了温度。

0081. 何谓均匀成核？何谓不均匀成核？晶核剂对熔体结晶过程的临界晶核半径 r^* 有何影响？

解：均匀成核——在均匀介质中进行，在整体介质中的核化可能性相同，与界面，缺陷无关；

非均匀成核——在异相界面上进行，如容器壁，气泡界面或附着于外加物（杂质或晶核剂）；

$$r^* = \frac{2\gamma_{ls}}{\Delta G_v} \quad \text{晶核剂降低 } \gamma_{ls}, \text{ 因此 } r^* \text{ 下降}$$

0082. 烧结过程是怎样产生的，各阶段的特征是什么？

解：烧结过程是经过成型的固体粉状颗粒在加热到低于熔点温度的温度下，产生颗粒粘结；通过物质传递，使成型体逐渐变成具有一定几何形状和性能的整体过程。

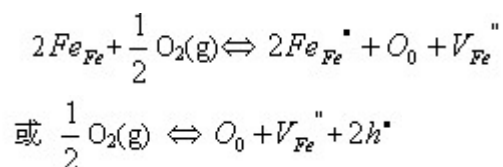
烧结初期：颗粒仅发生重排和键和，颗粒和空隙形状变化很小，颈部相对变化 $x/r < 0.3$ ，线收缩率小于 0.06。

烧结中期：(1) 烧结中期，颈部进一步扩大，颗粒变形较大，气孔由不规则的形状逐渐变成由三个颗粒包围的，近似圆柱形的气孔，且气孔是联通的。(2) 晶界开始移动，颗粒正常长大。与气孔接触的颗粒表面为空位源，质点扩散以体积扩散和晶界扩散为主而扩散到气孔表面，空位返乡扩散而消失。(3) 坯体气孔率降为 5% 左右，收缩达 90%。

烧结末期：(1) 进入烧结末期，气孔封闭，相互孤立，理想情况为四个颗粒包围，近似球状。(2) 晶粒明显长大，只有扩散机理是重要的，质点通过晶界扩散和体积扩散，进入晶界间近似球状的气孔中。(3) 收缩率达 90~100%，密度达理论值的 95% 以上。

0083. (a) 烧结 MgO 时加入少量 FeO, 在氢气氛和氧分压低时都不能促进烧结, 只有在氧分压高的气氛下才促进烧结; (b) 烧结 Al₂O₃ 时, 氢气易促进致密化而氮气妨碍致密化。试分析其原因。

解: (1) 对 FeO, 易形成负离子过剩型非化学计量化合物, 其缺陷反应式为:



另外, 在 MgO 的烧结中是正离子起扩散起控制作用的烧结过程, 因而氧气氛和氧分压较高是有利的。

(2) 烧结氧化铝 Al₂O₃ 时, 由于氢原子半径很小, 扩散系数较大, 易于扩散而有利于闭气孔的清除; 而原子半径大的氮则由于其扩散系数较小难于扩散而阻碍烧结。

0084. 试分析二次再结晶过程对材料性能有何种效应?

解: 二次再结晶发生后, 由于个别晶粒异常长大, 气孔进入晶粒内部, 成为孤立闭气孔, 不易排除, 使烧结速率降低甚至停止, 坯体不再致密; 加之晶粒的晶界上有应力存在, 使其内部易出现隐裂纹, 继续烧结时坯体易膨胀而开裂, 使烧结体的机械, 电学性能下降。

0085. 试就 (a) 推动力来源; (b) 推动力大小; (c) 在陶瓷系统的重要性来区别初次再结晶, 晶粒长大和二次再全结晶。

解:

	初次再结晶	晶粒长大	二次再结晶
推动力来源	基质塑性变形而储存于基质中的能量	晶界过剩的界面能	
推动力大小	小 0.5~1cal/g	较大	很大
在陶瓷系统中重要性	影响不大	关键	尽量避免

0086 简述影响烧结的因素

答: 影响烧结的因素是多方面的。首先**烧结温度、时间和物料粒度**是三个直接的因素。

烧结温度是影响烧结的重要因素。

延长烧结时间一般都会不同程度地促使烧结完成, 但对粘性流动机理的烧结较为明显, 而对体积扩散和表面扩散机理影响较小。然而在烧结后期, 不合理地延长烧结

时间，有时会加剧二次再结晶作用，反而得不到充分致密的制品。

减少物料颗粒度则总表面能增大因而会有效加速烧结，这对于扩散和蒸发-冷凝机理更为突出。

但是，在实际烧结过程中，除了上述这些直接因素外，尚有许多间接的因素，例如通过控制物料的晶体结构、晶界、粒界、颗粒堆积状况和烧结气氛以及引入微量添加物等，以改变烧结条件和物料活性，同样可以有效地影响烧结速度。

一、物料活性的影响

烧结是基于在表面张力作用下的物质迁移而实现的。因此可以通过降低物料粒度来提高活性，但单纯依靠机械粉碎来提高物料分散度是有限度的，并且能量消耗也多。于是开始发展用化学方法来提高物料活性和加速烧结的工艺，即活性烧结。活性氧化物通常是用其相应的盐类热分解制成的。实践表明，采用不同形式的母盐以及热分解条件，对所得氧化物活性有着重影响。

因此，合理选择分解温度很重要，一般说来对于给定的物料有着一个最适宜的热分解温度。温度过高会使结晶度增高、粒径变大、比表面活性下降；温度过低则可能因残留有未分解的母盐而妨碍颗粒的紧密充填和烧结。

二、添加物的影响

实践证明，少量添加物常会明显地改变烧结速度，但对其作用机理的了解还是不充分的。许多试验表明，以下的作用是可能的。

(一)与烧结物形成固溶体 当添加物能与烧结物形成固溶体时，将使晶格畸变而得到活化。故可降低烧结温度，使扩散和烧结速度增大，这对于形成缺位型或间隙型固溶体尤为强烈。

(二)阻止晶型转变 有些氧化物在烧结时发生晶型转变并伴有较大体积效应，这就会使烧结致密化发生困难，并容易引起坯体开裂；这时若能选用适宜的添加物加以抑制，即可促进烧结。

(三)抑制晶粒长大 由于烧结后期晶粒长大，对烧结致密化有重要作用；但若二次再结晶或间断性晶粒长大过快，又会因晶粒变粗、晶界变宽而出现反致密化现象并影响制品的显微结构。这时，可通过加入能抑制晶粒异常长大的添加物来促进致密化进程。

但应指出，由于晶粒成长与烧结的关系较为复杂，正常的晶粒长大是有益的，

要抑制的只是二次再结晶引起的异常晶粒长大；因此并不是能抑制晶粒长大的添加物都会有助于烧结。

(四)产生液相 已经指出，烧结时若有适当的液相，往往会大大促进颗粒重排和传质过程。添加物的另一作用机理，就在于能在较低温度下产生液相以促进烧结。液相的出现，可能是添加物本身熔点较低；也可能与烧结物形成多元低共熔物。

三、气氛的影响

实际生产中常可以现，有些物料的烧结过程对气体介质十分敏感。气氛不仅影响物料本身的烧结，也会影响各添加物的效果。为此常需进行相应的气氛控制。

气氛对烧结的影响是复杂的。同一种气体介质对于不同物料的烧结，往往表现出不同的甚至相反的效果，然而就作用机理而言，不外乎是物理的和化学的两方面的作用。

(一)物理作用 在烧结后期，坯体中孤立闭气孔逐渐缩小，压力增大，逐步抵消了作为烧结推动力的表面张力作用，烧结趋于缓慢，使得在通常条件下难于达到完全烧结。这时继续致密化除了由气孔表面过剩空位的扩散外，闭气孔中的气体在固体中的溶解和扩散等过程起着重要作用。

(二)化学作用 主要表现在气体介质与烧结物之间的化学反应。在氧气气氛中，由于氧被烧结物表面吸附或发生化学作用，使晶体表面形成正离子缺位型的非化学计量化合物，正离子空位增加，扩散和烧结被加速，同时使闭气孔中的氧可能直接进入晶格，并和 O^{2-} 空位一样沿表面进行扩散。故凡是正离子扩散起控制作用的烧结过程，氧气气氛和氧分压较高是有利的。

四、压力的影响

外压对烧结的影响主要表现在两个方面：生坯成型压力和烧结时的外加压力（热压）。从烧结和固相反应机理容易理解，成形压力增大，坯体中颗粒堆积就较紧密、接触面积增大，烧结被加速。与此相比，热压的作用是更为重要的。

0087 简述固相反应的影响因素

解：1、反应物化学组成的影响

化学组成是影响固相反应的内因，是决定反应方向和速度的重要条件。

从热力学角度看，在一定温度、压力条件下，反应自发能进行的方向是自由焓减少（ $\Delta G < 0$ ）的过程，而且的负值愈大，该过程的推动力也愈大，沿该方向反应的几

率也大。从结构角度看，反应物中质点间的作用键愈大，则可动性和反应能力愈小，反之亦然。

其次，在同一反应系统中，固相反应速度还与各反应物间的比例有关。如果颗粒相同的 A 和 B 反应生成物 AB，若改变 A 与 B 比例会改变产物层温度、反应物表面积和扩散截面积的大小，从而影响反应速度。例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量，则产物层厚度变薄，相应的反应速度也增加。

当反应混合物中加入少量矿化剂（也可能是由存在于原料中的杂质引起的），则常会对反应产生特殊的作用。表 2 列出少量 NaCl 可使不同颗粒尺寸 NaCO₃ 与 Fe₂O₃ 反应的加速作用。

2、反应物颗粒及均匀性的影响

颗粒尺寸大小主要是通过以下途径对固相反应起影响的。1) 物料颗粒尺寸愈小，比表面积愈大，反应界面和扩散截面增加，反应产物层厚度减少，使反应速度增大。

2) 同一反应物系由于物料尺寸不同，反应速度可能会属于不同动力学范围控制。

3、反应温度的影响

温度是影响固相反应速度达到重要外部条件。一般随温度升高，质点热运动动能增大，反应能力和扩散能力增强。对于化学反应，因其速度常数 $k = k_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$ 。因此，温度对化学反应的加速作用一般也比对扩散过程为大。

4、压力和气氛的影响

对不同反应类型，压力的影响也不同。在两相间的反应中，增大压力有助于颗粒的接触面积，加速物质传递过程，使反应速度增加。但对于有液、气相参与达到反应中，扩散过程主要不是通过固体粒子的直接接触实现的。因此提高压力有时并不表现出积极作用，甚至会适得其反。

5、反应物活性的影响

实践证明，同一物质处于不同结构状态时其反应活性差异甚大。一般说来，晶格能愈高、结构愈完整和稳定的，其反应活性也低。因此，对于难熔氧化物间的反应和烧结往往是困难的。为此通常采用具有高活性的活性固体作为原料。

根据海德华定律，即物质在转变温度附近质点可动性显著增大、晶格松懈和活化的原理，工艺上可以利用多晶转变伴随的晶格重排来活化晶格；或是利用热分解反

应和脱水反应形式具有较大比表面和晶格缺陷的初生态或无定形物质等措施提高反应活性。

五、计算题与证明

0001. 一个立方晶系晶胞中，一晶面在晶轴 X、Y、Z 上的截距分别为 $2a$ 、 $1/2a$ 、 $2/3a$ ，求此晶面的晶面指数。

解答：在 X、Y、Z 轴上的截距系数：2、1/2、2/3。

截距系数的倒数比为 $1/2 : 2 : 3/2 = 1 : 4 : 3$

晶面指数为：(143)

0002. 一个四方晶系晶体的晶面，在 X、Y、Z 轴上的截距分别为 $3a$ 、 $4a$ 、 $6c$ ，求该晶面的晶面指数。

解答：此晶面与 X、Y、Z 轴的截距系数分别为 3、4、6，其倒数之比为

$1/3 : 1/4 : 1/6 = 4 : 3 : 2$ ，因此，该晶面的晶面指数为 (432)

0003. 一晶面在 x、y、z 轴上的截距分别为 $2a$ 、 $3b$ 、 $6c$ ，求出该晶面的米勒指数；

解答：(1) $h:k:l = 1/2 : 1/3 : 1/6 = 3:2:1$ ， \therefore 该晶面的米勒指数为 (321)；

0004. 一晶面在 x、y、z 轴上的截距分别为 $a/3$ 、 $b/2$ 、 c ，求出该晶面的米勒指数。

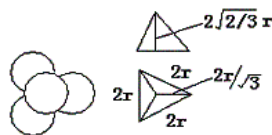
解答：(321)

0005. 试证明等径球体六方紧密堆积的六方晶胞的轴比 $c/a \approx 1.633$ 。

证明：六方紧密堆积的晶胞中，a 轴上两个球直接相邻， $a_0 = 2r$ ；c 轴方向上，中间的一个球分别与上、下各三个球紧密接触，形成四面体，如图所示：

$$c_0 / 2 \sqrt{(2r)^2 - (2r/\sqrt{3})^2} = 2\sqrt{2/3}r$$

$$c_0 / a_0 = 4\sqrt{2/3}r / 2r = 2\sqrt{2/3} = 1.633$$



六方紧密堆积晶胞中有关尺寸关系示意图

0006. 证明等径圆球面心立方最密堆积的空隙率为 25.9%；

解答：设球半径为 a ，则球的体积为 $4/3 \pi a^3$ ，求的 $z=4$ ，则球的总体积（晶胞）

$4 \times 4/3 \pi a^3$ ，立方体晶胞体积： $(2\sqrt{2}a)^3 = 16\sqrt{2}a^3$ ，空间利用率 = 球所占体积 / 空间体积 = 74.1%，空隙率 = $1 - 74.1\% = 25.9\%$ 。

0007. 已知 Mg^{2+} 半径为 0.072nm, O^{2-} 半径为 0.140nm, 计算 MgO 晶体结构的堆积系数与密度。

解答: MgO 为 NaCl 型, O^{2-} 做密堆积, Mg^{2+} 填充空隙。 $r_{\text{O}^{2-}}=0.140\text{nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}}=0.072\text{nm}$, $z=4$, 晶胞中质点体积: $(4/3 \times \pi r_{\text{O}^{2-}}^3 + 4/3 \times \pi r_{\text{Mg}^{2+}}^3) \times 4$, $a=2(r_+ + r_-)$, 晶胞体积= a^3 , 堆积系数=晶胞中 MgO 体积/晶胞体积=68.5%, 密度=晶胞中 MgO 质量/晶胞体积=3.49g/cm³。

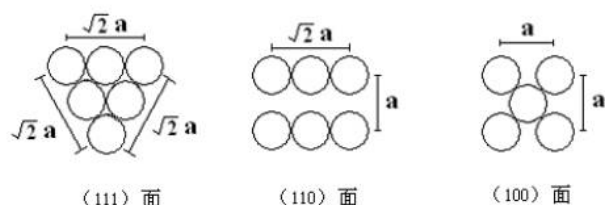
0008. 算一算 CdI_2 晶体中的 I⁻ 及 CaTiO_3 晶体中 O^{2-} 的电价是否饱和。

解: CdI_2 晶体, Cd^{2+} : CN=6, I⁻ 与三个在同一边的 Cd^{2+} 相连; I⁻: CN=3, $\sum_i \frac{Z^+}{\text{CN}} = 1 = |z^-|$, I⁻ 电价饱和; CaTiO_3 晶体, Ca^{2+} : CN=12, Ti^{4+} : CN=6, $\text{O}^{2-}[\text{OTi}_2\text{Ca}]$: CN=6, $\sum_i \frac{Z^+}{\text{CN}} = 2 = |z_{\text{O}^{2-}}^-|$, O^{2-} 电价饱和。

0009. 面排列密度的定义为: 在平面上球体所占的面积分数。(a) 画出 MgO (NaCl 型) 晶体 (111)、(110) 和 (100) 晶面上的原子排布图; (b) 计算这三个晶面的面排列密度。

解答: MgO 晶体中 O^{2-} 做紧密堆积, Mg^{2+} 填充在八面体空隙中。

(a) (111)、(110) 和 (100) 晶面上的氧离子排布情况下图所示。



(b) 在面心立方紧密堆积的单位晶胞中, $a_0 = 2\sqrt{2}r$

(111) 面: 面排列密度= $2\pi r^2 / [(4r)^2 \cdot \sqrt{3}/2/2] = \pi / 2\sqrt{3} = 0.907$

(110) 面: 面排列密度= $2\pi r^2 / [(4r \cdot 2\sqrt{2}r)] = \pi / 4\sqrt{2} = 0.555$

(100) 面: 面排列密度= $2\pi r^2 / [(2\sqrt{2}r)^2] = \pi / 4 = 0.785$

0010. 已知 Mg^{2+} 半径为 0.072nm, O^{2-} 半径为 0.140nm, 计算 MgO 晶体结构的堆积系数与密度。

解答: MgO 为 NaCl 型, O^{2-} 做密堆积, Mg^{2+} 填充空隙。 $r_{\text{O}^{2-}}=0.140\text{nm}$, $r_{\text{Mg}^{2+}}=0.072\text{nm}$, $z=4$, 晶胞中质点体积: $(4/3 \times \pi r_{\text{O}^{2-}}^3 + 4/3 \times \pi r_{\text{Mg}^{2+}}^3) \times 4$, $a=2(r_+ + r_-)$, 晶胞体积= a^3 , 堆积系数=晶胞中 MgO 体积/晶胞体积=68.5%, 密度=晶胞中 MgO 质量/晶胞体积

=3.49g/cm³。

0011. 设原子半径为R，试计算体心立方堆积结构的（100）、（110）、（111）面的面排列密度和晶面族的面间距。

解答：

在体心立方堆积结构中： $a_0 = 4/\sqrt{3}R$

（100）面：面排列密度= $\pi R^2 / (4/\sqrt{3}R)^2 = 3\pi/16 = 0.589$

面间距= $a_0/2 = 2/\sqrt{3}R = 1.155R$

（110）面：面排列密度= $2\pi R^2 / [(4/\sqrt{3}R)(4\sqrt{2/3}R)] = 3\pi/8\sqrt{2} = 0.833$

面间距= $\sqrt{2}a_0/2 = 2\sqrt{2/3}R = 1.633R$

（111）面：面排列密度= $(\pi R^2/2) / [(4\sqrt{2/3}R)^2 \cdot \sqrt{3}/4] = \sqrt{3}\pi/16 = 0.340$

面间距= $\sqrt{3}a_0/2 = 2R$

0012. 临界半径比的定义是：紧密堆积的阴离子恰好互相接触，并与中心的阳离子也恰好接触的条件下，阳离子半径与阴离子半径之比。即每种配位体的阳、阴离子半径比的下限。计算下列配位的临界半径比：（a）立方体配位；（b）八面体配位；（c）四面体配位；（d）三角形配位。

解答：

（1）立方体配位

在立方体的对角线上正、负离子相互接触，在立方体的棱上两个负离子相互接触。因此：

$$(2r_+ + 2r_-)^2 = (2r_-)^2 + [(2r_-)^2 + (2r_-)^2]$$

$$r_+/r_- = (\sqrt{3} - 1) = 0.732$$

（2）八面体配位

在八面体中，中心对称的一对阴离子中心连线上正、负离子相互接触，棱上两个负离子相互接触。因此：

$$(2r_-)^2 + (2r_-)^2 = (2r_- + 2r_+)^2$$

$$r_+/r_- = (\sqrt{2} - 1) = 0.414$$

(3) 四面体配位

在四面体中中心正离子与四个负离子直接接触，四个负离子之间相互接触（中心角 $[180 - 2 \arcsin(1/\sqrt{3})]^\circ = 109.47^\circ$ ）。因此：

$$\text{底面上对角中心线长为： } 2r_- / \sqrt{3}$$

$$\sqrt{(r_- + r_+)^2 - (2r_- / \sqrt{3})^2} = \sqrt{(2r_-)^2 - (2r_- / \sqrt{3})^2} - (r_- + r_+)$$

$$r_+/r_- = [(\sqrt{8/3} - 1)^2 + 1/3] / [2 + 2 \times (\sqrt{8/3} - 1)] = 0.2247$$

(4) 三角体配位

在三角体中，在同一个平面上中心正离子与三个负离子直接接触，三个负离子之间相互接触。因此：

$$(2r_-)^2 = r_-^2 + \left[(r_- + r_+) + \sqrt{(r_- + r_+)^2 - r_-^2} \right]^2$$

$$r_+/r_- = \frac{(\sqrt{3} - 1)^2}{2\sqrt{3}} = 0.1547$$

0013. 一个面心立方紧密堆积的金属晶体，其原子量为 M ，密度是 8.94g/cm^3 。试计算其晶格常数和原子间距。

解答：

根据密度定义，晶格常数

$$a_0 = \sqrt[3]{4M / (6.023 \times 10^{23} \times 8.94)} = 0.906 \times 10^{-8} M^{1/3} (\text{cm}) = 0.0906 M^{1/3} (\text{nm})$$

$$\text{原子间距} = 2r = 2 \times (\sqrt{2}a / 4) = 0.0906 M^{1/3} / \sqrt{2} = 0.0641 M^{1/3} (\text{nm})$$

0014. 计算体心立方、面心立方、密排六方晶胞中的原子数、配位数、堆积系数。

解答：

体心：原子数 2，配位数 8，堆积密度 55.5%；

面心：原子数 4，配位数 6，堆积密度 74.04%；

六方：原子数 6，配位数 6，堆积密度 74.04%。

0015. 试根据原子半径 R 计算面心立方晶胞、六方晶胞、体心立方晶胞的体积。

解答：

面心立方晶胞: $V = a_0^3 = (2\sqrt{2}R)^3 = 16\sqrt{2}R^3$

六方晶胞 (1/3): $V = a_0^2 c \cdot \sqrt{3}/2 = (2R)^2 \cdot (\sqrt{8/3} \cdot 2R) \cdot \sqrt{3}/2 = 8\sqrt{2}R^3$

体心立方晶胞: $V = a_0^3 = (4R/\sqrt{3})^3 = 64/3\sqrt{3}R^3$

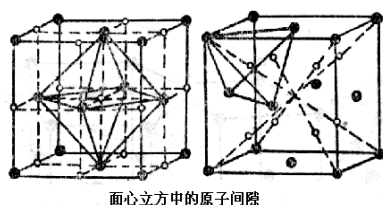
0016. (1) 画出 O₂-作面心立方堆积时, 各四面体空隙和八面体空隙的所在位置 (以一个晶胞为结构基元表示出来)。

(2) 计算四面体空隙数、八面体空隙数与 O₂-数之比。

(3) 根据电价规则, 在下面情况下, 空隙内各需填入何种价数的阳离子, 并对每一种结构举出一个例子。

- (a) 所有四面体空隙位置均填满;
- (b) 所有八面体空隙位置均填满;
- (c) 填满一半四面体空隙位置;
- (d) 填满一半八面体空隙位置

解: (1) 画出 O₂-作面心立方堆积时, 各四面体空隙和八面体空隙的所在位置



(2) n 个等径球最紧密堆积时, 整个系统四面体空隙数为 $2n$ 个, 八面体空隙数为 n 个。O₂-作面心立方堆积时, $Z = 6 \times 1/6 + 6 \times 1/2 = 4$, 所以四面体空隙数/O₂-数 = 2:1, 八面体空隙数/O₂-数 = 1:1;

(3) (a) CN=4, $z+/4 \times 8 = 2$, $z+=1$, Na₂O, Li₂O; (b) CN=6, $z+/6 \times 6 = 2$, $z+=2$, FeO; MnO;

(c) CN=4, $z+/4 \times 4 = 2$, $z+=4$, ZnS, SiC; (d) CN=6, $z+/6 \times 3 = 2$, $z+=4$, MnO₂。

0017. Si 和 Al 原子的相对质量非常接近（分别为 28.09 和 26.98），但是 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的密度相差很大，（分别为 2.65g / cm³, 3.96g / cm³ ）。试计算 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的堆积密度，并用晶体结构及鲍林规则说明密度相差太多的原因。

解：首先计算 SiO₂ 的堆积系数。每中 cm³ 含 SiO₂ 分子数为：

$$\text{SiO}_2 / \text{cm}^3 = \frac{2.65}{(28.09 + 32.0) / (6.03 \times 10^{23})} = 2.64 \times 10^{22} \text{ 个} / \text{cm}^3$$

$$\text{Si}^{4+} / \text{cm}^3 = 2.64 \times 10^{22} \text{ 个} / \text{cm}^3$$

$$\text{O}^{2-} / \text{cm}^3 = 2.64 \times 10^{22} \times 2 = 5.28 \times 10^{22} \text{ 个} / \text{cm}^3$$

每中 cm³ 中 Si⁴⁺ 和 O²⁻ 所占体积为：

$$V_{\text{Si}^{4+}} / \text{cm}^3 = \frac{4}{3} \pi \times 2.64 \times 10^{22} \times (0.26 \times 10^{-7})^3 = 0.00195$$

$$V_{\text{O}^{2-}} / \text{cm}^3 = \frac{4}{3} \pi \times 5.28 \times 10^{22} \times (0.138 \times 10^{-7})^3 = 0.5809$$

SiO₂ 晶体中离子堆积系数 = 0.00195 + 0.5809 = 0.5829 或 58.29%

Al₂O₃ 的堆积系数计算如下：

$$V_{\text{Al}^{3+}} / \text{cm}^3 = \frac{4}{3} \pi \times 4.68 \times 10^{22} \times (0.053 \times 10^{-7})^3 = 0.0292$$

$$V_{\text{O}^{2-}} / \text{cm}^3 = \frac{4}{3} \pi \times 7.02 \times 10^{22} \times (0.14 \times 10^{-7})^3 = 0.8070$$

Al₂O₃ 中离子的堆积系数 = 0.0292 + 0.8070 = 0.8362 或 83.62%

计算中 $r_{\text{Si}^{4+}} = 0.026 \text{ nm}$ $r_{\text{O}^{2-}} = 0.026 \text{ nm}$ (四配位) $r_{\text{Al}^{3+}} = 0.053 \text{ nm}$ $r_{\text{O}^{2-}} = 0.14 \text{ nm}$ (六配位)

由于 Al₂O₃ 的堆积系数 83.62% 大于 SiO₂ 晶体中离子堆积系数，故 Al₂O₃ 密度大于 SiO₂。

从鲍林规则可知，Al₂O₃ 中 Al 与 O 是六配位，Al 填充 O 六方密堆积八面体空隙的 2/3，而 SiO₂ 晶体中，Si 与 O 是四配位，Si 仅填充了四面体空隙的 1/4，Si—O 四面体以顶角相连成骨架结构，堆积疏松，空隙率大，故密度低。

0018. (a) 在 MgO 晶体中，肖特基缺陷的生成能为 6eV，计算在 25℃ 和 1600℃ 时热缺陷的浓度。(b) 如果 MgO 晶体中，含有百万分之一 mol 的 Al₂O₃ 杂质，则在 1600℃

时, MgO 晶体中是热缺陷占优势还是杂质缺陷占优势? 说明原因。

解答:

(a) 根据热缺陷浓度公式:

$$\frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{\Delta G}{2kT} \right)$$

由题意 $\Delta G = 6\text{eV} = 6 \times 1.602 \times 10^{-19} = 9.612 \times 10^{-19}\text{J}$

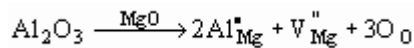
$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$T_1 = 25 + 273 = 298\text{K}$ $T_2 = 1600 + 273 = 1873\text{K}$

$$298\text{K}: \quad \frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298} \right) = 1.92 \times 10^{-51}$$

$$1873\text{K}: \quad \frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{9.612 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1873} \right) = 8 \times 10^{-9}$$

(b) 在 MgO 中加入百万分之一的 Al_2O_3 杂质, 缺陷反应方程为:



此时产生的缺陷为 $[\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]$ 杂质。

而由上式可知: $[\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]$ 杂质

\therefore 当加入 $10^{-6} \text{ Al}_2\text{O}_3$ 时, 杂质缺陷的浓度为

$$[\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]_{\text{杂质}} = [\text{Al}_2\text{O}_3] = 10^{-6}$$

由 (a) 计算结果可知: 在 1873 K, $[\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]_{\text{热}} = 8 \times 10^{-9}$

显然: $[\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]_{\text{杂质}} > [\text{V}_{\text{Mg}}^{\bullet\bullet}]_{\text{热}}$, 所以在 1873 K 时杂质缺陷占优势。

0019. 对某晶体的缺陷测定生成能为 84KJ/mol , 计算该晶体在 1000K 和 1500K 时的缺陷浓度。

解: 根据热缺陷浓度公式: $\frac{n}{N} = \exp \left(-\frac{\Delta G}{2kT} \right)$

由题意 $\Delta G = 84\text{KJ/mol} = 84000\text{J/mol}$

$$\text{则 } \frac{n}{M} = \exp \left(-\frac{\Delta G}{2RT} \right)$$

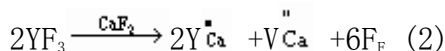
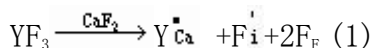
其中 $R=8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$

$$\text{当 } T_1=1000\text{K 时, } \frac{n}{M} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) = \exp\left(-\frac{84000}{2 \times 8.314 \times 1000}\right) = 6.4 \times 10^{-3}$$

$$\text{当 } T_2=1500\text{K 时, } \frac{n}{M} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) = \exp\left(-\frac{84000}{2 \times 8.314 \times 1500}\right) = 3.45 \times 10^{-2}$$

0020. 用 0.2mol YF_3 加入 CaF_2 中形成固溶体, 实验测得固溶体的晶胞参数 $a=0.55\text{nm}$, 测得固溶体密度 $\rho=3.64\text{g/cm}^3$, 试计算说明固溶体的类型? (元素的相对原子质量: $\text{Y}=88.90$; $\text{Ca}=40.08$; $\text{F}=19.00$)

解: YF_3 加入 CaF_2 的缺陷反应方程如下:



方程 (1) 和 (2) 的固溶式: (1) $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (2) $\text{Ca}_{(1-3/2x)}\text{Y}_x\text{F}_2$

按题意 $x=0.2$ 代入上述固溶式得: 间隙型固溶体分子式为 $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{F}_{2.2}$

置换型固溶体分子式为 $\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{F}_2$; 它们的密度分别设为 ρ_1 和 ρ_2 。 CaF_2 是萤石型晶体, 单位晶胞内含有 4 个萤石分子。

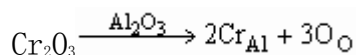
$$\rho_1 = \frac{4 \times 0.8 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times 2.2 / 2 \times 19}{6.02 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} = 3.659 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\rho_2 = \frac{4 \times 0.7 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times 2 / 2 \times 19}{6.02 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} = 3.346 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

由 ρ_1 与 ρ_2 计算值与实测密度 $\rho=3.64\text{g/cm}^3$ 比较, ρ_1 值接近 3.64g/cm^3 , 因此 0.2mol YF_3 加入 CaF_2 中形成间隙型固溶体。

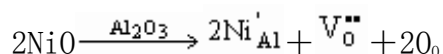
0021. 试写出在下列二种情况, 生成什么缺陷? 缺陷浓度是多少? (a) 在 Al_2O_3 中, 添加 $0.01\text{mol}\%$ 的 Cr_2O_3 , 生成淡红宝石 (b) 在 Al_2O_3 中, 添加 $0.5\text{mol}\%$ 的 NiO , 生成黄宝石。

解: (a) 在 Al_2O_3 中, 添加 $0.01\text{mol}\%$ 的 Cr_2O_3 , 生成淡红宝石的缺陷反应式为:



生成置换式杂质原子点缺陷。其缺陷浓度为: $0.01\% \times \frac{2}{5} = 0.004\% = 4 \times 10^{-3} \%$

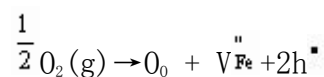
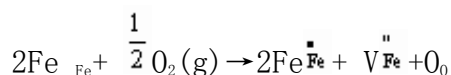
(b) 当添加 $0.5\text{mol}\%$ 的 NiO 在 Al_2O_3 中, 生成黄宝石的缺陷反应式为:



生成置换式的空位点缺陷。其缺陷浓度为： $0.5\% \times \frac{3}{5} = 0.3\%$

0022. 非化学计量缺陷的浓度与周围气氛的性质、压力大小相关，如果增大周围氧气的分压，非化学计量化合物 Fe_{1-x}O 及 Zn_{1+x}O 的密度将发生怎样变化？增大？减少？为什么？

解：（a）非化学计量化合物 Fe_{1-x}O ，是由于正离子空位，引起负离子过剩：



按质量作用定律，平衡常数

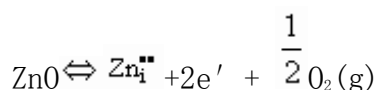
$$K = \frac{[\text{O}_0][\text{V}_{\text{Fe}}^{\bullet\bullet}][\text{h}^{\bullet}]^2}{P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

由此可得

$$[\text{V}_{\text{Fe}}^{\bullet\bullet}] \propto P_{\text{O}_2}^{1/6}$$

即：铁空位的浓度和氧分压的 $1/6$ 次方成正比，故当周围分压增大时，铁空位浓度增加，晶体质量减小，则 Fe_{1-x}O 的密度也将减小。

（b）非化学计量化合物 Zn_{1+x}O ，由于正离子填隙，使金属离子过剩：



根据质量作用定律

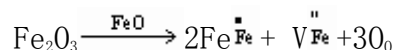
$$K = [\text{Zn}_{\text{i}}^{\bullet\bullet}] [\text{e}']^2 P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

$$\text{得 } [\text{Zn}_{\text{i}}^{\bullet\bullet}] \propto P_{\text{O}_2}^{-1/6}$$

即：间隙离子的浓度与氧分压的 $1/6$ 次方成反比，故增大周围氧分压，间隙离子浓度减小，晶体质量减小，则 Zn_{1+x}O 的密度也将减小。

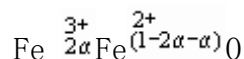
0023. 非化学计量化合物 Fe_xO 中， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}=0.1$ ，求 Fe_xO 中的空位浓度及 x 值。

解：非化学计量化合物 Fe_xO ，可认为是 α (mol) 的 Fe_2O_3 溶入 FeO 中，缺陷反应式为：



$$\alpha \qquad 2\alpha \qquad \alpha$$

此非化学计量化合物的组成为:



$$\text{已知: } \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.1$$

$$\text{则: } \frac{2\alpha}{1-2\alpha-\alpha} = 0.1$$

$$\therefore \alpha = 0.044$$

$$\therefore x = 2\alpha + (1-3\alpha) = 1 - \alpha = 0.956$$

$$\text{又: } \because [\text{V}_{\text{Fe}}^{3+}] = \alpha = 0.044$$

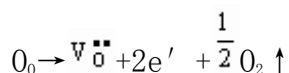
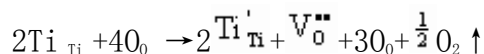
$$\text{正常格点数 } N = 1 + x = 1 + 0.956 = 1.956$$

$$\therefore \text{空位浓度为 } \frac{[\text{V}_{\text{Fe}}^{3+}]}{N} = \frac{0.044}{1.956} = 2.25 \times 10^{-2}$$

0024. 非化学计量氧化物 TiO_{2-x} 的制备强烈依赖于氧分压和温度: (a) 试列出其缺陷反应式。(b) 求其缺陷浓度表达式。

解: 非化学计量氧化物 TiO_{2-x} , 其晶格缺陷属于负离子缺位而使金属离子过剩的类型。

(a) 缺陷反应式为:

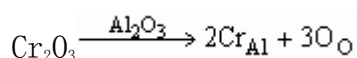
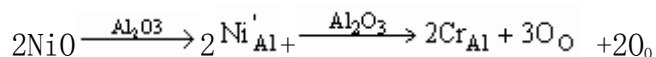


(b) 缺陷浓度表达式:

$$[\text{V}_{\text{O}}''] \propto [\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}$$

0025. 一块金黄色的人造黄玉, 化学分析结果认为, 是在 Al_2O_3 中添加了 0.5mol%NiO 和 0.02mol% Cr_2O_3 。试写出缺陷反应方程(置换型)及化学式。

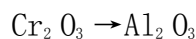
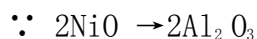
解: NiO 和 Cr_2O_3 固溶入 Al_2O_3 的缺陷反应为:



$$\text{固溶体分子式为: } \text{Al}_{2-x-y} \text{Ni}_x \text{Cr}_y \text{O}_{3-\frac{x}{2}}$$

取 1mol 试样为基准, 则

$$m_{\text{NiO}} = 0.005 ; \quad m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.0002 ; \quad m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1 - 0.005 - 0.0002 = 0.9948$$



\therefore 取代前 Al_2O_3 所占晶格为:

$$0.9948 + 0.005/2 + 0.0002 = 0.9975 \text{ mol } (\text{Al}_2\text{O}_3)$$

取代后各组分所占晶格分别为:

$$\text{Al}_2\text{O}_3: \frac{0.9948}{0.9975} = 0.9973 \text{ mol}$$

$$\text{NiO}: \frac{0.005}{0.9975} = 0.005 \text{ mol}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3: \frac{0.0002}{0.9975} = 0.0002 \text{ mol}$$

\therefore 取代后, 固溶体的分子式为:

$$0.9973 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.005 \text{ NiO} \cdot 0.0002 \text{ Cr}_2\text{O}_3$$

$$\text{或 } \text{Al}_{1.9946}\text{Ni}_{0.005}\text{Cr}_{0.0004}\text{O}_{2.9975}$$

$$\therefore x=0.005, \quad y=0.0004$$

$$1.9946 = 2 - 0.005 - 0.0004 = 2 - x - y$$

$$2.9975 = 3 - \frac{1}{2} \times 0.005 = 3 - \frac{1}{2}x$$

0026. ZnO 是六方晶系, $a=0.3242\text{nm}$, $c=0.5195\text{nm}$, 每个晶胞中含 2 个 ZnO 分子, 测得晶体密度分别为 5.74 , 5.606 g/cm^3 , 求这两种情况下各产生什么型式的固溶体?

解: 六方晶系的晶胞体积

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 3.242^2 \times 5.195 \times 10^{-24} = 4.73 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

在两种密度下晶胞的重量分别为

$$W_1 = d_1 V = 5.74 \times 4.73 \times 10^{-23} = 2.72 \times 10^{-22} (\text{g})$$

$$W_2 = d_2 V = 5.606 \times 4.73 \times 10^{-23} = 2.65 \times 10^{-22} (\text{g})$$

理论上单位晶胞重

$$W = \frac{2M_{\text{Zn}} + 2M_{\text{O}}}{N_0}$$

$$=2.69 \times 10^{-22} \text{ (g)}$$

∴密度是 d_1 时为间隙型固溶体，是 d_2 时为置换型固溶体。

0027. 对于 MgO 、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ，其正、负离子半径比分别为 0.47、0.36 和 0.40。 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 形成连续固溶体。(a) 这个结果可能吗？为什么？(b) 试预计，在 MgO — Cr_2O_3 系统中的固溶度是有限还是很大？为什么？

解：

(a) Al_2O_3 与 Cr_2O_3 有可能形成连续固溶体。因为：

$$\textcircled{1} \quad \frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{0.40 - 0.36}{0.40} = 10\% < 15\%$$

②结构类型相同，均属刚玉型结构。

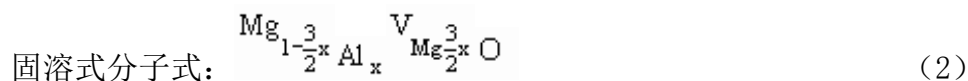
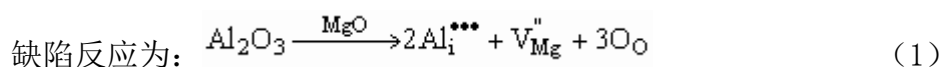
(b) 对于 MgO — Cr_2O_3 系统，由于结构类型相差较大，前者为 NaCl 型，后者为刚

玉型。虽然 $\frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{0.47 - 0.4}{0.47} = 14.89\% < 15\%$ ，也不可能形成完全互溶的固溶体，而只能是有限固溶。

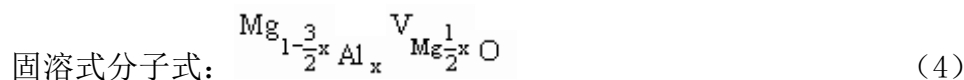
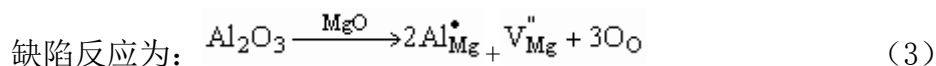
0028. Al_2O_3 在 MgO 中将形成有限固溶体，在低共熔温度 1995°C 时，约有 18wt% Al_2O_3 溶于 MgO 中， MgO 单位晶胞尺寸减小。试预计下列情况下密度的变化。(a) Al^{3+} 为间隙离子，(b) Al^{3+} 为置换离子。

解：

(a) Al^{3+} 为间隙离子：



(b) Al^{3+} 为置换离子：



取 100g 试样为基准：（为摩尔数）

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\frac{18}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}}{\frac{18}{102}} = 0.176 \quad (m \text{ 为摩尔数})$$

$$m_{\text{MgO}} = \frac{\frac{82}{M_{\text{MgO}}}}{\frac{82}{40.3}} = 2.035$$

∴ MgO 中固溶 18%wt 的 Al_2O_3 后的分子式为:

$$2.035 \text{ MgO} \cdot 0.176 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 或 } \text{Mg}_{2.035}\text{Al}_{0.352}\text{O}_{2.563} \quad (5)$$

$$(5) \text{ 式各项除以 } 2.563 \text{ 得 } \text{Mg}_{0.794}\text{Al}_{0.137}\text{O} \quad (6)$$

由 (6) 式得 $x=0.137$ 代入 (2) (4) 式,

$$\text{对 (a) 有 } \text{Mg}_{1-\frac{3}{2} \times 0.137} \text{Al}_{0.137} \text{O} \quad \text{V}_{\text{Mg}\frac{3}{2} \times 0.137} \text{O}$$

$$\text{即 } \text{Mg}_{0.794}\text{Al}_{0.137} \text{O} \quad \text{V}_{\text{Mg}0.206} \text{O}$$

$$(b) \text{ 有 } \text{Mg}_{0.794}\text{Al}_{0.137} \text{O} \quad \text{V}_{\text{Mg}0.069} \text{O}$$

设: 固溶前后晶胞体积不变, 则密度变化为:

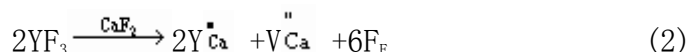
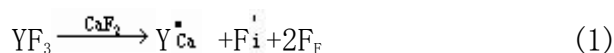
$$\frac{\rho'}{\rho_{\text{MgO}}} = \frac{0.176 M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2.035 M_{\text{MgO}}}{2.563 M_{\text{MgO}}} = \frac{0.176 \times 102 + 2.035 \times 40.3}{2.563 \times 40.3} = 0.968$$

(ρ_{MgO} , ρ' 分别代表固溶前后密度)

所以, 固溶后的密度小于固溶前的密度。

0029. 用 0.2mol YF_3 加入 CaF_2 中形成固溶体, 实验测得固溶体的晶胞参数 $a=0.55\text{nm}$, 测得固溶体密度 $\rho=3.64\text{g/cm}^3$, 试计算说明固溶体的类型? (元素的相对原子质量: $\text{Y}=88.90$; $\text{Ca}=40.08$; $\text{F}=19.00$)

解: YF_3 加入 CaF_2 的缺陷反应方程如下:



方程 (1) 和 (2) 的固溶式: (1) $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (2) $\text{Ca}_{(1-3/2x)}\text{Y}_x\text{F}_2$

按题意 $x=0.2$ 代入上述固溶式得: 间隙型固溶体分子式为 $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{F}_{2.2}$

置换型固溶体分子式为 $\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{F}_2$; 它们的密度分别设为 ρ_1 和 ρ_2 。 CaF_2 是萤石型晶体, 单位晶胞内含有 4 个萤石分子。

$$\rho_1 = \frac{4 \times 0.8 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times 2.2 / 2 \times 19}{6.02 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} = 3.659 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\rho_2 = \frac{4 \times 0.7 \times 40.08 + 4 \times 0.2 \times 88.9 + 8 \times 2 / 2 \times 19}{6.02 \times 10^{23} \times (0.55 \times 10^{-7})^3} = 3.346 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

由 ρ_1 与 ρ_2 计算值与实测密度 $\rho = 3.64 \text{ g/cm}^3$ 比较, ρ_1 值接近 3.64 g/cm^3 , 因此 0.2 mol YF_3 加入 CaF_2 中形成间隙型固溶体。

0030. 某熔体粘度在 727°C 时是 108 泊, 1156°C 时是 104 泊, 要获得粘度为 107 泊的熔体, 要加热到什么温度?

解: 根据 $\ln \eta = A + B/T$,

$$727^\circ\text{C 时, } \eta = 108 \text{ P,}$$

$$1156^\circ\text{C 时, } \eta = 104 \text{ P,}$$

$$\therefore A = -5.32, B = 13324,$$

$$\text{当 } \eta = 10^7 \text{ P 时, 则 } t = 80^\circ\text{C}.$$

0031. 某窗玻璃含 $14\text{Na}_2\text{O}-14\text{CaO}-72\text{SiO}_2$ (重量百分数), 求非桥氧百分数。

化成 mol 百分数, $8\text{Na}_2\text{O}-14\text{CaO}-78\text{SiO}_2$

$$R = \frac{8 + 14 + 78 \times 2}{78} = 2.28 = \frac{\text{全部氧离子}}{\text{全部网络形成离子数}}$$

$$\text{平均非桥氧数: } x = 2R - z, \text{ 平均桥氧数: } y = 2z - 2R, \text{ 非桥氧百分含量} = \frac{x}{x + y/2}$$

0032. SiO_2 熔体的粘度在 1000°C 时为 10^{15} dpa. s , 在 1400°C 时为 10^8 dpa. s , 玻璃粘滞的活化能是多少? 上述数据为恒压下取得, 若在恒容下获得, 你认为活化能会改变吗? 为什么?

解: (a) 对 $\eta = \eta_0 \exp(\Delta E/kT)$ 取对数得:

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \Delta E/kT$$

$$\text{令 } A = \ln \eta_0$$

$$B = \Delta E/k$$

$$\text{则 } \ln \eta = A + B/T$$

将 η 、 T 值代入上式

$$\ln 10^{15} = A + \frac{B}{1273}$$

$$\ln 10^8 = A + \frac{B}{1673}$$

$$\text{解之得: } A = -32.88 \quad B = 85828$$

活化能 $\Delta E = Bk = 85828 \times 1.38 \times 10^{-23} = 1.18 \times 10^{-18} \text{ (J/个)}$

粘滞的活化能 $= 1.18 \times 10^{-18} \times 6.02 \times 10^{23} = 710.3 \text{ kJ/mol}$

(b) 上述数据是在恒压下取得，在恒容下，预计活化能会有所不同。因为恒容时熔体所受压力应增加，这将使其粘度增大，从而改变了活化能值。

0033. 玻璃的组成是 13wt%Na₂O、13wt%CaO、74wt%SiO₂，计算非桥氧分数。

解：玻璃组成

	Na ₂ O	CaO	SiO ₂
wt%	13	13	74
mol	0.21	0.23	1.23
mol%	12.6	13.8/	73.6

$$R = \frac{O}{Si} = \frac{12.6 + 13.8 + 73.6 \times 2}{73.6} = 2.36 \quad Z = 4 \quad X = 2R - Z = 2 \times 2.36 - 4 = 0.72$$

$$Y = Z - X = 4 - 0.72 = 3.28 \quad \text{非桥氧数} \% = \frac{X}{X + Y/2} = \frac{0.72}{0.72 + 3.28/2} = 30.5\%$$

0034. 有两种不同配比的玻璃其组成如下：

序	号	Na ₂ O (wt%)	Al ₂ O ₃ (wt%)
SiO ₂ (wt%)			
1	8	12	
80			
2	12	8	
80			

解：玻璃组成：

序	号	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
SiO ₂			
wt%		mol%	wt%
wt%	mol%		mol%
1	8	8.18	12
80	84.3		7.48
2	12	12.1	8
			4.87

对 1[#] 玻璃, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8.18/7.48 > 1$ $\therefore \text{Al}^{3+}$ 被视为网络形成离子, $Z=4$

$$R = \frac{8.18 + 7.48 \times 3 + 84.3 \times 2}{2 \times 7.48 + 84.3} = 2.007 \quad Y = 2Z - 2R = 2(4 - 2.007) = 3.986$$

对 2[#] 玻璃, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12.1/4.87 > 1$ $\therefore \text{Al}^{3+}$ 被视为网络形成离子, $Z=4$

$$R = \frac{12.1 + 4.87 \times 3 + 83.03 \times 2}{83.03 + 4.87 \times 2} = 2.078$$

$$X = 2R - Z = 2 \times 2.078 - 4 = 0.156 \quad Y = Z - X = 4 - 0.156 = 3.844$$

讨论: 1[#] 玻璃 $Y_1 = 3.986$, 2[#] 玻璃 $Y_2 = 3.844$

即有: $Y_1 > Y_2$, 所以在高温下 1[#] 玻璃 粘度 $>$ 2[#] 玻璃 粘度

0035. 一种玻璃组成 (wt%) 为 $14\text{Na}_2\text{O}-13\text{CaO}-73\text{SiO}_2$, 其密度为 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$, 计算该玻璃的原子堆积系数 (AFP) 为多少? 计算该玻璃的结构参数值?

解: a、该玻璃的平均分子量

$$\bar{M} = 0.14 \times 62 + 0.13 \times 56 + 0.72 \times 60.02 = 59.17$$

在 1nm^3 中原子数为

$$n = \frac{\rho N_0}{\bar{M}} = \frac{2.5 \times 10^{-21} \times 6.02 \times 10^{23}}{59.17} = 25.4 \text{ 个}/\text{nm}^3$$

在 1nm^3 中原子所占体积

$$\therefore AFP = V = 25.4 \times 4\pi/3 [0.14 \times 2 \times 0.099^3 + 0.13 \times 0.10^3 + 0.73 \times 0.026^3 + 0.14 \times 0.142^3 + 0.13 \times 0.140^3 + 0.73 \times 2 \times 0.135^3] = 0.492$$

$$b、R = \frac{14 + 13 + 73 \times 2}{73} = 2.37 \quad Y = 2Z - 2R = 2 \times 4 - 2 \times 2.37 = 3.26$$

0036. $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统的低共熔物放在 Si_3N_4 陶瓷片上, 在低共熔温度下, 液相的表面张力为 $0.9\text{J}/\text{m}^2$, 液体与固体的界面能为 $0.6\text{J}/\text{m}^2$, 测得接触角为 70.52° 。求 Si_3N_4 的表面张力;

已知 $\gamma_{\text{LV}} = 0.9\text{J}/\text{m}^2$ $\gamma_{\text{SL}} = 0.6\text{J}/\text{m}^2$ $\theta = 70.52^\circ$

$$\therefore \gamma_{\text{SV}} = \gamma_{\text{SL}} + \gamma_{\text{LV}} \cos \theta$$

$$= 0.6 + 0.9 \cos 70.52^\circ = 0.9\text{J}/\text{m}^2$$

0037. 氧化铝瓷件中需要被银, 已知 1000°C 时 $\gamma_{(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{S})} = 1.00\text{mN}/\text{m}$, $\gamma(\text{Ag, L}) = 0.92\text{mN}/\text{m}$;

$\gamma_{(Ag.L/Al_2O_3.S)} = 1.77 \text{ mN/m}$, 问液态银能否润湿氧化铝瓷件表面? 可以用什么方法改善它们之间的润湿性?

解: 已知 $\gamma_{(Al_2O_3.S)} = 1.00 \text{ mN/m}$

$$\gamma_{(Ag.L)} = 0.92 \text{ mN/m}; \quad \gamma_{(Ag.L/Al_2O_3.S)} = 1.77 \text{ mN/m},$$

$$\therefore \cos \phi = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{VL}} = \frac{1.00 - 1.77}{0.92} = -0.837$$

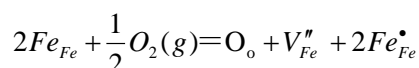
$$\therefore \phi = 146.9^\circ$$

说明: 液态银不能润湿氧化铝瓷件表面。

改善方法: 1、去除固体表面的吸附膜, 提高 γ_{SV} , 2、降低 γ_{SL} , 3、改变粗糙度

0038. 试推测在贫铁的 Fe_3O_4 中 Fe^{2+} 扩散系数与氧分压的关系。

解: (1) 贫铁的 Fe_3O_4 相当于 FeO + 少量 Fe_2O_3 , 其结构式可写成: $Fe_{1-x}O$; 相应的缺陷方程为:



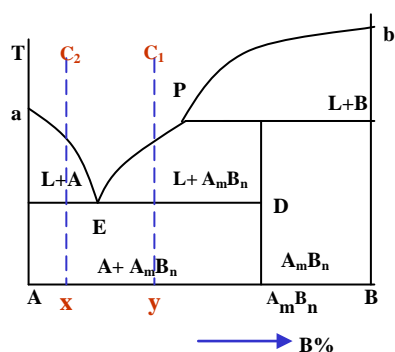
$$\text{平衡常数 } K_0 = \frac{[V_{Fe}''] [Fe_{Fe}^\bullet]}{P_{O_2}^{1/2}} = \exp(-\Delta G/RT)$$

$$Q[h^\bullet] = 2[V_{Fe}''] \therefore 4[V_{Fe}']^3 = P_{O_2}^{1/2} \exp(-\Delta G/RT)$$

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

$$\text{或 } D_{Fe^{2+}/Fe_{1-x}O} \propto P_{O_2}^{1/6}$$

0039. 具有不一致熔融二元化合物的二元相图如下图, 在低共熔点 E 发生如下析晶过程: $L \rightleftharpoons A+C$, 已知 E 点的 B 含量为 20%, 化合物 C 的 B 含量为 64%。今有 C_1 , C_2 两种配料, 已知 C_1 中 B 含量是 C_2 中 B 含量的 1.5 倍, 且在高温熔融冷却析晶时, 从该二配料中析出的初相 (即达到低共熔温度前析出的第一种晶体) 含量相等。请计算 C_1 , C_2 的组成。



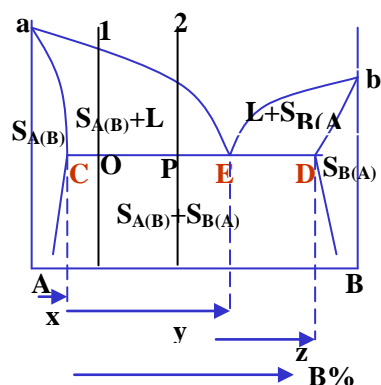
解：设 C_2 中 B 含量为 x ，则 C_1 中 B 含量为 $1.5x \frac{20-x}{20} = \frac{1.5x-20}{64-20}$

解得 $x = 17.3$

$$1.5x = 26$$

所以 C_1 组成 B 含量为 26%， C_2 组成 B 含量为 17.3%。

0040. 已知 A 和 B 两组份构成具有低共熔点的有限固溶体二元系统。试根据下列实验数据绘制概略相图：A 的熔点为 1000°C ，B 的熔点为 700°C 。含 B25% 的试样在 500°C 完全凝固，其中含 73% 初相 $S_{A(B)}$ 和 26% $S_{A(B)} + S_{B(A)}$ 共生体。含 B50% 的试样在同一温度下凝固完毕，其中含 40% 初相 $S_{A(B)}$ 和 60% $S_{A(B)} + S_{B(A)}$ 共生体，而 $S_{A(B)}$ 相总量占晶相总量的 50%。实验数据均在平衡状态时测定。



分析：要绘制相图必须求出 C、D、E 三点。因而由题分析此两种组成点必在 CE 间。

解：设 C 点含 B 为 $x\%$ ，E 点含 B 为 $y\%$ ，点含 B 为 $z\%$ ，由题意得关系式：

$$\frac{y-25}{y-x} = 73\frac{1}{3}\%$$

$$\frac{y-50}{y-x} = 40\%$$

$$\frac{z-50}{z-x} = 50\%$$

解得: $x=5.1$ $y=79.9$ $z=94.9$

由此可确定 C、D、E 三点的位置, 从而绘出其草图。

0041. 当锌向铜内扩散时, 已知在 x 点处锌的含量为 2.5×10^{17} 个锌原子/ cm^3 , 300°C 时每分钟每 mm^2 要扩散 60 个锌原子, 求与 x 点相距 2mm 处锌原子的浓度。(已知锌在铜内的扩散体系中 $D_0=0.34 \times 10^{-14} \text{m}^2$ $J_x=-D \frac{dc}{dx}=4.5 \text{kcal/mol}$)

解: 看成一维稳定扩散, 根据菲克第一定律

$$J_x = -D \cdot \frac{c_2 - c_x}{x - x_2}, \quad c_2 = 2.5 \times 10^{17} \text{个}/\text{cm}^3, \quad x - x_2 = 2\text{mm}, \quad J_x = 60 \text{个}/60\text{s} \cdot \text{mm}^2$$

扩散系数宏观表达式 $D = D_{0\text{exp}}(-Q/RT)$

$$D_0 = 0.34 \times 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$$

$$Q = 4.5 \text{kcal/mol} = 4.5 \times 10^3 \times 4.1868 \text{J/mol} = 1.85 \times 10^4 \text{J/mol}$$

$$R = 8.314 \text{J/mol} \cdot \text{K}, \quad T = 300 + 273 = 573 \text{K}$$

$$D = 0.34 \times 10^{-14} \exp(-3.88) = 0.34 \times 10^{-14} \times 0.02 = 6.8 \times 10^{-17} \text{m}^2/\text{s}$$

$$J_x = -D \frac{c_2 - c_x}{2\text{mm}}, \quad c_2 - c_x = -\frac{J_x \cdot 2\text{mm}}{D} = -2.94 \times 10^{15} \text{个}/\text{m}^3$$

$$c_x = 2.5 \times 10^{17} / 10^{-6} = 2.5 \times 10^{23}$$

$$c_2 = c_x - 2.94 \times 10^{19} = 2.5 \times 10^2$$

0042. 在钢棒的表面, 每 20 个铁的晶胞中含有一个碳原子, 在离表面 1mm 处每 30 个铁的晶胞中含有一个碳原子, 知铁为面心立方结构 ($a=0.365\text{nm}$), 1000°C 时碳的扩散系数为 $3 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$, 求每分钟内因扩散通过单位晶胞的碳原子数是多少?

解: $J = -D \frac{dc}{dx}$, $D = 3 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$, $dx = 1\text{mm} = 10^{-3} \text{m}$, $a = 3.65 \times 10^{-10} \text{m}$, $V_{\text{Fe}} = a^3$

$$\begin{aligned} & 20 \text{ 个 Fe 的晶胞体积: } 20a^3 \text{m}^3, \quad 30 \text{ 个 Fe 的晶胞体积: } 30a^3 \text{m}^3 \\ & \frac{1}{30a^3} - \frac{1}{20a^3} \Rightarrow J = 1.02 \times 10^{15} \text{个}/\text{s} \cdot \text{m}^2 \end{aligned}$$

$$J = 1.02 \times 10^{19} \text{个}/\text{Sm}^2$$

$$1 \text{ 个晶胞面积 } a^2, \quad n = J \times 60 \times a^2 = 82 \text{ 个}$$

0043. 在恒定源条件下 820°C 时, 刚经 1 小时的渗碳, 可得到一定厚度的表面渗碳层, 若在同样条件下, 要得到两倍厚度的渗碳层需要几个小时?

解：根据恒定源扩散深度 $x = k\sqrt{Dt}$ ， $x \propto t^{1/2}$

∴要得到两倍厚度的渗碳层，需 4h。

0044. 在制造硅半导体器件中，常使硼扩散到硅单晶中，若在 1600K 温度下，保持硼在硅单晶表面的 $\text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.5$ (恒定源 $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \approx 0.5$ 扩散)，要求距表面 10⁻³cm 深度处硼的浓度是表面浓度的一半，问需要多长时间 (已知 $D_{1600^\circ\text{C}} = 8 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ ；当时，) ?

解：不稳定扩散恒定源半 $c_{(x,t)} = c_s \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$

已知 $c_{(10^{-3}, t)} = c_s/2$ ， $D = 8 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$

$\text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) = 0.5$ 时， $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.5$

$c_s/2 = c_s \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$ ， $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = 0.5$

已知 $x = 10^{-3} \text{cm}$ ， D ，求解 $t = 1.25 \times 10^5 \text{s} = 34.7 \text{h}$

0045. 在某种材料中，某种粒子的晶界扩散系数与体积扩散系数分别为 $D_{gb} = 2.00 \times 10^{-10} \exp(-19100/T)$ 和 $D_v = 1.00 \times 10^{-4} \exp(-38200/T)$ ，是求晶界扩散系数和体积扩散系数分别在什么温度范围内占优势？

解：晶界扩散 $D_{gb} = 2.002 \times 10^{-10} \exp(-19100/T)$

体扩散 $D_v = 1.00 \times 10^{-4} \exp(-38200/T)$

T 增大， $\exp(-19100/T)$ 减小， D_{gb} 减小， D_v 减小；

T 减小， $\exp(-19100/T)$ 增大， D_{gb} 增大， D_v 增大；

计算有 $T = 1455.6 \text{K}$ $D_{gb} = D_v$

$T > 1455.6 \text{K}$ 时， $D_{gb} < D_v$ ，高温时，体积扩散占优；

$T < 1455.6 \text{K}$ 时， $D_{gb} > D_v$ ，低温时，晶界扩散占优。

0046. 假定碳在 $\alpha\text{-Fe}$ (体心立方) 和 $\gamma\text{-Fe}$ (面心立方) 中的扩散系数分别为：

$D_\alpha = 0.0079 \exp[-83600 (\text{J/mol}/RT) \text{cm}^2/\text{sec}$ ；

$D_\gamma = 0.21 \exp[-141284 (\text{J/mol}/RT) \text{cm}^2/\text{ssec}$ ，计算 800°C 时各自的扩散系数并解释其差别。

解： $T = 800 + 273 = 1073 \text{K}$ 时

$D_\alpha = 0.0079 \exp(-83600/RT) = 6.77 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$

$$D_{\beta}=0.21\exp(-141284/RT)=2.1\times 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{\alpha} > D_{\beta}$$

扩散介质结构对扩散有很大影响，结构疏松，扩散阻力小而扩散系数大，体心较面心疏松； α -Fe 体心立方， β -Fe 面心立方。

0047. 当一种纯液体过冷到平衡凝固温度 (T_0) 以下时:，固相与液相间的自由焓差越来越负。试证明在温度 T_0 附近随温度变化的关系近似地为:

证明:

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0}(T_0 - T) \quad \text{式中 } \Delta H_v (< 0) \text{ 为凝固潜热}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\text{平衡温度 } T_0 \text{ 时 } \Delta G_v = \Delta H - T_0 \Delta S = 0 \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}$$

$$T < T_0 \text{ 时, } \Delta G_v = \Delta H - T_0 \Delta S = \Delta H - T_0 \frac{\Delta H}{T_0} = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0}$$

0048. 在纯液体平衡凝固温度 T_0 以下， ΔG_r^* 临界相变势垒随温度下降而减小，于是有一个使热起伏活化因子 $\exp(-\Delta G_r^*/kT)$ 为极大值的温度。试证明当 $T=T_0/3$ 时， $\exp(-\Delta G_r^*/kT)$ 有极大植。

(提示: 利用 $\Delta G_v = \frac{\Delta H_v}{T_0}(T_0 - T)$ 表达式)

$$\text{证明} \quad \Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma_{Ls}^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad \text{将 } \Delta G_v = \Delta H \frac{T_0 - T}{T_0} \text{ 代入}$$

$$\text{则 } \Delta G_r^* = \frac{16\pi\gamma_{Ls}^3 T_0^2}{3\Delta H_v^2} \cdot \frac{1}{(T_0 - T)^2} \quad \text{令 } \frac{16\pi\gamma_{Ls}^3 T_0^2}{3\Delta H_v^2} = A$$

$$\text{则 } -\frac{\Delta G_r^*}{kt} = -\frac{A}{k} \frac{1}{T(T_0 - T)^2} = y$$

即求 y 的极值

$$\text{当 } T = \frac{T_0}{3} \text{ 时 } y' = 0$$

此时 $y'' < 0$ 且 $y' \neq 0$ 即 y 有极大值

$$\therefore \text{当 } T = \frac{T_0}{3} \text{ 时, } \exp(-\Delta G_r^* / KT) \text{ 有极大值}$$

0049. 为什么在成核—生成机理相变中, 要有一点过冷或过热才能发生相变? 什么情况下需过冷, 什么情况下需过热。

证明: 由热力学 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

$$\text{平衡时 } \Delta G_r = \Delta H - T_m \Delta S = 0 \quad \Delta S = \frac{\Delta H}{T_m}$$

T_m : 相变平衡温度; ΔH 相变热

温度 T 时, 系统处于不平衡状态, 则 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \neq 0$

$$\Delta G = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_m} = \Delta H \frac{T_m - T}{T_m} = \Delta H \frac{\Delta T}{T_m}$$

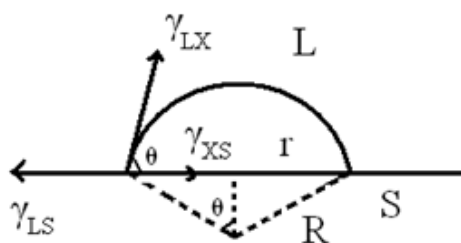
$$\text{要使相变自发进行 } \Delta G < 0 \quad \text{则 } \Delta H \frac{\Delta T}{T_m} < 0$$

对方热过程如结晶, 凝聚 $\Delta H < 0$ 则 $\Delta T > 0$, $T_m > 0$, 必须过冷

对吸热过程如蒸发, 熔融 $\Delta H > 0$ 则 $\Delta T < 0$, $T_m > 0$, 必须过热

0050. 在不均匀成核的情况下, 相变活化能与表面张力有关, 试讨论不均匀成核的活化能 ΔG_r^* 与接触角 θ 的关系, 并证明当 $\theta = 90^\circ$ 时, ΔG_r^* 是均匀成核活化能的一半。

解:



$$\Delta G_h = V\Delta G_v + \Delta G_s \quad ①$$

$$V_{\text{球状}} = \pi R^3 \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3} \quad ②$$

$$\Delta G_s = A_{LX}\gamma_{LX} + \pi r^2\gamma_{XS} - \pi r^2\gamma_{LS} \quad ③$$

$$A_{LX} = 2\pi R^2(1 - \cos\theta) \quad ④$$

$$\text{平衡时 } \gamma_{LS} = \gamma_{LX} \cos\theta + \gamma_{XS}$$

$$\text{则 } \cos\theta = \frac{\gamma_{LS} - \gamma_{XS}}{\gamma_{LX}} \quad ⑤$$

$$\text{将②③④⑤代入①式, 并令 } \frac{\partial(\Delta G_h)}{\partial R} = 0 \text{ 则 } R^* = -\frac{2\gamma_{LX}}{\Delta G_v}$$

$$\therefore \Delta G_h^* = \frac{16\pi\gamma_{LX}^3}{3(\Delta G_v)^2} \left[\frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \right]$$

$$\theta = 90^\circ \quad \Delta G_h^* = \frac{1}{2} \Delta G_v^*$$

0051. 铁的原子量为 55.84 , 密度为 7.32 克 /cm³, 熔点为 1593 °C, 熔化热为 2750 卡 / 克原子, 固液界面能为 204 尔格 /cm² , 试求在过冷度为 10 °C、 100 °C时的临界: $\gamma^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v}$ 计这些晶核分别由多少个晶胞所组成 (已知铁为体心立方晶格, 晶

$$\Delta G_v = \frac{\rho}{M} \frac{\Delta H \Delta T}{T_m}$$

格常数 $a=3.05\text{Å}$?)

解:

$$\text{晶核体积} = \frac{4}{3} \pi (\gamma^*)^3 \quad \text{晶胞体积} \cdot a^3$$

$$\therefore \text{晶胞个数} = \frac{4}{3} \pi (\gamma^*)^3 / a^3$$

0052. 熔体析晶过程在 1000°C 时, 单位体积自由焓变化 $\Delta G_v = 100 \text{ cal/cm}^3$; 在 900°C 时是 500 cal/cm^3 。设固-液界面能 $\gamma_{SL} = 500 \text{ erg/cm}^2$, 求:

(1) 在 900°C 和 1000°C 时的, 临界晶核半径;
 $T=1000^\circ\text{C} \quad \Delta G_v = 100 \text{ cal/cm}^3 \quad T=900^\circ\text{C} \quad \Delta G_v = 500 \text{ cal/cm}^3$ 量.

$$\gamma_{LS} = 500 \text{ erg/cm}^2$$

解:

$$\gamma_{900}^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v} \quad \gamma_{1000}^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G_v^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

0053. 如在液相中形成边长为 a 的立方体晶核时, 求出“临界核胚”立方体边长 a^* 和

$$\Delta G_a^* = \Delta G_v^* + \Delta G_s^* = a^3 \Delta G_v + 6a^2 \gamma_{LS}$$

角

$$\frac{\partial \Delta G_a}{\partial a} = 0 \quad \text{则} \quad 3a^2 \Delta G_v + 12a \gamma_{LS} = 0$$

$$\therefore a^* = -\frac{4\gamma_{LS}}{\Delta G_v}$$

$$\text{而} \quad \Delta G_v^* = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3}{3(\Delta G_v)^2} < \Delta G_a^* \quad \Delta G_a^* = -\frac{64\gamma_{LS}^3}{\Delta G_v^3} \cdot \Delta G_v + 6 \frac{16\gamma_{LS}^3}{\Delta G_v^2} = \frac{32\gamma_{LS}^3}{\Delta G_v^2}$$

$$\therefore \text{当形成体积相同的核时} \left(a^3 = \frac{4}{3} \pi r^3, a > r \right) \quad 78$$

立方体表面积 ($6a^2$) > 球形 ($4\pi r^2$)

则 $\Delta G_s > \Delta G_{s\pi}$

0054. 由 Al_2O_3 和 SiO_2 粉末反应生成莫来石，过程由扩散控制，扩散活化能为 50 千卡/摩尔，1400°C 下，一小时完成 10%，求 1500°C 下，一小时和四小时各完成多少？

解：由
$$\begin{cases} \text{杨德方程} & \left[1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = kt \\ k = c \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \end{cases}$$

代入 $T=1400^\circ\text{C}$ $G=10\%$ $t=1\text{h}$

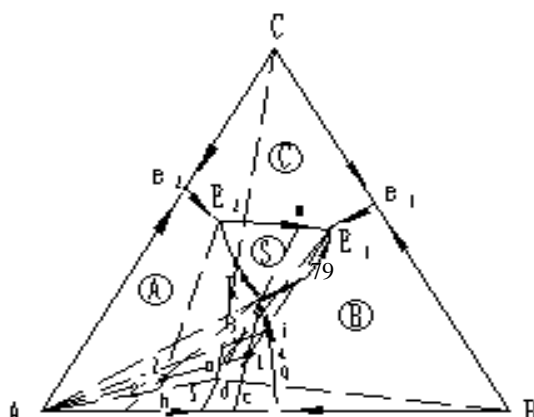
$Q=50\text{kcal/mol}$

求得 k 及 $c=3.35' \times 10^{-7}$

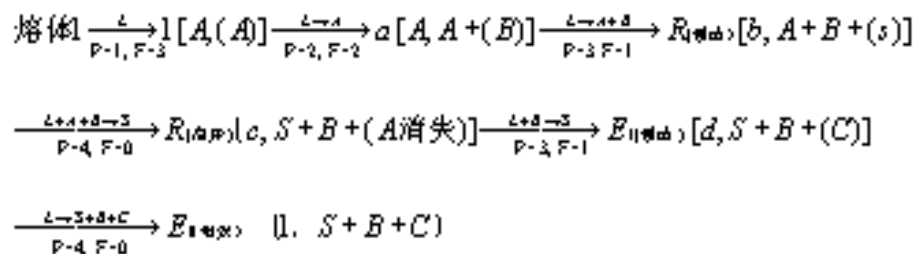
代入杨德方程 $T=1500^\circ\text{C}$ $t=1\text{h}$ 4h 求出 $G=0.0999$ 0.1930

六、分析题

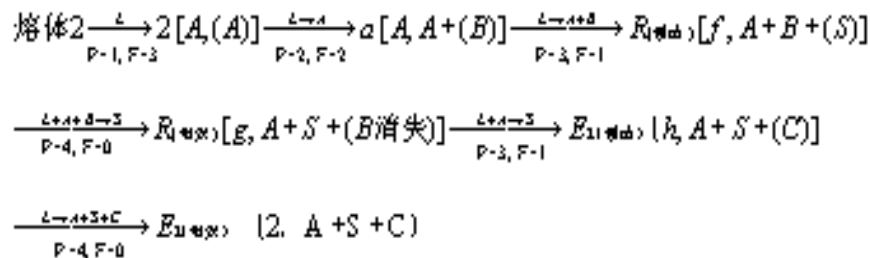
0001. 下图是具有双降升点的生成一个不一致熔融三元化合物的三元相图。请分析 1, 2, 3 点的析晶路程的各自特点，并在图中用阴影标出析晶时可能发生穿相区的组成范围。组成点 n 在 SC 连线上，请分析它的析晶路程。



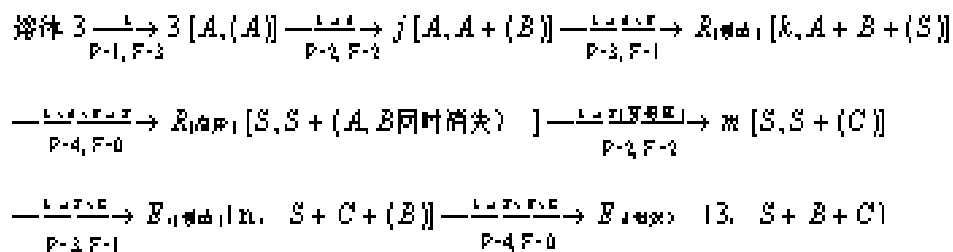
解：熔体 1 的析晶路程：



熔体 2 的析晶路程：



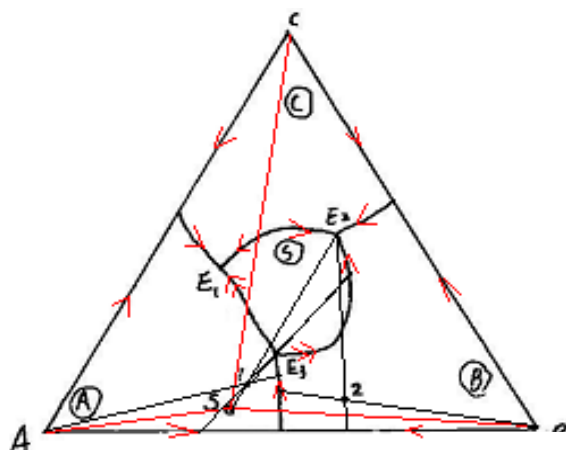
熔体 3 的析晶路程：



0002. 分析相图中点 1、2 熔体的析晶路程。（注：S、1、E 在一条直线上）。

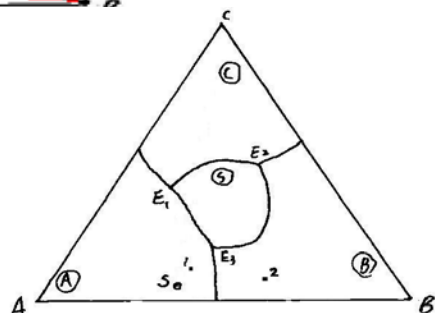
解：熔体 1 具有穿相区的特征，液相在 E3 点反应完，固相只剩 S 一个相，所以穿过 S 相区，最终在 E2 点结束。

熔体 2 液相在 E3 点反应完，固相剩 S 和 B 两个相，无穿相区情况，最终在 E2 点结束。



0003. 在下面相图中

- (1) 划分副三角形；
- (2) 用箭头标出界线上温度下降的方向及界线的性质
- (3) 判断化合物 S 的性质；
- (4) 写出各无变量点的性质及反应式；
- (5) 分析点 1、2 熔体的析晶路程。（注：S、1、E3 在一条直线上）



0004. 下图是具有多晶转变的某物质的相图，其中 DEF 线是熔体的蒸发曲线。KE 是晶型 I 的升华曲线；GF 是晶型 II 的升华曲线；JG 是晶型 III 的升华曲线，回答下列问题：

- (1) 在图中标明各相的相区，并把图中各无变点的平衡特征用式子表示出来。
- (2) 系统中哪种晶型为稳定相？那种晶型为介稳相？
- (3) 各晶型之间的转变是单向转变还是双向转变？

解：(1) 标明各相的相区如图所示；

(2) KEC 为晶型 I 的相区，EFBC 过冷液体的介稳区，AGFB 晶型 II 的介稳区，JGA 晶型 III 的介稳区；

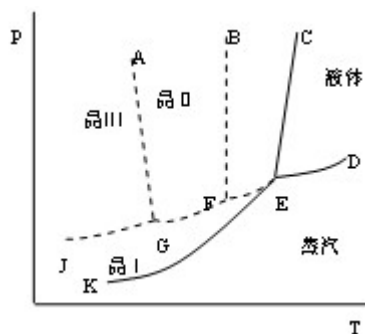
(3) 晶型 I 为稳定相，晶型 II、III 为介稳相；因为晶型 II、III 的蒸汽压高于晶型 I 的，即它们的自由能较高，有自发转变为自由能较低的晶型 I 的趋势；

晶型 I \rightarrow 晶型 II 转变

单向的

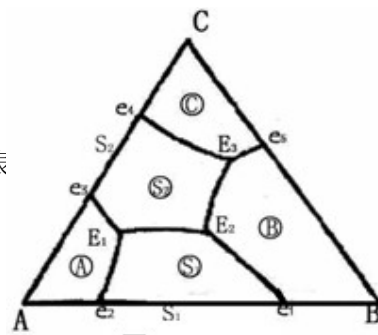
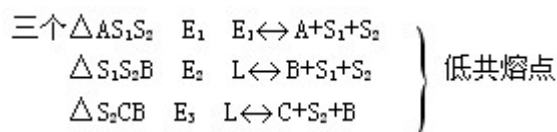
晶型 I \rightarrow 晶型 III 转变

多晶转变点的温度高于两种晶型的熔点；II、III 转变可逆的，双向的，多晶转变点温度低于 II、III 的熔点。



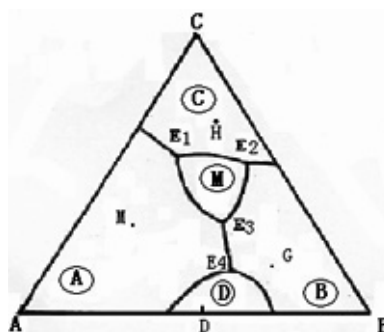
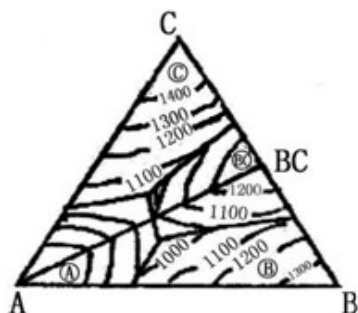
0005. 右图 为生成二个一致熔融二元化合物的三元系统，据图回答下列问题：

- (1) 可将其划分为几个简单的三元系统？
- (2) 标出图中各边界及相区界线上温度下降方向，
- (3) 判断各无变量点的性质，并将它们的平衡特征式子表



0006. 下图是生成一致熔融二元化合物 (BC) 的三元系统投影图。设有组成为：A : 35 % , B : 35 % , C : 30 % 的熔体，试确定其在图中的位置。冷却时该熔体在何温度下开始析出晶体。

解：M 点所在温度约 1050 $^{\circ}\text{C}$, 1050 $^{\circ}\text{C}$ 开始析晶。



0007. 如图所示 A-B-C 三元系统相图，根据相图回答下列问题：

1. 在图上划分副三角形、用箭头表示各条界线上温度下降方向及界线的性质;
2. 判断化合物 D、M 的性质;
3. 写出各三元无变量点的性质及其对应的平衡关系式;
4. 写出组成点 G 在完全平衡条件下的冷却结晶过程;
5. 写出组成点 H 在完全平衡条件下进行加热时, 开始出现液相的温度和完全熔融的温度; 写出完全平衡条件下进行冷却, 结晶结束时各物质的百分含量(用线段比表示)。

(1) 见图, 付三角形, 界线性质, 界线上温度降低的方向;

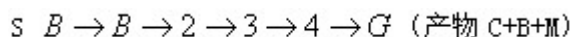
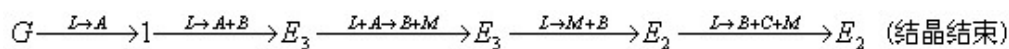
(2) D , 一致熔融二元化合物, 高温稳定、低温分解; M , 不一致熔融三元化合物;

(3) E1 , 单转熔点, $L+A \longleftrightarrow C+M$ E2 , 低共熔点, $L \longleftrightarrow C+B+M$

E3 , 单转熔点, $L+A \longleftrightarrow B+M$

E4 , 过渡点, $D \xrightleftharpoons{L} A + B$

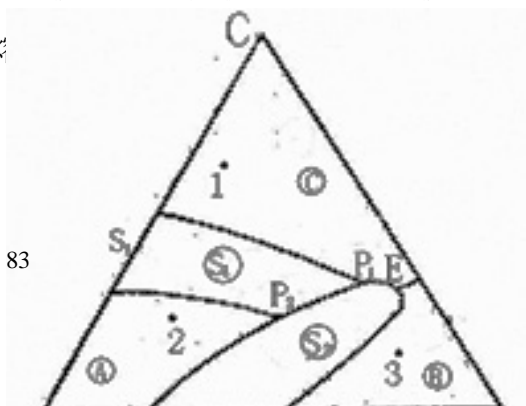
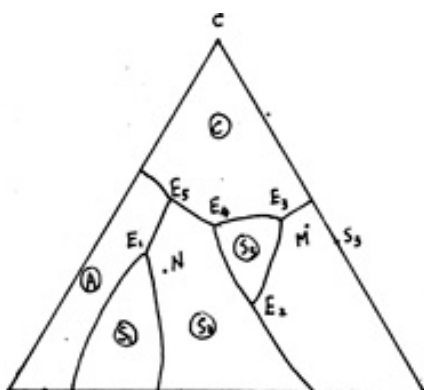
(4) L



(5) E2 温度, H 点所在温度; 过 H 点做副三角形 BCM 的两条边 CM、BM 的平行线 HH1、HH2, $C\% = BH2/BC \times 100\%$, $B\% = CH1/BC \times 100\%$, $C\% = H1H2/BC \times 100\%$ 。

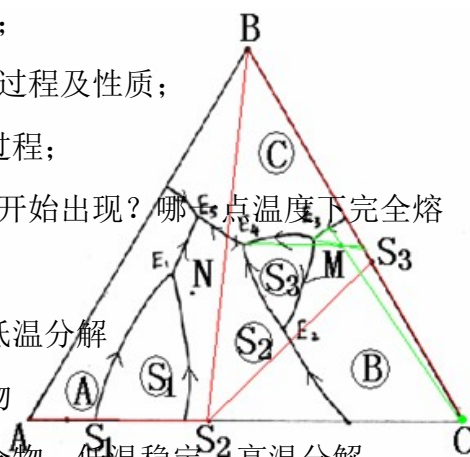
0008. 根据下图回答下列问题:

- (1) 说明化合物 S1 、 S2 的性质；
- (2) 在图中划分分三元系统及用箭头指示出各界线的温度下降方向及性质；
- (3) 指出各无变点的性质并写出各点的平衡关系；
- (4) 写出 1 、 3 组成的熔体的冷却结晶过程（表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段系统中发生的变化过程）。并总结判断结晶产物和结晶过程结束点的规律；
- (5) 计算熔体 1 结晶结束时各相百分含量，若在第三次结晶过程开始前将其急冷却（这时液相凝固成为玻璃相）各相的百分含量又如何？（用线段表示即可）；
- (6) 加热组成 2 的三元混合物将于哪一点温度开始出现液相？在该温度下生成的最大完全熔



0009. 下图为具有化合物生成的三元系统相图，根据此三元系统相图解答下列问题

- (1) 判断各化合物的性质；
- (2) 用箭头表示相区界线温度变化方向及界线性质；
- (3) 划分副三角形，并写出各三元无变量点的平衡过程及性质；
- (4) 用规范化写法写出 M 点对应组分的平衡结晶过程；
- (5) N 点对应的三元组成点加热时在那一点温度下开始出现？哪一点温度下完全熔化？



解：(1) S1 不一致熔融二元化合物，高温稳定，低温分解

S2 一致熔融二元化合物

S3 不一致熔融二元化合物，低温稳定，高温分解

(2) 见图

(3) E1，过渡点， $S_1 \xrightarrow{L} A + S_2$

E2，单转熔点， $L + B \leftrightarrow S_2 + S_3$

E3，过渡点， $C + B \xrightarrow{L} S_3$

E4，低共熔点， $L \leftrightarrow C + S_3 + S_2$

E5，低共熔点， $L \leftrightarrow C + A + S_2$

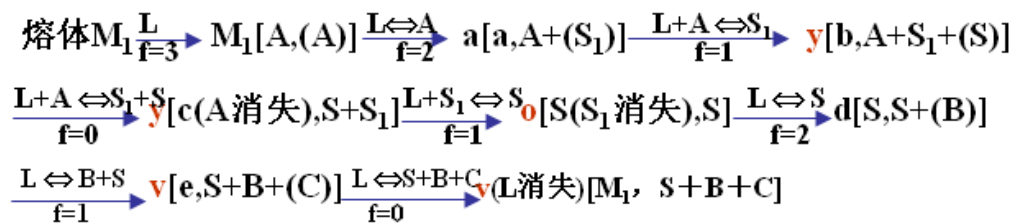
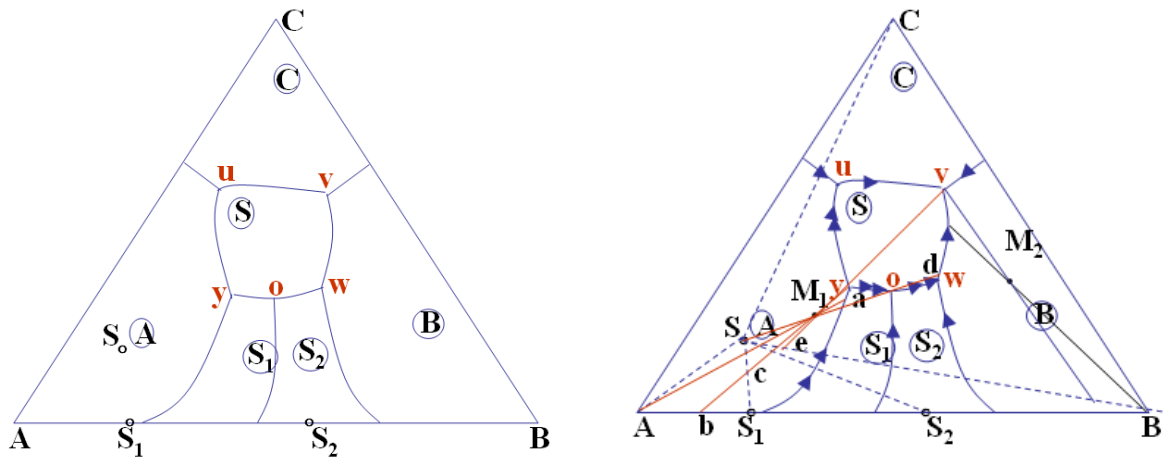
(4)

L $M \xrightarrow{L+B} 1 \xrightarrow{L+C+B} E_3 \xrightarrow{C+B \xrightarrow{L} S_1} E_3 \xrightarrow{L+C+S_1} E_4 \xrightarrow{L+S_2+C+S_1} E_4$ 结晶结束
S $B \rightarrow B \rightarrow 2 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow M$ (产物 $C+S_2+S_3$)

(5) 在 E5 点出现液相，在 N 点所在温度完全熔融。

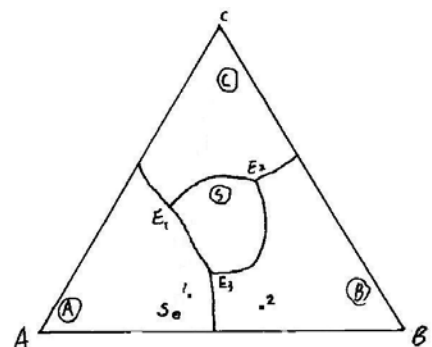
0010. 根据下列相图

- (1) 用连线规则划分副三角形。
- (2) 用箭头标出界线上温度变化方向及界线性质。
- (3) 判断 S、S₁、S₂ 化合物的性质。
- (4) 写出各无变量点的性质及反应式。
- (5) 在相图下侧画出 A—B 二元系统相图。
- (6) 分析熔体 M₁、M₂ 的析晶路程。（M₁ 在 S₀ 连线上）

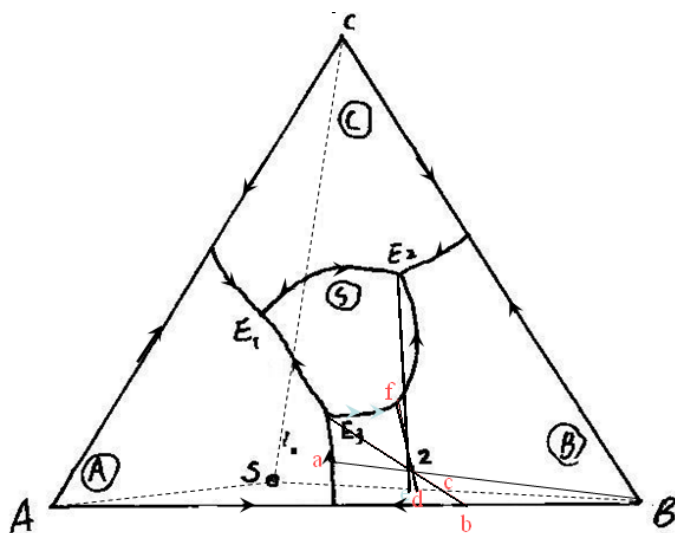
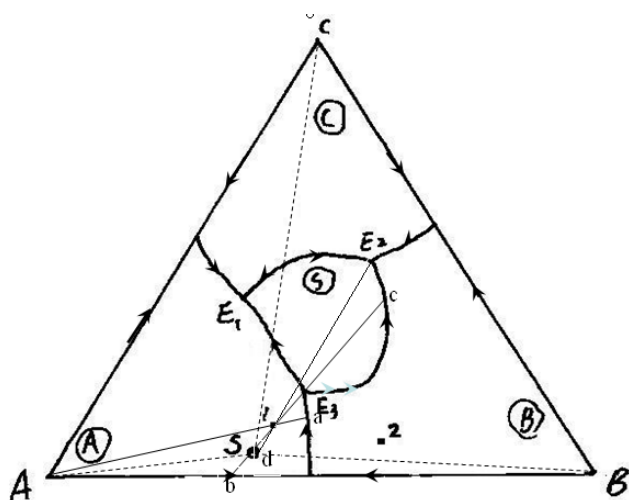


0011. 在下列相图中：

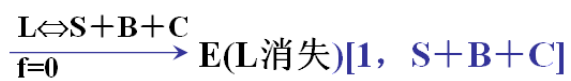
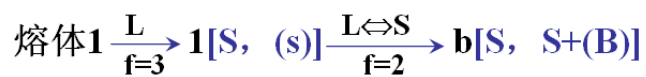
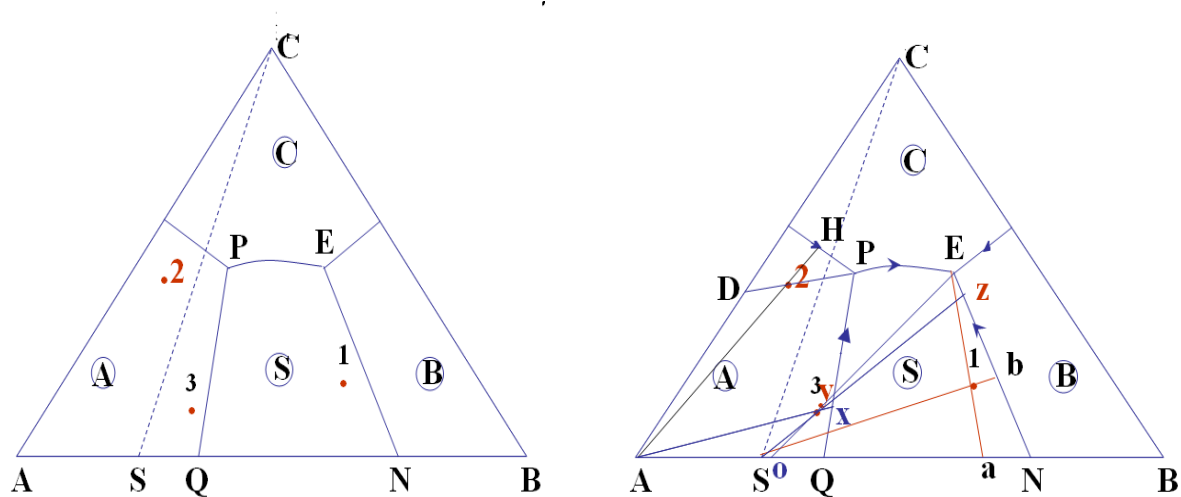
1. 划分副三角形；

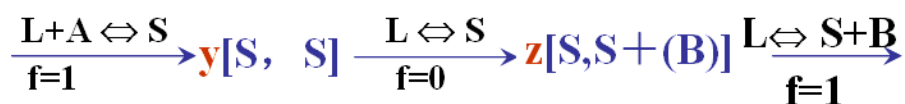
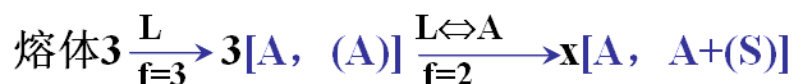
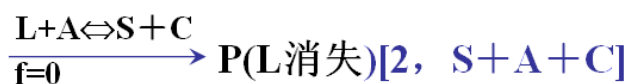
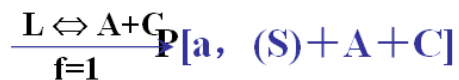


2. 用箭头标出界线上温度下降的方向及界线的性质；
3. 判断化合物 S 的性质；
4. 写出各无变量点的性质及反应式；
5. 分析点 1、2 熔体的析晶路程。（注：S、1、 E_3 在一条直线上）



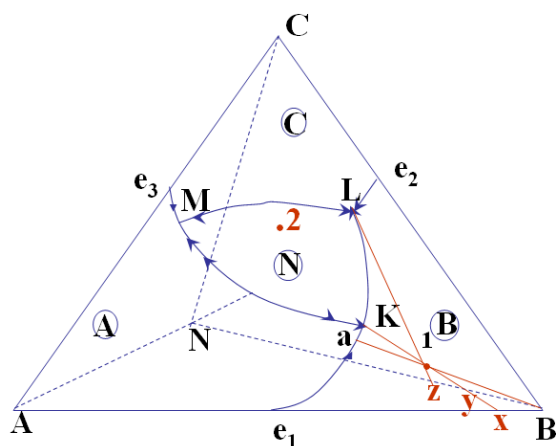
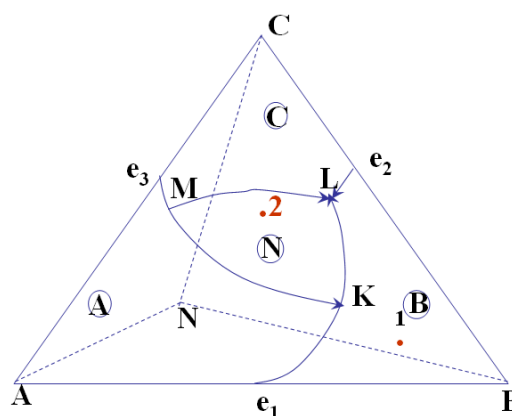
0012. 试完成图上配料点 1、2、3 的结晶路程(表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段系统中发生的相变化)。





0013. 根据相图，回答下列问题：

- (1) 判断化合物 N 的性质。
- (2) 标出边界曲线的温降方向并判断界限的性质。
- (3) 指出无变量点的性质。
- (4) 分析点配料点 1、2 的结晶路程。



解：(1) N 为三元不一致熔化合物

(2) 见图。

(3) K: 单转熔点 $L + A \rightleftharpoons B + N$

L: 共熔点 $L \rightleftharpoons N + C + B$

M: 共熔点 $L \rightleftharpoons N + C + A$

(4)

1 点: 液相路程:

1 点

液相: $1 \xrightarrow[F=2]{L \rightleftharpoons B} a \xrightarrow[F=1]{L \rightleftharpoons A+B} k \left(\begin{array}{l} L + A \rightleftharpoons B + N \\ A \text{ 消失, 转熔结束} \end{array} \right) \xrightarrow[F=1]{L \rightleftharpoons B+N} L \left(\begin{array}{l} L \rightleftharpoons B + C + N \\ \text{液相消失, 析晶结束} \end{array} \right)$

固相: $B \xrightarrow{B} B \xrightarrow{A+B} x \xrightarrow{B+A+N} x \xrightarrow{B+N+C} 1$

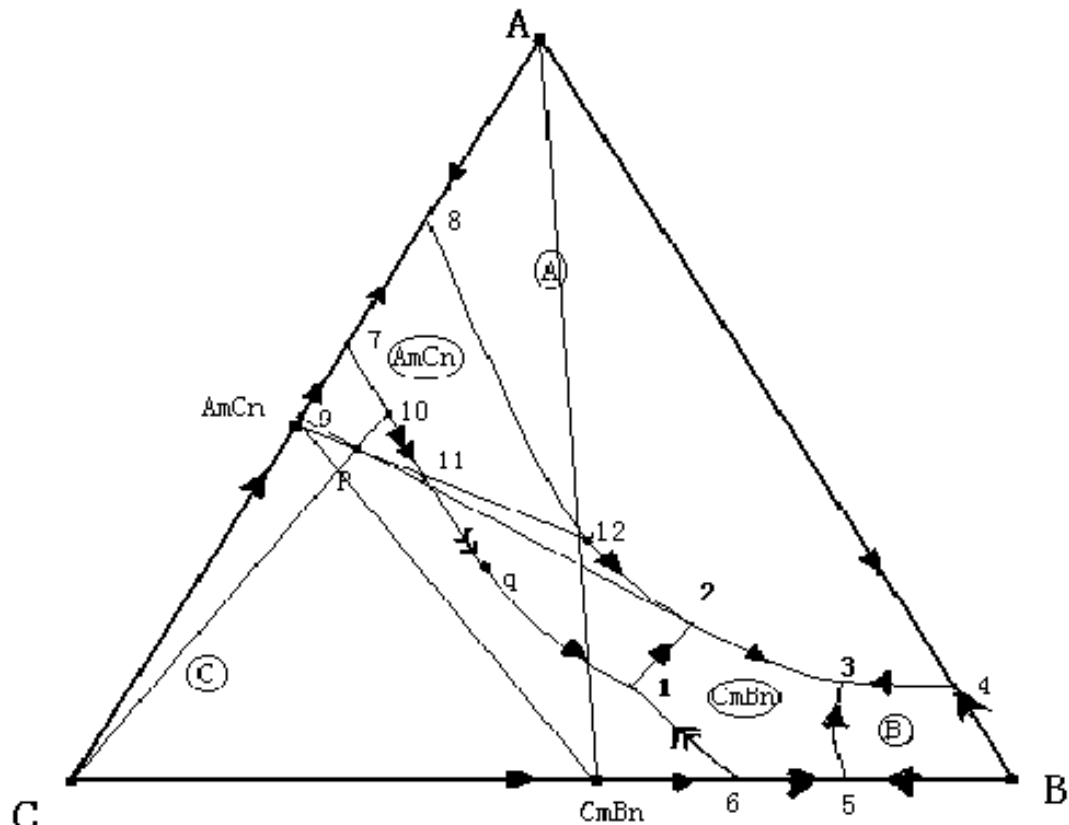
2 点

液相: $2 \xrightarrow[F=2]{L \rightleftharpoons N} b \xrightarrow[F=1]{L \rightleftharpoons N+C} L \left(\begin{array}{l} L \rightleftharpoons B + C + N \\ \text{液相消失, 析晶结束} \end{array} \right)$

固相: $N \xrightarrow{N} N \xrightarrow{N+C} d \xrightarrow{B+C+N} 2$

固相路程:

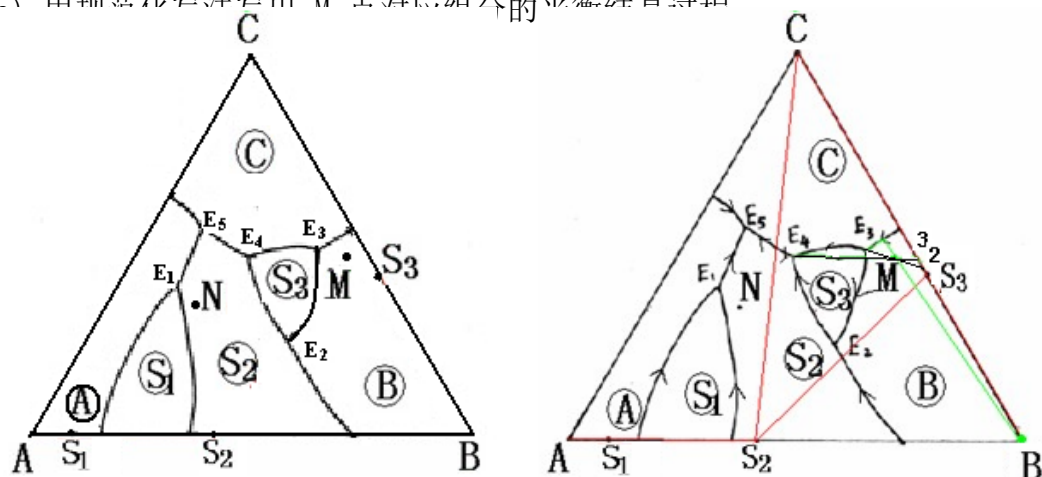
答: P 点的最后析晶产物是 A、AmCn、CmBn



七. 分析题 (15 分)

下图为具有化合物生成的三元系统相图，根据此三元系统相图解答下列问题

- (1) 用连线规则划分副三角形；
- (2) 用箭头表示相区界线温度变化方向及界线性质；
- (3) 判断各化合物的性质；
- (4) 写出各无变量点的性质及反应式；
- (5) 用相图计算写出 M 点对应组成的平衡结晶过程



解：

- (1) 见图， $\triangle A-S_2-C$ 、 $\triangle S_3-S_2-B$ 、 $\triangle S_2-S_3-C$ 三个三角形。
- (2) 见图。
- (3) S_1 不一致熔融二元化合物，高温稳定，低温分解
 S_2 一致熔融二元化合物
 S_3 不一致熔融二元化合物，低温稳定，高温分解
- (4) E_1 ，过渡点， $S_1 \xrightarrow{L} A + S_2$
 E_2 ，单转熔点， $L + B \xrightarrow{S_3} S_3 + S_2$
 E_3 ，过渡点， $C + B \xrightarrow{S_3} S_3$
 E_4 ，低共熔点， $L \xrightarrow{S_2} C + S_2 + S_3$
 E_5 ，低共熔点， $L \xrightarrow{S_1} C + S_2 + A$
- (5) 析晶路程

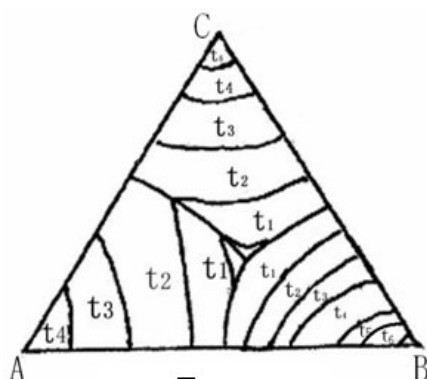
M_1 点

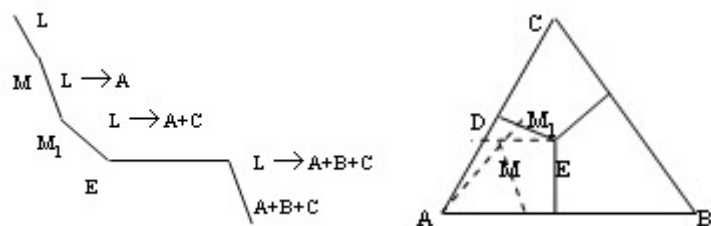
液相: $M_1 \xrightarrow[F=2]{L \rightleftharpoons B} 1 \xrightarrow[F=1]{L \rightleftharpoons B+C} E_3 \left(\begin{array}{l} C+B \text{ 饱和? } S_3 \\ B \text{ 消失, 转熔结束} \end{array} \right) \xrightarrow[F=1]{L \rightleftharpoons C+S_3} E_4 \left(\begin{array}{l} L \rightleftharpoons S_2 + S_3 + C \\ F=0, \text{ 液相消失} \end{array} \right)$

固相: $B \xrightarrow{B} B \xrightarrow{B+S_3} 2 \xrightarrow{C+S_3+B} 3 \xrightarrow{C+S_3} M$

0015. 下图是最简单的三元系统投影图，图中等温线从高温到低温的次序是 $t_6 > t_5 > t_4 > t_3 > t_2 > t_1$ 根据此投影图回答：

- (1) 三个组分 A 、 B 、 C 熔点的高低次序是怎样排列的。
- (2) 各液相面下降的陡势如何？那一个最陡？那一个最平坦？
- (3) 指出组成为 65 % A ， 15 % B ， 20 % C 的系统的相组成点，此系统在什么温度下开始结晶？结晶过程怎样？（表明液、固相组成点的变化及结晶过程各阶段中发生的变化过程）。
- (4) 第一次析晶仅析出晶相是什么？第一次析晶结束点是？此时初晶相的百分数为？结晶结束时晶相为？





解：(1) 高 → 低 B → C → A

(2) B 最陡，C 次之，A 最次

(3) 在 M 点所在的温度下开始析晶，；

液相组成点 M → M → 1 → E （结晶结束）

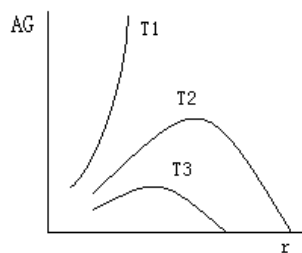
固相组成点 A → A → D → M

(4) 第一次析晶仅析出晶相 A，到 M1 时第一次析晶结束，晶相 A 的百分数为 65%，

$$(A+B) = \frac{ME}{DE} \quad A = \frac{DC}{AC} \cdot \frac{ME}{DE} \quad B = \frac{AD}{AC} \cdot \frac{ME}{DE} \quad \text{液相} = \frac{DM}{DE}$$

结晶结束时，析晶相 A、B、C，液相消失，固相组成点在 M 点。

0016. 如下图为晶核的半径 r 与 ΔG 间的关系，现有不同温度的三条曲线，请指出哪条温度最高？哪条温度最低？你的根据是什么？



解: r 相同时 $\Delta G_1 > \Delta G_2 > \Delta G_3$

$$T_1 > T_2 > T_3$$