

目 录

绪论..... (1)

第三章 熔体与非晶态固体..... (3)

第四章 晶体中的点缺陷和线缺陷 (23)

第六章 相平衡与相图 (37)

第七章 固体中质点的扩散 (71)

第八章 固态化学反应 (81)

第九章 固态相变 (87)

第十章 固态烧结 (99)

完整讲义+配套视频下载QQ1393546828

绪论

一、教材版本说明

曾燕伟主编,陆佩文主审,《无机材料科学基础》,武汉理工大学出版社,2011 年。



其他参考书目

书名	出版社	作者
无机材料物理化学	武汉理工大学出版社	周亚栋
无机材料科学基础教程	化学工业出版社	胡志强
无机材料科学基础	华东理工大学出版社	张其士
无机材料科学基础	化学工业出版社	潘群雄
材料科学基础	上海交通大学出版社	胡赓祥

二、考情分析及命题规律总结

1. 试题构成与特点

试题一般分为名词解释、问答、计算题三大部分,有个别学校还有填空题、选择题及判断题,试卷总分 150 分。试题难度适中,难题、偏题较少,但有一部分题型需结合生产实际用理论加以解释。其中名词解释约占 20 ~ 30 分(一般 10 道),简答占 60 分左右(一般 6 ~ 10 道),计算题 20 分左右(一般 1 ~ 2 道),二元相图或三元相图 10 ~ 20 分左右(一般 1 ~ 2 道),结合实际进行理论分析的问答题大约占 40 分左右。计算部分涉及到“缺陷浓度”、“固溶体密度”、“结构参数”、“晶粒大小”等方面的知识,不是很多,主要考点还是集中在问答形式的类型题。一定要注意将本门课程与工艺学联系到一起解决问题。

2. 教材基本内容与考题权重分析

本教材根据无机非金属材料工程、材料物理和材料化学等专业对材料科学基础知识的需要而编写的,结合了无机非金属材料学科和相关专业的特点,着重讲述无机材料从原料到最终制品的热力学及动力学的基本理论及其工程应用。

全书包括无机材料的化学键与电子结构、晶体的结构与常见晶体结构类型、熔体与非晶态固体、晶体中的点缺陷与线缺陷、表面与界面、相平衡与相图、固体中质点的扩散、固态化学反应、固态相变及固态烧结这几个部分。在试卷中,各章节中基本概念、名词解释和基本理论的理解以名词解释和简答形式考查,占 50~80 分左右。问答题占的比重非常大,而且很多情况下需要将这门课程的理论与其他课程的内容联系起来,为此,需要对这门课程中的基础理论理解深刻。教材中无机材料的化学键与电子结构、晶体的结构与常见晶体结构类型以及表面与界面这三章由于与结晶矿物学和陶瓷工艺学两门课程重复,且其他两门课程对这些内容的介绍更具体与详细,我们在这门课程中就不在复述。教材中晶体中的点缺陷与线缺陷与固体中质点的扩散和固态化学反应三章联系非常紧密,可能将三章的内容综合到一起提出问题,相图题几乎是每个学校的必考题,考基础相图题和专业相图题的几率几乎是相同的。相变一章内容较多,但重点比较突出,而烧结一章基础内容以及与生产实际相结合的考点都比较多,希望考生加以注意。为此,需要考生依次掌握好各章节重点难点。

3. 命题规律总结及命题趋势分析

本门专业课严格按照考研大纲出题,考察重点较为突出,题量和难度适中,怪题、偏题较少。预测今后几年的出题趋势,应当会较为稳定,与前几年变化不大,新题型很可能就是某些学校将某一个生产实际情况让考生用学过的某一理论加以解释。

三、备考与应试策略

关于备战复习,要做到“三要三忌”:要抓基础、要注重理解基本概念和方法、要勤于思考和总结;忌死记硬背、忌眼高手低、忌主次不分明。在复习中要注意对基本概念、原理及一些物理量的计算方法这三方面的重点掌握。

复习过程中①注意透彻理解基本概念、掌握基本原理、灵活运用各种分析方法;②注意拓展思维,充分发挥联想,深刻体会各章节之间的联系。③动手做题,在练习中领悟知识点、考点以及出题规律之间的关系。重视真题,透彻分析,全面提高分析解决问题的能力。④重视理论与实际结合的题型。

四、要点精讲及复习思路

本阶段我们结构设置如下:

1. 本章考情分析:在每章开篇,本章所需掌握的内容有个大概了解,以及本章的常考题型、分值、重要性、重难点等等。
2. 本章基本内容:在每章开篇,介绍本章的基本内容,了解考点重要程度以及考点之间的联系。
3. 本章要点精讲:提炼本门课程中的考点和重难点,原则上覆盖考试大纲内容。讲解过程中着重对复习思路进行引导和强调。
4. 本章名校经典试题回顾。
5. 本章小结:对本讲内容进行回顾,并针对典型题给出应试技巧。



第三章 熔体与非晶态固体

1. 本章考情分析

本章主要介绍了熔体和玻璃体结构的基本理论、性质及转化时的物理化学条件,学会用这些基本理论分析熔体和玻璃体的结构与性质的变化,并掌握“组成-结构-性能”之间的关系。本章考试中名词解释较少,问答题型较多,需要在理解基本理论的基础上,针对实际问题进行解答,本章仅涉及一种类型的计算,即结构参数的计算。

2. 本章框架结构

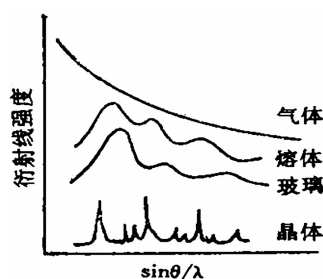
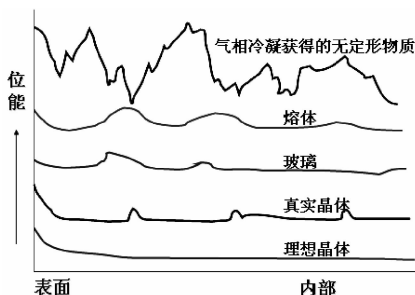
本章从两条主线分别介绍了熔体和玻璃体结构的基本理论、性质,然后分别从热力学、动力学、结晶化学三方面介绍了熔体和玻璃体转化时的物理化学条件,并对几种常见的玻璃类型做了介绍,其中重要的是硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃。

3. 考点精讲

考点一 研究熔体、玻璃的意义

- 熔体是玻璃制造的中间产物
- 瓷釉在高温状态下是熔体状态
- 耐火材料的耐火度与熔体含量有直接关系
- 瓷胎中 40%—60% 是玻璃状态(高温下是熔体态)

考点二 能量曲线及 XRD 分析



气体、熔体、玻璃体和白硅石的 XRD 图

XRD 分析结果:① 熔体和玻璃的结构相似;② 结构中存在着近程有序区。

考点三 熔体的结构

(1) 聚合物理论

I. 聚合物理论的结构描述

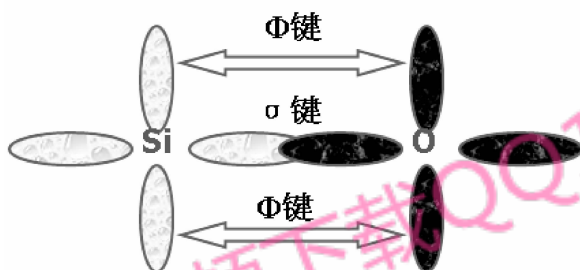
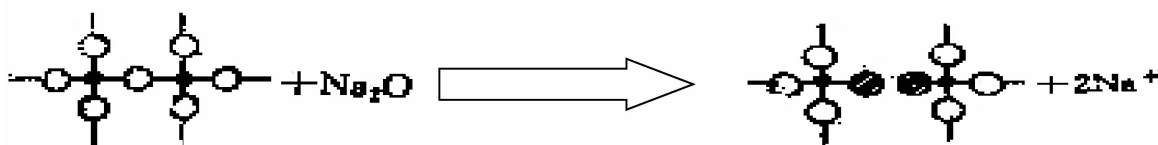
① 硅酸盐熔体中有多种负离子集团同时存在:如 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 熔体中有: $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$ (二聚体)、 $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{-8}$ (三聚体)…… $[\text{Si}_n\text{O}_{3n+1}]^{-(2n+2)}$;

②此外还有“三维晶格碎片” $[\text{SiO}_2]^n$,其边缘有断键,内部有缺陷。

平衡时各级聚合物分布呈一定的几何级数。

II. 熔体化学键分析

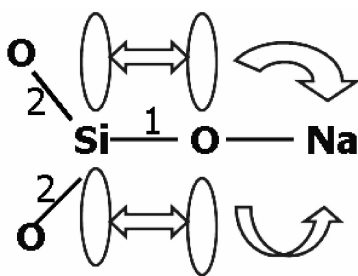
熔体中最基本的离子是 Si、O、碱或碱土金属离子。其中 Si-O 键键性为离子键与共价键的(约 52%)混合键。且 Si-O 键具有高键能、方向性和低配位等特点。而熔体中 R-O 键的键性以离子键为主。当 R_2O 、RO 引入硅酸盐熔体中时, Si^{4+} 能把 R-O 键上的氧离子吸引到自己周围,使 Si-O 键的键强、键长、键角发生改变,最终使桥氧断裂。



如果 O/Si 比升高, $[\text{SiO}_4]$ 之间连接方式发生如下转变:石英的架状→层状→链状→岛状(用聚合物描述)。

III. 熔体形成过程

以 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 熔体为例。



A: 石英的分化

一切硅氧聚合物来源于 Na_2O 和 SiO_2 的相互作用,石英颗粒表面有断键,并与空气中水汽作用生成 Si-OH 键,与 Na_2O 相遇时发生离子交换。

1 处的化学键加强! 2 处的化学键减弱!

Na_2O “进攻”弱点-石英骨架“分化”-形成聚合物。

(图见视频)

B: 升温和无序化

以 SiO_2 结构作为三维聚合物、二维聚合物及线性聚合物。在熔融过程中随时间延长,温度上升,

熔体结构更加无序化。

线性链:围绕 Si - O 轴发生转动、弯曲。

二维聚合物:层发生褶皱、翘曲。

三维聚合物:(残余石英碎片)热缺陷数增多,同时 Si - O - Si 键角发生变化。

C:缩聚反应

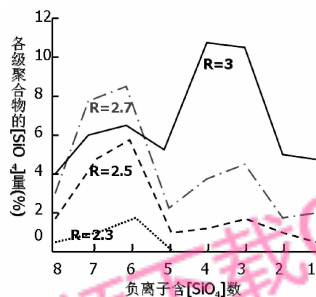
各种低聚物相互作用形成高聚物:



D:熔体中的可逆平衡

熔体中有多种多样的聚合物,高温时低聚物各自以分立状态存在,温度降低时有一部分附着在三维碎片上,形成“毛刺”结构。温度升高“毛刺”脱开。反应的实质是: $2\text{O}^- \rightleftharpoons \text{O}_b + \text{O}^{2-}$

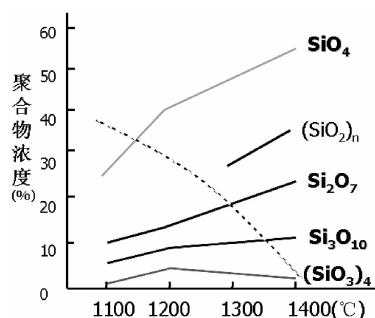
(2) 影响熔体结构的两大因素(组成和温度)



I. 当温度不变时,熔体组成的 O/Si 比(R)高,则表示碱性氧化物含量较高,分化作用增强,从而 O_b 增多,低聚物也增多。

II. 当熔体组成不变时,随温度升高,低聚物数量增加;否则反之。

III. 小结



聚合物形成大致分为三个阶段:

初期:主要是石英颗粒的分化;

中期:缩聚反应并伴随聚合物的变形;

后期:在一定温度(高温)和一定时间(足够长)下达到聚合 \rightleftharpoons 解聚平衡。

(3) 聚合物理论要点

A:硅酸盐熔体是由不同级次、不同大小、不同数量的聚合物组成的混合物。所谓的聚合物是指由

[SiO₄]连接起来的硅酸盐聚离子。

B:聚合物的种类、大小、分布决定熔体结构,各种聚合物处于不断的物理运动和化学运动中,并在一定条件下达到平衡。

C:聚合物的分布决定熔体结构,分布一定,结构一定。

D:聚合物的种类、大小、数量随温度和组成而发生变化。

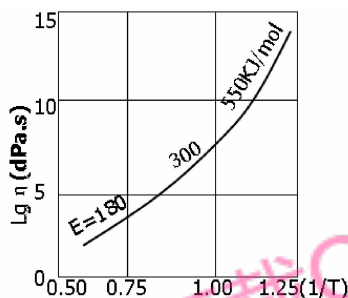
考点四 熔体的性质 - 粘度

(1) 粘度定义

使相距一定距离的两个平行平面以一定速度相对移动所需的力。单位为 Pa · s。

(2) 粘度的理论解释

I. 绝对速度理论



$$\varphi = \varphi_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

$$\varphi = 1/\eta$$

ΔE - 质点移动的活化能,位垒

T 升高 → ΔE 下降 → η 下降 将粘度公式取对数:

$$\lg \eta = A + B/T \quad \text{其中: } A = \lg \eta_0; B = (\Delta E/k) \lg e$$

有图显示: $\lg \eta \sim 1/T$ 并非直线关系;低温活化能是高温的 2-3 倍(多数); $T_g - T_f$ 温度范围活化能突变。

II. 自由体积理论

液体内分布着不规则,大小不等的空隙,液体流动必须打开这些“空洞”,允许液体分子的运动,这种空洞为液体分子流动提供了空间,这些空隙是由系统中自由体积 V_f 的再分布所形成的。

$$V_f = V - V_0$$

V 表示在温度 T 时液体分子表观体积, V_0 表示 T_0 温度时液体分子紧密堆积的最小体积。

$T \uparrow \rightarrow$ 体积膨胀至 V → 形成 $V_f \rightarrow$ 为分子运动提供空隙 → V_f 越大 →

易流动 → η 小。(晶体熔化成液体时一般体积增大 10%)

III. 过剩熵理论

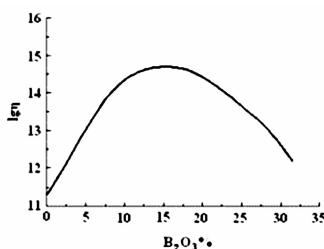
液体由许多结构单元构成,液体的流动就是这些结构单元的再排列过程。

IV. 混合碱效应

熔体中引入一种以上的 R_2O 与 RO 时,粘度比等量的一种 R_2O 或 RO 高,这可能与离子半径、配位数等结晶条件不同而相互制约有关。

例: $\eta_{0.1MgO+0.2CaO} > \eta_{0.3MgO} > \eta_{0.3CaO}$

例题:解释图中现象?



同济大学 2000 年试卷第五题图 (图 3)

答:从图可见,在 $16Na_2O \cdot 84SiO_2$ 硅酸盐玻璃中,以 B_2O_3 逐渐取代 SiO_2 ,加入量较少时, B_2O_3 吸收 Na_2O 提供的游离氧,由 $[BO_3]$ 三角体转变为 $[BO_4]$ 四面体,使玻璃结构网络紧密,粘度上升;当 $Na_2O/B_2O_3 = 1$ 时,所有 $[BO_3]$ 全部转变为 $[BO_4]$,玻璃粘度达极大值; B_2O_3 含量继续增加, B_2O_3 处于 $[BO_3]$ 中,使玻璃结构网络变松,因而粘度下降。这就是“硼反常”现象。

考点五 熔体的性质 - 表面张力

(1) 定义

扩展液体表面需要做功,表面能即将表面增大一个单位面积所需要作的功(或把质点从内部移到表面所消耗的能量)。

单位: N/m 或 J/m^2

比较: 数值相同,但表面张力是向量,表面能是标量。

(2) 影响表面张力(σ)的因素

分析表面张力的变化一方面考虑单位表面的质点数,另一方面考虑表面质点受内部的结合力

I. T 升高 \rightarrow 质点间距增大 \rightarrow 质点间作用力减小 $\rightarrow \sigma$ 减小

II. Na_2O 含量增加 \rightarrow 解聚作用增强 \rightarrow 聚合物尺寸减小 \rightarrow 聚合物数量增多 $\rightarrow \sigma$ 增大。熔体 σ 由大到小排列顺序为 $\sigma_{Li_2O} > \sigma_{Na_2O} > \sigma_{K_2O}$ 。

III. B_2O_3 的影响: $[BO_3]$ 作平行于表面排列,层间结合力较小,表面张力很小($\sigma = 80N/m$),这样的表面与熔体内部之间能量差较小,所以 B_2O_3 是瓷釉中常用的降低表面张力的组分。

IV. 两种熔体混合时,表面张力不具加和性,其中较小的被排挤到表面富集,混合体的表面张力以较小的为主。

考点六 玻璃的通性

A:各向同性

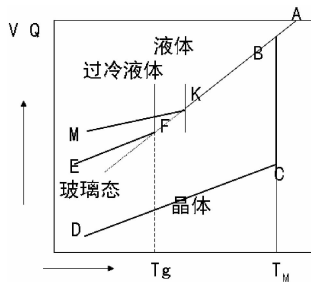
均质玻璃其各方向的性质如折射率、硬度、弹性模量、热膨胀系数、导热系数等都相同(非均质玻璃中存在应力除外)。

玻璃的各向同性是其内部质点无序排列而呈现统计均质结构的外在表现。

B:介稳性

热力学 - 高能状态,有析晶的趋势。

动力学 - 高粘度,析晶不可能,长期保持介稳态。



冷却速率会影响 T_g 大小,快冷时 T_g 较慢冷时高,K 点在 F 点前。

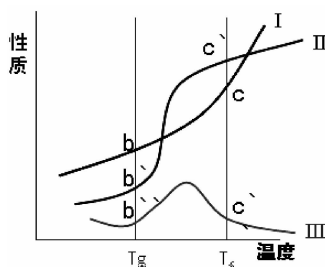
注意: T_g :玻璃形成温度,又称脆性温度。它是玻璃出现脆性的最高温度,由于在这个温度下可以消除玻璃制品因不均匀冷却而产生的内应力,所以也称退火温度上限。

T_f :软化温度。它是玻璃开始出现液体状态典型性质的温度。是玻璃可拉成丝的最低温度。

C:凝固的渐变性和可逆性

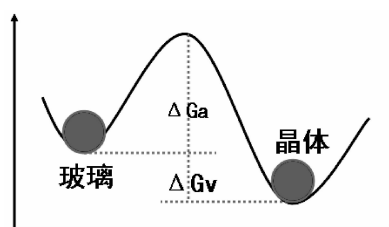
由熔融态向玻璃态转变的过程是可逆的与渐变的,这与熔体的结晶过程有明显区别。

D:由熔融态向玻璃态转化时,物理、化学性质随温度变化的连续性。



考点七 玻璃的形成

(1)玻璃形成的热力学观点



ΔG_v 越大析晶动力越大,越不容易形成玻璃。

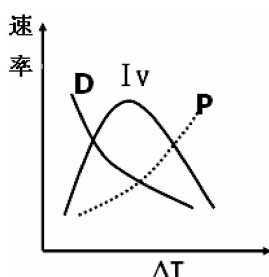
ΔG_v 越小析晶动力越小,越容易形成玻璃。

(2)形成玻璃的动力学手段

I . Tamman 观点

影响析晶因素:成核速率 I_v 和晶体生长速率 u ,需要适当的过冷度 $T = T_M - T$ 。

$$I_v = P * D$$



其中:P - 临界核坯的生长速率

D - 相邻原子的跃迁速率

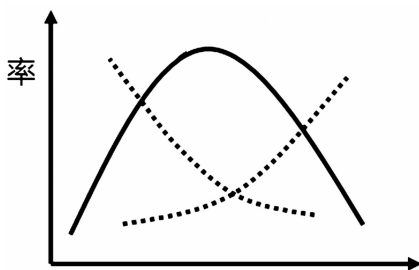
一方面: $\Delta T \uparrow$, 质点动能 \downarrow , 质点间引力 \uparrow , 容易聚集, 对成核有利。

一方面: $\Delta T \uparrow$, 粘度 \downarrow , 质点运动困难, 难于扩散到晶核表面, 不利于晶核长大。

$$U = B \exp(-\Delta G_a/kT) * [1 - B \exp(-\Delta G_v/kT)]$$

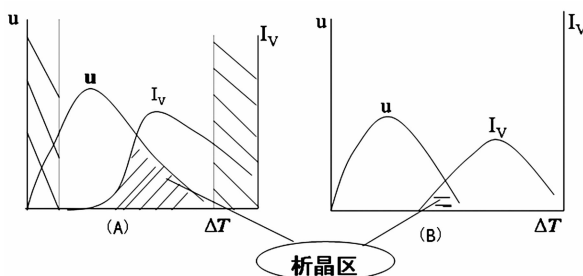
其中:①项 - 质点长程迁移的影响

②项 - 与 ΔG_v 有关, 晶体态和玻璃态两项自由能差。

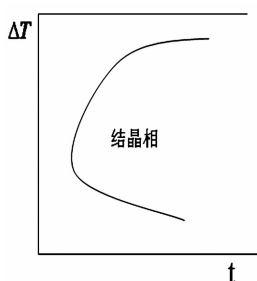


总析晶速率:

过冷度太小或过大,对成核和生长均不利,只有在一定过冷度下才能有最大的 I_v 和 u 。如果 I_v 和 u 的极大值所处的温度范围很靠近,熔体就易析晶而不易形成玻璃。反之,就不易析晶而易形成玻璃。



D. 晶粒多,尺寸大的粗晶

$$(V_{\beta}/V = 10^{-6})_{\circ}$$

$$10^{-6} = \frac{V_{\beta}}{V} \approx \left(\frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4 \right)$$

④以 $\Delta T = T_M - T$ 为纵坐标, 冷却时间 t 为横坐标作出 3T 图。

IV. T_g/T_M 接近“2/3”时,易形成玻璃,即三分之二规则。

性能	化 合 物									
	SiO ₂	GeO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	BeF ₂	ZnCl ₂	LiCl	Ni	Se
T _M (°C)	1710	1115	450	2050	280	540	320	613	1380	225
η(T _M)(dPa.s)	10 ⁷	10 ⁶	10 ⁵	0.6	10 ⁵	10 ⁶	30	0.02	0.01	10 ³
T _g /T _m	0.74	0.67	0.72	~0.5	0.75	0.67	0.58	0.3	0.3	0.65
dT/dt(°C/s)	10 ⁻⁶	10 ⁻²	10 ⁻⁶	10 ³	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻¹	10 ⁸	10 ⁷	10 ⁻³

(3)玻璃形成的结晶化学条件

I . 键强

A:单键强度 >335kj/mol(或 80kcal/mol)的氧化物 – 网络形成体(SiO₂、B₂O₃)。

B:单键强度 <250kj/mol(或 60kcal/mol)的氧化物为网络变性体(大部分碱或碱土金属氧化物)。

C:在 250 ~ 335kj/mol 为中间体,作用介于玻璃形成体和网络形成体之间(Al₂O₃)。

II . 键型

A:离子化合物

如 NaCl、CaCl₂在熔融状态以正、负离子形式单独存在,流动性很大。由于离子键作用范围大,无方向性且有较高的配位数,组成晶格的几率较高,在凝固点由库仑力迅速组成晶格,所以很难形成玻璃。

B:金属键物质在熔融时失去联系较弱的 e 后以正离子状态存在。价电子属于一定的能带,不固定在某一个局部,由于金属键无方向性和饱和性,原子相遇组成晶格的几率最大(CN = 12),很难形成玻璃。

C:纯粹共价键物质大部分为分子结构,在分子内部以共价键相联系,而分子之间是无方向性的范德华力,在冷却过程中形成分子晶格的几率比较大,很难形成玻璃。

结论:三种纯键型在一定条件下都不能形成玻璃。

D:离子共价混合键或金属共价混合键容易形成玻璃

a:当离子键向共价键过渡,离子共价混合键,主要在于有 SP 电子形成的杂化轨道,并构成 σ 键和 π 键,强烈的极化作用,这种混合键既具有离子键易改变键角、易形成无对称变形的趋势,有利于造成玻璃的远程无序,又有共价键的方向性和饱和性,不易改变键长和键角的倾向,造成玻璃的近程有序,因此容易形成玻璃。

b:当金属键向共价键过渡称为金属共价键。在金属中加入半径小电荷高的半金属离子(Si⁴⁺、P³⁺、B³⁺)或加入场强大的过渡金属原子产生强烈的极化作用,从而形成 spd 或 spdf 杂化轨道,形成金属和加入元素形成的原子团,使得玻璃近程有序,但金属的无方向性和饱和性则使这些原子团之间可以自由连接,形成无对称变形的趋势从而形成金属玻璃的远程无序。

练习题:

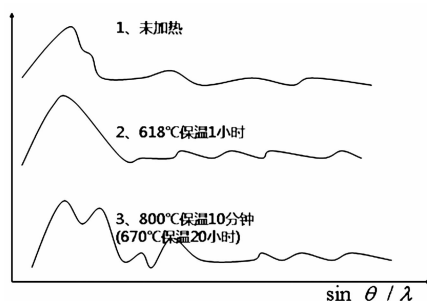
1) 在硅酸盐熔体中, 当以低聚物为主时, 体系的粘度低、析晶能力大。()

2) 物质在熔点时的粘度越_____越容易形成玻璃, T_g/T_m _____ $2/3$ (略大于, 等于, 略小于) 时容易形成玻璃。

考点八 玻璃的结构

玻璃的结构: 是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度以及彼此间的结合状态。

玻璃结构特点: 近程有序, 远程无序。

(1) 晶子学说

$27\text{Na}_2\text{O} - 73\text{SiO}_2$ 的 x 射线散射强度曲线

第一峰: 是石英玻璃衍射的主峰与晶体石英特征峰一致。

第二峰: 是 $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 玻璃的衍射主峰与偏硅酸钠晶体的特征峰一致。

在钠硅玻璃中, 上述两个峰均同时出现。

SiO_2 的含量增加, 第一峰明显, 第二峰减弱;

A: 学说要点

玻璃由无数的“晶子”组成。所谓“晶子”不同于一般微晶, 而是带有晶格变形的有序区域, 它分散于无定形的介质中, 并且“晶子”到介质的过渡是逐渐完成的, 两者之间无明显界线。

B: 学说核心

结构的不均匀性及近程有序性。

C: 意义及评价

第一次揭示了玻璃的微不均匀性, 描述了玻璃结构近程有序的特点。

D: 不足之处

晶子尺寸太小, 无法用 x - 射线检测, 晶子的含量、组成也无法得知。

(2) 无规则网络学说

形成玻璃的物质与相应的晶体类似, 形成相似的三维空间网络。网络由离子多面体 (四面体或三角体) 构筑起来的。

晶体: 结构网由多面体无数次有规律重复构成。

玻璃: 结构多面体的重复没有规律性。

由于石英玻璃和方石英的特征谱线重合,瓦伦认为石英玻璃和方石英中原子间距大致一致。石英玻璃中没有象硅胶(粒子间有间距和空隙)一样的小角度衍射,从而说明是一种密实体,结构中没有不连续的离子或空隙。

A:学说要点

a:形成玻璃的物质与相应的晶体类似,形成相似的三维空间网络。

b:这种网络是由离子多面体通过桥氧相连,向三维空间无规律的发展而构筑起来的。

c:电荷高的网络形成离子位于多面体中心,半径大的变性离子,在网络空隙中统计分布。

d:氧化物要形成玻璃必须具备四个条件:

每个 O 最多与两个网络形成离子相连。

多面体中阳离子的配位数 ≤ 4 。

多面体共点而不共棱或共面。

多面体至少有 3 个角与其它相邻多面体共用。

B:意义及评价

a:说明玻璃结构宏观上是均匀的。解释了结构上是远程无序的,揭示了玻璃各向同性等性质。

b:不足之处是对分相研究不利,不能完满解释玻璃的微观不均匀性和分相现象。

(3)两个学说比较

两种假说各具优缺点,两种观点正在逐步靠近。统一的看法是玻璃是具有近程有序、远程无序结构特点的无定形物质。

♥ 晶子假说着重于玻璃结构的微不均匀和有序性。

♥♥ 无规则网络假说着重于玻璃结构的无序、连续、均匀和统计性。

它们各自能解释玻璃的一些性质变化规律。

考点九 硅酸盐玻璃

(1)玻璃的结构参数

A:计算

当 R_2O 、 RO 等氧化物引入石英玻璃,形成二元、三元甚至多元硅酸盐玻璃时,由于 O/Si 比增加,三维骨架破坏,玻璃性能改变。

$R = O/Si$ 比,即玻璃中氧离子总数与网络形成离子总数之比。

$X =$ 每个多面体中平均非桥氧数(百分数) $= X/(X + Y/2)$ 。

$Y =$ 每个多面体中平均桥氧数(百分数) $= Y/2/(X + Y/2)$ 。

$Z =$ 每个多面体中氧离子平均总数(一般硅酸盐和磷酸盐玻璃中为 4,硼酸盐玻璃中为 3)。

参数间存在的关系:

$$\begin{cases} X + Y = Z \\ X + Y/2 = R \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} X = 2R - Z \\ Y = 2Z - 2R \end{cases}$$

例 1: 10% mol Na_2O · 8% mol CaO · 82% mol SiO_2

$Z = 4 \qquad R = (10 + 8 + 82 \times 2) / 82 = 2.22$

$X = 2R - Z = 0.44 \qquad Y = 3.56$

例 2: 10% molNa₂O · 8% molAl₂O₃ · 82% molSiO₂

$Z = 4 \qquad R = (10 + 24 + 82 \times 2) / (82 + 8 \times 2) = 2.02$

$X = 0.04 \qquad Y = 3.96$

注:有些离子不属典型的网络形成离子或网络变性离子,如 Al³⁺、Pb²⁺ 等属于所谓的中间离子,这时就不能准确地确定 R 值。

若 (R₂O + RO)/Al₂O₃ > 1, 则有 [AlO₄], 即为网络形成离子;

若 (R₂O + RO)/Al₂O₃ < 1, 则有 [AlO₆], 即为网络变性离子;

若 (R₂O + RO)/Al₂O₃ ≈ 1, 则有 [AlO₄], 即为网络形成离子。

B: 结构参数 Y

玻璃的很多性质取决于 Y 值。Y < 2 时硅酸盐玻璃就不能构成三维网络。在形成玻璃范围内:

Y 增大网络紧密, 强度增大, 粘度增大, 膨胀系数降低, 电导率下降。

Y 下降网络结构疏松, 网络变性离子的移动变得容易, 粘度下降, 膨胀系数增大, 电导率增大。

例题: 2Na₂O · CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂ 的玻璃中, 结构参数 Y 为 _____。

- A. 2.25 B. 2.5 C. 3 D. 3.5

例题: 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	10	20	70
2	20	10	70

试用玻璃结构参数说明两种玻璃高温下粘度的大小?

注意: ①质量百分数要变成摩尔百分数。

②注意 Al₂O₃ 的性质。

序号	Na ₂ O mol%	Al ₂ O ₃ mol%	SiO ₂ mol%
1	10.57	12.86	76.57
2	20.3	6.17	73.49

对于 1: Na₂O/Al₂O₃ < 1, 所以 Al₂O₃ 为网络变性体

$Z = 4$

$R_1 = (10.57 + 3 \times 12.86 + 2 \times 76.57) / 76.57 = 2.64$

$\therefore Y_1 = 2.72$

对于 2: Na₂O/Al₂O₃ > 1, 所以 Al₂O₃ 为网络形成体

$Z = 4$

$$R_2 = (20.3 + 3 \times 6.17 + 2 \times 73.49) / (2 \times 6.17 + 73.49) = 2.17$$

$$\therefore Y_2 = 3.66$$

$\therefore Y_1 < Y_2$ \therefore 序号 1 的玻璃组成的粘度比序号 2 的玻璃小。

(2) 硅酸盐玻璃与硅酸盐晶体结构上显著的差别

A: 晶体中 Si - O 骨架按一定对称性作周期重复排列, 是严格有序的, 在玻璃中则是无序排列的。

B: 晶体中 R^+ 或 R^{2+} 阳离子占据点阵的固定位置; 在玻璃中, 它们统计地分布在空腔内, 平衡 O_{nb} 的负电荷。

C: 晶体中, 只有半径相近的阳离子能发生互相置换, 玻璃中, 只要遵守静电价规则, 不论离子半径如何, 网络变性离子均能互相置换。(因为网络结构容易变形, 可以适应不同大小的离子互换)。

D: 在晶体中一般组成是固定的, 并且符合化学计量比例(除固溶体外), 在形成玻璃的组成范围内氧化物以非化学计量任意比例混合。

考点十 硼酸盐玻璃

B - O 键能 498 kJ/mol, 比 Si - O 键能 444 kJ/mol 大, 但因为 B_2O_3 玻璃的层状或链状结构的特性, 任何 $[BO_3]$ 附近空间并不完全被三角体所充填, 而不同于 $[SiO_4]$ 。

B_2O_3 玻璃的层之间是分子力, 是一种弱键, 所以 B_2O_3 玻璃软化温度低(450℃), 表面张力小, 化学稳定性差(易在空气中潮解), 热膨胀系数高。

一般说纯 B_2O_3 玻璃实用价值小。但 B_2O_3 是唯一能用来制造有效吸收慢中子的氧化物玻璃, 而且是其它材料不可取代的。

B_2O_3 与 R_2O 、RO 等配合才能制成稳定的有实用价值的硼酸盐玻璃。当 B_2O_3 中加入 R_2O 、RO 时会出现“硼反常”。

硼酸盐玻璃分相, 可使玻璃发生乳浊。

例题: 硅酸盐熔体中, O/Si 减小时, 下列变化分别是:

- (1) 碱性氧化物含量()。
- (2) 非桥氧()。
- (3) 熔体粘度()。
- (4) 析晶倾向()。
- (5) 聚合度()。(a) 不变, (b) 降低, (c) 增加。

例题: 分析 Na_2O 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 、CaO 对硅酸盐熔体粘度的影响。

1) Na_2O 含量 < 25 mol%, O/Si 比较低时, 对粘度起主要作用的是四面体间 Si - O 的键力; 引入 R_2O , 削弱 Si - O 键, 粘度降低。

2) CaO 对 O/Si 影响与 R^+ 相同, 同时应考虑离子极化对粘度的影响。因此比碱金属离子熔体有更低的粘度。

3) Al_2O_3 视其含量不同可能起补网和破坏网络两种作用, 补网时粘度增强。

4) B_2O_3 加入量少时,可以增大粘度,当加入量太多时,粘度反而减小。

5) SiO_2 会增大粘度。

例题:从熔体中析晶的过程分二步完成,首先是成核,然后就是晶体生长过程。均匀成核的成核速率由受核化位垒影响的成核率因子和受原子扩散影响的成核率因子所决定的。

4. 本章历年经典试题回顾

1. (江苏大学 2012、3 分)判断题:碱金属氧化物的加入会使氧化物玻璃的结构变得疏松。()

2. (江苏大学 2012、3 分)名词解释:玻璃结构的晶子学说

3. (江苏大学 2012、5 分)试述玻璃形成的结晶化学条件。

4. (江西理工大学 2011、8 分)在钠硅酸盐玻璃中,分析 Na_2O 的含量对熔体黏度的影响,并说明理由。

5. (江西理工大学 2011、8 分)两种玻璃其组成(mol%)如下表:试计算玻璃的结构参数,并比较良好总玻璃的粘度在高温下何者大?

序 号	Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2	B_2O_3
1	20	10	10	60	0
2	10	0	20	60	10

6. (10 分 2012 年江西理工大学)在钠硅酸盐熔体中,分析 Na_2O 对熔体表面张力的影响,并说明理由。为什么相同组成的固体表面能总是高于液体的表面能?

7. (2 分 2011 年 山东建筑大学) SiO_2 、 B_2O_3 等氧化物能单独形成玻璃,称为网络形成体,而 K_2O 、 CaO 等氧化物只能改变玻璃网络结构,称为网络变性体。

8. (2 分 2011 年 山东建筑大学) 熔体的析晶过程是由成核和晶体生长共同构成的,这两个过程都需要适当的过冷度。

9. (10 分 2011 年 山东建筑大学)一种钠钙硅酸盐玻璃的组成为 $14\% Na_2O \cdot 13\% CaO \cdot 73\% SiO_2$ (质量分数),试计算玻璃的结构参数值(X, Y, Z, R)。

10. (4 分 2011 年山东建筑大学)试述玻璃的通性有哪些?

11. (2 分 2012 年山东建筑大学) SiO_2 、 B_2O_3 等氧化物能单独形成玻璃,称为网络形成体,而 K_2O 、 CaO 等氧化物只能改变玻璃网络结构,称为网络变性体。

12. (3 分 2012 年山东建筑大学)一种玻璃的组成为 $14\% Na_2O \cdot 13\% CaO \cdot 73\% SiO_2$ (质量分数),则玻璃的结构参数值 $R = 2.36, X = 0.72, Y = 3.28$ 。

13. (6 分 2012 年 山东建筑大学)玻璃网络形成体和玻璃网络变性体。

14. (4 分 2012 年 山东建筑大学)玻璃的通性有哪些?

15. (15 分 2007 年 山东轻工业学院)试用实验方法鉴别晶体 SiO_2 、 SiO_2 玻璃、硅胶和 SiO_2 熔体,他们的结构有何不同。

16. (3 分 2008 年 山东轻工业学院) T_g 为玻璃的形成温度, T_i 为玻璃的软化温度。
17. (15 分 2008 年 山东轻工业学院) 有两种玻璃组成① SiO_2 ② $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, 计算 X、Y、R 值, 说明两种玻璃的膨胀系数大小以及化学稳定性的大小。
18. (15 分 2008 年 山东轻工业学院) 简述温度、化学组成 (SiO_2 、 CaO 、 NaO) 对硅酸盐熔体黏度的影响。
19. (6 分 2008 年 山东轻工业学院) 网络形成体: 单键强度 $> 335\text{kJ/mol}$ (或 80kcal/mol) 的氧化物, 能够单独形成玻璃, 叫做网络形成体 (SiO_2 、 B_2O_3)。
20. (6 分 2008 年 山东轻工业学院) 硼反常现象: 硼酸盐玻璃与相同条件下的硅酸盐玻璃相比, 其性质随 R_2O 或 RO 加入量的变化规律想反, 这种现象称硼反常现象。
21. (10 分 2008 年 山东轻工业学院) 分析 Na_2O 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 对硅酸盐熔体粘度的影响。
22. (10 分 2008 年 山东轻工业学院) 试用图例说明过冷度对核化、晶化速率、析晶范围、析晶数量和晶粒尺寸的影响。
23. (3 分 2010 年 山东轻工业学院) 玻璃网络形成剂
24. (8 分 2010 年 山东轻工业学院) 试比较硅酸盐玻璃与硅酸盐晶体结构上的异同。
25. (8 分 2010 年 山东轻工业学院) 计算玻璃① $\text{Na}_2\text{O} \cdot 1/3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ② $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 网络结构参数? 并比较其热稳定性、电导、粘度的大小。
26. (10 分 2006 西北工业大学) 陶瓷晶体相可分为哪两大类? 有何共同特点?
27. (10 分 2007 西北工业大学) 固体中有哪些常见的相结构?
28. (1.5 分 2003 武汉理工大学) 玻璃转变温度 T_g
29. (10 分 2004 年 武汉理工大学) 临界冷却速率是形成玻璃所需要的最小冷却速率, 临界冷却速率越大越容易形成非晶体。()
30. (10 分 2004 年 武汉理工大学) 根据玻璃的形成条件, 对下列几种物质形成玻璃的难易程度进行排序, 并说明理由。 Cu 、 SiO_2 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 NaCl
31. (2006 年 武汉理工大学) 熔体结晶时, 显示核化速率 - 温度、晶化速率 - 温度关系及对总结晶速率的影响; 核化速率与晶化速率的不同对新相的显微结构有何影响, 为什么? 指出在哪一温度范围内对形成玻璃有利, 为什么?
32. (2 分 2007 年 武汉理工大学) 网络形成体
33. (2007 年 武汉理工大学) 在钠硅酸盐玻璃中, 分析 Na_2O 对熔体粘度的影响, 并说明理由。
34. (2008 年 武汉理工大学) 分析熔体 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 的粘度以及表面张力大小。并比较其形成玻璃的能力。
35. (2008 年 武汉理工大学) 从熔融态向玻璃态的转化取决于()速率和()。
36. (2009 年 武汉理工大学) 硅酸盐熔体中各种聚合程度的聚合物浓度受()和()的影响。

响,玻璃体由熔融态向玻璃态转化的过程是()。在一定温度范围完成,无固定熔点。

37. (2010 年 武汉理工大学 4 分)玻璃网络形成体和玻璃网络外体

38. (2010 年 武汉理工大学 15 分)根据玻璃形成的条件,对 SiO_2 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 三种物质形成玻璃的难易程度、热膨胀系数、电导率和熔融温度的大小进行排序,并说明理由。

38. (1 分 2009 年 西南石油大学)升温或降温速率越快,测得的聚合物玻璃化温度越高。()

40. (1 分 2007 年 四川大学)在一定条件下,晶态和非晶态可以互相转化。()

41. (1 分 2003 年 南京工业大学)CVD 法制备的非晶态硅也具有玻璃的四个通性()

42. (1 分 2003 年 南京工业大学)硅酸盐熔体是由不同级次、不同大小、不同数量的聚合物组成的混合物。玻璃转变温度为 T_g ,玻璃软化温度为 T_f ,对应粘度分别为 $10^{13} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 和 $10^8 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 。

43. (1 分 2004 年 南京工业大学)对于有的材料来说,不管冷却速率多么快,都不可能形成玻璃。()

44. (1 分 2005 年 南京工业大学)CVD 法制备的非晶态硅也具有玻璃的四个通性()

45. (3 分 2005 年 南京工业大学)玻璃具有下列四个同性:各向同性、介稳性、凝固的渐变性和可逆性、由熔融态向玻璃态转化时,物理、化学性质随温度变化的连续性。

46. (4 分 2005 年 南京工业大学)晶体生长包括成核和晶体生长两个过程,成核过程是受P 因子和D 因子影响的。

47. (3 分 2008 年 南京工业大学)硅酸盐熔体的粘度随碱金属氧化物含量增加而迅速增大。()

48. (3 分 2008 年 南京工业大学)玻璃具有下列四个同性:各向同性、介稳性、凝固的渐变性和可逆性、由熔融态向玻璃态转化时,物理、化学性质随温度变化的连续性。

49. (3 分 2008 年 南京工业大学)熔体是a 的混合物。

各种聚合度的聚合物和游离碱 b. 不同聚合程度的各种聚合物

各种低聚物 d. 各种高聚物

50. (3 分 2008 年 南京工业大学)与玻璃形成温度 T_g 相对应的粘度为d。

$10^8 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ b. $10^{10} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ c. $10^{11} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ d. $10^{13} \text{ dPa} \cdot \text{s}$

51. (3 分 2008 年 南京工业大学)试计算 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 玻璃的四个结构参数 Z、R、X、Y。

52. (3 分 2008 年 南京工业大学)玻璃在常温下能长期稳定存在,因而它是热力学稳定态()

53. (2009 年 南京工业大学)3T 图中的临界冷却速度大,则意味着容易形成玻璃,而析晶困难。

54. (3 分 2009 年 南京工业大学)与玻璃形成温度 T_f 相对应的粘度为a。

a. $10^8 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ b. $10^{10} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ c. $10^{11} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ d. $10^{13} \text{ dPa} \cdot \text{s}$

55. (3 分 2009 年 南京工业大学)容易形成玻璃的物质往往具有_____之类的键型。

a. 离子键 b. 金属键 c. 极性共价键 d. 共价键

56. (3 分 2009 年 南京工业大学)熔体是物质在液相温度以存在的一种高能量状态,熔体在冷却过

程中可以出() () () 三种不同的相变过程。

57. (3 分 2009 南京工业大学)网络形成体

单键强度 $> 335\text{kJ/mol}$ (或 80kcal/mol) 的氧化物,能够单独形成玻璃,叫做网络形成体(SiO_2 、 B_2O_3)。

58. (4 分 2012 年 北京工业大学)玻璃具有下列通性:各向同性、介稳性、凝固的渐变性和可逆性、由熔融态向玻璃态转化时,物理、化学性质随温度变化的连续性。

59. (3 分 2005 浙江大学)非晶态固体的特点是:

- A. 具有短程有序而长程无序的结构
- B. 原子完全混乱无序地无规则排列
- C. 由许多小晶体取向无序形成的结构

60. (3 分 2005 浙江大学)参与形成氧化物玻璃的氧化物常分为三种类型:分别是网络形成剂、网络改变剂和中间剂,其主要为:

A. 网络形成剂 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_3 、 Sb_2O_3 等;网络改变剂 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 BaO 等;中间剂 Al_2O_3 、 TiO_2 等。

B. 网络形成剂 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_3 、 MgO 、 BaO 等;网络改变剂 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等;中间剂 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等。

C. 网络形成剂 Na_2O 、 K_2O 、 CaO 、 MgO 、 BaO 等;网络改变剂 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 V_2O_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等;中间剂 Al_2O_3 、 TiO_2 等。

61. (3 分 2005 浙江大学)玻璃形成能力可以三 T 图(即温度 - 时间 - 转变)来判断。其中定义玻璃中能测出的最小晶体体积与熔体之比约为:

- A. 10^{-5} B. 10^{-6} C. 10^{-7}

62. (15 分 2005 浙江大学)玻璃在高温下的粘度与该玻璃的桥氧有关,一般桥氧多,体系的高温粘度就高。现有两不同组成的玻璃,(1)试计算两种玻璃的桥氧数,(2)判断两种玻璃高温粘度的大小。

两种玻璃的配比如下:

样品	$\text{Na}_2\text{O wt}\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ wt}\%$	$\text{SiO}_2 \text{ wt}\%$
G_1	10	20	70
G_2	20	10	70

注:由于是两性氧化物,当体系 Al_2O_3 超过 Na_2O 的量时, Al^{3+} 可视为网络改性离子,反之,则 Al^{3+} 视为网络形成离子。

$$R = \frac{O}{\text{Si}} = \frac{12.6 + 13.8 + 73.6 \times 2}{73.6} = 2.36$$

$$Z = 4 \quad X = 2R - Z = 2 \times 2.36 - 4 = 0.72$$



$Y = Z - X = 4 - 0.72 = 3.28$

63. (10 分 2007 年 浙江大学) 氧化物玻璃形成稳定网络结构时满足:

64. (10 分 2007 年 浙江大学) 有两种不同配比的玻璃, 其组成如下:

编号	Na ₂ O mol%	Al ₂ O ₃ mol%	SiO ₂ mol%
1	10.6	12.9	76.5
2	20.4	6.2	73.4

考虑到 Al₂O₃ 中 Al 离子为两性离子, 一般情况下当体系中 Na₂O 的摩尔数比 Al₂O₃ 的摩尔数小, 则 Al 离子表现为网络改性离子的特性, 反之则具有网络形成离子的特性, (1) 试计算这两种系统的桥氧数 (2) 依据桥氧数判断在高温下这两个玻璃系统的粘度大小。

陕西科技大学

65. 熔体析晶遵循形核 - 长大机理, I-U 曲线峰值大小及位置直接影响析晶过程及制品性质, 当 I - U 重叠面积大且过冷度大时, 容易得到()。

- A. 不能析晶, 得到玻璃

C. 晶粒多、尺寸小的细晶
- B. 晶粒少、尺寸大的粗晶

D. 晶粒多, 尺寸大的粗晶

66. 在硅酸盐熔体中, 当以低聚物为主时, 体系的粘度低、析晶能力大。()

67. 物质在熔点时的粘度越_____越容易形成玻璃, T_g/T_m _____ $2/3$ (略大于, 等于, 略小于) 时容易形成玻璃。68. 硅酸盐熔体中, O/Si 减小时, 下列变化分别是:

- (1) 碱性氧化物含量()。
- (2) 非桥氧()。
- (3) 熔体粘度()。
- (4) 析晶倾向()。
- (5) 聚合度()。(a) 不变, (b) 降低, (c) 增加。

69. 分析 Na₂O、Al₂O₃、B₂O₃、SiO₂、CaO 对硅酸盐熔体粘度的影响。

70. 从熔体中析晶的过程分二步完成, 首先是成核, 然后就是晶体生长过程。均匀成核的成核速率由受核化位垒影响的成核率因子和受原子扩散影响的成核率因子所决定的。

71. $2Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 的玻璃中, 结构参数 Y 为_____。

- A. 2.25

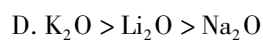
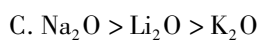
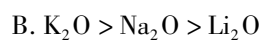
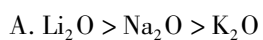
C. 3
- B. 2.5

D. 3.5

72. 在硅酸盐玻璃和硼酸盐玻璃中, 随着 R₂O 的引入 (< 25mol%), 玻璃熔体的粘度各发生怎样变化? 试用聚合理论解释。

73. 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?

74. 当 SiO₂ 含量比较高时, 碱金属氧化物降低熔体粘度的能力是_____。



5. 本章小结

本章类型题大部分集中于问答题型(熔体与玻璃体组成、结构与性质之间的关系,熔体变成玻璃体的热力学条件、动力学手段、结晶化学观点)、计算题(结构参数的计算)。但也可能出来一些名词解释,如网络形成体、网络变性体、网络中间体、晶子学说、无规则网络学说等。

完整讲义+配套视频下载QQ1393546828



第四章 晶体中的点缺陷和线缺陷

1. 本章考情分析

本章主要介绍了晶体结构缺陷中一些最基本概念、分类及缺陷浓度的计算等知识,考试中主要在名词解释、判断、简答以及计算题中有所涉及,相对来说属于基础题,没有较大题型,但切不可掉以轻心,本章内容很可能与扩散一章内容综合起来出考题,所以要将这些基础知识掌握牢靠。本章内容与生产实际结合的类型题并不多。

2. 本章框架结构

本章首先介绍了缺陷的定义、分类、缺陷方程的书写,然后介绍缺陷浓度的计算方法、各种类型的固溶体以及四种非化学计量化合物。

3. 考点精讲

考点一 缺陷概述

(1) 晶体结构缺陷定义

实际晶体与理想晶体相比有一定程度的偏离或不完美性,把两种结构发生偏离的区域叫缺陷。

(2) 研究缺陷的意义

导电、半导体、发色(色心)、发光、扩散、烧结、固相反应。

考点二 点缺陷的基本类型

(1) 根据对理想晶体偏离的几何位置分三类

A:空位 - 正常结点位置没有被质点占据,称为空位。

B:填隙原子 - 质点进入间隙位置成为填隙原子。

C:杂质原子 - 杂质原子进入晶格(结晶过程中混入或加入)。

间隙位置 - 间隙杂质原子;正常结点 - 取代(置换)杂质原子。

(2) 根据产生缺陷的原因分三类

A:热缺陷 - 当晶体的温度高于绝对0K时,由于晶格内原子热运动,使一部分能量较大的原子离开平衡位置造成的缺陷。

a: Frankel 缺陷

形成: $Zn_{Zn} \rightleftharpoons Zn_i^{\bullet\bullet} + V_{Zn}''$

特点:空位和间隙成对产生;晶体密度不变。

b: Schottky 缺陷

形成:正常格点的原子由于热运动跃迁到晶体表面,在晶体内正常格点留下空位。 $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{V}'_{\text{Na}} + \text{V}_{\text{Cl}}^{\bullet}$

特点:对于离子晶体,为保持电中性,正离子空位和负离子空位成对产生,晶体体积增大。

注意:Schottky 缺陷形成的能量小于 Frankel 缺陷形成的能量,因此对于大多数晶体来说,Schottky 缺陷是主要的。

B: 杂质缺陷

定义:杂质原子进入晶体而产生的缺陷。原子进入晶体的数量一般小于 0.1%。

种类:间隙杂质和置换杂质。

特点:杂质缺陷的浓度与温度无关,只取决于溶解度和掺杂量。

C: 非化学计量结构缺陷(电荷缺陷)

定义:存在于非化学计量化合物中的结构缺陷,化合物化学组成与周围环境气氛有关;不同种类的离子或原子数之比不能用简单整数表示。

特点:非化学计量缺陷的实质为电荷缺陷。

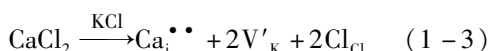
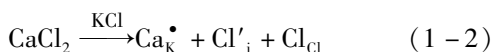
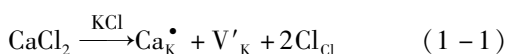
练习题:晶体产生 Frankel 缺陷时,晶体体积_____,晶体密度_____ ;而有 Schottky 缺陷时,晶体体积_____,晶体密度_____。一般说离子晶体中正、负离子半径相差不大时,_____是主要的;两种离子半径相差大时,_____是主要的。

答案:不变,不变,变大,变小, Schottky 缺陷, Frankel 缺陷。

考点三 缺陷化学反应方程式及固溶式

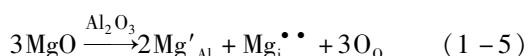
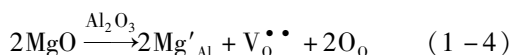
满足三个条件:位置关系,电中性,质量平衡。

例 1: CaCl_2 溶解在 KCl 中



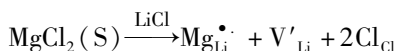
以上三种写法均符合缺陷反应规则。根据实际,(1-1)比较合理。

例 2: MgO 溶解到 Al_2O_3 晶格中

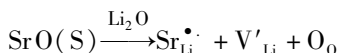


(1-5)较不合理。因为 Mg^{2+} 进入间隙位置不易发生。

练习: MgCl_2 固溶在 LiCl 晶体中(产生正离子空位,生成置换型 SS)



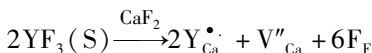
SrO 固溶在 Li_2O 晶体中(产生正离子空位,生成置换型 SS)



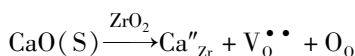
Al_2O_3 固溶在 MgO 晶体中(产生正离子空位,生成置换型 SS)



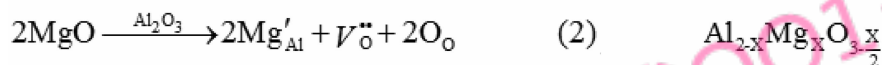
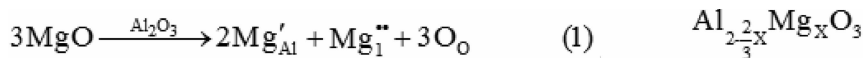
YF_3 固溶在 CaF_2 晶体中(产生正离子空位,生成置换型 SS)



CaO 固溶在 ZrO_2 晶体中(产生负离子空位,生成置换型 SS)



例题:试写出少量 MgO 掺杂到 Al_2O_3 中和少量 YF_3 掺杂到 CaF_2 中的缺陷方程。(a)判断方程的合理性。(b)写出每一个方程对应的固溶式。

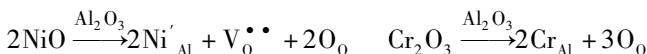


注意:因萤石晶体中存较多的八面体空隙, F^- 离子半径较小,形成填隙型固溶体比较稳定。在高温下($>1800^\circ\text{C}$),因为 ZrO_2 为萤石型结构,在高温下具有较大的立方体和八面体空隙,能够形成填隙型缺陷。

例题: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 $\text{CaCl}_2 \xrightarrow{\text{KCl}} \text{Ca}_{\text{K}}^{\bullet\bullet} + \text{V}'_{\text{K}} + 2\text{Cl}_{\text{Cl}}$ 。

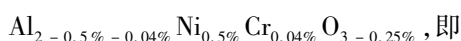
例题:一块金黄色的人造刚玉,化学分析结果认为,是在 Al_2O_3 中添加了 0.5mol% NiO 和 0.02mol% Cr_2O_3 。试写出缺陷反应方程(置换型)及化学式。

解:缺陷反应式为



2	2	1	1	2
0.5%	0.5%	0.25%	0.02%	0.04%

固溶体的化学式为:



考点四 热缺陷和杂质缺陷浓度计算

热缺陷浓度: $\frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-E}{2KT}\right)$

E: 缺陷形成能, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$

T: $^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{K}$

K: 1.38×10^{-23}

杂质缺陷浓度: 根据缺陷反应方程来计算。

例题: (a) 在 CaF_2 晶体中, Frankel 缺陷形成能为 2.8 eV , Schottky 缺陷的生成能为 5.5 eV , 计算在 25°C 和 1600°C 时热缺陷的浓度? (b) 如果 MgO 晶体中, 含有百万分之一的 Al_2O_3 杂质, 则在 1600°C 时, MgO 晶体中时热缺陷占优势还时杂质缺陷占优势?

解: (a) 由题可知, Frankel 缺陷形成能 $<$ Schottky 缺陷的生成能,

由 $\frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-E}{2KT}\right)$ 知, Frankel 缺陷是主要的, 为此:

$$\text{在 } 298\text{K} \text{ 时, } \frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-2.8 \times 1.602 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 1873}\right) = 1.70 \times 10^{-4}$$

$$\text{在 } 1873\text{K} \text{ 时, } \frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-2.8 \times 1.602 \times 10^{-19}}{2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 298}\right) = 2.06 \times 10^{-24}$$

(b) 在 MgO 中加入百万分之一的 Al_2O_3 , 缺陷方程如下:



此时产生得缺陷为 $[\text{V}_{\text{Mg}}'']_{\text{杂质}}$

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

$$\text{由 (a) 计在 } 1873\text{K} \text{ 时, } [\text{V}_{\text{Mg}}'']_{\text{热}} = 8 \times 10^{-9},$$

所以 $[\text{V}_{\text{Mg}}'']_{\text{杂质}} > [\text{V}_{\text{Mg}}'']_{\text{热}}$, 在 1873K 时杂质缺陷占优势。

例题: 对某晶体的缺陷测定生成能为 84 kJ/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: $\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2kT}\right)$

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

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

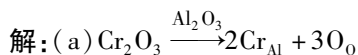
其中 $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

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

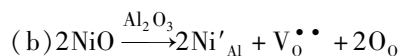
$$\text{当 } T_2 = 1500\text{K} \text{ 时, } \frac{n}{M} = \exp\left(-\frac{\Delta G}{2RT}\right) = \exp\left(-\frac{84000}{2 \times 8.314 \times 1500}\right) = 3.45 \times 10^{-2}$$

例题: 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 O.

01mol% 的 Cr_2O_3 , 生成淡红宝石(b)在 Al_2O_3 中, 添加 0.5mol% 的 NiO , 生成黄宝石。

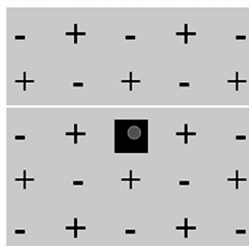


生成置换式杂质原子点缺陷。其缺陷浓度为: $0.01\% \times 2 = 0.0002$



生成置换式的空位点缺陷。其缺陷浓度为: $0.5\% \times 3 = 0.015$

考点五 非化学计量化合物



F-色心的形成

定义: 把原子或离子的比例不成简单整数比或固定的比例关系的化合物称为非化学计量化合物。

实质: 同一种元素的高价态与低价态离子之间的置换型固溶体。

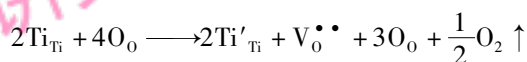
非化学计量化合物可分为四种类型:

①阴离子间隙型 ②阳离子填隙型

③阳离子空位型 ④阴离子缺位型

(1) 阴离子缺位型 - TiO_{2-x}

TiO_2 晶体在缺 O_2 条件下, 在晶体中会出现氧空位。缺氧的 TiO_2 可以看作 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 氧化物的 SS, 缺陷反应为:



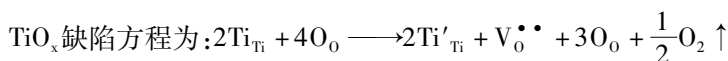
色心定义: $\text{Ti}^{4+} + e \rightarrow \text{Ti}^{3+}$, 电子 e 并不固定在一个特定的 Ti^{4+} 上, 可把 e 看作在负离子空位周围。因为 $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ 是带正电的, 在电场作用下 e 可以迁移, 形成电子导电, 易形成色心。(NaCl 在 Na 蒸汽下加热呈黄色)

$$\text{氧分压与空位浓度关系: } K = \frac{[\text{V}_0^{\bullet\bullet}][\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}[\text{e}']^2}{[\text{O}_0]}$$

$$\text{平衡常数: } [\text{O}_0] \approx 1, \text{ 又 } 2[\text{V}_0^{\bullet\bullet}][\text{e}']^2$$

$$\text{假定: } \text{O}_0 \rightleftharpoons \text{V}_0^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow + 2\text{e}' \quad K = 4[\text{V}_0^{\bullet\bullet}]^3[\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}} \therefore [\text{V}_0^{\bullet\bullet}] \propto [\text{P}_{\text{O}_2}]^{-\frac{1}{6}}$$

例题: 非化学计量化合物 TiO_x 中, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 0.1$, 求 TiO_x 中的 x 值。

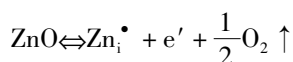


故固溶式可写成 $\text{Ti}_{1-y}^{4+}\text{Ti}_y^{3+}\text{O}_{2-y/2}$

由 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+} = 0.1$ 知道 $y/(1-y) = 0.1$, 解得 $y = 0.091$

于是 TiO_x 中的 x 值为: $x = 2 - y/2 = 2 - 0.091/2 = 1.95$

(2) 阳离子填隙型 - Zn_{1+x}O



$$K = \frac{[\text{Zn}_i^\bullet][e'][\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}}{[\text{ZnO}]}, \therefore [\text{Zn}_i^\bullet] \approx [e'], [\text{ZnO}] \approx 1, K = [\text{Zn}^*]^2 [\text{PO}_2]^{\frac{1}{2}},$$

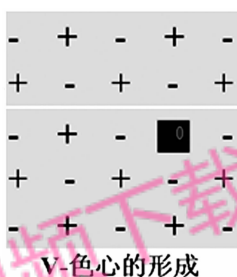
$$\text{故 } [\text{Zn}_i^\bullet] \propto [\text{PO}_2]^{-\frac{1}{4}}$$

(3) 阴离子间隙



$$\text{即 } \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_\text{i}'' + 2h^\bullet \text{ 由化学平衡得 } [\text{O}_\text{i}''] \propto [\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{6}}$$

(4) 阳离子空位型 - 如 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}, \text{Cu}_{2-x}\text{O}$



为了保持电中性在正离子空位周围捕获电子空穴,是 P 型半导体。缺陷反应为: $2\text{Fe}_{\text{Fe}} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$



$$2\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet \text{ 为 } \text{Fe}^{3+} \text{ 取代 } \text{Fe}^{2+} \text{ 可写成 } 2\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet = 2\text{Fe}_{\text{Fe}} + 2h^\bullet \text{ 即得 } \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2h^\bullet + V_{\text{Fe}}'' + \text{O}_\text{O}$$

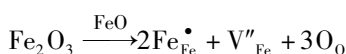
注意:非化学计量化合物组成与缺陷浓度有关,并与氧分压有关,或与气氛有关。

V 色心:为保持电中性,两个 h^\bullet 被吸引到 形成 V - 色心。电子空穴的与氧分压的 $1/6$ 方成正比,随着氧分压的增大,电导率相应增加。

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

分析: Fe_xO 是 Fe_2O_3 溶解在 FeO 中的非化学计量化合物,先写出缺陷方程式,然后根据 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0.1$ 计算。

缺陷反应式:



$$\begin{array}{ccc} 1 & 2 & 1 \\ a & 2a & a \end{array}$$



其化学式为: $\text{Fe}_{1-2a-a}\text{Fe}_{2a}\text{O}$

$$2a/1-3a=0.1 \quad a=0.044$$

$$[V_{\text{Fe}}'] = \frac{a}{1+X} = 2.25 \times 10^{-2}$$

$$X=1-a=0.956$$

注: $1+X$ 为正常结点数

例题:

1) 非化学计量化合物 Cd_{1-x}O 由于在化学组成上偏离化学计量而产生的晶格缺陷是:(b)

- a. 阴离子空位
- b. 阳离子空位
- c. 阴离子填隙
- d. 阳离子填隙

考点六 固溶体

(1) 固溶体的定义及应用

定义: 含有外来杂质原子的晶体

几个概念区别: 固溶体、化合物、混合物。

应用举例:

Al_2O_3 晶体中溶入 0.5~2Wt% 的 Cr^{3+} 后, 由刚玉转变为有激光性能的红宝石。

PbTiO_3 和 PbZrO_3 固溶生成锆钛酸铅压电陶瓷, 广泛应用于电子、无损检测、医疗等技术领域。

Si_3N_4 和 Al_2O_3 之间形成 sialon 固溶体应用于高温结构材料等。沙隆陶瓷性质特点: 高温强度大, 低温强度小。

(2) 固溶体的分类

① 按溶质原子在溶剂晶格中的位置划分:

间隙型固溶体; 置换型固溶体

② 按溶质原子在溶剂晶体中的溶解度分类:

连续型固溶体; 有限型固溶体

(3) 影响固溶体溶解度的因素

① 离子大小

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

若以 r_1 和 r_2 分别代表半径大和半径小的溶剂或溶质离子半径, 则:

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

② 晶体的结构类型

形成连续固溶体, 两个组分应具有相同的晶体结构或化学式类似。MgO 和 NiO、 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 、

Mg_2SiO_4 和 Fe_2SiO_4 、 PbZrO_3 和 PbTiO_3 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 (0.0645nm 和 0.0535nm), 比值:

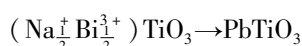
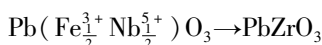
$$\frac{0.0645 - 0.0535}{0.0645} = 17.05\%$$

虽然结构同为刚玉型,但它们只能形成有限固溶体。

③离子电价 - 离子价相同或离子价态和相同

钠长石 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - 钙长石 $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, 离子电价总和为 +5 价: $\text{Na}^+ + \text{Si}^{4+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+}$

复合钙钛矿型压电陶瓷材料 (ABO_3 型)



④电负性

电负性相近 - 有利于 SS 的形成,电负性差别大 - 趋向生成化合物。

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

例题: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 $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 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:

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

②结构类型相同,均属刚玉型结构。

(b) 对于 $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 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 $\frac{R_1 - R_2}{R_1}$

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

(4)置换型固溶体

定义:当发生不等价的置换时,必然产生组分缺陷,即产生空位或进入空隙。

影响缺陷浓度因素:取决于掺杂量(溶质数量)和固溶度。其固溶度仅百分之几。

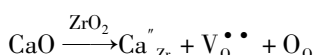
①产生阳离子空位

用焰熔法制备镁铝尖晶石得不到纯尖晶石,而生成“富 Al 尖晶石”。原因:尖晶石与 Al_2O_3 形成

SS 时存在 2Al^{3+} 置换 3Mg^{2+} 的不等价置换。缺陷反应式为: $\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{MgAlO}_4} 2\text{Al}_{\text{Mg}}^\bullet + V_{\text{Mg}}'' + 3\text{O}_\text{O}$

②出现阴离子空位。

如 CaO 加入到 ZrO_2 中,缺陷反应式为:



加入 CaO 的原因:由于在 1200°C 时 ZrO_2 有单斜 \rightarrow 四方的晶型转变,伴有很大的体积膨胀,而不适用于耐高温材料。若添加 CaO 使它和 ZrO_2 形成立方 CaF_2 型 SS,则无晶型转变,成为一种极有价值的



高温材料,叫稳定化氧化锆。

(5) 间隙型固溶体

定义:若杂质原子较小,能进入晶格间隙位置内。

影响因素①:溶质原子的大小和溶剂晶体空隙大小

例:MgO 只有四面体空隙,

TiO₂结构中还有 1/2“八孔”可以利用。

CaF₂中有 1/2“立方体空隙”可以被利用。

沸石,由硅、铝氧四面体组成的架比长石敞开得多,有很多大小均一的空洞和孔道为阳离子和水分子所占据,结合很松,阳离子也容易发生可逆的离子交换。

则晶体形成间隙固溶体的次序必然是:

片沸石 > CaF₂ > TiO₂ > MgO

例题:在下列几类晶体甲,形成间隙型固溶体的次序是(a)

a. 沸石 > CaF₂ > TiO₂ > MgO

b. MgO > TiO₂ > CaF₂ > 沸石

c. CaF₂ > TiO₂ > MgO > 沸石

d. TiO₂ > MgO > CaF₂ > 沸石

影响因素②:保持结构中的电中性:

例:硅酸盐结构中嵌入 Be²⁺、Li⁺ 等离子时,正电荷的增加往往被结构中 Al³⁺ 代替 Si⁴⁺ 而平衡。

常见间隙型固溶体实例:Be²⁺ + 2Al³⁺ ⇌ 2Si⁴⁺

a. 原子填隙:例如 C 在 Fe 中间隙 SS。过渡元素与 C、B、N、Si 等形成的硫化物、硼化物、氮化物、硅化物等本质是 SS。在金属结构中,C、B、N、Si 占据“四孔”和“八孔”,称金属硬质材料,它们有高硬或超硬性能,熔点极高。

b. 离子填隙: $2\text{CaO} \xrightarrow{\text{ZrO}_2} \text{Ca}_i^{\bullet\bullet} + \text{Ca}_{\text{Zr}}'' + 2\text{O}_o$

阳离子填隙: $\text{YF}_3 \xrightarrow{\text{CaF}_2} \text{Y}_{\text{Ca}}^{\bullet} + \text{F}_i' + 2\text{F}_f$

阴离子填隙: $2\text{ZrO}_2 \xrightarrow{\text{Y}_2\text{O}_3} 2\text{Zr}_Y^{\bullet} + \text{O}_i'' + 3\text{O}_o$

(6) 固溶体的研究方法

例题:CaO 加到 ZrO₂ 中,在 1600℃ 该固溶体为立方萤石结构。经 x 射线分析测定,当溶入 0.15 分子 CaO 时晶胞参数 a = 0.513nm,实验测定的密度值 D = 5.477g/cm³。

解:从满足电中性要求考虑,可以写出两种固溶方式:

$2\text{CaO}(\text{s}) \xrightarrow{\text{ZrO}_2} \text{Ca}_{\text{Zr}}'' + \text{Ca}_i^{\bullet\bullet} + 2\text{O}_o(1)$

$\text{CaO}(\text{s}) \xrightarrow{\text{ZrO}_2} \text{Ca}_{\text{Zr}}'' + \text{V}_o^{\bullet\bullet} + \text{O}_o(2)$

如何确定其固溶方式?

由(1)式知固溶体的化学式: $\text{Zr}_{0.925}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_2$

密度的计算式: $d = \frac{Z \cdot M}{a^3 \cdot N_0}$

$$d_{\text{计算1}} = \frac{4 \times (0.925 \times 91.22 + 0.15 \times 40.08 + 2 \times 16)}{(0.513 \times 10^{-7})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 6.019 \text{ g/cm}^3$$

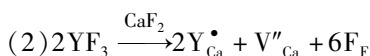
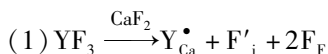
由(2)式知其固溶体的化学式: $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$

$$d_{\text{计算2}} = \frac{4 \times (0.85 \times 91.22 + 0.15 \times 40.08 + 1.85 \times 16)}{(0.513 \times 10^{-7})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 5.564 \text{ g/cm}^3$$

实测 $D = 5.477 \text{ g/cm}^3$, 接近 $d_{\text{计算2}}$, 说明方程(2)合理。

例题: 用 0.2 mol 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: $Y = 88.90$; $\text{Ca} = 40.08$; $F = 19.00$)

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: (1) $\text{Ca}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ (2) $\text{Ca}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{F}_2$; 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。

四川大学练习题

1. MgO 晶体在 25°C 时热缺陷浓度为 1.92×10^{-51} 。

(肖特基缺陷生成能为 6 eV , $1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)

2. YF_3 加入到 CaF_2 中形成固溶体, 其缺陷反应式为 _____。

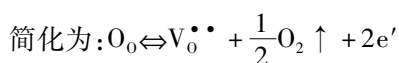
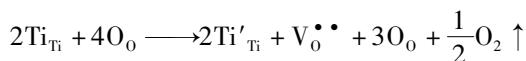
3. 请说明非化学计量化合物与无限固溶体的异同; TiO_{2-x} 和 Fe_{1-x}O 分别为具有阴离子空位和阳离子空位的非化学计量化合物。试说明其导电率和密度随氧分压 P_{O_2} 变化的规律。(以缺陷方程帮助说明)

答: 非化学计量化合物与无限固溶体的共同点: (1) 都属于晶体结构缺陷中的点缺陷; (2) 相组成均为均匀单相。不同之处在于: (1) 形成原因不同。非化学计量化合物由气氛性质和压力变化引起,

而无限固溶体则由掺杂溶解而引起。(2)形成条件不同。前者只有变价元素氧化物在氧化或还原气氛中才能形成,而后者则需满足离子半径和电负性差值较小、保持电中性、结构相同等条件才能形成。

(3)组成范围不同。前者的组成变化范围很小,而后者可以在整个组成范围内变化。

2) TiO_{2-x} 的缺陷反应方程为:



$$\text{平衡常数 } K = \frac{[\text{V}_0^{\bullet\bullet}][\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}}[\text{e}']^2}{[\text{O}_0]}$$

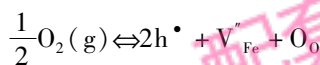
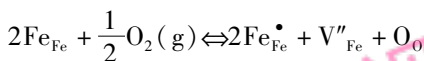
假定 $[\text{O}_0] \approx 1$, 又 $2[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] = [\text{e}']$

$$K = \frac{1}{4} [\text{P}_{\text{O}_2}]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2}$$

$$\therefore [\text{V}_0^{\bullet\bullet}] \propto [\text{P}_{\text{O}_2}]^{-\frac{1}{6}} \text{ or } [\text{e}'] \propto [\text{P}_{\text{O}_2}]^{-\frac{1}{6}}$$

根据质量守恒定律可得,故其密度随氧分压增加而增加,而电导率随氧分压的增加而减小,与氧分压的 $1/6$ 次方成反比。

Fe_{1-x}O 缺陷反应方程式为:



$$K = \frac{[\text{O}_0][\text{V}_{\text{Fe}}''][\text{h}^{\bullet}]^2}{\text{P}_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad [\text{h}^{\bullet}] = 2[\text{V}_{\text{Fe}}''], [\text{V}_{\text{Fe}}''] \propto \text{P}_{\text{O}_2}^{1/6} \text{ or } [\text{h}^{\bullet}] \propto \text{P}_{\text{O}_2}^{1/6}$$

根据质量守恒定律可得,故其密度随氧分压增加而下降,而电导率随氧分压的增加而增加,与氧分压的 $1/6$ 次方成正比。

4. 本章历年经典试题回顾

2007 武汉理工大学考研题

1) CsCl 溶入 MgCl_2 中形成空位型固溶体,写出固溶体的化学式。

2) Al_2O_3 掺入到 MgO 中,请写出两个合理的方程及其固溶体化学式。

2008 武汉理工大学考研题

1) 形成弗伦克尔缺陷时,其特征是_____和_____成对出现。

2) 将 CaO 掺入到 ZrO_2 中,请写出两个可能的缺陷反应方程式,并写出对应的固溶体化学式。

2012 江苏大学考研题

1) 若两种物质形成连续固溶体,则这两种物质的电负性一定相同。(×)

2)在同一温度下,同一种物质的肖特基缺陷浓度一般远高于其弗兰克尔缺陷的浓度。(✓)

3)名词解释:弗兰克尔缺陷

2011 江西理工大学

1)名词解释:杂质缺陷

2012 江西理工大学

1)名词解释:固溶体

2)问答题:在还原气氛中烧结含有 TiO_2 的陶瓷时,会得到灰黑色的 TiO_{2-x} ;写出产生 TiO_{2-x} 的反应式;随还原气氛分压的变化,该陶瓷材料的电导率和密度如何变化?从化学的观点解释该陶瓷材料为什么是一种 n 型半导体。

2011 山东建筑大学

1)名词解释

肖特基缺陷 固溶体

2)填空

在点缺陷中,根据其对理想晶格偏离的几何位置及成分划分,可以分为空位、填隙原子和杂质原子。

在非化学计量化合物 TiO_{2-x} 中存在的晶格缺陷是阴离子空位型。

3)简答题

CaO 加到 ZrO_2 中时可能形成置换型固溶体(阴离子空位)和间隙型固溶体(阳离子间隙),试分别写出形成两种固溶体时的缺陷反应方程。

2007 山东轻工业学院

1)名词解释:

弗兰克尔缺陷

2)问答题

什么是固溶体和非化学计量化合物?研究固溶体有何意义?举例说明。

少量 Al_2O_3 加入到 MgO 中形成阳离子空位,写出其缺陷方程。

2008 山东轻工业学院

1)名词解释:

弗兰克尔缺陷

2)填空题

热缺陷浓度与温度有关,非化学计量化合物缺陷浓度与氧分压有关。

3)问答题:

什么是非化学计量化合物,研究非化学计量化合物有何意义?举例说明。

2009 山东轻工业学院

1) 非化学量化合物的缺陷浓度与何因素有关, 举例说明。

2) 少量 Al_2O_3 加入到 MgO 中形成阳离子空位固溶体, 写出缺陷方程。

2010 山东轻工业学院

1) 名词解释:

费伦克尔缺陷

非化学计量化合物

2) 简答题

为了提高 ZrO_2 材料的热稳定性, 材料中加入少量的 CaO 作为稳定剂。若加入 0.2mol 的 CaO , 请写出可能的缺陷反应方程式、固溶分子式。

试述固溶体在无机固体材料制备中的意义。

2010 武汉理工大学

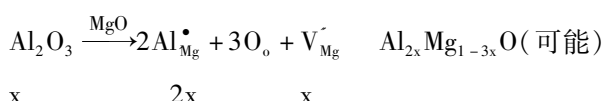
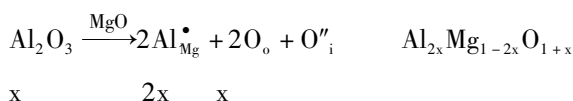
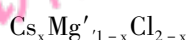
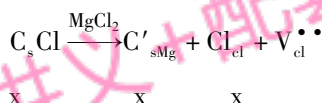
1) 问答题

问: 正离子不等价置换可能形成的缺陷有哪些?

答: (1) 高价正离子占据低价正离子位置时, 该位置带有正电荷, 为了保持电中性会产生间隙负离子或正离子空位。

(2) 低价正离子占据高价正离子位置时, 该位置该有负电荷, 为了保持电中性。会产生负离子空位或者间隙正离子。

2) 写出缺陷反应及固溶式。



2011 常州大学

1) 少量 CaCl_2 在 KCl 中形成固溶体, 试写出可能的缺陷反应方程式及相应的固溶分子式(写出二种)。若实测此固溶体的密度随 Ca^{2+} 离子数/ K^{+} 离子数比值增加而减少, 试判断哪一种缺陷反应更可能发生? 说明理由。(10 分)

5. 本章小结

本章类型题包括名词解释(点缺陷、热缺陷、非化学计量化合物、固溶体)、简答题(缺陷反应方程

的书写,影响固溶体溶解度的因素,固溶体具体应用举例)、计算题(热缺陷浓度计算、杂质缺陷浓度计算、非化学计量化合物浓度计算及固溶体理论密度的计算)。

点缺陷的名称:填隙原子,空位,杂质原子

点缺陷的分类:热缺陷,杂质缺陷,非化学计量结构缺陷

热缺陷(温度高于 0 K,吸收能量发生热振动)

弗伦克尔缺陷:如果离开平衡位置的原子进入晶格的间隙位置,成为填隙原子。

空位和间隙原子同时出现,晶体体积不变,密度也不变。

肖特基缺陷:如果离开平衡位置的原子迁移至晶体表面的正常格点位置上,而晶体内仅有空位,没有等量的间隙原子。仅有空位存在,晶体体积膨胀,密度下降,正离子空位与负离子空位同时存在。

杂质缺陷:由外来原子进入原有晶体点阵而产生的结构为杂质缺陷。与温度无关,只取决于溶解度。

非化学计量结构缺陷(电荷缺陷)

固溶体:在固态条件下,一种组分内“溶解”了其它组分而形成的单一、均匀的晶态固体。

(填隙型,置换型)取代离子的尺寸越相近,越容易形成固溶体,半径相差越大,溶解度越小。

固溶体的研究方法:

用 x 射线结构分析测定晶胞参数,并测试 SS 的密度和光学性能来判别 SS 的类型。

非化学计量化合物:把原子或离子的比例不成简单整数比或固定的比例关系的化合物称为非化学计量化合物。

非化学计量化合物的类型

1. 金属离子过剩,形成阴离子缺位——材料是 n 型半导体。

2. 金属离子过剩,形成阳离子填隙——材料是 n 型半导体。

3. 阴离子过剩,形成阴离子填隙如: $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_{2+x}$

(氧化气氛)由于结构中引入电子空穴,这种材料是 p 型半导体。

4. 阴离子过剩,形成阳离子空位如: $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_{1-x}\text{O}$

(氧化气氛)由于结构中引入电子空穴,这种材料是 p 型半导体。



第六章 相平衡与相图

1. 本章考情分析

本章系统阐述相图的基本原理。结合实际介绍相图在无机非金属材料的研究和生产实践中的具体应用,考试题型主要涉及基础或专业二元及三元相图的分析,偶尔也有少量的填空、选择、判断、名词解释以及计算题,相图的分析几乎是每个学校必考的内容,切不可掉以轻心。和其他章节内容相比,本章内容中的单元系统相图、二元系统相图和三元系统相图的知识是环环相扣的,为此,要理解本章内容,并不能单纯记忆某个知识点,而是将整章内容串联起来。

2. 本章基本内容

本章首先介绍了凝聚态系统相平衡特点,然后分别介绍了单元系统相图、二元系统相图及三元系统相图的基本理论及实际应用。

3. 本章要点精讲

考点一 热力学平衡态和非平衡态

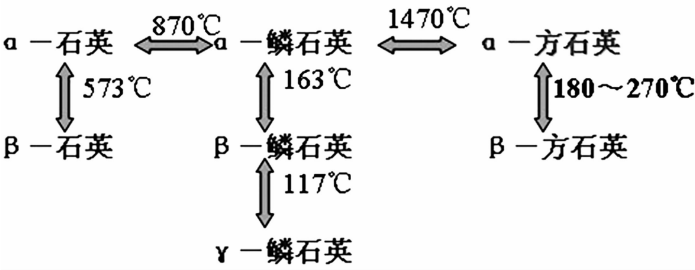
(1) 平衡态

相图即平衡相图,反应的是体系所处的热力学平衡状态,即仅指出在一定条件下体系所处的平衡态(其中所包含的相数,各相的状态、数量和组成)。与达平衡所需的时间无关。

硅酸盐熔体即使处于高温熔融状态,其粘度也很大,其扩散能力很有限,因而硅酸盐体系的高温物理化学过程要达到一定条件下的热力学平衡状态,所需的时间是比较长的,所以实际选用的是一种近似状态。

(2) 介稳态

热力学非平衡态,经常出现于硅酸盐系统中。



注意:介稳态的出现不一定都是不利的。由于某些介稳态具有所需要的性质,因而创造条件(快

速冷却或掺加杂质)有意把它保存下来。如:水泥中的 $\beta - C_2S$, 陶瓷中介稳的四方氧化锆, 耐火材料硅砖中的鳞石英以及所有的玻璃材料。

(3) 材料系统中的相律

不含气相或气相可以忽略的系统称为凝聚系统。在温度和压力这二个影响系统平衡的外界因素中, 压力对不包含气相的固液相之间的平衡影响不大, 变化不大的压力实际上不影响凝聚系统的平衡状态。大多数材料(硅酸盐物质)属难熔化合物, 挥发性很小, 因而材料系统一般均属于凝聚系统, 由于对凝聚系统而言, 压力这一平衡因素可以忽略, 因而相律在凝聚系统中具有如下形式:

$$f = c - p + 1$$

f - 度数, c - 组分数, p - 相数, 1 - 温度

A. 相: 指系统中具有相同的物理性质 和化学性质的均匀部分。(注: 均匀微观尺度上的均匀, 而非一般意义上的均匀。)

(i) 相与相之间有界面, 可以用物理或机械办法分开。

(ii) 一个相可以是均匀的, 但不一定是一种物质。

气体: 一般是一个相, 如空气组分复杂。

固体: 有几种物质就有几个相, 但如果是固溶体时为一个相。因为在 固溶体晶格上各组分的化学质点随机分布均匀, 其物理性质和化学性质符合相均匀性的要求, 因而几个组分形成的固溶体是一个相。

液体: 视其混溶程度而定。

B. 组分: 组成系统的物质。

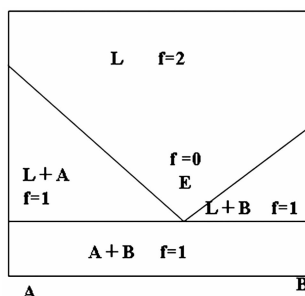
独立组分: 足以表示形成平衡系统中各相所需要的最少数目的组分。

$c = \text{组分数} - \text{独立化学反应数目} - \text{限制条件}$

例如: $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

C. 自由度 (f)

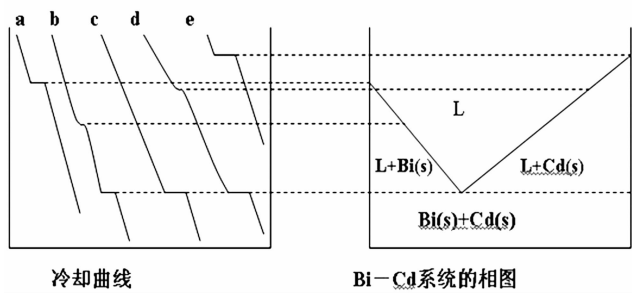
定义: 温度、压力、组分浓度等可能影响系统平衡状态的变量中, 可以在一定范围内改变而不会引起旧相消失新相产生的独立变量的数目。



考点二 相平衡研究方法

(1) 热分析法

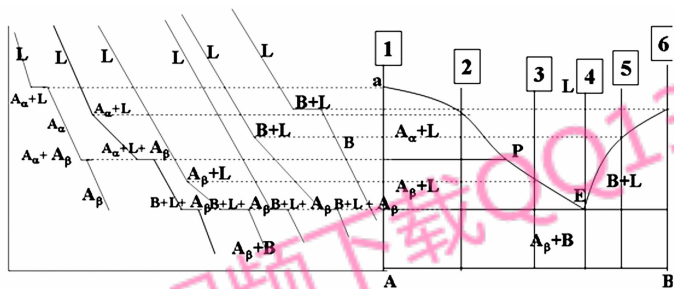
原理:根据系统在冷却过程中温度随时间的变化情况来判断系统中是否发生了相变化。



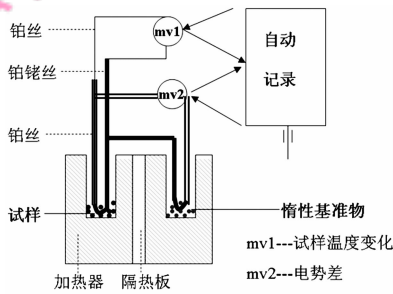
优点:简便,不象淬冷法那样费时费力。

缺点:由于本质上是一种动态法,不象淬冷法那样更符合相平衡的热力学要求,所测得相变温度仅是一个近似值只能测定相变温度,不能确定相变前后的物相,要确定物相仍需其它方法配合。

例题:绘出在低共熔点以上有多晶转变的二元系统的不同组成试样的冷却曲线,并在冷却曲线的不同阶段标明系统中所存在的平衡相。



(2) 差热分析法



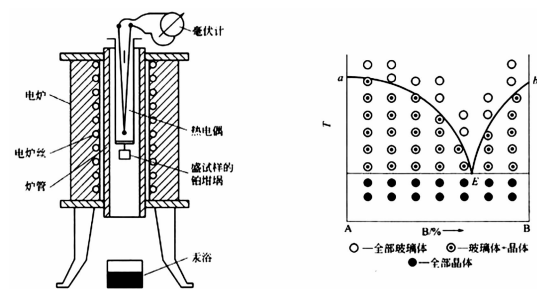
例题:为了避免差热曲线的基线出现较大的漂移,有人采取的措施是将试样和标准样等重称量;有人按照试样和标准样比热大小,采取等热容称量。哪一种措施正确,为什么?

答:应采取等热容原则。因为这样才能保证在相同加热速度下,被测试样和标准样的升温速度相等,从而避免基线漂移。

(3) 淬冷法

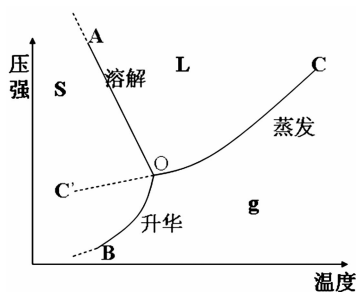
最大优点:准确度高。因为长时间保温较接近平衡状态,淬冷后在室温下又可对试样中平衡共存的相数、各相的组成、形态和数量直接进行测定。

适用对象:适用于相变速度慢的系统,如果快则在淬冷时发生相变。



考点三 单元系统相图

(1) 水的相图



解释界线的斜率：

由克劳修斯 - 克拉珀龙方程 $dP/dT = \Delta H/T\Delta V$,

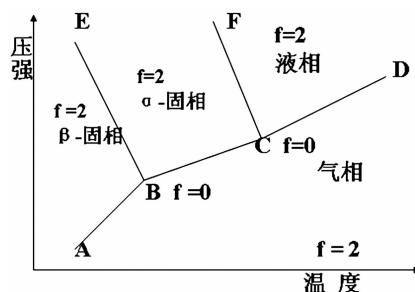
从低温型向高温转变: $\Delta H > 0, L \rightleftharpoons g; S \rightleftharpoons g \Delta V > 0$, 则斜率 > 0 ;

而 $S \rightleftharpoons L$ 冰变成水 $\Delta V < 0$, 斜率 < 0 ;

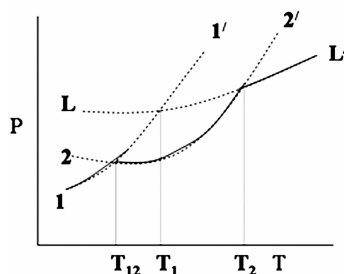
其它金属或 SiO_2 , $\Delta V > 0$, 则斜率 > 0 。

对于有晶型转变的, 由于 ΔV 很小, 因而其界线几乎是垂直的。

(2) 一元相图的型式



(3) 可逆和不可逆的多晶转变



实线表示稳定态,虚线表示介稳态。

晶体 $1 \leftrightarrow$ 晶体 $2 \leftrightarrow$ 液相

特点: (I) 晶体 I, 晶体 2 都有稳定区;

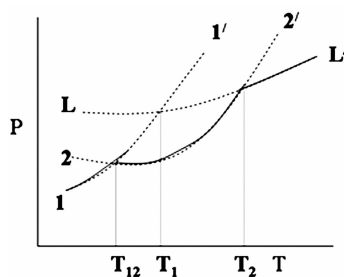
(II) $T_{12} < T_1, T_2$ (熔点)

稳定相与介稳相的区别:

(I) 每一个稳定相有一个稳定存在的温度范围, 超过这个范围就变成介稳相。

(II) 在一定温度下, 稳定相具有最小蒸汽压。

(III) 介稳相有向稳定相转变的趋势, 但从动力学角度讲, 转变速度很慢, 能长期保持自己的状态。

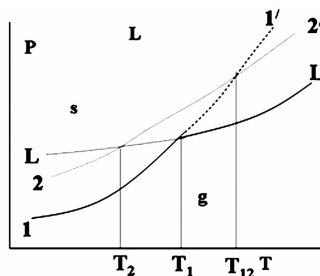


晶体 $2 \rightarrow$ 晶体 \rightarrow I 液相

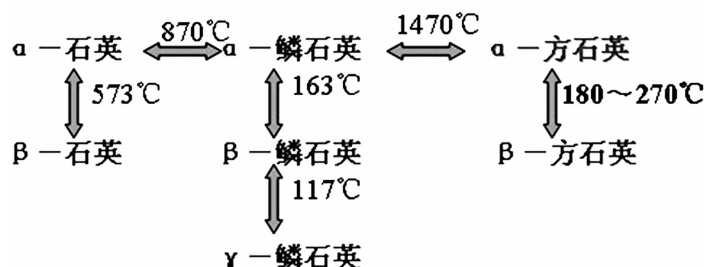
特点:

(I) 晶体 II 没有自己稳定存在的区域。

(II) T_{12} 点是晶型转变点, T_2 是晶体 II 的熔点, T_1 是晶 I 的熔点。



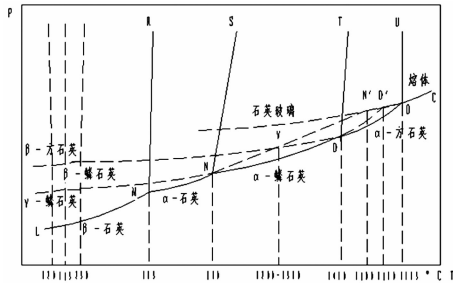
考点四 SiO_2 系统的相图



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。

(1)相图分析



(2)相图的应用

以耐火材料硅砖的生产和使用为例。

原料:天然石英(β - 石英)

生产方式:高温煅烧

晶型转变:很复杂(原因:介稳状态的出现)

要求:鳞石英含量越多越好,而方石英越少越好。

实际情况:加热至 573℃ 很快转变为 α - 石英,当加热至 870℃ 不转变为鳞石英,在生产条件下,常过热到 1200℃ ~ 1350℃ 直接转变为介稳的 α - 方石英。

石英、鳞石英和方石英三种变体的高低温型转变中,方石英 ΔV 变化最大,石英次之,而鳞石英最小。如果制品中方石英含量大,则在冷却到低温时,由于 α - 方石英转变成 β - 方石英有较大的体积收缩而难以获得致密的硅砖制品。

采取的措施:

A:在 870℃ 适当保温,促使鳞石英生成;

B:在 1200 - 1350℃ 小心加快升温速度避免生成 α - 方石英;

C:在配方中适当加入 Fe₂O₃、MnO₂、CaO 或 Ca(OH)₂ 等矿化剂,在 1000℃ 左右产生一定量的液相,α - 石英、α - 方石英在此液相中的溶解度大,而 α - 鳞石英的溶解度小,因而 α - 石英、α - 方石英不断溶入液相,而 α - 鳞石英则不断从液相中析出。

练习题:1) 何谓一级变体间和二级变体间的转变? 对 SiO₂ 相变请举例说明。

2) 硅砖生产中采取什么措施能获得多量鳞石英,为什么?

3) 在 SiO₂ 系统中,请说明耐火材料硅砖制品中为何希望鳞石英含量越多越好? 方石英含量越少越好? 实际生产中可采取什么措施?

考点五 ZrO₂ 系统

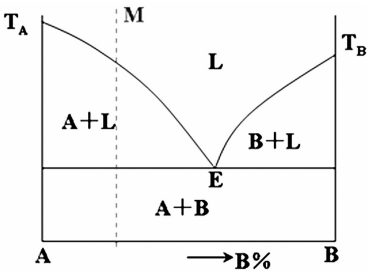
ZrO₂ 有三种晶型:单斜 ZrO₂, 四方 ZrO₂ 和立方 ZrO₂

用途:a: 作为特种陶瓷的重要原料。于 7% ~9% 的体积效应,常加适量 CaO 或 Y_2O_3 。在 $> 1500^{\circ}C$ 形成立方晶型固溶体,称稳定化立方 ZrO_2 。 b、熔点高($2680^{\circ}C$),作耐火材料。 c、利用导氧导电性能,作氧敏传感器元件。 d、利用体积效应,对陶瓷材料进行相变增韧。

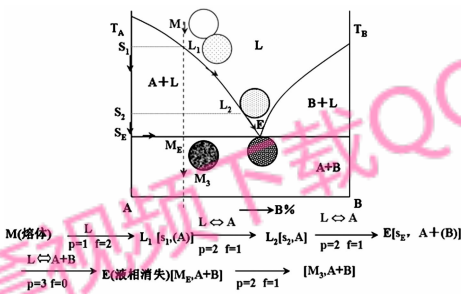
考点六 二元系统

(1) 具有低共熔点的二元系统相图

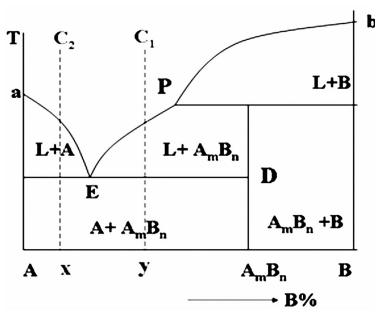
(I) 点线面的理解



(II) 析晶路线的分析



(2) 杠杆规则



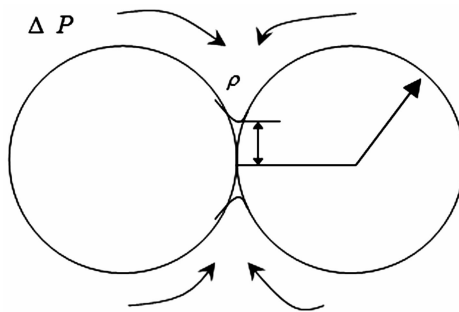
(I) $T_2 : S\% = M_2 L_2 / S_2 L_2 \times 100\%$,

$L\% = M_2 S_2 / S_2 L_2 \times 100\%$

(II) 刚到 TE: $S\% = M_E E / S_E E \times 100\%$;

$L\% = M_E S_E / S_E E \times 100\%$

例题:具有不一致熔融合化合物的二元系统,在低共熔点 E 发生如下析晶过程: $L \rightleftharpoons A + AmBn$, E 点 B 含量为 20%。化合物 $AmBn$ 含 B64%。今有 C_1B 含量是 C_2B 含量的 1.5 倍,且高温熔融冷却析晶时,从该二配料中析出的初晶(到达低共熔温度前析出的第一种晶体)含量相等。试求 C_1 和 C_2 的组



①质原因:曲率差别产生 ΔP

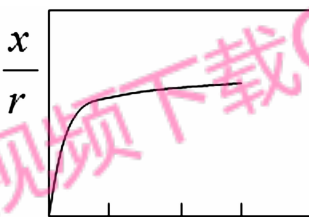
②条件:颗粒足够小, $r < 10\mu\text{m}$

③颈部生长速率关系式

表面凹凸不平的固体颗粒,其凸处呈正压,凹处呈负压,故存在着使物质自凸处向凹处迁移。

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\sqrt{\pi}\gamma M^{3/2} P_0}{\sqrt{2} R^{3/2} T^{3/2} d^2} \right)^{1/3} \cdot \gamma^{-\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{3}}$$

I. $x/r \sim t^{1/3}$, 证明初期 x/r 增大很快,但时间延长,很快停止。此类传质不能靠延长时间达到烧结。

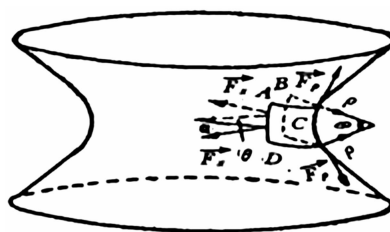


II. 温度 T 增加,有利于烧结。

III. 颗粒粒度减小,愈小烧结速率愈大。

IV特点:烧结时颈部扩大,气孔形状改变,但双球之间中心距不变,因此坯体不发生收缩,密度不变。

(2)扩散传质



作用在“颈”部弯曲表面上的力

有应力存在时空位形成所需的附加功

$$E_i = -\gamma/\rho \cdot \Omega = -\sigma \cdot \Omega \quad (\text{有张应力时})$$

$$E_c = \gamma/\rho \cdot \Omega = \sigma \cdot \Omega \quad (\text{有张应力时})$$

空位形成能:

无应力时: E_V

压应力区(接触点): $E'_V = E_V + \sigma \cdot \Omega$

张应力区(颈表面): $E'_V = E_V - \sigma \cdot \Omega$

结论: 张应力区空位形成能 < 无应力区 < 压应力区, 因而有浓度差异。

自颈部到接触点浓度差: $\Delta_1 C = C_t - C_e = 2C_0 \frac{\sigma \Omega}{kT}$

自颈部到内部浓度差: $\Delta_2 C = C_t - C_0 = C_0 \frac{\sigma \Omega}{kT}$

结论: $C_t > C_0 > C_e$ $\Delta_1 C > \Delta_2 C$

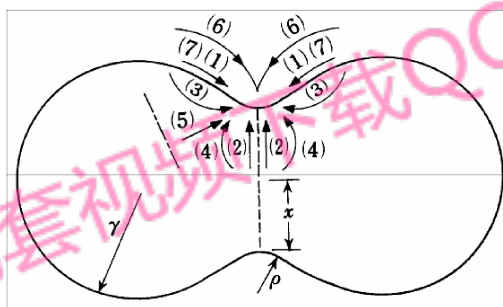
从式可见, 在一定温度下空位浓度差是与表面张力成比例的, 因此由扩散机理进行的烧结过程, 其推动力也是表面张力。

颈部扩大 \Rightarrow 曲率 $\rho \uparrow \Rightarrow$ 推动力 $\Delta C \downarrow$ 。

空位扩散: 优先由颈表面 \rightarrow 接触点;

其次由颈表面 \rightarrow 内部扩散

原子扩散: 与空位扩散方向相反, 扩散终点: 颈部。



扩散可以沿颗粒表面进行表面扩散, 可以沿着两颗粒之间的界面进行界面扩散, 也可以在晶粒内部进行体积扩散, 在这些扩散过程中, 扩散的终点都是颈部。

①初期

因为表面扩散温度 < 体积扩散温度, 所以表面扩散显著。

特点: 气孔率大, 收缩约 1%。

原因: 表面扩散促使空隙表面光滑和气孔球形化, 对空隙的消失和烧结体收缩无明显影响。

影响以扩散为主的初始烧结因素:

$$\text{I. 时间 } \frac{x}{r} \propto t^{\frac{1}{5}} \quad \frac{\Delta L}{L} \propto t^{\frac{2}{5}}$$

$t \uparrow \Rightarrow$ 颈部扩大 \Rightarrow 曲率 $\rho \uparrow \Rightarrow$ 推动力 $\Delta C \downarrow \Rightarrow$ 延长时间不妥。

II. 原料起始粒度

$$\frac{x}{r} \propto r^{-\frac{3}{5}} \quad \frac{\Delta L}{L} \propto r^{-\frac{6}{5}}$$

在扩散传质的烧结过程中, 控制起始粒度很重要。

Ⅲ. 温度对烧结过程的决定性作用。

$$\frac{\Delta L}{L} = \left(\frac{5\gamma\Omega D^*}{kT}\right)^{2/5} r^{-\frac{6}{5}} t^{\frac{2}{5}}$$

自扩散系数随温度升高明显增大

烧结活化能 Q 值 $\ln K = A - Q/RT$

②中期:晶界和晶格扩散显著。

特点:气孔率降为 5% ,收缩率达 80% ~90% 。

$$③后期 P_c = \frac{10\pi D^* \Omega \gamma}{KTL^3}(t_f - t)$$

特点:气孔完全孤立,晶粒已明显长大,坯体收缩率达 90% ~100% 。

考点四 液态烧结

(1)流动传质

I . 粘性流动(粘性蠕变传质)

定义:由于高温下粘性液体出现牛顿型流动而产生的传质

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{r\eta} (1 - \theta)$$

θ - 相对密度
 γ - 液气表面张力

II . 塑性流动(L 少)

当坯体中液相量很少或液相粘度较高时,高温下流动传质不能看成是纯牛顿型流动。而主要以塑性流动传质为主,即只有作用力超过屈服值(f)时,流动速率

(2)溶解 - 沉淀传质

在烧结过程中,当固相在液相中有可溶性,将产生部分固相溶解而在另一部分固相上沉积的溶解 - 沉淀传质过程。

例题:设有粉料粒度为 5μm,若经 2 小时烧结后, x/r=0.1。如果不考虑晶粒生长,若烧结至 x/r = 0.2。并分别通过蒸发 - 凝聚;体积扩散;粘性流动;溶解 - 沉淀传质,各需多少时间? 若烧结 8 小时,各个传质过程的颈部增长 x/r 又是多少?

x/r	蒸发 - 凝聚	扩散传质	粘性流动	溶解沉淀
运算	$\frac{x/r_1}{x/r_2} = (\frac{t_1}{t_2})^{1/3} \frac{0.1}{0.2} = (\frac{2}{t_2})^{1/3}$	$\frac{0.1}{0.2} = (\frac{2}{t_2})^{1/5}$	$\frac{0.1}{0.2} = (\frac{2}{t_2})^{1/2}$	$\frac{0.1}{0.2} = (\frac{2}{t_2})^{1/6}$
时间	16	64	8	128
烧结时间由 2 小时延长至 8 小时				
运算	$\frac{0.1}{x/r} = (\frac{2}{8})^{1/3}$	$\frac{0.1}{x/r} = (\frac{2}{8})^{1/5}$	$\frac{0.1}{x/r} = (\frac{2}{8})^{1/2}$	$\frac{0.1}{x/r} = (\frac{2}{8})^{1/6}$
x/r	0.16	0.13	0.2	0.216

例题:如上题粉料粒度改为 16 μm,烧结至 x/r=0.2,各个传质需要多少时间? 若烧结 8 小时时,

各个传质过程的颈部增长 x/r 又是多少？从两题计算结果,讨论粒度与烧结时间对四种传质过程的影响程度？

传质条件	蒸发-凝聚 $x/r=0.2$	扩散传质 粒度 $r=16\mu\text{m}$	流动传质 求 t	溶解-沉淀
运算	$x_2/r_2 = kr_2^{-2/3} t_2^{1/3}$ $x_1/r_1 = kr_1^{-2/3} t_1^{1/3}$ $16^{-2/3} t_2^{1/3} = 5^{-2/3} 16^{1/3}$	$(\frac{16}{5})^{-3} = (\frac{64}{t_2})^1$	$(\frac{16}{5})^{-1/2} = (\frac{64}{t_2})^{1/2}$	$(\frac{16}{5})^{-2/3} = (\frac{64}{t_2})^{1/6}$
t(h)	163.8	2097.2	25.6	13422
条件	$r=16\mu\text{m}$	$t=8\text{小时}$	求 x/r	
运算	$\frac{x_1/r_1}{x_2/r_2} = \frac{r_1^{-2/3} t_1^{1/3}}{r_2^{-2/3} t_2^{1/3}}$ $\frac{0.1}{x/r} = (\frac{5}{16})^{-2/3} (\frac{2}{8})^{1/3}$	$\frac{0.1}{x/r} = (\frac{5}{16})^{-3/5} (\frac{2}{8})^{1/5}$	$\frac{0.1}{x/r} = (\frac{5}{16})^{-1/2} (\frac{2}{8})^{1/2}$	$\frac{0.1}{x/r} = (\frac{5}{16})^{-2/3} (\frac{2}{8})^{1/6}$
x/r	0.0725	0.066	0.112	0.058

例题:烧结的主要传质方式有(A)、(B)、(C)和(D)四种。这四种传质过程的坯体线收缩 $\Delta L/L$ 与烧结时间的关系依次为(E)、(F)、(G)和(H)。

(E) $\Delta L/L = t^{1/3}$, (F) $\Delta L/L \propto t^{2/5}$,

(G) $\Delta L/L \propto t$, (H) $\Delta L/L \propto t^{1/3}$

考点五 晶粒生长与二次再结晶

(1)定义

I. 晶粒生长:材料热处理时,平均晶粒连续增大的过程。

II. 二次再结晶(晶粒异常生长或晶粒不连续生长):少数巨大晶体在细晶消耗时成核-长大过程。

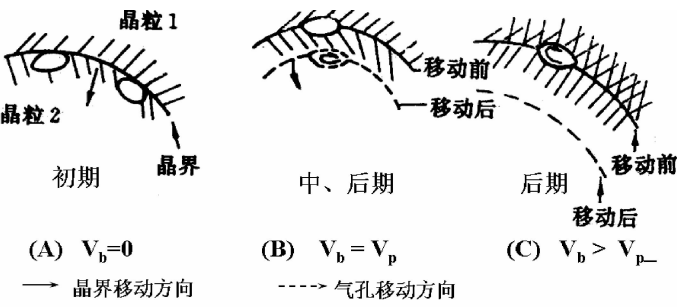
(2)晶粒生长

I. 实质:晶粒长大不是小晶粒相互粘结,而是晶界移动的结果;晶粒生长取决于晶界移动的速率。

II. 动力:晶界两边物质的自由焓之差 ΔG 使晶界向曲率中心移动;小晶粒长大,界面能降低。

III. 晶粒长大定律: $D^2 - D_0^2 = Kt$

IV. 晶粒正常长大时,如果晶界受到第二相杂质的阻碍,其移动可能出现三种情况:



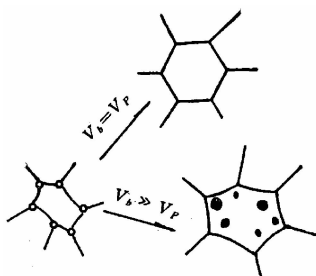
A: 晶界能量较小,晶界移动被杂质或气孔所阻挡,晶粒正常长大停止。

B: 晶界具有一定的能量,晶界带动杂质或气孔继续移动,这时气孔利用晶界的快速通道排除,坯体不断致密。

C: 晶界能量大,晶界越过杂质或气孔,把气孔包裹在晶粒内部。由于气孔脱离晶界,不能利用晶界这样的快速通道而排除,烧结停止,致密度不再增加,这时将出现二次再结晶。

V. 后期注意事项

当 $V_p = V_b$ 时,要严格控制温度。在晶界上产生少量液相,可抑制晶粒长大。这是因为界面移动推动力降低,扩散距离增加。



如果温度过高,或出现异常生长,气孔留在晶粒内而难排除。

VI. 坯体理论密度与实际密度存在差异的原因及晶粒长大是否无止境?

气孔不能完全排除。随烧结进行, T 升高,气孔逐渐缩小,气孔内压增大,当等于 $2\gamma/r$ 时,烧结停止。但温度继续升高,引起膨胀,对烧结不利。采取措施气氛烧结、真空烧结、热压烧结等。

(3) 二次再结晶

原因:主要是原始物料粒度不均匀及烧结温度偏高

采取措施:控制温度(抑制晶界移动速率)、起始粉料粒度分布均匀、加入少量晶界移动抑制剂(MgO 加入到 Al_2O_3)。

晶粒生长公式为: $G^3 - G_0^3 = Kt$

注意:并不是任何情况下二次再结晶过程都是有害的。如:铁氧体硬磁材料 $BaFe_{12}O_{19}$ 的烧结中,控制大晶粒为二次再结晶的晶核,利用二次再结晶形成择优取向,使磁畴取向一致,从而得到高磁导率的硬磁材料。

例题:在制造透明 Al_2O_3 材料时,原始粉料粒度为 $2\mu m$,烧结至最高温度保温 0.5 小时,测得晶粒尺寸为 $10\mu m$,试问若保温 2 小时,晶粒尺寸多大? 为抑制晶粒生长加入 0.1% MgO ,此时若保温 2 小时,晶粒尺寸又多大?

分析:晶粒正常长大计算式: $D^2 - D_0^2 = Kt$

加入抑制剂晶粒长大计算式: $D^3 - D_0^3 = Kt$

答案:分别约 $20\mu m$ 和 $15.84\mu m$ 。

例题:在 $1500^\circ C$ Al_2O_3 正常晶粒生长期间,观察到晶体在 1 小时内从 $0.5\mu m$ 直径长大到 $10\mu m$ 。如已知晶界扩散激活能为 $335kJ/mol$,试预测在 $1700^\circ C$ 下 4 小时后,晶粒尺寸是多少? 你估计加入 0.5% MgO 杂

质对 Al_2O_3 晶粒生长速率有什么影响? 在与上面相同条件下烧结,会有什么结果,为什么?

分析:晶粒正常生长计算式: $D^2 - D_0^2 = Kt$

$$K_1 = A \exp(-Q/RT)$$

$$\text{推出 } D_1 = 63 \mu\text{m}, D^3 - D_0^3 = K_2 t$$

加入抑制剂计算式: $K_2 = A \exp(-Q/RT_2)$

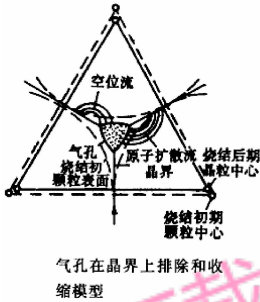
$K_1 = 99.75$, 由 K 式作比较得 $K_2 = 998.6$,

推出 $D_2 = 16 \mu\text{m}$ 。

(4)晶界在烧结中的应用

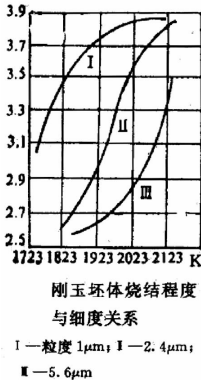
晶界上溶质的偏聚可以延缓晶界的移动。

晶界对扩散传质烧结过程是有利的。



考点六 影响烧结的因素

(1)原始粉料粒度(细而均匀)



烧结的传质机理和实验现象都说明原料粒度越细越均匀,烧结性会好。

例如:解释曲线图空旷粒度越细,温度越高,烧结越易进行,因为颗粒粒度小,其表面能大,烧结推动力增强。

(2)外加剂(适量)的作用

I. 外加剂与烧结主体形成固溶体

两者离子产生的晶格畸变程度越大,越有利于烧结。

例: Al_2O_3 中加入 3% Cr_2O_3 可在 1860℃ 烧结;当加入 1 ~ 2% TiO_2 只需在约 1600℃ 就能致密化。

原因:在 Al_2O_3 烧结中,通常加入少量 Cr_2O_3 促进烧结,因为 Cr_2O_3 与 Al_2O_3 中正离子半径相近,能形成连续固溶体之故,当加入 TiO_2 时促进烧结温度可以更低,因为除了 Ti^{4+} 离子与 Al^{3+} 大小相同,能与 Al_2O_3 固溶外,还由于 Ti^{4+} 离子与 Al^{3+} 电价不同,置换后将伴随有正离子空位产生,而且在高温下 Ti^{4+} 可能转变成半径较大的 Ti^{3+} 从而加剧晶格畸变,使活性更高,从而促进烧结。

II. 外加剂与烧结主体形成液相

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;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。

例:制 95% Al_2O_3 材料,加入 CaO 、 SiO_2 ,

当 $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 1$ 时,产生液相在 1540°C 即可烧结。

制备 MgO 瓷时,加入 V_2O_5 或 CuO ,促使液相的生成。

III. 外加剂与烧结主体形成化合物(抑制晶界移动)

例如:在烧结透明氧化铝制品时,如果在氧化铝中加入少量 MgO ,可形成镁铝尖晶石分布于 Al_2O_3 颗粒之间,抑制了晶粒长大,并促使气孔的排除,因此可以获得充分致密的氧化铝多晶体。

IV. 外加剂阻止多晶转变

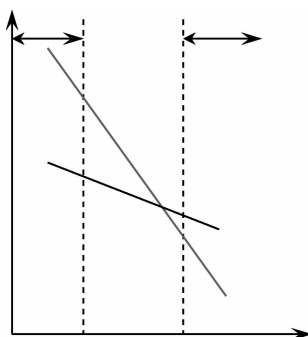
例: ZrO_2 中加入 5% CaO ,抑制晶型转变,使之致密化。

V. 外加剂(适量)起扩大烧结范围的作用

例:在锆钛酸铅材料中加入适量 La_2O_3 和 Nb_2O_5 ,可使烧结范围由 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 增加到 80°C 。

(3) 烧结温度和保温时间

延长烧结时间一般都会不同程度地促使烧结完成,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。



扩散系数与温度

结论:高温短时间烧结是

制造致密陶瓷材料的好方法。

但烧成制度的确定必须综合考虑。

(4) 盐类的选择及其煅烧条件

I. 煅烧条件

低温煅烧 MgO , 晶格常数大, 结构缺陷比较多。

结论:煅烧温度愈高,烧结活性愈低的原因是:由于 MgO 的结晶良好,烧结活化能增高所造成的。

II. 盐类的选择

结论:用能够生成粒度小、晶格常数较大、微晶较小、结构松弛的 MgO 的原料盐来获得活性 MgO,其烧结活性良好。

镁化合物	最佳温度(°C)	颗粒尺寸(nm)	所得MgO (nm)		1400 °C3h烧结体	
			晶格常数	微晶尺寸	体积密度	理论值 (%)
碱式碳酸镁	900	50-60	0.4212	50	3.33	93
醋酸镁	900	50-60	0.4212	60	3.09	87
草酸镁	700	20-30	0.4216	25	3.03	85
氢氧化镁	900	50-60	0.4213	60	2.92	82
氯化镁	900	200	0.4211	80	2.36	66
硝酸镁	700	600	0.4211	90	2.03	58
硫酸镁	1200-1500	106	0.4211	30	1.76	50

例题:氧化铝烧结到接近理论密度时,可使可见光几乎透过 100%,用它来装钠蒸气(在超过大气压的压力下)作为路灯。为通过烧结实现这一点,请你列出研究方案。

答:制备透明氧化铝陶瓷的主要技术措施是:(1)采用高纯氧化铝原料,Al₂O₃ >99.9%,无杂质和玻璃相;(2)添加 0.1~0.5% MgO,在晶粒表面生成镁铝尖晶石,降低晶界移动速度,抑制晶粒生长;(3)在氢气或真空中烧结,促进气孔扩散;(4)采用热压烧结,提高制品致密度。

例题:如果要合成镁铝尖晶石,可供选择的原料为 Mg(OH)₂、MgO、γ-Al₂O₃、α-Al₂O₃,从提高反应速率的角度出发,选择什么原料较好? 请说明原因。

答:选择 Mg(OH)₂、γ-Al₂O₃;利用热分解、脱水、多晶转变等过程使原料反应活性提高,结构不稳定,引起晶格活化、缺陷增多,反应和扩散能力均增强。

例题:固相烧结的扩散传质模型中,原子(离子)的迁移方向由颗粒接触点向_____迁移,从而达到气孔填充的结果。

例题:溶解-沉淀传质-在有固液两相的烧结中,当固相在液相中有可溶性,此时的烧结传质过程为部分固相溶解,而在另一部分固相上沉积,直至晶粒长大、颗粒重排获得致密的烧结体。

练习题:1)陶瓷的显微结构主要由哪些基本因子构成? 2)有哪些方法可检测 CaO-Al₂O₃-SiO₂系玻璃陶瓷的显微结构? 冷却过程中此材料的显微结构会如何发生变化? 请简要说明。

答:1)陶瓷是由晶体、玻璃体和气孔组成的多晶多相材料。其显微结构包括晶体的种类和含量,晶粒尺寸和形状,玻璃相的含量和分布情况,晶粒之间、晶粒与玻璃相之间的界面,气孔的数量、尺寸、分布等。2)可以用 XRD 确定 CaO-Al₂O₃-SiO₂系玻璃陶瓷中晶相的种类和含量,用 SEM、TEM、偏光显微镜直接观察其晶粒尺寸和形状、玻璃相的含量和分布情况、界面等显微结构,还可以通过测定晶

化前后的密度、热膨胀系数、强度等性质的变化情况,间接判断其显微结构变化情况。

因为在 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 三元系统中,能够形成玻璃陶瓷(微晶玻璃)的组成点位于高硅区,主要晶相是硅灰石,次要晶相是磷石英和钙长石。若结晶速度较快,冷却时先从熔体中析出晶核,很快生长成为晶体,晶粒数量少、尺寸大,晶粒分散在玻璃相中;若结晶速度较慢时,冷却过程中仅形成少量晶体,需要重新进行热处理,先在较低的温度下核化,再在较高的温度下晶化,才能形成玻璃陶瓷,晶粒数量多、尺寸小,晶粒分散在玻璃相中。

例题:为得到高质量的钛酸钙电介质瓷,制备工艺中可采取什么措施?

答:为得到高质量的钛酸钙电介质瓷,主要措施:(1)原料球磨后应烘干,不能过滤脱水,防止 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 流失影响配比;(2)添加少量 ZrO_2 和 CoO ,降低烧成温度,扩大烧结温度范围;(3)必须在氧化气氛中合成原料或烧结,防止产生非化学计量化合物,影响电性能;(4)控制好烧结温度和保温时间,防止晶粒长大,使产品“正烧”,防止“生烧”和“过烧”,以降低气孔率。

4. 本章历年经典试题回顾

(武汉理工大学 2007、一(11)、2 分)晶粒长大

(武汉理工大学 2008、七、10 分)烧结时加入少量 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能促进烧结,试分析其原因。

(武汉理工大学 2008、一、2 分)烧结的中后期,正常晶粒长大的推动力为(),它是指()。

(武汉理工大学 2009、七(3)、10 分)在什么样的气氛下烧结,才能获得 TiO_{2-x} ,写出反应方程式, TiO_{2-x} 是半导体,实际上产中如何控制其电导率,为什么

(武汉理工大学 2009 10 分)在 Al_2O_3 烧结中,加入少量 TiO_2 可以明显降低烧结温度,促进烧结,请用缺陷理论分析其原因。

(武汉理工大学 2009)烧结的推动力是系统的表面能降低,它可以通过扩散传质、()、() ()方式推动物质的迁移。

(武汉理工大学 2010、一、4 分)初次在结晶和二次在结晶

(武汉理工大学 2010、八、5 分)试简要说明原始粉料的粒度、物料活性、添加物、气氛、压力等因素对烧结的影响规律。

(武汉理工大学 2011、八、10 分)实践证明,少量添加物常会明显地改变 Al_2O_3 烧结温度,其中原因之一可能是因为添加物与烧结物形成固溶体。为什么与烧结物能生成固溶体的添加物能促进烧结?在 Al_2O_3 烧结中,通常加入少量 TiO_2 或 Cr_2O_3 促进烧结,当加入 TiO_2 时,烧结温度可以更低。请解释原因(用缺陷方程来表示)。

(江苏大学 2012 3 分)材料烧结时,结构缺陷多一些对坯体的致密化过程是有利的。

(江苏大学 2012 4 分)烧结的蒸发-凝聚传质机制

(12 分 2012 年 江苏大学)在制备氧化铝陶瓷时常常加入 MgO 、 $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ 、 Cr_2O_3 及 TiO_2 等作为烧

结助剂。试分析以上各种烧结助剂在氧化铝烧结时的作用机理(形成固溶体、化合物、低共熔液相等)和促进烧结的原因,写出相应的化学反应方程式或缺陷反应方程式。

(武汉科技大学 2012)热压烧结与活化烧结

(江西理工大学 2011 3 分)烧结

(江西理工大学 2011 8 分)如果要合成锂锰尖晶石(LiMn_2O_4),可供选择的原料为 Li_2CO_3 、 LiOH 、 MnCO_3 、 MnO_2 ,从提高反应速率的角度出发,选择什么原料较好?请说明原因。

(江西理工大学 2011 8 分)影响烧结的因素有哪些?最易控制的因素是哪几个?

(江西理工大学 2012 3 分)烧结

(江西理工大学 2012 10 分)在 1500°C MgO 正常晶粒长大期间,观察到晶体在 1h 内从 $1\mu\text{m}$ 直径长大到。如已知晶界扩散能为 251.21kJ/mol ,试预测在 1600°C 保持 4h 后晶粒的大小,并估计杂质对 MgO 晶粒生长速率有什么影响,为什么?

(山东建筑大学 2011 3 分)烧结

(山东建筑大学 2011 6 分)烧结过程的推动力是_____。

烧结致密体是一种多晶材料,其显微机构由_____、_____、_____构成。

固相烧结过程中,蒸发-凝聚传质产生的原因为_____,扩散传质产生的原因为_____。

(山东建筑大学 2012 6 分)晶粒生长和二次再结晶

(山东建筑大学 2012 16 分)烧结过程中有哪些传质方式?试简述其产生的原因以及特点。

(四川大学 2007 5 分)再结晶

(南京工业大学 2004)烧结的四种传质机理是蒸发凝聚,扩散传质,流动传质,溶解沉淀,对应的动力学关系式 $\Delta L/L_0 = 0$ 、 $\Delta L/L_0 \propto t^{2/5}$ 、 $\Delta L/L_0 \propto t$ 、 $\Delta L/L_0 \propto t^{1/3}$ 。

(南京工业大学 2008)烧结是一个包含了多种物理和化学变化的过程。()

(南京工业大学 2008)烧结过程的推动力是晶界能大于表面能。

(南京工业大学 2008)在烧结过程中,只改变气孔性质而不引起坯体收缩的传质方式是_____。

A. 扩散传质

b. 流动传质

c. 蒸发-凝聚传质

d. 晶界传质

(南京工业大学 2008)烧结的四种传质机理是蒸发凝聚,扩散传质,流动传质,溶解沉淀,对应的动力学关系式 $\Delta L/L_0 = 0$ 、 $\Delta L/L_0 \propto t^{2/5}$ 、 $\Delta L/L_0 \propto t$ 、 $\Delta L/L_0 \propto t^{1/3}$ 。

(南京工业大学 2008)名词解释:烧结

(南京工业大学 2008)某一粉末压块,其粉末评价粒径为 $2\mu\text{m}$,烧结至最高温度保温 0.5h,测得晶粒尺寸为 $10\mu\text{m}$,试问若保温 2h,晶粒尺寸多大?为抑制晶粒生长加入 0.1% 晶粒生长抑制剂,若也保温 2h,晶粒尺寸为多大?

(南京工业大学 2008)何为晶粒生长与二次再结晶,简述造成二次再结晶的原因和防止二次再结

晶的方法。

(南京工业大学 2009) 在烧结过程中, 只改变气孔形状而不引起坯体收缩的传质方式是_____。
a 扩散传质 b 流动传质 c 蒸发 - 凝聚传质 d 晶界传质

(南京工业大学 2009) 有液相存在的烧结过程称为液相烧结。

二次再结晶是指(), 造成二次再结晶的原因有()、()和()等。

(南京工业大学 2009) 试比较固相烧结和液相烧结之间的相同与不同之处, 并讨论产生溶解 - 沉淀传质的条件与特点。

(南京航空航天大学 2004 4 分) 晶粒大小对材料的力学性能有什么影响, 在实际生产中常采用哪些措施来控制晶粒生长。

(南京航空航天大学 2004 4 分) 比较间隙固溶体、间隙相和间隙化合物的异同点。

(北京工业大学 2012 1 分) 有液相存在的烧结过程称为液相烧结。()

(吉林大学 2005 10 分) 烧结的驱动力是什么? 烧结中传质方式主要有哪几种? 各种传质的驱动力是什么? 哪种传质方式可不引起体积的收缩?

5. 本章小结

本章类型题包括名词解释(烧结、热压烧结、活化烧结、晶粒生长、二次再结晶)、填空题、问答题(四种传质机理的特点、扩散传质的过程、烧结过程中, 分析晶界遇到夹杂物时会出现的情况, 从致密化目的考虑, 晶界应如何移动? 怎样控制等。影响烧结的因素, 其中最重要的是添加剂的作用)、计算题(晶粒大小、生长时间)。